



Application Note AN-BAT-006

Determinación del índice de MacMullin

The stacking method

Un componente importante de las baterías de iones de litio es el separador, una delgada lámina aislante electrónica que separa físicamente los dos electrodos. Por lo general, el separador está hecho de material polimérico.

Para medir el rendimiento de los separadores, se introdujo el número de MacMullin como la relación entre la conductividad iónica del electrolito puro y la conductividad iónica de la lámina del separador llena de electrolito.

En esta nota de aplicación, el número de MacMullin se calcula aplicando el llamado método de apilamiento. Este método consiste en realizar espectroscopía de impedancia electroquímica en muestras con diferentes espesores de pila, lo que se logra aumentando el número de separadores dentro de la celda. Luego, la resistencia de iones se calcula a partir del ajuste de datos y se grafica frente al número de separadores en la celda. La pendiente da el número de MacMullin.

INTRODUCCIÓN

Un componente importante de las baterías de iones de litio es la lámina separadora: una membrana porosa delgada, aislante electrónicamente, que evita que los electrodos entren en contacto directo entre sí mientras es permeable a la corriente iónica. Para mantener un buen rendimiento de la batería de iones de litio, la resistencia de una lámina separadora llena de electrolito debe ser baja. En consecuencia, la información sobre la conductividad iónica efectiva de

estos sistemas es un parámetro importante para el rendimiento de un material separador.

Por lo general, el enfoque no está en la conductividad iónica efectiva, sino en otra cantidad: el llamado número de MacMullin. *note*_{METRO} [1]. El número de MacMullin es la relación de la conductividad iónica del electrolito puro $\sigma_{electrolito}$ y conductividad iónica de la lámina separadora llena de electrolito $\sigma_{separador}$ (Ecuación 1).

$$N_M = \frac{\sigma_{electrolyte}}{\sigma_{separator}} \quad 1$$

Por lo tanto, el número de MacMullin es una cantidad que describe la disminución de la conductividad efectiva por la presencia de una lámina separadora. Para los separadores de baterías de iones de litio, a

menudo se encuentra un valor entre 4 y 20 [1–3]. Teóricamente, el número de MacMullin está relacionado con la porosidad ϵ y la tortuosidad τ de la lámina separadora. [2, 3].

EXPERIMENTAL

Productos químicos

Como electrolito, un LiPF₆ de 1 mol/L₆ (hexafluorofosfato de litio) en una proporción 1:1 en volumen de mezcla de EC (carbonato de etileno) y DMC (carbonato de dimetilo, adquirido de Sigma-Aldrich/Merck KGaA) sin purificación adicional.

Después de recibirlo, el electrolito se almacenó y manejó dentro de una guantera llena de argón. Como material separador de baterías se utilizó un separador tricapa a base de polietileno/polipropileno de 21,5 μm de espesor.

Preparación de muestras y configuración de medición

Se troquelaron muestras circulares con un diámetro de 12 mm de la lámina separadora. Para garantizar una humectación óptima, las muestras se almacenaron durante al menos 24 horas en la solución electrolítica.

Para las mediciones electroquímicas, una celda estándar de batería TSC (Figura 1) en combinación con una configuración Microcell HC.

Como colectores de corriente, se utilizaron dos electrodos de disco planos de acero inoxidable (diámetro 8 mm) ajustados a presión en un manguito de PEEK. La constante de celda es la relación del área del electrodo A (cm^2) y su espesor l (cm), y se mide en cm^{-1} . Para el cálculo de la constante de celda se midió el área de los electrodos de acero inoxidable y el espesor del separador, resultando un valor de constante de celda de 0.0043 cm^{-1} .

La constante de celda, junto con la resistencia relacionada con el transporte de iones a granel dentro de la red separadora porosa R_{ion} (Ω), se utiliza en el cálculo de la conductividad σ (S cm^{-1} , ecuación 2).

$$\sigma = \frac{1}{R_{ion}} \cdot \frac{l}{A}$$

2

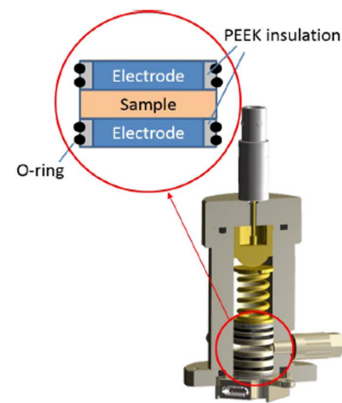


Figure 1. Dibujo esquemático del estándar de batería TSC de celda de medición. Las láminas separadoras llenas de electrolito se colocaron entre el electrodo superior e inferior.

La presión de contacto aplicada sobre la pila de láminas separadoras empapadas de electrolito dentro de la celda de la batería TSC se ajustó a aproximadamente 100 kPa utilizando un resorte chapado en oro con una constante de resorte de $2,43 \text{ N mm}^{-1}$. A esta presión de contacto, no se encontró una compresión significativa de la lámina separadora. En la configuración de Microcell HC, la temperatura se ajusta a través de un elemento Peltier, con un rango

de temperatura accesible de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para medir con precisión la temperatura, se integra un sensor de temperatura Pt100 en la unidad base de la celda de la batería TSC, en una posición muy cercana a la muestra. La precisión de la medición de la temperatura es de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a la posición del sensor dentro de la unidad base. Para la determinación del número de MacMullin, la temperatura se ajustó a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Debido a que la celda de medición de la batería TSC es completamente hermética, los experimentos se realizaron en el sistema Microcell fuera de la guantera.

Para las medidas de impedancia se utilizó un

Parámetros de medición

Las mediciones de impedancia se realizaron a una rango de frecuencia de 1 MHz a 100 Hz con un amplitud de 10 mV.

Se tomaron medidas de impedancia en muestras con diferentes espesores de pila, logrado aumentando el

Metrohm Autolab PGSTAT204 equipado con un módulo FRA32M. La comunicación con el controlador de temperatura está integrada en el software NOVA, lo que permite rutinas de medición automatizadas.

número de separadores dentro de la celda.

Después de alcanzar el punto de ajuste de temperatura de 20,0 °C, Se eligió un tiempo de espera de 300 s para garantizar que Equilibrio térmico completo.

Tabla 1. Pasos y acciones relativas por paso.

Paso	Acción a realizar
1	Transferir la celda a la guantera y cargar la celda con una muestra de la lámina separadora llena de electrolito.
2	Sacar la celda preparada de la guantera y conectarla al soporte de celda Microcell HC.
3	Conexión del dispositivo de medición (configuración de 2 electrodos).
4	Poniendo la temperatura a 20,0 °C y esperando 300 s.
5	Realización de una medida de espectroscopia de impedancia.
6	Después de terminar el paso 5, repita los pasos 1 a 5 agregando más muestras de la lámina separadora llena de electrolito (una por bucle) hasta crear una pila de cinco muestras.

RESULTADOS

Los espectros de impedancia resultantes para diferentes espesores de pila se muestran en **Figura 2**. A altas frecuencias, el comportamiento de la impedancia está dominado por efectos inductivos causados por los cables de conexión. La intersección en el eje Z' está cerca del valor de resistencia a granel para el transporte de iones a granel dentro de la red del separador poroso. En ausencia del comportamiento inductivo a altas frecuencias, serían idénticos. El aumento a frecuencias más bajas es causado por la polarización del electrodo.

Como era de esperar, aumentar el grosor de la pila mediante la adición de más muestras de la lámina separadora empapada en electrolito conduce a un cambio a valores más altos para el punto de intersección debido al mayor valor de resistencia aparente.

Los espectros se ajustaron con el circuito equivalente que se muestra en **figura 3**.

la inductancia L_{cable} tiene en cuenta las contribuciones de alta frecuencia de los cables y conectores eléctricos, la resistencia R_{ion} representa la migración de iones en la red separadora porosa y el elemento de fase constante $CPE_{político}$ describe la polarización del electrodo a bajas frecuencias.

Los valores resultantes dependientes del grosor de la pila para R_{ion} se dan en **Tabla 2**. El error de ajuste de R_{ion} fue inferior al 0,4% en todos los casos.

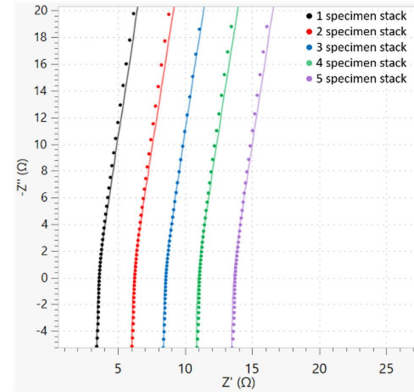


Figure 2. Espectros de impedancia de las láminas separadoras empapadas para diferentes espesores de pila. Para una mejor visibilidad del cambio a lo largo del eje Z' , los espectros se cortaron a 3 kHz. Los puntos son los valores medidos y las líneas representan el ajuste.



Figure 3. Circuito equivalente para ajustar los espectros de impedancia.

Tabla 2. Resistencia a la migración de iones por número de muestra.

norte _{muestra}	R_{ion}/Ω
1	3,38
2	5,98
3	8,34
4	10,78
5	13,43

Un gráfico de estos valores muestra una relación lineal, donde la pendiente da un valor de $2,49 \Omega$ para el cambio de resistencia iónica por muestra añadida $\Delta R_{ion} / \Delta n_{muestra}$ (Figura 4).

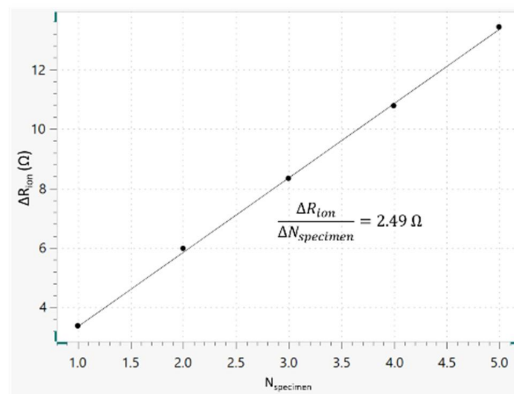


Figure 4. Gráfico del valor de resistencia iónica total R_{ion} en función del número de muestras del separador $N_{specimen}$.

Teniendo en cuenta el espesor del separador d , el área activa A del electrodo de acero inoxidable y la resistencia por muestra añadida $\Delta R_{ion} / \Delta n_{muestra}$, la conductividad iónica

correspondiente del separador empapado en electrolito $\sigma_{separador}$ se puede calcular como se muestra en **Ecuación 3**.

$$\sigma_{separador} = \frac{1}{\Delta R_{ion} / \Delta N_{specimen}} \cdot \frac{d}{a} \quad 3$$

Aquí, un valor de $\sigma_{separador} = 1,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ se midió a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Se determinó que la conductividad de la solución electrolítica pura a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ era $\sigma_{electrolito} = 9,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Por lo tanto, se calculó que el número de MacMullin era $n_{METRO} = 5,8$ que se encuentra dentro del rango típico para tales separadores [3].

Cabe mencionar que Raccichini et al. descubrió que el número de MacMullin puede depender ligeramente de la solución electrolítica elegida [4], aunque Landesfeind et al. demostraron que no había

dependencia del número de MacMullin en la sal del electrolito, la composición del solvente o la concentración de sal para las muestras elegidas por ellos [3]. Por lo tanto, se deben realizar más investigaciones para arrojar más luz sobre la influencia de las propiedades de los electrolitos en los valores determinados del número de MacMullin para la lámina separadora. Idealmente, el número de MacMullin debe determinarse usando el electrolito que se usa para la aplicación final.

CONCLUSIÓN

En esta nota de aplicación, se aplica el llamado método de apilamiento para determinar el número MacMullin de láminas separadoras. Se utiliza una configuración Microcell HC de Metrohm Autolab

combinada con una celda estándar de batería TSC, junto con un electrolito de batería de iones de litio típico, así como un material separador típico.

RECONOCIMIENTOS

Los resultados presentados aquí son parte de un subproyecto relacionado con el proyecto LiMES financiado por el Ministerio Federal de Asuntos

Económicos y Energía como parte del 7. Energieforschungsprogramm que es muy apreciado.

BIBLIOGRAFÍA

1. pags. Arara, Z. Zhang, Chem. Rvdo. 2004, 104, 4419- 4462
2. METRO. j martínez, s. Shimpalee, J. w Van Zee, J. electroquímica Soc. 2009, 156 (1), B80-B85.
3. j Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. pared, h. A. Gasteiger, J. electroquímica Soc. 2016, 163 (7), A1373-A1387.
4. R. Raccichini, L. Furness, J. w Dibden, J. R. Owen, n. García Araez, J. electroquímica Soc. 2018, 165 (11), A2741-A2749.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeño tamaño con un diseño modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

EL PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.



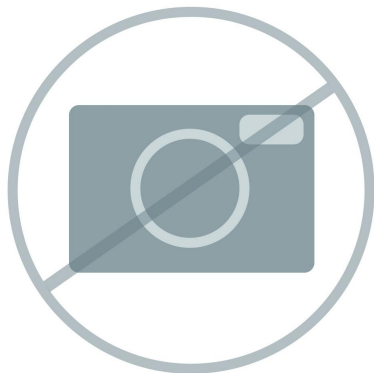
Célula de medida TSC Battery Standard

La **TSC Battery** es una célula de medida cerrada destinada a ensamblar **células de media batería o batería completa** o **células de supercondensadores** con, por ejemplo, materiales activos y separadores. También es apta para investigar muestras sólidas o gelatinosas en contacto con electrodos metálicos en una geometría de placa a placa.

La **flexibilidad en la configuración de las células** permite realizar **medidas de dos y tres electrodos** mediante la inserción lateral de un microelectrodo de referencia.

La versión estándar contiene electrodos de metal planos. Para los colectores de corriente diseñados para utilizar litio elemental como material del electrodo, consulte la variante ampliada.

Esta célula es hermética y, por lo tanto, está protegida contra la atmósfera y puede utilizarse con muestras sensibles a la humedad.



Software avanzado para la investigación electroquímica

NOVA es el paquete diseñado para controlar todos los instrumentos de Autolab con la interface USB.

Este paquete, creado por electroquímicos y para electroquímicos y que integra más de dos décadas de experiencia del usuario y la última tecnología de software .NET, aporta más potencia y flexibilidad a su potencióstato/galvanostato de Autolab.

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

- Editor de secuencias flexible y potente
- Visión conjunta clara de los datos importantes en tiempo real
- Herramientas potentes de representación y análisis de datos
- Control integrado de los aparatos externos, como los aparatos de LQH de Metrohm