



Application Note AN-BAT-006

Determinazione del numero di MacMullin

Il metodo di impilamento

Un componente importante delle batterie agli ioni di litio è il separatore, una sottile pellicola isolante elettronicamente che separa fisicamente i due elettrodi. Solitamente il separatore è realizzato in materiale polimerico.

Per misurare le prestazioni dei separatori, è stato introdotto il numero di MacMullin come rapporto tra la conducibilità ionica dell'elettrolita puro e la conducibilità ionica del foglio separatore riempito di elettrolita.

In questa Application Note, il numero di MacMullin viene calcolato applicando il cosiddetto metodo di impilamento. Questo metodo consiste nell'eseguire la spettroscopia di impedenza elettrochimica su campioni con diverso spessore dello stack, ottenuta aumentando il numero di separatori all'interno della cella. Quindi la resistenza ionica viene calcolata dall'adattamento dei dati e viene tracciata rispetto al numero di separatori nella cella. La pendenza dà il numero di MacMullin.

INTRODUZIONE

Un componente importante delle batterie agli ioni di litio è il foglio separatore, una sottile membrana porosa elettronicamente isolante che impedisce agli elettrodi di entrare in contatto diretto tra loro pur essendo permeabili alla corrente ionica. Per mantenere una buona prestazione della batteria agli ioni di litio, la resistenza di un foglio separatore riempito di elettrolita dovrebbe essere bassa. Di conseguenza, le informazioni sull'effettiva conduttività ionica di questi sistemi sono un

parametro importante per le prestazioni di un materiale separatore.

Solitamente il focus non è sulla conducibilità ionica effettiva, ma su un'altra grandezza: il cosiddetto numero di MacMullin n_m [1]. Il numero di MacMullin è il rapporto tra la conducibilità ionica dell'elettrolita puro $\sigma_{elettrolita}$ e conducibilità ionica del foglio separatore riempito di elettrolita $\sigma_{separator}$ (Equazione 1).

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

Pertanto, il numero di MacMullin è una quantità che descrive la diminuzione della conduttività effettiva per la presenza di un foglio separatore. Per i separatori di batterie agli ioni di litio, spesso si trova un valore

compreso tra 4 e 20 [1–3]. Teoricamente, il numero di MacMullin è legato alla porosità ϵ e alla tortuosità τ del foglio separatore [2, 3].

ANALISI

Sostanze chimiche

Come elettrolita, un LiPF₆ da 1 mol/L₆ (Esafluorofosfato di litio) è stata utilizzata una soluzione in rapporto 1:1 in volume di miscela di EC (carbonato di etilene) e DMC (carbonato di dimetile, acquistato da Sigma-Aldrich / Merck KGaA) senza ulteriore purificazione. Dopo aver ricevuto, l'elettrolito

è stato immagazzinato e manipolato all'interno di un vano portaoggetti riempito di argon. Come materiale di separazione della batteria è stato utilizzato un separatore a tre strati a base di polietilene/polipropilene con uno spessore di 21,5 μ m.

Preparazione del campione e configurazione della misurazione

Campioni circolari con un diametro di 12 mm sono stati perforati dal foglio separatore. Per garantire una bagnatura ottimale, i campioni sono stati conservati per almeno 24 ore nella soluzione elettrolitica.

Per le misure elettrochimiche, è stata utilizzata una cella standard di batteria TSC (Figura 1) in combinazione con una configurazione Microcell HC.

Come collettori di corrente, sono stati utilizzati due elettrodi a disco planari in acciaio inossidabile (diametro 8 mm) inseriti a pressione in un manicotto in PEEK. La costante di cella è il rapporto tra l'area dell'elettrodo A (cm^2) e il suo spessore l (cm), e si misura in cm^{-1} . Per calcolare la costante di cella, sono stati misurati l'area degli elettrodi in acciaio inossidabile e lo spessore del separatore, ottenendo un valore di costante di cella di $0,0043 \text{ cm}^{-1}$.

La costante di cella, insieme alla resistenza relativa al trasporto ionico bulk all'interno della rete di separatori porosi R_{ione} (Ω), viene utilizzato nel calcolo della conducibilità σ (S cm^{-1} , Equazione 2).

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

2

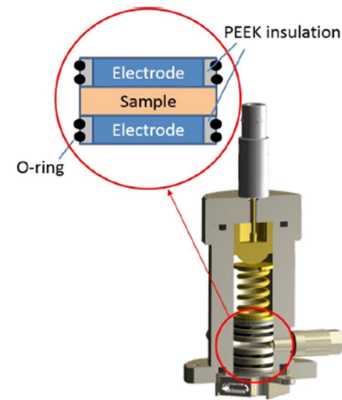


Figure 1. Disegno schematico dello standard della batteria TSC della cella di misura. I fogli separatori riempiti di elettrolita sono stati posti tra l'elettrodo superiore e quello inferiore.

La pressione di contatto applicata sulla pila di fogli separatori imbevuti di elettroliti all'interno della cella della batteria TSC è stata regolata a circa 100 kPa utilizzando una molla placcata in oro con una costante elastica di $2,43 \text{ N mm}^{-1}$. A questa pressione di contatto, non è stata riscontrata alcuna compressione significativa del foglio separatore.

Nella configurazione Microcell HC, la temperatura viene regolata tramite un elemento Peltier, con un intervallo di temperatura accessibile da $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+100 \text{ }^\circ\text{C}$. Per misurare con precisione la temperatura, un sensore di temperatura Pt100 è incorporato nell'unità base della cella della batteria TSC, in una posizione molto vicina al campione. La precisione della

misurazione della temperatura è di $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ rispetto alla posizione del sensore all'interno dell'unità base. Per la determinazione del numero di MacMullin, la temperatura è stata regolata a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Poiché la cella di misurazione della batteria TSC è completamente ermetica, gli esperimenti si sono svolti sul sistema Microcell all'esterno del vano portaoggetti.

Per le misure di impedenza è stato utilizzato un Metrohm Autolab PGSTAT204 dotato di modulo FRA32M. La comunicazione con il termoregolatore è integrata nel software NOVA consentendo routine di misurazione automatizzate.

Parametri di misura

Le misure di impedenza sono state eseguite a gamma di frequenza da 1 MHz a 100 Hz con un'ampiezza di 10 mV.

Le misurazioni dell'impedenza sono state effettuate su campioni con diverso spessore della pila, ottenuto

aumentando il numero di separatori all'interno della cella.

Dopo aver raggiunto il set point di temperatura di 20,0 °C, è stato scelto un tempo di attesa di 300 s per garantire completo equilibrio termico.

Tabella 1. Step e relative azioni.

Step	Azione da eseguire
1	Trasferire la cella nel vano portaoggetti e caricare la cella con un campione del foglio separatore riempito di elettrolita.
2	Estrarre la cella preparata dal vano portaoggetti e collegarla al supporto per celle Microcell HC.
3	Collegamento del misuratore (configurazione a 2 elettrodi).
4	Impostare la temperatura a 20,0 °C e attendere 300 s.
5	Esecuzione di una misurazione spettroscopica di impedenza.
6	Dopo aver terminato il passaggio 5, ripetere i passaggi da 1 a 5 aggiungendo ulteriori campioni del foglio separatore riempito di elettrolita (uno per ciclo) fino a creare una pila di cinque campioni.

RISULTATI

Gli spettri di impedenza risultanti per diversi spessori di stack sono mostrati in **figura 2**.

Alle alte frequenze, il comportamento dell'impedenza è dominato dagli effetti induttivi causati dai cavi di collegamento. L'intersezione sull'asse Z' è vicina al valore di resistenza di massa per il trasporto di ioni di massa all'interno della rete di separatori porosi. In assenza del comportamento induttivo alle alte frequenze, sarebbero identici. L'aumento alle frequenze più basse è quindi causato dalla polarizzazione degli elettrodi.

Come previsto, l'aumento dello spessore della pila con l'aggiunta di ulteriori campioni del foglio separatore imbevuto di elettrolita porta a uno spostamento a valori più elevati per il punto di intersezione a causa del valore di resistenza alla rinfusa più elevato.

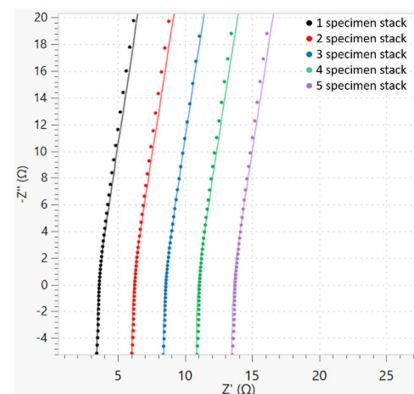


Figure 2. Spettri di impedenza dei fogli separatori imbevuti per diversi spessori della pila. Per una migliore visibilità dello spostamento lungo l'asse Z' , gli spettri sono stati tagliati a 3 kHz. I punti sono i valori misurati e le linee rappresentano l'adattamento.

Gli spettri sono stati adattati con il circuito equivalente mostrato in **Figura 3**.

L'induttanza L_{cavo} tiene conto dei contributi ad alta frequenza dei cavi elettrici e dei connettori, il resistore R_{ione} rappresenta la migrazione ionica nella rete del separatore poroso e l'elemento di fase costante CPE_{pol} descrive la polarizzazione degli elettrodi alle basse frequenze.

I valori risultanti dipendenti dallo spessore della pila per R_{ione} sono ceduti **Tabella 2**. L'errore di adattamento di R_{ione} era inferiore allo 0,4% in tutti i casi.



Figure 3. Circuito equivalente per il montaggio degli spettri di impedenza.

Tabella 2. Resistenza alla migrazione ionica per numero di campione.

$n_{campione}$	R_{ione}/Ω
1	3,38
2	5,98
3	8,34
4	10,78
5	13,43

Un grafico di questi valori mostra una relazione lineare, in cui la pendenza fornisce un valore di 2,49 Ω per la variazione della resistenza ionica per campione aggiunto $\Delta R_{ione} / \Delta n_{campione}$ (**Figura 4**).

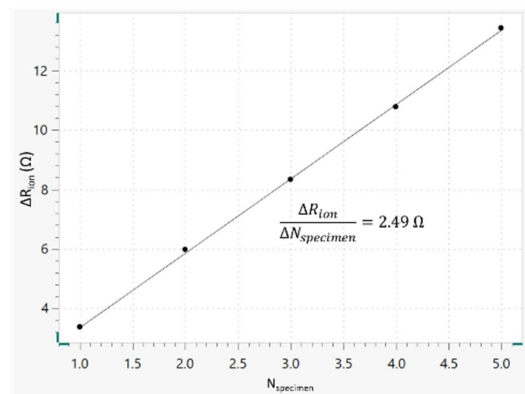


Figure 4. Grafico del valore di resistenza ionica totale R_{ion} in funzione del numero di campioni separatori $N_{campione}$.

Tenendo conto dello spessore del separatore d , dell'area attiva A dell'elettrodo in acciaio inossidabile e della resistenza per provino aggiunto ΔR_{ion} /

$\Delta n_{campione}$, la corrispondente conduttività ionica del separatore imbevuto di elettrolita $\sigma_{separator}$ può essere calcolato come mostrato nell'Equazione 3.

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

Qui, un valore di $\sigma_{separator} = 1,7 \text{ mS cm}^{-1}$ è stato misurato a 20°C. La conducibilità della soluzione elettrolitica pura a 20,0 °C è stata determinata essere $\sigma_{elettrolita} = 9,9 \text{ mS cm}^{-1}$.

Pertanto, è stato calcolato che il numero di MacMullin fosse $n_m = 5,8$ che rientra nell'intervallo tipico per tali separatori [3].

Va ricordato che Raccichini et al. scoperto che il numero di MacMullin può dipendere leggermente dalla soluzione elettrolitica scelta [4], sebbene Landesfeind et al. ha mostrato che non vi era alcuna

dipendenza del numero di MacMullin dal sale dell'elettrolita, dalla composizione del solvente o dalla concentrazione di sale per i campioni scelti da loro [3]. Pertanto, è necessario eseguire ulteriori ricerche per fare più luce sull'influenza delle proprietà dell'elettrolita sui valori determinati del numero di MacMullin per il foglio separatore. Idealmente, il numero di MacMullin dovrebbe essere determinato utilizzando l'elettrolita utilizzato per l'applicazione finale.

CONCLUSIONE

In questa Application Note, viene applicato il cosiddetto metodo di impilamento per determinare il numero MacMullin di fogli separatori. Viene utilizzata una configurazione Metrohm Autolab Microcell HC

combinata con una cella standard della batteria TSC, insieme a un tipico elettrolita della batteria agli ioni di litio e un tipico materiale separatore.

RINGRAZIAMENTI

I risultati qui presentati fanno parte di un sottoprogetto relativo al progetto LiMES finanziato dal Ministero Federale dell'Economia e dell'Energia

nell'ambito del 7. Energieforschungsprogramm che è molto apprezzato.

BIBLIOGRAFIA

1. P. Arora, Z. Zhang, chimica. Rev. 2004, 104, 4419- 4462
2. M. J. Martinez, S. Shimpalee, J. w. Van Zee, J. elettrochimica. soc. 2009, 156 (1), B80-B85.
3. J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. UN. Muro, H. UN. Gasteiger, J. elettrochimica. soc. 2016, 163 (7), A1373-A1387.
4. R. Raccicini, L. Furness, J. w. Dibden, J. R. Owen, N. Garcia-Araez, J. elettrochimica. soc. 2018, 165 (11), A2741-A2749.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



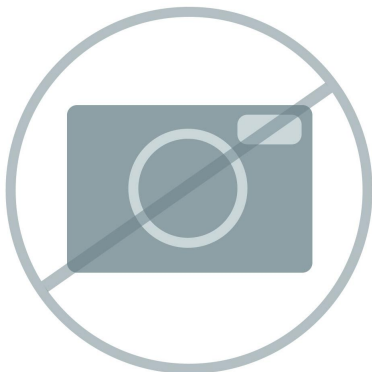
Cella di misura TSC Battery Standard

La **TSC Battery** è una cella di misura chiusa destinata all'assemblaggio di celle a **mezza** o **piena batteria** o **supercap** con, ad esempio, materiali attivi e separatori. È adatta anche per lo studio di campioni solidi o simili a gel a contatto con elettrodi metallici in una geometria piastra/piastra.

La **flessibilità nella configurazione delle celle** permette di effettuare misure a **due o tre elettrodi** inserendo un microelettrodo di riferimento lateralmente.

La variante standard contiene elettrodi metallici piatti. Per i collettori di corrente progettati per utilizzare il litio elementare come materiale per gli elettrodi, fare riferimento alla variante estesa."

Questa cella è a tenuta d'aria e quindi protetta dall'atmosfera e può essere utilizzata con campioni sensibili all'umidità.



Software avanzato per la ricerca elettrochimica

NOVA è il pacchetto software progettato per controllare tutti gli strumenti Autolab con interfaccia USB.

Progettato da elettrochimici per elettrochimici e integrando oltre due decenni di esperienza degli utenti e la più recente tecnologia software .NET, NOVA offre più potenza e maggiore flessibilità al vostro potenziostato/galvanostato Autolab.

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

- editor di sequenza potente e flessibile
- chiara visione dei dati in tempo reale rilevanti
- potenti analisi dei dati e strumenti di plottaggio
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling