

# Misure della conducibilità ionica in temperatura con il setup Autolab Microcell HC

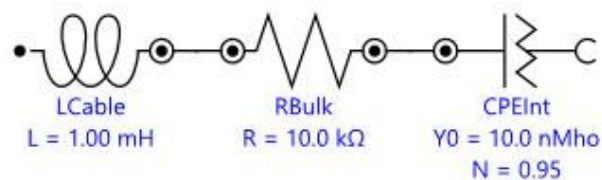
Un approccio per migliorare le prestazioni dei dispositivi di accumulo di energia (ad es. batterie e supercondensatori) consiste nel migliorare la conducibilità ionica ( $\sigma_{DC}$ ,  $S \text{ cm}^{-1}$ ) dell'elettrolita. Il metodo comune per ottenerlo consiste nell'eseguire esperimenti di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) a diverse temperature utilizzando una configurazione a 2 elettrodi. Per le misurazioni di routine di un gran numero di campioni, lo scambio rapido dei compartimenti dei campioni o se si desidera un'analisi automatica del campione, questo

approccio è molto conveniente in quanto riduce gli errori e fa risparmiare tempo. Metrohm Autolab fornisce una configurazione di misura, l'Autolab Microcell HC, che può essere combinato con uno strumento Autolab con un modulo FRA32M che consente una determinazione automatica della temperatura dipendente i valori. In questa Application Note, informazioni generali sulle nozioni di base della determinazione di  $\sigma_{DC}$  e uno studio esemplare di  $\sigma_{DC}(T)$  per un tipico elettrolita di batteria agli ioni di litio sono presentati.

## PRINCIPI DI MISURA DELLA CONDUCEBILITÀ IONICA

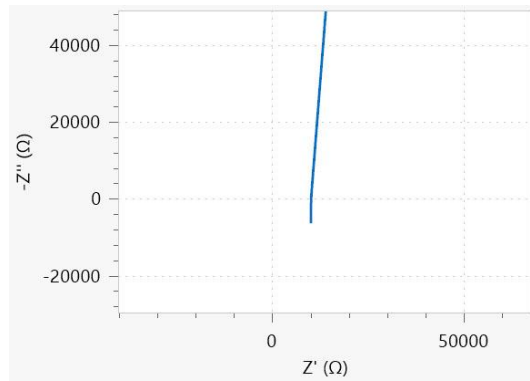
Quando un buon conduttore di ioni liquidi è in contatto con un elettrodo di blocco, i dati EIS registrati della maggior parte dei sistemi reali possono essere descritti da una connessione seriale di un induttore ( $L_{Cable}$ ) che rappresenta l'induttanza dei cavi che collegano gli elettrodi allo strumento, una resistenza ohmica ( $R_{Bulk}$ ) che descrive la resistenza per il trasporto di ioni bulk e un elemento di fase costante ( $CPE_{int}$ ), che tiene conto di un comportamento capacitivo non ideale dell'interfaccia. (vedi **Figura 1**).

È una procedura comune per analizzare i dati EIS nel grafico di Nyquist. Il circuito equivalente mostrato in **Figura 1** porta a una linea leggermente curva a causa



**Figure 1.** Circuito equivalente che descrive l'interfaccia tra un buon conduttore ionico e un elettrodo inerte

del comportamento capacitivo non ideale dell'interfaccia, che interseca l'asse  $Z'$  in  $R_{Bulk}$ , alle alte frequenze (vedi **figura 2**).



**Figure 2.** Grafico di Nyquist corrispondente al circuito equivalente mostrato in Figura 1.

Tuttavia, il diagramma di Nyquist non è la migliore rappresentazione dei dati per una corretta analisi, perché in un regime di alta frequenza si producono artefatti, sia per l'impedenza del cavo che per presenza di impedenza bulk, portano ad una seconda intercettazione con l'asse reale della trama di Nyquist.

Pertanto, è necessario prestare attenzione per evitare interpretazioni errate in merito al valore  $R_{Bulk}$ . Invece della trama di Nyquist, una trama di Bode del modulo dell'ammettenza,  $Y$  (in Siemens,  $S$  o  $Mho$ ) dovrebbe essere preferito. La relazione tra l'impedenza  $Z$  e l'ammissione sono dati da:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{Z'}{|Z|^2} + j \frac{Z''}{|Z|^2} \quad 1$$

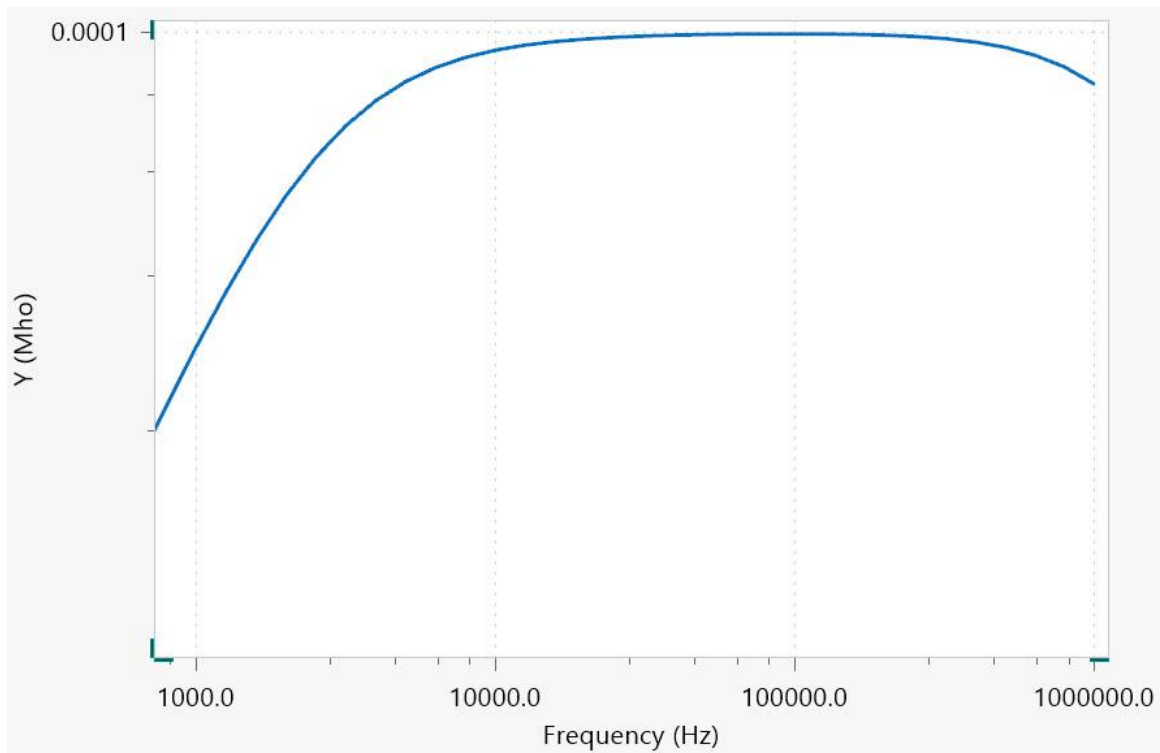
Dove il reale ( $Y'$ ) e immaginario ( $Y''$ ) parti

dell'ammissione sono date da:

$$\begin{aligned} Y' &= \frac{Z'}{|Z|^2} \\ Y'' &= \frac{Z''}{|Z|^2} \end{aligned} \quad 2$$

Il diagramma di Bode del modulo di ammettenza  $Y$  per il circuito equivalente della **Figura 1** è mostrato in

**Figura 3.**



**Figure 3.** Grafico di Bode per il circuito equivalente mostrato in Figura 1

Alle alte frequenze, i valori di ammettenza diminuiscono con l'aumentare della frequenza. Ciò è causato dall'induttanza dei cavi. Alle frequenze più basse la curva è parallela all'asse delle frequenze. Questa parte è regolata dal trasporto di ioni alla rinfusa e il valore dell'ammissione è identico a  $\sigma_{DC} / K_{Cell}$ . Qui,  $K_{Cell}$  ( $cm^{-1}$ ) è la costante di cella che può essere calcolata tramite una misurazione EIS di uno standard di conducibilità applicabile, come lo

standard di conducibilità Metrohm  $100 \mu S/cm$ .

A frequenze più basse è osservabile la carica della capacità interfacciale che provoca una diminuzione dei valori di ammettenza.

Dopo aver inserito i dati registrati nel circuito equivalente nella **Figura 1**, il reciproco del valore ottenuto per  $R_{Bulk}$  può essere moltiplicato per la costante di cella  $K_{Cell}$  calcolare  $\sigma_{DC}$ :

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{R_{Bulk}} K_{Cell} \quad 3$$

Tuttavia, ci sono ulteriori considerazioni sperimentali. Prima di tutto  $\sigma_{DC}$  mostra una significativa dipendenza dalla temperatura che può essere spesso

descritta da un approccio empirico di Vogel-Fulcher-Tamman:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T - T_g}\right)$$

4

Insieme a  $\sigma_0$ , A e  $T_g$  i parametri di adattamento. Pertanto, la temperatura del campione deve essere controllata. Spesso, la temperatura del compartimento del campione è controllata tramite un bagno a circolazione esterno, una procedura che richiede relativamente tempo.

In secondo luogo, la maggior parte degli elettroliti moderni sono volatili e richiedono compartimenti per

campioni a tenuta, che consentono misurazioni all'interno di un ampio intervallo di temperatura.

Infine, sebbene gli esperimenti EIS siano veloci poiché deve essere registrata solo l'impedenza ad alta frequenza, l'analisi dei dati potrebbe richiedere molto tempo. Uno strumento di analisi per i dati EIS misurati come il comando Fit and Simulation trovato in NOVA è molto gradito.

## ANALISI SETUP

La combinazione del setup di misura Autolab Microcell HC con uno strumento potenziostato/galvanostato Metrohm Autolab dotato di modulo FRA32M, come mostrato in **Figura 4**, fornisce un sistema di misurazione elettrochimica a temperatura controllata per campioni volatili.



**Figure 4.** L'Autolab Microcell HC combinato con l'Autolab PGSTAT204 e il modulo FRA32M

La cella è dotata di un elettrodo di lavoro a filo di platino sigillato in vetro e di un controelettrodo a crogiolo di platino. La cella viene quindi collegata a un supporto per celle in grado di controllare la temperatura della cella tramite un elemento Peltier, vedi **Figura 5**.

Il supporto della cella è collegato al termoregolatore, a sua volta collegato al PC tramite un'interfaccia seriale RS-232, consentendo un controllo automatico della temperatura.

Attraverso i comandi NOVA dedicati, Autolab Microcell HC offre i seguenti vantaggi esclusivi:

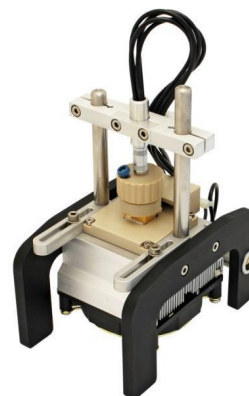
- Possibilità di definire un intervallo di temperatura (in questa nota applicativa: da 5 °C a 60 °C).
- Possibilità di definire le condizioni di stabilità (in questa Application Note 0,5 °C/min) nonché il tempo di attesa per la massima deviazione della temperatura.
- Possibilità di definire un tempo di attesa dopo aver soddisfatto le condizioni di stabilità.

Per le misurazioni presentate in questa Application Note, la cella di misurazione viene riempita con 1,0 mL di 1 M LiClO<sub>4</sub> soluzione in carbonato di etilene/dimetil carbonato 1:1. Per la determinazione del valore  $K_{Cell}$ , lo standard Metrohm di conducibilità 100 µS/cm (6.2324.010) è stato utilizzato.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

L'impedenza viene campionata a potenziale di circuito aperto entro un intervallo di frequenza da 250 kHz a 1 kHz applicando un'ampiezza CA di 10 mV (RMS). Utilizzando il comando di adattamento e simulazione in NOVA, i dati registrati vengono sottoposti a una procedura di adattamento tramite un seriale LRQ circuito equivalente  $i$ , come mostrato in **Figura 1**. Gli spettri di impedenza vengono misurati per temperature comprese tra 5 °C e 60 °C con incrementi di 5 °C.

È inoltre possibile specificare le temperature di misura e i valori di stabilità della temperatura. Consente una finestra di messaggio il valore della costante di cella



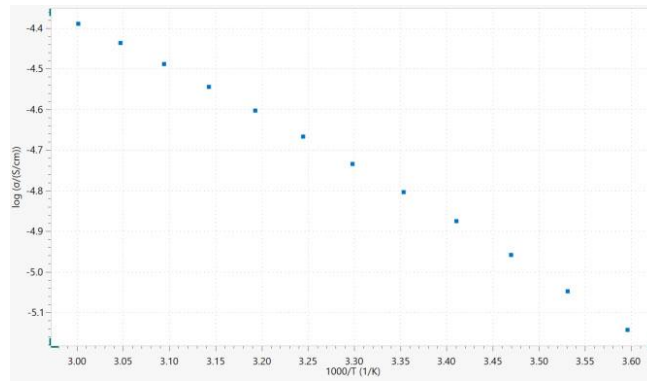
**Figure 5.** Panoramica del supporto della cella e della cella elettrochimica

$K_{Cell}$  da specificare. In questa Application Note,  $K_{Cell}$  è impostato su 15,6 cm<sup>-1</sup>.

Dopo aver inserito il valore  $K_{Cell}$ , viene eseguita la misurazione EIS del campione all'interno dell'intervallo di temperatura prescelto.

Una volta avviate le misurazioni, NOVA mostra il diagramma di Nyquist dell'impedenza, il diagramma di Bode del modulo di impedenza  $Z$  e fase; i grafici di Bode del modulo di ammettenza  $Y$ , i grafici della dipendenza dal tempo della corrente CA e della tensione CA e i grafici di Lissajous, per frequenza.

Al termine della misurazione, il grafico di Arrhenius del  $\sigma_{DC}$  viene mostrata la conduttività, **Figura 6**.



**Figure 6.** Il diagramma di Arrhenius della conducibilità.

Secondo **Figura 6**, il logaritmo naturale della conducibilità a 25 °C (3,35 1000/K) è  $\approx 4,8$ , risultando

in una conducibilità di 8,2 mS/cm, in accordo con i dati della letteratura, 8,4 mS/cm[1].

## CONCLUSIONI

La combinazione della configurazione Autolab Microcell HC con gli strumenti potenziostati/galvanostati Metrohm Autolab dotati del modulo FRA32M consente una determinazione automatica della temperatura dipendente dai valori

$\sigma_{DC}$ . Questa comoda combinazione offre la possibilità di ridurre significativamente il tempo dedicato all'esecuzione delle misurazioni e all'analisi dei dati registrati.

## RIFERIMENTI

1. Kang Xu, "Elettroliti liquidi non acquosi per batterie ricaricabili a base di litio", Recensioni chimiche, 2004, vol. 104, n. 10.

## CONTACT

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

[info@metrohm.it](mailto:info@metrohm.it)



### 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).

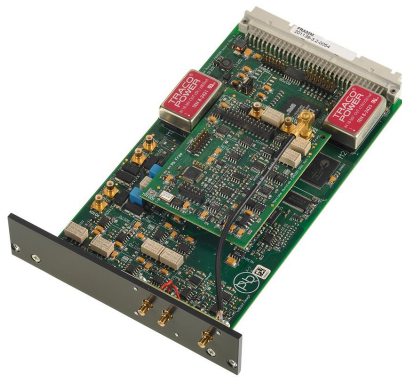
Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente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



### Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

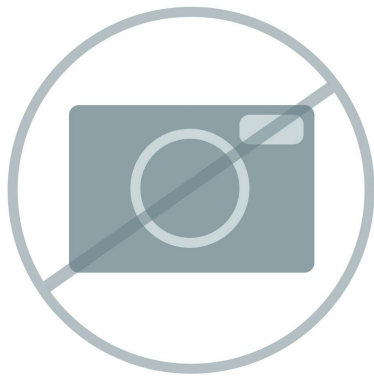
Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.



### Modulo per la spettroscopia d'impedenza elettrochimica

Il FRA32M fornisce i mezzi per effettuare misure di impedenza e di impedenza elettrochimica in combinazione con l'Autolab. Questo modulo permette di eseguire misurazioni di impedenza potenziostatiche e galvanostatiche in un ampio intervallo di frequenze da 10  $\mu$ Hz a 32 MHz (limitato a 1 MHz in combinazione con l'Autolab PGSTAT). Oltre alla classica EIS, il software NOVA permette inoltre agli utenti di modulare altri segnali esterni, come la velocità di rotazione di un elettrodo a disco rotante o la frequenza di una sorgente di luce per eseguire la spettroscopia di impedenza elettro-idrodinamica o fotomodulata.

Il modulo FRA32M è dotato di un potente software di idoneità e simulazione per l'analisi dei dati di impedenza.



### 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