



Application Note AN-BAT-006

Bestimmung der MacMullin-Zahl

Die Stacking-Methode

Ein wichtiger Bestandteil von Lithium-Ionen-Batterien ist der Separator, eine dünne, elektrisch isolierende Folie, die die beiden Elektroden physikalisch trennt. Normalerweise besteht der Separator aus polymerem Material.

Um die Leistung von Separatoren zu messen, wurde die MacMullin-Zahl eingeführt, die das Verhältnis zwischen der Ionenleitfähigkeit des reinen Elektrolyten und der Ionenleitfähigkeit der mit Elektrolyt gefüllten Separatorfolie angibt.

In dieser Application Note wird die MacMullin-Zahl

durch Anwendung der so genannten Stacking-Methode berechnet. Bei dieser Methode wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie an Proben mit unterschiedlicher Stapeldicke durchgeführt, indem die Anzahl der Separatoren in der Zelle erhöht wird. Anschließend wird der Ionenwiderstand aus dem Fit der Messdaten berechnet und in Abhängigkeit von der Anzahl der Separatoren in der Zelle aufgetragen. Die Steigung ergibt die MacMullin-Zahl.

EINFÜHRUNG

Ein wichtiger Bestandteil von Lithium-Ionen-Batterien ist die Separatorfolie – eine dünne, elektrisch isolierende, poröse Membran, die verhindert, dass die Elektroden in direkten Kontakt miteinander kommen und gleichzeitig für Ionen durchlässig ist. Um eine gute Leistung der Lithium-Ionen-Batterie zu erhalten, sollte der Widerstand einer mit Elektrolyt gefüllten Separatorfolie gering sein. Daher sind Informationen über die effektive Ionenleitfähigkeit dieser Systeme

ein wichtiger Parameter für die Leistung eines Separatormaterials.

Normalerweise liegt der Schwerpunkt nicht auf der effektiven Ionenleitfähigkeit, sondern auf einer anderen Größe: der sogenannte MacMullin-Zahl N_M [1]. Die MacMullin-Zahl ist das Verhältnis der Ionenleitfähigkeit des reinen Elektrolyten $\sigma_{electrolyte}$ und der Ionenleitfähigkeit der mit Elektrolyt gefüllten Separatorfolie $\sigma_{separator}$ (Gleichung 1).

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

Daher ist die MacMullin-Zahl eine Größe, die die Verringerung der effektiven Leitfähigkeit durch das Vorhandensein einer Separatorfolie beschreibt. Bei Lithium-Ionen-Batterieseparatoren wird häufig ein

Wert zwischen 4 und 20 ermittelt [1–3]. Theoretisch hängt die MacMullin-Zahl mit der Porosität ϵ und der Tortuosität τ der Separatorfolie zusammen [2, 3].

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Chemikalien

Als Elektrolyt wurde eine 1 mol/L LiPF_6 (Lithiumhexafluorophosphat)-Lösung im Verhältnis 1:1 in einem Volumengemisch aus EC (Ethylencarbonat) und DMC (Dimethylcarbonat (von Sigma-Aldrich / Merck KGaA) verwendet. Es fand keine weitere Aufbereitung dieser Chemikalien statt.

Der Elektrolyt wurde in einer mit Argon gefüllten Glovebox gelagert und unter diesen Schutzbedingungen verwendet. Als Material für den Batterieseparator wurde ein dreischichtiger Separator auf Basis von Polyethylen/Polypropylen mit einer Dicke von 21,5 μm verwendet.

Probenvorbereitung und Messaufbau

Aus der Separatorfolie wurden kreisförmige Proben mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt. Um eine optimale Benetzung zu gewährleisten, wurden die Proben mindestens 24 Stunden in der Elektrolytlösung gelagert.

Für die elektrochemischen Messungen wurde eine TSC Battery Standard-Messzelle (Abbildung 1) in Kombination mit einem Microcell HC-System verwendet.

Als Stromkollektor wurden zwei planare Scheibenelektroden aus Edelstahl (Durchmesser 8 mm), die in eine PEEK-Hülse eingepresst sind, verwendet. Die Zellkonstante ist das Verhältnis der Elektrodenflächen A (cm^2) und deren Abstand l (cm) zueinander und wird in cm^{-1} gemessen. Zur Berechnung der Zellkonstante wurde die Fläche der Edelstahlelektroden und die Dicke des Separators gemessen, woraus sich ein Wert für die Zellkonstante von $0,0043 \text{ cm}^{-1}$ ergab.

Die Zellkonstante zusammen mit dem Widerstand R_{ion} (Ω), bezogen auf den Ionentransport innerhalb des Porennetzwerkes des Separators, wird zur Berechnung der Leitfähigkeit σ (S cm^{-1}) verwendet (Gleichung 2).

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

2

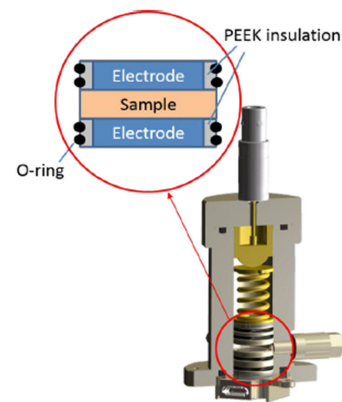


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Messzelle TSC-Battery Standard. Die mit Elektrolyt gefüllten Separatorfolien wurden zwischen der oberen und unteren Elektrode platziert.

Der auf den elektrolytgetränkten Separatorfolienstapel im Inneren der TSC-Battery-Messzelle ausgeübte Anpressdruck wurde mithilfe einer vergoldeten Feder mit einer Federkonstante von $2,43 \text{ N mm}^{-1}$ auf etwa 100 kPa eingestellt. Bei diesem Anpressdruck wurde keine signifikante Kompression der Separatorfolie festgestellt.

Am Microcell HC-System wird die Temperatur über ein Peltier-Element eingestellt, wobei ein

Temperaturbereich von -40 °C bis $+100 \text{ °C}$ möglich ist. Zur genauen Messung der Temperatur ist ein Pt100-Tempersensoren in der Basiseinheit der TSC-Batteriezelle integriert. Dieser befindet sich an einer Position sehr nahe an der Probe. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt $0,1 \text{ °C}$ bezogen auf die Sensorposition im Inneren der Basiseinheit. Zur Bestimmung der MacMullin-Zahl wurde die Temperatur auf $20,0 \text{ °C}$ eingestellt.

Da die TSC-Battery-Messzelle völlig luftdicht ist, fanden die Experimente mit dem Microcell HC-System außerhalb der Glovebox statt.

Für die Impedanzmessungen wurde ein Metrohm Autolab PGSTAT204 mit einem FRA32M-Modul

verwendet. Die Kommunikation mit der Temperaturregelung ist in der NOVA-Software integriert und ermöglicht automatisierte Messroutinen.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Messparameter

Die Impedanzmessungen wurden in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 100 Hz mit einer Amplitude von 10 mV durchgeführt. Die Impedanzmessungen wurden an Proben mit unterschiedlicher Stapeldicke durchgeführt, wobei

diese durch Erhöhung der Anzahl der Separatoren in der Zelle bewerkstelligt wurde. Nach dem Erreichen des Temperatursollwerts von 20,0 °C wurde eine Wartezeit von 300 s gewählt, um ein vollständiges thermisches Gleichgewicht zu gewährleisten.

Tabelle 1. Abfolge der einzelnen Messschritte.

Schritt	Auszuführende Aktion
1	Überführen der Zelle in die Glovebox und Beladen der Zelle mit einer Probe (mit Elektrolyt gefüllte Separatorfolie).
2	Entnahme der vorbereiteten Zelle aus der Glovebox und Anschluss an den Zellhalter des Microcell HC-Systems.
3	Anschluss des Potentiostaten/Galvanostaten (2-Elektroden-Konfiguration).
4	Einstellen der Temperatur auf 20,0 °C und einer Wartezeit von 300 s.
5	Durchführung einer Impedanzspektroskopie-Messung.
6	Nach Beendigung von Schritt 5 werden die Schritte 1–5 wiederholt, indem weitere Separatorfolien hinzugefügt werden, bis ein Stapel von fünf Proben entsteht.

ERGEBNISSE

Die resultierenden Impedanzspektren für verschiedene Stapeldicken sind in **Abbildung 2** dargestellt.

Bei hohen Frequenzen wird das Impedanzverhalten durch induktive Effekte dominiert, die durch die Anschlusskabel verursacht werden. Der Schnittpunkt auf der Z' -Achse liegt nahe am Widerstandswert, der durch den Ionentransport im Elektrolyten innerhalb des Porennetzwerks des Separators verursacht wird. Ohne das induktive Verhalten bei hohen Frequenzen wären sie identisch. Der Anstieg bei niedrigeren Frequenzen ist auf die Polarisierung der Elektroden zurückzuführen.

Wie erwartet führt eine Erhöhung der Stapeldicke durch Hinzufügen weiterer Separatorfolien zu einer Verschiebung zu höheren Werten des Schnittpunktes. Grund ist der steigende, gehinderte Ionentransport im Porennetzwerk des Separators.

Die Spektren wurden mit dem in **Abbildung 3** dargestellten Ersatzschaltbild gefittet.

Die Induktivität L_{cable} berücksichtigt die Hochfrequenzbeiträge der elektrischen Kabel und Anschlüsse, der Widerstand R_{Ion} stellt die Ionenmigration im Porennetzwerk des Separators dar, und das Konstantphasenelement CPE_{pol} beschreibt die Elektrodenpolarisation bei niedrigen Frequenzen.

Die daraus (von der Stapeldicke abhängigen) resultierenden Werte für R_{Ion} sind in **Tabelle 2** angegeben. Der Fitting-Fehler von R_{Ion} war in allen Fällen kleiner als 0,4 %.

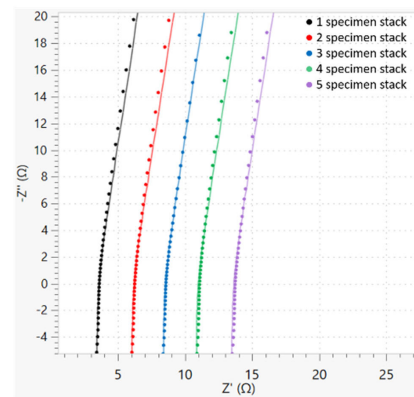


Abbildung 2. Impedanzspektren der getränkten Separatorfolien für unterschiedliche Stapeldicken. Für eine bessere Sichtbarkeit der Verschiebung entlang der Z' -Achse wurden die Spektren auf 3 kHz begrenzt. Die Punkte sind die gemessenen Werte und die Linien stellen den jeweils zugehörigen Fit dar.



Abbildung 3. Ersatzschaltbild für den Fit der Impedanzspektren.

Tabelle 2. Ionenmigrationswiderstand pro Probenanzahl.

N_{Probe}	R_{Ion}/Ω
1	3,38
2	5,98
3	8,34
4	10,78
5	13,43

Die grafische Darstellung dieser Werte zeigt einen linearen Zusammenhang, wobei die Steigung einen Wert von $2,49 \Omega$ für die Änderung des Ionenwiderstands pro hinzugefügter Probe $\Delta R_{\text{Ion}} / \Delta N_{\text{specimen}}$ ergibt (Abbildung 4).

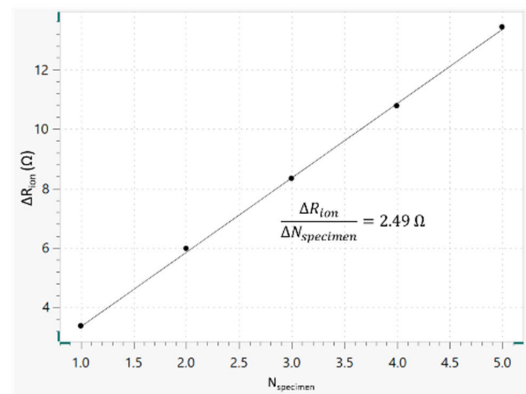


Abbildung 4. Darstellung des Gesamtionen-Widerstandswertes R_{ion} in Abhängigkeit von der Anzahl der Separatorproben N_{specimen} .

Unter Berücksichtigung der Separatordicke d , der aktiven Fläche A der Edelstahlelektrode und des Widerstands pro hinzugefügter Probe $\Delta R_{\text{ion}} / \Delta N_{\text{specimen}}$ kann die entsprechende

Ionenleitfähigkeit des elektrolytgetränkten Separators $\sigma_{\text{separator}}$ wie in **Gleichung 3** dargestellt berechnet werden.

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

ERGEBNISSE

Hier wurde bei 20 °C ein Wert von $\sigma_{separator} = 1,7 \text{ mS cm}^{-1}$ gemessen. Die Leitfähigkeit der reinen Elektrolytlösung bei 20,0 °C wurde mit $\sigma_{electrolyte} = 9,9 \text{ mS cm}^{-1}$ bestimmt.

Daher wurde die MacMullin-Zahl mit $N_M = 5,8$ berechnet, was im typischen Bereich für derartige Separatoren liegt [3].

Es sollte erwähnt werden, dass Raccichini et al. herausfanden, dass die MacMullin-Zahl geringfügig von der gewählten Elektrolytlösung abhängen kann [4], obwohl Landesfeind et al. zeigten, dass es für die

von ihnen ausgewählten Proben keine Abhängigkeit der MacMullin-Zahl vom Elektrolytsalz, der Lösungsmittelzusammensetzung oder der Salzkonzentration gab [3]. Daher müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um den Einfluss der Elektrolyteigenschaften auf die ermittelten Werte der MacMullin-Zahl für Separatorfolien genauer zu beleuchten. Idealerweise sollte die MacMullin-Zahl mit dem Elektrolyten bestimmt werden, der auch für die endgültige Anwendung verwendet wird.

FAZIT

In dieser Application Note wird die sogenannte Stacking-Methode angewendet, um die MacMullin-Zahl von Separatorfolien zu bestimmen. Es wird dabei ein Metrohm Autolab Microcell HC-Aufbau mit einer

TSC-Battery-Standard-Messzelle zusammen mit einem typischen Lithium-Ionen-Batterie-Elektrolyten, sowie einem typischen Separatormaterial verwendet.

DANKSAGUNG

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind Teil eines Teilprojekts im Zusammenhang mit dem vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

geförderten Projekt LiMES im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms, das sehr geschätzt wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1. P. Arora, Z. Zhang, Chem. Rev. 2004, 104, 4419-4462
2. M. J. Martínez, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, J. Electrochem. Soc. 2009, 156 (1), B80-B85.
3. J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc. 2016, 163 (7), A1373-A1387.
4. R. Raccichini, L. Furness, J. W. Dibden, J. R. Owen, N. García-Araez, J. Electrochem. Soc. 2018, 165 (11), A2741-A2749.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



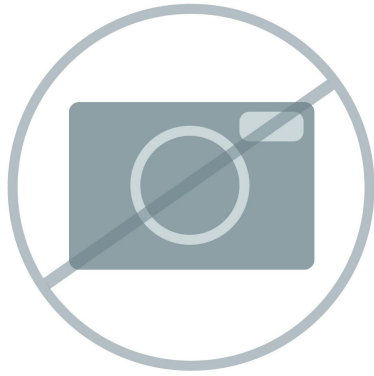
Messzelle TSC Battery Standard

Die **TSC Battery** ist eine geschlossene Messzelle, die dazu dient, **Halb-** bzw. **Vollzellen** oder **Supercap-Zellen** beispielsweise mit aktiven Materialien und Separatoren zu verbinden. Sie eignet sich auch zur Untersuchung fester oder gelartiger Proben, die bei einer Platte-Platte-Geometrie mit Metallelektroden in Berührung kommen.

Die **Zellenkonfiguration ist flexibel** und durch das seitliche Einführen einer Mikroreferenzelektrode können **Messungen mit zwei oder drei Elektroden** durchgeführt werden.

Die Standardvariante enthält flache Metallelektroden. Greifen Sie für Stromabnehmer, bei denen elementares Lithium als Elektrodenmaterial verwendet wird, bitte auf die erweiterte Variante zurück.

Die Zelle ist luftdicht und somit von der Atmosphäre abgeschirmt, wodurch sie sich für feuchtigkeitsempfindliche Proben eignet.



Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm