

Wyznaczanie liczb przenoszenia kationów litowych

dr inż. Leszek Niedzicki

Wstęp teoretyczny

Liczba przenoszenia jonu i to ułamek całkowitego ładunku przeniesionego w układzie przeniesiony przez jon i :

$$t_+ = \frac{Q_i}{Q} \quad (1)$$

W praktyce liczba przenoszenia jonów to ważny parametr elektrolitu, a tym samym i ogniwa, ponieważ określa między innymi wydajność cyklu ładowania-rozładowania. Działanie komercyjnych ogniw w akumulatorach opiera się na reakcjach elektrodowych kationów. Na potrzeby dalszych rozważań w tej instrukcji będzie mowa o ogniwach litowych, a więc i o kationach litowych, niemniej opisywane tu metody pomiarowe dotyczą każdego innego typu elektrolitów.

Kiedy przez elektrolit przechodzi prąd (natężenie prądu razy czas to ładunek, $I \cdot t = Q$), to oprócz ruchu kationów litu poruszają się również w wyniku polaryzacji przeciwyjony – aniony. Ponieważ aniony nie wbudowują się w anodę ani katodę przy ładowaniu lub rozładowaniu, ale poruszają się w polu elektrycznym, tak więc tworzą z czasem gradient stężenia wzdłuż elektrolitu – od anody do katody. Rozkład stężenia wynika z nałożenia się ruchu naładowanych drobin w polu elektrycznym i zjawiska dyfuzji. Maksymalne stężenie anionów znajduje się przy dodatnio naładowanej elektrodzie, a najmniejsze w elektrolicie przy ujemnie naładowanej elektrodzie [1]. Tak więc przy rozładowywaniu, maksimum znajdzie się przy anodzie. Na utrzymanie tego gradientu stężenia, jak i w ogóle na jego powstanie również musi być pobierana energia – zużywana na ruch jonów. Dzieje się tak zarówno przy ładowaniu, jak i rozładowaniu, powodując w obu przypadkach straty energii. Straty ładowania nie są może tak dotkliwe, gdyż nie wpływają znacząco na budżet domowy w przypadku telefonów lub laptopów (przy ładowaniu samochodów elektrycznych to już nie musi być prawda). Niestety strata przy rozładowaniu, czyli w trakcie użytkowania akumulatora litowo-jonowego jest dotkliwa – jej efektem jest mniejsza pojemność baterii. Przy liczbie przenoszenia 0,5 i pojemności baterii x , odzyskamy tylko $0,5x$ energii włożonej (aczkolwiek nominalne wartości pojemności komercyjnych ogniw dotyczą już tylko tego użytecznego w praktyce ułamka x). Akumulatory mogłyby więc być bardziej wydajne (a więc i pojemniejsze), jeśli tylko ich elektrolit miałby wyższą liczbę przenoszenia. W praktyce liczby przenoszenia kationów litowych w komercyjnych elektrolitach wynoszą 0,2-0,3. W przypadku eksperymentalnych elektrolitów są to wartości ok. 0,5, natomiast

elektrolity ze specjalnymi dodatkami podnoszącymi liczbę przenoszenia mogą doprowadzić je nawet do 0,8-0,9. Niestety te ostatnie ze względu na koszty produkcji najprawdopodobniej nigdy nie wejdą do masowej produkcji.

Skąd wynikają tak małe liczby przenoszenia? Przecież mniejszy ładunek przenoszony przez kationy litu oznacza, że prąd przez nie przenoszony jest mniejszy niż przez aniony. Z tego wynika, że przewodnictwo jonów litu jest mniejsze niż anionów (przewodnictwo jest liniowo zależne od prądu, patrz równania Onagera lub Nernst'a-Einstein'a), a to z kolei oznacza, że ruchliwość kationów jest mniejsza od ruchliwości anionów. W pierwszej chwili może się to wydać mało sensowne, gdyż kation litu jest najmniejszym możliwym indywiduum chemicznym w roztworach pomijając proton. Każdy anion niewątpliwie będzie od niego wielokrotnie większy. Teoretycznie mniejszej drobinie powinno być znacznie łatwiej poruszać się w ośrodku, niż większej (jest to zjawisko nazywane niekiedy lepkością lokalną). Tak w praktyce jest, jednak w przeciwieństwie do anionów, kationy są solwatowane przez cząsteczki rozpuszczalnika. Aniony wprowadzicie też są solwatowane, ale w bardzo słabym stopniu (przez pojedyncze cząsteczki rozpuszczalnika). Kationy natomiast mają kilka warstw solwatacyjnych, a w każdej kolejnej większą ilość cząsteczek rozpuszczalnika. Przykładowo kation litu w wodzie ma 4 cząsteczki wody w pierwszej warstwie (tylko tyle się mieści w przestrzeni wokół kationu), 10 w drugiej, 14 w trzeciej i szczytkową czwartą warstwę. W przypadku węglanu propylenu jest to 6 cząsteczek rozpuszczalnika [2], które ze względów sterycznych najprawdopodobniej są ułożone w dwóch warstwach (dwie w pierwszej warstwie [3] cztery w drugiej). W pierwszym przypadku daje to aglomerat o masie przynajmniej $511 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, w drugim $619 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. W przypadku typowych anionów soli litowych, jak PF_6^- lub ClO_4^- , które mają masę odpowiednio 145 i $99,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, różnica jest tak znaczna, że łatwo stwierdzić, która drobina będzie łatwiej się poruszała w ośrodku.

Czy jest możliwość poprawienia tych wyników? Tak. Dosyć popularną metodą jest stosowanie dodatków funkcjonalnych, na przykład kwasów Lewisa lub ceramicznych dodatków z grupami kwasowymi na powierzchni w celu zmniejszenia ruchliwości anionów i zwiększenia ruchliwości kationów. Inną metodą jest stosowanie pułapek na aniony, czyli związków które unieruchamiają aniony [4]. Wadą tych metod jest cena produkcji takich dodatków, wprowadzanie przez dodatki swoich wad do układów, jak na przykład niestabilność termiczna w przypadku większości pułapek na aniony, itd. Powyższe metody zwiększają nieco liczbę przenoszenia kationów litowych, niestety tym samym (pomijając dodatki ceramiczne) także zmniejszają przewodność elektrolitu, powodując zmniejszenie

maksymalnej gęstości prądu do uzyskania z ogniwa. Duże gęstości prądu potrzebne są zwłaszcza w laptopach lub samochodach elektrycznych.

Inne metody wpływania na liczbę przenoszenia to zmiana rozpuszczalnika lub formy elektrolitu na żelową lub stałą (polimerową). Wprawdzie stałe polimerowe elektrolity mają zwykle mniejszą podstawową t_+ , jednak łatwiej o wprowadzanie do nich dodatków funkcjonalnych. Stąd w tym kontekście złotym środkiem wydają się być elektrolity żelowe [5], które łączą wyższą podstawową t_+ z możliwościami wprowadzania do ich dodatków. Zapewniają także wyższe przewodnictwo (porównywalne z ciekłymi elektrolitami). Zmiana rozpuszczalnika zwykle niewiele pomaga w poprawie liczby przenoszenia, ale odpowiednia optymalizacja wystarcza producentom elektrolitów na potrzeby produkcji masowej.

Najrzadziej spotykaną, ale metodą o największym potencjale jest zmiana anionu w soli litowej [6,7]. Odpowiednia budowa anionu mogłaby sprawić, oprócz innych korzyści, że jego ruchliwość byłaby wystarczająco mała, żeby t_+ wynosiła ponad 0,5. Jednocześnie oprócz samego zmniejszenia ruchliwości anionu, sam anion powinien słabo oddziaływać z kationem. Wówczas jego mniejsza ruchliwość nie przenosiłaby się na kation litu i nie zmniejszałby jego przewodności. Z powodzeniem zsyntezowano kilka takich soli, jednak tych bez większych innych wad a cenie syntezy pozwalającej na masową produkcję dotychczas zsyntetyzowano tylko jedną, która jest na razie w fazie półtechnicznej [7,8].

Jak można zmierzyć liczbę przenoszenia? Metod jest bez liku, ale żeby wymienić kilka: Tubandt'a, Hittorf'a, ruchomej granicy, ogniw stężeniowych, radiotraserów, PFG-NMR, Sørensen'a-Jacobsen'a, polaryzacyjna, Bruce'a-Vincent'a, woltamperometryczna, Newmana, itd. [9].

Ze względów eksperymentalnych kilku się nie używa w ogóle (za duże skomplikowanie i cena pomiarów), a kilka jest możliwych do stosowania tylko w specyficznych przypadkach albo nietypowych warunkach. Najważniejsze są więc te najbardziej uniwersalne w użyciu (w celu łatwiejszego porównania parametrów elektrolitów) i najprostsze w praktyce do wykonania: metodę wyznaczania współczynników dyfuzji metodą NMR (magnetycznego rezonansu jądrowego), metoda Sørensen'a-Jacobsen'a i metoda Bruce'a-Vincent'a. Z pierwszej metody korzysta się najrzadziej z powodu czasu i kosztów pomiaru, ale również i ze względu na niekiedy małą zgodność wyników z praktyką baterijną. Metoda zmiennoprądowa, zwana metodą Sørensen'a-Jacobsen'a lub impedancyjną, ma wadę w postaci niezwykle długiego czasu

pomiaru w przypadku elektrolitów o małych współczynnikach dyfuzji jonów (zwłaszcza stałych polimerowych). Metoda polaryzacyjna, a właściwie jej wariant zwany metodą Bruce'a i Vincenta, jest pozbawiona powyższych wad. Stąd jest ona obecnie najpopularniejsza i najpowszechniej używana, stając się niejako standardem w branży.

Metoda polaryzacyjna opiera się na pomiarze prądu w czasie polaryzacji symetrycznego układu Li | elektrolit | Li. Ponieważ elektrody są blokujące względem anionów, natomiast lit może bez przeszkód utleniać się na jednej elektrodzie i wbudowywać w drugą, to też z czasem tworzy się w objętości elektrolitu gradient stężenia anionu. W trakcie tworzenia się gradientu stężenia anionu jego przewodnictwo spada, a w momencie utworzenia się liniowego gradientu stężenia, przewodnictwo anionu powinno wynosić zero, jak i ładunek (prąd) przez niego przenoszony. Tak więc kiedy prąd polaryzacyjny osiąga stan stacjonarny (nie zmienia się), oznacza to, że w tym momencie prąd z ogniwa wynika tylko z ruchu kationów. Jeśli więc podzielimy prąd w stanie stacjonarnym (I_s) przez prąd początkowy I_0 , kiedy ruch anionów nie jest jeszcze ograniczany przez gradient stężenia, wówczas uzyskamy liczbę przenoszenia kationu litu:

$$t_+ = \frac{I_s}{I_0} \quad (2)$$

Niestety taka zasada działa tylko w teorii, gdyż zakłada idealność układu. W rzeczywistym układzie powierzchnia elektrody podlega ciągłym zmianom, wynikającym z reakcji z rozpuszczalnikiem i solą litową, tworząc warstwę pasywną. To z kolei zmienia kinetykę reakcji elektrodowej (warstwa pasywna na powierzchni zmienia powierzchnię elektrody i mechanizm wbudowywania się kationów litu w katodę). Zmienia również nieco stężenie elektrolitu, a więc i jego przewodnictwo. Poprawkę, uwzględniającą wszystkie te zmiany, wprowadzili do metody polaryzacyjnej Bruce i Vincent [10]. Stąd obecnie metoda ta jest nazywana popularnie metodą Bruce'a i Vincent'a. W tej metodzie wzór na liczbę przenoszenia wygląda następująco:

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (3)$$

gdzie: ΔV – potencjał przyłożony do próbki w czasie polaryzacji [V];

I_0 – prąd polaryzacyjny początkowy [A];

I_s – prąd w stanie stacjonarnym [A];

R_0 – opór warstwy międzyfazowej tuż przed rozpoczęciem polaryzacji [Ω];

R_s – opór warstwy międzyfazowej tuż po zakończeniu polaryzacji [Ω];

Opór warstwy międzyfazowej obejmuje w sobie opór warstwy pasywnej i przeniesienia ładunku. W praktyce bowiem rozdzielenie tych dwóch efektów jest trudne lub wręcz niemożliwe. Opór ten uzyskuje się za pomocą EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy – Spektroskopia Impedancyjna). Różnica między potencjałem polaryzacyjnym a iloczynem oporu i prądu daje tak zwany spadek ohmowy. Spadek ten opisuje odchylenie rzeczywistego przewodnictwa od prawa Ohma. Spadek ohmowy następuje na dielektrykach, a takimi są elektrolit i warstwa pasywna, a także w wyniku oporów przekroczenia granicy kryształu przez jon. Dzięki temu poprawka w metodzie Bruce'a i Vincent'a kompensuje zmiany zachodzące w układzie i daje możliwość wyznaczenia liczb przenoszenia w powtarzalny sposób.

Warto pamiętać o dwóch ważnych sprawach związanych z metodą. Im mniejszy jest spadek ohmowy, tym większy jest błąd pomiarowy. Wynika to z czystej arytmetyki wzoru na obliczanie liczby przenoszenia. Drugim ważnym elementem jest to, że potencjał polaryzacji nie może być zbyt duży, zwłaszcza w przypadku rozcieńczonych elektrolitów, gdyż zwiększa się błąd wynikający z pewnych uproszczeń wprowadzonych przy ustalaniu wzoru Bruce'a i Vincent'a. Potencjał ten powinien być nie większy niż 25-30 mV, aby nie przekroczyć błędu pomiarowego więcej niż o 10-15%. W praktyce nie może on być jednak mniejszy niż 10 mV, ponieważ szумы wynikające z dokładności aparatury stają się zbyt duże – im mniejszy potencjał, tym mniejszy prąd polaryzacji. Przy odpowiednio kiepsko przewodzącym elektrolicie (zwłaszcza polimerowym), może się okazać, że nawet 50 mV jest zbyt małym potencjałem, aby uzyskać powtarzalne wartości prądu, a tak duży potencjał wprowadza już sam z siebie odpowiednio dużą niepewność wyniku w wyniku użytej metody.

Przeprowadzenie ćwiczenia

Przygotowanie próbek

Sól używana w ćwiczeniu to LiClO_4 , typowy elektrolit litowy.

Rozpuszczalnik używany w ćwiczeniu to PC – węgiel propylenowy, który jest powszechnie stosowany jako rozpuszczalnik (zwykle w mieszaninie z innymi węglanami organicznymi) w litowych ogniwach komercyjnych.

Należy przygotować próbkę elektrolitu 0,1M LiClO_4 -PC (objętość rzędu 1 cm^3) soli LiClO_4 w PC. Uzyskany roztwór będzie użyty w celu nasączenia nim separatora polipropylenowego (fragment o kształcie koła wycięty z tkaniny separacyjnej za pomocą korkobora o średnicy 12,75 mm). Następnie roztwór (na separatorze) będzie umieszczany jako elektrolit w ogniwie dwuelektrodowym (z elektrodami litowymi po obu stronach układu). Cella pomiarowa jest typu Swagelok™ i posiada elektrody ze stali nierdzewnej do których przyciśnięte zostaną krążki z metalicznego litu. Należy złożyć trzy lub cztery takie próbki.

Pomiary liczby przenoszenia

Przewodnictwo zostanie zmierzone za pomocą wielokanałowego potencjo-galwanostatu VMP3 z opcją FRA (Frequency Response Analyzer – Analizator odpowiedzi częstotliwościowej).

Do pomiaru oporu warstwy międzyfazowej zostanie użyty pomiar spektroskopii impedancyjnej sygnałem zmiennoprądowym o amplitudzie 10 mV. Zakres mierzonych częstotliwości będzie pomiędzy 500 kHz i 100 mHz z dziesięcioma punktami na dekadę (skala logarytmiczna).

Polaryzację wykonamy jako pomiar chronoamperometryczny o napięciu 20 mV z pomiarem co 2 sekundy. Polaryzację należy zakończyć w momencie, kiedy prąd zmierzony 10 minut wcześniej będzie się różnił o mniej niż 1% od obecnego (najlepiej użyć w tym celu dopasowania liniowego w aplikacji pomiarowej).

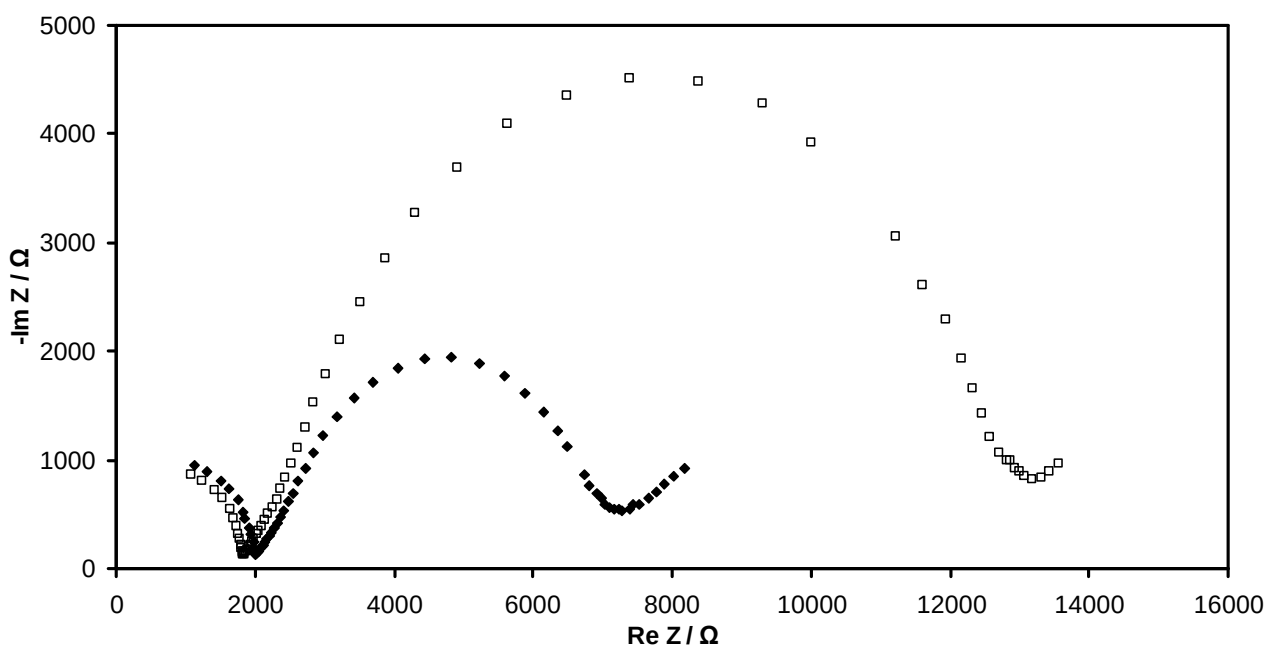
Zaprogramowanie pomiarów powinno zakładać uruchomienie pomiarów po sobie (pomiar impedancyjny, polaryzacja, pomiar impedancyjny) z możliwie jak najmniejszym czasem przerwy pomiędzy nimi.

Obliczenia:

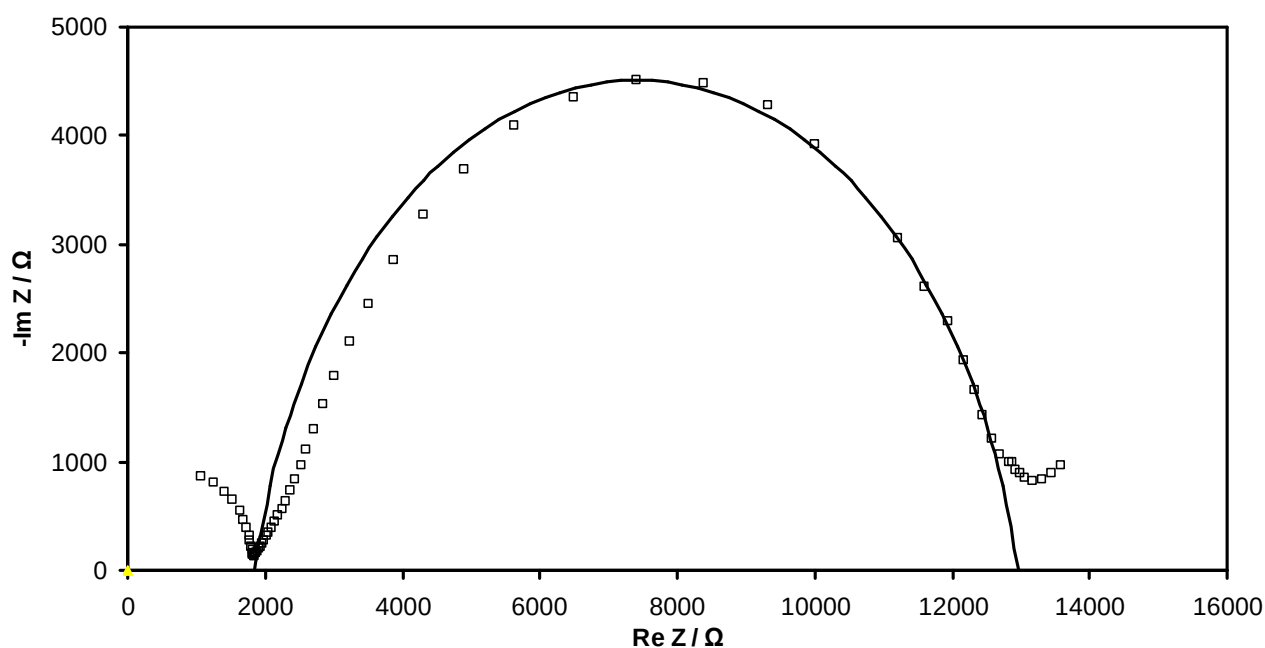
Po zebraniu danych o stanie warstwy międzyfazowej przed i po polaryzacji, a także o zmianach prądu w czasie polaryzacji, należy obliczyć z nich liczbę przenoszenia.

Opór warstwy międzyfazowej należy obliczyć za pomocą dopasowania nieliniowego metodą najmniejszych kwadratów w aplikacji pomiarowej lub za pomocą aplikacji Boukamp 4.51. Do dopasowania należy użyć pętli impedancyjnej która pojawi się w zakresie częstotliwości pomiędzy ok. 50 kHz a 5 Hz. Opór tej pętli (jej średnica na osi $\text{Re } Z$) to opór warstwy międzyfazowej. Opór zmierzony przed polaryzacją to R_0 a po polaryzacji to R_S .

Na rysunku 1 pełne punkty wyznaczają widmo impedancyjne sprzed polaryzacji, a puste – po polaryzacji. Na obu widać fragment wysokoczęstotliwościowej pętli impedancyjnej (kończy się ona w okolicach 2000 Ω), która wynika z oporu elektrolitu i pojemności geometrycznej próbki. Następnie widać pętlę impedancyjną związaną z oporem międzyfazowym, oporem przeniesienia ładunku i pojemności warstwy podwójnej. Po niej widać fragment początku prostej (wyraźniej widać to na widmie przedpolaryzacyjnym) związanej z impedancją Warburga, czyli procesem dyfuzji w elektrolicie. W tym przypadku R_0 jest równe 5321 Ω , a R_S wynosi 11113 Ω . Dokładny wykres z naniesioną pętlą dopasowania pokazano na rysunku 2, dla widma popolaryzacyjnego z rysunku 1.

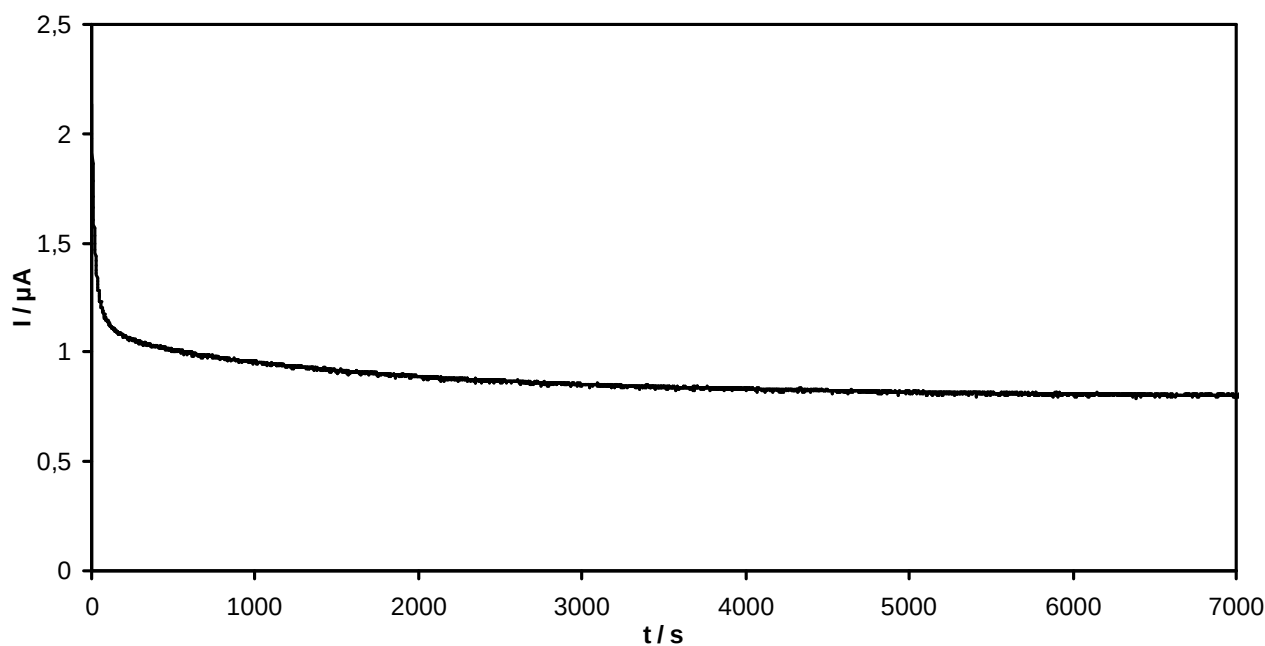


Rys. 1. Widma impedancyjne 0,0001 M LiTDI-PC. Pełne punkty – przed polaryzacją, puste punkty – po polaryzacji.



Rys. 2. Widmo impedancyjne 0,0001 M LiTDI-PC po polaryzacji stałoprądowej.

W pomiarze chronoamperometrycznym najważniejszy jest pierwszy punkt niezerowy (niekiedy aplikacja pomiarowa nie zaczyna zapisu od pierwszego punktu, ale od któregoś z następnych), którego wartość oznaczmy jako I_0 , natomiast prąd średni z ostatnich 30 punktów przed zakończeniem pomiaru oznaczmy jako I_s . Na rysunku 3 jest pokazany chronoamperogram po doprowadzeniu do stanu stacjonarnego po ok. 7000 s. I_0 w tym przypadku wyniosło 2,134 μA , a I_s 0,801 μA .



Rys. 3. Chronoamperogram 0,0001 M LiTDI-PC

Następnie liczbę przenoszenia dla każdej próbki obliczymy ze wzoru:

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (4)$$

Po obliczeniu wyników należy porównać wyniki dla różnych próbek, sprawdzić rozrzut wyników i wytłumaczyć ewentualne odchylenia. Prawidłowo przeprowadzone pomiary powinny mieć bezwzględne odchylenie standardowe poniżej 0,05, a błąd pomiarowy znacznie mniejszy niż 0,02.

Literatura:

- [1] P.G. Bruce, C.A. Vincent, J. Electroanal. Chem. 225 (1987) 1.
- [2] H.L. Yeager, J.D. Fedyk, R.J. Parker, J. Phys. Chem. 77 (1973) 2407.
- [3] Y. Wang, P.B. Balbuena, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 4486.
- [4] S.S. Zhang, J. Power Sources 162 (2006) 1379.
- [5] A.M. Stephan, K.S. Nahm, Polymer 47 (2006) 5952.
- [6] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303.
- [7] L. Niedzicki, Ph.D. Thesis.
- [8] L. Niedzicki, G.Z. Żukowska, M. Bukowska, P. Szczeciński, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek, Electrochim. Acta 55 (2010) 1450.
- [9] I.I. Olsen, R. Koksang, E. Skou, Electrochim. Acta. 40 (1995) 1701.
- [10] J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce, Polymer 28 (1987) 2324.