



Application Note AN-BAT-015

Differentielle Kapazitätsanalyse (DCA) für die Batterieforschung mit INTELLO

Einführung in dQ/dE-Diagramme, Anwendungen und mehr

Die differentielle Kapazitätsanalyse (DCA) ist eine leistungsstarke Diagnosetechnik, die in der Batterieforschung und -entwicklung häufig eingesetzt wird, um detaillierte Einblicke in das elektrochemische Verhalten von Batterien zu gewinnen. Die DCA ermöglicht es den Forschern, wichtige elektrochemische Prozesse, Phasenübergänge und Degradationsmechanismen zu identifizieren, die während der Lade- und Entladezyklen in der Batterie auftreten. Diese Technik ist besonders wertvoll für die Charakterisierung komplexer Systeme wie Lithium-Ionen-Batterien, bei denen sich mehrere

elektrochemische Reaktionen überschneiden können. In dieser Application Note werden die Prinzipien und praktischen Anwendungen der differentiellen Kapazitätsanalyse untersucht, wobei ihre Rolle bei der Verbesserung der Batterieleistung hervorgehoben wird. Diese Anwendung zeigt auch, auf welche Weise INTELLO mit einer Reihe von speziell auf die Batterieuntersuchung abgestimmten Befehlen und seiner Untethering-Funktion bei Langzeitmessungen, eine ausgezeichnete Wahl für Batterieforscher ist, die ihre Zeit und Effizienz bei der Durchführung von DCA maximieren möchten.

EINFÜHRUNG

Innerhalb der Batteriezyklisierungs-Umgebung von INTELLO ist es möglich, die differentielle Kapazität (definiert als $dQ/dE = |Q_{n+1} - Q_n| / (E_{n+1} - E_n)$, wobei n der Index des Datenpunkts, Q der Wert der Lade-/Entladekapazität und E das gemessene Potential der Arbeitselektrode) zu messen und diesen Wert standardmäßig vs. der gemessenen Spannung der

Zelle darzustellen. Beachten Sie, dass eine allgemeine Einführung in die Zyklisierungs-Umgebung innerhalb INTELLO in [AN-BAT-014](#) gegeben wird, während sich diese Application Note speziell auf die dQ/dE-Darstellung und die daraus abgeleiteten Möglichkeiten konzentriert.

PROBENDetails UND -VORBEREITUNG

Vier im Handel erhältliche Batterien mit unterschiedlichen Kathodenmaterialien wurden mittels Lade-/Entladezyklen und DCA untersucht. Die

Einzelheiten zu den Proben 1-4 sind in **Tabelle 1** zu finden.

Tabelle 1. Einzelheiten zu den vier in dieser Studie verwendeten Batterietypen.

Probe	Form	Identifizierungscode	Kapazität / mAh
1	Knopfzelle	LIR2450	120
2	Zylinder	INR21700-33J	3200
3	Zylinder	HTPFPR-18650	1100
4	Zylinder	BK-3MCDE	2000

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Allgemeinen wird die DCA bei niedrigen C-Raten (C/10 oder niedriger) durchgeführt. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn die DCA durchgeführt wird, um grundlegende elektrochemische Prozesse innerhalb der Batterie zu verstehen. Jeder Peak in einem dQ/dE-Diagramm entspricht einem elektrochemischen oder elektrochemisch induzierten Prozess, z. B. Phasenänderungen im Kathodenmaterial oder Li-Interkalation in Graphit. Es ist wichtig, dass die C-Rate niedrig ist, damit eine möglichst genaue Spannung

ermittelt werden kann. Sie gibt der Batterie auch genügend Zeit, um bei jedem Spannungsschritt ein Gleichgewicht zu erreichen, so dass die verschiedenen elektrochemischen Prozesse vollständig voneinander getrennt werden können. Dies führt zu deutlicheren und schlankeren Peaks mit weniger Überlappung. Höhere C-Raten können Prozesse, die langsamer ablaufen, unterdrücken oder verdecken. So ist es nicht ungewöhnlich, völlig neue Peaks bei niedrigeren C-Raten zu entdecken.

LIR2450 KNOPFZELLENBATTERIE

Die Zelle wurde bei 1C und 0,1C zyklisiert. Das Ladelimit lag bei 4,2 V, der Cutoff-Strom bei 6 mA und das Entladelimit bei 2,8 V. Zur Veranschaulichung der Unterschiede, die zwischen den C-Raten auftreten können, zeigt **Abbildung 1** die überlagerten Daten der differentiellen Kapazitäts-Plots aus der Zyklisierung bei 0,1C (in blau) und bei 1C (in grün).

Bei 1C erscheinen während des Ladeschritts zwei Peaks bei 3,82 V (A1) und 3,95 V (A2) und während der Entladung ein Peak bei 3,62 V (B1"). Bei 0,1 C sind noch mehr Details zu erkennen. Der Ladeteil des Plots zeigt vier Peaks bei 3,70 V (A1), 3,77 V (A1*), 3,81 V (A2) und 3,93 V (A2*), während der Entladeteil zwei Peaks bei 3,64 V (B1) und 3,75 V (B2) aufweist. Diese Daten sind in **Tabelle 2** zusammengefasst und stimmen mit einer Batterie überein, die eine NMC-532-Kathode enthält [1].

Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in den Plots der beiden C-Raten könnte sein, dass sich die Peaks A1 und A2 bei der Rate 1C zu einer niedrigeren Überspannung verschieben, wenn die Batterie bei einer Rate von 0,1C geladen wird, was die erhöhte Effizienz des Ladeprozesses widerspiegelt. Die neuen Peaks von A1* und A2* könnten dagegen auf Reaktionen mit langsamer Kinetik hinweisen, die bei höheren C-Raten verdeckt werden. Der während der Entladung bei 1C beobachtete Peak wird bei 0,1C in zwei schärfere Peaks aufgelöst. Höchstwahrscheinlich sind beide Peaks mit den beiden Hauptphasenübergängen verbunden, die während des Ladevorgangs bei beiden C-Raten zu beobachten sind.

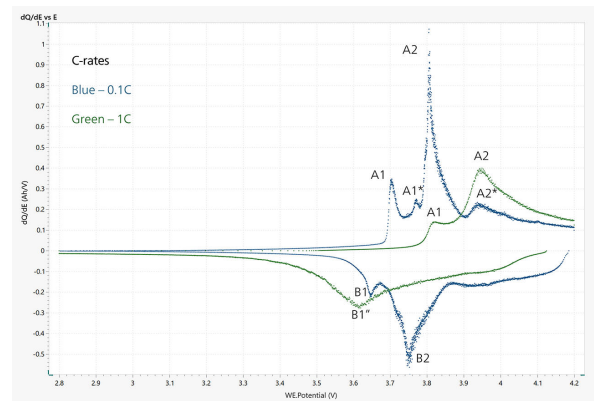


Abbildung 1. dQ/dE-Diagramm einer Li-Knopfzellenbatterie bei 0,1C (blau) und 1C (grün).

Tabelle 2. Positionen der in Abbildung 1 beobachteten Peaks.

Peak	Peak-Position (V)	
	0,1C	1C
A1	3,70	3,82
A1*	3,77	-
A2	3,81	3,95
A2*	3,93	-
B1''	-	3,62
B1	3,64	-
B2	3,75	-

Plateaus im E vs. Q+/Q- -Diagramm weisen ebenfalls auf Phasenänderungen und elektrochemische Prozesse hin. Allerdings sind Plateaus in diesem Diagramm nicht immer so leicht zu erkennen. In **Abbildung 2** ist der entsprechende E vs. Q+/Q- -Plot für den 0,1C-Zyklus dargestellt. Plateaus werden in der dQ/dE-Darstellung dagegen als Spitzen dargestellt, wodurch sie viel leichter zu erkennen sind und damit einer der Vorteile dieser Darstellungsweise der Daten deutlich wird.

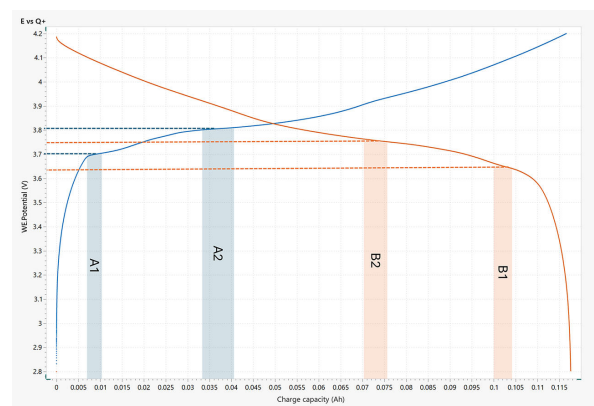


Abbildung 2. E vs. Q+/Q- -Diagramm einer Li-Knopfzellenbatterie, wobei die entsprechenden Plateaus, die zu den Peaks im dQ/dE-Plot führen, hervorgehoben sind. Plateaus stellen Phasenänderungen im aktiven Material dar.

Eine weitere mögliche Verwendung des dQ/dE-Diagramms ist die Verfolgung von Veränderungen in der Chemie der Batterie, wenn sie über einen längeren Zeitraum zyklisiert wird. In **Abbildung 3** wurde derselbe Batterietyp 100-mal bei 1C zyklisiert und das dQ/dE-Signal in INTELLO erfasst und aufgezeichnet.

Die Veränderungen der Peakhöhe und -position geben Aufschluss über die möglichen Degradationsmechanismen in der Batterie. In diesem Beispiel nimmt die Peakhöhe ab und zudem verschiebt sich der Peak, was in der Regel auf einen Verlust des Li-Bestands hinweist. Mögliche Alterungsmechanismen könnten daher bspw. eine Li-Abscheidung (Li-Plating) oder eine Zersetzung des Elektrolyten sein. Andere Beispiele, die sich mit DCA nachweisen lassen, sind Leitfähigkeitsverluste, die durch eine Verschiebung der Peaks zu höheren Spannungen (d. h. mehr Überspannung für die gleiche Arbeit) angezeigt werden, und der Verlust von aktivem Material, der sich in einer Verringerung der Peakhöhe, aber nicht in einer Verschiebung der Peakposition zeigt.

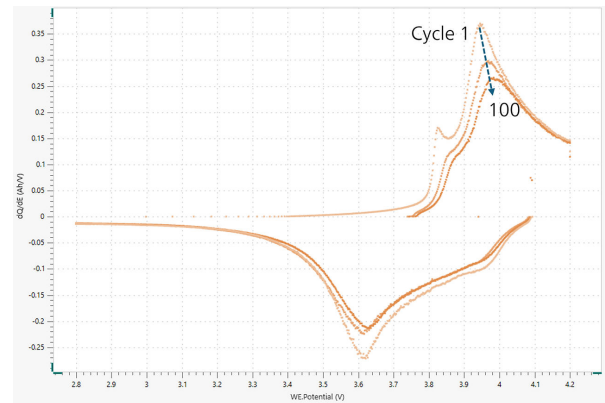


Abbildung 3. dQ/dE-Diagramm einer Li-Ionen-Knopfzellenbatterie nach 1 Zyklus, 50 Zyklen und 100 Zyklen. Je mehr Zyklen, desto dunkler ist die Linienfarbe in diesem Diagramm.

INR21700-33J LI-IONEN-ZYLINDERBATTERIE

Ein Standard-Lade-/Entladezyklus für diese Batterie besteht aus einem CCCV-Ladeschritt, gefolgt von einer CC-Entladung. Zunächst wird die Batterie mit 0,5C auf 4,2 V geladen. Die Spannung wird gehalten, bis der Strom unter 64 mA (0,02C) gesunken ist. Anschließend wird die Zelle mit 0,2C auf 3 V entladen. Theoretisch sollte die Batterie mit der gleichen C-Rate geladen und entladen werden, um sicherzustellen, dass die Lade- und Entladekurven besser miteinander vergleichbar sind, aber in diesem Fall wurde der Plot während einer Standardladung aufgenommen, um die elektrochemischen Prozesse in situ unter normalen Zyklisierungsbedingungen zu beobachten.

In **Abbildung 4** erscheinen drei Peaks im Ladebereich bei 3,58 V (C1), 3,60 V (C1*) und 3,72 V (C2). Während der Entladung der Batterie sind ebenfalls drei Peaks zu erkennen, bei 3,44 V (D1) und 3,58 V (D2) sowie ein breiter Peak mit der Bezeichnung D.

Die Gesamtstruktur des Plots ähnelt stark dem Plot in **Abbildung 1**, bei dem an der Knopfzelle gemessen wurde. Dies bedeutet, dass die Chemie in dieser Batterie, trotz des größeren Formfaktors, der zuvor beschriebenen Knopfzellenbatterie recht ähnlich ist. Aus dem dQ/dE-Diagramm kann man erkennen, dass sie wahrscheinlich auch eine Kathode des Typs NMC enthält. Da auch das Verhältnis der Peaks ähnlich ist, ist es möglich, dass es sich um dasselbe Material handelt.

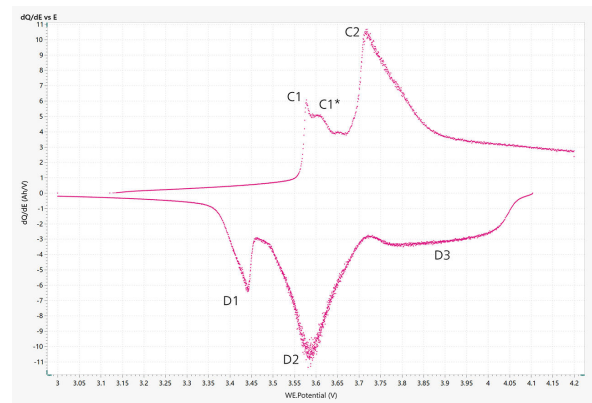


Abbildung 4. dQ/dE-Diagramm einer Li-Ionen-Zylinderbatterie.

HTPFPR-18650 LI-IONEN-ZYLINDERBATTERIE

Für diese Analyse wurde die Batterie mit einer CC-Lade-/Entlade-prozedur bei 1C zyklisiert, und das Spannungslimit für den Lade-Sweep langsam erweitert, um alle dQ-Beiträge separat zu erfassen. Zunächst wurde die Batterie auf 3,35 V aufgeladen und dann auf 2,8 V entladen. Anschließend wurde die Batterie weitere dreimal geladen/entladen mit Spannungslimits bei 3,38 V, 3,42 V und 3,65 V. Dies ist in **Abbildung 5** dargestellt.

Die Chemie dieser Batterie basiert bekanntermaßen auf Lithiumeisenphosphat (LFP), was auch durch das niedrigere obere Spannungslimit im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Batterien bestätigt werden kann. Dies wird zudem durch den dQ/dE-Plot bewiesen, der eine charakteristische Form aufweist.

Der Ladeabschnitt besteht aus vier Peaks bei 3,32 V (E1), 3,38 V (E2), 3,40 V (E3) und 3,44 V (E4). Der Entladungsabschnitt enthält ebenfalls vier Peaks bei 3,11 V (F1), 3,15 V (F2), 3,19 V (F3) und 3,24 V (F4). Die Peaks in beiden Abschnitten lassen sich noch besser miteinander verknüpfen, wenn man das Spannungslimit jedes Mal erhöht. Die Form dieser Kurve und die beobachteten Peaks entsprechen einer Batterie des Typs LFP/Graphit. Die Peaks E3 und E4 (und die korrespondierenden Peaks F3 und F4) stehen höchstwahrscheinlich im Zusammenhang mit der Li-Ionen-(De-)Interkalation, während die anderen Peaks mit Phasenänderungen im LFP/Graphit zusammenhängen [2].

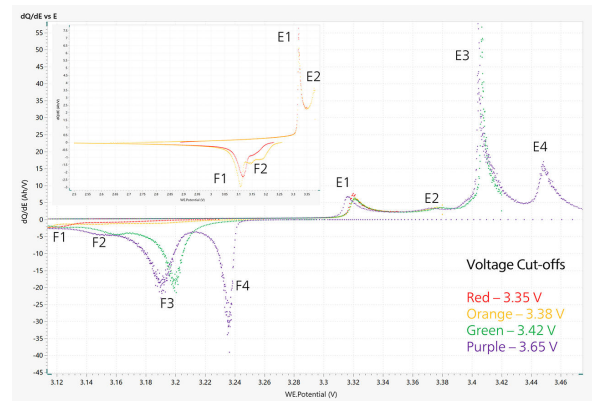


Abbildung 5. dQ/dE-Diagramm einer HTPFPR-18650-Zylinderbatterie, die bei verschiedenen Spannungslimits zyklisiert wurde.

BK-3MCDE/4BE NIMH-ZYLINDERBATTERIE

Die letzte in dieser Studie getestete Batterie war eine NiMH-Zylinderbatterie. Diese Batterie wurde mit einer CC-Lade-/Entlade-prozedur bei 0,1C zwischen 1 V und 1,5 V zyklisiert. Der dQ/dE-Plot ist in **Abbildung 6** dargestellt.

Die Chemie dieser Batterie wird in diesem Spannungsbereich durch die Umwandlung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in NiOOH und deren Umkehrung während der Entladung dominiert. Daher ist auf der Ladekurve nur ein Peak bei 1,4 V und auf der Entladekurve ein Peak bei 1,28 V zu sehen. Eine weitere Application Note ([AN-RS-042](#)) zeigt, wie man diese Reaktion mittels In-situ-Raman-Spektroelektrochemie verfolgen kann.

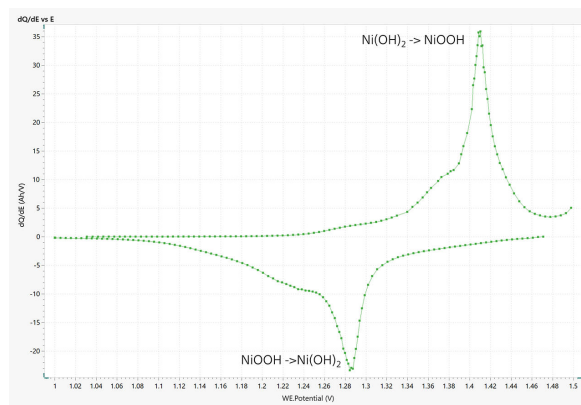


Abbildung 6. dQ/dE-Diagramm der NiMH-Batterie, zyklisiert bei 0,1C.

REFERENZEN

1. Long, B. R.; Rinaldo, S. G.; Gallagher, K. G.; et al. Enabling High-Energy, High-Voltage Lithium-Ion Cells: Standardization of Coin-Cell Assembly, Electrochemical Testing, and Evaluation of Full Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (14), A2999. DOI:10.1149/2.0691614jes
2. Torai, S.; Nakagomi, M.; Yoshitake, S.; et al. State-of-Health Estimation of LiFePO_4 /Graphite Batteries Based on a Model Using Differential Capacity. *J. Power Sources* **2016**, *306*, 62–69. DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.11.070

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software INTELLO von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ± 50 V
- Standardstrom: ± 6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 μ s

Im Preis für den VIONIC sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analog Scan