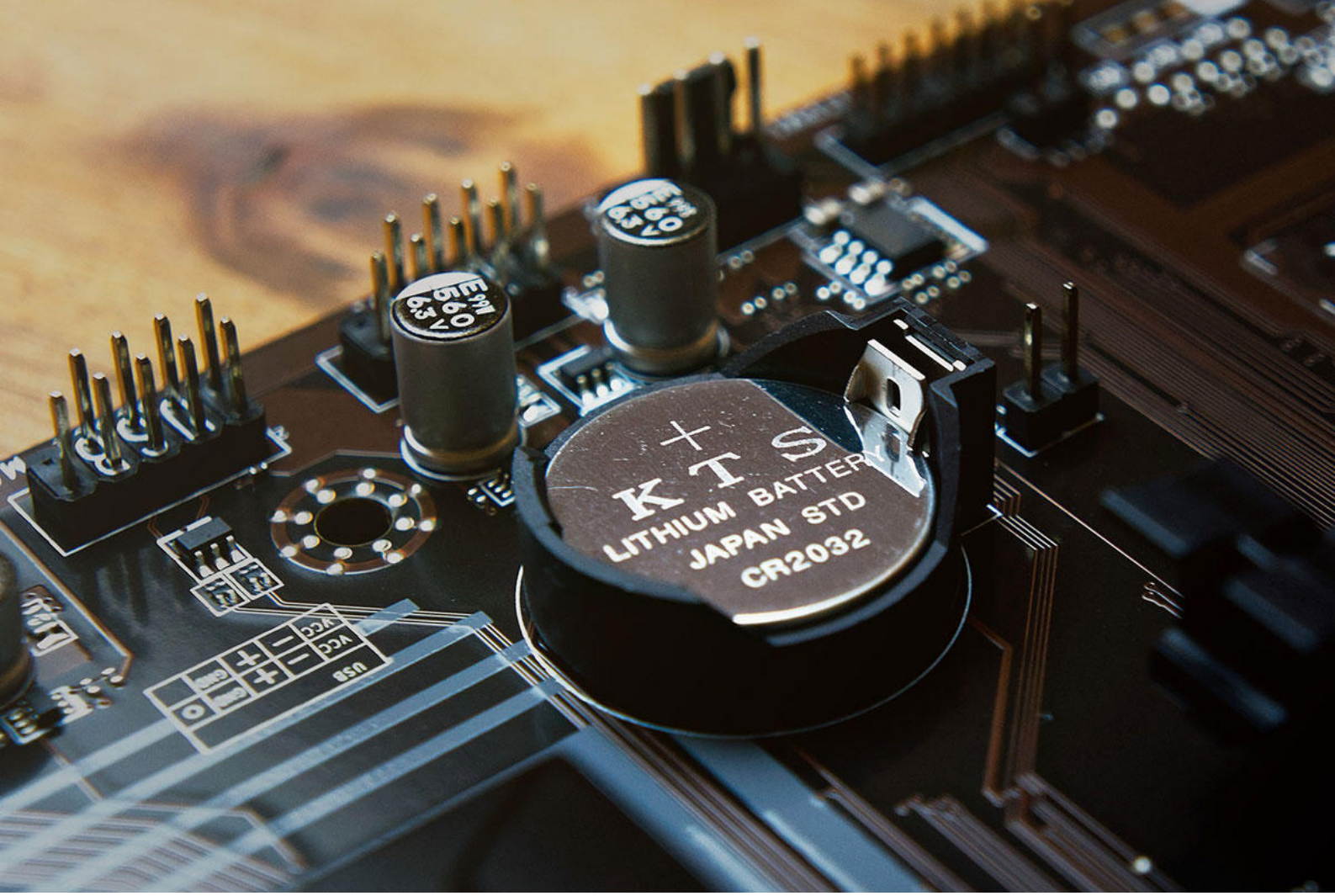


Application Note AN-BAT-014

Ciclo de voltaje constante y corriente constante (CCCV) con INTELLO

Soluciones intuitivas de análisis de baterías de Metrohm Autolab

El ciclo de carga/descarga, o prueba de ciclo, es quizás una de las técnicas más fundamentales en la investigación de baterías. Esta técnica implica cargar y descargar repetidamente una batería en condiciones controladas para simular el uso en el mundo real. A partir de aquí se puede obtener una gran cantidad de datos sobre la batería en sí y el material que contiene. Entre los parámetros más importantes se encuentran la capacidad real (experimental), la eficiencia coulombiana y la capacidad de velocidad. También se puede obtener información importante sobre la química subyacente y los posibles mecanismos de falla a partir del análisis de las curvas de las baterías de pruebas de ciclo.

Esta nota de aplicación presenta las herramientas de ciclado que los investigadores de energía pueden utilizar en INTELLO, así como los pasos para obtener los gráficos recomendados.

TERMINOLOGÍA Y ABREVIACIONES

A continuación se presentan varios términos y parámetros específicos de la investigación de baterías; aquellos que se utilizan en INTELLO. Cuando corresponde, la unidad también se muestra entre paréntesis.

Voltaje, E (V): Potencial en voltios que se aplica o se mide desde la batería o celda. El voltaje debe ser positivo cuando se mide como la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo.

Corriente, i (A): Corriente en amperios que se aplica o se mide desde la batería o celda. La senal puede ser positiva o negativa dependiendo de si la batería está cargándose o descargándose.

Capacidad (mAh o Ah): La capacidad teórica o nominal es la medida de la carga eléctrica que puede almacenarse o suministrarse mediante una batería completamente cargada. El *capacidad teórica* se calcula en función del tipo y la cantidad de material activo utilizado, mientras que el *capacidad nominal* Es la capacidad experimental medida bajo determinadas condiciones. En INTELLO, la capacidad teórica o nominal se puede ingresar en la sección de propiedades de la celda de la ventana de parámetros principales.

C-rate, ×C: Esta es otra forma de representar la corriente de (des)carga, pero es relativa a la capacidad teórica o nominal de la batería y al tiempo de (des)carga. 1C es la corriente necesaria para (des)cargar una batería completamente en una hora, mientras que 2C es la corriente necesaria para (des)cargar la batería en 30 minutos. Por ejemplo, para cargar una batería con una capacidad de 2000 mAh a 1 C, se deben aplicar 2 A. Para cargar la misma batería a 2C, se deben aplicar 4 A. A 0,5 °C, aplicar 1 A, y así sucesivamente. En INTELLO también es posible establecer límites de corriente en forma de tasa C, así como la corriente de carga/descarga.

Ciclo: Generalmente se refiere a una secuencia completa de comandos que carga y luego descarga la batería a una velocidad C específica. Normalmente, la secuencia de un ciclo se repite una cantidad fija de veces o hasta que un parámetro alcanza un valor determinado (por ejemplo, la eficiencia coulombiana cae por debajo del 90%).

Capacidad de carga, Q+ (Ah): La capacidad de carga (t × corriente de carga) se mide al final de cada paso de carga del ciclo. Cuando hay varios pasos de carga en un ciclo, la capacidad se acumula en todos ellos. También es posible en INTELLO normalizar este valor a la masa o área superficial del material activo para dar el *capacidad específica*.

Capacidad de descarga, Q- (Ah): La capacidad de descarga (t × corriente de descarga) se mide al final de cada paso de descarga del ciclo. Cuando hay varios

CONSTRUYENDO UN CICLO

Dentro de INTELLO, es fácil crear un procedimiento de carga/descarga. El comando de ciclo dedicado es esencialmente un comando «Repetir n veces», con la secuencia real de carga/descarga anidada dentro de él. En la vista detallada del comando de ciclo, solo es necesario definir el número de veces que debe repetirse la secuencia, así como las condiciones finales que se requieren. Actualmente, también es posible finalizar el ciclo antes de tiempo si la eficiencia coulombiana cae por debajo de un cierto nivel, si la duración total de todos los ciclos juntos excede un tiempo determinado (establecido), o si la duración del ciclo de una de las repeticiones excede un tiempo establecido.

Sólo ciertos comandos pueden anidarse dentro de un ciclo y, por lo tanto, conforman la secuencia de carga/descarga. Estos son:

CC (Des)Carga: Un comando que carga o descarga la

batería a una corriente constante.

CV (Des)Carga: Un comando que cargará o descargará la batería a un voltaje constante.

Rest: Un comando donde se apaga la celda y se mide el potencial de circuito abierto (OCP).

La secuencia más simple que se puede construir consta de solo dos comandos: una carga CC y una descarga CC (Figura 1). Este procedimiento hará que la batería se cargue tres veces a una tasa C de 0,5 C. Para un Batería de 2000 mAh, esto significa que el comando de carga CC aplicará +1 A y el comando de descarga CC aplicará -1 A. La tasa C es un parámetro crítico ya que algunas baterías no están disenadas para cargarse/descargarse a tasas C altas y pueden danarse al hacerlo. A menudo, se probarán múltiples tasas C para identificar la capacidad de tasa C: la tasa C máxima que una batería puede soportar sin danarse.

Otra característica de seguridad importante a tener en cuenta son los límites de carga E y descarga E. Esto evitará que la batería se sobrecargue o se descargue demasiado, lo que también puede danarla.

EIS (escaneo de frecuencia o frecuencia única): Un comando que permite realizar una medición EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica) en cualquier punto de la secuencia.

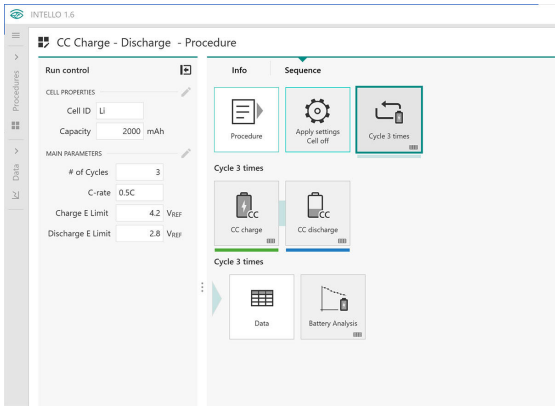


Figure 1. Un procedimiento simple de carga/descarga de CC escrito en INTELLO 1.6.

Uno de los métodos de carga más comunes para baterías comerciales es CCCV o carga de voltaje constante y corriente constante. Después del paso de carga de corriente constante mencionado anteriormente, la batería cambia a control potenciostático y se aplica un voltaje (generalmente el límite de voltaje final del paso CC) mientras la corriente cae. Una vez que la corriente cae por debajo de un valor determinado o después de que ha transcurrido un tiempo definido, la secuencia de carga se considera completa y la batería se puede descargar.

La carga CCCV suele ser el método preferido porque permite cargar la batería por completo evitando una sobrecarga, proporcionando un equilibrio entre seguridad y velocidad. Es fácil configurar una secuencia de carga CCCV en INTELLO simplemente colocando un comando de carga CV y estableciendo los límites apropiados.

Figura 2 muestra un procedimiento de ciclado donde se ha implementado un paso de carga CCCV. En este ejemplo, el paso CV aplicará 4,2 V y esto se aplicará hasta que la corriente caiga por debajo de 10 mA o la duración alcance los 120 min. Los parámetros de los demás pasos permanecerán inalterados.

Es fácil construir secuencias aún más complejas combinando comandos, por ejemplo, para preprogramar un descanso cada vez que se complete la carga o descarga o para medir EIS en diferentes estados de carga (Nota: Estos ejemplos se tratarán en otra Nota de Aplicación).

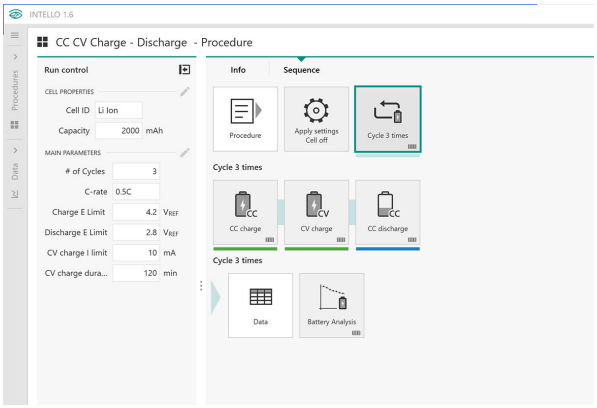


Figure 2. Un procedimiento simple de carga CCCV y descarga CC implementado en INTELLO 1.6.

RESULTADOS

Una vez finalizada la prueba de ciclado, hay una serie de gráficos disponibles para los investigadores que esperan aprender más sobre la batería en estudio. INTELLO sugiere los gráficos más importantes, pero el usuario también tiene la opción de agregar sus propios gráficos personalizados, dependiendo de las senales muestreadas. La mayoría de las veces, los parámetros medidos se grafican en función del tiempo, el voltaje o el número de ciclo.

Nota: Todos los gráficos presentados a continuación se recopilaron en una batería de botón LIR2450 comercial con una capacidad de 120 mAh, utilizando el soporte para batería de botón Metrohm Autolab duo. La celda se cargó utilizando el método CCCV: primero se cargó la celda a 4,2 V a una velocidad de 1 C y luego el voltaje se mantuvo a 4,2 V hasta que la corriente cayó por debajo de 6 mA o hasta que transcurrieron 30 min. Luego, la celda se dejó reposar durante 30 minutos, se descargó a una velocidad de 1 °C y se dejó reposar nuevamente durante 30 minutos antes de repetir la secuencia.

Voltaje/Corriente vs Tiempo, E&i vs T. Esto también se conoce como perfil de voltaje y corriente de la celda/batería (Figura 3). Este perfil muestra principalmente cómo cambia el voltaje de la batería a medida que se ejecuta la secuencia de carga/descarga. Puede proporcionar más claridad sobre la dinámica del proceso de carga/descarga. Por ejemplo, las irregularidades en el voltaje son fácilmente detectables en este gráfico. Las irregularidades pueden significar caídas o mesetas inesperadas que pueden indicar problemas como la degradación de electrolitos.

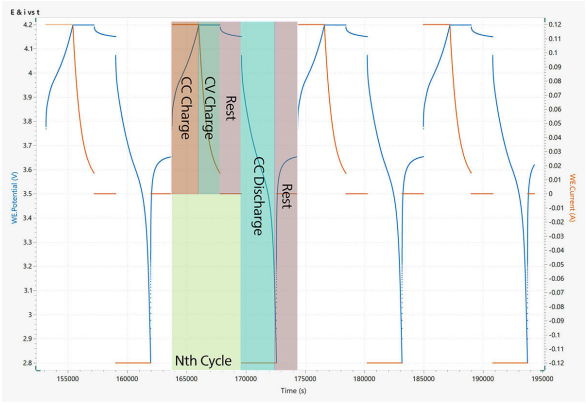


Figure 3. Ejemplo de un diagrama E&i vs T de la carga y descarga de una batería de botón de ion de litio. Para mayor claridad, se muestra un número limitado de ciclos. Uno de los ciclos está anotado para mostrar la respuesta de cada sección de la secuencia de carga/descarga.

Voltaje vs. capacidad de (des)carga, E vs. Q+/Q- se muestra en la Figura 4 Estas también se conocen como curvas de carga y descarga, y también grafican el voltaje pero ahora en función de la capacidad en lugar del tiempo. Esta forma alternativa de representar la misma información es bastante popular ya que es más fácil ver más detalles sobre la reacción electroquímica.

Las mesetas en este gráfico indican cambios de fase dentro del material activo. La pendiente de las curvas puede proporcionar información sobre la cinética de la reacción, así como información sobre los componentes resistivos de la batería. Otros usos importantes incluyen la monitorización del estado de la batería. A medida que continúa la prueba del ciclo, la capacidad puede comenzar a disminuir, lo que lleva a un acortamiento de la curva, lo que puede brindar información sobre posibles mecanismos de falla. La curva de capacidad de descarga se está reduciendo, lo que indica que la capacidad se está desvaneciendo en este caso (Figura 4).

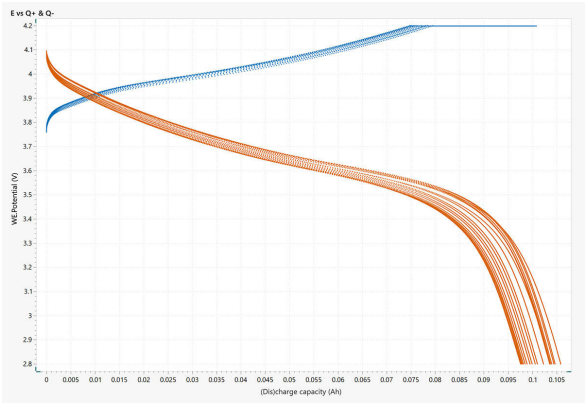


Figure 4. Ejemplo de un diagrama E vs Q+/Q- de la carga y descarga de una batería de botón de ion de litio.

Voltaje vs Σ Capacidad, E vs |Q|. En la Figura 5, se muestra el gráfico de voltaje vs Σ Capacidad, que es una forma diferente de representar la información en la Figura 4 Los cambios en esta gráfica también pueden dar indicaciones sobre posibles mecanismos de falla. Lo ideal es que, si no se produce degradación, cada ciclo comience desde cero, mientras que un desplazamiento hacia la derecha (positivo) indica una pérdida de capacidad.

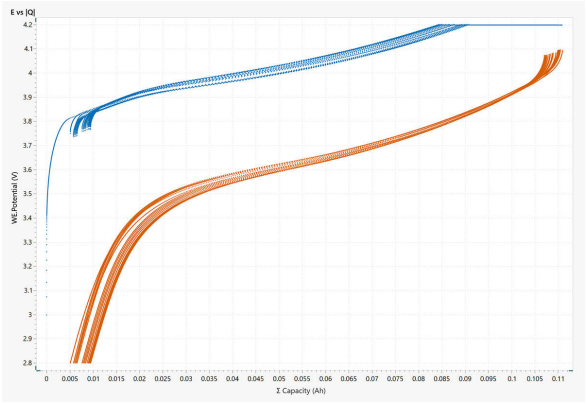


Figure 5. Ejemplo de un gráfico E vs |Q| de la carga y descarga de una batería de botón de ion de litio.

Capacidad vs Ciclo, Q+ y Q- vs Ciclo. En la Figura 6, se muestra un gráfico de los últimos Q+ y Q- medidos por ciclo. Esta trama a veces se puede combinar con la trama en la Figura 7 (CE vs ciclo). Monitorear la capacidad con respecto al número de ciclos brinda a los investigadores otra forma de verificar si la capacidad está disminuyendo a medida que continúa el ciclo.

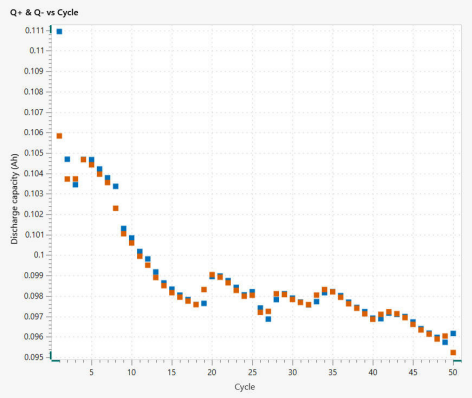


Figure 6. Un ejemplo de un gráfico Q+/Q- vs ciclo de la carga y descarga de una batería de botón de ion de litio.

Eficiencia Coulombiana, CE vs Ciclo. En la figura se muestra un gráfico de la eficiencia coulombiana en función del número de ciclos. **Figura 7** Esto indica con qué eficiencia se transfieren los electrones durante el proceso de carga-descarga. Con el tiempo, esta eficiencia puede disminuir debido a reacciones secundarias o a la degradación del material. Las ineficiencias en el proceso pueden implicar que la batería tenga que cargarse con mayor frecuencia, reduciendo aún más su vida útil. En casos extremos, la ineficiencia puede generar una mayor generación de calor y problemas de seguridad. En INTELLO, es posible finalizar un procedimiento cíclico una vez que el CE cae por debajo de un valor aceptable.

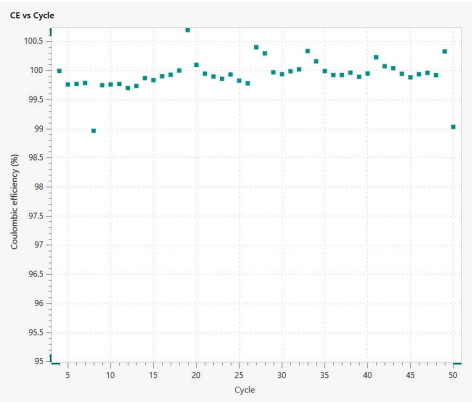


Figure 7. Ejemplo de un gráfico de CE vs ciclo, de la carga-descarga de una batería de botón de ion de litio.

Capacidad relativa, RC vs ciclo. Esto también se conoce como gráfico de retención de capacidad (**Figura 8**). Está disenado para monitorear la capacidad relativa (es decir, la capacidad de descarga dividida por la capacidad teórica) en función del número de ciclo. Su objetivo principal es verificar si la capacidad de la batería se está reduciendo a lo largo de los ciclos y, por lo tanto, determinar cuántas veces se puede ciclar una batería antes de que su capacidad caiga por debajo de un nivel inaceptable. En este caso, la capacidad relativa está cayendo bastante rápido (**Figura 8**), lo que posiblemente indique que la alta tasa C está danando esta batería.

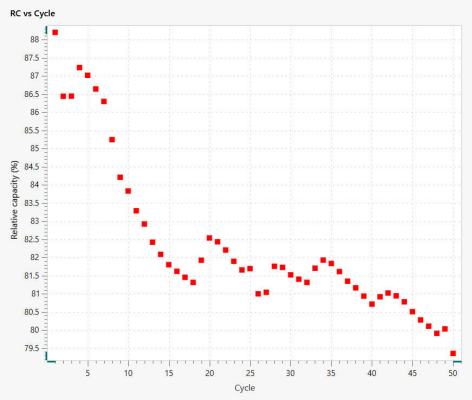


Figure 8. Ejemplo del diagrama de RC vs ciclo del ciclo de una batería de botón de ion de litio.

RESULTADOS

Además de las gráficas mencionadas anteriormente, también es posible graficar, entre otras:

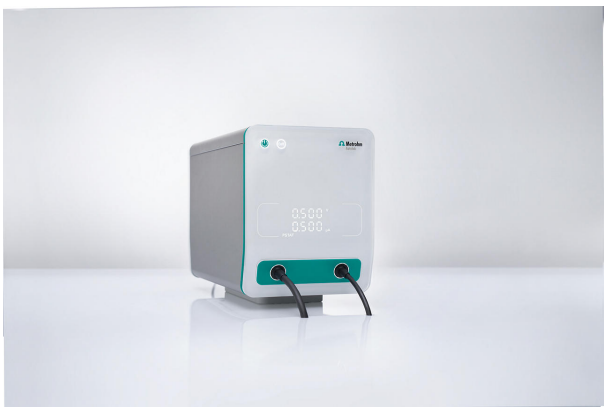
Capacidad diferencial frente a voltaje (dQ/dE frente a V): Esta es una gráfica importante para inspeccionar los procesos electroquímicos dentro de la batería. Este gráfico y el análisis correspondiente se analizarán con más detalle en una Nota de aplicación separada.

Temperatura vs tiempo: Es posible medir la temperatura de la batería durante el proceso de carga/descarga. La temperatura es un parámetro importante que debe tenerse en cuenta en la investigación de baterías.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid
mh@metrohm.es

CONFIGURATION



VIONIC

VIONIC es nuestro potenciostato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software INTELLO de Autolab.

VIONIC ofrece las especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 µs

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico