



Application Note AN-BAT-014

Constant current constant voltage (CCCV) cycling mit INTELLO

Intuitive Batterieanalyse-Lösungen von Metrohm Autolab

Lade-/Entladezyklen oder Zyklustests sind vielleicht eine der grundlegendsten Techniken in der Batterieforschung. Bei dieser Technik wird eine Batterie wiederholt unter kontrollierten Bedingungen geladen und entladen, um den realen Gebrauch zu simulieren. Auf diese Weise kann man eine Fülle von Daten über die Batterie selbst und das darin enthaltene Material sammeln.

Zu den wichtigsten Parametern gehören die tatsächliche (experimentelle) Kapazität, die Coulomb-

Effizienz und die Ratenkapazität. Wichtige Einblicke in die zugrundeliegende Chemie und potenzielle Ausfallmechanismen können auch durch Analyse der Messkurven von Zyklustests an Batterien gewonnen werden.

In dieser Application Note werden Tools vorgestellt, die in INTELLO für Zyklustests eingesetzt werden können, sowie die erforderlichen Schritte, um die empfohlenen Diagramme zu erhalten.

Eine Reihe von Begriffen und Parametern sind spezifisch für die Batterieforschung; die in INTELLO verwendeten werden im Folgenden vorgestellt. Gegebenenfalls wird auch die Einheit in Klammern angegeben.

Spannung, E (V): Potential in Volt, das an die Batterie oder Zelle angelegt oder an ihr gemessen wird. Die Spannung sollte positiv sein, wenn sie als Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Kathode gemessen wird.

Stromstärke, i (A): Strom in Ampere, der an der Batterie oder Zelle anliegt oder an ihr gemessen wird. Das Vorzeichen kann positiv oder negativ sein, je nachdem, ob die Batterie gerade geladen oder entladen wird.

Kapazität (mAh oder Ah): Die theoretische oder nominale Kapazität (Nennkapazität) ist das Maß für die elektrische Ladung, die in einer *vollständig* geladenen Batterie gespeichert oder von ihr abgegeben werden kann. Die *theoretische Kapazität* wird auf der Grundlage der Art und Menge des verwendeten aktiven Materials berechnet, während die *Nennkapazität* die unter bestimmten Bedingungen gemessene experimentelle Kapazität ist. In INTELLO kann entweder die theoretische oder die nominale Kapazität im Abschnitt CELL PROPERTIES des Fensters MAIN PARAMETERS eingegeben werden.

In INTELLO ist es einfach, eine Lade-/Entladeprozedur zu erstellen. Der dedizierte Zyklusbefehl ist im Wesentlichen ein Repeat for n times-Befehl, in den die eigentliche Lade-/Entladesequenz eingebettet ist. In der Detailansicht des Zyklusbefehls müssen nur die Anzahl der Wiederholungen der Sequenz sowie die erforderlichen Endbedingungen festgelegt werden. Als Endbedingung ist es möglich, den Zyklus dann vorzeitig zu beenden, wenn die Coulomb-Effizienz einen bestimmten Wert unterschreitet, wenn die Gesamtdauer aller Zyklen zusammen eine bestimmte (eingestellte) Zeit überschreitet oder wenn die Zyklusdauer einer der Wiederholungen eine bestimmte Zeit überschreitet.

C-Rate, xC: Dies ist eine andere Art, den (Ent-)Ladestrom darzustellen, jedoch relativ zur theoretischen oder nominalen Kapazität der Batterie und der (Ent-)Ladezeit. 1C ist der Strom, der erforderlich ist, um eine Batterie in einer Stunde vollständig zu (ent-)laden, während 2C der Strom ist, der erforderlich ist, um die Batterie in 30 Minuten zu (ent-)laden. Um bspw. eine Batterie mit einer Kapazität von 2000 mAh mit 1C zu laden, müssen 2 A aufgewendet werden. Um dieselbe Batterie mit 2C zu laden, müssen 4 A angelegt werden. Bei 0,5C muss 1 A angelegt werden und so weiter. In INTELLO ist es auch möglich, Stromlimits in Form der C-Rate sowie des Lade-/Entladestroms festzulegen.

Zyklus: Bezieht sich in der Regel auf eine vollständige Abfolge von Befehlen, mit denen die Batterie mit einer bestimmten C-Rate aufgeladen und anschließend entladen wird. In der Regel wird die Abfolge in einem Zyklus eine bestimmte Anzahl von Malen wiederholt oder bis ein Parameter einen bestimmten Wert erreicht (z. B. wenn die Coulomb-Effizienz unter 90 % fällt).

Ladekapazität, Q+ (Ah): Die Ladekapazität ($t \times$ Ladestrom) wird am Ende eines jeden Ladeschritts im Zyklus gemessen. Gibt es mehrere Ladeschritte in einem Zyklus, wird die Kapazität über alle Schritte kumuliert. In INTELLO ist es möglich, diesen Wert auf

Nur bestimmte Befehle können innerhalb eines Zyklus verschachtelt werden und ergeben somit die Lade-/Entlade-Sequenz. Diese sind:

CC (Dis)Charge: Ein Befehl, der die Batterie entweder mit einem konstanten Strom lädt oder entlädt.

CV (Dis)Charge: Ein Befehl, der die Batterie mit einer konstanten Spannung lädt oder entlädt.

Rest: Ein Befehl, bei dem die Zelle ausgeschaltet und die Leerlaufspannung (OCP) gemessen wird.

EIS (frequency scan or single frequency): Ein Befehl, mit dem eine EIS-Messung (elektrochemische Impedanzspektroskopie) an einem beliebigen Punkt der Sequenz durchgeführt werden kann.

Die einfachste Sequenz, die man erstellen kann, besteht aus nur zwei Befehlen - CC Charge und CC Discharge (**Abbildung 1**). Mit dieser Prozedur wird eine Batterie dreimal mit einer C-Rate von 0,5C zyklisiert. Für eine 2000-mAh-Batterie bedeutet dies, dass der CC Charge-Befehl +1 A und der CC Discharge-Befehl -1 A anlegt. Die C-Rate ist ein kritischer Parameter, da einige Batterien nicht für das Laden/Entladen mit hohen C-Raten ausgelegt sind und dadurch beschädigt werden können. Oft werden mehrere C-Raten getestet, um die Ratenkapazität zu ermitteln - die maximale C-Rate, die eine Batterie ohne Beschädigung bewältigen kann.

Ein weiteres wichtiges Sicherheitsmerkmal ist das Charge E Limit und das Discharge E Limit. Dadurch wird verhindert, dass die Batterie überladen oder zu tief entladen wird, was die Batterie ebenfalls beschädigen kann.

Eine der gängigsten Lademethoden für handelsübliche Batterien ist CCCV bzw. constant current constant voltage (Konstantstrom-Konstantspannung). Nach dem oben beschriebenen Konstantstrom-Ladeschritt wird die Batterie unter potentiostatische Steuerung gesetzt und eine Spannung (in der Regel das Endspannungslimit des CC-Schritts) angelegt, während der Strom abfällt. Sobald der Strom unter einen bestimmten Wert fällt oder eine bestimmte Zeit verstrichen ist, gilt die Ladesequenz als abgeschlossen, und die Batterie kann

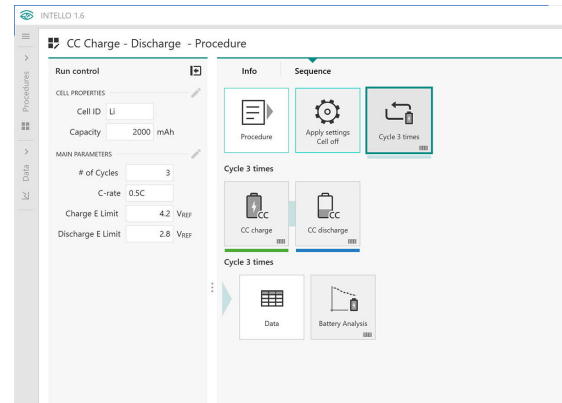


Abbildung 1. ine einfache CCCV-Charge- und CC-Discharge-Prozedur, implementiert in INTELLO 1.6.

entladen werden.

Die CCCV-Ladesequenz ist häufig die bevorzugte Methode, da sie eine vollständige Ladung der Batterie ermöglicht und gleichzeitig eine Überladung verhindert, wodurch ein Gleichgewicht zwischen Sicherheit und Geschwindigkeit erreicht wird. Es ist einfach, eine CCCV-Ladesequenz in INTELLO zu erstellen, man muss lediglich zum CC Charge-Befehl einen CV Charge-Befehl zufügen und die entsprechenden Limits einstellen.

Abbildung 2 zeigt eine Zyklus-Prozedur, bei dem ein CCCV-Ladeschritt implementiert wurde. In diesem Beispiel werden innerhalb des CV-Schritts 4,2 V angelegt, und zwar so lange, bis entweder der Strom unter 10 mA fällt oder eine Dauer von 120 min erreicht wird. Die Parameter der anderen Schritte bleiben gleich.

In INTELLO können mühelos auch noch komplexere Sequenzen erstellt werden, indem man einfach Befehle kombiniert, z. B. um eine Pause zu programmieren, wenn der Lade- oder Entladevorgang abgeschlossen ist, oder um EIS bei verschiedenen Ladezuständen durchzuführen (Hinweis: Diese Beispiele werden in einer anderen Application Note behandelt).

Nach Abschluss des Zyklustests stehen den Forschern, die mehr über die untersuchte Batterie erfahren möchten, eine Reihe von Diagrammen zur Verfügung. Die wichtigsten Diagramme werden von INTELLO vorgeschlagen, der Anwender hat jedoch die Möglichkeit, abhängig von den aufgenommenen Messsignalen seine eigenen Diagramme hinzuzufügen. Meistens werden die gemessenen Parameter entweder als Funktion der Zeit, der Spannung oder der Zyklenzahl aufgezeichnet.

Hinweis: Alle im Folgenden dargestellten Diagramme wurden mit einer handelsüblichen LIR2450-

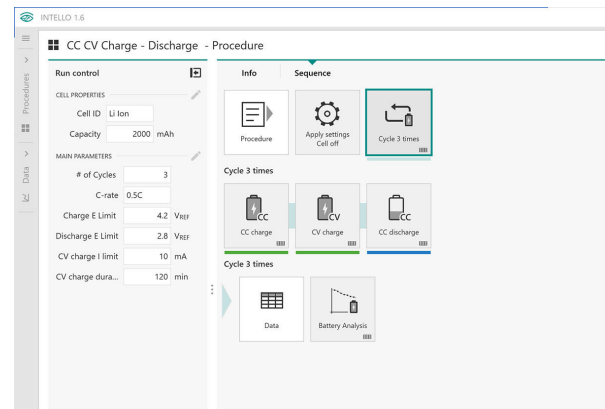


Abbildung 2. Ein einfaches CCCV-Lade- und CC-Entladeverfahren, implementiert in INTELLO 1.6.

Knopfzellenbatterie mit einer Kapazität von 120 mAh unter Verwendung des Metrohm Autolab DuoCoin-Zellenhalters aufgenommen. Die Zelle wurde nach der CCCV-Methode geladen: Zunächst wurde die Zelle mit einer Rate von 1C auf 4,2 V geladen, und dann wurde die Spannung bei 4,2 V gehalten, bis der Strom unter 6 mA fiel oder bis 30 Minuten vergangen waren. Anschließend wurde die Zelle über einen Rest-Befehl für 30 Minuten in eine Ruhephase versetzt, dann mit einer Rate von 1 C entladen und erneut in eine 30-minütige Ruhephase versetzt, bevor die Sequenz wiederholt wurde.

Spannung/Strom vs. Zeit, E & i vs. T. Dies ist auch bekannt als das Spannungs- und Stromprofil der Zelle/Batterie (**Abbildung 3**). Dieses Profil zeigt vor allem, wie sich die Spannung der Batterie bei der Durchführung der Lade-/Entladesequenz ändert. Es kann mehr Aufschluss über die Dynamik des Lade-/Entladevorgangs geben. Zum Beispiel sind Unregelmäßigkeiten in der Spannung in diesem Diagramm leicht zu erkennen. Unregelmäßigkeiten können Einbrüche oder unerwartete Plateaus bedeuten, die auf Probleme wie bspw. eine Verschlechterung des Elektrolyten hinweisen können.

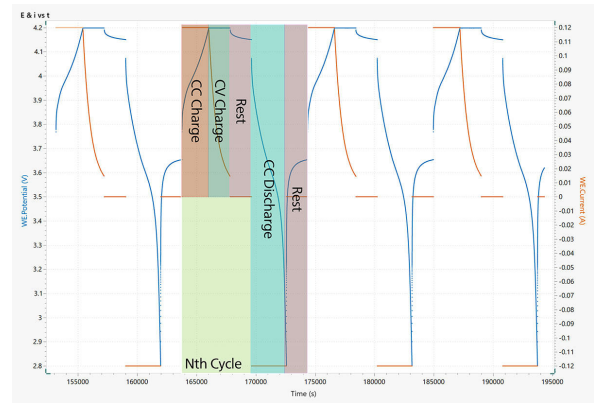


Abbildung 3. Beispiel eines Diagramms E & i vs. T aus dem Lade- und Entladevorgang einer Li-Ionen-Knopfzelle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur eine begrenzte Anzahl von Zyklen gezeigt. Einer der Zyklen ist mit Anmerkungen versehen, um die resultierenden Messdaten der einzelnen Abschnitte der Lade-/Entladesequenz in Bezug zu setzen.

Spannung vs. (Ent-)Ladekapazität, E vs. Q+/Q- ist in **Abbildung 4** dargestellt. Diese Kurven werden auch als Lade- und Entladekurven bezeichnet und stellen ebenfalls die Spannung dar, nun aber als Funktion der Kapazität statt der Zeit. Diese alternative Art der Darstellung derselben Informationen ist sehr beliebt, da sie mehr Details über die elektrochemische Reaktion erkennen lässt.

Die Plateaus in diesem Diagramm weisen auf Phasenveränderungen innerhalb des aktiven Materials hin. Die Steigung der Kurven kann Aufschluss über die Kinetik der Reaktion sowie über die Widerstandskomponenten in der Batterie geben. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Überwachung des Gesundheitszustands der Batterie. Mit fortschreitendem Zyklostest kann die Kapazität abnehmen, was zu einer Verkürzung der Kurve führt und Aufschluss über mögliche Ausfallmechanismen geben kann. Die Messkurven der Entladekapazität werden kleiner, was darauf hindeutet, dass die Kapazität in diesem Fall abnimmt (**Abbildung 4**).

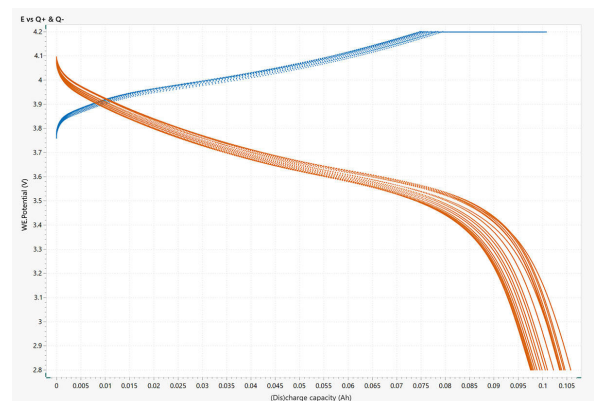


Abbildung 4. Beispiel eines Diagramms E vs. Q+/Q- aus dem Lade- und Entladevorgang einer Li-Ionen-Knopfzelle.

Spannung vs. Σ Kapazität, E vs. $|Q|$. In **Abbildung 5** ist das Diagramm Spannung vs. Σ Kapazität dargestellt, was eine andere Art der Darstellung der Informationen in **Abbildung 4** ist. Änderungen in diesem Diagramm können auch Hinweise auf mögliche Ausfallmechanismen geben. Im Idealfall, wenn keine Verschlechterung auftritt, sollte jeder Zyklus bei null beginnen, während eine Verschiebung nach rechts (positiv) einen Kapazitätsverlust anzeigt.

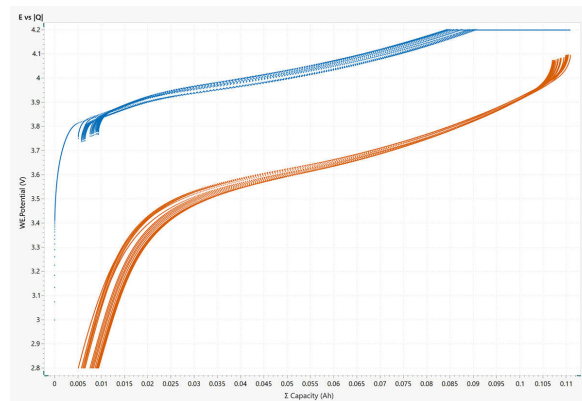


Abbildung 5. Beispiel eines Diagramms E vs. $|Q|$ aus dem Lade- und Entladevorgang einer Li-Ionen-Knopfzelle.

ERGEBNISSE

Kapazität vs. Zyklus, Q_+ & Q_- vs. Zyklus. In **Abbildung 6** ist eine Darstellung der zuletzt gemessenen Werte Q_+ und Q_- pro Zyklus zu sehen. Diese Darstellung kann manchmal mit der Darstellung in **Abbildung 7** (CE vs. Zyklus) kombiniert werden. Die Überwachung der Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl bietet eine weitere Möglichkeit zu prüfen, ob die Kapazität mit fortschreitendem Zyklus abnimmt.

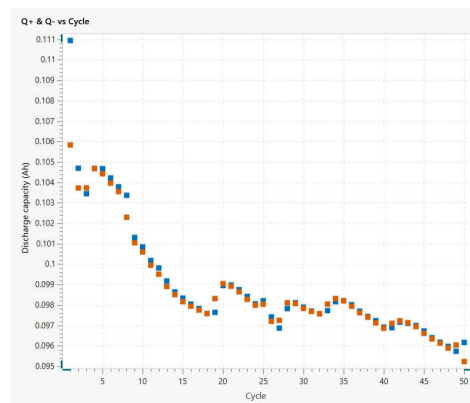


Abbildung 6. Beispiel eines Diagramms Q_+/Q_- vs. Zyklus aus dem Lade- und Entladevorgang einer Li-Ionen-Knopfzelle.

Coulomb Effizienz (Coulombscher Wirkungsgrad) vs. Zyklus, CE vs. Zyklus. Abbildung 7 zeigt eine Darstellung der Coulomb-Effizienz in Abhängigkeit von der Zykluszahl. Sie gibt an, wie effizient die Elektronen während des Lade-/Entladevorgangs übertragen werden. Mit der Zeit kann dieser Wirkungsgrad aufgrund von Nebenreaktionen oder Materialverschlechterung sinken. Ineffizienzen im Prozess können dazu führen, dass die Batterie häufiger geladen werden muss, was ihre Lebensdauer weiter verkürzt. In extremen Fällen können Ineffizienzen zu einer höheren Wärmeentwicklung und zu Sicherheitsbedenken führen. In INTELLO ist es möglich, einen Zyklusvorgang zu beenden, sobald der CE-Wert unter einen akzeptablen Wert fällt.

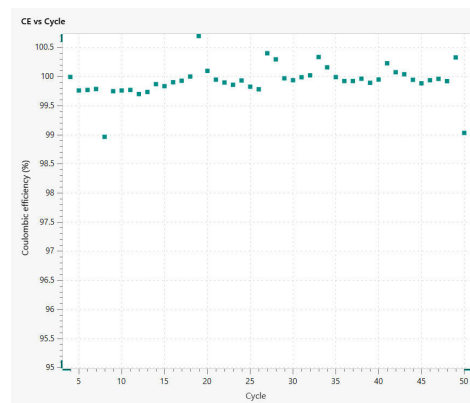


Abbildung 7. Beispiel eines Diagramms CE vs. Zyklus aus dem Lade- und Entladevorgang einer Li-Ionen-Knopfzelle.

ERGEBNISSE

Relative Kapazität vs. Zyklus, RC vs. Zyklus. Dieses Diagramm (Abbildung 8) wird auch als capacity retention plot bezeichnet. Es dient der Überwachung der relativen Kapazität (d. h. der Entladekapazität geteilt durch die theoretische Kapazität) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Ihr Hauptzweck besteht darin, zu prüfen, ob die Kapazität der Batterie im Laufe der Zyklen abnimmt, und somit zu bestimmen, wie oft eine Batterie zyklisiert werden kann, bevor ihre Kapazität unter ein inakzeptables Niveau fällt. In Abbildung 8 sinkt die relative Kapazität recht schnell, was möglicherweise darauf hinweist, dass die hohe C-Rate dieser Batterie schadet.

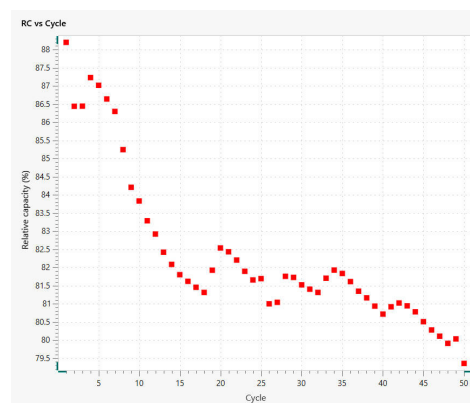


Abbildung 8. Beispiel eines Diagramms RC vs. Zyklus aus dem Lade- und Entladevorgang einer Li-Ionen-Knopfzelle.

Andere Diagramme Neben den bereits erwähnten Diagrammen ist es unter anderem auch möglich, folgende Diagramme zu erstellen:

Differenzielle Kapazität vs. Spannung (dQ/dE vs. V): Dies ist ein wichtiges Diagramm zur Untersuchung der elektrochemischen Prozesse innerhalb der Batterie. Dieses Diagramm und die entsprechende Analyse

werden in einer separaten Application Note ausführlicher behandelt.

Temperatur vs. Zeit: Es ist möglich, die Temperatur der Batterie während des Lade-/Entladevorgangs zu messen. Die Temperatur ist ein wichtiger Parameter, der in der Batterieforschung berücksichtigt werden muss.

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)
- Analogger Scan