



Application Note AN-BAT-015

Análisis de capacidad diferencial (DCA) para investigación de baterías con INTELLO

Presentación de gráficos dQ/dE , aplicaciones y más

El análisis de capacidad diferencial (DCA) es una poderosa técnica de diagnóstico ampliamente utilizada en la investigación y el desarrollo de baterías para obtener información detallada sobre el comportamiento electroquímico de las baterías. El DCA permite a los investigadores identificar procesos electroquímicos clave, transiciones de fase y mecanismos de degradación que ocurren dentro de la batería durante los ciclos de carga y descarga. Esta técnica es particularmente valiosa para caracterizar sistemas complejos como las baterías de iones de litio, donde pueden superponerse múltiples reacciones

electroquímicas.

Esta nota de aplicación explora los principios y las aplicaciones prácticas del análisis de capacidad diferencial, destacando su papel en la mejora del rendimiento de la batería. Esta aplicación también revela cómo INTELLO, con su conjunto dedicado de comandos orientados a baterías y su capacidad de desconectarse durante mediciones largas, es una excelente opción para los investigadores de baterías que buscan maximizar su tiempo y eficiencia al realizar DCA.

Dentro del entorno de ciclo de batería INTELLO, es posible muestrear la capacidad diferencial (definida como $dQ/dE = |Q_{n+1}-Q_n|/(E_{n+1}-E_n)$, donde n es el índice del punto de datos, Q es el valor de la capacidad de carga/descarga y E es el potencial de electrodo de trabajo medido) y grafica de manera

predeterminada este valor versus el voltaje medido de la celda. Tenga en cuenta que se proporciona una introducción general al entorno ciclista en INTELLO en [AN-BAT-014](#) mientras que esta Nota de Aplicación se centra específicamente en el gráfico dQ/dE y lo que se puede derivar de él.

DETALLES Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Se estudiaron cuatro baterías disponibles comercialmente que contenían diferentes materiales de cátodo con ciclos de carga/descarga y DCA. Los

detalles de las muestras 1 a 4 se pueden encontrar en [Tabla 1](#).

Tabla 1. Detalles de los cuatro tipos de muestras de batería utilizados en este estudio.

| Muestra | Forma | Código de identificación | Capacidad / mAh |
|---------|---------------|--------------------------|-----------------|
| 1 | Pila de botón | LIR2450 | 120 |
| 2 | Cilindro | INR21700-33J | 3200 |
| 3 | Cilindro | HTPFPR-18650 | 1100 |
| 4 | Cilindro | BK-3MCDE | 2000 |

En general, la DCA se realiza a tasas C bajas (C/10 o inferiores). Esto es especialmente necesario cuando se realiza DCA para comprender los procesos electroquímicos fundamentales dentro de la batería. Cada pico en un gráfico dQ/dE corresponde a un proceso electroquímico o inducido electroquímicamente, por ejemplo, cambios de fase en el material del cátodo o intercalación de Li en el grafito. Es importante que la tasa C sea baja para que se pueda determinar el voltaje más preciso. También

le da a la batería tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada paso de voltaje y, por lo tanto, permite que diferentes procesos electroquímicos se resuelvan completamente entre sí, lo que genera picos más distintos con menos superposición y ensanchamiento. Las tasas de C más altas pueden suprimir u ocultar procesos que ocurren en una escala de tiempo más lenta, por lo que no es raro detectar picos completamente nuevos a tasas de C más bajas.

PILA DE BOTÓN LIR2450

La celda se cicló a 1 °C y 0,1 °C. El límite de carga fue de 4,2 V, el límite de corriente de corte de 6 mA y el límite de descarga de 2,8 V. Para ilustrar las diferencias que pueden ocurrir entre las tasas C, **Figura 1** muestra datos superpuestos de los gráficos de capacidad diferencial del ciclismo a 0,1 °C (en azul) y a 1 °C (en verde).

A 1C, aparecen dos picos a 3,82 V (A1) y a 3,95 V (A2) durante el paso de carga, y un pico a 3,62 V (B1'') durante la descarga. A 0,1 °C se muestran aún más detalles. La parte de carga del gráfico muestra cuatro picos a 3,70 V (A1), 3,77 V (A1*), 3,81 V (A2) y 3,93 V (A2*), mientras que el segmento de descarga tiene dos picos: uno a 3,64 V (B1) y otro a 3,75 V (B2). Estos datos se resumen en **Tabla 2** y es consistente con una batería que contiene un cátodo NMC-532 [1].

Una posible explicación de las diferencias en los gráficos de las dos tasas C podría ser que los picos A1 y A2 a 1 C se desplazan a un sobrepotencial más bajo cuando la batería se carga a 0,1 C, lo que refleja la mayor eficiencia del proceso de carga, mientras que los nuevos picos de A1* y A2* podrían estar relacionados con reacciones con cinética lenta que se ocultan a tasas C más altas. El pico observado durante la descarga a 1 °C se resuelve en dos picos más nítidos a 0,1 °C. Lo más probable es que ambos picos estén vinculados a las dos transiciones de fase principales observadas en la parte de carga en ambos Tasas C.

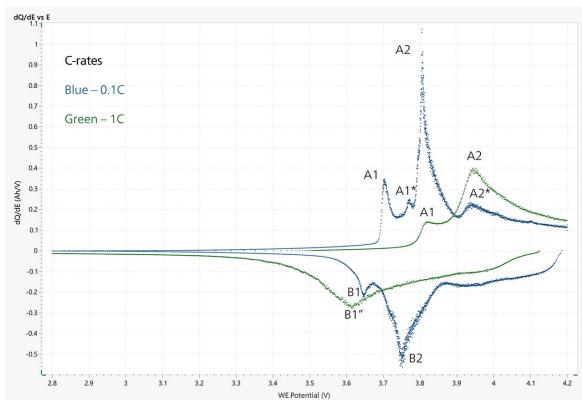


Figure 1. Gráficos dQ/dE de una batería de botón de litio a 0,1 C (azul) y 1 C (verde).

Tabla 2. Posiciones de los picos observados en Figura 1.

| Peak | Posición máxima (V) | |
|------|---------------------|------|
| | 0,1 °C | 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 | - |

Las mesetas en el gráfico E vs Q+/Q- también indican cambios de fase y procesos electroquímicos. Sin embargo, las mesetas no siempre son tan fáciles de detectar en esta gráfica. En **Figura 2**, se muestra el gráfico E vs Q+/Q- correspondiente para el ciclo de 0,1 °C. Las mesetas se muestran como picos en el gráfico dQ/dE, lo que hace que sea mucho más fácil detectarlas y resalta uno de los beneficios de representar los datos de esta manera.

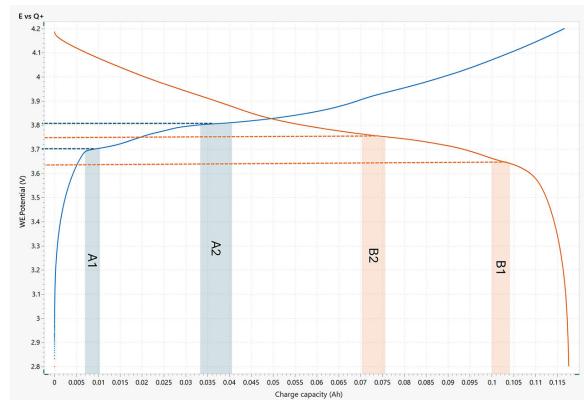


Figure 2. Gráfico E vs Q+/Q- de una batería de botón de litio donde se resaltan las mesetas correspondientes que dan lugar a los picos en el gráfico dQ/dE. Las mesetas representan cambios de fase en el material activo.

PILA DE BOTÓN LIR2450

Otro posible uso del gráfico dQ/dE es rastrear los cambios en la química de la batería a medida que se utiliza durante un período de tiempo más largo. En la **Figura 3** se hizo funcionar el mismo tipo de batería 100 veces a $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se recopiló la señal dQ/dE y se graficó en INTELLO.

Los cambios en la altura y posición de los picos dan pistas sobre los posibles mecanismos de degradación que actúan en la batería. En este ejemplo, la altura del pico se está reduciendo y el pico en sí también se está desplazando, lo que generalmente indica una pérdida de inventario de Li. Por lo tanto, los posibles mecanismos de envejecimiento podrían incluir cosas como el recubrimiento de litio o la descomposición de electrolitos. Otros ejemplos que pueden detectarse utilizando DCA incluyen la pérdida de conductividad, indicada por el cambio de picos a voltajes más altos (es decir, se requiere más sobrepotencial para el mismo trabajo) y la pérdida de material activo, revelada por la reducción en la altura del pico pero sin un cambio en la posición del pico.

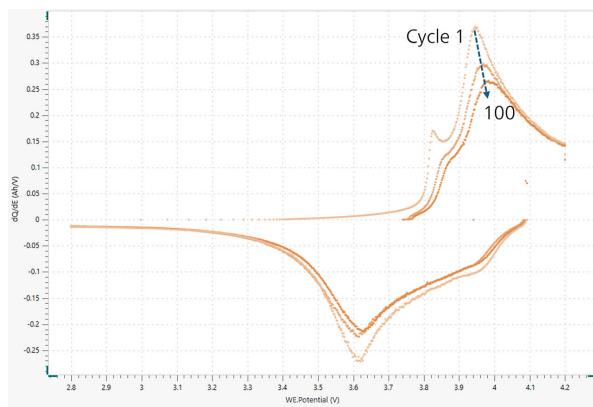


Figure 3. Gráfico dQ/dE de una batería de botón de ion de litio después de 1 ciclo, 50 ciclos y 100 ciclos. Cuantos más ciclos, más oscuro será el color de la línea en este gráfico.

INR21700-33J BATERÍA DE IONES DE LITIO

Un ciclo de carga/descarga estándar para esta batería consta de un paso de carga CCCV seguido de una descarga CC. Inicialmente, la batería se carga a 0,5 C a 4,2 V. El voltaje se mantiene hasta que la corriente cae por debajo de 64 mA (0,02 C). Luego la celda se descarga entre 0,2 C y 3 V. En teoría, la batería debería cargarse y descargarse a la misma tasa C para garantizar que las curvas de carga y descarga sean más directamente comparables, pero en este caso, el gráfico se recopiló durante una carga estándar para observar los procesos electroquímicos. *en el lugar*, en condiciones normales de ciclismo.

En la **Figura 4**, aparecen tres picos en la porción de carga a 3,58 V (C1), 3,60 V (C1*) y 3,72 V (C2). Durante la descarga de la batería, también se detectan tres picos a 3,44 V (D1), 3,58 V (D2) y un pico ancho denominado D3.

La estructura general de la trama es muy similar a la **Figura 1** medido con la batería de tipo botón, lo que significa que, a pesar del factor de forma más grande, la química de esta batería es bastante similar a la batería de tipo botón descrita anteriormente. Del gráfico dQ/dE podemos decir que probablemente también contiene un cátodo de tipo NMC. Como la relación de los picos también es similar, es posible que se trate del mismo material.

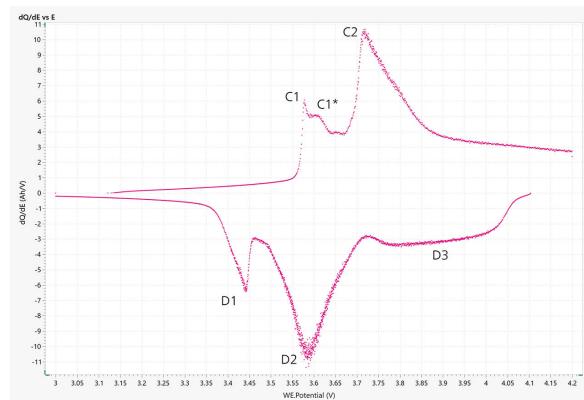


Figure 4. Diagrama dQ/dE de una batería cilíndrica de iones de litio.

HTPFPR-18650 BATERÍA DE IONES DE LITIO

Para este análisis, la batería se sometió a un ciclo de carga/descarga CC a 1 C y el límite de voltaje en el barrido de carga se expandió lentamente para capturar todas las contribuciones de dQ por separado. Inicialmente, la batería se cargó a 3,35 V y luego se descargó a 2,8 V. Luego, la batería se cargó/descargó tres veces más a 3,38 V, 3,42 V y 3,65 V. Esto está representado en **Figura 5**.

Se sabe que la química de esta batería se basa en fosfato de hierro y litio (LFP), lo que también se puede confirmar a partir del límite de voltaje superior inferior en comparación con las dos baterías anteriores. Esto también se puede confirmar a partir del gráfico dQ/dE, que tiene una forma característica. La sección de carga consta de cuatro picos a 3,32 V (E1), 3,38 V (E2), 3,40 V (E3) y 3,44 V (E4). La sección de descarga también contiene cuatro picos a 3,11 V (F1), 3,15 V (F2), 3,19 V (F3) y 3,24 V (F4). Los picos en ambas secciones se pueden vincular entre sí aún mejor aumentando el límite de voltaje cada vez. La forma de esta curva y los picos observados son consistentes con una batería de tipo LFP/grafito. Los picos E3 y E4 (y los correspondientes F3 y F4) probablemente estén relacionados con la (des)intercalación de iones de litio, mientras que los otros picos están relacionados con cambios de fase en el LFP/grafito [2].

BK-3MCDE/4BE BATERÍA CILÍNDRICA NI-MH

La última batería probada en este estudio fue una batería cilíndrica de Ni-MH. Esta batería se cargó y descargó en ciclo CC a 0,1 C entre 1 V y 1,5 V. El gráfico dQ/dE se muestra en **Figura 6**.

La química de esta batería está dominada en esta región por la conversión de Ni(OH)_2 a NiOOH y su inversa durante la descarga. Como tal, solo se observa un pico a 1,4 V en la curva de carga y un pico en la curva de descarga a 1,28 V. Otra nota de aplicación ([AN-RS-042](#)) también muestra cómo es posible seguir esta reacción con espectroelectroquímica Raman *in situ*.

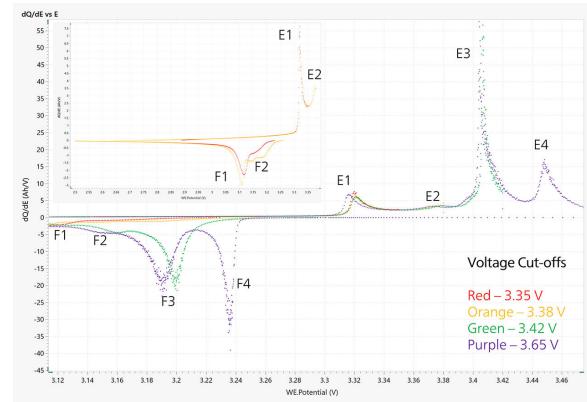


Figura 5. Gráfico dQ/dE de una batería cilíndrica HTPFPR-18650 que funciona en ciclos con diferentes límites de voltaje. Insertar: sección ampliada de la curva entre 2,28 y 3,38 V.

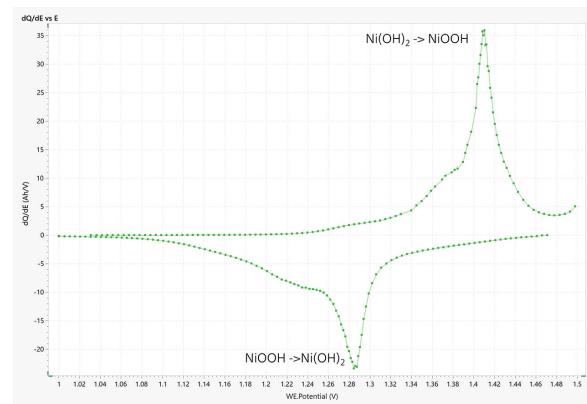


Figura 6. Gráfico dQ/dE del ciclo de la batería Ni-MH a 0,1 C.

REFERENCIAS

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](https://doi.org/10.1149/2.0691614jes)
2. Torai, S.; Nakagomi, M.; Yoshitake, S.; et al. State-of-Health Estimation of LiFePO₄/Graphite Batteries Based on a Model Using Differential Capacity. *J. Power Sources* **2016**, *306*, 62–69. [DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.11.070](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.070)

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potenciómetro/galvanómetro 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 μ s

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