



Application Note AN-BAT-015

Analisi della capacità differenziale (DCA) per la ricerca di batterie con INTELLO

Presentazione di grafici dQ/dE , applicazioni e altro ancora

L'analisi della capacità differenziale (DCA) è una potente tecnica diagnostica ampiamente utilizzata nella ricerca e nello sviluppo delle batterie per ottenere informazioni dettagliate sul comportamento elettrochimico delle batterie. La DCA consente ai ricercatori di identificare i processi elettrochimici chiave, le transizioni di fase e i meccanismi di degrado che si verificano all'interno della batteria durante i cicli di carica e scarica. Questa tecnica è particolarmente utile per caratterizzare sistemi complessi come le batterie agli ioni di litio, dove possono sovrapporsi

molteplici reazioni elettrochimiche.

Questa Application Note esplora i principi e le applicazioni pratiche dell'analisi della capacità differenziale, evidenziandone il ruolo nel miglioramento delle prestazioni della batteria. Questa applicazione rivela anche come INTELLO, con la sua suite dedicata di comandi orientati alla batteria e la sua capacità di liberarsi durante lunghe misurazioni, sia una scelta eccellente per i ricercatori sulle batterie che desiderano massimizzare il tempo e l'efficienza durante la conduzione del DCA.

All'interno dell'ambiente di ciclo della batteria INTELLO, è possibile campionare la capacità differenziale (definita come $dQ/dE = |Q_{n+1} - Q_n| / (E_{n+1} - E_n)$), dove n è l'indice del punto dati, Q è il valore della capacità di carica/scarica ed E è il potenziale dell'elettrodo di lavoro misurato) e tracciare per

impostazione predefinita questo valore rispetto alla tensione misurata della cella. Si noti che un'introduzione generale all'ambiente ciclistico in INTELLO è fornita in [AN-BAT-014](#) mentre questa nota applicativa si concentra specificamente sul grafico dQ/dE e su cosa può essere derivato da esso.

DETTAGLI E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Quattro batterie disponibili in commercio contenenti diversi materiali catodici sono state studiate con cicli

di carica/scarica e DCA. I dettagli dei campioni 1–4 possono essere trovati nella **Tabella 1**.

Tabella 1. Dettagli dei quattro tipi di campioni di batterie utilizzati in questo studio.

Campione	Forma	Codice identificativo	Capacità / mAh
1	Coin-cell	LIR2450	120
2	Cylinder	INR21700-33J	3200
3	Cylinder	HTPFPR-18650	1100
4	Cylinder	BK-3MCDE	2000

RISULTATI E DISCUSSIONE

In generale, il DCA viene eseguito a tassi di C bassi (C/10 o inferiori). Ciò è particolarmente necessario quando si esegue il DCA per comprendere i processi elettrochimici fondamentali all'interno della batteria. Ciascun picco in un grafico dQ/dE corrisponde a un processo elettrochimico o indotto elettrochimicamente, ad esempio cambiamenti di fase nel materiale del catodo o intercalazione del Li nella grafite. È importante che il tasso C sia basso in modo da poter determinare la tensione più accurata.

Fornisce inoltre alla batteria il tempo sufficiente per raggiungere l'equilibrio ad ogni gradino di tensione e quindi consente la completa risoluzione dei diversi processi elettrochimici l'uno dall'altro, portando a picchi più distinti con meno sovrapposizioni e ampliamenti. Tassi di C più elevati possono sopprimere o oscurare processi che si verificano su una scala temporale più lenta, quindi non è raro rilevare picchi completamente nuovi a tassi di C più bassi.

BATTERIA A BOTTONE LIR2450

La cella è stata sottoposta a ciclo a 1°C e 0,1°C. Il limite di carica era 4,2 V, il limite di corrente 6 mA e il limite di scarica 2,8 V. Per illustrare le differenze che possono verificarsi tra le velocità C, la **Figura 1** mostra i dati sovrapposti dei grafici della capacità differenziale dal ciclo a 0,1 °C (in blu) e a 1C (in verde).

A 1C, durante la fase di carica compaiono due picchi a 3,82 V (A1) e a 3,95 V (A2) e un picco a 3,62 V (B1'') durante la scarica. A 0,1°C vengono mostrati ancora più dettagli. La porzione di carica del grafico mostra quattro picchi a 3,70 V (A1), 3,77 V (A1*), 3,81 V (A2) e 3,93 V (A2*), mentre il segmento di scarica ha due picchi: uno a 3,64 V (B1) e uno a 3,75 V (B2). Questi dati sono riepilogati nella **Tabella 2** e sono coerenti con una batteria contenente un catodo NMC-532 [1]. Una possibile spiegazione delle differenze nei grafici delle due velocità C potrebbe essere che i picchi A1 e A2 a 1°C si stanno spostando verso un sovrapotenziale inferiore quando la batteria viene caricata a 0,1°C, riflettendo la maggiore efficienza del processo di carica, mentre i nuovi picchi di A1* e A2* potrebbero essere correlati a reazioni con cinetica lenta che vengono oscurate a velocità di C più elevate. Il picco osservato durante la scarica a 1°C si risolve in due picchi più netti a 0,1°C. Molto probabilmente, entrambi i picchi sono collegati alle due principali transizioni di fase osservate nella porzione di carica ad entrambe le velocità C.

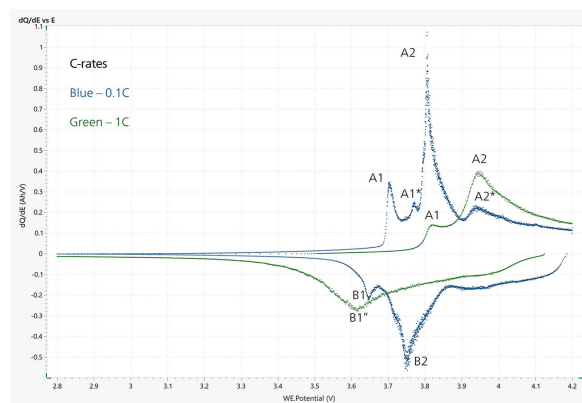


Figure 1. Grafici dQ/dE di una batteria Li-coin a 0,1°C (blu) e 1°C (verde).

Tabella 2. Posizioni dei picchi osservati nella Figura 1.

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	-

Gli altipiani nel grafico E vs Q+/Q- indicano anche cambiamenti di fase e processi elettrochimici. Tuttavia, i plateau non sono sempre così facili da individuare in questo grafico. Nella **Figura 2**, è mostrato il corrispondente grafico E vs Q+/Q- per il ciclo 0,1°C. I plateau vengono visualizzati come picchi nel grafico dQ/dE, rendendoli molto più facili da rilevare ed evidenziando uno dei vantaggi di rappresentare i dati in questo modo.

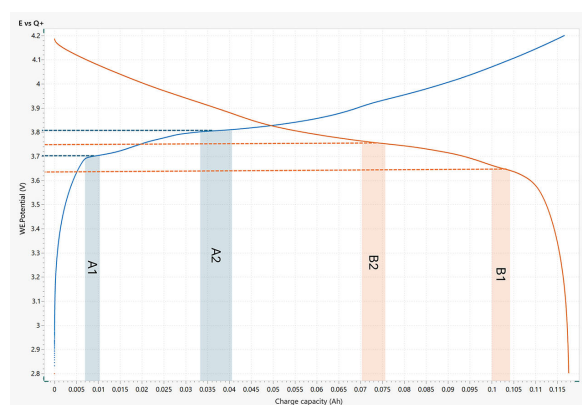


Figure 2. Grafico E vs Q+/Q- di una batteria Li-coin in cui sono evidenziati i corrispondenti plateau che danno origine ai picchi nel grafico dQ/dE. Gli altipiani rappresentano i cambiamenti di fase nel materiale attivo.

Un altro possibile utilizzo del grafico dQ/dE è quello di tenere traccia dei cambiamenti nella chimica della batteria mentre viene utilizzata per un periodo di tempo più lungo. Nella **Figura 3**, lo stesso tipo di batteria è stato sottoposto a cicli di 100 volte a 1°C e il segnale dQ/dE è stato raccolto e tracciato in INTELLO.

I cambiamenti nell'altezza e nella posizione del picco forniscono indizi sui possibili meccanismi di degrado in atto nella batteria. In questo esempio, l'altezza del picco si sta riducendo e anche il picco stesso si sta spostando, il che di solito indica una perdita di scorte di Li. Pertanto, i possibili meccanismi di invecchiamento potrebbero includere cose come la placcatura al litio o la decomposizione dell'elettrolita. Altri esempi che possono essere rilevati utilizzando il DCA includono la perdita di conduttività, indicata dallo spostamento dei picchi a tensioni più elevate (ovvero, maggiore sovrapotenziale richiesto per lo stesso lavoro) e la perdita di materiale attivo, rivelata dalla riduzione dell'altezza del picco ma senza uno spostamento del picco posizione.

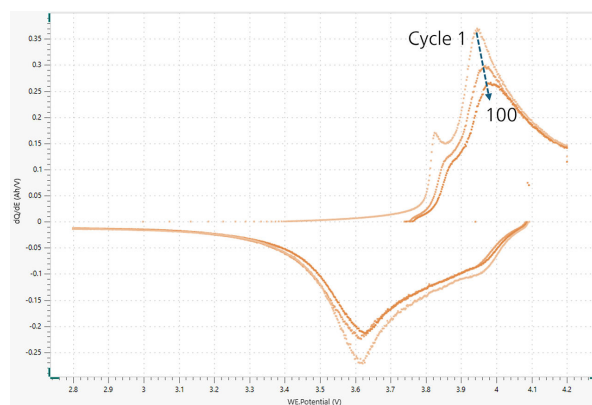


Figure 3. Grafico dQ/dE di una batteria a bottone agli ioni di litio dopo 1 ciclo, 50 cicli e 100 cicli. Maggiore è il numero di cicli, più scuro sarà il colore della linea in questo grafico.

BATTERIA CILINDRICA AGLI IONI DI LITIO INR21700-33J

Un ciclo di carica/scarica standard per questa batteria consiste in una fase di carica CCCV seguita da una scarica CC. Inizialmente, la batteria viene caricata a una tensione compresa tra 0,5 C e 4,2 V. La tensione viene mantenuta finché la corrente non scende al di sotto di 64 mA (0,02 C). La cella viene quindi scaricata a una temperatura compresa tra 0,2 C e 3 V. In teoria, la batteria dovrebbe essere caricata e scaricata alla stessa velocità C per garantire che le curve di carica e scarica siano più direttamente confrontabili, ma in questo caso il grafico è stato raccolto durante un carica standard per osservare i processi elettrochimici *in situ*, in normali condizioni di ciclo.

Nella **Figura 4**, nella porzione di carica compaiono tre picchi a 3,58 V (C1), 3,60 V (C1*) e 3,72 V (C2). Durante lo scaricamento della batteria vengono rilevati anche tre picchi a 3,44 V (D1), 3,58 V (D2) e un picco ampio indicato come D3.

La struttura complessiva del grafico è molto simile alla **Figura 1** misurata con la batteria a bottone, il che significa che, nonostante il fattore di forma più grande, la chimica di questa batteria è piuttosto simile alla batteria a bottone descritta in precedenza. Dal grafico dQ/dE possiamo dire che probabilmente contiene anche un catodo di tipo NMC. Poiché anche il rapporto dei picchi è simile, è possibile che si tratti dello stesso materiale.

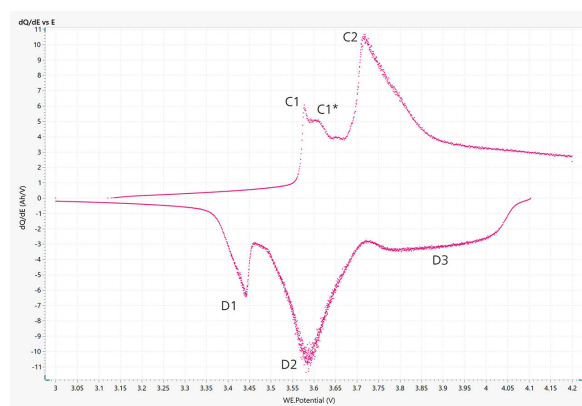


Figure 4. Grafico dQ/dE di una batteria cilindrica agli ioni di litio.

HTCPFPR-18650 BATTERIA CILINDRICA AGLI IONI DI LITIO

Per questa analisi, la batteria è stata sottoposta a cicli con una procedura di carica/scarica CC a 1°C e il limite di tensione sulla scansione di carica è stato lentamente ampliato per catturare separatamente tutti i contributi dQ. Inizialmente, la batteria è stata prima caricata a 3,35 V e poi scaricata a 2,8 V. La batteria è stata quindi caricata/scaricata altre tre volte a 3,38 V, 3,42 V e 3,65 V. Questo è illustrato nella **Figura 5**.

È noto che la chimica di questa batteria è basata sul litio ferro fosfato (LFP), cosa che può essere confermata anche dal limite di tensione superiore inferiore rispetto alle due batterie precedenti. Inoltre, ciò può essere confermato dal grafico dQ/dE che ha una forma caratteristica.

La sezione di ricarica è composta da quattro picchi a 3,32 V (E1), 3,38 V (E2), 3,40 V (E3) e 3,44 V (E4). La sezione di scarica contiene anche quattro picchi a 3,11 V (F1), 3,15 V (F2), 3,19 V (F3) e 3,24 V (F4). I picchi in entrambe le sezioni possono essere collegati tra loro ancora meglio aumentando ogni volta il limite di tensione. La forma di questa curva e i picchi osservati sono coerenti con una batteria di tipo LFP/grafite. I picchi E3 ed E4 (e i corrispondenti F3 e F4) molto probabilmente sono correlati alla (de)intercalazione degli ioni di litio, mentre gli altri picchi sono correlati ai cambiamenti di fase nel LFP/grafite [2].

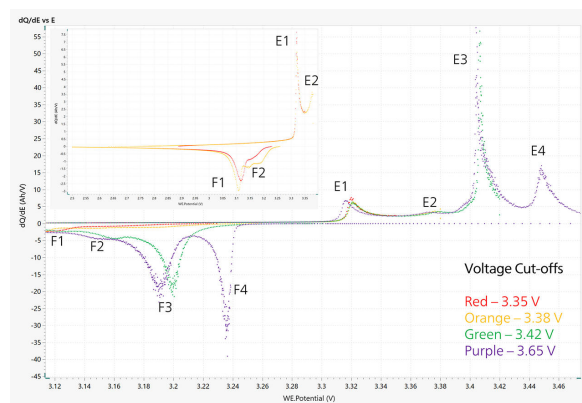


Figure 5. Grafico dQ/dE di una batteria a cilindro HTPFPR-18650 sottoposta a cicli a diversi limiti di tensione. Insetto: tratto ingrandito della curva tra 2,28 e 3,38 V.

BATTERIA CILINDRICA NI-MH BK-3MCDE/4BE

L'ultima batteria testata in questo studio era una batteria a cilindro Ni-MH. Questa batteria è stata sottoposta a cicli di carica e scarica CC a 0,1 C tra 1 V e 1,5 V. Il grafico dQ/dE è mostrato nella **Figura 6**.

La chimica di questa batteria è dominata in questa regione dalla conversione di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH e dal suo processo inverso durante la scarica. Pertanto, si osserva un solo picco a 1,4 V sulla curva di carica e un picco sulla curva di scarica a 1,28 V. Un'altra Application Note ([AN-RS-042](#)) mostra anche come sia possibile seguire questa reazione con Spettroelettrochimica Raman in situ.

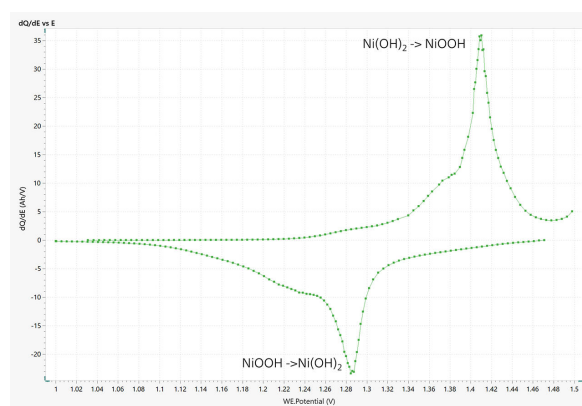


Figure 6. Grafico dQ/dE della batteria Ni-MH sottoposta a ciclo a 0,1°C.

RIFERIMENTI

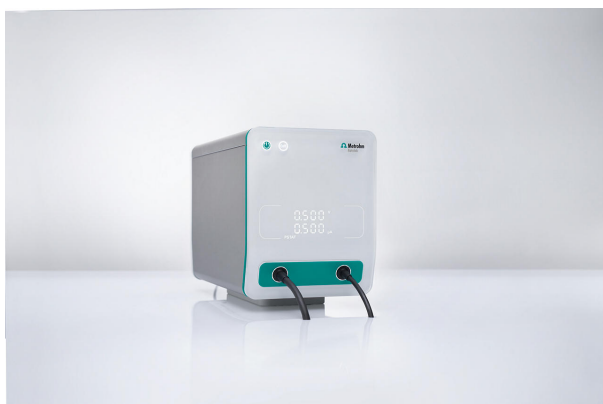
1. Long, B. R.; Rinaldo, S. G.; Gallagher, K. G.; et al. Enabling High-Energy, High-Voltage Lithium-Ion Cells: Standardization of Coin-Cell Assembly, Electrochemical Testing, and Evaluation of Full Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (14), A2999. DOI:10.1149/2.0691614jes
2. Torai, S.; Nakagomi, M.; Yoshitake, S.; et al. State-of-Health Estimation of 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

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatile di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di VIONIC sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica