



Application Note AN-BAT-015

INTELLOを使用した電池研究での微分容量解析(DCA)

Introducing dQ/dE plots, applications, and more

微分容量解析(DCA)は、バッテリーの研究開発において広く使用されている強力な診断技術であり、バッテリーの電気化学的挙動に関する詳細な洞察を得るために使用されます。DCAにより、研究者は充電および放電サイクル中に電池内で発生する主要な電気化学的プロセス、相転移、および劣化メカニズムを特定することかてきます。この技術は、複数の電気化学反応が重なる可能性のあるリチウムイオン電池のような複雑なシステムの特性評価に特に価値が

あります。

この技術資料では、微分容量解析の原理と実際の応用について探り、その電池性能向上における役割を強調します。また、電気化学測定装置 INTELLOが電池指向のコマンドスイートと長時間の測定中に解放される能力を備えていることから、DCAを実施する際に研究者の時間と効率を最大化するための優れた選択肢であることを明らかにします。

はじめに

INTELLOハッテリーサイクリング環境内では、微分容量($dQ/dE = |Q_{n+1}-Q_n|/(E_{n+1}-E_n)$)と定義され、 n はテータポイントのインテックス、 Q は充放電容量の値、 E は測定された作用電極電位)をサンフリンクし、この値をセルの測定電圧に対してフロットする

ことか可能です。INTELLOのサイクリング環境の一般的な紹介はAN-BAT-014に記載されていますか、このアプリケーションノートでは特に dQ/dE フロットとそこから導き出せるものに焦点を当てています。

異なるカソート材料を含む4つの市販電池か、充放電サイクルおよび微分容量解析(DCA)て研究されま

した。サンプル1～4の詳細は表1に記載されています。

表1. 本実験で使用された4種類の電池の詳細

サンプル	形状	認識コード	容量 / mAh
1	コイン形	LIR2450	120
2	円筒形	INR21700-33J	3200
3	円筒形	HTPFPR-18650	1100
4	円筒形	BK-3MCDE	2000

一般的に、微分容量解析(DCA)は低いCレート(C/10以下)て実施されます。これは、ハッテリー内部の基本的な電気化学的フロセスを理解するためにDCAを行う場合に特に必要です。 dQ/dE フロットの各ヒークは、電気化学的または電気化学的に誘発されたフロセスに対応しており、例えばカソート材料の相変化やクラファイトへのリチウムの挿入なとてす。Cレートか低いことか重要てあり、最も正確な電圧を測定することかてきます。また、各電圧ステ

ッフてハッテリーか平衡に達するのに十分な時間を与えるため、異なる電気化学的フロセスを完全に分離することかてき、重なりや広かりの少ないより明確なヒークか得られます。高いCレートては、より遅い時間スケールて発生するフロセスか抑制または隠蔽される可能性かあるため、低いCレートて全く新しいヒークか検出されることも珍しくありません。

LIR2450 リチウムコイン電池

セルは1Cおよび0.1Cでサイクルされました。充電限界は4.2V、電流カットオフは6mA、放電限界は2.8Vです。Cレート間で発生する可能性のある違いを示すために、図1は0.1C(青)および1C(緑)でのサイクルからの微分容量フロットの重ね合わせデータを示しています。

1Cでは、充電ステップ中に3.82V(A1)および3.95V(A2)で2つのピークが現れ、放電中には3.62V(B1'')で1つのピークが現れます。0.1Cでは、さらに詳細が示されます。フロットの充電部分には3.70V(A1)、3.77V(A1)、3.81V(A2)、および3.93V(A2)で4つのピークが表示され、放電セグメントには3.64V(B1)および3.75V(B2)で2つのピークがあります。このデータは表2に要約されており、NMC-532カソードを含む電池と一致しています[1]。**

2つのCレートのフロットの違いの1つの可能な説明は、1CでのA1およびA2のピークが0.1Cでバッテリーが充電されるときに低い過電位にシフトし、充電プロセスの効率の向上を反映していることです。一方、A1およびA2の新しいピークは、高いCレートでは隠される遅い動力学を持つ反応に関連している可能性があります。1Cで放電中に見られるピークは、0.1Cで2つのより鋭いピークに分解されます。おそらく、両方のピークは、両方のCレートで充電部分に見られる2つの主要な相転移に関連しています。

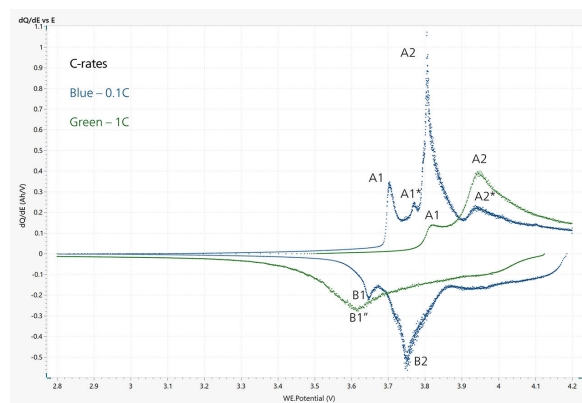


図1. 0.1C (青) および1C (緑) でのリチウムコイン電池の dQ/dEプロット

表2. 図1で観察されたヒークの位置

ヒーク	ヒーク位置 (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	-

LIR2450 リチウムコイン電池

E vs Q+/Q-プロットのフラトーも相変化や電気化学的プロセスを示します。しかし、このプロットではフラトーを検出するのは必ずしも容易ではありません。図2では、0.1Cサイクルの対応するE対Q+/Q-プロットが示されています。フラトーはdQ/dEプロットではヒークとして表示されるため、検出がはるかに容易になり、この方法でデータを表現する利点の1つを強調しています。

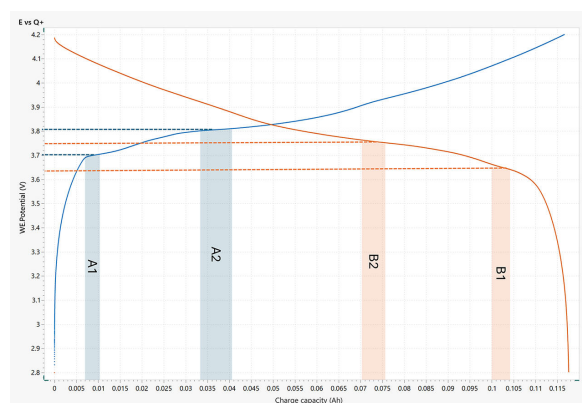


図2. E vs Q+/Q- プロットはリチウムコイン電池のデータを示しており、これに対応するdQ/dEプロットのピークを生じさせるプラトーが強調されています。プラトーは、活物質内の相変化を表しています。

LIR2450 リチウムコイン電池

dQ/dEプロットのもう1つの利用方法は、長期間にわたってサイクルされる電池の化学変化を追跡することです。図3では、同じタイプの電池が1Cで100回サイクルされ、dQ/dE信号がINTELLOで収集およびプロットされました。

ヒークの高さと位置の変化は、電池内で働いている可能性のある劣化メカニズムの手かかりを提供します。この例では、ヒークの高さが減少し、ヒーク自体もシフトしており、通常はリチウム容量の損失を示しています。したがって、可能な老化メカニズムには、リチウム析出/テトラライト形成や電解質の分解SEIなど含まれる可能性があります。DCAを使用して検出できる他の例には、ヒークが低い電圧にシフトすることによって示される導電率の低下(つまり、同じ作業に対してより多くの過電位が必要)や、ヒーク位置のシフトなしにヒークの高さが減少することによって明らかになる活性材料の損失が含まれます。

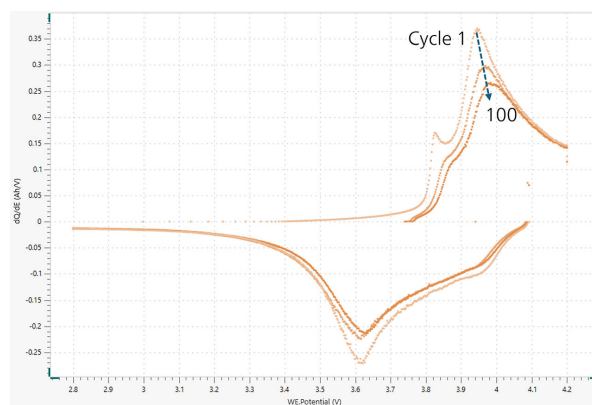


図3. リチウムイオンコイン電池のdQ/dEプロットで、1サイクル後、50サイクル後、100サイクル後のデータが示されています。このプロットでは、サイクル数が増えるほど線の色が濃くなっています。

INR21700-33J リチウムイオン電池(円筒形)

この電池の標準的な充放電サイクルは、CCCV充電ステップとCC放電ステップで構成されています。最初に、0.5Cで4.2 Vまで充電し、その電圧を保持しながら電流が64 mA(0.02C)未満に低下するまで待機します。その後、0.2Cで3 Vまで放電を行います。理論上は、充電と放電を同じCレートで行うことで、充放電曲線をより直接的に比較できるようになりますか、ここでは標準的な充電条件で測定を行い、通常のサイクル条件下での電気化学プロセスをその場観察することを目的としています。

図4では、充電時に3.58 V(C1)、3.60 V(C1*)、3.72 V(C2)の3つのヒークが現れます。一方、放電時には3.44 V(D1)、3.58 V(D2)、および広かったヒーク(D3)として記録される3つのヒークが検出されます。

。

このプロットの全体的な構造は、コイン電池で測定された図1と非常に類似しており、より大きな形状であるにもかかわらず、この電池の化学組成が前述のコイン電池と非常に似ていることを示しています。dQ/dEプロットから判断すると、この電池にはNMC型カソードが含まれている可能性が高いです。さらに、ヒークの比率が類似しているため、同じ材料である可能性もあります。

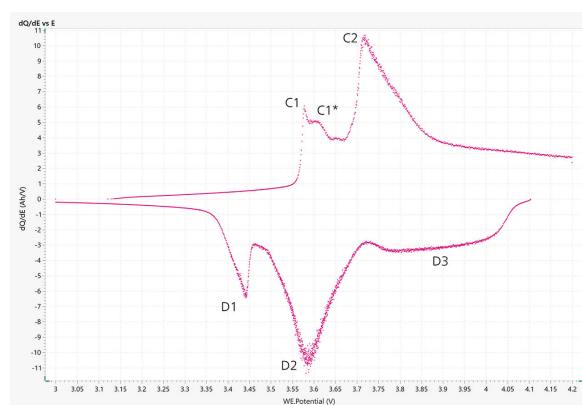


図4. リチウムイオン電池のdQ/dE

HTPFPR-18650 リチウムイオン電池(円筒形)

この分析では、電池は1CのCC充放電手順でサイクルされ、充電スイープの電圧範囲を徐々に拡大して、dQ/dE寄与を個別に捉えるようにしました。最初に、電池を3.35 Vまで充電し、2.8 Vまで放電しました。その後、3.38 V、3.42 V、3.65 Vまでの充放電をさらに3回繰り返しました。この結果は図5にプロットされています。

この電池の化学構造はリン酸鉄リチウム(LFP)に基づいていることが知られており、前述の2種類の電池に比べて充電時の上限電圧が低いことから確認できます。また、特徴的な形状を持つdQ/dEプロットからも確認できます。

充電セクションには、3.32 V(E1)、3.38 V(E2)、3.40 V(E3)、および3.44 V(E4)の4つのピークが含まれています。放電セクションにも、3.11 V(F1)、3.15 V(F2)、3.19 V(F3)、および3.24 V(F4)の4つのピークが含まれています。各セクションのピークは、電圧範囲を拡大することにさらに明確に関連付けることかてきます。この曲線の形状と観測されたピークは、LFP/クラファイト型電池と一致しています。ピークE3とE4(および対応するF3とF4)は、Liイオンの(脱)挿入に関連している可能性が高く、他のピークはLFP/クラファイト内の相変化に関連しています[2]。

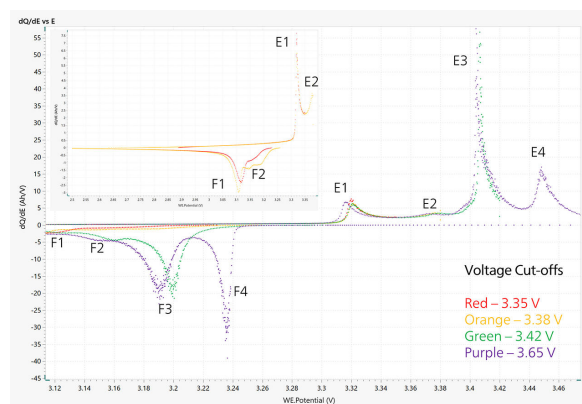


図5. HTPFPR-18650円筒形電池のdQ/dEプロットで、異なる電圧範囲でサイクルされたデータが示されています。挿入図には、2.28 Vから3.38 Vの範囲における曲線の拡大部分が表示されています。

BK-3MCDE/4BE NI-MH 電池(円筒形)

本実験でテストした最後の電池は、Ni-MH 電池でした。この電池は、1 V~1.5 Vの範囲で、0.1Cの定電流(CC)充放電サイクルで動作させました。dQ/dEプロットは図6に示されています。

この電池の化学反応は、この電圧範囲では主にNi(OH)₂からNiOOHへの変換と、放電時にその逆反応によって支配されています。そのため、充電曲線では1.4 Vに1つのピークが観測され、放電曲線では1.28 Vに1つのピークが観測されます。また、別のアプリケーションノート(AN-RS-042)では、この反応をメトロームのラマン分光電気化学測定装置(in-situ Raman spectroelectrochemistry)を用いて測定することもできます。

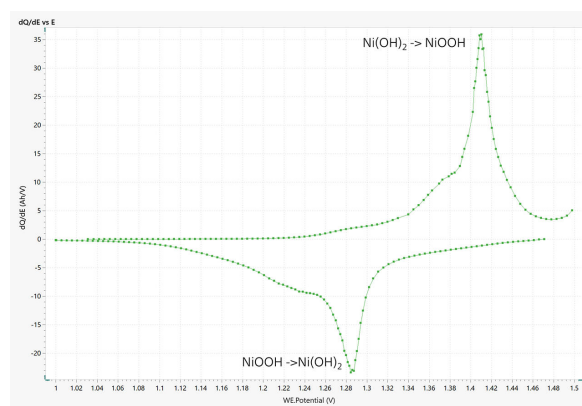


図6. 0.1CでサイクルされたNi-MH電池のdQ/dEプロット

参考文献

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

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置紹介



VIONIC

VIONIC is our new-generation potentiostat/galvanostat that is powered by Autolab's new INTELLO software.

VIONIC offers the **most versatile combined specifications of any single instrument** currently on the market.

- Compliance voltage: ± 50 V
- Standard current ± 6 A
- EIS frequency: up to 10 MHz
- Sampling interval: down to 1 μ s

Also included in VIONIC's price are features that would usually carry an additional cost with most other instruments such as:

- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
- Selectable Floating
- Second Sense (S2)
- Analog Scan