



Application Note AN-BAT-013

Simultane EIS-Messungen an der Kathode und der Anode einer Li-Ionen-Batterie

Second Sense (S2) für gleichzeitige Messungen an beiden Elektroden bei Anwendungen in der Batterieforschung

In der Batterieforschung ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eine unentbehrliche Messtechnik zur Untersuchung der an den Elektroden ablaufenden Prozesse. Bei einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Batterie kann die EIS nacheinander zunächst an einer Elektrode und dann an der anderen Elektrode durchgeführt werden.

Dank der im VIONIC-Messsystem verfügbaren Second Sense (S2)-Funktionalität kann die EIS jedoch

gleichzeitig an beiden Elektroden durchgeführt werden.

In dieser Application Note wird die EIS gleichzeitig an der Kathode und der Anode einer Li-Ionen-Batterie durchgeführt. Diese Studie liefert ein Messbeispiel für Forscher, die elektrochemische Prozesse untersuchen müssen, die gleichzeitig an den Polen einer Batterie ablaufen.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eines der wichtigsten technischen Hilfsmittel zur Charakterisierung von Batterien. Eine Einschränkung bei der Analyse von EIS-Daten an zwei Elektroden besteht darin, dass es oft schwierig sein kann, Impedanzkomponenten mit ähnlichen Zeitkonstanten zu dekonvolutieren. Halbzellenmessungen können dazu verwendet werden, die mit den beiden Elektroden verbundene Impedanz getrennt zu untersuchen, spiegeln aber möglicherweise nicht die Prozesse wider, die in der vollständigen Zelle bei verschiedenen Lade- und Entladezuständen auftreten [1].

Wenn eine Referenzelektrode in die Batterie eingeführt wird, die die Zyklisierung der Zelle nicht

stört, kann die Impedanz der Kathode und der Anode relativ zur Referenzelektrode nach dem Laden und Entladen der Zelle wie üblich gemessen werden.

Bei dem VIONIC-Messsystem wird der Strom an der Kathode (Arbeitselektrode) gemessen. Das Potential zwischen der Kathode und der Referenzelektrode wird ebenfalls gemessen, indem das Kabel S1 an die Kathode und das Kabel RE an die Referenzelektrode angeschlossen wird. Auch das Potential zwischen Anode und Referenzelektrode kann gemessen werden, indem das Kabel S2 an die Anode der Batterie angeschlossen wird.

Auf diese Weise können die elektrochemischen Impedanzdaten der Kathode (positiv) und der Anode (negativ) gleichzeitig gemessen werden.

VERSUCHSAUFBAU

Es wurde eine Batterie-Pouch-Zelle mit einer internen Referenzelektrode verwendet. Das Experiment bestand aus einer potentiostatischen EIS-Messung von 100 kHz bis 100 mHz mit 10 Frequenzen pro Dekade, bei einem Gleichstrompotential, das auf Leerlaufspannung (OCP, open circuit potential)

eingestellt war, und einer Amplitude von 30 mV (Top). Das OCP betrug 3,71 V gegenüber der Referenz. Das Experiment wurde mit einem VIONIC-Messgerät durchgeführt, während die Datenanalyse mit der Software NOVA 2 erfolgte.

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

In Abbildung 1 ist das Nyquist-Diagramm der EIS-Messung dargestellt, die simultan an der Kathode

(blau) und der Anode (in orange) durchgeführt wurde.

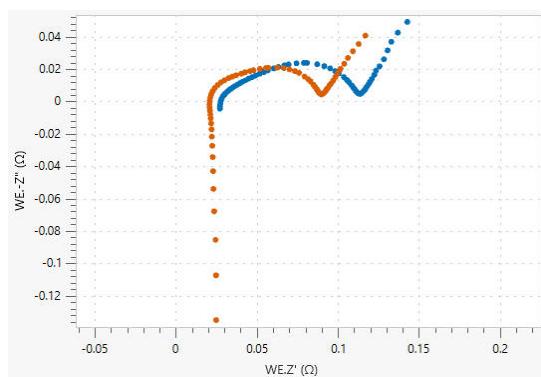


Abbildung 1. Nyquist-Diagramm der Kathode (in blau) und der Anode (in orange).

Hier fällt auf, dass die Gesamtipedanz der Kathode höher ist als die Impedanz der Anode. Ähnliche Informationen lassen sich aus dem Bode-Diagramm anhand des Graphen für den Betrag der

Impedanz (**Abbildung 2**) und des Graphen für die Phasenverschiebung (**Abbildung 3**) der Kathode und Anode ablesen.

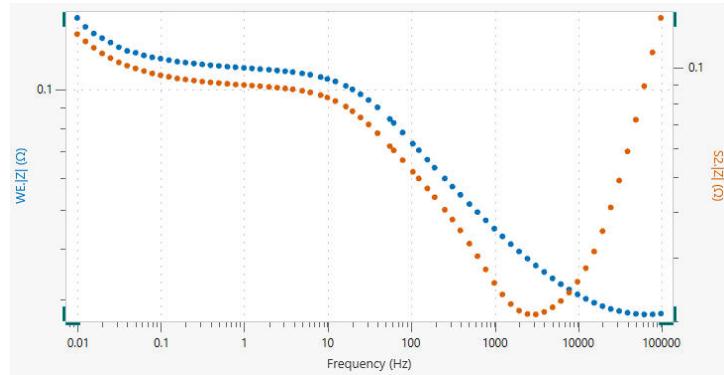


Abbildung 2. Bode-Diagramm: Graph für den Betrag der Impedanz der Kathode (in blau) und der Anode (in orange).

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

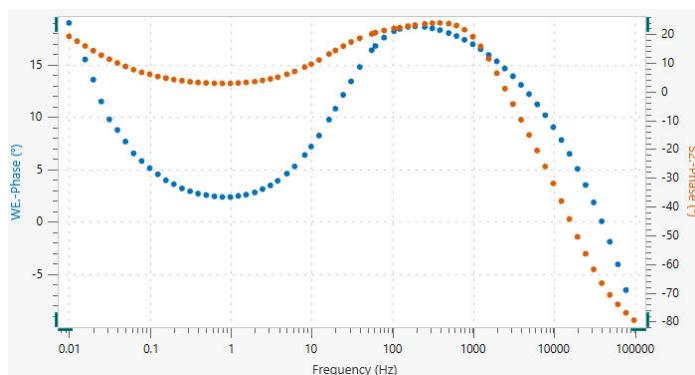


Abbildung 3. Bode-Diagramm: Graph für die Phasenverschiebung von Kathode (blau) und Anode (orange).

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

Die Daten wurden zur weiteren Analyse in NOVA 2 exportiert. Da die Zusammensetzung der Elektroden nicht verfügbar war, wurde für den Fit (Datenanpassung) ein allgemeines Ersatzschaltbild verwendet. Dasselbe Ersatzschaltbild wurde sowohl für die Kathode als

auch für die Anode eingesetzt [2]. Die Fitting-Resultate sind als Werte der Ersatzschaltbildelemente zusammen mit dem Ersatzschaltbild für die Kathode (**Abbildung 4**) und die Anode (**Abbildung 5**) dargestellt.

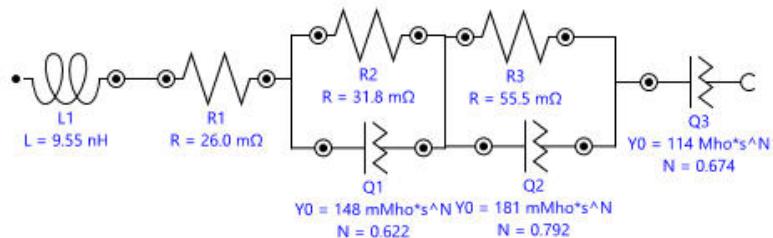


Abbildung 4. Ersatzschaltbild, das für den Fit der Daten der Kathode verwendet wurde, mit den Fitting-Resultaten pro elektrischem Element.

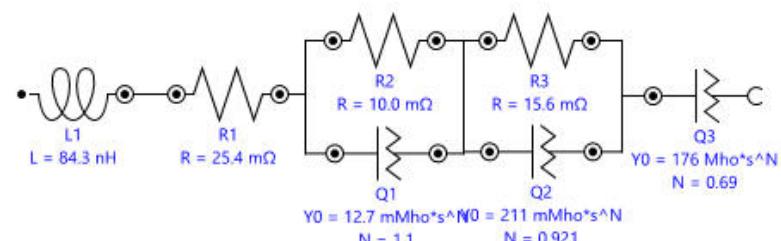


Abbildung 5. Ersatzschaltbild, das für den Fit der Daten der Anode verwendet wurde, mit den Fitting-Resultaten pro elektrischem Element.

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

Der Fit der an der Kathode gemessenen EIS-Daten ergab einen χ^2 -Wert von 0,0010057 und einen χ^2 -Wert von 0,029497 für die Anode.

Die Fitting-Resultate sollten nur als Beispiel betrachtet werden, da die Zusammensetzung der Elektroden

und die Elektrolytchemie nicht vollständig bekannt und/oder verfügbar waren, was für den Aufbau eines genauen Ersatzschaltbildes für die Elektrodenschnittstellen von grundlegender Bedeutung ist.

FAZIT

Die EIS-Daten sowohl der Anode als auch der Kathode in einer Drei-Elektroden-Batterie können in einer einzigen Messung ermittelt werden, indem das

Potenzial zwischen der Kathode und der Referenzelektrode sowie zwischen der Anode und der Referenzelektrode einzeln gemessen wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Anthony R. West; Laurence A. Middlemiss; Anthony J.R. Rennie; Ruth Sayers. Characterisation of Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energy Rep.* **2020**, *6* (5), 232–241.
2. Wen Liu; Yong Wang; Yong Li; Rui Guo; Haijuan Pei; Ying Luo; Jingying Xie. Lithium/Sodium Storage Behavior of an Amorphous Carbon Derived from the Used Activated Carbon for Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A1585.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

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)
- Analoger Scan