

Application Note AN-BAT-016

EIS bei verschiedenen Ladezuständen mit INTELLO

Untersuchung der internen Komponenten einer Batterie unter verschiedenen Bedingungen mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS).

Der Ladezustand (state of charge, SOC) einer Batterie gibt den Prozentsatz der verfügbaren Ladung im Verhältnis zu ihrer vollen Kapazität an, wobei 100 % SOC einen vollständig geladenen Zustand und 0 % SOC einen vollständig entladenen Zustand bedeuten. Der SOC wird üblicherweise durch Messen der Batteriespannung geschätzt. Beispielsweise kann eine Spannung von 4,2 V einen SOC von 100 % bedeuten, während 3 V einem SOC von 0 % entsprechen kann. Neben einer Reihe anderer Parameter variiert auch der Innenwiderstand einer Batterie mit dem Ladezustand (SOC), was die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zu einem leistungsstarken Tool zur Charakterisierung dieses Zusammenhangs macht. Durch die Überwachung des Widerstands über verschiedene SOC-Level hinweg ermöglicht EIS die Optimierung des Materialdesigns sowie die Verfolgung von Batteriealterungsmechanismen, zur Verbesserung der Leistung und Lebensdauer. Diese Application Note bietet eine detaillierte Anleitung zur Durchführung von EIS-Messungen bei verschiedenen Ladezuständen mit INTELLO. Das Fitten und die Analyse der EIS-Messungen erfolgte mit dem fit and simulation-Tool von NOVA.

EINFÜHRUNG

EIS ist eine leistungsstarke und zerstörungsfreie Messtechnik zur Untersuchung einer Reihe von Phänomenen, die zu Schäden und vorzeitiger Alterung einer Batterie führen können. Eine ihrer Hauptanwendungen ist die Abschätzung des State of Health (SOH) einer Batterie, was bei der Vorhersage der Lebensdauer dieser Batterie hilft.

In Abbildung 1 ist die typische Impedanzantwort einer Batterie in Form eines Nyquist-Diagramms dargestellt. Die Abbildung rechts unten zeigt das Ersatzschaltbild, das ein solches Verhalten beschreibt. Der Hochfrequenzbereich des Diagramms entspricht dem ohmschen Widerstand und enthält oft auch eine induktive Komponente. Der Mittelfrequenzbereich des Diagramms enthält in der Regel mindestens zwei Halbkreise. Sie enthalten oft Beiträge der beiden Elektroden oder von Prozessen, die an den Grenzflächen stattfinden. In diesem Bereich gibt es eine Vielzahl an Details, die schwer zu entschlüsseln sind, da sich die Halbkreise häufig überlappen.

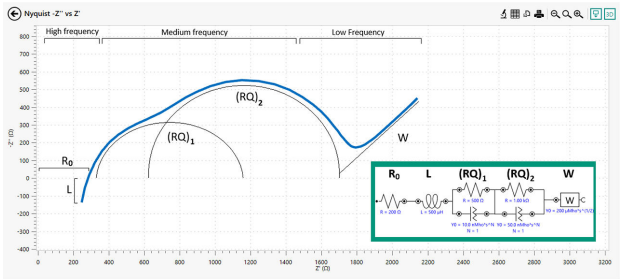


Abbildung 1. Typisches Nyquist-Diagramm einer Batterie. Die Abbildung rechts unten zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild, die das Impedanzverhalten beschreibt.

In den letzten Jahren hat sich die DRT-Methode (Distribution of Relaxation Times, Verteilung der Relaxationszeiten) als ein zunehmend beliebtes und praktisches Tool zur Entfaltung der Informationen in diesem Bereich entwickelt [1]. Der Niederfrequenzbereich enthält hauptsächlich Informationen über die Diffusion von Ionen.

EIS wird am häufigsten zu Diagnosezwecken eingesetzt, indem die Nyquist- und Bode-Diagramme in regelmäßigen Abständen während eines sogenannten Kalenderalterungstests aufgenommen und untersucht werden. Veränderungen in diesen Diagrammen können auf eine Reihe von Dingen hinweisen. Beispielsweise können Vertiefungen im ersten Halbkreis auf einen Verlust von Anodenmaterial (d. h. Graphitabbau) hinweisen [2]. Ein Anstieg des ohmschen Widerstands kann hingegen auf das Wachstum der SEI-Schicht auf der Anode hindeuten [3].

Einer der Nachteile der EIS besteht darin, dass die Interpretation der Daten recht komplex sein kann. Es ist außerdem wichtig zu beachten, dass sich die Impedanz einer Batterie mit ihrem Ladezustand (SOC) verändert. Dies ist ein weiterer Grund, warum es sinnvoll ist, EIS bei verschiedenen SOC-Werten durchzuführen, um sicherzustellen, dass die richtigen Schlussfolgerungen gezogen werden.

PROBE UND MESSDETAILS

Die Probe in dieser Application Note war eine Li-Ionen-Knopfzelle vom Typ 2450 mit einer Kapazität von 120 mAh. Für die EIS-Messung wurde der Autolab DuoCoin-Zellenhalter verwendet, der einen 4-Punkt-Kontakt mit der Batterie ermöglicht. Die Application Note AN-BAT-008 beschreibt die Vorteile des 4-Punkt-Kontaktmodus zur Messung präziser EIS-Daten an Batterien [4].

In INTELLO gibt es eine Standardprozedur, die für EIS-Messungen bei verschiedenen Ladezuständen verwendet werden kann. Es gibt mehrere Messparameter in der Prozedur, die angepasst werden können - sie kann auch weiter modifiziert werden, um den Anforderungen des Benutzers gerecht zu werden (z.B. um Einlaufzyklen hinzuzufügen). Die Messprozedur besteht aus Wiederholungsschleifen, wobei jede Wiederholung aus einem (Ent-)ladeschritt oder -puls, einem Ruheschritt und der eigentlichen EIS-Messung besteht. Auf diese Weise kann EIS bei jedem Schritt mit einem anderen State of Charge (SOC) durchgeführt werden. Beachten Sie, dass bei dieser Prozedur die EIS-Messung für den galvanostatischen Modus konfiguriert ist.

Neben der Anzahl der Wiederholungen sind hier vor allem die C-Rate, die Dauer der (Ent-)Ladung bei konstantem Strom pro Schritt, die (Ent-)Ladepotential-grenzen und die Ruhezeit von Bedeutung. Die Anzahl der Wiederholungen sollte immer größer sein als die erwartete Anzahl an Schritten, um die Batterie vom untersuchten maximalen SOC zum minimalen zu bringen und umgekehrt. Die Anzahl der dafür notwendigen Schritte kann anhand der Kapazität, der C-Rate und der (Ent-)Ladedauer abgeschätzt werden. Wenn beispielsweise folgende Parameter gesetzt sind (Kapazität: 120 mAh, (Ent-)Lade-C-Rate: 1C, (Ent-)ladedauer: 6 Minuten), dann ergibt sich pro Schritt eine Ladungsänderung von 12 mAh (120 mA × 0,1 h), also 10 % der Batteriekapazität pro Schritt.

Es ist auch wichtig, dass Grenzwerte für das Lade- und Entladepotential angegeben werden. Sobald diese erreicht sind, wird die entsprechende Wiederholungsschleife verlassen. Wenn beispielsweise 4,2 V erreicht sind, wird die Ladeschleife verlassen und die Entladeschleife beginnt. Beim Erreichen von 2,8 V wird die Entladeschleife verlassen und die Messung beendet. Auch die Ruhezeit ist wichtig, da die EIS-Messung erst durchgeführt werden sollte, wenn nach der Entnahme oder Einspeisung der Ladung ein neuer stationärer Zustand (steady-state) hinsichtlich der Spannung erreicht ist. Die Parameter der EIS-Messung selbst können auch über das Fenster Main parameters

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Hinweis: Im folgenden Fall wurde die Messprozedur so angepasst, dass die Batterie durch einen Vorkonditionierungszyklus vollständig geladen wurde, bevor sie in 10 %-Schritten ausgehend von 100 % SOC entladen und dann wieder in 10 %-Schritten geladen wurde. Die Analyse und Diskussion konzentriert sich auf die Entladung.

Das während der Entladeschritte gemessene Nyquist-Diagramm ist in Abbildung 2 dargestellt. Die erwarteten Merkmale einer Batterie sind erkennbar, darunter drei Halbkreise im mittleren Frequenzbereich. Die Messkurve, in der der SOC auf 100 % geschätzt wird, ist violett dargestellt, und die Messkurve, in der der SOC voraussichtlich bei etwa 10 % liegt, ist orange dargestellt. Die dazwischen liegenden Messkurven zeigen den SOC zwischen diesen Extremen.

Es ist zu beachten, dass Lithium-Ionen-Akkus nicht regelmäßig auf 0 % SOC entladen werden sollten, da dies mit der Zeit zu einer vorzeitigen Alterung des Akkus führen kann. Aus diesem Grund wird in den meisten Spezifikationen eine Entladegrenzspannung (discharge cutoff) angegeben, die etwa 10 % SOC und nicht 0 % entspricht.

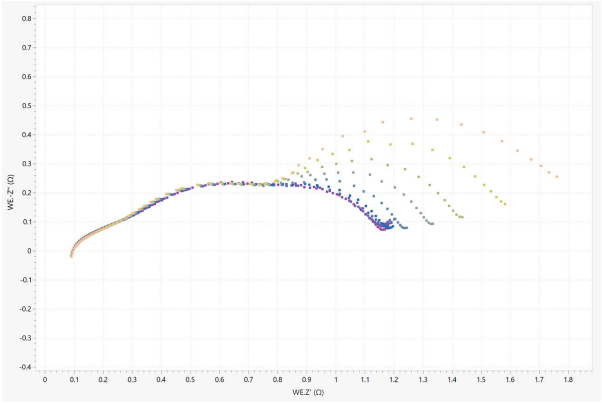


Abbildung 2. Nyquist-Diagramm während der Entladung einer Batterie von 100 % SOC (lila) auf 10 % SOC (orange).

Das entsprechende Bode-Diagramm ist unten in Abbildung 3 dargestellt. Beide Diagramme scheinen darauf hinzudeuten, dass nur eine der RC-Zeitkonstanten primär durch den sich ändernden SOC beeinflusst wird, wobei die Impedanz mit der Entladung ansteigt. Basierend auf Quellen aus der Literatur ist es wahrscheinlich, dass dieser Halbkreis im niedrigsten Frequenzbereich einem langsameren Ladungstransferprozess an der Kathode entspricht [6,7]. Es ist naheliegend, dass der Widerstand dieses Prozesses steigt, da mehr Lithium von der Anode in die Kathode wandert und dort eingelagert wird. Es scheint, dass es keine oder nur sehr geringe Veränderungen im Beitrag anderer Komponenten zur Impedanz der Batterie während der Entladung gibt. Während des Ladevorgangs der Messung ist der gegenteilige Effekt zu beobachten. Die Impedanz nimmt beim Aufladen der Batterie ab. Schließlich wird das ursprüngliche Nyquist-/Bode-Diagramm, das bei 100 % SOC gemessen wurde, wieder erreicht.

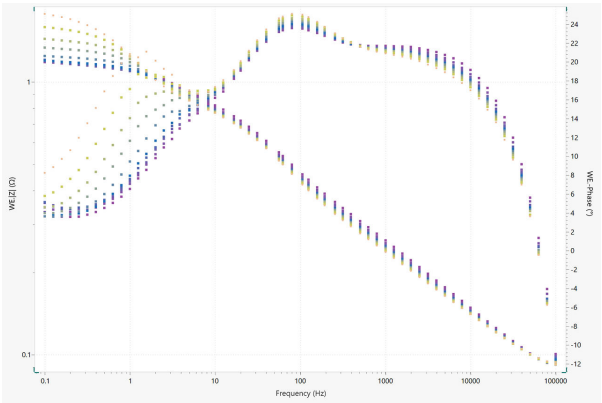


Abbildung 3. Bode-Diagramm während der Entladung einer Batterie von 100 % SOC (lila) auf 10 % SOC (orange).

Die obigen Daten wurden in NOVA übertragen und unter Verwendung des Ersatzschaltbildes in Abbildung 4 gefittet. Um einen besseren Fit zu erhalten, wurde die nicht-ideale Kapazität mit Hilfe von Konstant-Phasen-Elementen (constant phase element, CPE) modelliert. Der CDC-Code für dieses Ersatzschaltbild lautet [LR(RQ)(RQ)([RW]Q)] und besteht aus einer Induktivität, einem Serienwiderstand und drei RQ-Parallelschaltungen, wobei die letzte zusätzlich ein Warburg-Element in Parallelschaltung enthält. [8].

Um die Daten richtig zu fitten, hier einige praktische Tipps. Der erste besteht darin, von realistischen Werten für die RQ-Schaltungen auszugehen. Diese wurden erhalten, indem zunächst ein "electrochemical circuit fit" durchgeführt und dann die resultierenden Werte in das "fit and simulation"-Tool eingefügt wurden. Für die Induktivität wurde der Wert auf 100 nH eingestellt. Der Serienwiderstand wurde durch Ablesen aus dem Nyquist-Diagramm ermittelt und eingestellt; in diesem Fall betrug er 60 mOhm. Der nächste Tipp besteht darin, die Grenzen (Minimal- und Maximalwerte) des Fits 1×10^{-5} bis 5 Ohm. Es kann auch hilfreich sein, zunächst alle drei RQ-Schaltkreise zu fixieren und dann jeweils einen nach dem anderen freizugeben. Durch den Fit der Daten lassen sich die Veränderungen im Nyquist-Diagramm quantifizieren.

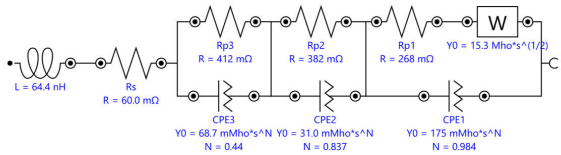


Abbildung 4. Ersatzschaltbild, das für den Fit der EIS-Daten verwendet wurde.

In Abbildung 5 ist der serielle (ohmsche) Widerstand als Funktion des SOC dargestellt. Der ohmsche Widerstand wird nicht sonderlich beeinflusst und steigt im Verlauf der Messung nur geringfügig an.

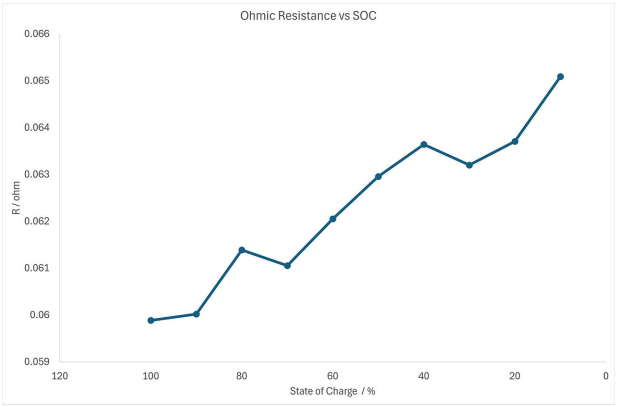


Abbildung 5. Ohmscher (serieller) Widerstand im Vergleich zum SOC der Batterie.

In **Abbildung 6**, ist Y_0 (ein Term, der Informationen über die Kapazität enthält) vs. SOC dargestellt. Nur Y_0 von CPE1 steigt, wenn der SOC sinkt – die beiden anderen CPE-Elemente sind davon nicht betroffen.

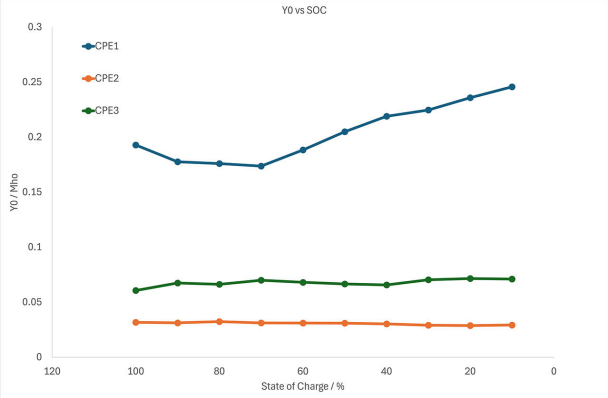


Abbildung 6 Die Werte des Kapazitätsterms von jedem der drei im Fit verwendeten CPE-Elemente in Abhängigkeit vom SOC der Batterie.

In **Abbildung 7** sind die entsprechenden Widerstände aus jedem RQ-Schaltkreis angezeigt. Wie bei **Abbildung 6**, ist R_P1 der einzige Widerstandsterm, der stark durch den sich ändernden Ladezustand beeinflusst wird und ebenfalls mit abnehmendem SOC ansteigt.

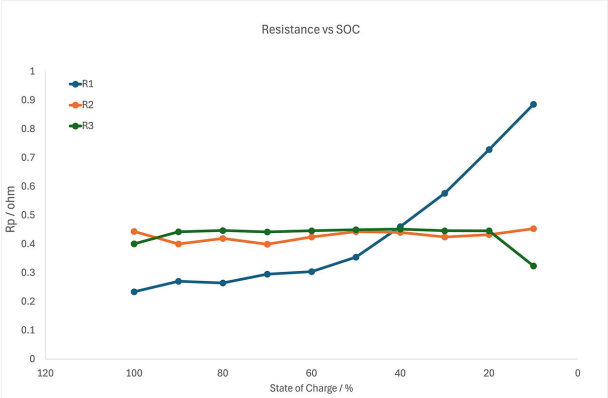


Abbildung 7. Die Widerstandswerte von jedem der drei R-Elemente, die beim Fit verwendet werden, gegen den SOC der Batterie aufgetragen.

Die Werte aus dem Fit der bei 100 % und 10 % SOC gemessenen Daten sind unten in **Tabelle 1** zusammengefasst.

Tabelle 1. Werte ausgewählter Schaltungselemente, die aus gefitteten Daten bei 100 % und 10 % SOC gewonnen wurden.

Element	100 % SOC	10 % SOC
R_S / Ohm	0,059	0,065
R_P1 / Ohm	0,23	0,89
$Y_0 1$ / Ohm^{-1}	0,19	0,24

REFERENZEN

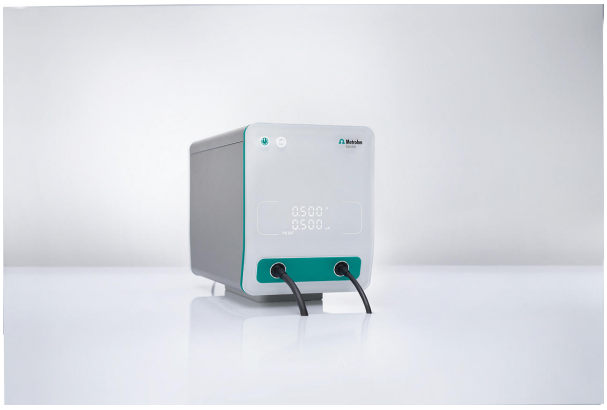
1. Soni, R.; Robinson, J. B.; Shearing, P. R.; et al. Lithium-Sulfur Battery Diagnostics through Distribution of Relaxation Times Analysis. *Energy Storage Materials* **2022**, *51*, 97–107. DOI:10.1016/j.ensm.2022.06.016
2. Iurilli, P.; Brivio, C.; Wood, V. On the Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize and Model the Aging Phenomena of Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *Journal of Power Sources* **2021**, *505*, 229860. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229860
3. Galeotti, M.; Cinà, L.; Giammanco, C.; et al. Performance Analysis and SOH (State of Health) Evaluation of Lithium Polymer Batteries through Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energy* **2015**, *89*, 678–686. DOI:10.1016/j.energy.2015.05.148
4. *Metrohm Autolab DuoCoin Cell Holder with EIS measurements on a commercial battery.* https://www.metrohm.com/en/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-bat-008.html (accessed 2025-06-17).
5. *High-frequency EIS: a powerful tool for the future of mobility.* https://www.metrohm.com/en/discover/blog/2024/hf-eis-for-ssbs.html (accessed 2025-06-17).
6. Schmidt, J. P.; Chrobak, T.; Ender, M.; et al. Studies on LiFePO4 as Cathode Material Using Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (12), 5342–5348. DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.09.121
7. Ovejas, V. J.; Cuadras, A. Impedance Characterization of an LCO-NMC/Graphite Cell: Ohmic Conduction, SEI Transport and Charge-Transfer Phenomenon. *Batteries* **2018**, *4* (3), 43. DOI:10.3390/batteries4030043
8. Orazem, M. E.; Ulgut, B. On the Proper Use of a Warburg Impedance. *J. Electrochem. Soc.* **2024**, *171* (4), 040526. DOI:10.1149/1945-7111/ad3b76

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 µs

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

nova

Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter