

Application Note AN-BAT-016

EIS en diferentes estados de carga con INTELLO

Estudie los componentes internos de la batería en una variedad de condiciones con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

El estado de carga (SOC) de una batería representa el porcentaje de carga disponible en relación con su capacidad total; el 100 % de SOC indica un estado completamente cargado y el 0 % de SOC, uno completamente descargado. El SOC generalmente se estima midiendo el voltaje de la batería, por ejemplo, 4,2 V podría indicar 100 % SOC y 3 V, 0 %. Junto con una serie de otros parámetros, la resistencia interna de una batería varía con el SOC, lo que hace que la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sea una herramienta poderosa para caracterizar esta relación. Al monitorear la resistencia en diferentes niveles de SOC, EIS permite la optimización del diseno del material, así como el seguimiento de los mecanismos de envejecimiento de la batería para mejorar el rendimiento y la longevidad. Esta nota de aplicación proporciona una guía detallada para realizar mediciones EIS en diferentes estados de carga con INTELLO. El ajuste y análisis de las mediciones EIS se realizó dentro de la herramienta de ajuste y simulación de NOVA.

INTRODUCCIÓN

EIS es una poderosa herramienta de investigación no destructiva para explicar una variedad de fenómenos que pueden causar danos y envejecimiento prematuro de una batería. Uno de sus usos clave es estimar el estado de salud (SOH) de una batería, lo que ayuda a predecir la vida útil de esa batería.

En la Figura 1se muestra la respuesta de impedancia típica de una batería en forma de diagrama de Nyquist. El inserto muestra el circuito equivalente que describe tal respuesta. La región de alta frecuencia del gráfico corresponde a la resistencia óhmica y a menudo también contiene un componente inductivo. La región de frecuencia media del gráfico generalmente contiene al menos dos semicírculos. A menudo contienen contribuciones de los dos electrodos o procesos que ocurren en las interfaces. Hay una cantidad significativa de detalles en esta región que es difícil de desentranar ya que los semicírculos a menudo se superponen entre sí.

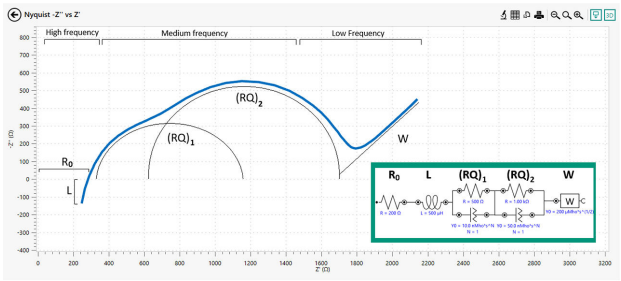


Figure 1. Diagrama de Nyquist típico de una batería. El recuadro muestra el circuito equivalente correspondiente que describe la respuesta.

En los últimos anos, la DRT (distribución de tiempos de relajación) se ha convertido en una herramienta más popular y conveniente para deconvolucionar la información en esta región [1]. La región de baja frecuencia contiene principalmente información sobre la difusión de iones.

La EIS se utiliza con mayor frecuencia con fines diagnósticos mediante la medición y el examen de los diagramas de Nyquist y Bode a intervalos regulares durante lo que se conoce como prueba de envejecimiento del calendario. Los cambios en estos gráficos pueden indicar varias cosas. Por ejemplo, las depresiones en el primer semicírculo pueden indicar pérdida de material del ánodo (es decir, degradación del grafito) [2]. Por otra parte, el aumento de la resistencia óhmica puede indicar el crecimiento de la capa SEI en el ánodo [3].

Una de las desventajas del EIS es que la interpretación de los datos puede ser bastante compleja. También es importante tener en cuenta que la impedancia de una batería cambia con su estado de carga (SOC). Esta es otra razón por la que es... Es útil realizar una evaluación del impacto ambiental (EIS) en un rango de valores SOC diferentes para garantizar que se saquen las conclusiones correctas.

DETALLES DE MUESTRA Y MEDICIÓN

La muestra de esta nota de aplicación era una batería de botón de ion de litio de 2450 celdas con una capacidad de 120 mAh. El EIS se midió utilizando el soporte de celda de tipo botón Autolab Duo que permite un contacto de 4 puntos con la batería. La nota de aplicación AN-BAT-008 describe los beneficios del modo de contacto de 4 puntos para medir datos EIS precisos en baterías [4].

En INTELLO, hay un procedimiento predeterminado que se puede utilizar para realizar EIS en diferentes estados de carga. Hay varios parámetros de medición en el procedimiento que pueden ajustarse; también pueden modificarse aún más para adaptarse a las necesidades del usuario (por ejemplo, para agregar ciclos de rodaje). El procedimiento de medición se construye a partir de bucles de repetición, y cada repetición consta de un paso o pulso de (des)carga, un paso de descanso y la medición EIS real. De esta manera, se puede medir el EIS, correspondiendo cada paso a un SOC diferente. Tenga en cuenta que, en este procedimiento, la medición del EIS se configura en modo galvanostático.

Además del número de repeticiones, los principales parámetros relevantes aquí son la tasa C, la duración de (des)carga de corriente constante por paso, los límites del potencial de (des)carga y la duración del reposo. El número de repeticiones siempre debe ser mayor que el número esperado de pasos para llevar la batería del SOC máximo en estudio al mínimo, y viceversa. La cantidad de pasos que esto requiere se puede estimar a partir de la capacidad, la tasa C y la duración de la (des)carga. Si se establecen los siguientes parámetros (la capacidad es 120 mAh, la tasa de (des)carga C es 1 C y la duración de (des)carga es 6 minutos), entonces podemos calcular que se agregan 12 mAh de carga por paso (120 mA × 0,1 h), o el 10 % de la batería por paso.

Es importante incluir también límites potenciales de carga y descarga. Una vez alcanzados estos, se saldrá del bucle de repetición correspondiente. Por ejemplo, una vez que se alcanzan 4,2 V, se saldrá del bucle de carga y comenzará el bucle de descarga. Luego, cuando se alcanzan los 2,8 V, se saldrá del bucle de descarga y finalizará la medición. La duración del descanso también es importante, ya que la medición EIS debe realizarse solo una vez que se alcanza un nuevo voltaje de estado estable después de que se haya extraído o inyectado la carga. Los parámetros de la propia medición EIS también se pueden ajustar desde la ventana de parámetros principales. La amplitud y el rango de frecuencia son de suma importancia. La amplitud debe elegirse bien para la batería en estudio: si es demasiado baja o alta, la respuesta será ruidosa o inválida. Una regla general es

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nota: En el caso siguiente, el procedimiento se ajustó de tal manera que la batería se cargó completamente mediante un ciclo de preacondicionamiento antes de descargarse desde el 100 % de SOC en pasos del 10 % y luego se cargó nuevamente en pasos del 10 %. El análisis y discusión se centrarán en la descarga.

El diagrama de Nyquist medido durante los pasos de descarga se muestra en la Figura 2 se observan las características esperadas de una batería, incluidos tres semicírculos en la región de frecuencia media. La situación en la que se estima que el SOC es del 100% se muestra en violeta, y aquella en la que se espera que el SOC sea de alrededor del 10% se muestra en naranja; los gráficos intermedios muestran el SOC entre estos extremos.

Se debe tener en cuenta que las baterías de iones de litio no deben descargarse periódicamente hasta el 0 % de SOC, ya que con el tiempo esto puede hacer que la batería envejezca prematuramente. Por lo tanto, la mayoría de las especificaciones enumeran un voltaje de corte de descarga que corresponde a aproximadamente el 10 % del SOC en lugar del 0 %.

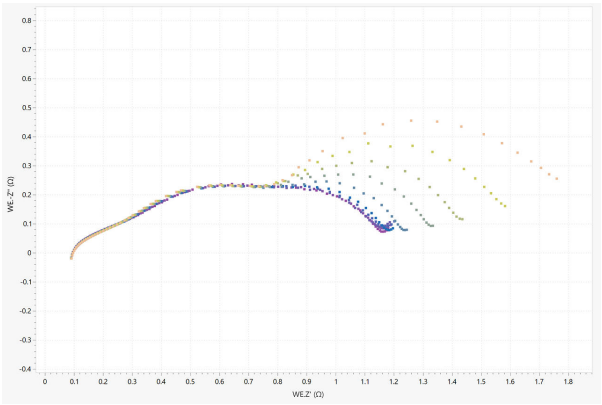


Figure 2. Diagrama de Nyquist durante la descarga de una batería desde el 100 % de SOC (violeta) hasta el 10 % de SOC (naranja).

El diagrama de Bode correspondiente se muestra a en la Figura 3. Ambos gráficos parecen indicar que solo una de las constantes de tiempo RC se ve afectada principalmente por el cambio de SOC, y que la impedancia aumenta a medida que se descarga la batería. Según fuentes de la literatura, es probable que este semicírculo de frecuencia más baja corresponda a un proceso de transferencia de carga más lento en el cátodo [6,7]. Es lógico que la resistencia de este proceso aumente como resultado de que más litio pasa del ánodo al cátodo. Parece que no hay cambios o que estos son muy limitados en la contribución a la impedancia de los demás componentes de la batería a medida que se descarga. Durante la parte de carga de la medición, se observa el efecto opuesto: la impedancia disminuye a medida que se recarga la batería. Finalmente se recupera el diagrama de Nyquist/Bode original que se midió al 100 % de SOC.

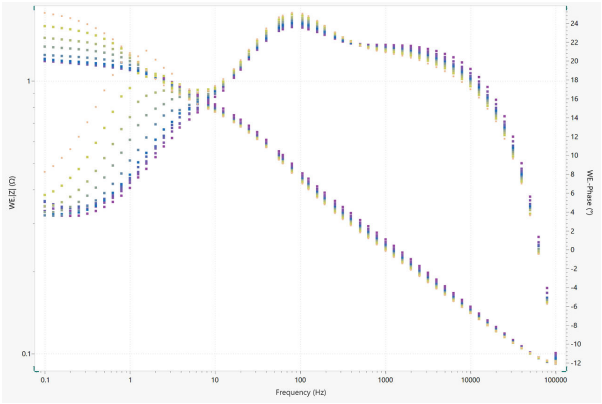


Figure 3. Diagrama de Bode durante la descarga de una batería desde el 100% SOC (violeta) hasta el 10% SOC (naranja).

Los datos anteriores se transfirieron y ajustaron a NOVA, utilizando el circuito equivalente en Figura 4. Para obtener un mejor ajuste, la capacitancia no ideal se modeló utilizando elementos de fase constante (CPE). El código CDC para este circuito equivalente es [LR(RQ)(RQ)([RW]Q)], y consta de un elemento inductor, un elemento de resistencia en serie y tres circuitos RQ en paralelo, el último de los cuales también contiene un elemento Warburg en paralelo [8].

Para ajustar correctamente los datos, aquí hay algunos consejos prácticos. Lo primero es partir de valores realistas para los circuitos RQ. Estos se obtuvieron haciendo primero un ajuste del circuito electroquímico y luego pegando los valores resultantes en la herramienta de ajuste y simulación. Para el inductor, el valor se estableció en 100 nH. La resistencia en serie se estableció leyendo el diagrama de Nyquist; en este caso fue de 60 mOhm. El siguiente consejo es ajustar los límites (valores mínimos y máximos) del ajuste a valores realistas. Por ejemplo, para las resistencias los límites se establecieron en 1×10^{-5} hasta 5 ohmios. También puede ser útil arreglar los tres circuitos RQ y luego liberar cada uno de ellos. El proceso de ajuste de los datos permite que los cambios en el gráfico de Nyquist sean cuantificables.

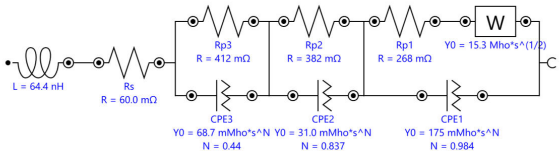


Figure 4. Circuito equivalente utilizado en el ajuste de los datos EIS.

En Figura 5 se muestra la resistencia serial (óhmica) en función del SOC. La resistencia óhmica no se ve tan afectada, sólo aumenta muy levemente a lo largo de la medición.



Figure 5. Resistencia óhmica (en serie) frente al SOC de la batería.

En la **Figura 6**, se muestra Y_0 (un término que contiene información sobre la capacitancia) frente al SOC. Solo el Y_0 del CPE1 aumenta al disminuir el SOC; los dos CPE restantes no se ven afectados.

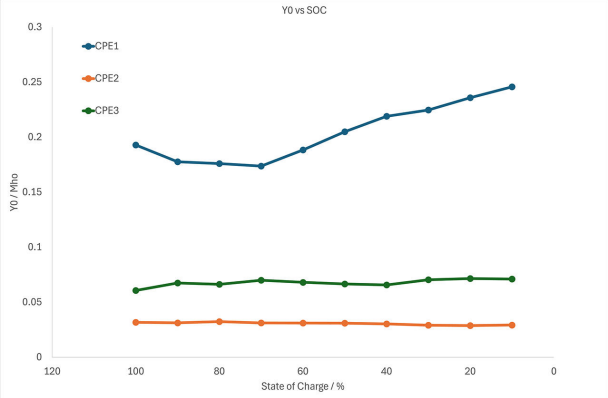


Figure 6 Los valores del término de capacitancia de cada uno de los tres elementos CPE utilizados en el ajuste frente al SOC de la batería.

En **Figura 7**, se muestran las resistencias correspondientes de cada circuito RQ. Como **Figura 6**, R_p1 es el único término de resistencia que se ve fuertemente afectado por el cambio de estado de carga, y también aumenta a medida que disminuye el SOC.

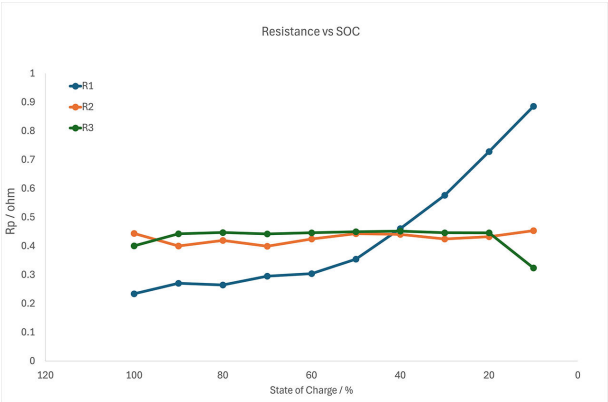


Figure 7. Los valores de resistencia de cada uno de los tres elementos R utilizados en el ajuste se grafican frente al SOC de la batería.

Los valores del ajuste de los datos medidos al 100% y al 10% del SOC se resumen a continuación. **Tabla 1**.

Tabla 1. Valores de elementos de circuito seleccionados obtenidos a partir de datos de ajuste al 100% y 10% SOC.

Elemento	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

REFERENCIAS

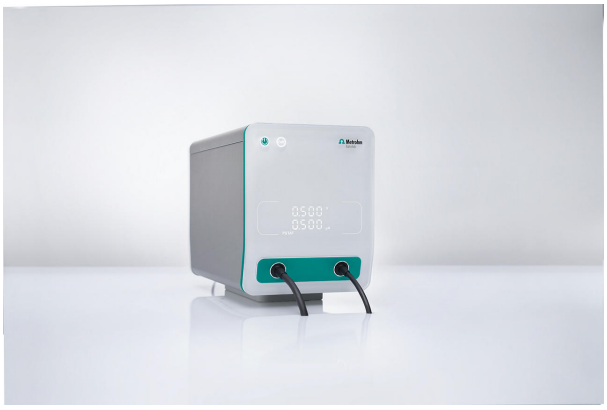
1. Soni, R.; Robinson, J. B.; Esquila, P. R.; y otros. Diagnóstico de baterías de litio-azufre mediante el análisis de la distribución de tiempos de relajación. *Materiales de almacenamiento de energía* **2022**, *51*, 97–107. DOI:10.1016/j.ensm.2022.06.016
2. Iurilli, P.; Brivio, C.; Madera, V. Sobre el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica para caracterizar y modelar los fenómenos de envejecimiento de las baterías de iones de litio: una revisión crítica. *Revista de fuentes de energía* **2021**, *505*, 229860. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229860
3. Galeotti, M.; Ciná, L.; Giammanco, C.; et al. Análisis del desempeno y evaluación del SOH (estado de salud) de baterías de polímero de litio mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. *Energía* **2015**, *89*, 678–686. DOI:10.1016/j.energy.2015.05.148
4. *Soporte para pilas Metrohm Autolab DuoCoin con mediciones EIS en una batería comercial.* https://www.metrohm.com/es/aplicaciones/notas-de-aplicacion/autolab-applikationen-anautolab/an-bat-008.html (consultado el 17-06-2025).
5. *EIS de alta frecuencia: una herramienta poderosa para el futuro de la movilidad.* https://www.metrohm.com/es/descubrir/blog/2024/hf-eis-para-ssbs.html (consultado el 17-06-2025).
6. Schmidt, J. PAG.; Chrobak, T.; Ender, M.; et al. Estudios sobre LiFePO4 como material catódico mediante espectroscopia de impedancia. *Revista de fuentes de energía* **2011**, *196* (12), 5342–5348. DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.09.121
7. Ovejas, V. J.; Cuadras, A. Caracterización de impedancia de una celda LCO-NMC/grafito: conducción óhmica, transporte SEI y fenómeno de transferencia de carga. *Baterías* **2018**, *4* (3), 43. DOI:10.3390/baterías4030043
8. Orazem, M. E.; Ulgut, B. Sobre el uso adecuado de una impedancia Warburg. *J. Electroquímica. Sociedad* **2024**, *171* (4), 040526. DOI:10.1149/1945-7111/ad3b76

CONTACT

Metrohm México
Calle. Xicoténcatl #181, Col
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potenciostato/galvanostato 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 µs

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