



Application Note AN-BAT-016

EIS at different states of charge with INTELLO

Studia i componenti interni della batteria in una gamma di condizioni con la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

Lo stato di carica (SOC) di una batteria rappresenta la percentuale di carica disponibile rispetto alla sua piena capacità: il 100% di SOC indica uno stato di carica completa e lo 0% di SOC uno stato di scarica completa. Lo SOC viene solitamente stimato misurando la tensione della batteria: ad esempio, 4,2 V potrebbero indicare il 100% di SOC e 3 V lo 0%. Insieme a numerosi altri parametri, la resistenza interna di una batteria varia con lo SOC, rendendo la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) uno strumento potente per caratterizzare questa

relazione. Monitorando la resistenza a diversi livelli di SOC, l'EIS consente l'ottimizzazione della progettazione dei materiali e il monitoraggio dei meccanismi di invecchiamento della batteria per migliorarne le prestazioni e la longevità. Questa nota applicativa fornisce una guida dettagliata all'esecuzione di misurazioni EIS a diversi stati di carica con INTELLO. L'adattamento e l'analisi delle misurazioni EIS sono stati eseguiti all'interno dello strumento di adattamento e simulazione di NOVA.

INTRODUZIONE

L'EIS è un potente strumento di indagine non distruttivo per spiegare una serie di fenomeni che possono causare danni e invecchiamento precoce di

Nella Figura 1, viene mostrata la tipica risposta di impedenza di una batteria sotto forma di diagramma di Nyquist. L'inserto mostra il circuito equivalente che descrive tale risposta. La regione ad alta frequenza del diagramma corrisponde alla resistenza ohmica e spesso contiene anche una componente induttiva. La regione a media frequenza del diagramma contiene solitamente almeno due semicerchi. Spesso contengono contributi provenienti dai due elettrodi o da processi che si verificano alle interfacce. Questa regione presenta una quantità significativa di dettagli che è difficile da decifrare poiché i semicerchi spesso si sovrappongono.

Negli ultimi anni, la DRT (distribuzione dei tempi di rilassamento) è diventata uno strumento più diffuso e pratico per deconvoluzionare le informazioni in questa regione [1]. La regione a bassa frequenza contiene principalmente informazioni sulla diffusione degli ioni.

L'EIS viene utilizzato più regolarmente a scopo diagnostico misurando ed esaminando i diagrammi di Nyquist e Bode a intervalli regolari durante il cosiddetto test di invecchiamento calendario. Le variazioni in questi diagrammi possono indicare diversi fattori. Ad esempio, depressioni nel primo

una batteria. Uno dei suoi principali utilizzi è la stima dello stato di salute (SOH) di una batteria, che aiuta a prevederne la durata.

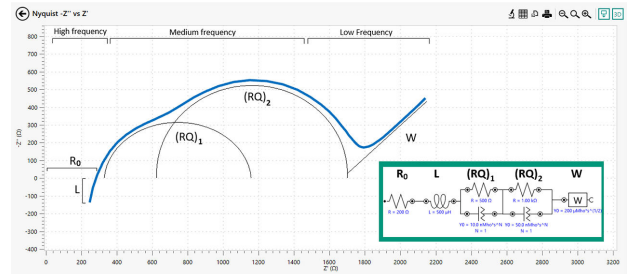


Figura 1. Tipico diagramma di Nyquist di una batteria. Il riquadro mostra il circuito equivalente corrispondente che descrive la risposta.

semicerchio possono indicare una perdita di materiale anodico (ovvero, degradazione della grafite) [2]. D'altra parte, un aumento della resistenza ohmica può indicare la crescita dello strato SEI sull'anodo [3].

Uno degli svantaggi dell'EIS è che l'interpretazione dei dati può essere piuttosto complessa. È anche importante comprendere che l'impedenza di una batteria varia con il suo stato di carica (SOC). Questo è un altro motivo per cui è utile condurre l'EIS a diversi valori di SOC per garantire che vengano tratte le conclusioni corrette.

CAMPIONE E MISURE

Il campione in questa nota applicativa era una batteria a bottone agli ioni di litio da 2450 mAh con una capacità di 120 mAh. L'EIS è stato misurato utilizzando il supporto per celle a bottone Autolab Duo, che consente un contatto a 4 punti con la batteria. La nota applicativa [AN-BAT-008](#) descrive i vantaggi della modalità di contatto a 4 punti per la misurazione accurata di dati EIS sulle batterie [4].

In INTELLO, è disponibile una procedura predefinita che può essere utilizzata per eseguire l'EIS a diversi stati di carica. La procedura prevede diversi parametri di misurazione che possono essere regolati e può anche essere ulteriormente modificata per soddisfare le esigenze dell'utente (ad esempio, per aggiungere cicli di rodaggio). La procedura di misurazione è costruita da cicli ripetuti, in cui ogni ripetizione consiste in una fase o impulso di (s)carica, una fase di riposo e la misurazione EIS effettiva. In questo modo, l'EIS può essere misurato con ogni fase corrispondente a un diverso stato di carica (SOC). Si noti che in questa procedura la misurazione EIS è configurata per la modalità galvanostatica.

Oltre al numero di ripetizioni, i parametri principali rilevanti in questo caso sono il C-rate, la durata della scarica (o scarica) a corrente costante per step, i limiti del potenziale di scarica (o scarica) e la durata di riposo. Il numero di ripetizioni dovrebbe sempre

essere superiore al numero di step previsti per portare la batteria dal massimo SOC in esame al minimo, e viceversa. Il numero di step necessari può essere stimato in base alla capacità, al C-rate e alla durata della scarica (o scarica). Impostando i seguenti parametri (capacità 120 mAh, C-rate di scarica (o scarica) 1C e durata della scarica (o scarica) 6 minuti), possiamo calcolare che vengono aggiunti 12 mAh di carica per step ($120 \text{ mA} \times 0,1 \text{ h}$), ovvero il 10% della batteria per step.

È importante includere anche i limiti del potenziale di carica e scarica. Una volta raggiunti questi limiti, il ciclo di ripetizione corrispondente verrà interrotto. Ad esempio, una volta raggiunti 4,2 V, il ciclo di carica verrà interrotto e inizierà quello di scarica. Quindi, una volta raggiunti 2,8 V, il ciclo di scarica verrà interrotto e la misurazione verrà completata. Anche la durata di riposo è importante, poiché la misurazione EIS dovrebbe essere eseguita solo al raggiungimento di una nuova tensione stazionaria dopo l'estrazione o l'iniezione della carica. I parametri della misurazione EIS stessa possono essere regolati anche dalla finestra dei parametri principali. L'ampiezza e l'intervallo di frequenza sono di fondamentale importanza. L'ampiezza dovrebbe essere scelta in modo appropriato per la batteria in esame: se troppo bassa o troppo alta, la risposta sarà rumorosa o non valida.

RISULTATI

Nota: nel caso seguente, la procedura è stata modificata in modo che la batteria fosse completamente caricata tramite un ciclo di preconditionamento prima di essere scaricata dal 100% di SOC a incrementi del 10% e quindi ricaricata nuovamente a incrementi del 10%. L'analisi e la discussione si concentreranno sulla scarica.

Il diagramma di Nyquist misurato durante le fasi di scarica è mostrato in Figura 2. Sono visibili le caratteristiche attese di una batteria, inclusi tre semicerchi nella regione delle medie frequenze. La situazione in cui lo SOC è stimato al 100% è mostrata in viola, mentre quella in cui lo SOC è previsto intorno al 10% è mostrata in arancione, con i grafici intermedi che mostrano lo SOC tra questi estremi.

È importante notare che le batterie agli ioni di litio non dovrebbero essere scaricate regolarmente fino allo 0% di SOC, poiché nel tempo ciò può causare un invecchiamento prematuro della batteria. Pertanto, la maggior parte delle specifiche indica una tensione di interruzione della scarica che corrisponde a circa il 10% di SOC anziché allo 0%.

Il diagramma di Bode corrispondente è mostrato di seguito nella **Figura 3**. Entrambi i diagrammi sembrano indicare che solo una delle costanti di tempo RC è principalmente influenzata dalla variazione dello stato di carica (SOC), con l'impedenza che aumenta man mano che la batteria si scarica. Sulla base di fonti bibliografiche, è probabile che questo semicerchio a frequenza più bassa corrisponda a un processo di trasferimento di carica più lento al catodo [6,7]. È logico che la resistenza di questo processo aumenti a causa del maggiore spostamento di litio dall'anodo per essere inserito nel catodo. Sembra che non vi sia alcuna o molto limitata variazione nel contributo all'impedenza degli altri componenti della batteria durante la scarica. Durante la fase di carica della misurazione, si osserva l'effetto opposto, con l'impedenza che diminuisce man mano che la batteria viene ricaricata. Alla fine viene recuperato il diagramma di Nyquist/Bode originale misurato al 100% dello stato di carica (SOC).

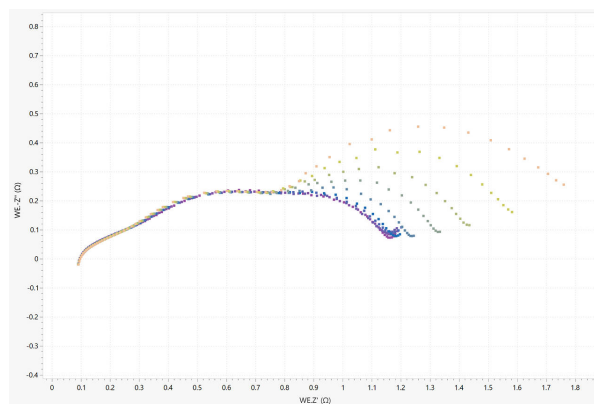


Figure 2. Nyquist plot during the discharge of a battery from 100% SOC (purple) to 10% SOC (orange).

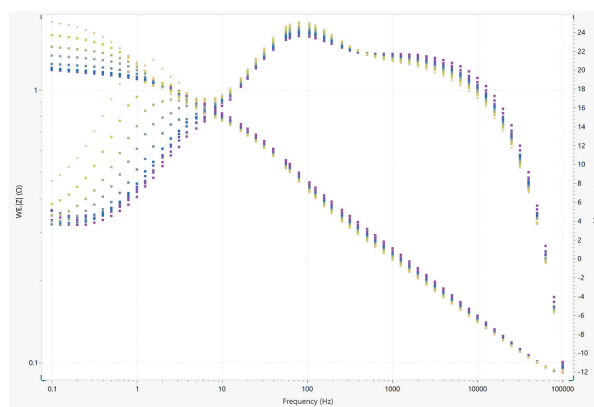


Figure 3. Bode plot during the discharge of a battery from 100% SOC (purple) to 10% SOC (orange).

I dati sopra riportati sono stati trasferiti e adattati in NOVA, utilizzando il circuito equivalente in Figura 4. Per ottenere un adattamento migliore, la capacità non ideale è stata modellata utilizzando elementi a fase costante (CPE). Il codice CDC per questo circuito equivalente è $[LR(RQ)(RQ)([RW]Q)]$ e consiste in un elemento induttore, un elemento di resistenza in serie e tre circuiti RQ in parallelo, l'ultimo dei quali contiene anche un elemento Warburg in parallelo [8]. Per adattare correttamente i dati, ecco alcuni suggerimenti pratici. Il primo è quello di partire da valori realistici per i circuiti RQ. Questi sono stati ottenuti eseguendo prima un adattamento elettrochimico del circuito e poi incollando i valori risultanti nello strumento di adattamento e simulazione. Per l'induttore, il valore è stato impostato a 100 nH. La resistenza in serie è stata impostata leggendo dal diagramma di Nyquist; in questo caso era di 60 mOhm. Il suggerimento successivo è quello di adattare i limiti (valori minimo e massimo) dell'adattamento a valori realistici. Ad esempio, per i resistori i limiti sono stati impostati a 1×10^{-5} a 5 Ohm. Può anche essere utile fissare tutti e tre i circuiti RQ e poi rilasciarli uno alla volta. Il processo di adattamento dei dati consente di rendere quantificabili le variazioni nel diagramma di Nyquist.

Nella Figura 5 è mostrata la resistenza seriale (ohmica) in funzione dello stato di carica (SOC). La resistenza ohmica non è influenzata in modo significativo, aumentando solo leggermente nel corso della misurazione.

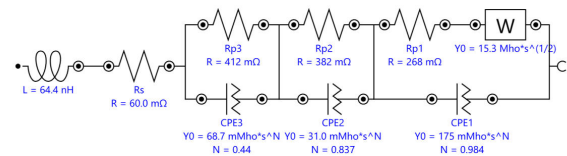


Figure 4. Equivalent circuit used in the fitting of the EIS data.

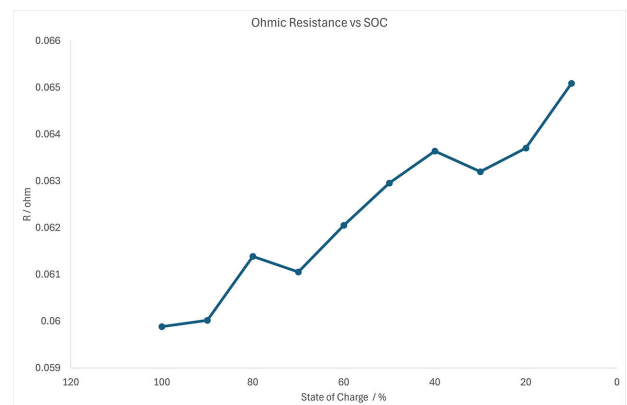


Figure 5. Ohmic (serial) resistance vs. the SOC of the battery.

Nella Figura 6, è mostrato Y_0 (un termine contenente informazioni sulla capacità) rispetto al SOC. Solo Y_0 di CPE1 aumenta al diminuire del SOC, mentre i restanti due CPE non subiscono variazioni.

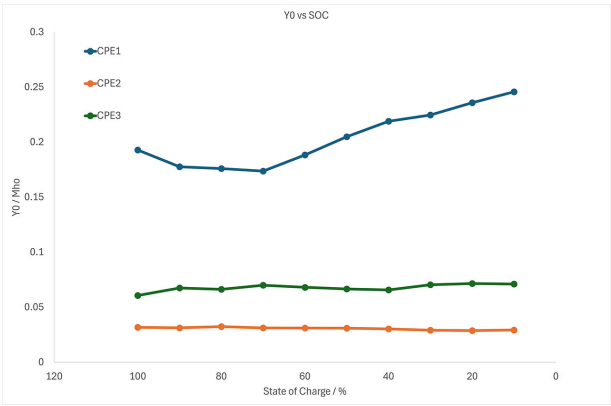


Figure 6 The values of the capacitance term from each of the three CPE elements used in the fitting vs. the SOC of the battery.

Nella Figura 7 sono mostrate le resistenze corrispondenti di ciascun circuito RQ. Come nella Figura 6, R_{p1} è l'unico termine di resistenza fortemente influenzato dal cambiamento dello stato di carica, aumentando anche al diminuire dello stato di carica.

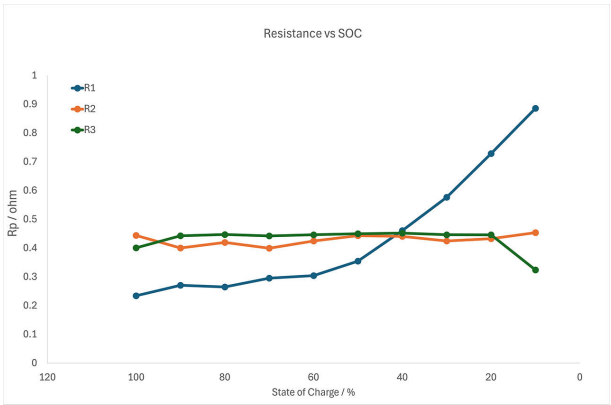


Figure 7. The resistance values from each of the three R elements used in the fitting are plotted vs. the SOC of the battery

I valori ottenuti adattando i dati misurati al 100% e al 10% di SOC sono riassunti di seguito nella Tabella 1.

Table 1. Values from selected circuit elements obtained from fitting data at 100% and 10% SOC.

Element	100% SOC	10% SOC
R_s / Ohm	0.059	0.065
R_{p1} / Ohm	0.23	0.89
Y_01 / Ohm ⁻¹	0.19	0.24

RIFERIMENTI

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 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



Software avanzato per la ricerca elettrochimica

NOVA è il pacchetto software progettato per controllare tutti gli strumenti Autolab con interfaccia USB.

Progettato da elettrochimici per elettrochimici e integrando oltre due decenni di esperienza degli utenti e la più recente tecnologia software .NET, NOVA offre più potenza e maggiore flessibilità al vostro potenziostato/galvanostato Autolab.

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

- editor di sequenza potente e flessibile
- chiara visione dei dati in tempo reale rilevanti
- potenti analisi dei dati e strumenti di plotting
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling

[Scarica la versione più recente di NOVA](#)