



Application Note AN-BAT-016

EIS ở các trạng thái sạc khác nhau với INTELLO

Nghiên cứu các thành phần bên trong của pin trong nhiều điều kiện khác nhau bằng phổ tổng trở (EIS)

Trạng thái sạc (SOC) của pin biểu thị phần trăm điện tích hiện có so với dung lượng tối đa, với 100% SOC là trạng thái sạc đầy và 0% SOC là trạng thái xả hoàn toàn. SOC thường được ước tính bằng cách đo điện áp của pin, ví dụ 4.2 V có thể biểu thị 100% SOC, và 3 V là 0%. Cùng với một số thông số khác, điện trở bên trong của pin thay đổi theo SOC, khiến phổ tổng trở (EIS) trở thành công cụ mạnh mẽ để đặc trưng mối quan hệ này. Bằng cách theo dõi điện trở ở các mức

SOC khác nhau, EIS cho phép tối ưu hóa thiết kế vật liệu cũng như theo dõi các cơ chế lão hóa của pin nhằm nâng cao hiệu suất và tuổi thọ. Ghi chú Ứng dụng này cung cấp hướng dẫn chi tiết để thực hiện các phép đo EIS ở các trạng thái sạc khác nhau bằng INTELLO. Việc fitting và phân tích các phép đo EIS được thực hiện bằng công cụ fit và mô phỏng trong phần mềm NOVA.

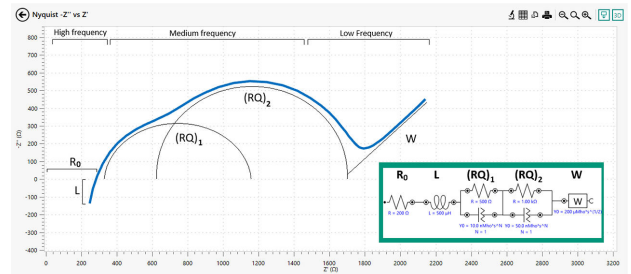
GIỚI THIỆU

Phép đo phổ tổng trở (EIS) là một công cụ mạnh mẽ, không phá hủy, giúp giải thích nhiều hiện tượng có thể gây hư hỏng và lão hóa sớm của pin. Một trong

Trong **Hình 1**, đáp ứng trở kháng điển hình của pin được thể hiện dưới dạng đồ thị Nyquist. Hình nhỏ bên trong thể hiện mạch điện tương đương mô tả đáp ứng này. Vùng tần số cao của đồ thị tương ứng với điện trở ohmic và thường có thêm thành phần cảm kháng. Vùng tần số trung bình của đồ thị thường có ít nhất hai vòng cung bán nguyệt. Chúng thường bao gồm các đóng góp từ hai điện cực hoặc các quá trình xảy ra tại giao diện. Có rất nhiều chi tiết quan trọng trong vùng này, tuy nhiên khó tách biệt vì các vòng cung bán nguyệt thường chồng lấp lên nhau.

Trong những năm gần đây, DRT (distribution of relaxation times - phân bố thời gian hồi phục) đã trở thành một công cụ phổ biến và tiện lợi hơn để tách thông tin trong vùng này [1]. Vùng tần số thấp chủ yếu chứa thông tin về sự khuếch tán của các ion. EIS thường được sử dụng cho mục đích chẩn đoán bằng cách đo và phân tích đồ thị Nyquist và Bode định kỳ trong suốt quá trình kiểm tra lão hóa theo thời gian (calendar aging test). Những thay đổi trong các đồ thị này có thể phản ánh nhiều hiện tượng khác nhau. Ví dụ, sự hạ thấp của vòng cung bán nguyệt

những ứng dụng chính của kỹ thuật này là ước tính trạng thái sức khỏe (SOH) của pin, hỗ trợ trong việc dự đoán tuổi thọ của pin đó.



Hình 1. Đồ thị Nyquist điển hình của một pin. Hình nhỏ bên trong cho thấy mạch điện tương đương mô tả đáp ứng trở kháng đó.

đầu tiên có thể cho thấy sự mất mát vật liệu anốt (như sự suy thoái của graphite) [2]. Ngược lại, sự gia tăng điện trở ohmic có thể là dấu hiệu của sự phát triển lớp SEI trên anốt [3].

Một trong những hạn chế của EIS là việc diễn giải dữ liệu có thể khá phức tạp. Cũng cần lưu ý rằng trở kháng của pin thay đổi theo trạng thái sạc (SOC). Đây là lý do khác khiến việc thực hiện EIS tại nhiều mức SOC khác nhau là cần thiết để đảm bảo đưa ra các kết luận chính xác.

CHI TIẾT MẪU VÀ PHÉP ĐO

Mẫu được sử dụng trong Ứng dụng này là một pin dạng đồng xu Li-ion 2450 với dung lượng 120 mAh. Phép đo EIS được thực hiện bằng hộp kết nối tín hiệu Autolab Duo Coin cell holder, cho phép tiếp xúc 4 điểm với pin. Tài liệu [AN-BAT-008](#) mô tả lợi ích của chế độ tiếp xúc 4 điểm trong việc đo dữ liệu EIS chính xác trên pin [4].

Trong phần mềm INTELLO, có một quy trình mặc định có thể được sử dụng để thực hiện EIS ở các trạng thái sạc khác nhau. Có nhiều thông số đo trong quy trình

có thể được điều chỉnh – và cũng có thể sửa đổi thêm để phù hợp với nhu cầu của người dùng (ví dụ như thêm chu kỳ break-in). Quy trình đo được cấu trúc từ các vòng lặp lặp lại, mỗi vòng bao gồm một bước sạc/xả hoặc xung, một bước nghỉ và phép đo EIS thực tế. Bằng cách này, EIS có thể được đo tại từng bước tương ứng với các mức SOC khác nhau. Lưu ý rằng trong quy trình này, phép đo EIS được cấu hình ở chế độ galvanostatic.

Ngoài số lần lặp lại, các thông số chính có liên quan ở

đây là C-rate, thời gian sạc/xả dòng điện không đổi mỗi bước, giới hạn điện thế sạc/xả và thời gian nghỉ. Số lần lặp lại phải luôn lớn hơn số bước dự kiến cần thiết để đưa pin từ SOC tối đa cần khảo sát về mức tối thiểu, và ngược lại. Số bước này có thể ước tính từ dung lượng, tốc độ C và thời gian sạc/xả. Nếu các thông số sau được đặt (dung lượng là 120 mAh, tốc độ sạc/xả là 1C và thời gian sạc/xả là 6 phút), thì có thể tính được rằng 12 mAh được nạp hoặc xả mỗi bước ($120 \text{ mA} \times 0.1 \text{ giờ}$), tương đương 10% dung lượng pin mỗi bước.

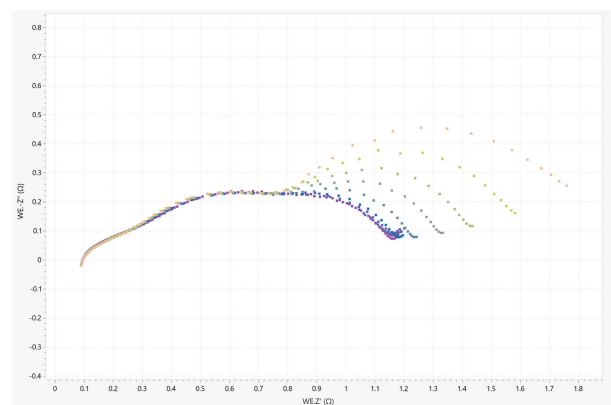
Việc đặt giới hạn điện thế sạc và xả cũng rất quan trọng. Khi đạt đến các giới hạn này, vòng lặp tương ứng sẽ kết thúc. Ví dụ, khi đạt đến 4.2 V, vòng sạc sẽ dừng lại và vòng xả sẽ bắt đầu. Sau đó, khi đạt đến 2.8 V, vòng xả kết thúc và quá trình đo hoàn tất. Thời gian nghỉ cũng rất quan trọng vì phép đo EIS chỉ nên được

thực hiện khi điện thế ổn định mới được thiết lập sau khi pin đã được sạc hoặc xả. Các thông số của chính phép đo EIS cũng có thể được điều chỉnh từ cửa sổ tham số chính. Biên độ và dải tần số là những yếu tố cần quan tâm nhất. Biên độ nên được lựa chọn phù hợp với loại pin đang nghiên cứu – nếu quá thấp hoặc quá cao thì kết quả sẽ nhiễu hoặc không hợp lệ. Nguyên tắc chung là sử dụng C-rate của pin và chọn dòng trong khoảng từ 0.01 đến 0.05 C. Có thể thử nhiều biên độ để tìm ra giá trị phù hợp nhất. Dải tần số điển hình cho pin Li-ion thường từ khoảng 100 kHz đến 0.1 Hz. Dải tần số có thể được điều chỉnh tùy thuộc vào nhu cầu khảo sát thêm các đặc tính. Với một số loại pin mới hơn như pin thể rắn (SSB), cần sử dụng tần số lên đến khoảng 10 MHz để thu nhận đầy đủ các thành phần trở kháng [5].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

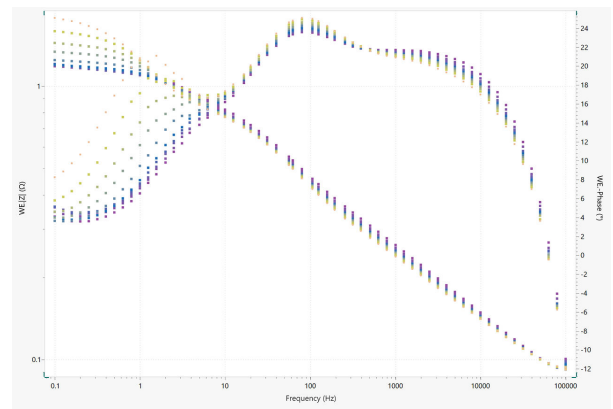
Lưu ý: Trong trường hợp dưới đây, quy trình đã được điều chỉnh để pin được sạc đầy qua một chu kỳ tiên quyết trước khi xả từ mức 100% SOC theo từng bước 10% và sau đó sạc lại cũng theo từng bước 10%. Việc phân tích và thảo luận sẽ tập trung vào quá trình xả. Đồ thị Nyquist được đo trong các bước xả được hiển thị ở **Hình 2**. Các đặc điểm dự kiến từ một pin có thể quan sát thấy, bao gồm ba vòng cung bán nguyệt ở vùng tần số trung bình. Trạng thái pin với SOC ước tính là 100% được thể hiện bằng màu tím, và khoảng 10% được thể hiện bằng màu cam, với các đồ thị trung gian biểu diễn các mức SOC nằm giữa hai giá trị này.

Cần lưu ý rằng pin Li-ion không nên được xả thường xuyên xuống mức 0% SOC vì theo thời gian điều này có thể khiến pin bị lão hóa sớm. Do đó, hầu hết các thông số kỹ thuật đều quy định điện áp ngắt xả tương ứng với khoảng 10% SOC thay vì 0%.



Hình 2. Đồ thị Nyquist trong quá trình xả của pin từ mức 100% SOC (màu tím) đến 10% SOC (màu cam).

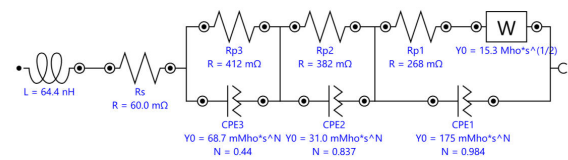
Đồ thị Bode tương ứng được thể hiện bên dưới trong **Hình 3**. Cả hai đồ thị dường như chỉ ra rằng chỉ một trong các hằng số thời gian RC bị ảnh hưởng chủ yếu bởi sự thay đổi SOC, với trở kháng tăng lên khi pin được xả. Theo các tài liệu tham khảo [6,7], rất có thể vòng cung tần số thấp nhất này liên quan đến quá trình chuyển điện tích chậm hơn tại catot. Điều này là hợp lý vì điện trở của quá trình này tăng lên do có nhiều lithium hơn di chuyển từ anot sang catot. Đường như không có hoặc chỉ có rất ít sự thay đổi về mức đóng góp vào trở kháng từ các thành phần khác trong pin khi nó được xả. Trong quá trình sạc, điều ngược lại được quan sát, với trở kháng giảm khi pin được sạc lại. Cuối cùng, đồ thị Nyquist/Bode ban đầu tại 100% SOC được khôi phục.



Hình 3. Đồ thị Bode trong quá trình xả của pin từ mức 100% SOC (màu tím) đến 10% SOC (màu cam).

Dữ liệu trên được chuyển sang và xử lý trong phần mềm NOVA, sử dụng mạch tương đương được minh họa trong **Hình 4**. Để có được độ trùng khớp tốt hơn, điện dung phi lý tưởng được mô hình hóa bằng các phần tử hằng số pha (constant phase element - CPE). Mã CDC cho mạch tương đương này là $[LR(RQ)(RQ)([RW]Q)]$, bao gồm một phần tử cuộn cảm, một điện trở nối tiếp, và ba mạch song song RQ, trong đó mạch cuối cùng cũng chứa một phần tử Warburg song song [8].

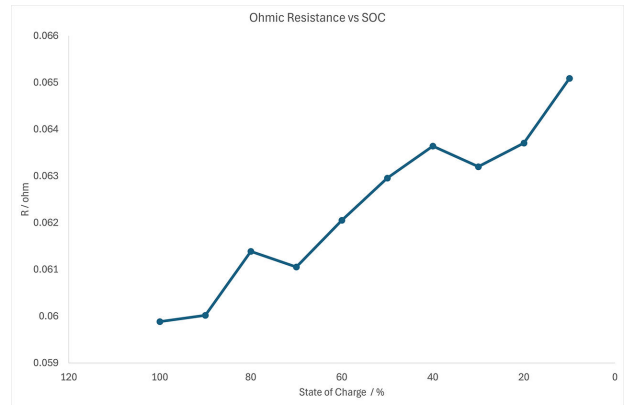
Để xử lý dữ liệu một cách chính xác, dưới đây là một số mẹo thực tế. Đầu tiên là bắt đầu từ các giá trị hợp lý cho các mạch RQ. Các giá trị này được xác định trước bằng cách thực hiện khớp mạch điện hóa, sau đó dán các giá trị thu được vào công cụ khớp và mô phỏng. Đối với cuộn cảm, giá trị được đặt là 100 nH. Điện trở nối tiếp được thiết lập bằng cách đọc từ đồ thị Nyquist; trong trường hợp này là 60 mOhm. Mẹo tiếp theo là điều chỉnh các giới hạn (giá trị nhỏ nhất và lớn nhất) của việc khớp dữ liệu thành các giá trị thực tế. Ví dụ, đối với các điện trở, giới hạn được đặt là từ 1×10^{-5} đến 5 Ohm. Ngoài ra, việc cố định cả ba mạch RQ trước, sau đó lần lượt thả từng mạch một cũng có thể hữu ích. Quá trình khớp dữ liệu cho phép định lượng các thay đổi trong đồ thị Nyquist.



Hình 4. Mạch tương đương được sử dụng để khớp dữ liệu EIS

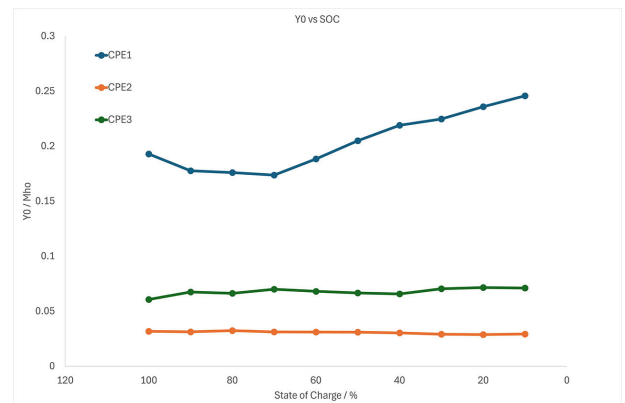
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong **Hình 5**, điện trở nối tiếp (ohmic) theo SOC của pin được thể hiện. Điện trở ohmic không thay đổi nhiều, chỉ tăng nhẹ trong suốt quá trình đo.



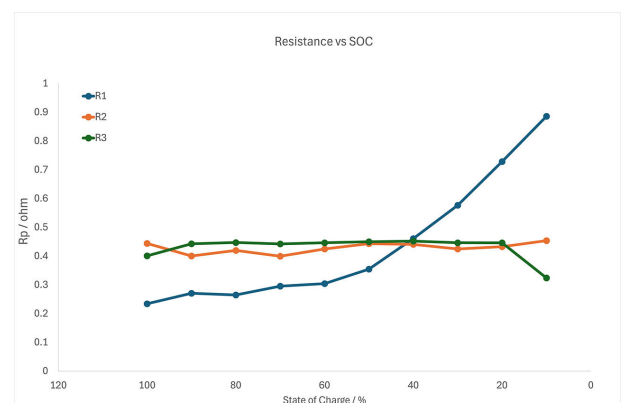
Hình 5. Điện trở ohmic (nối tiếp) theo SOC của pin

Trong **Hình 6**, Y0 (thuật ngữ chứa thông tin về điện dung) được thể hiện theo SOC. Chỉ có Y0 của CPE1 tăng lên khi SOC giảm – hai CPE còn lại không bị ảnh hưởng.



Hình 6 Giá trị của các thành phần điện dung từ ba phần tử CPE được sử dụng trong quá trình fitting theo SOC của pin.

Trong **Hình 7**, điện trở tương ứng từ mỗi mạch RQ được hiển thị. Giống như **Hình 6**, R_p 1 là thành phần điện trở duy nhất bị ảnh hưởng mạnh bởi trạng thái sạc thay đổi, cũng tăng lên khi SOC giảm.



Hình 7. Giá trị điện trở của từng phần tử R được sử dụng trong quá trình fitting được thể hiện theo SOC của pin.

Các giá trị từ quá trình fitting dữ liệu đo tại SOC 100% và 10% được tóm tắt bên dưới trong **Bảng 1**.

Bảng 1. Các giá trị từ các phần tử mạch được chọn, thu được từ quá trình fitting dữ liệu tại SOC 100% và 10%.

Element	100% SOC	10% SOC
R_s / Ohm	0.059	0.065
R_{p1} / Ohm	0.23	0.89
Y_{o1} / Ohm ⁻¹	0.19	0.24

TÀI LIỆU THAM KHẢO

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

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM

Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

CẤU HÌNH



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



Advanced software for electrochemical research

NOVA is the package designed to control all the Autolab instruments with USB interface.

Designed by electrochemists for electrochemists and integrating over two decades of user experience and the latest .NET software technology, NOVA brings more power and more flexibility to your Autolab potentiostat/galvanostat.

NOVA offers the following unique features:

- Powerful and flexible procedure editor
- Clear overview of relevant real-time data
- Powerful data analysis and plotting tools
- Integrated control for external devices like
Metrohm Liquid Handling devices

[Download the latest version of NOVA](#)