

## ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ - 033

### Электрохимическая импедансная спектроскопия элемента батареи

#### ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ, EIS) представляет собой метод, при котором импеданс электрохимической ячейки измеряется как функция от частоты. Метод импедансной спектроскопии играет значительную роль в фундаментальных и прикладных исследованиях. Метод описывает процессы, связанные с химическими и электрическими явлениями/реакциями/параметрами и может представлять трудность в понимании терминов и использовании измерительных приборов.

В данном документе рассматривается метод измерения, использующий приборы N4L, при котором обеспечивается анализ импеданса электрохимических ячеек (элементов батареи/аккумулятора) разных типов – от ионно-литиевых до водородных топливных элементов.

#### ЗАЧЕМ ИСПОЛЬЗОВАТЬ МЕТОД СЭИ (EIS)?

Несколько очень важных характеристик могут быть определены с помощью метода СЭИ. Например, в процессе работы элемента батареи на быстро меняющуюся динамическую нагрузку, на зажимах (выводах) элемента появятся высокочастотные переходные процессы, которые приведут к появлению пульсирующего DC тока внутри электрохимической ячейки. Одним из эффектов является емкость внутри батареи, формирующаяся в виде узкой зоны между электролитом и электродом, т.н. эффект двойного электрического слоя. Данная емкость оказывается включенной параллельно с сопротивлением, связанным с протеканием реакции на границе электрод/электролит.

Определение характеристик электрохимической ячейки (элемента батареи) осуществляется с помощью ее представления в виде эквивалентной электрической схемы. Такое представление является важным как для разработчика батареи, так и для разработчика системы питания или электропитания. Также такое представление поможет разработчикам, исследующим отклик системы или элемента питания на различное поведение нагрузки. Моделирование может быть осуществлено с помощью бесплатного программного обеспечения PSMComm2 компании N4L.

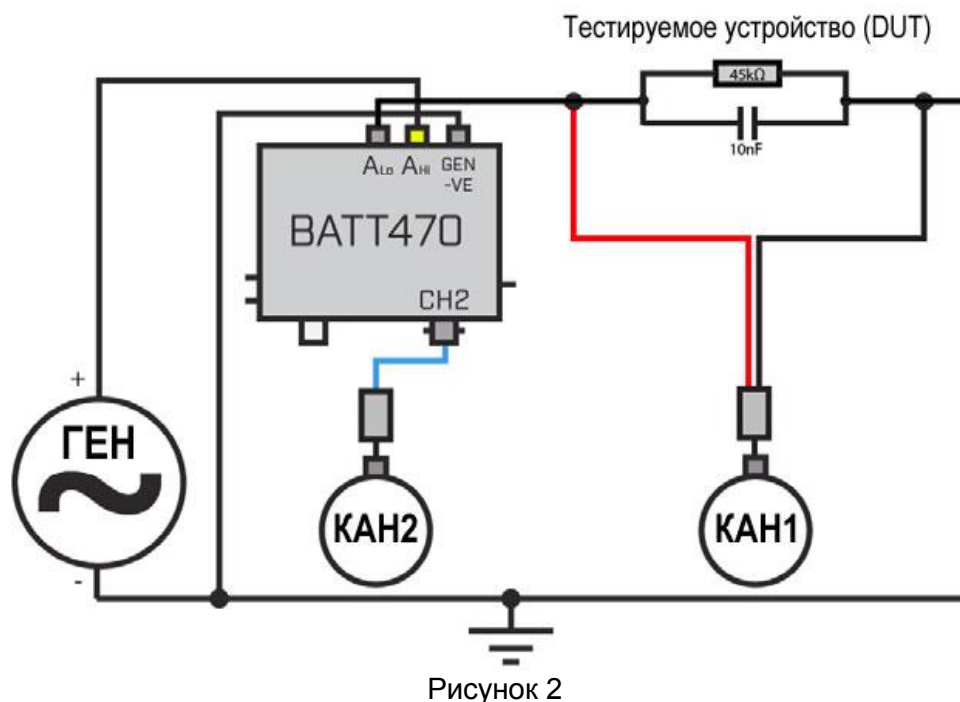
Изначально, с целью знакомства читателя с представлением импеданса в виде годографа Найквиста, в данном документе описывается анализ импеданса нескольких пассивных элементов / цепей. Далее проводится анализ элемента питания Duracell MX1500 с помощью анализатора частотного отклика ВЕКТОР-375 и токового шунта СЭИ ВАТТ470m компании N4L.

Измерение импеданса также требуется при определении характеристик батареи на высоких частотах. Например, при разработке зарядной цепи с ШИМ требуется знать импеданс ячейки (батареи) на частоте заряда, чтобы получить величину тока заряда. Все необходимые данные могут быть получены с помощью точного метода СЭИ исследуемой электрохимической ячейки.

#### НАЧАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И БАЗОВАЯ ТЕОРИЯ

Импеданс простой RC цепи может быть представлен с помощью годографа Найквиста или с помощью обычного графика импеданс – частота.

ИЗМЕРЯЕМАЯ ЦЕПЬ



$$Z_{DUT} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + \omega C^2}}$$

Исследуемая цепь состоит из 45кОм резистора и 10нФ конденсатора с параллельным соединением. Измерение импеданса осуществляется в диапазоне частот от 1Гц до 200кГц. Изначально, основное влияние на величину импеданса будет оказывать сопротивление, так как емкость на частоте 1Гц представляет собой открытую цепь. Как результат – импеданс является синфазным с тестовым сигналом, а фазовый угол близок к 0°.

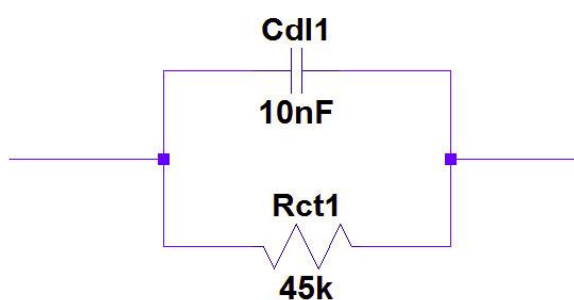


Рисунок 3

Физическая интерпретация схемы заключается в том, что Cd1 представляет собой емкость между электродом и ионным проводником внутри ячейки, т.н. емкость двойного электрического слоя. Именно с помощью данной емкости образуются высокочастотные всплески/броски тока при подключении ячейки к нагрузке. Rct представляет собой сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод-электролит.

При увеличении частоты на общей схеме импеданс начинает влиять емкость, так как на высоких частотах представляет собой короткое замыкание (формально).

Частота, при которой емкость оказывает максимальное влияние на общий импеданс, и при которой общий импеданс имеет наибольший реактивный (квадратурный) характер, представляет собой точку, в которой квадратурный импеданс емкости равен синфазному импедансу сопротивления.

Данная частота определяется, как:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi RC}$$

Соответствующий фазовый угол на данной частоте равен 45°.

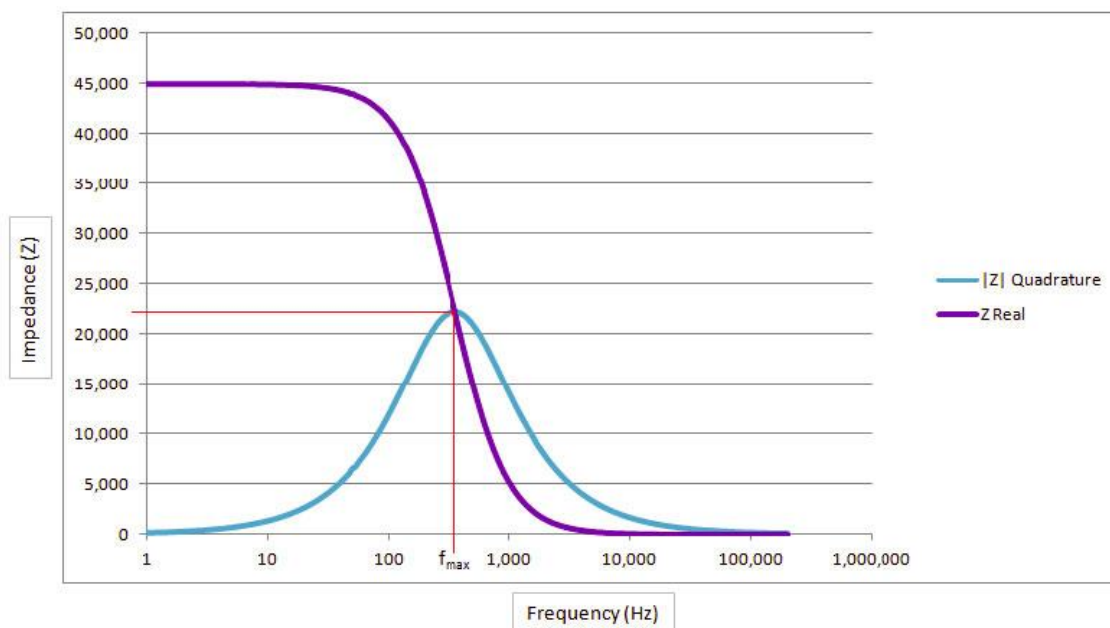


Рисунок 4. Логарифмический-линейный график

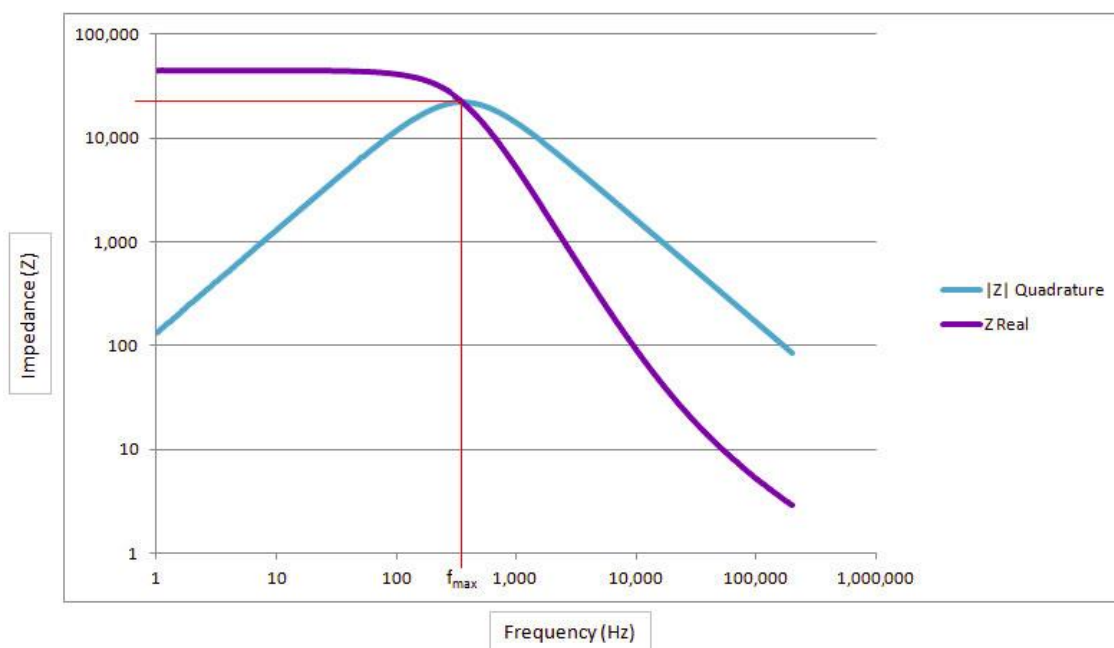


Рисунок 5. Логарифмический-логарифмический график

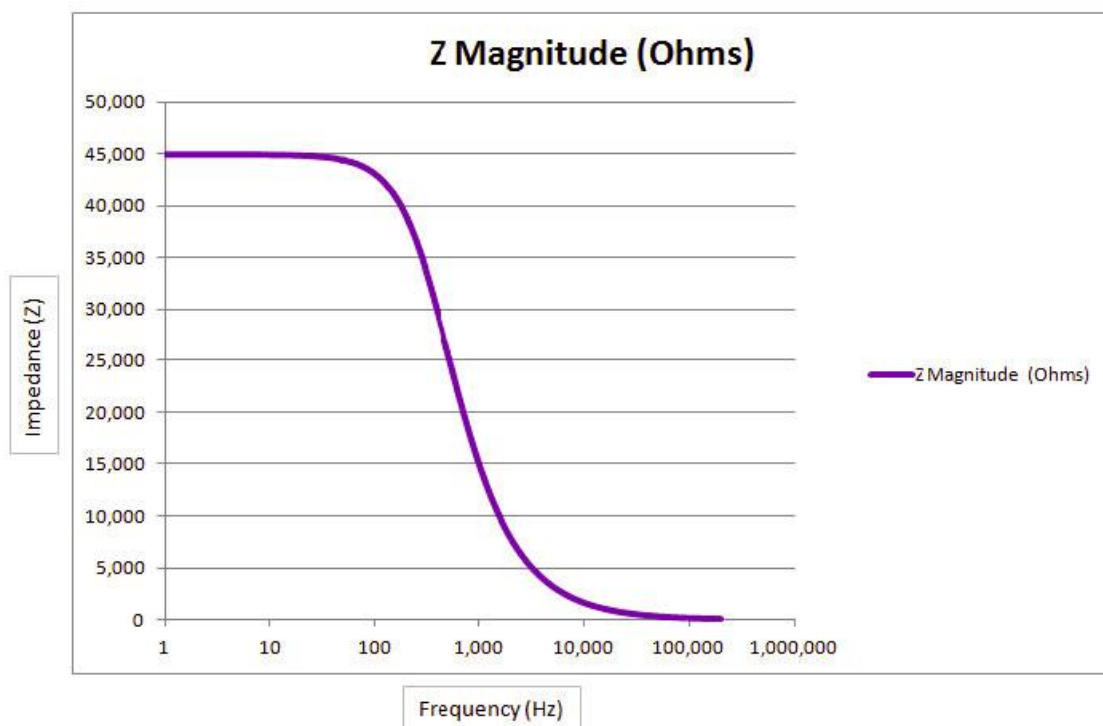


Рисунок 6. График импеданса

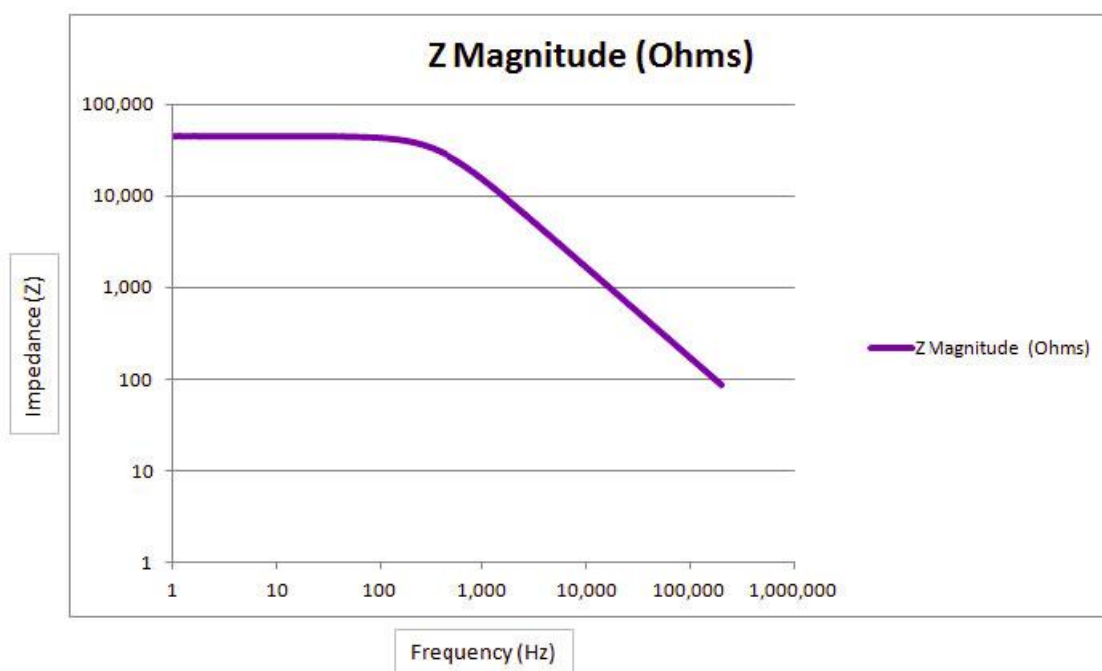


Рисунок 7. Логарифмический график импеданса

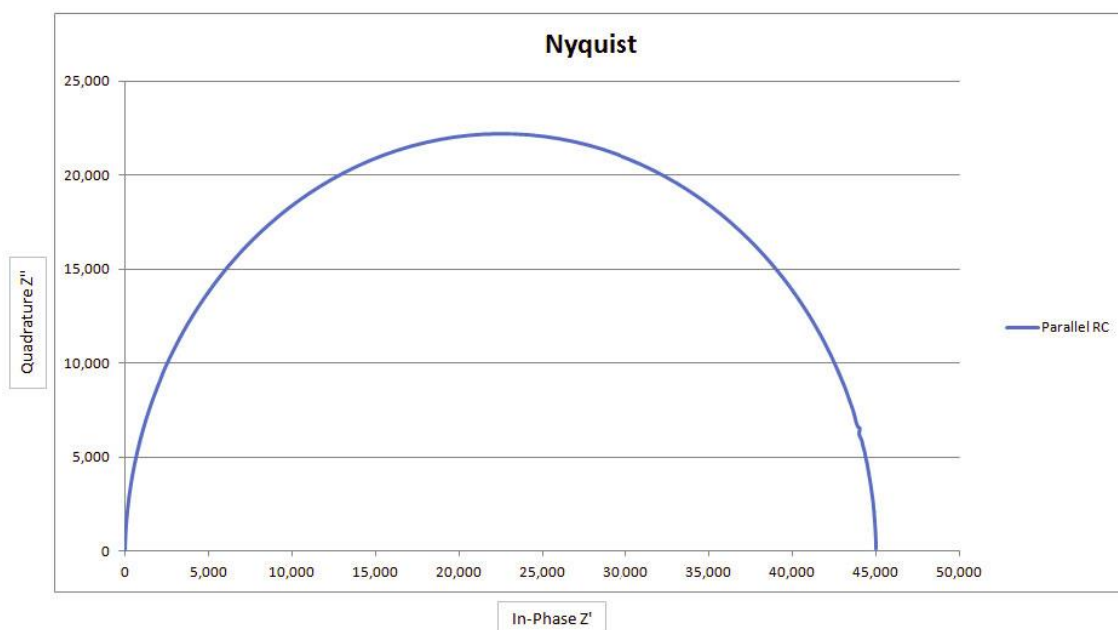


Рисунок 8. Годограф Найквиста

Годограф Найквиста представляет собой понятное представление о расположении максимального реактивного импеданса цепи, и это значение используется для определения неизвестного значения емкости  $C_{dl}$ . Такой метод моделирования используется в ПО PSMComm2 при моделировании схемы ячейки с последовательным соединением сопротивлений и наличием параллельной емкости (по англ.: Simplified Randle Cell).

$$1/(2\pi * f * Z_{max}) = C_{dl}$$

Далее исследуемая цепь дополняется последовательным сопротивлением  $R_s$ , представляющим собой омическое сопротивление исследуемого образца/ячейки, т.е. металлическое сопротивление пластин электродов и сопротивление электролита.

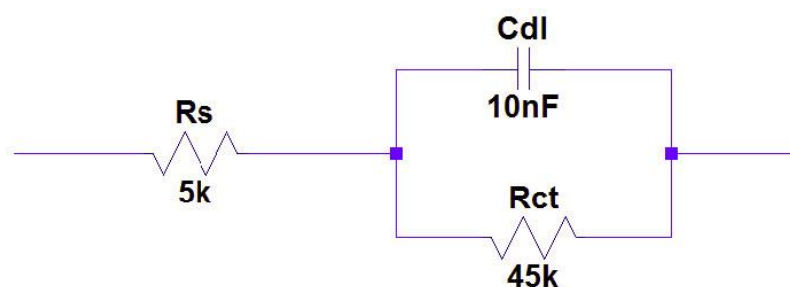


Рисунок 9. Ячейка с последовательным соединением сопротивлений и наличием параллельной емкости (Randle Cell)

На низких частотах общий импеданс цепи будет стремиться к 50кОм, так как емкость  $C_{dl}$ , включенная параллельно сопротивлению  $R_{ct}$ , на низкой частоте будет представлять собой открытую цепь.

На высоких частотах, емкость  $C_{dl}$  будет иметь характер короткого замыкания, поэтому импеданс цепи будет стремиться к 5кОм и будет в основном резистивным.

Годограф Найквиста представляет поведение импеданса цепи в понятном виде, и состоит из полуокружности (как на рис. 8), смещенной по активной составляющей на частотно-независимую величину 5кОм.

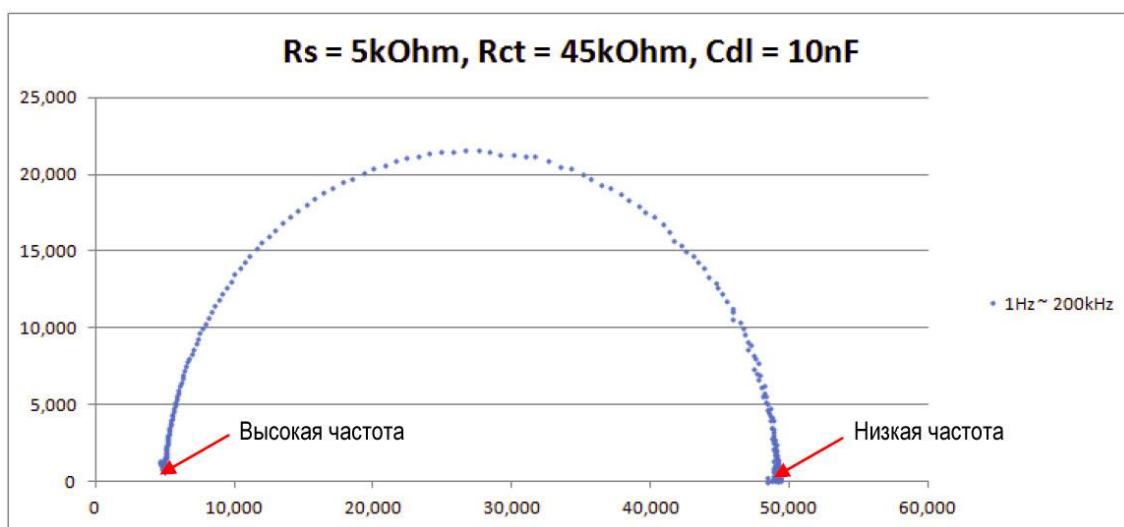


Рисунок 10.

На Рис.10 представлен отклик цепи на Рис. 9 в форме годографа Найквиста. Годограф смещен по активной оси на 5кОм. В области низких частот, годограф начинается от активной оси в области 50кОм и в виде полуокружности возвращается к 5кОм на высоких частотах.

## ИМПЕДАНС ВАРБУРГА

Окончательным дополнением для тестируемой цепи (Рис. 9) является компонент импеданса, называемый импедансом Варбурга или диффузионным импедансом. Данный компонент нельзя составить из дискретных составляющих, так как импеданс Варбурга является элементом постоянной фазы. Импеданс Варбурга представляет линейную полубесконечную диффузию, подчиняющуюся во временной области закону Фика. Элемент импеданса Варбурга используется при описании систем, в которых электроды хотя бы частично не являются блокирующими, когда под воздействием переменного тока в околоэлектродном пространстве образуется зависящий от времени диффузионный слой. Постоянная фазы представлена на годографе Найквиста в виде прямой линии под углом 45°. А величина импеданса Варбурга обратно пропорциональна квадратному корню частоты.

$$|Z_w| = \sqrt{2} * \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}$$

Где величина  $A_w$  представляет собой коэффициент Варбурга

На годографе с логарифмическим отсчетом, импеданс Варбурга выглядит как прямая линия с наклоном 1/2.

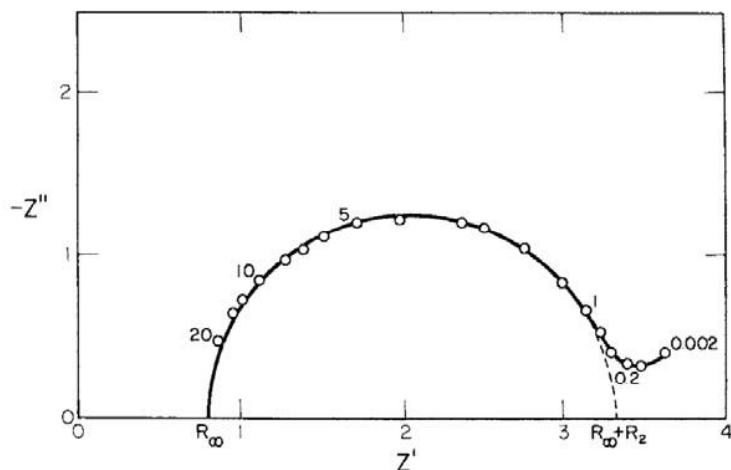


Рисунок 11. Импеданс Варбурга (частоты 0.2Гц – 0.002Гц)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

В данном эксперименте, применим метод СЭИ к элементу питания Duracell Ultra Power тип AA. В спецификации к элементу указано, что на частоте 1кГц он обладает импедансом 81мОм. Эта частота проверяется изначально, для правильности настройки измерения. Качание частоты (сви́пирование) для СЭИ производится в диапазоне от 100мГц до 5кГц. Схема измерения приведена на рис. 12.

## ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПОДКЛЮЧЕНИЯ

- Анализатор частотного отклика ВЕКТОР3750-2
- Точковый шунт для СЭИ БАТТ470м
- Адаптеры EST10м x 2 шт.
- Кабели для подключения, разъемы 4мм
- Осциллографический пробник

Генератор анализатора ВЕКТОР-375 включается последовательно с DC блокирующим конденсатором 100мкФ, исследуемый элемент питания (1.5В Duracell MX1500) включается последовательно с токовым шунтом БАТТ470м.

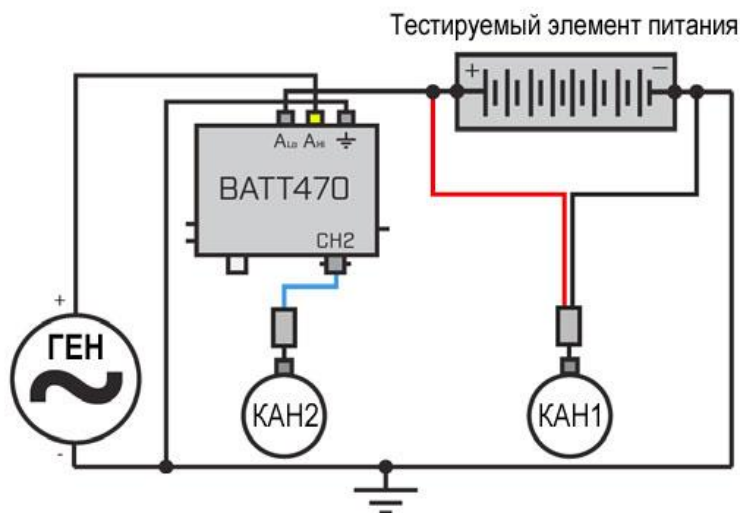



Рисунок 12.



Токовый шунт ВАТТ470m на рисунке 12 предотвращает нагрузку батареи импедансом генератора анализатор (=50R).



Номинальное напряжение	1.5 V
Импеданс	81 m-ohm @ 1 kHz
Вес (типично)	24 g (0.8 oz)
Объем (типично)	8.4 cm <sup>3</sup> (0.5 in <sup>3</sup> )
Тип разъемов	Flat
Температура хранения	5°C to 30°C (41°F to 86°F)
Температура эксплуатации	-20°C to 54°C (-4°F to 130°F)
Маркировка	IEC: LR6

Рисунок 13. Характеристики батареи

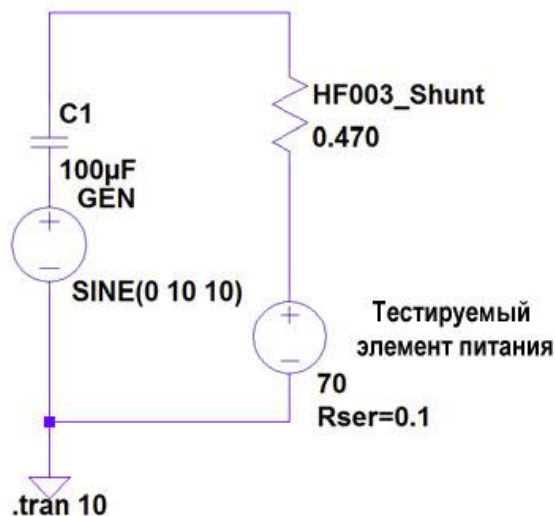


Рис 14. Схема тестирования

Канал КАН1 анализатора ВЕКТОР-375 измеряет падение напряжения на тестируемом элементе питания, а канал КАН2 подключается параллельно токовому шунту ВАТТ470m с помощью входящего в комплект поставки кабеля BNC, и обеспечивает измерение тока в цепи с тестируемым элементом питания. Далее, анализатор ВЕКТОР-375 с помощью дискретного преобразования Фурье (ДПФ) осуществляет анализ синусоидального сигнала, с целью получения синфазной и квадратурной компоненты сигнала и параметров импеданса цепи. Так как входы анализатора ВЕКТОР-375 являются изолированными, то они могут быть подключены напрямую к любой исследуемой цепи с напряжением до 500Впк.

Анализатор ВЕКТОР-375 обеспечивает генерацию синусоидального сигнала с качанием частоты в заданном диапазоне (сви́пированием), который проходит через блокирующий DC шунт ВАТТ470m и тестируемый элемент питания. Одновременно ВЕКТОР-375 обеспечивает запись параметров импеданса элемента питания. Далее, измеренные параметры либо выводятся на экран прибора, либо передаются на ПК с программным обеспечением PSMComm2.



Рисунок 15



Рисунок 16



С помощью анализатора ВЕКТОР-375 измерено последовательное сопротивление 86мОм, значение реактивности равно -36мОм, что соответствует емкости равной 4.4мФ.

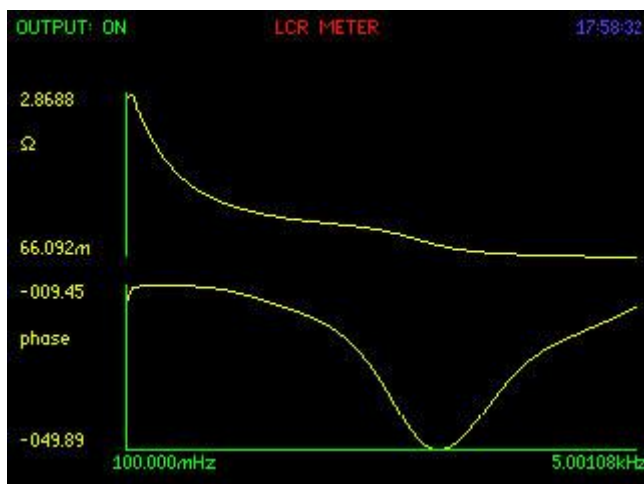


Рисунок 17. График импеданса в диапазоне от 0.1Гц до 5Гц

Frequency (MHz)	Impedance (Ω)	Phase (°)
100.000	2.7638	-013.378
111.549	2.8688	-010.020
124.432	2.5966	-009.739
138.802	2.3782	-009.628
154.832	2.1954	-009.583
172.714	2.0354	-009.522
192.660	1.8954	-009.506
214.910	1.7648	-009.473
239.730	1.6552	-009.446
267.416	1.5555	-009.490
298.300	1.4660	-009.504
332.750	1.3850	-009.535
371.179	1.3120	-009.594
414.046	1.2468	-009.660
461.864	1.1883	-009.760
515.204	1.1358	-009.862
574.705	1.0893	-009.999
641.077	1.0480	-010.164
715.114	1.0114	-010.350
797.702	979.12m	-010.558

Рисунок 18. Табличное представление

Frequency (MHz)	Impedance (Ω)	Phase (°)
625.936	103.54m	-025.967
699.341	101.16m	-025.112
781.107	98.547m	-024.405
871.201	96.042m	-023.746
970.699	93.620m	-023.133
1.08280k	91.268m	-022.533
1.20786k	89.014m	-021.965
1.34735k	86.812m	-021.403
1.50295k	84.697m	-020.853
1.67653k	82.653m	-020.312
1.87015k	80.693m	-019.769
2.08613k	78.794m	-019.228
2.32706k	76.971m	-018.688
2.59581k	75.224m	-018.139
2.89559k	73.533m	-017.574
3.23000k	71.931m	-016.992
3.60303k	70.351m	-016.413
4.01914k	68.915m	-015.736
4.48334k	67.473m	-015.095
5.00108k	66.092m	-014.430

Рисунок 19. Табличное представление

Результаты измерений могут быть экспортированы через интерфейсы USB, RS232 или LAN в таблицы Excel, либо проанализированы с помощью программного обеспечения N4L PSMComm2.

## ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Анализатор частотного отклика ВЕКТОР-375 оснащен изолированными входами и генератором, с полосой частот от 0.1мкГц до 50МГц, обеспечивает измерение напряжения до 500Впк. Приведенное выше тестирование может найти применение в широком круге измерительных задач.

## ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ PSMCOMM2

ПО PSMComm2 помимо функций управления анализатором, импорта данных и построения графиков, оснащено режимом СЭИ (EIS), обеспечивающим построение годографа Найквиста и расчет параметров эквивалентной электрической схемы тестируемой электрохимической ячейки.

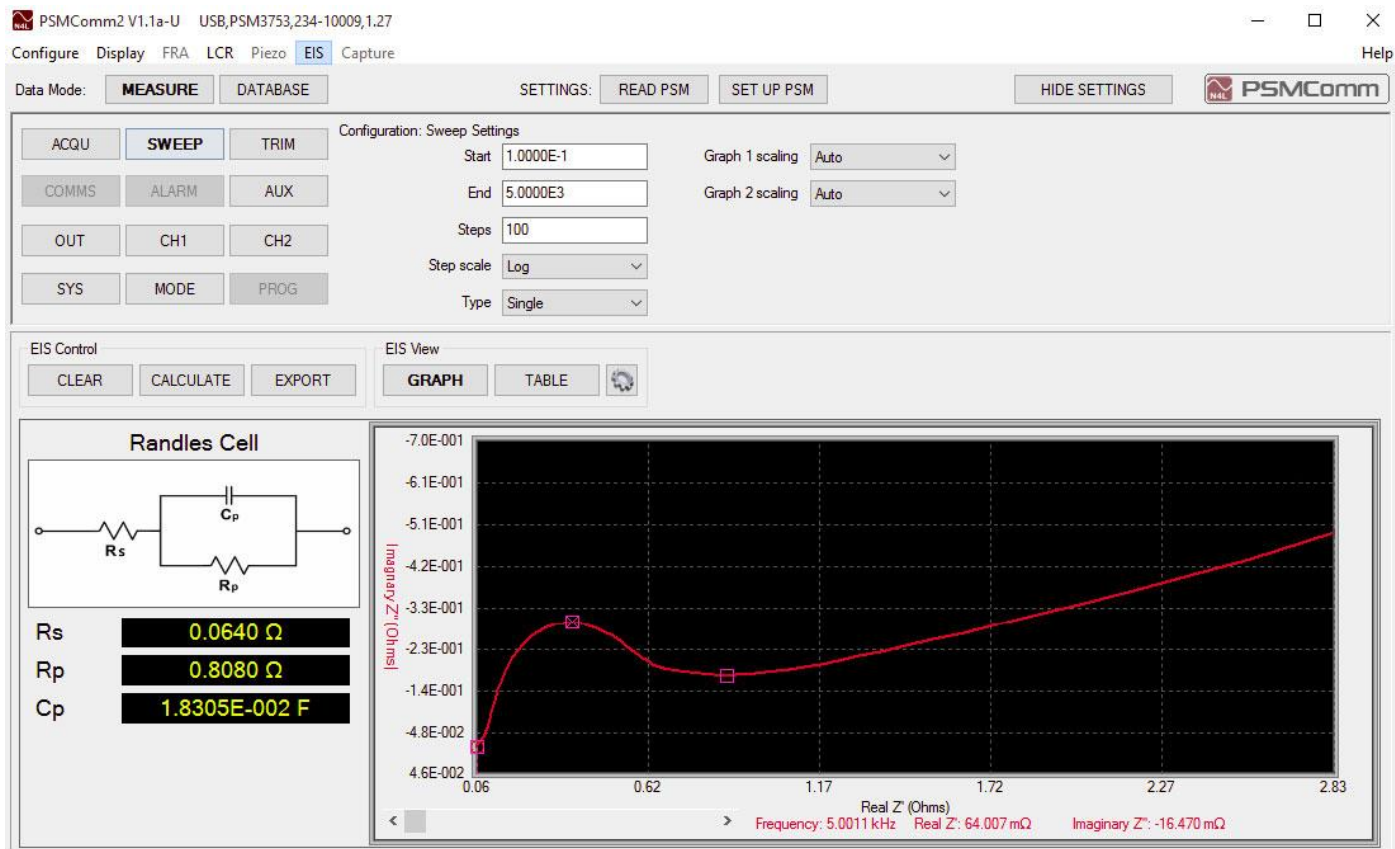


Рисунок 20. ПО PSMComm2 в режиме СЭИ (EIS)

Дополнительную информацию по анализаторам частотного отклика серии ВЕКТОР вы можете найти на сайтах [www.n4l.ru](http://www.n4l.ru), [www.newtons4th.com](http://www.newtons4th.com)