

Tecnica di titolazione galvanostatica intermittente (GITT)

Le batterie agli ioni di litio (Li-ion) sono uno dei dispositivi di accumulo di energia più studiati, grazie alle loro prestazioni relativamente elevate di energia e potenza. Durante la carica, gli ioni di litio sono costretti a passare dall'elettrodo positivo a quello negativo, attraverso l'elettrolita. Durante la scarica, gli ioni di litio si muovono nella direzione opposta, dall'elettrodo negativo a quello positivo. Sulla superficie degli elettrodi, si verifica la diffusione degli ioni di litio nella massa.

In questo senso, le prestazioni di una batteria agli ioni di litio dipendono, tra tutti, dal coefficiente di

diffusione dei materiali attivi presenti negli elettrodi. Pertanto, la conoscenza del coefficiente di diffusione chimica dei materiali degli elettrodi è di estrema importanza. Inoltre, le proprietà termodinamiche dei materiali degli elettrodi possono fornire una migliore comprensione del loro comportamento elettrochimico.

La tecnica della titolazione intermittente galvanostatica (GITT) è una procedura utile per recuperare parametri sia termodinamici che cinetici, come il coefficiente di diffusione. [1,2]

LA PROCEDURA GITT

La procedura GITT consiste in una serie di impulsi di corrente, ciascuno seguito da un tempo di rilassamento, in cui nessuna corrente passa attraverso la cella. La corrente è positiva durante la carica e negativa durante la scarica.

Durante un impulso di corrente positivo, il potenziale della cella aumenta rapidamente fino a un valore proporzionale al iR caduta, dove R è la somma della resistenza non compensata R_u e la resistenza al trasferimento di carica R_{ct} . Successivamente, il potenziale aumenta lentamente, a causa dell'impulso di carica galvanostatica, in modo da mantenere un gradiente di concentrazione costante. Quando l'impulso di corrente viene interrotto, cioè durante il tempo di rilassamento, la composizione nell'elettrodo tende a diventare omogenea per diffusione degli ioni di litio. Di conseguenza, il potenziale prima diminuisce improvvisamente ad un valore proporzionale al iR caduta, quindi diminuisce lentamente fino a quando l'elettrodo è di nuovo in equilibrio (cioè, quando $dE/dt \approx 0$) e viene raggiunto il potenziale di circuito aperto (OCP). Quindi, l'impulso galvanostatico viene

applicato nuovamente, seguito dall'interruzione di corrente. Questa sequenza di impulsi di carica seguita da un tempo di rilassamento viene ripetuta fino a quando la batteria non è completamente carica.

Durante un impulso di corrente negativo, vale il contrario. Il potenziale della cella diminuisce rapidamente a un valore proporzionale al iR caduta. Quindi, il potenziale diminuisce lentamente, a causa dell'impulso di scarica galvanostatica. Durante il tempo di rilassamento, il potenziale aumenta improvvisamente di un valore proporzionale al iR caduta, e poi aumenta lentamente, fino a quando l'elettrodo è di nuovo in equilibrio (cioè, quando $dE/dt \approx 0$) e viene raggiunto l'OCP della cella. Quindi, viene applicato il seguente impulso galvanostatico, seguito dall'interruzione di corrente. Questa sequenza di impulsi di scarica seguita da un tempo di rilassamento viene ripetuta fino a quando la batteria non è completamente scarica.

Il coefficiente di diffusione chimica può essere calcolato ad ogni passaggio, con la seguente formula:[1-3]

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{iV_m}{z_A F S} \right)^2 \left[\frac{(dE/d\delta)}{(dE/d\sqrt{t})} \right]^2 \quad (1)$$

Dove i (A) è la corrente; V_m (cm^3/mol) è il volume molare dell'elettrodo; z_A è il numero di addebito; F (96485 C/mol) è la costante di Faraday e S (cm^2) è l'area degli elettrodi. Oltretutto, $dE/$ è la pendenza della curva di titolazione coulometrica, trovata tracciando le tensioni di stato stazionario $E(V)$ misurata dopo ogni fase di titolazione e $dE/$ è la pendenza del diagramma linearizzato del potenziale

$E(V)$ durante l'impulso di corrente di durata $T(S)$. Nella **Figura 1**, viene mostrato un esempio di potenziale rispetto alla radice quadrata del grafico del tempo. Utilizzando lo strumento di regressione lineare fornito in NOVA, informazioni su ΔE_t può essere ottenuto dalle pendenze degli impulsi galvanostatici rispetto alla radice quadrata del tempo[4].

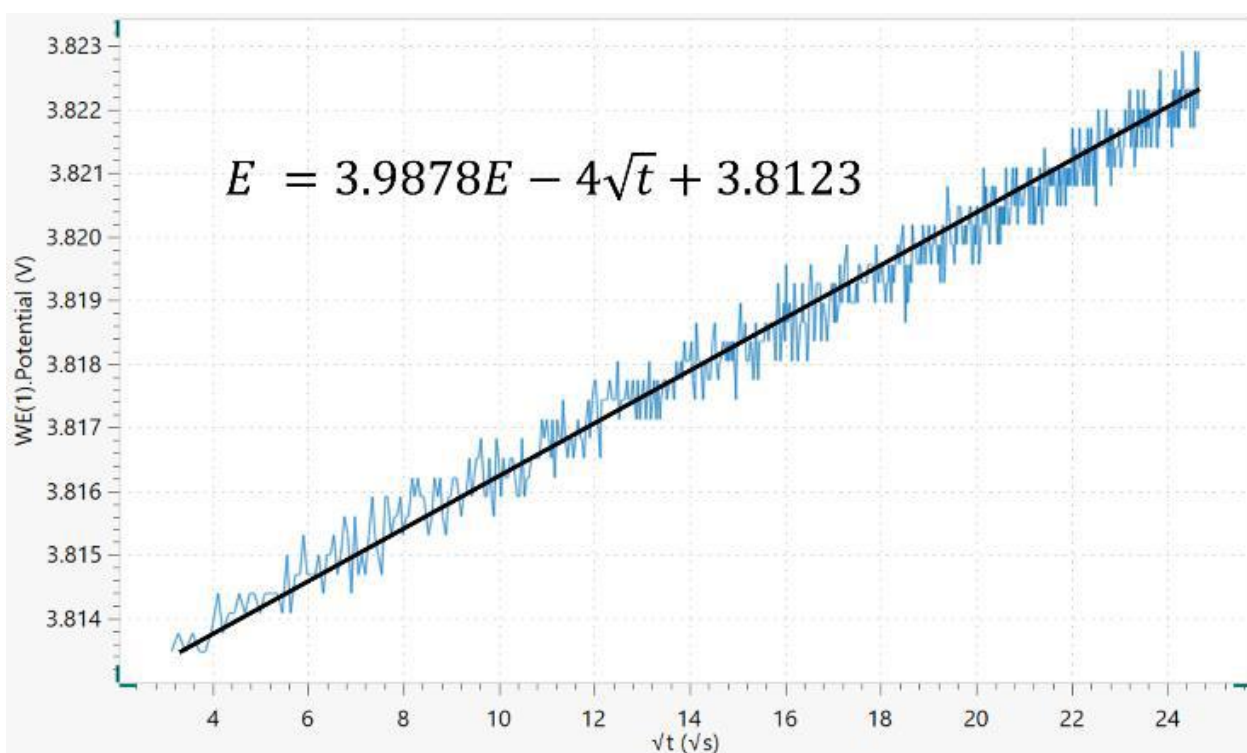


Figure 1. Potenziale vs. trama \sqrt{t} . Inoltre, vengono mostrate la retta di regressione lineare e la sua equazione.

Se vengono applicate correnti sufficienti per brevi intervalli di tempo, allora $dE/D\sqrt{t}$ può essere considerato lineare, così come il curva di titolazione

coulometrica nell'intervallo di composizione coinvolti in quel passaggio. Con queste condizioni, l'equazione (1) può essere semplificata in:

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (2)$$

Qui, (S) è la durata dell'impulso di corrente; n_m (mol) è il numero di moli; V_m (cm^3/mol) è il volume molare dell'elettrodo; S (cm^2) è l'area dell'elettrodo; ΔE_s (V) è la variazione di tensione in regime stazionario, dovuta

all'impulso di corrente e ΔE_T (V) è la variazione di tensione durante l'impulso di corrente costante, eliminando il iR caduta.

ANALISI SETUP

Per gli esperimenti è stato utilizzato un Autolab PGSTAT302N, insieme a una batteria commerciale agli ioni di litio da 2,2 Ah di Enix Energies, con una

tensione nominale di 3,75 V e un'energia nominale di 8,25 Wh.

LA PROCEDURA NOVA

La procedura NOVA GITT consiste in impulsi di carica galvanostatici, ciascuno della durata di 10 minuti, seguiti da 10 minuti di tempo di rilassamento, senza che la corrente passi attraverso la cella; da OCP a 4,2 V. Quindi, vengono applicati i passaggi di scarica GITT. Ogni fase è composta da un impulso di scarica di 10 minuti seguito da 10 minuti di riposo, senza che la corrente passi attraverso la cella. Per avere variazioni

di potenziale sufficientemente lente, è stata scelta una corrente di $C/10$, sia per carica che per scarica. Ciò significa che, con un tasso di corrente $C/10$, la batteria potrebbe essere completamente carica (o scaricata) in dieci ore. Per la batteria in esame, un tasso $C/10$ ha prodotto 220 mA di corrente per la carica e -220 mA per la scarica.

RISULTATI

La **figura 2** mostra il profilo potenziale GITT completo. La procedura inizia all'OCP ≈ 3.62 V. Quindi vengono applicati gli impulsi di carica GITT; ciascuno seguito da un periodo di relax. Qui si possono notare i potenziali calati tra gli impulsi ed i tempi di rilassamento, e che il

potenziale complessivo aumenta fino a 4,2 V. Dopo la carica, il potenziale diminuisce, a causa degli impulsi di scarica galvanostatici, seguiti ciascuno dal tempo di rilassamento, fino al raggiungimento del potenziale di 2,8 V.

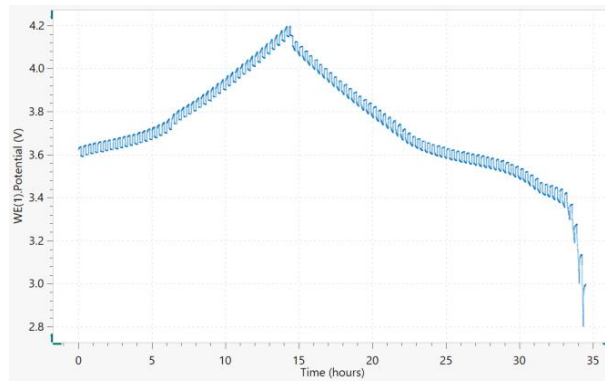


Figure 2. Curva di titolazione intermittente galvanostatica rispetto al tempo. La durata degli impulsi di carica e scarica è stata calcolata sulla base di un tasso di corrente $C/10$.

Per fare più luce sui passaggi di GITT, in **Figura 3** vengono mostrati i primi due impulsi di carica. Qui, si presume che le correnti siano così piccole che dE/D e $dE/D\sqrt{T}$ possono sfruttare l'**equazione (2)**. Nota: è possibile calcolare il potenziale crescente e il valore ΔE_t . Successivamente, viene applicata la fase di rilassamento di 10 minuti. Qui, va notato l'improvviso potenziale decremento, dovuto al iR far cadere.

Quindi, il potenziale diminuisce lentamente. Dopo il tempo di rilassamento, si verifica un improvviso aumento del potenziale. Ciò è dovuto ancora una volta al iR goccia della cella. Viene quindi applicato un ulteriore passaggio di potenziale galvanostatico di 10 minuti. Qui si nota meglio la regione lineare. Dopo il iR goccia, viene finalmente applicata la fase di rilassamento e il ΔE_s il valore può essere calcolato.

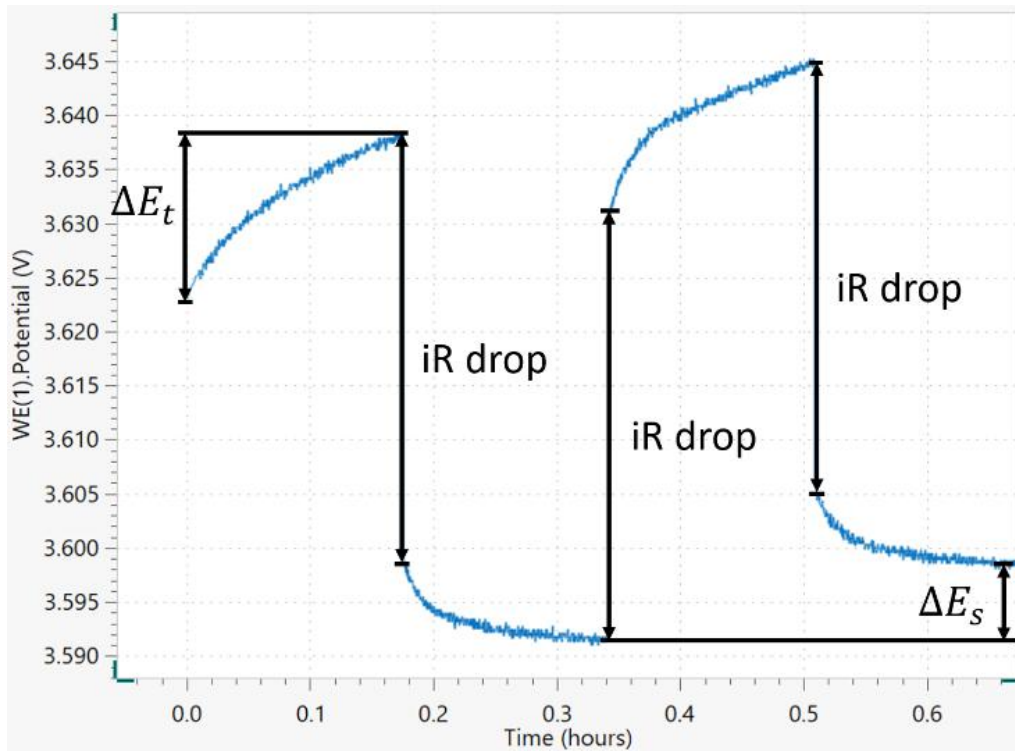


Figure 3. Primi due step di carica, ciascuno composto da 10 minuti di carica galvanostatica $C/10$, seguiti da 10 minuti di rilassamento. Viene mostrata la goccia iR , insieme a e .

NOTE

Poiché è stata utilizzata una batteria agli ioni di litio commerciale, non è stato possibile distinguere il contributo alla diffusione chimica complessiva dato dagli elettrodi positivi e negativi. Inoltre, alcune quantità come il volume molare V_m e la superficie S mancavano, per completare i calcoli delle equazioni (1) e (2).

La procedura GITT viene solitamente eseguita in una semicella, cioè costituita dall'elettrodo con il materiale attivo in esame, che diventerà l'elettrodo positivo, e

da un elettrodo negativo costituito da litio metallico, più l'elettrolita. Se possibile, è preferibile una configurazione a tre elettrodi, con una piccola briciola di litio metallico come elettrodo di pseudo-riferimento. In questo modo, conoscendo la composizione del materiale in esame e gli elettrodi di lavoro superficie, è possibile calcolare il coefficiente di diffusione chimica per gradino di potenziale dE e/o per fase di titolazione coulometrica D . In letteratura, trame di $\log(D/cm^2s^{-1})$ vs. V o vs. δ sono comuni.

CONCLUSIONI

Questa Application Note ha mostrato come AUTOLAB e NOVA potrebbero essere utilizzati per eseguire test GITT su una batteria agli ioni di litio. Qui vengono applicati impulsi di carica galvanostatici, ciascuno seguito da un tempo di rilassamento, fino al raggiungimento del limite di potenziale superiore.

Quindi vengono applicati impulsi di scarica, seguiti da un tempo di equilibratura, fino al raggiungimento del limite di tensione inferiore. Dal grafico potenziale vs. tempo si possono ottenere informazioni importanti per calcolare il coefficiente di diffusione e le grandezze dei parametri termodinamici.

RIFERIMENTI

1. CJ Wen, BA Boukamp e RA Huggins, J. elettrochimica. soc. vol. 126, n. 12, 2258 (1979);
2. w. Weppner e RA Huggins, J. elettrochimica. soc. vol. 124, n. 10, 1569, (1977);
3. Y. Zhu e C. Wang, J. Phys. Chimica. vol. 114, n. 6, 2830, (2010);
4. Z. Shen, L. Cao, CD Rahn e C.-Y. Wang, J. elettrochimica. soc. vol. 160, n. 10, A1842, (2013)

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it



Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.

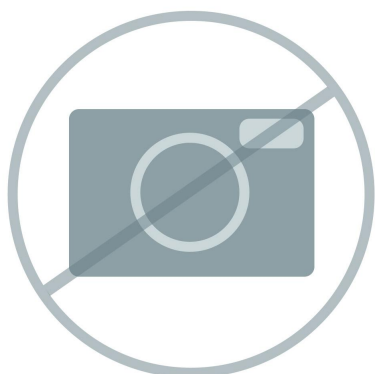


Autolab DuoCoin Cell Holder

L'Autolab DuoCoin Cell Holder ha 4 punti di contatto placcati in oro Kelvin per garantire la massima precisione nelle misurazioni per la ricerca delle batterie. Un accessorio versatile che può ospitare tutte le celle standard, con capacità per celle non standard più piccole e più grandi e possibilità di trattamento di due celle contemporaneamente.

I contatti placcati in oro e i PCB placcati in oro dell'Autolab DuoCoin Cell Holder forniscono protezione dalla corrosione e dai danni all'accessorio nel vostro laboratorio.

La configurazione sperimentale è semplificata per l'Autolab DuoCoin Cell Holder con etichette visibili degli elettrodi e connessioni dei cavi che corrispondono ai colori dei cavi del potenziostato/galvanostato dell'Autolab. L'attenzione di Autolab ai dettagli si riflette nelle pinze di superficie in silicone sul fondo dell'Autolab DuoCoin Cell Holder per fornire stabilità in una configurazione sperimentale complessa.



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 plottaggio
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.