

Application Note AN-BAT-003

Tecnica di titolazione intermittente galvanostatica (GITT) per batterie agli ioni di litio

La tecnica di titolazione intermittente galvanostatica (GITT) è un potente metodo elettrochimico ampiamente utilizzato per caratterizzare la cinetica e la termodinamica dei materiali delle batterie.

GITT ha tre principali applicazioni per le batterie agli ioni di litio (Li-ion): la determinazione del coefficiente di diffusione, l'analisi della tensione a circuito aperto (OCV) e l'analisi della sovratensione/resistenza interna. In definitiva, questa tecnica fornisce preziose informazioni sul comportamento elettrochimico dei materiali in condizioni operative realistiche,

rendendola uno strumento essenziale per ricercatori e ingegneri coinvolti nello sviluppo e nell'ottimizzazione delle batterie.

Questa Application Note presenta una panoramica di GITT, descrivendone in dettaglio i principi, le fasi procedurali e le applicazioni nel campo dello stoccaggio dell'energia. Le sezioni seguenti delineeranno la metodologia e l'analisi dei dati. Verrà mostrato INTELLO e la sua potente suite di comandi orientati alla batteria.

INTRODUZIONE

Una procedura GITT consiste in una serie di impulsi di corrente fissi che corrispondono a un tasso C noto. Ogni impulso di corrente è seguito da un tempo di rilassamento durante il quale nessuna corrente attraversa la cella. La corrente è negativa durante la

scarica e positiva durante la carica. Molto spesso, il GITT viene eseguito con una batteria a tre elettrodi (cioè contenente un elettrodo di riferimento), sebbene possa essere un esercizio utile eseguirlo anche con una batteria a due elettrodi.

MISURAZIONE

Durante l'analisi dei dati vengono fatte alcune ipotesi che influenzano le condizioni sperimentali che applichiamo alla cella durante la misurazione. Il primo è che ogni passo dell'impulso produce solo una variazione di potenziale molto piccola. Affinché ciò sia vero, la corrente deve essere piccola rispetto alla capacità della batteria, il che significa che velocità C di C/10 e C/20 sono comuni per gli impulsi di corrente. Anche la durata dell'impulso di corrente è mantenuta relativamente breve, solitamente tra 5 e 30 minuti. L'ipotesi successiva è che durante la fase di rilassamento venga raggiunto uno stato di equilibrio. Poiché il momento in cui ciò avviene è diverso per ogni cellula e sistema, la durata della fase di

rilassamento varia maggiormente. In alcuni casi possono essere minuti, in altri può essere più lungo, circa 1-2 ore, e in casi estremi, più di 10 ore. È importante tenerne conto quando si studiano nuovi materiali e adattare di conseguenza il tempo di rilassamento. Poiché una misurazione GITT completa richiede che la batteria venga portata da completamente carica a completamente scarica e viceversa, in alcuni casi può essere necessario più di un mese per completare una misurazione completa. Trattandosi di una tecnica galvanostatica, è il segnale E rispetto al tempo che viene analizzato alla fine della misurazione.

Nella **Figura 1** viene mostrato un tipico grafico GITT su una batteria a due elettrodi. Ci sono due rami nel grafico, corrispondenti il primo a quando la cella viene scaricata a una tensione di interruzione inferiore e il secondo a quando la cella viene caricata a una tensione di interruzione superiore. Una sezione ingrandita della parte di scarico del grafico è mostrata nell'inserto della **Figura 1**. Da questo inserto è chiaro che il grafico è costituito da una serie di passaggi attivi (blu) e di riposo (arancioni). Caricare e scaricare la batteria in questo modo, con una serie di impulsi di corrente, ha alcune conseguenze interessanti che consentono ai ricercatori di estrarre alcune informazioni extra dalla batteria. Questi sono descritti di seguito.

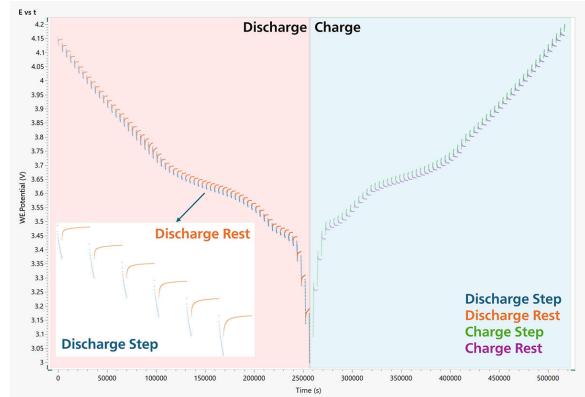


Figure 1. Profilo potenziale GITT completo di una batteria a due elettrodi scaricata e caricata con impulsi di corrente che durano 10 minuti, seguiti da un periodo di riposo di 60 minuti.

Durante un impulso di corrente negativo, il potenziale della cella diminuisce rapidamente fino a un valore proporzionale alla caduta di iR , dove R è la somma della resistenza non compensata R_u e della resistenza di trasferimento di carica R_{CT} . Successivamente, il potenziale diminuisce lentamente, a causa dell'impulso di scarica galvanostatica, al fine di mantenere un gradiente di concentrazione costante. Quando l'impulso di corrente viene interrotto (ovvero, durante il tempo di rilassamento), la composizione nell'elettrodo tende a diventare omogenea per diffusione di ioni di litio. Di conseguenza, il potenziale inizialmente aumenta improvvisamente fino a un valore proporzionale alla caduta di iR e poi continua ad aumentare lentamente fino a quando l'elettrodo non è di nuovo in equilibrio (ovvero, quando $dE/dt \approx 0$) e viene raggiunto il potenziale a circuito aperto (OCP). Quindi, viene nuovamente applicato l'impulso galvanostatico, seguito dall'interruzione della corrente. Questa sequenza di un impulso di scarica seguito da un tempo di rilassamento viene ripetuta fino a quando la batteria non è completamente scarica. Durante un impulso di corrente positivo, si verifica il contrario, che si ripete fino a quando la batteria non è completamente carica.

Nella **Figura 2** sono mostrati i primi cinque impulsi di corrente della sequenza; sono evidenziati la caduta di iR e ΔE_t – la variazione di tensione durante l'impulso di corrente, e ΔE_s – la variazione della tensione di equilibrio o di stato stazionario dovuta all'impulso di corrente. Tutti questi dati sono utili per l'analisi del grafico GITT.

ANALISI

Coefficienti di diffusione

La seguente equazione viene utilizzata per calcolare il coefficiente di diffusione in ciascuna fase (impulso più rilassamento) nella procedura GITT. La sua derivazione

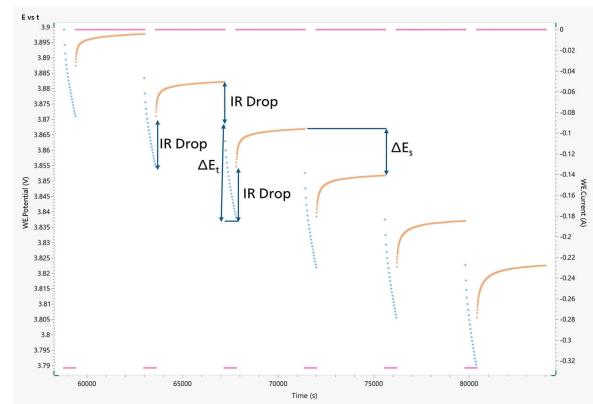


Figura 2. Qui sono mostrati i primi cinque impulsi di corrente. Le barre rosa nella parte superiore della figura si riferiscono alla corrente applicata alla cella durante ogni fase. Sono evidenziati il calo di iR , la variazione di tensione durante l'impulso di corrente e la variazione di tensione in regime stazionario dovuta all'impulso di corrente.

dalle leggi di diffusione di Fick è spiegata altrove [1–3].

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

Qui, i (A) è la corrente, V_m (cm^3/mol) è il volume molare dell'elettrodo, z_A è il numero di carica, F è la costante di Faraday (96485C/mol), e S (cm^2) è l'area dell'elettrodo. Inoltre, $dE/d\delta$ è la variazione di tensione allo stato stazionario e $dE/d\sqrt{t}$ è la variazione di tensione transitoria durante una fase di titolazione galvanostatica.

Se vengono applicate correnti sufficientemente piccole (ad esempio C/20) per brevi intervalli di tempo (ad esempio 10 minuti), allora $dE/d\sqrt{t}$ può essere considerato lineare. Con queste condizioni aggiuntive, l'equazione precedente può essere semplificata in:

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

Qui, τ (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 stato stazionario dovuta all'impulso di corrente e ΔE_t (V) la variazione di tensione durante l'impulso di corrente costante, eliminando la caduta di iR .

In genere, dopo aver determinato il coefficiente di diffusione a ogni passaggio, questo viene rappresentato graficamente in funzione dello stato di carica (SOC) o della capacità della batteria. La variazione dello stato di carica è accompagnata da cambiamenti fisici nell'elettrodo che possono influenzare la diffusione degli ioni di litio. Monitorare il coefficiente di diffusione in questo modo fornisce importanti informazioni sulle prestazioni della batteria durante l'intero ciclo di carica/scarica e aiuta i ricercatori a ottimizzare le prestazioni dei materiali.

Potenziale di circuito aperto

L'OCP di un materiale a diversi stati di carica viene determinato con grande precisione durante la procedura GITT e contiene alcune interessanti informazioni termodinamiche sul materiale della batteria [1].

In questo contesto, l'OCP può anche essere definito come la differenza di potenziale chimico (μ) degli ioni di litio nel catodo e nell'anodo:

$$V(x) = \frac{\mu_{Li}^{Cathode}(x) - \mu_{Li}^{Anode}(x)}{e}$$

In questa equazione, x è la quantità di litio nella batteria ed è l'entità della carica elettronica.

Rappresentare graficamente questo dato anche in funzione dello stato di carica (SOC) o della capacità è

uno strumento utile per rivelare i cambiamenti nella reazione elettrochimica della batteria durante il suo ciclo di carica.

Sovratensione e resistenza interna

Oltre all'OCP, può essere utile anche osservare la sovratensione a ogni passo. La sovratensione è definita come la differenza tra la tensione di cella

misurata alla fine dell'impulso di corrente (E_{meas}) e la tensione alla fine della fase di rilassamento (E_{eq}) [1].

$$\eta = |E_{meas} - E_{eq}|$$

Considerare la sovratensione in funzione dello stato di carica (SOC) e dell'OCP può rivelare variazioni cinematiche e termodinamiche che a volte risultano nascoste osservando solo la sovratensione

isolatamente. È anche possibile considerare le variazioni della resistenza interna, il che equivale essenzialmente a normalizzare la sovratensione alla corrente applicata:

$$Internal\ Resistance\ (\Omega) = \frac{\eta}{i_{applied}}$$

Tabella 1. Dettagli dei campioni di batterie misurati in questo studio.

Campione	Numero di elettrodi	Form	Capacità / mAh
1	Due	Cylinder	3270
2	Tre	Pouch	4150

ANALISI

Per illustrare il principio di una misurazione GITT, la tecnica è stata eseguita su due batterie con due e tre elettrodi, rispettivamente, utilizzando VIONIC powered by INTELLO. Esistono due procedure predefinite nella libreria INTELLO pensate per GITT: una su una batteria a due elettrodi e una su una batteria a tre elettrodi. I parametri principali sono la frequenza di carica (C-rate), la durata dell'impulso e la durata di riposo, le cui scelte appropriate sono discusse nella sezione di misurazione precedente. Sono inoltre rapidamente disponibili i cut-off di

tensione, che sono correlati alla batteria in esame (continua a leggere per alcuni esempi). Per la procedura a 3 elettrodi, vengono forniti i cut-off sia per il segnale WE-Second Sense (S2) che per il segnale WE-potential. Infine, sono disponibili i parametri per la regolazione della frequenza di campionamento dinamica. I grafici standard sono preimpostati per praticità. Sebbene in Application Note ci concentriamo principalmente su INTELLO, lo stesso approccio sarebbe possibile con uno strumento Autolab e NOVA.

Tabella 2. Dettagli sperimentali utilizzati in questa Application Note.

Sample	C-rate	Pulse duration / min	Rest duration /min
1	C/10	10	60
2	C/10	10	10

In entrambi i casi studiati, i campioni sono stati caricati completamente con una temperatura costante di 0,5°C prima di effettuare la misurazione GITT. Nel caso del **campione 1**, è stato quindi scaricato da 4,2 V a 3 V

e quindi caricato nuovamente a 4,2 V. Il **campione 2**, che ha una composizione chimica diversa, è stato scaricato da 3,65 V a 2,5 V e quindi caricato nuovamente a 3,65 V.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il profilo GITT del **campione 1** (la batteria a due elettrodi) è presentato nella **Figura 3**. Le condizioni erano soddisfatte in modo tale che fosse possibile calcolare l'OCP, la sovratensione e la resistenza interna, quindi tracciare questi dati rispetto al SOC. Tuttavia, poiché si tratta di una batteria a due elettrodi, non è possibile separare i contributi di diffusione dall'anodo e dal catodo, quindi è impossibile calcolare il coefficiente di diffusione.

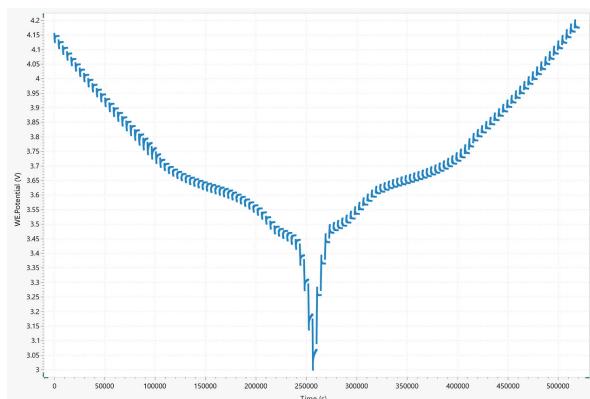


Figure 3. Profilo GITT del campione 1, una batteria a due elettrodi con una capacità di 3270 mAh.

Il profilo GITT del campione 2 è mostrato nella Figura

4. Sono presenti tre segnali potenziali in INTELLO: WE.potential, S2.potential e WE-S2.potential. La connessione standard alla batteria a tre elettrodi è stata effettuata dove WE+S è collegato al terminale positivo, CE+S2 è collegato al terminale negativo e RE è collegato all'elettrodo di riferimento. Il segnale WE.potential (da S a R) è il potenziale al catodo e il segnale S2.Potential (da S2 a R) è il potenziale all'anodo. Se il potenziale S2 viene sottratto dal potenziale WE, viene calcolata la tensione sull'intera batteria (ovvero il segnale potenziale WE-S2). Quindi, in questo caso, il profilo GITT è il potenziale WE-S2 rispetto a t. Ma l'analisi descritta può anche essere eseguita indipendentemente su ciascun segnale potenziale, WE-RE e S2-RE, fornendo informazioni sulla diffusione di uno o due materiali semicellulari.

Anche se i dati sperimentali ci permetterebbero di effettuare ulteriori analisi e di calcolare i coefficienti di diffusione, purtroppo in questo caso non è stato

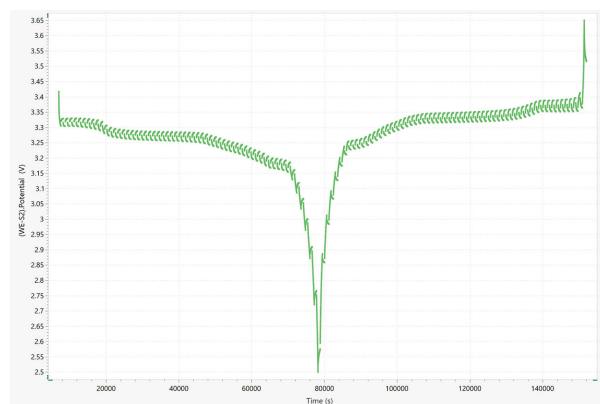


Figure 4. Profilo GITT del campione 2, una batteria a tre elettrodi con una capacità di circa 4150 mAh.

possibile perché la superficie e il volume molare non sono stati forniti dal produttore della batteria utilizzata in questo esperimento.

RIFERIMENTI

1. Kim, J.; Park, S.; Hwang, S.; et al. Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2021**, *13* (1), 19–31. [DOI:10.33961/jecst.2021.00836](https://doi.org/10.33961/jecst.2021.00836)
2. Shen, Z.; Cao, L.; Rahn, C. D.; et al. Least Squares Galvanostatic Intermittent Titration Technique (LS-GITT) for Accurate Solid Phase Diffusivity Measurement. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (10), A1842. [DOI:10.1149/2.084310jes](https://doi.org/10.1149/2.084310jes)
3. Zhu, Y.; Wang, C. Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (6), 2830–2841. [DOI:10.1021/jp9113333](https://doi.org/10.1021/jp9113333)

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



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

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



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.