

# 定電流間欠滴定法(GITT)

リチウムイオン(Li-ion)電池は、そのエネルギーレベルが比較的高く、電力性能も高いため、最も調査の進んだエネルギー貯蔵デバイスの1つとなっています。充電中、リチウムイオンは電解質を通して+電極から-電極へと移動させられます。放電中、リチウムイオンは逆向きに動き、-電極から+電極へと移動します。電極表面では、バルクへのLi-ionの拡散が起こります。ここで、Li-ion電池の性能は、電極に

存在する活性な物質の拡散係数に最も大きく依存します。したがって、電極材料の化学拡散係数を知ることか、大変重要です。また、電極材料の熱力学特性かわかれは、電気化学的挙動かより詳細にわかります。定電流間欠性滴定法(GITT)は熱力学的パラメータと、拡散係数などの動的パラメータの両方を取得するのに役立つ測定法です。[1,2]

## GITT手順

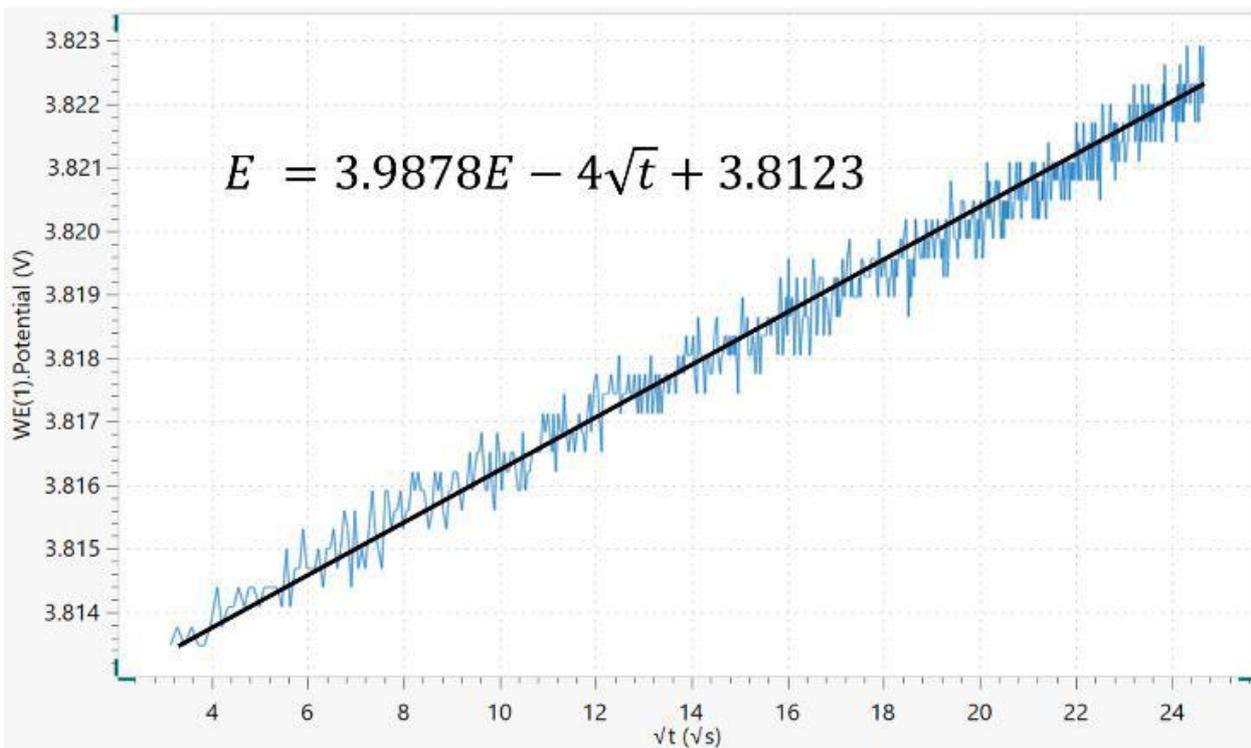
GITTの手順は、電流ハルスと、そのあとに続く電流がいっさいセルを通過しない緩和時間の連続で構成されます。電流は充電中+で、放電中は-となります。フラスの電流ハルスのときに、セルの電位が*iR*の低下に比例した値まで急上昇します。ここで*R*は、補正なしの抵抗値*R<sub>u</sub>*と電荷移動抵抗*R<sub>ct</sub>*の合計です。そのあと、電位は、一定の濃度勾配を維持するために、定電流充電ハルスによりゆっくりと上昇します。緩和時間中など、電流ハルスが中断されると、Li-ionの拡散により電極の組成が均質になる傾向があります。その結果、電位は*iR*の低下に比例した値まで急降下し、そのあとゆっくりと低下して、電極が再び平衡状態(i.e., when  $dE/dt = 0$ )に戻り、開回路電位(OCP)に達します。そのあと再び、定電流でハルスをかけ、それから電流を中断します。

この一連の充電ハルスとそれに続く緩和時間の流れか、電池が100%充電されるまで繰り返されます。マイナスの電流ハルスのときは、逆のことか起こります。セルの電位が*iR*の低下に比例した値まで急降下します。そのあと電位は、定電流放電ハルスによりゆっくりと降下します。緩和時間中、電位は*iR*の低下に比例した値だけ急上昇し、それからゆっくりと上昇して電極が再び平衡状態( $dE/dt = 0$ のときなど)に戻り、セルのOCPに達します。そのあと定電流ハルスかかけられ、それに電流の中断が続きます。この一連の放電ハルスとそれに続く緩和時間の流れか、電池が100%放電されるまで繰り返されます。化学拡散係数は、以下の式により、各ステップで計算されます:[1-3]

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

ここで*i* (A)は電流、*V<sub>m</sub>* (cm<sup>3</sup>/mol)は電極のモル体積、*zA*は電荷数、*F*(96485C/mol) はファラデー定数、*S* (cm<sup>2</sup>)は電極面積です。また、*dE/dδ*は各滴定ステップ *δ*のあとに測定した定常電圧*E* (V)をプロットして得られる電量滴定曲線の勾配で、*dE/d√t*は電流ハルスの持続時間*t* (s)中の電位*E*

(V)をプロットして線形化した勾配です。図1は、電位と時間の平方根をプロットした例です。NOVAで提供されている線形回帰ツールを使うと、 $\Delta Et$ に関する情報が定電流ハルスと時間の平方根の勾配から得られます [4]。



**Figure 1.** Potential vs.  $\sqrt{t}$  plot. In addition, the linear regression line and its equation are shown.

十分に小さな電流を短い時間かけると、*dE/d√t*は直線と見なすことかてき、このステップにおける組成のあいたの電量滴定曲線も直線と見なすことかて

きます。この条件下において、式 (1) は以下のように簡略化てきます:

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

ここで(*s*)は電流ハルスの持続時間、*nm*(mol)はモル数、*V<sub>m</sub>*(cm<sup>3</sup>/mol)は電極のモル体積、*S*(cm<sup>2</sup>)は電極面積、 $\Delta E_s$ (V)は電流ハルスによる定常電圧の変化

、 $\Delta Et$ (V)は*iR*の低下を排除した、電流ハルスか一定のときの電圧の変化を表しています。

## 装置構成

実験には、Autolab PGSTAT302Nに、Enix Energiesの市販品で、公称電圧3.75 V、公称電力

8.25 Whの2.2 AhLi-ion電池を組み合わせ採用しました。

## NOVA手順

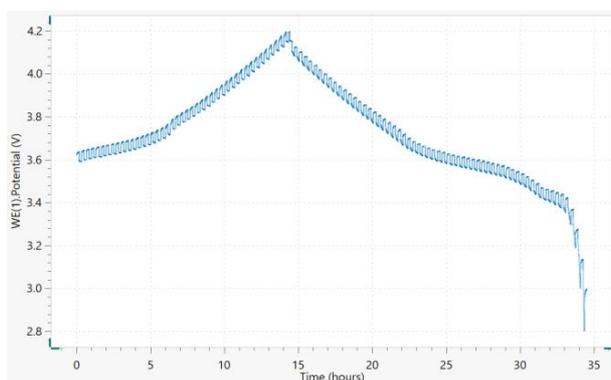
NOVA GITT手順では、10分間ずつ定電流充電ハルスをかけ、そのあとにセルを電流かいつさい通過しない緩和時間を10分間設けて、電位をOCPから4.2 Vまで上げています。そのあとGITT放電ステップを実行します。放電ステップでは10分間ずつ放電ハルスをかけ、そのあとにセルを電流かいつさい通過しない緩和時間を10分間設けます。電位が十分ゆっく

り変化するように、充電の場合も放電の場合も、電流CレートはC/10を選択しました。これはつまり、電流CレートがC/10だと、電池は10時間で完全に充電(または放電)できるということです。調査した電池の場合、C/10のレートで220 mAの電流を充電、-220 mAを放電することになりました。

## 結果

図2はGITTの電位変化を完全に表したものです。測定はOCP = 3.62Vから始まり、そのあとGITT充電ハルスをかけ、さらに緩和時間が続きます。ここでは、ハルスをかけたときと緩和時間のあいたに電位降

下が見られ、全体で電位は4.2Vまで上昇しています。充電されたあとは、定電流放電ハルスにより電位が降下して、そのあと緩和時間があつて電位が2.8 Vに達します。

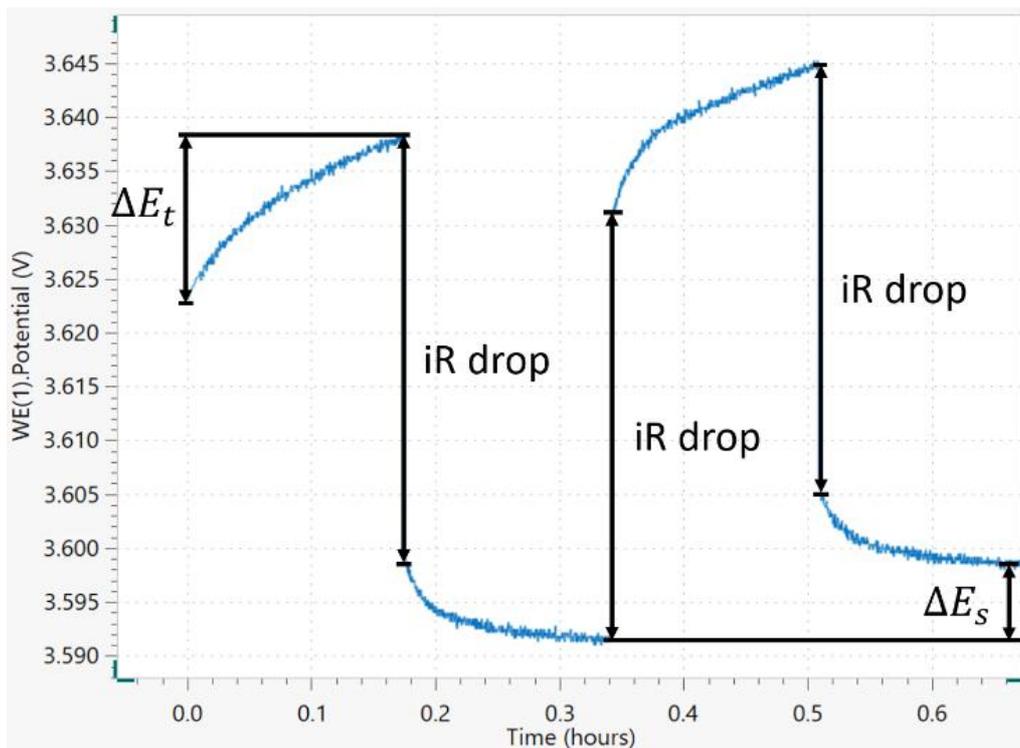


**Figure 2.** Galvanostatic intermittent titration curve vs. time The duration of the charge and discharge pulses have been calculated based on a C/10 current rate.

GITTのステップをより明確にするために、図3に最初の2つの充電ハルスを示しました。

ここでは、電流が十分に小さく、 $dE/d$  および  $dE/d$  が線形になって、式(2) が適用できると仮定します。電位上昇と  $\Delta E_t$  の値が計算できることに注目します。そのあと、10分間の緩和時間のステップを設けます。このとき、 $iR$  の低下により電位の急降下があることに注目しなければなりません。そのあと、電

位はゆっくりと低下していきます。それから緩和時間があって、電位が急上昇します。これもセルの  $iR$  の低下によるものです。さらに10分間、定常電位ステップがあります。ここでは、線形の範囲に注目したほうがいいでしょう。 $iR$  の低下のあと、緩和時間を最終的に設けます。 $\Delta E_t$  の値も計算で求められます。



**Figure 3.** First two charge steps, each composed by 10 minutes of C/10 galvanostatic charge, followed by 10 minutes of relaxation time. The  $iR$  drop is shown, together with the  $\Delta E_t$  and  $\Delta E_s$ .

## 考察

市販のLi-ion電池を使用したのも、プラスの電極とマイナスの電極によって起こる化学拡散全体への寄与を見極めることはできませんでした。また、式(1) および (2) によって計算するために必要なモル体積  $V_m$  や表面積  $S$  などの値が欠けているものもあります。GITTの手順は通常、今回調査で使用した活性な物質を含む電極でできている、電解質を用いた半電池で行われ、この電極が金属リチウムでできたフラ

スの電極とマイナスの電極になります。できれば、小さな金属リチウム片が擬参照電極として機能する、三電極の装置が好ましいでしょう。この方法では、調査で使った材料の組成と作用電極の表面積がわかっているため、電位変化  $dE$  ことの化学拡散係数  $D$  および/または電量滴定変化  $dQ$  ことの化学拡散係数  $D$  が計算できます。文献では、 $\log(D/cm^2s^{-1})$  対  $V$ 、または対  $V$  のプロットが一般的です。

## 結論

本アプリケーションノートでは、AUTOLABとNOVAからLiion電池で行うGITTテストにどのように使えるかを示しました。ここでは、定電流充電ハルスをかけ、そのたびに緩和時間を挟んで、電位の上限に到達させています。その後放電ハルスをかけ

、平衡時間を挟んで、電位の下限に到達させました。電位 vs. 時間のプロットから、拡散係数および熱力学パラメータを計算するのに必要な情報が得られます。

## 参考文献

1. C.J. Wen, B.A. Boukamp and R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. Vol. 126, No. 12, 2258 (1979);
2. W. Weppner and R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. Vol. 124, No. 10, 1569, (1977);
3. Y. Zhu and C. Wang, J. Phys. Chem. Vol. 114, No. 6, 2830, (2010);
4. Z. Shen, L. Cao, C.D. Rahn and C.-Y. Wang, J. Electrochem. Soc. Vol. 160, No. 10, A1842, (2013)

## CONTACT

メトロームジャパン株式会社  
143-0006 東京都大田区平  
和島6-1-1  
null 東京流通センター アネ  
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp



### Autolab PGSTAT302N

This high end, high current potentiostat/galvanostat, with a compliance voltage of 30 V and a bandwidth of 1 MHz, combined with our FRA32M module, is specially designed for electrochemical impedance spectroscopy.

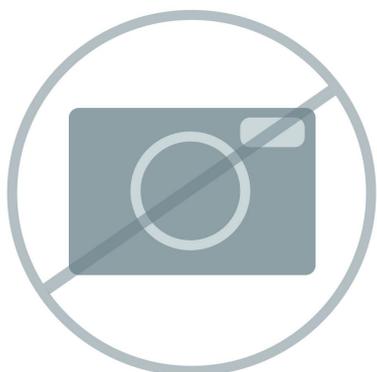
The PGSTAT302N is the successor of the popular PGSTAT30. The maximum current is 2 A, the current range can be extended to 20 A with the BOOSTER20A, the current resolution is 30 fA at a current range of 10 nA.



### **Autolab DuoCoin Cell Holder**

The Autolab DuoCoin Cell Holder has 4-point Kelvin gold-plated contacts to assure the highest precision measurements for your battery research. A versatile accessory that can accommodate all standard cells sizes with capacity for smaller and larger non-standard cells and two cells can be processed at one time. Autolab DuoCoin Cell Holder gold plated contacts and gold plated PCB provide protection from corrosion and damage to the accessory in your busy laboratory.

Experimental set up is simplified with the Autolab DuoCoin Cell Holder with visible electrode labels and cable connections that correspond to the Autolab potentiationstat/galvanostat cable colors. Autolab's attention to detail is reflected in the silicon surface grippers on the bottom of the Autolab DuoCoin Cell Holder to provide stability in a complex experiment set up.



### **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



### **Autolab PGSTAT204**

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module.

The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.