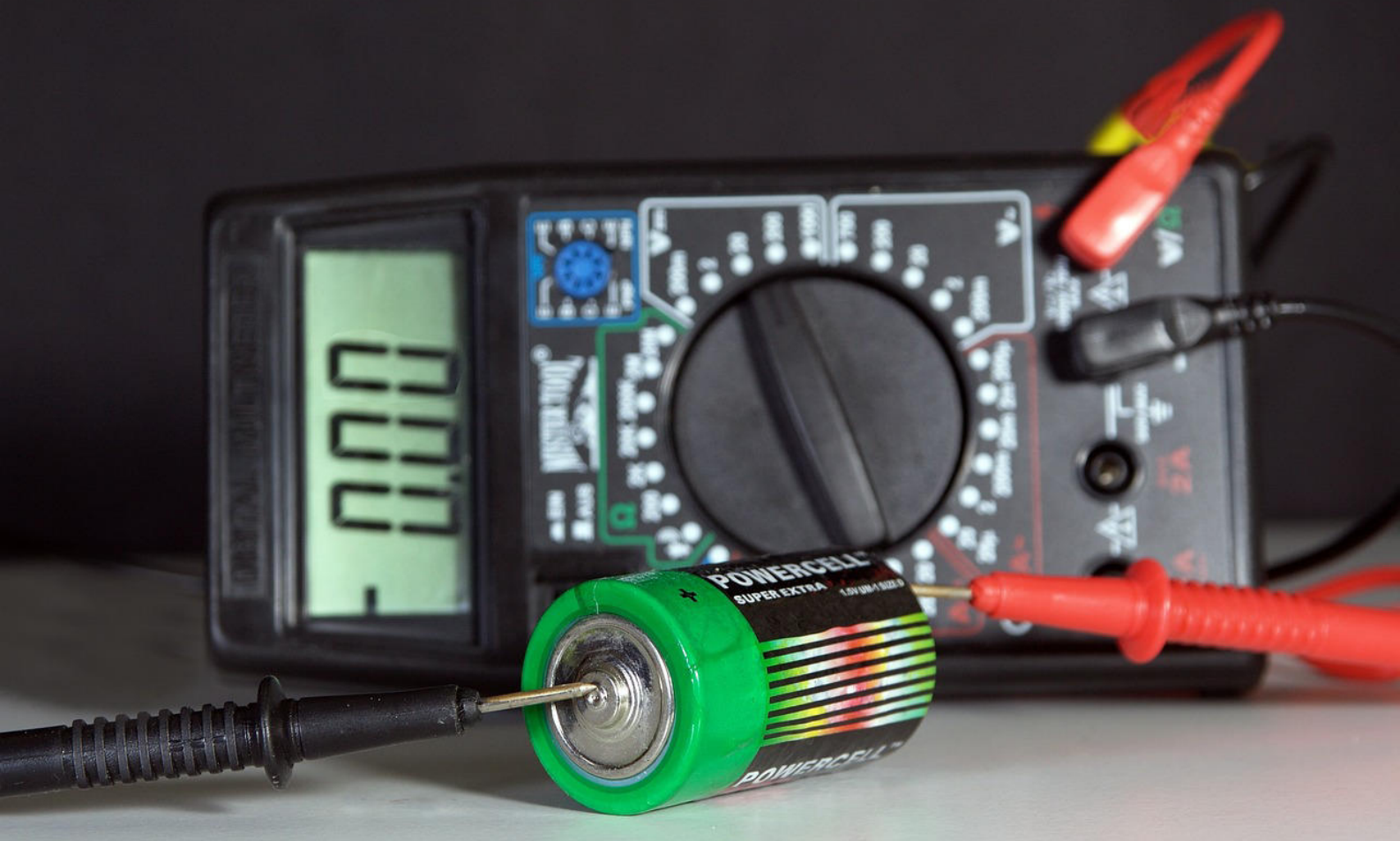




Application Note AN-BAT-003

Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT) für Li-Ionen-Batterien

Die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT) ist eine leistungsstarke elektrochemische Methode, die häufig zur Charakterisierung der Kinetik und Thermodynamik von Batteriematerialien eingesetzt wird.

Die GITT hat drei Hauptanwendungen für Lithium-Ionen-Batterien: die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, die Analyse der Leerlaufspannung (open-circuit voltage, OCV) sowie die Untersuchung der Überspannung und des Innenwiderstands. Letztlich liefert diese Technik wertvolle Einblicke in das elektrochemische Verhalten von Materialien unter realistischen

Betriebsbedingungen und ist damit ein unverzichtbares Werkzeug für Forscher und Ingenieure, die an der Entwicklung und Optimierung von Batterien beteiligt sind.

Diese Application Note gibt einen Überblick über die GITT und erläutert die zugrunde liegenden Prinzipien, Verfahrensschritte und Anwendungen im Bereich der Energiespeicherung. In den folgenden Abschnitten werden die Methodik und die Datenanalyse beschrieben. Dabei wird auch die Software INTELLO und seine leistungsstarke Bibliothek an batterieorientierten Befehlen vorgestellt.

EINFÜHRUNG

Ein GITT-Verfahren besteht aus einer Reihe von festen Stromimpulsen, die einer bekannten C-Rate entsprechen. Auf jeden Stromimpuls folgt eine Relaxationszeit, während der kein Strom durch die Zelle fließt. Der Strom ist während der Entladung negativ und während der Ladung positiv. Meistens

MESSUNG

Bei der Analyse der Daten werden einige Annahmen getroffen, die die Versuchsbedingungen beeinflussen, die während der Messung an die Zelle angelegt werden. Die erste Annahme ist, dass jeder Stromimpuls nur eine sehr geringe Potentialänderung verursacht. Damit das zutrifft, muss der Strom im Verhältnis zur Kapazität der Batterie klein sein – daher sind C-Raten von $C/10$ oder $C/20$ für die Stromimpulse üblich. Zudem wird die Länge des Stromimpulses relativ kurzgehalten, in der Regel zwischen 5 und 30 Minuten.

Die nächste Annahme ist, dass während des Relaxationsschritts ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Da die Zeit, die dafür benötigt wird, für jede Zelle und jedes System unterschiedlich ist, variiert die

wird die GITT an einer Drei-Elektroden-Batterie (d. h. einer Batterie mit einer Referenzelektrode) durchgeführt, obwohl es auch sinnvoll sein kann, die Methode an einer Zwei-Elektroden-Batterie durchzuführen.

Länge des Relaxationsschritts entsprechend stärker. In einigen Fällen kann sie Minuten betragen, in anderen etwa 1-2 Stunden und in extremen Fällen sogar mehr als 10 Stunden. Es ist wichtig, dies bei der Untersuchung neuer Materialien zu berücksichtigen und die Relaxationszeit entsprechend anzupassen. Da eine vollständige GITT-Messung voraussetzt, dass die Batterie vom vollgeladenen Zustand bis zur vollen Entladung und wieder zurück zum vollständig geladenen Zustand gebracht wird, kann es in manchen Fällen länger als einen Monat dauern, eine komplette Messung durchzuführen. Da es sich um ein galvanostatisches Verfahren handelt, wird am Ende der Messung das Signal E vs. Zeit analysiert.

In **Abbildung 1** ist ein typisches GITT-Diagramm für eine Zwei-Elektroden-Batterie dargestellt. Das Diagramm weist zwei Zweige auf. Der erste Zweig entspricht der Entladung der Zelle bis zu einer unteren Cutoff-Spannung, und der zweite der Ladung der Zelle bis zu einer oberen Cutoff-Spannung. Ein vergrößerter Ausschnitt des Entladebereichs des Diagramms ist links unten in **Abbildung 1** dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Darstellung aus einer Reihe von aktiven (blau) und ruhenden (orange) Schritten besteht. Das so durchgeführte Laden und Entladen der Batterie mit einer Serie von Stromimpulsen, hat einige interessante Auswirkungen, die es den Forschern ermöglichen, einige zusätzliche Informationen aus der Batterie zu gewinnen. Diese werden im Folgenden beschrieben.

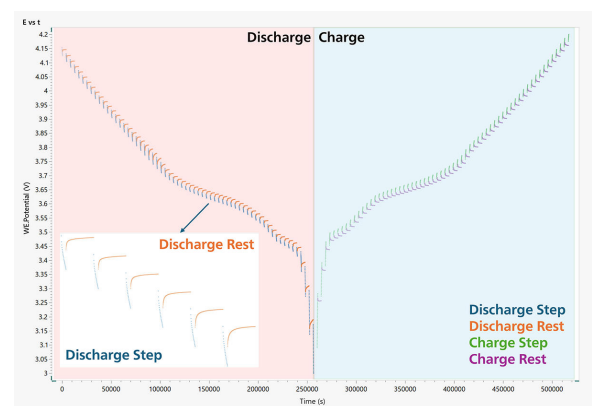


Abbildung 1. Vollständiges GITT-Potentialprofil einer Zwei-Elektroden-Batterie, die mit Stromimpulsen von 10 Minuten Dauer entladen und geladen wird, gefolgt von einer 60-minütigen Ruhephase.

Während eines negativen Stromimpulses fällt das Zellpotential schnell auf einen Wert ab, der proportional zum iR -Abfall ist, wobei R die Summe aus dem unkompenzierten Widerstand R_u und dem Ladungsübertragungswiderstand R_{CT} darstellt. Anschließend sinkt das Potential langsam ab, verursacht durch den galvanostatischen Entladeimpuls, um einen konstanten Konzentrationsgradienten aufrechtzuerhalten. Wenn der Strompuls unterbrochen wird (d. h. während der Relaxationszeit), neigt die Zusammensetzung in der Elektrode dazu, sich durch Li-Ionen-Diffusion zu homogenisieren. Infolgedessen steigt das Potential zunächst plötzlich auf einen Wert, der proportional zum iR -Abfall ist, und nimmt dann langsam weiter zu, bis sich die Elektrode wieder im Gleichgewicht befindet (d. h. wenn $dE/dt \approx 0$) und das Leerlaufpotential (*open circuit potential*, OCP) erreicht ist. Danach wird erneut ein galvanostatischer Impuls angelegt, gefolgt von einer Stromunterbrechung. Diese Abfolge eines Entladeimpulses gefolgt von einer Relaxationszeit wird so lange wiederholt, bis die Batterie vollständig entladen ist. Bei einem positiven Stromimpuls verhält es sich umgekehrt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Batterie vollständig geladen ist.

In **Abbildung 2** sind die ersten fünf Stromimpulse der Sequenz dargestellt; hervorgehoben sind der iR -Abfall sowie ΔE_t – die Spannungsänderung während des Stromimpulses – und ΔE_s – die Änderung der Gleichgewichtsspannung (*steady-state*) infolge des Stromimpulses. Alle diese Größen sind nützlich für die Analyse des GITT-Diagramms.

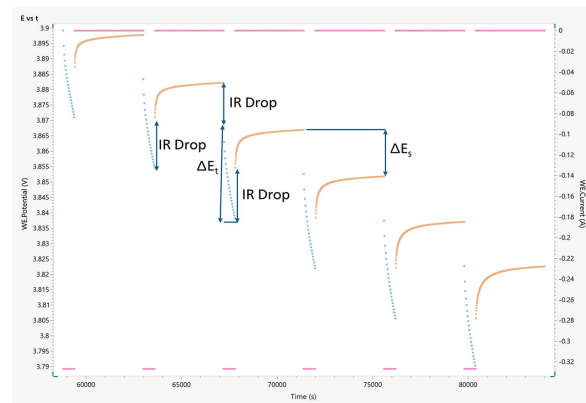


Abbildung 2. Hier sind die ersten fünf Stromimpulse dargestellt. Die rosafarbenen Balken oben in der Abbildung beziehen sich auf den Strom, der während jedes Schritts an die Zelle angelegt wird. Hervorgehoben sind der iR -Drop, die Spannungsänderung während des Stromimpulses und die Spannungsänderung im Gleichgewichtszustand der Spannung aufgrund des Stromimpulses.

ANALYSE

Diffusionskoeffizienten

Die folgende Gleichung wird zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei jedem Schritt (Stromimpuls plus Relaxation) im GITT-Verfahren

verwendet. Ihre Herleitung aus den Fick'schen Diffusionsgesetzen wird an anderer Stelle erläutert [1-3].

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

Dabei ist i (A) der Strom, V_m (cm³/mol) das molare Volumen der Elektrode, z_A die Ladungszahl, F die Faraday-Konstante (96485 C/mol) und S (cm²) die Elektrodenfläche. Außerdem ist $dE/d\delta$ die Änderung der Gleichgewichtsspannung und dE/dt die transiente Spannungsänderung während eines

Stromimpulses.

Wenn ausreichend kleine Ströme (z. B. C/20) für kurze Zeitintervalle (z. B. 10 Minuten) angelegt werden, kann dE/dt als linear betrachtet werden. Unter diesen zusätzlichen Bedingungen lässt sich die vorherige Gleichung vereinfachen zu:

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

Dabei ist τ (s) die Dauer des Stromimpulses, n_m (mol) die Stoffmenge, V_m (cm³/mol) das molare Volumen der Elektrode, S (cm²) die Elektrodenfläche, E_s (V) die Änderung der Gleichgewichtsspannung infolge des Strompulses und E_t (V) die Spannungsänderung während des konstanten Stromimpulses – unter Ausschluss des iR -Abfalls.

Typischerweise wird der Diffusionskoeffizient nach jedem Schritt bestimmt und anschließend als Funktion des Ladezustands (SOC) oder der

Kapazität der Batterie dargestellt. Der sich ändernde Ladezustand geht mit physikalischen Veränderungen in der Elektrode einher, die die Diffusion von Lithiumionen beeinflussen können. Die Überwachung des Diffusionskoeffizienten auf diese Weise liefert wichtige Einblicke in die Batterieleistung über den gesamten Lade-/Entladezyklus hinweg und hilft Forschern, die Leistung der Materialien zu optimieren.

Leerlaufpotential (open circuit potential, OCP)

Das OCP eines Materials bei verschiedenen Ladezuständen wird während des GITT-Verfahrens sehr genau bestimmt und enthält einige interessante thermodynamische Informationen über das

Batteriematerial [1].

In diesem Zusammenhang kann das OCP auch als die chemische Potentialdifferenz ($\Delta\mu$) der Lithiumionen in der Kathode und Anode definiert werden:

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

ANALYSE

In dieser Gleichung steht x für die Lithiummenge in der Batterie und e für die Größe der elektrischen Ladung.

Die Darstellung dieser Gleichung als Funktion des

SOC oder der Kapazität ist ein nützliches Tool, um Veränderungen in der elektrochemischen Reaktion der Batterie während des Zyklus aufzuzeigen.

Überspannung und Innenwiderstand

Zusätzlich zum OCP kann es auch hilfreich sein, die Überspannung bei jedem Schritt zu beachten. Die Überspannung ist definiert als die Differenz

zwischen der gemessenen Zellspannung am Ende des Stromimpulses (E_{meas}) und der Spannung am Ende der Relaxationsschritts (E_{eq}) [1].

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

ANALYSE

Die Betrachtung der Überspannung als Funktion des SOC sowie des OCP kann kinetische und thermodynamische Veränderungen aufzeigen, die bei isolierter Betrachtung der Überspannung

manchmal verborgen bleiben. Alternativ kann man auch Änderungen des Innenwiderstands betrachten, was im Wesentlichen einer Normierung der Überspannung auf den angelegten Strom entspricht:

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

Tabelle 1. Einzelheiten zu den in dieser Studie gemessenen Batterieproben.

Probe	Anzahl der Elektroden	Form	Kapazität / mAh
1	Zwei	Zylinder	3270
2	Drei	Pouch	4150

Zur Veranschaulichung des Prinzips einer GITT-Messung wurde die Technik an zwei Batterien mit jeweils zwei bzw. drei Elektroden mit dem VIONIC-Messsystem unter Verwendung der Software INTELLO durchgeführt. In der INTELLO-Bibliothek gibt es zwei Standardprozeduren, die für GITT vorgesehen sind: eine für eine Zwei-Elektroden-Batterie und eine für eine Drei-Elektroden-Batterie. Die wichtigsten Parameter sind die C-Rate, die Impulsdauer und die Ruhezeit, deren geeignete Wahl im obigen Abschnitt zur Messung erläutert wird. Ebenfalls schnell verfügbar sind die Cutoff-

Spannungen, die sich auf die untersuchte Batterie beziehen (lesen Sie weiter, für einige Beispiele). Für die 3-Elektroden-Prozedur sind Grenzwerte für die Signale WE-Second Sense (S2) und WE.potential angegeben. Schließlich sind Parameter zur Einstellung der dynamischen Abtastrate verfügbar. Die Standarddiagramme sind zur Vereinfachung bereits vordefiniert. Obwohl wir uns in dieser Application Note hauptsächlich auf INTELLO konzentrieren, wäre der gleiche Ansatz auch mit einem Autolab-Gerät und der Software NOVA möglich.

Tabelle 2. Experimentelle Details, die in dieser Application Note verwendet wurden.

Probe	C-Rate	Pulsdauer / min	Ruhezeit /min
1	C/10	10	60
2	C/10	10	10

In beiden untersuchten Fällen wurden die Proben vor der GITT-Messung mit konstant 0,5 C vollständig aufgeladen. **Probe 1** wurde dann von 4,2 V auf 3 V entladen und anschließend wieder auf 4,2 V

geladen. **Probe 2**, die eine andere chemische Zusammensetzung aufweist, wurde von 3,65 V auf 2,5 V entladen und anschließend wieder auf 3,65 V geladen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das GITT-Profil von **Probe 1** (der Zwei-Elektroden-Batterie) ist in **Abbildung 3** dargestellt. Die Bedingungen wurden so gewählt, so dass es möglich war, das OCP, die Überspannung und den Innenwiderstand zu berechnen und diese Daten dann gegen den SOC aufzutragen. Da es sich jedoch um eine Zwei-Elektroden-Batterie handelt, ist es nicht möglich, die Diffusionsbeiträge von Anode und Kathode zu trennen, weshalb die Berechnung des Diffusionskoeffizienten unmöglich ist.

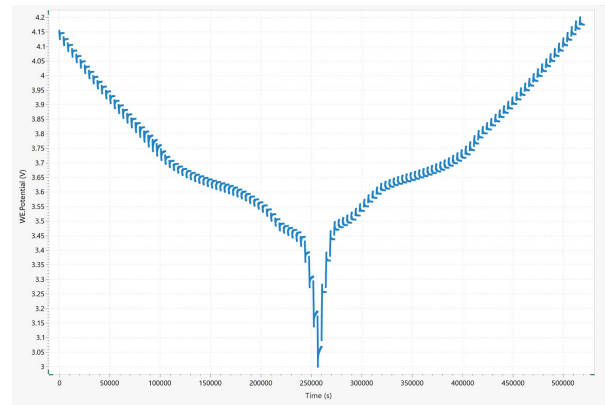


Abbildung 3. GITT-Profil von Probe 1, einer Zwei-Elektroden-Batterie mit einer Kapazität von 3270 mAh.

Das GITT-Profil von **Probe 2** ist in **Abbildung 4** dargestellt. In INTELLO gibt es drei Potentialsignale: WE.potential, S2.potential und WE-S2.potential. Die Standardverbindung zur Drei-Elektroden-Batterie wurde so hergestellt, dass WE+S mit dem Pluspol, CE+S2 mit dem Minuspol und RE mit der Referenzelektrode verbunden war. Das Signal WE.potential (S nach R) entspricht dem Potential an der Kathode, während das Signal S2.potential (S2 nach R) das Potential an der Anode darstellt. Wenn S2.potential vom WE.potential subtrahiert wird, ergibt sich die Spannung über die gesamte Batterie (also das Signal WE-S2.potential). In diesem Fall ist das GITT-Profil also die WE-S2-Spannung in Abhängigkeit der Zeit. Die beschriebene Analyse kann aber auch unabhängig für jedes Spannungssignal (WE-RE und S2-RE) durchgeführt werden, was Aufschluss über die Diffusion von einem oder zwei Halbzellenmaterialien gibt.

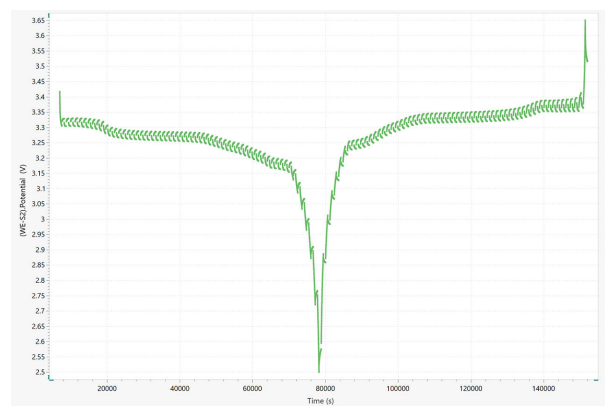


Abbildung 4. GITT-Profil der Probe 2, einer Drei-Elektroden-Batterie mit einer Kapazität von etwa 4150 mAh.

Obwohl die experimentellen Daten eine weitere Analyse und die Berechnung der Diffusionskoeffizienten ermöglichen würden, war dies in diesem Fall leider nicht möglich, da die

Oberfläche und das molare Volumen vom Hersteller der in diesem Experiment verwendeten Batterie nicht zur Verfügung gestellt wurden.

REFERENZEN

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
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
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

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.





Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.