



Application Note AN-BAT-003

Técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT) para baterías de iones de litio

La técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT) es un potente método electroquímico ampliamente utilizado para caracterizar la cinética y la termodinámica de los materiales de las baterías. La GITT tiene tres aplicaciones principales para las baterías de iones de litio (Li-ion): la determinación del coeficiente de difusión, el análisis de voltaje de circuito abierto (OCV) y el análisis de sobrepotencial/resistencia interna. En definitiva, esta técnica proporciona información valiosa sobre el comportamiento electroquímico de los materiales en

condiciones operativas reales, lo que la convierte en una herramienta esencial para investigadores e ingenieros involucrados en el desarrollo y la optimización de baterías.

Esta nota de aplicación presenta una descripción general de GITT, detallando sus principios, pasos de procedimiento y aplicaciones en el campo del almacenamiento de energía. Las siguientes secciones describirán la metodología y el análisis de datos. Se mostrará INTELLO y su potente conjunto de comandos orientados a baterías.

INTRODUCCIÓN

Un procedimiento GITT consiste en una serie de pulsos de corriente fijos que corresponden a una tasa C conocida. Cada pulso de corriente va seguido de un tiempo de relajación, durante el cual no circula corriente por la celda. La corriente es negativa

MEDIDA

Durante el análisis de datos, se parte de algunas suposiciones que influyen en las condiciones experimentales que aplicamos a la celda durante la medición. La primera es que cada paso de pulso produce solo un cambio de potencial muy pequeño. Para que esto sea cierto, la corriente debe ser pequeña en relación con la capacidad de la batería, lo que significa que las tasas C de $C/10$ y $C/20$ son comunes para los pulsos de corriente. La duración del pulso de corriente también se mantiene relativamente corta, generalmente entre 5 y 30 minutos. La siguiente suposición es que se alcanza un estado de equilibrio durante el paso de relajación. Dado que el

durante la descarga y positiva durante la carga. Generalmente, la GITT se realiza en una batería de tres electrodos (es decir, una que contiene un electrodo de referencia), aunque también puede ser útil realizarla en una batería de dos electrodos.

tiempo necesario para que esto ocurra varía según la celda y el sistema, la duración del paso de relajación varía más. En algunos casos puede ser de minutos, en otros puede ser más larga (alrededor de 1 a 2 horas) y, en casos extremos, más de 10 horas. Es importante tener esto en cuenta al investigar nuevos materiales y ajustar el tiempo de relajación en consecuencia. Dado que una medición GITT completa requiere que la batería pase de estar completamente cargada a completamente descargada y viceversa, en algunos casos puede tardar más de un mes en completarse. Como técnica galvanostática, es la señal E vs. tiempo la que se analiza al final de la medición.

En la Figura 1 se muestra un diagrama GITT típico de una batería de dos electrodos. El diagrama consta de dos ramas: la primera corresponde a la descarga de la celda a un voltaje de corte inferior y la segunda a la carga a un voltaje de corte superior. En el recuadro de la Figura 1 se muestra una sección ampliada de la parte de descarga del diagrama. Este recuadro muestra claramente que el diagrama consta de una serie de pasos activos (azul) y de reposo (naranja). Cargar y descargar la batería de esta manera, con una serie de pulsos de corriente, tiene consecuencias interesantes que permiten a los investigadores extraer información adicional de la batería. Estas se describen a continuación.

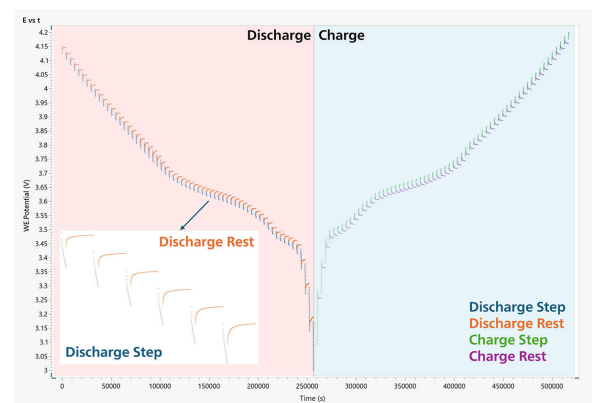


Figura 1. Perfil de potencial GITT completo de una batería de dos electrodos que se descarga y se carga con pulsos de corriente que duran 10 minutos, seguidos de un período de descanso de 60 minutos.

Durante un pulso de corriente negativo, el potencial de la celda disminuye rápidamente a un valor proporcional a la caída de iR , donde R es la suma de la resistencia no compensada R_u y la resistencia de transferencia de carga R_{CT} . Posteriormente, el potencial disminuye lentamente, debido al pulso de descarga galvanostática, para mantener un gradiente de concentración constante. Cuando se interrumpe el pulso de corriente (es decir, durante el tiempo de relajación), la composición del electrodo tiende a homogeneizarse por difusión de iones de litio. En consecuencia, el potencial primero aumenta repentinamente a un valor proporcional a la caída de iR , y luego continúa aumentando lentamente hasta que el electrodo vuelve a estar en equilibrio (es decir, cuando $dE/dt \approx 0$) y se alcanza el potencial de circuito abierto (OCP). A continuación, se aplica de nuevo el pulso galvanostático, seguido de la interrupción de la corriente. Esta secuencia de un pulso de descarga seguido de un tiempo de relajación se repite hasta que la batería se descarga por completo. Durante un pulso de corriente positivo, se produce el efecto contrario, que se repite hasta que la batería se carga por completo. En la Figura 2 se muestran los primeros cinco pulsos de corriente de la secuencia; se destacan la caída de iR y ΔE_t (el cambio de voltaje durante el pulso de corriente), y ΔE_s (el cambio en el voltaje de equilibrio o en estado estacionario debido al pulso de corriente). Todos estos valores son útiles para el análisis del diagrama GITT.

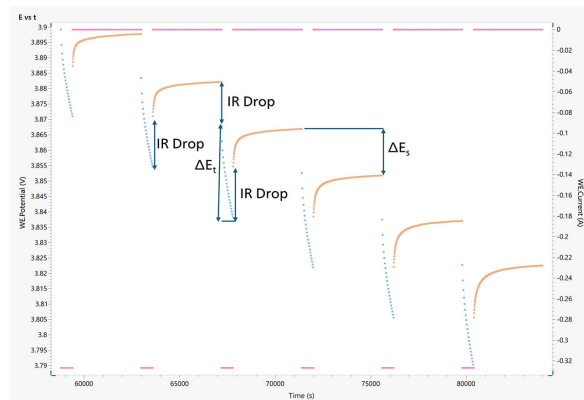


Figura 2. Aquí se muestran los primeros cinco pulsos de corriente. Las barras rosas en la parte superior de la figura indican la corriente aplicada a la celda durante cada paso. Se destacan la caída de iR , el cambio de voltaje durante el pulso de corriente y el cambio de voltaje en estado estacionario debido al pulso de corriente.

ANÁLISIS

Coeficientes de difusión

La siguiente ecuación se utiliza para calcular el coeficiente de difusión en cada paso (pulso más relajación) del procedimiento GITT. Su derivación a

partir de las leyes de difusión de Fick se explica en otra parte [1–3].

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

Aquí, i (A) es la corriente, V_m (cm³/mol) es el volumen molar del electrodo, zA es el número de carga, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y S (cm²) es el área del electrodo. Además, $dE/d\delta$ es la variación de voltaje en estado estacionario y $dE/d\sqrt{t}$ es la variación de voltaje transitorio durante un paso de titulación

galvanostática. Si se aplican corrientes suficientemente pequeñas (p. ej., C/20) durante intervalos cortos (p. ej., 10 minutos), $dE/d\sqrt{t}$ puede considerarse lineal. Con estas condiciones adicionales, la ecuación anterior se simplifica a:

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

Aquí, τ (s) es la duración del pulso de corriente, n_m (mol) es el número de moles, V_m (cm³/mol) es el volumen molar del electrodo, S (cm²) es el área del electrodo, ΔE_s (V) es la variación de voltaje en estado estacionario debido al pulso de corriente y ΔE_t (V) es la variación de voltaje durante el pulso de corriente constante, lo que elimina la caída de iR . Normalmente, tras determinar el coeficiente de difusión en cada paso, se grafica en función del

estado de carga (SOC) o de la capacidad de la batería. El cambio de estado de carga se acompaña de cambios físicos en el electrodo que pueden afectar la difusión de los iones de litio. Monitorizar el coeficiente de difusión de esta manera proporciona información importante sobre el rendimiento de la batería a lo largo del ciclo completo de carga/descarga y ayuda a los investigadores a optimizar el rendimiento de los materiales.

Potencial de circuito abierto

El OCP de un material en diferentes estados de carga se determina con gran precisión durante el procedimiento GITT y contiene información termodinámica interesante sobre el material de la

batería [1]. En este contexto, el OCP también puede definirse como la diferencia de potencial químico (μ) de los iones de litio en el cátodo y el ánodo:

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

En esta ecuación, x representa la cantidad de litio en la batería y e es la magnitud de la carga electrónica. Graficar esto también en función del estado de carga

(SOC) o la capacidad es una herramienta útil para revelar cambios en la reacción electroquímica de la batería durante su ciclo.

Sobrepotencial y resistencia interna

Además del OCP, también puede ser útil observar el sobrepotencial en cada paso. El sobrepotencial se define como la diferencia entre el voltaje de celda

medido al final del pulso de corriente (E_{meas}) y el voltaje al final del paso de relajación (E_{eq}) [1].

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

Considerar el sobrepotencial en función del SOC y del OCP puede revelar cambios cinéticos y termodinámicos que a veces pasan desapercibidos si se observa el sobrepotencial de forma aislada.

También es posible considerar cambios en la resistencia interna, que básicamente normaliza el sobrepotencial a la corriente aplicada:

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

Tabla 1. Detalles de las muestras de baterías medidas en este estudio.

Muestra	Número de electrodos	Forma	Capacidad / mAh
1	Dos	Cilindro	3270
2	Tres	Bolsa	4150

EXPERIMENTO

Para ilustrar el principio de una medición GITT, la técnica se aplicó en dos baterías con dos y tres electrodos, respectivamente, utilizando VIONIC con tecnología INTELLO. La biblioteca INTELLO incluye dos procedimientos predeterminados para GITT: uno en una batería de dos electrodos y otro en una de tres. Los parámetros principales son la frecuencia C, el pulso y la duración del reposo, cuyas opciones se describen en la sección de medición anterior. También se pueden consultar rápidamente los valores de corte de voltaje, relacionados con la batería en

estudio (siga leyendo para ver algunos ejemplos). Para el procedimiento de tres electrodos, se proporcionan valores de corte para las señales WE-Second Sense (S2) y WE.Potencial. Finalmente, se incluyen parámetros para ajustar la frecuencia de muestreo dinámico. Los gráficos estándar están predefinidos para mayor comodidad. Si bien en esta nota de aplicación nos centramos principalmente en INTELLO, el mismo enfoque sería posible con un instrumento Autolab y NOVA.

Tabla 2. Detalles experimentales utilizados en esta nota de aplicación.

Muestra	C-rango	Duración del pulso / min	Duración del descanso /min
1	C/10	10	60
2	C/10	10	10

En ambos casos estudiados, las muestras se cargaron completamente a una temperatura constante de 0,5 °C antes de realizar la medición GITT. En el caso de la Muestra 1, se descargó de 4,2 V a 3 V y se volvió a

cargar a 4,2 V. La Muestra 2, con una composición química diferente, se descargó de 3,65 V a 2,5 V y se volvió a cargar a 3,65 V.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El perfil GITT de la Muestra 1 (batería de dos electrodos) se presenta en la Figura 3. Se cumplieron las condiciones para calcular el OCP, el sobrepotencial y la resistencia interna, y luego graficar estos datos frente al SOC. Sin embargo, al tratarse de una batería de dos electrodos, no es posible separar las contribuciones de difusión del ánodo y el cátodo; por lo tanto, es imposible calcular el coeficiente de difusión.

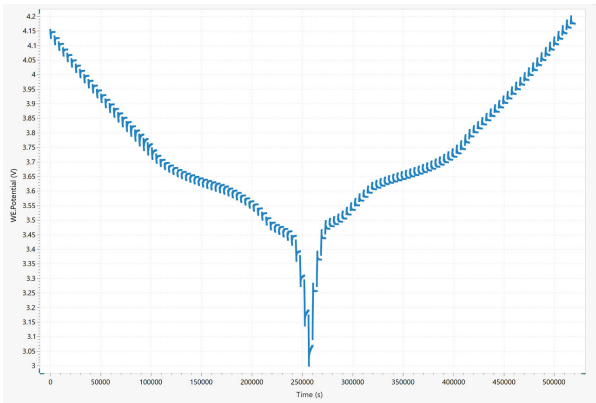


Figura 3. Perfil GITT de la muestra 1, una batería de dos electrodos con una capacidad de 3270 mAh.

El perfil GITT de la Muestra 2 se muestra en la Figura 4. Hay tres señales de potencial en INTELLO: WE.potential, S2.potential y WE-S2.potential. Se realizó la conexión estándar a la batería de tres electrodos, donde WE+S se conectó al terminal positivo, CE+S2 al terminal negativo y RE al electrodo de referencia. La señal WE.potential (S a R) es el potencial en el cátodo y la señal S2.Potential (S2 a R) es el potencial en el ánodo. Si se resta S2.potential de WE.potential, se calcula el voltaje en toda la batería (es decir, la señal de potencial WE-S2). Por lo tanto, en este caso, el perfil GITT es el potencial WE-S2 frente a t. Pero el análisis descrito también se puede realizar de forma independiente en cada señal de potencial, WE-RE y S2-RE, lo que proporciona información sobre la difusión de uno o dos materiales de semicelda.

Aunque los datos experimentales nos permitirían realizar más análisis y calcular los coeficientes de difusión, lamentablemente no fue posible en este

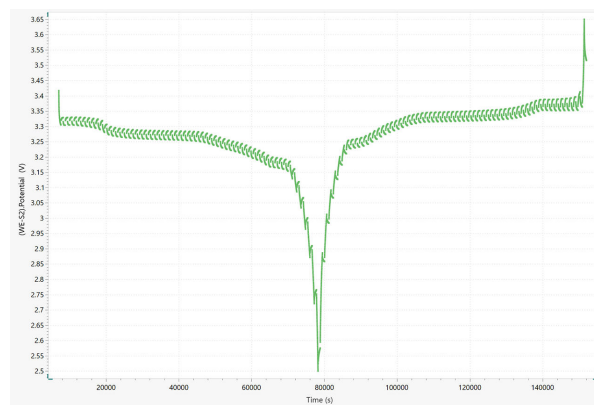


Figura 4. Perfil GITT de la muestra 2, una batería de tres electrodos con una capacidad de alrededor de 4150 mAh.

caso debido a que el área superficial y el volumen molar no fueron proporcionados por el fabricante de la batería utilizada en este experimento.

REFERENCIAS

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 Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires

info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT302N

Este potenciostato/galvanostato de calidad superior y alta corriente, con una tensión de cumplimiento de 30 V y un ancho de banda de 1 MHz, combinado con nuestro módulo FRA32M, está especialmente diseñado para la espectroscopía de impedancia electroquímica.

El PGSTAT302N es el sucesor del popular PGSTAT30. La corriente máxima es de 2 A, cuyo rango se puede ampliar a 20 A con el BOOSTER20A, y la resolución de corriente es de 30 fA con un rango de corriente de 10 nA.



Autolab DuoCoin Cell Holder

El Autolab DuoCoin Cell Holder tiene contactos chapados en oro Kelvin de 4 puntos para garantizar las medidas de mayor precisión para su investigación de baterías. Un accesorio versátil que permite trabajar con todos los tamaños de celdas estándar, con capacidad para celdas no estándar más pequeñas y más grandes, y procesar dos celdas a la vez.

Los contactos chapados en oro y PCB chapados en oro del Autolab DuoCoin Cell Holder proporcionan protección contra la corrosión y los daños al accesorio en su ocupado laboratorio.

La configuración de experimentos se simplifica con el Autolab DuoCoin Cell Holder gracias a las etiquetas de electrodos visibles y a conexiones de cables que se corresponden con los colores de los cables del potenciostato / galvanostato Autolab. La atención de Autolab a los detalles se refleja en las pinzas de superficie de silicio en la parte inferior del Autolab DuoCoin Cell Holder para proporcionar estabilidad en una compleja configuración de experimentos.



Software avanzado para la investigación electroquímica

NOVA es el paquete diseñado para controlar todos los aparatos de Autolab con la interfaz USB.

Este paquete, creado por electroquímicos para electroquímicos y que integra más de 2 décadas de experiencia del usuario y la última tecnología de software .NET, aporta más potencia y flexibilidad al potenciostato/galvanostato de Autolab.

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

- Editor de procedimientos flexible y potente
- Visión conjunta y clara de los datos importantes en tiempo real
- Potentes herramientas de representación y análisis de datos
- Control integrado de los aparatos externos, como los aparatos de manejo de líquidos de Metrohm

[Descargue la última versión de NOVA](#)



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeño tamaño con un diseño modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

EL PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.