



Application Note AN-BAT-003

Kỹ thuật chuẩn độ gián đoạn dòng điện (GITT)

Pin lithium-ion (Li-ion) là một trong những thiết bị lưu trữ năng lượng được nghiên cứu nhiều nhất, nhờ vào hiệu suất năng lượng và công suất tương đối cao. Trong quá trình sạc, ion lithium di chuyển từ cực dương sang cực âm thông qua dung dịch điện ly. Trong quá trình xả, ion lithium di chuyển theo chiều ngược lại, từ cực âm sang cực dương. Tại bề mặt các điện cực có sự khuếch tán Li-ion vào bên trong. Trong trường hợp này, hiệu suất của một pin Li-ion phụ thuộc vào hệ số khuếch tán của các vật liệu hoạt

động có mặt trong các điện cực. Do đó, việc biết hệ số khuếch tán hóa học của các vật liệu điện cực là vô cùng quan trọng. Hơn nữa, các tính chất nhiệt động học của vật liệu điện cực có thể cung cấp hiểu biết tốt hơn về hoạt động điện hóa học của chúng.

Kỹ thuật chuẩn độ gián đoạn dòng điện (GITT) là một quy trình hữu ích để thu thập cả các tham số nhiệt động học và động học, chẳng hạn như hệ số khuếch tán. [1,2]

CÀI ĐẶT THÍ NGHIỆM

Để thực hiện các thí nghiệm, một thiết bị điện hóa Autolab PGSTAT302N đã được sử dụng, cùng với một

pin Li-ion 2.2 Ah từ Enix Energies, có điện áp danh định 3.75 V và năng lượng danh định 8.25 Wh.

INTRODUCTION

A GITT procedure consists of a series of fixed current pulses that correspond to a known C-rate. Each current pulse is followed by a relaxation time, during which time no current passes through the cell. The current is negative during the discharge and positive

during the charge. Most often, GITT is performed on a three-electrode battery (i.e., one containing a reference electrode), although it can also be a valuable exercise to perform it on a two-electrode battery.

MEASUREMENT

Some assumptions are made during the analysis of data that influence the experimental conditions we apply to the cell during the measurement. The first is that each pulse step produces only a very small potential change. For that to be true, the current must be small relative to the capacity of the battery, which means that C-rates of C/10 and C/20 are common for the current pulses. The length of the current pulse is also kept relatively short, usually between 5 and 30 minutes.

The next assumption is that an equilibration state is reached during the relaxation step. Since the time for this to occur is different for every cell and system, the

length of the relaxation step varies more. In some cases it can be minutes, in others it can be longer—around 1–2 hours—and in extreme cases, more than 10 hours. It is important to take note of this when investigating new materials and to adjust the relaxation time accordingly. Since a complete GITT measurement requires that the battery is taken from fully charged to fully discharged and back again, it can take longer than a month in some cases to complete a full measurement. As a galvanostatic technique, it is the E vs. time signal which is analyzed at the end of the measurement.

In **Figure 1**, a typical GITT plot on a two-electrode battery is shown. There are two branches in the plot, corresponding first to when the cell is discharged to a lower cut-off voltage, and second to when the cell is charged to an upper cut-off voltage. An enlarged section of the discharge part of plot is shown in the insert of **Figure 1**. It's clear from this insert that the plot is made of a series of active (blue) and rest (orange) steps. Charging and discharging the battery in this manner, with a series of current pulses, has some interesting consequences that allow researchers to extract some extra information from the battery. These are described below.

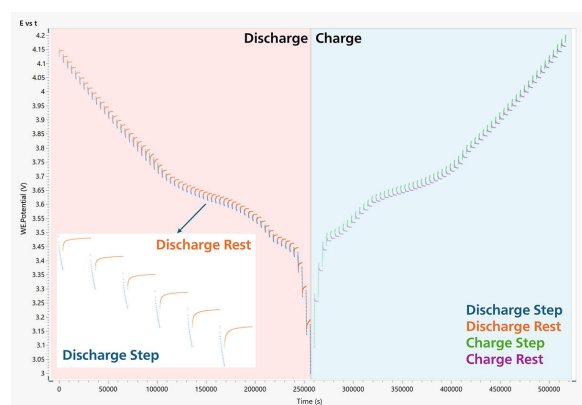


Figure 1. Complete GITT potential profile of a two-electrode battery being discharged and charged with current pulses that last 10 minutes, followed by a 60-minute rest period.

During a negative current pulse, the cell potential quickly decreases to a value proportional to the iR drop, where R is the sum of the uncompensated resistance R_u and the charge transfer resistance R_{CT} . Afterwards, the potential slowly decreases, due to the galvanostatic discharge pulse, in order to maintain a constant concentration gradient. When the current pulse is interrupted (i.e., during the relaxation time), the composition in the electrode tends to become homogeneous by Li-ion diffusion. Consequently, the potential first suddenly increases to a value proportional to the iR drop, and then it continues to slowly increase until the electrode is again in equilibrium (i.e., when $dE/dt \approx 0$) and the open circuit potential (OCP) is reached. Then, the galvanostatic pulse is applied again, followed by current interruption. This sequence of a discharge pulse followed by a relaxation time is repeated until the battery is fully discharged. During a positive current pulse, the opposite holds, which is repeated until the battery is fully charged.

Shown in **Figure 2** are the first five current pulses of the sequence; highlighted is the iR drop and ΔE_t – the voltage change during the current pulse, and ΔE_s – the change in the equilibrium or steady-state voltage due to the current pulse. All are useful in analysis of the GITT plot.

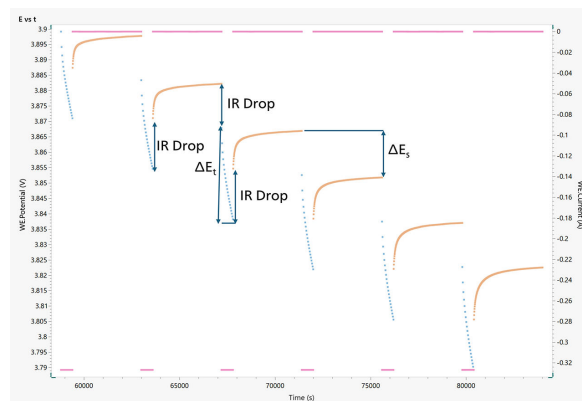


Figure 2. The first five current pulses are shown here. The pink bars across the top of the figure relate to the current applied to the cell during each step. Highlighted are the iR drop, the voltage change during the current pulse, and the voltage change in steady-state voltage due to the current pulse.

QUY TRÌNH GITT

Quy trình GITT bao gồm một chuỗi các xung dòng điện, theo sau mỗi xung là một thời gian nghỉ, trong đó không có dòng điện chạy qua cell. Dòng điện là dương trong quá trình sạc và âm trong quá trình xả.

Trong một xung dòng điện dương, điện thế của cell tăng nhanh đến một giá trị tỷ lệ với sự sụt giảm iR , trong đó R là tổng của điện trở không bù R_u và điện trở chuyển điện tích R_{CT} . Sau đó, điện thế tăng chậm, do xung sạc dòng điện không đổi, để duy trì gradient nồng độ không đổi. Khi xung dòng điện bị gián đoạn,

ví dụ trong thời gian nghỉ, thành phần trong điện cực có xu hướng trở nên đồng nhất nhờ vào sự khuếch tán ion Li. Vì vậy, đầu tiên điện thế giảm đột ngột đến một giá trị tỷ lệ với sự sụt giảm iR , sau đó giảm dần cho đến khi điện cực trở lại trạng thái cân bằng (tức là khi $dE/dt \approx 0$) và đạt được điện thế mạch hở (OCP). Sau đó, xung dòng điện không đổi lại được áp dụng, tiếp theo đó là việc gián đoạn dòng điện. Chuỗi này của xung sạc theo sau là thời gian nghỉ được lặp lại cho đến khi pin được sạc đầy.

Trong một xung dòng điện âm, điều ngược lại xảy ra. Điện thế của cell giảm nhanh đến một giá trị tỷ lệ với sự sụt giảm iR . Sau đó, điện thế giảm dần, do xung xả dòng điện không đổi. Trong thời gian nghỉ, điện thế tăng đột ngột bởi một giá trị tỷ lệ với sự sụt giảm iR , sau đó tăng dần cho đến khi điện cực trở lại trạng thái cân bằng (tức là khi $dE/dt \approx 0$) và đạt được OCP của

cell. Sau đó, xung dòng điện không đổi tiếp theo được áp dụng, tiếp theo đó là việc gián đoạn dòng điện. Chuỗi này của xung xả theo sau là thời gian nghỉ được lặp lại cho đến khi pin được xả hết.

Hệ số khuếch tán hóa học có thể được tính toán tại mỗi bước, với công thức sau:[1-3]

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

Here, i (A) is the current, V_m (cm^3/mol) is the molar volume of the electrode, z_A is the charge number, F is Faraday's constant (96485C/mol), and S (cm^2) is the electrode area. Additionally, $dE/d\delta$ is the steady-state voltage change and $dE/d\sqrt{t}$ is the transient voltage

change during one galvanostatic titration step.

If sufficiently small currents (e.g., C/20) are applied for short time intervals (e.g., 10 minutes) then $dE/d\sqrt{t}$ can be considered linear. With these additional conditions, the previous equation can be simplified to:

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

Here, τ (s) is the duration of the current pulse, n_m (mol) is the number of moles, V_m (cm^3/mol) is the molar volume of the electrode, S (cm^2) is the electrode area, ΔE_s (V) is the steady-state voltage change due to the current pulse, and ΔE_t (V) is the voltage change during the constant current pulse—eliminating the iR drop.

Typically, after the diffusion coefficient at each step is determined, it is then plotted as a function of either

the state of charge (SOC) or capacity of the battery. The changing state of charge is accompanied by physical changes in the electrode which can affect the diffusion of lithium ions. Monitoring the diffusion coefficient in this manner gives important insights into battery performance across the full charge/discharge cycle and helps researchers to optimize the performance of materials.

Open Circuit Potential

The OCP of a material at different states of charge is determined very accurately during the GITT procedure and contains some interesting thermodynamic information about the battery material [1].

In this context, the OCP can also be defined as the chemical potential difference (μ) of lithium ions in the cathode and anode:

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

In this equation, x is the amount of lithium in the battery and e is the magnitude of the electronic charge.

Plotting this also as a function of SOC or capacity is a useful tool to reveal changes in the electrochemical reaction of the battery as it is cycled.

Overpotential and Internal Resistance

In addition to the OCP, it can also be useful to look at the overpotential at each step. The overpotential is defined as the difference between the measured cell

voltage at the end of the current pulse (E_{meas}) and the voltage at the end of the relaxation step (E_{eq}) [1].

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

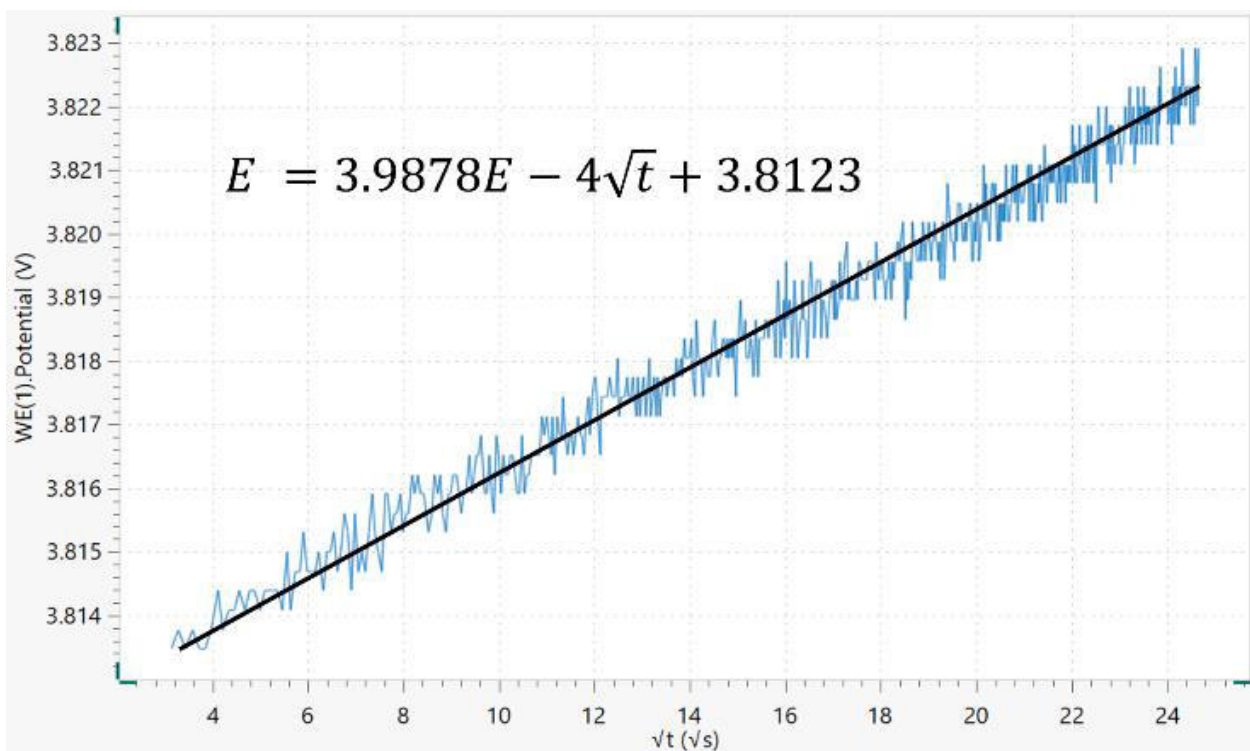
Considering the overpotential as a function of the SOC as well as the OCP can reveal kinetic and thermodynamic changes that are sometimes hidden by just looking at the overpotential in isolation. It is

also possible to instead consider changes in the internal resistance, which is essentially normalizing the overpotential to the applied current:

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

Trong đó i (A) là dòng điện; V_m (cm^3/mol) là thể tích mol của điện cực; z_A là số điện tích; F (96485 C/mol) là hằng số Faraday và S (cm^2) là diện tích điện cực. Bên cạnh đó, $dE/d\delta$ là độ dốc của đường cong chuẩn độ điện lượng, được tìm thấy bằng cách vẽ các điện áp trạng thái ổn định $E(V)$ được đo sau mỗi bước chuẩn độ δ và $dE/d\sqrt{t}$ là độ dốc của đồ thị tuyến tính của

điện thế $E(V)$ trong xung dòng điện có thời gian t (s). Trong **Hình 1**, một ví dụ về đồ thị điện thế so với căn bậc hai của thời gian được hiển thị. Sử dụng công cụ hồi quy tuyến tính được cung cấp trong NOVA, thông tin về $dE/d\sqrt{t}$ có thể thu được từ độ dốc của các xung tính điện so với căn bậc hai của thời gian [4].



Hình 1. Biểu đồ tiềm năng so với $\sqrt{t}$. Ngoài ra, đường hồi quy tuyến tính và phương trình của nó được hiển thị.

Nếu áp dụng đủ dòng điện nhỏ trong khoảng thời gian ngắn, thì $dE/d\sqrt{t}$ có thể được coi là tuyến tính, cũng như đường cong chuẩn độ coulometric trên

phạm vi thành phần liên quan đến bước đó. Với các điều kiện này, **Phương trình (1)** có thể được đơn giản hóa thành:

Tại đây, τ (s) là thời lượng của xung dòng điện; n_m (mol) là số mol; V_m (cm^3/mol) là thể tích mol của điện cực; S (cm^2) là diện tích điện cực; ΔE_s (V) là sự thay đổi

điện áp trạng thái ổn định do xung dòng điện và ΔE_t (V) là sự thay đổi điện áp trong xung dòng điện không đổi, loại bỏ sự sụt giảm iR .

Table 1. Details of the battery samples measured in this study.

Sample	Number of electrodes	Form	Capacity / mAh
1	Two	Cylinder	3270
2	Three	Pouch	4150

THE NOVA PROCEDURE

Quy trình GITT NOVA bao gồm các xung sạc dòng điện không đổi, mỗi xung dài 10 phút, theo sau là 10 phút thời gian nghỉ, không có dòng điện chạy qua cell; từ OCP đến 4.2 V. Sau đó, các bước xả GITT được áp dụng. Mỗi bước bao gồm một xung xả 10 phút theo sau là 10 phút nghỉ, không có dòng điện chạy qua cell. Để có những thay đổi điện thế đủ chậm, một

tỷ lệ dòng điện C/10 đã được chọn, cho cả sạc và xả. Điều này có nghĩa là, với tỷ lệ dòng điện C/10, pin có thể được sạc đầy (hoặc xả) trong mười giờ. Đối với pin đang được nghiên cứu, tỷ lệ C/10 tạo ra dòng điện 220 mA cho quá trình sạc và -220 mA cho quá trình xả.

EXPERIMENTAL

Hình 2 cho thấy hồ sơ điện thế GITT hoàn chỉnh. Quy trình bắt đầu ở OCP $\approx$ 3,62 V. Sau đó, các xung sạc GITT được áp dụng; mỗi xung theo sau là một khoảng thời gian thư giãn. Ở đây, có thể nhận thấy điện thế

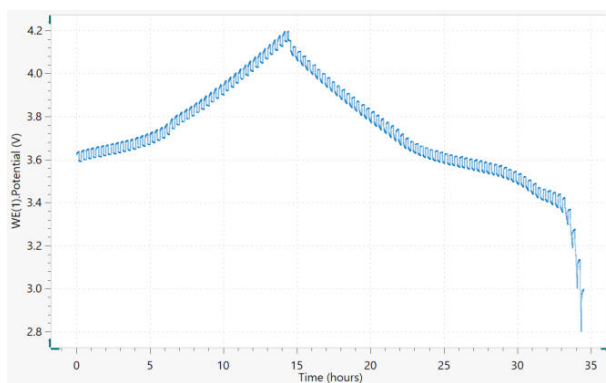
giảm giữa các xung và thời gian thư giãn, và điện thế tổng thể tăng cho đến 4,2 V. Sau khi sạc, điện thế giảm, do các xung xả tĩnh điện, mỗi xung theo sau là thời gian thư giãn, cho đến khi đạt điện thế 2,8 V.

Table 2. Experimental details used in this Application Note.

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

In both cases studied, the samples were fully charged with a constant 0.5C before the GITT measurement was made. In the case of **Sample 1**, it was then discharged from 4.2 V to 3 V and then charged again

to 4.2 V. **Sample 2**, which has a different chemical makeup, was discharged from 3.65 V to 2.5 V and then charged again to 3.65 V.

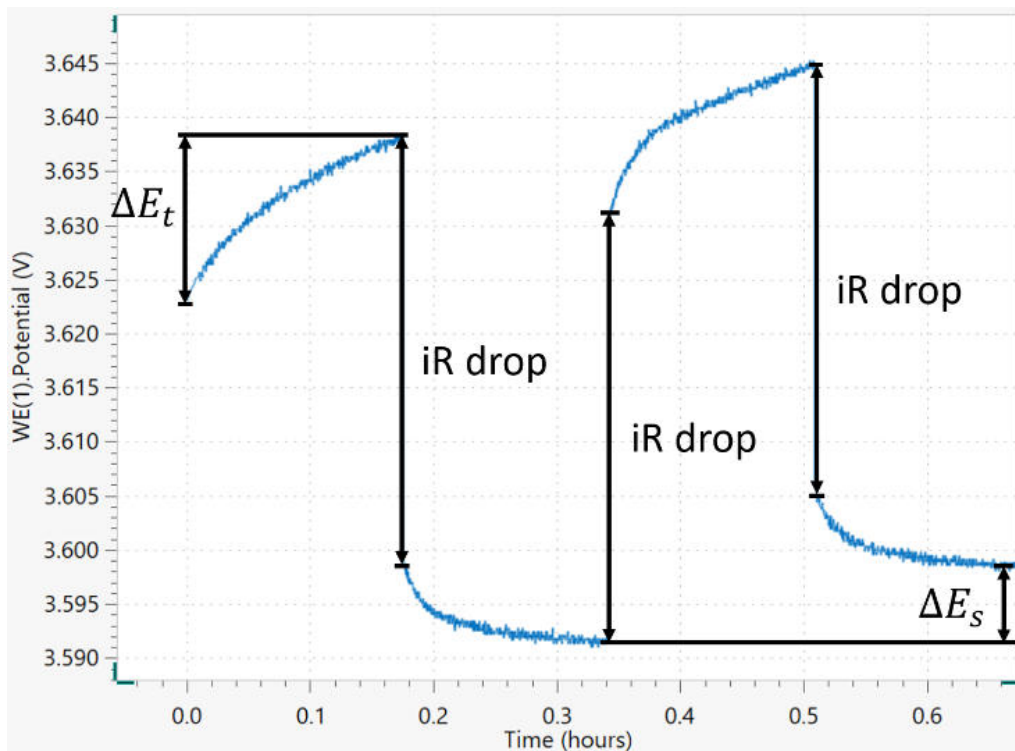


Hình 2. Đường cong chuẩn độ gián đoạn tính điện theo thời gian Thời lượng của xung sạc và xả đã được tính toán dựa trên tốc độ dòng điện $C/10$.

Để làm sáng tỏ hơn các bước GITT, trong **Hình 3**, hai xung điện tích đầu tiên được hiển thị.

Ở đây, giả sử rằng các dòng điện rất nhỏ đến mức $dE/d\delta$ và $dE/d\sqrt{t}$ giữ nguyên và **Phương trình (2)** có thể được khai thác. Lưu ý điện thế tăng dần và giá trị ΔE_t có thể được tính toán. Sau đó, bước thư giãn 10 phút được áp dụng. Ở đây, cần lưu ý sự giảm điện thế

đột ngột, do sự sụt giảm iR . Sau đó, điện thế giảm dần. Sau thời gian thư giãn, điện thế tăng đột ngột. Điều này một lần nữa là do sự sụt giảm iR của tế bào. Sau đó, một bước điện thế tĩnh điện 10 phút khác được áp dụng. Ở đây, có thể nhận thấy rõ hơn vùng tuyến tính. Sau khi iR giảm, bước thư giãn cuối cùng được áp dụng và giá trị ΔE_s có thể được tính toán.



Hình 3. Hai bước sạc đầu tiên, mỗi bước gồm 10 phút sạc tĩnh điện C/10, sau đó là 10 phút thư giãn. Sự sụt giảm iR được hiển thị, cùng với và

RESULTS AND DISCUSSION

The GITT profile of **Sample 1** (the two-electrode battery) is presented in **Figure 3**. The conditions were satisfied such that it would be possible to calculate the OCP, overpotential, and internal resistance, and then plot this data vs. the SOC. However, since this a two-electrode battery it is not possible to separate the diffusion contributions from the anode and cathode—therefore calculating the diffusion coefficient is impossible.

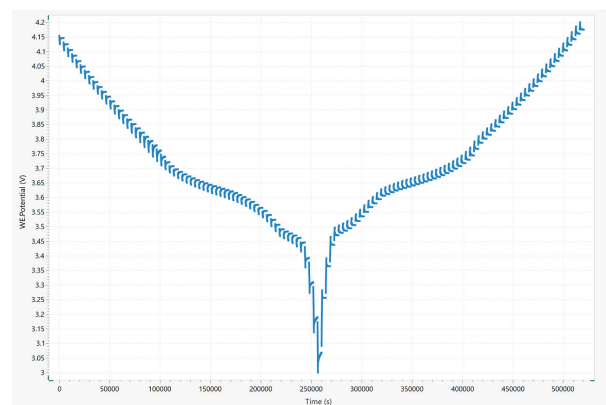


Figure 3. GITT profile of sample 1, a two-electrode battery with a capacity of 3270 mAh.

The GITT profile of **Sample 2** is shown in **Figure 4**. There are three potential signals in INTELLO: WE.potential, S2.potential, and WE-S2.potential. The standard connection to the three-electrode battery was made where the WE+S connected to the positive terminal, the CE+S2 connected to the negative terminal, and the RE connected to the reference electrode. The WE.potential (S to R) signal is the potential at the cathode, and the S2.Potential (S2 to R) signal is the potential at the anode. If the S2.potential is subtracted from the WE.potential, the voltage across the whole battery is calculated (i.e., the WE-S2 potential signal). Hence, in this case, the GITT profile is the WE-S2 potential vs. t. But the described analysis can also be performed independently on each potential signal, WE-RE and S2-RE, giving information about the diffusion of one or two half-cell materials.

Vì pin Li-ion thương mại đã được sử dụng nên không thể phân biệt được sự đóng góp vào quá trình khuếch tán hóa học tổng thể do điện cực dương và điện cực âm mang lại. Bên cạnh đó, một số đại lượng như thể tích mol V_m và diện tích bề mặt S đã bị thiếu để hoàn thành các phép tính trên **Phương trình (1)** và **(2)**.

Quy trình GITT thường được thực hiện trong một nửa cell, tức là được tạo thành từ điện cực có vật liệu hoạt động đang được nghiên cứu, sẽ trở thành điện cực

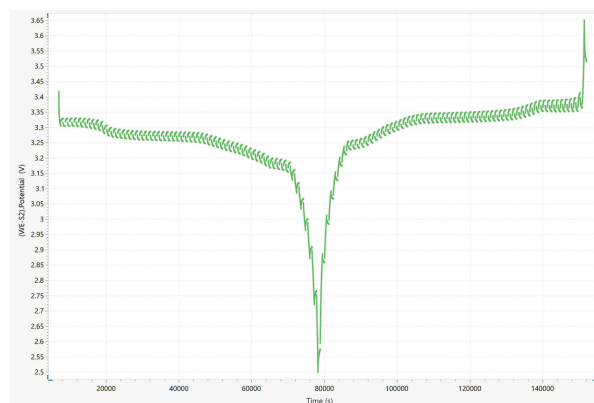


Figure 4. GITT profile of sample 2, a three-electrode battery with a capacity of around 4150 mAh.

dương và điện cực âm làm bằng lithium kim loại, cộng với chất điện phân. Nếu có thể, nên thiết lập ba điện cực, với một mảnh vụn lithium kim loại nhỏ làm điện cực tham chiếu giả. Theo cách này, biết được thành phần của vật liệu đang nghiên cứu và diện tích bề mặt của điện cực làm việc, có thể tính toán hệ số khuếch tán hóa học trên mỗi bước thế năng dE và/hoặc mỗi bước chuẩn độ điện lượng dQ . Trong tài liệu, biểu đồ $\log(D/cm^2s^{-1})$ so với V hoặc so với Q là phổ biến.

CONCLUSIONS

Ghi chú ứng dụng này cho thấy cách AUTOLAB và NOVA có thể được sử dụng để thực hiện các thử nghiệm GITT trên pin Li-ion. Ở đây, các xung điện tích tĩnh điện được áp dụng, mỗi xung theo sau là thời gian thư giãn, cho đến khi đạt đến giới hạn điện thế trên. Sau đó, các xung xả được áp dụng, theo sau là

thời gian cân bằng, cho đến khi đạt đến giới hạn điện thế dưới. Từ biểu đồ điện thế so với thời gian, có thể thu được thông tin quan trọng để tính toán hệ số khuếch tán và các đại lượng tham số nhiệt động lực học.

REFERENCES

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

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM

Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn



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

[Download the latest version of NOVA](#)



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.