

Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT)

Lithium-Ionen-Batterien (Li-Ion) gehören aufgrund ihrer relativ hohen Energie- und Leistungsdichte zu den am meisten untersuchten Energiespeichern. Während des Ladevorgangs wandern Lithiumionen, über den Elektrolyten von der positiven zur negativen Elektrode. Beim Entladen bewegen sich Lithiumionen in die entgegengesetzte Richtung, von der negativen zur positiven Elektrode. An den Elektroden diffundieren Li-Ionen von der Oberfläche in das Innere der Elektrode.

Deshalb hängt die Leistung einer Li-Ionen-Batterie unter anderem vom Diffusionskoeffizienten der in den

Elektroden vorhandenen aktiven Materialien ab. Daher ist es wichtig, den Diffusionskoeffizienten der Substanzen zu kennen. Zudem trägt das Wissen über die thermodynamischen Eigenschaften der Elektrodenmaterialien dazu bei, ein besseres Verständnis über ihre elektrochemischen Eigenschaften zu erhalten.

Die galvanostatische intermittierende Titrationstechnik (GITT) ist eine Messtechnik, mit der thermodynamische und kinetische Parameter wie beispielsweise den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. [1,2]

DIE GITT METHODE

Die Messmethode besteht aus einer Abfolge von Stromimpulsen, denen jeweils eine Relaxationszeit folgt, in der kein Strom durch die Zelle fließt. Der Strom ist beim Laden positiv und beim Entladen negativ.

Während eines positiven Stromimpulses steigt das Zellpotential schnell auf einen Wert proportional zum iR Drop, wobei R der Summe des unkompensierten Widerstands R_u und R_{ct} , dem Ladungsdurchtritt entspricht. Anschließend steigt das Potential innerhalb des galvanostatischen Ladeschrittes langsam an, um einen konstanten Konzentrationsgradienten aufrechtzuerhalten. Wenn der Stromimpuls unterbrochen wird, beispielsweise während der Relaxationszeit, neigt die Zusammensetzung in der Elektrode dazu, durch Li-Ionen-Diffusion homogen zu werden. Folglich sinkt das Potential zunächst rapide auf einen Wert (proportional zu iR) und nimmt dann langsamer ab, bis die Elektrode wieder im Gleichgewicht ist ($dE/dt \approx$

0) und das Ruhepotential (OCP) erreicht ist. Dann wird der galvanostatische Impuls erneut angelegt, gefolgt von einer Stromunterbrechung. Diese Abfolge von Ladepuls/Relaxationszeit wird wiederholt, bis der Akku vollständig aufgeladen ist.

Bei einem negativen Stromimpuls gilt das Gegenteil. Das Zellpotential sinkt schnell auf einen Wert proportional zum iR Drop ab. Anschließend nimmt das Potential innerhalb des galvanostatischen Entladeschrittes langsam ab. Während der Relaxationszeit steigt das Potential rapide um einen Wert (proportional zu iR) an und steigt dann langsam an, bis die Elektrode wieder im Gleichgewicht ist ($dE/dt \approx 0$) und das OCP der Zelle erreicht ist. Diese Abfolge von Entladepuls/Relaxationszeit wird wiederholt, bis der Akku vollständig entladen ist.

Der chemische Diffusionskoeffizient kann bei jedem Schritt mit der folgenden Formel berechnet werden:[1-3]

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

Wobei i (A) der Strom; V_m (cm^3/mol) das Molvolumen der Elektrode; z_A die Ladungszahl; F (96485 C/mol) die Faradaykonstante und S (cm^2) die Elektrodenfläche ist. Die Steigung der coulometrischen Titrationskurve ($dE/d\delta$) erhält man durch Auftragen des Steady State Potentials $E(V)$ gegen die Anzahl der durchgeführten Titrationschritte.

$dE/d\sqrt{t}$ ist die Steigung des Potentials $E(V)$ in der linearisierten Darstellung innerhalb des aktuellen Impulses t (s). In **Abbildung 1** zeigt ein Beispiel für die Darstellung des Potentials gegenüber der Quadratwurzel der Zeit. Über das in NOVA verfügbare linearen Regressionstools kann die Steigungen $dE/d\sqrt{t}$ ermittelt werden [4].

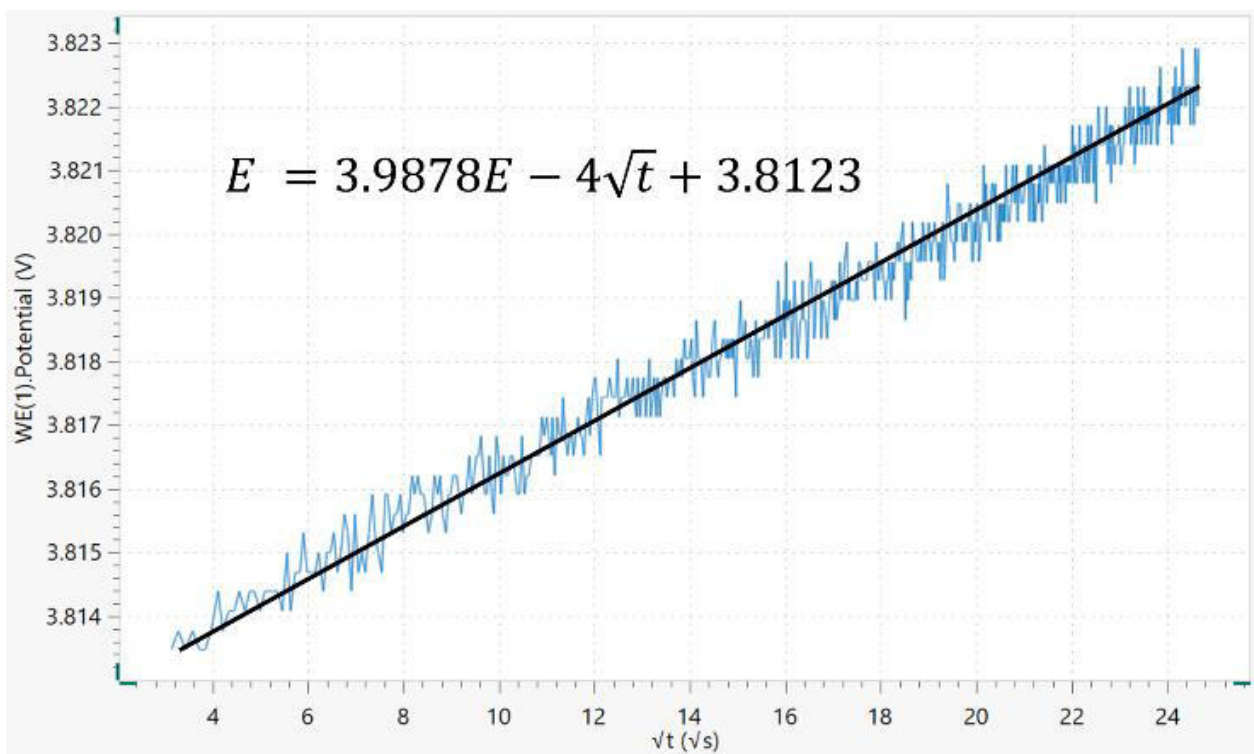


Abbildung 1. Potential / \sqrt{t} -Diagramm. Darüber hinaus werden die lineare Regressionsgerade und ihre Gleichung angezeigt.

Wenn genügend kleine Ströme innerhalb kurzer Zeitintervalle angelegt werden, kann $dE/d\sqrt{t}$ sowie die coulometrische Titrationskurve als linear

betrachtet werden. Unter diesen Voraussetzungen kann **Gleichung (1)** vereinfacht werden zu:

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

Wobei τ (s) die Dauer des Stromimpulses; n_m (mol) die Stoffmenge; V_m (cm^3/Mol) das Molvolumen der Elektrode; S (cm^2) die Elektrodenfläche; ΔE_s (V) die Änderung der Steady State Spannung aufgrund des

Stromimpulses und ΔE_t (V) die Spannungsänderung während des Konstantstromimpulses, (korrigiert durch den iR Drop) ist.

VERSUCHSAUFBAU

Für die Experimente wurde ein Autolab PGSTAT302N zusammen mit einem handelsüblichen 2,2 Ah Li-Ionen-Akku von Enix Energies mit einer

Nennspannung von 3,75 V und einer Nennenergie von 8,25 Wh eingesetzt.

DIE NOVA MESSMETHODE

Die Messmethode besteht aus galvanostatischen Ladeimpulsen von jeweils 10 Minuten Länge, gefolgt von einer 10-minütigen Relaxationszeit, bei der kein Strom durch die Zelle fließt. Die Zyklen beginnen bei OCP und werden bei Erreichen von 4,2 V beendet. Anschließend werden GITT-Entladungsschritte angewendet. Jeder Schritt besteht aus einem 10-minütigen Entladeimpuls, gefolgt von einer 10-

minütigen Pause (stromlos). Um ausreichend langsame Potentialänderungen zu erreichen, wurde eine Lade- und Entladerate von C/10 gewählt. Dies bedeutet, dass der Akku bei einem Strom von C/10 in zehn Stunden vollständig geladen (oder entladen) werden könnte. Für die untersuchte Batterie resultiert durch die Rate von C/10-Wert ein Strom von 220 mA für das Laden und -220 mA für das Entladen.

ERGEBNISSE

Abbildung 2 zeigt das vollständige GITT-Potentialprofil. Der Vorgang beginnt bei OCP $\approx 3,62$ V. Dann werden GITT-Ladungsimpulse angelegt; jeweils gefolgt von einer Entspannungsphase. Hier ist zu erkennen, dass das Potential zwischen den Pulsen und

den Relaxationszeiten abfällt und das Gesamtpotential bis auf 4,2 V ansteigt. Nach dem Laden sinkt das Potenzial durch die galvanostatischen Entladeimpulse, denen jeweils eine Relaxationszeit folgt, bis ein Potential von 2,8 V erreicht ist.

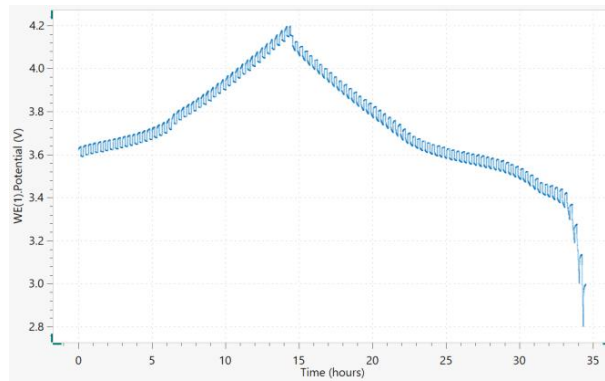


Abbildung 2. Galvanostatische intermittierende Titrationskurve vs. Zeit Die Dauer der Lade- und Entladeimpulse wurde auf der Grundlage einer Stromrate von $C/10$ berechnet.

In **Abbildung 3** werden die ersten beiden Ladeimpulse aus **Abbildung 2** vergrößert dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Ströme so klein sind, dass für die Steigungen $dE/d\delta$ und $dE/d\sqrt{t}$ gilt und **Gleichung (2)** angewendet werden kann. Beachten Sie, dass der Spannungsanstieg berechnet werden kann. Anschließend erfolgt der 10-minütige Relaxationsschritt. Hierbei ist der plötzliche Spannungsabfall auf den iR Drop zurückzuführen. Im

weiteren Verlauf nimmt das Potential langsam ab. Nach der Relaxationszeit kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Potentials. Dies liegt wiederum am iR Drop innerhalb der Zelle. Anschließend wird ein weiterer 10-minütiger galvanostatischer Puls angelegt. Hier ist der lineare Bereich besser zu erkennen. Nach dem erneuten Spannungsabfall aufgrund des iR Drops, folgt erneut die Relaxationszeit und ΔE_c kann bestimmt werden.

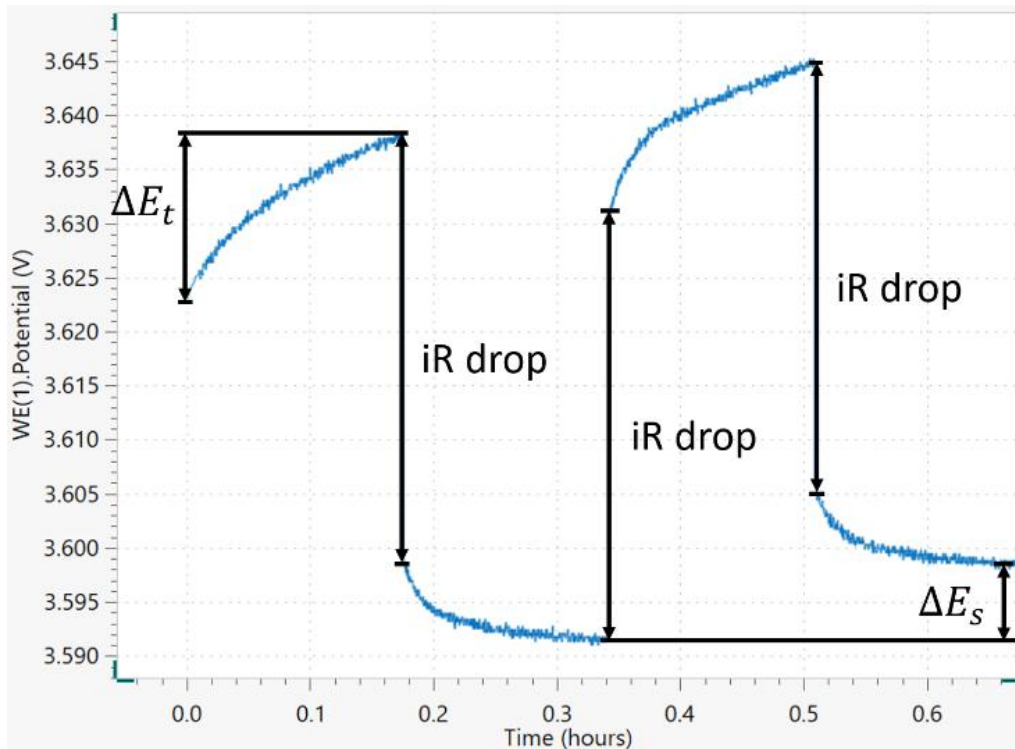


Abbildung 3. Die ersten beiden Ladeschritte bestehen jeweils aus 10 Minuten galvanostatischer C/10-Ladung, gefolgt von 10 Minuten Relaxationszeit. Der iR-Drop wird zusammen mit ΔE_t und ΔE_s dargestellt.

ANMERKUNGEN

Da eine handelsübliche Li-Ionen-Batterie verwendet wurde, war es nicht möglich, den Beitrag der positiven und negativen Elektroden zur gesamten chemischen Diffusion zu unterscheiden. Außerdem fehlten einige Größen wie das Molvolumen V_M und die Oberfläche S , um daraus die Berechnungen gemäß **Gleichungen (1) und (2)** durchführen zu können.

Das GITT-Verfahren wird üblicherweise in einer Halbzelle durchgeführt, die aus der Elektrode mit dem zu untersuchenden Aktivmaterial, die zur positiven Elektrode wird, und einer negativen Elektrode aus

metallischem Lithium sowie dem Elektrolyten besteht. Wenn möglich, ist ein Drei-Elektroden-Aufbau vorzuziehen, mit kleinen metallischen Lithium als Pseudo-Referenzelektrode. Auf diese Weise ist es bei Kenntnis der Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials und der Oberfläche der Arbeitselektrode möglich, den chemischen Diffusionskoeffizienten pro Potentialschritt dE und/oder pro Schritt der coulometrischen Titration $dE/d\delta$ zu berechnen. In der Literatur sind Auftragungen in der Form (D/cm^2s^{-1}) gegen V oder gegen δ üblich.

FAZIT

Dieses Application Note zeigt, wie AUTOLAB und NOVA zur Durchführung von GITT-Tests an einer Lithionen-Batterie eingesetzt werden können. Hierbei werden galvanostatische Ladungspulse angelegt, denen jeweils eine Relaxationszeit folgt, bis die obere Potentialgrenze erreicht ist. Anschließend werden

Entladeimpulse jeweils gefolgt von einer Relaxationszeit durchgeführt, bis die untere Potentialgrenze erreicht ist. Aus dem Potential-Zeit-Diagramm können wichtige Informationen zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten und der thermodynamischen Größen gewonnen werden.

REFERENZEN

1. CJ Wen, BA Boukamp und RA Huggins, J. Electrochem. Soc. Bd. 126, Nr. 12, 2258 (1979);
2. W. Weppner und RA Huggins, J. Electrochem. Soc. Bd. 124, Nr. 10, 1569, (1977);
3. Y. Zhu und C. Wang, J. Phys. Chem. Bd. 114, Nr. 6, 2830, (2010);
4. Z. Shen, L. Cao, CD Rahn und C.-Y. Wang, J. Electrochem. Soc. Bd. 160, Nr. 10, A1842, (2013)

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at



Autolab PGSTAT302N

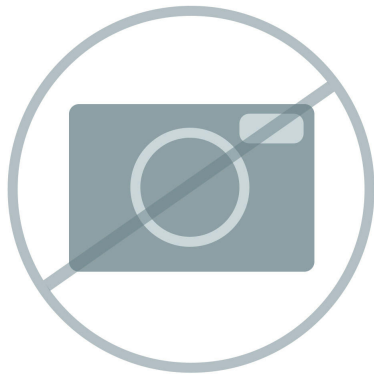
Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

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 DuoCoin Zellenhalter

Der Zellenhalter Autolab DuoCoin verfügt über goldbeschichtete Kelvin-Kontakte mit Vierleiteranschluss, damit Sie hochpräzise Messungen zur Batterieforschung vornehmen können. Das vielseitige Zubehör ist für alle Standard-Zellengrößen geeignet und bietet zudem Kapazitäten für kleinere und grössere Nicht-Standardzellen. Ausserdem können zwei Zellen gleichzeitig verarbeitet werden. Die goldbeschichteten Kontakte und die goldbeschichtete Leiterplatte des Zellenhalters Autolab DuoCoin schützen das Zubehör in Ihrem betriebsamen Labor vor Korrosion und Beschädigung. Der Versuchsaufbau mit dem Zellenhalter Autolab DuoCoin wird durch die deutlich gekennzeichneten Elektroden und Kabelanschlüsse erleichtert, die farblich mit den Kabeln des Autolab Potentiostaten/Galvanostaten übereinstimmen. Die Detailgenauigkeit des Autolabs spiegelt sich auch in den Silikon-Saugfüssen auf der Unterseite des Zellenhalters Autolab DuoCoin wider, die selbst bei einem komplexen Versuchsaufbau für Stabilität sorgen.



Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm



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.