



Пример использования ANS10-PITT and GITT Methods

Методы прерывистых титрований PITT и GITT

2024

www.smart-stat.ru

Уважаемый Коллега! Этот пример использования является одним из разделов книги «Практическое руководство по методу электрохимического импеданса» Астафьева Е.А., второго, переработанного и дополненного издания. Эта книга распространяется только в бумажном виде. Если вы заинтересовались ею, пожалуйста обратитесь в службу поддержки компании SmartStat на сайте www.smart-stat.ru или www.potentiostat.ru.

Такие техники, как гальваностатическое и потенциостатическое прерывистые титрования заслуживают отдельного рассмотрения. Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITТ) и Potentiostatic Intermittent Titration Technique (PITТ) в англоязычной литературе. Эти методы обычно используются для измерения коэффициентов диффузии в электродных материалах металл-ионных аккумуляторов. В техническом плане они представляют собой комбинацию импульсных и релаксационных методов.

Методы PITТ и GITТ достаточно длительны по времени (1-2 суток) и в них строится зависимость коэффициента диффузии или иного параметра от степени разряженности электрода. При этом прибор прикладывает к исследуемому образцу серию одинаковых импульсов тока (GITТ), или ступенчато наращиваемые импульсы потенциала (PITТ). Потенциостаты SmartStat выполняют данные методы в виде отдельного полностью автоматического режима работы с весьма большими возможностями. Поэтому для наглядности, некоторые особенности техник PITТ и GITТ будут рассмотрены на примере того, как их реализует программное обеспечение SmartSoft.

В потенциостатическом (PITТ) режиме работы, прибор обрабатывает ступенчатый режим, состоящий из нескольких десятков ступеней потенциала от стартового значения (соответствующего потенциалу полного заряда электрода) к конечному значению (потенциалу полного разряда). Перед каждой ступенью потенциала выполняется релаксация (отключение ячейки) заданной длительности (обычно – минуты, десятки минут). Каждая ступень потенциала длится также определенное заданное время, тоже обычно минуты-десятки минут. Помимо них также задается и шаг потенциала между ступенями, обычно милливольты-десятки милливольт. Сам эксперимент может длиться несколько десятков часов. Фактически за время всего выполнения, в методе PITТ происходит полный разряд или разряд электрода. Помимо прямого прохода от стартового потенциала к конечному (например, разряда электрода), также можно выполнить дополнительно и обратный ход, после завершения прямого прохода, с возвращением к стартовому потенциалу (соответственно это будет уже заряд электрода).

В режиме же гальваностатического прерывистого титрования, потенциостат обрабатывает одни и те же импульсы тока заданной амплитуды и длительности. Они чередуются с паузами релаксации также определенной длительности. Эти импульсы тока прикладываются к электроду до тех пор, пока не будет достигнуто заданное конечное значение потенциала (например, полного разряда электрода). При его достижении эксперимент завершается, либо выполняется обратный ход, который длится до тех пор, пока не будет достигнуто значение стартового потенциала. В ходе выполнения обратного хода, знак тока автоматически меняется на противоположный. Фактически,

на прямом ходу происходит разряд электрода, а на обратном его заряд или наоборот, как в примере на рис. 1.

В обоих методах перед их выполнением, исследуемый электрод или аккумулятор должен быть полностью заряжен для выполнения в режиме PITT или GITT сначала полного разряда, а на обратном ходу заряда.

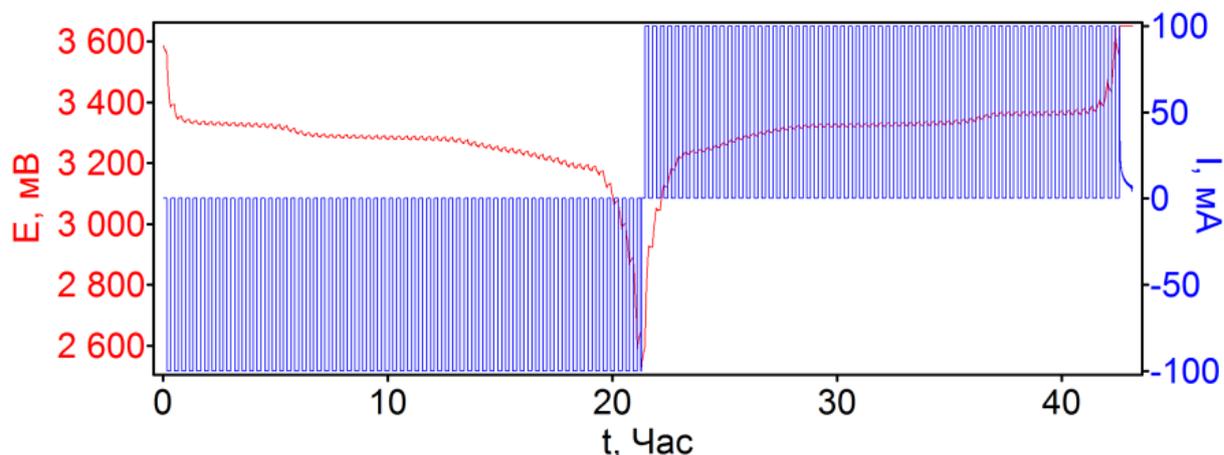


Рис. 1. Общий вид зависимости тока и потенциала от времени в эксперименте по методу GITT. Испытан аккумулятор LiFePO_4 емкостью 1.1 Ач. Прямой ход – разрядный, обратный – зарядный.

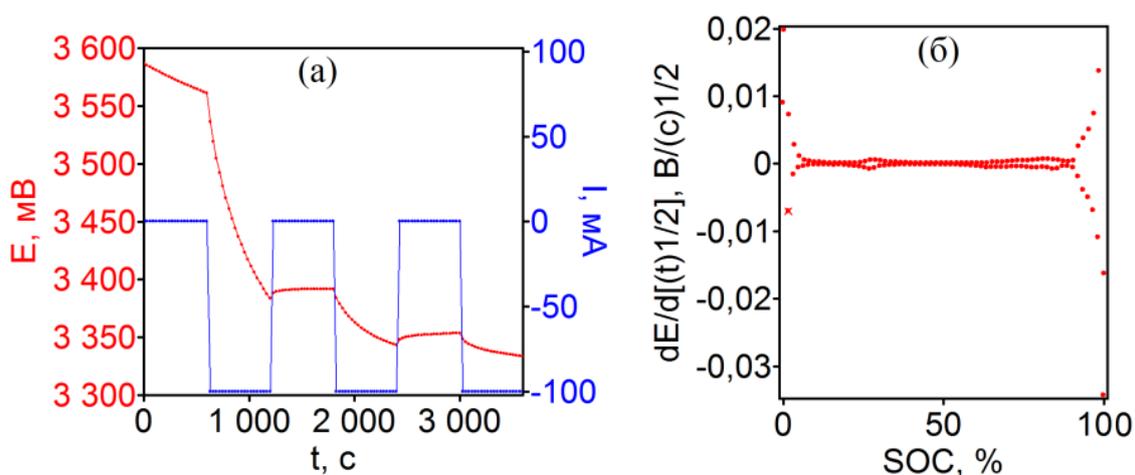


Рис. 2. Увеличенный фрагмент зависимостей потенциала и тока в течение первого часа в методе GITT – (а). Результат измерения в виде зависимости от степени заряженности аккумулятора, для значения наклона потенциала от корня из времени (прямой и обратный ход) (б).

Во время выполнения прерывистого титрования, прибор регистрирует данные тока и потенциала одним неразрывным массивом. Для того же, чтобы автоматически выделить из них целевые данные, необходимые пользователю для построения кривой титрования, потенциостат вносит в эти массивы специальные маркеры для фиксации моментов начала каждого импульса, его конца и то же самое для фаз релаксации. Эти маркеры незаметны для пользователя, но сохраняются вместе с исходными данными тока и потенциала для дальнейшей обработки. Благодаря им, программа SmartSoft автоматически строит пользователю кривую титрования.

Способы выделения результатов в режимах РИТТ и ГИТТ одинаковы, различаются только формулы для расчетов коэффициентов диффузии. Построение зависимости коэффициента диффузии от степени разряженности электрода (кривой титрования) является основной классической задачей методов РИТТ и ГИТТ. Однако, кроме них, имея те же исходные данные потенциала и тока, можно получать дополнительные электрохимические зависимости, которые используют при изучении, например, структурных изменений, происходящих внутри электрода в ходе его заряда и разряда. Программное обеспечение SmartSoft предоставляет пользователю крайне удобную возможность автоматически рассчитывать такие данные на этапе просмотра получаемых результатов на диаграмме. Это осуществляется простым выбором осей дополнительно строящейся диаграммы, предназначенной для отображения кривой титрования (целевого результата всей работы методов РИТТ или ГИТТ, как на рис. 2 (б)). Имеется 10 предустановленных типов вертикальных осей (методов расчета результатов, они приведены в таблице 1) и 5 видов горизонтальных.

Таблица 1. Типы параметров, рассчитываемые для построения кривой прерывистого титрования в методах РИТТ и ГИТТ в программном обеспечении SmartSoft.

Тип рассчитываемого параметра	Описание
$E_{\text{релаксации}}$	Значение потенциала в момент окончания фазы релаксации
$E_{\text{стационарный}}$	Значение потенциала в момент окончания фазы поляризации (ступени потенциала или импульса тока)
$I_{\text{стационарный}}$	Значение тока в момент окончания фазы поляризации
$\Delta(E_{\text{стационарный}})$	Перепад стационарного потенциала между соседними импульсами тока
$\Delta(E_{\text{под током}})$	Изменение потенциала за одну фазу поляризации (изменение потенциала за один импульс тока)
$\Delta(E_{\text{релаксации}})$	Изменение потенциала релаксации за одну фазу релаксации
$[\Delta(E_{\text{стационарный}}) / \Delta(E_{\text{под током}})]^2$	Отношение перепадов соответствующих потенциалов в квадрате
$[\Delta(E_{\text{релаксации}}) / \Delta(E_{\text{под током}})]^2$	Отношение перепадов соответствующих потенциалов в квадрате
$dE / d[(t)^{1/2}]$	Наклон потенциала в зависимости от корня из времени в каждом импульсе (базовый в ГИТТ)
$d[\log(i)] / dt$	Наклон десятичного логарифма тока от времени в каждом импульсе (базовый в РИТТ)

Для горизонтальной оси в SmartSoft пользователь также может выбрать наиболее удобный ее тип: t-стационарный; E-стационарный; заряд; степень заряженности; степень разряженности.

Классический метод расчета, используемый для определения коэффициента диффузии, в потенциостатическом прерывистом титровании подразумевает использование наклона логарифма тока от времени в конце каждого импульса потенциала. В гальваностатическом же титровании производится расчет наклона потенциала от корня из времени (пример приведен на рис. 1). Но в литературе встречаются и другие варианты расчетов и обработки, большая часть из них сведена в таблице 1.

Амплитуды импульсов тока в методе GITT выбирают исходя из емкости исследуемого электрода, в расчете на достаточно длительный разряд порядка C/10-C/20 или медленнее. В методе PITT шаг по потенциалу выбирается исходя из рабочего окна потенциалов рассматриваемого электродного материала (или рабочих напряжений аккумулятора) в расчете на 30-50 (до 100) ступеней. Длительность стадий релаксации обычно равна длительности нахождения под током и должна отвечать достаточно заметной степени релаксации исследуемого материала для получения хорошей точности эксперимента.

Следует отметить, что методы прерывистых титрований дают более точные коэффициенты диффузии, чем метод электрохимического импеданса, так как направленно обрабатывает транзиенты тока или потенциала после достаточно сильного выведения электрода из равновесия. В импедансе же отделить диффузионный параметр от остальных всегда представляло сложности и влияло на точность измерения, к сожалению. Также в прерывистом титровании всю аппроксимирующую обработку первичных данных (в нескольких десятках точек разрядной кривой) автоматически ведет прибор и его программное обеспечение (по крайней мере в потенциостатах SmartStat), то есть не нужно заниматься весьма непростым и трудозатратным групповым фитингом большого числа (50 и более) годографов импеданса. Это, безусловно, дает неоспоримые преимущества методу, но не несет в себе информации о других компонентах электрода, например, о параметрах пленки SEI. Вероятно, сочетание обоих методов можно рассматривать как наиболее информативный подход, так как в этом случае два совершенно разных эксперимента будут хорошо дополнять и уточнять друг друга.

Высокоточное оборудование для электрохимических исследований

SmartStat®

Изготовитель: Electrochemical Instruments

Россия, Московская область, г. Черноголовка

Телефон: 8(495)720-31-57

Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru

www.smart-stat.ru