

Surtension due à la diffusion dans les cellules 18650 Graphite/LFP de type puissance et énergie lors d'une impulsion de courant

William WHEELER, Damien VOYER
EIGSI Lab, EIGSI La Rochelle, 17000, La Rochelle

RESUME - Cette étude fournit un nouveau modèle d'estimation d'impédance et de la diffusion à partir d'un créneau de courant dans les cellules lithium-ion Graphite/LFP de type énergie ou puissance. L'analyse du courant et de la tension est similaire à la technique GITT développée dans la littérature, mais avec des temps de tests à faible ou à haut taux de courant et pour une plus longue durée. L'augmentation de la tension pour des cellules de puissance suit une loi en racine carrée du temps, ce qui est couramment observée dans la littérature. Au contraire, une surtension transitoire supplémentaire est observée dans le cas de la cellule de type énergie. Ce phénomène peut fausser la caractérisation de la diffusion telle qu'elle est décrite par les modèles existants. Cet article propose une approche phénoménologique pour modéliser la surtension transitoire observée dans la cellule de type d'énergie. Ce modèle constitue une première étape pour améliorer l'estimation des paramètres de diffusion.

Mots-clés—Batterie, Diagnostics, Diffusion, Impédance, Analyse domaine temporel.

1. INTRODUCTION

La technique de diagnostic GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) a été utilisée dans plusieurs études comme méthode pour caractériser les cellules de batterie et le coefficient de diffusion à partir de l'évolution de la tension [1–3]. L'étude et le suivi de l'évolution de la diffusion au cours du vieillissement des batteries dans les véhicules électriques ou les applications stationnaires peut aider à améliorer les modèles de vieillissement existants, identifier les phénomènes de diffusion et les causes de l'apparition de dépôts tels que le dépôt de lithium métallique en surface de l'électrode négative.

La technique GITT est utilisée dans de nombreuses études avec un taux de courant (C-rate) faible entre C/10 et C/20 [3]. Des techniques similaires par impulsion de courant sont aussi utilisées, avec un courant plus élevé (par exemple comme 0,4 C) et avec une durée de courant plus longue comprise entre cinq minutes à deux heures [1]. À un C-rate plus élevé, d'autres mécanismes tels que la diffusion du lithium dans l'électrolyte, les mécanismes interparticulaires ou la résistance des composites peuvent devenir significatifs [3–7]. Par conséquent, un C-rate élevé n'est pas utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion. Néanmoins, quel que soit le C-rate, des écarts existent entre les résultats obtenus par GITT ou impédancemétrie (EIS) [8].

Le courant est principalement limité par le matériau de la cathode en raison de la faible conductivité électronique et de la résistance au transport des ions lithium dans les phases solide et liquide [9]. Il a été démontré qu'un courant élevé implique un état de lithiation (SoL) non uniforme dans l'électrode. Le SoL est plus élevé sur la paroi en contact avec l'électrolyte et le séparateur, et décroît dans la profondeur de l'électrode [9,10]. L'écart-type de SoL diminue avec la profondeur depuis le séparateur et converge à une certaine profondeur. La zone proche du séparateur est alors majoritairement limitée par le transport à l'état solide (SST, Solid-State Transport), alors qu'au-delà la décharge des particules est limitée par le transport à l'état liquide (LST, Liquid-State Transport) [9,10].

Cet article vise à étudier l'utilisation de la technique GITT pour évaluer la diffusion des cellules Graphite/LFP lithium-ion. Des tests de faible et de forte C-rate sont réalisés afin d'évaluer les changements dans l'évolution de la tension de la cellule et tenter d'identifier le transport liquide et solide. Tout d'abord, le plan expérimental est décrit pour tester et comparer les résultats expérimentaux pour cellule de puissance et d'une cellule d'énergie. Une cellule énergie a une énergie massique ou volumique plus élevée qu'une cellule de puissance. Cependant, elle a un courant maximal en charge et décharge plus faible. Plusieurs C-rates sont testés entre 35 % et 50 % de l'état de charge (SoC). Deuxièmement, un modèle est proposé avec un circuit équivalent type Randles, modifié pour prendre en compte un phénomène de surtension spécifique observée pour la cellule d'énergie. Le modèle correspondant dans le domaine de Laplace permet de donner une interprétation au phénomène de surtension.

2. ETUDE EXPERIMENTALE

2.1. Représentation électrique de l'impédance de la cellule et de la tension du circuit ouvert

Les expériences sont menées sur deux cellules, une cellule typée puissance et une typée énergie. Les deux cellules sont sollicitées dans les mêmes conditions. Les deux cellules 18650 Graphite/LFP sont testées à température ambiante, autour de 24°C. La première cellule est une cellule de type puissance, référence APR18650m1B, avec une capacité nominale de 1,1 Ah, tolérant un C-rate continu en charge de 3,6C et un de décharge de 27C en continu. La seconde est une cellule typée énergie, référence NCF 18650-1500mAh-3.2V, avec une capacité nominale de 1,5 Ah et permettant un C-rate en charge de C/2 en continu et de 3C en décharge.

20 cycles de réveil (charge et décharge) à 1C sont effectués préalablement aux expériences. Ensuite, les deux cellules sont caractérisées avec une charge et une décharge à C/10, suivies d'une décharge jusqu'à 35% de SoC. Ensuite, un test d'impulsion de courant est effectué en charge et décharge entre 35% et 50% du SoC. Quatre C-rates sont testés : C/10, C/2, 1C et 2C. Un EIS est effectué sur chaque cellule à un SoC de 35%, avec une amplitude de C/10, de 10 mHz à 10 kHz. Toutes les expériences sont effectuées à partir d'un SoC de 35 % jusqu'à un SoC de 50 % (soit un $\Delta\text{SoC} = 15\%$) pour tester la cellule dans une zone de variation de tension faible, comme indiqué dans la Fig. 1.

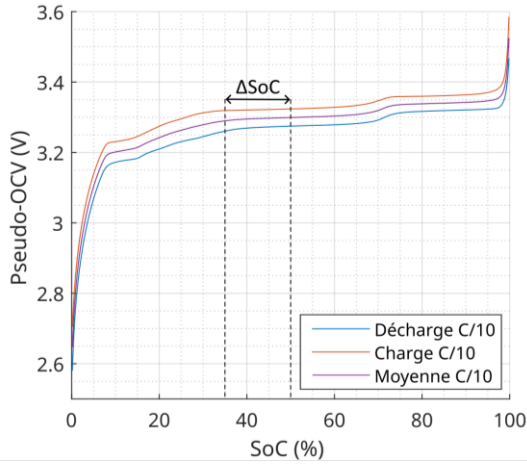


Fig. 1. Pseudo-OCV en charge et décharge pour la cellule de puissance et valeur moyenne considérée comme l'OCV.

2.2. Mesure d'impédancemétrie

La mesure EIS est effectuée afin de déterminer l'impédance et d'identifier les paramètres d'un circuit équivalent. Le résultat de la Fig. 2 est ajusté à l'aide d'un circuit de Randles tel que proposé dans Kuhn et al. en considérant un CPE pour l'impédance double couche [11]. Les paramètres d'impédance sont indiqués dans le Tableau 1.

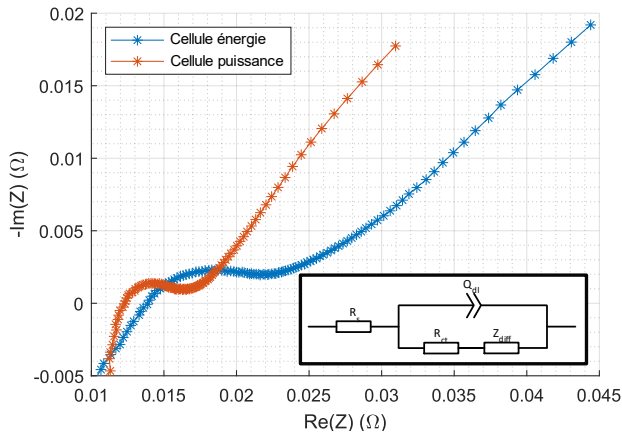


Fig. 2. Spectre EIS et circuit équivalent de Randles utilisé pour l'identification des paramètres pour les cellules d'énergie et de puissance.

Tableau 1 : Valeurs estimées de l'EIS pour le circuit de Randle considéré de Kuhn avec un CPE pour la double couche [11].

Parameter	Energy cell	Power cell
R_s	12.3 mΩ	12.2 mΩ
R_{ct}	12.4 mΩ	3.6 mΩ
Q_{dl}	5.8 S.s ^{α_{dl}}	0.71 S.s ^{α_{dl}}
α_{dl}	0.42	0.8

2.3. Mesures temporelles

La réponse en tension de la cellule à une impulsion de courant pour un C-rate de C/10 est présentée dans la Fig. 3. Pour toutes les cellules, un changement rapide de tension se produit au cours des premières secondes suivi d'un fonctionnement en deux temps. Premièrement, les deux cellules observent une augmentation de la tension suivant une racine carrée du temps, entre 10 et 30 s^{1/2}. Ensuite, un changement de pente apparaît autour de 35 s^{1/2}. L'évolution de la tension après 35 s^{1/2} correspond à celle de l'évolution du pseudo-OCV dans la Fig. 1.

Le résultat expérimental peut être comparé à celui de Nickol et al. [3] consistant en deux phases : un changement rapide de la tension de la cellule apparaît dans les premières secondes. L'auteur considère que cela est causé par la résistance série et aux effets de transfert de charge. Ceci est suivi par une évolution linéaire dépendante de la racine carrée du temps. Cependant, une troisième zone avec un fonctionnement linéaire lent est identifiée dans nos essais après 35 s^{1/2}.

La cellule énergie a un comportement similaire à la cellule puissance, mais un pic de tension apparaît autour du changement de pente à 35 s^{1/2}. Ce pic de tension sera désigné sous le nom de surtension transitoire dans cette étude. Après une période de stabilisation, les deux cellules suivent la même évolution de pente après 5000 secondes ou 70 s^{1/2}.

Considérant que la cellule de puissance a un comportement linéaire comme exposé dans la Fig. 3 (b) pour un faible courant, la différence entre la tension des deux cellules est calculée pour identifier le modèle de surtension transitoire. Afin de comparer la légère différence de tension entre les deux cellules, chaque tension de cellule est normalisée entre le premier et le dernier point de données comme exposé dans la Fig. 3 (b). La différence de tension à la Fig. 3 (d) est définie comme la différence des tensions normalisées discutées précédemment. Elle présente une réponse en forme de cloche, avec une augmentation rapide suivie d'une diminution exponentielle au fil du temps. Ceci apparaît à un faible C-rate tel que C/10 pour la cellule d'énergie.

La surtension transitoire rend plus difficile l'utilisation des techniques existantes dans la littérature pour déterminer le coefficient de diffusion. Par exemple, une impulsion de courant de courte durée telle qu'inférieure à 20 s^{1/2} peut induire un écart à cause d'un comportement linéaire en fonction de la racine du temps mais avec une pente plus élevée entre 10 s^{1/2} et 20 s^{1/2}. Par conséquent, une erreur dans l'estimation de la diffusion peut se produire.

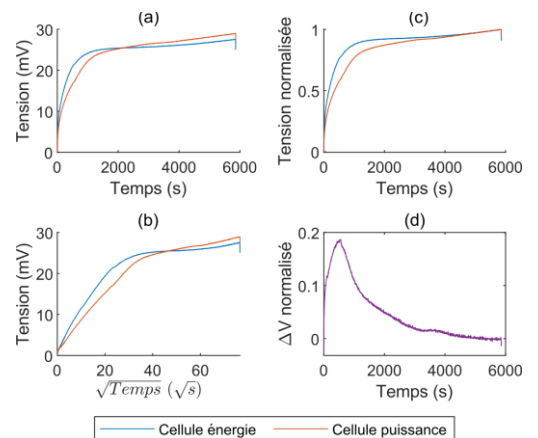


Fig. 3. Surtension de la cellule due à une impulsion de courant (C/10) pour la cellule d'énergie (bleue) et la cellule de puissance (orange) : (a) en fonction du temps, (b) en fonction de la racine carrée du temps et (c) en normalisant l'amplitude. La courbe (d) indique l'écart de surtension entre les deux cellules.

Dans cette étude, la surtension transitoire est étudiée et modélisée à l'aide d'un circuit électrique équivalent. L'utilisation d'une impulsion de courant plus longue permet l'identification de la surtension transitoire dans les données expérimentales.

3. METHODE

La méthode proposée vise à séparer l'augmentation de tension due à la diffusion et la surtension transitoire pour la cellule d'énergie. En séparant les deux contributions, on peut obtenir des données pour estimer la diffusion, la surtension transitoire et leur impact respectif sur la tension de la cellule. La variation OCV de la cellule et l'augmentation de tension pour chaque impédance sont représentées par un modèle électrique équivalent. Cette étude suppose que le modèle d'impédance de Randles reste inchangé dans la plage de SoC compris entre 35 % et 50 %.

3.1. Schéma électrique équivalent de l'impédance de la cellule

Dans cette étude, un circuit de Randle typique de la Fig. 4 est utilisé pour modéliser l'impédance de la cellule composée d'une résistance série R_s et d'un circuit composé d'un élément à phase constante (CPE) et d'une résistance pour modéliser les phénomènes de double couche et de transfert de charge.

$$Z_{diff}(s) = \frac{1}{Qs^\alpha} \quad (1)$$

Ici, la diffusion est en série avec la résistance de transfert de charge afin de préserver l'interdépendance entre la diffusion avec transfert de charge et l'impédance double couche. Un élément supplémentaire Z_{tr} est ajouté pour modéliser l'évolution de la surtension transitoire de la cellule d'énergie.

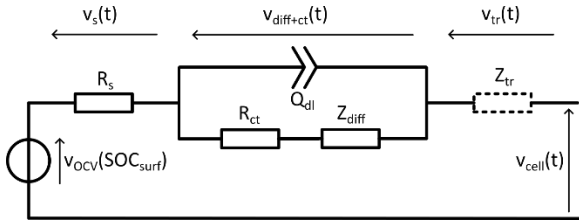


Fig. 4. Circuit de Randle considéré pour la modélisation représentant : la résistance série, le transfert de charge, la diffusion et la surtension transitoire.

Enfin, la tension de circuit ouvert de la cellule est modélisée comme une source de tension où la tension dépend de l'état de lithiation à la surface de la particule de graphite. La tension globale de la cellule peut être décrite dans l'équation (2). Les valeurs de la résistance série, de transfert de charge et des paramètres électriques équivalents ont été estimés avec l'EIS et sont indiqués dans le Tableau 1. La résistance en série, la capacité à double couche et la résistance au transfert de charge seront traitées comme constantes.

$$v_{cell}(t) = v_{OCV}(SOC_{surf}) \pm v_{Rs}(t) \pm v_{diff+ct}(t) \pm v_{tr}(t) \quad (2)$$

Le courant de test est une impulsion rectangulaire d'amplitude I_0 de $t=0$ à la fin de l'essai t_{end} . Le courant en charge ou en décharge impose donc le signe des tensions dues à chaque impédance. Dans le domaine de Laplace, le courant est décrit par l'équation (3) :

$$I(s) = \frac{I_0}{s} (1 - e^{-s t_{end}}) \quad (3)$$

3.2. Modèle de diffusion

La diffusion à l'intérieur des électrodes est assimilée à la diffusion de Nernst [12], qui garantit que l'augmentation de tension atteint une valeur finie une fois le régime transitoire dépassé. Une diffusion limitée est considérée et définie à l'équation (4) :

$$Z_{diff}(s) = R_{diff} \frac{\tanh(\sqrt{\tau_{diff}s})}{\sqrt{\tau_{diff}s}} \quad (4)$$

L'impédance dans l'équation (4) peut être étendue comme une somme d'une série de circuits RC parallèles exprimé dans l'équation (5) [13] :

$$Z_{diff}(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_{diff,n}}{1 + s \tau_{diff,n}} \quad (5)$$

L'expression pour $R_{diff,n}$ et $\tau_{diff,n}$ nous permet de modéliser le transport de charge avec seulement deux paramètres :

$$R_{diff,n} = 8 \frac{R_{diff}}{\pi^2(2n-1)^2} \text{ et } \tau_{diff,n} = 4 \frac{\tau_{diff}}{\pi^2(2n-1)^2} \quad (6)$$

3.3. Modèle de surtension transitoire

Le transitoire de surtension pour la cellule énergie est considéré comme un autre terme d'impédance supplémentaire et est modélisé par une approche phénoménologique. La surtension est décrite par l'équation (7) :

$$v_{tr}(t) = k_{tr} t^n e^{-\frac{t}{\tau_{tr}}} \quad (7)$$

L'équation (8) analyse l'équation (7) et permet de décrire les données expérimentales et peut être interprétée comme une impédance avec un CPE modifié. L'impédance supplémentaire est ajoutée au circuit Randle modifié de la Fig. 4 pour tenir compte de son impact sur la cellule entière. La surtension transitoire est exprimée d'une manière phénoménologique. Dans le domaine de Laplace, la surtension transitoire de l'équation (8) est :

$$V_{tr}(s) = k_{tr} \frac{\Gamma(n+1)}{(s + \frac{1}{\tau_{tr}})^{n+1}} \text{ avec } k_{tr} = \frac{I_{tr}}{Q_{tr}} \quad (8)$$

L'équation (9) peut être décomposée en un produit de deux éléments dans l'équation (10) dans le but de souligner son origine en tant que produit du courant et de l'impédance. Ce résultat permet de présenter le phénomène comme étant le produit d'une diminution exponentielle du courant et d'une impédance non standard.

$$V_{tr}(s) = \frac{I_{tr}}{s + \frac{1}{\tau_{tr}}} \frac{\Gamma(n+1)}{Q_{tr} (s + \frac{1}{\tau_{tr}})^n} \quad (9)$$

Le courant de l'équation (9) ne correspond pas au courant d'essai de l'équation (3). Ce résultat peut indiquer une distribution non uniforme du courant dans l'électrode. L'impédance non standard se rapproche d'un CPE avec un décalage temporel. L'impédance de l'équation (9), dans le domaine fréquentiel, donne le résultat suivant : elle tend vers une constante quand la fréquence tend vers 0, et tend vers 0 quand la fréquence tend vers l'infini. Ceci est similaire au comportement décrivant la diffusion limitée équation 4. Ce résultat peut indiquer un phénomène plus complexe se produisant dans la cellule, lié à la diffusion. La diffusion globale peut correspondre à une contribution de la diffusion des ions lithium dans les grains et dans l'épaisseur de l'électrode.

3.4. Modèle de tension en circuit ouvert

Le modèle proposé dans cette étude permet d'identifier les phénomènes transitoires. Pour faciliter la modélisation du phénomène, le pseudo-OCV de la cellule est retiré des données de la cellule pour modéliser uniquement l'impédance.

La différence de potentiel de chaque électrode par rapport au lithium détermine la tension de la cellule. En conséquence, la tension de la cellule dépend du potentiel de surface des grains de graphite et de LFP par rapport au lithium. L'état de lithiation des particules dans l'électrode est considéré comme homogène pour un faible courant. Le changement de tension, dû au changement de stœchiométrie dans les particules peut être enlevé en soustrayant le pseudo-OCV de la figure 1 à la variation de tension des cellules. Par conséquent, l'augmentation de la tension totale d'impédance des cellules est représentée par l'équation suivante :

$$v_{cell}(t) - v_{OCV}(SoC_{surf}) = v_{Rs}(t) + v_{diff+ct}(t) + v_{tr}(t) \quad (10)$$

Pour un courant plus élevé, il faut tenir compte des inhomogénéités sur la surface des particules. Par conséquent, la tension en surface des particules est décrite comme une fonction de la variation pseudo-OCV avec une dépendance sur la concentration de lithium à la surface des particules dans l'équation (11). Les paramètres sont : $v_{OCV}(SoC)$ la variation de tension de la figure 1, SoC_0 le SoC initial dans l'expérience et $\Delta SoC(t)$ la variation du SoC pendant l'impulsion de courant, β un facteur permettant de modéliser une concentration plus élevée d'ions lithium à la surface des particules. Ce paramètre est égal à 1 pour C/10 et supérieur pour un taux de C plus élevé.

$$v_{OCV}(SoC_{surf}) = v_{OCV}(SoC_0 + \beta \cdot \Delta SoC(t)) \quad (11)$$

L'utilisation d'une impulsion de courant longue avec un faible courant pour un ΔSoC de 15 %, implique une modification de l'OCV de la cellule de 10mV environ. Pour l'impulsion de courant à C/10, le changement de lithiation sur la surface des particules est considéré égal à la variation de capacité ΔSoC transférée de 15% entraînant une valeur unitaire de β . Pour un taux de C plus élevé, un déséquilibre dans la lithiation

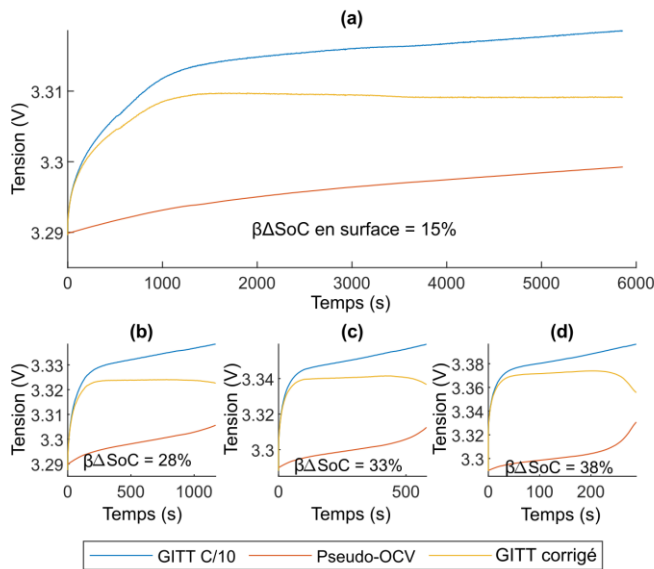


Fig. 5. Évolution de la tension entre 35 et 50 % du SoC de la cellule énergie sous une impulsion GITT en bleu, l'évolution de l'OCV de la cellule en rouge et les données corrigées de l'équation (11) en jaune pour (a) une impulsion GITT de C/10, (b) une impulsion C/2, (c) une impulsion 1C et (d) une impulsion 2C.

de la particule apparaît, entraînant une augmentation de la valeur du coefficient β .

La tension mesurée sous courant élevé implique un état de lithiation plus élevé sur la surface des particules de graphite. En conséquence, un SoC plus élevé sur la particule de surface est considéré. Le résultat de l'équation (11) est donné en jaune à la Fig. 5 (a) pour la cellule d'énergie. Afin de retrouver une courbe plate après une longue période, la valeur β est augmentée pour les essais avec un courant plus élevé comme exposé dans les Fig. 5 (b), (c) et (d).

La même procédure est effectuée pour la cellule de puissance dans la Fig. 6. Cependant, la cellule de puissance présente une évolution exponentielle de tension sans surtension transitoire, contrairement à la cellule d'énergie. Le transitoire de tension est influencé par l'amplitude d'impulsion de courant et le type de cellule. La compensation pseudo-OCV permet d'expliquer l'augmentation lente de tension après $35 \text{ s}^{1/2}$. La procédure permet d'adapter le modèle aux données corrigées afin d'obtenir les paramètres de diffusion et de surtension transitoire.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Afin de déterminer les paramètres du modèle, la diffusion, le transfert de charge et la capacité de double couche sont simulés à l'aide de la transformée de Fourier car aucune solution analytique ne peut être dérivée du modèle. La résistance série, la capacité de double couche et la résistance de transfert de charge sont estimées basées sur des résultats expérimentaux d'EIS. Le courant utilisé dans l'expérience est décrit par l'équation (3) et la surtension transitoire est modélisée avec l'équation temporelle (8) proposée précédemment lorsque l'impulsion de courant a lieu au cours de la charge. La Fig. 7 (a) expose le résultat par ajustement des paramètres pour chaque niveau de courant en fonction du temps et la Fig. 7 (b) présente les résultats par rapport à la racine carrée du temps. La surtension de diffusion a un comportement linéaire entre 5 et $20 \text{ s}^{1/2}$ comme prévu dans les modèles existants dans la littérature. Le coefficient de diffusion peut être estimé à partir de cet intervalle de temps. En outre, le phénomène transitoire peut être analysé indépendamment.

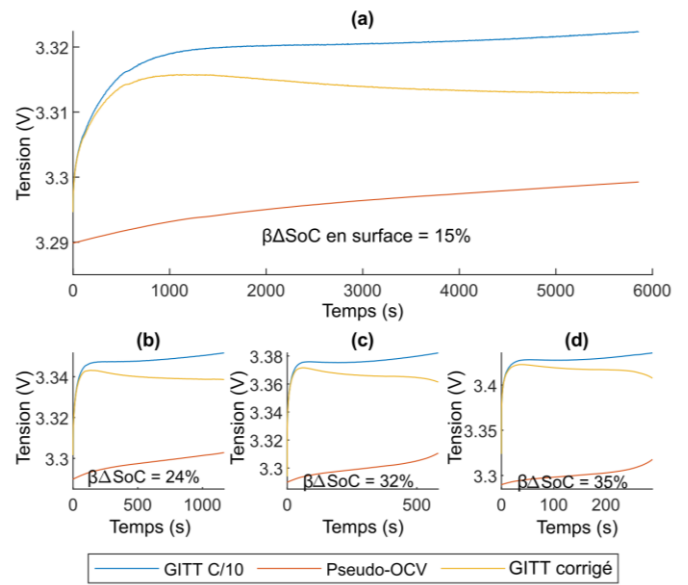


Fig. 6. Évolution de la tension entre 35 et 50 % du SoC de la cellule énergie sous une impulsion GITT en bleu, l'évolution de l'OCV de la cellule en rouge et les données corrigées de l'équation (11) en jaune pour (a) une impulsion GITT de C/10, (b) une impulsion C/2, (c) une impulsion 1C et (d) une impulsion 2C.

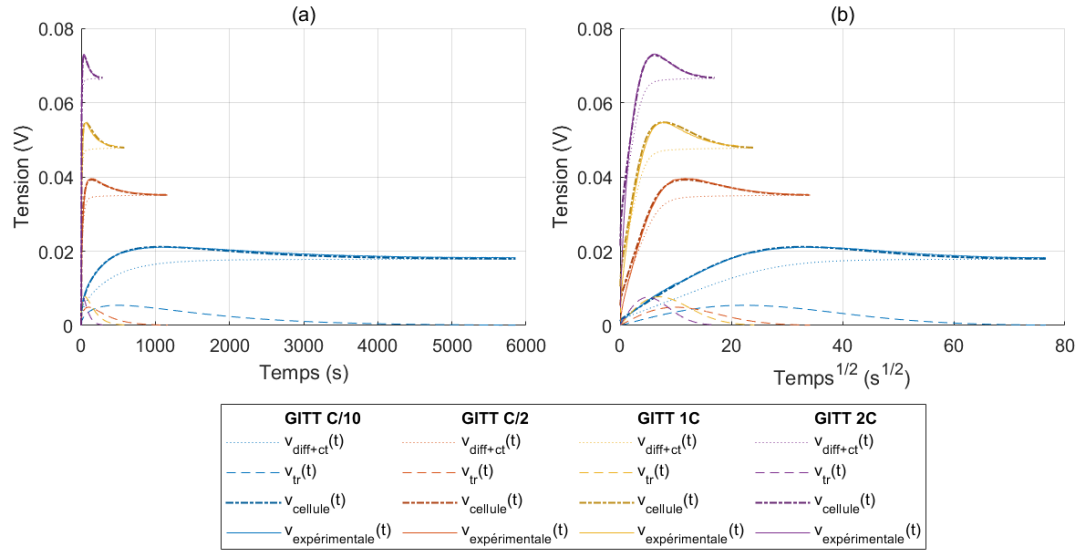


Fig. 7. Résultats de l'ajustement des courbes pour la cellule de puissance pour chaque impulsion GITT : C/10 en bleu, C/2 en rouge, 1C en jaune et 2C en violet selon (a) le temps et (b) la racine carrée du temps. La ligne pleine représente les mesures expérimentales, la ligne en point-tiret alterné représente le résultat du modèle pour l'impédance globale de la tension de la cellule. L'augmentation globale de la tension est composée de la diffusion (ligne pointillée) et de la surtension transitoire (ligne en tiret).

L'estimation des paramètres transitoires et de diffusion est donnée à la Fig. 8. L'estimation de la constante de temps et de la résistance pour la diffusion est donnée aux Fig. 8 (a) et Fig. 8 (b). Les deux résultats sont fortement dépendants du C-rate, ce qui était attendu comme la non linéarité élevée de la diffusion. Toutefois, un comportement de forme polynomial ou exponentiel décroissant est observé, et notamment pour l'estimation de la résistance à la diffusion. De plus, la constante de temps de la diffusion semble très faible pour tous les C-rates au-dessus de C/10. Ce résultat nécessite une étude plus approfondie pour comprendre la constante de temps très faible dans les expériences à taux C élevé. Le coefficient de surtension transitoire k_{tr} dans la Fig. 8 (c) et la constante de temps transitoire dans la Fig. 8 (d) dépendent également du C-rate. Le facteur k_{tr} a une dépendance linéaire avec le C-rate. Ceci est en accord avec notre hypothèse, car k_{tr} représente le ratio du courant I_{tr} par le facteur d'impédance Q_{tr} dans les équations (8) et (9). Q_{tr} est donc considéré comme indépendant du courant.

En outre, le produit de la constante de temps τ_{tr} dans la Fig. 8 (d) avec le C-rate testé donne un résultat de 100 quelle que soit la valeur de C-rate. Donc τ_{tr} est égale à une fraction composée d'une constante au numérateur et du C-rate au dénominateur. Ainsi, la constante de temps ne dépend que du C-rate. Enfin, les résultats révèlent que les deux paramètres τ_{tr} et τ_{diff} suivent la même tendance, malgré le fait qu'aucun lien n'est considéré entre les deux éléments dans l'étude.

5. CONCLUSIONS

Cet article présente la réponse en tension d'une cellule d'énergie à une impulsion de courant long, qui subit une surtension transitoire en plus de celle due à la diffusion. En revanche, la cellule de puissance n'est affectée que par le phénomène de diffusion. Cet article donne une méthode d'identification des surtensions transitoires et propose une approche phénoménologique pour les modéliser. La méthode permet d'identifier la réponse en tension et d'isoler la

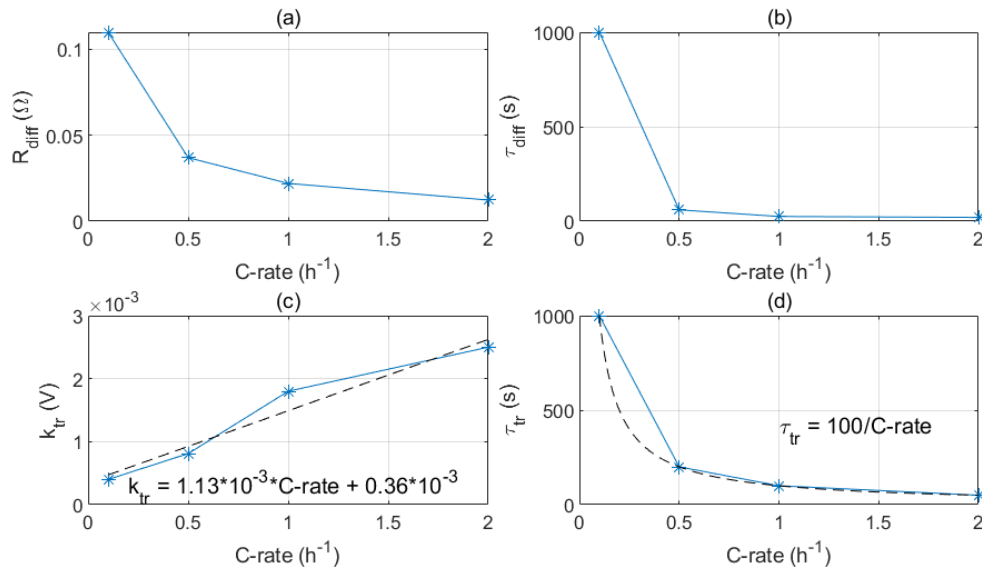


Fig. 8. Estimation des résultats pour les paramètres de diffusion et transitoires pour chaque impulsion GITT pour (a) le coefficient de résistance à la diffusion, (b) la constante de temps de diffusion, (c) le coefficient d'amplitude transitoire et (d) la constante de temps transitoire. La dépendance linéaire k_{tr} par rapport au taux C de (b) est représentée par une ligne en pointillé.

contribution de la diffusion et du phénomène transitoire sur la surtension de la cellule de type énergie. Les résultats indiquent que le taux C affecte tous les paramètres, mais la valeur de Q_{tr} est indépendante. De plus, les constantes de temps de la diffusion et de la surtension transitoire suivent la même évolution par rapport à l'augmentation du courant.

La réponse transitoire nécessite une étude plus approfondie pour comprendre pleinement son comportement et son origine dans les cellules de type énergie. Le modèle proposé de la surtension transitoire comme un produit d'un courant exponentiel décroissant et d'une impédance non standard sera étudié plus en détail. Dans de futurs travaux, nous examinerons la corrélation entre la diffusion et le phénomène transitoire afin de mieux comprendre leur lien potentiel.

6. REFERENCES

- [1] J. Kim, S. Park, S. Hwang, W.-S. Yoon, Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 13 (2022) 19–31. <https://doi.org/10.33961/jecst.2021.00836>.
- [2] A. Barai, G.H. Chouchelamane, Y. Guo, A. McGordon, P. Jennings, A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources* 280 (2015) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.097>.
- [3] A. Nickol, T. Schied, C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis, M. Bobeth, G. Cuniberti, GITT Analysis of Lithium Insertion Cathodes for Determining the Lithium Diffusion Coefficient at Low Temperature: Challenges and Pitfalls, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 090546. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9404>.
- [4] C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis, Diffusion-Limited C-Rate: A Fundamental Principle Quantifying the Intrinsic Limits of Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1902523. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902523>.
- [5] R. Tian, N. Alcalá, S.J.K. O'Neill, D.V. Horvath, J. Coelho, A.J. Griffin, Y. Zhang, V. Nicolosi, C. O'Dwyer, J.N. Coleman, Quantifying the Effect of Electronic Conductivity on the Rate Performance of Nanocomposite Battery Electrodes, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 2966–2974. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00034>.
- [6] H. Kikukawa, K. Honkura, M. Koyama, Influence of inter-particle resistance between active materials on the discharge characteristics of the positive electrode of lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 278 (2018) 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.023>.
- [7] R. Tian, S.-H. Park, P.J. King, G. Cunningham, J. Coelho, V. Nicolosi, J.N. Coleman, Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1933. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09792-9>.
- [8] C. Deng, W. Lu, Consistent diffusivity measurement between Galvanostatic Intermittent Titration Technique and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Power Sources* 473 (2020) 228613. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228613>.
- [9] X. Lu, X. Zhang, C. Tan, T.M.M. Heenan, M. Lagnoni, K. O'Regan, S. Daemi, A. Bertei, H.G. Jones, G. Hinds, J. Park, E. Kendrick, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Multi-length scale microstructural design of lithium-ion battery electrodes for improved discharge rate performance, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 5929–5946. <https://doi.org/10.1039/D1EE01388B>.
- [10] Q. Shan, Y. Liu, S. Chen, Descriptor-Based Graded Electrode Microstructures Design Strategies of Lithium-Ion Batteries for Enhanced Rate Performance, *Batteries* 9 (2023) 227. <https://doi.org/10.3390/batteries9040227>.
- [11] E. Kuhn, C. Forgez, G. Friedrich, Modeling diffusive phenomena using non integer derivatives, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 25 (2004) 183–190. <https://doi.org/10.1051/epjap:2004009>.
- [12] T. Jacobsen, K. West, Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 255–262. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0192-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0192-3).
- [13] E. Kuhn, C. Forgez, P. Lagonotte, G. Friedrich, Modelling Ni-mH battery using Cauer and Foster structures, *J. Power Sources* 158 (2006) 1490–1497. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.018>.