

SEBUAH REVIEW: SPEKTROSKOPI IMPEDANSI ELEKTROKIMIA DAN APLIKASINYA DALAM BATERAI LITHIUM-ION

Antony Mahendra, Zainul Arifin Imam Supardi

Program Studi Fisika, Jurusan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya

Email: antony.17030224005@mhs.unesa.ac.id

Abstrak

Dengan meningkatnya kebutuhan bahan penyimpan energi, baterai *rechargeable* lithium ion menjadi obyek yang banyak dipelajari. Banyak metoda yang digunakan untuk menyelidiki karakteristik elektrokimia dari baterai, salah satunya adalah *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Dengan EIS, informasi dari hubungan *state of charge* pada siklus tertentu baterai dengan resistansi elektrolit, resistansi film permukaan dan resistansi transfer muatan didapatkan dengan menggunakan rangkaian ekuivalen yang sesuai dengan plot Nyquist. Pada artikel ini, perbandingan antara hasil karakterisasi EIS katoda LiCoO_2 dan $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dalam baterai lithium ion juga dipaparkan berdasarkan laporan dari penelitian yang pernah dilakukan para peneliti sebelumnya. Telah dilaporkan bahwa nilai D_{Li^+} dari LiCoO_2 lebih besar daripada $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, dan nilai j_0 dari $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ lebih besar dari pada LiCoO_2 .

Kata Kunci: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), Plot Nyquist, Baterai Lithium Ion, *State of Charge*

Abstract

With increasing need for energy storage materials, rechargeable lithium ion battery become an object that is much studied. There are many methods that used to investigate electrochemical characteristic of battery, one of them is *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). With the EIS, informations about relation between state of charge at some certain cycle of battery with electrolyte resistance, surface film resistance, and charge transfer resistance are obtained with modeling equivalent circuit according to the Nyquist plots. In tis article, a comparison between the results of EIS characterization of cathode LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium ion battery is presented based on report studies that have been conducted by previous researcher. It has been reported that D_{Li^+} value of cathode LiCoO_2 is greater than D_{Li^+} value of cathode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and j_0 value of cathode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ is greater than j_0 value of cathode LiCoO_2 .

Keywords: *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), Nyquist Plot, Lithium Ion Battery, *State of Charge*

PENDAHULUAN

Pertumbuhan populasi dunia dan pengurangan sumber energi konvensional meningkatkan kebutuhan bahan penyimpanan energi (Xu et al. 2017). Baterai lithium-ion (LIB) yang dapat diisi ulang menjadi salah satu penyelesaian masalah penyimpanan energi listrik dan pengiriman daya (Schmidt, Smith, and Ehrenberg 2019).

Karakteristik elektrokimia dari sistem baterai dapat dipelajari dengan beberapa teknik seperti *cyclic voltametry* (CV), *charge/discharge* (CD), dan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS). Telah banyak peneliti yang menggunakan EIS untuk mempelajari bahan elektroda karena dapat menjelaskan hubungan antara struktur mikro dengan sifat elektrokimia dari suatu bahan (Li Wang et al. 2012).

EIS pada umumnya diaplikasikan pada dua kategori bahan, yaitu elektrokimia dan dielektrik. Contohnya seperti sistem yang padat dan cairan elektrolit (Bousse and Bergveld 1983; Robertson, Tribollet, and Deslouis 1988; Pollard and Comte 1989), kaca (Hernández et al. 2014; Al-syady et al. 2013; Lanfredi et al. 2002) dan polimer (Rubinson and Kayinamura 2009; Stassi, Sacco, and Canavese 2014; Scrosati, Croce, and Persi 2000). Teknik ini

telah dilakukan secara luas pula dalam penelitian terhadap korosi (Carnot et al. 2003; Diem and Orazem 1994) atau elektrokimia, dan sel fotoelektrokimia seperti *fuel* sel (Roy and Orazem 2007; Costamagna, Costa, and Antonucci 1998), baterai (Cui and Luo 2000; Sun, Kim, and Choi 1999; Lamberti et al. 2015), dan perangkat surya (Kumar, Singh, and Chilana 2009; Halme et al. 2010).

Dalam mempelajari reversibilitas baterai, EIS digunakan untuk menginvestigasi proses interkalasi/de-interkalasi LIB LiFePO_4 (Park et al. 2011; Chen and Chen 2012; Yang et al. 2018). Beberapa laporan menunjukkan bahwa ada upaya yang signifikan terhadap peningkatan sifat-sifat LIB untuk memperluas penggunaannya (Zhu et al. 2018; Morali and Erol 2020). Karakteristik baterai yang terkait dengan parameter kinerjanya bergantung pada berbagai faktor seperti suhu, jenis sel, penyusun sel, arus yang diterapkan, *state of charge*, dan siklus penyimpanan atau *charge-discharge* (Erol and Orazem 2015). Oleh karena itu, sangat penting untuk menjelaskan hubungan antara faktor-faktor ini dengan parameter kinerja sel. Pada artikel ini akan dibahas EIS dan aplikasinya dalam menginvestigasi karakteristik LIB dengan katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dan LiCoO_2 .

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

EIS berfungsi sebagai aplikasi dari tegangan AC (atau arus bila dalam kasus EIS galvanostatis) ke sistem yang diteliti. Analisis dari arus AC berupa respon tegangan sebagai fungsi dari frekuensi. Ini biasanya dilakukan melalui penggunaan potensiostat dan *frequency response analyzer* (FRA), serta dapat dilakukan dalam konfigurasi 2 atau 3 elektroda tergantung pada elektroda acuan yang tegangannya diketahui dan tetap (Orazem and Tribollet 2008). Tegangan DC konstan dapat ditumpangkan ke sinyal AC dengan amplitudo yang terakhir harus serendah mungkin (perkiraan sinyal kecil) untuk memastikan sistem yang diteliti sebagai *pseudo-linear*. Faktanya, biasanya sistem elektrokimia secara intrinsik tidak linier, tetapi dalam kondisi sinyal kecil (terletak pada kisaran sekitar 10 mV), pengukuran dapat dibatasi dalam wilayah *pseudo-linear* dari kurva arus-tegangan sistem (Barsoukov and Macdonald 2018)

Selama pengukuran EIS, sinyal kecil tegangan sinusoidal $V(\omega, t) = V_0 \sin \omega t$ dengan amplitudo V_0 dan frekuensi variabel $f = \omega/2\pi$, dimana ω adalah frekuensi sudut diterapkan ke sistem yang diteliti, dan responsnya adalah arus $I(\omega, t)$ diukur pada frekuensi yang sama. Impedansi $Z(\omega, t)$ yang terkait dengan sistem dapat dihitung melalui hukum Ohm sebagai berikut:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \tag{1}$$

Untuk ω yang diberikan, respon arus bisa *in-phase* atau *out-phase* sehubungan dengan stimulus tegangan, sehingga ekspresi umumnya diberikan oleh $I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t - \theta)$, dimana I_0 adalah amplitudo sinyal arus dan θ adalah sudut fasa antara tegangan dan arus. Dengan memanfaatkan notasi bilangan kompleks, tegangan AC dan sinyal arus masing-masing dapat dinyatakan sebagai $V(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t}$ dan $I(\omega, t) = I_0 e^{j(\omega t - \theta)}$, dimana j adalah imajiner. Dengan notasi tersebut, Persamaan. (1) dapat ditulis ulang sebagai:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)| e^{j\theta} \tag{2}$$

dimana $|Z|$ adalah modulus impedansi dan θ adalah fase impedansi. Persamaan. (2) dapat dimodifikasi lebih lanjut dengan menerapkan hubungan Euler, sehingga diperoleh: $Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos \theta + j \sin \theta) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ (3)

dimana $Z' = |Z| \cos \theta$ adalah impedansi real dan $Z'' = |Z| \sin \theta$ adalah impedansi imajiner. Berdasarkan persamaan (3), modulus dan fase dari impedansi didapatkan dari:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \tag{4}$$

$$\theta(\omega) = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \tag{5}$$

Ada dua representasi data yang biasa digunakan untuk menyajikan data EIS. Yang pertama melaporkan Z'' sebagai fungsi dari Z' di bidang kompleks, ini disebut sebagai plot Nyquist. Bahkan jika tidak selalu diamati dalam literatur yang diterbitkan, merupakan praktik yang baik untuk

menggunakan sumbu isometrik dalam jenis grafik ini: ini sangat berguna untuk segera mendeteksi kemungkinan adanya perilaku kapasitif non-ideal, seperti yang dijelaskan di bagian selanjutnya (Dasar Rangkaian Listrik). Yang kedua adalah plot Bode, sepasang grafik yang melaporkan $\log|Z|$ dan θ sebagai fungsi dari $\log f$, masih jarang digunakan untuk Z' dan Z'' sebagai fungsi dari $\log f$, (Macdonald 1992).

Selain linearitas yang dibahas di atas, tiga kondisi lain harus divalidasi untuk mendapatkan data yang andal dari pengukuran EIS: kausalitas, stabilitas, dan keterbatasan. Kausalitas berarti bahwa respons sistem yang diteliti harus bergantung hanya dari input AC, dan bukan dari stimulus eksternal lainnya. Stabilitas berarti bahwa sistem yang diukur harus tetap dalam keadaan stasioner sampai sumber eksternal memberikan tegangan AC dan harus kembali ke keadaan yang semula setelah selesai; ini berarti bahwa selama waktu yang diperlukan untuk mengukur spektrum impedansi, sistem tidak boleh mengalami penyimpangan apa pun. Keterbatasan berarti bahwa nilai impedansi nyata dan imajiner harus terbatas pada seluruh rentang frekuensi. Untuk memenuhi keempat kriteria ini, beberapa aturan empiris dapat digunakan, yaitu:

- 1) Amplitudo sinyal AC harus dipilih agar cukup kecil untuk mempertahankan sistem dalam kondisi linier, tetapi cukup besar untuk mengukur respons.
- 2) Rentang frekuensi dan kondisi pengukuran harus dipilih dengan tepat agar total waktu pengukuran cukup cepat untuk tidak menimbulkan pergeseran jangka panjang sistem yang akan dianalisis
- 3) Sel elektrokimia perlu dilindungi dari gangguan luar untuk mempertahankan kondisi kausalitas. Untuk memverifikasi linieritas sistem dan pilihan stimulus yang benar, dapat dilakukan pengulangan pengukuran impedansi dengan memvariasikan amplitudo AC: jika spektrum tidak berubah, maka sistem linier. Jika pengukuran diulangi dalam waktu yang berbeda tanpa mengubah parameter apa pun, dan responsnya selalu sama, sistem dapat dianggap stabil.

Beberapa metoda dapat digunakan untuk menilai data impedansi, yaitu kurva Lissajous (Barsoukov and Macdonald 2018), yakni metoda grafis yang menggambarkan arus AC sebagai fungsi tegangan AC. Ini berguna dalam mendeteksi setiap distorsi dari linieritas, atau adanya gangguan eksternal dan hubungan Kramers-Kronig (Bode 1975). Ketika diterapkan pada impedansi, hubungan ini memungkinkan memperoleh salah satu dari dua komponen (nyata atau imajiner) sebagai fungsi dari yang lain. Kegagalan dalam memenuhi kondisi hubungan Kramers-Kronig menunjukkan bahwa setidaknya satu dari empat kriteria yang disajikan di atas tidak dipenuhi. Namun, penerapan relasi Kramers-Kronig masih diperdebatkan, terutama karena fakta bahwa pada prinsipnya nilai impedansi harus diperoleh dalam rentang frekuensi dari nol hingga tak terbatas, sementara pengukuran EIS dilakukan dalam rentang frekuensi terbatas.

Mengenai hal ini, (Lasia 2014) melaporkan rincian tentang solusi yang diusulkan dalam literatur untuk mengatasi batasan ini.

Untuk resistor, hubungan antara tegangan dan arus dijelaskan oleh hukum Ohm, yaitu $V(t) = R I(t)$, di mana nilai resistansi R mewakili sifat dasar resistor. Dalam kasus tegangan sinusoidal $V(\omega, t)$, respon arus sefase dengan eksitasi ($\theta = 0$), dan Persamaan (2) menjadi:

$$Z_R(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = R \quad (6)$$

yang berarti komponen nyata murni dengan sudut fase nol.

Dalam kasus kapasitor dengan nilai C, arus dapat dinyatakan sebagai fungsi tegangan sebagai $I(t) = C(dV(t)/dt)$. Dengan menerapkan tegangan sinusoidal $V(\omega, t)$, arus yang sesuai adalah $I(t) = C(dV(\omega, t)/dt) = C\omega V_0 \cos \omega t = C\omega V_0 \sin(\omega t + \pi/2)$, yaitu arusnya keluar dari fase sehubungan dengan tegangan ($\theta = -\pi/2$). Melalui notasi kompleks dan menempatkan $I_0 = C\omega V_0$, impedansi yang terkait dengan kapasitor C dapat dihitung dari Persamaan (2):

$$Z_C(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \frac{1}{\omega C e^{-j\pi/2}} = \frac{1}{j\omega C} \quad (7)$$

Kapasitor berlaku sebagai komponen imajiner murni dengan sudut fasa hingga $-\pi/2$.

Ekspresi yang mirip dengan Persamaan. (7) dapat diperoleh untuk induktor L, yang hubungan antara tegangan dan arus adalah $V(t) = L(dI(t)/dt)$. Impedansi yang terkait dengan induktor diberikan oleh:

$$Z_L(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j\theta} = \omega C e^{-j\pi/2} = j\omega L \quad (8)$$

Induktor adalah komponen imajiner murni dengan sudut fasa $\pi/2$. Karena sebagian besar dari sistem elektrokimia jarang menunjukkan perilaku induktif, ini merupakan prosedur umum untuk melaporkan $-Z''$ (bukan Z'') sebagai fungsi Z' dalam plot Nyquist; oleh karena itu, $-\theta$ dilaporkan sebagai fungsi dari $\log f$ selain θ pada Bode plot. Dengan cara ini kurva impedansi umumnya terletak pada kuadran positif grafik.

Selain ketiga komponen dasar tersebut, elemen lain sering digunakan untuk memodelkan beberapa proses atau sistem elektrokimia. Di antaranya, tiga yang paling banyak digunakan adalah elemen fase konstan (CPE), impedansi Warburg dan impedansi pendek Warburg.

CPE adalah generalisasi dari kapasitansi konvensional, dieksploitasi saat berhadapan dengan antarmuka berpori untuk memperhitungkan dispersi frekuensi (Macdonald 1992). Impedansi CPE diberikan oleh:

$$Z_Q(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{1}{Q(\omega)^\beta} \quad (9)$$

di mana Q disebut prefaktor CPE dan β adalah indeks CPE, yang nilainya terdiri antara 0 dan 1 (pada dasarnya, jika $\beta = 1$, CPE berperilaku seperti kapasitor). Sudut fase CPE adalah $-\beta\pi / 2$.

Elemen Warburg merepresentasikan impedansi difusi Nernst semi-tak hingga ke / dari elektroda, dan ekspresinya

adalah:

$$Z_W(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} \quad (10)$$

dengan parameter W Warburg (Orazem and Tribollet 2008). Unsur Warburg adalah kasus khusus dari CPE dengan $Q=1/W$ dan $\beta=1/2$, jadi sudut fasanya adalah $-\pi/4$. Unsur pendek Warburg adalah unsur Warburg yang digunakan untuk merepresentasikan difusi panjang terbatas (*finite*), yaitu dimana tidak ada kondisi *bulk* elektrolit dalam sistem yang dianalisis. Impedansinya diberikan oleh persamaan:

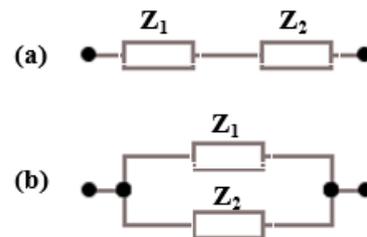
$$Z_W(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right) \quad (11)$$

dimana R_d adalah resistansi difusi dan ω_d adalah frekuensi karakteristik difusi (Q. Wang, Moser, and Grätzel 2005). Berikut ini adalah tabel terkait impedansi elemen-elemen di atas.

Tabel 1. komponen listrik dan impedansinya

Komponen	Simbol	Impedansi
Resistor	R	R
Kapasitor	C	$\frac{1}{j\omega C}$
Induktor	L	$j\omega L$
Constant Phase Element	Q	$\frac{1}{Q(j\omega)^\beta}$
Warbug	W	$\frac{W}{\sqrt{j\omega}}$
Warbug Short	W_s	$R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega C}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}\right)$

Dasar Rangkaian Listrik



Gambar 1. (a) Rangkaian impedansi seri (b) Rangkaian impedansi paralel

Dalam rangkaian dengan komponen dirangkai seri, Z_1 dan Z_2 (Gambar. 1a), arus yang mengalir sama besarnya melintasi kedua komponen tersebut, sedangkan tegangan total berasal dari penjumlahan tegangan yang dimiliki tiap komponen. Maka, total impedansi Z yang dimiliki rangkaian seri tersebut adalah:

$$Z(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega) \quad (12)$$

Dalam rangkaian paralel (Gambar 1(b)), total arus berasal dari penjumlahan arus yang mengalir pada setiap komponen, sedangkan total tegangan sama untuk setiap komponen. Maka, total impedansi Z yang dimiliki rangkaian

paralel adalah:

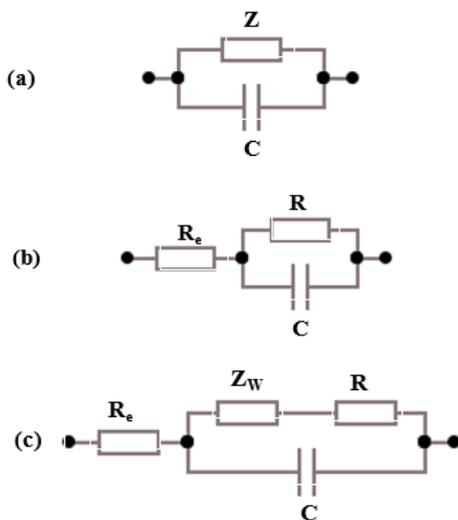
$$Z(\omega) = \left| \frac{1}{Z_1(\omega)} + \frac{1}{Z_2(\omega)} \right|^{-1} \quad (13)$$

Invers dari impedansi (admitansi) adalah tambahan untuk elemen secara paralel. Persamaan (12) dan (13) dapat diperpanjang ke deret atau paralel elemen N dengan logika yang sama.

Dengan memanfaatkan persamaan yang dilaporkan di atas, maka dapat ditentukan impedansi untuk rangkaian listrik sederhana. Rangkaian listrik sederhana yang sering ditemukan dalam elektrokimia adalah elemen Voigt (untuk memodelkan antarmuka padat/cair), dibentuk oleh resistansi paralel yang disebut resistansi transfer muatan, dan kapasitor yang disebut kapasitansi lapisan ganda (Gambar 2(a)). Mengadopsi Persamaan. (6), (7) dan (13), impedansi ekuivalen dapat dihitung sebagai:

$$Z = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (14)$$

Dalam plot Nyquist, elemen Voigt muncul sebagai setengah lingkaran yang berpusat di $R/2$ dengan jari-jari sama dengan $R/2$. Biasanya elemen Voigt digunakan dengan penambahan resistansi seri yang memperhitungkan resistansi larutan elektrolit, R_e (Gambar 2(b)). Dalam hal ini impedansi total diberikan oleh jumlah R_e dan Persamaan. (14).



Gambar 2. Rangkaian listrik dasar: (a) elemen Voigt; (b) resistansi larutan seri dengan elemen Voigt; (c) rangkaian Randles.

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (15)$$

Kurva setengah lingkaran dalam plot Nyquist akan bergeser dari besaran yang sama dengan R_e dari asalnya, dan berpusat di $R_e+R/2$. Pada persamaan (14) dan (15) produk RC memiliki dimensi waktu, dan sering disebut sebagai konstanta waktu yang terkait dengan transfer muatan pada antarmuka:

$$\tau_c = RC \quad (16)$$

Secara simetris, kebalikannya adalah frekuensi

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \quad (17)$$

Jika CPE digunakan sebagai pengganti kapasitansi umum, Persamaan (14) hingga (17) akan berbentuk:

$$Z = \frac{R}{1+(j\omega)^{\beta}RQ} \quad (18)$$

$$Z = R_e + \frac{R}{1+(j\omega)^{\beta}RQ} \quad (19)$$

$$\tau_c = (RQ)^{\frac{1}{\beta}} \quad (20)$$

$$\omega_c = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{\beta}}} \quad (21)$$

Mulai dari nilai parameter CPE, nilai kapasitansi dapat ditentukan dengan rumus berikut:

$$C = Q^{\frac{1}{\beta}} R^{\frac{1}{\beta}-1} \quad (22)$$

Dalam kasus CPE, kurva setengah lingkaran yang dibahas di atas akan menghasilkan depresi; Secara khusus, semakin rendah nilai β , semakin jelas depresi.

Yang umum ditemukan dalam sistem elektrokimia adalah rangkaian Randles yang ditunjukkan pada Gambar 2(c), di mana elemen difusional (Warburg) dipasang seri dengan tahanan transfer muatan. Rangkaian ini biasanya digunakan untuk memodelkan sistem elektrokimia yang disusun oleh elektroda yang dibenamkan ke dalam larutan elektrolitik dengan ion terlarut.

Semua rangkaian yang disajikan di atas menunjukkan elemen yang didefinisikan sebagai "terkonsentrasi", yaitu mewakili parameter fisik yang dapat dianggap konstan mengenai dimensi spasial. Namun, ada beberapa kasus di mana asumsi ini tidak dapat dibuat: misalnya, kasus elektroda berpori yang dibenamkan ke dalam larutan elektrolit, yang dalam keadaan tertentu tidak dapat dianggap konstan sepanjang pori (Bisquet 2002). Dalam kasus seperti itu, penggunaan elemen terdistribusi, yang dikenal dari teori jalur transmisi lebih disukai (Guru and Hiziroglu 2004), dimana rangkaian komponen elementer yang tak terbatas (resistor, induktor, kapasitor) masing-masing mewakili sebuah segmen pendek infinitesimal dari saluran transmisi, digunakan untuk memodelkan perilaku sistem secara keseluruhan.

Koefisien Difusi dan Rapat Arus

Rapat arus dan koefisien difusi ion lithium dapat dihitung masing-masing menurut persamaan berikut:

$$j_0 = \frac{i_0}{A} = \frac{RT}{nFR_{CT}A} \quad (23)$$

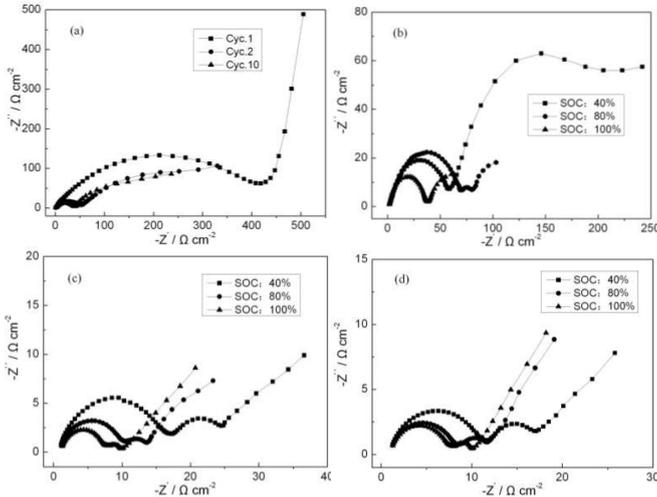
$$D_{Li^+} = R^2 T^2 / 2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2 \quad (24)$$

dimana j_0 dan D_{Li^+} adalah rapat arus pertukaran dan koefisien difusi ion litium. R berarti konstanta gas, T adalah suhu, dan n adalah jumlah elektron per molekul selama oksidasi ($n = 1$ sesuai dengan reaksi interkalasi / de-interkalasi ion litium), F adalah konstanta Faraday, A adalah luas bidang antarmuka katoda / elektrolit, dalam pekerjaan ini adalah $0,5 \text{ cm}^2$. Nilai R_{ct} disimpulkan dari pemodelan data EIS yang dibahas. C adalah konsentrasi ion litium, dan adalah faktor Warburg yang berhubungan dengan $Z_{re}(\omega = 2\pi f)$:

$$Z_{re} = R_D + R_L + \sigma\omega^{1/2} \quad (25)$$

ANALISIS EIS DALAM BATERAI LITHIUM ION

Studi EIS untuk $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sebagai katoda baterai ion lithium telah dilakukan dan disintesis oleh L Wang et al. (2012). Gambar 3 adalah plot Nyquist dari EIS yang diperoleh dari katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dalam keadaan yang berbeda pada proses pengisian/pengosongan siklus ke-1, ke-2 dan ke-10.



Gambar 3. Plot Nyquist katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. (a) keadaan awal (0% SOC) siklus ke-1, ke-2 dan ke-10; (b) keadaan 40% SOC, 80% SOC dan 100% SOC siklus ke-1; (c) keadaan 40% SOC, 80% SOC dan 100% SOC siklus ke-2; (d) keadaan 40% SOC, 80% SOC dan 100% SOC siklus ke-10.

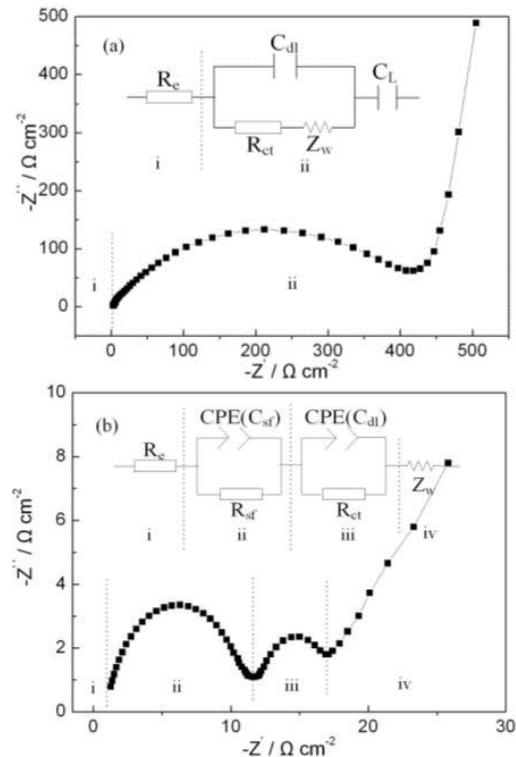
Pada Gambar 3(a), plot Nyquist terdiri dari setengah lingkaran berbentuk seperti setengah elips dalam rentang frekuensi tinggi dan menengah, serta garis lurus miring pada sudut konstan ke sumbu nyata di rentang frekuensi yang lebih rendah pada keadaan awal. Plot Nyquist pada 0% SOC berbeda satu sama lain pada siklus ke-1, ke-2 dan ke-10. Perbedaan tersebut terjadi pada rentang frekuensi yang lebih rendah. Untuk membandingkan dengan siklus ke-1, setengah lingkaran pada siklus ke-2 dan ke-10 jauh lebih kecil.

Pengaruh lain yang harus diperhatikan adalah perbedaan besar dalam respon impedansi antara Gambar 1(a) dan Gambar 1(b, c, dan d). Perbedaan ini pada dasarnya berada di setengah lingkaran frekuensi terendah dari dispersi, yang menunjukkan kecenderungan yang meningkat untuk mendekati sumbu *real* (Z') saat tegangan meningkat. Karena antarmuka antara kolektor arus dan katoda $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ menghalangi ion lithium, bagian imajiner dari Z (Z'') cenderung tak terhingga karena frekuensinya cenderung nol. Fakta bahwa setengah lingkaran cenderung mendekati sumbu *real* (Z') dapat dijelaskan dengan perubahan konduktivitas elektronik $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dengan x . Asumsi ini didukung oleh beberapa literatur yang menunjukkan bahwa material berpindah dari isolator ketika x mendekati satu, ke konduktor ketika x mengasumsikan nilai yang lebih rendah (Croce et al. 1997; Levi et al. 1999;

Molenda, Stokłosa, and Bąk 1989; Shibuya et al. 1996).

Setengah lingkaran yang muncul pada rentang frekuensi tinggi tidak menunjukkan perubahan yang jelas dengan SOC yang meningkat dari 80% menjadi 100%, yang menunjukkan bahwa film pasif stabil. Jari-jari setengah lingkaran muncul dalam rentang frekuensi sedang menurun dengan tegangan meningkat, menunjukkan bahwa penurunan tahanan transfer muatan. Salah satu alasan yang diterapkan untuk menjelaskan fenomena tersebut adalah bahwa konduktivitas ionik bahan katoda meningkat seiring dengan meningkatnya SOC.

Berdasarkan gambar 1 (b, c, dan d), diketahui bentuk plot Nyquist sama untuk siklus yang berbeda setelah siklus ke-1. Artinya, plot Nyquist untuk keadaan awal pada siklus yang berbeda terdiri dari satu setengah lingkaran pada rentang frekuensi tinggi dan satu garis pada rentang frekuensi yang lebih rendah; dan plot -Nyquist pada 40% SOC, 80% SOC dan muatan penuh terdiri dari dua lingkaran anomali dengan bentuk terkompresi pada rentang frekuensi tinggi dan sedang dan garis anomali pada rentang frekuensi yang lebih rendah. Juga, jari-jari setengah lingkaran berkurang dengan meningkatnya siklus. Selain itu, perbedaan jari-jari antara siklus ke-1 dan siklus ke-2 lebih besar daripada antara siklus ke-2 dan siklus ke-10, artinya lapisan film pasif sebagian besar terbentuk selama proses pengisian/pengosongan pertama dan stabil selama pengisian/pengosongan yang terakhir. Dengan membandingkan siklus yang meningkat, *state of charge* (SOC) memiliki pengaruh yang jauh lebih besar pada impedansi setelah siklus pengisian/pengosongan pertama.



Gambar 4. Plot EIS dan rangkaian ekuivalen dari katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. (a) 0%SOC; (b) 40%SOC, 80%SOC and 100% SOC.

Tabel 1. Nyquist Analysis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ / Li coin cell ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)

Parameter	SOC Cycle	0% SOC	40% SOC	80% SOC	100 % SOC
Re	1	1,69	0,99	2,04	1,44
	2	0,63	0,71	0,92	0,77
	10	0,84	0,84	0,81	0,91
Rct	1	372,9	63,38	62,11	5,83
	2	241,41	9,58	7,74	3,73
	10	201,82	6,11	3,08	2,18
Rsf	1	*	104,63	50,95	32,13
	2	47,75	15,36	11,34	9,09
	10	38,05	10,43	7,38	6,56

Rangkaian ekivalen pada gambar 4 digunakan untuk menyelidiki perubahan spektrum EIS dari elektroda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ selama proses pengisian dengan berdasarkan data spektrum impedansi pada tabel 1. Katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pada keadaan awal dalam siklus ke-10 (dengan 0%SOC), setengah lingkaran yang tersebar dalam rentang frekuensi (100K Hz- 44,1 Hz) diamati. Impedansi total dapat dianggap sebagai resistansi elektrolit R_e dan resistansi transfer muatan R_{ct} , C_{dl} adalah kapasitansi lapisan ganda, Z_w adalah impedansi Warburg yang mencerminkan difusi lithium-ion dalam padatan, C_L adalah kapasitansi interkalasi.

Ketika elektroda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ diisi pada laju 0,1C hingga 40% SOC, bentuk spektrum impedansi berubah total menjadi dua setengah lingkaran, yaitu setengah lingkaran pada rentang frekuensi tinggi (100 KHz-55,9 Hz) dan setengah lingkaran pada rentang frekuensi yang lebih rendah (55,9 Hz-0,33 Hz) yang terpisah.

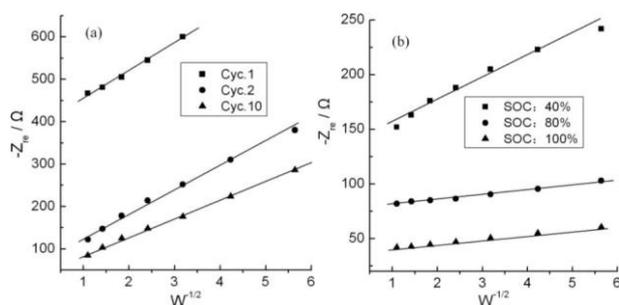
Setengah lingkaran pada frekuensi tinggi dapat dianggap berasal dari resistansi elektrolit dan impedansi film permukaan (diwakili oleh $R_e(R_{sf}||CPE(C_{sf}))$), dan setengah lingkaran pada frekuensi yang lebih rendah dapat dianggap berasal dari proses interkalasi lithium (diwakili oleh $R_{CT}||CPE(C_{dl})$), perkiraan langsung ke setengah lingkaran kedua (dalam rentang frekuensi 0,33 Hz-0,005 Hz) menunjukkan difusi ion lithium dalam katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, yang dapat diwakili oleh Z_w seri ke bagian lain dalam rangkaian ekivalen yang diberikan dalam Gambar 2(a). Elemen fase konstan (CPE) telah dimasukkan dalam rangkaian ekivalen (b) sebagai pengganti elemen kapasitif murni C_{sf} dan C_{dl} . Dalam siklus lain, bentuk spektrum impedansi dan rangkaian ekuivalennya sama seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2 (b). Hasil pemasangan, termasuk R_e , R_{sf} dan R_{ct} , dirangkum dalam Tabel 1.

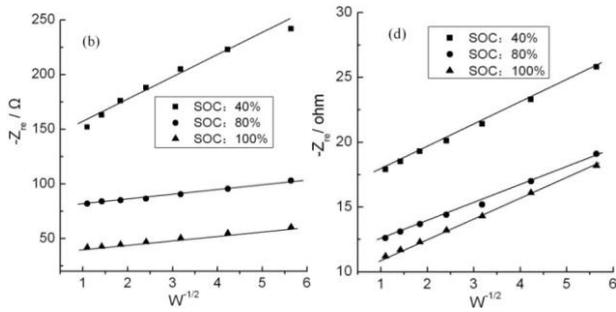
Berdasarkan Tabel 1, variasi R_e , R_{sf} dan R_{ct} dengan potensi masing-masing. Dapat ditemukan bahwa R_e pada keadaan awal (dengan 0% SOC) menurun setelah siklus pertama, mengungkapkan proses pengisian / pengosongan meningkatkan kinerja transferensi ion lithium dalam elektrolit. Penurunan kembali seiring SOC meningkat pada

siklus ke-1, dan tidak ada perbedaan yang nyata pada siklus yang sama dengan SOC yang berbeda setelah siklus ke-1. Hubungan antara R_{sf} dan SOC dalam siklus pengisian / pengosongan yang berbeda pada Tabel 1 menunjukkan bahwa R_{sf} pada proses pengisian / pengosongan pertama dengan SOC 40% jauh lebih besar daripada yang lain. Pada proses charge / discharge pertama, R_{sf} menurun tajam dari 104,63 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ menjadi 50,95 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ seiring SOC meningkat dari 40% menjadi 80%. SOC memiliki pengaruh kuat terhadap R_{sf} di semua siklus. Diperkirakan bahwa lapisan film permukaan pasif katoda terutama terbentuk selama bagian depan dalam proses pengisian/pelepasan pertama, dan kemudian tetap stabil pada siklus berikutnya. Berdasarkan Tabel 1, kecenderungan resistansi transfer muatan R_{ct} vs SOC adalah sama dengan kecenderungan R_{sf} vs SOC.

Hubungan antara $-Z_{re}$ dan akar kuadrat frekuensi ($\omega^{-1/2}$) di daerah frekuensi rendah ditunjukkan pada Gambar. 3 sebagai berikut:

Koefisien difusi ion litium (D_{Li+}) yang dihitung berdasarkan persamaan (24) dan (25) ditampilkan pada Tabel 2. D_{Li+} meningkat seiring SOC meningkat dari 0% menjadi 80% dalam setiap proses pengisian / pengosongan, dan juga meningkat seiring meningkatnya siklus pada SOC tertentu. Selain itu, perbedaan antara siklus ke-1 dan siklus ke-2 lebih nyata daripada antara siklus ke-2 dan siklus ke-10. Croce et al. (1997) telah membuktikan bahwa de-interkalasi lithium-ion dari bahan katoda oksida mengurangi de-interkalasi lithium-ion dari bahan katoda oksida *de-shield* (menghilangkan) tolakan elektrostatis antara oksigen dari dua lapisan yang berdekatan dan memperluas kisi kristal, menghasilkan peningkatan sifat difusi litium-ion dalam bahan katoda oksida. Kombinasi dengan hasil yang ditunjukkan pada Tabel 1, maka dapat disimpulkan bahwa proses tersebut paling banyak terjadi pada siklus ke-1. Rapat arus (j_0) dihitung dengan persamaan (23) ditunjukkan pada Tabel 2. Jika dibandingkan dengan D_{Li+} , j_0 dipengaruhi oleh SOC dan siklus dengan cara yang sama. Hasil yang dihitung menunjukkan bahwa rasionalitas anggapan bahwa film pasif katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dan saluran untuk transferensi lithium-ion dalam katoda $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ terutama terbentuk selama proses pengisian / pengosongan pertama.





Gambar 5. Hubungan antara $-Z_{re}$ dan $\omega^{-1/2}$ pada daerah frekuensi rendah (a: keadaan awal pada siklus berbeda; b: siklus ke-1 pada SOC berbeda; c: Siklus ke-2 pada SOC berbeda; d: Siklus ke-10 pada SOC berbeda)

Parameter	SOC	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} Co ₂	LiCoO ₂
	80 %	0.0167	0.00497
	100 %	0.0236	0.00619

Nilai R_e untuk LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ dan LiCoO₂ siklus ke-10 pada SOC yang berbeda sama-sama bernilai kecil, meskipun LiCoO₂ sedikit lebih besar. R_{sf} LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ jauh lebih besar, untuk LiCoO₂ mengalami perubahan sedikit pada %SOC yang berbeda, hal ini menunjukkan stabilitas elektroda LiCoO₂ yang lebih baik daripada elektroda LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂. R_{ct} menunjukkan konduktivitas elektronik material, bahan LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ memiliki nilai R_{ct} yang cukup besar pada awal proses pengisian, hal ini menunjukkan daya hantar elektronik yang rendah. Namun, nilai R_{ct} katoda LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ menurun drastis dari 201,82 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ menjadi 6,11 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ setelah proses pengisian, setelah itu nilainya tetap stabil. D_{Li+} dan j_0 menunjukkan difusi ion dan reversibilitas reaksi elektrokimia. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai D_{Li+} LiCoO₂ lebih besar daripada LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, dan nilai j_0 dari LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ lebih besar dari pada LiCoO₂, ini yang menunjukkan perbedaan antara kedua bahan ini untuk kinerja elektrokimianya.

Tabel 2. Koefisien difusi litium-ion (D_{Li+}) dalam katoda dan pertukaran rapat arus (j_0) pada keadaan muatan yang berbeda

Parameter	$D_{Li+}/\text{cm}^2\text{S}^{-1}$			$j_0/\text{A cm}^2$		
	Siklus ke-1	Siklus ke-2	Siklus ke-10	Siklus ke-1	Siklus ke-2	Siklus ke-10
0 %	3.86E-17	4.71E-17	9.14E-17	1.38E-4	2.13E-4	2.55E-4
40 %	1.72E-16	2.91E-14	7.29E-14	8.11E-4	0.00536	0.00842
80 %	2.01E-14	1.04E-13	1.98E-13	8.27E-4	0.00664	0.01668
100 %	3.53E-14	1.22E-13	2.41E-13	0.00881	0.01377	0.02357

Zhao et al. (2010) melaporkan analisis Nyquist untuk katoda LiCoO₂ siklus ke-10 pada SOC yang berbeda. Perbandingan LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ dan LiCoO₂ ditunjukkan pada tabel 3.

Tabel 3. Analisis plot Nyquist katoda LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ dan LiCoO₂ pada siklus ke-10

Parameter	SOC	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} Co ₂	LiCoO ₂
$R_e/\Omega \text{ cm}^{-2}$	0 %	0.84	2.03
	40 %	0.81	1.22
	80 %	0.86	1.19
	100 %	0.91	1.09
$R_{sf}/\Omega \text{ cm}^{-2}$	0 %	38.05	11.31
	40 %	10.43	6.6
	80 %	7.38	4.8
	100 %	6.56	4.58
$R_{CT}/\Omega \text{ cm}^{-2}$	0 %	201.82	16.31
	40 %	6.11	20.44
	80 %	3.08	10.34
	100 %	2.18	8.30
$D_{Li+}/\text{cm}^2 \text{ S}^{-1}$	0 %	9.14E-17	2.11E-16
	40 %	7.29E-14	1.41E-13
	80 %	1.98E-13	1.42E-12
	100 %	2.41E-13	1.25E-12
$J_0/\text{A cm}^{-2}$	0 %	2.55E-04	0.00315
	40 %	0.00842	0.00251

PENUTUP

Simpulan

EIS telah banyak digunakan untuk menyelidiki sifat elektrokimia suatu bahan. Informasi hubungan *state of charge* pada siklus tertentu dari baterai dengan resistansi elektrolit, resistansi film permukaan dan resistansi transfer muatan didapatkan dengan menggunakan rangkaian ekuivalen yang sesuai dengan plot Nyquist. Pada artikel ini, perbandingan antara katoda LiCoO₂ dan LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ dalam baterai lithium ion juga dipaparkan berdasarkan laporan dari penelitian yang pernah dilakukan para peneliti sebelumnya. Berdasarkan laporan Wang et al. (2010), hasil analisis plot Nyquist katoda LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ menunjukkan rasionalitas anggapan terbentuknya film pasif dan saluran transferensi ion lithium selama proses pengisian/ pengosongan yang pertama. Dan bila dibandingkan dengan hasil analisis plot Nyquist yang dilaporkan oleh Zhao et al. (2010), nilai D_{Li+} dari LiCoO₂ lebih besar daripada LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, dan nilai j_0 dari LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ lebih besar pada LiCoO₂, hal ini menunjukkan perbedaan antara kedua material ini untuk kinerja elektrokimianya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Tim penulis menyampaikan banyak terimakasih kepada semua pihak atas semua data yang menunjang penyusunan artikel ini, serta para *reviewer* yang telah memberikan masukan bermanfaat guna perbaikan artikel ini.

DAFTAR PUSTAKA

Al-syadi, Aref M, El Sayed Yousef, M M El-Desoky, and M S Al-Assiri. 2013. "Impedance Spectroscopy of V2O5–Bi2O3–BaTiO3 Glass–Ceramics." *Solid State Sciences* 26:72–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatescience>

- s.2013.10.002.
- Barsoukov, Eugenij., and J. Ross. Macdonald. 2018. *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*. 2018th ed. New Jersey: Wiley. https://books.google.co.id/books?hl=id&lr=&id=7udRDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP11&dq=+E.+Barsoukov&ots=FNehsI3YhO&sig=iVn-jG8PH6N2bHPsVY_a9RQ6Qmc&redir_esc=y#v=onepage&q=E.Barsoukov&f=false.
- Bisquert, Juan. 2002. "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer." *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2): 325–33. <https://doi.org/10.1021/jp011941g>.
- Bode, Hendrik W. 1975. "Network Analysis and Feedback Amplifier Design." Huntington, N.Y.: R. E. Krieger Pub. <file://catalog.hathitrust.org/Record/001616742>.
- Bousse, Luc, and Piet Bergveld. 1983. "On the Impedance of the Silicon Dioxide/Electrolyte Interface." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 152 (1): 25–39. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80030-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80030-8).
- Carnot, A, I Frateur, S Zanna, B Tribollet, I Dubois-Brugger, and P Marcus. 2003. "Corrosion Mechanisms of Steel Concrete Moulds in Contact with a Demoulding Agent Studied by EIS and XPS." *Corrosion Science* 45 (11): 2513–24. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00076-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00076-3).
- Chen, Y.-W, and J.-S Chen. 2012. "A Study of Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Composites Doped with Na and V." *International Journal of Electrochemical Science* 7 (September): 8128–39.
- Costamagna, Paola, Paolo Costa, and Vincenzo Antonucci. 1998. "Micro-Modelling of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes." *Electrochimica Acta* 43 (3): 375–94. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00063-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00063-7).
- Croce, F, A Deptula, W Lada, R Marassi, T Olczak, and F Ronci. 1997. "Electrochemical Characterization of a Lithiated Mixed Nickel-Cobalt Oxide (LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂) Prepared by Sol-Gel Process." *Ionics* 3 (5): 390–95. <https://doi.org/10.1007/BF02375715>.
- Cui, N, and J L Luo. 2000. "An AC Impedance Study of Self-Discharge Mechanism of Nickel–Metal Hydride (Ni–MH) Battery Using Mg₂Ni-Type Hydrogen Storage Alloy Anode." *Electrochimica Acta* 45 (24): 3973–81. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00493-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00493-X).
- Diem, C B, and M E Orazem. 1994. "Influence of Velocity on Corrosion of Copper in Alkaline Chloride Solutions." *Corrosion* 50 (4): 290–300. <https://doi.org/10.5006/1.3294336>.
- Erol, Salim, and Mark Orazem. 2015. "The Influence of Anomalous Diffusion on the Impedance Response of LiCoO₂/C Batteries." *Journal of Power Sources* 293 (May): 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.047>.
- Guru, BS, and HR Hizirolu. 2004. *Electromagnetic Field Theory Fundamentals*. Cambridge University Press.
- Halme, Janne, Paula Vahermaa, Kati Miettunen, and Peter Lund. 2010. "Device Physics of Dye Solar Cells." *Advanced Materials* 22 (35): E210–34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201000726>.
- Hernández, Simelys, Mauro Tortello, Adriano Sacco, Marzia Quaglio, Toby Meyer, Stefano Bianco, Guido Saracco, C Fabrizio Pirri, and Elena Tresso. 2014. "New Transparent Laser-Drilled Fluorine-Doped Tin Oxide Covered Quartz Electrodes for Photo-Electrochemical Water Splitting." *Electrochimica Acta* 131: 184–94. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.037>.
- Kumar, Sanjai, P K Singh, and G S Chilana. 2009. "Study of Silicon Solar Cell at Different Intensities of Illumination and Wavelengths Using Impedance Spectroscopy." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (10): 1881–84. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.07.002>.
- Lamberti, Andrea, Nadia Garino, Adriano Sacco, Stefano Bianco, Angelica Chiodoni, and Claudio Gerbaldi. 2015. "As-Grown Vertically Aligned Amorphous TiO₂ Nanotube Arrays as High-Rate Li-Based Micro-Battery Anodes with Improved Long-Term Performance." *Electrochimica Acta* 151: 222–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.150>.
- Lanfredi, S, P S Saia, R Lebullenger, and A C Hernandez. 2002. "Electric Conductivity and Relaxation in Fluoride, Fluorophosphate and Phosphate Glasses: Analysis by Impedance Spectroscopy." *Solid State Ionics* 146 (3): 329–39. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)01030-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01030-X).
- Lasia, Andrzej. 2014. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*. New York: Springer-Verlag.
- Levi, M D, G Salitra, B Markovsky, H Teller, D Aurbach, Udo Heider, and Lilia Heider. 1999. "Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into Li_{1-x}CoO₂: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS." *Journal of The Electrochemical Society* 146 (4): 1279–89. <https://doi.org/10.1149/1.1391759>.
- Macdonald, J Ross. 1992. "Impedance Spectroscopy." *Annals of Biomedical Engineering* 20 (3): 289–305. <https://doi.org/10.1007/BF02368532>.
- Molenda, Janina, Andrzej Stokłosa, and Tadeusz Bąk. 1989. "Modification in the Electronic Structure of Cobalt Bronze Li_xCoO₂ and the Resulting Electrochemical Properties." *Solid State Ionics* 36 (1): 53–58. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90058-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90058-1).
- Morali, Uğur, and Salim Erol. 2020. "Electrochemical Impedance Analysis of 18650 Lithium-Ion and 6HR61 Nickel-Metal Hydride Rechargeable Batteries." *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 35 (1): 297–309. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.463280>.

- Orazem, Mark, and Bernard Tribollet. 2008. *Tribollet, B.: Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>.
- Park, Chang-Kyoo, Sung-Bin Park, Si-Hyeong 오시형 TA - O, H 장호 TA - Jang, and Won Il 조원일 TA - Cho. 2011. "Li Ion Diffusivity and Improved Electrochemical Performances of the Carbon Coated LiFePO₄." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32 (3): 836–40. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2011.32.3.836>.
- Pollard, Richard, and Thierry Comte. 1989. "Determination of Transport Properties for Solid Electrolytes from the Impedance of Thin Layer Cells." *Journal of The Electrochemical Society* 136 (12): 3734–48. <https://doi.org/10.1149/1.2096540>.
- Robertson, Baldwin, Bernard Tribollet, and Claude Deslouis. 1988. "Measurement of Diffusion Coefficients by DC and EHD Electrochemical Methods." *Journal of The Electrochemical Society* 135 (9): 2279–84. <https://doi.org/10.1149/1.2096252>.
- Roy, Sunil K, and Mark E Orazem. 2007. "Error Analysis of the Impedance Response of PEM Fuel Cells." *Journal of The Electrochemical Society* 154 (8): B883. <https://doi.org/10.1149/1.2747533>.
- Rubinson, Judith F, and Yohani P Kayinamura. 2009. "Charge Transport in Conducting Polymers: Insights from Impedance Spectroscopy." *Chemical Society Reviews* 38 (12): 3339–47. <https://doi.org/10.1039/B904083H>.
- Schmidt, Alexander, Anna Smith, and Helmut Ehrenberg. 2019. "Power Capability and Cyclic Aging of Commercial, High Power Lithium Ion Battery Cells with Respect to Different Cell Designs." *Journal of Power Sources* 425: 27–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.075>.
- Scrosati, B, F Croce, and L Persi. 2000. "Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes." *Journal of The Electrochemical Society* 147 (5): 1718. <https://doi.org/10.1149/1.1393423>.
- Shibuya, Mashio, Tatsuo Nishina, Tomokazu Matsue, and Isamu Uchida. 1996. "In Situ Conductivity Measurements of LiCoO₂ Film during Lithium Insertion/Extraction by Using Interdigitated Microarray Electrodes." *Journal of The Electrochemical Society* 143 (10): 3157–60. <https://doi.org/10.1149/1.1837180>.
- Stassi, Stefano, Adriano Sacco, and Giancarlo Canavese. 2014. "Impedance Spectroscopy Analysis of the Tunnelling Conduction Mechanism in Piezoresistive Composites." *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (34): 345306. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/345306>.
- Sun, Yang-Kook, Dong-Won Kim, and Young-Min Choi. 1999. "Synthesis and Characterization of Spinel LiMn_{2-x}Ni_xO₄ for Lithium/Polymer Battery Applications." *Journal of Power Sources* 79 (2): 231–37. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00160-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00160-3).
- Wang, L, J Zhao, X He, J Gao, J Li, C Wan, and C Jiang. 2012. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-Ion Batteries." *Int. J. Electrochem. Sci* 7 (1): 345–53. <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=596517cdeae39b99a1db8ae&assetKey=AS%3A515001997246464%401499797452748>.
- Wang, Li, Jishi Zhao, Xiangming He, Jian Gao, Jianjun Li, Chunrong Wan, and Changyin Jiang. 2012. "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-Ion Batteries." *International Journal of Electrochemical Science* 7 (January): 345–53.
- Wang, Qing, Jacques-E. Moser, and Michael Grätzel. 2005. "Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (31): 14945–53. <https://doi.org/10.1021/jp052768h>.
- Xu, XiaoLong, CongYu Qi, ZhenDong Hao, Hao Wang, JinTing Jiu, JingBing Liu, Hui Yan, and Katsuaki Suganuma. 2017. "The Surface Coating of Commercial LiFePO₄ by Utilizing ZIF-8 for High Electrochemical Performance Lithium Ion Battery." *Nano-Micro Letters* 10 (1): 1. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0154-4>.
- Yang, Fangfang, Dong Wang, Yang Zhao, Kwok-Leung Tsui, and Suk Joo Bae. 2018. "A Study of the Relationship between Coulombic Efficiency and Capacity Degradation of Commercial Lithium-Ion Batteries." *Energy* 145 (February): 486–95. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.144>.
- Zhao, J, L Wang, X He, C Wan, and C Jiang. 2010. "Zhao, Jishi, et Al. "Kinetic Investigation of LiCOO₂ by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)." *Int. J. Electrochem. Sci* 5 (4): 478–88. https://www.researchgate.net/profile/ABDUL_RAZAK_MOHAMED_SIKKANDER/post/How-to-calculate-the-diffusion-coefficient-of-Li-ions-from-the-AC-Impedance-plot/attachment/59d61d9779197b8077978388/AS%3A271751034933249%401441801903800/download/5040478.pdf.
- Zhu, Xinhua, Lucía Fernández Macía, Joris Jaguemont, Joris de Hoog, Alexandros Nikolian, Noshin Omar, and Annick Hubin. 2018. "Electrochemical Impedance Study of Commercial LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Electrodes as a Function of State of Charge and Aging." *Electrochimica Acta* 287: 10–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.054>.