（論文）

Liイオン二次電池における充放電Li輸送と劣化現象のモデル解析

Modeling Li Transportation and Degradation Phenomena of Li-ion Secondary Batteries

山上達也[*1]（博士（工学））　高岸洋一[*1]（博士（理学））
Dr. Tatsuya YAMAUE　Dr. Yoichi TAKAGISHI

In the design and operation of Li-ion secondary batteries, the characterization and technology of performance prediction by CAE is becoming increasingly important. Various simulation technologies have been developed, from a safety test including nail penetration, up to material characterization, such as the oxidation-reduction potential prediction of electrolyte and electrode. This paper introduces cycle characterization simulation technology that takes into account the degradation factor in charge and discharge processes, and the simulation technology of real electrode aggregation 3D structures; several analysis examples are provided.

まえがき＝Liイオン二次電池の設計開発や運用において，シミュレーションによる特性評価や性能予測技術が果たす役割はますます重要になっている。とくに実験困難な過酷条件下での熱特性評価や系統解析を用いた最適運用条件の探索，電気化学反応などの仮説に対する検証などを目的とし，幅広い活用が期待されている。

㈱コベルコ科研（以下，当社という）においても，このような高まる期待に対応し，安全性試験から電極材料特性評価に至るまで，さまざまなシミュレーション技術を構築している。既発表文献[1), 2)]に続き，本稿では，３次元の電極活物質の実凝集構造を模擬しLi輸送をより精緻に解析する充放電シミュレーション技術，複数の劣化因子を考慮したサイクル特性評価シミュレーション技術，および電極体内の充放電電流分布を考慮した発熱解析モデルを代表として，それぞれ解析事例を交えて紹介する。

１．凝集構造を模擬した３次元充放電シミュレーション

充放電特性を評価するシミュレーションでは，J. Newmanらが電気化学反応とイオン種の輸送方程式を連成して解析する１次元モデル[3)]を構築して以来，これを用いた解析が非常に多く実施されてきた。

一方，最近では活物質の形状や配置を高度に制御した電極[4)]が模索されるなど，電極内部におけるLi濃度分布や反応分布の３次元での評価に対するニーズが高まっていた。

そこで当社では，従来型のNewmanらによる１次元充放電モデルをベースに，活物質を球体近似して３次元的に配置したモデル（以下，球体近似モデルという）および活物質のFIB-SEM３次元像を用いたモデル（以下，実凝集構造モデルという）を構築し，充放電時のLi濃度分布解析，およびそれに起因する固有ひずみによる応力分布解析を実施した[5)]。

1.1　Liイオン電池の充放電モデリング

Liイオン電池では，活物質内のLiが固液界面における挿入・脱離反応および電解液中の泳動・拡散を通して，対極の活物質へ輸送されることで充放電が実現される。代表的な正極$LiCoO_2$，負極グラファイトの組み合わせの場合，固液界面では式（１），式（２）の反応が起こる。

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$LiC_6 \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}C_6 + xLi^+ + xe^- \quad \cdots\cdots (2)$$

本モデルでは，Liの反応・輸送過程について，J. Newmanらのモデル[3)]をベースとした。

活物質内でのLiは式（３）に示したように濃度拡散によって輸送される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (-D \nabla c) \quad \cdots\cdots (3)$$

cはLi濃度，Dは拡散係数を表す。

固液界面では，Butler-Volmer式に基づく電気化学反応が発生するものとし，

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{0.5F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{0.5F}{RT} \eta \right) \right] \quad \cdots\cdots (4)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - U \quad \cdots\cdots (5)$$

とする。ここで，iは界面における反応電流密度，i_0は交換電流密度，Fはファラデー定数，Rは気体定数，Tは系の温度である。また，ηは過電圧を表し，固相電位ϕ_s

[*1]株式会社コベルコ科研　技術本部　エンジニアリングメカニクス事業部

から液相電位ϕ_lおよび平衡電位Uを引いたもので定義される。

電解液中における電位分布は，Liイオンの泳動・拡散を考慮したNernst-Planck式，すなわち式（6）を用いて計算する。

$$\nabla\cdot\left[-\sigma_l\nabla\phi_l+\frac{2\sigma_l RT}{F}(1-t_+)\nabla\ln c_l\right]=0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(6)$$

ϕ_l，c_lはそれぞれ電解液中の電位，Liイオン濃度を表し，σ_l，t_+はそれぞれイオン電導度，輸率である。これに質量保存則を合わせ，Liイオン濃度分布を計算した。

1.2　球体近似モデル

球体近似モデルの解析形状を**図1**に示す。当社の試作電池を模擬し，正極を$LiCoO_2$，負極をグラファイトとした上でそれぞれ合材層の厚さが80μm，60μmかつ固相体積率が60%となるよう，10μm径の球体活物質を配置した。なお，活物質以外の領域は電解液（1：2 EC：DEC）で満たされていると仮定した。

計算実施にあたり，当社試作電池のパラメータの値を**表1**に示す。ただし，拡散係数は滑らかな関数で濃度依存性を持たせた。**図2**は，実測とシミュレーションモデルの放電カーブを比較したものである。0.2ItA から1.0ItA において，実測の放電特性を良好に再現していることが分かる。ここで1.0ItAは，1時間で電池が満充電から完全放電となる電流値を意味する。

定電流放電中（1.0ItA，SOC90%）における正極・負極それぞれの活物質内Li濃度を**図3**に示す。ここで，SOCは充電深度（state of charge）を意味し，満充電状態はSOC100%，完全放電状態はSOC 0%となる。

負極活物質領域の断面を図3（b）に，正極活物質領域の断面を図3（c）に示す。負極活物質では中心から表面にかけて，正極活物質では表面から中心にかけて濃度勾配が形成されている。また，これらのLi濃度分布は，活物質の位置や隣接する活物質との接触状態，空孔の幅などによって異なっている。負極活物質間の接触領域近傍の電解液では，Liイオン濃度が比較的高くなる。逆に，正極活物質間の電解液では，広い空孔でLiイオン濃度が高くなり，電気化学反応と活物質へのインターカレーションも進む様子が見られた。このように，活物質凝集構造を3次元で模擬することによって従来型の1次元モデルでは捕らえることができなかった詳細な分布データを把握することが可能となり，セルレベルでの電池特性のボトルネック探索への活用が期待される。

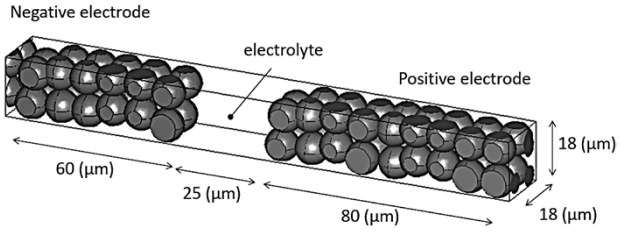

図1　球体近似モデルの解析形状
Fig. 1　Schematic image of particle model

表1　本解析で用いたパラメータ
Table 1　List of charge/discharge parameters used in this model

Parameter	Value
Li diffusivity in positive electrode	5.0e-14 (m^2/s)
Li diffusivity in negative electrode	5.0e-13～5.0e-15 (m^2/s)
Li+ diffusivity in electrolyte	1.0e-10 (m^2/s)
Ionic conductivity in electrolyte	0.4 (S/m)
Rate constant in positive electrode	3.0e-11 (m/s)
Rate constant in negative electrode	1.0e-11 (m/s)
Temperature	300 (K)
Radius of active particle	5.0e-6 (m)
Thickness of positive electrode	80 (μm)
Thickness of negative electrode	60 (μm)

1.3　実凝集構造モデル

代表的な3元系正極材である$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$の実サンプルのFIB-SEM断面像を3次元ボクセル化し，モデル形状とした。実凝集構造モデルでは，負極を金属Liとし，正極は実凝集構造を鏡像の繰り返し構造とすることで厚さを50μmに調整した。**図4**に解析形状を示す。

定電流放電中（1 ItA，SOC90%）における正極活物質表面のLi濃度分布およびそのスライス像を**図5**に示す。

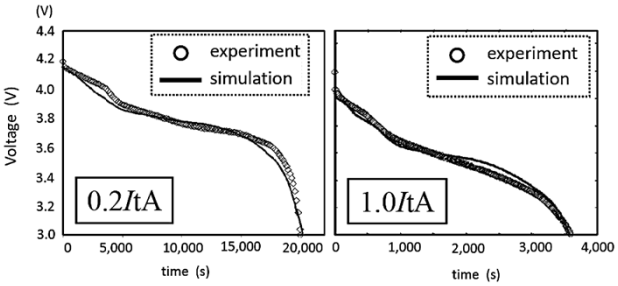

図2　0.2ItA，1.0ItAにおける実測とシミュレーションの放電曲線の比較
Fig. 2　Discharge curves of experimental and simulation results for 0.2ItA and 1.0ItA

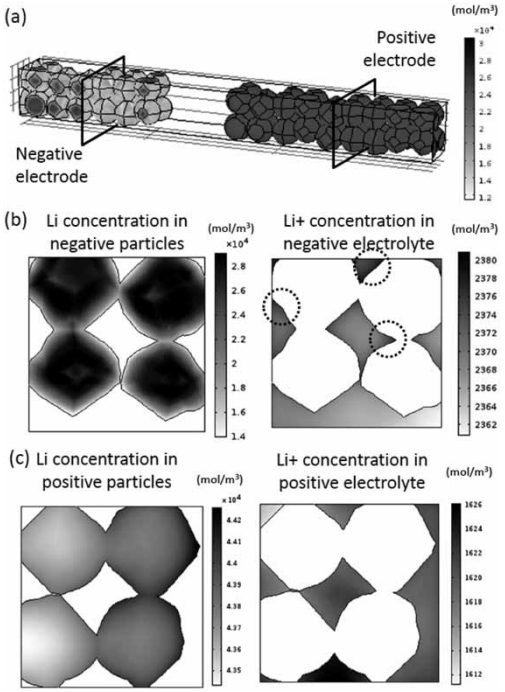

図3　定電流放電（1.0ItA、SOC90%）でのLI濃度分布（(a) 活物質表面，(b) 負極断面，(c) 正極断面）
Fig. 3　Li concentration in discharge process (1 ItA discharge, SOC90%) ((a) surface of active particles, (b) cross sections of negative electrode, (c) cross sections of positive electrode)

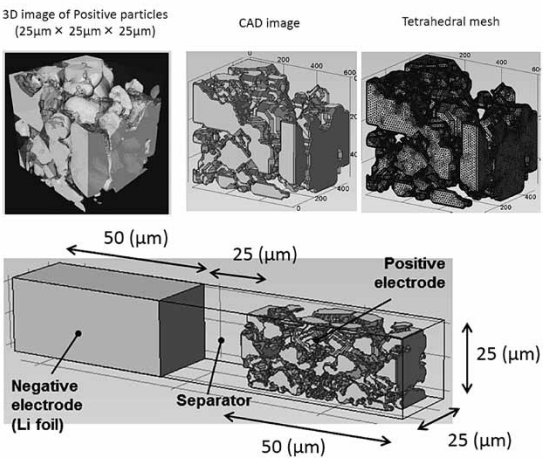

図4　正極のFIB-SEM 3次元像，STL像，およびメッシュ像（図上），実凝集モデルの形状（図下）

Fig. 4　FIB-SEM, STL and mesh image of positive active particles (upper), schematic representation of charge/discharge model based on FIB-SEM images (lower)

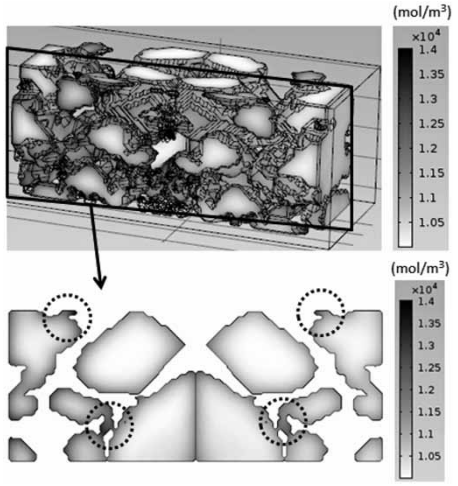

図5　実凝集構造モデルにおける活物質表面のLi濃度分布（上図，1.0I*t*A放電，SOC90%）とそのスライス像（下図）

Fig. 5　Distribution of Li concentration on surface of active material particles constructed from FIB-SEM images (upper, 1.0I*t*A discharge, SOC90%) and cross section (lower)

す。おおむね活物質の中心から表面近傍にかけて濃度勾配が形成されている。ただし，その活物質の形状や大きさによってLi濃度分布は大きく異なり，結果として複雑な分布となっていることが分かる。とくに，微小な突起部においてLi濃度が非常に高くなっている（図中の破線で囲った部分）。

このように，特定領域が高Li濃度となる場合，応力集中を引き起こして活物質の割れを誘発する可能性がある。そこで，計算された放電時のLi濃度分布から発生する固有ひずみ分布を求め，活物質に発生する応力分布を評価した。最大固有ひずみ $\varepsilon_{0,\max}$，正極の最大Li濃度 $c_{s,\max}$，Li濃度 c_s を用いて，式（7）から固有ひずみ ε_0 を求めて応力の定常解析を実施した。

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{0,\max}\frac{c_{s,\max}-c_s}{c_{s,\max}} \quad \cdots\cdots (7)$$

ここでは，放電状態（SOC 0 %）において固有ひずみなしと仮定している。活物質の機械物性は文献値[6]を用いた。

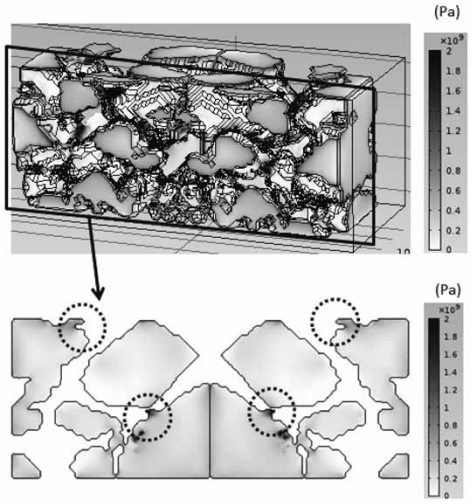

図6　実凝集構造モデルにおける活物質表面のミーゼス応力分布（上図，1.0I*t*A放電，SOC90%）とそのスライス像（下図）

Fig. 6　Distribution of von Mises stress on surface of active material particles constructed from FIB-SEM images (upper, 1.0I*t*A discharge, SOC90%) and cross section (lower)

図6はSOC90%におけるミーゼス応力の分布およびそのスライス像である。応力は微小突起領域（点線で囲った部分）に集中しており，この部位で割れが発生しやすいと考えられる。

2. 充放電サイクル劣化シミュレーション

従来のリチウムイオン電池のサイクル劣化シミュレーションでは，負極の表面に蓄積する不働態SEI膜の成長をモデル化し，充放電サイクル数と共に容量が漸減する様子が再現されてきた[7]。しかしながら，抵抗増加の主要因の一つとされる正極側の劣化を考慮したモデリングはほとんど実施されておらず，正極・負極それぞれの劣化を切り分けた議論が困難であった。また，高サイクル数域において発生する電極粒子の割れや剥離（はくり）などを伴う急激な容量低下についてモデル化された事例はほとんどない。

そこで当社では，従来の不働態SEI膜成長モデルに加えて，正極活物質表面の構造転移，および電極粒子の割れや集電箔からの剥離を考慮したサイクル劣化シミュレーションモデルを構築し，それぞれの劣化要因におけるサイクル挙動を予測した。

2.1　正負極劣化を考慮したサイクルシミュレーション

負極活物質表面上のSEI成長モデルは，Popovらのモデル[7]に基づいて構築した。電解質の分解反応（副反応）は充電時にのみに発生するとし，式（8）を仮定する。

$$S + \mathrm{n}Li^+ + \mathrm{n}e^- \rightarrow P \quad \cdots\cdots (8)$$

ここで，S は溶媒，P は副反応生成物である。固液界面では充放電反応であるButler-Volmer式に加え，充電時にはターフェルの式（式（9））に基づく劣化副反応が発生するものとする。すなわち，

$$J_s = -i_{0S}\exp\left[-\frac{0.5F}{RT}\eta_s\right] \quad \cdots\cdots (9)$$

ここで，J_s は副反応の電流密度，i_{0S} は副反応の交換電流密度であり，η_s は副反応の過電圧，F はファラデー定数，R は気体定数，T は系の温度である。また，副反応生成

物による電気抵抗R_{film}は，初期抵抗R_{init}とサイクルによって発生する抵抗R_pの和として式（10）で表される。

$$R_{film}=R_{init}+R_p(t) \quad \cdots\cdots(10)$$

ここで，サイクルによる抵抗R_pは副反応生成物の厚さδに依存するとし，δは副反応電流量に従って線形に増加すると仮定した。充放電サイクルによる容量低下は，充電過程における副反応電流の時間積分を用いて見積もった。

サイクル進行に伴い，正極活物質表面に構造転移層が成長することをTEMなどで確認している[8)]。この転移層により，活物質内のLi有効拡散係数が減少するようモデル化した。本解析では，式（11）のように構造転移層の厚さδ_{cubic}はサイクルと共に一定速度で成長するとし，式（12）のように活物質表面に均一に存在するものとする。

$$\frac{d\delta_{cubic}}{dN}=k \quad \cdots\cdots(11)$$

$$V_{cubic}=4\pi R\delta_{cubic} \quad \cdots\cdots(12)$$

ただし，Nはサイクル数，kは比例定数を表す。また，V_{cubic}は活物質体積における構造転移層の体積である。なお，活物質内のLi有効拡散係数は，構造転移層の割合に応じて変化するものとした。**図7**に正極・負極それぞれの劣化機構の概念図を示した。

当社が試作した電池の容量および放電曲線を用いて，負極副反応の交換電流密度i_{0S}，正極劣化反応の比例定数kを決定した。その他のパラメータは推定値を用いた。

初期状態，50サイクル後，および100サイクル後における実測と本モデルの計算値の放電曲線，容量変化の比較をそれぞれ**図8**（a），（b）に示す。適切な劣化パラメータを用いることで，実測の劣化傾向を再現していることが分かる。また，図8（c）に示すように，本解析では，初期劣化過程は正極劣化による抵抗増加が支配的であると予想された。

2.2　電極活物質間の割れや剥離のモデル化

電極活物質同士や活物質と集電体の間のき裂はParis則，すなわち式（13）に従って進展するものとする。

$$\frac{da}{dn}=C_0\Delta K^m \quad \cdots\cdots(13)$$

ただし，ΔKは応力拡大係数の変動幅，aはき裂長さ，nはサイクル数，m，C_0はそれぞれ材料定数である。応力拡大係数は，応力変動幅およびき裂長さの平方根に比例すると仮定した。接触抵抗は，き裂長さを用いて式（14）で増加するとした。

$$R=R_0\frac{a_0}{a_0-a} \quad \cdots\cdots(14)$$

ここで，R_0は初期の接触抵抗，a_0は接触長さである。

図9（a）は，初期状態，20サイクル後，および50サイクル後の放電曲線の比較である。20サイクルまでは初期の放電曲線とほとんど変わりないが，50サイクルで急激に電圧低下が発生していることが分かる。また，図9（b）に容量維持率の変化を示した。負極SEI成長のみを考慮した場合では，サイクル数と共に容量が徐々に低下する一方，正極での割れを考慮したモデルでは，50サイクル辺りから急激に容量が低下していることが分かる。これは，電極活物質間の接触面積が減少するほど，接触抵抗が著しく増加するためと考えられる。

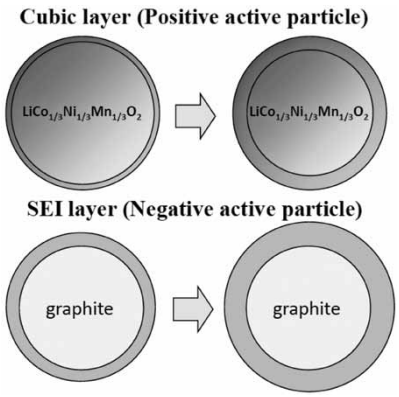

図7　正極および負極それぞれの劣化機構の概念図

Fig. 7　Schematic image of degradation mechanism of positive and negative electrodes

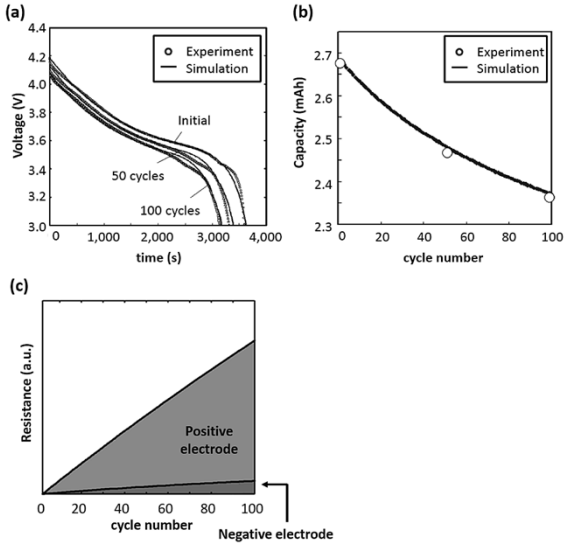

図8　電極劣化シミュレーション結果と実測の比較（(a) 放電曲線，(b) 容量変化，(c) 抵抗成分への正極，負極の寄与）

Fig. 8　Comparison of degradation simulation results and measurements ((a)discharge curves, (b)cell capacity, (c) resistance of positive and negative electrodes)

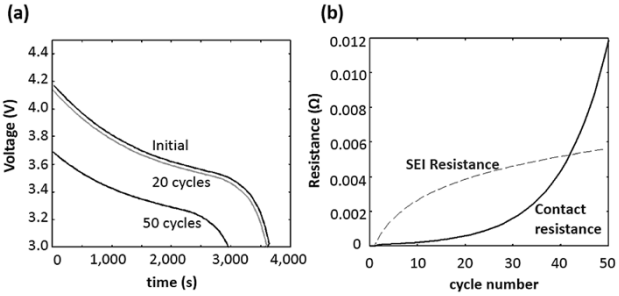

図9　き裂進展モデルによる劣化シミュレーション結果（(a) 放電曲線，(b) 電極劣化モデルとの抵抗変化の比較）

Fig. 9　Simulation results of crack propagation model ((a) discharge curves, (b) resistance variation comparison with electrode degradation model)

3．電極体内の充放電電流分布と発熱・伝熱解析モデル

リチウムイオン電池の充放電時の発熱・温度上昇を解

析するため，電極の材料と設計値の詳細が不明でも，放電特性などの実測データを入力値として発熱量分布を計算することのできる近似モデルの開発を行った。

このような発熱モデルを基に，３次元的な電池内部の温度分布を解析し，当社が試作したラミネート型電池の放電時の発熱量（温度上昇）の測定結果との比較を行ってモデルの妥当性の検証を行った[2), 9)]。

3.1　解析モデル

リチウムイオン電池の充放電時の発熱・温度上昇のモデリングには幾つかのアプローチがある。最も簡易な方法として，実測の過電圧から発熱量を見積もることによって温度上昇は予測できる。しかし，この手法では均一発熱とするため，電極体内部の発熱量分布は得られない。

一方，詳細モデルとしてNewmanモデル[3)]などの物理モデルを用いた解析では，電極体の発熱量分布が解析可能である。しかしながら，電極の材料や設計値の詳細（電極厚さ，空孔率，活物質径など）を知る必要があり，入力データの収集が困難な場合がある。

そこでここでは，電極の充放電発熱モデルとしてNewmanモデルを基本とした近似モデルを紹介する。このモデルでは，電池内部の詳細なパラメータが不明でも，実測のOCV（開回路電位）曲線や充放電曲線を用いて正極および負極の電位・電流密度，反応電流密度の分布を解くことにより，２次元モデル化した電極面でのジュール熱，反応熱を算出する。物理モデルと本近似モデルで必要とする入力パラメータを比較すると**表２**のようになる。

電極の電位分布は，２次元の電極シート上でオームの法則（ポアソン方程式）により式（15）を用いて解析する。

$$t\sigma\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}\right)=i_{reac} \quad \cdots\cdots(15)$$

ここで，ϕ：電極電位分布，σ：集電箔の電気伝導率，t：集電箔の厚さ，i_{reac}：反応電流面密度である。電気化学反応電流密度はButler-Volmer式を用いる。

$$i_{reac}=t_s\beta i_0\left[\exp\left(\frac{0.5F\eta}{RT}\right)-\exp\left(-\frac{0.5F\eta}{RT}\right)\right] \quad \cdots\cdots(16)$$

ここで，t_s：電極合材厚，β：比表面積，i_0：交換電流密度である。

正負極の過電圧 η_P，η_nはそれぞれ $\eta_P=\phi_p-U_p-\phi_{l,P}$，$\eta_n=\phi_n-U_n-\phi_{l,n}$と書ける。ここで，$\phi_p,\phi_n$：正負極の固相電位，$\phi_{l,P},\phi_{l,n}$：液相電位，$U_p,U_n$：開回路電位である。

表２　物理モデルと本近似モデルにおける入力パラメータの比較
Table 2　Comparison in input parameters between physical model (1D Newman model) and 2D-3D approximation model

	1D Newman model		2D-3D approximation model	
	Thickness	Surface	Thickness	Surface
Solid potential	○	×	×	○
Liquid potential	○	×	△	×
Over potential	○	×	×	○
Current density	○	×	×	○
SOC (Li concentration)	○	×	×	○
Li-ion concentration	○	×	×	×

正負極間の電圧をϕ，電池の開回路電位をU_{OCV}と置くと，正負極間の過電圧の合計は式（17）と書ける。

$$\eta_p-\eta_n=(\phi-U_{OCV})-\frac{t_{avg}}{\sigma_l}i_z \quad \cdots\cdots(17)$$

ここで，右辺第２項は液相での電位変化であり，液相のイオン伝導度σ_l，充放電電流密度i_z，電極間厚さt_{avg}を用いて考慮する。以上のことから，正負極の各々の過電圧は，

$$\left.\begin{aligned}|\eta_p|&=\alpha\left(\phi-U_{OCV}-\frac{t_{avg}}{\sigma_l}i_z\right)\\|\eta_n|&=(1-\alpha)\left(\phi-U_{OCV}-\frac{t_{avg}}{\sigma_l}i_z\right)\end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots(18)$$

と配分する。

正負極それぞれの式（16）の係数は，本モデルでは未知数であるが，反応電流密度の面積分値が全電流値に等しいことと，電極面上の同じ点では正負極の反応電流密度が等しいことから決定される。

このように算出された電極からの発熱量分布を用いて，３次元熱伝導方程式より伝熱計算を行い，温度分布を得る。

3.2　解析条件

シミュレーションおよび実測試験に用いた電池を**図10**に示す。この電池は，正極$Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$，負極グラファイト，電解液（1M LiPF6 / EC：DEC＝１：１vol）で構成しており，正極17枚，負極18枚の当社が試作したラミネート型電池（6.2Ah）である。充放電時における電極体の温度は，電極体中間層および最外層にそれぞれ３点（合計６点）に熱電対を装着して測定した。

入力パラメータとして，電極の材料や設計値の詳細は不要であるが，実測の充放電曲線，OCV曲線，および集電箔，電極合材，セパレータの厚さに関するデータは必要である。電極体の熱物性（密度，比熱，熱伝導率）は別途，測定評価した。

ここでは，１ItAのSOC100%⇒０%の放電解析での発熱・温度分布解析を実施し，実測結果と比較検証した。

3.3　解析結果

集電箔に流れる電流密度分布を**図11**に示す。負極タブから入った電流は徐々に減少する。これは，充放電の反応電流となって正極側へ向けて電極の厚さ方向に流れるためである。正極側に達した反応電流は，正極集電箔

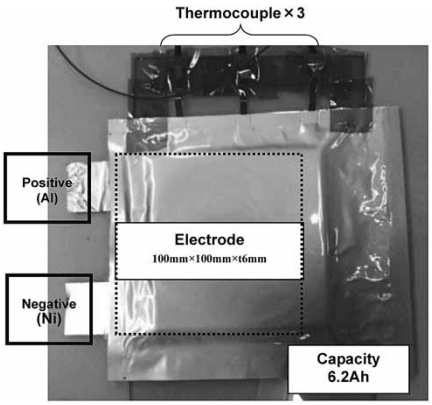

図10　実測試験用試作ラミネートセル（6.2Ah）
Fig.10　Laminate cell (6.2Ah) for testing

を正極タブへ向けて流れる。

図12は，電気化学反応熱とジュール発熱を合わせた電極面の発熱密度分布を示す。タブ近傍からの発熱が大きくなる。

電極中央部の最外層と中間部の温度の経時変化について，シミュレーション結果と実測結果を比較したのが

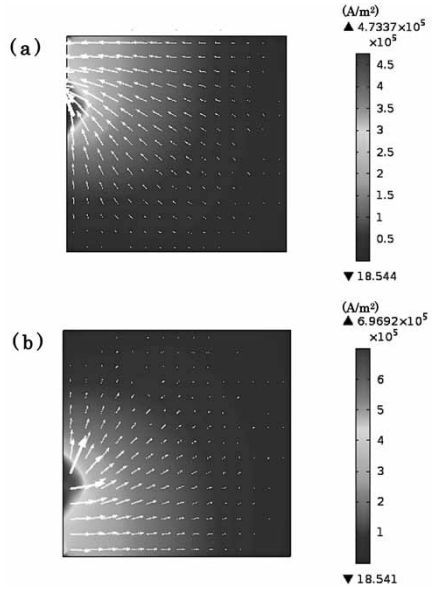

図11 集電箔の電流密度分布：(a)正極，(b)負極（単位：A/m^2）

Fig.11 Distribution of current density : (a) positive electrode, (b) negative electrode (unit : A/m^2)

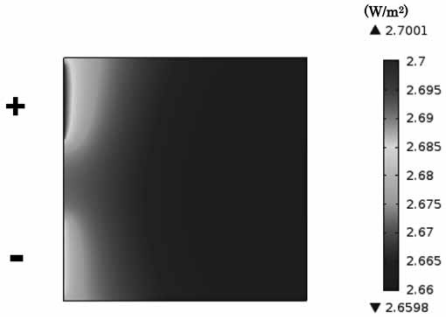

図12 電極面の発熱密度分布

Fig.12 Distribution of heat generation density on electrode surface

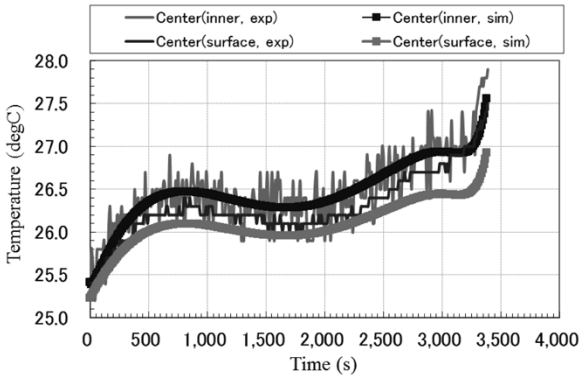

図13 電極中央の表面と内部（中間層）の温度の経時変化

Fig.13 Temperature change at surface point and inner point of center of cell

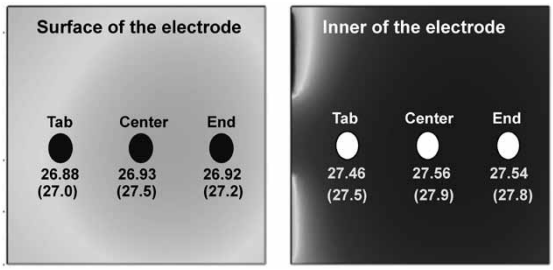

図14 1.0I*t*A放電終了時の測定点の温度のシミュレーション結果と実測値の比較（（　）内は実測値，単位：℃）

Fig.14 Comparison of measured and calculated temperature distribution at the end of 1.0I*t*A discharge process (measured values shown in parentheses, unit : ℃)

図13である。シミュレーション結果は，電極の最外層と中間部の温度差，また，温度の経時変化における変動の，詳細な挙動をほぼ再現している。

図14に，1 I*t*A放電終了時の温度を比較した。温度は，電極体表面および電極体中間層ともに中央部が最も高温となり，続いて下端，タブ側の順となる。タブ近傍からの発熱量が多いにもかかわらず，電極体の中心温度が高くなるのは蓄熱性の影響である。また，タブ側の温度が低くなるのは，タブからの放熱による影響と考えられる。これらの温度の大小関係は，図14に括弧付き数値で示した実測の温度の大小の関係とも一致している。

むすび＝球体およびFIB-SEM像を基に3次元の活物質凝集構造を模擬しLiイオン輸送をより精緻に解析する充放電シミュレーションモデルを構築した。これらのモデルにより，実形状によるLi濃度分布，Liイオン輸送評価が可能となった。

また，複数の劣化因子を考慮した充放電サイクル劣化モデルを作成し，劣化要因ごとに切り分けた特性予測評価を行った。

最後に，電極体の放電発熱・伝熱連成解析の近似モデルを提案した。本モデルを試作電池の1 I*t*A放電過程に適用し，実測の温度分布を良好に再現した。

参　考　文　献

1） 山上達也. こべるにくす. 2009, Vol.18, No.36, p.13-15.
2） 山上達也ほか. こべるにくす. 2014, Vol.23, No.41, p.4-6.
3） M. Doyle et al. J. Electrochem. Soc, 1996, 143（6）1890.
4） M. Roberts et al. J. Mater. Chem. 2011, 21 9876.
5） 高岸洋一ほか. 第53回電池討論会予稿集（1A22）. 2012年，福岡.
6） S. Renganathan et al. J. Electrochem. Soc., 2010, 157 A155.
7） P. Ramadass et al. J. Electrochem. Soc., 2004, 151 A196.
8） 坪田隆之ほか. 日本電子材料技術協会第47回秋季大会（A9），2011年，東京.
9） 岡田勝吾ほか. 第54回電池討論会予稿集（2B19）. 2013年，大阪.