（論文）

リチウムイオン二次電池向けシミュレーション技術

Advanced Modeling and Simulation Technology for Li-ion Secondary Batteries

山上達也*1（博士（工学））　Dr. Tatsuya YAMAUE
高岸洋一*1（博士（理学））　Dr. Yoichi TAKAGISHI
岡部洋輔*1　Yosuke OKABE

In response to the recent trend in the electrification of vehicles due to environmental considerations and the consequent acceleration of the research, development and evaluation of lithium ion secondary batteries, we have been engaged in comprehensive evaluation focusing on four aspects of secondary batteries, i.e., prototype evaluation, physical analysis, safety testing, and simulation. In particular, phenomena modeling and computer simulation are becoming increasingly important in elucidating the mechanisms of charge-discharge, deterioration and thermal stability, as well as in predicting their characteristics. This paper introduces some examples of analysis: a simulation technology that facilitates quick analysis of the transportation and reaction of Li ions in the real aggregate structure of the electrode active material and a technique for precisely simulating the heat generation/thermal runaway phenomenon in the internal short circuit phenomenon without matching actual measurement data.

まえがき＝近年，Liイオン二次電池の用途が車載用，定置用へと拡大するとともに，大容量化，高出力化のための電極設計開発や，新型電池の研究開発が盛んになっている。このような，加速するLiイオン二次電池の研究開発･評価のニーズに対応するために，㈱コベルコ科研（以下，当社という）では，二次電池の試作評価，物理解析，安全性試験，計算機シミュレーションの４つの柱を相互に連携した総合評価に取り組んできた。

これら４つの柱のなかでも，充放電特性や劣化現象，熱安定性のメカニズムの解明と特性予測において，とくに現象のモデル化と計算機シミュレーションが果たす役割はますます重要になっている。

前稿[1]では，電極活物質の３次元の実凝集構造でのLiイオンの輸送と反応の解析，電池内部の電流・反応分布を考慮した充放電発熱解析を紹介した。それに続いて，電極合剤の断面SEM像を用いることによって，電極活物質の実凝集構造でのLiイオンの輸送と反応を高速に解析する充放電シミュレーション技術を開発した。また，充放電・発熱解析をさらに進め，内部短絡現象での発熱・熱暴走現象を精緻にシミュレーションする技術を開発した。本稿では，それぞれの解析事例を交えて紹介する。

１．電極合剤の断面観察像を用いた充放電シミュレーション

Liイオン電池の充放電特性を評価するシミュレーションでは，電池の内部抵抗各成分を線形近似した等価回路モデル[2]や，充放電時の電気化学反応とイオン種の輸送を考慮する様々な計算方法が提案されている[3),4)]。とくに最近では，３D-SEM像による３次元活物質の凝集構造を用いた，より詳細な充放電シミュレーション技術[4)]が注目されており，当社においても積極的にこれらの技術開発や解析サービスを進めてきた[1)]。

これら詳細な３次元モデルでは，実構造におけるLi輸送・伝導パスや反応分布を評価することは可能である。しかしながら，計算負荷が非常に大きくなるため，十分な解析精度を得るのに必要な解析領域や解析時間を確保するのが難しい場合が多い。そこで本稿では，実形状による影響を考慮しつつ，かつ計算負荷を下げることを目的とし，２次元断面のみを用いる充放電･劣化モデル（疑似３次元モデル）を構築した。この疑似３次元モデルによって，３次元モデルと同等なLi分布が再現できること，および，計算時間も３次元モデルと比べて50～100倍程度の高速化が図られることを確認した。また，このような高速化により，長期劣化現象への適用も可能となる。

1.1　計算方法

Liイオン電池の充放電過程では，活物質内のLiが挿入・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。代表的な正極材の一つである$LiCoO_2$の場合，固液界面では

$$Li_{(1-x)}CoO_2 + xLi^+ + xe^{-1} \underset{\text{charge}}{\overset{\text{discharge}}{\rightleftarrows}} LiCoO_2$$

の反応が起こる。

本モデルでは，代表的な反応・輸送方程式系であるNewmanモデル[3)]をベースとし，正極の断面画像を用いた。この断面に対して垂直な方向のLi輸送を逐次予測しながら，液界面でのButler-Volmer反応方程式を連成

*1 ㈱コベルコ科研　技術本部　機械・プロセスソリューション事業部　CAE・実験評価部

して電極活物質内のLi拡散および電解液中のLiイオン輸送を解析した。

図1に活物質内のLi，および電解液中のLiイオン拡散計算の概念図を示す。図1（a）の活物質内のLi分布の解析においては，2次元の解析領域では断面SEM像（XY平面）の活物質形状（図中の濃い灰色領域）を用い，断面に垂直な方向（Z方向）の影響は活物質を球体（図中の破線領域）と想定し，仮想的に球体中心と表面の濃度を逐次求めた上で，断面内領域の各点において紙面垂直方向のLi輸送を計算した。このとき，活物質内でのLi濃度分布は式（1）の拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial c_s}{\partial t}=D_s\nabla^2 c_s+\frac{q_{surf}-q_{center}}{r} \quad \cdots\cdots(1)$$

ここに，c_s：活物質内Li濃度

D_s：活物質内Li拡散係数

r：活物質の半径

q_{surf}：仮想球体の表面からのLiフラックス

q_{center}：仮想球体の中心からのLiフラックス

式（1）の右辺第1項は2次元断面内（XY平面），第2項は断面に垂直な方向（Z方向）のそれぞれの物質収支を表す。また，断面に垂直な方向の仮想球体の表面および中心からのLiのフラックスはいずれも，断面での濃度との差に比例すると仮定した。

図1（b）の電解液領域においては，断面内各点のLiイオン拡散に対してセパレータ位置からの距離に応じた平均Liイオン濃度との相互作用を加えることによって断面に垂直な方向へのイオン輸送を考慮する。電解液でのLiイオン濃度分布は式（2）の拡散方程式によって解析する。

$$\frac{\partial c_L}{\partial t}=D_L\nabla^2 c_L+D_L\frac{\overline{c}_z-c_L}{l^2} \quad \cdots\cdots(2)$$

ここに，c_L：電解液中のLiイオン濃度

D_L：電解液中のLiイオン拡散係数

$\overline{c}_z$：平均Liイオン濃度（セパレータからの距離に依存）

l：有効拡散長

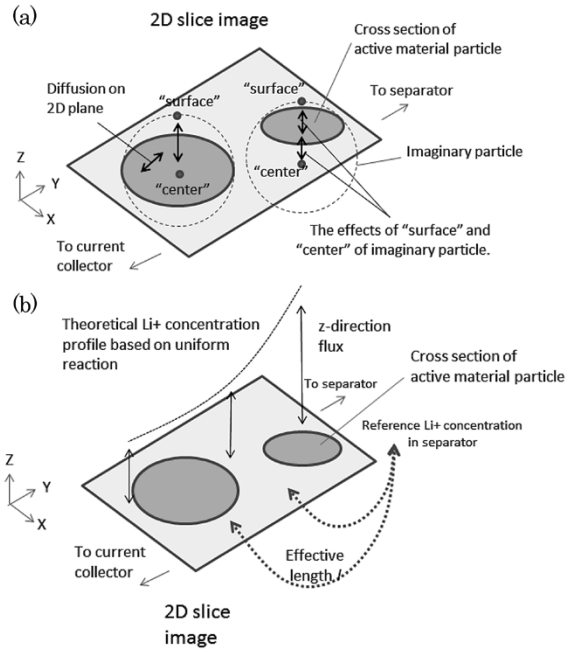

図1　疑似3次元モデルにおける断面画像と垂直な方向のLi輸送計算の概念図（a）活物質領域，（b）電解液領域

Fig. 1　Schematic image of depth direction effect calculation in "Quasi 3D model" (a) active particles, (b) electrolytes

1.2　球体による仮想構造を用いた検証

本モデルの妥当性を検証するため，球体とした活物質をランダムに凝集させた仮想構造を構築し，従来の3次元形状を用いた充放電解析と2次元断面のみを用いた本解析（疑似3Dモデル解析）の結果を比較した。

図2に球体凝集形状（a）とその断面図（b）を示す。なお，ここでは負極をLi金属とし，正極方向へ均一にLiイオンが供給されるものとした。

3次元形状および疑似3次元モデルを用い，放電開始後500秒の活物質内のLi濃度分布を解析した。その結果を**図3**（a）に示す。ただし，3次元形状を用いた解析では3次元濃度分布の断面図を示している。疑似3次元モデルにおいても，3次元形状を用いた解析と同様に活物質表面のLi濃度が高く，中心近傍では低い傾向が再現されている。また，図中破線上でのLi濃度の比較（図3（b））を見ても，両者の値はほぼ一致していることが分かる。

同様に，放電開始後500秒の電解液中のLiイオン濃度

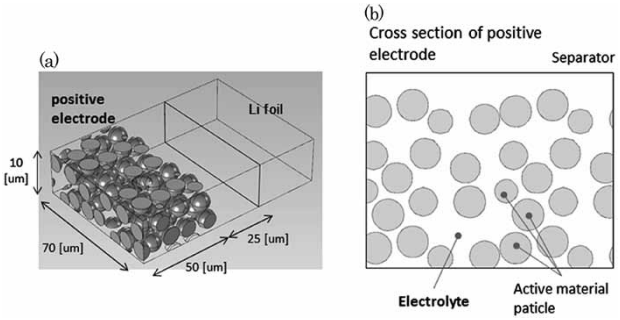

図2　3次元球体凝集形状（a），および疑似3次元モデルで用いる正極中央近傍の断面図（b）

Fig. 2　Geometries of (a) 3D charge/discharge model, and (b) cross section of positive electrode for quasi-3D model

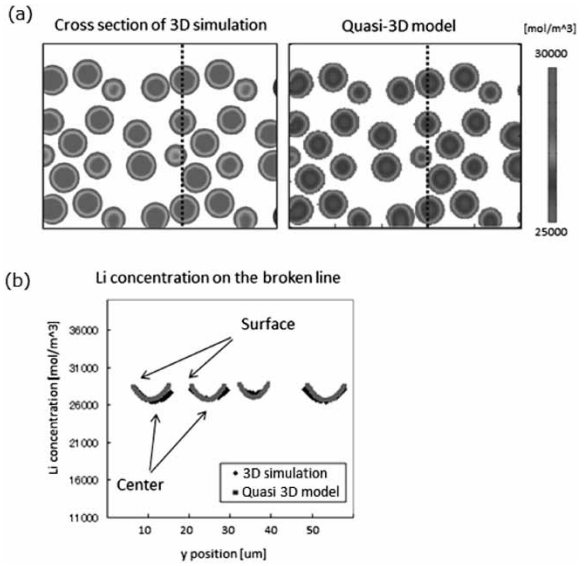

図3　放電開始後500秒における活物質内Li濃度分布（（a）断面内濃度コンター，（b）破線上の濃度）

Fig. 3　(a) Li concentration contour (500s after start of discharge) and (b) Li concentration on broken line

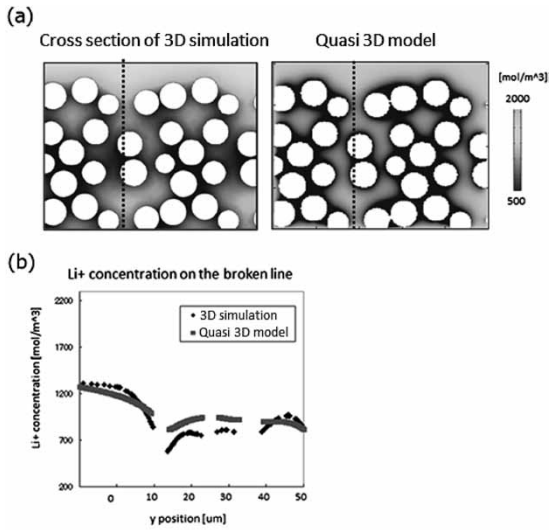

図4　放電開始後500秒における電解液内Liイオン濃度分布（(a) 断面内濃度コンター，(b) 破線上の濃度）

Fig. 4 (a) Li+ concentration contour 500 s after starting discharges and (b) Li concentrations on broken lines

分布を**図4**（a）に示す。いずれのモデルにおいてもセパレータ側（図上部）から集電体側（図下部）にかけての濃度勾配が再現されている。また，活物質同士が近接する領域では反応比表面積が大きいため，とくにLiイオン濃度が低下することが知られている。この傾向は，3次元形状による解析と同様，疑似3次元モデルにおいても再現されていることが分かる。図4（a）中の破線上におけるLiイオン濃度分布の比較を図4（b）に示した。両者の傾向はおおむね一致していることが確認された。

1.3 実形状を用いた疑似3次元モデル計算

つづいて，実際に測定した$LiCoO_2$正極合剤のFIB-SEM断面像（**図5**（a）左図）を用いて，疑似3次元モデルによる放電解析を実施した。解析においては，図5（a）右図のように，FIB-SEM像をグレーレベルから活物質／空隙に2値化した。なお，導電助剤およびバインダ領域は活物質領域として取り扱った。また，解析条件は1.2節と同様とし，負極Li金属から一様にLiイオンが輸送されると仮定した。ただし，図5（b）に示すように，活物質領域は等しい面積の円で近似し，紙面垂直方向のLiおよびLiイオン拡散を考慮した。

図6に放電開始後10秒および500秒における（a）活物質内Li濃度分布，および（b）電解液内Liイオン濃度分布を示す。図6（a）より，活物質領域では10秒から500秒の間でLi濃度が高くなっている。放電過程では，負極から正極にLiイオンが輸送され，活物質にインターカレーションするためである。500秒後の活物質のLi分布は，断面上小さい領域（3次元構造では活物質の端部）では濃度が高く，断面上大きい領域（3次元構造では活物質の中心近傍）では濃度が低くなっており，活物質形状の効果が反映されている。また，液相においても，イオンが拡散しやすい太い流路での濃度が高く，拡散しにくい細い流路での濃度が低い傾向があり，細孔構造によるイオン拡散のばらつき傾向が得られていることが分かる。

また，放電直後の10秒後のイオン濃度が全体的に小さくなっている。放電直後は，あらかじめ正極の細孔に存在するLiイオンが放電反応に使われることによって細孔内のLiイオン濃度が低下していると考えられる。いっぽう500秒後は，濃度勾配と電場により輸送されたLiイオンが，負極（セパレータ側）から正極の細孔に入ってくることによってLiイオン濃度は増加する。また，図では分かりにくいが，全体的にセパレータ側から集電体側へかけた濃度勾配が形成される。

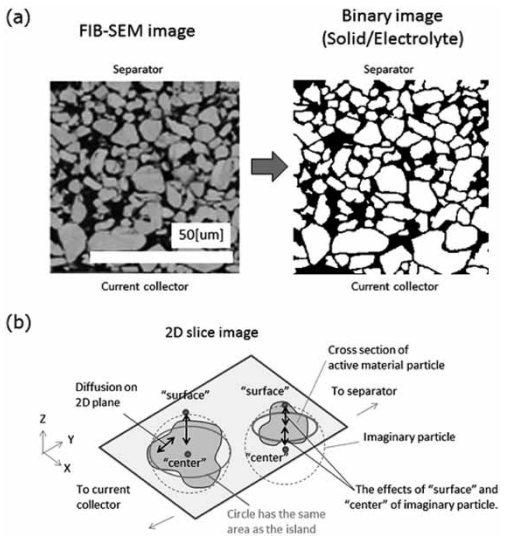

図5　(a) FIB-SEM像（図左）と活物質／電解液領域の2値化像（図右），(b) FIB-SEMの実画像における断面画像に垂直方向の計算の概念図

Fig. 5 (a) FIB-SEM image of $LiCoO_2$ electrode (left) and its binary image (right), (b) Schematic image of depth direction effect in "Quasi 3 D model" by using FIB-SEM image

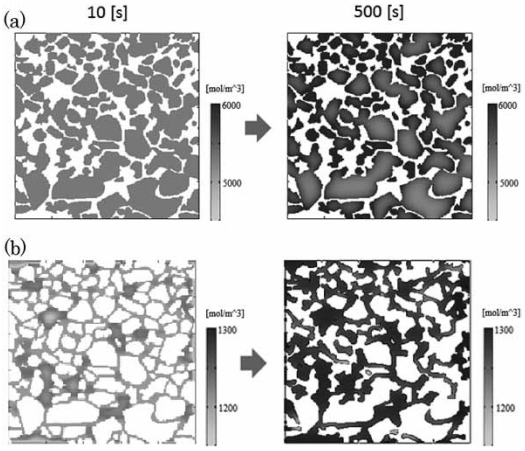

図6　放電開始後10秒および500秒における（a）活物質内Li濃度分布，（b）電解液Liイオン濃度分布

Fig. 6 (a) Li concentration contour of active particles and (b) Li+ concentration contour of discharge

このように，2次元断面画像を用いた疑似3次元モデルにおいても，3次元モデルと同等なLiイオン濃度分布が再現できることが分かった。また，一つの断面での解析であるため，3次元モデルと比べると計算時間も50～100倍程度の高速化が図られることから，今後，長時間のサイクル充放電解析や劣化現象，余寿命推定の解析への適用が可能である。

2. Liイオン電池の安全性シミュレーション

可燃性の電解液や反応電極が使用されているLiイオン

電池が大型化・大容量化するのに伴い，熱暴走や発火の防止のための安全性設計は重要な技術課題となっている。

当社はこれまで，Liイオン電池の加熱オーブン試験および外部／内部短絡現象のシミュレーションを行った[5),6)]。電池の安全性評価試験のなかでも頻繁に利用されるのが，種々の内部短絡現象を容易に模擬できる釘刺試験である。本章では，釘刺での釘移動を考慮した釘刺・内部短絡試験シミュレーションについてモデリングと解析例を紹介する。

2.1　モデリング

釘刺短絡のモデルを以下の４つの手順に分けて考える。

（１）釘刺し過程を考慮する釘移動モデル

（２）短絡電流・ジュール発熱を算出するNewmanモデル

（３）熱分解反応を考慮する化学反応モデル

（４）上記（１）−（３）を統合した伝熱モデル

2.1.1　釘移動モデル

本稿で紹介するモデルでは釘の移動を考慮する。従来，**図７**左上に示すような完全短絡状態を想定したシミュレーションが実施されてきた。しかし現実には，釘刺過程において，釘が一部の層にのみ貫入した部分短絡状態（図７右上）が生じ，未貫入層からの電流流入やタブの発熱が起こると考えられる[7)]。この現象の説明のため，完全短絡状態（図７左下）と部分短絡状態の等価回路図（図７右下）を示す。完全短絡状態においては各積層セルにおいて閉回路が形成されるため，タブに電流は流れない。いっぽう，部分短絡状態においては釘が貫入していない層も外部短絡状態となるためタブを介して釘へ向かう電流が生じ，釘に全セルからの放電電流が集中する。このため，釘の貫入層と未貫入層とに分け，タブを介した電流を考慮して両者を連成させ，セル全体から釘への電流流入を計算する必要がある。ここでは，釘貫入層と釘未貫入層の比率を釘刺速度と連動させることによって釘の移動を考慮する。

2.1.2　Newmanモデル

Liイオン電池の充放電特性と発熱量を評価するシミュレーション手法には主に，Newmanモデルに代表される物理モデルと，電気回路に近似する等価回路モデルがある。ここでは，内部短絡時の各電極内の電流・発熱分布の精緻な解析が可能なNewmanモデルを用いる。

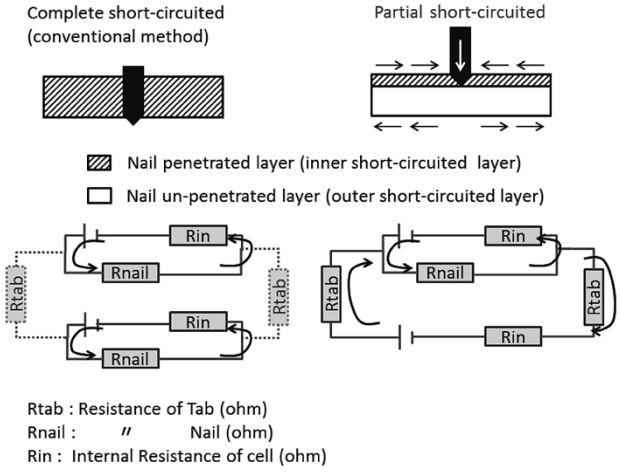

図７　完全短絡と部分短絡およびその等価回路

Fig. 7 Complete short-circuit and partial short-circuit, and their equivalent circuits

Newmanモデルでは，活物質粒子内部での金属Liの拡散，電解液でのLiイオンの拡散・マイグレーション，および界面での電荷移動を考慮する（**図８**）。活物質内部での金属Liの輸送は式（３）の拡散方程式に従う。

$$\frac{\partial c_s}{\partial t}=D_s\nabla^2 c_s \quad \cdots\cdots (3)$$

ここに，c_s：活物質内Li濃度

D_s：活物質内Li拡散係数

活物質内の固相電流密度i_sと固相電位分布ϕ_sについてはオームの法則が成り立つ。また，電気化学反応により活物質に入る単位体積あたりの反応電流密度をi_Vとおくと，固相電位分布ϕ_sは，ポアソン方程式で求められる。

$$i_s=\sigma_s\nabla^2\phi_s \quad \cdots\cdots (4)$$
$$\nabla\cdot i_s=i_V$$

ここに，σ_s：固相電気伝導度

電解液内の液相電流密度i_Lはイオン電流を表し，電解液の電位分布ϕ_Lの勾配による電流（マイグレーション）と，Liイオン濃度C_Lの勾配によるイオン拡散の和で記述される。したがって，電解液の電位分布ϕ_Lは式（５）のNernst-Planck式を解くことによって求められる。

$$i_L=\sigma_L\nabla\phi_L+\frac{2\sigma_L RT}{F}\left(1+\frac{\partial\ln f}{\partial\ln c_L}\right)(1-t_+)\nabla\ln c_L \quad \cdots\cdots (5)$$
$$\nabla\cdot i_L=i_V$$

ここに，σ_L：液相伝導率

f：活量係数

t_+：Liイオンの輸率

R：気体定数

T：温度

F：ファラデー定数

固液界面での電荷移動過程は，式（６）のButler-Volmer式により解析する。

$$i_{react}=i_0(c_S,c_L)\left[\exp\left(\frac{0.5F}{RT}\eta\right)-\exp\left(-\frac{0.5F}{RT}\eta\right)\right] \quad \cdots\cdots (6)$$
$$\eta=\phi_s-\phi_L-E_{eq}$$

ここに，i_{react}：活物質表面の電気化学反応電流密度

i_0：交換電流密度

η：活性化過電圧

E_{eq}：平衡電位

上述の単位体積あたりの反応電流密度i_Vと活物質表面の

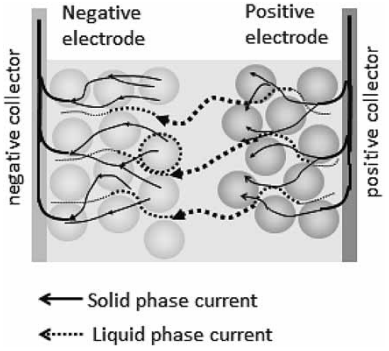

図８　Newmanモデル概念図

Fig. 8 Concept of Newman model

反応電流密度i_{react}の間には，多孔質の電極合剤の比表面積をβとおくと，$i_V=\beta i_{react}$の関係がある。

以上の式（3）～（6）を連成して短絡電流を算出することにより，式（7），（8）から発熱量が求められる。

$$Q_{joule}=\nabla\phi_S\cdot i_S+\nabla\phi_L\cdot i_L \quad\cdots\cdots(7)$$

$$Q_{react}=i_{react}T\frac{\partial E_{eq}}{\partial T}+i_{react}\eta \quad\cdots\cdots(8)$$

ここに，Q_{joule}：ジュール発熱

Q_{react}：電気化学反応熱

式（7）はオーム過電圧による発熱を，式（8）は電気化学反応でのエンタルピー発熱およびエントロピー発熱を表す。

2.1.3　熱分解反応モデル

Newmanモデルで算出したジュール発熱および電気化学反応熱に加え，材料の熱分解による発熱反応も考慮する。多くの電池構成材料は高温にさらされると発熱を伴いながら材料分解を起こし，熱暴走の一要因となる。正極合材やセパレータ，負極合材の試料を示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimeter，以下DSCという）によって得られた発熱データ（**図9**）に基づき，発熱反応の潜熱や反応速度パラメータをフィッティングしてモデルに組み込む。発熱特性は，電極材料はもちろん，充電状態によっても変化する。

熱分解反応の発熱速度は，多くの場合アレニウス型反応速度式である式（9）のように書ける。

$$Q_{chem}=L\rho k$$

$$k=k_0(1-\xi)^m\xi^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad\cdots\cdots(9)$$

ここに，Q_{chem}：熱分解反応の発熱速度

L：反応潜熱

ρ：密度

k：熱分解反応速度

k_0：頻度因子

ξ：無次元化反応進行度

m, n：反応次数

E_a：活性化エネルギー

2.1.4　伝熱モデル

2.1節で述べた（1）釘移動を考慮した各層の電流配分から（2）Newmanモデルで各層のジュール発熱量と電気化学発熱量を求める。さらに，（3）材料分解反応熱を求めることによって式（10）に示す熱伝導方程式の発熱項が得られる。

$$\rho C_p\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot(k\nabla T)+Q_{joule}+Q_{react}+Q_{chem} \quad\cdots\cdots(10)$$

以上の手順により，ジュール熱Q_{joule}，電気化学反応熱Q_{react}および熱分解反応熱Q_{chem}を考慮した熱暴走シミュレーションモデルを構築した。

2.2　釘刺内部短絡シミュレーション

解析対象としたセルは**図10**に示すような片側タブの積層セルである。正極は$Li(NiMnCo)_{1/3}O_2$，負極はグラファイト，電解液は1EC-1DEC-$LiPF_6$系の36積層電池である。電気化学反応は以下のように書ける。

正極：$xLi^+ + xe^- + Li_{(1-x)}(NiMnCo)_{1/3}O_2 \Leftrightarrow Li_{(1-x)}(NiMnCo)_{1/3}O_2$

負極：$LiC_6 \Leftrightarrow xLi^+ + xe^- + Li_{(1-x)}C_6$

ここでは，釘刺し速度2 mm/sの場合の結果を示す。電気化学解析により得られた構成部材ごとの発熱量を**図11**に示す。横軸は釘貫入後の時刻，縦軸は発熱量の対数表示で，とくに発熱量の大きい部分のみ示した。短絡初期（釘が貫入していく途中の部分短絡状態）での集電箔（はく），釘，タブでの発熱量がとくに大きいことが分かる。これは，釘が一部の層を貫通したことにより，釘が貫通した層が内部短絡状態，未貫通層が外部短絡状態となり，全ての層から釘をめがけて電流が回り込んでくるためである。とくに，釘や釘近くの集電箔には小さい体積に大きな電流が集中し，莫大なジュール発熱が生じる。約3秒後以降は，釘が貫通したため発熱量は低下している。

ついで，これらの発熱量を用いて伝熱解析を行った。その結果を，ジュール熱の時間変化と併せて**図12**に示す。図11で示した結果と同じく，タブや釘周りの集電箔

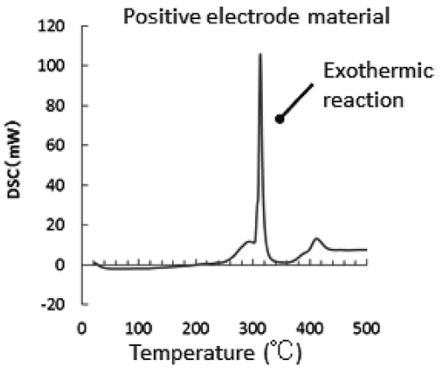

図9　DSCデータ例

Fig. 9　Example of DSC curve

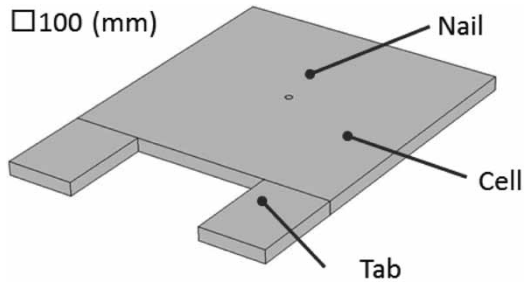

図10　解析形状

Fig.10　Geometry for analysis model

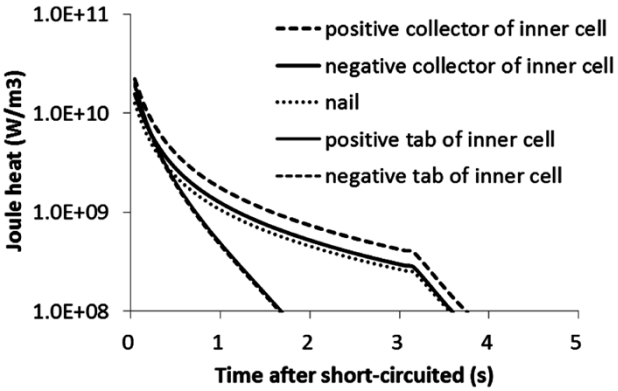

図11　各部材のジュール発熱量

Fig.11　Joule heat of components

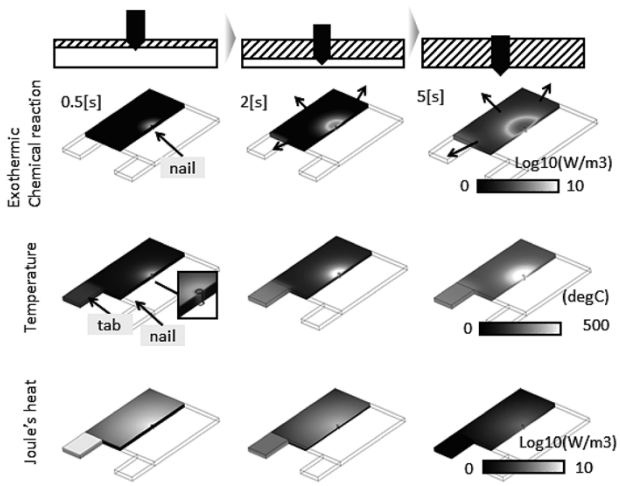

図12 発熱反応（上），温度（中），ジュール熱（下）
Fig.12 Exothermic reaction (upper), Temperature (middle), Joule heat (lower)

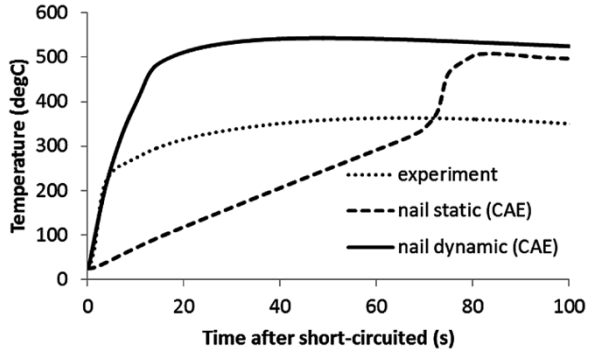

図13 実験との比較・釘移動の効果
Fig.13 Comparison with experiment data / effect of penetration motion of nail

で高い発熱が見られる。そのため，釘の近傍から温度が上昇する様子がこの解析結果からも分かる。発熱反応は，ジュール熱の大きい釘の近傍を起点として，波状に外周部へ向かって進展している。発熱反応は昇温により生じやすいため，釘近傍とタブのジュール発熱が熱暴走の起点となり，昇温とそれに伴う発熱反応の連鎖により，熱暴走が生じることが分かった。

図13にセルの温度変化を実験結果と解析結果を示した。解析では釘の移動の有無を考慮した。釘の移動を考慮することにより，実験での短絡直後の温度の立ち上がりを良好に再現できる。釘が移動しないモデルにおいて70秒付近で温度が上昇するのは，発熱反応がこのときに生じているからである。釘移動モデルではジュール熱が大きく昇温が短時間に起こっており，発熱反応による昇温は埋もれている。実測との到達温度が異なるのは，治具や発生ガスからの放熱の寄与と考えられる。

以上の結果より，釘刺試験では，釘が貫入する際に過渡的に生じる部分短絡状態の取り扱いが結果に重大な影響を及ぼしていることが分かった。

2.3 応用例（釘刺速度依存性）

釘が移動するモデルの応用例として，釘刺速度依存性

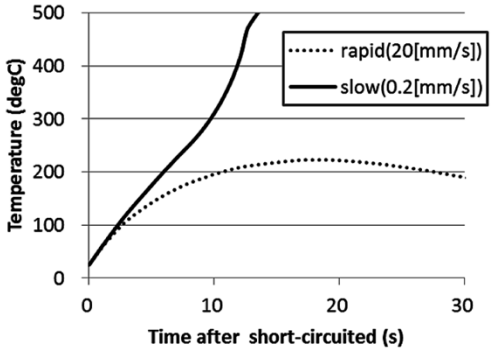

図14 釘刺速度依存性
Fig.14 Dependency on nail's speed

を比較した例を紹介する。釘刺速度を（1）低速0.2mm/s（2）高速20mm/sとした場合の温度の比較を**図14**に示す。低速ほど昇温・熱暴走しやすく，高速では熱暴走に至っていない。実測試験の傾向を再現している。この理由は，釘移動が遅いほど，大電流が釘近傍に集中する部分短絡状態が長くなるためである。

このように，釘の移動を扱う本シミュレーションモデルは，実測の釘刺試験の傾向を再現するとともに，安全性設計で必要となる様々な短絡状態を想定した解析に適用可能である。

むすび＝電極活物質の実凝集構造でのLi輸送・反応を可視化し，充放電特性を評価する技術として，２次元断面のみを用いる疑似３次元モデルを構築した。本モデルは，３次元モデルと同等な活物質粒子でのLi分布および電解液でのLiイオン濃度分布を再現する。また，３次元モデルに比べて計算負荷が極めて小さく高速であるため，長期の劣化現象のシミュレーションへの活用にも有効である。

また，Liイオン電池の安全性評価シミュレーションの例として，釘刺過程での釘の移動を考慮した内部短絡・釘刺試験シミュレーションの例を示した。釘刺時の短絡電流・発熱反応・放熱を考慮した電気化学・熱分解反応・伝熱のマルチフィジックス連成解析により，従来手法では再現できなかった釘刺過程での急速な発熱を再現した。本モデルは，（1）異物混入や圧壊などを想定した短絡現象，（2）巻回セルや積層セルでの短絡現象，（3）モジュール・パックの安全性設計と延焼解析への活用・発展に有効なモデルとなる。

参 考 文 献

1） 山上達也ほか. R&D神戸製鋼技報. 2014, Vo.64, No.2, p.99.
2） L. Gao et al. IEEE Transactions on components and packaging technonovies. 2002, Vol.25, p.495.
3） M.Doyle et al. J. Electrochem.Soc. 1996, Vol.143, No.6, p.1890.
4） S. Renganathan et al. J. Electrochem.Soc. 2010, Vol.157, A155.
5） 山上達也. こべるにくす. 2009, Vol.18, No.36, p.13-15.
6） 山上達也ほか, こべるにくす. 2014, Vol.41, No.41, p.4-6.
7） W. Zhao et al. J. Electrochem.Soc. 2015, Vol.162, A1352.