

リチウムイオン二次電池のカレンダー劣化モデル開発

Development of Calendar Aging Model for Lithium Ion Rechargeable Batteries

錢 朴¹

Pu QIAN

古田 照実³

Terumi FURUTA

遠藤 広考²

Hiroataka ENDO

川合 光幹³

Mitsumoto KAWAI

要 旨

リチウムイオン二次電池の解析結果に基づいた新たな寿命予測モデルを開発した。これにより、保存時間に依存した正確な電池容量劣化状態の予測と、予測に必要な実験データ取得時間の短縮が可能となった。本モデルには、それぞれの劣化原因が電池内で起こる電気化学反応であることに着目して、温度とエネルギーの項を有するモデル式を採用した。確立した式中に必要な係数は、温度で3水準、充電深度で3水準の合計9水準で実施した加速劣化保存試験の結果から、カーブフィッティングをおこなうことにより決定した。65℃、充電深度80%の加速劣化保存試験では、得られた係数で予測した結果が実験値と一致した。本モデルを適用することで劣化した電池の充放電曲線も予測できるため、電池端子電圧からSOCを推定することへの応用が期待される。

ABSTRACT

A new life prediction model was developed on the basis of lithium ion rechargeable battery analysis results. This makes it possible to predict an accurate battery capacity fading status that is dependent on storage time and to shorten the time for acquisition of experimental data required for prediction. For this model, attention was focused on the fact that the various causes of aging are electrochemical reactions that occur within the battery, and model equations that have terms for temperature and energy were adopted for this model. The variables that are required in the established equations were determined by curve fitting with the results from accelerated calendar aging tests conducted at three temperature conditions and three state of charge conditions, for a total of nine conditions. The variables obtained from the accelerated calendar aging test conducted at 65°C and state of charge of 80% yielded prediction results that matched the experiment values. Since this model can also be applied to predict the charge and discharge curves of a battery that has aged, it is anticipated that the model can be further applied to estimate the state of charge from the battery terminal voltage.

1. まえがき

リチウムイオン二次電池の普及に伴い、充放電の繰返しによる劣化(サイクル劣化)、保存による劣化(カレンダー劣化)を問わず、劣化状態の解析と残存寿命の予測ニーズが高まっている。補修部品としてのスベアバッテリーは需要がある限り生産終了後も10年以上の長期供給が必要となる場合があり、必要な長期保管条件を設定する上で寿命予測技術が必要となる。また、非常用電源として用いる場合は長期間待機状態での機能保証が必要であるため、カレンダー

劣化による寿命予測は重要な技術である。現在、開発期間短縮のニーズにより2年程度の限定試験データから10年以上の寿命予測がおこなわれている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。この場合、実使用温度より高い温度や高い充電状態(State of Charge: SOC)で加速劣化保存試験をおこない、Arrheniusの式を用いて使用想定温度領域で生じる劣化を予測する手法が用いられている。Suら⁽⁴⁾はカレンダー劣化による容量減少の結果から、劣化速度を温度とSOCの関数としてArrheniusの式に類似した式を導出した。しかし、電池の劣化は単一の要因により起きるものではない⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾ため、単一の式で

¹ 四輪 R&D センター, 博士(工学)

² R&D センターX

³ 四輪 R&D センター

劣化速度を求めることは値の正確性に課題が残ると考えられる。また、Ouyang ら⁽⁵⁾はサイクル劣化の原因を移動リチウムの損耗、すなわち正負極間を往復するリチウムイオンが Solid Electrolyte Interphase (SEI) に捕捉され、正負極間を往復するリチウムイオンが減少することと単極容量減少に分割し、それぞれの劣化速度を Arrhenius の式で表したが、C-rate の効果を表現する際に経験式の要素を取り入れた。これらいずれにおいても劣化メカニズムに基づかない経験式が含まれており^{(4), (5)}、短期間の限定試験データから長期間の寿命予測をおこなう場合の値の正確性に課題が残ると考えられる。

前報⁽⁷⁾で筆者らは高出力用リチウムイオン二次電池のカレンダ劣化メカニズムを解明し、その主な原因が移動リチウムの損耗と正極容量減少であることを明らかにした。(以降、この二つの原因を劣化メカニズムと表記する。)そこで本研究では、この劣化メカニズムに基づき物理法則に則った予測式を構築することで、短期間の実験から得られたデータを基に、より正確なセルの容量減少の予測手法を確立することを目的とした。

2. 予測モデルの構築

2.1. 従来モデル式の課題

前述したように、保存試験期間を短縮するため、加速試験をおこない、Arrhenius の式を用いて使用想定温度領域で生じる劣化を予測する手法は従来広く提案されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。しかしこれらの手法には大きく分けて二つの改善が望まれる。一つ目は、電池の容量減少を正極と負極に分けた式を適用する必要があること、二つ目は、劣化と SOC の関係を予測式に適用することである。

前者は、すでに報告⁽⁷⁾したように、電池の劣化は単一の化学反応によるものでないため、一つの式では電池容量減少を正確に表現できない⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾ことによる。後者は、Arrhenius の式が SOC との関係を明確に表現していないことによる。実際、Fig. 1, Fig. 2 に示したように正極、負極とも SOC (電位) に依存した劣化挙動を示すが、予測式が SOC に依存したものでは、種々の SOC 条件下で試験をおこない、SOC 依存性を取得する必要がある。試験条件削減の観点から、劣化と SOC の関係を含めた予測式が必要となる。

2.2. Arrhenius 式の SOC 依存への拡張

電池の劣化メカニズムは、電気化学反応を伴う物質の形態変化と捉えることができる。本稿で用いた電池では、移動リチウム量損耗は SEI 生成に、正極活物質容量減少は結晶構造変態に起因している。このような状態変化は、Fig. 3 (a) に示したように、Arrhenius の式により表現できる。状態 A から状態 B への遷移過程 (化学反応過程) にお

ける化学反応速度 k は、状態遷移過程における活性化エネルギー E_0 と温度 T を用いて表現されている。さらに、電極電位すなわち SOC の依存性を与えるため、Fig. 3 (b) に示したように、状態 A 側のエネルギーを外部電位 V だけ引き上げる。これにより、初期 E_0 であった活性化エネルギーは、 αV だけ小さくなる。ここで α は移動係数で 0.5 程度の値をとる。よって、外部電位 V に依存して反応速度が速くなることが期待できる。この考え方を基本にモデル式の定式化をおこなった。この SOC 依存性の考え方は Butler-Volmer の式⁽¹¹⁾の過電圧依存の表現と同じであるため、以降、この SOC 拡張した Arrhenius の式を Butler-Volmer の式として扱う。

2.3. 移動リチウム損耗のモデル式の導出

前報⁽⁷⁾で報告したように、SEI は移動リチウム、すなわ

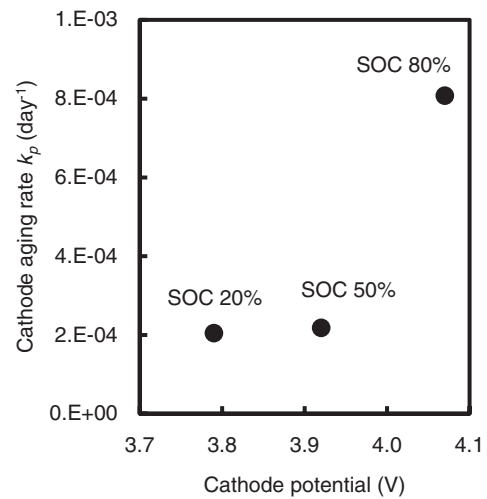


Fig. 1 Cathode aging rate. $Q_{cathode}(t) = (1 - k_p t) Q_{cathode-initial}$ (aging condition: 65°C)

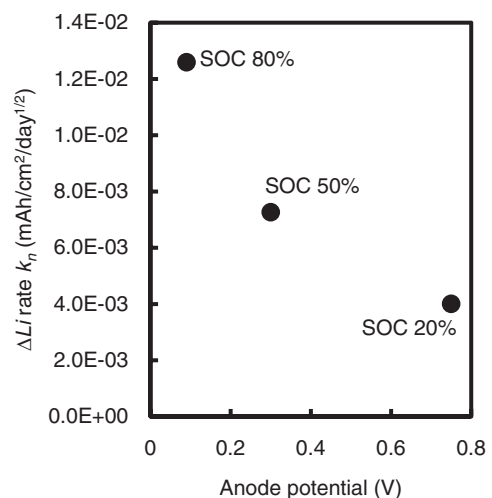


Fig. 2 Anode ΔLi increasing rate. $\Delta Li(t) = k_n \sqrt{t}$, $\Delta Li = Q_{shift} + Q_{cathode}$ (aging condition: 65°C for 100 days)

ち正負極間を往復するリチウムイオンを含む電解液成分の分解生成物が負極表面に堆積したものであり、これにより移動リチウムの損耗が生じている。この分解は電気化学還元反応によるもの^{(7), (12)-(19)}であるため、Butler-Volmerの式より、その速度は負極の電極電位、反応温度と反応物の濃度によって決まる。反応物は電解液に大量に存在し、電池生涯寿命にわたってその濃度変化が無視しうると仮定されるので、反応物の濃度は定数として扱い得る。負極の電極電位はSEIの電気伝導性を考慮し、以下の考えにより補正をおこなった。

理想的なSEIは電気的絶縁体であり、リチウムイオンのみを伝導できる固体電解質膜であるが、実電池のSEIは電解液中成分のドーピング効果によりわずかな電気伝導性があるといわれている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。リチウムイオン二次電池の緩やかなSEI成長はこのようわずかな電気伝導性に起因している。この場合、SEI成長の活性化エネルギーは

電解液成分の反応平衡電位と電極電位の差から、さらにSEIの電気伝導抵抗による電圧降下分を差し引いた値になる。反応平衡電位における活性化エネルギーの項を $E_{0,n}$ 、負極過電圧を V_n とおいた場合、活性化エネルギーはFig. 3 (b)の示すように $\alpha_n V_n$ 低下し、 $(E_0 - \alpha_n V_n)$ となる。また、SEIの厚さを x 、SEIの電気伝導率、電気抵抗率をそれぞれ σ_{SEI} と ρ_{SEI} とおくと、活性化エネルギーの項はさらに $\left[E_{0,n} - \alpha_n \left(V_n - \frac{F}{\sigma_{SEI}} x \right) \right]$ となる。ここで、 F はファラデー定数である。したがってSEI成長速度 $\frac{dx}{dt}$ はButler-Volmerの式^{(11), (15)}により式(1)で表せる。

$$v_{Li} = \frac{dx}{dt} = \frac{N_s - \Delta Li}{N_s} \frac{M_{SEI}}{F \rho_{SEI}} A_n \exp \left(-\frac{E_{0,n}}{RT} \right) \exp \left(\frac{\alpha_n V_n}{RT} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_n F}{RT} \frac{1}{\sigma_{SEI}} x \right) \quad (1)$$

ここで t は時間、 N_s は負極中の移動リチウムのモル数、 ΔLi は移動リチウム損耗のモル数、 M_{SEI} はSEI成分の分子量、 A_n はArrhenius式の頻度因子、 R は気体定数、 T は絶対温度、 α_n は移動係数である。

ここで k_{s1} 、 k_{s2} をそれぞれ

$$k_{s1} = A_n \exp \left(-\frac{E_{0,n}}{RT} \right) \exp \left(\frac{\alpha_n V_n}{RT} \right) \quad (2)$$

$$k_{s2} = -\frac{\alpha_n F}{R} \frac{1}{\sigma_{SEI}} \quad (3)$$

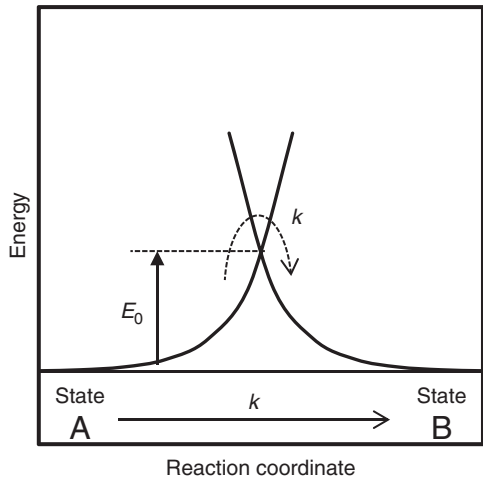
とおくと、式(1)は式(4)のように表せる。

$$v_{Li} = \frac{dx}{dt} = \frac{N_s - \Delta Li}{N_s} \frac{M_{SEI}}{F \rho_{SEI}} k_{s1} \exp \left(-\frac{k_{s2}}{T} x \right) \quad (4)$$

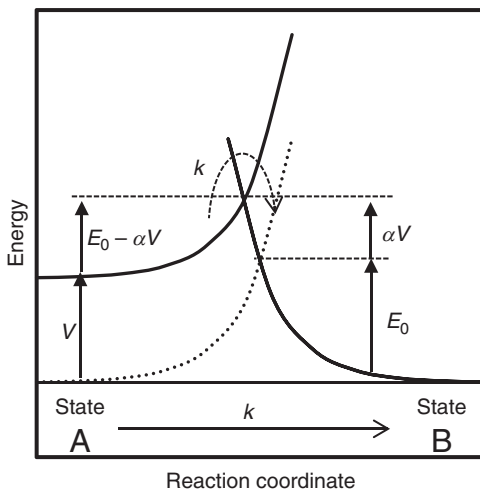
一方、 k_{s2} の項はSEIの電気伝導性を表しており、これは半導体の電気伝導メカニズムと同様と考えられる⁽¹⁵⁾。半導体では電気伝導性がキャリアの散乱に起因するため、温度の $3/2$ 乗に比例することが知られている。そのため、 k_{s2} は式(5)のように $T^{3/2}$ の関数として表せる。

$$k_{s2} = k_{2a} T^{\frac{3}{2}} + k_{2b} \quad (5)$$

上記式(1)から式(5)において、 V_n 、 T および時間 t は実験条件より設定され、変数 A_n 、 $E_{0,n}$ 、 α_n 、 k_{2a} 、 k_{2b} は電気化学測定から求められた移動リチウム損耗量からフィッティングにより求めることができる。具体的な利用データ群は3.1. 節の冒頭に記載する。



(a) Activation energy in transition from State A to State B



(b) Changes in activation energy in case of application of electric potential

Fig. 3 Potential expansion of Arrhenius law in state transition of chemical reaction

2.4. 正極活物質容量減少のモデル式の導出

正極容量減少は正極活物質の部分的結晶構造変化によるものであり^{(7), (20), (21)}, その速度 v_p は反応温度と正極電位に支配される。負極と同様に Butler-Volmer の式⁽¹¹⁾により, v_p は式 (6) と式 (7) で表せる。

$$v_p = k_p \quad (6)$$

$$k_p = A_p \exp\left(-\frac{E_{0,p}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_p V_p}{RT}\right) \quad (7)$$

ここで, k_p は実験で求められた正極活物質の結晶構造変化速度, A_p は Arrhenius 式の頻度因子, $E_{0,p}$ は反応平衡電位, α_p は移動係数, V_p は正極電位である。負極と同様に V_p , T および時間 t は実験条件より設定され, 実験で k_p を求め, 式 (6) と式 (7) を用いたカーブフィッティングで A_p , $E_{0,p}$, α_p を求めることができる。なお, V_n , および V_p は電池の SOC-OCV (Open Circuit Voltage: 開回路電圧) 曲線から近似的に求められるため (Fig. 4), 実験条件として定めるのは SOC と保持温度 T である。

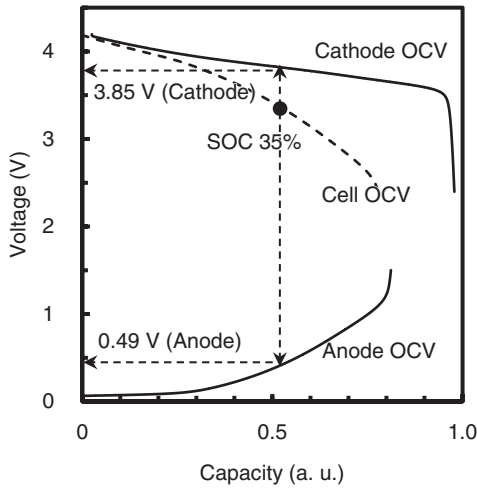


Fig. 4 Calculation of electrode potential from SOC-OCV curve

3. 解析結果および考察

3.1. 移動リチウム損耗量の予測計算

移動リチウムの損耗量 ΔLi の計算には前報⁽⁷⁾で示した電気化学測定の結果と式 (8) と式 (9) を用いた。電池の保存期間は 180 日までのものとし, SOC=80%, 50%, 20%, 温度 65°C, 55°C, 45°C の条件をそれぞれ用いた。

$$\Delta Li = Q_{shift} + \Delta Q_{cathode} \quad (8)$$

$$Q_{shift} = Q_{R, cathode} - Q_{R, anode} \quad (9)$$

ここで Q_{shift} はずれ量, $Q_{R, cathode}$, $Q_{R, anode}$ はそれぞれ正負極の残放電容量, $\Delta Q_{cathode}$ は正極容量減少値である。

式 (8) で求められた移動リチウム損耗量と, モデル式 (2) から式 (5) を用いてフィッティングすることにより, 各係数 A_n , $E_{0,n}$, α_n , k_{2a} , k_{2b} , を求めることができた。検証のため, これらの値を再びモデル式に代入することにより移動リチウム損耗量の予測をおこなった (Fig. 5)。図中の各シンボルマークが実測値であり, ラインは予測値を示す。180 日以降の移動リチウム損耗量を予測した結果は実測値と一致した。この結果は, 実験期間を超えた長期の移動リチウム損耗量も予測できることを示している。

3.2. 正極活物質容量減少の予測計算

正極の容量減少値 $\Delta Q_{cathode}$ は前報で報告したように直接実測でき, その経時変化を Fig. 6 に示す。この値を用い,

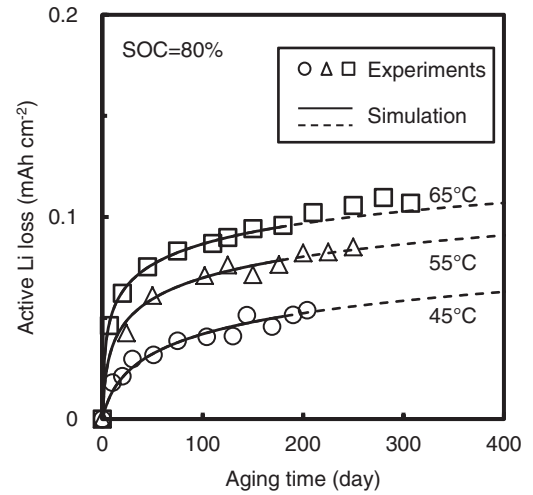


Fig. 5 Parameter fitting for active Li loss by SEI growing

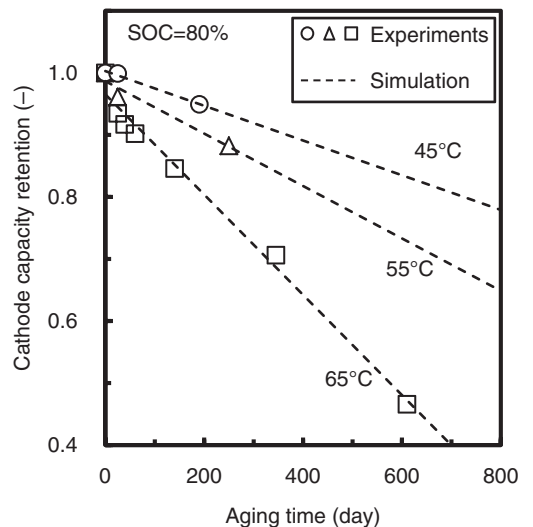


Fig. 6 Parameter fitting for cathode capacity fading

式(6)と式(7)にしたがって、カーブフィッティングすることにより各係数 A_p , $E_{0,p}$, α_p を求めた。

3.3. 電池容量維持率予測計算

3.1. 節, 3.2. 節で求めた各係数を代入したモデル式から, 所定時間経過後の正負極それぞれの充放電曲線とそのずれ量 Q_{shift} を求め, Fig. 7 の概念にしたがいフルセルの充放電曲線を再構築した。その結果, 所定 SOC, 所定温度において所定時間後の電池充放電特性および容量が予測できた。これにより容量が設定下限値を下回る, 電池寿命の予測が可能となった (Fig. 8)。Fig. 8 図中の保持温度 65°C では, 180 日までのデータから求めたパラメータを用いているが, それ以降に現れる容量維持率変化における特徴的な折れ曲がり点 (Fig. 8 中矢印) を含め 610 日までの実験結果と一致し, これを予測することができた。Fig. 5 と Fig. 6 に示した実験結果より, 温度が異なる (55°C と 45°C) 条件や SOC が異なる (50% と 20%) 条件においても, 劣化の原因が 65°C, SOC 80% 時と同様であることから, 本モデルを適用することは妥当である。これらの条件において, 容量減衰率が增大する領域まで試験をおこなっていないが, その時期を予測することができた [Fig. 8 (a)], [Fig. 8 (b)]。また, 温度 25°C の予測結果 [Fig. 8 (a)] が示すように試験をしていない条件の予測も可能である。

Fig. 9 (b) に SOC 80%, 55°C における特定日数である 453 日および 1220 日において再構築された放電曲線を示す。電池の劣化に伴い, 放電曲線も変化することが予測された。この放電曲線と電極間電圧を用いることで実情に即した SOC を推定することも可能となり, 車載電池残容量推定への応用が期待できる。

また, 本手法は長期にわたる寿命予測が可能であること

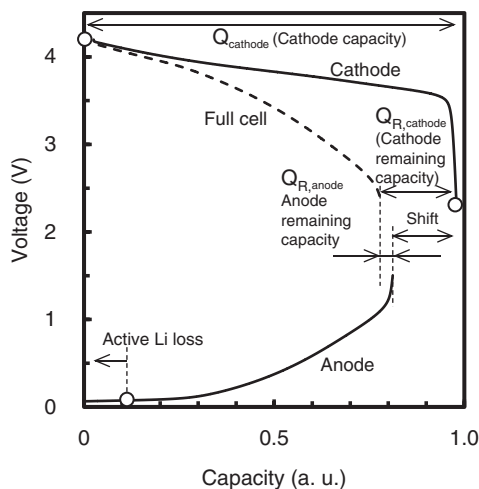


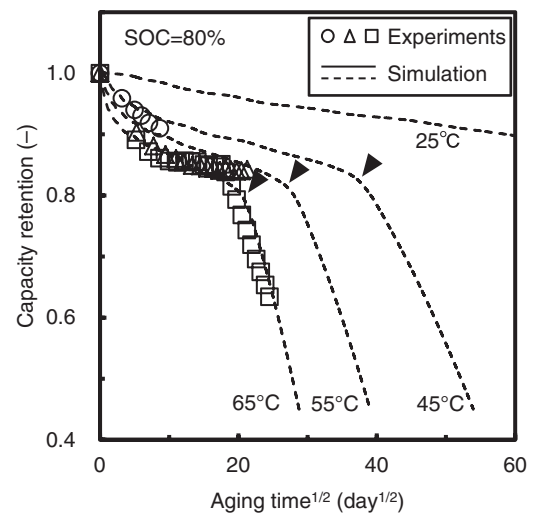
Fig. 7 Schematic drawings about cathode capacity, capacity shift between anode and cathode, and full cell capacity

から補修部品としての電池を保管する環境の制約条件の検討も可能である。例えば保管期間 15 年 (5475 日), 容量維持率 80% 以上となる制約温度, SOC を求めた (Fig. 10)。これにより, 空調管理をおこなわない場合においても保管庫の温度を想定できれば, 適切な保管 SOC を決定できる。

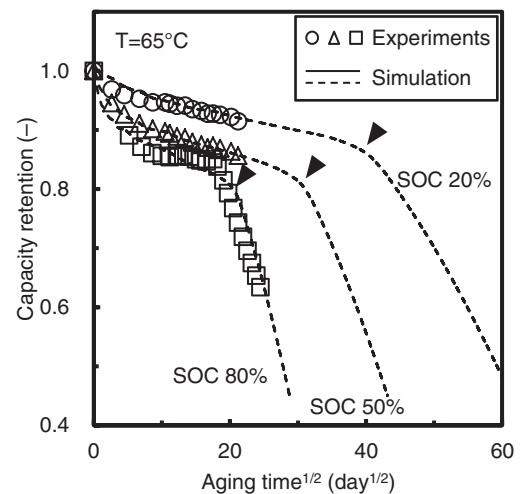
このように本モデルは物理モデルとして構築されているため, 半年程度の短期間の保存期間, およびより少ない試験工数である, 温度 3 水準, SOC 3 水準の計 9 水準で長期の寿命予測が可能となっている。

3.4. モデル化の考察

これまでに示したとおり, 構築されたモデル式に温度と



(a) Temperature variable (aging condition: SOC=80%)



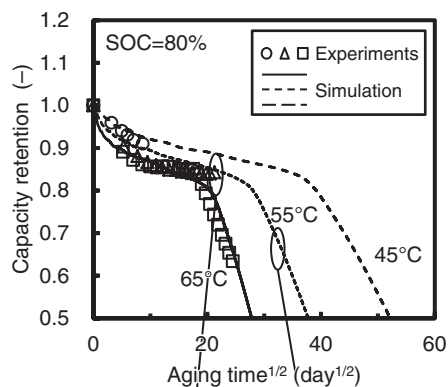
(b) SOC variable (aging condition: T=55°C)

Fig. 8 Results of capacity retention prediction by using the model developed in this work

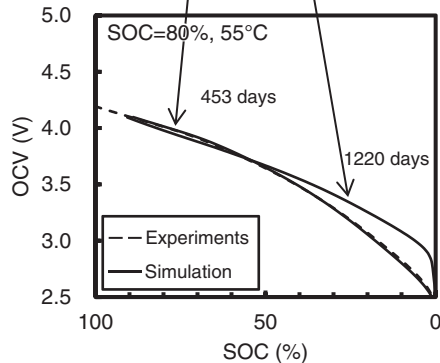
SOC を入力すれば任意の時間の電池容量と放電曲線の予測ができる。これにより、劣化マップ作成における試験数を半分に削減できる可能性がある。

また、前報⁽⁷⁾の劣化メカニズムが適用できる範囲であれば、すでに報告した高出力用電池に限らず、高容量型電池、および、サイクル劣化への適用も可能である。

一方、本モデルは実験結果を基にカーブフィッティングで係数を求めている。この場合、試験に用いた電池の個体差や測定誤差を考慮する必要がある、予測結果にも誤差が生じることを考慮する必要がある。また、温度 65℃、SOC=80% の加速劣化条件において、電気化学試験で測定された移動リチウム損耗量と予測値にわずかな不一致が見られた。この原因は正極で起きる電解液の酸化反応によって移動リチウム損耗量が相殺されることに起因していると考えられる^{(8), (22), (23)}。本モデルにおいて、この酸化反応は正極の容量減少に含めて一括で処理しているが、酸化反応速度が速い温度領域と SOC 条件においてはこの酸化反応が無視できなくなることが考えられる。予測精度をより高めるためには、今後の課題として酸化反応の項もモデル式に入れる必要があると考えられる。

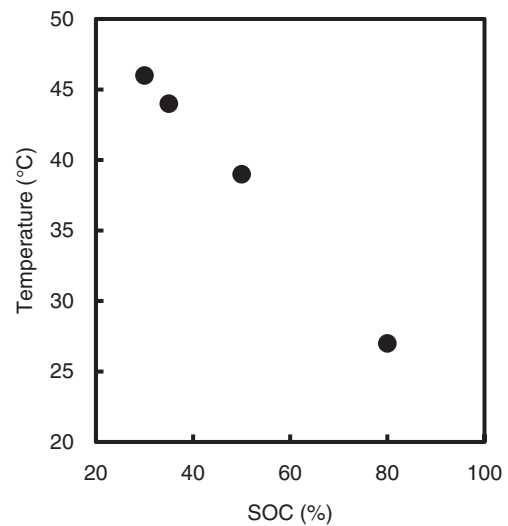


(a) Simulation results of capacity fade during calendar aging

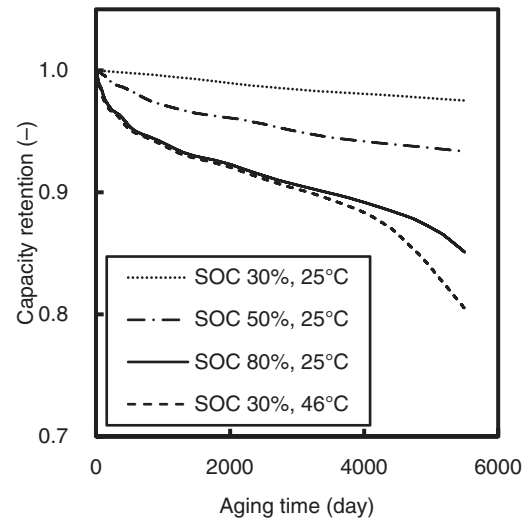


(b) Simulated SOC-OCV curves for 453 days and 1220 days at 55°C

Fig. 9 Simulation results of capacity fade and SOC-OCV curves



(a) Storage conditions that will result in a capacity retention rate of 80% after 15 years (5475 days)



(b) Simulated calendar aging results near room temperature

Fig. 10 Simulation results of temperature and SOC constraint conditions for long term storage

4. まとめ

解析結果により解明された電池劣化のメカニズムに基づいて新たな寿命予測モデルを構築した。本稿では劣化メカニズムが電気化学反応に起因することに着目し、Arrhenius の式を出発点とし、SOC (電位) を加味した予測モデルを新しく構築した。モデルの係数は実験結果を基にカーブフィッティングにより求めた。得られた係数から、劣化後の電池の充放電曲線が予測できた。その充放電曲線から電池容量を算出し、あらかじめ決められた容量下限値に達する時間、すなわち電池寿命が予測できた。本モデルは物理

モデルとして構築されているため、半年程度という短期間の加速劣化保存試験期間と、温度最少3水準、SOC 最少3水準の計9水準という限定された実験結果から求めた係数より長期の寿命予測が可能となっている。その結果、従来手法では予測できなかった容量維持率の折れ曲がり挙動も、本モデルにより予測が可能となった。これにより補修部品としての電池を保管する環境の制約条件設定等への応用が期待される。また、予測された充放電曲線と電極間電圧を用いることで実情に即したSOCを推定することが可能となり、車載電池残容量推定への応用も期待される。

参考文献

- (1) Wang, D., Coignard, J., Zeng, T., Zhang, C., Saxena S.: Quantifying electric vehicle battery degradation from driving vs. vehicle-to-grid services, *Journal of Power Sources*, Vol.332, p.193-203, (2016)
- (2) 関志朗, 三田裕一, 小林剛, 竹井勝仁, 池谷知彦, 宮代一, 寺田信之: 次世代自動車用高性能リチウムイオン電池の寿命評価試験 (第1報) - Mn系小容量セルを用いたサイクル・保存特性 -, 電力中央研究所報告, Q09023, (2010)
- (3) Zhang, Q., White, R. E.: Capacity fade analysis of a lithium ion cell, *Journal of Power Sources*, Vol.179, p.793-798, (2008)
- (4) Su, L., Zhang, J., Huang, J., Ge, H., Li, Z., Xie, F., Liaw, B. Y.: Path dependence of lithium ion cells aging under storage conditions, *Journal of Power Sources*, Vol.315, p.35-46, (2016)
- (5) Ouyang, M., Feng, X., Han, X., Lu, L., Li, Z., He, X.: A dynamic capacity degradation model and its applications considering varying load for a large format Li-ion battery, *Applied Energy*, Vol.165, p.48-59, (2016)
- (6) 石川洋明, 梅田実, 曾根理嗣, 内田勇: 市販リチウムイオン二次電池の見かけの劣化活性化エネルギーと充放電活性化エネルギーの比較, *分析化学*, Vol.62, No.11, p.1029-1035, (2013)
- (7) 銭朴, 木下智博, 酒井洋, 古田照実, 川合光幹: 高出力用リチウムイオン二次電池の容量劣化解析, *Honda R&D Technical Review*, Vol.30, No.2, p.89-98
- (8) Lewerenz, M., Marongiu, A., Warnecke, A., Sauer, D. U.: Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO_4 /Graphite cylindrical cells, *Journal of Power Sources*, Vol.368, p.57-67, (2017)
- (9) 小林剛, 庄野久実, 小林陽, 宮代一, 三田裕一: リチウムイオン電池劣化解析手法の開発 (I) - 正・負極電位解析による電池容量低下要因の解析 -, 電力中央研究所報告, Q10026, (2011)
- (10) 本藏耕平: リチウムイオン電池の劣化予測に向けた放電曲線の数理モデル構築, 九州大学大学院工学府博士論文, (2015)
- (11) Bard, A. J., Faulkner, L. R.: Chapter 3, Kinetics of electrode reactions, *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*, Second edition, Wiley, p.87-107, (2001)
- (12) Barré, A., Deguilhem, B., Grolleau, S., Gérard, M., Suard, F., Riu, D.: A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *Journal of Power Sources*, Vol.241, p.680-689, (2013)
- (13) Ziv, B., Borgel, V., Aurbach, D., Kim, J., Xiao, X., Powell, B. R.: Investigation of the Reasons for Capacity Fading in Li-Ion Battery Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.161, A1672-A1680, (2014)
- (14) Aurbach, D.: Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol.89, p.206-218, (2000)
- (15) Peled, E.: The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems--The Solid Electrolyte Interphase Model, *Journal of Electrochemical Society*, Vol.126, No.12, p.2047-2051, (1979)
- (16) Peled, E.: Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface, *Journal of Power Sources*, Vol.9, p.253-266, (1983)
- (17) Peled, E., Menkin, S.: Review—SEI: Past, Present and Future, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.164, No.7, A1703-A1719, (2017)
- (18) Nguyen, D.-T., Kang, J., Nam K.-M., Paik, Y., Song, S.-W.: Understanding interfacial chemistry and stability for performance improvement and fade of high-energy Li-ion battery of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ //silicon-graphite, *Journal of Power Sources*, Vol.303, p.150-158, (2016)
- (19) Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S., Qi, Y.: Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Computational Materials*, Vol.15, p.1-26, (2018)
- (20) Nayak, P. K., Grinblat, J., Levi, M., Wu, Y., Powell, B., Aurbach, D.: TEM and Raman spectroscopy evidence of layered to spinel phase transformation in layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ upon cycling to higher voltages,

- Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.733, p.6-19, (2014)
- (21) Hausbrand, R., Cherkashinin, G., Ehrenberg, H., Gröting, M., Albe, K., Hess, C., Jaegermann, W.: Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches, Materials Science and Engineering B, Vol.192, p.3-25, (2015)
- (22) Malmgren, S., Ciosek, K., Hahlin, M., Gustafsson, T., Gorgoi, M., Rensmo, H., Edström, K.: Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy, Electrochimica Acta Vol.97, p.23-32, (2013)
- (23) Sinha, N. N., Smith, A. J., Burns, J. C., Jain, G., Eberman, K. W., Scott, E., Gardner, J. P., Dahn, J. R.: The Use of Elevated Temperature Storage Experiments to Learn about Parasitic Reactions in Wound LiCoO_2 /Graphite Cells, Journal of the Electrochemical Society, Vol.158, Issue 11, A1194-A1201, (2011)

■ 著 者 ■



銭 朴



遠 藤 広 考



古 田 照 実



川 合 光 幹