

リチウム電池 CAD システム Advance/BatteryDesignSystem

宇田 毅*

Lithium Battery CAD System, Advance/BatteryDesignSystem

Tsuyoshi Uda*

LiCoO₂, LiFePO₄ を正極、Li を負極とするリチウム 2 次電池の動作特性の解析を行った。容量維持率の電流密度依存性、膜厚依存性、温度依存性、また、エントロピー効果を考慮した充放電時の発熱・吸熱特性を明らかにした。さらに、SEI 被覆率が電圧降下、発熱特性に及ぼす効果について議論した。

Key word: 2 次電池、第一原理計算、ポロシティ、SEI 被膜

1. はじめに

アドバンスソフト株式会社はリチウム電池解析ソフトウェア Advance/BatteryDesignSystem Version 1.0 (ABaS Ver. 1.0) を去る 6 月にリリースした。本記事は ABaS Ver. 1.0 の解説である。ABaS Ver. 1.0 は 2 つのプログラムから構成されている。第一のプログラム(ABaS)では、電池の電気的特性の解析を行い、充放電における電圧の時間変化、容量維持率の電流・膜厚・温度依存、また、充放電時の発熱・吸熱の解析を行う。第 2 のプログラム abas_heat では、ABaS が出力した発熱・吸熱データを用いて、実電池の形状に応じた温度分布の解析を行う。電池は非常に複雑なシステムであるため、計算モデルが扱える範囲と結果の適用限界を明確にしておく必要がある。このような観点から第 2 章では計算モデルと適用限界について述べる。第 3 章では ABaS Ver. 1.0 の機能、第 4 章では ABaS による電気特性の計算事例について、第 5 章では abas_heat による電池の 3 次元構造に即した温度分布の計算事例を示す。

ABaS では材料定数を第一原理的に計算することを試みている。Ver. 1.0 での材料定数は LiCoO₂ と LiFePO₄ の起電力、拡散定数、および負極表面の内部抵抗に限られているが、新材料の探索という

*アドバンスソフト株式会社 第 1 事業部

Computational Science and Engineering Division
I, AdvanceSoft Corporation

観点からも弊社の保有する第一原理バンド計算ソフトウェア Advance/PHASE による材料データベースを拡充していく計画である。

2. 計算モデルと適用限界

ABaS Ver. 1.0 では準定常状態の解析を想定している。つまり、各時刻において膜内で電流が一定であることを仮定している。この要請のもとに、膜内の電流を独立変数に取ることができる。電流を独立変数とした場合、電池をいくつかのパーツに分解して、各部分について独立に電圧降下、内部抵抗の解析を行い、最後にそれらを加えることによって膜全体の電圧降下、内部抵抗を算出することができる。以下図 1 に示したリチウム電池の各パーツについての計算モデルと適用限界について説明する。

負極	電気 2 重層	電解層	電気 2 重層	正極
①	②	③	②	⑤

図 1 電池の構造

① 負極

負極は金属リチウムからできているとしている。また、充放電時の電圧降下は 0 としている。

② 負極側表面層

負極表面における電圧降下 ΔV_d と電流 j の関係は以下の Butler-Volmer 式で表される。

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\beta \frac{e\Delta V_d}{kT} \right) - \exp \left(-(1 - \beta) \frac{e\Delta V_d}{kT} \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 e : 電子の素電荷、 k : ボルツマン定数、 T : 温度である。電流 j は式(1)に示したように、2つの項からなる。第1項は負極表面からリチウム原子が電解液中に流れだす電流、第2項は電解液中のリチウムイオンが負極に流れ込む電流を表している。図2に示したように、両者の間には中性原子がイオン化される、電荷移動に対応するポテンシャルの山

(過電圧)が存在する。式(1)の β は電圧降下 ΔV_d がポテンシャルの山に分配される割合を表す無次元数で通常 ~ 0.5 が用いられている。電圧降下の無い場合第1項と第2項は打ち消し合って電流は流れない。 ΔV_d が0でなくなると電流が流れ始める。式(1)の j_0 は電圧降下に対する電流の流れやすさを表す物理量である。第一原理計算によると常温では $j_0 \sim 10^{-3} \text{A/cm}^2$ と評価される。付録Aに計算法を示す。

式(1)を抵抗 $R = \Delta V_d / j$ の形にプロットした結果を図3に示す。図では温度だけに依存する普遍関数になるように、両辺に j_0 をかけて表示している。抵抗 R は定数ではなく ΔV_d に依存している。 $\beta > 0.5$ では ΔV_d の増加に伴い単調に減少し、 $\beta < 0.5$ では一端増加するが、 ΔV_d の増加に伴い再び減少に転じる。電流 j に対する電圧降下 ΔV_d は傾き j_0/j を持つ直線との交点から求められる。減少領域

(Tafel 領域)での抵抗は ΔV_d の増加に対し指数関数的に減少する。したがって、電流の増加に対する ΔV_d は、逆に緩やかな対数的増加を示すことになる。

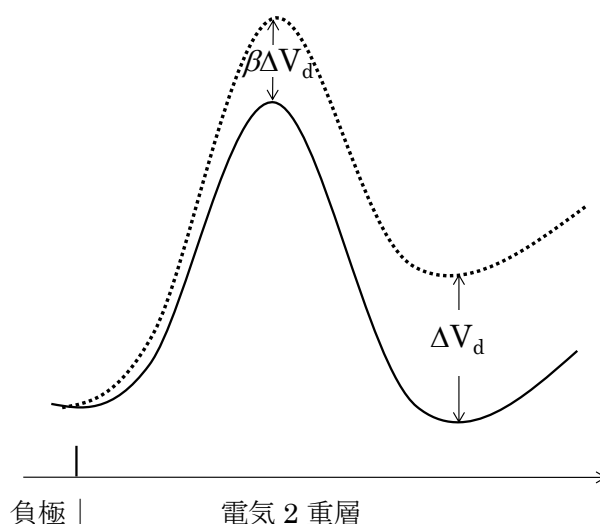


図2 負極表面ポテンシャル

$\Delta V_d \rightarrow 0$ の極限では Rj_0 は、 β にかかわらず kT/e に収束する。 $j_0 \sim 10^{-3} \text{A/cm}^2$ を用いると $R \sim 25 \Omega/\text{cm}^2$ と評価される。

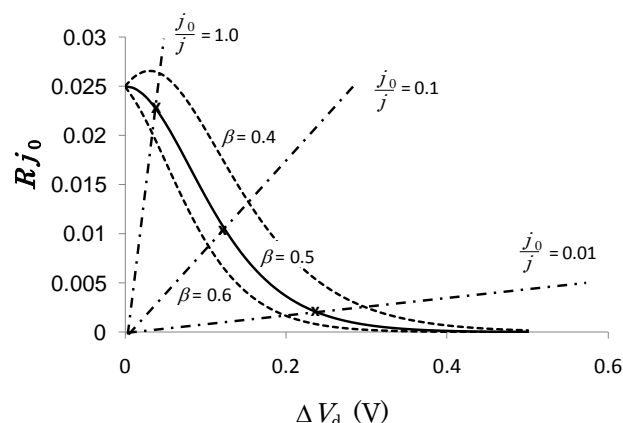


図3 負極表面の抵抗の電圧依存

③ 電解層

電解層での内部抵抗は発生しないとしている。

④ 正極表面

正極表面での内部抵抗は発生しないとしている。したがって、正極表面の電圧降下は負極表面の電圧降下 ΔV_d に等しい。

⑤ 正極

起電力

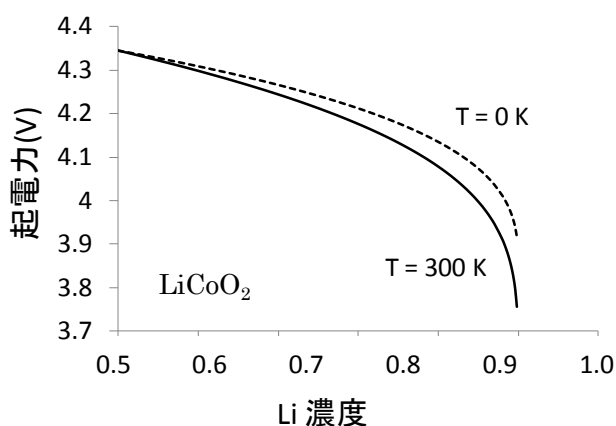
0 Kでの起電力 V_{emf} は式(2)によって表される。

$$\begin{aligned}
 V_{\text{emf}} &= \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y})}{e\Delta x} \\
 &= -\frac{\partial E_T(\text{Li}_x\text{Y})}{e \partial x} \quad (2) \\
 &\quad + \frac{1}{e} E_T(\text{Li})
 \end{aligned}$$

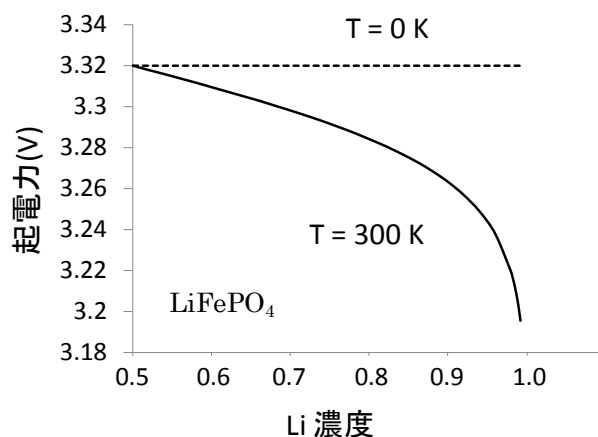
ここで、 $E_T(\Sigma)$ は Σ の全エネルギーを示す。Ver. 1.0 でサポートする正極活物質は $\text{Y} = \text{CoO}_2, \text{FePO}_4$ の2種類である。式(2)の x による微分形を直接数値計算で求めるのは困難である。付録 B に式(2)の数値計算法を示す。有限温度では式(2)の全エネルギーを自由エネルギーに置き換えることで式(3)が得られる。

$$\begin{aligned}
 V_{\text{emf}}(T) &= V_{\text{emf}}(0) + \frac{T}{e} \frac{\partial S(x)}{\partial x} \\
 &= V_{\text{emf}}(0) + \frac{kT}{e} \{\ln(1-x) + \ln(x)\} \quad (3)
 \end{aligned}$$

ここで、 k はボルツマン因子、 T は温度である。式(3)の第2項は混合（または配置）エントロピーに起因している。濃度 x が与えられても、 Li のとる配置は一意に決まらず、多くの配置がありうることから生じる。エントロピー項の具体的な形は付録 C に示す。図4に Li_xCoO_2 の起電力の Advance/PHASE による第一原理計算結果を示す。点線は絶対零度における起電力、実線は常温における起電力である。実測値に比べ、 $0.6 < x < 0.9$ の範囲で起電力が $\sim 0.3 \text{ V}$ 大きく評価されているのは Li_xCoO_2 の x による構造相転移を考慮していないためと考えられる[1]。

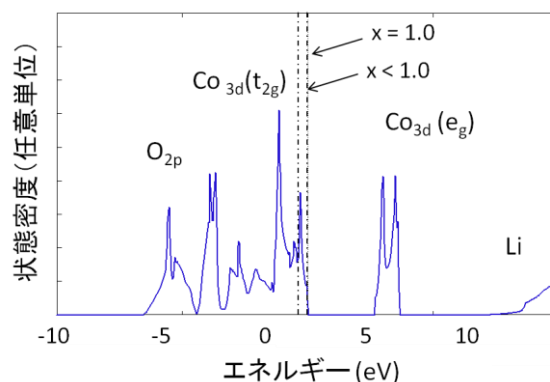
図4 Li_xCoO_2 の起電力

一方、 Li_xFePO_4 では LiFePO_4 と FePO_4 が $x : (1-x)$ の割合で共存しているため、全エネルギーの x による微分は解析的に計算できる。図5に Li_xFePO_4 の起電力の計算結果を示す。

図5 Li_xFePO_4 の起電力

状態密度

図6に Li_xCoO_2 の状態密度を示す。1点鎖線はフェルミ準位の位置を示す。 $x < 1$ では価電子帯の上に空きの準位ができるので導電性をもつが、 x が1に近づくとき空き軌道が減少するため抵抗は増加し、 $x = 1$ では絶縁体となる。 Li_xCoO_2 の電子の比抵抗 ρ にはこのような効果を $\rho = \rho_0/(1-x)$ の形で取り込んでいる。また、 Li はフェルミ準位よりエネルギーの高い位置にあるため、正極中においても常に+1に帯電していることが分かる。電荷の中性条件は Co が+3からより大きな値となることで保たれている。

図6 Li_xCoO_2 の状態密度

これに対し、 Li_xFePO_4 に関して同様の計算を行うと、価電子帯頂上のバンドはほとんど分散がなく導電性を持たないことが示される。実際、 Li_xFePO_4 が高抵抗であることはよく知られており、正極剤として用いるためにはカーボン・ブラックの添加などの対策がとられている。しかし、カーボン・ブラック添加による伝導メカニズムについては現在でもよく明らかにされていないようで、Ver.1.0 では Li_xFePO_4 の電子抵抗を Li_xCoO_2 より 1 桁大きく、また濃度依存性を持たない現象的パラメーターとして取り入れている。

拡散定数

Li の拡散定数 D は式(4)で評価される。

$$D = l^2 / \tau$$

$$1/\tau = \mu \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (4)$$

ここで、 l は Li が 1 回のジャンプで移動する距離、 τ はジャンプする平均時間間隔、 ΔE はジャンプする経路に沿ったエネルギー障壁、 μ は格子振動数である。

Li_xCoO_2 では層内の拡散定数 $D_{//}$ の計算値は $\sim 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、層間の拡散定数 D_{\perp} は障壁エネルギーが大きいためほとんど 0 である。活物質中では種々の結晶方位を持つ微結晶が混在していると考えられるため、結晶方位についての平均値をとると $D \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。文献[2]では $\sim 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が用いられている。

一方、 Li_xFePO_4 では PHASE による第一原理計算値が $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるのに対し、実測値は $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ から $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の間にあり 3 桁から 5 桁小さい[3~6]。なお、同様の方法による計算値では $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ との結果が得られている[7]。

ポロシティー

正極は図 7(a) に示したような固体ではなく、(b) に模式的に示したようにバインダーによって固められた粒子の集団で、電解液は粒子の隙間を通過して正極奥深くまで浸透していると考えられている。こ

こでは、ポロシティー P で空隙の正極全体に対する体積比を表すことにする。図で灰色部分が活物質へ Li イオンがとりこまれる領域である。正極中のリチウムイオンの拡散定数は小さいので、固体モデル(a)では表面リチウム濃度が 1 に近づくと放電はストップし、容量維持率が低下する。これに対し、(b)では電解液中の Li イオンの拡散係数が固体中の拡散係数に比べ 2 桁以上大きいため、側面から Li イオンが供給され、容量の膜厚依存性は大幅に改良される。このような効果を取り入れるために Ver. 1.0 では(c) のように 1 次元的な溝が正極に空いているとする構造モデルを採用している。

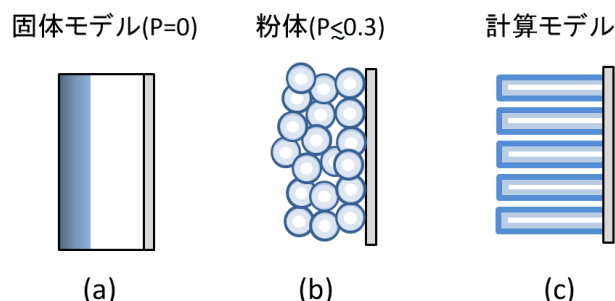


図 7 正極構造の模式図

灰色部分が活物質中に Li イオンが取り込まれる領域。計算には現実の構造(b)の代わりとして構造(c)を採用。

このような細溝の直径とその分布は、粒径とその分布に依存する。また、電解質中の Li イオンの浸入距離は、間隙表面積だけでなく、間隙内への Li の供給速度、間隙内の Li の拡散定数にも依存する。Ver. 1.0 ではこれらの効果をひと纏めにした 1 つのパラメーター、正極内部への進入距離、を導入することで現象論的に対応している。デフォルト値は 300 ミクロンであるが、間隙内への Li イオンの供給と拡散速度、表面積などに依存して 50~500 ミクロンの幅を持ちうる値と考えられる。

SEI 被膜

ABaS では、SEI とは負極表面に生成された何らかの化合物であり、SEI を通しての Li の電解溶液

への溶解はほとんど阻止されるというモデルを採用している。そして、例えば、 $SEI=0.99$ とは被膜率が 99%、すなわち、実効的負極表面積が 1%に減少した場合を指すことにする。この時、SEI に覆われていない場所を流れる電流密度は 100 倍になっているが、図 3 に示したように、抵抗値も急激に減少するため、電圧降下は数倍に止まる。詳細は第 4 章に示す。

3. 電気特性解析機能

入力ファイルは `input.data` と `material. data` の 2 つである。`material.data` には電池の物性定数を入力する。`input.data` には計算の制御パラメータを入力する。ABaS を実行すると、7 つのファイルが作成される。そのうち、電気特性に関する解析結果は `v_c.out`、`c_d.out`、`v_t.out`、`ene_balance.out` に出力される。

- (i) 絶対 0 度、および `input.data` で指定した温度における起電力 V_{emf} の Li 濃度依存性(`v_c.out` に出力；図 4, 5 参照)
- (ii) 任意の充放電後における Li 濃度の膜厚分布 (`c_d.out`)
- (iii) 開放端電圧 OCV、外部回路電圧 V 、負極表面における電圧降下 ΔV_d 、および正極の電子抵抗による電圧降下の時間変化 (`v_t.out`)
- (iv) 電池が外部回路にする仕事、内部エネルギー、発熱・吸熱、エントロピー発熱・吸熱の時間変化 (`ene_balance.out`)
- (v) 継続計算 (`continue.data`)

4. 電気特性解析事例

4.1. $LiCoO_2$

図 8 から図 16 に $LiCoO_2$ の電气的特性を、図 17、図 18 に 充放電時における発熱・吸熱特性を示す。

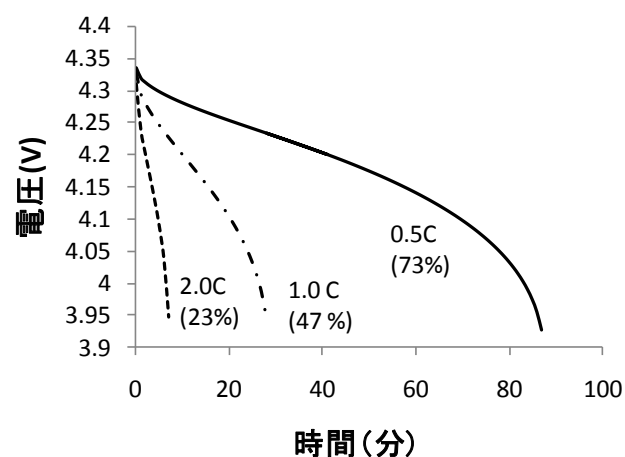


図 8 電圧の電流依存性： $L=100\mu$, $P=0.0$
ポロシティーの無い場合、電流依存性が大きい。
括弧内の値は容量維持率を示す。

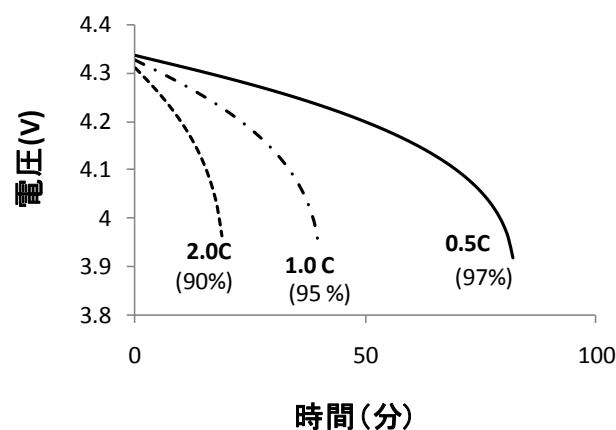


図 9 電流依存性： $L=100\mu$, $P=0.3$
ポロシティーによって、括弧内に示した容量維持率は大幅に改善される。

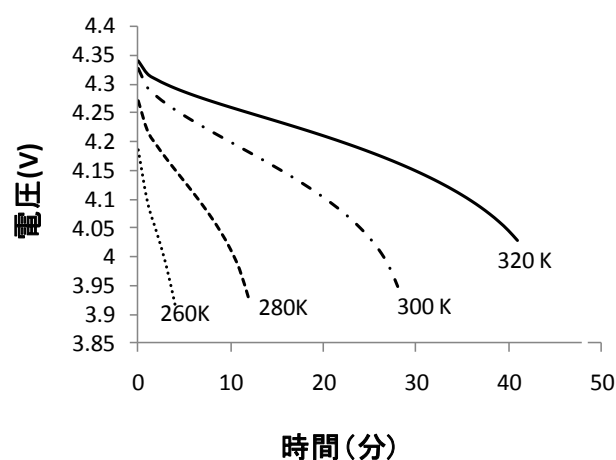


図 10 電圧の温度依存性： $L=100\mu$, $P=0.0$

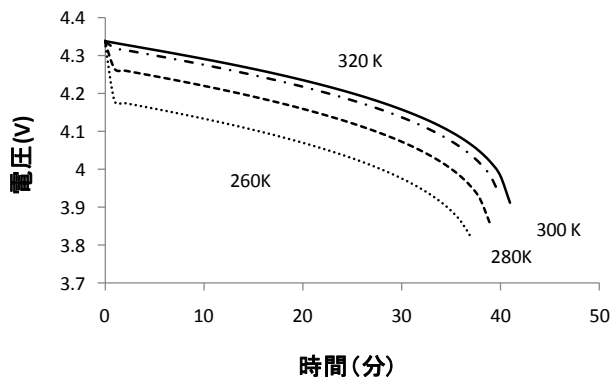


図 11 電圧の温度依存性 : $L=100\ \mu$, $P=0.3$

ポロシティーによって、温度依存性は小さくなる。

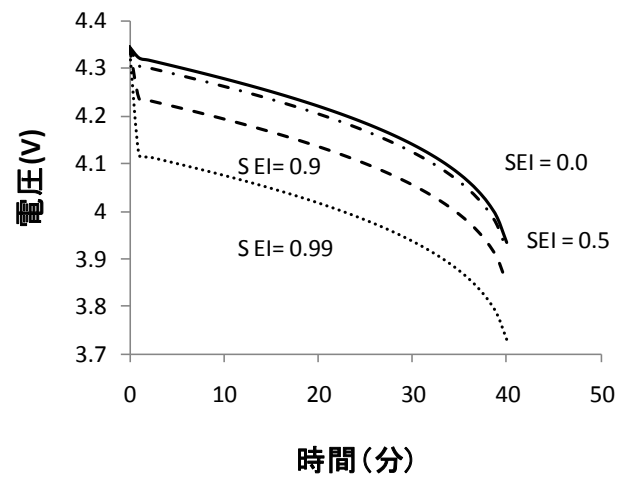


図 14 電圧の SEI 被覆率依存 : $j=1C$, $P=0.3$

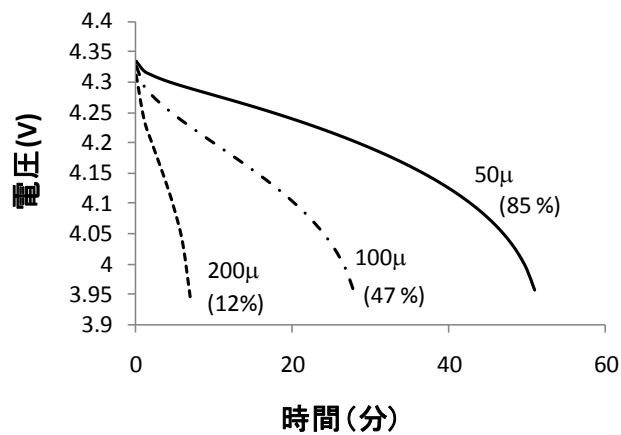


図 12 電圧の膜厚依存性 : $j=1C$, $P=0.0$

ポロシティーの無い場合、容量維持率の膜厚依存
が大きい。

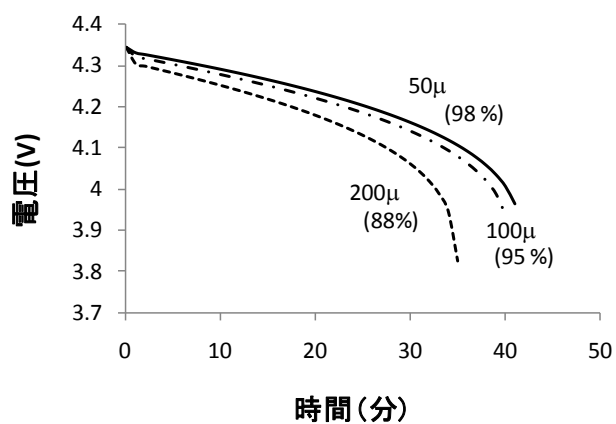


図 13 電圧の膜厚依存性 : $j=1C$, $P=0.3$

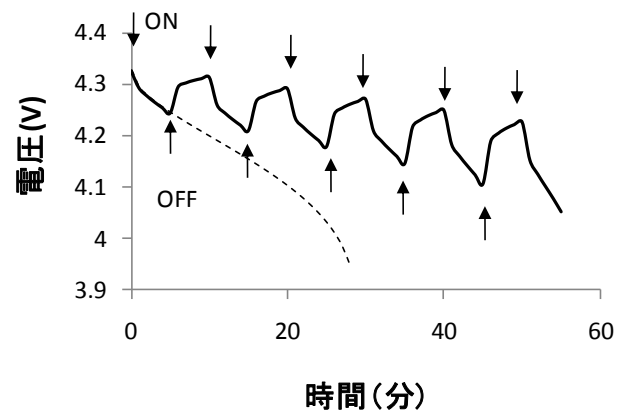


図 15 断続放電 : $j=1C$, $P=0.0$

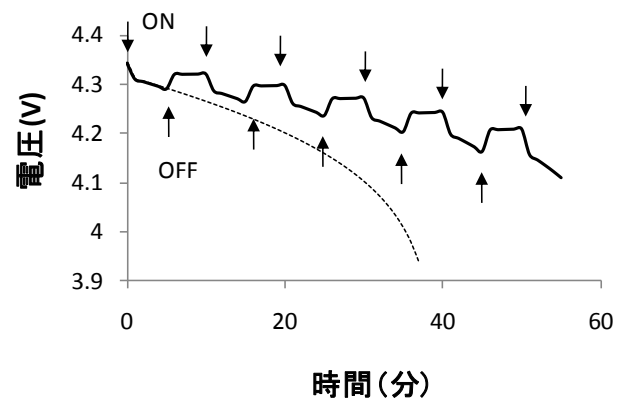


図 16 断続放電 : $j=1C$, $P=0.3$

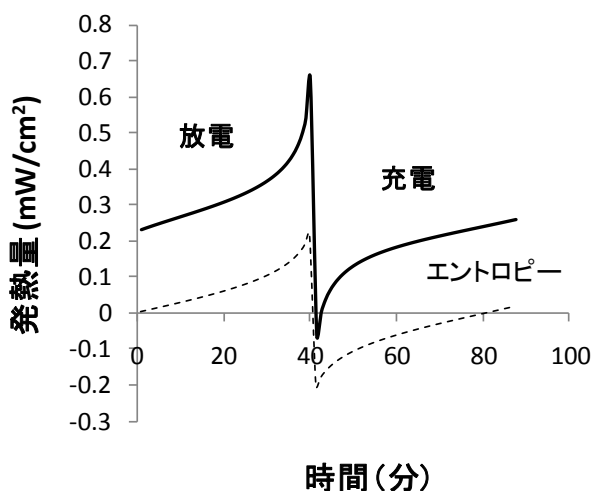


図 17 充放電時の発熱・吸熱

$j=1C$, $P=0.3$ 、点線はエントロピーからの寄与を示す。

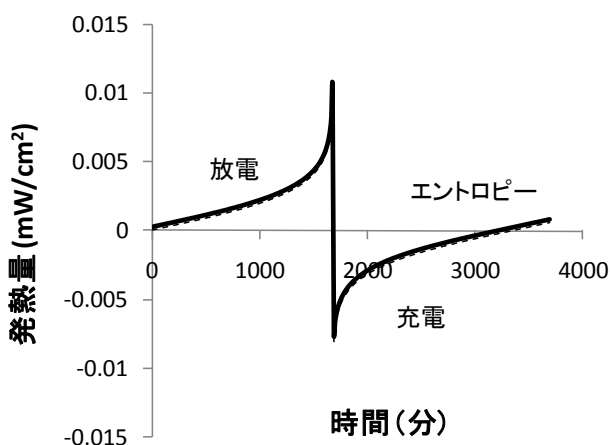


図 18 充放電時の発熱・吸熱

$j=1/40 C$, $P=0.3$ 、低電流でゆっくり充放電を行った場合における発熱・吸熱はほとんどエントロピー発熱・吸熱で決定される。実測値は文献[8]を参照。

4.2. LiFePO₄

LiFePO₄ ではリチウムイオンの拡散定数が非常に小さいために、ポロシティの無い場合放電は数十秒で停止する。以下の解析例ではすべて $p=0.3$ である。

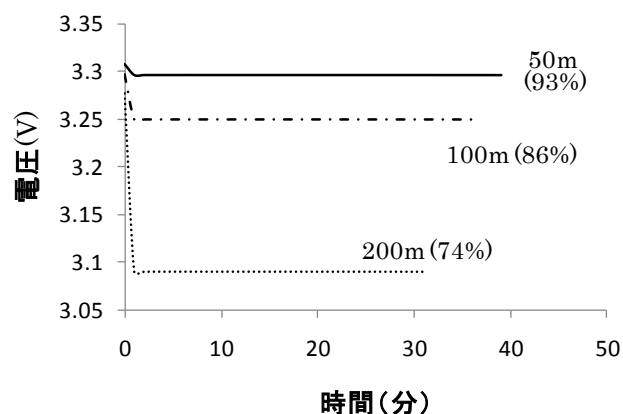


図 19 電圧と容量維持率の膜厚依存

$j=1C$, $SEI=0.0$ 、括弧内は容量維持率、膜厚 50μm, 100μm, 200μm における電圧降下はそれぞれ 0.023V, 0.08V, 0.23V ほぼ膜厚の 2 乗

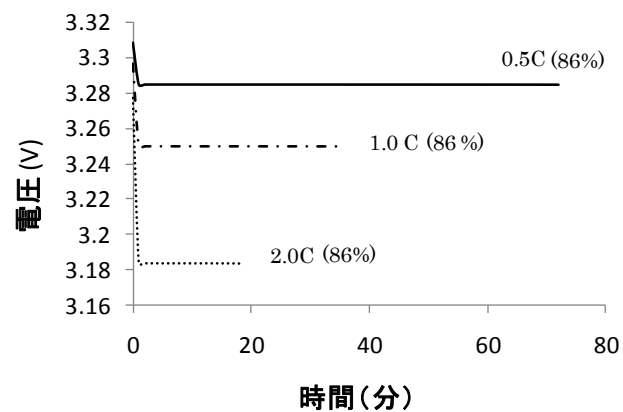


図 20 電圧と容量維持率の電流密度依存

$L=100μ$, $SEI=0.0$ 、括弧内は容量維持率、電圧降下は、それぞれ 0.035V, 0.07V, 0.14V で、電流密度に比例（内部抵抗が一定）

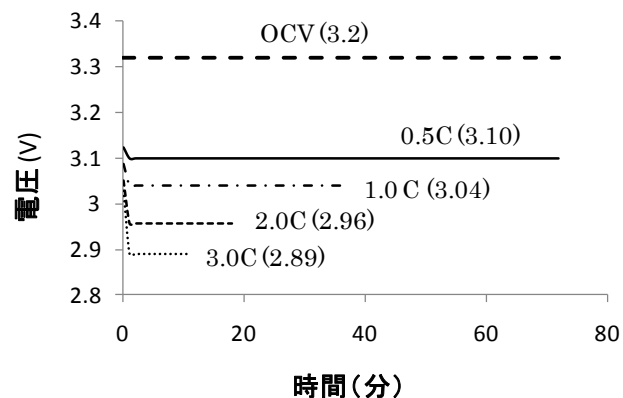


図 21 電圧の電流密度依存 (2)

$L=100μ$, $SEI=0.99$ 、括弧内は電圧、内部抵抗の電流依存性大

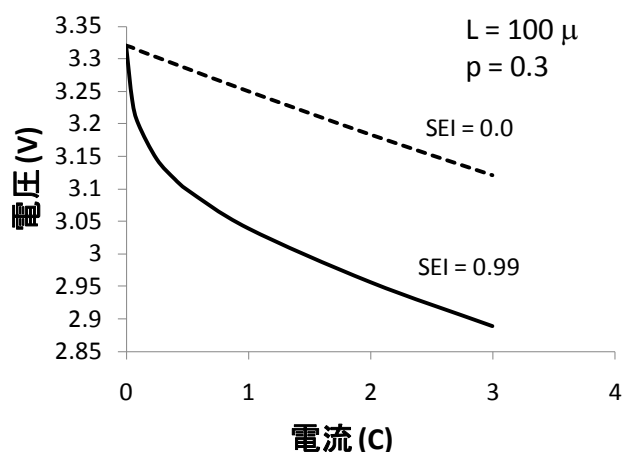


図 22 電圧の電流密度依存に及ぼす SEI 効果
図 20, 21 を電流密度に対して再プロット

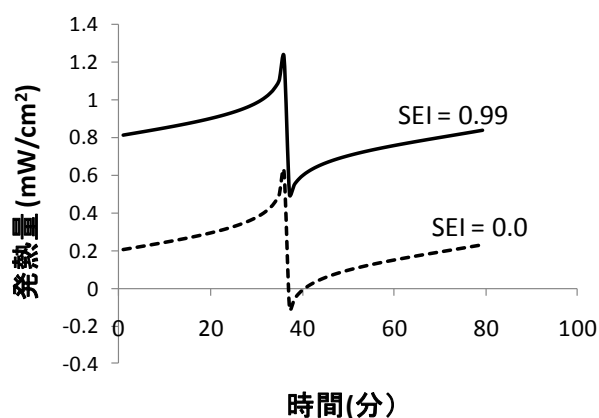


図 23 充放電時の発熱・吸熱の SEI 依存
SEI 被覆率が增大すると発熱量が大きくなる。

5. 温度分布解析

ABaS Ver. 1.0 では 図 24 に示した 3 つの標準的電池形状の温度分布解析が可能である。図 17、図 18 に示したような ABaS の発熱・吸熱データを abas_heat に引き渡すことで熱分布解析を行う。

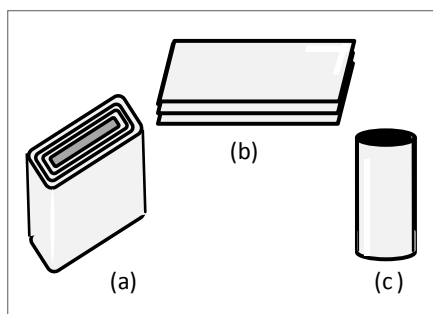


図 24 電池形状

(a)ボックス型、(b)並行平板型、(c)円筒型

図 25 と図 26 に、(a)ボックス型、(c)並行平板型の表面温度分布のスナップショットを示す。また、図 27 に円筒型電池の充放電時における温度変化の SEI 依存を示す。

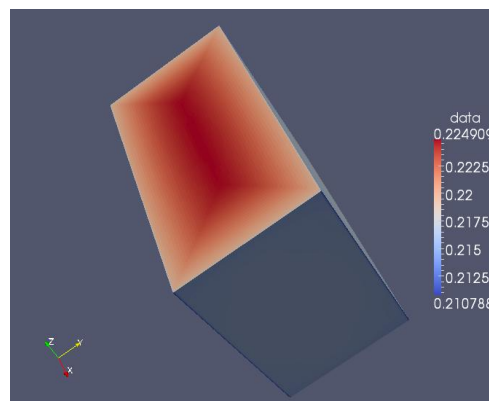


図 25 ボックス型電池の温度分布
スナップショット

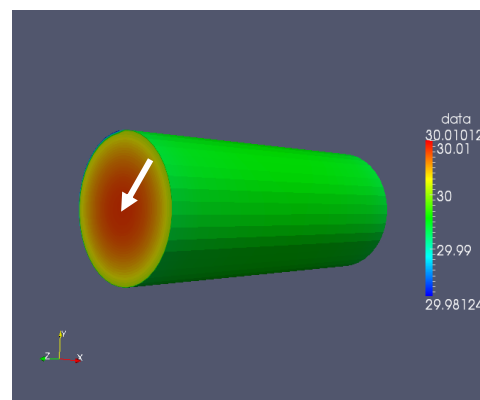


図 26 円筒型電池の温度分布
スナップショット

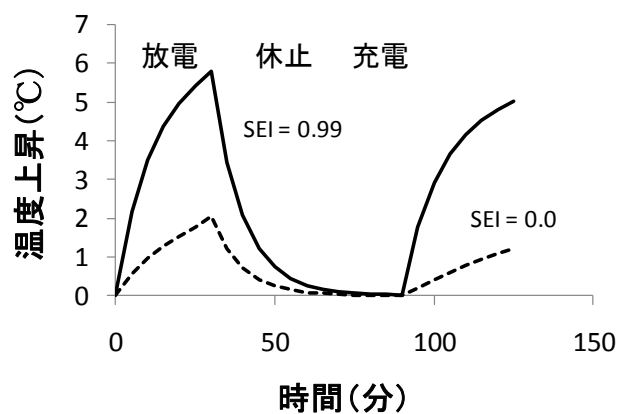


図 27 充放電時の温度変化

正極活物質：LiFePO₄、L=100μ を直径1.8cm、長さ 6.5cm の円筒電池に実装。 $j=1C$ で 30 分充電、90 分休ませた後 $j=-1C$ で充電した場合の温度変化。観測点は電池表面の円の中心(図 26 の矢印)。外気温 20℃からの上昇分を示す。SEI=0.99 での温度上昇は SEI=0 の約 3 倍である。

6. 今後の予定

2012 年 1 月にリリース予定の ABaS Ver. 1.1 では、

物性パラメーターの拡充

- ① LiM_xCo_yNi_{1-x-y}O₂ (M=Mn, Fe, N=Ni, Cu) について、状態密度、起電力、拡散定数の第一原理計算結果を材料データベースに用意する。試料数は金属種、および、x,y の組み合わせで 5 種程度。
- ② Li_xC₆ の結合エネルギーと層内、層間拡散定数の第一原理計算。負極を Li 金属からグラファイト系に変更した場合の効果の検証。

正極活物質の粒子サイズ効果

- ③ 電解溶液の正極内への浸透に対し、正極粒子の表面積効果を考慮。

を予定している。

また、より長期的には、大電流過渡解析、劣化現象(活物質の失活、内部抵抗の増大、起電力低下)、さらにはフィラメント生成による破壊現象の解析を考えている。もちろん、このような難問への挑戦と平行して、物性パラメータデータベースはコンスタントに拡充していく予定である。

7. おわりに

リチウム 2 次電池解析ソフトウェア ABaS Ver. 1.0 について概観した。リチウム電池の将来に対する期待が大きいことから、内外を問わず精力的な研究・開発が行われていることはいまさら言うまでもない。このような状況を反映して、解析ソフトウェアもいくつか公開されている。

その中であって、ABaS の特徴は第一原理計算に裏打ちされた材料データベースを用いる点にある。現時点では収納材料も少なく第一原理計算の効力

は少ないが、将来的な新材料を用いた電池開発などに威力を発揮すると期待できる。

付録 A j_0 の評価

Butler-Volmer 式(1) に用いられているパラメーター j_0 の第一原理計算による評価について述べる。

図 A1 に示したように、負極表面からは中性 Li 原子が放出される。中性 Li は負極に電子を与えることで正イオンとなり電解層に溶け込んでいく。この電荷移動によるポテンシャルを V_A とすると溶解速度は

$$j_+ \exp((-eV_A) / kT) \quad (A1)$$

と書ける。一方、電解層からは正に帯電した Li イオンが負極から電子をもらうことで中性となり正極に析出する。Li イオンから見たポテンシャルを $V_B = V_A - V_d$ とすると析出速度は

$$j_- \exp((-eV_B) / kT) \quad (A2)$$

となる。平衡状態では両者が釣り合っている。釣り合いは主として図 A1 の V_d を調整することによって達成される。したがって、 j_0 は式(A1)によって評価することができる。

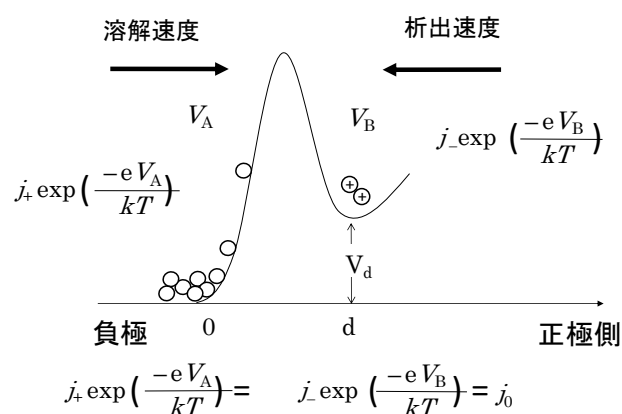


図 A1 負極表面でのリチウムの流量

最初に V_A の評価を行う。金属リチウム表面から中性原子を強制的に引き抜いていく場合の全エネルギー変化を図 A2 に示す。表面から ~5Å ほどの地点でリチウム原子は負極基板との相互作用から離れ自由な中性原子となることが分かる。また、 $V_A \sim 0.65 V$ が得られる。なお、計算は真空層への脱

出の場合であるが、この領域では Li は中性であることから、溶媒和の効果は小さいと考えられる。

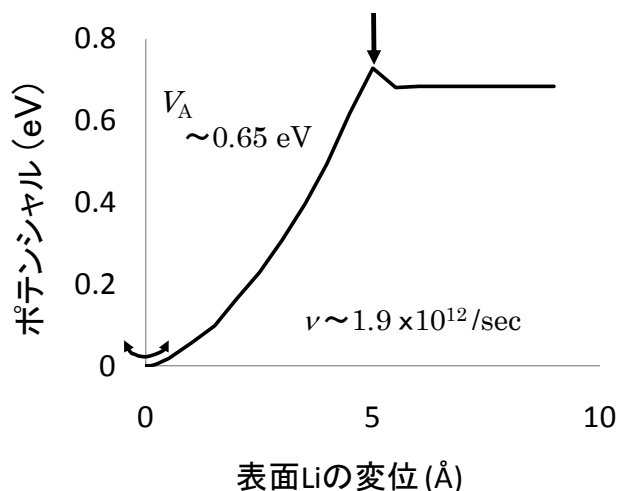


図 A2 Li 表面から原子を引きぬく途上でのポテンシャル変化

次に表面原子の微小変位に対する力の計算から振動数 ν を求めると $1.9 \times 10^{12}/\text{sec}$ が得られる。以上より j_0 は常温で $\sim 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ と評価される。ここで、金属リチウムの表面原子密度として $8.4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ を用いた。

付録 B 起電力の数値計算

起電力を数値的に求める場合、式(2)の濃度 x に対する微分の計算は巨大単位胞を必要とするため困難になる。そこで、式(B1) で定義される、リチウム濃度が x から 1.0 までの平均起電力 $V_{av}(x)$ をいくつかの離散的な濃度 x で計算する。

$$V_{av}(x) = \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + (1-x)E_T(\text{Li}) - E_T(\text{LiY})}{e(1-x)} \quad (\text{B1})$$

次いで、離散点において得られた $V_{av}(x)$ を滑らかな解析関数でフィッティングする。起電力は式(B2)より求められる。

$$\begin{aligned} V_{emf} &= -\frac{\partial}{\partial x} \{ (1-x)V_{av} \} \\ &= V_{av} - (1-x) \frac{\partial}{\partial x} V_{av} \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

V_{av} が濃度依存性を持たない場合 $V_{emf} = V_{av}$ であるが、一般には濃度の増大に対し、起電力は減少の傾向をもつため、 V_{emf} は V_{av} より大きい。

付録 C エントロピー

正極のエントロピーは格子振動に起因する項と、リチウムイオンの配置に由来する混合エントロピーとがある。一般に、後者の方が大きいので、ここでは混合エントロピーだけを考える。リチウムのサイト数を N 、リチウムの数を M とする。リチウムが空のサイトをランダムに埋めていくとすると、エントロピー S は以下のように書ける。

$$S = k \ln \left\{ \frac{N!}{(N-M)! M!} \right\} \quad (\text{C1})$$

$$\sim -kN \ln((1-x)\ln(1-x) + x \ln(x))$$

Li_xCoO_2 のエントロピーは式(C1)で表せると考えられる。一方、 Li_xFePO_4 は LiFePO_4 と FePO_4 に相分離する。すなわち、図 C1(b) に模式的に示したように、リチウムは互いに集まった状態で存在するため、配置エントロピーは Li_xCoO_2 より小さくなる。計算によって、この効果を評価することは困難であるが、 Li_xFePO_4 における充電時の吸熱効果は Li_xCoO_2 より小さいと予測される。

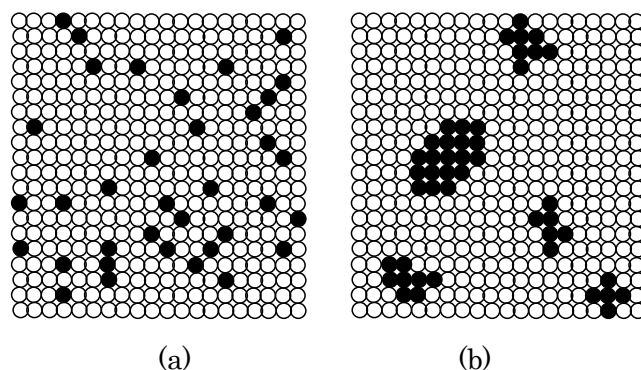


図 C1 混合エントロピーの発生由来を示す模式図
(a) Li_xCoO_2 , (b) Li_xFePO_4

参考文献

- [1] J. N. Reimers and J. R. Dahn, J. Electro-chem. Soc. 139, 2091 (1992).
- [2] T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman, J. Electrochem. Soc., 141, 982 (1994).

-
- [3] C. K. Park, S. B. Park, S. H. Oh, Ho Jang and W. H. Cho, Bull. Korean Chem. Soc., 2011, vol. 32.
 - [4] A. Kumar, R. Thomas, N. K. Karan, J. J. Saavedra-Arias, K. K. Singh, S.B. Majumder, M. S. Tomar, and R. S. Kataria, J. Nanotec. 2009.
 - [5] C. Wang and J. Hong, Electrochemical and solid-state Lett. 10 (3), A65 (2007).
 - [6] K. Striebel, J. Shim, V. Srinivasan, and J. Newman, J. Electrochem. Soc. 152 (4) A664 (2005).
 - [7] C. Quyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Phys.Rev.B 69 104303 (2004).
 - [8] 斎藤喜康 Netsu Sokutei , 30(1), 18 (2003).