

LiPF₆系電解液におけるリン酸エステルの生成メカニズムの解明

Clarification of Formation Mechanism of Phosphate Esters in LiPF₆-based Electrolyte

正木 瑛 二* 池田 祐 一* 福原 智 人* 船引 厚 志*

Eiji Masaki Yuichi Ikeda Norihito Fukuhara Atsushi Funabiki

Abstract

The formation mechanism of phosphate esters which affect cycle life of LIB in LiPF₆-based electrolyte was investigated by using liquid chromatography/mass spectrometry. It was found that phosphate esters were formed through the oxidation of the electrolyte containing ethylene carbonate at high potential followed by its reduction at low potential. Carbonate oligomers which were formed at the positive electrode diffused to the negative electrode, and then were reduced to lithium alkoxides. These lithium alkoxides react with POF₃ originated from LiPF₆, leading to the formation of phosphate esters.

Key words : Liquid chromatography/mass spectrometry, LiPF₆-based electrolyte, Phosphate ester, Lithium Ion battery

1 はじめに

電気自動車やハイブリッド自動車などの移動体用途および太陽光発電や電力安定化システムなどの産業用途をはじめとして、様々な分野で広く採用されている大型のリチウムイオン電池（以下、LIBと記す）に要求されている性能の一つが、さらなる高エネルギー密度化である。高エネルギー密度化の手段の一つとして、電池の充電電圧の高電圧化が挙げられる。しかしながら、カーボネート溶媒を用いたLiPF₆系電解液の場合、高電圧化にともない、顕著な容量低下を引き起こすことがよく知られている¹。これまで容量低下が

進んだ電池の電解液中には、カーボネート重合体やリン酸エステルが検出される²ことから、これらの成分と電池容量との間には、相関があると考えられる。電池の充電電圧を高めると電池の容量低下が進みやすい傾向にあることから、電解液中のカーボネート重合体やリン酸エステル量もまた増加すると予想される。したがって、これらの生成メカニズムを解明することは、高エネルギー密度の大型LIB開発を進める上で重要である。

上記生成メカニズムの解明には、成分を正確に検出する分析手法が必要である。電解液分解物の分析手法として、一般的に核磁気共鳴法（NMR）³やガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）⁴、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）^{5,6}が用いられる。こ

* 研究開発センター 分析技術部

れら分析手法の中でもカーボネート重合体やリン酸エステルに対して高感度、高選択性を有するLC/MSが有望である。特に四重極飛行時間型質量分析計(QToF-MS)を搭載したLC/QToF-MSは、検出する成分の小数点以下3桁以上の精密質量を求めることができるため、電解液に存在する分解物成分の分子式推定が高い確度で可能になる。本報では、充電電圧や電解液の種類が異なる電池の充放電サイクル寿命試験結果とLC/QToF-MSによって明らかになったカーボネート重合体およびリン酸エステルの種類・量との相関を調査する。さらに、リン酸エステルの生成を加速させる因子を明らかにするため、電池での酸化・還元雰囲気を作り分けた模擬試験をおこない、リン酸エステルの生成メカニズムを提案する。

2 実験方法

2.1 角型 LIB の作製

正極活物質には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （以降、NCM111と記す）を用いた。その正極活物質粉末に対して、炭素系導電助剤および結着剤を混合してペーストを作製し、アルミニウム箔上に塗布して乾燥させた後、プレス機で厚さを調整することで正極板を作製した。負極活物質には、黒鉛の活物質粉末および結着剤を混合したペーストを、銅箔上に塗布して乾燥させた後、プレス機で厚さを調整して作製した。これらの正極、負極およびポリオレフィン製微多孔性セパレーターを巻回した後、電池ケースに挿入した。この角型LIBの放電容量は、充電電圧4.2 Vにおいて700 mAh、充電電圧4.5 Vにおいて900 mAhである。電解液には、エチレンカーボネート(EC)およびエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比30:70で混合した溶媒に、1.0 Mの LiPF_6 を溶解させたものを用いた。またフッ素化カーボネートを適用した電解液として、フルオロエチレンカーボネート(FEC)とEMCを体積比30:70で混合した溶媒に、1.0 Mの LiPF_6 を溶解させて用いた。以後、1.0 M LiPF_6 EC:EMC (30:70 in vol.%)をEC系電解液、1.0 M LiPF_6 FEC:EMC (30:70 in vol.%)をFEC系電解液と記す。

2.2 角型 LIB の充放電サイクル寿命試験

各電解液をもちいた角型LIBの初期容量確認試験を実施した後、周囲温度45°Cで1 CmA充放電サイクル寿命試験を25サイクル実施した。EC系電解液を注液した電池は、充電電圧を4.2 Vまたは4.5 V、放電

終止電圧を2.75 Vとし、FEC系電解液を注液した電池は、充電電圧を4.5 V、放電終止電圧を2.75 Vとした。以降、EC系電解液を用いて、充電電圧4.2 Vまたは4.5 Vで試験を実施した電池をそれぞれCell 1、Cell 2、FEC系電解液を用いて、充電電圧4.5 Vで試験を実施した電池をCell 3と記す。

2.3 NCM111正極対称セルの作製

正極側における酸化雰囲気模擬するため、試験電池として、三極式の正極対称セルを作製した。作用極と対極には所定の電位のNCM111極板、参照極は50%SOCに調整した $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ 極板を用いた。電極の作製方法は2.1項に記載の方法と同様である。作用極と対極は事前に二電極式NCM111/Liセルにて4.3 V vs. Li/Li^+ または4.6 V vs. Li/Li^+ に調整したものをを用いた。これらの電位は、角型LIBの充電電圧4.2 Vまたは4.5 Vとした場合のおおよその正極電位である。Alラミネートフィルム製のケース内に電位調整した作用極、ポリオレフィン製微多孔性セパレーター、対極の順に重ね合わせ、参照極は作用極の対極と対向していない面にポリオレフィン製微多孔性セパレーターを介して取り付けられた。最後にEC系電解液またはFEC系電解液を注液して、NCM111正極対称セルとした。

2.4 NCM111正極対称セルの定電位充電による酸化雰囲気の調整

各電解液をもちいたNCM111正極対称セルの定電位充電試験は、作用極側の正極-参照極間の電圧を一定に制御しながら、周囲温度45°Cで8日間実施した。EC系電解液を適用したセルの用極の電位を4.3または4.6 V vs. Li/Li^+ 、FEC系電解液を適用したセルの作用極の電位を4.6 V vs. Li/Li^+ となるように調整した。

2.5 電解液中における還元雰囲気の調整

負極側における還元雰囲気模擬するため、Alラミネートフィルム製のケース内に定電位充電試験後の電池から採取した各電解液または新品のEC系電解液を注液し、それらの電解液中にLi箔を浸漬させた後、ケースを封止した。その後、周囲温度45°Cで8日間放置した。Li箔を用いた理由は、電解液を安定的に還元雰囲気とするためである。

2.6 各試験後の電解液のLC/Qtof-MS分析

充放電サイクル寿命試験後の角型LIB、定電位充電試験後のNCM111正極対称セル、Li箔浸漬後のAlラミネートケースをアルゴングローブボックス中で解体し、それぞれに残存している電解液を採取した。この

電解液をアセトニトリルにて体積比で50倍に希釈し、LC/QToF-MS分析用サンプルとした。この測定には、移動相にギ酸水溶液とアセトニトリル、カラムにオクタデシルシリル基を固定相に持つ逆相系のカラムを使用し、各試験後の電解液中に存在する成分の定性分析をおこなった。

LC/QToF-MS分析により得られたベースピーククロマトグラム（以降、クロマトグラムと記す）の解析には、分析サンプルに含まれるLiPF₆塩と移動相の不純物の影響を除くため、保持時間6分から12分をデータ解析に使用した。

2.7 Li箔浸漬後の電解液のイオンクロマトグラフィー(IC)分析

Li箔浸漬をおこなった電解液は、LC/Qtof-MS分析に加えて、IC分析を実施した。測定には、超純水を用いて体積比で1000倍希釈した電解液をIC分析サンプルとした。ICは、溶離液に炭酸カリウム水溶液、検出器に電気伝導度を使用し、Li箔浸漬後のEC系電解液中のPF₆⁻とF⁻濃度を算出した。

3 結果と考察

3.1 角型 LIB の放電容量推移

各角型LIBの1CmA放電容量維持率の結果をTable 1に示す。Cell 1は、放電容量維持率99%を示したものの、Cell 2では、76%まで低下した。一方、Cell 3は、87%を示した。以上の結果から、放電容量維持率は、EC系電解液では高電圧化によって、大きく低下すること、およびFEC系電解液を用いることで、その低下を抑制できることを確認した。

3.2 角型 LIB から採取した電解液のLC/Qtof-MS分析結果

充放電サイクル寿命試験後のCell 1およびCell 2から採取したEC系電解液のクロマトグラムをFig. 1に示す。Fig. 1(a)から、Cell 1には、電解液分解物と考えられる複数のピークが確認された。これらピークの定性結果をTable 2に示す。ピークは全てカーボネート重合体に帰属され、Cell 1では、カーボネート重合体の生成反応が進行していることがわかった。一

Table 1 Retention of discharge capacity of LIBs with different electrolytes and charge voltage.

Cell	Electrolyte composition	Charge voltage / V	Retention of discharge capacity / %
Cell 1	1.0 M LiPF ₆ EC : EMC (30 : 70 in vol.%)	4.2	99
Cell 2	1.0 M LiPF ₆ EC : EMC (30 : 70 in vol.%)	4.5	76
Cell 3	1.0 M LiPF ₆ FEC : EMC (30 : 70 in vol.%)	4.5	87

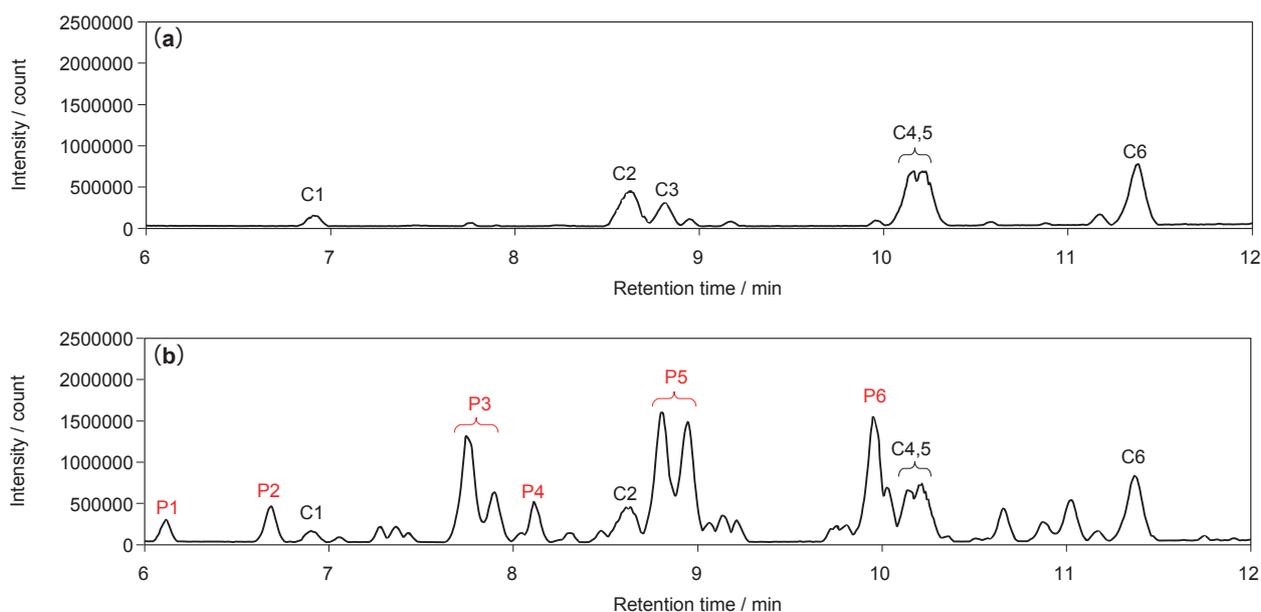


Fig. 1 Chromatograms of the electrolyte composed of EC : EMC (30 : 70 in vol.%) after charge-discharge cycling life test of Cell 1 and Cell 2. Charge voltage is (a) 4.2 V for Cell 1, and (b) 4.5 V for Cell 2. C_n (n = 1 ~ 6) and P_n (n = 1 ~ 6) are assigned to carbonate oligomer compounds and phosphate ester compounds, respectively.

方, Fig. 1(b) から, Cell 2 には, Cell 1 で確認されたカーボネート重合体に加えて, 新たなピークが確認された. これらピークの定性結果を Table 3 に示す. 新たなピークは全てリン酸エステルに帰属された. したがって, EC 系電解液では, 充電電圧を 4.2 V から 4.5 V と高くすることで, カーボネート重合体およびリン

酸エステルの生成が進行していることがわかった. Cell 1 において, 微量のリン酸エステルの存在有無を確認するため, Fig. 1 に示したクロマトグラムから, Table 3 に示したリン酸エステルのピークのみを抜き出した抽出イオンクロマトグラムを Fig. 2 に示す. Cell 1 では, リン酸エステルの存在はごくわずかであ

Table 2 Characteristic products of detected peaks shown in Fig. 2(a) by means of LC/Qtof-MS.

Peak No.	R.T. / min	Observed mass ([M + H] ⁺ or [M + Na] ⁺)	Estimated formula	Compound
C1	6.91	201.037	C ₆ H ₁₀ O ₆	Carbonate oligomer
C2	8.62	215.054	C ₇ H ₁₂ O ₆	Carbonate oligomer
C3	8.81	289.054	C ₉ H ₁₄ O ₉	Carbonate oligomer
C4	10.14	303.068	C ₁₀ H ₁₆ O ₉	Carbonate oligomer
C5	10.21	229.068	C ₈ H ₁₄ O ₆	Carbonate oligomer
C6	11.38	317.084	C ₁₁ H ₁₈ O ₉	Carbonate oligomer

Table 3 Characteristic products of detected peaks shown in Fig.2(b) and Fig. 4 by means of LC/Qtof-MS.

Peak No.	R.T. / min	Observed mass ([M + H] ⁺ or [M + Na] ⁺)	Estimated formula	Compound
C1	6.91	201.037	C ₆ H ₁₀ O ₆	Carbonate oligomer
C2	8.62	215.054	C ₇ H ₁₂ O ₆	Carbonate oligomer
C3	8.81	289.054	C ₉ H ₁₄ O ₉	Carbonate oligomer
C4	10.14	303.068	C ₁₀ H ₁₆ O ₉	Carbonate oligomer
C5	10.21	229.068	C ₈ H ₁₄ O ₆	Carbonate oligomer
C6	11.38	317.084	C ₁₁ H ₁₈ O ₉	Carbonate oligomer
P1	6.11	155.047	C ₄ H ₁₁ O ₄ P	Phosphate ester
P2	6.69	251.030	C ₆ H ₁₃ O ₇ P	Phosphate ester
P3	7.74,7.89	265.046	C ₇ H ₁₅ O ₇ P	Phosphate ester
P4	8.11	329.052	C ₈ H ₂₀ O ₈ P ₂	Phosphate ester
P5	8.81,8.95	279.061	C ₈ H ₁₇ O ₇ P	Phosphate ester
P6	9.95	293.076	C ₉ H ₁₉ O ₇ P	Phosphate ester

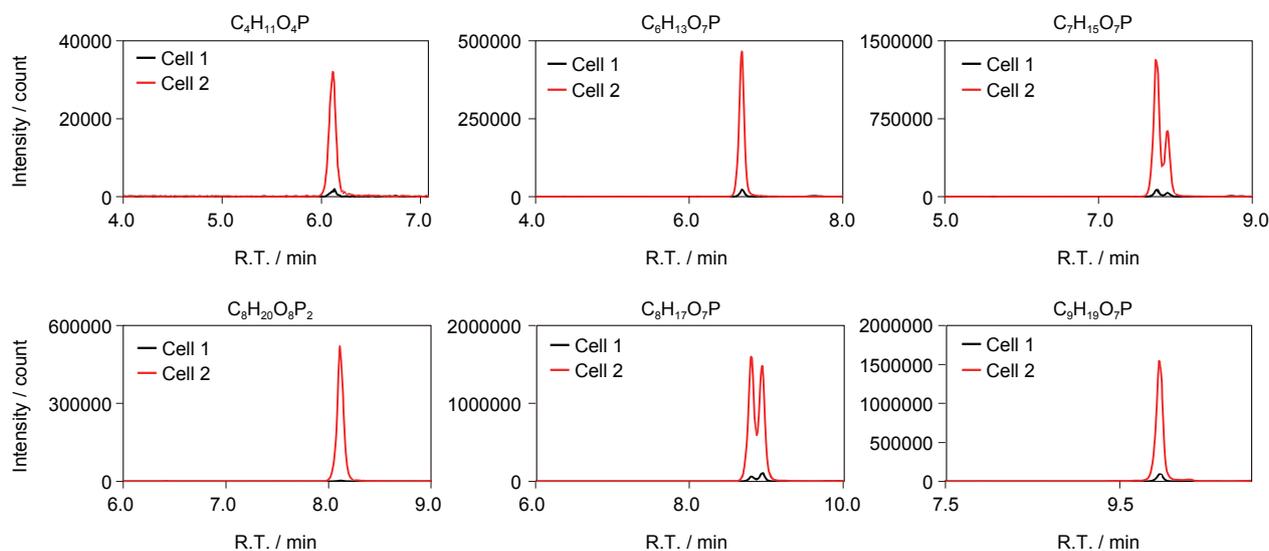


Fig. 2 Extracted ion chromatograms of exact mass corresponding to phosphate esters shown in Table 3.

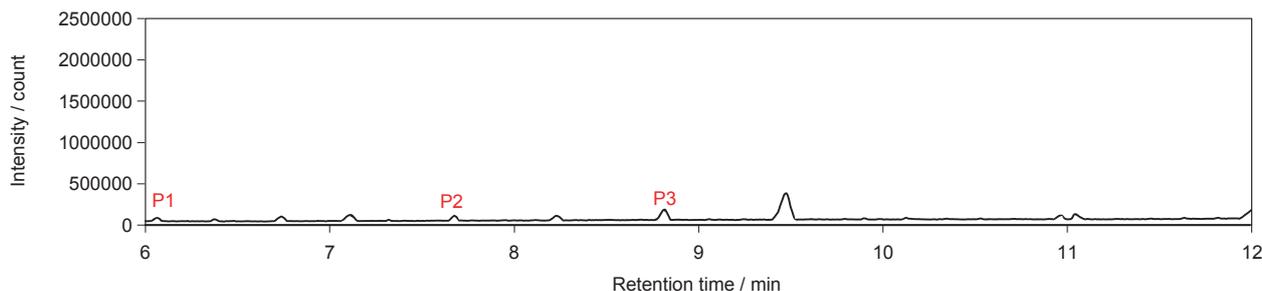


Fig. 3 Chromatogram of the electrolyte composed of FEC : EMC (30 : 70 in vol.%) after charge-discharge cycling life test of Cell 3. Charge voltage is 4.5 V. P_n (n = 1 ~ 3) are assigned to phosphate ester compounds.

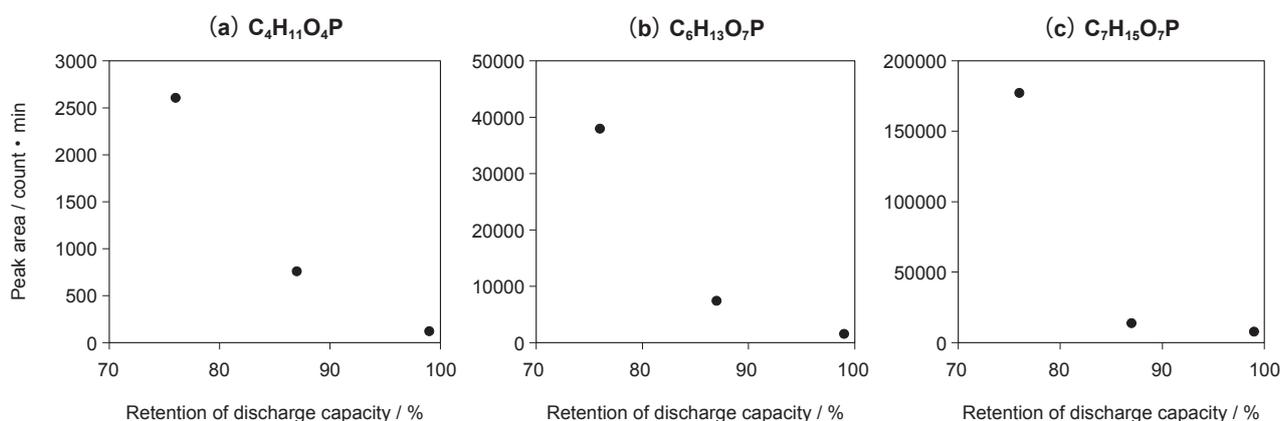


Fig. 4 Relation between peak area of detected phosphates and retention of discharge capacity after charge-discharge cycling life test of Cell 1, Cell 2, and Cell 3.

ることが示された。この結果から、Cell 1 では、リン酸エステルの生成よりも、カーボネート重合体の生成が優先的に進行していること、さらに充電電圧を上げることで、リン酸エステルの生成量が著しく増加することが明らかになった。

つぎに、充放電サイクル寿命試験後の Cell 3 から採取した FEC 系電解液のクロマトグラムを Fig. 3 に示す。Cell 3 には、Cell 2 で確認されたリン酸エステルが存在するものの、そのピーク強度は Cell 2 と比較して著しく小さい。したがって、FEC 系電解液では、高電圧化しても EC 系電解液で確認されたようなカーボネート重合体やリン酸エステルの生成を抑制できることが考えられる。また各 Cell の抽出イオンクロマトグラムで確認されたリン酸エステルのピーク面積と放電容量維持率との関係を Fig. 4 に示す。放電容量維持率の低下にともない、リン酸エステルのピーク面積が増加する傾向が確認された。したがって、リン酸エステルの生成量は、電池の放電容量維持率の低下に関連すると考えられる。

3.3 NCM111正極対称セルを用いた定電位充電試験後の電解液の LC/Qtof-MS 分析

各電位での定電位充電試験後の EC 系電解液のクロマトグラムを Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) から、4.3 V vs. Li/Li⁺ 定電位充電試験後の EC 系電解液には、複数のピークが確認された。これらピークの定性結果を Table 4 に示す。ピークは全てカーボネート重合体に帰属され、リン酸エステルは確認されなかった。一方、Fig. 5(b) から、4.6 V vs. Li/Li⁺ 定電位充電試験後の EC 系電解液には、Fig. 5(a) で確認されている成分と同様であるが、そのピーク強度は、Fig. 5(a) と比較して高かった。これらの結果から、EC 系電解液において、カーボネート重合体を生成する反応は酸化電位で変わらないものの、その生成量は高電位で著しく増加することが明らかになった。

つぎに 4.6 V vs. Li/Li⁺ 定電位充電試験後の FEC 系電解液のクロマトグラムを Fig. 6 に示す。この電解液では、カーボネート重合体のピークは確認されなかった。これは FEC が EC よりも耐酸化性に優れているこ

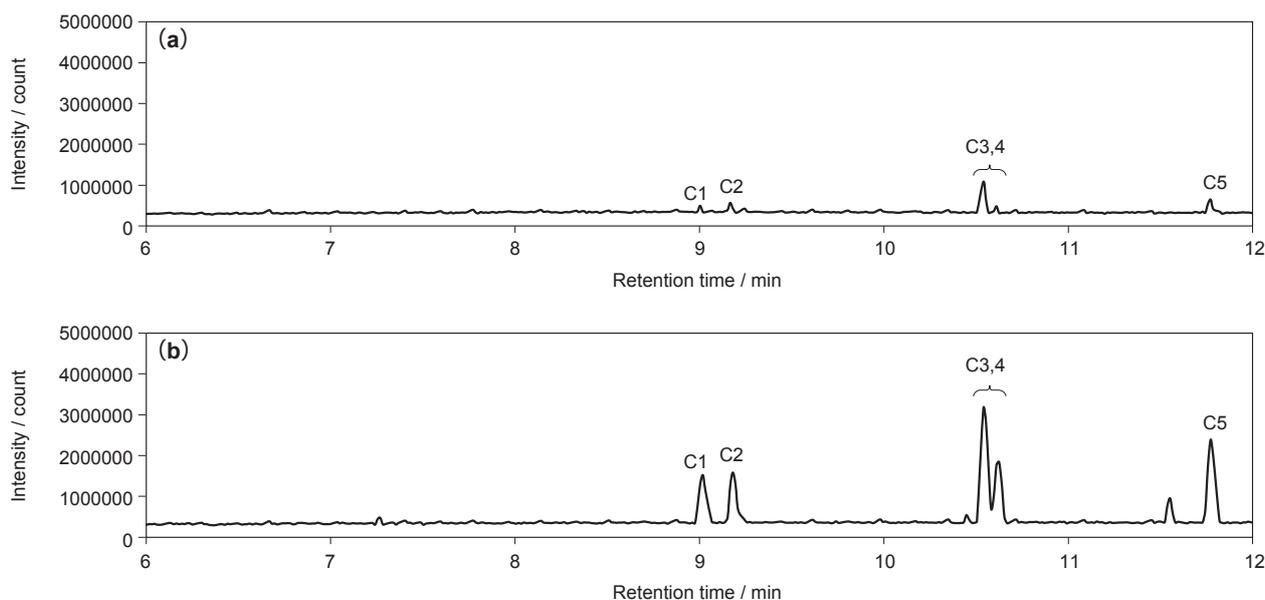


Fig. 5 Chromatograms of the electrolyte composed of EC : EMC (30 : 70 in vol.%) after floating test using three-electrode symmetric cell with positive electrodes. Charge potential is (a) 4.3 V vs. Li/Li⁺, and (b) 4.6 V vs. Li/Li⁺. C_n (n = 1 ~ 5) are assigned to carbonate oligomer compounds.

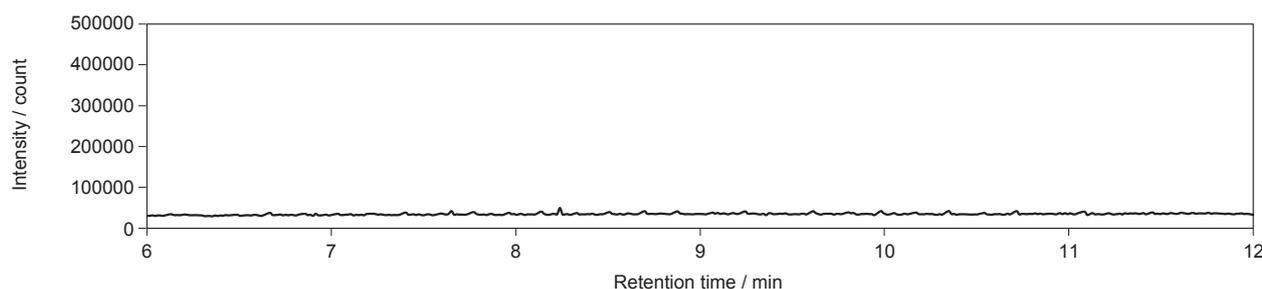


Fig. 6 Chromatogram of the electrolyte composed of FEC : EMC (30 : 70 in vol.%) after floating test using three-electrode symmetric cell with positive electrodes. Charge potential is 4.6 V vs. Li/Li⁺.

Table 4 Characteristic products of detected peaks shown in Fig. 6 by means of LC/Qtof-MS.

Peak No.	R.T. / min	Observed mass ([M + H] ⁺ or [M + Na] ⁺)	Estimated formula	Compound
C1	9.02	215.053	C ₇ H ₁₂ O ₆	Carbonate oligomer
C2	9.18	289.054	C ₉ H ₁₄ O ₉	Carbonate oligomer
C3	10.54	303.068	C ₁₀ H ₁₆ O ₉	Carbonate oligomer
C4	10.63	229.068	C ₈ H ₁₄ O ₆	Carbonate oligomer
C5	11.77	317.084	C ₁₁ H ₁₈ O ₉	Carbonate oligomer

とから、EC系電解液の酸化分解で生成するようなカーボネート重合体の生成が抑制されたと考えられる。

3.4 Li箔浸漬後の電解液のLC/Qtof-MS分析

Li箔浸漬後のEC系電解液のクロマトグラムをFig. 7に示す。Fig. 7(a)から、4.3 V vs. Li/Li⁺定電位充電

試験後の電池から電解液を採取し、Li箔浸漬をおこなったEC系電解液には、複数のピークが確認された。これらピークは全て4.3 V vs. Li/Li⁺定電位充電試験で確認されたものと同様であり、リン酸エステルは確認されなかった。一方、Fig. 7(b)から、4.6 V vs. Li/Li⁺定電位充電試験後の電池から電解液を採取し、Li

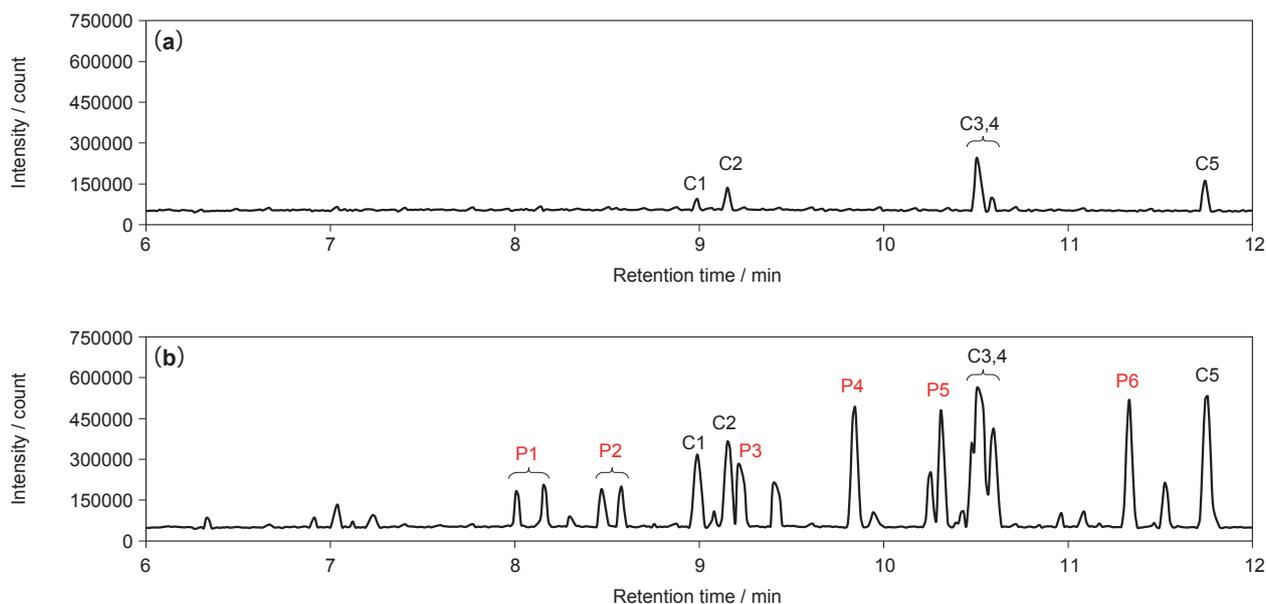


Fig. 7 Chromatograms of the electrolyte composed of EC : EMC (30 : 70 in vol. %) in which Li foil is immersed following floating test using three-electrode symmetric cell with positive electrodes at (a) 4.3 V vs. Li/Li⁺, and (b) 4.6 V vs. Li/Li⁺. Cn (n = 1 ~ 5) and Pn (n = 1 ~ 6) are assigned to carbonate oligomer compounds and phosphate ester compounds, respectively.

Table 5 Characteristic products of detected peaks shown in Fig.8(b) by means of LC/Qtof-MS.

Peak No.	R.T. / min	Observed mass ([M + H] ⁺ or [M + Na] ⁺)	Estimated formula	Compound
C1	9.02	215.053	C ₇ H ₁₂ O ₆	Carbonate oligomer
C2	9.18	289.054	C ₉ H ₁₄ O ₉	Carbonate oligomer
C3	10.54	303.068	C ₁₀ H ₁₆ O ₉	Carbonate oligomer
C4	10.63	229.068	C ₈ H ₁₄ O ₆	Carbonate oligomer
C5	11.77	317.084	C ₁₁ H ₁₈ O ₉	Carbonate oligomer
P1	8.01,8.15	265.045	C ₇ H ₁₅ O ₇ P	Phosphate ester
P2	8.46,8.56	253.026	C ₆ H ₁₂ O ₆ PF	Phosphate ester
P3	9.21	279.058	C ₈ H ₁₇ O ₇ P	Phosphate ester
P4	9.83	267.040	C ₇ H ₁₄ O ₆ PF	Phosphate ester
P5	10.31	367.077	C ₁₁ H ₂₁ O ₁₀ PF	Phosphate ester
P6	11.33	381.091	C ₁₂ H ₂₃ O ₁₀ P	Phosphate ester

箔浸漬をおこなった EC 系電解液には、複数のピークが確認された。これらピークの定性結果を Table 5 に示す。ピークはカーボネート重合体およびリン酸エステルに帰属され、リン酸エステルは高電位での酸化雰囲気を経由した後に還元雰囲気にする事で初めて確認された。つぎに、Li 箔浸漬のみおこなった EC 系電解液のクロマトグラムを Fig. 8 に示す。この電解液では、カーボネート重合体およびリン酸エステルのピークは確認されなかった。以上の結果から、EC 系電解液を還元雰囲気にするだけでは、電解液分解物である

カーボネート重合体やリン酸エステルを生成しにくく、高電位での酸化雰囲気を経由した後に還元雰囲気にする事で電解液分解物であるリン酸エステルを生成することがわかった。

つぎに、4.6 V vs. Li/Li⁺ 定電位充電試験後の電池から電解液を採取し、Li 箔浸漬をおこなった FEC 系電解液のクロマトグラムを Fig. 9 に示す。この電解液では、カーボネート重合体やリン酸エステルのピークが確認されなかった。したがって、FEC 系電解液は、高電位での酸化雰囲気を経由した後に還元雰囲気にした

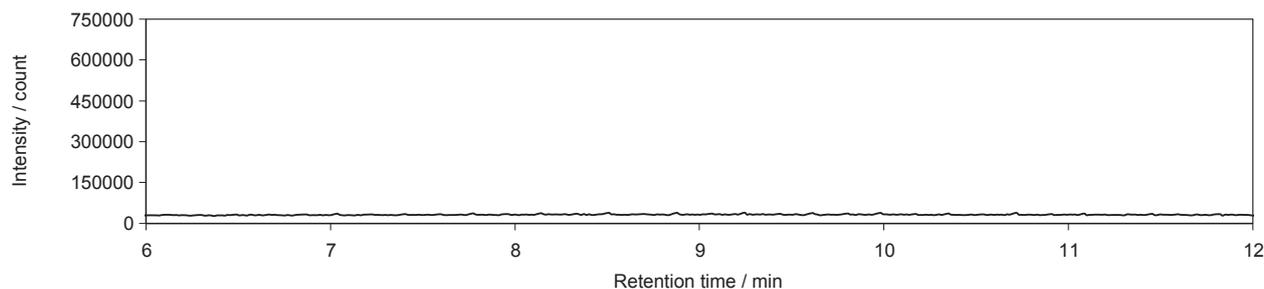


Fig. 8 Chromatogram of the electrolyte composed of EC : EMC (30 : 70 in vol.%) in which Li foil is immersed.

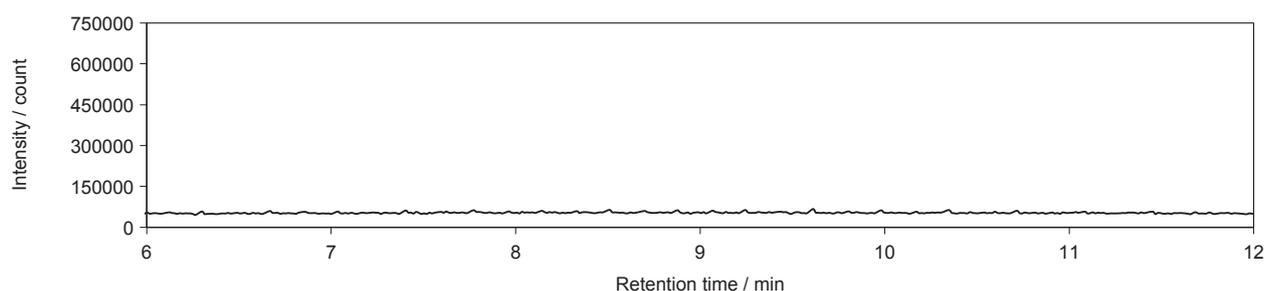


Fig. 9 Chromatogram of the electrolyte composed of FEC : EMC (30 : 70 in vol.%) in which Li foil is immersed following floating test using three-electrode symmetric cell with positive electrodes at 4.6 V vs. Li/Li⁺.

としても、リン酸エステルを生成しないことがわかった。

3.5 Li箔浸漬後のEC系電解液のIC分析結果

Li箔浸漬をおこなった新品のEC系電解液のPF₆⁻濃度は1.31 × 10² g/l、F⁻濃度は1.3 × 10 g/lであった。新品の1.0 M LiPF₆ EC : EMC (30 : 70 in vol.%)を標準液とする場合、PF₆⁻濃度の計算値は1.45 × 10² g/l、F⁻濃度は0 g/lであるため、Li箔浸漬をおこなうことで、結果としてPF₆⁻濃度は減少し、F⁻濃度は増加することがわかった。LiPF₆に由来するPF₅は、電解液溶媒の還元分解により生成したリチウムアルコキシド(ROLi)との反応により、POF₃を生成する〔1〕、〔2〕式が報告されている⁷。したがって、Li箔を浸漬させたEC系電解液において〔1〕、〔2〕式の反応が進行することで、POF₃が生成していると推測される。



3.6 LIBにおけるリン酸エステル生成メカニズムの提案

リン酸エステルは、電解液中のリチウムアルコキシ

ドとPOF₃により生成する反応式⁷が提案されている。また、リチウムアルコキシドはカーボネート重合体などの還元分解によって生成する反応式⁸も提案されている。さらに、本研究でカーボネート重合体やリン酸エステルの生成について、つぎのことが明らかになった。

(i) カーボネート重合体は、EC系電解液の酸化分解、特に高電位で生成が進行するが、FEC系電解液は4.6 V vs. Li/Li⁺の高電位でも生成が進行しない。

(ii) リン酸エステルは、EC系電解液の還元分解だけの過程では生成が進行せず、高電位で酸化分解した後に還元分解する過程で生成する。またFEC系電解液では、いずれの過程によってもリン酸エステルを生成しない。

(i)、(ii) および文献^{7,8}より、リン酸エステルはカーボネート重合体が多く存在している電解液の還元分解で生成することが考えられる。また3.5項で述べた通り、電解液溶媒の還元により生成したリチウムアルコキシドが、LiPF₆の分解物であるPF₅と反応して、POF₃が生成すると考えられる。以上の結果をふまえて、推定したリン酸エステルの生成メカニズムをFig. 10に示す。まず正極側でEC系電解液が酸化分解して、カーボネート重合体を生じる(I)。このカーボ

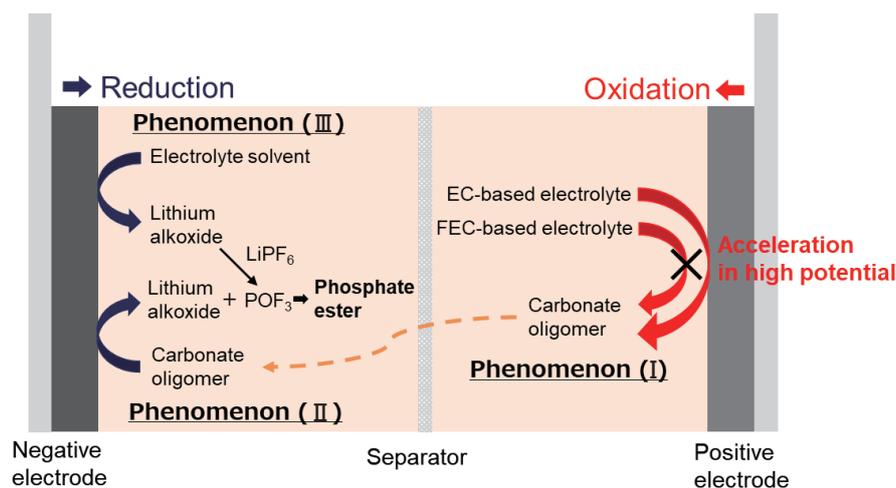


Fig. 10 Formation mechanism of phosphate ester occurred in LIB.

ネート重合体は負極に拡散し、負極上で還元されて、リチウムアルコキシドを生成する (II)。つぎに負極側で生成した POF_3 が、このリチウムアルコキシドと反応して、リン酸エステルが生じる (III)。

4 おわりに

本報告では、正極対称セルを用いた実験と電解液の液体クロマトグラフィー質量分析をおこない、充電電圧や電解液溶媒の違いによる酸化側・還元側それぞれの電解液分解物を明らかにして、リン酸エステルの形成メカニズムを提案することができた。今回提案したメカニズムを活用してリン酸エステルの生成を抑制し、高電圧化による高エネルギー密度の電池の開発につなげたいと考えている。

文 献

1. 岸本顕, 中川裕江, 稲益徳雄, 吉田浩明, *GS Yuasa Technical Report*, **12** (2), 6 (2015).
2. S. Takeda, W. Morimura, Y. Liu, T. Sakai, and Y. Saito, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **30**, 1754 (2016).
3. C. L. Campion, W. Li, and B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2327 (2003).
4. M. Grützke, W. Weber, M. Winter, and S. Nowak, *RSC adv.*, **6**, 57253 (2016).
5. C. Schultz, S. Vedder, B. Streipert, M. Winter, and S. Nowak, *RSC adv.*, **7**, 27853 (2017).
6. R. Sahore, F. Dogan, and I. D. Bloom, *Chem. Mater.*, **31**, 2884 (2019).
7. G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J. Tarascon, and S. Laruelle, *J. Power Sources*, **178**, 409 (2008).
8. M. Tochihara, H. Nara, D. Mukoyama, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2008 (2015).