

리튬 이온 폴리머 전지의 사이클 수명 모델링

김의성 · 이정빈 · 이재신 · 신치범[†] · 최제훈* · 이석범*

아주대학교 에너지시스템학부 화학공학과
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산5
*현대자동차 연구개발총괄본부
445-706 경기도 화성시 장덕동 772-1
(2009년 3월 3일 접수, 2009년 4월 10일 채택)

Modeling of the Cycle Life of a Lithium-ion Polymer Battery

Ui Seong Kim, Jungbin Lee, Jaeshin Yi, Chee Burm Shin[†], Je Hun Choi* and Seokbeom Lee*

Department of Chemical Engineering and Division of Energy Systems Research, Ajou University,
San 5, Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi 443-749, Korea

*Corporate Research & Development Division, Hyundai Motor Company, 772-1, Jangduk-Dong, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-706, Korea

(Received 3 March 2009; accepted 10 April 2009)

요 약

리튬 이온 폴리머 전지의 사이클에 의한 용량 감소를 예측할 수 있는 1차원 모델링을 수행하였다. 이 연구에 사용된 수학적 모델에서는 전지 셀에서의 전기화학반응 속도론, 이온의 전달현상, 용량 감소 반응(parasitic reaction)을 고려하였다. 모델링의 신뢰성을 검증하기 위하여 LG화학에서 개발된 5Ah 급 리튬 이온 폴리머 전지의 사이클 성능을 측정하여 얻은 결과와 모델링의 결과를 비교하였다. 사이클 시험은 정전류 방전과 정전류-정전압 충전을 수행하였다. 방전 시험은 1C로 수행하였다. 충전상태(state of charge; SOC)의 범위는 1부터 0.2 사이에서 수행하였다. 충전실험은 정전류-정전압 방법으로(제한전류 10C, 제한전압 4.2 V) 수행하였고, 정전압 충전일 때 충전 전류가 50 mA에 도달하면 시험을 종료하였다. 전지의 용량측정은 사이클 시험이 시작전과 100 사이클마다 1C와 5C에서 용량을 측정하였다. 모델링에 근거하여 얻은 결과와 시험결과가 잘 일치하였다.

Abstract – One-dimensional modeling was carried-out to predict the capacity loss of a lithium-ion polymer battery during cycling. The model not only accounted for electrochemical kinetics and ionic mass transfer in a battery cell, but also considered the parasitic reaction inducing the capacity loss. In order to validate the modeling, modeling results were compared with the measurement data of the cycling behaviors of the lithium-ion polymer batteries having nominal capacity of 5Ah from LG Chem. The cycling was performed under the protocol of the constant current discharge and the constant current and constant voltage charge. The discharge rate of 1C was used. The range of state of charge was between 1 and 0.2. The voltage was kept constant at 4.2 V until the charge current tapered to 50 mA. The retention capacity of the battery was measured with 1C and 5C discharge rates before the beginning of cycling and after every 100 cycles of cycling. The modeling results were in good agreement with the measurement data.

Key words: Lithium-ion Polymer Battery, Cycle Life, Model, Finite Element Method

1. 서 론

최근 환경문제와 더불어 하이브리드 자동차(HEV)와 전기 자동차(EV)에 대한 고성능 2차 축전지에 대한 관심이 높다. 이중 높은 에너지 밀도, 고출력, 우수한 저온 특성 및 높은 이론 전압 등의 장점을 가지고 있는 리튬 이온 폴리머 전지는 하이브리드 자동차와 전기자동차의 동력원으로 가장 유력한 후보라고 할 수 있다. 그러나

리튬 이온 폴리머 전지의 단점으로 지적되고 있는 안전성의 확보를 위해서는 리튬 이온 폴리머 전지의 내구 수명 예측 모델을 개발함으로써 다양한 환경 및 작동인자(작동온도, 방전율, Cycle 횟수)의 변화에 따른 고장율 및 내구 수명을 예측할 수 있는 기술의 확보가 필요하다.

리튬 이온 폴리머 전지의 용량은 다양한 메커니즘에 의해서 사이클이 진행되면서 용량이 감소한다. 리튬 이온 폴리머 전지의 용량 감소는 과충전 상태에서의 과잉 리튬의 석출(deposition), 전해질의 분해(decomposition), 전극 활물질의 용해(dissolution), 전극 재료의 상변화(phase change) 및 집전체(current collector)의 부식 등 다

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: cbshin@ajou.ac.kr

*이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

양한 현상들이 포함된다[1]. 전지 관리 시스템(battery management system; BMS)을 최적화하기 위해서는 리튬 이온 폴리머 전지의 용량감소를 예측할 수 있는 신뢰성이 높은 모델링 기술이 중요하다.

Darling과 Newman[2]은 전극의 전기화학반응에서 전류-전압의 거동에서의 부 반응에 대한 영향을 고려한 모델을 개발하였다. Arora 등[3]은 다양한 운전 조건에서 탄소로 구성된 음극에서의 리튬의 분해를 예측하는 모델을 제안하였다. Spotnitz[4]는 고체 전해질 계면상 필름의 성장에 의한 비가역 용량감소와 용해에 의한 가역적인 용량감소를 다항식의 형태로 이용하여 용량감소 메커니즘을 이용한 모델링하였다. Ramadass 등[5, 6]은 리튬 이온이 전기화학반응의 부 반응에 의해서 감소되는 모델을 경험 식으로 이용하여 용량 감소를 예측하는 모델을 개발하였다. Ning 등[7, 8]은 리튬 이온 2차 전지의 전기화학반응의 외류 반응과 음극 필름 저항의 증가에 따른 리튬 이온의 감소를 통해 일반적인 충방전 사이클 수명 모델을 제시하였다. Lee 등[9]은 인공위성에서 사용되는 리튬 이온 전지의 낮은 지구 궤도 조건에서 충방전 사이클 수명을 예측하였다. 최근에는 Ramasamy 등[10]은 리튬 이온 전지의 저장 수명(Calendar life)에서의 지속적인 유기 용매의 환원과 음극과 전해질 계면에서의 리튬의 방출(de-intercalation)에 의한 자기 방전에 의한 용량 감소를 예측할 수 있는 모델을 개발하였다.

리튬 이온 폴리머 전지는 전극의 물질이나 사용 조건에 따라 용량 감소가 일어나는 정도가 다르지만 일반적으로 다음과 같이 정리된다.

- (i) 용량감소는 충방전 사이클에 의한 비가역적 반응이다.
- (ii) 용량감소의 속도는 충방전 사이클 protocol에 의해 결정된다.
- (iii) 높은 온도에서 일반적으로 용량 감소가 더 빠르게 진행된다.
- (iv) 임피던스/저항증가는 2차 전지의 노화에 따른 현상이다.
- (v) 용량감소는 전극 물질의 퇴화로 인한 활성을 가진 리튬 이온의 감소로 야기된다.

본 연구에서는 1차원 모델을 사용하여 양극의 LiMn_2O_4 , 음극의 흑연 및 고분자 전해질로 구성된 5Ah 급 리튬 폴리머 전지의 충방전 사이클에 의한 성능저하를 예측하였다. 이 연구에 사용된 모델에는 충방전과정에서 음극 표면에서 일어나는 비가역적인 반응에 의해 SEI 층이 생성되는 현상과, 활물질의 감소로 인한 용량감소 현상이 고려되었다. 다양한 충방전 조건의 실험을 통해 측정된 결과를 모델링의 결과와 비교하여 모델링의 타당성을 검증하였다.

2. 수학적 모델

2-1. 리튬 이온 폴리머 전지

Fig. 1은 리튬 이온 폴리머 전지의 단면의 개략도이다. 전지는 양극의 중앙에 있는 집전체, 양극의 LiMn_2O_4 , 다공성 분리막, 음극의 흑연, 음극의 중앙에 있는 집전체로 구성되어 있다. 방전에서는 리튬 이온이 음극으로부터 방출(deintercalate)되고 양극으로부터 삽입(intercalate)된다. 다공성 전극 안에서 방출/삽입반응은 고체전극과 전해질 사이에서 일어난다. 리튬 이온 폴리머 전지의 성능은 사이클에 따라 저하가 된다. 리튬 이온 폴리머 전지의 성능저하는 과충전으로 오는 음극에서의 리튬의 침전, 양극에서의 전해질의 산화, SEI 형성, 자기방전, 양극 용해, 전극의 상변화 등의 현상으로 나타난다.

2-2. 지배방정식

리튬 이온 폴리머 전지의 사이클 수명을 예측하기 위하여, 본 연

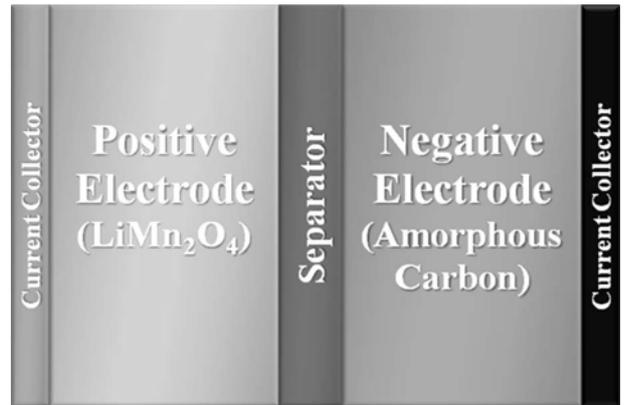


Fig. 1. Schematic diagram of a lithium-ion polymer cell.

구에서 사용한 모델에는 다공성 전극 이론, 전해질 용액이론, 음의 법칙, 전기화학반응속도론, 고체전극과 전해질 사이의 이동현상이 고려되었다. 이들을 나타내는 지배방정식은 다음과 같다. 수학적 모델에 적용된 자세한 내용은 참고문헌[5-8]에 기술되어 있다.

전극의 고체부분과 전해질 용액의 전하량 보존을 미분 방정식으로 나타내면 다음과 같다.

(고체 전극의 전하량 보존 방정식)

$$\nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \phi_1) - J = 0 \quad (1)$$

(전해질 용액의 전하량 보존 방정식)

$$\nabla \cdot (\kappa^{eff} \nabla \phi_2) + \nabla \cdot (\kappa_D^{eff} \nabla \ln c_2) + J = 0 \quad (2)$$

여기서, σ^{eff} , κ^{eff} , κ_D^{eff} 는 각각 고체상에서의 유효 전도도, 액체상에서의 유효 전도도, 액체상에서 유효 확산 전도도를 나타낸다.

고체 전극에서 확산에 의한 물질 전달 현상에서의 이온의 농도를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial c_{1,j}}{\partial t} = \frac{D_{1,j}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{1,j}}{\partial r} \right), j = n, p \quad (3)$$

여기서, 1은 고체 상태를 나타내고, n은 음극, p는 양극을 나타낸다. D_n 은 고체상에서의 확산계수이고, r은 반지름이다.

전해질의 용액에서의 리튬 이온의 물질 전달을 나타내는 식은

$$\epsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} \nabla \cdot (D_2^{eff} \nabla c_2) + \frac{1-t^+}{F} J = 0 \quad (4)$$

이고, Butler-Volmer의 전기화학반응식은

$$J_j = a_j i_{0,j} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{a,j} F}{RT} \eta_j\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{c,j} F}{RT} \eta_j\right) \right], j = n, p. \quad (5)$$

이다. 계면에서의 농도의 의존성을 갖는 교환 전류밀도 식은 다음과 같다.

$$i_{0,j} = k_j (c_{1,j}^{max} - c_{1,j}^S)^{\alpha_{a,j}} (c_{1,j}^S)^{\alpha_{c,j}} (c_2)^{\alpha_{a,j}}, j = n, p \quad (6)$$

여기서, α_a 는 음극의 전달상수(transfer coefficient)이고, α_c 는 양극의 전달상수이고, η 는 전극의 과전위이고, k는 반응속도 상수이고, c_1^{max} 는 고체상에서의 최대 리튬 농도이고, c_1^S 는 전극과 전해질의 계면에서의 고체상의 리튬 농도이다.

반응에서의 과전위에 대한 정의는 다음과 같다.

$$\eta_j = \phi_1 - \phi_2 - U_{j,ref} - \frac{j}{a_n} R_f, \quad j = n, p \quad (7)$$

여기서, a_n 는 다공성 전극의 활성화된 면적이다.

리튬 이온 폴리머 전지의 용량감소를 계산하기 위하여, Ning 등 [7, 8]이 제안한 음극필름 저항 증가로 인한 용매 환원 반응에 의한 활성을 가진 리튬 이온의 감소를 모델에 고려하였다. 용량 감소에 일으키는 반응(parasitic reaction)에 관한 몇 가지 가정들이 본 모델에서 설정되었다.

(i) 음극과 전해질 계면에서 일어나는 반응을 나타내기 위하여 다음과 같은 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)의 환원 반응이 선정되었다.



(ii) EC 환원반응은 음극에서 과전위(overpotential)일 경우 cathodic reaction에 의해서 발생한다.

(iii) 총 저항(total surface film resistance; R^f)은 초기 저항(R_C)과 음극 표면에서 발생하는 반응의 결과로 인해 형성되는 저항(R_S)으로 구성된다. 즉,

$$R^f = R_C + R_S \quad (9)$$

이고, 음극에서의 박막의 두께는 사이클에 따라 증가한다. 초기에는 R_C 만 존재한다.

(iv) OCP(open circuit potential)이나 EC환원의 평형 전위는 $-0.4 V$ (vs. Li^+/Li)로 선정하였다. 전해질 환원 반응은 가역적이다. 액상에서의 농도 변화가 무시되기 때문에, 용량감소가 일어나는 반응(parasitic reaction)의 전류 밀도는 다음과 같은 Tafel 방정식에 의해서 주어진다.

$$j_{para} = -j_{para}^o \exp\left(\frac{\alpha_{c,para} F}{RT} \eta_{para}\right) \quad (10)$$

반응의 과전위 η_s 는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_{para} = \phi_1 - \phi_2 - U_{para} - \frac{j}{a_n} R_f \quad (11)$$

N번의 사이클 후 리튬 이온의 손실로 토대로 계산된다. 전극의 용량감소는 다음과 같은 방정식을 이용하여 계산하였다.

$$Q_{loss} = \int_0^t a_n j_{para} dt \quad (12)$$

N 번의 사이클 후의 용량은

$$Q_{N+1} = Q_N - Q_{loss|N} \quad (13)$$

으로 계산된다.

음극 표면에서 사이클 수의 증가에 따른 EC의 환원 반응으로 생성되는 생성물($LiCH_2CH_2OCO_2Li \downarrow$)의 지속적인 축적은 저항의 증가를 유발한다. 즉,

$$R_{f|N+1} = R_{f|N} + R_{S|N} \quad (14)$$

여기에서 N번째 사이클에서의 음극에서의 저항($R_{S|N}$)은 박막 두께(δ_j)의 함수이다.

$$R_{S|N} = \frac{\delta_j|N}{k_f} \quad (15)$$

여기서, k_f 는 필름의 전기 전도도이다.

음극 표면 필름의 두께를 계산하는 식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \delta_j|N}{\partial t} = \frac{j_{para|N} \times M}{\rho F} \quad (16)$$

여기서, $\delta_j|N$ 는 N 사이클 후의 필름 두께이고, $j_{para|N}$ 는 N 사이클 후의 용량 감소 반응속도이고 음극의 Tafel 방정식으로 표현하였다.

2-3. 계산 방법

수학적 모델에 사용된 편미분방정식의 수치 해를 얻기 위해 Galerkin 유한요소법(finite element method)을 사용하였다. 시간에 대한 적분은 implicit predictor-multicorrector method를 사용하였다. 리튬 이온 폴리머 전지의 사이클의 수명을 예측하기 위해서 CPU time 을 고려하여 1차원 모델링을 수행하였다. 유한요소격자는 64개의 node와 31개의 bilinear quadrilateral element로 구성되었다.

3. 방전 및 충전 방법

본 연구에서는 LG화학에서 제조한 5Ah 급 중대형 리튬 이온 폴리머 전지를 사용하였다. 모든 실험은 25 °C에서 수행되었으며, 전지의 용량측정은 사이클 시험 시작 전과 100 사이클마다 1C와 5C에서 용량을 측정하였다. 방전시험에서는 종결전압 3.0 V까지를 방전용량으로 계산하였다. 방전용량을 측정 후 정전류-정전압 방법으로(제한전류 1C, 제한전압 4.2V) 충전전류가 50 mA에 도달하였을 때 충전을 종료하였다. 사이클 시험은 1C의 방전율로 SOC가 1에서 0.2까지 방전을 수행하고, 역시 정전류-정전압 방법으로(제한전

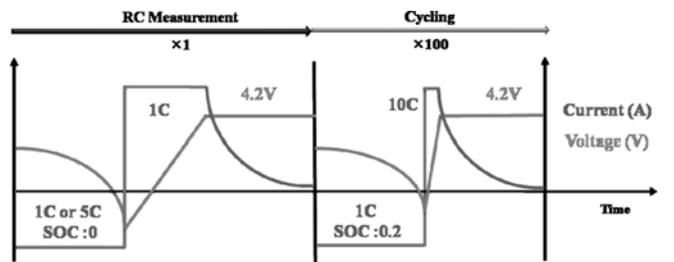


Fig. 2. Schematic illustration of the RC measurement and the cycling of a lithium-ion polymer battery.

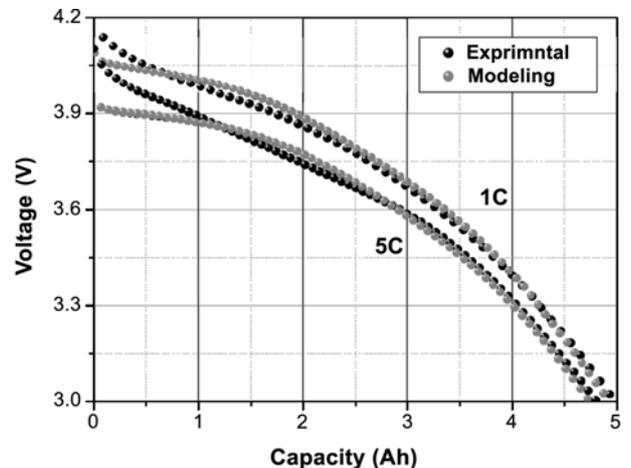


Fig. 3. Variation of the voltage of the fresh battery during RC measurement with 1C and 5C before the cycling.

류 10C, 제한전압 4.2 V) 충전전류가 50 mA에 도달하였을 때 충전을 종료하였다. 리튬 이온 폴리머 전지의 충방전 사이클과 용량측정 시험 과정을 Fig. 2에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

모델링의 신뢰성을 검증하기 위하여 LG화학에서 개발한 5Ah 급 리튬 폴리머 전지의 충방전 사이클에 따른 거동을 실험결과와 비교하였다. Fig. 3은 사이클 시험 시작전의 방전용량을 방전율이 각각 1C, 5C로 방전한 시험결과와 모델링 결과를 비교한 그림으로, 실험결과는 검은색 점으로 모델링의 결과는 빨간색 점으로 표시하였다. 방전 초기의 부분을 제외하고 방전 실험결과와 모델링의 결과가 전반적으로 일치하였다. SOC가 0.8까지는 모델링의 결과가 실험결과에 비해서 전압이 낮게 예측되었다. 사이클 시험 시작 전 용량측정에서 충전과 방전에서의 전압변화에 대한 시험결과와 모델링의 결과를 Fig. 4에서 비교하였다. 시험결과에 나타난 충방전의 전압변화 특성을 모델링의 결과가 잘 반영하고 있다.

사이클 시험 시 사이클 회수에 따른 용량의 감소를 측정하기 위

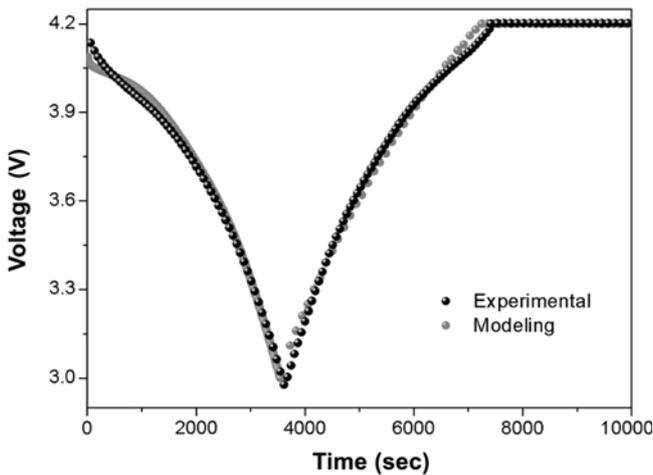


Fig. 4. Comparison between the discharge and charge curves from the experiments and modeling during the RC measurement of the battery with 1C followed by CC charge with 1C and CV charge at 4.2 V.

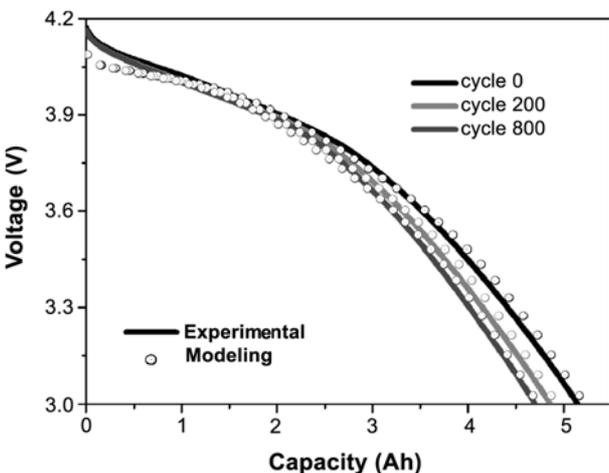


Fig. 5. Discharge curves during the RC measurements with 1C.

한 시험에서 방전율이 1C일 때의 방전 곡선을 Fig. 5에 도시하였다. 실험결과는 실선으로, 모델링의 결과는 점으로 표시하였다. 사이클이 진행됨에 따라 방전 전압이 낮게 형성됨을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 사이클이 진행됨에 따라 EC의 환원 반응으로 인하여 충방전에 참여할 수 있는 리튬 이온의 양이 감소되고, 이에 기인한 전지의 용량 감소로 추정된다. Fig. 6은 사이클 시험 시 사이클 회수에 따른 용량의 감소를 측정하기 위한 시험에서 방전율이 5C일 때의 방전 곡선을 도시한 것이다. Fig. 5와 6을 비교하면 방전율이 5C일 때의 용량감소가 방전율이 1C일 때보다 심한 것을 확인할 수 있다. Fig. 5와 6에 나타낸 방전곡선들은 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 모델링 결과가 방전의 초기 부분을 제외한 나머지 영역에서 시험결과와 잘 일치하는 특성을 보이고 있다.

Fig. 7에서는 사이클에 따른 방전용량 변화를 도시하였다. 방전 용량은 사이클 시험에서 100 사이클마다 1C와 5C의 방전율로 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 모델링결과는 시험결과와 전반적으로 일치였다. 방전율이 1C인 경우 사이클이 800번 진행이 되었을 때 모델링의 결과에 의하면 용량감소는 약 9.5%로 예측되었고, 시험결과는 약 9.4%로 측정되었다. 방전율이 5C인 경우 사이클이 800번 진행이 되었을 때 모델링에 의한 용량감소는 약 12.4%로 예측되었고, 시험결과는 약 11.8%로 측정되었다. 방전율이 1C와 5C일

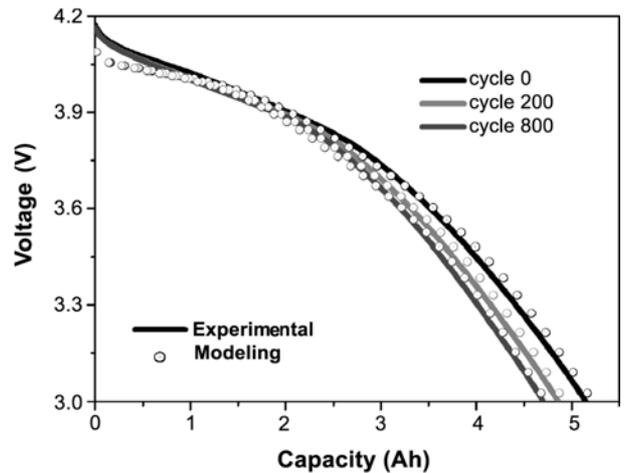


Fig. 6. Discharge curves during the RC measurements with 5C.

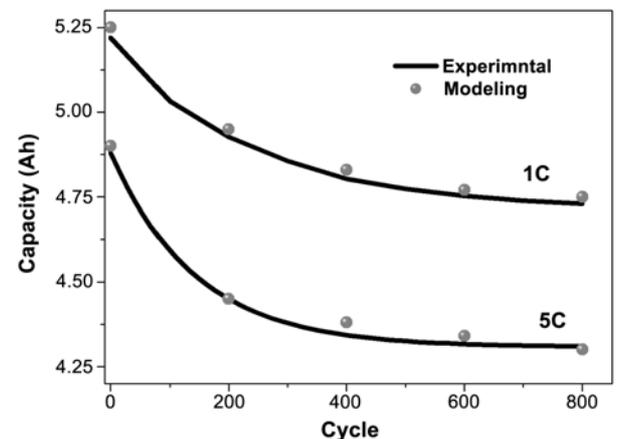


Fig. 7. Variation of the discharge capacity as a function of the number of cycles during cycling.

경우 모두 모델링에 의한 용량감소의 예측 값은 시험 치와 1%의 오차범위 내에서 일치하고 있다. Fig. 7에서 관찰할 수 있는 바와 같이 용량감소는 초기 200 사이클까지는 급격히 일어나지만, 그 후는 상대적으로 완만하게 일어난다. 이러한 현상은 사이클 초기에는 전극의 활물질 표면에 형성된 SEI 층의 두께가 얇아 용량 감소에 기여하는 EC의 환원 반응속도가 크지만, 사이클이 진행될수록 SEI 층의 두께가 두꺼워져 EC의 환원 반응속도를 지배하는 과전압(overpotential)이 감소함에 기인하는 것으로 설명할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 리튬 이온 폴리머 전지의 사이클 수명을 예측할 수 있는 전산모사 소프트웨어를 개발하였다. 유한요소법을 이용하여 리튬 이온 폴리머 전지의 사이클에 의한 용량 감소를 예측할 수 있는 1차원 모델링을 수행하였다. 이 프로그램에서 이용하여 얻어진 모델링의 결과와 시험결과를 비교함으로써 모델링의 타당성을 검증하였다. 사이클에 따른 충방전 특성을 모델링 결과가 전반적으로 잘 일치하였다. 이 모델은 용량 감소 반응(parasitic reaction)의 결과로 인한 SEI 필름에 의한 전기 저항의 증가로 인한 용량감소와 방전 전압의 감소를 예측하였다. 이 모델링은 리튬 이온 폴리머 전지의 전지관리시스템(BMS)의 효율성 향상에 기여할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 현대자동차와 (주)엔지비의 지원으로 수행되었으며, 에너지관리공단 광역에너지 통합관리 최적화 및 기술평가 시스템 기술개발 사업(2007-25-0008-0-000)에 부분적 지원을 받아 진행되었습니다.

사용기호

a	: specific surface area of porous electrode
a_a	: anodic transfer coefficient
a_c	: cathodic transfer coefficient
a_j	: specific electroactive area
c_1	: lithium concentration in solid phase [mol m^{-3}]
c_1^{max}	: maximum lithium concentration in solid phase [mol m^{-3}]
c_1^S	: lithium concentration in solid phase at electrode/electrolyte interface [mol m^{-3}]
c_2	: lithium concentration in electrolyte phase [mol m^{-3}]
D_1	: diffusion coefficient in solid phase
D_2^{eff}	: effective diffusivity
F	: faraday's constant [$96,487 \text{ C mol}^{-1}$]
j	: positive or negative electrode
J_{para}^0	: exchange current density of parasitic reaction
$J_{\text{para}N}$: parasitic reaction rate after N cycles [A m^{-2}]
k	: rate constant of intercalation reaction
k_f	: electrical conductivity of film
M	: molecular weight of parasitic reaction product [kg mol^{-1}]
n	: negative electrode

p	: positive electrode
Q_{loss}	: loss rate of active material after N cycles
R	: universal gas constant [$8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
$R_{f N}$: electrical resistance of film after N cycle
r	: radial coordinate
T	: absolute temperature [K]
t	: time [s]
t	: transference number

그리이스 문자

$\alpha_{c, \text{para}}$: transfer coefficient of parasitic reaction
$\delta_{f N}$: film thickness after N cycles [m]
ϵ_2	: porosity
η	: electrode overpotential [V]
η_{para}	: overpotential of parasitic reaction [V]
κ^{eff}	: effective conductivity of the liquid phase [S m^{-1}]
κ_D^{eff}	: effective conductivity of the liquid phase due to diffusion [S m^{-1}]
ρ	: density of parasitic reaction product [kg m^{-3}]
σ^{eff}	: effective conductivity of the solid phase [S m^{-1}]
Φ_1	: potential of solid phase [V]
Φ_2	: potential of liquid phase [V]

참고문헌

- Arora, P., White, R. E. and Doyle, M., "Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(10), 3647-3667(1998).
- Darling, R. and Newman, J., "Modeling Side Reactions in Composite $\text{LiY Mn}_2\text{O}_4$ Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(10), 990-998 (1998).
- Arora, P., Doyle, M. and White, R. E., "Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(10), 3543-3553(1999).
- Spotnitz, R., "Simulation of Capacity Fade in Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources.*, **113**(1), 72-80(2003).
- Ramadass, P., Haran, B., White, R. and Popov, B. N., "Simulation of Capacity Fade in Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources.*, **123**(2), 230-240(2003).
- Ramadass, P., Haran, B., Gomadam, P. M., White, R. and Popov, B. N., "Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2), A196-A203(2004).
- Ning, G. and Popov, B. N., "Cycle Life Modeling of Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2), A1584-A1591(2004).
- Ning, G., White, R. E. and Popov, B. N., "A Generalized Cycle Life Model of Rechargeable Li-ion Batteries," *Electrochimica Acta*, **51**(10), 2012-2022(2003).
- Lee, J.-W., Anguchamy, Y. K. and Popov, B. N., "Simulation of Charge-discharge Cycling of Lithium-ion Batteries Under Low-earth-orbit Conditions," *J. Power Sources.*, **162**(2), 1395-1400(2006).
- Ramasamy, R. P., Lee, J.-W. and Popov, B. N., "Simulation of Capacity Loss in Carbon Electrode for Lithium-ion Cells During Storage," *J. Power Sources.*, **165**(1), 266-272(2006).