

お詫びと訂正

2022年7月28日に発行いたしました本誌「Vol.71, No.2 特集：社会の多様なニーズを支える機能性材料とそのソリューション」におきまして、記載に誤りがございましたので以下のように訂正いたします。

ご愛読いただいている皆さま、ならびに関係各位にご迷惑をお掛けしましたことをお詫び申し上げます。

64ページ 執筆者の所属：

誤： *1 (株)コバルコ科研 技術本部

*2 (株)コバルコ科研 技術本部 (現 (株)コバルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部)

正： *1 (株)コバルコ科研 技術本部 EV・電池プロジェクト室

*2 (株)コバルコ科研 技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部

(解説)

二次電池の技術動向と分析・評価技術

坪田隆之^{*1} (博士(理学))・阿知波 敬^{*1} (博士(工学))・林 良樹^{*1}・森 拓弥^{*1} (博士(人間・環境学))・大園洋史^{*1}・常石英雅^{*2}

Technical Trends in and Analysis / Evaluation Technologies of Secondary Batteries

Dr. Takayuki Tsubota・Dr. Takashi Achiha・Yoshiki Hayashi・Dr. Takuya Mori・Hiroshi Ozono・Hidemasa Tsuneishi

要旨

走行中CO₂削減のために、自動車のEVシフトが世界的に加速している。再生可能エネルギーの導入も拡大しており、二次電池の需要が高まっている。このため、EVや定置型蓄電池で使用されるリチウムイオン電池に対して、さらなる高エネルギー密度化の検討が行われている。エネルギー密度をよりいっそう向上できる全固体電池、資源確保の観点から希少金属であるリチウムに替えてナトリウムを使用したナトリウムイオン電池などの新型電池の開発も活発である。当社は「リチウムイオン電池、全固体電池、ナトリウムイオン電池の試作」、「電池特性評価技術」、「電極内の反応分布解析技術」、「酸化還元反応解析技術」、「リユースのための非破壊劣化診断技術」などの評価・解析技術により電池開発を支援しており、カーボンニュートラルの実現に貢献している。

Abstract

The shift toward electric vehicles (EV shift) is being accelerated worldwide to reduce CO₂ emissions during running. In addition, a greater amount of renewable energy is being introduced, increasing the demand for secondary batteries. Against this backdrop, studies are being conducted to increase the energy density of lithium-ion batteries that are used in EVs and stationary battery storage. The company is also focusing on the development of new batteries, e.g., all-solid-state batteries that can further improve energy density and sodium-ion batteries that use sodium instead of lithium, which is a rare metal. Kobelco Research supports the development of batteries through its evaluation / analytics technologies, including “the prototype production of lithium-ion batteries, all-solid-state batteries, and sodium-ion batteries,” “battery characteristics evaluation technology,” “reaction distribution analysis technology in battery cells,” “redox reaction analysis technology,” and “non-destructive deterioration diagnosis technology for reuse,” thus contributing to the realization of carbon neutrality.

検索用キーワード

リチウムイオン電池, 全固体電池, ナトリウムイオン電池, 硫化物系固体電解質, XAFS, 非破壊劣化診断, EVシフト, 脱炭素, カーボンニュートラル

ま え が き = 脱炭素化が世界的に加速している。2015年に開催された国連気候変動枠組み条約第21回締約国会議で採択されたパリ協定では、世界共通の長期目標として、「平均気温上昇を産業革命以前に比べて2℃より十分低く保つとともに、1.5℃に抑える努力を追求する」ことが示されている。また、2021年の気候変動に関する政府間パネル第6次評価報告書では「人間の影響が大气、海洋および陸域を温暖化させてきたことには疑う余地がない」と断定している。脱炭素化を進めているEUは、2050年までに温室効果ガスの排出量を実質ゼロにする」と表明している。我が国においては、「2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現」が宣言され、2021年4月には温室効果ガス削減目標を「2030年度の排出量を、2013年度比で46%削減」と大幅に引き上げている。

これら脱炭素化の潮流が日本経済を支える重要な基幹産業である自動車産業に与える影響は大きい。欧州では、2035年にハイブリッド車を含むガソリン車やディーゼル車の販売を禁止する方針を打ち出し、EV(電気自動車)シフトを野心的に進めようとしている。電動パワートレインの構成要素である二次電池は航続距離や加速な

ど自動車の走行性能に大きく影響を及ぼす重要なデバイスであるため、高エネルギー密度化、高入出力化のための研究開発が加速している。

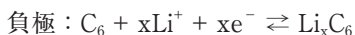
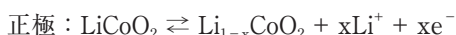
本稿では、次世代を含むリチウムイオン電池の技術動向と、コベルコ科研における最新の分析評価・解析技術について述べる。

1. 液系リチウムイオン二次電池の技術動向

リチウムイオン電池はニッケル水素電池に代表される従来の水系二次電池に比べて小型・軽量であり、かつ電圧が高くエネルギー密度が高いことが特長である。モバイル機器用小型電池のほか、近年ではEVなどの車載用電池や定置型大型蓄電池としての適用が広がっている。2019年にノーベル化学賞を受賞した吉野彰氏により、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)を正極、炭素材料を負極にしたリチウムイオン電池の構成、正極のアルミニウム箔集電体、オレフィン製微多孔膜による発熱時のシャットダウン機能などの基本概念が1985年に確立されている¹⁾。その後、(株)ソニー・エナジー・テックより1991年にリチウムイオン電池が実用化されている。リチウム

^{*1}(株)コベルコ科研 技術本部 ^{*2}(株)コベルコ科研 技術本部 (現 (株)コベルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部)

イオン電池の構成概要図を図1に示す。リチウムイオン電池の反応は、正極にコバルト酸リチウム、負極にグラファイトを使用した電池構成を例にとると、充電時には正極から外部回路への電子の放出と共にLi⁺が脱離し、電解液中を通過して負極に挿入される。放電時には、逆に負極からLi⁺が脱離し、正極に挿入される。この反応式を以下に示す。このようにLi⁺が正負極間を往復するシンプルな反応であり、ロッキングチェア型と呼ばれている。



さらに、太陽光発電、風力発電などの再生可能エネルギーの導入拡大に伴い、定置型蓄電池の普及も進んでいる。ところが、天候によって出力が大きく変動する再生可能エネルギーの割合が増加すると、電力会社の系統に逆流し、周波数変動が大きくなり電力の安定供給に悪影響を及ぼす事例が顕在化しつつある。電力の安定供給のために、ピークカット、ピークシフトを行うMWh級の大型蓄電池に期待が高まっている。

1.1 正極の高エネルギー密度化

リチウムイオン電池の正極材料に用いられる層状酸化物LiCoO₂はモバイル機器に広く使用されてきた。しかし、希少金属であるCoは世界の生産量の約60%がコンゴ民主共和国で産出されているが、政情が不安定なこともあり、カントリーリスクと価格上昇が課題となっている。そこで、Coの一部をNi、Mnで置き換えたLi(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂(NCM111)が開発された^{2), 3)}。車載用としての検討が進められていた2010年当時は、NCM111のほか、スピネル構造を持つLiMn₂O₄、作動電圧が低いものの安価で優れた熱安定性を有しているLiFePO₄なども使用されていた。しかし、航続距離の観点からエネルギー密度の高い正極材料が志向され、車載用電池の正極材料はNCM系に収束し、EV用リチウムイオン電池への適用が進められている。NCM111における充放電において、優先的に起こる酸化還元反応はNi²⁺/Ni⁴⁺

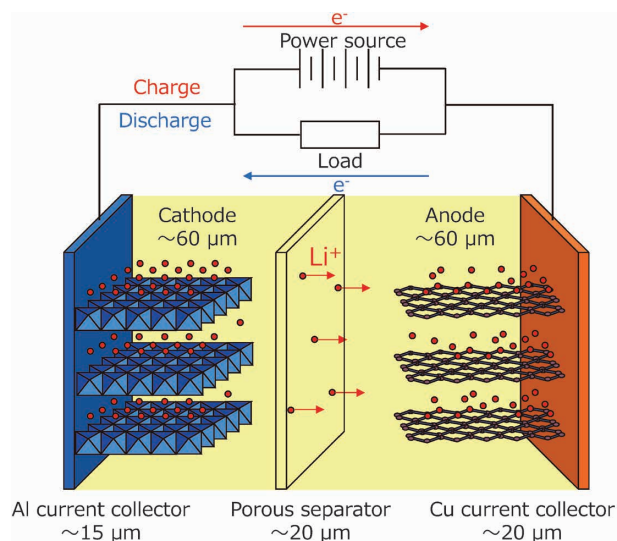


図1 リチウムイオン電池の構成概要図
Fig.1 Schematic diagram of a typical lithium-ion battery

であることから、さらなる高エネルギー密度化のためにNiの比率を高めたLi(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂(NCM523), Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})O₂(NCM622), Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂(NCM811)の適用検討が進められている^{4), 5)}。最近では、EV搭載時の安全性の観点から、熱安定性に優れたLiFePO₄が再び注目されるようになってきている。

1.2 負極の高エネルギー密度化

リチウムイオン電池の負極には主に炭素材料が使用されているが、グラファイトの理論容量は372 mAh/gであり、実効容量としてすでに理論容量の90%以上を使用している。負極の高エネルギー密度化のために、グラファイトに比べて大きな理論容量を持つSi系合金負極の研究開発が行われている。しかし、Siはリチウムイオンの吸蔵能力に優れているため、満充電では約4倍の体積膨張を起し、充放電サイクルでのリチウムイオン吸蔵・放出に伴う膨張・収縮が大きく、微粉化して容量が急激に低下する課題がある。そこで、サイクル寿命を向上させるために、SiO₂マトリックスにSiのナノクラスターを分散させたSiOが実用化されている^{6), 7)}。また、SiCやSiO-Cの検討も進められている^{8), 9)}。Siのナノ粒子やナノワイヤー化など、粒子の形態制御についても検討が進められている^{10), 11)}。

2. 高エネルギー密度電池の開発に資する分析評価技術

2.1 電極の深さ方向における反応分布の可視化

コベルコ科研ではリチウムイオン電池の試作評価を行っており、開発品を含む種々の材料を用いた電極試作、図2に示すような円筒型、ラミネート型、角型など電池試作が可能である。これらを用いてサイクル劣化や保存劣化メカニズムの解明を行っている¹²⁾。本節では、車載用電池など高エネルギー密度化が志向される電池開発に有用な新しい評価・解析技術を紹介する。

車載用電池では、発進時や減速時の回生充電、急速充電において大電流の充放電が行われる。電池内部では大量のリチウムイオンが電極間を移動することになり、電極の深さ方向にリチウムイオンの分布が生じる¹³⁾。つまり、対極に近い電極表層では過剰な反応が繰り返されるため局所的に劣化が進行し、容量低下、入出力特性の低下が起こる。しかし、NCM正極の場合、充放電が終了した瞬間から自らの電位差を解消するためにリチウムイオンが電解液を通じて移動し、活物質間のリチウム量を

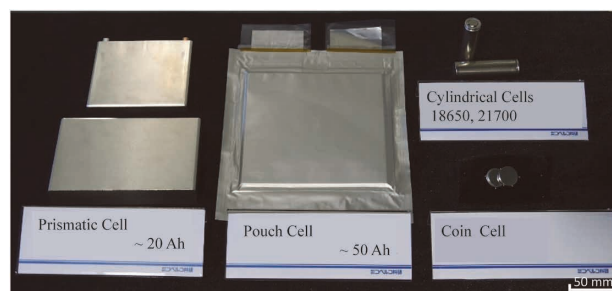


図2 評価用試作電池
Fig.2 Battery cells for testing

平均化させる緩和現象が起こるため、緩和後の分析ではこの反応分布を捉えることができない課題があった。当社では緩和のパスとなる電解液を瞬時に除去する新たな手法を開発し、緩和させることなく電極内のリチウムイオン分布を固着化させることに成功している。

Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂正極(NCA)を用いた電池を試作し、3Cレートでの放電後に上記の電解液除去を行った。1Cは定格容量を1hで放電する電流であり、2C、3Cは定格容量をそれぞれ1/2h、1/3hで放電する電流である。サンプリングした電極は断面方向にマイクロームを用いて薄片化した。透過イメージングXAFS測定は、SPring-8のBL08B2にて実施した。イメージングXAFSは二次元X線検出器により、試料の数mm²の領域にて化学結合状態の空間分布を可視化する手法である。Ni K-edgeの測定を行い、X線透過像に対して機械学習によるノイズ除去を行った。XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)領域の規格化強度0.3付近におけるエネルギー値を色強度画像で表したNi価数の分布を図3に示す。エネルギー値が高いほど充電状態(放電

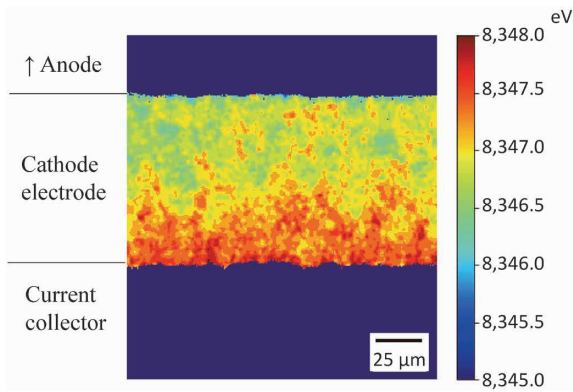


図3 XAFSによるNCA正極断面のNi K吸収端のエネルギー分布
Fig.3 Energy distributions of Ni K-edge XAFS in the NCA cathode

が進行していない状態)にあることを示している。図3の上部が対極である負極側、下部が集電体側であり、負極に近い電極表面から優先的に反応していることが確認できる。EV用電池では、高容量化のために活物質質量を増やす必要がある。厚膜・高密度の電極設計では、このような反応分布が生じやすくなり、急激な容量低下、抵抗増加を引き起こす場合がある。使用する電池の反応分布を把握し、充放電レートを適切に制御することが電池の長寿命化につながる。

2.2 電極の深さ方向における電子伝導パスの可視化

いっぽう、電解液/活物質界面で電荷移動反応を進行させるためには、適切な電子伝導パスの形成と維持が必要になる。次世代活物質である5V級の高電位正極のLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)を用いて正極を試作し、サイクル劣化試験を実施した。2Cレートにて300サイクルの充放電を行った結果、容量は大きく低下して初期の30%となった。LNMO正極の断面形状と電子伝導パスを図4に示す。左列は原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)による形状像であり、上段は初期品、下段は劣化品を示している。劣化品は初期品に比べて活物質に多くのクラックが生じており、とくに負極に近い上部では充放電に伴う膨張収縮により微粉化している。拡がり抵抗顕微鏡(SSRM: Scanning Spread Resistance Microscope)による電子伝導パスの可視化を図4の右列に示す。SSRMは試料表面を導電性探針で走査し、抵抗値の分布を可視化する手法である。劣化品では負極に近い電極表層の電子伝導が大きく低下している。電極表層で過剰なリチウムイオンの挿入脱離が繰り返されるため、電極表層の活物質が微粉化し、導電助剤の電子伝導パスが切断されたためと考えられる。リチウムイオンとともに電子が供給されなければ電極反応は起こらないため、電子伝導パスの切断は大きな容量低下を引き起こす

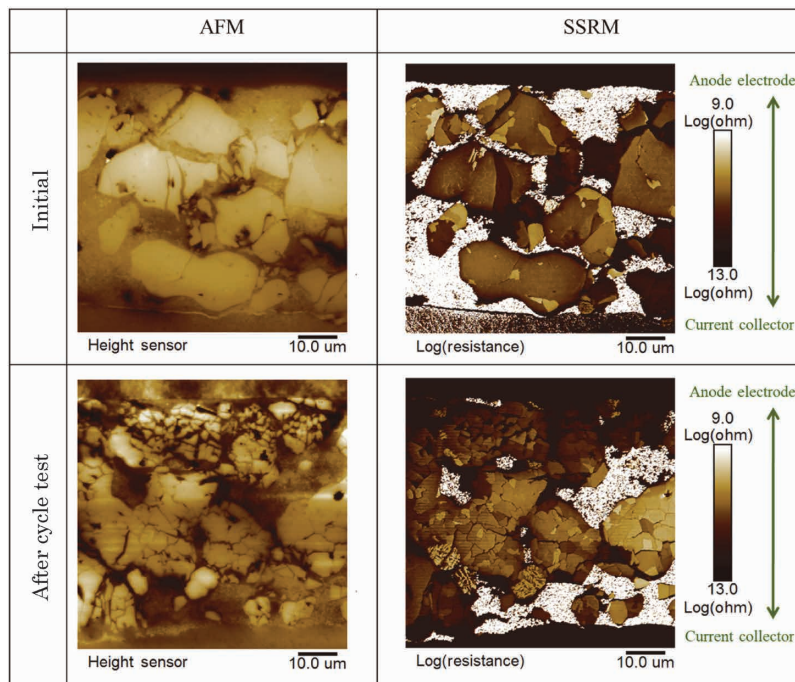


図4 LNMO正極断面の形状と電子伝導パス
Fig.4 Cross sectional views of LNMO cathodes and electron conduction paths

原因となる。

2.3 リユースのための非破壊劣化診断技術

EVの普及に伴い増加する使用済みのリチウムイオン電池に対して、定置型蓄電システムにリユースする取り組みが行われている。充放電曲線の微分解析手法は、活物質の相転移に対応するピークを得ることにより電池を解体することなく正極の劣化、負極の劣化を評価できる手法である。正極活物質にNCA、負極活物質にグラファイトを用いた試作電池に対して、満充電状態で70℃の環境にて1週間保持する保存試験を実施した。保存試験前後の充放電曲線、および充放電曲線を微分したdV/dQ曲線を図5に示す。図5(b)には、当社保有の単極データより同定したグラファイトのステージ構造に由来するピークを矢印で示している。保存劣化により、ピークは高電圧側にシフトする。充電状態では負極は強い還元環境にさらされており、電解液の分解反応が起こるが、その際に負極に挿入されたリチウムイオンが被膜形成の副反応に取り込まれて炭酸塩やリン酸塩になるため、稼働できるリチウムイオンが減少する。そのため正極と負極の容量にずれが生じ、使用される正極の容量範囲が高電位側にシフトすることにより負極ピークも相対的に高電圧側にシフトする。このように単極の情報を活用することにより、劣化状態を非破壊で解析することができる。

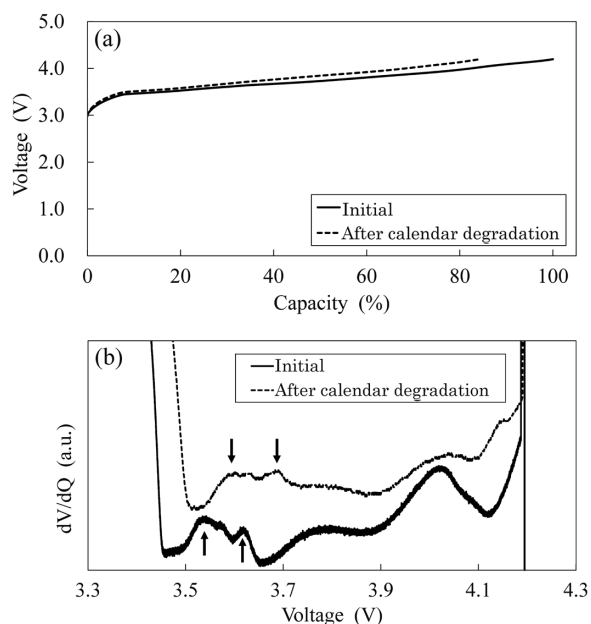


図5 保存劣化前後の充電曲線(a), dV/dQ充電曲線(b)
Fig.5 Charge curves (a) and dV/dQ curves (b) before and after calendar degradation

3. 新型電池への期待

3.1 日本における二次電池プロジェクトの取り組み

NEDO「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)」(2009~2015年度)、および「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」(2016~2020年度)において、現行のガソリン車並みの航続距離を目指し、これまでのリチウムイオン電池の性能を大幅に上回る500 Wh/kgのエネルギー密度を持つ革新型電池の開発が産官学連携

により進められてきた。アニオンを電荷補償キャリアとするふっ化物シャトル電池、コンバージョン反応を利用する電池、亜鉛空気電池やリチウム硫黄電池などの新型電池がその候補である。2021年度からはNEDO「電気自動車用革新型蓄電池開発」により資源的制約が少ない安価な材料を使用しながら高いエネルギー密度と安全性を両立できる「ふっ化物電池」と「亜鉛負極電池」の研究開発が進められている。

全固体電池については、JST「戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)にて基礎研究が進められた。2019年度からはNEDO「先進・革新蓄電池材料評価開発(第2期)」にて全固体リチウムイオン電池の生産プロセス、EV搭載に向けた研究開発がスタートするなど、基礎研究から実用化に向けた検討が進められている^{14)~16)}。

文部科学省「元素戦略プロジェクト」では、エコフレンドリーポストリチウムイオン電池としてナトリウムイオン電池の開発が進められている。前述したように、リチウムイオン電池は実用化され、EVや大型の定置型電源へ適用が進んでいる。しかし、材料費のウエートが大きくなる大型電源では環境負荷低減やコストパフォーマンスが優先されることから、クラーク数が小さく希少元素であるリチウムから、埋蔵量がリチウムよりも約1,000倍多いナトリウムに電荷のキャリアを置き換えたナトリウムイオン電池の開発が期待されている¹⁷⁾。

新型電池として実用化が近づいている全固体電池とナトリウムイオン電池について、試作・評価技術を以下に紹介する。

3.2 全固体電池の試作・評価技術

当社では実用化フェーズに入りつつある硫化物系全固体電池に関して、固体電解質の合成、全固体電池の試作・評価を独自に進めている。当社で合成した硫化物系固体電解質の代表例として、ガラス-セラミックス型の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、LGPS型の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、アルジェロダイト型の $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ および $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ の各温度におけるイオン伝導率を図6に示す¹⁸⁾。電解液のイオン伝導率 10^{-2} S/cm^2 に迫る高いイオン伝導率を発現する系もあり、実用化が近づいている。 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を使用した塗工型全固体電池のレ

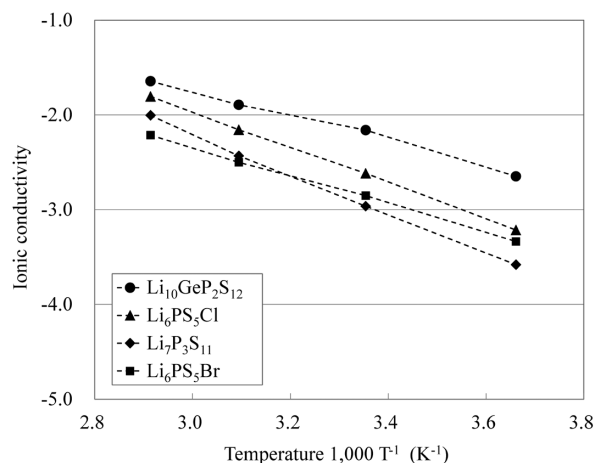


図6 硫化物系固体電解質のイオン伝導率
Fig.6 Ionic conductivity of sulfide-based solid electrolytes

ート特性を図7に示す。5Cレートにおいても80%以上の放電容量を維持しており、良好な出力特性を示している。電解液中ではリチウムイオン（カチオン）に加え、対となるアニオンが移動するが、イオン伝導に寄与するリチウムイオンの輸率は0.3程度である¹⁹⁾。いっぽう、固体電解質は電解液と異なりリチウムイオンの輸率は1である。また、電解液中ではリチウムイオンの周りに電解液の溶媒分子が配位する溶媒和反応が起こり、活物質へのリチウムイオン挿入時には脱溶媒和反応が起こる。固体電解質では溶媒との反応がなく、固体電解活物質界面での反応がスムーズに行われるため、高速充放電に適した電池系となる。

3.3 ナトリウムイオン電池の試作・評価技術

ナトリウムイオン二次電池に使用する正極材料検討の歴史は古く、酸化物系正極材料、りん酸塩系正極材料、硫化物系正極材料など、多くの研究が行われている^{20)~23)}。酸化物系では、 NaCoO_2 の研究に始まり、層状岩塩構造の NaMeO_2 化合物（Me：遷移金属元素）が有

力候補として検討されている。遷移金属であるFeとLiはイオン半径が近く、容易にカチオンミキシングが起こることから LiFeO_2 は電気化学的に不活性である。いっぽう、 NaFeO_2 は電気化学的に活性であり、安価なFeを遷移金属として選択することができる²⁴⁾。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の反応が用いられる層状岩塩構造ではP2型やO3型について研究が進められている^{25), 26)}。

リチウムイオン電池において採用実績のあるO3型層状岩塩構造に着目し、リチウムをナトリウムに置き換えた $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ をベースに、Ni, Mn, CoをそれぞれFeに置き換えた $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_2$ を合成した。これらを正極に使用したナトリウムイオン電池を試作し、酸化還元反応および充放電特性を調査した。

酸化還元反応の解析事例として $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の例を示す。透過法⁵⁷Fe Mössbauer分光法によるFeのメスバウア測定は、室温にて速度範囲 ± 5.2 mm/sで実施した。各電圧に調整した $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ のメスバウアスペクトルを図8に示す。全試料で常磁性doubletのスペクトルが観測される。アイソマーシフトはs電子の電荷密度を反映しており、化学シフトとしても知られている。いっぽう、四重極分裂はマトリクス中の酸素配位子によって誘起される電場勾配を反映する。2.5 Vでは、Feは典型的な四重極分裂を示し、単一の Fe^{3+} 原子価状態にある。いっぽう、電圧が高くなるにつれて、 Fe^{3+} のdoubletの形状は徐々に非対称となる。 Fe^{3+} 、 Fe^{4+} にて解析を行った結果、ナトリウムイオンの脱離により Fe^{4+} 成分が増加し、Feの平均価数が増加していることが確認される。

各電圧に調整した $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ のFe-K吸収端における硬X線XAFS測定結果を図9に示す。Feについては、合成後では参照試料との比較より Fe^{3+} であることを確認しているが、電圧が高くなるにつれて

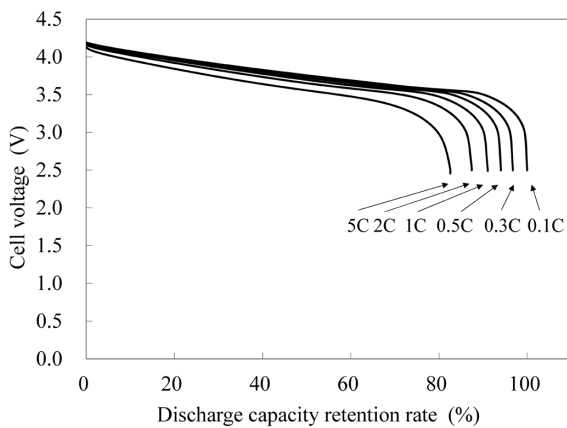


図7 硫化物系全固体電池の放電レート特性

Fig.7 Discharge rate characteristics of sulfide-based all-solid-state batteries

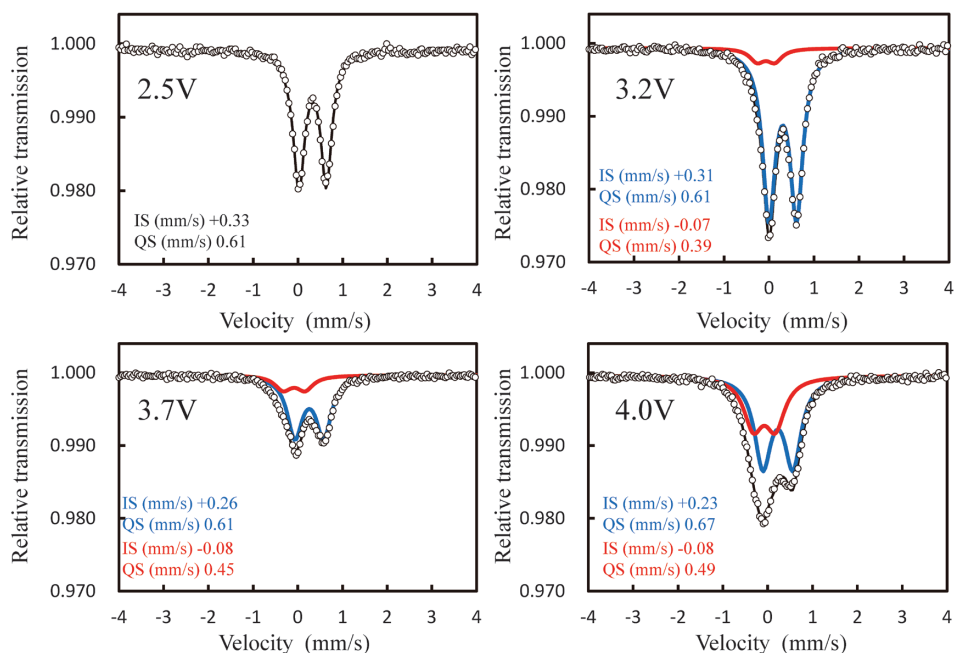


図8 $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の⁵⁷Feメスバウアスペクトル

Fig.8 ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

XANESスペクトルが高エネルギー側にシフトしており、メスバウアの結果と同様にFeの平均価数の増加が確認される。また、Fe周りの動径分布関数を図10に示す。Fe周りの動径分布関数をみると、第1近接であるFe-Oの格子間距離は電圧が高くなるに伴って縮んでおり、価数の増加が示唆され、Feの酸化還元反応が起きている。

放電容量の比較を図11に示す。このように安価なFeなどの遷移金属を適切に選択することにより、さまざま

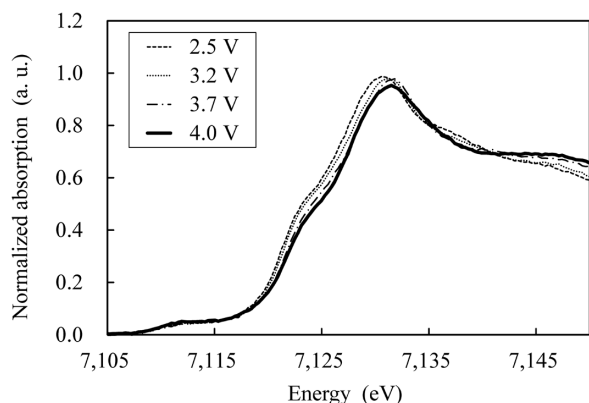


図9 Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂のFe K吸収端

Fig.9 Fe K-edge X-ray absorption spectra of Na(Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂

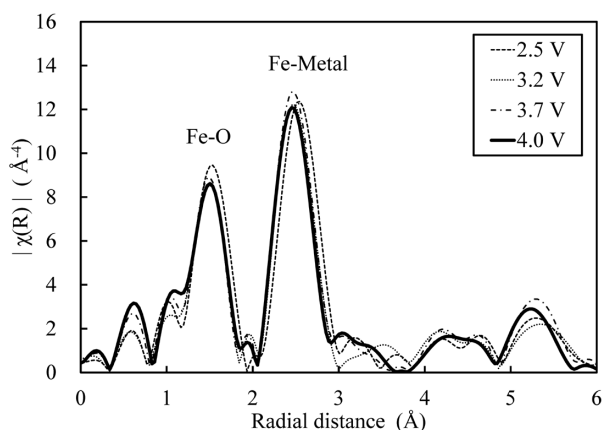


図10 Fe原子周りの動径分布関数

Fig.10 Radial distribution functions around Fe atoms

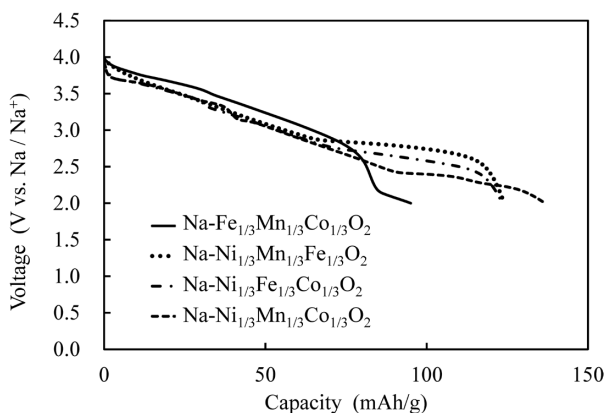


図11 O3型層状岩塩構造正極材料の放電容量の比較

Fig.11 Comparison of discharge capacity of O3 type layered rock salt structure cathode materials

な容量や作動電圧を発現させることができ、多様な材料創成が期待できる。また、ナトリウムのイオン半径はリチウムよりも大きいいためクーロン力が小さく、脱溶媒過程が拡散律速であるならば²⁷⁾、リチウムイオン電池よりも高速に充放電を行うことも可能である。高い出力特性を示す組合せも報告されており²⁸⁾、ポストリチウムイオン電池としての期待が高まっている。

むすび = 国際社会における脱炭素化への取り組み推進は急務である。水素エネルギーの社会実装、車両の電動化、再生可能エネルギーの導入による電源の脱炭素化が進行している。二次電池はEVや電力貯蔵にとって重要な技術であり、現行の液系リチウムイオン電池に対して高エネルギー密度化や高安全化の取り組みが進められるとともに、全固体電池やナトリウムイオン電池などの新型電池の出現に大きな期待が寄せられている。当社は二次電池の試作、物理解析や化学分析、安全性試験、CAEとの複合解析により二次電池の研究開発を支援し、SDGs、カーボンニュートラルの実現に貢献していく。

参考文献

- 1) 山木準一. 現代化学. 2019, No.585, p.39-41.
- 2) N. Yabuuchi et al. J. Electrochem. Soc. 2005, No.152, No.7, p.A1434-A1440.
- 3) N. Yabuuchi et al. J. Power Sources. 2005, Vol.146, p.636-639.
- 4) H. -J. Noh et al. J. Power Sources. 2013, Vol.233, p.121-130.
- 5) A. Verma et al. J. Electrochem. Soc. 2017, Vol.164 No.13, p.A3380-A3392.
- 6) Y. Hwa et al. J. Power Sources. 2013, Vol.222, p.129-134.
- 7) K. Pan, et al. J. Power Sources. 2019, Vol.413, p.20-28.
- 8) J. Saint et al. Adv. Funct. Mater. 2017, Vol.17, p.1765-1774.
- 9) M. Yamada et al. J. Electrochem. Soc. 2011, Vol.158, No.4, p.A417-A421.
- 10) P. Hovington et al. J. Power Sources. 2014, Vol.248, p.457-464.
- 11) C. K. Chan et al. J. Power Sources. 2009, Vol.189, p.1132-1140.
- 12) 坪田隆之ほか.R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.92-97.
- 13) M. Katayama et al. J. Vac. So. Jpn. 2015, Vol.58, No.10, p.375-378.
- 14) A. Hayashi et al. Electrochem. Commun. 2003, Vol.5, No.8, p.701-705.
- 15) N. Ohta et al. Adv. Mater. 2006, Vol.18, No.17, p.2226-2229.
- 16) N. Kamaya et al. Nature Mater. 2011, Vol.10, p.682-686.
- 17) 岡田重人ほか. Electrochemistry. 2015, Vol.83, No.3, p.170-175.
- 18) 片岡邦光ほか. 日本結晶成長学会誌. 2019, Vol.46, p.1-10.
- 19) Y. Yamada et al. Nature Energy. 2019, Vol.4, p.269-280.
- 20) B. L. Ellis et al. Nature Mater. 2007, Vol.6, p.749-753.
- 21) A. Kitajou et al. J. Power Sources. 2012, Vol.198, p.389-392.
- 22) K. Chihara et al. Electrochim. Acta. 2013, Vol.110, p.240-246.
- 23) De-long Ma et al. Nano Energy. 2014, Vol.10, p.295-304.
- 24) J. Zhao et al. J. Electrochem. Soc. 2013, Vol.160, p. A3077-A3081.
- 25) M. Sathiya et al. Chem. Mater. 2012, Vol.24, p.1846-1853.
- 26) N. Yabuuchi et al. Nature Mater. 2012, Vol.11, p.512-517.
- 27) N. Nakayama et al. J. Power Sources. 2007, Vol.174, p.695-700.
- 28) T. Tsubota et al. Evergreen 2019, Vol.6, No.4, p.275-279.