

ナノポーラス材に充填した液体金属の固体電池負極への応用

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科 講師 本山宗主

1. 緒言

リチウムイオン電池は現在使用されている二次電池の中で最もエネルギー密度が高く、近年における携帯用電子機器の飛躍的な進歩を支えてきた。最近では電気自動車の電源としても利用されており、現代社会における二次電池の役割はますます重要なものとなっている。一方、携帯用電子機器の消費電力は今後も増加し続けると予想される。また、電気自動車の航続距離には現状値以上の距離が求められている。そのため、二次電池にはさらなる高エネルギー密度化が期待されている。

リチウムイオン電池のみを動力源とした電気自動車の満充電状態における航続距離は現在 200 km 以下である。新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) は、2013 年に策定したロードマップの中で 2030 年までに電気自動車の航続距離を 500 km とする目標を掲げている¹⁾。しかし、LiCoO₂ 正極、黒鉛負極、有機電解液を用いた現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度は、理論上、すでに限界に達している。これ以上の高エネルギー密度化を実現するためにはリチウムイオン電池とは異なる原理や反応機構を持つ革新的な二次電池の開発が必要である。

そこで、不燃性の無機固体電解質を用いた全固体型リチウム電池が注目されている。電解質が不燃性であるため、有機電解液を用いた従来のリチウムイオン電池よりも高い安全性を有する。酸化物系の電解質材料を用いれば大気に対する安定性も高く、電池の長寿命化が期待できる。また、電解質が固体であるため電解液の漏出が起こらず、電池の構成部材を簡素化できる。したがって構成部材を含めた電池全体のエネルギー密度 (Wh kg⁻¹, Wh L⁻¹) を考えると、全固体型リチウム電池はリチウムイオン電池の数倍のエネルギー密度を有する。しかし、全固体型リチウム電池では、活物質と電解質の固固界面を越えてイオンと電子が移動 (伝導) するため、わずかでも空隙やクラックが存在すれば抵抗は急激に増加する。そのため、活物質と電解質および電解質間の界面設計が重要となる。

リチウムイオン電池には負極活物質として主に黒鉛材料が使用されている。六員環のつながりで構成される黒鉛の層状構造間への Li⁺の挿入 (インサージョン) および層間からの脱離 (エクストラクション) を通じて電子の授受反応が起こる。現行のリチウムイオン電池の性能は、黒鉛負極の理論容量 (372 mAh g⁻¹) をほぼ全て達成しており、単位重量または単位体積あたりの容量が黒鉛より大きい次世代負極材料の開発が求められている。

Co, Ni, Cu, Fe などの遷移金属 (M) の酸化物は、従来のインサージョン反応とは異なる次式のような反応によって Li⁺の吸蔵脱離が可能である²⁾。



図1に CoO を例としたコンバージョン反応の模式図を示す³⁾。CoO 粒子に Li⁺が吸蔵されると、CoO と Li⁺が反応し、Co と Li₂O が生成される。反応が進行するにつれ、Li₂O のマトリックス中に Co の微粒子が形成される。放電反応時は Co 微粒子が Li₂O と反応し CoO を生成するとともに Li⁺が放出される。遷移金属酸化物からなるコンバージョン負極は、不可逆容量が大きく、作動電位が他の負極材料に比べ高い (+1 V から+2 V vs. Li⁺/Li) という欠点もあるが、黒鉛負極に比べ 2 倍から 3 倍の理論容量を持つ (表 1) 。さらにリチウムに比べ資源の偏在性も小さく、安価な材料であることから次世代負極材料の一つとして注目されている⁴⁻⁷⁾。

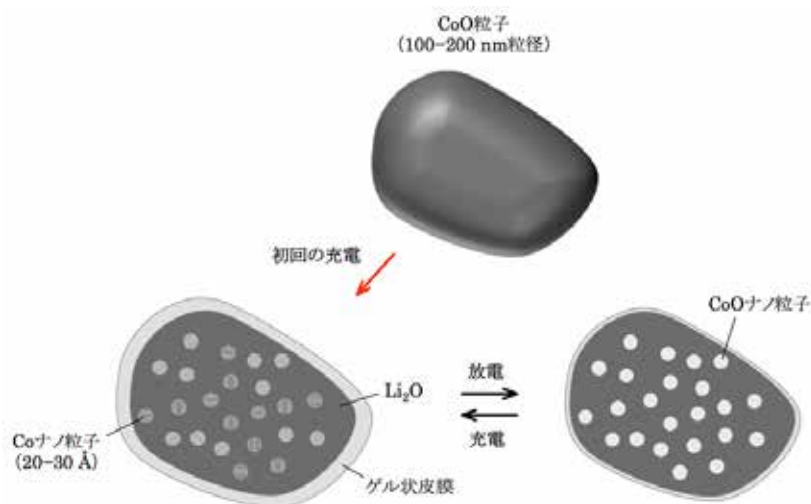


図 1. CoO ナノ粒子で起こるコンバージョン反応の模式図

表 1. 遷移金属酸化物の容量と電位の比較⁴⁻⁷⁾

	放電容量 (mAh g ⁻¹)		作動電位 (V vs. Li ⁺ /Li)	
	1st	2nd	放電側	充電側
Fe ₂ O ₃	1700	1150	1	1.5-2
α-MnO ₂	1750	1200	0.5	0.5-3
Co ₃ O ₄	4260	2750	0-1.5	0.5-3
CoFe ₂ O ₄	1280	910	0-1.5	0-2.5
NiFe ₂ O ₄	1314	791	0-2	0-2.5
NiFe ₂ O ₄	1239	700	0-2	0-2.5
CuFe ₂ O ₄	1190	-	1-0.6	1-1.25
ZnFe ₂ O ₄	1180	800	0-2	0-2

しかし、遷移金属酸化物は Li⁺の挿入脱離反応時に体積が大きく変化する。したがって、充放電の繰り返しとともに活物質粒子間のクラック形成や活物質粒子自体の破碎によって活物質粒子が集電体から電氣的に離れるといった問題が存在する。このようなコンバージョン負極の問題を解決するために活物質粒子と炭素との複合化や活物質粒子の構造制御に

関する研究が報告されてきた^{8,9)}。これらは有機電解液を想定した系における全固体電池にコンバージョン負極を応用するためには、固体電解質上で負極活物質と集電体が電気的な接触を維持するために有効な方策を考える必要がある。

そこで本研究では、低融点金属の利用に着目した。柔軟に変形する液体金属であればクラックによって生じた空隙に入り、孤立した活物質粒子と集電体の間に電子伝導経路を与えることができる。常温近傍で液体となる単一組成の金属には Hg と Ga がある。Ga は Hg に比べ毒性が低い。大気圧下における Ga の融点は 30 °C であり、常温近くで液体となる。

Ga は室温で Li と合金相を形成する。図 2 に Li-Ga の二元系状態図を示す¹⁰⁾。図 3 に Ga 電極に Li⁺を吸蔵脱離させたときの電位変化を示す¹¹⁾。Ga と Li の合金化は+0.81 V (vs. Li⁺/Li) 以下で起こる。合金化が進むと固体である Li₂Ga₇が生成され、Ga と Li₂Ga₇の固液の二相が共存した状態となり、このときの反応電位は平坦領域を示す。したがって、+0.81 V 以上の電位領域で充放電反応を示すコンバージョン材料を選択すれば Ga は液体のまま存在できるので、活物質粒子に電子を供給する中間層として機能すると考えられる。

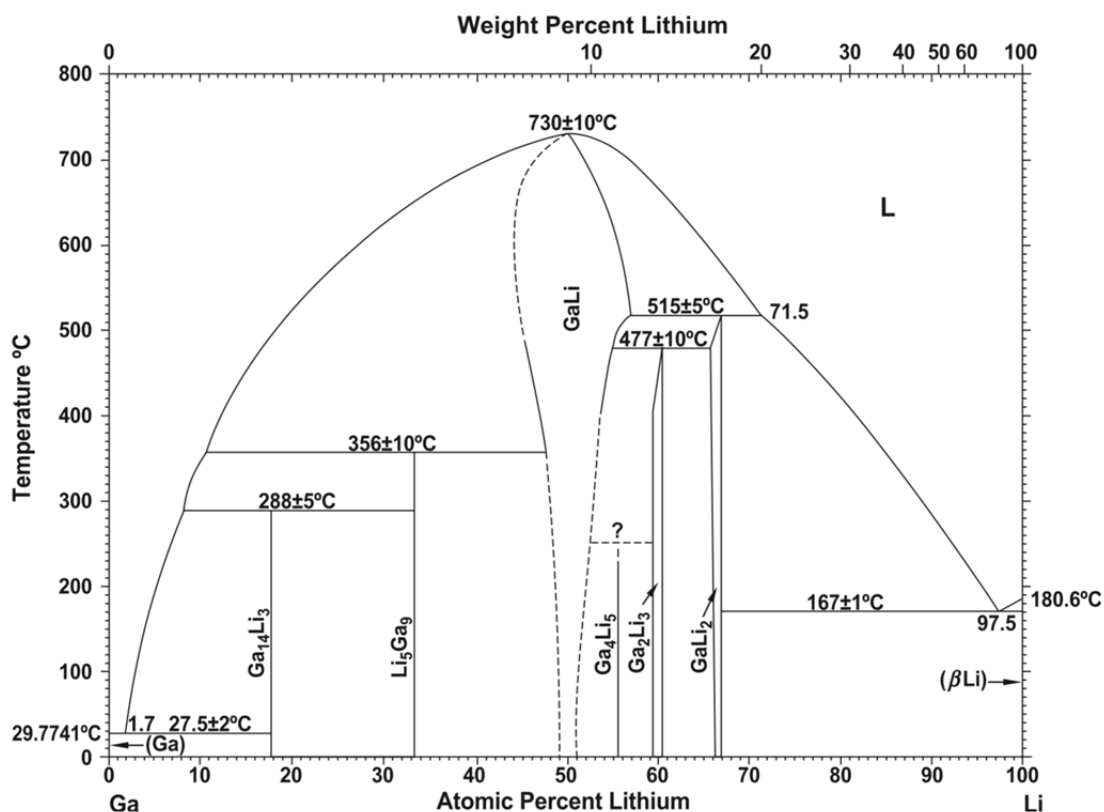


図 2. Li-Ga の二元系状態図¹⁰⁾ (1 atm)

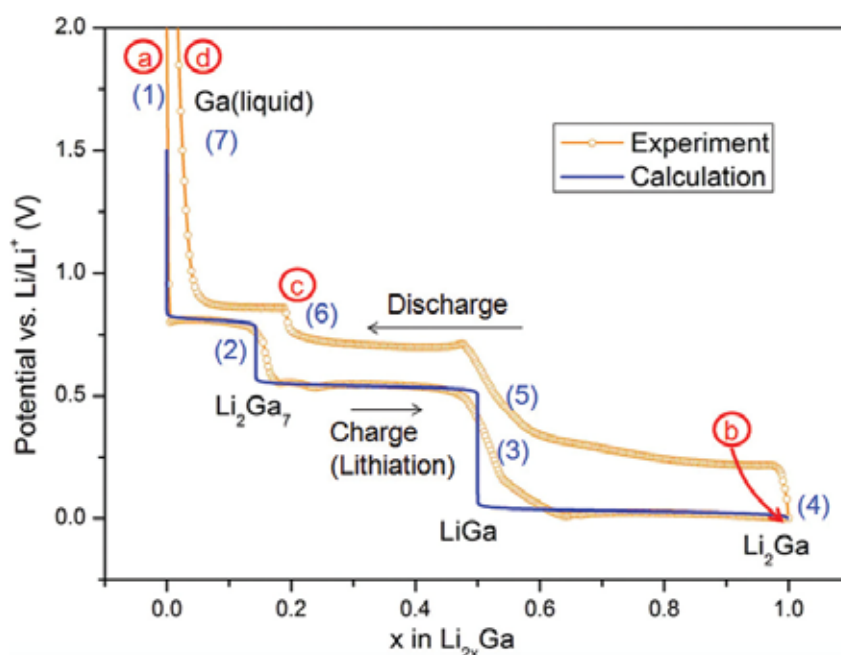


図 3. C/50 で測定された Li-Ga 合金の Li 組成に対する電位変化¹¹⁾
(測定温度：40 °C)

本研究ではコンバージョン材料に Fe_2O_3 を選択した。 Fe_2O_3 は +1.0 V から +2.0 V (vs. Li^+/Li) の電位領域で充放電が可能な負極材料である (表 1)。 Fe_2O_3 の理論容量は 1000 mAh g^{-1} を超え^{6,7)}、この値は黒鉛負極が持つ理論容量の 2 倍以上に相当する。また、Fe は Ni, Co, Mn に比べ、資源的に豊富で非常に安価な材料であるため、炭素材料に代わる負極材料として期待されている。

本研究では、 Fe_2O_3 を全固体型リチウム電池へ応用する上で、液体 Ga が効果的な電子伝導性中間層として機能するか調査した。液体 Ga の中間層としての機能を調べるために、電解質に有機電解液を用い、Ga の存在が Fe_2O_3 のサイクル特性に与える影響を調査した。また、液体 Ga の形状を保持するための材料として多孔質アルミナ膜の使用を検討した。

2. 実験方法

2.1. Li-Ga 系の電気化学反応

図 4 に本研究で用いた電気化学セルの模式図を示す。平滑な W 基板上に 8.0 mg の液体 Ga (Aldrich Co.) を滴下し作用極とした (パスツールピペット使用)。これを図 4 中に示すように、Ga が内径 8.0 mm の O リング内に収まるように配置した。対極, 参照極には Li 箔 (本城金属株式会社) を用いた。電解液には LiClO_4 の濃度を 1.0 mol dm^{-3} に調整したプロピレンカーボネート溶液 (キシダ化学株式会社) を使用した。作用極電位は Li 参照極の電位に対し表記する。 $50 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流密度で Ga への Li^+ の吸蔵および Ga からの Li^+ の放出を行った。ただし、電流密度は Ga の表面積ではなく、O リングの内径で定義

される円 (0.50 cm^2) を電極面積として考えた. 上限のカットオフ電位は $+2.0 \text{ V}$ に設定し, Li^+ の吸蔵と放出を 3 回繰り返すごとに下限のカットオフ電位を $+0.8 \text{ V}$, $+0.7 \text{ V}$, $+0.6 \text{ V}$, $+0.5 \text{ V}$, $+0.2 \text{ V}$, $+0.1 \text{ V}$, 0.0 V と段階的に下げながら測定した. 測定は全て乾燥 Ar 雰囲気下のグローブボックス内 (露点: $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下) で行い, 測定温度は $40 \text{ }^\circ\text{C}$ とした.

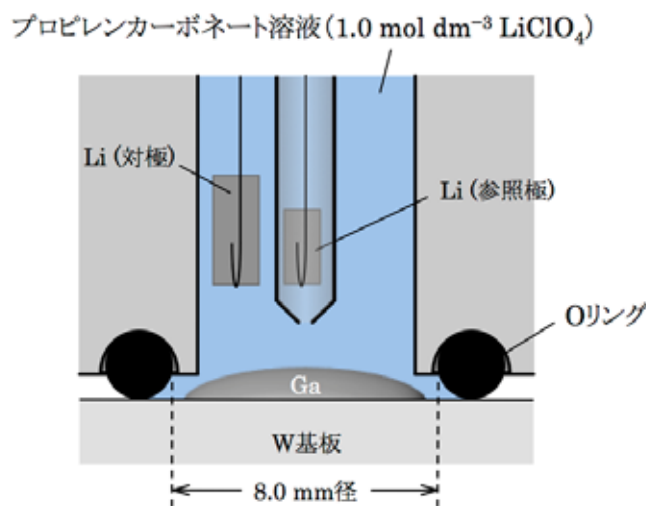


図 4. 実験に用いた電気化学セルの模式図
(作用電極: W 基板上に 8.0 mg の Ga を滴下して作製した電極)

2.2. Fe_2O_3 -Ga 複合電極

本研究では 3 種類の電極を作製し, 充放電測定から容量を算出した. 平滑な W 基板上に 6.0 mg の Ga を滴下し, その後, Cu メッシュ (メッシュ間隔: $100 \mu\text{m}$, 厚み: $30 \mu\text{m}$) で押さえたもの (図 5a), W 基板上に滴下した $6.0\text{--}8.0 \text{ mg}$ の Ga の上に $5.0\text{--}8.0 \text{ mg}$ の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子 (シーアイ化成株式会社, 平均粒径: 31.4 nm) を積載し, 上から Cu メッシュで押さえたもの (図 5b), W 基板上に 5.0 mg の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子のみを積載し, 上から Cu メッシュで押さえたもの (図 5c) をそれぞれ作用極として使用した. 対極と参照極には Li 箔, 電解液には 1.0 mol dm^{-3} の濃度の LiClO_4 が溶解したプロピレンカーボネート溶液を使用した. 充放電測定は $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ ($= C/170, C/270$) の定電流密度で行った. 測定はすべて乾燥 Ar 雰囲気下のグローブボックス内 (露点: $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下) で行い, 測定温度は $60 \text{ }^\circ\text{C}$ とした.

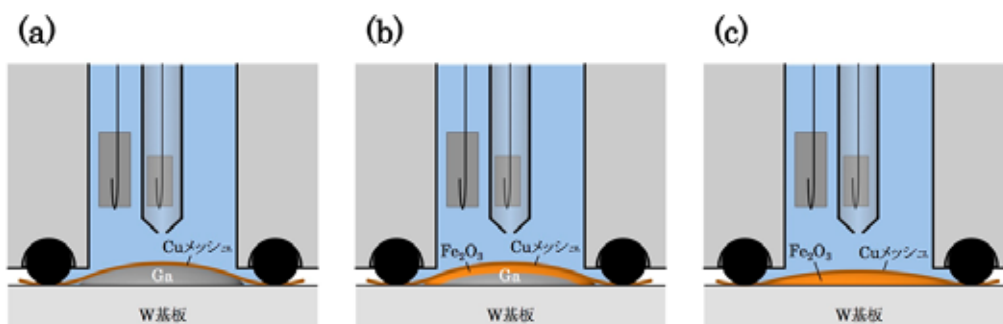


図 5. 実験に用いた電気化学セルの模式図

- (a) W 基板上に滴下した Ga を Cu メッシュで押さえた電極,
 (b) W 基板上の Ga の上に Fe_2O_3 粒子を積載し, 上から Cu メッシュで押さえた電極,
 (c) W 基板上に Fe_2O_3 粒子のみを積載し, 上から Cu メッシュで押さえた電極
 がそれぞれ作用極

3. 結果と考察

3.1. Li-Ga 系の電気化学反応

図 6 に $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流密度で Ga に対し Li^+ を吸蔵脱離させたときの電位の時間変化を示す. 開回路電位は Li 参照極に対し約 $+2.0 \text{ V}$ を示した. 下限のカットオフ電位が $+0.8 \text{ V}$ の場合, Li^+ の吸蔵 (Li と Ga の合金化) を開始しても電位変化に平坦領域は認め

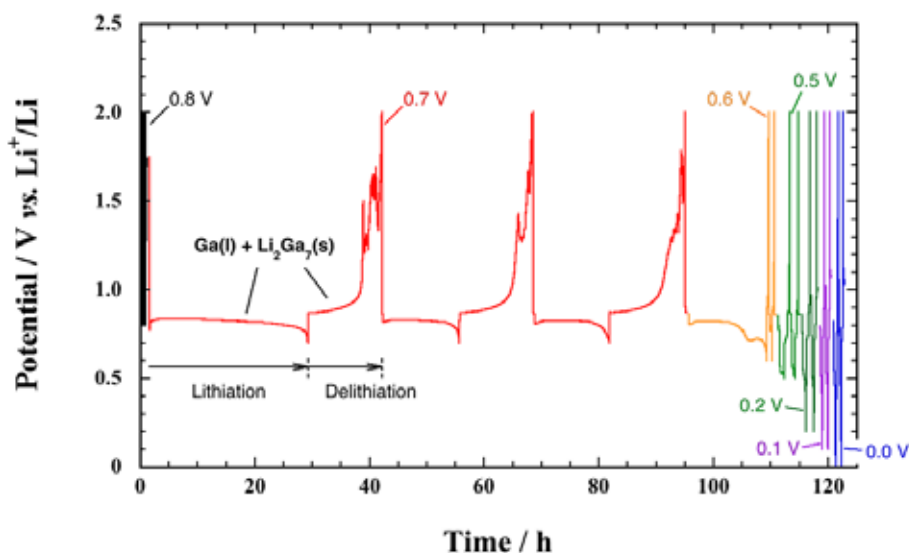


図 6. 下限のカットオフ電位を $+0.8 \text{ V}$ から 0.0 V まで
 3 サイクルごとに下げたときの電位の時間変化

- (\cdot 電流密度は $50 \mu\text{A cm}^{-2}$. 図中の電圧値はそれぞれの下限カットオフ電位
 \cdot $+0.8 \text{ V}$ 付近に認められる平坦電位は Ga(l) と $\text{Li}_2\text{Ga}_7(\text{s})$ の固液共存領域)

られなかった。下限のカットオフ電位を+0.7 Vに下げると、+0.8 V付近に液相 Ga と固相 Li_2Ga_7 の固液共存反応による電位平坦領域が現れ、文献 (図 3) と一致する結果が得られた。2 サイクル目と 3 サイクル目のクーロン効率は、それぞれ 107%と 102% を示した。それ以前の反応で、放出されずに Ga 中へ残った Li が存在していたため、このときのクーロン効率は 100%を超えたと考えられる。これらの結果から、 $\text{Ga(l)}\text{-Li}_2\text{Ga}_7\text{(s)}$ 領域で起こる Li^+ の吸蔵脱離反応が可逆的に進行することがわかった。次に、カットオフ電位を+0.6 Vに下げ、より高 Li 組成側へ合金化を進行させたところ、+0.7 V 付近に新たな平坦領域が認められた。その後、 Li^+ の脱離を行うと即座に上限のカットオフ電位に達した。文献値 (表 2) に比べ高い電位を示したが、+0.7 V 付近の電位平坦領域は、 $\text{Li}_2\text{Ga}_7\text{(s)}$ と LiGa(s) の固体同士の二相共存反応を表していると考えられる。 Li_2Ga_7 と LiGa はどちらも固体であるため、体積変化によって生じるクラックを解消するための液相が存在しない。したがって、W 基板から Ga 電極が剥離し、電氣的に孤立したと考えられる。固液共存領域では可逆性が示されたが、合金化によって完全に固相転移すると、Li-Ga 電極の大部分で電氣的接触が失われると推察される。

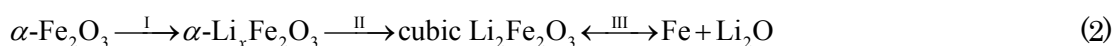
表 2. 図 3 から読み取った各二相共存領域における反応電位

組成	反応電位 vs. Li^+/Li
$\text{Ga(l)}\text{-Li}_2\text{Ga}_7\text{(s)}$	+0.81 V
$\text{Li}_2\text{Ga}_7\text{(s)}\text{-LiGa(s)}$	+0.54 V
$\text{LiGa(s)}\text{-Li}_2\text{Ga(s)}$	+0.03 V

図 6 の測定終了後に試料を観察したところ、W 基板上的 Ga にクラックが認められ、W 基板から剥離していることがわかった。Li と合金化した後、Li を放出しきれずに大部分が固化したまま残留したと考えられる。観察は Ga の融点 (30 °C) よりも高い 40 °Cで行ったため、確認されたクラックは Ga が室温で固化したことによって生じたものではないと考えられる。 Li_2Ga_7 から LiGa への相転移が起こると体積が膨張する¹⁰⁾。+0.6 V以下まで電位が下がると Li-Ga の合金化は Li_2Ga_7 と LiGa の固体のみの二相共存領域に入り、体積変化によるクラック生成のため W 基板から剥離することがわかった。そのため W 基板との電氣的接触が失われ、急激に容量が減少したと考えられる。Ga が液相を維持するためには、+0.7 V 以上の電位領域で充放電操作を行う必要がある。

3.2. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$ 複合電極

Fe_2O_3 はコンバージョン負極として知られており、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の充電反応は次式の過程を経て進行すると考えられている¹²⁾。



(2)式の I, II, III の反応電位はそれぞれ+1.34 V, +1.08 V, +0.85 V と報告されている¹²⁾. 上述したように, Ga 電極は+0.81 V 以下で Li_2Ga_7 へ固相転移する. したがって, 液相 Ga を残したまま(2)式の反応で充電が可能である. このことから, Ga は Fe_2O_3 と集電体の間の中間層として利用できることがわかる.

図 7a に Ga と Cu メッシュからなる電極 (図 5a) を用いて測定した充放電曲線を示す. 上限と下限のカットオフ電位はそれぞれ+3.0 V と+0.95 V に設定した. 図 6 で示したように, Ga と Li の合金化反応は+0.8 V 以下で起こる. したがって Ga 自体は+0.95 V 以上の電位で容量を持たない. 図 7a では二相共存反応を示す電位平坦領域は確認されず, 期待通り Ga が Li^+ と反応していないことがわかった. 一方, Ga と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を混合して作製した電極 (図 5b) は初回の充電で+0.9 V 付近に平坦領域を見せ, 3.5 mAh の容量を示した (図 7b). これは Fe_2O_3 のコンバージョン反応に起因する容量の増加と考えられる¹³⁾. 初回の充放電ではコンバージョン負極に特徴的である大きな不可逆容量が現れ, 3回目の

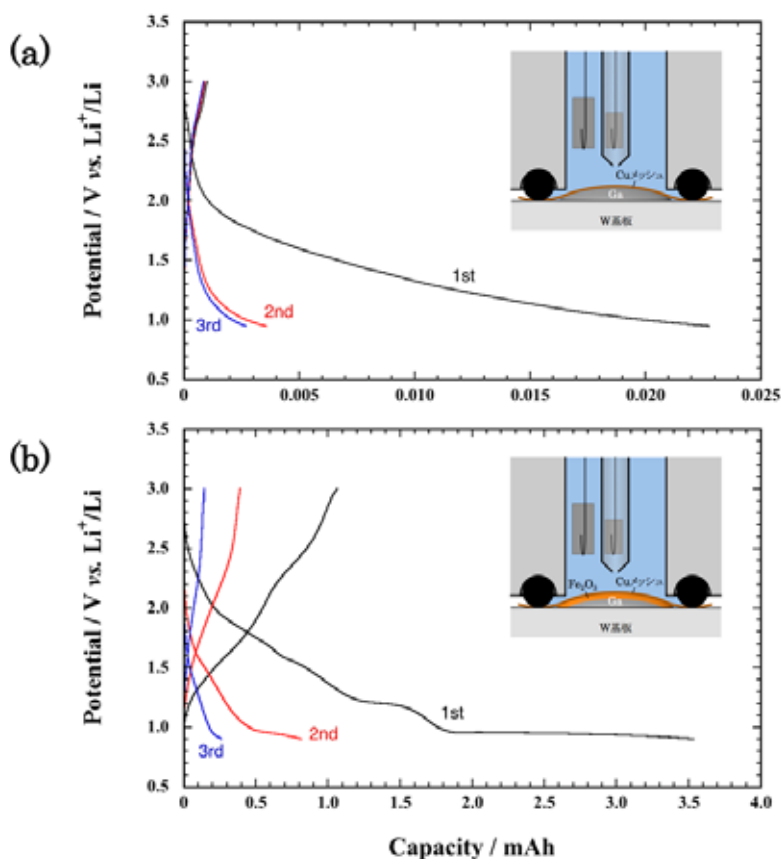


図 7. 充放電曲線

(a) W 基板の上に滴下した 6.0 mg の Ga を Cu メッシュで押さえた電極,
 (b) W 基板の上に滴下した 6.0 mg の Ga の上に 7.5 mg の Fe_2O_3 粒子を積載し,
 上から Cu メッシュで押さえた電極を作用極として測定
 電流密度: $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, カットオフ電位上限: 3.0 V, 下限: (a) 0.95 V, (b) 0.90 V

放電時には容量は 0.2 mAh 以下にまで減少した。

図 8a に、Ga 上に積載した Fe_2O_3 粒子を Cu メッシュで押さえた複合電極 (図 5b) を用いて測定した充放電曲線を示す。初回の充電容量は 471 mAh g^{-1} であった。また、3 サイクル目の充電容量は 35 mAh g^{-1} であった。一方、図 8b に W 基板と Cu メッシュ間に 5.0 mg の Fe_2O_3 粒子のみを封入した電極 (図 5c) を用いて測定した充放電曲線を示す。初回の充電容量は約 120 mAh g^{-1} であり、Ga が存在する図 8a に比べ、容量は約 4 分の 1 に減少した。2 回目の充放電操作ではさらに容量が減少し、3 サイクル目の充電容量は 8 mAh g^{-1} であった。図 8 の(a)と(b)の比較から、Ga の存在下では Fe_2O_3 の容量が向上することがわかった。

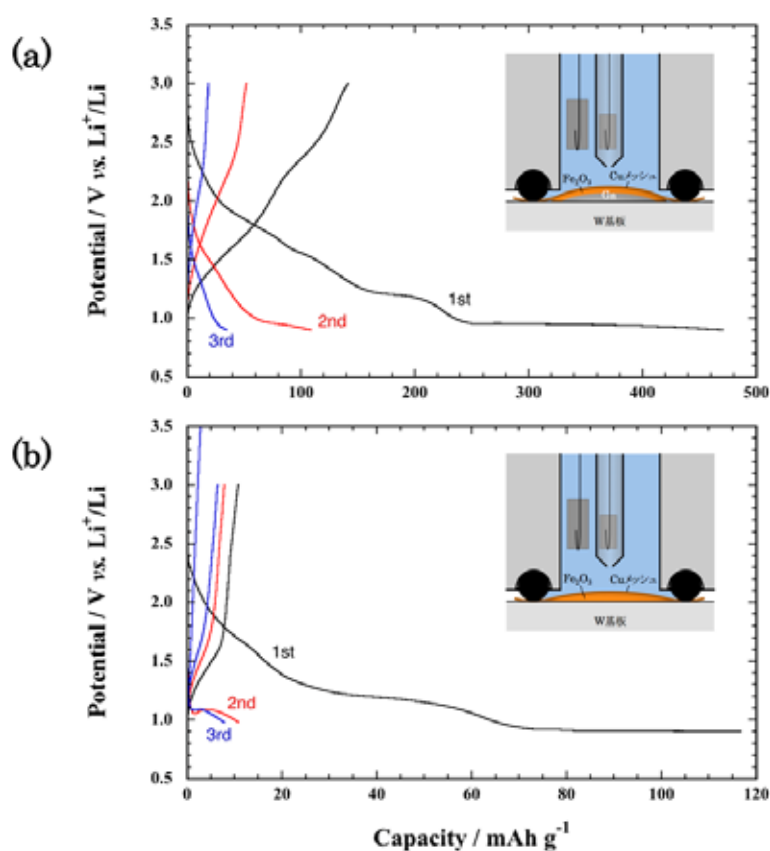


図 8. 充放電曲線

- (a) 図 7b と同一電極,
- (b) W 基板の上に 5.0 mg の Fe_2O_3 粒子のみを積載し,
上から Cu メッシュで押さえた電極を作用極として測定
電流密度: $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, カットオフ電位上限: 3.0 V , 下限: 0.90 V

3.3. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}$ 複合電極のクーロン効率

図 8a の後、下限のカットオフ電位を $+0.8 \text{ V}$ に下げ、同様に測定を繰り返した。図 9 に

図 8a から算出したクーロン効率および下限のカットオフ電位を+0.8 V としたときのクーロン効率を示す. 比較として α - Fe_2O_3 粒子にポリビニリデンフルオライド (PVDF) とアセチレンブラックを混合し作製した電極を用いて測定したクーロン効率¹³⁾を示す.

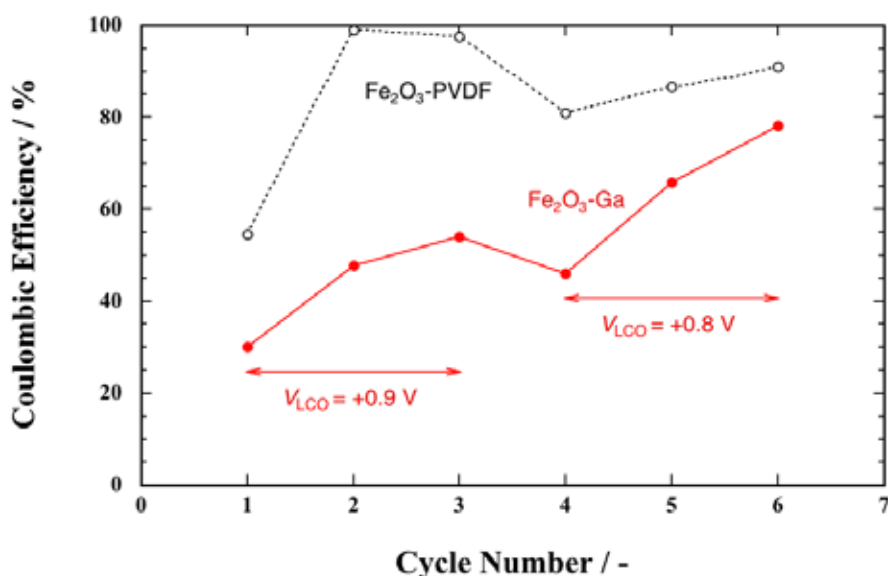


図 9. 充放電サイクル数に対するクーロン効率の変化

- Fe_2O_3 -Ga の下限カットオフ電位 (V_{LCO}) : 1 から 3 サイクル目までは+0.9 V, 4 から 6 サイクル目までは+0.8 V
- Fe_2O_3 -PVDF の結果は, 参考文献 13 の結果から算出
- Fe_2O_3 -PVDF の測定電流密度は C/10

Fe_2O_3 -Ga 複合電極の初回のクーロン効率は約 30%を示した. 2 サイクル目以降, クーロン効率は次第に増加し, 下限のカットオフ電位を+0.8 V とした 6 サイクル目には 80%を示した. Li^+ 吸蔵後の Fe_2O_3 の体積は約 200%増加する¹⁴⁾. Ga に積載された Fe_2O_3 粒子の中には, Ga と接触していない粒子が多く存在していると考えられる. 充放電にともなう体積の膨張収縮によって凝集粒子同士が離れ, 粒子間にクラックが生じると, Ga と接触していない粒子群は脱落する. 脱落した粒子は Cu メッシュの隙間から電解液中へ放出される. これらの脱落粒子の存在がクーロン効率の減少に寄与したと考えられる.

図 10 に示すように, Ga と Fe は室温で安定な合金相を持つ¹⁵⁾. γ - Fe_2O_3 は+1.0 V 付近で Fe を生成するため¹⁶⁾, 生成した Fe と Ga が合金相を形成する可能性が考えられる. そこで, Fe と Ga の合金化反応が不可逆容量におよぼす影響を調べるために, Fe が生成される電位より貴な電位領域で Fe_2O_3 -Ga 複合電極を用いて充放電測定を行った. 下限のカットオフ電位を+1.1 V に設定し, 充電と放電を 3 回繰り返した (図 11). 図 12 にサイクル数の増加にともなうクーロン効率の変化を示す. 比較として図 9 に示した Fe_2O_3 -

Ga 複合電極の 1 から 3 サイクル目までのクーロン効率を示す。カットオフ電位によらず、クーロン効率が 20%–40%を示していることがわかる。したがって、+1.0 V 以下における

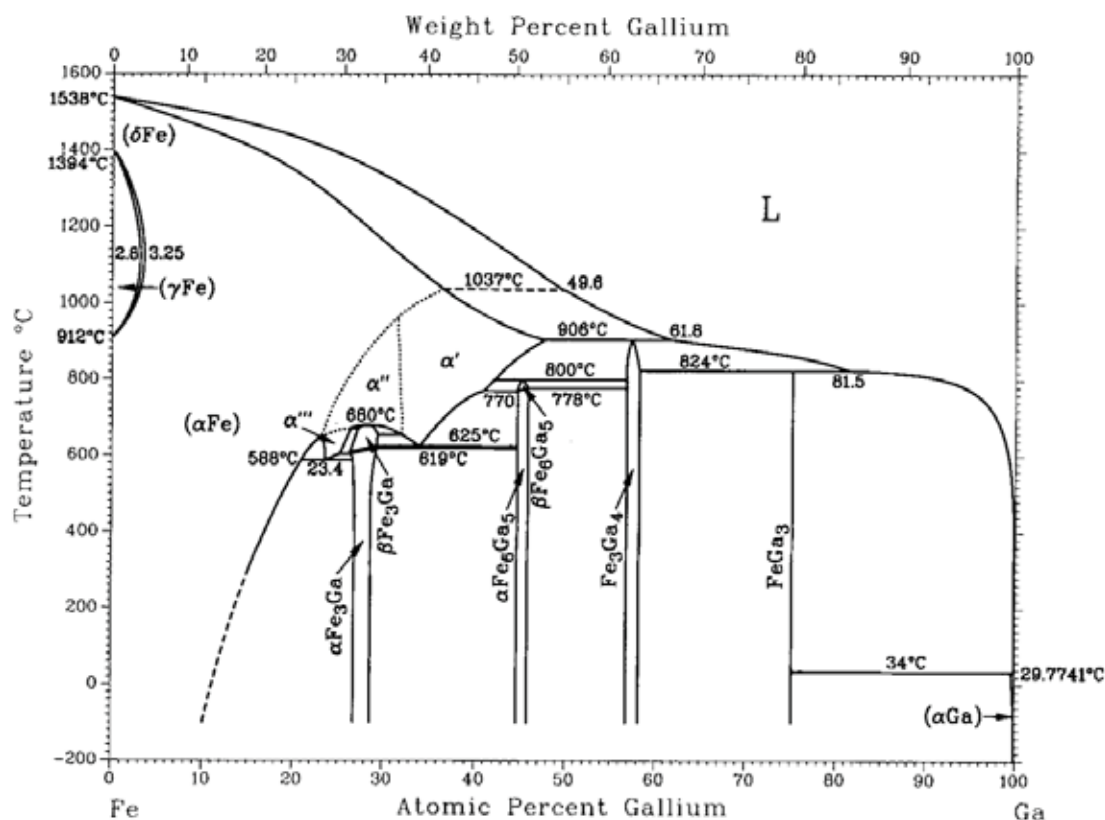


図 10. Fe-Ga の二元系状態図 (1 atm) ¹⁵⁾

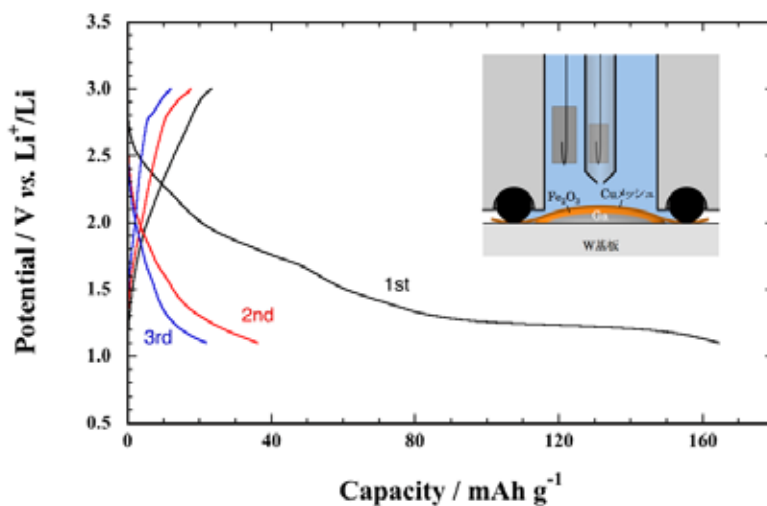


図 11. 充放電曲線

8.0 mg の Ga の上に 8.0 mg の Fe_2O_3 粒子を積載

上から Cu メッシュで押さえた電極を作用極

電流密度 : $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, カットオフ電位の上限 : 3.0 V, 下限 : 1.1 V

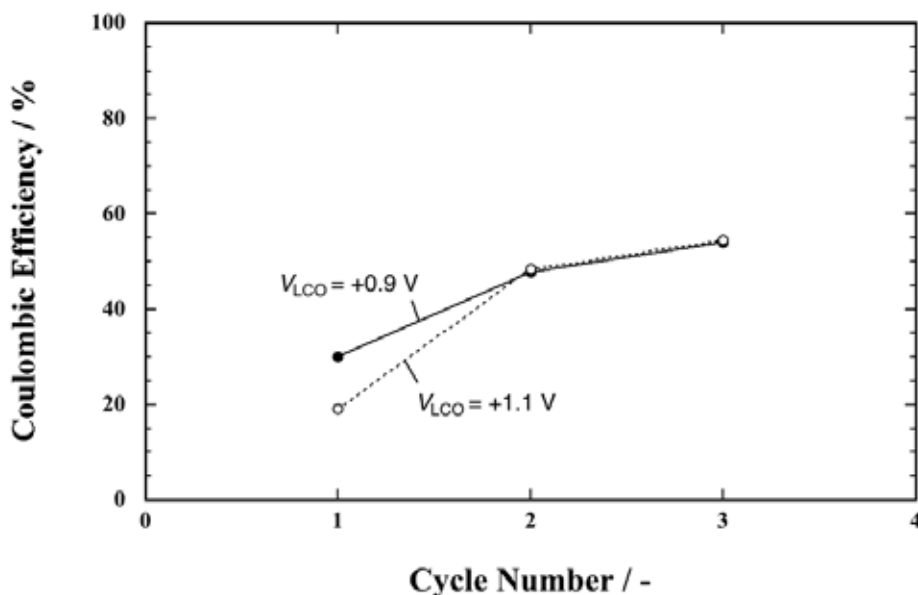


図 12. クーロン効率の変化

図 5b の電極を用い下限のカットオフ電位+0.9 V と+ 1.1 V にした場合

Fe と Ga の合金化反応が不可逆容量に与える影響は無視できると考えられる。Fe₂O₃ 粒子表面における SEI (solid electrolyte interphase) 層の形成や高電位領域で起こる(2)式の I や II の過程によって不可逆容量が生成されたと考えられる。

すでに上述したように、本研究で作製した Fe₂O₃-Ga 複合電極では、Ga と直接接触していない Fe₂O₃ 粒子が多数存在していたと考えられる。したがって、Fe₂O₃ と Ga ができるだけ接触面積を確保できるような混合状態を作り出す必要がある。そこで多孔質材料中に Ga と Fe₂O₃ のナノ粒子を混合させた状態で充填させることが可能であれば、Ga と Fe₂O₃ の接触界面を高効率に構築できると考えられる。図 13 に平均孔径が 150 nm の多孔質アルミナ膜 (アルミ表面技術研究所株式会社) 表面の SEM 像を示す。試験的に Ga を図 13 に示すアルミナ膜上に滴下し、融点以上で長時間保持した。しかし、熔融 Ga がアルミナ膜の細孔中へ侵入する様子は観察されなかった。多孔質アルミナ膜中へ Ga を充填した複合電極を作製するためには、圧力の印加や Ga の濡れ性を改善するためにアルミナ表面の改質が必要であると考えられる。

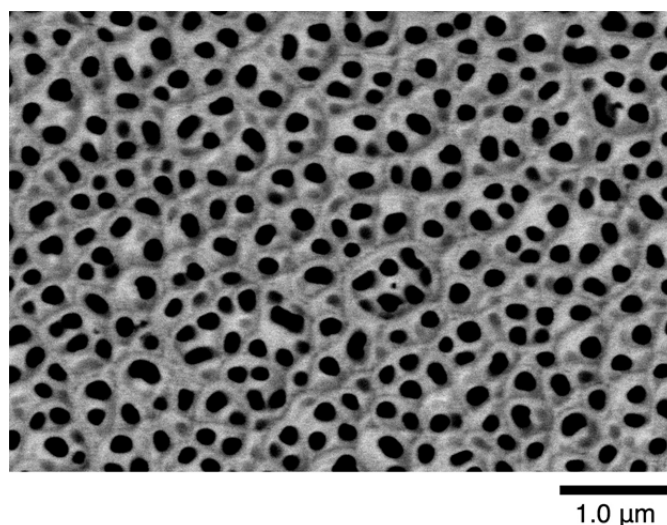


図 13. 平均孔径が 150 nm の多孔質アルミナ膜表面の SEM 像

4. 結言

本研究では、低融点金属である Ga を中間層として導入することで、 Fe_2O_3 コンバージョン負極がクラック形成後も集電体との電気的な接触を維持できるか調査した。30 °C 以上で液体となる Ga は、+0.81 V (vs. Li^+/Li) の電位で、固体である Li_2Ga_7 と固液共存状態となる。液相 Ga が残っている電位領域では Ga と Li_2Ga_7 の間で可逆的に合金・脱合金化反応が進行することがわかった。

Fe_2O_3 の充放電反応は+0.81 V よりも高い電位で起こる。したがって、Ga を液体のまま中間層として利用できることがわかった。Ga の存在下では、 Fe_2O_3 粒子のみの場合に比べ、 Fe_2O_3 の容量が約 4 倍に増加した。液体 Ga が、クラックによって生じた空隙に入り、 Fe_2O_3 と集電体との電子伝導経路として機能することを確認した。

初期数サイクルでは Fe_2O_3 -Ga 複合電極のクーロン効率 PVDF とアセチレンブラックを混合したものに比べ低い値を示したが、固体電池の負極として用いることを想定した場合、どちらが有利となるか今後さらに調査する意義があると考えられる。

Ga は室温でも Fe と合金相を形成するため、Fe-Ga 間の合金化反応が不可逆容量におよぼす影響について調べた。結果として Fe-Ga 間の合金化の影響は無視できることがわかった。 Fe_2O_3 粒子表面における SEI 層の形成や結晶性の Fe_2O_3 粒子が非晶質粒子へ変化する過程が不可逆容量の原因と推察される。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成（2014 年度）の援助を受けて行いました。関係各位に深く感謝致します。

参考文献

1. <http://www.nedo.go.jp>
2. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000).
3. J. García-Martínez edit., “*Nanotechnology for the Energy Challenge*”, p. 162, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2010).
4. A. S. Arico, B. Peter, S. Bruno, J. M. Tarascon, and V. S. Walter, *Nat. Mater.*, **4**, 366 (2005).
5. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008).
6. J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, *Adv. Mater.*, **22**, E170 (2010).
7. 小久見善八, 西尾晃治監修, 「革新型蓄電池のすべて」, p. 99, オーム社 (2011).
8. F. Jiao, J. Bao, and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, A264 (2007).
9. S. Xu, C. M. Hessel, H. Ren, R. Yu, Q. Jin, M. Yang, H. Zhao, and D. Wang, *Ener. Environ. Sci.*, **7**, 632 (2014).
10. J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **176**, 189 (2005).
11. R. D. Deshpande, J. Li, Y-T. Cheng, and M. W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A845 (2011).
12. X. L. Wu, Y. G. Guo, L. J. Wan, and C. W. Hu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16824 (2008).
13. B. T. Hang, I. Watanabe, T. Doi, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **161**, 1281 (2006).
14. A. Ponrouch, P. L. Taberna, P. Simon, and M. R. Palacin, *Electrochim. Acta*, **61**, 13 (2012).
15. H. Okamoto, *Bull. Alloy Phase Diagram*, **11**, 576 (1990).
16. S. Hariharan, K. Saravanan, and P. Balaya, *Electrochem. Solid State Lett.*, **13**, A132 (2010).