

イオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池

^a京都大学大学院エネルギー科学研究科

^b京都大学エネルギー理工学研究所

萩原理加^a、松本一彦^a、野平俊之^b

1. はじめに

二次電池といえば鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などがこれまでに実用化されてきたが、用途の多様化、特に大型化に伴い新たな二次電池の開発が盛んに行われている。近年、国際的に普及が進むハイブリッドカーや電気自動車に加え、再生可能エネルギーから得られる電力の平準化など電力貯蔵網における二次電池の需要もますます増加しており、さらに高性能で安価な二次電池の開発が望まれている。これまでポータブル機器用など小型二次電池では高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池が主流であったが、大型二次電池では高い安全性が要求されるだけでなく、コバルトなど希少金属を大量に使用することが難しい。また、リチウムの天然資源自体にも偏在性があり、今後需要の増加とともにリチウム資源の安定供給が問題視されている。

電力貯蔵用二次電池には、300°C以上の高温で作動するNAS（ナトリウム-硫黄）電池などがすでに商用化されており、希少元素を含まず、高いサイクル特性や耐久性を持つため魅力的な蓄電池といえる。一方で、作動温度が高いことや脆い β -アルミナ固体電解質を使用していることから、安全上の問題が指摘されている。

このような背景から、上述の通り今後の資源的制約が予想されるリチウム二次電池に代わる大型二次電池の有力候補として、ナトリウム二次電池が注目されている¹⁻³。海洋に豊富に存在するナトリウム資源は偏在性がなく、安定した供給が期待され、大型用途として大量に普及しても、市場価格の変動がほとんどない点が大きな特徴である。一方で安全性の向上という観点では現在ナトリウム二次電池の研究に使用されている有機溶媒系電解液には揮発性・可燃性があるため、より熱的安定性に優れた電解液の開発が望まれる。また、電極上に生成するSEI(Solid electrolyte interphase)被膜の熱的安定性が60°C付近であるとされ、電池の発熱や高温での使用に問題が生じることも知られている。

筆者らはこれまでに、様々なイオン液体を用いた安全性の高いナトリウム二次電池を開発してきた。ターゲットとしては車載用や電力貯蔵用などであり、ポータブル機器などとは異って、冷却などの温度調節が必要でなく、むしろより優れた特性を引き出すために高い温度で作動できることを特長としている。筆者らはこのような室温より高く、200°Cくらいまでの温度域を中温域と呼んでおり、イオン液体の特性を十分に生かせる電池作動温度域であると考えている。中温作動の特徴として、高いイオン伝導率や電極反応速度により電池の抵抗が低減されるため、速い充放電が可能であること、室温では使用できなかった材料を使用できることなどが挙げられる。

ここでは、ナトリウム二次電池用イオン液体電解質の開発状況と、筆者らが取り組んできた中温作動ナトリウム二次電池用イオン液体電解液の研究例を紹介する。

2. ナトリウム二次電池用イオン液体電解質の開発状況

表1にこれまでに検討されているナトリウム二次電池用イオン液体電解質の例とそれらのイオン伝導率を示す(イオンの略称を含む)。無機系カチオンだけからなるFSA塩は混合比率によっては低い融点を示し(例えばNa[FSA]-K[FSA]系無機イオン液体の共融温度は61°C)、中温域でナトリウム二次電池用電解液として用いることができる⁴。粘性率が高く、イオン伝導率はそれほど高くないが、ナトリウムイオン分率が高いことでイオン拡散や電極反応が

促進されることにより、優れた充放電特性が期待できる。Na[TFSA]-Cs[TFSA]系の融点はやや高いが⁵、TFSAアニオンの高温での安定性を生かして、より高い温度で作動させられるため、結果としてイオン伝導率も高い値となる。グライムが配位したナトリウムイオンを対カチオンとするFSA塩([Na(glyme)][FSA])やTFSA塩([Na(glyme)][TFSA])は対応するリチウム塩より融点が高いものの、グライムの種類によっては室温付近で液体となり(例えば[Na(G5)][FSA]の融点は41.3°C、[Na(G5)][TFSA]の融点は31.7°C)、ナトリウム二次電池用電解液として用いられることが報告されている^{6,7}。

無機-有機ハイブリッドイオン液体としては、TFSA、FSA、BF₄アニオンのナトリウム塩と

イオン液体 ^a	イオン伝導率 ^b / mS cm ⁻¹
Na[FSA]-K[FSA] ²²	3.3 (90°C、Na[FSA]:K[FSA]=56:44)
Na[TFSA]-Cs[TFSA] ³⁹	12.1 (150°C、Na[TFSA]:Cs[TFSA]=10:90)
Na[FSA]-[C ₂ C ₁ im][FSA] ¹²	5.4 (25°C、Na[FSA]-[C ₂ C ₁ im][FSA]=30:70)
Na[FSA]-[C ₃ C ₁ pyrr][FSA] ³⁸	1.9 (25°C、Na[FSA]-[C ₃ C ₁ pyrr][FSA]=30:70)
Na[TFSA]-[C ₂ C ₁ im][TFSA] ⁹	3.9 (25°C、0.7 M Na[TFSA])
Na[TFSA]-[C ₄ C ₁ pyrr][TFSA] ¹¹	2.5 (25°C、0.5 M Na[TFSA])
Na[TFSA]-[C ₃ C ₁ pyrr][FSA] ¹⁶	2.4 (25°C、1 mol kg ⁻¹ Na[TFSA])
Na[BF ₄]-[C ₂ C ₁ im][BF ₄] ¹⁰	8.0 (20°C、0.75 M Na[BF ₄])
[Na(G5)][TFSA] ⁶	0.61 (30°C)

^aC₂C₁im⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium, C₃C₁pyrr⁺: N-methyl-N-propylpyrrolidinium, C₄C₁pyrr⁺: N-butyl-N-propylpyrrolidinium, FSA⁻: bis(fluorosulfonyl)amide, TFSA⁻: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, G5: pentaglyme.

表1 ナトリウム二次電池用イオン液体電解質のイオン伝導率^{12,15,38}

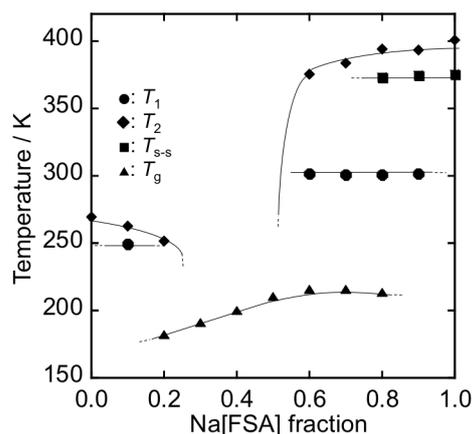


図1 Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系状態図¹².
T₁: 融解開始点、T₂: 融解終了点、
T_{ss}: 固相-固相転移点、T_g: ガラス転移点。

有機カチオンの塩を混合した系が報告されているが⁸⁻¹⁶、TFSA や BF_4 塩では液相線温度が下がらず、Na 塩分率の低い範囲でのみ室温で液体となる場合が多い（例えば $\text{Na}[\text{TFSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ 系では $\text{Na}[\text{TFSA}]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]=20:80$ 付近が室温で液体となる $\text{Na}[\text{TFSA}]$ 分率の限界⁹⁾。図 1 に $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ 系の状態図を示す¹²。FSA 塩は $\text{Na}[\text{FSA}]$ と有機イオン液体の混合による液相線温度の低下が顕著であり、様々な有機カチオンの場合において、広い混合比率で室温を含む温度域で液相が得られる。

ナトリウム塩との混合比にもよるが、同じ組成で比較した場合、一般的にイミダゾリウム系イオン液体が低粘性を与えやすく、イオン伝導率は高いが、電気化学安定性ではピロリジニウム系イオン液体に劣る場合が多い。例えば粘性率が低いイミダゾリウム系イオン液体ではイオン伝導率が比較的高く、 $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}] = 30:70$ (モル比) の組成で 25°C において 5.4 mS cm^{-1} 、 90°C で 31 mS cm^{-1} という値を持つ。有機溶媒系電解液である $\text{NaClO}_4\text{-PC}$ 系は 25°C で、最大でも 5.2 mS cm^{-1} であり¹⁷、 90°C における中温作動がイオン伝導率という観点から有利である。

電池用電解質として、イオン伝導性が高いことは必須条件であるが、電池を高電圧化するためには広い電気化学窓を持つこと（高い酸化還元耐性）も重要である。図 2 に三電極式ビーカーセルを用いて、 $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ (30:70(モル比)) のカソードリミット（還元耐性）とアノードリミット（酸化耐性）を室温で調べた結果を示す。アノードリミットはグラッシカーボン上で $5.2 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ 付近であるが、正極集電体として利用されるアルミニウム上では $6.0 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ まで有意な酸化電流は観測されなかった。これはアルミニウム表面に不働態被膜が形成し、金属アルミニウムの表面が保護されているからであると考えられる。カソードスキャンではわずかに析出過電圧はあるものの、 $0 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ 付近において金属ナトリウムの析出が観測され、電位走査方向を反転した後は溶解に対応する電流ピークが見られた。また、このときの金属ナトリウム析出溶解のクーロン効率率は 50% 以下であった。さらに、金属ナトリウムの析出溶解効率の温度依存性をコインセル（作用極：銅版、

対極：金属ナトリウム）を用いて評価した。筆者らの経験から、一般的にコインセルの場合の方が、ビーカーセルの場合より高い析出溶解効率が見られることがわかっている。 $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ (30:70(モル比)) を電解液として、電流密度 1.0 mA cm^{-2} で 1.0 C cm^{-2} の金属ナトリウムを析出させた後、セル電圧が 0.5 V になるまで 0.2 C cm^{-2} のナトリウム金属溶解と析出を繰り返し、アノード電気をカソード電気で除することによって析出溶解効率

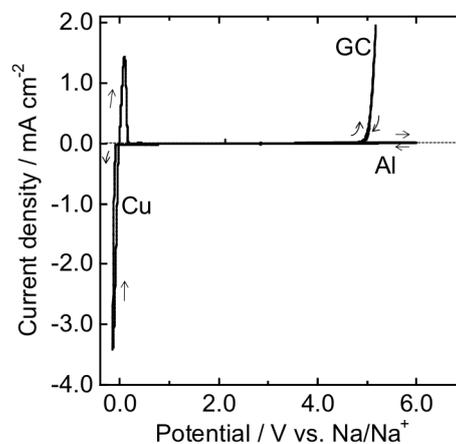


図 2 $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FSA}]$ (30:70(モル比)) イオン液体中における各種電極のサイクリックボルタモグラム、温度： 25°C 、電位走査速度： 5 mV s^{-1} ¹²。

を得た。この測定の結果得られた析出溶解効率 η は 90°C において 96%であり、 25°C において得られた 69%を大きく上回った。高温でより顕著になる不純物やイオン液体と金属ナトリウムの反応よりも、デンドライト成長の抑制によって集電体から脱落するデッドナトリウムの量が減少したことがその原因であると思われる。

アミド系イオン液体の還元安定性についてはこれまでに様々な議論がある。筆者らはナトリウム系におけるイオン液体の還元安定性を調べるため、金属ナトリウムとの反応性を FSA 系イオン液体と TFSA 系イオン液体で比較した¹⁸。例えば

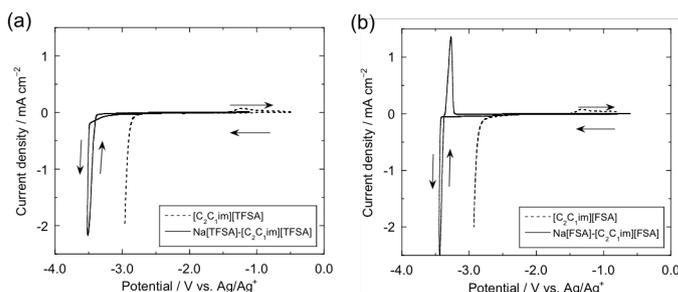


図3 (a) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10:90(モル比)) と (b) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90(モル比))中における金属ナトリウムの析出溶解挙動。(温度: 25°C 、スキャンレート: 5 mV s^{-1})¹⁸。

Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] と Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] 中におけるナトリウム金属の析出溶解挙動を比較すると図3のようになり、FSA系の方がより高い可逆性を示す。また化学的な安定性を評価するため、ナトリウム塩として Na[FSA]と Na[TFSA]、有機イオン液体として [C₂C₁im][FSA]と [C₂C₁im][TFSA]を用い、これらを表2に示すような割合で混合して、得られたイオン液体に

4週間金属ナトリウムを浸漬させ、目視による色の変化と紫外可視分光スペクトルの変化を調べた。図4に(III) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90(モル比))と(IV) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA]

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
C ₂ C ₁ im ⁺	FSA ⁻ 100%	TFSA ⁻ 100%	FSA ⁻ 90%	TFSA ⁻ 90%	FSA ⁻ 90%	TFSA ⁻ 90%	TFSA ⁻ 99%
Na ⁺	-	-	FSA ⁻ 10%	TFSA ⁻ 10%	TFSA ⁻ 10%	FSA ⁻ 10%	FSA ⁻ 1%
目視による色の変化	無し	強い	無し	強い	無し	無し	弱い
紫外可視分光スペクトルの変化	わずか	大きい	無し	大きい	無し	無し	わずか

表2 目視と紫外可視分光法によるナトリウム二次電池用イオン液体電解質と金属ナトリウムの反応性確認の結果¹⁸。

場合の外観の変化を比較する。この実験の結果、少量でも FSA アニオンが存在すると金属ナトリウムに対するイオン液体の安定性は大きく向上することが分かった。また、Na⁺が存在する場合の方が、存在しない場合より高い安定性を示した。電気化学インピーダンス解析の結果から、FSA系イオン液体ではイオン液体と金属ナトリウムの反応が遅い(あるいはある段階で止まる)のに対して、TFSA系イオン液体では反応が進行し続けることが示されている。リチ

ウム系において FSA⁻を含むイオン液体は還元に対して比較的安定であり、グラファイトへの Li⁺挿入も可能であることが報告されているが^{19,20}、FSA アニオンが還元分解された際に生成する表面被膜の安定性がこのような挙動に影響していることが示唆されている²¹。ナトリウム系でも同様の議論ができると考えられ、電極表面の被膜の安定性が FSA 系イオン液体の還元安定性に影響していることも一因であろう。

3. 中温域における電極材料の充放電挙動

これまでに筆者らの研究室で検討されているイオン液体を用いたナトリウム二次電池用正極材料は、層状酸化物 NaCrO₂^{13,22-24}、ピロリン酸鉄系材料 Na₂FeP₂O₇²⁵⁻²⁷ と Na_{1.56}Fe_{1.22}P₂O₇²⁸、バナジウムリン酸系材料 NaVOPO₄²⁹ などである。資源的な制約からの脱却に焦点を当てているナトリウム二次電池では、正極材料においても希少金属を用いない戦略が重要なポイントの一つであり、鉄を用いる正極材料は魅力的な候補である。一方で、室温では十分な性能を発揮できない鉄系材料も多く、イオン液体を用いた中温域における電池作動でこの点を改善できれば大きなメリットとなる。以下ではイオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池用正極材料の例として Na₂FeP₂O₇を紹介する。

Na₂FeP₂O₇は Na⁺拡散パスが三次元的に存在し、高い Na⁺の移動度が期待される正極材料で、理論容量は 97 mAh g⁻¹ (Fe(II)/Fe(III)の反応であると仮定した場合) である^{30,31}。ここではナトリウム金属を対極として、Na₂FeP₂O₇を導電助剤であるアセチレンブラックと結着剤である PTFE と混練することで得られたシートを正極として評価を行った。Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA](20:80(モル比)) イオン液体を電解液として得られた 90°C における Na₂FeP₂O₇ 正極の充放電曲線を図 5 に示す²⁷。比較的遅い充放電レートである 10 mA g⁻¹において、25°Cで可逆容量は 90 mAh g⁻¹であるが 90°Cにおいて 94 mAh g⁻¹となり、ほぼ理論容量通りの放電容量が得られた。in-situ X 線回折測定の結果から、90°Cにおける充放電中に新たなピークの出現や消失はなく、ピークシフトと強度

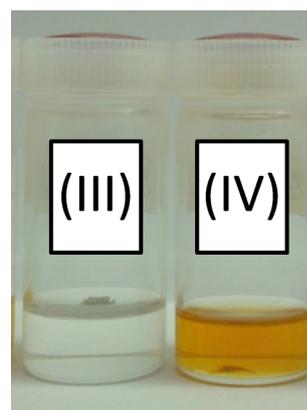


図 4 (III) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90(モル比)) と (IV) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10:90(モル比)) に 4 週間金属ナトリウムを浸漬させたときの变化¹⁸。

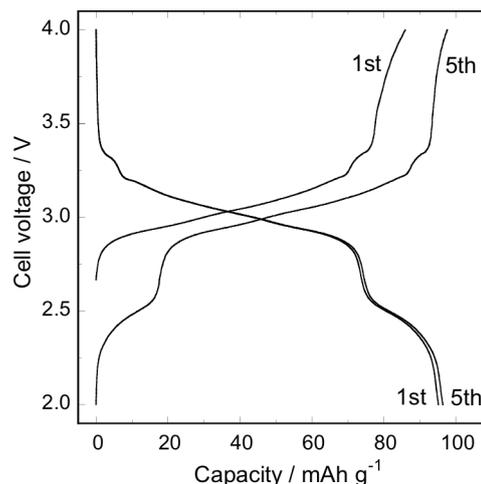


図 5 Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA](30:70(モル比)) イオン液体電解質を用いた Na/Na₂FeP₂O₇ セルの 90°C における充放電曲線 (充放電レート: 10 mA g⁻¹. カットオフ電圧: 2.0–4.0 V)²⁷。

変化のみが観測され、室温系で報告されている通り固溶体形成に基づくナトリウムイオンの吸蔵放出が起こっていることがわかった。ピロリジニウム系である Na[FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA]系とイミダゾリウム系である Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]を比較すると、イミダゾリウム系イオン液体を用いた場合の方が高いレート特性が得られることがわかっている。この理由については電解液中でのナトリウムイオン伝導率の違い、または界面での電気化学反応に有機カチオンの構造が影響している可能性があるが、詳細は検討中である。Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]を電解液として、90°Cにおいてレート特性の Na[FSA]分率依存性を調べた結果を図6に示す。最も Na[FSA]分率が高い 50 mol%において最も優れたレート特性が得られており、4000、8000、20000、40000 mA g⁻¹でそれぞれ放電容量 94、89、77、56 mAh g⁻¹という極めて良好なレ

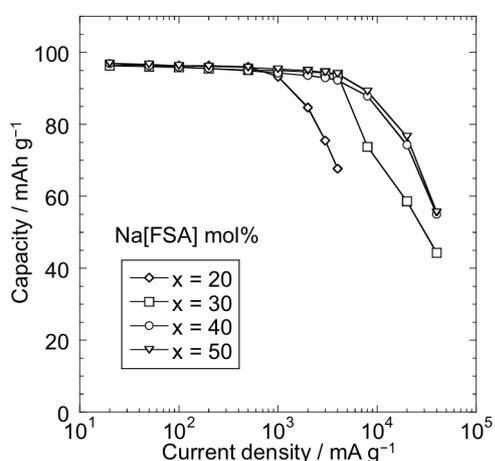


図6 Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30:70(モル比)) イオン液体電解質を用いて、Na[FSA]分率を変化させた際に Na/Na₂FeP₂O₇ セルが示す放電レート特性 (充電レート: 10 mA g⁻¹. カットオフ電圧: 2.0–4.0 V) ²⁷.

ート特性が得られた。電解液中でナトリウムイオンの移動を支配しているのはナトリウムイオン伝導率である。一般的にアルカリ金属塩を有機イオン液体に加えると粘性率の増加とともにイオン伝導率が低下するため、Na[FSA]分率が低い方がイオン伝導率は高い。一方で、ナトリウムイオンの輸率は Na[FSA]分率が高くなると増加する傾向がある。結果として、イオン伝導率と輸率の積で表されるナトリウムイオン伝導率は、あるナトリウムイオン分率で最大値を示す。筆者らが見積もった Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系のナトリウムイオン伝導率はナトリウムイオン分率が 0.3 か 0.4 付近に最大値を持つが、実際には最もナトリウムイオン分率が高い 0.5 で最も優れたレート特性が得られたことから、電解液中のナトリウムイオン伝導率がこの系全体のレート特性を支配し

ているわけではないことが示唆された。90°Cにおいて、電流密度 1000 mA g⁻¹で Na₂FeP₂O₇ 正極のサイクル特性を調べたところ、1500 サイクル直後の容量保持率は 93%、平均クーロン効率 は 99.9%であり、この材料が 90°Cでも高い耐久性を持つことが示された。

4. おわりに

本稿ではイオン液体を用いたナトリウム二次電池とその中温作動について述べた。リチウム二次電池と比較して資源的に制約の少ないナトリウム二次電池は、ユニークな特徴を持つイオン液体を電解質として用いることで、さらに優位性を高めることができると考えられる。ここでは詳しく述べなかったが、負極材料としてもスズ系合金や^{32, 33}、ハードカーボン³⁴、酸化チタン^{35, 36}、Sn₄P₃³⁷などがイオン液体系で中温作動することが確認されている。今後さらなる基礎データの蓄積や電極材料の開発が必要とされるが、大型二次電池の普及に伴い、イオン液体

電解質を用いたナトリウム二次電池が、実用化に向けて有力な候補となることを期待する。

謝辞

本研究の一部は、JST-ALCA プログラムの支援、および文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェクト)を受けて行われた。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11636-11682.
- 2) A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson and M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2361-2369.
- 3) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 947-958.
- 4) K. Kubota, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 3142-3146.
- 5) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto and T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 355-358.
- 6) S. Terada, T. Mandai, R. Nozawa, K. Yoshida, K. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11737-11746.
- 7) T. Mandai, R. Nozawa, S. Tsuzuki, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 15072-15085.
- 8) L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A536-A543.
- 9) D. Monti, E. Jonsson, M. R. Palacin and P. Johansson, *J. Power Sources*, 2014, **245**, 630-636.
- 10) F. Wu, N. Zhu, Y. Bai, L. B. Liu, H. Zhou and C. Wu, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 21381-21386.
- 11) S. A. M. Noor, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 2013, **114**, 766-771.
- 12) K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **265**, 36-39.
- 13) C. S. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Okamoto, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **269**, 124-128.
- 14) M. Forsyth, H. Yoon, F. F. Chen, H. J. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Armand and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 4276-4286.
- 15) K. Matsumoto, R. Taniki, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A1409-A1414.
- 16) H. Yoon, H. J. Zhu, A. Hervault, M. Armand, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12350-12355.
- 17) K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita and T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, 2013, **223**, 175-182.
- 18) T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai and K. Nitta, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9628-9636.
- 19) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 658-662.

- 20) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 1308-1313.
- 21) I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu and D. P. Abraham, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19661-19671.
- 22) A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2012, **209**, 52-56.
- 23) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2013, **237**, 52-57.
- 24) C. S. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2013, **238**, 296-300.
- 25) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, C. S. Ding, T. Yamamoto and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, 2014, **133**, 583-588.
- 26) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, Y. Orikasa and Y. Uchimoto, *J. Power Sources*, 2014, **246**, 783-787.
- 27) C. Y. Chen, T. Kiko, T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Power Sources*, 2016, **332**, 51-59.
- 28) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A176-A180.
- 29) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A2093-A2098.
- 30) P. Barpanda, T. Ye, S. Nishimura, S. C. Chung, Y. Yamada, M. Okubo, H. S. Zhou and A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, 2012, **24**, 116-119.
- 31) T. Honma, T. Togashi, N. Ito and T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2012, **120**, 344-346.
- 32) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2012, **217**, 479-484.
- 33) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2013, **237**, 98-103.
- 34) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **246**, 387-391.
- 35) C. S. Ding, T. Nohira and R. Hagiwara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 30770-30776.
- 36) C. S. Ding, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 20767-20771.
- 37) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara and H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1139-1143.
- 38) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 7648-7655.
- 39) T. Nohira, T. Ishibashi and R. Hagiwara, *J. Power Sources*, 2012, **205**, 506-509.