

連携記事

ポストリチウムイオン電池用鉄系正極活物質の グランドデザイン

Grand Design of Iron-based Cathodes for Post Li-ion Batteries

岡田重人 九州大学
Shigeto Okada 先導物質化学研究所
教授

はじめに

1980年代後半金属リチウムを負極とする金属リチウム二次電池がMoli エナジー社から市販化された。そこで使われた正極は MoS_2 に代表される二次元層状遷移金属硫化物である。二次元層状構造の間隙、いわゆるファンデルワールスギャップと呼ばれる結晶内の二次元空間がゲストであるリチウムを高密度に収容し、その電荷補償を活性中心である遷移金属の価数変化が担うことで可逆なインターカレーションホストとして機能する。市販化後まもなく、デンドライトショートに起因する発火発熱事故が技術的にクリアできず、製造中止に追い込まれたが、 MnO_2 や V_2O_5 等の遷移金属酸化物を正極にした金属リチウム二次電池は、小型高電圧コイン電池として現在も数社から市販されており、デジカメやスマートフォン等のメモリバックアップ用途として小規模ながら市場に生き残っている。

日の目を見なかった二次元層状遷移金属硫化物を第一世代正極とすれば、第二世代正極に位置付けられるのは、炭素系負極を用いてデンドライト短の抑制と充放電効率の改善を達成したりチウムイオン電池用4 V含リチウム遷移金属酸化物 LiCoO_2 ¹⁾、 LiNiO_2 ²⁾、 LiMn_2O_4 ³⁾の一群で、負極が金属リチウムから黒鉛等の炭素系負極に置き換わったことに対応して、正極にはリチウムをあらかじめ内包した組成を有することが必要不可欠な前提条件となった。これら第二世代正極は1991年にリチウムイオン電池が市販化されてから4半世紀が経過した現在でも市販リチウムイオン電池用正極の主流として市場で広く使われている。

しかし、これらの第二世代正極に共通する本質的課題とし

て、以下の3点がある。

- ① レア金属化合物であること→高価な材料コストと環境負荷
- ② 酸化物であること→熱的安定性（満充電時の酸素脱離）
- ③ 3価/4価レドックス系であること→化学的安定性（4価異常原子価状態）

これら経済性、安全性の問題は、リチウムイオン電池の用途が携帯電話等の小型携帯情報機器に限られている場合にはさほど大きな問題ではなかったが、昨今、リチウムイオン電池が、電気自動車等の移動体用電源、グリッドストレージ等の定置型電源へと大型化するにつれ、深刻化しつつあり、もはや見過ごせない状況になっている。なぜなら、大型化するほど、経済性に関しては、電池トータルコストに占める材料費の比率が高まり、安全性に関しては、電池の発熱（電池体積に比例）と放熱（電池表面積に比例）の熱収支のマージンが減り、熱暴走モードに突入するリスクが指数関数的に増すためである。例えば小型携帯機器等に使われている1本13 Wh (= 3.7 V × 3600 mAh) の18650円筒型リチウムイオン電池の発火事故率が仮に1 ppmとしたとき、このリチウムイオン電池の1230本分の組電池で16 kWhの電気自動車(i-MiEV)を動かそうとすると、発火事故率は0.1%に跳ね上がる計算になる。電気自動車の本格普及に向け、第二世代遷移金属酸化物正極の上記欠点克服は喫緊の課題で、第三世代正極活物質の開発競争が国内外、産官学軍に渡って活発化しているゆえんである。本稿では、ポストリチウムイオン電池用鉄系正極活物質の研究開発の一端を紹介する。

2 革新的次世代正極材料に向けたグランドデザイン

(1) レアメタル→レアメタルフリー

地殻中での各元素の埋蔵量比 (図1) から明らかなように、電池が大型化するにつれ、環境負荷低減、コスト低減の観点から、正極材料の主流が徐々にCo→Ni→Mn→Feへと

シフトせざるを得ない宿命にある。代表的鉄系正極活物質の報告例 (表1) の中でも第三世代ポリアニオン正極の最有力候補としてすでに電気自動車への搭載が進んでいるオリビン型 LiFePO_4 ^{4,5)} は、遷移金属の中でも最も安価な鉄の2価/3価レドックス系で熱的にも化学的にも安定なリン酸ポリアニオン正極のため、上述した①～③の懸念をすべてクリアしている。しかし、リン酸基の分子量が足を引っ張り、その理論

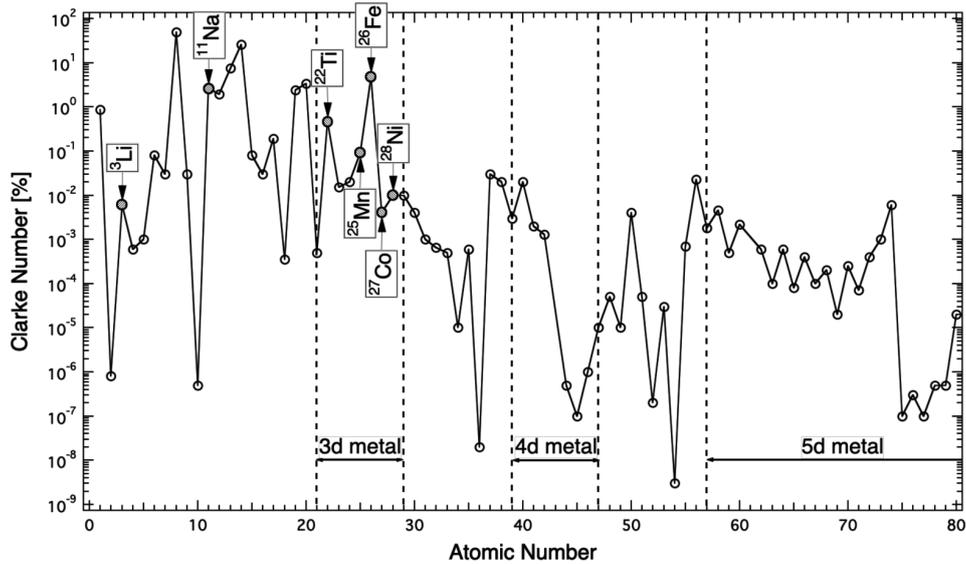


図1 地殻中の各元素の存在比

表1 代表的鉄系正極活物質の報告例

公開年	正極活物質	アニオン	平均放電電圧	理論エネルギー密度	結晶構造
1977	FePS_3	S^{2-}	1.7 V	249 Wh/kg	Layer
1978	FeOCl	$\text{O}^{2-}, \text{Cl}^-$	2.3 V	574 Wh/kg	Layer
1980	FeS_2	S^{2-}	1.6 V	(1430 Wh/kg)	Pyrite
1982	Fe_2O_3	O^{2-}	1.4 V	470 Wh/kg	Defect spinel
1982	Fe_3O_4	O^{2-}	1.5 V	521 Wh/kg	Spinel
1982	FePc	Phthalocyanine	1.6 V	—	Lamellar
1984	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$(\text{MoO}_4)^{2-}$	3.0 V	271 Wh/kg	NASICON
1986	LiFe_3O_8	O^{2-}	1.4 V	453 Wh/kg	Spinel
1987	$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	$(\text{WO}_4)^{2-}$	3.0 V	188 Wh/kg	NASICON
1989	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{SO}_4)^{2-}$	3.6 V	482 Wh/kg	NASICON
1990	FeMoO_4Cl	$(\text{MoO}_4)^{2-}, \text{Cl}^-$	3.4 V	363 Wh/kg	Layer
1994	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$(\text{PO}_4)^{3-}$	2.8 V	360 Wh/kg	NASICON
1995	FePO_4	$(\text{PO}_4)^{3-}$	3.0 V	533 Wh/kg	Quartz/Amorphous
1996	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$	$(\text{AsO}_4)^{3-}$	2.7 V	263 Wh/kg	NASICON
1997	LiFePO_4	$(\text{PO}_4)^{3-}$	3.3 V	561 Wh/kg	Olivine
1997	FeF_3	F^-	3.1 V (2V)	736 Wh/kg (1422 Wh/kg)	Perovskite
1999	$\beta\text{-FeOOH}$	$\text{O}^{2-}, \text{OH}^-$	2 V	603 Wh/kg	2x2 Channel
2001	Li_3FeO_4	O^{2-}	2.4 V	416 Wh/kg	Anti-fluorite
2002	FeBO_3	$(\text{BO}_3)^{3-}$	1.5 V	351 Wh/kg	Calcite
2004	NaFeO_2	O^{2-}	3.3 V	798 Wh/kg	Layered rocksalt
2005	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	2.8 V	463 Wh/kg	Wurtzite
2008	FeOF	$\text{O}^{2-}, \text{F}^-$	1.5 V	(1328 Wh/kg)	Rutile
2014	$\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$(\text{SO}_4)^{2-}$	3.8 V	456 Wh/kg	Alluaudite

* ()内の値はコンバージョン反応時の理論値、網掛けはNaに対してもホスト機能を発現する系を示す

エネルギー密度は561 Wh/kg (= 170 mAh/g × 3.3 V) にとどまり、スピネル型LiMn₂O₄ (596 Wh/kg = 149 mAh/g × 4 V) 等、第二世代遷移金属酸化物正極には及ばない。その後、ReO₃型構造をもつFeF₃⁶⁾ (735 Wh/kg = 237 mAh/g × 3.1 V) 等フッ化物系正極やNa負極に対して4 V近い高電圧を示すAlluaudite型Na₂Fe₂(SO₄)₃⁷⁾ (456 Wh/kg = 120 mAh/g × 3.8 V) などが報告されている。

(2) リチウムホスト→ナトリウム、多価カチオンホスト

図1にも示したように、元素戦略的見地から、電池のレアメタルフリー化に際しては、正極では脱Co、負極では脱Liが不可避となる。現在、日本における夜間の余剰発電量は約7億kWhでこれは、国内全自動車登録台数分4500万台をすべてi-MiEV (16 kWh) に置き換えた場合にこれらを丸ごと夜間充電できる電気量に相当する。一方、この電気量を、理論容量3.8 Ah/g × 3.6 V = 13.7 Wh/gのリチウム金属で賄うためには、約6万t (全世界のリチウム年産量の3倍弱) のリチウムが必要になるため、全世界でリチウムイオン電池によってロードレベリングを始めると途端にリチウム資源が足りなくなることが予想され、すでに2016年には、炭酸リチウムの原料価格が3倍以上高騰した。特に、リチウム資源を地球の裏側の南米や政治的リスクのある国からの輸入に頼らざるを得ない日本では、NaS電池のように、夜間電力貯蔵を最終的にはリチウムより3桁資源埋蔵量の多いナトリウムに積極的に置き換えていかなくてはならない事情がある。また、環境負荷とは別の観点、つまりエネルギー密度の一挙倍増を狙ってLi⁺からCa²⁺やMg²⁺さらにはAl³⁺の多価カチオン電池の開発をめざす動きもある。比重容量密度で3.86 Ah/gのリ

チウムに勝る金属負極は他に存在しないが、その比容積容量密度は2.05 Ah/ccに過ぎない。例えば、二価マグネシウム電池の場合、その酸化反応 (Mg → Mg²⁺ + 2e⁻) で供給される電気的比重理論容量密度、比容積理論容量密度はそれぞれ2.20 Ah/g、3.83 Ah/ccで、比容積理論容量密度に関していえばリチウムの2倍近い値となる。さらに3価アルミニウム電池の場合では、その酸化反応 (Al → Al³⁺ + 3e⁻) で供給される電気的比重理論容量密度、比容積理論容量密度は、それぞれ2.98 Ah/g、8.05 Ah/ccとなり、比容積理論容量密度はリチウムの4倍近い値となるためである。

(3) 辺・面共有骨格構造→頂点共有骨格構造

代表的鉄系正極活物質を結晶構造と共にリストした表1のうち、網掛けのものは、リチウムの約2倍のイオン体積を持つナトリウムに対してもインターカレーションホストとして機能するものである。これまでに知られているNaインターカレーションホストは、いずれも面共有や辺共有骨格ではなく、三次元の拡散パスと大きなボトルネックを有する頂点共有骨格を共通もっている (図2)。

頂点共有骨格の典型例としてガラス構造がある。その利点は、下記4点である。

- ① 結晶体では合成不可能な組成体が合成可能な場合があること (但し、求める組成がガラス化可能領域であることが前提となる)
- ② ガラス化により、頂点共有骨格化、低密度化しLiのイオン拡散に有利なこと
- ③ 熔融法より合成するため、反応性の低い安価酸化物原料が使用可能なこと
- ④ 焼成過程不要のため、短時間合成が可能なこと

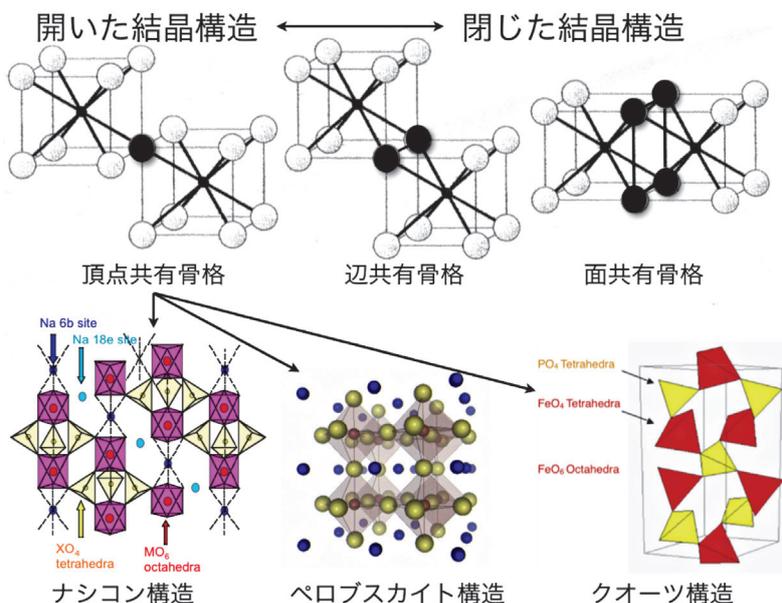


図2 頂点共有骨格を有する結晶構造例

実際、非晶質化によって、正極特性が向上した実例として、 V_2O_5 の容量が $147 \text{ mAh/g} \rightarrow 180 \text{ mAh/g}^{(8)}$ に、 Cr_2O_3 の容量が $123 \text{ mAh/g} \rightarrow 142 \text{ mAh/g}^{(9)}$ に、 MnO_2 の容量が $265 \text{ mAh/g} \rightarrow 278 \text{ mAh/g}^{(10)}$ に改善されたとの報告がある。特にリン酸系ポリアニオンはリン酸自体がネットワークフォーマーとして機能するため、安価ながら反応不活性で通常は鉄源に使いにくい Fe_2O_3 から、原料混合過程、焼成過程を経ることなく、熔融還元によってオリビン組成の非晶質体を短時間溶融一段プロセスで得ることができ、製造時間、製造コストの削減が図れるメリットがある¹¹⁾。

(4) 酸化物→硫化物、リン化物、水素化物、フッ化物

酸化物のメリットは大気中で合成でき、大気中で安定であることであるが、満充電状態では 150°C 付近から酸素ガスの脱離が始まり、これが電解液の酸化発熱のトリガーとなる点が電池安全性の大きなネックとなっている。ポリアニオン系正極はヘテロ元素と酸素の強固な共有結合で酸素脱離を抑制することで熱安定性が改善されているが、そもそも酸素をはじめから内包しない正極なら、電解液の酸化発熱開始温度と酸化発熱総量の低減が期待される。さらに、非酸化物系正極の中でも近年特にフッ化物が注目を集めているのはフッ素の電気陰性度が大きいためにフッ化物ベースで分子設計するとイオン結合性が強まり高電圧化が期待できる点にある(図3)。また、フッ素は一価アニオンのために、 ABX_3 型ペロブス

カイト構造の許容条件[式(1)]を満たす許容因子 t を与えるBカチオンがFeやV等、3d遷移金属に多数存在する点も魅力である。

$$t = (12 \text{ 配位Aカチオン半径} + \text{アニオン半径}) / \{\sqrt{2} \times (6 \text{ 配位Bカチオン半径} + \text{Xアニオン半径})\} \sim 1 \dots\dots (1)$$

これは、一価アルカリ金属LiがAカチオンに入るとペロブスカイト許容因子 $t \sim 1$ を満たす5価のBカチオンが事実上存在しない酸化物ペロブスカイト $LiMO_3$ との最大の違いである。

(5) インターカレーション系→コンバージョン系

表2、表3、および表4は、 MX_m 型の鉄化合物、マンガニ化

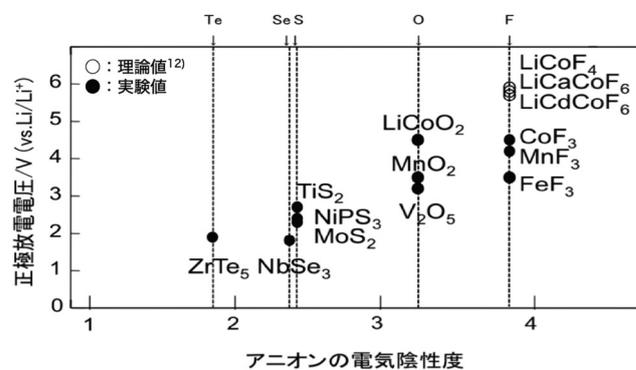


図3 正極放電電圧とアニオンの電気陰性度の相関¹²⁾

表2 二元系鉄化合物正極のギブスエネルギーから求めた全放電反応の対Li平均放電電圧と理論容量および理論エネルギー密度

FeX_m	$\Delta G_f^{(13)}$	理論平均放電電圧	理論容量	理論エネルギー密度
FeF_3	-972 kJ/mol	2.742 V	712 mAh/g	1952 mWh/g
FeS_2	-160 kJ/mol	1.861 V	893 mAh/g	1662 mWh/g
Fe_2O_3	-742 kJ/mol	1.631 V	1007 mAh/g	1642 mWh/g
Fe_4N	-3.722 kJ/mol	0.432 V	338.7 mAh/g	146 mWh/g

表3 二元系マンガニ化合物正極のギブスエネルギーから求めた全放電反応の対Li平均放電電圧と理論容量および理論エネルギー密度

MnX_m	$\Delta G_f^{(13)}$	理論平均放電電圧	理論容量	理論エネルギー密度
MnF_3	-1000 kJ/mol	2.647 V	719 mAh/g	1903 mWh/g
MnS_2	-225 kJ/mol	1.692 V	900 mAh/g	1523 mWh/g
Mn_2O_3	-881 kJ/mol	1.431 V	1018 mAh/g	1457 mWh/g
Mn_4N	-105 kJ/mol	0.083 V	459 mAh/g	38 mWh/g

表4 二元系コバルト化合物正極のギブスエネルギーから求めた全放電反応の対Li平均放電電圧と理論容量および理論エネルギー密度

CoX_m	$\Delta G_f^{(13)}$	理論平均放電電圧	理論容量	理論エネルギー密度
CoF_3	-719 kJ/mol	3.617 V	694 mAh/g	2510 mWh/g
CoS_2	-146 kJ/mol	1.898 V	871 mAh/g	1653 mWh/g
CoO	-214 kJ/mol	1.802 V	715 mAh/g	1288 mWh/g
Co_3N	-34 kJ/mol	0.326 V	421 mAh/g	137 mWh/g

化合物およびコバルト化合物が、 $n\text{Li} + \text{MX}_m \rightleftharpoons \text{M} + n\text{LiX}_{m/n}$ というコンバージョン放電反応を完了するまでの対Li平均放電電圧をギブス自由エネルギー $\Delta G = n \Delta G_f(\text{LiX}_{m/n}) - \Delta G_f(\text{MX}_m) = -nEF$ から算出したものであるが、この表から、フッ化物系正極はコンバージョン正極として、高電圧高エネルギー密度の高い潜在能力を秘めていることが推測できる。コンバージョン系正極活物質には、インターカレーション系とは異なり、正極構造内にリチウムの拡散パスや収容サイトとなるファンデルワールスギャップ等を内包する必要も、レドックス対となる遷移金属を内包する制約もないため、従来の正極活物質探索指針が通用しない。懸念されるのは、コンバージョン反応により、宿主構造が完全に組み替えられ、大きな体積変化が不可避になるため、充放電サイク

ルの可逆性に乏しく、また大きな充放電過電圧により充放電エネルギー効率がインターカレーション系に比べ見劣りする点である。合金負極のサイクル特性改善に劇的な効果が報告されているイミド系やアクリル系のような剛直なバインダーにより、コンバージョン系正極のサイクル性が今後改善されていくことが期待される。

図4に、 FeF_3 を3Li放電深さのコンバージョン反応領域まで放電させたときの充放電サイクルを示す¹⁴⁾。また、最近ではリチウムだけでなく、ナトリウムに対しても FeF_3 ¹⁵⁾や FeOF ¹⁶⁾、 FeS_2 ^{17,18)}でコンバージョン反応が見つかるなど、高コストパフォーマンスを追求する試行錯誤が行われている(図5)。

(6) コンバージョン反応→逆コンバージョン反応

式2で表される FeF_3 のコンバージョン反応がもし可逆な

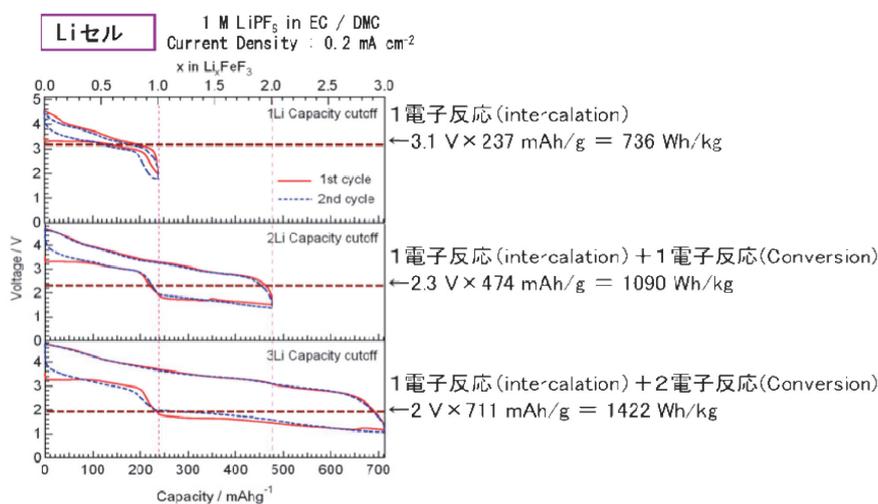


図4 FeF_3 の対Li深深度充放電特性¹⁴⁾

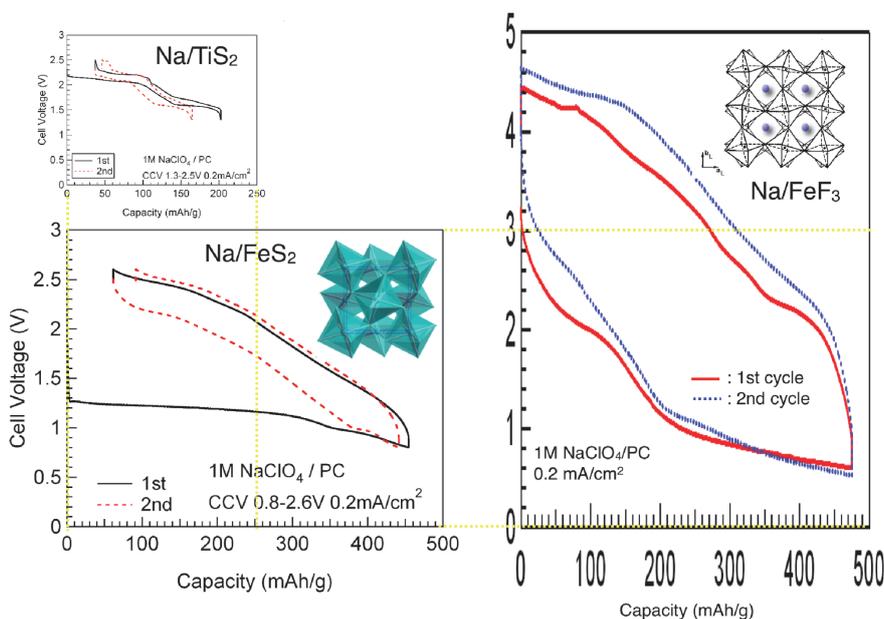
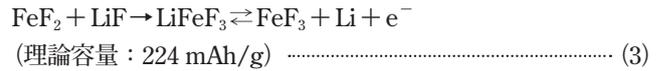


図5 コンバージョン系 Na/FeF_3 およびコンバージョン系 Na/FeS_2 の充放電特性¹⁸⁾

ら、左辺原系の放電ではなく、右辺生成系を初期状態にしてここから初期充電で電池反応をスタートさせる逆コンバージョン反応も可能なはずである。



それが可能ならば、合成に手間のかかるFeF₃を使うことなく、Feと3LiFの混合物を正極にし、これを充電することでLiFは犠牲塩として電池系内へのLi供給源となり、炭素負極とのリチウムイオン電池を組むことが可能となる。これまでのところ、まだ室温で式(2)の3電子反応の逆コンバージョンに成功した例はないが、70℃高温下の充放電で成功した報告は既にある¹⁹⁾。また、韓国のグループ²⁰⁾はFeF₂とLiFの混合正極で1電子反応ながら式(3)に示す可逆反応に成功している。



また、我々のグループ²¹⁾では、この反応を応用し、式(4)に示す可逆反応に成功している。



このFeO + LiF混合正極のエネルギー密度は、1電子反応ながらLiFePO₄より30%以上も多い712 Wh/kgに達し、これまでに報告されているインターカレーション鉄系正極の中では最も大きな値となっている(図6)。このような犠牲塩を使った混合正極を検討する利点としては、表5の網掛けに示すような未だ合成報告例のない組成の正極特性を代用正極として調

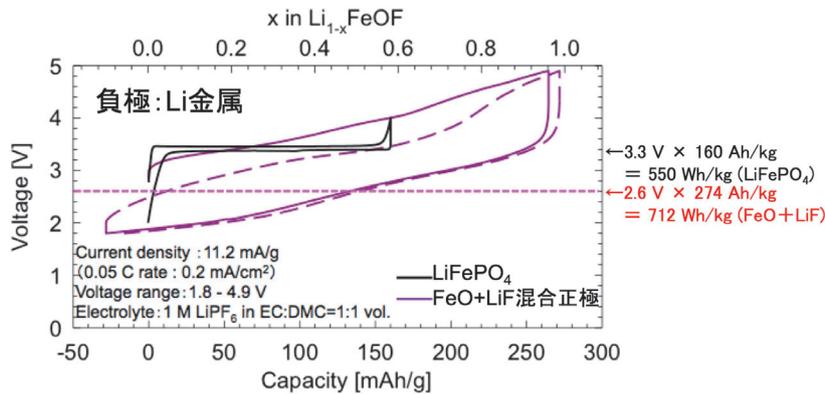


図6 FeO + LiF 混合正極とオリビン型LiFePO₄正極の充放電プロファイル

表5 種々のリチウムイオン電池およびナトリウムイオン電池用正極活物質

	結晶構造	対Li正極	対Na正極
面共有	Spinel	LiMn ₂ O ₄	NaMn ₂ O ₄
頂点共有+辺共有	Olivine	LiFePO ₄	NaFePO ₄
	Pyrophosphate	Li ₂ FeP ₂ O ₇	Na ₂ FeP ₂ O ₇
	Carbonophosphate	Li ₃ FePO ₄ CO ₃	Na ₃ FePO ₄ CO ₃
	Fluorophosphate	Li ₂ FePO ₄ F	Na ₂ FePO ₄ F
	Alluaudite	Li ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃
頂点共有	NASICON	Li ₂ Fe ₂ (PO ₄) ₃	Na ₂ Fe ₂ (PO ₄) ₃
	Silicate	Li ₂ FeSiO ₄	Na ₂ FeSiO ₄
	Fluorosulfate	LiFeSO ₄ F	NaFeSO ₄ F
	Fluorophosphate	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃
		Li ₃ V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ F	Na ₃ V ₂ O ₂ (PO ₄) ₂ F
	Perovskite	LiFeF ₃	NaFeF ₃
Rutile	LiFeOF	NaFeOF	
層状岩塩	O3型層状岩塩	LiFeO ₂	NaFeO ₂
	P2型層状岩塩	Li _{2/3} MnO ₂	Na _{2/3} MnO ₂

*網掛けは未だ合成報告のない物質

ることができる点にもある。例えば、 NaFeF_3 は存在するが、そのLiカウンターパートである LiFeF_3 は直接合成できないため、 NaFeF_3 からイオン交換法で合成するか、上述の式(3)に示す $\text{FeF}_2 + \text{LiF}$ の混合正極で代用するしかないためである。

最近では共蒸着法²²⁾ やスパッタ法²³⁾ によって多電子逆コンバージョン反応を狙ったり、LiFとFe等の金属粉末ナノコンポジット体を原料に種々の組成のフッ化物系をコンビナトリアルな手法を駆使して系統的網羅的に探索する試みも始まっている。

(7) 無機系→有機系

これまで上述してきた無機系正極は、例外なく遷移金属の酸化還元による価数変化によって充放電に伴う電荷中性を維持しているのに対し、有機系正極は、ジスルフィド系ポリマーのS=Sやキノン系材料のC=O等の二重結合の開裂、再結合により Li^+ の挿入脱離に伴う電荷中性を維持できるため、レアメタルフリーを飛び越えてメタルフリー正極の実現が狙える。さらに、無機系材料に比べ低密度な有機系材料は高い Na^+ も容易に挿入脱離可能で、電池の小型化には不利であっても軽量化には有利である。ところが最近、比重エネルギー

密度だけでなく、比容積エネルギー密度においても無機系正極を凌ぐ有機系正極として、無水ロジゾン酸二リチウム $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ にて、C/40の低レート充放電ながら4電子反応に相当する500 mAh/g (mAh/cc) もの大きな可逆容量がTarasconグループ²⁴⁾ から発表され、そのNaカウンターパートであるロジゾン酸二ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ ²⁵⁾ においてもNaイオン電池系正極最大となる300 mAh/gが報告(図7)されるに至り、有機系正極の今後の展開にも目が離せない状況である。

3 まとめ

各々のトレンドは必ずしも独立したものではなく、お互いに密接に関連しあい、いくつかの正極は複数のトレンドにまたがっているが、逆に全てのトレンドが1つの系に収束する究極の電池が見通せているわけでもない。オールマイティーな電池が未だに存在しないように、ポストリチウム電池においても、改善課題のプライオリティーに応じてその最適解は変わるはずである。これらのトレンドをもとにイメージされるポストリチウムイオン電池像を表6に記し、本稿のまとめとしたい。

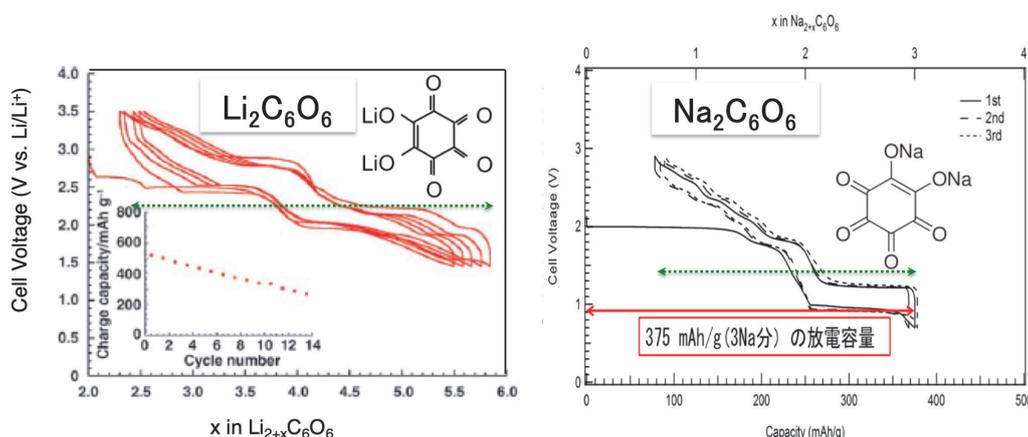


図7 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_6\text{O}_6$ と $\text{Na}_{2+x}\text{C}_6\text{O}_6$ 有機系正極の対Li (左図)、および対Na (右図) 充放電プロファイル
 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$ //1M LiPF_6 /EC + DMC//Li
 1.5 – 3.5 V 電圧規制, 0.2 mA/cm²
 $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$: Carbon = 85 : 15 wt%
 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ //1M NaClO_4 /EC + DMC//Na
 0.7 – 2.9 V 電圧規制, 0.2 mA/cm²
 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$: AB : PTFE = 70 : 25 : 5 wt%

表6 ポストリチウムイオン電池へのアプローチ

現行Liイオン電池の課題	正極	負極	電解液
経済性	レアメタルフリー系	Na系	水系
安全性	ポリアニオン系 非酸化物系	非炭素化合物系	難燃化
大容量化	コンバージョン系 有機系	多価カチオン系	全固体化
高電圧化	ポリアニオン系 フッ化物系	合金系	耐酸化性
高出力化	ナノ化 高導電化	ナノ化 高導電化	低溶媒和エネルギー化

参考文献

- 1) K.Mizushima, P.C.Jones, P.J.Wiseman and J.B.Goodenough :
Mat. Res. Bull., 15 (1980), 783.
- 2) M.G.S.R.Thomas, W.I.F.David and J.B.Goodenough :
Mat. Res. Bull., 20 (1985), 1137.
- 3) M.M.Thackeray, P.J.Johnson, L.A.de Picciotto and
J.B.Goodenough : Mat. Res. Bull., 19 (1984), 179.
- 4) A.K.Padhi, K.S.Nanjundaswamy and J.B.Goodenough :
J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 1188.
- 5) A.K.Padhi, K.S.Nanjundaswamy, C.Masquelier,
S.Okada and J.B.Goodenough : J. Electrochem. Soc.,
144 (1997), 1609.
- 6) H.Arai, S.Okada, Y.Sakurai and J.Yamaki : J. Power
Sources, 68 (1997), 716.
- 7) P.Barpanda, G.Oyama, S.Nishimura, S.-C.Chung and
A.Yamada : Nature Commun., 5 (2014), 4358.
- 8) Y.Sakurai and J.Yamaki : J. Electrochem. Soc., 132
(1985), 512.
- 9) O.Yamamoto, Y.Takeda, R.Kanno and Y.Shinya : J.
Power Sources, 20 (1987), 151.
- 10) J.J.Xu, A.J.Kinser, B.B.Owens and W.H.Smyrl :
Electrochem. Solid-State Lett., 1 (1998), 1.
- 11) S.Okada, T.Yamamoto, Y.Okazaki, J.Yamaki, M.Tokunaga
and T.Nishida : J. Power Sources, 146 (2005), 570.
- 12) Y.Koyama, I.Tanaka and H.Adachi : J. Electrochem.
Soc., 147 (2000), 3633.
- 13) H.Li, P.Balaya and J.Maier : J. Electrochem. Soc., 151
(2004), A1878.
- 14) 岡田重人 : ナノ学会会報, 10 (2012), 91.
- 15) M.Zhou, L.Zhao, S.Okada and J.Yamaki : J. Power
Sources, 253 (2014), 74.
- 16) A.Kitajou, H.Komatsu, R.Nagano and S.Okada : J.
Power Sources, 243 (2013), 494.
- 17) A.Kitajou, J.Yamaguchi, S.Hara and S.Okada : J. Power
Sources, 247 (2014), 391.
- 18) 岡田重人, 原聡, 土井貴之, 山木準一 : 硫酸と工業, 62
(2009), 131.
- 19) F.Badway, N.Pereira, F.Cosandey and G.G.Amatucci :
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 756 (2003), 207.
- 20) S.-W.Kim, K.-W.Nam, D.-H.Seo, J.Hong, H.Kim,
H.Gwon and K.Kang : Nano Today, 7 (2012), 168.
- 21) L.Zhao, A.Kitajou and S.Okada : Batteries, 3 (2017), 33.
- 22) H.Hori and S.Okada : Electrochemistry, 83 (2015), 909.
- 23) P.Liao, B.L.MacDonald, R.A.Dunlap and J.R.Dahn :
Chem. Mat., 20 (2008), 454.
- 24) H.Chen, M.Armand, G.Demailly, F.Dolhem, P.Poizot
and J.-M.Tarascon : ChemSusChem, 1 (2008), 348.
- 25) K.Chihara, N.Chujo, A.Kitajou and S.Okada : Electrochim.
Acta, 110 (2013), 240.

(2018年11月26日受付)