解説

エアロゾルデポジションを活用した酸化物全固体電池の研究開発

山本 貴之, 本山 宗主, 入山 恭寿*

名古屋大学工学研究科材料デザイン工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.

Oxide-based All-Solid-State Batteries Using Aerosol Deposition

Takayuki YAMAMOTO, Munekazu MOTOYAMA and Yasutoshi IRIYAMA*

Department of Materials Design Innovation Engineering, Graduate school of Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

Received November 5, 2019; Revised December 21, 2019; Accepted December 24, 2019

ABSTRACT

Oxide-based all-solid-state batteries (OX-SSBs) have been expected as next generation rechargeable batteries. In the OX-SSBs, charge transfer reaction occurs at electrode-solid electrolyte interface and then both of them must adhere well with smaller interfacial ion transfer resistance. Although various kinds of electrodes and solid electrolytes have been proposed, most of them are composed of different elements and concentrations, and, in addition, they have different thermal stability. Thus, sintering process frequently provide mutual diffusion layer around the interface, which often induce highly resistive interface and then degrade the performance of the OX-SSBs. To overcome this problem, we have focused on aerosol deposition (AD), a room temperature ceramics densification technology, to develop electrode-solid electrolyte interface at lower temperature. By applying the AD process, we have developed 4 V- and 5 V-class electrode-solid electrolyte composite electrodes and investigated their electrochemical properties as OX-SSBs at 100°C. Moreover, the AD can realize inverted-stack Li-free thin-film OX-SSBs, where crystalline LiCoO₂ electrode is formed on amorphous LiPON film. Our recent works on OX-SSBs using the AD will be introduced in this review.

KEY WORDS

aerosol deposition, all-solid-state battery, interface

1 緒 言

リチウムイオン電池を凌駕する高エネルギー密度をもつ次世代電池の研究開発が活発に進められており¹⁾, 酸化物全固体リチウム二次電池はその候補の一つである. 酸化物全固体リチウム二次電池の模式図を Fig. 1 に示す. リチウムイオン電池では有機電解液が用いられるが, 酸化物全固体リチウム二次電池では Li⁺ 伝導性の酸化物系固体電解質が用いられる. ここでは, 正極に LiCoO₂ (LCO), 負極に Li 金属を用いた場合を想定しているが, 正極側ではリチウムイオン (Li⁺) の挿入脱離反応が, 負極側では Li 金属の析出溶解反応が起る. 電池のエネルギー密度の指標の一つとして Wh/kg (重量エネルギー密度) が用いられるが, Wh/kg = V × Ah/kg であることを考えると, 極めて単純には電池の作動電圧 (V) の向上, 電極容量 (Ah/kg) の高い材料の利用がエネルギー

密度の増大に有用である. 酸化物系固体電解質は一般に耐酸化性に優れ, これは “V” の向上に有利である. また, 固体電解質がデンドライト成長を防止する隔壁として機能するため, 高容量負極材料である Li 金属 (～3860 Ah/kg: Li⁺ + e⁻ = Li の反応から算出) を利用することも可能と考えられ, これは “Ah/kg” の向上に有利である. 更に,

- ・安全性の向上 (有機電解液は可燃性, 固体電解質は不燃性)
- ・長寿命化 (副反応 (電極の溶出, 電解液の分解等) の防止)
- ・液漏れの解消 (電池の簡素化)

など, 電池の高エネルギー密度化に加えて安全性・寿命・信頼性の向上等も期待できる. 小型の酸化物全固体リチウム二次電池は薄膜電池として既に実用化されており, 数万回の充放電が可能である²⁾. それら電池の電極活物質は一般にミクロンオーダーの薄膜であり, スパッタリング法などの真空技術を用いて作製される²⁻³⁾. こうした薄膜電池は, IoT の分野等での活用が期待される. 一方, 車載用などの大型デバイス

* Corresponding author, E-mail: iriyama@numse.nagoya-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic image of all-solid-state battery.

の電源としても酸化物全固体リチウム二次電池は期待されているが、その場合には数十 μm 厚みの電極-固体電解質複合体を広範囲に構築する必要がある。無論、その複合体は高電流密度で充放電可能となるように低抵抗である必要がある。

酸化物全固体リチウム二次電池の性能を左右する一つの因子は、電極-固体電解質の接合である。酸化物系固体電解質は硬くて脆い材料であり、正極も一般には LCO 等のリチウム含有遷移金属酸化物である。そのため、両物質の粉末を混合・プレスするのみでは点接触となり界面でイオンが移動する面積を十分にかせげない。一方、焼結すれば両者を接合することは可能であるが、相互拡散に起因した高抵抗な反応相が形成されやすい。これらは共に界面での Li^+ 移動を阻害し、電池の出入力特性を低減させる要因となる。そこで注目されるプロセスの一つが、常温で緻密なセラミックス膜を作製できるエアロゾルデポジション (AD) 法である⁴⁾。本報では、AD 法を用いて電極-固体電解質の常温接合膜を作製し、これを用いた酸化物全固体リチウム二次電池の開発事例について述べる。

2 AD 法について

Fig. 2 に AD 装置の概略を示す。AD 法では薄膜化したい材料の粉末を原料に用いる。粉末を入れるポットは真空排気されたチャンバーとノズルを介してつながられている。ポットにガスを導入するとエアロゾルが生成し、これがノズルを介してチャンバーにセットされた基板に吹き付けられる。この際、基板は一般に加熱されず、左右に動かすことでセラミック膜が広範囲に成膜される。

AD 法で緻密なセラミック膜が形成される原理については様々な要因が提案されているが⁴⁾、粉末が衝突した際の破碎・変形等を伴う新生面の露出⁵⁾、帯電した粉末の破碎に伴う局所的なスパッタリング^{6,7)}等により表面活性化が生じ、接合による表面エネルギーの低下が常温接合の駆動力の一つ

Fig. 2 Schematic image of AD apparatus. The inset picture is optical image of electrode-solid electrolyte composite film prepared by AD.

になっていると考えられる。粉末が高速に基板に吹き付けられることで圧力が加わり、これが膜の緻密化に一部寄与していると推察される。一方、常温プロセスであるため化学的な反応の自由エネルギー変化の緻密化への寄与は通常の焼結より抑えられると考えられる。前述の様に酸化物全固体電池の電極-固体電解質界面では一般的な焼結温度よりかなり低い温度で反応する事例が多いため、化学的な反応の自由エネルギー変化の寄与を抑えて緻密化できる AD 法は酸化物全固体電池の研究開発に有用だと考えられる。

3 複合膜作製における出発粒子の影響について

3.1 混合方法の影響

Fig. 3 は、電極活物質である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM: 日本化学社製: 平均粒径 $10 \mu\text{m}$) と固体電解質である Li-Al-Ti-P-O 系結晶化ガラス (LATP: オハラ社製: 平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$)

Fig. 3 Optical images of the AD films prepared on SUS substrate, where the starting powders were prepared by mechanical mixing process and hand mixing.

の複合膜を構築する際に、機械混合（ホソカワミクロン社製：ノビルタ）により固体電解質粒子を電極粒子上に被覆した粒子を用いた場合と、メノウ乳鉢で手混合した粒子を用いてSUS基板上にAD成膜した試料の光学写真である。機械混合した粒子を用いると剥離やムラが目視では確認できない複合膜が得られるが、手混合した粒子を用いると部分的に剥離が認められ、膜の濃淡が目視でも確認される。このように、できるだけ均一な複合膜を構築する上では出発粒子をあらかじめよく複合化した粒子を用いることが重要である。

3.2 表面被覆の影響⁸⁾

上述したNCM粒子表面上に転動流動コーティング装置（パウレック社製）を用いてアモルファスのNb-Oを10-40 nm被覆した粒子を作製した。以後、Nb-Oをx nm被覆した粒子を「Nb-x粒子」と表記する。Fig. 4に示すように被覆したNbがNCM粒子表面にほぼ均一に被覆している様子がわかる。

これらの粒子を用いてSi基板上に作製した複合膜の断面SEM像をFig. 5に示す。Nb-0粒子（すなわちNb-Oを被覆していないNCM粒子）を用いた場合、Si基板上に薄膜は堆積しなかった。一方、Nb-10、Nb-20、Nb-30、Nb-40の各粒子

Fig. 4 SEM images of (a) NCM mother powder, (b) Nb-30, (c) Nb-30 (cross section), (d) EDX profile of Nb in Fig. 4 (c).

を用いると、同じ粒子径でも成膜が起こるようになる。これは、NbO被覆で粒子の帯電状態が変わり、破碎の際に局所的なスパッタリングが生じることで表面活性が向上したことで成膜効率が增大したためと考えられる。ナノオーダーの表面被覆で成膜効率を改善できることを示している。

3.3 粉末形状の影響

複合膜内部の固体電解質の体積分率を ε 、固体電解質の真の Li^+ 伝導率を σ 、厚み方向に対する固体電解質の屈曲度を ρ とすると、複合膜内部の有効イオン伝導率(σ_{eff})は

$$\sigma_{\text{eff}} = (\varepsilon/\rho) \times \sigma$$

と表される。 ε が同じであれば、電極-固体電解質の複合膜内部の σ_{eff} を向上するためには ρ が出来るだけ小さく、その分布幅を小さくすることは反応の均一性を向上する上で有用である。そのような複合組織を構築するためには、固体電解質は基板に対して水平に分布させるのではなく、出来るだけ垂直方向に分布させる必要がある。この際、出発粒子の形状が複合組織に影響を及ぼす一因となる。

扁平形状のLCO粒子（日本化学社製）と形状加工して作

Fig. 5 Cross sectional SEM images of AD films prepared on Si substrates using Nb-x particles.

Fig. 6 EDX profile of Nb in LCO-NbO composite film, where (a) oval-shaped or (b) round-shaped particles were used.

製した球状LCO粒子の表面にアモルファスNb-Oを被覆した粒子を用いて作製した複合膜中のNbの断面EDXをFig. 6に示す。扁平LCO粒子を用いると、Nbが基板に対して水平に分布している様子がわかる。複合膜内部においてNb領域を Li^+ が移動する状況と考え、 Li^+ は膜厚方向に迂回しながら移動しなければならない。これは ρ を増大させ、 σ_{eff} を減少させる要因となる。一方、球状LCOを用いると、この水平方向への分布が緩和されている様子がわかる。この結果は、出発粒子の形状が複合膜組織に影響を及ぼすことを示している。

4 AD法を活用した酸化物全固体リチウム電池の開発

4.1 4V級酸化物全固体リチウム電池の開発⁹⁾

NCM粒子（平均粒径：10 μm ）の上にLTP（平均粒径：0.5 μm ）を機械混合で分散した。この際、混合するLTPの含有量（重量%）を0, 2, 5, 10, 20%に変えた。以後は、

これら粒子をLTP-0,2,5,10,20と表記する。作製された複合粒子のSEM像をFig. 7 (left)に示す。母粒子であるNCMの周りに、子粒子であるLTPが付着している。この被覆率を画像解析ソフトを用いて計算した結果をFig. 7 (right)に示す。LTPの含有量が5%の時に被覆率が最大値（～70%）を示し、これより多くのLTPを複合化しても被覆率は一定となった。SEM像を見ると、LTP-10, LTP-20ではNCMに付着していない脱落したLTP粒子が認められる。

これら粒子を用いてSi基板上に成膜したNCM-LTP複合膜の断面SEM像をFig. 8 (left)に示す。また、Fig. 8 (right)には作製した薄膜の厚み（●）と膜内のNCM含有量（体積%（○）、重量%（△））の関係をまとめて示す。NCM粒子単独ではほとんど成膜されないのは、AD成膜に本来適した粒径ではないことに起因していると考えられる。一方、LTPと複合化した粒子を用いると成膜が認められるようになるのは、3.2で述べた表面被覆による影響と考えられる。LTPの含有量が増大すると、複合膜の厚みは増大し、一方で複合膜内部のNCM含有量は減少する傾向がある。また、Fig. 8 (right)のグラフ中の数値は、SEMから求めた膜厚をもとに算出した見かけの密度であるが、LTP-5までは100%に近い密度が得られているのに対し、LTP-10以降になると密度が減少する傾向が認められている。LTP単独で成膜すると圧粉体が構築されることを考えると、LTP-10以降で密度が低下するのは、脱落したLTP粒子の成膜に起因すると推察される。

以上の検討から、密度が高く比較的厚い膜が形成できるLTP-5を用いて、酸化物全固体リチウム電池の開発を進めた。Fig. 9 (a)には $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZ：豊島製作所製）の緻密なペレットの片面にLTP-5を用いてNCM-LTP複合電極を成膜した試料の断面SEM像を示す。AD成膜する際のLTP-5の粉体量を増やすことで20 μm 程度の厚みの複合膜がLLZ基板上に成膜できる。LLZはLi金属に対しても安定な固体電解

Fig. 7 (left) SEM images of LTP-0, 2, 5, 10, and 20. (right) Coverage ratio changes with the amount of LTP.

Fig. 8 (left) Cross-sectional SEM images of composite films using LTP-2,5,10, and 20. (right) Relationship between NCM amount in the composite electrode, density, and the film thickness. Numbers in Fig. 8 (right) means apparent density.

Fig. 9 (a) Cross-sectional SEM image of the composite electrode formed on LLZ substrate using LTP-5. (b) Charge-discharge curves of Li/LLZ/NCM-LATP. (c) Cycle performance of Li/LLZ/NCM-LATP.

質であるため、複合電極を成膜した反対側にLi金属を蒸着することで、Li/LLZ/NCM-LATPの酸化物全固体リチウム電池が構築できる。この電池を100°Cで充放電測定した結果をFig. 9 (b)に示す。充電電流は50 μA/cm²で一定とし、放電電流を50-1000 μA/cm²に変えて放電容量の変化を調べた。その結果、1000 μA/cm²の電流密度においても放電容量が観測される程度の酸化物全固体リチウム電池が構築されることがわかった。この測定の後、放電電流値を50 μA/cm²に固定して放電容量のサイクル依存性を測定した結果をFig. 9 (c)に示

Fig. 10 Cross sectional EDX line profile around NCM-LATP interface in the composite electrode.

す。充放電反応を繰り返しても安定した放電容量が観測されている様子がわかる。なお、この電池を100°Cで充放電させている一つの理由はLi/LLZ界面での反応の安定性を確保するためであるが、この詳細は文献を参照頂きたい¹⁰⁾。

Fig. 10に複合膜内部のNCM-LATP界面近傍のEDX像を示す。NCMとLATPの相互拡散層の厚みは5 nm程度と薄いことがわかる。この二つの材料は500°C程度で反応するため、両者を緻密化するためにはそれ未満の温度で緻密な焼結体を構築しなければならないが、一般的な混合・加圧の後に焼成する工程でそれを実現することは難しい。500°Cよりも高い温度で焼結しようとする、界面にLiを含まない不純相が形成され、これがLi⁺の移動を阻害して高抵抗界面が構築される¹¹⁾。このように、高温では反応してしまう異種セラミックス材料を低温接合し、その複合材料の膜を高速に構築できるのはAD法の興味深い点である。

Fig. 11 (a) SEM image of LNM particle. (b) Cross-sectional SEM image of LNM-LATP composite film prepared on Pt substrate.

4.2 5 V 級酸化物全固体リチウム電池の開発¹²⁾

4.1 と同様な手法を用いることで、5 V 級の酸化物全固体リチウム電池の構築も可能である。ここでは、電極活性物質にスピネル型構造を有する $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM) を用いた事例について述べる。

Fig. 11 (a) に成膜に用いた LNM 粒子の SEM 像を示す。Fig. 7 に示した NCM と平均粒径は同じ ($\sim 10 \mu\text{m}$) であるが、粒子表面にファセットが認められ、一次粒子径が大きな粒子である。4.1 と同様に、LNM 上に LATP を分散して Pt 基板上に LNM-LATP 複合膜を構築すると、Fig. 11 (b) に示すような複合膜が形成される。ここで、Pt 基板の表面形状をみると、大きく波打っている様子がわかる。これは、AD 成膜時に生じた基板の変形である。成膜に用いる平均粒子径が同じであっても、基板に与えられるエネルギーは粒子の結晶性や構造などに依存することが推察される。実際、LNM-LATP 複合粒子を用いて LLZ 基板上に同条件で成膜すると基板が破砕され、成膜が行えなかった。

Fig. 11 (b) に示した複合膜の XRD 測定を行うと、LNM に帰属される回折ピークがシフトしており、半値幅も増大していた。これは、LNM を用いた複合膜において顕著に観測される事例であり、AD 成膜過程で構造に大きな歪みが生じ、結晶性も低下していると考えられる。これらの影響を回復するために熱処理を検討した。複合膜を構築した後に 400, 500, 600, 700°C で熱処理し、得られた複合膜の上に固体電解質、Li 金属を成膜して全固体電池を構築し、その放電曲線を比較した結果を Fig. 12 (a) に示す。また、その微分曲線を Fig. 12 (b) に示す。500°C の熱処理で放電曲線の電位平坦

Fig. 12 (a) Charge-discharge curves of all-solid-state batteries, where the LNM-LATP composite films were annealed at different temperature. (b) Differential curves of discharge curves.

部が明確に現れるようになり、この様子は微分曲線で 4.6 V あたりにシャープなピークとして現れている。一方、熱処理温度を 600°C 以上になると放電容量が大幅に減少することが Fig. 12 (a) からわかる。これは、LNM と LATP が 600°C 以上の温度で酸素放出を伴う副反応を起こすことで界面抵抗が増大することに起因すると考えられる。

このように、AD 法を用いて 5 V 級正極と固体電解質を複合体を構築し、それを活用した酸化物全固体リチウム電池の作製も可能であるが、LNM を用いた酸化物全固体リチウム電池の充放電反応の安定性は NCM-LATP 複合体を用いた電池よりも低い。その一つの要因は、 Li^+ の挿入脱離反応に伴って LNM が 6% 程度の体積変化をするためと考えられる。実際、充放電反応後の複合膜内部にはクラックが多数形成されており、クラック形成により複合膜の抵抗が増大（或いは失活領域の形成）に起因すると考えられる。

4.3 逆積層型酸化物薄膜電池の開発¹³⁾

緒言で述べたように、IoT 用の電源として酸化物系の薄膜型全固体電池が期待されている。薄膜型全固体電池は一般に基板上に LCO 等の正極膜を作製し、その後 LiPON 等のガラス電解質、Li 金属をそれぞれ RF スパッタリング、真空蒸着法などを用いて順次積層して構築される。この Li 金属は正極を充電する過程で電析により形成することが可能である。電析 Li を有効に活用できれば Li 金属の蒸着が不要となり、電池作製プロセスを簡略化できる。

Fig. 13 (a) Cross-sectional SEM image of LCO film prepared by AD on Si/Ti/Pt/LiPON substrate. (b) Raman spectra of LCO mother powder, LiPON, and LCO film. (c) Charge-discharge curves of SUS/Pt/LiPON/AD-LCO/Au battery. $I = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Fig. 14 Flexible all-solid-state battery prepared only by room temperature process, where electrochemical grown Li is used in the battery.

電析Liは極めて活性であるため、副反応を抑制するにはシール材が必要となるが、固体電解質であるLiPONが良好なシール材として機能する¹⁴⁾。従って、集電体/LiPON/正極の積層体を構築できれば、電析Liは集電体/LiPONの間に閉じ込められ、固体電解質自身がシール材となることで安定した充放電反応の実現が期待できる。一方、多くの正極は結晶性材料であり、その結晶化には500°C以上の温度が必要である。これに対し、LiPONは250°C以上に加熱されると結晶化してイオン伝導率が低下する。

上記のような熱安定性のミスマッチを解消して集電体/LiPON/正極の逆積層型薄膜電池を構築する上で、AD法が活用できる。Fig. 13 (a)は集電体/LiPONの上にAD法を用いてLCO薄膜を常温成膜した試料の断面SEM像である。LiPONは10 μm 程度の薄膜であるため、本事例では共沈法で作製した2 μm 程度の自作のLCO粒子を用いた¹⁵⁾。Fig. 13 (b)に示すラマンスペクトルから作製したLCO膜は出発粒子と同じ層状岩塩型構造を有することがわかる。また、作製した積層体はFig. 13 (c)に示すように4 Vで充放電する薄膜型電池となる。このような知見を活用すると、例えばFig. 14

に示すような電析Liを活用するフレキシブル薄膜型全固体電池を全常温プロセスにより構築することも可能となる。

5 おわりに

酸化物全固体リチウム電池の開発において、低抵抗な電極-固体電解質の複合体を構築することは電池の高性能化に重要な課題の一つである。低抵抗界面を構築するための一つの指針は、電極と固体電解質を緻密で、且つできるだけ薄い相互拡散層を備えた状態で接合することである。そのような複合体を膜として構築する手法の一つとして、電極-固体電解質の複合粒子を用いたAD法が有効な手法である。その際に、複合粒子の混合方法、表面物性、母粒子の形状が複合膜に及ぼす影響についてもあわせて述べた。本報で紹介した酸化物全固体リチウム電池は1 cm角のサイズではあるが、大型のAD装置を用いれば例えば10 cm角サイズの成膜も可能となる。

このように、AD法は酸化物全固体リチウム電池の開発において有用な手法の一つではあるが、実用化においては原料が膜化される際の歩留まりを向上するなど、課題も多い。

ADの成膜原理の基礎的な面、特に表面活性化による接合とその制御手法があきらかにされ、酸化物全固体リチウム電池を構築する実用的な手法として発展していくことを期待したい。その際、原料となる粉体材料設計は大きな鍵になると考えられる。

6 謝 辞

本研究はJST ALCA-SPRING (JPMJAL1301) 及び 一部をKRI, NEDO, 科研費新学術領域 (JP19H05813 & JP19H05815) “蓄電固体界面科学” の援助をうけて行いました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Please refer to the following home pages of Japanese national projects on next-generation battery.
JST ALCA-SPRING: <https://www.jst.go.jp/alca/alca-spring/project/> (accessed Dec.25, 2019)
NEDO RISING2: <http://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp/> (accessed Dec.25, 2019)
NEDO SOLiD-EV: https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100146.html (accessed Dec.25, 2019)
- 2) B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson: J. Electrochem. Soc., **143** (1996) 3203-3213.
- 3) J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans: Solid State Ionics, **135** (2000) 33-45.
- 4) J. Akedo (Ed): Progress of Aerosol Deposition Method – Utilization Front of Room Temperature Impact Consolidation Phenomenon-, CMC (2019).
- 5) J. Akedo: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 1834-1839.
- 6) E. Fuchita, E. Tokizaki, Y. Sakka: J. Ceramic. Soc. Japan., **118** (2010) 767-770.
- 7) E. Fuchita, E. Tokizaki, E. Ozawa: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **63** (2016) 937-946.
- 8) S. Iwasaki, T. Hamanaka, T. Yamakawa, W. C. West, K. Yamamoto, M. Motoyama, T. Hirayama, Y. Iriyama: J. Power Sources, **272** (2014) 1086-1090.
- 9) T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W. C. West, Y. Yamamoto, Y. Iriyama: J. Power Sources, **303** (2016) 65-72.
- 10) F. Yonemoto, A. Nishimura, M. Motoyama, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, Y. Iriyama: J. Power Sources, **343** (2017) 207-215.
- 11) T. Kato, R. Yoshida, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Motoyama, W. C. West, Y. Iriyama: J. Power Sources, **325** (2016) 584-590.
- 12) Y. Iriyama, M. Wadaguchi, K. Yoshida, Y. Yamamoto, M. Motoyama, T. Yamamoto: J. Power Sources, **385** (2018) 55-61.
- 13) T. Yamamoto, H. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Sakakura, Y. Fujii, M. Motoyama, Y. Iriyama: Electrochem. Comm., **105** (2019) UNSP 106494.
- 14) B. J. Neudecker, N. J. Dudney, J. B. Bates: J. Electrochem. Soc., **147** (2000) 517-523.
- 15) M. Motoyama, S. Iwasaki, M. Sakakura, Y. Iriyama: Int. J. Mat. Res. (2019) accepted.