

Au の集電プローブを用いた単粒子測定による Li(Ni,Co,Mn)O₂ 正極活物質の 電気化学的特性評価

Evaluation of Electrochemical Properties of Li(Ni,Co,Mn)O₂ Positive Active Materials by Single Particle Technique Using an Au Current Collecting Probe

池田 祐一* 田尾 洋平* 山田 悠登** 棟方 裕一**
稲益 徳雄* 吉田 浩明* 金村 聖志**

Yuichi Ikeda Yohei Tao Yuto Yamada Hirokazu Munakata
Tokuo Inamasu Hiroaki Yoshida Kiyoshi Kanamura

Abstract

Electrochemical properties of Li(Ni,Co,Mn)O₂ (NCM) positive active materials have been successfully evaluated by the single particle technique using an Au current collecting probe (CCP), whereas a Pt CCP has been commonly used in this technique and faced to a technical issue that evaluation of electrochemical performance of a NCM particle has been difficult in the case of the particle of less than 10 μ m in diameter because of a relatively large background current corresponding to oxidative decomposition of electrolyte on Pt surface. An Au CCP is found to be capable of the electrochemical evaluation of such the small NCM particle with regard to suppression of the electrolyte decomposition on Au surface, which is identified by means of cyclic voltammetry. Electrochemical properties of small NCM particles have been diagnosed by using the Au CCP with respect to influence of charge/discharge cycles.

Key words : Single particle technique, Au current collecting probe, Li(Ni,Co,Mn)O₂ positive active material

1 はじめに

近年、リチウムイオン電池は、電気自動車やハイブリッド自動車などの移動体用途および太陽光発電用蓄

電システムやスマートグリッドなどの定置用途の蓄電デバイスとして広く使用されている。このような用途のリチウムイオン電池には、高い寿命性能が求められているが、充放電サイクルや放置などの使用条件によって、徐々に電池の容量低下や抵抗増加が生じる。特に、電池の抵抗増加の主要因は、設計や構成材料にも依存するが、正極の抵抗増加によるものとして一般的に知

* 研究開発センター 第二開発部

** 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科

られている^{1,2}。電池を長寿命化するためには、正極の劣化の主要因を究明してそれを改善することが重要である。

リチウムイオン電池の正極は、活物質粒子、有機物バインダー、炭素系導電助剤などから構成される合剤電極である。それぞれの部材劣化が正極の電気化学的特性におよぼす影響を調べる際、合剤電極の電気化学的特性は、合剤組成、電極厚さ、多孔度などに強く依存し、さらには電極内部での電流密度、電極電位、 Li^+ の濃度分極の影響を強く受ける。そのため、活物質固有の電気化学的特性がどのように低下したのかを合剤電極で厳密に解析することは困難である。

そこで、活物質固有の電気化学的特性を評価する方法として、Ptの細線を集電プローブとし、それを活物質粒子に直接接触させてその粒子の電気化学反応を調べる単粒子測定が知られている^{3,4}。この測定法では、電流が非常に小さい(nAレベル)のために材料固有の抵抗やセルの抵抗に由来するIRドロップの影響を排除することができる。また、電位および電流の分布が粒子表面で均一となり、活物質固有の電気化学的特性を厳密に解析することができる。これまでに LiCoO_2 、 LiFePO_4 などの正極活物質やメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、 Si-O-C などの負極活物質の単粒子測定の結果が報告⁵⁻⁸されている。

本報では、まず集電プローブの金属種が単粒子測定におよぼす影響を調査し、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 正極活物質(以下、NCMと記す)粒子を測定する場合は従来のPtよりもAuの集電プローブを用いることが好適であることを明らかにした。さらに、粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 以下のNCMを用いた電池を試作して充放電サイクル試験をおこない、試験前後の電池からNCM粒子を取り出してそれらの粒子の電気化学的特性を評価した。

2 実験方法

2.1 試作電池

本解析で使用した試作電池の詳細をTable 1に示す。なお、この電池は劣化解析用として設計したものである。正極板はNCM粉末、炭素系導電助剤およびフッ素系バインダー溶液を混合したペーストをアルミニウム箔上に塗布して乾燥させた後、プレス機で厚さを調整することで作製した。負極板はグラファイト粉末および水溶性バインダー溶液を混合したペーストを銅箔上に塗布して乾燥させた後、プレス機で厚さを調

整して作製した。これらの正極・負極およびポリオレフィン製微多孔性セパレーターを捲回させた後、アルミニウム製の電池ケースに挿入した。そのあと、ケース内にカーボネート系の混合溶媒に LiPF_6 を溶解させた有機電解液を注入して密封し、電池を作製した。

2.2 試作電池の電気化学的特性評価

2.2.1 容量確認試験

周囲温度 $25\ ^\circ\text{C}$ にて、 $2.75\ \text{V}$ まで放電させた状態から $1\ \text{CmA}$ ($2.12\ \text{mA}/\text{cm}^2$)の電流で $4.1\ \text{V}$ まで定電流充電し、そのあと $4.1\ \text{V}$ で合計3時間の定電圧充電を実施した後、10分間の休止時間を設けた。そのあと、 $1\ \text{CmA}$ の電流で $2.75\ \text{V}$ まで放電した。

2.2.2 充放電サイクル試験

周囲温度 $45\ ^\circ\text{C}$ にて、 $1\ \text{CmA}$ の電流で $4.1\ \text{V}$ まで定電流充電し、そのあと $4.1\ \text{V}$ で合計3時間の定電圧充電を実施した後、10分間の休止時間を設けた。そのあと、 $1\ \text{CmA}$ の電流で $2.75\ \text{V}$ まで放電した後、10分間の休止時間を設けた。これらの操作を1サイクルとして、2,000サイクルの充放電試験を実施した。なお、所定のサイクル数ごとに2.2.1項に示す条件にて容量確認試験を実施した。

2.3 正極板の電気化学的特性評価

2.3.1 正極単極試験セルの構成

初期に容量確認試験のみを実施した電池(Fresh)、2,000サイクルの充放電を実施した電池(End of life "EOL")を $2.75\ \text{V}$ まで放電させた。そのあと、アルゴン雰囲気(露点 $\leq -70\ ^\circ\text{C}$)のグローブボックス内でそれらを解体して正極板を取り出し、ジメチルカーボネート(DMC)で洗浄した。試験極として $3\ \text{cm}^2$ の電極面積に加工した上記2種類の正極板、対極として $5\ \text{cm}^2$ の電極面積に加工したLi金属、参照極として $\phi 3\ \text{mm}$ のLi金属、そして電解液としてカーボネート系の混合溶媒に LiClO_4 を溶解させた有機電解液を使用して三電極式ビーカーセルを作製した。

Table 1 Specifications of tested cell.

Items	Specification
Nominal capacity / mAh	600
Nominal voltage / V	3.7
Dimensions / mm	W 34.0 × H 49.0 × D 5.2
Positive active material	$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$
Negative active material	Graphite
Separator	Microporous polyolefin film
Electrolyte	LiPF_6 dissolved in mixture of carbonate solvents

2.3.2 正極板の容量確認試験

周囲温度 25 °Cにて、3.2 V vs. Li/Li⁺ まで放電させた状態から、1 CmA の電流で 4.3 V vs. Li/Li⁺ まで定電流充電し、そのあと 4.3 V vs. Li/Li⁺ で合計 3 時間の定電位充電を実施した後、10 分間の休止時間を設けた。そのあと、1 CmA の電流で 3.2 V vs. Li/Li⁺ まで放電した。

2.4 正極活物質の単粒子測定

2.4.1 単粒子の調製方法

“Fresh” および “EOL” 電池の各正極板から合剤粉末を削り出し、N-メチルピロリドン (NMP) に浸漬させてフッ素系バインダーを溶解させた。それらを DMC で洗浄した後、乾燥して単粒子測定に用いる NCM 二次粒子を得た。

2.4.2 集電プローブの作製

単粒子測定に用いる Pt(ϕ 20 μ m) または Au(ϕ 10 μ m) の細線をガラスで被覆し、研磨器 (EG-400, NARISHIGE) を用いて金属が露出するまで先端を研磨した。それぞれのプローブの先端を走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6490A, JEOL) で観察した画像を Fig. 1 に示す。それぞれの金属表面は平滑であり、その細線はガラスに密着している。

2.4.3 単粒子測定セルの構成

単粒子測定セルの概略図を Fig. 2 に示す。アルゴン雰囲気 (露点 \leq -70 °C) のグローブボックス内において、試験極としてガラスペーパー上に散布した各正極の NCM 二次粒子、対極として Ni 線に取り付けた Li 金属 (電極面積: 1 cm²) から構成される二電極式セルに、エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) との混合溶媒に LiPF₆ を溶解させた有機電解液を注入して単粒子測定用セルとした。そして、光学顕微鏡 (VHX-1000, KEYENCE) の観察台に単粒子測定セルを置き、Pt または Au の集電プローブをマニピュレーター (Quick pro (QP-2), Micro Sup-

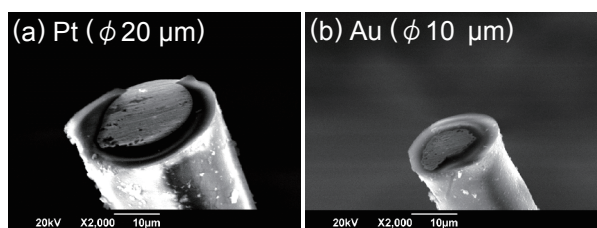


Fig. 1 SEM images of (a) Pt (ϕ 20 μ m) and (b) Au (ϕ 10 μ m) current collecting probes.

port) に取り付けた。電気化学測定にはポテンシオスタット (SP-200, BioLogic) を使用した。

2.4.4 集電プローブのサイクリックボルタンメトリー

Pt または Au の集電プローブを試験極として、サイクリックボルタンメトリーを実施した。周囲温度 25 °Cにて、走査速度を 5 mV/s で自然電位から貴な方向に 4.3 V vs. Li/Li⁺ まで掃引し、折り返して 2.75 V vs. Li/Li⁺ まで掃引した後、再び自然電位まで掃引した。

2.4.5 単粒子の充放電試験

光学顕微鏡で測定セルを確認しながら、ガラスペーパー上に散布した 7 ~ 8 μ m 程度の NCM 二次粒子を選び出し、Pt または Au の集電プローブの先端を接触させて集電を確保して充放電をおこなった。周囲温度 25 °Cにて、所定の電流で 4.3 V vs. Li/Li⁺ まで定電流充電し、4.3 V vs. Li/Li⁺ で所定の電流 (0.4 CnA 相当) に到達するまで定電位充電を実施した後、10 分間の休止時間を設けた。そのあと、所定の電流 (1 ~ 10 CnA 相当) で 2.75 V vs. Li/Li⁺ まで放電した後、10 分間の休止時間を設けた。このとき、所定の電流で放電した後、0.4 CnA 相当の電流値で 2.75 V vs. Li/Li⁺ まで放電し、その後の充電電量が一定値になるように調整した。

3 結果と考察

3.1 電池容量の推移

試作電池の容量推移を Fig. 3 に示す。2,000 サイクルで “EOL” となった電池の “Fresh” 電池に対する容量維持率は 49% である。この容量低下の原因を調査するために、容量低下を電流不依存因子と電流依存因子とに分離する手法を用いて解析した⁹。前者は負極 SEI (Solid Electrolyte Interface) 被膜成長にともなう Li

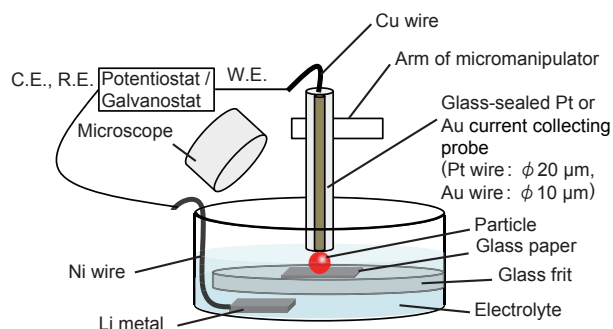


Fig. 2 Schematic illustration of the electrochemical cell for the single particle technique.

消費（正極・負極間の容量バランスずれ）や初期設計に対する正極・負極活物質の利用率の低下，後者は電池部材の抵抗増加により引き起こされると推察される．解析の結果，“EOL”の容量低下のうち電流依存因子がおよそ60%を占めており，“EOL”の容量低下の主因子は電流依存因子であることを確認した．このことから，“EOL”では電池部材の抵抗増加による電池のレート性能低下が主要因となり，それは正極の電気化学的特性（容量，抵抗）の低下に起因すると推察される．この考察を検証するために，各電池の正極板の容量を評価した．

3.2 正極板の容量確認試験

“Fresh”および“EOL”から取り出した正極の放電曲線を Fig. 4 に示す．“EOL”正極の放電容量は，“Fresh”正極のそれよりも著しく低下している．この正極の放電容量低下のうち，NCM 固有の電気化学的特性の低下を単粒子測定により解析した．

3.3 各種集電プロブの電解液の酸化分解挙動

正極活物質の単粒子測定を実施する前に，集電プロブの金属種が電解液の酸化分解挙動におよぼす影響を調べた．Pt($\phi 20 \mu\text{m}$) または Au($\phi 10 \mu\text{m}$) の集電プロブを用いたときのサイクリックボルタモグラムを Fig. 5 に示す．両者のプロブ径が異なるため，縦軸を電流密度であらわしている．上記2種類の集電プロブについて，4.1 V vs. Li/Li⁺ 付近から酸化電流が，3.0 V vs. Li/Li⁺ 付近から還元電流が増加し始める．両

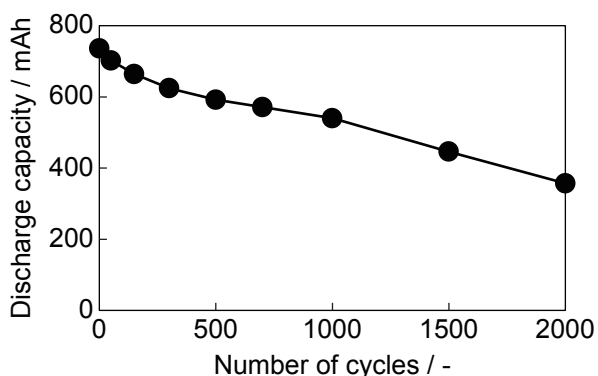


Fig. 3 Change in discharge capacity of a Li-ion cell throughout charge/discharge cycle test at 1 CmA at 45 °C.

<Capacity check condition>

Charge: At constant current of 1 CmA to 4.1 V followed by retention at the constant voltage of 4.1 V, for 3 h over the entire period; Discharge: At constant current of 1 CmA to 2.75 V; Temperature: 25 °C.

者を比較すると，Au 表面上での酸化還元電流は Pt のそれよりも小さい．したがって，単粒子測定を実施する電位範囲 (2.75–4.3 V vs. Li/Li⁺) において，Au 表面上での電解液の酸化分解活性は Pt のそれよりも低いと考えられる．集電プロブ上での電解液の酸化分解を抑制することは，活物質固有の電気化学的特性を厳密に調査するうえで極めて重要であると考えられる．

この効果を確認するために，Pt または Au の集電プロブを用いて “Fresh” の NCM 二次粒子の充放電試験を実施した．その結果を Fig. 6 および 7 にそれぞれ示す．ここで，Pt および Au の集電プロブを用い

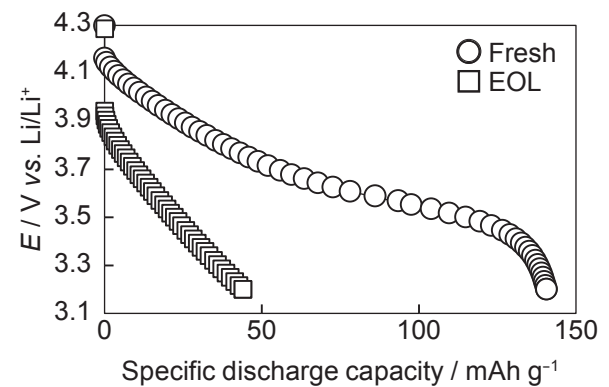


Fig. 4 Discharge profiles of positive porous electrodes of Fresh (○) and EOL (□).

<Capacity check condition>

Charge: At constant current of 1 CmA to 4.3 V vs. Li/Li⁺ followed by retention at the constant potential of 4.3 V vs. Li/Li⁺, for 3 h over the entire period; Discharge: At constant current of 1 CmA to 3.2 V vs. Li/Li⁺; Temperature: 25 °C.

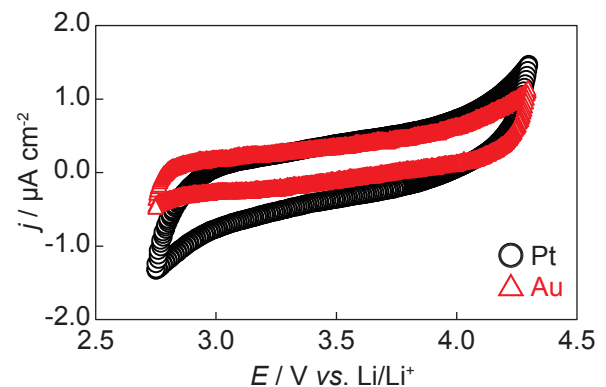


Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt [$\phi 20 \mu\text{m}$] (○) and Au [$\phi 10 \mu\text{m}$] (Δ) current collecting probes at a scan rate of 5 mV s^{-1} at 25 °C.

たときの NCM 二次粒子の粒子径は、それぞれ約 8.4 および 7.3 μm であり、粒子径に応じて充電電流、充電終止電流を変化させた。また、Fig. 6 および 7 の横軸は充電電気を 100% とした時の通電電気の比率をあらわす。Pt の集電プローブを用いる場合、充電時に電解液の酸化分解に起因すると考えられる多段プラトーが見られる。さらに、放電直後の分極が顕著である。一方、Au の集電プローブを用いる場合、Pt の集電プローブを用いた時のような充電時の多段プラトーや放電時の顕著な分極はみとめられない。各種集電プローブで測定した NCM 二次粒子の充放電試験結果を Table 2 に示す。Au の集電プローブの使用により、電解液の酸化分解反応に費やされた電気を大きく低減できることがわかる。このように、粒子径が 10 μm 以下の NCM 粒子を測定する場合は Au の集電プローブ

を用いることが好適であることを明らかにした。プローブ径が電気化学的特性におよぼす影響は今後の検討課題である。以降は Au の集電プローブを用いて“Fresh” および “EOL” の NCM 活物質の電気化学的特性を評価した。

3.4 各種 NCM 二次粒子の放電レート性能評価

Au の集電プローブを使用して、“Fresh” および “EOL” の NCM 二次粒子の放電レート性能を評価した。NCM 二次粒子の粒子径は、それぞれ約 7.3 および 7.5 μm である。それぞれの粒子の放電曲線を Fig. 8 (a) および (b) に示す。なお、充電電流および充電終止電流をそれぞれ 0.05 および 0.02 nA で統一し、放電電流をそれぞれ 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 nA とした。“EOL” の IR ドロップを含む分極は、“Fresh” のそれと比較して放電電流の大きさに比例して大きい。これらの結果は、

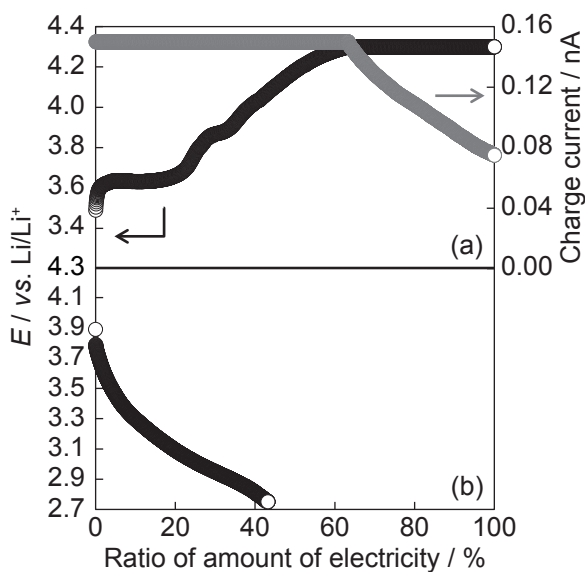


Fig. 6 (a) Charge potential / current profile and (b) discharge potential profile of NCM secondary particle (Fresh, *ca.* 8.4 μm) using Pt current collecting probe. Charge: At constant current of 0.15 nA to 4.3 V vs. Li/Li⁺ followed by retention at the constant potential of 4.3 V vs. Li/Li⁺ to 0.075 nA; Discharge: At constant current of 0.10 nA to 2.75 V vs. Li/Li⁺; Temperature: 25 °C.

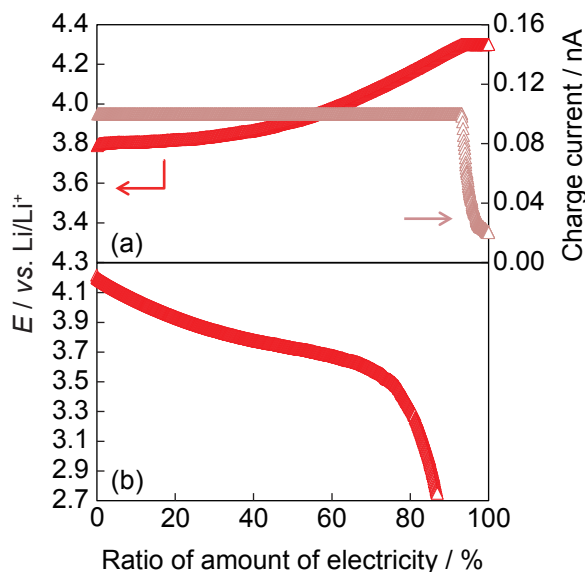


Fig. 7 (a) Charge potential / current profile and (b) discharge potential profile of NCM secondary particle (Fresh, *ca.* 7.3 μm) using Au current collecting probe. Charge: At constant current of 0.10 nA to 4.3 V vs. Li/Li⁺ followed by retention at the constant potential of 4.3 V vs. Li/Li⁺ to 0.02 nA; Discharge: At constant current of 0.10 nA to 2.75 V vs. Li/Li⁺; Temperature: 25 °C.

Table 2 Results of charge/discharge test of NCM secondary particles (Fresh) using (a) Pt and (b) Au current collecting probes. Charge and discharge conditions are shown in Fig. 6 and 7.

Current collecting probe	Diameter of particle / μm	Amount of charge electricity ($Q_{\text{cha.}}$) / nAh	Discharge capacity at 0.10 nA ($Q_{\text{dis.}}$) / nAh	Ratio of amount of electricity (= ($Q_{\text{dis.}}/Q_{\text{cha.}}$) \times 100) / %
(a) Pt	<i>ca.</i> 8.4	0.162	0.070	43.2
(b) Au	<i>ca.</i> 7.3	0.044	0.038	86.9

“EOL” の NCM 二次粒子の放電レート性能の低下を示唆する。そこで、充放電サイクル試験後の NCM 二次粒子の放電レート性能を定量的に評価するために、放電レート C_d と容量維持率 P_d との関係を調査した。それらのパラメーターの算出方法をつぎに示す。

$$C_d = d / Q_{0.05} \quad (1)$$

$$P_d = (Q_d / Q_{0.05}) \times 100 \quad (2)$$

ここで、 d は 0.05 ~ 0.50 nA の放電電流、 $Q_{0.05}$ および Q_d は 0.05 および d nA で放電したときの放電容量である。(1) 式より、 $Q_{0.05}$ を活物質固有の放電容量とすると、 C_d は $Q_{0.05}$ を d で放電したときに要する時間を逆数であらわしたものである。(2) 式より、 P_d は $Q_{0.05}$ に対する Q_d の比率であり、放電レート性能を示している。 C_d および P_d との関係を図 9 に示す。10 CnA での “Fresh” の容量維持率は約 74% である一方、“EOL” のそれは約 63% であり充放電試験後に NCM 二次粒子固有の放電レート性能が低下することが分かる。

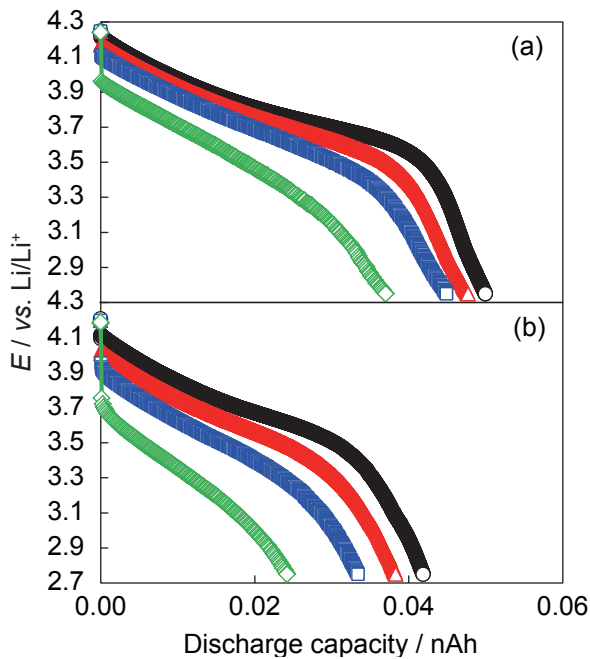


Fig. 8 Discharge profiles of NCM secondary particles of (a) Fresh (ca. 7.3 μm) and (b) EOL (ca. 7.5 μm) using Au current collecting probes at 0.05 (○), 0.10 (△), 0.20 (□) and 0.50 nA (◇). Charge: (a), (b) At constant current of 0.05 nA to 4.3 V vs. Li/Li⁺ followed by retention at the constant potential of 4.3 V vs. Li/Li⁺ to 0.02 nA, respectively; Discharge: (a), (b) At various currents to 2.75 V vs. Li/Li⁺; Temperature: 25 °C.

これに影響をおよぼす電気化学反応の素過程はつぎの通りである。

- (i) 電解液から粒子表面への溶媒和 Li⁺ の液相内拡散
- (ii) 電解液/粒子界面での電荷移動
- (iii) 粒子表面から内部への Li⁺ の固相内拡散
- (iv) 粒子/集電プローブ界面の電子伝導

単粒子測定条件において液相内の Li⁺ 拡散は固相内のそれよりも速いため、反応速度は (ii), (iii), (iv) のいずれかにより律速すると考えられる。また、LiCoO₂ の単粒子測定において、約 30 CnA 以下の通電条件では、電荷移動過程が律速段階であることが報告されている⁵。今回の単粒子測定では、約 10 CnA 以下のレート性能の低下を議論しているため、(ii) または (iv)

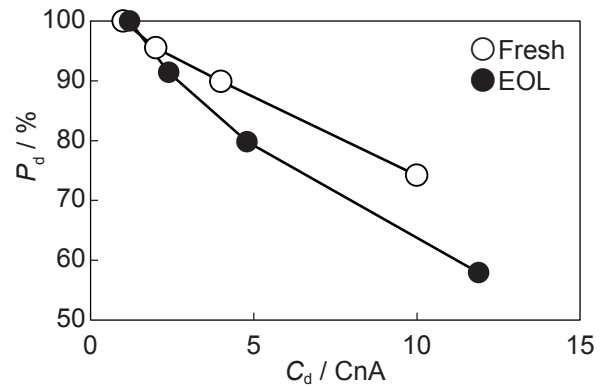


Fig. 9 Relation between capacity retention (P_d) and discharge rate (C_d) of NCM secondary particles of Fresh (○) and EOL (●).

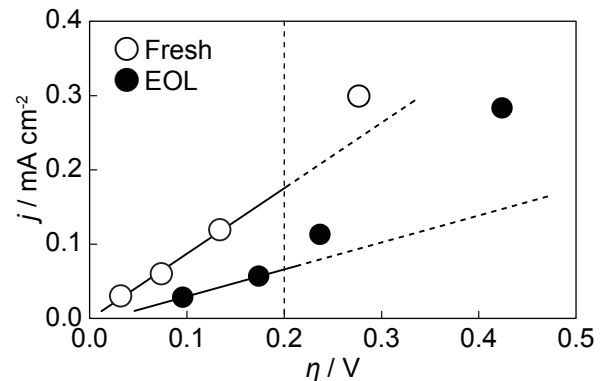


Fig. 10 Relation between discharge current density (j) and polarization (η) of NCM secondary particles of Fresh (○) and EOL (●).

が NCM 二次粒子の反応素過程を律速すると推察される。ここで、各粒子の抵抗を比較するために、満充電状態の電位を放電開始電位（平衡電位） E_0 とし、放電開始から 2 秒後の電極電位 E' との差分 ($E_0 - E'$) の過電圧 η を算出した。また、粒子を真球と仮定して表面積を算出し、それを放電電流 d で除して電流密度 j を算出した。“Fresh” および “EOL” の NCM 二次粒子における η と j との関係を図 10 に示す。 η がおよそ 0.2 V 以下の領域において、 η と j との間に直線関係が見られる。以下の (3) 式に示すように、この領域における直線の傾き ($\Delta j / \Delta \eta$) を用いて、放電開始から 2 秒後の抵抗 $R_{2\text{sec}}$ を算出した。

$$R_{2\text{sec}} = 1 / (\Delta j / \Delta \eta) \quad (3)$$

$R_{2\text{sec}}$ は電荷移動抵抗や表面の被膜抵抗、粒子と集電プローブとの接触抵抗などを含む抵抗であると考えられる。“Fresh” および “EOL” の NCM 二次粒子の $R_{2\text{sec}}$ は、それぞれ 1.1×10^3 , $2.8 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ であり、試験後に約 2 倍に増加する。

この結果から、充放電サイクル試験後に NCM 二次粒子の放電レート性能が低下する原因として、NCM 二次粒子の電荷移動抵抗や表面の被膜抵抗、粒子と集電体との接触抵抗などの増大が考えられる。このような現象を引き起こすメカニズムとして、活物質表面での Li 欠損や酸素脱離にともなう立方晶の形成^{10, 11}, や、活物質内部のクラッキングにともなう導電パスの阻害¹² などが推定される。それらの検証を今後進めていく予定である。

4 おわりに

本報では、Au の集電プローブを用いた単粒子測定により、粒子径が 7 ~ 8 μm 程度の小さな NCM 二次粒子の電気化学的特性を高精度に評価できることを明らかにした。さらに、充放電サイクル試験前後の NCM 二次粒子の放電レート性能を評価する手法を提

案した。今後、小粒子径活物質の電気化学的特性評価や劣化解析をおこなう場合、Au の集電プローブを使用した単粒子測定は非常に有効な解析ツールの一つであると考えられる。

文献

1. T. Sasaki, T. Nonaka, H. Oka, C. Okuda, Y. Itou, Y. Kondo, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, K. Tatsumi, and S. Muto, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A289 (2009).
2. S. Watanabe, M. Kinoshita, and K. Nakura, *J. Power Sources*, **247**, 412 (2014).
3. K. Dokko, M. Nishizawa, S. Horikoshi, T. Itoh, M. Mohamedi, and I. Uchida, *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **3**, 125 (2000).
4. K. Dokko, M. Mohamedi, M. Umeda, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A425 (2003).
5. K. Dokko, N. Nakata, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **189**, 783 (2009).
6. H. Munakata, B. Takemura, T. Saito, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **217**, 444 (2012).
7. K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, and K. Kanamura, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8646 (2010).
8. H. Fukui, N. Nakata, K. Dokko, B. Takemura, H. Ohsuka, T. Hino, and K. Kanamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2318 (2011).
9. Y. Tao, S. Yamate, T. Ozaki, T. Inamasu, H. Yoshida, and R. Okuyama, *Proceedings of the 54th Battery Symposium in Japan*, p. 99 (2013).
10. D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **4**, 620 (2002).
11. M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011).
12. Y. Itou, and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **146**, 39 (2005).