

特別賞

有機電解液中のフッ化物イオンシャトルを用いた 新規二次電池反応の開発

¹京都大学 産官学連携本部 〒615-8530 京都府京都市西京区京都大学桂

²株式会社日立製作所 〒319-1292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

³京都大学大学院 地球環境学堂 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

⁴京都大学 産官学連携本部 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

湊 丈俊¹ 小西 宏明² 安部 武志³ 小久見 善八⁴

1. 緒言

二次電池は、近年の環境、エネルギー問題改善に重要な役割を果たすキーデバイスである。我々は、新しい原理に基づき、既存の二次電池の性能を超える理論性能を保有する「フッ化物イオンシャトル二次電池」の開発に取り組み、有機電解液を用いた可逆な脱フッ化、フッ化反応を世界で初めて達成した。さらに、電解液や電極の制御による電極反応の改善、および新規な電極材料、電解液の開発に成功した。これらの成果は、電気自動車や再生可能エネルギーの貯蔵などに用いる二次電池の工業化を目指した研究に進展している。以下に詳細を記載する。

2. 背景

我々が生活する世界には、運動(原子移動)、熱、光、電気、反応などのエネルギーが存在し、これらの中でエネルギー変換現象が起きている。これらのエネルギーを理解し、その効率的な利用方法を発展させていくことは、人類の継続的で豊かな社会の構築に貢献すると考えられる。特に我が国においては、2011年3月11日に発生した東日本大震災によってエネルギーインフラの脆弱性があらわとなり、その改善のための研究が精力的に進められている。これらのエネルギー研究の中でも、太陽光、風力などの自然エネルギーを用いた再生可能エネルギー(図1)への興味が近年高まっている。これらのエネルギーは、供給量が時間に対して一定ではないという問題がある。例えば、太陽光は、快晴な日の日中は、光量が十分であるため、太陽光を用いた発電も十分な量となるが、曇り、雨天、夜などになると、光量が不足する。また、東日本大震災で莫大な被害を受けた東北地方などでは、冬季の光量(あるいは照射時間)が少ないことや、太陽電池の受光部に雪が積もるため太陽光が遮断されてしまうという問題を抱えている。このような再生可能エネルギーをより効率的に利用するために、エネルギーを一度蓄積し、必要な時と場所で利用するという方法が考えられる。このような技術において根幹となる役割を果たすのが、二次電池である。二次電池を用いると、例えば太陽光発電で発生した電気エネルギーを一度蓄積し、必要な時間、場所、目的で使用することが可能となる。このようなエネルギーの効率的な利用という観点から、二次電池がエネルギー技術において極めて重要な役割を果たしている。

一方で、様々なデバイスの発展により、これまで電気エネルギーを中心に使用していなかったデバイスにおいても電気エネルギーの利用が広がっており、二次電池が対象とするデバイス、そして二次電池に求められる性能も拡大している。代表例として、電気自動車、ハイブリッド車がある。これまで自動車はガソリンを燃料に用いてエンジンを動力とすることで走行してきたが、自動車の排気ガスによる環境汚染や、化石燃料の枯渇の問題からエネルギー源を多面化する必要があり、電気駆動するモーターによって走行する電気自動車、およびエンジンとモーターを併用するハイブリッド車の開発、展開が進んでいる。これらの電気自動車、ハイブリッド車で電源となっているのも二次電池である。従って、二次電池の性能が、電気自動車(図1)、ハイブリッド車の性能に大きな影響を与えることは想像に難くない。自動車メーカー、電池メーカーなどの各企業によって、電気自動車、ハイブリッド車に用いる二次電池の性能および走行性能(走行距離、充電時間など)は日々改善されているものの、更なる発展が強く求められている。

再生可能エネルギー



電気自動車

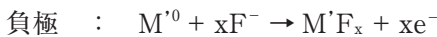
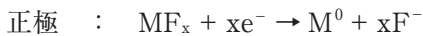


図1. 二次電池が利用される代表的な応用例

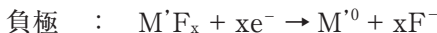
以上のような場面で用いる二次電池の技術発展のためには、二次電池の性能（エネルギー密度、繰り返し使用に対する耐性など）を向上させる必要がある。様々な二次電池の中で、リチウムイオン二次電池は、小型電子機器を中心に、現在最も広く使用されている。リチウムイオン二次電池は、正イオンであるリチウムイオンの移動を利用して駆動する二次電池である。リチウムイオン二次電池は、1991年に株式会社ソニー・エナジー・テック（現ソニーエナジー・デバイス株式会社）によって商品化された後、その利用は現在も広がっている[1]。リチウムイオン二次電池はエネルギー密度と繰り返し特性に優れた二次電池であるが、今後継続的に二次電池の性能を向上させていくためには、リチウムイオン二次電池の限界を超える二次電池の開発を進めていく必要がある。

3. フッ化物イオンシャトル二次電池の駆動原理

このような状況において、我々が新しい原理に基づく二次電池として開発を進めているのが、フッ化物イオンシャトル二次電池である。フッ化物イオンシャトル二次電池は、負イオンであるフッ化物イオンを電解質中でシャトルさせることで、正極と負極において、脱フッ化反応とフッ化反応をそれぞれ進行させることで起電力を得る二次電池である。放電過程では



（M は金属元素、M' は M とは異なる金属元素を意味している。）
が進行（図2）し、充電過程では逆反応となる



が進行する。

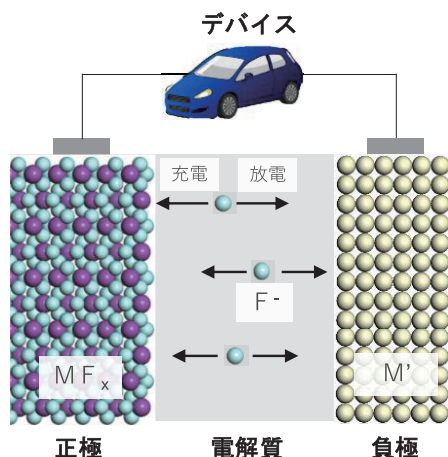


図2. フッ化物イオンシャトル二次電池の駆動原理図。Mは金属元素、M'はMとは異なる金属元素を示している。紫丸は金属イオン、水色丸はフッ化物イオン、黄色丸は紫丸とは異なる金属原子、灰色部分は電解質を示している。電解質中をフッ化物イオンがシャトルしている様子を示している。

これらの脱フッ化、フッ化反応から起電力を得るフッ化物イオンシャトル二次電池は、

1. 電解質内を移動するのは一価のイオンであるにも関わらず、電極では多価(多電子)反応が実現出来る
2. 電極材料は、酸化還元反応に直接関与するイオン(あるいは原子)のみで構成出来るため高容量が得られる
3. フッ化物イオンを含む様々な材料が存在するため、正極、負極材料に多様な選択肢がある

という特徴を有することから、現行の二次電池に比べて極めて高いエネルギー密度が期待出来る。材料の選択によっては、材料のみの換算で 2500 Wh kg^{-1} 以上の重量エネルギー密度を見積もることが出来る[2]。この値は、現行のリチウムイオン二次電池で使用している材料から求めた理論値に比べて6倍以上のエネルギー密度を有することを意味する[2]。(参考情報として、現在使用されている車載用電池の外装を含むエネルギー密度は、重量エネルギー密度で 150 Wh kg^{-1} と見積もられる[3, 4]。)従って、フッ化物イオンシャトル二次電池を開発することで、既存の電池を大きく超える性能を達成する可能性があり、エネルギー社会に多大な影響を与えることが出来る。

4. フッ化物イオンシャトル二次電池の歴史と有機電解液の設計

フッ化物イオンをキャリアとした電池の電極での脱フッ化、フッ化反応は、その性能は十分でないものの、固体電解質を用いた数少ない研究例が2010年代前半から学术论文が報告されている[2]。固体電解質を用いた場合、電池の安全性などで優位性はあるものの、イオン伝導度が低いことや、電池反応が起こる電極と電解質の接触面積が小さいという問題によって、電池の基本的な性能として求められる室温での容量が十分に得られていなかった[2]。

これらの問題を解決するために、我々は有機溶媒を用いた電解質(有機電解液)によって、十分なイオン伝導度を保ちながら、電極と電解液の接触面積を十分に確保することで、電池性能を向上させることを考案した。有機電解液のイオン伝導度を高めるためには、有機溶媒にフッ化物塩を溶解させ、適切な濃度のフッ化物イオン濃度を含む電解液を調製する方法が考えられる。しかし、金属フッ化物に代表される無機のフッ化物塩の有機溶媒に対する溶解度は一般に非常に低く、十分なフッ化物イオン濃度に達することが出来なかった[5]。また、有機フッ化物塩を溶解する方法も考えられるが、電解液の安定性に問題がある。そこで我々は、無機フッ化物塩のフッ化物イオンと配位する添加剤(アニオンアクセプター)を電解液に加えることで、塩の溶解度を高める方法を考案し、研究を始めることとした。

アニオンアクセプターを加えてフッ化物イオンシャトル二次電池用の電解液を調製することを考案したが、アニオンアクセプターとフッ化物イオンの相互作用が弱すぎると、フッ化物塩の濃度を高めることが出来ない。また、フッ化物イオンシャトル二次電池はフッ化物イオンをキャリアイオンとした電池であるため、アニオンアクセプターとフッ化物イオンの相互作用が強すぎると、フッ化物イオンを電極に移動することが出来なくなり、電極反応が進行し難い状態となるため、適切な相互作用を示すアニオンアクセプターを設計する必要がある。そこで、第一原理計算を用いて、フッ化物イオンと適切な相互作用をするアニオンアクセプターを探索することとした。様々な検討の結果、fluorobis(2,4,6-trimethylphenyl) borane(FBTMPb)などのホウ素系の化合物(第一原理計算で求めたフッ化物イオンを吸着した状態における最適化構造を図3に示す)が、約 300 kJ mol^{-1} のフッ化物イオンの吸着エネルギーを示し、アニオンアクセプターとして適切な相互作用を示すことが明らかとなった[5]。この第一原理計算の結果を用いて、溶媒として比較的安定性の高い bis[2-(2-methoxyethoxy) ethyl] ether(略称テトラグライム、図4)、フッ化物塩としてフッ化セシウムを選び、ホウ素系のアニオンアクセプターを溶解させた時の、フッ化セシウムの溶解度の変化を調べた。すると、アニオンアクセプターを加えることでフッ化セシウムの溶解度が約3桁向上することが分かった。さらに、室温でのイオン伝導度、安定性を確認したところ、電池駆動に必要な性能を示すことが分かり、フッ化物イオンシャトル二次電池用の電解液として使用出来る可能性が示された[5]。

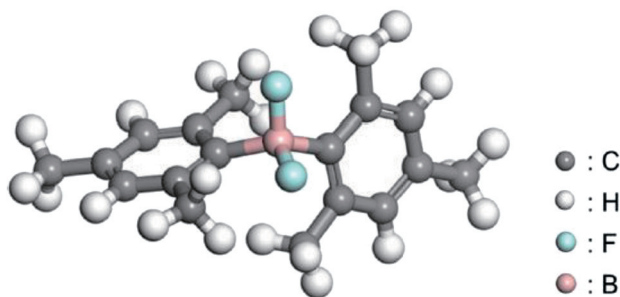


図3. 第一原理計算で最適化したフッ化物イオンを配位した fluorobis(2,4,6-trimethylphenyl) borane(FBTMPb) の分子構造。灰丸は炭素、白丸は水素、水色丸はフッ素、桃色はホウ素を示している。(Reprinted from Ref. [5].)

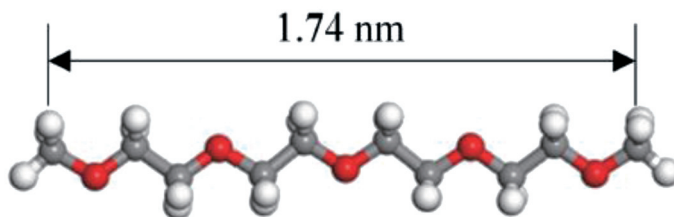


図4. Bis[2-(2-methoxyethoxy) ethyl] ether の分子構造。灰丸は炭素、赤丸は酸素、白丸は水素を示している。(Reprinted with permission from Ref. [6] with the permission of AIP Publishing.)

5. 有機電解液を用いた脱フッ化、フッ化反応の原理構築

次に、調製した有機電解液が、電極の脱フッ化、フッ化反応を進行させる能力があるか、検討を始めた。ここで最初に用いた電極はフッ化ビスマスを活物質(キャリアイオンを出し入れする材料)とする電極である。我々は以前にこの電極をリチウムイオン二次電池の電極として研究し、電極として高い反応性を有する調製条件を確立した[7-9]。この成果を基に、フッ化物イオンをキャリアとした脱フッ化、フッ化反応に対する反応性を検討することとした。三極式の電気化学セルを用いて、定電流で電極を還元した(定電流放電試験)ところ、電極電位が -1.0V (参照極基準)付近ではほぼ一定な値を示し、化学反応が一定の状態で行っていることを示唆した(図5a)。この電極は電解液が安定な範囲の中で、フッ化ビスマスから全てのフッ化物イオンが取り除かれた時に得られる容量とほぼ同程度の容量(312mAh g^{-1})を示し、脱フッ化反応が進行した可能性を示した。この測定の後、定電流で電極を酸化した(定電流充電試験)ところ、 -0.6V (参照極基準)付近ではほぼ一定の値を示し、電解液の安定な範囲の中で 218mAh g^{-1} の容量を示し(図5a)、フッ化反応が進行した可能性を示した。そこで、電極中のフッ化ビスマスの脱フッ化、フッ化反応の進行をX線回折で解析したところ、還元反応を進行させた後はフッ化ビスマスがビスマス金属に変化し、酸化反応を進行させた後は、ビスマス金属がフッ化ビスマスに変化していることが確認出来た(図5b)。放電容量と充電容量に差異があるものの、これらの結果は、世界で初めて有機電解液中での脱フッ化反応、フッ化反応の可逆的な進行を示す結果となり、新たな原理を構築することに成功した[5]。

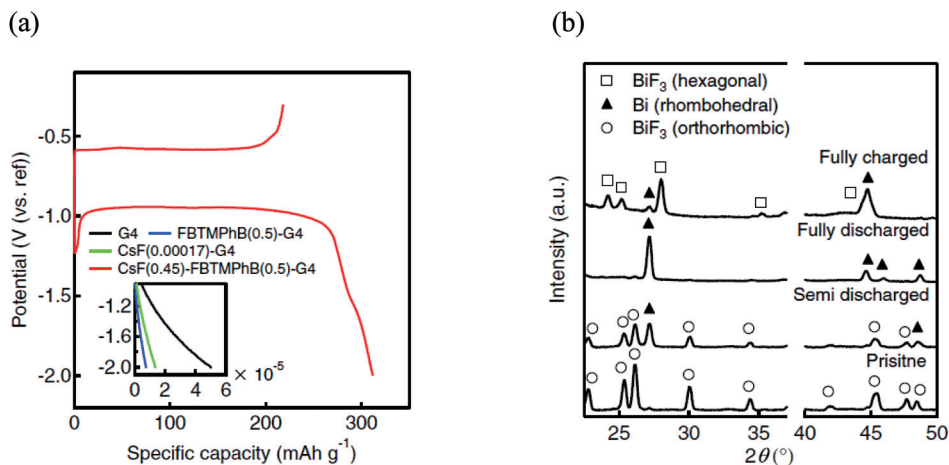


図5. 有機電解液を用いたフッ化ビスマス電極の脱フッ化、フッ化反応の実証。(a) 定電流充放電測定。赤線がフッ化セシウム、FBTMPb、テトラグライムから調製した電解液を用いた場合に得られた曲線である。(b) X線回折による電極の結晶構造解析。下から、Pristine (放電前)、Semi discharged (満放電の半分の容量を放電した後)、Fully discharged (満放電後)、Fully charged (満充電後)の電極から得られたX線回折パターン。白丸は orthorhombic 相のフッ化ビスマス、黒三角は rhombohedral 相のビスマス金属、白四角は hexagonal 相のフッ化ビスマスの構造に起因する回折ピークである。この結果から、放電前はフッ化ビスマスのみが存在するが、放電後にビスマス金属と変化し、充電後に大部分がフッ化ビスマスに変化する(ビスマス金属も残存している)ことが分かった。(Reprinted from Ref. [5].)

6. 電解液の改良による電極反応の性能改善

有機電解液中での電極の脱フッ化反応、フッ化反応の可逆的進行という新たな反応を構築することに成功したが、生まれたてであるこの反応系には改善の余地があった。二次電池の電極反応は、繰り返し放電と充電を行っても、得られる容量に大きな変化がないことが望まれる。しかし、我々が調製した電解液で脱フッ化、フッ化反応を繰り返していくと、得られる容量が大きく減少してしまうと問題があった。図6は、横軸に放電、充電の繰り返し回数、縦軸に得られた容量を示すものであるが、2回目では放電(黒線)、充電(赤線)反応の容量が1回目の容量の37、53%、3回目では15、24%と大きく減少していることが分かる[5]。これは二次電池の電極としては致命的な問題であり、改善する必要があった。

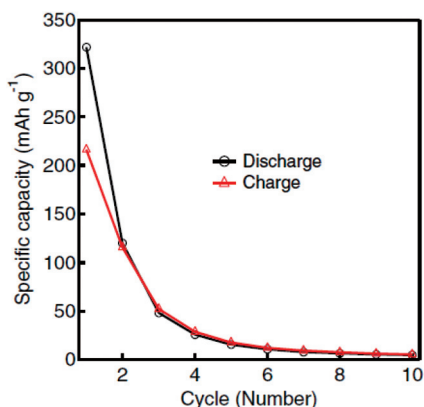


図6. 有機電解液を用いたフッ化ビスマスの放電と充電の繰り返しによる容量の変化。黒線は放電容量、赤線は充電容量の変化を示している。(Reprinted from Ref. [5].)

図6の測定で使用した電解液は、溶媒としてテトラグライム、フッ化物塩としてフッ化セシウム、アニオンアクセプターとしてFBTMPbBを使用している。難溶であるフッ化セシウムの溶解度を上げるために、この電解液では、フッ化セシウムのモル濃度よりもやや過剰なモル濃度(約1.1倍)となるようにアニオンアクセプターを添加していた。このアニオンアクセプターはフッ化セシウムの溶解度を向上させているが、一方では、活物質であるフッ化ビスマスを電極から電解液に溶出させることによって、脱フッ化、フッ化反応で得られる容量を減少させている可能性を考察した。実際に、一度放電した後の充電を行った後の電解液からは、電極中に存在したビスマスの物質量の38%に相当するビスマスイオンの存在が原子吸光法で確認された。そこで、電解液中のフッ化セシウムの仕込み量を増やし、過剰なアニオンアクセプターにフッ化物イオンを配位させ、電解液中の活性なアニオンアクセプターを減少させることで活物質であるフッ化ビスマスの溶解を抑制することを考案した。

図7aは、改良した電解液を用いて得られた定電流充放電曲線であるが、1回目の放電反応(黒線)において 212 mAh g^{-1} の容量が得られた後、1回目の充電反応(黒線)では、 95 mAh g^{-1} の容量が得られた。その後、2回目の放電、充電反応(赤線)に対する容量は、それぞれ1回目の69%、109%となった。これは、改良前の電解液で得られた値(37、53%)に比べて明らかな改善となった。さらに、改良した電解液での3回目の放電、充電反応(青線)の容量は、1回目の57%、96%となり、改良前の電解液(15、24%)に比べて大きな改善を示した。X線光電子分光法を用いて、電極中のビスマスの酸化状態を確認すると、反応前(図7bの一番下の線)はフッ化ビスマスに由来する3個のビスマスのピーク(160.5、165.8 eV)が存在した後、放電反応後(図7bの下から3番目の線)にビスマス金属に由来する0個のビスマス由来のピーク(156.9、162.2 eV)が検出され、さらに、1回目の充電反応後(図7bの下から4番目の線)には3個のビスマスに由来するピーク(160.5、165.8 eV)が確認された(図7b)。さらに、放電、充電反応を繰り返した後の電解液中のビスマスイオンの濃度を測定すると、改良前の電解液では38%の活物質が電極から溶解していたが、改良後の電解液では活物質の溶解量は0.04%と激減していることが確認された。このことは、改良した電解液中で、活物質の溶解が抑制され、フッ化物イオンシャトル二次電池の電極反応を改善出来たことを示している[10]。

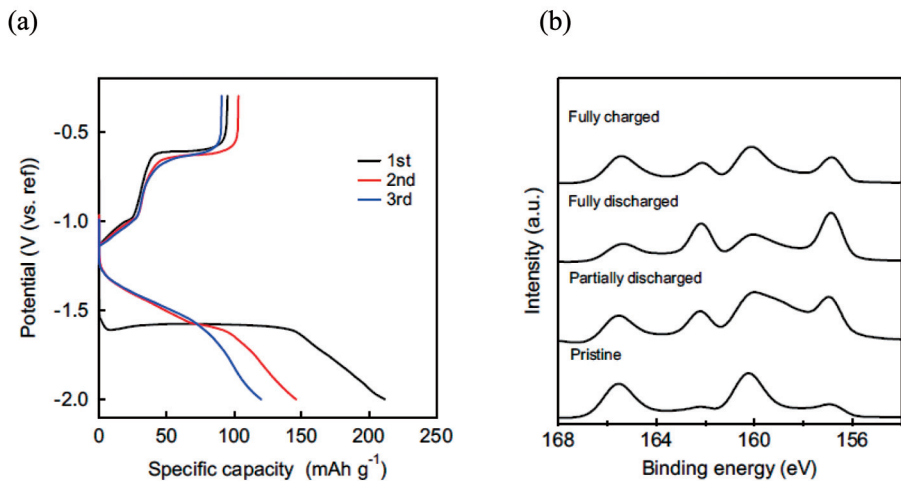


図7. 改良した有機電解液を用いたフッ化ビスマス電極で得られた (a) 定電流充放電曲線、(b) 放電前、半放電後、満放電後、満充電後の電極から得られた Bi 4f 領域の X 線光電子分光スペクトル。下から、Pristine (放電前)、Partially discharged (満放電の半分の容量を放電した後)、Fully discharged (満放電後)、Fully charged (満充電後) の電極から得られたスペクトル。(Reprinted by permission from Springer Nature, ref.[10], 2018, doi.org/10.1007/s10800-018-1241-z)

7. 電極の改良による性能改善

上記で示した電解液の改良による性能改善に加え、電極を改良することによる反応改善も検討した。電極中で脱フッ化、フッ化反応が進行するためには、活物質の酸化還元反応を進行させる必要があるが、その反応を進行させるには、活物質中を電子が伝導する必要がある。ここで、フッ化ビスマス粒子は電子伝導性が低いため、脱フッ化、フッ化反応が十分に進行していない可能性があり、その電子伝導性を高めることによって脱フッ化、フッ化反応を促進出来ると考えた。そこで我々は、高い電子伝導性を有する炭素材料(アセチレンブラック)とフッ化ビスマスを、ボールミル法(セラミック製容器の中でジルコニアボールと試料を高速で回転させ混合させる方法)を用いて、強く密着させることで、電子伝導性を向上させることを狙った。図8aの赤線に混合処理を行った後に調製したフッ化ビスマス電極を用いた、定電流充放電曲線を示す。比較として混合処理を行わずに調製した電極を用いた場合に得られた定電流充放電曲線も示した(図8aの黒線)。この結果から、混合処理を行うことにより、放電、充電反応共に得られる容量が2倍以上になることが分かった[11]。放射光 X 線吸収分光法で、電極中のビスマスの酸化状態の変化を解析すると、放電、充電過程においてビスマスの還元、酸化がそれぞれ進行していることが確認され(図8b)、炭素材料と活物質の密着性が向上することで、電極性能を改善出来ることが明らかとなった[12]。

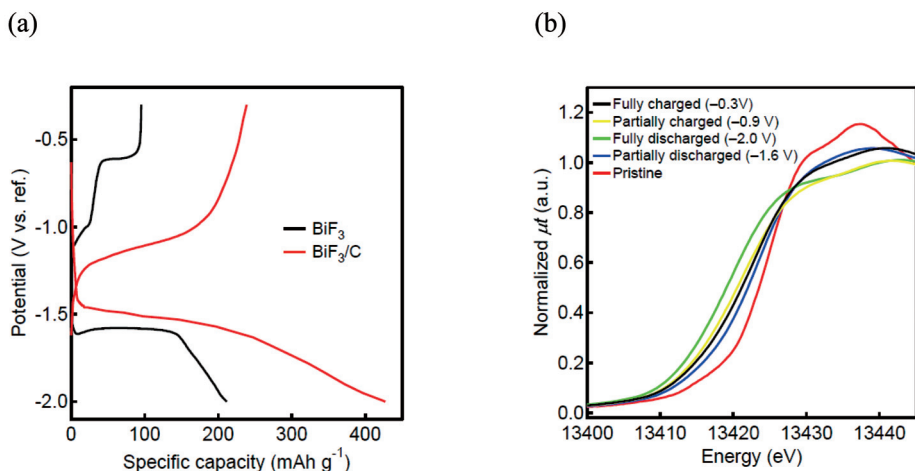


図8. 炭素との混合処理によって改良したフッ化ビスマス電極で得られた (a) 定電流充放電曲線 (赤線は炭素との混合処理を行った電極、黒線は炭素との混合処理を行わない電極)、(b) Bi-K 吸収端放射光 X 線吸収分光スペクトル。赤線は Pristine (放電前)、青線は Partially discharge (-1.6 V まで放電後)、緑線は Fully discharged (-2.0 V まで満放電後)、黄色線は Partially charged (-0.9 V まで充電後)、Fully charged (-0.3 V まで満充電後) の電極で得られたスペクトル。放電反応によりスペクトルが低エネルギー側にシフトし、充電反応によりスペクトルが高エネルギー側にシフトしていることから、放電、充電反応によって、ビスマスが還元、酸化されていることが分かる。Reprinted with permission from Ref.[12]. 2019, Elsevier.)。

8. その他の電極、電解液の開発

フッ化物イオンシャトル二次電池の電解液に用いる材料では、フッ化物イオンを配位するアニオンアクセプターの開発が極めて重要であると考えられるが、FBTMPPhB に加えて、triphenylborane[13]、triphenylboroxine(図9、[13, 14])などの化合物がアニオンアクセプターとして有効な働きを示し、脱フッ化、フッ化反応を可逆的に進行させることが出来ることを明らかとした。

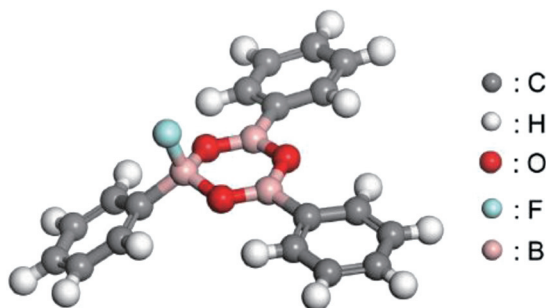


図9. 第一原理計算で最適化した、フッ化物イオンを配位した triphenylboroxine の分子構造。灰丸は炭素、白丸は水素、水色丸はフッ素、桃色はホウ素を示している。(Reprinted with permission from Ref. [14]. 2019, Elsevier.)。

また、電極に用いる活物質については、フッ化ビスマス以外にも、フッ化鉛が高い反応性を示すことも明らかとした(図10、[14, 15])。フッ化ビスマス電極で観測された電解液の組成制御による反応改善や、炭素と活物質の密着性の向上による反応改善は、フッ化鉛電極でも観測され[14]、これらの現象がフッ化ビスマス電極に限った現象ではないことが確認された。フッ化鉛は、その高い反応性を生かして、新規な電解液の反応性の検討や基礎的な反応過程解析に役立つことが期待される。

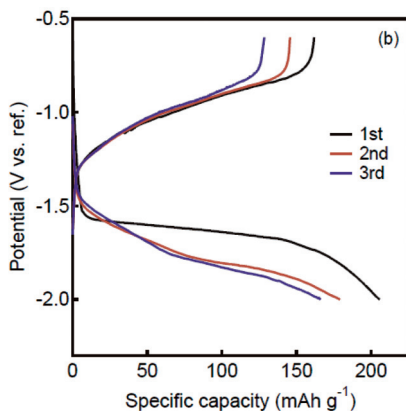


図10. 有機電解液を用いたフッ化鉛電極の定電流充放電曲線。黒線、赤線、青線は、1回目、2回目、3回目の充放電曲線を示す。フッ化鉛の理論容量は 219 mAh g^{-1} であり、理論容量に近い容量で放電充電サイクルが可逆的に進行していることを示している。Reprinted with permission from Ref. [14]. 2019, Elsevier.)。

9. 結 言

以上のように、有機電解液中のフッ化物イオンのシャトル現象を用いて駆動し、既存の二次電池の性能を超える理論エネルギー密度を有するフッ化物シャトル二次電池中の電極の脱フッ化、フッ化反応を世界で初めて確立し、その電解液や電極の開発によって性能改善を達成した。これらの成果は、プレスリリース[16]、学術論文発表[5, 10, 12-15]などに至っている。今後更に研究を発展させ、エネルギーの利用効率を高めたシステムの構築などに展開していく。

謝 辞

本研究成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING)および革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)で得られたものである。

参考文献と補足

- [1] Taketoshi Minato and Takeshi Abe, *Progress in Surface Science*, **92**, 240–280 (2017).
- [2] F. Gschwind, G. Rodriguez-Garcia, D. J. S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, N. Hormann, *Journal of Fluorine Chemistry*, **182**, 76–90 (2016).
- [3] <https://www.nedo.go.jp/content/100788077.pdf>
- [4] <https://blog.evsmart.net/ev-news/nissan-leaf-eplus-62kwh/>
- [5] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A3702-A3708 (2017).
- [6] Taketoshi Minato, Yuki Araki, Kenichi Umeda, Toshiro Yamanaka, Ken-ichi Okazaki, Hiroshi Onishi, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *The Journal of Chemical Physics*, **147**, 124701 (2017).
- [7] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **806**, 82-87 (2017).
- [8] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, *ChemistrySelect*, **2**, 6399-6406 (2017).
- [9] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi, *ChemistrySelect*, **2**, 3504-3510 (2017).
- [10] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *Journal of Applied Electrochemistry*, **48**, 1205-1211 (2018).
- [11] 1回目の放電反応で得られた容量(427 mAh g⁻¹)は、フッ化ビスマスの理論容量(302 mAh g⁻¹)よりも大きい、これはフッ化ビスマスの表面積が増えたことや混合した炭素の影響により電解液の分解反応などによる容量が加わったためであると今のところ考察している。
- [12] Hiroaki Konishi, Asuman Celik Kucuk, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **839**, 173-176 (2019).
- [13] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *Chemistry Letters*, **47**, 1346-1349 (2018).
- [14] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *Materials Chemistry and Physics*, **226**, 1-5 (2019).
- [15] Hiroaki Konishi, Taketoshi Minato, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **826**, 60-64 (2018).
- [16] 本研究成果を含むプレスリリース：京都大学, ”リチウムイオン電池を凌ぐ革新型蓄電池の基礎技術を構築”、2016年03月28日