

〈一般研究課題〉 単一粒子測定による中・大型蓄電池用チタン
ニオブ複酸化物電極材料の電気化学特性評価
助成研究者 豊橋技術科学大学 稲田 亮史



単一粒子測定による中・大型蓄電池用チタン ニオブ複酸化物電極材料の電気化学特性評価

稲田 亮史
(豊橋技術科学大学)

Electrochemical Characterization for Single Particle of Mixed Ti-Nb Oxide as Anode Material for Lithium-ion Battery

Ryoji Inada
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

Mixed titanium (Ti) – niobium (Nb) oxides with the electrical potential for Li^+ storage above 1.0 V vs. Li/Li^+ have been considered as an attractive candidate for anode material of high-safety lithium-ion batteries for the application to large scale energy storage systems. In this study, we examined the intrinsic electrochemical properties of TiNb_2O_7 (TNO) single particle using a particle-current collector integrated microelectrode, in which TNO single particle with the size of approximately 10 μm was bonded on the tip of a tungsten microelectrode by platinum deposition using a focused ion beam (FIB) process unit. Cyclic voltammogram of TNO single particle showed the reversible redox peaks at around 1.6 – 1.7 V vs. Li/Li^+ . In addition, anodic peak current is higher than cathodic one at a fixed scan rate, indicating faster reaction in Li^+ extraction (i.e. discharge) than in Li^+ insertion (i.e. charge) of TNO single particle. This tendency was also confirmed in C-rate dependence of charge or discharge capacities. From the results for galvanostatic intermittent titration testing (GITT), we confirmed that at the equilibrium potential vs. Li/Li^+ below 1.5 V, apparent chemical diffusion coefficient of Li^+ in TNO single particle in Li^+ extraction process is much larger than in Li^+ insertion process. This is one of the main factors to cause the difference in Li^+ insertion and extraction kinetics in TNO. The capacity retention of TNO single particle cycled at current rate of 10C was above 99 % even after 2000 cycles,

indicating excellent intrinsic stability of TNO for Li^+ insertion and extraction reactions.

1. はじめに

車載用電源や電力貯蔵システム用途に向けた中・大型リチウムイオン二次電池(LiB)の開発研究が加速しており、電池の高エネルギー密度化・長寿命化と合わせて安全性・信頼性の確保が重要な課題の一つとなっている。現行LiBの負極に広く使用されているグラファイト(理論容量: 372 mAh/g)は、作動電位がリチウム基準で0.1~0.2 V程度と低く、電池の高電圧化を実現する上で重要な役割を担っているが、金属リチウムの析出電位近傍で作動するが故に、特に急速充電時や電極劣化時および低温環境下において、電池が過充電状態に晒された際にデンドライト上の金属リチウムが電極表面上に析出する。また、析出した金属リチウムの一部は、放電時にグラファイト電極表面から物理的に切り離されたデッドリチウムとして、高い化学的活性を保ったまま電解液中を浮遊する。これらの現象は充放電効率の低下のみならず 熱安定性の低下や電池内部短絡等による破裂、発火等の事故を引き起こす要因となり得る^[1]。

LiBの高安全化に向けて、リチウム基準で約1.5 Vの高電位で作動する負極材料であるチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)が広く研究され、既に実用化に至っている²⁻⁴⁾。LTOは作動電位が高い故、グラファイトで問題となる金属リチウム析出に伴う内部短絡のリスクは少なく、酸化物であり熱的にも安定なことから、急激な発熱、熱暴走は起こりにくい。更に、LTOはリチウムイオンの挿入・脱離時の体積変化が殆どなく、極めて優れた充放電サイクル特性を示す。しかし、LTOの理論容量(重量当たり)は175 mAh/gとグラファイト(372 mAh/g)の半分程度であり、電池の高エネルギー密度化の観点で本質的な課題がある。したがって、LTOと同様に高安全性を担保できる高電位で作動し、LTOよりも高容量な新規負極材料の開発が強く望まれている。

LTOと同等な電位で作動し、より高い充放電容量を示す新規負極材料として、チタン(Ti)ーニオブ(Nb)複酸化物 TiNb_2O_7 (TNO)が近年注目を集めている^[5-14]。図1に、既報の結晶構造パラメータ^[15, 16]を用いて、VESTA^[17]により描画したTNOの単位格子結晶構造を示す。結晶系は単斜晶系(空間群C2/m)で、酸素Oを頂点とする MO_6 (M = Ti, Nb)八面体の中心に、遷移金属元素のTiとNbが1:2(TiNb_2O_7)の割合で無秩序に分布し、この八面体が頂点および稜を共有する構造を持つ。 MO_6 八面体で囲まれた空隙部分が、 Li^+ の挿入・脱離サイトとして機能すると考えられている。 $\text{Ti}^{4+}/^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ および $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ の酸化還元反応により得られる重量当たりの理論容量は388 mAh/gとLTOの2倍以上となる。また、真密度が 4.34 g/cm^3 と比較的大きいため、体積あたりの理論容量はグラファイト(837 mAh/cm^3)の2倍に相当する 1680 mAh/cm^3 に達する^[12]。

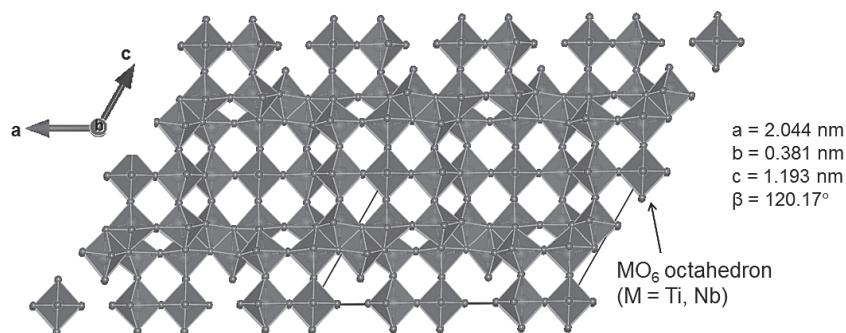


図1 TiNb_2O_7 の結晶構造(b軸方向)

先行研究において、TNOはリチウム基準で1 V以上の電位範囲かつ低電流密度下では250–300 mAh/g程度の可逆容量を示し、電流取得性能(レート特性)についても導電性カーボンコーティングやナノ粒子化、他元素置換等により大幅に改善できることが報告されているが、充放電サイクル特性には報告毎に少なからずばらつきが見られる^[5-14]。これは、TNOに関する先行研究の殆どが、活物質であるTNOと導電助剤・結着材と混合した合剤電極で測定・評価されたものであり、実験に使用したTNOの粒子形態や導電助剤・結着材との混合比等の条件に大きく依存するためと考えられる。実用的な観点では、活物質の粒子形態や合剤電極組成を包括的に制御することで、優れた電気化学特性を有する合剤電極を再現性良く作製することが重要であるが、合剤電極で観測される特性の変化が活物質自身の本質的な特性の良し悪しによるものか否かを判別するのは必ずしも容易ではなく、TNOの本質的な電気化学特性に関しては未解明な部分が多いと言える。

電極活物質の本質的な電気化学特性を短期間で把握可能とする特性評価手法の一つに、導電助剤・結着材の影響を排除した電極活物質1個のみの特性を計測する単一粒子測定がある^[18-25]。本研究では、この単一粒子測定を活用したTNOの本質的な電気化学特性を精査することを目的とする。TNO単一粒子と、粒子への電流通電および電気化学反応に伴う反応電流を取得する役割を担う集電体金属との電氣的接触を確保し、微小電流計測を高精度かつ長期間安定に行うために、集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いてTNO粒子を微小プローブ電極と接着し、集電体一体型微小電極を作製した。これを作用極とし、対極・参照極に金属リチウムを用いて三電極式フランジセルを構成し、室温下・有機電解液中でのTNO単一粒子の電気化学特性を系統的に測定・評価した。

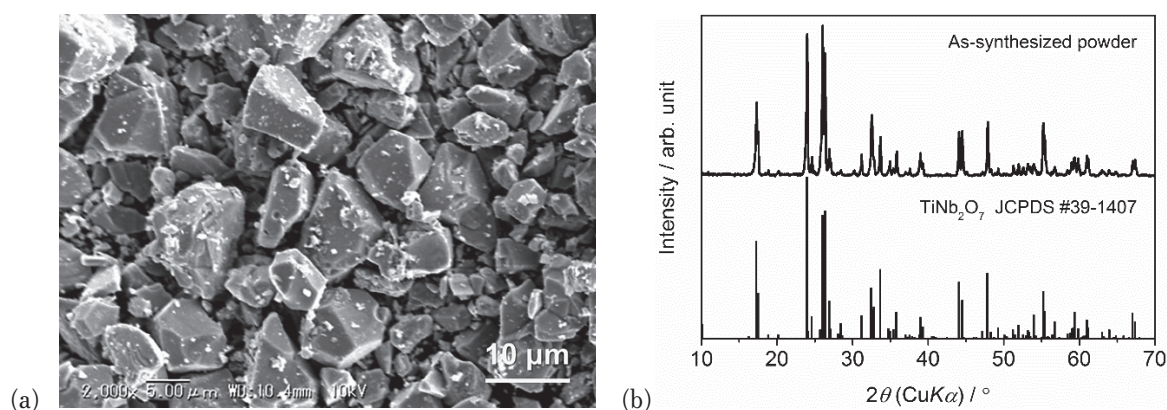


図2 TNO粉末試料のSEM像(a)とXRD回折パターン(b)

2. 試料および実験方法

実験に使用するTNO (TiNb_2O_7) 粉末試料は固相反応法で合成した。出発原料である TiO_2 および Nb_2O_5 (高純度化学研究所)をモル比1:1にて秤量し、遊星型ボールミル装置(Planet M2-3F, ナガオシステム)を用いて混合・粉砕した後、大気中焼成した。なお、微小プローブ電極への接着が容易な粒径の粉末試料を得るため、焼成温度は 1300°C とした。得られた粉末試料のX線回折測定結果と走査電子顕微鏡(SEM)像を図2に示す。試料の回折パターンは既報値(JCPDS No. 39-1407)と良く一致しており、異相由来のピークも見られないことから単一相のTNOであると判断される。また、 1300°C 焼成によって焼結を介した粒成長が促進され、微小プローブ電極との接着に適した5–10 μm 程度の中実粒子が得られた。

計測用微小電極として、先端直径0.5 μm のニードルタングステンプローブ(PT-0001.02.01, オ

ムニプローブ)を使用した。電気化学測定を行う際のタングステンおよび酸化タングステンと電解液との副反応に伴うバックグラウンド電流を低減するために、プローブ表面の被覆材として電気絶縁性および耐薬品性に優れたフッ素系樹脂Cytop® (CTL 107MK, 旭硝子)を選択した。タングステンプローブをアセトンに浸し5分間の超音波洗浄を行った後、プローブをCytop®溶液に浸漬し、引き上げた後200℃で10分乾燥する工程を複数回繰り返すことで、プローブ表面を絶縁被覆した。

集電体一体型微小電極の作製にはFIB加工装置(Quanta 3D, FEI)を使用した^[25]。合成したTNO粉末をエタノール中で数分間超音波処理し、溶液をアルミニウム箔上に滴下して40℃で乾燥後、FIB装置内のステージにカーボンテープで固定した。FIBのマикроマニピュレータに絶縁被覆済みのタングステンプローブを取り付け、FIB筐体内の真空引きを行った後、集束イオンビームによりプローブ先端をカットし導体部を露出させた。FIB装置付属のSEMおよび走査イオン顕微鏡(SIM)観察の下で、粒径10 μm程度のTNO粒子にプローブ先端を接触させた後、白金蒸着によりプローブ先端と粒子を接着することで、集電体一体型微小電極を得た(図3)。

TNO単一粒子の電気化学特性評価を行うために、作製した集電体一体型微小電極を作用極、金属リチウムを対極および参照極、電解液に1 mol/L $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ EC+PC(1:1 v/v%) (キシダ化学)を用いて、三電極式フランジセルを構成した。測定系の構成模式図を図4に示す。乾燥空気を充填し、露点温度が-75℃となるように調整したグローブボックス内に配置した電子冷却恒温槽(TB-1, BAS)内にセルを格納した。測定中にセルに加わる振動はノイズの要因となるため、セルを格納した恒温槽は除震装置(AVT-0405, 明立精機)の上に設置した。電気化学特性の測定にはポテンシオガルバノスタット(VSP-300, BioLogic)を用いた。単一粒子測定では、測定電流がnAオーダーとなるため、ポテンシオガルバノスタットに微小電流オプションを取り付け、nAオーダーの電流を測定可能な状態とした。また、接地した電子冷却恒温槽とグローブボックスの筐体を電磁シールドとして利用すると共に、ポテンシオガルバノスタット-セル間の配線にノイズ耐性の高い二重シールド線を用いることでノイズ対策を行った。

電気化学測定は、同一のTNO単一粒子試料に対し、環境温度20℃、電位範囲1-2.5 V vs. Li/Li⁺の条件で、①サイクリックボルタモグラム(CV)測定、②電流取得特性(レート特性)、③定電流間欠測定試験(GITT)、④充放電サイクル特性の順に連続して実施した。なお、①~④に示した各測定の間には低レートでの定電流充放電試験を行い、試料劣化が殆どないことを確認している。

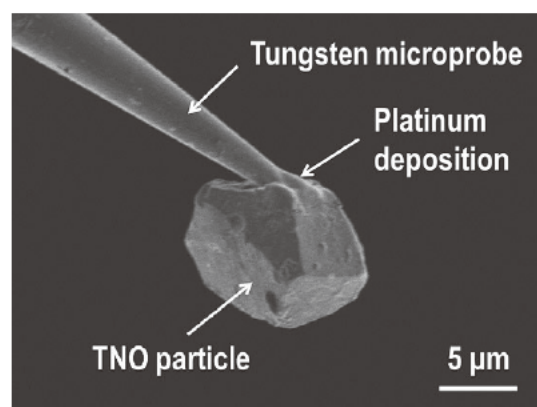


図3 作製した集電体一体型微小電極

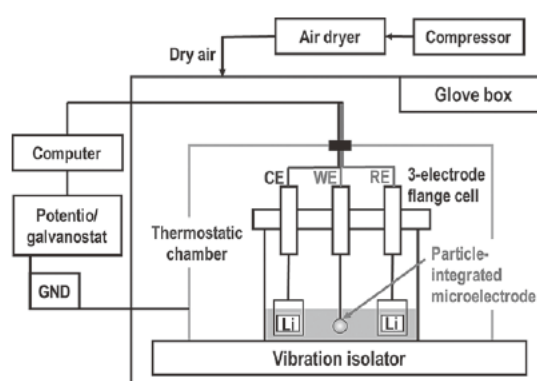


図4 単一粒子測定系の構成

3. 実験結果

3.1 TNO単一粒子のサイクリックボルタモグラム(CV)および電流取得特性(レート特性)

図5に、TNO単一粒子のCV波形を示す。0.1 mV/sと低速で電位掃引を行った場合(図5(a)), 1.65 V付近にTNO特有の大きな酸化還元電流ピーク対が観測された他、1.75 Vおよび1.53 V付近にも小さな酸化還元電流ピーク対が確認された。また、この波形を用いて1時間で単一粒子の満充電および満放電が完了する電流値(1Cレート)を算出した結果、約0.55 nAであった。一方、1.3V付近の酸化還元電流の対称性は低く、酸化(Li⁺脱離)側ではブロードな電流ピークが確認されたがこれと対を成す還元(Li⁺挿入)側の電流ピークは不明瞭であり、この電位範囲近傍で酸化・還元時の反応速度に大きな差があることが示唆される。電位走査速度の増加と共に酸化還元電流の絶対値は単調に増加すると共に過電圧の増加によって酸化電流のピーク値は高電位側に、還元電流のピーク値は低電位型にずれていく様子が確認できる(図5(b))。また、走査速度が大きくなると電流波形の変曲点が確認しにくくなる傾向が見られたが同一電位走査速度においては、酸化電流が還元電流よりも大きな値を示している。これより、TNOのLi⁺脱離反応は、挿入反応よりも高速に進行していることが示唆される。

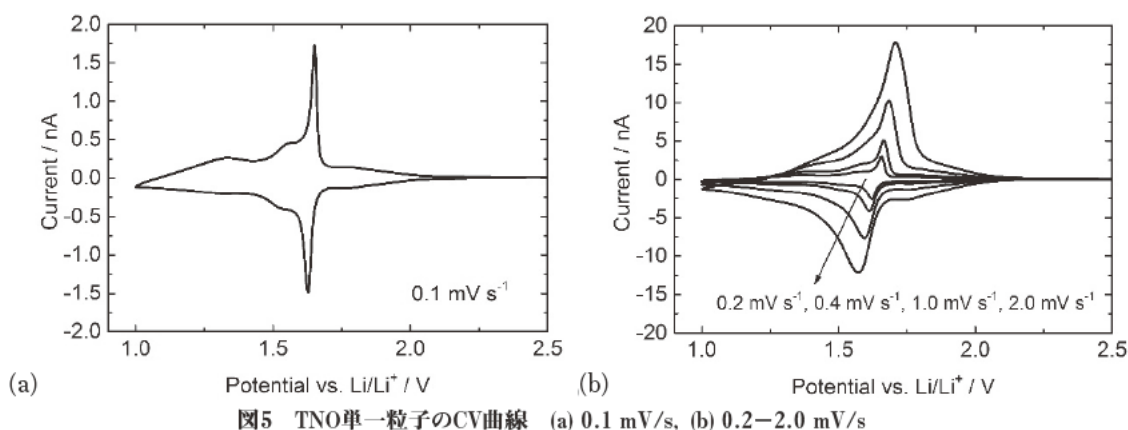


図5 TNO単一粒子のCV曲線 (a) 0.1 mV/s, (b) 0.2–2.0 mV/s

図6に、充放電電流を0.275 nA (= 0.5C)に固定して測定したTNO単一粒子の充放電特性を示す。TNOは負極材料としての利用が想定されているため、Li⁺挿入反応を充電、Li⁺脱離反応を放電と定義している。1.65 V付近の図5(a)のCV波形から算出した予測値に近い0.55 nAhの可逆容量が得られていることが分かる。また、放電(Li⁺脱離)側の反応開始電位は1.18V付近であり、合剤電極で精査された開回路電圧(OCV)曲線と比較した結果¹²⁾、本単一粒子での0.55 nAhという容量値が、比容量換算で約265 mAh/gに相当することを確認した。

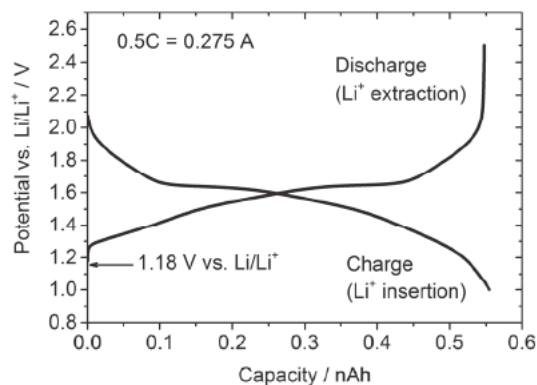


図6 TNO単一粒子の充放電特性(0.5C)

TNO単一粒子の充電(Li⁺挿入)時および放電(Li⁺脱離)時の電流取得特性(レート特性)を図7に示す。ここで、充電(放電)レート特性測定時には、放電(充電)電流を各々0.5C(= 0.275 nA)に固定している。図から明らかなように、電流値の増加に対する容量維持率は放電(Li⁺脱離)側の方が充

電(Li⁺挿入)側よりも高く、40Cで比較した場合、充電時は0.5C時の64%(= 173 mAh/g)まで容量が低下したのに対し、放電時は0.5C時の95%(= 250 mAh/g)の高容量を保持している。この結果は、前述した図5(b)のCV波形の電位走査速度依存性の結果とも整合しており、LTOと同様に^[3, 4, 25]、TNOは充電時よりも放電時のレート特性に優れる材料であることが示された。

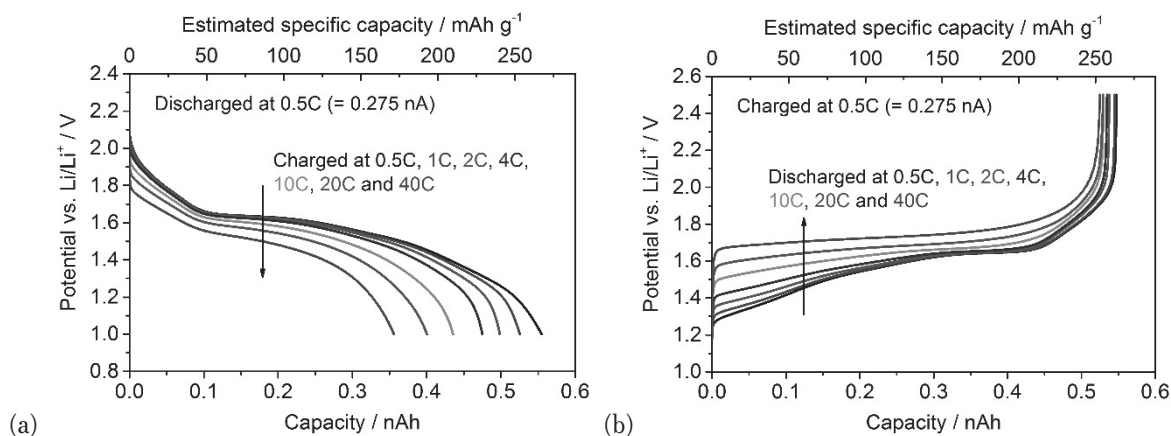


図7 TNO単一粒子のレート特性 (a) 充電(Li⁺挿入), (b) 放電(Li⁺脱離)

3.2 充電・放電反応時のTNO単一粒子のリチウム拡散特性

次に、TNO単一粒子の充電および放電レート特性に差が生じる要因を精査するために、定電流間欠測定試験(GITT)を行った。本試験では、充電および放電時において、①パルス電流を特定時間印加後、②試料が平衡電位に至るまで一定時間休止の操作を、設定電位範囲(1–2.5 V vs. Li/Li⁺)内で繰り返し測定し、電流印加時および休止時の電位応答変化の測定結果を用いて、測定試料の電気化学反応速度や見かけのリチウム拡散特性を評価できる利点がある^[12, 26]。

パルス電流値2.75 A (= 5C)、電流印加時間20秒、休止時間900秒の条件で測定したTNO単一粒子の充電および放電反応時のGITT曲線を図8に示す。横軸の測定時間の増加は、充電時はTNO内に挿入されたLi⁺量の増加、放電時はTNOから脱離したLi⁺量の増加(TNO内に挿入されたLi⁺量の減少)を意味し、各ステップでの休止時の平衡電位はTNO単一粒子の疑似的な開回路電位(OCP)に相当する。また、OCPとパルス電流通電時の電位差が、充電および放電反応の際に発生する過電圧に相当する。図より、充電および放電時共に、平衡電位1.4 V以下(TNO式量あたりのLi⁺挿入量 > 3)の範囲で大きな反応過電圧が発生しており、この範囲ではLi⁺挿入量の増加と共に過電圧も著しく増加している。合剤電極を用いた先行研究でも同様な結果が示されており^[12, 13]、TNO式量当たりのLi⁺挿入量 > 3の範囲にて、TNO結晶内の局所構造変化が顕著になることに加えて、TNO結晶骨格内で隣接するLi⁺間に働く反発力の増加に伴う過電圧増加と推察される。一方、充電時と放電時で比較した場合、OCP < 1.4 Vにて発生する過電圧の大きさは充電時の方が放電時よりも明らかに大きい、OCP > 1.6 Vにおいては、充放電時の過電圧に差はないことも確認できる。

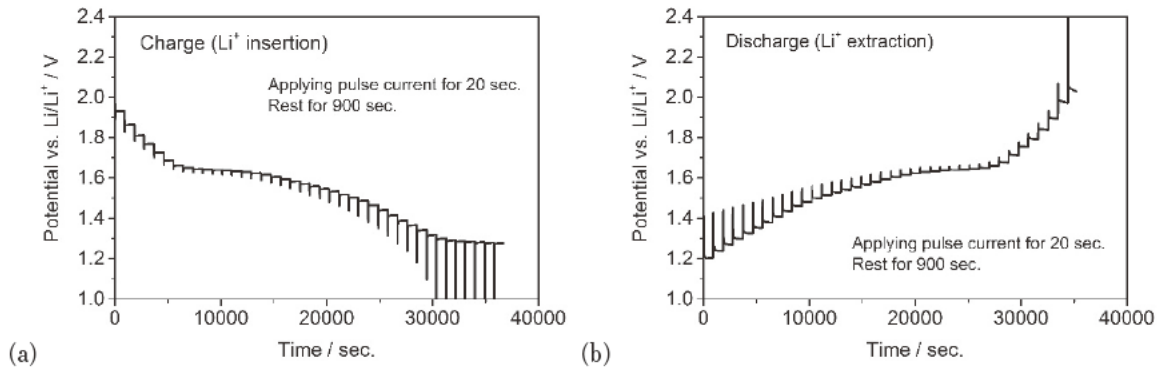


図8 TNO単一粒子のGITT曲線 (a) 充電(Li⁺挿入), (b) 放電(Li⁺脱離)

充電および放電時に発生する過電圧は、①測定系の抵抗やTNO単一粒子と電解液界面での電荷移動抵抗による電流通電時の電圧降下(IRドロップ)と②TNO粒子内でのLi⁺拡散に伴う電圧降下から成り 休止時のTNO単一粒子の電位応答変化を詳細に確認した結果、Li⁺挿入 脱離時においてTNO粒子内のリチウム拡散特性に差が存在することが示唆された。そこで、TNO単一粒子を直径10 μmの真球形状と仮定し、Fickの法則より導かれる(1)式により、TNO単一粒子の見かけのリチウム拡散係数 D_{Li^+} を概算した^[12, 26]。

$$D_{Li^+} = (4 / \pi \tau) (N_m V_m / S)^2 (\Delta E_s / \Delta E_i)^2 \quad (\tau \ll L^2 / D_{Li^+}) \quad (1)$$

ここで、 τ : パルス電流の通電時間 (= 20秒), S : 電極-電解液の接触面積 (=直径10 μmの真球の表面積), N_m : モル数, V_m : 活物質のモル体積, ΔE_s : 各パルス電流印加プロセス間での平衡電位の差, ΔE_i : IRドロップの寄与を除いたパルス電流印加時の電極の電位変化である。

図9に、充電および放電時の見かけの D_{Li^+} をOCPに対してプロットした結果を示す。図より、 D_{Li^+} はOCPに依存して複雑に変化することが確認できる。OCP > 1.7 Vの領域では、充電・放電反応時の D_{Li^+} の差は非常に小さく、その大きさは 10^{-9} cm²/s程度である。充放電曲線において電位平坦部が表れるOCP = 1.65 V付近で、 D_{Li^+} は 10^{-10} cm²/s程度と大きく減少し、1.6 V付近で増加する挙動を示している。この変化は、OCP > 1.7 Vの範囲における均一固溶反応から1.65 V付近での二相共存反応を経て、OCP <

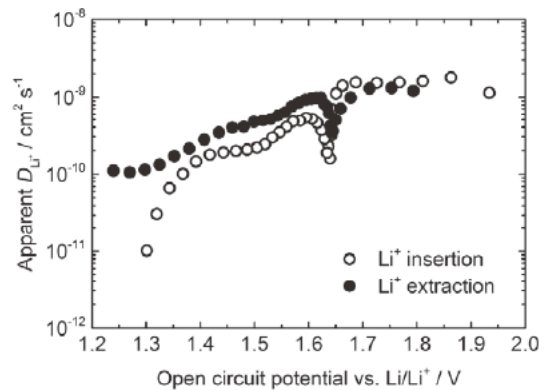


図9 TNO単一粒子の D_{Li^+} のOCP依存性

1.6 Vで再び均一固溶反応へと移行するTNO特有の反応挙動を反映していると考えられる^[8, 12, 13]。OCP < 1.6 Vの領域では、OCPの低下(TNO内に挿入されたLi⁺量の増加)と共に D_{Li^+} は徐々に低下するが、充電時の D_{Li^+} は放電時よりも小さく、その差はOCPの低下と共に顕著になることが確認できる。この違いによって、TNO単一粒子の充電および放電レート特性に大きな差が生じるものと考えられる。詳細なメカニズムについては現在調査中であるが、充電(Li⁺挿入)時にTNO粒子表層近傍にLi量が多くリチウム拡散特性の低い領域が形成されるのに対し、放電(Li⁺脱離)時には、逆にLi量が少なくリチウム拡散特性の高い領域が粒子表層近傍に形成されることが一因と推察している。

3.3 TNO単一粒子の充放電サイクル特性

最後に、TNO単一粒子の充放電サイクル特性の評価結果について説明する。最初に、充放電時の電流値を0.55 nA (= 1C) から55 nA (= 100C) まで段階的に変化させつつ各レートで5サイクルの充放電を行い、最後に電流値を再び0.55 nA (= 1C) に復帰させる条件で測定した結果を図10に示す。挿入図は電流値を変化させたときの充放電曲線の変化を示している。各電流値でのサイクル経過に伴う容量低下は殆どなく、クーロン効率もほぼ100%を示している。100Cでの測定を行った後、1Cに再度電流値を戻した際の測定結果は、最初の1Cでの測定結果の状態に概ね一致しており、可逆性は非常に高いことが分かる。

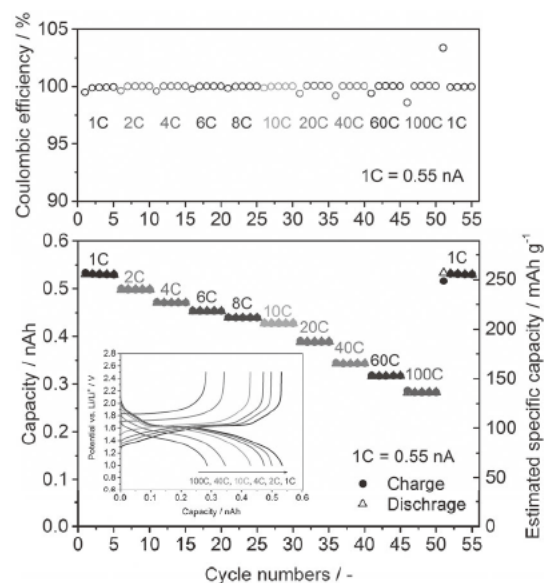


図10 TNO単一粒子の充放電サイクル特性 (1C–100C、各電流値で5サイクルずつ)

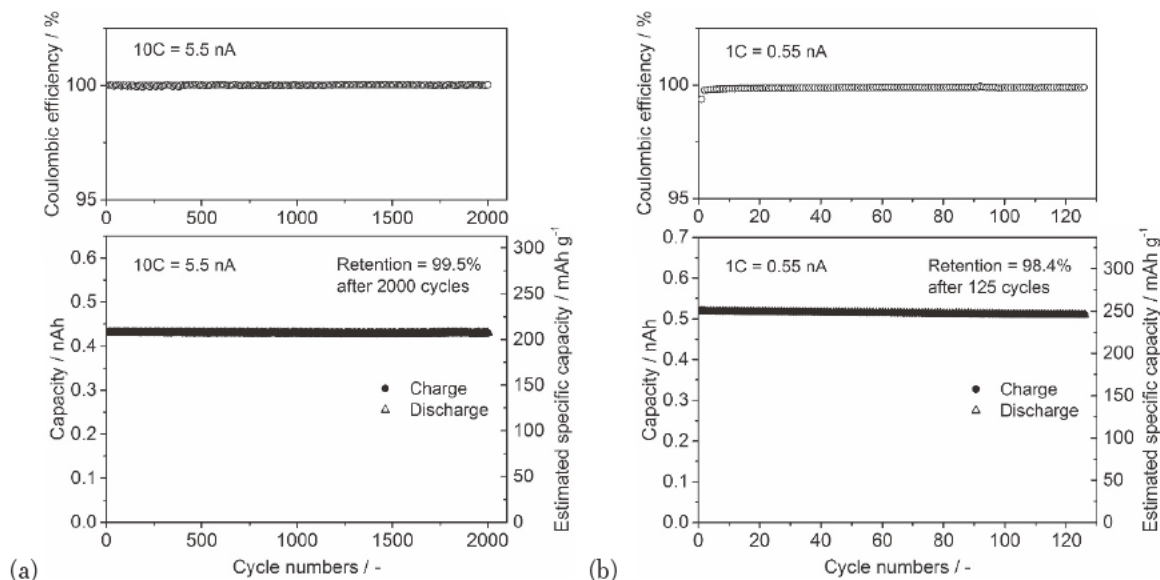


図11 TNO単一粒子の充放電サイクル特性 (a) 10C, 2000サイクル, (b) 1C, 125サイクル

更に、同じTNO単一粒子に対して、電流値を5.5 nA (= 10C) に固定して2000サイクルの充放電測定を行った結果を図11(a)に示す。図から明らかなように、0.5C時の容量(265 mAh/g)の約80%に相当する210 mAh/g(式量当たり2.7Li⁺の挿入・脱離量に相当)の可逆容量を示し、2000サイクル後の容量保持率は99%以上、クーロン効率は測定全体に渡ってほぼ100%と極めて優れたサイクル安定性を示している。その後、0.55 (= 1C) に電流値を下げて125サイクルの充放電測定を行った。図11(b)に示すように、可逆容量は250 mAh/g(式量当たり3.2Li⁺の挿入・脱離量に相当)に増加する一方で、充放電深度と共に結晶構造変化も大きくなるため、25サイクル後の容量保持率は98.4%と10Cでの結果と比べて若干低下しているが、依然として高いサイクル安定性を保っており、クーロン効率もほぼ100%で推移している。

先行研究により、TNOは充放電時に8%程度とLTO (< 0.2%) よりも大きな体積変化を伴う材料であることが確認されている^[8, 12]。一般に、サイクル安定性の観点では、LTOのように充放電時の体

積変化が極めて小さい材料が優位と考えられるが、本研究により、TNOは本質的に非常に優れたサイクル安定性を有する負極材料であることが実証されたと言える。

4. 結言

本研究では、中・大型リチウムイオン電池用負極材料として期待されているTNOの単一粒子を一体化した微小プローブ電極を使用して、導電助剤や結着材等の影響を排除した環境下にて、TNOの本質的な電気化学特性を系統的に評価した。サイクリックボルタモグラム測定およびTNO充電(Li⁺挿入)および放電(Li⁺脱離)時の電流取得特性より、TNOは本質的にLi⁺挿入反応よりも脱離反応が高速に進行することが明らかとなった。この結果を詳細に考察するために、TNO単一粒子に対して定電流間欠適定試験を行い、TNO単一粒子の見かけのリチウム拡散係数を見積もった。開回路電位(OCP)およびTNO内に挿入されたLi⁺量に依存して拡散係数は変動し、OCP < 1.5 V(リチウム基準)において、Li⁺挿入時よりも脱離時の方が拡散係数は大きくなり、その差はOCPの減少(Li⁺挿入量の増加)と共に顕著になることが判明した。また、充放電サイクル特性を測定した結果、10C相当の電流値において210 mAh/g(0.5Cでの可逆容量(= 265 mAh/g)の80%)相当の可逆容量を示し、2000サイクル後の容量維持率は99 %以上を示した。TNOは充放電時に8~10%程度とLTO(< 0.2%)よりも大きな体積変化を伴うが、本質的に非常に優れたサイクル安定性を有する負極材料であることが実証された。

本研究の成果は、TNO負極材料の本質的な電気化学的性能に関する多くの重要な知見を与えるだけでなく、実用的な合剤電極の性能改善を検討する際の基盤データとしても有効に活用できるものと考えられる。引き続き、酸素欠損導入や他元素置換を施したTNOの単一粒子測定による電気化学特性評価に注力し、材料改質(格子サイズ、電子伝導性、拡散係数等)が本質的な電気化学特性に及ぼす影響を探求していきたい。

参考文献

- (1) 電気化学会 電池技術委員会, 電池ハンドブック, オーム社 (2010).
- (2) T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 1431-1435.
- (3) N. Takami, H. Inagaki, T. Kishi, Y. Harada, Y. Fujita, K. Hoshina, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2008) A128-A132.
- (4) N. Takami, K. Hoshina, H. Inagaki, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) A725-A730.
- (5) J.T. Han, Y.H. Huang, J.B. Goodenough, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 2027-2029.
- (6) K. Tang, X.K. Mu, P.A. Aken, Y. Yu, J. Maier, *Advanced Energy Materials* 3 (2012) 49-53.
- (7) S. Jayaraman, V. Aravindan, P.S. Kumar, W.C. Ling, S. Ramakrishna, S. Madhavi, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6 (2014) 8660-8660.
- (8) B. Guo, X. Yu, X. G. Sun, M. Chi, Z. A. Qiao, J. Liu, Y. S. Hu, X. Q. Yang, J.B. Goodenough, S. Dai, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 2220-2226.
- (9) C. Yang, C. Lin, S. Lin, Y. Chen, J. Li, *Journal of Power Sources* 328 (2016) 336-344.

- (10) C. Lin, S. Yu, S. Wu, S. Lin, Z-Z. Zhu, J. Lia, L. Lu, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 8627-8635.
- (11) H. Song, Y-T. Kim, *Chemical Communications* 51 (2015) 9849-9852.
- (12) K. Ise, S. Morimoto, Y. Harada, N. Takami, *Solid State Ionics* 320 (2018) 7-15.
- (13) N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi, K. Hoshina, *J. Power Sources* 396 (2018) 429-436.
- (14) R. Inada, T. Mori, R. Kumasaka, R. Ito, T. Tojo, Y. Sakurai, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 16 (2019) 264-272.
- (15) R.J. Cava, D.W. Murphy, S.M. Zahurak, *Journal of the Electrochemical Society* 130 (1983) 2345-2351.
- (16) A.D. Wadsley, *Acta Crystallographica* 14 (1961) 660-664.
- (17) K. Momma, F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* 41 (2008) 653-658.
- (18) K. Dokko, N. Nakata, K. Kanamura, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 783-785.
- (19) H. Munakata, B. Takemura, T. Saito, K. Kanamura, *Journal of Power Sources* 217 (2012) 444-448.
- (20) K. Nishikawa, H. Munakata, K. Kanamura, *Journal of Power Sources* 243 (2013) 630-634.
- (21) J.E. Chae, K. Annaka, K. Hong, S-I. Lee, H. Munakata, S-S. Kim, K. Kanamura, *Electrochimica Acta* 130 (2014) 60-65.
- (22) K. Kanamura, Y. Yamada, K. Annaka, N. Nakata, H. Munakata, *Electrochemistry* 84 (2016) 759-765.
- (23) K. Nishikawa, N. Zettsu, K. Teshima, K. Kanamura, *Electrochemistry* 85 (2017) 72-76.
- (24) K. Nishikawa, N. Zettsu, K. Teshima, K. Kanamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 799 (2018) 468-472.
- (25) T. Tojo, S. Kawashiri, T. Tsuda, M. Kadowaki, R. Inada, Y. Sakurai, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 836 (2019) 24-29.
- (26) W. Weppner, R. Higgins, *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1977) 1569.

本研究に関する業績

学術論文

- (1) R. Inada, R. Kumasaka, S. Inabe, T. Tojo, Y. Sakurai, Li⁺ insertion/extraction properties for TiNb₂O₇ single particle characterized by a particle-current collector integrated microelectrode, *Journal of The Electrochemical Society* 166(3) (2019) A5157-A5162.
- (2) R. Inada, T. Mori, R. Kumasaka, R. Ito, T. Tojo, Y. Sakurai, Characterization of vacuum-annealed TiNb₂O₇ as high potential anode material for lithium-ion battery, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 16(1) (2019) 264-272.

学会発表

- (1) 稲田亮史, 熊坂玲衣, 東城友都, 櫻井庸司, 集電体一体型微小電極を用いたTiNb₂O₇単一粒子の電気化学特性評価, 第59回電池討論会, 1E24 (2018).

- (2) R. Inada, R. Kumasaka, S. Inabe, T. Mori, T. Tojo, Y. Sakurai, Li⁺ insertion/extraction properties for TiNb₂O₇ single particle characterized by a particle-current collector integrated microelectrode, The 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2018), P- 090, 2018.

