

原著論文

アンモニアガス気流下における LiCl-KCl フラックスからの窒素置換 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶の育成

我田 元¹, 是津信行^{1,2}, 小島大輝¹, 依田稔久³, 大石修治¹, 手嶋勝弥^{1,2,*}

¹信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

²信州大学環境・エネルギー材料科学研究所, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

³信州大学大学院総合工学系研究科物質創成科学専攻, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Nitrogen-Substituted $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Crystal Growth from a LiCl-KCl Flux under NH_3 Gas Flow

Hajime WAGATA¹, Nobuyuki ZETTSU^{1,2}, Hiroki KOJIMA¹, Toshihisa YODA³, Shuji OISHI¹, Katsuya TESHIMA^{1,2,*}

¹Department of Environmental Science and Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553

²Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553

³Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

Received August 30, 2015; E-mail: teshima@shinshu-u.ac.jp

LiCl-KCl flux growth of N-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystals were performed under NH_3 gas flow. Through systematic studies on the growth, very limited condition enabled to grow octahedral shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ crystalized in the cubic spinel structure. Slight increase of loading TiO_2 amount comparing to stoichiometry, NH_3 gas flow rate, and reaction time plays significantly important key rules for the prevention of Li_2TiO_3 sub-phase formation as a results of reaction with N radicals and TiO_2 , leading to Ti source consumption in the reaction media. The effects of the nitrogen doping on the valence state of Ti were extensively studied. XPS core-level spectra clearly evidences the formation of Ti-O-N bond as well as mixed $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ valence of Ti ions.

Key Words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Nitrogen Doping, Flux Growth, Lithium Ion Rechargeable Battery, Anode Material

1. 緒言

ハイブリット車や電気自動車に搭載可能な電源あるいは再生可能エネルギーを活用するための蓄電池の開発は、私たちが現在直面しているエネルギー問題解決に向けた、最も重要な研究課題の一つと言える[1]。この問題解決に向けて、世界各国でリチウムイオン二次電池およびその周辺技術に関する研究が集中的に行われている。他の蓄電池システムと比較して、エネルギー密度が高いことがリチウムイオン二次電池の特長として挙げられる。一方、安全性、サイクル数、急速充電あるいは低温特性がやや乏しいため、現状ではモバイル機器やスマートフォンなどの限定されたアプリケーションを中心に使用されている。将来的に、冒頭で述べたようなデバイスに搭載するためには、上述の課題解決は急務と言える。エネルギー密度は主に正極材料の性能で律速され、その他の特性の多くは負極の性能で制限されていることが多い。例えば、従来の炭素系負極材料では、急速充電時や長期サイクルあるいは低温充電条件において、リチウム金属が負極表面に樹枝状に析出する。この反応は不可逆的に起こるため、負極表面における樹枝状リチウム結晶の成長にともない正極に戻るリチウム数は減少し、結果として容量劣化が生じる。その他、樹枝状結晶は電極間に積層された樹脂セパレータを貫通し、正極に到達すると回路が短絡するため、電圧が取れなくなる。その他、負極表面では電極反応による電解液の分解によるSEI形成やその他の継続的な分解反応が起こるため、ガス発

生や発熱をとまらう。つまり、炭素負極上での樹枝状リチウム金属の析出は電池性能劣化と安全上の問題に繋がる[2-4]。これらの問題点解決に動機づけられた負極新材料の開発が現在も進められている[5-6]。

最も有望な炭素代替負極材料の一つとして、 $Fd\bar{3}m$ の空間群をもつスピネル構造のチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)が報告されている。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の特長を以下に列挙する：リチウムイオンの脱挿入反応($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \rightleftharpoons \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)にともなう体積膨張は0.2%程度と小さいため、負極体積の膨張収縮は無視できる。加えて、リチウムイオン脱挿入電位は平滑で、1.55 V(vs. Li^+/Li)と高い。そのため、負極表面のSEI形成やリチウム金属析出反応は起こらない。また、低温におけるリチウムイオンの脱挿入反応速度の低下もほとんど無いため、広い温度範囲で安定して使える[7-13]。

しかし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極では高エネルギー密度と高出力密度を同時に達成するのが困難と言われている。その理由は、低い電子伝導率($10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)と小さなリチウムイオン拡散係数($10^{-14} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)に起因する[14-17]。これまでに、これらの問題解決を見据え、固体内のリチウムイオン拡散長を短くするためにナノシートや多孔質などの多様な形態をもつ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子等が開発されてきた[18-22]。その他には、スピネル格子中への金属や非金属イオンドーピングあるいは導電性材料による結晶表面の被覆による電子伝導性の向上などが検討されてきた[7,23-27]。例えば、Parkらは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粒子を

アンモニアガス気流下で熱窒化することで、スピネル格子中の酸素の一部を窒素に置換することに成功し、加えて金属伝導性の TiN 超薄膜で結晶表面が被膜されることを見出した[7]。表面の電子伝導性が增大したことから、窒素ドーブ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の出力特性が大幅に向上することがわかった。また、還元雰囲気での加熱により Ti^{3+} が生成し、 d 電子ドーブ効果が生じたことも一因と考えられる。一方で、これらの改良は限られた性能向上にしか至っていない。ナノ粒子化された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活物質が、熱窒化工程で不規則に凝集することなどが要因として考えられる。エネルギー密度と出力密度を同時に満足する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極の開発は現在も進められている。

このような背景のもと、筆者らはフラックス法による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極形成について取り組んできた[28,29]。NaCl-KCl 混合フラックスから正八面体形状の単結晶が得られている。この育成条件を Pt 基板上に展開し、フラックスコーティング形成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 稠密結晶層負極が導電助剤を要することなく繰り返し充放電できることを明らかにした。稠密結晶層電極は導電助剤を含まない分、体積当たりのエネルギー密度を現状の 2 倍以上高くできると期待する。本研究では、将来的な $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 稠密結晶層電極の高電子伝導化を見据え、アンモニア気流下における NaCl-KCl 混合フラックスからの窒素ドーブ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶育成について取り組んだ。これまでにも同様の手法により、高品質な酸窒化物結晶の育成に成功しており[30]、合成ステップ数を減らすこと以外に、熱窒化工程における不規則凝集体の形成や過剰還元による熱分解を抑制できることを期待した。

2. 実験方法

出発原料には、和光純薬工業の炭酸リチウム (Li_2CO_3 , 特級), アナターゼ型酸化チタン [TiO_2 (anatase), 化学用], 塩化リチウム (LiCl, 特級), 塩化ナトリウム (NaCl, 特級) を用いた。全ての試薬は精製せずに、市販品をそのまま結晶育成に使用した。溶質の Li/Ti 比は 4/5 の化学量論組成、ならびに 3.5/5, 3/5 の非化学量論組成条件とした。LiCl は NaCl との共晶組成 [LiCl : NaCl = 72 : 28 (モル比)] になるよう調製した。溶質濃度が 10 mol% になるように各原料粉末を秤量し、めのう乳鉢を用いて 30 分間乾式混合した。この混合粉末を白金箔で覆ったアルミナるつぼに入れ、アルミナ製炉心管内に設置した。アンモニアガス配管に連結し、温度制御された管状炉内で $800\text{ }^\circ\text{C}$ で 1~5 時間加熱した。このとき、 $50\sim 200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量のアンモニアガスを炉芯管内に流した。昇温速度は $600\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ に設定した。保持終了後はヒータの電源を切り、炉内温度が $100\text{ }^\circ\text{C}$ に到達するまで放冷した。るつぼを管状炉から取り出した後、温水浴に浸した。複数回温水を交換することで、フラックスと結晶を分離した。るつぼから取り出した生成結晶を $100\text{ }^\circ\text{C}$ の恒温槽中で乾燥した。Cu $K\alpha$ 線 ($\lambda = 0.15408\text{ nm}$) を用いた粉末 X 線回折 (XRD : MiniFlex II, リガク) 法により結晶相を同定した。実験による人為的效果にともなった回折線のシフトを排除するために、微量の Si 結晶粉末と生成結晶を混合した後に回折プロファイルを取得した。加えて、走査型電子顕微鏡 (SEM : JCM-5700, 日本電子) 観察により、結晶形状を評価した。このとき、加速電圧は 15 kV とした。さらに、Al $K\alpha$ 線 ($\lambda = 1486.7\text{ eV}$) を用いた X 線光電子分光法 (XPS : JPS-9010MX, 日本電子) により、結晶表面の化学状態を分析した。このとき、結晶表面に吸着した炭化水素由来の XPS-C1s コアレベルスペクトルを 284.5 eV に補正することで、結晶表面の帯電によるピークシフトの効果を排除した。

3. 結果と考察

アンモニア流量がフラックス育成に与える効果を調べた。Li/Ti 比を 4/5, $800\text{ }^\circ\text{C}$ での保持時間を 1 時間、アンモニア流量を $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。Fig.1 にアンモニア気流下でフラックス育成して得られた粉末 XRD パターンを示す。回折パターンは正方晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と単斜晶 Li_2TiO_3 の回折線と一致した。白色粉末であった $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、アンモニア雰囲気下でフラックス育成したあとには茶褐色に変色した。これは、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のバンドギャップの狭窄を意味する。原因としては、Ti (4+) が Ti (3+) に還元、または格子中の酸素の一部の窒素置換が考えられる。その他、 Li_2TiO_3 相が副相として形成されることがわかった。一般に、 Li_2TiO_3 相は反応系中の Li/Ti 比が 4/5 以上のときに生成する。大気下にて同条件で結晶育成しても Li_2TiO_3 相の形成は見られない[28,29]ことから、アンモニアから生成した活性種と TiO_2 の反応により、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の化学量論組成から Ti が欠損した結果、副相として Li_2TiO_3 が生成したと考える。

反応系に含まれる Ti 比率が生成相に与える効果を調べるために、Li/Ti 比を 4/5, 3.5/5, 3/5 とする非化学量論組成条件でフラックス育成した。アンモニア気流下でフラックス育成して得られた XRD パターンを Fig.2 に示す。Ti 比率の増加に伴って、 Li_2TiO_3 相に特徴的な $2\theta = 22^\circ$ 付近の回折線の強度は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相からの回折線と比べて相対的に弱くなった。Li/Ti 比が 3/5 のときには完全に消失したため、著者らの考察を支持する結果が得られたと言える。一方で、過剰の Ti 源を加えたことで、Li/Ti 比が 3/5 のときにはアナターゼ型 TiO_2 相が未反応のまま残った。

同様に、アンモニアガス流量が生成相に与える効果を調べた。Li/Ti 比を 3.5/5 に固定し、アンモニアガス流量を 50 あるいは $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ とした時に得られたサンプルの XRD パターンを Fig.3 に示す。 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ では、生成した粉末中には複数の相が含まれていることがわかった。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とアナターゼ型 TiO_2 , 加えてルチル型 TiO_2 の回折線と一致した。また、 Li_2TiO_3 相に特徴的な $2\theta = 22^\circ$ 付近の回折線が消失することがわかった。

これまでの結果から、アンモニアの分解による窒素ラジカルの生成、窒素ラジカルと Ti 源の反応による Ti 欠損雰囲気形成およびそれに付随する Li_2TiO_3 の生成、 Li_2CO_3 の分解によって生成した Li_2O_x と TiO_2 の固溶体形成による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相の生成などの各素反応が複雑に混在することが示唆される。目

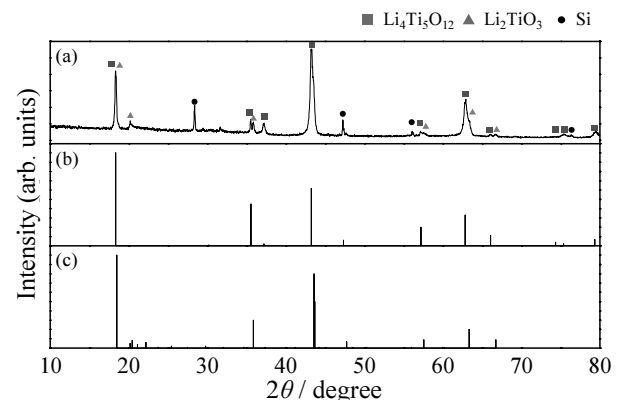


Fig.1 (a) Powder XRD pattern of the products prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition. ICCD data of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICCD PDF 26-1198) and Li_2TiO_3 (ICCD PDF 33-0831) were shown in (b) and (c) as references.

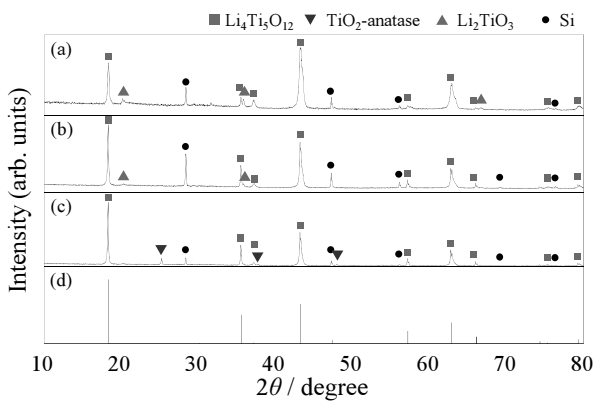


Fig.2 Powder XRD patterns of the products prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with different loading amount of Li/Ti ratio: (a) Li/Ti = 4/5, (b) Li/Ti = 3.5/5 and (c) Li/Ti = 3/5. ICDD data of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD PDF 26-1198) was shown in (d) as a reference.

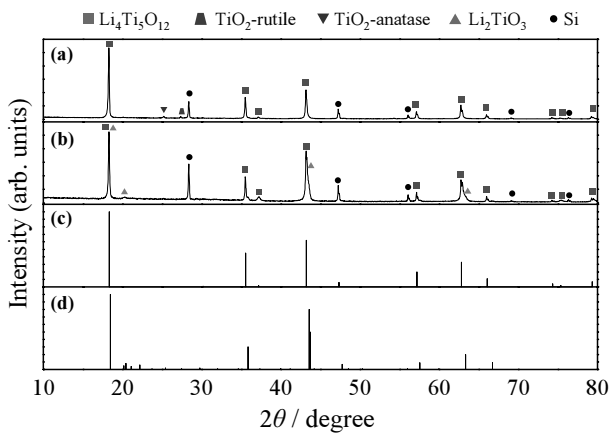


Fig.3 Powder XRD patterns of the products prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with different NH_3 gas flow rate: (a) $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and (b) $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Li/Ti was fixed to be 3.5/5. ICDD data of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD PDF 26-1198) and Li_2TiO_3 (ICDD PDF 33-0831) were shown in (c) and (d) as references.

的相のみを単一で得るには速度論的な制御が必要であることが予測される。そこで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とアナターゼ型 TiO_2 、加えてルチル型 TiO_2 が共存した実験条件 (Li/Ti 比を 3.5/5、アンモニアガス流量を $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) において、 800°C における保持時間の変化が生成相に及ぼす影響を調べた。Fig.4 に、得られた XRD パターンを示す。保持時間 2 h ではアナターゼ型、ルチル型の各 TiO_2 に帰属される回折線は消失し、保持時間 5 h では Li_2TiO_3 相固有の回折線が出現した。Fig.4 の XRD パターンの $2\theta = 42\sim 45^\circ$ 範囲において、興味深い結果が得られた。その拡大図を Fig.5 に示す。 $2\theta = 43.2^\circ$ に中心をもつ回折線において、保持時間 1 h と 2 h では高角側にショルダーピークが検出された。これは、 $\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_{0.86}\text{N}_{0.50}$ に代表されるような、正方晶 $Fm\bar{3}m$ に結晶化されたチタン酸窒化リチウム化合物に帰属できる。一方、アンモニアガス雰囲気での固相反応や熱窒化反応により合成された窒素ドープ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の粉末 XRD の回折パターンは、正方晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の ICDD PDF データ (ICDD PDF 26-1198) と一致し、窒素ドーピングでは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造は変化しないと報告されている [27,31]。このことから、アンモニア気流下における酸化物の窒素化反応をフラックス中で行うことで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相への窒素ドーピングが促

進されることが示唆された。熔融したフラックス中に熱分解した窒素ラジカル種が溶け込むことで、短時間で結晶内部まで窒素がドーピングされると考える。つまり、アンモニア濃度の制御と Li/Ti 比を量論組成から微量の Ti 過剰組成にし、さらに反応時間を適切に管理することで、 Li_2TiO_3 相の生成を抑制し、窒素ドープ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相を単相で生成できるとわかった。

Fig.4 に対応する SEM 像を Fig.6 に示す。保持時間に関わらず、頂点の鋭角な正八面体形状の結晶が得られた。大気中で LiCl-KCl フラックスから育成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶と同様の形状、大きさであった [28]。一方、保持時間に依存して結晶粒子表面でわずかな変化が観察された。保持時間 1 h ではサブミクロンサイズの不規則微粒子が結晶表面に付着していたが、保持時間 2 h では消失した。そのため、不規則粒子は未反応のまま残留した TiO_2 であると推察する。加えて、保持時間 2 h の結晶粒子表面には、サブミクロン径の孔の形成が観察された。保持時間の増加にともない、孔径は概ね大きくなり、その数も増えることがわかった。窒化反応の進行によって生成する結晶内の格子歪みを緩和するための微細孔、または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相の窒化反応を経由した分解反応によるエッチング孔だと考える。さらに、保持時間 5 h の結晶粒子表面に

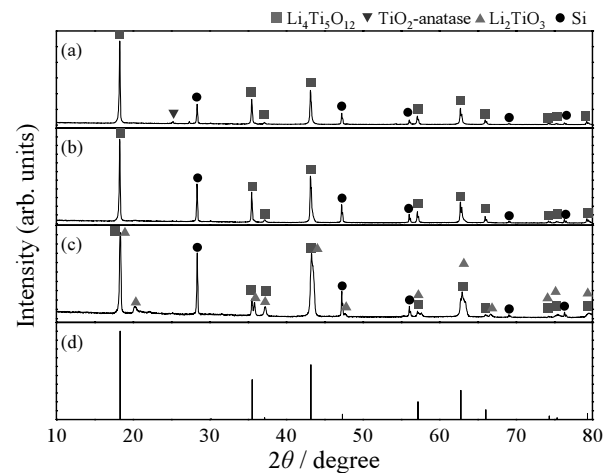


Fig.4 Powder XRD patterns of the products prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with different holding time at 800°C : (a) 1 h, (b) 2 h and (c) 5 h. Li/Ti was fixed to be 3.5/5. ICDD data of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD PDF 26-1198) was shown in (d) as a reference.

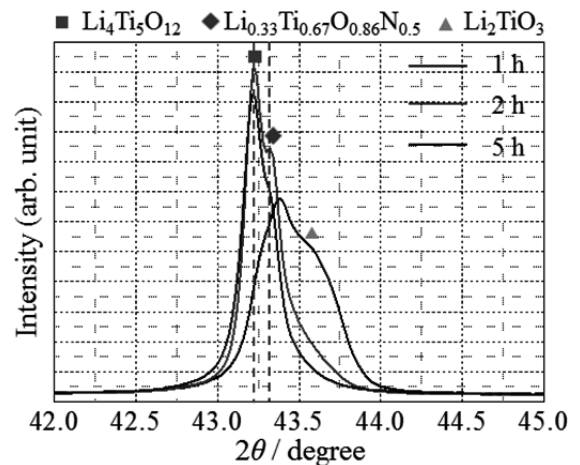


Fig.5 Powder XRD patterns of the products prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with different holding time at 800°C . Li/Ti was fixed to be 3.5/5.

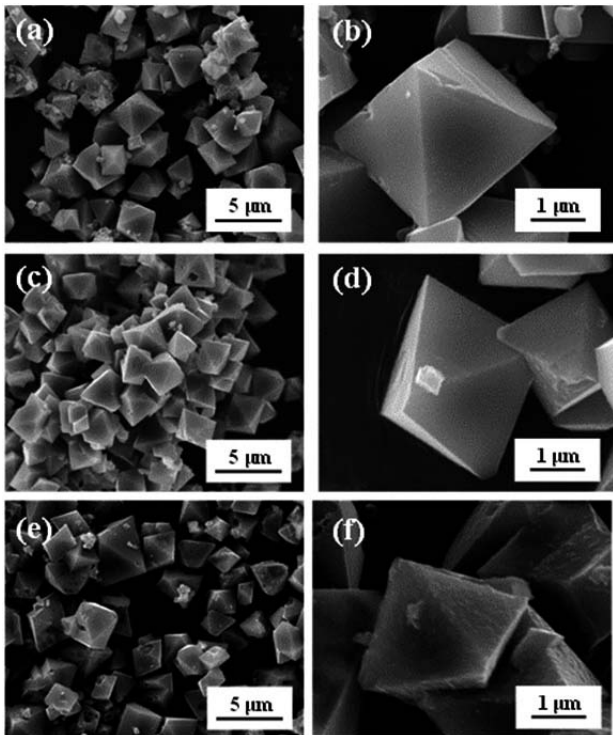


Fig.6 SEM images and their higher magnified SEM images of the products prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with different holding time at 800 °C: (a, b) 1 h, (c, d) 2 h and (e, f) 5 h. Li/Ti was fixed to be 3.5/5.

は無数の小粒子の堆積が見られた。Park らや Wan らの報告と類似した結果であり、粒子表面に非晶質 TiN または結晶質の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{N}_x$ 超薄膜が形成されたと考察する。

Li:Ti = 3.5:5, NH_3 流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 保持時間 2 h で育成した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶の XPS-N1s コアレベルスペクトルを Fig.7 に示す。397.5 eV を中心とする先鋭化されたピークが検出された。これは N-O-Ti 結合に帰属できるため、結晶内への窒素ドーブを決定づけた[32]。その他、同ピークを波形分離すると 396 eV に検出される Ti-N 結合由来のピークもわずかに含まれることから、結晶表面に極薄 TiN 層が形成されていることが示唆された。Fig.8 に、保持時間 1 h および 2 h で育成した窒素ドーブ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶の XPS-O1s, Ti2p コアレベルスペクトルをそれぞれ示す。いずれの条件でも O1s スペクトルの 528~536 eV 範囲においてブロードに広がったピークが検出された。ピーク形状は保持時間によって異なった。波形分離の結果、低結合エネルギー側が Ti-O 結合、高結合エネルギー側に Ti-O-N 結合に由来するピークを分離できた[32]。各成分の存在比は保持時間によって変わり、保持時間が長いほど Ti-O-N 結合の割合が多くなった。すなわち、保持時間の増加とともに結晶表面の窒素ドーブ量が増加したと言える。XPS-Ti2p スペクトルでは、いずれの条件でも 458~460 および 464~466 eV 付近に Ti2p1/2 および 3/2 由来のピークが検出された。波形分離の結果、 Ti^{4+} と Ti^{3+} 成分がそれぞれ含まれていることがわかった[32]。保持時間の増加により、 Ti^{3+} の割合がわずかに増加することがわかった。

以上の結果、アンモニアガス気流下で LiCl-KCl フラックスから晶析した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単結晶は、格子内酸素の一部が N 原子に置換されているとわかった。また、実験条件の温度領域では、アンモニアの分解により窒素ラジカル種とともに還元性ガスである水素が生成している。二酸化チタンのアンモ

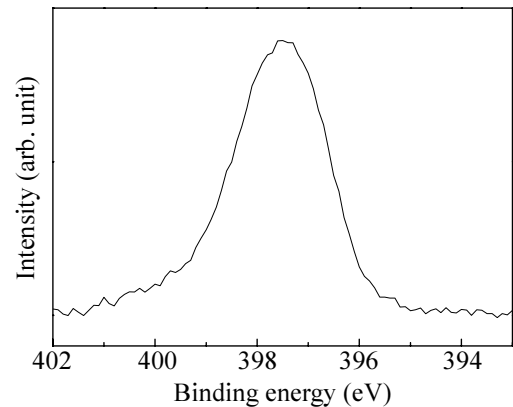


Fig.7 XPS-N1s core level spectrum acquired from the powdered product which was prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with holding time of 800 °C for 2h. Li/Ti was fixed to be 3.5/5.

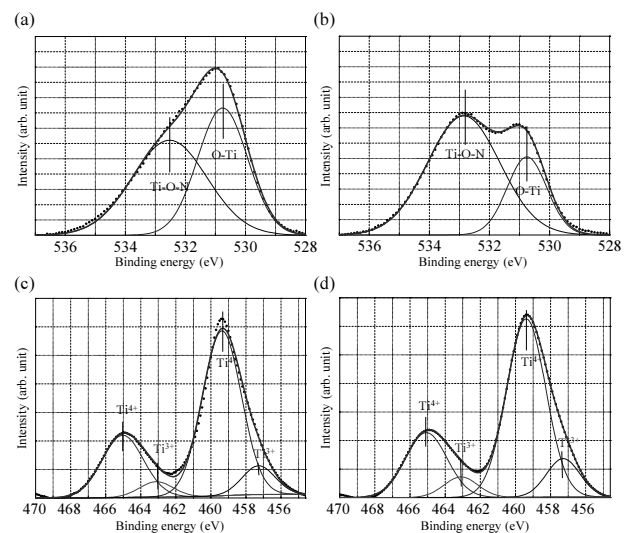


Fig.8 (a,b) XPS-O1s and (c,d) XPS-Ti2p core level spectra acquired from the powdered products which were prepared from LiCl-KCl flux under NH_3 gas flow condition with different holding time at 800 °C: (a,c) 1 h, (b,d) 2 h. Li/Ti was fixed to be 3.5/5.

ニア気流下での加熱による窒素ドーブでは、先述の水素中での加熱により酸素欠損が生成し、一部の Ti^{4+} の Ti^{3+} への還元が進行すると報告されており[33], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の場合も同様のプロセスにより Ti^{3+} が生成したと考えられる。

4. まとめ

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電子伝導性向上を見据えて、アンモニアガス気流下において LiCl-KCl フラックスからの窒素ドーブ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の育成に取り組んだ。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相の生成とその窒化反応に加え、TiN 相の生成や Li_2TiO_3 相の生成など、複数の素反応および逐次反応が複雑に混在していることを予測する結果が得られた。目的化合物を得るためには、アンモニア濃度の制御と Li/Ti 比を量論組成から微量の Ti 過剰組成にすること、あるいは反応時間の適切な管理による速度論的な反応制御の必要性が示唆された。格子内酸素の一部が N 原子に置換された Ti-O-N ネットワークをもつ窒素ドーブ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単結晶を育成できたが、現段階では、最表面層に形成された非晶質 TiN 層の厚さ、ドーピング後の電子伝導性あ

るいは電気化学特性の評価には至ってない。これらについては現在進行中である。また、リチウムイオン二次電池の負極としての電池特性も今後明らかにする。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費基盤研究 A(25249089)および JST 戦略的創造研究推進事業(CREST)の援助のもとに遂行された。ここに、謝意を表す。

References

- 1) B. Dunn, H. Kamath, J. -M. Tarascon, *Science*, **2011**, 334, 928.
- 2) G. Park, N. Gunawardhana, H. Nakamura, Y.-S. Lee, M. Yoshio, *J. Power Sources*, **2012**, 199, 293.
- 3) S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Power Sources*, **2003**, 115, 137.
- 4) S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Power Sources*, **2006**, 160, 1349.
- 5) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 2930.
- 6) N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 9994.
- 7) K.-S. Park, A. Benayad, D.-J. Kang, S.-G. Doo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14930.
- 8) M. Liu, J. Sun, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 12068.
- 9) W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, F. M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17786.
- 10) Y. Sun, L. Zhao, H. Pan, X. Lu, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, Y. Ikuhara, L. Chen, X. Huang, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1870.
- 11) X. Lu, L. Zhao, X. He, R. Xiao, L. Gu, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, X. Duan, L. Chen, J. Maier, Y. Ikuhara, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3233.
- 12) N. Li, G. Zhou, F. Li, L. Wen, Y.-S. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 5429.
- 13) E. Kang, Y. S. Jung, G.-H. Kim, J. Chun, U. Wiesner, A. C. Dillon, J. K. Kim, J. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 4349.
- 14) T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 1431.
- 15) R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 2009.
- 16) L. Kavan, J. Rathouský, M. Grätzel, V. Shklover, A. Zukal, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 12012.
- 17) C. Jiang, Y. Zhou, I. Honma, T. Kudo, H. Zhou, *J. Power Sources*, **2007**, 166, 514.
- 18) J. M. Feckl, K. Fominykh, M. Doblinger, D. Fattakhova-Rohlfing, T. Bein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 7459.
- 19) Y. Q. Wang, L. Gu, Y. G. Guo, H. Li, X. Q. S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, L. J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 7874.
- 20) J. Liu, K. Song, P. A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Nano Lett.*, **2014**, 14, 2597.
- 21) L. Shen, E. Uchaker, X. Zhang, G. Cao, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6502.
- 22) L. Yu, H. B. Wu, X. W. Lou, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 2296.
- 23) P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, *J. Power Sources*, **2003**, 119-121, 626.
- 24) K. Mukai, K. Ariyoshi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **2005**, 146, 213.
- 25) Y. Huang, Y. Qi, D. Jia, X. Wang, Z. Guo, W. Cho, *J. Solid State Electrochem.*, **2012**, 16, 2011.
- 26) Y. Ma, B. Ding, G. Ji, J. Y. Lee, *ACS Nano*, **2013**, 7, 10870.
- 27) J. Wang, Z. Yang, W. Li, X. Zhong, L. Gu, Y. Yu, *J. Power Sources*, **2014**, 266, 323.
- 28) K. Teshima, H. Inagaki, S. Tanaka, K. Yubuta, M. Hozumi, K. Kohama, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 4401.
- 29) N. Zettsu, Y. Mizuno, H. Kojima, K. Yubuta, T. Sakaguchi, T. Saito, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 5634.
- 30) K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, S. Oishi, K. Domen, K. Teshima, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 15896.
- 31) Z. Wan, R. Cai, S. Jiang, Z. Shao, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 17773.
- 32) B. Wang, J. Wang, J. Cao, H. Ge, Y. Tang, *J. Power Sources*, **2014**, 266, 150.
- 33) H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 5483.