

解説

LiOH フラックスからのガーネット型固体電解質結晶の育成とその成長様式

是津信行^{1,2,*}, 手嶋勝弥^{1,2}¹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 4-17-1²信州大学工学部物質化学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

Growth Manner of Garnet-Type Solid Electrolyte Crystals in a Molten LiOH Flux

Nobuyuki ZETTSU^{1,2,*}, Katsuya TESHIMA^{1,2}¹Center for Energy & Environmental Science, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553²Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553

Received May, 27 2016; E-mail: zettsu@shinshu-u.ac.jp

This review paper briefly summarize our recent research activities on the flux growth of garnet crystals which have been attracted much attention as a promising candidates of lithium-ion conductive oxide electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. LiOH flux played key role for the growth of well-defined polyhedral shaped crystals with > 30 μm-sized diameter which are surrounded with {211} and {110} faces independent of chemical compositions. Interestingly, their crystal habits were greatly sensitive to the Li contents in the cubic-phase garnet lattice with *Ia3d* symmetry. Increasing Li⁺ content close to 7 tended to promote the development of {211} faces and instabilize the {110} faces, leading drastic morphological changing. We believe that the surface energy of those faces is closely related to how much lithium ion occupied at 48g (96h) sites. Low temperature growth of the cubic-phase garnet crystals was further demonstrated. LiOH flux growth with La₂Zr₂O₇ powder as a La and Zr sources decreased the reaction temperature dramatically to 500 °C, lower than that of solid-state-reaction at > 1100 °C.

Key Words: Flux Growth, Garnet, Solid Electrolyte, All-Solid-State Li-Ion Battery

1. 緒言[1,2]

1839年にファラデーが固体中のイオン伝導率について初めて述べて以来、固体電解質の科学的・技術的関心は日ごとに増大している。水溶液系、非水(有機溶媒)系、熔融塩のような液体電解質と比較して、固体電解質の際立った特徴として機械的な強度と安定性が挙げられる。これらの特徴を活かすことにより、新しいタイプの高エネルギー密度・高信頼性の電池として、全固体電池の設計が可能になった。1974年にペースメーカー用電池として、ヨウ素リチウム電池が実用化されている。金属リチウム負極とヨウ素とポリ-2-ビニルピリジンの合剤正極から構成されている。溶けたヨウ素がリチウムに触れると両者の間に結晶化したヨウ化リチウムの半導体層が生じ、これが電解質として機能する。ヨウ化リチウムは電池の放電で発生し、放電につれて膜厚が増加するため、放電とともに電池の内部抵抗は増大する。ヨウ素リチウム電池の内部抵抗は未使用状態で約 100 Ω を示し、寿命末期には 10 kΩ を超える。取り出せる電流は 0.1 mA 程度と非常に小さいため、低消費電流用途にしか使えなかった。それでも、単体で 2.8 V の電圧が得られ、自己放電も小さい(0.2 %・year⁻¹)。加えて、自己修復性(仮に電解質に穴が開き正極と負極が短絡しても、そこに流れる電流によってヨウ化リチウムが発生して穴が塞がれる)により、高い驚異的な信頼性を実現し、その破損率は 0.03 %・year⁻¹ 程度である。

2. 固体電解質[3,4]

固体電解質の全固体電池における役割は、①正・負極の電極を分離する単純な電解質、②固体電極構造内でのイオン輸

送助剤、③主たる電解質が電極材料の一つと接触すると不安定となる系における保護層が挙げられる。②では、適量の電極活物質と混合し、両者の界面で起こる電気化学的反応をより広い面積にわたって物理的に分散させて、その反応速度を増大させる。③では、電解質の相安定窓に関連する。たとえば、負極によって与えられる還元性の条件下での安定性や、酸性条件における正極の安定性が求められる。また、全固体電池の普及には高エネルギー密度と高信頼性に加え、二次電池化とアンペア級の電流を取り出す性能(出力特性)が求められる。そのためには、液系電解質並の高いリチウムイオン伝導度(～10⁻² S・cm⁻¹)が必要となる。

固体電解質の伝導性は、結晶構造に関連する固有の特性によるものであることは明らかである。固体中のイオンの運動に含まれる物理的素過程は十分に理解されていないが、特定の結晶構造中のイオンの輸送は、第一原理計算などの理論計算的手法により、比較的単純な構造モデルから読み取ることができる。これらの計算は、ポテンシャルエネルギーの形に関する結論を導く。陰イオン間に連なるトンネルに沿った最少のエネルギーをもつ経路は、しばしば結晶学的格子位置で中心からはずれることを予測している。また、一部の系においては X 線や中性子線回折法を利用して実験的に証明されている。

3. ガーネット型固体電解質[5-12]

リチウムイオン伝導度や安定窓の観点から、酸化物系ではガーネット型固体電解質が着目されている。一般式 A₃B₃C₂O₁₂ (x = 3~7) で表され、その結晶系は等軸晶系である。

たとえば、立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ では、 LaO_8 十二面体、 ZrO_6 八面体、 LiO_4 四面体、 LiO_6 六面体が頂点または稜共有することで結晶構造を形成する。化学組成によらず、結晶外形は菱形十二面体または偏方多面体を形成する傾向にある。リチウムイオン伝導度は化学組成や格子定数に加え、とりわけリチウム組成とその占有サイト比率[24d/48g(96h)]に依存して変化する。室温で、 10^{-4} ~ 10^{-6} S \cdot cm $^{-1}$ の伝導度を示す。さらに、C に Zr を主として含む組成では電位窓が拡がり、リチウムに対しても高い安定性を示す。ガーネット型固体電解質のリチウムイオン伝導機構とその組成の因果関係、第一原理分子動力学法により予測した拡散経路については、太田氏、中山氏による解説と文末の参考文献を参考にしてほしい。

ガーネット型酸化物系固体電解質の抵抗やリチウムイオン伝導は、ブロッキング電極またはノンブロッキング電極で挟み込んだ焼結体について交流インピーダンス法を用いて計測する。ここから求めた全抵抗は粒内抵抗と粒界抵抗に分離できる。ガーネット型酸化物電解質は、粒界抵抗の割合が他の酸化物リチウムイオン伝導体の多結晶体に比較すると小さいことが特徴と言える。そのため、結晶の単結晶化による粒内抵抗の低減と晶癖発達面制御による任意表面の組み合わせからなる粒界の制御が可能になれば、全抵抗の更なる低抵抗化が見込めると筆者らは目論んでいる。上記ガーネット型酸化物系固体電解質の特徴を最大限に引き出し、電気自動車などの先進デバイス搭載にむけた研究を一層加速化できるだろう。本解説論文では、筆者らの研究グループが取り組んできたガーネット型酸化物系固体電解質結晶のフラックス育成に関する一連の成果を概要する。

4. フラックスの選択

フラックスには溶質を溶解する能力と、過飽和溶液から結晶を析出する能力、次いでその後の成長を促進する能力が求められる。そのため、結晶とフラックスには、化学的性質の類似性が求められる。一方、目的組成の結晶のみを析出するために、結晶とフラックスには、ある程度の化学的性質の相違性も求められる。その他、フラックスを構成するカチオンやアニオンが目的結晶中への混入、化合物や固溶体の形成および共通の構成成分を考慮し、フラックスの化学組成を絞りこんだ。その結果、結晶とフラックスの類似性と相違性を踏まえ、 LiOH フラックスを選定した。

5. 実験方法

ガーネット型酸化物結晶として、 $\text{Li}_5\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLT)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (LLN)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) を育成した。出発原料には、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 を化学量論組成の比率となるように秤量した。フラックスには $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を使い、溶質濃度が 5 mol% になるよう秤量した。上記出発物質の混合物に加え、自動乳鉢などにより乾式混合した。混合した出発原料粉末を容積 30 mL の B2 型アルミナ製のつぼに充填し、電気炉内で 400~700 °C の温度範囲で加熱した。所定時間加熱保持したのち、フラックスの融点以下まで冷却した。このとき、昇温速度は 500 °C \cdot h $^{-1}$ に固定し、10、200 °C \cdot h $^{-1}$ 、または急冷条件で冷却した。温水洗浄による、育成した結晶と残留する過剰のフラックスを分離、回収した。

6. $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLT) [13]

異なる温度で合成した粒子の粉末 XRD パターンを Fig.1 に示す。500 °C でフラックス育成して得られた粉末 XRD パターンは参考文献と一致した。加えて、リートベルト解析により求めた格子定数は $a = 1.281$ nm であり、文献値(1.280 nm)

と概ね一致する。以上のことから、LLT が単一相で得られたと結論づける。一方、400 °C では LLT は生成せず、回折線は $\text{La}(\text{OH})_3$ に帰属される。フラックスを溶解する工程で未反応 La_2O_3 が反応して生成したと考える。また、700 °C で育成した結晶の XRD パターンは文献値と酷似していたが、文献値より低角側にシフトが見られた。リートベルト解析と算出した格子定数(1.291 nm)から、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{13}$ の生成を示唆している。フラックスの LiOH の分解により生成した Li_2O と反応したと考える。

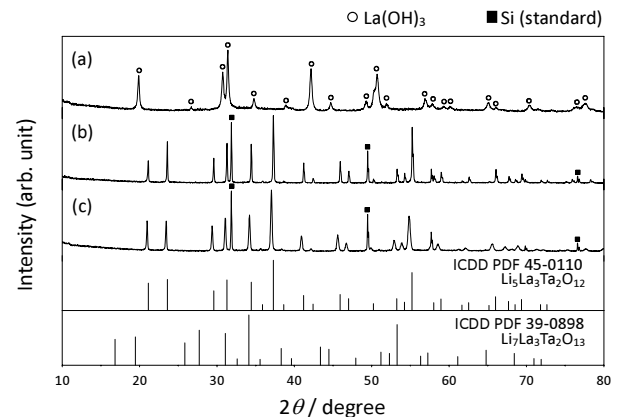


Fig.1 Powder XRD patterns of LLN crystals prepared at (a) 400 °C, (b) 500 °C, and (c) 700 °C for 10 h using LiOH flux. The powder diffraction file (PDF) patterns of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{13}$ extracted from the ICDD database are also shown.

各温度で育成した結晶の SEM 像を Fig.2 に示す。500 °C でフラックス育成した結晶は、結晶面の発達した菱形十二面体形状であった。粒度分布計測の結果は単峰性の狭い分布幅を示し、そのメディア径は 36.5 μm であった。TEM 観察、制限視野電子線回折の結果から、広い菱形の面は $\{110\}$ 面、隣接する菱形の面をつなぐ狭い面は $\{211\}$ 面と同定した。高分解 TEM 観察からは双晶面などの欠陥は見当たらなかったため、単結晶であると結論づける。一方、700 °C で育成した結晶では表面の多孔質化が見られた。特に、菱形の $\{110\}$ 面から穴が形成される傾向にあったことから、Li 組成が多くなると $\{110\}$ 面が不安定化される可能性を示唆する。その他、400 °C では凝集体の形成が見られた。フラックスの融点以下のため、原料粉の La_2O_3 などが反応せずにそのまま残ったと考える。

反応温度を 500 °C に固定し、時間分解 XRD と SEM 観察を行った結果、1 時間後では擬ペロブスカイト型 $\text{LiLa}_2\text{TaO}_6$ と LLT が共存し、5 時間後には LLT が単一相で得られた。 $\text{LiLa}_2\text{TaO}_6$ が中間体として生成されたことがわかった。反応時間を 20 時間まで長くしても $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{13}$ などの副相の生成は見られなかった。一方、菱形十二面体結晶のメディア径は 43.2 μm であった。一定温度に保っているにもかかわらず、反応時間にともないフラックス中で結晶成長が効率よく進行していることがわかった。このときフラックスの蒸発率は 20 時間後でも 5 % 以下であったことから、フラックスの蒸発が結晶成長の駆動力になっているとは考えにくい。その他、10、200 °C \cdot h $^{-1}$ 、または急冷条件で冷却しても、結晶形状や粒形にほとんど変化がなかった。さらに、溶質濃度を変化させて LLT 結晶をフラックス育成した結果、自形の発達した結晶は 5 mol% 以下の溶質濃度条件でのみ晶析した。10 mol% 以上では不定形粒子の凝集体が生成しており、溶質が十分に溶

解していないことがわかる。以上の結果から、5 mol%程度の低溶解度条件では、フラックス界面で LLT の微溶解・再析出が繰り返し起こり、自形の発達を促進されていると予測する。加えて、結晶成長機構はオストワルド熟成機構により支配されていると考える。反応時間の増加にともない晶析した結晶粒子の数が少なくなる傾向にあったことは、上記考察を支持している。

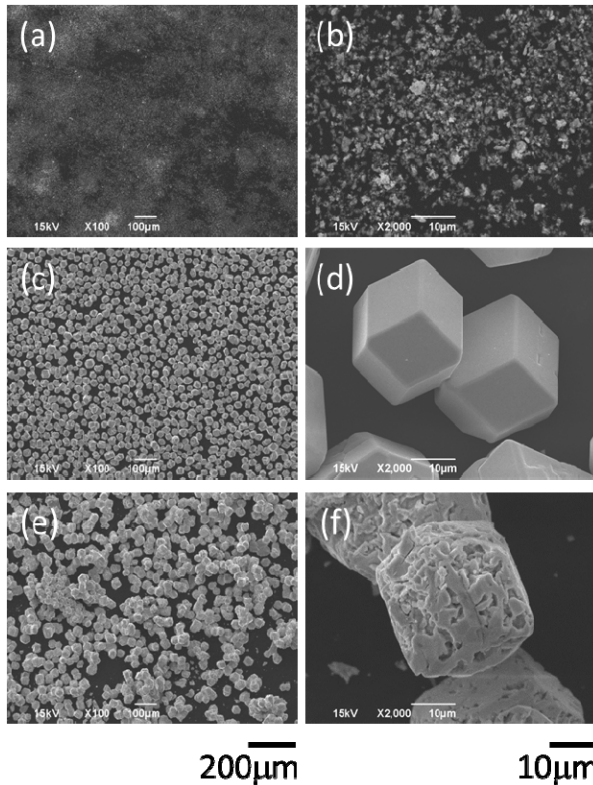


Fig.2 SEM images of LLT crystals prepared with different holding temperatures of (a,b) 400 °C, (c,d) 500 °C, and (e,f) 700 °C.

7. $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (LLN) [14]

LLN 結晶のフラックス育成についても LLT と概ね同様の結果が得られた。5 wt%, 500 °C の条件で自形の発達した菱形十二面体形状の結晶を得た [Fig.3 (a)]。粉末 XRD パターンの全ての回折線は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ に帰属できた。格子定数は $a = 1.281 \text{ nm}$ であり、文献値 (1.282 nm) と一致した。加えて、電気化学インピーダンス法により求めた LLN 結晶焼結体のイオン伝導度は $2.9 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、文献値よりもやや高い値を示した ($2.0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。粒度分布計測の結果は単峰性の狭い分布幅を示し、そのメディアン径は $54.0 \mu\text{m}$ であった。TEM 観察、制限視野電子線回折の結果から、結晶表面は {110} 面と {211} 面で覆われていた。興味深いことに、LLT とは異なる晶相を示し、{211} 面の発達と {110} 面の不安定化が見られた。これは組成変化による表面エネルギー変化を示唆している。反応温度や保持時間、冷却速度変化に対する XRD パターンと SEM 像変化は LLT 結晶と同様の傾向を示したことから、結晶成長の様式や駆動力、は LLT 結晶と概ね同じと考える。

溶質濃度 10 mol% のフラックスから育成した LLN 結晶の SEM 像を Fig.3 (b) に示す。結晶面の発達は不十分ではあるが、

個々の結晶粒子は単分散していたことから、LLN 結晶は高温でフラックス中に溶解していたと考えるのが妥当である。反応温度を変化させて合成した粉末の XRD パターン変化を Fig.4 に示す。フラックスの融点以上の温度 (450 °C) において LLN の生成が見られた。LLT とは異なり、擬ペロブスカイト $\text{LiLa}_2\text{NbO}_6$ の生成は見られなかった。

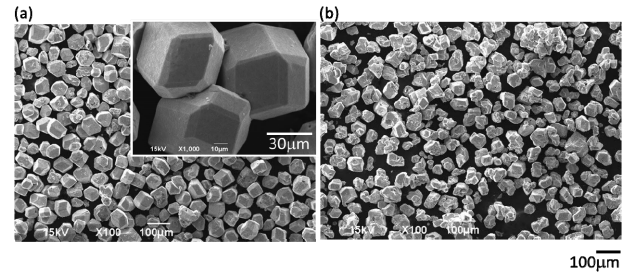


Fig.3 SEM images of LLN crystals from LiOH flux with different solute concentration of (a) 5 mol%, (b) 10 mol% at 700 °C for 10 h.

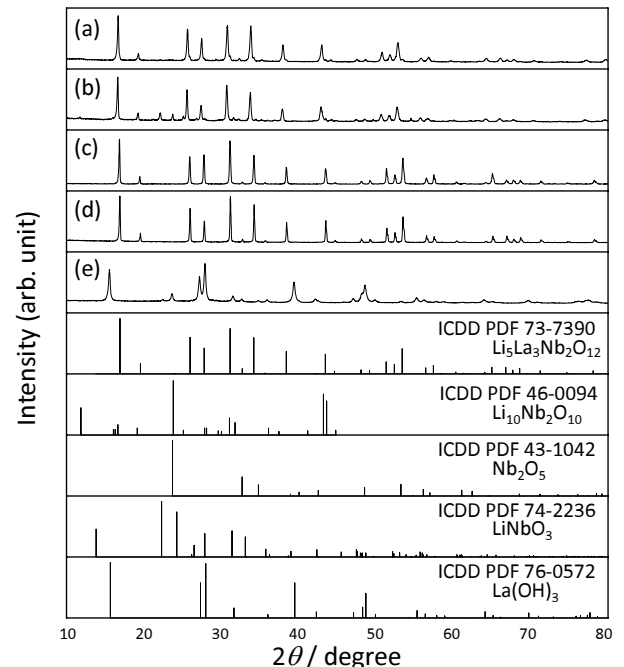


Fig.4 Powder XRD patterns of LLN crystals prepared at various temperatures ranging from 400 °C to 900 °C for 10 h using LiOH flux: (a) 900 °C, (b) 700 °C, (c) 500 °C, (d) 450 °C, (e) 400 °C.

高温での分解機構において異なる結果が得られた。700 °C で得た粉末の XRD パターンは Li_5NbO_5 と LaOOH 、LLN の回折線に帰属できた。LLN の分解生成物だと判断できる。加えて、900 °C では再び LLN 相と類似の回折線のみが得られた。全ての回折線は LLN の文献値と比較して低角側にシフトしていることから、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{13}$ 相が単相で得られた可能性が高い。分解生成した Li_5NbO_5 、 LaOOH 、フラックス中の Li_2O と LLN が反応し、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{13}$ 相が生成したと考える。さらに、700 °C 以上の育成した結晶表面には多孔質化が見られ、LLT 同様に {110} 面から穴が形成される傾向にあった。興味深いことに、900 °C で育成した多孔質結晶外形は偏方多面体に変化した (Fig.5)。これは、{110} 面が不安定化し、{211} 面の比率が増えたことと関係する。上記 LLN 相から

Li₇La₃Nb₂O₁₃ 相への転移に付随した結晶外形変化と考えられる。

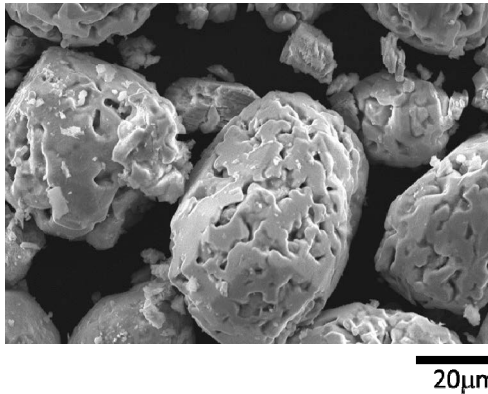


Fig.5 SEM images of LLN crystals prepared from LiOH flux at 900 °C for 10 h.

8. Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) [15]

LLZ 結晶育成では、生成過程の中間体である La₂Zr₂O₇ を原料に用いることにより合成温度を 500 °C まで低温化できることを見出した。一般に用いられる固相反応法では 1100 °C 以上の温度を要することから、大幅な低温化と言える。異なる温度で合成した粒子の粉末 XRD パターンを Fig.6 に示す。500 °C 以上の温度で合成した粉末の XRD パターンは参考文献と一致した。ただし、600 °C 以下の XRD パターンは La₂Zr₂O₇ に帰属される回折線を含んだ。加えて、温度増加にともないその強度は弱くなった。反応時間を 10 h とする場合、LLZ を単一相で得るためには 700 °C 以上の温度が必要であった。

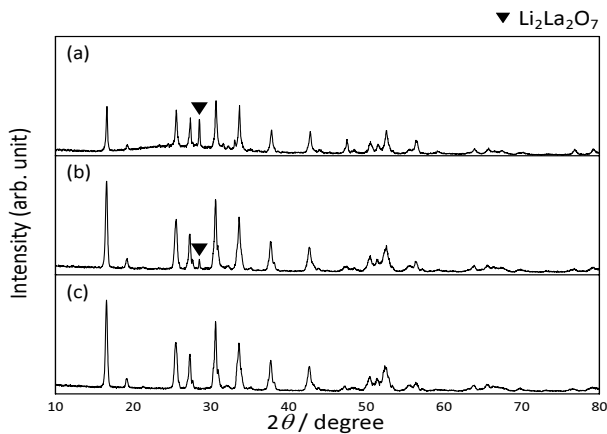


Fig.6 Powder XRD patterns of LLZ crystals prepared at various temperatures ranging from 500 °C to 700 °C for 10 h using LiOH flux: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C.

800 °C で育成した LLZ 結晶の SEM 像を Fig.7 に示す。{110} 面と {211} 面の発達した偏方多面体結晶が得られた。LLZ や LLN 結晶と比較すると、より広い表面積が {211} 面で覆われている。{211} 面の比率が増えたことにより、菱形十二面体ではなく偏方多面体形状の結晶が得られたと考える。高分解 TEM 像および制限視野電線回折パターンからは、格

子乱れのないフリンジパターンと対称性の高い回折スポットが観測された。これらの結果から、得られた結晶は単結晶と判断できる。また、温度を 500 °C に固定し、反応時間を 100 h まで延ばした結果、La₂Zr₂O₇ の回折線強度はかなり小さくなった (Fig.8)。さらに反応時間を延ばせば、完全に消失する可能性が示唆された。一方、La と Zr 源の出発物質に La₂O₃ と ZrO₂ を用いた場合では、500 °C では La(OH)₃ に帰属される回折線しか見られない。さらに、700 °C では La₂Zr₂O₇ が生成した。立方晶 LLZ を単相で得るには 900 °C 以上の温度が必要であった。これらの結果は、中間体 La₂Zr₂O₇ の生成がその反応温度における LLZ 生成の可否を決定する要因であることを示唆している。

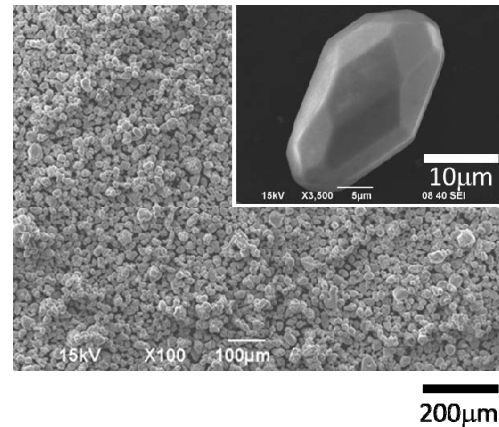


Fig.7 SEM images of LLZ crystals from LiOH flux at 800 °C for 10 h.

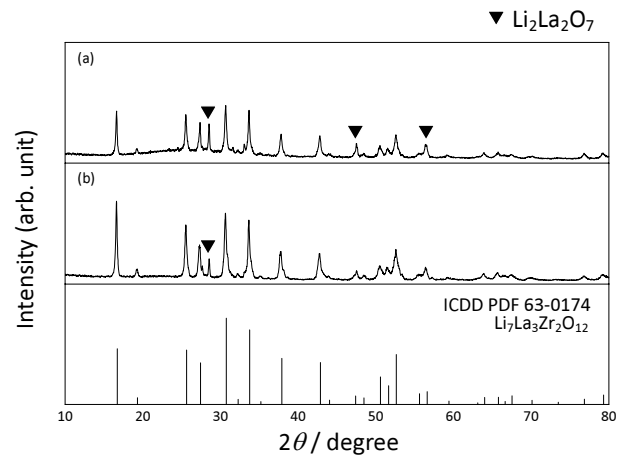


Fig.8 Powder XRD patterns of LLZ crystals prepared at 500 °C various for various holding time: (a) 10 h, (b) 100 h.

9. 結晶外形

LiOH フラックスから育成することにより、組成に依存することなく面発達した単結晶が得られた。その表面は {110} 面と {211} 面で覆われており、興味深いことに、Li 組成によって結晶外形は菱形十二面体または偏方多面体となった。Li 組成が 5 以上になると、{110} 面が不安定化する一方で、{211} 面の発達は促進される。現段階では、それぞれの表面の原子配列をモデリングできていないため正確なことは述べられないが、組成によって {110} 面と {211} 面の表面エネルギーの大小関係が変化したと考えるのが妥当である。特に、筆者らは 24d 席と 96h 席を示すリチウムイオンの占有率に注目

している。たとえば、LLT や LLN では、リチウムイオンはほとんど 24d サイトを占め、48g サイトと 96h サイトの席占有率は小さい。一方、LLZ ではリチウムイオンは 24d サイトと 96h サイトを占め、その比率は 1 : 1 に近づく。LLZ の Zr の一部を Nb に置換した $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (LLZN) では 24d サイトと 96h サイトの席占有率比率が最も 1 : 1 に近づく。Fig.9 に示すように、LiOH フラックスから育成した LLZN 結晶では、LLZ よりもさらに {211} 面の発達が見られた。24d サイトと 48g (96h) サイトの席占有率のバランスはイオン伝導に直結することは容易に予想されるが、席占有率は表面エネルギーにも変化を与える可能性が示された。つまり、ガーネット型固体電解質材料の大気安定性にも相関性が見られると推察する。

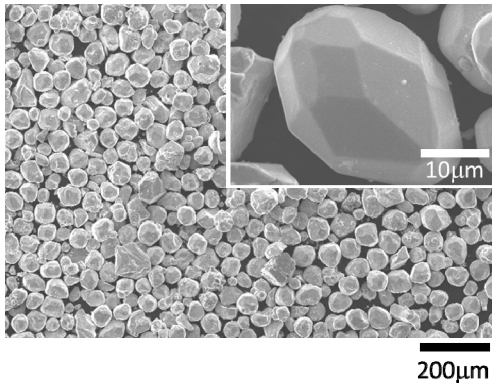


Fig.9 SEM images of LLZN crystals from LiOH flux at 900 °C for 10 h.

10. 結言

本稿ではフラックス法によるガーネット型固体電解質結晶の育成に関する筆者らの成果を中心に解説した。

近年、全固体電池の開発は多くの試みが進められている。特に、硫化物電解質を用いた系では、Ah級のセルが0.5 Cレベルの比較的高いCレート条件でも100回以上繰り返し充放電できるようになった[16]。ラボでの基礎研究からものづくりの段階にシフトしつつある。一方で、固体電池の特徴である信頼性や大気に対する安定性を考慮すると、全酸化物型全固体電池が理想的である。中でも、伝導度と電位窓の観点から酸化物系固体電解質の本命としてガーネット型材料の開発が注目されてきたが、依然として基礎的研究の段階にある。たとえば、理論計算から予測される伝導度と実験で得られる伝導度には2桁近い差があるなど、未だに材料固有の性質を正確に把握できているとは言えない。フラックス法により結晶外形が制御された固体電解質は、従来の固相法により合成されてきた不定形粒子と比べると、より信頼性の高い材料開発に貢献できるだろう。たとえば、単粒子電気化学測定と組み合わせることで、厳密な意味でバルク内リチウムイオン伝

導に関する情報を実験的に正確に得られる。さらに、異なる晶癖の発達した結晶を作り分けることができれば、イオン伝導に適した粒界の設計などが可能になるだろう。他には、STEMを使った軽元素コラムの観察や中性子線回折によるリチウム占有サイトの決定、DFT計算による表面構造モデリングなども有効である。

これらの結果を俯瞰することで、ガーネット型固体電解質の材料特性についてより理解が深まるだろう。酸化物系全固体電池開発における更なる研究の発展に、フラックス育成結晶の担う役割は大きいと言える。

謝辞

本解説記事に記載した研究の一部は、JST-CREST, JST-ALCA, 科学研究費補助金の支援を受けて遂行された。記して謝意を表するとする。

References

- 1) M. B. Salamon Eds., “*Physics of Superionic Conductors*”, Springer, 1979.
- 2) P. Hagemuller, W. van Gool Ed., “*Solid Electrolyte. General principle, Characterization, Materials, Applications*”, 1978.
- 3) R. A. Huggins, “*Crystal Structure in Fast Ionic Conduction, in Solid Electrolyte*”, Academic Press, 1978, p.27.
- 4) H. Schulz, R. A. Huggins, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1982**, 12, 351.
- 5) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7778.
- 6) J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 2046.
- 7) J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. Allen, J. Sakamoto, *J. Power Sources*, **2012**, 208, 193.
- 8) T. Thompson, J. Wolfenstine, J. Allen, M. Johannes, I. David, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 13431.
- 9) C. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 1089.
- 10) E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, *Solid State Ionics.*, **2012**, 206, 28.
- 11) S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 3342.
- 12) R. Jalem, Y. Yamamoto, H. Shiiba, M. Nakayama, H. Munakata, T. Kasuga, K. Kanamura, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 425.
- 13) X. Xiao, H. Wagata, F. Hayashi, H. Onodera, K. Yubuta, N. Zettsu, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15, 4863.
- 14) Y. Mizuno, H. Wagata, H. Onodera, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, 479.
- 15) T. Kimijima, N. Zettsu, H. Onodera, K. Yubuta, S. Oishi, K. Teshima, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 3487.
- 16) Y. Aihara, S. Ito, R. Omoda, T. Yamada, S. Fujiki, T. Watanabe, Y. Park, S. Doo, *Front. Energy Res.*, **2016**, 4, 18.