

黒鉛負極ハーフセル対照試験による充放電条件の探索と、 その全固体ポリマー二次電池への適用

村山正樹*, 増田峰知*, 山本佳嗣*, 源寄晃司*

Research on Charge-Discharge Conditions for Graphite Anode Half Cell of Lithium-Ion Secondary Battery and its Application to All-Solid-State Polymer Cell

Masaki MURAYAMA*, Takanori MASUDA*, Yoshitsugu YAMAMOTO*
and Koji GENZAKI*

All-solid-state lithium-ion secondary battery (LIB) using a dry polymer electrolyte has been expected as a safety and flexible energy storage device. We researched a graphite anode applicable for the batteries. Under suitable examination conditions, the charge-discharge cycle tests were researched by using the half cells containing ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC:DEC) electrolyte. High-capacity over 20 cycles was demonstrated in these cells, and it is indicated that the charge-discharge rate is important to improve capacity of LIBs.

Keywords: Lithium-Ion Secondary Battery (LIB), Charge-Discharge Condition, Graphite, Anode, All-Solid-State Polymer Electrolyte

1. はじめに

エネルギーを総合的に管理し、エネルギー供給の最適化を目指したスマートグリッド、スマートコミュニティ等のキーデバイスの1つとして、風力・太陽光などの不安定な自然エネルギーからの出力を平滑化するため、繰り返し充放電可能な蓄電池（二次電池）が注目されている¹⁾。

現行の二次電池の中で、最もエネルギー密度の高いリチウム二次電池（Lithium-Ion Secondary Battery : LIB）は、我が国で開発され、世界に先駆けて上市された、メイド・イン・ジャパンの技術であり、携帯電話を普及させたイノベーションの代表格といえる²⁾。携帯電話の他にデジタルスチルカメラやノートパソコンの電源としてスタートしたLIBは、その高出力化・大容量化に伴い電動工

具や電気自動車に用途が広がり、震災後は家庭用定置電源としての普及が始まりつつある³⁾。

しかしながら、エネルギー密度が高く、かつ可燃性の有機電解液を使用するLIBは、本質的に事故の危険性を内包していると言え、2005～2009年の電池が原因と思われる重大製品事故17件のうち13件がLIBによるものである⁴⁾。2009年以降も電気自動車や航空機に搭載されたLIBの発火などが散発的に起こっており、需要が急増する中、過熱・発火などの事故の懸念が増している。

そのような中でLIBの安全性を高めるため、電解液を固体化する方法が検討されている。固体の電解質として、無機化合物も考えられている⁵⁾が、電池に柔軟性を付与できる等の利点を持つ全固体ポリマーも研究されている⁶⁾。

* プロジェクト研究課

我々は、(独)科学技術振興機構(JST)の研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)シーズ育成タイプ「新世代全固体フレキシブルリチウム二次電池の開発」の一環として、三重大学、(公財)三重県産業支援センターおよび企業4社と共同で全固体ポリマーリチウム二次電池を研究開発しており、これまでに、 -10°C の低温でも動作する二次電池の試作に成功している。この試作電池について当所で安全性試験および長期にわたるサイクル試験を行ったところ、安全性ばかりでなく安定性も高い優れた電池であることが分かった^{8,9)}。特にサイクル特性が良好であったのは、全固体ポリマー電解質により副生成物の拡散が抑制され、充放電に寄与しない副反応が連続して起こらなかったためと考えられた。

現在開発中の全固体ポリマーリチウム二次電池の課題として、出力が小さいこと、およびエネルギー密度が小さいことが挙げられる。

前者は、ポリマー電解質のイオン伝導度が低いことが原因であり、ポリマーの改良により改善する可能性がある。また、この課題が解決されなくても小電流で長時間使用するようなデバイスに搭載するなど、用途により実用化が可能である。

後者は、フレキシブルな薄膜形状で使用する以上ある程度やむを得ないところがあるものの、電池設計で改善する余地はある。更に黒鉛負極を用いることによって、現行の試作電池のエネルギー密度を倍増する余地が残されている。

これまでの試作電池では、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いていた。これは安全性や安定性の向上が見込まれる有望な材料であり、実際に液系のLIBに採用され、電気自動車等に使われている¹⁰⁾。しかしこの場合、セル電圧は1.8V程度となる。LIBの本来の長所の1つは高電圧出力が可能である点であり、単セルで3V以上の電圧が得られれば、様々な電子デバイスを駆動させる上でも理想的である。電気化学的な電位がチタン酸リチウムに比べ1.5V以上低い黒鉛を負極活物質として使用できれば、セル電圧が3.3V以上にほぼ倍増することからエネルギー密度も倍増する。しかし、室温以下でも動作する本ポリマー電解質は、まさに開発中の独自組成のものであるが故に、これまで黒鉛負極に対して安定して充放電できるという満足なデータがなかった。

そこで当所では、プロジェクトの分担研究としてコイン型のハーフセルを用い、黒鉛負極活物質の利用可能性について研究を行った。その結果、一定の成果が得られたので報告する。

2. 実験条件

2.1 試料作製方法

負極活物質である天然黒鉛に対し、バインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を重量比で10wt%混合し、溶媒としてN-メチルピロリドン(NMP)を加え、自転・公転ミキサー(シンキー社製, AR-100)を用いて混合し、スラリーを得た。これを銅箔上に塗布し、 120°C で18時間真空乾燥したものを負極とした。

黒鉛には導電性があるが、Li吸脱着機能と導電パス形成機能を分離するため、正極でよく用いられるようなLiを吸蔵しないアセチレンブラック(AB)を導電助剤として混合することも検討した。ABを混合した場合、黒鉛:AB:PVDFの比率を80:10:10(重量比)とした。粉体である黒鉛とABの混合には、ボールミルによる粉碎混合も考えられる。しかし、ミリングによる粉碎によって黒鉛を微細化すると、サイクル特性が低下する¹¹⁾。これは、微粒化により副反応が加速化されるためと考えられている¹⁰⁾。そこで本研究では、この場合でも自転・公転ミキサーによる混合のみにとどめた。

真空乾燥後の負極は直ちに不活性ガス(Ar)を充填したグローブボックスに導入し、ボックス内で多孔質セパレータを介して負極と金属Liとを対向させ、2032型のコインセル容器に電解液とともに封入した。電解液には LiPF_6 を1mol/LになるようにEthylene Carbonate(EC):Diethyl Carbonate(DEC)(1:1容積比)溶媒に溶かした溶液を使用した。

2.2 試験方法

黒鉛負極が理論容量まで充放電できる理想的な充放電試験条件を探索した。充放電試験では、負極にLiイオンが挿入され、ハーフセルの電位が下がる方向(=フルセルにしたときの充電方向)を充電とした。試験は室温で行い、充電と放電の間は30分の休止時間を設けた。

放電を終了する上限電圧、充電を終了する下限電圧、および充放電に用いる電流値(レート)を

変化させた以下の4通りの条件を検討した。

ここでレートとは、セルの設計容量（セルに用いた活物質の理論容量）を1時間で満充電または完全放電する電流値を1Cと定義する。すなわち、レート0.1Cとは設計容量の値の0.1倍の電流値（設計容量がQ[mAh]なら $0.1 \times Q$ [mA]）で充放電することになる。

まず、標準的な条件として条件(1)を設定した、
(1) 上限電圧 1.5 V, 下限電圧 0.03 V, レート 0.1 C

次に、下限電圧を下げ、レートも下げることにより多くの充電容量が得られると考えられることから、条件(2)を検討した、

(2) 上限電圧 1.5 V, 下限電圧 0.015 V, レート 0.02 C

一方、実際のフルセルの充電では、短時間で効果的に充電するため、定電流定電圧（CCCV）充電が用いられることも多い。これは、指定電圧までは一定の電流値（レート）で充電し、指定電圧になったら（充電を止めるのではなく）その電圧を維持するように電流値を絞って充電を続ける方法である。この方法を用いた場合、どこまで電流値を絞るかが問題となってくるが、最初の電流値の1/10になったら充電を終了する（1/10 cut）ことが一般的である。CCCV充電した場合、0 V近くの低電位に長時間さらされることになり、負極上への金属Liの析出の危険性が大きくなる。

そこで本研究では、条件(3)として、条件(1)よりも下限電圧を多少上げた、
(3) 上限電圧 1.5 V, 下限電圧 0.05 V（CCCV充電（1/10 cut））、レート 0.05 C
の条件でCCCV充電-CC放電（通常の定電圧放電）を検討した。

また、上限電圧を上げると放電電力量が増えることが期待される一方、上限電圧は多少上げてもLi金属の析出などの危険性は考えにくい。また、充放電サイクルにおいて、放電が律速しその次の充電容量を制限してしまうと不利になることから、条件(4)として上限電圧を上げた、

(4) 上限電圧 2.0 V, 下限電圧 0.05 V（CCCV充電（1/10 cut））、レート 0.05 C
の条件も検討した。

以上の条件をまとめると表1のようになる。

表1 充放電試験条件一覧表

条件	上限電圧	下限電圧	レート	CCCV 充電
(1)	1.5 V	0.03 V	0.1 C	なし
(2)	1.5 V	0.015 V	0.02 C	なし
(3)	1.5 V	0.05 V	0.05 C	あり
(4)	2.0 V	0.05 V	0.05 C	あり

3. 結果と考察

3. 1 黒鉛のみを用いたハーフセル対照試験（液系）

ABの混合を行わず黒鉛のみをバインダーで結着した負極を用いて作製したハーフセルについて、各条件で充放電した初回の充放電曲線を図1に、そこから求められる初回の充放電容量を図2に示す。容量[mAh/g]は、いずれも各セルに用いた黒鉛量で規格化した。

条件(1)と条件(2)を比べると、初回充電容量、放電容量とも、条件(2)の方が容量が大きかった。このことから、低レートで低電位まで充電すると、充電容量が増加し、その後の放電容量も増加すると考えられた。

次いで、条件(2)と条件(3)を比べると、条件(3)の方がどちらの容量も大きかった。ここで、初回充電容量が黒鉛負極活物質の理論容量(372 mAh/g)を超えているが、これは初回の副反応に電力量が消費されたためと考えられる。放電容量は理論容量を超えていないため、この放電容量が初回の充放電で出し入れされた正味の電力量である。

以上のことから、初期容量は、下限電圧よりもむしろ、レートに依存するのではないかと考えられる（条件(3)はレート0.05 Cだが、CCCV充電時に1/10cutまで電流を下げているため、最小電流値は0.005 Cに相当する）。しかし、条件(3)と条件(4)の比較では、初回充電容量、放電容量とも、条件(4)の方が容量が小さくなった。本負極ハーフセルは作製直後は放電状態であるため、試験は充電から始める。従って、この段階で放電が律速し、充電容量を制限することはあり得ない。黒鉛負極において上限電圧を1.0 V ~ 0.4 Vまで変化させても、同一条件でのセル間のばらつきを超える有意な差はみられなかったという報告¹²⁾があるが、本研究における1.5 Vと2.0 Vの差も同様にばら

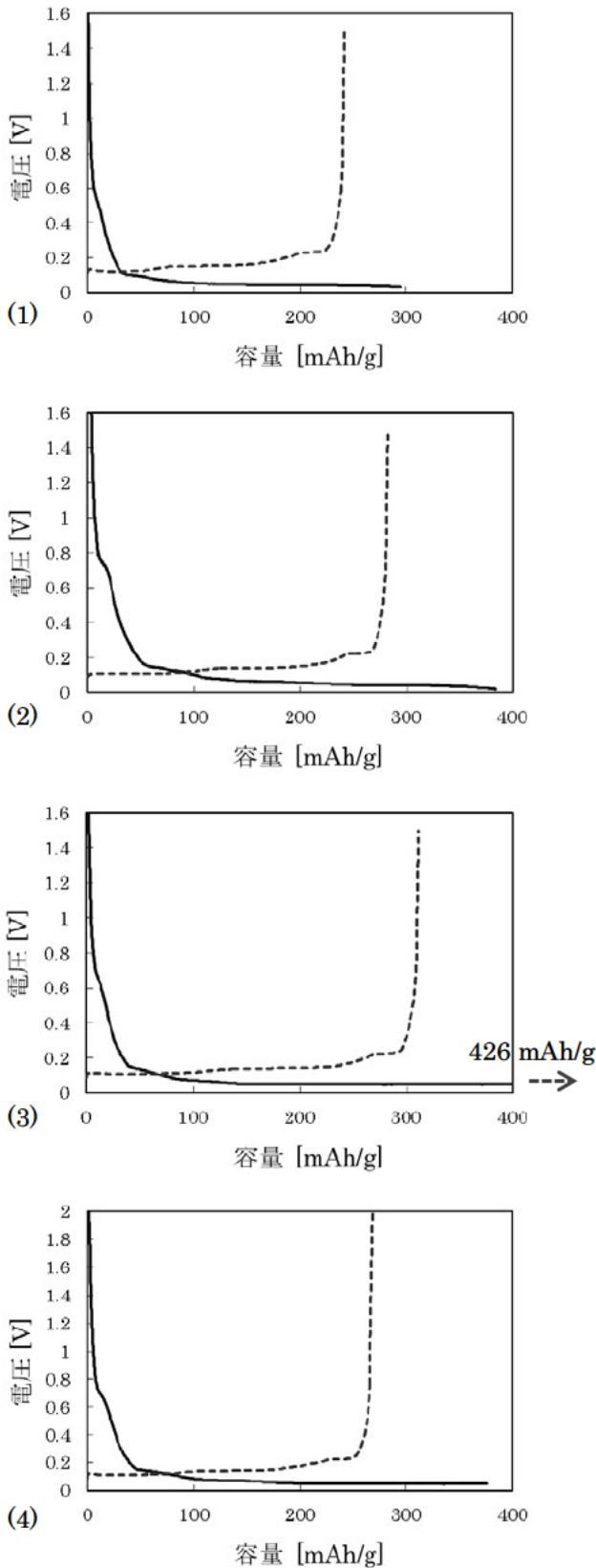


図1 黒鉛のみハーフセル（電解液）の初回充放電曲線（実線：充電／破線：放電）。
 (1)～(4)の数字は充放電試験条件を表す

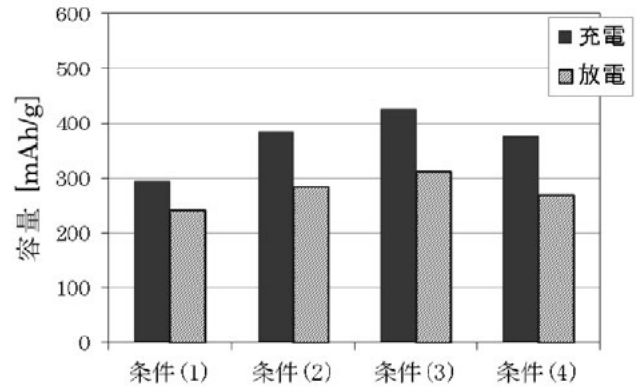


図2 黒鉛のみハーフセル（電解液）の初回充放電容量

つきの範囲内にあるのかもしれない。確実に言えることは、上限電圧を2Vまで上げてても初期の充放電容量は増えなかったということである。

図3に、各ハーフセルのサイクル特性（サイクル数－放電容量 プロット）を示す。どの条件で充放電してもサイクルに伴い容量が低下するような挙動（＝電池劣化）はみられないことから、本研究で作製したハーフセルは（少なくとも10サイクル程度までは）安定して充放電する二次電池になっていると言える。

2サイクル目以降の放電容量で見ると、条件(2)と条件(3)がほぼ同じくらいの高容量で推移する。これらの条件が、黒鉛負極活物質の本質的な容量——その電極が活物質の理論容量まで充放電できるものであるかどうか——に最も迫ることができていると考えられる。二次電池の充放電サイクル試験には時間がかかる（低レートで何十サイクルも充放電すると月単位で時間がかかる）ことが

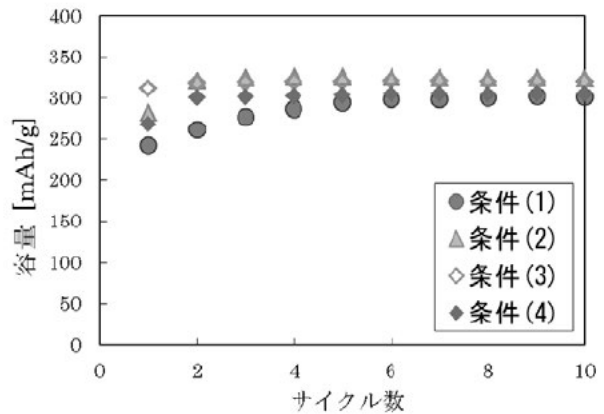


図3 黒鉛のみハーフセル（電解液）のサイクル特性（サイクル数－放電容量）

課題である。電極を迅速に評価して開発にフィードバックすることを考えると、より短時間で試験できる CCCV 充電を用いる条件(3)の方が有利である。

サイクル特性においても、条件(4)は条件(3)に比べ小さな容量で推移した。つまり、上限電圧を上げても、初回だけでなく以降の放電容量も伸びなかった。そこで次に述べる AB を混合した系では、条件(1)~(3)のみを比較検証した。

3.2 AB 混合したハーフセル対照試験 (液系)

図 4 に、黒鉛に AB を混合して作製したハーフセルの初回の充放電曲線を、図 5 にそこから求められる初回の充放電容量を示す。

初回の充電容量については、黒鉛のみの場合と同じく条件(1)<条件(2)<条件(3)の順に大きくなった。また、すべての条件において、黒鉛のみのものより AB 混合したものの方が充電容量が大きくなった。このことは、AB を添加すると特に低レートにおいて容量が上がるという過去の研究結果¹¹⁾に合致する。また、レート特性が初期容量に影響するという上記の考察にも適合する。

一方、初期放電容量に関しては、条件(2)と条件(3)はほとんど同じであった。このことは、放電容量は単純にレート順に増減するとは限らないことを示している。しかしいずれの充放電条件においても、AB と混合した方が黒鉛のみのものより充電・放電容量とも大きいか同程度であり、AB 混合の優位が認められた。

図 5 と図 2 を比較すると、AB を混合したハーフセルで初回の不可逆容量（充電容量と放電容量の差）が大きい。図 4 の充放電曲線を見ると、初回充電において 0.8 ~ 0.6 V の付近にショルダー部分が出ており、この電位で（負極への Li イオン挿入ではない）副反応が起こっていると示唆された。AB 混合ハーフセルにおいては、この分だけ不可逆容量が増加したと考えられる。

LIB, 特に黒鉛負極-EC 溶媒電解液系に関しては、負極と電解液界面に SEI (Solid Electrolyte Interface) と呼ばれる被膜が生成し、以降の充放電を安定化させるとされている¹³⁾。SEI は初回充電時に多く生成するとされるが、以降のサイクルにおいても副反応が連続的に続く場合は電池劣化（容量低下）の原因となるため、その場合は副反

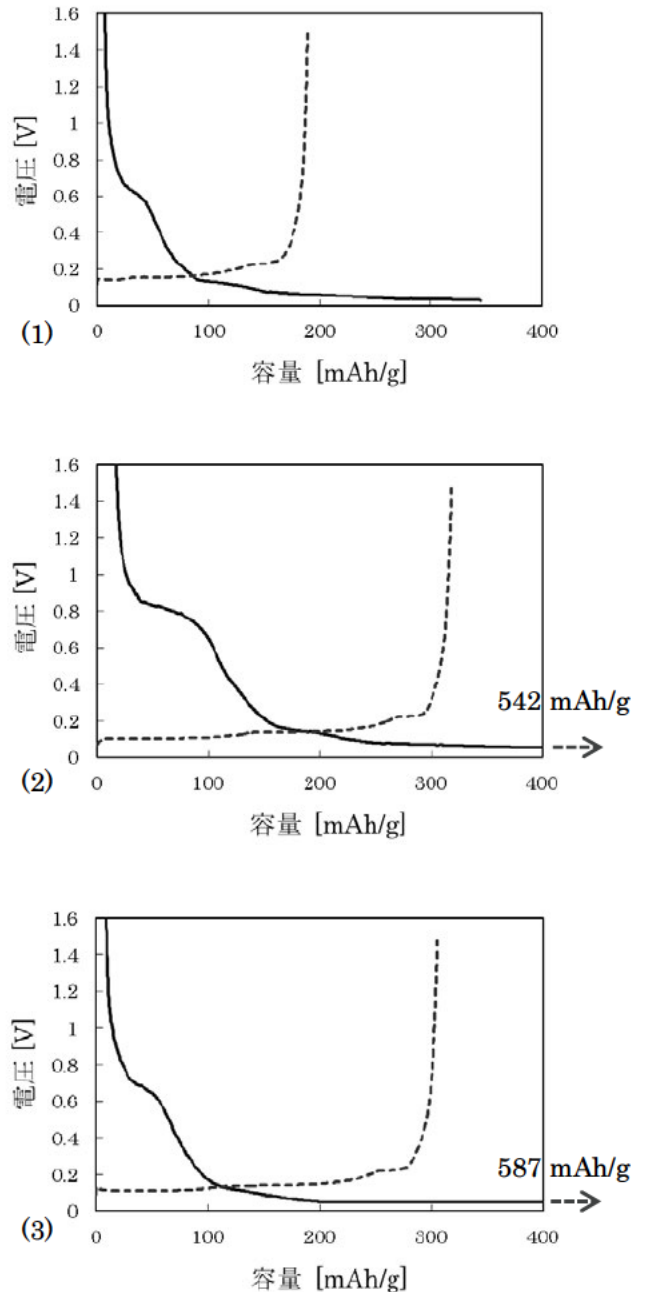


図 4 AB 混合ハーフセル（電解液）の初回充放電曲線（実線：充電／破線：放電）。

(1)~(3) の数字は充放電試験条件を表す

応を抑制する添加剤等の研究もなされている¹⁴⁾。条件(3)で充放電した AB 混合ハーフセルにおける、2 サイクル目の充放電曲線を初回と重ねて図 6 に示す。2 サイクル目にはこのショルダー部分がほとんど出ていないことから、初回限定の副反応で良い SEI ができ、安定しているのではないかと考えられた。初回に限るとはいえ AB 混合によりこ

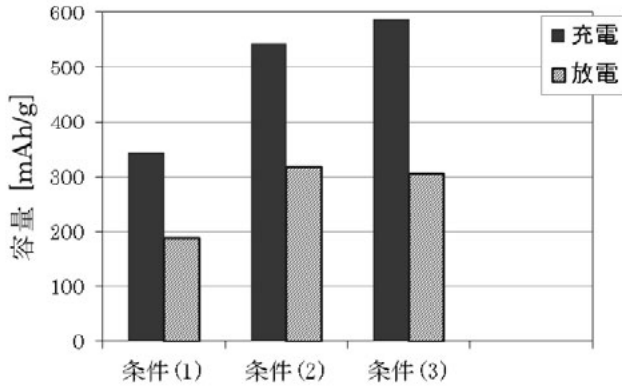


図5 AB混合ハーフセル(電解液)の初回充放電容量

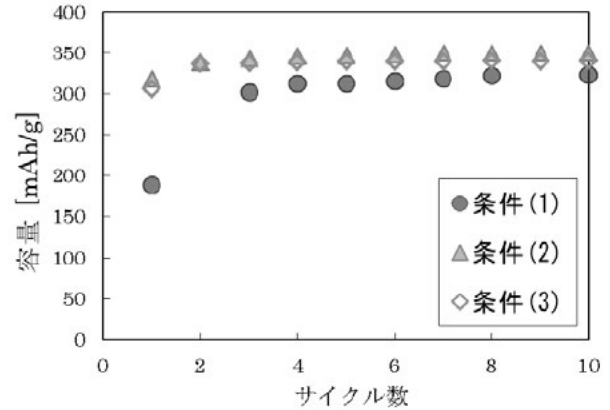


図7 AB混合ハーフセル(電解液)のサイクル特性(サイクル数-放電容量)

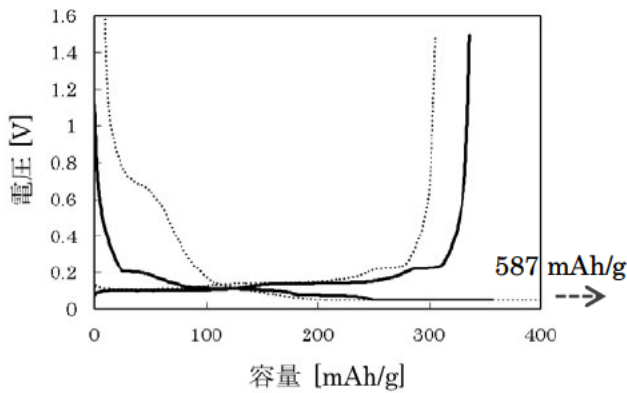


図6 AB混合ハーフセル(電解液)の初回(点線)および2回目(実線)の充放電曲線

の副反応が促進された背景には、ABの高い表面積が反応に寄与したのではないかと推定される。

図7に、AB混合ハーフセルのサイクル特性を示す。AB混合ハーフセルにおいても、10サイクル程度では容量の低下はみられなかった。また、いずれの充放電条件においても、黒鉛のみのものより大容量で推移した。このことからABを混合することの有効性が示された。また、AB混合ハーフセルにおいても、黒鉛のみのものと同様に、条件(2)と条件(3)が同程度の高容量で推移した。

4. 全固体 LIB への適用

以上の電解液を用いた予備実験で得られた知見を基に、黒鉛負極およびポリマー電解質を用いた、全固体ポリマーハーフセルを作製し評価した。

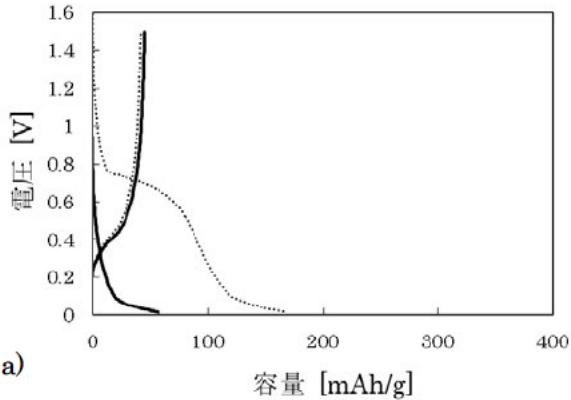
上述の組成から黒鉛/AB比を若干変化させた多

孔質電極に全固体ポリマーを含浸させた負極を作製した。負極上にも全固体ポリマーを塗布しているため、3.1での作製方法と異なりセパレータは不要である。電解液も不要であり、対極である金属Liと向い合せに貼り付けて2032型のコインセル容器に封入するだけで全固体ハーフセルを作製できた。この作製の容易さが、LIBの製造コストを低減することにつながる。実際、電解液の含浸工程がないことから、ロール・トゥ・ロールによる連続生産が可能な電池と期待できる。

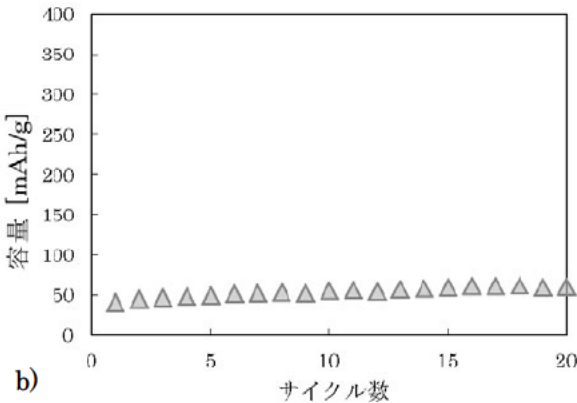
このようにして作製した全固体ポリマーハーフセルを条件(2)で充放電した。その時の、初回および2サイクル目の充放電曲線、ならびにサイクル特性を図8に示す。

電解液を用いた対照試験の時と同様、初回に副反応を示す0.8～0.6V付近のショルダー部分が出ている(図8a)。2サイクル目にはこのショルダー部分がなくなっていることから、全固体ポリマーハーフセルにおいても良好なSEIの形成により、繰り返し充放電できる二次電池になっていると考えられる。

上述のように、全固体ポリマー中では副反応生成物の拡散が抑制され、サイクルに伴う容量低下の少ない安定な電池となることが期待される。実際にサイクル特性は良く、黒鉛負極活物質を全固体ポリマー電池で20サイクルに渡り連続的に動作させることができた(図8b)。しかし、その容量は60mAh/g程度と、理論容量に比べ随分と小



a)



b)

図8 AB混合ハーフセル（全固体ポリマー）の、
a) 初回(点線)および2サイクル目(実線)の充放電曲線
b) サイクル特性(サイクル数-放電容量)

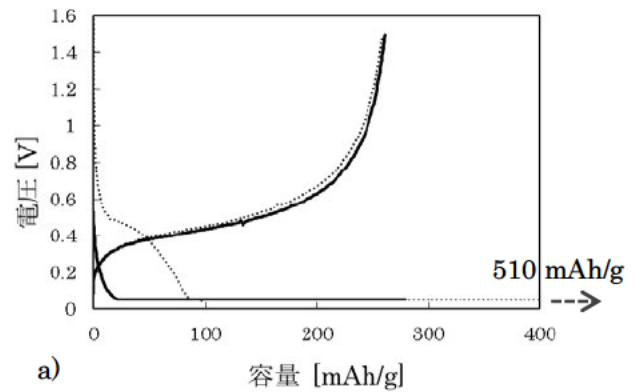
さかった。コイン型ハーフセルでの予備試験ではなく、実際にフルセルにするときには、電池設計により出力や容量は最適化できる余地がある。しかし、ここでは全固体ポリマー電池において理論容量を確保できる可能性があるのかを検証したい。

レートを下げると容量が上がることを示唆されたことから、より低レートで充放電試験した。試験時間の点で有利と思われる条件(3)において、更に cut 電流を $1/10 \rightarrow 1/25$ (0.002 C)にして、全固体ハーフセルに適用してみた。図9に、その時の初回および2サイクル目の充放電曲線、ならびにサイクル特性を示す。容量は理論値には届かないものの、条件(2)のとき(図8a)より大きく増加している(図9a)。

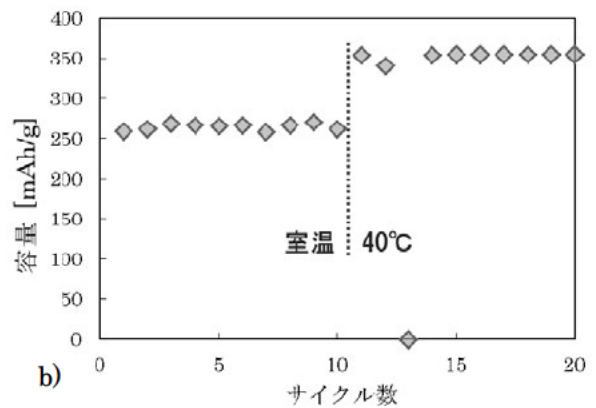
初回充電におけるショルダーの位置が、0.6 V 未満の電位に低下しているが、これは当初のレ-

トが高いことと、ポリマー電解質の伝導度が低いことによるものと考えられる。すなわち、条件(3)の当初のレートは 0.05 C と条件(2)の 0.02 C より大きい。ポリマー電解質の抵抗が大きいと、大電流を通じたときの IR ドロップが大きくなり、その分だけ電池にかかる正味の電圧が下がってしまう¹⁵⁾。このことにより、ショルダー部分の電位がシフトしただけで、起こっている反応は以前と同様の、良い SEI ができていると思われる。その根拠として、2 サイクル目からはショルダー電位が出ず(図9a)、またサイクル特性も良い(図9b)ことが挙げられる。

室温では容量 240 mAh/g と理論値には及ばなかった。これまでの研究⁷⁾では、黒鉛の表面改質などの工夫によりレート 0.1 C で 350 mAh/g 近い



a)



b)

図9 充放電試験条件を変更した時の、AB混合ハーフセル（全固体ポリマー）の、
a) 初回(点線)および2サイクル目(実線)の充放電曲線
b) サイクル特性(サイクル数-放電容量)

容量が出ている。しかしこれは 60～65 °C という高温での充放電試験である。他のグループの報告^{16,17)}でも 60 °C～30°C といった試験温度が用いられており、低レートとはいえ室温 (23±2 °C) での動作を示せたのは本研究の意義がある。

更に、本研究においても 11 サイクル以降、試験温度を 40 °C に上げるとほぼ理論容量 (372 mAh/g) に近い値まで充放電した (図 9b)。高温によりポリマーのイオン伝導度が向上したことから、上述の IR ドロップが小さくなり、充放電できる実質的な容量が増加したと考えられる。また、40°C においてもサイクル特性は良好であり、10 サイクル程度 (通算 20 サイクルまで) では電池劣化はみられなかった (図 9b)。

図 10 に、別の全固体ハーフセルにおいて試験温度を 60 °C まで上げたときの充放電曲線を示す。このセルにおいては、活物質重量の見積もり誤差が大きかったことから理論容量に近い値までは出ないが、液系ハーフセルで見られたように、充電曲線が 0.2 V 以下の電位で多段になっている。全固体ハーフセルは上述のように内部抵抗が高いと考えられることから、室温における充放電曲線ではよく分からなかったが、この充放電曲線により、黒鉛中への Li の脱挿入が繰り返し起こっていることが示された。

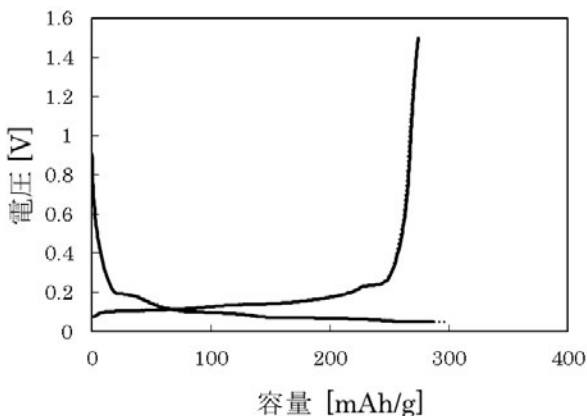


図 10 AB 混合ハーフセル (全固体ポリマー) の試験温度を 60 °C に上げたときの初回 (点線) および 22 サイクル目 (実線) (それぞれ、通算では 21、22 サイクル目) の充放電曲線

5. 結論

黒鉛負極を用いたリチウム二次電池における種々の充放電試験条件を検討するために、コイン型ハーフセルによる電解液を用いた対照試験を実施した。その結果、下限電圧よりレートの方が容量を制限する要素が大きいことが分かった。また、CCCV 充電を用いると試験時間を短縮できることが分かった。

得られた知見を応用し、全固体ポリマーリチウム二次電池の黒鉛負極ハーフセルを、サイクル劣化なく動作させることができた。40 °C においてほぼ理論容量まで充放電できたことから、ポリマー電解質を用いた全固体 LIB においても黒鉛負極が使用できること明らかになった。

以上のことにより、高電圧・高エネルギー密度の全固体ポリマーリチウム二次電池ができる可能性が示された。

謝辞

本研究は、(独)科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) (育成研究)「新世代全固体フレキシブルリチウム二次電池の開発」プロジェクトとして取り組んでおり、助成元の JST ならびに共同研究先の三重大学、(公財)三重県産業支援センターおよび企業 4 社に感謝します。

参考文献

- 1) 辰巳国昭：“中・大容量蓄電池の種類と特徴”。日本機械学会誌, 116, p248-251 (2013)
- 2) 吉野 彰ほか：“リチウムイオン二次電池の開発と最近の技術動向”。日本化学会誌, (8), p523-534 (2000)
- 3) 電気化学会 電池技術委員会 編：“電池ハンドブック”。オーム社, p370-374 (2010)
- 4) 日経エレクトロニクス, 10.13, p94-97 (2012)
- 5) 平山良彦：“安易な機器設計が事故を招くリチウムイオン 2 次電池”。日経ものづくり 3 月号, p60-66 (2011)
- 6) F. Mizuno et al.: "All Solid-state Lithium Secondary Batteries Using High Lithium Ion Conducting Li₂S-P₂S₅ Glass Ceramics", Chem. Lett., 31, p1244-1245 (2002)
- 7) Y. Takeda et al.: "Development of the

- Advanced All-Solid-State Polymer Electrolyte Lithium Secondary Battery", *Electrochemistry*, 77, p784-797 (2009)
- 8) 村山正樹ほか：“新しい全固体ポリマーリチウム二次電池の安全性評価に関する研究”．三重県工業研究所報告, 35, p8-14 (2011)
- 9) 村山正樹ほか：“ポリマー電解質を用いた新しい全固体リチウム二次電池の特性評価”．2011電気化学秋季大会 学術講演要旨集, p37 (2011)
- 10) 本多啓三ほか：“リチウムイオン電池 SCiB™の特徴と車載電池性能”．自動車技術, 66, p23-27 (2012)
- 11) 村山正樹ほか：“コイン型リチウム二次電池の活物質および電極組成の評価に関する研究”．三重県工業研究所報告, 36, p17-22 (2012)
- 12) P. Ridgway et al., "Performance of Lithium Ion Cell Anode Graphites Under Various Cycling Conditions", *ECS Trans.*, 13(19), 1-12 (2008)
- 13) 小久見善八：“リチウムイオン電池のグラファイト負極の表面被膜－SPMによる解析”．*GS News Technical Report*, 62, p2-9 (2003)
- 14) Y. Sone et al.: "Cycle-Life and Storage test of Lithium-Ion Secondary Cells with and without Additive in Electrolyte Solution", *Electrochemistry*, 80, p817-820 (2012)
- 15) 村山正樹ほか：“リチウム二次電池の充放電における電圧降下に関する考察”．三重県工業研究所報告, 34, p23-29 (2010)
- 16) 小林 陽ほか“全固体リチウムイオン電池の開発(I)”．電中研報告, Q07018 (2008)
- 17) M. Nakamura et al., "Factors Affecting Cyclic Durability of All-Solid-State Lithium Polymer Batteries using Poly(ethylene oxide)-Based Solid Polymer Electrolytes". *Energy Environ. Sci.*, 3, p1995-2002 (2010)