ガラス状固体電解質の電流集中表面におけるリチウム析出挙動のオペランド観察

Operando Observation of Lithium Plating on Current Focusing Surfaces of Glassy Solid Electrolytes

Naoki Fujii*・Samuel S. Lee**,***・Jacob Wheaton****・
Steve W. Martin****・X. Wendy Gu**・William C. Chueh***

金属リチウム負極を備えた全固体リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を実現し得る次世代の二次電池として注目されている。しかし、その実現に向けては、固体電解質中への金属リチウム侵入の抑制が重要な課題である。金属リチウム侵入の根本原因を特定し、その解決の糸口を見つけ出すことは容易ではない。その主な理由の一つとして、従来の充放電試験では、固体電解質と金属リチウム電極との界面において、金属リチウムの析出・溶解挙動を理想的な状態で評価することが難しい点が挙げられる。理想的には、金属リチウムは固体電解質との界面において均一かつ平滑に析出・溶解することが望ましい。しかし実際のセルでは、試料の不均一性や電極との物理的接触のばらつきにより、局所的な電流集中が生じる。その結果、電流集中領域において金属リチウム侵入が発生しやすくなると考えられている。そこで本研究では、マイクロエレクトロードを用いて電流集中領域を形成し、金属リチウムの析出および侵入挙動をオペランド観察した。さらに、測定試料としてガラス状固体電解質を用いることで、均質で表面欠陥が少ない平滑な表面における金属リチウムの挙動を観察可能とした。その結果、本試験系において本試料が高い金属リチウム侵入耐性を有することが明らかとなった。その起源を解明することが今後の重要な課題であることを示唆している。

All-solid-state batteries employing lithium metal as a negative electrode have attracted significant attention as next-generation secondary batteries with high energy density. However, suppressing lithium metal intrusion into the solid electrolyte remains a central challenge for realizing lithium metal anodes, and identifying its root cause and establishing effective mitigation strategies remain elusive. This is partly because conventional charge–discharge experiments do not allow evaluation of lithium plating and stripping under ideal interfacial conditions. Ideally, lithium metal should plate and strip uniformly and smoothly at the lithium metal electrode–solid electrolyte interface. In practical cells, however, local current focusing occurs because of sample heterogeneity and nonuniform physical contact between the electrode and the solid electrolyte. As a result, lithium intrusion is considered to occur preferentially in local current-focusing regions. In this study, *operando* microprobe observation was applied to intentionally form a localized current-focusing region and to directly observe the resulting lithium plating and intrusion behavior on the solid electrolyte surface. In addition, the use of glassy solid electrolytes enabled observation on a homogeneous, smooth surface with few defects. In our experimental system, the glassy solid electrolyte exhibited high resistance to lithium intrusion. These results suggest that elucidating the origin of this high resistance is important for understanding the lithium intrusion mechanism and for developing suppression strategies.

*AGC株式会社 材料融合研究所（naoki.fuji@agc.com）
**Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, CA, USA
***Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, CA, USA
****Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, IA, USA

1. 緒言

電気自動車（以下EV）の普及に伴い、バッテリーへの性能向上に対する要求が年々高まっている。その中でも、エネルギー密度（単位体積あたりのバッテリー容量Wh/L）の向上に対する要望が大きい。現在、EVに搭載されているバッテリーはリチウムイオン二次電池（以下LIB）であり、1991年にSonyが実用化して以来、性能の向上とコストダウンが大きく進んできた。その中で次世代の電池として、全固体LIBが注目されている[(1)]。従来のLIB（以下、液LIB）では、有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液がリチウムイオン伝導体として用いられている。一方、次世代電池として注目されている全固体LIBでは、固体リチウムイオン伝導体を電解質として用い、電池の構成要素が固体材料によって形成される（**Fig. 1**）。そのため全固体LIBでは、液LIBでは使用することができなかった、高容量の電極や、高エネルギー密度を実現するために最適な電池構造が可能だと考えられている[(1)]。本研究では、金属リチウム（Li）を負極に用いるための研究を行った。現在主流の負極活物質であるグラファイトは、その理論容量は約0.8 Ah/cm^3（372 mAh/g）であるのに対して、金属Liの負極としての理論容量は約2.1 Ah/cm^3（3860 mAh/g）であり、最も理想的な負極材料である。しかしながら、一次電池を除いては金属Li負極の電池は実用化できておらず、その実現に向けて世界中で多くの研究が行われている。

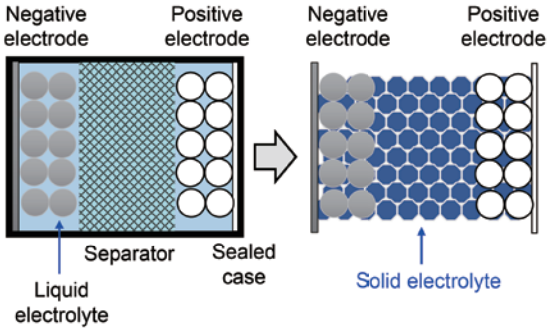


Fig. 1 Structures of conventional LIBs (left) and all-solid-state LIBs (right).

金属Li負極実現に対して大きな課題となっているのが、充電時のLiデンドライトの発生による電池の短絡である。LIBがSonyによって実用化される前の1970年代後半、Exxon Enterprisesにより負極が金属Liで正極にTiS_2を用いた液系リチウム二次電池が開発され、一部の限定的用途で試験的に実用化された。しかし、金属Li負極に起因する安全性の問題により本格的な商用化には至らなかった。この電池では、充電時に形成されるLiデンドライトが内部短絡を引き起こし、発火に繋がることが問題となった。その後、金属Li負極を用いる二次電池への関心は一時的に低下したが、Liデンドライト形成を抑制するための研究は継続された。Charles MonroeとJohn Newmanは、この問題に対して力学的な観点を導入し[(2)]、固体電解質の弾性特性がLi析出界面の安定性に与える影響を理論的に解析した。彼らはせん断弾性率が 8 GPaを越える固体電解質には、金属Liが電解質内に侵入することができないことを提案した。この研究結果は当時としてはとても新しくインパクトがあった。しかし、固体電解質の開発が進み、金属Liを用いた全固体電池の研究例が増加するに従い、固体電解質を用いてもLiデンドライトの侵入を抑制できないことが分かってきた。実際には、液LIBのLiデンドライト発生電流密度よりも低い約0.1–1 mA/cm^{2}でも金属Liの侵入が生じ、短絡につながる例がほとんどである。なお、固体電解質中では液LIBのようなデンドライト状の成長とは異なるため、本報告ではこれを「金属Li侵入」と呼ぶ。

金属Li侵入の起点に関しては、大きく二つの考え方が存在する。一つは、金属Liが固体電解質表面で析出した後、そのまま電解質内部へ侵入するという機構と[(3)-(6)]、もう一方は、固体電解質層内部において金属Liが析出し、成長するという機構である[(7), (8)]。これらの侵入メカニズムを理解する上で重要なことは、固体電解質、金属Li負極、および固体電解質と金属Li界面には、粒界、空隙、欠陥、異物、表面粗さなどに起因する局所的な不均一性が存在するということである（**Fig. 2**）。これらの不均一性は、局所的な電流集中を引き起こす。さらに、その電流集中した領域では、応力の偏り、界面接触の変化、バルクと粒界部分での異なる物性、局所的な金属Li析出の進行などが重なり合うため、金属Liの侵入は単純な一つの現象として説明できない。そのため、金属Li侵入の根本的な原因を特定することは容易ではない。Geoff McConohy, Xin Xu, Teng Cuiらは、この課題に対し、マイクロエレクトロードを用いて意図的に電流集中領域を形成し、その場観察を行うというアプローチを採用した[(9)]。従来、固体電解質表面で析出した金属Liが界面から電解質内部へ侵入するメカニズムについては、固体電解質表面に存在する微小な傷や欠陥に金属Liが析出し、その欠陥先端に生じる引張応力によって、脆性材料特有の破壊現象を伴いながら内部へと侵入するものだと考えられてきた。しかし、セラミックスやガラス材料の表面に存在するこうした欠陥は、SEMやAFMを用いても定量的に評価することが難しく、その特定は容易ではなかった。これに対して彼らは、力学的条件を制御しながら観察可能なオペランドマイクロプローブシステムを開発した。その結果、金属Li侵入は、電流集中部に存在する欠陥先端で応力が集中し、脆性破壊が生じることを起点として進行する現象であることを明らかにした。

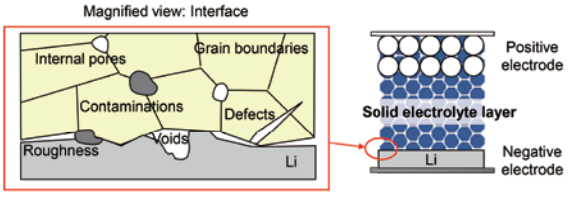


Fig. 2 Magnified view of the interface between lithium (Li) and a solid electrolyte.

Geoff McConohyらの研究では多結晶体の$Li_{6.6}La_3Ta_{0.4}Zr_{1.6}O_{12}$（LLZO）という酸化物固体電解質材料が用いられた。この材料の場合、Li侵入は多結晶体内の粒界に沿って発生していることが報告されている。本研究では、粒界の影響および表面欠陥の影響を可能な限り低減した材料を用いるという観点で、硫化物系のガラス状固体電解質（以下、硫化物ガラス）を用いた。本研究で用いた硫化物ガラスは、原料を溶解し、リドロー成形したため、表面は非常に平滑で欠陥が少ないという特徴を有する。さらに、透明であるため、光学顕微鏡下での観察性に優れる。加えて、機械特性もLLZOとは大きく異なることから、金属Liの侵入現象をより詳しく、また異なる観点から理解するための適切な材料であると考えた。

2. 実験方法

2.1. 材料

0.58 Li_2S + 0.315 SiS_2 + 0.105 $LiPO_3$組成（モル比）の硫化物ガラス材料を以下の通り作製した。水分濃度、酸素濃度ともに5 ppm未満の窒素雰囲気グローブボックス内で、文献（10）に記載の通り、Li_2S、SiS_2、$LiPO_3$原材料を化学量論量調合し、溶解してガラスブロックを作製した。その後、そのガラスブロックをリドロー成形し、厚み200–300 μmの硫化物ガラスフィルムを作製した（リドロー成形方法に関して文献（11）を参照）。以降、用いた硫化物ガラスフィルムのことを単に硫化物ガラスと表す。本硫化物ガラスの室温（25 ℃）イオン伝導率は0.7 mS/cmであった。

2.2. オペランドマイクロプローブ測定

Fig. 3にオペランドマイクロプローブ実験系を示した。タングステン製マイクロエレクトロードを用い、この電極を作用極とした。ポテンショスタット（Bio-logic社製SP-300）を用い、作用極に負の電位を印加した。対極として、リチウム-インジウム（Li-In）合金を用いた。Li-In合金は、純金属LiおよびInをモル比Li：In = 4：6で貼り合わせ、2–3日間静置して十分に平衡化させたものを用いた。その後、硫化物ガラスサンプルをLi-In合金の上に乗せ固定させた。サンプルの準備は水分濃度、酸素濃度ともに1 ppm未満のアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。SEM観察にはFEI社製Helios NanoLab 600i FIB/SEMを用い、全ての工程において大気非曝露環境下で実験を実施した。Li-In合金の電位が0.62 V vs. Li^+/Liであるので、オペランド測定は対極Li-Inの電極基準で−0.62 Vから開始し、5 mV/sの掃引速度で負の電位側へ掃引して測定を行った。

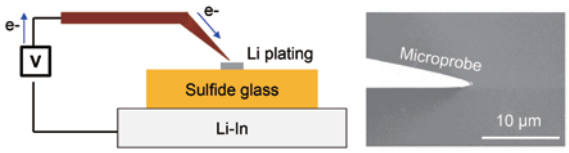


Fig. 3 The experimental configuration for *operando* microprobe measurements. The right image shows the microprobe tip on the sulfide glass surface, as observed by SEM.

2.3. 固体電解質界面相（Solid Electrolyte Interphase, SEI）形成影響測定

最初に、金属Liを析出させるために、2.2.節と同様の条件で電気化学測定を行った。対極Li-Inの電極基準として−0.62 V、すなわち0 V vs. Li^+/Liに相当する電位から掃引を開始し、5 mV/sの掃引速度で負の電位側へ掃引した。作用極電位が−1.0 V vs. Li^+/Liに到達した時点で電位印加を停止し、セルをオープンサーキット状態とした。この時点を0時間とし、静置を開始した。先ず、静置開始直後（0時間）に交流インピーダンススペクトル（EIS）を測定した。EIS測定は、振幅10 mVの交流電圧を印加し、周波数範囲7 MHzから0.1 Hzで実施した。その後、17時間静置をした後に再びEIS測定を行った。さらにその後、0 Vから−0.5 V vs. Li^+/Liまで、5 mV/sの掃引速度で負の電位を印加した。

3. 結果と考察

3.1. 金属Li析出挙動の観察

オペランドマイクロプローブSEMによる電気化学測定結果および対応するSEM像を**Fig. 4**に示す。負の電位の増加に伴い、マイクロプローブ先端と接する硫化物ガラス表面から金属Liが析出し成長する挙動をリアルタイムでSEM観察することができた。**Fig. 4**（a）は、5 mV/sの掃引速度で負の電位側へ掃引した際の電流変化の結果を示している。**Fig. 4**（b）は、電位0.0 Vから−0.35 V vs. Li^+/Liの範囲の拡大図である。測定開始後、$|V_{app}| <$ 0.1 V vs. Li^+/Liの印加電位で、SEM観察面側に向かって硫化物ガラス表面に金属Liの析出が確認された（**Fig. 4**（b）［1］）。**Fig. 4**（c）のSEM像において、負の印加電位の増加に伴い金属Liが広がっていく様子が確認された。その析出挙動は、**Fig. 4**（a）内のポイント［2］や［3］の前後など、あるところで急に水平方向に広がる様子が観測された。加えて、その水平方向へ広がる析出Liの形状は不定形であった。最終的に、ポイント［4］直後において、極めて細径のフィラメント状金属Liが無数に析出する様子が観察され、その後、金属Liがガラス内に侵入する様子を観測した。最終的な図を**Fig. 4**（d）に示した。このSEM像では、クラックの発生が確認され、高倍率で観察すると、そのクラックには金属Liと推定されるものが充填されていた。

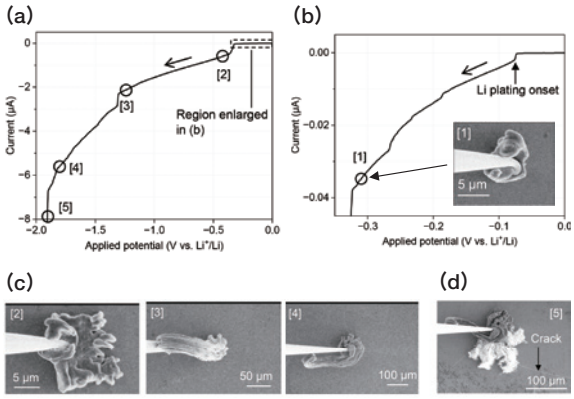


Fig. 4 Electrochemical data from SEM microprobe experiments and the corresponding *operando* SEM images. (a) Measured current. (b) Magnified view of the applied potential range from 0.0 to−0.35 V, with the corresponding SEM image at point [1]. The dashed rectangle in (a) indicates the region enlarged in (b). (c) The *operando* SEM images corresponding to points [2]-[4] in electrochemical data shown in (a). (d) The SEM image after the measurement.

得られた電気化学結果とSEM像を用いて、電流密度を算出するために、以下の通りに金属Liと硫化物ガラスとの接触面積の算出を試みた（**Fig. 5**）。オペランド測定後に析出した金属Liを除去し、画像解析により接触面積を求めた。オペランドSEM観察において、**Fig. 4**のポイント［4］から測定終了点［5］までの間では、細径の金属Liの析出を除き、析出した金属Liの顕著な面内方向への広がりは確認されなかった。このため、金属Li侵入時の電流密度の算出には、ポイント［4］における細径金属Liを除いた領域を対象とした画像解析結果である383 μm^2を接触面積として用い、電流値はポイント［4］における値を用いて算出した。これに基づき算出された金属Li侵入時の電流密度は1500 mA/cm^2と求まった。また、オペランド観察中では接触面積を正確に定量することは困難であるが、観察像に基づく推定から、金属Li侵入が生じる前の**Fig. 4**のポイント［2］直前において一時的に1000 mA/cm^2を超えていたと考えられ、ポイント［2］では400 mA/cm^2、ポイント［3］では1200 mA/cm^2の電流密度が見積もられた。

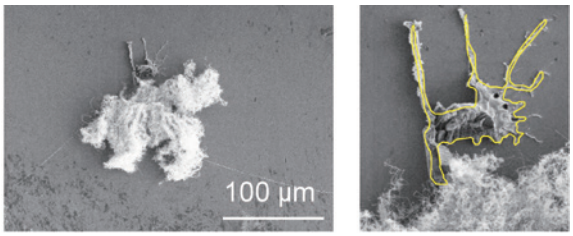


Fig. 5 SEM images after removal of the plated Li. The contact area is shown in the right panel and is outlined by a yellow line.

3.2. SEI形成の影響に関して

硫化物固体電解質は電位窓が狭く金属Liと反応することが知られている[12]。この反応により形成される層は一般的に固体電解質界面相（Solid Electrolyte Interphase，以下SEI）と呼ばれる。本研究では、今回の測定系においてSEI形成の影響の有無を検証した。その結果を**Fig. 6**に示す。検証方法として、まず負の電位を印加して金属Liを析出させ、その後セルをオープンサーキット状態とし、一定時間静置した後、再度負の電位を印加して抵抗変化を評価した。具体的には、2.3.節に記載の手順で実施し、掃引電位が−1 V vs. Li^+/Liに到達した時点で電位印加を停止し、セルをオープンサーキット状態で17時間静置した。静置開始直後を0時間とし、0，17時間後にEIS測定を実施した。その後再び0 Vから−0.5 V vs. Li^+/Liまで負の電位を印加した。

EISスペクトルにおいて、静置前後で顕著な変化は認められなかった*1。また、オペランド測定におけるI–Vカーブの傾きについても、初回の金属Li析出時（0.47 MΩ，解析領域−0.8–−1.0 V*2）と、17時間静

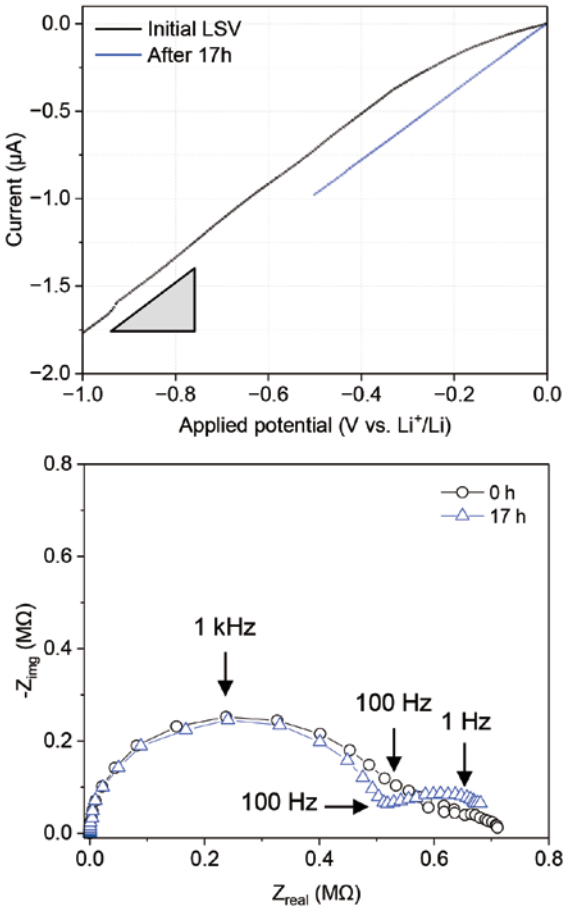


Fig. 6 The left panel shows the current response as a function of applied potential. The initial LSV (black curve) corresponds to the first Li plating, while the curve after 17 h (blue) represents the second Li plating following a 17 h rest period. The gray triangle indicates a slope of 0.5 MΩ. The right panel shows EIS spectra measured immediately after the first Li plating (black) and after a 17 h rest period (blue). The frequency range was 7 MHz to 0.1 Hz.

＊1　本測定系における外部抵抗は10–20 Ωであり、硫化物ガラスのイオン伝導率と推定電極面積（100–200 μm^2）より求まる抵抗値が0.5 MΩ前後であるということより、EISスペクトルの第一円弧は硫化物ガラスの抵抗に起因すると考えられる。

＊2　初回金属Li析出時はLiと硫化物ガラスの接触面積が次第に大きくなるため、後半の− 0.8– − 1.0 V領域から傾きを求めた。

置後の再測定時（0.51 MΩ，解析領域0.0–−0.5 V）で、ほぼ同等であった。これらの結果から、本研究の試料および観測時間スケールにおいては、SEI形成に起因する有意な抵抗増加は確認されなかった。したがって、本測定においては、SEI層は形成していない、あるいは、形成していたとしてもその寄与は極めて小さく、少なくともI–V応答およびEIS応答の解釈に影響を及ぼさないと結論付けられる。

一方で、本結果は従来の硫化物固体電解質に関する報告と比較して特異的である。代表的な先行研究[13),14)]に基づくと、金属Liと硫化物固体電解質が17時間接触した場合、SEI層厚みは1–10 nm程度になると見積もられている。また、SEI層はLi_2Sを主成分とするため、そのイオン伝導率は極めて低いと考えられる。このため、もしSEI層が形成されている場合には、このSEI層形成影響を確認する本測定において、大きな抵抗変化が観測されると考えられる。しかしながら、結果は顕著な変化は観測されないというものであった。この要因として、硫化物固体電解質の組成依存性、あるいは電析により形成された金属Liと硫化物固体電解質との界面反応様式が既報とは異なる可能性が考えられる。特に電析により形成された金属Liに関しては、その電析金属Liそのものの物性や、硫化物固体電解質との反応性に関する知見は限られており、未解明な点が多い。

3.3. 金属Liの析出と侵入挙動に関して

本報告では、負の印加電位を線形に増加させる条件下で試験を実施した。その結果、金属Liの析出は三次元的に均一に成長するのではなく、垂直に硫化物ガラス表面から離れる方向に金属Liが伸びていき、ランダムなタイミングおよび形状で水平方向へと広がる挙動が観察された（**Fig. 4**）。この観察結果から、金属Liは基本的に垂直方向への成長を支配的とする傾向を有すると考えられる。一方で、水平方向への成長は、析出した金属Liに作用する圧力分布、ガラス表面の汚染や微小な組成不均一性に起因する濡れ性のばらつき、さらには表面モルフォロジーといった要因によって駆動されるものと推察される。さらに、金属Li析出時の電流密度が1000 mA/cm^{2}オーダーに達すると、水平方向へ析出が広がる傾向が高くなった（例えば**Fig. 4**のポイント［2］直前および［3］直後）。このことは、当該電流密度付近において、金属Liの析出反応機構に何らかの変化が生じている可能性を示唆している。

次に、本研究において観察された金属Li侵入挙動について述べる。従来、固体電解質への金属Li侵入は、脆性材料の機械的破壊を伴って進行することが報告されている[3)-6),9)]。本研究では、リドロー成形により作製したガラス試料を用いて評価を行った。一般的に、ガラス表面にはSEMやAFMでも観察できない無数の微小欠点（潜傷と呼ばれる）が存在し、これが材料強度を低下させる要因となることが知られている[15)]。そのため、本研究開始当初は、これら潜傷が金属Li侵入挙動に影響する可能性も予想していた。しかしながら、実験の結果、本試料は1000 mA/cm^{2}を超える極めて高い電流密度条件下においてもLi侵入が確認されなかった。この結果は、リドロー成形により得られたガラス表面が極めて低欠陥であるという、本試験系の設計意図に沿った現象を反映している可能性がある。一方で、最終的にはクラックの発生を伴った金属Li侵入が観察された。このクラック発生が従来知られているような機械的破壊に起因するものか、さらなる検討が必要である。本試料は透明性を有するため、光学顕微鏡観察下でのオペランドマイクロプローブ測定により、金属Li侵入過程を直接追跡し、そのメカニズムを解明できる可能性がある。

4. 総括

本研究では、リチウムイオン伝導性硫化物ガラスを用いたオペランドマイクロプローブSEM観察により、金属Li析出挙動、電気化学応答、および硫化物ガラスへの金属Liの侵入挙動をその場観察できることを示した。本手法の特徴は、マイクロエレクトロードを用いることで電流集中部を模擬できる点、および、粒界や表面欠陥の影響を可能な限り低減した材料として硫化物ガラスを用いている点にある。これにより、従来は複合的要因のため解明が困難であった金属Li侵入現象を、より単純化された系で解析できる可能性を示した。本研究では、電流密度1500 mA/cm^{2}において金属Liの侵入が観測された。本研究では、従来の対称セルを用いた臨界電流密度評価とは異なり、局所的な電流集中を模擬したマイクロプローブ測定であるため、本測定で得られた電流密度は、Li対称セル試験における臨界電流密度と直接比較できる値ではないが、この結果は、本試料が高い金属Li侵入耐性を有する可能性を示すとともに、その起源を解明することが今後の重要な課題であることを示唆している。また、最終的にはクラックの発生を伴う金属Li侵入が確認されたことから、その発生起点および進展機構の解明も今後の重要な課題である。今後、本試料の透明性とオペランド観察手法を活かし、金属Li侵入の発生過程をより詳細に解析することで、固体電解質中における金属Li侵入メカニズムの理解が深まると期待される。さらに、得られた知見は、金属Li侵入を抑制する固体電解質の設計指針の構築につながるものと考えられる。

謝辞

本レポート作成に際し、お世話になった皆様に深く感謝申し上げます。

—参考文献—

(1) 経済産業省蓄電池産業戦略の推進に向けて（2025年1月23日）; https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/battery_strategy2/shiryo3-3.pdf

(2) C. Monroe and J. Newman, The Impact of Elastic

Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer, *Interfaces*, *J. Electrochem. Soc*. **152** (2005): A396-A404.
(3) L. Porz, T. Swamy and et al., Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater*. **7** (2017): 1701003.
(4) M. Klinsmann, F. E. Hildebrand and et al., Dendritic Cracking in Solid Electrolytes Driven by Lithium Insertion, *J. Power Sources* **442** (2019): 227226.
(5) L. B.-Luque, Q. Tu and G. Ceder, An Analysis of Solid-State Electrodeposition-Induced Metal Plastic Flow and Predictions of Stress States in Solid Ionic Conductor Defects, *J. Electrochem. Soc*. **167** (2020): 020534.
(6) E. Kazyak, R. G.-Mendez and et al., Li Penetration in Ceramic Solid Electrolytes: *Operando* Microscopy Analysis of Morphology, Propagation, and Reversibility, *Matter* **2** (2020): 1025-1048.
(7) F. Han, A. S. Westover and et al., High Electronic Conductivity as the Origin of Lithium Dendrite Formation within Solid Electrolytes, *Nat. Energy* **4** (2019) : 187-196.
(8) H. Liu, Y. Chen and et al., Dendrite Formation in Solid-State Batteries Arising from Lithium Plating and Electrolyte Reduction, *Nat. Mater*. **24** (2025): 581-588.
(9) G. McConohy, X. Xu and et al., Mechanical Regulation of Lithium Intrusion Probability in Garnet Solid Electrolytes, *Nat. Energy* **8** (2023) 241-250.
(10) J. Wheaton and S. W. Martin, Impact of Impurities on the Thermal Properties of a Li_2S–SiS_2–$LiPO_3$ Glass, *Int. J. Appl. Glass. Sci*. **15** (2024): 317-328.
(11) J. Wheaton, S. Kmiec and et al., Electrochemical Behavior of Drawn Thin-Film Vitreous Lithium Metaphosphate, *ACS Appl. Energy Mater*. **4** (2021): 10835-10842.
(12) W. Richards, L. J. Miara and et al., Interface Stability in Solid-State Batteries, *Chem. Mater*. **28** (2016): 266-273.
(13) S. Wenzel, S. Randau and et al., Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor $Li_{10}GeP_2S_{12}$ at the Lithium Metal Anode, *Chem. Mater*. **28** (2016) 2400-2407.
(14) S. Wenzel, S. J. Sedlmaier and et al., Interfacial Reactivity and Interphase Growth of Argyrodite Solid Electrolytes at Lithium Metal Electrodes, *Solid State Ionics* **318** (2018) : 102-112.
(15) 伊藤節郎,新しいガラスの開発をめざして, *Res. Reports Asahi Glass Co., Ltd*., **59** (2009).