

# 蓄電池材料の最近の展開

高 村 仁\*

## 1. はじめに

この10年、社会的要請の高まった技術の一つとして蓄電池分野が挙げられることは論を待たない。特にリチウム二次電池は、容量として5~10 Wh程度の電池を必要とする携帯電子機器はもとより、30~100 kWhに達する自動車用など、より大型機器への応用が進展している。このような状況のもと、2014年には米国テスラ社が、2013年の世界全体でのリチウム二次電池の生産量を超える35 GWhの生産能力を有する工場、ギガファクトリーの建設を発表している<sup>(1)</sup>。

利用量・用途拡大に伴い、リチウム二次電池の高容量化は進み、現在の18650型セル(直径18 mm, 長さ65 mm)の容量は3.5 Ah (270 Wh/kg, 770 Wh/L程度の質量エネルギー・体積エネルギー密度)に達しているが、限られた空間にできるだけ多くの電極活物質を充填するという手法は物理的・化学的限界に達しつつある<sup>(2)</sup>。さらに近年、リチウム二次電池の発火事故に起因する2013年のボーイング787型機の運航停止、2016年のサムスン電子社製の携帯電話Galaxy Note 7の全面回収が大きく報道されるなど、その安全性に懸念が持たれている。

リチウム二次電池の課題、すなわち、高容量化、安全性向上、多様な作動条件への対応(温度・レート特性等)、寿命などは突き詰めれば全て材料学的課題と言え、その解決には材料開発・先端解析など様々な視点からのアプローチが必須である。本稿では、リチウム二次電池を中心に蓄電池に関わる材料の最近の進展をまとめる。

## 2. 全固体型リチウム二次電池の開発

全固体型リチウム二次電池は、発火の一因である有機電解液に代わり固体電解質としてリチウムイオン伝導体を用いるため、安全性向上の観点から注目されている。その特徴は、(1)不燃性、(2)不揮発性、(3)液漏れがない、(4)使用可能温度域が広い、(5)Li負極のデンドライド成長、未利用リチウムを抑制できる、(6)Li<sup>+</sup>輸率 $\approx 1$ 、(7)電池設計自由度が高い点にある。有機電解液を用いる電池では、高温下でセル内部の圧力が上昇し危険な状況となるため、高温側の使用可能温度は60°C程度とされている。一方、固体電解質には揮発性がないため、比較的高温まで安定に使用することができる。固体電解質中ではLiイオンのみが荷電粒子として働き(Li<sup>+</sup>輸率 $\approx 1$ )、一方、陰イオンは結晶構造のフレームワークを構築しており移動度は極めて低い。よって固体電解質では、有機電解液のように陰イオンや溶媒分子が電極界面に蓄積しないため、望ましくない副反応が起こり難い。また、固体電解質を用いると液体系では実現不可能な電池系を組むことが可能である。たとえば、電解質層を2層にすることが可能であり、酸化に強い電解質を正極側に、還元に強い電解質を負極側に置くことで電池系の信頼性を向上させることができる。セルの積層も簡単になる。液体電解質を使用する場合、電解液が混合しないようにセル間に仕切りが必要となるが、全固体電池にはそれは不要で集電体を挟んで単純に積層していけばよい。

このように数多くの優れた特徴を有する全固体型電池であるが、課題として1)固体電解質のイオン伝導度が低い、2)固-固界面となるため電解質-電極界面の形成が困難という点

\* 東北大学大学院工学研究科; 教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)  
Recent Progress of Battery Materials; Hitoshi Takamura (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: *lithium secondary battery, all-solid-state battery, ionic conductor, interfaces, advanced batteries*  
2016年11月14日受理[doi:10.2320/materia.56.135]

が挙げられる。よって、イオン伝導性と成形性に優れた固体電解質の開発が精力的に行なわれている。

### (1) リチウムイオン伝導体の開発動向

表1に近年報告された全固体型電池に適用可能なリチウムイオン伝導体の室温におけるイオン伝導度を示す。固体電解質としては主に酸化物系と硫化物系が研究されている。酸化物系リチウムイオン伝導体の利点は化学的安定性である。大半の作業が大気中で可能となるため電池作製プロセスが容易となる。一方、一般に酸化物系の多結晶体では粒界抵抗が支配的となり、全イオン伝導度はバルク内のイオン伝導度に比べ1~2桁ほど低下する。LISICONと総称される $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 構造を基本とする酸素酸塩化合物<sup>(3)(4)</sup>、ペロブスカイト型<sup>(5)</sup>など種々の材料系が報告されてきたが、近年、ガーネット型構造の酸化物( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ )が、比較的高いイオン伝導度( $\approx 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )を示すことが発見され注目されている<sup>(6)</sup>。特に Murugan らにより報告された Zr を含む  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  は  $25^\circ\text{C}$  で全イオン伝導度として  $3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  という高い  $\text{Li}^+$  伝導性を示す<sup>(7)</sup>。この固体電解質の粒界抵抗はバルク抵抗と同程度であり、金属リチウムに対しても安定であることから、酸化物系固体電解質として有望である。実際に全固体型電池としての作動報告も多い<sup>(8)-(11)</sup>。

また、窒素中で  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  をスパッタすることにより作製される酸窒化物 LiPON は、イオン伝導度が  $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  台と低いものの、良質な薄膜が得やすく、Li 負極、金属酸化物正極に対して安定という利点をもつ。そのため、全固体型薄膜電池の電解質として広く用いられる<sup>(12)-(16)</sup>。この LiPON を固体電解質とした全固体薄膜電池は市販された実績があり、サイズは1インチ角0.17mm厚、0.45gで40mAの最大電流、1万サイクルで初期容量80%の耐久性という仕様であった。

硫化物系固体電解質は1980年ごろからガラス系を中心として研究され<sup>(17)(18)</sup>、最近では Thio-LISICON と呼ばれる一連の化合物群、リチウムイオン伝導性ガラスから準安定構造の結晶を析出させた結晶化ガラスなど、 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  半

ば、高いものでは  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  のイオン伝導性を有するものが相次いで発見されている。酸化物系の LISICON も高いリチウムイオン伝導度を示すが、Thio-LISICON はその酸素が分極率の高い硫黄に置き換えられた化合物である。2000年初頭から Kanno らによって合成され、その高いリチウムイオン伝導性が報告された<sup>(19)</sup>。Thio-LISICON は、LISICON と類似の構造をもつ一連の  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  系、あるいは  $\text{Li}_4\text{SiS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  系固溶体の総称であり、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固溶系の  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  は  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) という高いリチウムイオン伝導度を示す<sup>(20)</sup>。さらに Kamaya らは3次元ネットワークの構造最適化がなされた  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  が液体電解質を超える  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>(21)</sup>、Kato らは塩素が一部導入された  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  が  $2.5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  なるイオン伝導度を示すことを最近報告した<sup>(22)</sup>。

近年、メカニカルミリングによる非晶質化と微細結晶析出を組み合わせた方法で合成される硫化物系結晶化ガラス (glass ceramics と称されている) においても高いリチウムイオン伝導性が報告されている<sup>(23)</sup>。例えば、Mizuno らは  $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$  ( $x=0.7$ ) ガラスを  $360^\circ\text{C}$  で熱処理することにより、室温で  $3.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  なる高いリチウムイオン伝導性を示すことを報告した<sup>(24)(25)</sup>。この結晶化ガラス中に生成する  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶中には、 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  という架橋硫化物イオンが  $\text{PS}_4^{3-}$  イオンと同じ割合で含まれており、架橋硫化物イオンをもたない Thio-LISICON とは異なった構造となっている<sup>(26)</sup>。

これらの硫化物系固体電解質は、一般にリチウムイオン伝導度が酸化物系に比べ高く、粒界抵抗もほとんど問題とならないが、化学的安定性では酸化物系に劣る。特に Li 負極との化学的両立性に難があるが、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$  では金属 Li 負極で良好な充放電特性が報告されるなど改善されつつある<sup>(22)</sup>。

酸化物、硫化物系に加えて近年水素化物系のリチウムイオン伝導体が注目されている。既に1979年に Boukamp と Huggins は逆蛍石型構造を有する  $\text{Li}_2\text{NH}$  において  $3 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  のイオン伝導度を報告しているが<sup>(27)</sup>、電位窓が0.7Vと小さく固体電解質への応用には適していなかった。一方、2007年に Matsuo らは  $\text{LiBH}_4$  において  $115^\circ\text{C}$  以上で現れる高温相が高いリチウムイオン伝導を示すことを報告した<sup>(28)</sup>。 $\text{LiBH}_4$  は斜方晶(低温相)から六方晶(高温相)への相転移により伝導度は3桁増加し、 $120^\circ\text{C}$  で  $3 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  の伝導度を示す。この材料の特徴は(1)その還元性に起因した優れた Li 金属負極との化学的両立性と、(2)成形性の良さである。実際に、一軸加圧でプレス成形され Li 金属で挟まれたセルの複素インピーダンス解析ではバルク抵抗以外の粒界抵抗や電極-電解質界面の抵抗はゼロとみなせる。また、 $\text{LiBH}_4$  のバンドギャップは7eVと大きく、電子伝導性も無視できるほど小さい。また、高いイオン伝導性の発現が  $115^\circ\text{C}$  以上と高く  $\text{LiBH}_4$  自身を常温で利用することは困難であるが、Maekawa らは  $[\text{BH}_4]^-$  の25%を  $\text{I}^-$  で置換することで、室温まで高いイオン伝導相が安定化され、 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

表1 全固体型電池に適用可能なリチウムイオン伝導体。

系	型・名称	化学式	$\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{tot}} @ \text{RT} / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	文献
酸化物	ガーネット型	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$3 \times 10^{-4}$	(7)
酸窒化物	LiPON	$\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$	$2.4 \times 10^{-6}$	(12)
硫化物	Thio-LISICON	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	$2.2 \times 10^{-3}$	(20)
硫化物	Thio-LISICON	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1.2 \times 10^{-2}$	(21)
硫化物	Thio-LISICON	$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$	$2.5 \times 10^{-2}$	(22)
硫化物	Glass ceramics	$70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$	$3.2 \times 10^{-3}$	(24)
水素化物		$\text{LiBH}_4$	$3 \times 10^{-3}$ (@ $120^\circ\text{C}$ )	(28)
水素化物		$3\text{LiBH}_4\text{-LiI}$	$1.2 \times 10^{-4}$ (@ $40^\circ\text{C}$ )	(29), (30)
水素化物		$\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	$4 \times 10^{-3}$	(34)

の伝導度が40°Cで得られることを報告した<sup>(29),(30)</sup>。この材料系での新しい展開は巨大なホウ素クラスターの活用である。 $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n=5\sim 12$ )は closo 構造(環状の意)を有し、 $n=10, 12$ はイオン半径が3 Å(0.3 nm)に近い陰イオンとなるが、Udovicらは常温で $Li_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ が $4 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 、 $Na_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$ が $6 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ と高いイオン伝導度を示すと報告している<sup>(31)-(34)</sup>。また応用に関しては、Takahashiらは $LiBH_4$ を固体電解質とした全固体型電池の作製と30回程度の充放電に成功している<sup>(35)</sup>。この電池では、還元剤となる $LiBH_4$ と酸化物正極( $LiCoO_2$ )との界面に25 nm程度の $Li_3PO_4$ を中間層として利用することで副反応の抑制がなされている<sup>(36)</sup>。 $LiBH_4$ はLi金属に対して熱力学的に安定である数少ない固体電解質の一つであり、柔らかい結晶であるため電極活物質との良好な界面形成も期待できる。一方、これまで主に研究されてきた氧化物系、硫化物系固体電解質とは異なる特性(強還元性)をもつ固体電解質であり、正極材料との化学的両立性など未だ解明されていないことが多い。

図1には以上述べた最新のリチウムイオン伝導体のイオン伝導度の温度依存性を示す。硫化物系では現用の液体電解質を超えるイオン伝導度が達成されており、また、他系でも薄膜化により全固体型電池に適用可能であることが理解される。

## (2) 全固体型電池における界面制御

以上述べたように固体電解質のイオン伝導度は十分高い領域に達しているが、全固体型電池の実現には良好な電解質-電極界面形成というもう一つの課題がある。硫化物系固体電解質は正極材料 $LiCoO_2$ に対しても完全に安定ではなく、図2に示すように界面で相互拡散が起こるために $LiCoO_2$ との間の界面抵抗が大きいことなどが報告されている<sup>(37)(38)</sup>。ま

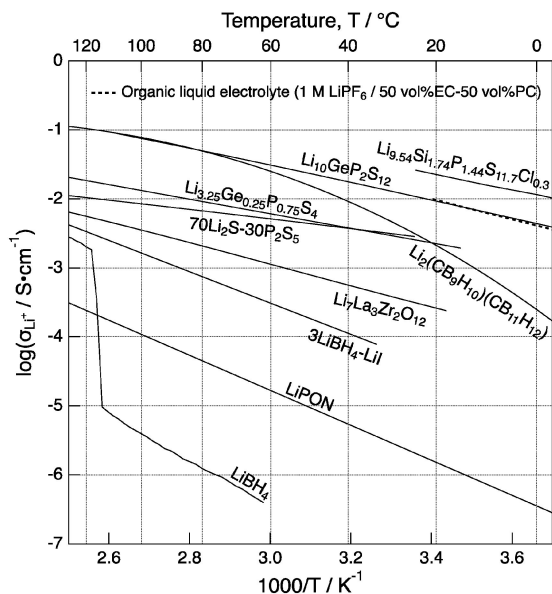


図1 近年開発されたりチウムイオン伝導体におけるイオン伝導度の温度依存性。

た、薄膜作製プロセスの利用等により相互拡散を抑制したとしても、図3に示すように固体電解質と酸化物正極とのバンドアライメント、化学ポテンシャルの相違により、界面に空間電荷層が形成され界面抵抗を増大させる<sup>(39)</sup>。この問題に関してTakadaらは、正極粒子表面に緩衝層と呼ばれるイオン伝導性無機化合物( $LiNbO_3$ や $Li_4Ti_5O_{12}$ )をナノメートルオーダーの厚みで被覆することにより、固体電解質と正極間の界面抵抗を低減できることを明らかにした<sup>(40)(41)</sup>。例えば、Thio-LISICONの $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ を固体電解質に用いた全固体型電池において、 $LiCoO_2$ と固体電解質間に被覆層 $LiNbO_3$ を設けることによって界面抵抗が低減され、5~10

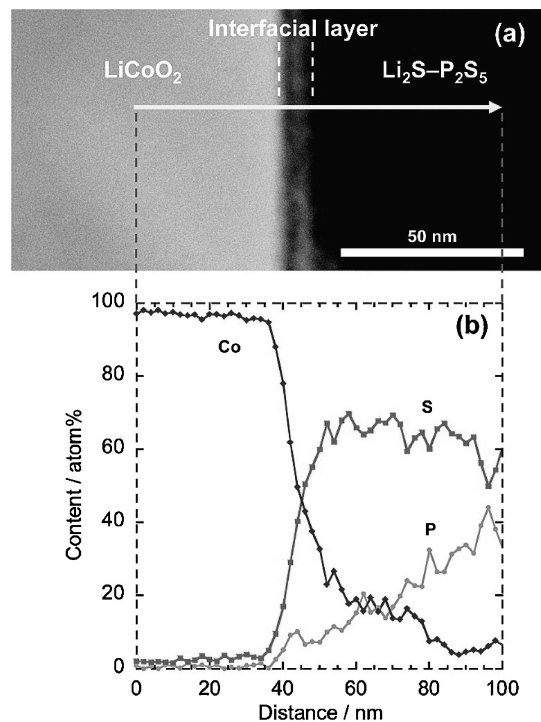


図2 固体電解質( $Li_2S-P_2S_5$ )と正極材料間の相互拡散による界面反応層。(Adapted with permission from Ref. (38). Copyright (2010) American Chemical Society.)

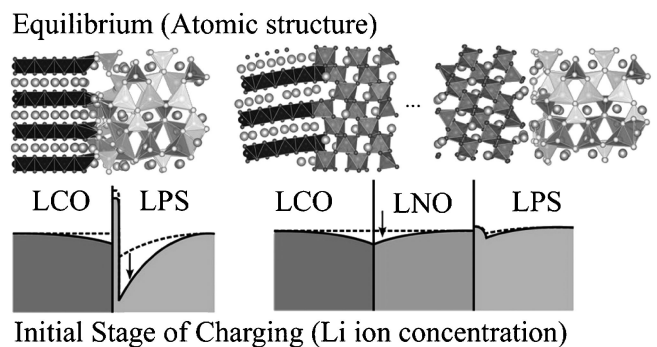


図3 固体電解質( $\beta-Li_3PS_4$ )と正極材料( $LiCoO_2$ )間の空間電荷層と緩衝層によるその低減。(Adapted with permission from Ref. (39). Copyright (2014) American Chemical Society.)

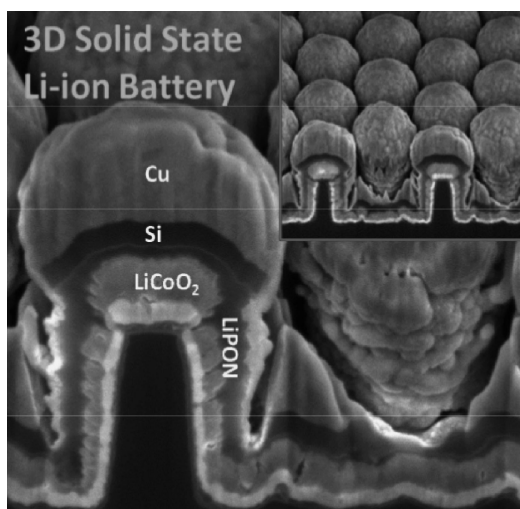


図4 微細化加工プロセスにより3次元構造化された全固体型電池。(Adapted with permission from Ref. (45). Copyright (2016) American Chemical Society.)

$\text{mA cm}^{-2}$  という高出力電流においても高容量が維持された<sup>(42)</sup>。全固体型電池の試作において、この被覆技術は広く利用されているが、固体電解質と正極間のさらなる低抵抗界面の構築は全固体型電池の実用化に向けた最大の課題と言える。

### (3) 全固体型電池の3次元構造化

全固体型電池のレート特性とエネルギー密度向上、さらには電子デバイスとの一体化を目的として、微細化加工技術を駆使した全固体型電池の3次元構造化も行われている。Nottenらは反応性イオンエッチングによりSi基板に周期的な深いトレンチを刻み、Si基板自身を負極、LiPONを固体電解質、LiCoO<sub>2</sub>を正極とした3D-integrated構造を作製し、この構造では同一構造のキャパシタの1000倍以上の電荷を蓄積しうることを報告した<sup>(43)(44)</sup>。最近、Talinらは図4に示すような3次元ピラー構造の全固体型電池を報告した<sup>(45)</sup>。構成材料は固体電解質がLiPON、内側の正極材料がLiCoO<sub>2</sub>、外側に負極のSiと集電体のCuとなっている。充放電には成功しているものの、材料の不均一性や局所的な電流密度の増加によるLiCoO<sub>2</sub>の低利用率のため所望の性能には達していない。

## 3. 次世代型二次電池の開発

既存の材料系から離れ、さらなる高容量化のために様々な二次電池が研究されている<sup>(46)</sup>。空気中に含まれる酸素を正極活物質として用いるリチウム-空気電池では、正極活物質の酸素がセル内部に含まれていないため、正極の容量は無限となり、原理的に大容量電池となりうる<sup>(47)(48)</sup>。リチウム金属負極、有機電解液、そして正極として触媒を担持するカーボン多孔質が用いられる。2Li + O<sub>2</sub> ⇌ Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の反応により

1000 mAh g<sup>-1</sup>以上の実容量が得られる。しかし、発生したLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が触媒表面を覆うことによりそれ以上放電できなくなる、充電時の過電圧が大きい、空気中の水分が有機電解液に溶け込み負極リチウムと反応するなど様々な課題が報告されている。これらの課題やカソード反応の複雑さはAurbachの解説が詳しい<sup>(49)</sup>。空気電池の他に、高容量正極候補材料である硫黄を用いたリチウム-硫黄電池も提唱されている<sup>(50)</sup>。硫黄はS + 2Li<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> ⇌ Li<sub>2</sub>Sの反応により、1672 mAh g<sup>-1</sup>という従来のLiCoO<sub>2</sub>正極の10倍もの理論容量をもつが、充放電に伴って生成する硫化リチウムが電解液に溶出する問題がある。近年、固体電解質を用いることでこの問題を解決しようとする取り組みが報告されている<sup>(51)</sup>。また、多価イオン電池も注目されている。イオンの価数がn倍になれば、同じ数のイオンが動いた際に得られる容量はn倍になる。マグネシウム電池は二価イオンであるマグネシウムを可動イオンとする電池である。さらに、マグネシウムは資源も豊富でありコスト面でも有利である。2000年にAurbachらはシェブレル相のMg<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>正極、Mg負極と、Mg(AlCl<sub>2</sub>BuEt)<sub>2</sub>をTHFに溶かした電解液を用いて1.2 V vs. Mg<sup>2+</sup>/Mg付近に平坦部を示す充放電挙動を報告し<sup>(52)(53)</sup>、その後シェブレル相正極材料へのSe導入などで容量改善を達成した<sup>(54)</sup>。放電容量はMg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>(S, Se)<sub>8</sub>式当たりx < 1.9である。他のカソード材料としてはMg<sub>1.03</sub>Mn<sub>0.97</sub>SiO<sub>4</sub>が1.7 V付近に平坦部を示し、120 mAh/gという容量を示すことが報告されている<sup>(55)</sup>。また、3 V級の高電位を示すカソード材料としてIchitsuboらはMgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mg<sub>0.67</sub>Ni<sub>1.33</sub>O<sub>2</sub>を報告している<sup>(56)</sup>。しかし、電解液の両立性の問題が、マグネシウム二次電池開発の律速となっている模様である。

## 4. まとめと展望

リチウム二次電池をはじめとする蓄電池は社会の要請もあり、この10年間で急速な進歩を遂げている。特に、全固体型二次電池では、固体電解質のイオン伝導度が液体電解質を超え、これまで注目されてこなかった水素化物系でも高速イオン伝導体が見つかるなど大きなブレイクスルーが起きている。しかし、容量増大の観点からは電極材料にもそのような材料的観点からの大きな変化が望まれる。太陽電池の分野では有機-無機ハイブリッド材料のように、新しい分子性イオンの活用により従来にはない材料が生まれている。蓄電池の分野でも、無機材料の枠にとらわれない大胆な発想が必要とされていることは間違いない。

## 文 献

- (1) <https://www.tesla.com/jp/gigafactory>
- (2) J. Janek and W. G. Zeier: Nature Energy, **1**(2016), 1-4.
- (3) H. Y.-P. Hong: Mater. Res. Bull., **13**(1978), 117-124.
- (4) J. Kuwano and A. R. West: Mater. Res. Bull., **15**(1980), 1661-1667.

- (5) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara: *Solid State Commun.*, **86**(1993), 689–693.
- (6) V. Thangadurai, H. Kaack and W. J. F. Weppner: *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(2003), 437–440.
- (7) R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner: *Angew. Chem. Int. Edit.*, **46**(2007), 7778–7781.
- (8) M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato and T. Yoshida: *J. Power Sources*, **196**(2011), 7750–7754.
- (9) S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki and T. Asaoka: *J. Power Sources*, **202**(2012), 332–335.
- (10) T. Kato, T. Hamanaka, K. Yamamoto, T. Hirayama, F. Sagane, M. Motoyama and Y. Iriyama: *J. Power Sources*, **260**(2014), 292–298.
- (11) F. Du, N. Zhao, Y. Li, C. Chen, Z. Liu and X. Guo: *J. Power Sources*, **300**(2015), 24–28.
- (12) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck and J. D. Robertson: *J. Power Sources*, **43**(1993), 103–110.
- (13) B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak and J. B. Bates: *J. Solid State Chem.*, **115**(1995), 313–323.
- (14) J. Bates: *Solid State Ionics*, **135**(2000), 33–45.
- (15) Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard and A. Levasseur: *Solid State Ionics*, **177**(2006) 257–261.
- (16) N. Kuwata, S. Kudo, Y. Matsuda and J. Kawamura: *Solid State Ionics*, **262**(2014), 165–169.
- (17) R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys and G. Robert: *Solid State Ionics*, **5**(1981), 663–666.
- (18) J. H. Kennedy, Y. Yang: *J. Solid State Chem.*, **69**(1987), 252–257.
- (19) R. Kanno: *Solid State Ionics*, **130**(2000), 97–104.
- (20) R. Kanno, M. Maruyama: *J. Electrochem. Soc.*, **148**(2001), A742–A746.
- (21) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: *Nat. Mater.*, **10**(2011), 682–686.
- (22) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: *Nature Energy*, **1**(2016), 16030.
- (23) A. Hayashi, S. Hama, T. Minami and M. Tatsumisago: *Electrochem Commun.*, **5**(2003), 111–114.
- (24) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: *Adv. Mater.*, **17**(2005), 918–921.
- (25) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: *Solid State Ionics*, **177**(2006), 2721–2725.
- (26) H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago: *Solid State Ionics*, **178**(2007), 1163–1167.
- (27) B. Boukamp, R. Huggins: *Phys. Lett.*, **72A**(1979), 464–466.
- (28) M. Matsuo, Y. Nakamori, S.-I. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: *Appl. Phys. Lett.*, **91**(2007), 224103.
- (29) H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi and S.-I. Orimo: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(2009), 894–895.
- (30) R. Miyazaki, T. Karahashi, N. Kumatani, Y. Noda, M. Ando, H. Takamura, M. Matsuo, S. Orimo and H. Maekawa: *Solid State Ionics*, **192**(2011), 143–147.
- (31) T. J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdal, V. Stavila, A. V. Skripov, J. J. Rush, H. Takamura and S.-I. Orimo: *Chem. Commun.*, **50**(2014), 3750–3752.
- (32) T. J. Udovic, M. Matsuo, W. S. Tang, H. Wu, V. Stavila, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, J. J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura and S.-I. Orimo: *Adv. Mater.*, **26**(2014), 7622–7626.
- (33) W. S. Tang, A. Unemoto, W. Zhou, V. Stavila, M. Matsuo, H. Wu, S.-I. Orimo and T. J. Udovic: *Energ. Environ. Sci.*, **8**(2015), 3637–3645.
- (34) W. S. Tang, K. Yoshida, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S.-I. Orimo and T. J. Udovic: *ACS Energy Lett.*, **1**(2016), 659–664.
- (35) K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa and H. Takamura: *J. Power Sources*, **226**(2013), 61–64.
- (36) K. Takahashi, H. Maekawa and H. Takamura: *Solid State Ionics*, **262**(2014), 179–182.
- (37) A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**(2010), A73–A75.
- (38) A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago: *Chem. Mater.*, **22**(2010), 949–956.
- (39) J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada and Y. Tateyama: *Chem. Mater.*, **26**(2014), 4248–4255.
- (40) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki: *Adv. Mater.*, **18**(2006), 2226–2229.
- (41) K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki: *Solid State Ionics*, **179**(2008), 1333–1337.
- (42) N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada and T. Sasaki: *Electrochem Commun.*, **9**(2007), 1486–1490.
- (43) P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen and L. Baggetto: *Adv. Mater.*, **19**(2007), 4564–4567.
- (44) L. Baggetto, R. A. H. Niessen, F. Roozeboom and P. H. L. Notten: *Adv. Funct. Mater.*, **18**(2008), 1057–1066.
- (45) A. A. Talin, D. Ruzmetov, A. Kolmakov, K. McKelvey, N. Ware, F. El Gabaly, B. S. Dunn and H. S. White: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(2016), 32385–32391.
- (46) P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon: *Nat. Mater.*, **11**(2012), 19–29.
- (47) K. M. Abraham, Z. Jiang: *J. Electrochem Soc.*, **143**(1996), 1–5.
- (48) T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák and P. G. Bruce: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(2006), 1390–1393.
- (49) D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar and P. G. Bruce: *Nature Energy*, **1**(2016) 1–11.
- (50) B. H. Jeon, J. H. Yeon, K. M. Kim and I. J. Chung: *J. Power Sources*, **109**(2002), 89–97.
- (51) M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago: *Electrochimica Acta*, **56**(2011), 6055–6059.
- (52) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi: *Nature*, **407**(2000), 724–727.
- (53) O. Chusid, Y. Gofer, H. Gizbar, Y. Vestfrid and E. Levi, D. Aurbach and I. Riech: *Adv. Mater.*, **15**(2003), 627–630.
- (54) D. Aurbach, G. S. Suresh, E. Levi, A. Mitelman, O. Mizrahi, O. Chusid and M. Brunelli: *Adv. Mater.*, **19**(2007), 4260–4267.
- (55) Y. NuLi, J. Yang, J. Wang and Y. Li: *J. Phys. Chem. C*, **113**(2009), 12594–12597.
- (56) T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi and T. Doi: *J. Mater. Chem.*, **21**(2011), 11764–11772.



高村 仁

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1993年 東北大学大学院工学研究科博士課程退学  
 1993年 東北大学工学部助手  
 2001年 東北大学大学院工学研究科助教授  
 2011年4月-現職  
 専門分野：固体イオニクス，機能的セラミックス  
 ◎イオン伝導体や混合導電体の開発とエネルギー変換デバイスへの応用に従事。メンブレンリアクターや全固体リチウム二次電池の開発を中心に活動中。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★