結晶欠陥に形成される「機能コア」研究の最前線



# イオン機能コア制御による エネルギー変換・貯蔵材料開発

# 平山雅章\*鈴木耕太\*\*

## 1. 背 景

蓄電池(二次電池)や燃料電池などのエネルギーデバイス は、低二酸化炭素排出、エネルギー高効率利用のキーテクノ ロジーである。デバイスの電極や電解質にはエネルギー変 換・貯蔵材料(イオン導電体)が用いられ、材料内および材料 間におけるイオン導電性はデバイス性能を決定づける。これ までに Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> や O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> などがイオン機 能コアとして固体内を高速移動し、電気伝導を担うことが知 られてきた。近年実用上重要なリチウムイオンにおいて、室 温で液体内と同等の導電性を示すイオン導電体(超イオン伝 導体)が見いだされた<sup>(1)-(3)</sup>.これを固体電解質とする全固体 電池が新たなエネルギーデバイスの形態として注目されるこ とで、イオン導電体の開発がより活発化している.

近年,原子・ナノスケールの構造の観察手法や計算手法の 進展により,セラミックスの微細構造と機械特性,光学特 性,電磁気特性などの機能との関係が明らかとなってき た<sup>(4)</sup>.イオン機能コア(可動イオン)は,原子配列や化学組 成,結晶欠陥などで形成される局所的な物理場を移動する.

イオン機能コアと物理場の相互作用様式やその強さを理解し 制御することが、高速イオン導電の発現に重要である.現状 では、実測や制御がしやすい平均構造に落し込むことで、材 料開発が進められている.平均構造からは可動イオン種の 量、可動イオンの正規位置近くに存在する空隙(格子間位 置)、拡散経路の大きさなどの情報が得られ、一定の条件を 満たすときイオン導電性が発現する.元素置換で化学組成を 変化させることで、可動イオンがより移動しやすい構造に導 くことができる.そのうえで、よりイオン導電性に優れる新 物質を見いだすことが求められており,古典的な平均構造に 基づく材料開発から如何に脱却できるかが鍵となると考え る.本稿では結晶性リチウムイオン導電体に着目し,局所的 な構造設計制御への展開と,情報科学的手法を用いた平均構 造に囚われない物質探索について概説する.

#### 2. LGPS 型イオン導電体開発-平均構造モデルの限界

リチウムイオン導電性は骨格構造を形成するアニオン種で 変化する.比較的大きくやわらかい硫化物イオンを用いる と、リチウム拡散に適した経路が形成されやすい.このため 硫化物は酸化物よりもリチウムイオン導電性に優れる.これ までに結晶系硫化物として、チオリシコン型( $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 型)<sup>(5)</sup>,Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>型(LGPS型)<sup>(1)(6)(7)</sup>,アルジロダイト 型<sup>(2)(8)</sup>,Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>型<sup>(3)(9)</sup>の物質群が報告されてきた.いずれ もイオン導電に適した平均構造を有し、1 mS cm<sup>-1</sup>以上の 高い導電率を示す.なかでもLGPS型イオン導電体は10 mS cm<sup>-1</sup>を超える極めて高いLi<sup>+</sup>導電性を示すことから, 全固体リチウムイオン電池の固体電解質としての応用が期待 されている.

LGPS 基本物質である  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  は2011年に報告され た<sup>(1)</sup>. イオン導電に適した平均構造の条件を満たす全く新し い結晶構造を有する. 図1に LGPS の結晶構造を示す<sup>(10)</sup>. GeS<sub>4</sub>, PS<sub>4</sub> 四面体と Li(2)S<sub>6</sub> 八面体がお互いに稜を共有して c 軸方向に一次元的に連なった鎖状構造をとる. その一次元 の鎖が隣の鎖と PS<sub>4</sub> 四面体を通じて連結して三次元の骨格 構造を形成する. 骨格構造内の Li(1), Li(3)位置をリチウム が部分占有され, 一次元的な拡散経路が形成されている. 加 えて, Li(1)S<sub>4</sub> 四面体と稜共有した Li(4)S<sub>6</sub> 八面体が部分的

\*\* 東京工業大学科学技術創成研究院全固体電池研究センター:准教授

<sup>\*</sup> 東京工業大学物質理工学院応用化学系; 教授(〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259)

Development of Energy Conversion/storage Materials Based on Crystal Defect Cores; Masaaki Hirayama\* and Kota Suzuki\*\*(\*Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, \*\*Research Center for All-Solid-State Battery, Institute of Innovation Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama) Keywords: *lithium ion conductor, structure analysis, elemental substitution, material search, machine learning* 2022年7月8日受理[doi:10.2320/materia.61.666]



図1 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>の結晶構造モデル.

表1 主な LGPS 型イオン導電体の室温導電率\*.

	組 成	室温導電率 $\sigma(mS cm^{-1})$
基本物質	$Li_{10}GeP_{2}S_{12}{}^{(1)}$	12
カチオン置換体	$\begin{array}{c} Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S_{12}{}^{(14)}\\ Li_{10.35}Sn_{0.27}Si_{1.08}P_{1.65}S_{12}{}^{(15)}\\ Li_{10.35}Si_{1.35}P_{1.65}S_{12}{}^{(16)}\\ Li_{10}\left(Ge_{0.5}Sn_{0.5}\right)P_2S_{12}{}^{(17)}\\ Li_{9.81}Sn_{0.81}P_{2.19}S_{12}{}^{(16)}\\ Li_{10}\left(Si_{0.5}Sn_{0.5}\right)P_2S_{12}{}^{(17)}\\ Li_{10}\left(Ge_{0.5}Si_{0.5}\right)P_2S_{12}{}^{(17)}\\ Li_{10}\left(Ge_{0.5}Si_{0.5}\right)P_2S_{12}{}^{(17)}\\ Li_{9.6}P_3S_{12}{}^{(6)}\end{array}$	$ \begin{array}{c} 14\\ 11\\ 6.7\\ 6.0\\ 5.5\\ 4.3\\ 4.2\\ 1.2 \end{array} $
カチオン/ アニオン置換体	$\begin{array}{c} Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.4}O_{0.3}Cl_{0.3}{}^{(12)}\\ Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}{}^{(6)}\\ Li_{10}GeP_2S_{11.7}O_{0.3}{}^{(6)}\\ Li_{9.42}Si_{1.02}P_{2.1}S_{9.96}O_{2.04}{}^{(14)}\\ Li_{9}P_3S_9O_3{}^{(18)} \end{array}$	$28 \\ 25 \\ 12 \\ 0.11 \\ 0.04$

\* 焼結体ペレットで測定した値.かさ密度が異なるため,導電率 の絶対比較を表すものではない.

に存在することで, *ab* 面内のイオン導電経路の存在も示唆 される. *ab* 面内での2次元拡散は LGPS 単結晶を用いた電 気化学解析から確認されている<sup>(11)</sup>. このため様々な結晶粒 界が存在する多結晶体においても,高い導電性を発現する.

Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> が報告されたのち,元素置換による物質展開 がなされてきた.固体電解質用途として,イオン導電性や化 学安定性,電気化学安定性の向上の観点,大量合成を可能と する LGPS 型組成領域の拡張,低コスト元素化など,様々 な観点から調べられている.ここではリチウムイオン導電性 に着目し,表1に様々な LGPS 型イオン導電体の室温にお ける導電率をまとめた.カチオン種としては,Ge<sup>4+</sup> を同族 元素の Si<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup> に置換でき,P<sup>5+</sup> との比率を変えること もでき,LGPS 型物質群が存在する.導電経路のサイズ (P<sup>5+</sup> <Si<sup>4+</sup> <Ge<sup>4+</sup> <Sn<sup>4+</sup>)やリチウム量が変化し,イオン導 電性が変化すると予想される.得られたカチオン置換体のイ オン導電率は 1.2~14 mS cm<sup>-1</sup>を示す.結晶性や不純物 量,測定に用いたペレット密度が異なるため絶対値比較は難 しいものの,Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(12 mS cm<sup>-1</sup>)に対するイオン導電

性の向上は見られず、カチオン種による導電率変化の系統性 にも乏しい.一方,アニオン置換を併用する場合,イオン導 電率は 0.04~28 mS cm<sup>-1</sup> と大きく変化する. Li-Si-P-S で S<sup>2-</sup>の1/6をO<sup>2-</sup>に置換すると、イオン導電率は6.7mS cm<sup>-1</sup>から0.11 mS cm<sup>-1</sup>に大きく低下する.小さく固い酸 化物イオンを導入したためと解釈できる.一方で,S<sup>2-</sup>の 1/40~1/20とわずかに O<sup>2-</sup> や Cl<sup>-</sup> で置換(ドープ)した場合 には, 導電率が 25~28 mS cm<sup>-1</sup>に達する. 液体並の導電性 を発現するイオン導電体でも、元素置換が導電性向上に有効 であることを示す.ただ、 $O^{2-}$ と同じく $Cl^-$ も $S^{2-}$ よりイ オン半径と分極率が小さく, 導電性向上の機構を解釈するこ とは難しい.結晶構造解析から、構造内に含まれるリチウム 量は Cl- 置換で減少し, c 軸拡散経路のボトルネックサイズ が小さくなる.カチオン置換体のリチウム量と導電率の相関 からも、リチウム空孔の増加が導電性向上の主要因とは考え にくい.

作製したイオン導電体試料は焼結体であり、粒内および粒 界をリチウムイオンが移動する. O<sup>2-</sup> や Cl<sup>-</sup>の一部が LGPS 構造内に導入されず、粒子表面や粒界に析出すること で粒界抵抗が減少している可能性がある. 高導電性材料では 交流インピーダンス装置で粒内成分を粒界と分けて抵抗測定 することが難しい. 近年, -100°C程度までの温度領域まで, 100 MHz の高周波数領域からインピーダンス測定可能な装 置が汎用化され、比較的容易に抵抗分離できるようになった. Li-Si-P-S ペレットの粒内と粒界におけるイオン導電率を分 離して求めると, Cl<sup>-</sup> 置換, Cl<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup> 置換で粒内導電率が向 上し,活性化エネルギーもわずかながら減少した<sup>(12)</sup>. 精密 な電気化学解析からも、イオン導電性の向上は粒界ではな く, 粒内のイオン導電機構の違いに由来することが示されて いる.

上述した LGPS 型構造モデルは中性子・X 線回折測定で 決定した平均構造である. Li(1), Li(3)位置に部分占有させ たリチウムは c 軸方向に熱振動が広がっているが、実際には いくつかの安定位置が存在している可能性がある. それらの 相対座標,占有率,リチウム-空孔の配列が元素置換で変化 している可能性があるが、それらの時間平均情報からは詳細 な構造を決定することができていない. 導入量が小さい Cl-や O<sup>2-</sup> については、占有位置の決定が難しく、S<sup>2-</sup> 位置を ランダムに置換する構造モデルで解析されている. 拡散経路 内の特定のアニオン位置を占めるとすれば、可動イオン間も しくは可動イオン-骨格アニオン間の相互作用が有意に変化 する可能性もある.中性子ラジオグラフィや NMR,第一原 理分子動力学シミュレーションによる拡散係数解析からも, LGPS 型イオン導電体における Li-Li 相互作用の重要性が指 摘されている<sup>(7)(13)</sup>. 10 mS cm<sup>-1</sup> を超えるイオン導電性の発 現機構を理解するには、電子顕微鏡による局所構造観察や単 結晶試料を用いた精密構造解析が有用となる. 電子線照射ダ メージを軽減できる観察手法や,十分な大きさの単結晶育成 手法など実験技術の進展が望まれる.計算科学手法で様々な 構造モデルの安定性や導電性を調べることもより重要となっ

てくる. さらに,全固体電池では,電極と電解質との界面に おけるイオン導電も性能に大きく影響する.界面では電気化 学ポテンシャル差を駆動力とする原子・イオン相互拡散が生 じ,材料内部とは異なる構造が現れることも想定される.材 料開発と反応制御の両面において,局所的な構造設計が必要 となろう.

### 3. 酸化物系リチウムイオン導電体の探索

硫化物系リチウムイオン導電体は,既に高イオン導電性を 発現する結晶構造が見いだされている.それらの構造を基に 元素置換からさらなる高導電性物質を探索できる.酸化物系 リチウムイオン導電体は,硫化物よりも大気安定性に優れ, デバイス応用に適しているが,硫化物系よりもイオン導電性 に乏しい.高イオン導電性を発現する結晶構造を見いだすこ とが必要である.手法としては,既知の結晶構造にリチウム イオンを導入することで,新規物質を作り出すことが一般的 である.具体的には,ICSD(無機結晶構造データベース)や Materials Project などに登録された構造から,構造中のイ オン導電経路の有無を判断し,選定する.イオン導電性を示 すことが分かれば,元素置換による最適化が進められてい く.この戦略は,合成化学,理論計算,情報科学,いずれの アプローチにおいても有効である.これらを総じて,「結晶 構造に基づく探索」と考えることができる.

一方で、これまでに知られていない組成や結晶構造を有す る新材料は、「結晶構造に基づく探索」の開始点となり得る ため、その重要度は高い.しかし、未知の組成と構造を有す る材料の探索は、合成、理論、情報の全分野において難解な 課題となっている.この探索では、目的の可動イオンに適し たイオン拡散経路を形成する陽イオンおよび陰イオン副格子 の選択から、その組成比率決定まで行う.そのため、ここで は「結晶構造に基づく探索」と対比して「組成に基づく探索」 と呼称する.以下に著者らが取り組んだ、合成化学と情報科 学を組み合わせたアプローチについて酸化物系リチウム導電 体探索の研究例を紹介する<sup>(19)-(23)</sup>.

#### (1) 結晶構造に基づく物質探索の最前線

リシコン(リチウム超イオン導電体)は酸化物系リチウム導 電体の代表例であり、y-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>型構造を中心に合成,計 算,情報学的手法で擬二元系の物質群(Li-M1-M2-O)が網 羅的に研究されており,探索の余地はほぼ無いと考えられて いた<sup>(24)(25)</sup>.しかし近年,さらに複雑な組成系への展開が1 つの可能性として指摘されている<sup>(26)(27)</sup>.リシコン系材料で は,擬四元系(Li-Al-Si-Ge-P-O)においてイオン導電率が 大幅に向上することが理論予測され,岩塩型材料では高エン トロピー組成(Li-Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O)における高イオン導 電材料が報告された.新たな探索領域として複雑組成への期 待は高まっているが実証例は限られる.著者らは,擬三元系 リシコンにおいて元素組み合わせを系統的に変化させて合成 し,擬二元系との比較検証を行った<sup>(20)-(22)</sup>.Li-Ge-P-V-O,



図2 擬二元系および擬三元系リシコンのイオン導電率(a) と活性化エネルギー(b)のリシコンを形成する陽イオ ンイオン半径の平均値に対するプロット.

Li-Ge-Si-V-O, Li-Ge-P-Si-O, Li-Ge-V-Ga-O の四相図を 選択し, 擬二元系リシコン(Li-M1-M2-O)組成を開始点と して, 周辺のリシコン相の生成領域を調べた.

Ga を含有しない相図では, 擬三元相図内の広い領域でリ シコン相が生成することが分かった. Ga<sup>3+</sup> は他の元素と比 べてイオン半径が大きく(0.47 Å(0.047 nm),四配位),電 荷補償のためにより多くのリチウムを構造内に含む必要があ るため、狭い固溶域でリシコン相が生成したと考えられる. 図2に擬三元系リシコンのイオン導電率(σ)と活性化エネル ギー(E<sub>a</sub>)を骨格元素の平均イオン半径に対してプロットし た図を示す<sup>(20)</sup>.擬二元系材料で報告されている様に<sup>(24)</sup>,骨 格元素の平均イオン半径とイオン導電特性が正の相関を示す ことが分かった.一方で、同程度の平均イオン半径で比較す ると、擬二元系材料とは異なった三元系材料の特徴が確認で きる.特に活性化エネルギーの低下が著しく,擬二元系では 全て 0.43 eV 以上の値となるが,擬三元系では 0.3 eV 以下 の値を示す組成が確認された.最も高い特性を示した Ge-V-Ga 系では、1.5×10<sup>-4</sup>S cm<sup>-1</sup>の高いイオン導電率と、 0.26 eV の低い活性化エネルギーを達成した.

さらにアレニウスプロット( $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ )にお ける前指数項( $\sigma_0$ )と $E_a$ の相関を調べると、擬三元系材料は 擬二元系と比べて、低い $E_a$ と高い $\sigma_0$ を有することが明らか になった.組成の多元化により、活性化障壁の低減と同時 に、イオン導電に寄与する正味のキャリア数を増大させるこ とが、優れたイオン導電特性発現に寄与することが見いださ れた. これらの結果より, さらなる組成の複雑化が, 材料設計の有効な指針になることが実証された.

#### (2) 情報科学的手法を用いた組成に基づく探索

合成化学から情報科学的な手法まで、アプローチによら ず、「組成に基づく探索」は最も難易度が高く、今のところ ブレークスルーには至っていない.結晶構造が規定されない ため、理論計算による具体的なイオン拡散障壁や拡散係数の 算出は不可能である.元素の組み合わせと組成比だけから, 結晶構造情報無しに、特定の組成において結晶相の安定性予 測も困難である.この難問に対し,筆者らは京都大学の計算 材料科学者と連携して機械学習の中でも推薦システムによる 安定組成予測(28)(29)と、合成化学の観点(元素選択)を組み合 わせた,新物質探索法の開拓に取り組んできた<sup>(19)</sup>.推薦シ ステムの活用により、Li-Ge-P-O 系および Li-Zn-Ge-O 系 において新規相を見いだし、情報科学的な手法の有効活用が 物質探索の効率を向上させることを実証した.一方で、次の 課題も浮かび上がってきた.具体的には、新物質のイオン導 電率は室温で~10<sup>-6</sup>S cm<sup>-1</sup>であり、電池への実装には少な くとも2桁以上の特性向上が必要である.構成元素(相図) はイオン導電特性を考慮して選択するが、あくまで経験や感 覚によるもので、定量性はない. さらに、探索対象の相図中 のイオン導電率分布が未知であることも,原因の1つとし て予想される.

そのため、任意の化学組成を有する材料のイオン導電率が 予測出来ると、材料探索の成功に大きく近づくことが期待さ れる.ここでは、化学組成情報からイオン導電率を予測する 手法の開発とそれを用いた物質探索について紹介する<sup>(23)</sup>. 新規なイオン導電性結晶材料の発見には、未知の組成、構造 かつ、イオン導電率が高い、という特徴を両立させる指針が 必要である。任意の化学組成における導電率予測が可能とな れば、推薦システムとの組み合わせで、その達成に近づく. ここでは、化学組成と導電率の相関解析の可能性に着目し、 化学組成のみからイオン導電率を予測する機械学習モデルの 構築を行った.既知のリチウム導電体、256件の化学組成と 室温におけるイオン導電率の組み合わせを学習データとした.目的変数を室温におけるイオン導電率に設定し,化学組成式から得られる特徴量<sup>(30)</sup>を用いて回帰学習を行った.機械学習のアルゴリズムには,無機材料関連のマテリアルズ・インフォマティクスの分野で広く用いられているランダムフォレストを選択した<sup>(29)(31)(32)</sup>.図3(a)にイオン導電率の予測結果を実データに対してプロットした.45°の対角線にデータが並ぶことが高い予測精度に対応するため,予測結果は比較的良好な精度を有する.平均平方二乗誤差(Root Mean Squared Error, RMSE)を見ると,学習データ,テストデータに対してそれぞれ RMSE<sub>train</sub> = 1.064, RMSE<sub>test</sub> = 1.648であり,テストデータに対する予測精度は訓練データに比べてや劣ることが分かった.

また,説明変数中では,有効イオン体積や分極率などが予 測結果に強く影響することが分かった.機械学習モデルが, イオン導電体におけるボトルネックサイズや格子サイズ,元 素の分極率の重要性を読み取ったと考えられる.この予測モ デルは Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>系擬三元相図中が比較的高いイオ ン導電率を示す事を予測した(> $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>).当該相図中 では,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>連結線上の一組成でリシコン型材料 が報告されているが,(Li<sub>4-2x</sub>Mo<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>; x=0.25)<sup>(33)</sup>,ほと んどの組成領域は未開拓領域となっていた.

Li<sub>4-2x</sub>Mo<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>の生成相とイオン導電特性を図 3(b)ま とめる<sup>(33)-(35)</sup>. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>への Mo 固溶はイオン導電率を 3 桁 程度増大させた.また、リシコン単相の生成領域( $x=0.2\sim$ 0.4)は、比較的高いイオン導電率を示した.しかし、機械学 習によるイオン導電率予測の値(>10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>)とは二桁程 度乖離し、機械学習モデルの予測精度に改善の余地があるこ とが分かった.現状では「組成に基づく探索」から、デバイ スに実装可能な高イオン導電性材料は得られていない.国内 外間わず、合成化学、計算化学、情報科学、様々な事例が報 告されているが、目標に掲げる物質探索の高効率化は未だに 実現していない.既存の利用可能なデータベースを用いたア プローチは一通りの検証が終わり、現状で行える手法の限界 に近づいてきたとも考えられる.



図3 機械学習モデルによるイオン導電率予測値( $\sigma_{pred}$ )の実験データ( $\sigma_{exp}$ )に対するプロット(a)とLi<sub>4-2x</sub>Mo<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>の室温イオン導電率( $\sigma$ ),活性化エネルギー( $E_a$ )と相同定結果の組成(x)依存性(b).

#### 4. ま と め

イオン機能コア制御によるエネルギー変換・貯蔵材料開発 の一例として、リチウムイオン導電体の研究状況を紹介し た.硫化物系イオン導電体では、LGPS 型など有機溶媒系に 匹敵するリチウムイオン導電性を示す物質が見いだされてい る. 元素置換で導電率を向上させる過程で、従来の平均構造 モデルのみでは室温で 10 mS cm<sup>-1</sup> を超えるような高イオン 導電状態を説明しきれないことが分かってきた. イオン機能 コア同士、またはイオン機能コアと骨格構造により形成され る物理場との相互作用様式やその強さを調べ、イオン導電性 と紐づけることが重要となる.実用的な期待が高いがイオン 導電性に乏しい酸化物系リチウムイオン導電体については, 「結晶構造に基づく探索」と「組成に基づく探索」の実例を 紹介した. イオン導電性材料に限らず, 新材料発見のインパ クトは極めて大きいため、物質探索の高効率化は急務であ る.硫化物系・酸化物系ともに組成複雑化が材料開発の新し い指針となるであろう、組成の複雑性を一つの指標として機 械学習に組み込むことで予測精度が向上する傾向を確認して いる. 今後は、これまで整理されてこなかった複雑かつ乱雑 な情報のデータベース化、新たな実験・計算結果のオンタイ ムでの自動データベース作成システムの構築など、情報科学 を賢く使いこなすための継続的かつ地道なアプローチが重要 になる.

#### 文 献

- (1) 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.
- (2) S. Boulineau, M. Courty, J.-M. Tarascon and V. Viallet: Solid State Ionics, 221 (2012), 1–5.
- (3) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Ener. Environ. Sci., 7 (2014), 627–631.
- (4) K. Matsunaga, M. Yoshiya, N. Shibata, H. Ohta and T. Mizoguchi: J Ceram Soc Jpn, 130(2022), 648–667.
- (5) R. Kanno and M. Murayama: J Electrochem Soc., **148**(2001), A742–A746.
- (6) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nature Energy, 1(2016), 16030.
- (7) Y. Kato, S. Hori and R. Kanno: Advanced Energy Materials, 10 (2020), 2002153.
- (8) L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu and L. F. Nazar: J. Am. Chem. Soc., 141(2019), 19002–19013.
- (9) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: Adv. Mater., 17 (2005), 918–921.
- (10) O. Kwon, M. Hirayama, K. Suzuki, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, T. Kamiyama and R. Kanno: J. Mater. Chem. A, 3 (2014), 438–446.
- (11) R. Iwasaki, S. Hori, R. Kanno, T. Yajima, D. Hirai, Y. Kato and Z. Hiroi: Chem. Mater., **31** (2019), 3694–3699.
- (12) Y. Li, S. Daikuhara, S. Hori, X. Sun, K. Suzuki, M. Hirayama and R. Kanno: Chem. Mater., **32**(2020), 8860–8867.
- (13) S. Hori, R. Kanno, O. Kwon, Y. Kato, T. Yamada, M. Matsuura, M. Yonemura, T. Kamiyama, K. Shibata and Y. Kawakita: J. Phys. Chem. C, **126** (2022), 9518–9527.

- (14) S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato and R. Kanno: Frontiers in Energy Research, 4(2016), Article 38.
- (15) Y. Sun, K. Suzuki, S. Hori, M. Hirayama and R. Kanno: Chem. Mater., 29 (2017), 5858–5864.
- (16) S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saitoo, M. Yonemura and R. Kanno: Faraday Discuss, 176 (2014), 83–94.
- (17) Y. Kato, R. Saito, M. Sakano, A. Mitsui, M. Hirayama and R. Kanno: J. Power. Sources, 271(2014), 60–64.
- (18) K. Takada, M. Osada, N. Ohta, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe and T. Sasaki: Solid State Ionics, **176** (2005), 2355–2359.
- (19) K. Suzuki, K. Ohura, A. Seko, Y. Iwamizu, G. Zhao, M. Hirayama, I. Tanaka and R. Kanno: J. Mater. Chem. A, 8 (2020), 11582–11588.
- (20) G. Zhao, K. Suzuki, T. Okumura, T. Takeuchi, M. Hirayama and R. Kanno: Chemistry of Materials, 34(2022), 3948–3959.
- (21) G. Zhao, K. Suzuki, M. Yonemura, M. Hirayama and R. Kanno: ACS Appl. Energy Mater., 2(2019), 6608–6615.
- (22) G. Zhao, K. Suzuki, T. Seki, X. Sun, M. Hirayama and R. Kanno: J. Solid State Chem., 292(2020), 121651.
- (23) 岩水佑大,鈴木耕太,松井直喜,平山雅章,菅野了次:粉体 および粉末冶金,69(2022),108-116.
- (24) A. R. Rodger, J. Kuwano and A. R. West: Solid State Ionics, 15 (1985), 185–198.
- (25) K. Fujimura, A. Seko, Y. Koyama, A. Kuwabara, I. Kishida, K. Shitara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake and I. Tanaka: Adv. Energy Mater., 3(2013), 980–985.
- (26) Y. Deng, C. Eames, B. Fleutot, R. David, J.-N. Chotard, E. Suard, C. Masquelier and M. S. Islam: ACS Appl. Materials & Interfaces, 9 (2017), 7050–7058.
- (27) D. Bérardan, S. Franger, A. K. Meena and N. Dragoe: J. Mater. Chem. A, 4(2016), 9536–9541.
- (28) A. Seko, H. Hayashi, H. Kashima and I. Tanaka: Phys. Rev. Mater., 2(2018), 013805.
- (29) A. Seko, H. Hayashi and I. Tanaka: J. Chem. Phys., 148 (2018), 241719.
- (30) F. Sakata, M. Kotera, K. Tanaka, H. Nakano, M. Ukita, R. Shirasawa, S. Tomiya and K. Funatsu: J. Computer Aided Chemistry, 19 (2018), 7–18.
- (31) A. Furmanchuk, A. Agrawal and A. Choudhary: RSC Advances, 6(2016), 95246–95251.
- (32) L. Breiman: Machine Learning, 45(2001), 5-32.
- (33) 桑野 潤,永峰政幸,樋口 学,加藤正義:電気化学および 工業物理化学,49(1981),667-668.
- (34) B. E. Liebert and R. A. Huggins: Mater. Res. Bull., 11(1976), 533–538.
- (35) W. Ben Nasr, H. Kchaou and A. Ben Rhaiem: Phys. E: Lowdimensional Systems and Nanostructures, 102 (2018), 110– 116.

#### **★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★** <u>₩</u>µm<sup>±</sup>

東京工業大学物質理工学院応用化学系・教授

2008年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了 博士(理学) 同年9月より同大学助教.講師,准教授を経て,

- 2020年4月-現職
- 専門分野:無機固体化学,エネルギー変換デバイス
- ◎新学術領域「機能コアの材料科学」では、イオン機能コア制御に基づく固体イオニクス材料の創出に従事。

\*\*\*\*\*

鈴木耕太

平山雅章

特

集