

令和 4 年 4 月 25 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22051

研究課題名(和文)多価陽イオン伝導性一軸配向多結晶体の材料設計と開発

研究課題名(英文)Material design and developments of uniaxially oriented polycrystalline materials with multivalent cationic conductivity

研究代表者

福田 功一郎(FUKUDA, Koichiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90189944

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文):異方性の顕著な結晶中に存在する多価陽イオンは、ある特定の結晶学的な一次元方向であればその方向に比較的容易に伝導し得るのではないかと推察し、結合原子価(Bond Valence)法を用いて、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが $\langle 101 \rangle$ 方向に一次的に伝導可能な結晶構造型の候補としてグロサイト型化合物を見出した。イオン伝導度を定量的に評価するためにランダム配向多結晶体制作した。723から1073Kへの温度上昇に伴い、後者のバルク伝導度は $1.26 \times 10^{-7}$ から $4.40 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ に増加した。これらの伝導度は、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが3次的に伝導するNASICON型化合物の $\text{CaZr}_6(\text{PO}_4)_6$ の伝導度より優れていた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多価陽イオン伝導体に関する研究成果が現在までに多数報告されているが、それらは全てランダム配向多結晶体に注目しており、イオン伝導の異方性に注目してこなかった。その結果、二次元または三次元方向に比較的高いイオン伝導度を示す化合物だけが選択的に研究されてきた。本研究では、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが $\langle 101 \rangle$ 方向に高速伝導する複合酸化物を世界で初めて発見した。

研究成果の概要(英文):Bond valence method is a powerful technique for exploring new ion conductors. Using this technique, we have discovered that Ca ions conduct along  $\langle 101 \rangle$  in grossite-type compounds  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  and  $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ . The randomly grain-oriented polycrystals were prepared to evaluate the conductivity. With increasing temperature from 723 to 1073 K, the bulk conductivity of  $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  steadily increased from  $1.26 \times 10^{-7}$  to  $4.40 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ , which was 2.7-4.0 times higher than that of  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  when compared at the same temperatures. These conductivities were compared with those of NASICON-type compounds in which Ca ions conduct in three dimensions. The total conductivities were superior to that of  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ , while the bulk conductivities were inferior to that of  $(\text{Ca}_{0.05}\text{Hf}_{0.9})_4/3.9\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ . The polycrystals with the constituent grains aligned in the conduction direction and/or single crystals cut in the relevant orientations can be expected to further improve the conductivity.

研究分野：無機結晶化学

キーワード：セラミックス 構造・機能材料 環境材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 多価陽イオンが伝導する固体電解質は、高密度の電荷移動が可能であることから、高性能な電気化学デバイスへの応用が期待されている[1-5]。そのため、多価陽イオン(A)が二次元または三次元的に結晶中を伝導する固体電解質として、NASICON型複合リン酸塩の $AZr_4(PO_4)_6$  ( $A = Mg, Ca, Sr$  など)[6-8]や $A_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$  ( $A = La, Sc, Y$  など)[9, 10]が報告されている。NASICON型複合リン酸塩の中で、 $CaZr_4(PO_4)_6$ [6]と $(Ca_{0.05}Hf_{0.9})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$ [11, 12]は $Ca^{2+}$ 伝導体として知られている。いずれも比較的高い $Ca^{2+}$ 伝導性を有することから注目されているが、実用化には至っておらず、次世代二次電池の電解質としてより高い伝導性が求められている。

(2) 多価陽イオン伝導性に優れる化合物は、一般に構造安定性に乏しい傾向にある。今回、異方性の顕著な結晶構造中に存在する多価陽イオンは、ある特定の結晶学的な一次元方向であれば、骨格構造を安定に保ちつつ、その方向に比較的容易に伝導し得るのではないかと推察した。

(3) 多価陽イオン伝導体に関する研究成果が現在までに多数報告されているが、それらは全てランダム配向多結晶体の伝導度に注目しており、結晶内部におけるイオン伝導の異方性(特定の一次元方向に著しく高いイオン伝導度を示す可能性)に着目してこなかった。その結果、二次元または三次元方向に比較的高いイオン伝導度を示す化合物だけが選択的に研究されてきた。以前は、結合原子価(BV)法を用いた材料探索の手法が未整備であったこと、配向多結晶体の作製には大型装置や煩雑な製造プロセスを要したことがその主な理由である。

### 2. 研究の目的

(1) 結晶中に存在する多価陽イオンは、周囲に存在する陰イオンとの静電的な相互作用が強く、固体中を高速で伝導することは一般に極めて困難である。本研究では、異方性の顕著な結晶構造中に存在する多価陽イオンは、ある特定の結晶学的な一次元方向であれば、その方向に比較的容易に伝導し得るのではないかと推察した。今回、資源的に豊富な2価の陽イオンとして $Ca^{2+}$ が高速伝導する複合酸化物のBV法による探索と、その高いイオン伝導性の実証を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1)  $CaCO_3$ と $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ の試薬をモル比 $[CaCO_3 : Al_2O_3] = [1 : 2]$ と $[CaCO_3 : Ga_2O_3] = [1 : 2]$ で秤量して混合した。これらの混合物をペレット状に成形してから1673 Kで加熱し、 $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ の複数の円盤状ランダム配向多結晶体を合成した。得られた試料の厚さ $L$ は、 $CaAl_4O_7$ が $0.052 \leq L/cm \leq 0.50$ 、 $CaGa_4O_7$ が $0.043 \leq L/cm \leq 0.50$ であった。

(2) 円盤状多結晶試料の一部を粉砕し、この粉末試料のX線回折強度を測定した。Le Bail法[13]で格子定数を精緻化した。BV値の計算には、PyAbstantia[14]を用いて $Ca^{2+}$ の理想的な原子価からの偏差 $|\Delta V|$ を0.01 nm/voxelの分解能で計算して3次元空間分布を求めた。 $Ca^{2+}$ の伝導経路は $|\Delta V|$ の等値曲線として描かれる。この等値面と結晶構造モデルはVESTAを用いて可視化した[15]。

(3) 伝導種を決定するために、円盤状多結晶体( $\phi 15$  mm  $\times$  約5.0 mm厚)に1073 Kで120時間直流電圧を印加して電気分解を行った。白金電極と接触する表面をSEMで観察した。また、試料表面の微小領域(直径5  $\mu$ m以下)の化学組成をエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて求めた。

(4) 円盤状多結晶試料の試料厚み $L$ と円盤面(電極)の面積 $S$ を計測し、インピーダンスアナライザーを用いて温度673-1073 Kの範囲で複素インピーダンスデータを4Hz-5MHzの周波数範囲で収集した。スペクトルデータはZViewを用いた非線形最小二乗フィッティング法により解析した[16]。バルク抵抗( $R_b$ )と粒界抵抗( $R_{gb}$ )から、バルク伝導度( $\sigma_b$ )とトータル伝導度( $\sigma_t$ )を次式から求めた。 $\sigma_b = R_b^{-1} \times L/S$ 、 $\sigma_t = (R_b + R_{gb})^{-1} \times L/S$ 。

(5) 直流分極実験を、厚さ $L$ が異なる円盤状の $CaAl_4O_7$ 試料4枚、円盤状の $CaGa_4O_7$ 試料3枚に対して行った( $CaAl_4O_7$ は $0.052 \leq L/cm \leq 0.150$ 、 $CaGa_4O_7$ は $0.043 \leq L/cm \leq 0.163$ )。1073 Kで1.0 V (=  $V_{dc}$ )の直流電圧を個々の試料に印加し、減衰曲線を最大20時間まで計測した。

### 4. 研究成果

(1) グロサイトはアルミン酸カルシウムの鉱物名で、化学式は $CaAl_4O_7$ である。 $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ の2つの化合物は、空間群 $C2/c$ に属し、互いに等価な結晶構造である[17-19]。 $CaAl_4O_7$ の結晶構造は、1つのCa席、2つのAl席(A11とA12)、4つのOサイト(O1とO2、O3、O4)[17]から成っており、 $[Al10_4]$ と $[Al20_4]$ の2種類の四面体の頂点を共有した3次元のフレームワーク構

造を形成している。この構造は $[Al_6O_{18}]$ の六員環が形成する $\langle 101 \rangle$ に平行な一次元トンネルを特徴とし、 $Ca^{2+}$ はこのトンネル内で $\langle 101 \rangle$ に沿ってジグザグに配列している。 $CaAl_4O_7$ の構造モデルに基づいて、 $Ca^{2+}$ の伝導可能な経路を等値曲面として示した(図1(a))。 $CaGa_4O_7$ の構造モデル[19]についても、BV法を用いて $Ca^{2+}$ の伝導経路の可視化に成功し、 $CaAl_4O_7$ と非常によく似た結果を得た。両グロサイト型化合物中の $Ca^{2+}$ は、六員環が形成する $\langle 101 \rangle$ に平行な一次元トンネル内を伝導経路とすることが予想される(図1(b))。一方、NASICON型 $CaZr_4(PO_4)_6$ [20]では、 $Ca^{2+}$ のBV等値曲線は3次元的に無限につながっており、結晶構造中で $Ca^{2+}$ は3次元的に伝導する。

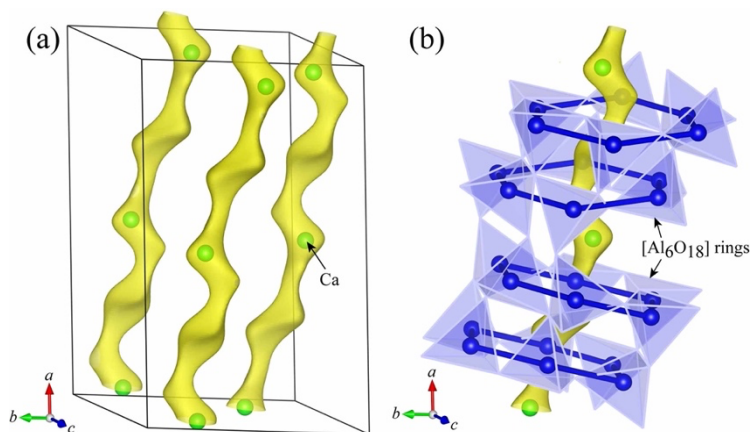
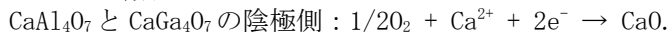
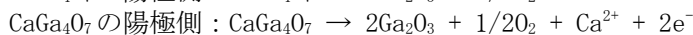
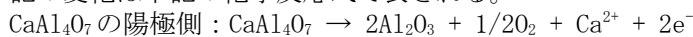


図1 (a)  $CaAl_4O_7$ の $\langle 101 \rangle$ に沿った $Ca^{2+}$ のイオン伝導経路を示す結合価数の等曲面図。実線で描かれた長方形は単位胞を表す。(b)  $CaAl_4O_7$ 中の六員環 $[Al_6O_{18}]$ からなる1次元トンネルを通るイオン伝導経路。緑と青のボールはそれぞれCa原子とAl原子を表す。

(2) 直流電気分解を行なった試料の陽極に接した表面には、 $CaAl_4O_7$ では $Al_2O_3$ に富む領域、 $CaGa_4O_7$ では $Ga_2O_3$ に富む領域がパッチ状に分布していた。いずれの領域も直径5–10 $\mu m$ 程度の大きさであった。一方、 $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ 試料の陰極側の表面には、CaOに富む析出物が観察された。これらの析出物はパッチ状に分布しており、各領域の大きさは直径50 $\mu m$ 以下であった。上記の変化は下記の化学反応式で表される。



以上から $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ の伝導種は $Ca^{2+}$ である可能性が高いと考えられる。

(3)  $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ の $Ca^{2+}$ 伝導度を、 $(Ca_{0.05}Hf_{0.9})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$ [11, 12]の673–873 Kの $\sigma_b$ 値と $CaZr_4(PO_4)_6$ [6]の923–1173 Kの $\sigma_t$ 値と共に図2に示した。 $CaGa_4O_7$ の $\sigma_b$ 値は723から1073 Kへの温度上昇に伴い $1.26 \times 10^{-7}$ から $4.40 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ に増加した。 $\sigma_b$ 値を同じ温度で比較すると、 $CaGa_4O_7$ は $CaAl_4O_7$ の2.7–4.0倍であった。 $CaZr_4(PO_4)_6$ はNASICON型の結晶構造であることから、 $Ca^{2+}$ の伝導度が比較的高いことが報告されているが、923–1073 Kの温度で比較すると、 $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ の $\sigma_t$ 値は $CaZr_4(PO_4)_6$ のそれよりも高かった。例えば1073Kでは、 $CaAl_4O_7$ は $CaZr_4(PO_4)_6$ の約2倍、 $CaGa_4O_7$ は約20倍の $\sigma_t$ 値であった。一方、 $(Ca_{0.05}Hf_{0.9})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$ の伝導率は今回の試料よりも優れていた。873 Kでの $\sigma_b$ 値は $CaAl_4O_7$ の約53倍、 $CaGa_4O_7$ の約17倍であった。 $CaAl_4O_7$ と $CaGa_4O_7$ の場合、構成粒子が伝導経路に沿って一軸に配列した多結晶体を作製できれば、イオン伝導度が更に向上すると期待される。実際、酸化物イオンが結晶内の $c$ 軸に沿って高速伝導するケイ酸ランタンオキシアパタイト( $La_{9.33}Si_6O_{26}$ , 空間群 $R\bar{3}m$ )では、 $c$ 軸配向した多結晶の伝導率は、ランダムに配向多結晶体よりも約10倍高い[21]。

(4) 直流電圧( $V_{dc}$ )の印加による分極実験では、各電流は時間とともに一様に減少し、 $CaAl_4O_7$ では $1.93 \leq I_{dc}/\mu A \leq 8.20$ 、 $CaGa_4O_7$ では $10.2 \leq I_{dc}/\mu A \leq 30.3$ の値で一定値( $I_{dc}$ )に近づいた。直流分極実験の初期には、 $Ca^{2+}$ と電子、正孔によって電荷が運ばれるが、定常状態における伝導種は電子と正孔のみである。従って、 $I_{dc}$ 値は電子と正孔の電流に相当する。定常状態での抵抗率( $\rho_{dc}$ )は、 $\rho_{dc} = V_{dc}/I_{dc} \times S/L$ で決定される。ここで注目すべきは、 $\rho_{dc}$ 値が $L$ 値の増加とともに減少する傾向を示すことである。この現象は、主にブロッキング電極近傍に蓄積された $Ca^{2+}$ と電子による電気分極効果に起

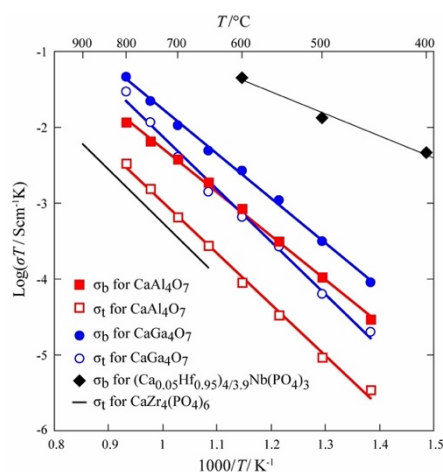


図2  $CaAl_4O_7$ 、 $CaGa_4O_7$ 、 $CaZr_4(PO_4)_6$ 、 $(Ca_{0.05}Hf_{0.9})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$ のイオン伝導度の比較。本研究では前二者のバルク伝導度( $\sigma_b$ )と全伝導度( $\sigma_t$ )を求めた。原著論文における $(Ca_{0.05}Hf_{0.9})_{4/3.9}Nb(PO_4)_3$ の $\sigma_b$ 値は573–873Kで得られている[11, 12]。

因すると考えられる。 $L$  値と強い相関を示す  $\rho_{dc}$  値からその物質本来の抵抗率をできるだけ正確に導出するために、分極 (p) した領域と非分極 (u) 領域から構成される電気分極モデルを、今回初めて提唱した。このモデルでは、電極に接する試料の両端は一樣に分極されているが、試料内部は全く分極されておらず物質本来の抵抗率を有している、とするものである。すなわち、試料全体の抵抗値 ( $R_{total}$ ) は、カソード側 p 領域 ( $R_p^{cathode}$ ) と試料内部 u 領域 ( $R_u$ )、アノード側 p 領域 ( $R_p^{anode}$ ) を直列に接続した抵抗値であるとして、次のように決定される。

$$R_{total} = R_p^{cathode} + R_u + R_p^{anode} \quad \text{式(1)}$$

ここで、カソード側 p 領域の抵抗率 ( $\rho_p^{cathode}$ ) とアノード側 p 領域の抵抗率 ( $\rho_p^{anode}$ ) が同一 ( $\rho_p^{cathode} = \rho_p^{anode} = \rho_p$ ) であり、カソード側とアノード側の p 領域の厚みが同一 ( $L_p^{cathode} = L_p^{anode} = L_p$ ) であると仮定して式(1)を変形すると、 $\rho_{dc}$  と  $L^{-1}$  の間に一次の関係式を得る。

$$\rho_{dc} = \rho_u + 2(\rho_p - \rho_u)L_p L^{-1} \quad \text{式(2)}$$

ここで  $\rho_u$  は u 領域の直流抵抗率である。実際、縦軸に  $\rho_{dc}$  と横軸に  $L^{-1}$  をとると、両者には良好な直線関係が認められた (図 3)。このことは、式(2)の  $\rho_u$  値と  $(\rho_p - \rho_u)L_p$  値が、 $L$  値の違いに関わらず一定であることを強く示唆する。縦軸の切片から求めた  $\rho_u$  値は、 $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  で  $3.285(17) \times 10^6 \text{ } \Omega \text{ cm}$  であり、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  では  $5.43(17) \times 10^5 \text{ } \Omega \text{ cm}$  であった。これらの値は、厚み  $L$  が無限大の試料において、p 領域の影響を全く受けない理想的な  $\rho_{dc}$  値に相当する。u 領域の伝導率  $\sigma_u (= \rho_u^{-1})$  を求めたところ、 $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  では  $3.040(16) \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  では  $1.84(6) \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  であった。

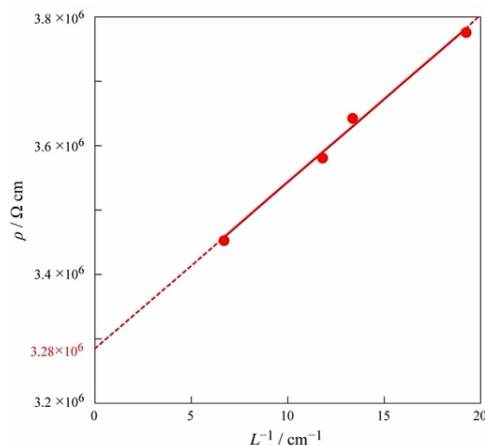


図 3  $\rho_{dc}$  値と  $L$  値の直線的な関係。 $\rho_{dc}$  と  $L$  はそれぞれ抵抗率と試料の厚さ (電極間距離) を表す。回帰直線は  $\rho_{dc} / \Omega \text{ cm} = 3.285(17) \times 10^6 + 2.58(13) \times 10^4 L^{-1}$  で与えられる。

(5) 前述したように  $\sigma_u$  値には電子と正孔の寄与だけが含まれる。一方、 $\sigma_b$  値は  $\text{Ca}^{2+}$  のイオン伝導度を表す。したがって、 $\text{Ca}^{2+}$  の輸率 ( $t_i$ ) は  $t_i = 1 - (\sigma_u / \sigma_b)$  で求められる。1073 K での  $\sigma_b$  と  $\sigma_u$  の値から、 $t_i$  値は  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  で 0.973 であり、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  では 0.958 と決定された。それぞれの  $t_i$  値が 1 に極めて近いことから、これらの化合物では  $\text{Ca}^{2+}$  伝導の方が電子や正孔の伝導よりも著しく優位であることが確かめられた。

(6) 次に、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  の方が  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  よりも  $\sigma_b$  値が大きい理由に関して結晶化学的な考察を行う。グロサイト型の結晶構造中には、六員環の  $[(\text{Al}/\text{Ga})_6\text{O}_{18}]$  から成る一次元トンネルが  $\langle 101 \rangle$  に平行に存在する。 $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  では  $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$  環、 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  では  $[\text{Ga}_6\text{O}_{18}]$  環の内側を通る  $\text{Ca}^{2+}$  の伝導経路が BV 法で示された (図 1(b))。酸素原子を取り除いた  $[\text{Al}_6]$  と  $[\text{Ga}_6]$  の六員環の大きさを比較したところ、 $[\text{Al}_6]$  環の  $\text{Al11}-\text{Al12}$  原子間距離のうち最も長い 3 つの原子間距離は 0.5773 から 0.6460 nm の範囲であり、平均の原子間距離は 0.613 nm であった。また、 $[\text{Ga}_6]$  環の  $\text{Ga1}-\text{Ga2}$  原子間距離のうち最も長い 3 つの平均の原子間距離は 0.631 nm であった。 $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  では  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  よりも平均距離が長い (すなわち  $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$  環よりも  $[\text{Ga}_6\text{O}_{18}]$  環の方が開口部が広い) ため、 $\text{Ca}^{2+}$  は  $[\text{Ga}_6\text{O}_{18}]$  六員環の方をより高い頻度 (frequency) で通過すると考えられる。この議論を定量的により深化させるためには、第一原理分子動力学シミュレーションの手法を用いて拡散経路を検証し、 $[\text{Al}_6\text{O}_{18}] / [\text{Ga}_6\text{O}_{18}]$  環を通過する  $\text{Ca}^{2+}$  の拡散係数 (D) を定量的に評価する必要がある。D 値と伝導キャリアとしての可動  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の両方を考慮することで、両化合物のイオン伝導度の定量的な比較が可能になると考えられ、今後の課題である [22]。

#### <引用文献>

- (1) O' Donnell, L. F.; Greenbaum, S. G. Review of Multivalent Metal Ion Transport in Inorganic and Solid Polymer Electrolytes. *Batteries*, 2021, 7, 3.
- (2) Liang, Y.; Dong, H.; Aurbach, D.; Yao, Y. Current Status and Future Directions of Multivalent Metal-Ion Batteries. *Nature Energy*, 2020, 5, 646-656.
- (3) Ponrouch, A.; Bitenc, J.; Dominko, R.; Lindahl, N.; Johansson, P.; Palacín, M. R. Multivalent Rechargeable Batteries. *Energy Stor. Mater.*, 2019, 20, 253-262.
- (4) Imanaka, N.; Tamura, S. Development of Multivalent Ion Conducting Solid Electrolytes. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2011, 84, 353-362.
- (5) Imanaka, N. Novel Multivalent Cation Conducting Ceramics and their Application. *J. Ceram. Soc. Jpn*, 2005, 113, 387-393.
- (6) Nomura, K.; Ikeda, S.; Ito, K.; Einaga, H. Framework Structure, Phase Transition, and Transport Properties in  $\text{MII}Zr_4(\text{PO}_4)_6$  Compounds (MII = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, and Pb). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1992, 65, 3221-3227.
- (7) Nomura, K.; Ikeda, S.; Ito, K.; Einaga, H. Ionic Conduction Behavior in Zirconium

Phosphate Framework. *Solid State Ionics*, 1993, 61, 293–301.

(8) Kazakos-Kiiowski, A.; Komarneni, S.; Agrawai, D.; Roy, R. Synthesis, Crystal Data and Thermal Stability of Magnesium Zirconium Phosphate  $[\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6]$ . *Mater. Res. Bull.*, 1988, 23, 1177–1184.

(9) Talbi, M. A.; Brochu, R.; Parent, C.; Rabardel, L.; Flem, G. L. The New Phosphates  $\text{Ln}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (Ln = rare earth). *J. Solid State Chem.*, 1994, 110, 350–355.

(10) Tamura, S.; Imanaka, N.; Adachi, G. Trivalent Cation Conduction in  $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (R: Rare Earths) with the NASICON-Type Structure. *J. Alloys Compd.*, 2001, 323–324, 540–544.

(11) Lee, W.; Tamura, S.; Imanaka, N. New Calcium Ion Conducting Solid Electrolyte with NASICON-Type Structure. *Chem. Lett.*, 2017, 46, 1486–1489.

(12) Lee, W.; Tamura, S.; Imanaka, N. Synthesis and Characterization of Divalent Ion Conductors with NASICON-Type Structures. *J. Asian Ceram. Soc.*, 2019, 7, 221–227.

(13) Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Ab-Initio Structure Determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray Powder Diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 1988, 23, 447–452.

(14) Barpanda, P.; Oyama, G.; Nishimura, S.; Chung, S.-C.; Yamada, A. A 3.8-V Earth-Abundant Sodium Battery Electrode. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4358.

(15) Momma, K.; Izumi, F. VESTA3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, 144, 1272–1276.

(16) Johnson, D. ZView Program, Version 2.9b; Scribner Associates, Inc. Southern Pines, NC, 1990.

(17) Goodwin, D. W.; Lindop, A. J. The Crystal Structure of  $\text{Ca}_0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallogr.*, 1970, B26, 1230–1235.

(18) Deiseroth, H.-J.; Müller-Buhbaum, Hk. Über Eerdalkalimetall-Oxogallate. I. Zur Kenntnis von  $\text{CaGa}_4\text{O}_7$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1971, 382, 149–156.

(19) Zheng, W.; Wu, H.; Ju, G.; Mo, Z.; Dong, H.; Hu, Y.; Jin, Y. Crystal Field Modulation-Control, Bandgap Engineering and Shallow/Deep Traps Tailoring-Guided Design of a Color-Tunable Long-Persistent Phosphor  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ . *Dalton Trans.*, 2019, 48, 253–265.

(20) Fischer, W.; Singheiser, L.; Basu, D.; Dasgupta, A. Crystal Structure of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Powder Diffr.*, 2004, 19, 153–156.

(21) Fukuda, K.; Asaka, T.; Hamaguchi, R.; Suzuki, T.; Oka, H.; Berghout, A.; Bechade, E.; Masson, O.; Julien, I.; Champion, E.; Thomas, P. Oxide-Ion Conductivity of Highly c-Axis-Oriented Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal Formed by Reactive Diffusion between  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Chem. Mater.*, 2011, 23, 5474–5483.

(22) Fukuda, K.; Harada, R.; Banno, H.; Urushihara, D.; Asaka, T. Discovery of Fast Calcium-Ion Conduction in Grossite-Type Compounds  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  and  $\text{CaGa}_4\text{O}_7$  by Bond Valence Screening Method. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, 5, 3227–3234.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Fukuda, F. Maekawa, T. Eguchi, Y. Tsunoda, D. Urushihara, T. Asaka, and H. Yoshida	4. 巻 128
2. 論文標題 Templated Grain Growth of Textured Lanthanum Silicate Oxyapatite Ceramics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 954-961
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Fukuda, R. Harada, H. Banno, D. Urushihara, and T. Asaka	4. 巻 5
2. 論文標題 Discovery of Fast Calcium-Ion Conduction in Grossite-Type Compounds CaAl4O7 and CaGa4O7 by Bond Valence Screening Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 3227 - 3234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.1c03834	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 前川 史典、江口 拓也、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 フラックス法で育成したケイ酸ランタンバリウムオキシアパタイト柱状結晶の化学組成と結晶構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 律、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 MPF法を用いたケイ酸ランタンオキシアパタイトの新規構造の解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 平畑 豪規、前川 史典、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 フラックス法を用いたケイ酸ランタンオキシアパタイト単結晶の育成と結晶構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 多湖 里紗、角田 有希、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 KFフラックスを用いたケイ酸ランタンオキシアパタイト板状結晶の育成と結晶構造解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 朱音、内田 智裕、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 アルミノケイ酸ランタンオキシアパタイトにおける不規則構造解析と酸化物イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木 律、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 最大エントロピー法を用いたケイ酸ランタンオキシアパタイトの3次元電子密度の可視化
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 朱音、前川 史典、江口 拓也、角田 有希、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 Templated Grain Growth of Textured Lanthanum Silicate Oxyapatite Polycrystal and Its Oxide-Ion Conductivity
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多湖 里紗、前川 史典、江口 拓也、角田 有希、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 TG法によるケイ酸ランタンオキシアパタイト配向多結晶体の作製と酸化物イオン伝導性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田 瞭、平松 裕哉、道上 勇一、舟橋 司朗、広崎 尚登、漆原 大典、浅香 透、福田 功一郎
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 固溶体におけるインコメンシュレート相の変調構造解析とEu <sup>2+</sup> 賦活による発光特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 3価の陽イオンを主たる伝導種とする固体電解質	発明者 福田 功一郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-077597	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 陽イオン伝導性固体電解質	発明者 福田 功一郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-018196	出願年 2020年	国内・外国の別 国内



〔取得〕 計0件

〔その他〕

http://crystals.web.nitech.ac.jp/index.html  
名古屋工業大学 結晶性萌芽材料研究室(福田・浅香研究室)  
http://crystals.web.nitech.ac.jp/index.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------