

# 材料シミュレーションによる金属リチウムと ガーネット型固体電解質界面の構造評価

## Characterization of the interface between metallic lithium and garnet-type solid electrolyte by first-principles calculations

岩崎 梨音\* 中山 将伸\*

Rinon Iwasaki Masanobu Nakayama

Nagoya Institute of Technology

### Abstract

The electrochemical stability of solid-state electrolytes is an important factor as well as fast Li-ion conductivity for practical application to all solid-state rechargeable Li metal batteries that is expected due to high energy density. Garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) is one of the candidates that satisfy both stability and conductivity requirements. In this review article, we show the evaluation of electrochemical stabilities in Li containing garnet-type oxides by using first-principles molecular dynamics simulation. In particular, computational studies on Li/LLZ interfacial models confirm the electrochemical stability between Li metal and LLZ, and clarify the spontaneous  $\text{Li}^+$  insertion into LLZ phase accompanying electron filling to unoccupied states of Li metal.

*Key words* : Solid Electrolytes, Garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , First-principles calculations, Li metal

## 1 緒言

高速リチウムイオン伝導性酸化物は、全固体リチウム二次電池の固体電解質として利用できる。特に、電気自動車などの大規模な用途では、従来の可燃性液体電解質による安全性の問題を解決することが期待されている<sup>1-3</sup>。また、固体電解質を用いると、Li金属と反応しないこと、デンドライトの成長を抑制することも展望され、Li金属負極の採用による大幅な容量

アップを実現することができる<sup>4</sup>。現在までに、従来の液体電解質に代わる材料として、窒化物<sup>5</sup>、硫化物<sup>6-9</sup>、ハロゲン化物<sup>10-12</sup>、酸化物<sup>13</sup>など様々な無機Liイオン伝導材料<sup>14-16</sup>が検討されている。その中でも、酸化物系リチウムイオン導電体は、不燃性、化学的安定性、機械的強度に優れているため、有利な材料である。 $\beta$ -アルミナ型<sup>17</sup> LISICON<sup>18,19</sup>、NASICON<sup>20-23</sup>、Perovskite型<sup>13,24-26</sup>、ガーネット型酸化物<sup>27,28</sup>などいくつかの酸化物系化合物は高いLiイオン伝導性を有するが、これらの大半はLi金属と反応するため、金属Liに対して安定な材料の開発が望まれている。

\* 名古屋工業大学 大学院工学研究科

Murugan らによる 2007 年の最初の報告<sup>27</sup>以来、ガーネット型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) 化合物は、その高い Li イオン伝導性 (室温で  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) と熔融 Li 金属と反応しないことから、注目が高まっている。近年、このような Li 金属との非反応性が実験・計算の両面から検討されている。また、電子エネルギー損失分光法による研究では、Li 金属 /LLZ 相の近傍で立方晶から正方晶 LLZ 相への相転移が生じており、これにより正方晶 LLZ 界面層は高い界面抵抗となることが示された<sup>29</sup>。さらに Zhu らによって界面の近傍での Zr イオンが一部還元することが示唆されている<sup>30</sup>。近年、Bo らによって Li 金属 /LLZ 界面の DFT および構造最適化研究が行われ<sup>31</sup>、界面領域周辺に配位不足の Zr イオンが存在することが確認された。この配位不足の Zr イオンは、Li 金属との接触により還元され、Li/LLZ 界面が不安定になることが確認されている。さらに、LLZ 上の Li の濡れ性は、終端構造に強く依存することもわかった。このように、固体電解質 LLZ と Li 金属との界面では不活性であるという目で見ると以上の物理・化学現象が内包されている。本稿では、LLZ の結晶構造を概観した後、Li 金属負極 /LLZ 接合の化学的安定性に関する材料計算を主とした我々の研究成果を紹介する。

## 2 ガーネット構造

ガーネット型構造とは、一般式  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$  で表されるオルトケイ酸塩に由来する。化学式中 A サイトは、2 価のアルカリ土類金属イオンまたは 3 価の希土類金属イオンが占有する十二面体カチオンサイトである。一方、B サイトには Al などが占有する八面体カチオンサイトである。Si は酸素と四配位し共有結合で結ばれる。特徴的な点として、 $\text{BO}_6$  八面体同士、あるいは  $\text{SiO}_4$  四面体同士は接続していない点があげられる<sup>32</sup>。本論文で着目する  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  は、La は八配位 A サイト、Zr は六配位 B サイトに対応するサイトを占有する一方、Li は四面体 Si サイトと、四面体 Si サイトを結ぶ中間サイトである八面体空孔 (Si 四面体サイトの 2 倍存在) を確率的に占有している (図 1 (a))。組成式  $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_4$  が骨格となる構造に対して、Li は 3 個の八面体サイトと 6 個の四面体サイトのうち 7 つのサイトを占有する (図 1 (b))。

以上のように、ガーネット型酸化物はリチウム原子に占有された四面体サイトと八面体サイトが 3 次元のネットワークを形成している。ネットワークの中で四面体サイトは面共有して隣接する八面体サイトを仲介として三次元的なリンクを形成している。一方で、八面体サイトのリチウムイオンは隣接する四面体サイトのリチウムイオン以外にも 4 つの他の八面体サイ

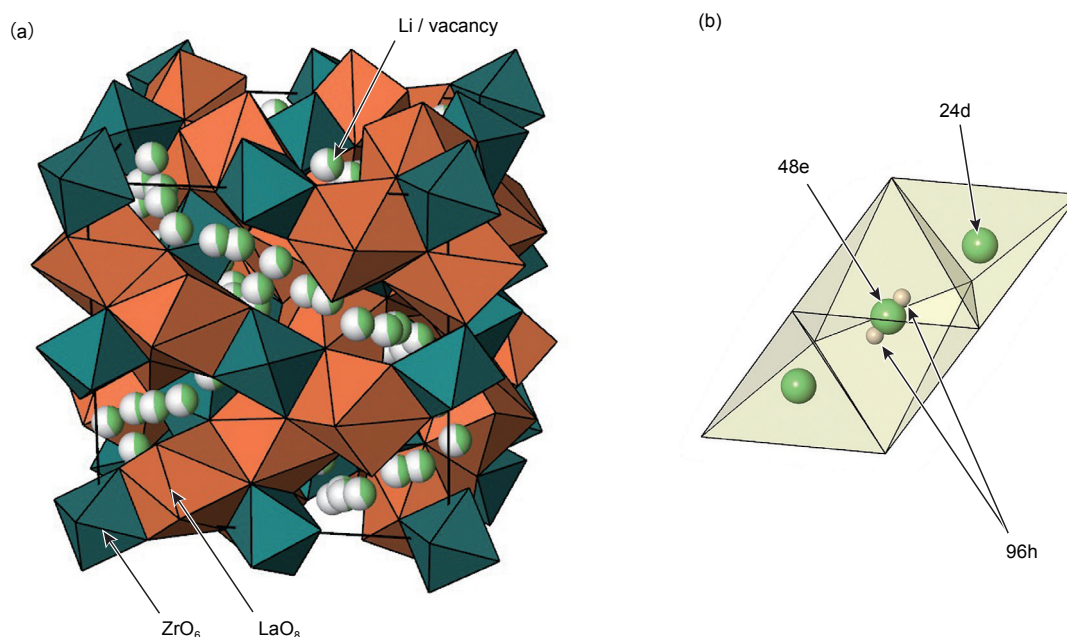


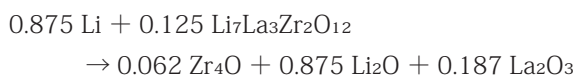
図 1 (a) ガーネット型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の結晶構造 (b) リチウムイオンが占有するサイトの周囲の構造。配位多面体の頂点は酸化物イオンが占有する。

トと隣共有してリンクされている。この三次元ネットワークがリチウム含有ガーネット型酸化物の高リチウムイオン伝導率を引き起こす主な特徴であると考えられている<sup>33</sup>。これまで各種組成のリチウム含有ガーネット型酸化物材料が研究対象となってきたが、立方晶  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  は他の固体電解質材料に比べてイオン伝導度が高く、活性化エネルギーも小さいことから、特に注目されている。なお、LLZ は、Li と空孔配列の秩序/無秩序化に由来する立方晶/正方晶構造相転移が知られており、Li 以外のイオンについてはトポロジーが保たれる無拡散型転移が起きる。低温相である正方晶では Li/空孔配列の秩序化により伝導度が大きく下がることから立方晶を維持するためのプロセス開発も積極的に行われている。立方晶の場合、空間群は  $\text{Ia-}3\text{d}$  となると考えられており、La, Zr, O は  $24\text{c}$ ,  $16\text{a}$ ,  $96\text{h}$  サイトを占有する。Li は四面体  $24\text{d}$  サイトと八面体  $48\text{e}$  サイト（実際には  $48\text{e}$  サイトの split-site である  $96\text{h}$  サイト）を占有する（図 1）<sup>34</sup>。

### 3 第一原理計算による反応評価

#### 3.1 Li 金属と LLZ 材料バルクに対する第一原理計算

金属 Li は強い還元作用を持つため、多くの固体電解質は Li 金属から電子を受け取り還元分解してしまう。LLZ が金属 Li と接触した場合の熱力学的な安定性および電位窓は、凸包計算で評価することができる。凸包計算については多くの論文や解説記事が存在するため詳細は割愛し文献<sup>35,36</sup>を示すのみとするが、著名な第一原理計算のデータベースである Materials Project に実装されているサービスを利用すると、Li と LLZ を接触することで、



なる反応によって熱力学的に還元分解してしまうことが分かる（2022年3月現在）<sup>37</sup>。しかし実験的には両者を接触させても分解することなく安定である。このような結果の食い違いを理解するために、第一原理計算データベースを用いた凸包計算における前提を以下に列挙する。(1) 基本的に第一原理計算のエネルギー値は絶対零度を前提としている。ただし、今回考える反応はエントロピー項の寄与が大きい気相の関与がなく、室温での反応を扱っていることから絶対零度条件の仮定がデータベースの有用性を損なうほどに大きな誤差となることはないと考えられる。(2) Li, La, Zr, O

のみで構成され、いずれかを含む化合物すべての組成とエネルギーに関するデータが揃っていること。未知の安定物質を取りこぼしているケースでは、本来は Li 金属に対して不安定にもかかわらず安定と判定する可能性がある。(3) 速度論的效果は本質的に取り扱えない。Li 金属と LLZ の反応が熱力学的に不安定であったとしても、速度論的に反応が進行せず、結果的に安定に見えることが考えられる。

ここでは、(3) の速度論的效果についてさらに検証を行う。固相反応の多くの場合、反応律速となるのは結晶を構成するイオンの再配列である。LLZ の場合では、Li は室温でも十分固体内を拡散することができるが、 $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  の骨格構造が変化する再配列過程は反応律速となり、熱力学的には還元分解反応が進行するという場合でも現実的には反応が抑制される可能性がある。実際に、先に示した  $\text{Zr}_4\text{O}$  などの酸化物に分解するような反応は再配列が必要なため、室温程度では起こりにくいと考えられる。一方、LLZ の格子間サイトに Li が挿入（インターカレーション）反応するような場合は、 $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  骨格構造の変化を伴わないため、速度論的な制限がない反応となる。表 1 は様々なリチウム含有ガーネット型酸化物（一部仮想組成を含む）に Li をインターカレーションした際の電極電位 ( $\text{Li}^+/\text{Li}$  基準) を第一原理計算によって求めた結果を示す<sup>38</sup>。八面体 B サイトのイオンが Ti, Nb, Sb などでは電位が正となるため、Li 金属と接触させることで、バルク構造内部にリチウムイオンが挿入する還元反応が発生してしまう。還元反応の際、リチウムから分離した電子は Ti, Nb, Sb のような八面体 B サイトカチオンを還元することが第一原理計算により確かめられた。一方、八面体 B サイトカチオンに Zr と Ta が占有する場合は電位が負となった。したがって、Li 金属と固体電解質を接触しても Li がバルクの格子間に侵入することはなく、速度論的にも安定であることが示唆された。

なお、第一原理計算による電子構造解析の結果から、固体電解質と金属リチウム間における反応性は、

表 1 各種ガーネット型材料の Li 挿入電位<sup>38</sup>

組成	電位 (V)
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$	0.08
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	-0.95
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$	0.07
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	-1.03
$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	0.49

八面体Bサイトを占有する元素の選択（最外殻電子に対する有効核電荷が小さくなることが望ましい）と、結晶構造的特徴（ $ZrO_6$ 八面体がお互いに頂点・稜・面共有することなく孤立していることが必要）などが明らかとなっている。詳細は参考文献を参照されたい。

### 3.2 Li/LLZ 界面構造の第一原理計算

Li 金属と LLZ 固体電解質における分解反応について、バルク内への Li 挿入反応以外にも、電子の移動の観点から還元反応を考察することができる。金属 Li のフェルミ準位に対して、固体電解質の伝導体下端 (conduction band minimum (CBM)) がエネルギー的に高くなれば、電子が固体電解質側に移動することが防がれ、Li 金属と固体電解質間での分解反応は発生しない。しかしながら、周期境界条件を用いた第一原理計算では真空準位が不明となるため、Li 金属と固体電解質のバルク構造に対する計算を個別に行っても、上述のエネルギー準位を相互比較することはできない。そこで、より直接的な方法として両物質を一つのシミュレーション格子に導入し界面モデルを構築することで、エネルギー準位を比較することができる。また、このような界面モデル構築によって、バルクとは異なる界面近傍での特有の電子構造に関わる情報も得ることができる。実際に、Basappa ら<sup>39</sup> および Motoyama ら<sup>40</sup> が報告しているように、Li 金属と LLZ ガーネット化合物の接触は、充放電の速度や容量などの電池性能に決定的な影響を与えるため、界面を適切に設計することで電池性能を向上させることができると考えられる。このような現象を理解するうえでも Li 金属 | LLZ 界面の計算は有用であると考えられる。ただし、界面構造は同一組成であっても無数にあるため、合理的な界面構造モデルを選定する必要がある。

我々は、Li 金属と LLZ について、総原子数 (300 原子以下)、LLZ の化学量論の保存などを考慮して Li 金属と LLZ の表面モデルを接合した。132 個の多種多様な界面モデルを作成し、第一原理計算を用いて評価した<sup>41</sup>。その結果、界面エネルギーは、 $0.02 \sim 0.54 \text{ eV } \text{\AA}^{-3}$  の範囲で広く分布していることが分かった。

図 2(a) は、DFT で計算された 132 のモデルのうち、最も安定した Li (001) /LLZ (001) 界面モデルを表示している。対応する電子構造、すなわち状態密度は、エネルギー準位対フェルミ準位の関数 (横軸) と構造モデルの分数  $z$  軸 (縦軸) として、ヒートマッ

プ形式で図 2(b) に表示されている。なお、 $z < \sim 0.45$  と  $z > \sim 0.45$  は、それぞれ Li 金属相と LLZ 相に対応している。Li 金属相 ( $z < \sim 0.45$ ) では、典型的な金属バンド構造が示されている。ここでは、Li のバンドがフェルミ準位を横切り、Li の半充填電子配置 ( $2s^1$ ) になっている。一方、LLZ スラブの中心部 ( $z > \sim 0.75$ ) では、かなり広いバンドギャップが見られた。価電子帯の最大値 (VBM) と伝導帯の最大値 (CBM) は、それぞれ  $-3.3 \text{ eV}$  と  $0.8 \text{ eV}$  であり、バンドギャップは  $4 \text{ eV}$  で、バルク構造で計算されたバンドギャップと一致している。このことから、LLZ 相の CMB は Li 相の Fermi 準位に比べて高いエネルギー順位となっており、Li 金属との接触に対して化学的に安定であることがわかる。しかし、希薄な状態密度を持つバンドは、LLZ 相界面近傍 ( $z \sim 0.45$  または  $\sim 1.0$ ) でフェルミ準位を横切っており、これは半導体材料の p-n 接合で見られるバンドベンディングの挙動に類似している。Bo らによれば LLZ 相界面近傍において、界面における Zr イオンの配位構造が 6 配位から逸脱することで、部分的に Zr が還元することを第一原理計算で示している。今回得られた最安定構造モデルでは Zr はすべて六配位を維持しており、これが Li 金属に対する安定性の重要な要因の一つとなっている。

3.1 節のように、界面構造モデルを用いて LLZ 相における Li 欠陥形成エネルギー、すなわち Li 空孔形成と格子間 Li 形成について、バルクモデルと界面モデルの両方について計算した<sup>41</sup>。Li 空孔形成エネルギー ( $E_{\text{vac}}$ ) と格子間 Li イオン形成エネルギー ( $E_{\text{int}}$ ) は以下のように定義される。

$$E_{\text{vac}} = nE_0 (\text{Li}_{7-1/n}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}) + E_0 (\text{Li metal}) - nE_0 (\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}) \quad (1)$$

$$E_{\text{int}} = nE_0 (\text{Li}_{7+1/n}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}) - nE_0 (\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}) - E_0 (\text{Li metal}), \quad (2)$$

ここで、 $E_0 (X)$  は化合物 X の計算上の全電子エネルギーを表している。なお、式 (1) と式 (2) は、それぞれ Li 除去反応と Li 挿入反応に対応している。図 3 の赤いプロットは、LLZ 相における選択された Li イオンの Li 空孔形成エネルギー (式 (1)) を、Li 金属 /LLZ 界面からの深さとの関数として表示している。バルクモデルの Li 空孔形成エネルギーは、図中の赤い破線で示すように、 $\sim 4.0 \text{ eV}$  である。一方、界面モデルでは  $0.5 \sim 1.0 \text{ eV}$  程度に大きく減少しており、界面からの深さに対する有意な依存性は示され

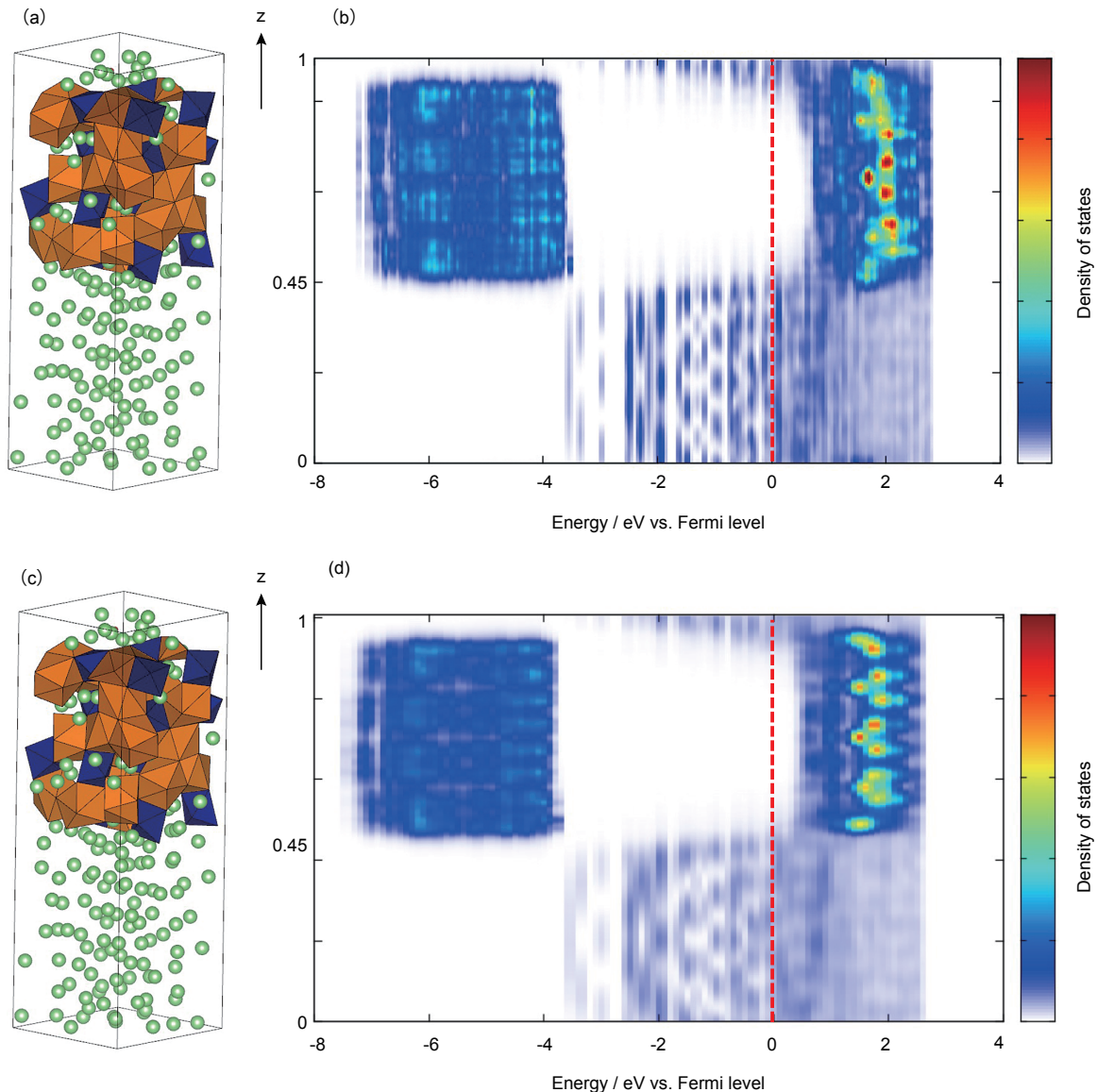


図2 (a) Li金属/LLZ界面構造モデル。上半分がLLZ相，下半分がLi金属相を示す。緑色の球体，オレンジ色の多面体，紺色の多面体がそれぞれLi， $\text{LaO}_8$ ， $\text{ZrO}_6$ に対応する。(b) 状態密度のヒートマップ。横軸はフェルミ準位を基準にしたエネルギー準位，縦軸は(a)の結晶構造z軸に対応する。(c-d) LiをLi/LLZ界面から約0.7 nmほどLLZ内部にある格子間サイトに導入した場合の構造緩和後の界面構造モデルと，状態密度のヒートマップ(出版社の許可を得て再掲)<sup>41</sup>。

ていない。

次にバルクおよび界面のLLZ相に対する格子間リチウムイオン生成エネルギー  $E_{\text{int}}$  も式(2)を用いて計算した。バルクLLZモデルの  $E_{\text{int}}$  は1.2 eVと正の値を示し，3.1節の結果(3.1節では電位で記載しているため，符号が反転することに注意)とよく一致している<sup>22</sup>。このことから，LLZ相の還元は，Li金属との接触だけで起こるとは考えにくい。図3の青色のプロットは，LLZ相の格子間リチウム生成エネルギーを，Li金属/LLZ界面からの深さの関数として示して

いる。バルクのLLZの  $E_{\text{int}}$  とは異なり，界面からの深さにかかわらず，形成エネルギーは負の値(～-2.5 eV)となっている。これは，Li金属相のLi原子が自発的にLLZ相に挿入されることを示している。しかし，図2(c-d)に示したLi挿入後の電子構造を見ると，LLZ相の価電子帯の最大値(VBM)と伝導帯の最小値(CBM)がフェルミ準位を越えておらず，Liが挿入されたLLZ相が電気化学的に安定していることがよくわかる。これは，金属相のLi原子がLLZ相に挿入されたLiイオンと，それに伴って発生し

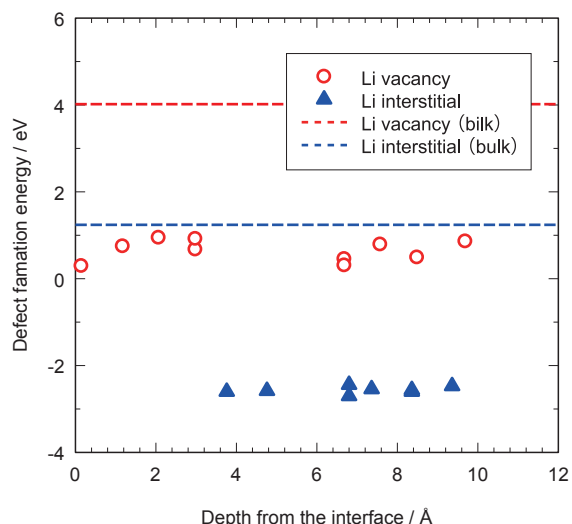


図3 Li金属/LLZ固体電解質近傍での欠陥生成エネルギーの計算値を界面からの深さの関数として表したものである。赤と青のプロットは、Li空孔と格子間Liサイトの欠陥形成に対応する。破線は、LLZバルク相の欠陥形成エネルギーである<sup>41</sup>。(出版社の許可を得て再掲)

た電子の電荷補償が、Li金属でフェルミ準位のわずかな上昇として起こったことに起因する。図2(d)のCBMとVBMはわずかに低エネルギーレベルにシフトしており、Li金属のフェルミレベルの上昇を裏付けている。また、 $E_{\text{ist}}$ の値が界面からの深さに対して変化していないことから、点欠陥(格子間のLiサイト)とLi金属の電子との間の電荷分離の影響は0~10 Åの範囲で無視できることがわかる。したがって、Li/LLZ界面近傍のLLZ相では、還元による分解反応を伴わずに、Liイオン濃度が増加していることが確認された。

以上のように、界面モデルを用いた計算では、電子構造の観点でもLi/LLZの接合が化学的に安定であることが示された。更に、界面近傍ではLi空孔、格子間Liサイトのような欠陥生成が起こりやすく、特に後者は自発的に反応が進行することも分かった。一方で欠陥生成反応が生起しても、対生成する電子やホールは、金属リチウム相で電荷補償されLLZが酸化還元することは避けられることが確認された。また、金属リチウム相の電子(ホール)とLLZ相の格子間Li(Li空孔)の電荷分離によるエネルギーは1 nmを隔てても変化しないことがわかり、界面近辺ではバルクとは異なる欠陥空間が広い範囲で生成していることが明らかとなった。

## 4 まとめ

材料シミュレーションを用いることで、実験では困難な全固体電池の電極 | 電解質近傍における欠陥生成エネルギー評価と電子構造評価を定量的に行うことができた。これにより、LLZはLi金属に対して電気化学的に安定であることを確認することができた。材料シミュレーションによる界面構造研究は、今後の電極 / 電解質界面における物質輸送などの機能予測に役立つことが期待される。

## 文献

- 1 K. Takada, *Acta Mater.*, 2013, **61**, 759–770.
- 2 F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai and L. Lu, *J. Power Sources*, 2018, **389**, 198–213.
- 3 Y. Zheng, Y. Yao, J. Ou, M. Li, D. Luo, H. Dou, Z. Li, K. Amine, A. Yu and Z. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 8790–8839.
- 4 B. Liu, J.-G. Zhang and W. Xu, *Joule*, 2018, **2**, 833–845.
- 5 Y. Li, Y. Sun, A. Pei, K. Chen, A. Vailionis, Y. Li, G. Zheng, J. Sun and Y. Cui, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **4**, 97–104.
- 6 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.*, 2011, **10**, 682–686.
- 7 Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno, *Nat. Energy*, 2016, **1**, 16030.
- 8 M. Tatsumisago, M. Nagao and A. Hayashi, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2013, **1**, 17–25.
- 9 Z. Wang and G. Shao, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 21846–21857.
- 10 T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki and S. Hasegawa, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1803075.
- 11 N. Tanibata, S. Takimoto, K. Nakano, H. Takeda, M. Nakayama and H. Sumi, *ACS Mater. Lett.*, 2020, **2**, 880–886.
- 12 N. Tanibata, M. Kato, S. Takimoto, H. Takeda, M. Nakayama and H. Sumi, *Adv. Energy Sustain. Res.*, 2020, **1**, 2000025.
- 13 S. Stramare, V. Thangadurai and W. Weppner,

- Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3974–3990.
- 14 P. Knauth, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 911–916.
- 15 C. Cao, Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao and W.-Q. Han, *Front. Energy Res.*, 2014, **2**, 25.
- 16 J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano and Y. Shao-Horn, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 140–162.
- 17 U. v. Alpen, H. Schulz, G. H. Talat and H. Böhm, *Solid State Commun.*, 1977, **23**, 911–914.
- 18 H. .-P. Hong, *Mater. Res. Bull.*, 1978, **13**, 117–124.
- 19 K. Fujimura, A. Seko, Y. Koyama, A. Kuwabara, I. Kishida, K. Shitara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake and I. Tanaka, *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, 980–985.
- 20 H. Xie, Y. Li and J. B. Goodenough, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 1728.
- 21 Y. Li, W. Zhou, X. Chen, X. Lü, Z. Cui, S. Xin, L. Xue, Q. Jia and J. B. B. Goodenough, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2016, **113**, 13313 LP – 13317.
- 22 Y. Noda, K. Nakano, H. Takeda, M. Kotobuki, L. Lu and M. Nakayama, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 8983–8991.
- 23 M. Harada, H. Takeda, S. Suzuki, K. Nakano, N. Tanibata, M. Nakayama, M. Karasuyama and I. Takeuchi, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 15103–15109.
- 24 Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh and T. Nakamura, *Solid State Ionics*, 1994, **70–71**, 196–202.
- 25 M. Itoh, Y. Inaguma, W. H. Jung, L. Chen and T. Nakamura, *Solid State Ionics*, 1994, **70–71**, 203–207.
- 26 Z. Yang, S. Suzuki, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, M. Karasuyama and I. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, 2021, **125**, 152–160.
- 27 R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2007, **46**, 7778–7781.
- 28 R. Jalem, M. Nakayama, W. Manalastas, J. A. Kilner, R. W. Grimes, T. Kasuga and K. Kanamura, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 20783–20791.
- 29 C. Ma, Y. Cheng, K. Yin, J. Luo, A. Sharafi, J. Sakamoto, J. Li, K. L. More, N. J. Dudney and M. Chi, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 7030–7036.
- 30 Y. Zhu, J. G. Connell, S. Tepavcevic, P. Zapol, R. Garcia-Mendez, N. J. Taylor, J. Sakamoto, B. J. Ingram, L. A. Curtiss, J. W. Freeland, D. D. Fong and N. M. Markovic, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1803440.
- 31 B. Gao, R. Jalem and Y. Tateyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 16350–16358.
- 32 A. Ramzy and V. Thangadurai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 385–390.
- 33 A. Logéat, T. Köhler, U. Eisele, B. Stiaszny, A. Harzer, M. Tovar, A. Senyshyn, H. Ehrenberg and B. Kozinsky, *Solid State Ionics*, 2012, **206**, 33–38.
- 34 Y. Chen, E. Rangasamy, C. Liang and K. An, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 5491–5494.
- 35 Y. Zhu, X. He and Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 23685–23693.
- 36 Y. Noda, K. Nakano, H. Takeda, M. Kotobuki, L. Lu and M. Nakayama, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 8983–8991.
- 37 A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder and K. A. Persson, *APL Mater.*, 2013, **1**, 11002.
- 38 M. Nakayama, M. Kotobuki, H. Munakata, M. Nogami and K. Kanamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 10008–10014.
- 39 R. H. Basappa, T. Ito and H. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A666–A671.
- 40 M. Mo, Y. Tanaka, T. Yamamoto, N. Tsuchimine, S. Kobayashi and Y. Iriyama, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 6720–6731.
- 41 R. Iwasaki, K. Ishida, R. Yasuda, K. Nakano, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama and N. Watanabe, *Phys. status solidi*, 2022, in press.