

## 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会シンポジウム (T-21) 報告

ガラス系イオン伝導体の最前線～2022年国際ガラス年 IYOG 記念シンポジウム～

世話人：梶原浩一（東京都立大）、大幸裕介（名古屋工大）、本間剛（長岡技科大）

企画協力：林晃敏（大阪公立大）

近年、リチウムイオン電池に代わる次世代電池として全固体電池が注目されている。また中温域で動作するプロトン伝導体は、いわゆる廃熱を利用した燃料電池への展開が期待されている。これらの発電、蓄電技術はカーボンニュートラル社会の実現に必須で、その中でも固体電解質は重要な材料であり、全固体電池では固液界面に匹敵する良好な固体同士の界面形成が求められる。ガラスを含むイオン伝導性の非晶質材料はイオン伝導性だけでなく成形性にも優れており、その重要性が増している。そこで、本年2022年の国際ガラス年を記念して、ガラス系のイオン伝導体の合成から構造評価、理論計算及び実用化研究におよぶ幅広い観点から、この分野の第一線で活躍されている8名の講師の招待講演からなるシンポジウムを企画した。

大阪公立大の作田氏には、最近の全固体電池の全体像および開発の動向と、硫化物系全固体電池における固体電解質の固体界面形成に関する研究成果について講演いただいた。全固体電池の市場規模は2035年には2兆円の市場規模になり、全固体電池の論文数もこの10年で10倍に飛躍的に増えている。全固体電池分野における日本の優位性は高く、硫化物系材料を中心に実用化研究も進んでいるが、世界から猛追を受けている状況である。常温での加圧で焼結し緻密体を得られることが硫化物系材料の優位な特徴であり、さらにガラスと結晶を比較するとガラスの方が変形の自由度が高く緻密化しやすいという優位性を示された。

(株)オハラの小笠氏には、酸化物系結晶化ガラスによる固体電解質の開発について講演いただいた。全固体電池における固体電解質においてはLi置換NASICON型結晶化を主とする、1. 低温焼結用の焼結助剤の効果を持つリチウムイオン伝導ガラス、2. 負極用固体電解質、および3. 正極用固体電解質など3種の酸化物固体電解質を開発され、これら固体電解質の特徴について解説いただいた。粒子自体の設計だけでなく、粒子の適切な界面修飾が、焼結法によって高い伝導度を示す固体電解質を得るうえで重要であることを指摘された。

京都大学の堀毛氏には、ガラス状態の金属-有機構造体 (Metal-organic framework, 通称 MOF) を用いたプロトンイオン伝導体について講演いただいた。MOF は結晶性物質が主な研究対象であったが、適切な組成・構造設計によって非晶質化できることを指摘された。配位結合による網目構造を有するガラスにすることで、高い内部自由度やイオンの運動性が発現し、イオン液体との複合化によって得られた緻密非晶質 MOF は 120°C の無加湿環境で動作する燃料電池の固体電解質となることを示された。

山形大学の松嶋氏には、ヨウ化銀と炭酸銀から得られた新規超イオン伝導性結晶

Ag<sub>17</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I<sub>11</sub>の発見について講演いただいた。α-AgIは高いイオン伝導性(超イオン伝導性)を示すことが知られているが、このα相は147°C以上で出現する結晶相で、通常室温では利用できない。松嶋氏はヨウ化ルビジウムのようなヨウ化アルカリやオキソ酸との複合化により室温で超イオン伝導が発現することを指摘し、これまで見過ごされてきた炭酸塩との複合化について紹介された。また、イオン伝導性を示す結晶における原子配置のランダムネスと、そのランダムネスがイオン伝導性に与える重要性について分かりやすく解説された。

物材機構の館山氏には、スーパーコンピューター富岳を利用した第一原理計算による全固体電池における固体電解質のイオン伝導解析と材料探索について講演いただいた。計算コストは高いが精度が高い結果が得られる第一原理分子動力学計算の、非晶質や粒界、欠陥を含む材料などの規則性が低く大きいスーパーセルを必要とする系への適用の現状について実例を交えて紹介され、Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>系結晶およびLi<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(通称LLZO)系を例に、イオン伝導機構の解明と、元素置換による物性予測と材料探索について述べられた。

AGC(株)の浦田氏には、リチウムイオン伝導性を示す、ホウケイ酸塩ガラスの分子動力学によるガラス構造のモデリングについて講演いただいた。ホウケイ酸塩ガラスではホウ酸ユニットの配位数の組成依存性(ホウ酸異常)が知られているが、これらを再現するには第一原理分子動力学法は負荷が大きくスケールアップが難しい。この課題に対して、古典分子動力学法と機械学習ポテンシャルを組み合わせることで、計算コストを抑えつつ組成変化に対する汎用性を維持し、比較的高い精度でガラスのモデリングや組成探索を進めることが可能なアプローチについて解説いただいた。

高輝度光科学研究センターの尾原氏には、X線・中性子・電子線回折法によって得られた二体分布関数(PDF)を用いた非晶質材料の解析について講演頂いた。この手法によって結晶化ガラスのガラス相、結晶相、界面相を個別に解析することができること、第一原理分子動力学計算と機械学習による構造モデルの構築とPDFの再現を併用することで非晶質中のリチウムイオン伝導経路やサイト間ジャンプの挙動を可視化できることを指摘され、実例としてLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>ガラス電解質の構造とイオン伝導を解析した結果について紹介された。

北海道大学の忠永氏には、硫化物系固体電解質の開発の歴史と、液相法による硫化物系固体電解質と全固体電池の開発について講演いただいた。当初構成元素として用いられていたケイ素が耐還元性向上のためにリンに置き換えられたこと、液相合成は溶解・再析出プロセスとスラリープロセスに大別できること、固体電解質の液相合成はスケールアップに適していること、液相法では活物質を容易に均一被覆できるため良好な界面形成が可能であること、などを指摘された。液相法によって、粉体を混合して作製した全固体電池に比べて特性の優れた電池の作製に成功した例を挙げ、実用を見据えた固体電解質開発における液相法の有効性を示された。

本シンポジウムはハイブリッド形式で開催し、現地会場参加者とオンライン参加者を合わせて延べ1000名以上の方から参加いただき盛会にて終了した。ガラスは構造解析や評

価が難しく、研究対象としては結晶に比べて多くの困難さはあるものの、固体イオニクス分野におけるガラスの重要性と、構造と機能性の関係を直接的に解明しうる計算科学的手法の進展について改めて認識できた。

大分類16（非晶質・微結晶）では、今後も継続してガラス系の固体イオニクス材料に関する研究発表を積極的に募集しながら、時機を図って今回のシンポジウムの続編を企画していきたいと考えている。



シンポジウム会場の様子