計算化学手法を駆使した固体電解質のイオン伝導性と機械的特性の新展開

大阪公立大学 工学研究科 物質化学生命系専攻 応用化学分野 無機化学研究グループ 博士後期課程3年 鳥居真人

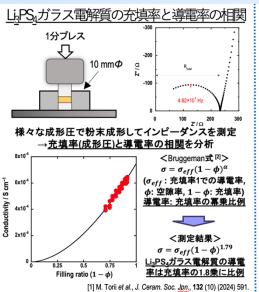
全固体電池の概要・機械的劣化

全固体Liイオン電池「A 全固体電池内部における機械的劣化図 負極活物質 正極活物質 (例)LiCoO,正極の場合 LiCoO₂ 劣化前 $LiC_0O_2 \rightleftarrows Li_{1-x}C_0O_2 + xLi^+ + xe^-$ 固体電解質 (例)LiCoO₂正極 正極活物質 正極活物質 5 µm 劣化後 2 空隙 充放電反応における Liイオンの脱離+挿入により 正極 🕀 電極活物質の膨張収縮が発生 難燃性のセラミックスを 固体電解質として使用 電極-電解質の固-固界面で 高い安全性を有する次世代電池 機械的劣化(空隙, 亀裂)が発生

全固体電池の実用化に向けて、高容量化を実現する優れたイオン伝導性、 電極の膨張収縮に耐え得る機械的耐久性を併せ持つ固体電解質が必要

[A] https://business.nikkei.com/atcl/seminar/19/00113/00005/

固体電解質の粉末成形体におけるイオン伝導理論構築



粉末成形体のイオン伝導モデルの構築 粉末成形体 成形時に空隙発生 →イオン伝導阻害 ブロックモデル 空隙をブロック型と してモデリング モンテカルロ シミュレーション ブロックモデル内の イオン伝導を再現 成形体内部の イオン伝導性能を 理論的に解析

ブロック型一様空隙分布: 導電率が充填率の1.8乗に比例 →Li₃PS₄ガラス電解質の実験結果と一致、ブロックモデル でイオン伝導機構を表現できる可能性が示唆された

第一原理計算による固体電解質の機械的特性評価

第一原理計算の応力ーひずみ曲線[3] 圧縮試験(実験手法) 引張変形 (0.006, 0.076 GPa) 粉末成形体 粒子 実際の全固体電池材料 **8** 0.05 →粉末成形体の状態 加圧 多結晶粒子(粉末)を 僅かひずみ 大きなひずみ 加圧して成形 でも耐えうる 0.7%で破断 0.005 ・ひずみ1%程度で破断→かなり脆い Shear strain e 成形体: 様々な要因が機械的特性に影響

- ・結晶構造自体の脆さ
- ・ 粒子内の結晶配向性 ・粉末間の結合の弱さ

圧縮試験単独で ➡劣化の主要因を 特定できない

第一原理計算での結晶構造の破壊延性評価 LisPS。CI結晶の剪断変形に対する脆さが判明

圧縮試験では得られない ミクロスケールの劣化要因が分析可能

[3] M. Torii et al., J. Phys. Chem. C, 2025, 129 (39), 17882-17891.

第一原理計算と機械学習による弾性特性予測モデルの作成

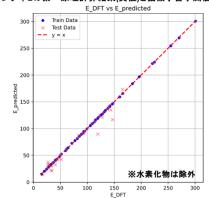
[2] D. A. Bruggeman, Ann. Phys., 416 (1935) 636.

第一原理計算による弾性率データ収集 <Liイオン伝導性固体電解質> 60以上の電解質で弾性率計算 硫化物 Li₁₀GeP₂S₁₂, Li₆PS₅CI, Li₃PS₄等 •酸化物 Li7La3Zr2O12, LiTi2(PO4), Li2SO4等 •窒化物 Li₃N, Li₃BN₂等 ・ハロゲン化物 Li₃YCl₆, LiAlCl₄, Li₂Znl₄等 Mean atomic volume / cm3 mol <Naイオン伝導性固体電解質> 40以上の電解質で弾性率計算 硫化物 Hydrides Modrides (with clus Na₃PS₄, Na₃SbS₄等 E/GPa •酸化物 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂, NaAl₁₁O₁₇等 [5] ・ハロゲン化物 NaTaCl₆, Na₂ZrCl₆等 ·水素化物 NaBH₄, NaB₃H₈, NaB₉H₁₀C等

100以上の弾性率データで平均原子体積との相関を確認

決定木モデルを用いた弾性率予測

<ヤング率Eの第一原理計算結果(真値)と機械学習予測値の比較>



・平均原子体積+組成を基にした決定木回帰モデル作成 ・決定係数0.9を超える比較的高精度な予測モデルを実現

入力変数の検討+弾性率データ数の拡充 →より高精度な弾性率予測モデルの構築方法を模索中

[4] M. Torii et al., Mater. Adv., 2025, 6 (18), 6445-6453. [5] M. Torii et al., Mater. Adv., 2025, submitted.