

ニューガラスとともに 50 年 その 2. アメリカ留学とその後の研究の進展

大阪府立大学名誉教授

南 努

Fifty Years for New Glass Research

Part 2 : Post-Doc at UCLA and Research Development Thereafter

Tsutomu Minami

Professor Emeritus, Osaka Prefecture University

4. Mackenzie 研究室への留学

1974 年 8 月から 1975 年 8 月まで 1 年間 (33 ~ 34 歳) カリフォルニア大学ロサンゼルス校 (UCLA) の J. D. Mackenzie 教授のもとに留学したときの経験は忘れ難い。ポストドクとして受け入れて欲しいという手紙を出したところ、間髪を入れず OK の返事を頂いた。家族 (妻、6 歳の長男、5 歳の長女) でアメリカに行った。見るもの、触るもの、どれも印象的であった。

研究室にある測定装置類やその他の備品類の整備状況は日本とほとんど差がないと感じたが、世界的な知名度と業績において比較できない差があることに思いを馳せた。有能な秘書の存在、図書の実質、英語の 3 点に圧倒的な差があることを痛感した。学科全体で 3 人いる秘書が、朝から晩まで休むことなくタイプライターを叩いているのには圧倒された。当時主流であった IBM のタイプライターは音が大きかったので、まるで終日機関銃を打っているようであった。またあるとき図書館に行って文献を探していて、どうしても見つからないので、司書に

所在を尋ねた。ジャーナル名を、Solid State Chemistry と示した。そのとき司書が「Chemistry という名前の付く雑誌がここにはないのは考えられない」と言った。研究室に戻って見直すと、Journal of という言葉を落としていることに気づいた。改めて図書館に行くと、勿論見つかった。いまでは、パソコンの普及やジャーナルの電子化によって、この 2 つの障害はほとんど取り除かれていると言えるのではないだろうか。

英語の差は如何ともしがたい。しかし「読む」「書く」「話す」「聞く」の 4 つのうち、「書く」ことはギャップが一番小さいと思う。帰国後、論文を「書くこと」に専心した。研究論文の発表件数が、留学前と留学後とでは 5, 6 倍以上の違いになった。

Mackenzie 先生は、*Journal of Non-Crystalline Solids* を創刊され、Editor in Chief をされていたので、非常に多数の投稿論文の査読を仰せつかった。査読意見書をレポート用紙に書いて、秘書に渡すと、あっという間に清書された。それを先生にお渡ししたあと、かなり緊張した。どのように英文が直されるのか、心配だったからである。ところがほとんど素通しで著者に送られていることが分かった。英文を書くうえで大いに自信となった。

〒589-0023 大阪狭山市大野台 2-7-1

TEL 072-367-1892

FAX 072-367-1892

E-mail : 912 minami@gmail.com



写真1 Mackenzie 研究室を離れる送別会での集合写真 (UCLA で)

研究テーマは、航空機用に使用する合わせガラスにおけるプラスチックと、出来るだけ膨張係数の差が小さくなるような「高膨張ガラスの開発」であった⁷⁾。学部 of 学生に実験を手伝ってもらいながら行ったが、その他に、イランから修士課程に留学していた院生と、「 β -アルミナとガラスの複合体のイオン伝導」という研究も行った。このときイオン伝導体に対する関心をもったことが、あとで述べるイオン伝導ガラスとの出会いに役立ったのではないと思う。

もう一つ重要なことを知った。研究費の総額は知る由もなかったが、そのほとんどは、私のようなポストドクに払う給与、さらには、20名近い学部の学生や大学院生も全員が週20時間分の給与を支給されており、そういう「人件費」にほとんど消費され、実際に備品や薬品など、いわゆる研究用の費用に直接回す金額は多くないということである。アメリカの研究費は潤沢で日本とは比べ物にならないということがよく言われていたが、実態は少し違っていることを感じることができた。

写真1をご覧ください。帰国を前にして開いてくれた送別会 (1975. 7. 29) のときの写真である。Mackenzie 先生 (後列右から3人目) と B. Dunn さん (後列右から6人目、当時 As-

sistant Professor, 現在 Professor) と私自身 (前列右から4人目) 以外は全員学生である。週末には20人近いこれらの学生一人一人と話し合っ、次週の各自20時間分の勤務予定表を作って先生に渡すだけではなく、研究室のあちこちに貼り付けるのも、ポストドクとしての私の役目であった。日常英語の習得に役立ったように思う。

5. イオン伝導ガラスとの出会い

Mackenzie 先生のところから帰って、さて何か新しい研究テーマを見つけないかと思っているときに、幸運にも、いくつかの新しいテーマを見つけることができた。(その一) に書いた「n型ガラス半導体」のテーマもその一つである。その前にもう一つの重要なテーマに出会った。「イオン伝導ガラス」との出会いである。

雑誌をばらばらめくっているときに、「ガラスは高いイオン伝導性を示す」可能性があるという趣旨の文章が目についた⁸⁾。目からうろこの思いであった。帰国間もない、1975年10月ごろであった。それまでガラスは誘電体として扱われてきたが、伝導体としての可能性があることを示唆していることになる。翌年の4月から本格的な研究に着手した (35歳)。

ガラスの方が結晶よりも高いイオン伝導性を

表1 二、三の物質のイオン伝導度 (25°C)

物質	伝導度 (S cm ⁻¹)
5%NaCl 水溶液	6×10 ⁻²
5%AgNO ₃ 水溶液	2×10 ⁻²
75AgI·25Ag ₂ MoO ₄ ガラス (モル%)	1.1×10 ⁻²
80AgI·20Ag ₃ PO ₄ ガラス (モル%)	1.2×10 ⁻²
ソーダ石灰ガラス*	3×10 ⁻¹³

*73%SiO₂, 16%Na₂O, 5.5%CaO(重量%), 他に MgO, Al₂O₃, K₂O などを含む。

示す可能性があることは、2つの方面から説明できる。一つは、ガラスは無規則網目構造をとるので、長距離規則性をもつ結晶よりも隙間が多く、その分だけイオンが動きやすくなるという考え方である。もう一つは、ガラスが「融液の急冷によって作製」されるという生成過程に基づいた説明である。融液は通常高いイオン伝導度を持つが、凝固点(融点)で融液から結晶に転移すると、伝導度は急激に減少する。融液を急冷して得られるガラスは、融液の構造を凍結したものと考えることができ、構造敏感な特性である伝導度は、融液と結晶の間の値になることが期待される。したがって一般にはガラスの方が結晶より高いイオン伝導度が観測されるという考え方である。実際、多くのガラスが結晶よりも高いイオン伝導度を示すことが知られている^{9,10)}。

新たに作った銀系ガラスのイオン伝導度の2,3の例を表1に示す¹¹⁾。比較のために、食塩水や硝酸銀水溶液の伝導度、普通の酸化ガラスの伝導度も示した。銀系の新しいガラスの伝導度が10⁻² S/cmのオーダーで、普通の酸化ガラスの伝導度よりも10桁以上大きく、食塩水や硝酸銀水溶液に匹敵するほどであることがわかる。このようなガラスを「超イオン伝導ガラス」と名づけて、世間にアピールした^{11,12)}。

6. 超急冷によるガラスの作製

論文を読んでいて強い印象や刺激を受けることは、研究者はだれでも経験することである。これから取り上げる文献13もそういう中の一

つである。ベル研究所のGlassらが、超急冷でLiNbO₃をガラス化することに成功したという論文であった。特性に関する主題は、アモルファス状態にありながら、強誘電転移を示すということであったが、高いLi⁺イオン伝導性を示すことも書かれていた。超急冷のための装置図も示されていた。容器としてイリジウムるつぼを使い、高周波誘導によつてるつぼを加熱し、その中に入っている酸化物原料を溶融する。その後、るつぼのノズルから融液を噴出させ、その下に設置した鋼鉄製の双ローラーで急冷してガラス薄片を作製するというものであった。

この論文を見つけたのが何時であったか、記憶は不確かであるが、多分1978年12月ごろであった。見かけは非常に簡単であったので、そっくり真似をしてでも装置を作ろうと考え、あれこれ調べると、手に負えないことが分かった。しかし、装置図をよくよく見ると、鋼鉄製の双ローラーがあれば、融かした原料をこの双ローラーで超急冷してガラスを作ることができることに気づいた。早速1979年4月から卒業研究のテーマの一つとして「超急冷によるガラスの作製」に取り組んだ(37歳)。

ベル研の真似はあきらめたが、間もなく回転楕円面鏡の一方の焦点にハロゲンランプを置き、もう一方の焦点に集光することによって、1,800°Cという高温がわずか数秒で得られる赤外線集光加熱炉を、双ローラーと組み合わせた超急冷装置を考案し、作製した¹⁴⁾。この装置は、試作してくれた企業と私たちの特許になった。

この装置を使って得た成果として、特筆すべきは、α-AgIの常温凍結・安定化に成功したことである。AgIは147°Cより高い温度ではα体として存在するが、それより低い温度ではβ体となる。α体は「平均構造」と呼ばれる構造をしていて、10⁰ S/cmという極めて高いAg⁺イオン伝導性を示す。しかしβ体はそのような高い伝導度は示さない。固体のイオン伝導体に関する初期の研究は、AgIに第2成分や第3

成分を添加して、この147°Cという転移温度を室温以下に下げて、室温で高いイオン伝導性を示す材料の探索が主流であった。しかし、 α 体そのものを室温で安定化させることには誰も成功していなかった。

この超急冷装置を使って $\text{AgI-Ag}_3\text{BO}_3$ 系に対して、組成と冷却速度を上手く選べば、室温でガラスマトリックス中に α 体だけが存在する試料が得られた。この結果は *Nature* に投稿し、クレームなしに採択された¹⁵⁾。大阪大学の修士を修了し、助手として着任されていた辰巳砂昌弘さん（現在、大阪府立大学教授）が精力的に取り組んでくれて得られた成果である。いまでは超急冷によらなくても、バルクガラスの熱処理によっても α - AgI を常温で安定化させることができるようになってきている。熱処理を上手く行うことによって、高温安定相をガラスマトリックス中に析出・安定化させることが出来るという発見は、次の第7節に示すリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの作製にも生かされた。

7. リチウムイオン伝導ガラスの開発

第5節で取り上げた銀系ガラスの銀を周期表で同じ族の銅に置き換えても、同様に多くの新しいガラスを得ることができた。しかし実用性から考えて、リチウムイオン伝導性のガラスが欲しいということで、リチウムイオン伝導ガラスの探索に注力した。その一例を図1に示す^{16,17)}。図中の白丸がガラス（組成は70モル% $\text{Li}_2\text{S} \cdot 30$ モル% P_2S_5 ）の伝導度で、室温で約 10^{-4} S/cm の値を示している。このような高い Li^+ イオン伝導度を示すガラスの開発は非常に重要な意味を持つ。さらにこの図の中の黒丸は、熱処理によって結晶化させた「ガラスセラミックス（結晶化ガラス）」である。ガラスを結晶化させることで高温安定相が析出し、ガラスそのものより高い伝導度が得られたことになる。

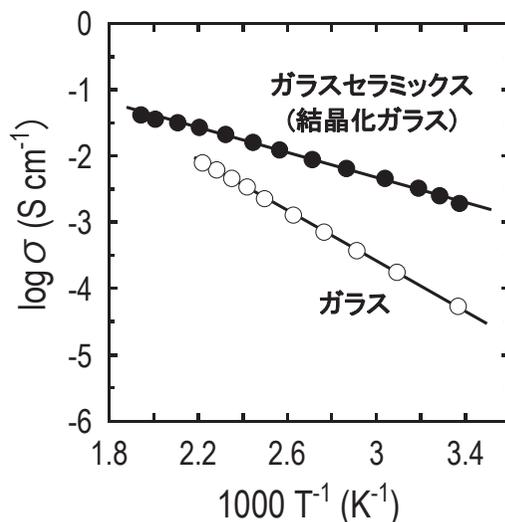


図1 70 $\text{Li}_2\text{S} \cdot 30 \text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成物の伝導度の温度依存性

第5節で、ガラスの方が結晶よりも高いイオン伝導性を示すことを述べた。図1はそれに反する結果である。一般論としてはガラスの方が結晶よりも高い伝導度を示すが、チャンピオンとなる値は、結晶によって与えられるというのが、より正確な説明といえる。いずれにしても、結晶化によって高いイオン伝導性が得られたというのは、一つの重要な「発見」である。なお、硫化物系のガラスは、初期には「超急冷法」で作製していたが、その後は「メカニカルミリング法」によっている¹⁶⁾。

このように高い Li^+ イオン伝導度を示す材料は、現在広く使われているリチウムイオン電池の有機電解液に代わる「固体電解質」として、「全固体リチウム二次電池」の実現をもたらす可能性があり、大きな期待が寄せられている^{17,18)}。有機電解液は「燃える」という危険があるのに対して、固体電解質は、燃えにくいという特徴がある。ここで我田引水を許していただきたい。大阪府立大学の林見敏さん（同准教授）や辰巳砂昌弘さん（前出）らは、リチウムイオン伝導ガラスやガラスセラミックスの開発、それらを固体電解質とする「全固体リチウ

ム二次電池」の作製において先駆的な貢献をしており、数百回充放電を繰り返しても、ほとんど劣化が見られない「全固体リチウム二次電池」を試作している。このようなLi⁺イオン伝導体を使った「全固体リチウム二次電池」をハイブリッド車や電気自動車用の電池に応用する研究が、国のプロジェクト研究としても進められており、林さんや辰巳砂さんらの研究成果が核となって、近い将来実用化されることを楽しみにしている。

なお、Li⁺イオン伝導ガラスの開発にあたっては、近藤繁雄博士（当時、松下電産）との出会いと共同研究¹⁹⁾が非常に貴重であった。記して深く謝意を表します。

文献

- 7) T. Minami, J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 232 (1977).
- 8) 桑野潤, 加藤正義, *エレクトロ・セラミクス*, 6, 57 (1975).
- 9) T. Minami, N. Machida, *Mat.Sci.Eng.*, B 13, 203 (1992).
- 10) 南 努, *金属学会報*, 31, 681 (1992).
- 11) T. Minami, *J.Non-Cryst. Solids*, 56, 15 (1983).
- 12) 南 努, *化学*, 38, 412 (1983).
- 13) A. M. Glass, M. E. Lines, K. Nassau, J. W. Shiever, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 249 (1977).
- 14) M. Tatsumisago, T. Minami, M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, C 97 (1981).
- 15) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma, T. Minami, *Nature*, 354, 217 (1991).
- 16) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, 17, 918 (2005).
- 17) T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 177, 2715 (2006).
- 18) 辰巳砂昌弘, 林晃敏, *セラミックス*, 49, 943 (2014).
- 19) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada, S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101, 1315 (1993).