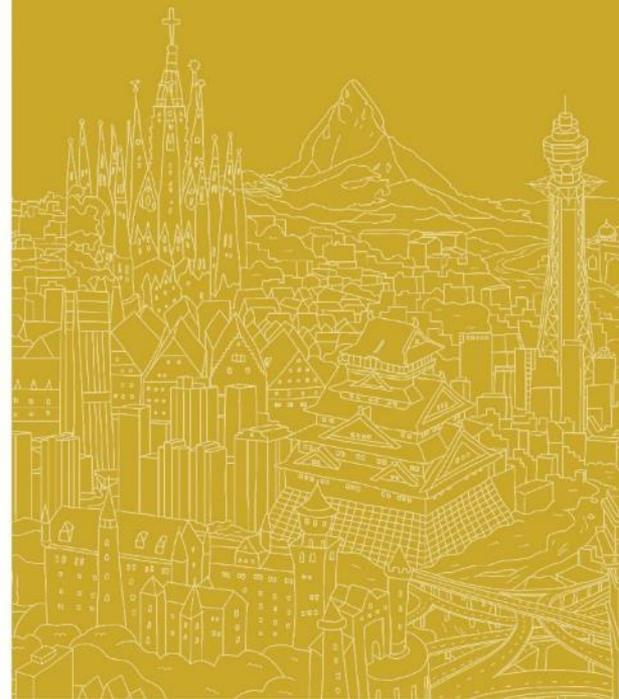


電気を通すガラスから全固体電池の開発へ

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

大阪公立大学
辰巳砂 昌弘

2024年9月5日（木）
電気学会電力・エネルギー部門大会
（電子・情報・システム部門大会）
特別講演



電気を通すガラスから全固体電池の開発へ

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

1. はじめに
2. 全固体電池の現状
3. ガラス系イオン伝導体の研究経過
4. 国プロでつなぐ全固体電池材料開発
5. おわりに

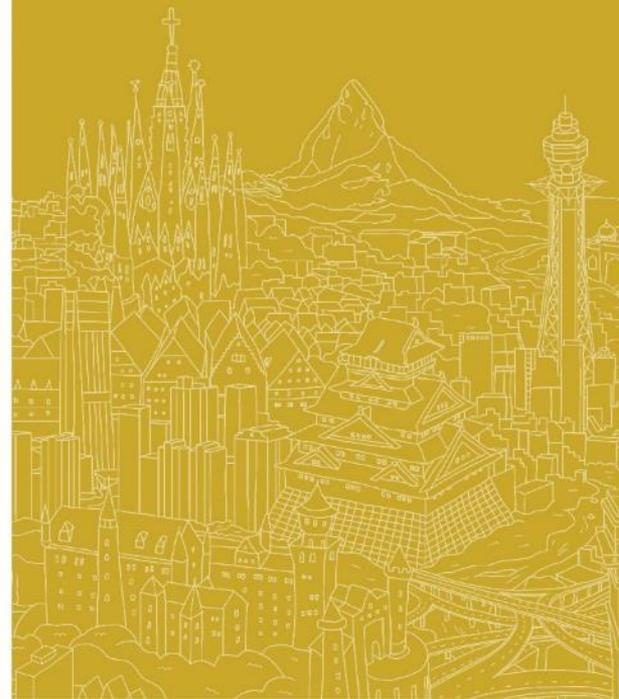




大阪公立大学
Osaka Metropolitan University

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

1. はじめに
2. 全固体電池の現状
3. ガラス系イオン伝導体の研究経過
4. 国プロでつなぐ全固体電池材料開発
5. おわりに



1.はじめに

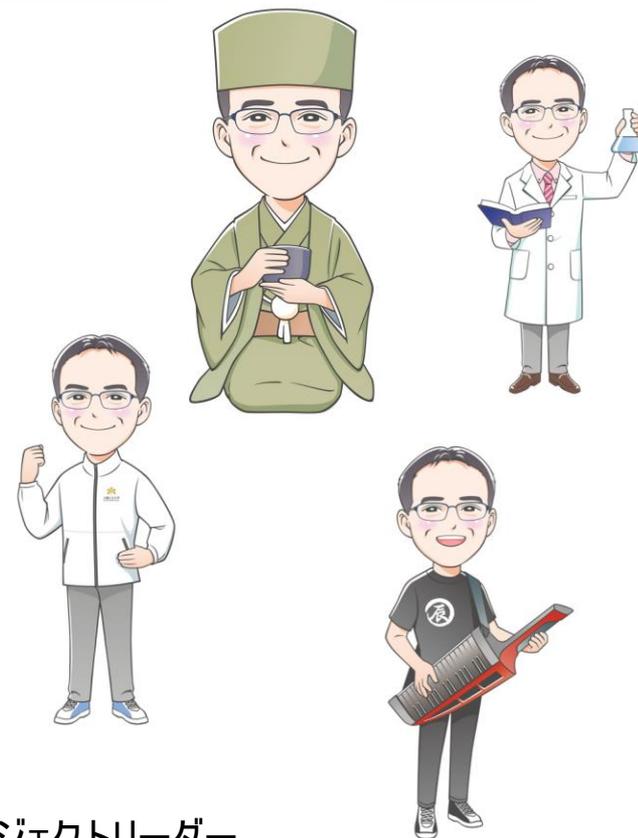
自己紹介

辰巳砂 昌弘 (たつみ さご まさひろ)
出身地：大阪府 箕面市

- 略歴
- 1980 大阪府立大学工学部助手(応用化学科)
 - 1996 工学部 教授
 - 2015 工学研究科長
 - 2019 大阪府立大学学長
 - 2022 大阪公立大学学長、現在に至る。

専門研究分野

無機材料化学、固体イオニクス、ガラス科学



全固体電池・固体電解質に関連した研究プロジェクト

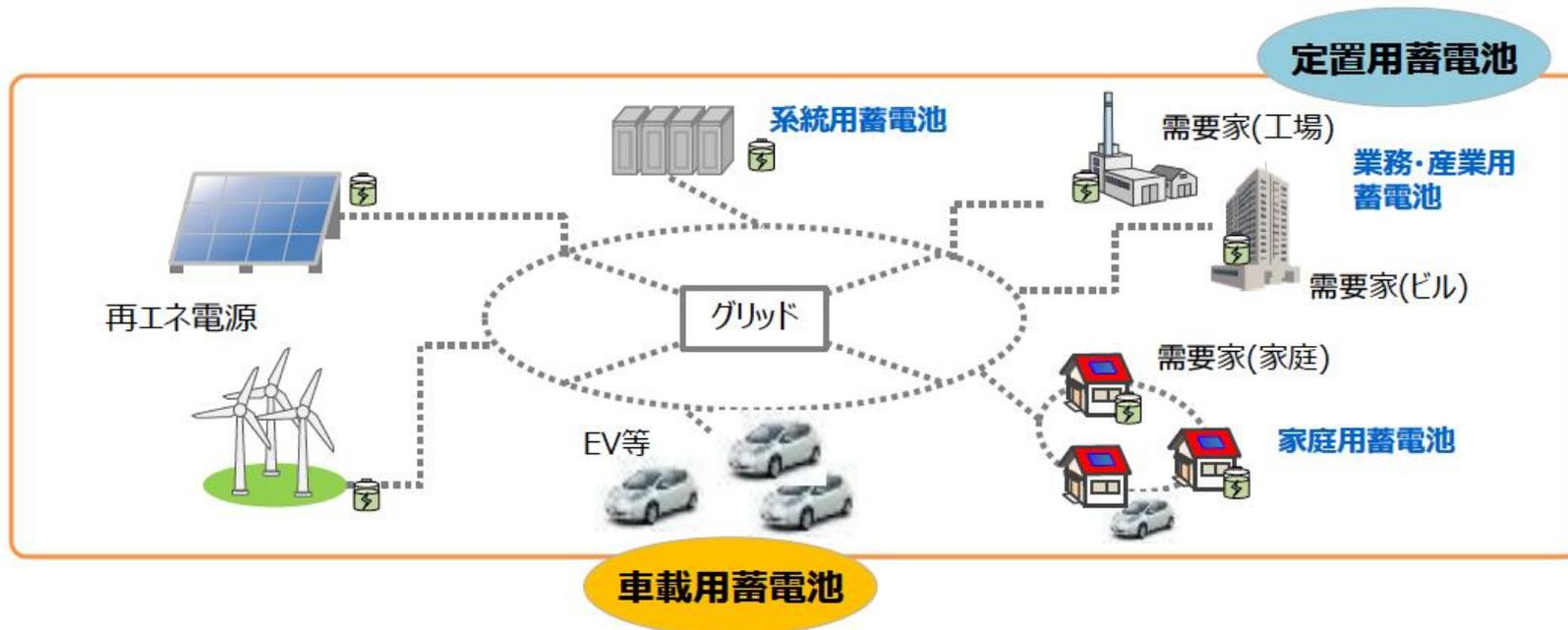
- 1996～2001 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業プロジェクトリーダー
- 2010～2013 JST-CREST プロジェクト代表者
- 2013～2023 JST-ALCA-SPRING次世代蓄電池特別加速プロジェクト チームリーダー
- 2018～2023 文科省科研費基盤研究S 研究代表者

受賞等 日本化学会学会賞、学術賞、進歩賞、日本セラミックス協会学術賞、進歩賞、論文賞、国際ガラス委員会ゴツタルディ賞、電気化学会功績賞、論文賞、文部科学大臣表彰科学技術賞、紺綬褒章、紫綬褒章 等

Smart Community実現に向けた蓄電池の重要性

蓄電池の重要性

- 蓄電池は2050年カーボンニュートラル実現のカギ。自動車等のモビリティの電動化においてバッテリーは最重要技術。
- また、再エネの主力電源化のためにも、電力の需給調整に活用する蓄電池の配置が不可欠。
- 5G通信基地局やデータセンター等の重要施設のバックアップ電源でもあり、各種IT機器にも用いられ、デジタル社会の基盤を支えるため不可欠なインフラの一つ。レジリエンス強化のためにも重要。
- 以上のように電化社会・デジタル社会において国民生活・経済活動が依拠する重要物資である。



Smart Community実現に向けた蓄電池の重要性

蓄電池市場の拡大

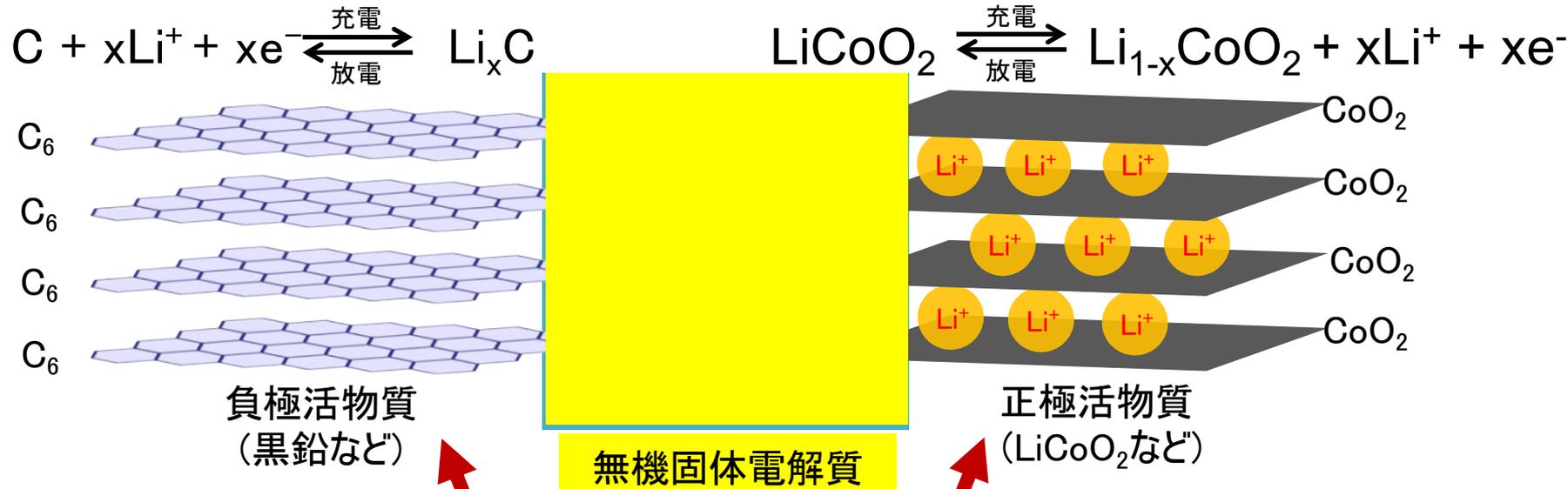
- 蓄電池市場は車載用、定置用ともに拡大する見通し。当面は、EV市場の拡大に伴い、車載用蓄電池市場が急拡大。足下では定置用は車載用の1/10程度の規模だが、2050年に向けて定置用蓄電池の市場も成長する見込み。

蓄電池の世界市場の推移



(出典) IRENA、企業ヒアリング等を元に、経済規模は、車載用パック（グローバル）の単価を、2019年2万円/kWh→2030年1万円/kWh→2050年0.7万円/kWhとして試算。
定置用は車載用の2倍の単価として試算。

リチウムイオン電池 (LIB) の構成



2019年
ノーベル賞受賞

吉野



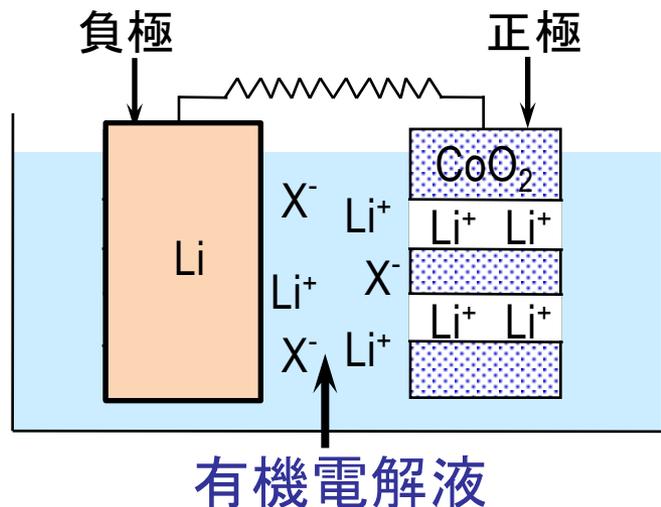
グッドイナッフ

ウィットインガム

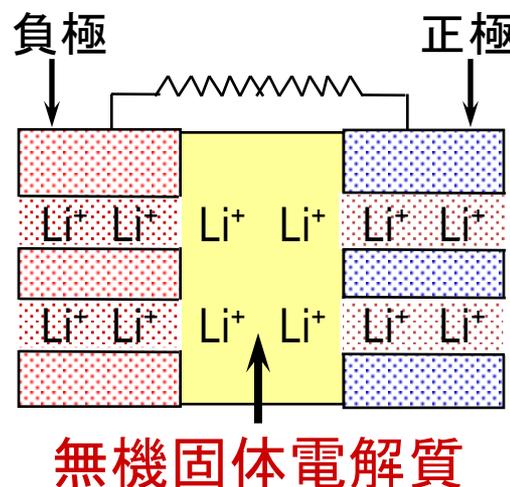
リチウムイオンが正極・負極活物質に挿入・脱離することによって充放電が行われる

有機電解液を無機固体電解質に置き換えた電池：全固体電池

リチウムイオン電池の全固体化



全固体化



全固体電池のメリット

★安全性・信頼性の飛躍的向上(難燃性、副反応低減)

★画期的高エネルギー密度化

積層型電池の構築(流動性なし)

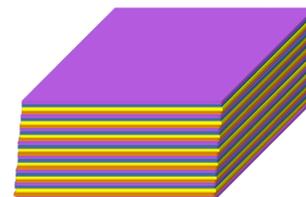
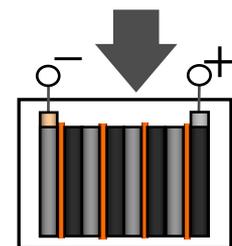
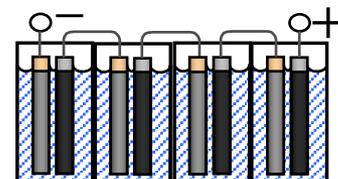
高電圧電池の構築(電解質の使い分け可)

高容量電極活物質の使用可能性

(他の革新的蓄電池技術導入可)

★画期的高出力化

(固体電解質の高イオン伝導性)

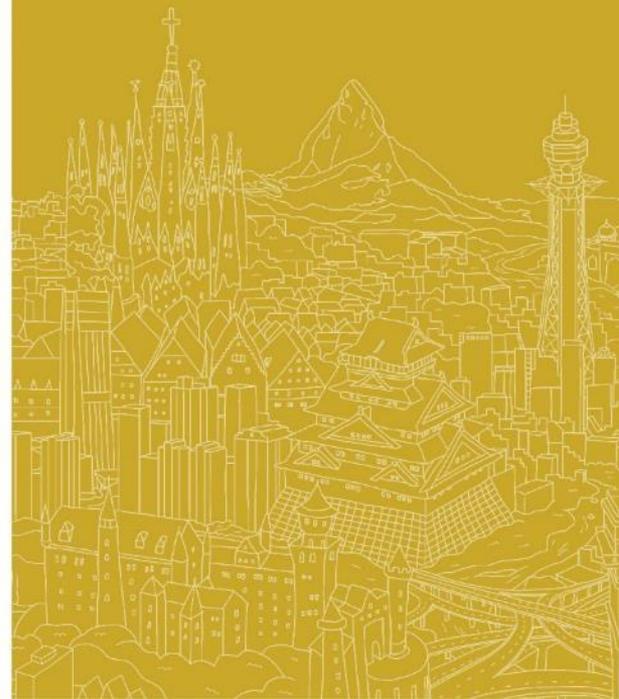


積層型全固体電池 7

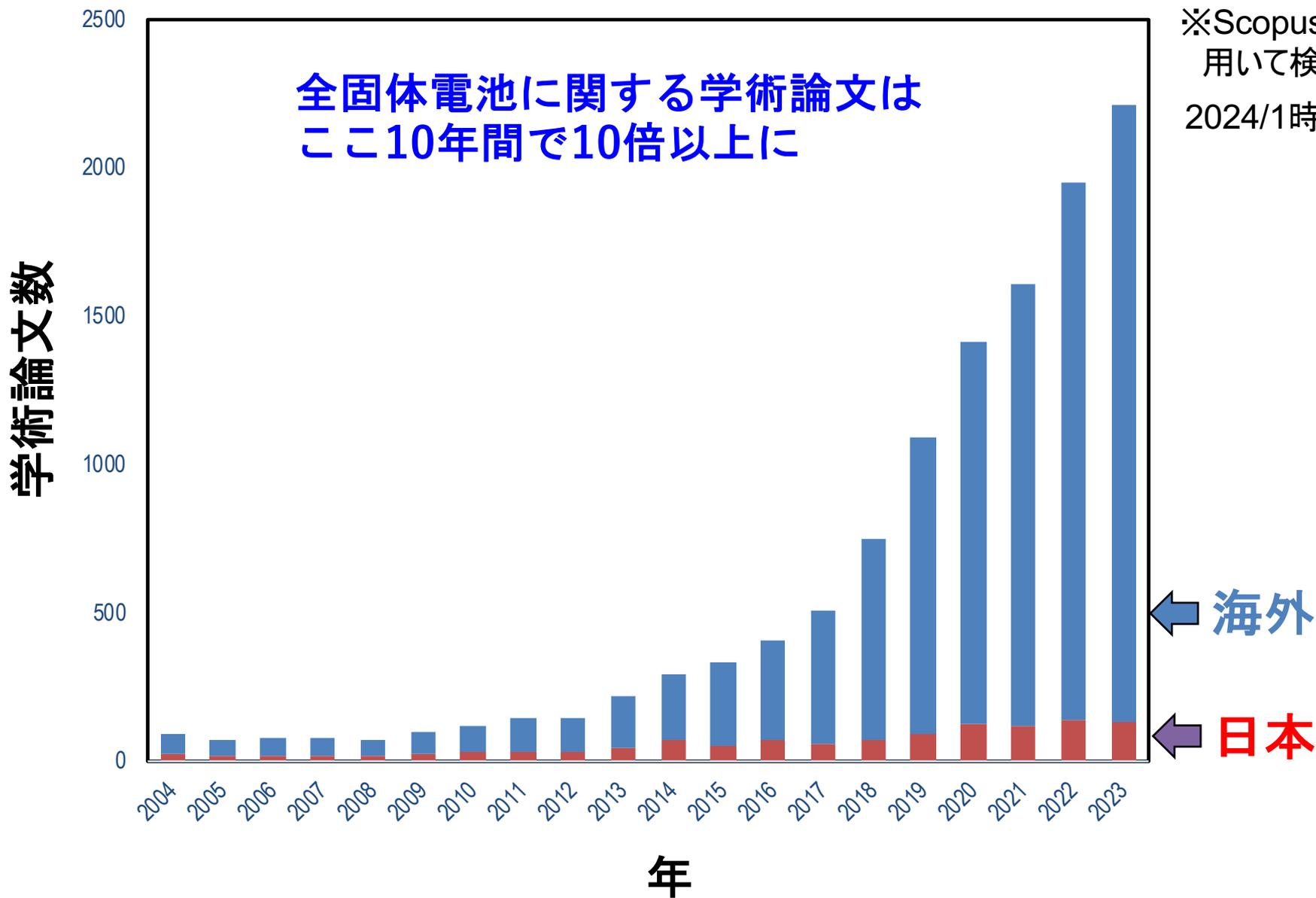


© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

1. はじめに
2. 全固体電池の現状
3. ガラス系イオン伝導体の研究経過
4. 国プロでつなぐ全固体電池材料開発
5. おわりに



固体電解質・全固体電池に関する英文論文数



硫化物型

全固体電池の現状

トヨタ自動車 車載用大型硫化物系全固体電池

(パナソニック)

全固体電池で駆動する電気自動車の実証に成功、車両走行データ取得フェーズ

<https://global.toyota.jp/newsroom/corporate/35971587.html>

<https://www.youtube.com/watch?v=syOegAKcL9A>

本田技研： 実証ラインでの生産技術の検証に着手

<https://www.honda.co.jp/future/all-solid-state-battery/>

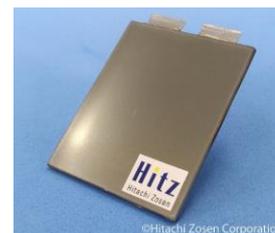
日産自動車： 2028年に全固体電池車（大型乗用車）を实用化目標

(ルノー、三菱自動車) <https://global.nissannews.com/ja-JP/releases/220408-01-j>

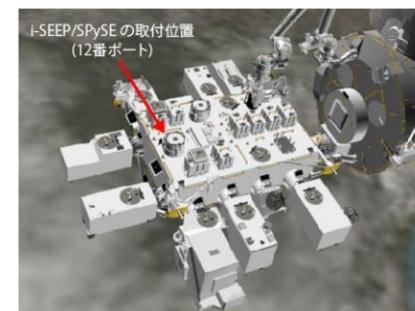
日立造船： 大型全固体電池を開発し宇宙ステーションで実証実験 (JAXAと共同開発)

https://www.jaxa.jp/press/2021/02/20210202-1_j.html

(JAXA、日立造船、プレスリリース 2021年2月2日)



65 × 52 × 2.7
mm



マクセル： 硫化物型固体電解質を用いた全固体コイン(ボタン)電池を開発

https://biz.maxell.com/ja/rechargeable_batteries/allsolidstate.html

2035年頃には2兆円規模の市場形成予測も

<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/detail.html?cid=18077> (富士経済)

2020年8月



世界初、ナンバー取得
2020年8月、ナンバーを取得し試験走行



コイン形全固体電池(サンプル)

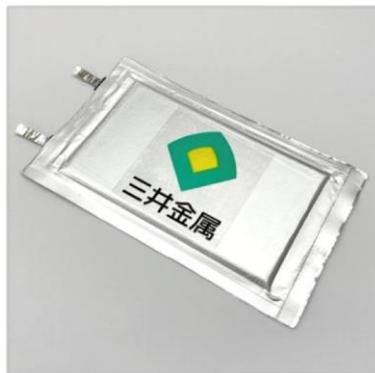
固体電解質のサプライヤー

全固体電池の実用化が現実的に！

三井金属鉱業：(アルジロナイト型)硫化物系固体電解質の量産技術の開発

生産設備：「A-SOLiD」2020年12月完工(埼玉県上尾市)

年産：数十トンも可



三井金属HP プレスリリース

[https://www.mitsui-](https://www.mitsui-kinzoku.com/LinkClick.aspx?fileticket=0xTgG9Ssw)

[kinzoku.com/LinkClick.aspx?fileticket=0xTgG9Ssw](https://www.mitsui-kinzoku.com/LinkClick.aspx?fileticket=0xTgG9Ssw)
[hl%3d&tabid=100&mid=826&TabModule844=1](https://www.mitsui-kinzoku.com/LinkClick.aspx?fileticket=0xTgG9Ssw)

出光興産：Li-P-S型固体電解質

次世代電池向け固体電解質の商業生産に向けた実証設備の稼働開始



Idemitsu HP プレスリリース

https://www.idemitsu.com/jp/news/2021/211105_2.html 2021年11月5日

全固体電池の現状

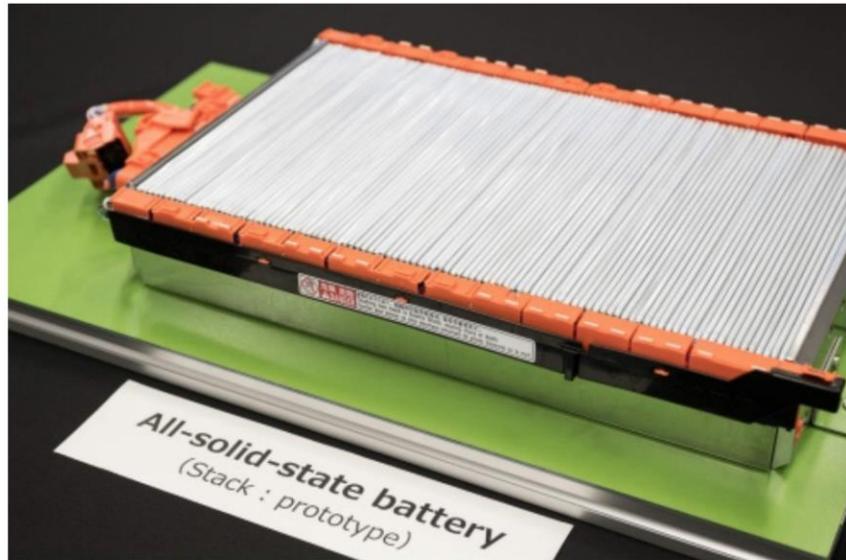
トヨタ自動車

車載用大型硫化物系全固体電池

2023年06月13日

電動化技術 - バッテリーEV革新技術

●全固体電池：液系リチウムイオン電池の限界を超える性能を実現できる可能性のある次々世代電池として開発を進めている。これまではHEV（ハイブリッド車）にまず搭載して実用化するとしてきたが、課題だった電池の耐久性を克服する技術的ブレークスルーを見いだしたためEV用として2027～28年の実用化を目指す。パフォーマンス版電池に比べて航続距離20%向上、急速充電は10分以下（SOC=10-80%）を目指す。将来的には航続距離50%向上を目指す。



全固体電池の試作品

(写真：トヨタ自動車)

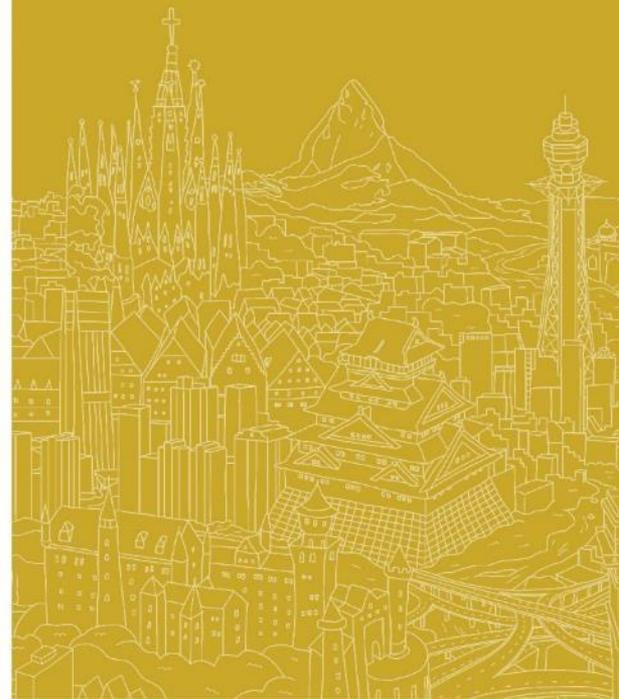
[画像のクリックで拡大表示]



大阪公立大学
Osaka Metropolitan University

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

1. はじめに
2. 全固体電池の現状
3. ガラス系イオン伝導体の研究経過
4. 国プロでつなぐ全固体電池材料開発
5. おわりに



過去40年

全固体電池関連の研究経過と世界の動向

1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020

酸化物系ガラス電解質

大阪府大
南, 辰巳砂

硫化物系固体電解質と硫化物型全固体リチウム電池

大阪府大

林

MM

ガラス

セラ

ブレークスルー

作田

神戸大

菅野

大子

オリ

東工大

NIMS

酸化物

LGPS

LGPS

ハロゲン

リチウムイオン伝導
ガラス作製

LiNbO_3 , Li_4SiO_4 ,
 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$

共同研究

近藤, 高田

松下電池工業

$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$

住友電工
出光

国内大学



国内企業

トヨタ自動車

国プロ(辰巳砂)

MEXT

特定領域

JSPS

未来開拓

JST

CREST

外国大学
外国企業

過去40年

全固体電池関連の研究経過と世界の動向

1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020

酸化物系ガラス電解質

大阪府大
南, 辰巳砂

硫化物系固体電解質と硫化物型全固体リチウム電池

大阪府大

林

MM

ガラス
セラ

ブレークスルー

作田

神戸大

オリ

東工大

NIMS

酸化物

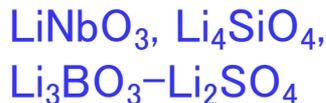
コート

LGPS

LGPS

ハロゲン

リチウムイオン伝導
ガラス作製



共同研究

近藤, 高田

松下電池工業



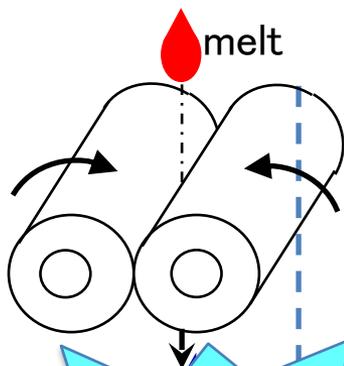
住友電

国内大学

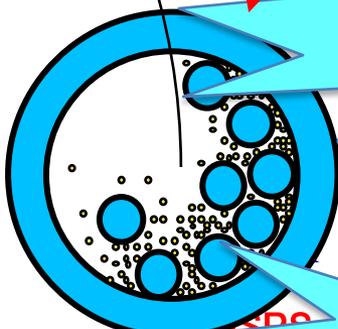


SOLiD-EV

国内企業



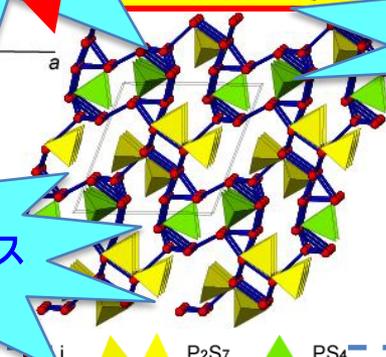
高イオン伝導ガラスの
設計指針を示す



硫化物系ガラス電解質の
メカケミカル合成に成功

MEXT

高イオン伝導性ガラス
セラミックスの創製

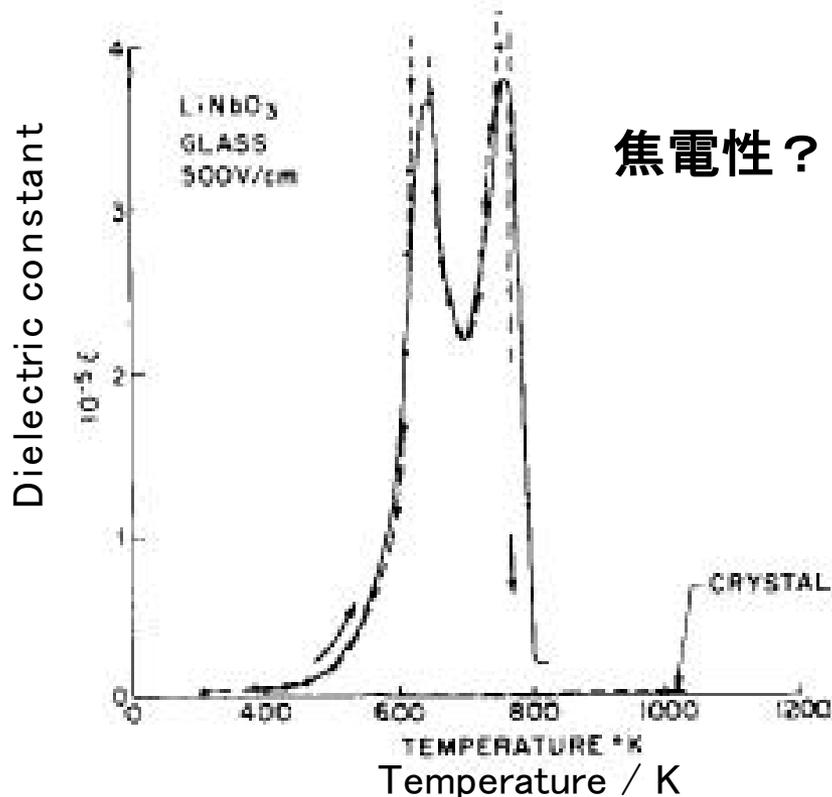


硫化物系固体電解質の
液相プロセスを提案

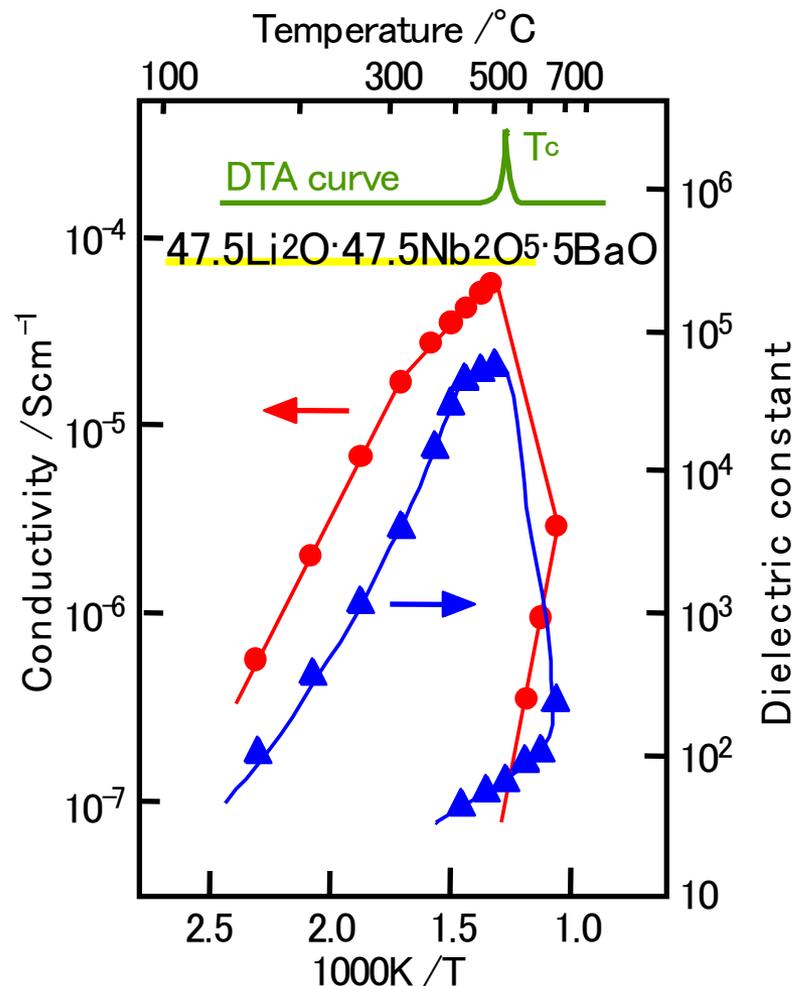
外国大学
外国企業

リチウムイオン伝導性ガラスの研究を始めるきっかけ

1977年米国ベル研究所から
融液超急冷による LiNbO_3 のガラス化報告



A.M.Glass et al., *Appl. Phys. Lett.*(1977).



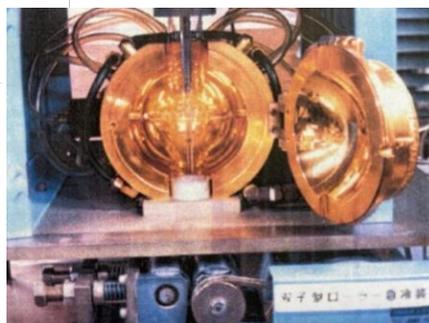
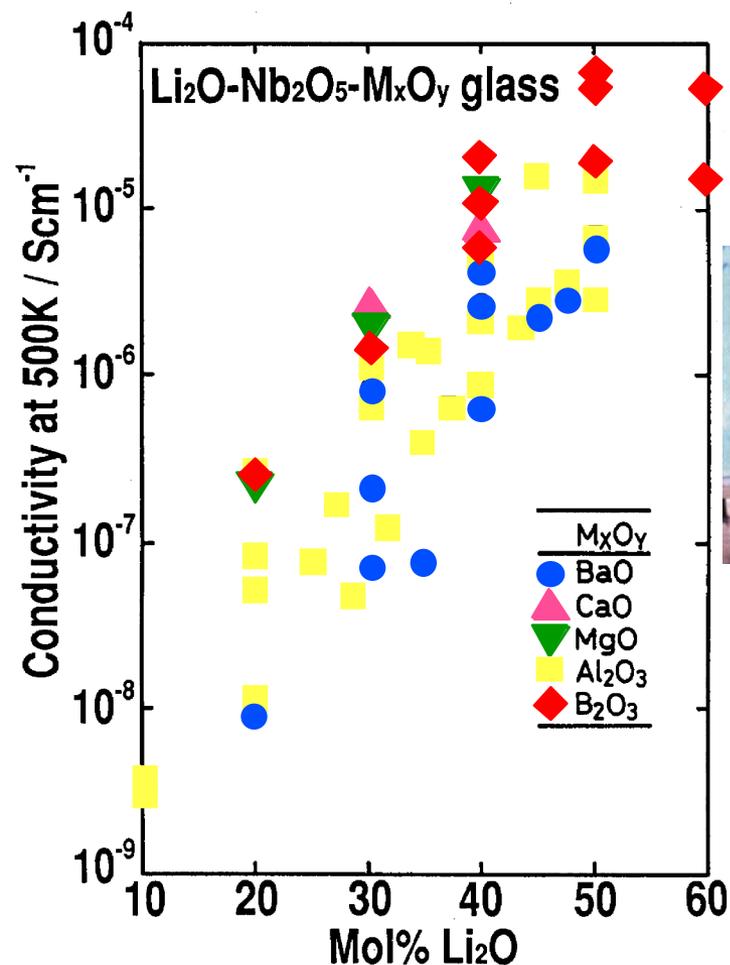
➡ 高いリチウムイオン
伝導性の出現

Tatsumisago et al., *J. Am. Ceram. Soc.*(1982).

高リチウムイオン伝導性酸化物ガラスの作製

Li₂O-Nb₂O₅-M_xO_y系超急冷ガラスの導電率の組成依存性

Li⁺イオン濃度の極端に高いガラスの作製

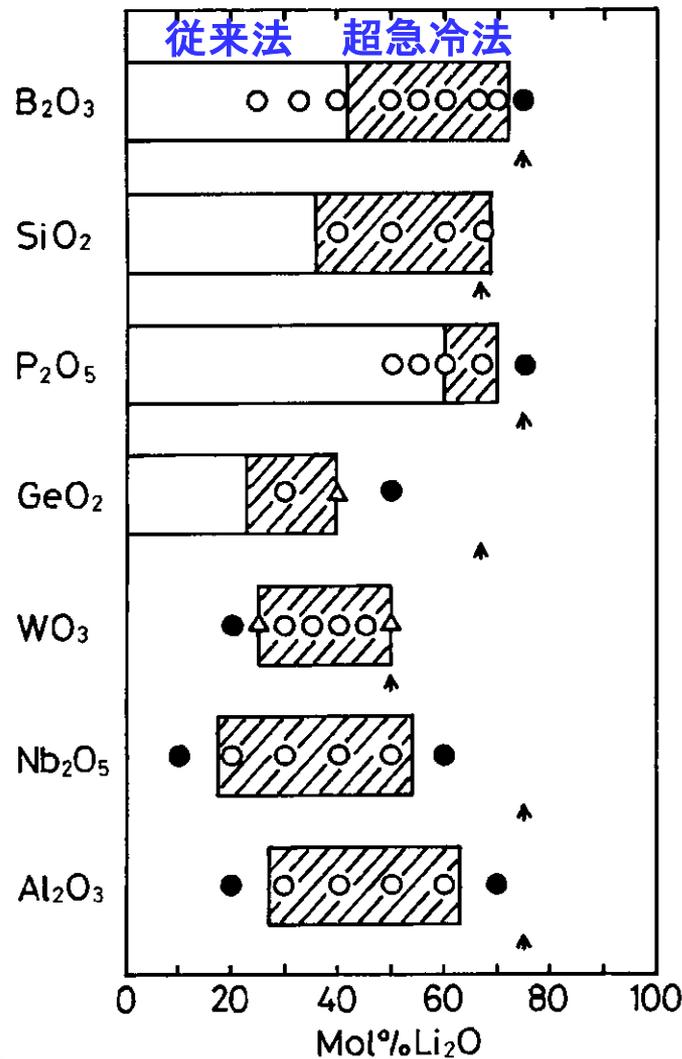


赤外線集光加熱炉と双ローラーを組み合わせた融液超急冷装置

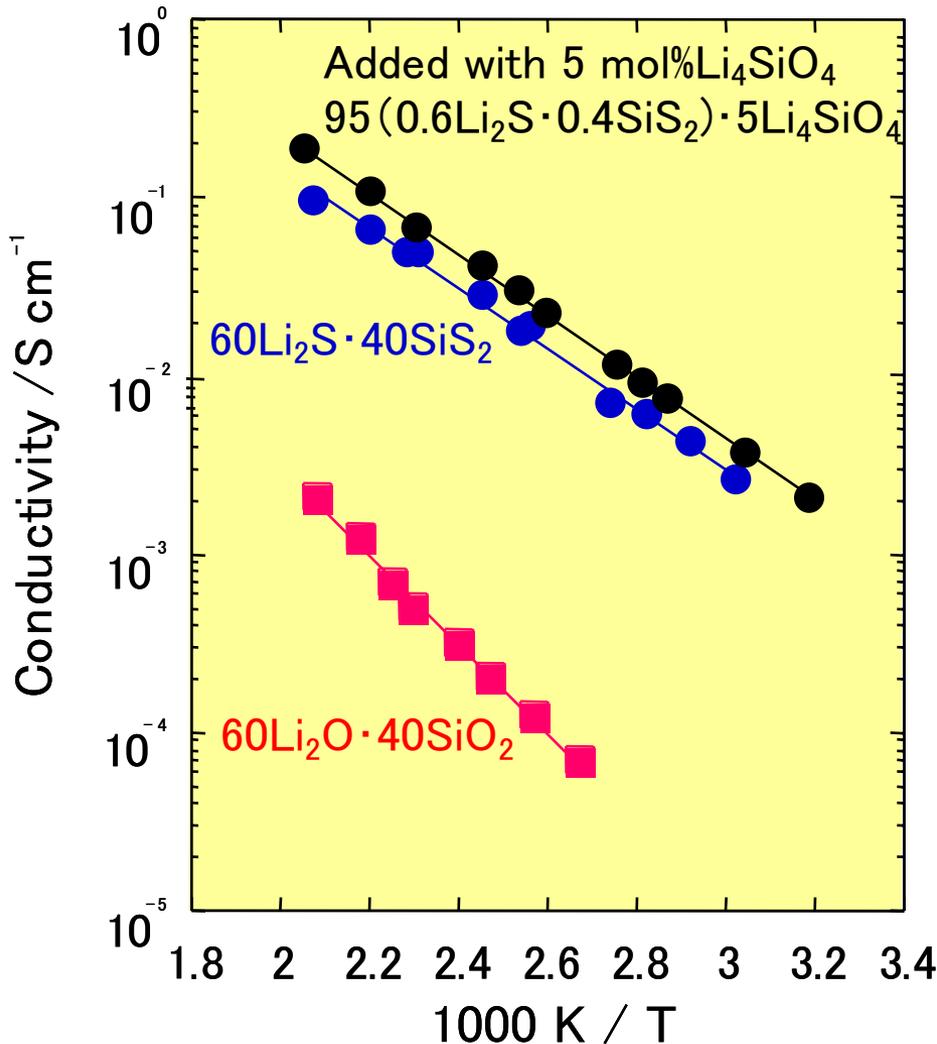
Tatsumisago et al., *J. Am. Ceram. Soc.*(1981).

ガラスのイオン伝導度はキャリアであるリチウムイオンの濃度に最も大きく支配される

ガラス生成組成域



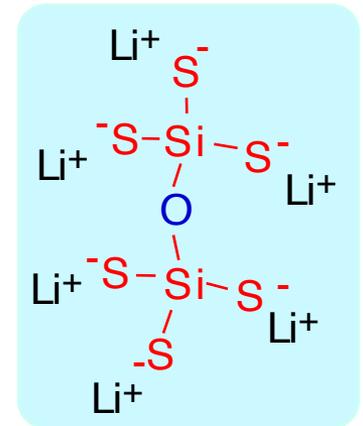
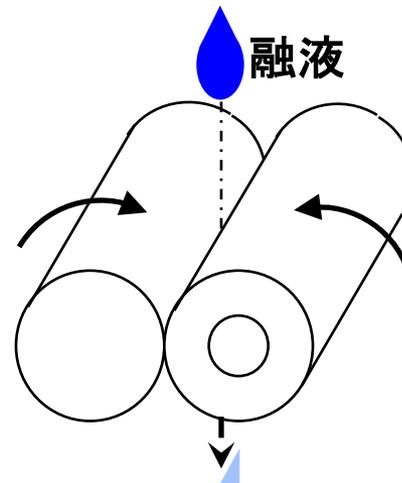
酸化物ガラスから硫化物ガラスへ



ガラスにおける高リチウムイオン伝導性の発現

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

- ・キャリアイオン濃度を高める
- ・分極率の高いアニオンを用いる



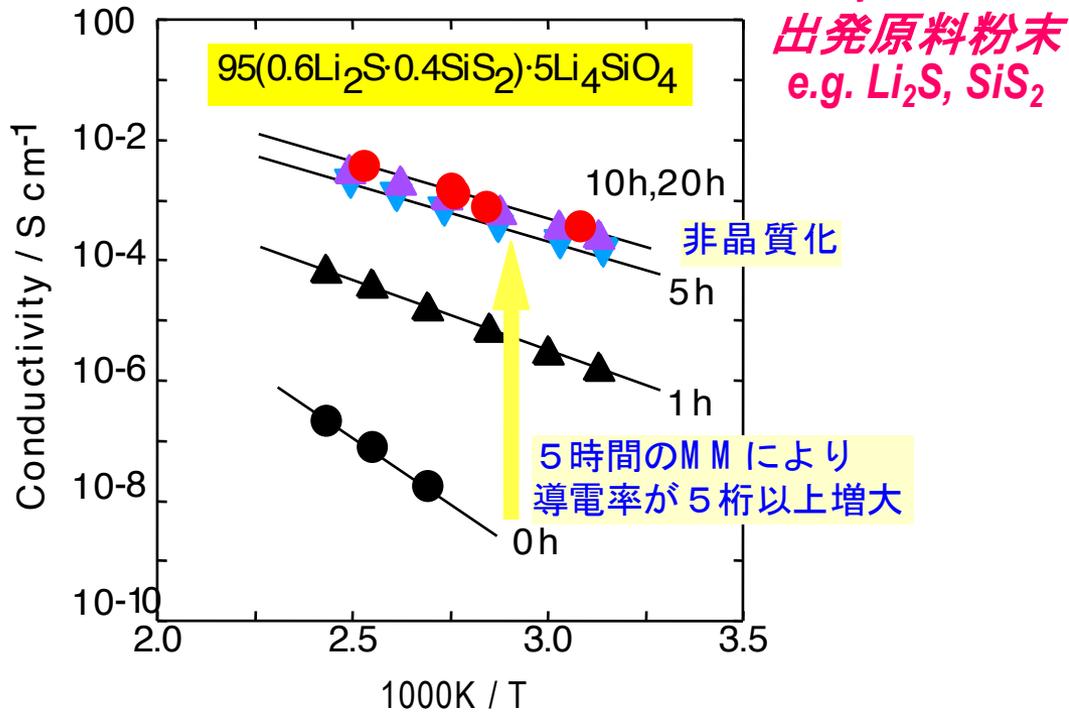
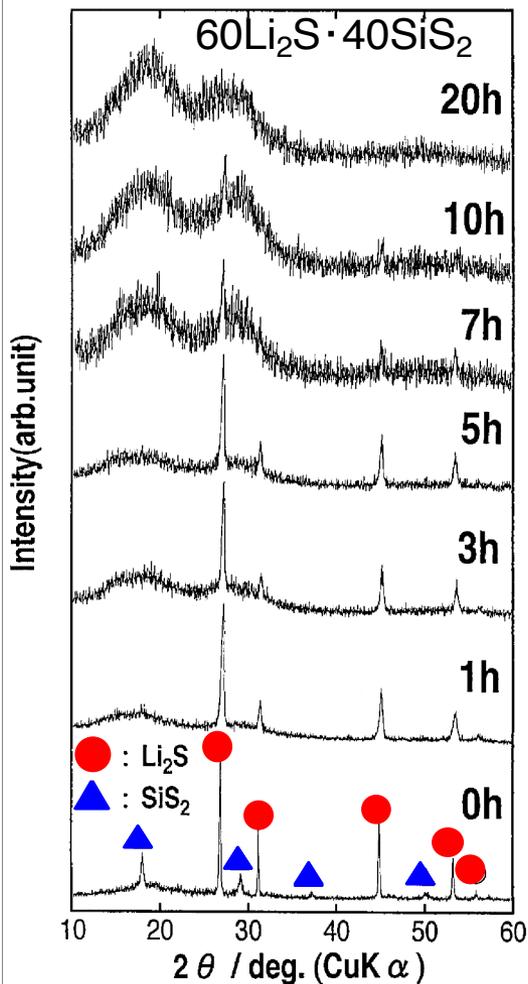
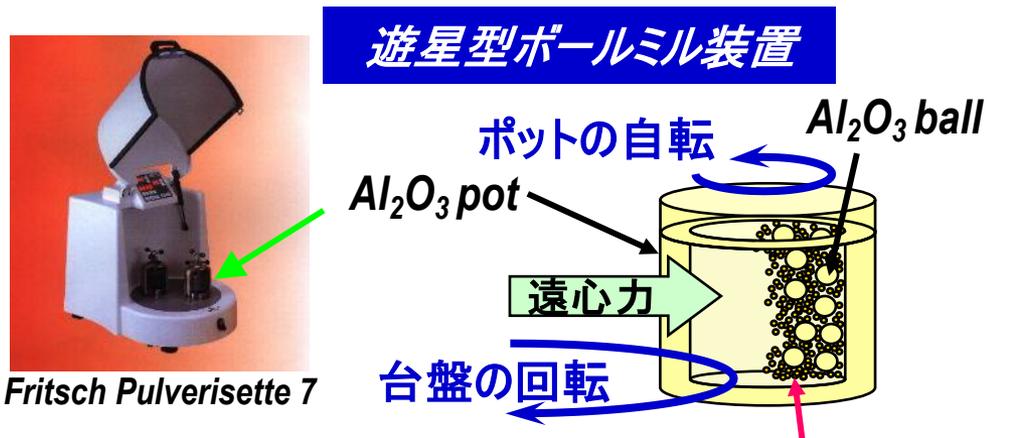
双ローラー超急冷
 (冷却速度: $10^5 \sim 10^6 \text{ Ks}^{-1}$)

M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada and S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101 [11] 1315-1317 (1993).
 A. Hayashi, et al, *J. Electrochem. Soc.*, (1999).
 M. Tatsumisago et al., *J. Non-Cryst. Solids* (2000).

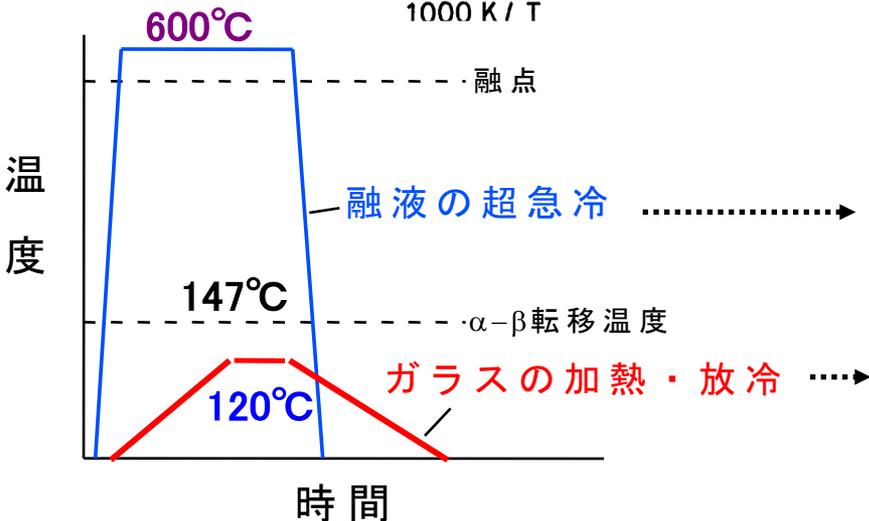
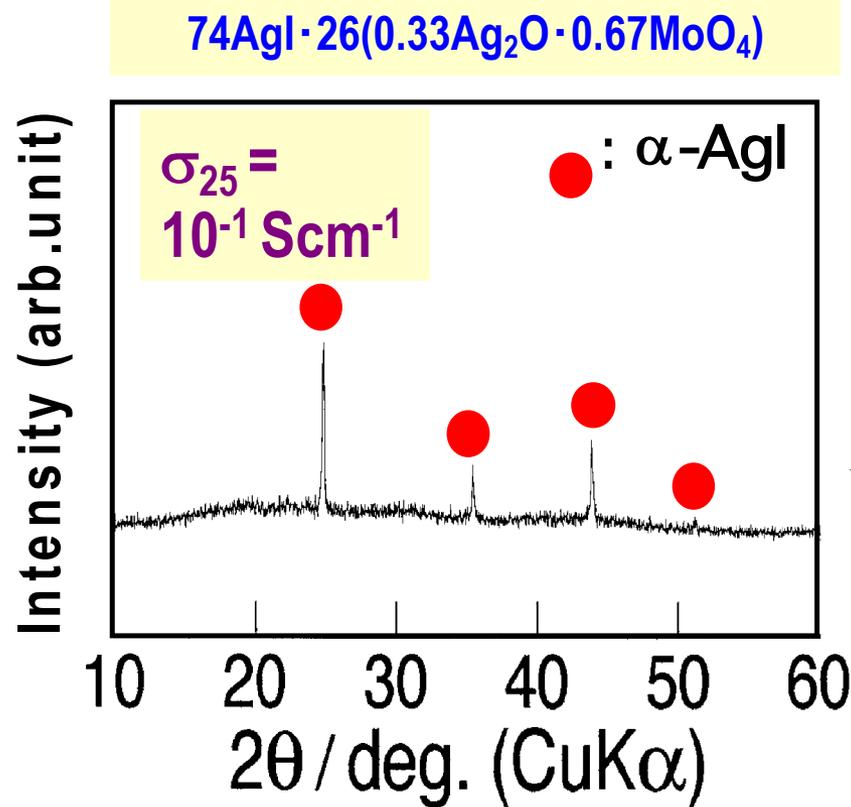
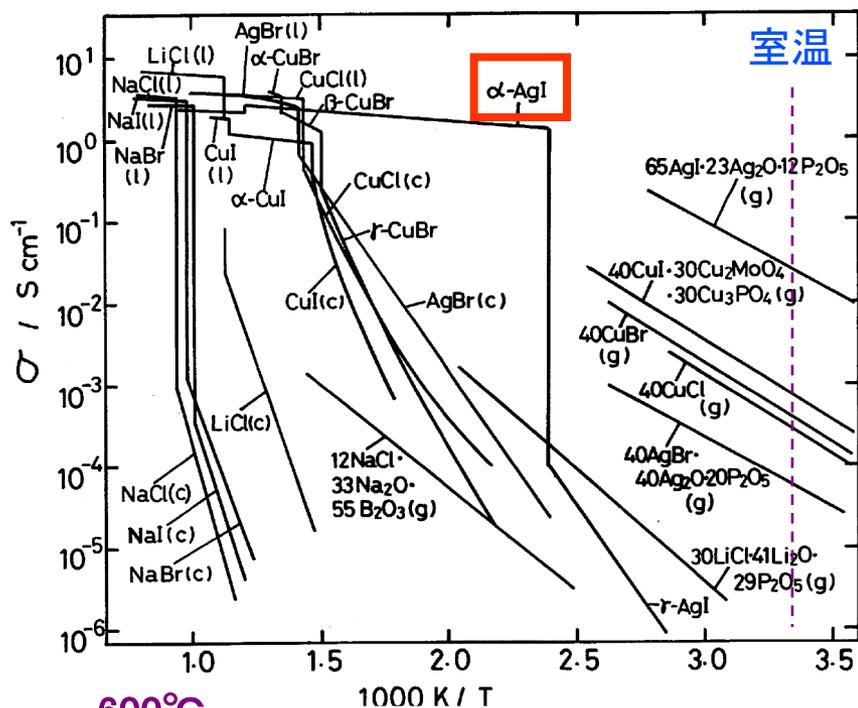
高イオン伝導ガラスのメカノケミカル合成

メカノケミカル合成

- 室温合成
- プロセス上有利
- 微粒子生成
- 全固体電池の構築に有利



ガラスの結晶化による超イオン伝導結晶 α -AgI の常温安定化



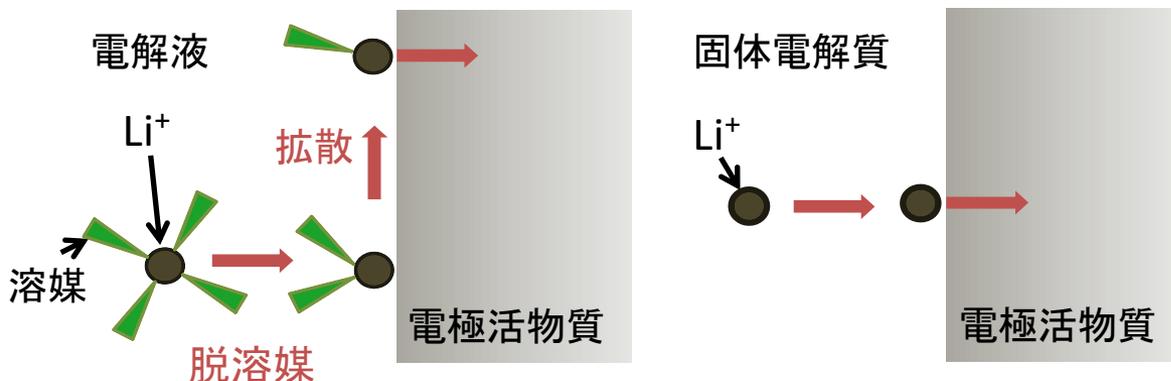
融液の超急冷による α -AgI の常温安定化に成功
Tatsumisago et al., *Nature* (1991).

ガラスの加熱による α -AgI の常温安定化に成功
Tatsumisago et al., *Chem. Lett.* (2001).

無機ガラス系固体電解質のメリット

無機固体電解質材料のメリット

- ★ シングルイオン伝導 = 広い電位窓
- ★ 電極反応がシンプル
- ★ 活物質との反応性低い



ガラス系固体電解質材料のメリット

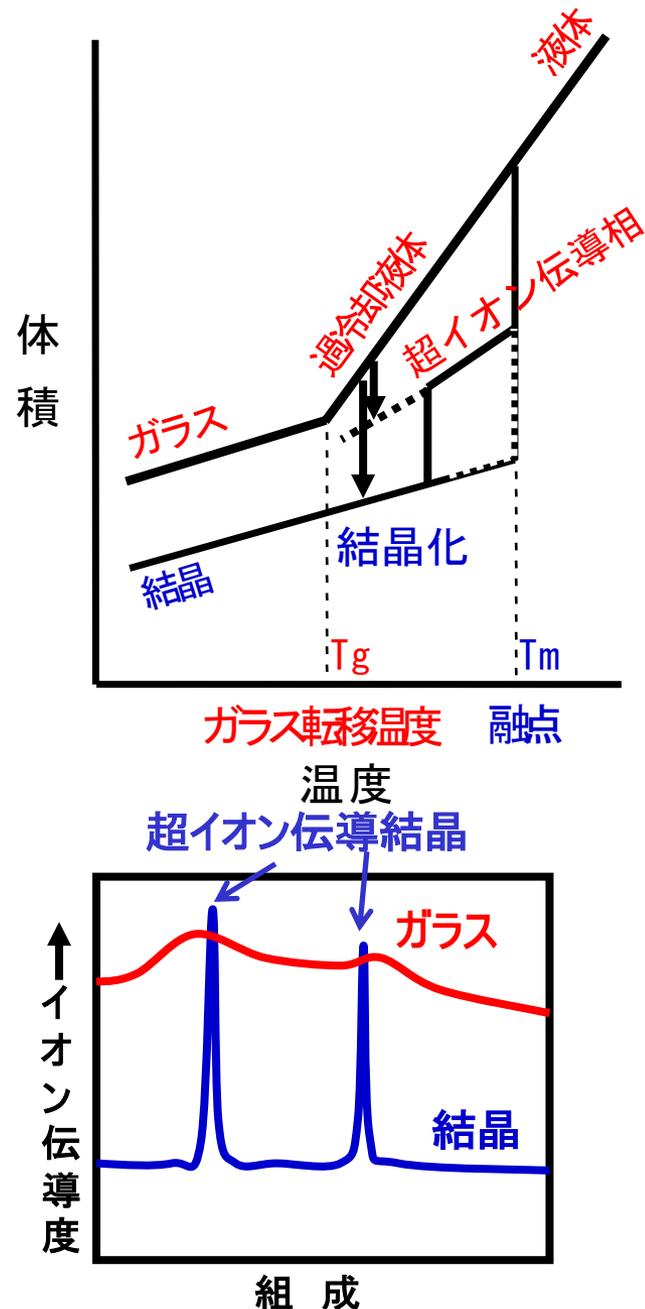
- 😊 組成選択の自由度が大きい
- 😊 超イオン伝導結晶の析出が容易

硫化物系

- 😊 電解液並みの高いイオン伝導性
- 😊 粒界抵抗の低減が容易
- 😞 大気安定性に劣る

酸化物系

- 😊 大気安定性に優れる
- 😞 粒界抵抗の低減が困難



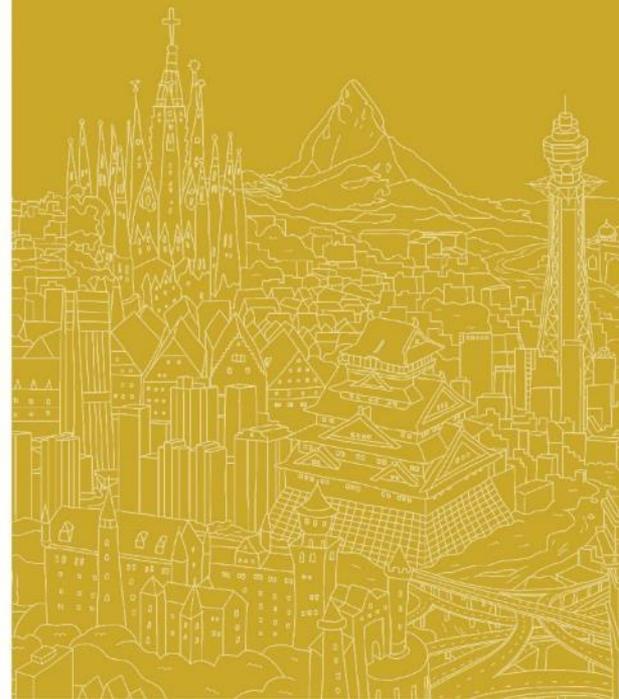
リチウムイオン伝導性無機固体電解質材料

Composition	σ at RT (S cm ⁻¹)	Classification	Researchers
Li _{9.54} Si _{1.74} P _{1.44} S _{11.7} Cl _{0.3}	2.5 x 10 ⁻²	crystal	Kanno, TOYOTA, 2016
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ (LGPS)	1.2 x 10 ⁻²	crystal	Kanno, TOYOTA, 2011
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.2 x 10 ⁻³	crystal	Kanno, 2001
Li ₆ PS ₅ Cl	1.3 x 10 ⁻³	crystal (argyrodite)	Boulineau, 2012
30Li ₂ S · 26B ₂ S ₃ · 44LiI	1.7 x 10 ⁻³	glass	Wada, 1983
50Li ₂ S · 17P ₂ S ₅ · 33LiBH ₄	1.6 x 10 ⁻³	glass	Hayashi, Tatsumisago, 2013
63Li ₂ S · 36SiS ₂ · 1Li ₃ PO ₄	1.5 x 10 ⁻³	glass	Takada, Kondo 1992
57Li ₂ S · 38SiS ₂ · 5Li ₄ SiO ₄	2.0 x 10 ⁻³	glass	Tatsumisago, Minami, 1995
70Li ₂ S · 30P ₂ S ₅	1.6 x 10 ⁻⁴	glass	Kennedy, 1990
Li _{3.25} P _{0.95} S ₄	1.3 x 10 ⁻³	glass-ceramic	Hayashi, Tatsumisago, 2003
Li ₇ P ₃ S ₁₁	1.7 x 10 ⁻²	glass-ceramic	Hayashi, Tatsumisago, 2005 IDEMITSU, 2010
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	3.0 x 10 ⁻⁴	crystal (garnet)	Murugan, 2007
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	7.0 x 10 ⁻⁴	crystal (NASICON)	Aono, Imanaka, Adachi, 1990
Li _{0.34} La _{0.51} TiO _{2.94}	1.4 x 10 ⁻³	crystal (perovskite)	Inaguma, Ito, 1994
Li _{2.9} PO _{3.3} N _{0.46} (LIPON)	3.3 x 10 ⁻⁶	amorphous (thin film)	Yu, 1997
44Li ₂ O · 26B ₂ O ₃ · 30LiCl	2.0 x 10 ⁻⁶	glass	Tatsumisago, Angell, 1992
50Li ₄ SiO ₄ · 50Li ₂ BO ₃	4.0 x 10 ⁻⁶	glass	Tatsumisago, Minami, 1987
90Li ₃ BO ₃ · 10Li ₂ SO ₄	1.0 x 10 ⁻⁵	glass-ceramic	Tatsumisago, Hayashi, 2014
Li _{1.07} Al _{0.69} Ti _{1.46} (PO ₄) ₃	1.3 x 10 ⁻³	glass-ceramic	Fu, 1997



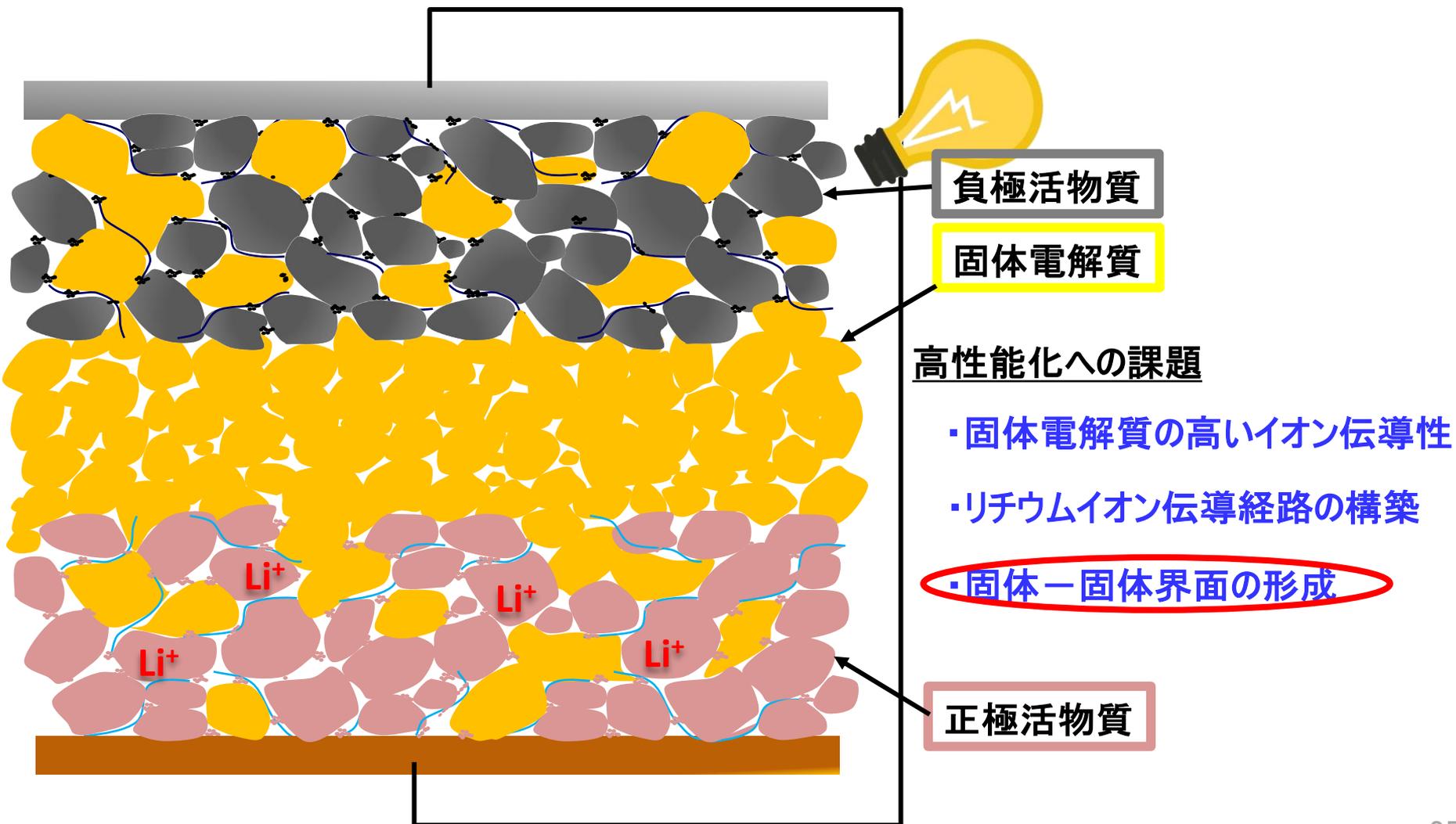
© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

1. はじめに
2. 全固体電池の現状
3. ガラス系イオン伝導体の研究経過
4. 国プロでつなぐ全固体電池材料開発
5. おわりに



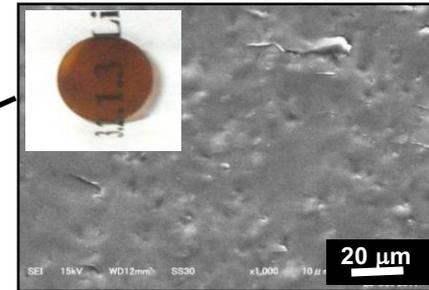
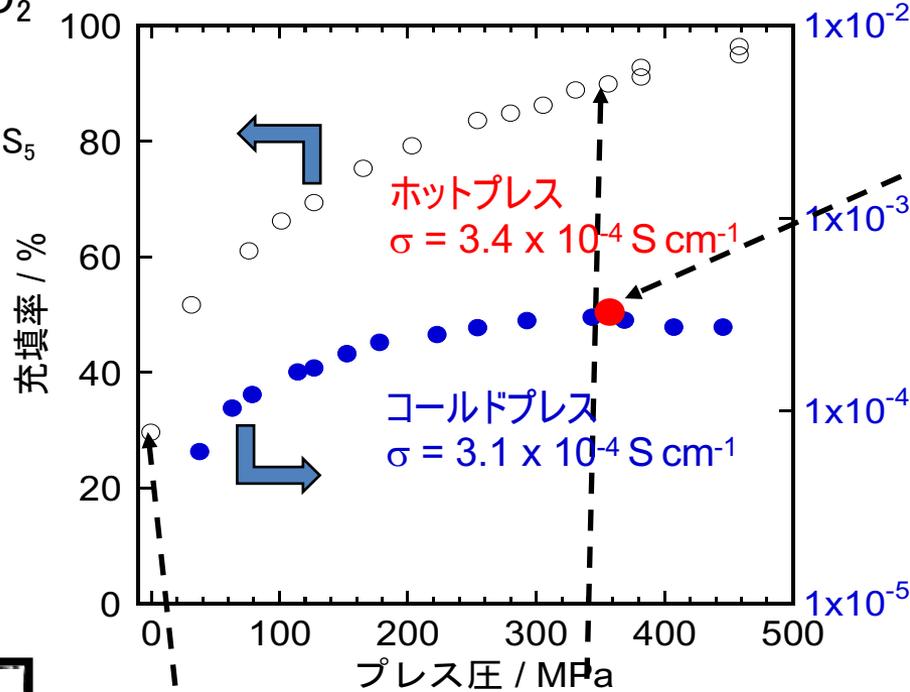
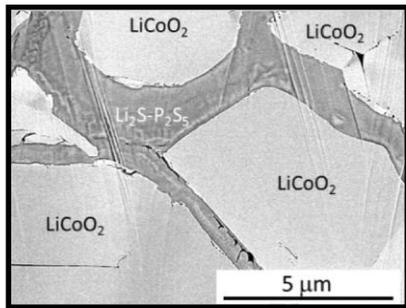
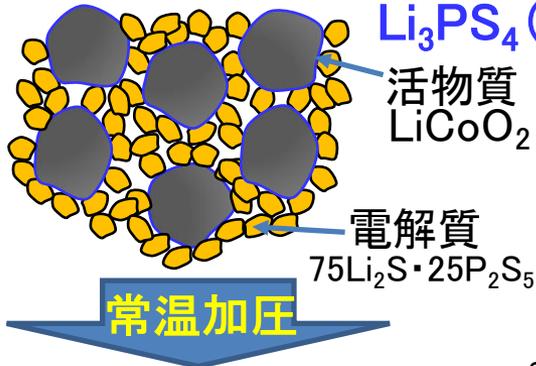
全固体電池の高性能化への課題

固体-固体界面構築 イオン伝導経路形成



常温加圧焼結現象を示す硫化物系固体電解質材料

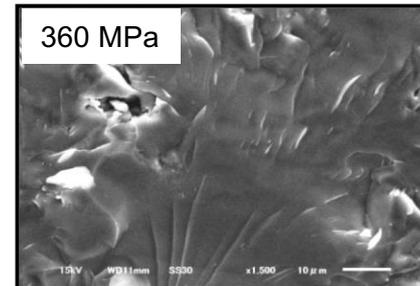
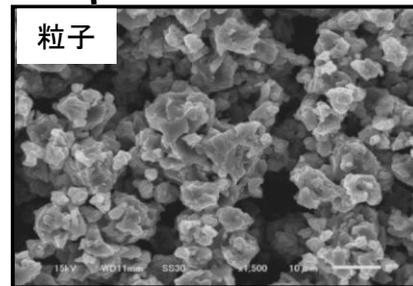
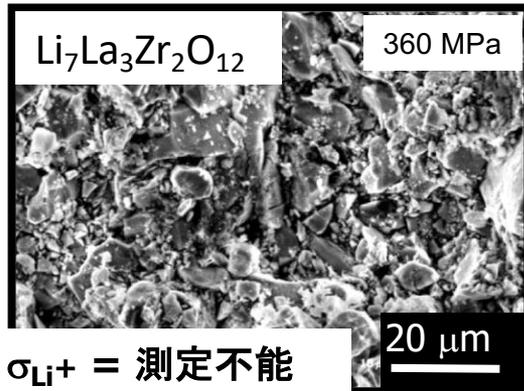
Li₃PS₄ (75Li₂S·25P₂S₅) ガラス粉末のプレス圧とペレット充填率



ホットプレスペレット

コールドプレスによっても十分に緻密化し、ホットプレスと同等の導電率を有するペレットが得られる

酸化物電解質



・粒子が破碎することなく結合することで緻密化
⇒加圧によって常温で焼結している
(常温加圧焼結)

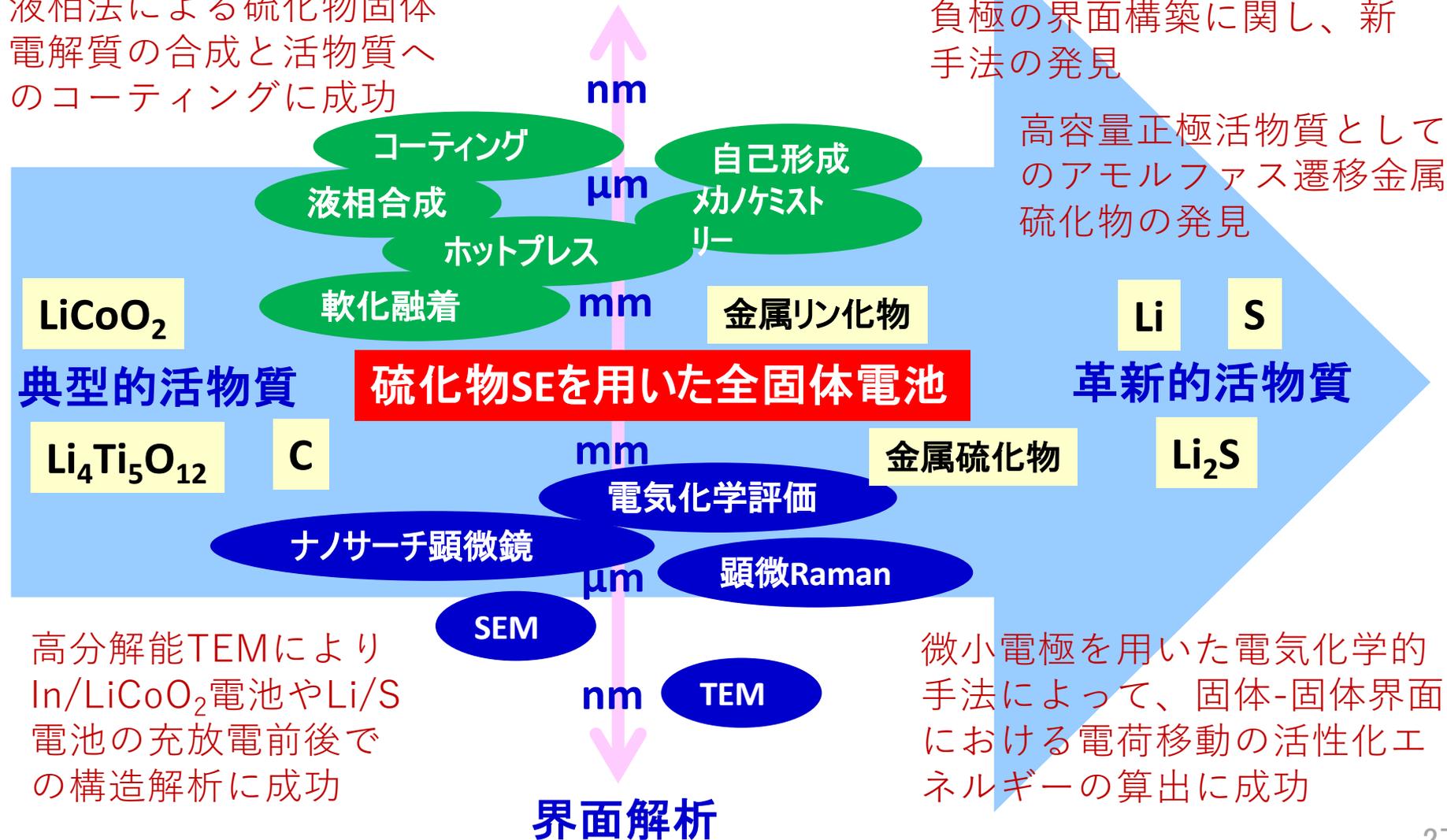
JST-CREST 「固体界面を制御した全固体二次電池の創製」

2010～2013

主な研究成果

液相法による硫化物固体電解質の合成と活物質へのコーティングに成功

界面構築



硫化物系固体電解質と硫黄系正極および金属リチウム負極の界面構築に関し、新手法の発見

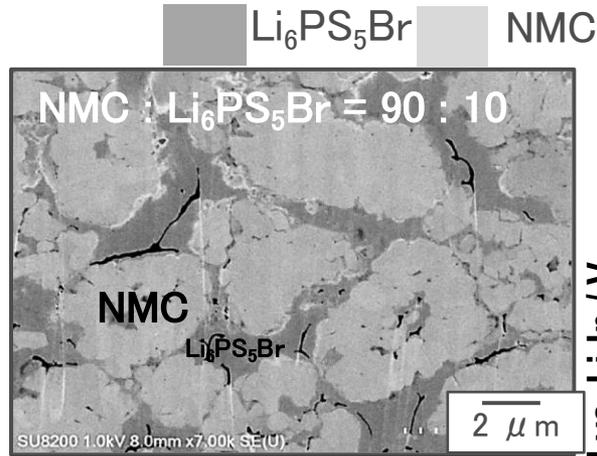
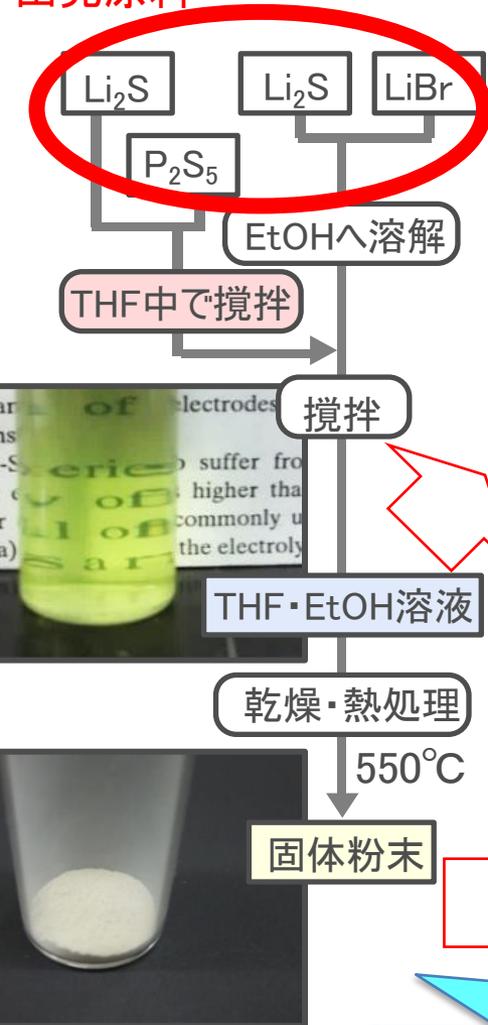
高容量正極活物質としてのアモルファス遷移金属硫化物の発見

高分解能TEMによりIn/LiCoO₂電池やLi/S電池の充放電前後での構造解析に成功

微小電極を用いた電気化学的手法によって、固体-固体界面における電荷移動の活性化エネルギーの算出に成功

液相法を用いた高イオン伝導性電解質の作製と界面形成(大阪府大)

出発原料



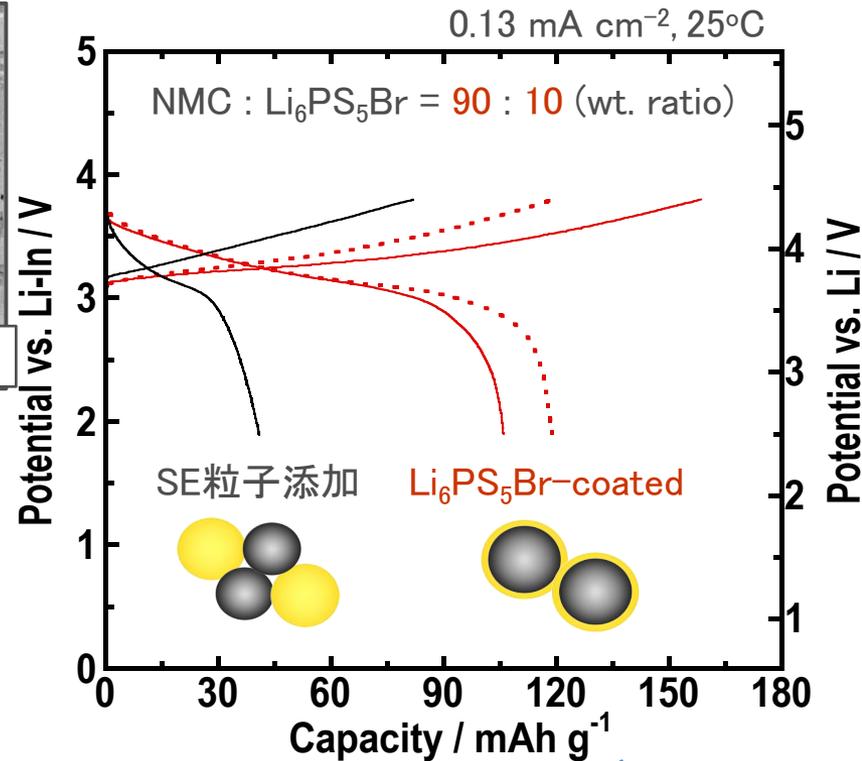
Li₆PS₅Br-coated NMC
(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)を用いた複合体の断面SEM像

アルジロダイト型結晶

Li₆PS₅Br

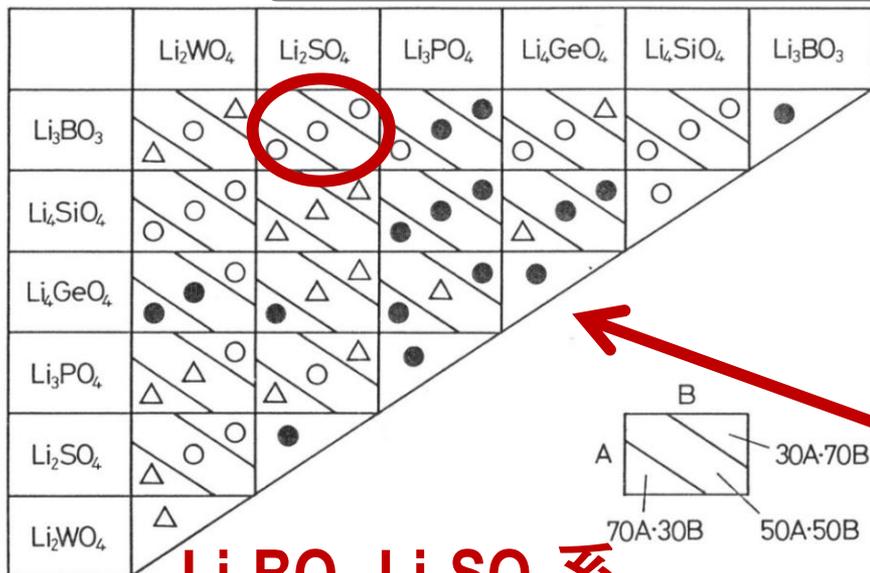
導電率 $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$

液相合成で世界
最高の導電率

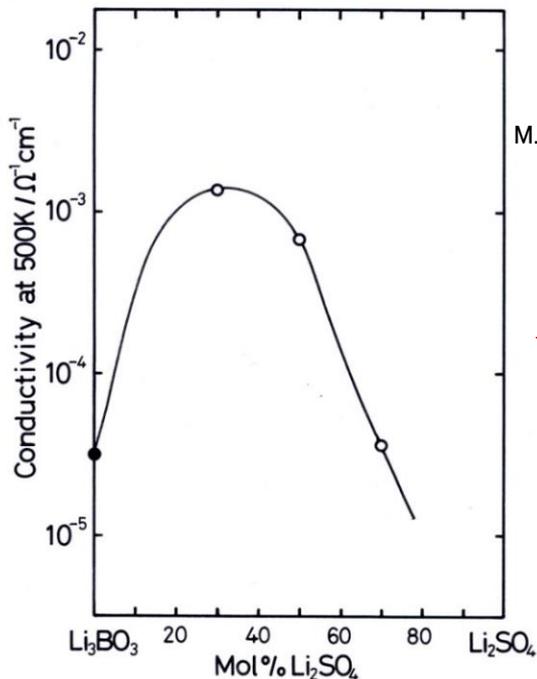


電解質の液相コーティングによって全固体電池の高容量化に成功

酸化物系ガラス電解質材料の探索

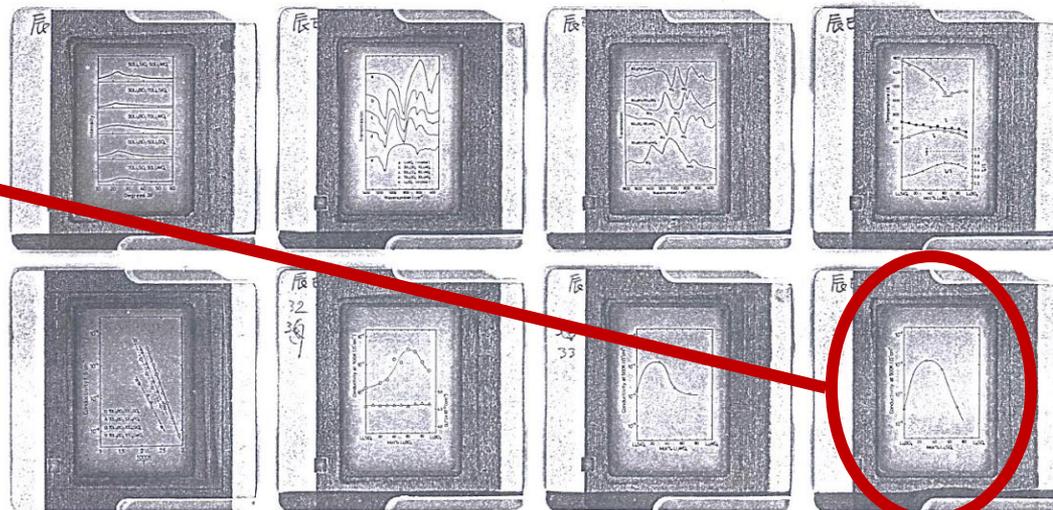


Li₃BO₃-Li₂SO₄系



M. Tatsumisago et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983) C-210.

講演スライド



第23回ガラス討論会 1982年11月18-19日

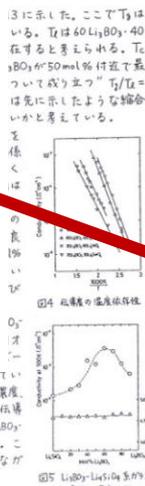
(大阪市立工業研究所)

現大阪技術研

「ローラー急冷法による高イオン伝導ガラスの生成: リチウム正酸素酸塩を組み合わせた擬二成分系」

(阪府大) 辰巳砂、成田、南、田中

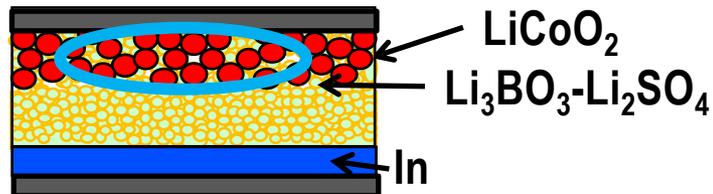
... (10) ...
... (11) ...
... (12) ...
... (13) ...
... (14) ...
... (15) ...
... (16) ...
... (17) ...
... (18) ...
... (19) ...
... (20) ...
... (21) ...
... (22) ...
... (23) ...
... (24) ...
... (25) ...
... (26) ...
... (27) ...
... (28) ...
... (29) ...
... (30) ...
... (31) ...
... (32) ...
... (33) ...
... (34) ...
... (35) ...
... (36) ...
... (37) ...
... (38) ...
... (39) ...
... (40) ...
... (41) ...
... (42) ...
... (43) ...
... (44) ...
... (45) ...
... (46) ...
... (47) ...
... (48) ...
... (49) ...
... (50) ...
... (51) ...
... (52) ...
... (53) ...
... (54) ...
... (55) ...
... (56) ...
... (57) ...
... (58) ...
... (59) ...
... (60) ...
... (61) ...
... (62) ...
... (63) ...
... (64) ...
... (65) ...
... (66) ...
... (67) ...
... (68) ...
... (69) ...
... (70) ...
... (71) ...
... (72) ...
... (73) ...
... (74) ...
... (75) ...
... (76) ...
... (77) ...
... (78) ...
... (79) ...
... (80) ...
... (81) ...
... (82) ...
... (83) ...
... (84) ...
... (85) ...
... (86) ...
... (87) ...
... (88) ...
... (89) ...
... (90) ...
... (91) ...
... (92) ...
... (93) ...
... (94) ...
... (95) ...
... (96) ...
... (97) ...
... (98) ...
... (99) ...
... (100) ...



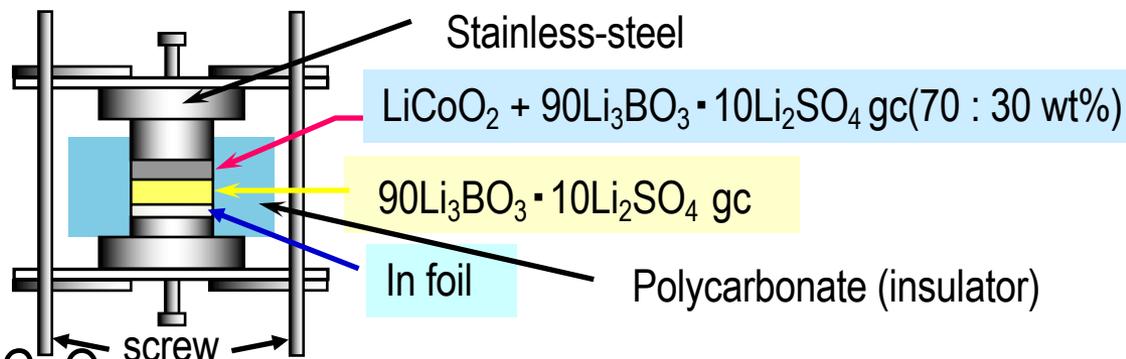
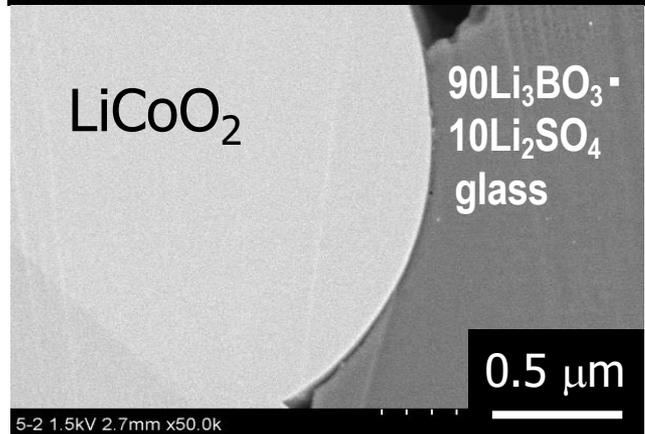
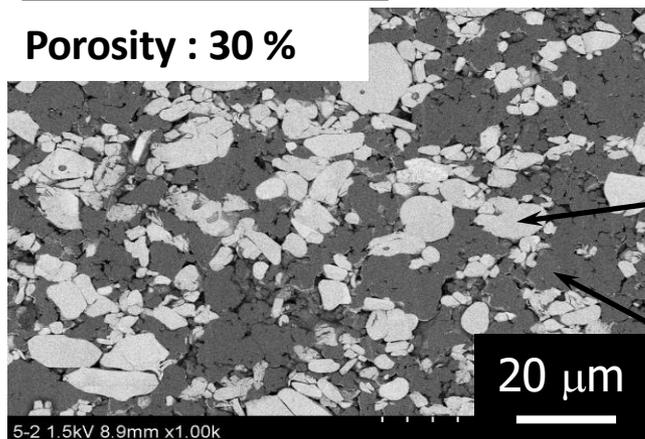
ねり田ガラス
討論会(1982)
1982.11.18~19
市工研

低融性ガラス系酸化物電解質を用いた全固体電池の開発

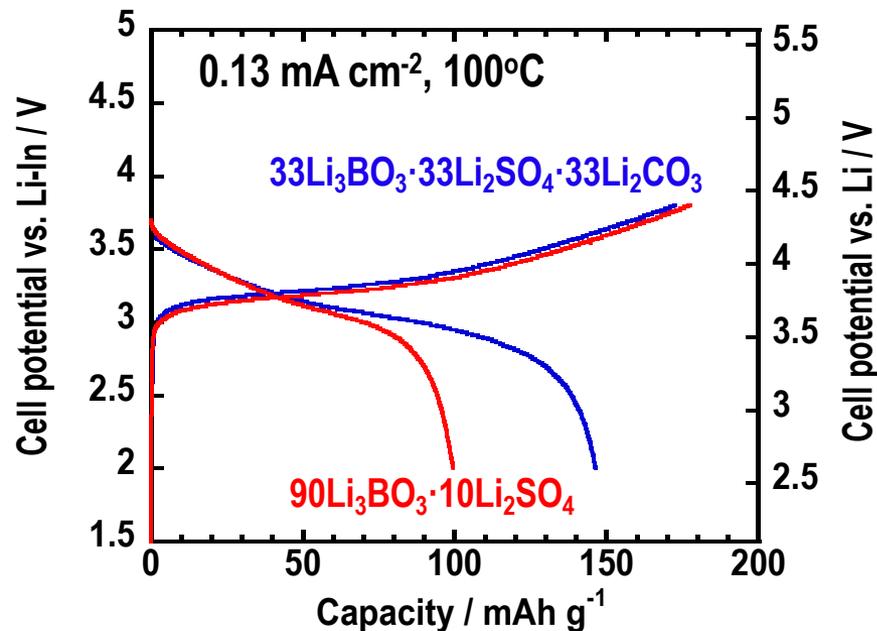
In / 90Li₃BO₃·10Li₂SO₄ / LiCoO₂ セルの作製



Porosity : 30 %



In / Li₃BO₃-Li₂SO₄-Li₂CO₃ gc / LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC)



室温で作製した酸化物型全固体電池が二次電池として作動

JST ALCA-SPRINGプロジェクトの運営体制

2013~2023

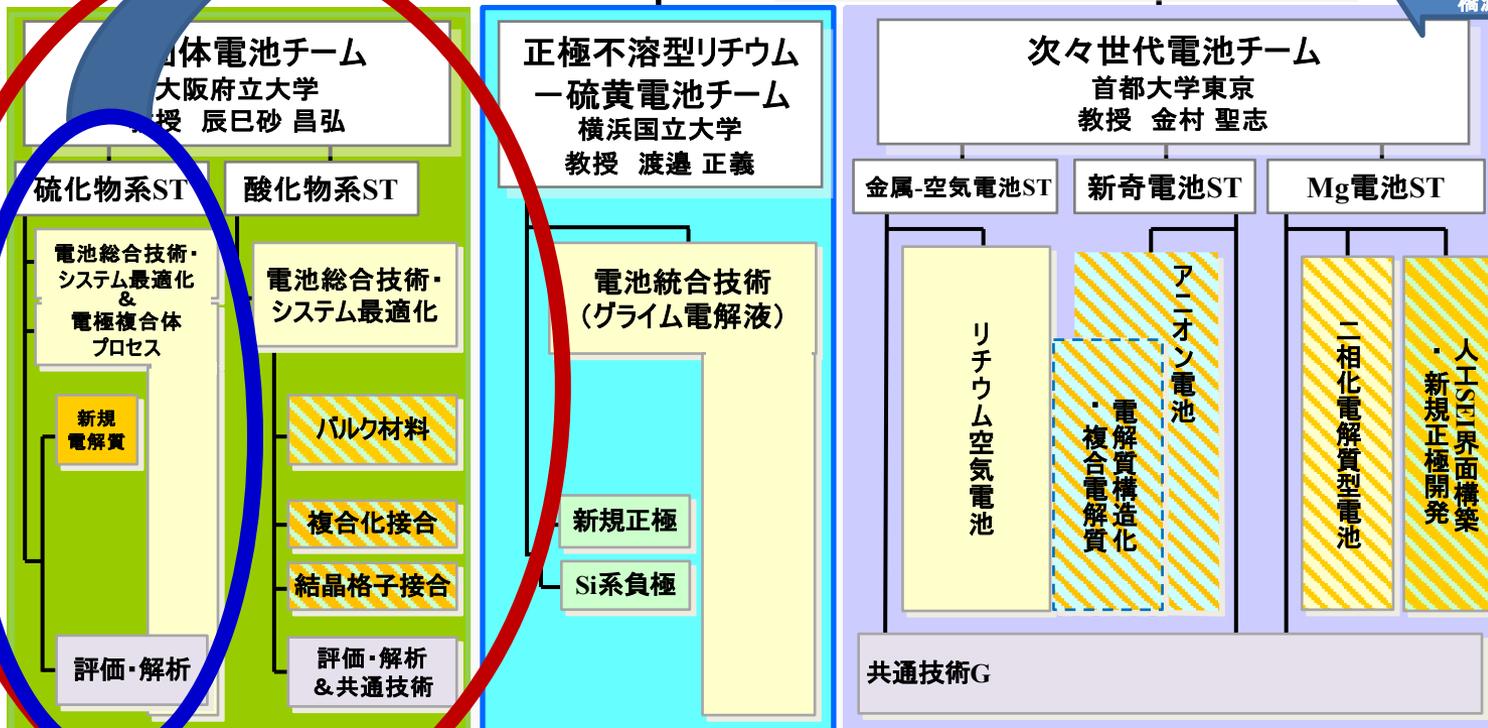
運営総括(PO)
物質・材料研究機構
フェロー 魚崎 浩平

総合チームリーダー
首都大学東京 教授

戦略コーディネータ: 東京大学 教授
文部科学省・経済産業省で実施している蓄電池事業等に関連する有識者
●文部科学省環境エネルギー課長・参事官(ナノ・材料), 経済産業省研究開発課長・化学課機能性化学品室長, JST環境エネルギー研究開発推進部長, NEDOスマートコミュニティ部蓄電技術開発室長, 関係研究機関

システム研究・戦略検討チーム

成果の提供
橋渡し



経済産業省・NEDO

SOLID-EV

Li金属負極特別研究ユニット

評価・解析 & 共通技術

分析・解析、電池組立て支援、共通材料の供給など全電池チーム共通課題を実施

蓄電池基盤プラットフォーム: NIMS、産総研関西、早大