

# 全固体電池現象解析と材料開発

物質理工学院 平山 雅章



## 概要

目標： 次世代型蓄電デバイスである全固体電池の実現を通して、低環境負荷社会や新価値創造に貢献する。

研究アプローチ： ① 全固体電池を構成する固体電解質材料，電極材料を新たに創り出す。

(保有技術)

② 電極と電解質材料間の電気化学現象を界面構造の実測を通じて理解し，高機能材料開発指針を得る。

③ 光エネルギー充電などの新機能を有する未来型全固体蓄電デバイスを創成する。

産学連携の可能性： ① 開発した新材料の大量合成プロセス開発，実プロセスでの材料評価

② 全固体電池の標準的評価手法，界面現象の高度解析による理解と制御

③ 大型（電気自動車など）から小型（IoTデバイスなど）電源に適した材料・デバイスの開発，可能性検証

## 背景



世界を変えるための17の目標



### 電気自動車社会の実現

クリーンな自動車(低CO<sub>2</sub>排出)

自動運転による安全性，利便性の向上，人材不足対策  
大型蓄電池としての電気自動車の活用

### 蓄電デバイスに期待される役割

自然エネルギー発電の普及

エネルギーの地産地消による高効率化  
夜間電力供給，出力変動対策に蓄電池が貢献

スマート社会の実現

情報がつながることでエネルギー有効活用  
新しい価値の創造への挑戦を支える  
(センサ，ロボットの電源)

### 蓄電デバイスの課題

容量（高エネルギー密度化）

出力（大電流動作化）

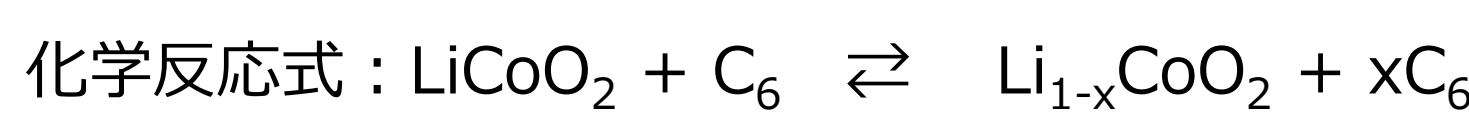
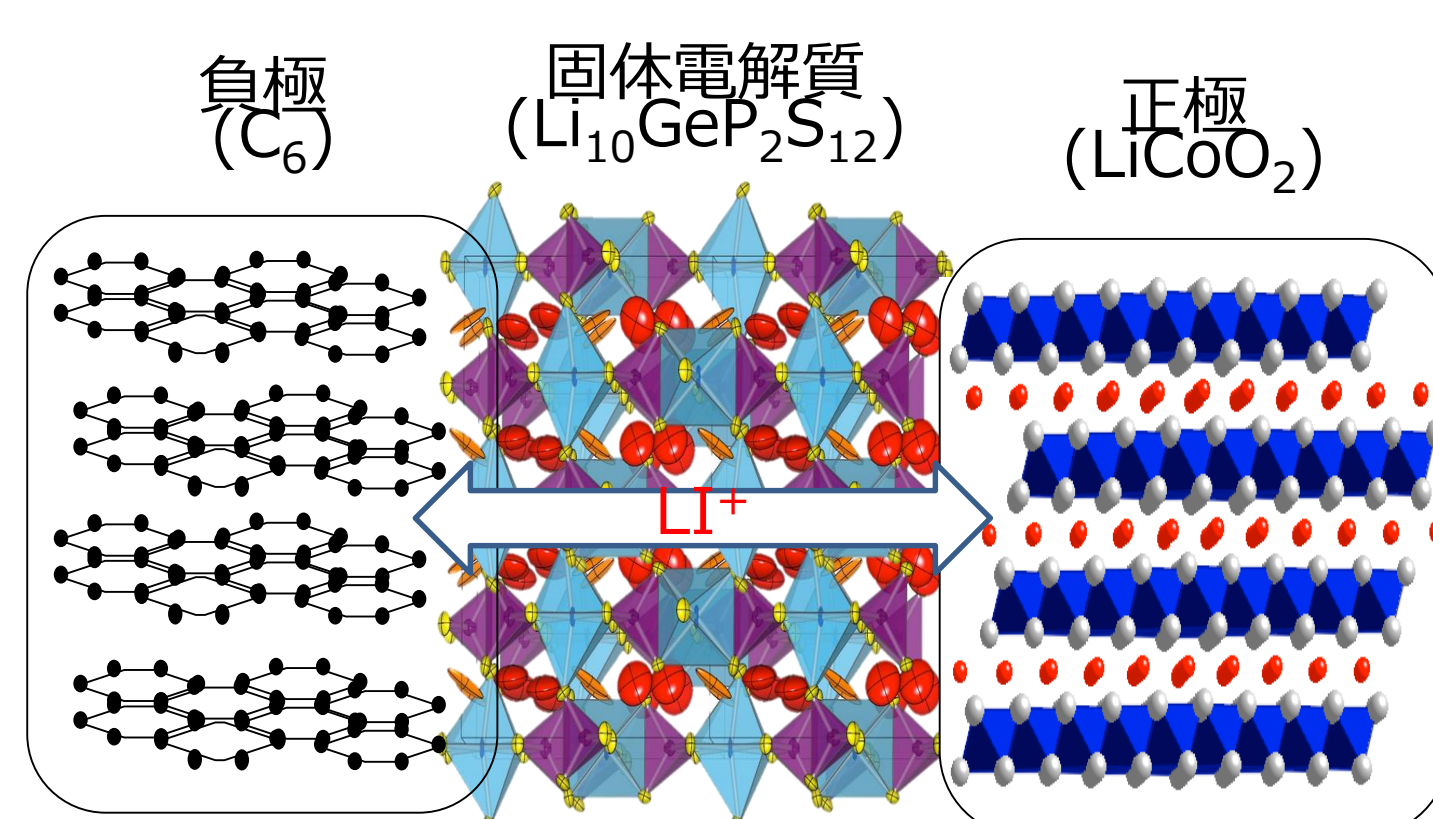
安全性（高信頼性）

価格（低コスト化）

既存蓄電デバイスの高性能化に限界  
(リチウムイオン電池，ニッケル水素電池)

### 全固体リチウムイオン電池

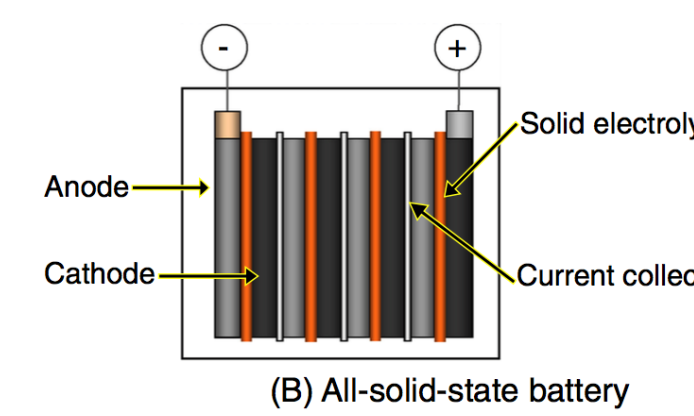
リチウムイオン電池の全固体化



#### 期待の一例

高信頼性  
(不燃性)

積層化による  
エネルギー密度向上



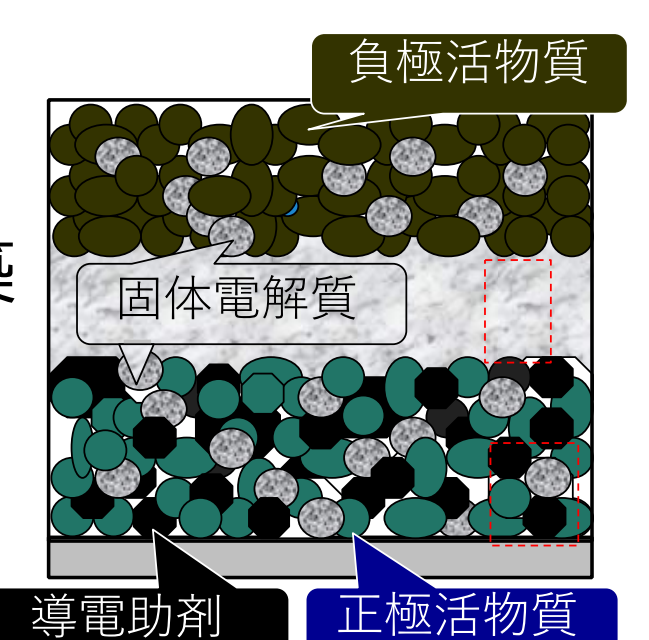
#### 解決が必要な課題

液体に匹敵するイオン導電性を  
有する電解質材料開発

物質開拓，特性評価  
合成プロセス開拓

デバイス開発指針の構築

固体固体界面における  
反応理解と制御



## 研究アプローチと主な成果

① 全固体電池を構成する固体電解質材料，電極材料を新たに創り出す。

固体化学（組成・構造・物性）を基本とする無機固体電解質探索

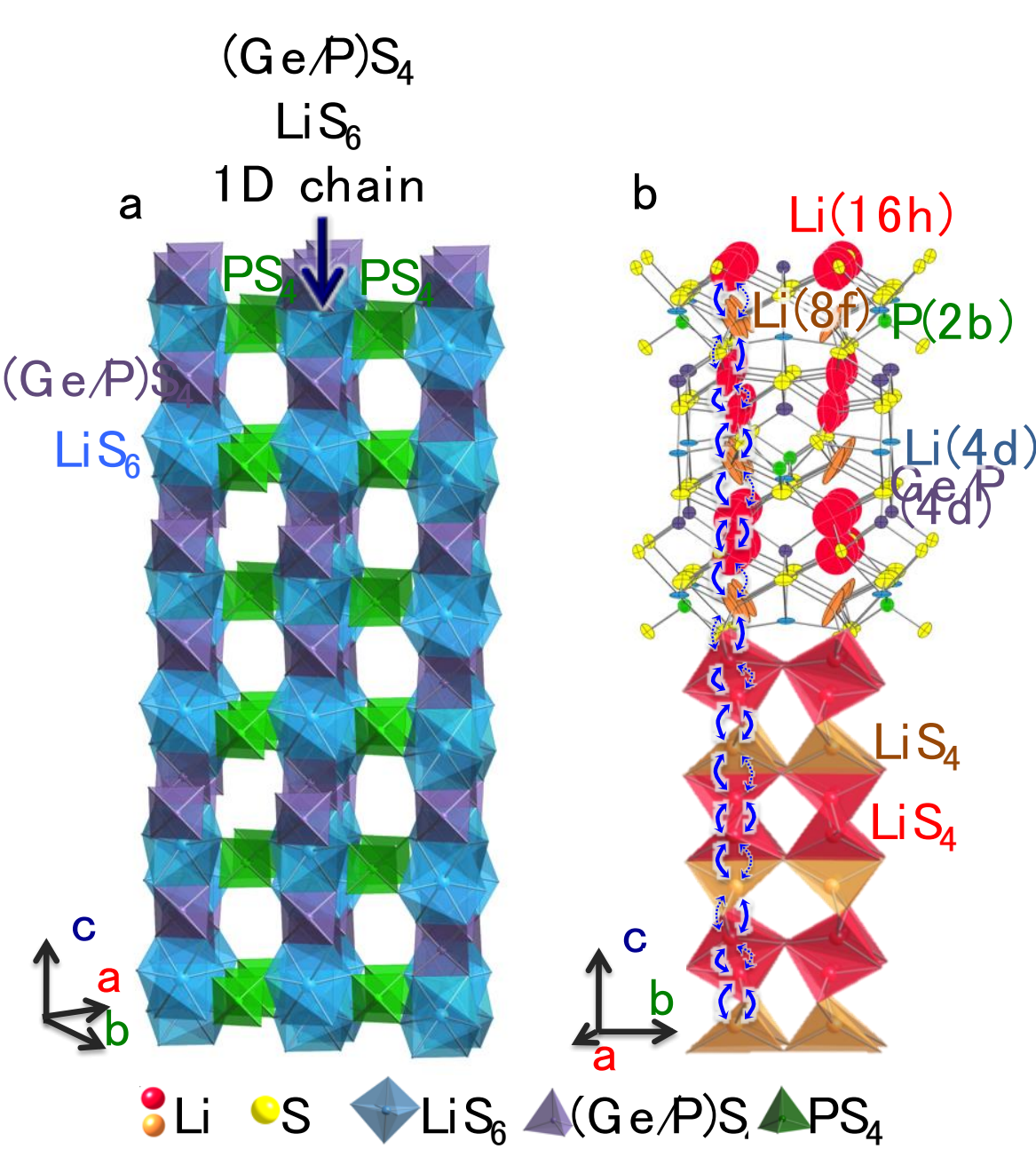
→ 最高のリチウムイオン導電率を発現する物質群LGPS (Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>) を発見

Nature Mater., 10 (2011) 682

高イオン導電の発現条件を満たした新構造

1. イオン拡散経路のある構造
2. 拡散経路の大きさに適したイオン拡散種
3. 拡散種，空隙位置の数
4. 大きな分極率をもつイオン拡散種，陰イオン副格子

さらなる導電性の向上，低コスト  
元素の利用などの研究を継続的に  
実施している



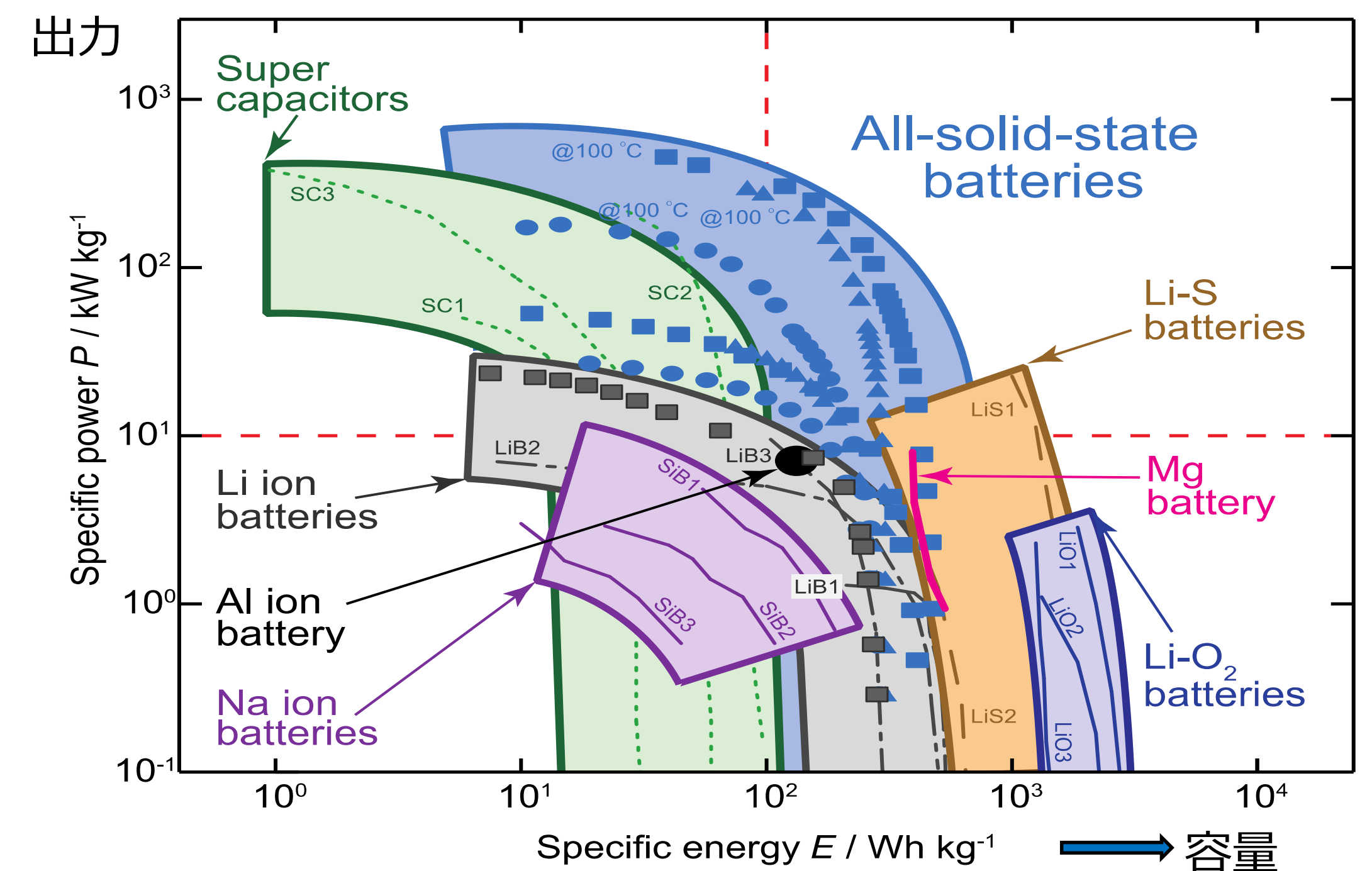
### 液系リチウムイオン電池と比較した優位性の実証

(企業との共同研究成果)

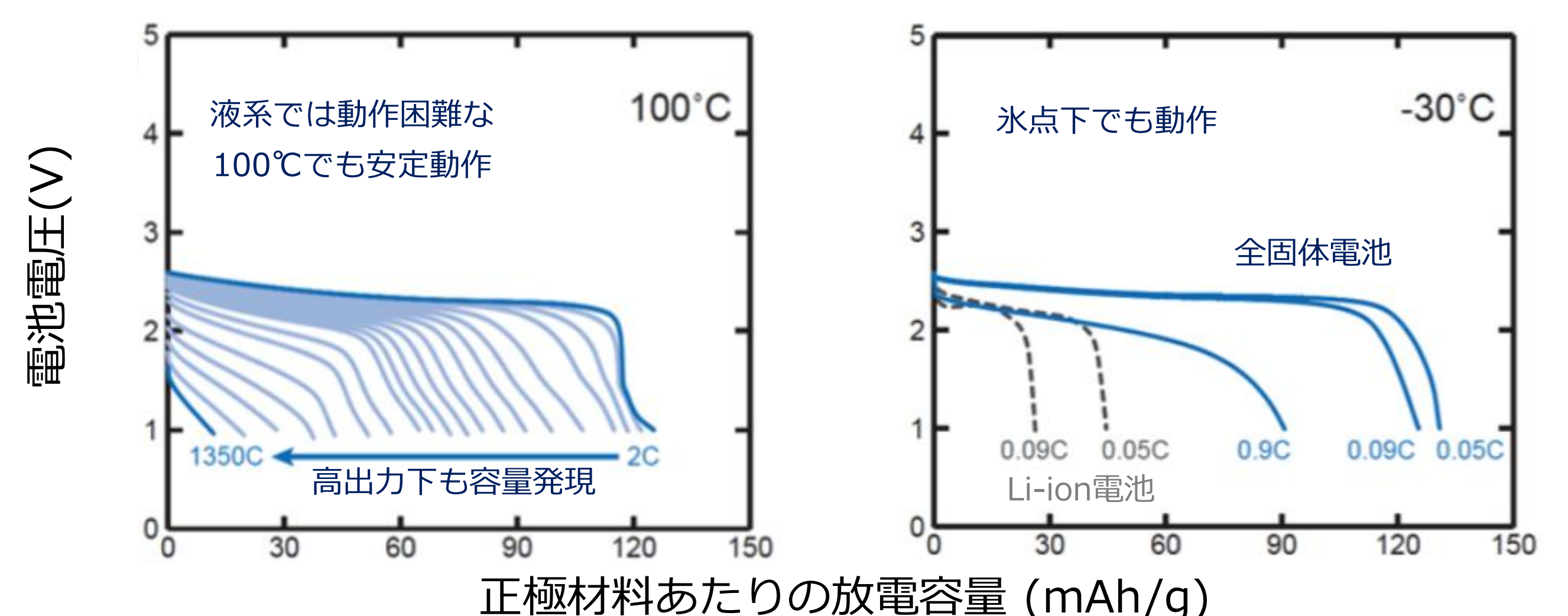
Nature Energy, 1 (2016) 16030.

→ キャパシタに匹敵する出力性能を示す全固体電池性能

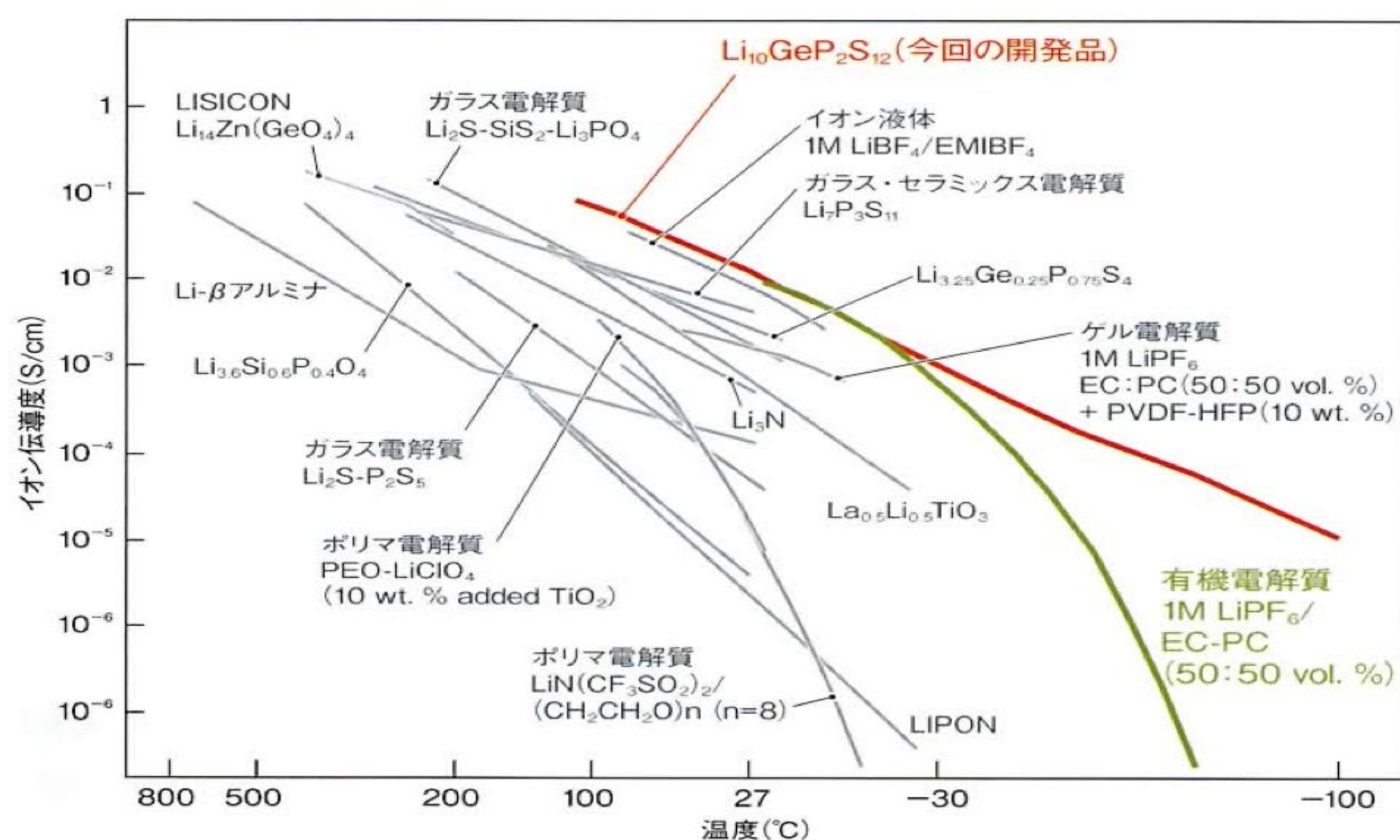
#### 主な蓄電池の重量あたりの容量と出力 (Ragone plot)



→ 液系リチウムイオン電池よりも広い動作温度範囲



#### 主な電解質材料のリチウムイオン導電率の温度変化

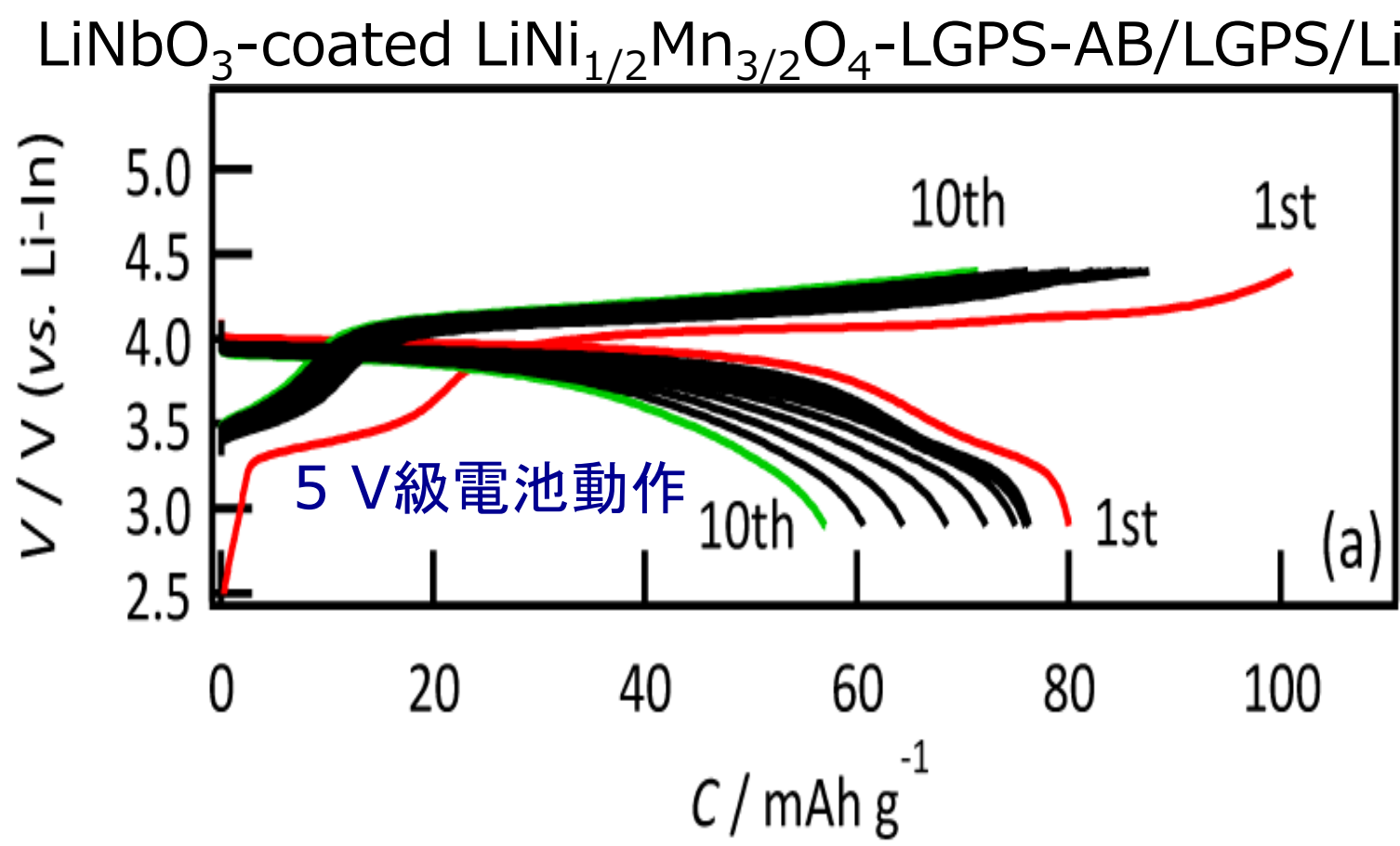


## 研究アプローチと主な成果 (続き)

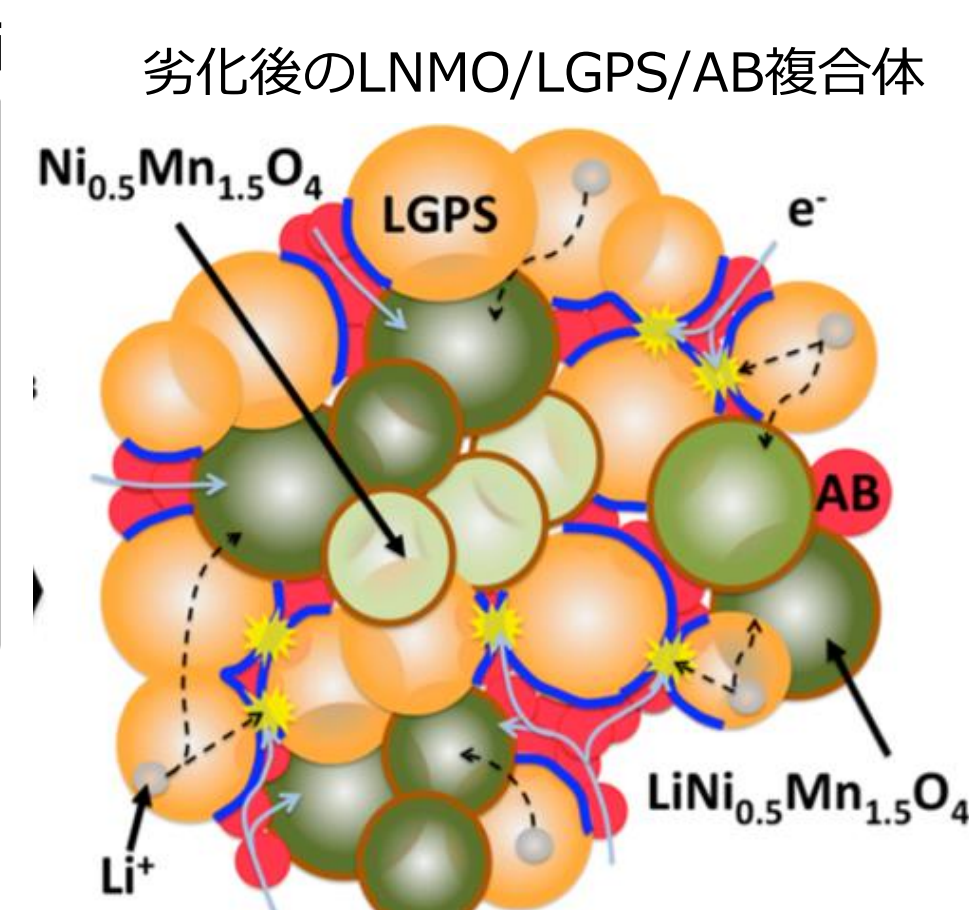
② 電極と電解質材料間の電気化学現象を界面構造の実測を通じて理解し、高機能材料開発指針を得る。

### 実用電極複合体材料内における現象解析

→ 高電位 (高出力) 正極 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ の電池動作を実証。  
劣化機構の解析。複体内粒子間における副反応相形成による抵抗増大が課題。



Chem. Mater. 2016, 28, 2634-2640.



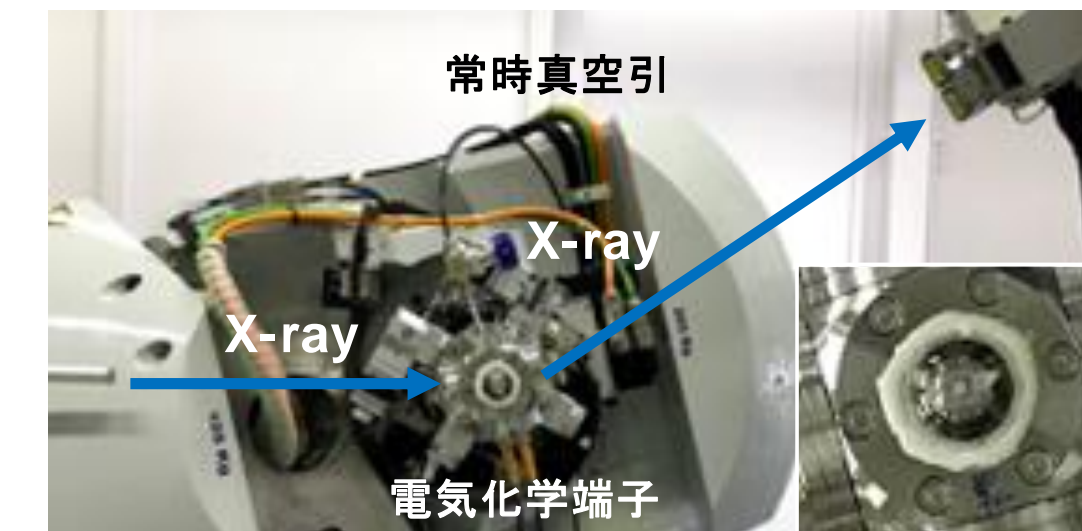
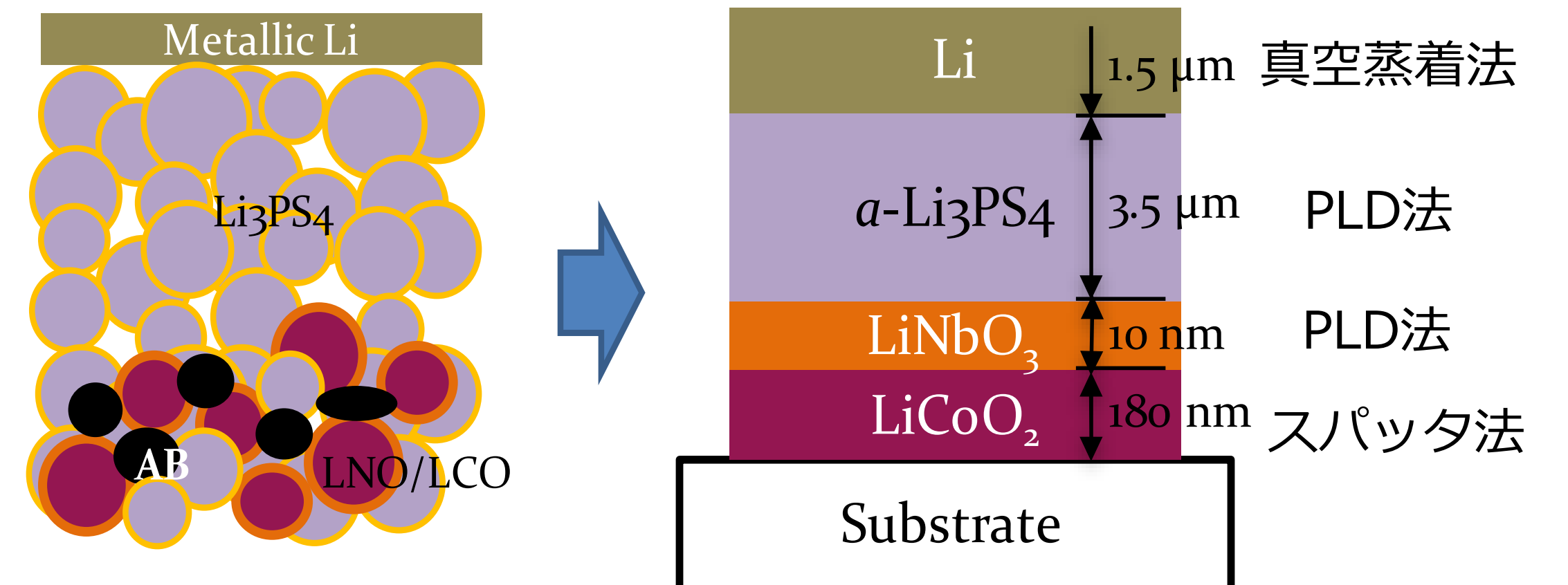
### モデル化による詳細解析

実用系での検証

材料開発  
デバイス開発  
の指針提示

### モデル界面を用いた詳細な現象解析

→ 実用材料 (圧粉体) では反応因子の特定や詳細な機構解析が困難。  
薄膜モデル電極を用いた組成・構造変化の詳細解析



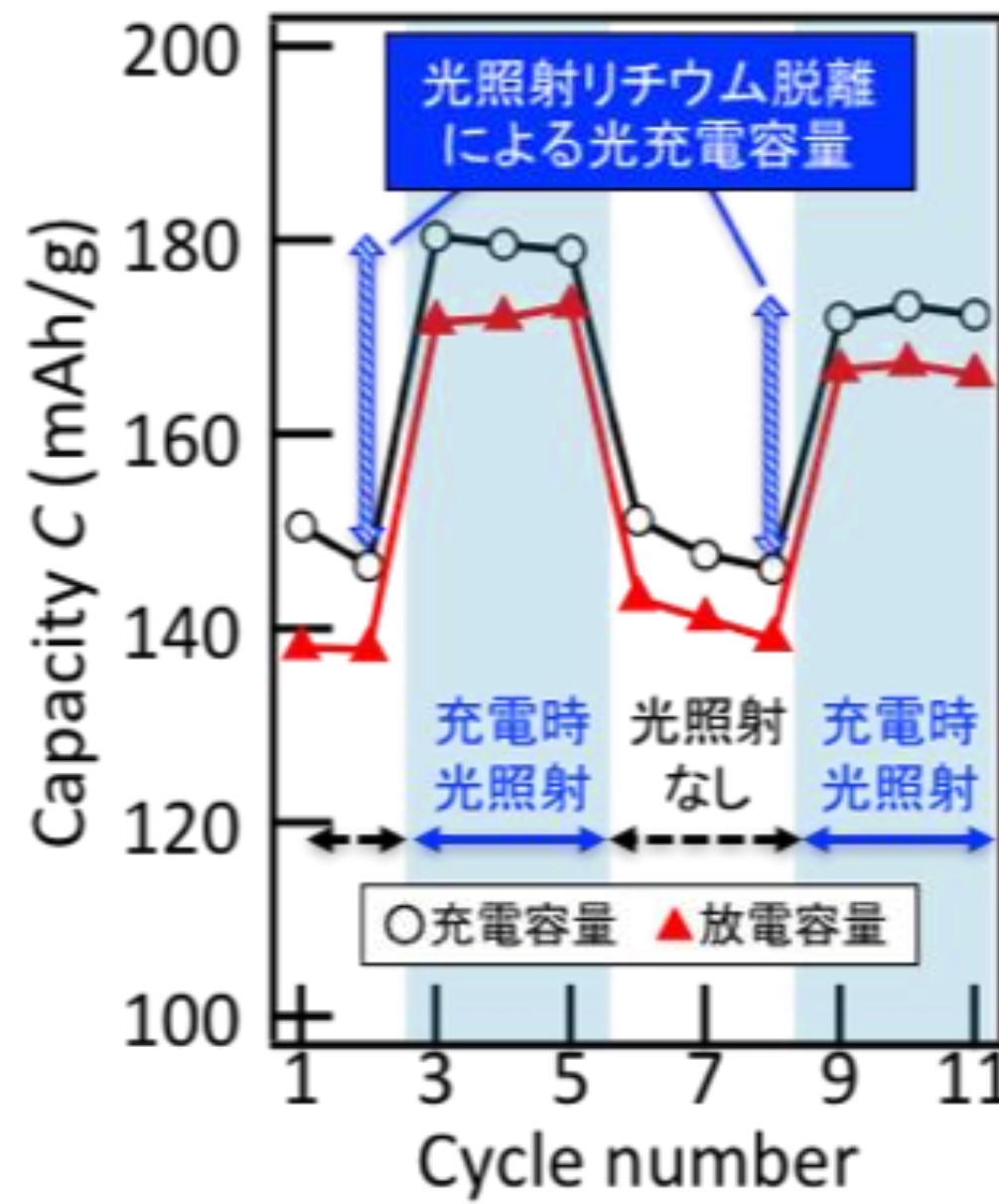
実用系では検出が難しい  
界面構造を放射光X線,  
中性子線を用いて直接観察

③ 新機能を有する未来型全固体蓄電デバイスを創成する。

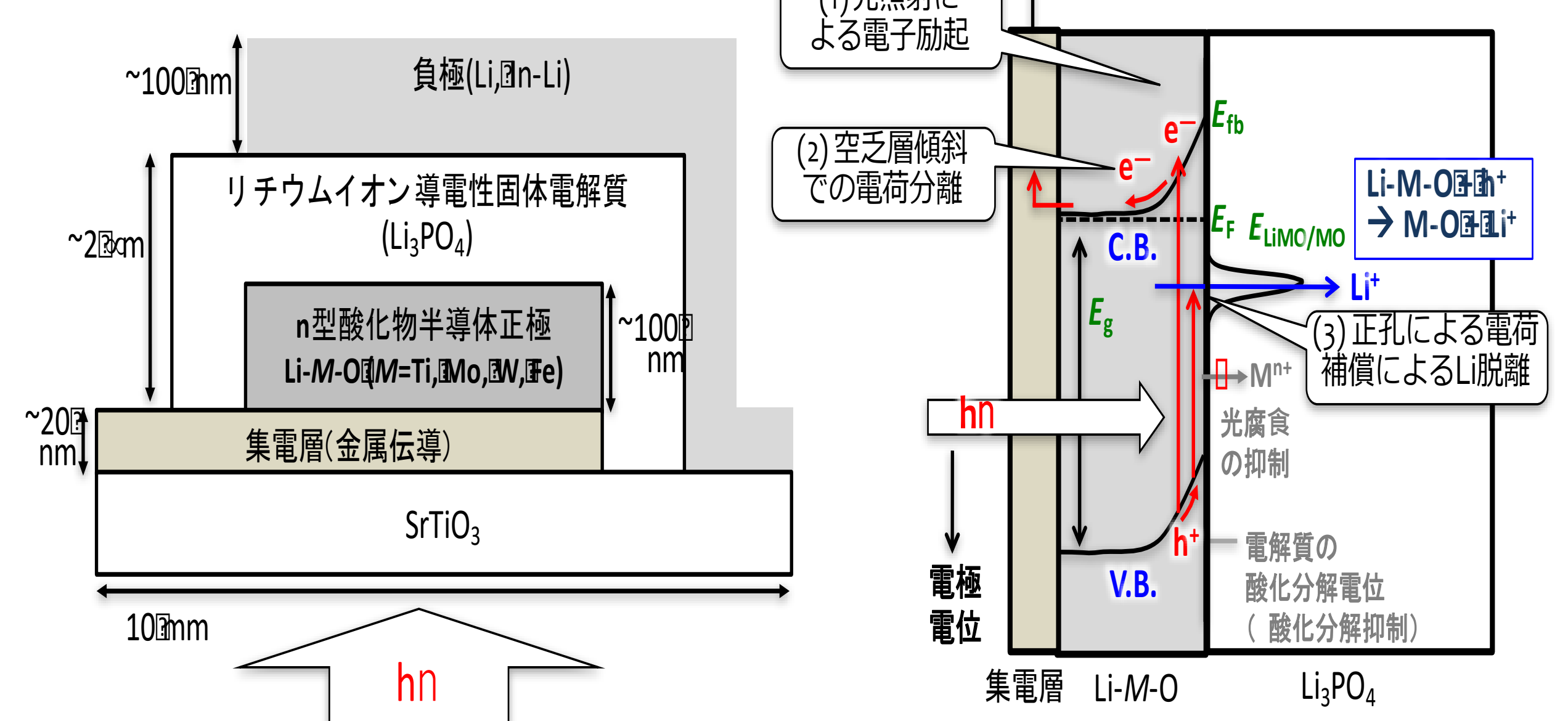
### 光エネルギーで充電可能な蓄電デバイス

IoTデバイス用途では、人による充電操作を必要としない自立型蓄電デバイスが重要となる。  
光エネルギー/化学エネルギー変換現象が有用だが、液系電解質は照射による分解が問題となる。

→ 固体電解質を用いた薄膜型蓄電デバイスを構築、照射時に充電容量が増大することを見いだした。



### 光蓄電デバイスの動作原理



## 保有技術

### 物質合成

- 硫化物、酸化物材料合成システム
- 各種電気炉
  - 各種ボールミル装置
  - 各種グローブボックス
  - 真空封入システム
  - キュービックアンビル型高压装置

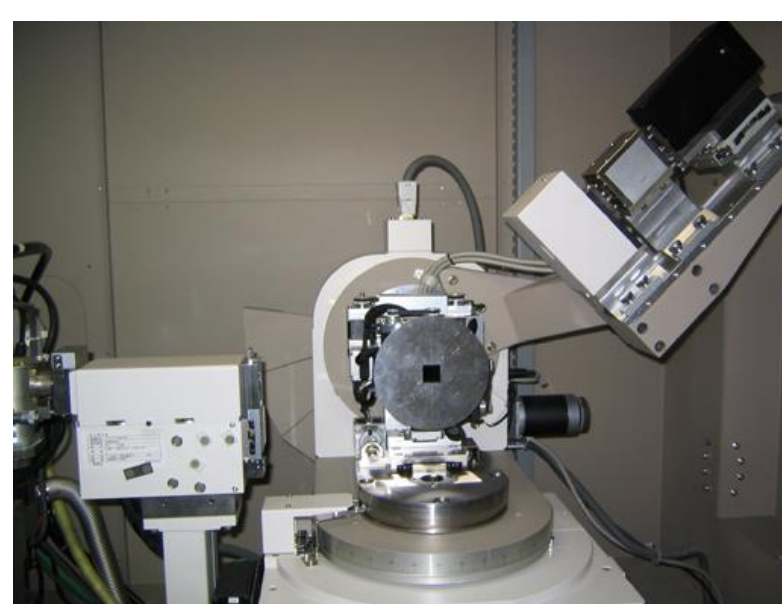
### モデル材料作製

- レーザーアブレーション装置 (酸化物, 硫化物)
- スパッタリング装置
- リチウム蒸着装置



### 構造評価

- 各種X線回折装置
- 連続測定
  - 温度変化測定
  - 単一波長光源 (Rietveld構造解析)
  - 薄膜試料用システム



- 走査型電子顕微鏡 (SEM)
- 硫化物材料対応
  - 大気非暴露, 低加速電圧
- 原子間力顕微鏡 (AFM)



[https://www.titech.ac.jp/news/pdf/news\\_18806\\_1\\_ja.pdf](https://www.titech.ac.jp/news/pdf/news_18806_1_ja.pdf)

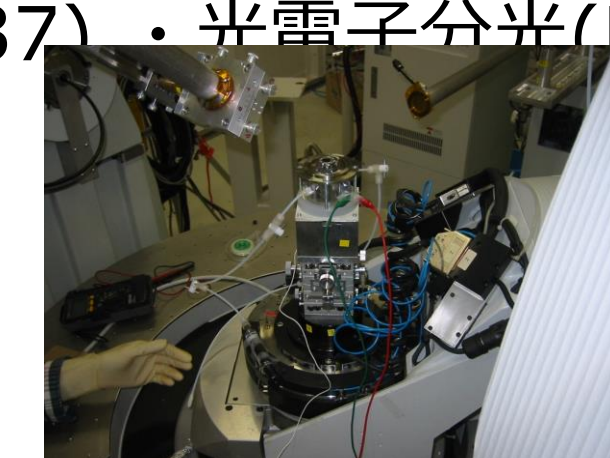
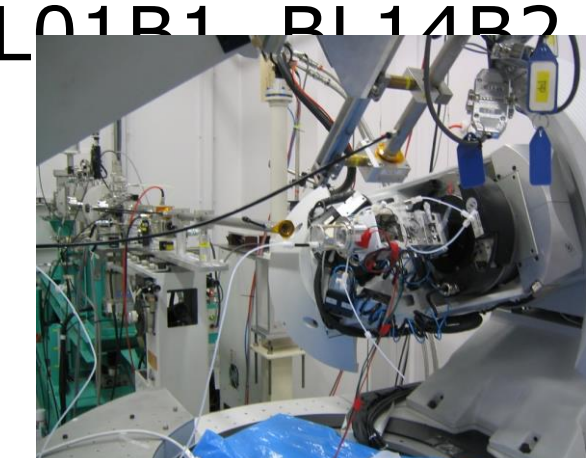
### 物性評価

- 電気化学特性測定システム (大気非暴露評価可能)
- 磁化率測定装置SQUID
- 示差熱・熱重量分析装置



### 共同利用施設

- 中性子回折・反射率装置 (J-PARC, SNS, ORNL) iMateria(BL20), SHRPD (BL08), SOFIA(BL16)
- 放射光X線測定 (大型放射光施設SPring-8) X線回折(BL14B1, BL46XU)・反射率(BL14B1)・吸収分光 (BL01B1, BL14B2, BL37)・光電子分光(BL46XU)

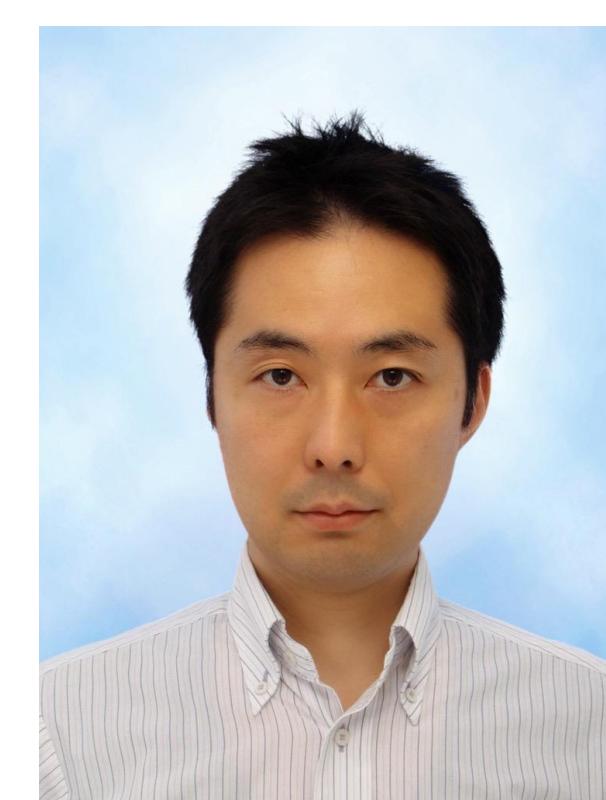


## 産学連携の可能性

- 開発した新材料の大量合成プロセス開発, 実プロセスでの材料評価  
→ g単位からkg単位での硫化物材料合成手法確立が重要  
産: 合成設備・プロセスの検討, 学: 相生成図を基にした条件提案
- 全固体電池の標準的評価手法, 界面現象の高度解析による理解と制御  
→ 電池動作の確認からさらなる性能向上への指針構築へ  
産: 実用系での評価, 課題共有, 学: 基礎から高度解析までの手法提供, 考察
- 全固体電池の用途開発  
→ 大型 (電気自動車など) から小型 (IoTデバイスなど) 電源への展開が可能  
産: 各用途向けのデバイス評価, 課題共有, 学: 各用途に適した材料開発

## 連絡先

物質理工学院 応用化学系  
准教授 平山 雅章  
hirayama@echem.titech.ac.jp



居室: すずかけ台キャンパス  
G1棟10階 1012室