



平成 28 年 3 月 17 日

東京工業大学
トヨタ自動車株式会社
トヨタモーターヨーロッパ
高エネルギー加速器研究機構
J-PARC センター
茨城県

超イオン伝導体を発見し全固体セラミックス電池を開発

— 高出力・大容量で次世代蓄電デバイスの最有力候補に —

【要点】

- 世界最高のリチウムイオン伝導率を示す超イオン伝導体を発見
- 超イオン伝導体を利用した全固体セラミックス電池が最高の出力特性を達成
- 高エネルギーと高出力で、次世代蓄電デバイスの最有力候補に。

【概要】

東京工業大学大学院総合理工学研究科の菅野了次教授、トヨタ自動車の加藤祐樹博士、高エネルギー加速器研究機構の米村雅雄特別准教授らの研究グループは、リチウムイオン二次電池の3倍以上の出力特性をもつ全固体型セラミックス電池（用語1）の開発に成功した。従来のリチウムイオン伝導体の2倍という過去最高のリチウムイオン伝導率をもつ超イオン伝導体（用語2）を発見し、蓄電池の電解質に応用して実現した。

開発した全固体電池は数分でフル充電できるなど高い入出力電流を達成し、蓄電池（大容量に特徴）とキャパシター（高出力に特徴）の利点を併せ持つ優れた蓄電デバイスであることを確認した。次世代自動車やスマートグリッドの成否の鍵を握るデバイスとして熾烈な開発競争が繰り広げられている蓄電デバイス（用語3）のなかで、最も有力なデバイスといえる。

同研究グループは超イオン伝導体の結晶構造を、大強度陽子加速器施設 J-PARC（用語4）に茨城県が設置した粉末中性子回折装置「茨城県材料構造解析装置（iMATERIA:BL20）」で解明し、三次元骨格構造中の超イオン伝導経路（用語5）を明らかにした。さらに電極反応機構を、電解液を用いるリチウムイオン二次電池と

比較し、高出力特性が全固体デバイスの本質的な利点であることを解明した。

研究成果は 3 月 21 日（現地時間）発行の英国の科学誌「ネイチャーエナジー（Nature Energy）」電子版に掲載される。また、成果の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業にて得られたものである。

●研究成果

東工大の菅野教授らの研究グループは超イオン伝導体「 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 」（リチウム・シリコン・リン・硫黄・塩素）と、広い電位窓（用語 6）を持ち、リチウム金属負極の電解質として利用できる超イオン伝導体「 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 」を発見した。これらを用い、不燃性・高安全性の面で期待されていた全固体セラミックス電池を製作、現在のリチウムイオン電池よりもはるかに高速充電と高出力が本質的に可能であることを実証した。

発見したリチウムイオン伝導体は、室温（27 °C）で $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ が 25 mS cm^{-1} （1 センチメートル当たり 25 ミリジーメンズ）の極めて高いイオン伝導率を示した（図 1、2）。また $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ はリチウム金属負極に対しても安定に作動して、全固体電池の電解質材料として優れていることが分かった。

開発した全固体電池は、既存のリチウムイオン電池より室温で出力特性が 3 倍以上になるとともに、有機電解液を用いるリチウムイオン電池の課題である低温（-30°C）や高温（100°C）でも優れた充放電特性を示した（図 3）。室温や高温での高電流放電において 1000 サイクルに及ぶ安定した特性を持ち、実用可能な耐久性を示した。

また、iMATERIA を利用した中性子構造解析で、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ が三次元骨格構造を持つ物質であり（図 1）、その骨格構造内にリチウムが鎖状に連続して存在していること、室温で三次元的な伝導経路を持っていることが、高いリチウム伝導性を実現していることを明らかにした。新しく発見した固体電解質は、これまでの LGPS 系固体電解質とは異なり、室温においても三次元のイオン伝導経路が存在し、革新的な電池性能の発現に寄与していると考えている。開発した全固体電池の出力と容量の基準を示すラゴンプロット（二次電池のエネルギー密度と出力密度の関係を示したグラフ、図 4）を用いると、全固体電池は急速充放電が可能なキャパシターより出力特性が優れていること、リチウムイオン電池はむろんのこと、現在、次世代電池として開発が進んでいるナトリウムイオン電池やリチウム空気電池、マグネシウム電池、アルミニウム電池などと比較しても、はるかに優れた出力とエネルギー特性を持つことが明らかになった。

●背景

電気自動車やプラグインハイブリッド車、スマートグリッドが社会に浸透するための鍵を握るデバイスが、電気を蓄える電池である。その容量・コスト・安全性のいずれの面でも、現在のリチウムイオン電池を超える次世代電池の開発が喫緊の課題となっている。次世代の蓄電池開発の鍵を握るのが電解質だ。

現在のリチウムイオン電池は電解質として有機電解液が用いられているが、全固体電池は固体電解質を用いる。電解質の固体化により、従来の電解液系ではなしえないバイポーラ積層構造（用語 7）など、既存の電池パック設計の常識を覆すコンセプトが可能であり、電池のさらなる高容量化・高出力化が期待される。加えて、電池をすべてセラミックスで構成することにより、電池の安定性がさらに高まり、全固体電池は次世代の蓄電デバイスとして位置づけられている。

しかし、固体電解質の特性が実現を阻んでいた。これまでに同研究グループは、有機電解質に匹敵するイオン伝導率を持つ材料 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ （LGPS=リチウム・ゲルマニウム・リン・硫黄）：12 mScm^{-1} 程度のイオン伝導率）の開発を行ってきたが、これまでに構築した全固体電池の特性は既存の電池の特性を凌駕するものではなかった。

●研究の経緯

同研究グループはこれまでの全固体電池の特性が既存のリチウムイオン電池に比べて劣る状況を解決するには、優れた特性を持つ材料を探し、電解質と電極材料の組み合わせを工夫することにより高出力と高容量を達成できると考え、超イオン伝導体として高いイオン伝導率の期待できる硫化物系で新物質探索を行った。その結果、イオン伝導率が高く、リチウム金属との接触によっても分解しない安定な超イオン伝導体を発見した。

その構造を iMATERIA による中性子回折測定によって決定し、イオン伝導機構を解明した。開発した全固体電池は -30°C の低温から 100°C の高温まで、一般的なリチウムイオン電池の限界値の3倍以上の出力が可能であることが明らかになった。さらに、出力を維持したまま従来のリチウムイオン電池の2倍以上のエネルギーを取り出すことができるなど、優れた特性を示すことと同時に、1000サイクルの充放電可逆性も達成し、実用電池に匹敵する耐久性を兼ね備えていることを明らかにした。

●今後の展開

同研究グループが開発した全固体電池は、既存のリチウムイオン電池の特性をはるかに超えた出力が可能であるのはむろんのこと、キャパシターよりも優れている（図 4）。全固体化した蓄電デバイスが、これまでに例のない優れたデバイス特性を示したことが最大の成果である。

パッケージングの自由度や安定性・信頼性の向上によって電池の大容量化が可能になることが、全固体セラミックス電池の利点であると考えられていたが、今回の発明により、蓄電デバイスを全固体化することによって、電解液を用いる電池では達成できなかった高速充放電が可能であることが明らかになった。

同研究グループは既存の蓄電池やキャパシターでは実現できなかった特性が、全固体セラミックス電池で実現できることを初めて証明した。数ある革新電池の候補の中で、このような優れた特性を示す次世代型の電池は皆無であり、今後、次世代電池の全固体（用語8）への歩みを加速する道筋を開いたといえる。

【用語説明】

- (用語1) **全固体型セラミックス電池**：電池の構成部材である正極、電解質、負極をすべてセラミックスで構成した電池。有機電解液をセラミックス固体電解質に置き換えることで、さらなる安全性の向上が期待されている。主に電解質材料のイオン伝導率が低いことが原因で出力に課題を有する。解決の鍵は電解質材料のイオン伝導率の向上であるとされる。
- (用語2) **超イオン伝導体**：固体中をイオンがあたかも液体のように動き回る物質。銀・銅イオン伝導体では 1 Scm^{-1} 程度、リチウムイオン伝導体では 1 mScm^{-1} 程度の値が最高のイオン伝導率とされてきた。特に、高エネルギー密度電池として期待されているリチウム超イオン伝導体で、イオン伝導率と安定性を兼ね備えた物質の開発が望まれていた。ポリマー、無機結晶、無機非晶質などの様々な分野で物質開拓が行われており、その開発は1960年代から始まり、現在も引き続き行われている。（図2に開発の歴史的な経緯と、達成したイオン伝導率を示す）
- (用語3) **蓄電デバイス**：ガソリン車並みの航続距離を持つ電気自動車の実現のためには、現在の蓄電池の5倍から7倍の容量が必要であるとされている（出典：経済産業省「次世代自動車用電池の将来に向けた提言」平成18年8月）。この目標に向かって、革新電池の開発が新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）や科学技術振興機構（JST）を中心に進められている。いわゆる革新電池と目されている新規な電池系として、金属空気電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、アルミニウムイオン電池、リチウム硫黄電池などが知られている。
- (用語4) **大強度陽子加速器施設 J-PARC**：高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が共同で茨城県東海村に建設し運用している大強度陽子加速器施設と利用施設群の総称。加速した陽子を原子核標的に衝突させることにより発生する中性子、ミュオン、中間子、ニュー

トリノなどの二次粒子を用いて、物質・生命科学、原子核・素粒子物理学などの最先端学術研究及び産業利用が行われている。

(用語5) **超イオン伝導経路**: 固体物質の結晶構造内でリチウムイオンが移動するために必要な連続的な空間。空間の大きさや、まわりに存在する他の原子との相互作用に伝導率は依存する。

(用語6) **電位窓**: 電解質が適正に動作する電位の範囲。動作範囲が広いほど、正極と負極の組み合わせを工夫して高電圧の電池を作ることができ、電池のエネルギー密度を上げることが可能になる。

(用語7) **バイポーラ積層構造**: 集電体の一方の面に正極、他方の面に負極を配置したバイポーラ電極を、電解質層に挟んで複数枚を直列に積層して作製する電池。電解質が固体の場合に可能な電池構造で、高電圧の電池がシンプルな構造で実現できる。

(用語8) **電池の全固体**: 電池の安全性/安定性/長寿命を達成するために、5V系正極材料を用いた電池やポストリチウムイオン電池として注目されているLi-S電池(リチウム硫黄電池)などに、固体電解質の検討が進んでいる。NEDOやJSTの研究プロジェクトにおいても、このような電解質を利用した全固体電池の開発が進んでいる。日経エレクトロニクス2016年1月号に、全固体電池の開発を巡る企業の動きが掲載されるなど、これまで研究の段階と考えられてきた全固体電池の技術開発が近年急速に進み、実用化が前倒しで実現するとの期待が高まっている。

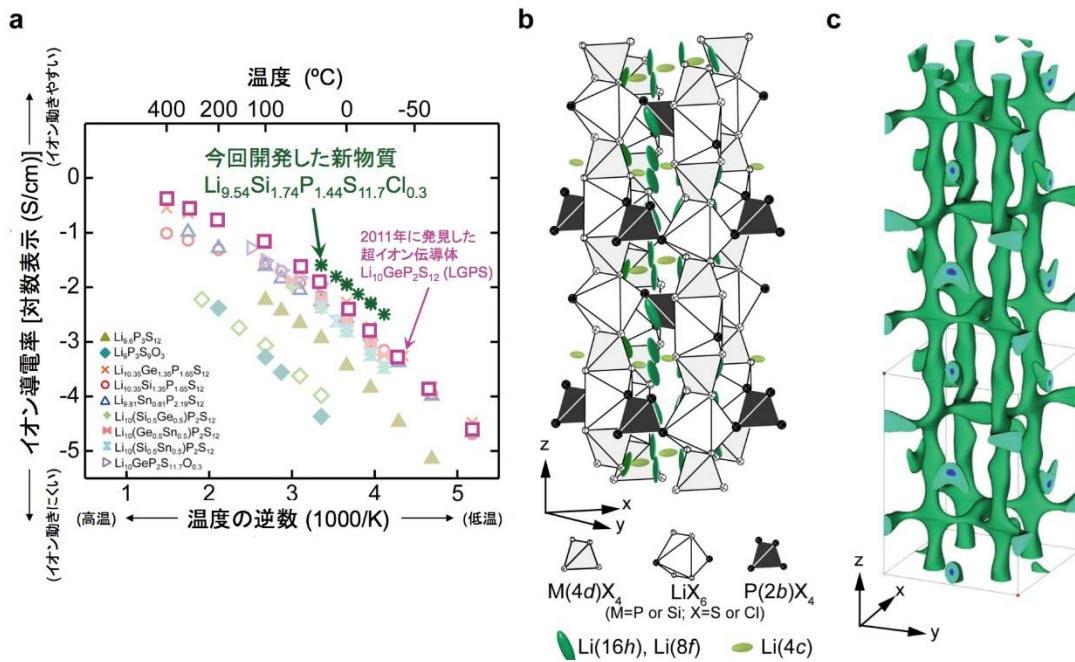


図1 a 今回発見した超イオン伝導体 ($\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ と $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$) のイオン伝導率の温度依存性を従来のリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ とその類似構造を持つ物質と比較して示す。発見した $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ のリチウムイオン伝導率は室温 (27 °C) で 25 mS cm^{-1} を示し、従来のリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (12 mS cm^{-1}) の2倍の伝導率を示す。

b, c 今回発見した超イオン伝導体 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ の結晶構造とイオン伝導経路。この構造は大強度陽子加速器施設 J-PARC に設置された茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) を用いて明らかにした。b は全体の構造、c は一次元のリチウムイオン伝導経路を示す。b ではリチウムイオンの熱振動の様子を示す。リチウムイオンは上下方向に非常に大きく熱振動しており、リチウムが超イオン伝導に関与していることがわかる。また、c 図はリチウムが三次元的に連なり、室温での三次元的なイオン拡散を示している。

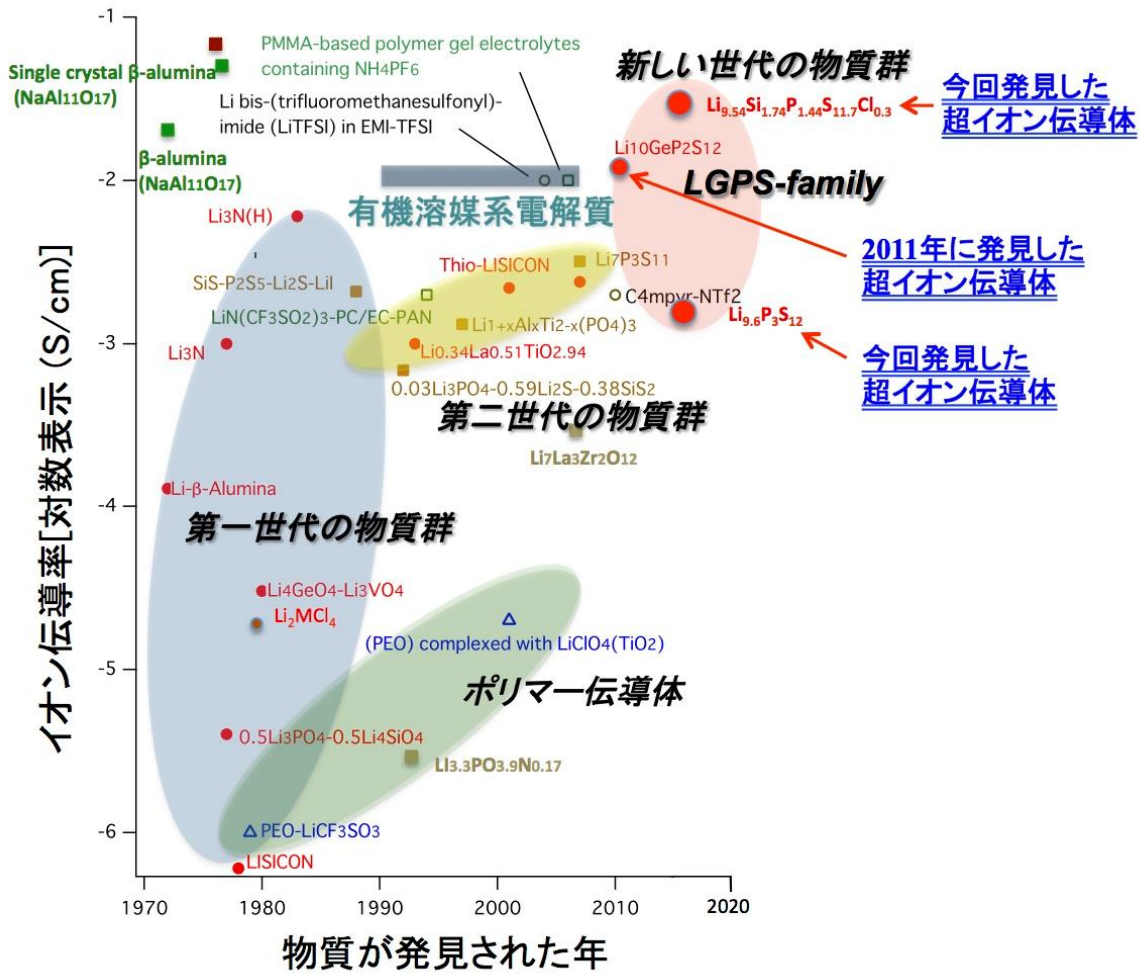


図2 超イオン伝導体の研究の歴史。それぞれの物質が発見された年代とイオン伝導率との関係を示す。第一世代の材料は、イオンが固体中を高速で動き回ることを追求する過程で探索された。第二世代の材料は実用材料として応用することも加味して開発された物質群。本発見の超イオン伝導体は、LGPS（リチウム・ゲルマニウム・リン・硫黄）グループの中でもイオン伝導率の値が 25 mScm^{-1} と最も高く、既存の $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ より2倍以上のイオン伝導率である。リチウムイオン電池に用いられている有機溶媒系より、はるかに高いイオン伝導率であることもわかる。

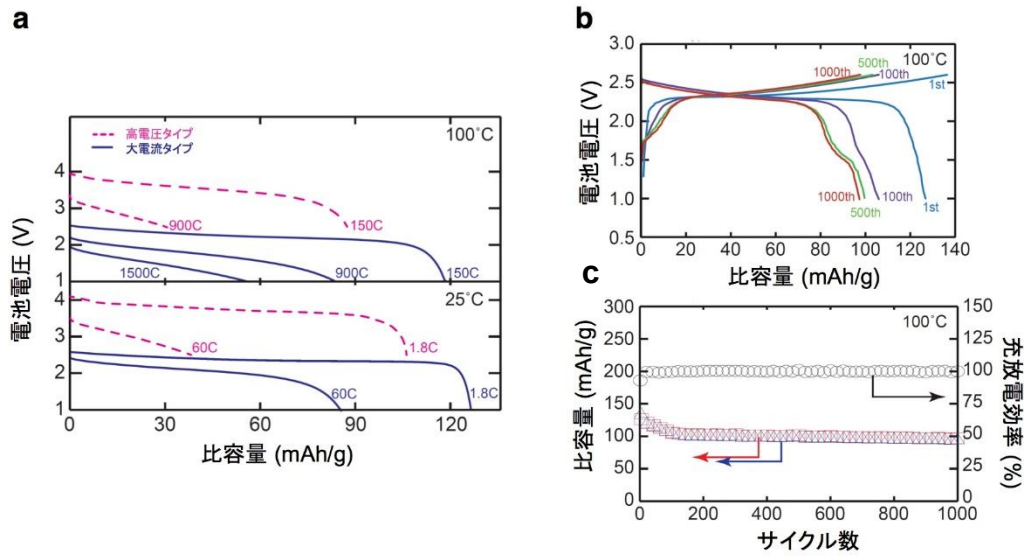


図3 開発した全固体セラミックス電池の特性。a 高容量型と高出力型の放電特性。1 C は 1 時間の放電率を表す。室温では 60 C (1 分での放電)、100 °C では 1500C (2.5 秒) での放電が可能であることを示している。b 高出力型の全固体電池の充放電特性。c 高出力型の全固体電池の 100 °C での耐久性試験。500-1000 サイクルに及ぶ充放電試験においても、劣化がほとんど無いことを示している。図中、○ (黒) は充放電効率、△ (青) は充電容量、□ (赤) は放電容量を示す。

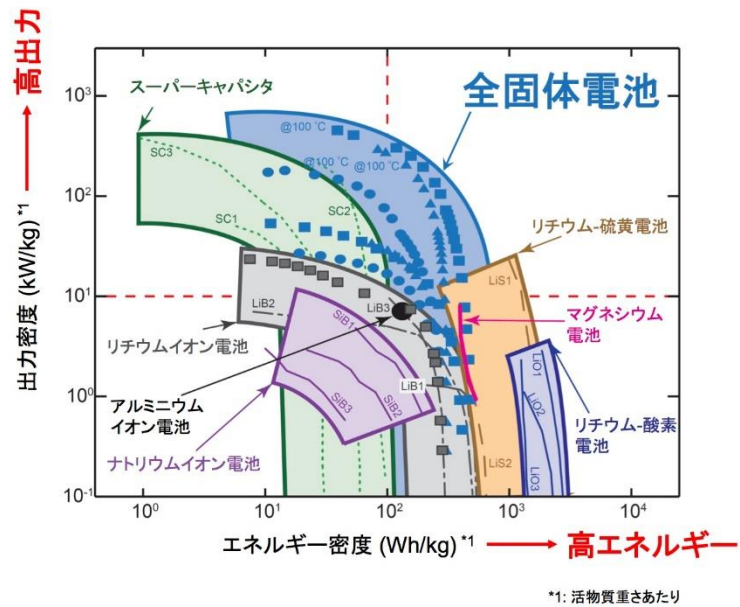


図 4 各種蓄電デバイスのエネルギーと出力の関係を示すラゴンプロット。既存のリチウムイオン電池やスーパーキャパシターと、現在開発が進められている各種革新電池（ナトリウムイオン電池、アルミニウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、リチウム空気電池）の特性に加え、本開発の全固体セラミックス電池の特性を併せて示す。既存のリチウムイオン電池やキャパシターが達成できていない高出力と高エネルギーを兼ね備えた領域（右上の領域）を、開発した全固体電池が可能にしている。出力特性とエネルギー密度とを兼ね備えた蓄電デバイスが初めて開発できた。特にリチウムイオン電池との比較では、出力特性がほぼ3倍以上である。また、現在開発が進んでいる各種革新電池（ナトリウムイオン電池やリチウム空気電池、マグネシウム電池、アルミニウム電池など）と比較しても、全固体電池がエネルギーと出力特性を兼ね備えた優れた電池系であることを示している。

【問い合わせ先】

<研究に関するお問い合わせ>

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 物質電子化学専攻教授

菅野了次 (かんの りょうじ)

Email: kanno@echem.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5401

FAX: 045-924-5401

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別准教授

米村雅雄 (よねむら まさお)

Email: masao.yonemura@kek.jp

TEL: 029-284-4703

FAX: 029-284-4899

<報道担当>

東京工業大学 広報センター

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975

FAX: 03-5734-3661