

全固体電池ー研究開発 現状と今後の課題

池松 正樹

ikematsu@echem.titech.ac.jp

東京科学大学 総合研究院

菅野・全固体電池研究センター 特任教授



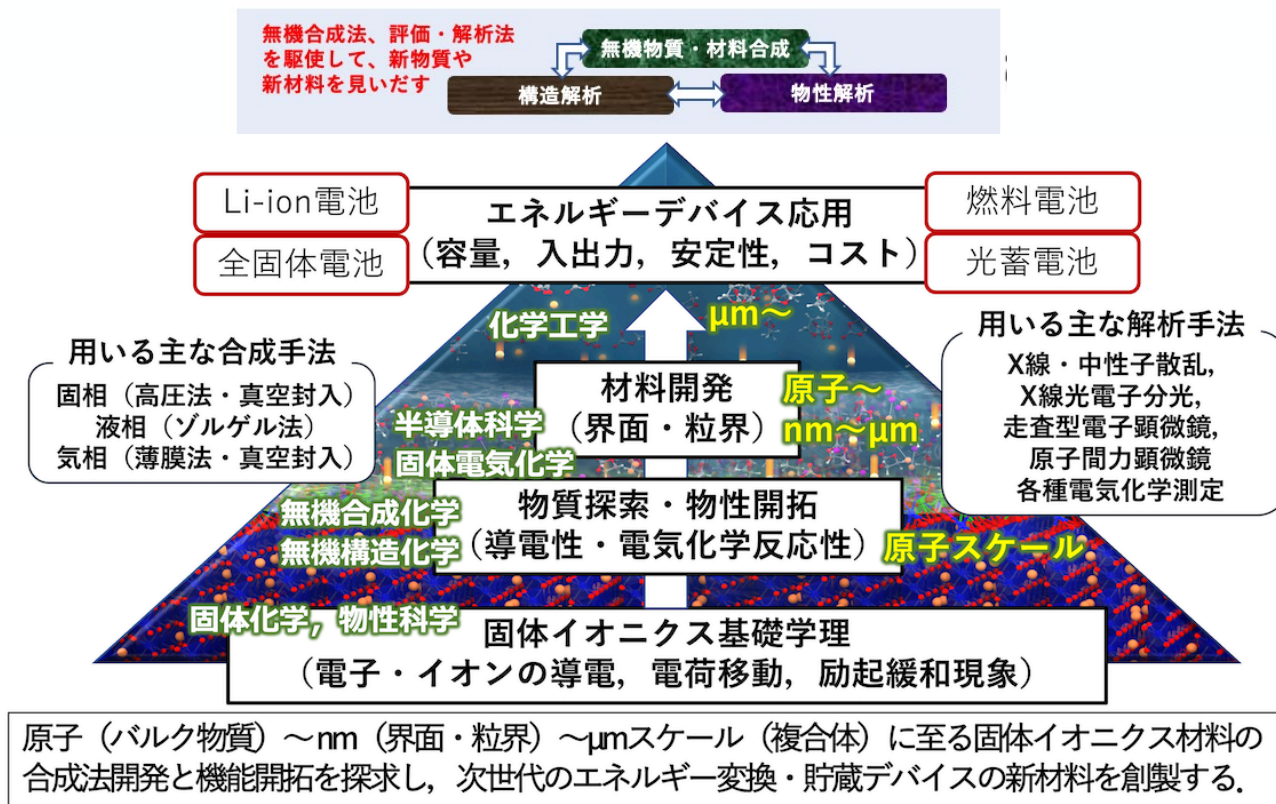
Institute of
SCIENCE TOKYO

はじめに

エネルギー変換・貯蔵デバイスは、私たちの生活や産業を支える基盤であるとともに、低炭素社会実現の鍵であるエネルギー利用の効率化も担っています。デバイス高性能化や新デバイス実現は、優れたエネルギー変換・貯蔵機能を有する新物質・新材料の創製に懸かっています。平山研究室では、リチウムイオン電池、全固体電池などの蓄電池に利用される固体イオニクス材料を主な対象とし、新物質探索、マルチスケール空間制御に立脚した新材料開発や現象解析に取り組んでいます。

研究キーワード

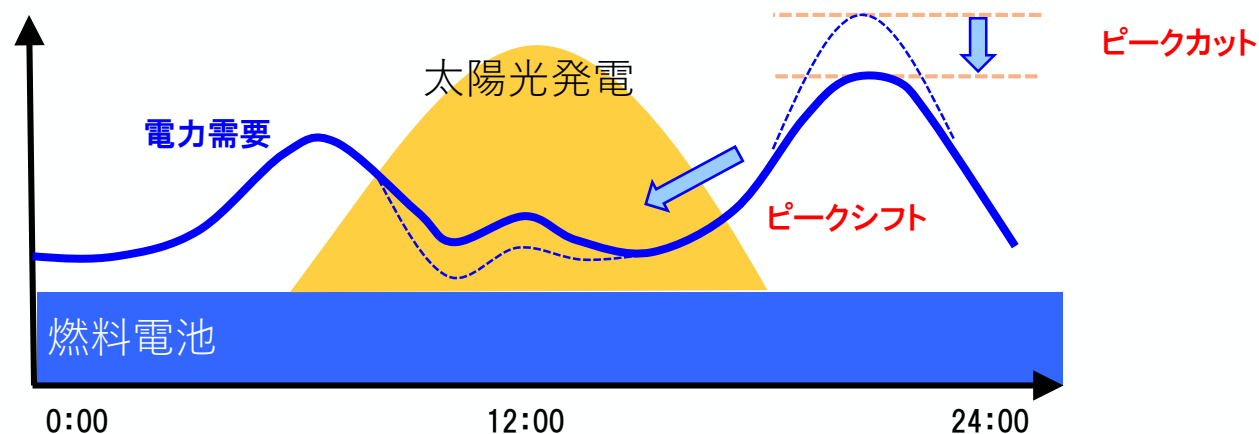
固体化学，無機合成化学，固体イオニクス，電気化学，光電気化学，リチウムイオン電池，全固体電池，光蓄電池，イオン導電体・混合導電体，電気化学界面解析・制御，量子ビーム反応解析



自給率向上やCO₂排出量削減を目指し、下記の項目を検証する。

(1) デマンドレスポンスの検証

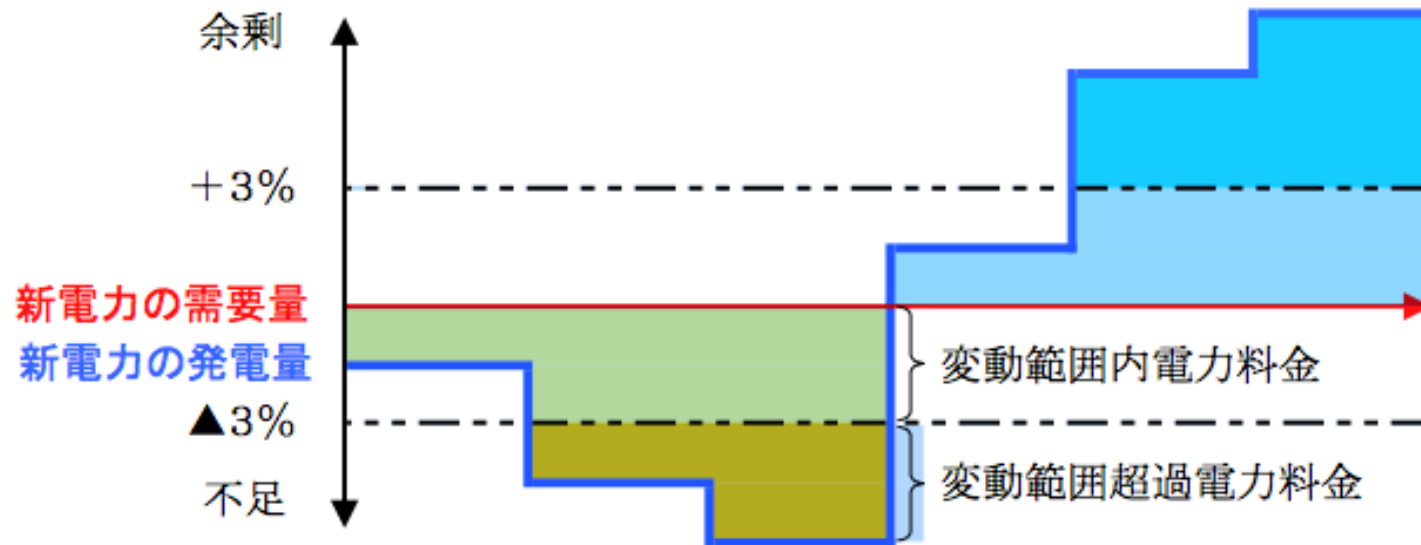
- ・ デマンドレスポンスによって電力需要のピークカットやピークシフトを実施し、その効果を検証する。



(2) 制御方法の向上

- ・ 蓄電池やヒートポンプ給湯機の運用方法の最適化を図る。

(同時同量のイメージ)

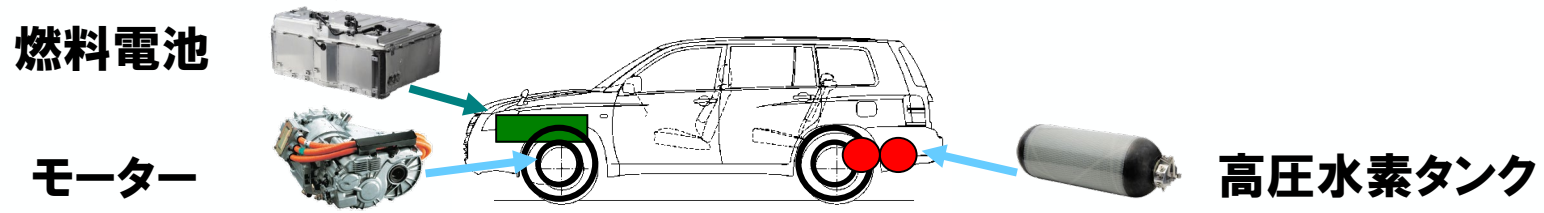


FCVの仕組みと意義

「分散電力型EV」

燃料電池自動車=FCV (Fuel Cell Vehicle) は「電気を水素で持ち運ぶ車」

高圧タンクに搭載した水素を用い、燃料電池スタックで発電し、モーターを駆動する。



各種自動車の効率と利便性(充填時間・航続距離)の比較

	ガソリン車	ガソリンHV車	燃料電池車	電気自動車
総合効率	13%	23%	30%	35%
充填時間	3分	3分	3分	30分(80%)
航続距離	500km以上	500km以上	500km以上	160km

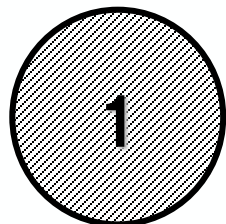
- ・既存ガソリン乗用車・軽油貨物車（重量, 中長距離） ⇒ 燃料電池車へ
- ・既存軽自動車（軽量, 短距離） ⇒ 電気自動車へ

と、棲み分けながらの普及・共存が可能である。

水素のエネルギー密度

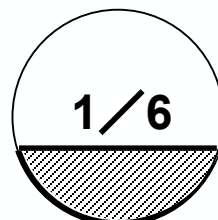
・容積当たりのエネルギー密度

ガソリン



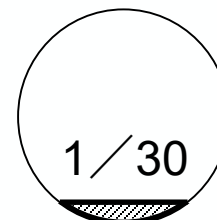
容積

水素



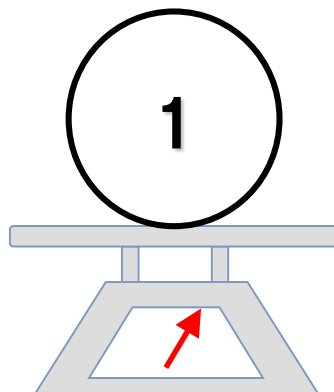
容積

蓄電池



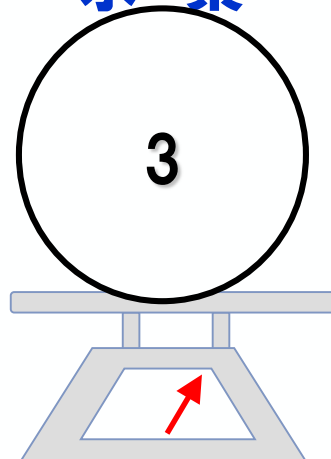
・重量当たりのエネルギー密度

ガソリン



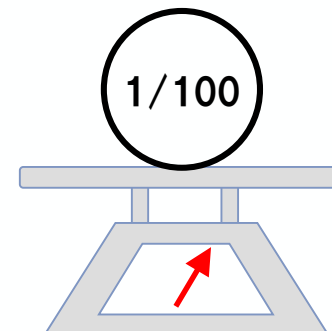
重量

水素



重量

蓄電池



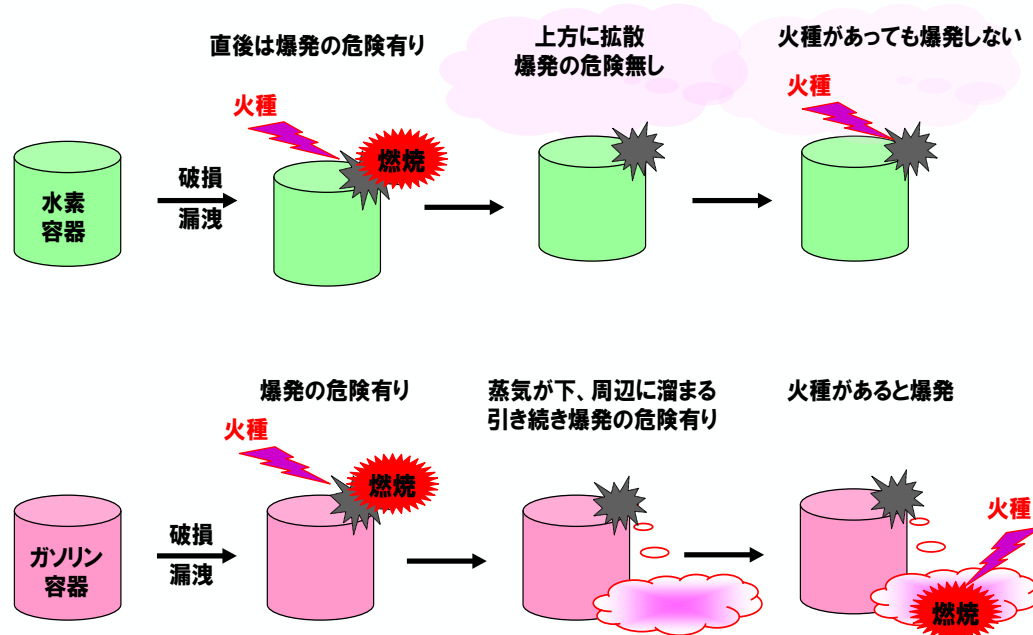
水素は危険か？

正しい使い方をすれば、ガス・LPG・ガソリンと同様に安全
間違った使い方をすれば、ガス・LPG・ガソリンと同様に危険

普及に必要なのは

**正しい理解と
正しい使い方** そして **親近感**

- ・ガス・LPG・ガソリンと同様に、**燃料（水素）・空気・火種の三つ**がそろくと燃焼・爆発の可能性あり。
- ・**空気より軽く、拡散が速い**ため、漏れた場合も、燃焼下限以下になるのが早く、着火の危険性は低い。
- ・周辺や地面付近に**溜まらない**ため、着火しても、燃え広がらずに燃え尽きる。（ガソリン等は燃え続ける）



<物性比較>

	水素	天然ガス	LPG	ガソリン
重さ(相対値)	1	8	22	50
拡散速度(相対値)	100	25	20	8
燃焼範囲(空气中)	4%-75%	5%-15%	2%-10%	1%-7%
着火エネルギー	0.02mJ	0.29mJ	0.26mJ	0.24mJ
自然発火温度	570°C	580°C	450°C	300°C
金属脆化	有り	無し	無し	無し
毒性	無し	無し	やや有り	有り

期待

低炭素社会の輸送と、安定した電力供給の実現
強力で、長く持ち、速く充電できる電池が必要
持続可能な電池には、環境に優しい材料とゼロカーボンの製造プロセスが必要

二次電池の役割

再生可能エネルギーの電力を蓄える最も効率的な方法
重量、体積、コストの点で実用的でない用途もある
輸送： 電気自動車、ドローン、軽飛行機の動力源となるエネルギーを貯蔵
脱炭素化の下でのマイクログリッドや大規模な電力グリッド：短期的に電気を貯蔵し安定性を確保

現在

Liイオン電池：現在、最も現実的な電池技術
短期的：Liイオン電池のエネルギー密度向上、コスト削減、寿命延長、リサイクルと再利用
長期的：他の材料や技術を用いた次世代電池
送電網のバランスをとる大規模なエネルギー貯蔵には適していない

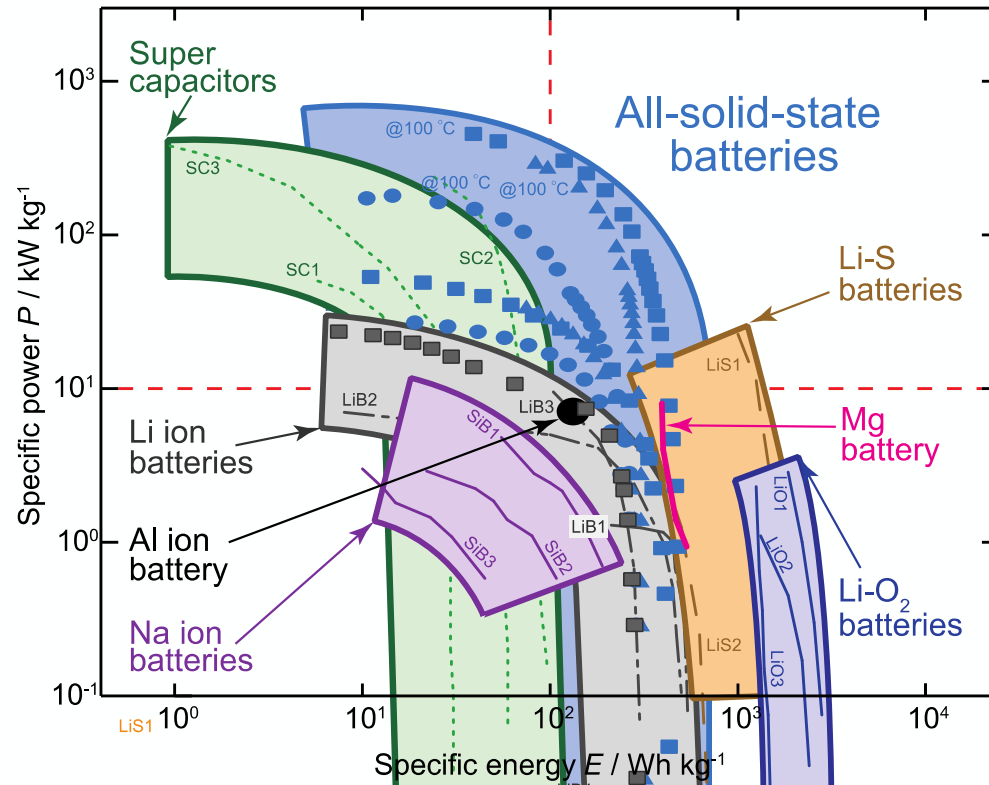
将来

電気自動車やグリッドアプリケーション用の電池
低コスト化、長寿命化、エネルギー密度向上、安全性向上、充電速度向上を実現
環境に優しく、資源に問題なく、リサイクル可能、長寿命電池の出現

やるべきこと

- コスト削減、電池用途拡大、電池生産による環境への影響を最小限に抑える
- 地球に豊富に存在する新しい材料
- 低コストでエネルギー密度が高い、根本的に新しいタイプの電池開発

全固体電池の性能の位置づけ



- : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 -coated LiCoO_2
- : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + LGPS / LGPS / LiNbO_3 -coated LiCoO_2 + LGPS
- ▲: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + LSPSCI / LSPSCI / LiNbO_3 -coated LiCoO_2 + LSPSCI
- : Graphite + LPS / LPS | LGPS / LiNbO_3 -coated LiCoO_2 + LGPS
- SC1: Activated carbon / Activated carbon
- SC2: Activated carbon / Activated carbon
- SC3: Activated carbon / Activated carbon
- ASSB1: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 -coated LiCoO_2 / RuO₂ / RuO₂-polyaniline
- ASSB2: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiNbO_3 -coated LiCoO_2 / RuO₂ / RuO₂-polyaniline
- LiB1: Graphite / LiCoO_2
- LiB2: Li / LiFePO_4
- LiB3: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
- LiS1: Li / S (Graphene + Single walled CNT)
- LiS2: Li / S
- LiO1: Li / O₂ (Graphene)
- LiO2: Li / O₂ (Carbon nanofibers)
- LiO3: Li / O₂ (Carbon nanotubes (CNT))
- SiB1: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)+Graphene / NVP+Graphene
- SiB2: NVP+CNT / NVP+CNT
- SiB3: NVP+Activated carbon (AC) / NVP+AC
- Al ion battery: Al / Graphite
- Mg battery: Mg / V_2O_5

今回作製した全固体リチウム電池はキャパシタより高い出力特性,
既存蓄電デバイスより高い出力とエネルギー密度を有する

: $E > 100 \text{ Wh/kg}$, $P > 10 \text{ kW/kg}$

歴史に学ぶ：蓄電池の歴史

1990,91 Ni-MH, Li-ion

1991年 リチウム二次電池実用化(ソニー)

LiC(カーボン負極)/有機電解質/LiCoO₂

1990年 ニッケル水素電池実用化(松下、三洋)

水素吸蔵合金/KOH/NiOOH

1973年 リチウム一次電池実用化(松下)

Li/有機電解質/CF(フッ化黒鉛)

1969年 WH社 筒型SOFC

1970年 アポロ13号
トラブル

1960年代 Du Pont Nafion開発

1960年前後 GE PEFC

1948年 ニューマン 密閉Cd/KOH/NiOOH

1900年 ユングナー ユングナー電池: Cd/KOH/NiOOH

1886年 ガスナー、屋井先蔵 乾電池を發明

1864 MnO₂ battery

1864年 ルクランシェ マンガン電池: Zn/NH₄Cl/MnO₂

1859年 プランテ 鉛蓄電池: Pb/H₂SO₄/PbO₂

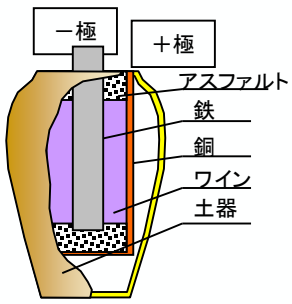
1849 Lead-acid battery

1839年 グローブ 燃料電池の原理 H₂/KOH/O₂

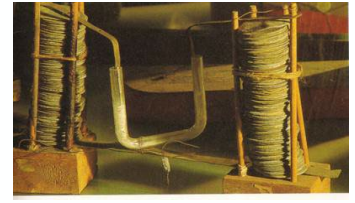
1800 Volta battery

1800年 ボルタ電池: M'/電解質/M'

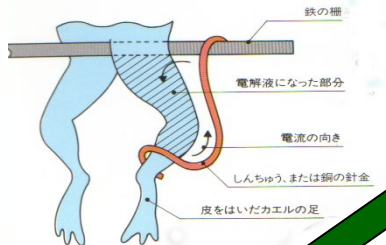
1797年 ガルバニ化学電池の原理の発見



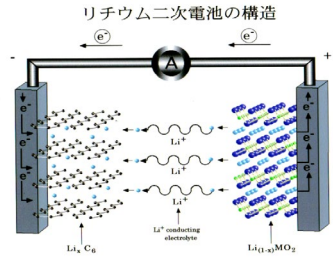
紀元前 バグダッド電池



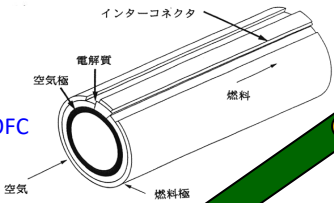
ボルタ電池



ガルバニの実験
(松下電池: 電池の世界)

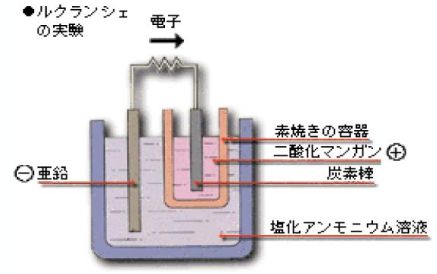


リチウムイオン電池

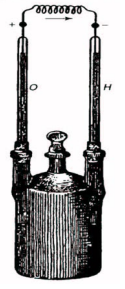


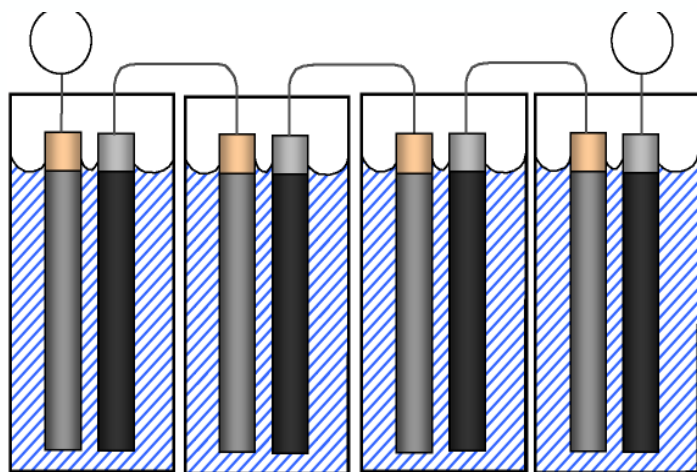
WH社のSOFC

屋井先蔵の乾電池
(松下電池: 電池の世界)



ルクランシェ電池 (松下電池: 電池の世界より)



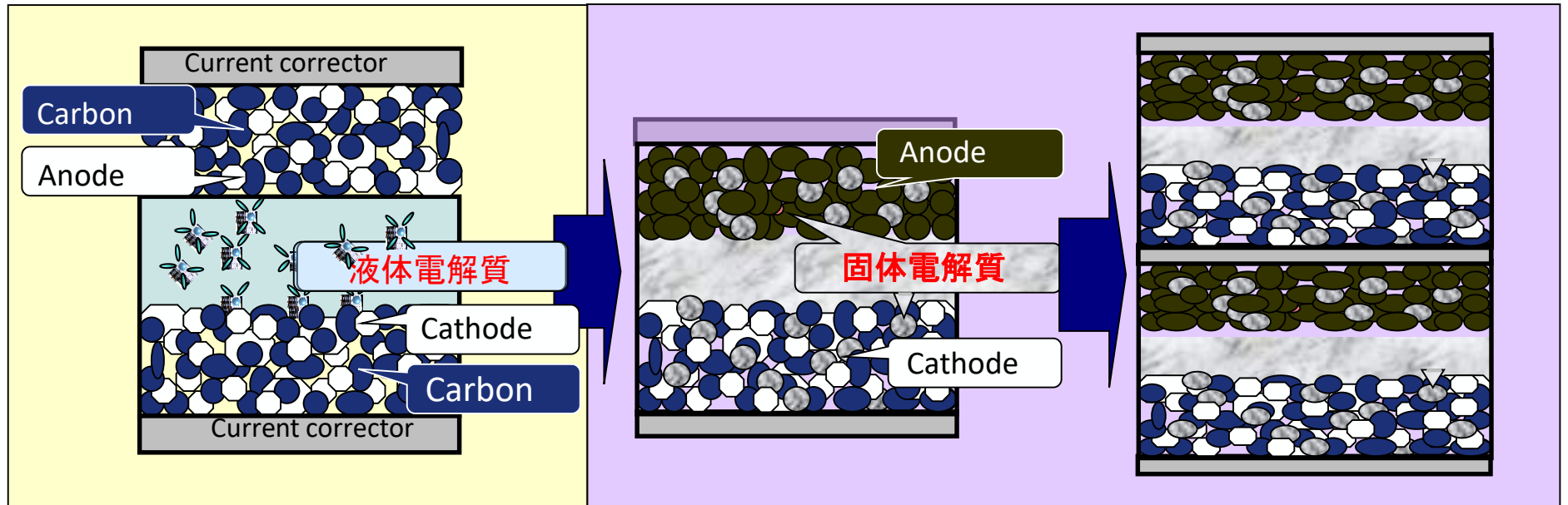


Advantage of all solid-state form multiple stacking of the cell produces high voltage

Inada et al., JPS, (2009).

Directly connected cells enables smaller package, and high capacity for the total battery module.

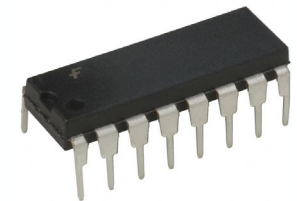
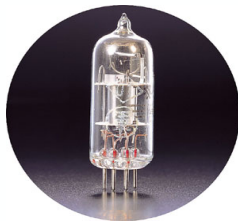
電池を全固体化すると



溶液の蓄電池

固体電池

積層電池



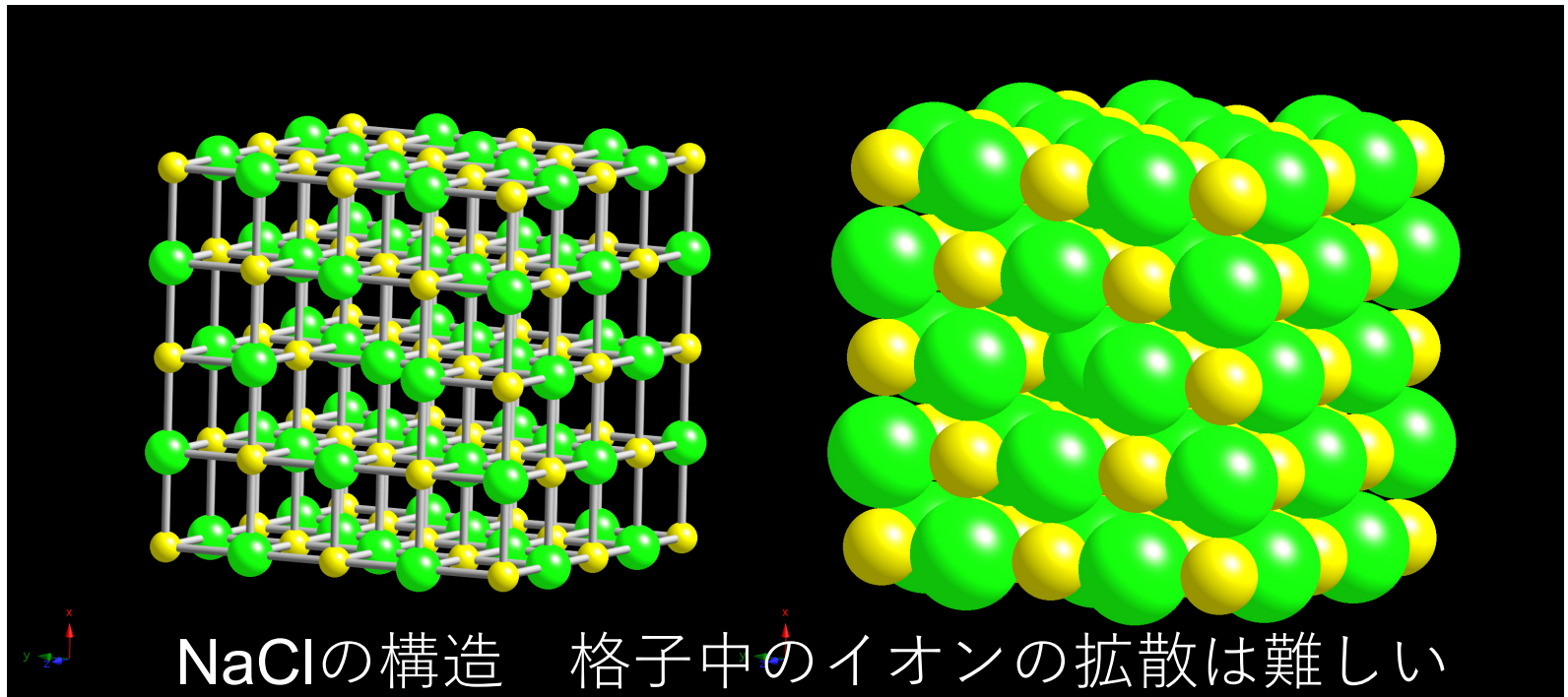
どのようにしてイオンを固体中で動かすか？

拡散機構と関連

イオンがある大きさを持つ場合（リチウム、酸素など）
 点欠陥によるイオン拡散
 イオンの集団運動（高イオン導電状態）

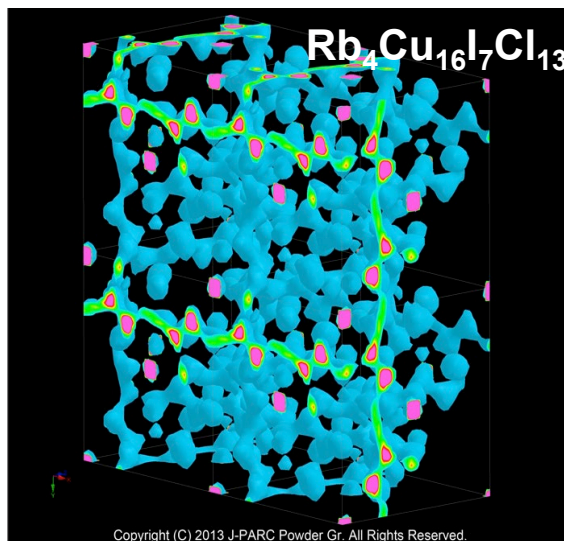
極めて小さなイオンの拡散機構（プロトン、ヒドリド）
 Vehicle機構とGrotthus機構

イオンを動かす
 ための設計図
 は？



固体でありながら、イオンが高速で拡散する物質

最高のイオン導電率をもつ銅イオン導電体
銅イオン導電率 340 mScm^{-1} (1980)



なぜ、高速でイオンが固体中を拡散するのか

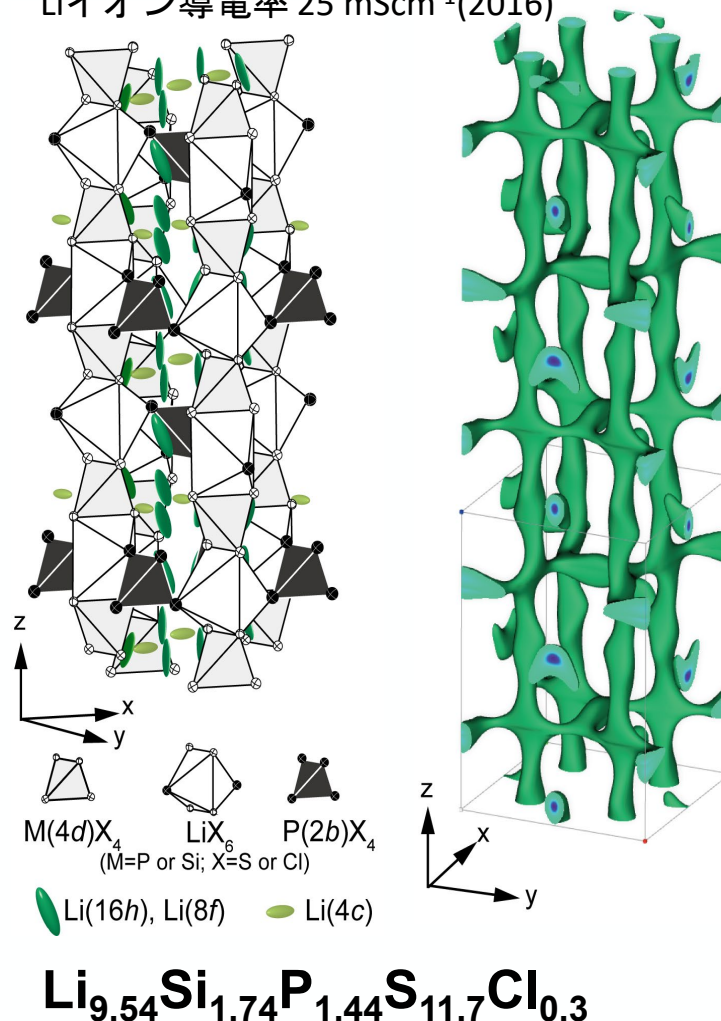
未解決の問題

- ・ 結晶構造とイオン拡散の相関、イオン拡散の次元
- ・ イオン拡散のダイナミクス

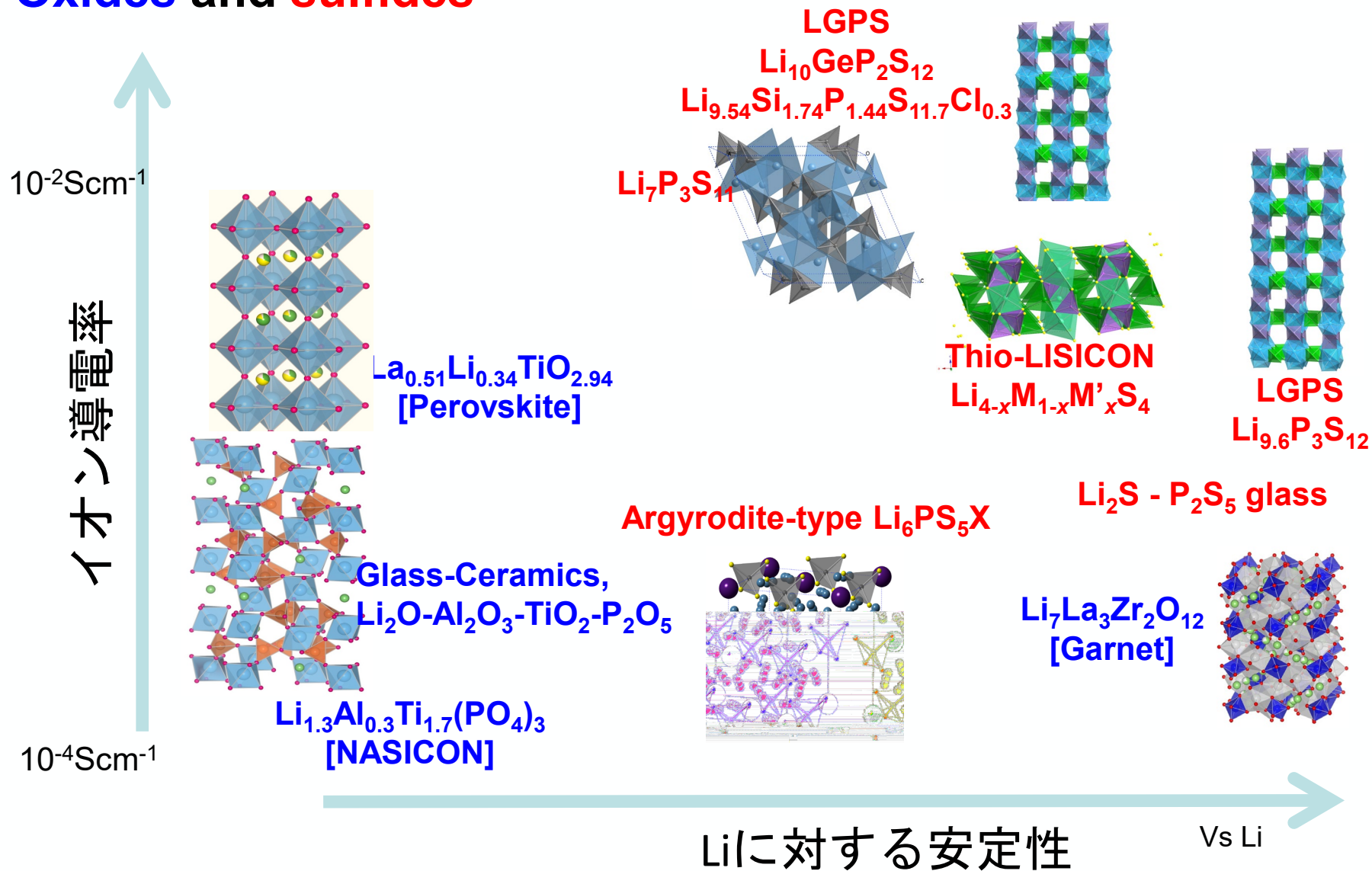
新物質探索

現在最高のリチウムイオン導電率を持つ物質

Liイオン導電率 25 mScm^{-1} (2016)



Oxides and sulfides



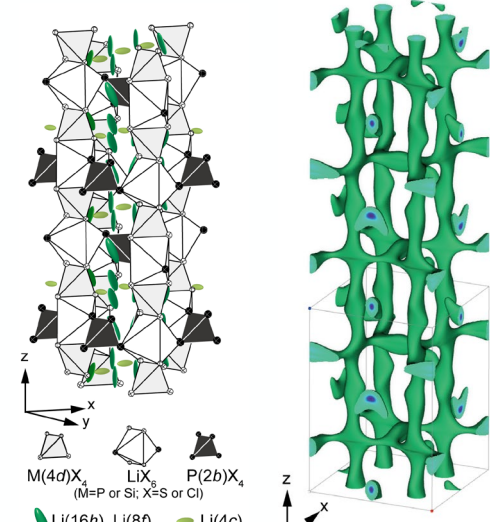
リチウム固体電解質開発と全固体電池

固体電解質：固体電池実現の鍵を握る材料

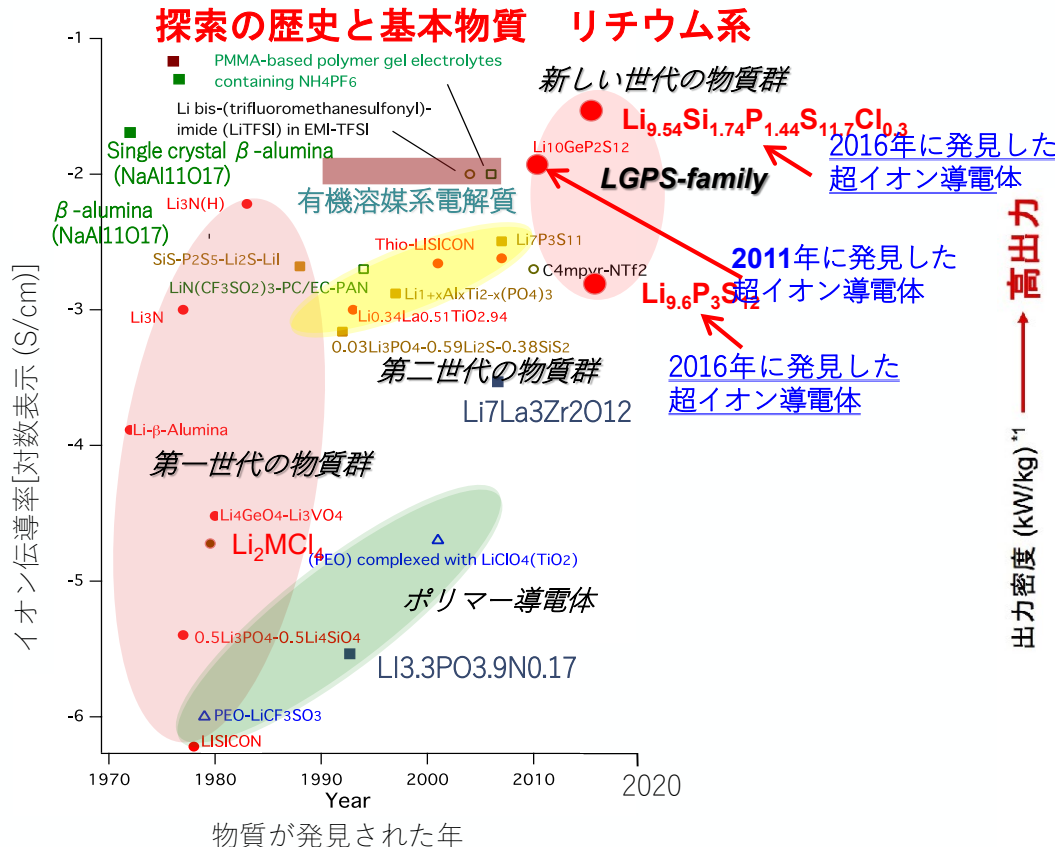
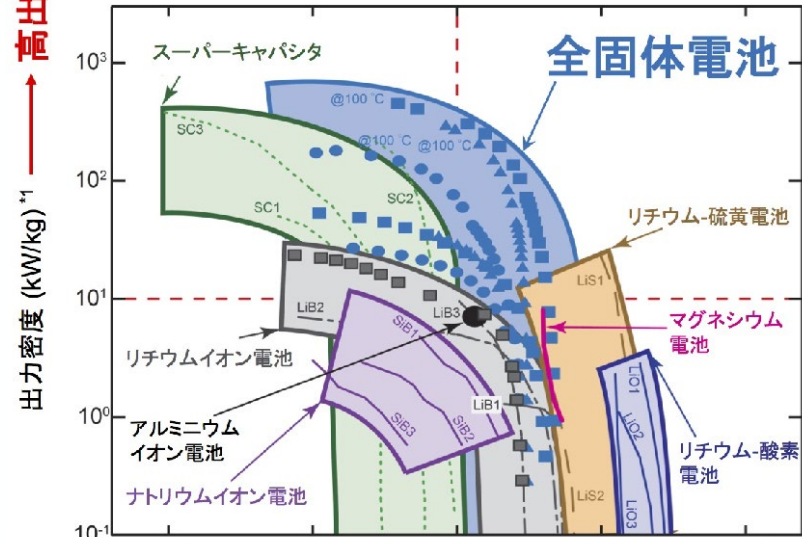
- 1970年代以前
 - 銀、銅固体電解質の探索
- 1970年代
 - リチウムイオン導電体探索
- 1990年代以降
 - 新世代リチウムイオン導電体の発見
- 現在
 - リチウム全固体電池への展開
 - 2011年、液体電解質の導電性を越えるリチウム固体電解質発見

液体を越えるイオン導電率の物質発見

現在最高のリチウムイオン導電率を持つ物質
Liイオン導電率 25 mScm⁻¹(2016)



固体電池の開発とその特性



バルクタイプ

硫化物タイプ:

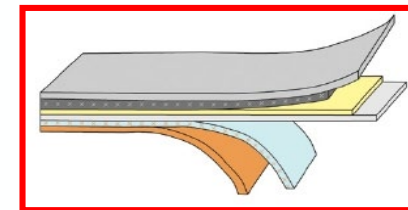
現在: 小型から中型電池

硫化物ガラス、アルジロナイト、LGPS電解質など
リチウムイオン電池と類似の正・負極
(インターカレーション電極)

次世代 (研究段階)

高容量 (Li, Si 負極, 高容量正極, 硫黄正極)

モジュール
(セル8枚)



酸化物タイプ

現在: チップ型セル (積層構造)

次世代: 中型から大型

ガーネット型電解質 (安定性に特徴)

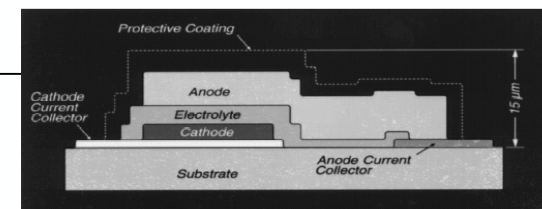
高容量(Li 金属負極, インターカレーション正極)

薄膜タイプ

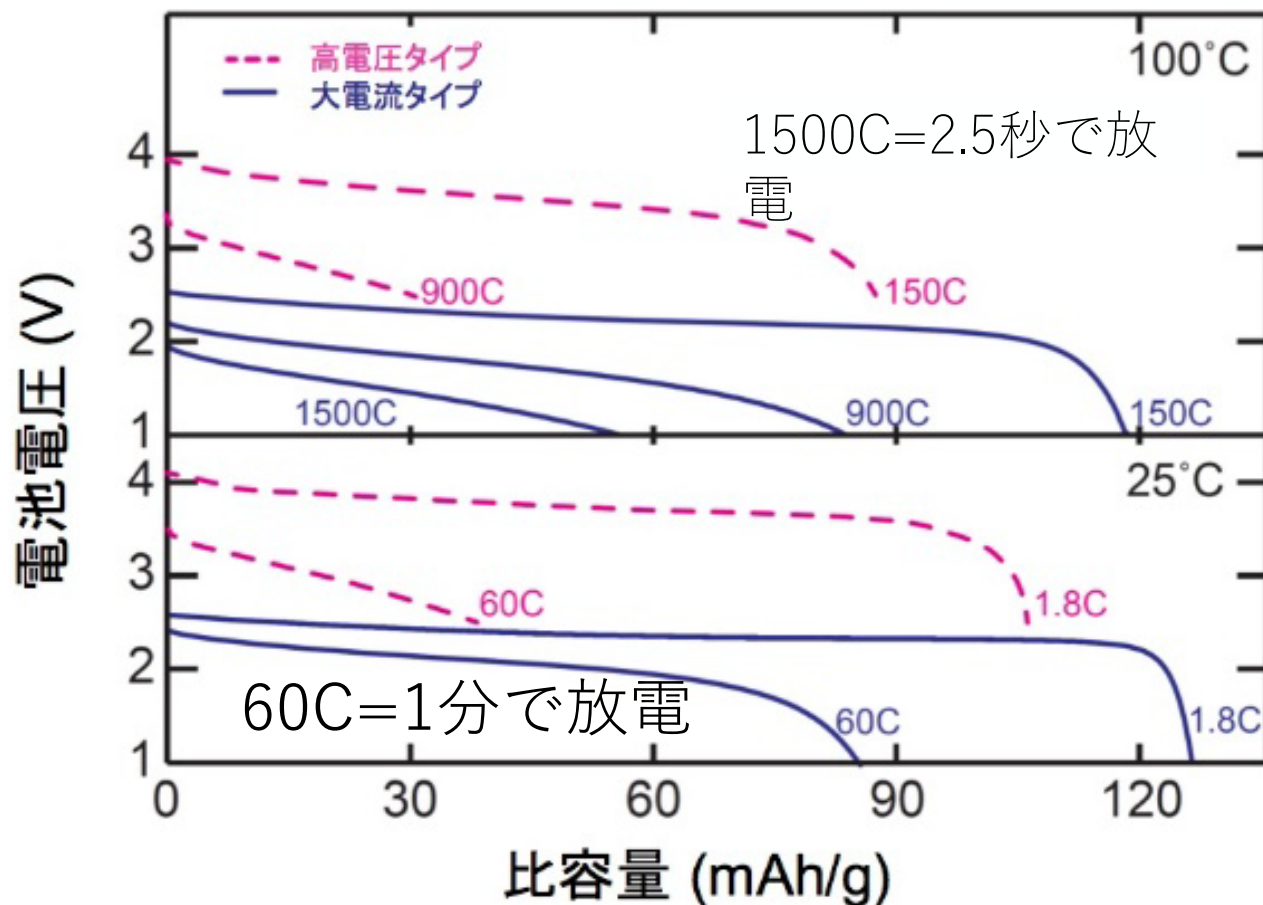
現在: Li/LiPON/インターカレーション電極

真空プロセスにより作成

安定性、長寿命、信頼性



電流と電圧の特性
放電率 (1C= 1時間の放電率)

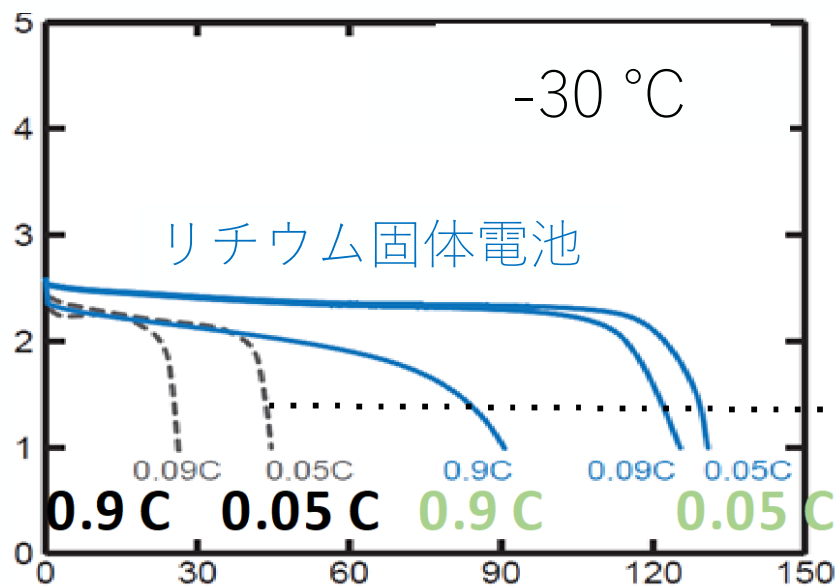


全固体電池の性能

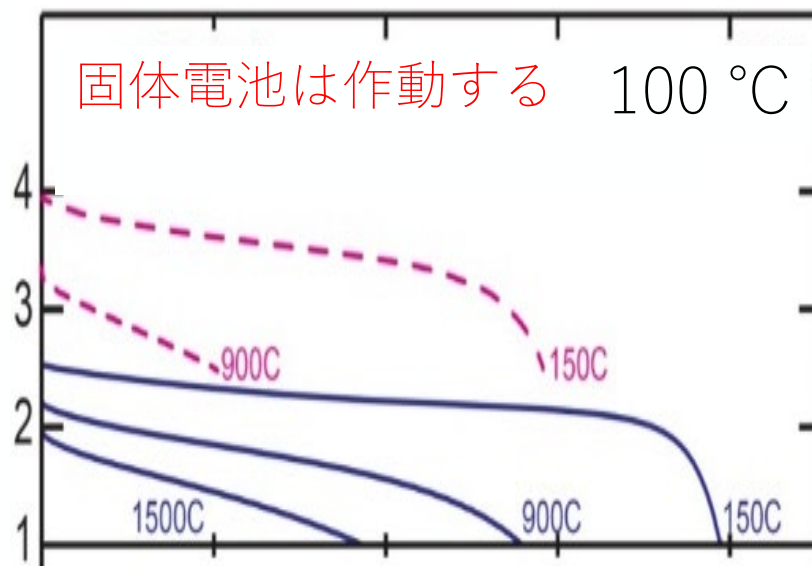
低温でも高温でも動く

-30°C
液体→凍ってしまう

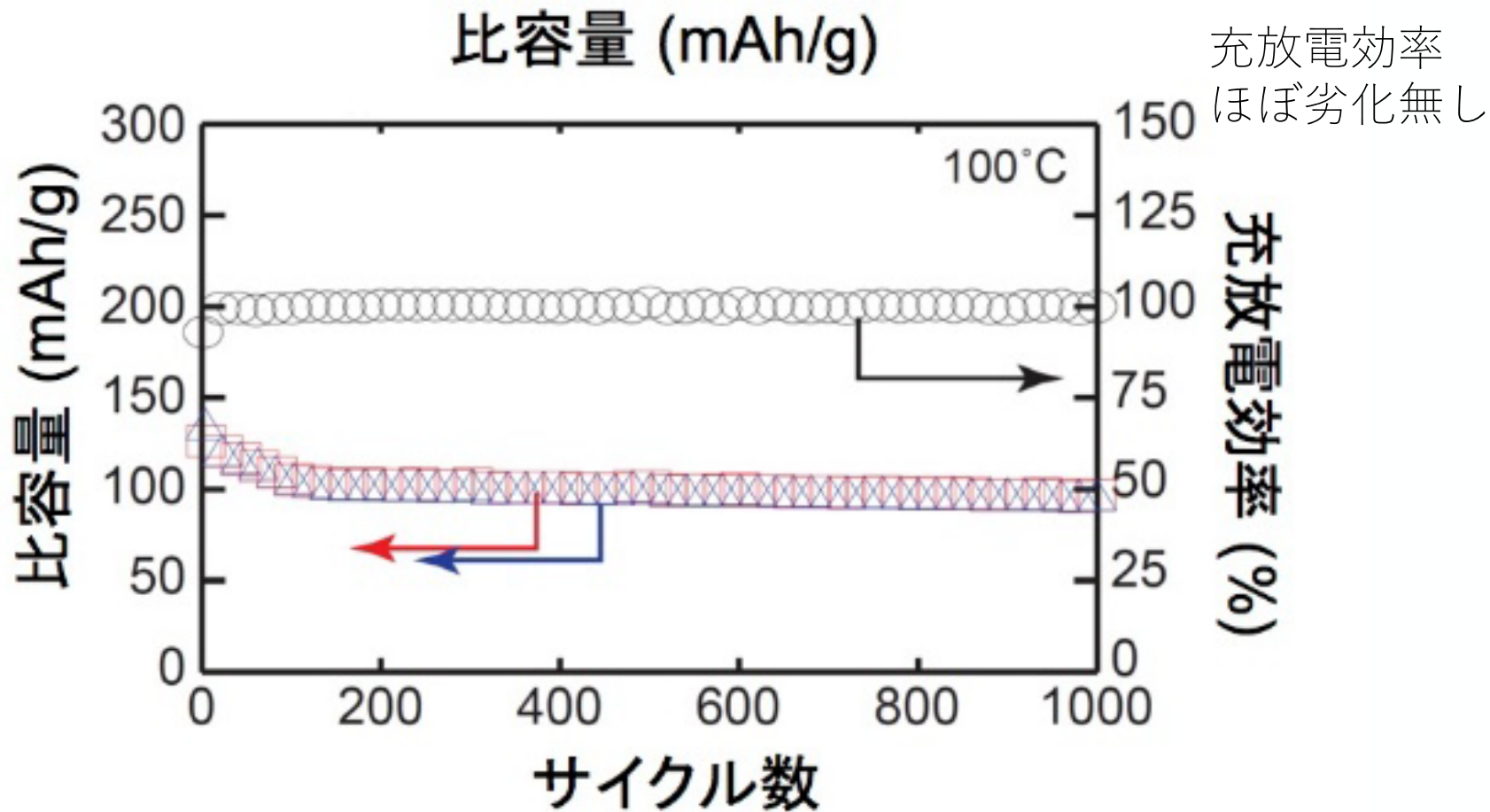
100°C
液体→沸騰してしまう



リチウムイオン電池

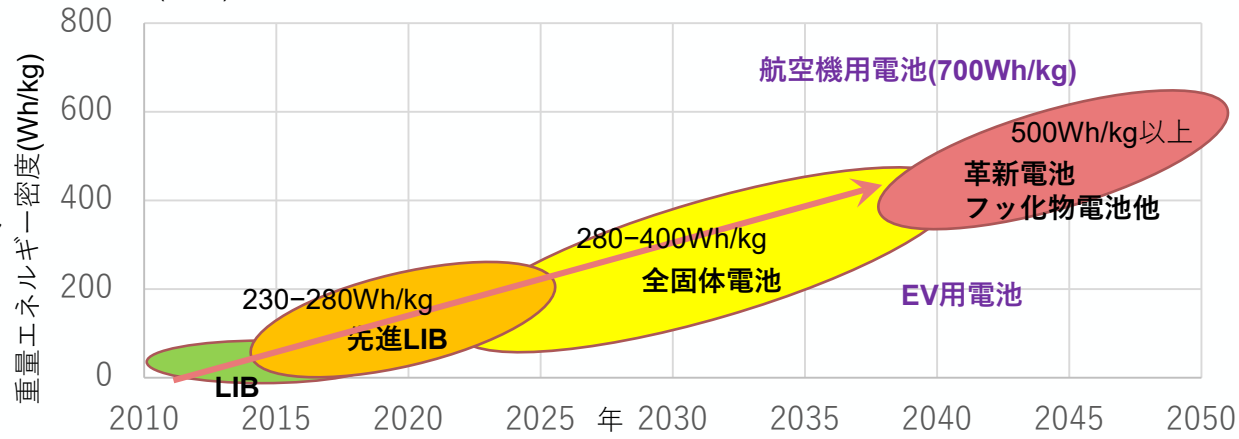
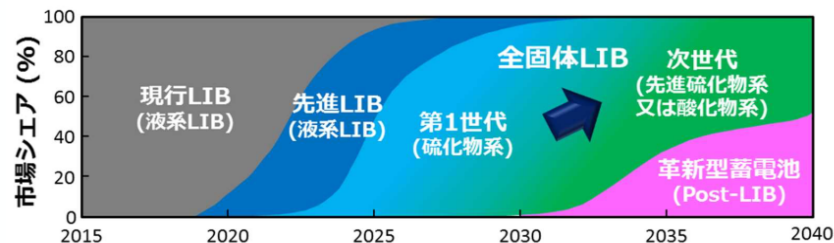
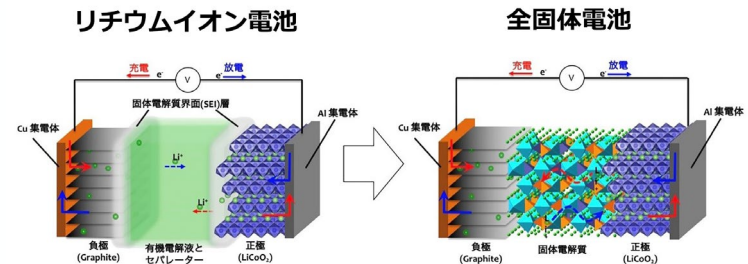
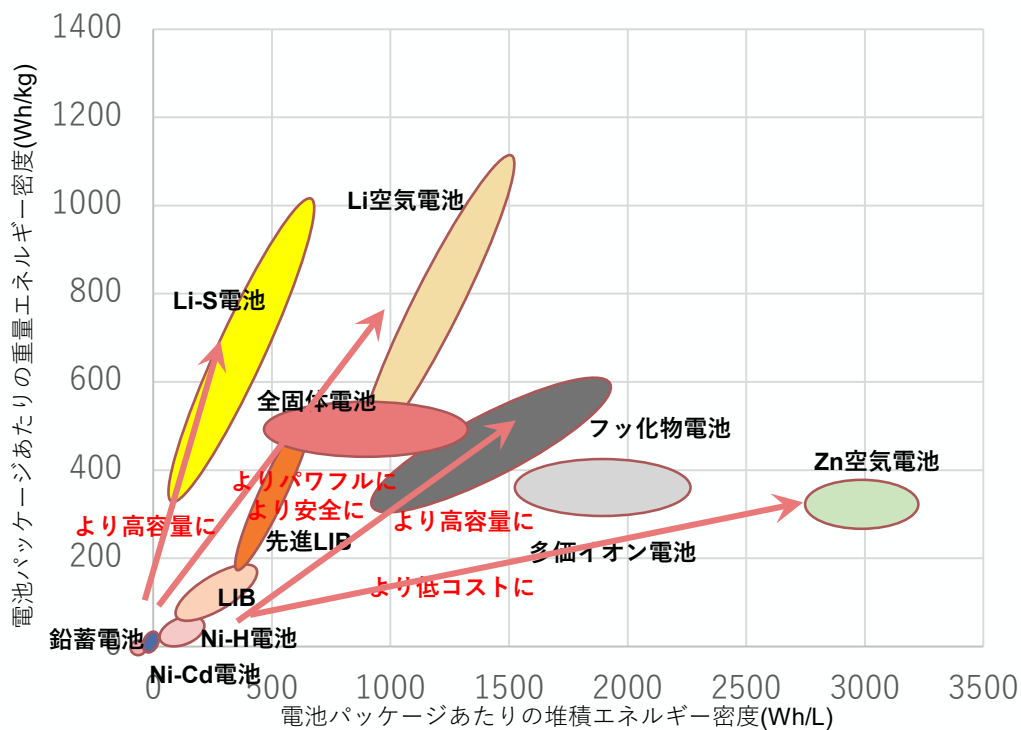


耐久性 (1000回充放電)



□ 放電容量 · △ 充電容量 80%キープ

蓄電池のこれから：ロードマップ



2010	RISING	300Wh/kg	RISING2	500Wh/kg	RISING	500Wh/kg
			Post-LiEAD	150Wh/kg(PHEV,パッ	SOLID-EV	225Wh/kg (7cm角セル)
	LiEAD	100Wh/kg(PHEV,パック)				800Wh/L-400Wh/kg(2cm角セル)

全固体電池の特性

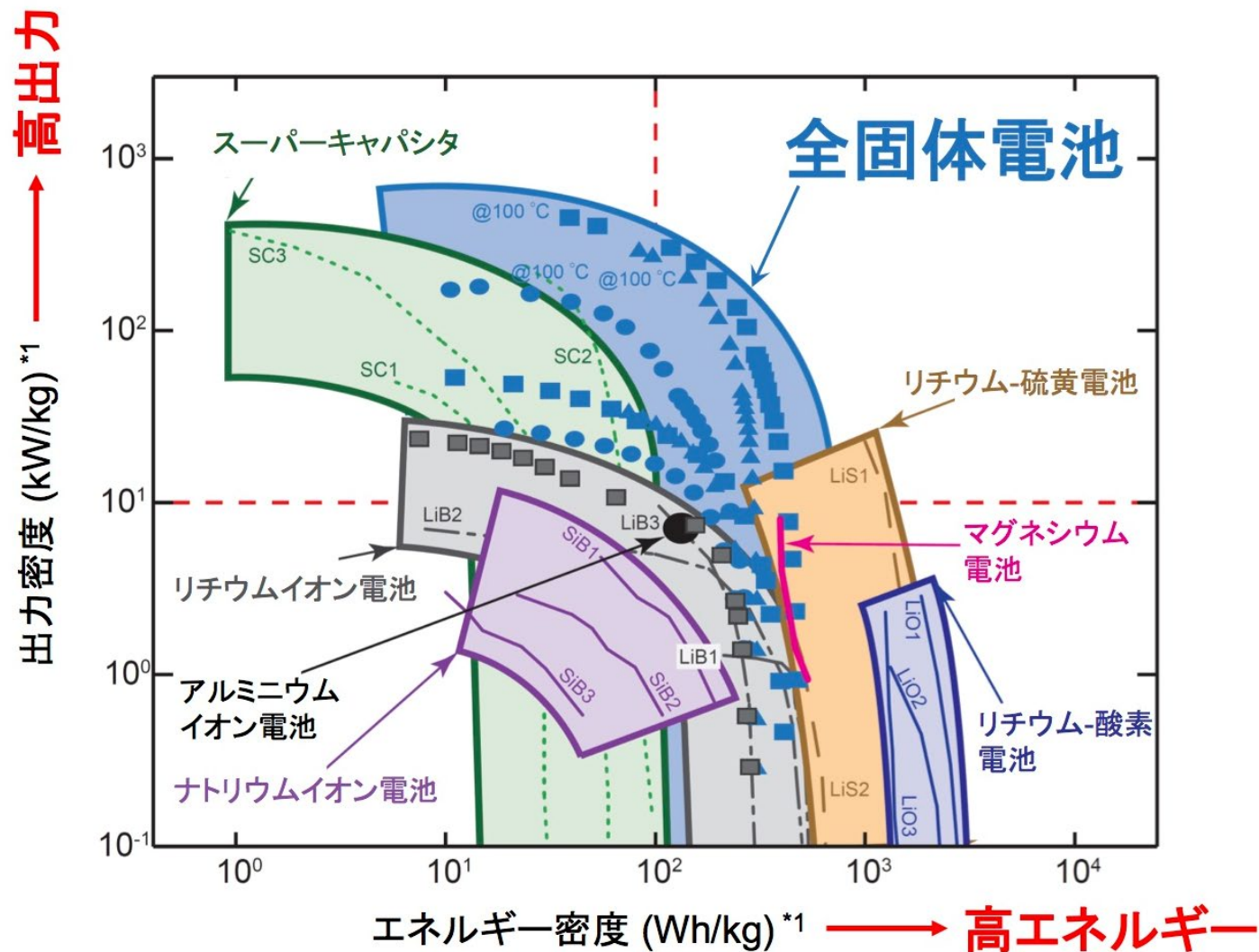
蓄電池とキャパシタ－の特徴を兼ね備える

液系から固体系へ
新物質が新規デバイス
に直結

ラゴンプロット
出力とエネルギー密度の
相関を表した図

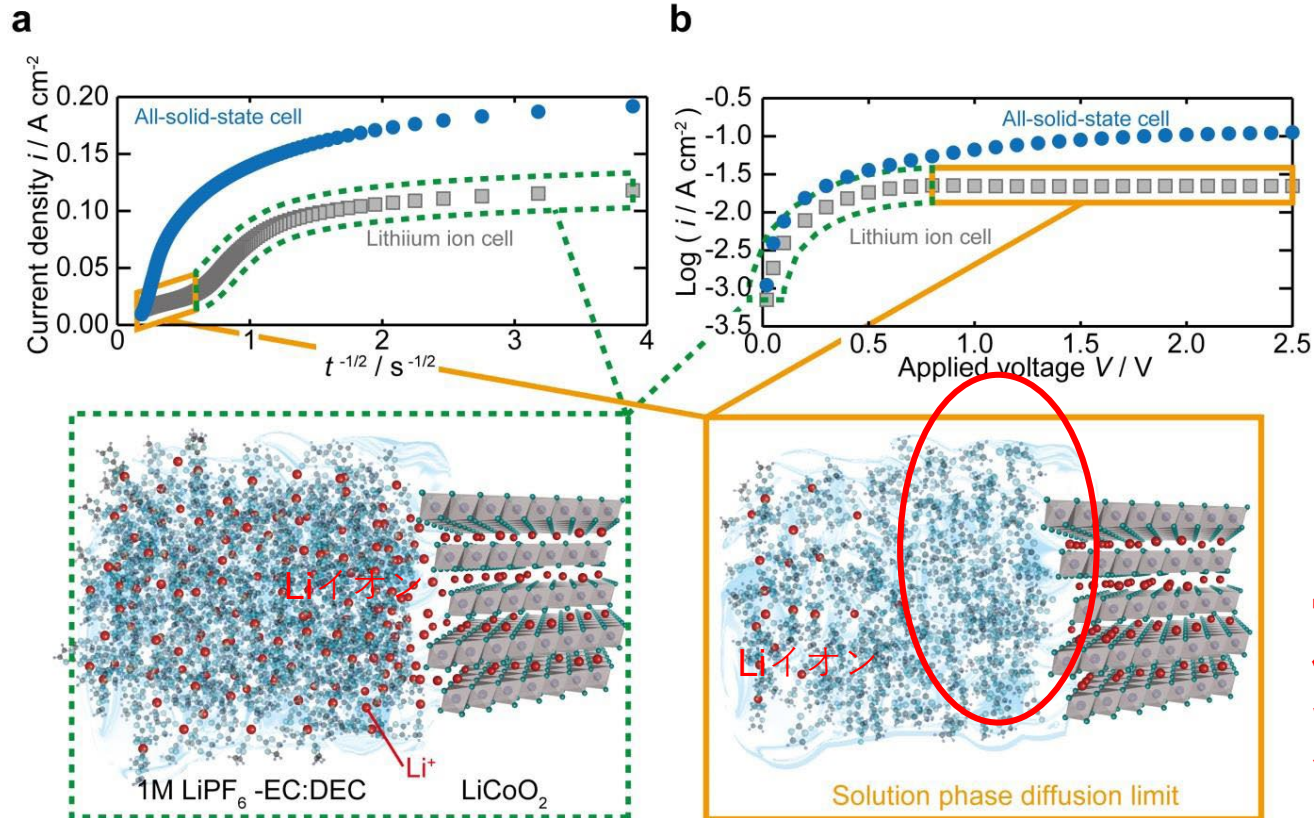
電池の実力を測る
大電流のとれる電池
短時間しか放電できない

長時間利用出来る電池
小さな電流しかとれない



*1: 活物質重さあたり

固体電池と液体電池の比較



電極と電解質の界面
付近でリチウム拡散
が電流の流れに追いついていない状況

液体電池: リチウムイオンの電解質中の拡散が律速
固体電池: 拡散律速を示さないので高電流がとれる

固体電解質の輸率は ≈ 1 であり、溶媒との相互作用が無い固体電池において
リチウム拡散の律速課程はバルクの導電率のみで規定される

蓄電池開発の技術ロードマップ

材料開発
電極特性
電気伝導特性



電池開発
材料の組み合わせ
セルの基本特性



電池製造開発
電極合材、シート化
電池の基本特性



電池システム開発
モジュール化、
電池パック化
システム化

モジュール
(セル8枚)



電池パック
(モジュール12個)



実デバイス

固体電池の新しい応用分野

IoT デバイス

センサーデバイス

エネルギーハーベスティングデバイス
(太陽電池、熱電発電、振動発電)

通信デバイス

電池

薄膜電池

チップタイプセラミックス電池
(stacking configuration)

パワーデバイス

電動工具

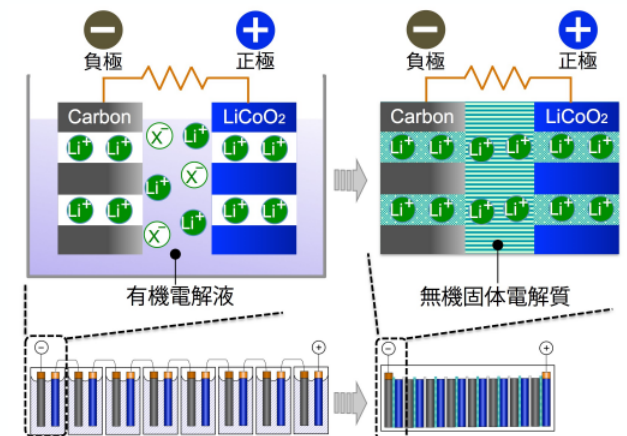
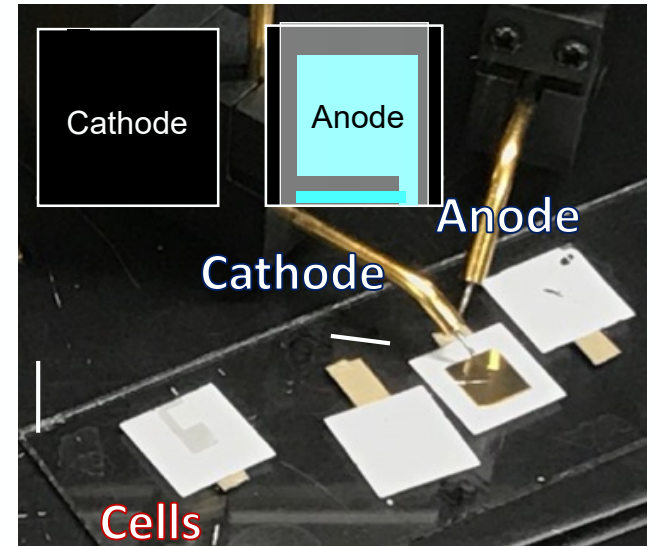
車載用、移動体用

EVなど

定置用

大型ロードレベリング用

小型家庭用



全固体電池の課題

電池製造プロセス

粉体制御
溶媒開発
高密度化
膨張・収縮制御

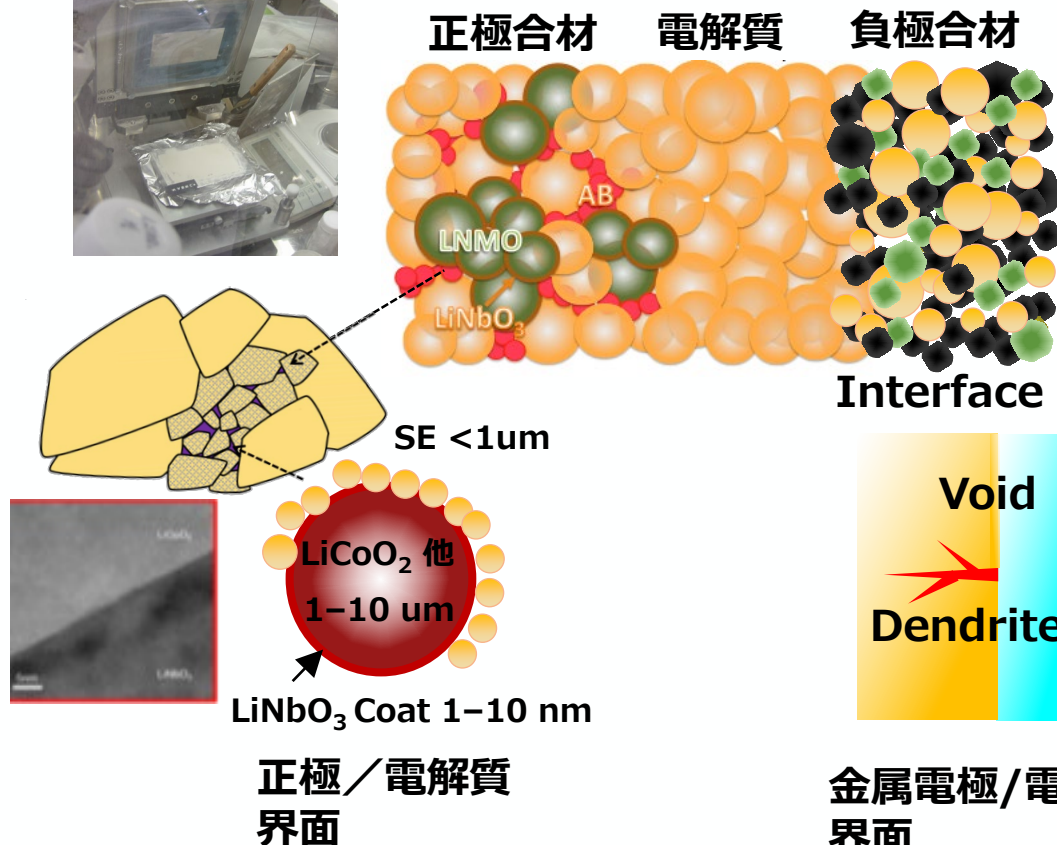
...



正極

電極材料
開発
材料構成
最適化
機械的特性
柔軟性
焼結性
界面制御
表面コーティング
組織制御

...



電解質

材料探索
材料組成
最適化
柔軟性
焼結性
電位窓
耐水性

負極

電解質特性
柔軟性
焼結性
電位窓
界面制御
表面改質
不純物制御
デンドライト抑制

...

全固体電池のグローバルな研究状況と今後の展望

全固体電池の実用化への道筋

東工大の全固体電池を中心としたオープンイノベーションの取り組み

池松正樹特任教授講演

大嶋洋一副学長

全固体電池の作製工程

全固体電池では注液はできない

→ 固体電解質を含む電極合剤を作製する

橋本総研.comより引用
<https://hasimoto-soken.com/archives/9512>



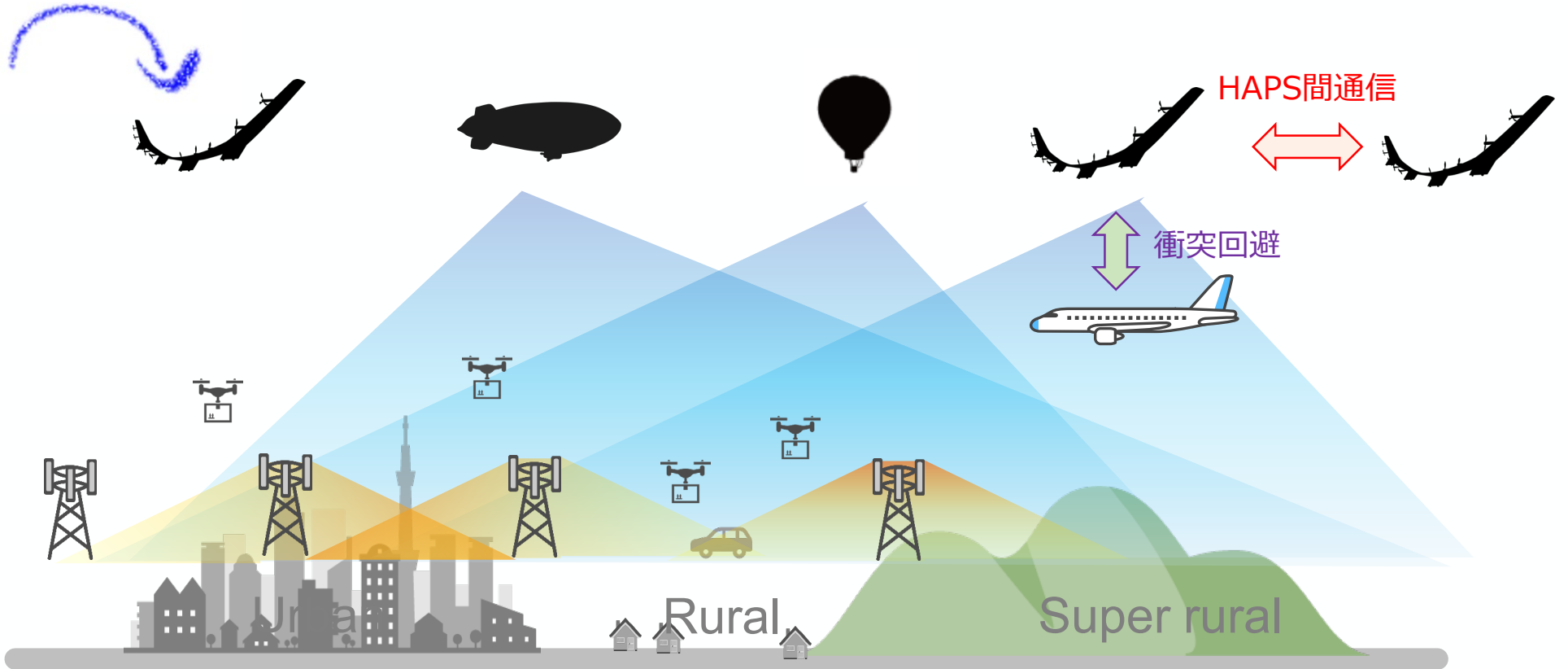
LCO合剤の場合

LiCoO₂ : 固体電解質 = 70 : 30 (w%)

標準的な液LIBの正極における
活物質含有率 > 90%



ハンドオーバー

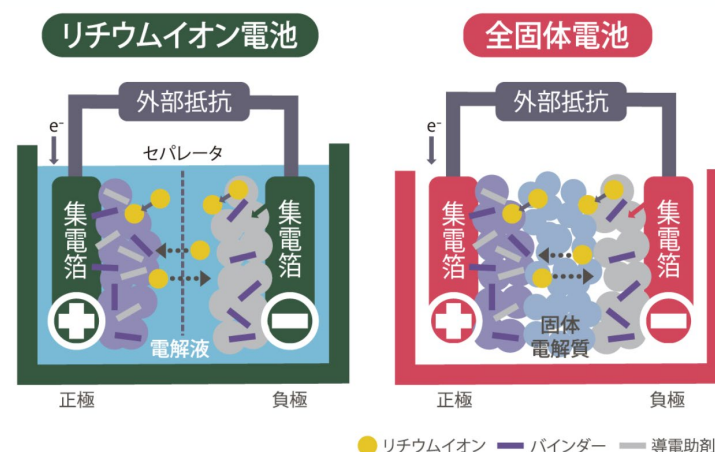


ソフトバンクの次世代電池開発(2023/2/22) 全固体電池の高エネルギー密度化の技術開発に成功 (2023/8/24) ～300Wh/kgの重量エネルギー密度を達成～

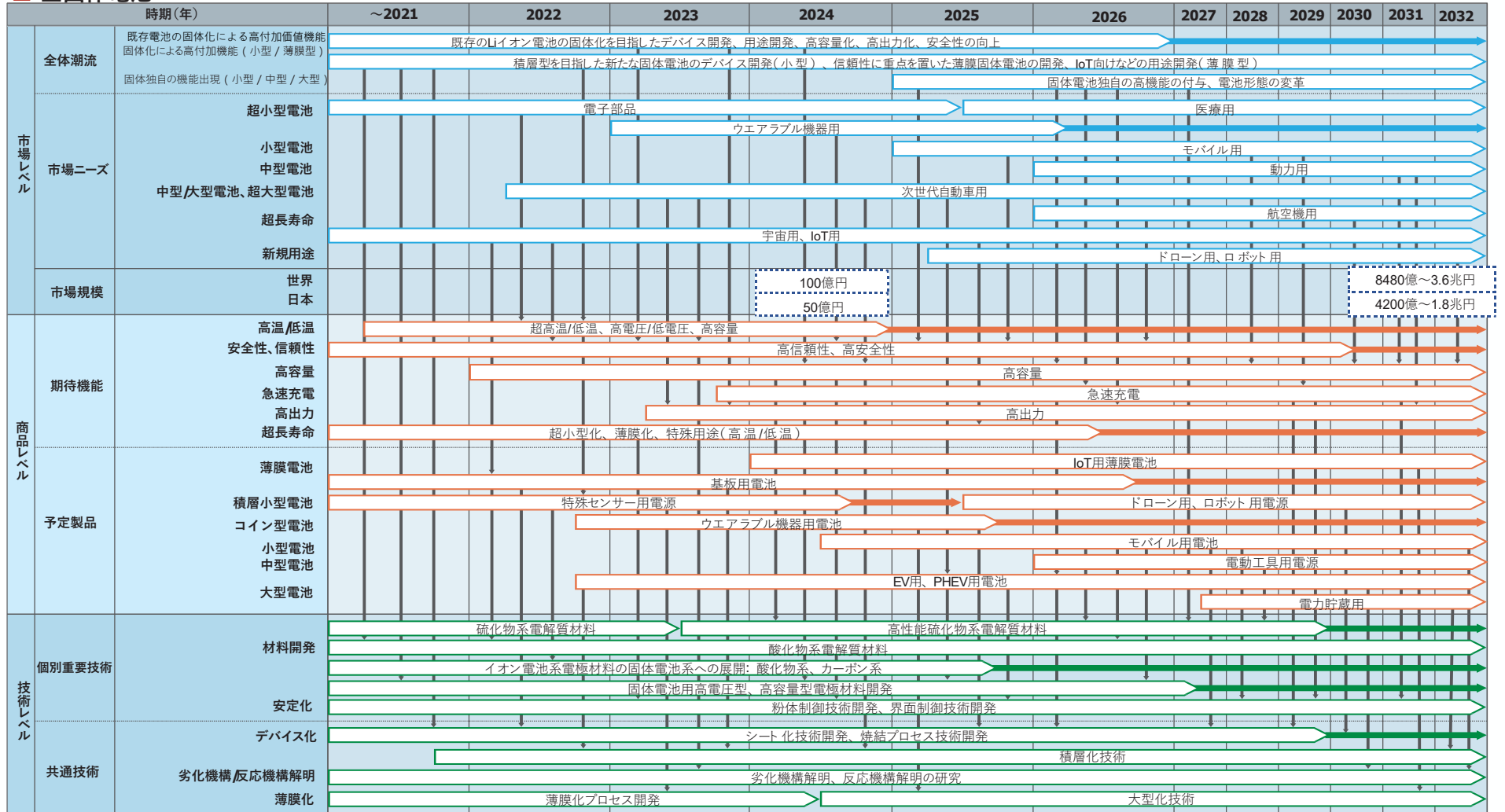
全固体電池は、固体電解質の比重が重いいため重量エネルギー密度が低下しますが、安全性の向上や使用可能な電圧範囲、温度範囲が広がるなどのメリットがあります。

また、安全性が向上することでパックの安全機構を簡略化でき、温度範囲を広げることで断熱材量の削減や冷却機構を不要にできるなど、部材の軽量化が可能です。

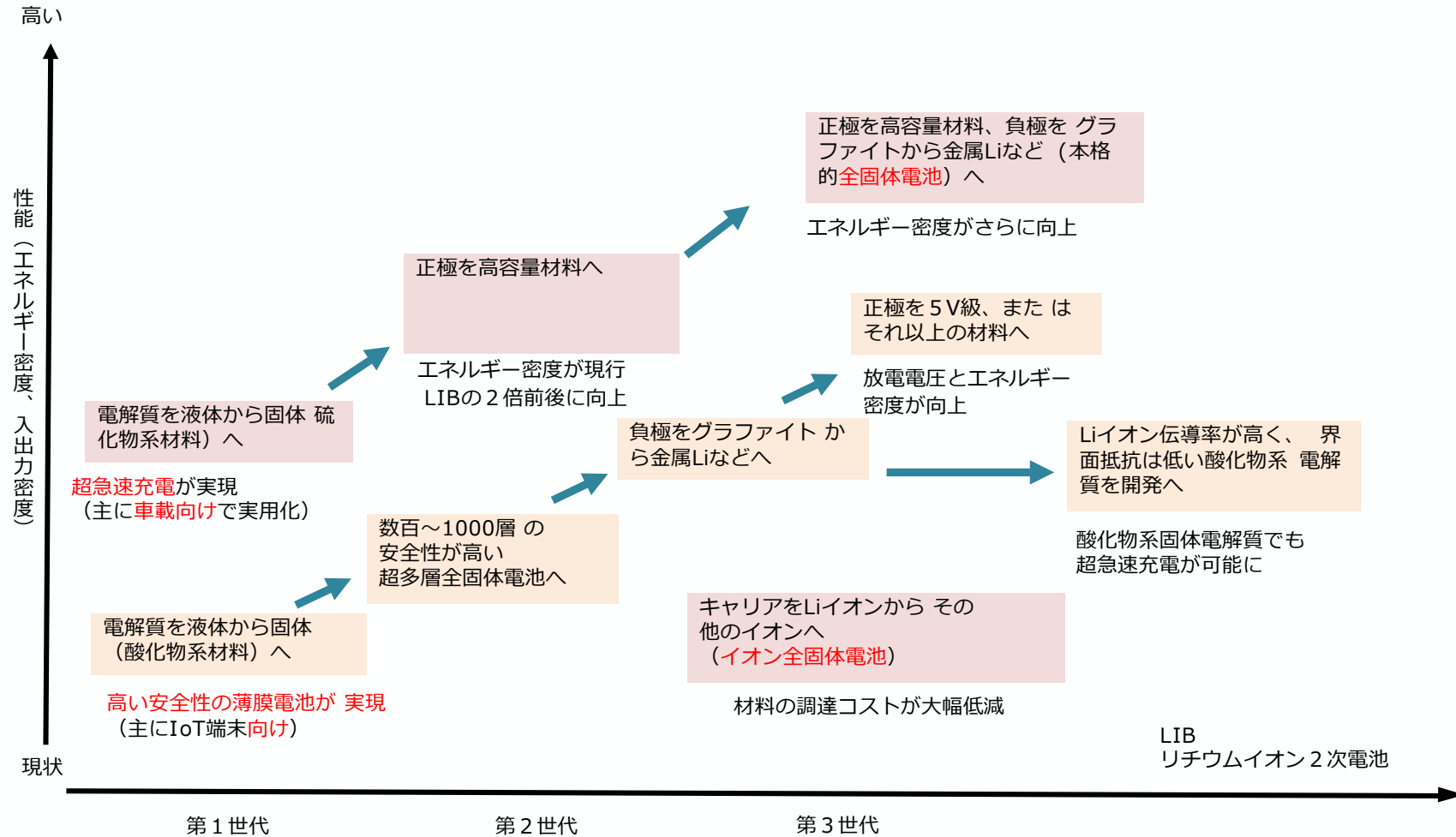
これまで液系の電池では使用できなかった、高容量材料の動作が他事例で報告されていることから、ソフトバンクも注力して開発を行っています。



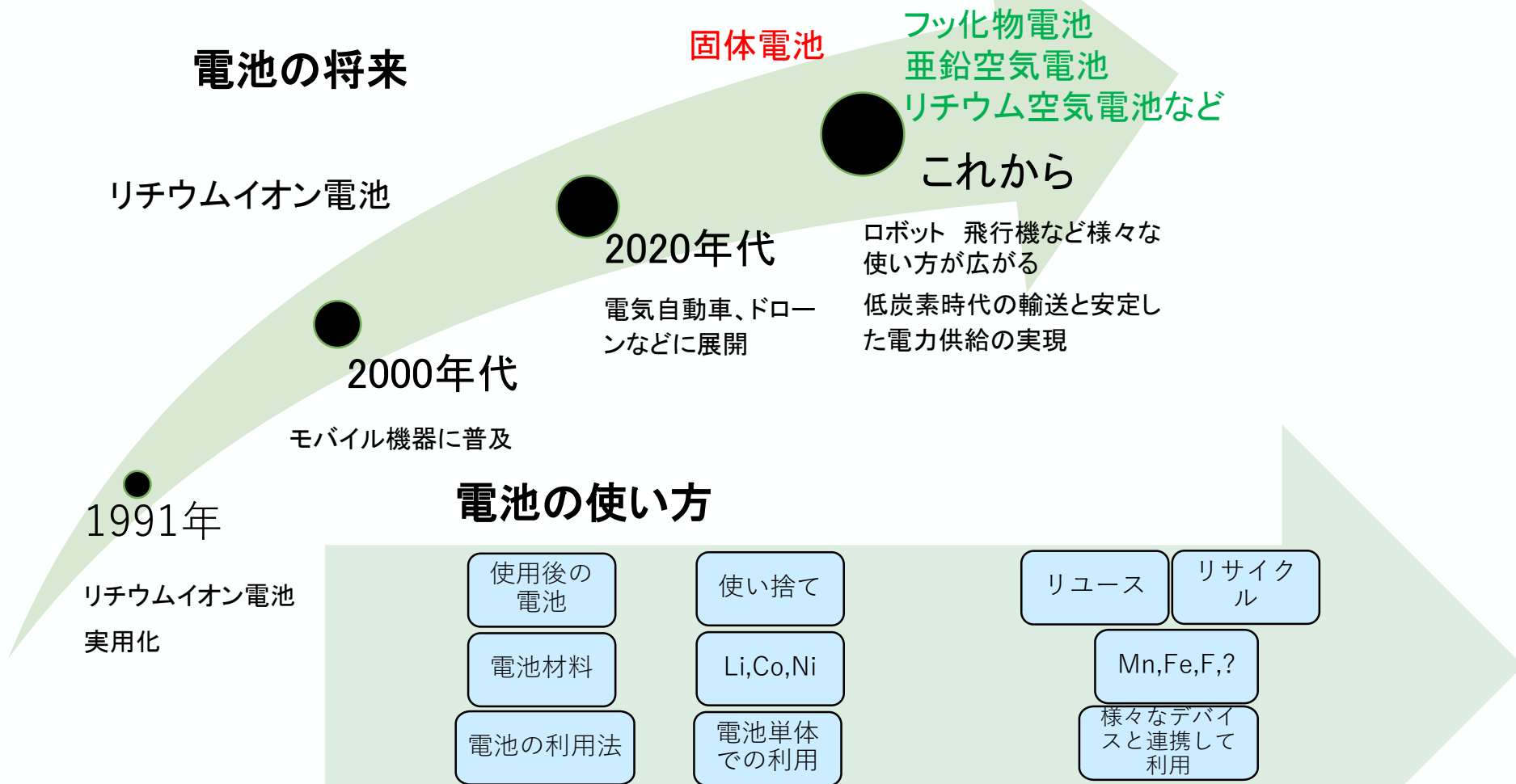
■ 全固体電池



全固体電池技術の将来展望



電池の将来



電池を利用する機器・機械の変貌（さらに身の回りに入って行く）
電池の変貌（電池の進化、電池の材料の変化、電池のリサイクル/リユース）
電池の利用法の変貌（単体から複合化へ）

容量、パワー、充電速度、安全性、耐久性の進化は永遠の課題

電池が全固体デバイスになる！

全固体電池という新しいカテゴリーのデバイスの登場

新しい電池の用途

薄膜タイプ(IoT),

チップタイプ (基板用),

小型から大型電池へ (モバイル機器、自動車、定置用)

新しい蓄電池サイエンスの展開