

# 全固体電池の基礎理論と開発最前線

Solid State Batteries: Fundamentals and Frontiers

監修：菅野了次（東京工業大学）

- EV シフトでますます注目の全固体電池！
- 各研究分野の専門家が全固体電池の基礎的な理論を解説！
- 各企業担当者が自社の全固体電池の研究開発動向を紹介！
- 海外企業動向、特許動向も紹介！抄録付き主要特許一覧を付録に

＜発行要項＞

- 発行：2018年7月31日
- 定価：本体（白黒） 90,000円＋税  
本体＋CD（カラー）100,000円＋税
- **メルマガ会員：定価の10%引き！**
- 体裁：A4判・並製・271頁
- ISBN：978-4-904482-51-3

全固体電池がますます注目を集めている。新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は、2018年6月15日に、全固体リチウムイオン電池の研究開発プロジェクトの第2期が始動したと発表した。トヨタ自動車やパナソニックなど自動車・蓄電池・材料メーカー23社および大学・公的研究機関15法人の共同研究開発プロジェクトで「全固体電池」の基盤技術の開発を行い、2022年度までに技術確立を目指す、日本連合プロジェクトである。

当書籍の企画は、2016年にさかのぼる。2016年には、広く普及している従来型のリチウムイオン電池の3倍以上の出力特性を持つ全固体セラミック電池を、トヨタ自動車 加藤祐樹博士と東京工業大学 菅野了次教授が開発された。そこで、全固体電池に関して長らく研究に携わり、各種のプロジェクトをリード、前述の成果を挙げられ、「材料科学 基礎と応用」（東京化学同人）の執筆者でもある東京工業大学の菅野先生にご監修をお願いした。

当書籍は、4編で構成されている。第I編「基礎理論」では、電気化学的な基礎理論、電極・電解質界面の観察によって導かれた理論など、現時点までに判明しつつある全固体電池に関する基礎的な理論を第一線の先生方に個別の研究テーマ毎に整理しなおしていただいた。第II編「企業の研究開発動向」では、各メーカーでの成果について、各メーカーの研究者の方々に公表可能な範囲で最先端の研究開発成果ご紹介をいただいた。第III編「海外企業動向」では、第IV編「特許動向」で特許出願件数の多い海外企業（一部研究機関）および最近ニュースなどで名前の挙がった海外企業の全固体電池および固体電解質に関する概況を紹介した。第IV編「特許動向」では、特許データベースから得た情報を元に海外の情報を中心に分析した。また、出願番号・公報番号や内容の抄録を付けたデータを付録とし、さらに別売CDには書籍に記載していない追加特許情報も収録したので活用いただきたい。

開発競争の激しい全固体電池の分野であるが、開発の足腰を鍛えていただくためにも基礎理論を何らかの形で整理できればとの思いが当該書籍企画のきっかけである。本書が全固体電池の研究開発に携わっておられる研究者・技術者のお役に立つものと確信している。

株式会社シーエムシー・リサーチ

執筆者一覧（執筆順）

菅野了次 東京工業大学 科学技術創成研究院 教授	石黒恭生 トヨタ自動車株式会社 電池生産技術開発部 理事
鈴木耕太 東京工業大学 物質理工学院 助教	齋藤正裕 株式会社東レリサーチセンター 表面科学研究部 表面科学第2研究室
平山雅章 東京工業大学 物質理工学院 准教授	宇都野太 出光興産株式会社 先進技術研究所 リチウム電池材料開発センター 研究員
秋本順二 産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター エネルギー応用材料研究チーム 研究チーム長	大窪貴洋 千葉大学大学院 工学研究院 総合工学講座 准教授
武田保雄 三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻 名誉教授	宮下徳彦 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 機能材料研究所 電池材料開発センター センター長
松田泰明 大阪工業大学 工学部 応用化学科 助教	井手仁彦 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 機能材料研究所 電池材料開発センター グループリーダー
森大輔 三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻 准教授	吉岡 充 株式会社村田製作所 技術・事業開発本部 新規技術センター先端技術開発部
今西誠之 三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻 教授	堺 英樹 東邦チタニウム株式会社 技術本部開発部 主席技師
林晃敏 大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 教授	佐々木俊介 株式会社アルバック 半導体技術研究所 主事
作田 教 大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 助教	株式会社シーエムシー・リサーチ
辰巳砂昌弘 大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 教授	
高田和典 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 拠点長	
白木 将 日本工業大学 応用化学科 教授	
河底秀幸 東北大学大学院 理学系研究科 助教	
一杉太郎 東京工業大学 物質理工学院 教授	
本山宗主 名古屋大学大学院 工学研究科 材料デザイン工学専攻 講師	
入山恭寿 名古屋大学大学院 工学研究科 材料デザイン工学専攻 教授	
幾原雄一 非営利・一般財団法人ファインセラミックセンター 主管研究員	
米村雅雄 東京大学大学院 総合研究機構 教授	
森 一広 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 京都大学 複合原子力科学研究所 粒子線基礎物性研究部門 准教授	
猪石 篤 九州大学大学院 工学研究科 応用化学部門 助教	
岡田重人 九州大学 先端物質化学研究所 教授	

注文書		メルマガ登録	登録済み	登録希望	お申込み・お問合せ
品名	全固体電池の 基礎理論と開発最前線	価格	定価（書籍）：90,000円＋税 書籍＋CDセット：100,000円＋税		
会社名		TEL	メルマガ会員 書籍：81,000円＋税 書籍＋CDセット：90,000円＋税		
部課名		FAX			
お名前		E-mail			
住所	〒				編集発行： <b>（株）シーエムシー・リサーチ</b> 101-0054 東京都千代田区神田錦町2-7 東和錦町ビル3F  TEL：03（3293）7053 FAX：03（3291）5789  URL： <a href="http://www.cmcre.com">http://www.cmcre.com</a> E-mail：re@cmcre.com

\*書籍はご注文を受けた翌営業日に納品書・請求書とともに送付します。

\*お支払い方法は請求書指定口座に納品日の翌月末日までに振り込みをお願いします。

Flyer 一般向け ver.1.20180730

# 構成および内容

## 目次

### 第I編 基礎理論

#### 【全固体電池全般】

#### 第1章 全固体電池の基礎と概要

鈴木耕太、菅野了次

- 1 全固体電池とは
  - 1.1 現行電池の問題・課題、1.2 全固体化のメリット、1.3 全固体電池の種類・分類・特徴
  - 2 全固体電池の構成材料
  - 3 全固体電池の構造・設計
  - 3.1 バルク型全固体電池、3.2 薄膜型全固体電池
  - 4 今後の展望
- 文献

#### 【結晶系】

#### 第2章 結晶系硫化物電解質を用いた全固体電池の基礎（構成材料および電池の電気化学評価法）

平山雅章

- 1 はじめに
  - 2 結晶系硫化物電解質の種類と評価方法
  - 2.1 結晶内におけるイオン導電、2.2 結晶系硫化物電解質、2.3 固体電解質の電気化学特性評価法
  - 3 結晶系硫化物電解質を用いた全固体電池
  - 3.1 電池構成と評価手法、3.2 LGPS 電解質の特性に応じた高性能電池開発、3.3 高電圧化・高容量化への取り組み
  - 4 今後の展開
- 文献

#### 【酸化物系】

#### 第3章 ガーネット型酸化物固体電解質材料の化学

秋本順二

- 1 はじめに
  - 2 ガーネット型酸化物固体電解質材料の歴史
  - 2.1 第一世代材料～ガーネット型リチウムイオン伝導体の発見～ 2.2 第二世代材料～元素置換による特性改善～
  - 2.3 第三世代材料～Li<sub>1.5</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>の発見
  - 2.4 第四世代材料～Li<sub>1.5</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>のNb、Ta置換体～ 2.5 第五世代材料～Li<sub>1.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>のAl、Ga置換体～
  - 2.6 総括
  - 3 ガーネット型酸化物固体電解質材料の結晶構造
  - 3.1 ガーネットとリチウムガーネットの結晶構造の違い、3.2 リチウムイオンの配列様式の特徴
  - 4 おわりに
- 文献

#### 【酸化物系】

#### 第4章 ガーネット型リチウムイオン導電体—酸化物系全固体電池の電解質として

武田保雄、松田泰明、森 大輔、今西誠之

- 1 はじめに
  - 2 Li<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> および Li<sub>1-x</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> の相関係
  - 2.1 概要、2.2 Li<sub>1-x-y</sub>Al<sub>y</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> の相関、2.3 Li<sub>1-x-y</sub>Al<sub>y</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> 系のリチウムイオン導電性
  - 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した Li<sub>1.5-z</sub>M<sub>z</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> (M: Al<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>) の焼結促進
  - 3.1 液相の出現による焼結促進、3.2 Li<sub>1.5-z</sub>Al<sub>z</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> (LLZ-Al)、3.3 Li<sub>1.5-z</sub>Ga<sub>z</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub>、3.4 Li<sub>1.5-z</sub>Ga<sub>z</sub>La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>12</sub> のリチウムイオン導電率
  - 4 おわりに
- 文献

#### 【ガラス系】

#### 第5章 硫化物系ガラスおよびガラスセラミック固体電解質の基礎理論と開発

林 晃敏、作田 敦、辰巳砂昌弘

- 1 はじめに
  - 2 ガラス系固体電解質の特長と伝導メカニズム
  - 3 ガラスの機械的性質
  - 4 ガラス性液体の粘性挙動
  - 5 ガラスの結晶化による導電率変化
  - 6 結晶化プロセスの制御
  - 7 酸化物ガラス電解質への展開
  - 8 おわりに
- 文献

#### 【界面/薄膜】

#### 第6章 全固体電池の電極/電解質界面におけるイオン伝導の障害に関する基礎理論

高田和典

- 1 はじめに
  - 2 イオン伝導体表面における特異なイオン伝導現象：ナノイオンクス
  - 3 ナノイオンクスに基づく硫化物系全固体電池の正極界面設計
  - 4 計算科学からの界面へのアプローチ
  - 5 おわりに
- 文献

#### 【界面/薄膜】

#### 第7章 全固体電池の固体電解質/電極界面における現象の基礎理論

白木 将、河底秀幸、一杉太郎

- 1 はじめに：化学と物理の垣根は無い
  - 2 MOS トランジスタとアナロジー
  - 2.1 MOS トランジスタの動作、2.2 固体電解質/正極界面におけるバンド構造、2.3 固体電解質/正極界面をイオンがまたぐ場合
  - 3 何をすべきか：表面・界面科学、応用物理の方法論の導入
  - 3.1 表面・界面科学の方法論、3.2 応用物理の方法論：薄膜合成技術
  - 4 金属電極/固体電解質界面
  - 5 全固体Li電池の固体電解質/電極界面抵抗の低減
  - 6 5 V 級正極LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> における超低抵抗界面の形成
  - 6.1 薄膜型全固体電池における界面抵抗の計測と高速充放電特性、6.2 界面アノール処理による界面抵抗ならびに充放電特性への影響
  - 7 展望と今後への期待
  - 7.1 バルク電池へのフィードバック、7.2 全固体電池におけるその他の界面、7.3 計算機シミュレーション技術への期待、7.4 計測技術への期待
  - 8 むすび
- 脚注  
文献

#### 【薄膜モデル化/SEM観察】

#### 第8章 無機固体電解質上のLiの析出溶解反応のin-situ SEM観察

本山宗主、入山恭寿

- 1 はじめに
  - 2 その場SEM 計測の基本セル構成
  - 3 結果と考察
  - 3.1 その場SEM 計測の概略、3.2 Cu、Pt 集電膜、3.3 Cu 集電膜/LiPON 界面におけるLiの析出溶解反応、3.4 過電圧への機械的仕事の寄与、3.5 Pt 集電膜/LiPON 界面におけるLiの析出溶解反応、3.6 Pt 集電膜からのLiの核生成
  - 4 おわりに
- 文献

#### 【STEM観察】

#### 第9章 リチウムイオン電池用固体電解質の原子構造観察

幾原雄一

- 1 はじめに
  - 2 HAADF STEM 法
  - 3 ABF STEM 法
  - 4 STEM EDS による局所組成分析
  - 5 STEM EELS による局所状態解析
  - 6 STEM によるLLTO 界面の解析例
  - 7 おわりに
- 文献

#### 【結晶系/構造解析】

#### 第10章 粒子線を用いた固体電解質の構造解析

米村雅雄

- 1 結晶材料の構造
  - 1.1 固体電解質の構造解析の重要性、1.2 超イオン伝導と結晶構造の関係性
  - 2 構造解析手法
  - 2.1 中性子散乱の特徴、2.2 粉末結晶回折法、2.3 飛行時間中性子回折法、2.4 粉末結晶構造解析、2.5 Rietveld 法、2.6 フーリエ合成とMaximum Entropy Method Analysis (MEM 解析)
  - 3 結晶構造解析の実例
  - 3.1 試料の準備、3.2 実例 (LGPS 系の未知結晶構造解析)
  - 4 まとめ
- 文献

#### 【ガラス系/構造解析】

#### 第11章 中性子散乱による固体電解質中のリチウムイオンの伝導経路と動きの観察

森 一広

- 1 はじめに
- 2 中性子散乱法
- 3 ガラス系固体電解質の構造
- 4 リチウムイオン伝導経路の可視化
- 5 リチウムイオン挙動の観察

- 6 おわりに
- 文献

#### 【酸化物系/単層】

#### 第12章 単一物質からなる酸化物系全固体電池

猪石 篤、岡田重人

- 1 はじめに
  - 2 単相型全固体電池
  - 2.1 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 系単相型全固体ナトリウムイオン電池、2.2 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 系単相型全固体リチウムイオン電池、2.3 LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 系単相型全固体リチウムイオン電池
  - 3 おわりに
- 文献

### 第II編 企業の研究開発動向

#### 【セル試作/車載用・結晶系】

#### 第1章 トヨタにおける車載用全固体電池の開発

石黒恭生

- 1 はじめに
- 2 良好なLiイオン/電子伝導確保に向けたプロセス開発の取り組み
- 2.1 「固体電解質—正極活性物質界面」の良伝導プロセス開発 (保護層コーティング)、2.2 「電解質層」の良伝導プロセス開発 (湿式塗工)、2.3 「活物質—固体電解質界面」の良伝導プロセス開発 (良界面形成)
- 3 おわりに

#### 【固体電解質評価】

#### 第2章 固体電解質の解析事例

齋藤正裕

- 1 はじめに
  - 2 熱処理によるイオン伝導率の変化
  - 2.1 試料作製条件、2.2 X線回折、及びラマン分光法による構造解析
  - 3 熱処理時の化学構造変化
  - 3.1 昇温時の発生ガス分析：TPD-MS、3.2 昇温時の化学構造分析 (in situ Raman)
  - 3.3 昇温時の結晶構造変化 (in situ XRD)
  - 4 まとめ
- 文献

#### 【固体電解質材料】

#### 第3章 硫化物固体電解質の動的構造からの伝導メカニズム

宇都野太、大窪真洋

- 1 はじめに
  - 2 硫化物固体電解質Li<sub>10</sub>PS<sub>11</sub>の特徴
  - 3 動的構造解析による伝導メカニズム
  - 4 おわりに
- 文献

#### 【硫化物系固体電解質】

#### 第4章 Argyrodite 型固体電解質開発と高性能電池の実現に向けて

宮下徳彦、井手仁彦

- 1 はじめに
  - 2 Argyrodite 型固体電解質の特長
  - 3 電気化学特性について
  - 4 全固体電池の高電圧充放電電池特性
  - 5 総括
- 文献

#### 【セル試作/グリーンシート】

#### 第5章 グリーンシートプロセスを応用した全固体電池

吉岡 充

- 1 バルク一体焼結型の酸化物系全固体電池
  - 1.1 はじめに～課題とグリーンシートプロセスの応用～、1.2 グリーンシートプロセスを応用したバルク一体焼結型の全固体電池
  - 2 おわりに
- 文献

#### 【酸化物系固体電解質】

#### 第6章 酸化物系固体電解質 LLTO の高性能化

堺 英樹

- 1 はじめに
  - 2 実験方法
  - 3 機械的特性
  - 4 イオン伝導度
  - 5 リチウム空気電池の電池特性
  - 6 おわりに
- 文献

#### 【薄膜/固体電解質】

#### 第7章 全固体型薄膜リチウム二次電池の特性と量産製造技術：新規アモルファス型酸化物電解質について

佐々木俊介

- 1 はじめに
- 2 全固体型薄膜リチウム二次電池の構造と構

- 成部材
- 2.1 全固体型薄膜リチウム二次電池の構造
  - 2.2 構成部材
  - 3 全固体型薄膜リチウム二次電池の製造技術
  - 3.1 全固体型薄膜リチウム二次電池用の製造装置、3.2 スパッタリングターゲット
  - 4 全固体型薄膜リチウム二次電池の特性
  - 5 新規アモルファス固体電解質について
  - 5.1 固体電解質の混合アニオン効果、5.2 アモルファス型新規固体電解質 LiSiON の特性
  - 6 おわりに
- 文献

### 第III編 海外企業動向

#### 第1章 韓国・台湾・中国

株式会社シーエムシー・リサーチ

- 1 韓国
  - 1.1 Hyundai Motor (現代自動車)、1.2 LG Chemical (LG化学)、1.3 Research Institute of International Science and Technology (RIST)、1.4 Samsung Electronics (サムスン電子)、1.5 Samsung SDI (サムスンSDI)、1.6 Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST、蔚山科学技術大学校)
  - 2 台湾
  - 2.1 ProLogium Technology (プロロジウムテクノロジー、輝能科技股份有限公司)
  - 3 中国
  - 3.1 BYD Company Limited (BYD、比亞迪股份有限公司)、3.2 Contemporary Amptex Technology (CATL、寧徳時代新能源科技)
- 文献

#### 第2章 北米

株式会社シーエムシー・リサーチ

- 1 カナダ
  - 1.1 Avestor、1.2 Hydro-Quebec (イドロ・ケベック)
  - 2 米国
  - 2.1 A 123 Systems、2.2 Applied Materials (アプライド・マテリアルズ)、2.3 EnerDel、2.4 Ford Motor (フォード・モーター)、2.5 Harris Corporation、2.6 Ionic Materials (イオニック・マテリアルズ)、2.7 Medtronic Inc. (メドトロニック)、2.8 QuantumScape、2.9 Sakti3、2.10 SEE0、2.11 Solid Power (ソリッドパワー)、2.12 Zepton Corporation (ゼプター)
- 文献

#### 第3章 欧州

株式会社シーエムシー・リサーチ

- 1 フランス
  - 1.1 Bolloré (Bolloré)
  - 2 ドイツ
  - 2.1 Robert Bosch GmbH (ロバート・ボッシュ)
  - 3 英国
  - 3.1 Dyson Limited (ダイソン)
- 文献

### 第IV編 特許動向

#### 第1章 日本の特許概況

株式会社シーエムシー・リサーチ

- 1 「全固体電池」日本国内
- 2 「固体電解質」

#### 第2章 世界の関連特許の状況

株式会社シーエムシー・リサーチ

- 1 世界の概況
- 1.1 関連特許の出願・件数の年推移 (特許分類：H01M10/0562 + H01M10/0565)、1.2 地域別状況 (特許分類：H01M10/0562 + H01M10/0565)、1.3 出願人×主要出願国の状況
- 2 全固体・固体電解質関連特許
- 2.1 出願人×固体電解質×全固体電池、2.2 全固体電池×出願人×出願国、2.3 固体電解質×出願人×出願国、2.4 固体電解質×出願人×出願国

#### 別売CDのみに含まれる追加情報

- 1) 全固体電池×出願人×出願国/地域別リスト
- 2) 電解質×出願人×出願国/地域別リスト
- 3) 固体電解質×出願人×電解質のタイプ別/地域別リスト
- 4) 固体電解質に関する主要な海外企業の特許一覧