



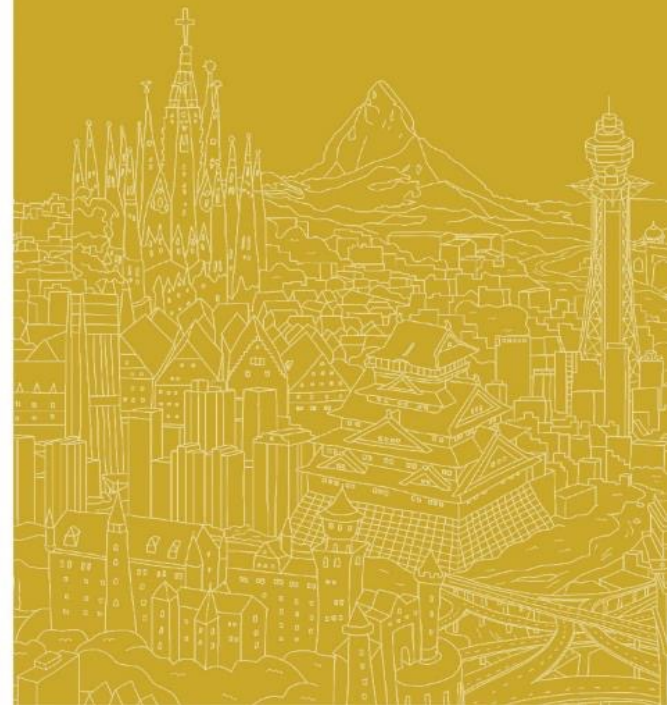
大阪公立大学
Osaka Metropolitan University

JST-ALCA-SPRING 全固体電池チーム 硫化物型サブチームの10年間のとりくみ

© Osaka Metropolitan University All Rights Reserved.

チームリーダー
大阪公立大学学長
辰巳砂 昌弘

2023年1月30日（月）
JST理事長記者説明会



2013~2023年(10年間)



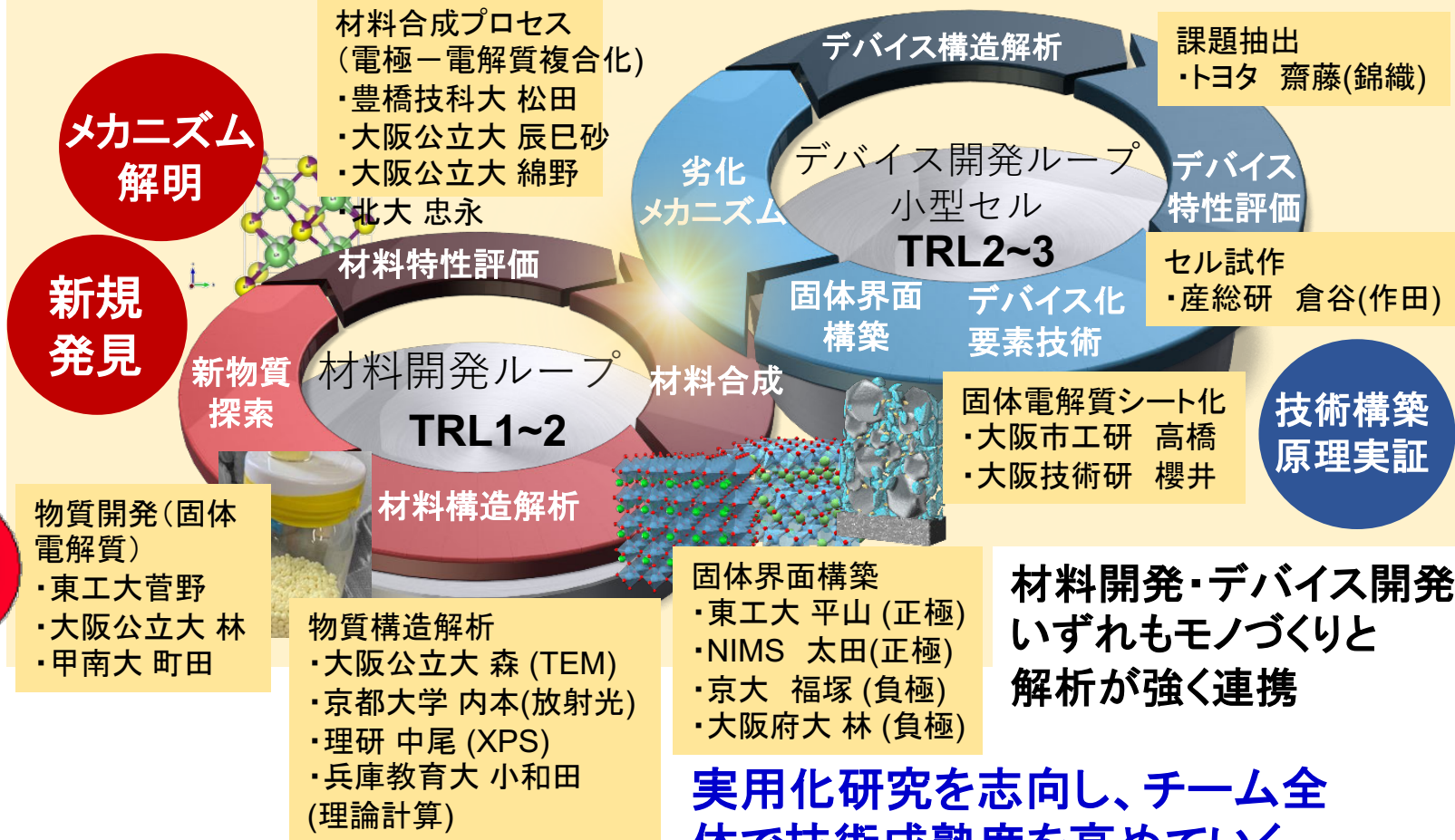
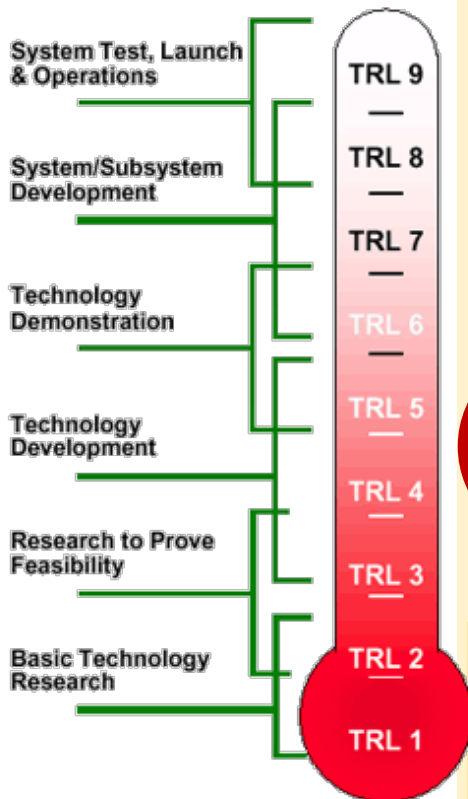
硫化物型全固体電池STの研究推進経過



全固体LIB

2013~2018年

技術成熟度TRL



実用化研究を志向し、チーム全体で技術成熟度を高めていく

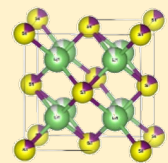
硫化物型全固体電池STの研究推進経過

4

JST-NEDO連携 全固体LIBプロジェクトの橋渡し

2018年

新規
発見



材料特性評価

新物質
探索

材料開発ループ
TRL1~2

材料合成

材料構造解析

メカニズム
解明



劣化
メカニズム

デバイス開発ループ
小型セル
TRL2~3

デバイス
特性評価

技術構築
原理実証

デバイス
構造解析

デバイス化
要素技術



課題抽出

技術実証ループ
中型セル
TRL3~7

材料合成

技術実証

劣化メカニズム

デバイス
評価

商業化



チームで行っていたこと

材料開発・デバイス開発いずれも
モノづくりと解析が強く連携

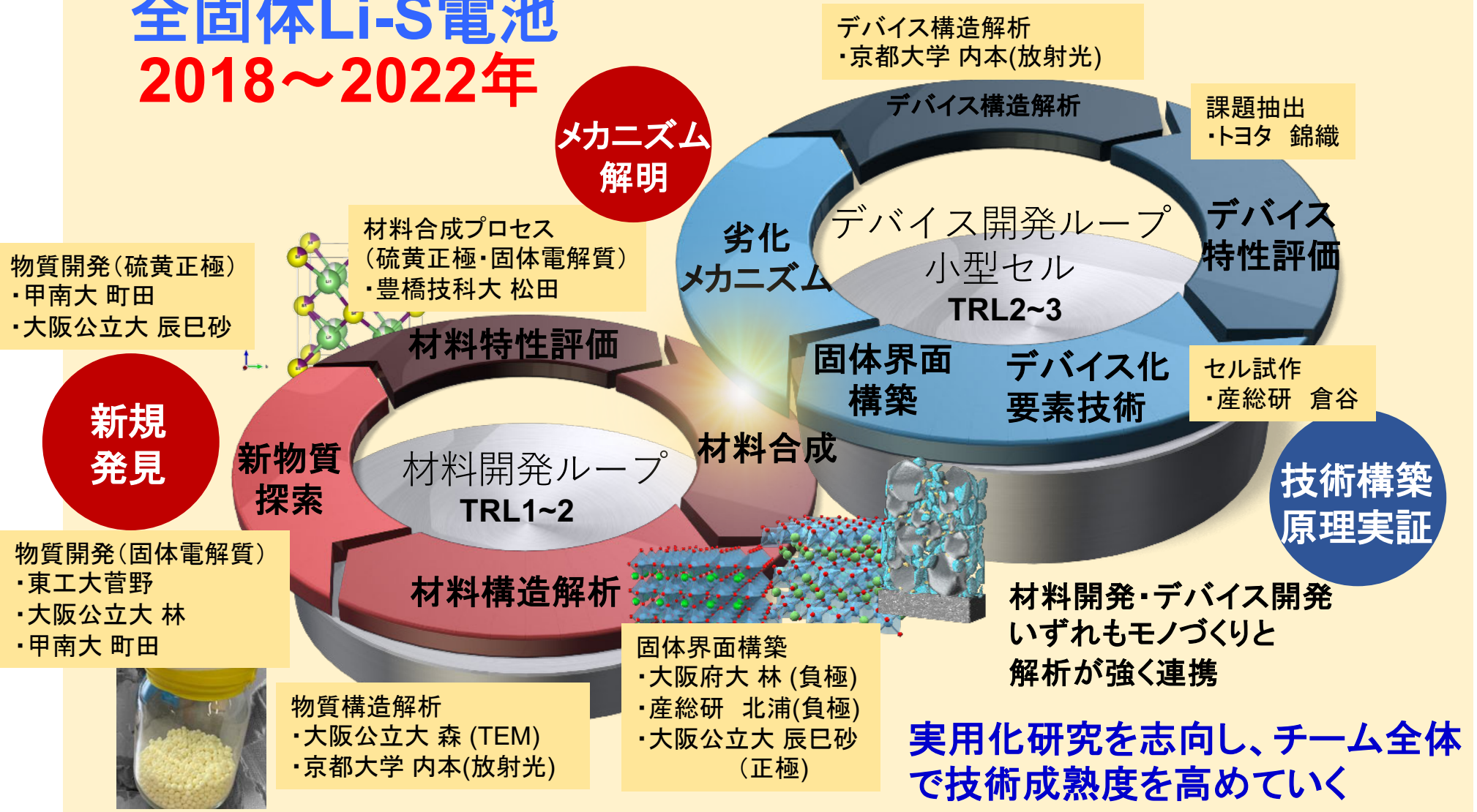
実用化研究を志向、チーム全体で
技術成熟度(TRL)を高めていく

学術的にも世界最高水準で



全固体Li-S電池 2018~2022年

新たに材料開発・デバイス開発で 合成・セル試作・解析が強固に連携



実用化研究を志向し、チーム全体
で技術成熟度を高めていく

2013年スタート時

電池総合技術・システム最適化

辰巳砂昌弘
大阪府立大学
電池設計・バインダ
町田信也
甲南大学
プロトタイプ作製
太田鳴海
物質・材料研究機構
界面評価
森本英行
群馬大学
安全性評価
櫻井芳昭
大阪府立産業技術総合研究所
耐久性評価
作田 敦
産業技術総合研究所
薄膜化プロセス
大友崇督
トヨタ自動車株式会社
課題提案

活物質

林 晃敏
大阪府立大学
Li負極・硫黄正極
平山雅章
東京工業大学
正極
福塚友和
京都大学
炭素負極
町田信也 (再出)
甲南大学
シリコン負極

電解質

菅野了次
東京工業大学
結晶電解質
平山雅章 (再出)
東京工業大学
結晶
林 晃敏 (再出)
大阪府立大学
ガラスセラミック
町田信也 (再出)
甲南大学
アモルファス

電極複合体プロセス

松田厚範
豊橋技術科学大学
液相合成・機械特性
辰巳砂昌弘 (再出)
大阪府立大学
複合化手法
高橋雅也
大阪市立工業研究所
膜化・シート化
作田 敦 (再出)
産業技術総合研究所
複合化、機械特性
綿野 哲
大阪府立大学
粉体プロセス
忠永清治
北海道大学
複合体インク

界面構造解析

森 茂生
大阪府立大学
TEM、EDX
林 晃敏 (再出)
大阪府立大学
顕微ラマン分光
内本喜晴
京都大学
XAFS、X線CT
小和田善之
兵庫教育大学
第一原理計算
知久昌信
大阪府立大学
電気化学的評価
中尾愛子
理化学研究所
XPS、RIビーム

27テーマ、19研究室

半数は硫化物固体電解質初取組

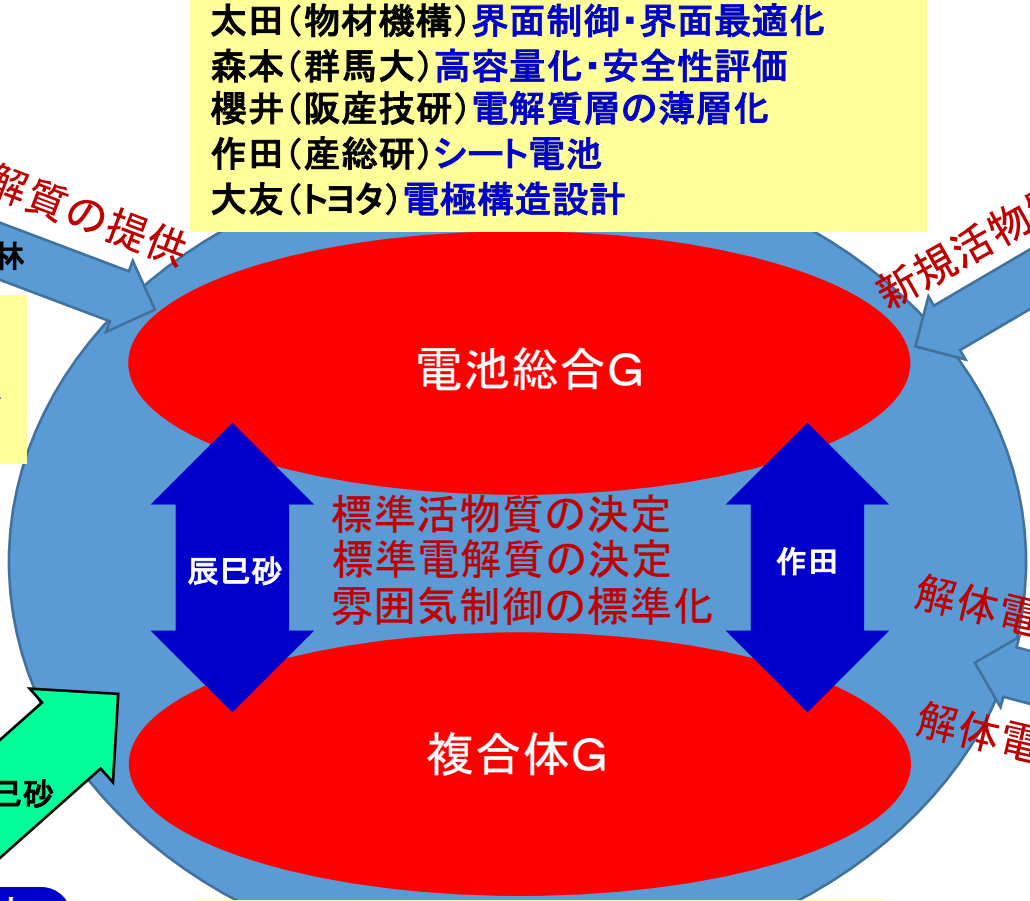
辰巳砂サブチーム連携体制(硫化物型全固体電池)

2014~2016年

町田(甲南大)プロトタイプ電池
 辰巳砂(阪府大)課題抽出・電解質活物質化
 太田(物材機構)界面制御・界面最適化
 森本(群馬大)高容量化・安全性評価
 櫻井(阪産技研)電解質層の薄層化
 作田(産総研)シート電池
 大友(トヨタ)電極構造設計

電解質G

菅野(東工大)結晶
 林(阪府大)ガラスセラミックス
 町田(甲南大)ガラス



活物質G

林(阪府大)S正極・Li負極
 平山(東工大)正極全般
 福塚(京大)C負極
 町田(甲南大)Si負極

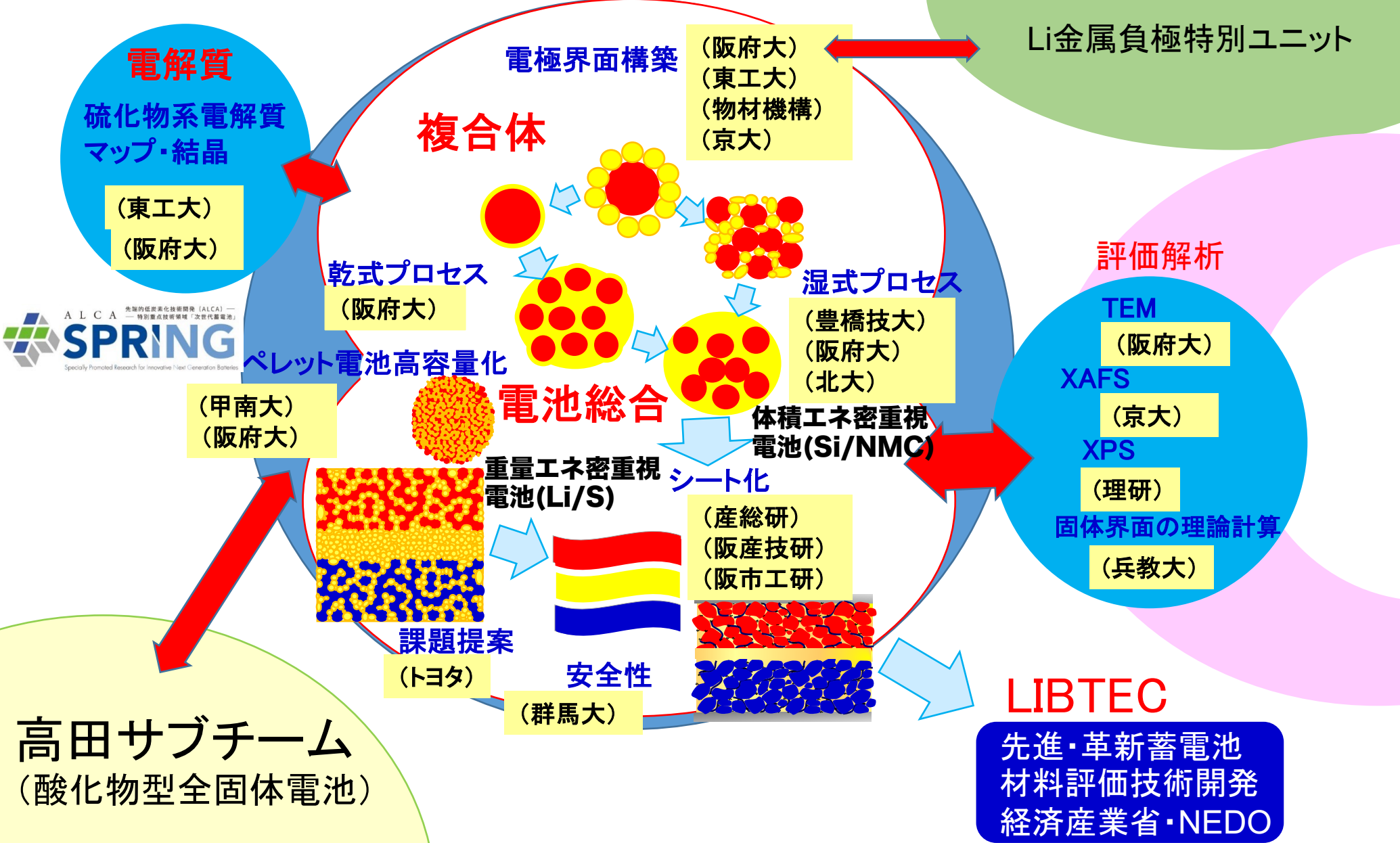
評価解析G

森(阪府大)TEM
 林(阪府大)ラマン
 内本(京大)XAFS
 小和田(兵教大)理論計算
 知久(阪府大)電気化学
 中尾(理研)XPS・拡散係数

先進・革新蓄電池材料
 評価技術開発
 経済産業省・NEDO

松田(豊橋技大)伝導パス設計
 辰巳砂(阪府大)液相・メカノケミカル処理
 高橋(阪市工研)膜化・シート化
 作田(産総研)複合体シート化プロセス
 綿野(阪府大)粉体工学プロセス
 忠永(北大)複合体インク

辰巳砂サブチーム連携体制(硫化物型全固体電池) 2016~2018年(ステージゲート後)



辰巳砂サブチーム連携体制(硫化物型全固体電池)

2018年全メンバーのNEDOへの移管



全固体Li/S電池の課題解決に向けた基礎研究

ALCA-SPRING

全固体電池チーム

新規電解質

硫化物型全固体電池サブチーム

電池総合 全固体Li/S電池(Li,Si/S, Li₂S)

酸化物・硫化物系電解質

酸化物型全固体電池サブチーム

界面設計・機械的性質

松田(豊橋技大)

金属リチウム

林(阪府大)

北浦(産総研)

プロトタイプ電池構築と高容量化

町田(甲南大)

二元機能物質

辰巳砂(阪府大)

課題提案

斎藤(トヨタ)

シート化

倉谷(産総研)

菅野(東工大)

林(阪府大)

TEM

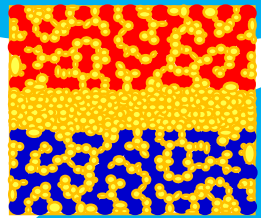
森(阪府大)

XAFS

内本(京大)

評価解析

NEDO先進・革新II (SOLiD-EV)



移管

NEDO 硫化物全固体

全固体LIB (Li,Si,C/NMC,高電位正極)

電極界面構築

湿式プロセス

平山(東工大)
太田(物材機構)
福塚(京大)
町田(甲南大)

松田(豊橋技大)
辰巳砂(阪府大)
忠永(北大)

乾式プロセス

綿野(阪府大)

安全性

森本(群馬大)

シート化

櫻井(阪技術研)
高橋(阪技術研)

TEM

塚崎(阪府大)

XAFS

山本(京大)

XPS

中尾(理研)

理論計算

小和田(兵教大)

LIBTEC、自動車メーカー、電池メーカー、材料メーカー

先進・革新蓄電池材料評価技術開発・第2期
経済産業省・NEDO



全固体LIBの実用化に向けた基礎研究

辰巳砂サブチーム連携体制(硫化物型全固体電池)

2018~2022年(ステージゲート後)

全固体Li/S電池の課題解決に向けた基礎研究



ALCA-SPRING

全固体電池チーム

硫化物型全固体電池サブチーム

酸化物型全固体電池サブチーム

新規電解質

酸化物・硫化物系電解質

林(阪府大)

菅野(東工大)

Li金属耐還元性ガラスベース硫化物電解質の連続的な材料探索と連続的に組成変化させた物質群の開拓
Li/Sに適したSEIの絞り込み
全固体S電池用硫化物電解質マップの作成

電池総合

課題提案

齋藤(トヨタ)

界面設計・機械的性質

松田(豊橋技大)

Li金属に対して安定な電解質の液相合成
硫黄-炭素-電解質複合体の作製
電極複合体の機械特性評価

電極複合体の構造解析
プロトタイプ電池構築と高容量化

町田(甲南大)

分層型複合系正極材料
放電開始型の硫黄正極複合材料

二元機能物質

辰巳砂(阪府大)

TEM

森(阪府大)

構造解析・評価法の確立
電極反応解明
高温熱安定性

評価解析

XAFS

内本(京大)

Operando測定
硫黄種の電子構造・局所構造解明
正極材料設計指針

Li金属負極特別ユニット

固体電池連携

Li金属界面を意図したセパレータ構造、集電体形状の検討
Li溶解抑制機構の解明

北浦(産総研)

バルクLiにおける均質界面の構築
Li金属-固体電解質複合体の作製

イオン・電子伝導性の定量的評価による課題抽出
新物質・構造の探索
電極複合体の構築

シート化

倉谷(産総研)

電池作製プロセスの設計
各種部材シートの開発
全固体電池

LIBTEC



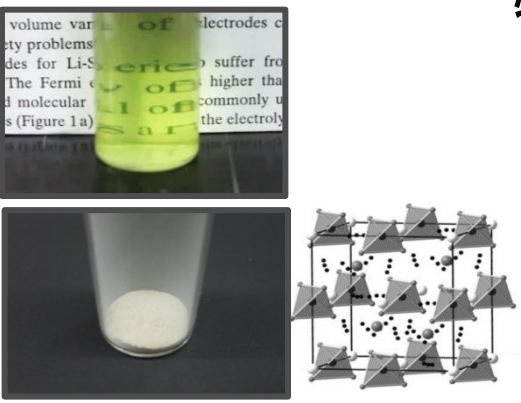
先進・革新蓄電池材料評価技術開発第2期
経済産業省・NEDO

S+C複合系正極

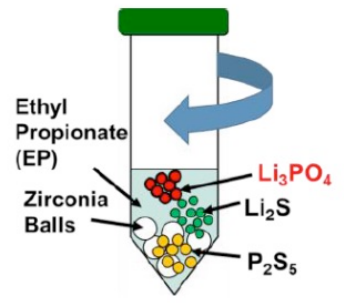
正極不溶型リチウム-硫黄電池チーム

前半5年の代表研究成果 → NEDO SOLiD-EVへ移管(卒業) 11 ~2018年

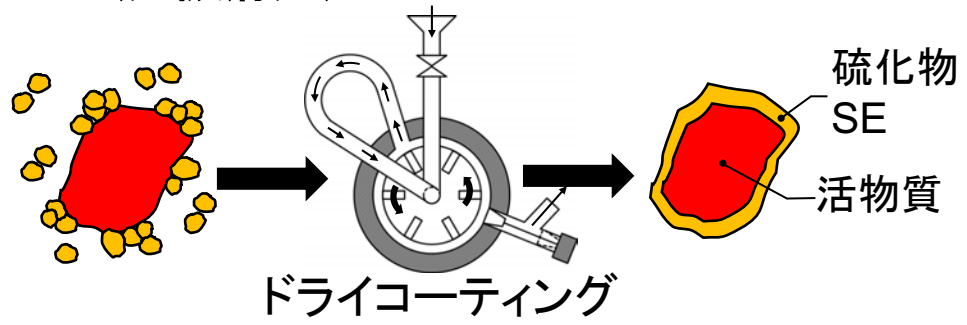
固体電解質前駆溶液
 特許6441224(大阪府大)



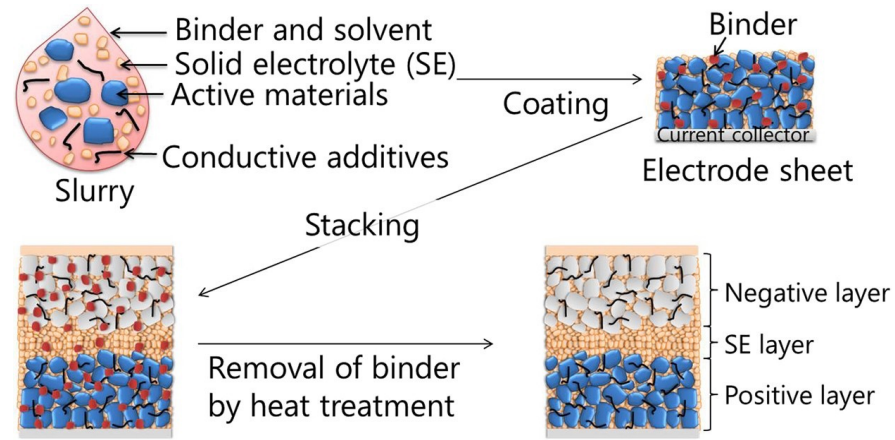
液相振とう法による
 固体電解質液相合成
 特許6761928(豊橋技科大)



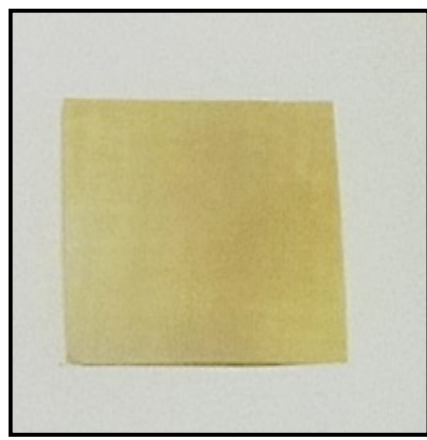
固体電解質ドライコーティング
 (高速気流中コーティング)
 特許7049665 WO2018/038037A1
 (大阪府大)



揮発性バインダー(PPC)を用いた
 電極および固体電解質シート
 特許6977932(大阪技術研)



乾式プロセスによる固体
 電解質自立シート
 特許7127235(大阪技術研)

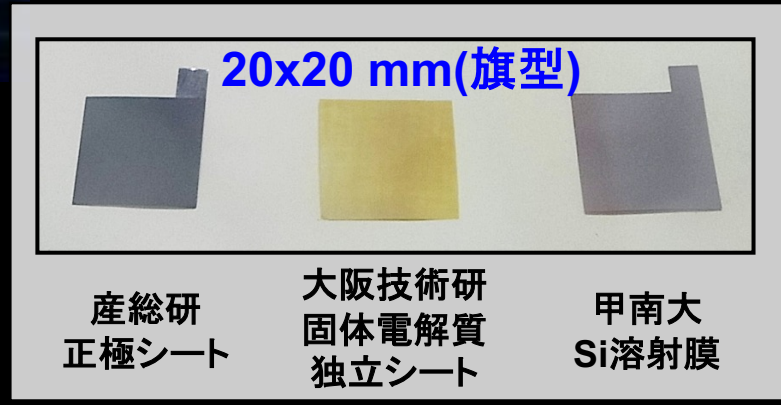
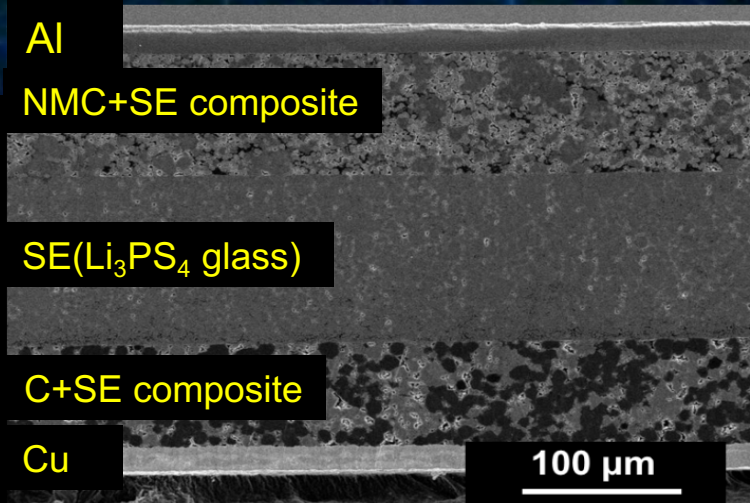
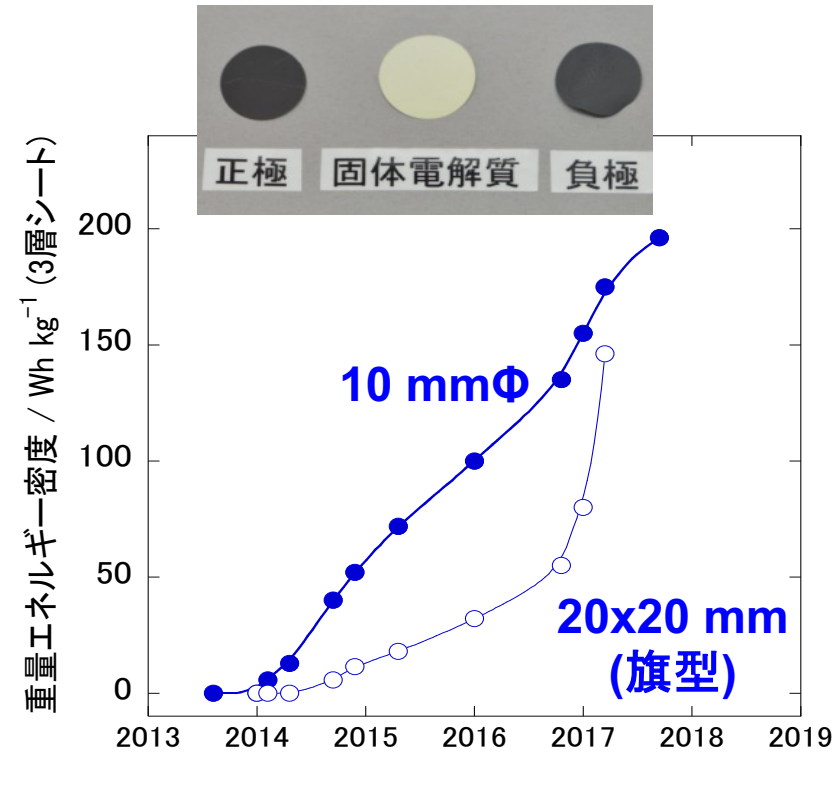


Binder-free sheet-type battery

前半5年の代表研究成果 → NEDO SOLiD-EVへ移管(卒業)¹²

~2018年

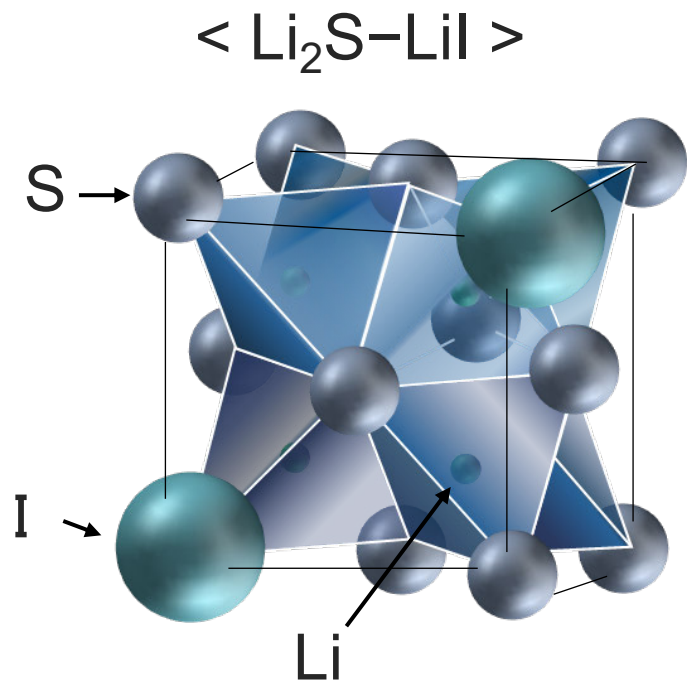
シート化(全固体LIB)



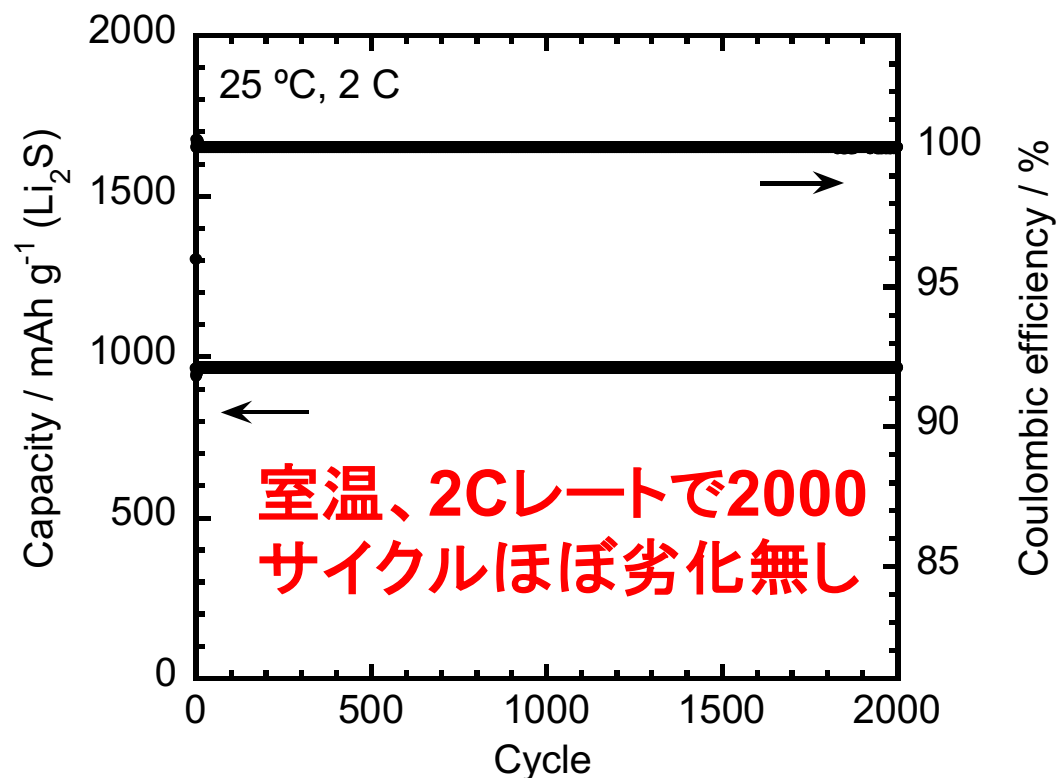
~2018年

- 全固体Li-S電池用Li₂S-LiI系正極材料

Li₂S-LiI固溶体^[1]



目標達成用の充電開始型フルセルのモデル材料に採用



[1] T. Hakari, A. Hayashi, M. Tatsumisago., *Adv. Sustain. Syst.*, 1 (2017) 6.
特許 JP. 6529508, US.10734634.B2, CN.107078295.B

課題

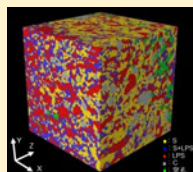
絶縁性の活物質への導電性付与、イオン伝導経路構築、リチウム金属/電解質界面安定化、固体界面の構築/保持

放電開始型



硫黄-炭素複合体

- ・S-C Novel
- ・S-AC
- ・S-VGCF
- ・S-AB, KB



金属多硫化物

- ・TiS_x
- ・MoS_x

二元機能物質

- ・FeS-S-LPS-VGCF

リチウム系

- ・Li-M/Sn
- ・超音波支援融着Li

ALCA-SPRING
硫化物型全固体電池ST
2018~

電子回折PDF、3D-TEM
3D-SEM、In-situ SEM
SSRM、Conductive AFM
Operando X線CT、高温XRD
XAFS、XPS

実証セル化

正極活性化用
固体電解質

- ・Li₃PO₄-Li₂SO₄

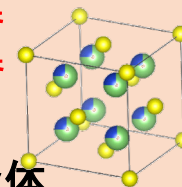
負極用固体電解質

- ・Li-P-S-O-I 出願済
- ・Argyrodite, 他

充電開始型

活性化Li₂S

- ・Li₂S-LiX固溶体 出願済
- ・Li₂S-MS固溶体 出願済
- ・Li₂S-AX固溶体 出願済
- ・Li₂S-Li_xMO_yナノ複合体 出願済



材料開発を継続

リチウム含有金属硫化物

- ・Li-M-S (M=V, Ti, Mo) 出願済

二元機能物質

- ・Li₂S-V₂S₃-LiX 出願済
- ・Li₂S-MoS₂-LiI 出願済

負極用電解質の探索に注力、プロセスも並行して開発

合金系負極 Si系

シート型への展開
(入力(対短絡性)改善)

材料開発
メカニズム
解明

後半5年の代表研究成果

2018~2023年

全固体リチウム金属電池 ~耐還元性固体電解質~

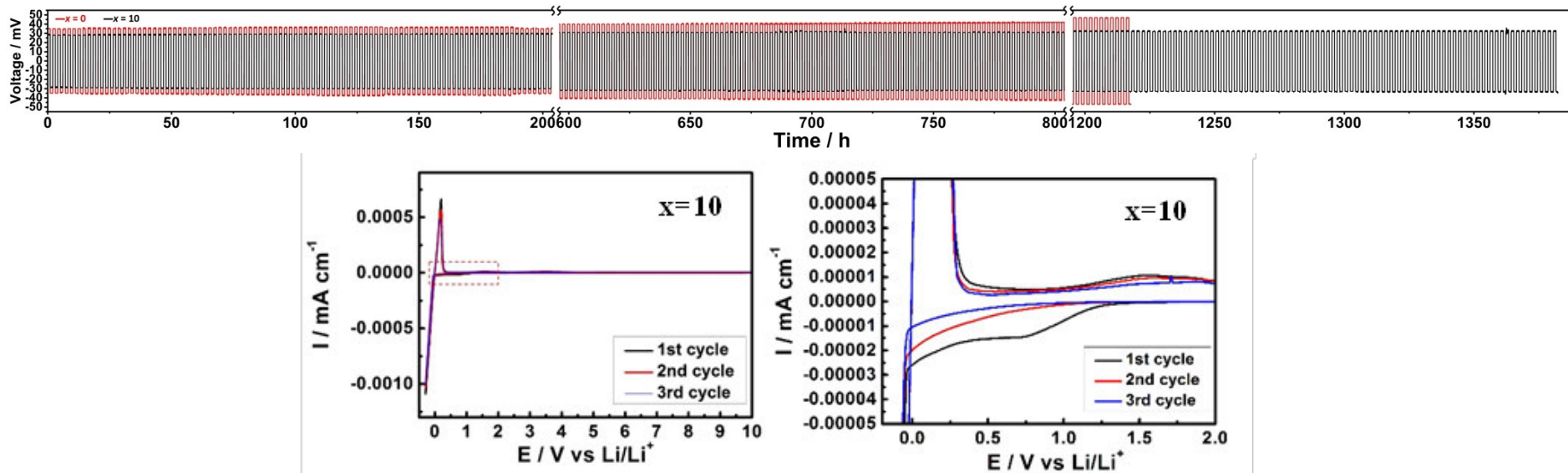
耐還元性固体電解質 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-LiI}$ 液相合成 $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-}50\text{LiI-xLi}_3\text{PO}_4$ (LPSOI) → チーム標準品固体電解質

Fig. 5. Cyclic voltammogram of Li| $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-}50\text{LiI-xLi}_3\text{PO}_4$ heat treated at $130\text{ }^\circ\text{C}$ |SUS at a scan of 5 mV s^{-1} .

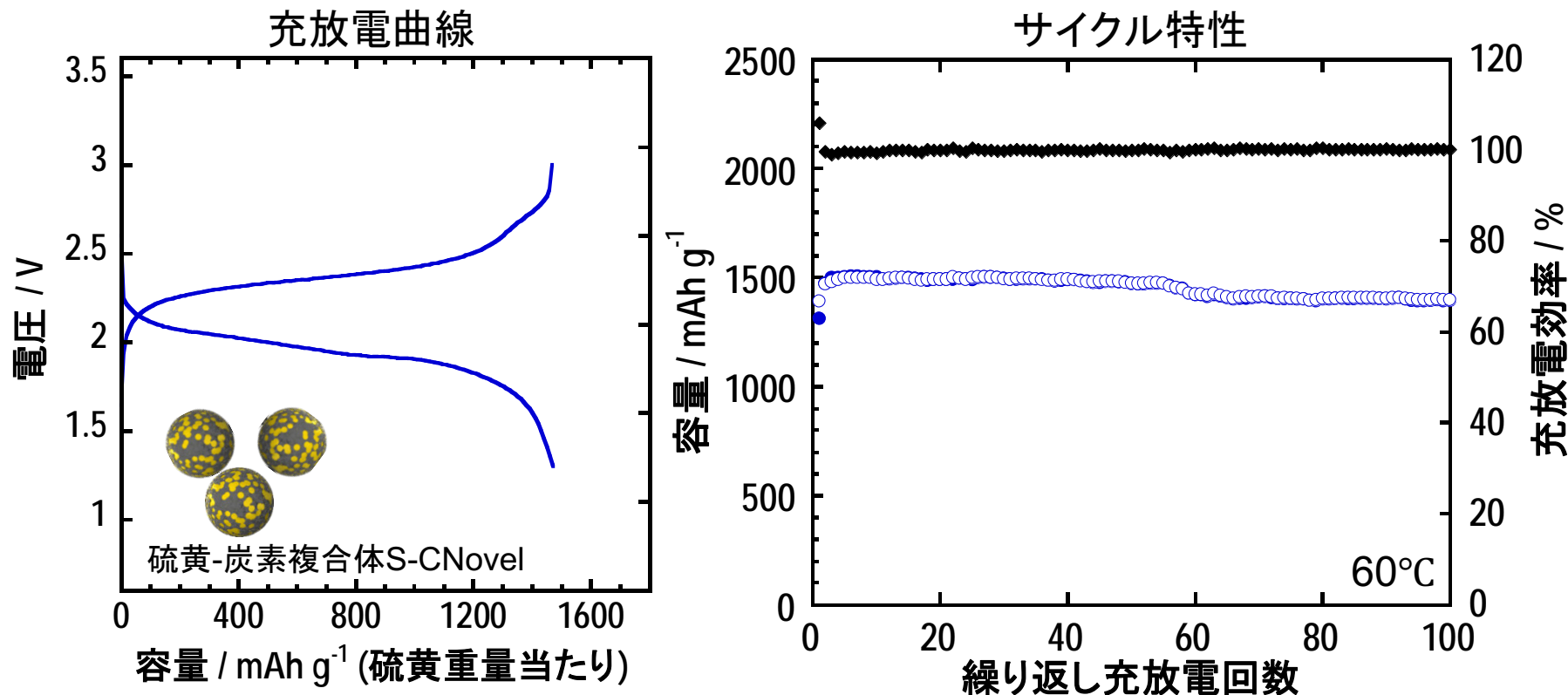
林、辰巳砂、特許6937009

M. Suyama, A. Hayashi, M. Tatsumisago *et al.*, *Electrochimica Acta*, **286** (2018) 158–162.R.F. Indrawan, T. Yamamoto, H.H.P. Nguyen, H. Muto, A. Matsuda, *Solid State Ionics* **345** (2020). 【 $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-}50\text{LiI-xLi}_3\text{PO}_4$ 】K. Hikima, N.H.H. Phuc, A. Matsuda, *J. Sol-Gel Sic. Tech.*, (2021). 【 $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-}50\text{LiI}$ 】K. Hikima, K. Ogawa, H. Muto, A. Matsuda, *J. Ceram. Soc. in Japan*, **130**, 299-302 (2022). 【 $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-}50\text{LiI}$ 】K. Hikima, H.J. Ho, H. Muto, A. Matsuda, *RSC Advances*, **12**, 7469-7474 (2022). 【 $100\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-}50\text{LiI-xLi}_4\text{SiO}_4$ 】

Li_3PO_4 , LiIの固体電解質の導入によるLi溶解析出特性の向上

2018~2023年

Li-Mg合金を負極、硫黄-炭素複合体を正極に用いた試作型全固体Li-S電池



理論容量(1672 mAh g⁻¹)に近い1500 mAh g⁻¹の容量での長期可逆充放電を実証しプロジェクト目標を達成。

全固体電池に期待される高温特性も良好(60°Cの高温充放電での長期充放電も確認)。

正負極材料を組み合わせたフルセル評価において、550 Wh kg⁻¹, 705 Wh L⁻¹の全固体セルが実現可能であることを実証。

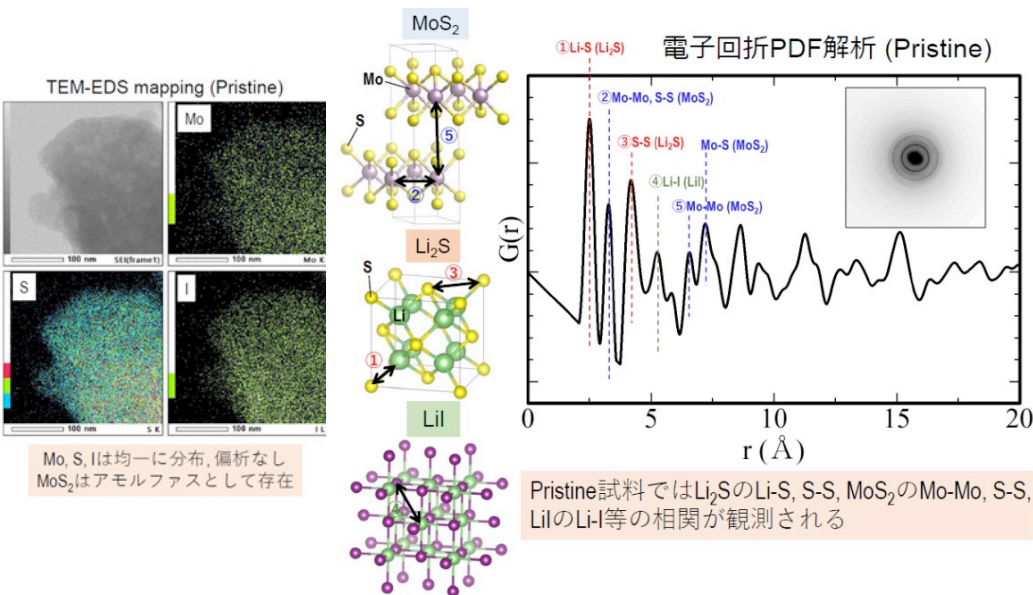
技術革新により更なる高性能化も期待。

2018~2023年

硫化物型全固体Li-S電池用 正極材料の充放電機構の解明

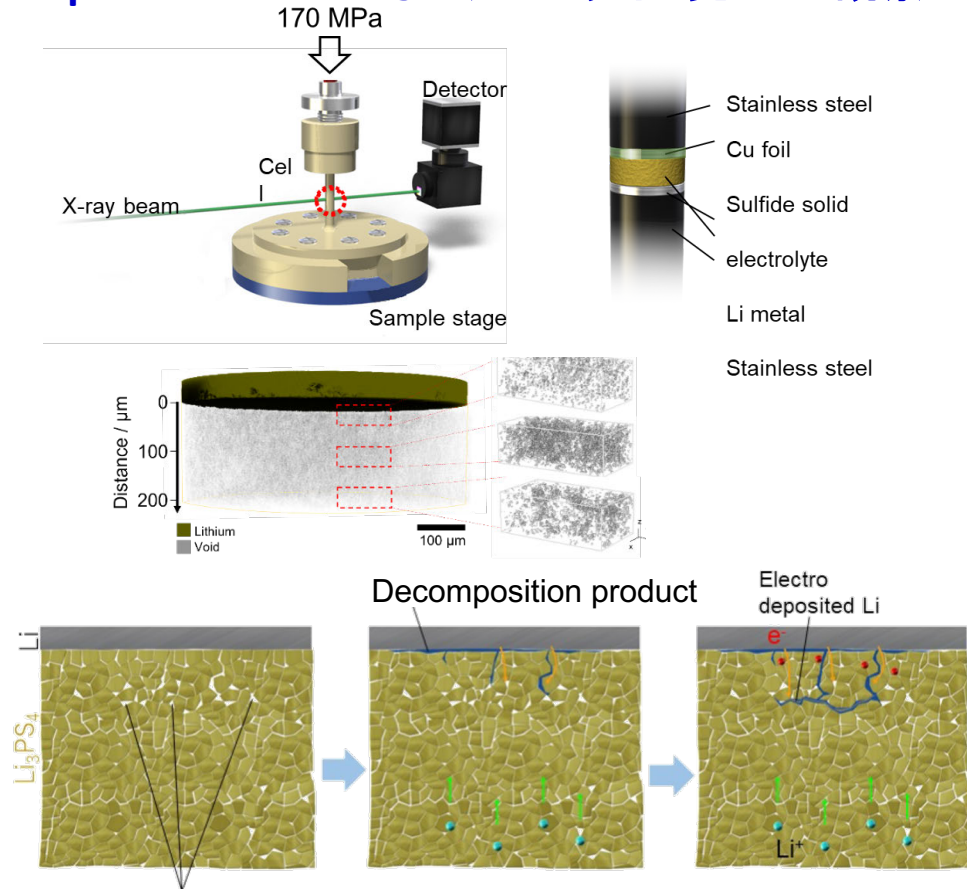
TEM観察と電子回折PDF解析による
硫黄系正極(正極-電解質二元機能物質)
の充放電機構解明

Li₂S-MoS₂-LiI系二元機能物質



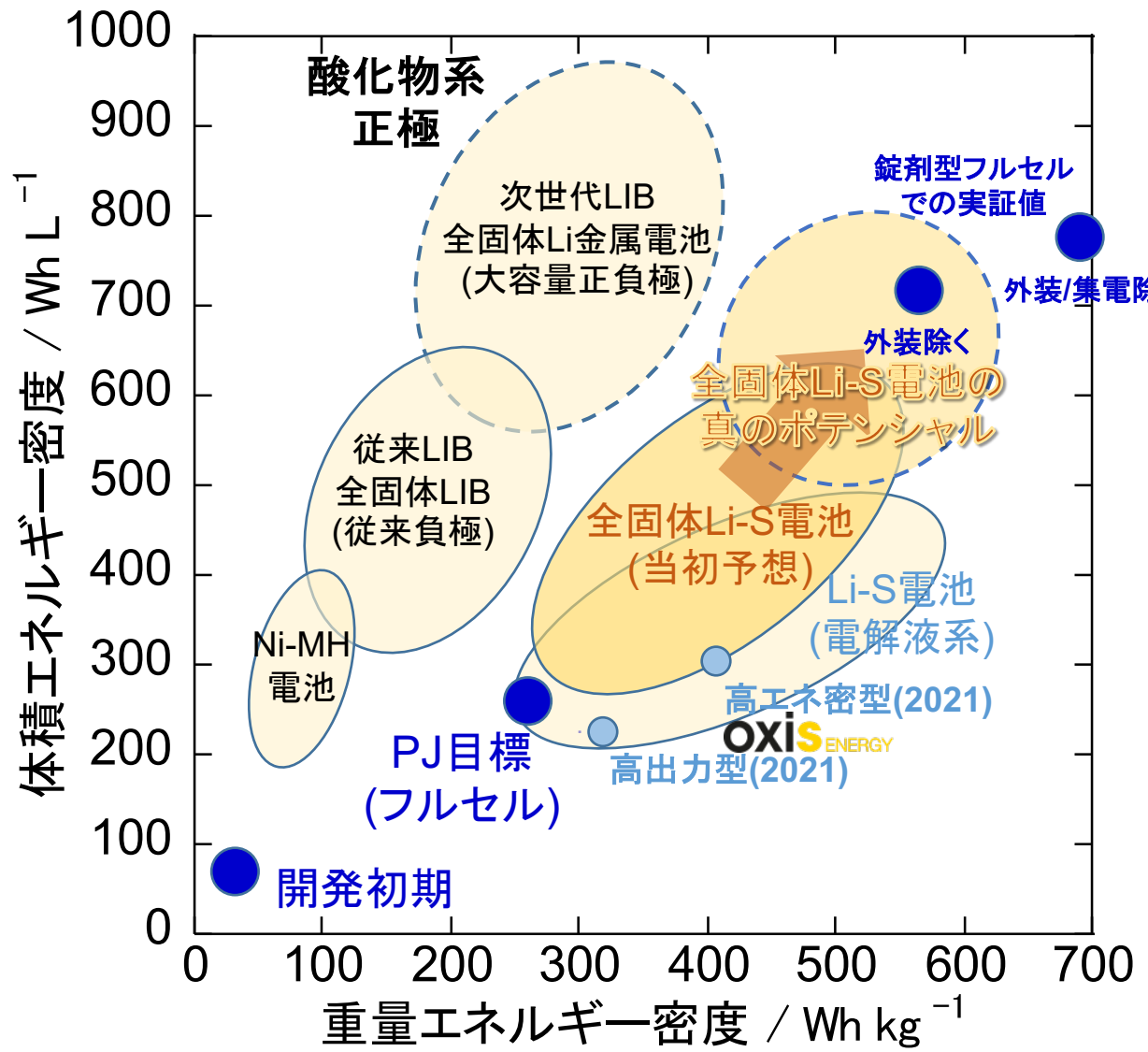
硫化物型全固体Li電池における 短絡機構の解明

Operando CTによるLi dendrite発生の観察



Void
本手法で電解質による違いも実証
ALCA PJ開発品の優位性を確認

2018~2023年 リチウムイオン電池、全固体電池、全固体Li-S電池の位置づけ



正極+電解質+負極
重量/体積あたりでは
725 Wh kg⁻¹
756 Wh L⁻¹
を実証

(SE層の厚さを25 μmとして試算した場合)
(電極体積が最大になる充電時で体積試算)

全固体リチウム硫黄電池の可能性が大きく広がった

硫化物型全固体電池サブチーム業績まとめ

19

特許出願 21件

研究論文 国際誌 166報、国内誌 6報

総説・解説 98報

学会発表 850件 (国内 632件、国際 218件)

(招待講演 184件、口頭 427件、ポスター239件)

受賞 49件

文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門) 2件

日本セラミックス協会賞功績賞

日本化学会賞

日本化学会 学術賞

電気化学会 学術賞

日本セラミックス協会 学術賞

The Richard M. Fulrath Award

文部科学大臣表彰 若手科学者賞

電気化学会 進歩賞(佐野賞)

日本セラミックス協会賞 進歩賞

日本学術振興会 育志賞

電池技術委員会賞

JST-ALCA SPRINGのチーム研究を通じた高度研究人材育成

2015～2022年 ～ 辰巳砂研究室を例に ～

高度電池人材を多数輩出

- ・ ALCA-SPRINGの研究テーマに携わることで博士課程への進学を決意。
全固体電池の材料の分析技術に関する研究を行い、計19報の論文を掲載（共著含む）。
日本学術振興会特別研究員DC1に採択。日本学術振興会育志賞や電池技術委員会賞など受賞多数。
プロジェクトに参画する公的研究機関（産業技術総合研究所）に就職し、引き続き全固体電池材料の研究開発に携わっている。
- ・ 元々博士進学予定ではなかったが、ALCA-SPRINGの研究テーマに携わることで博士課程への進学を決定。
全固体電池用リチウム金属負極に関する研究を行い、計13報の論文を掲載（共著含む）。
日本学術振興会特別研究員DC2に採択。
プロジェクトに参画する公的研究機関（大阪産業技術研究所）に就職し、引き続き全固体電池材料の研究開発に携わっている。
- ・ 元々博士進学予定ではなかったが、ALCA-SPRINGの研究テーマに携わることで博士課程への進学を決定。
全固体電池材料合成プロセスに関する主要技術の研究を行い、計23報の論文を掲載（共著含む）。
日本学術振興会特別研究員DC1に採択。
大手自動車会社(トヨタ自動車)に就職し、引き続き電池研究開発に携わっている。
- ・ ALCA-SPRINGの研究テーマに携わることで博士課程への進学を決定。
全固体電池用の電極活物質と界面に関する研究を行い、計15報の論文を掲載（共著含む）。
日本学術振興会特別研究員DC1に採択。
大学院博士後期課程を半年前倒しで修了し、2022年10月よりアカデミアポスト（北海道大学大学院理学研究院・助教）を得た。

JST-ALCA SPRINGのチーム研究を通じた研究人材育成 21

～ 辰巳砂研究室を例に ～

辰巳砂研究室

過去17年間で、
社会人Dr以外21人中15人が企業研究職、
4人が国等の研究所、2人が大学教員
21人中20人がJSPS特別研究員DC

ALCA-SPRING期間 2015～2022年

課程博士12人中(社会人Dr以外)
8人が企業研究職、
2人が国等の研究所、
2人が大学教員
12人中12人が
JSPS特別研究員DC

