



固体電池における粉体材料接合技術

Powder Joining Technologies for Realizing Solid-State Batteries

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

Kazunori TAKADA

Director, Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science, JAPAN

抄 録

固体電解質は不燃性のセラミックであり、リチウムイオン以外に拡散種を持たないことから、固体電解質を採用することにより、リチウムイオン電池に高い信頼性を付与することができるのみならず、電池のエネルギー密度、さらには入出力密度まで高めることができる。このような固体電池を実現するために不可欠な材料は、優れたイオン伝導性を有する固体電解質であり、精力的な探索の結果、様々な物質系で現行リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質と同等のイオン伝導度が達成されてきた。しかしながら、このような優れた材料物性も、電池材料間の接合界面における良好なイオン伝導性なくしては、電池性能につながることはない。固体電池の社会実装に向けては、材料間の接合が極めて重要な位置を占めるに至っており、材料研究者とプロセス研究者の融合がそのカギを握っているといっても過言ではない。

ABSTRACT

Solid electrolytes provide not only high reliability but also high energy density and power density to lithium-ion batteries, because they are nonflammable and only lithium ions are mobile species in solid electrolytes. Essential materials to realize solid-state batteries are solid electrolytes with high ionic conductivities. Vigorous studies have increased the ionic conductivities in various solid electrolyte systems to be comparable to that of organic-solvent electrolytes employed in current lithium-ion batteries. However, even such high ionic conductivities do not lead to high performance of solid-state batteries without interface between the battery materials showing fast ionic conduction. Powder joining technologies are very important to form the conductive interfaces, which will be established by collaboration between materials and process researchers.

1 はじめに

1990年代初頭に誕生したリチウムイオン電池とニッケル水素電池という2種類の高性能蓄電池は、携帯電話やノートパソコンの電源として高度情報化社会の実現に寄与してきたのみならず、蓄電池応用

分野の新しい可能性を切り開いた。その大きな可能性の一つが、カーボンニュートラル達成をはじめとする低炭素社会の実現に貢献する蓄電池である。

リチウムイオン電池は、小型軽量の電池として市場を拡大し、現在では携帯機器の電源のほとんどにリチウムイオン電池が採用されているといっても過

言ではない。しかしながら、情報化社会構築に貢献したこの高性能蓄電池にも、低炭素社会の実現に貢献するためには、改良の余地が残されている。その余地を埋めるものとして期待されている蓄電池系の一つが固体電池である。

本稿では、まずポストリチウムイオン電池として期待される固体電池の特徴を解説する。次に固体電池の開発状況、さらに今後の進展に向けた課題を取り上げる。通常の電池における電解質は液体であり、電極反応の場である電極／電解質界面は固相と液相の界面である。このような界面は、電極材料粉末を電解質に浸漬すると自動的に形成されるが、電池を固体化すると、電池材料間の界面はすべて固固界面となり、そこには良好なイオン輸送特性を達成するための材料やプロセスが必要となる。本稿の最後では、このような界面を形成する接合技術についても説明する。

2 固体電池の特徴

2.1 信頼性

リチウムイオン電池が、ほかの小型蓄電池と大きく異なる点は、4Vを超える高い起電力を発生することである。リチウムイオン電池は、この高い起電力ゆえに高エネルギー密度の電池系となっているが、水の分解電圧をはるかに超える起電力を発生するこの電池系に水溶液の電解質は使用することができず、支持塩の溶媒には水に代えて有機溶媒が用いられている。この有機溶媒が可燃性物質であり、そのために過去には発火事故が起こったこともある。しかしながら、今日のリチウムイオン電池の安全性は飛躍的に高まっており、民生用小型電池に限ればほとんどこのような事故は起こらないようになってきた。ところが、低炭素社会実現に向けては、電気自動車を実現するための車載用蓄電池、あるいは太陽光発電や風力発電による再生可能エネルギーを貯蔵するための大型の蓄電池が必要となる。このように電池が大型化すると可燃性物質である電解質量も増大するうえ、放熱の悪化により電池温度は上昇しやすくなる。そのために大型電池では、安全性の確保が極めて重要な課題となる。

そのために大型のリチウムイオン電池のエネルギー密度は小型電池に比べて低く抑えられている

が、安全性確保の技術向上とともに小型電池にそんな色のないものになると思われる。しかしながら、リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質は消防法で危険物第四類（引火性液体）に該当する。そのためにエネルギー貯蔵などの用途で大量のリチウムイオン電池を設置しようとした場合には、設置できる数量や設置場所に様々な制約が課される。民生用小型電池では解決にいたったと思われている安全性の課題に再び焦点が当たっているのは、このような大型電池の需要が高まっているからであり、不燃性物質である固体電解質を採用する固体電池への期待が再び高まっているゆえんである。

また、大型の蓄電池には民生用小型蓄電池とは比較にならないほどの長寿命が求められる。電気自動車の電池では10年、電力系統に接続して再生可能エネルギーを蓄える定置型電池ではそれ以上の耐用年数が必要とされる。固体電池では、この要請に応えることのできる長寿命が達成できると考えられている。

蓄電池の寿命を決定する様々な因子の中で、特に大きな影響を及ぼすものとされているものが副反応である。リチウムイオン電池は、正極と負極の間でリチウムイオンをやり取りすることで充放電を行うが、電池内部ではこの本来電池反応以外の反応も進行し、電池の劣化を引き起こす。特にリチウムイオン電池は、高い酸化力を持つ正極と高い還元力を持つ負極を組み合わせることで高いエネルギー密度を達成している電池である。そのために、この両極間に配される電解質は酸化分解や還元分解を受けやすい状況におかれており、実際に電池内部では電池の性能低下につながる電解質の分解反応が進行するが、固体電池ではこのような副反応に基づく劣化が起りにくいとされている。

電解質中の還元体から電極に電子が引き抜かれて酸化体を生成するのが電気化学的な酸化反応である。逆に、酸化体が電極から電子を受け取って還元体が生成するのが還元反応であるが、いずれの場合も、電子の授受が行われる場所は電極表面であり、電解質の酸化分解や還元分解が起こるためには、反応種が電極表面まで輸送されてこなければならない。一方で、室温付近において固体電解質中で拡散することのできるイオンは1価のイオンに限られており、リチウムイオン電池を固体化する際に用いら

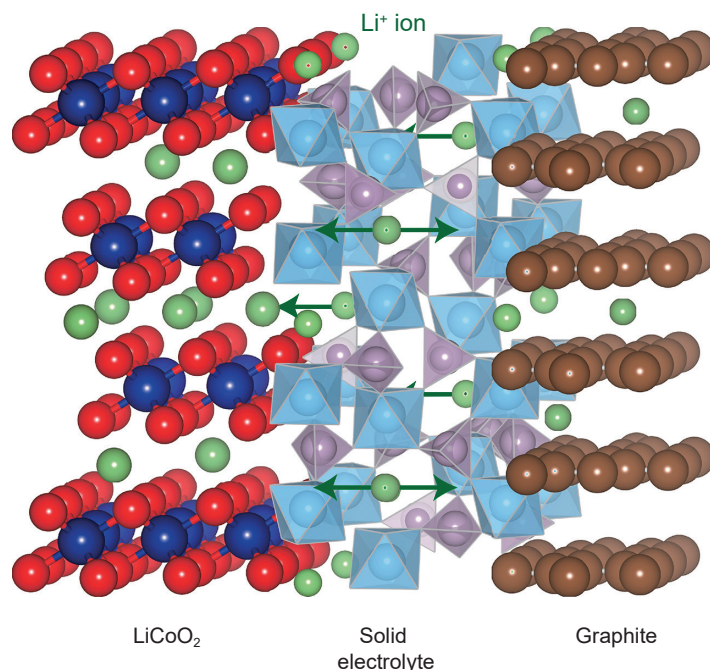


図1 固体リチウムイオン電池の模式図

Fig. 1 Schematic drawing of solid-state lithium-ion battery.

れる固体電解質では、リチウムイオンのみである。つまり図1に模式的に示したように、固体電池内部では電池動作に必要なリチウムイオンの拡散は起こる一方でその他の元素は不動の副格子を形成しており、電気化学的な分解反応を継続させるために必要な電極表面への反応種の供給が起こらない。その結果、固体電池は副反応が生じにくく、長寿命な電池となりうる。例えば、蒸着法により作製されたLi/LiCoO₂ 薄膜電池は極めて優れた充放電サイクル寿命を示し、30,000回の充放電サイクルにおける容量低下は3%に抑えられることが報告されている(Wang B. et al., 1996)。

2.2 高エネルギー密度

電池においてエネルギーを蓄えるのは電極活物質であり、電解質は正負極間のイオン伝導をつかさどるものである。したがって、電池のエネルギー密度を決めるものは電極活物質であるということになるが、固体電解質を採用するとエネルギー密度を向上させることができると言われている。

正負極が決まると、理論的にその電池系が到達することのできるエネルギー密度の限界値、すなわち理論エネルギー密度が決まる。しかしながら、電池

は正負極のみならず、電解質やその他の様々な部材により構成され、その分だけ電池のエネルギー密度は理論エネルギー密度よりも低いものとなる。例えば、可燃性の電解質を使用するリチウムイオン電池では、数々の安全機構を設けることが不可欠であるが、固体電解質を採用することにより安全性が高まると、この安全機構も簡略化することができ、その分だけエネルギー密度は向上する。

特に、低炭素社会の実現という新しい分野で必要とされる大型電池においては安全機構の点数が増加することが予想される。放熱が悪化する大型電池では、電池温度が上がりやすく、電池が不安全な状態となりやすい。また、電池温度の上昇により劣化を引き起こす副反応の速度も増大するため、熱マネジメントが極めて重要なものとなっており、例えば、電気自動車用電池のパック中に冷却機構が占める体積は決して小さなものではない。耐熱性が高く、副反応が生じにくい固体電解質を用いると、この体積も低減することができることになる。これらのエネルギー密度の向上は、理論エネルギー密度と実際の電池のエネルギー密度の差を埋めることによりもたらされるものであるが、固体電解質を使用すると理論エネルギー密度そのものを高めることも可能であ

ると期待されている。

リチウムイオン電池の起電力は4 V 程度であるが、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などの材料を正極として使用すると5 V にまで高めることができる。しかしながら、このような高電位を示す正極材料は有機溶媒電解質の酸化分解を引き起こす。それに対して酸化分解が進行しにくい固体電解質を採用すると、このような高電位正極を安定に動作させることが可能となり、LiPON (lithium phosphorus oxynitride) と呼ばれる固体電解質を使用した薄膜固体電池中においては10,000 回にもわたって安定に充放電が可能であることが確認されている (Li J. et al., 2015)。

2.3 入出力特性

液体中よりイオンが動きにくい固体を使った電池が大きな電流を発生したり、急速充電であったりというのは想像しがたいかもしれない。実際に本稿の後半で述べるように、固体電池で実用的な入出力性能を達成するためには、大きなブレイクスルーが必要である。一方で、電池を固体化することで、液体電解質系では生じる抵抗成分が発生しなくなると言われている。

図2 はリチウムイオン電池の正極における放電反応を模式的に示したものであり、充電状態の正極を便宜的に CoO_2 で表している。放電反応は、この図のように CoO_2 層間に電極表面近傍のリチウムイオンが挿入される反応であるが、有機溶媒電解質中におけるインターカレーション反応はこのように単

純なものではない。有機溶媒電解質中において、リチウムイオンは溶媒分子が配位した溶媒和構造をとっている。放電反応において、リチウムイオンは溶媒和したかさ高い状態では CoO_2 層間に入ることができないために、電極表面で脱溶媒和過程を経ることになる (Yamada Y. et al., 2009)。有機溶媒中での放電反応で必要となる、この脱溶媒和のためのエネルギーが、固体電解質中では不要となる。

また、リチウムイオンの挿入が起こると、この図に示したように電極表面においては正電荷を持つリチウムイオンと負電荷をもつ陰イオンの電荷バランスが崩れる。そこで電荷的中性を回復するためにイオンの移動が起こるが、有機溶媒電解質においてはリチウムイオンよりも陰イオンの移動度の方が高いために、図のように電極表面の陰イオンが電解質の沖合に移動することで電荷的中性が回復する。このように電極表面におけるリチウムイオンの濃度が低下することで濃度分極が発生し、さらに放電速度を上げると電極表面におけるリチウムイオン濃度は低下し、放電速度は電極表面と電解質沖合におけるイオンの濃度差によって電極表面に供給されるリチウムイオンの流束が反応速度に支配される。液体電解質ではこのような拡散限界電流というものが存在するが、陰イオンの拡散が起こらない固体電解質では生じず、高速充放電が可能となることが確認されている (Kato Y. et al., 2016)。

3 固体電池実現への取り組み

3.1 高イオン伝導性固体電解質

固体電池には、インターカレーション反応における脱溶媒和過程が存在しない、濃度分極が生じにくいという高速充放電に適した特徴があるが、実際に高速充放電が可能となるためには、固体電解質内において高速イオン伝導が実現されている必要があり、全固体のリチウム電池が長らく入出力特性に乏しい電池であった原因は、リチウムイオンを伝導種とする固体電解質でイオン伝導性に優れたものが存在しないことであった。

現行リチウムイオン電池に採用されている有機溶媒電解質のイオン伝導度は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 台であるが、このイオン伝導の大半はアニオンによるものであり、このイオン伝導度に対するリチウムイオンの寄

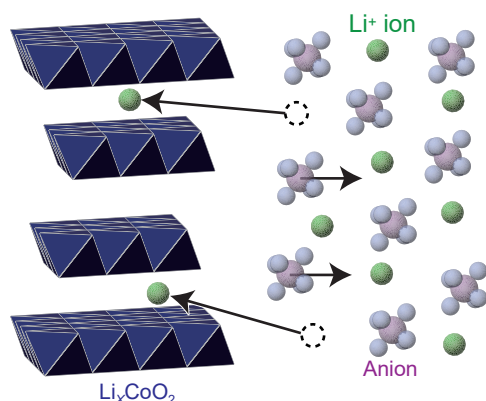


図2 液体電解質系リチウムイオン電池正極における放電反応の模式図

Fig. 2 Schematic drawing of discharge reaction at cathode in lithium-ion battery with liquid electrolyte.

与（リチウムイオン輸率）は0.5以下である。すなわち、有機溶媒電解質においてリチウムイオン電池の充放電反応に関与するリチウムイオンの伝導度は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台である。一方の固体電解質におけるリチウムイオン輸率は1であり、イオン伝導度がそのままりチウムイオンの伝導度となることから、現行リチウムイオン電池と同等の性能を持つ固体電池を実現しようとした場合に固体電解質に求められるイオン伝導度は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ということになる。

図3には、リチウムイオンを伝導種とする代表的な固体電解質のイオン伝導度を示しているが、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台のイオン伝導度が初めて観測された固体電解質は窒化リチウムであり（Alpen U.v., 1977）、その後、硫化物（Mercier R. et al., 1981）、酸化物（Aono H. et al., 1990）、さらには塩化物（Asano T. et al., 2018）でもこのようなイオン伝導度が達成されている。中でも、硫化物系固体電解質のイオン伝導は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 台に達しており（Kamaya N. et al., 2011）、この値は有機溶媒電解質のイオン伝導度と同等、さらにリチウムイオン輸率の違いを考慮に入れると、リチウムイオンの輸送特性に関していえば有機溶媒電解質よりも優れたものになっていると結論付けることができる。このようにリチウムイオン電池を全固体化するために必要なイオン伝導度は40年以上前に達成されていたが、固体電池においてリチウムイオン電池と同等の性能が達成されるにはさらに30年近くの年月が必要であった。

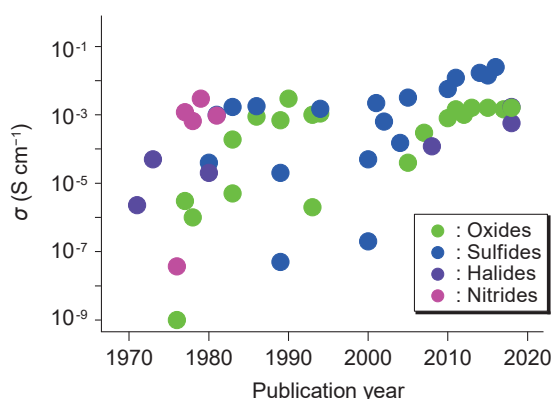


図3 代表的なリチウムイオン伝導性固体電解質のイオン伝導度

Fig. 3 Ionic conductivity of typical lithium-ion conductive solid electrolytes.

3.2 硫化物型固体電池における粉体材料接合技術

いかにイオン伝導性に優れた固体電解質が開発されたとはいえ、イオン伝導を妨げない界面で材料同士を接続しなければ、高性能な固体電池とすることはできない。ところが、固体電解質などのイオン伝導体におけるイオン伝導特性は、他の物質との接合界面で大きく変化することがある。このような伝導挙動の異常が現れる領域は界面から数ナノメートルと考えられており、そのためにこのような現象はナノイオニクス（Maier J., 1995）と呼ばれている。

硫化物系固体電解質では $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 台のイオン伝導度が達成されているが、酸化物系材料に比べて硫化物がこのように高いイオン伝導度を示すのには理由があり、その一つは酸化物イオンに比べて硫化物イオンは大きなアニオンであり、リチウムイオンの伝導経路となるアニオン間の間隙が広くなることである。次に、硫化物イオンは酸化物イオンに比べて高い分極率を示すことから、リチウムイオンに対するアニオン格子の束縛力が弱まることである（Zheng N. et al., 2003）。このように、リチウムイオンとアニオン格子の間の相互作用が小さなことが、硫化物系固体電解質が高いイオン伝導度を示す理由の一つであるが、この特徴が硫化物型固体電池における材料接合界面に抵抗層を形成する原因ともなっている。

ナノイオニクス現象の本質は、界面において可動イオン濃度が増加することであるが、硫化物系固体電解質においてリチウムイオンとアニオン格子との相互作用が小さいということは、この濃度変化が起きやすいということを意味する。正極が示す高い電位は、正極と接合する固体電解質中のリチウムイオン濃度を低下させる方向に作用するが、リチウムイオンに対する捕捉力の弱いアニオン格子を持つ硫化物系固体電解質の場合にはその濃度低下は顕著なものとなる。その結果、正極と接触した領域のリチウムイオンは欠乏し、界面を高抵抗化する。固体電池の入出力特性を向上させるためには、このリチウムイオンの欠乏を抑制する必要がある、そのために採用されたのが酸化物系固体電解質薄膜による正極表面の被覆である（Ohta N. et al., 2006）。

正極表面を酸化物系固体電解質の薄膜で被覆すると、薄膜の電子絶縁性のために正極の高電位は硫化物系固体電解質に印加されず、リチウムイオンの欠乏は抑制される。また、酸化物系固体電解質薄膜に

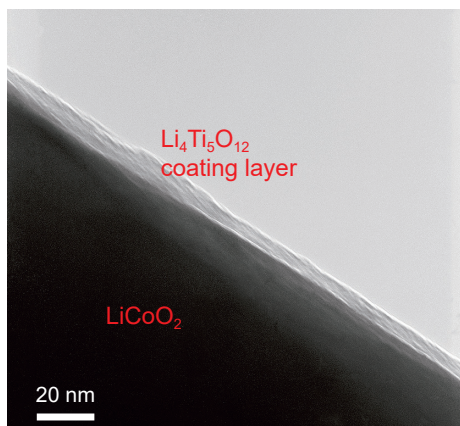


図4 LiCoO₂ 粒子表面に形成された表面被覆層の電子顕微鏡像

Fig. 4 Transmission electron micrograph of surface coating layer formed on LiCoO₂ cathode.

対しては正極の高電位が印加されるが、酸化物イオンがリチウムイオンを強く捕捉するためにこの薄膜中におけるリチウムイオン濃度はあまり低下せず、薄膜が高抵抗化することはない。図4には、正極表面を被覆する酸化物系固体電解質薄膜の様子を示したが、転動流動層コーティングという方法を採用することで、真空プロセスなどを用いることなく、正極粒子の表面を数ナノメートルの厚みで被覆することが可能となっている。

3.3 酸化物型固体電池における粉体材料接合技術

前節で述べた界面設計と有機溶媒電解質よりも高いリチウムイオン伝導性を示す固体電解質の開発により、硫化物系固体電解質を採用する固体電池の性能は、リチウムイオン電池を凌駕するに至ったと言われており (Kato Y. et al., 2016)、現在、車載用途を目指した開発が進められている。一方で、硫化物系固体電解質は大気中の湿気とも反応する安定性に乏しい物質であり、電池製造は湿度などを厳密に管理した環境下で行う必要がある。多様な用途に適合する固体電池とするためには、安定な固体電解質を採用する必要がある。このような固体電池として期待されているものが、化学的な安定性の高い酸化物材料を固体電解質として用いた酸化物型固体電池であるが、これまで報告されてきた電池は薄膜型やチップ型などの超小型のものに限られていた。

酸化物系固体電解質のイオン伝導度の最高値は硫

化物系材料に比べると約1桁低いとはいえ、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、リチウムイオン電池を固体化するには十分な値となっている。しかしながら、酸化物型固体電池の性能はこのイオン伝導度から期待されるものに遠く及ばない。硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質を使用した際のこのような大きな電池性能の違いは、固体電解質の機械的特性の違いに基づく。

硫化物系固体電解質を採用する固体電池において高い性能が達成されている理由は、固体電解質が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高いイオン伝導度を示すことに加え、硫化物系固体電解質が塑性変形を起こしやすい軟らかな物質であることに負うところが大きい。

硫化物系固体電解質の粉末を室温で加圧成型すると、固体電解質粒子は容易に塑性変形を起こし、粒子間に良好な接合界面が形成される。また、電極活物質と固体電解質の界面についても同様であり、加圧成型によって固体電解質粒子が可塑変形を起こすことにより、電極活物質粒子と固体電解質粒子の間には、電気化学反応の場である活物質/電解質界面が形成される。このように硫化物系固体電解質は可塑変形を起こしやすい物質であるために、硫化物系固体電解質を採用すると、室温での加圧成型プロセスのみで固体電池を作製することが可能となる。

それに対して酸化物系固体電解質は硫化物系材料に比べて硬い物質である。特にイオン伝導度が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台に達している NASICON 型 (Aono H. et al., 1991)、ペロブスカイト型 (Inaguma Y. et al., 1993)、ガーネット型 (Li Y. et al., 2012) の固体電解質、さらに最近になって $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台のイオン伝導度が報告された LiTa₂PO₈ (Kim J. et al., 2018) は、ほとんど可塑性を示さない。そのために、固体電解質粒子間を接合するためには焼結プロセスが採用される。しかしながら、酸化物系固体電解質は焼結体においても極めて高い粒界抵抗が残存し、この粒界抵抗のために、焼結体の抵抗は固体電解質伝導度から見積もられる抵抗に比べて桁違いに高くなることもある (Aono H. et al., 1991; Inaguma Y. et al., 1993)。

もちろんのこと、焼結温度を高めることで粒界抵抗を低減することは可能であり (Inaguma Y. and Nakamura M., 2013)、ガーネット型固体電解質においては粒界抵抗 (Ohta S. et al., 2011) の全抵抗に対する粒界抵抗の寄与は小さなものであることも報告されているが、いずれの場合も焼結には1200–

1450°C の高温が必要である。しかしながら、固体電池内において固体電解質は電極活物質と接触した状態にある。このような状態における高温プロセスはしばしば固体電解質と電極活物質の間に元素の相互拡散を引き起こし、両者の接合界面には不純物相が生成する (Kobayashi Y. et al., 1999)。この不純物相が電極反応、リチウムイオンの拡散を阻害するために、酸化物系固体電解質においても 30 年以上前に $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導度が達成されているにもかかわらず、酸化物型固体電池では固体電解質の材料物性が電池性能につながっていない。この問題の解決のために低温焼結が可能な固体電解質の採用 (Okumura T. et al., 2020)、反応焼結による焼結温度の低温化 (Ohta S. et al., 2020) などの試みが行われているが、いずれの場合も固体電解質のイオン伝導度は $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 前後にとどまっており (Roger A.R. et al., 1985)、実用的な電池性能を達成するには至っていない。

4 おわりに

固体電解質は不燃性のセラミックであり、リチウムイオン以外に拡散種を持たないことから、固体電解質を採用することにより、リチウムイオン電池に高い信頼性を付与することができるのみならず、電池のエネルギー密度、さらには入出力密度まで高めることができると言われている。このような固体電池を実現するために不可欠な材料は、優れたイオン伝導性を有する固体電解質であり、精力的な探索の結果、様々な物質系で現行リチウムイオン電池に使用されている有機溶媒電解質と同等のイオン伝導度が達成され、硫化物系材料におけるリチウムイオンの伝導性は液体系を凌駕するに至っている。しかしながら、このような優れた材料物性も、電池材料間の接合界面における良好なイオン伝導性なくしては、電池性能につながることはなく、特に次世代の固体電池として注目されている酸化物型固体電池においては、材料間の接合技術が確立されていないことが電池実現への大きな障害として立ちふさがっている。固体電池の研究は、これまで材料研究者が中心となって進めてきたが、社会実装に向けては粉体工学をはじめとするプロセスの研究者との融合が極めて重要な段階となっている。

References

- Alpen U.v., Rabenau A., Talet H., Ionic conductivity in Li_3N single crystal, *Applied Physics Letters*, 30 (1977) 621–623. <https://doi.org/10.1063/1.89283>
- Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G., Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 1023–1027. <https://doi.org/10.1149/1.2086597>
- Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G., Electrical property and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mixed with lithium salt (Li_3PO_4 or Li_3BO_3), *Solid State Ionics*, 47 (1991) 257–264. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90247-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90247-9)
- Asano T., Sakai A., Ouchi S., Sakaida M., Miyazaki A., Hasegawa S., Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1803075. <https://doi.org/10.1002/adma.201803075>
- Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M., High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Communications*, 86 (1993) 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
- Inaguma Y., Nakamura M., A rechargeable lithium–air battery using a lithium-ion conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator, *Journal of Power Sources*, 228 (2013) 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.098>
- Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A., A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, 10 (2011) 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
- Kato Y., Hori S., Saito T., Suzuki K., Hirayama M., Mitsui A., Yonemura M., Iba H., Kanno R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, 1 (2016) 16030. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>
- Kim J., Kim J., Avdeev M., Yun H., Kim S.-J., LiTa_2PO_8 : a fast lithium-ion conductor with new framework structure, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 22478–22482. <https://doi.org/10.1039/C8TA09170F>
- Kobayashi Y., Takeuchi T., Tabuchi M., Ado K., Kageyama H., Densification of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering, *Journal of Power Sources*, 81–82 (1999) 853–858. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00121-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00121-4)
- Li J., Ma C., Chi M., Liang C., Dudney N.J., Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1401408. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401408>
- Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Xie H., Goodenough J.B.,

- Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 15357–15361.
<https://doi.org/10.1039/C2JM31413D>
- Maier J., Ionic conduction in space charge regions, *Progress in Solid State Chemistry*, 23 (1995) 171–263.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
- Mercier R., Malugani J.-P., Fays B., Robert G., Superionic conduction in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -LiI-glasses, *Solid State Ionics*, 5 (1981) 663–666. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90341-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90341-6)
- Okumura T., Takeuchi T., Kobayashi H., All-solid-state batteries with LiCoO_2 -type electrodes: realization of an impurity-free interface by utilizing a cosinterable $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ electrolyte, *ACS Applied Energy Materials*, 4 (2020) 30–34. <https://doi.org/10.1021/acsam.0c02785>
- Ohta N., Takada K., Zhang L., Ma R., Osada M., Sasaki T., Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification, *Advanced Materials*, 18 (2006) 2226–2229.
<https://doi.org/10.1002/adma.200502604>
- Ohta S., Kawakami M., Nozaki H., Yada C., Saito T., Iba H., Li^+ conducting garnet-type oxide sintering triggered by an H^+/Li^+ ion-exchange reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 8989–8996.
<https://doi.org/10.1039/D0TA00059K>
- Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T., High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-2$), *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 3342–3345.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.089>
- Rodger A.R., Kuwano J., West A.R., Li^+ ion conducting γ solid solutions in the systems $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{--Li}_3\text{YO}_4$: $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$; $\text{Y}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$; $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{--LiZrO}_2$: $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$ and $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_2\text{CaGeO}_4$, *Solid State Ionics*, 15 (1985) 185–198.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90002-5)
- Wang B., Bates J.B., Hart F.X., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J.D., Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3203–3213.
<https://doi.org/10.1149/1.1837188>
- Yamada Y., Iriyama Y., Abe T., Ogumi, Z., Kinetics of lithium ion transfer at the interface between graphite and liquid electrolytes: effects of solvent and surface film, *Langmuir*, 25 (2009) 12766–12770. <https://doi.org/10.1021/la901829v>
- Zheng N., Bu X., Feng, P., Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity, *Nature*, 426 (2003) 428–432.
<https://doi.org/10.1038/nature02159>

著者紹介



高田 和典 Kazunori TAKADA

〔経歴〕 1986 年大阪大学大学院理学研究科博士前期課程修了，松下電器産業入社。1991 年に大阪市立大学より博士（工学）。1999 年に無機材質研究所に入所，2018 年より現職。

〔専門〕 固体電池。

〔連絡先〕 takada.kazunori@nims.go.jp