



メカノケミカル法による 固体電解質の開発

藤井雄太 Yuta FUJII

固体電解質は、カチオンもしくはアニオン骨格が作り出す隙間を対となるイオンが荷電担体として伝導する固体材料である。本材料は、高い安全性や耐久性が期待される次世代電池「全固体電池」のキーマテリアルとして、その実用化に向けた研究が世界中で加速している。この固体電解質の合成手法の1つとして、機械的なエネルギーを介して原料を混合・反応させる「メカノケミカル法」が知られている。本稿では、全固体電池の固体電解質材料の開発においてブレイクスルーをもたらしたメカノケミカル法に焦点を当て、その歴史的経緯から最新の研究まで紹介する。

はじめに

固体電解質は、固体中をイオンが伝導する材料であり、中でもリチウムイオン (Li^+) が伝導する Li^+ 伝導性固体電解質は、次世代電池として期待される全固体リチウム二次電池の主要な部材として注目されている。全固体リチウム二次電池は、高い安全性や耐久性に加え、高出力密度も期待される全固体デバイスであり、その実現には、一般的な電池に用いられる有機電解液に匹敵する高い Li^+ 伝導性を示す材料の開発が不可欠である。

これまで、高い Li^+ 伝導性を示す固体電解質として、主に硫化物系や酸化物系、塩化物系・酸塩化物系材料で見いだされており、その発展は目覚ましい。特に硫化物系や酸塩化物系材料では、有機電解液に匹敵する高い Li^+ 伝導性を示すものも報告されている^{1,2)}。これらの材料の特徴は、粉体の常温加圧（圧粉）のみで粒子間の粒界抵抗を大幅に低減できる点であり、正極・固体電解質・負極を積層し加圧するだけで容易に全固体デバイスを構築できる大きな利点を持つ。

このような固体電解質材料を合成するための有力な手法の1つとして、メカノケミカル法が知られている。

ふじい・ゆうた

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門 助教
〔経歴〕2020年北海道大学大学院総合化学院総合化学専攻博士課程修了、博士(工学)。出光興産株式会社研究員を経て、23年より現職。〔専門〕無機材料化学。〔趣味〕釣り、旅行、グルメ。
E-mail: fujii.yuta@eng.hokudai.ac.jp



同手法は近年、有機合成分野において溶媒を用いない合成法としても注目されている。本稿では、全固体電池の固体電解質材料開発にブレイクスルーをもたらした「メカノケミカル法」に着目し、その歴史的経緯から最新の研究まで紹介する。

メカノケミカル法による固体電解質の合成

メカノケミカル法は、機械的なエネルギーを利用して原料を混合・反応させる合成手法である。本手法は、工業的な大量生産において装置スケールの拡大に課題を残すものの、その最大の利点は、熱力学的に不安定な準安定相を容易に合成できる点にある。これにより、従来、高温で合成が困難であった新規な結晶相や非晶質材料（ガラス）の創出が可能となった。

メカノケミカル法による Li^+ 伝導性固体電解質開発の大きな契機となったのは、1999年の森本らの $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系固体電解質の報告である³⁾。その後、2000年代には、同手法に熱処理プロセスを組み合わせ、ガラスの一部を結晶化させた「硫化物ガラスセラミックス」において、さらに高い Li^+ 伝導性材料が見いだされた⁴⁾。図1には、その合成プロセスの一例を示す。2011年には、高温焼成プロセスであるものの、菅野らにより電解液に匹敵する Li^+ 伝導性を示す硫化物結晶材料 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ が、2014年には、メカノケミカル法と熱処理を活用し、清野らにより電解液に匹敵する Li^+ 伝導性を示す硫化物系材料 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ガラスセラミックスが報告され^{1,5)}、全固体電池の実用化に向けた期待を一気に加速させた。

その後、メカノケミカル法の活用範囲は硫化物系材

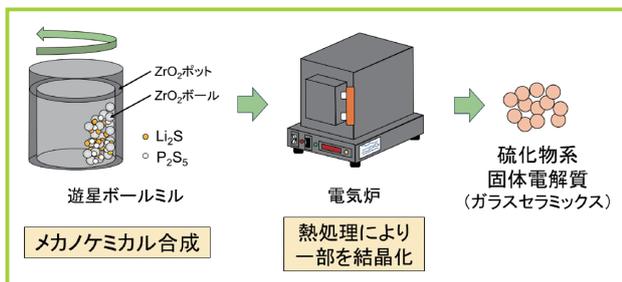


図1 メカノケミカル法を用いた硫化物系固体電解質(ガラスセラミックス)の合成プロセスの一例

料に留まらず、塩化物や酸塩化物といった多様な材料系へと広がった。2018年には、浅野らにより本手法を用いて合成された塩化物系固体電解質 Li_3YCl_6 が高い Li^+ 伝導性を示すことが報告された⁶⁾。さらに同グループは、酸素を導入した酸硫化物系材料 LiNbOCl_4 や LiTaOCl_4 が電解液に匹敵する高い Li^+ 伝導性を示すことも報告している²⁾。このようにメカノケミカル法は、現在においても全固体電池の材料開発を支える主要な合成手法として、その重要性を増し続けている。

予備混合が固体電解質の構造や伝導性に及ぼす影響

ここからは、筆者らが行っている最新の研究成果について紹介する。筆者らは近年、メカノケミカル合成において、原料粉末への「予備混合」の有無が、最終的に得られる固体電解質の構造や Li^+ 伝導性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしてきた⁷⁾。一般に、メカノケミカル法はプロセス自体に混合・粉碎工程を含むため、原料の初期状態(予備混合の有無)は最終生成物に影響しないと考えられがちである。筆者らの硫化物系固体電解質に関する研究では、予備混合の有無によって熱処理時における結晶化挙動が劇的に変化し、得られるガラスセラミックス中の結晶相の構成が変化することが判明した。その結果、図2に示すように、 Li^+ 伝導性が一桁程度異なるという、顕著な差が現れることを見いだした。さらに、同様の現象は硫化物系材料のみならず、近年注目されている塩化物系固体電解質の合成においても確認されている。これらの知見は、固体電解質の高性能化において原料粉末の物理的状態を事前に制御する「予備混合」が、極めて重要なプロセス因子であることを示唆しており、筆者らはそ

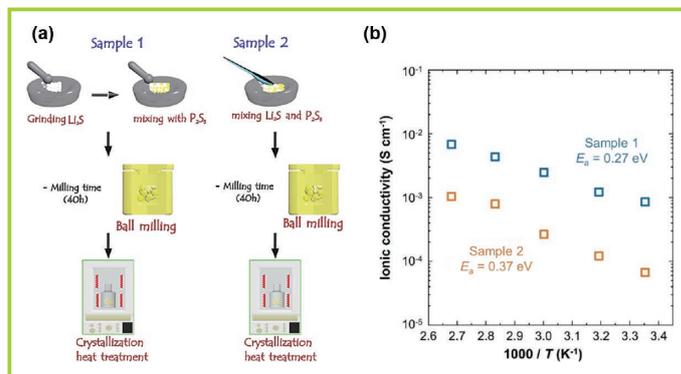


図2 (a) 予備混合条件が異なる硫化物固体電解質の合成プロセス、(b) サンプル1, 2におけるイオン伝導度の温度依存性

(Reprinted with permission from Ref.7). Copyright (2025) American Chemical Society.)

の重要性を新たに提唱している。

おわりに

本稿では、全固体電池の固体電解質開発を支えてきた基盤技術であるメカノケミカル法に着目し、その歴史的経緯から最新の研究までを概説した。これまで述べてきたとおり、メカノケミカル法は多様な材料系の創製において極めて有用な手法であるが、筆者らが提唱した「予備混合」が、なぜ最終生成物の構造や伝導特性にまで大きな影響を及ぼすのか、その詳細なメカニズムについては未解明な点が多い。筆者は、予備混合の有効性を学術的に体系化していく必要があると考えており、プロセス因子の精密な制御を通じて、今後も全固体電池の固体電解質開発、さらには次世代蓄電池の実用化に貢献していきたい。

- 1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
- 2) Y. Tanaka, K. Ueno, K. Mizuno, K. Takeuchi, T. Asano, A. Sakai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217581.
- 3) H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 1352.
- 4) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918.
- 5) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627.
- 6) T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki, S. Hasegawa, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803075.
- 7) A. Kizilaslan, M. Celik, Y. Fujii, Z. Huang, C. Moriyoshi, S. Kawaguchi, S. Hiroi, K. Ohara, M. Ando, K. Tadanaga, S. Ohno, A. Miura, *ACS Energy Lett.* **2025**, *10*, 156.

© 2026 The Chemical Society of Japan