

NIMS NOW

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

2026
No.3

Solid
State
Battery

プロセスサイエンスで
材料を実装へとつなぐ





「モバイル革命」の原動力となった、リチウムイオン電池(LIB)。
いまや電気自動車から大規模なエネルギー貯蔵まで、
利用分野は急速に拡大し、性能への要求も高度化している。
その要求にエンジニアリングの工夫で応えてきたLIBも、進化の限界を迎えつつある。

“ポスト LIB”、その筆頭に挙げられるのが「全固体電池」だ。
なかでも、固体電解質に化学的に安定な酸化物を用いる「酸化物型全固体電池」は
安全性において、他の蓄電池を凌駕している。

しかし、酸化物型全固体電池の実用化の前には大きな障壁がある。
材料同士を焼き固めて接合するシンプルな製造工程において
両者の界面に余計な副生成物ができ、電池としての性能が損なわれてしまうのだ。

NIMSはこの「接合プロセス」の課題にフォーカスした、
「マテリアライズ」というプロジェクトを、2026年3月まで推進。
そこで見出された焼結制御の新戦略や基盤技術を中心に、
NIMSの全固体電池研究のいまを描く。

NIMSの 全固体電池研究

NIMSが目指す全固体電池の形、そして課題とは。
全固体電池研究の第一人者であり、
「マテリアライズ」をはじめとした
数々の蓄電池関連プロジェクトを牽引する
高田和典フェローが語る。

現在、車載向け開発の最終段階を迎えている全固体電池には、
硫化物系の固体電解質を用いた「硫化物型全固体電池」が採用さ
れており、その性能はLIBを超えるまでになっています。しかし、硫
化物系の固体電解質は大気にさらすとたちまち湿気を吸い込んで
変質してしまうほど不安定な物質であり、電池の組み立ては徹底的
に湿気を取り除いた雰囲気下で行う必要があります。この厳格な
環境制御は製造コストを引き上げる要因になります。

この課題に対し、大きな優位性をもつのが化学的安定性の高い
酸化物系の固体電解質です。そのイオン伝導度は硫化物系に比べ
ればいくぶん低いものの、LIBの液体電解質と比べて大きく劣るも
のではありません。ところが、「酸化物型全固体電池」の性能は、電
気自動車はもとよりスマートフォンすら十分に動かせないレベルにと
どまっています。その理由は、電池材料間の接合や緻密化が難しい
からです。全固体電池における「良好な接合」とは、接合界面にお
けるイオン伝導性が十分に良好である状態を指します。多くの場合、
材料同士が隙間なく緻密に接触していることが重要です。その点、
酸化物型全固体電池は「緻密化のため高温焼結すれば界面に異
相が生じやすくなり、異相の形成を避けるために低温焼結すれば
緻密化が困難になる」というジレンマを抱えています(下囲み参照)。



高田 和典
Kazunori Takada

フェロー／
文部科学省委託事業「マテリアライズ」
プロジェクトマネージャー

工学博士。1986年、松下電器産業株式会社(当時)
に入社。1991年、松下電池工業株式会社の技術研
究所に配属となり、まだ黎明期であった全固体電池
の研究を開始。1999年より無機材質研究所(現・
NIMS)。NIMSエネルギー・環境材料研究拠点の拠
点長などを経て、2023年からフェロー。現在に至る
まで、数々の蓄電池関連プロジェクトを牽引している。

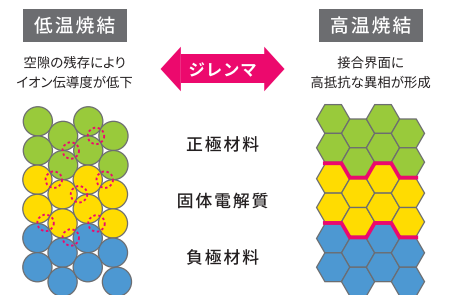
材料(material)を開発しても、デバイスを実現(realize)するブ
ロセス技術なしには社会実装につながりません。そこでNIMSは、
文部科学省委託事業「マテリアライズ(Materealize)」の実施機関
として、プロセスサイエンスの構築を推進してきました。具体的には、
**固体電解質と正極材料の反応予測を可能とするデータベースの構築
と予測ツールの開発(P.4参照)**や、**焼結プロセスと電池特性との
相関を理解するためのマルチスケールな評価技術の構築(P.12に
一例)**、さらにこれらの技術プラットフォームが生み出した知見をもと
に、**低温での緻密化や難焼結性材料の接合を可能にするプロセス
技術(P.8、P.10参照)**を開発してまいりました。

また、全固体電池開発を行う各社が協働して基礎研究を進める
「全固体電池マテリアルズオープンプラットフォーム(MOP)」は、昨
年度末をもって約5年の取り組みを終えましたが、その枠組みを土
壌として、**文献から電池に関わる広範な情報を抽出した網羅型の
データベース(P.14参照)**が生まれています。

現在は、「経済安全保障重要技術育成プログラム(K Program)」
においてこれらの技術や知見を活用し、酸化物型全固体電池の実
現に向けた取り組みを開始しています。より応用に近い研究を推進
し、製造技術の確立に向けて尽力してまいります。

接合プロセスのジレンマ

実用化で先行する硫化物系の固体電解質の場合、加圧するだけで粉末状の電解質の緻密化
と電極材料との接合を同時に達成できるが、酸化物系の固体電解質は硬く脆いため、緻密化
や接合の達成には高温焼結が不可欠だ。しかし、高温で熱処理すると材料間における元素
の相互拡散が激しくなり、接合界面に抵抗の高い異相が形成されてしまう。かといって熱処
理温度が低すぎると、界面や材料内部に空隙が残る原因となる。このジレンマの解決に向け
て、「低温焼結や異相生成反応の制御により良好な接合を得ること」が酸化物型全固体電池
の重要な研究課題だ。



増田 卓也

Takuya Masuda

エネルギー・環境材料研究センター (GREEN)
センター長専門は電気化学と表面科学。X線回折や
X線吸収分光法などによる計測を担当。

長尾 浩子

Hiroko Nagao

技術開発・共用部門
材料データプラットフォーム
データ活用ユニット エンジニア
(※所属は当時)専門はデータ基盤システムの構築。
実験装置からデータを自動的に構造
化して蓄積する「RDE」の実装を担当。

大出 真知子

Machiko Ode

構造材料研究センター
組織熱力学グループ 主任研究員専門は計算科学。フェーズフィール
ド法を用いた材料の特性予測。焼
結の予測モデル開発を担当。

失敗も資産に。

系統的な実験・計算の

データで築く研究の礎

NIMSが7年間にわたり実施してきた文部科学省委託事業「マテリアライズ」。酸化物型全固体電池の「接合プロセス」をテーマとしたこのプロジェクトの柱の一つが、固体電解質と正極材料の反応予測を可能とするデータベースの構築と予測ツールの開発だ。130パターンに及ぶ系統的な実験と計算から、何が見出されてきたのか。実験計測、シミュレーション、データベース構築を中心的に担った3名に、戦略立案の背景と成果について聞いた。

伝統が息づく

NIMSの全固体電池研究

——まず、NIMSの全固体電池研究の背景をお聞かせください。

増田 酸化物型全固体電池のコアとなる材料は、セラミックスです。固体電解質と正極材料として用いられ、負極材料にはセラミックス以外にも、リチウム金属やシリコンなどが検討されています。NIMSには「金属材料技術研究所」と「無機材質研究所」という2つのルーツがあり、金属とセラミックスに関して半世紀を超える研究の歴史があります。その強みを活かして文科省委託事業「マテリアライズ」の実施機関として名乗りを上げ、7年間にわたり研究に取り組みました。

また、プロジェクトマネージャーの高田和典フェロー（P.3参照）は、全固体電池の草創期から本分野を牽引してきた第一人者です。特に、固体電解質と電極材料との化学反応を防ぐ「緩衝層」の挿入に関する特許は、硫化物型全固体電池の実用化に不可欠なものになっています。こうした背景と実績を結集し、NIMSならではの貢献を目指しています。

——マテリアライズでは、どのような技術課題に取り組みましたか。

増田 固体電解質と電極材料の接合プロセスは2つの材料を重ねて焼き固める、いわ

ゆる「共焼結」というシンプルな工程ですが、良好な接合を得るのは決して簡単ではありません。材料同士が反応して予期せぬ組成になることや、一見うまく接合しているように見えても、実は界面にイオン伝導を阻害する数十から数百ナノメートル厚の中間相が生成されることがあります。それを避けるため、温度を細かく調整したり、添加物を加えたりと、さまざまな焼結プロセスが試行錯誤されてきました。

それに対し、マテリアライズでは「根本的なサイエンスの解明」を目標とし、実験データの系統的な収集とデータベース構築とシミュレーションによる予測手法の確立に取り組みました。将来的には、まずは計算によって最終的な生成物を一定の誤差範囲内で予測し、あとは最小限の実験だけで焼結プロセスの条件設定ができる、そんな方法論の確立を目指しています。

温度、雰囲気、混合比を変えて

130パターンの焼結実験を実施

——具体的にはどのような実験を進めたのでしょうか。

増田 対象物質として、固体電解質にはLATP（アルミニウム置換リン酸リチウムチタン、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ）を、正極材料にはLCO（コバルト酸リチウム、 LiCoO_2 ）をはじめとした4種類を選定しました。いずれも大気中において比較的安定で扱いやすいことから、酸化物型全固体電池の

実験試料として広く用いられている材料です。これらを多様な比率で混合し、熱処理温度は200℃から800℃までを、50℃あるいは100℃刻みで設定しました。さらに、ガス環境は大気中か、アルゴンと水素の混合ガス中とし、合計130パターンの条件で焼結を行いました。

私たちの研究グループは計測担当として、X線回折（XRD）やX線吸収分光法（XAS）などを駆使し、焼結体に含まれる結晶相からアモルファス（非晶質）相までを対象に、さまざまな評価を行いました。また、焼結体の特性評価としてインピーダンス（電気抵抗）も測定しています。計測手法自体はいずれもベーシックなものです。地道にデータを取るの是非常に根気のいる作業であり、特に若手メンバーが尽力してくれました。計測データは、材料データプラットフォームの長尾さんが中心となり、データベースとして体系的に蓄積しています。

失敗したデータも糧に

——実験データがどのように管理・活用されているのか教えてください。

長尾 実験データは、NIMSが開発した材料研究データ蓄積・共用システム「RDE（Research Data Express）」に蓄積しています。RDEは、実験装置などから出力されるデータに対し、自動的にフォーマットの共通化やメタ情報抽出といった処理を行い、データベースに蓄積する仕組みを持っ

ています。この仕組みは「データ構造化」と言います。

増田 今回のデータベースでは、混ぜた材料の比率や温度条件だけでなく、計測者や対象物質の製造メーカーなどもメタ情報として手入力で記録できる仕様にしてもらいました。製造メーカーまで記録しているのは、同じ化合物でもわずかに結晶構造が異なり、実験結果に影響を及ぼすからです。

長尾 また、一般的には性能の良い材料についてのみ種々の計測を行い、データを蓄積することが多いのですが、増田さんは性能の良し悪しに関わらず、すべての材料の、すべての計測データをRDEに記録することを強く主張されました。そのため、できるだけデータ登録者の負担を抑えつつ、必要なメタ情報を自動または手入力で確実に記録できるよう工夫しました。特に苦労した点は、手入力で記録するメタ情報の内容と、その個数の選定です。現場の研究者と何度も打ち合わせをし、データ活用に必要な情報量と現実的な記録負担とのバランスを見極めながら、項目を設定しました。

増田 現時点では、目標としていた130パターン（561種のデータ）すべての記録が完了し、まずはNIMS内でデータ駆動型研究に活用を始めています。世界的にみても、性能が芳しくなかった材料についてまで蓄積したデータベースはほとんど例がありません。研究者はどうしても“うまくいったデータ”だけを論文にしがたりますし、



そのとき得られた条件ばかりが目立って見えます。でも実際には、失敗したプロセスを共有することで同じことの繰り返しを防げますし、そこから新たなヒントが得られることもあります。さまざまなデータを幅広く集めておくことが、この分野が成長するうえで極めて重要なのです。

長尾 このような系統的なデータベースは、人工知能（AI）での利用を考えるときには非常に重要になります。現在、構造化されたデータをネットワークグラフに変換して多数のデータ間の因果関係を可視化し、AIがデータ同士のつながりをたどりながら研究者の考察や材料設計を支援できる仕組みの検討を進めています。

焼結反応を シミュレーションで予測

——シミュレーションでは、焼結という現象にどのようにアプローチしたのでしょうか？

大出 私が担当したのは、熱力学を応用し

た共焼結プロセスの予測です。プロジェクト開始当初は、ミクロな材料組織が時間とともにどのように変化するかを予測するため、「フェーズフィールド法（PF法）」と呼ばれる手法を用いていました。しかし、計算結果と実験結果を見比べているうちに、固体電解質と正極材料との界面に生じる反応生成物こそが、焼結を加速させるカギであることに気づきました。時間変化を追うPF法では未知の反応生成物の出現を予測することは困難だったため、「熱力学計算」という手法を導入しました。

セラミックスでは、主成分と副生成物の結晶がともに安定して存在できる場合があり、その状態を「相平衡」と呼びます。それぞれの相は「ギブスエネルギー」と呼ばれる固有のエネルギーをもち、系全体としてその値が最も低い状態に落ち着こうとする性質があります。熱力学計算とは、系全体の値が最小となる相の組み合わせを求める手法にほかなりません。これにより、十分な時間が経過した後に到達する「熱力学的平衡状態」を予測することができます。

たとえば、LATPとLCOを共焼結した場合、その界面では構成元素であるリチウムやコバルト、チタン、リンなどが拡散によって混ざり合います。この混合状態の成分で生成し得る相はいくつもありますが、その多様な組み合わせについてギブスエネルギーを計算し、最も値が低い組み合わせから生成物を予測するのです（右ページ上図）。

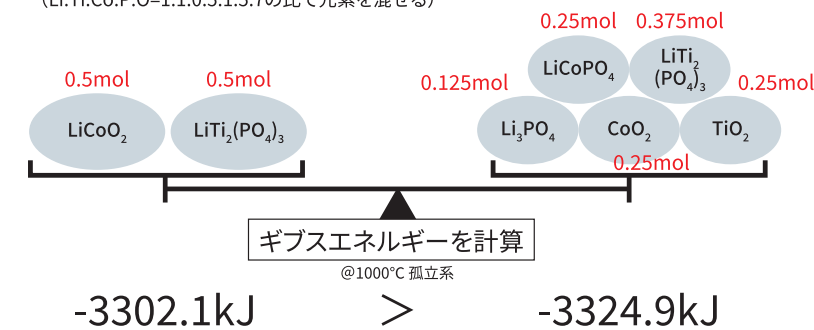
——共焼結プロセスの熱力学計算に軸足を移してから計算データを拡充するまでには、どんな工夫やご苦労がありましたか？

大出 熱力学計算は一部の相のデータが欠けていても実行できますが、重要な相のデータがないと、計算結果が現実の相平衡と一致しない可能性が高まることが注意点として挙げられます。プロジェクト開始当初、この「データの不足」が大きな壁となりました。全固体電池への応用が期待される材料には、すでにリチウムイオン電池に採用されているものも含まれますが、だからといってギブスエネルギーのデータがそろっているとは限りません。例えば、LCOの場合、1990年代にはリチウムイオン電池の正極材料として実用化され、普及が進みましたが、そのギブスエネルギー関数が安定状態の予測に利用できる形で報告されたのは2011年でした。このように、理論計算に必要なデータは、実用化のために蓄積された実験的知見をもとに、後から体系化されることがしばしばあるのです。



天秤の左右に載っている化合物は、元素の種類と総量は一致する。しかし、ギブスエネルギーで比較すると、右の天秤の5つの化合物の方が小さい。つまり、左の天秤の化合物を混ぜて加熱すると、右の化合物が生成されると予測できる。

●どちらも含まれる原子数は同じ
(Li:Ti:Co:P:O=1:1:0.5:1.5:7の比で元素を混ぜる)



実際、共焼結プロセスの熱力学計算に着手した時点では、電極に関するギブスエネルギーデータは散見されたものの、固体電解質についてはデータが圧倒的に不足している状況でした。

この状況を打開するため「FactSage（ファクトセージ）」という熱力学ソフトウェアに注目しました。FactSageには、理論計算と機械学習に基づく大規模熱力学データベースが備わっており、実用化されていない新材料を考慮した熱力学計算が可能です。ただし、新材料のギブスエネルギー関数は推定されたものであり、当初は、得られる計算結果の精度に不安もありました。そこで、増田グループの実験データとFactSageを用いた計算結果を照らし合わせて検証したところ、想定以上に高い一致度が確認できました。現在は、実験データと同様に主要な全固体電池の共焼結反応生成物の計算結果を整備した段階です。

——実験と計算のズレが大きい場合、どういった要因が考えられるのでしょうか？

増田 実験データと計算データのズレの最大の要因は、熱力学計算では時間的な制約を無視し、無限の時間をかけて変化し続けた“理論上の最安定構造”を予測するのに対し、実験では限られた時間の中、特定の温度を保持したのち室温まで冷却することによって得られる“準安定な構造”を評価している点にあります。また、高温でしか生成されない結晶相が冷却の過程で

別の相に変化する場合にも、大出さんの計算とズレが生じやすい傾向が見られました。

大出 ダイヤモンドや銅もそうですが、物質によっては反応速度が非常に遅いため、実際には真の安定状態でなく、準安定状態のまま利用されているものも多くあり、計算結果とのズレにつながります。ほかにも、機械学習でギブスエネルギーを求めるための学習データが少なく、十分な精度が得られていないことが一因として考えられます。現状、機械学習で導き出したギブスエネルギーはいわば“ブラックボックス”なので、誤差やズレの理由の考察が難しいことが課題です。そこで計算結果と実験結果を使って大規模言語モデル（LLM）をファインチューニングし、実験データと計算データを効果的に統合して相互補完的に活用できるフレームワークの構築を進めているところです。

マテリアライズの成果を 次期プロジェクトに継承

——今回のプロジェクトを終えて、今後の展望をお聞かせください。

長尾 今回、大出さんのお話を聞いて、実験データのデータベースに、計算データも組み込めたらと強く思いました。実験由来か、計算由来かを明確にして記録しておけば、両者の比較によって新たなヒントも得やすくなると思うのです。

大出 そうですね。今までは「計算と実験



が合致したときにだけ価値がある」と思っていたのですが、マテリアライズで大量の実験データと計算データを突き合わせた結果、合わないときのデータも同様に大切なのだと改めて感じました。両方のデータと、現在開発を進めている学習モデルも駆使しながら、より精度の高い予測ができるよう尽力していきます。

増田 このマテリアライズの技術や知見は、2025年度から新たに開始した「経済安全保障重要技術育成プログラム（K Program）」に引き継がれています。K Programでは、全固体電池の製造技術を視野に入れた基礎・応用研究にも取り組んでいます。そのなかで、今回構築した研究基盤が大きな財産になるに違いありません。

（文・山田久美）



固体電解質LTP中のチタン（Ti）の一部を、コバルト（Co）に置き換えた粉末を同一の金型で成形し、焼結した。これらの試料は、Coの置換量（Tiに対するモル比）を段階的に変えている。写真前列左から、未置換のLTP、Co置換量0.05、0.3。Coの置換量が“増えるにつれて収縮が進み、密度が高まっていることが一目瞭然だ。ちなみに、白色から鮮やかな紫色への変化もCoの影響だ。

コバルト添加で何が起きたか——。 低温焼結を可能にした“カギ成分”を解き明かす

酸化物型全固体電池における最大の課題が、焼結により固体電解質と電極材料を緻密化しつつ、両者の良好な接合を達成することだ。界面における異相の生成を防ぐため、低温で焼結できることが求められる。三好正悟主任研究員は、固体電解質のLTPが従来よりも低い温度で緻密化する現象を発見。そのメカニズムに迫り、LTPへの元素添加という新戦略を見出した。

酸化物型全固体電池のジレンマ

酸化物型全固体電池の性能を大きく左右する重要工程、「焼結」。固体電解質と電極材料を重ね、加熱して焼き固める。このとき、各材料が緻密化することに加え、材料同士の界面にイオン伝導度の低下を招く余分な生成物が生じないことが望ましい。一般的に、焼結は高温で行われ、1000℃を超える温度を必要とすることもめずらしくない。高温になるほど、界面に不要な生成物が生じやすくなる。かといって、焼結温度が低すぎると、材料内部に隙間が残ってしまう。

NIMSはこのジレンマの解決に向け、文部科学省委託事業「マテリアライズ」の実施機関として、焼結メカニズムの解明と、焼結プロセスの開発に取り組んできた。その

両面に尽力してきたのが、三好正悟主任研究員だ。

焼結プロセスで予想外の現象を発見

「マテリアライズの研究の柱の一つが、固体電解質と電極材料の“反応しにくさ”の検証です。理想は、両者を一緒に焼結した際、それぞれの材料が性能を損なうことなく存立すること。それを、さまざまな材料の組み合わせや温度条件で検証し、系統的なデータ収集を行いました（P.4参照）。それに先立ち、固体電解質のLTP（アルミニウム置換リン酸リチウムチタン、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ）と、正極材料のLCP（リン酸コバルトリチウム、 LiCoPO_4 ）を選定し、いくつかの温度条件で予備実験を行いました」（三好）

このとき、材料の反応性を効率よく検証するために、2つの粉末を混合して焼結する方法をとった。「そのことが意外な発見をもたらしました」と三好は語る。LTPとLCPの混合粉末に顕著な異相の生成が認められない一方で、焼結が顕著に進むことを見出したのだ。

「もともとLTPは低温で焼結すると空隙が残るやすい物質です。ところが、LTPとLCPを混合して焼結した場合、LTP単独で焼結したときより300℃も低い、800℃で空隙のない焼結体が得られるという、予想外の現象が起こったのです。この現象のメカニズムに焼結プロセス低温化のヒントがあると考え、検証を始めました。最初に着目したのが、LTPには含まれず、LTPとLCPの複合体には存在する、コバルト（Co）でした」（三好）

低温焼結のカギは「コバルト」か？

Coが、焼結挙動にどのような影響を及ぼしたのか。検証のため、三好はLTPの構成元素の一部をCoに置き換えた試料（Co置換LTP）を作製。具体的には、リチウム（Li）の一部を置き換えた系と、チタン（Ti）の一部を置き換えた系を用意し、Coの置換量を段階的に変えた。これらを800℃で10時間焼結し、密度や生成物の変化を調べた。

そのなかで密度の上昇が顕著だったのが、Tiの一部をCoに置き換えた系だ（図1）。一定以上のCo置換量とすることで、検証の発端となったLTPとLCPを混合した焼結体と同様、空隙がほぼ無い高密度な焼結体が得られた。しかも、Coで置換しても、LTP本来のリチウムイオン伝導度を保っていた。

“見えない成分”を追って

高密度に焼結されたCo置換LTPをX線回折（XRD）^{*1}で解析したところ、副生成相としてLCPと $\text{LiTiO}(\text{PO}_4)$ が共存していることが確認できた。

一方で、XRDで特定できた結晶相だけでは、原料に含まれていた元素の収支が合わず、他にリン（P）と酸素（O）の比が大きい化合物の共存が予想された。

「このことから、材料中にXRDでは検出が困難な、アモルファス（非晶質）状態のリン酸塩が存在するのではないかという新たな仮説が浮かびました。そこで、STEM-EDS^{*2}という装置を使い、材料内部の元素分布の観察を行いました」（三好）

STEM-EDS解析の結果、粒子同士の境目（粒界）に、PとOが濃縮（TiやAlが欠損）した領域が見つかった（図2）。

「これまでの結果をふまえ、粒界にある化合物の正体は、リン酸塩のなかでも比較的融点の低い『メタリン酸リチウム（ LiPO_3 ）』ではないかと考えました。これにより元素の収支も説明できます。残念ながら、STEM-EDSは非常に軽い元素の検出が不得意なため、Liの存在を直接的に確認できたわけではありません。しかし、粒界に融点の低い化合物があったとすれば、低温

で焼結が進むことの説明がつきます」（三好）

状況証拠から迫る“真のカギ成分”

三好がそう考えた根拠には、 LiPO_3 の融点の低さがある。その仮説は次のとおりだ。Co置換LTPを加熱すると、焼結過程で LiPO_3 が生成される。これが融点の665℃付近で液相となり、粒界に流れ込むことによって隙間を埋め、粒子同士の結合を促進する――。

一般的に、液相を焼結の促進剤（焼結助剤）として、結晶を高密度に結合させる手法は「液相焼結法」として知られている。これと同様のメカニズムが、期せずして生じていたというわけである。

三好の仮説を補強する結果が、その後の焼結実験でも得られている。通常のLTPに LiPO_3 そのものを添加して焼結したところ、低温から焼結が進む現象が確認されたのだ。

「つまり、Co置換によってLTPが低温で焼結しやすくなった現象の本質は、Coそのものではなく、焼結の反応過程で LiPO_3 が生成しやすい組成バランスが実現した点にある、というのが現時点での見解です。ですから、同じような反応経路をたどる組成を設計すれば、他の材料系でも同様の現象が期待できます」（三好）

実際、リチウム化合物として一般的な Li_3PO_4 や Li_2CO_3 をLTPに添加した場合でも、 LiPO_3 と同等の焼結促進効果が得られることが確認できた。これらも、熱力学的考察により、焼結の反応過程で LiPO_3 の生成が予測される物質だ。

「理論的な指針に基づいて固体電解質や電極を設計するために、まずは現象の背後にある普遍的なメカニズムを明らかにしていきます」と三好。丁寧な検証の積み重ねが、全固体電池開発の推進力を生んでいる。

（文・山田久美）

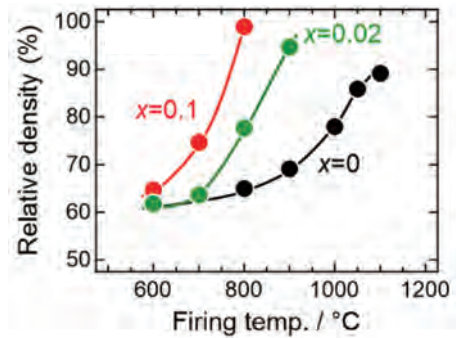


図1 LTPの構成元素のうち、Tiの一部を置き換えた試料を10時間焼結した。縦軸は空隙のないLTPの密度と比較したときの相対密度、横軸は焼結温度を示す。Co置換量0.1（ $x=0.1$ ）の試料では、未置換のLTP（ $x=0$ ）と比べ、低い温度から材料の収縮が始まり、焼結温度の低温化と高密度化を達成した。

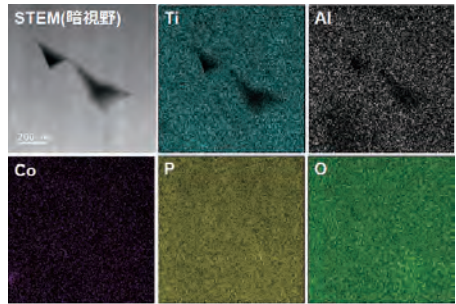
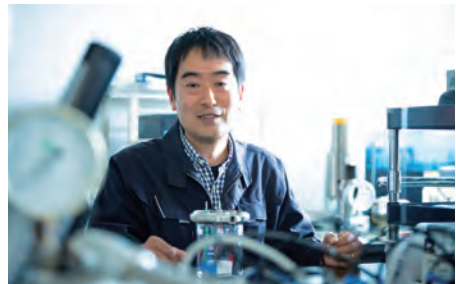


図2 STEM-EDSで観察したCo置換LTPの粒界。黒く表示された部分は、元素が検出されなかったことを示す。TiやAlが欠損し、代わりにPとOが豊富に存在する領域が確認された。

図1・2 出典：S. Miyoshi et al., ACS Appl. Energy Mater. 5[6], 7515(2022).



すべての焼結体についてインピーダンス測定を実施し、リチウムイオン伝導度を評価した。写真の試料は、測定のため固体電解質の表面に金電極を蒸着したものだ。



三好 正悟

Shogo Miyoshi
エネルギー・環境材料研究センター（GREEN）
固体電池材料グループ 主任研究員



固体電解質LLZTOの「高温の壁」を打破する 新・液相焼結法

酸化物系固体電解質の有力候補である「LLZTO」の緻密化には、従来1100℃もの高温焼結が必要とされてきた。それに対し、桑田直明グループリーダーらは約700℃で緻密化に成功。材料選択の幅を広げる新たなプロセス技術を提示した。



桑田 直明
Naoaki Kuwata

エネルギー・環境材料研究センター（GREEN）
固体電池イオニクスグループ
グループリーダー

LLZTOが抱える焼結温度の壁

酸化物型全固体電池の接合プロセスにおけるジレンマは、P.3で紹介したとおりだ。いかに材料を緻密化しつつ、接合界面における異相の生成を抑制するか。この課題に対し、「液相焼結（LPS）法」をベースにブレイクスルーを試みたのが、桑田直明グループリーダーらの研究グループだ。

酸化物型全固体電池の固体電解質として代表的な材料が、LATP（アルミニウム置換リン酸リチウムチタン）とLLZTO（タンタル置換ジルコン酸リチウムランタン）である。LATPは、900℃前後で正極材料と緻密に接合する技術が確立されつつあるが、負極材料のリチウム金属に対して不安定であるという課題を抱えている。一方、LLZTOはリチウム金属に対して高い化学的安定性を示す。しかし、緻密化には約1100℃という高温が必須であり、焼結温

度の大幅な低温化が望まれていた。

従来より400℃近い低温化を実現！

焼結の低温化に有効な手段として、LPS法が注目されている。これは、固体電解質や正極の粉末に、より融点の低い化合物を「焼結助剤」として加えて加熱する手法だ。前述のLATPにおける低温プロセスの確立も、この手法によるものだ。「一方、LLZTOの場合、単に液相を加えるだけではあまり焼結温度が下がりませんでした。そこで、出発原料や焼結助剤の見直しにより、見出したのが、『液相プリカーサー焼結（LPPS）法』です」（桑田）

LPS法では、LLZTOそのものに焼結助剤を加える方法が主流だ。それに対しLPPS法では、出発原料にLLZTOの前駆体（プリカーサー）であるLZTO（ランタンジルコニウムタンタル酸化物、

$\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{8.75}$ ）を用いた。

具体的には、LZTOを加圧成形したペレットに、水酸化リチウム・水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を滴下。それを加熱したところ、液相が生成すると同時に、LLZTOの合成と緻密化が進行し、約700℃で緻密な焼結体が得られた。イオン伝導性に関しても、高温焼結の場合に比べればやや劣るものの、実用レベルを維持していた。

「前駆体を使おうと考えた理由は、LZTOはLLZTOよりも粒子間の距離が短いから。焼結の際、その状態を維持したまま化学反応が進むので、従来よりも低温化できたのだと考えています。2023年にこの研究成果を論文発表し、特許も取得しています」（桑田）
プロセス技術の進展は、酸化物型全固体電池の実現を強く後押しする。LPPS法がもたらす新たな可能性に期待が高まる。（文・山田久美）

充放電中のリチウムの挙動を“可視化”！ 「オペランド解析」最前線

電池性能のカギを握るリチウムは、軽元素ゆえに直接観察がきわめて困難だ。そうした中、桑田直明グループリーダーらは、充放電中のリチウムイオンの動きをリアルタイムで捉えることに成功した。

広範な視野と高速スキャン、 「TOF-SIMS」の可能性

プロセス技術の改良によって広がりつつある材料選択の可能性。とはいえ、電池材料の真価が問われるのは、正極、固体電解質、負極を組み合わせ、デバイスとして動作させたときだ。電池性能の決め手は、リチウム（Li）イオンの動的な挙動である。しかし、Liは電子の数がきわめて少ないため、電子顕微鏡やX線を使った計測技術で鮮明に捉えることは困難だ。

それに対し2026年1月、桑田らは、「飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）」と呼ばれる装置を使い、充放電中のリチウムイオンの動きをリアルタイムで捉える「オペランド解析」に成功したと発表した。

TOF-SIMSとは、試料の表面に一次イオンを照射して二次イオンをたたき出し、その飛行時間の差から構成元素を分析する装置である。その視野は、正極、固体電解質、負極を一度に観察できるほど広範だ。さらに近年、技術的な進歩によりTOF-SIMSのイオンビームを細く絞って試料表面を高速スキャンできるようになり、オペランド解析実現の可能性が拓かれた。

遷移金属元素の変化から リチウムの動きが明らかに

とはいえ、TOF-SIMSでもLiの観察は一筋縄ではいかなかった。測定用のイオンビームが当たった衝撃で、きわめて軽量のLiが動いてしまうのだ。これでは、リアルな充放電の様子を捉えることはできない。突破口となったのが、海外の研究グルー

プからの「充放電反応の過程で正極からLiが抜けると、残された遷移金属元素の検出強度が劇的に跳ね上がる」という報告だった。遷移金属元素ならば、イオンビームを照射しても動くことはない。そこで桑田らは、Liそのものを追う代わりに、遷移金属の信号強度の変化を指標とすることで、充放電中のLiの動きの可視化を試みた。

実験では、正極に遷移金属元素のニッケル（Ni）を含むNCA（リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物）を、負極にチタン（Ti）を含むLTO（チタン酸リチウム）を用い、これらを固体電解質と組み合わせたモデルセルを作製した。その電池断面を切り出し、特別に設計した試料ステージにセット（図

1）。充電反応中のセルにイオンビームを照射したとき、取得したマッピング像において正極側のNiが明るくなればLiが脱離した証拠に、負極側のTiが暗くなれば負極にLiが挿入された証拠になる。

取得した像には、充放電サイクルに応じたNiやTiの信号強度が変化しているさまが顕著に表れていた（図2）。研究を率いた桑田は、「材料中のどの箇所がLiの動作を妨げるボトルネックになっているのか、目視が可能になりました」と手ごたえをみせる。

科学において“見える”ことは、強力な武器になる。TOF-SIMSを用いたオペランド計測により、酸化物型全固体電池の現象理解はますます加速していくことだろう。

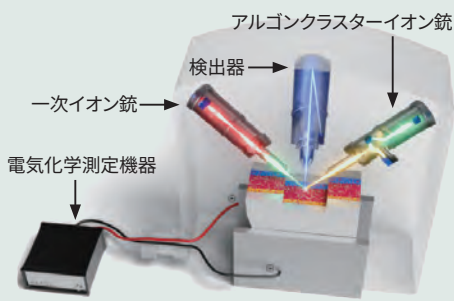


図1 桑田らが開発した、通電可能な試料ホルダー。モデルセルをステンレス板で挟んで台座にセットする。通電時の電場漏れを防ぐため、シールドをかぶせて測定を行う。装置に電極を引き込んでも気密性が下がらないよう、真空チャンバーの壁に「フィードスルー」という部品を組み込むなど、装置側にも徹底した改良を施した。

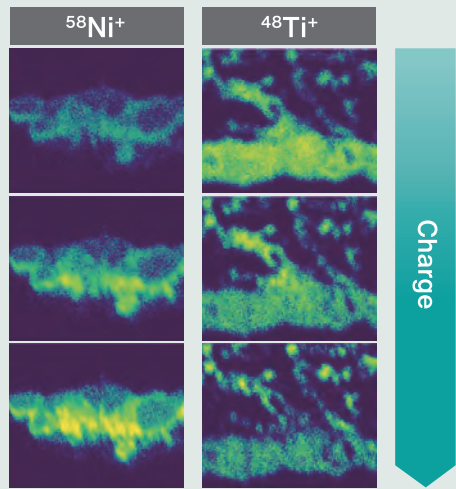


図2 TOF-SIMSによるオペランド解析で取得した充電中の二次イオンマッピング像
左列は正極におけるNiの濃度比を、右列は負極におけるTiの濃度比をカラーマッピングしたもの。いずれも濃度が高いほど、鮮やかな黄色で表示される。
観察の結果、Liの脱離（充電）の進行に伴い、正極側のNiの信号強度が上昇した。これは、Liが抜けることで周囲の化学環境が変わりイオン化効率が増加する「マトリクス効果」によるものだ。一方、負極側のTiの信号強度は、負極へのLiの挿入に伴って低下した。この強度変化は可逆的に進行しており、電池内部におけるLi挙動の間接的な可視化を実現している。
図1・2出典：X. Sing et al., ACS Energy Lett. 11[2], 1889-1896 (2026)。

水溶液の滴下で一変、 充放電特性向上のメカニズムを 「その場観察」で探る！

低温焼結による緻密化が難しい正極材料「LCO」。
にもかかわらず、従来よりも低温で焼結しながら高い充放電容量を
実現できたカギは、ごく微量のLiOH水溶液だった――。
三石和貴グループリーダーは、電子顕微鏡による「その場観察」で、
そのメカニズムを克明に描き出した。

高温焼結の壁を破る、 ごく微量の水溶液

酸化物型全固体電池の正極材料の有力候補、LCO(コバルト酸リチウム、 LiCoO_2)。リチウムイオン電池の正極材料として広く利用されている、高いエネルギー密度と安定した充放電性能をもつセラミックスだ。しかし、粒子が結合しにくく、低温では緻密な焼結体を得ることが難しいことが課題となっている。特に、電池性能の低下を招く異相の生成を抑えるためには低温での焼結が望ましいが、LCOは1000℃以上の融点を持つ物質であり、その緻密化には通常800℃以上の高温を要することから、低温で焼き固める方法の模索が続いている。

それに対し、文部科学省委託事業「マテリアライズ」において、大西剛(当時・電池

界面制御グループ グループリーダー)が固体電解質LLZTO(タンタル置換ジルコン酸リチウムランタン、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$)と正極材料LCOとの一体焼結を試みるなかで、新たな低温焼結法を見出した。その方法は、LLZTO薄膜の表面にLCOの粉末を塗布し、ごく微量のLiOH(水酸化リチウム)水溶液を滴下して焼結するというもの。その結果、700℃・2時間の焼結で得られたこ

の焼結体と、負極にリチウム金属薄膜を組み合わせた全固体電池は、LiOHを滴下せずに焼結した場合と比べて高い充放電特性を示した。

LiOHの滴下は、何をもたらしたのだろうか。その解析を担当したのが三石和貴だ。三石は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、実際に動作する材料の変化をリアルタイムで観察する「その場観察」のスペシャリ

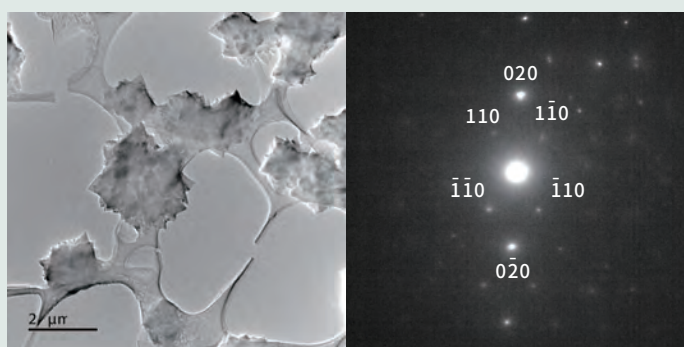
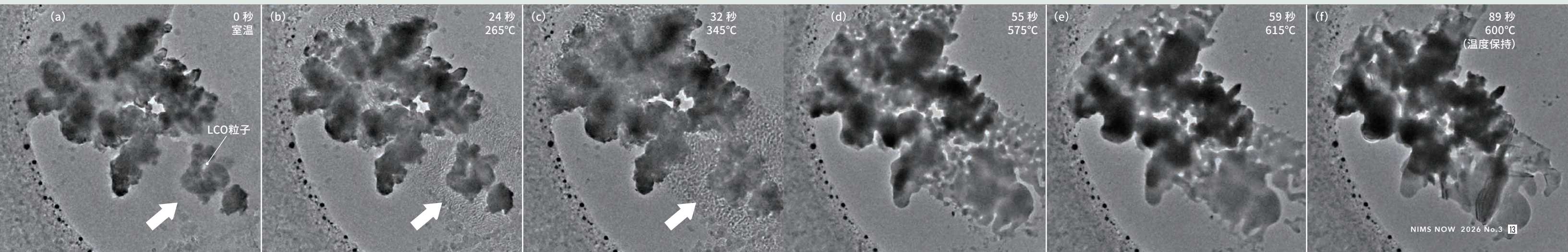


図2 LiOH水溶液のTEM観察像(左)。結晶化した小さな板状の析出物が観察できる。右は、析出物からの電子回折パターン。回折斑点の位置から、 Li_2CO_3 の結晶であることが裏付けられた(番号は回折斑点の指数)。

図1・2出典：K. Mitsuishi et al., Solid State Ionics, 417, 116717(2024)。

図1 LiOH水溶液を滴下したLCO粉末のTEMその場加熱観察像



ストだ。TEMは、試料に電子線を照射し、透過した電子線から得られる情報をもとに材料の組成や構造を特定できる装置である。三石は主に試料ホルダーの改良により、加熱や通電、さまざまなガス雰囲気における観察など、多様な条件を実現してきた。

観察の手順はこうだ。LCO粉末にLiOH水溶液を滴下して懸濁させた後、130℃で10分間乾燥させる下処理を行い、TEMの加熱ホルダーにセット。その後、室温から600℃に至るまでの過程をリアルタイムに記録した。

LiOH滴下で出現した 200℃からの液相

その場観察を開始したところ、200℃付近で明確な変化が現れた。周囲とわずかにコントラストの異なるモヤがかかったような領域に、きわめて細かい斑点状の構造が生じ始めたのだ(図1・a～c、矢印で示した領域)。そして340℃付近から、この構造と面したLCO粒子の輪郭がぼやけ始めた(図2・c)。さらに500℃を超えて以降、両者は一体化し、やがて一つの塊を形成した(図1・d～f)。本来なら、LCOの融点は1100℃以上。それが、400℃を下回る温度で溶解しはじめたことになる。

焼結促進のきっかけとなった「モヤがかかった領域」の成分は、LiOH水溶液のみのTEM観察によって明らかになった(図2)。結晶の原子の並びを表す「電子線回折パターン」からは、 Li_2CO_3 (炭酸リチウム)の析出を示すパターンが検出された。さらに、「電子エネルギー損失分光(EELS)」と呼ばれる、透過した電子線のエネルギー変化から

軽元素の化学状態を識別できる手法でも、その存在が裏付けられた。この Li_2CO_3 は、LiOHの一部が大気中の二酸化炭素(CO_2)と反応して析出したと考えられる。

本来、LiOHの融点は約460℃、 Li_2CO_3 の融点は約720℃だ。しかし、これらの物質が特定の比率で混ざり合うと単独よりも融点が大幅に下がる、「共晶融解」という現象が起こることが知られている。つまり、モヤがかかった領域にはLiOHと Li_2CO_3 の混合物が存在し、共晶融解によって200℃での液相の出現につながったと考えれば、その場観察の結果とつじつまがあう。

溶け出す粒子、加速する拡散―― その場観察で捉えたメカニズム

では、このときLCO粒子側では何が起きたのだろうか。TEM像からは、先行して発生した液相に接するLCO粒子が、みるみるその輪郭を失っていくさまが見てとれた(図1・c～e)。その挙動から、LCO粒子もまた液相へと変化したことは明らかだ。

LCOの融点が約1100℃であることや、溶解が局所的に発生したことを考えると、LiOHと Li_2CO_3 からなる液相が、LCOの液相を低温で生じさせ、それにより焼結プロセスを劇的に加速させたことを示唆している。その証拠に、LiOHの代わりに純水を滴下した場合や、何も添加しなかった場合には、このような低温での流動化は一切見られなかった。TEMによるその場観察は、LiOH水溶液が低温焼結を促進するトリガーであることを示す、動かぬ証拠をもたらしたのだ。

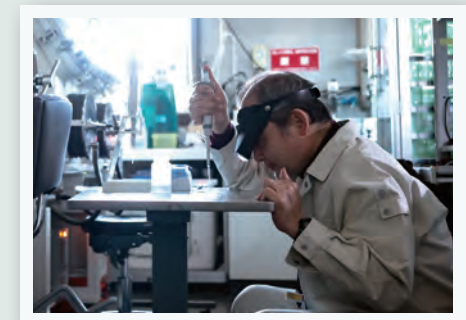
この成果は、長年研究をともにしてきた



三石 和貴
Kazutaka Mitsuishi
マテリアル基盤研究センター 副センター長／
実働環境顕微鏡グループ グループリーダー

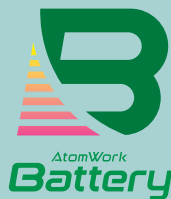
大西との最後の共著論文となった。この低温焼結法を見出した大西は、昨年12月に逝去。大西との共同研究について三石はこう振り返る。

「大西さんからLiOH水溶液で特性が向上するとの報告を聞いたときは、何が起きているのかをぜひ明らかにしたいと思いました。その場加熱観察で、融点よりずっと低い温度でLCOが液体になってダイナミックに反応が進む様子を見たときは大変驚きました。今回の成果は、大西さんが見出した現象の背景を明らかにできた研究だと思っています。大西さんは本当に実験が好きな方で、新しい結果をいつも楽しそうに語ってくれました。もっと一緒に研究を続けたかったですね」(三石)



LCO粉末の上からLiOH水溶液を滴下する大西氏。

電池材料データベース 「AtomWork Battery」誕生！



固体電解質と正極材料を対象としたデータベース「AtomWork Battery (AWB)」。

「物質」から「電池」までをつなぐマルチスケールな階層設計により、電池開発に必要な情報をワンストップで管理している点が最大の強みだ。文献から自然言語処理と編集者の目利きによって抽出されたデータを集約し、日々拡張を続けるAWBは、電池を超えて、あらゆるデータ駆動型材料開発の必携ツールとなろうとしている。

材料開発のスタンダードとなったデータ駆動型手法。その原動力となるのがデータベースだ。固体電解質と正極材料をターゲットにしているという点では、P.4で紹介したマテリアライズ発のデータベースとAtomWork Battery (AWB)は共通しているが、構築の戦略は大きく異なる。前者が、特定の材料について実験条件を何パターンも変化させた「特化型」のデータベースであるのに対し、AWBは膨大な文献から幅広い材料情報を抽出して網の目のように紐づけた「網羅型」のデータベースだ。

電池材料の特徴は、「物質」の化学組成や結晶構造から、「材料」の性能を左右する組織の構造、そして「電池」としての特性まで、マルチスケールなデータが求められ

ることだ。AWB最大の強みは、これらを一貫して管理している点にある(下図)。

単一相からなる「物質」の情報だけならば、NIMSにはすでに世界最大級の無機材料データベース「AtomWork Advance (AWA)」がある。しかし実際の電池材料の多くは、複数の相からなる多結晶材料や、結晶相以外も混在するセラミックス材料、複合材料だ。

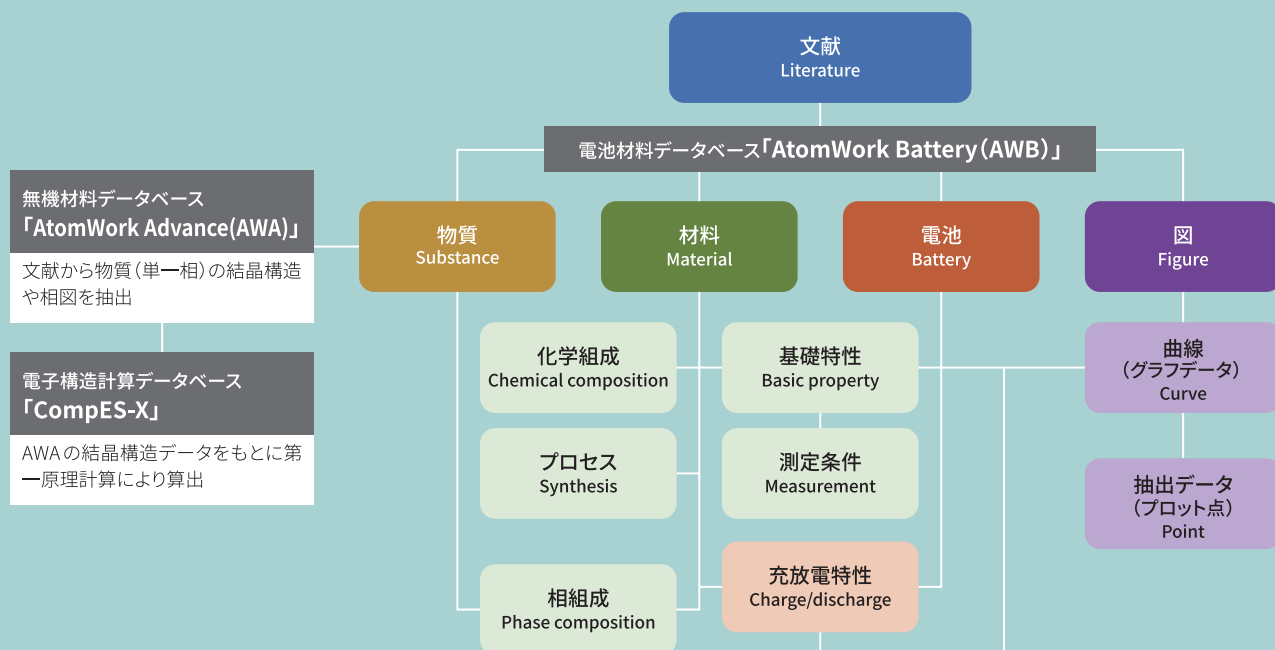
そこでAWBでは新たに、単一相にとどまらない「材料」から「電池」の情報までも文献から収集し、合成・熱処理などのプロセス情報も詳細に記録した。さらに、既存のデータベースと連携させることで、データネットワークを築き上げた。たとえば、論文に「ガーネット構造」としか記載されてい

ない場合でも、AWAから各原子のサイト占有率などの詳細情報を取得し、補完している。さらに、NIMSが保有する電子構造計算データベース「CompES-X」とも連携させることにより、物質からデバイスまでをつなぐ、これまでにないマルチスケールなデータベースが誕生した。

現在、1700本を超える論文から、8000種類以上の材料データや充放電特性データなどを収録(2026年6月時点)。そのデータ量は日々増え続けている。

●利用のお問い合わせはこちら

<https://www.nims.go.jp/cbrm/about/ent1td000000008l.html>



開発責任者に聞く

AWB 開発の裏側と次なる戦略



徐 一斌

Yibin Xu

マテリアル基盤研究センター
データ駆動型無機材料グループ
グループリーダー

編集者の目で信頼性を担保

AWBの開発にあたって、「20年後、30年後も使われるデータベース」というコンセプトを掲げました。電池材料だけでなく、より広範な材料分野にも使えることを目指しています。

これまで、「AtomWork Advance(AWA)」や「CompES-X」など、無機材料分野のさまざまなデータベース構築を手がけてきましたが、それでもこの電池材料データベース構築にはかなり苦心しました。最大の難所は、電池材料が多結晶やセラミックス、複合材料などが複雑に絡み合う多相系であること。さらに、それらを組み合わせた「電池」というデバイスの性能はより複雑さを増します。そのなかでどのように情報を標準化し、構造化するかは大きなチャレンジでした。

最初の1年間は全体設計と編集者のトレーニングに費やし、本格的にデータ収集に着手したのは2年目以降です。当初は、自然言語処理(NLP)ツールによって大半のデータを読み込めるのではと期待していました。しかし、実際に収集されたデータを見ると抽出できる情報は化学式やイオン伝導率など限られた項目にとどまり、さらに報告数の多い材料にデータが偏る傾向が見られました。それではデータベースにとって何よりも重要な網羅性と多様性が担保できません。

そこで、NLPで論文を選別した後、3人の編集者がすべての論文を読み、彼らが必要と判断するデータを抽出する体制としました。3人の編集者は、約1年間かけてデータキュレーションのトレーニングを

積んだ材料科学の専門家です。

論文は人間が書くものですから、ときには文章と図との食い違いや、単位表記の不統一などが見られます。明らかなミスについては修正してから登録し、信頼性が低いと判断した論文はデータソースから外すなど、データの質の確保に努めています。日に日にNLPの精度と編集者のスキルの両方が向上し、AWBは徐々に充実していきました。

ユーザーとの対話で見えた 求められるデータベースの在り方

開発スタートから約2年の試行錯誤を経て、AWBを2023年にリリースしました。はじめはNIMS内と「全固体電池マテリアルズオープンプラットフォーム(MOP)*」の参画企業に利用してもらったのですが、1年ほど経つと利用者が激減してしまいました。その理由を尋ねると、使いにくさを感じているというのです。

MOPには研究開発をする企業だけでなく、自動車メーカーをはじめとする電池のユーザー企業も参画していました。そうした方たちは、必ずしもデータを機械学習にかけるわけではなく「資料として参照したい」というニーズをもっていることが分かりました。それに対し、機械可読性に重きを置いて開発してきたAWBのデータのアウトプットはエクセルの表形式で、1つの材料につき複数のテーブルからなるシートが数十枚にもおよびます。その複雑さがユーザー離れを招いていたのです。

そこで2024年からは、“人間”が読むことを想定し、PDF形式のハンドブックを作

製しました。そのころから広くデータベースを公開したことも相まって、利用者は一気に増えていきました。

2026年には、大規模言語モデル(LLM)を搭載した、AWBのAI版をリリースする計画があります。あくまでもテストリリースではありますが、ユーザーは求める物性の材料を対話型で検索したり、特定材料の解析や異なる材料間の構造相関を解析したりできるようになる見込みです。

全化学空間の探索が可能な 「AtomWork Creator」もリリース

2025年には、機械学習を活用して新材料の特性を予測・提案する「AtomWork Creator (AWC)」もリリースしました。その特徴は、“全化学空間”、つまり理論的にあり得る膨大な化学組成の組み合わせから、ユーザーの希望条件に合致する候補を自動で探索できる点にあります。実験だけでは到達が難しい新材料の発見や、デバイス設計の可能性を広げる設計支援ツールです。

AW“A”、AW“B”、AW“C”と、“ABC”がそろったことで、データ駆動型材料探索の自由度と効率は大きく向上しています。たくさん利用されてこそデータベースは活きますから、ぜひ多くの人に利用していただきたいです。

(文・牛島美笛)

*全固体電池マテリアルズオープンプラットフォーム (MOP)
...NIMSが橋渡し役となり、同業“多”社が協働して全固体電池に関する基礎研究を推進。2020年5月に発足し、2026年3月にその役目を終えた。



受賞者決定！

NIMSは2007年より、物質・材料に関わる科学技術において優れた業績を残した研究者に、国際賞「NIMS Award」を授与し、その功績を称えています。
本年の受賞者は、次世代蓄電池として世界的な研究開発が加速する「全固体電池」の分野で飛躍的なイノベーションをもたらした2名に決定しました。



菅野 了次 氏
Prof. Ryoji Kanno
東京科学大学 特命教授



辰巳 砂 昌弘 氏
Prof. Masahiro Tatsumisago
大阪公立大学 エグゼクティブアドバイザー

菅野了次 氏および 辰巳砂昌弘 氏は、硫化物系固体電解質の創製とイオン伝導機構の解明を通じて、高性能な全固体電池実現への道を切り拓きました。菅野氏は高イオン伝導性を示す結晶系固体電解質、辰巳砂氏は非晶質系固体電解質という異なるアプローチでの開発を先導し、両氏の研究は全固体電池研究の世界的な進展と実用化の加速に極めて大きなインパクトを与えました。これらの成果は、安全かつ高エネルギー密度な次世代電池の実現に向けたキーテクノロジーとして、自動車用電池や定置型蓄電システムなどの産業応用にも道を拓き、カーボンニュートラル社会の実現に向けた重要な技術基盤となっています。

NIMS Award 2026 の授賞式および受賞記念講演は「NIMS Award Symposium 2026」（つくば国際会議場）において行います。

NIMS AWARD SYMPOSIUM 2026

Engineering the Future of Solid State Batteries — 全固体電池の未来を切り拓く技術と革新 —

開催日：2026. 11.10 火 会場：つくば国際会議場（茨城県つくば市） 入場無料

記念講演
言語：英語

菅野 了次 氏 「電気化学と材料科学の狭間で — イオン導電体から固体電池への道 —」
辰巳 砂 昌弘 氏 「全固体電池にむけたガラス系固体電解質の開発」



シンポジウム公式サイト

<https://www.nims.go.jp/nims-award-symposium/ja/>



NIMS NOW vol.26 No.3 通巻214号 2026年7月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

購読申し込みフォーム
下記FAX、E-mailでも承ります。



R200

古紙配合率 60% 再生紙を
使用しています



植物油インキを使用しています

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-1017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

禁無断転載 © 2026 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙：表紙：X線回折(XRD)装置による固体電解質と正極材料の反応性分析(P4に研究紹介) 写真：石川典人 デザイン：Barbazio株式会社

ISSN 2436-3502