機密性情報1

車載用リチウムイオン二次電池の市場動向と技術動向

2021 OEGセミナー

2021/9/10

当該資料の一部あるいは全部について再配布並びに複製・掲載を執筆者（著作権者）の許諾なしにすると、著作権侵害となることがありますのでご注意下さい。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域　電池技術研究部門

小林 弘典

E-mail: advecd-ml@aist.go.jp
Homepage: https://unit.aist.go.jp/riecen/gae/index.html

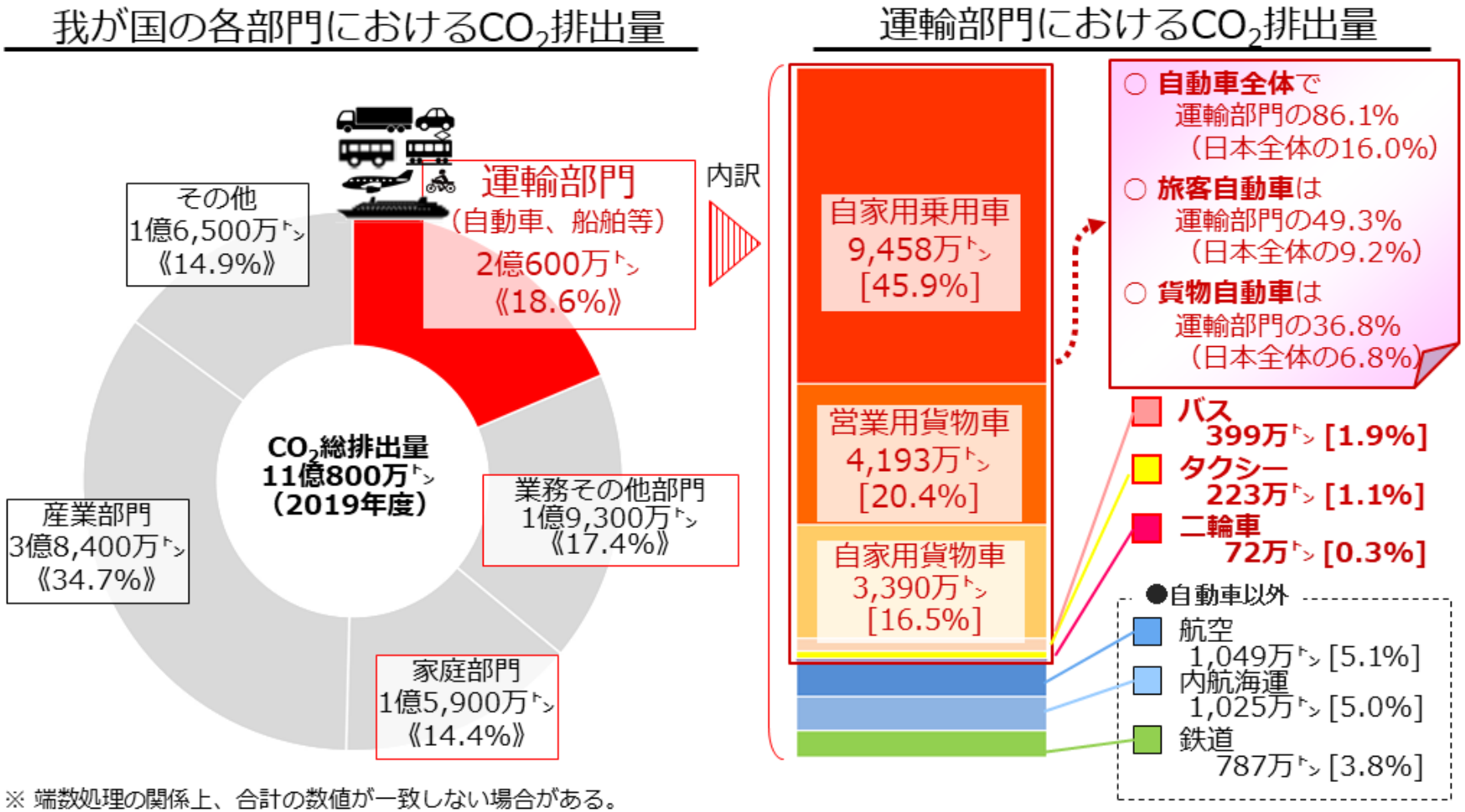
講演内容

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
4. 産業技術総合研究所での取り組み
5. まとめ

講演内容

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
4. 産業技術総合研究所での取り組み
5. まとめ

1．電動車両を取り巻く最近の状況
「運輸部門における二酸化炭素(CO_2)排出量（2019年度）」



※ 端数処理の関係上、合計の数値が一致しない場合がある。
※ 電気事業者の発電に伴う排出量、熱供給事業者の熱発生に伴う排出量は、それぞれの消費量に応じて最終需要部門に配分。
※ 温室効果ガスインベントリオフィス「日本の温室効果ガス排出量データ（1990～2019年度）確報値」より国交省環境政策課作成。
※ 二輪車は2015年度確報値までは「業務その他部門」に含まれていたが、2016年度確報値から独立項目として運輸部門に算定。

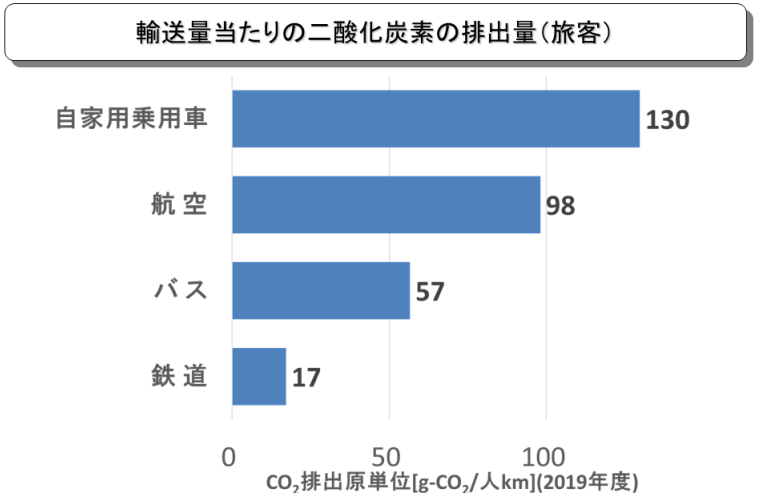
＜出典：国土交通省ホームページ；http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html＞

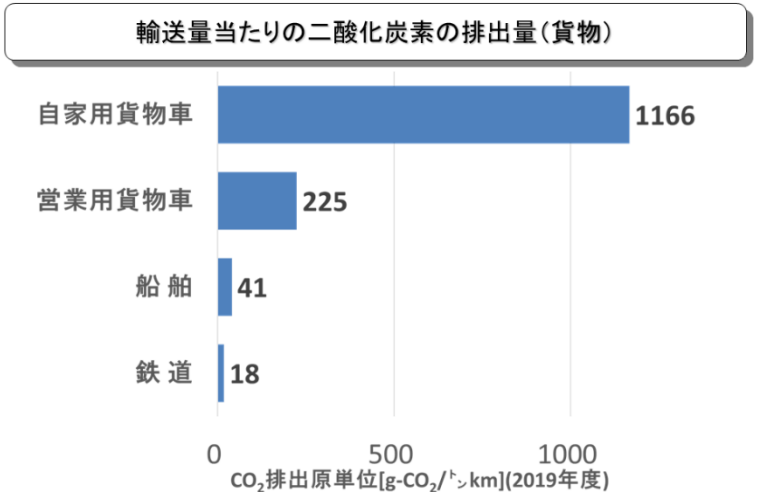
1. 電動車両を取り巻く最近の状況
「欧州でのICE販売規制の動向」

国	2025年	2030年	2035年	2040年
ノルウェー	ICE、HEV及びPHEVの販売禁止			
スウェーデン		ICE及びHEVの販売禁止		
ドイツ		ICE及びHEVの販売禁止		
イギリス		ICE及びHEVの販売禁止		
			ICE、HEV及びPHEVの販売禁止	
フランス				ICE、HEV及びPHEVの販売禁止
日本			ICEの販売禁止	

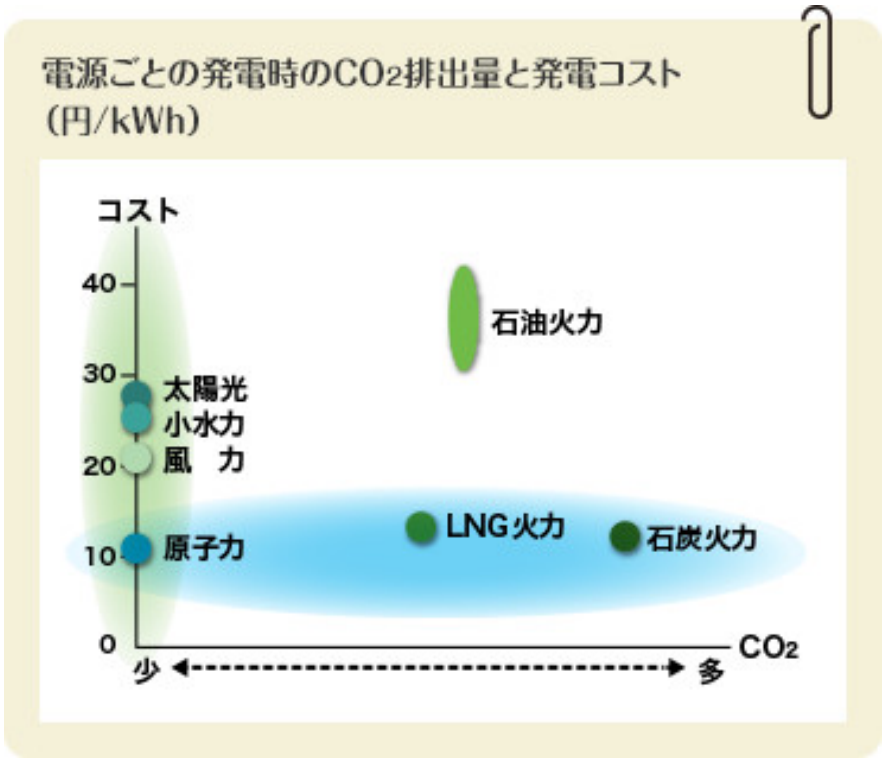
ノルウェー：2020年新車販売台数の54%がEV(2019年42%)。世界で初めて過半数を達成。2021年には90%に成長すると予想。排気ガス量がゼロの車に対して、自動車取得税や重量税などを全額免除とする優遇措置有。水力発電が90%以上。

1．電動車両を取り巻く最近の状況
「輸送量当たりのCO_2の排出量(2019年度)／電源ごとの発電時のCO_2排出量と発電コスト」





＜出典：国土交通省ホームページ；
http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html＞

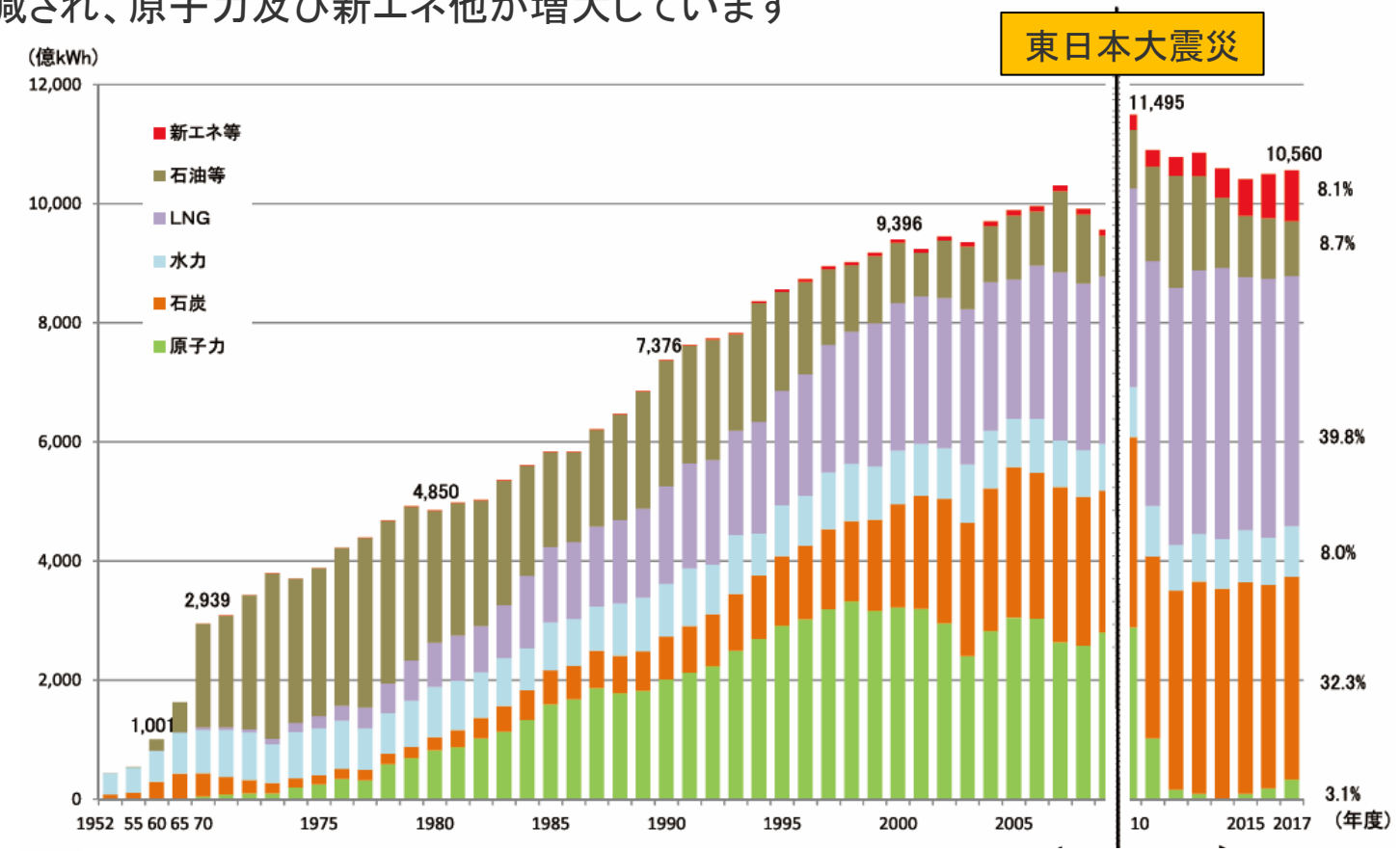


※太陽光は住宅用、風力は陸上の場合
※原子力の発電コスト（10.1円/kwh）は下限値。CO_2対策費用、原子力の事故リスク対応費用、経費等の社会的費用も加算。

＜出典：長期エネルギー需要見通し小委員会(2015.7)、電力中央研究所報告書＞

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
「国内での発電電力量の推移」

2017年度の電源構成は、LNG火力39.8%（4,201億kWh）、石炭火力32.3%（3,406億kWh）、石油等火力8.7%（920億kWh）、新エネ等8.1%（855億kWh）、水力8.0%（849億kWh）、原子力3.1%（329億kWh）となりました（第214-1-6）。石炭火力のシェアは2016年度とほぼ同水準である一方、他の化石燃料のシェアが低減され、原子力及び新エネ他が増大しています



＜出典：https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019html/2-1-4.html＞

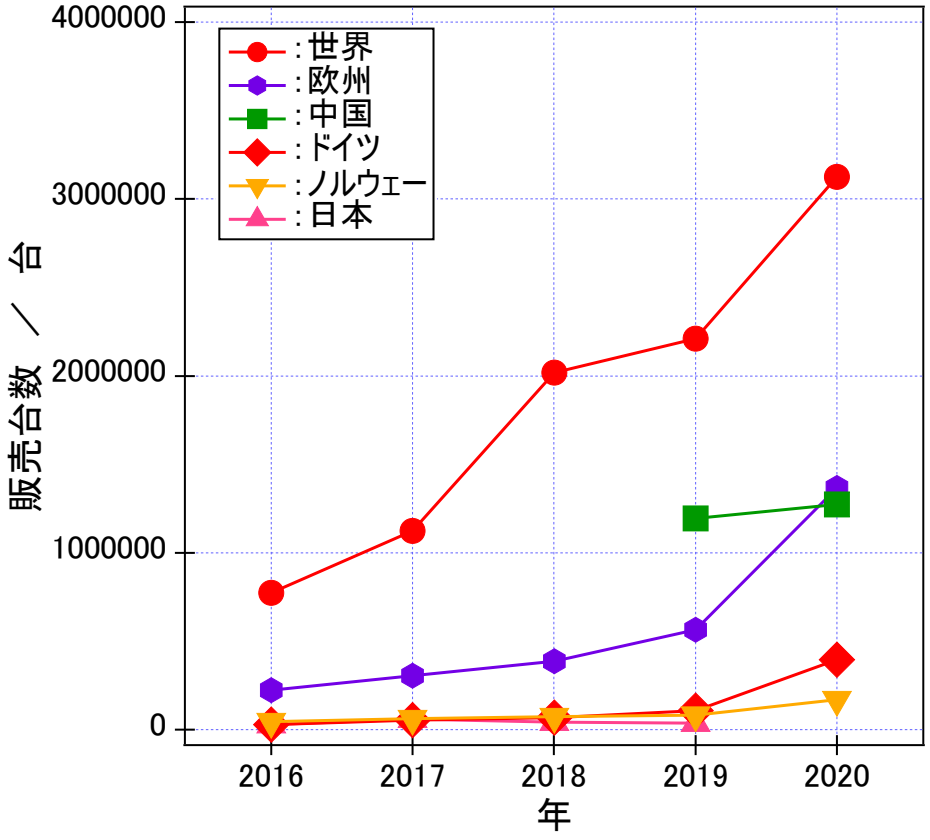
1．電動車両を取り巻く最近の状況
「再生可能エネルギー導入状況の国際比較（2018年）」

国	再生可能エネルギー	再生可能エネルギー（水力除く）	水力	主要再エネ電源		主要電源	
カナダ	66	7	59	水力	59	水力	59
デンマーク	49注1）	49注2）	0	風力	49	---	---
スウェーデン	48注1）	10注2）	38	水力	38	---	---
イタリア	40	23	17	太陽光	8	天然ガス	45
スペイン	39	26	13	風力	19	天然ガス	21
ドイツ	36	33	3	風力	17	石炭	38
イギリス	34	32	2	風力	17	天然ガス	40
中国	26	9	17	風力	5	石炭	67
フランス	20	8	11	水力	11	原子力	72
日本	17	9	8	太陽光	6	天然ガス	38
アメリカ	17	10	7	風力	6	天然ガス	34

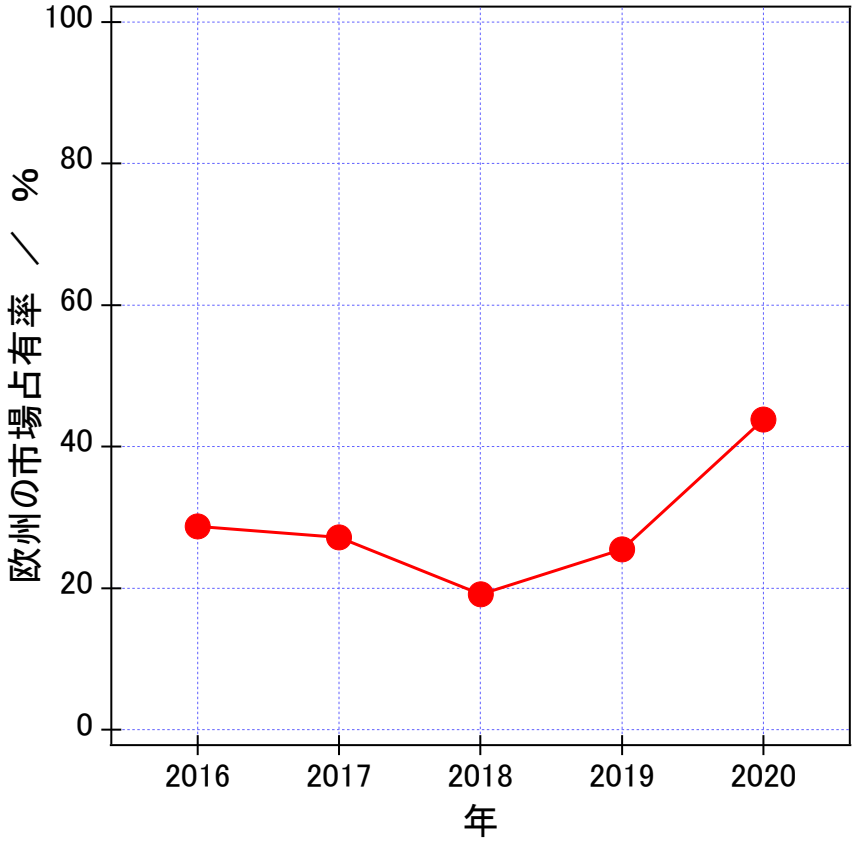
＜出典：IEA「Data Services」、各国公表情報より経済産業省作成＞

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
「世界でのEV＋PHEVの販売台数」

世界でのEV+PHEVの販売台数の推移

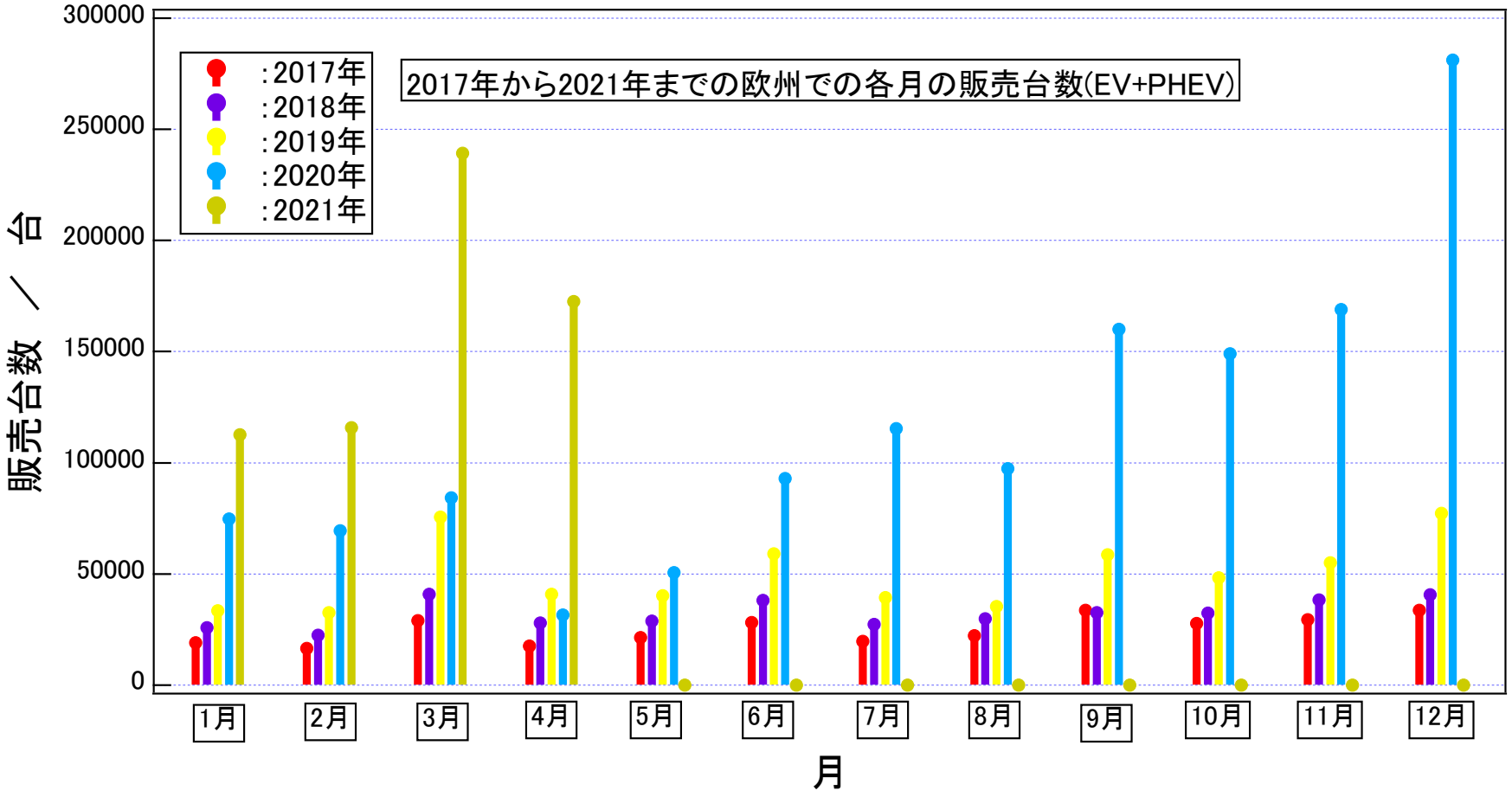


欧州でのEV+PHEVの販売台数の市場占有率の推移



＜出典：https://www.hyogo-mitsubishi.com/news/data20200229090000.html を参考にグラフを作成＞

1．電動車両を取り巻く最近の状況
「欧州でのEV＋PHEVの販売台数」



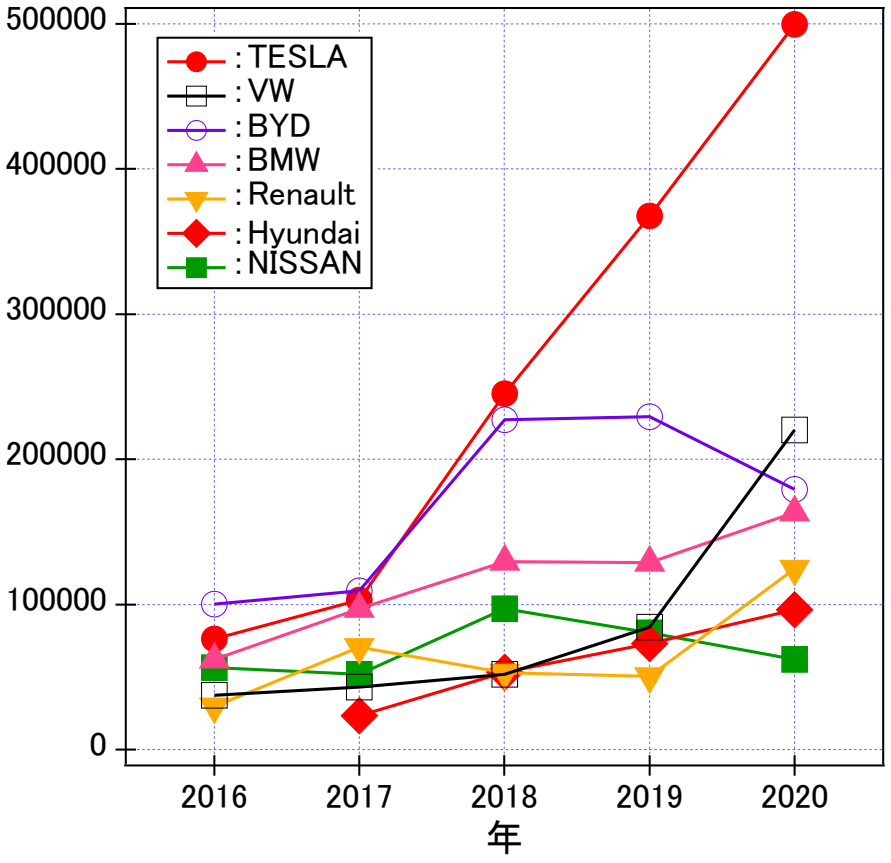
＜出典：https://www.hyogo-mitsubishi.com/news/data20200229090000.html を参考にグラフを作成＞

1．電動車両を取り巻く最近の状況
「世界でのEV／PHEVのモデル別・メーカー別販売台数」

2020年 年間販売台数 / モデル別

順位	モデル	販売台数	国
1	Tesla Model 3	365,240	アメリカ
2	Wuling HongGuang Mini EV	119,255	中国
3	Renault Zoe	100,431	フランス
4	Tesla Model Y	79,734	アメリカ
5	Hyundai Kona EV	65,075	韓国
6	Volkswagen ID.3	56,937	ドイツ
7	Nissan Leaf	55,724	日本
8	Audi e-Tron	47,928	ドイツ
9	SAIC Baojun E-Series	47,704	中国
10	Great Wall ORA R1 / Black Cat	46,796	中国
11	GAC Aion S	45,626	中国
12	Volkswagen Passat PHEV	44,515	ドイツ
13	BYD Qin Pro EV	41,621	中国
14	Volkswagen e-Golf	41,096	ドイツ
15	SAIC MG eZS EV	40,726	中国

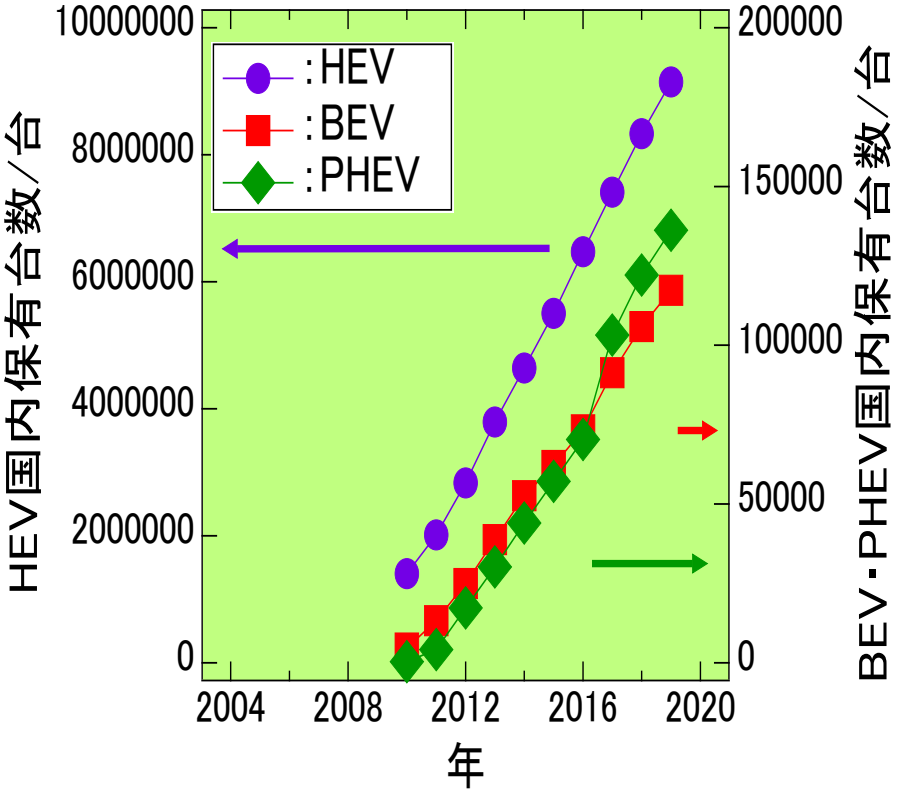
販売台数の推移 / メーカー別



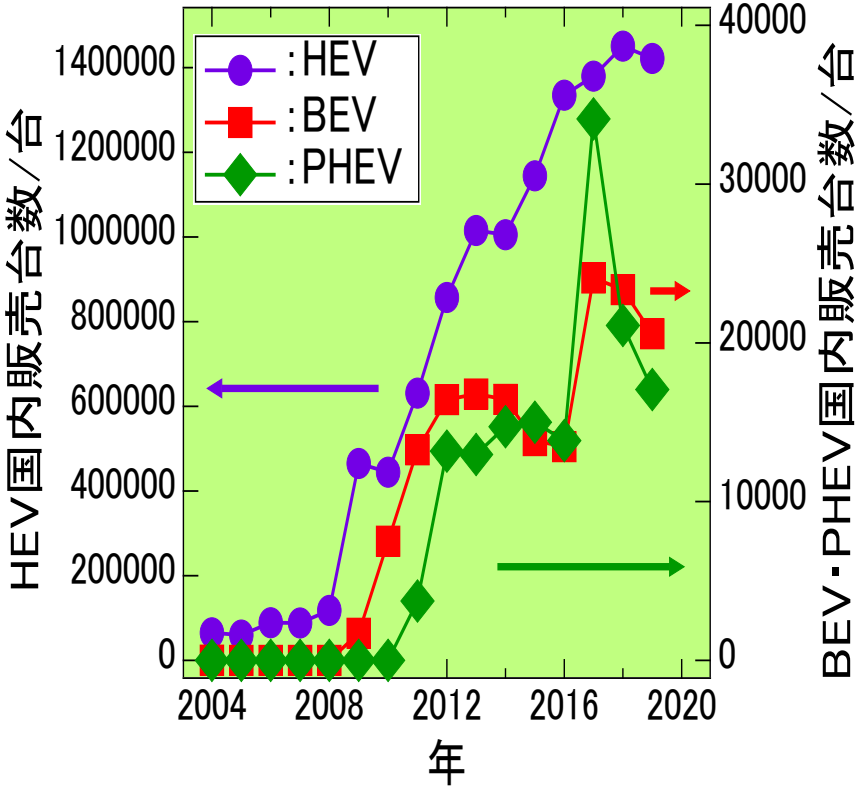
＜出典：https://www.hyogo-mitsubishi.com/news/data20200229090000.html を参考にグラフを作成＞

1．電動車両を取り巻く最近の状況
「国内の電動車両の保有台数と販売台数の推移」

2019年度はHEVの保有台数が900万台超に、一方、BEVとPHEVは12～14万台とHEVの1/10以下。また、近年、HEVの販売台数は伸び悩んでいて、BEVとPHEVに関しては減少する傾向が観測されている。



注）次世代自動車振興センターの保有台数（乗用車）を統計データとして使用



注）2010年度まではJAMAの出荷台数、
2011年度以降は次世代自動車振興センターの販売台数、
を統計データとして使用（PHEVの分類は2011年度以降）

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
「電動車両の市場規模予測」

用途	2019年（MWh）	2024年（MWh）	増加率（2024年/2019年）
EV乗用車（中国以外）	44.7	202.0	4.52
EV乗用車（中国）	37.5	138.9	3.70
PHEV乗用車（中国以外）	4.6	17.7	3.85
PHEV乗用車（中国）	2.6	10.4	4.00
HEV乗用車	1.0	2.7	2.70
マイクロHEV	0.5	2.9	5.80
EV バス・トラック（中国）	19.6	26.9	1.37
PHEV バス・トラック（中国）	0.1	0.4	4.0
E-Bike	10.6	11.5	1.08
LEV	0.7	6.1	8.71

＜出典：2020 電池関連市場実態総調査（富士経済）を参考に表を作成＞

講演内容

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
4. 産業技術総合研究所での取り組み
5. まとめ

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「液系リチウムイオン二次電池（LIB）」

技術的側面

特徴①：有機電解液を用いた常温作動型の高エネルギー密度電池で、溶解析出反応を伴わないので長寿命

❍特徴②：充放電エネルギー効率が極めて高く、自己放電も小さい

❍特徴③：急速充放電も可能

❍特徴④：電池電圧で SOC 監視可能

➢課題①：有機電解液電池であるため、安全性確保策が必要。

✓課題②：現状では過充電・過放電いずれにも弱く、単電池毎の電圧管理が必要

✓課題③：高い SOC・保存温度は、電池の劣化を加速

経済的側面

➢課題①：エネルギー密度の限界が見えてきた。

✓課題②：市場に必要なLi量が確保できるか

(+) $LiCoO_2 \leftrightarrows Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + x\,e^-$

(–) $6C + xLi^+ + x\,e^- \leftrightarrows C_6Li_x$

$LiCoO_2 + 6C \leftrightarrows Li_{1-x}CoO_2 + C_6Li_x$ (3.7 V)

LIBの反応式

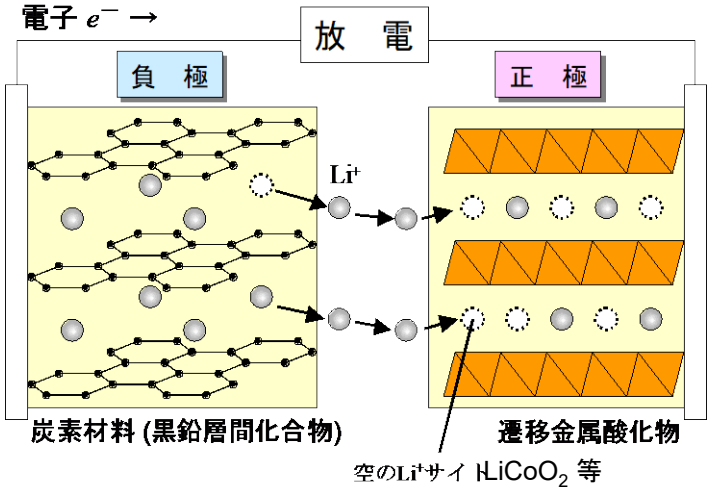


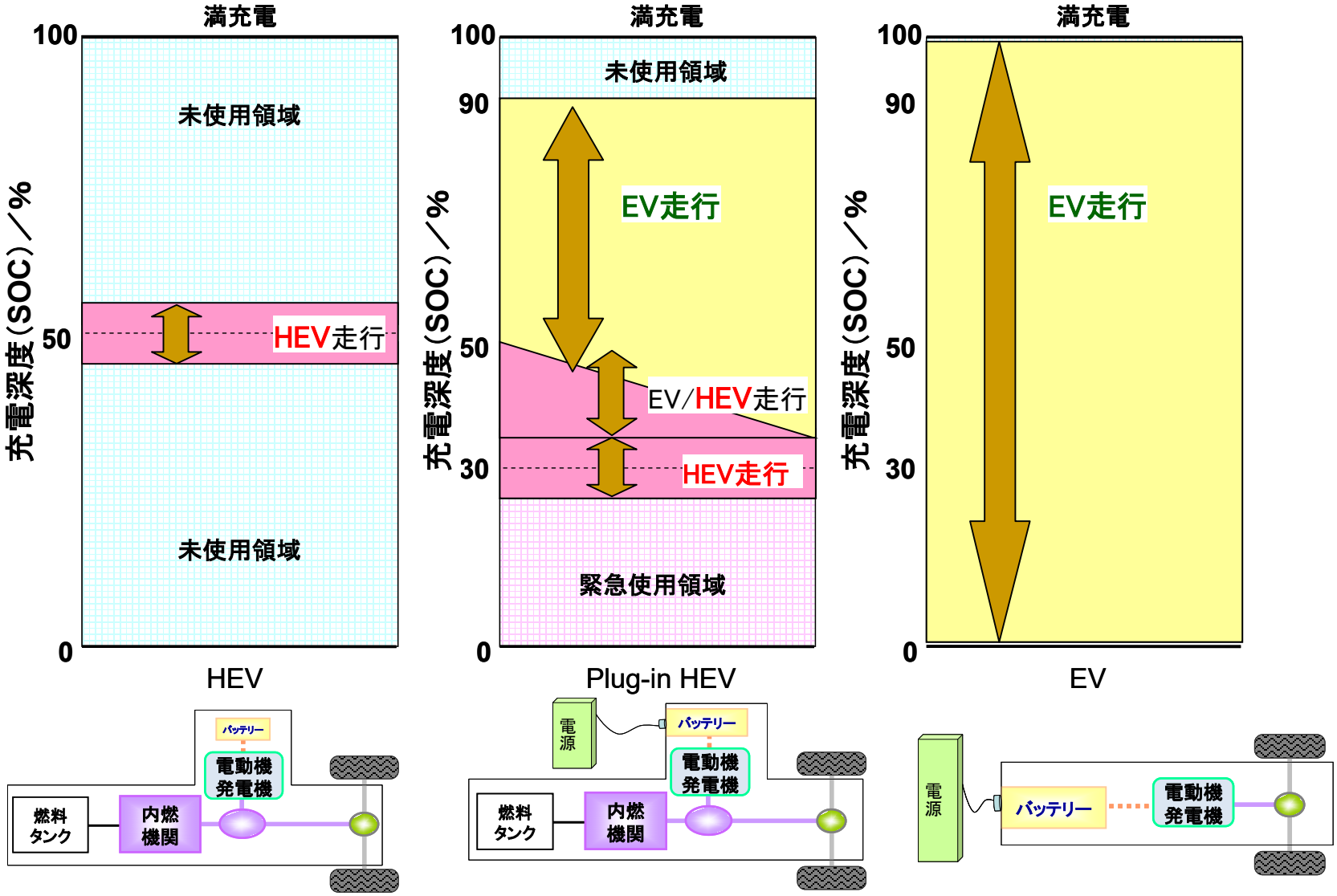
図　LIBの放電反応模式図

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「二次電池に求められる特性項目」

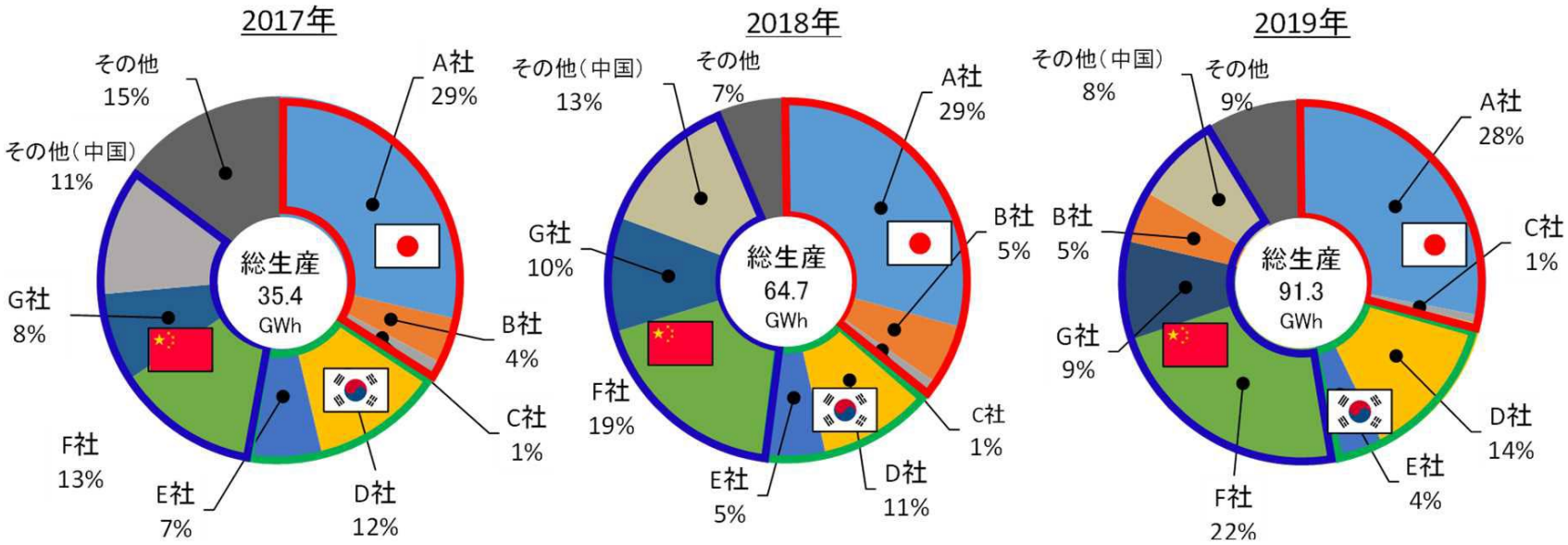
重要度	モバイル用	自動車用		定置用
		EV用	HEV用	
①	高い安全性・信頼性	高い安全性・信頼性	高い安全性・信頼性	高い安全性・信頼性
②	低コスト	高いエネルギー密度（Wh/kgや Wh/L）	高い入出力密度（W/kg や W/L）	低コスト
③	高いエネルギー密度（Wh/kgや Wh/L）	長いサイクル寿命・カレンダー寿命（>10年）	長いサイクル寿命・カレンダー寿命（>10年）	長いサイクル寿命・カレンダー寿命（>15年）
④	高い充放電エネルギー効率	低コスト	低コスト	高いエネルギー密度（Wh/kgや Wh/L）
⑤	高い入出力密度（W/kg や W/L）	高い充放電エネルギー効率	高いエネルギー密（Wh/kg や Wh/L）	高い充放電エネルギー効率
⑥	長いサイクル寿命・カレンダー寿命（>3年）	高い入出力密度（W/kg や W/L）	高い充放電エネルギー効率	高い入出力密度（W/kg や W/L）

EV走行用の出力ではなく、急速充電をどこまで考慮するかで重要性は大きく異なってくる

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「自動車用LIBの運用方法について」



2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「車載用LIBの市場シェア推移」



	A社	B社	D社	E社	F社	G社
企業名	Panasonic	Envision AESC	LG Energy Solution	Samsung SDI	CATL	BYD

＜出典:「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第2期)」中間評価分科会資料＞

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「主なリチウムイオン二次電池用正極・負極材料」

Nissan Leaf e+

441万円～

セル

容量 59 Ah

- 体積エネルギー密度：482 Wh/L
- 重量エネルギー密度：235 Wh/kg

電池パック

容量 62kWh
体積 約260L
重量 約460kg

- 体積エネルギー密度：240 Wh/L
- 重量エネルギー密度：134 Wh/kg

Tesla Model 3

655万円～（75kWh）
511万円～（50kWh）

容量4.8Ah

- 体積エネルギー密度：713 Wh/L
- 重量エネルギー密度：247 Wh/kg

容量 75kWh
体積 約500L
重量 約470kg

- 体積エネルギー密度：150 Wh/L
- 重量エネルギー密度：160 Wh/kg

＜出典：「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第2期）」中間評価分科会資料＞

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「日産LEAFの航続距離及び電費の推移」

表　セルの諸元の比較

	2010-12年	2017年
電池	24kWh	40kWh (2017)
正極材料	LMO+NCA	NCM
負極材料	黒鉛	黒鉛
電圧	3.75 V	3.65 V (推定)
容量	33 Ah	57.1 Ah (推定)
重量エネルギー密度	155 Wh/kg	240 Wh/kg (推定)
体積エネルギー密度	309 Wh/L	450 Wh/L (推定)

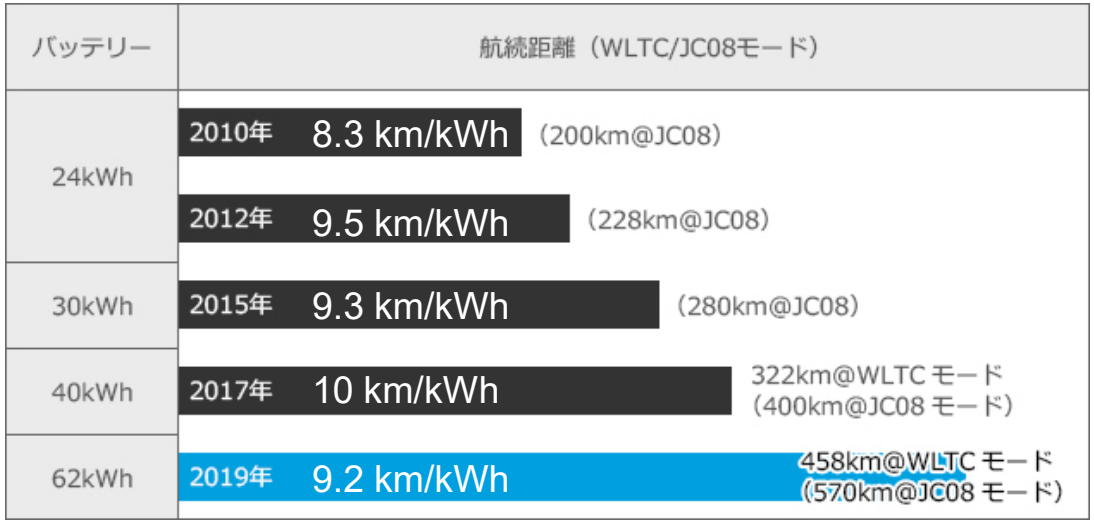
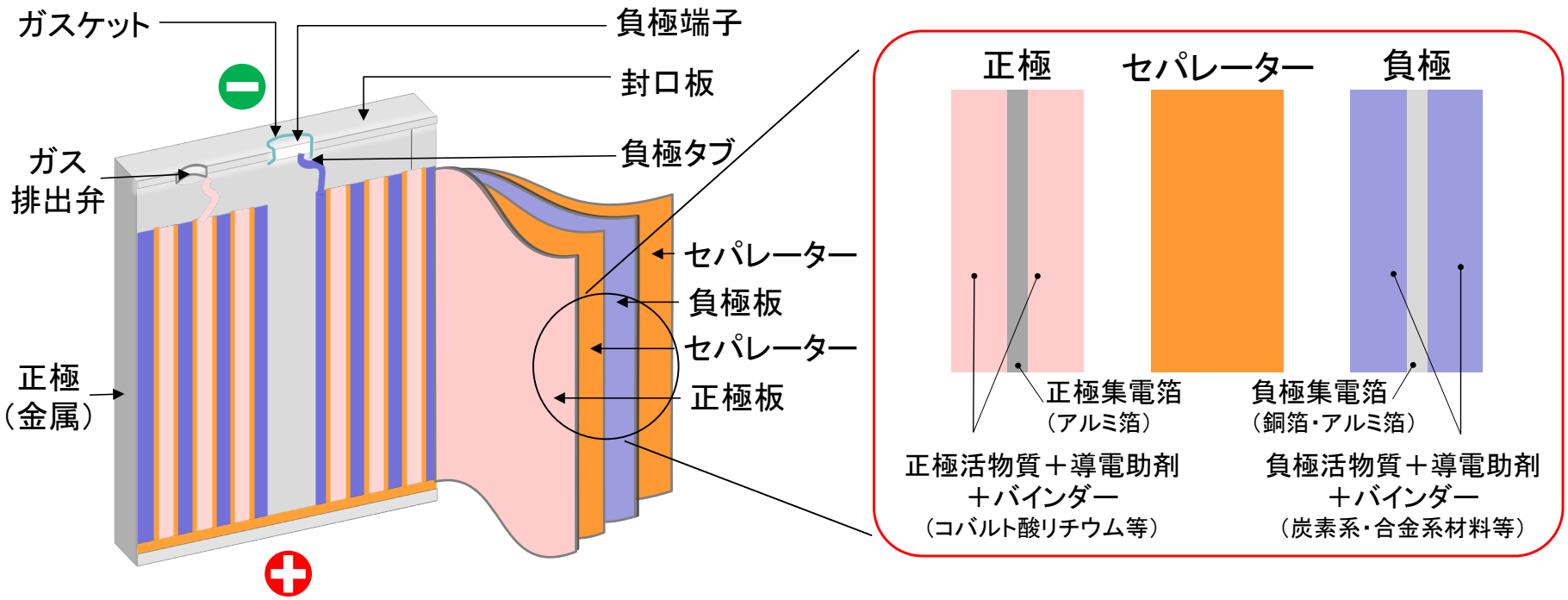


図　航続距離及び電費の推移

＜出典：https://www.nissan-global.com/JP/TECHNOLOGY/OVERVIEW/li_ion_ev.html＞

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「LIBの構造と必要とされる材料と種類」



- 正極　活物質材料、導電助剤[1)]、結着剤[2)]；集電体（アルミニウム箔）
- 負極　活物質材料、導電助剤[1)]、結着剤[2)]；集電体（銅箔）
- 電解液　有機溶媒、リチウムとフッ化物からなる電解質塩
- セパレータ　ポリプロピレンやポリエチレンによる微多孔膜

※1)カーボンブラック等；2) 粉体である活物質・導電助剤を成形体にする糊

＜出典：池田 宏之助 編著「図解 電池のはなし」，日本実業出版社＞

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「海外製車載用LIBの正極及び負極電極の外観」

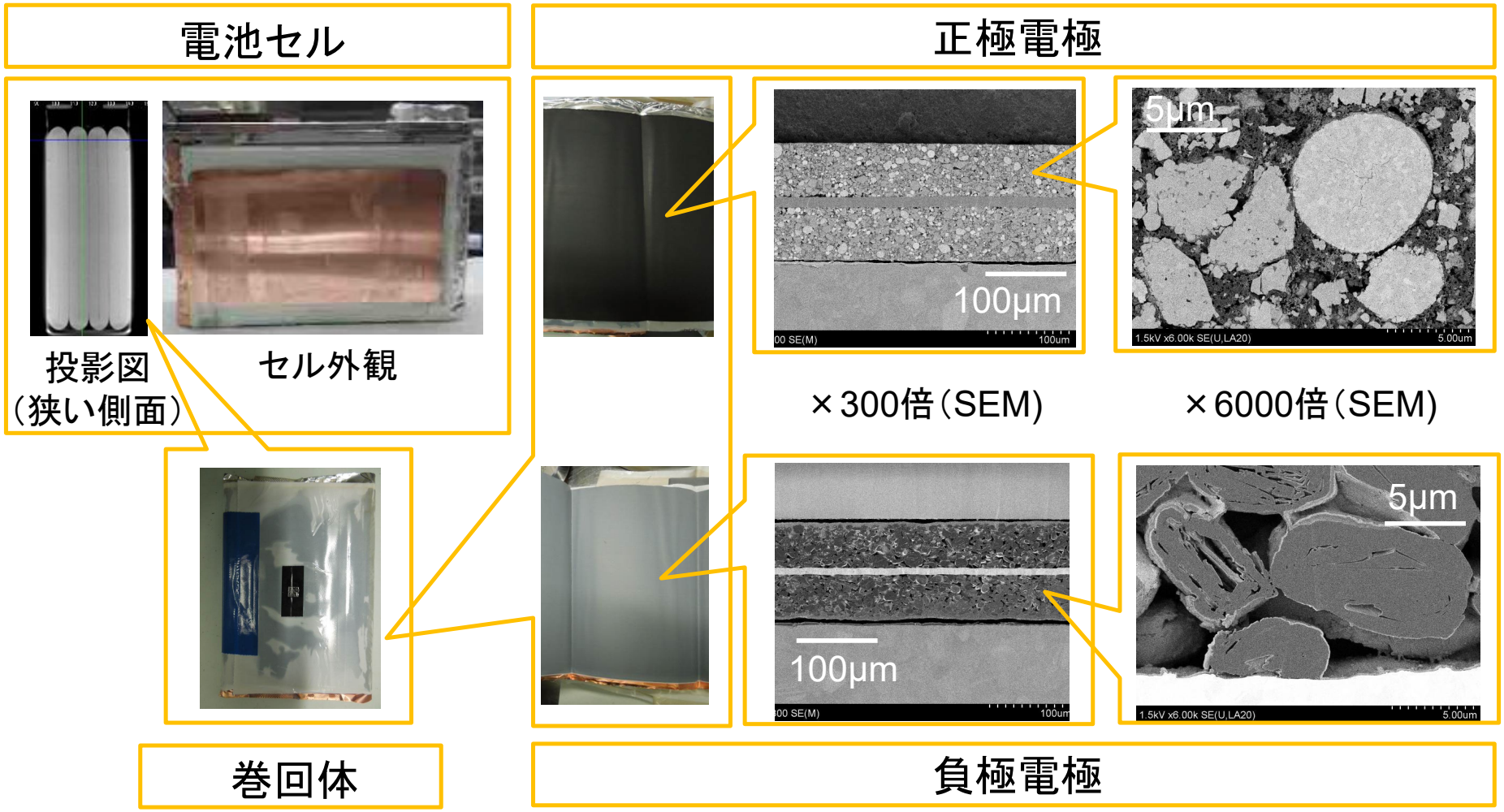


図　分析に用いた電池セル、巻回体、正極及び負極電極の外観

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「海外製ZEV用単セルの電池性能試験例」

表　試験条件のマトリックス

試験種類	試験条件	標準（25℃）	温暖（45℃）
サイクル	SOC100～40%(DOD60%)	n=1	n=1
保存	SOC100%	n=1	n=1
	SOC40%	n=1	n=1

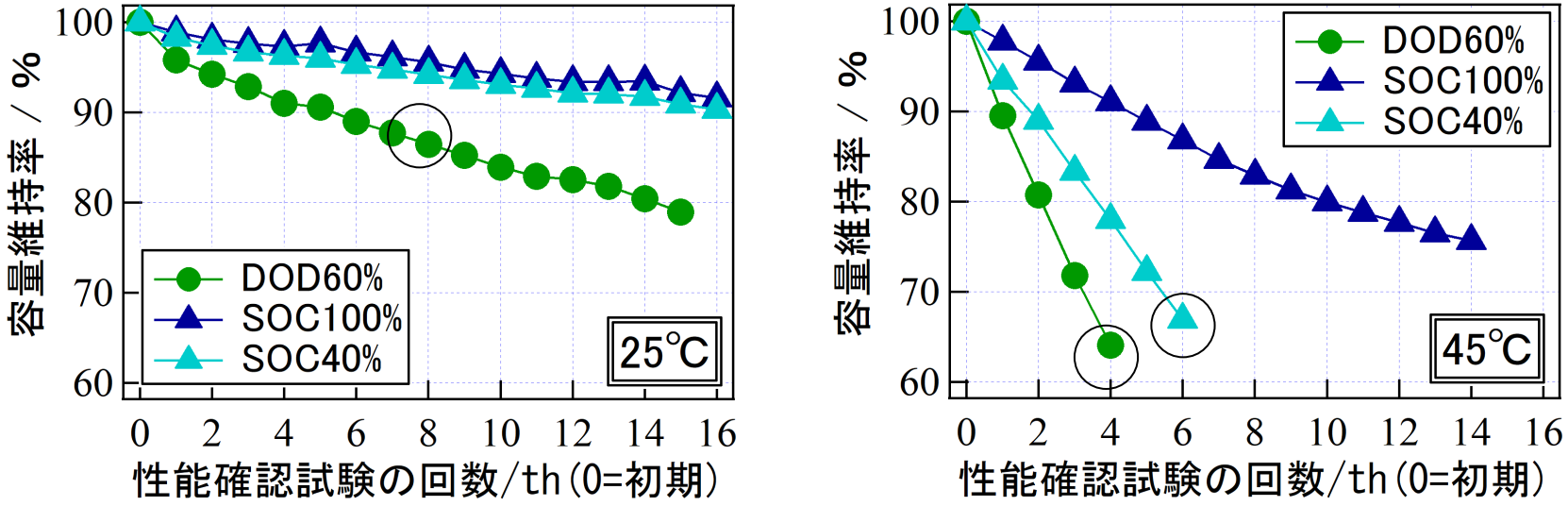
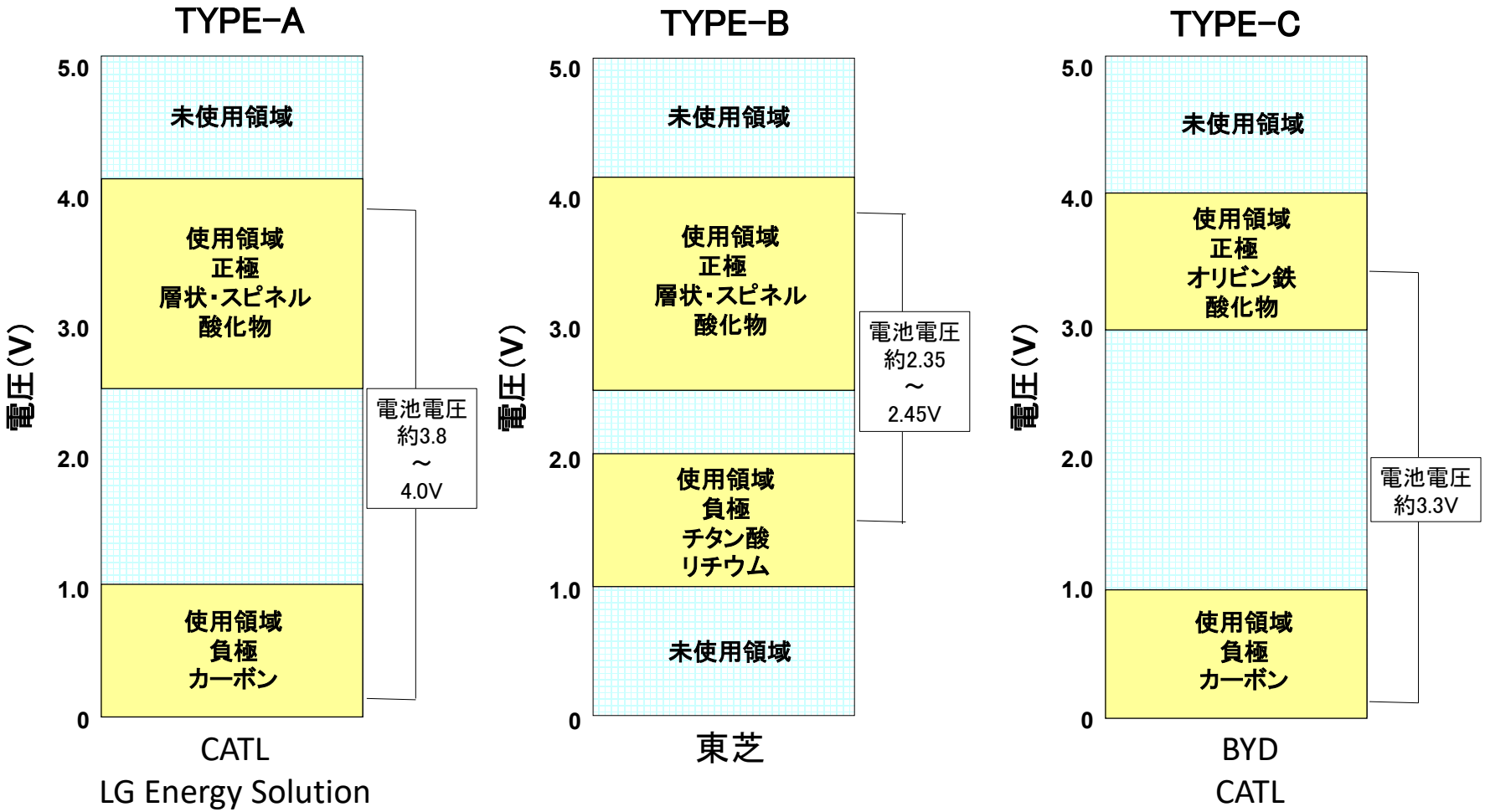


図　容量維持率の試験期間依存性

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「TYPE別の車載用LIB設計の概念図」



CATL
LG Energy Solution
Samsung SDI
Panasonic
Envision AESC

東芝

BYD
CATL

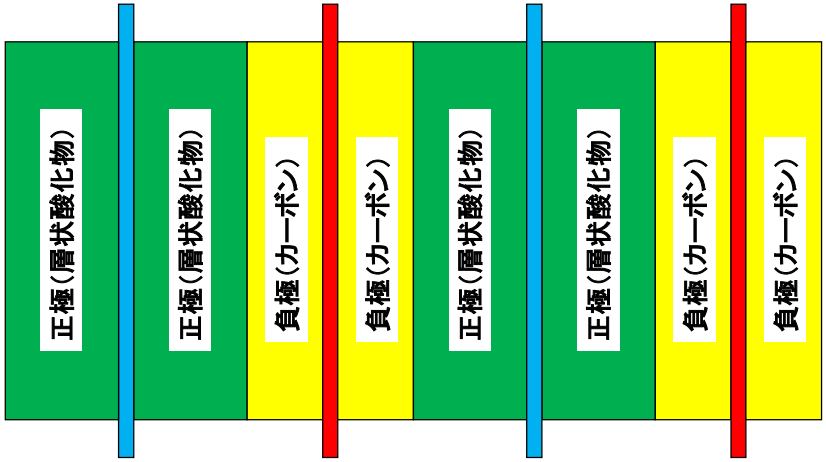
2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「電極設計と電池のエネルギー密度の関係」

エネルギー密度

相反する
パラメーター

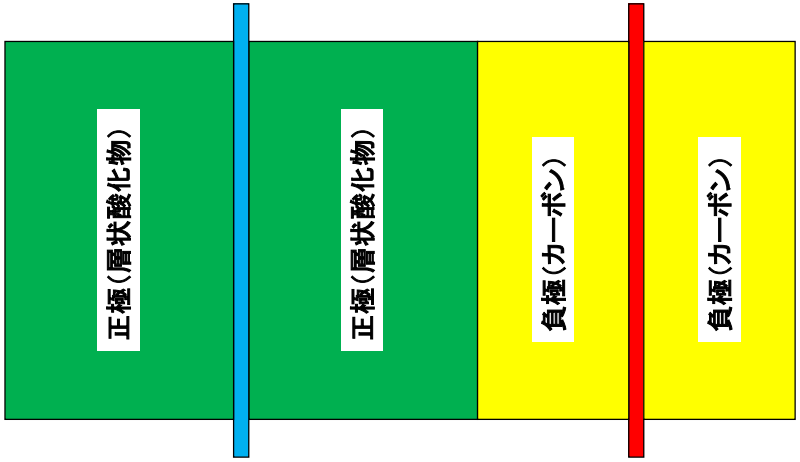
出力密度

標準（PHEV）

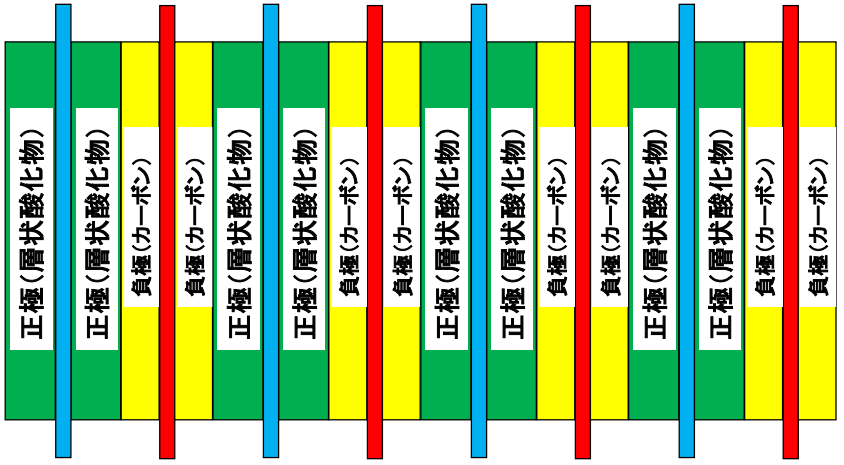


エネルギー密度向上の視点からは、集電体やセパレータはエネルギー密度向上に貢献しない部材なのでできるだけ部材の中での比率を少なくしたい。

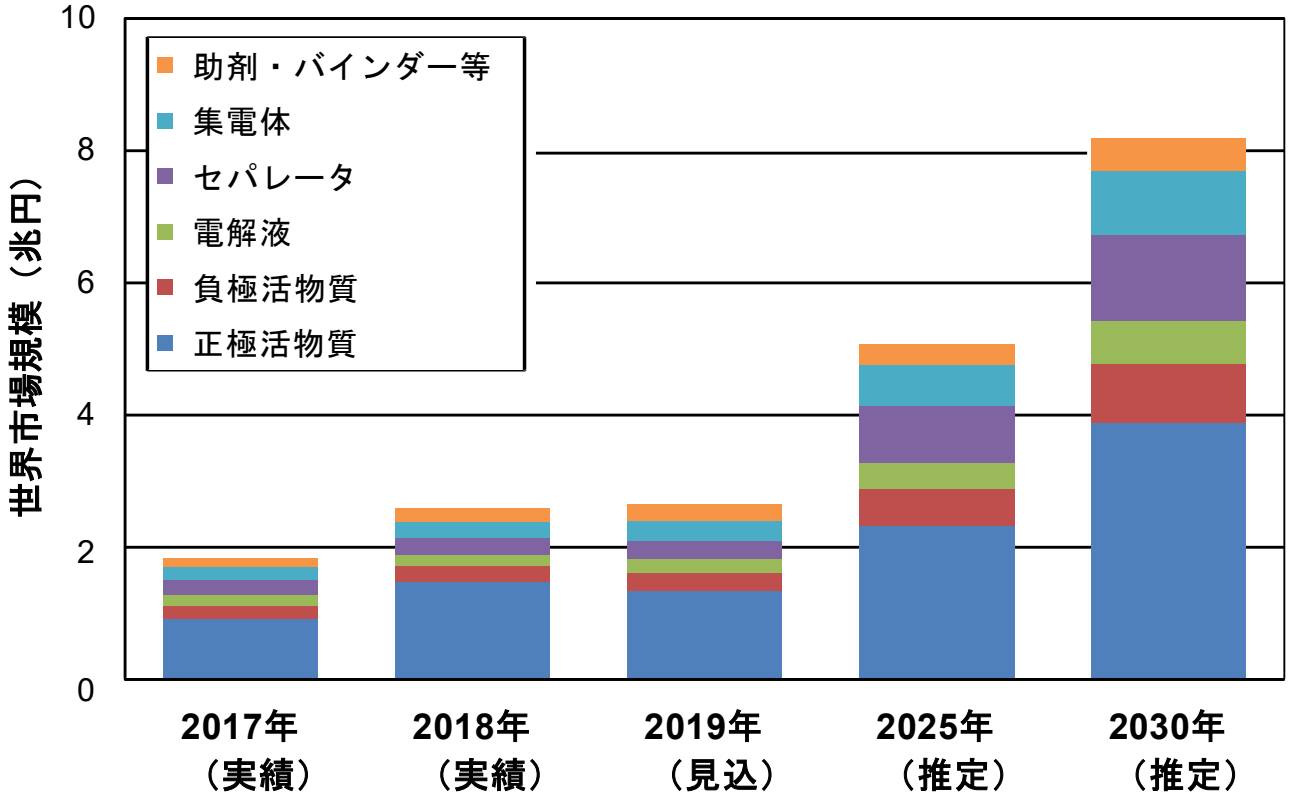
高エネルギー密度型（EV）



高出力型（HEV）

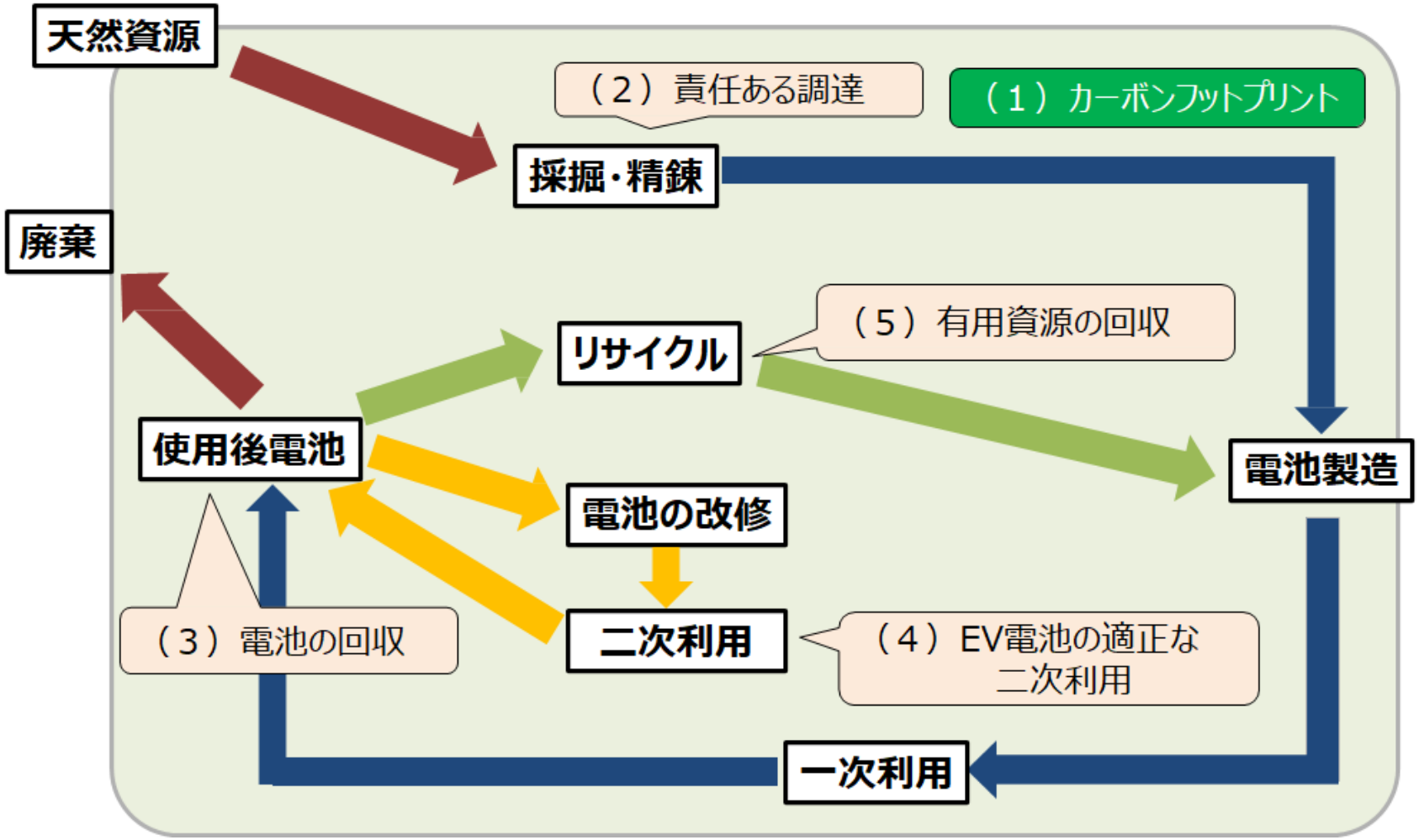


2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「液系LIB材料の市場規模推移と将来予測」



＜出典:「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第2期）」中間評価分科会資料＞

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「電池エコシステムの全体像」



2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
「電池のリユースのメリットと課題」

期待されるメリット

◉車載用電池の付加価値を高めることで、初期販売価格を抑えることにつながる。電池の廃棄処理を先延ばしにできる。
（電動車両普及促進への効果大）

◉環境にやさしい
（効率的な電池の利用により、製造エネルギーの削減効果あり）

課題

◉電池の寿命や安全性について誰が保証するのか？
（電池・自動車・リユースメーカ？消費者にとっては極めて重要！）

◉そもそも、リユース電池の寿命や安全を保証できるのか？
（寿命・安全性の評価技術開発、国際標準・基準が必要！）

◉リユース先の候補は？
（EV用電池については定置用蓄電池が候補になるが、HEV用電池は？）

◉現時点では多くの種類の電池があり、今後の性能向上も期待できる。時期尚早では？
（新品の方が低価格の場合にリユース電池に競争力があるのか？）

講演内容

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
4. 産業技術総合研究所での取り組み
5. まとめ

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「革新電池の技術開発ロードマップでの位置づけ」

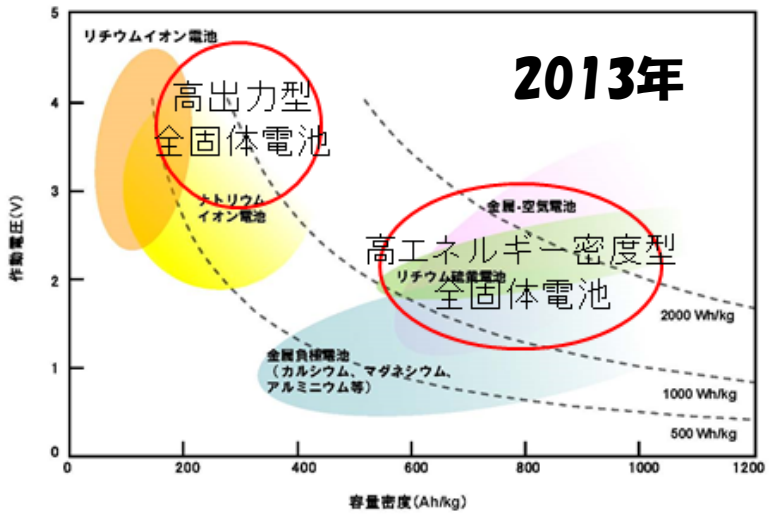


図　革新電池の技術マップ

＜出典：NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013＞

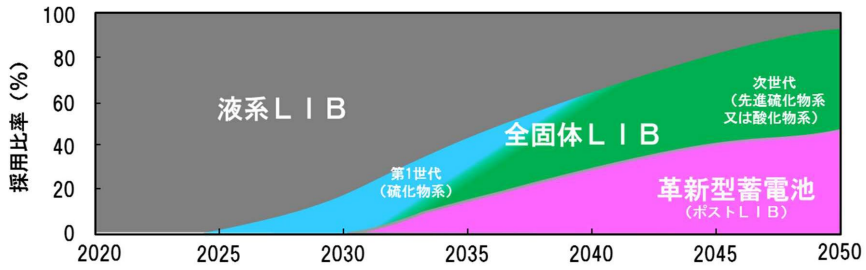
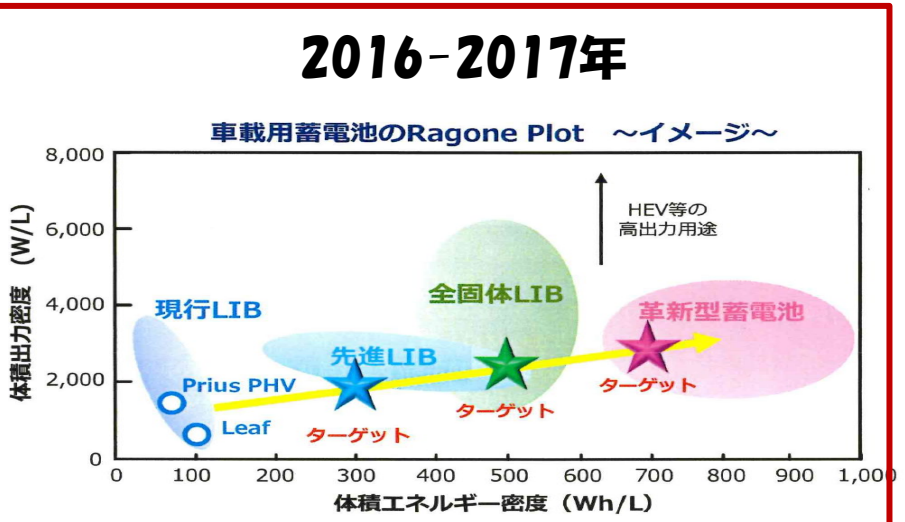


図　全固体LIBの普及時期についてのロードマップ

＜出典：NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発
（第2期）」中間評価分科会資料＞



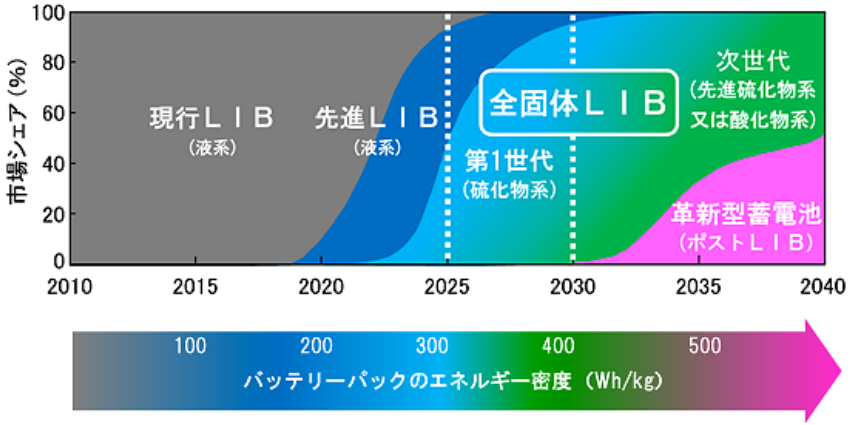
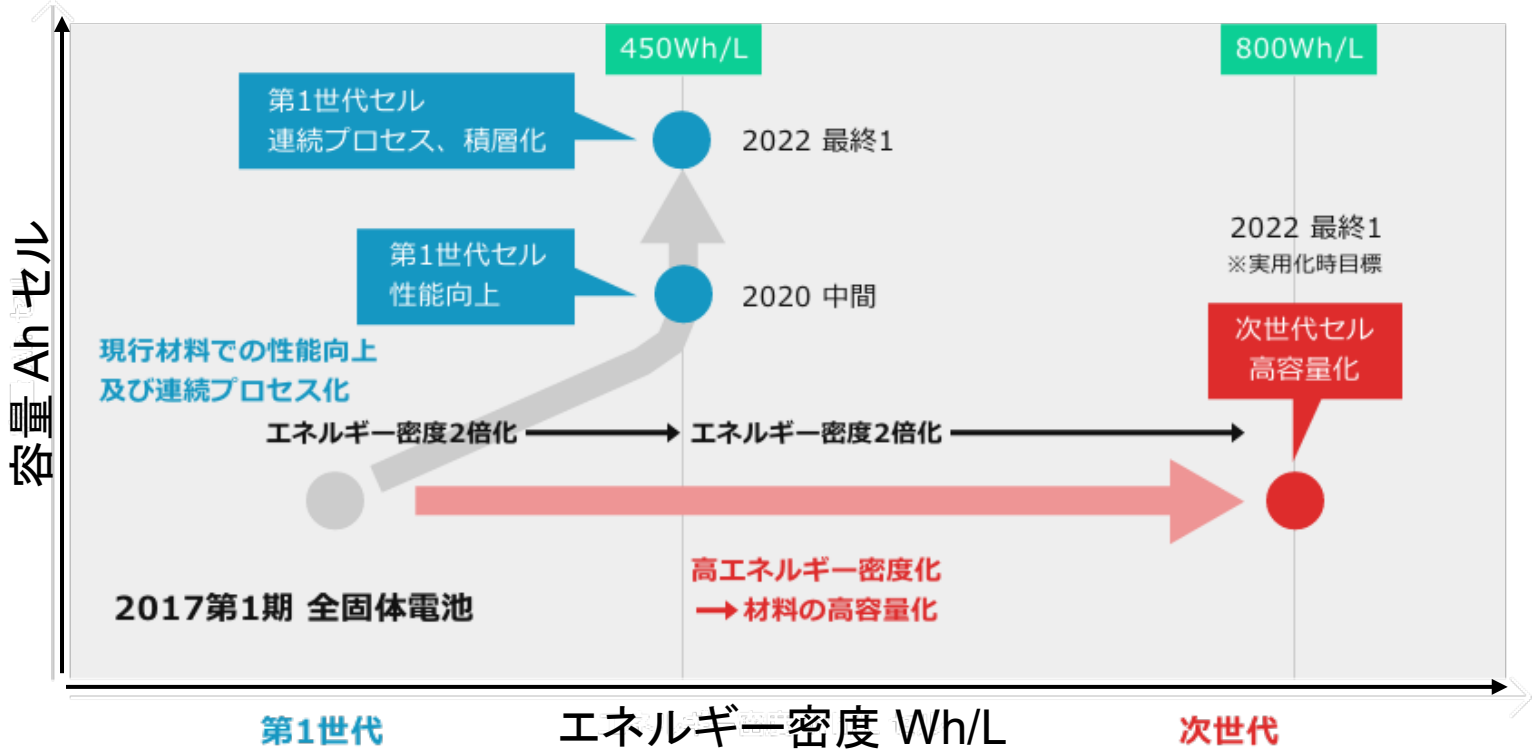


図　車載用蓄電池の技術シフト

＜出典：NEDO公開資料＞

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「SOLiD-EVプロジェクトの開発目標」



本プロジェクトでは第１世代セルと次世代セルの開発を行います。第１世代セルについては、現行材料での電池性能向上及び、連続プロセス化に向けた開発を行い、450Wh/L セルの連続プロセス、積層化の実証を最終的に目指します。次世代セルについては、大学を中心とするサテライト研究機関と連携し、材料の高容量化により高エネルギー密度電池の実証を目指します。これらと並行してセルレベルやパック化・車両に搭載した際のシミュレーション技術の確立も同時に行います。

＜出典：https://www.libtec.or.jp/consignment-business/2nd-term/＞

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「全固体電池の研究開発動向（企業）」

トヨタ自動車（日 本）	全固体電池搭載の電動車を2020年代前半の実用化を目指して開発中。 また、Panasonicとの合弁会社「プライム プラネット エナジー＆ソリューションズ」の事業範囲には全固体電池も含まれている。
日立造船（日 本）	機械的加圧無しでも充放電が可能な硫化物系全固体電池を開発。 室温における充放電サイクルテストでは400サイクル後の容量維持率は96%。 10cm角セルを試作済み。
マクセル（日 本）	アルジロダイト硫化物系電解質を使用した容量8mAh、直径9mmのコイン形全固体電池のサンプル出荷を開始。 出力特性が良く、100℃でも動作可能。
General Motors LLC（米 国）	DOE/AVTRの新PJに2テーマ参加。 硫化物固体電解質のHot press技術と固固界面現象を検討している。
Ford（米 国）	全固体電池開発のベンチャー企業のSolid Powerに出資、開発で提携。 なお、Solid PowerにはA123 Systems、Samsung Venture Investment等も出資。
Ampcera（米 国）	シリコンバレーのベンチャー企業。 低コストで量産性のある固体電解質メンブレン技術を開発している。

Volkswagen（ドイツ）	米国の全固体電池ベンチャー企業QuantamScapeの株式を取得。2018年に1億ドル、2020年に最大2億ドルの追加投資。全固体電池の実用化を2025年までに目指している。
Daimler（ドイツ）	Hydro-Québec（加）と全固体電池技術の開発で提携。新材料を実用条件で評価する計画があることを発表している。
Ilika（英 国）	薄膜型の全固体電池の開発を手掛けてきたベンチャー企業。 EV用に大型化した全固体電池Goliathの開発を進めている。
Imec（ベルギー）	多孔質シリカを電解質に用いた全固体電池を開発中。イオン伝導率は室温で1×10^{-2}Scm^{-1}レベルにあり、正極活物質にLFP、負極活物質に金属リチウムを用いた5Ah級セルで425Wh/Lを達成済みと発表（2019年6月）。
CATL（中 国）	硫化物系電解質で液系LIB と同様のウェットコーティング法を適用したパイロットプラントの 立ち上げに着手済みで、試作品は完成済みと発表している。
BYD（中 国）	硫化物系及び高分子系電解質を用いた全固体LIBの開発に取り組み、10年後に量産化する計画と発表している。
万向A123（中 国）	米国ベンチャー企業Ionic Materialsが開発したイオン導電性ポリマーに三元系正極/黒鉛負極を組み合せた全固体電池を開発中。2022年市場投入を計画している模様。
Samsung SDI（韓 国）	2015年に、硫化物系全固体LIBのエネルギー密度が300Wh/kgに到達済みで、2025年に商品化する計画を持っているとの報道有り。 2019年に、負極側にAg-C複合体を用いた硫化物系固全固体電池で体積エネルギー密度900Wh/Lを実現したと発表。正極にはNi90%のZrコートNCM、電解質はアルジロダイト電解質を使用。

＜出典:「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第2期）」中間評価分科会資料＞

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「全固体LIBの原理とポテンシャル」

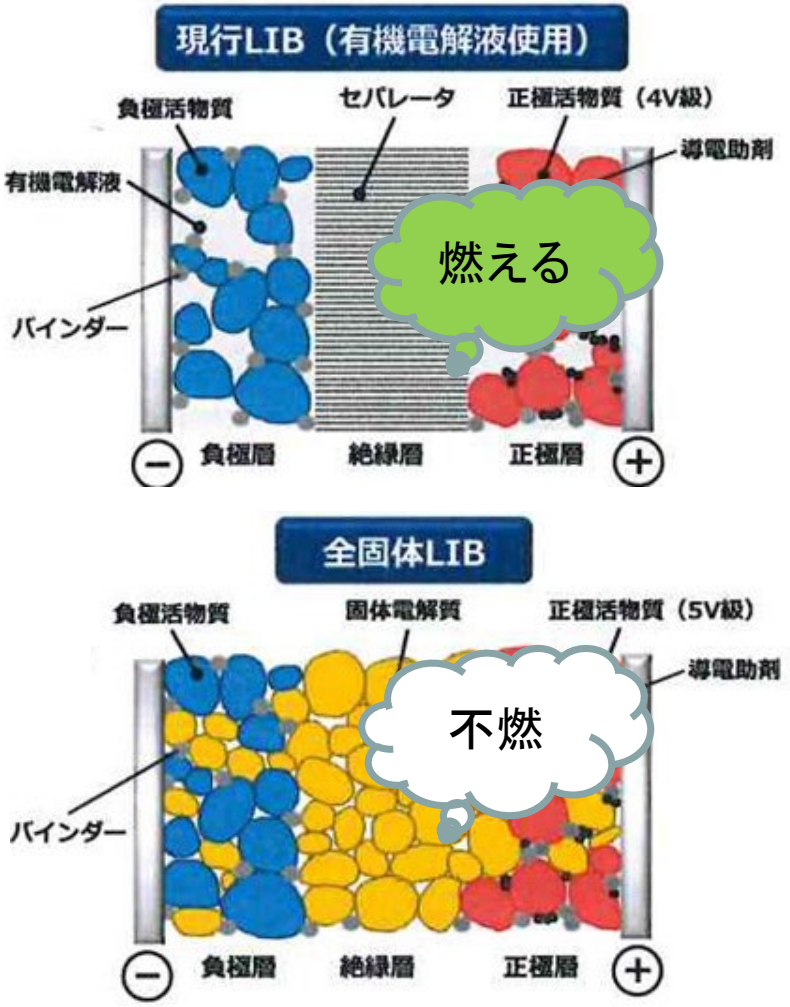


図　現行LIBと全固体LIBの構造
（NEDO公開資料を引用）

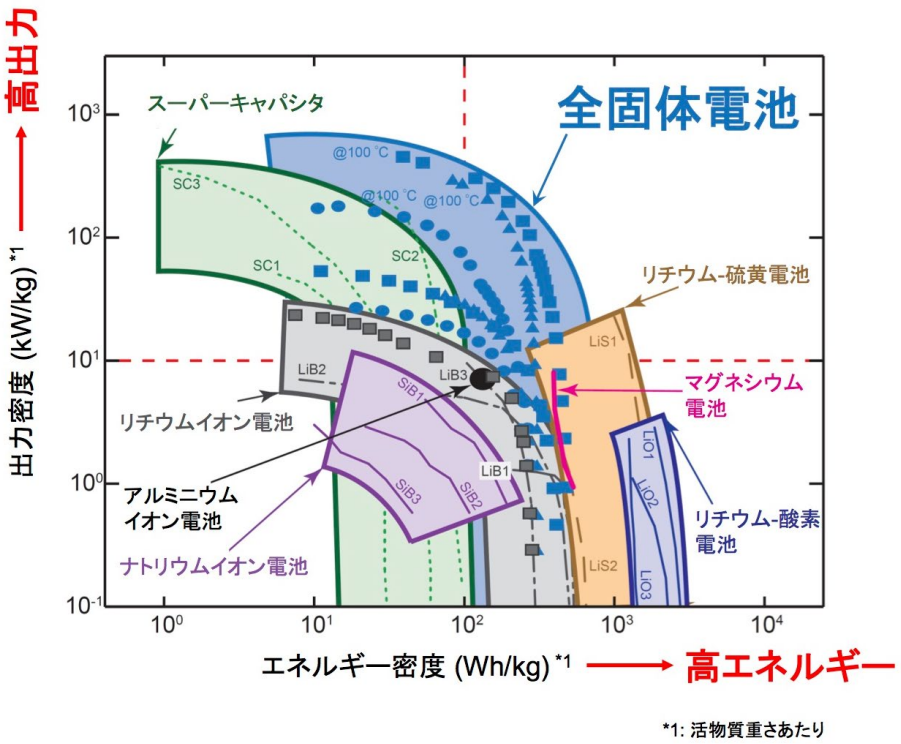


図　各種電池のエネルギー密度と出力密度との関係

＜出典＞　平成30年度NEDO次世代電池・水素部成果報告会

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「リチウムイオン二次電池（液系LIB）と全固体LIBの比較」

液系LIB		全固体LIB
特徴①：有機電解液を用いた常温作動型の高エネルギー密度電池で、溶解析出反応を伴わないので長寿命	高性能化	特徴①：固体電解質を用いることで更なる長寿命への期待大
特徴②：急速充電も可能		特徴②：超急速充電への期待大
課題①：有機電解液電池であるため、安全性確保策が必要。	課題解決	解決①：固体電解質は無機セラミックスであるため、燃えない。
課題②：現状では過充電・過放電いずれにも弱く、単電池毎の電圧管理が必要		解決②：過充電に強くなる可能性有
課題③：高い SOC・保存温度は、電池の劣化を加速		解決③：高い SOC・保存温度でも電池は劣化しない可能性有

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「EV用LIBに求められる特性項目」

表　EV用LIBに求められる特性項目

重要度	EV用
①	高い安全性・信頼性
②	高いエネルギー密度（Wh/kgや Wh/L）
③	長いサイクル寿命・カレンダー寿命（>10年）
④	低コスト
⑤	高い充放電エネルギー効率
⑥	高い入出力密度（W/kg や W/L）

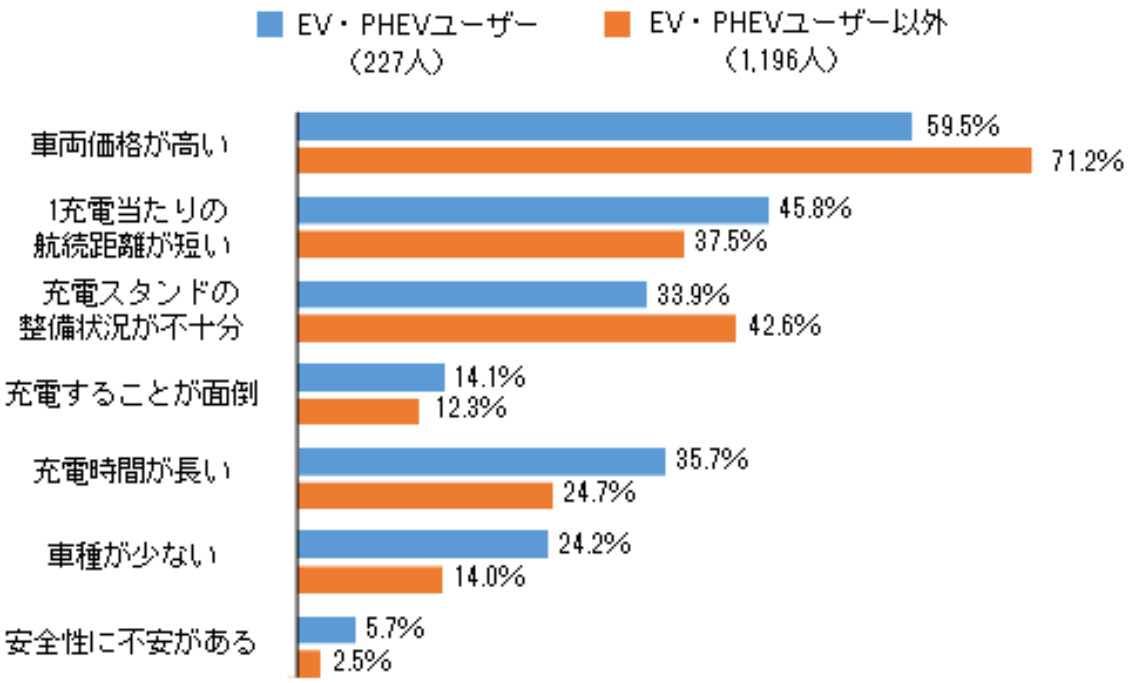


図　EV・PHEVのデメリットに関するアンケート結果

＜出典：NEDO公開資料＞

EV走行用の出力ではなく、急速充電をどこまで考慮するかで重要性は大きく異なってくる

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「硫化物系固体電解質の優位性」

電極層に固体電解質を混ぜ込む

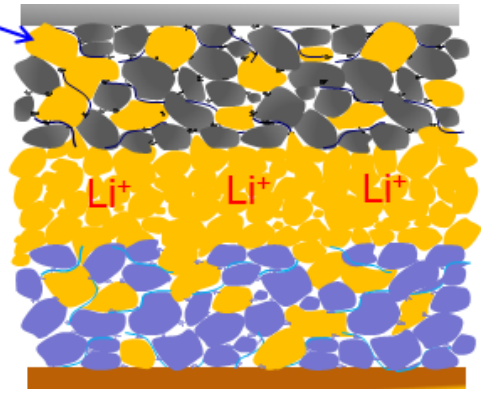
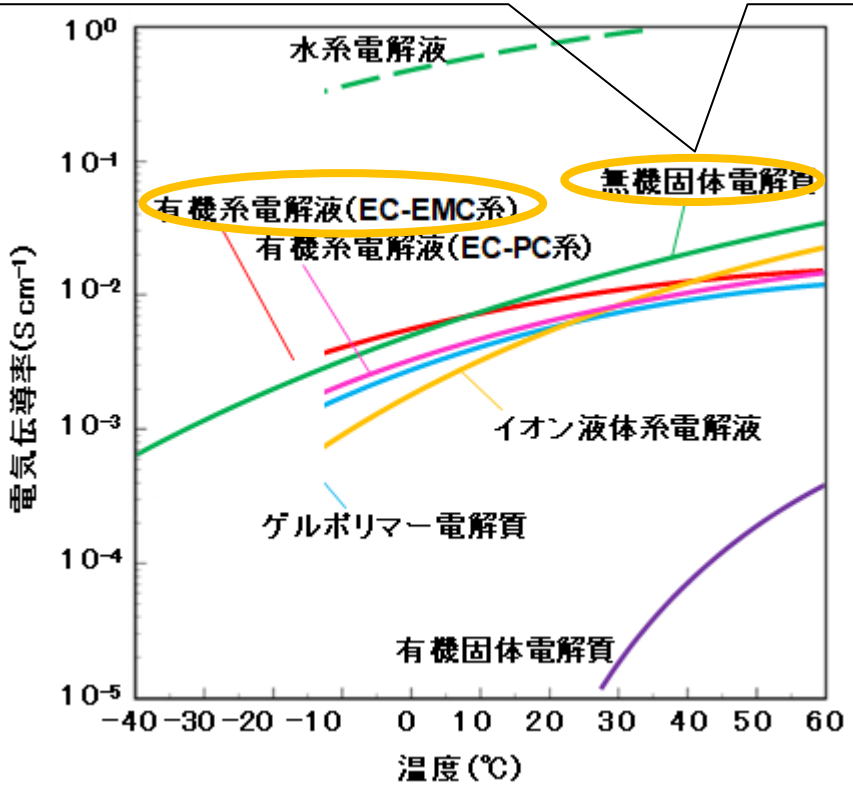


図　全固体LIBの概念図

組成	室温イオン導電率(S/cm)
$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$	2.5×10^{-2}
$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}$	5.6×10^{-3}



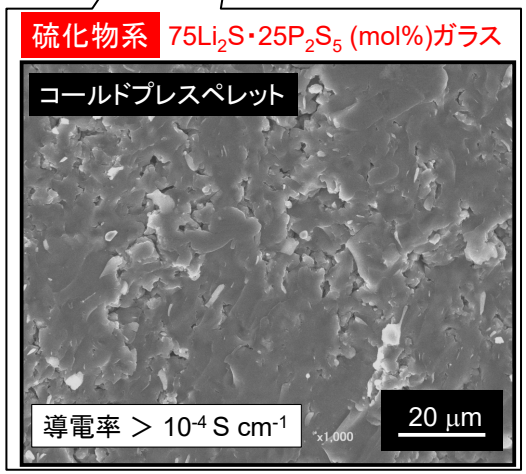
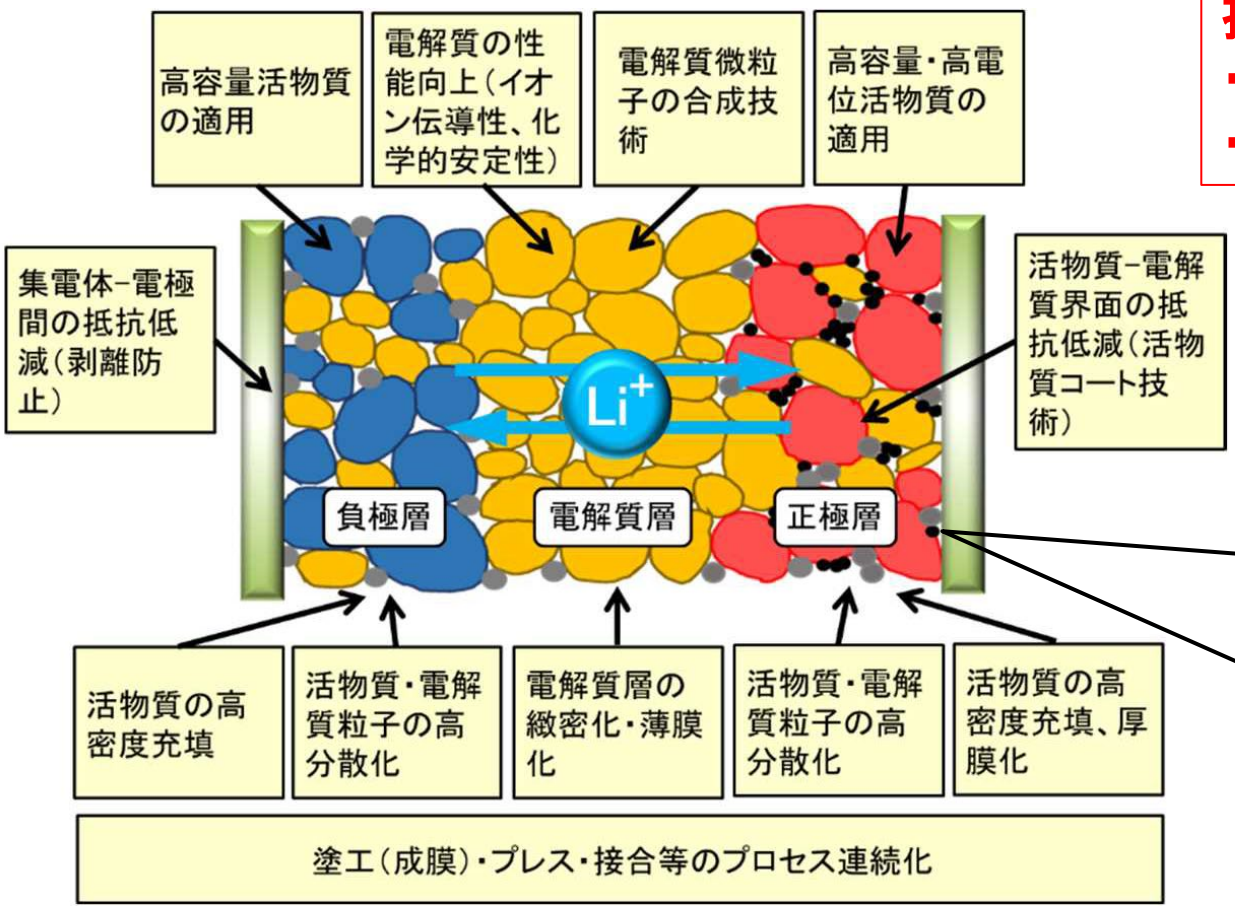


図　破断面のSEM像

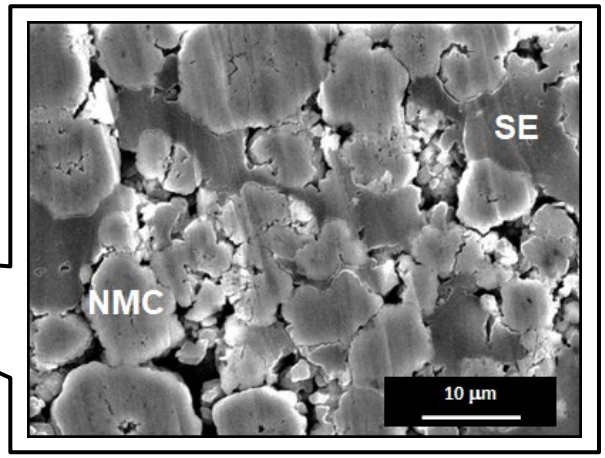
A. Sakuda *et al., Sci. Rep.*, **3** (2013) 2261, pp. 1-5.

図　各種電解質材料のイオン導電率の温度依存性

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「硫化物系全固体LIBの技術課題」



技術課題：
- **固体ー固体界面制御**
- **各種プロセス技術**



充放電に伴う正極活物質の体積膨張の影響で活物質の割れや固体電解質との間に空隙が生じる。

A. Sakuda *et al., Solid State Ionics,* **285** (2016) 112.

＜出典：「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第2期）」中間評価分科会資料＞

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「車載用LIBの実用化への課題(1)」

エネルギー密度

◉液系LIBと比較してセルレベルでエネルギー密度は向上するのか？
（硫化物系固体電解質の比重は電解液の1.4倍以上）

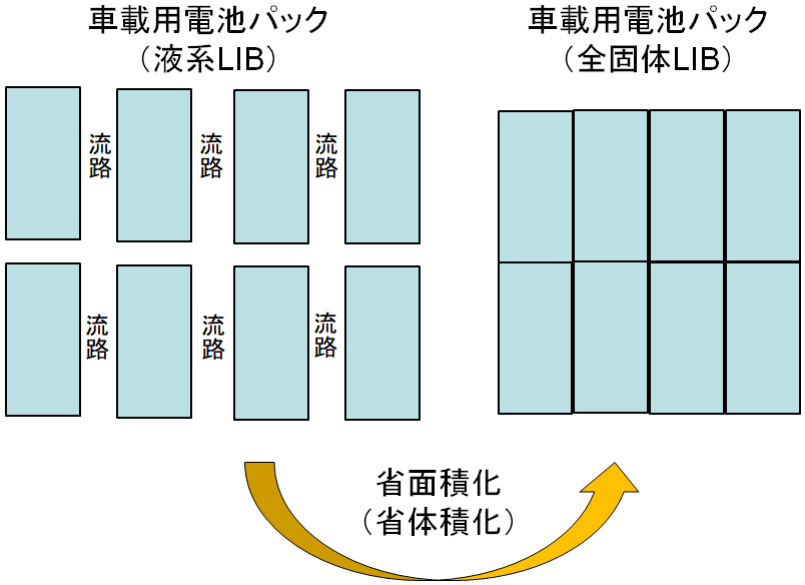


図　電池パックのレイアウト

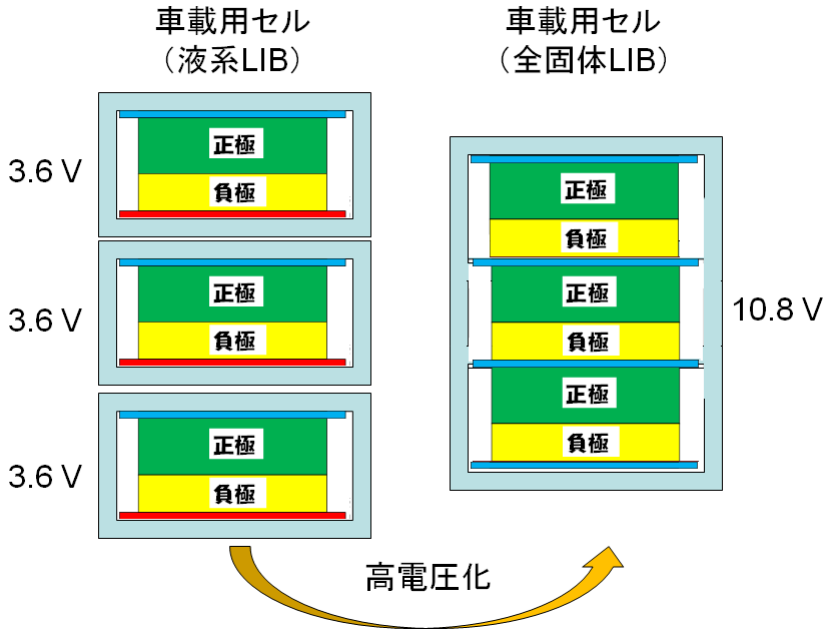


図　バイポーラ構造

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「車載用LIBの実用化への課題(2)」

安全性

◉固体電解質と水の反応で硫化水素が発生する！
（硫化水素の発生量の抑制はできるが、ゼロにはできないのでは？）

セル構造の設計

◉良好な固－固界面の形成にはセルへの加圧が必要！
（長期サイクル寿命の実現、高いCレート実現のためのセル構造は？）

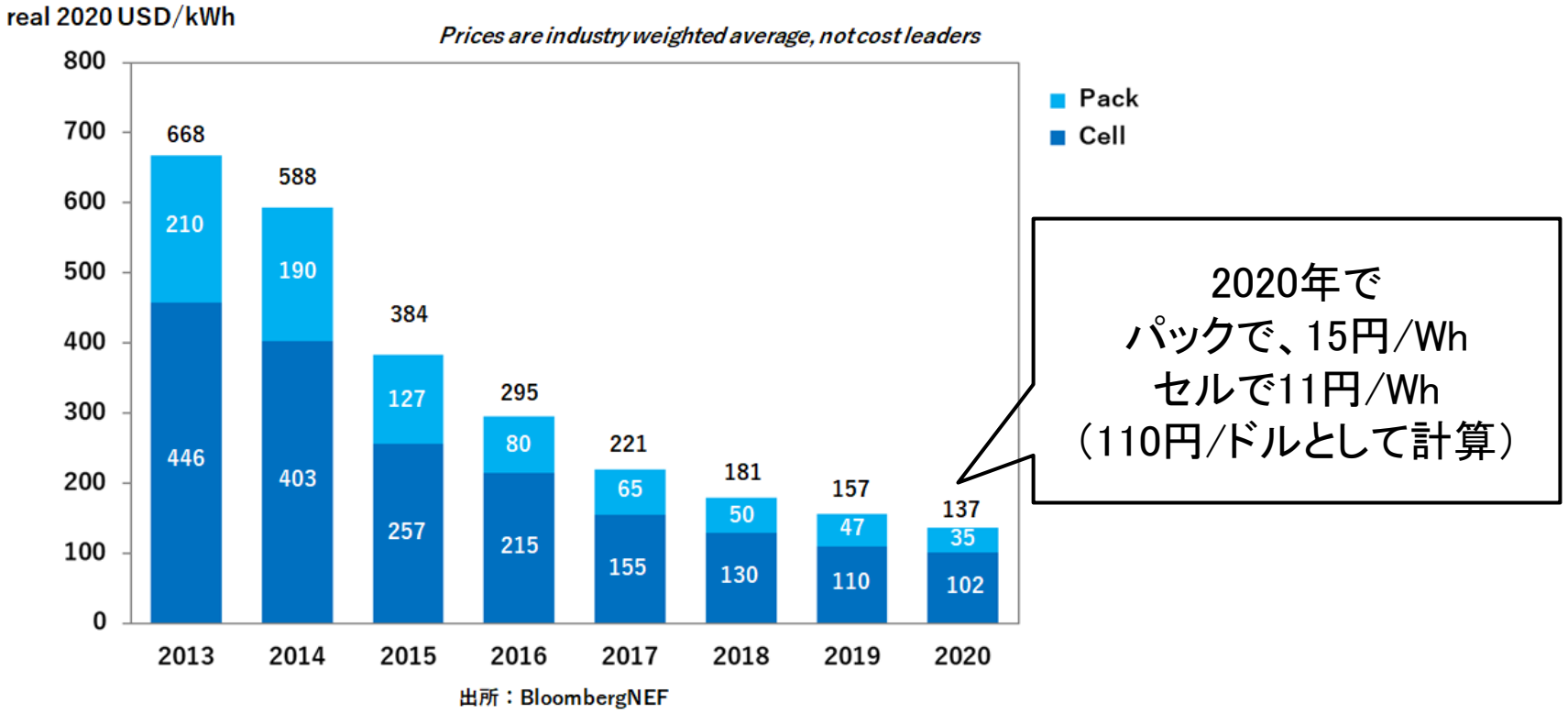
プロセスコスト

◉ドライルーム（露点：−30℃～−50℃）で取り扱いが可能か？
（ペースト作製、塗工、プレス、スリット、積層）

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
「車載用LIBの実用化への課題(3)」

製造コスト

◉量産のコスト低減効果がでるだけの量を初期の段階で製造できるか？
（初期の段階で液系LIBと比較して製造コストをどこまで許容できるか？）



2020年で
パックで、15円/Wh
セルで11円/Wh
（110円/ドルとして計算）

＜出典：中性子産業利用協議会　電池材料研究会　NEDO講演資料＞

講演内容

1. 電動車両を取り巻く最近の状況

2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況

3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題

4. 産業技術総合研究所での取り組み

4. 1　大容量リチウムイオン電池の熱暴走時のガス発生量評価

4. 2　高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製

4. 3　電気化学インピーダンス等価回路の高度化

5. まとめ

4．1　大容量リチウムイオン電池の熱暴走時のガス発生量評価

安全科学研究部門
爆発安全研究グループ
岡田賢

省エネルギー研究部門
エネルギー貯蔵システムグループ
齋藤喜康

20L密閉容器加熱試験

試験系

密閉容器：SUS304製耐圧容器
- 耐圧：6 Mpa
- 内容積：19.35 L [実効17.5L]
- 火薬量50gの爆発に耐える構造

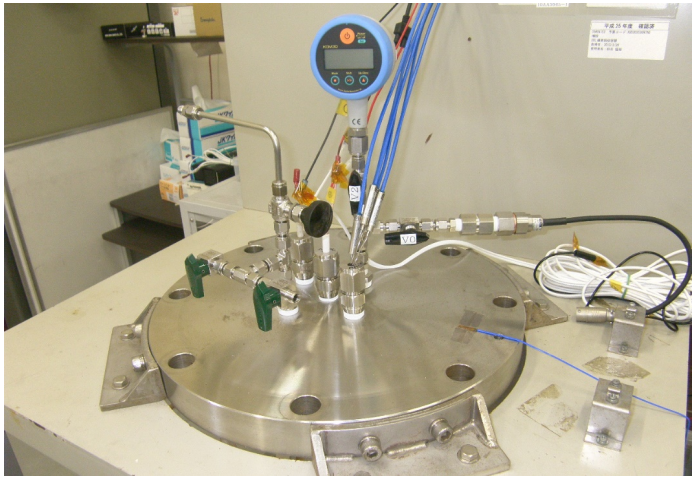
加熱装置：プレート型ヒータ
- 容量：500W
- 最高温度：常用400℃
- 外装板材質：SUS

試験雰囲気：Ar雰囲気（@1気圧）

測定項目：[温度]
- 電池筐体表面（両側面＆底面の3点）
- 安全弁直上空間（弁上15mm）
- 容器内空間
  （上部ﾌﾗﾝｼﾞ下面から-100,-200mmの2点）
- 上部ﾌﾗﾝｼﾞ上面
- 容器外表面
  （上部ﾌﾗﾝｼﾞ下面から-100,-200mmの2点）
- 圧力ｾﾝｻ表面

[電圧] OCV

[圧力] 密閉容器内部
（センサ：TEAC製TP-BR 10MP）



密閉容器加熱試験の実施内容

試料電池

角型リチウムイオン電池（試作品）

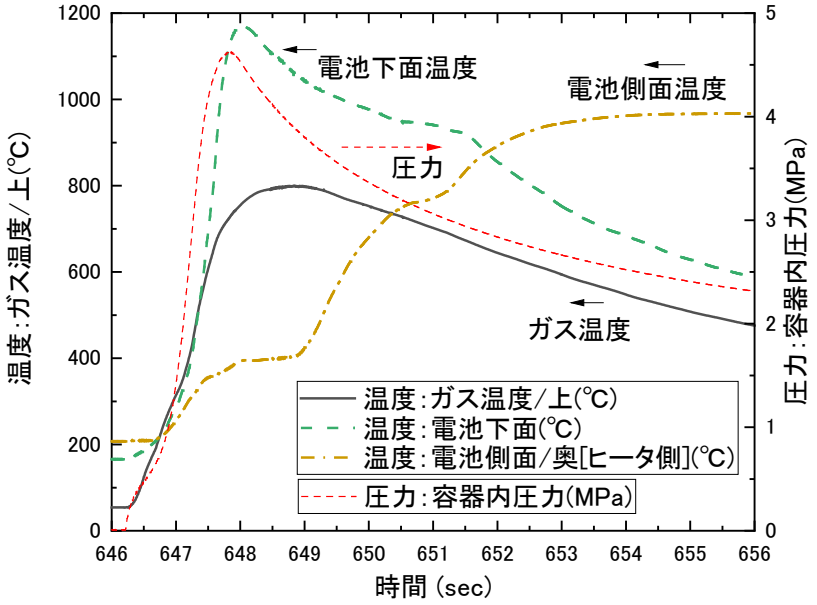
容量：70 Ah
平均電圧：3.7 V
重量：1 kg
エネルギー密度；259 Wh kg^{-1}
SOC: 95%（#1, #2）, 0%（#3）

試験内容

- 試料電池の長側面の一方にプレート型ヒータを貼り付け、ベークライト板で挟み、更に外側をSUS板で挟んで拘束。
- 試験容器の中に吊るして密閉し、内部をアルゴンガスで置換（1 atm）。
- ヒータを通電して熱暴走するまで試料電池を加熱。
- 容器の内圧の変化から、熱暴走により発生したガス量を推算。
- 実験後、ガス採取容器を使用して試験容器内のガスを回収し、ガスクロマトグラフィーで評価。

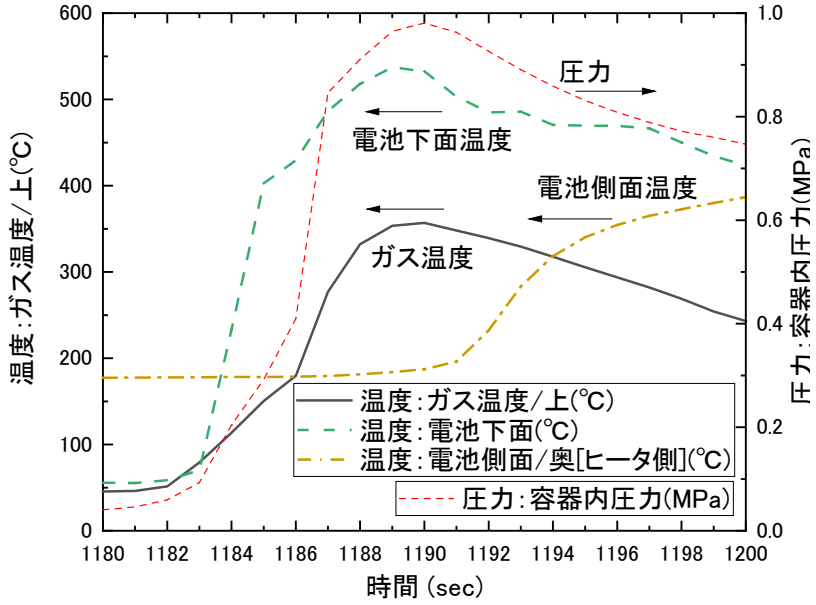
密閉容器加熱試験の実験結果

SOC 95% (#1)



縦軸: 温度 0 ～ 1200℃
　　圧力 0 ～ 5 MPa
横軸: 10 s

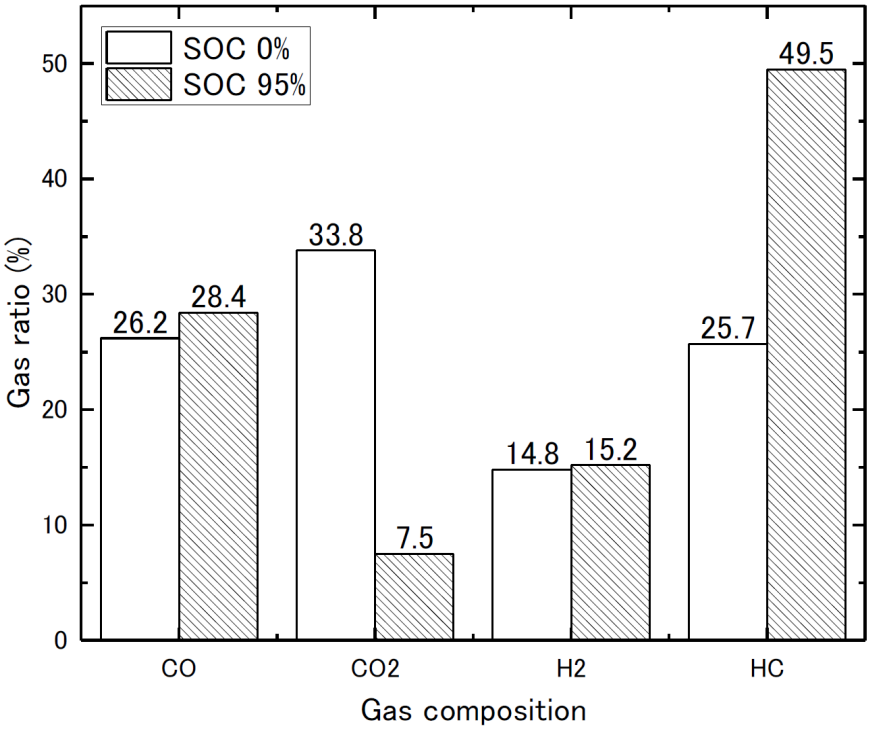
SOC 0% (#3)



縦軸: 温度 0 ～ 600℃
　　圧力 0 ～ 1 MPa
横軸: 20 s

密閉容器加熱試験の実験結果の比較

実験番号	#1	#2	#3
SOC（%）	95	95	0
暴走開始時間（s）	646.2	683.6	1180.6
最高ガス温度（℃）	838	881	544
電池表面の最高温度（℃）	1169（下面）	621（側面）	607（側面）
最大圧力（MPa）	4.6	5.4	0.98
発生ガス（mol）（L）	6.3 141	6.9 152	3.2 72



SOC 95%のセルは温度上昇が著しく、セルの筐体（アルミニウム）の融解が確認された。
SOC 95%では0%の約2倍のガスが発生した。

４．２　高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製

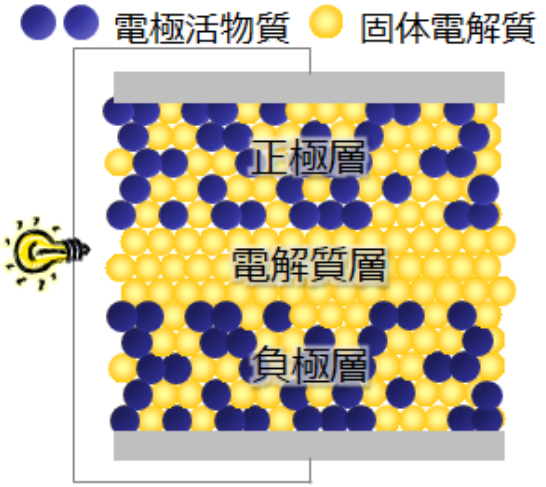
電池技術研究部門　蓄電デバイス研究グループ

○乙山 美紗恵・倉谷 健太郎・小林 弘典

Misae Otoyama, *Ceramics International*,
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.255

謝辞
本研究はJSPS科研費JP20K22558の助成を受けたものです。

硫化物固体電解質の耐湿性向上に向けた取り組み



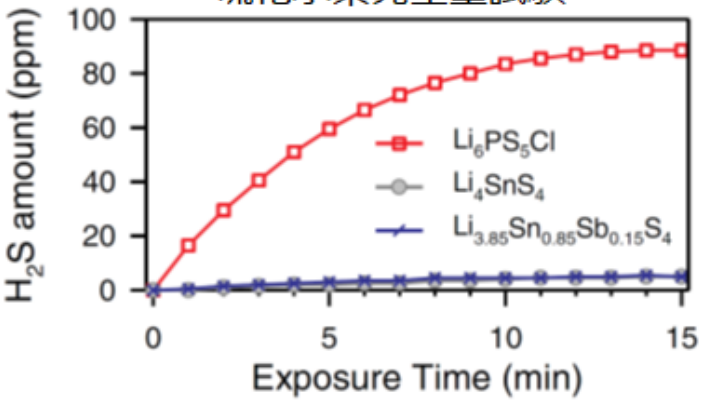
硫化物固体電解質

☺ 室温で加圧成形可能
☺ 有機電解液に匹敵する高いイオン伝導度
☹ **大気にさらすと硫化水素が発生**

電解質の大気中の水分に対する安定性はHard and Soft Acids and Bases (HSAB則)に従う [1]
→ **SnやSbを用いた電解質は耐湿性が高い**

組成	室温イオン伝導度 (S cm^{-1})	耐湿性
LGPS系材料 [2,3]	10^{-2}オーダー	低い
アルジロダイト型結晶 [4]	10^{-3}オーダー	低い
Li_3PS_4系材料 [5]	10^{-4}オーダー	中
Li_4SnS_4系材料 [1,6-9]	10^{-5}~10^{-4}オーダー	高い

硫化水素発生量試験 [8]



高耐湿性と高イオン伝導度を両立した硫化物固体電解質の開発が必要

[1] G. Sahu *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7** (2014) 1053.
[2] N. Kamaya *et al.*, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 682.
[3] Y. Kato *et al.*, *Nat. Energy*, **1** (2016) 16030.
[4] S. Boulineau *et al.*, *Solid State Ionics*, **221** (2012) 1.
[5] A. Hayashi *et al.*, *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 111.
[6] T. Kaib *et al.*, *Chem. Mater.*, **24** (2012) 2211.
[7] K. Kanazawa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 9925.
[8] H. Kwak *et al.*, *J. Power Sources*, **446** (2020) 227338.
[9] K. H. Park *et al.*, *Adv. Mater.*, **28** (2016) 1874.

$xLi_4SnS_4\cdot(1-x)Li_3PS_4$電解質

Li_3PS_4にLi_4SnS_4を混合

期待される効果①

Li_4SnS_4の耐湿性が高いことから、**Li_3PS_4よりもH_2S発生量を低減できる**

期待される効果②

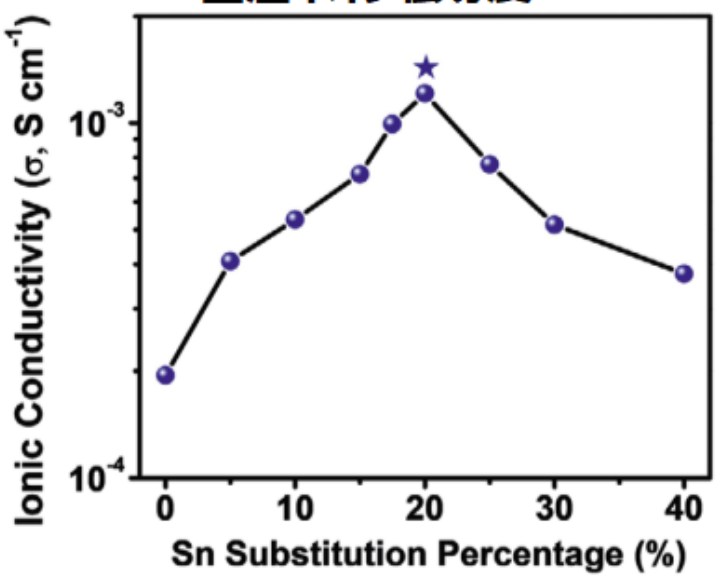
Li_3PS_4からみて、Li含有量が増えるので(組成式：$Li_{3+x}P_{1-x}Sn_xS_4$ (x = 0~1))、**Li_3PS_4よりも伝導度が向上する**

$Li_{3.2}P_{0.8}Sn_{0.2}S_4$ガラスセラミックスは室温で$1.21\times10^{-3}$ S cm^{-1}のイオン伝導度を示す [10]

- $Li_{3+x}P_{1-x}Sn_xS_4$ガラスについては詳しく調べられていない
- イオン伝導度・H_2S発生量と構造との相関について調べることが重要

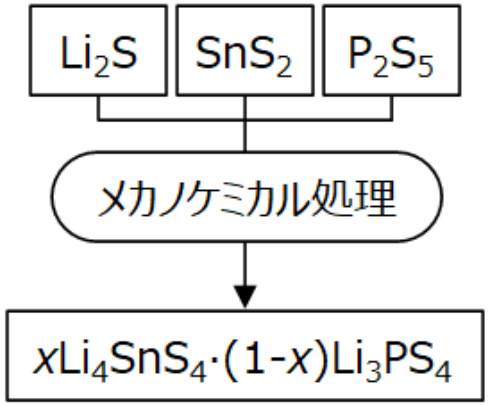
$xLi_4SnS_4\cdot(1-x)Li_3PS_4$ガラスおよびガラスセラミックスのイオン伝導度・$H_2S$発生量と構造との相関について評価

$Li_{3+x}P_{1-x}Sn_xS_4$ガラスセラミックスの室温イオン伝導度 [10]



[10] F. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.*, **33** (2021) 2006577.

電解質の作製方法・評価方法



メカノケミカル処理条件

- 回転数：510 rpm
- 回転時間：10~120 h (Li_2Sがなくなるまで)
- バッチ量：0.5 g or 1 g
- ZrO_2ポット(45 mL), ZrO_2ボール(4 mmΦ, 90g)

電解質の熱処理条件

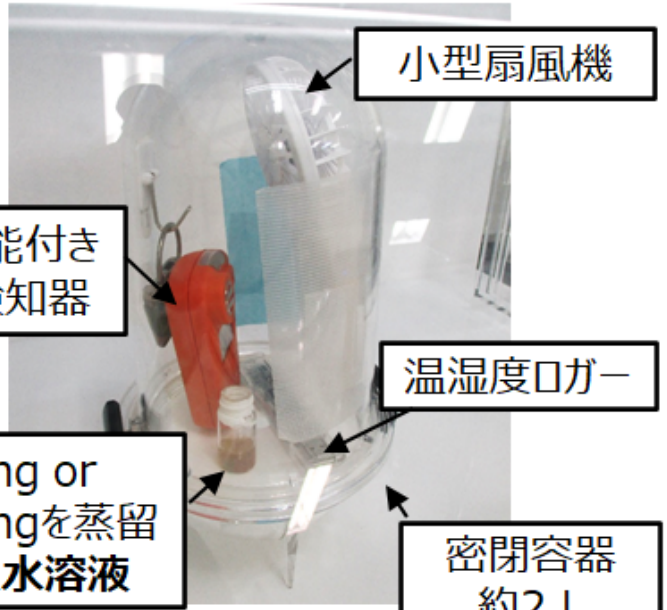
- 熱処理温度：230~280°C, 390°C
- 保持時間：2時間

特性評価

- XRD測定
- 放射光XRD測定 (SPring-8, BL19B2)
- ラマン分光分析
- PDF解析
- DSC測定
- 交流インピーダンス測定
- 硫化水素発生量評価

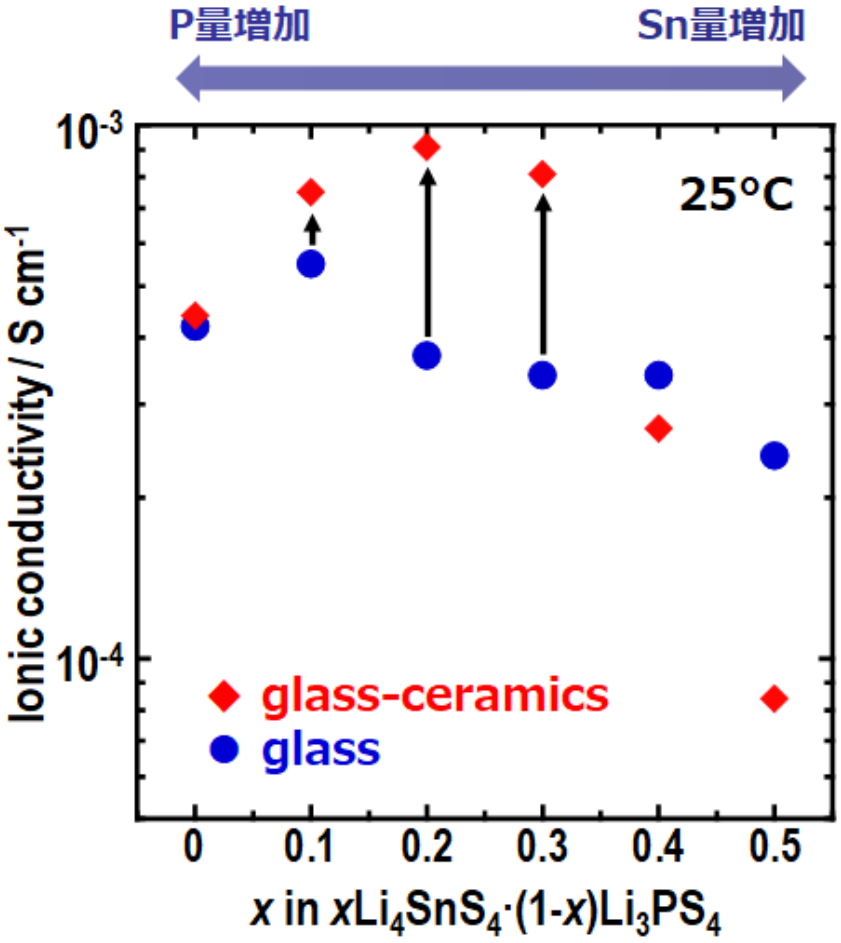
硫化水素発生量評価

湿度：50%RH
温度：室温（25°C）
測定時間：1時間



- **電解質粉末**50 mg or
- 電解質粉末20 mgを蒸留水2mLに溶かした**水溶液**

$xLi_4SnS_4\cdot(1-x)Li_3PS_4$ガラスとガラスセラミックスのイオン伝導度

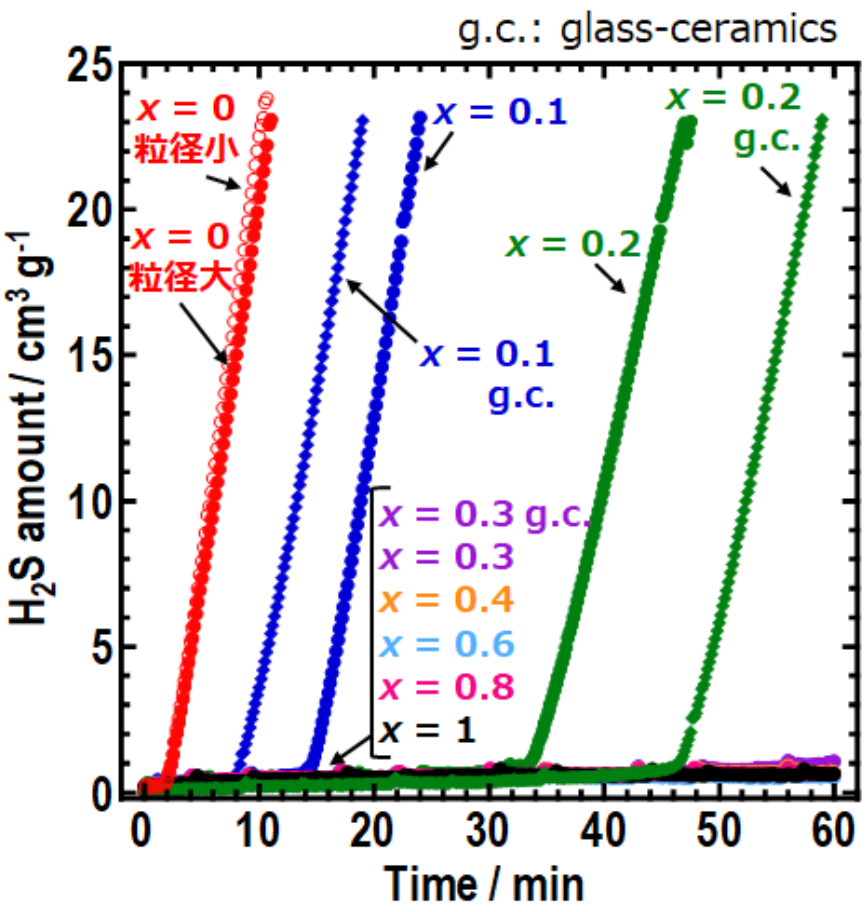


360 MPaで5分間コールドプレスしたペレットを熱処理して作製

ガラスセラミックス		
	熱処理温度	25°C (S cm^{-1})
$x = 0$	250°C	4.4×10^{-4}
$x = 0.1$	230°C	7.5×10^{-4}
$x = 0.2$	250°C	9.1×10^{-4}
$x = 0.3$	270°C	8.1×10^{-4}
$x = 0.4$	280°C	2.7×10^{-4}
$x = 0.5$	250°C	8.4×10^{-5}

x = 0.1~0.3はガラスセラミックスにすることで伝導度増加

$xLi_4SnS_4\cdot(1-x)Li_3PS_4$水溶液の$H_2S$発生量試験



電解質粉末20 mgに蒸留水2 mLを入れ完全に溶解させたのち、50%RHに調湿した容器内に密閉してH_2S発生量を測定
→ 粒径に大きく依存しない結果が得られた

pH試験紙による水溶液のpH評価

	試験前	試験後	
$x = 0$	pH 11	pH 9	H_2Sが水に溶けたことを示唆
$x = 0.3$ g.c.	pH 11	pH 11	試験前後で変化なし

Snの量が増えるにつれて検出限界に到達するまでの時間が長くなり、$x = 0.3$以上ではH_2Sがほとんど発生しなかった。(ガラスセラミックスも同じ傾向)
→ Snの量が多いほど耐湿性が高い

４．３　電気化学インピーダンス等価回路の高度化

電池技術研究部門
蓄電デバイス研究グループ
○城間　純

Z. Siroma et al.,

Electrochemistry 83 (2015) 425

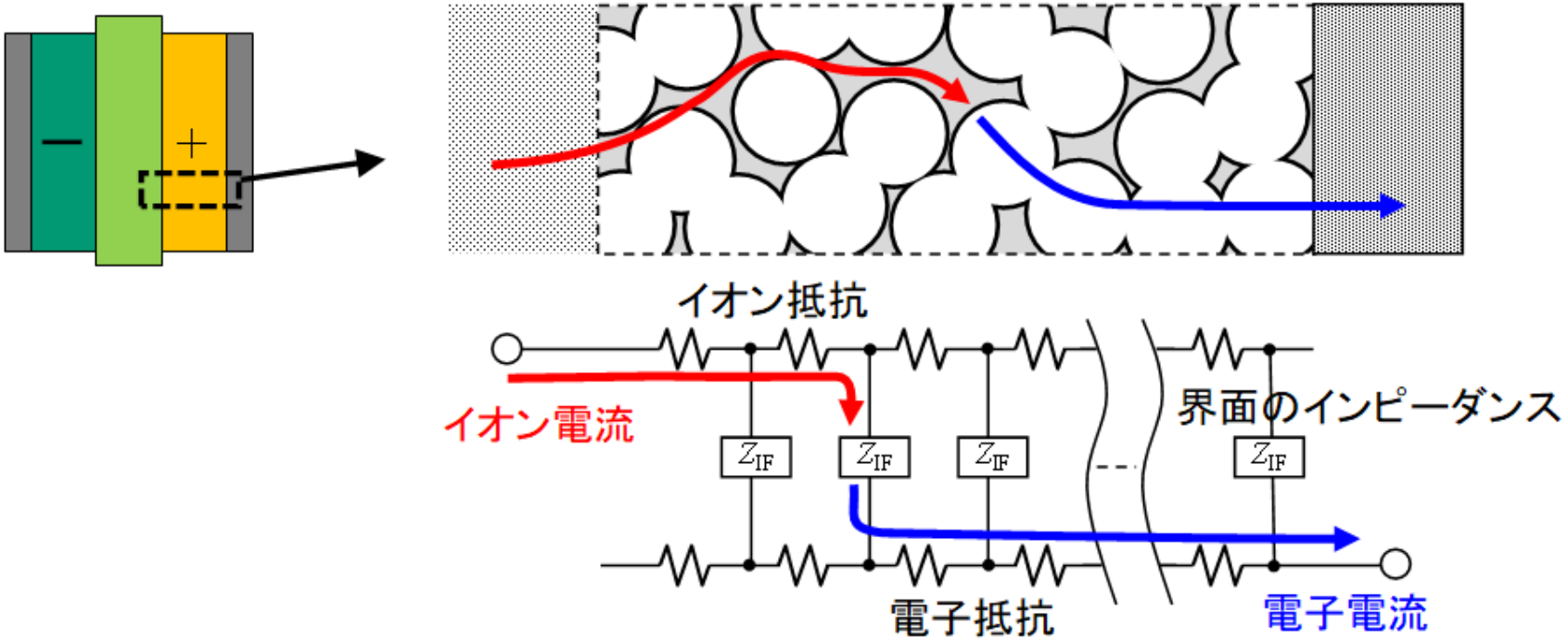
J. Electroanal. Chem. 878 (2020) 114622.

J. Power Sources 316 (2016)

謝辞
本研究の一部はLIBTEC（技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）の御協力を受けたものです。

電気化学インピーダンス等価回路の高度化

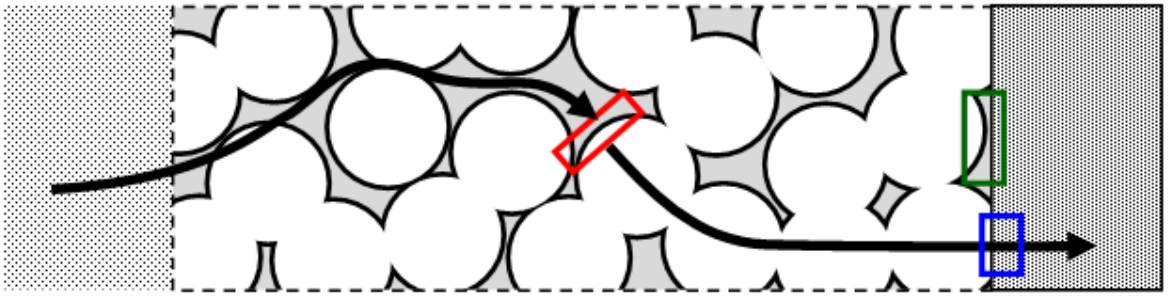
～ 厚さのある電極を正確に表現する「伝送線モデル」～



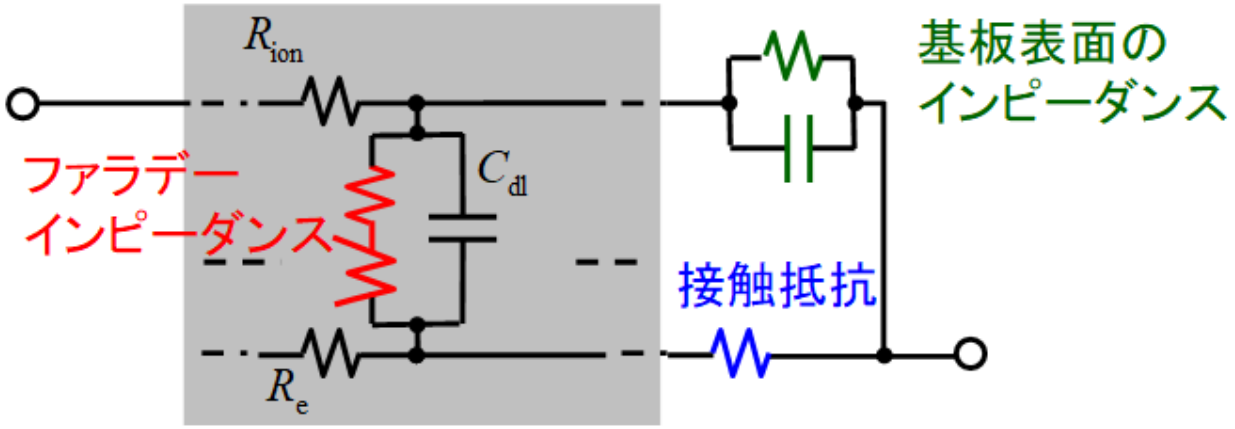
ハシゴ状回路の各微小素子の値が位置によらず一定の場合
解析解があり、「伝送線モデル」等価回路として知られている

種々の状況に応じた伝送線モデル等価回路の高度化

①電気化学反応・接触抵抗の反映



電解液バルク　　多孔質電極　　基板

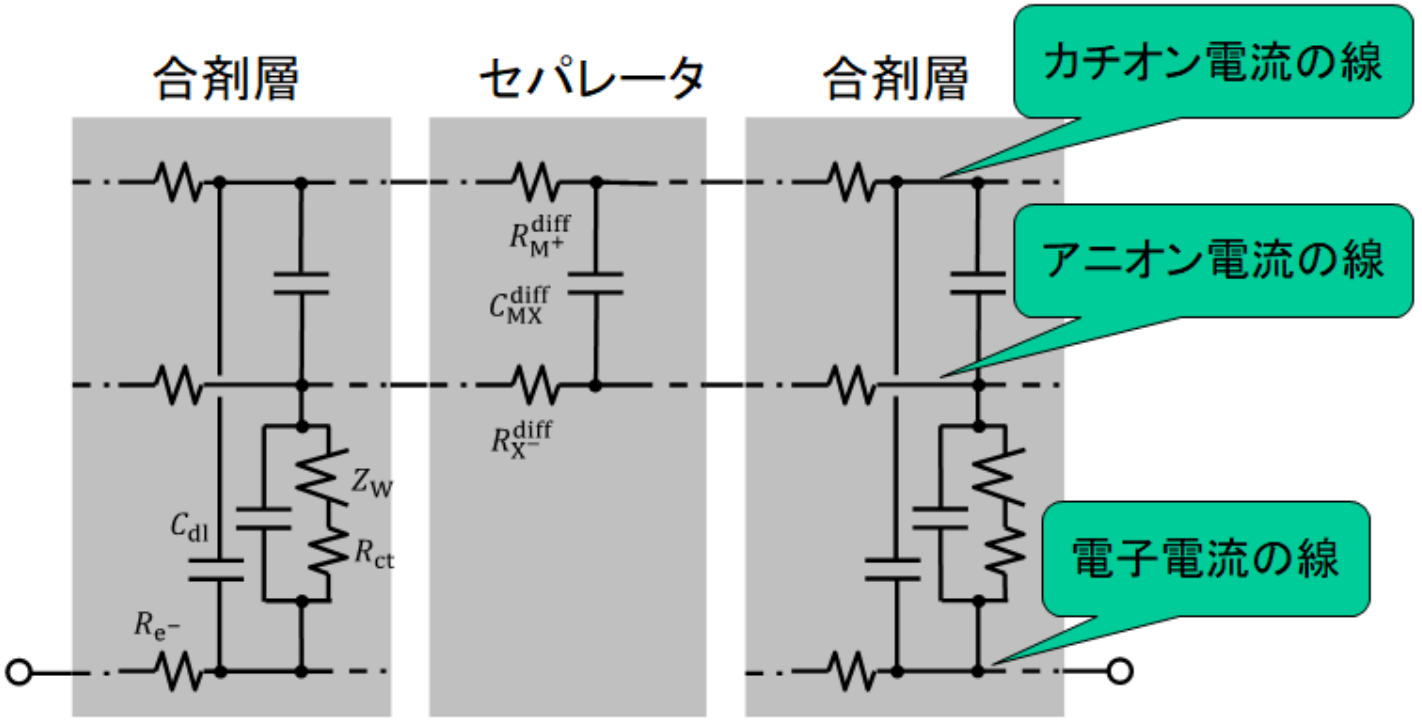


Z. Siroma et al., Electrochemistry 83 (2015) 425.

種々の状況に応じた伝送線モデル等価回路の高度化

②イオンの輸率の反映

カチオン電流とアニオン電流も区別した伝送線モデル



アニオン電流とカチオン電流を独立にモデル化することで
輸率の影響を計算することが可能になる

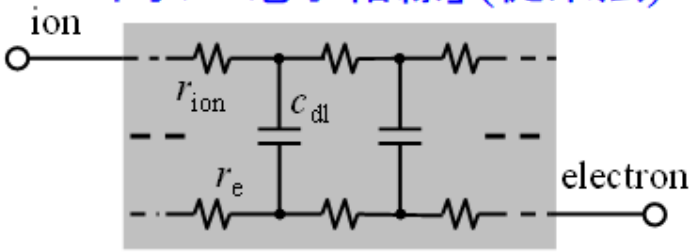
Z. Siroma et al., J. Electroanal. Chem. 878 (2020) 114622.

「伝送線モデル」の通常とは異なる使用法

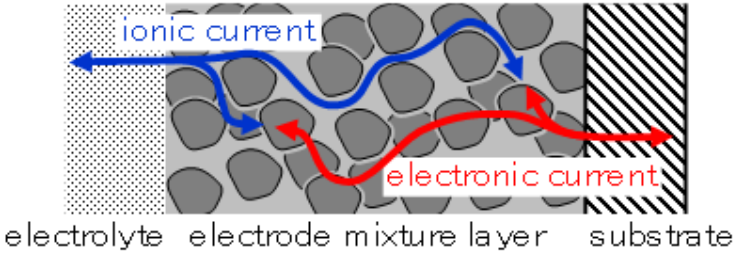
電極合剤層内の有効イオン伝導度・有効電子伝導度の測定

伝送線モデルを適用するにあたり、2種類の結線様式を使い分ける

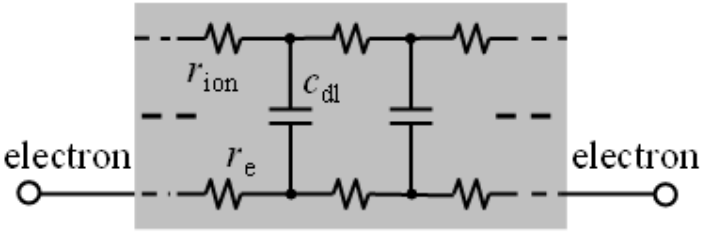
「イオン-電子結線」(従来法)



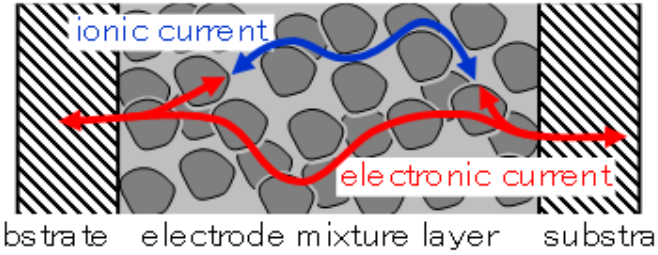
3極式セル(または対称セル)での測定に対応



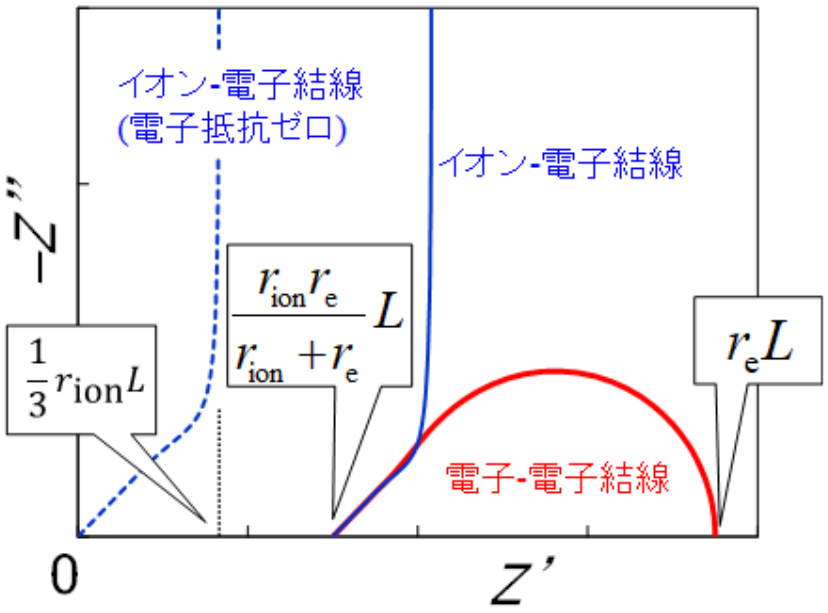
「電子-電子結線」(新規提案法)



合剤層の両面に集電体をつけた測定に対応



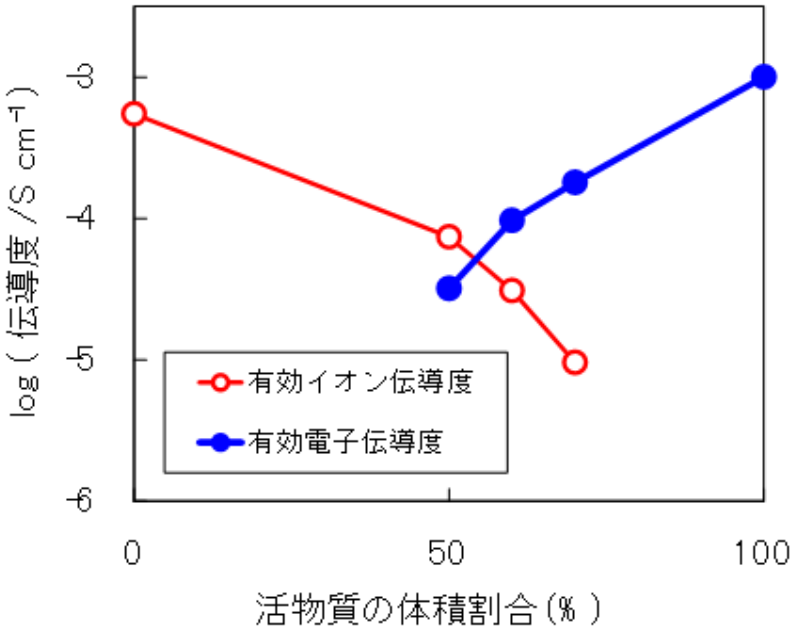
理論上のインピーダンス挙動



・電子抵抗がゼロなら「イオン-電子結線」の45°領域の「幅」からイオン伝導度が求まる

・電子抵抗があると「イオン-電子結線」からは求めにくいが、「電子-電子結線」の高周波極限・低周波極限からイオン伝導度と電子伝導度が同時に求まる

「電子-電子結線」による解析例



Li_2S-P_2S_5 固体電解質とNCM活物質から成る電極合剤層を2枚のSUS板に挟んで測定。

Z. Siroma et al., J. Power Sources 316 (2016) 215.

講演内容

1. 電動車両を取り巻く最近の状況
2. 車載用LIBを取り巻く最近の状況
3. 硫化物系全固体LIBの現状と課題
4. 産業技術総合研究所での取り組み
5. まとめ

5. まとめ
「講演内容のまとめ」

- 車載用蓄電池は、エネルギー密度に対する要求が高いためリチウムイオン二次電池（LIB）の優位性が高い。電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車の車種の違いにより電池の役割のみならず、電池の運用方法も異なることに留意すべきである。今後のEVでは第三世代の車載用LIBが採用されてくるが、LIBのエネルギー密度の限界に近づいてきていると思われる。

- 車載用のポストLIBとしては全固体LIBが最有力候補である。体積エネルギー密度の大幅向上の可能性が期待できることから、車載用として適している。硫化物系全固体LIBの普及へ向けた課題としては、自動車のユーザーにいかに全固体LIBを搭載することでの付加価値を感じてもらえるかが重要。技術的課題としては、エネルギー密度の向上、加圧フリーセル構造の実現及び安全性の確保があげられる。普及のためにはコスト低減が極めて重要な課題となる。

- 産業技術総合研究所では、電池の安全性向上や解析技術の高度化に向けた種々の取り組みをしている。安全科学研究部門／省エネルギー研究部門の「大容量リチウムイオン電池の熱暴走時のガス発生量評価」、電池技術研究部門の「高耐湿性と高イオン伝導度の両立に向けた硫化物固体電解質の作製」並びに「電気化学インピーダンス等価回路の高度化」について紹介した。