

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

蓄電池システム（Vol.8）

－全固体リチウムイオン電池の製造コスト計算と研究課題－

令和 2 年 3 月

Secondary Battery System (Vol.8):

Cost Evaluation and Technological Challenges of an All-solid-state Lithium-ion Battery

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY-2019-PP-12

概要

リチウムイオン電池 (LIB) は、電気自動車等の移動体用電源や太陽光発電・風力発電等の再生可能エネルギーを安定に供給するための定置型蓄電システムにも利用されており、持続可能な低炭素社会の実現に関わる重要な技術要素の 1 つである。しかし、LIB には可燃性の有機電解液が含まれているため液漏れや内部短絡・過充電した場合に発火・爆発を生じることが懸念される。近年、LIB の高エネルギー密度化とともに安全性に対する要求が高まるなか、有機電解液の代わりに無機固体電解質を用いる試みが注目されている。本提案書では、電解質に硫化物系固体電解質を用いた全固体 LIB に焦点を当て、ラミネート型セルを設計して製造コストを計算した。その結果、全固体 LIB の現状モデルの製造コストは 61~356 円/Wh であり、従来 LIB (14 円/Wh) の約 4~25 倍高い値であった。全固体 LIB の製造コストが高くなる主因としては、(1) 固体電解質の価格が高いこと、(2) 固体電解質の使用量が多いこと、(3) 硫化物系固体電解質を用いることにより生じる製造プロセスコストが高いことが挙げられる。製造コストと電池性能の要求水準を満たす全固体 LIB とするには、所望の物性 (良好なリチウムイオン伝導性、化学的・電気化学的安定性、低压プレスで良好な界面を形成し得る柔軟性など) を有し、かつ、安価に提供し得る製造プロセスとなる固体電解質材料を検討することが重要である。

Summary

The lithium-ion battery (LIB) is used in stationary power storage systems to stably supply renewable energy such as solar power and wind power, and in mobile power sources such as electric vehicles, and is an important technical element in achieving a sustainable low carbon society. However, because LIB contains a flammable organic electrolyte, there is a concern that leakage or an internal short-circuit or overcharging may cause ignition or explosion. In recent years, as the energy density of LIBs has increased and the demand for safety has increased, attempts to use inorganic solid electrolytes instead of organic electrolytes have gained attention. In this proposal a laminated cell was designed and the manufacturing cost was calculated with a focus on an all-solid-state LIB using a sulfide-based solid electrolyte as the electrolyte. As a result, the manufacturing cost of the current model of an all-solid-state LIB is 61 to 356 JPY/Wh, which is about 4 to 25 times higher than the conventional LIB (14 JPY/Wh). The main reasons for the high manufacturing cost of all-solid-state LIBs are (1) the high price of the solid electrolyte, (2) the large amount of solid electrolyte used, and (3) the high cost of the manufacturing process necessitated by using a sulfide-based solid electrolyte. To achieve an all-solid LIB that meets the required levels of manufacturing cost and battery performance, it is important to produce a solid electrolyte material having the desired physical properties (good lithium ion conductivity, chemical and electrochemical stability, flexibility to form a good interface with low pressure pressing) and having a manufacturing process that can operate at a low cost.

目次

概要

1. 緒言.....	1
2. リチウムイオン電池.....	1
2.1 LIB の構成.....	1
2.2 電解質に必要な物性.....	1
3. 電解質材料の種類と研究動向.....	2
3.1 液系電解質.....	2
3.2 固体電解質.....	2
4. 全固体 LIB.....	5
4.1 全固体 LIB の構成.....	5
4.2 無機固体電解質の利点.....	5
5. 全固体 LIB の製造コストの計算.....	6
5.1 評価用電池の仕様設計.....	6
5.2 評価用電池の各モデルの設計.....	7
5.3 評価用電池の製造プロセス設計.....	8
5.4 製造コスト計算結果.....	9
6. 全固体 LIB の技術課題.....	13
6.1 製造コスト低減に係る課題.....	13
6.2 無機固体電解質の課題.....	15
7. まとめ.....	16
7.1 製造コスト計算結果について.....	16
7.2 低コスト化に向けて.....	17
8. 今後の課題.....	18
参考文献.....	18

1. 緒言

リチウムイオン電池 (LIB) は、ニッケル水素電池や鉛蓄電池、レドックスフロー電池、ナトリウム硫黄電池などの他の実用二次電池と比べて単位体積または単位質量当たりのエネルギー密度が高く、小型・軽量化することが可能である。また、自己放電が少なく、サイクル寿命も比較的長い。このような特徴から、スマートフォン、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル機器用電源の他、様々な用途に適用されている。また、LIB は、電気自動車 (EV) 等の移動体用電源や太陽光発電・風力発電等の再生可能エネルギーを安定に供給するための定置型蓄電システムにも利用されており、低炭素社会の実現に関わる重要な技術要素の1つである。しかし、LIB には可燃性の有機電解液が含まれているため液漏れや内部短絡・過充電した場合に発火・爆発を生じることが懸念される。近年、LIB の高エネルギー密度化とともに安全性に対する要求が高まる中、有機電解液の代わりに無機固体電解質を用いる試みが注目されている。本提案書では、電解質に硫化物系固体電解質を用いた LIB について、ラミネート型セルを設計して製造コストを計算し、低コスト化に係る技術課題を明らかにすることを目的とする。

2. リチウムイオン電池

2.1 LIB の構成

LIB は、正極・負極の活物質にリチウムイオンを挿入または脱離することができるホスト構造を有する材料を用い、これらの電極間でリチウムイオンをやり取りすることで充放電が行われる二次電池である。LIB は、主に、正極、負極、正極－負極間を仕切るセパレータ、および、各電極とセパレータの空隙を満たす電解質で構成される。電解質は、電極間でのリチウムイオンのやり取りを可能にするものであり、主に有機電解液とリチウム塩で構成された液系電解質が用いられている。一般的な液系電解質は、環状炭酸エステルのエチレンカーボネート (EC) やプロピレンカーボネート (PC) と、鎖状炭酸エステルであるジメチルカーボネート (DMC) やエチルメチルカーボネート (EMC) とを混合した有機溶媒に、 LiPF_6 などのリチウム塩を 1M 程度溶解させた有機電解液をベースとしており、用途等に応じてさらに添加剤が加えられている。本提案書では、このような液系電解質を用いたリチウムイオン電池を従来 LIB と記す。

2.2 電解質に必要な物性

LIB の電解質に必要な物性としては、①リチウムイオン伝導率が高いこと、②使用可能な温度領域が広いこと、③安全性（難燃性、非毒性）が高いこと、④電位窓が広いこと（正極／負極で酸化／還元されにくいこと）、⑤化学的に安定であること、⑥安価であることなどが挙げられる[1]。

リチウムイオン伝導率については、リチウムイオンの輸率がその指標として利用されている[1]。電解質中において、イオン（カチオンおよび／またはアニオン）がキャリアとなって電荷を運ぶことで電流が流れる。ここで、あるイオンによって運ばれる電流の割合をそのイオンの輸率 t という ($0 < t < 1$)。上述したように、LIB は正極－負極間でリチウムイオンを受渡すことにより電池反応を生じさせるため、リチウムイオンのみがキャリアとなることが望ましい。しかし、従来 LIB では電池反応に関与しないカウンターアニオンもキャリアとして泳動してしまう。このことや有機電解液中で溶媒和されたリチウムイオンのイオン半径が大きいことも影響して、従来 LIB のリチウムイオンの輸率 t は 0.5 以下である[1,2]。

また、LIB の使用環境温度は用途によって異なるが、 -30°C ～ 60°C で作動し得ることが望ましいとされる[1]。しかし、従来 LIB の液系電解質は、高温域では有機電解液の揮発や劣化が生じや

すく、低温域ではリチウムイオン伝導率が低下する傾向にあるため、高温・低温域では電池性能が低下する。このことから、例えば Co 系正極、炭素系負極を用いた従来 LIB の場合、充電時における標準温度域は 10～45℃とされる[3]。さらに、有機電解液は可燃性であるため、液漏れだけでなく、内部短絡や過充電した場合には発火や爆発が生じることも懸念されている[4]。加えて、有機電解液は電池電圧が 4.2V 以上になると分解してしまうため[5]、高エネルギー密度の電池設計において電極材料の選択に制限がかかる。

このように、従来 LIB には使用される液系電解質に起因した課題があるが、さらなる高性能化に向けて開発が進められている。近年、LIB の高エネルギー密度化とともに安全性に対する要求が高まるなか、電解質の面からアプローチする試みに注目が集まっている。

3. 電解質材料の種類と研究動向

電解質は、その形態面から液系電解質と固体電解質に大別される。

3.1 液系電解質

液系電解質については、主に、カーボネート系、エーテル系、ニトリル系、ジニトリル系、スルホン系などの溶媒に 1M 程度のリチウム塩を溶解させた有機電解液系と、常温熔融塩とも呼ばれる不揮発性のイオン液体系が検討されている。特に安全性の向上を目的として、不燃性電解質溶媒やより安定なりチウム塩の探索、水系電解質の開発、新規添加剤の適用などの研究がなされている[6]。近年、種々の溶媒に従来よりも多量のリチウム塩を溶解させた電解液（高濃度電解液）が開発され、水溶媒やリン酸トリメチル溶媒を用いた高濃度電解液が発火リスクを低減させ得ることが報告されている[7,8]。

3.2 固体電解質

固体電解質は、その構成成分の面から有機ポリマー系と無機固体系に大別される。

(1) 有機ポリマー系

有機ポリマー系には、有機ポリマーと電解質塩のみからなる純正固体高分子電解質 (PPE) と、PPE に可塑剤として有機溶媒を加えた高分子ゲル電解質 (GPE) がある。有機ポリマーとしては、主に、ポリエチレンオキシド (PEO) 系、フッ化ビニリデン (VDF) と六フッ化プロピレン (HFP) のコポリマー (P(VDF-HFP)) 系、ポリメチルメタクリル酸 (PMMA) やポリアクリロニトリル (PAN) のアクリル系などが挙げられる。GPE は、PPE のリチウムイオン伝導率を向上される方策として開発されてきた経緯があり、PEO 系や P(VDF-HFP) 系の有機ポリマーを用いた GPE は、実用 LIB に採用されている[9]。このような有機ポリマー系固体電解質を用いた LIB は液漏れが生じにくくなるが、有機材料で構成されるため、依然として発火のリスクは存在する。

(2) 無機固体系

① 材料の種類

無機固体系については、種々の材料が検討されている。具体的には、酸化物系、硫化物系、水素化物系、ハロゲン化物系、ホウ酸塩・リン酸塩系などが挙げられ、特に酸化物系と硫化物系が盛んに検討されている。表 1 にいくつかの無機固体電解質を例示する。

酸化物系は、化学的および電気化学的安定性は優れており、Perovskite 型、NASICON 型、LISICON 型、Garnet 型の結晶性材料やガラスセラミックス材料を中心に検討されている。室温でのリチウムイオン伝導率は $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であり、従来 LIB の液系電解質 ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) と比べて低い。

硫化物系は、酸化物系よりもリチウムイオン伝導率 ($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) が高い傾向にあり、Thio-LISICON 型、LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) 型、Argyrodite 型、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 型の結晶性材料、また、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系のガラスセラミックス材料やガラス材料などが検討されている。硫化物系は材料自体が柔らかく可塑性を有するので、室温での高圧プレスによって良好な固体-固体界面を形成しやすく、粒界抵抗^{a)}を抑制することが可能である。

表 1 無機固体電解質の例

種類		組成	リチウムイオン伝導率 [S/cm]@25°C	分類	引用 文献
酸化物系	Perovskite 型	$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$	1.4×10^{-3}	結晶	10
	NISICON 型	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	7.0×10^{-4}	結晶	11
	LISICON 型	$\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$	4.0×10^{-5}	結晶	12
	Garnet 型	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	3.0×10^{-4}	結晶	13
		$\text{Li}_{6.2}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	1.6×10^{-3}	結晶	14
		$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$	1.3×10^{-3}	ガラスセラミック	15, 16
酸窒化物系	LiPON	$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$	3.3×10^{-6}	アモルファス	17
硫化物系	Thio-LISICON 型	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	2.2×10^{-3}	結晶	18
	LGPS 型	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	1.2×10^{-2}	結晶	19
		$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$	2.5×10^{-2}	結晶	20
	Argyrodite 型	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	1.3×10^{-3}	結晶	21
	$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系	$\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$	1.3×10^{-3}	ガラスセラミック	22
		$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	1.7×10^{-2}	ガラスセラミック	23
		$75\text{Li}_2\text{S-}25\text{P}_2\text{S}_5$	5.0×10^{-4}	ガラス	24
		$70\text{Li}_2\text{S-}30\text{P}_2\text{S}_5$	1.6×10^{-4}	ガラス	25
		$30\text{Li}_2\text{S-}26\text{B}_2\text{S}_3\text{-}44\text{LiI}$	1.7×10^{-3}	ガラス	26
		$50\text{Li}_2\text{S-}17\text{P}_2\text{S}_5\text{-}33\text{LiBH}_4$	1.6×10^{-3}	ガラス	27
		$63\text{Li}_2\text{S-}36\text{SiS}_2\text{-}1\text{Li}_3\text{PO}_4$	1.5×10^{-3}	ガラス	28
水素化物系		$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	2.0×10^{-5}	結晶	29
		$\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	4.0×10^{-3}		30
その他	ハロゲン化物系	LiI 、spinel Li_2ZnI_4 、 anti-perovskite Li_3OCl	$10^{-8} \sim 10^{-5}$		4
		$\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	1.9×10^{-3}		31
	ホウ酸塩・リン酸塩系	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	$10^{-7} \sim 10^{-6}$		4

^{a)} 多結晶体において 2 つ以上の小さな結晶の間に存在する界面での電気抵抗のこと。

② 研究動向

無機固体電解質を用いた LIB (全固体 LIB) は、固体電解質のイオン伝導率が低いことや電解質—電極間などの固体—固体界面の抵抗が高いことなどにより内部抵抗が高くなる。内部抵抗を低減させるにはイオン輸送距離を減じることが一案とされ、スパッタや蒸着を用いて電極等を薄く形成した電池形態 (薄膜電池) が検討されてきた[32]。1983 年に $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ を固体電解質として用いた薄膜電池が初めて報告[33]されて以降、主に LiPON ($\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.22}$) などの酸窒化物系や酸化物系の固体電解質を用いた検討が報告されてきた[32]。近年では実用化が進められており、無線センサや体内医療機器などに搭載する小型電源用途、また、IoT センサ用電源としても期待されている[32]。しかし、この形態の電池は電極も薄いため従来 LIB よりもかなり容量が小さい。従来 LIB 並の容量を得るには電極を厚くした電池形態 (バルク型電池) とする必要がある。

バルク型の全固体 LIB をうまく作動させるために様々な検討がなされており、特に、(i)室温でのイオン伝導率が高い材料の探索と、(ii)固体電解質—電極間や固体電解質—固体電解質間での界面抵抗の低減に係る研究が盛んに行われている。

上記(i)の材料探索については、上述したように種々の材料が検討されている。近年、室温において液系電解質並またはそれ以上に高いリチウムイオン伝導率を示す硫化物系固体電解質が報告され[19,20,23] (表 1 参照)、また、 Li_2S - P_2S_5 系固体電解質について酸素を置換させたりヨウ素を添加させたりすることによってイオン伝導率を低下させることなく大気安定性を向上させることができることも報告され[34]、硫化物系材料に注目が集まっている。

上記(ii)の界面抵抗の低減については、固体電解質—電極間の接触面積を増やしてイオン伝導パスを増大させることが一案とされ、例えば電極活物質粒子の表面上に固体電解質をコーティングするなどのようにして、固体電解質と電極活物質を複合化することが検討されている[2]。また、硫化物系固体電解質については加圧焼結させることが可能であり、加圧による緻密化も検討されている[2]。さらに、近年、 Li_3PS_4 などの硫化物系固体電解質と LiCoO_2 などの正極活物質の界面で抵抗が高くなる要因の解析が進められ、この界面にイオン輸送を阻害する高抵抗界面相が生じることにより界面抵抗が増大することが報告された[35,36]。加えて、正極活物質の表面に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ や LiNbO_3 などの酸化物を緩衝層として導入することで出力密度が従来 LIB を超えるレベルまで向上することも報告された[35,37]。

このような進展により、バルク型の全固体 LIB については硫化物系固体電解質を用いて実用化に向けた検討がますます活発になっている[38,39,40]。

③ 各国の政策動向

全固体 LIB は国家プロジェクト等によっても研究が推進されている。

(i) 海外

米国では、エネルギー省 (DOE) のエネルギー先端研究計画局 (ARPA-E) が全固体 LIB を対象とした研究開発プロジェクト「IONICS」を2016年に開始している[41]。DOE の自動車技術局 (VTO) が所管する車載用電池の技術開発プロジェクトにおいても全固体 LIB の研究開発テーマが多数あり、2019 年 8 月に、43 のプロジェクトを対象に総額 5900 万ドル、このうち固体電池関連のプロジェクト (1A 固体電池材料開発、1B 固体電池診断ツール開発、1C 固体電池モデリング開発) には計 1500 万ドルの資金を投じて研究開発を加速させることを公表している[42]。

また、韓国では、韓国エネルギー技術評価院 (KETEP) が2012年に策定した「EV 用エネルギー貯蔵システムロードマップ」においてコア技術の1つとして全固体 LIB を挙げ、政府予算による研究開発が大学・研究機関で行われている[41]。

さらに、中国では、第13次5ヶ年計画 (2016~2020 年) の指針に基づいた「国家重点研究開発計画」における重点プログラムの1つとして全固体 LIB を挙げている[41]。

(ii) 国内

日本においては、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が2018年6月に全固体リチウムイオン電池を早期に実用化するための研究開発プロジェクトの第2期をスタートさせた。同プロジェクトは、科学技術振興機構（JST）が2010年にスタートさせた「先端的低炭素化技術開発（ALCA）」の特別重点技術領域「次世代蓄電池（ALCA-SPRING）」研究開発プロジェクトの一部を引き継いでおり、自動車・蓄電池・材料メーカー23社および大学・公的研究機関15法人が連携して、全固体LIBの要素技術の確立や、プロトタイプセルでの材料特性や量産プロセス・EV搭載への適合性を評価する技術の開発に取り組むものであり、事業総額100億円を予定している[43]。同プロジェクトでは、次世代全固体LIBを用いた車載用電池パックについて、2030年にエネルギー密度400Wh/kg、800Wh/L、コスト1万円/kWhとして普及させることを狙っている[41]。具体的な開発目標として、2019年7月の「2019年度 NEDO 次世代電池・水素成果報告会」において、2022年に、三元系正極、炭素系負極、硫化物系固体電解質を用いた第一世代全固体電池では450Wh/L、さらに次世代全固体電池では800Wh/Lを目指すことを公表している[44]。

4. 全固体 LIB

4.1 全固体 LIB の構成

全固体 LIB は、主に、正極、負極、正極－負極間を仕切り、かつ空隙を満たす無機固体電解質で構成される（図1）。この電池は従来 LIB のセパレータと電解液の部分が無機固体電解質に置換したものであり、電極は電極集電体と電極合剤層で構成され、電極合剤層は電極活物質と固体電解質とバインダー等で構成される。作動原理は従来 LIB と同様、電極間でリチウムイオンをやり取りすることで充放電が行われる。

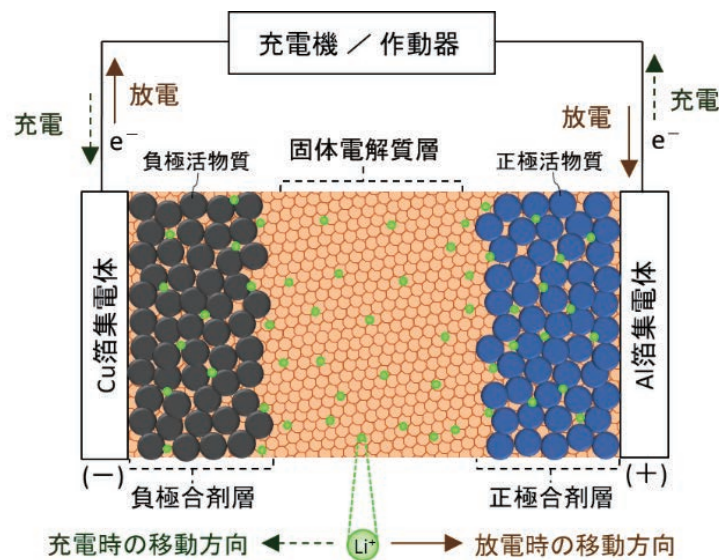


図1 全固体 LIB の概念図

4.2 無機固体電解質の利点

無機固体電解質を LIB に適用した際に、以下のような効果が期待される[2]。

- ・ 難燃性のため、安全性を高められる。

- ・ 液系電解質と異なり、電解質中をリチウムイオンのみが移動する。このため、カウンターアニオン等による副反応が生じにくいと考えられ、電池の性能向上や長寿命化が期待される。
- ・ 液系電解質よりも高温・低温域での化学的安定性に優れるため、従来 LIB の制限域を超えるより広い温度範囲（ $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ ）で利用できる可能性がある。
- ・ 液系電解質と相性の悪い電極材料、例えば電解液中で溶解または電解液を分解してしまう高容量材料や高電位材料を利用できる可能性があり、さらなる高エネルギー密度化が期待される。
- ・ 電池構成材料が全て固体となるため、バイポーラ構造^{b)}が適用できる可能性があり、電池構造面からエネルギー密度の向上にアプローチすることにも期待される[32]。

5. 全固体 LIB の製造コストの計算

本提案書では、硫化物系固体電解質を用いたバルク型全固体 LIB について、従来 LIB の電池仕様と製造プロセスを参考にして、ラミネート型の評価用電池とその製造プロセスを設計し、製造コストを計算した。ここで、現状の技術水準を考慮した設計を現状モデルと記す。

5.1 評価用電池の仕様設計

図2に評価用ラミネート型全固体 LIB の構成概念図を示す。評価用電池は、単セル（正極集電体／正極合剤層／固体電解質層／負極合剤層／負極集電体の順に重ねた構成）を複数個積み重ねた積層セルをパウチ材の外装で封じた構造とした。また、各々の単セルに端子を付して、積層セル内において電気的には並列に接続されることを想定した。

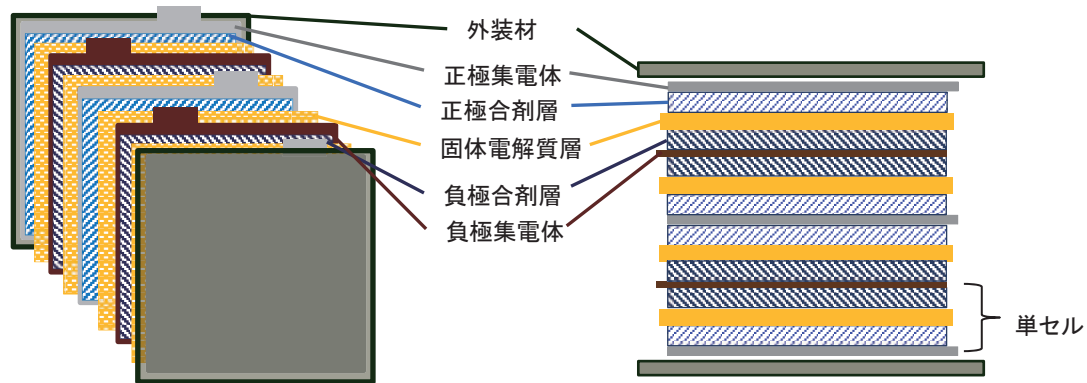


図2 評価用ラミネート型全固体 LIB の構成概念図（左：分解斜視図、右：断面図）

(1) 電池寸法

表2に評価用電池の外形と正極集電体の寸法を示す。電池寸法の Ver.1 は後述する製造プロセスを考慮して設計し、Ver.2 は従来 LIB の市販品を参考にして設計した。現状モデルにおいては、電池寸法 Ver.1 の設計を現状モデル1とし、Ver.2 の設計を現状モデル2とした。

^{b)} ここでは、集電体の片面に正極合剤層、もう片方の面に負極合剤層を形成したバイポーラ電極と固体電解質層を交互に積層した構造のことをいう。

表2 評価用電池の外形と正極集電体の寸法

電池寸法	Ver.1	Ver.2
外形寸法 [mm×mm×厚み mm]	113×108×約4	261×216×約8
正極集電体寸法 [mm×mm]	100×100	240×200

(2) 電池構成

表3に現状モデル2の電池構成を示す。電極活物質は、従来 LIB と同様、正極活物質に $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03})\text{O}_2$ (NCA と記す)、負極活物質に黒鉛 (C_6) を用いるものとした。固体電解質は、固体電解質層と電極合剤層の一部を構成するものであり、各部材層についてそれぞれ適した材料を選択することも検討されており、各層で異なる固体電解質を選択した例もある [45]。ここでは、コスト計算を簡便化するためにいずれも同じ材料を用いるものとした。固体電解質材料については、文献や特許においてよく用いられている硫化物系固体電解質 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の中から化学的安定性が高いとされる $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ を選定した。電極合剤層の構成比、厚み、および、固体電解質層の厚みについては、ヒアリングや文献[46]を参考にして設計した。また、正極活物質と硫化物系固体電解質の界面抵抗を抑制するため、正極活物質の表面に LiNbO_3 膜を付与するものとした。

表3 現状モデル2の電池構成

構成部材	構成材料	製品重量 [g/個]	重量割合 [—]	厚み [μm]	電極合剤 の重量比 [—]	電極合剤 の体積比 [—]
正極合剤層	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03})\text{O}_2$	284	0.40	70	67.8	45.4
	LiNbO_3	1.7			0.4	0.3
	その他(バインダー、導電助剤)	11			2.7	6.4
	固体電解質 ($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$)	122			29.1	47.9
正極集電体	Al 箔	51	0.05	18		
負極合剤層	黒鉛 (C_6)	189	0.32	80	57.4	53.3
	その他(バインダー等)	14			4.3	5.6
	固体電解質 ($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$)	126			38.3	41.1
負極集電体	Cu 箔	72	0.07	8		
固体電解質層	固体電解質 ($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$)	137	0.13	30		
端子		7.2	0.03			
外装材	ハウチ材	11				
外部端子		12				
合計		1,038	1.0			

5.2 評価用電池の各モデルの設計

表4に評価用電池の各モデルの電池構成と製造条件を示す。従来 LIB についても、全固体 LIB と同様のパウチ材外装で設計した電池構成を併せて示す。全固体 LIB の現状モデル1,2は、従来 LIB の6~7割程度のエネルギー密度 (189~194 Wh/kg) を有する設計となった。改良案1~4は、エネルギー密度を向上させるために現状モデル2の各種条件を変更したものであり、改良案1では電極合剤層を厚くし、改良案2では製造収率を向上させ、改良案3では生産速度等の生産効率

を向上させることに加えて製造環境の雰囲気制御を従来 LIB 並まで緩和し、改良案4では電極合剤層中の固体電解質量を低減しかつ固体電解質層を薄くする設計とした。加えて、改良案1～4の要素を組み合わせる将来モデル1を設計し、さらに、高容量電極材料に置き換えた将来モデル2、3を設計した。将来モデル1～3は、従来 LIB と同等またはそれ以上のエネルギー密度（将来モデル1：278 Wh/kg、将来モデル2：441 Wh/kg、将来モデル3：788 Wh/kg）を有する設計となった。

表4 評価用電池の各モデルの電池構成と製造条件

電池構成	電極 材料(正極/負極)	従来LIB	現状モデル1	現状モデル2	改良案1	改良案2	改良案3	改良案4
		NCA/C ₆	NCA/C ₆	NCA/C ₆	NCA/C ₆			
	容量(正極/負極) [mAh/g]	196/353	196/353	196/353	196/353			
	正極合剤の構成比(活物質/固体電解質/その他) [vol.%]	86/-/14	46/48/6	46/48/6	46/48/6	46/48/6	46/48/6	63/28/9
	負極合剤の構成比(活物質/固体電解質/その他) [vol.%]	91/-/9	53/41/6	53/41/6	53/41/6	53/41/6	53/41/6	66/27/7
	厚み(正極層/電解質層/負極層) ^{※1} [μm]	80/16 ^{※2} /100	70/30/80	70/30/80	131/30/150	70/30/80	70/30/80	63/16/80
	電池寸法タイプ	ver.2	ver.1	ver.2	ver.2	ver.2	ver.2	ver.2
	単セル積層数 [層]	36	20	39	23	39	39	44
	電池 電圧 [V/個]	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	容量 [Wh/個]	288	21	200	221	200	200	280
	重量 [g/個]	1,005	113	1,033	1,009	1,033	1,033	1,110
	10GWh/yでの最終製品量 [百万個]	35	468	50	45	50	50	36
製造条件	正極活物質基準の累積収率 [%]	66	64	64	64	88	64	64
備考	現状モデル2との相違点	固体電解質ではなくセパレータ+液系電解質を使用	セル寸法小	—	電極合剤層厚み ^{up}	製造収率 ^{up}	製造効率 ^{up} + 雰囲気制御の緩和 ^{※3}	固体電解質の含有量減

※1 正極合剤層/固体電解質層/負極合剤層

※2 セパレータの厚み

※3 雰囲気制御の緩和：製造環境を従来LIB並の雰囲気条件とすること

電池構成	電極 材料(正極/負極)	将来モデル1	将来モデル2 ^{※4}	将来モデル3 ^{※4}
		NCA/C ₆	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂ /Si	S-C/Li
	容量(正極/負極) [mAh/g]	196/353	300/1,007	1,508/2,895
	正極合剤の構成比(活物質/固体電解質/その他) [vol.%]	63/28/9	64/28/8	50/28/22
	負極合剤の構成比(活物質/固体電解質/その他) [vol.%]	66/27/7	59/27/14	100/-/-
	厚み(正極層/電解質層/負極層) ^{※1} [μm]	118/16/150	236/16/150	50/16/55
	電池寸法タイプ	ver.2	ver.2	ver.2
	単セル積層数 [層]	26	18	57
	電池 電圧 [V/個]	3.6	3.0	2.2
	容量 [Wh/個]	310	470	438
	重量 [g/個]	1,117	1,066	555
	10GWh/yでの最終製品量 [百万個]	32	21	23
製造条件	正極活物質基準の累積収率 [%]	88	88	88
備考	現状モデル2との相違点	改良案1～4の組合わせ	高容量電極材料に置換 + 改良案1～4の組合わせ	高容量電極材料に置換 + 改良案1～4の組合わせ

※1 正極合剤層/固体電解質層/負極合剤層

※4 将来モデル2,3の電極構成は既報[47]、[48]を参考にして設計した。

5.3 評価用電池の製造プロセス設計

本提案書のラミネート型全固体 LIB の製造プロセスは、これまでに LCS で作成した従来 LIB の製造プロセスを基にし、固体電解質に係るプロセスを新たに設計して構成した。図3に評価用ラミネート型全固体 LIB の製造プロセスを示す。固体電解質と負極活物質は外部から購入して供給するものとし、これらの供給工程については特段の設備を設定しないものとした。全固体 LIB

工程、固体電解質塗工工程、セル積層・プレス工程を含む。正極活物質表面コーティング工程は、文献や特許 ([49]等) を参考にして機器構成と操作条件を設定した。固体電解質スラリー化工程と固体電解質塗工工程は、従来 LIB の電極合剤のスラリー化工程と塗工工程を基に設計した。セル積層・プレス工程は、文献や特許 ([50]等) を参考にして機器構成と操作条件を設定した。具体的には、スタッピング装置を用いて各電極シートを交互に重ねて積層セルを形成し、プレス機を用いて、面圧 4MPa で 1 分間プレスするものとした。ここで設定した面圧はかなり高いため、現状モデル 1 では現在量産され得るプレス機を利用できるような電池寸法 Ver.1 の設計とした。また、評価用電池の固体電解質は硫化物系であるため、大気中で不安定であり、水分と反応すると硫化水素ガスが発生する。このため、固体電解質を取り扱う工程については、従来 LIB の製造環境よりも厳しい制御となる雰囲気条件を設定し、雰囲気制御に係る装置等をオフサイトに含めるものとした。

評価用ラミネート型全固体 LIB の生産規模は、年産 10GWh の製造プラントを想定した。また、現状モデルの評価用電池の収率については 64% (正極活物質基準) と設定した。製造コストは、製造工程毎に変動費と固定費から求めた。変動費は、投入する原材料費と、製造に要する電力・燃料・工業用水等の用役費からなる。固定費は、製造プロセスを構成する製造機器に基づく設備費と、工程毎の操業に必要な運転人員から算出した人件費からなる。

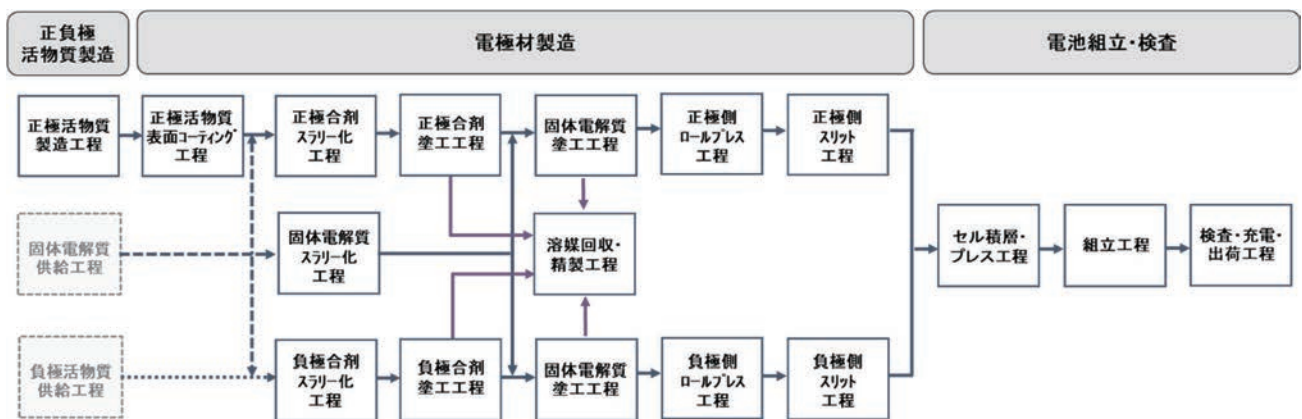


図3 評価用ラミネート型全固体 LIB の製造プロセス

5.4 製造コスト計算結果

(1) 現状モデル

表 5 に従来 LIB と評価用全固体 LIB の現状モデル 1,2 の製造コスト計算結果を示す。固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ は未だ量産化させていないため、現状モデル 1,2 では固体電解質価格を 10,000～100,000 円/kg と仮定して計算した。全固体 LIB の現状モデル 1 の製造コストは 89～356 円/Wh、現状モデル 2 は 61～328 円/Wh であり、従来 LIB (14 円/Wh) の 4 倍以上高い値となった。特に原材料費と設備費が顕著であり、原材料費については固体電解質の価格に大きく左右されることが分かった。

現状モデル 1 と現状モデル 2 はエネルギー密度については大差ない。しかし、表 4 に示すように、現状モデル 1 は、現状モデル 2 よりも電池寸法が小さく、電池 1 個当たりの容量が 1/10 倍程

度であるため、年産量（10GWh/y）が同じ場合には最終製品を現状モデル2の約9倍多く生産しなければならず、これに対応した設備数が必要となる。このため、現状モデル1は現状モデル2と比べて28円/Wh高い値となった。これ以降は現状モデル2を基準にして述べる。

表5 従来LIBと評価用全固体LIBの現状モデル1,2の製造コスト計算結果

		全固体LIB		
		従来LIB	現状モデル1	現状モデル2
電池性能		NCA / C ₆	NCA / C ₆	NCA / C ₆
電池性能	重量エネルギー密度 [Wh/kg]	287	189	194
	体積エネルギー密度 [Wh/L]	661	419	452
		固体電解質の価格 [円/kg]	10,000~100,000	
製造コスト	変動費			
	原材料費 [円/Wh]	11	39~306	39~306
	用役費 [円/Wh]	0.5	7.1	6.2
	固定費			
	設備費 [円/Wh]	1.7	37	15
	人件費 [円/Wh]	0.4	5.7	0.8
	合計 [円/Wh]	14	89~356	61~328

図4に従来LIBと評価用全固体LIBの現状モデル2の原材料費の内訳を示す。ここでは、固体電解質の価格を10,000円/kgと仮定した場合の原材料費を示す。現状モデル2の原材料費において、正極合剤層が全体の39%（14.8円/Wh）、負極合剤層は30%（11.8円/Wh）、固体電解質層は27%（10.5円/Wh）を占めた。図4において、正極合剤層と負極合剤層の原材料費については、従来LIBと同様の電極活物質等の成分の費用と固体電解質の費用を分けて示す。前者の電極活物質等の費用については、従来LIB（正極側5.1円/Wh、負極側1.9円/Wh）と同等の値（正極側5.3円/Wh、負極側2.1円/Wh）であった。後者の固体電解質については前者よりも費用割合が大きく、正極合剤層全体の64%（9.5円/Wh）と負極合剤層全体の82%（9.7円/Wh）であった。電池全体の固体電解質の原材料費をまとめると、29.7円/Whとなり、原材料費全体の76%を占めた。

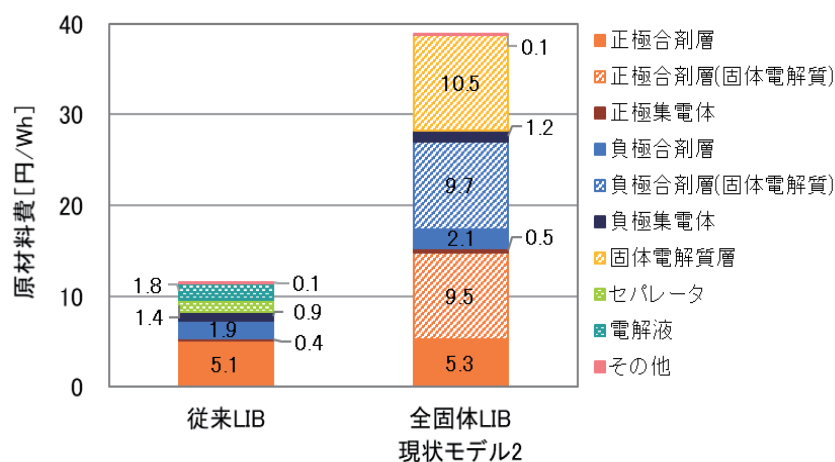


図4 従来LIBと評価用全固体LIBの現状モデル2の原材料費の内訳
(固体電解質価格を10,000円/kgと仮定した場合)

図5に現状モデル2の工程別の設備費を示す。現状モデル2の設備費において、セル積層・プレス工程が全体の44% (6.8 円/Wh) を占め、次いでオフサイトが35% (5.3 円/Wh) を占めた。オフサイトは上述したように製造環境の雰囲気制御に係る装置等を含む。硫化物系固体電解質は、室温付近でも良好なイオン伝導性を示し、また、材料自体が柔らかく、高温にしなくても高圧プレスすることで良好な界面を形成し得るとされる一方、水との反応性が高い。このような特性から、硫化物系固体電解質を用いた全固体LIBの製造には、高圧プレスと固体電解質存在時の雰囲気制御が必要であるが、これらが現状モデルにおいて設備費等を顕著に押し上げる要因となった。

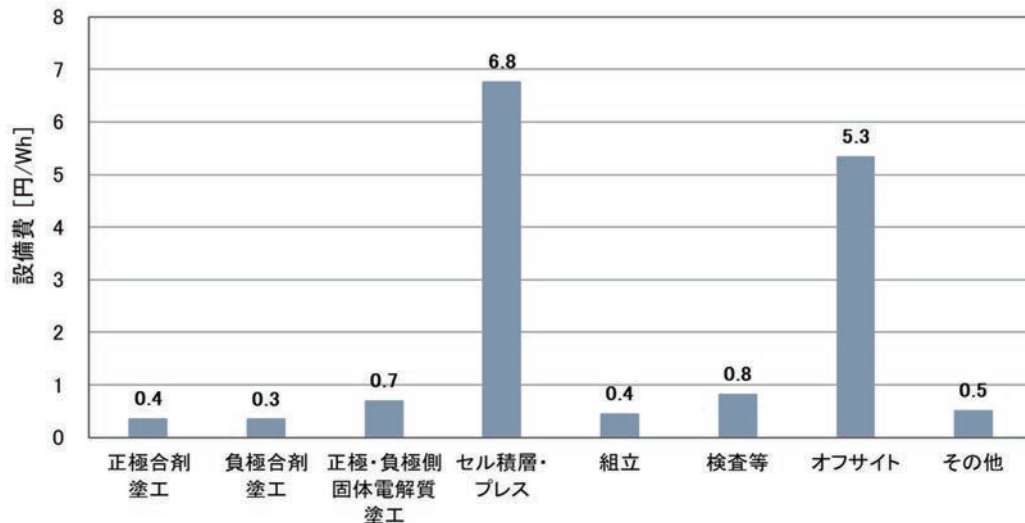


図5 現状モデル2の工程別の設備費

(2) 改良案

表6に評価用全固体LIBの現状モデル2の電池設計・製造プロセスの条件を一部変更した改良案1～4の製造コスト計算結果を示す。固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ の価格については、今後、量産化すればより安価になることを想定して3,000～10,000 円/kgと仮定した。全固体LIBの改良案1の製造コストは35～52 円/Wh、改良案2は33～48 円/Wh、改良案3は22～43 円/Wh、改良案4は29～39 円/Whであった。図6に評価用全固体LIBの現状モデル2と改良案1～4の製造コストの内訳を示す。ここでは、固体電解質の価格を10,000 円/Whと仮定した場合の製造コストを示す。改良案1～4の製造コストについて、電極合剤層の厚さを現状モデル2の約2倍とすること（改良案1）で現状モデル2と比べて15%低下し、製造収率を64%から88%とすること（改良案2）で21%、生産効率の向上と固体電解質存在時の雰囲気制御の緩和（改良案3）により30%、固体電解質の含有量低減（改良案4）により36%低下した。これらの結果から、原材料費の抑制には固体電解質の含有量を低減すること、また、設備費・用役費の抑制には生産効率を向上させることと固体電解質存在時の雰囲気制御を従来LIBの製造環境レベルまで緩和することが最も重要であることが分かった。

表6 評価用全固体 LIB の改良案 1~4 の製造コスト計算結果

			現状モデル2	改良案1	改良案2	改良案3	改良案4
電極材料			NCA / C ₆	NCA / C ₆			
電池性能	重量エネルギー密度 [Wh/kg]		194	219	194	194	252
	体積エネルギー密度 [Wh/L]		452	495	452	452	631
固体電解質の価格 [円/kg]			10,000~100,000	3,000~10,000			
製造コスト	変動費	原材料費 [円/Wh]	39~306	16~33	14~29	18~39	13~22
		用役費 [円/Wh]	6.2	5.5	5.4	0.9	4.4
	固定費	設備費 [円/Wh]	15	13	13	2.7	11
		人件費 [円/Wh]	0.8	0.7	0.7	0.4	0.6
	合計 [円/Wh]		61~328	35~52	33~48	22~43	29~39
備考	現状モデル2との相違点		—	電極合剤層厚みup	製造収率up	製造効率up + 雰囲気制御の緩和	固体電解質の含有量減

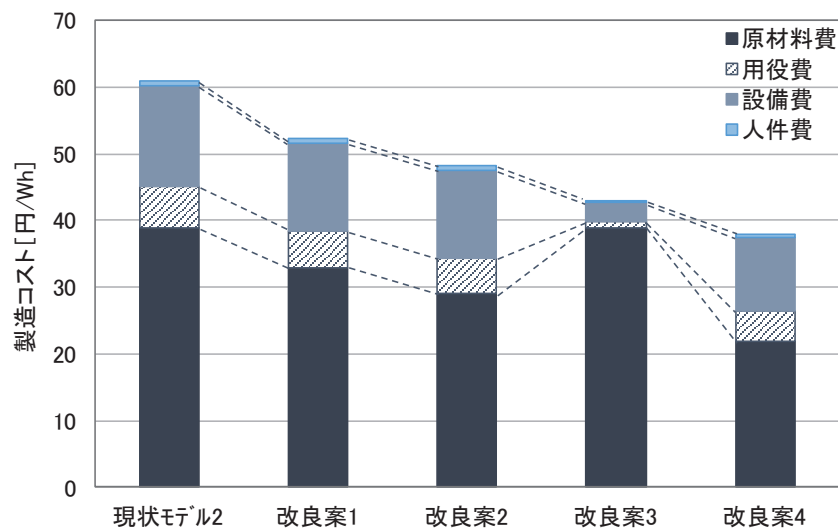


図6 評価用全固体 LIB の現状モデル 2 と改良案 1~4 の製造コストの内訳
(固体電解質価格を 10,000 円/kg と仮定した場合)

(3) 将来モデル

表7に評価用全固体 LIB の将来モデル 1~3 の製造コスト計算結果^{c)}を示す。固体電解質 75Li₂S-25P₂S₅ の価格については、改良案 1~4 と同様、3,000~10,000 円/kg と仮定した。上述した改良案 1~4 の要素を組み合わせ設計した将来モデル 1 の製造コストは 11~17 円/Wh、さらに高容量電極材料を用いた将来モデル 2 は 7.7~11 円/Wh、将来モデル 3 は 5.8~9.2 円/Wh であった。このように、将来モデル 1~3 のような電池設計・プロセス設計にすることができれば、従来 LIB の製造コスト (14 円/Wh) を下回る可能性がある。

^{c)} 将来モデル 2、3 の電極材料の価格については以下のように仮定した。

Li_{1.2}Ti_{0.4}Mn_{0.4}O₂ : NCA と同等、Si : C₆ の約 1.5 倍、S : 30 円/kg、Li 金属 : 約 10,000 円/kg。

表7 評価用全固体 LIB の将来モデル1～3の製造コスト計算結果

		将来モデル1	将来モデル2	将来モデル3
電池性能	電極材料	NCA / C ₆	Li _{1.2} Ti _{0.4} Mn _{0.4} O ₂ / Si	S-C / Li
	重量エネルギー密度 [Wh/kg]	278	441	788
	体積エネルギー密度 [Wh/L]	676	1,027	979
	固体電解質の価格 [円/kg]	3,000～10,000		
製造コスト	変動費			
	原材料費 [円/Wh]	8.6～15	6.3～10	4.2～7.6
	用役費 [円/Wh]	0.6	0.3	0.3
	固定費			
	設備費 [円/Wh]	1.8	0.9	1
備考	人件費 [円/Wh]	0.2	0.1	0.2
	合計 [円/Wh]	11～17	7.7～11	5.8～9.2
	現状モデル2との相違点	改良案1～4の組合わせ	高容量電極材料に置換 + 改良案1～4の組合わせ	高容量電極材料に置換 + 改良案1～4の組合わせ

6. 全固体 LIB の技術課題

6.1 製造コスト低減に係る課題

上述したように、評価用全固体 LIB の現状モデル2の製造コストは原材料費と設備費が高い。この主要因は、原材料費については(1)固体電解質の価格が高いこと、(2)固体電解質の使用量が多いこと、設備費については(3)硫化物系固体電解質を用いることにより生じる製造プロセス(高圧プレス、固体電解質存在時の雰囲気制御)にかかるコストが高いことであると考え、これらの要素について低コスト化を検討した。

(1) 固体電解質の価格

固体電解質は上述したように未だ量産化に至っていないため、本提案書では構成材料の取引価格を参考にして設定したが、実際にはどの程度の価格帯になるかは不明である。評価用電池の硫化物系固体電解質 75Li₂S-25P₂S₅ は Li₂S と P₂S₅ で構成される。これらを構成する硫黄やリンは比較的安価な材料であるため、低価格で提供されることが期待される。しかし、Li₂S はリチウムを含むことや製造に硫化水素ガスを使用することもあり、安価になりにくいと思われる。また、固体電解質の製造についても、現在広く検討されているメカノケミカル法による合成は生産性が低く大量生産が困難と思われる。このため、低価格とするには、原料が安価であり、大量生産に適した製法となる固体電解質を開発することが必要である。今回の結果によれば、従来 LIB 並の製造コストを実現するためには 3,000 円/kg を下回る価格帯での提供が求められることが分かった。

(2) 固体電解質の使用量

図7に評価用電池の電池重量内訳と原材料費・エネルギー密度を示す。現状モデル2の電池重量は従来 LIB と同等である。しかし、正極合剤層(固体電解質を除く)について、従来 LIB は重量全体の43%であるに対し、現状モデル2は29%であり重量全体に占める割合が小さい。また、従来 LIB のセパレータと電解液の重量の和は電池全体の14%であるのに対し、これに対応する現状モデル2の固体電解質は37%(正極合剤層分12%+負極合剤層分12%+固体電解質層分13%)も占める。

電池全体に占める固体電解質の重量比が大きくなる要因として、①無機固体電解質の密度は液系電解質よりも大きく、従来 LIB の液系電解質と同程度の体積量を用いた場合でも電池に占める電解質の重量比が大きいこと、また、②電極合剤層中に占める固体電解質の構成比が高いことや固体電解質層が厚く固体電解質の使用量が多いことが考えられる。電極合剤中の固体電解質は、

良好なリチウムイオン伝導パスを形成し得る程度に存在することが重要である。また、固体電解質層は、従来 LIB のセパレータと同様、電極間を仕切るためにある程度の厚みを要する。しかし、これらの最適な条件は未だ報告されておらず、検討が必要である。電極合剤層中に占める固体電解質の構成比を小さくし、かつ、電極合剤層の厚みを増した電池設計をすることが可能となれば、電池全体に占める電解質の使用量を低減できるだけでなく、エネルギー密度の向上も期待できる。

将来モデル1は、電極合剤層中の構成比や厚み、固体電解質層の厚みを従来 LIB の電池構成に倣って設計したものであり、電池全体に対する正極合剤層（固体電解質を除く）の重量比は41%、固体電解質（電極合剤層分+固体電解質層分）は21%である。この程度まで固体電解質の使用量を減らすことができれば、原材料費を大幅に低減でき、また、従来 LIB 並のエネルギー密度が得られる可能性がある。

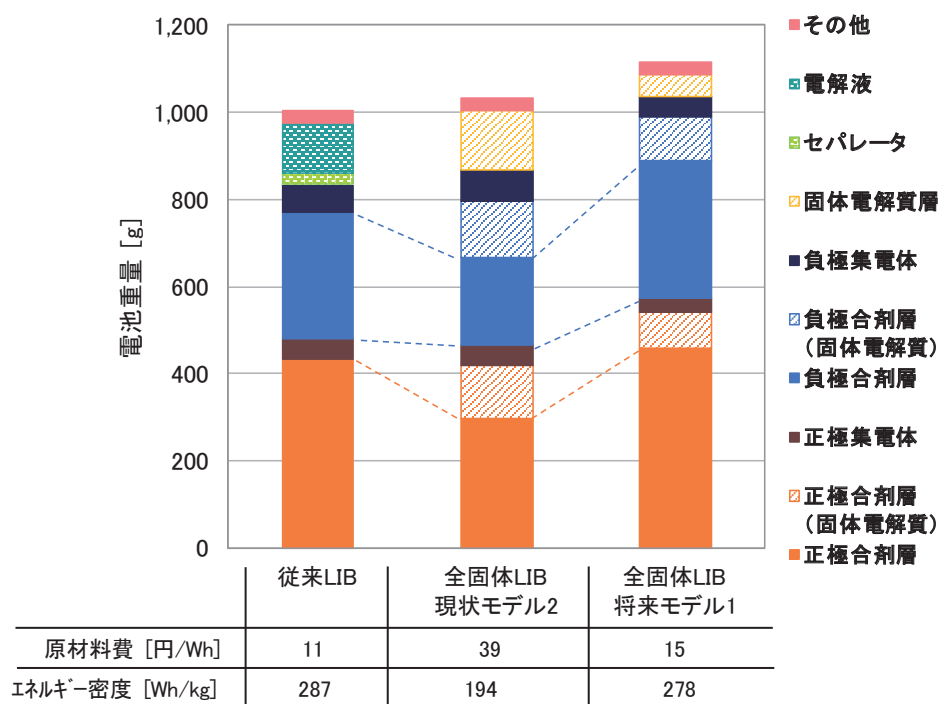


図7 評価用電池の電池重量内訳と原材料費・エネルギー密度

(3) 硫化物系固体電解質を用いることにより生じる製造プロセスのコスト

① 高圧プレス

硫化物系固体電解質を用いた場合、電極活物質－固体電解質間や固体電解質－固体電解質間で良好な界面を形成するために高圧プレスをする必要がある。現状モデル2の製造プロセスは1回のプレスで1個の電池を処理する設計であり、プレス保持と試料交換時間を合わせてタクトタイム3分と設定した。この場合、年間10GWh/yの電池を生産するのにプレス機が370台も必要である。生産性を改善するためには、連続プロセスに変更することや1回のプレスでの処理量を増やすことで生産速度を上げることが必要であり、最適な製造プロセスを構築することが求められる。また、高圧をかけられるプレス装置は高価であるため、より低圧で良好な界面形成をし得る固体電解質が見いだされれば、さらなるコストダウンが期待できる。

② 固体電解質存在時の雰囲気制御

上述したように硫化物系固体電解質を取り扱う工程では製造環境の雰囲気を制御しなければならない。評価用電池の固体電解質は硫化物系の中でも化学的安定性が比較的高いとされるため、現状モデル2の製造プロセスでは従来 LIB の製造環境をベースにして固体電解質を取り扱う工程については窒素ガスを用いて制御する設計とし、そのほとんどの工程では窒素ガスを再利用できるものとした。しかし、大量の窒素ガスを使用する電極合剤層や固体電解質層の塗工工程においては、気化したスラリー溶媒と混ざって溶媒回収・精製工程へ送られるプロセスとし再利用できないものとしたため、窒素ガスの消費量が増大した。これを改善するためには、電極合剤層や固体電解質層を成形・積層する際に溶媒を極力用いないようにすることが一案であり、従来 LIB の製法に捕らわれずに新たな製造プロセスを構築することが求められる。但し、新たな製造プロセスについても従来 LIB と同等以上の生産速度が求められる。また、従来 LIB の製造環境レベルの雰囲気で取り扱うことができる固体電解質が見出されれば、大幅なコストダウンが期待できる。

図8に評価用電池の製造コスト比較を示す。改良案3は、プレスに係るタクトタイムを現状モデル2の1/6倍にするなどによって生産効率を改善し、かつ、製造時の雰囲気制御を LIB 並として設計したものである。なお、生産効率の改善には、従来 LIB の製造プロセスに準拠した工程の生産速度が従来 LIB と同等まで向上し、セル積層時の電極シートのハンドリングについても従来 LIB と同等レベルとなるという仮定も含む。このような設計とすれば、現状モデル2の設備費の18%まで低減することができる。また、上述した電池設計や製造収率の向上（64%→88%）も加えて設計（将来モデル1）することで、従来 LIB と同程度まで設備費を低減できる可能性がある。

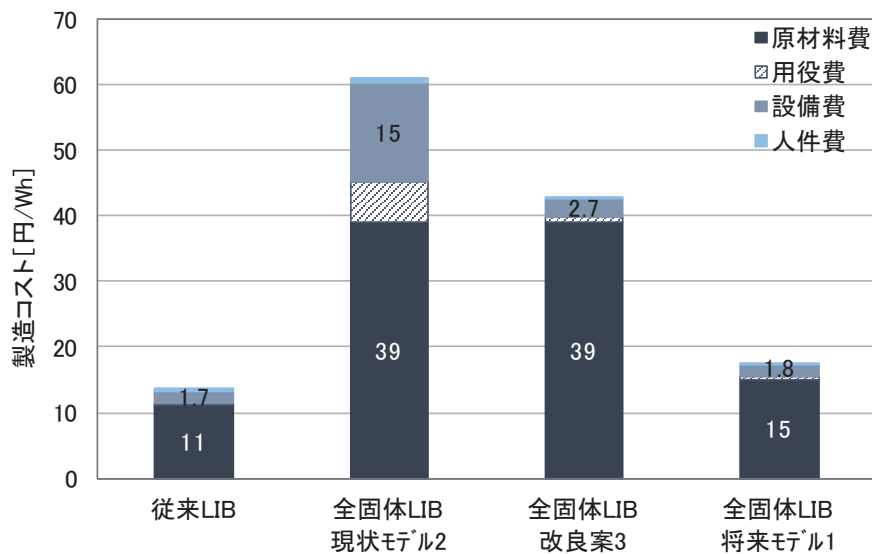


図8 評価用電池の製造コスト比較
(固体電解質価格を 10,000 円/kg と仮定した場合)

6.2 無機固体電解質の課題

無機固体電解質は、一般的に、液系電解質よりも室温でのリチウムイオン伝導率が低く、また、液系電解質のような電極に対する濡れ性や浸透性がないので連続的なイオン伝導パスを形成しにくいという欠点がある。

材料別にみると、硫化物系固体電解質については、上述したように大気安定性や製法に課題がある。また、良好な固体-固体界面を得るためには高圧でプレスすることが必要である。

一方、酸化物系固体電解質については、室温でのリチウムイオン伝導率が低く、また、材料の柔軟性が乏しいため粒界抵抗が大きい。粒界抵抗を抑制するためには、電極合剤層と固体電解質層を積層させて電池を形成した後にかなり高い温度で焼結させることが必要であるが、この場合、電極合剤層中の固体電解質と電極活物質が反応してしまうおそれがある[2]。このため、より低温で焼結し得る材料の探索が必要である。

また、無機固体電解質を用いると、電池使用時にも課題が生じる。ほとんどの電極材料は充放電時に体積が変化する。全固体 LIB の場合、充放電サイクルを繰り返すにつれて電極-固体電解質界面で接触不良となり、電池性能が低下するとされる。硫化物系については、電池外部から圧力をかけた状態で作動させることで電池性能の低下を抑制できることが報告されており[51, 52]、実用化するには拘束圧を適用することも検討する必要がある。また、充放電による体積変化が生じにくい電極を設計することも重要である。

7. まとめ

7.1 製造コスト計算結果について

上述において、硫化物系固体電解質を用いた全固体 LIB についてラミネート型電池とその製造に係るプロセスを設計し、製造コストを計算した。各モデルの結果をまとめて図9に示す。

はじめに、現在の技術水準を考慮して評価用全固体 LIB の現状モデル 1,2 を設計し製造コストを計算した。その結果、現状モデル 1 の製造コストは 89~356 円/Wh、現状モデル 2 は 61~328 円/Wh であり、従来 LIB (14 円/Wh) の約 4~25 倍高い値となることが示された。現状モデルの製造コストは原材料費と設備費が高く、原材料費については固体電解質が全体の 76%以上を占め、固体電解質の価格と使用量に大きく左右されることが分かった。また、現状モデル 2 の設備費については、セル積層・プレス工程が全体の 44%、次いでオフサイトが全体の 35%を占めており(図5)、硫化物系固体電解質を用いた全固体 LIB 特有の高圧プレスや雰囲気制御に係る費用が大きく影響することが分かった。

次に、現状モデル 2 の電池設計・製造プロセスの条件を一部変更して製造コストを計算した。その結果、電極合剤層の厚さを現状モデル 2 の約 2 倍とすることで現状モデル 2 の製造コストから 15% (改良案 1)、製造収率を 64%から 88%とすることで 21% (改良案 2)、生産効率の向上と固体電解質存在時の雰囲気制御を従来 LIB の製造環境レベルまで緩和することにより 30% (改良案 3)、固体電解質の含有量低減により 36% (改良案 4) 低下することが示された。これらのことから、原材料費の抑制には固体電解質の使用量の低減、また、設備費・用役費の抑制には硫化物系固体電解質を用いることにより生じる製造プロセスの生産効率の向上や雰囲気制御の緩和が重要であることが分かった。

さらに、上記改良案 1~4 の要素等を組み合わせて将来モデル 1~3 を設計して製造コストを計算した。その結果、将来モデル 1 の製造コストは 11~17 円/Wh、さらに高容量電極材料を用いることで従来 LIB の製造コスト (14 円/Wh) を下回る 7.7~11 円/Wh (将来モデル 2) または 5.8~9.2 円/Wh (将来モデル 3) まで低減し得ることが示された。

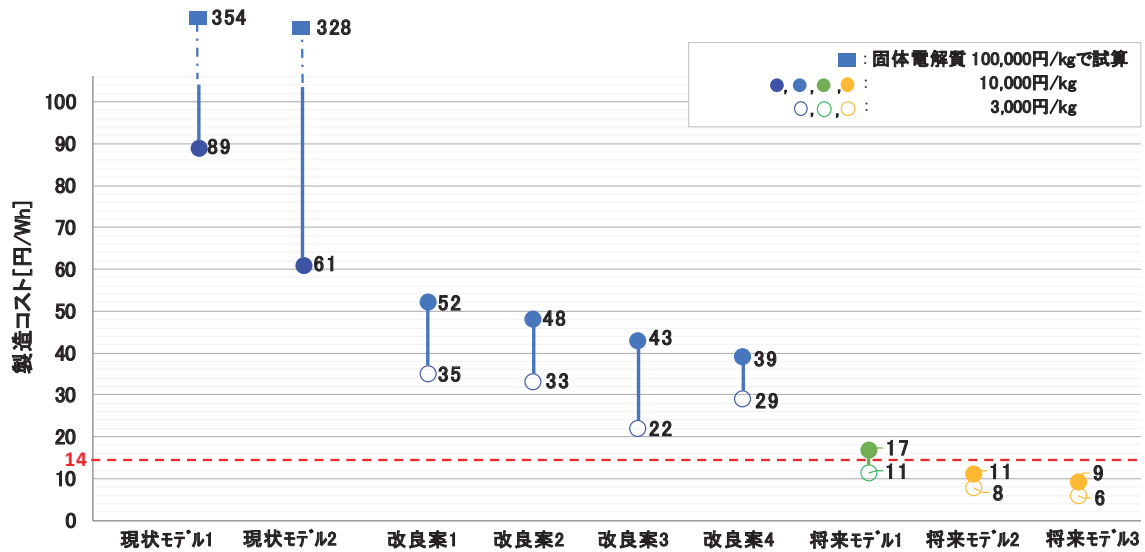


図9 評価用全固体 LIB の製造コスト比較

7.2 低コスト化に向けて

全固体 LIB の現状モデルの製造コストが高くなる主因は、(1) 固体電解質の価格が高いこと、(2) 固体電解質の使用量が多いこと、(3) 硫化物系固体電解質を用いることにより生じる製造プロセス (高圧プレス、固体電解質存在時の雰囲気制御) にかかるコストが高いことであると考え、これらについて低コスト化に向けて取り組むべき事項を以下に記載する。

- (1) 固体電解質の価格を低減するには、原料が安価であり、大量生産に適した製法の固体電解質を開発することが必要である。今回の結果によれば、従来 LIB 並の製造コストを実現するためには 3,000 円/kg を下回る価格帯で提供できることが求められると考える。
- (2) 固体電解質の使用量を低減するには、電極合剤層中の固体電解質がどのような量・状態・配置で存在すべきか、また、電極合剤層や固体電解質層の厚みがどの程度あるべきかを明らかにすることが重要であり、これらの観点での電池設計の検討を推進することが必要である。
- (3) 硫化物系固体電解質を用いることにより生じる製造プロセスのコストを低減するには、高圧プレスや固体電解質存在時の雰囲気制御について以下のような取り組みが必要と考える。
 - ① 高圧プレスについては生産速度が遅いことが課題であり、1 回のプレス当たりの処理量の増大・処理時間の短縮を可能する回分式または連続式のプロセスを構築することが重要である。また、より低圧で良好な界面形成をし得る固体電解質が見いだされれば、設備単価の面からもコストダウンし得ることに期待できる。
 - ② 固体電解質存在時の雰囲気制御については制御に用いる窒素ガス量が膨大であることが課題であり、例えば、多量の窒素ガスを使用する電極合剤層や固体電解質層を成形・積層する工程について溶媒を極力用いないようにすることが一案であり、従来 LIB の製法に捕らわれずに新たな製造プロセスを構築することが必要である。但し、新たな製造プロセスについても従来 LIB と同等以上の生産速度が要件となる。また、従来 LIB の製造環境レベルの雰囲気で取り扱うことができる固体電解質が見出されれば、大幅なコストダウンに期待できる。

8. 今後の課題

全固体 LIB の電池構成や製造プロセス設計は、用いる固体電解質の特性に左右される。製造コストと電池性能の要求水準を満たすためには、所望の物性（良好なリチウムイオン伝導性、化学的・電気化学的安定性（従来 LIB の液系電解質並の大気安定性）、低圧プレスで良好な界面を形成し得る柔軟性など）を有し、かつ、安価に提供し得る製造プロセスとなる固体電解質材料を生み出すことが必要であり、このような視点からの固体電解質の研究開発を推進することが重要である。

参考文献

- [1] 金村聖志, “自動車用リチウムイオン電池”, 日刊工業新聞社, p.20-25, p.108-141, 2010.
- [2] 菅野了次監修, “全固体電池の基礎理論と開発最前線”, シーエムシー・リサーチ, 第1, 2, 5, 6章, 2018.
- [3] 電気化学会 電池技術委員会編, “電池ハンドブック”, オーム社, p.597, 2010.
- [4] Arumugam Manthiram et al., “Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolyte”, Nature Reviews, no.16103, 2017.
- [5] 金村聖志, “高性能リチウム電池の展開”, FB テクニカルニュース, no.63, p.1-6, 2007.
- [6] Qingsong Wang et al., “Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect”, Nano Energy, vol.55, p.93-114, 2019.
- [7] Yuki Yamada et al., “Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries”, Nature Energy, vol.1, no.16129, 2016.
- [8] Jianhui Wang et al., “Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries”, Nature Energy, vol.3, p.22-29, 2018.
- [9] 西美緒, “高分子ゲルを電解質とするリチウムイオン二次電池”, 高分子, 54 巻, 12 月号, p.870-873, 2005.
- [10] Mitsuru Itoh et al., “High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $\text{Ln}_{12}\text{Li}_{12}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)”, Solid State Ionics, vol.70–71, Part 1, p.203-207, 1994.
- [11] Hiromichi Aono et al., “Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate”, Journal of the Electrochemical Society, vol.137, (4), p.1023-1027, 1990.
- [12] J. Kuwano et al., “New Li^+ ion conductors in the system, $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ ”, Materials Research Bulletin, vol.15, (11), p.1661-1667, 1980.
- [13] Ramaswamy Murugan et al., “Fast Lithium Ion Conduction in Garnet - Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ”, Angewandte Chemie International Edition, vol.46, (41), p.7778-7781, 2007.
- [14] Jian-Fang Wu et al., “Gallium-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity”, ACS Applied Materials & Interfaces, vol.9, (2), p.1542-1552, 2017.
- [15] Jie Fu, “Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ”, Solid State Ionics, vol.96, (3–4), p.195-200, 1997.
- [16] Jie Fu, “Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ”, Solid State Ionics, vol.104, (3–4), p.191-194, 1997.
- [17] Xiaohua Yu et al., “A Stable Thin - Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride”, Journal of the Electrochemical Society, vol.144, (2), p.524-532, 1997.
- [18] Ryoji Kanno et al., “Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ System”, Journal of the Electrochemical Society, vol.148, (7), A742-A746, 2001.

- [19] Noriaki Kamaya et al., “A lithium superionic conductor”, *Nature Materials*, vol.10, (9), p.682–686, 2011.
- [20] Yuki Kato et al., “High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors”, *Nature Energy*, vol.1, no.16030, 2016.
- [21] Sylvain Boulineau et al., “Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application”, *Solid State Ionics*, vol.221, p.1-5, 2012.
- [22] Fuminori Mizuno et al., “High lithium ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ”, *Solid State Ionics*, vol.177, (26–32), p.2721-2725, 2006.
- [23] Yoshikatsu Seino et al., “A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries”, *Energy & Environmental Science*, 7, (2), p.627-631, 2014.
- [24] Takamasa Ohtomo et al., “All-solid-state lithium secondary batteries using the $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ glass and the $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ glass–ceramic as solid electrolytes”, *Journal of Power Sources*, vol.233, p.231-235, 2013.
- [25] Zhengming Zhang et al., “Synthesis and characterization of the $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{Li}_2\text{S}$, the $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot \text{Li}_2\text{S}$ and the $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{P}_2\text{S}_5 \cdot \text{Li}_2\text{S}$ glass systems”, *Solid State Ionics*, vol.38, (3–4), p.217-224, 1990.
- [26] H. Wada et al., “Preparation and ionic conductivity of new $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ glasses”, *Materials Research Bulletin*, vol.18, (2), p.189-193, 1983.
- [27] Akihiro Yamauchi et al., “Preparation and ionic conductivities of $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)\cdot x\text{LiBH}_4$ glass electrolytes”, *Journal of Power Sources*, vol.244, p.707-710, 2013.
- [28] Noboru Aotani et al., “Synthesis and electrochemical properties of lithium ion conductive glass, $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ ”, *Solid State Ionics*, vol.68, (1–2), p.35-39, 1994.
- [29] Sangryun Kim et al., “Fast Lithium-Ion Conduction in Atom-Deficient closo-Type Complex Hydride Solid Electrolytes”, *Chemistry of Materials*, vol.30, (2), p.386-391, 2018.
- [30] Wan Si Tang et al., “Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-closo-borate Salts”, *ACS Energy Letters*, vol.1, (4), p.659–664, 2016.
- [31] Yusheng Zhao et al., “Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites”, *Journal of the American Chemical Society*, vol.134, (36), p.15042-15047, 2012.
- [32] 菅野了次, 鈴木耕太著, 高田和典編著, “全固体電池入門”, 日刊工業新聞社, p.8-9, 2019.
- [33] K. Kanehori et al., “Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell”, *Solid State Ionics*, vol.9-10, Part 2, p.1445-1448, 1983.
- [34] 辰巳砂昌弘, “全固体二次電池の構築に向けたガラス系無機固体電解質材料の開発”, *Chemistry & Chemical Industry*, vol.72-73, p.199, 2019.
- [35] N. Ohta et al., “Enhancement of the High - Rate Capability of Solid - State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification”, *Advanced Materials*, vol.18, (17), p.2226-2229, 2006.
- [36] A. Sakuda et al., “Interfacial Observation Between LiCoO_2 Electrode and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy”, *Chemistry of Materials*, vol.22, (3), p.949-956, 2010.
- [37] N. Ohta et al., “ LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries”, *Electrochemistry Communications*, vol.9, (7), p.1486-1490, 2007.
- [38] Hitz 日立造船株式会社, “耐久性と安全性を向上させた全固体リチウムイオン二次電池を開発～低温から高温まで動作可能かつ長寿命～”,
<https://www.hitachizosen.co.jp/news/2016/02/002027.html>, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)
- [39] 日本経済新聞電子版, “トヨタ、EV 用次世代電池 20 年代前半の実用化へ”,
<https://www.nikkei.com/article/DGXMZO22675460V21C17A0EAF000/>, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)

- [40] マクセルホールディングス株式会社, “硫化物系固体電解質を用いたコイン形全固体電池のサンプル出荷を開始”, https://ssl4.eir-parts.net/doc/6810/ir_material21/127328/00.pdf, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)
- [41] NEDO 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “「先進・革新蓄電池材料評価技術開発 (第2期)」基本計画”, <https://www.nedo.go.jp/content/100881230.pdf>, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)
- [42] 米国エネルギー省, “Fiscal Year 2019 Advanced Vehicle Technologies Research FOA # DE-FOA-0002014”,
https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/08/f65/FY19%20VTO%20selections%20table-for%20release_updated_0.pdf, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)
- [43] NEDO 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “全固体リチウムイオン電池の研究開発プロジェクトの第2期が始動 ―産学官の力が結集する体制を構築し、EV 用途での早期実用化を目指す―”, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100968.html, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)
- [44] NEDO 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, “「2019 年度 NEDO 次世代電池・水素成果報告会」の開催報告”, 講演資料 “先進・革新蓄電池材料評価技術開発 (SOLiD-EV)” の “B1-1_SOLiD-EV の全体概要”,
https://www.nedo.go.jp/events/report/ZZHY_00005.html, (アクセス日 2019 年 12 月 2 日)
- [45] Y. Kato et al., “All-Solid-State Batteries with Thick Electrode Configurations”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol.9, (3), p.607-613, 2018.
- [46] Young Jin Nam et al., “Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes”, *Journal of Power Sources*, vol.375, p.93-101, 2018.
- [47] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, 技術開発編, “蓄電池システム (Vol.5) – Li-S 電池のコスト計算と研究開発課題–”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2018 年 1 月.
- [48] 低炭素社会の実現に向けた政策立案のための提案書, 技術開発編, “蓄電池システム (Vol.6) – リチウムイオン電池のエネルギー密度向上の可能性と研究課題–”, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 2019 年 2 月.
- [49] 特開 2016-207567 号公報, “活物質複合粒子、電極活物質層および全固体リチウム電池”
- [50] 特開 2015-118870 号公報, “全固体電池の製造方法”
- [51] Joscha Schnell et al., “All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production”, *Journal of Power Sources*, vol.382, p.160–175, 2018.
- [52] Wenbo Zhang et al., “(Electro)chemical expansion during cycling: monitoring the pressure changes in operating solid-state lithium batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol.5, (20), p.9929-9936, 2017.

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

蓄電池システム (Vol.8)
ー全固体リチウムイオン電池の製造コスト計算と研究課題ー

令和2年3月

Secondary Battery System (Vol.8):
Cost Evaluation and Technological Challenges of an All-solid-state Lithium-ion Battery

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2020.3

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 研究員 米澤 美帆子 (YONEZAWA Mihoko)
上席研究員 三枝 邦夫 (SAEGUSA Kunio)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2020 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。
