

◆◆◆最新調査研究資料◆◆◆

《2014 年版》

全固体電池実態総調査

全固体電池の基礎情報/研究課題・メーカ/大学/研究機関の研究開発動向・
製造プロセス/製造技術/製造装置動向・市場動向・潜在用途/需要動向
・特許動向/関連情報に関する最新実態調査分析レポート

抜
粋
見
本

はじめに

- 次世代電池の開発が活発化しています。
全固体電池は次世代電池の中核であり、最終的な到達点として位置付けられており、日本が世界をリードしている分野であります。
今回の調査は、全固体電池の基礎情報/研究課題・メーカー/大学/研究機関の研究開発動向・製造プロセス/製造技術動向・市場動向・潜在用途/需要動向・特許動向/関連情報の実態をヒアリング調査をベースに実施致しました。
- 当調査研究資料では、以下の内容につきまして、明らかに致しました。
基礎情報/研究課題調査では「分類・電池構造/構成イメージ」「全固体電池の課題と対策内容」「電解質材料/電極材料・集電体」動向等。
メーカー/大学/研究機関の研究開発動向調査では、各企業・研究機関別の「研究開発内容・現状と今後の方向性・大学/研究機関・企業との連携動向」動向等。
製造プロセス/製造技術/製造装置動向調査では「キイ製造技術・製造装置」「各、製造方法の概略」「製造プロセスイメージ(特許からの分析)」「キイ製造装置」動向等。
市場動向調査では、「参入メーカー別商品スペック・適用用途」「販売・開発」動向等。
潜在用途/需要動向調査では、「全固体電池種類別適用用途」「潜在用途と今後の市場性と課題」「用途別潜在市場規模」動向等。
特許動向/関連情報調査では、「公開特許」「電池討論会」動向。
- 全固体電池の本格的な実用化は、2020～2030 年を目標としています。
固体電解質のイオン伝導度は、ラボレベルでは既に、通常の液体電解質の水準に到達しているものもあり開発には目を見張るものがあります。
様々な課題はありますが、「Spring8」「RISING 中性子ビームライン(SPICA)」などで基礎的な解析が進展していることもあり、電池内部のイオンや電子の挙動が可視化できるようになってきたことも朗報です。
最終的には、全固体型空気2次電池ができると確信しています。
又、全固体電池の実用化には、液体系電池にはない量産プロセスの開発が不可欠であり、これらの技術開発が、新たな市場を創造することになるでしょう。
- 当調査研究資料が、全固体電池開発に係わる、「セルメーカー」「材料メーカー」「装置メーカー」「大学・研究機関」などの方々に有益なる情報としてお役に立てれば幸いです。
- 当該調査は、各方面からのヒアリング調査をベースに実施したものです。
今後とも、次世代電池の開発実態、市場実態の調査研究を続けていく所存であります。

最後に、当資料作成にあたって快く取材に応じて下さった、各企業・研究機関・諸団体の皆様に末筆ながらお礼申し上げます。

株式会社グリーンビジネス研究所

目次. 1

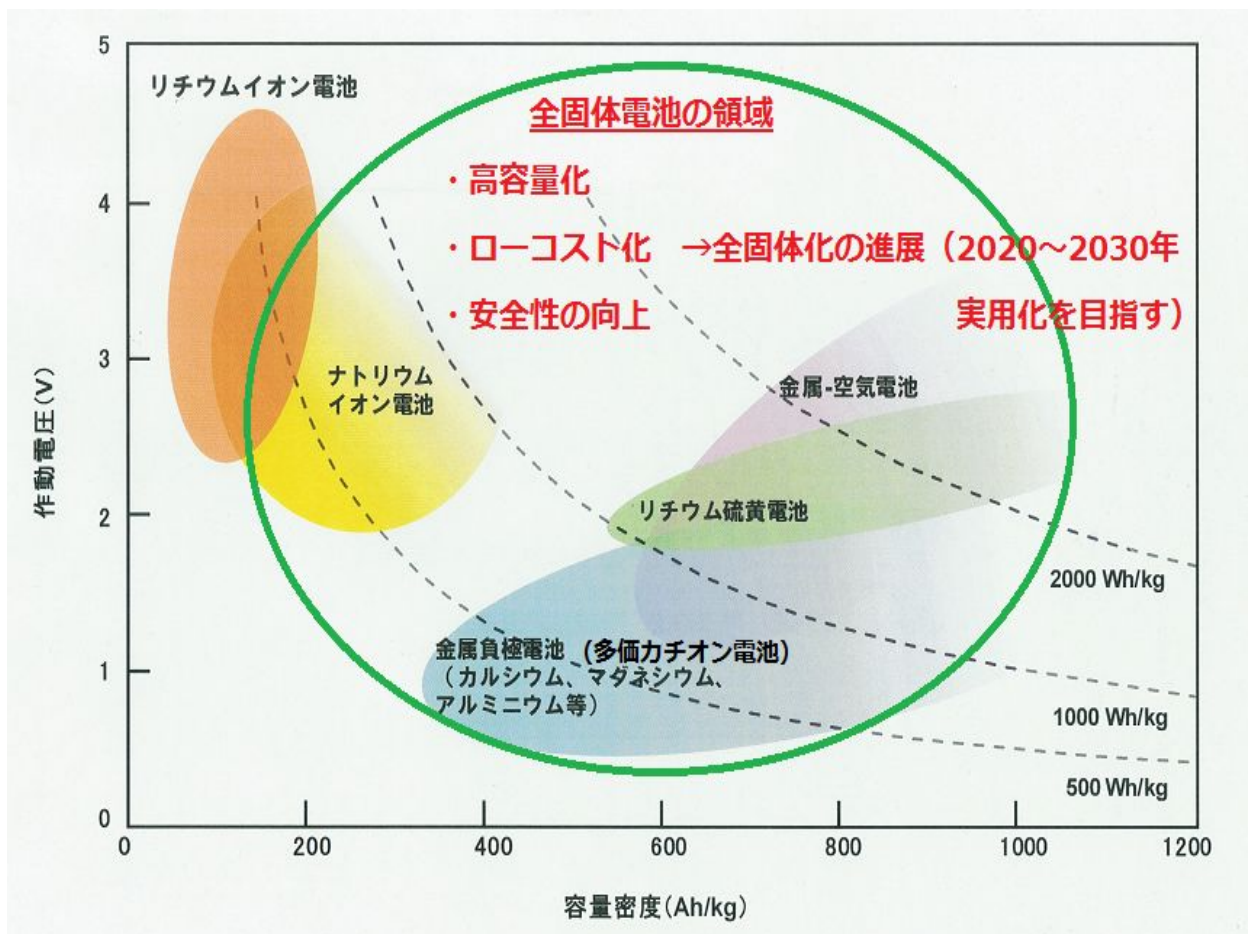
【調査のまとめ】	(1)
A. 研究開発動向調査編	(2)
1. 全固体電池の概要	(3)
1) 分類	(3)
2) 電解質種類別メリット・デメリット/課題	(7)
3) デメリット/課題と対策内容	(10)
2. 全固体電池構成イメージ図	(14)
1) 電池構造イメージ	(14)
2) バルク型全固体電池構成イメージ	(15)
3) 無機物系薄膜型全固体電池構成イメージ	(16)
4) 高分子系薄膜型全固体電池構成イメージ	(17)
3. 全固体電池材料動向	(18)
1) 固体電解質材料と室温導電率	(18)
2) 電極材料・集電体	(19)
4. 製造技術/製造方法・製造装置動向	(20)
1) キイ製造技術・製造装置	(20)
2) 性能向上要素と各種対策・製造方法	(22)
3) 各、製造方法の概略	(23)
4) 各大学・研究機関・全固体電池メーカー動向	(30)
5) 製造プロセスイメージ	(34)
(1) 特許からの分析	(34)
<< a. 無機固体電解質全固体電池 >>	(34)
①-1 トヨタ自動車(株)(セル全体)	(34)
①-2 トヨタ自動車(株)(セル全体)	(36)
①-3 トヨタ自動車(株)(固体電解質)	(38)
①-4 トヨタ自動車(株)(固体電解質)	(39)
②-1(株)オハラ(セル全体)	(40)
②-2(株)オハラ(セル全体)	(42)
③出光興産(固体電解質)	(46)
④日立造船(株)(セル全体)	(47)
⑤ナミックス(株)(セル全体)	(48)
⑥住友電気工業(株)(固体電解質)	(50)
⑦(株)日本触媒(固体電解質)	(51)
⑧(株)アルバック(セル全体)	(52)
<< b. 高分子系電解質全固体電池 >>	(53)
①-1 大日本スクリーン製造(株)(セル全体)	(53)
①-2 大日本スクリーン製造(株)(セル全体)	(56)
②出光興産(株)(セル全体)	(58)
③ダイソー(株)・(財)電力中央研究所(セル全体)	(61)
④セイコーエプソン(株)(セル全体)	(63)
6) キイ製造装置動向	(64)
(1) 製造装置別・装置メーカー一覧	(64)
(2) 装置メーカー・所在地(T E L)一覧	(67)

目次. 2

(3) 装置イメージ-----	(69)
①遊星ボールミル-----	(69)
②真空蒸着装置-----	(70)
③PLD成膜装置-----	(71)
④スパッタリング装置-----	(72)
⑤スピコーター-----	(73)
⑥ダイコーター-----	(74)
⑦グラビア印刷機（グラビアコーター）-----	(75)
⑧カレンダーロール（ロールプレス機）-----	(77)
⑨電子線照射装置／紫外線硬化装置-----	(78)
⑩冷間等方圧プレス機（CIP装置）-----	(80)
⑪MLCC用自動生産ライン-----	(82)
⑫静電スプレー堆積装置-----	(84)
⑬コールドスプレー装置-----	(85)
⑭オートクレープ-----	(86)
⑮超音波分散機-----	(87)
⑯グローブボットクス-----	(88)
5. メーカー・大学／研究機関の開発動向-----	(89)
1) 各メーカー・大学／公的研究機関の研究領域のまとめ（特許情報も含む）-----	(89)
①開発メーカー-----	(89)
②大学・公的研究機関-----	(92)
2) 研究開発動向-----	(95)
①開発メーカー-----	(95)
②大学／研究機関-----	(102)
3) 全固体電池関連国家プロジェクト-----	(113)
6. 関連特許動向調査-----	(115)
7. 第53・54回電池討論会（全固体電池情報）-----	(143)
B. 市場動向調査編 -----	(148)
1. 市場概況-----	(149)
2. 各社の製品概要-----	(150)
3. 各社の所在地一覧-----	(151)
4. 各社の販売・開発動向-----	(152)
C. 潜在用途・需要動向調査編 -----	(154)
1. 全固体電池種類別適用用途動向-----	(155)
2. 今後の需要動向-----	(157)
1) 潜在用途と今後の市場性と課題-----	(157)
2) 潜在用途別市場規模-----	(159)
①小容量用途-----	(159)
②大容量用途-----	(169)

【調査のまとめ】

＜全固体電池の位置付け＞



※) 出典：「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 革新電池の技術マップ」に弊社が加筆したもの

＜全固体電池の強み/弱み＞

強み	弱み
・固体であるため、液漏れや発火/爆発の危険性がないため安全性は極めて高い。 固体電解質は不燃性。 →電池容器の軽減、重量軽減が可能 ・サイクル寿命特性が優れ信頼性が高い →数1000～数万回の良好な充放電が可能： 液系電解質では、特定のイオン以外にも、アニオンや溶媒分子も移動するため、アニオンの酸化や溶媒の電気化学的分解反応が生じやすいが、固体電解質(特に無機固体電解質)では、可動のアニオンや溶媒分子が存在しないため電池特性の低下に繋がる副反応が生じにくい	・イオン伝導度は、液体電解質より、1～2桁低い。 →電解液なみのイオン伝導度になりつつある。 ・電極-電解質界面の形成方法が難しい。 電極-電解質界面でイオンを受け渡しする際、液系電池に較べると接触面積が小さくなる。 →固体電解質中で、イオン導電パスと電子導電パスの両方を確保するためには、活物質と固体電解質の混合比や粒子の大きさを最適化しする必要がある。 又、電極の体積変化により、電極-電解質界面の接触性の低下を防ぐために圧力を加えることが必要。

＜*酸化物系ガラス固体電解質型全固体電池の薄膜形成の課題＞

別	課題
固体電解質 (LIPON：リン酸Liオキシナイトライド)	・非晶質膜の形成 ・反応性スパッタの安全性・再現性 ・プラズマ起因の膜質劣化の抑制 ・生産性の向上
正極材(LCO)	・結晶性及び配向制御 ・組織制御 ・高速成膜の実現 ・膜厚の増大(=容量アップ)
電解質・電極界面	・界面抵抗による反応性 →*加熱処理で、反応性(電荷移動反応)が飛躍的に向上する

*) 出典：京都大学大学院 工学研究科

3. 全固体電池材料動向

1) 固体電解質材料と室温導電率

※) 参考：ガラス系固体電解質を用いた全固体二次電池の開発(大阪府立大学大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 辰己砂昌弘教授)

区分		電池種類	固体電解質材料	リチウムイオン室温導電率 (S/cm)
硫化物系電解質	ガラス系	Li 電池	・ 30Li ₂ S・26B ₂ S ₃ ・44LiI	1.7 × 10 ⁻³
			・ 63Li ₂ S・36SiS ₂ ・1Li ₃ PO ₄	1.5 × 10 ⁻³
			・ 57Li ₂ S・38SiS ₂ ・5Li ₄ SiO ₄	1 × 10 ⁻³
	ガラスセラミック (結晶化ガラス)系	Li 電池	・ 75Na ₂ S・25P ₂ S ₅	6 × 10 ⁻⁶
			・ Li _{3.25} P _{0.95} S ₄	1.3 × 10 ⁻³
			・ Li ₇ P ₃ Si ₁₁	1 × 10 ⁻²
	結晶系	Li 電池	・ 75Na ₂ S・25P ₂ S ₅	6 × 10 ⁻⁴
			・ Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.2 × 10 ⁻³
			・ Li ₁₀ GeP ₂ Si ₁₂	1.2 × 10 ⁻²
酸化物系電解質	*ペロブスカイト型	Li 電池	・ Li ₆ PS ₅ Cl	1.3 × 10 ⁻³
	NASICON型 (ナトリウム超イオン伝導体: Na super conductor)		・ La _{0.5} Li _{0.34} Ti _{0.2} O _{2.94}	1.4 × 10 ⁻³
			・ Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	7 × 10 ⁻⁴
	*ガーネット型		・ Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ (LLZ)	3 × 10 ⁻⁴

4. 製造技術/製造方法・製造装置動向

1) キー製造技術・製造装置

別		キー製造技術	キー製造装置
高分解能 その ※)		・ メカニカルミリング法	遊星ボールミル
		・ 噴霧熱分解法	噴霧熱分解装置
		気相法 (対象: 薄膜型)	真空蒸着装置 (抵抗加熱方式, 電子線蒸着方式)
		真空蒸着法	
		パルスレーザー堆積法	PLD成膜装置
		スパッタ法	スパッタリング装置
		・ *エアロゾルデポジション法(AD法) *) コールドスプレー法の一つ ※) 産業技術総合研究所 先進プロセス研究部門で開発	*) コールドスプレー装置
		・ 固体電解質と固体の電極の接合方法 → 電極材料が熱収縮しても、接触を保つ必要がある ・ 電極-電解質複合体の形成: ガラス軟化を利用(軟化融着)	ホットプレス機
		・ *エレクトロスピンニング法 *) 静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition: ESD) の一種でナノファイバーでシート化する方式 ※) 産業技術総合研究所で開発	エレクトロスピンニング装置
		・ ゼルゲル法: アルコキシド系ゾルを加熱などによりゲル状態とし、セラミックスなどを合成する化学手法。 低温で容易に作製できるため、有機物と無機物の複合化が可能になる。 → 薄膜作成時に使用	スピンコーター(スピンコーティング法)
		・ *シート工法(印刷・焼成法): ・ 固体電解質をシート化した後、活物質電極ペーストを固体電解質シートに印刷する。さらにこのシートを複数枚スタックして一括焼成する。	・ MOC 製造プロセス装置: ・ シート成形機 ・ スクリーン印刷機 ・ カット機

4) 各大学・研究機関・全固体電池メーカーの動向

電解質種類	開発先	キイとなる製造技術/製造装置・製造装置
硫化物系	大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 辰巳砂昌広 教授	<導電率の向上> ・双ローラー超急冷 ・メカノケミカル反応による電極-電解質界面形成：メカニカルミリング法 ・電極-電解質界面形成：気相法 ・電極-電解質複合体の形成：ガラス軟化を利用(軟化融着) ・活物質ナノ粒子の作製と電子伝導パス形成：ホットソーブ法 ・硫黄系正極材料：メカノケミカル合成 <容量の増大> ・硫黄-炭素-固体電解質複合体：高温ミリング法
	甲南大学 理工学部 機能分子化学科 無機材料化学 町田信也 教授	・メカニカルミリング法によるLi系非晶質材料、新規なイオン伝導体の合成と固体電池への応用。
酸化物系	首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域 金村聖志 教授	※) 出典：2012年9月6日 JSTでの説明会資料より ・光造形法によるスケールアップと構造化 →LLZ/樹脂比の増加を可能とする光硬化性樹脂の探索が課題 

5) 製造プロセスイメージ

(1) 特許からの分析

《a. 無機固体電解質全固体電池》

①-1 トヨタ自動車株(セル全体)

調査対象 特許	発明名称	全固体電池およびその製造方法
	公開番号	特開 2013-26003
	公開日	2013.2.4
	課題	本発明は、正極活物質と、固体電解質材料との界面抵抗が経時的に増加することを抑制可能な全固体電池を提供することを主目的とする
	備考	・硫化物系リチウム全固体電池

※)  は、製造プロセスを示す

製造プロセス	内容	主要装置 他
正極活物質	・酸化物正極活物質：Li_xMyO_2 →粒子形状/サイズ：真球状、楕円球状/1~50 μm →含有量：20~90W% ※) *反応抑制部(正極活物質表面に抵抗層形成抑制コート層)： →正極活物質の80%以上を被覆 →厚さ：2~100nm →LiNbO_3等 *) 正極活物質及び硫化物固体電解質材料の界面抵抗を低減させることができる しかし、反応抑制部を形成することで、正極活物質を含有する正極活物質層を用いた全固体電池の出力特性が低下してしまう問題点もある。 →従来の反応抑制部と比較して電気化学的安	・硫化物ガラス： メカニカルミリング法 (ボールミル等) ・反応抑制部 ・X線光電分光(XPS)測定 ・ラマン測定 ・透過型電子顕微鏡

6) キイ製造装置動向

(1) 製造装置別・装置メーカー一覧

製造装置 装置メーカー	遊星ボールミル	真空蒸着装置	PLD成膜装置	スパッタリング装置	スピニングコーター	ダイコーター	カレンダーロール	グラビア印刷機	ドクターブレード	電子線商社装置	紫外線硬化装置	冷間等方圧プレス機
(株)栗本鐵工所	●											
三床インダストリー(株)	●											
(株)セイシン企業	●											
(株)伊藤製作所	●											

2) 研究開発動向

※) 大学/研究機関・民間企業との連携動向は、特許情報及び弊社ヒアリングに基づいたものをベースとする

①開発メーカー

メーカー名 所属	研究開発内容	現状と今後の方向性	大学/研究機関・民間企業との連携動向	連絡先(TEL)
トヨタ自動車(株) 電池研究部	硫化物全固体電池の大型化と性能向上に向けた取組み	・大型化 → 現行の液系LIBの2倍程度のエネルギー密度を目指す。 - 粉状の固体物質を薄く広く均一に積層する技術が不可欠 ・内部抵抗値の低減 → 正極粒子をセラミックコーティングして従来の1/100に低減 ・Geの安価な材料への代替 ・絶縁体である硫黄に電気を通せる工夫。	・東京工業大学 ・高エネルギー加速器研究機構 ・物質・材料研究機構 ・信州大学 - 大阪府立大学 ・ファインセラミックスセンター ・東京大学 ・東北大学	055-997-9291
	硫化物全固体電池の抵抗成分の解析			
	自動車用次世代型全固体電池の研究開発 → 既存のLiイオン電池の電解液と同等のイオン伝導度を持つ「Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ 」の開発			
	Li ₂ O-Li ₂ S-P ₂ S ₅ 系ガラス固体電解質の電気特性 固体電解質La _{2/3} -Xl ₃ xO ₁₂ の90°Cドメイン構造のLi伝導特性への影響			
(株)豊田中央研究所	固相反応法により作製したガーネット型硫化物固体電池	・負極コーティング技術 ・接合技術 ・プロセス技術の高度化 → 電極作成プロセス(スラリーの分散・安定などが重要)		0561-63-4300
	・ガーネット型硫化物を用いた全固体電池の特性評価 ・低融点固体電解質を用いたガーネット型硫化物固体電池 ・無機固体電解質におけるMg伝導及びMg全固体電池			
日産自動車(株)	・固体電解質電池 ・双極型電池			045-523-5523
出光興産(株) 先進技術研究所 リチウム電池開発センター	硫化物系無機電解質を用いた全固体電池の開発	・材料特性の向上、各種電極材料との組合せにおける最適化 ・固体電解質の薄膜化による出力密度の向上 ・高圧プロセスや電池生体等の改良	日立造船	0438-75-2312
	全固体リチウム二次電池におけるSnP ₃ 負極の微細構造観察		大阪府立大学	

2. 各社の製品概要

参入メーカー名	電圧 (V)	放電容量 (mAh)	サイズ (縦×横×厚み: mm)	重量 (g)	材料種類			作動温度範囲 (°C)	備考
					電解質	正極	負極		
株村田製作所	1.5 ~2	0.1	9.6 × 9.6 × 0.12	0.072	<酸化物系> LAGP (Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃)	LVP (Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃)	TiO ₂	-20 ~60	開発品で市はしていない
*1 ナミックス株	1.5 ~2	0.04	3.2 × 2.5 × 0.6	0.031	<酸化物系> Li-Si-P 複合酸化物	Mn 系	非グラファイト	-20 ~60	Type P3225-30
		0.142	3.2 × 2.5 × 1.8	0.094					Type NBD3225-10
		0.21	3.2 × 2.5 × 2.5						Type NBD3225-15
*2 IPS (Infinite Power Solution) (米国)	4.1	0.13	12.7 × 12.7 × 0.17		<酸化物系> LIPON (リン酸リチウム) (有機リン酸)	コバルト酸リチウム	Li 金属 (薄膜)	-40 ~85	・ 2013/4 生産・販売中止

1. 全固体電池種類別適用用途動向

※) 無機 (薄膜/バルク別)、ポリマーの適用は現段階でのイメージである

別	用途	無機	
		薄膜	バルク
小容量	基板実装	●	
	・積層セラミックコンデンサの代替 →セラミックコンデンサより多くの電気容量が必要な用途	●	●
	・キャパシタの代替	●	●
GS カ国	・RTC (リアルタイムクロック)	●	●

2. 今後の需要動向

1) 潜在用途と今後の市場性と課題

*) アプリケーションメーカーサイドの全般的見解 (弊社ヒアリングによる)

別	用途	*現状の全固体電池の課題
基板実装	・積層セラミックコンデンサの代替 →セラミックコンデンサより多くの電気容量が必要な用途	・電池コスト ・商品化にまた時間を要する
	・キャパシタの代替	
	・アルミ電解コンデンサの代替	
	・RTC (リアルタイムクロック)	・既存の電池で特に問題なし
	・可とう性基板 (フレキシブル基板) を用いたディスプレイ用電源	・容量が少ない
	・エンベデッド基板 (部品内蔵基板) への組み込み電源	
薄型機器	・IC カード/スマートカード	・電池コスト →一般のカードは、@50~60 円。 指紋認証の IC カードは、@200~
	・社員/学生食堂用カード	・ユーザーニーズの必然性が乏しい →表示機能だけでは不十分・訴求低い
	・セキュリティカード	・容量が少ない ・IC カードに規格がない
	・学生証	
	・RFID タグ (アクティブ RFID タグ/貨物追跡タグ)	・無線の混信 ・電池コスト ・使用用途が限定される ・ニーズが少ない/需要がある見えない