

# 「次世代蓄電池材料評価技術開発」

(事後評価)

(2010年度～2014年度 5年間)

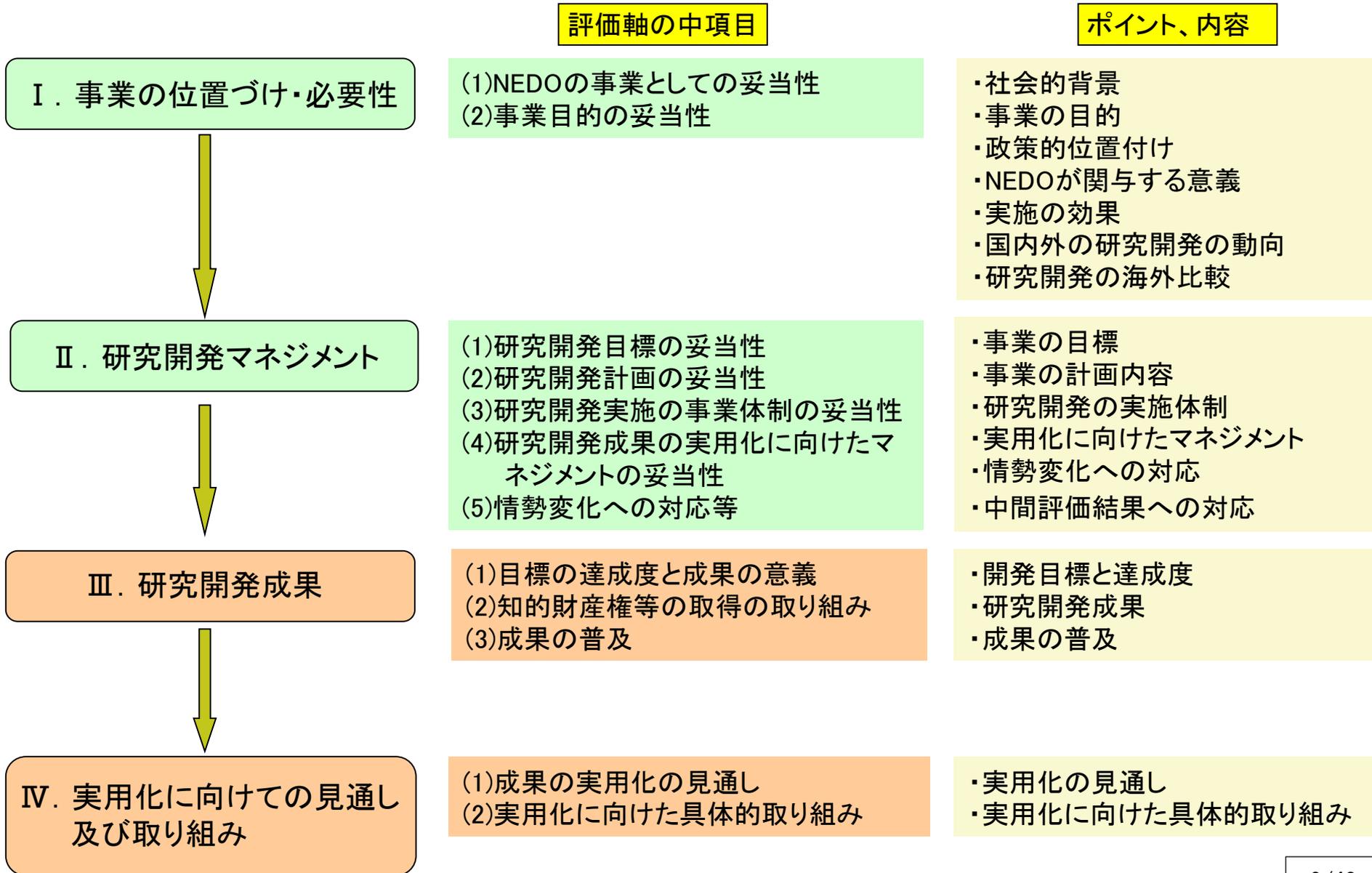
プロジェクトの概要 (公開)

NEDO

スマートコミュニティ部 蓄電技術開発室

2015年11月30日

# 発表内容



# 蓄電池の実用化・最適化の主要因子

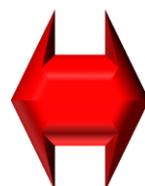


● 材料要因  $\geq$  電池設計要因  
● 電池設計要因  $>$  材料要因

材料メーカー、大学等



材料単体の  
特性向上

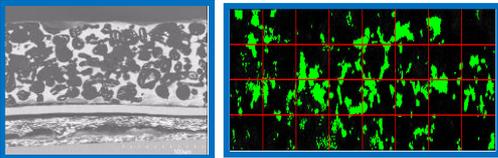
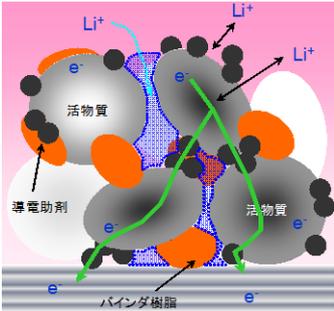


蓄電池としての実用性評価

- 実セルによる各種特性評価
- 構成材料間の相互影響把握
- セル量産プロセスへの適合

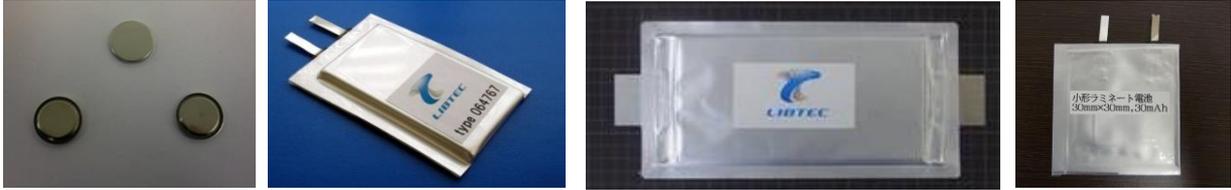
# 本プロジェクトのアウトプット

材料、電極構造、電池製造プロセスと電池特性の相関性の把握



電極構造の可視化・数値化

ユーザーの製造プロセスを再現して試作した実セルによる材料評価法の開発



各種標準電池モデル

LIBTEC		ラミネート電池試作仕様書		No. L003	
				作成日	2011.12.22
				承認	検印
NO.	年・月・日	訂正	検印	訂正内容	
1. 全体工程図					

試作仕様書

LIBTEC		汎用ラミネート電池性能評価手順書		No. STD-001	
				作成日	2012年4月11日
				承認	検印
NO.	年・月・日	訂正	検印	訂正内容	
2. 1 評価項目一覧表					
表 2-1 評価項目一覧					
評価項目	No.	名称	セル数		
放電温度特性	1	-20℃ 1/3C 放電	3		
	2	0℃ 1/3C 放電			
	3	25℃ 1/3C 放電			
	4	45℃ 1/3C 放電			
	5	60℃ 1/3C 放電			
放電負荷特性	6	1/3C 放電	3		
	7	0.5C 放電			
	8	1C 放電			
	9	2C 放電			

性能評価手順書

## 関連する上位施策への寄与

### エネルギー基本計画(第四次計画) (2014年4月閣議決定)

- 蓄電池については、最近の安全性の向上や充放電効率の増加による性能向上によって、従来の用途に加え、車載用、住宅・ビル・事業用等の定置用の用途へも広がりつつあるが、引き続き、技術開発、国際標準化等により低コスト化・高性能化を図っていくことで、蓄電池の導入を促進。

### エネルギーイノベーションプログラム (2007年4月、経済産業省)

- 資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠。

### ナノテク・部材イノベーションプログラム (2007年4月、経済産業省)

- 情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギー等の様々な分野に対して高度化あるいは不連続な革新的進歩をもたらすナノテクノロジー及び革新的部材技術を確立するとともに、その実用化や市場化を促進することで、我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等。

## NEDOの関与の必要性

- ① 業界全体の競争力強化(公共性・汎用性)
- ② 開発リスク・ハードルの高さ
- ③ 関係者間の利害調整
- ④ 学術成果の産業技術への引き上げ
- ⑤ 蓄電技術開発プロジェクトの一体的マネジメント



本プロジェクトはNEDOが関与すべきもの。

# NEDO蓄電技術開発プロジェクト

研究開発領域



研究開発成果が反映される製品の上市時期

# 実施の効果

## 産業競争力の強化

成果(材料評価技術)の産業界への普及・定着

①新材料の開発効率向上及び開発期間短縮

②材料メーカーの自社開発品の正確なポテンシャル把握

③LIBTECによる材料評価のワンストップサービスの提供

④我が国蓄電池関連産業の技術力の底上げ

## 経済効果

LIB材料の世界市場  
0.7兆円@2014  
1.5兆円@2020

LIBの世界市場  
3兆円@2014  
6兆円@2020

次世代自動車: 70~100兆円  
スマートコミュニティ: 80兆円 @2025  
モバイル・IT機器: 60~70兆円

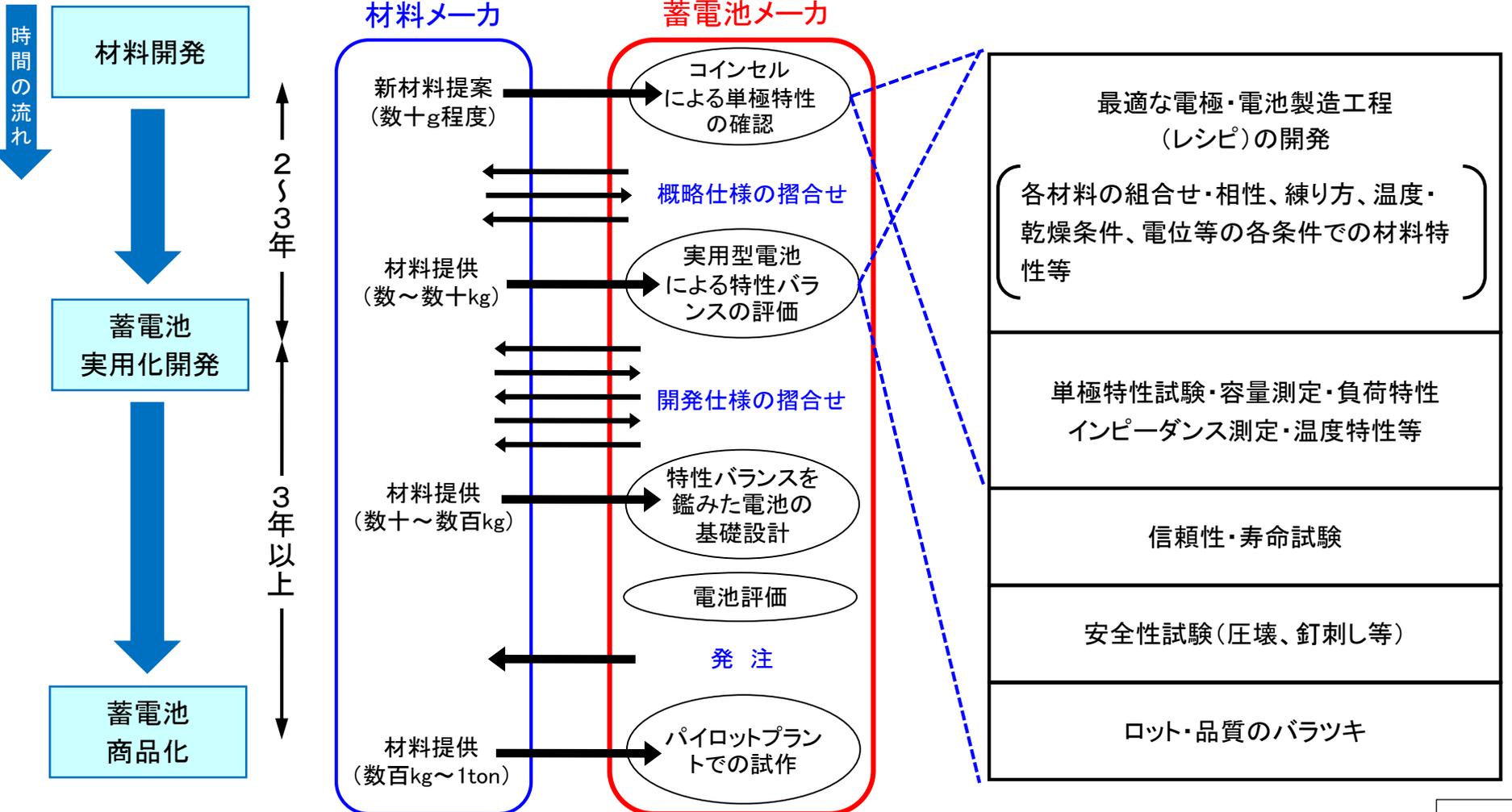
国内生産・雇用、輸出、内外ライセンス収入、国内生産波及・誘発効果、国民の利便性向上等の形を通じての我が国経済活性化への貢献。

5年間総事業費: 11.4億円(5年間)

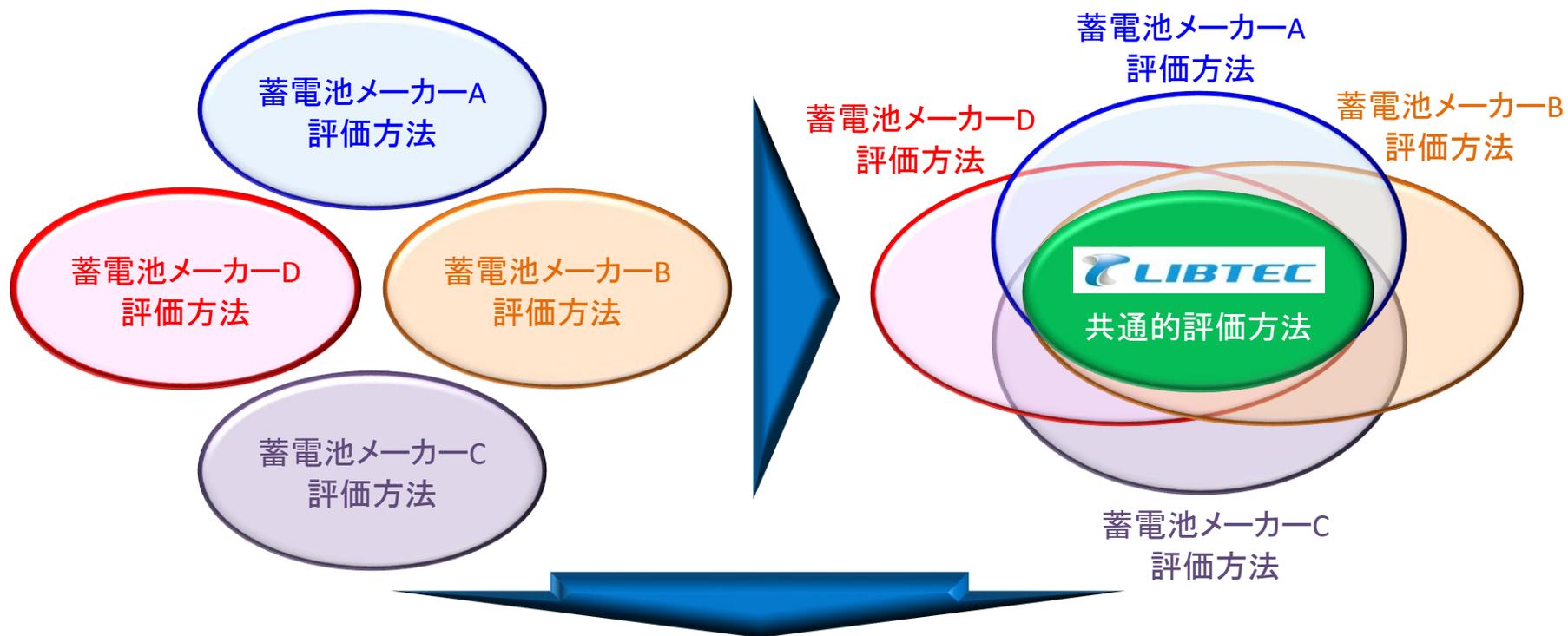
⇒ 費用対効果が高い。

# 新材料提案から実用化までの流れ

➤ 蓄電池材料の構造・組合せ、作製プロセス、評価条件・方法等のノウハウの蓄積は、蓄電池メーカーが他社製品との差別化を図るための生命線。評価方法・基準は蓄電池メーカーが個別に保有。蓄電池メーカー間、蓄電池-材料メーカー間で共通化されていない。そのため、新材料の実用化までに長期間を要している。



# 本プロジェクトの取組みと狙い



- 材料メーカーとユーザーとの摺合せ期間の短縮
- ユーザーにおける新材料のチューニング期間の短縮
- 電池設計の視点から新材料に求められる要件の知見が材料メーカーに蓄積

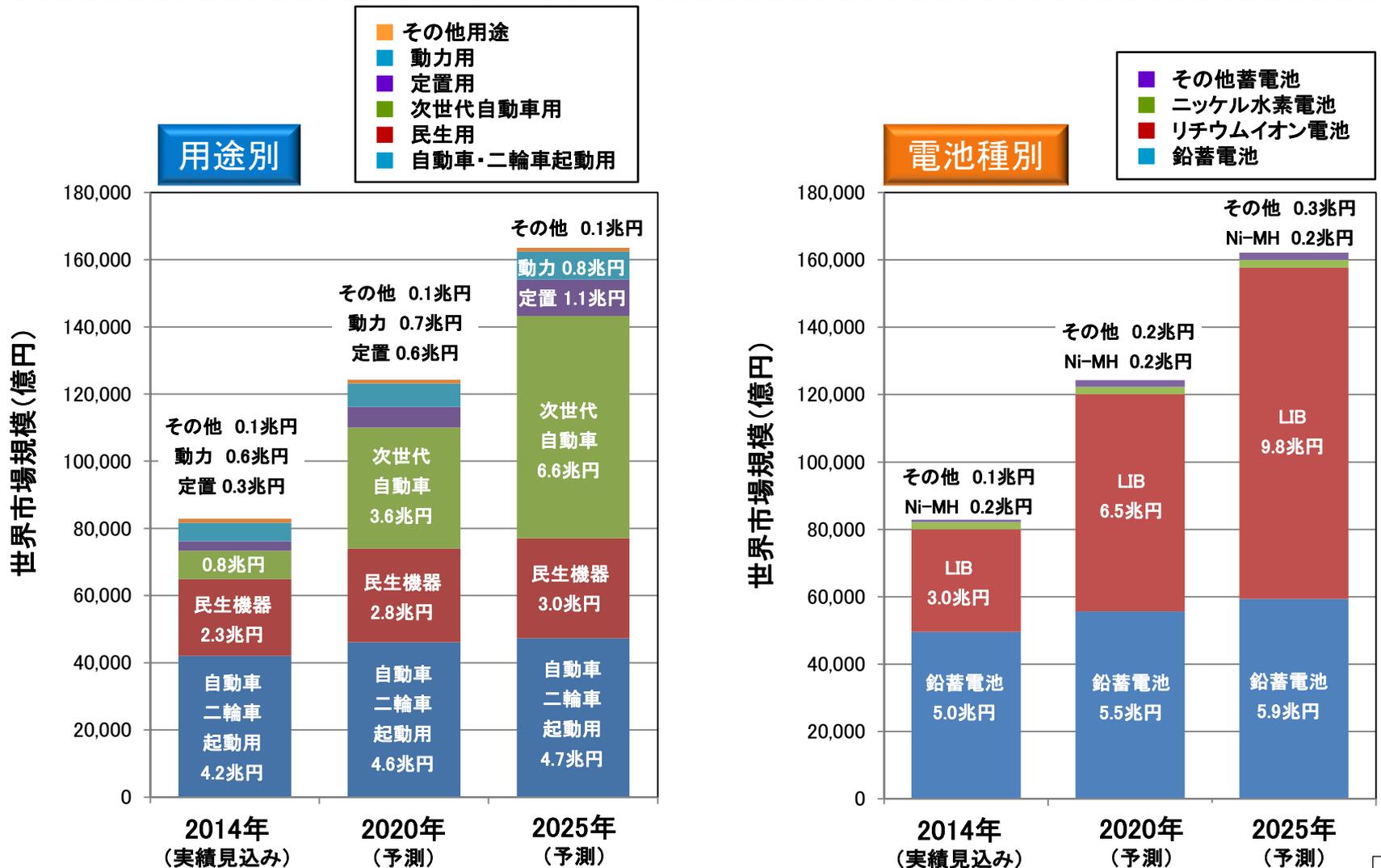
次世代LIBの開発期間短縮

次世代LIB向けの新材料の  
早期開発・実用化を促進

# 蓄電池の技術開発課題、トレンド等



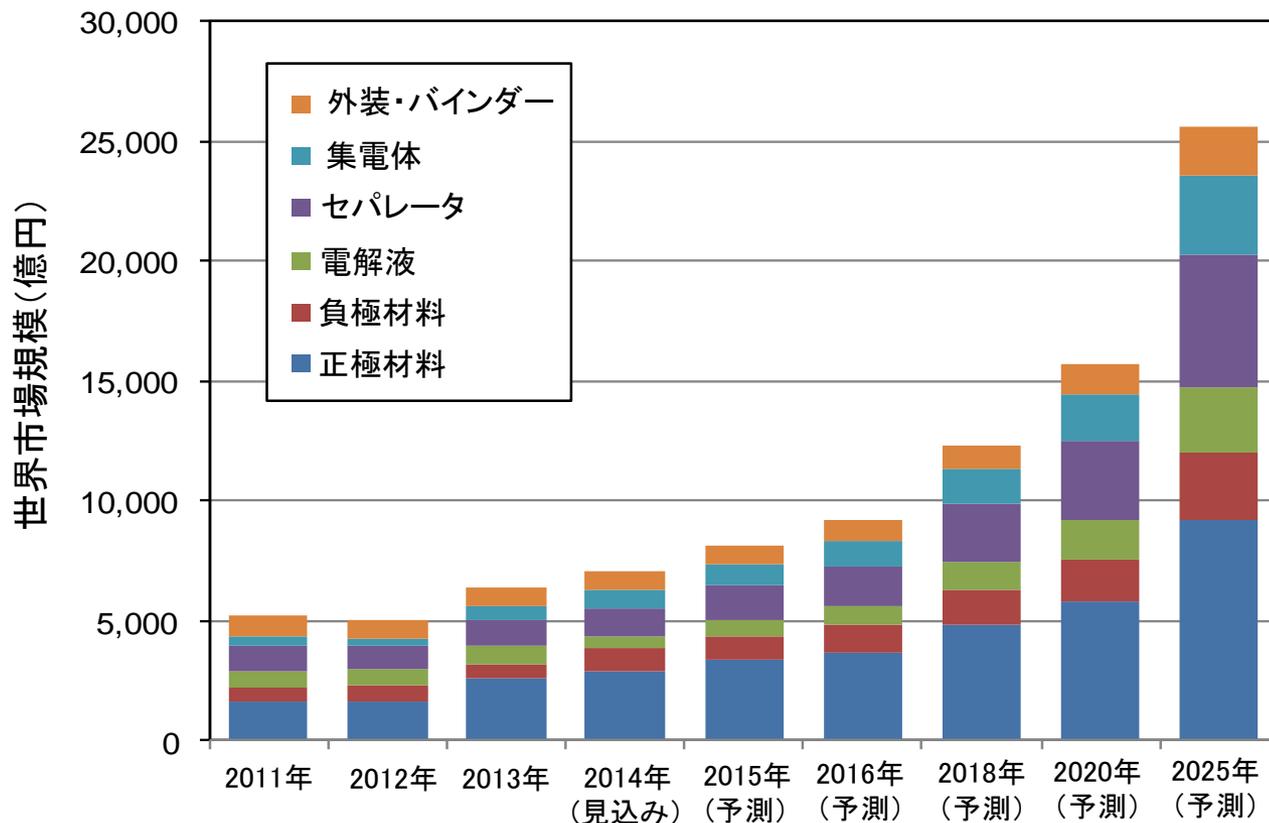
➤ 蓄電池の世界市場規模@2014年は約8兆円。今後、次世代自動車、モバイルIT機器の市場拡大に牽引され、2020年で約12兆円、2025年で約16兆円に成長との予測。蓄電池種別ではLIBが主流と見られる。



出典:「エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望2015」(2015年1月、株式会社富士経済)等に基づき、NEDO作成

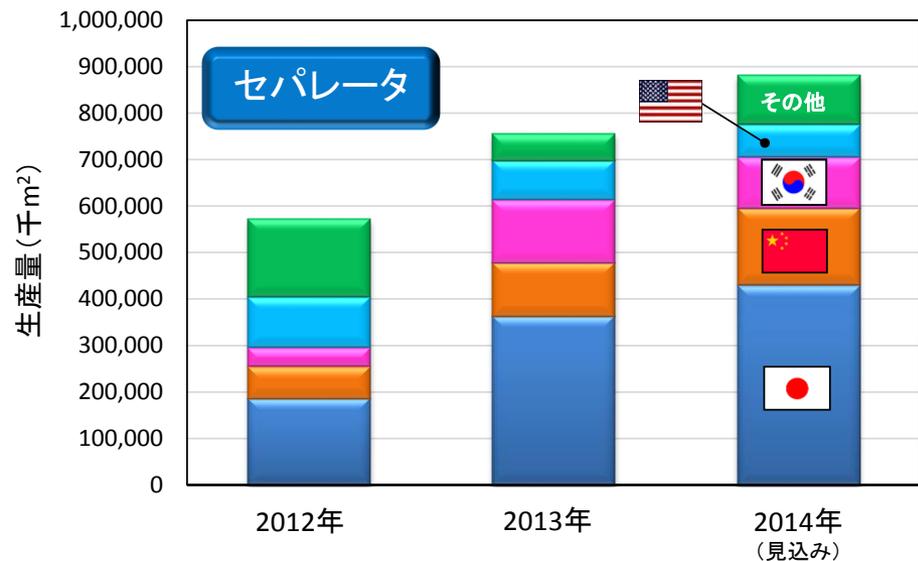
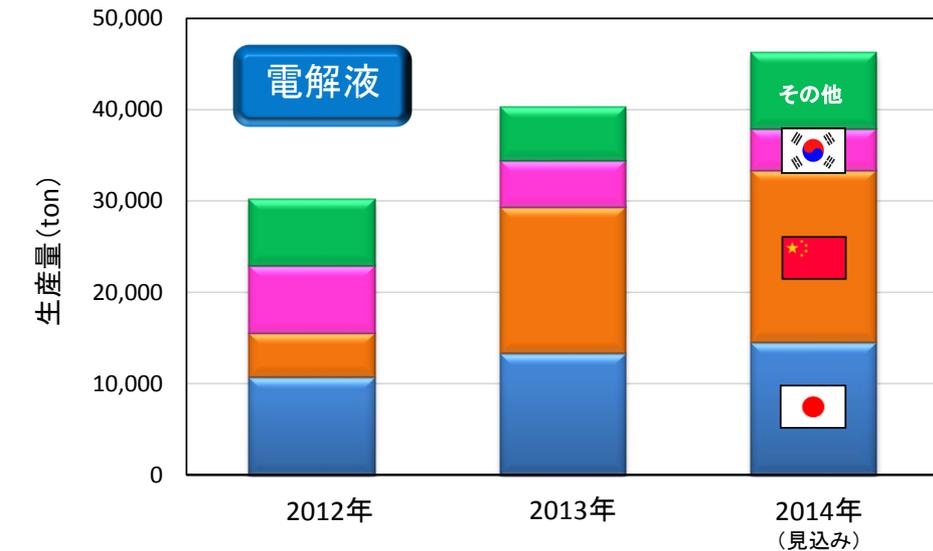
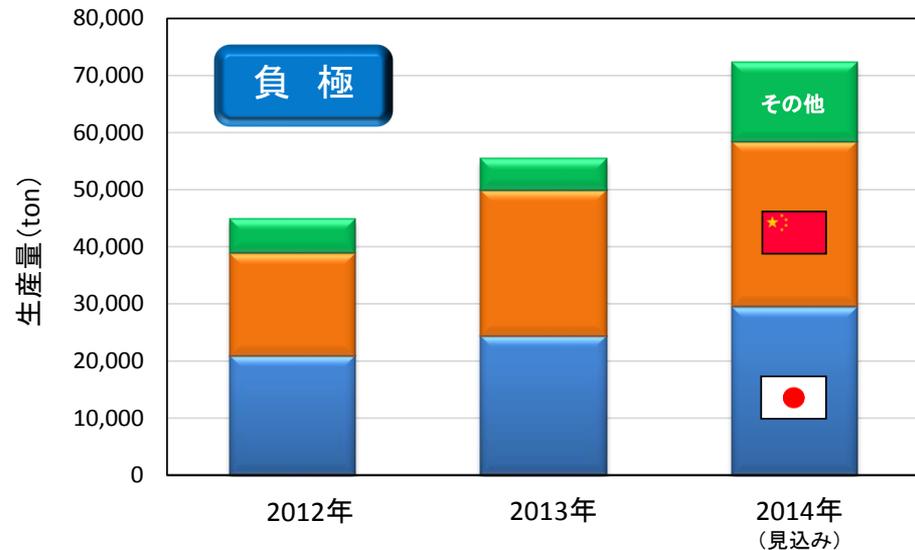
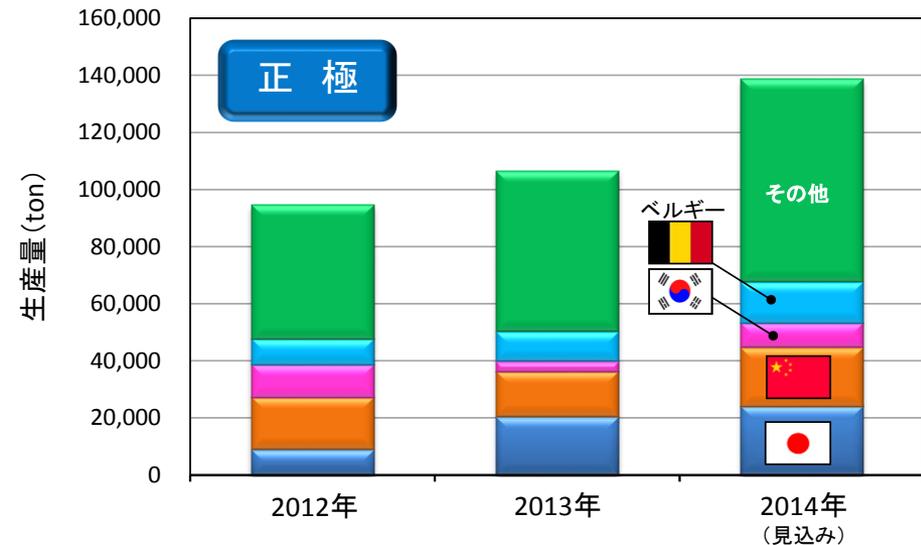
# LIB材料の市場動向

- LIBの主要部材の世界市場規模@2014は約7,000億円(日本メーカーのシェアは約30%)。今後、同市場規模は2020年には約1.5兆円、2025年には約2.5兆円を突破するとの予測。
- 中国の内需を背景に価格競争力に優る中国メーカーのプレゼンスが増す傾向。日本メーカーはハイスペック化と低価格化を両立させた新材料を、ユーザーが望むタイミングとスピードで供給していく必要。



出典:「エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望2015」(2015年1月、株式会社富士経済)等に基づき、NEDO作成

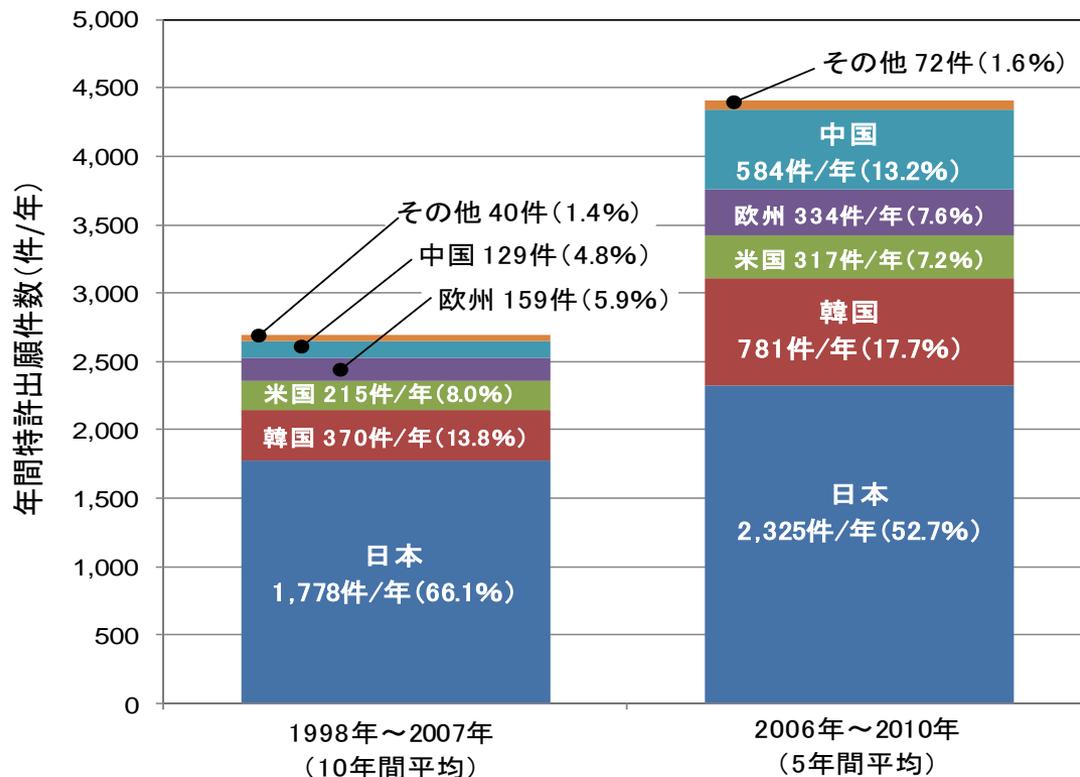
# LIB材料の国別シェア推移



出典:「エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望2013～2015」(株式会社富士経済)に基づき、NEDO作成  
(注記) その他には、一部日本や中国の零細が含まれる。

# LIBの特許動向

- LIBの年間特許出願件数は1998年～2007年で約2,700件/年に対し、2006～2010年では4,400件/年と1.5倍以上に増加。
- 特許出願件数は日本が圧倒的に多い。日本は技術開発で世界に先行し、長年、市場を占有してきたこともあり、特許件数が多い。しかし、特許は実質的に技術を公開することに繋がり、特許件数が必ずしもグローバル市場の競争力に直結しないケースもあることに留意する必要がある。

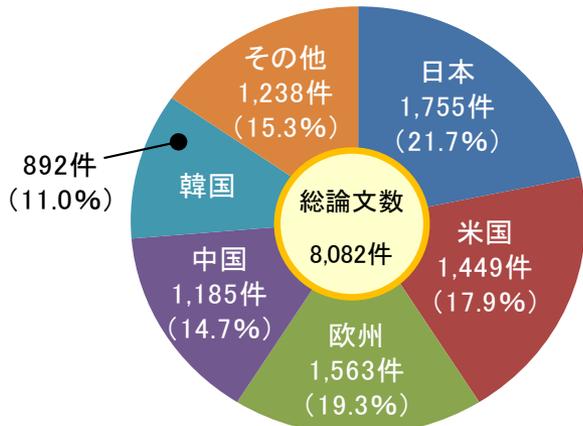
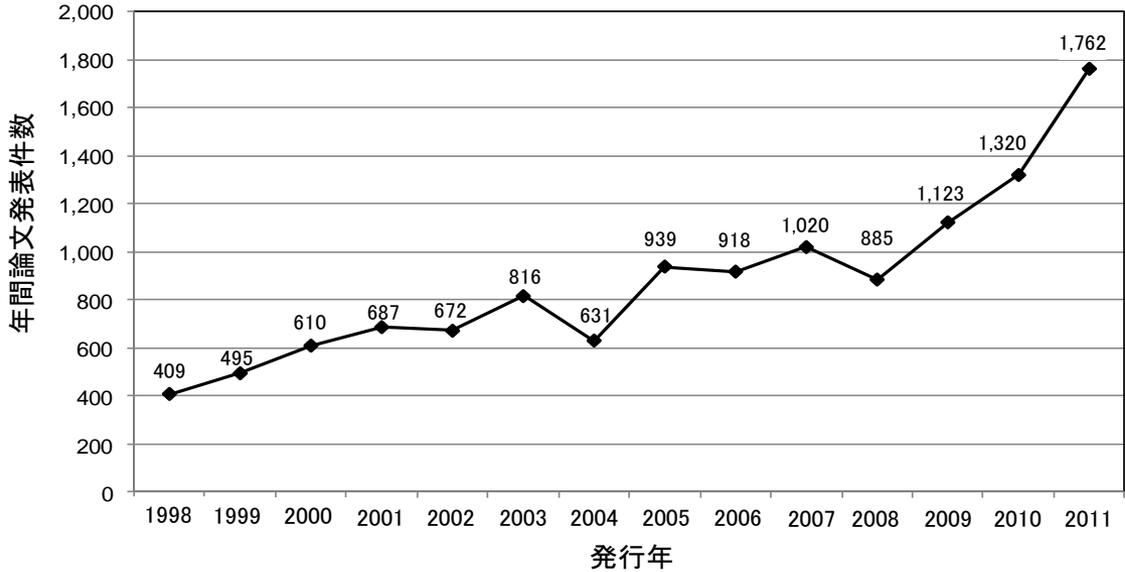


	1998年～2007年		2006年～2010年	
	件数	割合	件数	割合
日本	17,781	66.1%	11,625	52.7%
米国	2,149	8.0%	1,585	7.2%
欧州	1,587	5.9%	1,668	7.6%
中国	1,289	4.8%	2,921	13.2%
韓国	3,704	13.8%	3,906	17.7%
その他	378	1.4%	362	1.6%
合計	26,888	100%	22,068	100%

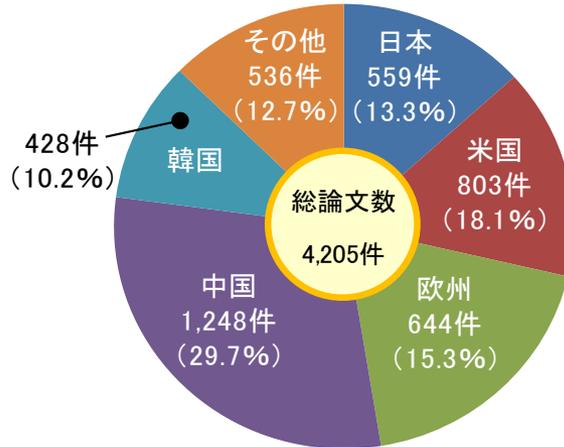
出典:「平成21年度特許出願技術動向調査ーリチウムイオン電池ー」(2010年4月、特許庁)及び「平成24年度特許出願技術動向調査ーリチウム二次電池ー」(2013年4月、特許庁)に基づきNEDO作成

# LIBの論文動向

- 論文件数は1998年の409件から2011年の1,762件と約4倍に増加。
- 中国籍の比率が高まり、日本国籍の比率が減少する傾向。



1998～2008年 (11年間)



2009～2011年 (3年間)

出典:「平成21年度特許出願技術動向調査ーリチウムイオン電池ー」(2010年4月、特許庁)及び「平成24年度特許出願技術動向調査ーリチウム二次電池ー」(2013年4月、特許庁)に基づきNEDO作成

## 主要国における技術開発プロジェクト

### ➤ 米 国

DOEの自動車技術局(VTO)、エネルギー先端研究計画局、科学局等が車載用蓄電池を中心に様々な技術開発プロジェクトを推進中。また、VTOのプログラム「Vehicle Technologies Battery R&D」には、米国電池・化学メーカーに加え、LG Chemical、SK Innovation、Dow Kokam、Saft等の海外電池メーカーも参加して、車載LIBの高性能化・低コスト化の技術開発に取り組んでいる。

### ➤ 欧 州

FP7、HORIZON2020、官民パートナーシップ「欧州グリーンカー・イニシアティブ」等の資金を使って、10以上の車載用蓄電池の開発プロジェクトを推進中。EU加盟国の企業、大学・研究機関が多数参加するコンソーシアム型プロジェクトでLIBの高性能化・低コスト化の技術開発に取り組んでいる。

### ➤ 中 国

「国家ハイテク研究発展計画」(863計画)において、車載用蓄電池に特化したプログラム(予算:約34億円)を設け、LIBの高性能化を推進中。

### ➤ 韓 国

韓国政府は2010年の「二次電池の競争強化に向けたロードマップ」において、EV用LIBで日本をキャッチアップするための研究開発に4,000~5,500億円の投資を表明。蓄電池分野のグローバル素材企業を10社以上育成し、世界シェア50%を目指すとしている。

# 研究開発目標

## プロジェクトのねらい

我が国の蓄電池関連産業界の共通指標(ものさし)として機能する材料評価技術(標準電池モデルの仕様、作製法、性能評価条件・手順等)を確立することにより、国内材料メーカーとユーザーとの迅速かつ高度な摺合せを実現し、市場競争力を有したLIB材料及びLIBの実用化を促進すること。

⇒ 産業競争力を下支えするソフトインフラの開発。

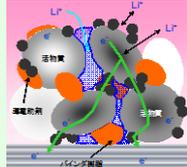
## 最終目標 (H26年度末)

高性能蓄電池に用いられる新材料評価に関する技術を確立し、標準的手法として産業界、学術関係者等からプロジェクト目的に資するものであることの評価を得る。

## 中間目標 (H24年度末)

高性能蓄電池に用いられる新材料評価に関する課題とアプローチ手法を明確化するとともに評価手法案を作成する。

# 研究開発スケジュール

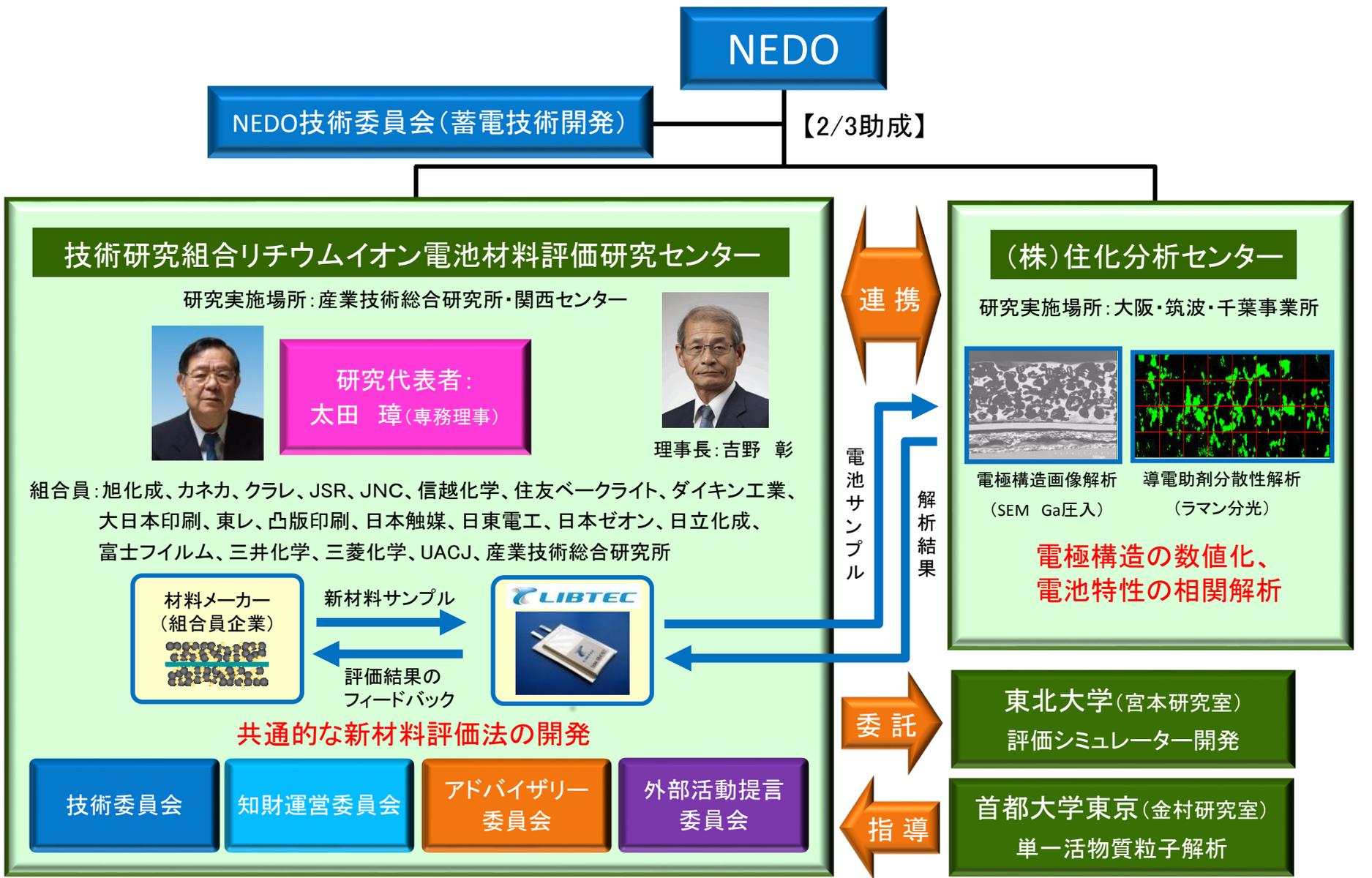
H22fy(2010)	H23fy (2011)	H24fy (2012)	H25fy (2013)	H26fy (2014)
材料、電極構造、製造プロセスと電池特性との相関把握				
活物質、導電助剤等の電極中の存在状態				
製造プロセスの電極構造への影響				
電極構造変化の電池特性への影響				
標準電池モデル・試作仕様書				
1Ah級ラミネート:5種			1Ah級ラミネート:2種	
コイン:1種			5Ah級ラミネート:1種	
			小形ラミネート:1種	
性能評価手順書				
基本特性 (コイン用)	基本特性 (容量、入出力、温度、保存、寿命等)		安全性・信頼性 (過充電、加熱、内部短絡、圧潰)	
評価技術の妥当性検証 ~LIBTEC組合員の開発材料の評価とフィードバック~				
			評価シミュレーション技術の開発 ~電極乾燥、充放電特性、寿命特性~	
			次世代LIBの部材提案と実用化検討	

# 研究開発予算

助成先	費目	H22FY	H23FY	H24FY	H25FY	H26FY	合計
① LIBTEC	機械装置費	61	92	181	159	3	496
	労務費	31	105	118	106	87	447
	消耗品費等	23	77	101	91	46	338
	委託費	0	0	0	19	14	33
	合計	115	274	400	375	150	1,314
	NEDO負担分	77	183	267	250	100	877
② 住化分析センター	機械装置費	57	20	55	78	80	290
	労務費	4	13	14	20	19	70
	消耗品費等	8	10	6	7	7	38
	委託費	0	0	0	0	0	0
	合計	69	43	75	105	106	398
	NED負担分	46	29	50	70	71	266
総事業費(①+②)		184	317	475	480	256	1,712
NEDO負担分(①+②)		123	212	317	320	171	1,143

本プロジェクトはNEDOの「課題設定型産業技術開発費助成事業」として実施。  
「助成事業」とは、助成先が主体的に取り組む研究開発に対して、NEDOがその事業費の一部を助成金として交付する事業。  
本プロジェクトのNEDO助成率は2/3。残りの1/3はLIBTEC及び住化分析センターの自己負担。

# 実施体制



# 成果の活用・実用化の担い手・ユーザー等の関与

組合員企業エンジニア・研究者の受入れ

組合員企業の開発材料を用いた  
電池試作・評価、フィードバック

「LIBTEC技術委員会」、「LIBTEC組合員  
報告会※」等による情報共有と議論

※ 住化分析センター出席。

材料メーカー



ユーザー

電池・自動車メーカーの経営者・マネー  
ジャー級専門家をメンバーとする  
「LIBTECアドバイザリー委員会」を設  
置・運営し、要望・意見を聴取。

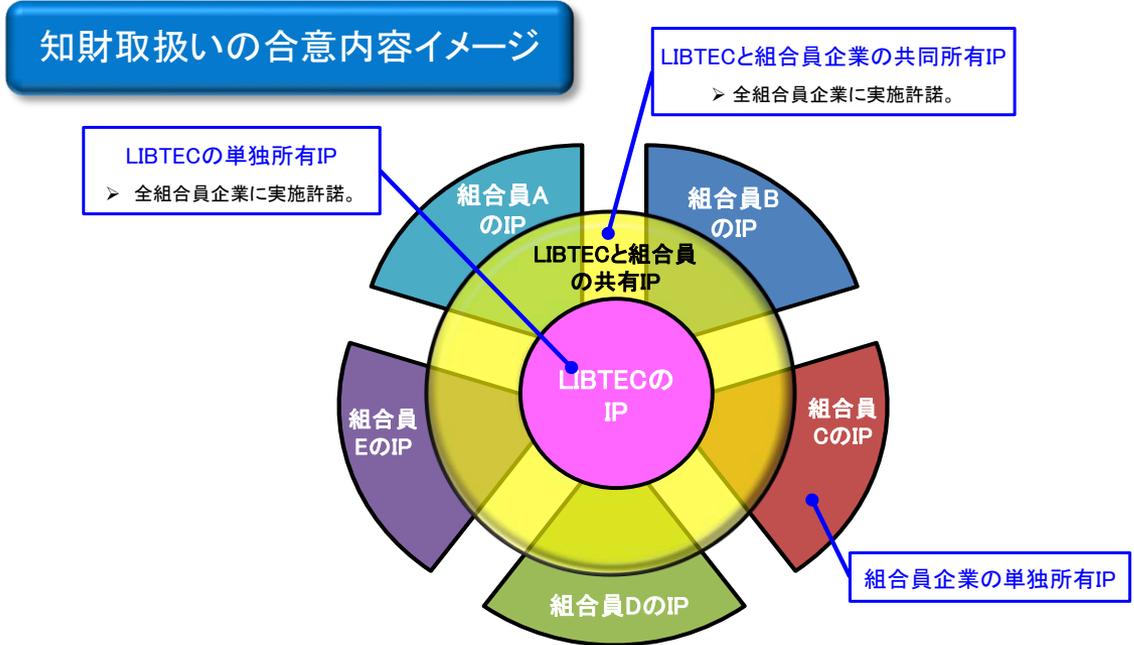
学識者

学識者で構成される「NEDO技術委員会  
(蓄電技術開発)」、「LIBTEC外部活動  
提言委員会」を設置・運営し、学識者の  
提言・助言に傾聴。

LIBTEC会議体開催実績	
技術委員会	37回
運営委員会	31回
組合員報告会	12回
主催講演会	22回
第一アドバイザリー委員会	5回
第二アドバイザリー委員会	2回

# 知的財産に関する戦略の妥当性

- 開発成果(材料評価技術)は、国内材料メーカーが市場競争力を有した製品を創出するため研究開発段階で使用するツールであり、フォーラム標準に近い性質を持つ。そのため、ノウハウ(ブラックボックスのクローズ領域)として取り扱い、特許出願やデジュール標準化は行わない方針。
- LIBTECは「知的財産権取扱規定」を策定し、「知財委員会」で組合員企業と合意済み。
- 知的財産の帰属と実施権は、発明の主題が①組合員の提供した材料サンプル自体(改良・改変も含む)、②材料サンプルに固有の製法・評価法、③材料サンプルに固有ではない製法・評価法に分類して設定。



# 中間評価結果への対応(1)

指摘事項	対応
<p>①企業間の利害もからむ難しい問題であるが、<u>材料そのものの詳細情報がない状態で評価を行うことは、材料に合った性能を引き出すような評価ができない可能性もある。特に新規な材料にはその傾向が出る可能性が高い。守秘義務の整備と共にこの課題を解決する仕組みを整えていただければ、なお良いものとなるであろう。</u></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・材料評価に当たって事前打合せを十分に行い、<u>依頼元の狙いに合致した評価になっているかの確認を行った。</u></li> <li>・なお、自主事業の評価においても、上記と同様の対応を取っている。</li> </ul>
<p>②材料開発側が単純な試行錯誤に陥ることがないよう、<u>コンサルティング的アドバイスを残りの期間でより強化することが望ましい。</u></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・上記①の事前打合せに加えて結果報告の際にも、<u>依頼元の意向に合わせて、依頼元とLIBTEC評価者との間で評価結果の解釈や今後の進め方等のすり合わせを行った。</u></li> </ul>
<p>③次世代蓄電池用部材に対する提案をしていくには、今後より幅広い材料の評価を早急に行なっていくべきであり、<u>そのためには材料のキャラクタリゼーションをしっかりと行った上で、進めていく必要がある。材料メーカーOBもスタッフに加えて意見を取り入れていくのも一つの案である。</u></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・依頼元の意向で材料キャラクタリゼーションを望む場合に対応するため、<u>外部依頼及びLIBTEC内に分析装置の導入を進めた。</u></li> <li>・材料メーカーのOBの採用に関して検討したが、<u>ノウハウを含む機密保持の観点から材料メーカー側で難色があり、見合わせた。</u></li> </ul>
<p>④シミュレーション技術は、<u>材料、セル、条件含めて対象範囲を広くし、次世代の開発に役立つような技術開発を望む。</u></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・材料表面、電極構造、サイクル劣化の観点で技術開発に取り組み、<u>電極の構造と充放電特性の相関性・劣化モードがサイクル特性に及ぼす影響の予測技術を開発。</u></li> <li>・基礎的側面として実験結果(dV/dQ測定)と予測結果の対応を詳細に行える手法を確立した。</li> </ul>
<p>⑤本事業での取組みをサステナブルなものとするために、<u>LIBTECの今後について、何らかの形で材料メーカーと電池メーカー、もしくは自動車メーカーに役立つ組織として運営できるような方策の検討を願う。</u></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・組合員の意向も反映して評価事業を<u>自主事業として継続している。別途、電池メーカー、自動車メーカーとはアドバイザリー委員会を通じて情報提供を行う。</u></li> </ul>

## 中間評価結果への対応(2)

指摘事項	対応
<p>⑥本プロジェクトは研究開発目標を可能な限り定量的に設定する努力がなされていないように見受けられる。定量化が難しくとも、できるだけ具体的に適切な指標をつくるのが今後の課題である。</p>	<p>定量的な指標を実施方針に記載した。記載項目としては、①対象とする電池の種類、②電池モデル製造方法のケース数、③性能評価方法のケース数、④シミュレーションモデルの作成数等とした。</p>
<p>⑦この事業が終わったあと、全ての化学メーカーが同様な設備を導入して評価を続けられるかには疑問も残る。電池材料の基礎科学に基づき、簡易評価法なども並行して考えて行く必要があると考える。</p>	<p>・より簡易な評価のため30mAh小型ラミネート電池を開発し、電池の大きさと特性の相関性を明らかにした。また、材料の安全性評価のためDSC、ARC、カルベ熱量計などの評価法も策定。</p>
<p>⑧今後、電池のユーザーである自動車メーカーも含めて、すり合わせの短縮になるような評価項目の設定、共通化が展開できるかが課題であり、実現できればメリットは大きい。</p>	<p>・自動車用電池メーカーからなる第二アドバイザリー委員会を設置し、策定した評価法に意見を求め、新材料の紹介を行った。参加社は6社。</p>
<p>⑨次世代材料を含む多様な材料にいかに対応していけるかもキーとなり、共通的评价法に革新的次世代電池にも対応できるような基礎的側面を導入したら良いのではないか。</p>	<p>・自主事業及び「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」では分析技術の強化を進め、基礎的データの取得をしながら、特性の理解に努める方針で進めている。</p>
<p>⑩知的財産権等の取扱いに関し、事業戦略と併せて明確にする必要がある。また、プロジェクト終了後の知財の維持形態(拒絶対応の責任者、維持費の負担者、権利の保有者等)も明確にしておく必要がある。</p>	<p>・LIBTECにおいて知財の維持携帯について、規定を整備済み。知財の利用にはNEDOへの相談が必要であることを追加した。組合解散時の知財の扱いについては今後検討する。</p>

## LIBTECの研究開発成果のまとめ(1)

開発テーマ	最終目標	成果	達成度
①材料、電極構造、製造プロセスと電池特性の相関性把握	<ul style="list-style-type: none"> <li>・解析による電極構造の数値化</li> <li>・電池特性との関連把握</li> <li>・単一粒子活物質の電気化学特性把握</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電極構造に関し、空隙構造、バインダ・導電助剤の分布状態の可視化技術を開発。電極作成時の乾燥条件と電極構造の相関性を明確化。</li> <li>・電極密度、電極厚み等、各種電極構造パラメータを曲路長として数値化することを可能にした。</li> <li>・数値化した各種電極構造パラメータと電池特性との関連把握を可能にした。</li> <li>・活物質粒子構造から電気化学特性に影響を及ぼす製造条件、粒子特性の因子を探索できる評価法を開発した。</li> </ul>	◎
②実セルを用いた共通的評価方法の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・想定用途別に材料を選定した標準電池モデルの策定</li> <li>・標準電池モデルの評価基準書一次版を策定</li> <li>・信頼性・安全性評価法を加えた評価基準書二次版の策定</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・標準電池モデルの策定にあたり、各種LIBの調査結果を参考に、標準電池モデルを選定。</li> <li>・標準電池モデル7種(派生モデル2種を含む)の評価基準書一次版(基本特性の評価用)を策定。</li> <li>・7種の標準電池モデルについて容量型と出力型の2タイプ計14モデルの試作仕様書を策定。また用途別に民生用、EV用、定置用への適合性を判定するための性能評価基準書を策定。</li> <li>・dV/dQ法等による劣化要因解析を通じ信頼性評価法を検討。</li> <li>・電池の材料段階での安全性評価法としてDSC、カルベ熱量計、ARC熱量計を用いた評価法を策定。</li> <li>・標準電池モデルの安全性評価として、釘刺し(圧壊)、昇温、過充電の各試験の実施を可能にし、現象をデータベース化して新材料の相対評価を行える体制を整えた。</li> <li>・信頼性・安全性の知見を反映した評価基準書二次版を策定。評価基準書に基づき、組合員提供材料405件の評価を行い、評価サイクルを確立。</li> </ul>	◎

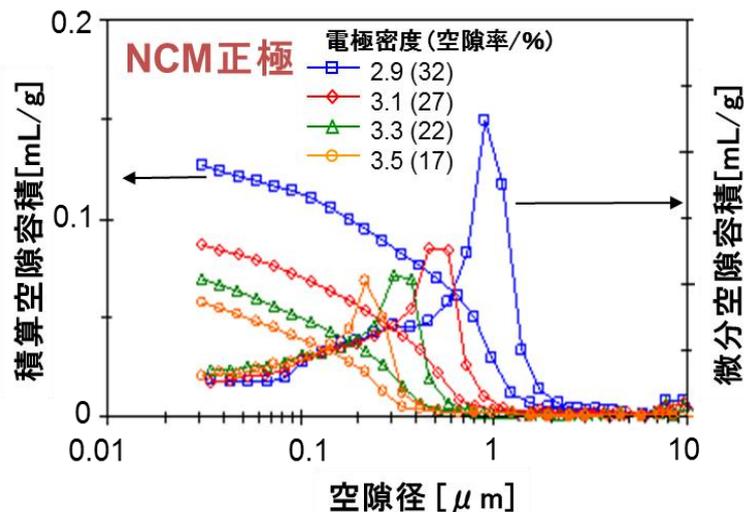
## LIBTECの研究開発成果のまとめ(2)

開発テーマ	最終目標	成果	達成度
③評価シミュレーションシステム技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電極作製工程、電極構造、充放電特性の相関把握が可能なシミュレーションシステムの開発</li> <li>・寿命シミュレーションシステムの開発</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・塗布乾燥プロセスでできる電極構造を予測できる乾燥シミュレータを開発。</li> <li>・電極の3次元構造を反映した充放電シミュレータを開発。</li> <li>・サイクル特性を再現可能な寿命シミュレータを開発。 (3種類のシミュレータを組合員に配布)</li> </ul>	○
④次世代蓄電池の部材提案と実用化検討	<ul style="list-style-type: none"> <li>・部材提案促進に向けた提案方法検討</li> <li>・依頼評価を通じた実用化の促進</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・本事業で設置したアドバイザリー委員会で組合員の新材料2件を紹介。</li> <li>・59件の電池試作・評価結果が組合員のユーザー提案活動に活用。</li> <li>・本プロジェクトにおける電池・試作評価結果(114件)を活用して、6社が実用化のステージに進展。</li> </ul>	◎

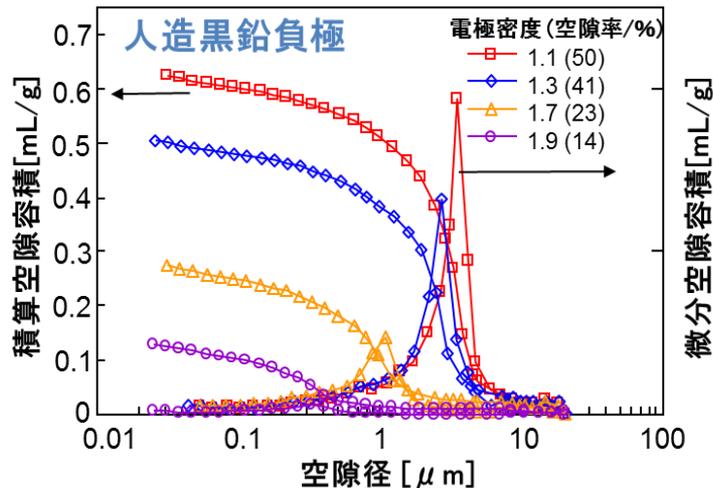
◎ 大幅達成、○達成、△一部未達、×未達

# 電極構造と電池特性の関連性把握

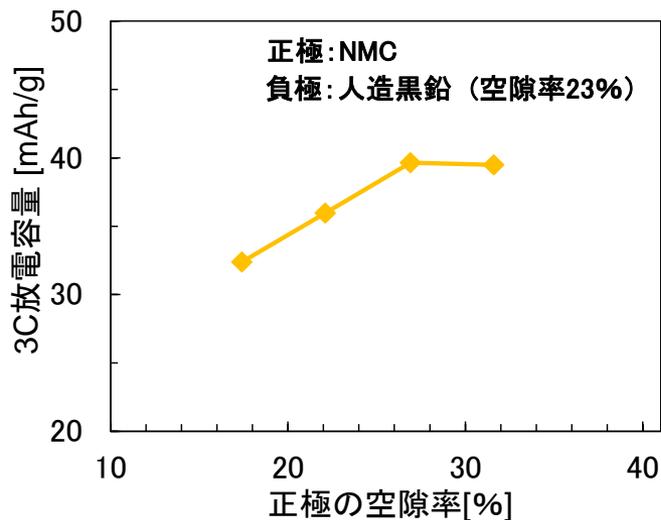
## 【水銀圧入法による電極空隙構造の測定】



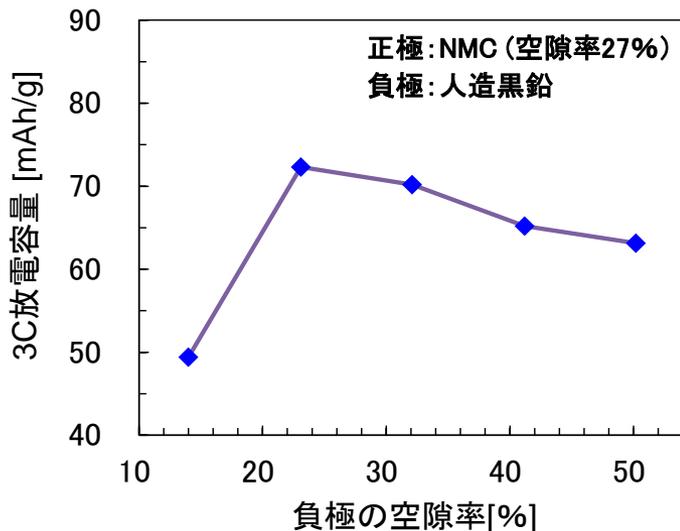
➤ 電極密度増大に伴い、空隙サイズ・割合が小さくなる相関を把握。



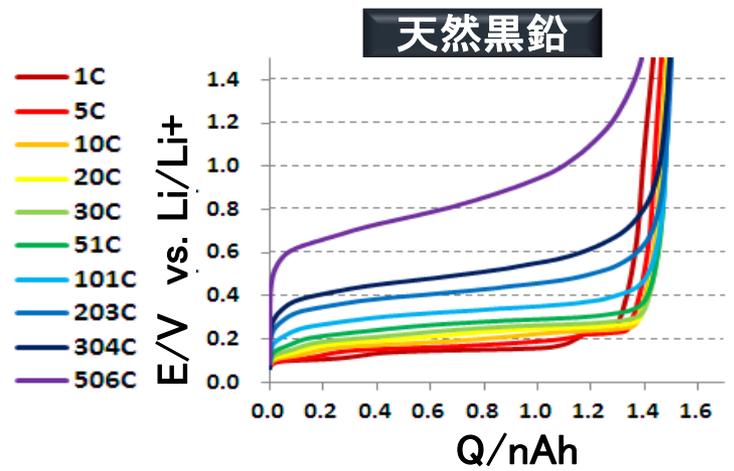
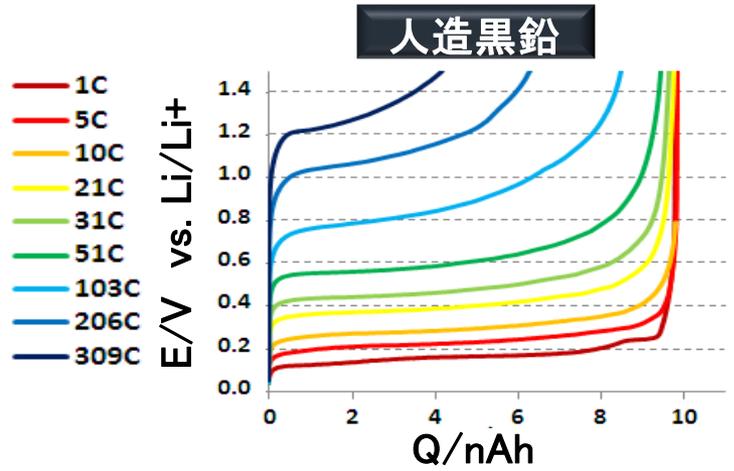
## 【電池モデル5の放電容量の電極空隙率依存性】



➤ 空隙構造とセルの電池特性(3C放電比容量)の相関を把握。



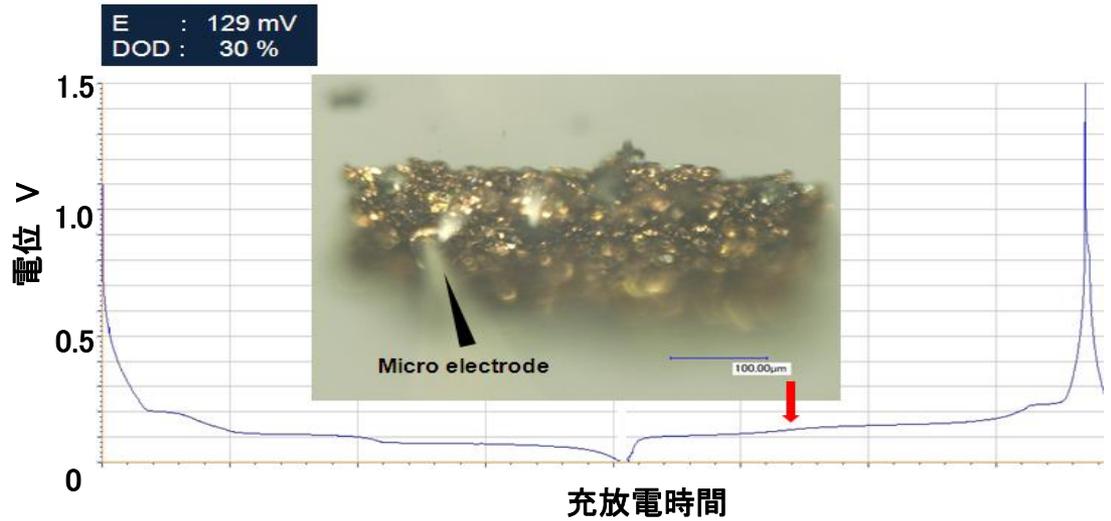
# 単一粒子活物質の電気化学



➤ 活物質単体粒子の測定により、材料本来のポテンシャルが予測できるため、電池特性の支配因子が材料なのか、電極構造なのか切り分けができ、性能向上指針の明確化が可能

### クラスター電極の測定例

➤ 電極の局所部位をサンプリングし、クラスター電極として測定することで、電極部位の影響も把握可能

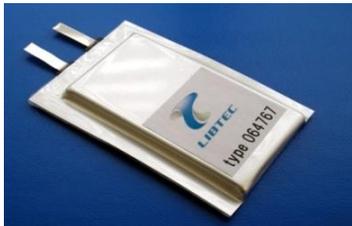


# 標準電池モデル

LIBTEC組合員企業で市場実績のある材料を極力採用し、流通している材料をベースに7種類の標準電池モデルを開発。用途(民生用、EV用、定置用等)を考慮し、「容量型」と「出力型」の2種類を用意。



コイン形



1Ah級ラミネート形



5Ah級ラミネート形

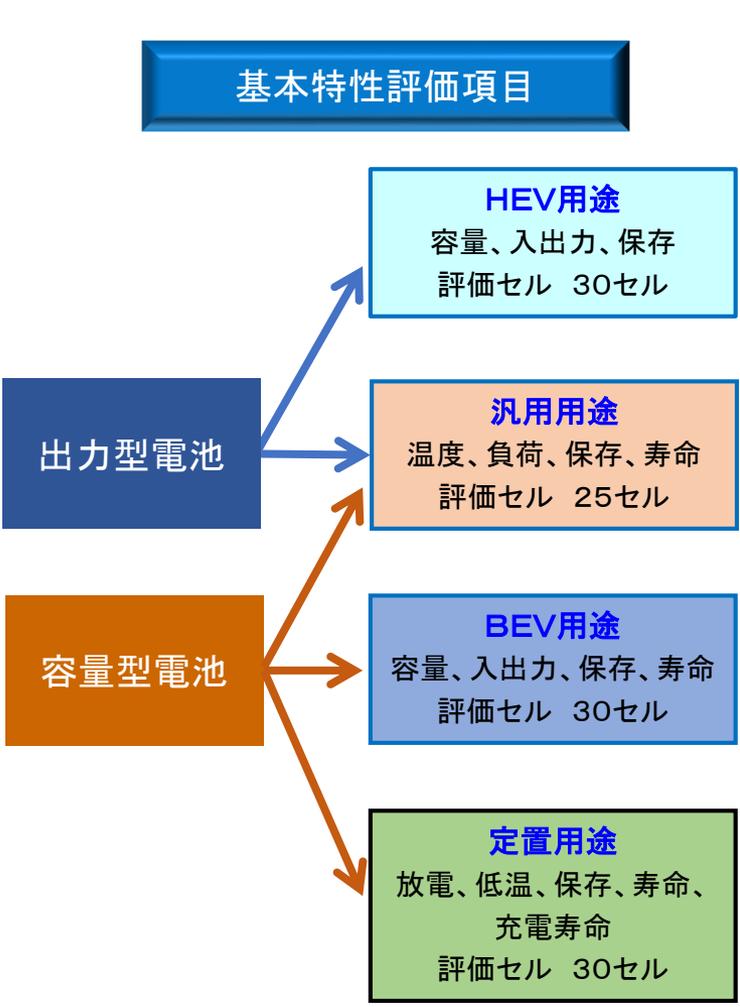


30mAh級ラミネート形

	モデル-1 (標準タイプ)	モデル-1 (高電圧タイプ)	モデル-2	モデル-3	モデル-4	モデル-5 (標準タイプ)	モデル-5 (高Niタイプ)
正極	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ + $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$		$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$
負極	人造球状黒鉛	人造球状黒鉛	天然球状黒鉛	天然球状黒鉛	ハードカーボン	人造球状黒鉛	人造球状黒鉛
用途	小型民生用	小型民生用	BEV用 HEV用 定置用	小型民生用 BEV用 定置用	HEV用	BEV用 定置用	BEV用 定置用
電圧特徴	3.7V 高容量、高価 PC・Mobile 電源の主流	4.35V モデル1の高電圧型 容量約15%向上	3.2V 安価、安全 米国と中国で主流	3.8V 安価、安全 三元系追加で容量向上を企図	3.8~3.2V 電圧から充電量が分かる、低温・大電流放電に強い	3.6V 低温・大電流放電に強い	3.6V モデル5のニッケル高含有型 容量約7~8%向上
タイプ	容量型	容量型	容量型 出力型	容量型 出力型	容量型 出力型	容量型 出力型	容量型 出力型

# 性能評価手順書

想定用途に対応した「性能評価手順書」を策定。安全性評価については、実セル評価に加えて、示差走査・カルベ・断熱熱量計を用いて、材料単体での安全性を評価することとした。

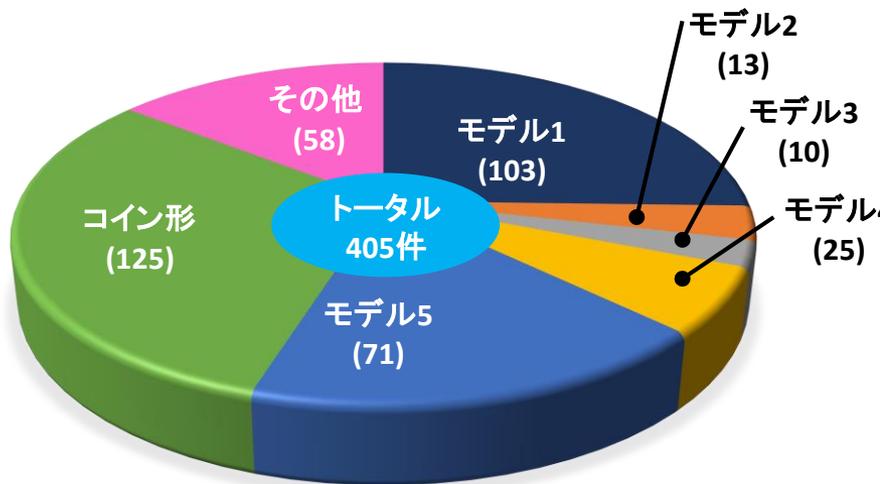


## 安全性評価項目

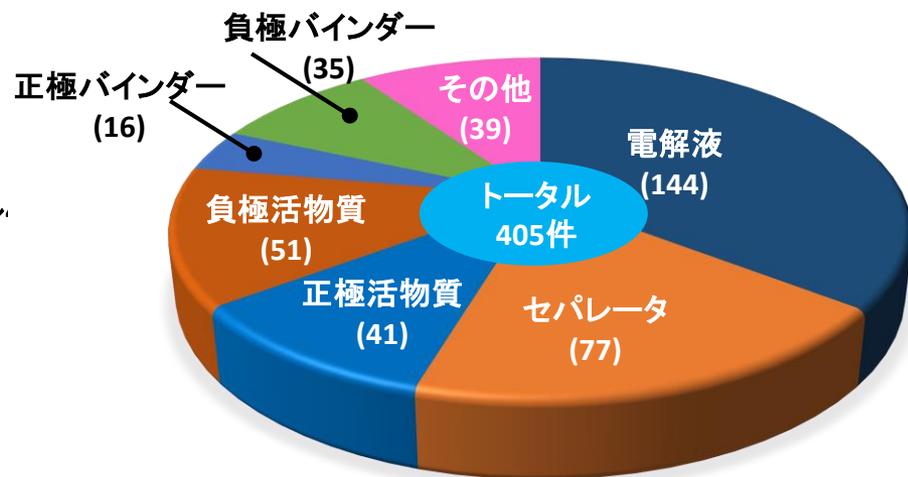
分類	条件	備考	セル数	測定
過充電	電池;SOC 0% 電流;1~3C (大型電池は最大2C) (電圧;最大 50V) 充電量; 300% 雰囲気温度;常温	JIS C8712 参考 間隔 標準 7mm、 大型 6mm	3	温度 電流 電圧
加熱	電池;SOC 100% 雰囲気温度;常温から開始 昇温速度; 5 ± 3 °C/分 最大温度; 150°C 保持時間; 15分	UL 1642 参考 ブロックヒータ使用 間隔 標準 7mm、 大型 4mm	3	温度 電圧
釘刺し	電池; SOC 100% 釘(市販品); 3.05mm φ SUS製 降下速度; 80mm/秒 貫通後15分間静置 雰囲気温度;常温	SAE J2464 参考	3	温度 電圧
丸棒 圧壊	電池; SOC 100% 丸棒; 10mm φ、SUS 製 加圧力; 標準 9kN、大型 20kN 下降速度; 1 mm/秒 加圧保持時間; 180秒	IEC 62660-2 参 考	3	温度 電圧

# 電池試作・評価の実績

- 5年間で組合員企業から提供された新材料を用いて405件の電池・試作を実施。
- サンプル提供者に対するフィードバックを行いながら、妥当性検証とブラッシュアップを進めた。
- 59件の試作・評価結果がユーザーに対する提案活動に活用された。
- 試作・評価のサイクルを回すことで、量産設備を導入し、実用化ステージに進んだ企業が6社有り。



電池モデル別の評価件数



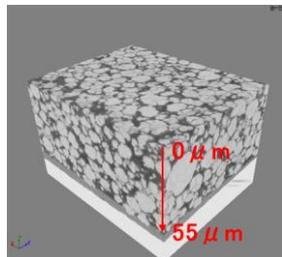
評価材料別の評価件数

# 充放電シミュレーターの開発

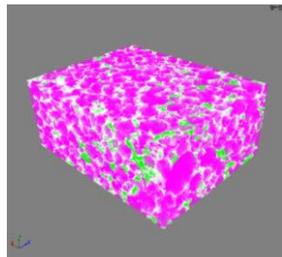
活物質、バインダ、導電剤の分布、空隙を考慮した正・負極の電極構造パラメータから、セルの負荷特性を予測可能にした。

## NCM正極

【三次元構築像】

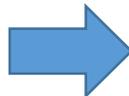
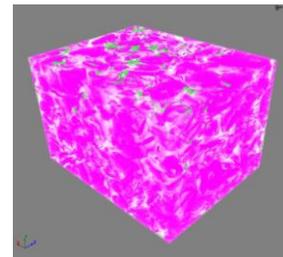
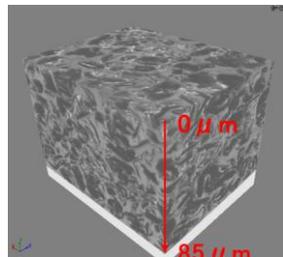


【各領域抽出像】

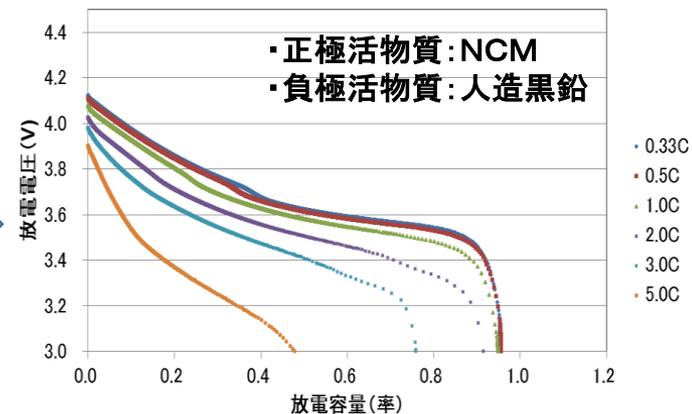


- 活物質
- バインダー、増粘剤
- 空隙:

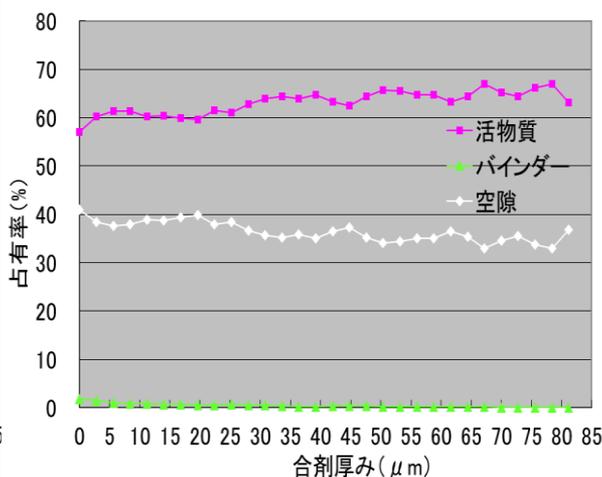
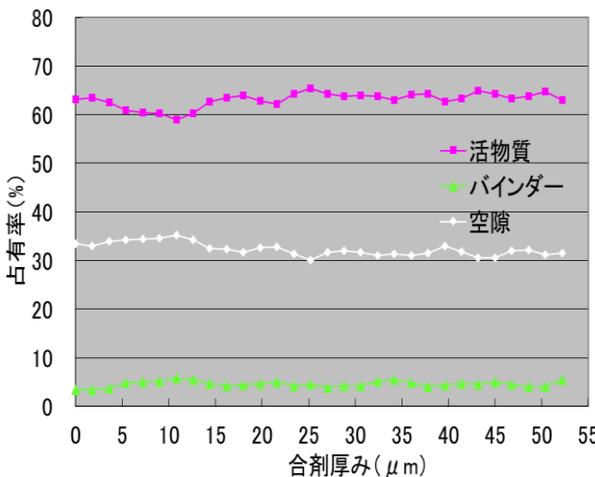
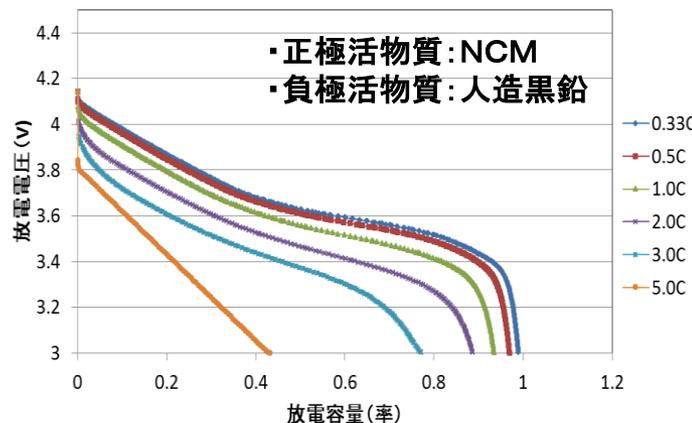
## 人造黒鉛負極



【モデル5セル放電負荷特性計算値】



【モデル5セル放電負荷特性実測値】



## 住化分析センターの研究開発成果のまとめ

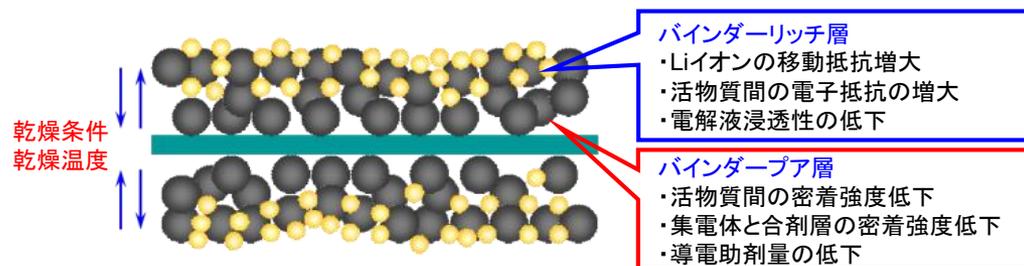
開発テーマ	最終目標	成果	達成度
①活物質特性に及ぼす電極構造の影響の解明	広い観察領域(0.1nm～数cm)の観察画像取得	・LM/SPM複合装置と既存観察手法(TEM、FE-SEM、EPMA、Raman)とを組み合わせることで広い観察領域(0.1nm～数cm)での観察画像を取得した。 ・上記技術を利用することで、LIBTEC標準電極の構造的相違を見出した。	○
	電池性能に影響を与える特性の抽出及び数値化	・LIBTECとの協議でLiイオン伝導性、電子伝導性に着目して、電極内の空隙、導電助剤及びバインダの分散度を構造因子として抽出。これらを、SEM、EPMAやLM/SPM複合装置での測定結果を基にした画像解析条件を確立し、数値化を可能とした。	◎
	基準位置の設定	・LM/SPM複合装置の基準点を固定しながらシームレスで測定できるという特徴を利用し、他の測定画像の基準点からのズレを補正することで、活性な活物質割合の算出を可能とした。	◎
	電池特性との相関解析	・副資材の影響、乾燥条件、スラリー分散条件の違いによる電池特性との相関解析を行った結果、乾燥条件によってバインダ偏在が発生し、電子伝導性や寿命に影響すること確認。	◎
②電池形成後の電極構造変化が信頼性・安全性に及ぼす影響の解明	電解液の組成変化を解明	・LC-TOF/MS法による高感度測定と多変量解析技術で、充放電条件によって発生する組成変化の違いを系統的に確認できるようになった。	○
	充放電時に発生した内部ガスの組成解明	・GC-PDHIDと充放電装置を連結させ、充放電時の発生ガス成分のリアルタイム解析を可能とし、例として、初回充電でCO、H <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> が発生し2サイクル目以降は発生量が減少することが分かった。	○
	マクロ領域での充放電前後の構造変化を解析	・ラマン分光法によるマクロ領域の構造変化を大気非暴露で捉える手法を開発し、SPring-8での <i>in situ</i> XRD分析及びマイクロ領域の分析(TEM分析)との組み合わせにより、充放電サイクルの容量低下の主たる原因を探った。正極活物質の構造変化が顕著で、表面の岩塩構造化及び内部結晶構造の欠陥が生じていることを解明。	◎

# 乾燥条件が電極構造に及ぼす影響の解明

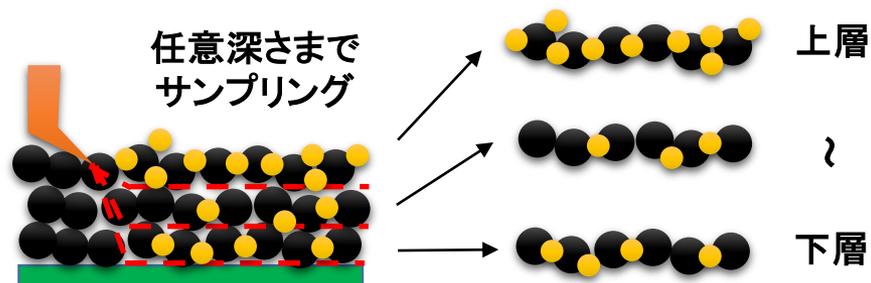
SAICASを利用して合剤電極を深さ方向に選択的に掻き取り、バインダ偏在状態を熱分解GC-MS法を用いて定量化する技術を開発。乾燥温度がバインダ偏在⇒導電ネットワーク状態⇒電池特性に及ぼす影響度を把握。

## ■ 検討以前の課題

バインダ偏在化は電池特性に大きく影響するとされているが、従来の評価手法(EPMA元素カラーマッピング法)では、切り出した電極断面に大きく左右されるため、感度や定量性に課題。



## ■ 本検討で開発した熱分解GC-MS法



熱分解を行い、出てきたガスをGC-MSで分析することで、各層におけるバインダ成分を定量化

## ■ 電池特性との相関関係を検証

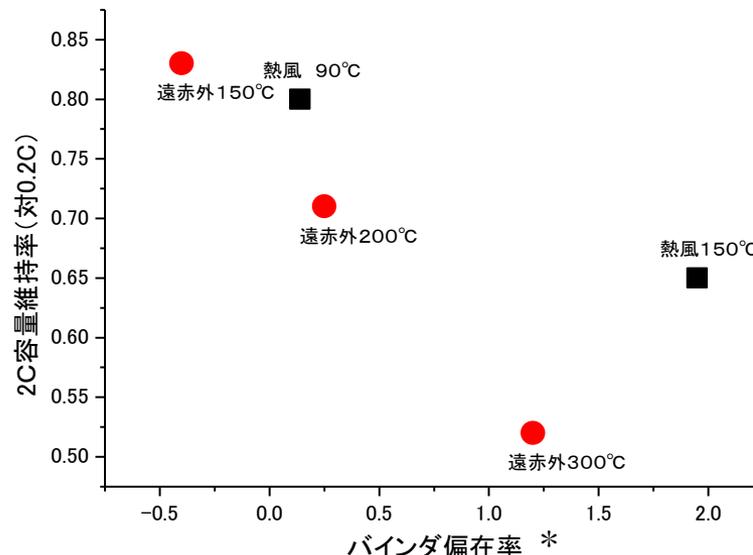


図 バインダ偏在率と2C容量維持率の関係

\* : バインダ濃度(x)を上層から下層へと順番にプロットすることで得られた、1次関数の近似式の傾き(濃度勾配)を「バインダ偏在率」と定義  

$$\text{バインダ濃度 } x(\%) = (y-b) / a$$
 a: バインダ標準品の検量線の傾き y: 単位重量あたりのGC-MSピーク面積 b: バインダ標準品の検量線の切片

## 特許出願、对外発表等の実績

### LIBTEC

⇒ 知的財産はノウハウ化を進めた。

	2010年 (H22fy)	2011年 (H23fy)	2012年 (H24fy)	2013年 (H25fy)	2014年 (H26fy)	2015年 (H27fy)	合計
特許出願(うち外国出願)			1(0)				1(0)件
研究発表・講演	3	6	4	5	7	5	30件
新聞・雑誌等への掲載		2	4				6件
展示会への出展		1	2				3件

### 住化分析センター

	2010年 (H22fy)	2011年 (H23fy)	2012年 (H24fy)	2013年 (H25fy)	2014年 (H26fy)	2015年 (H27fy)	合計
特許出願(うち外国出願)		1(0)	1(0)	2(0)		2(0)	6(0)件
論文(査読付き)			1(0)	1(0)	1(1)	1(1)	4(1)件
研究発表・講演		1	1	2	2	1	7件
新聞・雑誌等への掲載			1	1	1		3件
展示会への出展					1		1件

# NEDOによる情報発信実績

## 実績: 講演14件、寄稿2件

- 1) 日本高分子学会／ポリマーフロンティア21(2012年9月7日)  
講演「NEDOにおける蓄電池技術開発の最新動向」
- 2) 防衛技術シンポジウム2012(2012年11月13日)  
講演「蓄電技術のナショナル事業と今後の展望」
- 3) 群馬県次世代産業振興戦略会議／蓄電池セミナー(2012年12月13日)  
講演「次世代蓄電池開発の現状、課題とその先へ」
- 4) 日本電気化学会／電気化学セミナー(2013年1月23日)  
講演「NEDOにおける蓄電技術開発」
- 5) 日本化学会／第93春季年会(2013年3月24日)  
講演「NEDOにおける大型蓄電技術の開発」
- 7) 化学工業日報社／月刊「化学経済」(2013年7月号)  
寄稿「NEDOにおける次世代蓄電池の技術開発」
- 8) 青森県三八地域「かしこいすまいを考える5日間」技術講習会  
講演「次世代蓄電池開発の現状、課題とその先へ」
- 9) CEATEC2013／第10回JEITA電子材料セミナー(2014年10月3日)  
講演「NEDOにおける蓄電技術開発」
- 10) 近化電池セミナー(2014年10月3日)  
講演「次世代蓄電技術開発の現状、課題とその先へ」
- 11) 「おかやま電池関連技術研究会」第3回技術セミナー(2014年11月29日)  
講演「NEDOにおける次世代蓄電技術開発」
- 12) 日本電気化学会／電気化学セミナー(2014年1月24日)  
講演「NEDOにおける蓄電技術開発」
- 13) 第55回電池討論会(2014年11月19日)  
講演「NEDOにおける次世代蓄電技術開発」
- 14) 豊橋技術科学大学・未来VCRセンターシンポジウム(2014年12月11日)  
講演「NEDOにおける次世代蓄電技術開発」
- 15) シーエムシー出版／「蓄電デバイスの今後の展開と電解液の研究開発」  
(2014年12月)  
寄稿「NEDOにおける次世代蓄電池の研究開発計画」
- 16) 日本電気化学会／電気化学セミナー(2015年1月21日)  
講演「NEDOにおけるスマートコミュニティ海外実証と次世代蓄電技術開発」

## 成果の実用化の考え方(定義)

### LIBTECの成果の実用化

本プロジェクトで開発した評価技術が、材料メーカーにおける新材料の研究開発(ポテンシャル把握、実用化課題の抽出、改良の方向性の検討等)や蓄電池・自動車メーカーに対する提案活動等に活用されること。

### 住化分析センターの成果の実用化

本プロジェクトで開発した解析技術が、電極構造と電池性能の相関関係を把握するための分析サービスとして、材料メーカーや蓄電池・自動車メーカー等に提供されること。

## 実用化の見通し ～材料メーカーの評価～

### 本プロジェクトにおける 電池試作・評価の効果

- 59件の試作・評価結果がユーザーに対する提案活動に活用。
- 試作・評価の成果に基づき、量産設備を導入し、実用化ステージに進んだ企業が6社有り。

### NEDOによる実用化ステージに進んだとみられる6社のヒアリング結果

- LIBTECの評価では、入手できない他社材料との組合せ評価が可能で、電池のサイズ・作製条件・評価条件等のバリエーションが豊富。【6社】
- 自社の蓄電池評価の技術力やその評価結果の理解・判断力が向上。【6社】
- LIBTEC評価材料で蓄電池メーカー採用【3社】、サンプル供試～採用前段階【2社】
- 開発期間の50%短縮【2社】、従来材料の改良の場合10～20%短縮・新規の場合はより大きい【1社】
- LIBTEC評価で蓄電池の製造プロセス上、成立しないことが判明し、開発を中止した材料がある。これが無ければ、そのまま無駄に開発を継続していた。【2社】
- 他の評価機関は分析中心の評価であるが、LIBTECの評価は蓄電池メーカーの目線で実用的かつ低コスト【6社】

### LIBTECによる材料メーカー17社のヒアリング結果

- 電池作成技術・評価技術・解析技術が取得できた。【9社】
- 電池技術者の育成ができた。【6社】
- 実電池での客観評価が行われ、問題点の抽出ができた。【10社】
- 電池メーカー・材料メーカーとのコネクション形成機会が提供された。【4社】
- LIBTECで作製した電池の返却【9社】、LIBTEC評価設備の使用【8社】の要望があった。

## 実用化の見通し ～ユーザー・学識者の評価～

### 第一アドバイザー委員会(蓄電池メーカー6社)の意見

- 電池メーカーと同等の電池開発が充分できるレベル【2社】
- 電池メーカーより場合によっては高精度な評価ができています【2社】
- 電池メーカーに材料を持ち込む事前データとして活用すべき【2社】
- 材料開発は勘に頼っていたが、LIBTECの評価結果は中身が分かるレベル【1社】
- 材料メーカーの結果が社内で再現できず時間が掛かっていたが、LIBTEC結果をもってくれば短縮できる【1社】
- 電池作製、性能評価、安全性評価、解析が一貫しかつ充実している【2社】
- 材料メーカーに開発目標を与え、リードまでして欲しい【1社】
- シミュレーション技術は、ここまでは一般に到達できるレベル。劣化モードを如何に入れて寿命予測できるレベルにするのが勝負【1社】

### 第二アドバイザー委員会(自動車用蓄電池メーカー6社)の意見

- 自動車業界では、車の開発サイクルに対して蓄電池の開発サイクルが長く、タイムリーな性能向上のネックになっている。LIBTEC評価やシミュレーションによる、電池開発サイクルの短縮を望む。
- 車の様々な使用モードに対して電池の耐久性を如何に保証できるかが重要であり、シミュレーションの発展に期待。

### 外部活動提言委員会(学術関係者)の意見

- 試験設備や評価法は、よく検討されている。
- 企業としては、LIBTECのデータを持ってこられれば、その材料が使えるかどうかの判断がすぐできる。
- 材料メーカーによっては、評価コストがネックになる。また組合員以外のメーカーから大学に評価法を教えしてほしいとの相談が非常に多い。安価で簡易な評価法を開発し展開すれば、裾野は大きく広がる。

## 実用化に向けた取組み

LIBTECは、本プロジェクトで開発した評価技術、本プロジェクトで導入した電池試作評価設備及び分析測定装置を活用して、新材料評価の自主事業(組合員企業による賦課金で運営)を本年より開始しており、成果の実用化は既に実用化されていると言える。

なお、この自主事業において、LIBTECはアンケート等により組合員の要望を汲み取り、試作電池の返却や評価項目・改良方針に関するコンサルタント業務の強化など、サービスの質や幅を向上させている。

### LIBTECの自主事業の概要

#### 1. 参画組合員(14組合員)

旭化成、クラレ、JSR、JNC、住友ベークライト、ダイキン工業、大日本印刷  
凸版印刷、日本触媒、富士フイルム、三井化学、UACJ、三菱化学、産業技術総合研究所

#### 2. 運営:

初年度は組合員に限定。以後拡張を検討する。

#### 3. 特徴:

- ①要望の多かった電池持ち帰りを可能とした。
- ②組合員による電池試作設備の利用、評価装置の活用を可能とした。

#### 4. 平成27年度の実施状況

期首に組合員から合計71件相当の評価賦課金支払い(評価権の確保)があり、10月末時点までに約25件相当の評価を実施した。

# 実用化の見通し

自動車・蓄電池メーカーは高出力・高容量化のための製造工程改良にニーズがあり、材料メーカーは劣化抑制の材料開発にニーズがある。これら課題解決に、本プロジェクトで開発した分析技術は高い有効性をもつ。

## 住化分析センターによる分析ニーズの調査結果

分野	課題(ニーズ)	求められる分析商品
自動車メーカー	高容量タイプの電極における、不均一プレスの問題を解決したい。	電極の空隙解析
	出力特性を改良するために正極の反応分布を評価したい	電極のin situ Raman
	全固体電池の作りこみを改善するために電極内の導電ネットワークを把握したい。	導電ネットワーク解析
電池メーカー	電極プレスによる空隙分布の把握し、出力特性の改良したい	電極の空隙解析
	サイクル試験後の導電ネットワークより劣化因子を解析したい	導電ネットワーク解析
	出力特性を改良するために正極の反応分布を評価したい	電極のin situ Raman
	電極の製造法の違いによる性能差を把握するために、電極の空隙分布を把握したい。	電極の空隙解析
	劣化前後の負極SBRの分布を比較し、バインダー劣化による影響を把握したい。	バインダ分布の定量
材料メーカー	正極、負極、バインダーからのガス発生量を低減することで耐久性を改良したい。	電池内封ガス分析
	ナトリウムイオン電池の高容量化のための製造法を改良したい。	電極の空隙解析
	劣化前後の負極の比表面積より、劣化要因を把握したい。	マイクロ空隙測定
	全固体電池における電極内の導電性向上により、高容量化したい。	導電ネットワーク解析

# 実用化に向けた取組み

住化分析センターは、下記の分析サービスを2015年に商品化済み。このサービスの特長は、従来困難であった電池の性能発現メカニズムに関連した指標を可視化・数値化するだけでなく、各評価を組み合わせることで電極材料開発から電池製造プロセスに至るまでの総合解析まで可能としたことにある。

## 住化分析センターが商品化した分析サービス

	商品	評価項目(得られる情報)	開発技術のポイント
1	電極の空隙解析 (SEM画像解析)	①空隙面積、②空隙/活物質、③空隙数、④枝分かれ、⑤深さ方向偏在、⑥標準偏差	①樹脂包埋技術 ②特注画像解析ソフト導入
2	導電ネットワーク解析 (電極断面LM/SPM)	活性な活物質割合 (電子伝導性との相関)	①不活性雰囲気での測定 ②個々の活物質のI-Vカーブ測定
3	導電助剤分散度 (電極断面Raman)	導電助剤(AB)分散度(標準偏差) (電子伝導性との相関)	導電助剤の分布イメージング
4	バインダ分布の定量 (SAICAS-Py/GC-MS)	合剤深さ方向でのバインダ量	SAICAS導入による任意深さまでのサンプリング技術
5	電極3D構造解析	空隙・導電ネットワークの定量的評価(Pore, Throat, Tortuosity)	①負極へのコントラスト付与技術 ②専用画像解析ソフト導入
6	薄膜等の構造解析 (LC-TOF/MS)	活物質表面SEIの詳細な有機組成	①LC-TOF/MSと多変量解析ソフトの導入 ②不活性雰囲気での前処理
7	電池内封ガス分析 (GC-PDHID)	充放電・サイクル数によって発生するガス成分の定性・定量	オンラインガスサンプリング技術の導入
8	マイクロ空隙測定 (高精度ガス吸着)	活物質の表面細孔の有無、面積など	①不活性雰囲気でのサンプリング測定技術
9	電極の <i>in situ</i> Raman	充放電による活物質の構造変化 (特に正極)	①専用セルによる電極断面方向からのイメージング ②AF化による長時間測定の対応