

緊急資料集 続々報 (抜粋編)

全固体電池のポテンシャルと競合技術に関する将来展望

～リチウムイオン固体電解質が BEV 用電池をいかに革新するか～

パート③

2025 年 1 月 20 日

(有)カワサキテクノリサーチ

本編より～目次～

目 次

第4部.....	1
1 半固体電池に関する追加調査（考察）.....	1
1-1 半固体電池の半固体の意味と可能性（ポテンシャル）を考えてみる.....	1
1-2 半固体電池メーカーの実用化動向① –中国メーカー–.....	2
(1) Farasis Energy.....	3
(2) Gotion High-Tech Power Energy.....	7
(3) Talent New Energy.....	10
(4) Welion New Energy Technology.....	12
1-3 半固体電池メーカーの実用化動向② –中国以外のメーカー–.....	14
(1) 24M Technologies（米）.....	15
(2) Quantum Scape（米）.....	17
(3) LG Energy Solution（韓）.....	22
2 Na イオン 2 次電池(NIB)に関する追加調査.....	27
2-1 NIB で特に注目したメーカーの用途とこだわり.....	27
2-2 NIB の特定材料（部材）について.....	30
2-3 クラレの特許考察.....	32
3 Li-S 系 2 次電池に関する追加調査.....	35
3-1 Li-S 系 2 次電池での特性向上再考—グラフェンの活用—.....	35
3-2 Thick Graphene に関する特許.....	36
3-3 世界のグラフェンに関する調査予告とエッセンス抜粋.....	39
(1) 物性リスト概要.....	40
4 特許考察.....	44
4-1 全固体電池の体積変化に対する樹脂による工夫.....	44
4-2 パナソニックの注目特許.....	47
(1) ピックアップした国内外の特許一覧.....	47
(2) WO2019/135348 の概要（要点）.....	52
(3) 国際調査報告例（英文、日本語）.....	55
4-3 トヨタと出光興産の共願で注目される特許.....	59
4-4 トヨタとパナソニックの共願で注目される特許.....	62
5 本誌（続々編）のまとめと提言.....	65
5-1 各章の要約.....	65
5-2 初稿との関連を深掘り.....	66
5-3 残る本格的な課題（提言に代えて）.....	71

本編第 1 章より

(1) 24M Technologies (米)

① 京セラのポジション

24M は、同社の技術ライセンスおよび共同開発パートナーが京セラであることを先日発表した (2024 年 12 月 3 日)。






京セラが 2026 年度までに「24M SemiSolid™」、住宅用リチウムイオン電池の生産能力を 2 倍にすることを旨とするの発表であった。

24M 技術をベースとした京セラの住宅用エネルギー貯蔵システム「Enerezza™」の目覚ましい成功は、関連業界に注目されている。

半固体電池の本格的用途のひとつは、ESS であるとの状況証拠になるともいえる。

② 24M バッテリーの利点

同社の製品の利点は以下のようにまとめられている。

BENEFITS	24M TECH	COMPATIBILITY		
		SemiSolid™ + ETOP	Conventional + ETOP	Conventional + No ETOP
 HIGH SAFETY • Zero cell fire risk	24M Impervio™, Unit Cell • Prevents internal shorts in Li-metal, others	✓	✓	✓
 LONG RANGE, RESALE VALUE • 600-1000 miles	24M Impervio™, ETOP™, Eternalyte™ • Enables Li metal + highest pack energy, 20-year life	✓	✓	✓
 FAST CHARGE, LOW TEMP • 200 miles in 3 minutes • -20°C operation	24M Eternalyte™ • High efficiency, long cycle life, even at low temp	✓	✓	✓
 LOW COST • \$80/kWh pack level	24M SemiSolid™, ETOP™, Series Formation • Cuts 50% of CapEx, 30% of pack cost	✓	✓	
 SUSTAINABLE • 98% material recovery	24M SemiSolid™ Liforever™ (Direct Recycling) • Direct re-use of active materials	✓		



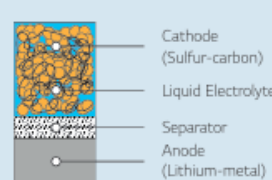
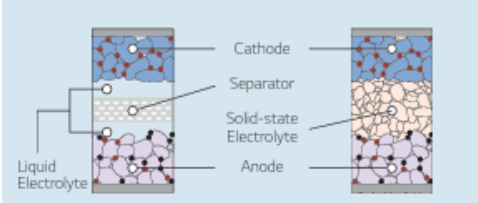
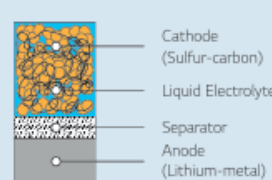


④ 次世代バッテリーの概要と開発の方向性

同社の次世代バッテリーは、固体電解のレベルアップとリチウムイオン系(Li-S)の実用化と捉えられる。

その場合の性能の目安（エネルギー重量密度）は、年次的に以下のような目標が掲げられている。

Next-generation Batteries

LG Energy Solution is developing a revolutionary next-generation battery portfolio employing state-of-the-art technology.

Solid-state Battery	Solid-state batteries are rechargeable batteries with a solid-state electrolyte between a cathode and an anode, enabling high energy density and high capacity with a low risk of combustion.	Lithium-sulfur Battery	Lithium-sulfur batteries are made from lightweight materials, such as sulfur-carbon composite in the cathode and lithium-metal in the anode, giving them an energy density 2 times higher than conventional lithium-ion batteries.
Lithium-ion Battery (Liquid electrolyte)	Solid-state Battery (Solid-state electrolyte)		
			
			

Next-generation Battery Portfolio

	2026	2027	2028	2030
Energy Density	680Wh/L (300Wh/kg)	550Wh/L (500Wh/kg)	820Wh/L (350Wh/kg)	900Wh/L (400Wh/kg)
Next-generation Battery	Polymer-based Semi-solid-state battery	Lithium-sulfur battery	Polymer-based solid-state battery	Sulfide-based solid-state battery
Material	Cathode	High Ni	S/CNT Composite Material	High Ni
	Anode	Graphite / SiO	Li metal	Si
	Electrolyte	Solid Electrolyte		Solid Electrolyte

本編第2章より

2-2 NIB の特定材料（部材）について

表 2 NIB の材料（部材）についての留意点

主要部材	メーカー	材料情報	量産情報
正極材	Ronbay New Energy Technology（中国）	プルシアンホワイト 層状酸化物	プルシアンホワイト 6,000 ^t /y 層状酸化物 36,000 ^t /y 増産計画 Max 10 万 ^t /y
負極材	クラレ	ヤシ殻ベースの ハードカーボン ^(注1)	数千 ^t /y
電解液	セントラル硝子 ^(注2)	NaPF ₆ ベースの 電解液 ^(注3)	LiPF ₆ との合計で最大 50,000 ^t /y 量産可能（受注次第）

NIB に関する主要部材のうち、正極材と負極材および電解液のそれぞれから 1 社の開発動向に着目した。

(注 1) クラレのハードカーボン（クラノード）の外観と特長は以下のとおりである。

kuraray 株式会社 クラレ 環境ソリューション事業部



リチウムイオン二次電池用負極材

バイオハードカーボン

クラノード®

バイオハードカーボン「クラノード」の特長

「クラノード」は、リチウムイオン二次電池向けハードカーボン負極材です。
環境負荷の低い、植物を原料としています。
一般的な負極材である黒鉛と比較して、入出力特性、サイクル特性、低温特性に優れます。
また従来のハードカーボンと比較して良好なコストパフォーマンスを有し、低吸湿性という特長も有します。

ハードカーボンの特長

入出力特性
サイクル特性
低温特性

さらなる特長

良好なコストパフォーマンス
低吸湿性
(水系バインダー使用可能)

(注 2) セントラル硝子は Guangzhou Tinci Materials Technology (中国) と中国国内に合弁会社 (電解液製造等) で合意 (2018 年)。

(注 3) セントラル硝子の電解液に関する国際特許。WO2022/2398/2A1

なお、本資料集シリーズ続報でも引用しているが、同社の電解液作製[0056]と電解液組成[0057]の表 1 に独自性がある。

[0056] [電解液作製]

(電解液 No. 1-1 の作製)

(I) 非水溶媒としてプロピレンカーボネート (「PC」とも記載する) を用い、該溶媒中に、(II) ナトリウム塩として NaPF_6 、(III) フルオロ硫酸塩としてフルオロ硫酸ナトリウムを、電解液総量に対してそれぞれ表 1 に記載の含有量となるように溶解し、電解液 No. 1-1 を調製した。上記の調製は、液温を 20~30℃の範囲に維持しながら行った。

[0057]

[表1]

表1
電解液組成

電解液No.	(III) フルオロ硫酸塩		(I) 非水溶媒	(II) ナトリウム塩		
	種類	含有量 [質量%]		種類	含有量 [mol/L]	
電解液No.1-1	NaSO ₃ F	0.2	PC	NaPF ₆	1.0	
電解液No.1-2		0.3				
電解液No.1-3		0.5				
電解液No.1-4		1.0				
電解液No.1-5		2.0				
電解液No.1-6		5.0				
電解液No.1-7		6.0				
電解液No.1-8		7.0				
電解液No.1-9	LiSO ₃ F	0.5			DG	1.2
電解液No.1-10	TEA SO ₃ F	0.5				1.2
電解液No.1-11	なし	-				1.0
電解液No.1-12	NaSO ₃ F	0.5				
電解液No.1-13		1.0				
電解液No.1-14		5.0				
電解液No.1-15	なし	-	1.0			

2-3 クラレの特許考察

同社のヤシ殻ベースのハードカーボン（クラノード®）は、原料的な観点からも関心が高いことから、その特許を調べてみた。

(19)日本国特許庁(JP)	(12)特許公報(B2)	(11)特許番号 特許第7190252号 (P7190252)
(45)発行日 令和4年12月15日(2022.12.15)	(24)登録日 令和4年12月7日(2022.12.7)	
(51)Int. Cl. H01M 4/587 (2010.01)	F I H01M 4/587	

請求項の数 12 (全 33 頁)

(21)出願番号 (22)出願日 (65)公開番号 (43)公開日 審査請求日 審判番号 審判請求日	特願2017-121452(P2017-121452) 平成29年6月21日(2017.6.21) 特開2019-8910(P2019-8910A) 平成31年1月17日(2019.1.17) 令和1年12月23日(2019.12.23) 不服2021-10527(P2021-10527/J1) 令和3年8月6日(2021.8.6)	(73)特許権者 000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地 (74)代理人 100106518 弁理士 松谷 道子 (74)代理人 100104592 弁理士 森住 憲一 (72)発明者 奥野 壮敏 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 (72)発明者 藤岡 準治 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
--	---	---

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池用難黒鉛化炭素質材料、非水電解質二次電池用負極および非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

満充電して用いる非水電解質二次電池の負極用の難黒鉛化炭素質材料であって、満充電された際、⁷Li核-固体NMR分析により観測される塩化リチウムを基準とする化学シフト値の主共鳴ピーク位置が115ppmより大きく、かつ該難黒鉛化炭素質材料を含んでなる負極の満充電時における膨張率が充電前の負極の厚みに基づいて107%以下であり、前記膨張率は、94質量部の難黒鉛化炭素質材料に対して6質量部のポリフッ化ビニリデンを含む合剤層を備え、厚み70~80μm、密度0.9~1.1g/cm³の負極について測定し、下記式：

$$\frac{\text{厚み(D)}}{\text{厚み(C)}} \times 100$$

【式中、厚み(C)は充電前に測定した負極の数か所の厚みの平均値であり、厚み(D)は充放電サイクルを5回繰り返した後に測定した負極の数か所の厚みの平均値である】に従って計算した値である、難黒鉛化炭素質材料。

【請求項2】

酸素元素含量が0.30質量%以下である、請求項1に記載の難黒鉛化炭素質材料。

【請求項3】

植物起源の炭素前駆体由来する、請求項1または2に記載の難黒鉛化炭素質材料。

【表 1】

表 1

	原料	酸処理 (脱灰)	炭化	酸処理 (脱灰)	粉砕 分級後 の平均 粒子径	焼成			化学的 主成分 の含有 率 (ppm)	酸素 元素 含有 率 (%)	平均 間隔 d_{50} (nm)	カルシウム 元素 含有 率 (%)	鉄 元素 含有 率 (%)	吸湿 量 (ppm)	充電 容量 (mAh/g)	放電 容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	充電 効率 (%)	出力特性 (放電容量 維持率) (B)/(A) (%)	電極 膨張率 (D)/(C) (%)
						N_2 気流 (L/分)	揮発性 有機物 または CVD	炭素 前駆体 仕込量 (g)												
実 施 例	1	椰子殻	500°C	—	5 μm	5	5	2	130	0.17	0.386	0.0022	0.0025	2800	610	524	86	85.9	92	102
	2	椰子殻	500°C	—	2.7 μm	5	5	2	128	0.27	0.384	0.002	0.002	7500	623	530	93	85.1	95	104
	3	椰子殻	500°C	—	2.7 μm	5	5	2	120	0.22	0.387	0.0024	0.0019	2500	601	517	84	86.0	94	103
	4	椰子殻 (液相 フェーズ)	750°C	—	2.7 μm	5	5	2	124	0.24	0.385	0.0019	0.0022	2400	587	505	82	86.0	95	103
比 較 例	1	椰子殻	500°C	—	5 μm	1	75	30	112	0.20	0.383	0.0022	0.0025	3300	546	462	94	82.8	89	104
	2	椰子殻	500°C	—	2.7 μm	1	75	30	111	0.34	0.385	0.002	0.002	7300	553	444	109	80.3	89	103
	3	椰子殻	500°C	—	2.7 μm	5	—	2	114	0.72	0.387	0.0023	0.0019	42000	647	488	159	75.4	80	107
	4	椰子殻	750°C	液相 (塩酸)	2.7 μm	5	5	2	105	0.41	0.385	0.37	0.029	3500	569	455	114	80.0	81	109
	5	カーボン PJ	—	—	—	—	—	—	106	0.34	0.381	0.001	0.0012	10200	520	427	93	82.1	84	108
	6	カーボン PS(F)	—	—	—	—	—	—	120	0.36	0.381	0.001	0.0014	34000	590	487	103	82.5	82	109

ちなみに本調査のねらいは、請求項 6 にある植物起源の炭素前駆体の処理による難黒鉛化炭素質材料の製造方法および産業上の利用可能性にある EV や HEV などの車載用途にあると考えられる。

【請求項 6】

植物起源の炭素前駆体を酸処理する工程、および酸処理した炭素前駆体を 1050℃～1400℃の不活性ガス雰囲気下で焼成する工程を含む、請求項 1～5 のいずれかに記載の難黒鉛化炭素質材料の製造方法。

【産業上の利用可能性】

【0182】

本発明の難黒鉛化炭素質材料を含んでなる、満充電して用いる非水電解質二次電池は、高い充電容量および高い充放電効率に加えて、低い電極抵抗による高い出力特性を有する。従って、例えばハイブリッド自動車（HEV）および電気自動車（EV）などの車載用途に好適に用いることができる。

3 Li-S 系 2 次電池に関する追加調査

3-1 Li-S 系 2 次電池での特性向上再考—グラフェンの活用—

Li-S 系 2 次電池については続報（パート 2）でも言及している。それは 4-1-2 企業の個別分析のところになる。（P53～54）

(1)Lyten、(2)ADEKA で共通するのは、グラフェンの活用であった。

前者(Lyten)の場合は、正極材料の硫黄(Sulfur)を炭素材料(グラフェン)で囲った(caging した)ことにより、多硫化リチウムの溶出を抑制。これによって正極の崩壊を防いだとされる。

一方、後者 (ADEKA) の場合は、硫黄の含有量を増やした(38wt%)SPAN (硫黄変性ポリアクリロニトリル)にしたことに加えて、導電助剤を工夫したことに注目が集まっている。

導電助剤の調査を弊社では何度かしたことがあるが、ADEKA は 4 種類の炭素材料を独自に組み合わせた。導電助剤としては KB (ケッチェンブラック) や CNT、VGCF などが知られている。同社はこれに Lyten と同様グラフェンを加えたと言われる。

しかし、このグラフェンが独自のもので、厚膜グラフェン(Thick Graphene)といわれるものである。今回はこの内容 (正体) に迫ってみたのである。



画像左から：SPANの外観、SPANを正極に用いたテストセル※

※テストセル...正極：SPAN (硫黄含有量48wt%)、電解液：Li塩+カーボネート溶媒、負極：金属リチウムを用いたラミネートセル。セル容量3Ahで重量エネルギー密度 500Wh/kgを確認しています (現存リチウムイオン電池は100-300Wh/kg)。

<https://www.adeka.co.jp/news/2022/02/220217.html>

ADEKA の厚膜グラフェン(Thick Graphene)の特徴を知るには、その特許を紐解いてみるのが一番手っ取り早い (早道である)。

そこで、2024 年 7 月 30 日に公開されたものに着目してみた。

本編第3章より

3-2 Thick Graphene に関する特許

ADEKA の特開 2024-101603 は、全 27 頁であるが、特許の要約と実施例などからその狙い（特長）が容易に理解できる。

(19)日本国特許庁(JP) (12)公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号
特開2024-101603
(P2024-101603A)
(43)公開日 令和6年7月30日(2024. 7. 30)

(51)Int. Cl. FI テーマコード(参考)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/62 Z 5H050
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/139
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/13

審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 27 頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願2023-5587(P2023-5587) 令和5年1月18日(2023. 1. 18)	(71)出願人 000000387 株式会社ADEKA 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(74)代理人 100110423 弁理士 曾我 道治
		(74)代理人 100111648 弁理士 梶並 順
		(74)代理人 100122437 弁理士 大宅 一宏
		(74)代理人 100209495 弁理士 佐藤 さおり
		(72)発明者 立石 光 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社ADEKA内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電助剤用薄片化黒鉛、正極形成用組成物及びその製造方法、正極及びその製造方法並びに二次電池

(57)【要約】

【課題】レート特性に優れた電池を形成可能な導電助剤用薄片化黒鉛を提供すること。
【解決手段】平均厚さが10nm~200nm、比表面積が10m²/g~40m²/gかつ粒子密度が2.00g/cm³~2.30g/cm³である導電助剤用薄片化黒鉛が提供される。
【選択図】なし

【0006】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を行なった結果、導電助剤として特定の薄片化黒鉛を使用することにより、レート特性に優れた二次電池が得られることを見出した。
即ち、本開示は、平均厚さが10nm~200nm、比表面積が10m²/g~40m²/gかつ粒子密度が2.00g/cm³~2.30g/cm³である導電助剤用薄片化黒鉛である。

本編第4章より

(3) 国際調査報告例 (英文、日本語)

(27)

JP W 02019/135348 A1 2019.7.11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/046264									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C01G9/04(2006.01)i, C01G25/04(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/02(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01B1/06, C01F17/00, C01G9/00, C01G9/04, C01G25/04, C01G29/00, C01G33/00, C01G35/02, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Caplus/REGISTRY (STN)											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-244734 A (SHIZUOKA UNIVERSITY) 14 September 2006, claims, paragraphs [0006], [0036]- [0040], examples (Family: none)</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>BORNSACK, Andreas et al., "Ternary Halides of the A3MX6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare- Earth Elements with Lithium, Li3MC16 (M=Tb-Lu, Y, Sc): Synthesis, Crystal Structures, and Ionic Motion", Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, vol. 623, pp. 1067-1073</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2006-244734 A (SHIZUOKA UNIVERSITY) 14 September 2006, claims, paragraphs [0006], [0036]- [0040], examples (Family: none)	1-9	A	BORNSACK, Andreas et al., "Ternary Halides of the A3MX6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare- Earth Elements with Lithium, Li3MC16 (M=Tb-Lu, Y, Sc): Synthesis, Crystal Structures, and Ionic Motion", Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, vol. 623, pp. 1067-1073	1-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 2006-244734 A (SHIZUOKA UNIVERSITY) 14 September 2006, claims, paragraphs [0006], [0036]- [0040], examples (Family: none)	1-9									
A	BORNSACK, Andreas et al., "Ternary Halides of the A3MX6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare- Earth Elements with Lithium, Li3MC16 (M=Tb-Lu, Y, Sc): Synthesis, Crystal Structures, and Ionic Motion", Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, vol. 623, pp. 1067-1073	1-9									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.									
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 05 March 2019 (05.03.2019)		Date of mailing of the international search report 19 March 2019 (19.03.2019)									
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.									

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

本編第5章より

4. 特許考察

トヨタを中心に、パナソニックや出光興産との共願特許に標的を絞った分析を行った。

ただ、これらの考察は2023年5月発行の緊急資料集（「全固体電池のポテンシャルと競合技術に関する将来展望」）の初稿（第2章）と重なるというか、補強する意味合いがあるので、次にこのことについて言及しておきたい。

5-2 初稿との関連を深掘り

初稿で最も注目したトヨタの特許とは、特開2021-150126であった。トヨタの全固体電池技術の要点が網羅されていると思われたからである。その概要は以下のように示される。

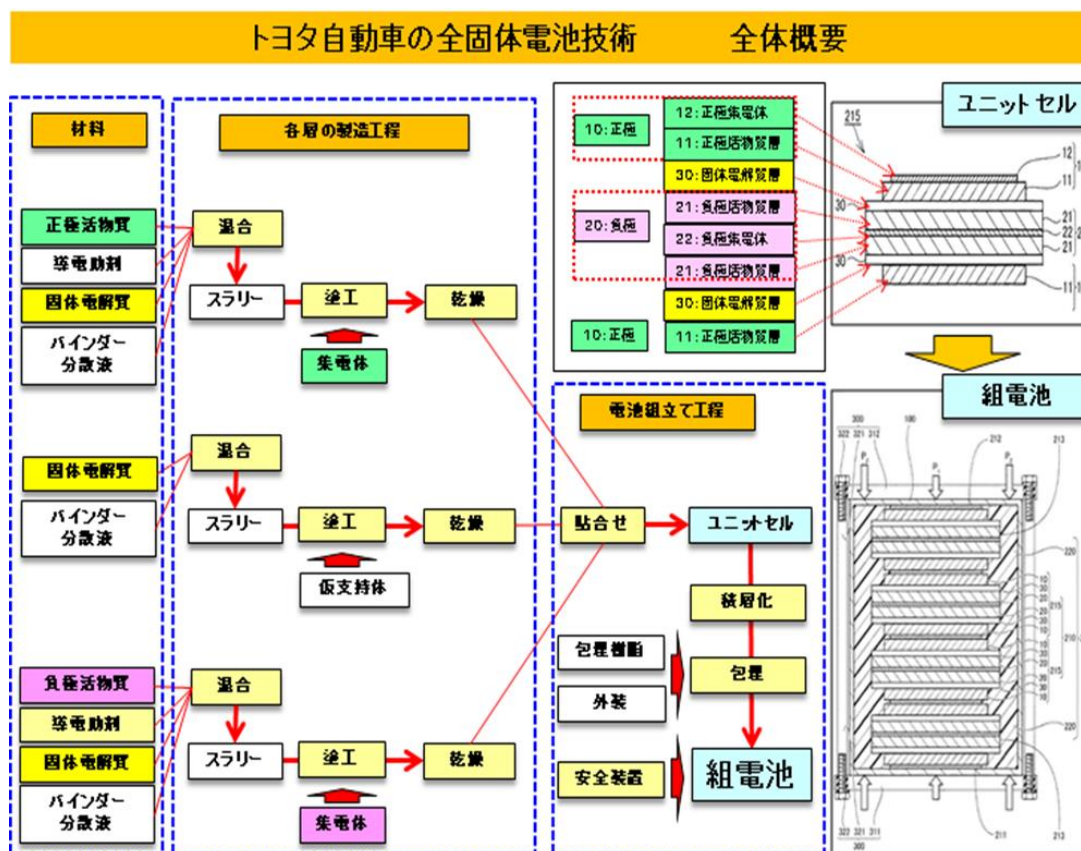


図 2-6 トヨタ自動車の全固体電池技術の概要