

- プロジェクト名 **プロジェクトSDGs**
- 研究開発分野 **災害利用・自然利用・複合分野**
- 研究開発テーマ

## **全固体フッ化物電池の開発とその評価技術の標準化**

- 研究リーダー **澤田 康之（名古屋大学 未来社会創造機構）**
- 事業化リーダー

**項目①：5元系全固体フッ化物電池の開発：橋本 剛  
（株式会社名城ナノカーボン 代表取締役）**

**項目②：F-NMRによる評価技術の標準化：横田 光  
（株式会社クリアライズ 新事業推進センター 主任技師）**

- 参画機関 **名古屋大学、信州大学、あいちシンクロトロン光センター、株式会社名城ナノカーボン、株式会社クリアライズ**

# 1.研究テーマの背景・課題

## 災害時の電力確保 2011年の東日本大震災に学ぶ電源確保の課題



高エネルギー密度と  
高安定性の両方を  
備える電池開発のため  
の取り組み

震災の現場において、電力確保ができない



そのため、常に電力確保目的の電池の備蓄が必要となる



しかしながら、現在のバッテリーでは、長期間の備蓄ができない問題を抱えている



### 5元系合金全固体型電池

2元系、3元系合金では伝導率は高いが安定性が低い

5元系の全固体フッ化物電池の開発による電池の高性能化  
(高エネルギー密度、高安定性)が鍵



電極活物質・電解質材料、フッ素イオン伝導挙動が達成できる構造をもつ電極開発が必須技術

既存技術では5元系フッ化物電池の製造も評価技術の標準化も達成されていない

### <本研究テーマで取り組む項目>

- ◆災害対策用の蓄電池（高エネルギー密度、高安定性）の開発必要  
⇒ **項目① 5元系合金を用いた全固体フッ化物電池材料（電極活物質・電解質材料）・電極の開発と電池の試作**
- ◆電池材料の製造過程における分析技術の標準化の開発が必要  
⇒ **項目② 評価用電池セルを用いたF-NMRによる電池性能の評価技術の標準化**

### <本研究テーマで取り組む理由> 1 企業では対応困難、参画機関の技術を結集して実現

クリアすべき  
障壁



①これまでの2元系・3元系合金を用いた全固体電池に対して、5元系合金のフッ化物を用いて活物質の薄膜作製とバルク材料の開発そのものがこれまで達成されておらず、また電極と電解質との界面抵抗を小さくすることが必要

②作製したフッ化物電池材料に対して、フッ素プローブを用いたNMR分析を行うことで材料の評価技術を標準化するために、評価方法・条件などのデータを蓄積してデータベース化し、インフォマティクス技術による最適化が必要

**名城ナノカーボン** CNTの特性との最適化を実現することで、電池材料へのビジネス展開を検討  
CNTとフッ化物合金との構造関係性が不明。特性制御に  
くい  
フッ素検出のできる対応評価装置・技術を保有していない

### クリアライズ

電池性能の評価技術を持ち、既にNMRを用いた評価に関しては実績がある  
全固体電池の試作経験無し、5元系フッ化物合金の評価技術・データ無し

# 1-2.開発ターゲットの必要性

## 項目① 2元系・3元系合金による電池材料はあるが、5元系合金を用いた全固体電池は無い？

硫化物系	
トヨタ自動車 (日本)	全固体電池搭載の電動車を2020年代前半の実用化を目指して開発中。2021年9月、全固体電池をHEVから採用していく方針を発表。 
日立造船 (日本)	機械的加圧無しでも充放電が可能な硫化物系全固体電池を開発。室温における充放電サイクルテストでは400サイクル後の容量維持率は96%。10cm角セルを試作済み。 
マクセル (日本)	アルジロダイト硫化物系電解質を使用した容量8mAh、直径9mmのコイン形全固体電池のサンプル出荷を開始。出力特性が良く、100°Cでも動作可能。 
Solid Power (米国)	NASDAQに上場。フォード、BMW等が出資。NMC正極、Si負極、硫化物系固体電解質で390Wh/kg、930Wh/Lと公表。 
Samsung SDI (韓国)	2015年に、硫化物系全固体LIBのエネルギー密度が300Wh/kgに到達済みで、2025年に商品化する計画を持っているとの報道有り。2019年に、負極側にAg-C複合体を用いた硫化物系全固体電池で体積エネルギー密度900Wh/Lを実現したと発表。正極にはNi90%のZrコートNCM、電解質はアルジロダイト電解質を使用。 

酸化物系	
QuantamScape (米国)	NYSEに上場。VolksWagenが出資。LFP正極、酸化物固体電解質セパレーター、Liメタル負極で250Wh/kg、700Wh/L弱程度の性能と見込まれる(当社HPのグラフから) 
Ilika (英国)	薄膜型全固体電池の開発を手掛けてきたベンチャー企業。EV用に大型化した全固体電池Goliathの開発を進めている。 
ポリマー	
Ionic Material (米国)	高分子系固体電解質。日産、A123 systems、Samsungなどが出資。
Hydro-Québec (カナダ)	高分子系固体電解質。Daimler(ドイツ)と全固体電池技術の開発で提携。

画像は各社のHP、プレスリリースから転載

日本の全固体電池開発は世界に遅れを取っており、現時点でまだ開発の主軸は2元系合金利用に留まる

### フッ化物電池の開発上の問題

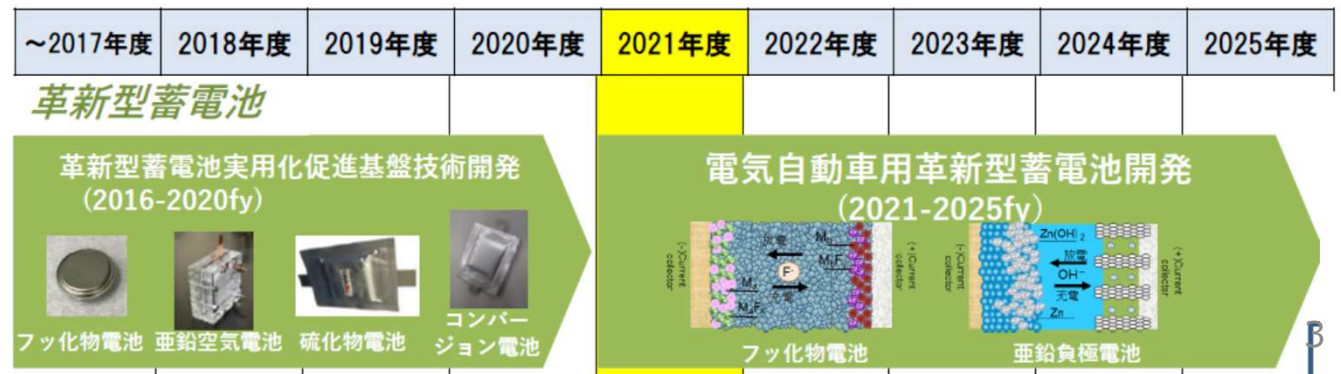
フッ化物系の薄膜を持つ活物質は最新鋭の低加速TEM装置をもってしても実際の構造決定が困難。



イオン伝導のメカニズム解析の為には情報が不足

## 項目② 何故、F-NMRによる評価技術が標準化が必要？

今後新規蓄電池の開発にはフッ化物合金に限らず幅広い材料用いた電池開発が予定されており、評価技術の確立が急務



# 1-3. 開発体制・役割分担

## 研究テーマ：フッ化物型全固体電池の開発とその評価技術の標準化

### 電池開発

#### 項目①：5元系全固体フッ化物電池の開発

##### 名城ナノカーボン

#### ◆事業化リーダー①：橋本 剛

電池材料（負極材活物質、固体電解質、電極開発）を用いた電池試作及び既存データ提供（主担当：山田貴穂）

#### <本テーマでの目標>

5元系のフッ化物合金を活物質の薄膜ならびに電解質に対してCNTとの組み合わせによる電池の作製技術の確立

#### <事業化推進>

5元系合金を用いた活物質と電解質と炭素材料を組み合わせた全固体フッ化物電池をパッケージ化して製品化に向けた展開

### 名古屋大学

#### ◆研究リーダー：澤田 康之

- ◆四元電子銃蒸着装置を用いたF系薄膜合金作製（電極活物質開発）と各種目的変数/説明変数測定：専任教員+数名
- ◆作製したサンプルのプロセス条件の最適化を目指したマテリアルズインフォマティクス：専任教員

- ・とりまとめ/コーディネート
- ・実験計画立案/遂行/データベース化とMI
- ・「知の拠点あいち」と名大の連携による全固体電池分野のデータベース整備
- ・機械学習（MIを含む）の遂行と各参画企業へのフィードバック
- ・定例研究会/フォーラム等、成果発表活動
- ・データ製造/増強/管理/運用の人材育成
- ・国益/企業競争力・機密を重視した国内外の拠点との戦略的連携活動推進

### 分析の標準化

#### 項目②：F-NMRによる評価技術の標準化

##### クリアライズ

#### ◆事業化リーダー②：横田 光

項目①の電池材料（活物質薄膜、固体電解質）を用いた評価用セルに対し、フッ素プローブを用いたNMR分析

#### <本テーマでの目標>

F-NMRによるフッ素イオンの伝導の解析とその評価技術の標準化

#### <事業化推進>

評価用全固体電池セルの作製とその評を組み合わせた一連の技術の早期標準化・パッケージ化として展開

### 信州大学

#### 先端材料研究所 手嶋勝弥

- ◆フッ化物合金のバルク材料の作製と固体電解質への使用に向けた最適化の実施（電解質開発）

### 知の拠点あいち

あいちシンクロトロン光センター  
あいち産業科学技術総合センター  
渡辺義夫

- ・軟X線実験装置提供
- ・Lab.分析装置の提供
- ・データベース設置拠点提供

# 1-3. 開発体制・役割分担(今年度)

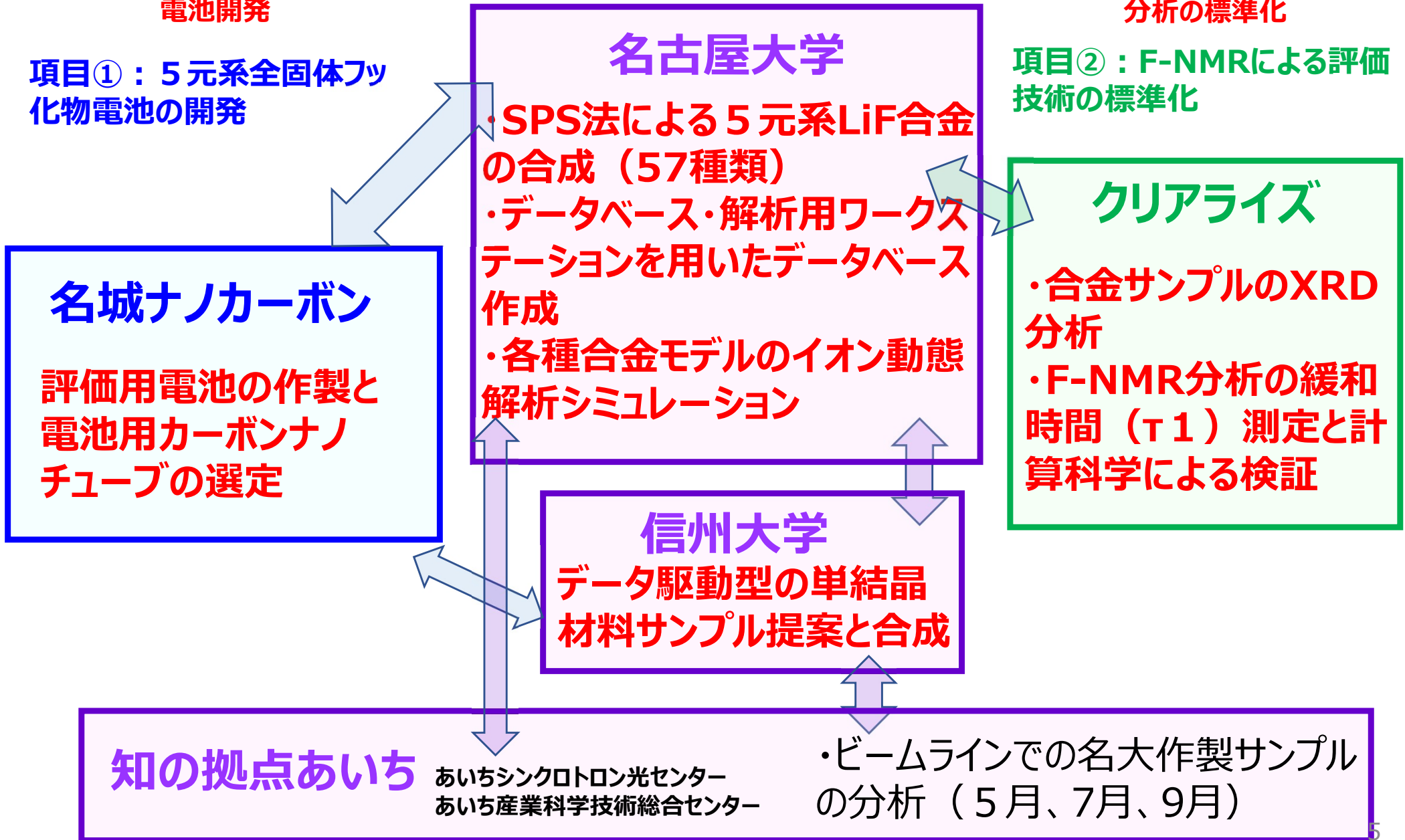
## ○研究参画機関の体制構築・役割分担の状況・進捗への寄与

### 電池開発

項目①：5元系全固体フッ化物電池の開発

### 分析の標準化

項目②：F-NMRによる評価技術の標準化



# 2.本年度のロードマップ実施状況と到達状況

本テーマの達成目標	2022.09	2024.03目標	達成状況
<p><b>項目① 5元系全固体フッ化物電池の開発</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フッ化物系合金薄膜作製技術の確立 成膜技術の確立とイオン伝導メカニズム解明</li> <li>・フッ化物系固体電解質の結晶構造を基本とした材料探索と作製 構造解析とイオン伝導メカニズム解明</li> <li>・名城ナノカーボンの電池事業化 電池特性の解析とMIによる最適化</li> </ul>	<p>成膜条件確立 構造解析法の確立</p> <hr/> <p>構造解析法確立 伝導解析技術の確立</p> <hr/> <p>試料選定基準の確立</p>	<p>合金の合成条件の最適化と10種の合金による電池性能評価</p> <hr/> <p>MI解析に基づく合金種の見直しならびに構造と電池性能との相関解明の分子動力学計算</p> <hr/> <p>電池部材としての正極・負極・電解質材料の組み合わせの決定</p>	<p><b>57種の合金にてイオン伝導度測定</b></p> <hr/> <p><b>MD計算による合金のシミュレーション達成</b></p> <hr/> <p><b>CNT分散材や試作電池の仕様が決まり、試作中</b></p>
<p><b>項目② F-NMRによる評価技術の標準化</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・F-NMRでの評価技術確立</li> <li>・電解質・活物質界面での状態分析</li> <li>・イオン種別の伝導状態の分析</li> </ul>	<p>分析結果と実験・理論解析から得られたデータの集約と最適化</p> <hr/> <p>MI解析に基づいて分析結果の見直しならびに計算科学の結果を合わせた構造解析の高精度化</p> <hr/> <p>評価用電池セルシステムの構築</p>	<p>分析結果と実験・理論解析から得られたデータの集約と最適化</p> <hr/> <p>MI解析に基づいて分析結果の見直しならびに計算科学の結果を合わせた構造解析の高精度化</p> <hr/> <p>イオン拡散と合金の構造データとの組み合わせによるデータの高精度化</p>	<p><b>PbSnF系合金の緩和時間の測定を達成</b></p> <hr/> <p><b>硫化物系固体電解質を用いた拡散係数測定の最適化を実施済</b></p> <hr/> <p><b>評価データに対し、計算科学を使った解析の基礎を確立</b></p>
<p>&lt;公開する成果&gt;</p> <p><b>5元系全固体フッ化物電池とF-NMR評価技術</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・部材別(バルク・薄膜)</li> <li>・イオン別</li> <li>・高エネルギー密度・高安定性の数値化</li> </ul>	<p>F-NMR評価技術の助走期間</p> <p>部分的に公開可能になる</p>	<p>プレス発表 フォーラム等開催</p> <hr/> <p>測定結果を含むデータベース化を実施し、MIによる最適化を経て評価技術を標準化して公開</p>	<p>プレス発表 フォーラム等開催</p> <hr/> <p>測定結果を含むデータベース化を実施し、MIによる最適化を経て評価技術を標準化して公開</p>

### 3.研究開発の実施状況(項目①：5元系全固体フッ化物電池の開発)

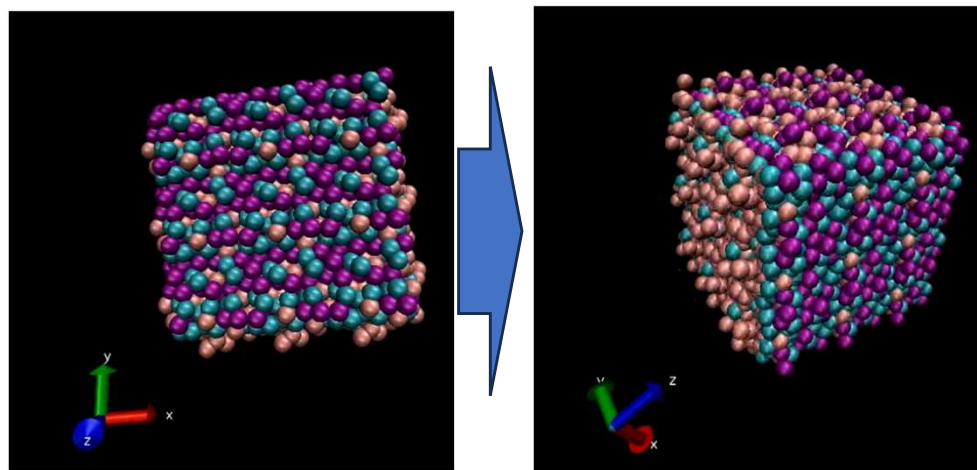
全固体電池用の多成分 **Li-F-XYZ** 材料開発のためX,Y,Z 探索 名古屋大学

全原子分子動力学シミュレーションによる合金の構造安定性の評価

3元系合金と4元系合金間での構造安定性の比較

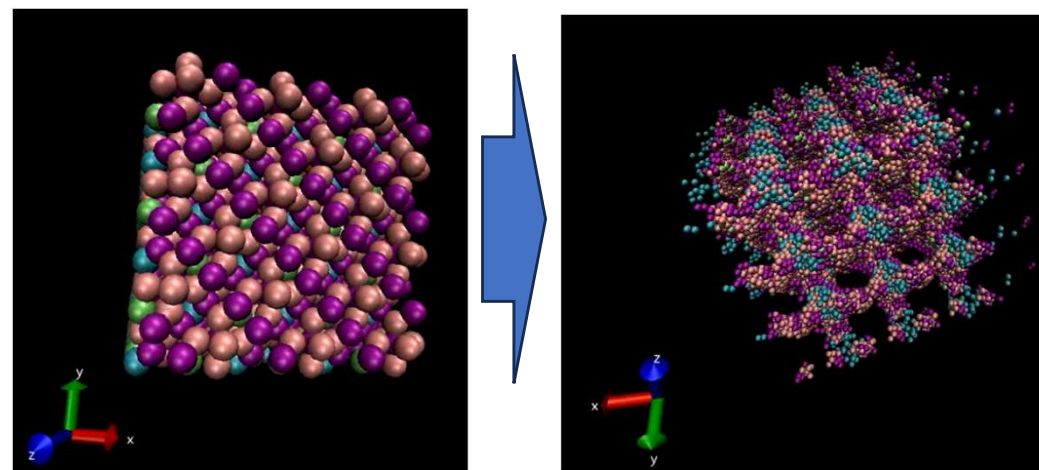
300Kでのエネルギー  
平衡化計算の結果

3元系 (LiZrF) 合金



合金としての構造が安定化した

4元系 (LiZrTiF) 合金



合金としての構造が不安定

3元系は安定構造を示すものの、4元系合金は構造が不安定になる

# 3. 研究開発の実施状況 (項目① : 5元系全固体フッ化物電池の開発 項目② : F-NMRによる評価技術の標準化)

信州大学

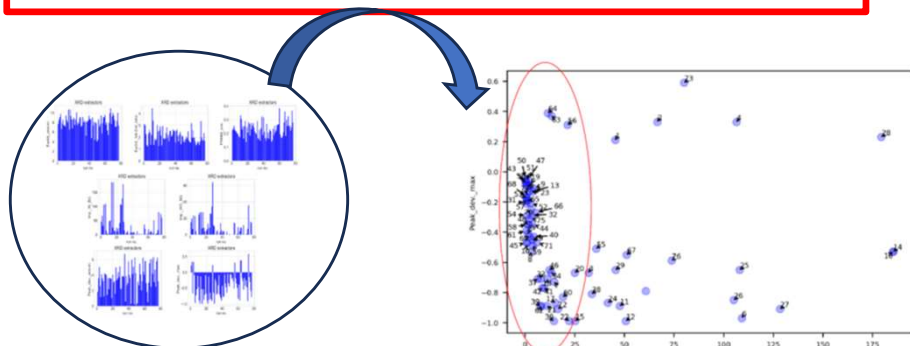
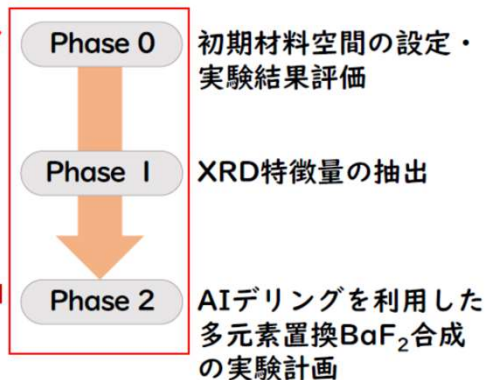
フッ化物系ハイエントロピー固体電解質のデータ駆動材料開発

名城ナノカーボン

全固体電池試作に向けた取り組み

(Ba, Sr, Mg, Ca, K, La, K, Na, Y, Zn)F<sub>2</sub>の合成探索

繰り返して材料空間を拡張



不純物が少なく、ピークシフトがあるサンプルの結晶化を実施

10種類程度のサンプルの結晶化ができた

	成分	組成	備考
正極層	活物質	NCM622 (LiNbO <sub>3</sub> コート)	—
	SE	微細 LPS	—
	バインダー	非開示	—
	分散溶媒	酪酸ブチル	—
	導電助剤	アセチレンブラック SWCNT MWCNT	—
	集電箔	Al 箔(20 μm)	—
SE 層	SE	粗大 LPS 酪酸ブチル	粒径約 10μm —
負極層	活物質	黒鉛	—
	SE	微細 LPS	—
	バインダー	非開示	—
	分散溶媒	酪酸ブチル	—
	集電箔	Cu 箔(20 μm)	—

名城ナノカーボンによる導電材開発ならびにコインセル電池試作

クリアライズ

フッ化物合金のNMR測定



	サンプル組成
No.1	NaMgF3
No.2	LiSr0.2Ca0.8AlF6
No.3	2%Eu,1%Na,LiCaAlF6
No.4	BaF2
No.5	2%Ce,LiCaAlF6
No.6	Eu,Zr,LiYF4
No.7	2%Eu,LiCaAlF6

LPSCの拡散係数が求められ、フッ化物合金の緩和時間の計測ができた



# 3.研究開発の実施状況

## ○明らかとなった課題や対応方針

### 項目①：5元系全固体フッ化物電池の開発

・作製した合金に対する電池性能評価と電池試作に伴う測定データの  
利活用→データベースのデータ量増強によるインフォマティクス解析とシ  
ミュレーション解析を加速化

### 項目②：F-NMRによる評価技術の標準化

・フッ化物合金のNMR評価技術の不安定性→計算科学による検証が  
可能となったので、相補的な評価技術の確立が必要

## ○研究参画機関の体制構築と役割分担、研究進捗への寄与状況

### 項目①：5元系全固体フッ化物電池の開発

・名大と信大でサンプル作製、あいちSRによるXRD分析ならびに名城ナ  
ノカーボンによるサンプル材料を用いた電池試作は実施済。

### 項目②：F-NMRによる評価技術の標準化

・クリアライズを含めた複数機関でのフッ化物NMR計測の安定化と計  
算科学との連携を進める

## 4.研究実績

○論文投稿：2件（掲載済）

○特許出願：0件

○外部発表：4件

展示会出展2件（メッセ名古屋2022, 2023）、学会発表2件（表面技術協会関東支部第102回若手講演会、第13回CSJ化学フェスタ2023）

○情報発信：2件

セミナー：キックオフセミナー、公開セミナー（2022、本年度）

○会議の開催件数：4回

2022年12月19日：2022年度第1回研究開発会議

2023年3月8日：2022年第2回研究開発会議

2023年6月21日：2023年第1回研究開発会議

2023年9月15日：2023年第2回研究開発会議

2023年12月14日：2023年第3回研究開発会議

# 5-1. 事業化の見通し

これまでの活動からみるビジネスプランへのつながり

## ・市場性（ユーザー視点の開発）

（1）全固体電池の社会実装を想定したエネルギー密度と耐久性の両立を想定（**5元系合金の優位性を活かす**）

（2）フッ化物以外の合金も含めた全固体電池の評価技術を目指す（**既に実施済みの硫化物系全固体電池の評価を事業モデルのベースとして発展**）

## ・既製品・既存技術レベルに対する優位性・国際競争力

（1）5元系合金を用いた全固体電池は未だ前例が無く、実現すれば世界初の電池材料になる

（2）F-NMRによるフッ素イオン単独の動態を評価できることで、合金内のLi、Fイオンそれぞれの拡散の評価ができるため、構造解析と組み合わせることで評価技術としての高い優位性がある

# 5-2.事業化の見通し

## ・これまでの開発状況から見た終了後のビジネスプラン

### 名城ナノカーボン

事業	項目	令和8.3	令和10.3	令和12.3	経済効果
電池販売	売上高	5百万円	7百万円	10百万円	CNTを含めた全固体電池のパッケージと利用材料における特性の高性能化・高安定性へ貢献

### クリアライズ

事業	項目	令和8.3	令和10.3	令和12.3	経済効果
固体電解質 イオン伝導率評価	売上高	4百万円	6百万円	8百万円	電池材料評価技術の標準化による蓄電池開発への貢献
電池材料の物性評価 及び解析	売上高	16百万円	24百万円	32百万円	

## ・体制づくりの状況

**(1) 現在作製した合金を用いた場合の電池製造のコスト計算 (電池試作から推定)**

**(2) 既存の硫化物材料分析を基にしたフッ化物合金評価への計算科学との相補的な事業展開**

# 6-1. 愛知県産業への貢献

テーマターゲット	地域産業への波及効果
<p><b>項目① 5元系全固体フッ化物電池の開発</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フッ化物系合金薄膜作製技術の確立</li> <li>・フッ化物系固体電解質の結晶構造を基本とした材料探索と作製</li> <li>・名城ナノカーボンの電池事業化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆新固体電池開発の活性化により、電池業界全体として例えば30年以内に起きると言われている東海大地震への備えとしての電池開発が加速・活性化へ貢献</li> <li>◆災害用蓄電池としての利用を前提とした、インフラの変更・整備へ貢献</li> </ul>
<p><b>項目② F-NMRによる評価技術の標準化</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フッ素プローブNMRでの評価技術確立</li> <li>・電解質・活物質界面での状態分析</li> <li>・イオン種別の伝導状態の分析</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆電池開発業者への評価技術の提供ビジネスの創出と活性化へ貢献 <ul style="list-style-type: none"> <li>・評価ベースのビジネスの創出</li> </ul> </li> <li>◆全固体電池の新製品開発、海外含む他社品の採用判定への貢献 <ul style="list-style-type: none"> <li>・評価技術の標準化による評価対象の拡大と開発効率化</li> </ul> </li> </ul>
<p><b>&lt;公開する成果&gt;</b> 5元系全固体フッ化物電池とフッ素プローブを用いたNMR評価技術</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・部材別(活物質：薄膜、電解質：バルク)</li> <li>・イオン別</li> <li>・高エネルギー密度・高安定性の数値化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆国内外の研究機関や企業との共同研究に伴う人・物の供給サービスの振興 <ul style="list-style-type: none"> <li>・電池材料開発に関係する仕事の増加、</li> <li>・評価技術の提案に伴う産業活性化</li> </ul> </li> <li>◆調査／出版関係会社のサービス振興 <ul style="list-style-type: none"> <li>・オックスフォードが行っている様なハンドブック等の定期出版</li> <li>・評価技術の標準化にともなって収集したデータベースの活用</li> </ul> </li> </ul>

## 6-2.人材育成(研究者・技術者)

本研究テーマを通して

フッ化物合金薄膜の作製ならびにMIによる解析、管理、運営の

専任者を育成する (当初目標の2名体制を超える体制)

研究員または助教クラスを想定

2022年度 合計3名 (うち1名は2023年3月より)

主として項目①、適宜項目②を副担当

2023年度～ 4名 (2023年9月より1名追加)

2024年度 項目①と項目②各々の専任