

未来社会創造事業 探索加速型
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
終了報告書(探索研究期間)

平成 30 年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:内本 喜晴]

[京都大学大学院人間・環境学研究科・教授]

[研究開発課題名:超高エネルギー密度・高安全性全固体電池の開発]

実施期間 : 平成 30 年 11 月 1 日～令和 5 年 3 月 31 日

§ 1. 研究実施体制

(1) 「研究開発代表者 (PL)」グループ (京都大学)

① 研究開発代表者：内本 喜晴 (京都大学大学院人間・環境学研究科、教授)

② 研究項目

- ・耐還元性電解質材料の開発
- ・高可逆性正負極材料の開発

(2) 「研究開発グループ a」グループ (東北大学)

③ 主たる共同研究者：雨澤 浩史 (東北大学多元物質科学研究所、教授)

④ 研究項目

- ・フッ化物および混合アニオンフッ化物固体電解質の開発
- ・含有機カチオンフッ化物固体電解質の開発

(3) 「研究開発グループ b」グループ (物質・材料研究機構)

⑤ 主たる共同研究者：土谷 浩一 (物質・材料研究機構構造材料研究拠点、拠点長)

⑥ 研究項目

- ・正負極ナノ材料の材料設計指針の確立

(4) 「研究開発グループ c」グループ (信州大学)

⑦ 研究開発代表者：太子 敏則 (信州大学工学部、准教授)

⑧ 研究項目

- ・フッ化物固体電解質材料のバルク単結晶育成
- ・フッ化物固体電解質単結晶の基礎物性解析
- ・電極材料と界面研究用単結晶固体電解質基板の試作・製作

(5) 「研究開発グループ d」グループ (トヨタ自動車株式会社)

⑨ 研究開発代表者：三木 秀教 (トヨタ自動車株式会社、グループ長)

⑩ 研究項目

- ・マテリアルズインフォマティクスを用いた新奇固体電解質探索

§ 2. 研究実施の概要

現状のリチウムイオン二次電池の数倍以上の体積エネルギー密度を有する高エネルギー密度二次電池を設計することを目指している。そのためには、1 価のアニオンであるフッ化物イオンをキャリアとして動かし、多電子移動を用いることで、高エネルギー密度化をはかる。金属/金属フッ化物正極は、高い容量を有するが、レート特性が極めて悪いという特性を示す。この原因について、薄膜モデル電極を用いて、反応機構を調べた結果、金属/金属フッ化物正極においては、金属相と金属フッ化物相の 2 相反応が進行すること、格子体積差の大きいこの二相反応において両相の界面での歪みのためにイオン移動が阻害されていることを明らかにした。この原因は本質的なものであり、合金やナノコンポジット材料などを試したものの金属/金属フッ化物正極のレート特性の飛躍的な向上は望めないという結論に至った。そこで単相反応が進行しやすい材料を開発するためには、イオンの移動に有利な欠陥を形成させる必要があり、フッ化物イオンに比べてより共有結合性の強いアニオンである酸化物イオンや窒化物イオンを導入することが有効であると結論づけた。

高容量の正極材料の探索として、複合アニオン化合物に探索の範囲を広げた。Cu₂O 正極の 1C レートでの初回放電容量が 110 mAh g⁻¹ であり、昨年度まで開発してきた金属/金属フッ化物正極と比較して、優れたレート特性を示すことを見出した。電気化学測定と X 線吸収分光測定を用いることにより、Cu₂O 正極のフッ化/脱フッ化反応の律速過程は、相転移時の相境界移動であることを明らかにしている。さらに、アニオンレドックスを用いた高容量化を図った。Cu₃N 正極は 550 mAh g⁻¹ の高い可逆容量を示し、X 線吸収分光法及び共鳴 X 線非弾性散乱法により、充放電時における電荷補償は遷移金属カチオンの酸化還元と N₂ 分子形成を伴うアニオンの酸化還元によって行われていることを明らかにしている。さらに、N₂ 分子の形成は電荷補償だけではなく、過剰なフッ化物イオンを収容するアニオンサイトを形成する役割を担っており、高い容量発現の理由であることを明らかにしている。

①フッ化物および混合アニオンフッ化物、②含分子性カチオンフッ化物を対象材料に、新規フッ化物イオン伝導体の開発を実施した。①では、ペロブスカイト関連構造酸フッ化物を中心に検討し、BaScO₂F、Ba₂ScO₃F、YOF などが、欠陥制御することにより、広い電位窓を有しつつ、良好なフッ化物イオン伝導性を示すことを見出した。②では、NH₄MgF₃ 系材料が室温で 10⁻⁵ S cm⁻¹ 台の良好なフッ化物イオン導電率を示すことを明らかにし、同材料群が有望であることを示した。

論文

1. Y. Uchimoto, K. Amezawa, H. Miki, et.al., “Reversible and Fast (De)fluorination of High-capacity Cu₂O Cathode: One Step Toward Practically Applicable All-solid-state Fluoride-ion Battery”, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2102285
2. Y. Uchimoto, K. Amezawa, H. Miki, et.al., “Rate-determining Process at Electrode/electrolyte Interfaces for All-solid-state Fluoride-ion Batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2021, **13**, 30198 – 30204
3. K. Motohashi*, Y. Matsukawa, T. Nakamura, Y. Kimura, N. Kuwata, Y. Uchimoto, K. Amezawa*, “Fast fluoride ion conduction of NH₄(Mg_{1-x}Li_x)F_{3-x} and (NH₄)₂(Mg_{1-x}Li_x)F_{4-x} assisted by molecular cations”, *Scientific Reports*, 2022, **12**, 5955.