

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  
年次報告書（本格研究）

令和 5 年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名:内本 喜晴]

[所属: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:令和 5 年 4 月 1 日～令和 6 年 3 月 31 日

## §1. 研究開発実施体制

### (1) 研究開発グループ(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

- ・高サイクル特性、高容量正負極材料の開発
- ・高フッ化物イオン伝導性・耐還元性固体電解質の開発
- ・固体電池形成技術の確立・電池による技術検証

### (2) 「研究開発 a」グループ(東北大学)

① 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)

#### ② 研究項目

- ・高フッ化物イオン伝導性・耐還元性固体電解質の開発

### (3) 「研究開発 b」グループ物質・材料研究機構

① 主たる共同研究者: 高田 和典 (物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点、拠点長)

#### ② 研究項目

- ・固体電池形成技術の確立・電池による技術検証

### (4) 「研究開発 c」グループ(トヨタ自動車)

① 主たる共同研究者: 三木 秀教 (トヨタ自動車株式会社先端材料技術部、グループ長)

#### ② 研究項目

- ・高サイクル特性、高容量正負極材料の開発
- ・高フッ化物イオン伝導性・耐還元性固体電解質の開発
- ・固体電池形成技術の確立・電池による技術検証

## §2. 研究開発成果の概要

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正極活物質の設計に有効であることが探索研究によって明らかになった。本格研究初年度は、この反応機構の学理的解明を行い、電荷補償機構、相変化挙動とフッ化物イオン伝導機構を明らかにすることによって次の材料開発の設定指針を確立すること、および、酸素分子形成から、窒素-窒素結合形成、硫黄-硫黄結合形成に、この反応機構の適用範囲を拡大することを試みた。様々な先端計測の結果、酸フッ化物の場合にはフッ化物イオンのインサージョンに伴い酸素-酸素結合が形成し、窒フッ化物の場合には窒素-窒素結合が、硫黄フッ化物の場合には硫黄-硫黄結合形成が進行していることが確かめられた。それぞれの分子形成電位は、 $O_{2p}$ 、 $N_{2p}$ 、 $S_{3p}$  軌道に対応する電位で進行することが明らかとなった。負極の反応機構解明のための、温度制御下での加圧状態における全固体電池の電極形状変化が計測可能な *operando* X 線 CT セルを開発した。フッ化物イオン伝導性固体電解質に関しては、広い電位窓と高いイオン伝導性を両立する材料を念頭に、新たな材料群として酸フッ化物に代表される混合アニオンフッ化物を中心に、

開発を実施した。その結果、一連のペロブスカイト構造、層状ペロブスカイト構造をもつ酸フッ化物において、欠陥制御を行うことでフッ化物イオン伝導が発現することを見出し、提案された材料設計のコンセプトが有望であることを示した。また、材料開発速度を加速するためのマテリアルズインフォマティクスのためのデータ蓄積を行い、材料の予測を開始するなどの基盤作りを行った。固体電池形成技術の確立・電池による技術検証については、これまでの全固体リチウムイオン二次電池の作製ノウハウを用いるための、全固体フッ化物イオン二次電池特性評価装置の導入が完了予定である。

【代表的な原著論文情報】

Hidenori Miki, Kentaro Yamamoto, Hiroyuki Nakaki, Takahiro Yoshinari, Koji Nakanishi, Shinji Nakanishi, Hideki Iba, Jun Miyawaki, Yoshihisa Harada, Akihito Kuwabara, Yanchang Wang, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Kazuhiko Maeda, Hiroshi Kageyama, Yoshiharu Uchimoto

“Double-Layered Perovskite Oxyfluoride Cathodes with High Capacity Involving O–O Bond Formation for Fluoride-Ion Batteries.”

*J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146, 6, 3844–3853

<https://doi.org/10.1021/jacs.3c10871>

Zulai Cao, Kentaro Yamamoto, Toshiyuki Matsunaga, Toshiki Watanabe, Mukesh Kumar, Neha Thakur, Ryogo Ohashi, Shintaro Tachibana, Hidenori Miki, Kazuto Ide, Hideki Iba, Hisao Kiuchi, Yoshihisa Harada, Yuki Orikasa, and Yoshiharu Uchimoto

“Revealing the Unusual Mechanism of Mixed Cationic and Anionic Redox in Oxyfluorosulfide Cathode for All-Solid-State Fluoride-Ion Batteries”

*Chem. Mater.* Online Public

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02650>

Hidenori Miki, Kentaro Yamamoto, Toshiyuki Matsunaga, Toshiki Watanabe, Mukesh Kumar, Neha Thakur, Hideki Iba, Hiroshi Kageyama, Yoshiharu Uchimoto

“Transient phase change of Ruddlesden-Popper type perovskite on fluoride-ion intercalation reaction.”

*Solid State Ionics*, 2024, 406, 116481.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116481>