

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(探索研究期間)

| |
|--------------------|
| 令和2年度 研究開発年次報告書 |
|--------------------|

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]

[国立大学法人 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2年4月1日～令和3年3月31日

§1. 研究開発実施体制

(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. 研究開発実施の概要

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。

昨年度までの研究により、全固体フッ化物イオン二次電池においてイオン伝導度の高い固体電解質を用いれば、全固体リチウムイオン二次電池と同様に、液系リチウムイオン二次電池よりも高入出力の電池構築が可能であることを見出した。さらなる固体電解質/電極界面抵抗の原因解明のため、固体電解質単結晶の合成を試みた。フッ化物イオン伝導体であるフッ化バリウムランタン $\text{La}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{F}_3$ (LBF) およびフッ化スズ鉛 PbSnF_4 (PSF) のバルク単結晶育成条件を検討し、スカベンジャー種及びその添加量の探索ができたことにより、LBF および PSF のバルク単結晶育成条件をほぼ確立することが出来き、イオン伝導異方性を確認することが出来た。

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、これまでの単純フッ化物系に比べて酸フッ化化合物が形成する系は比較的高い充放電容量と優れたサイクル特性を示すことが明らかになった。電子分光の結果、遷移金属イオンと高い混成を形成する酸素 2p 軌道に欠陥が導入されていることが原因であると考えられる。

高伝導かつ耐還元性の高い固体電解質の開発に向けて、これまで構築した高伝導電解質探索システムにおける探索速度と精度向上を目的に、2020 年度中に分子動力学法による伝導度予測システムを新たに開発することを目標として設定した。開発された新たな材料探索プロトコルを活用し、並行して材料探索を行った結果、新たに高イオン伝導が期待される材料群を複数見出した。①フッ化物および混合アニオンフッ化物、②含有機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。

論文

1. Y. Uchimoto, K. Amezawa, H. Miki, et.al., “Cu–Pb Nanocomposite Cathode Material toward Room-Temperature Cycling for All-Solid-State Fluoride-Ion Battery”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, **4**, 4, 3352 – 3357
2. Y. Uchimoto, K. Amezawa, H. Miki, et.al., “Kinetic Analysis and Alloy Designs for Metal/Metal Fluorides toward High Rate Capability for All-solid-state Fluoride Ion Batteries”, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 7018 – 7024
3. Y. Uchimoto, K. Amezawa, H. Miki, et.al., “Understanding the Reaction Mechanism and Performances of 3d Transition Metal Cathodes for All-solid-state Fluoride Ion Batteries”, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 406 – 412