

# 全固体フッ化物イオン二次電池用の超高容量正極材料の開発

## —分子状窒素で高エネルギー密度を実現—

### 概要

京都大学大学院人間・環境学研究科 山本健太郎 特定准教授（現：奈良女子大学研究院工学系准教授）、内本喜晴 教授らの研究グループは、トヨタ自動車株式会社、東京大学、兵庫県立大学、東北大学、東京科学大学と共同で、リチウムイオン二次電池<sup>※1</sup>を超える次世代の二次電池として期待されている全固体フッ化物イオン二次電池<sup>※2</sup>用の新規高容量インターカレーション<sup>※3</sup>正極材料の開発に成功しました。本研究では逆  $\text{ReO}_3$  型構造を有する窒化物  $\text{Cu}_3\text{N}$  正極が、現在のリチウムイオン二次電池正極の2倍を優に超える  $550 \text{ mAh/g}$  の高い容量を示すことを見出しました（図1）。フッ化物イオンの挿入・脱離機構を X 線吸収分光法、共鳴非弾性 X 線散乱法<sup>※4</sup> などさまざまな分析技術を用いて多角的に解析した結果、 $\text{Cu}_3\text{N}$  正極はフッ化物イオン挿入時に構造内で分子状窒素を形成する（窒化物イオンの電荷補償を活用する）ことで、結晶構造から予想されるよりも遥かに多くのフッ化物イオンを可逆的に挿入可能にしていることを明らかにしました。これまでの蓄電池では、正イオンの遷移金属の価数変化を利用していましたが、負イオンである窒素の価数変化を活用した超セラミックス<sup>※5</sup> 正極材料の報告は世界初であり、従来と比べてはるかに高容量を実現できることから、蓄電池の革新が起こる可能性を示したものです。

本成果は、2025年1月13日に米国の国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。

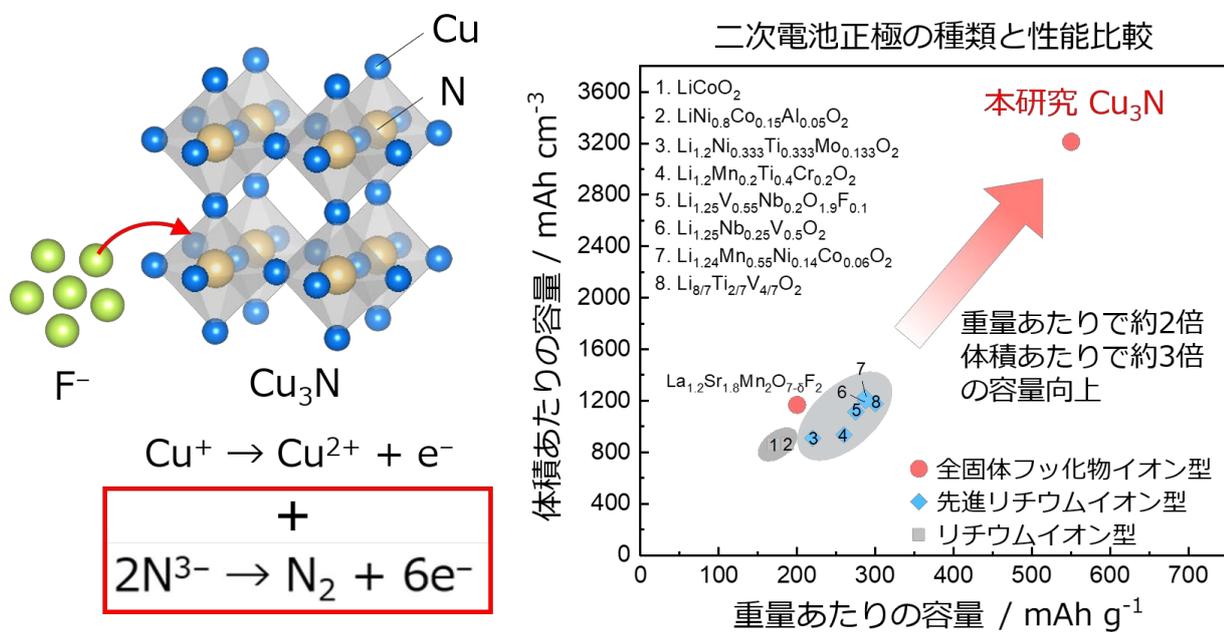


図1 本研究で開発した  $\text{Cu}_3\text{N}$  正極と既存正極材料の重量あたりの容量と体積あたりの容量の比較

## 1. 背景

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度、高入出力密度、長期耐久性などの理由から、電子機器などに広く用いられており、電気自動車用の電源としても応用されています。しかし、近年では、電気自動車の長距離化のニーズが高まっており、リチウムに頼らない高エネルギー密度の二次電池開発が求められています。現行のリチウムイオン二次電池を凌駕するエネルギー密度の二次電池を開発するためには、正極および負極に多電子反応を利用することが考えられますが、マグネシウムイオン ( $Mg^{2+}$ ) やアルミニウムイオン ( $Al^{3+}$ ) などの多価イオンは固体内での拡散が遅いことなど速度論的に不利な要素が多くあります。しかし、1 価のアニオンであるフッ化物イオン ( $F^-$ ) をキャリアとして用いる場合、 $F^-$  はイオン半径が小さく ( $1.33 \text{ \AA}^{*6}$ )、酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) のイオン半径 ( $1.40 \text{ \AA}$ ) とほぼ同じであるにもかかわらず、1 価であるため固体中の高速なイオン伝導が可能です。また不燃性の固体を電解質として用いることで安全性を向上させることができます。このような特徴から  $F^-$  をキャリアとして用いる全固体フッ化物イオン二次電池は高エネルギー密度、高入出力密度、高安全性が理論的に見込める二次電池として注目を集めています。

全固体フッ化物イオン二次電池用の正極材料として、従来は金属/金属フッ化物が開発されてきましたが、これらの正極材料は充放電時、つまりフッ化/脱フッ化時における大きな体積変化のため、サイクル特性や入出力特性が乏しくなるという課題が存在します。そのため、電極材料のサイクル特性や入出力特性の課題解決に向けて、リチウムイオン二次電池で適用されている電極材料と同様に、トポタクティック<sup>\*7</sup>な  $F^-$  のインターカレーション反応を利用する正極材料が開発されつつあります。これらの材料は金属/金属フッ化物と比較して、サイクル特性や入出力特性が劇的に向上するものの、利用可能な容量が小さくなるという問題点がありました。山本准教授、内本教授らのグループはこの問題を解決するために、これまで酸素分子結合形成を用いる酸フッ化物正極を開発してきましたが (2024 年京都大学よりプレスリリース)、リチウムイオン二次電池の正極材料を超える容量は得られていませんでした。

## 2. 研究手法・成果

本研究では逆  $ReO_3$  型構造を有する  $Cu_3N$  窒化物が、結晶構造から予想されるよりもはるかに多くの  $F^-$  を可逆的に挿入可能であり、既存のリチウムイオン二次電池正極材料の 2 倍を優に超える  $550 \text{ mAh/g}$  という高い可逆容量を示すことを見出しました (図 1)。さらに大型放射光施設 SPring-8<sup>\*8</sup> における X 線吸収分光法、共鳴非弾性 X 線散乱法などさまざまな分析技術を用いることで、 $Cu_3N$  正極の反応機構を多角的に解析したところ、 $F^-$  挿入時に正イオンである遷移金属に加えて負イオンである窒素が電荷補償を担っていること、窒素が電荷補償をする際に構造内で分子状窒素を形成することで結晶構造から予想されるよりもはるかに多くの  $F^-$  の挿入を可能にしていることを明らかにしました (図 2)。この反応機構が  $Cu_3N$  正極の高容量につながっています。

## 3. 波及効果、今後の予定

本研究では逆  $ReO_3$  型構造を有する  $Cu_3N$  窒化物が  $F^-$  挿入時に構造内で分子状窒素を形成することで高い容量を示すことを世界で初めて見出しました。リチウムイオン二次電池においては、正イオンである遷移金属の価数変化 ( $Co^{3+} \rightarrow Co^{4+} + e^-$ ) を用いています。最近では負イオンである酸素からの分子状酸素の形成 ( $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ ) が部分的に起こることが報告され、高エネルギー密度化に向けて開発が進められています。今回の窒素からの分子状窒素の形成 ( $2N^{3-} \rightarrow N_2 + 6e^-$ ) は酸素よりも多くの電子を取り出すことができること、負イオンの価数変化が従来のような部分的ではなく大規模に起こることで、超高容量を実現しました。今後、

構造内での分子状窒素形成を利用した多量の F<sup>-</sup>の挿入・脱離反応を制御することによって、Cu<sub>3</sub>N よりもさらに高容量を示すインターカレーション正極材料とそれを用いた高エネルギー密度の全固体フッ化物イオン二次電池の開発が期待されます。この正極を用いることにより、航続距離が従来のリチウムイオン二次電池を搭載した電気自動車の 2 倍を優に超える、安全な電気自動車の実用化を目指します。

#### 4. 研究プロジェクトについて

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 学術変革領域研究 (A) 「超セラミックス：分子が拓く無機材料のフロンティア (課題番号: JP22H05143、JP22H05145、JP22H05146、JP22H05148)」、科学技術振興機構(JST)の先端国際共同研究推進事業「Top のための ASPIRE」 「次世代複合アニオン科学：反応・構造制御と新機能」 (課題番号: JPMJAP2408)による助成を受けて実施されました。

##### <用語解説>

##### (※1) リチウムイオン二次電池

エネルギー密度が高く、スマートフォンやノートパソコンなどの携帯機器や電気自動車の電源として利用されている二次電池です。正極・負極の電極と有機溶媒を用いた電解質が主な構成要素であり、リチウムイオンが動くことで充放電反応が進行します。移動用電源として用いられる場合、大型化とともにさらなる安全性の向上が開発の至上命題となっています。

##### (※2) 全固体フッ化物イオン二次電池

電解質として固体のフッ化物イオン伝導体を用いられ、正極・負極間でフッ化物イオンが動くことで充放電反応が進行する二次電池です。現在最も普及しているリチウムイオン二次電池と比較して、高エネルギー密度、高安全性、低コストが実現可能な次世代の二次電池系として期待されています。2011 年以降に研究開発が加速しましたが、克服すべき課題も多くあります。

##### (※3) インターカレーション

物質の空隙に他の物質が挿入される現象または反応の総称です。

##### (※4) 共鳴非弾性 X 線散乱法

物質の内殻準位に共鳴する X 線を照射し、散乱された X 線をエネルギー分解することによって、バルク敏感かつ元素ごとに、電子励起状態や振動などの物質が持つ素励起を調べることができる分光手法です。

##### (※5) 超セラミックス

無機材料に分子性のユニットを組み込んだ物質群を「超セラミックス」と定義しています。

##### (※6) Å

1 Å は  $10^{-10}$  m = 0.1 nm です。

##### (※7) トポタクティック

物質の基本骨格が保たれたまま、一部の元素が出入りすることを意味します。

(※8) 大型放射光施設 SPring-8

世界最高性能の放射光を生み出す施設で、兵庫県の播磨科学公園都市にあります。理化学研究所が所有し、その運転管理と利用促進は高輝度光科学研究センターが行っています。ほぼ光速で進む電子が磁石などによってその進行方向を変えられると、接線方向に電磁波が発生し、その電磁波を放射光といいます。SPring-8では、この放射光を用いて、物質科学・地球科学・生命科学・環境科学・産業利用などの幅広い分野の研究開発が加速的に進められています。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Cathode Design Based on Nitrogen Redox and Linear Coordination of Cu Center for All-solid-state Fluoride-Ion Batteries

著者：Datong Zhang, Kentaro Yamamoto\*, Zulai Cao, Yanchang Wang, Zhuoyan Zhong, Hisao Kiuchi, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Koji Nakanishi, Hidenori Miki, Hideki Iba, Yoshihisa Harada, Koji Amezawa, Kazuhiko Maeda, Hiroshi Kageyama, and Yoshiharu Uchimoto

掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI：10.1021/jacs.4c12391

<参考図表>

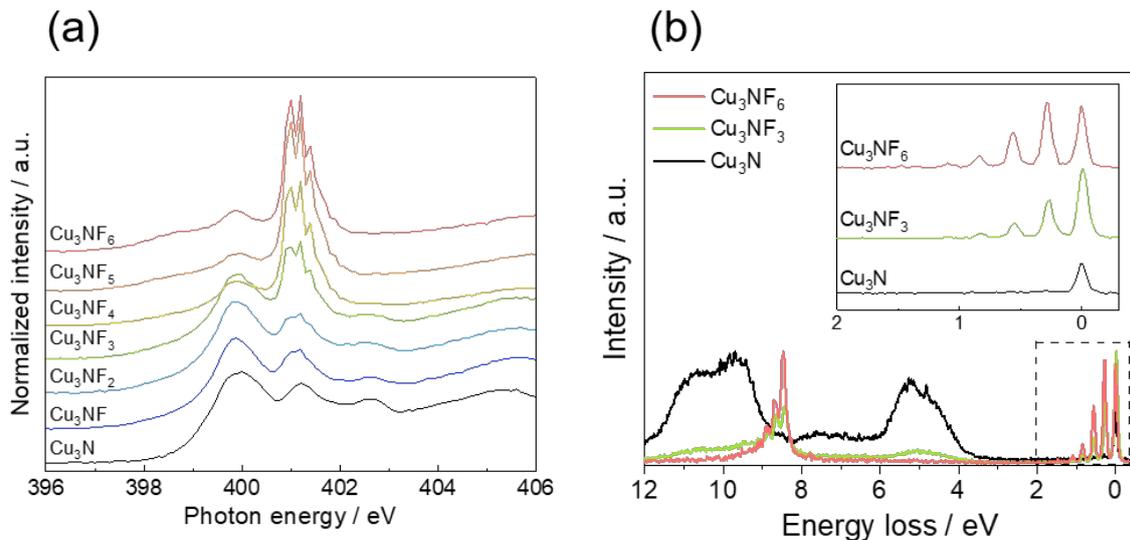


図2 充電前後における  $\text{Cu}_3\text{N}$  正極の N-K 吸収端での(a)X線吸収分光測定と(b)共鳴非弾性 X線散乱測定。(b)の挿入図は 0 eV 付近の拡大図。 $\text{Cu}_3\text{N}$  に対して  $\text{F}^-$  を 3 mol 以上挿入した際に X線吸収分光測定の 401 eV 付近に見られる複数のピークと共鳴非弾性 X線散乱測定の 0 eV 付近に見られる振動ピークが分子状窒素の存在を示唆する。