

熊谷研究助成表彰報告書

(令和2年度 助成分)

令和4年3月30日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

大阪工業大学

所属学部学科・所属部課室・役職

工学部環境工学科・准教授

氏名 平郡 諭

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り(中間・最終)報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

超分子空間を用いた超イオン伝導体の開発

研究期間:2021年4月 ~ 2022年3月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

3. 成果の概要

温室効果ガス削減とカーボンゼロ社会へ向けた取り組みが全世界的に急加速している。一方で経済の成長と豊かな暮らしは人類にとって必要不可欠である。エネルギー問題においても環境と人間活動の調和を実現する解決策が求められている。エネルギー問題を解決するためにはエネルギー効率を向上させることが必要であり、今後機器の電気駆動化に伴う次世代2次電池が地球環境と経済に果たす役割は極めて大きい。

現在最も研究が盛んに行われているリチウムイオン電池系の性能限界となるエネルギー密度が指摘されており、ポストリチウムイオン電池が安全性、コスト、エネルギー密度の観点から注目を集めている。その一方で、ポストリチウムイオン電池に用いられる材料の組成の複雑化や環境への負荷、構造の不安定性が問題となりその設計指針や研究の方向性は見出されておらず、革新的エコマテリアルの開発が渴望されている。近年分子性物質が様々な分野で活用され新たな機能が見出されている。分子エレクトロニクスの発展はめざましいが、分子性物質におけるイオン伝導現象の理解、及び超イオン伝導体の研究開発は進んでおらず、その加速度は大きくない。本研究では可動イオンとして地球上に豊富に存在するナトリウムイオンに着目した。

本研究課題では究極のゼロ次元分子であるフラレンの2次元化合物において、分子性物質が有するファンデルワールスギャップを用いてナトリウムイオン伝導を創出することを目的とした。

本研究課題では炭素系ナノ材料であるC₆₀フラレン二次元ポリマーを固体電解質の骨格として用いた。フラレンは究極のゼロ次元分子であることが知られており、固体状態でも極めて安定である。分子性物質はその格子内に比較的大きな空隙を有しており、ドーパントとの分極率や格子におけるドーパントサイトの最適化を行うことができれば高いイオン伝導度を見出すことができる。さらに分子性材料の特徴としての柔らかく軽く薄く短く小さい性質は、地球と人間に優しいだけでなく電気自動車を代表とする大型機器向けの固体電解質として最適な材料であると考えられる。

C₆₀は昇華精製純度99.9% (BBS chemicals)とナトリウム金属純度99.9% (添川化学)を用いた。C₆₀は使用前に研究室にて再度昇華精製し不純物や吸着酸素を取り除いた。研究室で保有しているアルゴングローブボックス内でナトリウム金属の酸化膜を除去し、C₆₀と一緒に石英管に導入した後真空封入して電気炉で一定時間熱処理した。

図1に合成した試料のX線回折プロファイルを示す。組成は仕込み値である。出発物質であるC₆₀から仕込み値に依存してX線回折プロファイルが変化している。それぞれのX線回折プロファイルにおいてC₆₀由来ではない新たなX線回折ピークが観測されており、ナトリウムがC₆₀格子に系統的にドーパされていることがわかる。ナトリウムをドーパしたフラレン二次元ポリマー相であるNa₄C₆₀は隣り合う4つのフラレン分子同士が結合した二次元構造を示す(図2)。その構造についてはLe Bail解析とフーリエ変換赤外分光法を用いて調べた。

独自に測定セルを作製し交流インピーダンス法を用いて電気伝導度とその活性化エネルギーを調べた。交流インピーダンスでは典型的なNyquistプロットが得られ、温度に依存して電気伝導度は系統的に変化した。

室温における電気伝導度は $4.8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ と見積もられ、交流インピーダンスの温度依存性から活性化エネルギーは0.36 eVと見積られた。今回は粉末状試料を室温で加圧成形し焼結せずにそのまま測定した。電気伝導度はより純良な試料を合成し、加圧成型後の焼結条件の最適化や電極と試料間の接触抵抗の低減を実現すればさらに向上させることが可能であると考えている。100度において電気伝導度が $7.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ を示した。現在報告がある無機系固体電解質には及ばないまでも比較的高い電気伝導度を有していることは大変興味深い結果と言える。分子性物質が固体電解質になりえることを示している。

本研究成果は次世代全固体電池がレアメタルや重金属、有毒元素を用いずに分子性物質で構成可能であることを強く示唆した結果である。一方で試料中のキャリアの詳細については慎重に調べ検討する必要がある。再現性の確認を含め今後のさらなる研究の発展が求められる。

4. 研究成果の発表状況(予定を含む)

学会発表: 第49回炭素材料学会年会(予定)、Carbon2020(予定)

学術論文: RSC journal(予定)

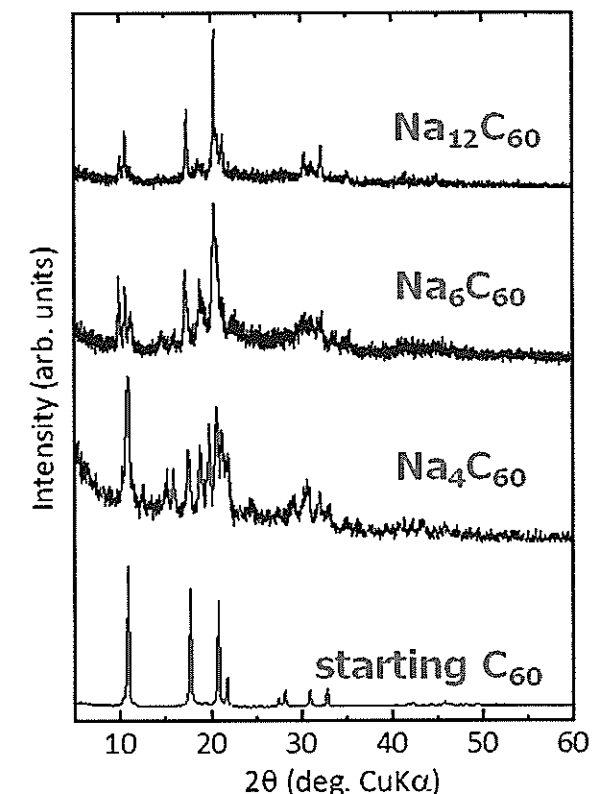


図1 合成した試料のX線回折プロファイル

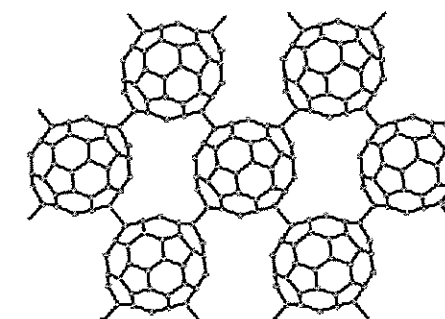


図2 フラレン二次元ポリマー骨格の構造モデル