

補助事業番号 2024M-444

補助事業名 2024年度金属代替による水和カリウム超イオン伝導体の低廉化と機能向上
補助事業

補助事業者名 大阪大学 吉成信人

1 研究の概要

本研究では、2019年に我々のグループから報告した塩化カリウム水溶液と同等のイオン伝導率 (13mS/cm) を示す水和カリウム固体イオン伝導体 (K-NCIS) をベースとして、金属代替による新たなイオン伝導体開発を行った。すなわち、具体的なロジウムの代替金属元素として、比較的安価な第一周期遷移金属元素として、コバルトを用いた材料開発を行った。本研究では、90%以上の原料コストを削減した。さらに、加熱工程が不要な化合物系を設計することにより、全体としての製造コストとしても90%以上低減することにも成功した。得られた廉価型のイオン伝導体は、立体化学の観点からも興味深いふるまいを示した。

2 研究の目的と背景

脱炭素社会の達成が社会目標として掲げられており、内燃機関は電気駆動へと漸次代替していくことが既定路線となっている。このため、幅広い機械産業において安価で高効率な蓄電池の開発、特に安全な全固体電池の開発が急務となっている。しかしながら、現在主流のセラミクス系伝導体を用いたリチウムイオン電池やナトリウム電池は、湿気に弱く、また、温度低下による性能劣化が顕著であるという課題があり、高湿度下や低温下でも安定に駆動できる電池材料の開発が必要とされている。

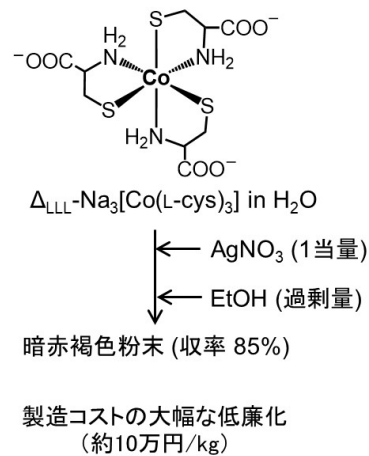
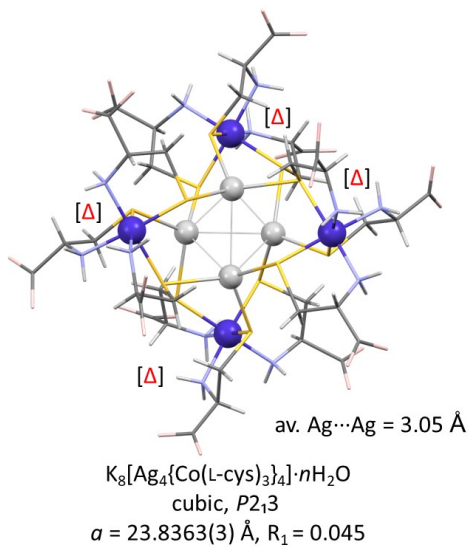
我々の研究グループは、2019年に水和カリウムイオンが伝導種となる超イオン伝導体を開発したが、実用応用に向けてコスト面に課題があった。

3 研究内容

(1) 水和カリウム伝導体K-NCISの類似体開発

<https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/yoshinari/research5.html>

コバルト系原料化合物に対して硝酸銀を反応させることにより、低廉型低廉型NCISプロトタイプ ($K_8[Co_4Ag_4(L-cys)_{12}].nH_2O$) を高収率で合成した。エタノール蒸気拡散法により、プロトタイプ化合物の単結晶を育成することにも成功した。単結晶X線構造解析により、低廉型NCISプロトタイプは、公知材料であるNCISと同系構造であり、 $P2_13$ 空間群で結晶化していることが確認された。

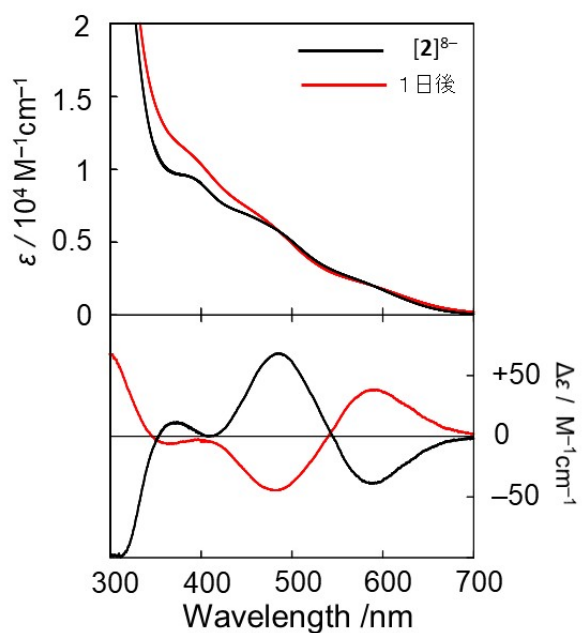
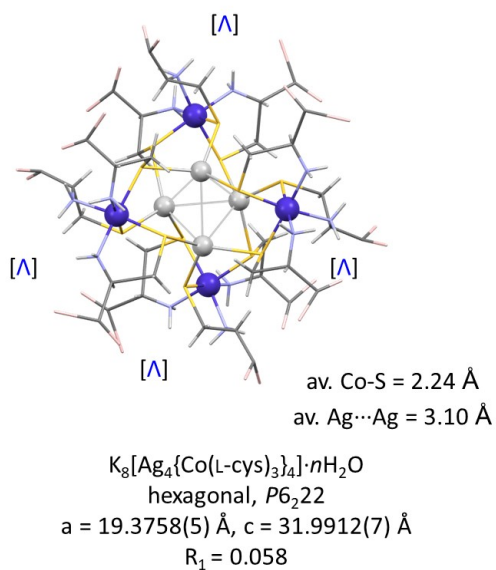


合成したK-NCIS類似体の構造

K-NCIS類似体の合成手順

(2) 不斉反転反応の発見

NCIS の合成の過程で、CD スペクトルが反転した化合物が生じることがわかった。前述の化合物は Δ 異性体であったが、キラル反転後の化合物は、 Λ 異性体であることが明らかになり、その空間群は $P2_12_12_1$ と低対称化していることが明らかになった。イオン伝導測定を行った結果、 Δ 異性体が Λ 異性体に対して3倍高いイオン伝導率を示すこともわかった。立体異性体の違いがバルクのイオン伝導率に明確な差を与えるという新規知見を得た点は学術的に非常に優れている成果であると考えている。



不斉反転したK-NCIS類似体の構造

不斉反転反応のスペクトル追跡結果

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究課題が達成されれば、K-NCISやそれを用いた水系全固体カリウム電池の大幅な低廉化につながり、実用化へ向けた産学連携研究が再開可能になる。水系電池は、既存の全固体電池とは異なり、高湿度下や低温下での安定駆動に適している。海中設置や体内に導入するタイプの医療機器に搭載するバッテリーに使用すれば、厳密な防水措置が不要になることから、これらの機器の小型化や高機能化が推進されると期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者は、2010年の大阪大学助教着任以来、多核金属錯体の合成と立体化学に関する研究をライフワークとしている。2013年に、球状の多核金属錯体が固体形成した際に多孔性材料としてふるまう事実を見出し、この種の化合物を「多核錯体集積体」と命名してその構造と固体物性の相関に関する研究を開始した。これまでに、数種の多核錯体集積体について、空間配列の違いが誘電率/吸着量/発光/磁性/イオン伝導性に顕著な変化が現れることを見出している。

2019年には、世界で最初、かつ唯一の水和カリウム超イオン伝導体(K-NCIS)を発見しており、これを用いたエネルギー材料の開発研究に従事している。今回の研究成果は、K-NCISの低廉化を行い、社会実装に大きく近づける成果であると考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. 錯体化学会第74回討論会(岐阜大学) 3PA-01

「Synthesis and properties of a D-penicillaminato 14-nuclear copper cluster with a central sulfide ion」2024年9月18-20日

2. 第24回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議(東京ビッグサイト) 4P-11

「多原子イオンの高速輸送を実現! 金属錯体を使った水合型イオン伝導材料」2025年1月29-31日

3. 日本化学会 第105春季年会(関西大学) ([B]A501-1am-01)

「L-システインをもつコバルト(III)-銀(I)八核錯体の合成と立体化学」2025年3月26日

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

該当なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの
該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 大阪大学大学院理学研究科
(オオサカダイガクダイガクインリガクケンキュウカ)

住 所： 〒560-0043
大阪府豊中市待兼山町1-1

担 当 者： 教授 吉成信人(ヨシナリ ノブト)

担 当 部 署： 化学専攻(カガクセンコウ)

E - m a i l: nobuto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

U R L: <https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/yoshinari/index.html>