



## 結晶性錯体ポリマーで「やわらかい」 燃料電池材料を開発

京都大学の北川 進教授、堀毛悟史助教、梅山大樹（博士後期課程学生）らは、結晶性錯体ポリマーを用い、燃料電池の電解質として働く新たな材料の開発に成功した。この材料は常温で混ぜるだけで数十グラムを瞬時に合成でき、無加湿で高いプロトン伝導度を示す。また熱可塑性にも優れており、有機ポリマーとセラミックの特徴を併せ持つ材料である。

プロトン伝導体は固体高分子形燃料電池で中心的な材料の一つであり、特に100度以上の無加湿条件で高い性能が求められている。今回の材料は亜鉛（ $Zn^{2+}$ ）とリン酸からなる配位結合ネットワークの間にイミダゾールが取り込まれた錯体ポリマーであり、150度・無加湿で $10^{-4} \sim 10^{-3} Scm^{-1}$ の伝導度を示す。実際燃料電池システムに組み込み、約0.8Vの安定した起

電力が確認されている。

X線解析によると、一次元錯体ポリマー中でイミダゾールが高密度かつ規則的に配列し、それらが相補的にプロトンをやり取りすることでホッピングによる伝導が可能である。また伝導度は70度付近で急峻に上昇する。このイオン伝導の相転移挙動もX線解析によって捉えられており、錯体ポリマー中のイミダゾールの面内回転運動がディスオーダーとして観測された。つまり温度を上げることでイミダゾールの回転運動が急激に促進され、プロトンの輸送を

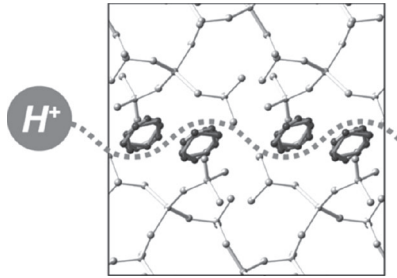


図1 錯体ポリマーの間隙に配置されたイミダゾールを介してプロトンが伝導する

活性化していることがわかった。

さらに温度を上げるとこの材料は160度付近で融解し、錯体ポリマー構造が分解することなく、粘性の高い液体となる。この固液相転移は錯体ポリマーとイミダゾールの高いイオン性によって可能になったと考えられる。一度融解すると、過冷却により常温でも可塑性を有し、他の固体材料との複合化や成形が可能である。研究グループはこの性質を利用し、薄膜化も実施している。この特徴は、燃料電池を始めとしたさまざまな複合システムに組み入れる際の大きな利点となることが期待される ([http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news\\_data/h/h1/news6/2012/120427\\_1.htm](http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2012/120427_1.htm))。なお本研究の一部はJST-さきがけ「新物質科学と元素戦略」の助成を受けて実施された。

(京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 助教 堀毛悟史 連絡先：〒615-8510 京都市西京区 京都大学桂, E-mail: horike@sbchem.kyoto-u.ac.jp)

[2012年7月24日原稿受付]

## リチウムイオン電池中粒界が 電池特性に与える影響を 世界ではじめて解明 全固体Liイオン電池材料 開発への新たなブレークスルー

技術開発競争が激化しているリチウムイオン電池であるが、電気自動車用途など、更なる高性能化に向けて全固体型Liイオン電池が盛んに研究されている。JFCC ナノ構造研究所、トヨタ、東大、東北大の研究グループは、実験の困難さなどのためこれまで、明らかにされていなかった、電池材料中の粒界が全固体電池の特性に与える影響の理論計算に、高性能の電子顕微鏡との連携により、世界ではじめて成功したと発表した。この成功を契機として、これまでリチウムイオン電池の分野において不明な部分の多かった電池材料中の粒界・界面が電池特性に与える影響についての研究が促進され、電池

材料開発のブレークスルーになることが期待されている。

リチウムイオン電池は、携帯電話やパソコンのバッテリーとして広く用いられている。近年では電気自動車用バッテリーとしての研究開発も盛んに行われており、世界各国でその開発技術競争が激化している。更なる高性能化に向けて可燃性の電解液を用いない全固体型Liイオン電池が盛んに研究されている。しかしながら、全固体型のLiイオン電池構造にすると、これまであまり、問題になっていなかった、電池材料中の粒界や、界面が特性に大きな影響を及ぼすこととなり、これらの電池特性に与える影響およびそのメカニズムの解明が求められていた。

今回、同グループは、代表的な正極材料である $LiCoO_2$ 薄膜中の粒界構造をJFCC ナノ構造研究所に導入された最高性能球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (STEM, Scanning Transmission Electron Microscope) を用いることで原子レ

ベルで粒界構造を特定し、得られた構造データを用いて、第一原理計算と呼ばれる理論計算により、電池特性に与える影響を検討した。その結果、今回研究したような整合性の高い粒界であっても、Liイオン拡散係数を粒界を通過する方向へは3桁程度低下させ、電池特性として重要なパワー密度を劣化させる原因となりうるということが明らかになった。

本結果により、電池材料中の粒界が電池特性に与える影響の一端が明らかになったことを受け、この分野の研究が促進され、全固体リチウムイオン電池開発にさらに拍車がかかるものと期待されている。

((財)ファインセラミックスセンター (JFCC) ナノ構造研究所 グループ長 森分博紀 連絡先：〒456-8587 名古屋市中熱田区六野 2-4-1, E-mail: moriwake@jfcc.or.jp)

[2012年7月27日原稿受付]