

ネットワークポリマーを用いた『カラー電池』の開発

研究代表者

守友 浩 筑波大学数理物質系

共同研究者

小林 航 筑波大学数理物質系

上岡隼人 筑波大学数理物質系



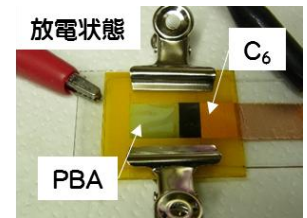
1. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

我々は、配位高分子であるマンガン・プルシアンブルー類似体薄膜は、リチウムイオン二次電池の正極材として、高い容量(128mAh/g)と高いサイクル特性(100 サイクル後に初期値の 87%)を示すことを明らかにしてきた。この薄膜型電極を利用することにより、電池の残量を色で表示する『カラー電池』が可能となる。本研究では、薄膜型電極の性能評価・性能向上を目指す。

①実用材料である LiCoO_2 の容量(140mAh/g)を超えるために、容量 160mAh/g 以上を目指す。②実用ペー
スト型電極の厚さである $10\mu\text{m}$ での動作を目指す。③3C 以上での充放電を目指す。さらに、『カラー電池』の
デモを行う。

2. 研究の背景と達成目標

- (1) コバルト・プルシアンブルー類似体の電気化学特性、構造物性、電子状態をリチウムイオン濃度の関数として詳細に調べた。配位高分子であるコバルト・プルシアンブルー類似体の詳細な物性データを明らかにすることにより、ゲスト-ホスト相互作用が微視的に理解できた。
- (2) マンガンサイトをコバルトに部分置換した試料の電気化学特性、構造物性、電子状態をリチウムイオン濃度の関数として詳細に調べた。マンガン-コバルト・プルシアンブルー類似体の詳細な物性相図を明らかにした。
- (3) マンガン・プルシアンブルー類似体薄膜 | 1M LiClO_4 in DC/DEC | グラファイト型のデモ用電池を作成し、1C で動作確認を行った。(右図: 色むらは電解液むらのため)



3. 研究成果

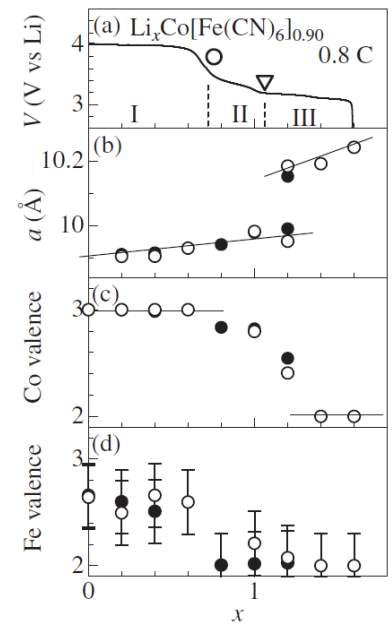
プルシアンブルー類似体薄膜は、電界析出法でインジウム錫酸化物(ITO)電極上に製膜した。電気化学特性は、ビーカー型電池セルで評価した。構造物性のリチウムイオン濃度依存性を調べるために、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフotonファクトリー(PF)の8Aビームラインで Ex situ X線回折実験を行った。また、電子状態のリチウムイオン濃度依存性を調べるために、KEK/PFの7Cビームラインで Ex situ X線吸収実験を行った。図にコバルト・プルシアンブルー類似体の放電曲線、格子定数、コバルトの価数、鉄の価数をリチウムイオン濃度の関数として示す。プラトーIとIIIは鉄の還元に対応し。プラトーIIはコバルトの還元

対応することが分かる。また、プラトーII と III との間で激しい一次構造相転移を示すことがわかる。マンガン-コバルト・プルシャンプルー類似体においても、各物性のリチウムイオン濃度を明らかにした。

4. 今後の展開

本研究では、プルシャンプルー類似体薄膜を用いることにより、その基礎物性を正確かつ系統的に明らかにすることができた。この意味で、プルシャンプルー類似体薄膜は精密実験に耐えることができる唯一の正極活物質と言える。今後、詳細な精密実験を行い、電池現象の本質に迫りたい。さらに、本研究では、フルセルを作成し『カラー電池』のデモを行った。今後、原著論文として公開し、民間企業との共同研究につなげたい。

他方、我々は、ナトリウムイオン二次電池の正極活物質としても、プルシャンプルー類似体薄膜が有望であることを明らかにした。予備的な実験によると、鉄サイトを置換したプルシャンプルー類似体は、二次電池の負極活物質として動作する。今後、配位高分子を用いたナトリウムイオン二次電池の開発を行う。



5. 発表実績

1. M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Structure, electronic, and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ", Jpn. J. Appl. Phys. 52, 044301 (2013).
2. Y. Kurihara, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Structural Properties of Manganese Hexacyanoferrates against Li Concentration", Jpn. J. Appl. Phys. 52, 017301 (2013).
3. Y. Moritomo, K. Wakaume, M. Takachi, X. Zhu, and H. Kamioka, " Li^+ intercalation of manganese ferrocyanide as investigated by in situ valence-differential absorption spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn. 82, 094710 (2013).
4. M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Redox reaction in Prussian Blue Analogue films with fast Na^+ intercalation", Jpn. J. Appl. Phys. 52, 090202 (2013).
5. M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Cobalt Hexacyanoferrate as Cathode Material for Na Secondary Battery", Appl. Phys. Express 6, 025802 (2013).
6. T. Matsuda, M. Takachi and Y. Moritomo, "A sodium manganese ferrocyanide thin film for Na-ion batteries", Chem. Comm. 49, 2721 (2013).
7. Y. Kurihara, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Structural Properties of Manganese Hexacyanoferrates against Li Concentration", Jpn. J. Appl. Phys. 52, 017301 (2013).
8. Y. Moritomo, M. Takachi, Y. Kurihara, and T. Matsuda, "Thin Film Electrodes of Prussian Blue Analogues with Rapid Li Intercalation", Appl. Phys. Express 5, 041801 (2012).
9. Y. Moritomo, X.-H. Zhu, M. Takachi, and T. Matsuda, "Fast Discharge Process of Thin Film Electrode of Prussian Blue Analogue", Jpn. J. Appl. Phys. 51, 107301 (2012).