

氏名	守友 浩
所属機関	筑波大学
研究題目	配位高分子を用いたナトリウムイオン電池材料の開発
<p>1. 研究の目的</p> <p>リチウムイオン二次電池に代表される蓄電技術は、低炭素消費社会を実現する社会インフラの基盤技術である。しかしながら、リチウムはチリ、アメリカ、中国、ロシアに 99% 偏在しているため、わが国は海外からリチウムを輸入せざるを得ない。この意味において、リチウムを他の豊富な元素(ナトリウム等)に代替することは、経済・産業上の観点だけでなく、元素戦略・資源戦略の観点からもきわめて重要である。</p> <p>本研究の目的は、『配位高分子材料のナノ空間を利用し、ナトリウムイオン二次電池用の正極材料および負極材料を開発』することである。対象とする配位高分子は、三次元フレームワークをもつプルシャンブルー類似体 <math>\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y</math> (<math>M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}</math>) である。プルシャンブルー類似体を合成するとともに、電池セル動作時に X 線回折/X 線吸収分光を行い、ナトリウムイオン濃度(x)の関数としてホストの構造や電子状態を明らかにする。</p>	
<p>2. 研究の内容(手法、経過、評価など)</p> <p><b>【マンガンプルシャンブルー類似体の負極動作の起源】</b></p> <p>2014年から 2015 年にかけて、ナトリウムイオン電池正極材であるプルシャンブルー類似体で負極動作(低電圧での充放電動作)と大きな放電容量が報告されていた。しかしながら、この起源は不明である、それぞれの論文の著者が別々の原因を提案していた。この現象が、プルシャンブルー類似体の本質的な挙動であれば、工学的な価値は高い。そこで、我々は、プルシャンブルー類似体で負極動作の起源を実験的に明らかにするために、精密実験を試みた。</p> <p>1. マンガンプルシャンブルー類似体薄膜電極の作成</p> <p>プルシャンブルー類似体薄膜は電解析出法で、ITO 透明電極上に製膜することができる。得られた化合物の組成は、筑波大学研究基盤総合センターで ICP 組成分析装置を共同利用して決定した。また、GNH 有機分析を行い、結晶水の量を決定する。X 線回折装置(理学 RINT2000PC: 現有)で結晶構造を決定した。</p> <p>2. 充放電試験</p> <p>薄膜電極を正極側、ナトリウム金属を負極側としてピーカータイプのナトリウムイオン二次電池セルを作成した。電解液は炭酸プロピレン(PC)に 1M/L の <math>\text{NaClO}_4</math> を溶かしたものである。この電池セルを用いて、容量・電位、レート特性・サイクル特性を評価した。</p> <p>2. 放射光 X 線回折実験</p> <p>電極中で何が起きているかを明らかにするためには、資料を大気や水分で染色させてはならない。そこで、グローブボックス中で電池セルを解体し、電極を不活性ガスとともにキャピラリー封入した。第三世代放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ビームラインを共同利用し、高い統計精度の回折パターンを測定した。X 線回折パターンをリートベルト法で解析し、ホスト構造のナトリウムイオン濃度(x)依存性を明らかにした。高い統計精度のおかげで、微量な反応物質を同定できた</p> <p>3. 放射光 X 線吸収実験</p> <p>グローブボックス中で電池セルを解体し、電極を不活性ガスとともにキャピラリー封入した。第三世代放射光施設 SPring-8 の BL01B1 ビームラインを共同利用し、遷移金属の K 吸収端近傍でのその場 X 線吸収分光を行った。得られたスペクトルを成分分解し、遷移金属の価数のナトリウムイオン濃度(x)依存性を明らかにした。</p> <p><b>【元素置換によるマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性の向上】</b></p> <p>マンガンプルシャンブルー類似体は 140mAh/g の放電容量を示し、有望なナトリウムイオン二次電池正極材料である。しかしながら、マンガニオンのヤンテラー効果により、放電レート特性とサイクル特性が芳しくない。マンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性を向上させるために、マンガサイトを他の遷移金属に部分置換を検討した。</p>	

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

### 1. 元素置換されたマンガンプルシャンブルー類似体の合成・評価

プルシャンブルー類似体  $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ )は、遷移金属イオン( $\text{M}^{2+}$ または  $\text{M}^{3+}$ )とヘキサシアノ鉄イオン ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ または  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ )を水溶液中で反応させ合成した。そこで、水溶液中のマンガンイオンの20%を他のイオンに置換し、マンガンサイトの元素置換を行った。

得られた化合物の組成は、筑波大学研究基盤総合センターで ICP 組成分析装置を共同利用して決定した。また、CNH 有機分析を行い、結晶水の量を決定した。X 線回折装置(理学 RINT2000PC: 現有)で結晶構造を決定し、SEM で粒径・形状を調べた。

### 2. 充放電試験

プルシャンブルー類似体粉末:導電材:バインダーを7:2:1の比で十分に混合し、有機溶媒でバインダーを溶かして Al 箔に塗布・乾燥する。この電極を正極側、ナトリウム金属を負極側としてビーカータイプのナトリウムイオン二次電池セルを作成した。電解液は炭酸プロピレン(PC)に 1M/L の  $\text{NaClO}_4$  を溶かしたものである。この電池セルを用いて、容量・電位、レート特性・サイクル特性を評価した。

### 3. 放射光 X 線吸収実験

元素置換された  $\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$  の価数を調べるため、第三世代放射光施設 SPring-8 の BL01B1 ビームラインを共同利用し、遷移金属の K 吸収端近傍でのその場 X 線吸収分光を行った。得られたスペクトルを成分分解し、遷移金属の価数を明らかにした。

## 【炭素処理によるマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性の向上】

マンガンプルシャンブルー類似体は 140mAh/g の放電容量を示し、有望なナトリウムイオン二次電池正極材料である。しかしながら、この物質は電気を流さないため、電気化学特性が芳しくない。電気化学特性を向上させるために、マンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性を向上させるために、マンガンプルシャンブルー類似体の炭素処理を検討した。

### 1. マンガンプルシャンブルー類似体の合成・評価

マンガンプルシャンブルー類似体は水溶液中で反応させ合成した。得られた化合物の組成は、筑波大学研究基盤総合センターで ICP 組成分析装置を共同利用して決定した。また、CNH 有機分析を行い、結晶水の量を決定した。X 線回折装置(理学 RINT2000PC: 現有)で結晶構造を決定し、卓上 SEM (TECHNEX Mighty-8: 現有)で粒径・形状を調べた。

### 2. 炭素処理と・評価

上記のマンガンプルシャンブルー類似体粉末を 10wt%のグルコースを蒸留水を加え混合し、十分に乾燥させた。乾燥させた粉末は、真空中で 350 度、4 時間反応させた、この温度では、グルコースは分解して炭素になる。得られた化合物の組成は、筑波大学研究基盤総合センターで ICP 組成分析装置を共同利用して決定した。また、CNH 有機分析を行い、結晶水の量を決定した。X 線回折装置(理学 RINT2000PC: 現有)で結晶構造を決定し、SEM で粒径・形状を調べた。

### 3. 充放電試験

プルシャンブルー類似体粉末:導電材:バインダーを7:2:1の比で十分に混合し、有機溶媒でバインダーを溶かして Al 箔に塗布・乾燥する。この電極を正極側、ナトリウム金属を負極側としてビーカータイプのナトリウムイオン二次電池セルを作成した。電解液は炭酸プロピレン(PC)に 1M/L の  $\text{NaClO}_4$  を溶かしたものである。この電池セルを用いて、容量・電位、レート特性・サイクル特性を評価した。

### 3. 研究の結論、今後の課題

#### 【マンガンプルシャンブルー類似体の負極動作の起源】

上記の精密実験で得られた結論を列挙する。

1. 還元プロセスにおいて、マンガンプルシャンブルー類似体の分解してしまう。(回折ピークが消失する)
2. マンガンプルシャンブルー類似体の鉄は、金属まで還元される。
3. 酸化プロセスでは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成する、
4. つまり、マンガンプルシャンブルー類似体の負極動作の起源は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}$  である。

初期物質はプルシャンブルー類似体ではあるが、実際に酸化還元を起こしている物質は鉄である。この意味で、この負極動作はプルシャンブルー類似体の本質的な現象ではない。

#### 【元素置換によるマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性の向上】

上記の実験で得られた結論を列挙する。

1. マンガンサイトを Ni, Co, Fe で置換したところ、レート特性が著しく向上した。
  2. マンガンサイトを Ni, Fe で置換したところ、サイクル特性が向上した。
  3. マンガンサイトを Ni, Co, Fe で置換したところ、放電プロセスの Mn の酸化反応が活性化された。
- 以上により、元素置換による Mn の酸化反応が活性化が、電気化学特性向上の原因であると考えられる。

#### 【炭素処理によるマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性の向上】

上記の実験で得られた結論を列挙する。

1. 炭素処理を行うことにより、レート特性が向上した。
2. 炭素処理を行うことにより、CPP 抵抗が4割減少した。
3. 炭素処理を行った試料では、表面にマンガン酸化物が析出していた。

以上により、炭素処理により電極抵抗の低下が、電気化学特性向上の原因であると考えられる。

#### 今後の課題

マンガンプルシャンブルー類似体は 140mAh/g の放電容量を示し、有望なトリウムイオン二次電池正極材料である。本研究により、元素置換や炭素処理は電気化学特性の向上に有効であることが明らかとなった。これらを併用することにより、より高機能な電極材料を開発できると考えられる。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

現在、わが国では、低コストの車載型蓄電池を目指した研究開発が精力的になされている。その技術の先には、太陽光発電や風力発電と組み合わせた設置型蓄電池への展開が見据えられている。本研究では、ナトリウムイオン二次電池正極材料として有望なマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性を向上した。この知見は、今後の電池開発に活かされると考えられる。

##### 4. 2. 学術的価値

本研究により、元素置換多炭素処理がなぜマンガンプルシャンブルー類似体の電気化学特性を個以上させるかが明らかとなった。こうした知見は、他の配位高分子を電池材料として研究する際においても道しるべとなる。また、本研究で得られるナトリウムイオンに対する知見は、他のゲストイオンへ研究を展開する際の手がかりになる。より大きなイオン(セシウムイオン、塩素イオン、等)や2価イオン(カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、等)の貯蔵・放出が制御できれば、世界規模で水質環境の保全に貢献すると考えている。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Thermal power generation during heat cycle near room temperature", *App. Phys. Express*, 11, 017101 (2018).
2. 守友 浩, 二次電池を転用した未利用熱エネルギーの電力変換, *OHM*, 5, 34-37 (2018)
3. R. L. Magnusson, W. Kobayashi, M. Takachi, and Y. Moritomo, "Temperature effect on redox potential in  $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ", *AIP Adv.* 7, 045002 (2017).
4. S. Akama, W. Kobayashi, H. Niwa, T. Uchiyama, and Y. Moritomo, "Local distortion around the guest ion in perovskite oxides", *Appl. Phys. Express* 10, 051101 (2017).
5. S. Akama, W. Kobayashi, K. Amaha, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Local structures around the substituted elements in mixed layered oxides", *Sci. Reps.* 7, 43791 (2017).
6. K. Amaha, W. Kobayashi, S. Akama, K. Mitsuishi, and Y. Moritomo, "Interrelation between inhomogeneity and cyclability in  $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ ", *Phys. Status Solidi RPL*,
7. H. Niwa, T. Shibata, Y. Imai, S. Kimura, Y. Moritomo, "Domain size of phase-separated  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as investigated by X-ray microdiffraction", *Battery*, 3, 5 (2017)
8. T. Shibata, M. Takachi, and Y. Moritomo, "Low voltage charger/discharge behavior of manganese hexacyanoferrate", *Battery*, 3, 7 (2017).
9. M. Takachi and Y. Moritomo, "In situ observation of macroscopic phase separation in cobalt hexacyanoferrate film", *Sci Reps.* 7, 42694 (2017).
10. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Size dependent ion diffusion in  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ", *J. Nanotechnol.* 1, 39-48, (2016)
11. Y. Moritomo, S. Urase, and T. Shibata, "Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution", *Electrochimica Acta*, 210, 963-969 (2016).
12. M. Takachi, Y. Fukuzumi and Y. Moritomo, "Concentration dependence of  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  diffusion in manganese hexacyanoferrate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 067101 (2016).
13. M. Takachi, Y. Fukuzumi and Y. Moritomo, "Na<sup>+</sup> diffusion kinetics in nanoporous metal-cyanoferrates", *Dalton Trans.*, 45, 458-461 (2016).
14. Y. Moritomo, K. Goto, and T. Shibata, "Glucose-treated manganese hexacyanoferrate for sodium-ion secondary battery", *Energy*, 8, 9486-9494 (2015).