

訪問日 2015年8月17日

筑波大学 大学院理工情報生命学術院 数理物質科学研究群 守友 浩 教授

研究題名：配位高分子を用いたナトリウムイオン電池材料の開発

### 筑波大学・守友浩先生を訪ねて

守友先生の研究は、現行のリチウムイオン二次電池（L I B）のL i イオンの代替としてN a イオンを使う二次電池（S I B）の研究です。研究室のホームページに『強相関物性』が掲げられており、なぜ電池の研究を始められたのか、電池研究との関係をお聞きした所、以前は酸化物系強相関物質の研究を実施していましたが、もう少し直接社会との関わりのある研究をやりたいと思ったことと、電池材料は応用が先行し、きちんとした学問体系がなく、日本では基礎研究が殆どされていないからとのことでした。そこで専門の固体物理学を生かして基礎科学の観点から新しい材料やデバイスに迫ろうと考えたそうです。

先の研究者がS I B用の負極活物質としてハードカーボンを見出してから、今まで不可能と見られていたS I Bの研究が活発になったそうです。S I BのN a 化合物はL i 化合物に比し、資源的な制約がなく低コストになりますし、化合物の多様性から研究の余地が大きく広がります。そこで、まだ実現していないS I Bの正極活物質に、研究例が極めて少ない配位高分子であるプルシャンブルー類似体（P B A）を使うというのがこの研究です。P B Aの電池特性評価などの研究を実施し、この分野の認知度を上げ、その上で電池の研究者と共同研究などを通じて役割分担し、そこから専門を生かして掘り下げていきたいとのことでした。当日は電池業界の常識への先生の挑戦をお聞きしました。

まず活物質そのものの特性をきちんと把握したいため、集電体（I T Oを使用）に電解により活物質の薄膜を形成します。もっとも電池の業界では薄膜での評価は相手にされないようです。一旦膜ができると、膜内の不均一性とか膜厚方向の拡散とか、将来は放射光などを使って活物質内でイオンがどう拡散するのかが測定できます。P B Aは遷移金属が2ヶ入っており、その間をシアノ基で繋がったジャングルジム構造をしています。ジャングルジムは、シアノ基の大きさに決まる一辺が5 Å の立方体で構成され、その中に色々なイオンが配位しL I B、S I Bの正極材として機能します。酸素分子、水素分子などの分子も入ると言われ、水素吸蔵に関する論文もいくつかあるようです。C s も吸蔵できるので除染剤として先生は研究しています。配位化合物で、価数が動き、骨格が安定しているのはP B Aしかないようです。P B Aは30%のF e が欠損していますが詳細は不明なようで、面心立方格子のX線回折パターンを示し、アモルファスになりそうでならず、不思議な化合物だそうです。イオンの入りやすさを薄膜のP B Aで実験した所、溶媒和していない裸のイオンの大きさと入りやすさが決まり、入る時に脱溶媒和し、そこが律速のようです。電荷量を決めているのは遷移金属の価数変化で、多価イオンにしても基本的に容量は変わりません。P B Aの特徴は5 Å と間口が広く、拡散係数が同じLiイオンでLiCoO<sub>2</sub>に比し2桁と高いこと、また電池材料として奇異なことですが、充電と放電で色が変わることです。1 μmのP B Aの粒が集電体に着いた1 μm厚程度の薄膜だとレート特性は良いのですが、ペーストにすると1桁強低下します。P B Aの導電率は、オリビン酸より高いがLiCoO<sub>2</sub>に比べると低く、絶縁体に近いのですが、本来のP B A活物質の性能は高いことから、ペーストだと電圧がきちんとP B Aの粒に掛かっていないからと考えています。

Co-PBAとMn-PBAの放電曲線ですが、前者は後者に比しより明確な2段のプラトーが見られ、Mn-PBAではまずマンガンの還元、次いで鉄シアン化物の還元が起こりますが、Co-PBAの場合、不思議なことに、酸化還元電位が高いC oの還元が、電圧の低い第二プラトーで起こります。還元の順

番が逆転しているのです。Co-PBAもMn-PBAも遷移金属の組み合わせで、同じ2価-3価の価数変化の2電子反応ですが、仮に2価-4価の4電子反応をする化合物ができれば、容量は2倍の240mAh/gになります。現在、別のグループが3電子反応で180-190mAh/gを実現しているそうです。ホストの遷移金属を変えたり、出し入れするカチオンの種類を変えたりして拡散係数を測定していますが、同じホストでLiイオンもNaイオンも入るものはなかなかないそうです。ホストが大きくなると拡散係数は大きくなり、活性化エネルギーは小さくなります。電池の世界にはこういう当たり前の実験データがないので、きちんと残し、数値できちんと説明できるようにしたいとのことです。PBAはマイナーな分野なので実験結果を公表し、理論計算をする人の関心を呼ぶことが重要とのこと。NaCoO<sub>2</sub>中の拡散係数はLiCoO<sub>2</sub>中より大きく、これは単純にイオン半径の大きさの差ではなく、ホストの格子定数の差によるものです。当初薄膜で実験しましたが、最近ではペースト電極でもバインダーを変えたりして再現性あるよい結果が得られるようになったようです。今後はPBAの表面修飾、負極材への応用を検討していきたいとのことです。

基礎科学に基づく電池材料の解析が次世代の材料の開発に不可欠と感じました。

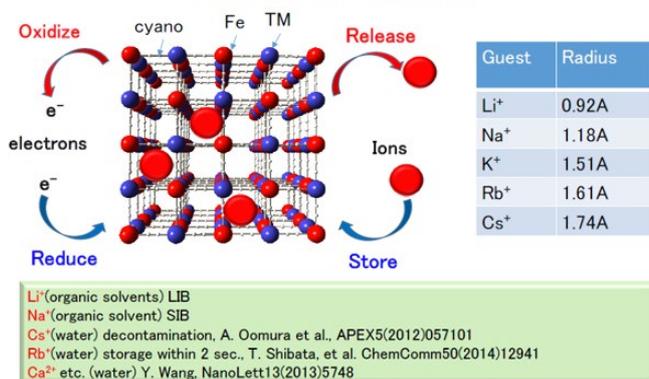
(2015年8月17日訪問、技術参与・飯塚)



中央が守友先生

## Prussian blue analogues

current flow ⇔ ion flow



## Structure/valence of Co-PBA

