

リチウムイオン電池に新材料： 配位高分子への期待

筑波大学 数理物質系 教授
守友 浩



研究の背景

リチウムイオン電池はスマートフォンやモバイルPCには欠かせない部材であるだけでなく、電気自動車の電源や高容量の蓄電池への応用が期待されています。リチウムイオン電池材料の研究開発の主流は酸化物系材料で、現在、 LiCoO_2 が実用化されています。 LiCoO_2 は1グラム当たり、140ミリアンペア時の電気量を蓄えることができます。リチウムイオン電池は、他の電池に比べて、容量が大きくサイクル特性(何度でも充放電ができる)が高いという特徴を持っています。しかしながら、大きな電流量を取り出せないため、出力密度が小さいという欠点があります。出力密度を向上させるには、高速でリチウムイオンを出し入れしなくてはなりません。

私たちは、三次元配位高分子(図1)であるプルシャンブルー類似体に着目し、これまで系統的な研究を進めてきました。この化合物では、リチウムイオンの出入り口が広いだけでなく、その経路が三次元的に広がっています(図1)。そのため、高速でリチウムイオンを出し入れできることが期待されます。

研究の成果

プルシャンブルー類似体(「活物質」)の本来の性能を引き出すためには、「活物質」と電気を取り出す金属(「集電極」)との電気的接触をよくする必要があります。そこで、私たちは、「集電極」上に「活物質」を電界析出させた薄膜を作成し、材料の性能を評価することにしました。鉄とマンガンを組み合わせたプルシャンブルー化合物 $\text{Li}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3.0\text{H}_2\text{O}$ を「活物質」とし、透明電極であるインジウム錫酸化物を「集電極」としました。図2に1.2 μm 程度の薄膜電極の放電曲線を示します。340C(10秒で放電が完了する)という非常に速い放電速度においても、高い起電力と高い容量(遅い放電速度の89%)が観測されました。また、高速放電を繰り返しても高いサイクル特性が観測されました。

さらに、放電速度を向上させるために、材料をナノサイズ化しました。その結果、3000C(1秒で放電が完了する)という驚異的な速度での放電が実現しました。この放電速度から出力密度を評価すると、720W/gとなります。この値は、電気二重層キャパシタ電池の値をも超えています。

高速放電の実現には主に3つの要因が関係していると考えられます。第一に、プルシャンブルー部位自体が高いリチウムイオン拡散係数を示すことが挙げられます。この材料

のリチウムイオンの拡散係数は、実用化されているリチウムイオン電池の正極材料の値と比べて、10倍から100倍の大きさです。第二に、プルシャンブルー類似体の配位高分子構造が、リチウムイオンの出入りに対して安定であることが挙げられます。これに対して、実用化されている正極材料では、リチウムイオンの出入りによる構造相転移が起こり、劣化の原因となっています。第三に、「集電極」上の「活物質」の電気的接触がよいことが挙げられます。

今後の展望

本研究により、鉄とマンガンを組み合わせたプルシャンブルー類似体が優れた正極材料であることが実証されました。リチウムイオン電池材料の開発戦略に、配位高分子といった新しい材料系が加わりました。

プルシャンブルー類似体を大型蓄電池材料として利用するには、材料を粉末化する必要があります。さらに、プルシャンブルー類似体はナトリウムイオンに対しても高い放電速度を示します。私たちは、粉末試料においてもこの優れた電池特性の実現を目指すとともに、大出力リチウムイオン電池と安価なナトリウムイオン電池の開発研究を行います。

関連する科研費

平成22-23年度 特定領域研究「光励起によるナノポーラスシアノ錯体の物質移動と物性制御」

平成21-24年度 基盤研究(A)「シアノ架橋金属錯体界面を通じた物質移動と電圧誘起機能」

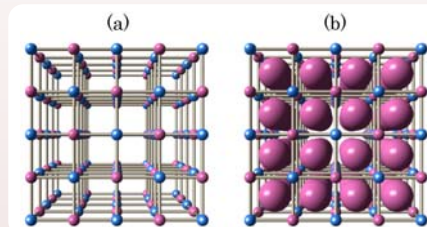


図1 プルシャンブルー類似体の模式図。(a)充電時、(b)放電時。大きな赤い丸はリチウムイオンである。

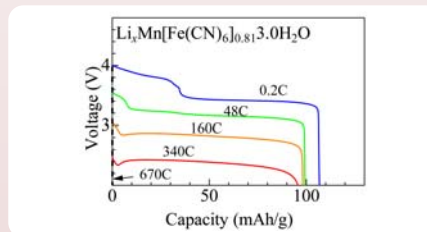


図2 放電曲線の放電速度依存性。一定の電流を取り出しながら、電池の起電力を測定している。340Cは340分の1秒で電池を空にする電流量。

(記事制作協力: 科学コミュニケーター 上田裕美子)