



平成 24 年 3 月 19 日

筑波大学

- ポリマー型材料で高速放電を実現
- 高出力リチウムイオン電池への期待 —
 - 安価な素材で高速充放電を可能に —
 - 材料のナノサイズ化で 1 秒での放電も可能に —
 - 従来の常識を覆す電池材料 —
 - ナトリウムイオン電池への展開 —

国立大学法人筑波大学【学長 山田信博】（以下「筑波大学」という）数理物質系【系長 三好康郎】守友 浩教授は、新しいリチウムイオン電池材料であるポリマー型正極材料を用いて高速放電を実現した。この材料を用いることにより、高出力リチウムイオン電池が可能となる。

リチウムイオン電池では、材料からリチウムイオンを出し入れすることにより、電気エネルギーを蓄えています。私たちは、三次元ポリマー構造を有するプルシャンブルー化合物に着目し研究開発を行ってきました。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。そのため、高速にリチウムイオンを出し入れできることが期待されます。本研究では、材料と電極との電気的接触をよくすることにより、放電を 36 秒という短い時間で完了させることに成功しました。もちろん、36 秒で充電することも可能です。さらに、材料をナノサイズ化することにより、1 秒での放電にも成功しています。

プルシャンブルー化合物は、鉄、マンガン、炭素、窒素、といった安価な元素だけで構成されており、低コストのリチウムイオン電池が期待されます。さらに、この材料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。今後、本研究グループでは、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を目指します。

本研究は、筑波大学の守友 浩 教授らによる成果で、応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に 3 月 15 日に公開されます。

1. 研究の背景

リチウムイオン電池は、コンピューターや携帯端末の電源だけでなく、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^{*1}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^{*2}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。

本研究グループは、三次元ポリマー構造^{*3} (図1) を有するプルシャンブルー化合物に着目し、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2)。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。

2. 研究内容と成果

ポリマー型材料の本来の性能を引き出すためには、ポリマー型材料 (「活物質」) と電気を取り出す金属 (「集電極」) との電氣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^{*4}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3に $1\ \mu\text{m}$ 程度の薄膜電極の放電曲線を示します。100C (36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62%) 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。(図4)

高速放電の実現には主に3つの要因が関係しています。

第一に、プルシャンブルー化合物自体が高いリチウムイオン拡散係数^{*5}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、プルシャンブルー化合物の三次元ポリマー構造が、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のひずみが放電速度の阻害要因となっています。

第三に、「集電極」上の「活物質」の電氣的接触がよいことが挙げられます。

3. 今後の展開

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化合物が優れた正極材料であることが実証されました。さらに、この材料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します。これにより、大出力リチウムイオン電池^{*6}と安価なナトリウムイオン電池^{*7}の開発への道が開けます。

ここで紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (A)「シアノ架橋金属錯体界面を通じた物質移動と電場誘起機能性」(研究代表者：守友 浩) (21244052) の研究テーマの成果です。

4. 掲載論文

題名 : Thin Film Electrode of Prussian Blue Analogue with Rapid Li⁺ Intercalation

日本語訳 : プルシャンブルー類似体薄膜型電極における高速放電

著者 : Yutaka Moritomo (守友 浩), Masamitsu Takachi (高地雅光), Yutaro Kurihara (栗原佑太朗), Tomoyuki Matusda (松田智行) and

ジャーナル名 : Applied Physics Express

発行日 : 2012年3月15日

5. 発表者

筑波大学 数理物質系 守友 浩 (モリトモ ユタカ) 教授

6. 参考資料

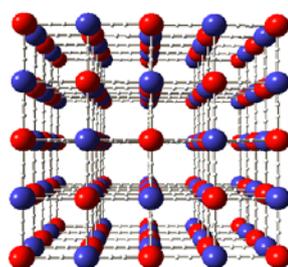


図1 : プルシャンブルー化合物の三次元ポリマー構造。赤丸と青丸は遷移金属、棒はシアノ基を示す。

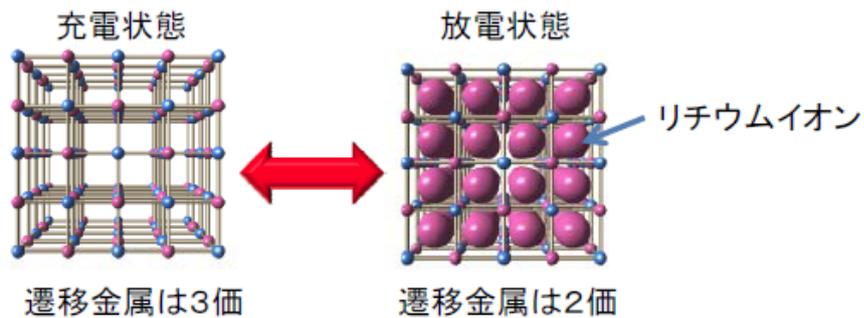


図 2 : プルシャブルー化合物の充電状態と放電状態。赤丸と青丸は遷移金属、大きな丸はリチウムイオンを示す。

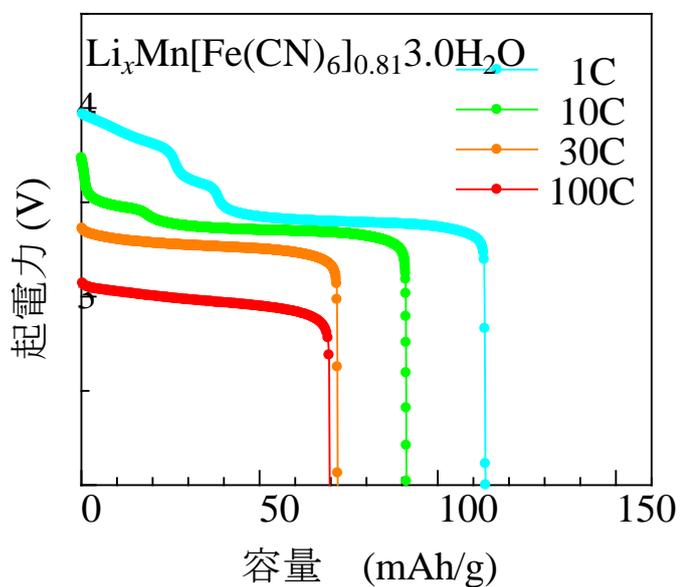


図 3 : 放電曲線の放電速度依存性。一定の電流を取り出しながら、電池の起電力を測定している。1C は 3600 秒で電池を空にする電流量 (0.1A/g)。10C は 360 秒で電池を空にする電流量 (1A/g)、30C は 120 秒で電池を空にする電流量 (3A/g)、100C は 36 秒で電池を空にする電流量 (10A/g)。

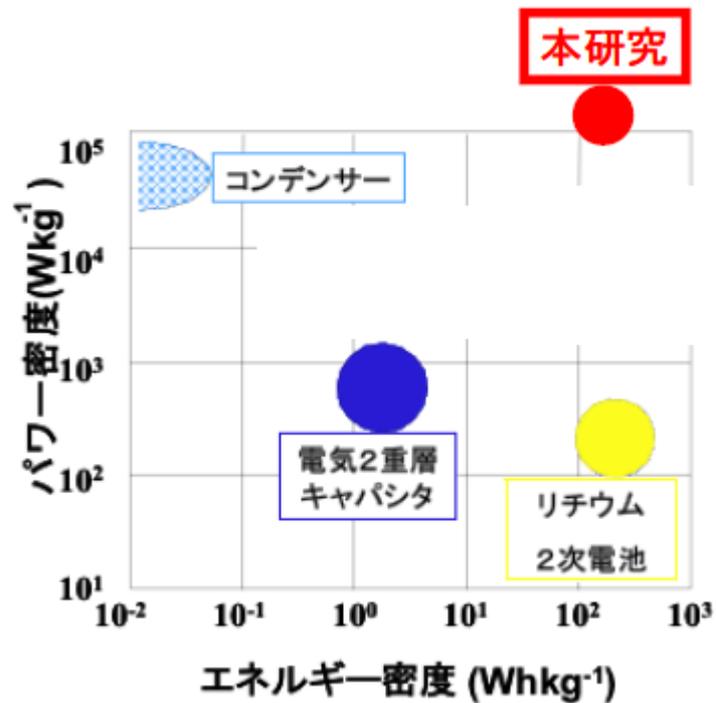


図4：本研究成果と既存電池性能との比較。既存のリチウムイオン電池はエネルギー密度（単位質量に蓄えられるエネルギー、電圧×電気量）は高いがパワー密度（単位質量あたり取り出せる出力、電圧×電流）が小さいと言われている。逆に、コンデンサーはパワー密度は高いが、エネルギー密度が小さいと言われている。本研究で開発した材料は、高いエネルギー密度と高いパワー密度をあわせもっている。

7. 用語解説

※1 酸化物系電池材料

実用化されているのは LiCoO_2 であり、1 グラムあたり 140 ミリアンペア時の電気を蓄えることができる。コバルトは高価であるため、ニッケルやマンガンをベースとした酸化物材料の開発が進められている。

※2 出力密度

単位質量あたりの電流に起電力を掛けたもの。この値を大きくするには、電流密度を増大させる必要がある。

※3 ポリマー構造

遷移金属が有機分子等で無限に結合している構造。高速なリチウムイオンやナトリウムイオンの出入りが可能である。

※4 電界析出

金属メッキと同様に、電流を流すことにより電極上に材料を析出させる方法。

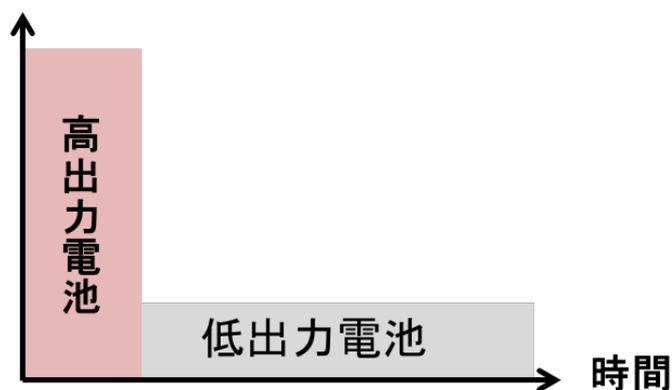
※5 リチウムイオン拡散係数

単位面積当たり単位時間に通過するリチウムイオンの数。この値が大きいと高速でリチウムイオンを出し入れできる。

※6 高出力電池

単位時間に多くのエネルギー（電流×電圧）を取り出せる電池。電気自動車の実現に不可欠である。リチウムイオン電池は、低出力電池と考えられていた。

電流 × 電圧



※7 ナトリウムイオン電池

高価なリチウムイオンをナトリウムイオンに置き換えることにより、低コストな電池を製造することが可能となる。家庭や工場用の高性能蓄電池として期待させるほか、スマートグリッドの基盤技術でもある。また、リチウムは輸入に頼っているが、ナトリウムは国内で容易に確保できる。