



平成23年4月6日

筑波研究学園都市記者会 御中

国立大学法人 筑波大学

リチウムイオン電池用の薄膜型電極を開発 — 色が変わるリチウムイオン電池 —

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）数理物質科学研究科【研究科長 三明康郎】守友 浩教授は、世界で初めて、リチウムイオン電池用の色が変わる薄膜型電極を開発しました。

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。ポリマー構造を有するプルシャンブルー化合物では、ポリマーが三次元的にジャングルジムのようなネットワークを形成し、その隙間にリチウムイオンを収納することができます。プルシャンブルー化合物は蓄電量が高いもののイオンの出し入れに対する耐久性が悪いため、実用化は困難であると考えられていました。本研究では、導電剤やバインダーを混合しない薄膜型電極を開発し、100回以上のイオンの出し入れに対して極めて高い耐久性を実現しました。

本薄膜型電極は、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、低コストなリチウムイオン電池が期待されます。さらに、この電極は、電池の残量にともない色変化を示すので、電池の残量を直接知ることができます。今後、本研究グループでは、蓄電量と耐久性をさらに向上させ、色が変わる薄膜型リチウムイオン電池（『カラー電池』）の実現を目指します。

本研究は、筑波大学の守友 浩 教授、松田智行研究員による成果で、応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に4月6日に公開されました。

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、電気自動車の電源として応用が期待されています。この意味で、次世代の産業を担い、私たちの生活になくてはならない技術です。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。

他方、ポリマー構造を有するプルシャンブルー化合物も電池材料として有望です。この材料では、遷移金属（鉄、マンガン、コバルト等）が炭素と窒素で結ばれてポリマーを形成しています。このポリマーがジャングルジムのようなネットワーク構造（図1）を形成するため、ネットワークの空隙にリチウムイオンを収容することができます。リチウムイオンが全ての空隙を埋めると、140ミリアンペア時の電気量が期待されます。1999年に、鉄と銅を組み合わせたプルシャンブルー類似体において、実用材料に匹敵する、1グラムあたり140ミリアンペア時の電気量を蓄えることが報告されました。しかしながら、耐久性が悪いため、詳細な研究はなされてきませんでした。本研究グループは、プルシャンブルー化合物薄膜に着目し、これまで系統的な研究を進めてきました。

2. 研究内容と成果

酸化物系材料を用いたリチウムイオン電池の正極は、図3に示すように、リチウムイオンを出し入れする「活物質」、電子の移動を助ける「導電助剤^{*2}」、活物質と導電剤を密着させる「バインダー^{*3}」から構成されています。こうした電極をペースト型電極と呼びます。このペースト型電極がポリマー型構造を有するプルシャンブルー化合物に最適かどうかは自明ではありません。

私たちは、鉄とマンガンを組み合わせたプルシャンブルー化合物 $\text{Na}_{1.32}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ を「活物質」に選び、ペースト型電極と「導電助剤」や「バインダー」を用いない薄膜型電極の性能を比較しました。薄膜型電極は、「活物質」を透明電極の上に電気化学析出^{*4}させ、作成しました。図4の上図は薄膜電極のもの、下図はペースト型電極のものです。薄膜型電極では、120ミリアンペア時の電気量を蓄えることができ、その特性は蓄電・放電の回数にほとんど依存しません。100回の耐久テストを行ったところ、蓄電量は初期値の87%という高い値を示しました。他方、これまでのペースト型電極では、40ミリアンペア時以下の電気量しか蓄えることができず、蓄電・放電の回数とともにその特性が悪化してゆきます。

「導電助剤」や「バインダー」を用いない薄膜型電極の最大の特徴は、「活物質」の色変化を見ることができる点です。図5に示すように、鉄とマンガンを組み合わせたプルシャンブルー化合物は、電池の残量にともない色が変わります。つまり、電池の残量を「活物質」の色で知ることができます。

3. 今後の展開

本研究で、鉄とマンガンを組み合わせたプルシャンブルー化合物を用いた薄膜型電極が高い蓄電量と耐久性を兼ね備えていることが、明らかになりました。さらに、薄膜型電極は『電池の残量とともに色が変化する』という、これまでのリチウムイオン電池にない機能性を示します。本研究グループでは、今後、蓄電量と耐久性とをさらに向上させ、色が変わる薄膜型リチウムイオン電池（『カラー電池』）の実現を目指します。

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：The Thin Film Electrode of Prussian Blue Analogue for Li-ion Battery

日本語訳：リチウムイオン電池のためのプルシャンブルー類似体薄膜型電極

著者：Tomoyuki Matusda (松田智行) and Yutaka Moritomo (守友 浩)

ジャーナル名：Applied Physics Express

発行日:平成 23 年 4 月 7 日

5. 参考資料

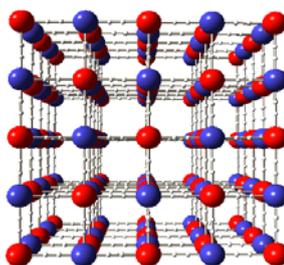


図 1：プルシャンブルー化合物のジャングルジムのようなネットワーク構造。赤丸と青丸は遷移金属、棒はシアノ基を示す。

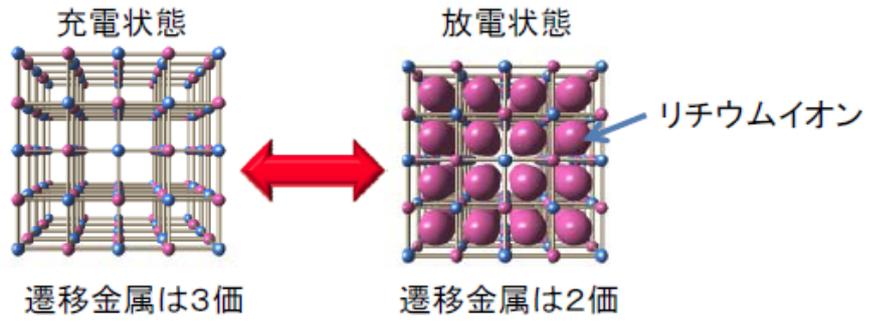


図2：プルシャブルー化合物の充電状態と放電状態。赤丸と青丸は遷移金属、大きな丸はリチウムイオンを示す。

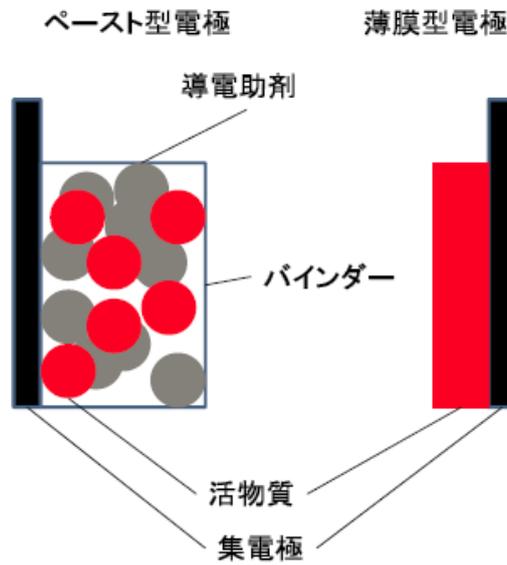


図2：ペースト型電極（従来法式）と薄膜型電極（新方式）。

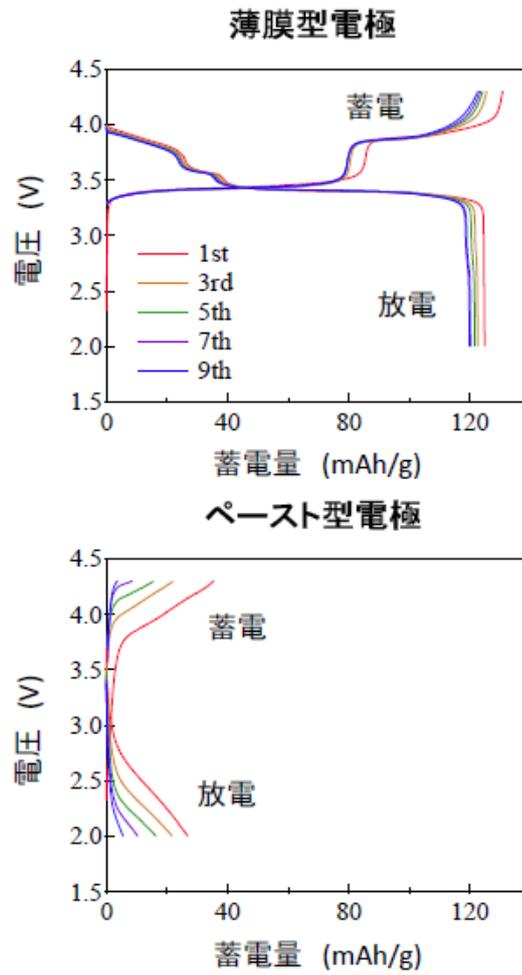


図3：薄膜型電極（上図）とペースト型電極（下図）の蓄電・放電特性。

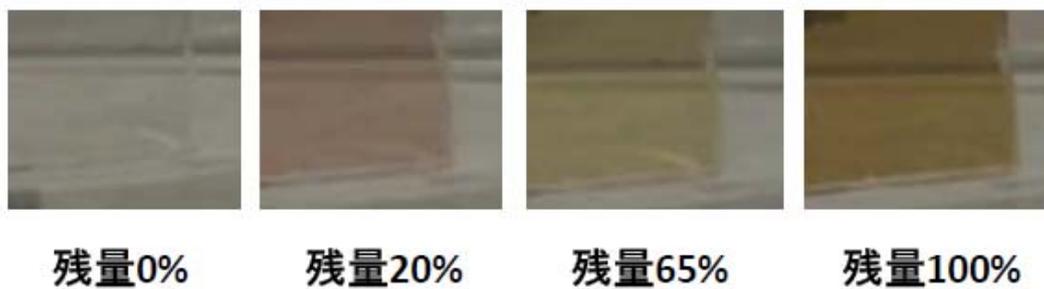


図4：電池の残量に対する電極の色変化。残量0%では、無色透明である。

6. 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 導電助剤

活物質と集電局の間の導電性を高めるもの。カーボン微粒子・等が用いられる。

※3 バインダー

活物質、導電助剤、集電極を密着されるもの。ポリフッ化ビニリデン等が用いられる。。

※4 電気化学析出

金属メッキと同様に、電流を流すことにより電極上に試料を析出される方法。

《問い合わせ先》

守友 浩(モリトモ ユタカ)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科 教授