

電気化学的リチウムイオン挿入反応の解析

(中央大院・理工*, 産総研**)

○ 水野善文*, 大久保将史**, 大石克嘉*, 工藤徹一**, 本間格**

【序】

地球温暖化・資源問題の有効な解決策として、エネルギー消費の高効率化が極めて重要な社会的ニーズとなっている。運輸部門における省エネルギーの最たる例はハイブリットカーを始めとする高効率自動車であるが、その普及の為には高性能リチウムイオン二次電池の開発が強く望まれている。

現在のリチウムイオン二次電池の正極材料は、 LiCoO_2 ・ LiNiO_2 ・ LiMn_2O_4 等のリチウムイオンを含んだ遷移金属酸化物が主となっているが、近年ではレアメタルの価格高騰に伴い安価な Fe を用いた LiFePO_4 も注目されている。しかし、更なる大容量・

高出力化には、現在の技術レベルの延長線上にない新規材料の開発が必要不可欠である。特に有機配位子を用いた有機・無機複合錯体 (Metal Organic Frameworks, MOFs) は、有機配位子の多様性を利用した電極性能改善のアプローチが多様性に富んでおり、電極材料への実用化の可能性はある。^[1]

本研究ではプルシアンブルー類似体 (Prussian Blue Analogues, PBAs 一般式： $\text{A}_x\text{M}^{\text{II}}_y[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, A: アルカリ金属イオン, M: 遷移金属イオン) (図 1) における充放電特性の調査を行った。

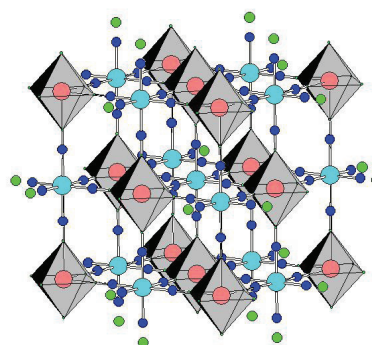


図 1 PBA の結晶構造

【実験】

PBA は沈殿法により合成を行い、粉末 X 線回折・SEM・IR スペクトル・元素分析による同定を行った。

電気化学特性は 3 極ガラスセルで評価を行い、PBA は導電材としてアセチレンブラックを 20wt%、テフロンを 5wt% 加えてペースト化した上で電極として用いた。対極・参照電極には金属リチウムを、電解液には 1M LiClO_4 EC/DEC 溶液を用い、カットオフ電位を 1.0~3.6V、電流密度を 50mA/g として測定を行った。

【結果】

Ni^{2+} と $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ との反応により得られた PBA は、元素分析より $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{C}$

X線回折パターンより、C≡Nの伸縮振動が 2128cm^{-1} ([C≡N] にシフトしており、C≡N による Co イオンと N イオンの架橋が行われていることがわかった。合成された $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線回折パターンより、Cubic, $Fm\bar{3}m$, $a = 10.128(3) \text{ \AA}$, $V = 1039(1) \text{ \AA}^3$ の PBA が合成されていることが示された。[2]

$\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の充放電曲線を測定したところ、2 サイクル目において 1.6V から 1.0V にかけての幅広い電位で、170mAh/g の容量を伴うリチウムイオン挿入反応容量が得られ、負極材料として応用可能であることがわかった。しかしながら図 3 に示されるように、理論容量を大きく超えるリチウムイオン挿入が得られていることから、 $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ ではコンバージョン反応に伴う充放電が行われていると考えられる。

一方、サイクル特性について調べると、20 回の充放電後で 70% の容量の劣化が見られ、 $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ における可逆的リチウムイオン貯蔵反応の達成には至らなかった。このような容量の劣化に対する考察として、20 サイクル充放電後の $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の Ex-situ 粉末 X 線回折の測定を行ったところ、電気化学測定前の $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ と全く異なるパターンを示した。これより、リチウムイオン脱挿入反応による $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の分解が $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の容量劣化の原因であることが明らかとなった。

発表当日には、他の PBA の充放電特性についても報告する。

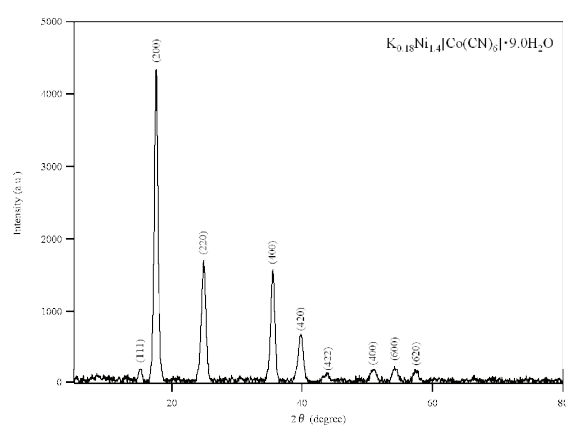


図 2 $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線回折パターン

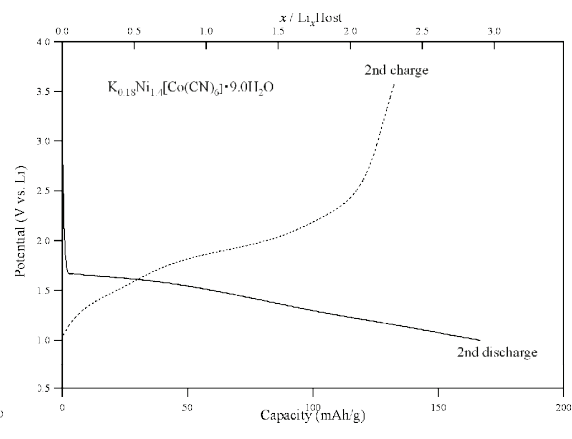


図 3 $\text{K}_{0.18}\text{Ni}_{1.4}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$ の充放電曲線

参考文献

[1] G. Ferey & J. M. Tarascon, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1602, J.Armand & J. M. Tarascon, *et al.*, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 120
 [2] H. J. Buser, *et al.*, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704