

プルシアンブルー類似体におけるリチウムイオン挿入反応の解析

(産総研) ○大久保将史・水野善文・工藤徹一・本間格

【序】

近年、地球温暖化、及び、化石燃料資源の枯渇が盛んに論じられ、特に、電気自動車の実用化は非常に重要な社会ニーズとなっている。電気自動車・ハイブリッド自動車を開発するにあたり、最も重要になるコンポーネントは電力貯蔵を担う2次電池であると考えられる。

現在使用される正極材料は、リチウムイオンを含む遷移金属酸化物(LiM_xO_y , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$, etc.)であるが、レアメタルの価格高騰に伴い、近年は安価な Fe を使用した LiFePO_4 の Li 脱挿入反応 (150 mAh/g 程度) が実用化を視野に大いに注目されている。従って、有機配位子を利用した有機・無機複合錯体が 200 mAh/g 程度を与える場合、同様の実用化への可能性があり、新規な Li イオン脱挿入可能な集積型錯体を開発・探索することは極めて有意義な研究課題である。[1]

本発表では、3次元集積型錯体プルシアンブルー類似体 (Prussian Blue Analogues (PBA), 一般式: $\text{A}_x\text{M}^{\text{II}}_y[\text{M}'^{\text{III}}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, A: アルカリ金属イオン, M, M' : 遷移金属イオン) におけるナノ配位空間制御による、可逆的リチウムイオン貯蔵反応について報告を行う。これまで、PBA の電極材料への応用は、三重大学のグループの報告によりサイクル特性に劣ることが知られているが[2]、今回、PBA における可逆的リチウムイオン貯蔵反応を見出したので、報告する。

一般に、PBA の構造・組成は含まれるアルカリ金属イオンの量に極めて強く依存する。図 1 は $\text{A}_1\text{M}_1[\text{M}'(\text{CN})_6]_1$ ($\text{A}:\text{M}:\text{M}' = 1:1:1$) の完全組成における結晶構造を示しているが、この構造は、イオン半径の大きな Rb^+ 及び Cs^+ のアルカリ金属においてのみ得られる。 K^+ を使用した場合十分なアルカリ金属イオンが取り込まれることができず、電気的中性を保つために $[\text{M}'(\text{CN})_6]$ が欠損し、PBA の組成は $\text{A}_x\text{M}_1[\text{M}'(\text{CN})_6]_{1-z} \cdot \square_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ へと変化する (\square は欠損サイト)。従って、PBA の電子状態・構造状態は化学組成による影響を強く受け、電極への応用を検討する際には粒子サイズ・電子状態・構造状態の系統的解析が重要となる。

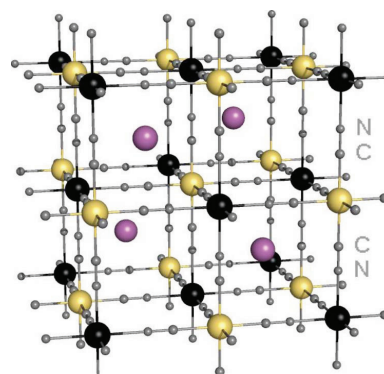


図 1 プルシアンブルー類似体の構造模式図

【実験】

PBA の合成は、水溶液中での沈殿法、及び、水熱条件下における結晶成長法により行った。得られた試料は、元素分析、ICP 分析、粉末 X 線回折、IR スペクトル、Raman スペクトルにより同定を行った。電気化学特性の解析は 3 極式ガラスセルを用い、 $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ を電解液として用いた。参照電極、対電極には金属リチウムを使用し、作用極には、PBA/AB/テフロンを重量比 75:20:5 で混

合、ペースト化したものを使用した。平衡電圧曲線は、Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)により得た。

【結果と考察】

様々な化学組成の PBA について検討を行った結果、 $\text{Rb}_{0.7}\text{Mn}^{\text{II}}_{1.15}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ について可逆的リチウムイオン貯蔵反応を見出した。 $\text{RbMn}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ は、東京大学の太田らのグループにより Mn-Fe 間電子移動が室温近傍で起こることが明らかにされ、100K にも及ぶ転移温度ヒステリシスから分かるように極めて金属間相互作用の強い PBA として知られている。[3]

$\text{Rb}_{0.7}\text{Mn}^{\text{II}}_{1.15}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の平衡電圧曲線を図2に示す。放電曲線におけるカットオフ電位は 4.3 ~ 2 V、また、充放電レートは 50 mA/g である。リチウムイオン脱挿入に伴う PBA 内における酸化還元反応が 3.5~3V 領域においてほぼ化学量論的に、また、完全に可逆的に行われていることが分かる。100 回までの充放電サイクル特性を調べると、図3に示すように容量の劣化が全く見られず、リチウムイオン脱挿入反応への耐久性に優れた極めて有望な電極材料であることが示された。更に、ex-situ X 線回折パターンからリチウムイオン脱挿入反応に伴う構造変化を調べたところ、電荷移動反応とリチウムイオン脱挿入反応の重要な関連が示唆された。現在、 $\text{Rb}_{0.7}\text{Mn}^{\text{II}}_{1.15}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ における良好なサイクル特性の要因も解析しており、当日、報告する予定である。

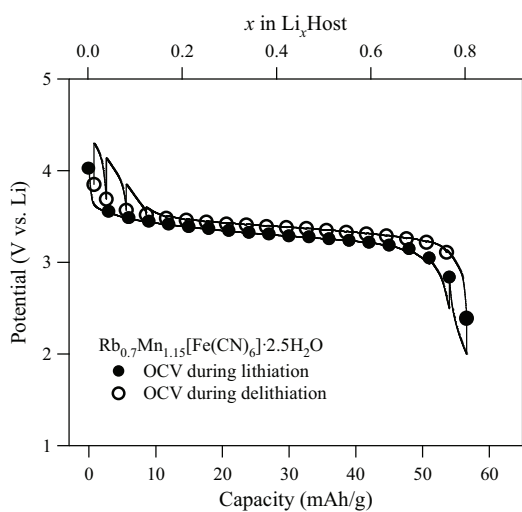


図2 $\text{Rb}_{0.7}\text{Mn}^{\text{II}}_{1.15}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の平衡電圧曲線(OCV)

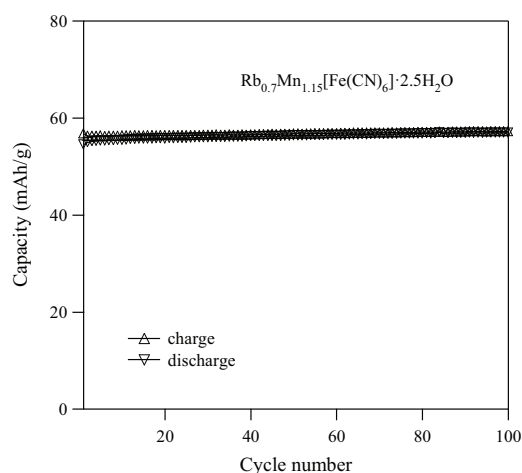


図3 $\text{Rb}_{0.7}\text{Mn}^{\text{II}}_{1.15}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の充放電容量サイクル特性

参考文献

- [1] J. Armand & J.-M. Tarascon, *et al.*, *Nature Mater.*, **8**, 120 (2009), G. Ferey & J.-M. Tarascon, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3259 (2007), *Chem. Mater.*, **21**, 1602 (2009).
- [2] N. Imanishi & Y. Takeda, *et al.*, *J. Power Sources*, **79**, 215 (1999), **81-82**, 530 (1999).
- [3] S. Ohkoshi & H. Tokoro, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1830 (2005).