

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月20日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21244052

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Ion intercalation and functionality at Prussian blue interface

研究代表者

守友 浩 (MORITOMO YUTAKA)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：00283466

研究成果の概要（和文）：プルシャンブルー類似体は、遷移金属とシアノ基の共有結合によるジャングルジム構造とその構造に收容されるアルカリ金属から構成される。プルシャンブルー類似体薄膜のイオンインターカレーションに関して、(1)全固体高速イオン素子、(2)イオン経路の解明、(3)斜出射深さ分解 XAFS による膜厚方向のイオン分布解析、(4)Na サイトの決定、(5)リチウムイオン電池正極特性、(6)超高速放電、(7)リチウムイオン濃度の関数として基礎物性、(8)高効率セシウム除染機能、(9) ナトリウムイオン電池正極特性、等の成果を得た。申請時の計画を遥かに超えた成果が得られる。

研究成果の概要（英文）：Prussian blue analogues consists of jungle-gym-type host framework due to covalent bonding between transition metal ion and cyano group and guest alkali ions. We obtained following results: (1) all-solid ion device, (2) determination of the ion conduction path, (3) ion distribution analysis based on depth-resolved X-ray absorption spectroscopy, (4) determination of the Na site, (5) excellent cathode properties in lithium-ion secondary battery, (6) ultra-rapid discharge process, (7) structural and electronic properties against lithium-ion concentration, (8) highly-efficient decontamination of radioactive Cesium-ion, and (9) excellent cathode properties in sodium-ion secondary battery. Thus obtained results are far beyond the original proposal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,000,000	4,500,000	19,500,000
2010年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2011年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2012年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
総計	36,600,000	10,980,000	47,580,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：プルシャンブルー類似体、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、Cs 除染、量子ビーム

- 研究開始当初の背景
- 研究代表者は、プルシャンブルー類似体

薄膜の物性がゲストイオン濃度に対して顕著に変化することを知っていた。

(2) 研究代表者は、プルシャンブルー類似体薄膜を電解液を介さずにイオン移動を起こすことを見出した。

(3) 両者を融合することにより、新規の電圧誘起物性が期待できると考えた。

(4) なお、研究期間中に、東日本大震災および福島原発事故があり、現実の問題として、プルシャンブルー類似体薄膜を社会に役立てることができないか、と考えるようになった。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、アルカリ金属濃度-温度相図の作成、電圧による物質移動の機構解明、電圧印加による磁性・構造制御、である。

3. 研究の方法

(1) 電解析出法で組成の異なるシアノ架橋金属錯体膜を作成する、電解液中での酸化・還元により、アルカリ金属濃度(x)を制御する。X線回折、SEM観察、ICP分析で膜の評価を行う。アルカリ金属濃度(x)の関数として、構造(X線回折)、電子状態(X線吸収、可視吸収)を測定し、物性相図を作成する。

(2) 組成の異なるシアノ架橋金属錯体薄膜を接合し、膜厚方向に電圧を印加しアルカリ金属を移動させる。系統的な実験を行うことにより、アルカリ金属の移動速度の支配要因を明らかにする。

(3) 電圧による価数制御性を利用して、強磁性転移温度や構造の制御を目指す。

4. 研究成果

(1) 全固体イオン素子：組成の異なるシアノ架橋金属錯体薄膜を接合し、電圧を印加すると薄膜観をイオン移動させることができる。この現象を利用して、1秒程度の高速エレクトロミズムを実現した。さらに、この効果を利用して、磁気転移温度の制御に成功した。電流応答とエレクトロクロミズムの同時測定を行い、電圧による物質移動の機構を解明した。

(2) イオン経路の解明：欠損の少ないコバルトプルシャンブルー類似体薄膜を作成し、イオンインターカレーションとアルカリ金属イオン半径との相関を調べた。イオン半径の小さなNaイオンとKイオンはインターカレーションを示すが、RbイオンとCsイオンはインターカレーションを示さないことが分かった。図1に第一原理計算で導出したイオンポテンシャルを示す。計算は、実験結果を再現した。

(3) 斜出射深さ分解 XAFS による膜厚方向の

イオン分布解析：斜出射深さ分解 XAFS をイオンインターカレーションに適用し、プルシャンブルー類似体ヘテロ接合薄膜の深さ方向のイオン分布を明らかにした。

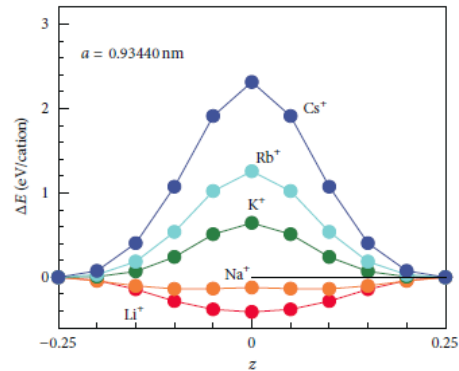


図1:アルカリ金属ポテンシャル(計算)

(4) Na サイトの決定：マンガンプルシャンブルー類似体の放射光粉末X線回折データをリートベルベルト構造解析し、結晶学的なNaサイトを決定した。さらに、Naサイトの秩序-無秩序転移(図2)が立方晶-三方晶転移を駆動することを明らかにした。

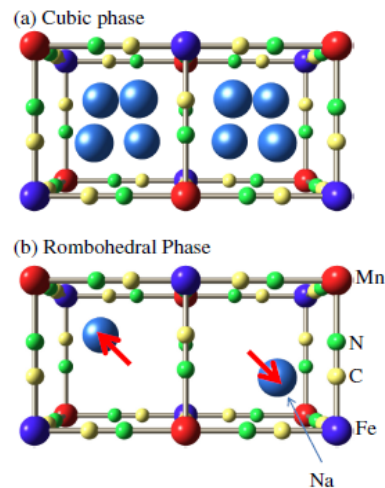


図2:秩序-無秩序転移モデル

(5) リチウムイオン電池正極特性：マンガンプルシャンブルー類似体薄膜およびコバルトプルシャンブルー類似体薄膜は、容量、サイクル特性、レート特性、ともに優れたリチウムイオン電池正極材料であることを実証した。この結果は、毎日新聞、科学新聞、日刊工業新聞、等で大きく取り上げられた。

(6) 超高速放電：マンガンプルシャンブルー類似体薄膜が、大きなリチウムイオン拡散係数を反映して、超高速放電を示すことを明らかにした。約1秒で放電が完了し、高出力二次電池へ展開が期待される。この結果は、毎

日新聞、科学新聞、日刊工業新聞、等で大きく取り上げられた。

(7) リチウムイオン濃度の関数として基礎物性：放射光 X 線回折と X 線吸収実験を利用して、リチウムイオン濃度の関数としてマンガンプルシアンブルー類似体およびコバルトプルシアンブルー類似体の構造と電子状態を明らかにした。その結果、両者とも理想的な二電子反応を示すことが明らかとなった。

(8) 高効率セシウム除染機能：プルシアンブルー類似体の水溶性セシウム除去能力を見極めるために、系統的な実験を行った、その結果、マンガンプルシアンブルー類似体がきわめて高い除去能力を示すことを発見した。さらに、放射性セシウムを用いて、現実の汚染濃度での実験を行った。その結果、放射能レベルを 4000 分の 1 まで低減できることが分かった。この結果は、日経新聞、日経産業新聞、HNHK 水戸放送、等で大きく取り上げられた。

(5) ナトリウムイオン電池正極特性：元素戦略の観点から。ナトリウムイオン電池は次世代二次電池であると期待されている。我々は、マンガンプルシアンブルー類似体薄膜およびコバルトプルシアンブルー類似体薄膜は、容量、サイクル特性、レート特性、ともに優れたナトリウムイオン電池正極材料であることを実証した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 39 件)

- ① Y. Moritomo and H. Tanaka, "Alkali cation potential and functionality in the nanoporous Prussian blue analogues", *Advance in Condensed Matter Physics*, 2013, 539620 (2013). DOI : 10.1155/2013/539620
- ② M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Cobalt Hexacyanoferrate as Cathode Material for Na β Secondary Battery", *Appl. Phys. Express* 6, 025802 (2013). DOI : 10.7567/APEX.6.025802
- ③ T. Matsuda, M. Takachia and Y. Moritomo "A sodium manganese ferrocyanide thin film for Na-ion batteries", *Chem. Comm.* 49, 2721 (2013). DOI:10.1039/c3cc38839e
- ④ Y. Kurihara, T. Matsudi,, and Y. Moritomo, "Structural Properties of Manganese Hexacyanoferrates against Li Concentration", *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 017301 (2013). DOI:10.7567/JJAP.52.017301
- ⑤ Y. Moritomo, M. Takachi, Y. Kurihara, and T. Matsuda, "Thin Film Electrodes of Prussian Blue Analogues with Rapid Lip Intercalation", *Appl. Phys. Express* 5, 041801 (2012). DOI:10.1143/APEX.5.041801
- ⑥ Y. Moritomo, X.-H. Zhu, M. Takachi, and T. Matsuda, "Fast Discharge Process of Thin Film Electrode of Prussian Blue Analogue", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 107301 (2012). DOI:10.1143/JJAP.51.107301
- ⑦ A. Omura and Y. Moritomo, "Cs⁺ trapping in size-controlled nanospaces of hexacyanoferrates", *Appl. Phys. Express*, 5, 157101 (2012). DOI:10.1143/APEX.5.057101
- ⑧ T. Matsuda and Y. Moritomo, "Thin film electrode of Prussian blue analogue for Li-ion battery", *Appl. Phys. Express*, 4, 047101 (2011). DOI:10.1143/APEX.4.047101
- ⑨ T. Shibata, H. Kamioka, and Y. Moritomo, "Simultaneous Measurement of Electron and Ion Transfer in All-Solid Ion-Transfer Device Made of Transition Metal Cyanide Films", *Jpn. J. Appl. Phys* 50 (2011) 124101 DOI:10.1143/JJAP.50.124101
- ⑩ A. Omura, Y. Kurihara, T. Matsuda, H. Tanida, T. Uruga, and Y. Moritomo, "Cation Extraction Process in Bilayer Cyanide Film as Investigated by Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys* 50 (2011) 125802 DOI:10.1143/JJAP.50.125802
- ⑪ Y. Moritomo, T. Matsuda, Y. Kurihara, and J. E. Kim, "Cubic-rhombohedral structural phase transition in $\text{Ma}_1.32\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]0.83 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 074608 (2011). DOI:10.1143/JPSJ.80.074608
- ⑫ Y. Moritomo and T. Shibata, "Electric pressure-induced ferromagnetism mediated by Prussian blue junction",

Appl. Phys. Lett., **94** 043502 (3 pages)
(2009)

DOI:10.1063/1.3075063

- ⑬ T. Shibata and Y. Moritomo, "Quick response of all solid electrochromic device", Appl. Phys. Express **2**, 105502(2009) (3 pages)

DOI: 10.1143/APEX.2.105502

- ⑭ Y. Moritomo, K. Igarashi, J. E. Kim and H. Tanaka, "Size dependent cation channel in Nanoporous Prussian blue lattice", Appl. Phys. Express, **2**, 085001(3 pages) (2009) (3 pages)

DOI:10.1143/APEX.2.085001

[学会発表] (計 63 件)

- ① Y. Moritomo, "Structural properties of network-type cathode material for Li-ion battery", AOFSSRR2012, 2012/8/10, Bangkok, (Thailand) (invited)
- ② 守友 浩 「Li および Na イオン電池正極材料としてネットワークポリマー」 JST 大学連携新技術研究会, 2012/7/24、東京 (invited)
- ③ Y. Moritomo, "Ultrafast discharge in Nanoporous cathode material for Li ion battery", MOLMAT2012, 2012/7/6, Barcelona (Spain)
- ④ Y. Moritomo, "Photoinduced transition and other topics in PBA", PDSTM2012, 2012/5/22-25, Paris (France). (invited)
- ⑤ Y. Moritomo, "Fast electrochromism in all solid device made by Prussian blue analogues", IEM-9, 2010/9/6-9, Boedeaux (France) (invited)

[図書] (計 4 件)

- ① 守友 浩、松田智行 「ネットワークポリマー化合物を用いた薄膜型電極の開発」 ファインケミカル、40, 5(2011)
- ② 守友 浩、栗原佑太郎 「ネットワークポリマー型電池材料の容量増大に向けて」 機能材料、31, 35 (2011)
- ③ 守友 浩 「リチウムイオン電池のための三次元ポリマー正極材料—カラー電池への展開—」 MATERIAL、11, 16 (2011)
- ④ 守友 浩、 「原子のジャングルジムと負の熱膨張係数」、パリティ、25、38-41、(2010)

[産業財産権]

○出願状況 (計 12 件)

名称：ナトリウムイオン電池

発明者：守友 浩、松田智行

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：2012-013469

出願年月日：2013/1/25

国内外の別：国内

名称：セシウムイオンの除去方法およびセシウムイオンの除去装置

発明者：守友 浩、大村彩子

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：2012-011269

出願年月日：2013/1/23

国内外の別：国内

名称：電極材料の製造方法、電池および電極部材

発明者：守友 浩、松田智行

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：2012-165428

出願年月日：2012/7/26

国内外の別：国内

名称：酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子

発明者：守友 浩、小林航

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：PCT/JP2012/002391

出願年月日：2012/4/5

国内外の別：国外

名称：バインダーフリー電池および電池用バインダーフリー正極部材

発明者：守友 浩、松田智行

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：CT/JP2012/001393

出願年月日：2012/3/1

国内外の別：国外

名称：バインダーフリーナリチウムイオンカラー電池

発明者：守友 浩、松田智行

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：2011-265920

出願年月日：2011/12/5

国内外の別：国内

名称：酸化還元反応を利用した熱電変換方法および熱電変換素子

発明者：守友 浩、小林航

権利者：筑波大学

種類：特許

番号：2011-088683
出願年月日：2011/4/12
国内外の別：国内

名称：バインダーフリー電池および電池用の
バインダーフリー正極材料
発明者：守友 浩、松田智行
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：2011-060503
出願年月日：2011/3/18
国内外の別：国内

名称：酸化還元反応を利用した熱電変換方法
および熱電変換素子
発明者：守友 浩、小林航
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：2011-220060
出願年月日：2011/1/4
国内外の別：国内

名称：シアノ架橋金属錯体作成方法およびエ
レクトロクロミック素子
発明者：守友 浩、大塚洋一、柴田恭幸
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：2010-180002
出願年月日：2010/8/22
国内外の別：国内

名称：不揮発性エレクトロクロミック素子お
よびカチオンの移動を制御する方法
発明者：守友 浩、五十嵐一泰
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：2009-111178
出願年月日：2010/4/30
国内外の別：国内

名称：エレクトロクロミック素子および表示装
置
発明者：守友 浩、柴田恭幸
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：2009-202058
出願年月日：2009/9/1
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等：
<http://www.u.tsukuba.ac.jp/~moritomo.yutaka.gf/>

新聞報道・等

- ① 科学新聞 (2013. 1. 1) リチウムイオン電池
に新材料：配位高分子への期待
- ② NHK 茨城 (2012. 7. 10) 放射性 Cs 除去技術
- ③ 日刊工業 (2012. 7. 24) セシウム効率回収
- ④ 日経新聞 (2012、一部) 放射線汚染徐染技
術進む
- ⑤ 日刊工業 (2012. 416) 10 万分の 1 まで除去
- ⑥ 日経産業 (2012. 416) セシウム高効率除去
- ⑦ 毎日新聞 (2012. 3. 15) リチウムイオン電
池に新材料
- ⑧ 茨城新聞 (2012. 3. 15) リチウムイオン電
池 1 秒で充放電
- ⑨ 日刊工業新聞 (2012. 3. 15) リチウムイオ
ン電池の正極材 最速 1 秒で放電
- ⑩ 山陰日報 (2011. 2. 4) 高分子型リチウム
イオン電池材料
- ⑪ 科学新聞 (2010. 9. 3) イオンの出し入れ
で物性制御
- ⑫ 化学工業新聞 (2010. 8. 17) イオンの出し
入れ制御
- ⑬ 日経産業新聞 (2010. 8. 17) イオンで光学
特性変化
- ⑭ 日刊工業 (2010. 127) 電子と原子の高速
運動・同時計測して関連解明
- ⑮ 科学新聞 (2010. 1. 15) 電子と原子の超高
速運動・SPRING-8 で同時計測
- ⑯ 電波新聞 (2010. 1. 12) 電子と原子の超高
速運動
- ⑰ 化学工業日報 (2010. 1. 7) 電子と電子の
超高速運動を同時計測

6. 研究組織

(1) 研究代表者

守友 浩 (MORITOMO YUTAKA)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：00283466

(2) 連携研究者

上岡 隼人 (KAMIOKA HAYATO)
筑波大学・数理物質系・助教
研究者番号：40431671