

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620036

研究課題名(和文) プルシャンプルー類似体へのナトリウムイオンインターカレーション

研究課題名(英文) Na<sup>+</sup> interrelation into Prussian blue analogues

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：マンガンおよびコバルトプルシャンプルー薄膜を作製し、これらの材料がナトリウムイオン二次電池セル内で高い容量と起電力を示すことを見出した。さらに、Naイオン濃度の関数としてホスト格子の構造および遷移金属の価数を決定し、充放電プロセスにともなう構造・電子状態の変化を明らかにした。これらのデータは、放射光X線回折および放射光X線吸収実験により得た。本研究により、配位高分子化合物が次世代二次電池であるナトリウムイオン二次電池正極材料として有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：We fabricated thin films of manganese and cobalt Prussian blue analogues. We confirmed that these films shows high capacity and voltage in sodium-ion secondary battery cells. We further determined the host structure and valence state of the transition metals by means of ex situ synchrotron-radiation X-ray diffraction and absorption spectroscopy. By these investigations, we indicated that coordination polymer is a promising cathode material for next-generation secondary battery, sodium-ion secondary battery.

研究分野：固体物理学、エネルギー科学

キーワード：二次電池 元素戦略 配位高分子 エネルギー貯蔵

## 1. 研究開始当初の背景

蓄電技術は、低炭素消費社会を実現する社会インフラの基盤をなす。リチウムイオン二次電池の主要原料であるリチウムはチリ、アメリカ、中国、ロシアに99%が埋蔵されており、海外からの輸入に頼らざるを得ない元素である。この意味で、リチウムを他の豊富な元素(ナトリウム等)に代替することは、経済・産業上の問題だけでなく、元素戦略・資源戦略の観点からもきわめて重要である。近年、層状岩塩酸化物  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) が、ナトリウムイオン電池の正極活物質として高い容量(80-190 mAh/g)を示すことが報告されてきた。しかしながら、これらの材料は、放電(Na イオンインターカレーション)にともないc軸長が短くなり、起電力が4Vから2Vまで急激に減少してしまう。また、電位の低い領域(~2V)では、激しい容量の劣化を伴う。

我々は、これまで、配位高分子であるプルシャンブルー類似体  $A_xM[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$  ( $A = \text{Li}$  and  $\text{Na}$ ;  $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ) のナノポーラス構造に着目し、リチウムイオン電池の正極活物質として研究を行ってきた。そして、この材料が大きなLiイオン拡散係数とすぐれた構造安定性(Liの出入りに対して構造変化が小さい)を示すこと、を明らかにした。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナトリウムイオン電池の正極活物質としてのプルシャンブルー類似体の性能(Naイオン拡散係数、容量、起電力、レート特性、サイクル特性)とNaイオン濃度( $x$ )の関数として基礎物性を明らかにする。Naイオン濃度( $x$ )の関数として、ホスト格子の構造、遷移金属の価数を決定するとともに、ゲスト-ホスト相互作用を微視的に明らかにする。

## 2. 研究の方法

本研究では、正極としてプルシャンブルー類似体薄膜型電極(厚さ1 $\mu\text{m}$ 程度)を用いる。薄膜を正極、ナトリウム金属を負極としてナトリウムイオン電池電池セルを作成し、正極の電気化学特性を評価する。電解液は炭酸プロピレン(PC)、電解質は $\text{NaClO}_4$ を使用する。薄膜をはがし質量を実測することにより、容量(単位質量あたりの蓄電量)および、 $x$ の制御範囲を決定する。

任意のナトリウムイオン濃度( $x$ )において、グローブボックス内で電池セルを分解し、プルシャンブルー類似体薄膜を取り出す。薄膜をはがし、キャピラリーに封入し、放射光X線粉末回折パターンを測定する。リートベルト構造解析を行い、構造パラメータを決定する。また、遷移金属のK端でX線吸収スペクトル(蛍光法)を測定し、スペクトル分解により遷移金属の価数を決定する。

## 4. 研究成果

研究成果を列挙する。

- (1) マンガンプルシャンブルー類似体とコバルトプルシャンブルー類似体の固溶体薄膜を作製し、電気化学特性、ホスト構造、遷移金属の価数と固溶比およびリチウムイオン濃度に対して決定した。
- (2) ニッケルプルシャンブルー類似体薄膜がイオン半径の大きなルビジウムを2秒という高速でインターカレートすることを見出した。
- (3) プルシャンブルー類似体薄膜のリチウムイオン電池およびナトリウムイオン電池特性の総合的なreviewを執筆した。
- (4) マンガンプルシャンブルー類似体薄膜とコバルトプルシャンブルー類似体薄膜がナロチウムイオン電池の正極材として優れた性能を示すことを見出した。また、ホスト構造、遷移金属の価数と固溶比およびナトリウムイオン濃度に対して決定した。
- (5) マンガンプルシャンブルー類似体薄膜が著しいレート特性を示すことを明らかにした。また、レート特性の膜厚依存性を調べ、その原因を考察した。

## 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17件)全て査読あり

T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Fast discharge process of layered cobalt oxides due to high  $\text{Na}^+$  diffusion", Sci. Rep., 5 (2015) 9006.

DOI:10.1038/srep09006 (2015).

T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Erratum "Sodium ion diffusion in layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ " [Appl. Phys. Express 6, 097101 (2013)], Appl. Phys. Express, 8 (2014) 029201.

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.029201>

T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Erratum "Sodium ion diffusion in layered  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ( $0.49 < x < 0.75$ ): comparison with  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ " [Appl. Phys. Express 7, 067101 (2014)], Appl. Phys. Express, 8 (2014) 029202.

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.029202>

T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Sodium ion diffusion in layered  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ( $0.49 < x < 0.75$ ): comparison with  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", Appl. Phys. Express, 7 (2014) 067101.

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.067101>

Y. Kurihara and Y. Moritomo, "Electrochemical, structural, and

electronic properties of Mn - Co hexacyanoferrates against Li concentration", Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 067101.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.067101>

W. Kobayashi and Y. Moritomo, "Ionic model approach to battery voltage of  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ ", J. Phys. Soc. Jpn., 83 (2014) 104712.

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.104712>

T. Shibata and Y. Moritomo, "Ultrafast cation intercalation in nanoporous nickel hexacyanoferrate", Chem Comm., 50 (2014) 12941.

DOI: 10.1039/c4cc04564e

D. Tanabe, T. Shimono, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Temperature dependence of anisotropic displacement parameters in O3-type  $\text{NaMO}_2$  (M = Cr and Fe): comparison with isotropic  $\text{LiCoO}_2$ ", Phys. Status Solidi ERL 8 (2014) 287-290.

DOI 10.1002/pssr.201308295

T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Sodium ion diffusion in layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ", Appl. Phys. Express 6, 097101 (2013).

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.097101>

Y. Moritomo and M. Takachi, Y. Kurihara, T. Matsuda, "Synchrotron-radiation x-ray investigation of  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  intercalation into Prussian Blue Analogues", Adv. Mater. Sci. Engineer., 2013 (2013) 967285.

<http://dx.doi.org/10.1155/2013/967285>

T. Matsuda, Y. Kurihara and Y. Moritomo, "Lithium intercalation properties in manganese-iron Prussian blue analogues", J. Phys. 428 (2013) 012019.

doi:10.1088/1742-6596/428/1/012019

T. Shimono, W. Kobayashi, H. Nitani, R. Kumai, Y. Moritomo, "Electrochemical lithium intercalation into  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ", J. Phys. 428 (2013) 012021.

doi:10.1088/1742-6596/428/1/012021

M. Takachi, T. Matsuda, and Y. Moritomo, "Redox reaction in Prussian Blue Analogue films with fast  $\text{Na}^+$  intercalation", Jan. J. Appl. Phys. 52 (2013) 090202.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.090202>

T. Shimono, D. Tanabe, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Structural Response of P2-type  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  against  $\text{Na}^+$  intercalation", J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 083601.

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.083601>

Y. Moritomo, K. Wakaume, M. Takachi, X. Zhu, and H. Kamioka, " $\text{Li}^+$  intercalation of manganese ferrocyanide as investigated by in situ valence-differential absorption spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 094710.

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.094710>

T. Shimono, D. Tanabe, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Electronic state of P2-type  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  (M = Mn and Co) as investigated by in situ x-ray absorption spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 124717.

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.124717>

D. Tanabe, T. Shimono, W. Kobayashi, H. Nitani, and Y. Moritomo, "Na-site energy of P2-type  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (M = Mn and Co)", Phys. Status Solidi ERL 7, 1097-1101 (2013).

DOI 10.1002/pssr.201308101

[学会発表](計 30 件)

守友 浩「エネルギー変換・貯蔵部門」CiRfSE シンポジウム, 2015/3/12, 筑波大学(茨城県つくば市)【invited】

Y. Moritomo「high Na-ion diffusion constant in cathode materials for SIBs」CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium, 2015/3/17, ディスブルク(ドイツ)【invited】

Y. Moritomo「Structural and electronic properties of several cathode materials for sodium-ion secondary batteries」TNS'14, 2014/7/26, 筑波大学(茨城県つくば市)【invited】

守友 浩, 柴田恭幸, 小林渡, 西堀英治, 「層状酸化物  $\text{AMO}_2$  の電子レベルの構造解析」第 55 回電池討論会, 2014/11/19, 京都国際会館(京都府京都市)

守友 浩, 栗原佑太郎「Co-Mn プルシャンブルー類似体の電気化学特性」第 55 回電池討論会, 2014/11/20, 京都国際会館(京都府京都市)

高地 雅光, 守友 浩「プルシャンブルー類似体のイオン拡散係数」第 55 回電池討論会, 2014/11/21, 京都国際会館(京都府京都市)

柴田 恭幸, 小林 航, 守友 浩「 $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (M = Co, Mn) 薄膜における電気化学特性」第 55 回電池討論会 2014/11/19, 京都国

際会館（京都府京都市）  
小林 航, 守友 浩「イオンモデルによる  
03 型層状酸化物の電位の考察」第 55 回  
電池討論会、2014/11/19, 京都国際会館  
（京都）

柴田恭幸, 小林 航, 守友 浩「03 型  
NaCoO<sub>2</sub> 薄膜の電気化学特性」第 75 回応  
用物理学会秋季学術講演会、2014/9/17,  
北海道大学（北海道札幌市）

柴田恭幸「Sodium ion diffusion in  
layered Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>」第 75 回応用物理学会  
秋季学術講演会、2014/9/17, 北海道大  
学（北海道札幌市）【応用物理学会論文  
奨励賞受賞記念講演】

柴田 恭幸, 濱口 純, 守友 浩「Ni プル  
シャンブルー類似体における高速イン  
ターカレーション」第 62 回応用物理学  
会春季学術講演会 応用物理学会、  
2015/3/12, 東海大学(神奈川県平塚市)

柳田 歩, 柴田 恭幸, 小林 航, 守友  
浩「P2 型 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 薄膜電極の放電曲線の  
レート依存性」第 62 回応用物理学会春  
季学術講演会 応用物理学会、2015/3/11,  
東海大学(神奈川県平塚市)

赤羽 隆弘, 柳田 歩, 小林 航, 守友  
浩「P2 型 Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> の結晶構造の温度依存  
性」第 62 回応用物理学会春季学術講演  
会 応用物理学会、2015/3/11, 東海大学  
(神奈川県平塚市)

M. Takachi, Y. Fukuzumi, and Y.  
Moritomo 「Diffusion constant of  
Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> in Prussian Blue  
analogues」CENIDE-CNMM-TIMS Joint  
Symposium、2015/3/16, ディスブルク  
(ドイツ)

守友 浩「二次電池正極材料としてのプ  
ルシャンブルー類似体」, 東北大リーデ  
ィング研究会, 2014/2/22, 東北大学(宮  
城県仙台市)

Y. Moritomo 「Prussian blue analogues  
as promising cathode candidates for  
Na<sup>+</sup> secondary battery」TJASSST2013,  
2013/11/16, チュニス(チュニジア)  
【plenary】

Y. Moritomo 「Prussian blue analogues  
as promising cathode candidates for  
Na<sup>+</sup> secondary battery」第 54 回電池討  
論会、2013/10/8, 大阪国際会議場(大  
阪府大阪市)

Y. Moritomo 「Prussian blue analogues  
as promising cathode candidates for  
Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> secondary battery」  
17<sup>th</sup> international symposium on  
intercalation compounds, 2013/5/14,  
仙台国際会議場(宮城県仙台市)

W. Kobayashi 「Layered Oxide  
Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (M=Co, and Mn) as Cathode  
Material of Na<sup>+</sup> Secondary Battery」  
2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium  
on Interdisciplinary Nano-Science and

Technology, 2014/1/6, 清華大学(新竹)  
下野貴弘, 赤羽隆弘, 棚辺大輝, 小林航,  
守友 浩「Na<sub>x</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> のナトリウム濃  
度と結晶構造」日本物理学会第 69 回  
年次大会、2014/3/27, 東海大学(神奈川  
県平塚市)

21 赤羽隆弘, 棚辺大輝, 下野貴弘, 小林 航,  
守友 浩「Na<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (M=Co, Fe) の構  
造解析」日本物理学会第 69 回年次大会,  
2014/3/27, 東海大学(神奈川県平塚市)

22 下野貴弘, 棚辺大輝, 小林 航, 守友 浩  
「Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (M=Co, Mn) のナトリウム濃度と  
電子状態」日本物理学会 2013 年秋季大  
会、2013/9/25, 徳島大学(徳島県徳島  
市)

23 棚辺大輝, 下野貴弘, 小林 航, 守友 浩  
「NaMO<sub>2</sub> (M=Cr, Fe) の構造解析」日本物理  
学会 2013 年秋季大会、2013/9/25, 徳島  
大学(徳島県徳島市)

24 守友 浩「(シンポジウム講演) プルシ  
ャンブルー類似体の負の熱膨張効果」日  
本物理学会 2013 年秋季大会、2013/9/25,  
徳島大学(徳島県徳島市)【招待】

25 柴田恭幸, 小林 航, 守友 浩「Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>  
におけるナトリウムイオン拡散係数」  
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会,  
2013/9/16, 同志社大学(京都府京都田  
辺市)

26 柴田恭幸, 小林 航, 守友 浩「Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>  
におけるナトリウムイオン拡散係数」第  
61 回応用物理学会秋季学術講演会,  
2014/3/20, 青山大学(神奈川県相模原  
市)

27 高地雅光, 松田智行, 守友 浩「コバル  
トプルシャンブルー薄膜の電気化学特  
性」第 54 回電池討論会、2013/10/9, 大  
阪国際会議場(大阪府大阪市)

28 小林 航, 下野貴弘, 棚辺大輝, 守友  
浩「P2 型 Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (M=Co, Mn) の Na<sup>+</sup> イン  
ターカレーションと構造変化」第 54 回  
電池討論会、2013/10/8, 大阪国際会議  
場(大阪府大阪市)

29 柴田恭幸, 小林 航, 守友 浩「Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>  
薄膜のレート特性とナトリウムイオン  
拡散係数」第 54 回電池討論会、2013/10/8,  
大阪国際会議場(大阪府大阪市)

30 W. Kobayashi, T. Shibata, Y. Moritomo,  
「Intrinsic rapid Na<sup>+</sup> intercalation  
observed in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> thin film」  
17<sup>th</sup> international symposium on  
intercalation compounds, 2013/5/12,  
仙台国際会議場(宮城県仙台市)

〔図書〕(計 2 件)

技術情報協会「放射性物質の吸着・除染  
および耐放射線技術における材料・施  
工・測定の新技術」2014/11/28, 633 頁,  
守友 浩担当箇所 163-169

技術情報協会「次世代蓄電池の【最新】  
材料技術と性能評価」2013/12/27, 829

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: ナトリウムイオン二次電池用負極、ナトリウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池  
発明者: 守友 浩、柴田恭幸  
権利者: 筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-222946  
出願年月日: 2014/10/31  
国内外の別: 国内

名称: 水溶性放射性物質の除去・濃縮装置および水溶性放射性物質の除去・濃縮方法  
発明者: 守友 浩、濱口純、柴田恭幸  
権利者: 筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2014-259441  
出願年月日: 2014/12/22  
国内外の別: 国内

取得状況(計6件)

〔その他〕

<http://www.u.tsukuba.ac.jp/~moritomo.yutaka.gf/>

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) 研究協力者

柴田恭幸 (SHIBATA Takayuki)  
筑波大学・数理物質系・研究員  
研究者番号: 30758264