



顔料電極を用いた次世代電池の構築に向けて
- プルシアンブルー系電極を用いた次世代電池の設計 -

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 東城友都助教らの研究グループは、顔料であるプルシアンブルー(PB)・プルシアンブルー類似体(PBA)を電極材料に用いて、カルシウムイオン電池(CIB)の充放電試験を行ないました。カルシウム系有機電解液中では、CIBの充放電サイクル性能が優れていることが示されました。これは、PBの原子同士が強固に結合しており、PBが大径のイオンを3次元的に伝導させるための経路を持つためであることが示唆されました。このような特異構造をもつ電極材料が次世代電池の開発に重要です。

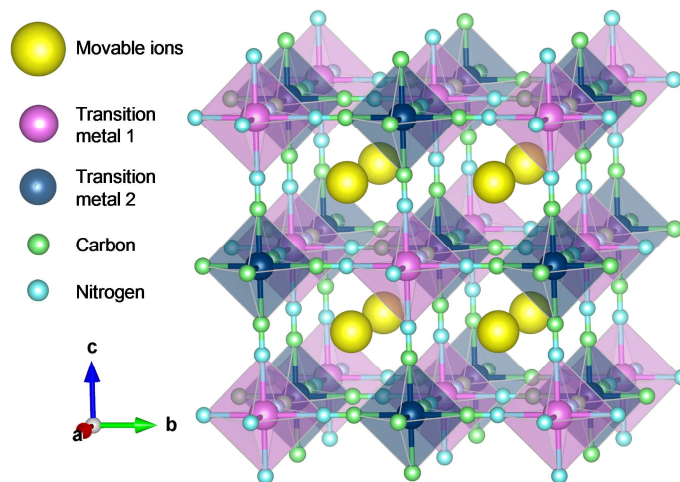


図1：プルシアンブルー・プルシアンブルー類似体の結晶構造

< 研究経緯・研究組織・研究内容・今後の展開 >

カルシウムイオン電池(CIB)は、理論上、リチウムイオン電池(LIB)の二倍の容量を示すため、LIBを超える次世代電池として注目を集めています。この容量の違いは、可動イオンに1価、2価のイオンを用いている違いによります。またCIBは、カルシウムの埋蔵量がリチウムに比べて多いことや融点が高いことから、LIBよりも低価格、高安全性な電池であることが考えられます。しかしながら、CIBの実現にはまだ問題点があります。それは、カルシウムイオン(112 pm)がリチウムイオン(76 pm)よりもイオン径が大きいため、カルシウムイオンを可逆的に挿入・脱離できる電極材料が少ないことが挙げられます。

そこで本研究では、図1に示すように、大径のイオンを挿入・脱離することが可能とされるプルシアンブルー(PB)およびプルシアンブルー類似体(PBA)をCIB電極に採用しました。現在までにカルシウムイオンと同程度のイオン径であるナトリウムイオンを用いて、PBA電極の電気化学特性が有機電解液中・無機電解液中で評価されており、ナトリウムイオンの可逆的な挿入・脱離が確認されています。

東城友都助教らの研究グループは、ナトリウムイオンの代わりにカルシウムイオンを用いて、カルシウムイオンがPBAに可逆的に挿入・脱離するかどうかを調査するため、PBA電極の性能評価を行ないました。図2(a)に示す通り、その充放電特性から40-50mAh/gの可逆容量を確認しました。また図2(b)に示す通り、3サイクル以降のクーロン効率*は約90%で

一定となりました。

図2の結果から、可逆容量は理論容量の半分程度ではありますが、クーロン効率すなわち、サイクル性能は優れていることが確認されました。このサイクル性能は何に起因しているのかX線回折(XRD)およびX線光電子分光法(XPS)により調査を行いました。その結果、PBAの壊れにくい構造と良好な電荷バランスに由来していることが判明しました。

本研究ではCIBに最適な電極材料として、プルシアンブルー(PB)およびプルシアンブルー類似体(PBA)を提案しましたが、PBA電極の可逆容量の向上については、更なる研究が必要です。今後は、LIBを超えるCIBの材料研究を引き続き進めていく予定です。

*クーロン効率

クーロン効率は、充電容量(カルシウムイオン脱離量)/放電容量(カルシウムイオン挿入量)から求められる百分率で、この数値が100%に近い程、電池容量の損失が少ないことを示します。

ファンディングエージェンシー:本研究は文部科学省・科研費・挑戦的萌芽研究 No. 15K13947の一部および、文部科学省・科研費・基盤研究(B) No. 24360109の支援を受けて遂行されました。

論文情報: Tomohiro Tojo, Yosuke Sugiura, Ryoji Inada, and Yoji Sakurai, Reversible Calcium Ion Batteries Using a Dehydrated Prussian Blue Analogue Cathode. *Electrochimica Acta*, 207, 22-27 (2016).

Digital Object Identifier (DOI): 10.1016/j.electacta.2016.04.159

研究者情報: <http://researchmap.jp/tj1010/?lang=english>

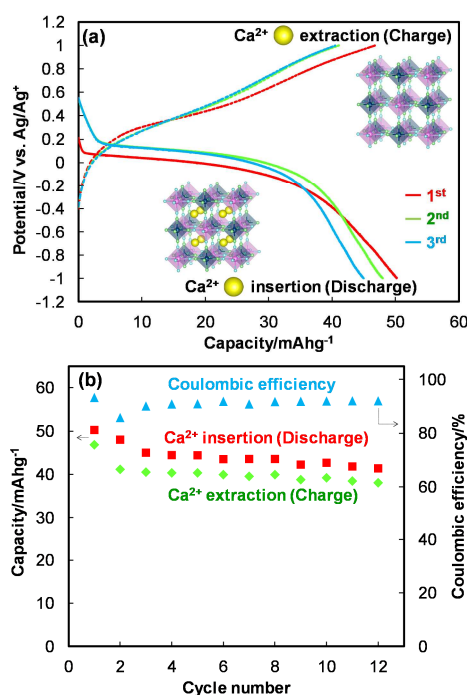


図2: (a) カルシウム系有機電解液中におけるプルシアンブルー電極の充放電曲線
(b) サイクル容量および放電容量・充電容量比率(クーロン効率)

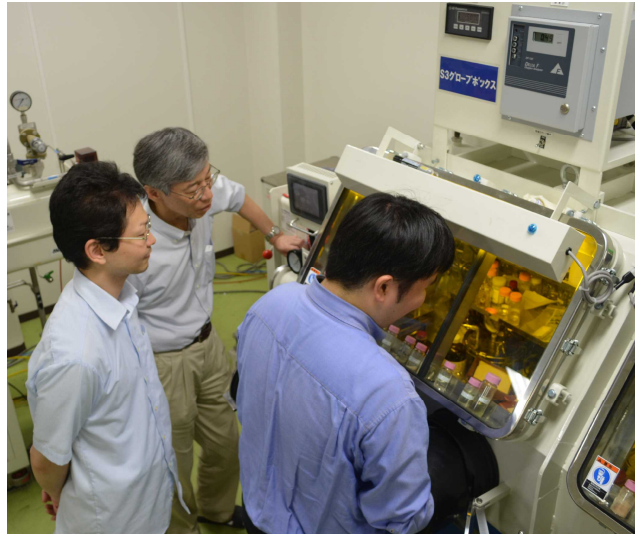


図3：東城 友都 助教(左)、櫻井 庸司 教授(中央)、杉浦 洋介 氏(右)

本件に関する連絡先

担当：電気・電子情報工学系 東城友都助教 TEL:0532-44- 6728

広報担当：総務課広報係 高柳・梅藤 TEL:0532-44-6506