

高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体と 単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極構造

A Binder-Free Cathode Structure Composed of Prussian-Blue Analogs and Single-Walled Carbon Nanotubes Realizing High-Rate Charge/Discharge

山形大理¹, 山形大院理工² °石崎 学¹, (B)朝比奈 悠太¹, (M1)寺島 僚², 栗原 正人¹

Yamagata Univ., °Manabu Ishizaki, Yuta Asahina, Ryo Terashima, Masato kurihara

E-mail: manabu-ishizaki@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

【序論】次世代の二次電池の開発において、サイクル耐久性と高速充放電で容量が大きく劣化しない新しい正極構造が求められている。一方、殆どの場合、正極活物質の探索に主眼が置かれ、活物質・炭素助電材・高分子バインダーを所定の重量比で混錬する電極作製法が踏襲されている。本研究では、単層カーボンナノチューブ(SWNT)とプルシアンブルー類似体(PBA)ナノ結晶に着目した。直径 1-2 nm の SWNTs はバンドル構造の形成により、より長尺・より高導電性を発揮し、正極作製に適している。活物質は立方体形状(100 nm)の亜鉛 PBA(ZnPBA)ナノ結晶を用いた。この 2 つの物質を均一に複合化するため、Zn-PBA を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を用いた独自の表面修飾法により水中に安定分散させ^[1]、SWNT 水分散液と均一に混合し、PTFE メンブランフィルターに濾過・堆積させる簡便な方法で、バインダーフリー正極を作製した(Fig. 1)。

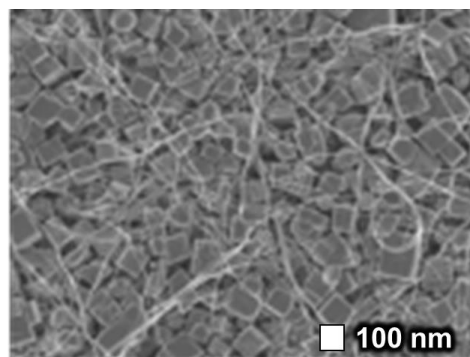


Fig. 1 SEM image of a binder-free cathode composed with ZnPBA and SWNT.

【実験】 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を混合し ZnPBA ナノ結晶を得た。ナノ結晶の水懸濁液(s-ZnPBA)、及び、 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加え安定分散させた分散液 (d-ZnPBA)を作製し、SWNT 水分散液と混合し、PTFE メンブランフィルター上で濾過・洗浄・加熱乾燥した。濾過面積は 2.0 cm^2 、ZnPBA と SWNT は 2.0 mg と $58 \mu\text{g}$ である。負極に Zn 板を用い、 $0.1 \text{ M Zn}^{2+}/0.1 \text{ M Na}^+$ 非水系電解液中で充放電特性評価を行った。

【結果・考察】s-ZnPBA の容量は、理論容量(64.3 mA h g^{-1})の 74%であったが、d-ZnPBA では 90-100%の理論容量に達した。いずれの場合も、充放電に対する高いサイクル耐性を示した。低電解質濃度($0.1 \text{ M Zn}^{2+}/0.1 \text{ M Na}^+$)でありながら、d-ZnPBA は、0.5~12 C までは、理論容量を超える容量を保持した。15 C、20 C でそれぞれ 93%、79%の容量に低下したものの、高速充放電が可能で正極性能を示した(Fig. 2)。SWNT バンドルが ZnPBA ナノ結晶に均一に絡み合、また、適度な空隙を有する構造により(Fig. 1)、優れたイオン伝導経路と電子伝導経路が形成され、高いレートでの容量保持が可能になったと考えられる。

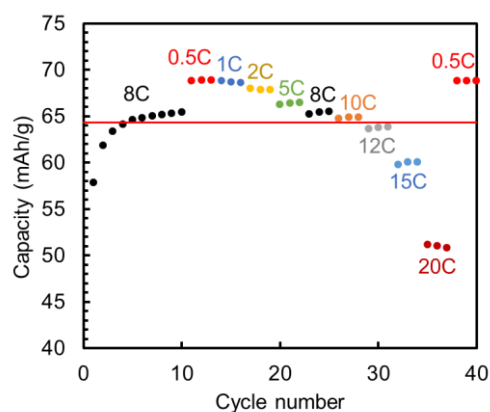


Fig. 2 Rate performance of a d-ZnPBA cathode. The theoretical capacity is shown by a red line.

[1] M. Ishizaki, et al., *Green Chem.* **2012**, *14*, 1537.