

部分酸化されたプルシアンブルー類似体を用いた三次電池

Tertiary battery composed of partially oxidized Prussian blue analogues

筑波大数理¹, 筑波大エネ物², 守友 浩^{1,2}, 猿倉雅都¹, 岩泉滉樹¹, 長井一郎¹

Univ. of Tsukuba¹, TREMS, Univ. of Tsukuba.²,

Yutaka Moritomo^{1,2}, Masato Sarukura, Horoki Iwaizumi¹, Ichiro Nagai¹

E-mail: moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp

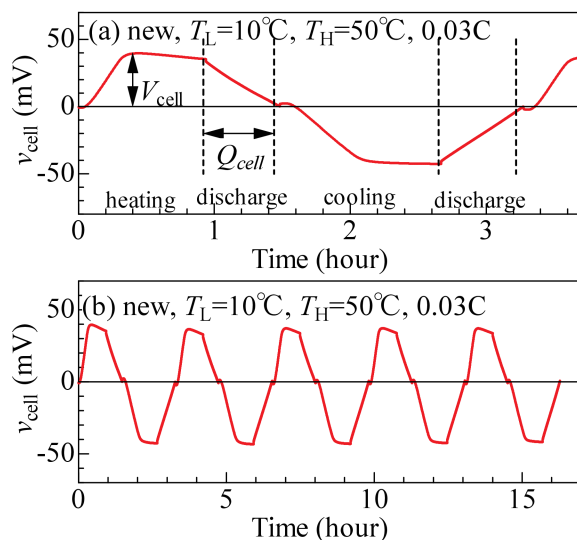
三次電池は、リチウムイオン二次電池と同一の素子構造を有する。正極 (α^+) と負極 (α^-) 活物質の電位の温度係数差を活用して、素子の温度変化を電池の起電力に変換[1-4]する。三次電池の製造工程は、(i) 活物質合成、(ii) 電極作成、(iii) 予備酸化、(iv) 電池組み立て、の4工程からなる。予備酸化工程は三次電池の正極と負極の電位を調整するためのものであり、三次電池には不可欠な工程である。この工程を除けば、三次電池の製造工程はリチウムイオン二次電池の製造工程と同一である。本研究では、部分酸化したプルシアンブルー類似体 (PBA) を合成し、それを用いた三次電池を試作・評価を行う。これにより、予備酸化工程を省略する。

部分酸化した PBA は、 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 NiCl_2 、 CoCl_2 、 NaCl が溶解した水溶液から合成した。Fe に対する $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の割合 ($n_{\text{Fe}^{3+}^0}$) を変えることにより、PBA の酸化の度合い (p) を制御した。 p は $1 - (\text{二回目の充電容量}) / (\text{初期充電容量})$ と定義した。 p の値は、 $n_{\text{Fe}^{3+}^0}$ に比例して増大した。

右図(a)は、部分酸化した PBA を用いた賛辞電池の第一熱サイクルにおける電圧変化である。

10°Cから 50°Cの温度上昇に伴い、40mV の熱起電力 (V_{cell}) が生じた。40°Cでの放電容量 (Q_{cell}) は 1.6mAh/g であった。これらの値は、電極パラメータから計算された理想値に近かった。右図(b)は、第五サイクルまでの熱サイクル特性を示す。良好なサイクル特性が観測され、 V_{cell} や Q_{cell}

の減少は観測されなかった。このように、部分酸化した活物質を用いた三次電池は良好な性能を示した。我々は、三次電池の整合工程の単純化に成功した。



文献

- [1] T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Appl. Phys. Express, 2018, 1}, 01701
- [2] T. Shibata, H. Iwaizumi, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Sci. Reps., 2020, 10, 1813.
- [3] I. Nagai, Y. Shimaura, T. Shibata, and Y. Moritomo, Appl. Phys. Express, 2021, 14, 094004.
- [4] Y. Shimaura, T. Shibata, .Y. Moritomo, Jpn. J. Appl. Phys., 2022, 61,, 044004.