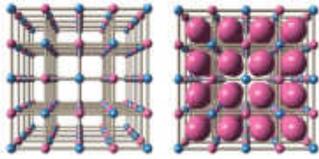


配位分子を用いた二次電池材料とエネルギーハーベストへの展開

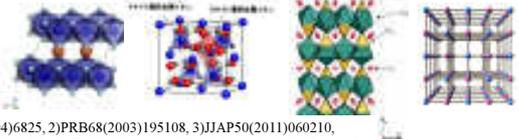


守友 浩
筑波大学数理物質系



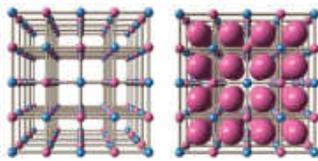
Cathode Materials for LIB

	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄	Li _x Mn[Fe(CN) ₆] _y
Capacity (mAh/g)	274(ideal) 160(effective)	148 130	170 ~170	191 120
Voltage vs Li	3.9V	4V	3.5V	3.5-3.9V
σ (S cm ⁻¹)@300K	metal	10 ⁻³⁽¹⁾	10 ^{-8 (2)}	10 ^{-5 (3)}
D (cm ² s ⁻¹)	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻¹³ (4)	10 ⁻¹⁰ ~10 ⁻¹¹ (5)	10 ⁻¹² ~10 ⁻¹⁵ (6)	10 ⁻⁹ ~10 ⁻¹⁰⁽⁷⁾
Li diffusion pass	2D	Li forms network	1D	3D
Structural prop.	Successive ST	ST	PS	No PT



1) JAP95(2004)6825, 2)PRB68(2003)195108, 3)JJAP50(2011)060210, 4) JPS159(2006)1422, 5) JPS93(2001)93, 6) EA54(2000)4631, 7) Our work

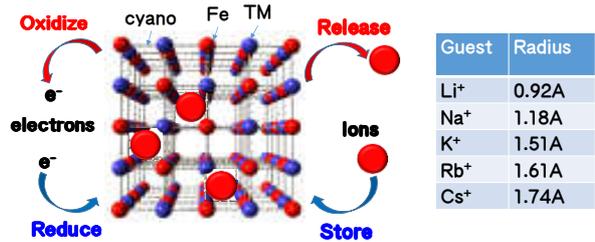
配位分子を用いた二次電池材料



- 配位高分子の性能は
- 電池材料の中でなにがおこっているのか
- 配位高分子の負極動作の起源

Prussian blue analogues

current flow ⇔ ion flow



Li⁺ (organic solvents) LIB
 Na⁺ (organic solvent) SIB
 Cs⁺ (water) decontamination, A. Oomura et al., APEX5(2012)057101
 Rb⁺ (water) storage within 2 sec., T. Shibata, et al. ChemComm50(2014)12941
 Ca²⁺ etc. (water) Y. Wang, NanoLett13(2013)5748

Ion Secondary Battery



Mobile electronics

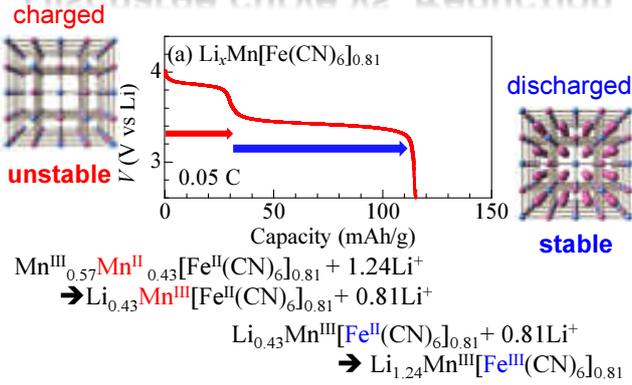
M vs. Capacity



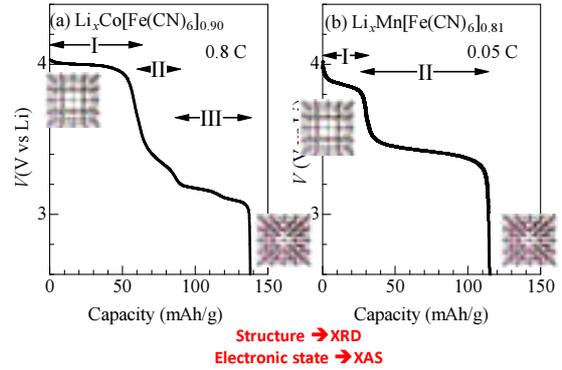
M	Mn	Co	Co	Ni	Cd
y	0.81	0.90	0.71	0.68	0.96
Capacity (mAh/g)	~120	~140	~70	~70	~60
Redox site	Mn,Fe	Fe,Co	Fe	Fe	Fe

T. Matsuda, et al., APEX 4, 047101 (2011),
 Y. Moritomo, et al., APEX 5, 041801 (2012),
 M. Takachi, et al., JJAP 52, 044301 (2013).

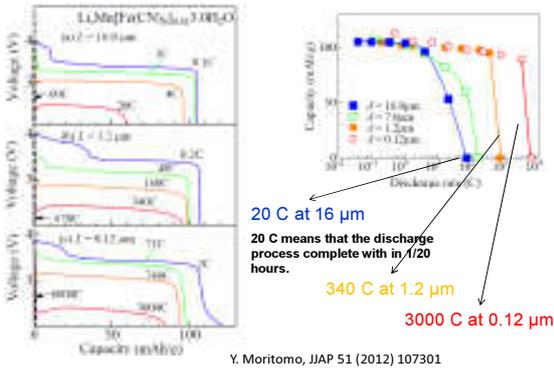
Discharge curve vs. Reduction



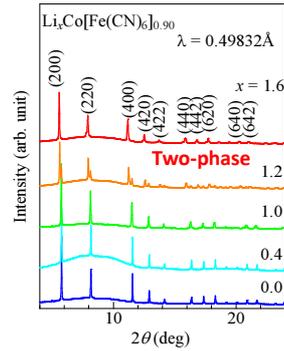
OCV discharge curve



Ultrafast discharge process



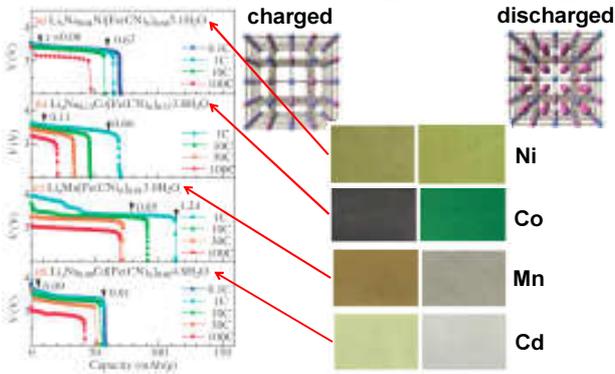
Ex situ XRD



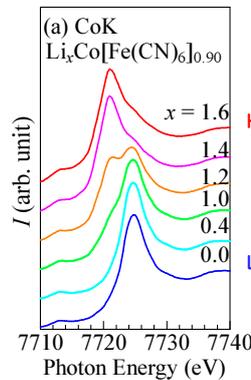
All the diffraction peaks can be indexed by face-centered cubic model.

Lattice constants were refined by Rietveld method.

Color change during discharge



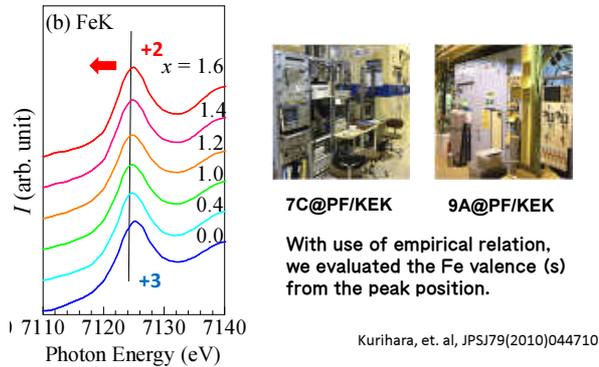
Ex situ XAS around Co K



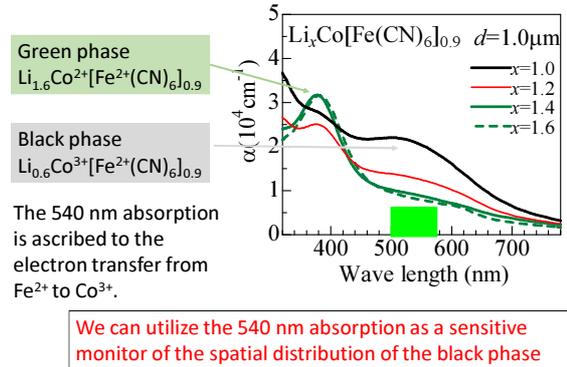
H. Nitani

We evaluate the Co valence (s) by spectral decomposition:
 $\Phi(x) = (s-2)\Phi(0.0) + (3-s)\Phi(1.6)$

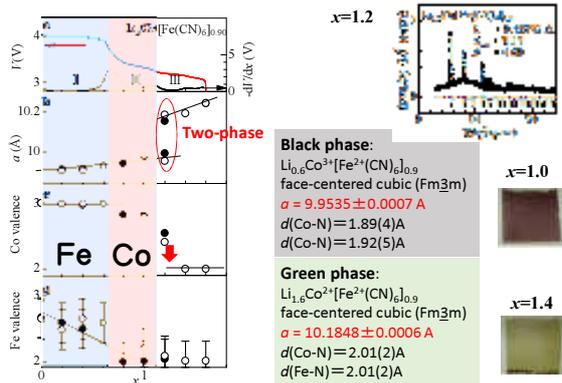
Ex situ XAS around Fe K



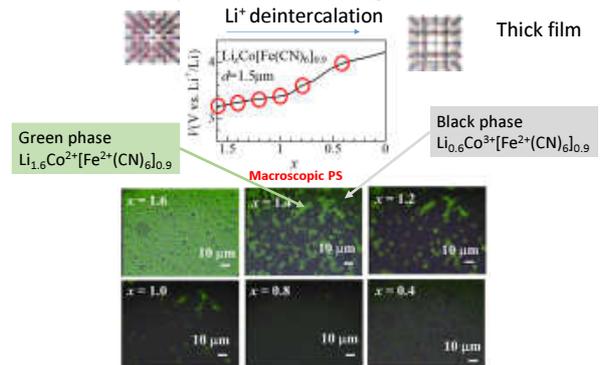
How to monitor PS of Co-PBA



Li⁺ intercalation vs redox

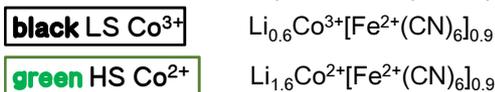


PS dynamics against x

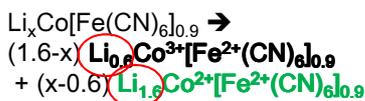


PS induced by Li⁺ intercalation

If we assume the chemical composition of respective phases as

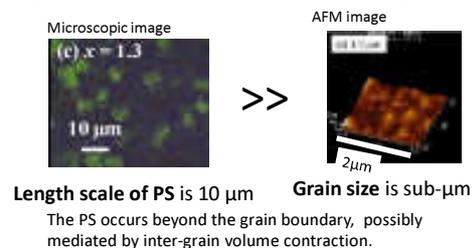


The PS reaction is expressed by the following reaction equation:

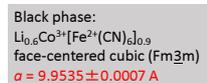
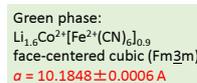


Li⁺ freely moves in the framework to keep the local charge neutrality. This allows macroscopic PS.

Length scales of PS and grain size

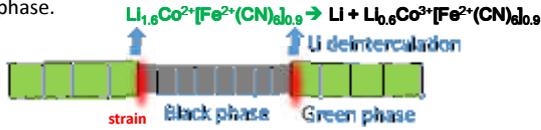


Rietveld analysis at x = 1.2



Li⁺ deintercalation dynamics

The macroscopic PS indicates that Li selectively removed at the phase boundary. The Li removal transforms the green phase to the black phase.



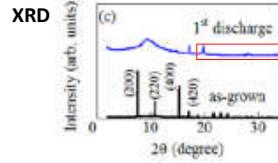
Why at the phase boundary.

Strain at the phase boundary advantageous for the Li⁺ deintercalation.

The Strain makes the Li deintercalation and subsequent phase transformation into the black phase easier, as compared with the new nucleation of a micro-domain in another part of the green phase

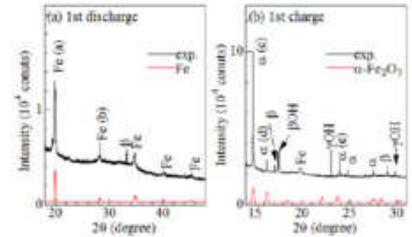
Original proposed by Delmas on LiFePO₄; Nature Mater. 7 (2008) 665

配位高分子の負極動作の起源



PBA骨格は壊れている

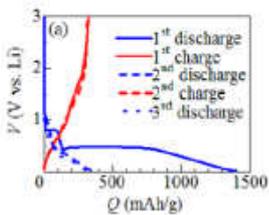
よく見ると...



配位高分子の負極動作の起源

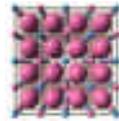
PBAの負極動作

- 0.5 V vs. Li/Li⁺
- >1000 mAh/g



問題点

- これ以上Li⁺は入らない

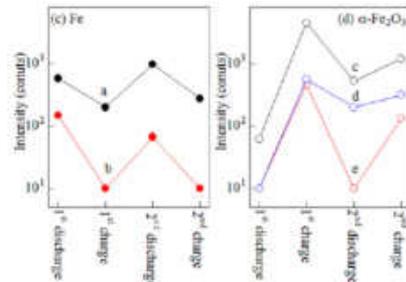
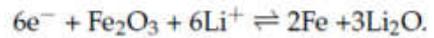


- Fe²⁺もMn²⁺も還元できない

一体何が起きているのか?

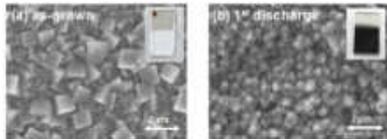
配位高分子の負極動作の起源

三価第二鉄のコンバージョン反応が起きているだけ



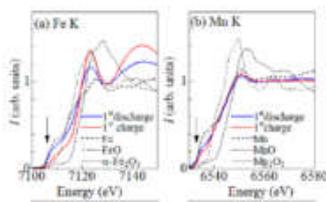
配位高分子の負極動作の起源

SEM



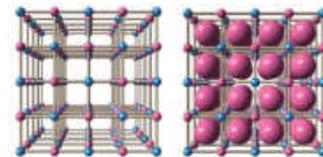
粒子が壊れている

XAS



金属化している

エネルギーハーベストへの展開

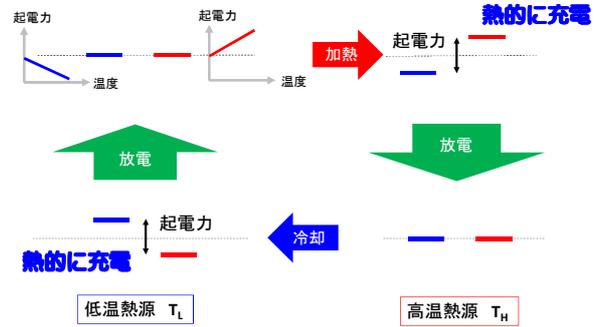


- 「三次電池」の提案
- 配位高分子の性能は

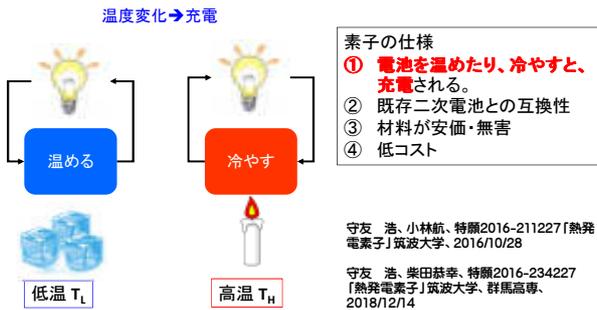
電池の進化



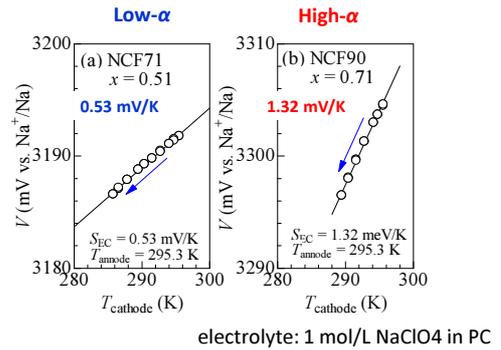
発電の原理



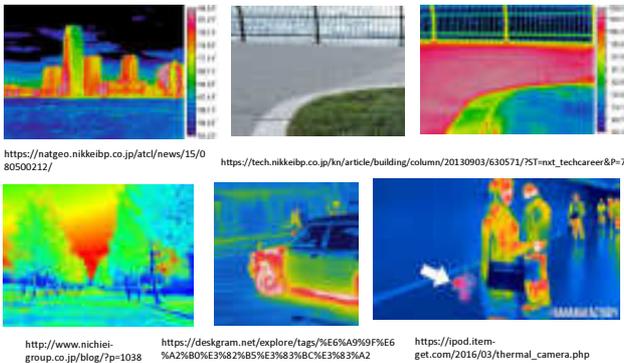
三次電池 Tertiary Battery



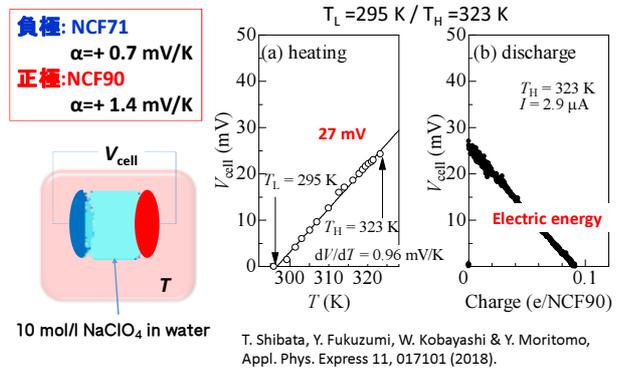
Thermal Coefficient α



どこにでもある熱

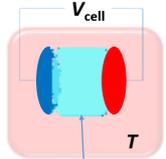


実施例1

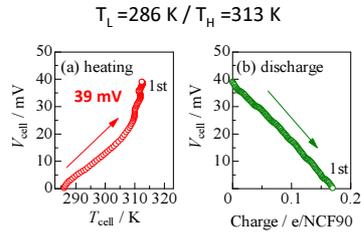


実施例2

負極: NMF83
 $\alpha = -0.3 \text{ mV/K}$
 正極: NCF90
 $\alpha = +1.4 \text{ mV/K}$



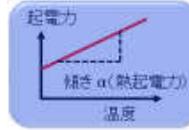
1 mol/l NaClO₄ in PC



Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa & Y. Morimoto, *Energy Technol.* 10.1002/ente.201700952

酸化還元電位の温度係数 α

大きな電力を得るには、傾き(α)を大きくすればよい。



守友 浩、小林航、
 特報2016-
 211227(熱起電
 素子)筑波大学、
 2016/10/28

α とは

還元状態
 の系のエントロピー

酸化状態
 の系のエントロピー

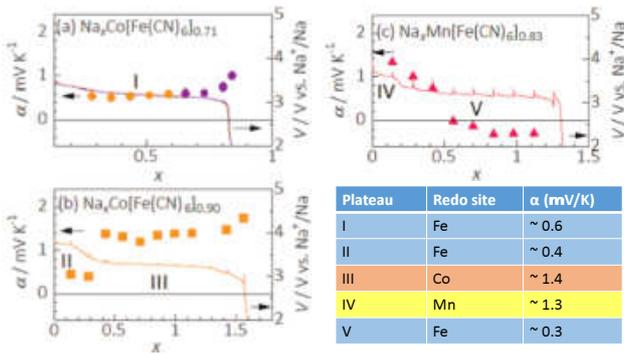
つまり、酸化状態と還元状態が異なっているほどよい！！

2019/1/24

Focus Systems打ち合わせ@筑波大学

34

PBAの α



Y. Fukuzumi, et al. *Energy Technol.* 6. 1-7, 2018

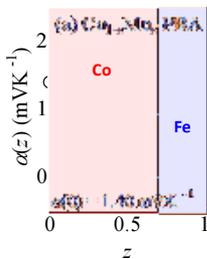
3d電子の配置エントロピー

$$\Delta S_{3d} = S_{3d}^{2+} - S_{3d}^{3+} \quad S_{3d} = k_B \ln W$$

Table 3: 3d-electron configuration entropy (S_{3d})

ion	electron configuration	S_{3d}	$\frac{1}{T} \Delta S_{3d}$
Co ²⁺	$t_{2g}^5 e_g^3$	$k_B \ln(4 \times 3)$	—
Co ³⁺	t_{2g}^6	$k_B \ln(1 \times 1)$	0.21 mVK ⁻¹
Mn ²⁺	$t_{2g}^5 e_g^2$	$k_B \ln(6 \times 1)$	—
Mn ³⁺	$t_{2g}^4 e_g^2$	$k_B \ln(5 \times 2)$	—
Fe ²⁺	$t_{2g}^6 e_g^2$	$k_B \ln(1 \times 1)$	-0.04 mVK ⁻¹
Fe ³⁺	$t_{2g}^5 e_g^2$	$k_B \ln(2 \times 3)$	-0.15 mVK ⁻¹

Co_{1-z}Mn_z – Redox siteと α との相関



H. Iwazumi, et al. *Dalton Trans.* in press

Dalton
 Transactions

PAPER

Check for updates

View Article Online

DOI: 10.1039/C8DT00000A

The effect of 3d-electron configuration entropy on the temperature coefficient of redox potential in Co_{1-z}Mn_z Prussian blue analogues†

Heidi Inagaki,* Yusuke Egawa,† Yuga Fukuzumi† and Takahito Matsuda†

Inside cover



まとめ

1. PBAは二次電池材料として有望である。特に、高速応答、色変化による電圧モニター、といった特徴を兼ね備える。
2. 顕微その場分光により、Co-PBA充電中のマクロな相分離を観測した。
3. PBAの低電圧挙動は、酸化第二鉄のコンバージョン反応である。
4. エネルギーハーベスト技術の一つとして「三次電池」を提案した。
5. PBAの α は、3d電子の配置エントロピーで理解できる。

謝辞: SPring-8, PF

高地正光、福住勇也、岩泉凜樹、藤原祐介
小林航、丹羽秀治(筑波大)
柴田恭幸(群馬高専)