

Mn12 分子クラスター二次電池の作製とその性質

(名大院理¹・名大物質国際セ²・日本化成³・NEC⁴)○吉川浩史¹・高田早矢加¹・風間千恵子¹・阿波賀邦夫²・和田潤³・佐藤正春⁴

【序】 携帯電話やポータブル電子機器の市場拡大に伴い、高容量かつ急速充電可能な二次電池の開発が求められている。現在広く使用されている二次電池としてリチウムイオン二次電池があるが、その正極には金属酸化物が用いられており、充放電にはLiの浸入・排出過程を伴うことから充放電時間が長いという欠点があった。近年、このような欠点を補うため、正極にニトロキサイドラジカルを用いた有機ラジカル電池が開発されてきた。この電池はニトロキサイドラジカル分子の酸化還元反応を利用しているため、従来の金属酸化物を利用したものよりも高速な充放電ができる。しかしながら、ラジカル1分子につき一電子の酸化還元しか起きないため、容量が少ないという課題があった。我々は、両方の欠点を克服する、高容量かつ急速充電可能な電池の開発を目的として、図1に示すように電池の正極活物資に配位子を介して遷移金属が結合した金属錯体クラスター分子を用いた『分子クラスター二次電池』^[1]の開発を試みた。金属錯体クラスター分子は多数の金属イオンを含むため、多段階の酸化還元反応に由来する電子プールとしての利用が可能であり、高容量が実現できると考えられる。また、分子に基づいた酸化還元反応であるため、迅速な充電も可能である。本研究では、単分子磁石として磁氣的性質がよく知られており、可逆な多電子の酸化還元を示す安定なMn12クラスター関連化合物を正極物質として、新たな2次電池を設計・製作し、その充放電特性について検討した。

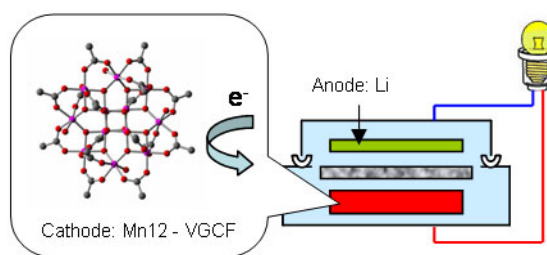


図1、Mn12-Li 分子クラスター電池

金属錯体クラスター分子は多数の金属イオンを含むため、多段階の酸化還元反応に由来する電子プールとしての利用が可能であり、高容量が実現できると考えられる。また、分子に基づいた酸化還元反応であるため、迅速な充電も可能である。本研究では、単分子磁石として磁氣的性質がよく知られており、可逆な多電子の酸化還元を示す安定なMn12クラスター関連化合物を正極物質として、新たな2次電池を設計・製作し、その充放電特性について検討した。

【試料作成】 図1左に示した酢酸を配位子とするMn12Acクラスター($\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$) 10mg、ファイバー状のカーボン材料 80mg とバインダーを混合することにより正極を作製した。このような半導体であるカーボン材料は正極活物質の伝導パスとして必要である。図2に示す正極材料のSEM写真より、Mn12Acクラスターのマイクロ粒子がカーボンファイバーで接合されているのが分かる。図1右に示すように、負極にはリチウム金属を用いて、正極と負極をセパレーターで分けた電解液を含むコインセル型電池を作製し、電池特性を測定した。

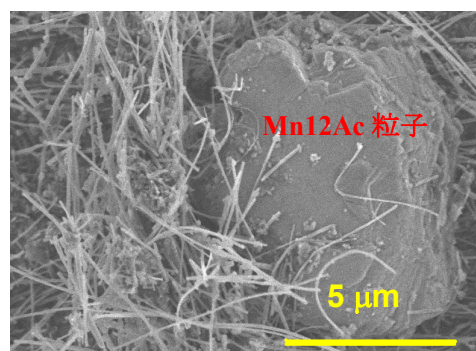


図2、正極材料のSEM写真

【結果】 上記で作製したMn12Acクラスター電池の電流密度 0.01 mA cm^{-2} における充放電曲線を図3に示す。2.0–4.0 Vの範囲で充放電試験を行なったが、1回目の充電試験において初期電位が3.8 Vという非常に高い値を示し、4.0 Vまでの充電過程にお

いてほとんど充電容量を示さなかった。このことは Mn12Ac を含む正極材料がその作製過程でもともと充電状態になっていたことを示す。なお、1 回目の放電過程においては 3.4 V 付近と 2.5 V 付近に電位が一定で放電されるプラトー領域が観測され、最終的には約 200 Ah kg^{-1} の放電容量が観測された。この値は、従来の Li イオン電池よりも大きい値である。しかしながら、2 回目の充電では 3.7 V 付近にプラトーを持ちながら約 150 Ah kg^{-1} の充電容量が観測され、放電容量は約 90 Ah kg^{-1} 程度となった。この値は 1 回目の放電容量よりも小さいが、一般的な有機ラジカル電池の放電容量とほぼ同程度であった。3 回目以降の充放電特性は 2 回目のものとほぼ同じであった。

図 4 にこの電池の放電容量のサイクル特性を示す。このグラフより、1 回目は約 200 Ah kg^{-1} 程度の放電容量が観測されるが、2 回目以降は約 $90\text{--}75 \text{ Ah kg}^{-1}$ 程度の放電容量で大体一定になることが分かった。現在のところ、13 回程度の可逆な繰り返し充放電特性を見出している。同様のコインセル型電池を 3 度作製して充放電測定を行なったところ、良い再現性が確認された。

Mn12Ac クラスター分子 1 個につき一電子のみが電池反応に関わっていると考えた場合の理論容量値は 14 Ah kg^{-1} であり、2 回目以降の電池容量(約 $90\text{--}75 \text{ Ah kg}^{-1}$)は Mn12Ac クラスター分子 1 個につき数電子の酸化還元が起きていることを示唆していると思われる。一方で、最初の大きな容量(約 200 Ah kg^{-1})については現在詳細を検討中であり、電子が Mn12Ac マイクロ粒子の表面に蓄積されたためではないかと考えている。

なお、より大きな電流密度 1 mA cm^{-2} で急速な充放電試験を行った時には、電池容量は最初の放電から少なく(約 50 Ah kg^{-1})、充放電のサイクルとともに大幅に減少した。これは Mn12Ac クラスターが分解したためと考えられ、電池試験前後の正極材料の磁気測定からもそのことは示唆された。

【まとめ】本研究では分子クラスターが二次電池の正極活物質として利用できることを初めて示した。Mn12Ac-Li 分子クラスター電池の 1 回目の放電容量は約 200 Ah kg^{-1} と従来の Li イオン電池より大きいものの、2 回目以降の放電容量は有機ラジカル電池と同程度であった。今後、大電流での充放電も可能でかつ高容量を有する分子クラスター電池の開発を行なう予定である。

[1] H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, and J. Wada, *Chem. Commun.* **2007**, 3169 - 3170.

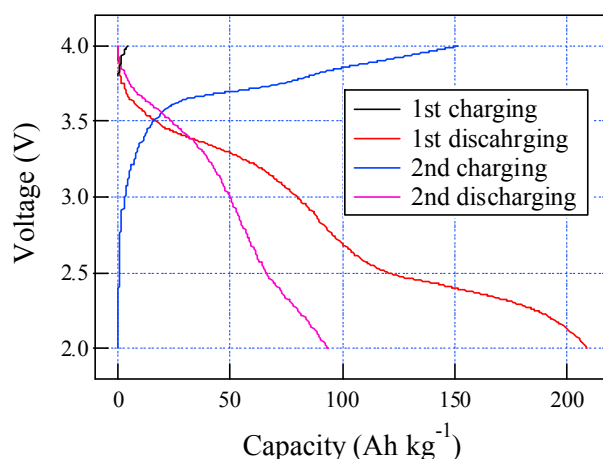


図 3、Mn12Ac 分子クラスター電池の充放電曲線

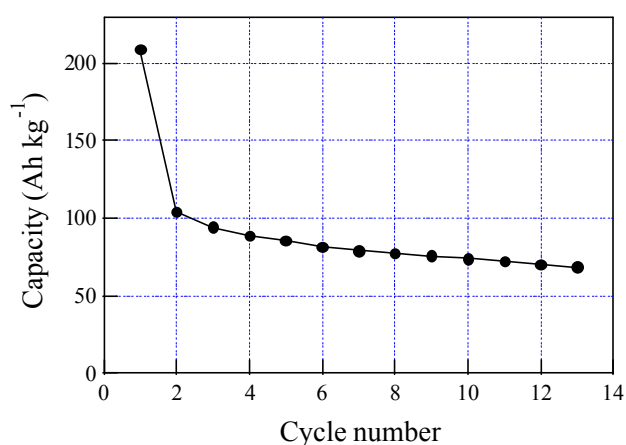


図 4、Mn12Ac 分子クラスター電池のサイクル特性