

Mn12 クラスタ電池の電池特性と反応機構

(名大院理¹・名大物質国際セ²・分子研³・日本化成⁴・村田製作所⁵)○ 吉川浩史¹・濱中俊¹・高田早矢加¹・近藤良彦¹・阿波賀邦夫²・横山利彦³・和田潤⁴・芥川奈緒⁵・佐藤正春⁵

【序】 近年、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。高容量かつ急速充電可能な電池開発を目指して、ごく最近我々は、図1に示すように1分子で多段階・多電子の酸化還元をする Mn12Ac クラスタ (Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄) を正極材料に用いた Mn12Ac-Li 分子クラスタ電池の開発を試みた。その結果、従来電池活物質にならないと思われていた金属錯体クラスタ分子が電池の正極活物質になることを明らかにした。^[1] また、1回目の放電サイクルにおいて、容量が約 200 Ah/kg と既存のリチウムイオン電池よりも大きな値が観測された。しかしながら、Mn12 クラスタの種類による電池特性の変化や電池反応機構の詳細については分かっていない。そこで、本研究では様々なカルボキシレート配位子を有する Mn12 クラスタ電池の電池特性を検討した。また、電池反応機構の解明を目指し、Mn12Ac クラスタ電池に関して、電池反応前後での正極材料の XAFS 測定を行なって Mn イオンの状態を調べ、正極材料中の Mn12 クラスタの変化に関する知見を得ることを試みた。

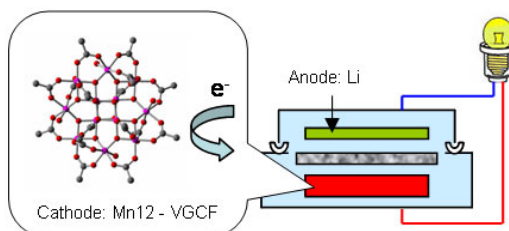


図1、Mn12-Li 分子クラスタ電池

【様々なMn12クラスタ電池】 文献に従って、図2に示すようなカルボキシレートを配位子とする 5 種類の Mn12 クラスタを、酢酸を配位子とする Mn12Ac(Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄) から配位子置換反応により合成した。得られた 5 種の Mn12 クラスタは IR などにより確認した。これらを正極活物質としたリチウム電池を作製するため、各 Mn12 クラスタ 10mg とファイバー状のカーボン材料(VGCF) 80mg およびバインダーを混合することにより電池の正極材料を作製した。続いて、図1に示すように、負極に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(充放電挙動とサイクル特性)を測定した。

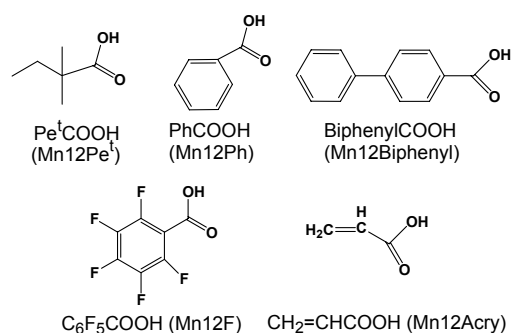
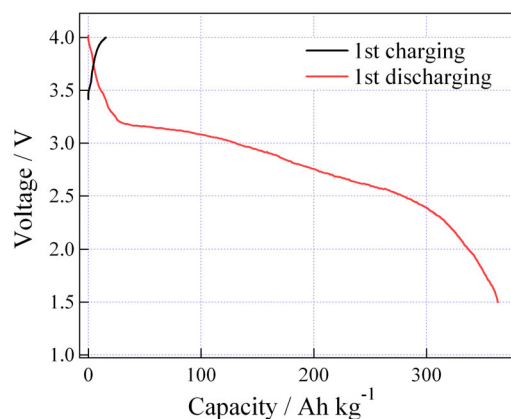


図2、本研究で用いた Mn12 クラスタ

表1は各 Mn12 クラスタの1サイクル目の放電容量を示す。これより、Mn12Pe^I においてもっとも大きな容量 約 360 Ah/kg が観測された。Mn12F においても Mn12Ac よりも大きな容量が観測されており、電子吸引力やバルキ

表1、Mn12 電池の放電容量

Mn12 clusters	Capacity (Ah/kg)
Mn12Pe ^I	363.2
Mn12F	238.1
Mn12Ac	219.6
Mn12Acry	219.5
Mn12Ph	202.0
Mn12Biphenyl	169.8

図3、Mn12Pe^Iの充放電曲線

きると考えられた。図3に $\text{Mn}_{12}\text{Pe}^{\text{I}}$ の1サイクル目の充放電曲線を示す。今回検討をおこなったものの Mn_{12} クラスタにおいても1回目の充電はほとんど観測されず、これは Mn_{12}Ac における挙動とほぼ類似していた。一方で、放電曲線においてはここに示すように、 Mn_{12}Ac のような明瞭な2段階のステップが観測されないものもあった。電池の動作電位範囲は、 Mn_{12}Ac のものと異なっており、これはサイクリックボルタモグラムにおける酸化還元電位の違いとも一致している。このように、 Mn_{12} クラスタの配位子を置換することで酸化還元電位や安定性が変化することから、電池の動作電位や容量を調整できることが明らかとなった。

【XAFSによる Mn_{12}Ac 電池の反応機構解明の試み】 物質構造科学研究所放射光研究施設 BL12Cにおいて、XAFS 実験をおこなった。 Mn-K 吸収端 XAFS 測定はすべて透過法、30K でおこなった。

標準試料(Mn_{12}Ac および酸化マンガン)は BN で希釈してペレット状にしたものを用い、電池試料は、電池特性を測定後、コインセルを放射光施設で開封し、ペレット状の正極材料をそのまま利用した。 I_0, I 検出とも 100% N_2 ガスを用いた。吸収端ジャンプ $\Delta\mu$ が 0.5~1.5 程度となるように試料厚みを調整し、80%程度のデチューンを行って高次光を除去した。なお、正極材料としては、炭素と混合後、コインセル電池にしただけの before charge 状態、1回目の充電後(after charge)、1回目の放電後(after discharge)の計4種類のサンプルについて測定した。

図4(a)は酸化物等の標準試料(挿入図)と Mn_{12}Ac 電池正極材料の Mn-K 吸収端 XANES である。標準試料である酸化マンガン中の Mn の酸化数増加に伴い、吸収端が顕著に高エネルギー側にシフトした。図4(b)に示すように、標準試料中の Mn の平均酸化数と吸収端エネルギーにはよい比例関係が見られており、各正極材料の Mn 吸収端エネルギーから正極中の Mn の平均価数を見積もることができた。その結果、炭素材料と混合して正極材料を作製した段階で(mixed with C)、 Mn_{12}Ac そのものの 3.5 から 3.2 へと少し還元されることがわかった。これに電解質を通して Li と触れさせると(電池にしただけの before charge 状態)2.9 になり、after charge では 3.2、after discharge では 3.0 と見積もることができた。このことは、炭素と混合および電池にするだけで Mn_{12}Ac の還元反応が起き、その後は充放電による可逆な酸化還元をしていることを示唆している。

図5は Mn_{12}Ac 及び電池正極試料の各状態(充放電前後)における EXAFS のフーリエ変換である。 Mn_{12}Ac で観測される 1.5Å 付近のピークは Mn-O に、2.5 及び 3.0 Å 付近のピークは Mn-Mn 結合距離に由来する。 Mn_{12}Ac を炭素材料と混合して正極材料を作製した段階で(mixed with C)、 Mn-Mn ピークの変化より Mn-Mn 骨格構造が大きく変化しており、化学変化が生じていることが示唆された。ただし、 Mn-Mn ピークは、電池にしただけの before charge 状態から充電する(after charge)ことにより、やや長距離側にずれ、再び放電させると(after discharge)、before charge の状態に戻るといふ挙動を示した。

以上のことから、炭素材料と混合して正極材料にすることで Mn_{12}Ac が化学変化したにもかかわらず、電池の充放電反応においては Mn の価数変化を伴う何らかの可逆な変化をしていることが示唆された。しかしながら、試料調整の問題や Mn_{12}Ac が分解しやすいため、一回目のサイクルにおける大きな放電容量やサイクル特性などの充放電過程に関する明確な結論を出すことはできなかった。

[1] Rechargeable Molecular Cluster Batteries, H. Yoshikawa et al., *Chem. Commun.* 2007, 3169-3170

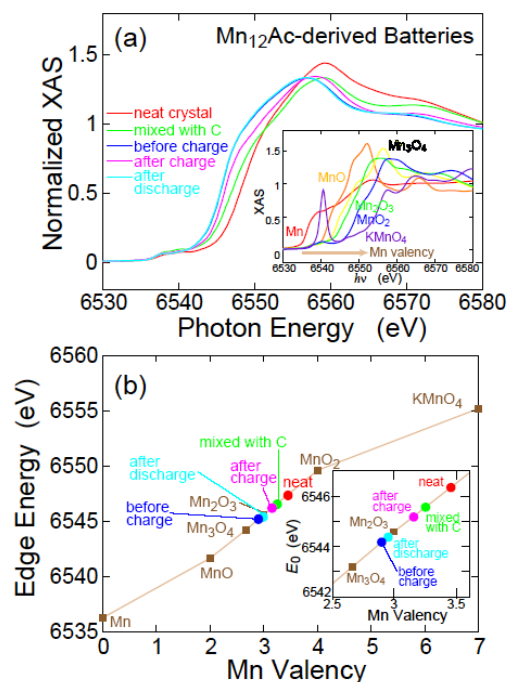


図4、(a) Mn-K 吸収端 XANES (b) 吸収端位置と酸化数との関係

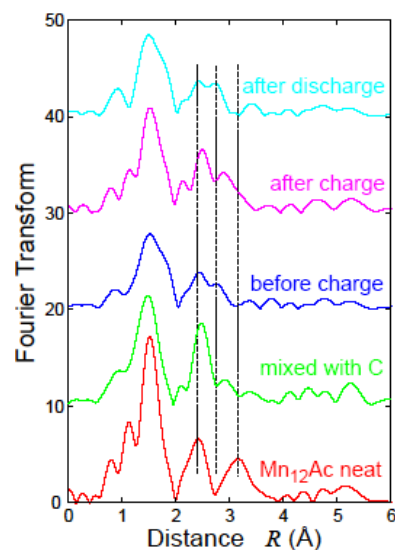


図5、 Mn_{12}Ac および正極材料の EXAFS のフーリエ変換