

分子クラスター電池の正極材料に関する XAFS 研究

(名大院理¹・村田製作所²・分子研³・名大物国セ⁴)○吉川浩史¹・濱中俊¹・王恒¹・佐藤正春²・横山利彦³・阿波賀邦夫⁴

【緒言】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 クラスター($\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$)を正極材料に用いた Mn12Ac-Li 分子クラスター電池の開発を試みた。その結果、このような金属錯体クラスター分子が電池の正極活物質になることを明らかにした。^[1] この電池は、1 回目の放電容量が約 200 Ah/kg と既存のリチウムイオン電池よりも大きな値を示すものの、そのサイクル特性は不安定であった。さらなる高性能な分子クラスター電池を作製する上で電池反応機構の詳細を解明することは必要不可欠である。本研究では、Mn12 クラスター電池の充放電前後での正極材料の XAFS 測定を行なって正極材料中の Mn12 クラスターの構造、電子状態変化に関する知見を得、電池反応機構の解明を目指した。

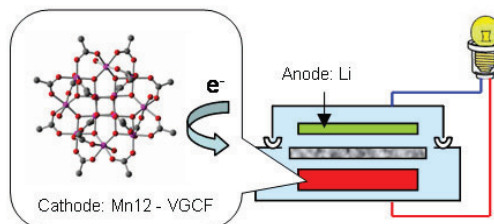
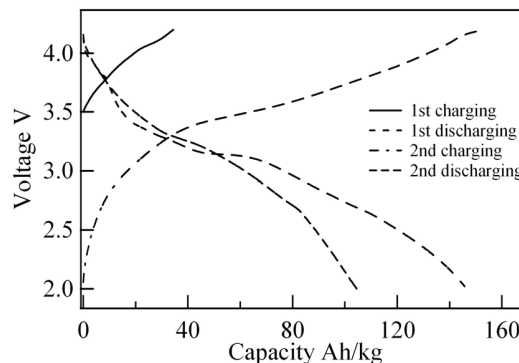


図 1、Mn12-Li 分子クラスター電池

【実験】 XAFS 測定用電池材料として、Mn12Ac よりもバルキーなカルボキシレート配位子を有する Mn12Pe^t[$\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$]を正極活物質としたコインセル型リチウム電池を作製し、電流 0.1 mA、電圧範囲 2.0-4.2 V で充放電試験を行なった。

Mn-K 吸収端 XAFS 測定は物質構造科学研究所放射光研究施設 BL9A において透過法、30 K でおこなった。標準試料(Mn12Pe^tと酸化マンガン)は BN で希釈してペレット状にしたものを用い、正極試料は、電池特性測定後のコインセルを開封し、そのまま利用した。なお、正極材料としては、1 回目の充電後(1C)、1 回目の放電後(1D)、2 回目の充電後(2C)、2 回目の放電後(2D)の計 4 種類を測定した。

【結果と考察】 図 2 に Mn12Pe^t 電池の充放電曲線を示す。1 回目の充電において初期電位が 3.5 V という非常に高い値を示し、4.2 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。一方で、1 回目の放電過程においては 3.2 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 150 Ah/kg の放電容量が観測された。この値は、Mn12Ac の場合よりも小さいも

図 2、Mn12Pe^t電池の充放電曲線

の有機ラジカル電池より十分大きい値である。しかしながら、2回目以降その放電容量は減少し、最終的には約 60 Ah/kg 程度で一定となった。このような充放電挙動は Mn12Ac 電池の場合とほぼ同様である。

この Mn12Pe^t 電池の

正極材料について XAFS 測定をおこなった。図 3(a)は Mn12Pe^t および電池試験後の正極材料(1C, 1D, 2C, 2D)の Mn-K 吸収端 XANES スペクトルである。Mn12Pe^t および充電後の正極材料は高エネルギー側にその吸収端位置を持つ。Mn の平均酸化数と吸収端エネルギーの比例関係から正極中の Mn の平均価数を見積もることができる。図 3(b)に示すように、Mn12Pe^t と 1C 間に顕著な価数の変化は見られず、1回目の充電容量があまりみられなかったことと一致する。このことは Mn12Pe^t 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。続いて、1C から 1D への放電過程で Mn 1 原子当たり 0.34 電子程度の還元が、1D から 2C、2C から 2D でそれぞれ同一電子の酸化還元が観測された。このことは1回目の放電過程以降、Mn12 クラスタ1 分子あたり約 4 電子の可逆な還元/酸化が起きていることを示唆する。約 4 電子の可逆な還元/酸化に基づいた理論容量値は約 40 Ah kg⁻¹ であり、8 回目以降一定となった電池容量値(約 60 Ah/kg)に匹敵するものの、最初の大きな容量(約 150 Ah/kg)を説明することはできない。これは、1回目の放電において、電子が Mn12 クリスタル表面に蓄積されるといった電気二重層などが関わっている可能性が考えられる。

図 4に Mn12Pe^t 及び電池正極材料の EXAFS のフーリエ変換を示す。Mn₁₂Pe^t で観測される 1.4 Å のピークが 2 種の酸素配位[Mn-O(s), Mn-O(l)], 2.3 Å のピークが Mn-Mn(s)、3.1 Å のピークが Mn-Mn(l)に帰属される。Mn-Mn 配位は充電後に必ずしも再生しないが、Mn-O はほぼ再生し、放電後は Mn-O(l)のみ(1.8 Å 付近)が観測された。このことは、放電過程で Mn12 クラスタが構造変化することを意味している。また、その構造変化は充放電においてある程度可逆である。

【まとめ】 Mn12Pe^t 電池の充放電過程は、構造変化を伴う Mn12 の可逆な酸化還元によるものと分かった。

一方、1回目の大きな放電容量は、Mn イオンの酸化還元だけでは説明できない。現在、より詳細な情報を得るため、in situ XAFS 測定や他の分子クラスター電池の XAFS 測定をおこなっており、当日報告する予定である。

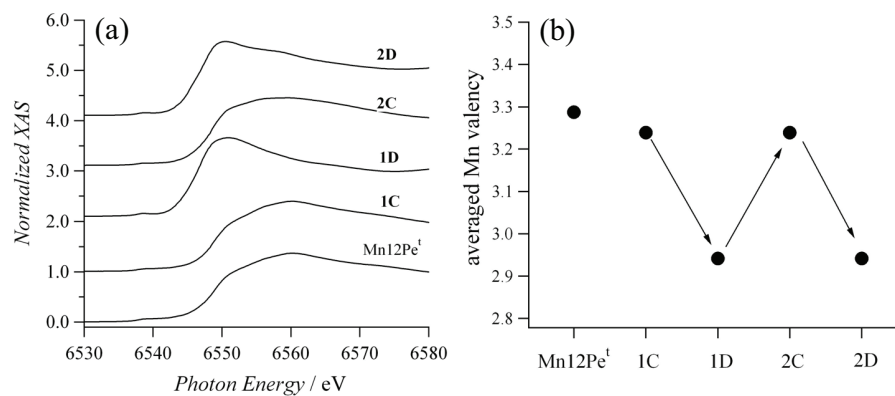


図 3、Mn12Pe^t 電池正極材料の XANES(a)と価数変化(b)

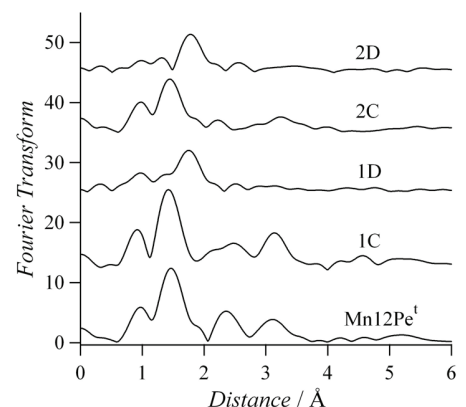


図 4、Mn12Pe^t 電池材料の EXAFS