

分子クラスター電池に関する in situ XAFS 研究

(名大院理¹・分子研²・名大物国セ³)○吉川浩史¹・王恒¹・濱中俊¹・横山利彦²・阿波賀邦夫³

【緒言】近年、地球規模での環境問題などから新しいエネルギー材料の開発が求められている。例えば、電気自動車用の高エネルギー・高密度型二次電池は実用化されつつあるが、容量および充電時間についてはさらなる高性能な電池の開発が望まれる。ごく最近我々は、高容量かつ急速充電可能な電池の開発を目的に、1分子

で多段階・多電子の酸化還元をする Mn12 クラスター($\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, R = CH_3 , C_6H_5 etc.)を正極材料とした分子クラスター電池を報告してきた(図1)。[1] この Mn12 クラスター電池は従来のリチウムイオン電池(約 180 Ah/kg)よりも高い容量(約 200 Ah/kg)を示すことから、今後の展開が非常に期待される。そこで、分子クラスター電池の発展を目指し、これまでに電池正極材料の ex situ 状態における X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを測定し、充放電機構に関する知見を得ることを試みてきた。しかしながら、ex situ 状態では空気による正極材料の酸化などが考えられ、充放電中の Mn12 の変化に関する正確な情報を得ることができなかった。[2] 本研究では、Mn12 クラスター電池の充放電中の正極材料の in situ Mn K-edge XAFS 測定をおこなうことによって、充放電中の Mn イオンの価数変化や Mn12 の構造変化を詳細に検討したので報告する。

【実験】 in situ XAFS 測定をおこなうため、中央に直径 2mm のカプトンフィルムからなる X 線透過窓を持ったステンレス製の特殊な電池セル(直径: 150 mm)を自作した。この自作セルを用いて、正極材料が 10wt% Mn12 クラスター(図1左)と炭素材料の混合物、負極が Li 金属からなる電池を作成した。物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 BL-12C において、この電池を 2.0–4.0V の範囲で充放電をしながら透過法で Mn K-edge in situ Quick XAFS 測定をおこなった。

【結果と考察】まず、XAFS 測定中の Mn12 電池の充放電曲線を図2に示す。1 サイクル目の充電過程においてはほとんど容量を示さなかった。一方で、その放電過程では約 210 Ah/kg の放電容量が観測され、2 サイクル目においてもほぼ同じ値を示した。この値は、従来のリチウムイオン電池や有機ラジカル電池より大きい値であり、これま

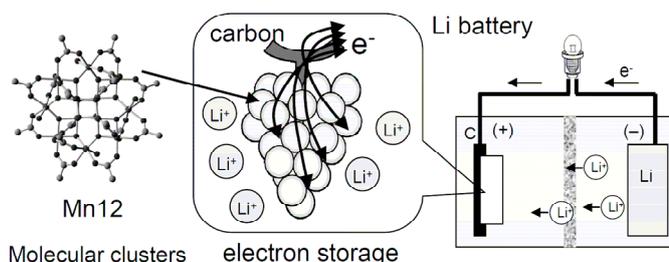


図1、分子クラスター電池の概念図

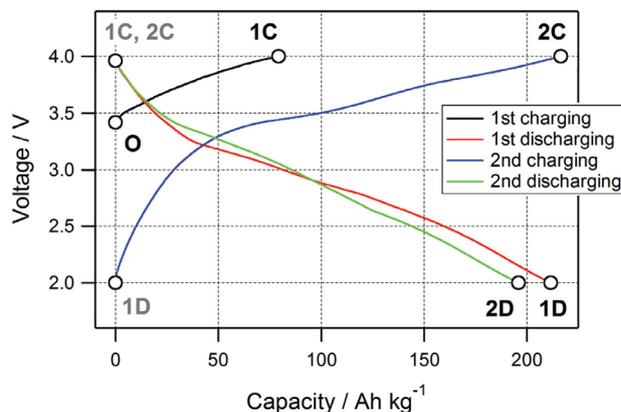


図2、Mn12 電池の充放電曲線

で報告してきた Mn12 電池の値とほぼ同じであった。しかしながら、2 サイクル目においてもその放電容量はあまり減少しておらず、in situ XAFS 用の電池セルを用いることでその電池特性を改善することができた。この 2 サイクル目の放電後まで in situ XAFS 測定をおこなった。

図 3 に 2 サイクル目の放電に伴う in situ Mn K-edge XANES スペクトルを示す。放電とともに等吸収点を伴いながら、吸収端が低エネルギー側にシフトする。このようなスペクトル変化は充放電過程で可逆であった。Mn の酸化数と吸収端エネルギーには比例関係があることから、充放電過程における正極中の Mn の平均価数を見積もった。その結果、図 4 に示すように、放電過程での Mn イオンの価数変化は、4.0–2.8V の間に起こり、Mn12 一分子あたり約 8-10 電子の還元が起きていることが分かった。この値より計算される容量は約 100Ah/kg であり、実際の電池容量の約半分を説明できる。2.8–2.0V における残りの 100 Ah/kg は、電気 2 重層などの別の原因によるものと考えられた。

また、EXAFS スペクトルより充放電過程において Mn–O および Mn–Mn 距離に由来するピークの可逆な変化が見られ、充放電過程で Mn12 クラスターの基本骨格は保たれていることが明らかとなった。なお、EXAFS スペクトルの解析より求められた配位数から、放電過程において Mn12 クラスター中に含まれる 8 個の Mn^{3+} が Mn^{2+} へと還元されていることが分かった。このように、Mn12 クラスター電池では、放電状態において $[\text{Mn}_{12}]^{8-}$ という超還元状態が生成していることを初めて示した。このような超還元状態の化学種は通常の溶液中の電気化学では得ることができないものであり、その新奇な物性が期待される。なお、その他のクラスター（ポリオキソメタレートなど）に関しても同様の実験をおこなっており、分子クラスター電池ではクラスター分子の多電子の酸化還元（超還元状態の生成）が高い容量の 1 つの理由であることが分かった。このことは分子クラスターが有望な次世代電池の活物質であることを示す。

[1] H. Yoshikawa et al. *Chem. Commun.*, **2007**, 3169

[2] H. Yoshikawa et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9057

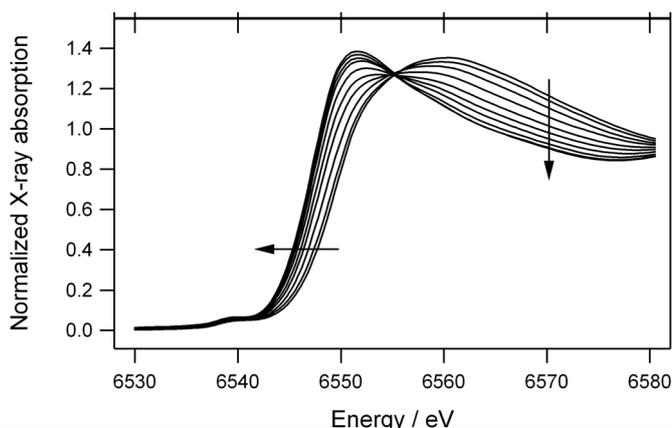


図 3、2 サイクル目放電中の in situ XANES スペクトル

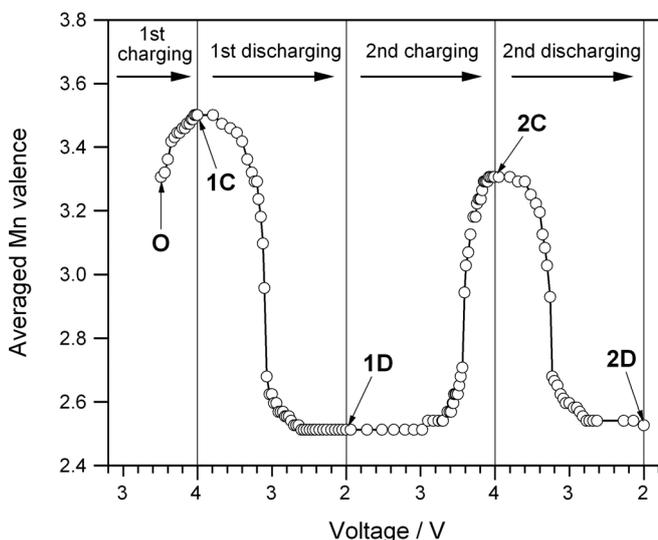


図 4、XANES スペクトルより見積もられた充放電中の平均 Mn 価数変化