

分子クラスター電池におけるキャパシタ効果の解明

(名大院理¹・ミュンスター大²・名大物国セ³・CREST⁴)○吉川浩史¹・王恒¹・河崎直也¹・Hellmut Eckert²・阿波賀邦夫^{3,4}

【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.) を正極活物質とした分子クラスター電池 (Molecular Cluster Battery, MCB) を作製し(図 1)、従来のリチウムイオン電池 (約 150 Ah/kg) よりも高い容量 (約 200 Ah/kg) を示すことを報告した(図 2)。^[1] この高容量の要因を明らかにするため、正極材料の *in situ* Mn K-edge XAFS 測定を行ったところ、充放電過程の 4.0 - 2.8 V の電圧範囲において、 $[\text{Mn}12]^0 \rightleftharpoons [\text{Mn}12]^8$ という約 8 電子の酸化還元反応が起きており、これによって実容量の約半分である 100 Ah/kg を説明できることが分かった。^{[2], [3]} しかしながら、残りの 100 Ah/kg については電気二重層(EDL)キャパシタの寄与が考えられるものの、詳細については不明であった。そこで本研究では、Mn12-MCB のサイクリックボルタンメトリー (CV) 及び正極の ⁷Li 固体 MAS NMR を測定することによって、このキャパシタ効果の可能性について検討した。

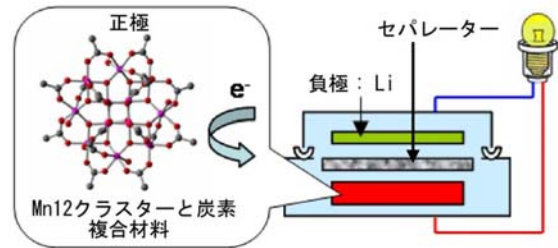


図 1、分子クラスター電池

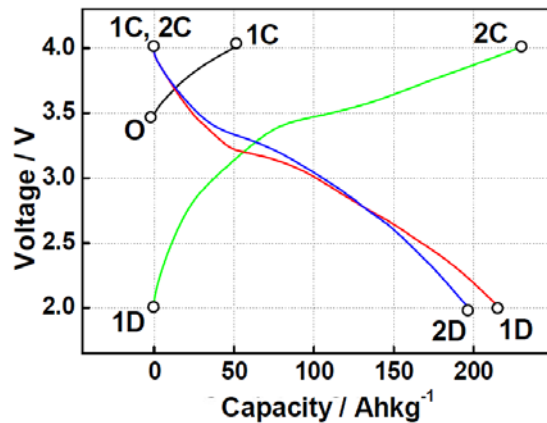


図 2、Mn12-MCB の充放電曲線 (O: 測定前、1C: 1 回目充電後、1D: 1 回目放電後、2C: 2 回目充電後、2D: 2 回目放電後、黒、赤 : 1 回目充放電曲線、緑、青 : 2 回目充放電曲線)

【実験】 正極材料に Mn12 クラスターとカーボンブラックからなる混合物を、負極に Li 金属を用い、1 M LiPF_6 の電解質溶液を含むコインセル電池を作成した。ポテンショスタットを用いて、掃引速度 1 mV/s でコインセル電池の CV 測定を行った。次に、⁷Li 固体 MAS NMR 測定のため、電流値 0.1 mA、電圧範囲 2.0 - 4.0 V の条件でコインセル電池の充放電をおこない(図 2)、途中の様々な電位で測定を止めた後、正極を取り出してサンプルとした。なお、測定は Bruker 500 MHz 固体 NMR 装置を用いて行った。

【結果と考察】 図 3(a)は、電圧範囲 1.8 - 4.0 V で測定したコインセル電池の CV である。3.0 V 以上では電流値の顕著な上昇が観測されることから、活物質の酸化還元由来する電気化学反応の存在が示唆される。このことは、2.8 - 4.0 V で Mn12 が 8 電子の酸化還元を示すという *in situ* XAFS の結果と一致している。一方で、3.0 V 以下では電流値はほぼ一定であった。1.8 - 3.0 V の電圧範

囲で CV を測定したところ、図 3(b)のように、EDL キャパシタンスに特徴的な長方形に近い波形が確認できた。このボルタモグラムより計算されるキャパシタンスの値は、金属イオンの酸化還元で説明できない残り半分の電池容量 100 Ah/kg とほぼ一致した。

次に、EDL の形成機構について検討するため、様々な電位で充放電測定を止めた電池の正極に対して ^7Li 固体 MAS NMR を測定した。充放電測定前、1 回目充電後(4 V)、1 回目放電過程の 3.3、2.8、2.0 V、2 回目充電過程の 2.5、3.1、4.0 V、2 回目放電過程の 3.3、2.8、2.0 V で充放電測定を止めた電池の正極計 11 個を NMR 測定に用いた。得られた各 NMR スペクトルのピークを解析し、正極反応に関与している ^7Li ピークの半値幅をプロットしたところ、図 4 のように、半値幅は放電過程で大きく、充電過程で小さくなった。これは、放電過程で Li^+ の動きが遅くなることを意味しており、 Li^+ が Mn12 に近接して $[\text{Mn}12]^{8-}$ との静電的相互作用により動きが制限されたためであると考えられる。一方で、充電状態では Li^+ は Mn12 から離れた位置に存在し、その動きに制限はない。

In situ XAFS 及び上記の結果を考慮すると、図 5 のような EDL 形成機構が提案される。まず、放電過程において $[\text{Mn}12]^0$ が $[\text{Mn}12]^{8-}$ に還元される(図 5(a))。それに伴い、 Li^+ が $[\text{Mn}12]^{8-}$ 付近にトラップされ(図 5(b))、最終的にカーボンブラック電極上に蓄積される負電荷との間で EDL を形成すると考えられる(図 5(c))。このように、Mn12-MCB では、Mn イオンの酸化還元と EDL キャパシタ効果の 2 つの寄与が高容量の原因であると結論された。EDL キャパシタとの共存はあまり見られない現象であり、MCB が高エネルギー型電池として有望であることを示す。

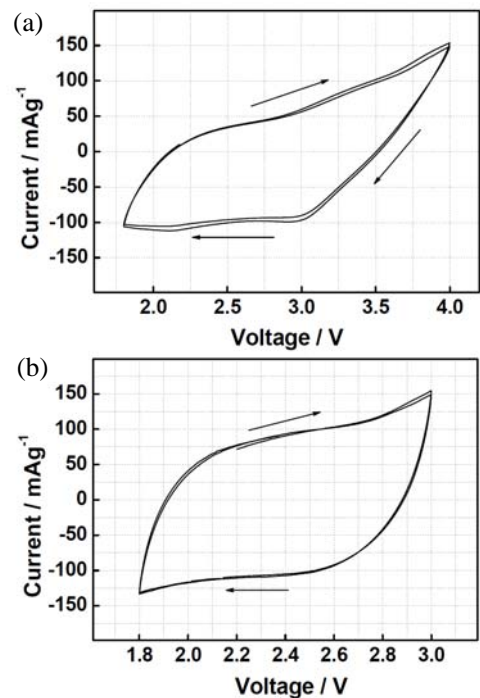


図 3、Mn12-MCB の電圧範囲(a) 1.8–4.0 V、(b) 1.8–3.0 V での CV (電圧は vs. Li)

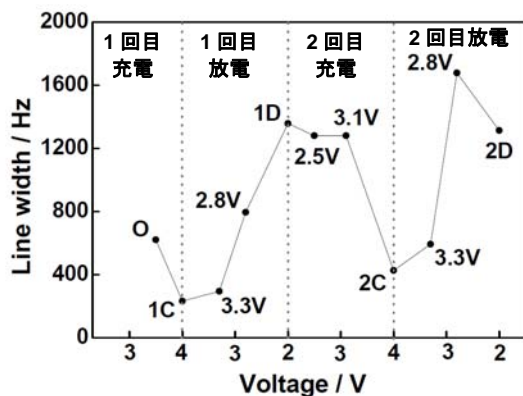


図 4、充放電過程における Mn12-MCB 正極の ^7Li MAS NMR スペクトルの半値幅変化

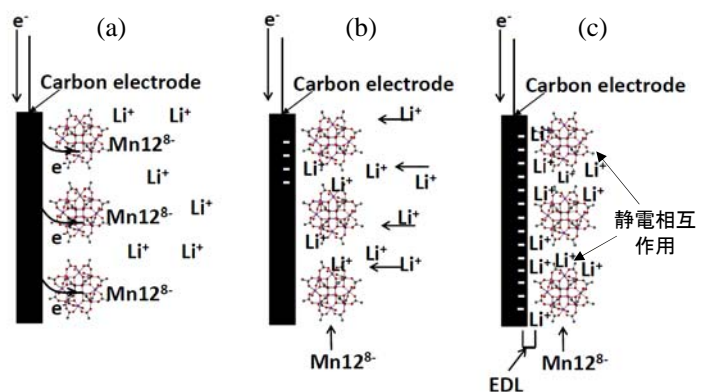


図 5、Mn12-MCB の正極における EDL 形成機構

[1]Yoshikawa, H.; Kazama, C.; Awaga, K.; Satoh M.; Wada, J. *Chem. Commun.* **2007**, 43, 3169-3170.

[2]Yoshikawa, H.; Hamanaka, S.; Miyoshi, Y.; Kondo, Y.; Shigematsu, S.; Akutagawa, N.; Sato, M.; Yokoyama, T.; Awaga, K. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9057-9059

[3]Wang, H.; Hamanaka, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Chem. Asian. J.* **2011**, 6, 1074-1079.