

## 固体電気化学を基盤とした分子クラスターの機能開拓

(名大院理) ○吉川浩史

Functional properties of molecular clusters based on solid-state electrochemistry  
(Nagoya Univ.) ○Hirofumi Yoshikawa

【序】近年、環境問題やエネルギー問題などから、高性能なエネルギーデバイスの開発が必要不可欠となっている。とりわけ固体電気化学反応は、電子(ホール)およびイオンが主役を演じるデバイスの根幹を成す動作原理であり、蓄電池をはじめとする電池全般(太陽電池、燃料電池など)はもちろんのこと、有機ELやFETデバイス、さらにはガスセンサーなどにも応用されている。一方で、本研究で用いる分子クラスター(複数の金属イオンと有機配位子からなる多核金属錯体分子)は、従来、その触媒としての利用や、極低温で1分子が磁石のように振る舞う単分子磁石的挙動がよく知られてきた物質群である。ここ数年、我々は、このような分子クラスターが分子内の複数の金属イオンに由来した多電子の可逆な酸化還元反応を溶液内で示すことに着目し、分子クラスターの固体電気化学反応を基盤とした新しい機能の開拓に取り組んできた。本講演では、その代表的な機能である、分子クラスターを正極活物質とする二次電池(分子クラスター電池)の開発(図1)について述べるとともに、その場観測法を利用した分子クラスターの蓄電機能の解明およびナノ複合化を利用した高性能化の事例を紹介する。また、これらの知見をもとに、ごく最近展開している固体電気化学が拓く新奇磁気特性についても触れる。

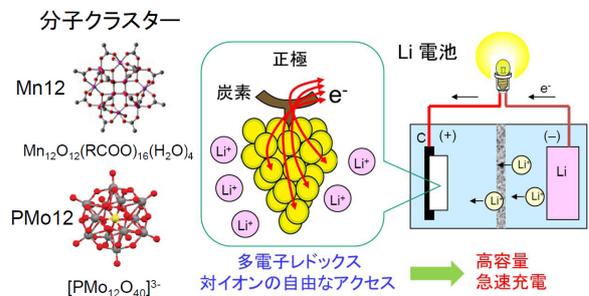


図1、分子クラスター電池の模式図

【分子クラスター電池の開発】図1に示すように、分子クラスター電池では、分子クラスターの多電子の酸化還元反応に由来した高い蓄電容量だけでなく、分子の速い酸化還元や対イオンの正極活物質への自由なアクセスに基づいた高速充電も期待される。我々は、Mn12 クラスター( $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ , 図1左)やポリオキシメタレート( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , PMo12, 図1左)などの様々な分子クラスターを正極活物質としたリチウム電池を作製し、定電流充放電試験を行ってきた<sup>[1],[2]</sup>。その結果、図2のように、PMo12電池の場合、1サイクル目の放電容量は、従来のリチウムイオン電池(約148 Ah/kg)よりも高い約260 Ah/kgを示し、10サイクル目においても約200 Ah/kgと1サイクル目の8割程度の容量を保持していた。このように、分子クラスターが二次電池の正極活物質として機能すること(分子クラスターの蓄電機能)を明らかにした。

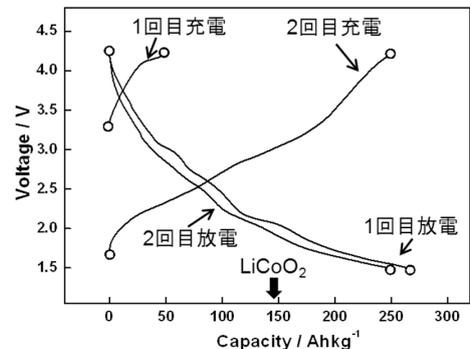


図2、PMo12電池の充放電曲線

【その場観測法を利用した蓄電機能の解明】このような分子クラスター電池の高容量の要因を検討するため、電池充放電中の正極材料について *in operando* X線吸収微細構造(XAFS)分析を行うシステムを独自に立ち上げ、これを用いて電池反応(固体電気化学反応)における分子クラスターの挙動解明を試みた。図3は、PMo12電池の *in operando* Mo K-edge X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルの結果であり、これより放電に伴い吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトすることが分かった。この吸収端エネルギーよりMo価数を算出したところ、放電過程においてPMo12

分子が 24 電子の還元を経ることを明らかにした<sup>[2]</sup>。Mn12 電池の場合にも同様の分析を行ったところ、放電過程で Mn12 クラスターの約 8 電子還元が起きており<sup>[3]</sup>、放電過程における分子クラスターの超還元が大きな電池容量の主因であることを初めて示した。通常、溶液中では分子クラスターは数電子程度の酸化還元しか示さないことを考えると、この電子スポンジ機能は分子クラスターの固体電気化学（電池反応）における特異な挙動と言え、分子クラスターが高容量を有する次世代電池の電極材料として有望であることを分子科学的に証明した。なお、Mn12 クラスター電池の場合には、この超還元だけではなく、電気二重層キャパシタンス(EDLC)が共存することでより大きな容量が得られることを固体 <sup>7</sup>Li NMR 測定などを用いて明らかにしている<sup>[4]</sup>。このように、その場計測システムの開発を軸に、分子クラスターの固体電気化学反応における新しい現象および概念を提示した。

**【ナノカーボンとの複合化による蓄電機能の高性能化】**ここまで述べてきた電池の正極は、単なる分子クラスターと導電性付与剤である炭素材料の混合物であったが（図 4(a)）、より高い蓄電機能の獲得を目的に、分子クラスターと単層カーボンナノチューブ（SWNT）やグラフェンなどのナノカーボンからなるナノ複合体の作製を試みた。このようなナノ複合体では、活物質である分子クラスターからのスムーズな電子移動やリチウムイオンの素早い拡散とともに、ナノカーボンの EDLC 効果が期待され、さらなる高容量と急速充電が期待される。図 4(b)は、湿式法により作製した SWNT-PMo12 複合体の TEM 像であり、PMo12 の分子サイズに近い直径 1.4nm の黒い粒子が SWNT 上に見られることから、分子レベルで PMo12 と SWNT が複合化したナノ複合体を得ることができたといえる。この複合体を正極とした電池の充放電特性を測定したところ、ナノ複合化により容量および充電速度が大きく改善されることが分かった<sup>[5],[6]</sup>。なお、複合比率を変えることやナノカーボンをグラフェンにすることで、さらに良い電池特性を得ることができており、ナノ複合化が分子クラスター電池の高性能化に有効であることを初めて見出した

**【固体電気化学を用いた新奇磁気特性の開拓】**上述したように、固体電気化学を利用することで、通常の化学合成では得ることのできない酸化還元状態を持つ化学種を得ることが可能であり、それらの新奇物性が期待される。そこで我々は、固体電気化学反応を行いながら、磁気測定を可能にするその場観測システムを開発し、固体電気化学反応により、磁性体の一種であるプルシアンブルー類似体 Cr<sub>2.24</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]の強磁性転移温度を 150~230 K の幅広い領域で連続的に変化させることに成功した<sup>[7]</sup>。この変化はその場観測により初めて明らかになったものであり、現在、金属酸化物磁性体などを用いることで、電氣的刺激による室温での磁気スイッチングの実現を目指している。

**【まとめ】**本研究では、固体電気化学を分子クラスターに適用することで、高性能な二次電池の開発が可能であることを示すと同時に、様々な物理化学計測手法を用いて、固体電気化学反応特有の現象を見出した。さらに、固体電気化学により分子クラスターの磁性をコントロールするなど、固体電気化学と物性化学をつなぐ新しい研究領域の開拓を行った。

**【参考文献】**[1]H. Yoshikawa et al *Chem. Commun.* **2007**, 43, 3169. [2]H. Yoshikawa et al *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4918. [3]H. Yoshikawa et al *Chem.-Asian. J.* **2011**, 6, 1074. [4]H. Yoshikawa et al *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201300097. [5]H. Yoshikawa et al *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3471. [6]H. Yoshikawa et al *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9863. [7]H. Yoshikawa et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6238-6241

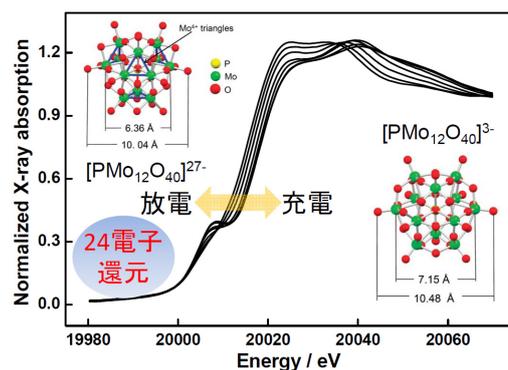


図 3、PMo12 電池の XANES スペクトル

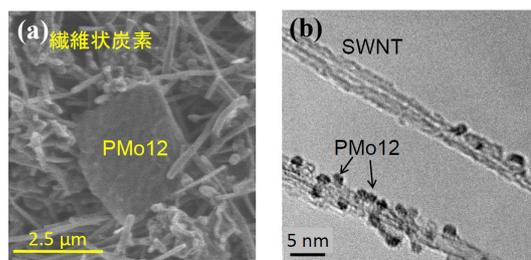


図 4、(a)通常の正極の SEM、  
(b)SWNT-PMo12 ナノ複合体の TEM