

R1114

電池反応における Mn12 クラスターの電子状態変化に関する XAFS 研究

XAFS studies on electronic state changes of Mn12 clusters during charging/discharging processes

吉川 浩史^a, 王 恒^a, 阿波賀 邦夫^a, 石井 秀司^b, 太田 俊明^b
Hirofumi Yoshikawa^a, Heng Wang^a, Kunio Awaga^a, Hideshi Ishii^b, Toshiaki Ohta^b^a名古屋大学大学院理学研究科, ^b立命館大学 SR センター
^aGraduate School of Science, Nagoya University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Mn12 クラスターを正極活物質とする『分子クラスター電池(MCB)』は、従来のリチウムイオン電池よりも大きな電池容量を示すことが知られている。この Mn12-MCB の電池反応機構を詳細に調べるため、充放電前後の正極材料に関して、O の K 吸収端および Mn の L 吸収端 XANES 測定を行い、その電子状態などの解析を行った。その結果、Mn12 クラスター中、充電状態では Mn³⁺, Mn⁴⁺ の混合原子価状態の寄与が大きく、放電状態では主に Mn²⁺ が存在することが分かった。このように電池反応は Mn の価数変化で説明される。

Molecular cluster batteries (MCBs), in which Mn12 clusters are used as cathode active materials, have exhibited a larger capacity, compared with a usual lithium ion battery. To investigate the battery reaction mechanism of the Mn12-MCBs in details, O K-edge and Mn L-edge XANES measurements were performed on the cathode materials after charging and discharging. As a result, it was revealed that mixed valence states of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ are dominant in charging, while they are changed to Mn²⁺ ions in discharging process. The battery reaction can be explained by the valence changes of Mn ions in Mn12.

Keywords: Mn12 cluster, O K-XANES, Mn L-XANES, battery reaction

背景と研究目的: 近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能や電池特性を有する物質の開拓は重要な研究課題の1つである。我々はこれまでに、高性能な二次電池を実現するため、Mn12 クラスターのような多核金属錯体分子(分子クラスター)を正極活物質とする新しい二次電池『分子クラスター電池』を報告し、それらが従来のリチウムイオン電池よりも高い容量を示すことを見出してきた[1]。この高容量の原因を明らかにするため、Mn12 クラスター電池に関して、電池充放電中の *in situ* Mn K-edge XANES 分析を行ったところ、放電過程において約 8 電子の還元が観測され、これが大きな要因であることを明らかにした[2]。しかしながら、Mn の価数や Mn 周りの配位に関して詳細なことは分かっておらず、これらに関する知見を得ることが出来れば、より高性能な電池特性を得るための分子クラスター的设计指針を得ることができると考えられる。そこで、本研究では、Mn12

クラスター電池の充放電前後の正極材料に関して、O の K 吸収端および Mn の L 吸収端 XANES 測定を行い、その電子状態などの解析を行った。

実験: Mn12 クラスター電池の充放電前後の正極材料は次のように作製した。まず、Mn12 クラスター、カーボンブラック、PVDF バインダーを重量比率 1:7:2 で混合して、厚み 0.2mm の正極を作成し、リチウム金属を負極、ポリプロピレンフィルムをセパレーターとするコインセル電池をグローブボックス内で作成した。なお、電解液に、1M の LiPF₆ エチレンカルボネート/ジエチレンカルボネート (1/1) を用いた。

このコインセル電池を電圧範囲 1.5-4.2V、電流値 0.1mA で充放電測定を行った。ここでは、1 回目充電後(1C)、放電後(1D)、2 回目充電後(2C)、放電後(2D) に電池測定を止め、グローブボックス内でコインセル電池を分解して正極を取り出し、これをそのまま XAFS 測定用サンプルとした。また、比較のため、充放電前の正極(O)についても用いた。これら正

極材料をグローブボックス内で試料ホルダーに取り付け、トランスファーベッセルに封入して、立命館大学SRセンター BL-2に持ち込み、Mn12クラスターのMn周りの情報を得ることができるOのK吸収端およびMnのL吸収端XANES測定をそれぞれの試料に対しておこなった。900 l/mmの不等間隔回折格子を用い、測定モードは蛍光X線収量(FY)および試料電流による全電子収量(TEY)と部分電子収量(PEY)にて行われた。

結果、および、考察： Fig. 1、2 にOのK吸収端およびMnのL吸収端XANES測定のFYの結果を示す。

Fig.1 より、正極材料サンプルの 532.0eV 付近の pre-edge のメインピークは、 MnCO_3 や Li_2CO_3 の CO_3 由来の 533.0eV 付近のピークと比べると約 1eV 低エネルギー側に観測され、 CH_3COOLi のピークとほぼ同じ位置であった。 MnCO_3 および Li_2CO_3 のピークのエネルギー位置が Mn の有無にかかわらず同一であることから、 RCOOMn のピークも CH_3COOLi とほぼ同じエネルギー位置に出るものと考えられる。よって、メインピークは COOMn に由来すると結論付けることができる。また、充電状態(1C)において、低エネルギー側 528.9eV に Mn^{4+} と結合した O に相当するサブピークが観測され、これは放電過程(1D)で消失し、再び充電過程(2C)で強度は弱いものの観測された。このように、Mn12 クラスタは充放電過程において、 RCOO-Mn の状態を保ちながら、Mn の価数を変化させていることが O の K 吸収端 XANES より明らかとなった。

一方で、Fig.2 より、Mn の化学状態は 1C から 1D で大きく変化し、2C では 1C と 1D の中間のようなスペクトルとなるのが分かった。1C では Mn^{4+} と Mn^{3+} の混合原子価状態、2C では Mn^{2+} が主体で、そこに初期状態よりも少ない量ではあるが Mn^{4+} 、 Mn^{3+} の寄与が観測された。一方で、1D、2D は Mn^{2+} で、 MnCO_3 の状態に近い。このことは、放電状態では Mn12 クラスタ中ほぼ全ての Mn^{3+} 、 Mn^{4+} が Mn^{2+} に変化したことを意味し、これは in situ Mn K 吸収端 XANES の結果と矛盾していない[2]。しかしながら、2C では、 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} への戻りが悪く、その原因については現在検討中である。

今後、上記測定を in situ 条件下で行うことができれば、より詳細な変化を追跡することができるのではないかと考えられる。

文 献

- [1] H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh and J. Wada, *Chem. Commun.* (2007) 3169
 [2] H. Wang, S. Hamanaka, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga, *Chem. Asian. J.*,6, (2011)1074

論文・学会等発表 (予定)

- [1]H. Yoshikawa, H. Wang, K. Awaga, H. Ishii, and T. Ohta, The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS15) (ポスター発表)

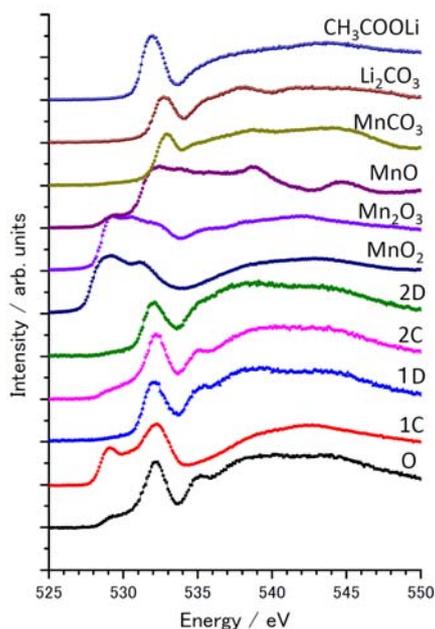


Fig. 1. Observed O K-edge XANES spectra

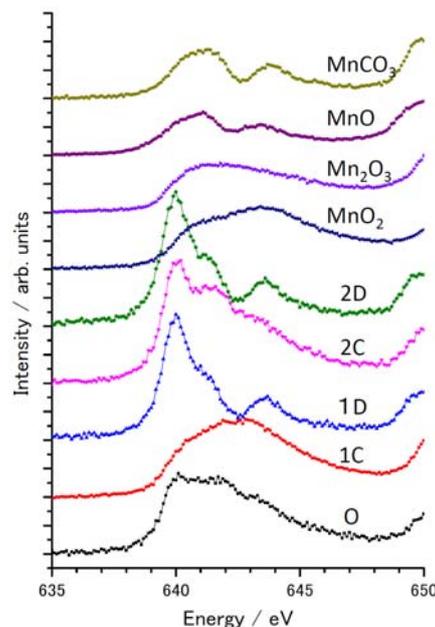


Fig. 2. Observed Mn L-edge XANES Spectra