

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750141

研究課題名(和文)

金属錯体クラスター分子を活物質とする新しい電池材料

研究課題名(英文)

Novel rechargeable batteries using metal complex clusters as active materials

研究代表者：

吉川 浩史 (YOSHIKAWA HIROFUMI)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：60397453

研究成果の概要(和文)：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。本研究では、次世代の2次電池を開発する目的で、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2次電池『分子クラスター電池』を作成するとともに、その電池反応機構をX線吸収スペクトル(XAFS)によって解明することを試みた。その結果、分子クラスターの多電子の酸化還元が従来のリチウムイオン電池よりも大きな電池容量につながっていることを明らかにした。また、分子クラスターとカーボンナノチューブのナノ複合化によって、分子クラスター電池の電池特性を大幅に改善できることを示した。

研究成果の概要(英文)：To achieve high-performance rechargeable batteries, we have proposed molecular cluster batteries (MCBs), in which the cathode active materials are polynuclear metal complexes (molecular clusters) such as Mn<sub>12</sub> and polyoxometalate clusters with multi-electron redox reactions. MCBs exhibited a larger capacity and a more rapid charging than usual Li ion batteries. *In-situ* X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis on MCBs revealed that super-reduction of molecular clusters caused a large capacity. We also demonstrated that nano-hybridization of molecular clusters and single walled carbon nanotubes modified the battery performance of MCBs such as high capacities and rapid charging.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：無機物性化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：2次電池、多核金属錯体、X線吸収スペクトル、固体電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

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2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分子で多電子の酸化還元をするMn<sub>12</sub>クラスター(Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(RCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>)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)。この分子クラスター電池は従来のリチウムイオン電池(約148 Ah/kg)よりも高い容量(約200 Ah/kg)を示すことから、次世代電池としての応用が期待される。しかしながら、充放電中のMn<sub>12</sub>クラスターの分解に伴って、充電速度が非常に遅い(約20時間)、サイクル特性が非常に悪い(2回目以降の放電容量が1回目の放電容量の約半分)という問題点があり、さらなる改善が求

められていた。

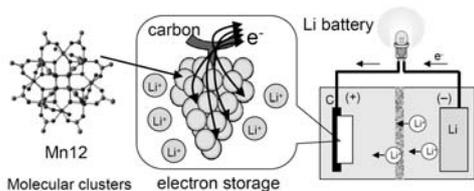


図1、分子クラスター電池の概念図

## 2. 研究の目的

本研究では、この分子クラスター電池の性能向上を目指して、Mn12 クラスターよりも安定な多核金属錯体クラスター分子であるポリオキシメタレート(POM)クラスター  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  (図2) を正極活物質とした POM クラスター電池を作製し、その充放電特性を調べた。また、POM クラスター電池の *in situ* XAFS 測定を行うことによって POM の価数や構造変化を調べ、POM の電池反応機構を解明することを目的とした。

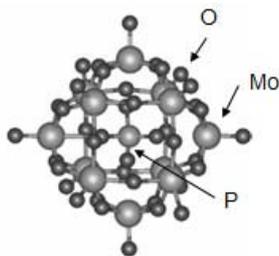


図2、POM の分子構造

## 3. 研究の方法

正極活物質である  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  のテトラブチルアンモニウム塩(以後、POM と省略)を導電性付与材である炭素材料と混合し、正極材料を作製した。これを正極とし、負極を金属リチウムとしたコインセル電池を作製し、電圧範囲 4.2 - 1.5 V、電流 1 mA で定電流充放電試験を行った。また、その電池反応機構を明らかにするため、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-NW10A において、XAFS 測定用の特殊なセルを用いた電池を作製し、電圧範囲 4.0-1.5 V、電流 1mA で定電流充放電試験をしながら Quick XAFS 法により *in situ* Mo K-edge XAFS 測定を 2 サイクル目の放電後まで行った。

## 4. 研究成果

図3にコインセルを用いた POM クラスター電池の充放電曲線を示す。1 サイクル目の容量は約 260 Ah/kg と Mn12 クラスター電池(約 200 Ah/kg)よりも大きな値を示し、10 サイクル目においてもその値は 200 Ah/kg を保持するなど、サイクル特性も改善された。また、充電(放電)時間は約 2 時間であり、Mn12 クラスター電池よりも十倍程度速い急速充

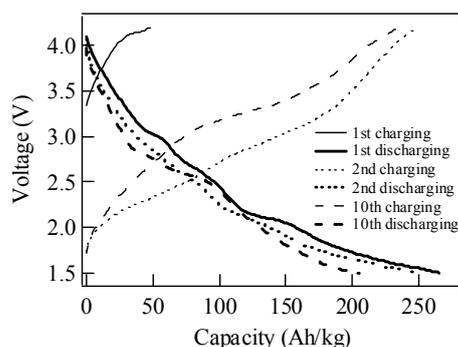


図3、POM 電池の充放電曲線

放電が可能となった。このことは、安定な分子クラスターを用いることで容易に分子クラスター電池の性能を改善できることを示している。

この POM 電池の電池反応機構を解明するために、電池充放電中の *in situ* XAFS 測定をおこなった。*in situ* XAFS 測定中の充放電曲線は、コインセル電池の充放電挙動とほぼ同じであった。*in situ* Mo K-edge XANES スペクトルより(図4)、充電では吸収端が高エネルギー側へ、放電では低エネルギー側へ可逆にシフトすることが分かった。Mo 標準サンプルの XAFS 測定より、吸収端エネルギーから価数に関する情報を得ることが可能であり、2 サイクル目の放電後までの吸収端エネルギーから平均価数を見積もり、プロットをおこなった(図5)。これより、1 サイクル目の放電過程では POM 分子中の 12 個すべての Mo イオンが 6 価から 4 価へ変化(24 電子還元)したことが分かった。この価数変化より計算される理論容量値 約 270 Ah/kg は実際の容量とほぼ一致する。また、2 サイクル目の放電後までこの変化はほぼ可逆であり、酸化還元電子数から計算される理論容量値は実測値と良い一致を示した。このことから、POM 電池では POM 分子の多電子の可逆な酸化還元によって大きな容量が実現できていることが明らかとなった。なお、通常の溶液電気化学では 4 電子程度の酸化還元しか示さないことを考えると、POM 1 分子あたり約 24 電子の還元というのは非常に特異的であり、電池という固体電気化学でのみ起こる反応といえる。

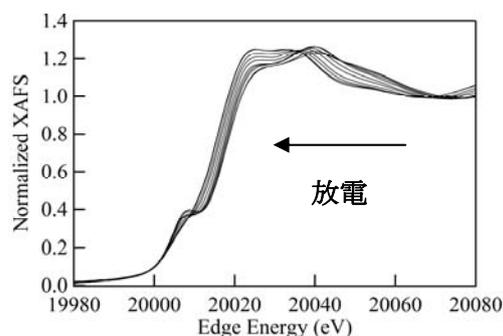


図4、POM 電池の *in situ* Mo K-edge XANES

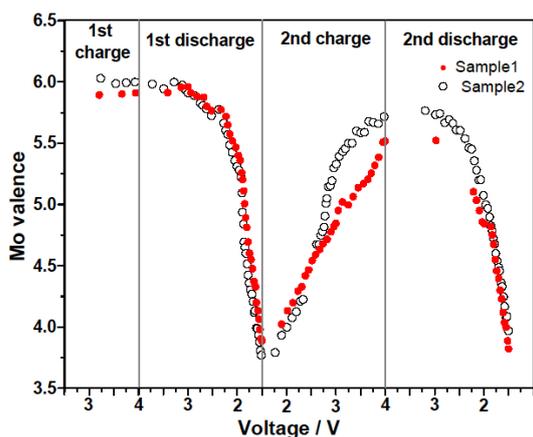


図5、充放電中の Mo の平均価数変化

続いて、*in situ* Mo *K*-edge EXAFS スペクトルについても解析を行い、充放電中の局所構造変化に関する情報を得た。その結果、放電過程で POM 分子は収縮した構造に変化するが、充電においてほぼ元の構造に戻るなど、ある程度可逆な構造変化を示しながら、多電子の酸化還元反応が起きていることが分かった。

以上、本研究では、安定な分子クラスター POM を正極活物質とすることで高容量かつ、サイクル特性の良い分子クラスター電池を開発することができた。また、*in situ* XAFS 測定より、POM の多電子の酸化還元が高容量を引き起こしていることを明らかにした。この放電状態において観測される約 24 電子の高還元状態 POM の新規物性にも非常に興味もたれる。

なお、本研究では、分子クラスター電池のさらなる発展として、分子クラスターとカーボンナノチューブ(SWNT)のナノ複合化を試みた。具体的には、SWNT のトルエン懸濁液と POM のアセトニトリル溶液を混合することによって、SWNT-POM 複合体を得た。TEM 像より SWNT 上に直径 1.4nm の黒い粒子が観測され (図6)、EDX によって Mo 元素の存在が確認された。このことは 1 分子~数分子単位で POM が SWNT 表面に吸着していることを意味する。この複合体を正極とした分子クラスター電池の充放電特性を測定した結果、SWNT-POM 複合体では、POM のみを正極とする電池よりも放電容量が増大することが分かった。また、充放電レート依存性を測定したところ、POM のみを正極活物質とした場合よりも 2 倍程度速い充電が観測された。このような急速充放電および高容量化は、SWNT との複合化により、分子クラスター1つ1つから効率的に電子を取り出せるようになったこととリチウムイオンの素早い保持、拡散が可能になったことに起因すると考えられる。このように、多核金属錯体とナノカーボンのナノ複合化が、高機能物質の創出に有用であることも示すことができた。

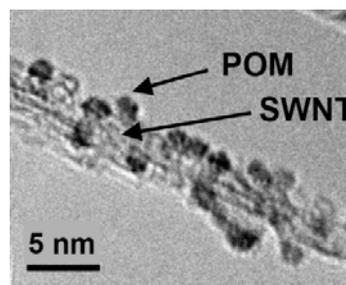


図6、SWNT-POM 複合体の TEM 像

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① “Photoconductivity and FET Performance of an *n*-Type Porphyrazine Semiconductor, Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine”, Y. Miyoshi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, T. Yamada, H. Ito, *Organic Electronics*, **2011**, 12, 239-243, 査読有
- ② “Electrodeposition as a superior route to a thin film molecular semiconductor”, S. Dalgleish, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga and N. Robertson, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 316-320, 査読有
- ③ “Two 3D Coordination Assemblies with Same Cluster Configuration Showing Different Magnetic Behaviors: A Ferromagnetic  $\{[W(CN)_8Co_2(DMF)_8][NO_3]\}_n$  and A Paramagnetic  $\{W(CN)_8Cu_2(py)_8\}_n$ ”, J. Qian, H. Zhao, H. Wei, J. Li, J. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga and C. Zhang, *CrystEngComm* **2011**, 13, 517-523, 査読有
- ④ “Intermolecular band dispersion in a self-assembled phthalocyanine derivative film: The case of tetrakis(thiadiazole)porphyrazine”, Y. Tanaka, K. Takahashi, T. Kuzumaki, Y. Yamamoto, K. Hotta, A. Harasawa, Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, Y. Ouchi, N. Ueno, K. Seki, K. Awaga, and K. Sakamoto, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 073408/1-4, 査読有
- ⑤ “Exceptional Dielectric Phase Transitions in a Perovskite-Type Cage Compound”, W. Zhang, Y. Cai, R.-G. Xiong, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6608-6610, 査読有
- ⑥ “A Novel Free Radical Probe Based on a Preluminescent Iridium Complex Bearing a Nitronyl Radical Moiety”, H. Yoshikawa, M. Kobayashi, T. Takahashi, and K. Awaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 762-766, 査読有
- ⑦ “Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 7. Synthesis and structure of

- mu-oxo-bis[tetrakis(thiadiazole)porphyrazinato-aluminum(III)]”, M. P. Donzello, M. Fujimori, Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, E. Viola, K. Awaga, C. Ercolani, *J. Por. Phtha.* **2010**, 14, 343-348, 査読有
- ⑧ “Highly efficient alternating photocurrent from interactive organic radical dimers. A novel light-harvesting mechanism for optoelectronic conversion”, L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, H. Yoshikawa, H. Ito, and K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 484, 177-180, 査読有
- ⑨ “Heterobimetallic Tungsten/Molybdenum (IV)-Copper(II) MOFs Constructed by a Unique 2D → 3D Architecture and Exhibiting New Topology and Magnetic Properties”, J. Qian, H. Yoshikawa, J. Zhang, H. Zhao, K. Awaga, and C. Zhang, *Crystal Growth & Design* **2009**, 12, 5351-5355, 査読有
- ⑩ “High-Yield Synthesis of Ultrathin Metal Nanowires in Carbon Nanotubes”, R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8298-8302, 査読有
- ⑪ “Rechargeable Batteries Driven by Redox Reactions of Mn<sub>12</sub> Clusters with Structural Changes: XAFS Analyses of the Charging/Discharging Processes in Molecular Cluster Batteries”, H. Yoshikawa, S. Hamanaka, Y. Miyoshi, Y. Kondo, S. Shigematsu, N. Akutagawa, M. Sato, T. Yokoyama, and K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9057-9059, 査読有
- ⑫ “Electrochemical Structural Transformation and Reversible Doping/Dedoping of Lithium Phthalocyanine Thin Films”, M. Inagawa, H. Yoshikawa, T. Yokoyama, K. Awaga, *Chem. Commun.*, **2009**, 3389-3391, 査読有
- ⑬ “Photoconductive Organic Radical Thin Films: Interactive Radical Dimers for Photofunctions”, A. Iwasaki, L. Hu, R. Suizu, K. Nomura, H. Yoshikawa, K. Awaga, Y. Noda, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, and H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4022-4024, 査読有
- [学会発表] (計 15 件)
- ① 吉川浩史, 「多核金属錯体を用いた新しい二次電池の開発と反応機構解明」、第 25 回若い世代の特別講演会(日本化学会第 91 春季年会)、横浜、2011 年 3 月 28 日
- ② 吉川浩史, 濱中俊、王恒、横山利彦、阿波賀邦夫, 「ポリオキソメタレートクラスター電池: 電池特性と in situ XAFS による反応機構解析」、日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月 28 日
- ③ Hirofumi Yoshikawa, “Molecular Cluster Batteries---Electron storage functions of molecular clusters---“, Symposium on Size Selected Clusters 2011, Davos, Switzerland, Mar.20-25 2011
- ④ Hirofumi Yoshikawa, Shun Hamanaka, Naoya Kawasaki, Heng Wang, Toshihiko Yokoyama, Kunio Awaga, “Molecular cluster batteries of polyoxometalate materials”, PACIFICHEM 2010, Honolulu, Hawaii, USA, Dec.19 2010
- ⑤ Hirofumi Yoshikawa, Shun Hamanaka, Heng Wang, Toshihiko Yokoyama, Kunio Awaga, “Polyoxometalate Molecular Cluster Batteries: in situ XAFS and Nano-hybridization”, 2010 MRS Fall Meeting, Boston, USA, Nov.30 2010
- ⑥ Hirofumi Yoshikawa, Shun Hamanaka, Heng Wang, Toshihiko Yokoyama, Kunio Awaga, “Electron storage functions of polynuclear metal complexes and their applications”, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka (60CCCO), Osaka, Japan, Sept.27 2010
- ⑦ 吉川浩史, 濱中俊、王恒、河崎直也、横山利彦、阿波賀邦夫, 「ポリオキソメタレートクラスターを正極活物質とする分子クラスター電池の特性と反応機構解析」、第 51 回電池討論会、愛知、2010 年 11 月 10 日
- ⑧ Hirofumi Yoshikawa, Shun Hamanaka, Heng Wang, Masaharu Sato, Toshihiko Yokoyama, Kunio Awaga, “DEVELOPMENT OF MOLECULAR CLUSTER BATTERIES”, the 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), Nanjing University, Nanjing, China, Nov.1-4, 2009
- ⑨ 吉川浩史, 王恒、濱中俊、横山利彦、阿波賀邦夫, 「分子クラスター電池に関する in situ XAFS 研究」、第 4 回分子科学討論会、大阪、2010 年 9 月 17 日
- ⑩ 吉川浩史, 王恒、濱中俊、横山利彦、阿波賀邦夫, 「In situ XAFS による Mn<sub>12</sub> クラスター電池の反応機構解明」、第 13 回 XAFS 講演会、滋賀、2010 年 9 月 6 日
- ⑪ 吉川浩史, 王恒、濱中俊、横山利彦、阿波賀邦夫, 「分子クラスターの特異な酸化還元に基づいた新しい二次電池の開発: in situ XAFS による電池反応機構の解明」、第 8 回ナノ学会、愛知、2010 年 5 月 14 日
- ⑫ 吉川浩史, 王恒、濱中俊、横山利彦、阿波賀邦夫, 「In situ XAFS 法を利用した分子クラスター電池の反応機構解明」、日本化学会第 90 春季年会(2010)、近畿大学、

- 大阪 2010 年 3 月 26 日
- ⑬ 吉川浩史、濱中俊、王恒、佐藤正春、横山利彦・阿波賀邦夫、「分子クラスター電池の正極材料に関する XAFS 研究」、第 3 回分子科学討論会、名古屋大学、名古屋、2009 年 9 月 22 日
  - ⑭ 吉川浩史、「分子クラスター二次電池の開発と応用－金属錯体分子を活物質とするリチウム二次電池の新展開」、技術情報センターセミナー『新型・次世代リチウムイオン電池等二次電池の開発動向』、新お茶の水、東京、2009 年 9 月 17 日
  - ⑮ 吉川浩史、濱中俊、王恒、三吉康仁、佐藤正春、横山利彦、阿波賀邦夫、「XAFS による分子クラスター電池の反応追跡」、第 12 回日本 XAFS 討論会、弘前、2009 年 9 月 15 日

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://advmat.chem.nagoya-u.ac.jp/yoshikawa.ht>

ml

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 浩史 (YOSHIKAWA HIROFUMI)  
名古屋大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：60397453

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし