平成２３年１０月１７日

大　阪　大　学
大　阪　市　立　大　学

レアメタルフリー、大電気容量の
有機分子スピンバッテリーの開発

縮重フロンティア分子軌道設計理論によって、
既存リチウムイオン電池の電気容量を 1.3 ～ 2 倍超える

＜論文情報＞

発表雑誌名：Nature Materials

論文題目： Organic Tailored Batteries Materials Using Stable Open-Shell Molecules with Degenerate Frontier-Orbitals

（縮重フロンティア分子軌道をもつ開殻分子スピンを正極物質とする、テーラーメイド有機バッテリー）

著者名：

Yasushi Morita[1]*, Shinsuke Nishida[1,2], Tsuyoshi Murata[1], Miki Moriguchi[1], Akira Ueda[1], Masaharu Satoh[3], Kazunori Arifuku[4], Kazunobu Sato[2] & Takeji Takui[2]*

([1]Graduate School of Science, Osaka University, [2]Graduate School of Science, Osaka City University, [3]Murata Manufacturing Co., Ltd., [4]JEOL Ltd.)

森田 靖[1]*，西田辰介[1,2]，村田剛志[1]，森口実紀[1]，上田 顕[1]，佐藤正春[3]，有福和紀[4]，佐藤和信[2]，工位武治[2]*

（[1]大阪大学 大学院理学研究科，[2]大阪市立大学 大学院理学研究科，[3]（株）村田製作所，[4]日本電子株式会社）

* Corresponding Authors

大阪大学の森田 靖准教授（大学院理学研究科化学専攻）と大阪市立大学の工位武治特任教授（大学院理学研究科物質分子系専攻）らの研究グループは、既存のリチウムイオン電池の電気容量（150-170 Ah/kg）を大きく超える（1.3～2 倍）、レアメタルフリーの有機分子スピンバッテリーを開発し、その最新の成果が 2011 年 10 月 17 日午前 2 時（日本時間）Nature Materials の電子版・オンライン速報版に掲載されることが決まった。

論文の概要

既存のリチウムイオン電池*1は、正極活物質にレアメタル*2を含むコバルト酸リチウムを不可欠としているため、資源価格の問題に直面してきた。本研究グループは、2002 年に有機スピン分子*3を正極活物質に活用する、レアメタルフリーの二次電池（バッテリー）の設計理論を初めて提唱して、今回バッテリーの大電気容量化と高いサイクル特性をあわせて可能にする新しい設計理論の構築に到った。この理論に従い、新規な有機スピン分子を設計・合成して、低サイクル特性ながら初期の放電過程の電気容量がリチウムイオン電池の 2 倍（311 Ah/kg）のバッテリーを開発した。さらに分子構造を改良し、リチウムイオン電池を超える 1.3 倍の放電容量（~200 Ah/kg）と高サイクル特性を達成した。

理論によると、分子の量子的性質を制御する上で最も重要なフロンティア分子軌道*4に、縮重性*5（エネルギーが等しい量子状態が複数存在する性質）をもたせて、かつ充電・放電過程において電気エネルギーを運ぶ電子がこれらの軌道を占めるようにバッテリーを設計すると、電気容量を一挙に倍増できる。有機分子特有のテーラーメイド設計によって、トリオキソトリアンギュレン（TOT）（図参照）を基本骨格とする複数の新規な有機スピン分子を合成し、大電気容量のレアメタルフリーのバッテリーを製作して、理論を実証した。

自動車産業界をはじめとする産業界では、リチウムイオン電池の急速な普及にともない、レアメタルの資源価格の高騰と資源獲得競争が激化しており、その解決に向けた先端技術開発に、国内の産業界は無論、先進各国がしのぎを削っている。本研究成果は、この課題に大きな指針を与える成果として注目される。

＜用語解説）＞

***1 リチウムイオン電池 (Li-ion 電池)**

正極にコバルト酸リチウムなどを用い、負極にグラファイトなどの炭素材料を用いた繰り返し充放電が可能な電池。充電及び放電可能な電池を二次電池 (バッテリー) という。出力電圧と電気エネルギー密度が高く、携帯電話やノート PC を始め様々な用途に用いられている。

***2 レアメタル（希少金属）**

一般に、非鉄金属のうちで、産業界における流通量・埋蔵量が少ない金属を指す。非鉄金属全体を指す場合もあるが、狭義には、特に今日の産業に利用されている重要な非鉄金属を指す。

***3 有機スピン分子**

化学結合に与らない不対電子を、一個または複数個もつ有機分子。ラジカルは、その一種である。一般には、化学的に反応性が高く不安定と信じられてきたが、有機スピン分子バッテリーの正極に使われる TOT など、安定な分子スピンは今日では多数存在する。

***4 フロンティア分子軌道**

有機分子は、エネルギー準位の異なる分子軌道を持ち、低いエネルギー準位から多数の電子が収容される。一個の軌道には 最大二個の電子が収容可能であり、電子が充填された軌道のうち、最もエネルギー準位が高いもの (最高占有分子軌道、HOMO) と最もエネルギー準

位が低く、電子が収容されていない空の分子軌道 (最低非占有分子軌道、LUMO) をフロンティア分子軌道と総称する。1981 年、日本人初のノーベル化学賞を受賞した福井謙一博士の命名による。有機スピン分子では、不対電子が入った分子軌道 (単占分子軌道、SOMO) も含まれる。物質の性質、電子授受や化学反応を、量子力学的に制御するときに、最も重要な軌道である。

***5 縮重性（縮重）**

二個以上の量子状態が等しいエネルギー準位をもつ性質を言い、本来、原子・分子等のミクロな世界に固有の量子力学的な性質であるが、本研究者らは、分子の縮重性を制御する理論を最も早くから提唱し、実際に実験的に制御してきた実績をもつ。今回開発した有機スピン分子電池が、テーラーメイドと言われる所以である。

＜問い合わせ先＞

＜研究に関する問合せ先＞

森田 靖（もりた　やすし）
大阪大学 大学院理学研究科　化学専攻　准教授
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町１－１
Tel：06-6850-5393　Fax：06-6850-5395
E-mail：morita@chem.sci.osaka-u.ac.jp

工位 武治（たくい　たけじ）
大阪市立大学 大学院理学研究科　物質分子系専攻　特任教授
〒558-8585 大阪市住吉区杉本３－3-138
Tel：06-6605-2605　Fax：06-6850-2522
E-mail：takui@sci.osaka-cu.ac.jp

※ 報道に対する問い合わせ先

① 国立大学法人大阪大学　理学研究科庶務係：池田、西ノ上
TEL: 06-6850-5280　FAX: 06-6850-5288
E-mail: ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp

② 公立大学法人大阪市立大学　大学広報室　：小澤、石井
TEL：06-6605-3570/3410　FAX：06-6605-3572
E-mail：koho@ado.osaka-cu.ac.jp

（添付資料１：掲載決定論文）別添

（資料２：掲載決定論文の概略和文）

＜研究の背景＞

リチウムイオン電池 (Li-ion 電池) は、現在社会において必要不可欠な蓄電デバイスですが、電子の貯蔵・放出を担う正極活物質に用いたコバルト酸リチウムに由来する安全性や原料コストに関する問題を抱えています。これらの問題の解決に向けた新しい正極活物質の開発研究が行われていますが、その多くはコバルト酸リチウムの類縁体である遷移金属酸化物のリチウム塩を基盤としており、Li-ion 電池の基本的な設計指針を踏襲しています。一方、有機物を基盤とした正極活物質では、無機正極活物質に比べて利用できる物質の構造多様性が高く、さらに量子化学計算に基づく分子設計と精密な合成有機化学的手法により、分子レベルから二次電池 (バッテリー) を設計することが可能です。近年、日本電気株式会社 (NEC) から発表されたポリマー型のニトロキシドラジカル (*1) を正極活物質に用いた「有機ラジカル電池」は、Li-ion 電池に匹敵する出力電圧と充放電サイクルに対する耐久性 (サイクル特性) を実現し、有機正極活物質の高い潜在的能力を示しました。しかし、蓄えられる電気量 (電気容量) は、Li-ion 電池の 3 分の 2 程度であり、その向上が次世代型バッテリーとして実用化するための課題の一つとなっています。

＜研究の内容＞

電気容量を大幅に向上させるために、私たちは、有機分子が有する多段階の電子授受能の充放電反応への利用を 2002 年に提唱し、この設計概念に基づくバッテリーを「分子結晶性二次電池」と命名しました。さらに、縮重したフロンティア分子軌道を利用することにより、さらに効率的に電気容量を向上できることを 2007 年から学会等で発表してきました。その実現に向けた正極活物質として、私たちは、独自に設計した安定中性開殻有機分子 (中性ラジカル、または有機スピン分子) である 6-オキソフェナレノキシル (6OPO) と、そのπ共役電子系 (*2) を二次元拡張したトリオキソトリアンギュレン (TOT) に注目しました (図 1)。6OPOは、単占分子軌道 (SOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) を一個ずつ有しており、TOT は一個のSOMOと二個の縮重したLUMOを有しています。これらのSOMO-LUMO間のエネルギー差は有機分子としては非常に小さい値です。さらに、「フロンティア分子軌道エンジニアリング」と命名した分子修飾による分子軌道エネルギー準位の操作、および中性ラジカルの安定性の観点から、TOTに*tert*-ブチル基や臭素基を導入した$(t\text{-Bu})_3$TOT および Br_3TOT を分子設計しました(図 1)。量子化学計算から、どちらの中性ラジカルも、SOMOと縮重したLUMOを有しており、Br_3TOT の分子軌道エネルギー準位は、$(t\text{-Bu})_3$TOT に比べて大きく低下していることが示唆されました。6OPO は、市販化合物から 9 段階高収率で合成できることをすでに報告しています。TOT誘導体も、市販の原料から約 6 段階で効率的に大量に合成する手法を開発しています。これらの中性ラジカルは、空気中での分解点が 250 ℃

以上と過去に知られている開殻有機分子に比べて高く、特に (t-Bu)$_3$TOT は 300 °C 以上でも分解しません。また、TOT誘導体は、結晶中では強固な分子間ネットワークを形成していることを明らかにしており、電解液 (*3) への溶解度の低下による高いサイクル特性の実現が期待されました。これらの中性ラジカルは、合成有機スピン化学の設計概念に基づいて合成されていることから、この新しいバッテリーを「有機分子スピンバッテリー」と命名しました。

溶液状態での電気化学測定により、TOT 誘導体は 4 段階の電子授受能を有することを明らかにしました (図 2)。量子化学計算の結果と、これまでに明らかにしている 6OPO の 2 段階の一電子授受能を考慮することにより、SOMO と縮重した LUMO が強く関与していることが分かりました。従って、フロンティア分子軌道の縮重は、電子授受能の向上にとって有効であることが明らかになりました。

これらの中性ラジカルを正極活物質に用いたバッテリーの性能評価を行うために、金属リチウム負極と 10% の正極活物質を含む正極を用いた基礎研究用のコイン型電池を製作しました。6OPO バッテリーについて、1 C (1/n C は、n 時間で理論電気容量 (*4) を充放電できる電流密度) で充放電測定を行ったところ、初回充放電過程は 2 段階の段階的挙動であり、それぞれの平均電圧は 3.5、2.9 V でした (図 3a)。また、初回放電容量は 152 Ah/kg であり、Li-ion 電池 (150~170 Ah/kg) に匹敵する値でした。この値は、理論容量 147 Ah/kg に近い値であったことから、バッテリー内に存在する全ての 6OPO 分子が充放電反応に関与していることを示しており、Li-ion 電池では正極に含まれるコバルト酸リチウムの 50~60% 程度しか利用できないことと対照的です。100 回の充放電サイクルの後、放電容量は 33 Ah/kg (初回放電容量の 22%) になりました。

(t-Bu)$_3$TOT バッテリーについて 0.3 C で充放電測定を行ったところ、初回および 二回目放電容量はそれぞれ 311、169 Ah/kg であり、6OPO バッテリーやLi-ion電池をはるかに超える値でした (図 3b)。特に、初回放電容量は理論電気容量 (220 Ah/kg) を大幅に超えています。初回放電過程は 2 段階であり、それぞれ中性ラジカルのSOMOが関与する一電子放出と二個の縮重したLUMOが関与する三電子放出に対応しています (平均電圧 2.3 V)。一方、充電過程は 3 段階過程として観測され、平均電圧は 2.4 V でした。100 回の充放電サイクルの後、放電容量は 73 Ah/kg (二回目放電容量の 43%) になりました。6OPO バッテリーに比べて向上していることが分かります。

(t-Bu)$_3$TOT バッテリーの過大な初回放電容量の原因を解明するため、(t-Bu)$_3$TOT のアニオンのリチウム塩とカリウム塩を正極活物質に用いたコイン型電池の充放電測定を行いました。これらのアルカリ金属塩は、中性ラジカルと同程度の安定性を有していますが、結晶構造は中性ラジカルとは大きく異なっていると推測されます。充放電測定の結果、カリウム塩のバッテリーは中性ラジカルのバッテリーと同様に過大な初回放電容量を示しましたが (図 3c)、リチウム塩のバッテリーの初回放電容量は理論値と同程度の値でした (図 3d)。このことから、正極活物質の結晶構造の違いが過大な放電容量にとって重要な要素であることが分かりました。

Br$_3$TOTバッテリーは、1 Cで充放電測定を行ったところ、段階的挙動ではなく緩やかなカーブ型の充放電曲線を示しました (図 4a)。放電および充電過程の平均電圧は、それぞれ 2.6 V と 2.8 V であり、(t-Bu)$_3$TOT バッテリーに比べて向上していました。さらに、初回放電容量は 225 Ah/kg であり、100 回の充放電サイクルの後も、71% (1 C

測定)、 85% (2 C測定) を維持しており、(t-Bu)$_3$TOT バッテリーに比べてサイクル特性が大幅に向上しました (図 4b)。この結果、置換基効果による出力電圧の向上と、結晶中における強固な分子間相互作用によりサイクル特性を大幅に改良することに成功しました。

今回の研究では、有機スピン分子が有する縮重したフロンティア軌道の活用による高い電気容量の実現と、フロンティア分子軌道エンジニアリングによる出力電圧の向上、さらに強固な分子間相互作用によるサイクル特性の向上に成功し、分子レベルからの高性能バッテリーの設計を可能にしました。この結果は、有機分子を用いた次世代型バッテリーの実用化に大きく貢献できると期待されます。

＜参考図＞

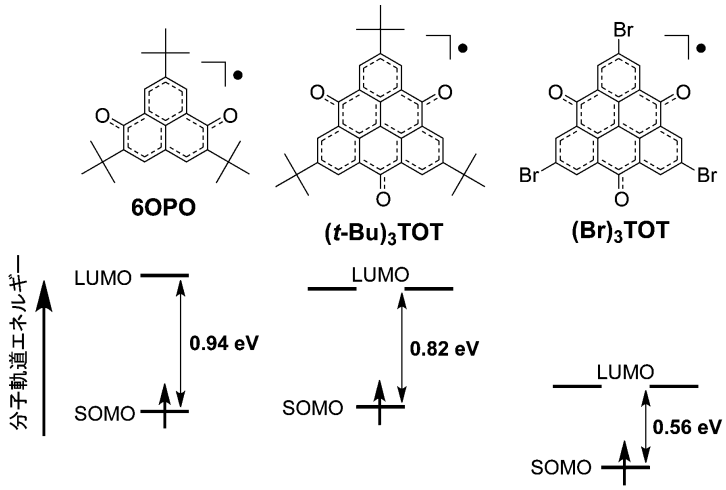


図１　6OPO、(t-Bu)$_3$TOT、および Br$_3$TOT の化学構造式と、量子化学計算から求めたフロンティア分子軌道のエネルギー準位図。TOT誘導体は、SOMOと縮重した二個のLUMOを有している。また、Br$_3$TOT は、臭素基の導入により分子軌道エネルギー準位が大きく低下しており、置換基の導入によるフロンティア分子軌道エンジニアリングの効果が明確に分かる。

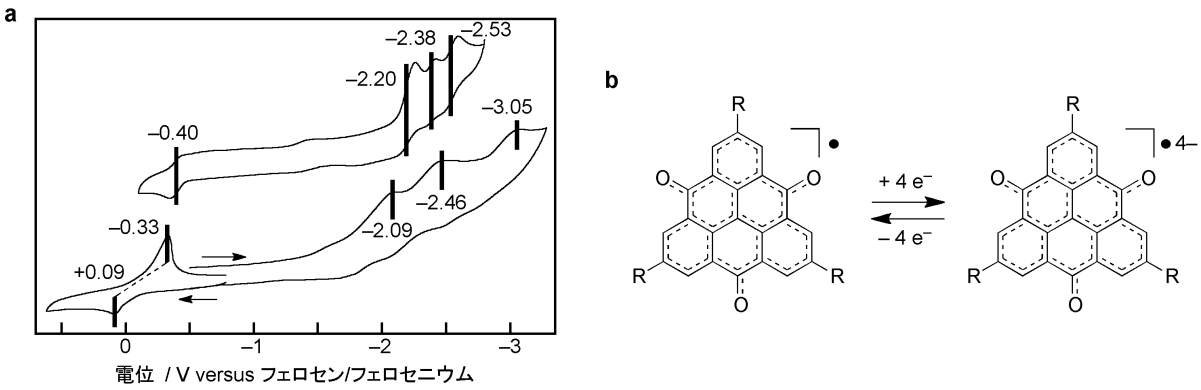


図２　**a)** 溶液状態における $(t\text{-Bu})_3$TOT (図中 上) と Br_3TOT (図中、下) の電気化学測定。それぞれ、4 個の酸化還元波が観測された。b) 電気化学的測定から明らかになった TOT 誘導体の 4 段階一電子酸化還元反応。

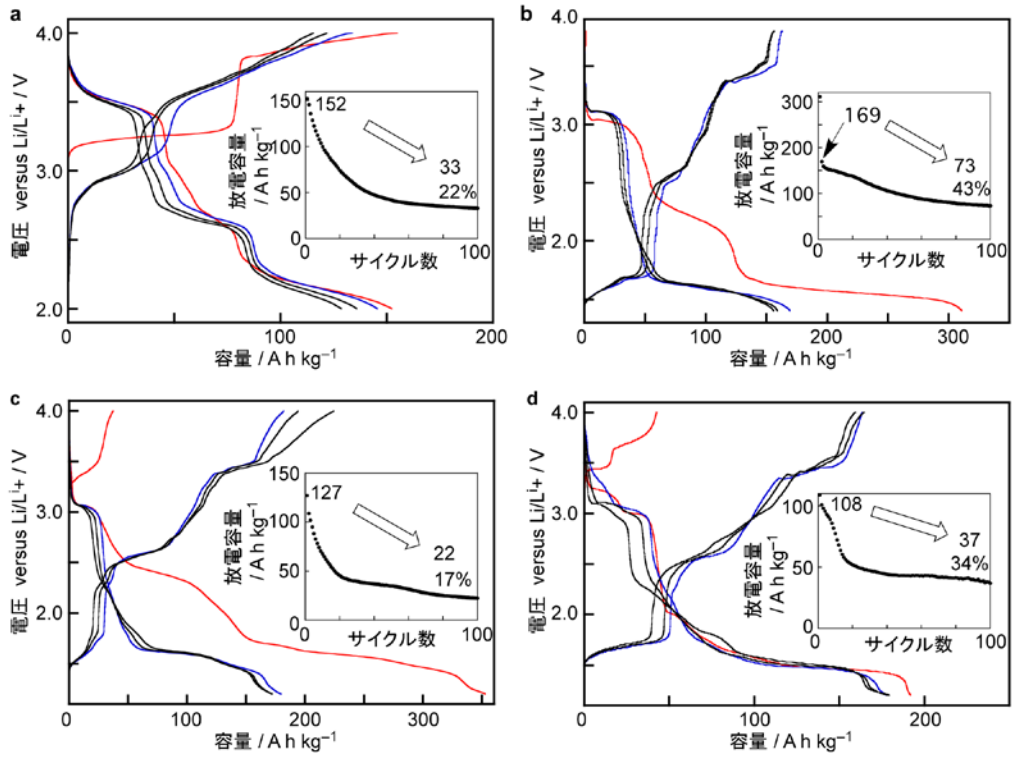


図３　a) 6OPOバッテリー、b) $(t\text{-Bu})_3$TOTバッテリー、c) $(t\text{-Bu})_3$TOTのアニオン体のカリウム塩のバッテリー、d) $(t\text{-Bu})_3$TOTのアニオン体のリチウム塩のバッテリーの充放電曲線とサイクル特性。$(t\text{-Bu})_3$TOTバッテリーとカリウム塩のバッテリーは、初回放電容量が 300 Ah/kg を超えていることが分かる。

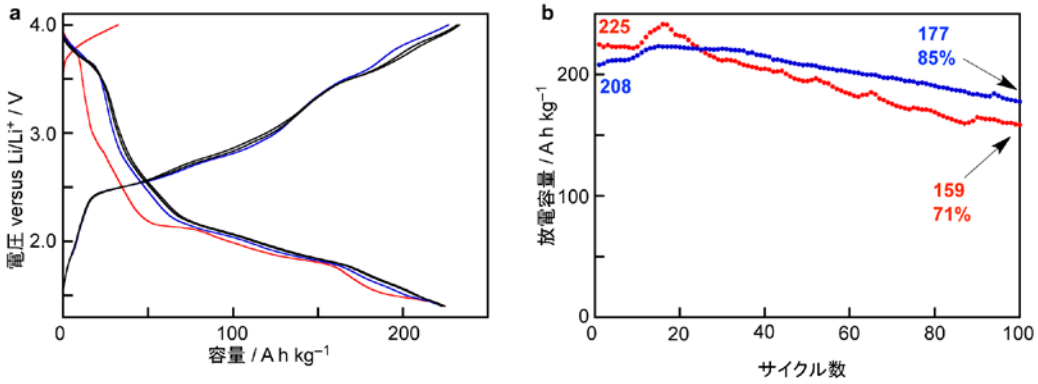


図４　a) Br_3TOTバッテリーの充放電曲線とb) サイクル特性。(t-Bu)$_3$TOT系のバッテリーに比べてサイクル特性が大きく向上していることが分かる。

＜用語解説(（つづき）＞

***1 ニトロキシドラジカル**

有機中性ラジカルの一種で、一個の窒素原子と一個の酸素原子から構成される構造を基本骨格として有する。空気中でも高い安定性を有するものが多い。有機ラジカル電池では、このラジカル誘導体の一電子授受能を充放電反応に利用している。

***2 π共役電子系**

有機分子における二重結合は、通常原子間の単結合と分子面に直交したπ電子軌道の重なりにより形成される。単結合と二重結合が交互に位置した分子構造では、単結合を超えてπ電子同士が相互作用することで、π電子が非局在化する。このような電子系をπ電子共役系と称する。

***3 電解液**

電池の正極と負極の間でのイオン移動を媒介する溶液。イオンの移動には水系溶媒が最も適しているが、金属リチウムは水と激しく反応するため、負極に金属リチウムを用いる電池では電解質を溶解させた有機溶媒を用いる。

***4 理論電気容量**

正極活物質 1 kg 当たりの電気容量で、分子量と一分子当たりの充放電反応に関与する電子数から計算できる。

大阪大学　　大阪市立大学

2011年10月14日

レアメタルフリー、大電気容量の有機分子スピンバッテリーの開発

Q　&　A　集

Q０．そもそもなぜリチウムイオン電池を選んだのか？

A0. リチウム電池は、他の電池と比較して、次のような点で優れています。

1. 作動電圧が高い（3 V 以上 。
2. 水溶液系の電池に比べて、電気容量(厳密には重量出力密度という)が非常に大きい。
3. 耐漏液性に優れている。
4. 自己放電が少ないので保存性がよい。放電容量が少ない場合、10 年以上の作動も可能である。
5. 作動温度範囲が広く、–50 ℃から 80 ℃でも使用できる。

このように、他の電池と比べて、リチウムイオン電池の総合的な実力は、群を抜いています。

Q 1. 既存のリチウムイオン電池に対する有機分子スピンバッテリーの長所・短所は？

A 1. 今回開発した有機分子スピンバッテリーの長所は、正極活物質にコバルトなどのレアメタルを含有する化合物を使用していないために、安全性および資源調達に関するリスクが低いことと、既存のリチウムイオン電池の 1.3 ー 2 倍の電気容量を有することです。特に、電気容量については、従来のリチウムイオン電池の設計指針では向上することが著しく困難です。一方、短所としては、出力電圧が 2 V 台であり、リチウムイオン電池の 3.7 V には及んいないことです。しかし、この点は、論文中で述べたテーラーメイド設計指針を活用することで、改良することが可能であることをすでに見出しています。

Q 2. 有機分子を正極活物質に用いる最大の利点は、あるいは研究の最も大きな成果は？

A 2. 最大の利点は、レアメタルの不使用と、多彩な有機分子の利用可能性です。レアメタルの不使用により、国際的な資源争奪競争に影響されにくくなります。さらに、既存のリチウムイオン電池に用いられてきたレアメタル含有化合物 (無機化合物) に比べて、有機分子は炭素元素を主要元素しながらも炭素固有の多用な化学結合を駆使した設計自由度が高いため、石油由来の素材を基に有機合成により多彩な物質合成が可能であり、電池設計の可能性が大幅に広がると期待されます。

今回の最大の成果は、軽量高性能電池であるリチウムイオン電池に関して、（１）正極活物質にレアメタルが不可欠という常識を破ったこと、（２）電池の電気容量を大幅に増やすために、正極活物質の量子化学的な設計が可能であること、すなわち有機分子スピンのフロンティア分子軌道に「量子力学的な縮重性」を導入すればよいこと、（３）大電気容量が実現されたことによって、さらに電池の軽量化の可能性を示したことです。

Q 3. 今回の電池の開発は、社会にどのような利益を与え得るか？

A 3. 有機物を用いた高性能電池を実用化できれば、国内ではほとんど自給できないレアメタルを利用しないために、国際的な資源争奪競争に巻き込まれる心配が減少し、電池製造が安定産業になります。それに伴う低価格化は、電池の広い普及を促し、結果として化石燃料への依存の低下、および廃棄リスクの軽減につながり環境問題へ大きく貢献できます。さらに、有機正極活物質が持つ価値は、レアメタルのような本質的な希少性ではなく、高度な合成化学技術による付加価値が大部分を占めることから、加工貿易によって成り立つ、技術立国の我が国にとっては非常に有益であり、かつてのソニー（株）のリチウムイオン電池に続く、日本からのエネルギーデバイスの輸出が可能になります（両大学共同特許申請中）。

＜産業的側面＞

Q 4. リチウムイオン電池に比べて有機分子スピンバッテリーの製造コストは？

A 4. 現時点では、実験室レベルの合成スケールなので正確な見積は困難ですが、合成段階数が短く、仕込み原料に対する合成収率が高いので製造コストは低く抑えることが可能であると考えています。

Q 5. 電池性能をさらに向上させることは可能か？

A 5. 今回の論文で提唱したテーラーメイド設計指針・理論によれば、基本骨格となる TOT の有機化学的手法による分子修飾により、電圧およびサイクル特性のさらなる向上が可能です。これまでの電池改良技術の歴史が物語っているように、今回用いた電池構成材料をさらに改良することにより性能を向上させることが可能です。

＜知的財産的側面＞

Q 6. これまでの有機物を正極活物質に用いたバッテリーに対する新規な点は？

A 6. 過去に知られている有機物を正極活物質に用いたバッテリーのうち、特に高い性能を実現したのは有機ラジカル電池です。このバッテリーは、TEMPO と呼ばれる安定な有機中性ラジカルのポリマーを正極活物質に用いており、TEMPO 部位の一段階一電子酸化還元反応を充放電過程に利用しています。私たちの有機分子スピンバッテリーは、低分子量の分子である TOT を正極活物質に用いていることと、TOT の縮重フロンティア分子軌道が関与する四段階

一電子酸化還元反応を充放電に利用している点が大きく異なっています。このような量子力学的・量子化学的な考え方に基づく設計についての報告は過去に例がありません。

Q 7. 現在国内外で競合する研究グループは存在するか？今後他の研究者の追随が予測されるが、知的財産面、技術面からの強みは？

A 7. 現時点では、直接競合する研究グループは見あたりません。また、重要な研究成果については、すでに両大学共同特許出願を行っており、今後も良い結果がでれば特許出願による知的財産の保護を考えています。私たちの研究グループには、過去 20 年以上にわたり、縮重軌道を有する安定有機スピン分子の合成と安定に取り扱う知識・ノウハウ技術が蓄積されており、一朝一夕に模倣することは困難とは思いますが、合成方法はすでに公開されていますから、新興国の優秀な合成研究者なら、追随できるかもしれません。私たちの HP へのアクセスを見ると、油断できないと思っています。

＜学術的側面＞

Q 8. 近年、活性酸素や各種酸化物などの人体への影響に関連して、ラジカルが注目されているが、本研究で用いられている有機スピン分子との関連は？また人体への危険性は？

A 8. 本研究で用いた TOT は、空気中でも安定に存在できる有機スピン分子（有機中性ラジカル）であり、活性酸素や脂肪酸の酸化物から発生する反応性が高いラジカルとは性質が大きく異なります。一般に、ラジカルは他の化学物質に対する反応性が高いと思われていますが、安定なラジカルは不対電子に由来する電子スピンを有していることから、過去 30 年来有機物から構成される磁性体の開発研究に用いられてきた実績があります。最近では、電子スピンを用いた生体内での造影技術（各スピンを用いた MRI に相当）、NMR（核磁気共鳴）の飛躍的感度向上に用いる技術（DNP と言う）や最先端の量子コンピュータのスピン量子ビット開発研究にも利用されています。従って、安定ラジカルは、人類が簡便に利用できる数少ない人工電子スピン源と言えます。しかしながら、本研究で用いた有機分子スピンの人体への影響については、毒性試験を行っていないため現時点では不明です。

Q 9. なぜ有機スピン分子（有機ラジカル）を利用したのか？

A 9. 有機スピン分子は、不対電子が収容されるフロンティア分子軌道である単占分子軌道 (SOMO) への電子の収容・放出が容易なものが多いうえに、TOT では適切な分子設計により、SOMO にエネルギー的に近接した 2 個の縮重した最低非占有軌道 (LUMO) を有しており、それらの軌道への電子の収容と放出が利用できます。そのため、一分子当たりの収容・放出電子数が格段に向上し、電池の電気容量を大幅に向上させることができるからです。

Q 10. 分子設計、特に縮重フロンティア分子軌道の利用に到った着眼点は？

A 10. 私たちの研究グループでは、過去 40 年以上にわたって、有機磁性体の実現を目指した、新しい安定な有機スピン分子の開発研究を行ってきました。それらの分子の設計指針の中で、縮重したフロンティア分子軌道の導入は、複数の電子スピンを整列させ、強磁性を発現させるために有効であることを明らかにしています。また一方で、有機分子を用いた電気伝導体の研究から、エネルギー差の小さな複数のフロンティア分子軌道の利用による、分子への電子収容能の向上に関する研究も行ってきました。この両者の視点から、酸化還元段階の向上にとって、すなわち、電子収容・貯蔵能を飛躍的に増大することために縮重したフロンティア分子軌道の利用が有効であることを見出しました。分子の軌道縮重をこのような観点から捉えた研究は、今回の私たちの研究が初めてです。

Q 11. 量子化学的手法による分子設計の利点は？

A. 11 これまでの有機スピン分子についての実験的・理論的研究から、分子の電子的性質を量子化学計算により精密に予測できることを明らかにしてきました。この知見を基盤として、分子の設計段階においてその性質を理論化学計算から見積もることで、闇雲な物質合成ではなく、適切な分子のみを効率的に合成することが可能です。

Q 12. 近年、炭素構造体であるフラーレンやカーボンナノチューブやグラフェンが注目されているが、本研究で用いられた有機スピン分子との関連性は？

A 12. これらの炭素構造体は、いずれも炭素六員環（ベンゼン環）が縮合した構造を有しています。私たちの TOT の母骨格であるトリアンギュレン（TOT から 3 個の酸素原子を除去した構造）は、6 個のベンゼン環が平面上に縮合した構造を有していることから、グラフェンの部分構造と捉えることができ、さらに開殻有機分子であることから「開殻グラフェンフラグメント」と名付けて、今年英国総合化学雑誌である Nature Chemistry に Perspective として論文を発表しました。TOT についての研究はまだ端緒についたばかりの状態であり、開殻グラフェンフラグメントは、グラフェンそのものとは異なる性質を有し、今後の研究から得られる成果は、グラフェンなどを用いた次世代型電子材料の開発研究へも大きく寄与できると期待できます。

Q 13. 国内外に同様の分子を使った研究を行っている研究者はいるか？

A 13. TOT は、私たちの高い独創性に基づき設計・合成されたものであり、電池への応用指針も独自のものです（2002 年に先行論文を発表している）。こうした研究は、世界的にも非常に突出しており、先進各国の著名研究者らから高い評価を受けています。今回の Nature Materials 掲載もその結果だと思っています。

Q 14. 当該研究グループでは、有機スピン分子を用いた様々な研究を行っているが、それらの研究と今回の研究の関連は？

A 14. 私たちは、これまで有機スピン分子についての量子化学的観点からの研究を行っており、その結果明らかになった安定化効果、電子スピンの挙動、そして電子授受能を踏まえて、有機磁性体や有機伝導体などの研究に展開してきました。今回の二次電池への応用もそのような研究の流れから生まれたものです。また、最近では、電子スピンの量子的性質そのものを利用した量子コンピュータ・量子情報処理技術の開発研究にも乗り出し、ＣＲＥＳＴやＦＩＲＳＴプロジェクトの拠点にも選定されています。今後も、有機分子スピンに立脚した新たな研究が生まれてくると期待されます。

＜環境・安全的側面＞

Q 15. この電池では、負極に金属リチウムを使っているが安全面では？

A 15. 今回の研究は、新規の電池の正極活物質の開発についての基礎的研究であり、その評価のために金属リチウム負極を採用しました。一般に、実験室レベルでは、電池の性能評価には金属リチウム負極を利用したコイン型電池を利用します。構造的には、通常のリチウムイオン電池に用いられている負極材を利用することが可能であるため、負極に由来する安全面に関しては問題ないと言えます。

Q 16. 人体・環境への安全性は？

A 16. まだ詳細な測定を行っていないため現時点では不明です。しかし、少なくともコバルト酸化物の利用による危険性は回避できます。

本研究は、以下の基金からの支援によって遂行されました。感謝を示して、ここに一部を紹介いたします。

矢崎科学技術振興記念財団、日本証券奨学財団、カシオ科学振興財団、岩谷直治記念財団、キヤノン財団、文部科学省 新学術領域「量子サイバネティクス」、内閣府 最先端研究開発支援プロジェクト (FIRST)「量子情報処理プロジェクト」、科学技術振興機構 戦略的創造推進事業/CREST 量子情報プロジェクト「量子情報処理システムの実現を目指した新技術の創出」

以上