



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 Murata¹, Miki Moriguchi¹, Akira Ueda¹, Masaharu Satoh³, Kazunori Arifuku⁴, Kazunobu Sato² & Takeji Takui^{2*}
(¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Graduate School of Science, Osaka City University, ³Murata Manufacturing Co., Ltd., ⁴JEOL 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シトリアンギュレン (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*-Bu)₃TOT および Br₃TOT 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、Br₃TOT の分子軌道エネルギー準位は、(*t*-Bu)₃TOT 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 °C

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)₃TOT 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/nC 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)₃TOT 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)₃TOT 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)₃TOT 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。

Br₃TOT 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)₃TOT 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、71% (1 C

測定)、85% (2 C測定) を維持しており、(*t*-Bu)₃TOT 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>

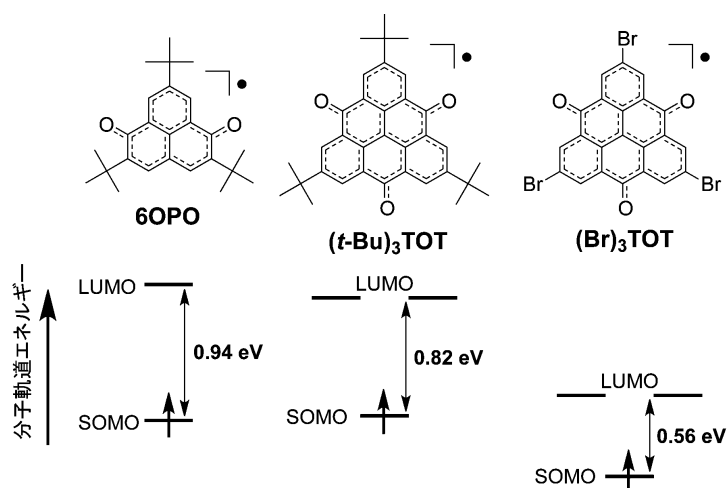


図1 6OPO、(*t*-Bu)₃TOT、および Br₃TOT の化学構造式と、量子化学計算から求めたフロンティア分子軌道のエネルギー準位図。TOT誘導体は、SOMOと縮重した二個のLUMOを有している。また、Br₃TOT は、臭素基の導入により分子軌道エネルギー準位が大きく低下しており、置換基の導入によるフロンティア分子軌道エンジニアリングの効果が明確に分かる。

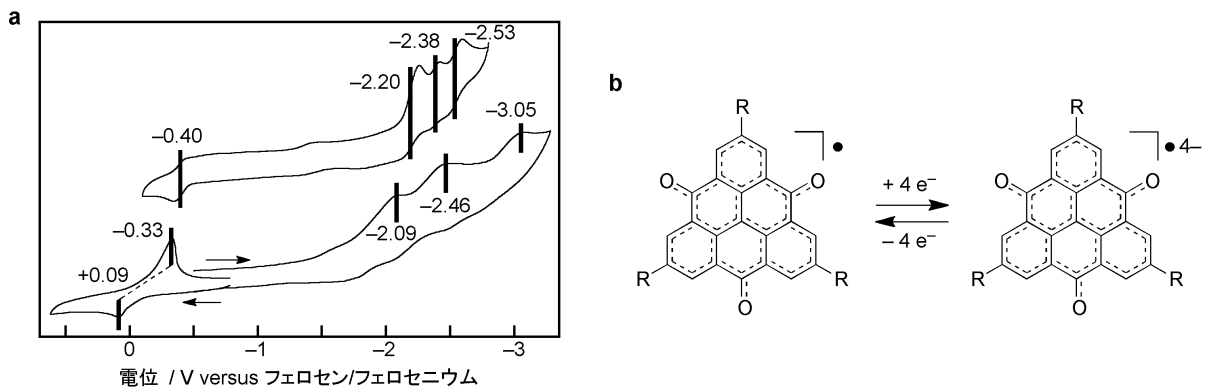


図2 a) 溶液状態における $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ (図中、上) と Br_3TOT (図中、下) の電気化学測定。それぞれ、4 個の酸化還元波が観測された。b) 電気化学的測定から明らかになった TOT 誘導体の 4 段階一電子酸化還元反応。

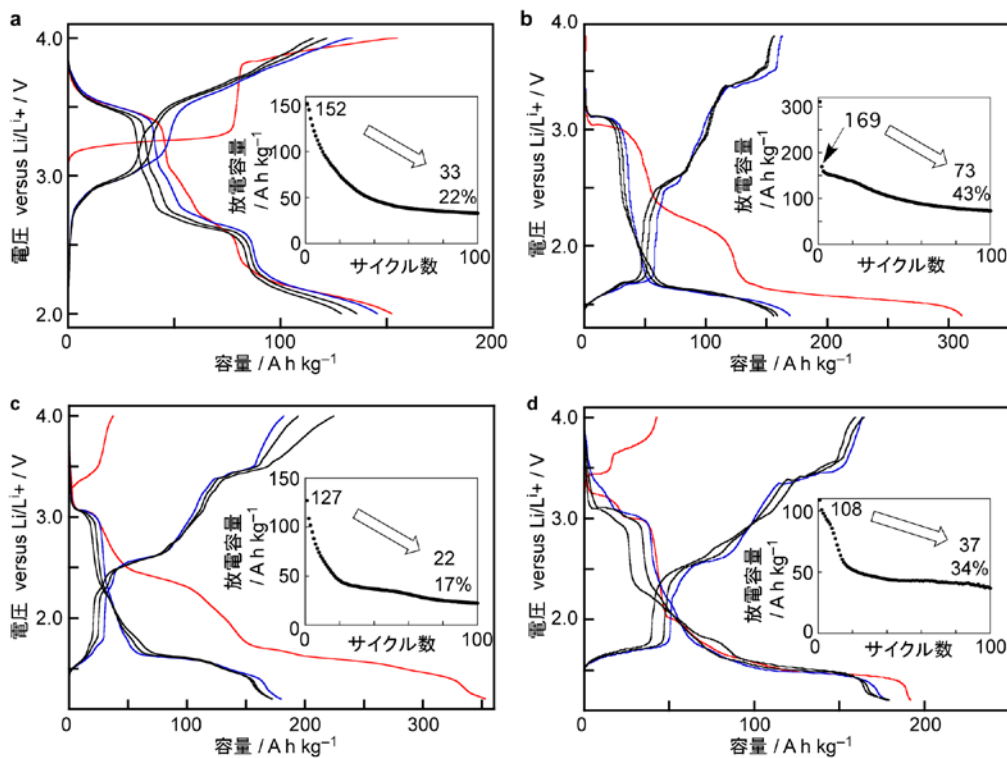


図3 a) 6OPOバッテリー、b) $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ バッテリー、c) $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ のアニオン体のカリウム塩のバッテリー、d) $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ のアニオン体のリチウム塩のバッテリーの充放電曲線とサイクル特性。 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ バッテリーとカリウム塩のバッテリーは、初回放電容量が 300 Ah/kg を超えていることが分かる。

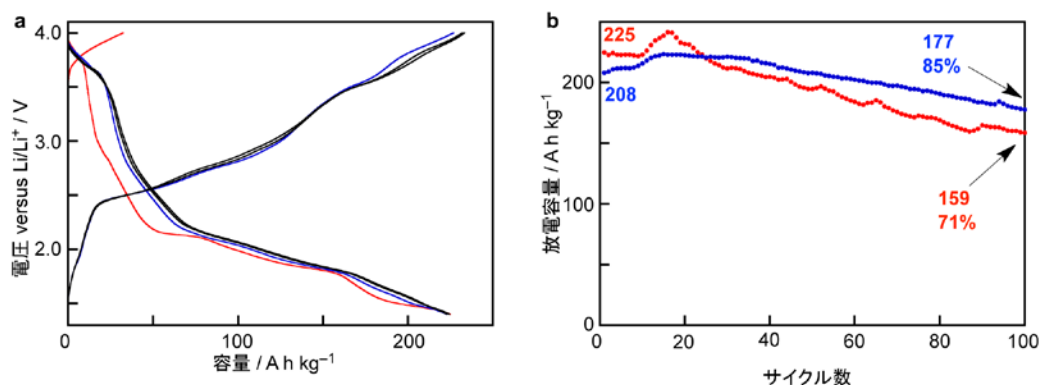


図4 a) Br_3TOT 電池の充放電曲線とb) サイクル特性。 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ 系の電池に比べてサイクル特性が大きく向上していることが分かる。

<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。