

## 有機分子を活物質に用いた革新的高性能二次電池の開発

研究代表者

森田靖 大阪大学大学院理学研究科



### 1. 研究の背景と達成目標

スマートフォンの急速な社会生活への浸透や環境・エネルギー問題解決に向けた電気自動車の普及への取り組みにより、安全で高容量な二次電池の需要が近年急速に伸びている。市販の LIB(リチウムイオン電池)の約9割はコバルト酸リチウムを正極活物質として用いており、性能や安全性向上に向けた研究が活発に展開されている。しかし、無機酸化物を用いている本質的な問題から、安全性に関する問題の解決は容易ではないとされている。また、レアメタルであるコバルトの高い輸入依存度は「元素危機」として深刻な懸念事項であり、新興諸国の台頭による我が国の電池製造業の圧迫も著しい。従って、LIBとは本質的に異なる新たな材料・設計指針に基づく高性能二次電池の開発は、元素危機の克服や我が国の経済活性化に不可欠である。本研究者が独自に開発した「分子結晶性二次電池」は、低分子量の有機分子が有する「多電子授受能」を電子の貯蔵・放出に直接活用しており、放電容量は市販の LIB に匹敵する値をすでに実現していた。本研究では、正極活物質となる TOT 誘導体の電子構造、結晶構造および充放電下における電子構造変化や電池デバイス化条件と各種の電池特性の相関について明らかにし、“合理的な”活物質の分子設計、活物質以外の電池構成材料、およびデバイス化条件を微視的な観点から最適化・高機能化し、革新的な新型二次電池の開発を目標とした。

### 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・本研究者が独自に開発した空気中でも安定に取り扱うことができる開殻有機分子(ラジカル)であるトリオキソトリアンギュレン(TOT)を基盤とする 20 種類以上の分子を設計・合成した。短段階・高効率的な合成手法の確立は、基礎学術的および産業応用的にも重要な意味を持つ。
- ・TOT 類は、光電気伝導性や電界効果トランジスタ能を有しており、様々な電子デバイスへの応用が可能である。研究成果の一部を英国化学雑誌 *Nature Chemistry* に Perspective として発表した(2011年, 3巻, 197-204ページ)。
- ・TOT 骨格に *t*-ブチル基や臭素原子を導入したラジカルを正極活物質に用いた高性能二次電池である「分子スピン電池」の開発に成功した。これらの電池は、リチウムイオン電池(LIB)の 1.3~2 倍の容量、2.5 V 程度の平均電圧と高いサイクル特性を示した。
- ・分子スピン電池は、LIB が直面する価格や安全性に関する諸問題の解決に有効であるだけでなく、自然エネルギーの蓄電、電気自動車の普及などにも大きく貢献し得る新型二次電池である。この研究成果は、英国科学雑誌 *Nature Materials* に掲載され(2011年, 10巻, 947-951ページ)、NHK 朝の全国ニュースを始めとする国内外の TV、ラジオ放送や新聞・雑誌などのメディアで広く取り上げられた。

### 3. 研究成果

電子系有機分子が有する「多電子授受能」を二次電池の充放電に活用することにより高容量二次電池の開発が可能であることを、本研究者は2002年に論文上で提唱し、その基本設計指針として「縮重フロンティア分子軌道の活用」が有効であることを見出し 2005 年に発表した。この独自のアイデアを基に、これまでに培ってきた構造有機化学および物性有機化学に関する知見と有機合成技術を駆使して、縮合多環型の中性ラジカルであ

るTOTを分子設計した。そして、*t*-ブチル基や臭素原子を置換した誘導体である(*t*-Bu)<sub>3</sub>TOT および Br<sub>3</sub>TOT を市販のベンゼン誘導体から大スケールかつ高収率で合成することに成功した(図 a)。これらの開殻有機分子は、不対電子が収容される単占分子軌道(SOMO)と2個の縮重した最低非占有軌道(LUMO)をいずれも有しており、それらの分子軌道の関与により一分子当たり4電子の授受能が実現された(図 a,b)。また、Br<sub>3</sub>TOTの軌道エネルギー準位は(*t*-Bu)<sub>3</sub>TOT に比べて全体的に低下しており、この電子構造変化を反映して溶液状態で測定した還元電位は向上していた。これらの開殻有機分子の空気中での分解点は250℃を超え、閉殻有機分子と遜色無い高い安定性を有していた。

合成したTOT誘導体を正極活物質に、金属リチウムを負極に用いたコイン型電池を作製し、その充放電特性を調べた(図 c)。その結果、(*t*-Bu)<sub>3</sub>TOTの電池では平均出力電圧が2.3Vで、初回の放電容量は311Ah/kgを示した。この値は、市販のLIBの約2倍に相当する。Br<sub>3</sub>TOTを用いた電池の平均出力電圧は(*t*-Bu)<sub>3</sub>TOTを用いた場合よりも向上した。

さらに、100回の充放電後も、1回目の放電容量の85%を維持しており、高い耐久性も実現した。この電池の特色は、コバルトなどのレアメタルを使用せず、本研究者が独自に設計・開発した開殻有機分子を正極活物質に活用して高い性能を実現したことである。また、電池の容量、出力電圧やサイクル特性を正極活物質の分子レベルでの性質から改良することができることを示し、「テーラーメイドな電池設計」の可能性を具現化した。

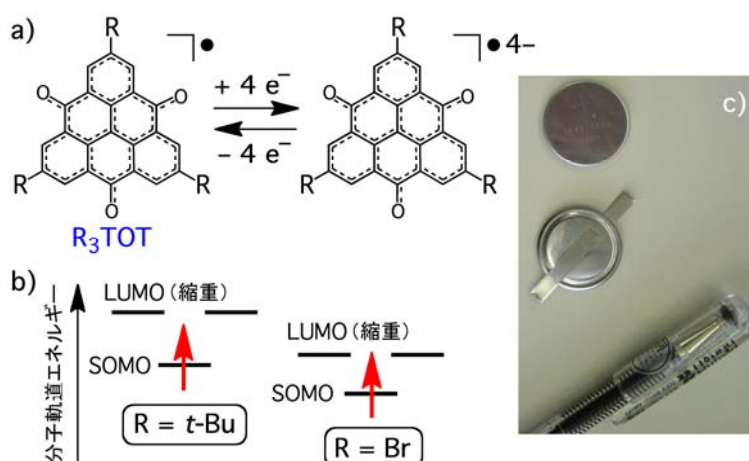


図 a) (*t*-Bu)<sub>3</sub>TOT および Br<sub>3</sub>TOT の化学構造と4電子授受能、b) フロンティア軌道エネルギーダイアグラム。c) (*t*-Bu)<sub>3</sub>TOT を正極活物質に用いたコイン型電池。

#### 4. 今後の展開

本研究で開発した「分子スピン電池」の実用化に向けて、さらに多様なTOT誘導体の合成と各種電池構成部材の最適化を検討する。また、TOT誘導体は、開殻有機分子(ラジカル)でありながら空気中での高い安定性やフロンティア分子軌道エネルギー差が1eV以下と極端に小さい特異な電子構造を有している。従って、材料応用に向けて活発に研究されている閉殻有機分子や古くから知られているニトロキッド型安定ラジカル等では本質的に実現不可能な電子物性の発現が期待できる。本研究者はこれまでにTOT誘導体を用いた「空気中でも安定なn型有機トランジスタ」、「1000nm以上の長波長光による光電気伝導」、「熱励起子ホッピング」等の興味深い各種物性の具現化にも成功しており、基礎的な知的財産はすでに確保している。

#### 5. 発表実績

Organic Tailored Batteries Materials Using Stable Open-shell Molecules with Degenerate Frontier-orbitals.  
Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T.  
*Nature Materials* **2011**, *10*, 947–951.

「レアメタルフリーの高性能分子スピン電池の開発」 森田靖  
大阪スマートエネルギー・ビジネスシーズコンペ表彰式・受賞者発表会(大阪府主催)  
2012年3月26日、大阪科学技術センター、最優秀賞受賞講演