

平成23年度第3次補正予算戦略的基盤技術高度化支援事業

「モバイルディスプレイの高機能化に資する
高効率な有機二次電池用正極活物質の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年2月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪府立大学

目次

第1章 研究開発の概要

| | | |
|-----|-----------------------|----|
| 1-1 | 研究開発の背景・研究目的及び目標..... | 3 |
| 1-2 | 研究体制..... | 5 |
| 1-3 | 成果概要..... | 9 |
| 1-4 | 当該研究開発の連絡窓口..... | 11 |

第2章 本論

| | | |
|-----|----------------------------------|----|
| 2-1 | 可逆的な多電子移動を示す有機正極活物質の設計..... | 12 |
| 2-2 | 可逆的な多電子移動を示す有機正極活物質の合成ルート探索..... | 15 |
| 2-3 | 可逆的な多電子移動を示す有機正極活物質の合成..... | 18 |
| 2-4 | 有機正極活物質の酸化・還元特性の評価..... | 19 |
| 2-5 | 開発した有機正極活物質を用いた電極の作製..... | 22 |
| 2-6 | 電極内酸化・還元特性の評価)..... | 24 |
| 2-7 | 開発した電極を用いた有機二次電池の作製..... | 26 |
| 2-8 | 電池の性能評価..... | 27 |
| 2-9 | プロジェクトの管理・運営..... | 31 |

最終章 全体総括

| | | |
|-----|-----------------------|----|
| 3-1 | 研究開発成果..... | 32 |
| 3-2 | 今後の課題と補完研究・事業化計画..... | 34 |

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

近年、携帯端末は飛躍的に高機能化しているが、高機能化に伴い消費電力が増大している側面を併せ持っており、しかも増大する電力を賄う高性能バッテリーの開発がそれに追いついていないのが現状である。現在、電池・自動車・家電電子部品メーカーが凌ぎを削って、より高エネルギー密度化と安全性を兼ね備えたリチウムイオン電池の開発を行っている。しかしながら、従来のリチウムイオン電池のエネルギー密度は理論的な限界に到達し、より高エネルギー密度を必要とする市場の要求に応えられなくなっている。また、遷移金属酸化物を原料とするリチウムイオン電池では供給や価格が国際情勢や政情不安などの影響を受けることも多いため、資源問題の不安を解消する新技術も求められている。さらに、リチウムイオン電池では、発火等の危険性も報じられており、二次電池は非常に難しい課題を抱えているといえる。ところが、有機物の酸化還元反応を利用することによって、これらの課題を解決できる。すなわち、有機化合物では、酸化・還元反応に多電子が関与できることから、それらを利用することによって 200 Wh/kg を軽く越え、500 Wh/kg に至るエネルギー密度を示す電池を開発できる。加えて、有機物中ではイオンの拡散が容易なため、開発する有機二次電池ではリチウムイオン電池と比べて充放電速度が極めて大きくなるという利点も有する。さらに、有機化合物を構成する元素は自然界に多量に存在し、資源問題は存在しない。また、高温など異常時には有機物自身が劣化・失活するため、発火等の危険性は極めて小さい。しかし、このような高効率な有機二次電池の開発のためには、高い容量密度を示す有機正極活物質の設計・合成とこれを使用した電極の作製が必須である。

そこで本研究では、有機化学反応（レドックス反応）を蓄電に利用した二次電池を検討する。上述したように、正極・負極活物質としてレドックス活性な有機化合物を用いれば、比較的容易に 300 Ah/kg 以上の容量密度をクリアすることが可能である。金属や無機化合物では通常 1-2 個の電子の出し入れしか出来ないが、レドックス活性な有機化合物の中には 4 個さらにはそれ以上の電子を出し入れ出来るものが数多くある。従って、そのような多電子移動する有機化合物の分子量を出来る限り小さいものにすれば、遷移金属酸化物の容量密度を大きく越える活物質材料を開発することが出来る。さらに、この多電子移動を数百回、数千回繰り返し安定に行うことも可能であり、またこの電子移動が効率良く進行すれば電池の充放電速度も著し向上されることが出来る。しかしながら、有機二次電池を開発するためには高度で先端的な有機合成技術が必要となり、これらを実施できる研究グループは限られている。これまでに本研究員らは、可逆的に 4 電子移動するラジアレ

系の有機化合物を正極活物質に用いて作製した電池を提案しており、既にリチウムイオン二次電池の実効値に匹敵する 140 Ah/kg の容量密度を持つ化合物を確認し、現在更なる高容量密度の化合物の分子設計を行っている。以上のことより、本研究では、可逆的多電子移動により高エネルギー密度を示す有機正極活物質を合成し、これらの活物質を使用した電極および電池の作製を行い、高効率な有機二次電池の開発を世界に先駆けて行うものである。加えて、有機正極活物質・電極・電池の作製の一連の研究を通して、活物質・電極・電池を作製する上での合成基盤技術を確立する。

開発の具体的な目標として、容量密度 400 Ah/kg およびエネルギー密度 500 Wh/kg を挙げているが、研究の結果、容量密度 600 Ah/kg、エネルギー密度 800 Wh/kg を達成することができた。

用語説明

【レドックス反応】 酸化還元反応のこと。電子を奪われる反応を酸化、電子を受け取る反応を還元と呼び、それらを合わせて酸化還元反応、またはレドックス反応という。

【二次電池】 化学反応を利用して、電荷の蓄積と放出を繰り返すことのできる電子部品。

【電極活物質】 電池の電極を構成し、電池反応のもとになる物質。正極活物質と負極活物質がある。化学電池では電気化学的酸化還元反応が可逆的、かつ安定に進むものが用いられる。

【容量密度】 電極活物質が蓄えられる電荷量の割合。単位は Ah/kg、mAh/g。物質固有の性質で、化合物の構造と反応を規定すれば理論値を求めることができる。

【エネルギー密度】 電池が蓄えられるエネルギーの割合。電池全体の質量、あるいは体積当たりで示し単位は Wh/kg、あるいは Wh/L。電池を規定する性質で形状や使用する周辺部材にも依存する。リチウムイオン電池では 200 Wh/kg 程度。

【充放電速度】 容量 1 mAh の電池を 1 mA で充電、あるいは放電すると理論的には一時間で終了する。電流を増やすと充放電に要する時間は短縮されるが、ある一定以上の値になると反応自体が進まなくなる。この電流を電池の容量で割った数字（これを充電レート（単位 C）と呼ぶ）が充放電速度。基準となる容量は電池の種類や用途によって選択される。

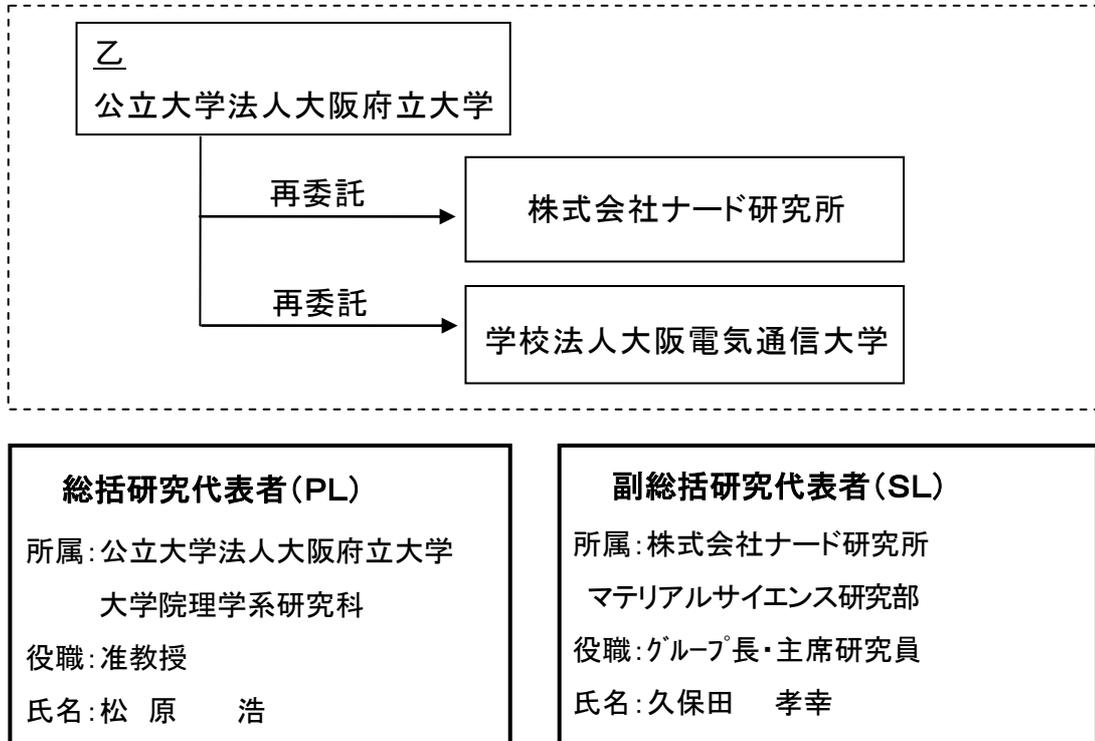
【充放電効率】 充電電荷量に対する放電電荷量の割合。

【サイクル特性】 充電と放電を繰り返したときの容量変化。携帯電話用電池などでは 500 サイクル後も 80%以上の容量の維持が求められている。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

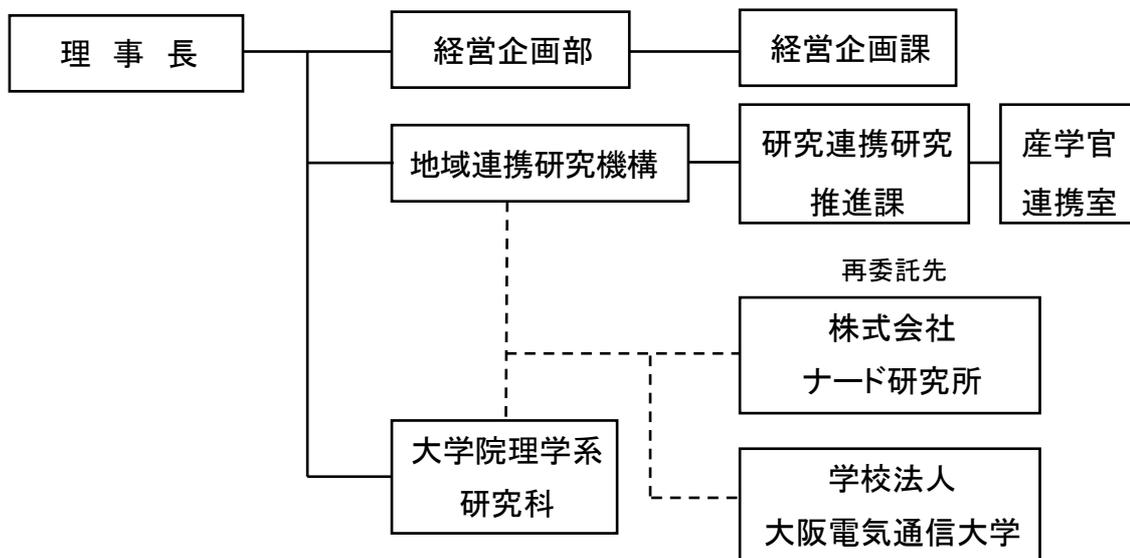
研究組織



管理体制

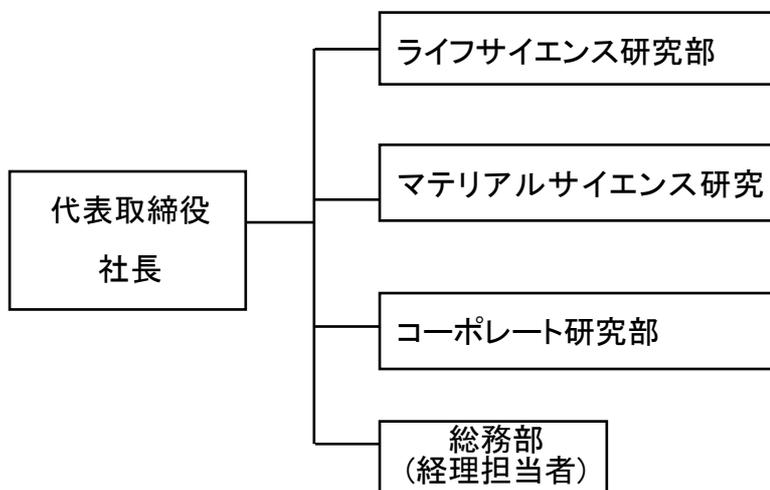
① 事業管理者

公立大学法人大阪府立大学

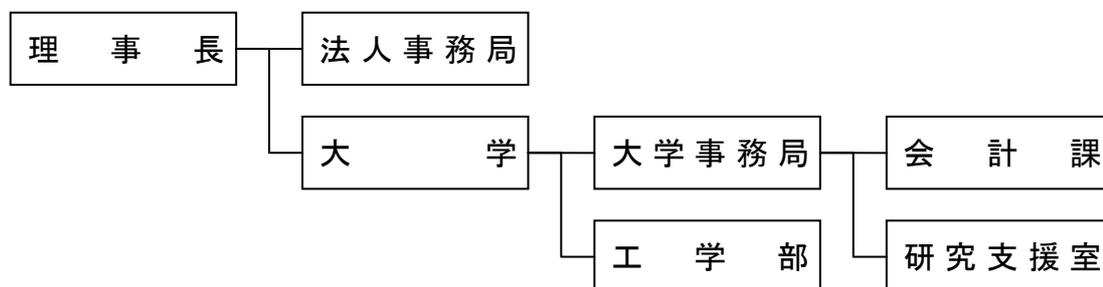


② (再委託先)

株式会社ナード研究所



学校法人大阪電気通信大学



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 公立大学法人大阪府立大学

①管理員

| 氏 名 | 所属・役職 |
|-------|---------------------------------|
| 角谷 佳則 | 地域連携研究機構 地域連携研究推進課 産学官連携室 室長 |

②研究員

| 氏名 | 所属・役職 |
|-------|---------------------|
| 松原 浩 | 大学院理学系研究科 准教授 |
| 杉本 豊成 | 大学院理学系研究科 客員教授／名誉教授 |

【再委託先】

株式会社ナード研究所

①研究員

| 氏名 | 所属・役職 |
|--------|-----------------------------|
| 久保田 孝幸 | マテリアルサイエンス研究部グループ長 主席研究員 |
| 松永 隆行 | マテリアルサイエンス研究部グループ長 主幹研究員 |

学校法人大阪電気通信大学

①研究員

| 氏名 | 所属・役職 |
|-------|---------------------|
| 青沼 秀児 | 工学部 環境科学科 応用化学科 准教授 |

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

公立大学法人大阪府立大学

(経理担当者) 地域連携研究機構 地域連携研究推進課 岡本 公明
産学官連携室 専門役

(業務管理者) 地域連携研究機構 地域連携研究推進課 角谷 佳則
産学官連携室 室長

(再委託先)

株式会社ナード研究所

(経理担当者) 総務部 部長

堀部 泰司

(業務管理者) マテリアルサイエンス研究部
グループ長 主席研究員

久保田 孝幸

学校法人大阪電気通信大学

(経理担当者) 大学事務局 会計課 課長

太尾 智典

(業務管理者) 大学事務局 事務局長

網屋 雅信

(4) 研究協力者 (アドバイザー)

株式会社村田製作所 技術・事業開発本部 主任研究員

佐藤 正春

1-3 成果概要

開発は、①活物質設計から⑧電池評価までの8項目について行った。開発する化合物にはフッ素系、ラジアレ系、およびキノイド系の3群があり、各項目について3群それぞれの概要を述べる。

①有機正極活物質の設計（公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学）

フッ素系化合物ではDFT計算を行って出力電位を予想し、それを踏まえてシアノ基やフルオロ基を有するベンゾキノ誘導体、およびベンゾキノ二量体を合成目標分子とした。ラジアレ系では、トリキノキサニレン誘導体およびジチオールイリデンシクロペンタノン誘導体を合成目標分子とした。キノイド系では、分子軌道計算を活用し、パラキノ系、多環キノ系、アセナフテン系、およびピラセン系などについて目的分子を設計した。

②有機正極活物質の合成ルート探索（公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学）

分子設計した候補化合物について順次ルート探索を行った。フッ素系では9種類の化合物について合成ルートの最適化に成功した。ラジアレ系では、2系統で合わせて12種類の誘導体の合成ルート最適化に成功した。キノイド系では、4系統、計12種類の合成ルートの最適化に成功した。

③有機正極活物質の合成（株式会社ナード研究所）

合成ルート探索が完了した化合物について、サンプルを合成した。合成にあたり、反応条件の最適化と迅速な分離精製法の確立を行った。その結果、フッ素系：9種、ラジアレ系：12種、およびキノイド系：10種類の化合物について、サンプル量の正極活物質を得ることに成功した。

④有機正極活物質の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

得られたサンプルの溶液中でのレドックス特性を評価した。その結果、フッ素系では2電子、ラジアレ系では4電子および6電子、キノイド系では2電子或いは4電子の可逆な電子授与が起こることが分かった。

⑤電極の作製（株式会社ナード研究所）

開発したフッ素系、ラジアレ系、およびキノイド系正極活物質を用いた電極を作製した。正極製造法として、塗布法および錠剤法の両方を試みた。正極活物質の量を増やした電極や開発した正極活物質と既知活物質との混合正極についても検討した。

⑥電極の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

作製した電極のレドックス特性を評価した。正極活物質の挙動④とほぼ同様の可逆な酸化還元挙動が得られた。すなわち、フッ素系では2電子、ラジアレ系では最大6電子、キノイド系では2電子または4電子の可逆な電子授与が起こることが分かった。

⑦電池の作製（株式会社ナード研究所）

作製した電極を正極とし、負極にリチウムメタル、電解質に LiPF₆ と EC/DEC を用いて 2032 型コインセルを組み立てた。電解質の種類が正極活物質の特性に与える影響を調べるために、EC/DEC をテトラグライムやエチルイソプロピルスルホンに変えた液体系、ポリマーなどを用いた固体系や半固体系などの電解質を用いた電池も作製した。

⑧電池の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学）

フッ素系、ラジレン系、およびキノイド系正極活物質を用いた二次電池を評価した。フッ素系では最大 330 Ah/kg の容量密度を持つことが分かった。充放電を繰り返すと容量は低下したが、その原因は活物質の電極からの溶出であると考えられる。ラジレン系では最大 600 Ah/kg の容量が確認された。充放電を繰り返すと、この系でも同じく電極からの活物質の溶出に伴う容量の低下が認められたが、ある元素を導入すると容量の低下が抑制されることも分かった。さらに正極活物質の難溶化を目指した化合物では、予想通り充放電を繰り返した際の容量密度の低下が少なく、サイクル特性を向上させることに成功した。一方、種々の電解質を用いた二次電池では、30 サイクルの充放電後においても初期容量の 80~85% を保持するなどサイクル特性の著しい向上が見られる組み合わせも見つかった。また、キノイド系では最大 400 Ah/kg の容量密度を持つ活物質の開発に成功した。しかしながら、やはり数回の充放電で活物質の電極からの溶出にともない容量が減少してしまうことも明らかとなった。また、誘導体化によって出力電圧が向上することも確認された。

研究成果総括

本研究では、有機正極活物質の設計、合成、電気化学的評価、合成した活物質を用いた電極の作製とその評価、作製した電極を用いた二次電池の試作とその評価という一連の開発を行い、その結果として最高 600 Ah/kg を越える容量密度を示す材料を見つけることに成功した。また、充放電を繰り返した際に容量の低下が少なく、かつ出力電圧も 3.0 V と高い材料も開発することに成功した。さらに、電極の作製法の最適化を試みるとともに種々の電解質を用いた二次電池も検討し、サイクル特性の良好な二次電池を試作することができた。

なお下記の展示会に成果の一部を出展し、多くの参加者に興味を持っていただいた。

- ・ SCW (Smart City Week) 2012 (2012 年 10 月 31 日～11 月 2 日) パシフィコ横浜
- ・ 第 4 回先端電子材料 EXPO (2013 年 1 月 16 日～1 月 18 日) 東京ビッグサイト

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

公立大学法人大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携研究推進課

産学官連携室 室長 角谷 佳則

電話：072-254-9107

FAX：072-254-9876

E-mail：sumitani@ao.osakafu-u.ac.jp

【研究開発内容に関すること】

公立大学法人大阪府立大学 大学院理学系研究科

准教授 松原 浩

電話：072-254-9698

FAX：072-254-9163

E-mail：matsu@c.s.osakafu-u.ac.jp

第2章 本論

2-1 可逆的な多電子移動を示す有機正極活物質の設計 (公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学)

フッ素系化合物

分子軌道法計算による出力電位の見積

正極活物質の理論計算によって出力電位を見積もることができれば、高いエネルギー密度を持つ二次電池を効率よく開発するにあたって、心強い指針となる。種々のベンゾキノン誘導体について、LUMO のエネルギー準位を MP2/6-311+G**//B3LYP/6-31G*レベルで見積もり、電極の第一還元電位との相間を調べた。結果を図 1 に示す。相関係数 0.994 と非常によい相間が得られた。これを元に、未知のベンゾキノン誘導体の出力電位を予想することに成功した。

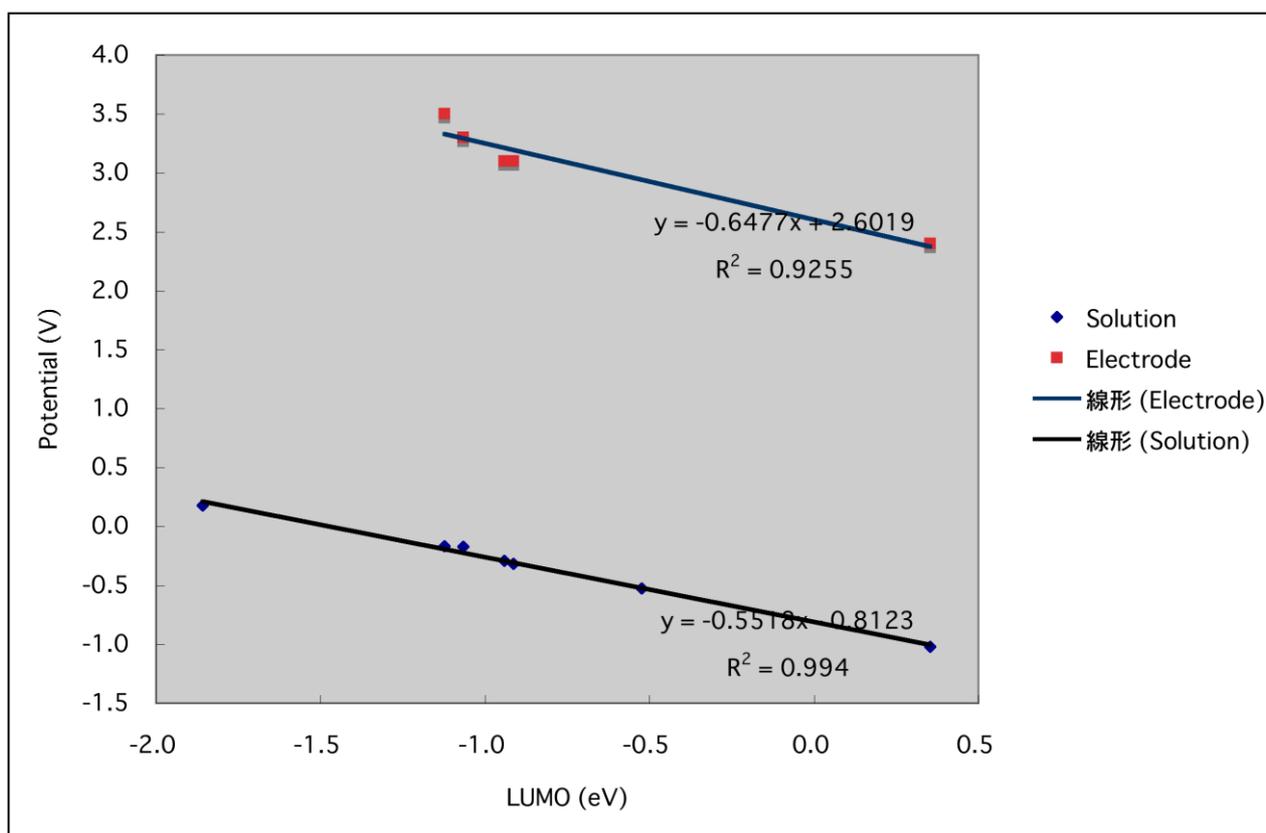


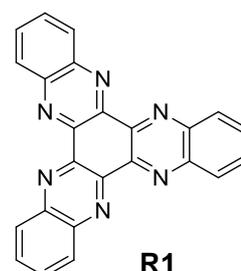
図 1 ベンゾキノン誘導体の LUMO 準位と出力電位

この結果を踏まえて、電子求引性置換基としてシアノ基やトリフルオロメチル基を有するベンゾキノン類を目的化合物として選定し、合成ルートを探索することとした。

ラジアレン系化合物

今から 20 年近く前に、有機金属伝導体さらには有機超伝導体また有機強磁性体を作製するため荷移動塩のドナー分子としてテトラキス(1,3-ジチオール-2-イリデン)シクロペンタノンおよびペンタキス(1,3-ジチオール-2-イリデン)シクロペンタンに注目し、これらのドナー性ラジアレン化合物そしてそれらのベンゾ置換体の合成を行った。これら 4 つの化合物は安定な 4 電子のレドックスを示すことから、有機二次電池の大容量正極活物質として期待された

また、トリキノキサリニレン(**R1**)もラジアレン骨格を有することから同様に安定なレドックスを示すものと期待される。**R1** は、市販のヘキサケトシクロヘキサンと *o*-フェニレンジアミンから一工程で合成する事が可能であり、性能面のみならずコスト面でも期待される化合物である。化合物 **R1** は理論容量密度 418Ah/kg に対し、実測値で 400Ah/kg 超の容量が確認されており、これは市販のリチウム二次電池の約 2 倍の容量にあたる。



しかしながら化合物 **R1** については重量当たりの容量は市販のリチウム二次電池を凌駕するものの、単位体積当たりの容量についてはまだ改良の必要があり、さらには出力電圧が約 2.3~2.4V とリチウム電池 (3.6~3.7V) に比べ低い事や、充放電サイクルの安定性が不十分である事からさらなる構造の最適化が必要と考えられる。本研究ではさらなる高容量化を指向した化合物や充放電サイクルの安定性を指向した化合物を設計、合成し、それぞれ有機二次電池の正極活物質として機能するかどうか、また正極活物質として化合物 **R1** を凌駕する性能が見られるかの評価を行った。

キノイド系化合物

DFT 計算による電池動作電圧の予測

電池の出力電圧と容量密度を予測できれば、新しい有機正極活物質を設計する際の指標となる。容量密度は、酸化還元反応に関与する電子数が分かれば算出できるので、酸化還元平衡がそれぞれ何 V で何段階おこるのかを予測することを目指し、DFT 計算を行った。

DFT 計算には、代表的な方法の一つである B3LYP 法を用い、基底関数として 6-31++G(d,p)を使うことにした。また計算は、キノイド化合物である AQ, DCNA, DKP, DCNP, TKP について行った。

電池セルの正極中では、近傍のリチウムイオンや電解液の影響を何らかの形で受けていると思われる。しかしながら、その機構はまだ明らかにはなっていない。そこで、これらの影響を SCRF-PCM モデルでまずは近似的に考慮することにした。このモデルは、溶媒効果を検討する際に用いられる方法であるが、アセトニトリル溶液中の酸化還元電位と、電池セル内での充放電電位が概ね対応していることからこの計算でも採用した。

酸化還元平衡の標準電極電位は、エンタルピー H 、エントロピー S 、温度 T 、ファラデー定数 F 、関与する電子数 n とすると式 1 のように表される。

$$E_{1/2} = \frac{-\Delta H + T\Delta S}{nF} \quad (\text{式 1})$$

例えば、TKP では 4 段階 1 電子酸化還元平衡が起こっている。そこで各状態について、それぞれ構造最適化を行い、その最適化構造での全電子エネルギーを求め、そのエネルギー差を酸化還元平衡の ΔH とした。スピン多重度は、中性 TKP は一重項、アニオンラジカル状態は二重項であるが、ジアニオン状態は一重項または三重項、トリアニオン状態は二重項または四重項の二つの可能性が、テトラアニオン状態は一重項、三重項、五重項の三つの可能性が考えられる。そこで各スピン多重度について、構造最適化状態のエネルギーを計算したところ、いずれの場合も最も多重度の低い状態が最も安定であった。

エントロピー項 $T\Delta S$ は、分子の構造変化のみならず正極環境におけるリチウムイオンなどの配置など、複雑な要因が関与していると考えられるので、計算で見積もることは現時点では非現実的である。しかし、類似の構造について同種の反応をみると、エントロピー項の大きさはほぼ同じであると考えられる。実測の放電時の電位と自由エネルギー $-\Delta G(=\Delta H-T\Delta S)$ が直線関係になるように $T\Delta S$ の値をフィッティングにより決定することにした。

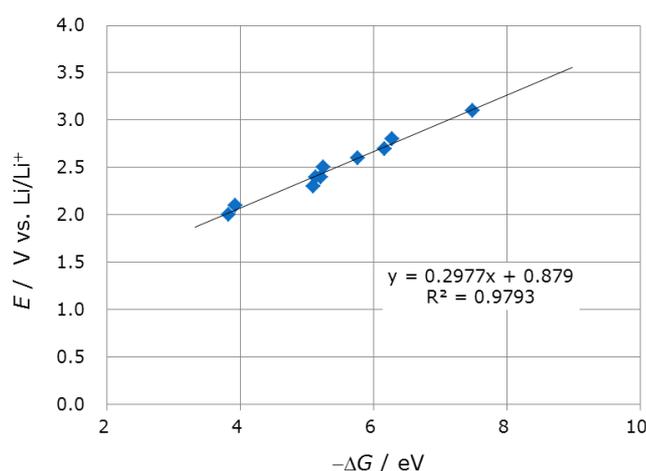


図 2. $\Delta G(=\Delta H-T\Delta S)$ と電位+の相関

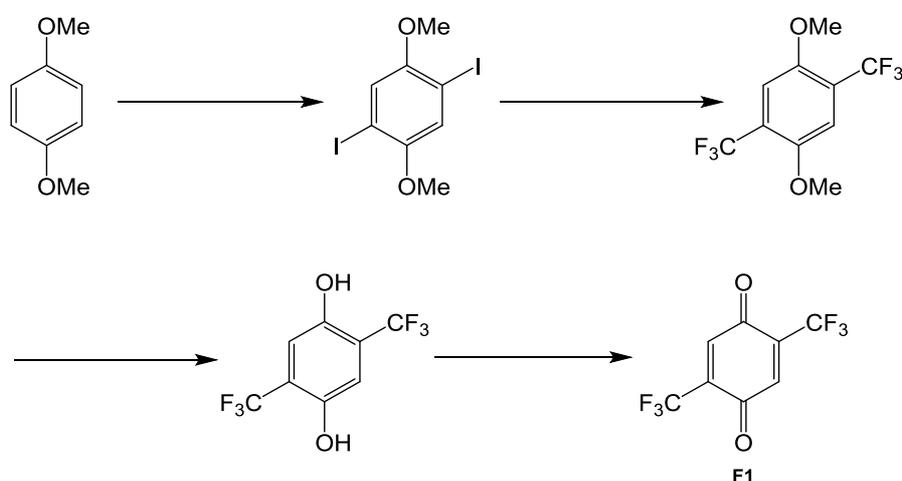
このように DFT 計算を用いて見積もった酸化還元平衡のエントロピーに、エントロピー項を補正することで実測の電池動作電圧を精度良く再現することに成功した。

2-2 可逆的な多電子移動を示す有機正極活物質の合成ルート探索 (公立 大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学)

フッ素系、ラジアレン系、キノイド系それぞれに逆合成解析を用いて合成ルートを探索した。この際、導入したガスクロマトグラフ質量分析計やパラレル合成反応装置、ガスクロマトグラフを活用し、効率的な探索を行うことができた。ここではプロジェクトで合成した一部の化合物についてその経路を示す。

フッ素系化合物

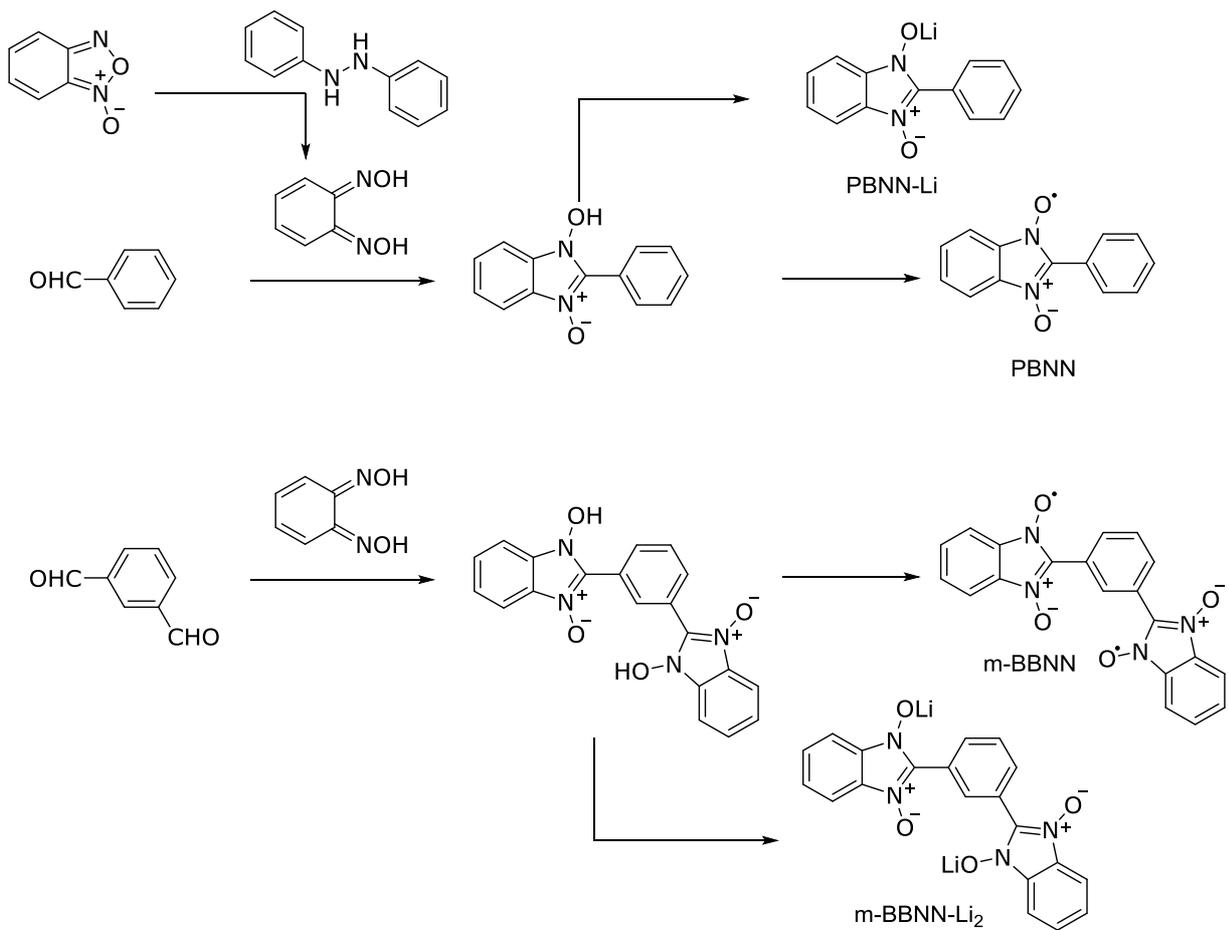
2,5-ビス(トリフルオロメチル)-1,4-ベンゾキノン(**F1**)への最適化した合成ルートを Scheme1 に示す。



Scheme 1 最適化した化合物 **F1** の合成ルート

ラジアレン系化合物

ペンタキス(1,3-ジチオール-2-イリデン)シクロペンタン(**R2**)は Scheme 2 のルートで合成した。



Scheme 3 最適化した *ortho* キノイド類の合成ルート

2-3 可逆的な多電子移動を示す有機正極活物質の合成 (株式会社ナード研究所)

最適化できたすべての化合物、すなわち、フッ素系：9種、ラジレン系：12種、およびキノイド系：12種類の化合物について、物性評価や電極作製に十分な量の正極活物質を得ることに成功した。この際、導入した溶質位置自在制御精製クロマトグラフや分取カラムを目的物の単離精製に活用して活用して効率的な合成を行うことができた。

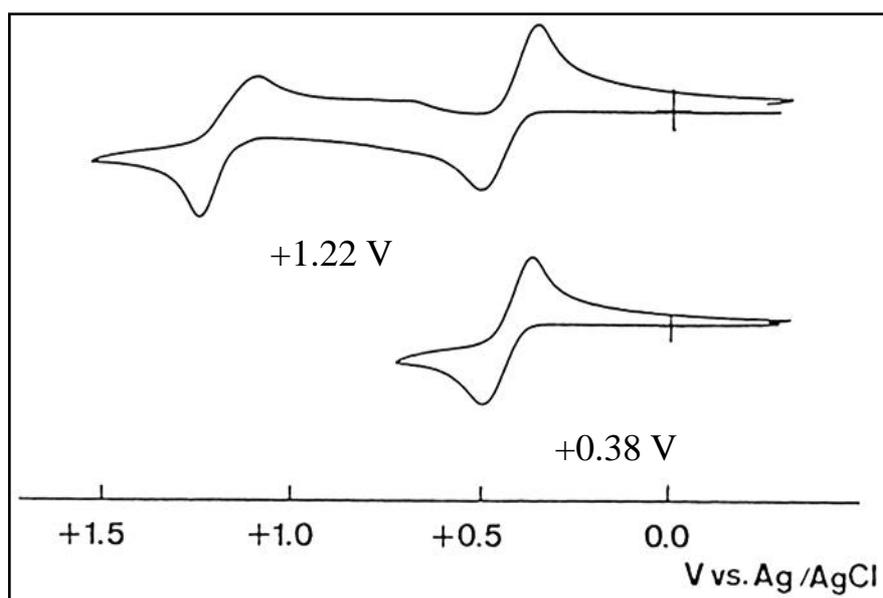


図4 ラジアレン系化合物 **R2** のサイクリックボルタモグラム

ラジアレン系化合物 **R2** の CV を図 4 に示す。～+0.4 V vs. Ag/AgCl と～+1.2 V vs. Ag/AgCl に 2 段階の可逆的なレドックス波が観測され、さらに各段階は 2 電子の移動を含んでいる。従って、これらの化合物は安定な 4 電子のレドックスを示す。有機化合物には安定な 2 電子のレドックスを示すものが数多く知られているが、化合物 **R2** のように安定な 4 電子のレドックスを示すものはこれまでに全く例がない。

キノイド系化合物

キノイド系化合物 **Q1** の CV を図 5 に示す。二段階の可逆な酸化還元波が認められた。

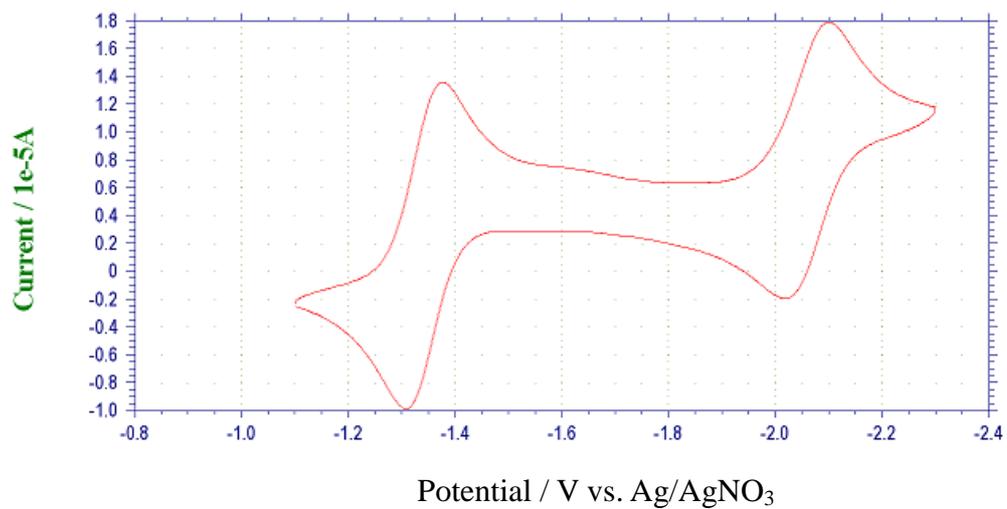


図5 化合物 **Q1** のサイクリックボルタモグラム

2-5 開発した有機正極活物質を用いた電極の作製 (株式会社ナード研究所)

有機正極活物質を用いて有機二次電池の正極を作製した。有機正極活物質、導電剤として多孔質炭素材料、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを十分に混合・微細化した後、このパウダーをアルミニウム箔上に圧縮塗布して正極を作製した。また、一部の活物質については、正極を塗布法 (図6) および錠剤法 (図7) をそれぞれ用いて作製し、作製法の違いによる電極の性能を比較した。

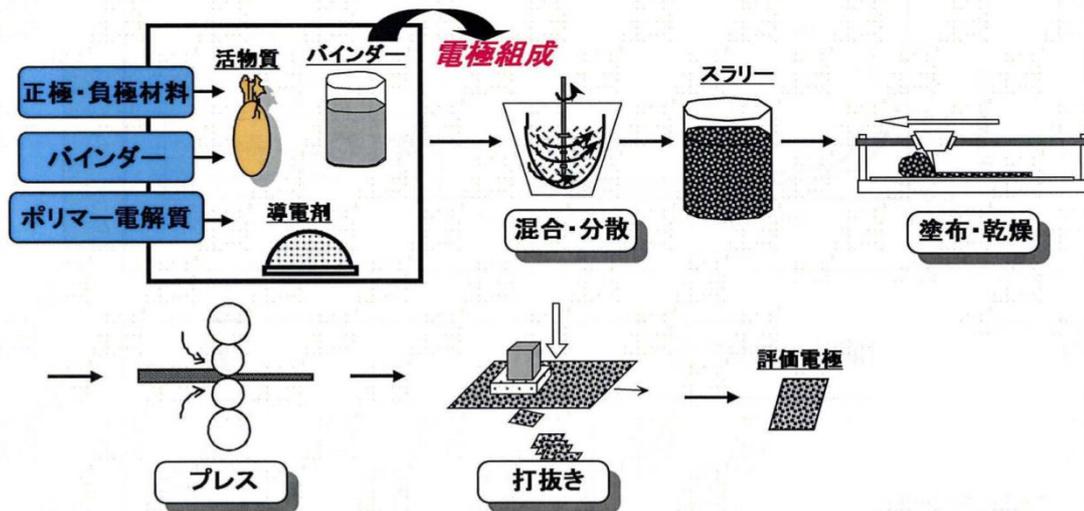


図6 塗布法

①正極試料調製(活物質・アセチレンブラック・PVDFの複合化)

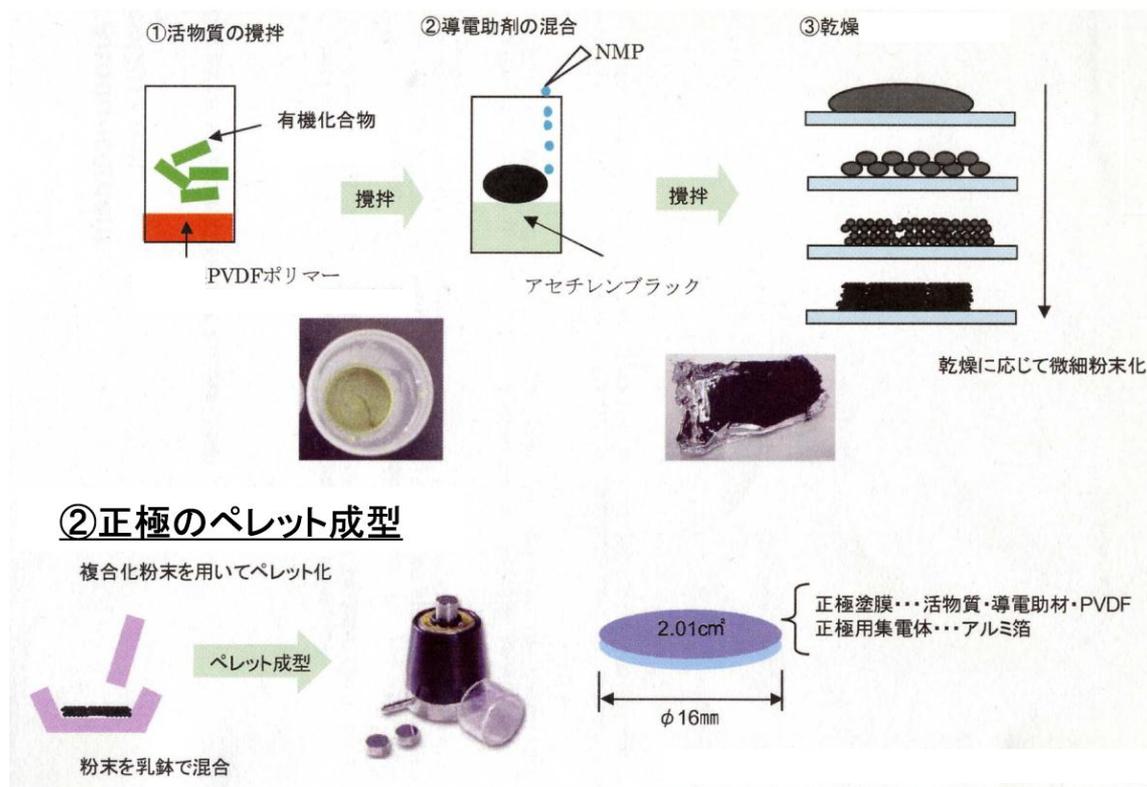


図7 錠剤法

塗布法では正極活物質を *N*-メチルピロリドン (NMP) に分散後、バインダーのポリ(ビニリデンフルオライド) (PVDF) 樹脂および導電助剤のアセチレンブラックを添加し、それぞれの分散液を集電体のアルミ箔上に塗布して乾燥させた。

一方、錠剤法では正極活物質、PVDF およびアセチレンブラックの混合物に少量の NMP を加えてよくかく拌し、その後ゆっくり乾燥させた。得られた複合化粉末を乳鉢でよりすりつぶした後に、アルミ箔上に乗せて圧縮し正極塗膜を作製した。

2-6 電極内酸化還元特性の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

作製した電極の CV を VSP 酸化還元評価装置を用いて測定した。一部の結果を以下に示す。

フッ素系化合物

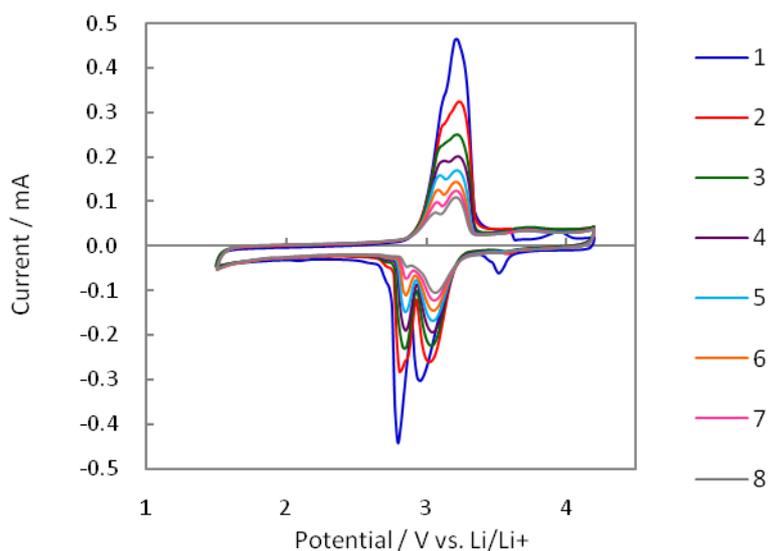


図 8 化合物 **F9** の電極 CV

図 8 に化合物 **F9** の電極 CV を示す。可逆な 2 電子酸化還元挙動が認められた。観測電位から、2 電子の反応は約 2.9 V と約 3.1 V と見積もることができる。電流値がサイクルを繰り返すにつれ小さくなっているのは、活物質が電極から脱離したためであると考えている。しかしながら、サイクルを繰り返しても酸化還元電位に変化がなかったことから、この活物質は酸化還元反応によって分解しないことが分かった。

ラジレン系化合物

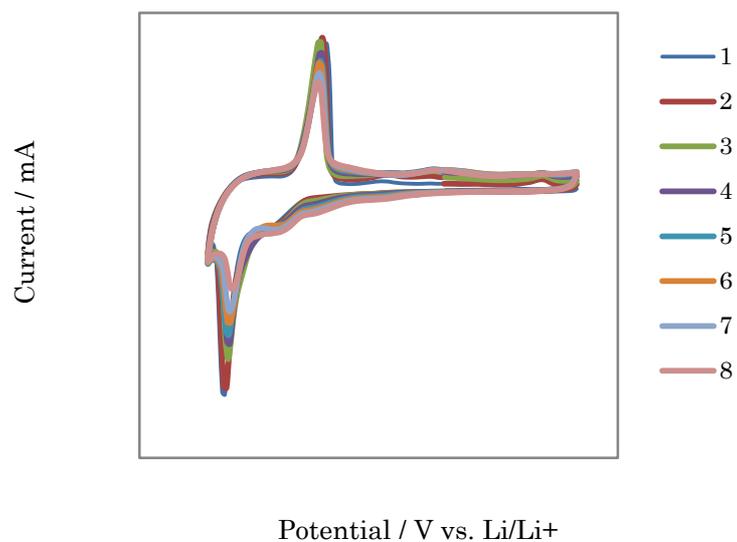


図9 ラジアレン系化合物 **R4** の電極 CV

図9にラジアレン系化合物 **R4** の電極 CV を示す。ラジアレン系の化合物はいずれも比較的安定なサイクリックボルタモグラムが観測出来ていることから、有機正極活物質としても機能する事が期待された。

2-7 開発した電極を用いた有機二次電池の作製（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

開発した正極の電池性能の出力電圧と容量を検討するために、この正極と負極のリチウム箔の間にポリエチレン/ポリプロピレンのセパレーターを挿入し、さらにエチレンカーボネート/ジエチルカーボネートなどの電解液に溶解した LiPF_6 溶液を注入後封印し、2032 型のコイン電池を作製した。試作した二次電池の構造図と外観を図 10 に示す。

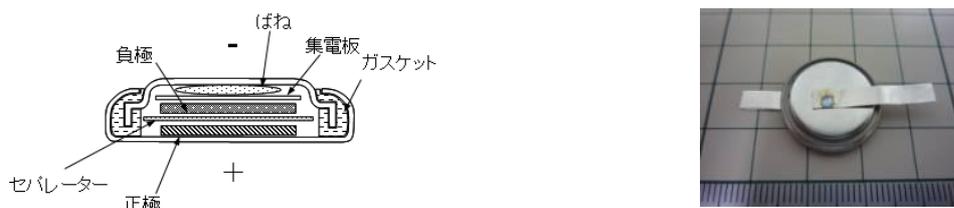


図 10 試作した二次電池の構造と外観

電解質の種類が正極活物質の特性に与える影響を調べるために、種々の液体系、固体系や半固体系などの電解質を用いた電池も作製した。

2-8 電池の性能評価 (株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学)

作製した二次電池の充放電特性を評価した。一部の結果を以下に示す。

フッ素系化合物

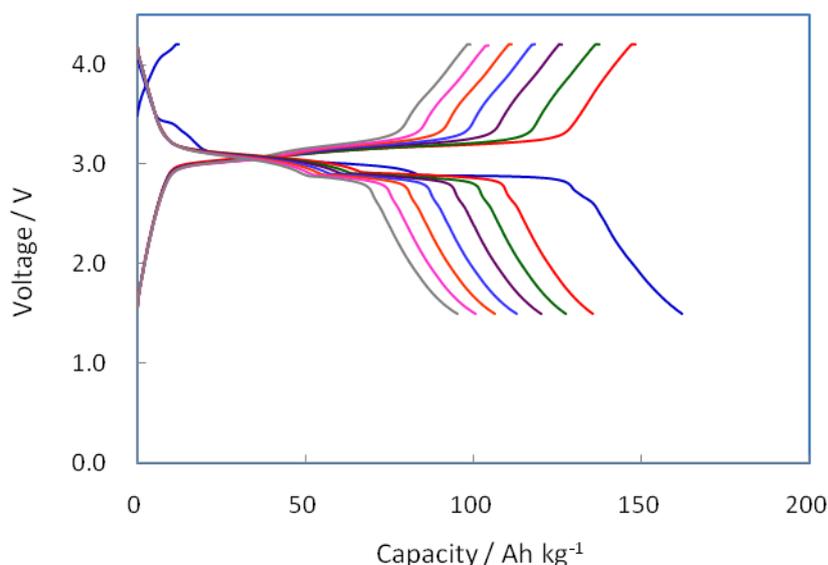


図 11 化合物 **F3** の充放電曲線

図 11 に化合物 **F3** の充放電曲線を示す。理論容量密度を計算したところ、 219.6 Ah/kg となった。実際の測定値は 200 Ah/kg とほぼそれに近い値であった。充放電を繰り返すと容量が低下したが、波形が同じであることから、この現象は活物質の分解ではなく、電極から活物質が脱離したことに起因すると考えられる。また、初期は充電状態であった。

ラジレン系化合物

ラジレン系化合物 **R4** を用いた二次電池の充放電特性を図 12 に示す。第 1 段目の放電が $\sim +4.1 \text{ V}$ で起こり、引き続いて第 2 段目の放電が $\sim +3.2 \text{ V}$ で起こった。第 1 段目および第 2 段目の放電容量はそれぞれ $\sim 50 \text{ Ah/kg}$ 、 $\sim 70 \text{ Ah/kg}$ であり、全体の放電容量は $\sim 120 \text{ Ah/kg}$ であった。この値は理論値の約 80% に対応する。しかし、注目すべき点は放電出力が $\sim +4.10 \text{ V}$ と高く、現在リチウムイオン電池に用いられている正極活物質の LiCoO_2 の $+3.6 \text{ V}$ を超える点である。

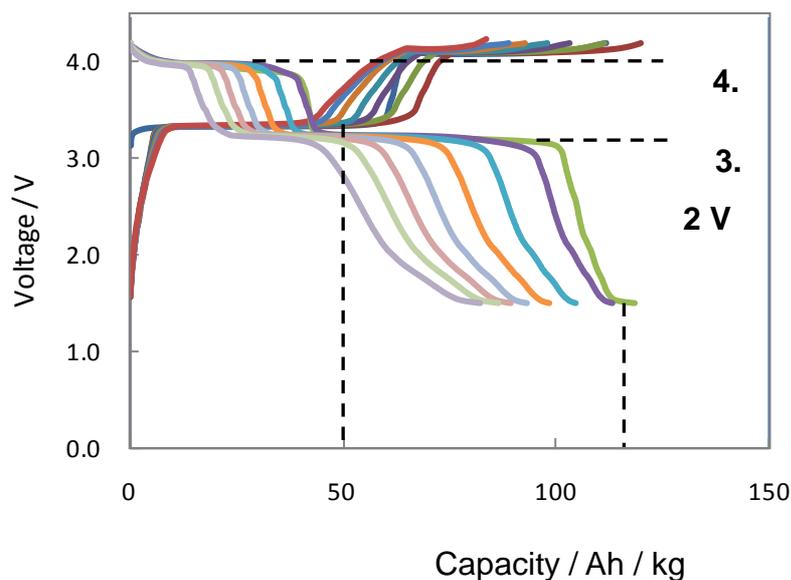


図 12 化合物 **R4** の充放電特性

ラジレン誘導体 **R5** を用いた二次電池の充放電特性を図 13 に示す。容量は計算値 258 Ah/kg に対して最大で約 250 Ah/kg を示した。ラジレン **R5** については他の誘導体に比べて容量の低下が抑制されていた。

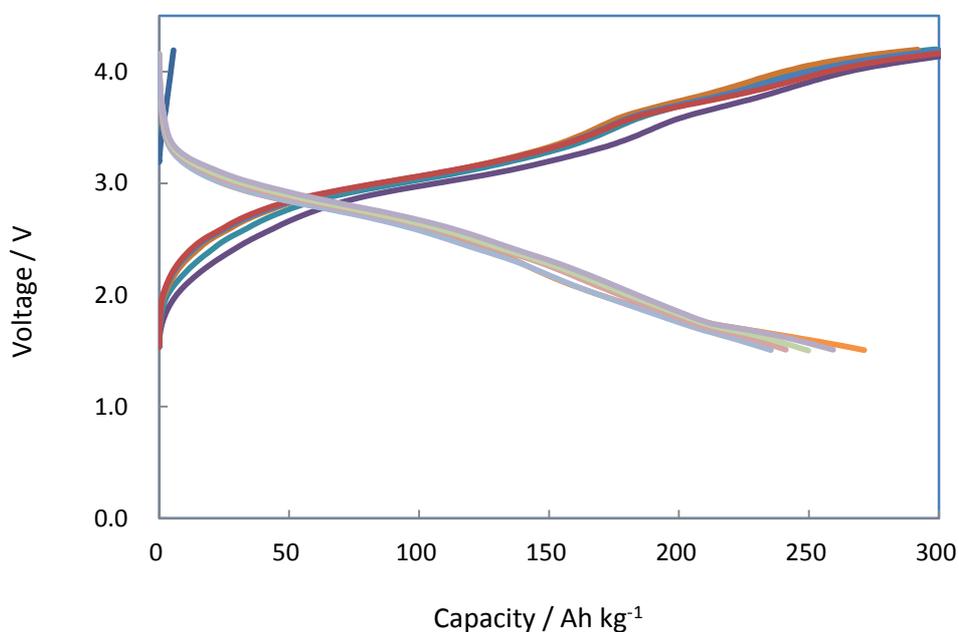


図 13 **R5** の充放電特性

ラジレン化合物 **R6** を用いた二次電池の充放電特性を実施した。化合物 **R6** の電解液への溶出に伴

う容量の低下はみられるものの、安定な充放電曲線が得られた(図14)。特筆すべきは計算値687 Ah/kg に対し1サイクル目に600 Ah/kg 超の容量が確認されたことである。600 Ah/kg 超の容量密度はリチウムイオン二次電池の160 Ah/kg を遥かに超え、ラジアレノ誘導体 **R1** も凌駕する値となった。

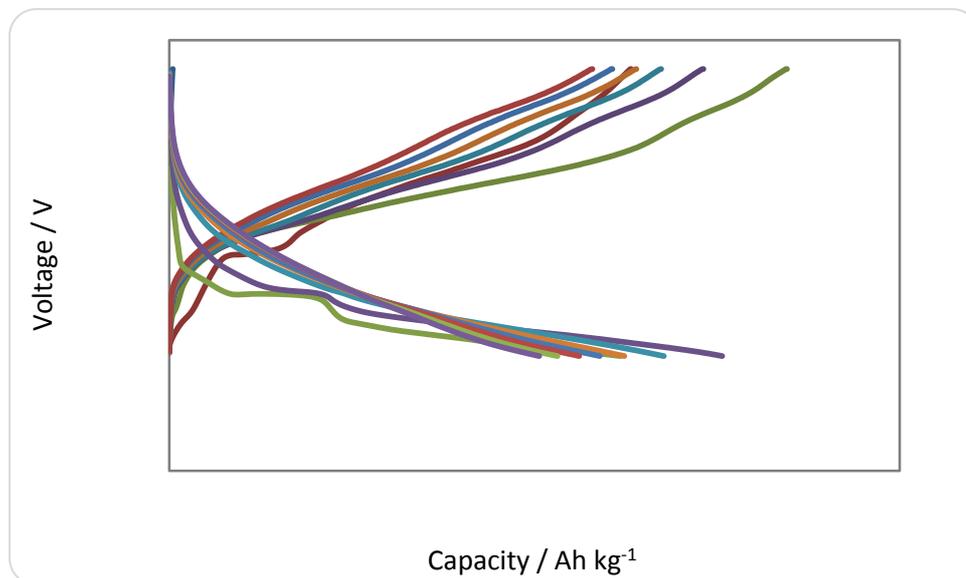


図14 化合物 R6 の充放電サイクル

キノイド系化合物

キノイド系化合物 **Q2** を正極活物質とした二次電池の特性を評価した結果を図15に示す。

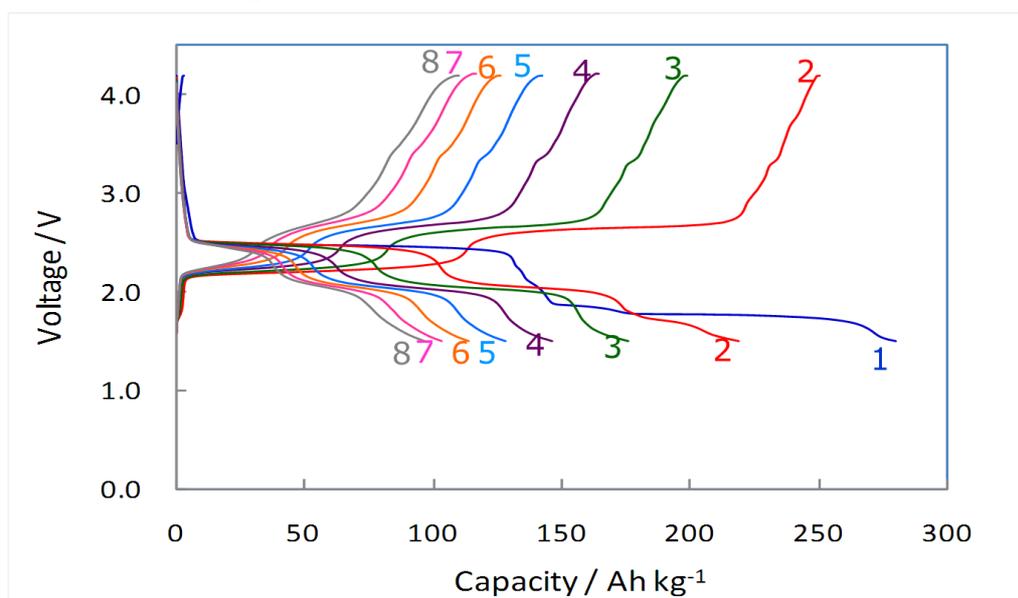


図15 化合物 Q2 の充放電特性

初回の放電容量は250 Ah/kg を超え、2.5 V と 2.0 V の2つの電位でのしっかりとした平坦部分が見られた。これは二段階酸化還元に対応した安定な充放電反応であると考えられる。

キノイド系化合物 **Q3** の充放電特性を図 16 に示す。容量密度は 400 Ah/kg を超えており、4 電子移動であると帰属できる。動作電位は 3.1 V および 2.7 V であった。

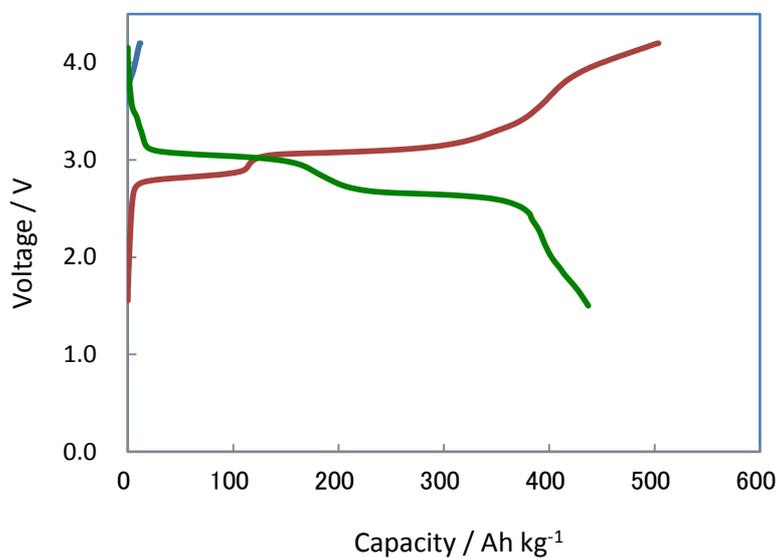


図 16 化合物 **Q3** の充放電特性

2-9 プロジェクトの管理・運営（公立大学法人大阪府立大学）

プロジェクト事務局を大阪府立大学産学官連携機構内に置き、経費管理および事務手続きの窓口とした。研究調整委員会を初年度4回、次年度6回、最終年度6回開催し、研究の進捗状況、今後の展開、および経費の執行状況について協議した。委員会はほとんど大阪府立大学で行ったが、次年度と最終年度はそれぞれ1回ずつナード研究所でも開催した。

最終章 全体総括

3-1 研究開発成果

研究開発は、①有機正極活物質の設計～⑧電池評価までの8項目について行った。初年度は①～⑥までを行い、次年度と最終年度は①～⑧まで遂行した。開発する化合物には、フッ素系、ラジアレン系、およびキノイド系の3群があり、各項目について3群それぞれの成果を述べる。

①有機正極活物質の設計（公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学）

フッ素系化合物ではベンゾキノン誘導体について DFT 計算を行って出力電位を予想し、それを踏まえて高い出力電位を持つと予想されたシアノ基やフルオロ基を有するベンゾキノン誘導体、およびベンゾキノン二量体を合成目標分子とした。ラジアレン系では、トリキノキサニリレン誘導体およびジチオールイリデンシクロペンタノン誘導体を合成目標分子とした。キノイド系では、分子軌道計算を活用し、アセナフテン系など4系統について目的分子を設計した。さらにアセナフトキノイド類について DFT 計算を行い、ジオキシム類とニトロニルニトロキシド類、およびそれらのアルカリ金属塩を目的分子とした。

本項目の研究により、DFT 計算を用いて出力電位を精度良く見積もることができるようになった。ここで確立された方法は、今後の正極活物質の分子設計において有力な指針となるであろう。

②有機正極活物質の合成ルート探索（公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学）

分子設計した候補化合物について順次ルート探索を行い、それぞれの系について最適な合成経路を見出すことに成功した。フッ素系では9種類の化合物について合成ルートの最適化に成功した。ラジアレン系では、ジチオールイリデンシクロペンタノン系とトリキノキサニリレン誘導体、合わせて12種類の最適化に成功した。キノイド系では、アセナフテン類やアルカリ金属塩化合物など合計12種類の最適化に成功した。

③有機正極活物質の合成（株式会社ナード研究所）

合成ルート探索が完了した化合物について、サンプルを合成した。合成にあたり、反応条件の最適化と迅速な分離精製法の確立を行った。その結果、最適化できたすべての化合物、すなわち、フッ素系：9種、ラジアレン系：12種、およびキノイド系：12種類の化合物について、サンプル量の正極活物質を得ることに成功した。

④有機正極活物質の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

得られたサンプルについて、溶液中でのレドックス特性を評価した。その結果、フッ素系では2電子、ラジアレン系では4電子（シクロペンタノン誘導体）および6電子（トリキノキサニリレン誘導体）、キノイド系では2電子（パラキノンおよびアセナフテン誘導体）或いは4電子の可逆な電子授与が起こることを見出した。

⑤電極の作製（株式会社ナード研究所）

開発したフッ素系、ラジアレノ系、およびキノイド系正極活物質を用いた電極の作製に成功した。正極製造法として、塗布法および錠剤法の両方を試みた。ほとんどの場合正極活物質 10wt%を用いて電極を作製したが、正極活物質の量を増やした電極も作製し、電極特性に与える影響について調べた。また、開発した正極活物質と既知活物質との正極活物質の混合電極の作製にも成功した。

⑥電極の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

作製した電極のレドックス特性を評価した。正極活物質の挙動④とほぼ同様の可逆な酸化還元挙動が得られた。すなわち、フッ素系では 2 電子、ラジアレノ系では最大 6 電子、キノイド系では 2 電子または 4 電子の可逆な電子授与が起こることを見出した。

⑦電池の作製（株式会社ナード研究所）

作製した電極を正極とし、負極にリチウムメタル、電解質に LiPF₆と EC/DEC を用いて 2032 型コインセルを試作した。電解質の種類が正極活物質の特性に与える影響を調べるために、EC/DEC を TG や EiPS に変えた液体系、ポリマー等を用いた固体系や半固体系など各種電解質を用いた電池の試作にも成功した。

⑧電池の評価（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学、学校法人大阪電気通信大学）

フッ素系、ラジアレノ系、およびキノイド系正極活物質を用いた二次電池を評価した。フッ素系では最大 330 Ah/kg の容量密度を持つことが分かった。充放電を繰り返すと容量は低下したが、充放電曲線よりその原因は活物質の分解によるものではなく、活物質の電極からの溶出であると考えられる。また、フッ素系二量体型化合物では最大 550 Ah/kg の容量密度をもち、添加剤なしでも非常に安定な充放電特性を示すことが分かった。一方、塗布法と錠剤法によって二次電池を作製して性能の評価を行い、製法の差による性能を比較した結果、最適な製法を見出すことができた。ラジアレノ系では最大 600 Ah/kg の容量密度が確認された。充放電を繰り返すと、この系でも同じく電極からの活物質の溶出に伴う容量の低下が認められた。また、ある元素を導入すると容量の低下が抑制されることも分かった。さらに正極活物質の難溶化を目指した化合物では、予想通り充放電を繰り返した際の容量密度の低下が少なく、サイクル特性を向上させることに成功した。種々の電解質を用いた二次電池では、30 サイクルの充放電後においても初期容量の 80~85%を保持するなどサイクル特性の著しい向上が見られる組み合わせも見つかった。キノイド系では最大 400 Ah/kg の容量密度を持つ活物質の開発に成功し、充放電によって分解が抑えられる化合物も見出された。しかしながら、やはり数回の充放電で活物質の電極からの溶出にともない容量が減少してしまうことも明らかとなった。また、誘導体化によって出力電圧が向上することや、対応するアルカリ金属塩でもほぼ同様の容量密度を示すことも確認できた。

3-2 今後の課題と補完研究・事業化展開

本研究では、有機正極活物質の設計、合成、電気化学的評価、合成した活物質を用いた電極の作製とその評価、作製した電極を用いた二次電池の試作とその評価という一連の開発を行い、その結果として当初の目標（400 Ah/kg, 500 Wh/kg）を超える最高 600 Ah/kg, 800 Wh/kg を越える容量密度を示す材料を見出すことに成功した。また、充放電を繰り返した際に容量の低下が少なく、かつ出力電圧が 3.0 V に迫る材料も開発することに成功した。しかしながら、サイクル特性に関する当初の目標（500 サイクルで初期容量の 80% 以上を保持）を達成することができなかった。サイクル特性が悪いのは、正極活物質の分解に起因するのではなく、充放電を繰り返すことによって正極活物質が電極から電解液に溶出することが原因であることが充放電特性の解析により判明したので、補完研究においては①正極活物質の難溶化による溶出の防止と②電解質の改良による溶出の防止に取り組む。また本研究において、容量密度やエネルギー密度は当初の目標を大きく超えることができたが、容量密度が大きく且つ高い出力電位（3 V 以上）を示す正極活物質の開発には至らなかった。そこで本研究で構築した理論を活用して分子設計を行い、高い出力電位と大きな容量密度を共に有する正極活物質の開発を目指して補完研究を遂行する。

本事業の実施主体であるナード研究所は受託合成を主業とする企業であり、有機二次電池正極活物質を 1 トンスケールまで製造する能力を有している。本事業で得られた新規正極活物質や今後、補完研究で開発されるさらに高い性能を有する正極活物質について、すでにコンタクトを取っている電池メーカーを通じて情報機器メーカーや家電メーカー、あるいは自動車メーカーに紹介していくことで正極活物質の販売、事業化に結びつける。

おわりに

本プロジェクトでは、大阪府立大学と大阪電気通信大学が技術的あるいは理論的サポートと材料やデバイスの評価を担当し、正極活物質等の合成はナード研究所が主体となって行った。3つの研究機関が効率よく連携し、課題は残るものの優れた性能を示す有機正極活物質を開発することに成功した。管理法人の大阪府立大学のマネジメントも的確であった。研究調整委員会では各研究員による研究進捗状況の説明に対し活発な議論がなされ、情報の共有とアイデアの創出に有効であった。