



東北大学

平成24年 6月13日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

有機分子を用いた高エネルギー密度リチウムイオン電池の開発に成功
(レアメタルフリー有機分子に大きな電力エネルギーを可逆的に貯蔵させる革新的電池技術開発)

東北大学多元物質科学研究所の本間 格 教授らはレアメタルフリーの有機正極材料を用いた新タイプの高エネルギー密度型リチウムイオン電池の開発に成功した。内閣府・最先端研究開発支援プログラム「高性能蓄電デバイス創製に向けた革新的基盤研究」(中心研究者 東京大学 水野 哲孝 教授)により行われた本研究の成果は英国ネイチャー系オンライン科学誌「*Scientific Reports*」に掲載されます。

研究開発のポイント

- 有機分子に大きな電力エネルギーを可逆的に貯蔵させる革新的電池技術開発に成功
- 全固体型リチウムイオン電池の高エネルギー密度正極に有機材料の利用が可能となる
- 電池セルの蓄電エネルギー密度(～200Wh/kg)は既存リチウムイオン電池より高く、電気自動車用の革新的二次電池として期待される

【概要】

ハイブリッド車・電気自動車等のエコカーの世界市場が急速に拡大する経済状況において安価・高容量・高出力の大型二次電池はグリーンイノベーションの最重要課題となっているが、これらの石油代替性を獲得するエネルギー貯蔵技術は低炭素化・脱原発のキーテクノロジーとして世界各国で最も熾烈な開発競争が繰り広げられています。本研究開発では既存型リチウムイオン電池部材の電極・電解質を使用せず、安価な有機分子とイオン液体を用いた新しい設計概念の高エネルギー貯蔵密度型二次電池の開発に成功しました。

電気化学活性な有機分子ファミリーはコバルト、ニッケル、マンガンなどのレアメタルを含まない安価なリチウム電池電極材料の候補である上、さらには多電子反応に起因する大きな電気化学当量は現状の金属酸化物系活物質より本質的に大きいリチウム貯蔵容量を有した高エネルギー貯蔵密度電極としての可能性に満ちています。他方、これまで実用的な二次電池に応用できなかった理由の一つに還元状態のアニオン分子が有機電解液に可溶なため、充放電サイクルを行う際に分子性活物質が溶出して二次電池としては機能しなかった点が挙げられます。本研究開発ではこれらの課題の根本的解決を目的に全固体型の電池構造を設計し、準固体電解質を適用することにより有機活物質の溶出抑制に成功し、可溶性有機分子も二次電池の電極材料として利用できることを世界で初めて実証しました。実用的サイズで試作した全固体電池(有機正極厚さ=300 μ m)は170回以上の充放電サイクルが可能であり、全固体電池セルの蓄電エネルギー密度200Wh/kg(ただしパッケージ重量は除く)は市販リチウムイオン電池性能を上回りました。

今回の発明はリチウムイオンを用いて有機分子に極めて大きな電力エネルギーを可逆的に貯蔵させることが出来る革新的電池技術であり、多様性に満ちた有機化合物の電極材料への応用、並びに安価・高容量・高出力の大型リチウムイオン電池のイノベーションに新しい道筋を拓くものと期待できます。

【有機活物質の多電子反応容量】

研究対象としたキノン系有機分子ファミリーは多電子レドックス反応を有しており、無機系活物質と比較して同等、あるいはそれ以上の電力エネルギー貯蔵が出来る可能性があります。さらに、コバルト、ニッケル、マンガンなどのレアメタルを含まないために安価で資源的制約が無いといった特長も有しており電気自動車用およびスマートグリッド用の大型二次電池材料としての経済性に優れています。本研究開発に用いた図1の有機分子ファミリーは高い正極電位と2電子反応容量を有しており理論的には現在のリチウムイオン電池に利用されるLiCoO₂、LiFePO₄等の無機系電極材料より大きな電力エネルギー密度貯蔵が可能です。

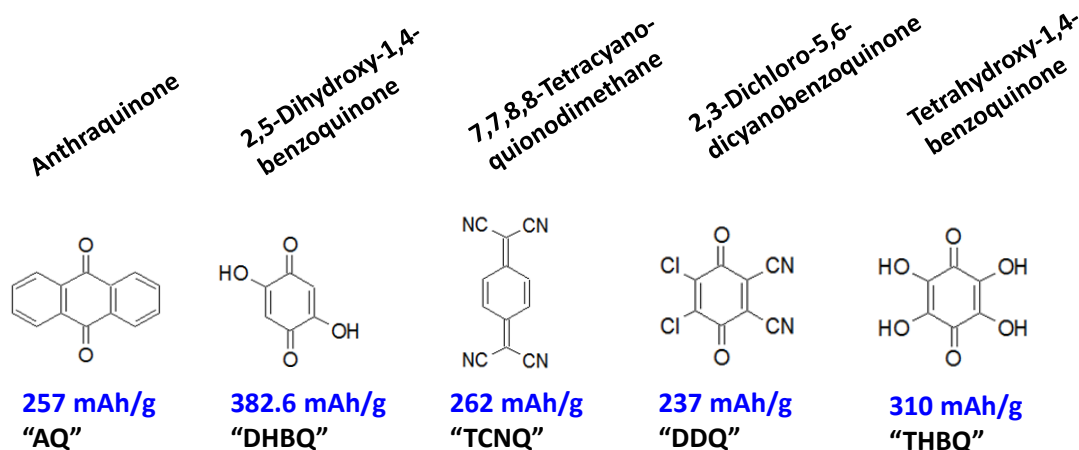


図1 2電子反応容量を有した有機分子ファミリー

【有機活物質の高エネルギー密度特性】

リチウムイオン電池電極に有機分子材料を適用しても十分な蓄電エネルギー密度を得ることが出来ます。キノン系有機分子はリチウムに対して3V前後の実用的な高い電極電位と、さらに2電子反応容量に起因した230-310mAh/gレベルの高いリチウム貯蔵容量を有しているため図2に示したように無機化合物活物質より高エネルギー密度特性が期待できます。比較例としてLiFePO₄の電極特性を示したが、有機分子の方が電極エネルギー密度が高いことが判ります。

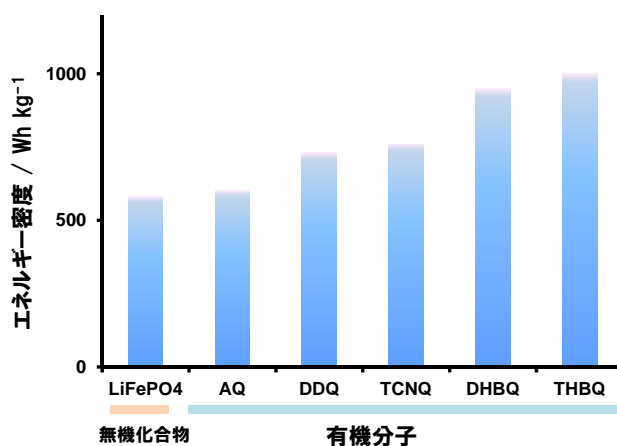


図2 キノン系有機分子の電極エネルギー密度

【全固体電池デバイス】

図3に本研究開発で試作した全固体電池の構造を示します。左図は直径1 cmの固体電解質（イオン液体をシリカナノ粒子で固体化した準固体電解質）400 μm に界面層としてポリエチレンオキシド（PEOにLi-TFSA塩を含有させた高分子電解質）20 μm を挟み有機分子テトラシアノキノジメタン（TCNQ）正極300 μm （TCNQ結晶に導電助材カーボンを混合、重量比88wt.%）を接合させたもの。この背面にリチウム金属負極300 μm を積層させてバルクサイズの全固体電池を作製した。図3の全固体電池セルの蓄電エネルギー密度は200Wh/kg-cellです。

試作した全固体電池デバイス構造
(電池セルエネルギー密度 200 Wh/kg-cell)

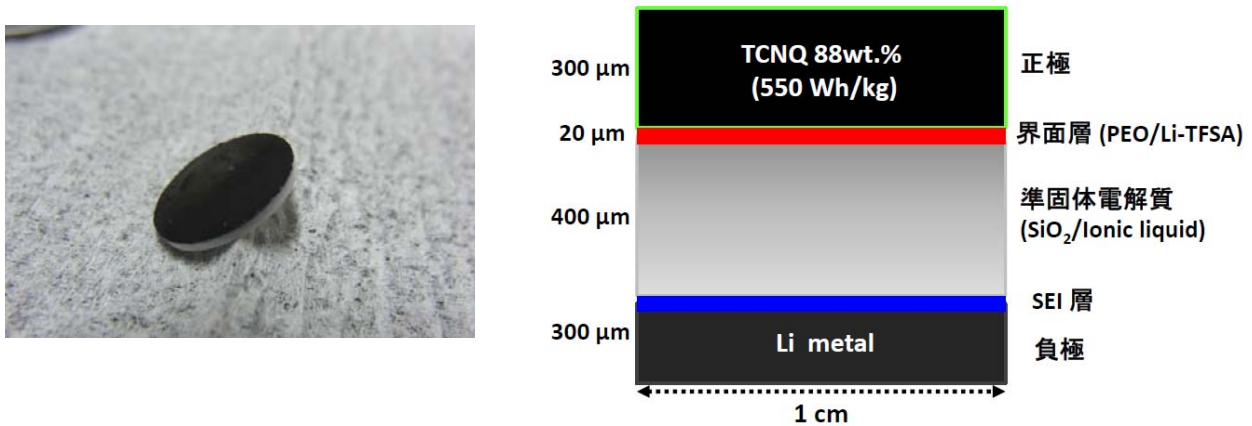


図3 開発した有機全固体電池の写真(左)とデバイス構造(右)

【全固体電池のサイクル特性】

図4に示したように有機正極を用いた全固体電池（有機活物質重量比48wt.%、電池セルの蓄電エネルギー密度は120 Wh/kg-cell）の充放電サイクル特性は50 $^{\circ}\text{C}$ 、0.2Cの条件では170回以上の充放電サイクルが可能でした。有機分子を活物質として用いた研究例では世界最高のサイクル特性を実現した。また電極エネルギー密度も無機系材料に匹敵し実用レベルです。固体電解質は有機分子の溶出抑制に有効であり、電極材料の選択肢を様々な有機化合物に広げると共に高い蓄電エネルギー密度のリチウムイオン電池開発が可能になります。

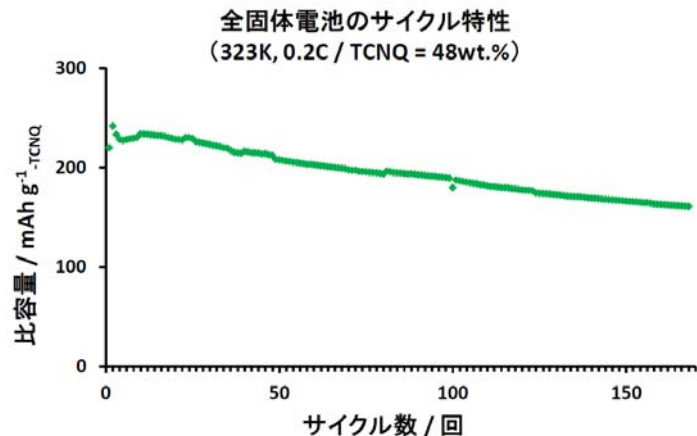


図4 全固体電池の充放電サイクル特性

【今後の展開】

有機分子には大きな電力エネルギーを貯蔵できることから革新的電池への応用が期待されます。今後は多様性に満ち、安価でレアメタルフリーの有機分子の電極活物質利用法を開拓し、巨大なエネルギー貯蔵密度を有する革新的二次電池開発を展開します。

【用語解説】

・全固体電池

負極、電解質、正極などの二次電池部材をすべて固体材料で構成したもの。可燃性の有機電解液を用いず、さらにリチウム金属負極を利用できる可能性があることから大型・高エネルギー密度の革新的リチウムイオン電池として期待されています。

・電池セルの蓄電エネルギー密度

負極、電解質、正極のバルク積層構造から成る全固体電池デバイスに蓄電される電力エネルギー量をデバイス全体の重量で割ったエネルギー密度。すなわち 200Wh/kg-cell を意味しており、この場合の重量は電池セル全体（パッケージ重量は除く）です。他方、電極エネルギー密度は活物質単位重量に蓄電される電力エネルギー量を意味します。

【論文名および著者名】

“Rechargeable quasi-solid state lithium battery with organic crystalline cathode”

Yuki Hanyu and Itaru Honma,

Scientific Reports, 2, 453 (2012) DOI: 10.1038/srep00453

(論文掲載日：平成24年6月12日 英国日付)

問い合わせ先

【研究に関すること】

本間 格

東北大学 多元物質科学研究所 教授

〒980-8579 仙台市青葉区片平2-1-1

TEL: 022-217-5815 FAX: 022-217-5828

E-mail: i.honma@tagen.tohoku.ac.jp

羽生 雄毅

東北大学 多元物質科学研究所 産学官連携研究員

hanyu@tagen.tohoku.ac.jp

【特許に関すること】

株式会社 東北テクノアーチ

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-04

東北大学ハッチェリー・スクエア3F

技術移転マネージャー

石山 晃

TEL: 022-222-3049 FAX: 022-222-3419

E-mail: ishiyama@t-technoarch.co.jp