

1. 氏名	本間 格
2. 所属機関	東北大学 多元物質科学研究所
3. 研究題目	有機電極材料を利用した高エネルギー密度・レアメタルフリー型リチウムイオン電池の開発

4. 研究の目的:

地球温暖化対策の中で最も期待を集めているのが太陽光・風力発電、燃料電池、蓄電池などの電力エネルギーデバイスの普及拡大である。近年はハイブリッド・電気自動車等のエコカー市場が急拡大していく状況であるが、将来的に問題となるのが電池部材に用いる金属材料の資源的な制約である。例えばリチウムイオン電池の電極材料の構成元素であるリチウムやコバルトなどのレアメタル資源は将来的に逼迫する可能性が示唆されている。レアメタルの資源的制約の解決と環境保全を両立し、さらに産業競争力向上も狙うのならレアメタルを用いない資源豊富な低コスト資源を原料として高性能電極材料を創製しなければならない。この困難な課題を解決する策として本研究でテーマとした有機電極材料開発は独創的でありながら最も有望である。歴史的にも LiCoO_2 , LiMn_2O_4 と金属系材料の研究が中心であったリチウムイオン電池の電極材料開発に忘れられていた有機系材料を再燃させる意義は大きい。有機材料はその多様な分子構造制御が可能であるためレドックス電位の制御、多電子反応による巨大蓄電エネルギー容量の実現が見込めて、さらにバイオマス等のリサイクル資源からの合成も可能なので温暖化対策とSDGsを達成できる魅力に満ちた研究開発である。今後、世界的にスマートフォン、ノートパソコン、電気自動車・ハイブリッド車、ロボット・ドローン、などリチウムイオン電池の指数関数的な市場増大は確実である反面、図1に示したように2030年までに正極に用いるコバルトの逼迫が確実視されている。もしも、レアメタルを一切使用しない有機材料からの高エネルギー密度の電極活物質を創製出来れば資源的制約を受けない安価リチウムイオン電池が開発

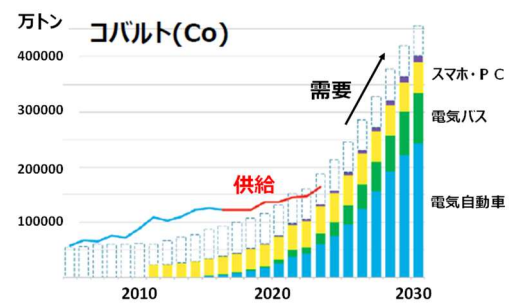


図1 2030年までにコバルトの逼迫が確実視

出来るので、鉱物資源リスクを回避した産業競争力向上が可能になるエネルギーイノベーションになることは確実である。リチウムイオン電池は現在、スマホ、ノートパソコンや車載用電源として幅広く普及しているが今後の世界的な市場拡大に伴い電極の構成元素であるリチウムやコバルトなどの希少金属資源の逼迫が懸念されている。他方、産業競争力強化の観点からは電池製品の低コスト・高安全・高容量・高出力などの高性能化が求められている。本研究ではレアメタルを全く使用せず金属資源的な制約を受けない革新的蓄電池を目標として、炭素、窒素、酸素、水素等の軽元素のみから成る有機電極材料を開発します。現行のリチウムイオン電池正極に使用されているコバルト等の希少金属元素に比べ、バイオマスからも合成可能な有機材料は資源的には無尽蔵であり、環境負荷も小さく、安価に大量合成でき、さらに重量当たりの蓄電エネルギー密度が大きいなど多くの利点がある。本研究の目的はこれらの有機材料の高い可能性に注目し、有機レドックス分子を活物質とした高エネルギー密度の電極材料を開発してリチウムイオン電池の低コスト化とレアメタルフリー化を実現することです。官能基の多電子レドックス反応を利用すれば現在リチウムイオン電池に使用されている無機系電極材料よりも理論上、高い蓄電エネルギー密度が達成可能です。有機電極材料の分子構造設計を行うことで高いレドックス電位と可逆的な多電子レドックス反応を実現して、現行の無機系電極材料の蓄電性能を超える革新的なレアメタルフリー・安価・高性能電極材料を開発します。リチウムイオン電池のレアメタルフリー化を実現して資源リスクを回避した産業競争力強化、低コスト化と市場成長に貢献します。



図2 レアメタルフリーで安価な有機分子材料の電極応用

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

有機レドックス分子は分子構造設計によりレドックス電位の制御と可逆的な多電子レドックス反応が可能なこと、さらにリチウムイオンとの高速電荷移動に起因した高い出力密度も得られることから高容量・高出力型のリチウムイオン電池電極の候補材料となり得る。図3に示したのはキノン系有機分子ファミリーであるが、それぞれの分子はカルボニル基ペアを有していて官能基との多電子レドックス反応が可能であり、その容量密度は概ね 200-500mAh/g と巨大であり、この値はリチウムイオン電池正極材料の LiCoO_2 (137mAh/g)、 LiFePO_4 (170mAh/g)、負極の黒鉛(372mAh/g)も超えることが出来る。仮にベンゾキノンの容量 496mAh/g を 3V で充放電出来れば約 1500mWh/g の活物質となるので、これは現行 LiCoO_2 (150mAh/g x4V =600mWh/g)の 2.5 倍の蓄電エネルギー密度になる。これらの有機レドックス分子の電極技術を開発すればレアメタルフリーかつ高エネルギー密度のリチウムイオン電池電極が創製出来る。さらに小骨格分子でリチウムイオン電池と同程度の4V 級の高い電極電位の期待できるクロコン酸を用いた場合は、2電子レドックス反応の理論容量 348 mAh/g を平均電位 4V で充放電出来れば 1392mWh/g の高い蓄電エネルギー密度となるが、これは実用化されている無機系電極 LiCoO_2 や LiFePO_4 と比較して約2倍の蓄電エネルギー密度になる。仮に4電子レドックス反応を利用できれば、それ以上の無機系電池を大幅に超える蓄電池が設計できる。通常は絶縁体である有機レドックス分子を電気化学的に活性化し、電解液への溶出を抑制しつつ安定な充放電サイクルが実現するようにグラフェンやメソポーラスカーボンの表面・ナノ細孔への担持固定化などのナノ界面技術を開発する。

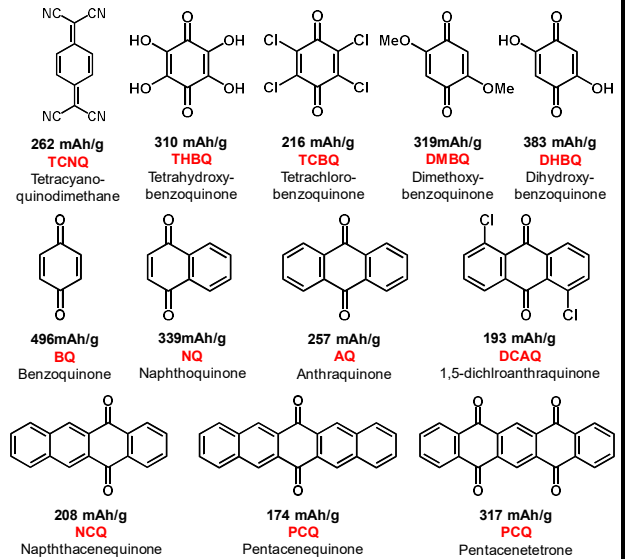


図3 有機分子の多電子レドックス容量は金属系電極材料($\text{LiCoO}_2 = 137\text{mAh/g}$)より高容量である。

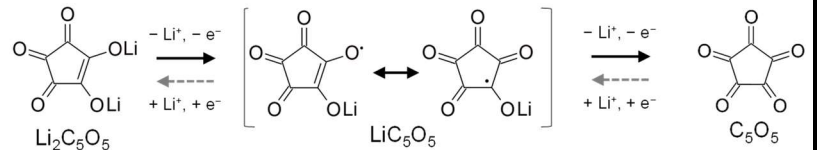


図4 クロコン酸 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$)の4V クラスの2電子レドックス反応

通常は絶縁体である有機レドックス分子を電気化学的に活性化し、電解液への溶出を抑制しつつ安定な充放電サイクルが実現するようにグラフェンやメソポーラスカーボンの表面・ナノ細孔への担持固定化などのナノ界面技術を開発する。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

本研究により 4V で動作する有機リチウムイオン電池を実証した。これは金属資源を一切使用しない高エネルギー密度蓄電池開発の端緒となる成果である。特に本研究ではリチウムイオン電池の次世代材料として注目される有機物正極材料の課題を検討し、低分子有機化合物「クロコン酸」を正極材料に用いることで、現行リチウムイオン電池よりも高い 4 V での高電圧動作を実証した。二次電池性能的には金属資源を一切使用しない、安価でレアメタルフリーな高エネルギー密度蓄電池として世界最高レベルを達成した。

レアメタルを一切用いない有機レドックス分子であるクロコン酸分子($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$)の正極材料応用を検討しました。クロコン酸は炭素、酸素、窒素、水素など自然界に豊富な軽元素のみで構成され、現行の無機系リチウムイオン電池に匹敵する高電位でのレドックス反応が利用できればレアメタルフリーで低価格かつ軽い高容量蓄電池が実現できるため次世代正極材料としてのイノベーションが実現する。本研究では、低分子の有機化合物である「クロコン酸」が 4 V を超える高電圧領域で利用できることを見出し、有機リチウムイオン電池の試作評価を行った結果、高電圧動作を実証しました。現行の無機化合物電極材料よりも高い電圧での動作が可能であり、レアメタルフリーな高エネルギー密度蓄電池としての開発が期待されます。

本研究では、高い容量を示す低分子有機物の中でも高い反応電位を示す材料を探索し、その中でクロコン酸に着目しました。クロコン酸は古くから知られている低分子有機化合物の一つであり、炭素同士が五角形の形で結合し、その炭素それぞれに酸素が結合した分子構造(図5)をしており、一般的にレドックス可能な炭素-酸素結合を5つ有しています。またクロコン酸はその1分子当たり最大で4個の電子を貯蔵することが可能であり、この4電子レドックス反応を利用できれば理論容量は 754 mAh/g と極めて大きく現行コバルト系の LiCoO_2 と比較して4倍以上となります。これまでクロコン酸を蓄電池正極に用いた研究例はありますが、5つある炭素-酸素結合のうち2つまでしか利用されておらず、またそのレドックス電位は 2 V 以下と低い動作電圧を示します。本研究では、第一原理計算を用いて残りの炭素-酸素結合のレドックス電位を調べた結果、別の2つの炭素-酸素結合で 4 V を超えるレドックス電位を示すことを見出しました。このレドックス反応を利用することができれば、現行リチウムイオン電池に用いられる無機化合物材料や近年報告されている有機分子材料、有機ポリマー材料よりも高いエネルギー密度の蓄電池を作ることができます。実際にクロコン酸をリチウムイオン電池の正極に利用することで、4 V での放電が繰り返し進行することを明らかにしました。

上述の通り研究開発を進めた有機正極材料はリチウムイオン二次電池以外の次世代二次電池へ応用可能です。本研究では、クロコン酸有機正極材料を資源量や価格の面で優れるナトリウムイオン二次電池へ応用いたしました。クロコン酸は絶縁性かつ電解液へ溶出するという課題を抱え、これら課題を解決するため官能基修飾カーボンナノチューブへの担持固定化を検討しました。その結果比較的極性の高いカルボキシ修飾カーボンナノチューブとクロコン酸のナノ界面設計を行うことで、電気化学的活性化、及び充放電サイクル特性の向上に成功致しました。電池特性が向上した要因を解明するため、X線光電子分光法、ラマン分光法により材料の構造評価を行ったところ、カーボン材料/クロコン酸有機分子ナノ界面で水素結合により相互作用していること

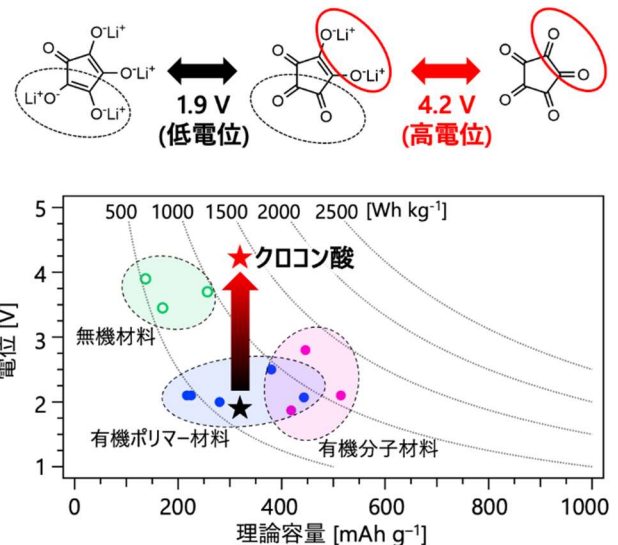


図5 クロコン酸 ($\text{Li}_2\text{C}_5\text{O}_5$)の4V 級の2電子レドックス反応と無機系電極を超える蓄電エネルギー密度

が確認されました。電気化学特性評価、分光学的評価のアプローチにより有機分材料の二次電池応用検討し、これまで応用が困難であった高電位有機正極材料を利用するにあたり、有機分子とカーボンナノチューブ表面官能基が水素結合するようなナノ界面設計により電池特性が向上するという知見を得ることができました。

【今後の展望】

クロコン酸をはじめとする低分子有機化合物は化学修飾が容易で多彩な分子設計が可能です。現時点ではクロコン酸の持つ高い理論容量(754 mAh/g)を活かすことには成功しておらず、電池設計にも課題がありますが、有機材料ならではの分子設計により高容量と高電圧の両立、すなわち現行リチウムイオン電池を大きく超える高エネルギー化が期待できます。また、有機化合物正極は全固体電池やマグネシウム電池、ナトリウムイオン電池などリチウムイオン電池以外の次世代電池へ利用することも可能であり、再生資源を用いたレアメタルフリーで安価な次世代蓄電池として有機蓄電池の更なる可能性が期待されます。

7. 成果の価値:

7.1.: 学術的価値

2019年度のノーベル化学賞はリチウムイオン電池の基礎と応用研究に貢献した3名の科学者に授与された(図6)。プロトタイプ of TiS_2 を発見した Whittingham 教授、正極 $LiCoO_2$ を水島公一博士と共に発見した Goodenough 教授、炭素材料を負極に適用してリチウムイオン電池を生み出した吉野彰氏である。研究開発史において金属系電極材料である $LiCoO_2$ の性能があまりにも優れていたため、歴史的に、これら無機系材料の基礎研究と実用化が進捗してきた感がある。反面、 $LiCoO_2$ とその後登場した $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, $Li(NiMnCo)O_2$ においても基本、1電子レドックス反応であり、化学量論当たり1つの Li^+ が脱挿入出来ないのが容量の最大値は高々200mAh/g程度にリミットされる。これを打破して高容量活物質を見出そうとすれば1電子レドックス反応では不可能であり、理論的には2電子以上(すなわち2つ以上の Li^+) が関与する多電子レドックス活物質を見出さなければならない。これまで数多くの無機系活物質の研究が世界中でなされてきたが2電子以上のレドックス反応を可逆的に利用出来る無機物質は見出されていない。このような歴史的な研究潮流のなかで、無機物質から有機物質に探索領域を拡張することは学術的に大変意義のある展開である。有機分子が本質的に有する多電子レドックス容量をどのようにしたら利用出来るのかは未知の学理であり、それを探求することは大きな学術的意義があると断言できる。本研究の学術的に独創的なポイントは高電位・高容量の有機分子設計を行うことで無機物質の性能限界を超える革新的電極材料を有機物質から創製することである。歴史的に無機材料に偏った電池材料研究に有機材料の新しい潮流、そして新しい材料化学を創生することは大きな学術的価値がある。



図6 2019年度ノーベル化学賞はリチウムイオン電池の研究者3名が受賞

7.2: 社会的価値

今から30年ほど前に科学研究の方向性を大きく変革する国際政治上の動きが始まった。1988年の気候変動に関する政府間パネル(IPCC)設立、1995年の気候変動枠組条約国会議(COP)発足、1997年の京都議定書(COP3会議)、など人間の生存圏である大気の安定化、特に温暖化抑制と気候安定化を全世界の共通利益として、その目標を共有しつつ科学技術によりその課題を解決しようとする新しい政治的イデオロギーの成立である。化石資源の消費が温暖化の原因であれば、その消費を減らし再生可能エネルギーを導入していくことが最も有効な対策であるのは自明であり、石油ガス等の1次エネルギー源を水素と電力エネルギーにシフトすることで解決できる。そうであればゼロエミッション電気化学デバイスである燃料電池や蓄電池の大規模普及が有効であり、その実現のためには資源的制約の無いレアメタルフリー元素のみを用いてこれらの電池デバイスを安価製品として量産化すれば良いであろう。図7は正極材料に必須なコバルトの国別生産量である。コバルトは地質学的資源偏在が著しい鉱物として有名で、コンゴ1国が50%以上の生産量を有するため“半永久的に資源リスクを抱えている”。蓄電池のレアメタルフリー化は経済的・資源外交的・エネルギー安全保障的に重要課題であり、レアメタルフリーの有機物質からの高性能電極材料開発は資源リスクを回避して産業競争力を向上させる極めて重要なイノベーションである。

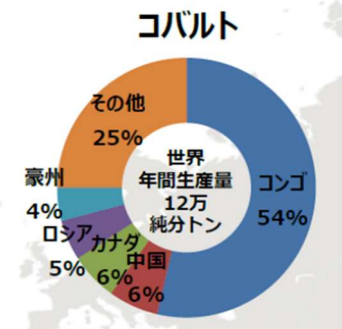


図7 コバルトの国別生産量
コンゴ1国で50%以上を生産

7.3_ : 研究成果:

・「研究論文(原著)」

- ・Yoshiyuki Gambe, Hiroaki Kobayashi and Itaru Honma, “A 3.5 V-class organic sodium-ion battery using a croconate cathode”, Chemical Engineering Journal, 479, 147760 (2024)
- ・Yuto Katsuyama, Hiroaki Kobayashi, Kazuyuki Iwase, Yoshiyuki Gambe and Itaru Honma, “Are Redox-Active Organic Small Molecules Applicable for High-Voltage (>4 V) Lithium-ion Battery Cathodes?”, Advanced Science, 9, 2200187 (2022)
- ・Yuto Katsuyama, Takayuki Takehi, Shu Sokabe, Mai Tanaka, Mizuki Ishizawa, Hiroya Abe, Masaru Watanabe, Itaru Honma and Yuta Nakayasu, “”, Series module of quinone-based organic supercapacitor (> 6V) with practical cell structure, Scientific Reports, 12, 3915 (2022)
- ・Hiroaki Kobayashi, Kotaro Oizumi, Takaaki Tomai and Itaru Honma, “Graphene and Polyethyleneimine Bilayer Wrapping onto Quinone Molecular Crystal Cathode Materials for Aqueous Zinc-Ion Batteries”, ACS Applied Energy Materials, 5, 4707-4711 (2022)
- ・Yui Fujihara, Hiroaki Kobayashi, Shinya Takaishi, Takaaki Tomai, Masahiro Yamashita and Itaru Honma, “Conductivity Relay between Organic Charge-Transfer and Radical Salts toward Conductive Additive Free Rechargeable Battery”, ACS Applied Materials & Interfaces, 12, 25748- 25755 (2020)

・「国際会議発表」

- ・Itaru HONMA, “Research activities overview of Honma Laboratory at Tohoku University”, Tohoku University – University of Melbourne Joint Collaboration Workshop, 29th June, 2022, on line
- ・Yuto Katsuyama, Hiroaki Kobayashi, Kazuyuki Iwase, Yoshiyuki Gambe and Itaru Honma, “Prospects of Croconic Acid as High-Voltage (> 4V) Cathode Material for Lithium-ion Batteries”, Organic Battery Days 2021, 2021/11/25-27, Tokyo, Japan
- ・Itaru Honma, “Challenges for post-lithium ion batteries via functional nanomaterials processing”, Tohoku-Melbourne University, International Workshop, 2020/11/9, on line

・「特許」

- ・中安 祐太、武樋 孝幸、勝山 湧斗、曾我部 崇、本間 格、「レドックスキャパシタおよびレドックスキャパシタシステム」、出願人 東北大学、出願番号:2021-214646、出願日:2021/12/28

・「受賞」

- ・本間 格、第52回市村賞 市村地球環境学術賞 (貢献賞)、(公財)市村清新技術財団、2020 年度
- ・Yuto Katsuyama, Hiroaki Kobayashi, Kazuyuki Iwase, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Organic Battery Days 2021 Poster Presentation Award, 2023