

有機ラジカル電池の開発

岩佐 繁之・安井 基陽
西 敦徳・中野 嘉一郎

要旨

有機ラジカル電池は、安定ラジカルを有するプラスチックを用いた二次電池であり、ニトロキシルラジカルなどのラジカル種の酸化還元により充放電を行います。この電池は、高出力放電が可能であり、またフレキシブルな形状を持ちます。薄型有機ラジカル電池の高出力放電試験では、1万回の連続パルス放電（1秒パルス）でもセル抵抗の劣化は見られませんでした。特に薄型フレキシブルな有機ラジカル電池は、高機能ICカードといった将来の小型ユビキタスデバイスの電源に適していると考えられます。

キーワード

●二次電池 ●有機正極 ●安定ラジカル ●高出力
●薄型電池 ●有機蓄電材料

1. まえがき

携帯電話やノートPCなどの携帯情報機器は、既に私たちの日常生活やビジネスになくてはならないものとなっています。これは、主に半導体素子の小型化や高機能・高性能化によりもたらされたものですが、電源であるリチウムイオン電池の大容量化といった進化も、機器の発展に大きく貢献しています。携帯情報機器は今後も進化を続け、例えばウェアラブル、フレキシブル、といった新たな機能を持つ電子機器が登場すると思われます。そのために電源である二次電池には、従来求められていた大容量性に加え、薄型やフレキシブル、高出力など多様な特性が求められると予想されます。

二次電池には、鉛、カドミウム、ニッケル、コバルトといった重金属化合物が電極材料に用いられています。一方、新たな電極材料の開発もされており、このなかで有機化合物への蓄電の可能性も盛んに検討されてきました。これは有機化合物に特有な軽量性や、分子設計により、多様な特性が発現できることなどが期待されたからです。NECでは1990年代より有機蓄電材料の開発を行ってきました。そして安定ラジカルを有するプラスチック材料が優れた蓄電特性を示すことを見出し、この材料を用いた二次電池「有機ラジカル電池」¹⁾を提案しました。ここでラジカルとは不対電子を意味し、一般には極めて不安定です。有機化合物では電気を蓄えようとすると不安定なイオンラジカルを生成しますが、瞬時に分解するため、電気を蓄えることができませんでした。そこで我々は有機化合物に蓄電性を持たせるべく、安定してラジカ

ルが存在する化合物、すなわち長期間安定な不対電子を持つという、極めて特殊な有機化合物に着目しました。この安定ラジカル化合物では、電気を蓄えたとき不対電子は消滅し、イオン性の分子という一般的に安定した物質となります。すなわち有機ラジカル電池とは、電子のやりとりのための動作（充放電反応）が、（1）不対電子を持ちながらも安定という特殊なラジカル化合物と、（2）安定したイオン性分子間、という2つの状態間で酸化還元反応を行う二次電池なのです。

2. 蓄電性プラスチック～安定ラジカルポリマー～

安定ラジカル化合物は古くからその存在が知られていましたが、電池に適用された例はありませんでした。また、二次電池用電極材料として必要な酸化還元の安定性についても報告例はありませんでした。弊社では、種々の安定ラジカル化合物の基礎的な電気化学評価から、特にニトロキシルラジカル（NOラジカル）を有する2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル（TEMPO）（図1）が、酸化還元の安定性に優れていることを見出しました。TEMPOは、NOラジカルオ

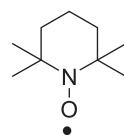


図1 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル（黒丸は不対電子）

エネルギーデバイス 有機ラジカル電池の開発



図2 ニトロキシリラジカルの酸化還元

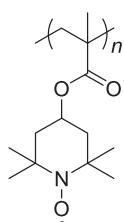


図3 PTMA

キソアンモニウム (NOカチオン) 間 (図2) で安定して酸化還元を繰り返すことが可能でした。酸化還元電位もLi/Li⁺比で約3.6Vと、リチウムイオン電池に近い高い値を示しました。更に、その後電気化学速度論的研究で、TEMPOが極めて大きな酸化還元速度を持つことも見出されました。これはTEMPOが、一度に大きな電流を放電できる可能性、すなわち高出力電池の電極材料になる可能性を示すものです。弊社では高出力電池の開発を目的に、TEMPO構造を持つ材料を、主に有機ラジカル電池用電極材料として検討しています。

電極材料には電解液に不溶であることが求められます。しかし、市販されている安定ラジカル材料はすべて低分子であり、電解液に容易に溶解するという性質を持っていました。そこで、TEMPOが電解液に溶けないようにするために、TEMPO構造を有するプラスチック（ポリマー）を合成しました。これは、ポリマーが一般に低分子に比べ低い溶解性を示すためです。合成したのは、ポリメタクリレート骨格を有するポリ(4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-*N*-オキシル) (PTMA)^①です (図3)。PTMAは、比較的安価な原料から少ないステップで合成できます。つまり製造コスト面で有利です。

通常ラジカルは極めて不安定ですが、PTMAのラジカルは極めて高い安定性を示しました。電子スピン共鳴スペクトル (Electron Spin Resonance: ESR) にてポリマーのスピン濃度 (ラジカル濃度) を測定することにより、ラジカルの経時劣化を評価したところ、室温大気下において半年放置してもスピンの減少はまったく見られませんでした。実際の電池材料

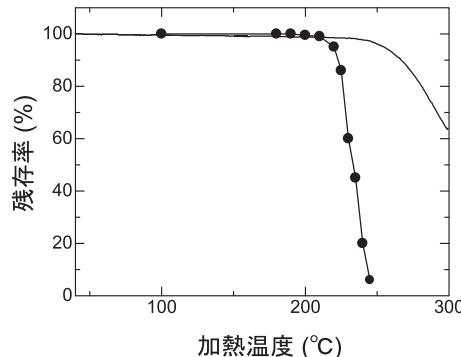


図4 PTMAの熱分解率曲線（曲線）【昇温速度10度/分】及び1分間加熱後のラジカル残存率（●）

としてもPTMAは年単位で安定しており、合成後3年以上経過したものを電極活物質に適用しても、充放電が可能であり電池特性の劣化も見られませんでした。図4にはPTMAの熱重量分析 (TGA) 曲線、及び1分間所定の温度で加熱後にESRより測定したラジカル残存率を示します。TGAよりポリマー骨格は220°Cまで安定であり、また加熱後のESR測定でもラジカルの失活は200°Cまで見られませんでした。PTMAは長期の保存性と熱安定性に優っていました。

ラジカル材料の蓄電は分子中のラジカル構造の部分で行われます。したがって、重量あたりに蓄えられる電気量（容量密度）は、1ラジカルを担う分子量の大きさにより決まります。1ラジカルあたりに1電子を蓄電したときのPTMAの理論容量は111mAh/gです。リチウムイオン電池の正極材料の8割の容量を蓄電できる能力を持ちます（リチウムイオン電池用電極材料LiCoO₂の容量密度140mAh/g）。

3. PTMA/炭素複合電極

電極材料には電解液に不溶であることが求められます。これは、電極材料が電解液に溶出すると、電極上で電気を蓄えることができなくなるためです。また、溶出した材料は電池特性を大きく劣化させます。PTMAは、代表的な非水系電解液であるジエチルカーボネートやアセトニトリルなどに対して極めて低い溶解性を示します。しかし、電池材料の適用に際しては、長期や高温での使用における微量な溶解も防ぐために、ポリマーの主鎖間で橋かけ構造を導入し、完全に不溶性材料（架橋PTMA）としました。

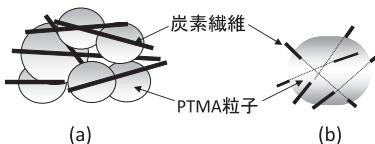


図5 (a)通常法により得られたPTMA/炭素電極 (概念図)
(b)PTMA/炭素複合体 (概念図)

PTMAは脂肪族のポリマーであり、それ自体に導電性はありません。すなわち、TEMPO構造が蓄電能力を持つ一方で、蓄電部へ電子を受け渡す能力を持っています。二次電池の電極として用いた場合、PTMAだけでは電極の抵抗が大きくなり電極材料として働かないために、導電性材料を電極に混合しました。この導電性材料として、リチウムイオン電池で導電補助剤として用いられている炭素を採用しました。ここに用いる炭素の種類の選択は、電極の抵抗に大きな影響を与えるため、高出力性を得るために重要になります。さまざまな炭素材料が検討された結果、直径150nmと極めて細い炭素繊維である気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF) が電極抵抗の低減に効果的でした。これは、この材料が比較的高い導電性を持ち、かつその細さによってラジカル材料との接触面積が大きくなるためです。PTMA/炭素電極において、その作製プロセスも電池特性に大きな影響を与えます。通常の電極の作製は、通常溶媒に構成成分を分散し、金属箔上に塗布、乾燥することにより行います。PTMA/炭素電極の場合、通常の電極作製法では、PTMA粒子の周囲に炭素繊維が付着した構造となります (図5 (a))。この場合、PTMA粒子内には、電子の受け渡しをする導電性材料がありません。電子の受け渡しを伴う充放電において、電池の抵抗が高くなります。そこで、有機溶媒により膨潤させたPTMAに炭素を混練し、炭素がPTMA内に取り込まれたPTMA/炭素複合体 (図5 (b)) を作製し、電極材料として用いました。

4. 薄型有機ラジカル電池の電池特性

PTMA/炭素複合体より作製した薄型有機ラジカル電池の電池特性を評価しました²⁾。薄型有機ラジカル電池 (縦26mm×横24mm) (写真1) は、PTMA/炭素複合電極、ポリオレフィン系セパレータ、炭素負極を重ね合わせ、更に電解液として1M-LiPF₆を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボ

ネート混合溶媒を加え、これらをアルミラミネートで封止することにより作製しました。PTMA/炭素複合体より作製した電極を用いて薄型有機ラジカル電池を0.5mA、50mAで放電した結果を図6 (a) に示します。0.5mA放電において電圧平坦性の高い放電曲線を示し、平均電圧は3.6V、放電容量は5mAhでした。また比較的大きな電流である50mAで放電した場合で

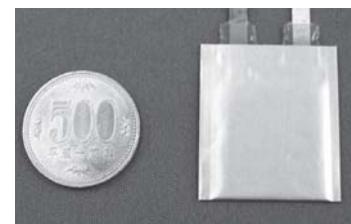


写真1 薄型有機ラジカル電池の外観

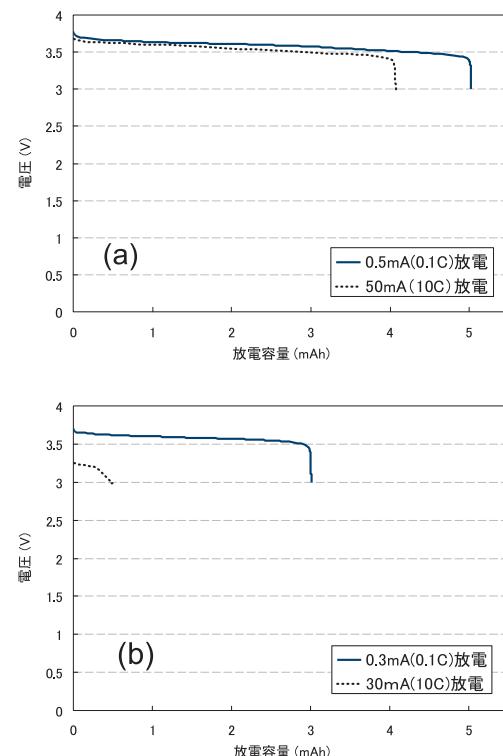


図6 (a) PTMA/炭素複合体より作製した有機ラジカル電池
(b) 炭素複合体を用いて作製した有機ラジカル電池の放電曲線

エネルギーデバイス 有機ラジカル電池の開発

も、高い電圧平坦性は維持され、放電容量は4.1mAh (0.5mA放電時の82%) を示しました。複合体を用いずに作製した有機ラジカル電池の放電曲線を図6 (b) に示します。0.3mA放電時の放電容量は3mAであり、複合体を用いた有機ラジカル電池の0.5mA放電時の容量の6割程度でした。また、30mA放電時では、容量は0.5mAhと極端に少なくなりました。PTMA/炭素複合体を用いた場合、用いなかった場合に比べて電池の容量が大きくなり、また大きな電流での放電も可能でした。

電子デバイスにおいて、電源に対してパルス的な大きなエネルギー供給を要求する例が多く見られます。例えば、電子ペーパーの書き換え、暗号などの高機能なLSIの動作、高輝度LEDの発光などです。そこで20°Cでパルス放電試験 (パルス放電時間1秒間) を行いました。結果を図7に示します。1秒パルス放電試験では、放電電流1.2Aのときに最大出力2.5Wを示しました。このときの電極面積当たりの放電電流は113mA/cm²、出力は0.24W/cm²となります。セル体積より算出したこの電池の出力密度は、アルミラミネート封止材を除いた場合9.5kW/L、封止材を含めた場合5.7kW/Lとなりました。体積あたりの出力は、市販のエネルギーデバイスで最も大きな出力を持つ電気二重層キャパシタと同等レベルでした。繰り返しパルス放電を行った場合の安定性を評価するために、1分おきに1秒間100mAの放電を1万回繰り返しました。結果を図8に示します。繰り返しパルス放電試験の結果、1万回のパルス放電後もセルの抵抗上昇はほとんどなく、また容量の減少は見られませんでした。有機ラジカル電池は、繰り返しパルス放電に対し高い安定性を示しました。

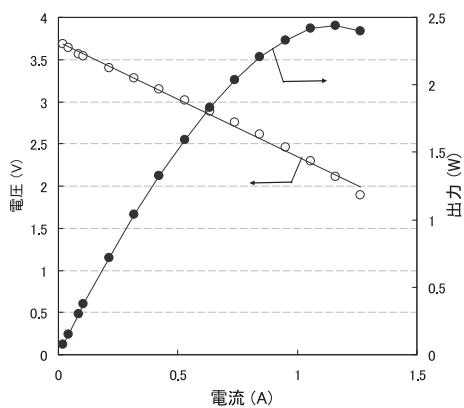


図7 有機ラジカル電池の出力特性 (1秒間パルス放電)

PTMAは電解液を吸収してゲル状 (写真2 (左)) となる性質があります。したがって、PTMA/炭素複合電極も有機ラジカル電池の中では、炭素繊維を含有するゲル状電極となっています。電池の中から取り出した電極は、複数回曲げ伸ばしを行ってもひび割れなどは観察されず、非常にフレキシブルでした (写真2 (中央))。炭素繊維が電極の骨格的な役割を果たし、丈夫な電極になっています。また、電池自体もフレキシブルであり (写真2 (右))、曲げ伸ばしをしても電池特性の変化は見られませんでした。

この性質は、曲げ伸ばしでの安定性が求められるICカードやウェアラブルデバイスなどの電源に適していると思われます。また、釘刺しなどでショートをさせた場合でも急激な発熱が発生せず安全です。このような薄型の電源を持たせることで、ICカードなどに表示やセンサをつけたり、自ら信号を発信したりできるようになり、高機能なカードとすることが可能となります。また衣服に電源を持たせることで、ディスプレイ、発光デバイス、通信デバイスなどの組込みが可能となります。

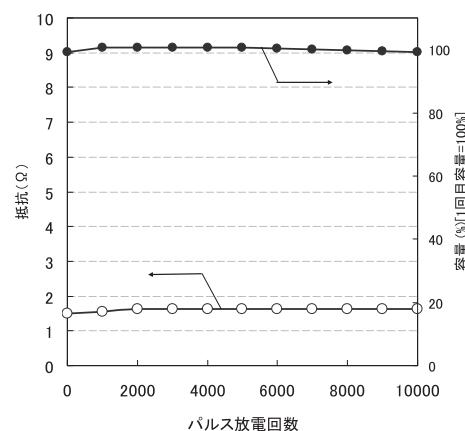


図8 有機ラジカル電池のパルスサイクル特性



写真2 電解液を吸収したPTMA (左)、電池より取り出した電極 (中央)、薄型有機ラジカル電池 (右)

5. むすび

弊社では安定ラジカル化合物を電極材料として用いた有機ラジカル電池を提案し、開発しています。ラジカルポリマーPTMAと炭素繊維を複合化した電極を用いた有機ラジカル電池は、高出力かつフレキシブルで安全、という性質を持ちます。薄型電池は、高機能ICカードやウェアラブル機器などの小型ユビキタスデバイスの電源として適していると考えられます。我々は将来の情報端末用電源として更に実用性を検証していきます。

参考文献

- 1) K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa: *Chem. Phys. Lett.*, 395, 351 (2002).
- 2) 岩佐繁之, 安井基陽, 西教徳, 中原謙太郎, 須黒雅博, 中野嘉一郎: 第51回電池討論会, 2D18 (2010).

執筆者プロフィール

岩佐繁之
中央研究所
グリーンイノベーション研究所
主任研究員
高分子学会会員
ナノファイバー学会理事

西教徳
中央研究所
グリーンイノベーション研究所

安井基陽
中央研究所
グリーンイノベーション研究所

中野嘉一郎
中央研究所
グリーンイノベーション研究所
研究部長
高分子学会会員

NEC 技報のご案内

NEC技報の論文をご覧いただきありがとうございます。
ご興味がありましたら、関連する他の論文もご一読ください。

NEC技報WEBサイトはこちら

NEC技報(日本語)

NEC Technical Journal(英語)

Vol.65 No.1 スマートエネルギー特集

スマートエネルギー特集によせて
NECのスマートエネルギー事業
特別寄稿: 情報と電力の融合したデジタルグリッドとその適用

◇ 特集論文

EV充電インフラ

電気自動車向け充電インフラ整備を支える技術開発
蓄電・充電統合システム(BCIS)の開発
電気パワートレインを試験評価するEV開発試験装置
充電インフラを形成する大容量急速充電器「TQVC500M3」とCHAdeMOプロトコル
EV充電サービス用充電コントローラの開発

蓄電システム

効率的な電力管理と環境対応を実現した家庭用蓄電システム
大規模蓄電システムの開発とグローバル展開の戦略
高い安全性と長寿命を実現したリチウムイオン二次電池技術とその応用
リチウムイオン二次電池の長寿命化技術
多様なエネルギーを高効率で活用するマルチソースパワーコンディショナー

エネルギー・マネジメントシステム (EMS)

HEMSソリューションへの取り組み
業務改善につなげるエネルギー見える化の推進
オフィスの省エネを支援する「エネパル Office」
エネルギー需要を最適に制御するBEMS「スマートビル」
ICTを活用したエネルギー・マネジメントシステム
電力検針自動化に向けた取り組み

エネルギー・デバイス

表面実装対応焦電型赤外線センサ
有機ラジカル電池の開発
待機電力ゼロの電子機器を目指す不揮発ロジック技術の開発

◇ 普通論文

省エネに貢献するLEDシーリングライト連続調光・調色照明器具
低損失金属磁性材“センティクス”を用いた大電流用チョークコイル「MPCG」

◇ NEC Information

C&Cユーザーフォーラム & iEXPO2011

人と地球にやさしい情報社会へ～みんなの想いが、未来をつくる～

NEC講演

展示会報告

NEWS

2011年C&C賞表彰式開催

NECグループ会社紹介

電気自動車から蓄電システムまで広がる用途独自技術で高い安全性と高出力を両立



Vol.65 No.1
(2012年2月)

特集TOP