

1. 評価対象研究課題

(1) 研究課題名：有機正極二次電池の充放電機構の解明と高エネルギー密度化の研究

(2) 研究代表者：ソフトバンク株式会社 齊藤 貴也

(3) 研究期間：令和4年度～令和8年度（予定）

2. 中間評価の実施概要

実施日：令和6年11月15日

場所：TKP秋葉原カンファレンスセンター

評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授

平澤 洽（委員長）

長岡技術科学大学 副学長・教授

井原 郁夫

東京科学大学 工学院 電気電子系 教授

梶川 浩太郎

東京農工大学 名誉教授

佐藤 勝昭

国立感染研究所 客員研究員

四ノ宮 成祥

科学技術振興機構 研究開発センター 企画運営室長、フェロー

中山 智弘

情報通信研究機構 電磁波研究所 総括研究員

山本 真之

（委員長以外は五十音順・敬称略）

3. 研究の進捗状況

研究の概要

ドローンや HAPS（成層圏通信プラットフォーム）などの電動飛翔体の高性能化のためには、搭載する二次電池の高エネルギー密度化が不可欠であり、従来のリチウムイオン電池とは異なる設計に基づいた次世代電池が求められている。研究代表者らは、軽量な元素のみから構成され、多電子反応を伴う有機正極活物質に着目し、これまでに複数の酸化還元活性部位を持つフェナジン-1, 4, 6, 9-テトロン（ $C_{12}H_4N_2O_4$: PTO）を合成し、600 mAh/g を超える高容量を報告した。一方で、PTO の寿命特性は十分ではなく、これを、実際に高い重量エネルギー密度を示す積層電池として実証するには、寿命改善だけではなく、有機正極活物質に特有の充放電メカニズムや電極作製プロセスの開発、材料の収率・収量の向上などの課題に取り組む必要がある。本研究では、有機正極活物質中の Li 伝導や容量低下メカニズムを解明するとともに、以下の性能を有する有機正極二次電池の実現を最終目標とする。

<最終目標性能>

「重量エネルギー密度 550Wh/kg 以上の有機正極二次電池セルの作製」および「有機正極二次電池で 300 サイクル以上（80%容量維持率）の寿命を達成」を目指す。

進捗状況

・実施項目(1) 有機正極活物質の基礎特性把握

分析と量子科学計算により、PTO の Li 挿入時の結晶状態の把握と、充放電メカニズムの解明を目指した。XRD[*1]から Li 挿入に伴い、PTO の結晶性は低下することが明らかとなった、固体 $1H-NMR$ [*2]からは電子伝導経路としての役割のある π スタック構造 [*3] が Li 挿入時でも維持されていることが示唆され、長距離秩序は低下するものの、短距離的には一定の構造が維持されることが分かった。また、XAS [*4] や量子科学計算から、PTO の放電過程は、まず酸素核が還元し、次に窒素核が反応することが明らかとなった。

・実施項目(2) 有機正極活物質の合成

PTO の長寿命化を目的として、PTO の多量化を検討した。量子科学計算では、多量化により π スタック相互作用が共有結合レベルまで増加し、溶解性を低下させる働きがあることが示唆された。実際の合成では、直接結合型やフェニレン結合型など複数の方向性で取り組みを進めた。その結果、いくつかの多量体の合成に成功し、さらに合成に関する多くの知見を得た。しかし、多量化した PTO の寿命特性は、単量体と比較すると改善してはいるものの十分な性能ではない。加えて、多量体の容量利用率 [*5] に課題があり、測定条件も限定的であったため、今後は多量体のさらなる評価を進めるとともに、多量体の劣化メカニズムの解明を進める。

- ・実施項目(3) 反応条件の最適化、及び粒径制御

PTO の合成の素反応の条件を最適化することで、収率・収量の改善に成功した。不純物量については、10g スケール反応において、1回の合成当たり 1 %以下にすることも成功した。本研究で購入した 10L 装置を適応することで、1回の合成量は 230 g に到達しており、研究開始当初 (0.3g/回) の約 200 倍スケールでの合成が可能となった。この結果により、分析・積層電池試作が十分に可能となった。

- ・実施項目(4) セル試作、及び高容量化の検討

PTO を用いた積層電池の設計を行った。正極目付[*6]・電極内空隙率・正極活物質容量が重量エネルギー密度の上昇に大きく関与することが分かった。初めに、電極合材組成の PTO の活物質比率の検討を行い、90 wt%の比率で 600 mAh/g 以上の容量を取り出すことに成功した。次に、正極目付の検討では、従来の湿式塗工方式を用いると 10 mg/cm² 以上の塗工量で、乾燥時に電極が割れてしまうことが分かった。そこで、セミドライプロセスを開発し、30 mg/cm² 以上の正極目付で 500 mAh/g 以上の容量の発現を実証した。しかし、本プロセスは未だバラツキが大きく、多くの電極枚数を要する積層電池への適応には至っていない。今後、プロセスの最適化を行い、積層電池への適応と高エネルギー密度の実証を目指す。得られた知見や開発技術を統合し、PTO を正極活物質に用いた積層電池で 372 Wh/kg の実証に成功した。

- ・実施項目(5) 有機正極二次電池の長寿命化

数々の分析により、PTO の寿命劣化の主たる要因は、3.2V 以上の領域で溶解が起こることと推定された。また、2.0V 以下では、PTO の高抵抗化や不可逆的な反応が観測された。以上の結果より、PTO の充放電範囲を 3.2V-2.0V と限定することで容量維持率 80 %で 250 サイクルに到達した。現在、PTO の溶解は柔粘性固体電解質[*7]によって抑制されることが分かっているが、Li 負極側の影響で有機正極電池の寿命特性の改善には至っておらず、今後、柔粘性固体電解質の組成の最適化を進める。

4. 中間評価の評点

B 研究成果の創出を図る上で、研究計画の見直しを要する。

5. 総合コメント

中間目標の重要事項が未達である。現在検討中の材料では、重量エネルギー密度とサイクル特性の両立は困難と思われるため、有機正極2次電池の可能性を高めるべく探索範囲を拡大すべきである。その際、多くの実験結果を整理するとともに、研究実施体制を整え、知見を同業研究者間で共有すべきである。

有機正極電池はレアメタルを使わない点で優れている。現時点では目標達成のために克服すべき課題が多いが、研究成果物を多面的に応用することも視野に入れて、今後の研究を加速することを期待する。

6. 主な個別コメント

- ・ 解決すべき問題点を把握しながら研究を行っており、目標から未達の部分についても丁寧に研究が進められている。
- ・ 多量体の寿命改善、PTOの膨張収縮、PTOの潰れや溶解など、目標達成のために克服すべき課題が多いなか、チャレンジする意欲は感じられる。
- ・ 中間目標における未達事項への対応策を具体化し、最終目標達成に向けて道筋を明確にすることが必要である。
- ・ PTOは難しい系であるが、有機系全体への貢献もあるので、研究を着実に進めていただきたい。
- ・ 引き続き、成果の公表に努めていただきたい。

*1 XRD：X線回折法

*2 NMR：核磁気共鳴法

*3 π スタック構造：2つの芳香環が上下で積み重なった配置で安定化する状態

*4 XAS：X線吸収分光法

*5 容量利用率： $100\% \times (1^{\text{st}} \text{放電容量}) / (\text{理論容量})$

*6 正極目付：単位面積当たりの電極合剤塗布量（単位 mg/cm^2 ）

*7 柔粘性固体電解質：日本ケミコン社が開発する高分子とLi塩とイオン性の柔粘性結晶を混合した固体電解