

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

代表研究機関：ソフトバンク株式会社 先端技術研究所
 分担研究機関：産総研，三洋化成工業株式会社，
 日本ケミコン株式会社

SoftBank

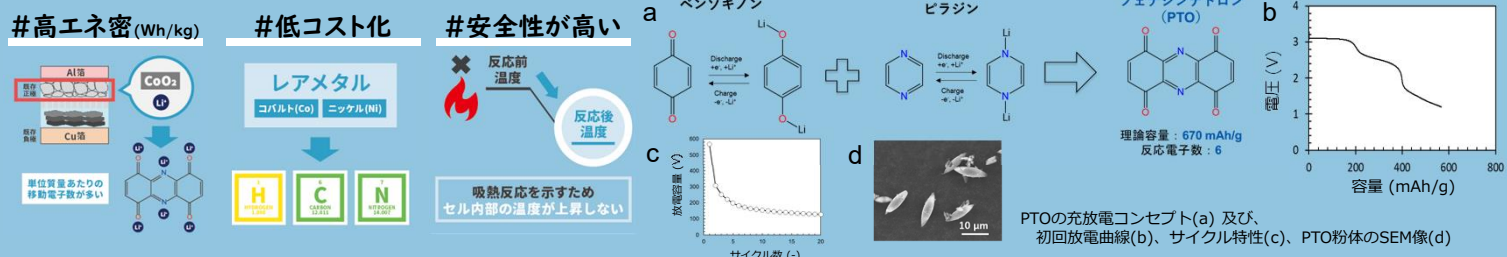
産総研

Sanyo Chemical

CHEMI-CON

有機電池とPTO

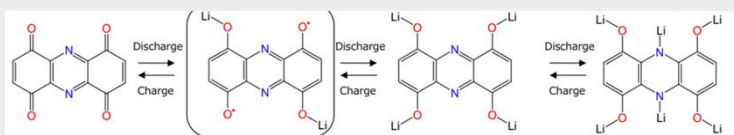
HAPSやドローンなどの電動飛行体の高性能化のためには、搭載する二次電池の高エネルギー密度化が不可欠であり、革新的な材料を用いた電池の再設計が必須である。我々の取り組む有機正極活物質は、従来の無機物と違い、軽元素のみから構成されるため電池の軽量化が期待され、資源リスクフリーで回収も容易かつ、吸熱反応を示すため高安全といった特長がある。これまでにフェナジンテロン(PTO)を合成し、600mAh/gを超える高容量を報告した^[1]。一方で、PTOの寿命特性は十分ではなく、改善には充放電機構の解明や劣化要因の特定が必須である。本研究では、こうした取り組みを通し、高エネルギー密度で長寿命の画期的な有機二次電池の実現を目指す。



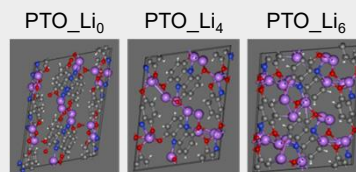
PTOの充放電機構の解明に向けた計算・分析

◆量子化学計算では、実測の結晶モデルにLiを挿入した構造を最適化した。計算電位は実験結果とよく一致し、妥当性の高い構造モデルであることが確認された。また、Li挿入数が増え放電が進むに従い、フェルミ準位がOからNの軌道に移動することが分かった。

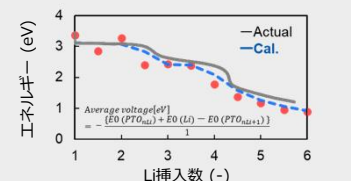
◆XAFSを用い放電に伴う元素の化学状態の変化を測定した。初期状態から2.0Vへの放電でC=Oのn*ピークの減少し、2.0Vから1.2Vへの放電においてC-Nのn*ピークが減少した。以上から、未知であったPTOの充放電機構を下図の通りであることを解明した。



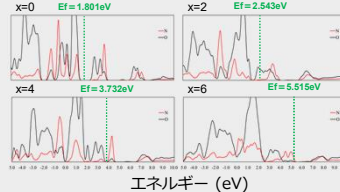
Li 挿入PTOの結晶構造



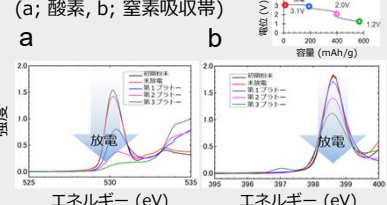
Li 挿入PTOのエネルギー



PTOの局所状態密度



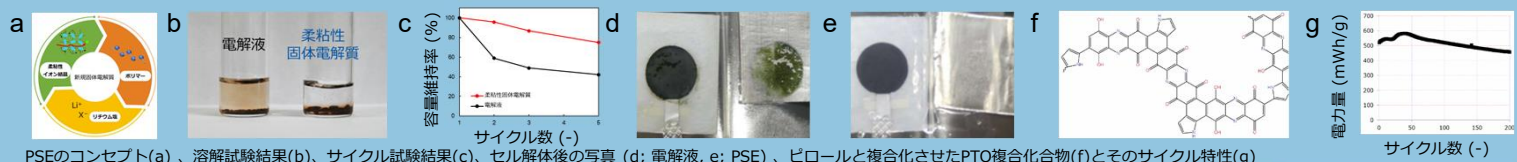
PTOのXAFSスペクトル



PTOのサイクル試験と積層パウチセルでの実証

◆PTOは電解液へ溶解することが確認されており、サイクル特性の改善には電解質の固体化が有効ではないかと考えた。我々は新規固体電解質として、イオン結晶/高分子/Li塩を組み合わせた柔粘性結晶電解質 (PSE) を開発した。

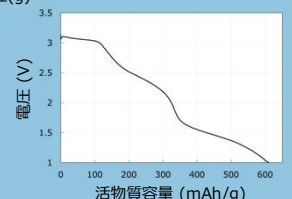
◆充放電試験において、電解液では2サイクル以降で容量が低下するが、PSEの使用でサイクル特性が改善することが明らかとなった。この他にもPTOをピロールと複合化させた活物質は良好なサイクル特性を示すことが分かってきており、今後、PSE組成の最適化や複合活物質の組成の最適化などを進め、有機二次電池のさらなる長寿命化を目指す。(これらの成果は電池討論会2025にて発表予定)



◆最後に、積層パウチセルでの容量試験を実施した。正極には92wt%のPTO、負極にはLi金属負極をそれぞれ用いた。得られたセルの容量は6.5Ahであり、平均電圧は2.1V、セル重量は36gで、セルの重量エネルギー密度は373 Wh/kgと、既存のLIBを大きく超える高い重量エネルギー密度を示す電池の実証に成功した。



作製した積層パウチセルと放電特性



結言

- 本研究では、高い理論容量を示すPTOの充放電機構の解明とサイクル特性の改善を検討した。
- 量子化学計算やXAFSを用いることでPTOを始めとする、有機活物質の充放電メカニズムの解明方法の確立に成功した。
- 柔粘性固体電解質の使用や材料の複合化で有機正極の充放電サイクルが安定化することを見出した。

