



R 電力中央研究所



2023年6月8日

報道関係各位

学校法人工学院大学
一般財団法人電力中央研究所
一般財団法人ファインセラミックスセンター

全固体電池に関わる新たな分析方法を開発

-電池のどの部分も、都度計測できるオペランドラマン分析による劣化解明手法を提案-

工学院大学(学長:伊藤 慎一郎、所在地:東京都新宿区/八王子市)と一般財団法人電力中央研究所(理事長:松浦 昌則、所在地:東京都千代田区)、一般財団法人ファインセラミックスセンター(理事長:服部哲夫、所在地:愛知県名古屋市)による研究チームは、全固体電池の劣化解明手法を新たに開発しました。

■ポイント

- 正極・固体電解質・負極の積層構造からなる全固体ナトリウム電池の其々の箇所を断面方向から分析する手法として顕微ラマン分光計測を適用した。
- 全固体電池の断面を露出させた状態でそのまま充放電させながら、ラマン分光計測できる(オペランド)システムを確立し、電池の運転下での直接計測が可能となった。
- 長期間利用に伴う劣化に由来する結合ピークと対応させることにより、継続利用に伴う劣化のメカニズム解明に繋げることが可能である。次世代蓄電池の実践的な新規分析手法として期待される。

■概要

全固体電池は、既存のリチウムイオン電池などで用いられる揮発性の液体電解質を固体電解質(※1)に置き換えることにより、その安全性が飛躍的に向上すると期待される新たな蓄電池の形態として待ち望まれています。電気自動車、再生可能エネルギーの蓄電用途としての大型蓄電池など、応用展開の幅は極めて広く、継続的に安全性を担保しながら利用していくために、運転時の内部材料のモニタリング、継続使用に伴う劣化因子の解明・分析手法の高度化が求められていました。

工学院大学大学院 工学研究科の関 志朗 准教授・平岡 紘次 大学院博士課程3年・小野 貴亮 大学院修士課程2年(当時)らは、ファインセラミックスセンター 山本 和生 主席研究員、電力中央研究所 小林 剛 上席研究員と共同で、2021年度より*資源制約の極めて少ない次世代蓄電池の候補として期待される、酸化物系全固体ナトリウム電池(図1)を開発すると共に、これを運転させながらマイクロメーター単位で各箇所(図2)の化学的結合変化を計測できる「オペランドラマン分析(※2、※3)」のシステムを確立することに成功しました。これにより、全固体電池の連続運転(充放電)に伴う、劣化箇所・劣化要因を明らかにする(図3)と共に、劣化抑制の提案及び寿命延伸に伴う実用化に一步近づくことが出来ました。

今回の成果は、提案する新規分析手法の有用性を実証すると共に、全固体電池をはじめとしたリチウムイオン電池・ナトリウムイオン電池など、各種蓄電デバイスへの展開が期待されます。

本研究成果は、現地日時の2023年5月22日に米国化学会の雑誌「ACS Applied Energy Materials」に掲載されました。

なお、本研究は国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託を受け、実施されたものです。(*2021年度より、エネルギー・環境新技術先導研究プログラム「電力貯蔵用高安全・低コスト二次電池の研究開発」を受けて実施。委託期間:2021年度~2022年度)。

■研究の意義と今後の研究展開: 関 准教授からひとこと

全固体電池は揮発液体成分を全く含まない形態のため、包装材料の大幅な簡素化やスタッキング(積層化)などを可能とするなど、今後幅広く望まれていくであろう、電気自動車や電力貯蔵などの大型蓄電用途への期待が高まる、新しい蓄電池の形態と言えます。これを運転させながら、色々な場所をその場観察していくのは非常に難しく、まさに「動く電池」の「色々な箇所」をつぶさに調べられる当該技術の成立に感動しました。今回は材料内部の結合状態に着目した発見を報告しましたが、共同研究者との綿密な連携によりその観測スケールに更に幅を持たせて、統合的な理解に繋げていきたいと考えています。また、産学連携にも直接繋がる技術と期待できるため、その実用性も更に深めていく所存です。

■用語解説

(※1)固体電解質…揮発性の液体成分を含まず、 Li^+ や Na^+ 等の反応イオンを迅速に輸送できる電解質。主に、無機化合物からなる硫化物系・酸化物系、有機化合物からなる高分子系に分類される。

(※2)オペランド…ラテン語で動作中(operating や working)を意味する言葉であり、測定対象が実環境中でその機能を発現する過程を直接観測する技術であり、その活躍の幅が広がっている。

(※3)ラマン線の散乱強度や波長を測定して、物質のエネルギー準位、物質の同定や定量を行う分光法である。結晶の格子振動・分子振動を評価出来るうえ、顕微鏡観察下のマイクロメートル精度での計測が可能であるため、微細領域の混合状態や電池内部の各箇所を個別に計測できる。

■論文情報

掲載誌	ACS Applied Energy Materials
タイトル	Degradation analysis of oxide-based all-solid-state Na batteries by operando Raman spectroscopy
著者名	Takaaki Ono(小野 貴亮、工学院大学大学院 修士課程2年) *論文作成時 Koji Hiraoka(平岡 紘次、工学院大学大学院 博士課程3年) Takeshi Kobayashi(小林 剛、電力中央研究所、上席研究員) Kazuo Yamamoto(山本 和生、ファインセラミックスセンター、主席研究員) Shiro Seki(関 志朗、工学院大学大学院工学研究科、准教授)
DOI	10.1021/acsaem.3c00707
URL	https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.3c00707

全体イメージ

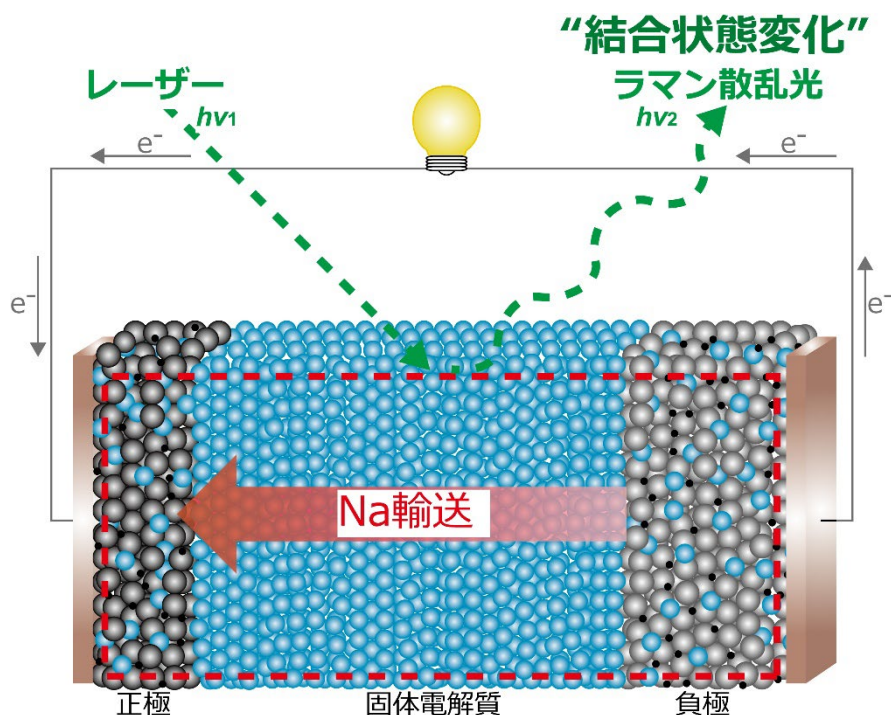


図 1: 作製した無機系全固体 Na 電池の外観および熱安定性

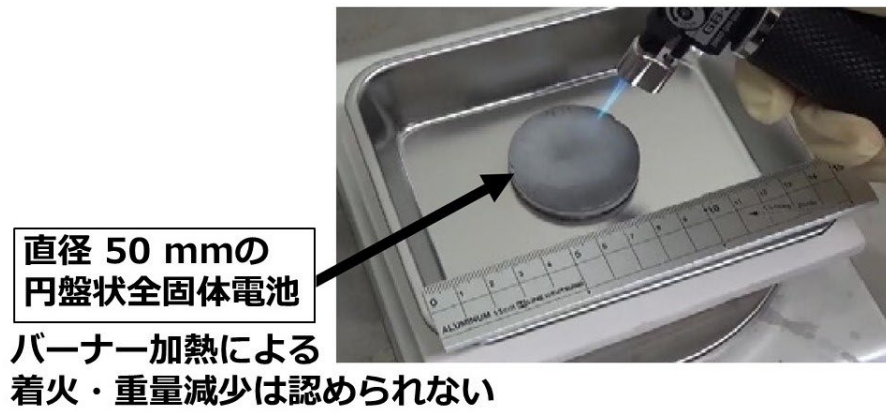


図 2: 作製した無機系全固体 Na 電池断面の顕微鏡像およびオペランドラマン分析の観測点(マイクロメートル単位でのスポット分析が可能である)

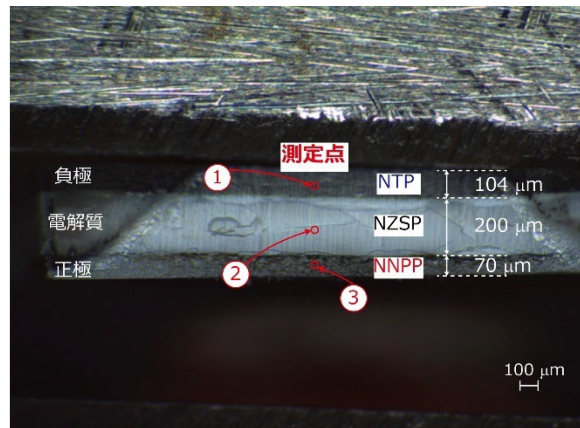
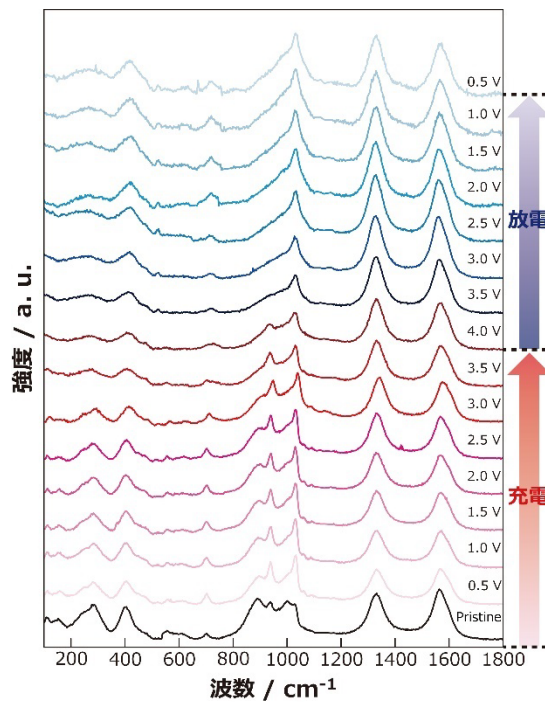


図 3: 無機系全固体 Na 電池の正極部分(図 2 の③に相当)における充放電時のラマンスペクトルのその場変化



<取材に関するお問い合わせ>

工学院大学 広報課/担当: 堀口

一般財団法人電力中央研究所 広報グループ

一般財団法人ファインセラミックスセンター 研究企画部

03-3340-1498、gakuen_koho@sc.kogakuin.ac.jp

03-3201-5349、hodo-ml@criepi.denken.or.jp

052-871-3500、ressup@fcc.or.jp