

プレスリリース

酸化物系全固体電池の多機能評価を可能にする 多層特殊セルを開発

～電気化学測定による材料評価や劣化原因の分析～

2025 年 5 月 30 日
一般財団法人電力中央研究所

【ポイント】

- ・酸化物系全固体電池において、参照極と充電状態調整用電極を兼ねる追加電極を導入した多層特殊セルを開発し、以下の詳細な電気化学的分析を実現
 - 充放電中の正負極電位の追跡
 - 劣化によるキャリアイオン量の減少の分析
 - 対称セル作製による単極のインピーダンスの分離評価
- ・電気化学反応機構や劣化機構の解析を酸化物系全固体電池における様々な材料系に適用可能

概要

一般財団法人電力中央研究所（理事長：平岩 芳朗、本部：東京都千代田区）エネルギー変換・エネルギー貯蔵研究本部の藤原優衣主任研究員、沓澤大主任研究員、小林剛上席研究員の研究グループは、酸化物系全固体電池^{※1}に対して、詳細な電気化学的分析を実現する多層特殊セルを開発しました。

構成要素がすべて酸化物固体から成る酸化物系全固体電池は、その高い安全性から次世代の電力貯蔵用蓄電池として期待されています。しかし、非常に堅牢な構造を持つことから、参照極^{※2}の導入や特定の充電状態からの電極取り出しなどが難しく、詳細な電気化学測定による材料評価や劣化原因の分析が遅れていました。

研究グループは、従来の正極・電解質・負極の3層からなる全固体電池に、さらに電解質と電極の組を2組追加した多層特殊セルを作製し詳細な電気化学的測定を行うことで、目的の酸化物系全固体電池の劣化要因を明らかにすることに成功しました。開発した多層特殊セルは、今後様々な酸化物系全固体電池の評価に用いられることが期待されます。

本研究成果は、2025 年 4 月 14 日付（米国東部標準時間）で米国化学会が刊行する「ACS Applied Energy Materials」に掲載されました。

1. 背景

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた再生可能エネルギーのさらなる導入において、電力貯蔵用蓄電池の活用は電力システムの安定化のために重要です。近年では、電解質や正負極の電極活物質として固体酸化物を用いた酸化物系全固体電池が、次世代の電力貯蔵用蓄電池として期待されています。

しかし、酸化物系全固体電池の実用化を目指す上で最も大きな問題点の一つとして評価手法が挙げられます。全固体電池では、キャリアイオン^{※3}の伝導を円滑にするために、固体電解質と電極活物質を密着させる必要があります。ただ、酸化物は一般に硬い材料であるため、酸化物同士を密着させるには高温焼結が必要となり、その結果堅牢なペレット状の電池が生成されます。このような堅牢な構造により、酸化物系全固体電池では、詳細な電気化学的評価に必要な参

R 電力中央研究所

照極の導入や特定の充電状態の電池からの電極の取り出し・評価用電池の再組立てなどが難しく、詳しい電気化学特性評価が行えないという問題があります。

一般に、液系のリチウムイオン電池の評価において、参照極の導入や特定の充電状態の電池からの電極の取り出し・評価用電池の再組立ては、電池の電気化学特性の評価や劣化評価に不可欠な手法です。電位が既知の参照極を入れることで、参照極と正極・負極それぞれの間の電圧を測定することにより、電池使用中の正極・負極の電位^{※5}を別々に測定することが可能になります。また、特定の充電状態の電池からの電極の取り出しは、電極の残容量^{※6}測定を行うことで劣化の過程で失われたキャリアイオンの量を定量することのほか、同じ状態の電極を2枚組み合わせて作製される対称セル^{※7}を用いて特定の電極のみの電気化学インピーダンス^{※8}の情報を得ることを可能にします。これらの情報を総合することで、電極の電気化学的な特性や劣化傾向を詳しく知ることができます。

そこで、研究グループは、上記のように酸化物系全固体電池において、液系のリチウムイオン電池と同様の詳しい電気化学的評価を可能とするため、図1(A)のように正極・電解質・負極の3層からなる通常的全固体電池に、電解質と電極の組を2組追加した図1(B)のような多層特殊セルを考案し、その開発に取り組んできました。**本セルを構成することで、参照極を含む3極セルでの測定、ならびに正負極を特定の充電状態に調整する操作を電極の取り出しなしに行い残容量測定や対称セルによるインピーダンス測定を1つのセルの中で可能にします。**

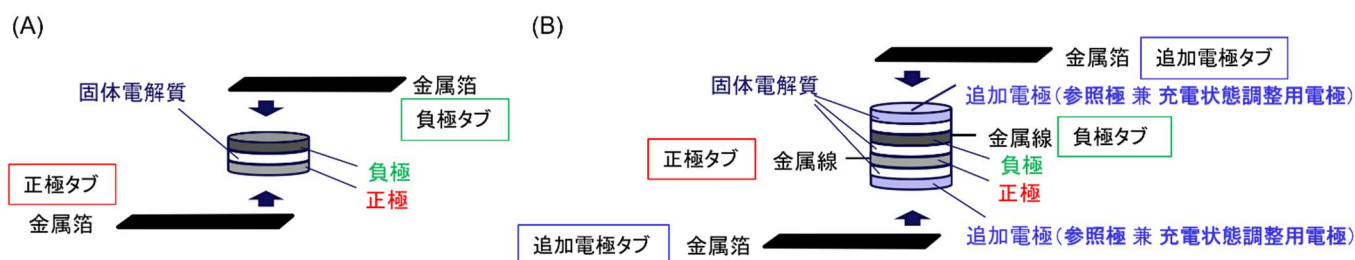


図1 (A)従来の全固体電池の模式図、(B)本研究における多層特殊セルの模式図

2. 研究手法・成果の特徴

本研究では、NASICON型酸化物^{※9}である $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 固体電解質層と、同じくNASICON型酸化物である $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 電極活物質を正極および負極に用いたナトリウムイオン電池を、目的の酸化物系全固体電池としました。その電池に $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ 固体電解質と $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 電極活物質による追加電極を2組加えた多層特殊セルを作製し、その機能を実証しました。その結果、追加電極を参照極として使用することにより、(1)電池作動中の正極・負極の電位を別々に測定すること(図2(A))、また、追加電極を正極・負極の充電状態調整用電極として使用することで、(2)正極・負極の残容量測定を行い、劣化時のキャリアイオンの減少を評価すること(図2(B))、(3)正極・負極を同じ材料で作製した対称セルを電池の代わりに包含した多層特殊セルを用いることで特定の充電状態の対称セルを作り出し、特定の電極のある充電状態における電気化学インピーダンスの情報を得ること(図2(C))の3つを可能にしました。

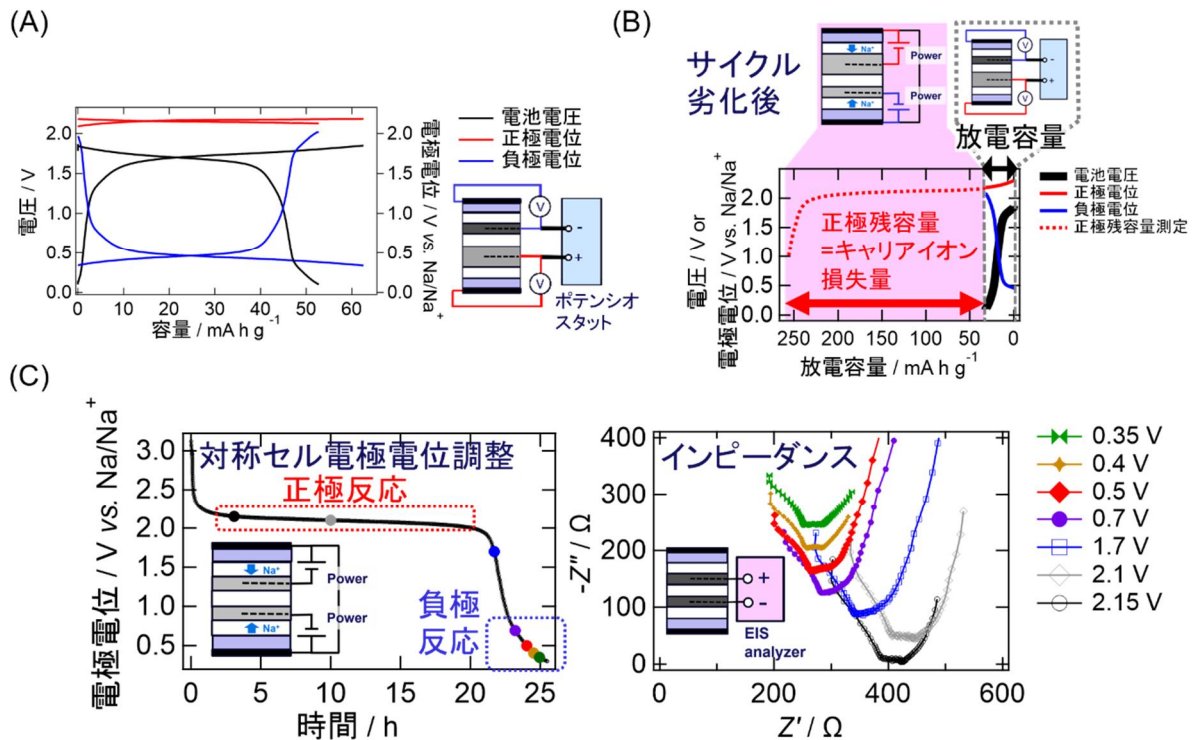


図 2 開発した多層特殊セルの機能の実証結果

(A) 酸化物系全固体電池作動中の正極・負極の電位を測定した結果

(B) 酸化物系全固体電池のサイクル劣化後に正極・負極の残容量測定を行った結果

(C) Na₃Ti₂(PO₄)₃ 電極活物質の正極反応および負極反応それぞれの電位の対称セルの作製と各電位における対称セルによる電気化学インピーダンス測定結果

次に、目的の電池の充放電サイクルを継続した際に起こる容量劣化挙動の原因を、開発した多層特殊セルを用いた電気化学測定結果から推定しました。その結果、劣化後の正極の残容量が非常に大きく（図 2(B)）、**劣化によってキャリアイオンが大きく失われていることが明らかになりました。**さらに、多層特殊セルにおける正極・負極の条件を変えて実験を行い、負極に含まれる電極活物質を炭素電極活物質に置き換えた対照実験を行った結果、キャリアイオンの損失が同様にみられました。また、充放電速度が速いほど充放電効率上がることを見出しました。**これらの結果から、目的の酸化物系全固体電池で起きたキャリアイオンの損失は、固体電解質が負極側の低電位にさらされることで、固体電解質が分解される際にキャリアイオンを不活性化することによるものと推定されました。**以上により、酸化物系全固体電池における劣化原因を明らかにできました。

3. 本研究成果が社会に与える影響

本研究の成果として、従来できなかった酸化物系全固体電池における詳しい電気化学特性評価および劣化評価を可能にしました。本研究は酸化物系全固体電池の評価方法の開発を通じて、**次世代の電力貯蔵用蓄電池の適切な評価を可能にし、さらにはカーボンニュートラルと安定した電気事業の両立に寄与するものです。**また、**本研究で得られた知見は、酸化物系全固体ナトリウム電池という特定種類の全固体電池の評価方法にとどまらず、ほかの全固体電池の評価での活用も期待されます。**

R 電力中央研究所

<用語説明>

- ※1 酸化物系全固体電池：電極活物質、固体電解質がすべて酸化物から成る全固体電池。一般に大気安定性や酸化還元安定性に優れている酸化物の特性のため、大気との反応による有毒ガス発生の心配が無いことや高温での安定動作から、高い安全性が必要な定置用蓄電池としての活用が期待されている。
- ※2 参照極：電極電位^{※5}を測定する際に基準として用いられる電極のこと。電極電位は単体で測定できず電極同士の電圧（電位差）としてしか測定できないため、電極電位が既知かつ安定した電極を用いて電圧（電位差）を測定し、既知の電位の値を差し引くことで求められる。
- ※3 キャリアイオン：電池の充放電時において、電解質を介して正極と負極の間を往来するイオン。本研究では、ナトリウムイオンがキャリアイオンとして正負極間を移動することで充放電が行われている。
- ※4 電極活物質：充放電（酸化還元反応）によって電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換が行われる物質。本研究で目的とした電池では、 $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ が充電時に $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ （正極）と $\text{Na}_4\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ （負極）へと変化することでエネルギーを蓄え、放電時に $\text{Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ へと戻ることによってエネルギーを放出する。追加電極の電極活物質 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は酸化状態の $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ との間の状態を行き来する反応を起こしながら、参照極や電位調整用電極として作動している。
- ※5 電極電位：電解質に対する電極の電位。電解質の電位は測定できないため、電極電位はある基準からの電圧（電位差）として表される。本研究ではナトリウムイオンの溶解析出電位を基準（0 V）としている。
- ※6 残容量：電池において放電完了状態の正極および負極を取り出して、過剰な充放電容量を持つ電極と組み合わせさらに放電反応を進行させた場合に表れる容量のこと。未劣化状態の電池では、電池の放電完了状態においては、正極および負極は最放電状態にあり残容量を持たない。しかし、劣化の進行に伴って正極・負極の間を行き来するキャリアイオンが失われていくと、失われたキャリアイオンの容量分の残容量が正極側に現れる。これにより劣化反応によるキャリアイオンの損失を見積もることができる。
- ※7 対称セル：正極と負極に同じ状態・同じ材料の電極を用いた電池のこと。電気化学インピーダンス^{※8}を測定する際に通常の正極と負極が異なる電池を用いると正極と負極の情報が分離できないが、対称セルを作製し電気化学インピーダンスを測定することで単一の電極の情報を得ることができる。
- ※8 電気化学インピーダンス：電池や電極に交流電流または交流電圧を印加した際に応答として得られる交流電圧または交流電流に対して、電圧/電流の比をとったもの。電気化学インピーダンスの周波数特性を得ることで電極反応や電池全体の反応の速度論的な情報を解析することができる。
- ※9 NASICON：Na Super Ionic CONductor の略称であり、優れた Na イオン伝導率を示す。 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ と類似の構造を有する物質群の総称。最も優れた Na イオン伝導率を示す NASICON 型酸化物の場合、室温で 1 mS/cm 台の伝導率を示す。

<論文タイトルと著者>

論文タイトル：Multi-Layer Cell System with Reference/Carrier-Ion Source Electrodes Elucidates the Degradation Mechanism Governing All-Oxide Solid-State Batteries

著者：Yui Fujihara, Dai Kutsuzawa, Takeshi Kobayashi

掲載誌：ACS Applied Energy Materials, DOI：10.1021/acsaem.4c03176

なお、本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業「先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」(JPNP14004)により実施されました。

電力中央研究所

お問い合わせ先：

一般財団法人電力中央研究所 広報グループ

電話：03-3201-5349 E-mail：hodo-ml@criepi.denken.or.jp