

Title	NMRを用いた全固体電池電極中リチウムの挙動の解明
Author(s)	福島, 響生
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	author
URL	https://hdl.handle.net/10119/20477
Rights	
Description	Supervisor:後藤 和馬, 先端科学技術研究科, 修士(マテリアルサイエンス)

NMRを用いた全固体電池電極中のリチウム挙動の解明

福島 響生 (後藤 研究室)

[背景と目的, Background and purpose] 固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池は、電解液を使用した従来の電池と比較して高い安全性と耐熱性を有しながら、複数の電池を薄く高密度に積層することで高いエネルギー密度が実現できる次世代蓄電池として現在盛んに研究されている。酸化物系全固体電池において酸化物系固体電解質と電極間の界面形成技術は、材料自体の硬さによる密着性の問題から確立されておらず、評価用電池において対極リチウム源として一般的に用いられる高容量な金属リチウム電極の使用も困難である。本研究では容量に優れながら酸化物系固体電解質との界面密着性が担保されるインジウムを電極材料として使用したNMR測定用酸化物系全固体半電池の設計および改良に成功した。本セルでは固体NMR法を用いた電池非破壊での電極中リチウムの局所環境と反応過程の調査(in situ NMR)が可能であり、これらを明らかにすることは電池容量に起因する電極反応や寿命を制限する機構の解明に大きく貢献する。先行研究ではインジウム電極にリチウムが挿入されると速やかに合金化して電極容量を得ることが報告されているが、充放電時の電極中の詳細なリチウムの状態や合金組成を特定した報告は現時点で挙げられていない。従って本研究では充放電をしながらリアルタイムで電池内部のリチウムの状態を観測するoperando NMR法を駆使しながら、作製した酸化物系全固体半電池電極中のリチウムの状態とインジウム負極へのリチウム挿入後の合金組成を、自ら取得したインジウムリチウム合金のNMRスペクトルと比較しながら特定した。

[実験と結果, Experimental results] 作製した電池では10サイクルの充放電試験及び、4.75 Vまでの過充電において金属リチウムの析出が起こらず、速やかにインジウムと合金化、脱合金化していることが示唆された。さらに得られたNMRスペクトルはIn : Li = 2 : 3 (mol比)で合成した試料に最も近い化学シフト値を示し、初回充電時にインジウム量に対して約67%のリチウムがインジウム電極と合金化または非晶質合金化していることが示唆された。

[結論, Conclusions] 得られた結果は、材料ごとのインジウム電極の反応可能容量の上限を詳細に設計するための指針となり、酸化物系全固体電池の実用化に向けては金属電極合金化による体積変化に伴った電池劣化メカニズムと、電池の安全限界を定めるための評価方法を確立する一因となった。

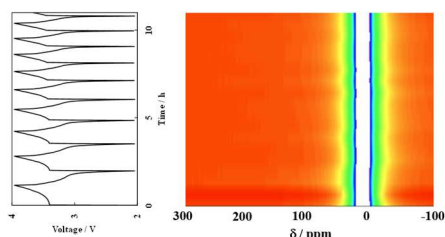


図.1 充放電した酸化物系全固体半電池
operando ^7Li NMR 2次元画像

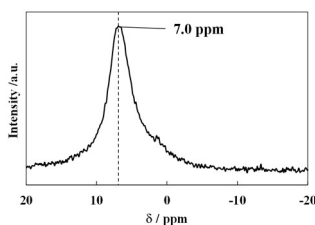


図.2 In : Li = 2 : 3 (mol比)
 ^7Li NMRスペクトル

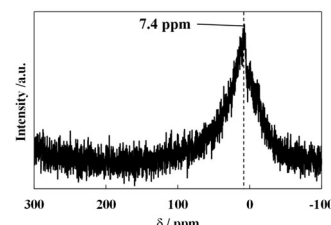


図.3 Lithiation後のIn電極
 ^7Li NMRスペクトル

[Keywords] 酸化物系全固体電池、In-Li 合金、固体 NMR、operando NMR