

課題番号 : 2023A-E10  
利用課題名 (日本語) : 薄膜モデル電池を用いたオペランド X 線回折法による全固体電池反応解析  
Program Title (English) : Analysis of all-solid-state battery reaction by operando X-ray diffraction using a thin-film battery  
利用者名 (日本語) : LI YANZHAO<sup>1)</sup> 伊藤 耕太郎<sup>1)</sup> 吉本 将隆<sup>1)</sup> KANG DONGHO<sup>1)</sup> 河合 爽也人<sup>1)</sup>  
渡邊 健太<sup>1)</sup> 平山 雅章<sup>1)</sup> 田村 和久<sup>2)</sup>  
Username (English) : YANZHAO LI, Kotaro ITO, Masataka YOSHIMOTO, DONGHO KANG, Sayato KAWAI, Kenta WATANABE, Masaaki HIRAYAMA, Kazuhisa TAMURA  
所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学物質理工学院, 2) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
キーワード : 全固体電池、エピタキシャル薄膜、固体/固体界面

### 1. 概要 (Summary)

全固体電池反応は固体固体界面で進行するが、既存液系蓄電池と同様の電気化学理論に基づく解釈にとどまり、本質は明らかでない。本研究では、申請者が独自に構築してきたエピタキシャル膜/固体電解質膜モデル界面を基に、放射光 X 線表面散乱から電極界面構造のその場観察を実施し、固固界面での電気化学現象解明を目標とする。

### 2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

本課題では硫化物固体電解質を用いた薄膜電池において、*in situ* X 線回折実験から正極結晶構造変化をその場観察することを目的とした。LiCoO<sub>2</sub> エピタキシャル膜正極を SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (100) 基板上に作製し、界面層 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、固体電解質 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、負極 Li を積層することでモデル薄膜電池を得た。*In-situ* X 線回折は、BL22XU に設置された κ 型多軸回折計および NaI シンチレーションカウンター検出器を利用し、*in-situ* 測定用真空対応セルを用いて測定した。X 線のエネルギーは 15 keV とした。電池作製時 (as-fabricated)、充放電に out-of-plane 003, 104, および in-plane 01-4, -210 反射を測定し、電極構造の変化を調べた。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

初回充電時に LiCoO<sub>2</sub> 膜の out-of-plane 104 反射は低角側に移動し、強度が減少し、放電時に可逆的に変化した。可逆的なリチウム脱挿入の進行が確認された。In-plane 01-4 反射では初回充電時に、リチウム脱離が進行する電圧域よりも低い 3.8 V でピーク強度の増大が観測され、界面近傍における原子配列の変化が示唆された。充電 4.2 V ではリチウム脱離、放電 3.0 V ではリチウム挿入により可逆的にピークが変化した。以上より、硫化物電解質を用いた薄膜電池で *in situ* X 線回折測定で構造変化をその場観察することに成功した。今後よりセルの真空度を高めることで、サイクル変化のその場観察を行う計画である。

### 4. その他・特記事項 (Others)

- ・新学術領域研究 (MEXT) 「機能コアの材料科学」