

課題番号 : 2023B-E15  
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) : Operand X-ray diffraction analysis using a model film battery  
利用者名 (日本語) : LI YANZHAO<sup>1)</sup>, KANG DONGHO<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<sup>1)</sup>, DONGHO KANG<sup>1)</sup>, Kenta WATANABE<sup>1)</sup>, Masaaki HIRAYAMA<sup>1)</sup>, Kazuhisa TAMURA<sup>2)</sup>  
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) 目的・用途・実施内容

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)

2023A 期において硫化物固体電解質を用いた薄膜電池の初期充放電時の正極結晶構造変化を、*in situ* X 線回折実験でその場観察することに成功した。一方で、測定時に電池動作不良となり、サイクル変化や時間変化を定量的に追跡するには至らなかった。本申請では、薄膜電池の作製条件を見直すとともに、その場観察用セルの真空引きをドライポンプからロータリーポンプに変えることで大気混入による電池劣化を抑制することとした。モデル薄膜電池は、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、酸化物界面層、固体電解質 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、負極 Li を積層することで得た。*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)

Ar グローブボックス中で作製した *in situ* セルを回折計に設置したのち、ロータリーポンプで真空引きすると約 10 pa まで減圧することができた。薄膜電池はグローブボックス内と同じ充放電特性を示し、定量的に構造変化を観測することに成功した。これに伴い、上限電圧を 4.2 V, 4.5 V, 4.6 V, 4.7 V, 4.8 V と上げていく際の LiCoO<sub>2</sub> 正極の結晶構造変化を検出することができた。今後、固体電解質に Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> のみを用いた場合との挙動を比較し、硫化物電解質界面における結晶構造変化の可逆性を考察する予定である。さらに、X 線入射角を変えて充電時の *in-plane* 10-4 の回折強度を観察したところ、全反射臨界角以下では徐々に減少し、臨界角以上では増大した。これより、電極最表面と電極内部では異なる結晶構造を有していることが分かった。反応速度との関連を今後詳細に調べたい。

## 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」