

課題番号 : 2024A-E16
利用課題名 (日本語) : オペランド X 線表面回折法による全固体電池界面構造の時間変化追跡
Program Title (English) : Operando X-ray diffraction analysis using a model film battery
利用者名 (日本語) : LI YANZHAO¹⁾, 山中 一輝¹⁾, 渡邊 健太¹⁾, 田村 和久²⁾, 平山 雅章¹⁾
Username (English) : YANZHAO LI¹⁾, Kazuki YAMANAKA¹⁾, Kenta WATANABE¹⁾, Kazuhisa TAMURA²⁾,
Masaaki HIRAYAMA¹⁾
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/硫化物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)

2023B 期にまでに硫化物電解質を用いた薄膜電池について、入射角を変えた *in situ* X 線回折を実施し、正極結晶構造が表面と内部で異なることが観測された。本課題では、operand X 線回折測定で実験から正極結晶構造変化を詳細に解析することを目的とした。LiCoO₂(104)エピタキシャル膜正極を SrRuO₃/SrTiO₃(100)基板上に作製し、酸化物界面層(LiNbO₃, Li₃PO₄)、固体電解質 Li₃PS₄、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 線エネルギーは 15 keV とした。電池作製時、充放電時に 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)

LiCoO₂/LiNbO₃/Li₃PS₄/Li₃PO₄/Li 薄膜電池について、電圧範囲 3.0 V ~ 4.2 V で充放電した際の LiCoO₂ 01-4 反射の回折図形を全反射臨界角以下と以上で入射角を振

りながら測定し、表面構造と内部構造変化を調べた。得られた回折図形をガウス関数でフィットし、ピーク積分強度とピーク幅を求めた。充電時にリチウム脱離するとともに表面 01-4、内部 01-4 とともに積分強度は徐々に減少したものの、表面ではより大きく減少した。この表面は脱離するリチウム量もしくは脱離後の原子配列が異なることが示唆された。放電時において、表面 01-4、内部 01-4 とともに可逆的な変化を示したものの、表面では積分強度変化のヒステリシスが内部より大きかった。以上より、充放電サイクル時に正極表面は内部とは異なる結晶構造変化を示すことを明らかにした。酸化物界面層を LiNbO₃ から Li₃PO₄ に変化させた正極界面においても、表面 01-4 反射は内部よりも大きな積分強度変化を示した。今後、表面構造と充放電速度・サイクル安定性との相関解明を進める。

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」
- ・GteX (JST) 「高エネルギー密度・高安全な硫化物型全固体電池の開発」