



# 全固体リチウム二次電池の空間電荷層に関する研究

入山 恭寿  
名古屋大学工学研究科

## 1. 背景と研究目的

固体電解質を用いる全固体リチウム二次電池が次世代二次電池として期待されている。全固体リチウム二次電池の課題の一つは入出力密度の向上であり、その抵抗因子の一つが電極/固体電解質の界面抵抗である。この界面抵抗には、充放電に伴う形状変化による電極/固体電解質界面の接触性の悪化、電極/固体電解質界面における低  $\text{Li}^+$ 伝導率を有する相互拡散層の生成、電極/固体電解質界面近傍で  $\text{Li}^+$ 濃度が減少する  $\text{Li}^+$ 欠乏領域(空間電荷層)の生成が挙げられる。これまでの研究から、固体電解質の空間電荷領域(電極から沖合方向に約 200 nm)において  $\text{Li}^+$ 濃度が電圧に依存して変調する現象を見いだしている。本研究は、界面近傍での  $\text{Li}^+$ 濃度変調領域における構造変化を調べるために、角度分解能を大幅に増大して斜入射 X 線回折測定を行った。

## 2. 実験内容

測定は BL8S1 の薄膜 X 線回折装置(エネルギー9.16 keV 固定のリガク製 SmartLab、検出器にはシンチレーションカウンタを使用)を用い、ステップスキャン  $0.002^\circ$ で行った。また、X 線の波長校正には Si の(004)回折ピークを用いた。

試料は表面研磨された  $\text{Li}^+$ 伝導性結晶化ガラスセラミックス ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_y\text{Ti}_{2-x-y}\text{P}_3\text{O}_{12}\text{-AlPO}_4$ : LATP, オハラ社製)に集電膜として 10 nm の Au 膜を LATP の両面に RF スパッタリング法を用いて製膜した試料を用いた。この試料を電圧印加ホルダーに設置し、ポテンショスタットを用いて試料に電圧を  $-3\text{ V}$  から  $3\text{ V}$  の範囲で印加し、LATP の(113)面および(024)面について、回折ピーク位置の入射角依存性および電圧依存性を計測した。入射角( $\alpha$ )は  $0.55^\circ$ 、 $0.70^\circ$ 、 $5.0^\circ$ とした。

## 3. 結果および考察

回折ピークの入射角度依存性を計測した結果、いずれの入射角度においても、(113)、(024)面について単一の回折ピークが観測された。得られた回折ピークを Voigt 関数でフィッティングし、得られたピーク位置から(113)面の面間隔  $d_{113}$  を求めた。 $d_{113}$  の電圧依存性を Fig.1 に示す。入射角度が大きいほど  $d_{113}$  は大きな値を示した。これは、LATP の表面近傍と沖合でのわずかな組成の違いや表面研磨による残留応力によるものと考えられる<sup>1</sup>。 $\alpha=5.0^\circ$ では  $d_{113}$  がほぼ電圧に対して一定値を示したが、 $\alpha=0.70^\circ$ 、 $\alpha=0.55^\circ$ では電圧  $\pm 3\text{ V}$  において  $d_{113}$  は増大した。低入射角条件でのみ  $d_{113}$  の変化が見られたことから、電圧印加により、Au/LATP 界面近傍の領域で  $d_{113}$  の増大が生じたと推察される。したがって、電圧印加による界面近傍の  $\text{Li}^+$ 濃度変調に起因して LATP 結晶格子の変化が生じることがわかった。

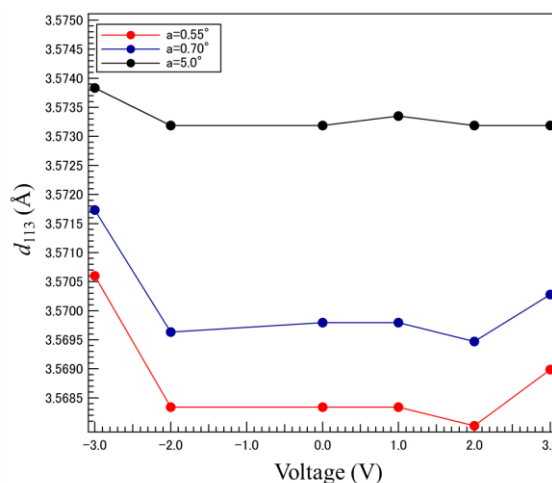


Fig. 1.  $d_{113}$  の入射角および電圧依存性

## 4. 参考文献

1. H. Yamada and K. Takemoto, *Solid State Ionics*, **285** (2016) 41-46.