



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¹

¹ 名古屋大学工学研究科

1. 背景と研究目的

セラミックスの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。全固体二次電池の課題の一つは出入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、電極と固体電解質との相互拡散層の形成、セラミックス材料同士の接触などの問題の他に、電極と固体電解質の界面で生じる空間電荷層の課題がある。これまでの研究から、固体電解質の空間電荷領域（集電体から 200 nm 程）において 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、こうした Li⁺濃度の変調に伴う固体電解質の構造緩和を薄膜 X 線回折法を用いて計測することを目的とした。

2. 実験内容

測定には 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、0.02° のステップスキャンで行った。また、X 線回折の波長校正には Si の 004 回折ピークを用いた。

試料は Li⁺伝導性の結晶化ガラスセラミックス（LiTi₂(PO₄)₃-AlPO₄ : LTP）に集電膜として 20 nm の Au 膜を LTP の両面に蒸着した試料を用いた。この試料を持参した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（0 ~ 3 V）を印加した状態で LTP の 113 及び 024 回折ピークの入射角依存性を計測した。Au 膜の全反射臨界角が 0.56° であるため、入射角（ α ）は 0.50°、0.55°、0.70°、1.0° とした。これらの場合の LTP への侵入深さは、それぞれ約 330nm、370nm、490nm、720nm と見積もられる。

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単一の回折ピークが観測された。しかし、 $\alpha=0.50^\circ$ の場合には十分な強度が得られず、今回は解析の対象外とした。これは Au 集電膜による全反射の影響と考えられる。0.55° 以上の入射角で得られた回折ピークを Gauss 関数でフィッティングし、そこから得られる {024} の面間隔（ d_{024} ）の電圧依存性を Fig.1 に示す。0 V（初期状態）での d_{024} に着目すると、入射角度が大きいほど大きな値を示していることがわかる。これは既報の結果とも一致し¹⁾、LTP の表面と試料内部とのわずかな組成の違い等が要因と推察される。次に、

各入射角度での d_{024} の電圧依存性を見てみると、 $\alpha=1.0$ では d_{024} がほぼ横ばいで一定値を示すのに対し、 $\alpha=0.70$ 、 $\alpha=0.55$ では電圧が増大するほど d_{024} が小さくなる傾向が認められた。電圧が高くなると界面近傍で Li⁺濃度が低下するため、小さな入射角ほど d_{024} の変化が明確に捕らえられていると考えられる。

4. 参考文献

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

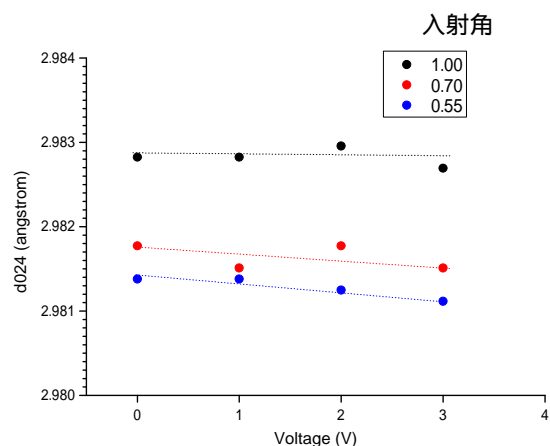


Fig.1 d_{024} の入射角及び電圧依存性 .