

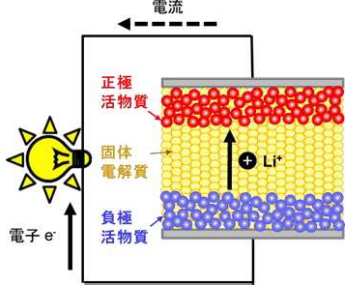


ラマン分光法による酸化物系全固体電池材料の状態解析

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 稲田 亮史

研究背景：酸化物系全固体電池

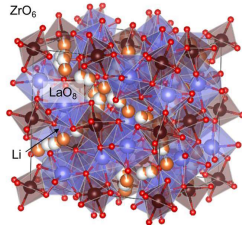
化学的安定性が高く取扱い易い酸化物固体電解質を用いた超安全電池



性能向上に向けた課題

- ✓ 優れた固体電解質材料の開発(高いイオン伝導率, 電気化学的安定性, 成形性)
- ✓ 電極との低抵抗接合(酸化物の場合, 焼結が必要)

ガーネット型固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)



R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7778 (2007).

利点

- ✓ 他元素置換で高いイオン伝導相(立方晶相)が安定化 $\Rightarrow 10^{-3}\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温伝導率
- ✓ 金属Liに対して電気化学的に安定 \Rightarrow 高エネルギー密度を持つ全固体電池構成

課題

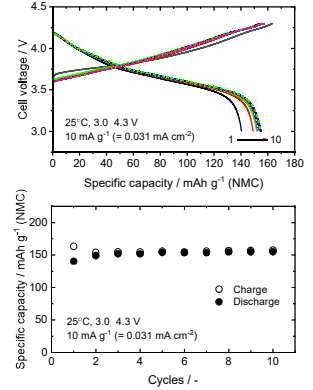
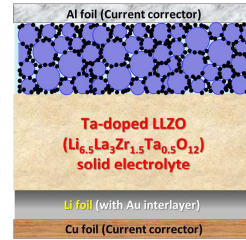
- ✓ 難焼結性(1000~1200°Cでの焼結が必要)
- ✓ 低い成形性 \Rightarrow 電極との一体化・界面形成が困難

LLZOを用いた試作電池

正極: 合剂電極

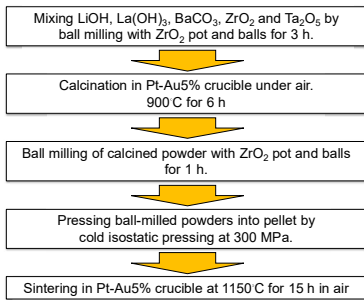
- ✓ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$: AB: PVdF = 8:1:1
- ✓ 基材: Al箔
- ✓ 活物質目付量: $\sim 3 \text{ mg cm}^{-2}$

\Rightarrow 微量の電解液を含まれてLLZOと圧接

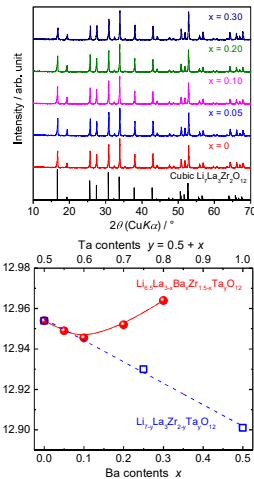


Ta, Ba共置換LLZO ($\text{Li}_{6.5}\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1.5-x}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_{12}$, LLBZTO) の作製・評価

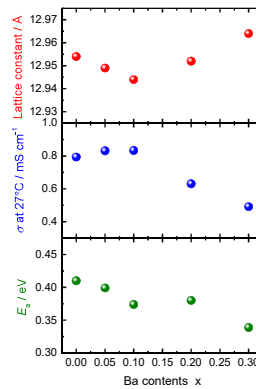
材料合成・結晶相測定(XRD)



- ✓ 全組成で立方晶がガーネット構造
- ✓ $x = 0.1$ を境にBa置換量x(Ta置換量 $0.5+x$)による格子定数の変化傾向が反転 $\Rightarrow x < 0.1$: Zr^{4+} よりもイオン半径の小さい Ta^{5+} の寄与 $\Rightarrow x > 0.1$: La^{3+} よりもイオン半径の大きい Ba^{2+} の寄与



リチウムイオン伝導特性

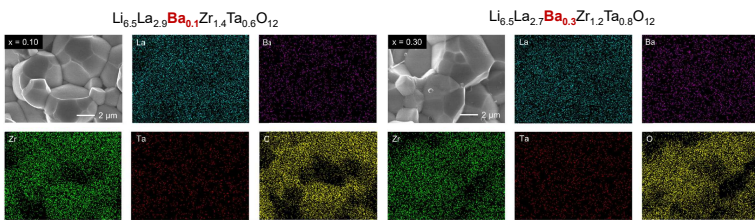


Ba contents x	Expected compositions	Relative density
0	$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$	93%
0.05	$\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Zr}_{1.45}\text{Ta}_{0.55}\text{O}_{12}$	93%
0.10	$\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$	91%
0.20	$\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.7}\text{Ba}_{0.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_{12}$	90%
0.30	$\text{Li}_{6.5}\text{La}_{2.5}\text{Ba}_{0.3}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_{12}$	92%

Ba contents x	Lattice constant / Å	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$ @27°C	E_a / eV
0	12.954 Å	0.794×10^{-3}	0.41
0.05	12.949 Å	0.832×10^{-3}	0.40
0.10	12.944 Å	0.834×10^{-3}	0.37
0.20	12.952 Å	0.631×10^{-3}	0.38
0.30	12.964 Å	0.492×10^{-3}	0.34

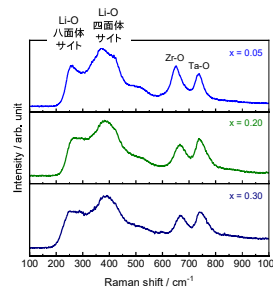
- ✓ Baの微量置換($x < 0.1$)によって室温伝導率は向上(0.83 mS cm^{-1})
- ✓ $x > 0.1$ では, Ba置換量の増加と共に伝導率は単調に減少 \Rightarrow 格子定数増加は室温イオン伝導率の向上には直結しない
- ✓ Ba置換量と共に活性化エネルギーは単調に減少

微細組織観察(FE-SEM)



- ✓ LLBZTOの組成が焼結体の密度, 微細組織(粒径等)に及ぼす影響は殆どなし
- ✓ 構成元素は観察領域内でほぼ均一に分布 & 特定元素の偏析なし \Rightarrow Ba, Ta共にLLZO中に置換固溶

ラマン分光分析(レーザー波長: 532nm)



- ✓ Li-O(四面体サイト), Li-O(八面体サイト), Zr-OおよびTa-O(八面体サイト)の伸縮振動に帰属されるスペクトルを確認
- ✓ Ba置換量xによるZr/Ta組成の違いを反映したZr-O, Ta-Oの伸縮振動スペクトルの強度比の変化を確認
- ✓ 高いイオン伝導率を示した試料($x = 0.05$)とイオン伝導率が低下した試料($x = 0.2, 0.3$)で, Li-O(四面体サイト), Li-O(八面体サイト)のスペクトル形状に違い \Rightarrow LLBZTOの組成による伝導率の違いは, 結晶骨格中のLiの分布状況の違いに影響を受けている可能性

次年度以降の検討課題

- 一括焼結した電極-固体電解質複合体のラマン分光分析 \Rightarrow 材料表面・界面近傍のミクロ構造変化・異相生成把握による電気化学特性の支配要因の解明

