



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

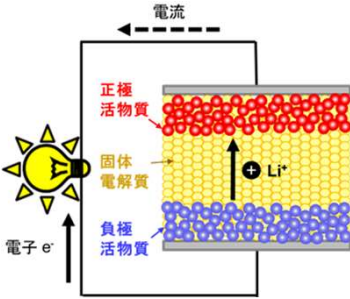


プロジェクトメンバー：電気・電子情報工学系 稲田 亮史, 秋元 啓吾



研究対象：酸化物系全固体リチウム電池

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 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO)

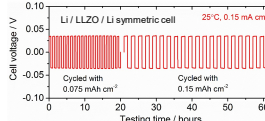
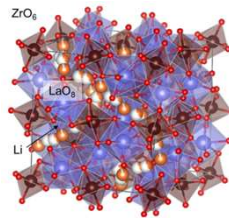
利点

- 他元素置換で高いイオン伝導相(立方晶相)が安定化
⇒ 10⁻⁴-10⁻³ S cm⁻¹の室温伝導率
- 金属Li負極に対して電気化学的に安定
⇒ 高エネルギー密度化

課題

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

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

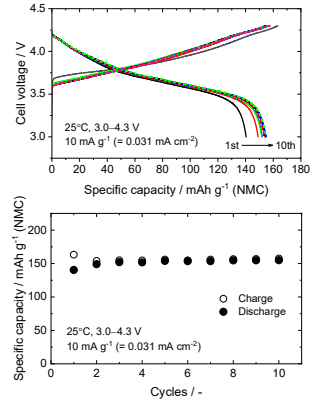
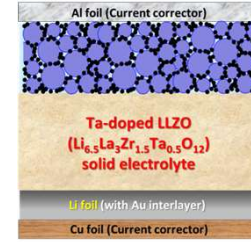


LLZOを用いた半固体電池

正極: 合剤電極

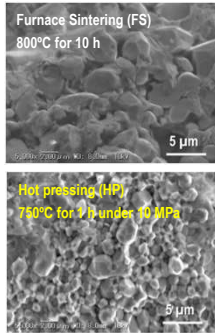
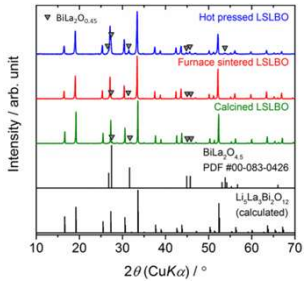
- ✓ LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂:AB:PVdF = 8:1:1
- ✓ 基材: Al箔
- ✓ 活物質目付量: ~3 mg cm⁻²

⇒ 電解液を微量含浸してLLZOと圧接

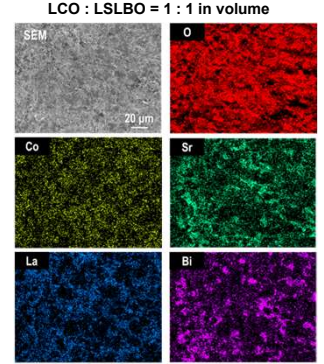
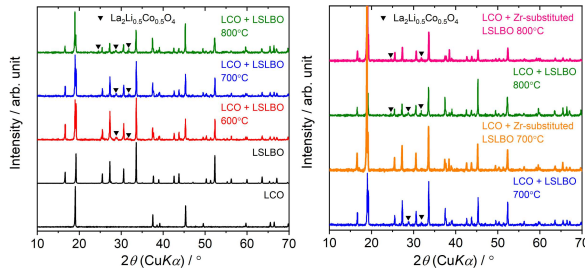
LiCoO₂正極と共焼結可能な固体電解質: Li₆SrLa₂Bi₂O₁₂ (LSLBO)

K. Akimoto, Y. Sugimura, R. Inada, Mater. Lett. 349, 138466 (2023).

- LLZOよりも低温(700-800°C)で焼結可能
- 加圧焼結で短時間で緻密化(充填率 > 90%)

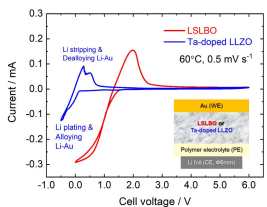
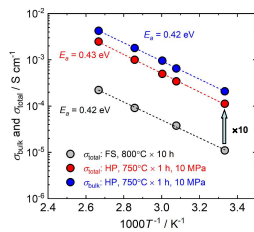
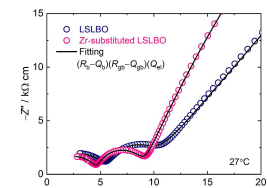
共焼結によるLiCoO₂ (LCO)正極-LSLBO複合体の作製

- BiサイトへのZr微量置換 ⇒ LCOとの反応による異相生成が抑制
- 加圧焼結(700°C x 1 h, 10 MPa)で複合体も緻密化(充填率 85-90%)



LSLBOのイオン伝導特性・電気化学的安定性

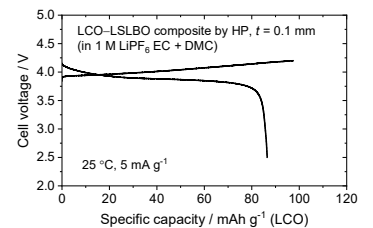
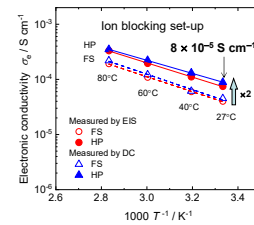
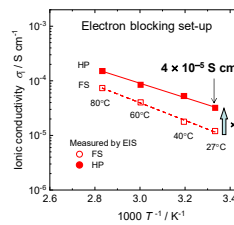
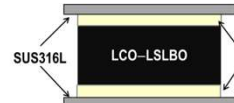
(電気化学インピーダンス & サイクリックボルタグラム測定)



- 加圧の援用によりイオン伝導率は一桁向上
- 室温でのイオン伝導率(粒界抵抗を加味) = 1.1 × 10⁻⁴ S cm⁻¹
- BiサイトへのZr微量置換によりイオン伝導率特性は改善
- LLZOと比べて低電位側の電気化学的安定性は低い(Bi³⁺が還元しやすい)

LCO-LSLBO複合体の電気伝導特性・電気化学特性(定電流充放電特性)

電気化学インピーダンス測定 + 直流分極測定 ⇒ 見かけの電子・イオン伝導率



- 加圧の援用によりLCO-LSLBO複合体の見かけの電子・イオン伝導率が2~3倍に向上
- 加圧焼結で成形したLCO-LSLBO複合体は有機電解液中で充放電可能
- ⇒ 共焼結によるLCOの電気化学特性劣化は少ない(※ 現状, サイクル安定性に課題あり)

今後の検討課題

- 一括焼結した電極-固体電解質複合体のラマン分光分析
⇒ 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