



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

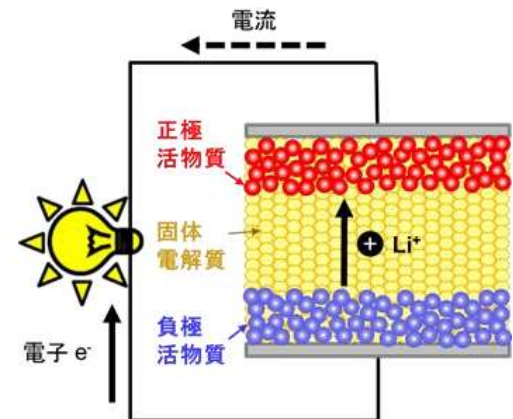


プロジェクトメンバー：電気・電子情報工学系 稲田 亮史, 東城 友都

7 エネルギーをみんなに
そしてクリーンに9 産業と技術革新の
基盤をつくろう

研究対象：酸化物系全固体リチウム二次電池

「化学的安定性が高く取扱い易い酸化物固体電解質」を用いた超安全な次世代蓄電デバイス



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: 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)

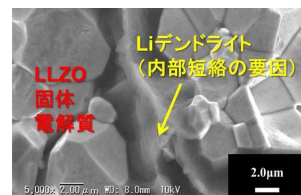
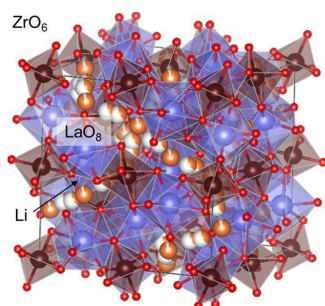
利点

- 他元素置換で高イオン伝導相(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
- 電解質中への金属Li析出・伝播による短絡

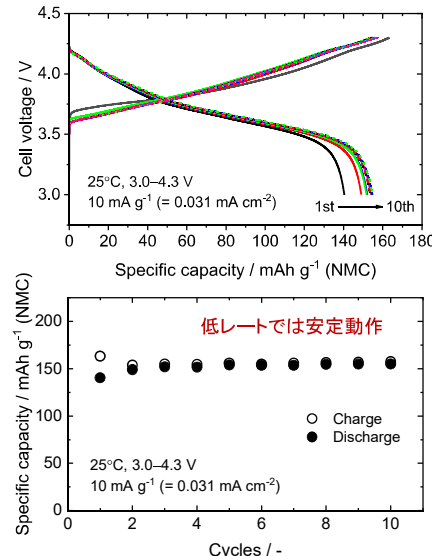
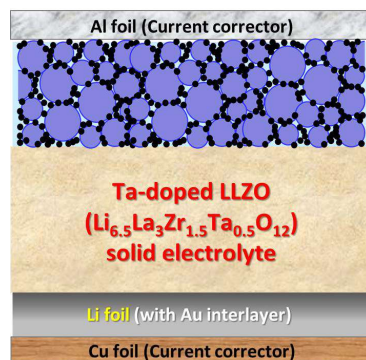
R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 7778 (2007).



LLZO固体電解質を用いた「半固体」リチウム金属二次電池

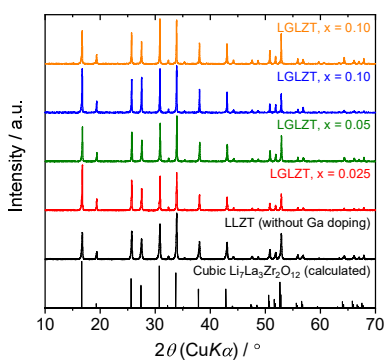
正極: 合剤電極

- ✓ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$:AB:PVdF = 8:1:1
- ✓ 基材: Al 箔
- ✓ 活物質目付量: ~3 mg cm^{-2}
- ⇒ 電解液を微量含浸してLLZOと圧接

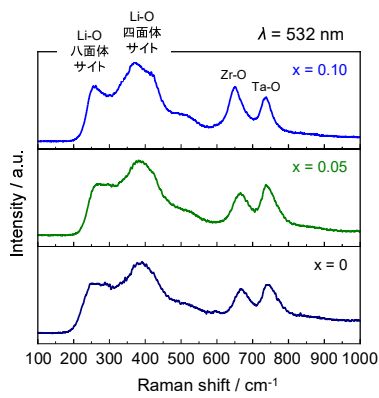


Ta, Ga共置換LLZO ($\text{Li}_{6.55-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Ta}_{0.45}\text{O}_{12}$) の電気化学特性評価

X線回折パターン



ラマンスペクトル

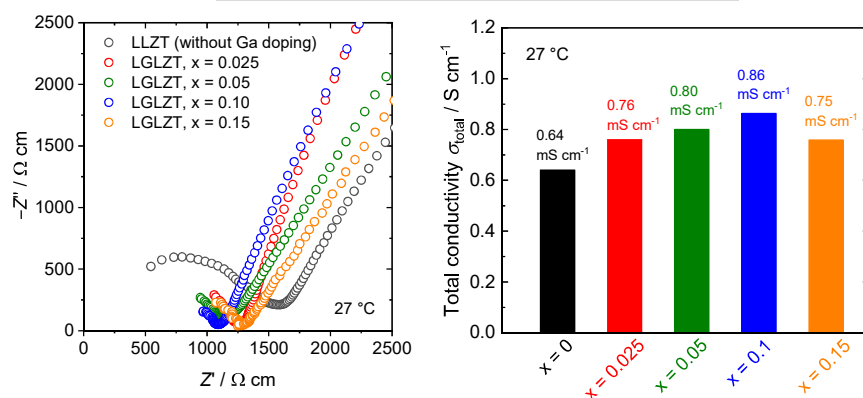


格子定数

LLZT	12.9395 Å
LGLZT, x = 0.025	12.9360 Å
LGLZT, x = 0.05	12.9338 Å
LGLZT, x = 0.10	12.9341 Å
LGLZT, x = 0.15	12.9295 Å

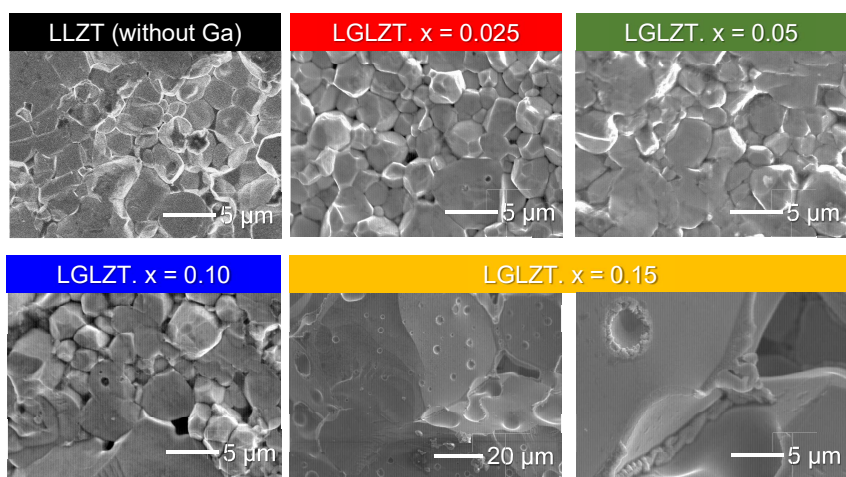
LLZT	94.0 %
LGLZT, x = 0.025	92.9 %
LGLZT, x = 0.05	91.0 %
LGLZT, x = 0.10	92.1 %
LGLZT, x = 0.15	92.3 %

イオン伝導特性(室温下, Au対称セル)

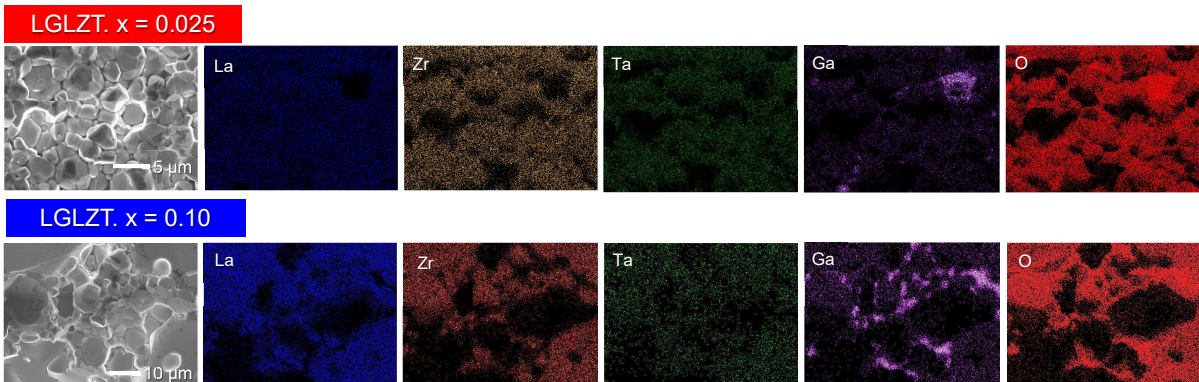


- ✓ 主相は立方晶ガーネット相, 異相由来のピークなし
- ✓ Ga置換に伴うラマンスペクトルの変化は殆どなし(Li-O, Zr-O, Ta-Oの伸縮振動スペクトルを確認)
- ✓ Ga置換量の増加に伴う格子定数の減少
→ Ga^{3+} のガーネット中への固溶置換(Li-O四面体サイト)の影響

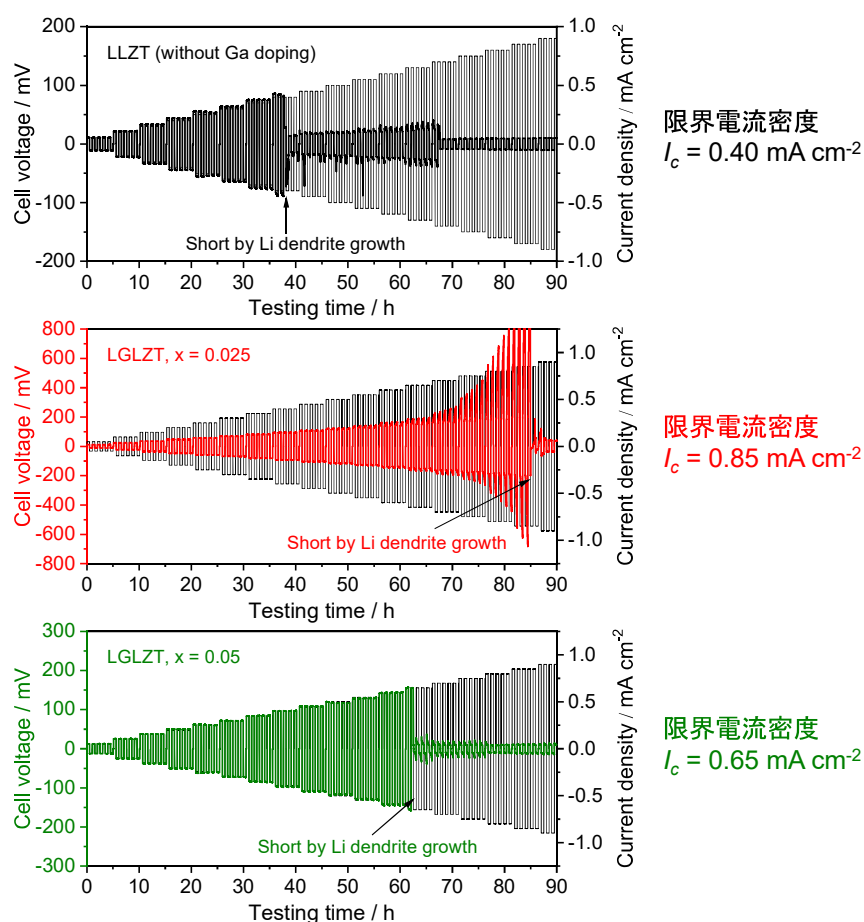
SEM-EDXによる微細組織観察(焼結条件: 1150 °C × 2 h)



- ✓ x = 0.025: 粒径2–5 μm, 均質な組織
- ✓ x = 0.05: x = 0.025よりも粒径増加, 均質な組織
- ✓ x = 0.10: 局所的な異常粒成長
- ✓ x = 0.15: 全域で異常粒成長, 粒界への析出物残存
- ✓ Ga置換量の増加に伴う粒成長+粒界でのGa酸化物の偏析(Li-Ga-Oが焼結時に液相化→焼結促進)



固体電解質中へのLi析出による短絡耐性(室温下, Li対称セル)



- ✓ Ga置換によりイオン伝導率向上(粒界抵抗低減効果)
→ x = 0.10において最も高い室温伝導率0.86 mS cm^{-1} を達成
- ✓ 電解質中へのLi析出による短絡耐性とイオン伝導特性には関連なし
→ 短絡耐性は微細組織に依存(小粒径・均質性の高い組織が有利)

教員紹介

研究室紹介



Inada.ryoji.qr@tut.jp

技術を究め、技術を創る

国立大学法人 豊橋技術科学大学

