

## 透過聚合凝膠法合成製備摻雜不同鋁含量之 固態電解質材料 (Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )

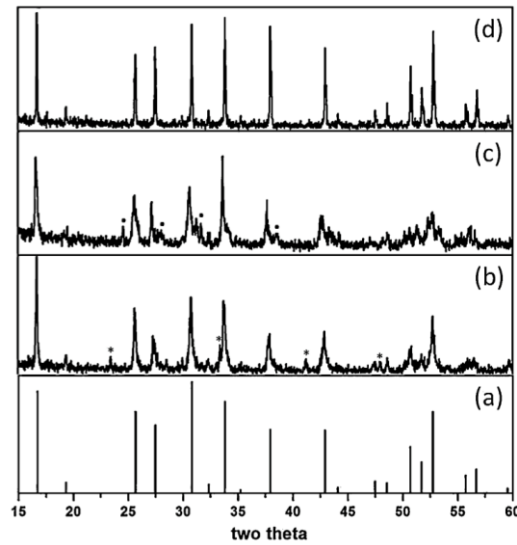
本篇文章由國立臺灣大學化工系研究助理 陳姿吏提供

在固態電解質中， $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (後續略為 LLZO) 是近年熱門的候選材料。由於 LLZO 相對其它材料有較高的離子傳導度 (在  $25^\circ\text{C}$  離子導電度為  $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ )，對鋰金屬也有很高的化學和電化學穩定性，因此後續實用化的可能性備受期待。

根據先前的研究，LLZO 有正方晶相及立方晶相兩種結構，其中，由於正方晶相 (tetragonal phase) 的離子傳導度遠低立方晶相 (cubic phase)，而固態電解質需要有良好的離子傳導度；因此，為了提高立方晶相在粉體中的比例，一般皆以  $1200^\circ\text{C}$  或更高的高溫進行長時間煅燒，以期將正方晶相的 LLZO 轉變為立方晶相。然而，高溫煅燒不僅耗能，造成後續商業應用的障礙，也可能導致鋰的流失。因此，穩固其立方晶並降低燒結時間以得到較高離子傳導度的材料成為目前重要的研究方向。

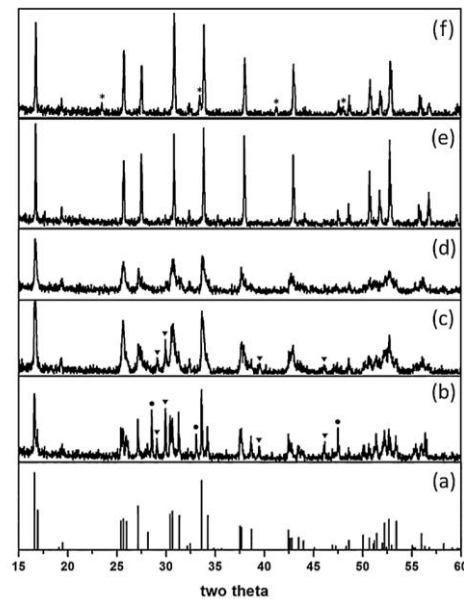
根據 Geiger 等研究者曾提出，在煅燒爐中的殘留的鋁污染可能是比煅燒時間更為重要提高 LLZO 立方晶相的因素，因此，美國聖母大學的研究者，Jin 與 McGinn，期望藉由合成摻雜不同鋁含量的固態電解質 LLZO 來減少其煅燒時間。經由數據分析，他們發現鋁的添加同時能穩定晶相，也能提高傳導度。透過聚合凝膠法將前趨物於液態中進行混合即可在較低的溫度和較短的時間內反應，無需進行機械研磨，且產物粒徑分佈更均勻。

在鋁添加含量和燒結溫度時間的分析中，Jin 與 McGinn 的研究顯示，添加 1.2 wt% 的鋁於 LLZO 中進行不同溫度的燒結 (圖一)，可以看到 1.2 wt% Al-LLZO 可以在較短的燒結時間下即得到立方晶相。

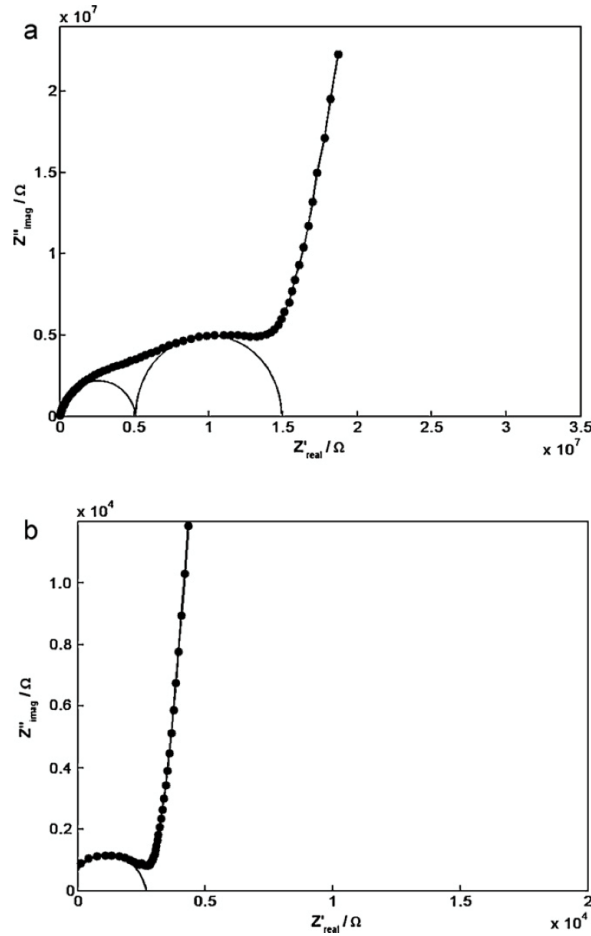


圖一 1.2wt% Al-LLZO 不同溫度條下之 XRD 分析圖(a)立方相 LLZO 參考光譜(b)LLZO 煅燒 900°C/6h (c)1200°C/6h (d)1200°C/6h

接著，他們分別添加 0.2wt% 0.7wt% 1.2wt% 2.5wt% 等不同比例的鋁至 LLZO 中，在 1200°C 進行 6 小時的燒結，結果如圖二。可看到添加不同比例的鋁，對於晶相的變化有一定的影響；因為鋁會取代鋰在晶相中的位子並幫助 LLZO 由正方晶相轉變成立方晶相，此實驗得知 1.2wt% 能得到較純的立方晶相。



圖二 不同比例的鋁在 1200°C/6h 煅燒之 XRD 分析圖 (a) 四方相 LLZO 參考光譜 (b)0wt% (c)0.2wt% (d)0.7wt% (e) 1.2wt% (f)2.5wt%



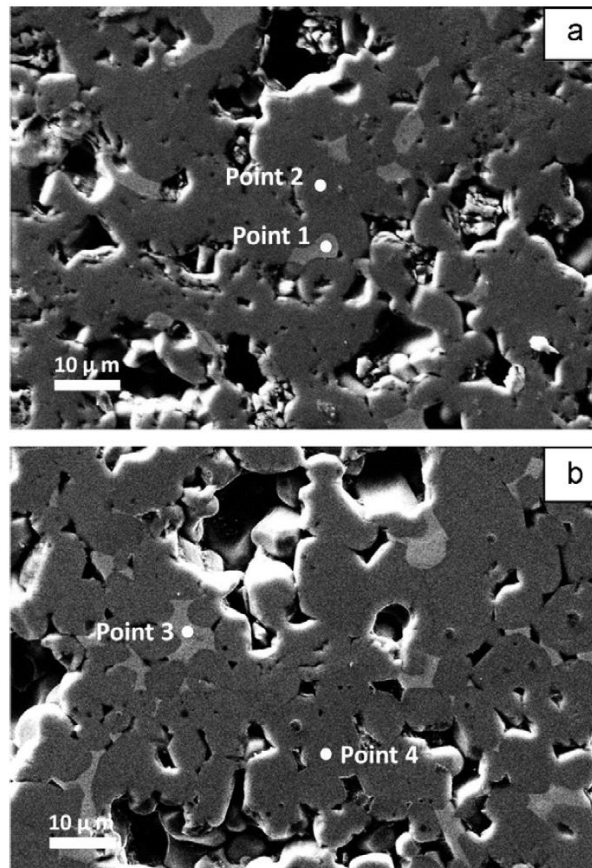
圖三 阻抗分析圖 (a) 0wt% Al-LLZO 厚度 (mm) : 5.4 ; 直徑 (mm) : 10.46 (b) 1.2wt% Al-LLZO 厚度 (mm) : 3.2 ; 直徑 (mm) : 8.26

圖三是 Jin 與 McGinn 對顆粒進行稱重並測量其直徑和高度即可進行密度測量。與理論值 ( $5.098 \text{ g cm}^{-3}$ ) 相比，不含 Al 的顆粒密度非常低。粒子彼此之間的鍵結不好，該顆粒的阻抗譜 (圖 3 (a)) 顯示了在中頻範圍內的晶界半圓，這很可能是雜質結合的顆粒所引起的。高頻半圓來自大量的 LLZO 電解質。由於鋰阻擋電極，所有其 Al 摻雜的樣品的阻抗譜在高頻範圍內只有一個半圓，在低頻範圍內則只有一條線。

表格一顯示隨著增 Al 含量對於傳導度有明顯的提升，由此可證明鋁在此實驗扮演的重要性

表一 不同 Al 參雜於 LLZO 中導電度比較

	No Al added	0.2 wt.% Al	0.7 wt.% Al	1.2 wt.% Al
Mass density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2.6	4.4	4.5	4.4
25 °C $\text{Li}^+$ conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$1.2 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-4}$



圖四 壓錠燒結後 SEM 圖 (a) 0.2wt% Al-LLZO (b) 1.2 wt% Al-LLZO

圖四顯示添加不同比例的 Al-LLZO 在燒結後的粉體微結構。在圖中顆粒截面中，a 圖與 b 圖中皆有呈現淺灰色、液態的部分，表示在 Al-LLZO 燒結的過程中，當溫度達到液相的熔點時，液相對顆粒表面的潤濕會產生毛細作用力，該作用力有利於顆粒重排並促進擴散，從而加速緻密化並縮短燒結時間。

表二 SEM 之 EDS 結果

	Al	Zr	La	O
Point 1	0.5	0.9	36.0	62.6
Point 2	0.2	11.6	16.5	71.7
Point 3	2.4	4.6	26.1	66.9
Point 4	0.1	10.4	14.7	74.8

透過製備不同鋁含量（0、0.2、0.7、1.2 和 2.5wt%）的電解質可以觀察到，當加入一定量的 Al 於 LLZO 時，從正方晶相到立方晶相的轉變最容易發生。此外，即使只添加了少量的 Al（例如 0.2wt%）也可以增加燒結後的 LLZO 顆粒密度。SEM 觀察到摻 Al 證實液相的存在。膨脹分析表明，在 1055°C 附近加速了顆粒的緻密化，表示形成了  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  共晶結構。且透過添加適量的 Al，可以簡化高離子導電立方 LLZO 的合成步驟。整體而言，LLZO 的金屬摻雜應該是一個改質研究可以參考的方向。

#### 參考資料

- Jin, Y. and P.J. McGinn, *Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  synthesized by a polymerized complex method*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(20): p. 8683-8687.