

リチウムイオン伝導性 酸化物バルク単結晶 育成技術の開発

山梨大学 大学院総合研究部 工学域 物質科学系
クリスタル科学研究センター
助教 丸山 祐樹

2021年12月2日

研究背景



高容量化・高エネルギー密度化
高電圧化・長寿命化



現行のリチウムイオン二次電池

有機電解液：発火の危険性



次世代二次電池

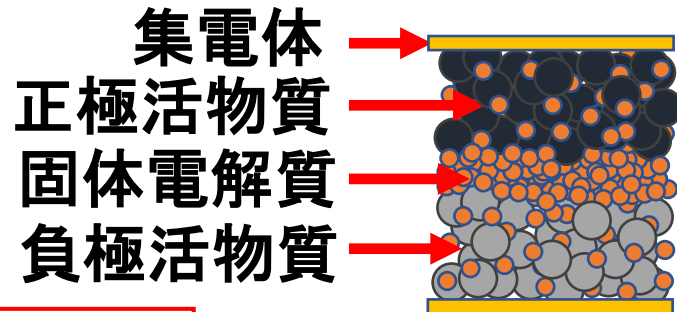
全固体リチウムイオン二次電池

ナトリウム, マグネシウムイオン二次電池

リチウム空気電池

全固体リチウムイオン電池

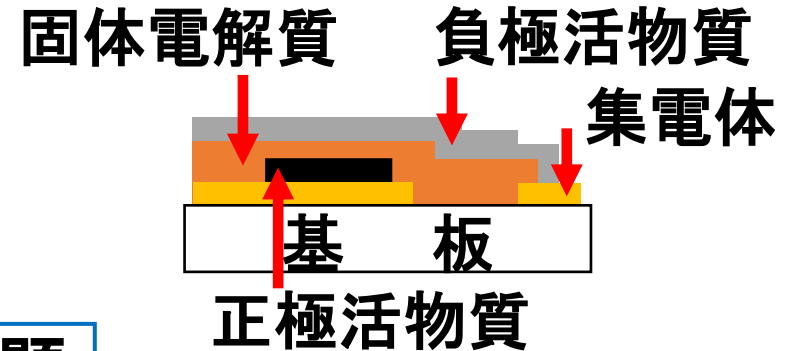
<バルク型>



特長

- ・高容量・長寿命
- ・高エネルギー密度
- ・高い安全性

<薄膜型>



課題

- ・新しい固体電解質の開発
- ・粒界抵抗、
固体-固体界面抵抗の低減

高いイオン伝導特性を発揮する電池材料の開発



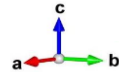
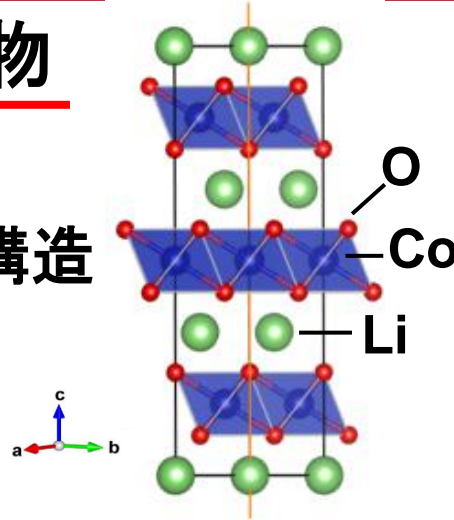
バルク単結晶材料に着目

研究の着目点

層状構造酸化物

正極材

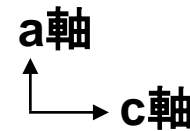
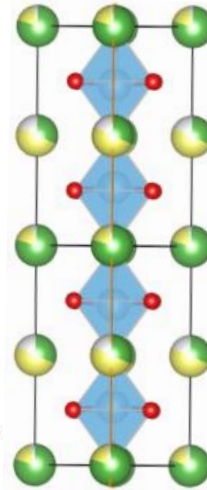
層状岩塩型構造



電気伝導度・リチウム拡散係数
大きな異方性

$\sigma_a/\sigma_c \approx 500$

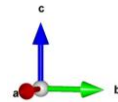
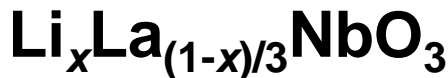
$D_{(104)}/D_{(001)} \approx 40$



Li^+

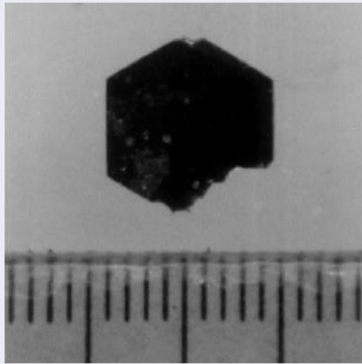
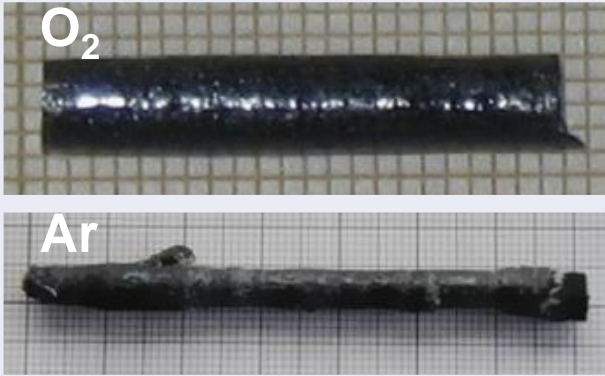


Perovskite 型



結晶方位を配向させた高リチウムイオン伝導性単結晶

既存技術 (LiCoO₂ 単結晶)

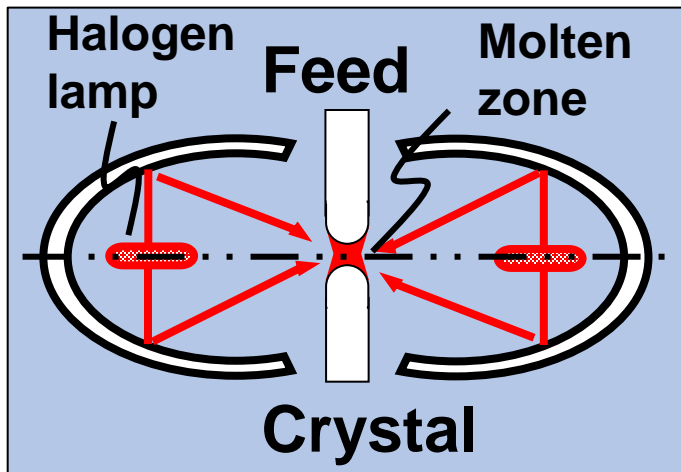
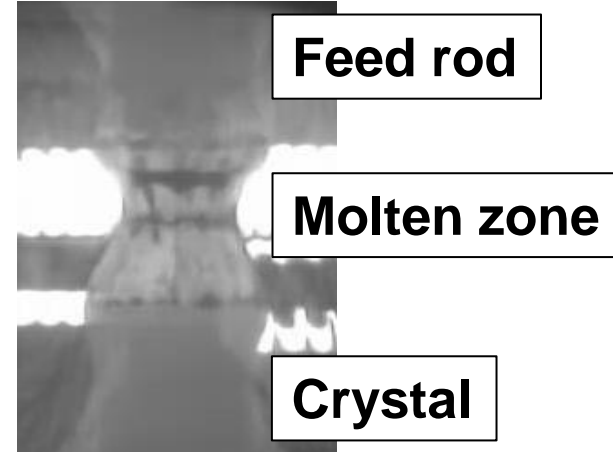
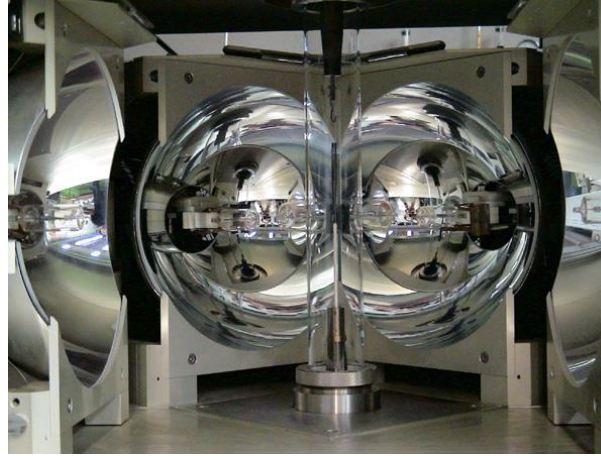
	フラックス法	浮遊帯域熔融法
収率	20%	20%
単結晶サイズ	1 mm ³	5 mmφ, 20 mmL
結晶品質	×	△
育成結晶		

・c 面が発達

・融点以上の加熱
・高圧ガス雰囲気

浮遊帯域熔融法 (FZ 法)

赤外線集光加熱式 FZ 装置

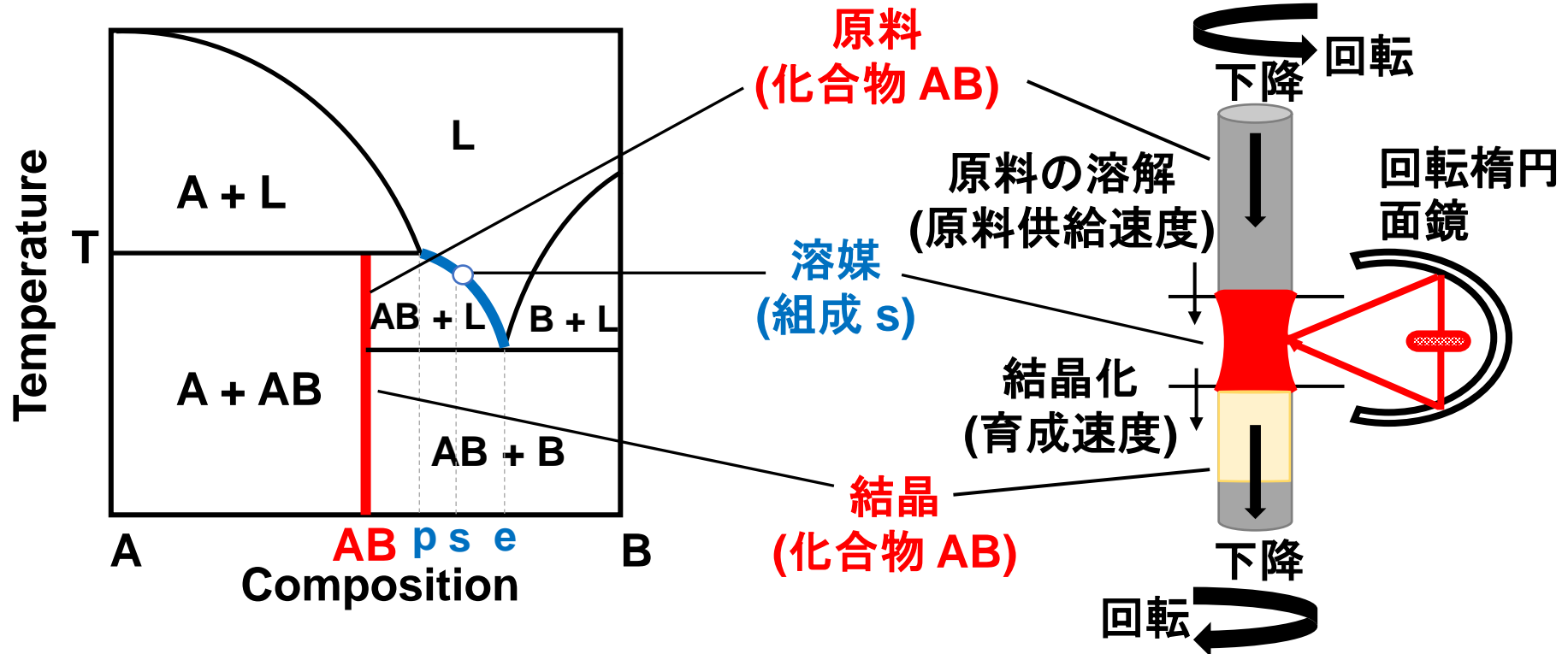


特長

- ・るつぼを用いない
高融点化合物
不純物の低減
- ・原料の一部を融解させて
原料を供給しながら結晶化

溶媒移動浮遊帯域溶融法 (TSFZ 法)

溶融帯部分に原料組成とは異なる溶媒を用いた FZ 法



- 分解溶融化合物の単結晶育成
- 育成温度を下げる事が可能

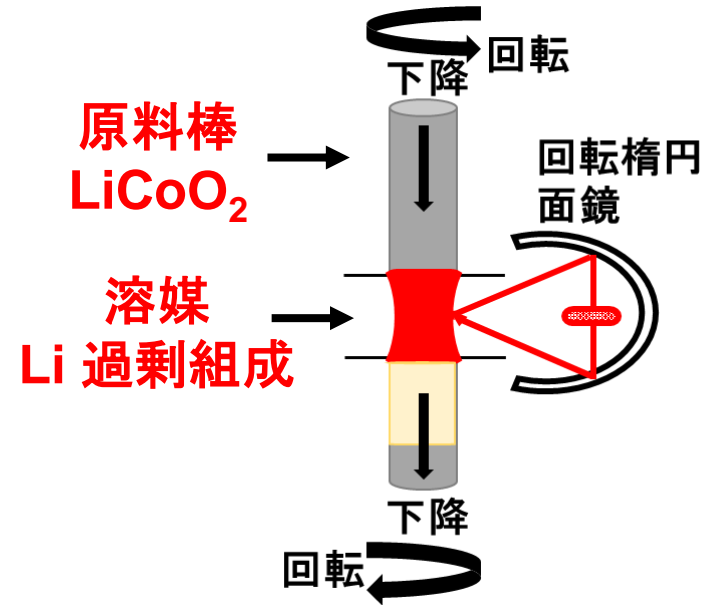
銅系酸化物高温超伝導体
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
単結晶育成

従来技術とその問題点

- ・LiCoO₂ 化学量論組成の原料
- ・LiCoO₂ に Li₂CO₃ を過剰に加えて
モル比で Li : Co = 85 : 15 とした溶媒
- ・Ar 雰囲気、育成速度 5 mm/h

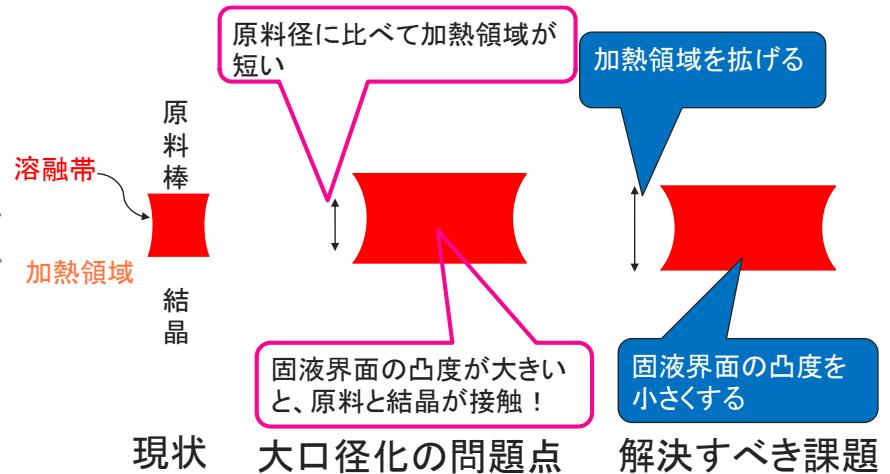


TSFZ 育成
3~4 mmφ



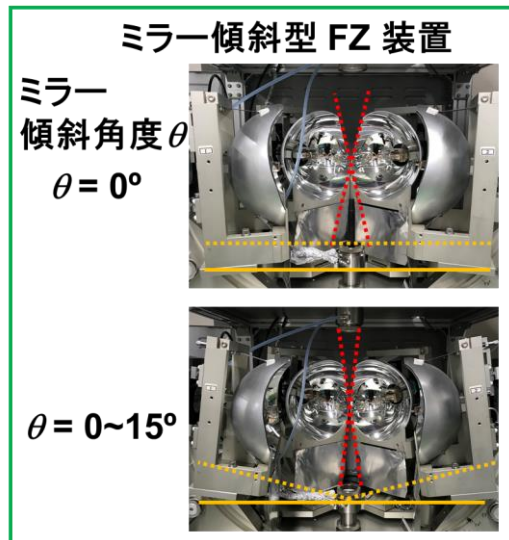
<大口径化>

- ・固液界面形状の凸度が大きく
原料と結晶が接触しやすい



新技術の特徴・従来技術との比較

	従来技術	新技術
ミラー傾斜角度	0°	10°
ランプフィラメント形状	フラット	シリンダー
溶媒量 [g]	1.0	5.0
原料中 Li 過剰濃度	-	3 mol%

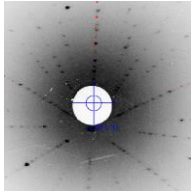


LiCoO2
原料棒
2-3 mol%
Li 濃度過剰

溶媒量
2.5 - 5.0 g

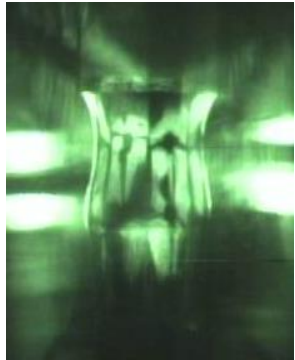
固液界面形状を改良することで大口径化に成功

ミラー傾斜角度の検討



[001] Seed growth

Growth direction
→

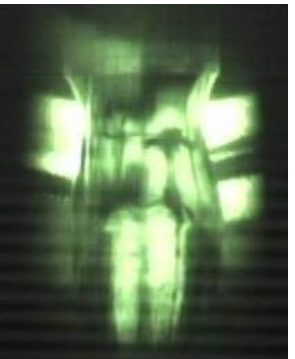


$\theta = 0^\circ$



— 10 mm

$\theta = 5^\circ$



— 10 mm

$\theta = 10^\circ$



— 10 mm

$\theta = 15^\circ$

金属光沢のある LiCoO₂ バルク単結晶の育成に成功

ミラー傾斜角度の効果

LiCoO₂ 育成中の
溶融帯を急冷固化
固液界面形状

$\theta = 0^\circ$

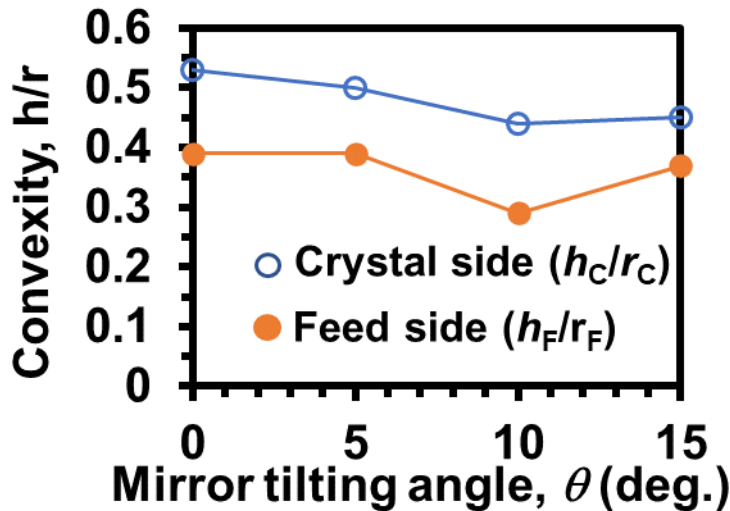
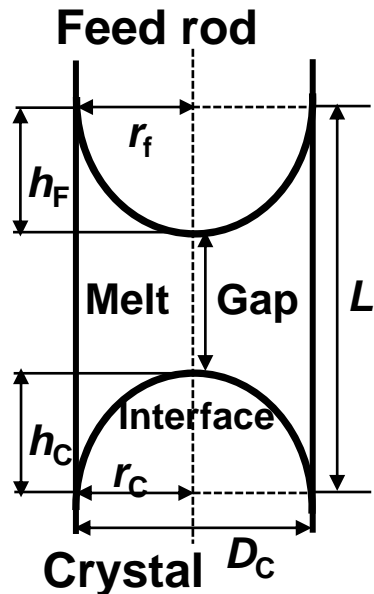
$\theta = 5^\circ$

$\theta = 10^\circ$

$\theta = 15^\circ$



— 2 mm



$\theta = 10^\circ$



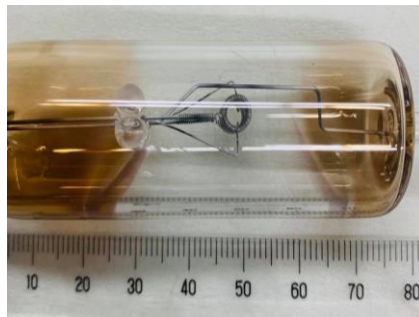
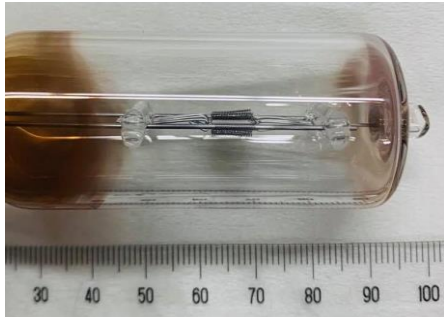
— 10 mm

7 mm ϕ

ランプフィラメント形状

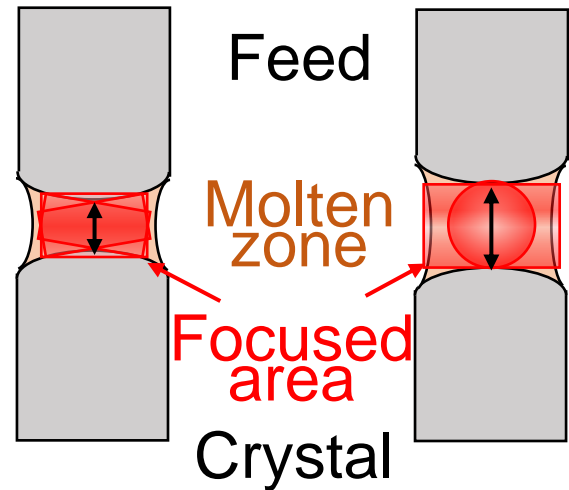
フラット

シリンダー



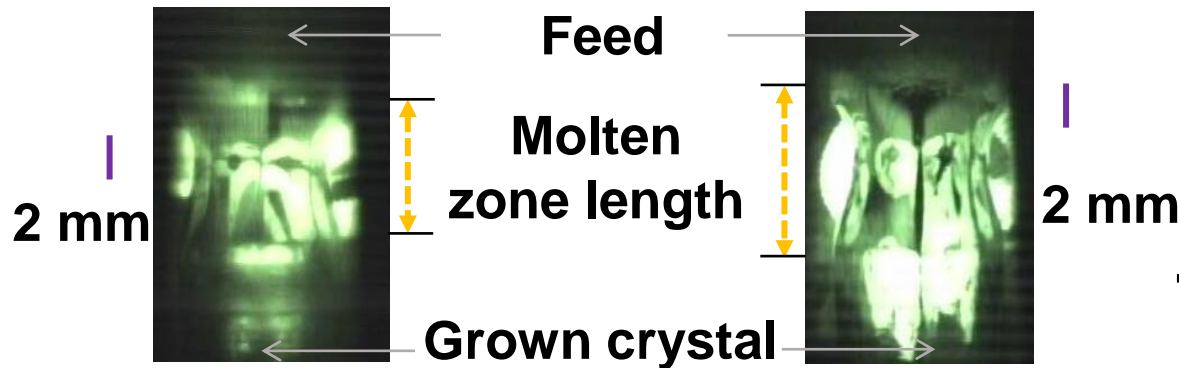
7 mm 角
厚さ 3 mm

幅 9 mm
外径 5.5 mm



フラット



シリンダー



適切な溶融帯の長さや大きさを保持




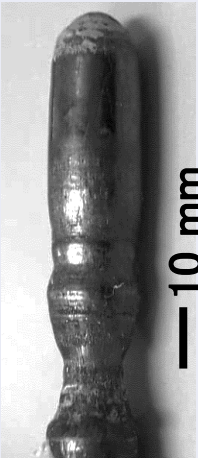




LiCoO₂ 単結晶育成

直径 10 mm

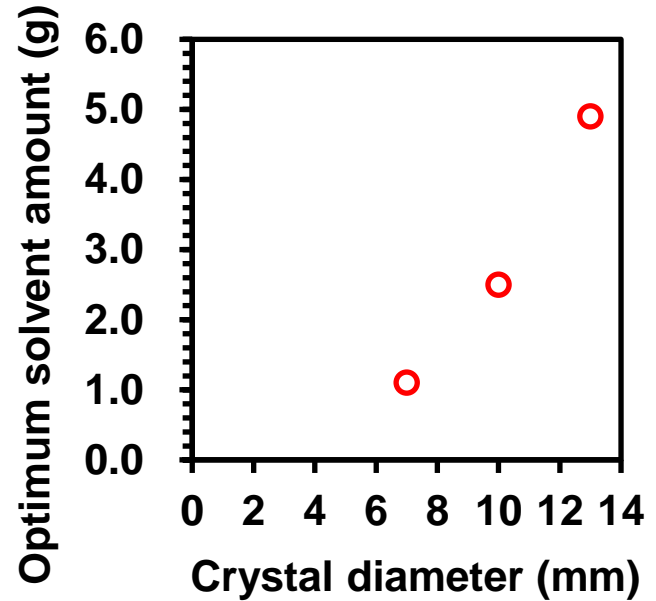
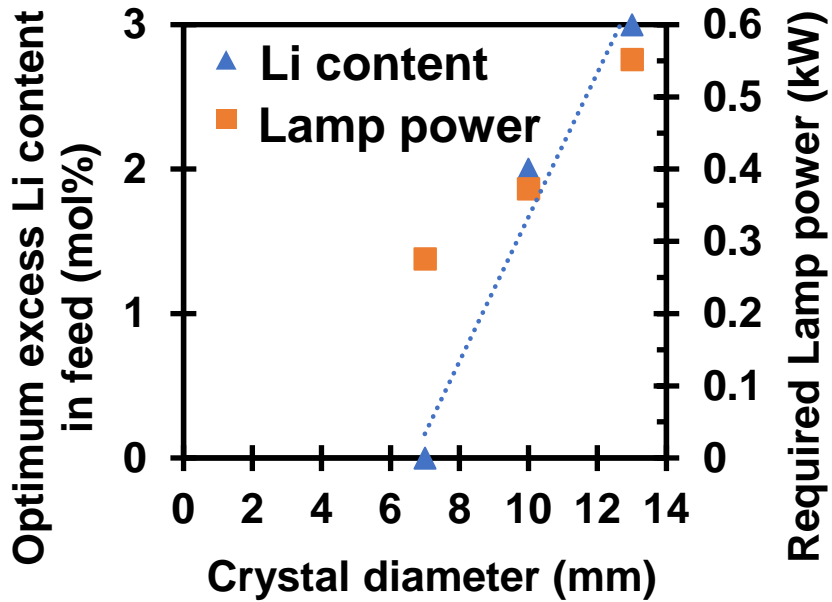
Li 過剩濃度	5 mol%	3 mol%	2 mol%	
溶媒量 [g]	2.5			3.0
育成結晶				
石英管				

LiCoO₂ 単結晶育成

直径 13 mm

Li 過剩濃度	5 mol%	3 mol%	2 mol%	
溶媒量 [g]	5.0			6.0
育成結晶				
石英管				

LiCoO₂ バルク単結晶 育成技術



— 10 mm
φ 7 mm



— 10 mm
φ 10 mm



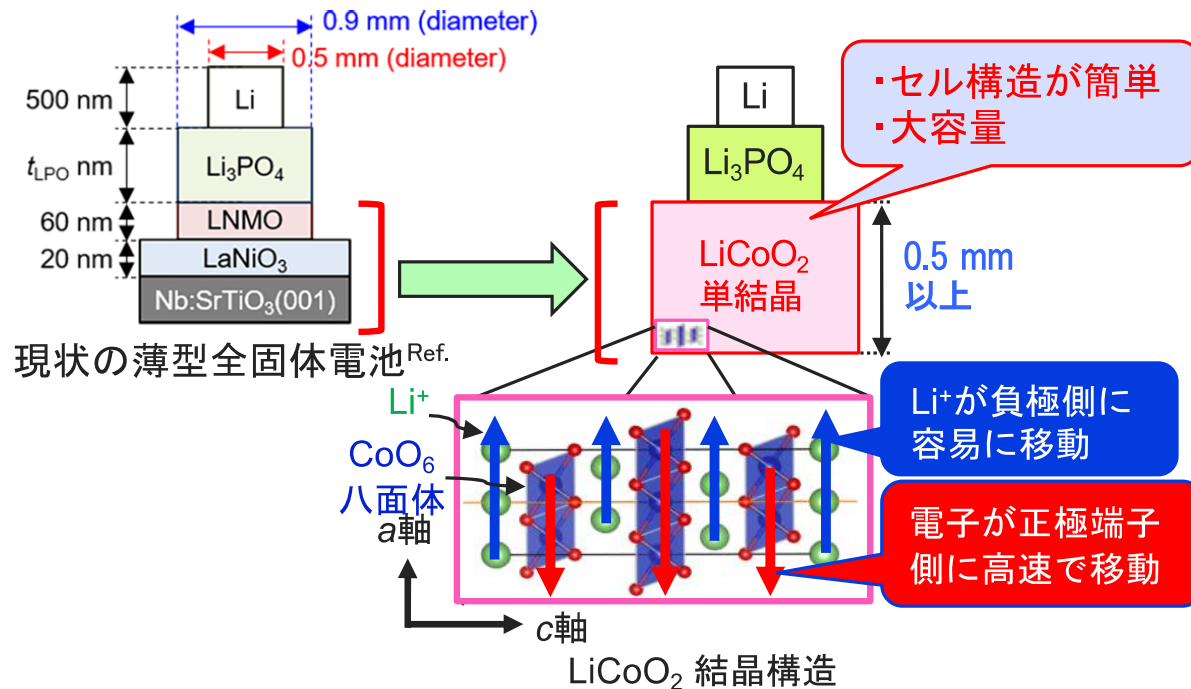
— 10 mm
1/2 インチ

原料中 Li 濃度および溶媒添加量の最適化 → 大口径化

想定される用途

Ref.: K. Kawasoko et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, (2018).

・全固体電池用単結晶基板



- ・研究用単結晶試料
- ・単結晶基板

実用化に向けた課題

- ・高い収率で再現良く単結晶を製造

現状 70% → 目標 90%

- ・低コストでさらなる大口径の LiCoO_2 単結晶の製造技術

現状 1/2 インチ → 目標 1 インチサイズ

- ・大口径化のための適切な装置設計

結晶径に応じてランプ設計

- ・ LiCoO_2 単結晶の正極材として性能向上

電池性能評価

企業への期待

・単結晶の製造

正極材、固体電解質、負極材の単結晶育成のための共同研究

・製造装置の開発

大口径単結晶育成装置開発のための共同研究

・単結晶基板を用いたリチウムイオン二次電池の開発

電池性能評価のための共同研究

本技術に関する知的財産権

- ・発明の名称 : 溶媒移動浮遊帯域溶融法による酸化物単結晶の製造方法及びコバルト酸リチウム単結晶
- ・出願番号 : 特願 2020-216337
- ・出願人 : 国立大学法人山梨大学
- ・発明者 : 田中 功、丸山 祐樹、パルヴィン ルマ、長尾 雅則、綿打 敏司

お問い合わせ先

山梨大学

URA・社会連携センター

TEL 055-220-8758

FAX 055-220-8757

e-mail renkei-as@yamanashi.ac.jp