

令和元年6月12日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05930

研究課題名(和文) リチウムイオン伝導体酸化物バルク結晶の育成とイオン伝導へのドメイン抑制効果

研究課題名(英文) Growth and domain suppression effects on ion conductivity of bulk crystals of lithium ion conducting oxides

研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：40155114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高容量で安全性の高い全固体リチウムイオン電池の開発を目指して、分解溶融酸化物固溶体であるリチウムイオン伝導体酸化物のバルク結晶を溶媒移動浮遊帯域溶融法(TSFZ法)により育成し異相やドメインのない最適な育成条件を明らかにするとともに、イオン伝導度の異方性を調べた。その結果、TSFZ法により育成条件を最適化することで、異相やドメインのないニオブ酸ランタンリチウム(LLNb)、チタン酸ランタンリチウム(LLTi)、コバルト酸リチウムのバルク単結晶に育成に成功した。さらに、イオン伝導度の異方性をもとに、焼結体のイオン伝導性の低下の原因について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により、イオン伝導体酸化物単結晶を全固体リチウムイオン電池の固体電解質や正極材に応用することが可能となった。それによって、これまで全固体リチウムイオン電池の開発において問題となっていた界面抵抗やイオン伝導性の劣化、リチウム針状結晶の析出などを解決するうえで大いに役立つと考えられ、全固体リチウムイオン電池分野の基礎研究や開発に大いに貢献するものと期待される。今後は、本研究成果を全固体リチウムイオン二次電池への応用研究に展開することで、リチウムイオン伝導体酸化物単結晶を基板に用いた究極の次世代全固体リチウムイオン電池の開発に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：To aim development of a high-capacity, highly safe all-solid state lithium ion batteries, bulk single crystals of lithium ion conductor oxides with incongruent-melting solid solutions were grown by traveling solvent floating zone (TSFZ) method, and the anisotropy of the ion conductivity in the grown crystals was investigated.

As the results, we have successfully grown inclusion- and domain-free single crystals of lithium lanthanum niobate, lithium lanthanum titanate, and lithium cobaltate by optimization of the growth conditions. Furthermore, the anisotropy of the ion conductivity in their single crystals revealed the cause of low ion conductivity in the polycrystals.

研究分野：無機材料化学

キーワード：単結晶育成
ニオブ酸ランタンリチウム イオン伝導体 全固体リチウムイオン電池 チタン酸ランタンリチウム ニオブ酸ランタン
コバルト酸リチウム 異方性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、自動車やモバイル通信機器など一般に広く普及しており、更なる高容量と安全性が求められている。特に、現状では、リチウムイオン二次電池には電解質溶液が使われているために、液漏れによる発火など安全面で問題が残されている。この問題を解決する手段として電解質溶液に換えて固体電解質を使った全固体リチウムイオン二次電池が注目されている。

全固体リチウムイオン二次電池用の固体電解質の候補に挙げられているリチウムイオン伝導体酸化物として、チタン酸ランタンリチウム $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTi)やニオブ酸ランタンリチウム $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ (LLNb)が知られている。これらの物質はいずれもダブルペロブスカイト型構造をとるが、La 空孔濃度が異なることが特徴である。しかし、これらの物質において微細な 90°ドメインの発生がリチウムイオン伝導度の低下の一因となっており、第一原理計算による報告では、その単結晶が得られればリチウムイオン伝導度が飛躍的に向上することが予測されている。これらのリチウムイオン伝導体の物性やその異方性を精密に測定するとともに、理論的に予測されている極限のリチウムイオン伝導度を目指すうえで、その単結晶が必要である。しかし、LLTi と LLNb はいずれも分解溶融するために良質な単結晶が得られていない。

我々は、LLNb 単結晶を育成するために、まず徐冷浮遊帯域溶融法(Slow-Cooling Floating Zone: SCFZ)により LLNb 系の相関係を明らかにして、溶媒を用いて溶媒移動浮遊帯域溶融法(Traveling Solvent Floating Zone: TSFZ)により LLNb バルク結晶を育成することに成功した。また、LLTi 結晶を浮遊帯域溶融法(Floating Zone: FZ)により育成した。しかし、いずれの育成結晶とも異相の析出やドメインの発生の問題があり、育成条件の最適化やドメインを抑制する技術を確立する必要がある。以上の問題点を克服することは、高導電率のリチウムイオン伝導体結晶の開発に繋がり、全固体リチウム二次電池の実用化への展開が期待できる。

2. 研究の目的

高容量で安全性の高い全固体リチウムイオン二次電池の開発を目指して、分解溶融酸化物固溶体であるリチウムイオン伝導体酸化物のバルク結晶を TSFZ 法により育成し異相のない最適な育成条件を明らかにするとともに、イオン伝導度の異方性やドメインの影響を調べることで、リチウムイオン伝導度劣化のメカニズムを明らかにすることを目的とする。さらに、イオン伝導度低下の原因となっているドメインを抑制する方法についても調べることで、理論的に予測されている極限のリチウムイオン伝導度を有する高品質単結晶を育成し、リチウムイオン伝導体酸化物単結晶を基板に用いた究極の全固体二次電池の開発に繋げる。

3. 研究の方法

リチウムイオン伝導体酸化物には、固体電解質の候補である LLNb と LLTi を目的物質として、以下の内容について検討した。

(1) TSFZ 法による高品質バルク結晶育成

TSFZ 法により育成雰囲気、溶媒組成・量、育成速度などの育成条件を変化させるとともに、種結晶を用いて seed 育成を行い、異相のない均一組成の高品質バルク結晶を育成するための最適な結晶育成条件を決定した。さらに、リチウムイオン二次電池材料の関連物質として正極材料に使われている LiCoO_2 について単結晶育成を行い、育成条件の最適化を検討した。

(2) ドメインの制御

TSFZ 法による結晶育成において結晶育成方位を変化させることでドメイン抑制の効果を調べた。また、直方晶系ダブルペロブスカイト型構造の LLTi や LLNb 中の La サイトや Ti・Nb サイトに対して元素置換により直方晶系から正方晶系へ安定化することでドメイン抑制の効果も調べた。

(3) リチウムイオン伝導度の異方性評価

LLTi や LLNb の育成結晶について、種々の結晶方位のリチウムイオン伝導度を調べることで、異方性を明らかにした。また、焼結体のイオン伝導度に異方性が及ぼす効果を調べた。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

LLNb は、 LaNbO_4 と液相に分解溶融することが確認されたことから、LLNb ($x=0.10$)化学量論組成の原料に対して原料組成より 10 mol% LaNbO_4 不足で Li 濃度 ($x=0.185$) 過剰な組成の溶媒を用いて TSFZ 法により育成した。その結果、直径約 6mm、長さ 35mm 程度の単結晶が得られた(図 1)。育成結晶は酸素欠損により黒色であり、酸素中で 1000 °C、20 時間アニールすることにより無色になった。

[110]の種結晶を用いて Ar 雰囲気中で育成することにより溶融帯を安定に維持できるようになり、ドメインのない単結晶が得られるようになった。一方、LLNb 中の La サイトや Nb サイトに対して元素置換を試みたが、正方晶系には安定化されず、ドメイン抑制には効果的でないことがわかった。育成結晶の Li 濃度は $x=0.070\pm 0.001$ と均一組成であるが原料組成より低かった。これは結晶育成における溶融帯からの Li 成分の蒸発によると考えられる。酸素アニール結晶のイオン伝導度は室温において $\sigma_{[100]}=1.2 \times 10^{-4}$ S/cm、 $\sigma_{[001]}=7.4$

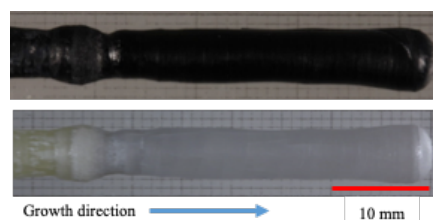


図 1. LLNb 育成結晶 (上) と酸素アニールした結晶 (下)。

$\times 10^{-5}$ S/cm)であり、異方性 $\sigma_{[100]}/\sigma_{[001]}$ が1.6であることがわかった(図2)。また、イオン伝導度の活性化エネルギーは、[100]と「001」のいずれも0.34 eVであることがわかった。

LLTiは $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相と液相に分解溶解することが確認されたことから、LLT($x=0.117$)化学量論組成の原料に対して原料組成より10 mol% $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 不足な組成の溶媒を用いてTSFZ法によりAr雰囲気中で育成した。その結果、直径約5mm、長さ40mm程度の単結晶が得られた(図3)。育成結晶は酸素欠損により黒色であり、酸素中でアニールすること無色になった。育成結晶のLi濃度は $x=0.057$ であり原料組成の約半分であるが、酸素アニール結晶の[110]のイオン伝導度は $\sigma_{[110]}=1.64 \times 10^{-3}$ S/cmであり 10^{-3} S/cmを超え、しかも[001]のイオン伝導度($\sigma_{[001]}=5.26 \times 10^{-4}$ S/cm)の約3倍であることを明らかにした。さらに、焼結体($x=0.10$)のイオン伝導度が $\sigma_{\text{poly}}=6.90 \times 10^{-4}$ S/cmであり[001]のイオン伝導度よりわずかに高いことは、[001]の Li^+ イオンの移動度がLLT多結晶体のイオン伝導度を支配していることを示唆している。

LiCoO_2 は、Co-O相と液相に分解溶解することが確認されたことから、 LiCoO_2 化学量論組成の原料に対して85 mol% Li_2O 組成の溶媒を用いてTSFZ法によりAr雰囲気中で単結晶育成を行った。結晶育成には、楕円面鏡を傾斜可能な傾斜ミラー型四楕円赤外線加熱FZ装置(クリスタルシステム製 TLFZ-4000-H-VPO)を用い、ミラー傾斜角 10° において溶解帯が安定になることを見出し、その結果、直径5mm、長さ約70mmの大きさで金属光沢がある黒色単結晶を育成することに成功した(図5)。育成結晶には(001)の強い晶癖が2面現れていた。育成結晶の中性子回折の結果より、Liの席占有率はほぼ1であり LiCoO_2 化学量論組成に近い組成であることが確認された。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究において、育成条件を最適化することにより異相やドメイン構造のない直径5mm程度のLLNb、LLTiおよび LiCoO_2 単結晶の育成に成功した。それによって、LLNb単結晶に関しては、これまで問題となっていた組成の不均一性を解決することができ、イオン伝導度の異方性を利用して(001)に垂直な単結晶を固体電解質基板としての応用が可能となった。LLTi単結晶に関しては、LLNb単結晶よりイオン伝導度が一桁高く全固体リチウムイオン電池用固体電解質として要求されている 10^{-3} S/cmを超えることから、イオン伝導度の異方性を利用して(001)に垂直な単結晶を固体電解質基板として全固体リチウムイオン電池への応用が有望である。 LiCoO_2 単結晶に関しては、従来のFZ法による LiCoO_2 単結晶育成において課題となっていた育成結晶中のLi欠損を解決することができ、化学量論組成の LiCoO_2 単結晶が得られたことから、層状構造 LiCoO_2 のイオン・電子伝導度の異方性を利用して(001)に垂直な単結晶を正極材基板として全固体リチウムイオン電池への応用が注目されつつある。

(3) 今後の展望

本研究成果により、LLTi、LLNb、 LiCoO_2 単結晶が全固体リチウムイオン電池分野の基礎研究や開発に大いに貢献するものと期待される。特に、これまで全固体リチウムイオン電池の開発において問題となっていた界面抵抗やイオン伝導性の劣化、リチウム針状結晶の析出などを解決するうえで大いに役立つと考えられる。今後は、これらの単結晶を用いた全固体リチウムイオン電池への応用に研究を展開して、次世代の全単結晶リチウムイオン電池の開発を目指す。また、これらの単結晶が全固体リチウムイオン電池に応用され実用化されるためには製造コストの面で大口径化が重要な課題となってくることから、単結晶の大口径化や工業化について進めていく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

- ① 田中 功, TSFZ法による全固体リチウムイオン電池材料バルク単結晶の育成, 日本結晶成長学会誌, 査読有, Vol. 46, 2019, No. 46-1-03 (8ページ).

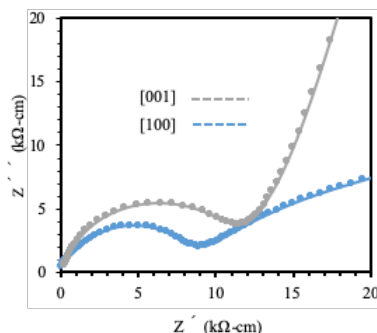


図2. 酸素アニールLLNb単結晶($x=0.071$)の複素インピーダンスプロット。

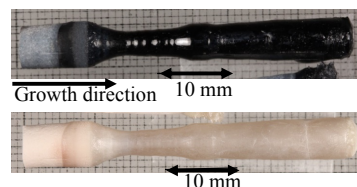


図3. LLaTi育成結晶(上)と酸素アニールした結晶(下)。

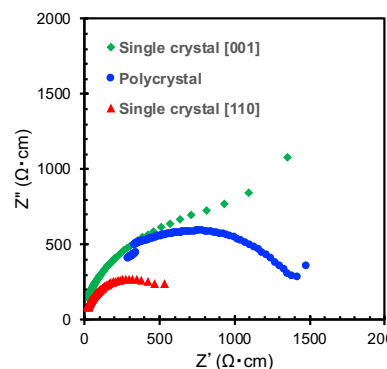


図4. 酸素アニールLLaTi単結晶($x=0.057$)とLLaTi焼結体($x=0.117$)の複素インピーダンスプロット。



図5. LiCoO_2 育成結晶。

http://www.jacg.jp/jacg/journal/mypage/46_1_2019/46-1-03.pdf

- ② I. Tanaka, R. Yoshihara, C. Nakazawa, M. Nagao, S. Watauchi, Determination of the phase relation of a $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ system by the slow cooling floating zone method, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, Vol. 507, 2019, pp. 251-254.
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.11.030
- ③ S. Nakamura, A. Maljuk, Y. Maruyama, M. Nagao, S. Watauchi, T. Hayashi, Y. Anzai, Y. Furukawa, C.D. Ling, G. Deng, M. Avdeev, B. Büchner, I. Tanaka, Growth of LiCoO_2 Single Crystals by the TSFZ Method, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol. 19, 2019, pp. 415-420.
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01503
- ④ Y. Maruyama, S. Minamimure, C. Kobayashi, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, Crystal growth of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ by the TSFZ method, *Royal Society Open Science*, 査読有, Vol. 5, 2018, No. 181445 (7 ページ).
DOI: 10.1098/rsos.181445

[学会発表] (計 12 件)

- ① 丸山 祐樹, 南牟禮 志歩, 小林 千夏, 長尾 雅則, 綿打 敏司, 田中 功, TSFZ 法による $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ リチウムイオン伝導体の単結晶育成と評価, 日本セラミックス協会 2019 年年会 (2019).
- ② 中村成伸, Andrey Maljuk, 丸山祐樹, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, LiCoO_2 結晶の TSFZ 育成と評価, 第 47 回結晶成長国内会議 (2018).
- ③ 田中 功, 中村成伸, Andrey Maljuk, 丸山祐樹, 長尾雅則, 綿打敏司, 林 武志, 安齋 裕, 古川保典, Chris D. Ling, TSFZ 法による LiCoO_2 正極材単結晶の育成, 第 47 回結晶成長国内会議 (招待講演) (2018).
- ④ 丸山祐樹, 南牟禮 志歩, 小林千夏, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, TSFZ 法による $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ 単結晶の育成, 第 31 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2018).
- ⑤ Isao Tanaka, Chinatsu Kobayashi, Shiho Minamimure, Md Shahajan Ali, Yuki Maruyama, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Growth of lithium ion conductor $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ single crystals by the TSFZ method with various solvents, *The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM 2018)* (2018).
- ⑥ 田中 功, 中村成伸, 丸山祐樹, 長尾雅則, 綿打敏司, 林 武志, 安齋 裕, 古川保典, TSFZ 法によるコバルト酸リチウム LiCoO_2 単結晶の育成, 日本セラミックス協会 2018 年年会 (2018).
- ⑦ 田中 功, 中村成伸, 長尾雅則, 綿打敏司, Li イオン伝導体 LiCoO_2 単結晶の育成, 2017 年度セラミックス総合研究会 (2017).
- ⑧ 田中 功, 小林千夏, 長尾雅則, 綿打敏司, $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ 単結晶の TSFZ 育成における溶媒組成の効果, 第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2017).
- ⑨ 中村成伸, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, TSFZ 法による LiCoO_2 結晶中の Li 濃度の制御, 第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2017).
- ⑩ 佐藤信賢, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 単結晶の育成と評価, 第 32 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会 (2016).
- ⑪ 田中 功, 吉原理紗, 中澤千恵, 長尾雅則, 綿打敏司, TSFZ 法によるリチウムイオン伝導体 $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ 単結晶の育成, 第 29 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2016).
- ⑫ I. Tanaka, R. Yoshihara, C. Nakazawa, N. Satoh, M. Nagao, S. Watauchi, Growth and characterization of lithium ion conductor $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ single crystals, 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-9) (2016).

[その他]

山梨大学研究者総覧

<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/339/0033828/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 綿打 敏司

ローマ字氏名: (WATAUCHI, Satoshi)

研究協力者氏名: 長尾 雅則

ローマ字氏名: (NAGAO, Masanori)

研究協力者氏名: 丸山 祐樹

ローマ字氏名: (MARUYAMA, Yuki)

研究協力者氏名: 吉原 理紗

ローマ字氏名: (YOSHIHARA, Risa)

研究協力者氏名: 中澤 千恵

ローマ字氏名: (NAKAZAWA, Chie)

研究協力者氏名: 小林 千夏

ローマ字氏名: (KOBAYASHI, Chinatsu)

研究協力者氏名: 佐藤 信賢

ローマ字氏名: (SATO, Nobuyoshi)

研究協力者氏名: 中村 成伸

ローマ字氏名: (NAKAMURA, Shigenobu)

研究協力者氏名: 南牟禮 志歩

ローマ字氏名: (MINAMIMURE, Shiho)