

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18906

研究課題名（和文）層状酸化物正極材単結晶の電極現象解明と単結晶リチウムイオン電池への展開

研究課題名（英文）Investigation of Electrode Behavior of Layered Oxide Cathode Single Crystals and its Development into Single Crystal Lithium Ion Batteries

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状構造を有するコバルト酸リチウムLiCoO<sub>2</sub>の異方的な電気的性質を明らかにして、LiCoO<sub>2</sub>単結晶を用いたリチウムイオン電池の試作を行った。その結果、Mg置換によってLiCoO<sub>2</sub>単結晶のa軸方向のイオン伝導度1E-5 S/cmが無置換LiCoO<sub>2</sub>の約18倍も向上することを明らかにした。さらに、約300 μmの厚いZr置換LiCoO<sub>2</sub>単結晶を正極に用いたコインセルで充放電が確認され電池として機能することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Mg置換によってLiCoO<sub>2</sub>単結晶のa軸方向のイオン伝導度が約18倍も上昇すること、および、Zr置換LiCoO<sub>2</sub>単結晶において300 μmの厚さでも充放電特性を確認できた。このことは、LiCoO<sub>2</sub>の大きな異方的イオン伝導性や配向性がリチウムイオン電池の特性・性能向上に大きく影響を与えることを示唆している。そして、LiCoO<sub>2</sub>単結晶の特長を活かすことで、長寿命で高速充電可能な次世代全固体電池の開発に繋がることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：This research clarified the anisotropic electrical properties of lithium cobaltate LiCoO<sub>2</sub> with a layered structure and fabricated a prototype lithium-ion battery using LiCoO<sub>2</sub> single crystals. We found that Mg-substitution improves the ionic conductivity 1E-5 S/cm along the a-axis of LiCoO<sub>2</sub> single crystals by approximately 18 times compared to that of undoped LiCoO<sub>2</sub>. Furthermore, a coin cell using a thick Zr-substituted LiCoO<sub>2</sub> single crystal with a thickness of about 300 μm as a cathode was confirmed to be charge-dischargeable and to function as a battery.

研究分野：結晶工学

キーワード：層状酸化物 単結晶リチウムイオン電池 LiCoO<sub>2</sub>単結晶 電極現象 元素置換 異方性

### 1. 研究開始当初の背景

コバルト酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$  は、 $\text{Li}^+$ -電子混合伝導体であり、優れたリチウムイオン電池用正極材として広く使われている。 $\text{LiCoO}_2$  のインピーダンスが大きいために  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  など高導電物質を混合することでその欠点を克服している。しかし、 $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造 (図 1(a) 参照) に注目すると、 $\text{Li}^+$  層と  $\text{CoO}_2$  層が  $c$  軸方向に積層していることから大きな異方性を利用することで新たな機能に繋がると推測される。特に、 $c$  軸に垂直な方向に対しては、 $\text{Li}^+$  と電子がそれぞれの層を独立して移動できることから  $\text{Li}^+$  移動層と集電体層が並列に接続されていると見なすことができる。一方、 $c$  軸方向は  $\text{Li}^+$  と電子の再結合により  $\text{Li}$  金属の析出が考えられる。このような  $\text{LiCoO}_2$  に固有な性質を明らかにするためにはその単結晶が必要である。しかし、フラックス法や FZ 法による  $\text{LiCoO}_2$  単結晶育成の報告はあるが、精密な物性測定に適した大きさや品質の  $\text{LiCoO}_2$  単結晶が得られていなかった。

研究代表者らは、2016 年より TSFZ 法による  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の育成に取り組んでいる。现阶段では、改良型の傾斜ミラー型赤外線集光炉により直径 7 mm、長さ 50 mm 程度の  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を育成することに成功 (図 2 参照) しており、 $\text{LiCoO}_2$  単結晶を使った電池特性においては、厚さ  $200\mu\text{m}$  以下で放電容量約  $145\text{mAh g}^{-1}$  が確認されている。しかし、正確な電気化学的評価のうえで  $\text{LiCoO}_2$  単結晶のインピーダンスを更に下げることが必要であり、 $\text{Zr}^{4+}$  や  $\text{Nb}^{5+}$  など高原子価金属イオンと  $\text{Co}^{3+}$  サイトの置換により  $n$  型半導体化を図るに至っている。

### 2. 研究の目的

リチウムイオン電池における正極では、レドックス反応により  $\text{Li}^+$  の移動と電子の移動が独立していることが理想であるが、現状の正極材料では粒界、無配向性、結晶欠陥などにより  $\text{Li}^+$  と電子の再結合が起こるために実現できていない。正極材の単結晶を用いることでこれらの問題を解決できる。本研究では、コバルト酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$  の特徴である  $\text{Li}^+$  イオン伝導層と  $\text{CoO}_2$  電子伝導層が積層した構造 (図 1(a)) に着目して、 $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いてリチウムイオン電池の正極としての真の電極現象や電極界面現象を結晶方位および異方性の面から解明する。さらに、 $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いた究極の高配向性な単結晶リチウムイオン電池 (図 1(b)) を開発する。それによって、結晶工学分野と電気化学分野が融合した新規研究分野を開拓する。

### 3. 研究の方法

本研究目的を達成するために、(1) 元素置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の育成、(2)  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いた電極現象および電極界面現象の解明、(3)  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いたリチウムイオン電池の試作を行った (図 2)。(1) 元素置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の育成については、 $\text{LiCoO}_2$  の  $\text{Co}^{3+}$  サイトの一部を高原子価金属イオンの  $\text{Zr}^{4+}$  や  $\text{Nb}^{5+}$  で置換させることで  $n$  型半導体化および低原子価金属イオンの  $\text{Mg}^{2+}$  の置換させることで  $p$  型半導体化による高伝導化を図った。単結晶育

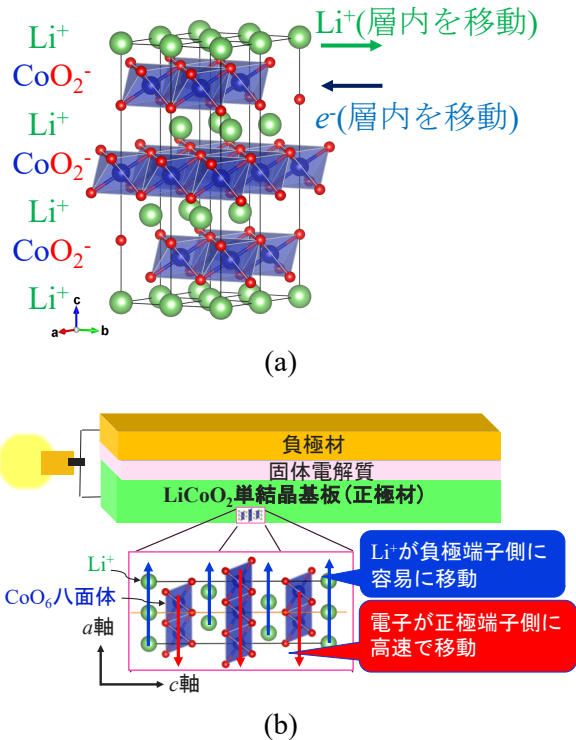


図 1.  $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造(a)とその単結晶のリチウムイオン電池への応用(b).



図 2. 研究方法

成においては、 $\text{LiCoO}_2$  が分解溶解することから溶媒を用いた浮遊帯域溶融(FZ)単結晶育成法である溶媒移動浮遊帯域(TSFZ)法を使用した。置換元素の分配係数や固溶限界を明らかにするとともに、置換元素を均一に  $\text{LiCoO}_2$  単結晶中に固溶させるための最適な育成条件を決定することで高品質な元素置換  $\text{LiCoO}_2$  バルク単結晶を育成した。また、置換元素の種類や濃度による  $\text{LiCoO}_2$  の電気伝導度やその異方性を明らかにする。(2)  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を正極として用いた電池を作製して、電極現象および電極界面現象を明らかにした。(3)  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いた単結晶リチウム電池の試作については、 $c$  軸に垂直配向した  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を正極基板に用いて固体電解質厚膜を成長させた。

#### 4. 研究成果

##### 【研究の主な成果】

##### (1) 元素置換 $\text{LiCoO}_2$ 単結晶の育成、

$\text{Zr}^{4+}$  を置換させた  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x=0.005$ ) 原料において、TSFZ 法により直径約 6 mm、長さ 45 mm で金属光沢のある黒色単結晶の育成に成功した(図 3(a))。しかし、育成結晶中にはわずかに  $(\text{Co}, \text{Zr})\text{-O}$  が異相として析出していた(図 4(a))。育成結晶中の Zr 濃度は 0.26 at% であり、0.26 at% Zr 置換によってイオン伝導度が無添加  $\text{LiCoO}_2$  の約 2 倍高くなることが明らかになった。また、室温において  $a$  軸と  $c$  軸方向のイオン伝導度はそれぞれ  $8.3 \times 10^{-6}$ 、 $4.0 \times 10^{-8}$  S/cm であり、約 200 の大きな異方性が明らかになった。Nb $^{5+}$  置換においては、結晶育成中に溶融帯が不安定であり固溶領域が約 1at% 以下と小さく  $(\text{Co}, \text{Nb})\text{-O}$  の異相が析出しやすいため、育成結晶の結晶表面が荒れていた(図 3(b))。一方、Mg $^{2+}$  置換においては、その固溶領域が約 2 at% と広く、1.0 at% Mg 置換  $\text{LiCoO}_2$  原料より育成した結晶は金属光沢があり側面に 2 面の晶癖が現れていた(図 3(c))。また、SEM 観察でも異相は観察されなかった(図 4(b))。その育成結晶中の Mg 濃度は、0.87 at% であり、その単結晶において室温での  $a$  軸と  $c$  軸方向のイオン伝導度はそれぞれ  $7.2 \times 10^{-5}$ 、 $1.1 \times 10^{-8}$  S/cm であり、 $c$  軸方向のイオン伝導度は無置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶とほとんど変わらないが、 $a$  軸方向のイオン伝導度が無添加  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の約 18 倍も大きく、それによって異方性が約 6500 も大きいことを明らかにした(図 5)。(2)  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いた電極現象および電極界面現象の解明

0.5 at% Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  育成結晶を正極、Li 金属を負極として液体電解質を用いてコインセルを作製して電極現象や電極界面現象を調べた。無置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の場合には約 180  $\mu\text{m}$  で電池として機能したが、Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶では伝導度や約 2 倍大きいことから約 300  $\mu\text{m}$  の厚い単結晶でも電池として機能することが確認された(図 6)。しか



(a) 0.5 at% Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  原料より育成した結晶

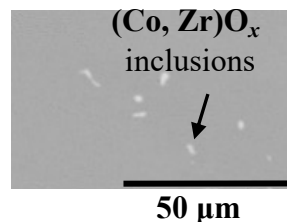


(b) 1.0 at% Nb 置換  $\text{LiCoO}_2$  原料より育成した結晶

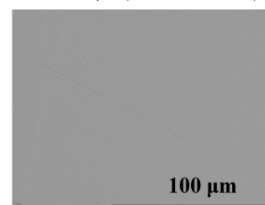


(c) 1.0 at% Mg 置換  $\text{LiCoO}_2$  原料より育成した結晶

図 3. 元素置換  $\text{LiCoO}_2$  育成結晶



(a) 0.5 at% Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  育成結晶



(b) 1.0 at% Mg 置換  $\text{LiCoO}_2$  育成結晶  
図 4. 育成結晶断面の SEM 像

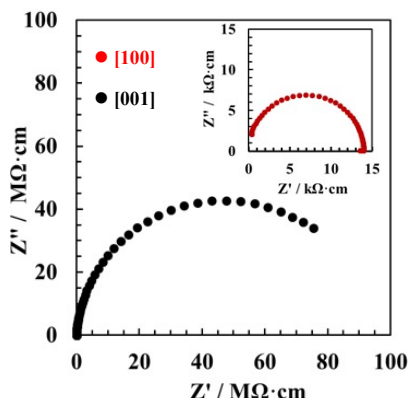


図 5. 0.87 at% Mg 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の室温におけるナイキストプロット。

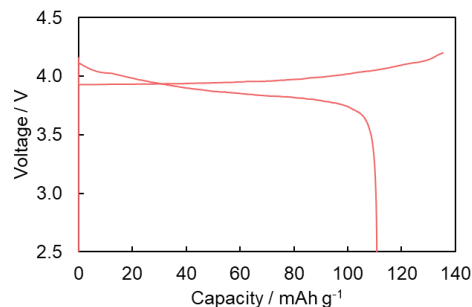


図 6. Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶(110)を使ったコインセルの充放電特性 (0.1 C at 30 °C) .

し、その容量 112 mA h/g であり無添加  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の 145 mA h/g に比べて小さかった。これは、0.5 at%Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶には異相が析出していることから、結晶の品質に強く影響することが明らかになった。

(3)  $\text{LiCoO}_2$  単結晶を用いた単結晶リチウム電池の試作

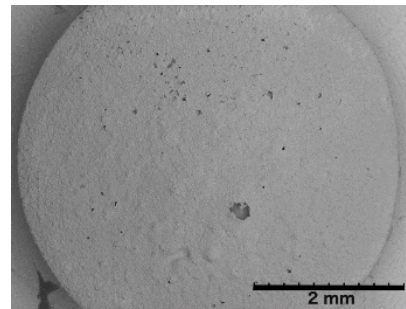
単結晶基板上に単結晶厚膜を作製する方法として液相エピタキシャル(LPE)法を用いた。 $\text{LiCoO}_2$ の包晶温度が約  $1150^\circ\text{C}$  と低いことから、その温度以下で製膜するために、比較的融点が高い固体電解質として  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を選択した。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の融点は  $1205^\circ\text{C}$  であるため  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  組成より  $\text{P}_2\text{O}_5$  過剰なフラックス(30 mol% $\text{P}_2\text{O}_5$ )を  $\text{LiCoO}_2$  焼結体基板上に塗布した。LPE 法による製膜は赤外線集光加熱炉を用いてフラックスを溶融させた後、下方に移動させることにより徐冷させた。その結果、図 7 に示すように、約  $100\ \mu\text{m}$  の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  膜を基板全面に作製することに成功した。また、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  成膜と  $\text{LiCoO}_2$  基板との反応も起こっていないが、製膜中に気泡が発生して膜中に残存していることが確認された。今後は、 $\text{LiCoO}_2$  単結晶基板を用いて製膜条件を最適化することで単結晶リチウム電池を実現する計画である。

【得られた成果の国内外における位置づけとインパクト】

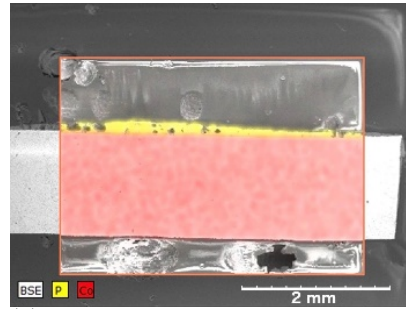
本研究で得られた成果では、a 軸方向に  $10^{-5}$  S/cm 以上の高いイオン伝導度を有し c 軸方向に 5 mm 以上に厚みのある Mg 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の育成に成功しており、それによってリチウムイオン電池のコインセルを世界で初めて作製した。さらに、異相を含んでいる Zr 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶において、カーボンなどの電導助剤の添加なしで c 軸に垂直方向に  $300\ \mu\text{m}$  の厚さでも充放電特性を確認できており、 $\text{LiCoO}_2$  の大きな異方的イオン伝導性や配向性がリチウムイオン電池の特性・性能向上に大きく影響を与えることを世界で初めて明らかにしている。一方、これまでに国内外で  $\text{LiCoO}_2$  単結晶育成に関する研究論文はいくつか報告されているが、十分な大きさと化学的安定な単結晶が得られていないためにリチウムイオン電池の正極材に利用できなかった。以上のことより、本研究の成果は国内外においても成し得なかった非常にインパクトを与えている。

【今後の展望】

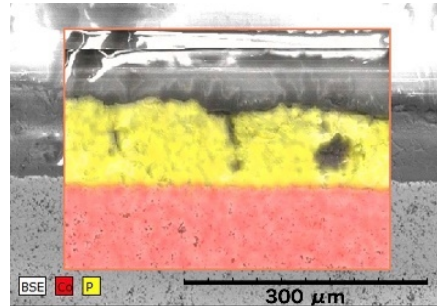
本研究において、残された課題や新たに生み出された課題がある。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$  単結晶上への固体電解質単結晶膜作製、および Mg 置換  $\text{LiCoO}_2$  単結晶の異状なほど高いイオン伝導性の解明やその電気化学的特性である。今後、これらの課題を解決することで、 $\text{LiCoO}_2$  単結晶の特長を活かした長寿命で高速充電可能な次世代全固体電池として全単結晶リチウムイオン二次電池を実現したいと考えている。



(a) 成膜表面の SEM 像



(b) 成膜側面の SEM 及び EDS 像



(c) 成膜側面の拡大像

図 7.  $\text{LiCoO}_2$  焼結体基板上に成膜した  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  固体電解質厚膜.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Khandaker M. Riju, Maruyama Yuki, Nagao Masanori, Watauchi Satoshi, Munakata Hirokazu, Kanamura Kiyoshi, Tanaka Isao | 4. 巻<br>22                |
| 2. 論文標題<br>TSFZ Growth and Anisotropic Ionic Conductivity of Zr-Doped LiCoO <sub>2</sub> Single Crystals                       | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Crystal Growth & Design  | 6. 最初と最後の頁<br>5624 ~ 5628 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.cgd.2c00710  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                 |

|   |                       |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Salma Most. Umme, Maruyama Yuki, Nagao Masanori, Watauchi Satoshi, Munakata Hirokazu, Kanamura Kiyoshi, Tanaka Isao                     | 4. 巻<br>131           |
| 2. 論文標題<br>Traveling solvent floating zone growth and anisotropic ionic conductivity of Li <sub>x</sub> La(1-x)/3TaO <sub>3</sub> single crystals | 5. 発行年<br>2023年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Ceramic Society of Japan   | 6. 最初と最後の頁<br>72 ~ 76 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2109/jcersj2.22110   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-             |

|  |                     |
|--|---------------------|
| 1. 著者名<br>R. Parvin, M. S. Ali, Y. Maruyama, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka  | 4. 巻<br>15          |
| 2. 論文標題<br>Growth of Large-diameter LiCoO <sub>2</sub> Single Crystals by the Traveling Solvent Floating Zone (TSFZ) Technique using a Tilting-Mirror-type Image Furnace | 5. 発行年<br>2021年     |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Flux Growth   | 6. 最初と最後の頁<br>17-21 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし   | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-           |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>MARUYAMA Yuki, NAGAO Masanori, WATAUCHI Satoshi, TANAKA Isao  | 4. 巻<br>129             |
| 2. 論文標題<br>Effect of Li concentration on the ionic conductivity of Li <sub>x</sub> La(1-x)/3Nb <sub>0.80</sub> Ta <sub>0.2003</sub> solid solutions | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Ceramic Society of Japan   | 6. 最初と最後の頁<br>535 ~ 539 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2109/jcersj2.21055   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-               |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>丸山祐樹、田中功   | 4. 巻<br>29            |
| 2. 論文標題<br>リチウムイオン伝導性酸化物単結晶の育成                                 | 5. 発行年<br>2022年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan | 6. 最初と最後の頁<br>111-116 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし                                 | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                         | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>吉田凌大、丸山祐樹、長尾雅則、綿打敏司、田中功                   |
| 2. 発表標題<br>TSFZ 法による Nb 置換 LiCoO <sub>2</sub> 単結晶の育成 |
| 3. 学会等名<br>第 37 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会                 |
| 4. 発表年<br>2021年                                      |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>丸山祐樹                                  |
| 2. 発表標題<br>TSFZ 法によるリチウムイオン伝導性酸化物の単結晶育成          |
| 3. 学会等名<br>東海NFRW・東海地区若手チャプタージョイントワークショップ (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2021年                                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Md. Riju Khandaker, 丸山祐樹、長尾雅則、綿打敏司、田中功  |
| 2. 発表標題<br>TSFZ Growth and Characterization of Zr-doped LiCoO <sub>2</sub> Single Crystals |
| 3. 学会等名<br>第15回日本フラックス成長研究発表会  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Most Umme Salma, 丸山祐樹、長尾雅則、綿打敏司、田中功  |
| 2. 発表標題<br>TSFZ Growth and Characterization of $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)}\text{TaO}_3$ Single Crystals |
| 3. 学会等名<br>第15回日本フラックス成長研究発表会   |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>大神田康平, 丸山祐樹、長尾雅則、綿打敏司、田中功  |
| 2. 発表標題<br>TSFZ法による $\text{Li}_3\text{La}_2/3\text{-xTiO}_3$ 単結晶の育成とイオン伝導特性評価 |
| 3. 学会等名<br>第15回日本フラックス成長研究発表会   |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yuki Maruyama, Md. Shahajan Ali, Masanori Nagao, Satoshi Watauchi, Isao Tanaka  |
| 2. 発表標題<br>Anisotropic ionic conductivity and its lithium concentration dependence in $\text{Li}_3\text{La}_2/3\text{-xTiO}_3$ single crystal grown by the TSFZ method |
| 3. 学会等名<br>14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年～2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>吉田凌大、丸山祐樹、長尾雅則、綿打敏司、田中功                   |
| 2. 発表標題<br>TSFZ法によるNb置換 $\text{LiCoO}_2$ 単結晶の育成と組成制御 |
| 3. 学会等名<br>第60回セラミックス基礎科学討論会                         |
| 4. 発表年<br>2022年                                      |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京都立大学金村研究室HP (金村 聖志)  
<http://inorg777.apchem.ues.tmu.ac.jp/japanese/member.html>  
山梨大学教員情報検索 (丸山 祐樹)  
<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/343/0034279/profile.html>

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                         | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                  | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 金村 聖志<br><br>(Kanamura Kiyoshi)<br><br>(30169552) | 東京都立大学・都市環境科学研究科・教授<br><br><br>(22604) |    |
| 研究分担者 | 丸山 祐樹<br><br>(Maruyama Yuki)<br><br>(10782469)    | 山梨大学・大学院総合研究部・助教<br><br><br>(13501)    |    |

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)         | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                  | 備考 |
|-------|-----------------------------------|--|----|
| 研究協力者 | 棟方 裕一<br><br>(Munakata Hi rokazu) | 東京都立大学・都市環境科学研究科・助教<br><br><br>(22604) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|