

## 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

### Growth of Bulk Single Crystals of Materials for All Solid-State Lithium Ion Battery by TSFZ Method

山梨大院クリスタル研 °田中 功

Univ. Yamanashi, °Isao Tanaka

E-mail: itanaka@yamanashi.ac.jp

全固体リチウムイオン二次電池の開発において、酸化物系の正極材や固体電解質が安全面や物質安定性および製造設備の観点から望ましいと考えられている。我々は、層状構造を有する固体電解質  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  (LLT)や正極材  $\text{LiCoO}_2$  の単結晶に着目している。これらの層状リチウムイオン伝導性酸化物では、層面内のイオン伝導度が高いことから、層面に垂直な単結晶を基板に用いた薄膜作製により結晶配向を揃えることができる。それによって良好な  $\text{Li}^+$  の伝導パスが形成され電池特性の飛躍的な向上が期待される。LLT や  $\text{LiCoO}_2$  の単結晶育成において融液からの Li 成分の激しい蒸発や分解溶解することが課題となっている。溶媒移動浮遊帯域熔融(Traveling Solvent Floating Zone: TSFZ)法は、溶媒を用いた FZ 法であり、溶媒を用いることにより結晶育成温度を低下させることができるので、分解溶解物質の育成や融液からの Li 成分の蒸発の低減に効果的であると考えられる。我々は、TSFZ 法により LLT と  $\text{LiCoO}_2$  のバルク単結晶を育成した。LLT 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ることで、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  などの異相を含まない直径約 5mm、長さ 40mm 程度の単結晶が得られた(Fig. 1)。また、 $\text{LiCoO}_2$  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、 $\text{LiCoO}_2$  化学量論組成の原料に対して 85 mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  組成の溶媒を用いて傾斜ミラー型 FZ 装置(クリスタルシステム製 TLFZ-4000-H-VPO)でミラー傾斜角  $10^\circ$ において直径 5 mm、長さ約 70 mm の大きさで金属光沢がある黒色単結晶が得られた(Fig. 2)。

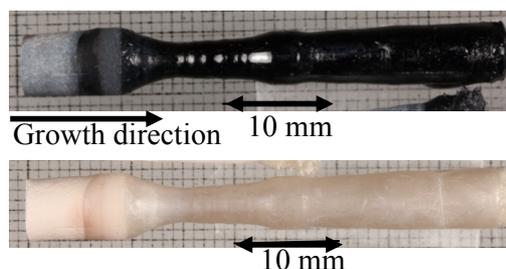


Fig. 1 As-grown (upper) and  $\text{O}_2$ -annealed (lower) LLT crystals.

本講演では、TSFZ 法の特長および LLT や  $\text{LiCoO}_2$  のバルク単結晶の育成と結晶評価について詳細に解説する [1,2]。

[1] Y. Maruyama *et al.*, Royal Society Open Science, **5** (2018) 181445.

[2] S. Nakamura *et al.*, Crystal Growth & Design, **19** (2019) 415-420.



Fig. 2 As-grown crystal of  $\text{LiCoO}_2$ .