

LiCoO<sub>2</sub> 単結晶の TSFZ 法による育成と電気化学特性TSFZ growth and electrochemical property of LiCoO<sub>2</sub> single crystals山梨大<sup>1</sup>, 首都大<sup>2</sup>○丸山 祐樹<sup>1</sup>, Ruma Parvin<sup>1</sup>, 山田 悠登<sup>2</sup>, 長尾 雅則<sup>1</sup>, 綿打 敏司<sup>1</sup>, 金村 聖志<sup>2</sup>, 田中 功<sup>1</sup>Univ. Yamanashi<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>2</sup>°Yuki Maruyama<sup>1</sup>, Ruma Parvin<sup>1</sup>, Yuto Yamanda<sup>2</sup>, Masanori Nagao<sup>1</sup>, Satoshi Watauchi<sup>1</sup>,Kiyoshi Kanamura<sup>2</sup>, Isao Tanaka<sup>1</sup>

E-mail: myuuki@yamanashi.ac.jp

【緒言】層状構造のコバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) は、大きな電気伝導異方性  $\sigma_c/\sigma_a \approx 500$  at 300 K<sup>1)</sup> を有することから、LiCoO<sub>2</sub> 単結晶の ac 面基板を用いることで高性能な全固体二次電池が期待できる。我々はこれまでに TSFZ 法を用いて、Ar ガスフロー雰囲気下で楕円面鏡の傾斜角度  $\theta = 10^\circ$  とすることで、 $\phi 5$  mm, 長さ 70 mm の単相の LiCoO<sub>2</sub> の単結晶育成に成功している<sup>2)</sup>。しかしながらミラー傾斜角度の効果は明らかとなっていない。そこで本研究では、ミラー傾斜角度が固液界面形状に与える影響を調査した。さらに育成した LiCoO<sub>2</sub> 単結晶を用いてコインセルを組み立て、電気化学特性を評価した。

【実験方法】原料の Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を LiCoO<sub>2</sub> 化学量論比に秤量し、乾式混合したのち、750°C, 4 h 焼成した。焼成粉末を棒状に成型しラバープレス法による加圧したのち、1050°C, 8 h, O<sub>2</sub> 雰囲気下で焼結した。溶媒には Li/(Li+Co) = 0.85 となるように LiCoO<sub>2</sub> 焼成原料に Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加混合し成型したものを用いた。結晶育成では、ミラー傾斜型 FZ 装置を使用し、300 W ハロゲンランプを用いて Ar 雰囲気中で熔融帯を急冷固化したのち、固液界面形状を光学顕微鏡で観察した。また、電気化学特性評価では、正極材には育成した LiCoO<sub>2</sub> 単結晶、セパレータには PP 製セパレータ、電解液には 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC:EMC = 3:7、負極には金属 Li を用いたコインセルを組み立て、充放電特性を調べた。

【実験結果】ミラー傾斜角度  $\theta = 0-15^\circ$  変化させた場合、 $\theta = 10^\circ$  のとき、最も固液界面の凸度は小さいことが明らかとなった (Fig. 1)。ミラー傾斜角度の効果は、加熱帯域を大きくして温度勾配を小さくでき、固液界面をより平坦にできることであると考えられる。そして他の傾斜角度と比較して、長時間安定して熔融帯を保持でき、Fig. 2 に示すような光沢のある LiCoO<sub>2</sub> 単結晶を得た。育成した LiCoO<sub>2</sub> 単結晶を用いた電気化学測定の結果、0.01 C, 2.5 V-4.2 V の範囲で 125 mAh/g の充放電容量が得られ、LiCoO<sub>2</sub> 単結晶が正極材として機能していることがわかった。

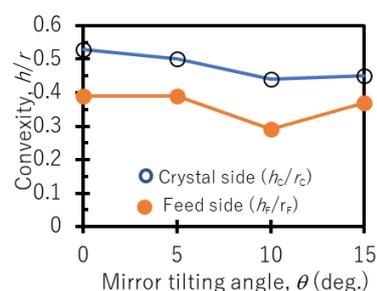
1) Y. Takahashi *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **164**, 1-4 (2002).2) S. Nakamura *et al.*, *Cyst. Growth Des.*, **19**, 415-420 (2019).

Fig. 1 Convexity as a function of mirror tilting angle.

Fig. 2 LiCoO<sub>2</sub> single crystals grown at mirror tilting angle  $\theta = 10^\circ$ .