ウェアラブル全固体電池用負極材料
$TiNb_2O_7$単結晶の合成と評価

背景

・リチウムイオン電池(LIB)負極材料

	酸化還元対	電極電位（V vs.Li）	体積当たりの理論容量 (mAh/cm^3)
C_6	C_6/C_6^-	+0.2	837
$Li_4Ti_5O_{12}$	Ti^{4+}/Ti^3	+1.55	580
$TiNb_2O_7$ (TNO)	Ti^{4+}/Ti^{3+} Nb^{5+}/Nb^{3+}	**+1.6**	**1680**

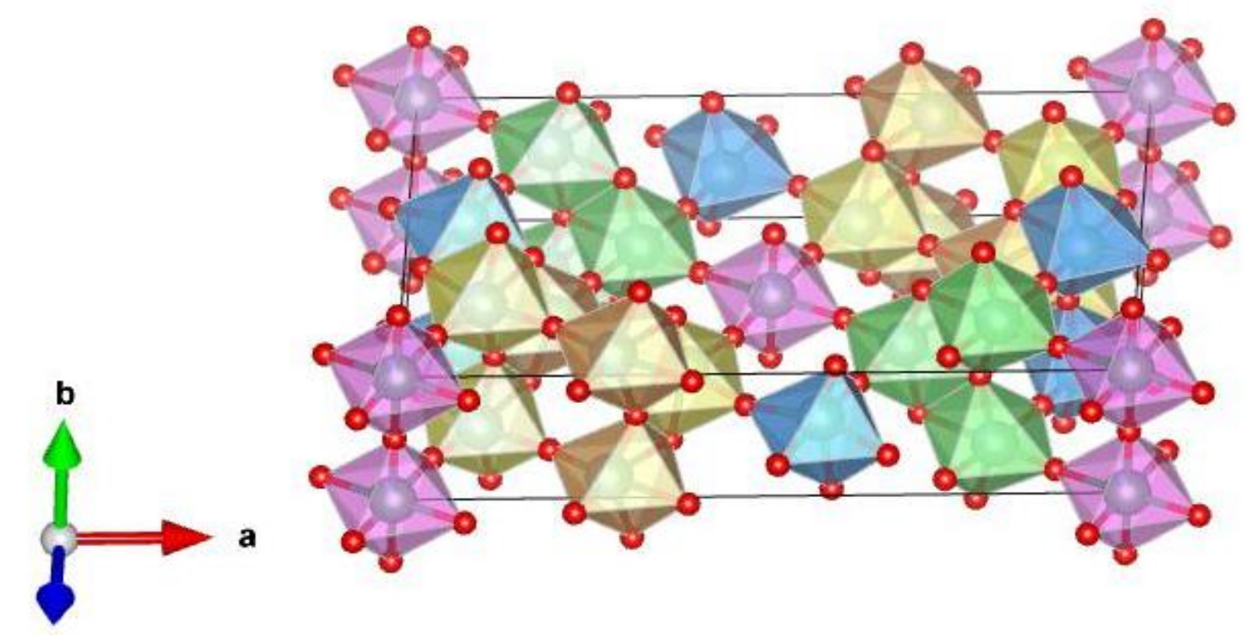
約２倍
→電池の
薄膜化
が期待

原田康弘　伊勢和樹　高見則雄（2018年）　東芝レビューVOl.73 NO.3より一部引用

・TNOとは

・空間群はI12/m1（単斜晶）
→ **異方性結晶である**

・理論上1式単位あたり5個まで
Liを挿入可能($Li_5TiNb_2O_7$)



TNOの結晶構造

目的

・TNOの現状

黒鉛は実用段階で理論容量の97%以上が達成済み[1]
一方TNOはいまだ研究室レベルでも90%を超えていない[2]
さらなる容量増加のためにはLi^+伝導のメカニズムの調査が必要

メカニズムを明らかにするためにはLi^+伝導度の異方性の調査が必要
・第一原理計算にてLi^+の拡散は*b*軸方向が有利との報告[3]

未だ実験的な確認はされていない

実験的に異方性を調査するには
バルク単結晶の作製が必要

目的

TNOバルク単結晶を作製し異方性を調査する

---

[1]中村 康ら，日立評論，87, 83-86(2005). [2] K. J. Griffith *et al*., Chem. Mater. 33, 4-18 (2021).
[3] K.J. Griffith *et al*., J. Am. Chem. Soc.141(42), 16706-16725 (2019)

実験方法

・Cz法による結晶合成

・育成プロセス

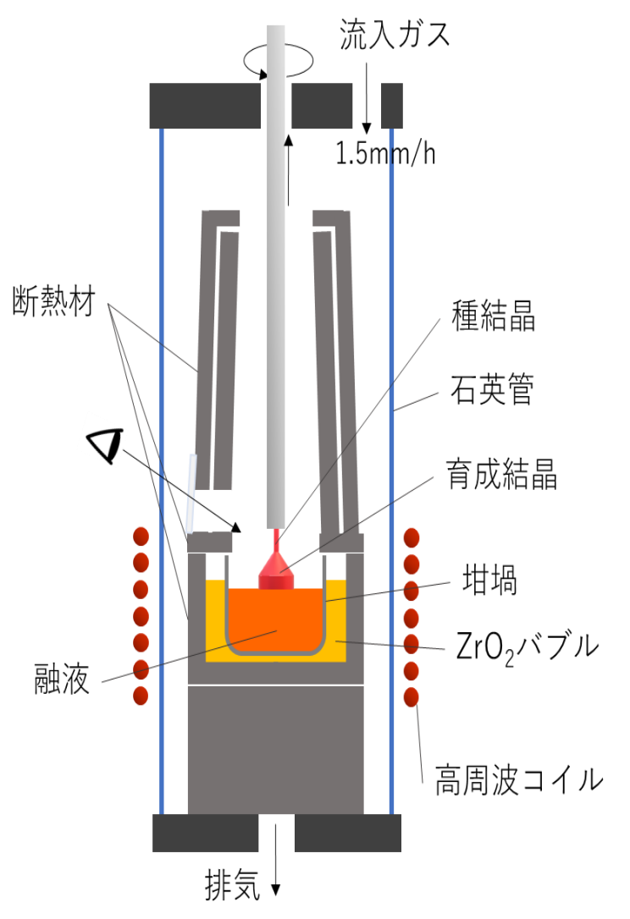
原料粉末の充填 → 溶融 → シードタッチ

・充填用仮焼体の準備
原料粉末(TiO_2：Nb_2O_5＝1：1)
├湿式ボールミルで約24h混合
├1100℃で12h仮焼
↓
TNO仮焼体

・セラミックスシードの作製
TNO仮焼体
├棒状に成型
├1400℃で5h焼結
↓
セラミックスシード

ネッキング → 径拡大 → 口径保持 → 切り離し

Czochralski炉



・Li伝導度測定

樹脂に埋没 → 切り出し → 充電（Li挿入）

(10$\bar{1}$) :⊥ *b*軸
(010) ://*b*軸

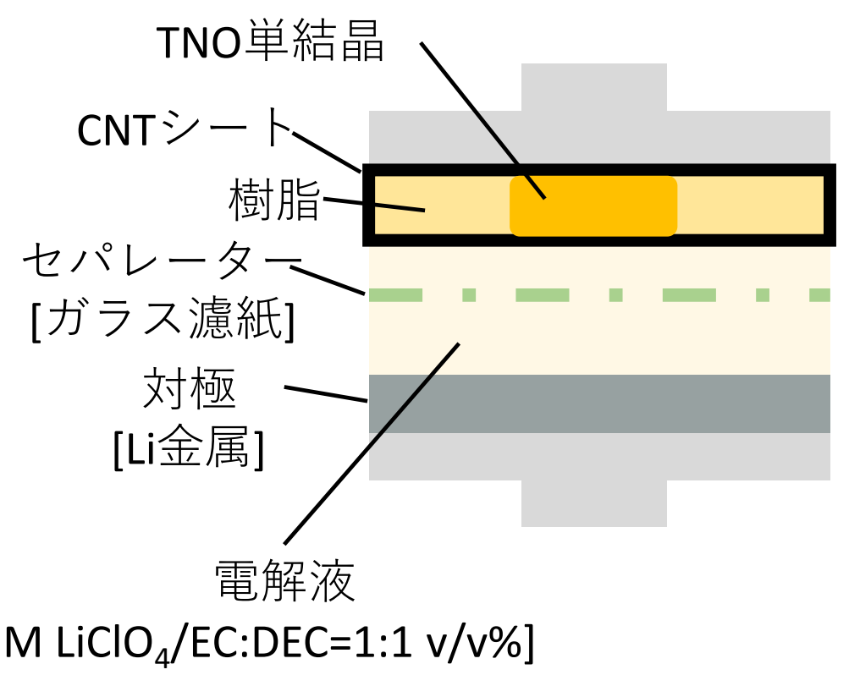
→ Li挿入量 *x* の算出 → インピーダンス測定

$$x = \frac{\text{充電量 [mAh/g]}}{387[\text{mAh/g}]} \times 5$$

(TNOの理論容量)

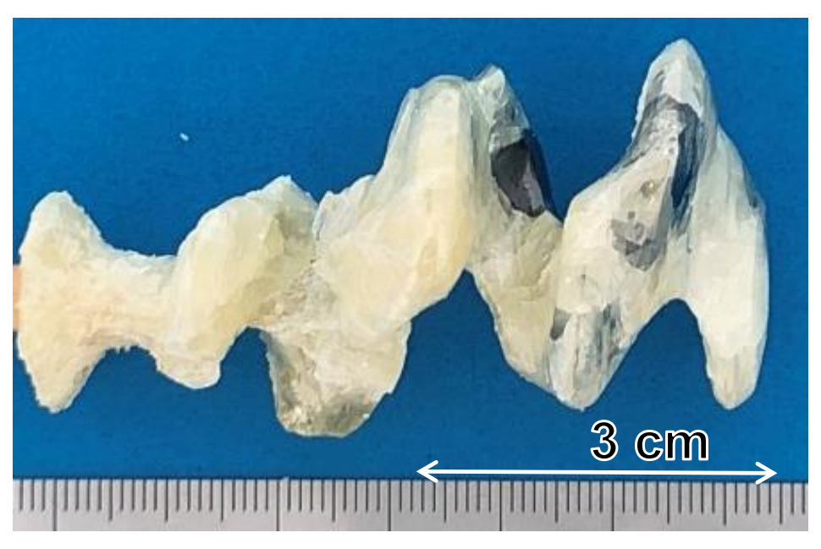
・大気中
・273-333 K

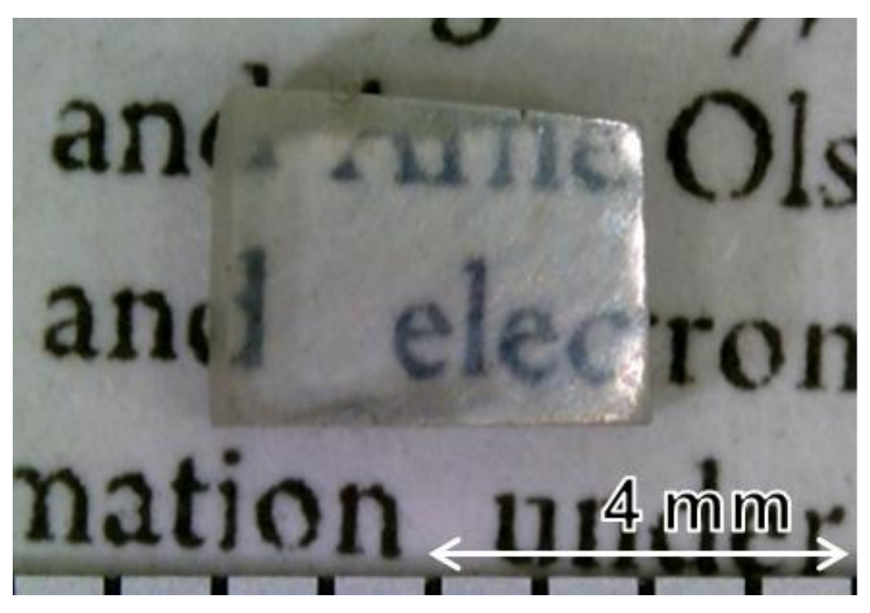
充電(Li挿入)用セル



結果・考察

・Cz法による結晶育成

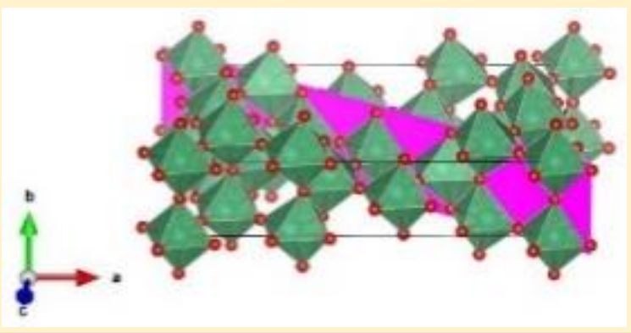
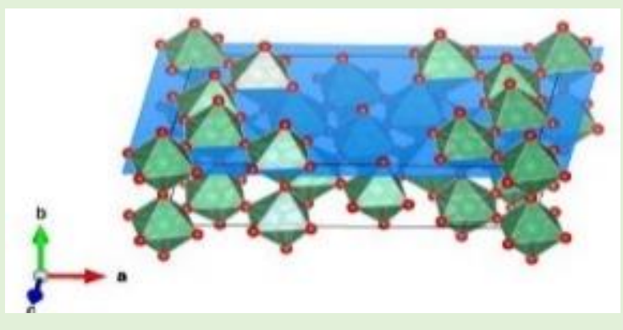


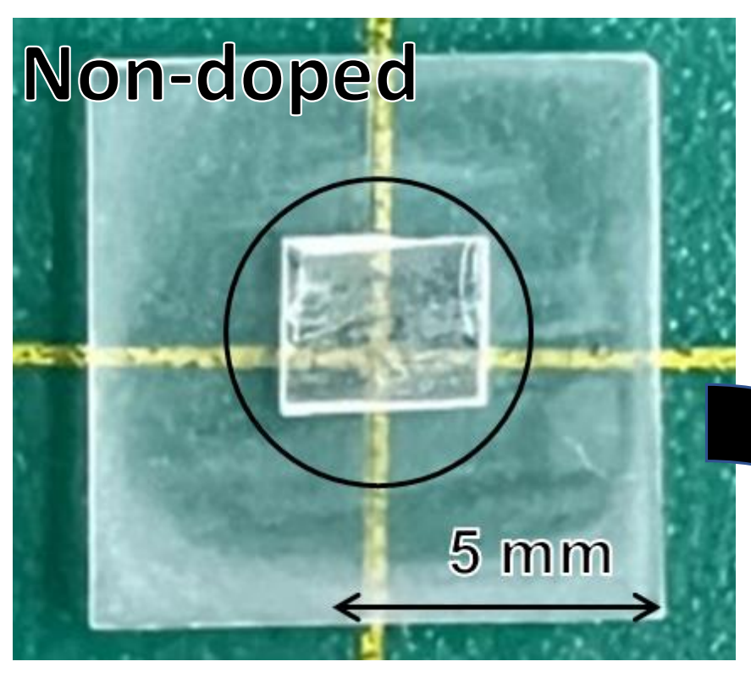


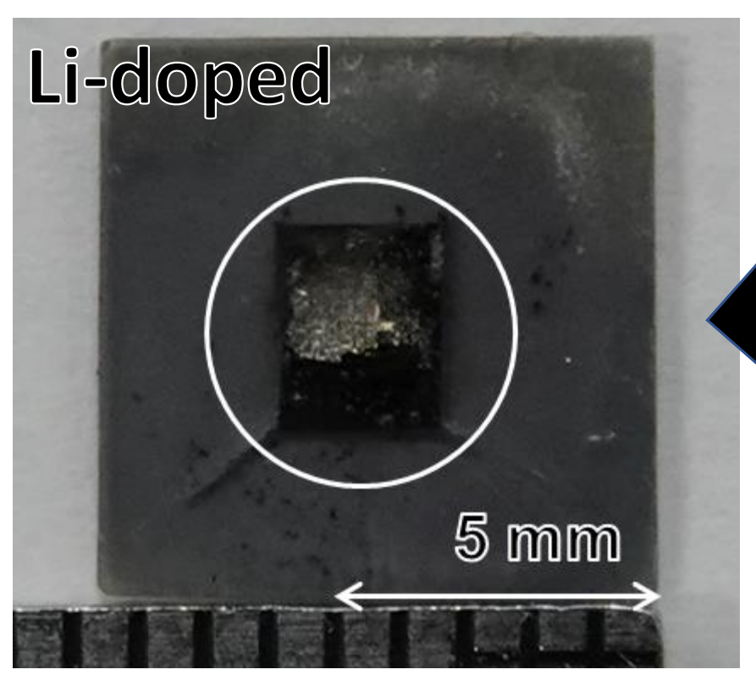
・スパイラル成長
が起こった。

・厚さ3mm以上
の単結晶が得ら
れた。

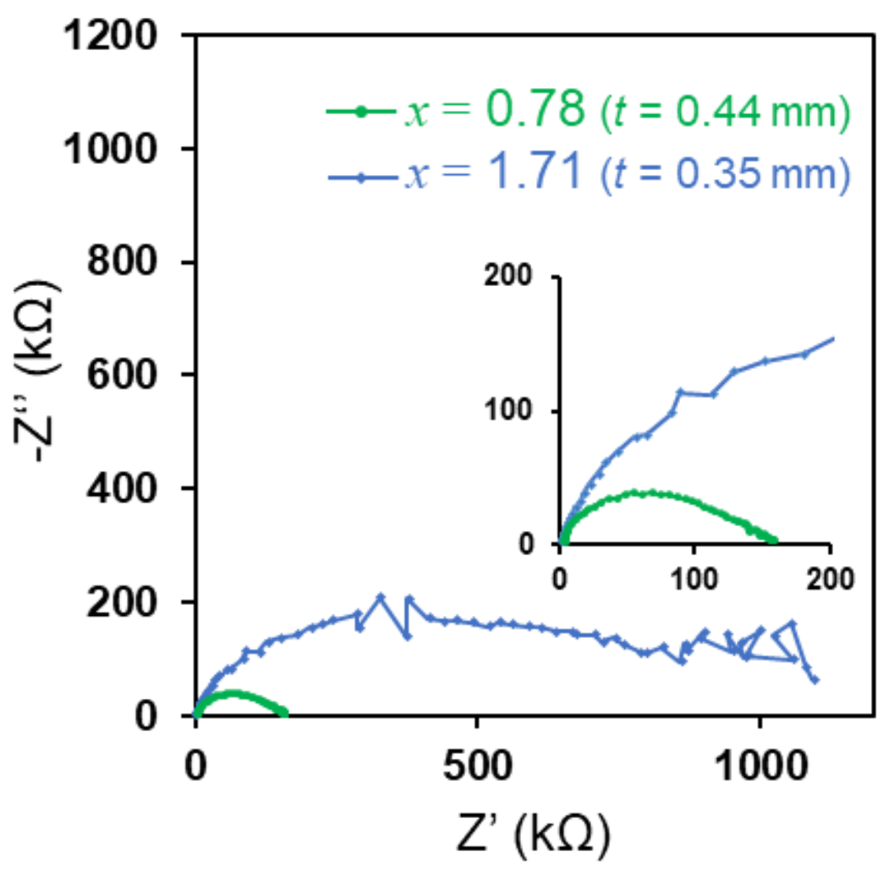
・育成結晶へのLi挿入結果

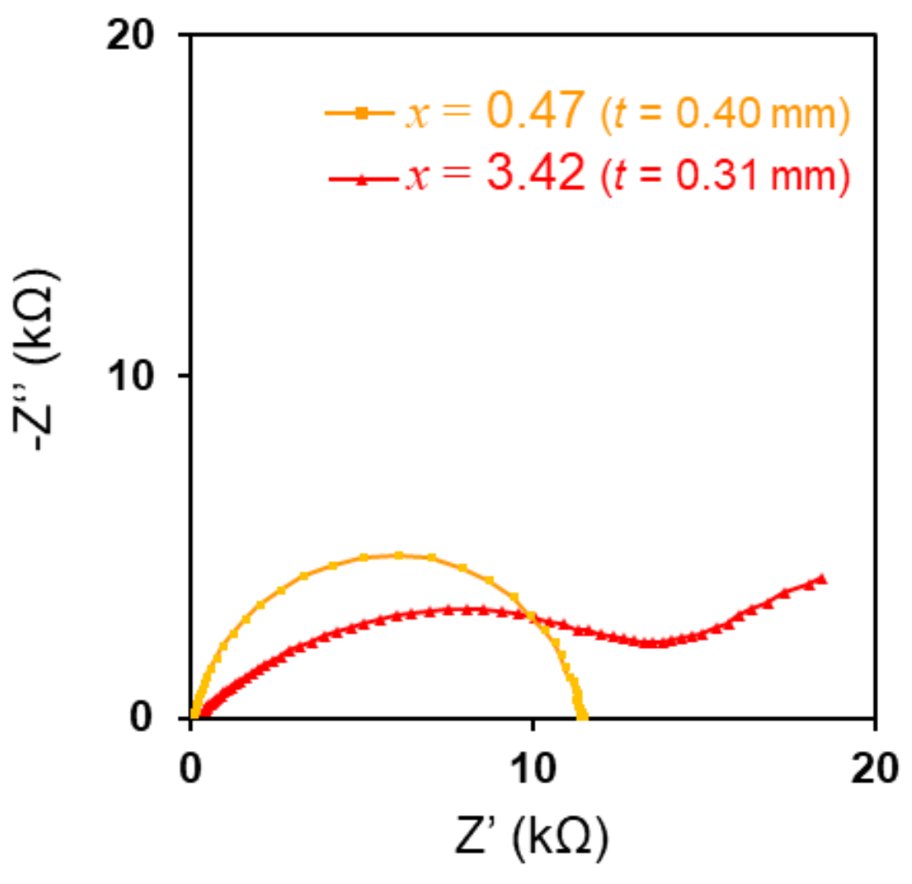
結晶面	Li量 *x*
(10$\bar{1}$) 	**0.78**
	1.71
(010) 	**0.47**
	3.42

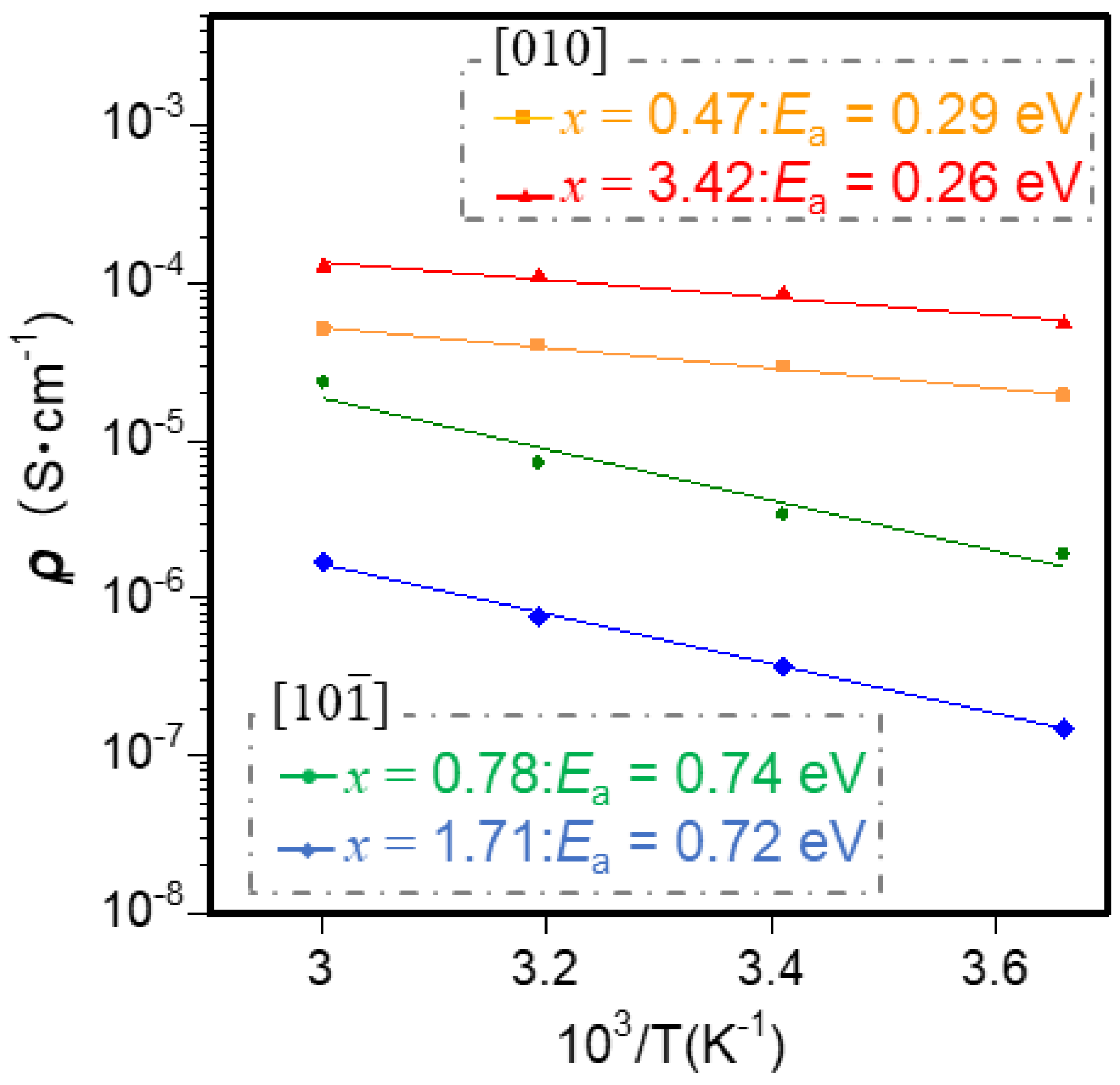




・Li^+伝導度の異方性調査







TNOにおけるLi拡散は[010]方向が
有利であることを初めて実験的に確認

まとめと今後

- ▶ **Cz法を用いて厚さ3mmを超えるバルク単結晶を合成した。**
- ▶ **Liの拡散は [010] 方向が有利であることを初めて実験的に明らかにした。**
- ▶ **今後はTNOを用いたウェアラブル全固体電池実現を目指す。**

人に寄り添い、人を高める
Cuddle People, Augment People

今野　成人
情報・人間工学領域　人間拡張研究センター　ウェルビーイングデバイス研究チーム
連絡先：harc-liaison-ml@aist.go.jp

産総研
ともに挑む。つぎを創る。