

り、室温は、絶対温度換算ですでに融点の1/2以上の温度域にある。このような高温になると、原子の粒界拡散や転位の移動が活発化し、降伏応力以下であっても、一定の応力下で時間とともにひずみが増大する現象が起こる(クリープ変形)⁴⁸⁾。セル圧力や温度を上げることでLiの変形が加速され、空隙の消失が促された結果、短絡を抑制できるという実験結果が、筆者らを含めた複数のグループによって報告されている^{26)、49)、50)}。

● ● ● おわりに

Li金属負極を実用化できれば、LIBを凌駕する高エネルギー密度の二次電池が実現できる。そのためには、無機固体電解質を利用し、可逆的かつ安定なLi金属負極の充放電をいかにして達成するかが重要となる。本稿では、Liの溶解反応によって形成される固固界面の空隙がLLZの短絡の遠因となることを解説し、短絡現象の抑制のためにはLi/LLZ界面の制御が重要であることを述べた。

イオン伝導率と剛性率が高く、耐酸化性と耐還元性に優れた固体電解質の探索が進められてきたが、未だLi金属負極の実用化は容易ではない。この課題を解決するためには、界面に課題の源が発生し、それが短絡に至るまでのプロセスを理解することが不可欠であると考えられる。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、JSPS科研費17H04894若手研究(A)、19H05813新学術領域研究「蓄電固体界面科学」の助成を受けて行ったものです。また、Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂固体電解質基板は(株)豊島製作所よりご提供頂いたものを使用しました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

参考・引用文献

- 1) J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
- 2) X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, *Chem. Rev.*, **117**, 10403 (2017).
- 3) A. A. Schneider, D. E. Harney, and M. J. Harney, *J. Power Sources*, **5**, 15 (1980).
- 4) T. Takahashi and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1051 (1971).
- 5) M. S. Whittingham and R. A. Huggins, *Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.*, **364**, 139 (1972).

- 6) H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bul.*, **13**, 117 (1978).
- 7) U. v. Alpen, M. F. Bell, W. Wichelhaus, K. Y. Cheung, and G. J. Dudley, *Electrochim. Acta*, **23**, 1395 (1978).
- 8) S. Kondo, K. Takada, and Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, **53-56**, 1183-1186 (1992).
- 9) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nat. Mater.*, **10**, 682 (2011).
- 10) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- 11) S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura, and S. Orimo, *Nat. Commun.*, **10**, 1081 (2019).
- 12) T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki, and S. Hasegawa, *Adv. Mater.*, **30**, 1803075 (2018).
- 13) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1023 (1978).
- 14) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86**, 689 (1993).
- 15) Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, **241**, 583 (2013).
- 16) T. Yamamoto, Y. Sugiura, H. Iwasaki, M. Motoyama, and Y. Iriyama, *Solid State Ionics*, **337**, 19 (2019).
- 17) V. Thangadurai and W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 107 (2005).
- 18) R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778 - 7781 (2007).
- 19) S. Kumazaki, Y. Iriyama, K.-H. Kim, R. Murugan, K. Tanabe, K. Yamamoto, T. Hirayama, and Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **13**, 509 (2011).
- 20) S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, and T. Asaoka, *J. Power Sources*, **202**, 332 (2012).
- 21) M. Matsui, K. Takahashi, K. Sakamoto, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *Dalton Trans.*, **43**, 1019 (2014).
- 22) K. Ishiguro, H. Nemori, S. Sunahiro, Y. Nakata, R. Sudo, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A668 (2014).
- 23) K.-H. Kim, T. Hirayama, C. A. J. Fisher, K. Yamamoto, T. Sato, K. Tanabe, S. Kumazaki, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *Mater. Charact.*, **91**, 101 (2014).
- 24) J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *Solid State Ionics*, **53-56**, 647 - 654 (1992).
- 25) B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 - 523 (2000).
- 26) F. Yonemoto, A. Nishimura, M. Motoyama, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, **343**, 207 (2017).
- 27) F. Sagane, R. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, and Y. Iriyama, *J. Power Sources*, **225**, 245 (2013).
- 28) M. Motoyama, M. Ejiri, and Y. Iriyama, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A7067 (2015).
- 29) L. Porz, T. Swamy, B. W. Sheldon, D. Rettenwander, T. Frömling, H. L. Thaman, S. Berendts, R. Uecker, W. C. Carter, and Y.-M. Chiang, *Adv. Ener. Mater.*, **7**, 1701003 (2017).
- 30) W. S. LePage, Y. Chen, E. Kazyak, K.-H. Chen, A. J. Sanchez, A. Poli, E. M. Arruda, M. D. Thouless, and N. P. Dasgupta, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A89 (2019).

- 31) F. Shen, M. B. Dixit, X. Xiao, and K. B. Hatzell, *ACS Energy Lett.*, **3**, 1056 (2018).
- 32) F. Han, A. S. Westover, J. Yue, X. Fan, F. Wang, M. Chi, D. N. Leonard, N. J. Dudney, H. Wang, and C. Wang, *Nat. Energy*, **4**, 187 (2019).
- 33) M. Motoyama, Y. Tanaka, T. Yamamoto, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, and Y. Iriyama, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 6720 (2019).
- 34) C.-L. Tsai, V. Roddatis, C.V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans, and O. Guillon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10617 (2016).
- 35) W. Luo, Y. Gong, Y. Zhu, Y. Li, Y. Yao, Y. Zhang, K.K. Fu, G. Pastel, C.-F. Lin, Y. Mo, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Adv. Mater.*, **29**, 1606042 (2017).
- 36) K. Okita, K. Ikeda, H. Sano, Y. Iriyama, and H. Sakaebe, *J. Power Sources*, **196**, 2135 (2010).
- 37) X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, and L. Hu, *Nat. Mater.*, **16**, 572 (2017).
- 38) Y. Shao, H. Wang, Z. Gong, D. Wang, B. Zheng, J. Zhu, Y. Lu, Y.-S. Hu, X. Guo, H. Li, X. Huang, Y. Yang, C.-W. Nan, and L. Chen, *ACS Energy Lett.*, **3**, 1212 (2018).
- 39) A. Sharafi, E. Kazyak, A. L. Davis, S. Yu, T. Thompson, D. J. Siegel, N. P. Dasgupta, and J. Sakamoto, *Chem. Mater.*, **29**, 7961 (2017).
- 40) Y. Shao, H. Wang, Z. Gong, D. Wang, B. Zheng, J. Zhu, Y. Lu, Y.-S. Hu, X. Guo, H. Li, X. Huang, Y. Yang, C.-W. Nan, and L. Chen, *ACS Energy Lett.*, **3**, 1212 (2018).
- 41) C. Yang, L. Zhang, B. Liu, S. Xu, T. Hamann, D. McOwen, J. Dai, W. Luo, Y. Gong, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **115**, 3770 (2018).
- 42) B. Liu, L. Zhang, S. Xu, D. W. McOwen, Y. Gong, C. Yang, G. R. Pastel, H. Xie, K. Fu, J. Dai, C. Chen, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Energy Storage Mater.*, **14**, 376 (2018).
- 43) K. K. Fu, Y. Gong, J. Dai, A. Gong, X. Han, Y. Yao, C. Wang, Y. Wang, Y. Chen, C. Yan, Y. Li, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **26**, 7094 (2016).
- 44) B. Liu, Y. Gong, K. Fu, X. Han, Y. Yao, G. Pastel, C. Yang, H. Xie, E. D. Wachsman, and L. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 18809 (2017).
- 45) K. K. Fu, Y. Gong, G. T. Hitz, D. W. McOwen, Y. Li, S. Xu, Y. Wen, L. Zhang, C. Wang, G. Pastel, J. Dai, B. Liu, H. Xie, Y. Yao, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Ener. Environ. Sci.*, **10**, 1568 (2017).
- 46) D. W. McOwen, S. Xu, Y. Gong, Y. Wen, G. L. Godbey, J. E. Gritton, T. R. Hamann, J. Dai, G. T. Hitz, L. Hu, and E. D. Wachsman, *Adv. Mater.*, **30**, 1707132 (2018).
- 47) S. Xu, D. W. McOwen, C. Wang, L. Zhang, W. Luo, C. Chen, Y. Li, Y. Gong, J. Dai, Y. Kuang, C. Yang, T. R. Hamann, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Nano. Lett.*, **18**, 3926 (2018).
- 48) 丸山公一, 中島英治: 高温強度の材料科学 - クリープ理論と実用材料への適用, 内田老鶴園(2002)。
- 49) J. Kasemchainan, S. Zekoll, D. S. Jolly, Z. Ning, G. O. Hartley, J. Marrow, and Peter G. Bruce, *Nat. Mater.*, **18**, 1105 (2019).
- 50) A. Sharafi, H.M. Meyer, J. Nanda, J. Wolfenstein, and J. Sakamoto, *J. Power Sources*, **302**, 135 (2016).

トピックス Nano tech 2020 見てある記

分散によって粒子を大量に生産

アシザワ・ファインテックはナノ粒子大量生産分散機「MAXナノ・ゲッター」(写真)を出展した。ナノ粒子を得るため、ビーズを粉砕するにはミルを使うが、粉砕過程で粒子の一部が壊れてしまうという問題がある。MAXナノ・ゲッターは分散によって粒子を大量に生産する方法で「ビーズを優しくほぐす工法により粒子を壊さず、分散させることが可能」(説明員)。分散ミルを2軸にして、粒子が外に出ていくのを防ぎ、外に出た粒子もジャバラ状板の作用で内側に戻るため、「粒子が壊れにくい」(同)。27nmの一次粒子まで生産できる。コンデンサなど電子部品は部品の小型化、高性能化に合わせて精細で、ダメージが少ない粒子に対するニーズが高い。



写真 ナノ粒子大量生産分散機