

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05020

研究課題名（和文）粒子間接合の伝導性獲得過程に着目したリチウムイオン伝導性セラミックの高性能化

研究課題名（英文）Improvement of lithium-ion conduction based on evolution of grain-boundary conduction upon ceramics fabrication

研究代表者

三好 正悟（MIYOSHI, Shogo）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：30398094

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：全固体電池の電解質材料として期待されるリチウムイオン伝導性酸化物においては、結晶粒子内の伝導性は良好であるが、粒子間を横断する際の抵抗が大きい。この粒界抵抗の本質に迫るためにリチウムイオン伝導性酸化物セラミックスの焼成に伴う粒界抵抗の変化を追跡するとともに、より低温で焼結を達成して良好な伝導性を得るための焼結助剤を提案可能にする焼結促進現象のメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン伝導性酸化物セラミックスにおける粒子間の伝導性が熱処理により変化する様子を観測した結果から、清浄な粒子界面は伝導において不利である可能性が示唆された。また、共存する化合物の融解に起因する焼結促進現象のメカニズムを解明するとともに、これに基づいて焼結助剤を提案出来ることを示した。

研究成果の概要（英文）：Lithium-ion conducting oxides, which are expected as electrolyte materials for all-solid lithium ion batteries, typically suffers from severe electric resistance caused by grain boundaries. In this study, in order to understand the origin of grain-boundary resistance, we have investigated transition of grain-boundary resistance upon sintering and densification. In addition, the mechanism of sinterability enhancement has been revealed, which enables us to suggest suitable agents for lowering sintering temperature and obtaining ceramics with sufficient conductivity.

研究分野：固体化学

キーワード：リチウムイオン伝導 固体電解質 粒界抵抗 NASICON型酸化物 ペロブスカイト型酸化物 ガーネット型酸化物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

現在のリチウムイオン二次電池を代替する次世代のデバイスとして、これまでの液体電解質を固体材料で置き換えた全固体型リチウムイオン二次電池に対する注目が急速に高まっている。この全固体電池は可燃性電解液を使用しないため安全性に優れるとともに、固体電解質特有のイオン輸送/反応の選択性により高速充放電を可能とする。固体電解質として硫化物材料を用いるタイプは、その高いイオン伝導性により優れた電池特性を示し、実用化に近い段階にあるが、硫化物は空気中の水分と反応して硫化水素を発生するため、製造プロセスの制約が生じるとともに真の意味で安全とは言えない。そこで、より化学的に安定な酸化物材料を電解質として用いる酸化物型全固体電池の開発が進められている。

良好なリチウムイオン伝導性を示す酸化物群としてペロブスカイト型やガーネット型酸化物が知られている。これらのなかには単結晶あるいは結晶粒内(バルク)のリチウムイオン伝導度が  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$  を超えるものも存在し、バルクの特長としては電池電解質としての応用に適うイオン輸送特性を実現できる。一方、酸化物材料が硫化物材料と比較して決定的に劣るのは、多結晶材料の粒界をリチウムイオンが横断する際の抵抗が極めて高いことである。例えば、申請者の実験において相対密度 95% 以上に緻密焼成したペロブスカイト型  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  (LLT) では、イオン輸送の全抵抗のうち粒界による寄与がバルクの 100 倍程度である。そのうえ、産業プロセスで想定される負極・正極との一体焼結を意識した低温焼成で作製すると、粒界抵抗は更に数桁にも及ぶ上昇を示し、電池電解質材料として供することはもはや不可能である。従って、酸化物型全固体電池の実現のためには、粒界抵抗を低減して多結晶材料におけるリチウムイオン伝導性を飛躍的に向上させることが不可欠である。

硫化物が多結晶材料においても高いイオン伝導性を示す要因は、高々数 100MPa 程度での加圧成形のみによる緻密化を可能とする可塑性であると考えられている。一方で酸化物材料は変形能に乏しく緻密化には高温焼成が必要であり、このことから巨大な粒界抵抗は低密度(多孔)構造に由来して粒子間接触面積が著しく小さいことに起因すると考えられてきた。このため、粒界抵抗低減の指針の一つとして比較的可塑性の高い酸化物であるホウ酸系材料などとの複合化が検討されてきたが、空隙の充填は可能であってもイオン伝導性としては十分な特性が得られていないのが現状である。

そこで本研究では、低温で形成された粒子間接合が高温焼成によりイオン伝導性を獲得する過程に着目し、その際に生じる粒界の構造的・化学的变化を明らかにすることにより、粒界抵抗の起源解明や低減手法の指針を探ることとした。

## 2. 研究の目的

LLT やガーネット型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) および  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) などのリチウムイオン伝導性酸化物を対象とし、低温で形成した粒子間の接合が焼成によりイオン伝導性を獲得する本質的な要因を、構造・化学・物理的な観点から多角的に検討して明らかにする。更に、この結果に照らしながら、熱処理による酸化物粉末表面の吸着・終端種の制御や焼結助剤・元素添加により、良好なイオン伝導性を備える粒界を形成するために必要な焼成プロセスの低温化を図る。

## 3. 研究の方法

粒子間接合がイオン伝導性を獲得する過程の解明を目指す取り組みにおいては、多結晶材料の粒界 1 枚あたりの抵抗がポストアニールにより変化する挙動を明瞭に捉える必要がある。すなわち、ポストアニールにおいて緻密化や粒成長が起きないことが望ましい。このため、出発試料を予め十分に緻密化して粒子間接触面積を最大限に固定しておくとともに、粒成長が進行しないような低温(具体的には  $1000^\circ\text{C}$  以下)でポストアニールを施して変化を追跡することが効果的である。これを実現する方法として、LLT や LLZ などの酸化物粉末を超高圧(5GPa)下において  $600^\circ\text{C}$  程度で加熱して出発試料とした。これまでの研究から同条件で空隙率が数%程度の緻密体を得られることが分かっている。この出発試料に対してポストアニールを行い、交流二端子インピーダンス法によるイオン伝導度の評価や、XRD、SEM-EDS、(S)TEM-EDS などによる分析を行った。

また、焼結助剤や元素添加による焼成プロセス低温化の検討においては、固体電解質/正極活物質の共焼成試験において、LATP と  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP) の複合体が極めて高い焼結性を示し、LCP との共存により LATP の焼結性が向上することが示唆された。この焼結促進現象に着目し、その本質を明らかとして低温焼結の指針を得るため、LATP の Li あるいは Ti の一部を Co により置換した組成の粉末を出発材料として焼結特性や得られる焼結体の伝導特性を評価した。さらに、この結果から焼結性を向上させるための焼結助剤として有効な化合物が提案されたことから、これを LATP に添加した粉末についても同様に検討を行った。

## 4. 研究成果

### 低温形成した粒子間接合のイオン伝導性獲得過程の解明

酸化物固体電解質粉末を超高圧(5GPa)下において800°C程度で加熱して得られる緻密体を出発試料とし、ポストアニールによってイオン伝導度が変化する過程を観測した。800°C, 5GPaにおける焼成により気孔率が低い焼結体を得られたが、この試料は緻密質であるにもかかわらず、粒内抵抗の文献値と比較して7桁も大きい極めて著しい粒界抵抗が観測された。この焼結体をポストアニールすると、800°C以上において次第に粒界抵抗が低下するが、通常焼成で緻密体を得られる温度におけるポストアニールによっても通常焼成体と同程度の伝導性を得るには至らなかった。比較的低温条件の高圧焼成における緻密化には、超高圧による粒子の破碎を伴う空隙の充填が主に寄与すると考えられる。これらのことから、破碎・劈開により現れる新生面の接触界面はイオン伝導に対して極めて高い抵抗をもたらす可能性が示唆された。この粒界抵抗は、当初想定した低温における通常焼結により得られる低密度試料の粒界抵抗とは異なる性質の現象であると考えられる。劈開面は極めて清浄な界面の一つであることを考えると想定外の実験結果であるとも言える。一方、新生面がイオン伝導を妨げているとすれば、これは粒子界面を横断するイオン輸送能を備えるために必要な本質的要件を明らかにするための極めて重要な知見であると考えられ、粒界抵抗について本質的な起源を明らかにして低減を図るといふ本研究の大きな目的に照らすと、重要な知見が得られたと言える。

また、既に市販の開始された小型電池への応用実績があるNASICON型固体電解質を対象として、特に低温焼成により得られる試料における粒子間接合の特性に着目し、基本的な焼結挙動とイオン伝導特性を系統的に評価して粒界抵抗に関する検討を行った。その結果、この系におけるイオン伝導度は他の多くの固体電解質と同様に粒界抵抗が試料の全抵抗を支配するが、相対密度が70%程度の多孔体であっても粒界抵抗と粒内抵抗の比は室温付近において10倍程度であり、例えばTi系ペロブスカイト型酸化物においては緻密体であっても同比が50倍にもなることと比較すると、粒界抵抗が比較的小さい物質系であることが明らかになった。また、一定以上の温度で焼成すれば成形段階から殆ど緻密化が進行していなくともある程度のイオン伝導度が発現することも見出した。このことは、前出の低温超高圧成形したペロブスカイト型電解質が極めて低いイオン伝導度を示す現象と対照的であり、粒界におけるイオン伝導特性がこれらの物質系において大きく異なることを示唆している。両者の粒界特性を比較することにより粒界におけるイオン伝導性獲得過程の本質が明らかになることが期待される。

### 焼成プロセス低温化の検討

酸化物型全固体電池の製造プロセスとして期待される固体電解質/電極活物質の共焼成プロセスの検討の過程において、NASICON型固体電解質LATPの焼結性がOlivine型正極材料と共存することにより著しく向上し、焼成温度を大幅に低減可能であることを見出した。低温緻密化は粒子間接触面積の拡大による伝導度向上のみならず、共焼成法による電池作製における電極活物質との反応を抑制するためにも極めて重要であるため、この低温焼結現象の起源解明に取り組んだ。具体的には、LATPの構成元素の一部をCoで置換した二つの系統の試料を作製し、焼結性および伝導度を評価するとともに生成相や界面構造を検討した。その結果、LATPのLiをCoで置換した組成では焼結性の著しい向上は発現しなかったが、TiをCoで置換した組成はCo置換量と共に焼結密度が向上し、800°Cにおける焼成により緻密体を得られることが明らかになった。それぞれの焼結体について生成相をXRDにより詳細に調べるとともに、SEM-EDSおよび(S)TEM-EDSによる微細組織の観察と組成分析の結果から、LATPにおけるCoの固溶量は小さく、いずれの系統の組成においてもLCPが生成した。一方、LATPおよびLCPと共存する相は二つの系統で異なり、高い焼結性を示すTiをCoで置換した組成においてはLiTiOPO<sub>4</sub>とLiPO<sub>3</sub>が共存することが示唆された。LiPO<sub>3</sub>は融点が680°C前後であり、これらの考察からCo共存により発現する著しく高い焼結性は平衡相として生成する低融点化合物LiPO<sub>3</sub>を起点とした液相の発生に由来することを提案した。

また、このメカニズムに基づけば、Co含有相との共存やCoによる元素置換に関係なく、LiPO<sub>3</sub>と平衡する組成であれば同様に著しく高い焼結性を示すと考えられる。この仮定を検証するため、LiPO<sub>3</sub>を入手してLATPと混合して焼結挙動を調べたところ、LiPO<sub>3</sub>添加量とともに焼結密度は向上し、800°C焼成において相対密度90%程度の焼結体を得られることがわかった。一方、700°C以下における焼成では焼結密度の上昇はわずかである。また、LiPO<sub>3</sub>を添加したLATPの高温XRD測定を行ったところ、700°C程度まではLiPO<sub>3</sub>の結晶相が観測され、750°CではLiPO<sub>3</sub>の回折ピークが検出されなかった。以上の結果から、LATPにLiPO<sub>3</sub>を添加することにより焼結性が著しく向上し、その要因は低融点化合物であるLiPO<sub>3</sub>を起点とした液相の生成により物質移動が促進されることであると結論づけた。また、推定される相関係からリチウムのリン酸塩として一般的なLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を添加した場合もLiPO<sub>3</sub>が生成すると考えられ、実際にLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を添加することによる焼結性の向上も報告されている。このように、観測された焼結促進現象の本質を明らかにするとともに、この原理にもとづき多様な焼結助剤を提案する基盤を構築した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miyoshi Shogo, Nishihara Yoshihiko, Takada Kazunori	4. 巻 5
2. 論文標題 Influence of Cobalt Introduction on the Phase Equilibrium and Sintering Behavior of Lithium-Ion Conductor Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub>	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 7515 ~ 7522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c00996	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Ishii Kento, Ode Machiko, Mitsuishi Kazutaka, Miyoshi Shogo, Ohno Takahisa, Takada Kazunori, Uchikoshi Tetsuo	4. 巻 546
2. 論文標題 Effect of cobalt addition to NASICON-type Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub> (LTP) on its sintering behavior and electrical properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 231954 ~ 231954
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2022.231954	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Ishii Kento, Uchikoshi Tetsuo, Miyoshi Shogo, Ode Machiko, Ohno Takahisa, Takada Kazunori	4. 巻 324
2. 論文標題 Reactivity evaluation of NASICON-type solid electrolyte LTP, LAGP and Olivine-type cathode LCP	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 132736 ~ 132736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2022.132736	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -
1. 著者名 Ichihara Fumihiko, Miyoshi Shogo, Masuda Takuya	4. 巻 24
2. 論文標題 Co-sintering process of LiCoO <sub>2</sub> cathodes and NASICON-type LTP solid electrolytes studied by X-ray diffraction and X-ray absorption near edge structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25878 ~ 25884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp01020h	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 石井 健斗, 大出 真知子, 三石 和貴, 三好 正悟, 大野 隆央, 高田 和典, 打越 哲郎
2. 発表標題 コバルト修飾Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (LATP) 固体電解質の低温焼結機構
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2022年度春季大会（第129回講演大会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三好 正悟, 西原 佳彦, 高田 和典
2. 発表標題 Coで部分置換したNASICON型固体電解質LATPの焼結特性
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 健斗, 谷口 友里, 河村 剛, 武藤 浩行, 松田 厚範, 三好 正悟, 打越 哲郎
2. 発表標題 Li <sub>3</sub> P <sub>04</sub> を表面修飾したLi <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub> 固体電解質の焼結特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三好 正悟, 西原 佳彦, 市原 文彦, 増田 卓也, 高田 和典
2. 発表標題 Coで部分置換したNASICON型固体電解質LATPの伝導特性
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三好 正悟
2. 発表標題 Coで部分置換したNASICON型固体電解質LATPの化学状態と焼結特性
3. 学会等名 第9回 電池材料解析ワークショップ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 周平, 久保田 圭, 市原 文彦, 三好 正悟, 増田 卓也
2. 発表標題 LiMPO <sub>4</sub> (M = Fe, Ni) 正極材料と酸化物系固体電解質 LATP の共焼結反応分析
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市原 文彦, 新津 甲大, 三好 正悟, 三石 和貴, 増田 卓也
2. 発表標題 Structural Analysis of LiCoP <sub>0.4</sub> electrode/ NASICON-Type Li <sub>1.3</sub> Al <sub>1.0</sub> 3Ti <sub>1.7</sub> (P <sub>0.4</sub> ) <sub>3</sub> Solid Electrolyte Interface
3. 学会等名 242nd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市原 文彦, 三好 正悟, 増田 卓也
2. 発表標題 X線吸収微細構造法とX線回折法によるLiCoO <sub>2</sub> 正極とNASICON型LATP固体電解質の共焼結過程の解明
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市原 文彦, 新津 甲大, 三好 正悟, 三石 和貴, 増田 卓也
2. 発表標題 XAFS and TEM/EELS Analysis of Electrode/Oxide-based Solid Electrolyte Interface
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 市原 文彦, 大出 真知子, 三好 正悟, 増田 卓也
2. 発表標題 LiCoO <sub>2</sub> 正極材料とNASICON型固体電解質LATPの共焼結反応分析
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 市原 文彦, 大出 真知子, 三好 正悟, 増田 卓也
2. 発表標題 LiCoO <sub>2</sub> 正極と NASICON 型 LATP 固体電解質の共焼結過程の解明 -X 線吸収分光法および回折法による生成物分析と熱力学計算による予測-
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三好 正悟, 西原 佳彦, 高田 和典
2. 発表標題 LiPO <sub>3</sub> を添加した NASICON型固体電解質 LATPの焼結特性
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井 健斗, 三好 正悟, 大出 真知子, 三石 和貴, 大野 隆央, 高田 和典, 打越 哲郎
2. 発表標題 Characterization of NASICON-type Solid Electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ coated with Cobalt nitrate hexahydrate as a Sintering aid and its Electrical properties
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井 健斗, 三好 正悟, 三石 和貴, 大出 真知子, 大野 隆央, 高田 和典, 打越 哲郎
2. 発表標題 Coが表面修飾されたNASICON型固体電解質 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 粉末の作製とその特性評価
3. 学会等名 第58回粉体に関する討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井 健斗, 三好 正悟, 三石 和貴, 大出 真知子, 大野 隆央, 高田 和典, 打越 哲郎
2. 発表標題 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ / $\text{LiCoPO}_4$ 焼結接合界面における元素拡散と微構造組織の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 東 翔太, 石井 健斗, 三好 正悟, 鈴木 達, 高田 和典, 打越 哲郎
2. 発表標題 NASICON型固体電解質LATPの低温焼結に向けたヘテロ凝集法による集積型複合粒子の作製
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度春季大会 (第127回講演大会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 石井 健斗, 三好 正悟, 大出 真知子, 東 翔太, 大野 隆央, 高田 和典, 打越 哲郎
2. 発表標題 NASICON型酸化物系固体電解質Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (LTP)の焼結性にCo元素が及ぼす影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度春季大会 (第127回講演大会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大出 真知子, 大野 隆央, 石井 健斗, 三好 正悟, 打越 哲郎
2. 発表標題 フェーズフィールド法による酸化物系固体電解質焼結過程の解析
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------