

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05151

研究課題名（和文）外部電場制御による無機固体電解質のテーラーメイド焼結

研究課題名（英文）Tailored sintering of inorganic solid electrolyte by external electric field

研究代表者

吉田 道之（Yoshida, Michiyuki）

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：70431989

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ペレット状のサンプルを電気炉で加熱しながら交流電場を印加し、サンプルの収縮を計測するフラッシュ焼結の装置を開発した。開発した装置を用いてLiイオン伝導性を示す酸化物系固体電解質  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)$ （LAGP）のフラッシュ焼結に成功した。フラッシュ焼結が生じる温度は、印加電場が強くなると低下し、300V/cmの電場を印加すると280℃という極めて低い電気炉温度でフラッシュ焼結が起こることを明らかにした。印加電場と電流の組み合わせがLAGPの焼結と微構造形成に及ぼす影響を検討し、比較的高い電場でフラッシュ焼結を行うと数十μmの気孔が形成されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安全性と高エネルギー密度を兼ね備える次世代エネルギー貯蔵デバイスとして、酸化物系固体電解質を用いた全固体電池が注目されている。酸化物系固体電解質を電池に適用する際には「やきもの」と同じ原理で焼き固める必要があるが、高温・長時間の処理を要する従来の焼成法では優れた伝導特性を得るのが難しく、新たな焼成プロセスに対する期待が高まっている。本研究では、外部電場の印加により極めて短い時間スケールで焼結が完了するフラッシュ焼結を、代表的なリチウムイオン伝導酸化物である $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)$ で再現することに成功し、酸化物系固体電解質の焼結プロセスの短時間化に新たな可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a flash sintering device that applies an alternating electric field to pellet-shaped samples while heating them in an electric furnace. This device allows us to measure the shrinkage of the samples. Using this device, we successfully achieved flash sintering of an oxide-based solid electrolyte,  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)$  (LAGP). We revealed that the temperature at which flash sintering occurs decreases as the applied electric field increases, and flash sintering occurs at a very low furnace temperature of 280 °C with an applied electric field of 300V/cm. Furthermore, we examined the influence of the combination of applied electric field and current on the sintering process and microstructure formation of LAGP. As a result, we found that when flash sintering is performed at relatively high electric fields, the formation of pores on the scale of several tens of micrometers occurs.

研究分野：無機材料

キーワード：無機固体電解質 焼結 微構造制御 イオン伝導

## 1. 研究開始当初の背景

負極、電解質、正極すべてが固体からなる全固体電池は、安全性と高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた究極の電池として注目を集めている。なかでも、表面実装部品（SMD）に対応した小型の全固体リチウム二次電池は、ウェアラブル機器や自動車に搭載される電装品の計測、無線モジュールなど、高度情報化社会を支える IoT デバイスへの適用が期待されており、各社から試作品の提供が始まっている。化学的な安定性が求められる小型の全固体電池には、酸化物系の固体電解質が適している。全固体電池の性能を左右する固体電解質のイオン伝導性は、緻密化と結晶粒成長により粒子界面を低減させることで向上することが知られている。一方、酸化物系固体電解質を従来型の焼成プロセスで緻密化を達成しようとする、高温（1000℃以上）・長時間の処理が必要で、リチウムの揮発や第2相の生成が起これ、伝導率が低下してしまう。従って、全固体電池のさらなる高性能化を達成するために、新たなプロセスの開発が望まれている。

近年、粉末成形体にある一定電圧を負荷した状態で加熱すると昇温中のある温度で発熱を伴いながら数秒間で焼結が完了するフラッシュ焼結が、新たなプロセスとして注目を集めている。フラッシュ焼結炉は、1000℃以下の温度範囲をカバーできる電気炉と、1kW程度の容量の小型電源を組み合わせるだけの極めてシンプルな装置構成である。大型設備による大量生産によって発展を遂げてきたセラミックス産業の技術は成熟の域に達しており、IT技術の進歩で急速に多様化する社会のニーズに対応した次世代のものづくりが求められるようになった。シンプルな装置系で極めて迅速に焼成が完了するフラッシュ焼結は少量多品種の生産に向いており、多様な製品を生み出す可能性を秘めている。

## 2. 研究の目的

- (1) Li イオン伝導を示す酸化物系固体電解質の緻密化挙動と微構造形成に及ぼす外部電場印加の影響を明らかにする。
- (2) フラッシュ焼結により形成される微構造とイオン伝導特性の相関を明らかにし、高い Li イオン伝導性（10 のマイナス 3 乗のオーダー）を示す無機固体電解質の焼結体を作製することを旨とする。

## 3. 研究の方法

- (1) フラッシュ焼結による無機固体電解質の緻密化挙動
  - ① モデル材料には代表的な酸化物系固体電解質であり、原料粉体の購入が可能な  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)$  (LAGP) を用いる。
  - ② 交流電場を印加しながら、焼結中の収縮を差動トランス型の変位計で計測するフラッシュ焼結装置を開発する。
  - ③ フラッシュ焼結が生じる臨界条件（電気炉温度・印加電圧）を検討する。
  - ④ 印加電圧、電流および電場の印加時間が、収縮挙動に及ぼす効果を検討する。
  - ⑤ 通常の電気炉加熱で焼結条件（温度と時間）を変化させて焼成を行う。
- (2) 焼結体の微構造評価
  - ① 密度および焼結前後の重量変化を測定する。
  - ② 粉末 X 線回折 (XRD) により結晶相の同定を行い、第2相形成の有無を確認する。
  - ③ 走査電子顕微鏡 (SEM) により、結晶粒子径、気孔径を評価する。
- (3) イオン伝導特性の評価
  - ① フラッシュ焼結で作製されたサンプルのイオン伝導特性を評価する。
  - ② フラッシュ焼結における微構造とイオン伝導特性の相関関係を明らかにし、通常の電気炉加熱で作製したサンプルの結果と比較する。
- (4) 研究の総括～フラッシュ焼結の有効性の検討
  - ① ジュール加熱をベースにしてフラッシュ焼結のモデリングを行う。
  - ② 焼結挙動および微構造観察の結果に基づき、リチウム系の複合酸化物である LAGP のフラッシュ焼結における微構造形成のメカニズムを考察する。

## 4. 研究成果

令和2年度は、ペレット状のサンプルを電気炉で加熱しながら交流電場を印加し、アルミナロードを介してサンプルの収縮を計測する装置を開発した。フラッシュ焼結のモデル材料として多くの報告があるジルコニアでフラッシュ焼結を再現することで、開発した装置の信頼性を確認した。開発した装置を用い、LAGP のフラッシュ焼結に成功した。LAGP のフラッシュ焼結が生じる温度は、印加電場が強くなると低下し、300V/cm の電場を印加すると 280℃という極めて低い電気炉温度でフラッシュ焼結が起これることを確認した。一方で、フラッシュ焼結により作製し

た焼結体には数十マイクロメートル程度の粗大な気孔が形成され、印加電場を強くすると穴の形成が促進されることが明らかになった。

令和3年度は、イオン伝導の周波数特性の計測および解析についてのノウハウを確立し、電場を印加しない電気炉の加熱のみで形成される多様な微構造とイオン伝導特性の関係を明らかにした。令和2年度の研究成果を論文化する際に浮き彫りになった課題を解決するために、令和3年度は新たな備品としてバイポーラ電源を購入し、外部電場をより精密に制御する手法を確立した。前年度の研究成果を論文にまとめ、焼結関連の学術誌に投稿し、掲載された。また、ジルコニアをモデル材料として用い、ジュール加熱の熱暴走という観点からフラッシュ焼結のメカニズムに関する検討を行い、得られた成果を解説にまとめ、学会誌に発表した。

最終年度である令和4年度は、完全に緻密化した焼結体を加圧焼結により作製し、緻密体におけるイオン伝導特性と微構造の関係を検討した。得られた成果を国内の学会で発表した。電場を印加しない常圧焼結におけるLAGPの微構造変化を詳細に検討し、焼結メカニズムに関する考察を行った。前年度までの研究と最終年度の研究のまとめを行った。

本研究では、外部電場の印加により数秒から数分の極めて短い時間スケールで焼結が完了するフラッシュ焼結を、代表的なりチウムイオン伝導酸化物であるLAGPで再現することに成功し、酸化物系固体電解質の焼結プロセスの短時間において新たな可能性を見出した。一方で、フラッシュ焼結により作製した焼結体には粗大な気孔が形成され、目標としていた10のマイナス3乗のオーダーの高い伝導度を達成することはできなかった。粗大気孔の形成は、焼結時にサンプルに流れる電流の急激な変化に起因することが分かり、電流をより精密に制御することができれば、優れた伝導度を有する焼結体を本手法で作製できると期待される。

[ここに入力]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 R. I. Todd, 窪田泰大, 吉田道之	4. 巻 55
2. 論文標題 セラミックスのフラッシュ焼結における制御因子	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 502-505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 該当する

1. 著者名 PUTRA Rizky Zalmi, YOSHIDA Michiyuki, MITANI Akihiro, KATO Juji	4. 巻 68
2. 論文標題 Preliminary investigation of flash sintering of Li <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub> Ge <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> solid electrolyte	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 494 - 499
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.68.494	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 YOSHIDA Michiyuki	4. 巻 41
2. 論文標題 Flash sintering: the problems arising from its electrical characteristics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Technical Association of Refractories, Japan	6. 最初と最後の頁 185-190
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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9件（うち招待講演 2件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Rizky Zalmi Putra, 吉田道之, 三谷明洋, 加藤充次
2. 発表標題 Preliminary investigation of flash sintering of Li <sub>1.5</sub> Al <sub>0.5</sub> Ge <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> solid electrolyte
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田道之
2. 発表標題 直流電場下でのフラッシュ焼結におけるYSZの熱的・電氣的応答
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2020年度秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Michiyuki Yoshida and Akari Hasegawa
2. 発表標題 Flash sintering of 10YSZ nano-particles
3. 学会等名 Materials Science and Engineering Congress (MSE2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田道之、長谷川明里
2. 発表標題 立方晶ジルコニアナノ粒子のフラッシュ焼結
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田道之、長谷川明里、櫻田修
2. 発表標題 10YSZナノ粒子のフラッシュ焼結
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田道之, 堀部貴寛
2. 発表標題 直流電場下でのフラッシュ焼結における8YSZの電気特性
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 Rizky Zalmi Putra, 三谷明洋、加藤充次、吉田道之
2. 発表標題 Improvement of Ionic Conductivity in Li1.5Al0.5Ge1.5(P04)3 Solid Electrolyte by Hot Pressing
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 吉田道之
2. 発表標題 リチウムイオン伝導体のフラッシュ焼結の試み
3. 学会等名 先進セラミックス第124委員会 第170回会議 (招待講演)
4. 発表年 2023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
---------	---------