

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15365

研究課題名(和文) 粉体表面におけるナノ構造のその場合成とLiLaZrO系固体電解質の低温緻密化

研究課題名(英文) In-situ synthesis of nanostructures on powder surfaces and low-temperature densification of LiLaZrO-based solid electrolytes

研究代表者

淵上 輝顕 (Fuchigami, Teruaki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20756704

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化物固体電解質の低温緻密化に向けて、Li₇La₃Zr₂₀1₂系固体電解質のナノ粒子合成を行い、ナノ粒子単体およびナノ粒子とマイクロ粒子間の焼結挙動を調査した。粒子径54～67 nmの粒子において焼結性の向上が確認され、さらに、マイクロ粒子との混合により1000℃の焼成温度においてもナノ粒子-マイクロ粒子間で界面形成が可能であることを示した。これにより、低い界面抵抗と高いイオン導電率(3.4×10⁻⁴ S/cm)を実現した。また、混合割合の最適化により、比較的高い相対密度が得られ、通常の焼結に用いる粉体に対して、ナノ粒子の添加が低温緻密化に有効であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子は焼結性の向上に有効であることは以前から知られていたが、本研究では通常の焼結に用いるマイクロサイズの粉体と、ナノ粒子を混合することで、ナノ粒子単体よりも界面形成や低温緻密化に有効であることを示した。これは酸化物固体電解質に限らず、セラミックス全般の焼結に対して有効であると考えられる。また、ナノ粒子添加によるセラミックスの低温焼結技術は、製造時のエネルギーやCO₂発生量の削減に対して有用である。

研究成果の概要(英文)：In this study, nanosized Li₇La₃Zr₂₀1₂-based solid electrolytes were synthesized for low-temperature densification of oxide solid electrolytes and investigated the sintering behavior of the nanoparticles alone and between nanoparticles and micro particles. 54 nm of Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ particles (partially La₂Zr₂₀7) and 64 nm of pure Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ particles were successfully synthesized by planetary ball milling, and they were easy to be sintered even at a sintering temperature of 1000 °C. Furthermore, formation of a good interface between nanoparticles and micro-particles was obtained at 1000 °C by mixing the nanoparticles and micro-particles, resulting in low grain boundary resistance and high ionic conductivity (3.4-3.8 × 10⁻⁴ S/cm). Relatively high relative densities were obtained by optimizing the mixing ratio of nanoparticles and microparticles, indicating that the addition of nanoparticles is effective for the low-temperature densification.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ナノ粒子 焼結 酸化物固体電解質 全固体電池 セラミックス 低温緻密化

1. 研究開始当初の背景

電気自動車や分散型エネルギーシステムの普及には、安全で高性能な蓄電池の開発が必要不可欠である。全固体電池は発火のおそれが少ないなど、安全面で期待が寄せられているが、その実現には、大気中で高い安定性を持つ酸化物固体電解質が必要とされている。Li₇La₃Zr₂O₁₂系固体電解質(以下LLZ)は安定で高いイオン導電性を示す一方で、焼結に高温を要するため、電極材料等の分解温度以下で緻密化することが難しい。これに対して、申請者は10 nm以下のサイズを持つ酸化物ナノ粒子が500°C以下で緻密化に必要な塑性変形性と焼結性を示すと予想し、酸化物ナノ粒子を接合剤・焼結助剤として用いることでLLZの緻密化が実現できると仮説立てた。金属ナノ粒子においてはすでに焼結温度の低下や(200°C以下)常温での超塑性を利用した金属-無機複合材料の低温焼結や接合法が開発されてきた。一方、酸化物ナノ粒子は強固な共有結合性やイオン結合性の結晶であるため、原子の相対位置が移動しにくく、金属のような塑性変形性や数百度以下での焼結性は得られないと考えられてきた。しかし、Zhangらはペロブスカイト型酸化物が15 nm以下のサイズで、室温において塑性変形することを観測した。また申請者の研究において、5 nmのNb₂O₅粒子同士が300°C以下で焼結している様子が観測されている。これらは、これまで考えられてきた酸化物粒子の硬質さや熱安定性を覆す結果である。この特異な性質は、シングルナノメートル領域(10 nm以下)までサイズが減少することで、接触面積や表面エネルギー、体積当たりの欠陥量の増大、さらに格子のソフト化により発現していると考えられる。したがって、LLZ粉体にシングルナノサイズのLLZ粒子を混合することにより低温で緻密化が得られるはずである。しかし、10 nm以下の酸化物ナノ粒子の合成と分散性の確保が容易でないため、ナノ粒子の単純な混合では緻密化は得られない。両者に対する解決策として、表面保護剤や分散安定剤の導入が検討されているが、これらの有機溶剤は粒子間の物質拡散を阻害するだけでなく、焼成時の分解により密度の低下を引き起こす。また機械的な分散手法にはサイズ限界があり、表面の水酸基間で強固な水素結合を形成している酸化物ナノ粒子凝集体を解砕することは容易ではない。したがって、LLZ粉体の低温緻密化・接合には、10 nm以下の粒径を持ちながら表面に反応性を阻害する被覆が無く、かつ高い分散性を示す粉体が必要である。申請者はこれに対して、セラミックスの原料粉体表面にナノ構造を規則的に形成させることが有効であると考えた。分散が容易なマイクロサイズの粉体表面に、分散剤等で被覆されていない10 nm以下のナノ構造を形成させ固定化することで、成形時に粉体間に均一にナノ粒子を配置できる。これにより、粉体間で効率的にナノ粒子を変形・焼結させることができると予想される。

2. 研究の目的

本研究では、架橋配位子を用いた水熱反応法を利用して、LLZ粉体表面に10 nm以下のナノ構造をその場形成させる手法を確立することを目的とした。また、ナノ構造を形成させた粉体間での変形性と焼結性を詳細に調べることで、500°C以下でのLLZセラミックスの緻密化を実現することを目指した。これらのナノ構造の焼結性評価の前段階として、ボールミル粉砕により作製したLLZナノ粒子およびLLZマイクロ粒子との混合粉体の焼結性を調べた。

3. 研究の方法

(1) 遊星ボールミルによるLLZナノ粒子の作製と焼結性評価

Li₂CO₃(99%、キシダ化学)、La₂O₃(99.9%、レアメタリック)、ZrO₂(99.9%、キシダ化学)、Ta₂O₅(99.9%、高純度化学研究所)をLi_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂の目的組成となるように秤量した。ただし、か焼時のアルカリ元素の揮発を考慮し、10 wt%過剰にLi₂CO₃を秤量した。出発原料をボールミルにより混合し、900°Cで12時間焼成した。これをLLZTマイクロ粒子と呼称する。LLZTマイクロ粒子を、2-プロパノール(一級、和光純薬株式会社)を溶媒とした遊星ボールミル(400 rpmまたは600 rpm)により粉砕した。また、遊星ボールミル後にLi₂CO₃と混合してAr雰囲気下、900°Cでアニールした。作製したナノ粒子の粒子径は、ナノ粒子径分布測定装置(SALD-7100、島津製作所)を用いて評価した。この時、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用い、解砕と分散には超音波ホモジナイザー(ES-3001、日本精機製作所)を用いた。

得られたナノ粒子を0-100 wt%となるようにLLZTマイクロ粒子と混合し、ペレット状に成形後、1000-1160°Cで10 h焼成した。焼成後の試料両面を鏡面研磨した後に、Pt電極をスパッタリングし、交流インピーダンス測定(10 mV、40 Hz-110 MHz)により抵抗値を測定した。得られた抵抗値から、粒界抵抗(R_g)、粒内抵抗(R_{gb})、イオン伝導率(σ)を求めた。収縮率を焼成前後のペレットの長軸径から、相対密度を嵩密度と理論密度(5.31 g/cm³)^[1]から算出した。

(2) 溶液法によるLLZナノ粒子の合成

硝酸リチウム(98.0%、ナカライテスク)、硝酸ランタン(99.9%、ナカライテスク)、オキシ硝酸ジルコニウム(98.0%、ナカライテスク)を蒸留水に溶解させ、Li、La、Zrの総molが1mmolの硝酸水溶液(pH=1.7)を準備した。硝酸塩水溶液10mlを25mlテフロン容器に加え、反応分解容

器 (HUS-25, 三愛科学株式会社) にセットし、ホットスターラー式反応分解装置 (RDV-TMS-254/HHE-19G-U4, 三愛科学株式会社) を用いて、200 °C、3 時間水熱合成を行った。錯形成剤の影響を見るために、Li、La、Zr の総 mol の 2 倍 mol の錯形成剤を添加した。錯形成剤として、テトラエチレングリコール、酒石酸水素ナトリウム、クエン酸、リンゴ酸を用いた。

4. 研究成果

(1) 遊星ボールミルによる LLZ ナノ粒子の作製と焼結性評価

LLZT マイクロ粒子の粒子径は走査型電子顕微鏡 (SEM) 像から、5–7 μm 程度であることが分かった。図 1 に、各条件で遊星ボールミルしたナノ粒子の粒子径と、それらナノ粒子を用いて、成形体を作製し、1160 °C で 10 時間焼成した際の収縮率を示す。600 rpm の粉碎条件下では、400 rpm の粉碎と比較して、100 nm 以下の粒子が短時間で得られた。さらに、400 rpm の 12-18 時間の間に観察された収縮率の急増が、600 rpm では 6 時間までの短時間の粉碎時間側へシフトした。これはより高いエネルギーで粉碎した際に、Li の欠損が生じ、それが焼結性に影響したことが予想される。平均粒子径が 200 nm 以上では、収縮率はマイクロ粒子を用いた場合と同等であった。一方、100 nm 以下、特に 54 nm 程度 (600 rpm、18 時間) では、マイクロ粒子を用いた場合と比べて 15 ポイント以上増大し、ナノサイズ化による焼結性の向上が確認された。

平均粒子径 54 nm (遊星ボールミル、600 rpm、18 時間) のナノ粒子を 900 °C で 30 分、Ar 雰囲気下で焼成した後、マイクロ粒子と 0-100 wt% の割合で混合した。この混合粉から成形体を作製し、1160 °C で焼成した試料の破断面 SEM 像を図 2 に示す。ナノ粒子の混合割合が 5-20 wt% の間で、粒子同士の結合が強固な時に観察されるような粒内割れが多く観察された。一方で、ナノ粒子混合割合の増加に伴い、粒界割れが顕著に観られ、気孔が増大し、ナノ粒子 100 wt% の試料では 5 μm 以下の粒子が多く観察された。遊星ボールミル後、900 °C で 30 分、Ar アニールを施すと、La₂Zr₂O₇ 由来のピークが XRD パターンに観測された。この結果から、遊星ボールミル中に Li が欠損したことが予想される。以上より、ナノ粒子の焼結性に加えて、一部 LZ となった LLZT ナノ粒子と LLZT マイクロ粒子の異相界面における物質拡散によって焼結性が向上し、緻密化が促進したことが考えられる。

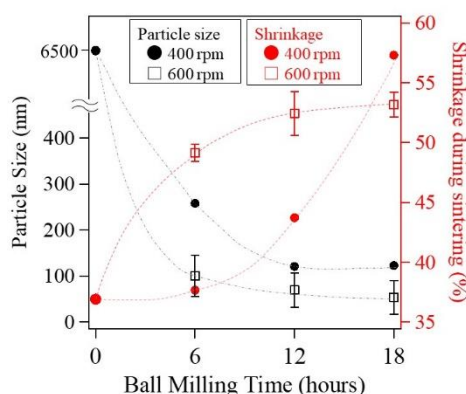


図 1 遊星ボールミルの粉碎時間に対する粉碎後の平均粒子径および得られたナノ粒子から作製した成形体の焼結による収縮率

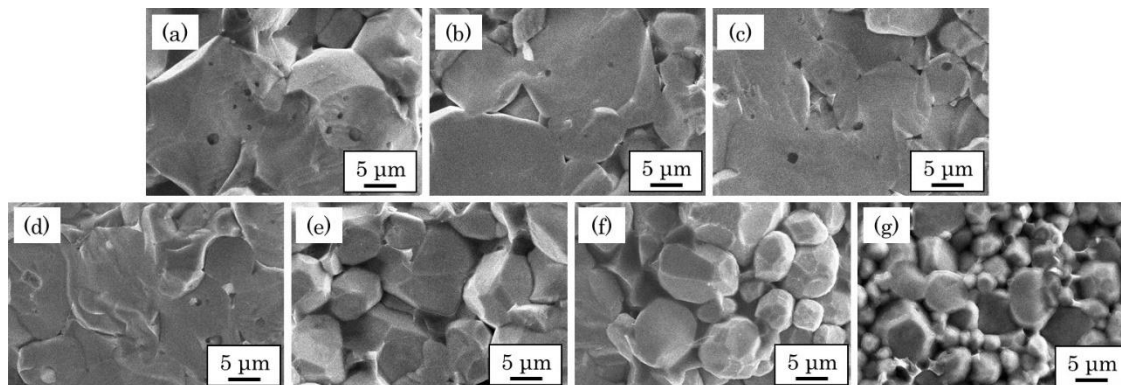


図 2 ナノ粒子混合割合の異なる焼結体における破断面 SEM 像 (a) 0wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 20 wt%, (e) 40 wt%, (f) 80 wt%, (g) 100 wt%

図 3 に、混合粉より作製した焼結体のインピーダンスプロットおよび R-CPE 等価回路によるフィッティング結果から求めた各抵抗率、イオン導電率を示す。ナノ粒子を 20 wt% 混合した試料が最も低い抵抗率 (2472 Ω·cm) を示し 4.05×10^{-4} S/cm の最大のイオン導電率を示した。100 wt% の混合割合では 2.69×10^{-4} S/cm の最小のイオン導電率を示し、粒界抵抗も最大値を示した。マイクロ粒子単体を用いた場合と比較して、ナノ粒子を少量添加することで、粒界抵抗が減少していることから、マイクロ粒子間に焼結性の高いナノ粒子が存在したことで、焼結時に粒界を減少させたと考えられる。

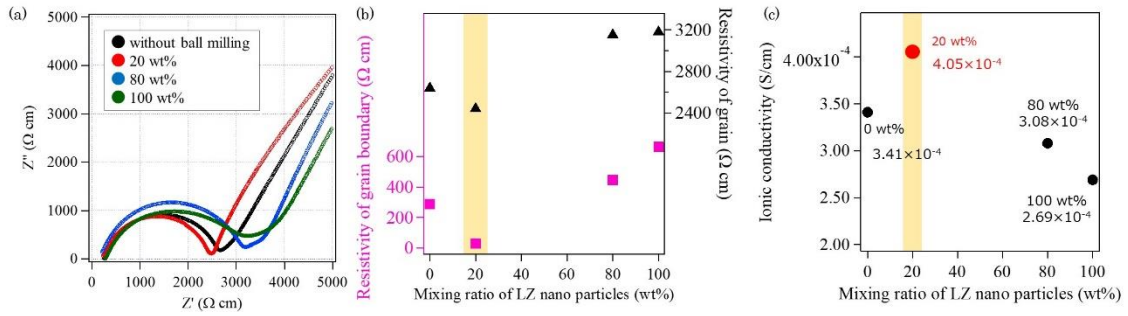


図 3 (a) ナノ粒子混合割合の異なる焼結体のインピーダンスプロット (b) 粒界抵抗および粒内抵抗 (c) イオン伝導率

遊星ボールミルにより作製したナノ粒子では、Li が欠損している様子が観られた。ナノサイズの LLZT 粒子の焼結性を評価するために、 Li_2CO_3 との混合焼成による Li の補填を試みた。アニール後の試料の XRD パターンは立方晶 LLZ のパターンと一致し、二次相のピークは観られなかった。また、アニール前後の平均粒子径はそれぞれ 54 nm、67 nm と、粒子径は同程度であった。数十 nm の粒子は高温でアニールすると、粒成長による粒子径の増大が生じやすい。本実験では Li_2CO_3 が Li の補填と焼結抑制の両方に働いたため、粒子径の増大が抑制されたと考えられる。これにより得られたナノ粒子とマイクロ粒子の混合粉から成形体を作製し、1000°C または 1160°C で焼成した。

インピーダンス測定により得られた抵抗率とイオン伝導率を図 4 に示す。1160°C の焼成では、混合割合に関わらず $3.4-3.8 \times 10^{-4} S/cm$ のイオン伝導率が得られた。一方、1000°C の焼成では、ナノ粒子を 10 wt% 混合した場合には $1.4 \times 10^{-4} S/cm$ であったが、80 wt% 試料、100 wt% 試料では $3.3 \times 10^{-4} S/cm$ と、1160°C 焼成と同程度のイオン伝導率が得られた。また、80 wt% 試料は 100 wt% 試料に比べて低い R_{gb} (180 Ω cm) を示した。図 5 に示した収縮率は、ナノ粒子の混合割合増加に伴い増大し、80 wt% 以上の混合割合では 12% 以上の収縮が観られたが、相対密度は 80% 以下であった。これはナノ粒子により構成された二次粒子の焼結により疎な焼結体組織が形成したためと考えられる。実際に、研磨した破断面の SEM 像から、100 wt% では大きな収縮量と焼結駆動力の低下が原因とみられる疎な組織が観察され(図 5b)、80 wt% では比較的緻密な組織が観られた(図 5c)。これらの組織観察結果と、80 wt% 試料が低い R_{gb} を示したことを考慮すると、1000°C 焼成においてもナノマイクロ粒子間が焼結したことが示唆された。以上より、ナノ粒子をマイクロ粒子間に配置することで、比較的低温で焼結が進行し、界面形成と粒成長が可能であることが示された。

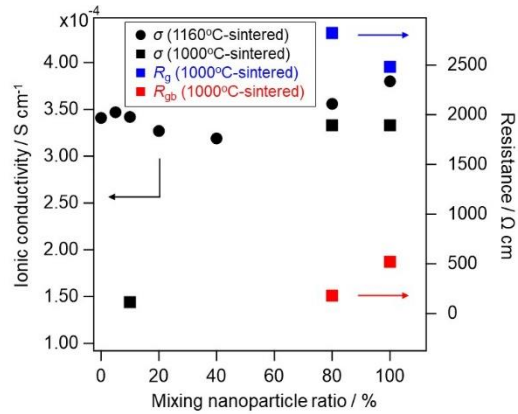


図 4 LLZT ナノ粒子混合割合の異なる焼結体のインピーダンスプロットから算出した抵抗とイオン伝導率

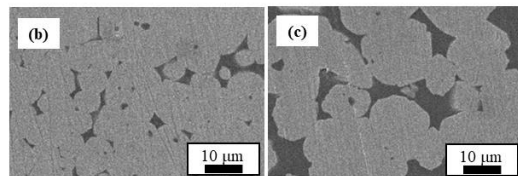
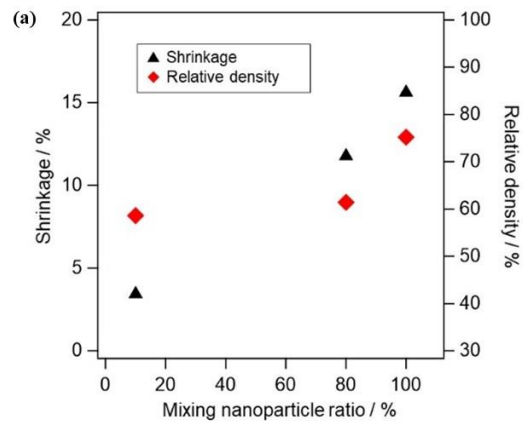


図 5 (a) LLZT ナノ粒子混合割合の異なる成形体の焼結による収縮率と焼結体の相対密度、焼結体の破断面 SEM 像 (b) 100 wt% (c) 80 wt%

(2) 溶液法による LLZ ナノ粒子の合成
錯形成剤を用いずに合成した試料では、XRD

パターンより酸化ジルコニウムの析出が観られた。LLZの合成では、Li、La、Zrの3つの元素の析出が必要と考え、これらのイオン間で錯形成するために、4つの異なる錯形成剤を添加し合成を行った(図6)。いずれの錯形成剤においてもLLZの生成は観察されなかったが、テトラエチレングリコールおよび酒石酸水素ナトリウムを添加した場合には、水酸化炭酸ランタンが生成したのに対して、リンゴ酸およびクエン酸を添加した試料ではブロードなパターンが観られた。これを微粒子由来と考え、クエン酸を添加して合成した試料を200 - 1100°Cで焼成した。図7から500°Cにおいて $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のピークが観察された。クエン酸を添加することで、LaおよびZrの同時析出に寄与したことが考えられる。さらに、熱処理温度が増加してゆくと、1100°Cにおいては $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のピークに加えて、 La_2O_3 のピークが観察された。溶液中でLi、La、Zrは7:3:2のモル比で溶解しているため、LaおよびZrはおおよそ組成比通りに析出したことが推察される。また、これらの結果はLiが共沈していないことを示している。以上の結果から、LLZナノ粒子の直接合成には至らなかったが、クエン酸(架橋性配位子)を添加したLZナノ粒子の合成が可能であることを示した。木村らによって出発原料としてLZを用いることで、700°CにおいてLLZが合成されることが報告されている。^[2]従って、LLZTマイクロ粒子の表面にLZナノ粒子を析出させることで、焼結温度の低減と緻密化が期待できる。LLZT粒子のLiは水溶液中での溶出が懸念されるため、LLZT粒子の液中安定性を評価した結果、硝酸Li水溶液中では比較的安定である結果が得られた。本研究で得られた条件により将来的にLZナノ粒子のナノ構造形成が期待される。

<参考文献>

- [1] R. Inada, K. Kusakabe, T. Tanaka, S. Kudo, Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, 262, 568–572 (2014)
- [2] Kimura, Teiichi, Y. Yamada, K. Yamamoto, T. Matsuda, H. Nomura, T. Hirayama, *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 4, 1313-1319, (2017)

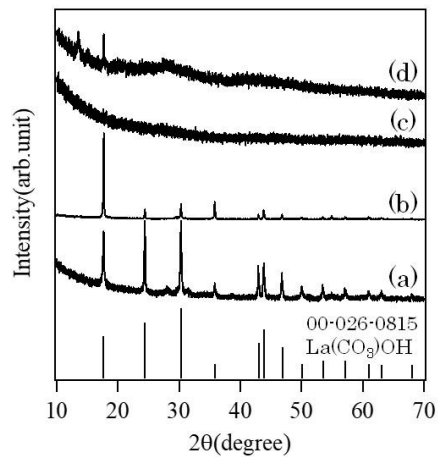


図6 (a)テトラエチレングリコール、(b)酒石酸水素ナトリウム、(c)リンゴ酸または(d)クエン酸を添加して水熱合成した試料のXRDパターン

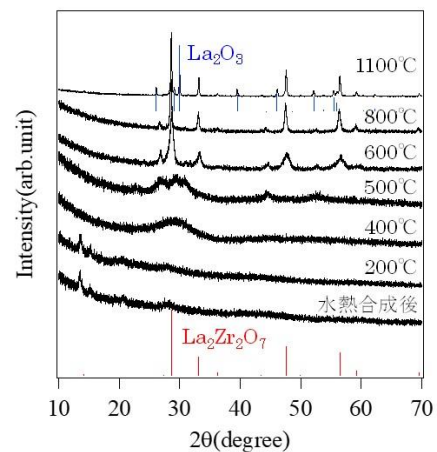


図7 クエン酸を添加して水熱合成した試料の熱処理後のXRDパターン

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 T. Fuchigami, H. Yamamoto, N. Tanibata, M. Nakayama and K. Kakimoto
2. 発表標題 Low-temperature sintering of cubic garnet Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ solid electrolyte using nano-micro mixed particles
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 淵上輝顕、山本颯人、谷端直人、中山将伸、柿本健一
2. 発表標題 ナノ - マイクロ複合粉体による Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 固体電解質の低温焼結
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 淵上輝顕、山本颯人、谷端直人、中山将伸、柿本健一
2. 発表標題 Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ 系固体電解質ナノ - マイクロ混合粉の焼結挙動とイオン伝導性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 淵上輝顕、柿本健一
2. 発表標題 架橋配位子アシスト水熱法による酸化物ナノ粒子集積体の合成と表面機能
3. 学会等名 MRMフォーラム2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本颯人、淵上輝頭、柿本健一
2. 発表標題 Li7La3Zr2012系固体電解質材料におけるボールミル粉碎効果
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 淵上輝頭、山本颯人、谷端直人、中山 将伸、柿本健一
2. 発表標題 ナノ粒子-マイクロ粉体間の焼結を利用した Li7La3Zr2012 固体電解質の低温緻密化
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 淵上輝頭
2. 発表標題 架橋配位子によるナノ粒子の集積構造制御と低温焼結の可能性
3. 学会等名 公益財団法人科学技術交流財団 第1回全固体電池研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 表面3次元ナノ構造粉体、その緻密体及びそれらの製造方法	発明者 柿本健一、淵上輝頭、木俣良介、山本颯人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-128435	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------