様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月　 ７ 日現在

機関番号：１７１０２
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2023～2024
課題番号：２３Ｋ１７８２０

研究課題名（和文）付加焼結技術に向けたミクロ-マクロ複合化セラミックス・レーザー焼結

研究課題名（英文）Laser sintering of micro-macro composite ceramics for additive sintering technology

研究代表者
林　克郎（Hayashi, Katsuro）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：９０３９７０３４

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化物と共有結合性物質の共存、および酸化物から非酸化物への転換を可能とするレーザー焼結技術の確立を目指した。低温焼結可能なNZSPを用いたハードカーボンとの共緻密化や、BZYOへの局所レーザー照射によるZrN窒化物の生成、多孔質構造の形成を実証した。さらに、BSYOにおける複合欠陥の形成とH-導入制御、ナシコン系ガラス前駆体からの結晶化、高温酸化物と炭素の共焼結も試み、先端材料設計への応用展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究は、従来困難であった酸化物と共有結合性物質の共存焼結や酸化物から非酸化物への転換を、レーザー照射により短時間かつ局所的に実現した点で学術的に革新的である。これにより、未踏領域の材料設計が可能となり、次世代全固体電池や省エネルギー型セラミック加工、積層造形などの先端産業技術への応用が期待される点で、社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to establish a laser sintering process that enables the coexistence of oxides and covalent compounds, as well as the conversion of oxides into non-oxides. Successful results include the co-densification of low-temperature-sinterable NZSP with hard carbon, and the formation of ZrN nitride via localized laser irradiation of BZYO, along with the creation of a porous structure. Furthermore, the formation of complex defects and controlled H- incorporation in BSYO, crystallization from NASICON-type glass precursors, and co-sintering of high-temperature oxides with carbon materials were also investigated, showing promising potential for advanced materials design.

研究分野：無機固体化学

キーワード：焼結　酸窒化物　ペロブスカイト　レーザー焼結

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１（共通）

１．研究開始当初の背景

焼結は、工業材料や部品の製造における主要な手法であり、学術的にも一見確立された技術と見なされている。しかしながら、近年の工業材料・部品の代表例である酸化物系セラミック全固体電池の製造に着目すると、3 種類以上の相をミクロスケールで共存させて焼結する必要があり、これは学術的・技術的にほとんど未踏の領域でありながら、半ば強引に実用化が進められているのが現状である。

この課題に関連し、筆者らは独自に、ハードカーボンと酸化物系固体電解質との共焼結を試みたが、両者の共存は極めて困難であることが判明した。これは、かつて積層セラミックコンデンサ（MLCC）において卑金属電極が使用できなかったという古典的な問題と類似した状況である。また、酸化物と共有結合性物質の複合化という次元以前に、正極・固体電解質・導電助剤といった複数の相をミクロスケールで共焼結させるための技術や基礎的理解が、現在もなお未成熟であることが明らかとなった。

このような背景から、今後は非平衡相や非平衡プロセスの活用が鍵となると考えられた。特に、非平衡状態での焼結に有効であることに加え、CAD による直接構造形成や省エネルギー性などの利点を備えたレーザー焼結に着目し、予備的な実験結果も踏まえてその有効性を強く認識した。

さらに、酸窒化物や酸水素化物などの複合アニオン化合物に関しても、これまでの研究は主として物質の構造や特性評価にとどまり、緻密化焼結や異種材料との接合、共焼結に関する取り組みはほとんど行われていないという現状が確認された。特に、酸化物を母材とし、部分的に窒化あるいは水素化することで複合アニオン化合物を合成する、あるいは完全に窒化・水素化するためには、高温を局所的かつ効率的に得られるレーザー加熱が有効であると予想された。

２．研究の目的

ミクロスケールにおいて複数の物質相を共存させる焼結技術は、現在のところ十分に確立されておらず、本研究ではこの課題を克服する手法として、レーザー焼結技術と材料改質技術の開発に取り組む。

酸化物と共有結合性物質のレーザー共焼結：

炭素系材料などの共有結合性物質と酸化物との共焼結は、これまで十分に探究されていない未開拓領域である。通常の焼結手法では、酸化物相は還元分解を、炭素系材料は燃焼を受けやすく、これらが共焼結の障害となっている。たとえば、酸化物系全固体電池に高比容量を有する炭素系負極材料を導入することができれば、従来にない革新的な電池設計が可能となる。本手法が確立されれば、従来存在し得なかった材料間に新たな界面が形成され、それに起因する新規機能の発現や集積型デバイスへの応用展開が期待される。

複合アニオン化合物および非酸化物の形成：

近年、酸窒化物や酸水素化物といった複合アニオン化合物に関して、物質探索、合成手法、構造評価、機能特性に関する研究が急速に進展している。。これらの化合物は、その特異な物性により、エネルギー貯蔵、触媒反応、電子材料といった多様な分野において応用が期待されている。しかし、これらの物質に対する緻密焼結や、異種材料との接合・共焼結技術に関しては、依然として未開拓の状態にある。本研究では、酸化物系母材に対してレーザー加熱を伴う気相反応を適用し、複合アニオン化合物または非酸化物への相転換を実現することを目指した。

３．研究の方法

難黒鉛化炭素(ハードカーボン)と Na^+イオン導電酸化物固体電解質のナシコン型 $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ (NZSP)の共焼結に関して、レーザー照射加熱による効果について調べた。445 nm, 1 W 半導体レーザーを用いて検討を行った。従来の研究では、これよりも 1 桁大きな出力のレーザーを用いた検討が多く、ミニチュアデバイスに適した 0.1 W 領域の比較的小出力域で焼結効果を調査した。焼結温度を 1000 °C とすると、炭素との平衡酸素分圧は~10^{-20} atm であり、この条件は NZSP にとっては、平衡状態では分解する条件に近く、共焼結は一般に困難である。これを 1 s 以下の短時間でレーザー照射領域の焼結を完了させることで分解反応を抑制できるものと期待した。ハードカーボンはイオン電池負極向けの市販の物、及び、RF ゲル炭化による自作の物を用いる。NZSP の焼結温度は元来 1250 °C 程度であり、焼結助剤を添加する事で焼結温度を低減させたものも検討の対象とした。これらをテープキャストによる厚膜成形を経て、~10–100 μm 厚のグリーンシートとしたものを NZSP セラミック基板に接合するか、溶媒分散体をスピンコートすることで NZSP セラミック基板上に堆積させた。レーザー照射出力と走査速度により、実効的な加熱温度履歴を制御して効果を調べた。

また、酸化物から非酸化物への相転換技術の確立を目指し、高速プロトン伝導体であるペロブ

スカイト型 $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$(BZYO)を対象に、窒素を含む弱還元性雰囲気中でレーザー照射を行うことで、酸素除去を介した金属伝導性 ZrN 窒化物の合成を試みた。高密度の BZYO とこれに Fe を添加したセラミックス試料をプラズマスパーク焼結法により作製した。レーザー加熱は、445 nm 半導体レーザーまたは 10.6 μm CO_2レーザーを用い、窒素雰囲気下で実施した。照射後、生成した副生成物を除去するために試料を塩酸によりエッチングした。試料の評価には、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光(SEM-EDS)、およびラマン分光法を用いた

４．研究成果

酸化物と共有結合性物質の共存、ならびに酸化物から非酸化物への転換を同時に可能とするレーザー焼結プロセスの確立を目的として取り組んだ。ナトリウムイオン導電性を有する固体電解質である NASICON 型 NZSP と、黒鉛化が困難なハードカーボンとの共緻密化を目指し、短時間加熱が可能なレーザー焼結法の導入を検討した。NZSP については、従来の 1270 °C での焼結に加え、900 °C においても緻密化が可能な低温焼結体の開発に成功し、この低温焼結体を用いたハードカーボンとの共焼結を実現した。さらに、ソルボサーマル法により得られる球状粒子型ハードカーボンを用いて、焼結挙動の詳細な検討も進めた。

図 1 は、445 nm 青色レーザーによる照射後の BZYO 試料の光学顕微鏡像である。照射前は平坦であった表面が、照射後には金色や黒色の痕跡を伴う特異な形態に変化しており、レーザーの高エネルギーによる熱反応を示唆している。また、照射領域の周囲には白色の粉末状沈着物が観察された。BZYO の緻密焼結体に青色半導体レーザーを照射した結果、岩塩型構造を有する ZrN 相の生成が XRD により確認され、また、照射部における金属光沢の発現からも窒化反応の進行が示唆された。さらに、共生成される BaO を酸処理により選択的に除去することで多孔質構造を形成し、プロトン伝導性を有する BZYO と接合可能な ZrN 多孔質電極の構築を指向した。

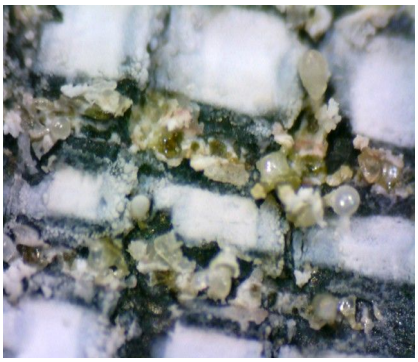

図 1 $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ 緻密焼結体試料に N2 雰囲気下において、445 nm レーザーを照射後の様子。照射前は平坦であった表面が、照射後には金色を呈する ZrN や、部分的な還元反応により黒色の痕跡を伴う特異な形態に変化している。

加えて、高出力レーザー源の導入や雰囲気制御機構の整備に向けた装置設計についても検討を進めた。これらの結果は、レーザー照射による局所的な窒化反応が実現可能であることを裏付けている。

今後の展開としては、同様のペロブスカイト型化合物の $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$(BSYO)系が対象となる。これまでにその、結晶粉末を CaH_2 還元剤と共に熱処理する事により、水素化物イオン(H^-)が BSY 結晶内に取り込まれ、また cis 配置した $V_O^{\bullet\bullet}$-Sn^{2+}-$V_O^{\bullet\bullet}$複合欠陥が形成され、黄色~赤色の着色を示す事を見出している。これは Sn-5s からなる孤立電子対の生成に由来すると考えられるが H^-の必然性は明快ではなかった。本研究では、熱化学反応によって得られた試料を用いて、H^-を取り込ませない条件での複合欠陥の生成を明らかにしている。今後は BSYO 材料への局所的なレーザー照射によって、複合欠陥の生成と水素雰囲気下での H^-の生成制御が期待できる。

また、ナシコン型化合物を始めとしたポリアニオン系化合物はガラス化しやすく、これらの類縁系においてガラス相前駆体からの結晶化-緻密化へ展開し得る。さらに極めて高い焼結温度を有する酸化物と炭素系材料の共焼結もレーザー焼結の価値を高めるであろう。例として通常 1650 °C の焼結温度を要する Na^+固体電解質 β”アルミナが挙げられ、他材料との複合化はインパクトが大きい。また、本手法により、新規化合物の探索的合成、部分的あるいは完全なアニオン変換反応の制御、さらにはパターニングされた接合界面の直接形成など、多岐にわたる応用展開が期待される。この革新的な手法は、混合アニオン化合物の効率的かつ高精度な合成を可能とし、積層造形やその他の先端技術分野への応用において、新たな展開を切り拓く可能性を有している。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1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 Xun Bowei、Wang Jian、Sato Yukio、Hasegawa George、Akamatsu Hirofumi、Hayashi Katsuro	４．巻 13
２．論文標題 High-conductivity, low-temperature sintering-compatible NASICON solid electrolyte for enhanced compositing with hard carbon electrode in all-solid-state batteries	５．発行年 2025年
３．雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	６．最初と最後の頁 1766～1771
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D4TA07954J	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 －

〔学会発表〕　計3件（うち招待講演　1件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 ○小林 優仁・赤松 寛文・林 克郎
２．発表標題 BaSn1-xYxO3-d系セラミックスにおける複合欠陥生成とアニオン置換
３．学会等名 日本セラミックス協会　第 37 回秋季シンポジウム
４．発表年 2024年

１．発表者名 林克郎
２．発表標題 Na3Zr2(SiO4)2(PO4)系電解質の高性能化とナトリウム革新電池への展開
３．学会等名 第４２２回電池技術委員会講演会（公社)電気化学会　電池技術委員会
４．発表年 2024年

１．発表者名 Katsuro Hayashi
２．発表標題 Development of NASICON-Type Electrolyte and Electrode Materials for Oxide-Based All-Solid-State Na-Ion Batteries
３．学会等名 Workshop on Cooperation Program Intaly-Japan Research and Development of Energy-Storage Technologies（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2024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