



# セラミックスプロセッシングの高度利用による 全固体電池用複合部材の開発

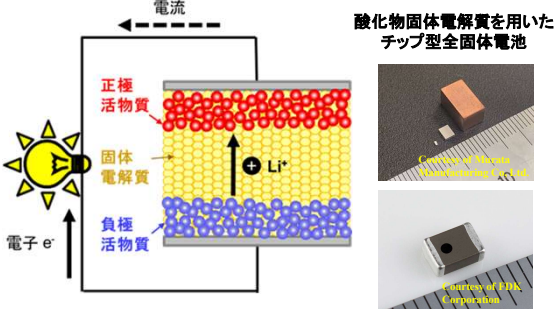


プロジェクトメンバー：電気・電子情報工学系 稲田 亮史, 東城 友都



## 研究対象：酸化物型全固体リチウム電池

「化学的安定性が高く取扱い易い酸化物固体電解質」を用いた超安全な次世代蓄電デバイス

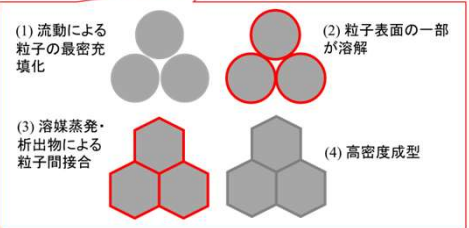


代表的な酸化物固体電解質(リチウム系)

材料組成	焼結温度	室温イオン伝導率
$\text{Li}_{1.2}\text{Ge}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$	700–900 °C	$0.5\text{--}1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$	900–1100 °C	$0.5\text{--}1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	800–900 °C	$3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_4\text{SrLa}_2\text{Bi}_2\text{O}_{12}$	750–800 °C	$1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$	1100–1200 °C	$1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_{6.1}\text{Ga}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.2}\text{O}_{12}$	1100–1200 °C	$1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{LiTa}_2\text{PO}_8$	1050–1100 °C	$7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$	1300–1400 °C	$5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
$\text{Li}_{3.8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$	1250–1300 °C	$3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$

## コールドシントリング法(Cold Sintering (CS) Process)<sup>[1-4]</sup>

水溶液等の溶媒共存下でのセラミック粉末の加圧加熱成形



酸化物型全固体電池部材(固体電解質層, 電極層)の緻密成形技術に適用!

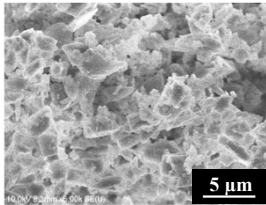
[1] J. Guo, C.A. Randall et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 55, 11457–11461 (2016).  
 [2] J.-H. Seo et al., *Ceram. Internat.* 43, 15370–15374 (2017).  
 [3] N. Hamano et al., *Materials* 14, 4737 (2021).  
 [4] A. Morreneno-Segarra et al., *Ceram. Internat.* 49, 36497–36506 (2023).

## 性能向上に向けた課題

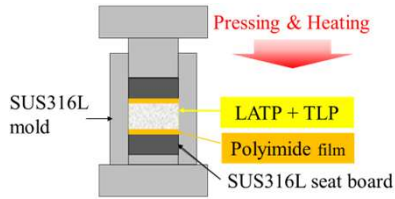
- ✓ 優れた固体電解質材料の開発(高いイオン伝導率, 電気化学的安定性, 成形性...)
- ✓ 電極との低抵抗接合(酸化物: 焼結が必要)  
⇒ 成形時のエネルギー消費大  
⇒ 電極/固体電解質間での副反応の可能性, 適用可能な電極材料が少数に限定

## CS法を用いた $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)固体電解質の低温緻密成形

### 試料作製・評価方法



LATP粉末(豊島製作所製)



### ★添加溶媒(Transient liquid phase, TLP)

- ✓ 脱イオン水
- ✓ LiOH水溶液(濃度: 0.1–3 M)
- ✓ 水系カーボンナノチューブ(CNT, 1 wt.%)ペースト ⇒ 成形体への電子伝導性付与の検討

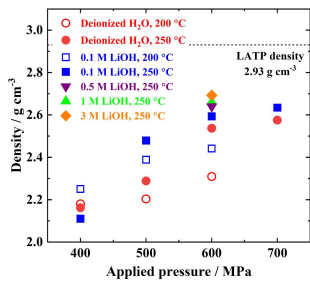
### ★成形条件

- ✓ LATP: 添加溶媒 = 2 : 1 (重量比)
- ✓ 金型: SUS316L製, Φ10 mm
- ✓ 加熱温度・保持時間: 200, 250 °C × 0.5 h
- ✓ 加圧: 400–700 MPa
- ✓ 雰囲気: 大気中

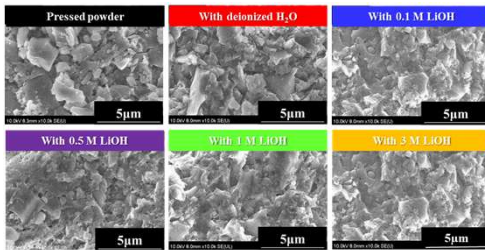
### ★特性評価

- ✓ 結晶相同定: XRD
- ✓ 微細組織観察: SEM
- ✓ イオン伝導特性: 複素インピーダンス測定
- ✓ 電子伝導特性: 直流分極測定(CNTペースト添加試料のみ)

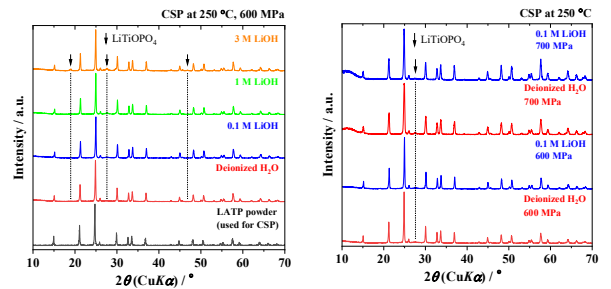
### LATP成形体の密度・微細組織



### LATP成形体(250°C, 600 MPa)のSEM観察像



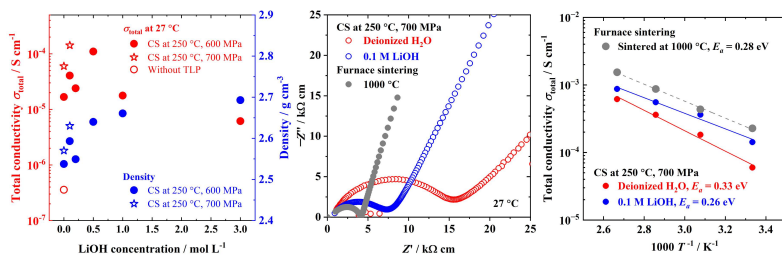
### LATP成形体の結晶相同定(XRD)



- ✓ 成形体密度は加圧, 加熱温度および添加溶媒のLiOH濃度と共に増加(相対密度は最大で90%程度)
- ✓ CS後の析出物が成形体中の空隙を充填 & LATP粒子間を接合 ⇒ 高密度化

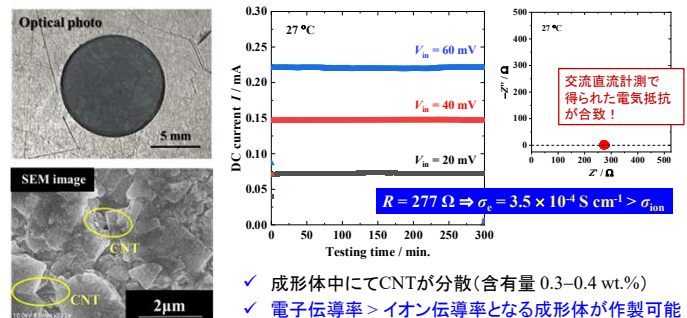
- ✓ 成形体試料にて主相(LATP相)に加えて $\text{LiTiPO}_4$ 相のピークを検出
- ✓  $\text{LiTiPO}_4$ 相はLiOH濃度と共に増加(LiOHとLATPの反応 or 溶媒のアルカリ化によるLATPからの溶出増加により形成?)

### LATP成形体のイオン伝導特性



- ✓ LiOH濃度が過剰( $\text{LiTiPO}_4$ 相が多く残存) ⇒ イオン伝導率低下
- ✓ LiOH濃度・成形条件調整により室温伝導率 $0.14 \text{ mS cm}^{-1}$ を達成(高温焼結体の6割程度)

### CNT添加LATP成形体の試作(電極複合層の成形に向けて)



- ✓ 成形体中にてCNTが分散(含有量 0.3–0.4 wt.%)
- ✓ 電子伝導率 > イオン伝導率となる成形体が作製可能

教員紹介 研究室紹介



Inada.ryoji.qr@tut.jp

技術を究め、技術を創る

国立大学法人 豊橋技術科学大学

