

《様式B》

研究テーマ 「ユニ状ナノ構造を有する酸化物系固体電解質の焼結挙動に関する研究」

研究責任者 所属機関名 名古屋工業大学

官職又は役職 助教

氏名 淵上 輝顕

メールアドレス fuchigami.teruaki@nitech.ac.jp

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

大気中で安定な酸化物系固体電解質は、次世代型蓄電デバイスである空気 Li 電池の実用化に必要な不可欠である。しかしその硬質さから硫化物系のように常温加圧成形することができず、界面抵抗を小さくするために 1000 度以上の高温焼成が必要である。本研究では、表面から放射状にナノロッドが形成した酸化物粉体の焼結性を評価し、低温緻密化プロセスへの有効性を検証した。また、粉砕法、水熱法により $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 系固体電解質ナノ粒子の合成を試みた。

まず、短軸径 5-8 nm のナノロッドが成長した Nb_2O_5 粒子を 200°C から 1000°C で焼成し、焼結性を調べたところ、200°C で密度が最大となり、400°C 以上で密度の減少が確認された。また焼成温度の増加に伴い空孔近傍のナノロッドが消失していく様子が観察された。さらにビッカース硬度も密度と同様の結果を示したことから、粒子間でのネック成長が 200°C で起きていることが示唆された。したがって、400°C 以上の焼成によって密度とビッカース硬度が減少した原因として、粒成長による閉気孔の形成が予想される。このことから、粒径 10 nm 以下のナノ構造を粉体表面に導入することによって、300°C 以下で酸化物の焼結が可能であることが示唆された。

Ta をドーピングした $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体電解質を遊星ボールミルにより粉砕し、粒径 100 nm から 400 nm のナノ粒子を作製した。この $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ナノ粒子と粉砕前の粉体 (10–20 μm) を混合し、焼結性を調べたところ、ナノ粒子を混合することで 900°C での焼結が確認された。粒界抵抗については既報と比べて高いが、ナノ粒子の粒径と粉体の充填条件を最適化することで、焼結温度のさらなる低温化と緻密化を行っている。

上記の実験を通してナノ粒子を用いた低温緻密化プロセスの有効性が確認できたため、水熱法による $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固体電解質ナノ粒子の合成を試みた。ナノサイズ化とユニ状構造の形成に寄与する架橋配位子の種類を変えて合成した結果、クエン酸とリンゴ酸を用いた場合に、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が得られる可能性が最も高いことが分かった。また、水熱法により得られた析出物を熱処理することで、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の前駆体である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が低温で得られることが分かった。今後はさらに合成条件を探索し、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の直接合成と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 前駆体ナノ粒子からの $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 合成を行っていく。

本助成研究により得られた粉体の製造方法とナノ構造を用いた緻密化のプロセスに関する成果について、特許の出願 1 件を行った。また、国内優先権制度を活用し、特許範囲の拡大を目指している。

2. 実施内容および成果の説明

【研究背景】

安全で高性能な全固体電池の実現には、大気中で高い安定性を持つ酸化物固体電解質が必要不可欠である。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 300°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（T. Ogura, *Material Transactions* 2013）。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の焼結性は得られないと考えられてきた。しかし、Zhang ら（*Proceedings of the Risø Inter. Sympo. on Materials Science*, 2014）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。これは、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体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体は得られない。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た、ウニの外骨格のような構造が有効であると考えた（図 1）。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。本研究では、水熱法によりウニ状ナノ構造を持つ酸化物系固体電解質を合成し、圧粉成形性と焼結性を評価することで、酸化物材料の低温焼結性の実現を目的とした。

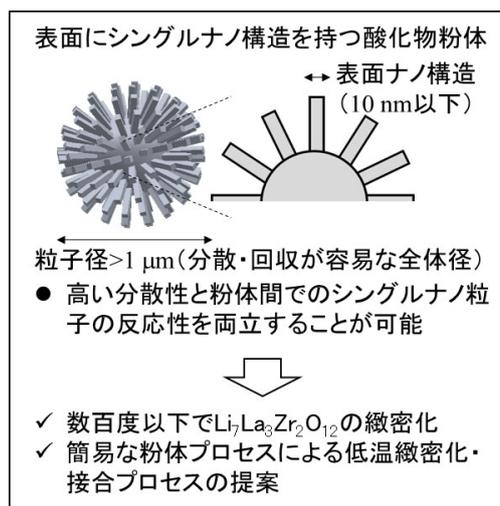


図 1. 申請者が考案した架橋配位子を利用した液相法により得られる表面にシングルナノサイズ（10 nm 以下）の構造を持つマイクロサイズの粉体。LLZ の低温緻密化を実現するために必要な反応性（焼結性と塑性変形性）と分散安定性を両立することができる。

【ウニ状構造の低温焼結性の検証】

はじめに、これまでに合成法を確立しているウニ状 Nb_2O_5 粒子を用いて 1000°C 以下での焼結性を調査した。図 2 (a)の市販 Nb_2O_5 粒子 (粒径 $>2\ \mu\text{m}$) をシュウ酸ニオブ錯体水溶液と混合し、 200°C で 2 時間水熱処理を行うことで、短軸長が $5\text{-}8\ \text{nm}$ のナノロッドを表面から放射状に形成させた (図 2 b)。ウニ状ナノ構造を導入した Nb_2O_5 粒子と、表面処理をしていない Nb_2O_5 粒子をそれぞれ $44\ \text{MPa}$ で一軸加圧した後に、 $300\ \text{MPa}$ で冷間等方圧加圧することで成形体を作製した。その後、電気炉内にて $200\sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成し、乾式密度計とビッカース硬度計により焼成体の密度とビッカース硬度を測定した (図 2 c)。表面処理を施していない Nb_2O_5 粒子を加圧成形した試料では、 400°C までの焼成では密度の増加は確認されず、 700°C の焼成後に密度が増加した。一方でビッカース硬度は焼成温度の増加に伴い単調に増加した。ウニ状 Nb_2O_5 粒子では 200°C の焼成により密度が 5.5% 増加し、 400°C から減少傾向に転じた。ビッカース硬度においても同様の結果を示した。粉体間のネック成長によりビッカース硬度が増大したと考えると、表面処理無しの試料では緻密化を伴わないネック成長が起きたと考えられる。ウニ状 Nb_2O_5 粒子間の焼結挙動を詳細に調べるために、破断面の SEM 観察を行った (図 3)。

ウニ状 Nb_2O_5 粒子から作製した成形体を 200°C で焼成した試料において、粉体間でネック成長している様子が観察された。また、粉体表面には微細な凹凸が観られた。これは表面に形成させたナノロッドが、成形時にウニ状 Nb_2O_5 粒子が密に充填されなかったために、未反応のまま残存したものと考えられる。 400°C の焼成後には微細な凹凸構造は減少し、粒成長している様子が観察され、 1000°C の焼成後においては表面のナノ構造は完全に消失した。このことから、 400°C 以上の焼成によって密度が減少した原因として、粒成長による閉気孔の形成が予想される。これらの結果から、粉体間の焼結だけを考えれば、 300°C 以下の熱処理で十分であることが分かった。また、表面にナノ構造を形成させた粉体の充填条件を最適化することで、より緻密な焼結体を 200°C 程度の熱処理で得られることが示唆された。

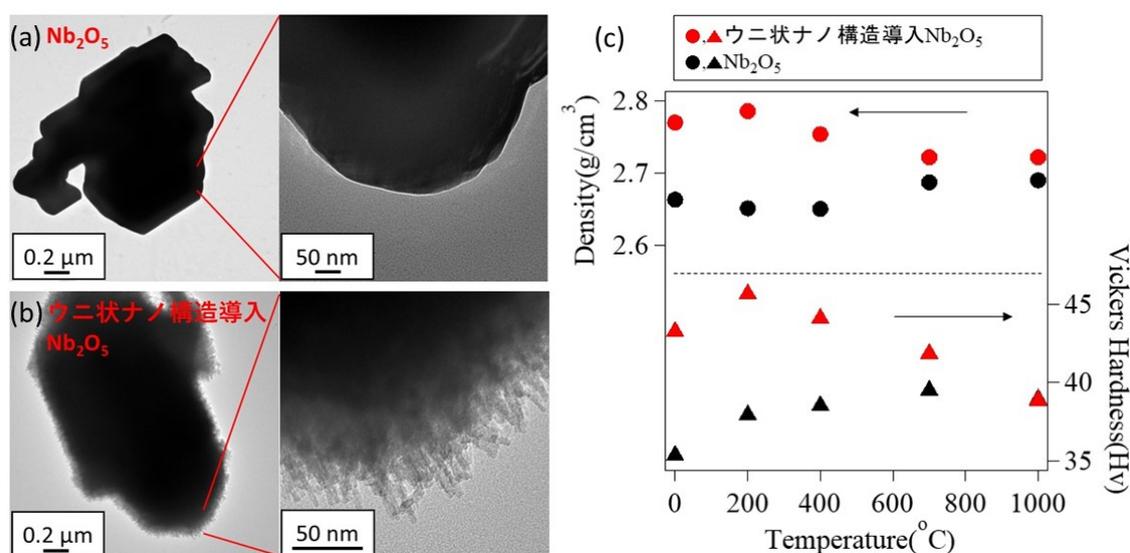


図 2 (a)水熱法による表面処理を施していない Nb_2O_5 粒子および(b)ウニ状ナノ構造を導入した Nb_2O_5 粒子の TEM 像、(c)表面状態の異なる 2 種の Nb_2O_5 粒子から作製した成形体の密度とビッカース硬度の焼成温度依存性

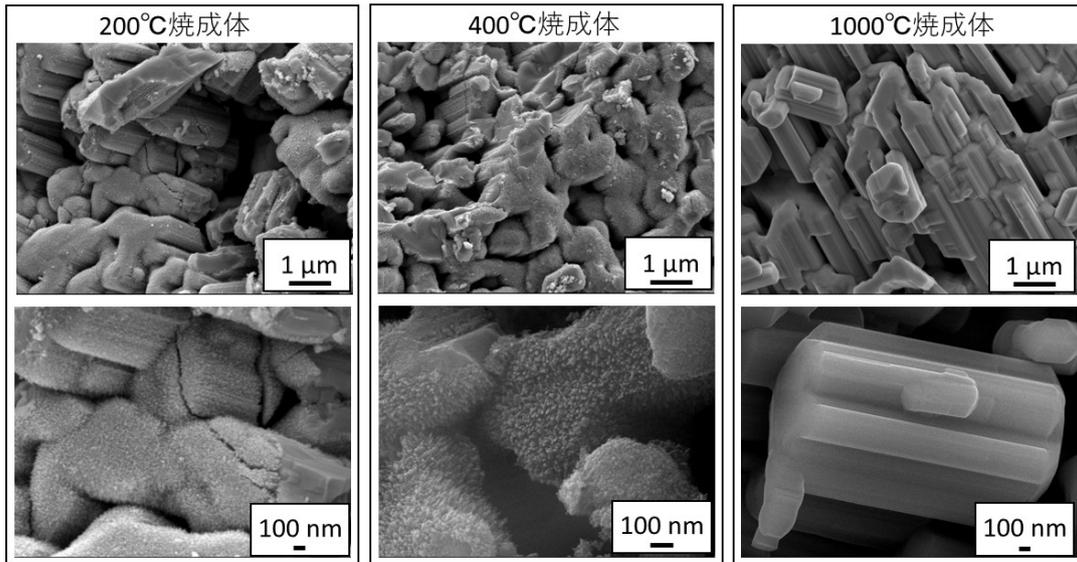


図3 ウニ状構造を表面に導入した Nb₂O₅ 粉体を 44 MPa の一軸加圧と 300 MPa の冷間等方圧加圧により成形し、200、400、1000°C の焼成で得られた試料の破断面 SEM 像

【ナノ粒子を混合した LLZ 粉体の焼結性と粒界抵抗】

LLZ ナノ粒子を粗大な粉体と混在することで焼結性の向上と粒界抵抗の低減が可能か検証した。まず固相法により Ta をドーパした LLZ (LLZ-Ta) を合成し、粒径が 10–20 μm であることを SEM により確認した (図 4a)。この LLZ-Ta 粉体を 2 mmΦ の ZrO₂ ボールを用いて、400rpm、16 時間の遊星ボールミルにより粉砕することで、粒径 100-400 nm の LLZ-Ta ナノ粒子を得た (図 4b)。LLZ-Ta 粉体および LLZ-Ta 粉体とナノ粒子を混合した粉 (以下ナノ粒子混合粉) をそれぞれ 44 MPa で一軸加圧した後に、300 MPa で冷間等方圧加圧することで成形体を作製し、電気炉内にて 900~1140°C で焼成した。図 4(c) に焼成体の密度を示す。ナノ粒子混合粉を用いた場合、すべての焼成温度において LLZ-Ta 粉体単独に比べて高い密度を示した。特に、900°C において 3.3% 高い密度を示しており、100 nm 以上の粒径であっても焼結・緻密化温度の低減が可能であることが分かった。

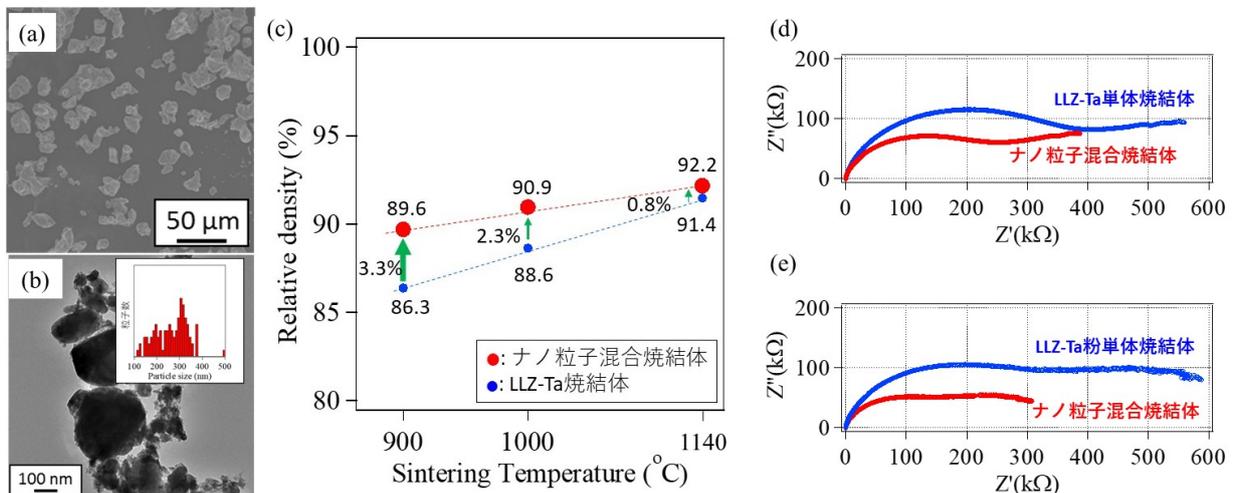


図4 (a)固相法により合成した LLZ-Ta の SEM 像、(b)遊星ボールミルにより粉砕した LLZ-Ta 粉の TEM 像と粒径分布、(c)焼結体密度の焼成温度依存性、(d)900°C、(e)1140°C で焼成した試料のナイキストプロット

インピーダンス測定により得た 900°C、1140°C 焼結体のナイキストプロットを図 4 (d, e) に示す。どちらの試料においても LLZ-Ta 粉体のみを用いた場合と比べて抵抗が減少していることが確認できた。この結果から、10–20 μm の粗大な粉体間にナノ粒子を導入することで、ネットワーク成長により粒界抵抗が低減することが改めて示唆された。通常の固相プロセス（1140°C 焼成）と比べると抵抗が高いが、これは 100 nm を超える粒径のため、1000°C 以下での焼結性が低く、密度が 95% 以下であるためであり、ウニ状 Nb_2O_5 粒子の実験で述べたように 10 nm 以下の粒径の粒子を用いること、さらに粉体の充填条件の最適化によって改善できると考えられる。

【水熱法による LLZ ナノ粒子の合成】

硝酸リチウム、硝酸ランタン、硝酸ジルコニウムを組成比が $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}=7:3:2$ になるように秤量し、蒸留水に溶解させた。LLZ ナノ粒子を得るために、架橋配位子として機能すると考えられる各種添加剤を加え、200°C の水熱処理を施した。得られた析出物は Li の溶出を避けるために、遠心分離により回収した後に、洗浄せずに 60°C で乾燥させた。図 5 (a) に析出物の XRD パターンを示す。全ての条件で目的とする $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は得られなかった。テトラエチレングリコール、酒石酸ナトリウムを添加して合成した試料では、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ が主な生成物であった。一方、リンゴ酸、クエン酸を添加した試料では、微小粒子に由来するハロパターンが観測された。この結果から、クエン酸、リンゴ酸と金属塩の間で錯体を形成し、Li、La、Zr が同時沈殿したと考え、得られた析出物を焼成した。図 5 (b) はクエン酸を添加して合成した試料を 200–1100°C で焼成した試料の XRD パターンである。500°C において $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ と思われるピークが観測され、1100°C 焼成後では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ のピークに加えて La_2O_3 のピークが観測された。この結果から、水熱合成ではクエン酸との錯形成により La と Zr が合成開始時の混合比を維持して析出していることが分かった。つまり、原料溶液に Li を過剰に加えることで $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が得られることが示唆された。また本研究の目的とするところではないが、クエン酸添加水熱法により $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の低温合成が可能であることが示された。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の低温合成原料として期待されているため、クエン酸添加水熱法により得られた試料に酢酸リチウムを加えて焼成を行った（図 5 c）。その結果、800°C の焼成により $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が得られた。既報と比べて焼成温度の低減には至らなかったが、粒子径などの調整によりプロセスのさらなる低温化を目指す。

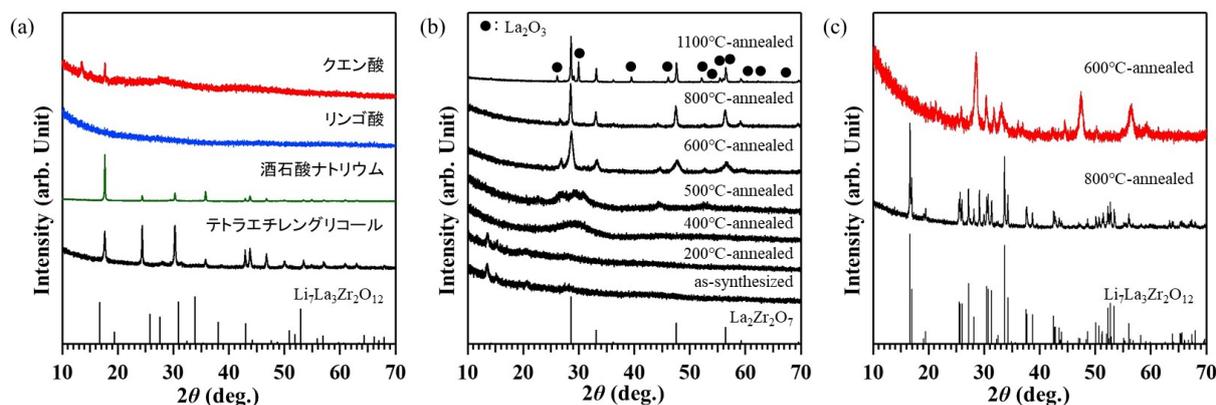


図 5 (a) 各種添加剤を加えた水熱法により得られた析出物、(b) クエン酸を添加して合成した試料を 200–1100°C で焼成した試料、(c) クエン酸添加試料に酢酸リチウムを加えて焼成した試料の XRD パターン

【関連成果】

(学会発表)

「ナノ粒子分散による $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 系固体電解質の焼結組織と粒界抵抗」、山本颯人、瀧上輝頭、柿本健一、日本セラミックス協会令和元年度度東海支部学術研究発表会 2019年11月

(総説・解説記事)

「低温合成に向けた架橋配位子アシスト水熱法による3次元ナノ構造」、瀧上輝頭 柿本健一
CERAMICS JAPAN (日本セラミックス協会) 54(8月)2019年08月

(特許出願)

「表面に3次元ナノ構造を持つ粉体及びその緻密体の製造方法」、特願 2019-139963、発明者：瀧上輝頭、柿本健一、木俣良介、山本颯人、出願人：国立大学法人名古屋工業大学