

革新的 GX 技術創出事業 (GteX) 革新的要素技術研究
「蓄電池」領域
終了報告書

令和5年度
研究開発終了報告書

令和5年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名: 稲田 亮史]

[国立大学法人豊橋技術科学大学 大学院工学研究科・教授]

[研究開発課題名: コールドシタリングによる酸化物型全固体電池用部材の開発]

実施期間 : 令和5年10月1日～令和6年3月31日

§ 1. 研究実施体制

① 研究開発代表者: 稲田 亮史 (豊橋技術科学大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・酸化物型固体電解質の緻密成型条件の検討
- ・試作した成型試料の構造解析
- ・試作した成型試料の電気伝導特性評価

§ 2. 研究実施の概要

本研究開発課題では、セラミックスの低温緻密成型技術の一つとして注目されているコールドシンタリング (CS) 法に着目し、酸化物型全固体電池の重要構成部材である固体電解質層の低温緻密成型技術への適用を検討した。固体電解質材料として、通常の高温焼結試料において 10^{-4} S/cm 以上の比較的高い室温イオン伝導率を示す $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) と $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) を採用し、添加溶媒種や加圧成型条件が成型体の微細組織およびイオン伝導特性に及ぼす影響を考察した。

いずれの場合においても、成型体の密度向上と CS 後に生成する析出物の量との間には相関が見られたが、同一の添加溶媒で比較した場合、LAGP の方が LATP よりも析出物の生成は顕著であった。LAGP では、CS 後の成型体で 10^{-5} S/cm オーダーの室温伝導率が得られた。なお、CS で作製した LAGP 成型体に $600^\circ\text{C} \times 1$ 時間の後熱処理を施した結果、析出相から LAGP 相が生成し、室温伝導率は $850\sim 900^\circ\text{C}$ で作製した LAGP 焼結体と同等の 10^{-4} S/cm オーダーに向上した。

LATP では、脱イオン水と比較して LiOH 水溶液を添加溶媒とした際に高密度成型する結果が得られ、LiOH 濃度の増加により成型体の見かけの充填率は 90% 以上に向上した。しかしながら、充填率向上と室温伝導率との間に相関は見られず、 0.1 mol/L、 250°C 、 600 MPa の条件で室温伝導率は最大値 ($= 4 \times 10^{-5}$ S/cm) を示した。成型体の密度向上には析出物の量と関与しており、高密度化した試料は析出物の量が多いが、析出物自体のイオン伝導特性が低く粒界イオン伝導が阻害されたためと考えられる。

以上の結果を踏まえて、今後の方策として、①成型する固体電解質本体から過剰な溶出が生じないように添加溶媒を選定し、②添加溶媒に出発原料 (Li 源を含む) を溶解し、成型工程中に良好なイオン伝導特性を示す析出物 (Li_2OHCl 等) を生成させることを構想し、CS 成型試料で高いイオン伝導性を示す固体電解質成型体の開発に取り組む。