

# コールドシンタリング法を活用した酸化物型全固体電池用部材の開発

豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 電気・電子情報工学系

稲田 亮史

## 1. はじめに

可燃性の有機電解液を無機固体電解質（無機固体リチウムイオン伝導体）で置き換えた全固体リチウムイオン電池（全固体電池）は、高いエネルギー密度と安全性・信頼性を兼ね備えた次世代型蓄電池に位置付けられ、国内外で開発競争が繰り広げられている。キーマテリアルである固体電解質には、高いイオン伝導特性に加えて、成形性、化学的・電気化学的安定性が求められる。酸化物固体電解質は、硫化物固体電解質と比べて成形性やイオン伝導特性は劣る一方で、大気中での化学的安定性が高く取り扱いが容易な利点があるため、本材料を用いた全固体電池の実用・普及が切望されている<sup>1)</sup>。

全固体電池の安定動作のためには、固体電解質粒子間および固体電解質粒子／電極活物質粒子間で低抵抗な接合界面を形成する必要がある一方、固く脆い酸化物の緻密成形には一般に焼結が必要となる。室温で  $10^{-3}$  S/cm 程度の高いイオン伝導率を示す固体電解質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ <sup>2-4)</sup> や  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ <sup>5-9)</sup>、 $\text{LiTa}_2\text{PO}_8$ <sup>10-13)</sup> および  $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ <sup>14,15)</sup> が報告されているが、いずれも焼結温度が  $1000^\circ\text{C}$  付近と高く、電極活物質と高温で共焼結した際に、材料間での相互拡散や異相生成等の副反応を生じる<sup>[1, 16-20]</sup>。結果として、電極－固体電解質間での電荷移動抵抗が著しく増加し、電池性能の低下に繋がってしまう。電池製造時の消費エネルギーの削減と共に、電池設計自由度（電極・固体電解質材料の選択性）の改善および電気化学的性能向上の観点から、電池部材（特に固体電解質）の緻密成形温度低減を実現し得るプロセス技術の革新が強く望まれている。

コールドシンタリング（Cold Sintering, CS）法は、2016 年に報告された酸化物の低温焼結技術であり、 $1000^\circ\text{C}$  以上で焼結されていたものと同様な酸化物バルク体が  $100\sim 400^\circ\text{C}$  程度の温度で得られることが特徴である<sup>21-32)</sup>。本手法は、酸化物粉末を水、酸・アルカリ水溶液等の微量の溶媒と混合して金型に充填し、その金型をホットプレス機で加圧加熱する簡便な工法で実現できる。加圧加熱の段階で、図 1 に示す 4 つの現象が短時間で生じると考えられている。まず、溶媒により粉体の流動性が良くなり最密充填化が進む。次に、粉体表面が溶媒にわずかに溶解する。そして、金型の隙間から溶媒が蒸発し、近接した粉体表面間で析出物による接合がなされる。以上に加えて、水熱合成や液相焼結、更に粉末の塑性変形等の事象が複合化して低温での緻密化が実現される<sup>21, 22)</sup>。

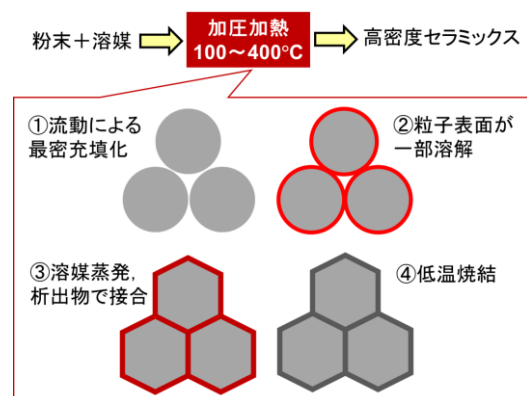


図 1 CS 法における粉体緻密成形の基本メカニズム

CS 法で得られる成形体中で粉体間接合を担う析出物の組成や分量は、その電気伝導特性の良否に影響をおよぼすと予測される。換言すれば、粒界イオン伝導を促進し得る化合物を CS 時に適量析出することができれば、優れたイオン伝導特性を発現する固体電解質材料の創出や、電極－固体電解質間での界面抵抗低減による電池の性能向上に繋がる可能性がある<sup>23-32)</sup>。本研究では、CS 法の酸化物型全固体電池用部材の成形プロセスへの適用に向けた初期検討として、代表的な固体電解質である  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) の緻密成形に取り組んだ。添加溶媒や加圧加熱条件が、成形体の微細組織や電気伝導特性に及ぼす影響を精査し、高いイオン伝導特性の達成に向けたプロセス条件の確立を目的とした。

## 2. 実験方法

固体電解質材料として、豊島製作所製の市販 LATP 粉末（平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  程度）を使用した。CS 成形の際に使用する添加溶媒には、脱イオン水、水酸化リチウム (LiOH) 水溶液（濃度  $0.1\text{--}3.0\ \text{M}$ ）、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド ( $\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ , LiTFSA) 水溶液（濃度  $0.5\text{--}2.0\ \text{M}$ ）を用いた。LATP 粉末：溶媒 =  $2:1$  の重量比となるように秤量・混合した後、直径  $10\ \text{mm}$  の SUS316L 製金型に充填した。その後、熱プレス加工装置を用いて CS 成形を行った。成形時の温度・加圧条件は  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 、 $400\text{--}700\ \text{MPa}$ 、加熱時間  $30\text{--}60$  分に設定した。比較のために、同じ LATP 粉末を  $1000^\circ\text{C}$  で 5 時間焼結した試料も作製した。

得られた成形体試料の結晶相同定には X 線回折 (XRD)、微細組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、成形体の両端面に Au 電極をスパッタリングで形成し、交流インピーダンス測定 ( $1\text{--}10^7\ \text{Hz}$ ,  $27\text{--}102^\circ\text{C}$ ) および直流分極測定により、成形体の電気伝導特性を測定・評価した。

## 3. 結果と考察

脱イオン水および LiOH 水溶液 (LiOH 濃度： $0.1, 1.0, 0.5, 3.0\ \text{M}$ ) を添加溶媒として、 $200^\circ\text{C}$  および  $250^\circ\text{C}$  で 30 分の加熱条件で作製した LATP 成形体の密度の加圧条件依存性を図 2 に示す。加圧および LiOH 濃度と共に成形試料の密度は単調に増加し、 $200^\circ\text{C}$  よりも  $250^\circ\text{C}$  で成形した方がより高密度化する結果を得た。LATP の理論密度 ( $= 2.93\ \text{g/cm}^3$ ) で成形体密度を除した見かけの相対密度が 90% を超える成形体も得られた。図 3 に、溶媒を添加せず LATP 粉末のみを熱プレスした試料（見かけの相対密度 70% 程度）と、脱イオン水および LiOH 水溶液を添加して CS 法で成形した試料劈開面の SEM 観察結果を示す。粉末プレスのみ（溶媒添加なし）の成形試料と比較して、CS 法で成形した試料ではサブミクロンサイズの微

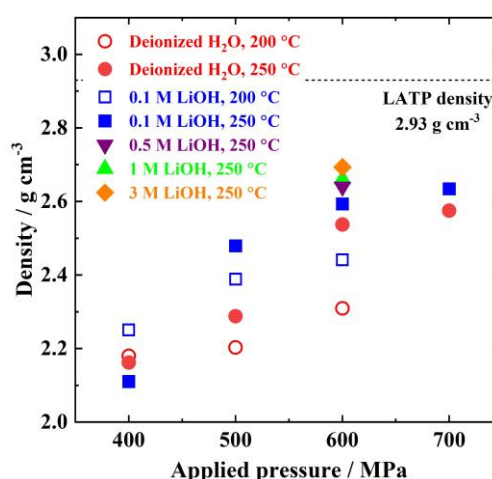


図 2 脱イオン水および LiOH 水溶液を用いた LATP 成形体密度の加圧加熱条件依存性

粒子が成形体内に析出し、1~2  $\mu\text{m}$  程度の L ATP 粒子間の空隙を充填したような組織を持つことが確認できる。密度の実測結果から示唆されたように、成形体中の空隙は LiOH 水溶液添加試料の方が脱イオン水添加試料よりも少なく、かつ LiOH 濃度の増加と共に減少する傾向が見られた。

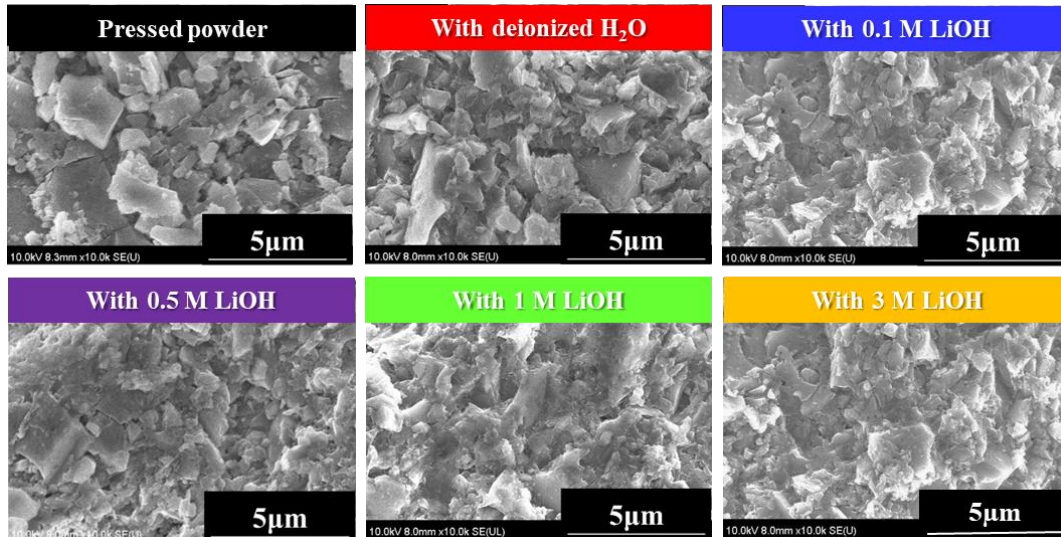


図 3 脱イオン水および LiOH 水溶液を用いた L ATP 成形体劈開面の SEM 観察像

図 4 に、脱イオン水、LiOH 水溶液を添加して成形した試料の XRD 測定結果を示す。いずれの試料においても主相は L ATP であるが、脱イオン水添加試料では、 $2\theta = 27^\circ$  付近にブロードなピークが僅かに観測された。また、LiOH 水溶液添加試料では、 $\text{LiTiOPO}_4$  相に帰属される回折ピークが観測され、LiOH 濃度と共にピーク強度が増加する結果が得られた。補足実験として、L ATP と LiOH 水和物を粉末状態で混合し  $250^\circ\text{C}$  で焼成した際にも、微量の  $\text{LiTiOPO}_4$  相が形成することを確認した。溶媒の違いによる密度と微細組織の変化と併せて考察すると、LiOH 濃度が上昇し溶媒が強アルカリとなることによって、L ATP 表層近傍での Li, Al の溶出が増加する。溶出元素を含んだ低結晶性化合物と共に、

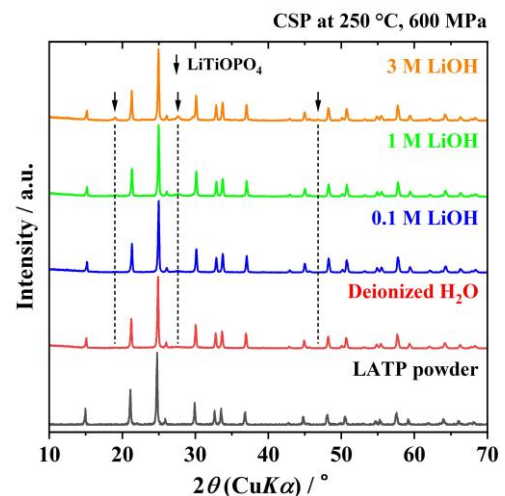


図 4 脱イオン水および LiOH 水溶液を用いた L ATP 成形体の X 線回折パターンの比較

に、LiOH 水溶液と L ATP の反応生成物である  $\text{LiTiOPO}_4$  が同時に生成・析出し、加圧下で L ATP 粒子間を充填しながら緻密化することで、成形体密度が増加していると考えられる。

$250^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ MPa}$  で作製した L ATP 成形体試料の密度と室温イオン伝導率  $\sigma_{\text{total}}$  を、LiOH 濃度に対してプロットした結果を図 5 に示す。相対密度は LiOH 濃度と共に緩やかに増加し 1 M 以上の濃度で 90% 以上に達するが、 $\sigma_{\text{total}}$  と充填率の間には相関がみられず、同じ加圧加熱条件下では、0.5 M LiOH を添加したときに最も高い  $\sigma_{\text{total}} = 1.1 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$  を示し

た。脱イオン水添加試料 ( $\sigma_{\text{total}} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ) より高い  $\sigma_{\text{total}}$  を示したのは、成形体密度の向上により LTP 粒子間の接合状態が改善されたためと考えられる。一方、溶媒の LiOH 濃度を高めて成形した際に生成量が増加する LiTiOPO<sub>4</sub> 相はイオン伝導性が低く<sup>33)</sup>、その量が過剰だと LTP 粒子間イオン伝導を阻害する方向に作用すると推察される。このため、1 M 以上の LiOH 濃度で  $\sigma_{\text{total}}$  が大きく減少したと考えられる。

LiTiOPO<sub>4</sub> 相の生成が少なかった脱イオン水および 0.1 M LiOH 水溶液を添加溶媒として、加圧を 700 MPa まで高めて成形した試料は更に高密度化し、後者の方が高い密度を示した (図 5)。両試料の複素インピーダンス (ナイキストプロット) 測定結果 (図 6(a)) よりイオン伝導特性を評価した結果、室温下の  $\sigma_{\text{total}}$  は脱イオン水添加試料で  $0.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、LiOH 水溶液添加試料で  $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に達した。後者は、同じ LTP 粉末を 1000°C で焼結した試料の  $\sigma_{\text{total}}$  ( $= 2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ) の 6 割程度に相当する。アレニウスプロット (図 6(b)) より、イオン伝導の活性化エネルギー  $E_a$  を見積もった結果、脱イオン水添加試料で 0.33 eV であったのに対し、LiOH 水溶液添加試料では 0.26 eV とより低い値を示した。

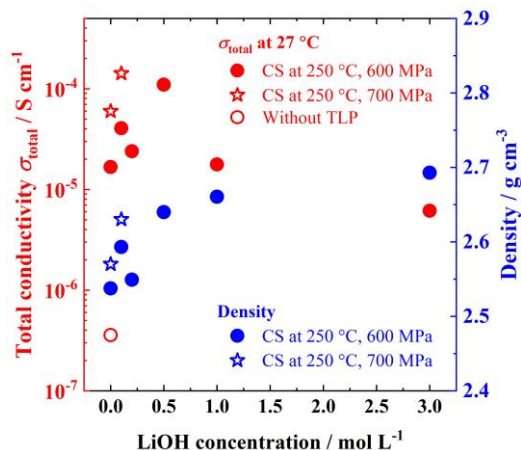


図 5 250°C で成形した LTP 成形体の密度・室温イオン伝導率と添加溶媒の LiOH 濃度依存性

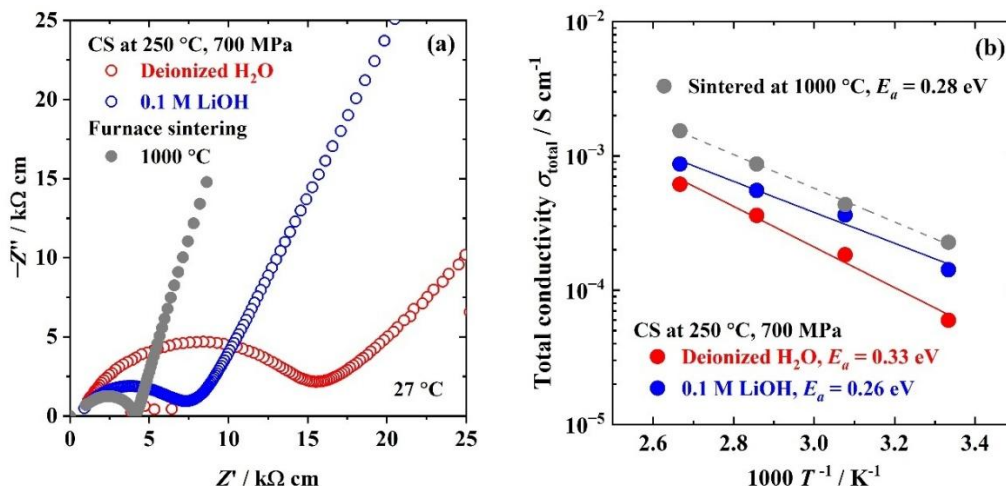


図 6 250°C, 700 MPa で成形した LTP 成形体と 1000°C で焼成した LTP 焼結体のイオン伝導特性の比較: (a) ナイキストプロット, (b) アレニウスプロット

複素インピーダンスの周波数特性からイオン伝導抵抗の発生要因の定量解析を行った結果、高温焼結試料および CS 成形試料の粒内伝導率  $\sigma_b$  は  $1-2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  の範囲に収まっており、粒界抵抗の影響を加味した全伝導率  $\sigma_{\text{total}}$  よりも一桁以上高い値であった。このため、試料間のイオン伝導特性の差異は、粒界抵抗 (LTP 粒子間のイオン伝導抵抗) の違いによると判断される。また、脱イオン水添加試料と 0.1 M LiOH 水溶液添加試料におけ

る伝導率の差異は、LATP 粒子間接合を担う低結晶性析出物のイオン伝導特性の違いも関与している可能性がある。今後、各条件で作製した成形体中に含まれる析出相の組成や構造および物性について、詳細に解析する必要がある。

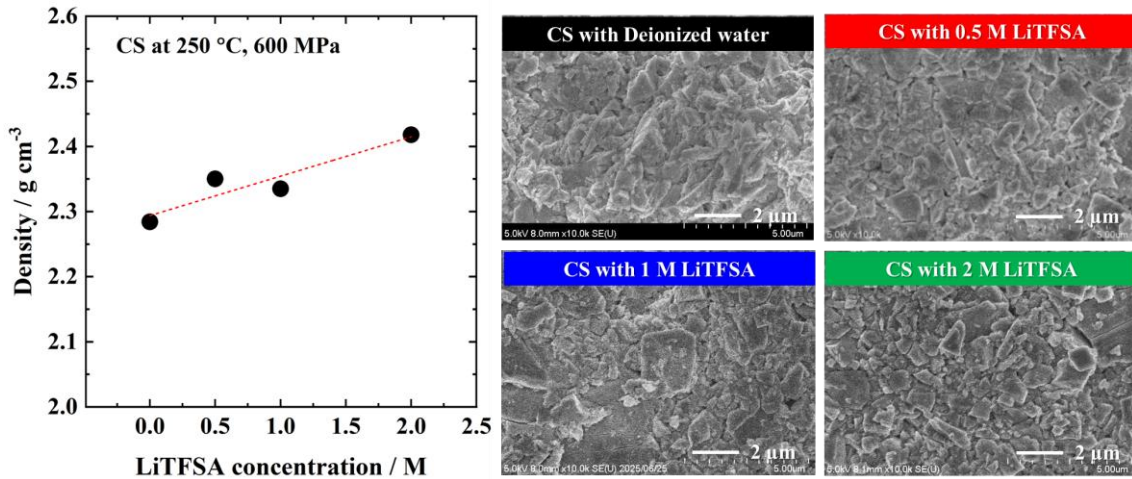


図 7 添加溶媒中の LiTfSA 濃度と LATP 成形体密度の関係（左）と SEM 観察像

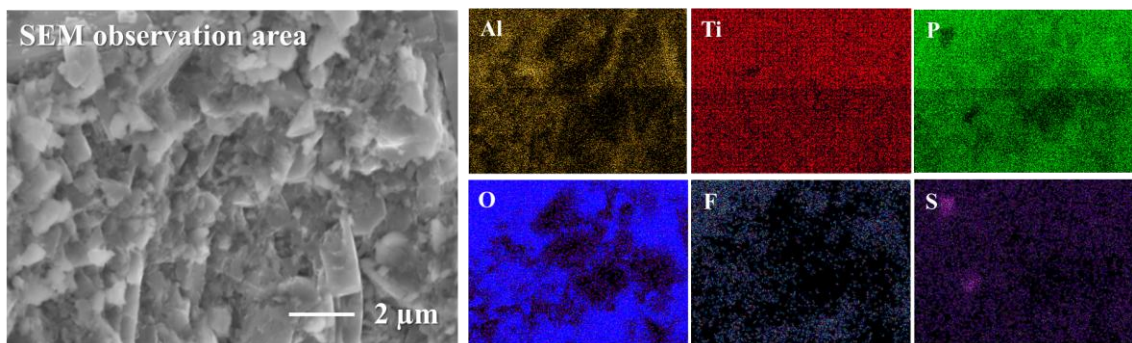


図 8 1M LiTfSA 水溶液を用いて作製した LATP 成形体の元素マッピング結果

リチウムイオン電池用有機電解液の支持電解質塩の一つである LiTfSA を 0.5, 1.0 および 2.0 M 溶解した水溶液を添加溶媒として、CS 法により LATP 成形体を作製した。250°C、600 MPa で 60 分の加圧加熱を経て得られた成形体の密度と、SEM による微細組織観察結果を図 7 に示す。添加溶媒の LiTfSA 濃度と共に、成形密度もおおむね単調増加する様子が確認された。また、1–2 μm 程度の LATP 粒子がサブミクロンサイズの微細な粒子で接合された組織が得られた。1 M LiTfSA 添加成形体試料の SEM 観察領域内において、エネルギー分散型エクス線分光 (EDX) 分析を行い、LATP の構成元素である Al, Ti, P, O と、LiTfSA に含まれる F, S の元素マッピングを行った結果を図 8 に示す。F, S が局所的に偏析しながら分布している様子が確認され、LiTfSA 由来の析出相が生成していることが示唆された。なお、LiTfSA 水溶液を添加した成形体においても XRD 測定を行ったが、LiOH 水溶液添加試料のような LiTiOPO<sub>4</sub> 相の含有は見られなかった。

図 9(a)に、濃度の異なる LiTfSA 水溶液を添加溶媒とした成形体試料の室温下での複素インピーダンス (ナイキストプロット) を示す。比較のために、1000°C で焼成した焼結体のデータも併せて示している。プロット中においてイオン伝導抵抗を反映する歪んだ半円

弧の大きさが試料間で大きく異なっており、添加溶媒の LiTFSA 濃度に依存して成形体の伝導率が増減していることが確認できる。全伝導率  $\sigma_{\text{total}}$  を算出した結果、0.5 M LiTFSA 添加試料で  $9.1 \times 10^{-5}$  S/cm, 1 M LiTFSA 添加試料で  $3.0 \times 10^{-4}$  S/cm, 2 M LiTFSA 添加試料で  $1.1 \times 10^{-4}$  S/cm となり、1 M LiTFSA 添加試料では 1000°C 焼結体試料 ( $2.3 \times 10^{-4}$  S/cm) と同等以上の特性が得られた。

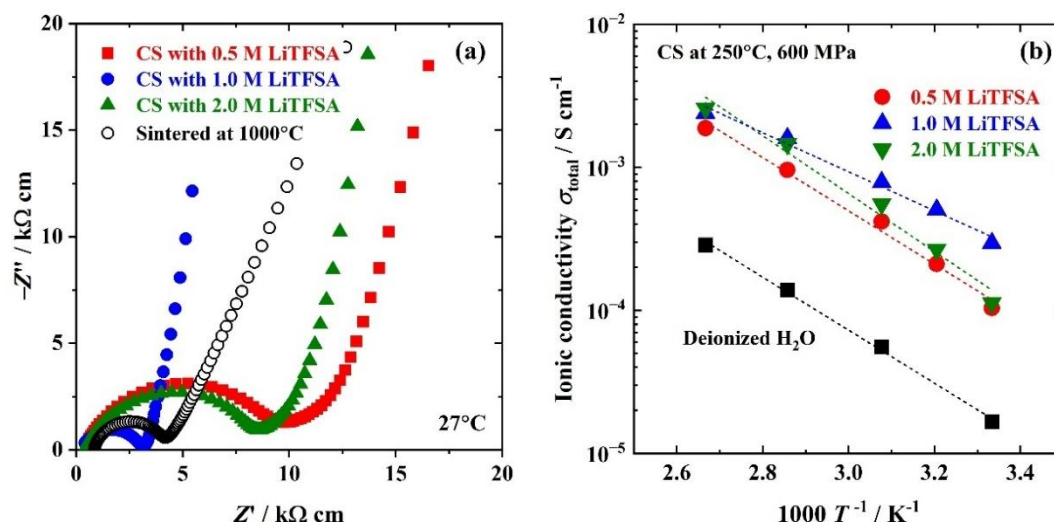


図 9 LiTFSA 水溶液を添加して作製した LAMP 成形体のイオン伝導特性の比較：  
(a) ナイキストプロット, (b) アレニウスプロット

図 9(b)に、 $\sigma_{\text{total}}$  の温度依存性（アレニウスプロット）の比較を示す。測定温度範囲において、LiTFSA 水溶液を添加溶媒とした成形体は、脱イオン水を添加して同じ加熱温度・加圧下で作製した成形体よりも高いイオン伝導特性を示し、イオン伝導の活性化エネルギー  $E_a$  は  $\sigma_{\text{total}}$  が最も高い値となった 1 M LiTFSA 添加試料で最小 (0.29 eV) となった。成形体中において、LAMP 粒子間の接合を担う LiTFSA 由来の析出相が粒界抵抗の低減に有効であることが確認されたが、析出相生成量を左右する LiTFSA 濃度には適正值があることが示唆された。

## 9. まとめ

本研究では、CS 法を用いて LAMP 固体電解質の成形体を作製し、成形条件や添加溶媒の違いが、成形体の微細組織および電気伝導特性に及ぼす影響を調査した。脱イオン水および LiOH 水溶液を添加溶媒に用いた検討結果より、成形体の密度は温度、加圧の増加と共に単調に増加する傾向を示した。また、LiOH 水溶液の濃度の増加と共に、脱イオン水添加の場合と比べて CS 後の析出相の増加と空隙の減少が見られた。一方で、LiOH 濃度が増加すると、成形後には主相の LAMP に加えて、LiOH と LAMP の反応生成物である  $\text{LiTiOPO}_4$  相の量も増加した。各試料のイオン伝導特性を評価した結果、0.1 M LiOH を用いて 250°C, 700 MPa で成形した試料において、高温焼結試料には及ばないものの、 $1.4 \times 10^{-4}$  S/cm の室温伝導率が得られた。一方、LiOH 濃度が過剰となると、成形体密度は向上するにもか

かわらず伝導率は大きく低下した。副相である  $\text{LiTiOPO}_4$  相のイオン伝導性が低く、添加溶媒の  $\text{LiOH}$  濃度が高い成形体ではその生成量が増加し、結果として成形体中での LATP 粒子間のイオン伝導を阻害したことが一因と考えられる。

リチウムイオン電池用有機電解液の支持電解質塩の一つである  $\text{LiTFSA}$  を溶液した水溶液を用いた場合、 $\text{LiOH}$  水溶液よりも顕著なイオン伝導特性の向上が確認された。特に、 $1\text{ M LiTFSA}$  を用いて  $250^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ MPa}$  で成形した試料において、高温焼結試料に匹敵する  $3.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$  の室温伝導率を得た。LATP 粒子間の接合を担う  $\text{LiTFSA}$  由来の析出相が粒界抵抗の低減に有効であること、析出相の生成量を左右する溶媒の  $\text{LiTFSA}$  濃度には適正値があることが分かった。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) Y. Ren et al., *Advanced Energy Materials* 13, 2201939 (2023).
- 2) X. Xu et al., *Materials Research Bulletin* 43, 2334–2341 (2008).
- 3) P. Zhang et al., *Solid State Ionics* 272, 101–106 (2015).
- 4) S. Xuefu et al., *Frontiers in Energy Research* 4, 12 (2016).
- 5) R. Murugan et al., *Angewandte Chemie International Edition* 46, 7778–7781 (2007).
- 6) R. Inada et al., *Frontiers in Energy Research* 4, 28 (2016).
- 7) R. Inada et al., *Batteries* 4, 28 (2016).
- 8) R. Inada et al., *ACS Applied Energy Materials* 3(12), 12517–12524 (2020).
- 9) E.J. Cheng et al., *Energy Storage Materials* 75, 103970 (2025).
- 10) J. Kim et al., *Journal of Materials Chemistry A* 6, 22478–22482 (2018).
- 11) R. Kim et al., *Chemistry of Materials* 33, 6909–6917 (2021).
- 12) G. Hasegawa et al., *ACS Applied Energy Materials* 7(23), 10897–10905 (2024).
- 13) J. Akimoto et al., *Ceramic International* 50(20), 39032–39039 (2024).
- 14) A. Aimi et al., *Chemistry of Materials* 36(8), 3717–3725.
- 15) Y. Fujita et al., *ACS Materials Letters* 8(4), 1080–1084 (2026).
- 16) M. Sakakura et al., *Energy Technology* 9(5), 2001059 (2021).
- 17) J.P. Beaupain et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* 13, 47488–47498 (2021).
- 18) W.S. Scheld et al., *Advanced Functional Materials* 33, 2302939 (2023).
- 19) Z. He et al., *ACS Applied Energy Materials* 8(22), 16964–16973 (2025).
- 20) N. Hayashi et al., *Advanced Science* 12(43), e12219 (2025).
- 21) J. Guo et al., *Angewandte Chemie International Edition* 55, 11457–11461 (2016).
- 22) 舟橋修一 他, *セラミックス* 54(8), 544-546 (2019).
- 23) J.H. Seo et al., *Ceramic International* 43, 15370–15374 (2017).

- 24) Z.M. Grady et al., *ACS Applied Energy Materials* 3(5), 4356–4366 (2020).
- 25) J.H. Seo et al., *Japanese Journal of Applied Physics* 60, 037001 (2021).
- 26) K. Takashima et al., *Japanese Journal of Applied Physics* 60, 126505 (2021).
- 27) N. Hamao et al., *Materials* 14, 4737 (2021).
- 28) M. Vinnichenko et al., *Nanomaterials* 12, 3178 (2022).
- 29) L. Li et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* 15(16), 20228–20239 (2023).
- 30) S. Ferrer-Nicomedes et al., *Journal of Power Sources* 581, 233494 (2023).
- 31) Y.C. Lan et al., *Open Ceramics* 19, 100639 (2024).
- 32) A. Mormeneo-Segarra et al., *Materials Advances* 5, 6554–6559 (2024).
- 33) T. Hupfer et al., *Solid State Ionics* 302, 49-53 (2017).