

# 全固体リチウム電池に用いる 硫化物系固体電解質粉末の粒子制御

## *Particle Control of Sulfide Solid Electrolyte Powder for Use in All-Solid-State Battery*

園村 浩介\*      長谷川 泰則\*      中橋 明子\*\*  
*Hirosuke Sonomura   Yasunori hasegawa   Akiko Nakahashi*

(2016年7月25日 受理)

Wet milling was performed by changing only the ZrO<sub>2</sub> ball size condition for 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) glass for use in an all-solid-state battery. The effect of the ZrO<sub>2</sub> ball size on a powder particle size was investigated. Results show that the powders obtained after wet milling with ZrO<sub>2</sub> balls (0.3, 1 and 2 mm diameter) were a powder with spherical particles of about 10 μm, a powder with spherical particles of about 1–5 μm, and a powder with spherical particles of about 1–10 μm, in addition to an angular powder with particles from about dozens of micrometers to about 100 μm. The finest and most homogeneous powder was obtained from the use of 1 mm diameter ZrO<sub>2</sub> balls. Next, the ion conductibilities of pellets made from powders were investigated. Consequently, the ion conductibilities obtained when using 0.3, 1, and 2 mm diameter ZrO<sub>2</sub> balls were, respectively,  $4.9 \times 10^{-4}$ ,  $5.3 \times 10^{-4}$ ,  $2.0 \times 10^{-4}$ , and  $5.0 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>. The value when using 1 mm diameter ZrO<sub>2</sub> balls was low. We therefore concluded that a powder after wet milling with a 2 mm diameter ZrO<sub>2</sub> balls, not 1 mm diameter, should be used for batteries.

**Key Words:** all-solid-state battery, sulfide solid electrolyte, wet milling, particle control

### 1. はじめに

現在、実用化されている電気自動車には、長距離を走行するためにリチウムイオン二次電池（以下、LiBと略す）が搭載されている。また、ハイブリット自動車には、回生ブレーキの作動時や発進時において大電流で充放電が行われるため、出力特性に優れるニッケル水素電池が搭載されている。今後は、更なる燃費の向上やCO<sub>2</sub>の削減が求められており、次世代自動車には出力特性を改善したLiBが搭載されようとしている<sup>1)</sup>。その一方で、LiBは可燃性の電解液を使用するため、過電圧や液の漏れによって発火の恐れがあり、安全性が懸念されている。この問題を解決するために、電解液を固体電解質に置き換えた電池、すなわち全固

体リチウム電池の開発が期待されている。

全固体リチウム電池は固体電解質を使用するため、過電圧や液の漏れによる発火の恐れがなく本質的に安全な電池である。電池の作動温度範囲も広いため、高温になる自動車のエンジンルームに搭載した場合でも危険性が低く、信頼性が高い。さらに電池を高電圧化するために、LiBではパックされた一つ一つの電池を直列に繋ぐ必要があるが、全固体リチウム電池は積層することによって容易に高電圧化を実現できる。したがって、電池パックを簡略化することが出来るため、エネルギー密度の向上が望める<sup>2)</sup>。

電池に用いる固体電解質の種類は、高分子、酸化物および硫化物系があり、最近では特に硫化物系固体電解質が注目されている。硫化物系は、室温において高いイオン伝導率を有し、酸化物系に比べて成形性に優れる等の特徴がある。典型的な硫化物系の例として、

\* 化学環境科

\*\* 繊維・高分子科

$\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスが挙げられる。このガラスは、室温で  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  程度の高いイオン伝導率を示す。また、5 V 以上の広い電位窓を有しており、リチウムイオンの輸率は 1 であるため、電気化学的特性が良い。また、酸化物系の場合は緻密化するために焼結する必要があるが、硫化物系は成形性に優れるため、未処理で緻密化が可能である<sup>2)</sup>。

以上のような特徴を有する硫化物系固体電解質を用いた電池を実用化するためには、幾つかの課題が残されている。中でも重要なものの一つが電池の内部抵抗の低減である。充放電時の内部抵抗は、Li イオン伝導による抵抗と電極内部および電極と集電体の界面での電子伝導による抵抗に大きく分けられる。さらに Li イオン伝導による抵抗には、Li イオンの固体電解質内部の伝導による抵抗、固体電解質から電極内への移動による抵抗および電極内の拡散による抵抗が含まれていると言われている<sup>3)</sup>。特に、Li イオンの固体電解質内部の伝導による抵抗について注目した場合、現状、固体電解質層の厚さは 300  $\mu\text{m}$  程度であり、LiB で用いるセパレータの厚さ 25  $\mu\text{m}$  程度と比較した場合、10 倍以上である<sup>4)</sup>。固体電解質層を薄くすることにより、抵抗の低減が可能となり、その結果電池全体を薄くすることが出来る。電池の内部抵抗を低減することが出来れば、高出力特性を有する電池の開発が可能となる。また固体電解質層の重量あるいは体積が小さくなるため、重量あるいは体積当たりにおける電池のエネルギー密度の増加が期待される。

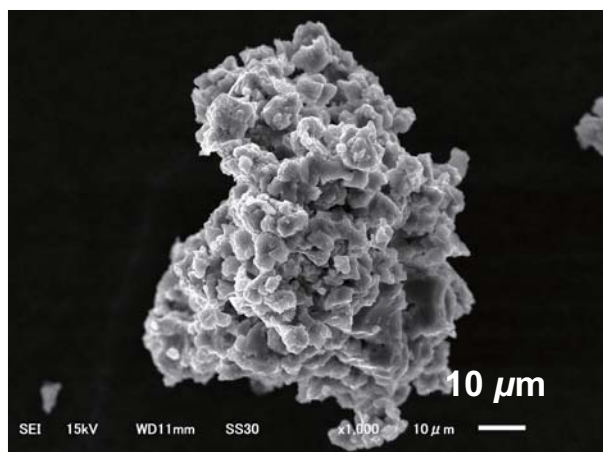
既報では、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスを作製する際には、2 種類以上の原料を容器に入れて機械的攪拌によって化合物を合成する手法 (メカニカルミリング法) が用いられている<sup>5)</sup>。この手法にて  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%) ガ

ラスを作製した場合、Fig. 1 のように得られた粉末は数十から 100  $\mu\text{m}$  程度の角状粉であり、電解質の薄層化は達成されず、さらなる微細化が必要である<sup>4)</sup>。これまでに、湿式ミリング法にて  $30\text{Li}\cdot 70[75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%)] (mol%) ガラスを微細化したという報告がある<sup>6)</sup>。ガラス、直径 1 mm の  $\text{ZrO}_2$  ボール、脱水ヘプタンおよびブチルエーテルを  $\text{ZrO}_2$  ポットに入れ、湿式ミリングを行うことによって、平均粒子径 2.3  $\mu\text{m}$  の粉末を得ることが出来る。また、報告では、 $\text{ZrO}_2$  ボールのサイズを変更し、直径 0.3 mm のボールを用いて湿式ミリングを行い、得られた粉末について直径 1 mm の場合のものと比較している。しかしながら、 $\text{ZrO}_2$  ボールサイズの他、主溶媒および分散剤の量と混合時間も変更しているため、 $\text{ZrO}_2$  ボールの大きさの違いによって粉末の粒子径に違いが生じたのか明確ではない。そこで、本研究では、 $\text{ZrO}_2$  ボールサイズのみ変更し  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%) ガラスについて湿式ミリングを行い、 $\text{ZrO}_2$  ボールサイズが粒子径に及ぼす影響について調査した。

## 2. 実験方法

最初に、メカニカルミリング法にて  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%) ガラス粉末を作製する<sup>5)</sup>。 $\text{Li}_2\text{S}$  粉末 (三津和化学製、純度 99.9%) と  $\text{P}_2\text{S}_5$  粉末 (シグマアルドリッチ製、純度 99%) を出発原料として、グローブボックス (アルゴン雰囲気) 中にて目的組成になるように秤量し、それらを乳鉢と乳棒を用いて混合した。その後、1.5 g の混合物と 90 g の直径 4 mm の  $\text{ZrO}_2$  ボールを 45 ml の  $\text{ZrO}_2$  ポットに入れた。ポットが大気に触れないようにするため、ポットをステンレス製のオーバーポットに入れて密封した。オーバーポットをグローブボックスの外に取り出し、遊星型ボールミル装置に装着した。混合は回転速度 510 rpm で 24 時間行い、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%) ガラス粉末を作製した。

次に、湿式ミリング法にて得られた粉末を解砕する<sup>6)</sup>。グローブボックス中にて 1 g の作製したガラス、40 g の  $\text{ZrO}_2$  ボール、8.9 g の脱水ヘプタンおよび 0.1 g の脱水ブチルエーテルを 45 ml の  $\text{ZrO}_2$  ポットに入れた。 $\text{ZrO}_2$  ボールは直径 0.3, 1, 2 mm の 3 種類を用いた。遊星型ボールミル装置にて回転速度 210 rpm で 20 h、粉末の解砕を行った。ミリング後、グローブボックス中にて 5 日間、粉末を十分に乾燥させた。溶媒の残存および溶媒による固体電解質変質の有無をラマン分光測定にて確認した。測定は励起波長 532 nm、気密セルを用いて大気非暴露下にて行った。解砕後の粉末



**Fig. 1** The SEM image of a  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  (mol%) glass powder before wet milling.

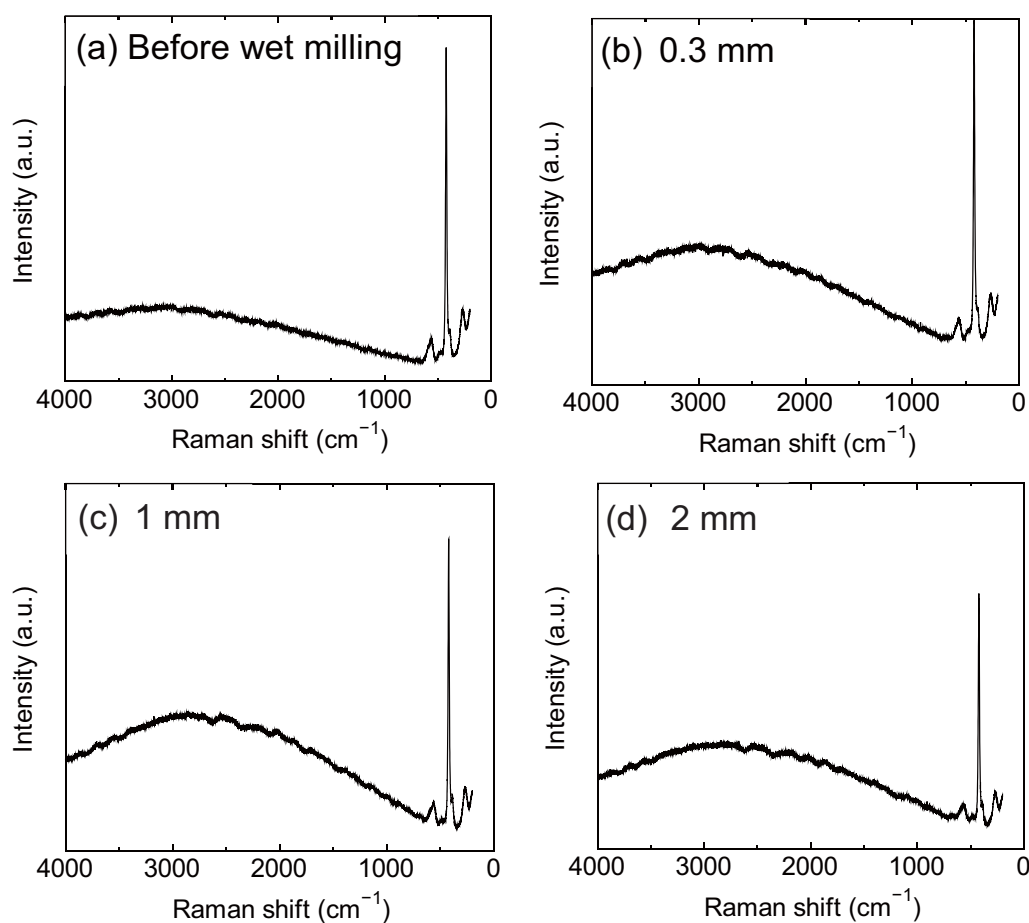
の粒子径とイオン伝導率をそれぞれ走査型電子顕微鏡（以下，SEM と略す）とインピーダンス測定装置を用いて調査した．インピーダンス測定は，グローブボックス中にてガラス粉末を 80 mg 秤量した後，金型を用いて 360 MPa にて加圧し，作製した直径 10 mm のペレットを電気化学測定治具に入れて行った．集電体にはステンレス鋼を使用した．測定条件は 25 °C，印加電圧 10 mV，周波数域 0.1 Hz~1 MHz であった．

### 3. 結果と考察

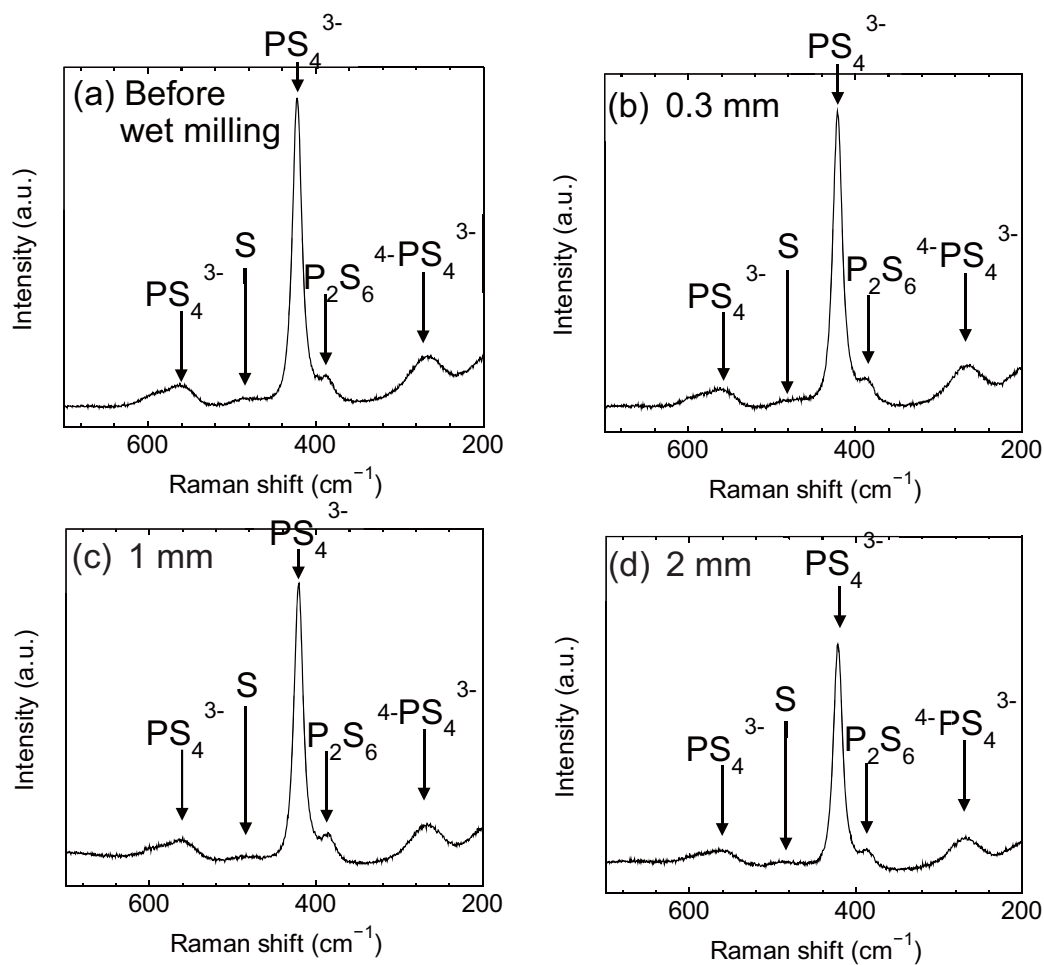
Fig. 2 に湿式ミリング前における粉末のラマン分光測定結果 [200~4000  $\text{cm}^{-1}$  (a)] と ZrO<sub>2</sub> ボール [直径 0.3, 1, 2 mm それぞれ (b), (c), (d)] を用いた湿式ミリング後における粉末の結果を示す．各図より，2500~3600  $\text{cm}^{-1}$  付近において粉末が大気中の水分と反応した場合に生じる S-H, O-H, Li-O-H に由来するピークが見られないことから，大気非暴露中状態で粉末が作製できていることがわかった<sup>5,7)</sup>．また，Fig. 2(b)~(d) よ

り，2900  $\text{cm}^{-1}$  付近において，C-C に由来するピークが見られなかったことから，粉末中にヘプタンが，粉末中に残存していないことを確認した<sup>8)</sup>．Fig. 3 は Fig. 2(a)~(d) に示した各図の 200~700  $\text{cm}^{-1}$  領域を拡大表示したものである．いずれの図にも，270, 385, 420, 490, 560  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが見られた．既報により，270, 420, 560  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> ユニットの由来するものであり，385  $\text{cm}^{-1}$  付近および 490  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは，それぞれ P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> ユニットと S ユニットの由来するものである<sup>5,7)</sup>．これら全てのピークが全ての粉末で見られたことから，湿式ミリング前後において局所構造が変化しないことが確認出来た．

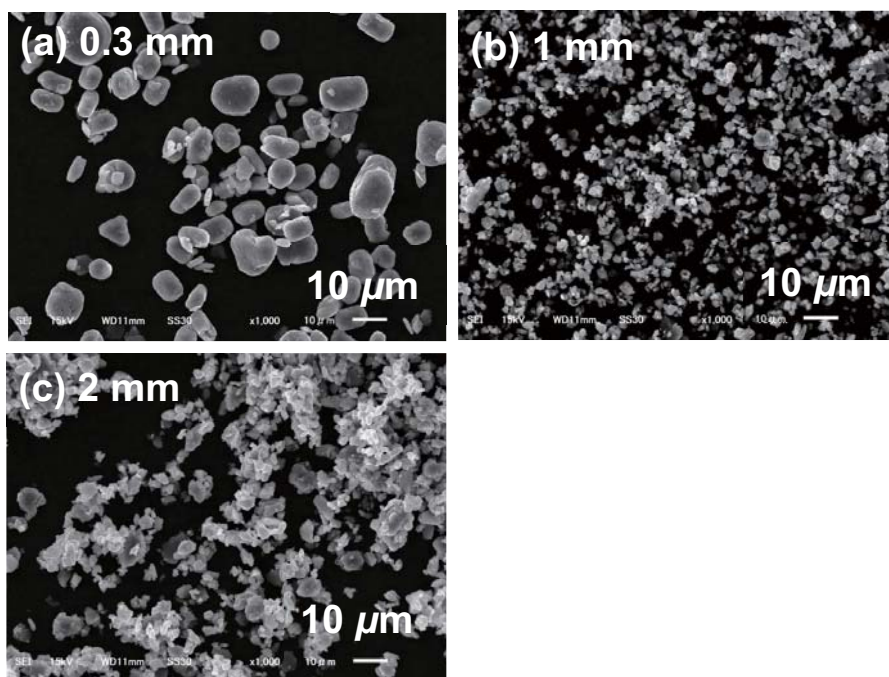
Fig. 4 に ZrO<sub>2</sub> ボール (直径 0.3, 1, 2 mm) を用いた湿式ミリング後における粉末の SEM 写真を示す．Fig. 4(a) より，直径 0.3 mm のボールを用いて湿式ミリングした場合は，粒子径が 10  $\mu\text{m}$  程度の球形状粉が得られた．粒子径が湿式ミリング前における粉末の一次粒子のものよりも大きくなっているため，一度解砕された粉末が凝集し，粗大化したと考えられる．



**Fig.2** Raman spectroscopies (200 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) of a 75L<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) glass powder before; (a) and after a wet milling with ZrO<sub>2</sub> balls [diameter 0.3mm; (b), 1 mm; (c) and 2 mm; (d)].

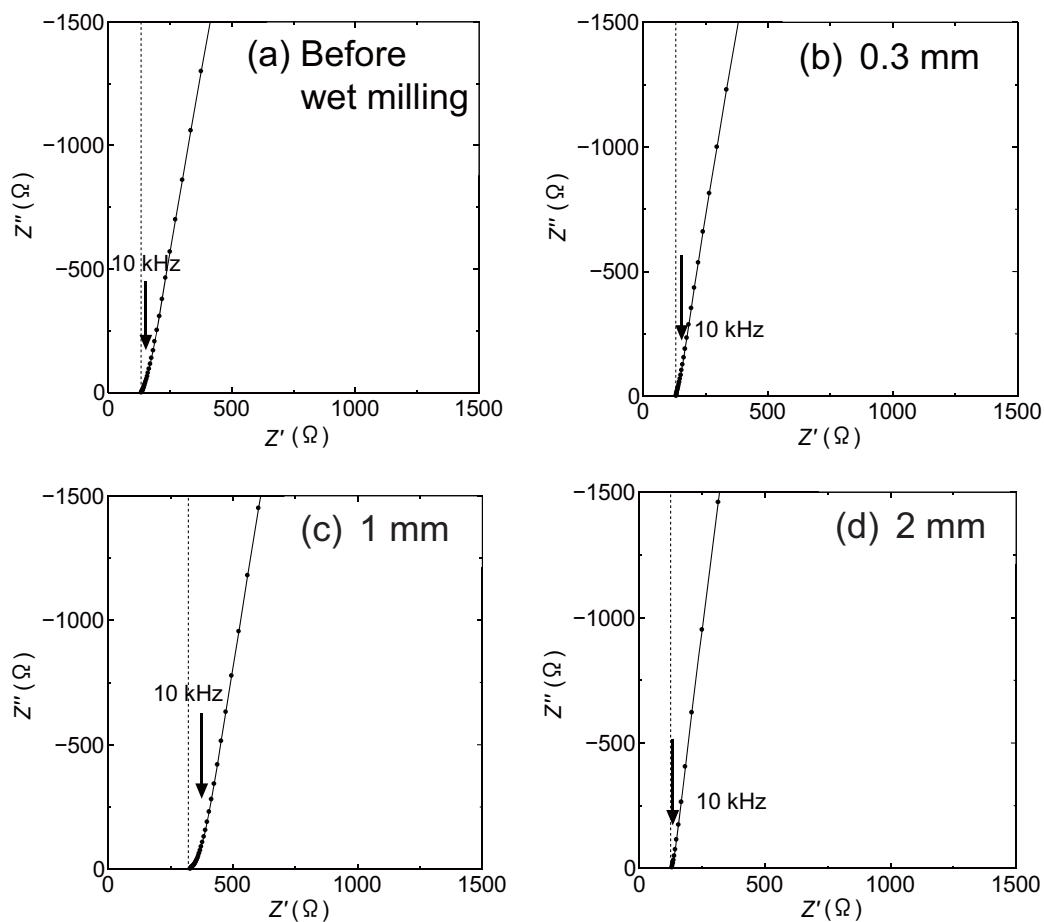


**Fig. 3** Raman spectroscopies (200-700 cm<sup>-1</sup>) of a 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) glass powder before; (a) and after a wet milling with ZrO<sub>2</sub> balls [diameter 0.3mm; (b), 1 mm; (c) and 2 mm; (d)].

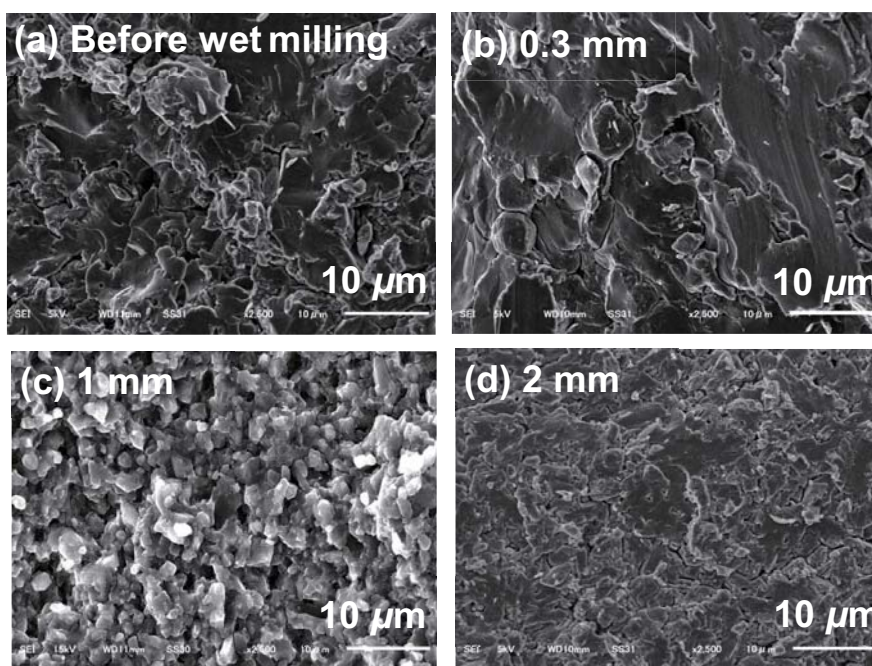


**Fig. 4** SEM images of powers after a wet milling with ZrO<sub>2</sub> balls [diameter 0.3mm; (a), 1 mm; (b) and 2 mm; (c)].





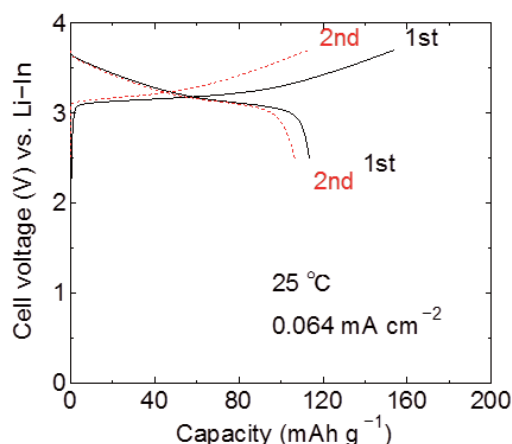
**Fig. 5** Impedance measurements of the pellet produced by the powders before; (a) and after a wet milling with  $ZrO_2$  balls [diameter 0.3mm; (b), 1 mm; (c) and 2 mm; (d)].



**Fig. 6** SEM images of pellet surfaces (The pellet produced by the powders before; (a) and after wet milling with  $ZrO_2$  balls [diameter 0.3 mm; (b), 1 mm; (c) and 2 mm; (d)].

Fig. 4(b) より, 直径 1 mm のボールを用いた場合は, 粒子径が 1~5  $\mu\text{m}$  程度の球形状粉が得られた. 粒子径が湿式ミリング前における粉末の一次粒子のものと同程度であるため, 二次粒子が解砕されたと示唆される. Fig. 4(c) より, 直径 2 mm のボールを用いた場合は, 1~10  $\mu\text{m}$  程度の球形状粉と数十から 100  $\mu\text{m}$  程度の角状粉が得られた. 直径 1 mm のボールの結果と比較した場合, ボールの表面積が小さいため, 十分に二次粒子を解砕することが出来なかったと考えられる.

Fig. 5 に湿式ミリング前および  $\text{ZrO}_2$  ボールのサイズを変更して実施した湿式ミリング後の粉末をそれぞれペレットに成形して, それらのインピーダンス測定を行った結果を示す. 固体電解質の抵抗は, 低周波側の直線部分の外挿線と Cole-Cole プロット図における縦軸の  $Z''$  が零である直線の交点を読み取った. 測定結果より, 湿式ミリング前および直径 0.3, 1, 2 mm のボー



**Fig. 7** Charge and discharge measurements of the In-Li/LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cell with fine powders of 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) glass.



**Fig. 8** An image of the laminated all solid state battery prototype under development.

ルを用いた場合の抵抗はそれぞれ 185, 125, 320 および 125  $\Omega$  であった. ペレットの厚さを考慮してイオン伝導率を算出した結果, それぞれ,  $4.9 \times 10^{-4}$ ,  $5.3 \times 10^{-4}$ ,  $2.0 \times 10^{-4}$  および  $5.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  となった. 直径 1 mm のボールを用いた場合のみ値が低いことになる. この原因を調査するために, それぞれのペレット表面の SEM 観察を行った. Fig. 6 にペレット表面の SEM 写真を示す. Fig. 6 (c) より, 同じ圧力にてペレットを成形したにも関わらず, 直径 1 mm のボールを用いた場合のみペレット表面に空孔が見られ, 緻密化されていないことが分かる. これは, 微細かつ均一な粒子径の粉末を用いたことに起因すると考えられる. ペレット成形する際には, 比較的大きい粒子径の粉末と小さい粒子径の粉末が混合した方が, ペレットが緻密化され易い. 従って, 直径 1 mm のボールを用いた場合, ペレットが緻密化しなかったと示唆される. このことより, 固体電解質層を薄くするために使用する粉末は, ジルコニアボールの直径は 1 mm ではなく直径 2 mm を用いた場合の方が良いことが分かった. 湿式ミリングにて得られた粉末を用いて全固体リチウム二次電池を作製し, 充放電特性を測定した結果を Fig. 7 に示す. 図より, 得られた粉末を用いた電池が 2 次電池として稼働することがわかった.

現在, 産技研は微細化した粉末を用いて固体電解質層を薄くするとともに, ラミネート型全固体リチウム二次電池の作製を行っている. その試作例を Fig. 8 に示す. このラミネート型電池は軽量かつ薄く, 形状の自由度が高いため, 自動車だけではなく他分野からも開発が望まれている. 今後は, 薄い固体電解質層を有するラミネート型全固体リチウム二次電池を開発する.

#### 4. まとめ

75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (mol%) ガラスについて, 湿式ミリングにおける,  $\text{ZrO}_2$  ボールサイズがガラス粉末の粒子径に及ぼす影響について調査した. その結果, 直径 0.3, 1, 2 mm のボールを用いた湿式ミリング後の粉末は, それぞれ粒子径が 10  $\mu\text{m}$  程度の球形状粉, 粒子径が 1~5  $\mu\text{m}$  程度の球形状粉および 1~10  $\mu\text{m}$  程度の球形状粉と数十  $\mu\text{m}$  から 100  $\mu\text{m}$  程度の角状粉であった. 直径 1 mm のボールを用いた場合, 最も微細かつ均一な粒子径の粉末が得られた. しかしながら, この粉末を用いてペレットを成形し, イオン伝導率を調査した結果,  $2.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり, 他の条件と比較した場合, 半分にも満たなかった. 以上より, 固体電解質層を薄くするために使用する粉末の作製については, 直

径 1 mm ではなく 2 mm のボールを用いて湿式ミリングをする必要があるとの結論を得た。

## 謝 辞

本実験の一部は、経済産業省近畿経済産業局平成 24 年度補助事業「地域新産業創出基盤強化事業」(近畿地域)により導入した「先端機能性材料電気評価システム」を用いて実施いたしました。

全固体リチウム電池に関する研究を遂行するにあたり、多大なる御指導、ご助言を賜りました大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野無機化学研究グループの辰巳砂昌弘教授、林晃敏准教授に厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) NEDO 技術開発機構, “NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ 2008” (2009).
- 2) 全固体電池開発の最前線, (2011) シーエムシー出版.
- 3) 工藤徹一, 日比野光宏, 本間 格: リチウムイオン電池の科学, (2010) 内田老鶴圃.
- 4) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nature Energy **1** (2016) 16030.
- 5) H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago: Solid State Ionics, **182** (2011) 119.
- 6) 特開 2013-20894, “硫化物固体電解質材料の製造方法”.
- 7) F. Mizuno, T. Ohtomo, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: Solid State Ionics, **177** (2006) 2757.
- 8) “有機化合物のスペクトルデータベース SDBS”, 国立研究開発法人産業技術総合研究所: [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi).