

## 放射光 X 線 CT を用いた硫化物系固体電解質の特性評価

株式会社神戸製鋼所 応用物理研究所 林 和志

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 引間 和浩、松田 厚範

### はじめに:

全固体リチウムイオン電池は、高い安全性を有し、かつ高いエネルギー密度と出力密度が期待できることから電気自動車への適用が検討されている。全固体リチウムイオン電池では、すべてが固体材料で構成されるため、通常、活物質/電解質間の界面形成のために加圧処理がなされる。冷間等方圧処理(CIP: Cold Isostatic Pressing)あるいは温水間等方圧処理(WIP: Warm Isostatic Pressing)は、材料を高圧で等方圧的に加圧することが可能であり、全固体リチウムイオン電池製造プロセスに適用されている。現在のところ、CIP や WIP 時における高密度化のメカニズムや最適構造を実現するための指導原理などは十分に明らかになっていない。合材電極への WIP 処理が電気化学的特性に与える影響を明らかにするにあたり、各構成要素の WIP 後の特性、特に最もイオン伝導に影響を与える固体電解質の WIP による特性変化を把握することが必要である。このため本研究では、各種固体電解質の WIP 後のイオン伝導度などの諸特性について詳細な調査を行った。

### 実験手順

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCI) 電解質(粉末: 1.5g)を用いて、一軸プレスでペレットを作製した。プレス圧は 300 MPa とした。作製後、ペレットをアルミラミネートにより真空で封止した。WIP 処理には、ピストン直圧式縦型高圧処理装置(神戸製鋼所製)を用いた。処理条件は、300、600、980 MPa の 3 条件とし、処理時間は1分とした。処理温度は室温、100、190 °C である。WIP 後、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で試料をガラスキャピラリーへ密閉した。X 線 CT 測定は、SPring-8 BL16B2 で行った。入射 X 線のエネルギーは 30 keV である。X 線透過像の取得には Xsight Micron LC (Rigaku Innovative Technologies Europe 社製)を用いた。X 線透過像の実効ピクセルサイズ、および X 線 CT データのボクセルサイズは 0.65 $\mu\text{m}$  である。

### 実験結果

LPSCI の WIP 前後の X 線 CT 像を比較して図 1 に示す。WIP 条件は 600 MPa、190°C である。図 1(a)は WIP 前、図 1(b)は WIP 後であり、それぞれ左は再構成像、右はポイド部分を抜き出して表示している。WIP 前では、内部にポイドと考えられる黒い点が散見される。そのような点は、WIP 後に大部分が消滅していることが確認された。我々は、解析範囲のボクセル総数に対する各構成要素のボクセル数の割合を評価指標として提案している。WIP 前では、全体の 5.0%のボクセルがポイドと判断されたが、WIP 後では 3.1%に減少し、WIP 処理によりポイドがつぶされ高密度化していると考えられた。なお、サンプルには高輝度な点(白い輝点)が観測されているが、これは LPSCI のメカニカルミリング合成中に容器やボールから混入した  $\text{ZrO}_2$  であると考えられる。

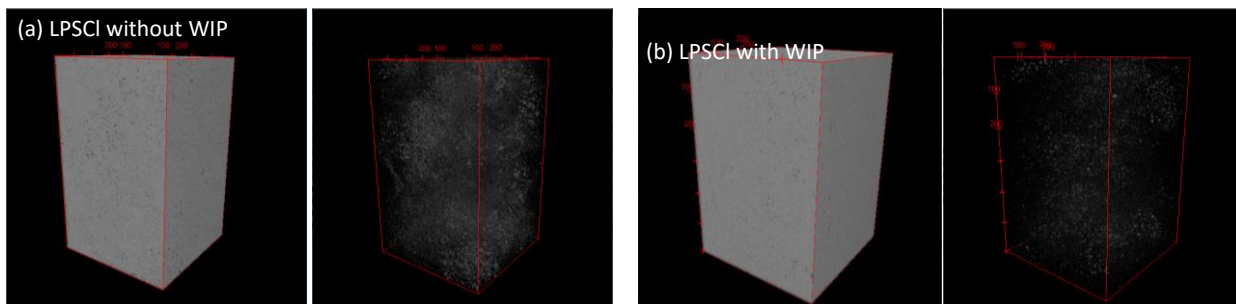


図1  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  電解質の再構成像(左)、ポイド部分(右)。(a)WIP 前、(b)WIP 後

## 放射光X線CTを用いた硫化物系固体電解質の特性評価

**KOBELCO**  
KOBELCO GROUP

株式会社神戸製鋼所 応用物理研究所 林 和志  
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 引間 和浩、松田 厚範  
hayashi.kazushi@kobelco.com

国立大学法人豊橋技術科学大学  
松田・武藤・河村研究室

課題番号：2023A5320, 2023B5320  
BL：BL16B2

## Introduction

全固体リチウムイオン電池は、すべての要素が固体材料で構成されるため、通常、活物質/電解質間の良好な界面形成に加压処理が必要となる。冷間等方圧処理(CIP: Cold Isostatic Pressing)および、昇温下で加压する温水間等方圧処理(WIP: Warm Isostatic Pressing)は、材料を高圧で等方的に加圧することが可能であり、全固体リチウムイオン電池製造プロセスへの適用が期待されている。現在のところ、CIPやWIP時における高密度化のメカニズムや最適構造を実現するための指導原理などは十分に明らかにはなっていないが、合材電極へのWIP処理が電気化学的特性に与える影響を考察するにあたり、各構成要素の特性、特に最もリチウムイオン伝導に影響を与える固体電解質の特性にWIP処理が与える影響を理解することが重要となる。本研究では、各種硫化物系固体電解質のWIP後の構造変化について放射光X線CTにより調査を行った。

## Experiments

## ■ 固体電解質

・ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCI)

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiCl}$ を乳鉢混合後、遊星型ボールミルにより粉碎、 $\text{Ar}$ 雰囲気中で熱処理後、一軸プレス(プレス圧300 MPa)によりペレット化。

・ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)

メカニカルミリング法(固相法(MM法))  
 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を乳鉢混合後、遊星型ボールミルによりミリングし前駆体を形成。ペレット化( $\phi 10$ , 150mg, 20kN)し、管状炉で熱処理後、再度、乳鉢混合(均質化)して固体電解質粉末を作製。

## 硫黄過剰添加溶液法(液相法(ES法))

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{S}$ (モル比5:1:1:10)を乳鉢混合後、前駆体溶液を作製。130℃, 1hの減圧乾燥および乳鉢混合により得られた前駆体をペレット化(150 mg,  $\phi 10$  mm)し、管状炉で熱処理および乳鉢混合を行い固体電解質粉末を作製。K. Hikima, et al., Chem. Commun., 59, 6564-6567 (2023).

## ■ WIP処理

ピストン直圧式縦型高圧処理装置  
(神戸製鋼所製)  
処理圧力：600 MPa  
処理温度：室温、100、190℃  
処理時間：1分



WIP装置外観

## ■ X線CT測定

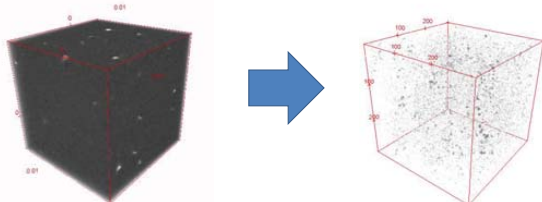
入射X線エネルギー：30 keV (単色)  
検出器：Xsight Micron LC  
試料回転範囲：180°  
(0.1°毎にX線透過像を取得)  
露光時間：4 sec.  
実効ピクセルサイズ：0.65  $\mu\text{m}$

## Results &amp; Discussion

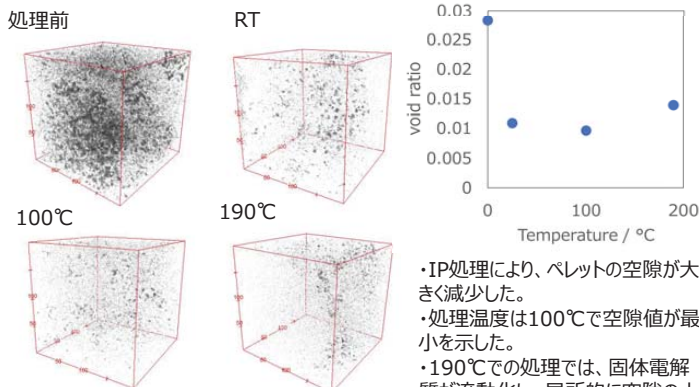
 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCI) におけるWIP処理温度依存性

評価方法：CT値に閾値を設定、空隙と電解質領域を分類し、空隙のみを可視化。全体のvoxel数と空隙と判断されたvoxel数の比をvoid ratioとして比較

300×300×300 voxel領域を切り出したLPSCIペレットのCT像の一例

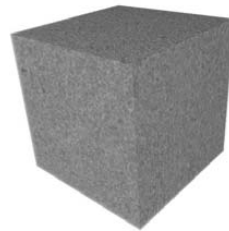


(左図、高輝度の輝点は、ミリング中に混入した $\text{ZrO}_2$ に起因すると推測されるが、これについては今回は分類から除外している。)

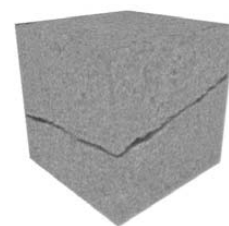
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)の製法違い

MM法

ES法

立体像のサイズ：195×195×195  $\mu\text{m}$ 

MM法 クラック発生箇所



各ペレットのWIP前後の空隙とその変化量  
空隙率の求め方はLPSCIと同様  
(WIP条件：600 MPa, 100℃, 1min.)

	pristine	WIP	変化量
MM	0.0253	0.0213	0.0040
ES	0.0424	0.0363	0.0061

- ・結果はどちらもWIP後のペレットを示した。
- ・MM法でのペレットの方が粒間の隙間が見えづらい傾向にある。ES法でのペレットは輝度にむらがあり、また、空隙率は大きく見積もられた。一方で、MM法でのペレットは内部で大きなクラック発生箇所も認められた。
- ・空隙率は、どちらもWIP処理後に減少する傾向が見られているが、変化量は小さく、構造はあまり変化をしていない。LGPSは硬質であり、WIP処理によって有効に圧縮できない(さらなる高温処理が必要)可能性がある。

## Conclusions

- ✓ アルジロサイト型固体電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCI)、およびガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)のWIP後の構造変化について放射光X線CTにより評価した。
- ✓ LPSCIは、WIP後空隙率が小さくなった。処理温度が100℃で空隙率は最少を示したが、190℃では、空隙の増加傾向が確認された。
- ✓ LGPSは、100℃のWIP前後で明瞭な空隙率の変化は観測されなかった。この傾向はLGPSの製造法によらず共通であり、LGPSの機械的特性が影響していることが示唆された。さらなる高温WIP処理が必要と思われる。
- ✓ 今後は、WIP前後のリチウムイオン伝導度の評価を行い、全固体電池作製時の高圧処理に起因する固体電解質の特性変化の影響について明らかにしていく。