

# 石川式攪拌播潰機 D101S を用いた全固体電池の試作と評価結果

株式会社石川工場

## 【概要】

石川式攪拌播潰機 D101S を全固体電池の試作に用いた際の有効性について検証を行った。  
具体的には、遊星ボールミルとを用いて試作した全固体電池との性能の比較を行ったので、その評価結果について報告する。全固体電池の試作・評価については外部機関に委託した。

## 【結論】

- ① 石川式攪拌播潰機を用いた全固体電池は、ハイレートの充放電で良い結果がでている。
- ② 固体電解質の解砕では、遊星ボールミルより、微細化できていて、固体電解質の変成も少ない。石川式攪拌播潰機の方が、マイルド分散できていると理解してよい。

今回の試作は、粉碎時間を 10 分とした。石川式攪拌播潰機の場合、さらに粉碎時間を長くすれば、より固体電解質の微粒子化が可能となり、より高い充放電特性を得られる可能性がある。

## 【使用装置と材料】

装置 1 : 石川式攪拌播潰機 D101S  
サイズ : W250mm x D330mm x H 340mm ,15kg  
電源 : 100V (60W)

装置 2 : フリッチュ製 遊星型ボールミル P-6  
サイズ : W370mm×D530mm×H500mm, 63Kg  
電源 : 100V (1000W)

使用固体電解質  
材質 :  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$



石川式攪拌播潰機 D101S

## 【実験・評価内容】

### 1. 固体電解質粉碎試験

<粉碎試験 (石川式攪拌播潰機 D101S) >

露点-80℃以下の Ar 雰囲気中で石川式攪拌播潰機を使用して固体電解質の粉碎試験を実施した。

装置 : 石川式攪拌播潰機 D101S

処理量 : 5 g

回転数 : 50 rpm

処理時間 : 10 min

<粉碎試験（フリッチュ製 遊星型ボールミル P-6）>

露点-80℃以下の Ar 雰囲気中で固体電解質を雰囲気制御容器に封入し、不活性雰囲気を保持したまま遊星ボールミルを使用して固体電解質の粉碎試験を実施した。

装置： フリッチュ製 遊星型ボールミル P-6

ポッド： 45cc ×1ヶ

回転速度： 100 rpm

ボール径： φ3 mm

ボール材質： ジルコニア

ボール量： 60 g

SE 投入量： 2 g

処理時間： 10 min

## 2. 固体電解質の評価

<粒度分布の比較/湿式粒度分測定>

粉碎前後の固体電解質の粒度分布を、低露点環境下の湿式粒度分布測定により評価した。

測定装置： レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 LA-950V2（堀場製作所製）

測定条件

（湿式粒度測定条件）

測定ユニット： 湿式(wet)

測定モード： マニュアルバッチ式セル測定

測定範囲： 0.01μm ~ 3000μm

粒子径基準： 体積基準

屈折率： 1.65・0.00i（試料）、1.40・0.00i（溶媒）

分散処理： 超音波分散 5分

測定回数： 試料を替えて2回測定

<イオン伝導率変化の比較/イオン伝導率測定>

・イオン伝導率測定用セル試作

構成： Al 集電箔/固体電解質層/Al 集電箔

ペレットサイズ： 1cm<sup>2</sup>

仕込み量： 100mg

プレス圧力： 600MPa

・イオン伝導率測定/交流インピーダンス測定

測定装置： 高性能電気化学測定システム VMP-300（Bio-Logic 社製）

電圧制御： OCV に対して振幅 20mV 重畳させた交流信号を印可した。

周波数域： 7MHz~1Hz を低周波数側に掃引した。

温度： 25℃

固体電解質の厚み測定： 評価後のセルを解体して得られた固体電解質ペレットの 5 点の厚みを測定した。

・イオン伝導率の算出

$$\sigma = L / (R \times A)$$

$\sigma$ ： イオン伝導率/ S/cm,  $L$ ： サンプル厚み/ cm,  $A$ ： サンプル断面積/  $\text{cm}^2$ ,  $R$ ： 抵抗 ( $R_0$ ) /  $\Omega$

着目点： 粉碎処理によるイオン伝導率の変化

### 3. 全固体電池の試作・評価

＜電極合材の調製＞

露点-80℃以下の Ar 雰囲気グローブボックス中で電極合材を調製した。

組成比： 正極活物質：固体電解質：導電助剤 = 74：23：3 wt.%

負極活物質：固体電解質 = 50：50 wt.%

＜全固体電池試作＞

露点-80℃以下の Ar 雰囲気グローブボックス中で全固体電池を作製した。

使用電極： 調製正極合材、調製負極合材

固体電解質：  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

ペレットサイズ：  $1\text{cm}^2$

プレス圧力： 600MPa

	正極合材層	固体電解質層	負極合材層
セル 1	遊星型ボールミル使用	未粉碎固体電解質	遊星型ボールミル使用
セル 2	石川式攪拌擂潰機使用		石川式攪拌擂潰機使用

＜充放電試験＞

測定装置： 高性能電気化学測定システム VMP-300 (Bio-Logic 社製)

試験条件

No	モード	電流	移行条件			温度
			電圧	電流	時間	
1	CC 充電	0.1C	4.2V<	-	-	25±3℃
2	CV 充電	-	4.2V	<0.01C	1 時間	
3	休止	-	-	-	10 分	
4	CC 放電	0.1C	<3.0V	-	-	
5	休止	-	-	-	10 分	

サイクル数： No.1~No.5 を 3 サイクル

<インピーダンス測定>

電圧制御： OCV に対して振幅 10mV 重畳させた交流信号を印加した。

周波数範囲： 7MHz~0.01Hz

測定タイミング： 3 サイクル目の充電末・放電末に測定した。

<放電レート特性試験>

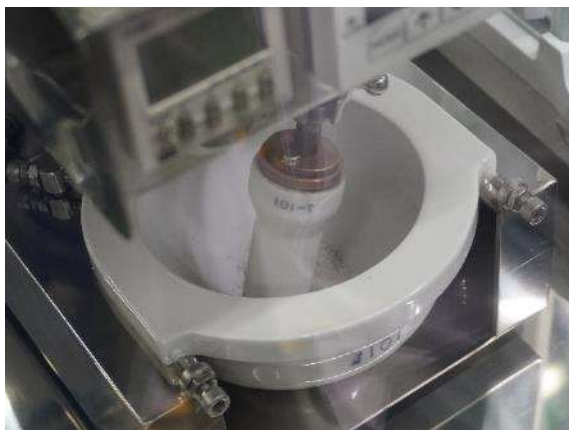
試験条件

No	モード	電流	移行条件			温度
			電圧	電流	時間	
1	CC 充電	0.1C	4.2V<	-	-	25±3℃
2	CV 充電	-	4.2V	<0.01C	1 時間	
3	休止	-	-	-	10 分	
4	CC 放電	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2C	<3.0V	-	-	
5	休止	-	-	-	10 分	

サイクル数： No.1~No.5 を 1 サイクルずつ CC 放電の印加電流を変えながら測定した。

## 1 試験結果

石川式攪拌擂潰機を使用した粉碎実験の様子を写真 1 に、粉剤前後の固体電解質の様子を写真 2 に示した。



粉碎の様子



粉碎後の固体電解質（回収前）

写真 1 石川式攪拌擂潰機を使用した粉碎実験の様子



粉碎前の固体電解質



粉碎後の固体電解質

写真 2 石川式攪拌擂潰機を使用して粉碎した固体電解質の外観

石川式攪拌擂潰機及び遊星型ボールミルを使用した固体電解質粉碎試験における回収率を表 1 に示す。どちらの装置の回収率も 98%程度であり大きな差は認められなかった。

表 1 各装置の固体電解質回収率

装置	投入固体電解質重量(g)	回収固体電解質重量(g)	回収率(%)
石川式攪拌擂潰機	5.0058	4.9253	98.4
遊星型ボールミル	2.0055	1.9701	98.2

石川式攪拌擂潰機及び遊星型ボールミルを使用して粉碎した固体電解質の粒度分布測定結果を表 2 と図 1 に示す。粒度分布の比較からは、石川式攪拌擂潰機粉碎品では未粉碎品と比較して 10 $\mu$ m 以下の粒子が増

加する傾向にあり、粉碎・微粒化が進んでいることが分かった。一方で遊星型ボールミル粉碎品においては、未粉碎品と比較して1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が減少し10 $\mu\text{m}$ 以上の粒子が増加する傾向が見られることから、ボールの衝突エネルギーにより固体電解質粒子同士が接合し造粒されている可能性が示唆された。粒子の形態を詳細に比較するためには、SEM 観察による粒子形状観察も行い総合的に判断する必要があり解釈には注意が必要である。

表 2 各装置で粉碎した固体電解質のメジアン径

試料	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )		
	1回目	2回目	平均
未粉碎品	6.228	5.618	5.92
石川式攪拌擂潰機粉碎品	4.623	5.309	4.97
遊星型ボールミル粉碎品	12.09	8.585	10.3

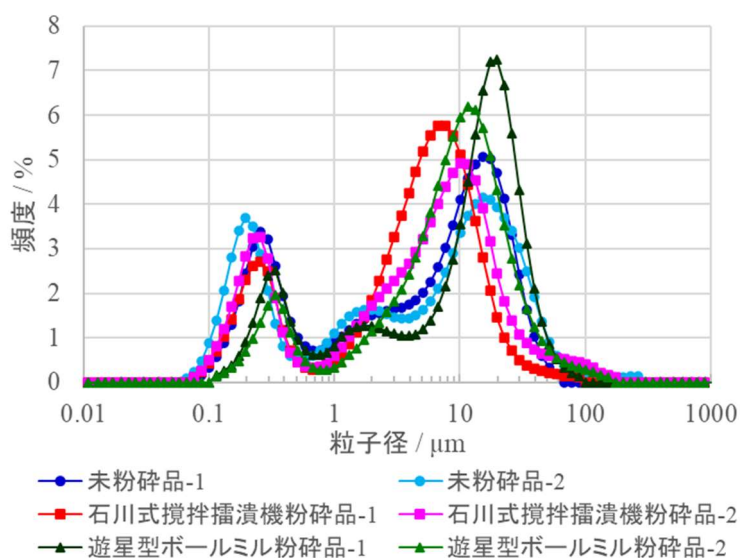


図 1 各装置で粉碎した固体電解質の粒度分布比較

石川式攪拌擂潰機及び遊星型ボールミルを使用して粉碎した固体電解質のイオン伝導率測定の結果を表 3 示す。イオン伝導率測定結果からは、未粉碎品と比較して、石川式攪拌擂潰機粉碎品、遊星型ボールミル粉碎品ともに顕著なイオン伝導率低下は見られなかった。イオン伝導度試算のインピーダンス測定結果は APPENDIX に掲載する。

表 3 各装置で粉碎した固体電解質のイオン伝導率

試料	イオン伝導率 (S/cm)
未粉碎品	$4.07 \times 10^{-3}$
石川式攪拌擂潰機粉碎品	$3.45 \times 10^{-3}$
遊星型ボールミル粉碎品	$3.23 \times 10^{-3}$

石川式攪拌播潰機及び遊星型ボールミルを使用して粉碎した固体電解質を用いて作製した硫化物全固体電池の初期 3 サイクルの充放電試験の結果を図 2、表 4 に、交流インピーダンス測定の結果を図 3 に示す。充放電試験、交流インピーダンス測定の結果からは、石川式攪拌播潰機粉碎品と遊星型ボールミル粉碎品で顕著な特性の違いは認められなかった。

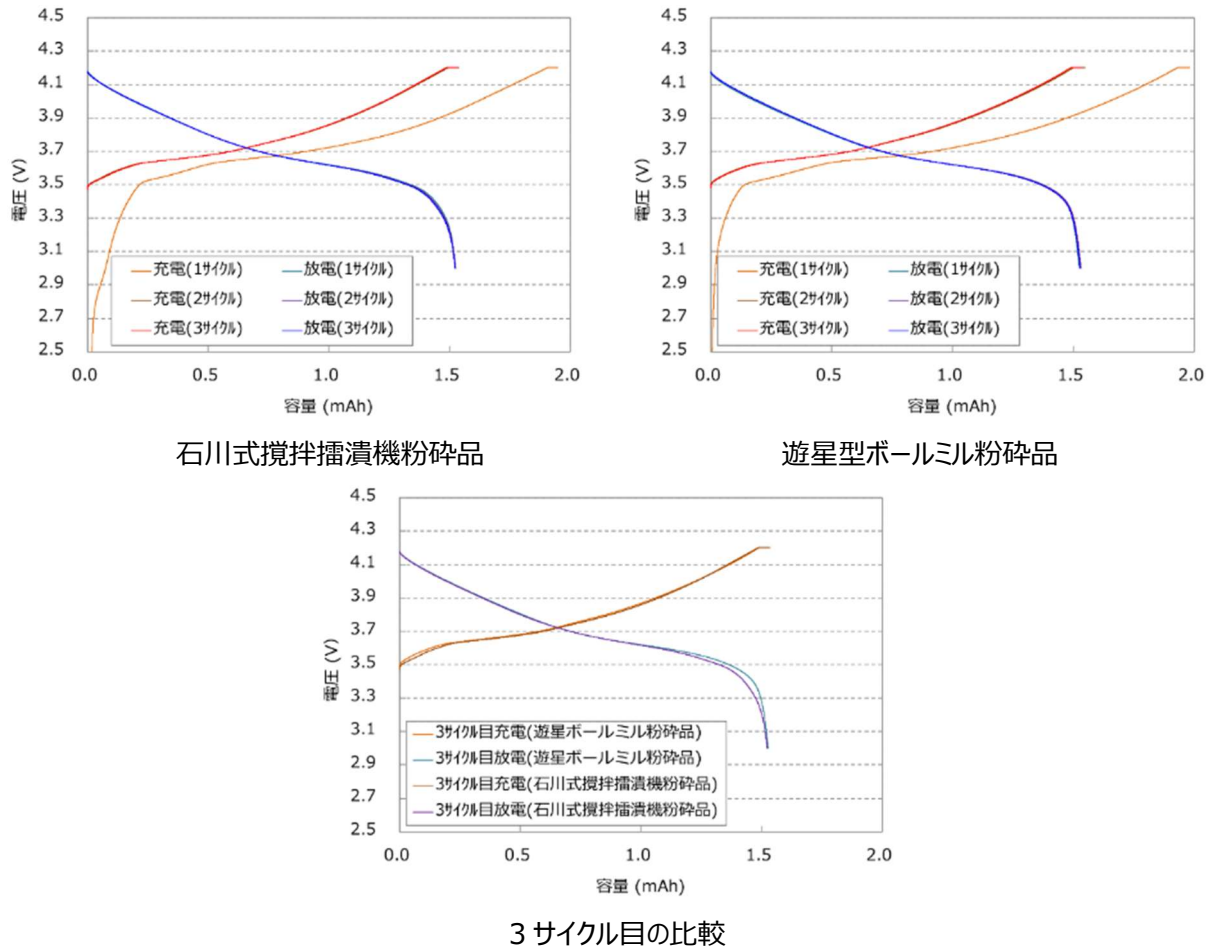
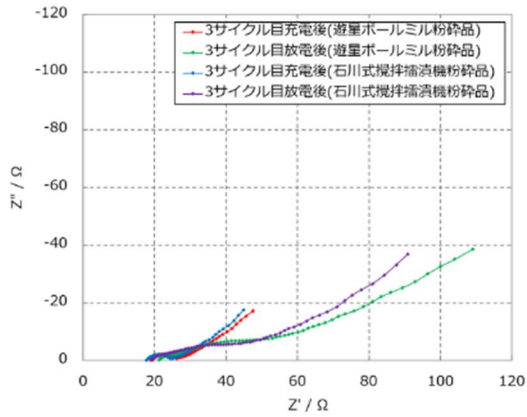


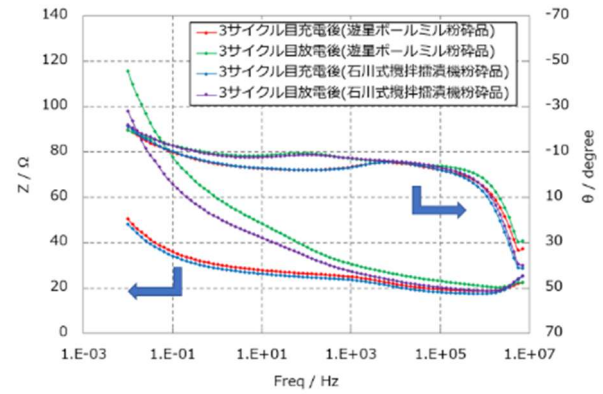
図 2 初期充放電試験(コンディショニング)の結果

表 4 初期充放電試験(コンディショニング)の 3 サイクル目の比較

試料	充電容量(mAh)	放電容量(mAh)
石川式攪拌播潰機粉碎品	1.53	1.52
遊星型ボールミル粉碎品	1.54	1.53



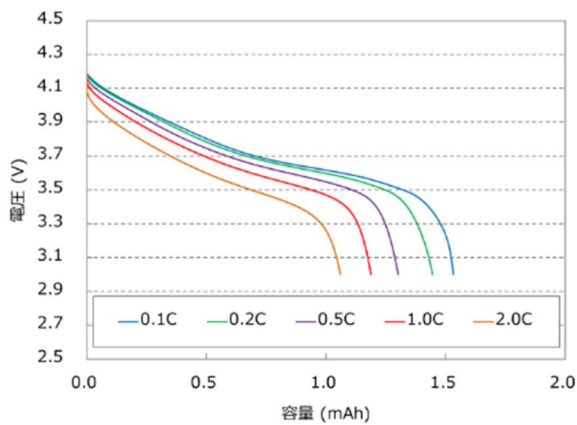
ナイキストプロット



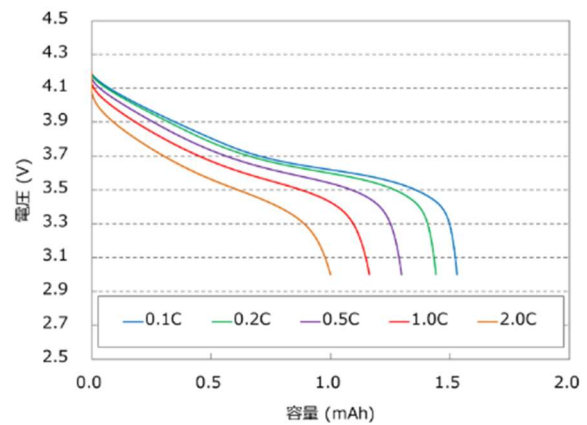
ボードプロット

図3 初期充放電試験(コンディショニング)の交流インピーダンス測定の結果

放電レート特性評価の結果を図4と図5、表5と表6に示す。放電レート特性評価の結果からは石川式攪拌播潰機粉砕品の方が高レートになるほど容量維持率が高い傾向が示された。



石川式攪拌播潰機粉砕品



遊星型ボールミル粉砕品

図4 放電レート特性評価の結果

表5 放電レート特性評価の結果

試料	放電容量(mAh)				
	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	2.0C
石川式攪拌播潰機粉砕品	1.53	1.44	1.30	1.19	1.06
遊星型ボールミル粉砕品	1.53	1.44	1.30	1.16	1.00



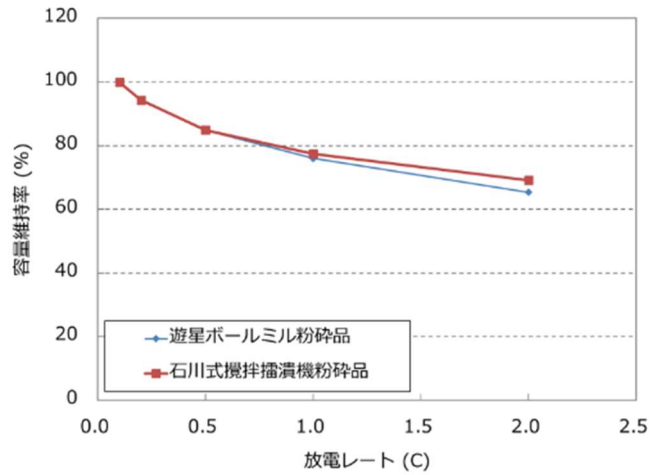


図 5 各放電レートでの容量維持率の比較

表 6 各放電レートでの容量維持率の比較

試料	容量維持率(%)				
	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	2.0C
石川式攪拌播潰機粉碎品	100	94.3	84.9	77.5	69.2
遊星型ボールミル粉碎品	100	94.2	84.8	76.0	65.4

**【評価結果】**

以上の測定結果より、以下のことが考えられる。

- ① 石川式攪拌播潰機を用いた全固体電池は、ハイレートの充放電で良い結果がでている。
- ② 固体電解質の解砕では、遊星ボールミルより、微細化できていて、固体電解質の変成も少ない。石川式攪拌播潰機の方が、マイルド分散できていると理解してよい。

今回の試作は、粉碎時間を 10 分とした。石川式攪拌播潰機の場合、さらに粉碎時間を長くすれば、より固体電解質の微粒子化が可能となり、より高い充放電特性を得られる可能性がある。

## APPENDIX

未粉碎品、石川式攪拌播漬機 D101S、遊星ボールミルでのインピーダンス測定結果とイオン伝導率の測定結果

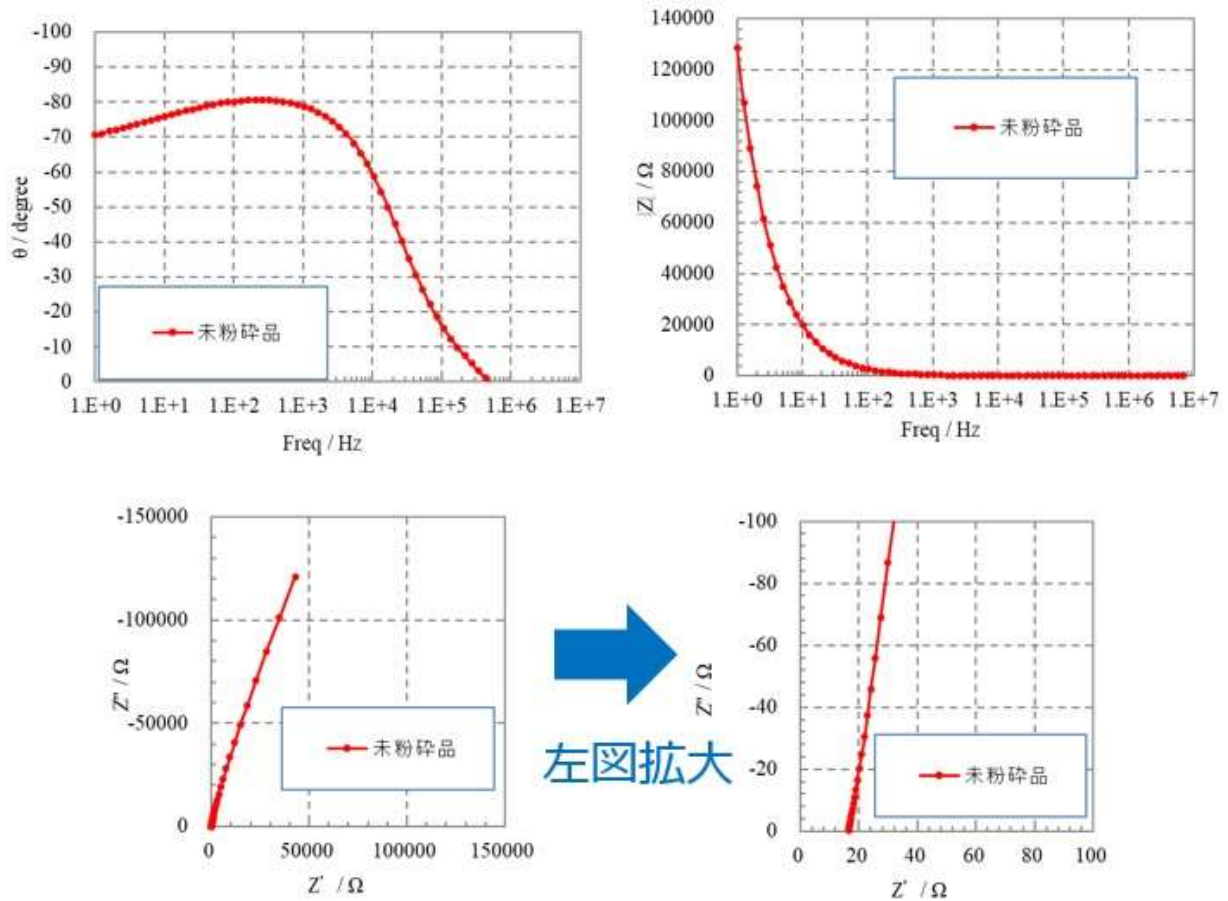


図1 未粉碎品のインピーダンス測定結果  
表1 未粉碎品のイオン伝導率

平均厚み( $\mu\text{m}$ )	バルク抵抗 ( $\Omega$ )	全伝導率 (S/cm)
668	16.4	4.07E-03

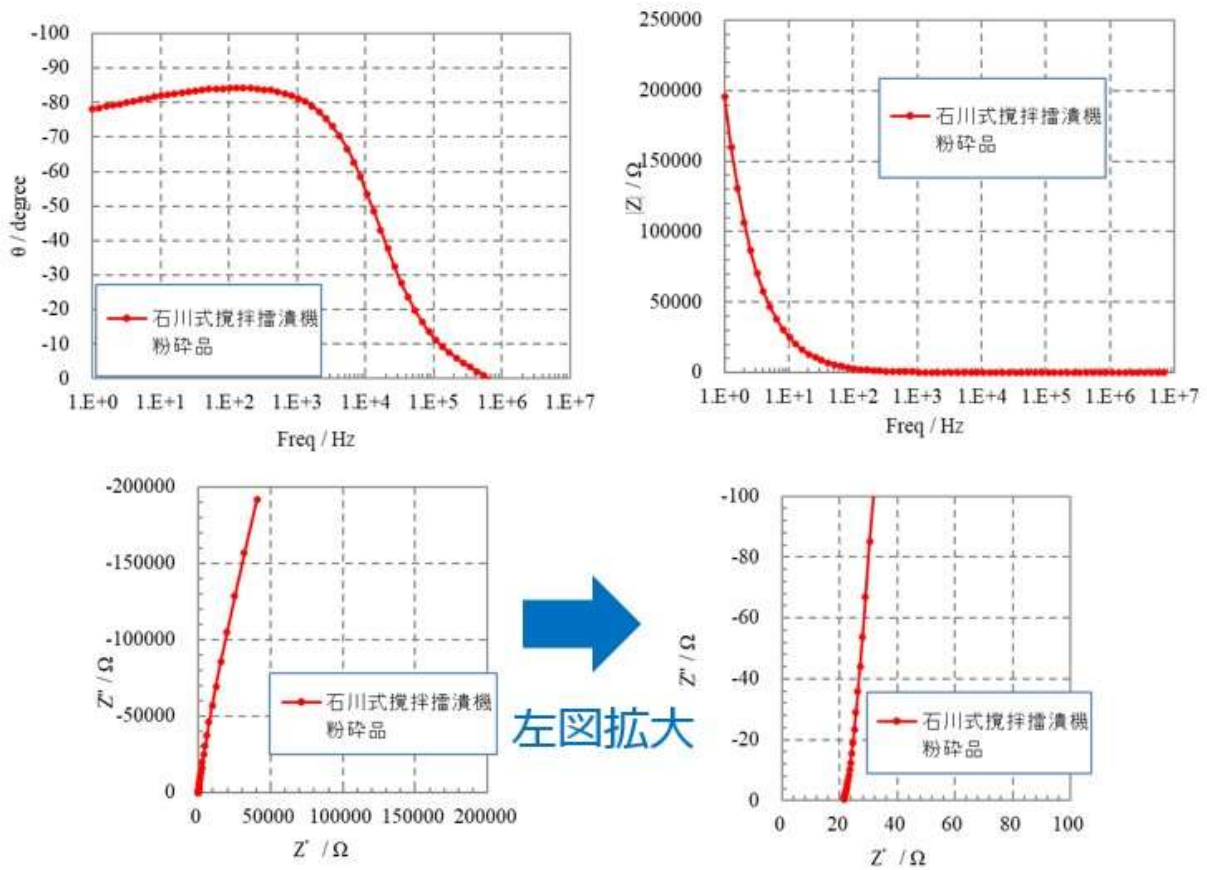


図2 石川式攪拌擂潰機粉砕品のインピーダンス測定結果  
表2 石川式攪拌擂潰機粉砕品のイオン伝導率

平均厚み( $\mu\text{m}$ )	バルク抵抗 ( $\Omega$ )	全伝導率 (S/cm)
741	21.5	3.45E-03

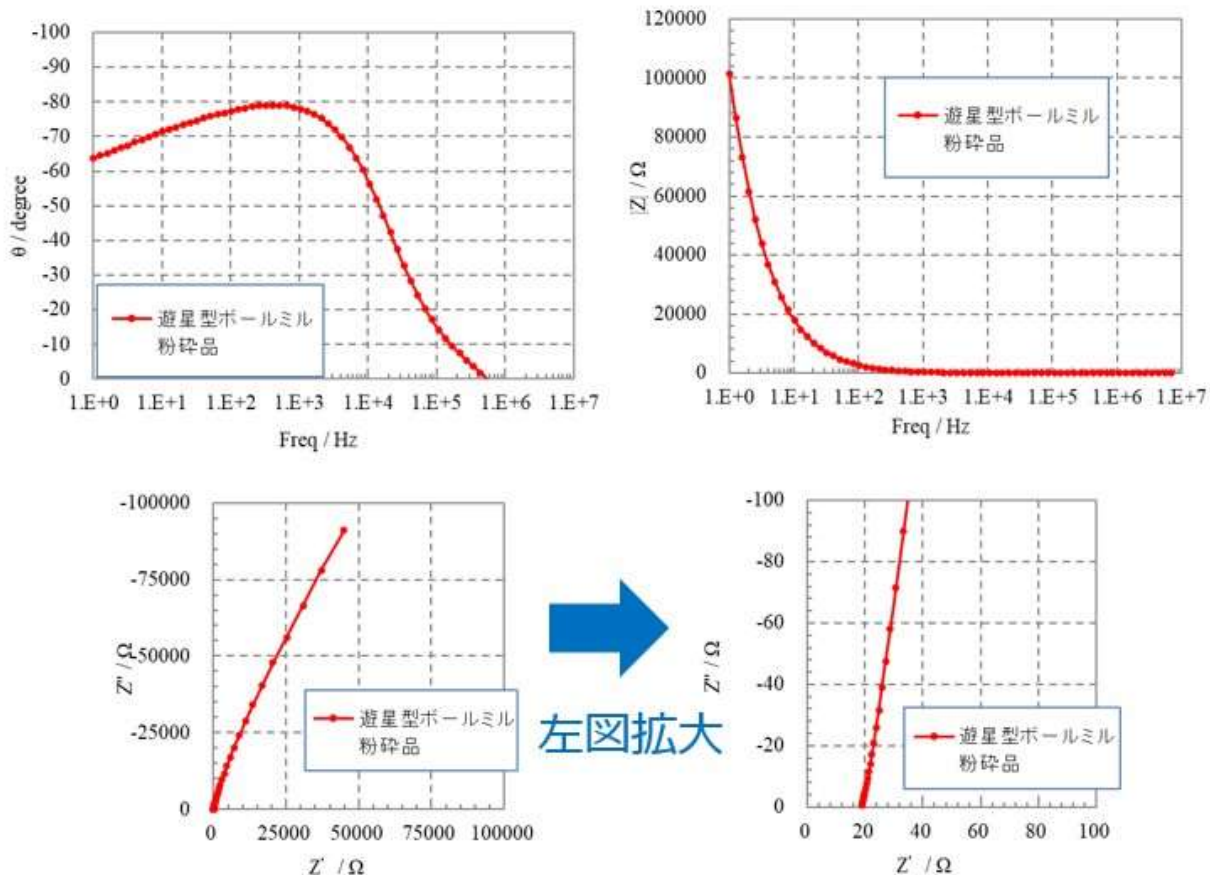


図3 遊星型ボールミル粉砕品のインピーダンス測定結果

表3 遊星型ボールミル粉砕品のイオン伝導率

平均厚み( $\mu\text{m}$ )	バルク抵抗 ( $\Omega$ )	全伝導率 (S/cm)
606	18.8	3.23E-03