

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	肖 遥
論文題目	<b>Analysis for reaction mechanism of cathode materials for lithium-sulfur batteries</b> (リチウム硫黄電池における正極材料の反応機構の解析)		
(論文内容の要旨)			
<p>リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を高めるためには、新しい正極材料の開発が不可欠である。硫黄系正極材料は、理論上の比容量が非常に高く、材料が低コストであり、入手性が高いため、環境にも優しいことから注目されている。そのため、硫黄系正極は次世代の蓄電システムの有望な構成要素と考えられている。しかし、硫黄系正極材料の反応機構に関する基礎知識が不十分であり、実用に耐えうる正極の設計指針がいまだ確立されていないのが現状である。また、絶縁性の硫黄/硫化リチウムを活物質として利用するには、十分な電子伝導性とイオン伝導性を付与する必要がある。そのため、硫黄/硫化リチウムに炭素と固体電解質を混合して正極合材とする手法がとられている。本論文では、液体および全固体リチウム硫黄二次電池用正極材料の充放電時の反応機構をX線吸収分光法により明らかにした。また、炭素と固体電解質を用いない新規な全固体正極材料を合成し、リチウム硫黄二次電池の高性能正極材料の開発を目指した。</p> <p>第1章では、電気自動車用の電源や再生可能エネルギーの電力貯蔵用などの蓄電池の用途が拡大し、ますますその役割が重要になることを述べている。用途拡大のためには高エネルギー密度が必要であることを示した上で、現在最もエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池の現状をまとめている。その上で、さらなるエネルギー密度向上が期待されるリチウム硫黄二次電池の開発動向について既報の成果をまとめ、硫黄正極の充放電過程の反応経路及び電子伝導性とイオン伝導性の発現などの機構解明の重要性をまとめている。</p> <p>第2章では、リチウム硫黄電池において異なる電解質を用いた際の初期放電過程の硫黄の反応経路の違いについて明らかにしている。3つの異なった電解質、すなわち、従来型液体電解質、濃厚液体電解質、固体電解質を対象としている。これら3種類の電解質中の硫黄正極の初期放電過程での電子構造の変化について、オペランドX線吸収分光法を用いて観察した結果について述べている。いずれの電解質においても<math>S_8</math>から<math>Li_2S</math>へと還元が進行するが、電解質の種類によってその反応経路が異なることが観察された。従来型電解液と濃厚電解液で、反応経路が異なるのは、従来型電解液と比べ濃厚電解質の多硫化物の溶解度が低いためであると考察している。また、固体電解質では多硫化物の電解質中への溶解による不均化反応が起こらないため、液体電解質とは反応経路が異なる</p>			

こと、電解質の種類による上記の反応経路の違いは、それぞれの電解質中の最終生成物である $\text{Li}_2\text{S}$ の析出場所と形態に影響を与え、各充電過程での分極の違いにつながることを示唆している。

第3章では、数nm以下の孔が存在するマイクロポーラスカーボン内に担持した硫黄正極を用いたときの硫黄の反応経路への影響を明らかにしている。硫黄のK吸収端の軟X線吸収分光測定の結果、マイクロポーラスカーボン内に担持した硫黄と通常の環状硫黄分子( $\text{S}_8$ )では電子構造と局所構造に違いがあることを明らかにした。これは、マイクロポーラスカーボンでは孔径が環状硫黄分子の大きさよりも小さいために直鎖状の硫黄分子として存在していることを示している。オペランド軟X線吸収分光法を用いたマイクロポーラスカーボン担持硫黄正極の放電時の反応機構解明の結果、マイクロポーラスカーボン担持硫黄正極は、放電初期では長鎖( $\text{S}_6^{2-}$ )と短鎖( $\text{S}_2^{2-}$ )の多硫化物種に還元され、その後、短鎖( $\text{S}_2^{2-}$ )が主な多硫化物種となり、最終放電では多量の $\text{Li}_2\text{S}$ が生成した。これは、環状硫黄分子の放電機構とは異なっており、マイクロポーラスカーボンの細孔が狭いために多硫化物の溶解が抑制され、硫黄正極の反応機構に影響を与えていることがわかった。

第4章では、新規な $\text{Li}_2\text{S-V}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ 系正極活物質の開発を行なった。硫黄正極材料の電子伝導性とイオン伝導性を向上させるために、 $\text{V}_2\text{S}_3$ と $\text{LiI}$ をそれぞれ添加し、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{V}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI}$ を出発物質としてメカニカルミリング法により合成した $\text{Li}_2\text{S-V}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ 正極活物質の電気化学特性と反応機構について述べている。この複合材料の電子伝導度とイオン伝導度をブロック法により計測した結果、高い電子伝導度を示し、 $\text{LiI}$ 含有量の増加に伴いイオン伝導度も増加することが明らかとなった。最適化された90mol%(0.75 $\text{Li}_2\text{S}$ -0.25 $\text{V}_2\text{S}_3$ )-10mol% $\text{LiI}$ の組成の複合材料は、高い初回充放電容量とレート特性を示した。これらの電気化学特性の向上の原因は、初期充電時に自己形成する $\text{LiI}$ を含む相が正極合材中のイオン伝導経路として機能することが原因であることをX線コンピュータ断層撮影法により明らかとした。

第5章では、銅、硫黄、硫化リチウムの混合粉末を機械的に粉砕することにより、新規に開発した高い電子伝導性を有する正極活物質 $\text{Li}_3\text{CuS}_2$ について述べられている。 $\text{Li}_3\text{CuS}_2\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 複合電極層を用いた全固体リチウム硫黄電池を作製し、その特性を評価した結果、全固体リチウム硫黄電池の正極材料としての優れた特性を示した。また、正極複合体の反応機構をX線回折による結晶構造変化とS K-edge, Cu K-edge, L-edgeの軟X線吸収分光による電子構造変化により明らかにしている。

第6章では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

(論文審査の結果の要旨)

電気自動車産業の急速な発展に伴い、電池のエネルギー密度に対する要求はますます高くなっている。電池のエネルギー密度を向上させるためには、高い充放電容量を有する正極材料の開発が鍵を握っている。リチウム硫黄二次電池は、理論上の比容量が非常に高いことから、研究者の間で大きな注目を集めている。しかし、リチウム硫黄二次電池における硫黄正極の反応機構は未だに不明である。特に、異なる電解質系での放電過程における多硫化物の反応経路や、炭素担持正極の大きさが反応経路に与える影響については不明な点が多い。本論文では、オペランドX線吸収分光法を用いて、異なる電解質系での硫黄正極の反応を明らかにし、液体電解質と固体電解質の両方で電解質を変更することで、異なる電解質系での反応経路の変化を把握し、電池電圧に影響を与える反応経路の制御のための知見を得ることを目指している。また、リチウム硫黄二次電池では、硫黄や硫化リチウムの絶縁性のため、電子伝導度やイオン伝導度を向上させる必要がある。従来は、電子伝導性を付与するためには炭素を、イオン伝導性を加えるためには固体電解質を混合する必要があったが、これらの材料の添加により電極内での活物質の割合が低下し、結果として電池のエネルギー密度が低下する。本論文では、従来の炭素及び固体電解質を混合する方法とは異なる、新たなアプローチで電子伝導性とイオン伝導性に優れた新規な正極材料の開発にも取り組んでいる。

第2章では、硫黄正極の硫黄から硫化リチウムへの放電過程における反応経路をオペランド軟X線吸収分光法によって明らかにしている。硫黄正極の反応経路は、電気化学的挙動に反映されるため、特性の高い電極を設計するためには必要不可欠な知見である。硫黄正極の電気化学性能を、従来型の電解液、濃厚液体電解質、固体電解質の3種類の電解質を用いて測定し、最初の放電過程の硫黄化学種の変化をオペランド軟X線吸収分光法によって明らかにしている。従来型の電解液では、最初の放電過程で形成される長鎖多硫化物が電解液中に高濃度で溶解するため、他の電解質と比較して低い容量、クーロン効率を示した。軟X線吸収分光法の結果より、濃厚電解液では、溶解した多硫化物の不均化反応が進行するが、固体電解質では不均化反応が起こらないことが明らかとなった。この濃厚電解質と固体電解質の反応経路の違いが、それぞれの電解質中の最終生成物である硫化リチウムの形態に影響を与え、各充電過程での過電圧の違いに影響していることが示唆された。この結果は、極めて複雑な硫黄正極の電解質の種類による反応機構の違いを初めて定量的に明らかにしたものであり高く評価される。

第3章では、数nm以下の細孔を有するマイクロポーラスカーボンに担持した硫黄正極の放電時の反応機構を明らかにしている。マイクロポーラスカーボンに担持することで、多硫化物の溶解が抑制され、サイクルによる容量低下が抑えられることが明ら

かとなった。これらの硫黄正極の反応経路に関する知見は電気化学的特性の改善に結びつくため、高性能な新しい正極の設計に極めて有用である。

第4章、第5章では、正極として使われる絶縁性の硫黄や硫化リチウムの電子伝導度やイオン伝導度を改善するための新たなアプローチによる新規な正極材料の開発を行っている。従来の方法では、正極に電子伝導性とイオン伝導性を確保するために炭素と固体電解質をそれぞれ添加しており、そのため活物質の充填率が低くなるという問題があった。そこで本論文では、事前に電子伝導性やイオン伝導性のある材料を硫化リチウムと混合した複合材料を合成し、硫黄の利用率を高めるアプローチをとっている。この試みは、活物質比率を飛躍的に高める新たな電極設計法として高く評価される。電子伝導性の確保のための硫化バナジウム及びイオン伝導の確保のためのヨウ化リチウムを硫化リチウムと機械混合し、 $\text{Li}_2\text{S-V}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ 電極活物質を合成している。ヨウ化リチウム添加量の増加に伴い、複合電極のイオン伝導度が増加することが明らかとなった。また、ヨウ化リチウムリッチ相がこの材料の初回充電時に析出し、イオン伝導パスを自己形成していることがコンピュータ断層撮影法によって明らかにされた。これは、リチウムイオンの濃度が低くなり、イオン伝導度が減少する充電時において、イオン伝導パスが自動的に形成されるという発見であり、従来の電極設計を大きく変える可能性を有している。さらに、高い電子伝導性を有する正極活物質として $\text{Li}_3\text{CuS}_2$ を開発し、この活物質を固体電解質 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ と機械混合した $\text{Li}_3\text{CuS}_2\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 複合正極もリチウム硫黄二次電池の正極として機能することを示している。新たに開発したどちらの複合材料も正極材料として優れた電気化学特性を示しており、この新たなアプローチは電子伝導体やイオン伝導体（カーボンや固体電解質など）を複合体に添加する必要がないため、固体電池における新しいタイプの正極複合体の設計指針として役立つ可能性を示唆している。

本論文の研究成果は、上記の社会的要請を満たすための次世代電池として期待されるリチウム硫黄二次電池の実用化に向けて、新たな材料開発の設計指針確立に大きく貢献するものである。これまで不明な点が多かった電解質の違いによる硫黄正極の反応経路をオペランド軟X線吸収分光法によって明らかにし、また、硫黄正極の電子伝導性・イオン伝導性の確保を従来とは異なるアプローチで解決を試み、新たな設計指針を示した成果は高く評価される。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年2月4日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降