

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	Pan Wenli
論文題目	Design Guideline of High-Packing-Density Composite Cathodes for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries (全固体リチウム硫黄電池用高充填密度合剤正極の設計)		
(論文内容の要旨)			
<p>化石燃料の消費を抑えられることから、スマートグリッドの普及や電気自動車の実現が望まれている。これらの用途において、エネルギー密度の高い二次電池は重要な構成要素である。現在最もエネルギー密度が高い二次電池はリチウムイオン二次電池である。正極に硫黄やLi_2Sを用いたリチウム硫黄電池は、従来のリチウムイオン二次電池に比べて高エネルギー密度と低コストを実現できる可能性がある。また、電解質材料を従来の有機電解質から固体電解質に切り替えることで、従来のリチウム硫黄電池の大きな障害である安全性の懸念と硫黄正極の反応中間体であるポリサルファイドが電解質溶液に溶解、それが対極に移動するシャトル効果の問題が解決できる。しかし、理論容量は大きい、硫黄やLi_2Sは電子的・イオンの絶縁体であるため電極として用いる際には問題がある。電子伝導性を付与するために炭素を添加し、リチウムイオン伝導性を向上させるために固体電解質を添加して合剤正極を構築する試みが行われている。しかし、少量の炭素や固体電位質の添加では、電子およびリチウムイオンが正極中を円滑に輸送できず、多量に加えると相対的に活物質の割合が低下するためにエネルギー密度が低減する。したがって、合剤正極において効果的な電子・イオン輸送経路を確立し、調整することが決定的に重要である。</p> <p>第1章では、全固体リチウム硫黄電池の概要について説明した。特に、これまでに報告されている電極材料を中心に、全固体リチウム硫黄電池の課題を整理した。それを踏まえて、開発する電子伝導性とリチウムイオン伝導性を有する正極材料の研究指針を詳細に解説した。</p> <p>第2章では、PI_3をドーブしたLi_2S正極を合成し、中性子回折法により、リチウム空孔とイオン伝導度の関係を定量的に調べた。従来のアニオンサイトのみの置換ではなく、カチオンサイトも含めたPカチオン-Iアニオンの二重ドーピングにより、$\text{Li}_2\text{S}-\text{PI}_3$材料のイオン伝導度は$10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$まで向上し、固体電解質を添加することなく正極として機能した。電子伝導性を付与するために炭素と混合した$\text{Li}_2\text{S}-\text{PI}_3-\text{C}$正極は、$0.05 \text{ C}$の電流密度で硫黄利用率が82%と高く、$541 \text{ mAh g}^{-1}$の高いカソード容量を示した。硫黄 K吸収端のX線吸収分光測定から、正極の充電補償はLi_2Sがポリサルファイドを経てS_8に酸化されることによって行われ、その変換は可逆的であることが確認された。</p>			

第3章では、電子伝導とリチウムイオン伝導を同時に実現する材料の開発を試みた。硫黄にハロゲン化リチウム LiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) をドーピングすることは、イオン伝導性と電気化学的安定性を向上させる効果的な方法であることが知られている。しかし、電子伝導度を向上させることはできない。そこで、遷移金属硫化物を添加することにより、電子伝導度の向上を試みた。 $\text{Li}_2\text{S-LiI}$ 固溶体と Li_xMoS_2 をボールミルで混合することにより、固体電解質や炭素を添加しなくても合剤正極として機能する材料の開発に成功した。包括的かつ高度な分析技術、特にX線吸収分光法、高エネルギーX線回折・二体相関関数解析、X線回折測定により、開発した材料の優れた電極特性の起源を明らかにしている。

第4章では、さらなるレート特性の向上のための材料設計を行った。第2章、第3章で開発した電子伝導性とリチウムイオン伝導性が大幅に改善された2つの材料系である Li_2S ベースの複合カソードと $\text{Li}_2\text{S-PI}_3\text{-C}$ と $\text{Li}_2\text{S-LiI-MoS}_2$ は、固体電解質の添加なしに低レートで複合電極として機能することができ、硫黄利用率は80%に達している。しかし、リチウムイオン伝導度がまだ低く、高電流密度でのレート性能は満足できるものではなかった。そこで、電子・イオン伝導性の高い $0.85(0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{LiI})-0.15\text{MoS}_2$ と良好なイオン伝導性を有する $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質を混合することにより、合剤正極を作製した。 $0.85(0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{LiI})-0.15\text{MoS}_2$ 活物質と $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質の比率を変化させることにより、イオン伝導経路と電子伝導経路を調整した。最適化された比率($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質の質量比15wt%)において、合剤正極は0.5 Cの電流密度で423 mAh g^{-1} の良好な正極容量を示した。

第5章では、全固体リチウム硫黄電池の作製プロセスの低コスト化を試みた。硫化物固体電解質の主な課題は、空気中での化学的安定性が低いことである。このため、水と反応して有毒な H_2S ガスを発生し、リチウムイオン伝導度が低下する。硫化物固体電解質の空気中での安定性をより深く理解するためには、空気中での反応メカニズムの研究が不可欠である。特に、現在のリチウムイオン二次電池の製造が行われている、露点 -20°C ～ -50°C のドライルームと呼ばれる低湿度環境での反応機構の解明が必要である。「ドライルーム」条件下での露点 -20°C の条件での、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ ($x\approx 1$)および $\text{Li}_{3x+1}\text{P}_x\text{S}_{4x}\text{I}_x$ ($x\approx 0.5$)の2種類の一般的な硫化物固体電解質の露点 -20°C 暴露後の分解挙動とメカニズムをin-situ X線吸収分光法により解明した。曝露時間の違いによるリチウムイオン伝導度の低下、電子構造の変化と、後処理によるリチウムイオン伝導度の回復の関係について検討した。適切な真空熱処理を行うことによって、リチウムイオン伝導度が回復し、電子構造も、水蒸気暴露前のものに戻ることがわかった。

第6章では、本論文のまとめを行っている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

地球温暖化問題の解決のために、従来のガソリン自動車やディーゼル自動車に代わり電気自動車の普及が求められている。現在の電気自動車は1回の充電あたりの航続距離が短く、普及に向けた問題となっている。現在最もエネルギー密度の高い蓄電池はリチウムイオン二次電池であるが、それを超えるエネルギー密度の二次電池の開発が求められている。数あるポストリチウムイオン二次電池の中でも、全固体リチウム硫黄電池は、正極として硫黄 (1675 mAh g^{-1}) または Li_2S (1167 mAh g^{-1}) を用いることで、極めて高い理論エネルギー密度 (2000 Wh kg^{-1} 以上) を示すことから、大きな注目を集めている。この電池は、豊富な資源である硫黄を正極に用いるため安価であるという利点もある。しかし、この全固体リチウム硫黄電池は、理論的にはリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を上回るが、実際のエネルギー密度は低いのが現状である。それは、硫黄や放電生成物である Li_2S のリチウムイオン伝導度と電子伝導度が低いことから、合剤正極を形成する際には固体電解質や炭素材料と混合する必要があるためである。合剤正極にリチウムイオン伝導性と電子伝導性を付与するためには、かなりの割合の固体電解質および炭素を添加する必要があり、これによりエネルギー密度が大きく低下する。

第1章では、研究背景をまとめ、エネルギー密度が大きな電池の開発が、電気自動車の本格普及のために必要であることを述べている。全固体リチウム硫黄電池が高い理論エネルギー密度を有していること、その実現のためには合剤正極中のイオン経路と電子経路を効果的に構築することが重要であることを示している。

第2章では、ドーピングによる点欠陥の制御により、 Li_2S のイオン伝導性を向上させることを試みている。従来のハロゲン化リチウムをドーピングした Li_2S によるリチウムイオン伝導度の向上だけでなく、 P^{3+} と I^- の両方を Li_2S 格子中に固溶させている。 PI_3 をドーピングした Li_2S 正極材料に対して、軽元素を高感度に検出できる中性子回折を用いてカチオンの空孔量とリチウムイオン伝導度の関係を調べた結果、 PI_3 含有量の増加に伴いリチウム空孔が形成することを明らかにしている。リチウム空孔を介した空孔拡散機構により、リチウムイオン伝導度が向上する。 PI_3 含有量を最適化した材料は、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の良好なイオン伝導度を示し、固体電解質を添加することなく合剤正極として機能した。開発された高性能 $\text{Li}_2\text{S-PI}_3\text{-C}$ カソードは、カチオン-アニオンのいずれも置換する二重ドーピング戦略の成功を示しており、新しい全固体リチウム硫黄電池正極材料の設計指針を示したものであり、その実用化への道を開くものである。

第3章では、炭素と固体電解質を一切使用せずに、比較的高い電子伝導度とイオン伝導度を有する新規な正極材料である $\text{Li}_2\text{S-LiI-MoS}_2$ について報告している。 $\text{Li}_2\text{S-LiI-MoS}_2$ 正極を組み込んだ全固体リチウム硫黄電池は、室温で 1020 Wh kg^{-1} という極めて

高いエネルギー密度を実現した。精密X線回折、二体相関関数解析、およびX線イメージングを適用することにより、放電中にLiIを主成分とするイオン伝導相が形成されることが、高いレート性能の原因であることを明らかにしている。さらに、X線吸収分光測定により、充電補償メカニズムを明らかし、充放電過程におけるMo 4d軌道とS 3p軌道の関与が確認された。この戦略は、従来問題であった硫黄正極の電子伝導度とリチウムイオン伝導度が低いという問題を、MoS₂を添加することで電子伝導度を向上させ、LiIを添加することでリチウムイオン伝導度を向上させることが可能であることを示しており、室温で高いエネルギー密度を実現する全固体リチウム硫黄電池の実用化に道を開くものと期待される。

第4章では、電子伝導性とリチウムイオン伝導性を併せもつ活物質Li₂S-LiI-MoS₂と高イオン伝導性Li₆PS₅Cl固体電解質を組み合わせ、Li₂S系正極のイオン伝導経路と電子伝導経路を制御するための改良を行っている。最適化された複合カソードは、カソード全質量に対して、0.5 Cの電流密度で423 mAh g⁻¹、2 Cの電流密度で308 mAh g⁻¹の容量を示した。これは、これまで報告されている硫黄系正極材料の中で最もレート特性の大きな材料のひとつである。X線イメージングにより、合剤正極の3次元導電経路が明らかになり、充電時にLiIからなるイオン伝導相が形成していることを明らかにしている。

第5章では、硫化物固体電解質と水との反応性について詳細に検討している。これらの硫化物材料は空気安定性が悪く、微量の水と反応して有毒なH₂Sガスを発生させ、リチウムイオン伝導性が低下する。ただ、いったん低下したリチウムイオン伝導度は、適切な熱処理によって部分的に回復する現象も見出されている。2種類の一般的な硫化物固体電解質について、X線回折法、電気化学インピーダンス分光法、in-situ X線吸収分光法を用いた分析を行い、ドライルームのような少量の水分下での劣化機構を解明した。さらに、真空熱処理による劣化試料の回復現象を見出し、その反応機構を解明した。これらの成果は、実際に全固体リチウム硫黄電池を安価かつ大量に製造する際のプロセス設計のための基礎的知見である。

本論文の研究成果は、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全固体リチウム硫黄電池の実用化に向けて大きく貢献するものである。高い電子伝導度とリチウム硫黄伝導度のいずれも達成することができる材料設計を行った成果は高く評価できる。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6年2月1日と令和6年4月18日に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。