

氏　　名	山口　展史
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	自博甲第16号
学位授与年月日	令和7年9月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
文部科学省報告番号	甲第854号
専　攻　名	創成理工学専攻
学位論文題目	全固体電池用硫黄正極材料のX線回折による局所構造解析に関する研究 (Study on Local Structural Analysis of Sulfur Cathode Materials for All-Solid-State Batteries Using X-Ray Diffraction)
論文審査委員	主査　島根大学教授　　笹井　亮 島根大学教授　　尾原　幸治 島根大学教授　　八代　圭司 島根大学特任教授　　高橋　哲也

## 論文内容の要旨

電気自動車やポータブル端末、通信技術といった社会の電動化に対するニーズ、カーボンニュートラル達成、限りある資源の有効活用、といった社会問題の解決の1つの手段として蓄電技術の開発は重要である。二次電池ニーズとしては、安全性が高く、高容量、軽量、電池動作温度域の拡大といった特徴が求められる。また、環境保全や経済安全保障の観点では、レアメタルフリーであることが望ましい。

それら開発指針を満たす次世代電池の1つとして、全固体リチウム硫黄電池に着目した。

まず、全固体電池について述べる。電池の全固体化により、電解液の液漏れ発火を抜本的解決することで安全性が向上し、耐熱性や動作温度域が拡大する。また、複数のセルを直列に積層するバイポーラ構造も全固体電池は可能であり、エネルギー密度向上や小型化、部品点数の削減、など設計の自由度が増し、内部抵抗の低減から高出力化も期待できる。さらに、液系電池では適用が困難であった高容量極材との組み合わせが可能となり、エネルギー密度向上の選択肢が増える。

次に、全固体リチウム硫黄電池について述べる。液系リチウムイオン電池に用いられている代表的な酸物系活物質  $\text{LiCoO}_2$  の比容量は  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ 、組成や構造を改良した材料系は  $200 \sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$  となっている。一方で、硫黄の理論容量は  $1672 \text{ mAh g}^{-1}$  であり、高容量化が期待できる。液系電池においても正極材へ硫黄を適用する試みはなされているが、中間反応物  $\text{Li}_2\text{S}_x$  が溶媒に溶出し正極、負極間を行き来する所謂 shuttle effect を起こし、不可逆反応による容量低下、サイクル劣化、抵抗増加等の問題が生じている。一方、全固体電池と硫黄正極を組み合わせた、全固体リチウム硫黄電池においては、そもそも溶媒を用いないため中間反応物  $\text{Li}_2\text{S}_x$  の溶媒溶出に伴う shuttle effect を抜本的に解決し、全固体電池のメリット、高容量硫黄のメリットを相乗効

果として発揮できる。また、硫黄は、高イオン伝導度を有する硫化物系固体電解質との相性も良いだけでなく、資源も豊富でレアメタルフリー活物質の候補でもあり、環境保全、経済安全保障の観点でも優位性がある。

全固体リチウム硫黄電池の課題は、全固体電池のキーマテリアルである固体電解質の開発と、硫黄正極合材の開発である。

リチウムをキャリアとする固体電解質は、主に硫化物系、酸化物系、高分子系に分類さる。特に、電解液並みのイオン伝導度を誇り、加工性に優れた硫化物系固体電解質は実用化が期待されており、菅野先生らによって発見された LGPS ( $12 \text{ mS cm}^{-1}$ ) により、全固体電池のメリットも実証されている。一方で、耐還元耐性が低くレアメタルである Ge を用いている点や、量産技術に課題があることから、多くの研究開発がなされている。

我々はリチウム以外はレアメタルフリーとなるハロゲン添加系硫化物固体電解質に注目した。Br を添加した系では準安定相が析出し高イオン伝導 ( $1 \text{ mS cm}^{-1}$  以上) であることを見出した。結晶中の Br の位置の不規則性から長らく不明であった結晶構造を放射光 X 線回折及び動径分布解析 (PDF 解析) 技術により決定した。さらに、得られた局所構造に Bond valence Sum 法を適用し、可視化した静的なイオン伝導パスから Br クラスター近傍の局所構造がイオン伝導度改善の切り口になることを示した。

ハロゲン添加系の他の材料系として、Cl と Br を添加し単相のハロゲンリッチアルジロダイト系硫化物固体電解質 ( $10 \text{ mS cm}^{-1}$  以上) 材料にも注目した。高イオン伝導を有する局所構造形成過程を放射光 *in situ* XRD/PDF により明らかにした。アルジロダイト結晶内の 4a/4d サイトの無秩序性が高まるにつれてイオン伝導度は向上し、Br により格子定数増加、Cl により Li 運動性の増加が相まって高イオン伝導パスを形成することを解明した。

これら固体電解質の局所構造の知見は、材料設計や製造プロセス最適化に活用可能な構造情報であり、固体電解質の社会実装を加速させる学術的知見である。

全固体リチウム硫黄電池向け硫黄正極合材の開発では、硫黄の絶縁性が課題である。導電助剤とする炭素材細孔の中に硫黄を含浸させ電池反応場を形成させる技術は知られているが、含浸状態の評価は困難であった。今回、炭素材硫黄複合体について、小角 X 線散乱により細孔量を定量的に議論し、複合化状態を解明した。その炭素材硫黄複合体を用いた全固体リチウム硫黄電池は理論容量の 97% の動作実証に成功した。さらに、PDF 解析と計算技術を駆使し、これまで実空間の評価が困難であった、炭素材細孔内及び界面と硫黄の原子相関 (C-S;  $1.7 \text{ \AA}$ ) を捉えることに成功し、原子レベルの実空間情報をもとにした電池反応の議論を可能にした。

本研究の社会的意義として、PDF 解析を次世代且つ実用性のある全固体リチウム硫黄電池向け炭素材硫黄複合体へ適用し、直接観察が困難な固-固界面の構造情報を抽出し、界面制御や硫黄正極材料の電子伝導性改善のアイディアを呼び起こす構造的知見を提供した点である。非晶性材料の構造解析分野の観点では、混合物中の界面分子の立体構造について実測、計算両面から検証する例を提示し、今後の複合材の非晶構造解析の更なる展開につなげた点である。

本研究結果をもとに、カーボンニュートラル達成に寄与する硫化物系固体電解質、全固体電池、ならびに全固体リチウム硫黄電池の社会実装を推進するとともに、非晶構造解析分野の更なる発展に貢献する。

## 論文審査結果の要旨

申請者の博士論文研究は、電気自動車やポータブル端末、通信技術の普及に伴う社会の電動化

の進展、カーボンニュートラル達成に向けた国際的要請、さらにはレアメタル資源の制約といった現代社会の重要課題を背景とし、蓄電技術の革新を通じた解決を目指すものである。なかでも、安全性・高容量・軽量化を兼ね備え、環境負荷の少ない次世代電池の有力候補である全固体リチウム硫黄電池に焦点を当て、正極材および固体電解質の開発とその構造解析を統合的に展開している点は、学術的にも産業的にも高く評価される。

試験においては、博士論文を構成する主要成果について体系的に発表し、研究の背景から得られた知見に至るまで明快に説明した。とりわけ、正極材において絶縁性の高い硫黄を有効利用する手法を提示し、電池性能における理論値に迫る成果を示すとともに、PDF解析を駆使して電池反応場を原子スケールで可視化した点は独創的である。また、固体電解質の研究では、ハロゲン添加による新規材料探索と構造解析を通じ、イオン伝導性向上のメカニズムを解明するなど、材料開発と基礎理解を両立させる成果を挙げている。これらはいずれも、次世代電池の社会実装に直結する学術的価値を持つものである。

発表は、前半で蓄電池研究の学術的・社会的意義を整理したうえで、後半において詳細な研究成果を提示する明確な構成で行われた。さらに、審査委員および参加者との質疑応答においても、実験手法、解析結果、理論的解釈に関する多様な質問に対し的確かつ論理的に回答し、自立した研究者としての資質を十分に示した。

加えて、申請者は査読付き国際学術誌に複数の研究成果を発表しており、*Scientific Reports*、*Journal of Solid State Electrochemistry*、*Communications Chemistry*といった専門誌に論文が掲載されている。また、国際会議における口頭発表実績もあり、国際的な学術交流を通じて研究成果を広く発信している点は、博士後期課程の研究者として求められる国際的研究遂行能力を十分に備えていることを示している。

以上を総合し、審査委員会は、申請者が博士論文において材料開発と構造解析という異分野を高度に融合させ、次世代電池研究に学術的独自性と発展性を付与したことを認めるとともに、その成果が社会実装および関連学術分野の進展に資するものであると判断した。その研究遂行能力、論理的思考力、国際的発信力はいずれも博士（工学）の学位授与にふさわしい水準に達しており、本委員会は学位を授与することが適当であると結論づける。