

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

(要約)

Study on Local Structural Analysis of Sulfur Cathode
Materials for All-Solid-State Batteries Using X-Ray
Diffraction

山口 展史

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に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化物系活物質 LiCoO_2 の比容量は 140 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 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 Li_2S_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 Li_2S_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 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 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 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 \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。