

氏名・本籍	木下 俊二（鳥取県）
学位の種類	博士（理学）
報告番号	乙第40号
学位授与の日付	平成27年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当者
論文題目	硫化物系無機固体電解質を用いた高エネルギー密度型全固体リチウム-硫黄電池の構築
審査委員	(主査) 教授 町田 信也 (副査) 教授 山本 雅博 (副査) 教授 渡邊 順司

論文内容の要旨

リチウム-硫黄電池は、活物質として用いる硫黄が 1675 mAhg^{-1} の非常に大きな理論電気化学容量を有することから、次世代型の高エネルギー密度蓄電デバイスとなり得る可能性があるため、注目を集めている。しかしながら、従来の電解質溶液を用いた電池系では、電気化学的な反応が生じた際に生成するリチウムポリサルファイドが電解質溶液に溶解してしまうため、硫黄をリチウム二次電池の正極活物質として用いることが困難とされてきた。

そこで、従来の電池系で用いられてきた電解質溶液を硫化物系固体電解質に置き換えた全固体電池とすることで、放電時に生成するリチウムポリサルファイドが溶解することなく、硫黄が可逆な電極材料として機能し得るとの観点から、硫黄を正極活物質とした全固体型リチウム-硫黄電池の検討を行った。正極活物質としての硫黄の利用効率を向上させる試みとして、1) 電子伝導性と触媒機能の付与、2) 機械的加工力を利用した均一な電極複合体の作製、3) 液体成分の添加による電極複合体の均一性の向上について検討した。これらの検討により、全固体電池における硫黄の利用効率が、理論電気化学容量の約80%にあたる 1270 mAhg^{-1} まで向上することを見出した。さらに、100回程度の充放電を繰り返した場合においても、電気化学容量がほとんど劣化することなく、高容量、かつ安定した二次電池として動作することを見出している。

また、このような全固体型リチウム-硫黄電池を構築するための材料として、硫化物系固体電解質のイオン伝導特性の向上についても取り組み、1) $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) ガラスにホットプレスを用いることで、稠密であり、かつ 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高いイオン導電率を有する固体電解質を構築できること、2) $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 5\text{P}_2\text{S}_3 \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラスを 523 K で熱処理したガラスセラミックスにおいて、新しい結晶相が析出していること、また、この新しい結晶相が 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高いイオン導電率を示すことを見出した。

さらに、全固体電池用の負極材料についても検討を進め、従来の電解質溶液を用いたリチウムイオン二次電池で用いられている人造黒鉛材料である MCMB (メソカーボンマイクロビーズ) が、硫化物系固体電解質を用いた電池系においても優れた負極材料特性を示すことを明らかにした。

審査結果の要旨

エネルギーの有効利用の観点から、優れた蓄電池に対する要求が高まっている。特に自動車をはじめとする移動体や発電所などのロードレベリング用の大電力貯蔵用蓄電池への期待は大きい。このような目的に使用される蓄電池には単位重量当たりあるいは単位体積当たりのエネルギー密度が高いことが求められるが、現在実用化されている材料では限界があるため、新たな蓄電池用材料の開発が望まれている。

論文提出者は理論的な電気化学容量が大きいとされる硫黄に着目し、これを蓄電池用材料として利用するための様々な試みを行っている。特に従来の電解質溶液を用いた電池系で問題であった反応生成物であるポリサルファイドの電解質溶液への溶解を防止するために、電解質溶液部分を固体電解質に置き換えた全固体電池の形態を採用し、硫黄を電極活物質として利用することに成功している。さらに利用効率を向上させることを試み、これを理論容量の80%以上に引き上げている。また、全固体電池を構築するための他の部材についても検討を行い、固体電解質ならびに負極材料についても、その特性を改善している。

その成果は、19th International Conference on Solid State Ionics (June 2013, Kyoto)、第40回固体イオニクス討論会(2014年11月、東京)や第55回電池討論会(2014年11月、京都)などの学会で発表され、高く評価されている。

審査委員会は博士学位申請に関する公開講演会を2015年1月29日に開催し、提出論文に関する講演ならびに口頭試問を行った。申請者の発表は明快であり、質疑内容も適切なものであった。

以上により審査委員は本論文提出者(木下 俊二)が博士論文の審査、最終試験及び学力の確認を行った結果、本論文提出者が博士(理学)の学位を授与せられるに十分な資格をもつものであると認める。