

報告番号	甲 第 12881 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 透過電子顕微鏡を用いた全固体リチウムイオン電池における電極/固体電解質界面の  
その場観察手法の研究  
(Study on in situ transmission electron  
microscopy for the interfaces between  
electrodes and solid electrolytes in  
all-solid-state lithium-ion batteries)

氏 名 野村 優貴

## 論 文 内 容 の 要 旨

充電が可能なりチウムイオン電池(LiB)は携帯用電子機器・通信機器など様々な用途・分野で利用されており、現在の社会生活において欠かすことのできないデバイスとなった。電解液を用いた現行の LiB の課題の一つは安全性である。LiB の電圧に耐えるために可燃性の有機溶媒が電解液に用いられており、電池内部で予期せぬ短絡が生じた場合に発生するジュール熱をトリガーとして、発火・火災事故につながる危険性がある。全固体 LiB は可燃性の電解液を不燃性の固体電解質で置き換えた二次電池であり、安全性の課題を根本的に解決できる可能性を有している。LiB の全固体化における最大の課題は入出力特性の確保、つまり電池内部の Li イオン伝導抵抗の低減である。近年、活物質と固体電解質の界面における Li イオン伝導抵抗が全固体 LiB の入出力特性を制限する可能性があることが明らかになってきた。Li イオン固体電解質をはじめとするイオン伝導体は、電極/イオン伝導体界面やイオン伝導体/イオン伝導体界面等の異種接合界面でバルクとは異なるイオン伝導挙動を示すことが知られており、それらの影響が全固体 LiB の特性に影響を与えていると考えられている。正極/電解液界面よりも正極/固体電解質界面で顕著にイオン伝導抵抗が高く、これは固体電解質を用いた全固体 LiB 特有の現象である。全固体 LiB における最適な界面を実現するためには、界面現象が Li イオン伝導に与える影響を明らかにし、研究開発にフィードバックする必要がある。界面現象の解明には、界面近傍でのキャリアである Li イオ

ンの分布と電気化学反応のドライビングフォースである電位の分布を解析することが重要であると考えられるが、界面現象がナノメートルオーダーという非常に狭い領域で生じているため、Li イオン分布と電位分布が検出困難であり、それらを実空間で詳細に解析した研究例はほとんどない。本研究の目的は、全固体 LiB の正負極と固体電解質の界面における Li イオン分布と電位分布をナノメートルオーダーで定量的かつ動的に解析できる手法を開発し、全固体 LiB の解析に応用することである。

第 1 章では、LiB の構造と動作原理を説明するとともに、今後の実用化が期待される全固体 LiB の構造とメリット等の研究背景について概説し、課題が電池内部のイオン伝導抵抗であることを説明した。さらに、課題の一つである界面におけるイオン移動抵抗の概要を記述し、電子顕微鏡によるその場解析の有効性を説明した。その後、LiB の透過電子顕微鏡解析の現状と電子線ホログラフィーと電子エネルギー損失分光法(EELS)の解決すべき課題を示し、本研究の目的を記載した。

第 2 章では、本研究で用いた実験手法について説明した。まず、透過電子顕微鏡の構造と透過電子顕微鏡法(TEM)の原理を概説し、本研究に用いた 2 台の電子顕微鏡の仕様と特徴を示した。続いて、電子線ホログラフィーの原理を説明し、測定される値が参照波と物体波の位相差に起因することを示した。ダブルバイプリズムシステムと位相シフト法による高精度な位相再生技術の原理についても説明した。走査透過電子顕微鏡法(STEM)に関しては、電子線と検出器の位置関係を説明し、STEM 像が形成される原理とそれぞれの検出器が形成する画像の特徴を記載した。EELS については、スペクトル上に現れる非弾性散乱過程について概説するとともに、EELS の原理を説明した。その後、STEM と EELS を組み合わせ得られるスペクトルイメージデータに対して、試料に含まれる特徴的な成分を抽出し、抽出した各成分の電子状態と分布を明らかにすることを目的に適用する多変量解析(NMF)について、行列分解の計算過程を概説した。最後に、より高速なその場観察を実現するために、不十分な数の観測データから原信号を推定するスパースコーディングによる圧縮センシング技術の画像再構成原理を説明した。

第 3 章では、全固体 LiB の電子線ホログラフィー観察のための試料作製法を開発した結果について記載した。まず、全固体 LiB の電子線ホログラフィー観察が試料外の静電ポテンシャルによる課題を有していることを説明し、それらの課題を解決することのできるナノシールド膜の構造、コンセプトを示した。ナノシールド膜が満たすべき結晶学的、電気的性質についても言及し、TEM による解析と電気的な評価によって原子層堆積法(ALD)とイオンビームスパッタで成膜した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜とカーボン膜がそれぞれの条件を満たすことを実験的に示した。最後に、電子線ホログラフィーによって試料外の静電ポテンシャルを実測し、ナノシールド膜によって課題であった試料外の静電ポテンシャルを 99%抑制できることを示した。

第 4 章では、開発したナノシールド膜を用いて Cu 電極と酸化物系の固体電解質である LASGTP の界面に形成された空間電荷層を観察した結果について記載した。電子線ホログ

ラフィーによって固体電解質内の電位分布を計測し、界面近傍約 10 nm の領域に 1.3 V の電位変化が生じていることを示した。さらに、EELS によって電位が変化している領域に Li イオンが蓄積していることを明らかにし、Li イオンによる空間電荷層の存在を明らかにした。最後に、X 線光電子分光法(XPS)による LASGTP の電子状態解析結果とあわせて空間電荷層の形成メカニズムを解釈した。

第 5 章では、STEM-EELS によって薄膜型の酸化物系全固体 LiB の充放電にともなう Li イオン分布の変化をその場観察した結果について記載した。EELS を用いることによって、環状暗視野(ADF)-STEM 像では観察することのできない Li イオン分布の変化を可視化できることを示し、さらに  $S_A/S_B$  法によって LiCoO<sub>2</sub> 正極中の Li イオン濃度分布を定量的に評価した。また、多変量解析によるノイズ除去によって、Li イオン分布の変化をより明瞭に可視化できることを示し、正極/固体電解質界面に Li 欠乏層が形成されていることを明らかにした。Co の価数の評価とあわせて Li 欠乏層が電気化学的に不活性であることを示し、ラマン分光と電子回折によって電気化学的不活性層が Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 由来のものであることを示した。これらの結果から、本研究で用いた全固体 LiB の界面におけるイオン伝導抵抗の起源が Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であることが明らかになった。

第 6 章では、より高速なその場観察のために、不十分な数の観測データから原信号を推定する圧縮センシング技術を電子顕微鏡画像に適用した結果について記載した。高電子線量のホログラムを教師画像として画像の特徴を機械学習させ、その特徴を用いて低電子線量のホログラムのノイズ除去を行った結果について検討した。ハイパーパラメータは交差検証法と One Standard Error Rule を用いて最適化した。ホログラムのノイズ除去効果を PSNR で評価し、1 秒露光のホログラムが、スパースコーディングによって 40 秒露光のホログラムと同等の像質まで改善することを明らかにした。再生した位相像について、位相プロファイルを用いてさらに詳細に評価し、スパースコーディングによる画像再構成が空間分解能を劣化させることなくノイズを除去できることや p-n 接合間の位相差を正しく再構成できることを示した。この結果は、スパースコーディングによる画像再構成が電子線ホログラフィーの時間分解能を少なくとも 40 倍程度向上させ、それによって電子線に脆弱な材料の電磁場の可視化や高速な動的実験が可能になることを示す。

本論文は、透過電子顕微鏡を用いた全固体 LiB のその場観察手法を開発し、実験的にその有効性を示した結果を記載したものである。