

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12881 号
------	---------------

氏 名 野村 優貴

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	齋藤 晃
委員	名古屋大学	教授	鳥本 司
委員	名古屋大学	教授	入山 恭寿
委員	名古屋大学	准教授	栗原 真人

論文審査の結果の要旨

野村優貴君提出の論文「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」は、全固体リチウムイオン電池 (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な観察および電池材料開発に関する材料学的な知見を得ることを目的として、電池動作下でのその場透過電子顕微鏡手法の開発およびその電池材料への適用を行ったものである。各章の概要は以下の通りである。

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の構造と特徴等の研究背景について概説し、現状の課題について述べている。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述べ、電子顕微鏡によるその場観察の有効性を説明している。LiBの透過電子顕微鏡解析の現状および電子線ホログラフィー、電子エネルギー損失分光法 (EELS) の解決すべき課題を示し、本研究の目的を述べている。

第2章では、実験手法および解析手法について説明している。まず、透過電子顕微鏡の構造を説明し、透過電子顕微鏡法 (TEM)、電子線ホログラフィー、走査透過電子顕微鏡法 (STEM)、電子エネルギー損失分光法 (EELS) について説明している。その後、STEM-EELSで得られる多数のスペクトルデータを解析するための多変量解析について概説している。さらに、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ている。

第3章では、電場印加した試料試料の電位分布を正確に計測するための試料からの漏洩電場を遮蔽する膜 (ナノシールド膜) の開発について述べ、ナノシールド膜が試料外への漏洩電場を99%抑制できることを実験的に確かめた結果について述べている。

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述べている。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10nmの領域に1.3Vの電位変化が生じていること、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。さらに、X線光電子分光法 (XPS) による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述べている。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、正極と固体電解質の界面に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_3O_4 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_3O_4 であることを明らかにし、全固体LiBの材料開発における重要な知見を与えた。

第6章では、高速でその場電子顕微鏡観察を行うために、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述べている。電子線ホログラフィーに適用した場合、適切な教師画像をもちいて機械学習させることにより、露光時間を1/40まで短縮できることを明らかにした。この結果は、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している。

第7章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、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、その有効性を実験的に明らかにしたものである。これらの評価方法ならびに得られた結果は、電池材料のその場電子顕微鏡観察技術の高度化に貢献するものであり、またリチウム電池材料の高性能化のための材料学的に重要な知見を与え、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である野村優貴君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。