

主論文の要旨

論文題目 動力学的電子回折を利用した
TEM-EDXS・EELS 法によるリチウムイオン二次電池正極活物質の原子配列・局所電子状態の定量解析
(Quantitative analysis of atomic and electronic structures of lithium ion secondary battery positive electrodes using TEM-EDXS and EELS based on electron dynamical diffraction phenomena)

氏 名 山本 悠

論文内容の要旨

結晶性材料に高速で電子線を照射した際、結晶中で回折が繰り返し起こるような入射条件は動力学的電子回折条件と呼ばれる。このとき、結晶中を伝搬する電子の密度分布は回折条件に依存するため、電子線の入射方位を変化させることで、特定の原子カラム・原子面に電子を集中させることが可能となる。この現象は電子チャンネルングと呼ばれており、透過型電子顕微鏡 (TEM) に付随する各種電子分光分析法と組み合わせることで、より高度な材料分析を実現できる。

電子エネルギー損失分光法 (EELS) は、結晶構成元素と様々な相互作用を起こして運動エネルギーを失った入射電子 (非弾性散乱電子) を検出し、損失エネルギーごとに分光する手法である。EEL スペクトルに含まれる情報のうち、結晶構成元素の内殻電子励起遷移に伴う吸収スペクトルを内殻吸収端近傍構造 (ELNES) と呼ぶ。ELNES は電子遷移選択則に基づいて、結晶構成元素の伝導帯の状態密度を反映しており、その損失エネルギー値やスペクトル形状を解析することで、着目する元素の化学結合状態や価電子状態を調べることができる。

また、もっとも普及した分析電子顕微鏡法として知られるのが、内殻電子励起後の緩和過程に伴って放出される特性 X 線を検出し、X 線エネルギーごとに分光するエネルギー分散型 X 線分光法 (EDXS) である。EDXS では複数の結晶構成元素から放出される特性 X 線の強度比から、組成比を導くことができる。

電子チャネリング現象を EDXS と組み合わせると、結晶中の不純物元素/添加元素の占有サイトを解析することができる。また、EELS と組み合わせた電子チャネリング ELNES 測定では、原子カラム/原子面単位での局所的な電子状態解析を実現できる。こうした原子位置選択的な分析電子顕微鏡法は ALCHEMI (Atom Location by CHanneling Enhanced Microanalysis) 法と呼ばれている。

近年、電子顕微鏡のコンピューター制御化によって、より精密な ALCHEMI 測定が可能となってきた。また、特性 X 線放射やエネルギー損失電子の検出に至る非弾性散乱過程を含んだ動力学的電子回折理論の発展により、ALCHEMI 法はより信頼性・実用性が高い手法へと進化してきた。この発展的な ALCHEMI-EDXS/EELS 法は高角度分解能電子チャネリング X 線分光法 (HARECXs)、および高角度分解能電子チャネリング電子分光法 (HARECES) などと呼ばれている。

HARECXs では電子線入射角度 (電子回折条件) を連続的に変化させたときの特性 X 線の強度変化に着目する。この X 線強度カーブを、実験条件・結晶構造情報を入力値とした内殻電子イオン化断面積の理論計算カーブと比較することで、結晶中の原子配列を決定することができる。一方の HARECES では、回折条件を連続的に変化させて得られる EEL スペクトルデータのスペクトル形状変化に着目する。着目元素が結晶中で複数のサイトを占有している場合、各回折条件で取得した ELNES はそれら複数サイトの ELNES 基底成分による回折条件に応じた重み付き線形和で表すことができる。これらの混合 ELNES データに対しては、多変量スペクトル分解法 (MCR) を適用することで純成分 ELNES を抽出し、サイト選択的な電子状態解析が可能となる。これら HARECXs/HARECES はこれまでいくつかの実用材料に適用されてきたが、本論ではこれらの手法を蓄電池正極材料へ初めて適用することを試みた。

繰り返し充電/放電が可能な蓄電池 (二次電池) はモバイル PC や各種携帯端末、電気自動車載用として広く普及しているが、近年ではさらに家庭用/産業用分散型電源や再生可能エネルギーの出力変動調整用途としての期待も高まっており、その重要性は今後もますます大きくなっていくと予想される。数ある蓄電池の中でも高いエネルギー密度で注目を集めているのがリチウムイオン二次電池 (LIB) である。LIB では充放電の際に電子とリチウムイオンが正極-負極間を移動するが、これら電子・リチウムイオンを貯蔵・放出するのが電極活物質の役割である。特に正極活物質にはリチウムを含んだ遷移金属酸化物が用いられることが多く、その結晶構造や組成、電子状態などが電池容量やサイクル特性といった電池性能を決定することになる。

リチウム遷移金属酸化物中ではリチウムイオンと遷移金属元素イオンが規則的に配列す

ることにより、充放電時のリチウムイオンの拡散経路が確保されている。しかし、こうした陽イオンの規則配列は合成条件・組成・充放電状態など様々な要因によって乱され、不規則化し、結果として電池性能の低下を招く。そのため、材料開発においては正極活物質の陽イオン規則度（ミキシング度）を簡便に、かつ精度よく測定する手法が求められることになる。X線解析（XRD）は結晶構造因子を測定する手法であり、リートベルト解析と組み合わせることで結晶構造や原子配列、規則度を精密化できる手法として広く普及している。しかし、XRDの回折ピーク強度は価電子数に依存する原子散乱因子に依存しているため、LIB正極材で共添加されることの多い3d遷移金属元素同士を明確に区別したミキシング度解析には適していない。他方、原子核との相互作用を反映した中性子回折であれば隣接元素間の区別は比較的容易となるが、測定が大規模な施設に限られるなどの制約があり、広く活用されているとは言い難いのが実情である。その点、HARECXSであれば遷移金属元素の区別は容易であり、ごく一般的なTEMシステムで十分な精度の測定を行えるメリットがある。加えて、HARECESでは原子サイト選択的に電子状態を解析できることも考慮すれば、HARECXS・HARECES法は材料開発において有力な選択肢になりうると期待される。

しかし、LIB正極活物質へのこれらの手法の適用例はこれまで報告されていない。その原因の一つがリチウム遷移金属化合物の複雑な相構造にある。LIB正極活物質の一種である層状岩塩構造材を例にとると、この結晶性材料は充放電を繰り返すうちに一部の領域で規則層状構造が不規則化し、電池的に不活性な岩塩構造を形成する。この構造相転移が進むと、活物質粒子はもはや単相構造とは見なせず、規則層状相と不規則層状相（岩塩相）が混在した多層構造として扱う必要がある。

本研究の目的は、HARECXS・HARECES適用範囲をLIB正極活物質にまで広げ、その規則構造や局所電子状態を定量的に評価することである。

本論ではHARECXS解析法を次世代LIB正極活物質候補の一つである $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （NCA）層状岩塩構造材に適用し、その劣化メカニズムの解明と劣化相割合の定量を試みた。そのために動力学的電子回折理論プログラムを改良し、多層構造を持つ試料から得られるHARECXSカーブの理論計算を可能とした。その結果、規則層状構造相（正常相）と不規則層状構造相（劣化相）の中間遷移相として、LiサイトとNi, Co, Alサイト間でこれら陽イオンが部分的に置換（ミキシング）した部分（不）規則層状構造相が存在することが明らかになった。また、この結果を踏まえ、活物質単粒子中に三つの構造相（規則相・部分規則相・不規則相）が存在するとしてHARECXS解析を行い、各構造相の割合を定量評価することができた。

次にHARECESと同時にHARECXS測定を行うことで原子配列情報を取得し、この結果と理論計算によるELNES強度の回折条件依存性を組み合わせることで、MCRを多重回帰問題に帰着させることに成功した。このHARECXS・HARECES同時測定法を高電位正極活物質材料として有望な $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ スピネル構造材に適用し、Ni添加量 x と陽イオン

ミキシング度・局所価電子状態の関係を詳細に調べた。その結果、添加された Ni はホストサイトである Mn サイトのみならず、アンチサイトである Li サイトも一部占有し、その価数は常に 2 価であること、一方、ホスト元素である Mn は、Ni 添加量に応じて、Li サイトの一部を占有し、価数を 2 価～4 価の間で柔軟に変化することが判明した。

上記 HARECXs・HARECES 同時測定では HARECXs 解析と ELNES 強度の理論計算を併用することでサイト選択的 ELNES 測定を実現したが、本来これら二つの測定データは同じ動力学的回折条件下で同時に得られた信号情報であり、内殻電子励起に伴う X 線強度と ELNES 強度の間には強い相関があるはずである。そこで、HARECXs・HARECES 同時測定で取得した二つの測定データをデータ融合の枠組みでとらえ、Coupled Matrix Factorization (CMF) による両データの同時因子分解を試みた。その結果、上記の多重回帰法と同等以上の精度で Mn- $L_{2,3}$ 殻吸収端の原子サイト別 ELNES を抽出できただけでなく、占有サイトに関わらず価数が一定である Ni の L_3 殻吸収端についても、ホストサイト・アンチサイト間での微妙な損失エネルギー差を検出することに成功した。これにより、煩雑なイオン化断面積の理論計算を経由せずにサイト選択的 EELS を実現できる道筋が示されたことになる。

以上で示した通り、本研究は LIB 正極活物質の規則構造や局所電子状態を分析電子顕微鏡法で初めて定量的に評価したものである。ここで用いた HARECXs・HARECES 法はごく一般的な TEM システムで運用可能であることから、今後は LIB 電極材料のみならず、あらゆる材料開発分野への適用が期待される。