

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 乙 第 7296 号
------	--------------

氏 名 山本 悠

論 文 題 目

動力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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	未来材料・システム研究所	教授	武藤 俊介
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	中村 篤智
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	長谷川 正
委員	名古屋大学	未来材料・システム研究所	教授	齋藤 晃

論文審査の結果の要旨

山本悠君提出の論文「動力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」は、透過電子顕微鏡（TEM）における電子チャネリング現象を利用した原子サイト選択的な分光法を用い、リチウムイオン二次電池（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。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本論文のベースとなる分析電子顕微鏡分野における電子チャネリング効果を利用した分析手法の概要及びLIB正極物質における現在の問題点の概略について述べている。

第2章では、電子チャネリング効果を利用した分光分析手法の理論的背景と歴史的発展経緯について述べ、本論文の分析手法の位置づけ及びその拡張可能性について述べている。

第3章では、電子チャネリング効果を利用した特性X線分析及び電子エネルギー損失分光法を、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。ここでは特性X線・電子エネルギー損失分光スペクトルを同時測定で取得し、陽イオンの占有サイトおよび占有率と各サイトにおける陽イオン価数を導出することに初めて成功した。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。

第4章では、前章までで確立させた手法をさらに $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （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特性X線の強度プロファイル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。

第5章では、特性X線・電子エネルギー損失分光スペクトルを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、テンソル分解による次元削減法の一つである結合行列分解法による両データの同時因子分解を試みた。その結果、3章で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スペクトルを分離・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、3章で行ったような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の化学状態分析を実現できる道筋が示されたことになる。

第6章では、本研究のまとめと結論を与えている。

以上のように本論文では、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。ここで用いた分析手法は近年急速に発展した収差補正技術を搭載した高価な電子顕微鏡装置を用いることなく、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、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山本悠君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。