

## 審査の結果の要旨

氏名 中村 明徳

本論文では、リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) における主要な構成要素の一つである正極材料、中でも特徴的な 2 相共存反応を示す系に着目し、正極粒子内部に形成される異相境界の分布および構造を (走査) 透過型電子顕微鏡 ((S)TEM) を用いて解析している。さらに観察された境界構造の起源と安定性について、理論計算の結果と合わせた議論を行っている。商用化されている系を含め、既存の LIB 電極材の多くは 2 相共存反応を示すことが知られており、充放電中における相界面の存在が電池全体の特性に大きく影響すると考えられている。一方、その具体的な粒内分布・局所構造についての理解は不十分であり、2 相共存状態での充放電挙動は未だ現実的なモデル化がなされていない。本研究ではより詳細かつ定量的な異相境界構造の情報を得ることを目的とし、電子顕微鏡を主軸とした実験・解析手法の最適化により、これまでにない分解能と精度で相境界部分の構造解析を行うことに成功している。

本論文は 5 章構成である。第 1 章にて研究背景の解説および研究全体の目的を設定した後、第 2 章・第 3 章にて代表的な電極材料に対する具体的な解析結果を述べている。第 4 章では前章までの結果を踏まえた 2 相分離挙動の比較と考察を行い、第 5 章を研究全体の総括としている。

第 1 章では、LIB 電極材の電極特性と密接に関係している 2 相分離挙動に関するこれまでの研究結果をレビューするとともに、種々の材料系における相境界分布・局所構造の決定、並びに Li 拡散挙動への影響を検討した上で、本研究の目的について述べている。

第 2 章では代表的な正極材である  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  を対象としている。本系は 1 次元的な Li 拡散、および 2 相間の巨大かつ異方的な格子不整合に特徴があり、その不整合歪みを最小にする結晶面に沿って異相境界が形成されることが知られている。本研究では相境界部における格子歪みと Li 組成勾配を精度よく独立に測定することで、格子・組成間の相関性を仮定しない、より現実に即した境界構造の同定に成功している。得られた格子と組成の関係は非常に特異であり、通常の弾性論による仮定からは大きく外れるものであった。さらにこのような実

験結果に対し、本研究における実験条件、Li 拡散異方性、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  系の局所安定性を考慮した上で、観察された境界構造の起源についての考察を行っている。本系の異相境界構造は格子歪みと組成依存相安定性の複雑な競合によって決定されており、従来の単純な線形理論ではモデルとして不十分であることを実験的に高い精度で示したという点において、きわめて重要な知見を得たものと言える。

第3章では、ゼロ歪み電極材として区分される  $\text{Li}_{1+x}\text{Rh}_2\text{O}_4$  を対象としている。本系は3次元的な Li 拡散パスを有し、2相間の格子不整合が無視できるほど小さいという点において、前章の  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  とは対照的である。環状明視野 (ABF) STEM 観察および EELS による組成解析により、spinel 構造の{111}面上に存在する非常に平坦かつ急峻な異相境界を明瞭に観察・同定することに成功している。観察された{111}境界構造は有限温度での Monte-Carlo 計算によって有意に再現され、境界部近傍に形成される近接 Li イオン対の面密度が異相境界の安定性を支配していることが明らかとなった。本章を通じた実験・理論計算結果は非常に明解かつ整合性の高いものであり、ゼロ歪み電極系における相分離挙動に対し統一的な解釈を与える結果である。

第4章では前章までの結果を比較し、2相共存反応の挙動についてより一般的な解釈を与えている。考慮すべきパラメータとして Li 拡散の異方性、格子不整合の大小、および短距離 Li-Li 間相互作用を取り上げ、各材料系においてどのような境界構造が実現されうるかについて考察を行っている。格子不整合の大小により、境界歪みエネルギー・短距離 Li-Li 反発相互作用のどちらが支配的となるかが規定されるが、Li 拡散が異方的である場合は Li 脱挿入プロセスの履歴が強く残存する可能性があり、異相境界構造を議論する上で考慮する必要がある。第5章において以上の結果・考察をまとめ、本論文の総括としている。

本論文全体を通し、2相分離型電極材の特性を理解する上で適切なりチウムイオン電極材料を選別し、各材料に対する定量的な電子顕微鏡解析・理論計算結果を比較することで、各論のみに留まらない包括的な理解を得ている点が高く評価される。電子顕微鏡及び電気化学双方に対する知見が必要とされ、分野横断型の研究としても非常に意義の高い内容であると考えられる。

以上より、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。