

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	In-situ electron microscope study on a LiMn2O4 Li-ion battery cathode
著者(和文)	LeeSoyeon
Author(English)	Soyeon Lee
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9414号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山本 直紀,菅野 了次,平山 博之,佐々木 聡,川路 均
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9414号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号		学位申請者氏名	李少淵		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	山本 直紀	准教授	審査員	川路 均	教授
	審査員	菅野 了次	教授			
		平山 博之	教授			
		佐々木 聡	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“*In-situ* electron microscope study on a LiMn_2O_4 Li-ion battery cathode”(和訳： LiMn_2O_4 リチウムイオン電池陽極の電子顕微鏡“その場”観察による研究) と題し、全 6 章から構成されている。

Chapter 1 “Introduction”では、リチウムイオン電池の構造と寿命に関する劣化現象について紹介している。長寿命電池の実現のためには、非可逆的な局所構造変化を伴う劣化メカニズムの解明が不可欠であり、充放電課程におけるリアルタイム TEM 観察の必要性を挙げている。本研究で、マンガン酸リチウムの 4 V 反応における容量劣化メカニズムを明らかにするため、マンガン酸リチウムナノワイヤ電池を開発し、“その場”透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行うことが述べられている。

Chapter 2 “Electron microscopy for LIB materials”では、新しいリチウム直接観察法として高分解能走査型透過電子顕微鏡を用いた環状明視野法 (ABF 法) による観察から、スピネル構造をもつ薄いバナジウム酸リチウム結晶内のリチウム原子列を可視化し、そのカラム内のリチウム原子の数が像コントラストに比例して変化することを明らかにしている。また、ABF 像のイメージングメカニズムを明らかにするため、ABF 像の defocus 依存性を調べている。観察に薄いマンガン酸リチウム結晶を用い、defocus の符号の変化によって原子カラムのコントラストが反転することから、ABF 像が個々の原子カラムのポテンシャルを反映する位相コントラストによることを明らかにしている。

さらに、薄い試料の ABF 像の原子列コントラストが原子列内の原子数に比例する性質を用いて、構造変化の際のイオンの動きを原子レベルで観察している。スピネル構造をもつバナジウム酸リチウム結晶が不完全岩塩構造 (defective NaCl) へ相変態する際、リチウムイオンが酸素四面体サイトから変位することによってバナジウムイオンがすべての酸素八面体サイトに再分布されるのを ABF 像で捉え、“その場”ABF 法がリチウムの動きに伴う局所構造変化を明らかにするための強力的な手法であることを実証している。また、高角収束入射電子線を用いた ABF 像が試料の最表面に敏感であり、イオン欠陥あるいは吸着など、電極材料表面状態を調べるために有効であることを述べている。

Chapter 3 “Fabrication of LiMn_2O_4 nanowire-battery”では、充放電におけるマンガン酸リチウム陽極材料の構造変化に注目し、“その場”観察のための“ナノ電池”を開発している。ナノ電池は、マンガン酸リチウムナノワイヤを陽極として用いて、イオン液体電解質、チタン酸リチウム負極で構成されている。開発されたナノ電池は、電気化学測定—サイクリックボルタメトリ (CV) で、マンガン酸リチウムの 4 V 反応に対応する電流ピークを示し、リチウムイオン電池として動作していることを確認している。

Chapter 4 “Reversible LiMn_2O_4 nanowire-battery working at the 4 V range”では、充放電過程中の構造変化を CV と同時に“その場”TEM 法で観察している。放電過程において、マンガン酸リチウムは、電解質と接したところで正方晶 (リチウム高濃度相) に変化することを見出している。これは電解質から陽極側へのリチウムイオンの拡散が陽極内のリチウム拡散より速いためと考えている。観察された正方晶は充電過程で可逆的に立方晶へ戻り、ナノワイヤの立方晶—正方晶相変態では陽極の物理的な破断を伴わないことを観察しており、このナノワイヤの性質が長寿命の電池開発のために有望であると述べている。

Chapter 5 “Lithium diffusion dynamics in LiMn_2O_4 nanowire”では、マンガン酸リチウムナノワイヤの中のリチウムの動きを明らかにするため、ただ一本のナノワイヤ陽極をもつ電池を開発し、充放電過程での電流変化と構造変化の“その場”観察の同時測定を行っている。電解質との界面から 50 ミクロン程度離れた領域でリチウム高濃度相とリチウム低濃度相の間の相境界の動きを観察し、放電過程では相境界はリチウム低濃度側に動きリチウム低濃度相の体積減少が起こり、充電過程ではその逆の動きをすることを観察している。しかし、相境界の動きはリチウムの陽極からの出入りに起因する電流が止まった後でも観察され、リチウムの移動が相変態に律速されないことを示唆すると述べている。また、相境界が動いた距離は、同時に計測された CV から見積もった量より 30 倍小さいこと、また、電流変化と相変態との間に時間のずれがあることを見出し、両者を説明するモデルを提案している。

Chapter 6 “Concluding remarks and future vision”では、得られた結果を総括し、今後の展開を述べている。

以上を要するに、本論文は高分解能走査型透過電子顕微鏡を用いた環状明視野法 (ABF 法) によるリチウム原子列の直接観察に成功し、位相物体近似による理論計算からコントラスト形成のメカニズムを明らかにしたことを述べている。リチウムイオン電池の構造と寿命に関する劣化現象を明らかにするために電子顕微鏡内で作動する 1 本のマンガン酸リチウムナノワイヤを陽極とするナノ電池を作製し、独自に開発したホルダーを用いて充放電過程における電流測定とナノワイヤに沿った相変態の“その場観察”とを同時に行い、リチウムの移動と構造変化との対応を明らかにしており、マンガン酸リチウムナノワイヤの利用がリチウムイオン電池の寿命を延ばすのに有効であることを示唆するもので、応用上貢献するところが極めて大きい。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。