

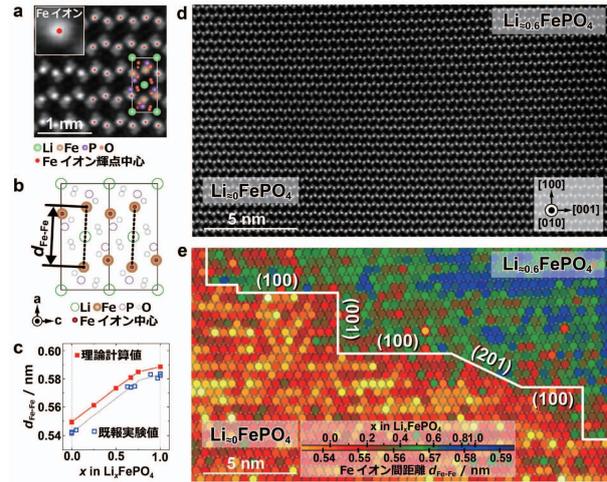
最優秀賞 オリビン正極界面の 原子分解能 Li イオン分布可視化

① Li イオン二次電池の実製品に使用されているオリビン正極 LiFePO_4 は高速充放電が可能な電極として期待されている。高速充放電には電極内部で Li イオンが容易に移動できる界面の制御が重要であり、そのためにも Li イオン分布を原子分解能レベルで観察する技術が必要となる。Li 組成計測手法として組成分析や遷移金属イオンの価数計測が可能な電子エネルギー損失分光法が用いられているが、その場合電子線損傷の影響により原子分解能レベルでの Li イオン分布計測は困難である。この課題を克服するため、本研究では従来とは異なるアプローチとなる高分解能 HAADF STEM 像からの Li 組成情報を抽出する画像解析手法を確立し、原子分解能レベルでの Li イオン分布の可視化に成功した。

HAADF STEM 像は像ドリフトや電子ノイズを避けるため高速スキャン法により像を取得し各像を重ね合わせた積算像を用いた。そして、観察像から Li 組成情報を抽出するため 2D Gaussian fitting により Fe イオンカラムの輝点中心座標を算出し (図 a)、図 b に示す Fe イオンカラム間の距離 ($d_{\text{Fe-Fe}}$) を計測した。Fe イオンカラム間距離は Li_xFePO_4 の Li 組成 x において $0 \leq x < 0.8$ までの範囲で線形性を有する (図 c)。すなわち、Fe イオンカラム間距離を高精度に計測し Li 組成へと変換することで Li 組成を知ることが可能となる。 $\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4/\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ 界面から取得した HAADF STEM 像 (図 d) を解析し Li イオン分布を可視化した結果を図 e に示す。この画像解析手法により、 $\text{Li}_{1.0}\text{FePO}_4/\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ 界面が (100)、(201) や (001) 面による原子レベルのファセット構造を形成していることを明らかにした。本成果は Li 組成変化に由来したわずかな結晶変化を HAADF STEM 法により取得可能であること、また、目視では認識が難しいわずかな変化を可視化する画像解析による情報抽出技術の有効性をも示している。今後、本手法を進展させ詳細な Li イオン移動と界面構造の関係を解明することで高速充放電可能な材料の創出が可能となると結論づけられる。

本研究は RISING2(NEDO) および一部を JSPS 科研費 (17K14119, 19H02606) と 風戸研究助成において実施した。

- ② 日本電子社製 JEM-2100F・200 kV
- ③ (JFCC ナノ構造研究所) 小林俊介・桑原彰秀・Craig Fisher・右京良雄 (JFCC ナノ構造研究所, 東京大学) 幾原雄一
- ④ (JFCC ナノ構造研究所) 小林俊介



優秀賞 偏析粒界の破壊における 原子間結合断裂経路の直接決定

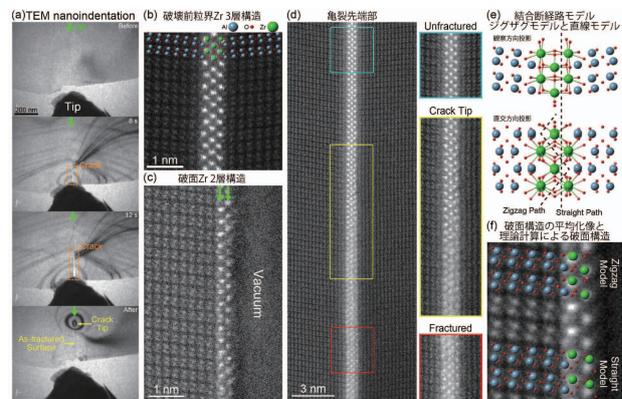
① セラミック材料の破壊において、その多くはき裂が結晶粒界を伝播することにより破壊に至る粒界破壊である。破壊は原子間結合の連続的な断裂過程であるため原子論的理解が必要不可欠であるが、結合断裂過程の理論的予測はこれまで困難であった。これは粒界の原子構造の複雑性に起因しており、実用材料でみられる異種元素が偏析した粒界ではさらに複雑な構造となる。そこで本研究では、代表的なセラミック材料であり顕著な粒界破壊を示すアルミナの偏析粒界破壊において、破面および、き裂先端部の原子構造を直接観察することでき裂伝播による結合断裂経路を実験的に決定することを試みた。偏析元素にはアルミナ粒界の靱性を向上させる Zr を選択し、試料には $\Sigma 13$ 大角粒界を内包する双結晶を使用した。

通常の試料作製法では、ダメージのない清浄な破面や、き裂先端部を含む TEM 試料を作製することは非常に困難である。そこで本実験では TEM ナノインデンテーション法を用いて粒界に 300 nm 程の微小き裂を TEM 内で導入し、清浄破面および、き裂先端部を含む TEM 試料を得た (図 (a))。図 (b)、(c) に破壊前の初期粒界および破面の HAADF-STEM 像を示す。初期粒界では Zr 原子が 3 層にわたって偏析している一方、き裂導入後の破面には 2 層のみが残っていることが確認された。すなわち初期粒界における左側および中央の偏析層が左側破面に残存したと考えられる。ただし、破面外側の Zr 層の像強度は内側の Zr 層よりも低下している。これは初期粒界の中央偏析層の一部の Zr 原子のみが破面に残存したことを示唆している。またき裂先端部の HAADF-STEM 像 (図 (d)) を確認すると、像上部で初期粒界の 3 層構造が観察され、像中央部ではき裂先端の存在によりコントラストが徐々に不明瞭になっている。そして破壊が起きた像下部では Zr は 4 層のように観察された。これらの観察結果より初期粒界の 3 層偏析構造は左右破面に 2 層ずつに分配され、結合断裂は図 (e) のように直線経路ではなく中央偏析層を観察方向にジグザグの経路であったことが示唆される。

本実験により求められたジグザグ経路モデルは、DFT 計算を用いた劈開エネルギー計算において直線経路モデルよりも安定であった。さらに観察された破面の原子構造もジグザグ経路モデルを用いた計算構造とよく符合している (図 (f))。以上より、本研究で示した結合断裂経路を実験的に決定する手法は原子スケールの破壊機構の解明に非常に有用であることを示唆している。

- ② 日本電子社製透過型電子顕微鏡 JEM-2010, JEM-ARM200F・200 kV, Nanofactory Instruments 社製応力印加 TEM ナノインデンターホルダー
- ③ (東京大学) 近藤隼・栃木栄太・柴田直哉・幾原雄一
- ④ (東京大学) 近藤隼・栃木栄太

凡例：①説明, ②装置・撮影条件, ③出品者所属氏名, ④撮影者所属氏名

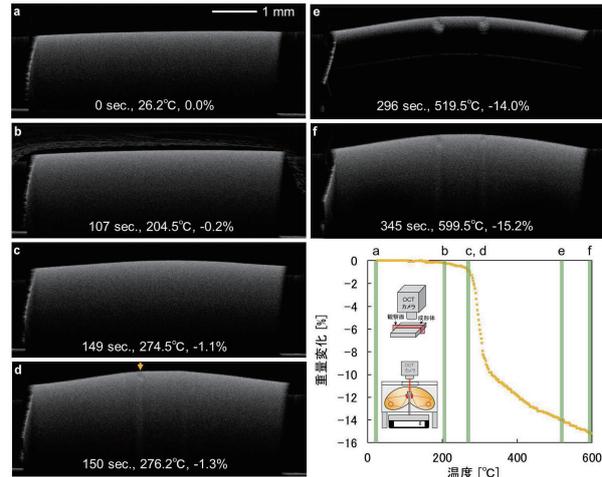


優秀賞

脱脂に伴う Al₂O₃ 成形体内部構造と重量変化の同時その場観察

①成形体の脱脂はバインダー等の有機物を高温で除去するセラミックスの作製に必須のプロセスであるが、場合によっては割れや変形が生じることが大きな問題であった。割れや変形の発生メカニズムを解明してこれらを抑制するためには、有機物の除去に伴う重量変化を測定しながら成形体内部をその場観察することが効果的である。しかし、成形体が不透明であり、高温での処理であることが内部構造観察を阻んでいた。これを解決するために、我々は光の干渉を利用することで高温でも不透明体の内部構造観察できる光コヒーレンストモグラフィーを用い、これを成形体重量の精密測定が可能な電気炉に設置することで、脱脂に伴う Al₂O₃ 成形体（粒径 0.1 μm, 15wt%PVB 添加、乾式成形）の内部構造と重量の変化の同時その場観察に初めて成功した。各写真は成形体中央付近の側断面である。明るいコントラストは屈折率の差異による反射がより多く生じたことを示しており、異物やき裂の存在を意味している。加熱開始前 (a) と比較して、204℃ (b) では有機物の揮発が生じたエアロゾルが成形体外部を流動する様子と共に、わずかな重量減少と試料の膨張が確認された。重量変化がわずか 1% である 275℃ (c) で成形体の一部が顕著に膨張し、276℃ (d) で表面近傍（写真中央印）にき裂の発生が明瞭に観察された。これは有機物の熱分解や酸化による気体発生と関連づけられるものの、重量変化速度は低いことから成形体の機械的特性の変化なども関係していることが示唆された。さらに昇温したところ別のカ所でもき裂が発生し、519℃ 付近 (e) で有機物の炭素化に起因して成形体内部が黒く表示された。その後、成形体はわずかに収縮して 600℃ (f) で重量変化が終了した。このような重量変化と膨張やき裂発生の挙動は、用いる有機物により異なっていた。今後、更なる重量と内部構造変化の解析、機械的特性の実測、FEM などのシミュレーションを進めることで、割れや変形を抑制するための脱脂プロセスの最適化が可能となる。特に、大量の有機物を用いる 3 次元造形での精密形状付与と信頼性確保に資する重要な知見をもたらすことが期待される。

- ② santec (株) 製 IVS-2000-WR・中心波長 1.3 μm・撮影速度 2 frame/sec.
 ③ (横浜国立大学) 加藤真由・多々見純一・飯島志行 (神奈川県立産業技術総合研究所) 高橋拓実
 ④ (横浜国立大学) 加藤真由



凡例：①説明、②装置・撮影条件、③出品者所属氏名、④撮影者所属氏名

日本セラミックス協会 第44回学術写真賞 選評

今回は 13 件の応募があり、厳正なる審査および議論の結果、最優秀賞 1 点、優秀賞 2 点が選出された。各賞の選考は、「学術的観点（新規性、応用性）」および「技術的観点（撮影・試料作製技術、写真の質）」を選考基準として行われた。今回受賞した作品は、像の美しさもさることながら、界面での Li 分布、粒界破面および、き裂、高温その場観察等学術的・技術的両面で高度な作品が高い評価となった。今回選出された 3 作品はもちろんのこと、選外の作品の多くも優れた内容の作品であった。

近年、応募件数が低迷していた走査型電子顕微鏡 (SEM) や光学顕微鏡、プローブ顕微鏡に加え、近年注目されている 3D 観察に関する応募の促進を期待し、第 42 回学術写真賞より部門制の応募システムを導入した。今回は TEM/STEM 部門 5 件、SEM 部門 2 件、3D 部門 0 件、その他部門 6 件の応募があり、TEM/STEM 部門以外でも件数の増加がみられた。

最優秀賞の受賞者については、セラミックス誌 Grain Boundary において撮影の苦労話が掲載される予定であり、受賞者がどのような思いでどのような努力を重ねて作品を作り上げたかが語られる。今後の応募の際の参考として是非ご一読をおすすめしたい。以下では受賞作品について紹介する。

1. 最優秀賞「オリビン正極界面の原子分解能 Li イオン分布可視化」

Li イオン二次電池のオリビン正極 Li_xFePO₄ 界面の Li イオン分布を原子分解能で可視化した作品である。高速スキャン法で像ドリフトや電子ノイズの影響を回避して取得した積算 HAADF-STEM 像を用いて、Fe イオンカラム輝点の中心座標を 2D Gaussian fitting により決定し、Fe イオンカラム間距離を計測した。さらに、Li_xFePO₄ (0 ≤ x ≤ 0.8) において Fe イオンカラム間距離と Li 組成 x が線形性を持つことを利用して、Fe イオンカラム間距離から Li 組成 x の分布を求めている。

Li イオン二次電池の高速充放電には Li イオンが容易に移動できる界面制御が重要であり、Li イオン分布を原子分解能レベルで観察する技術が重要となるが、Li 組成計測手法としてよく用いられる電子エネルギー損失分光法では、電子線損傷の問題があり原子分解能レベルでの測定は困難である。本作品では、HAADF-STEM 法を用いて Li 組成変化に伴うわずかな Fe イオンカラム間距離の変化を高精度で測定することにより、Li イオン分布の原子分解能での可視化に成功した点が非常に高い評価を得て最優秀賞に選出された。

(TEM/STEM 部門)

2. 優秀賞「偏析粒界の破壊における原子間結合断絶経路の直接決定」

アルミナの Zr 偏析 Σ 13 大角度粒界に対して、TEM ナノインデンテーションホルダーを用いて清浄破面および、き裂先端を TEM 内で導入し、HAADF-STEM 法により観察した作品である。初期粒界では Zr 原子 3 層の偏析が見られるのに対し、破面において 2 層のみ残存している様子や、き裂先端部で原子間結合断絶がジグザグの経路となっていることが示された。また DFT 計算による劈開エネルギー計算やシミュレーション像もジグザグ経路モデルの妥当性を示した。

セラミック材料の破壊の多くは結晶粒界でのき裂伝播による粒界破壊であり、本研究のような結合断絶経路を実験的に直接決定する手法は原子スケールの破壊機構解明のために非常に有用である。粒界破面・き裂の直接観察という高い難易度の実験に成功した点が高く評価された。

(TEM/STEM 部門)

3. 優秀賞「脱脂に伴う Al₂O₃ 成形体内部構造と重量変化の同時その場観察」

光コヒーレンストモグラフィーを用いて、試料重量の精密測定が可能な電気炉中で、脱脂に伴う Al₂O₃ 成形体の内部構造と重量変化の同時その場観察を行った作品である。室温から 600°C までの温度での有機物の揮発、試料膨張、き裂発生等が重量変化とともに記録されている。Al₂O₃ 成形体は不透明であるが、光の干渉を利用する光コヒーレンストモグラフィーを用いることで不透明体の内部構造観察が可能となった。

脱脂は、バインダー等の有機物を高温で除去するセラミックス作成に必須のプロセスであるが、割れや変形が問題となる。有機物除去に伴う重量変化と成形体内部のその場観察を行うことで割れや変形の発生メカニズムを解明し、それらを抑制するため脱脂プロセスの最適化が可能となる。高温におけるセラミックス内部構造と重量変化の同時その場観察という困難な課題に挑戦し成功した点が高く評価された。

(その他顕微鏡法部門)

今後ともさまざまな顕微鏡法を用いた作品の応募が増えることを期待している。

(学術写真賞 選考委員会)