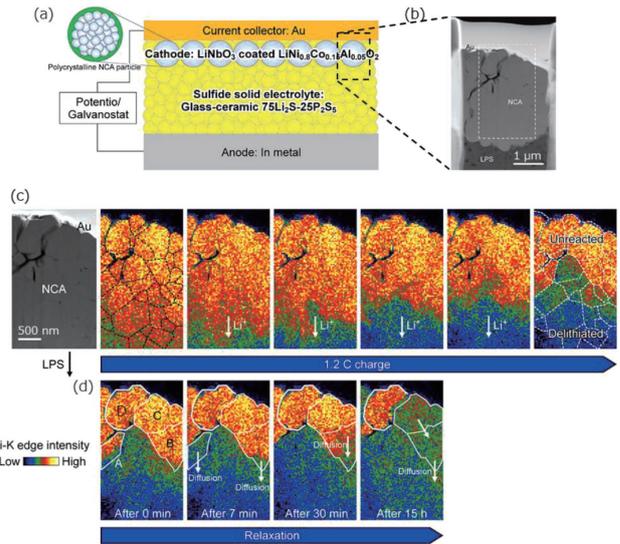


## 最優秀賞 全固体電池内部の Li 分布のオペランド観察

①全固体 Li イオン電池 (LIB) の高速な充放電には、電池材料内部や界面で Li イオンをスムーズに移動させる必要があり、そのためには、動作中の電池内部の Li イオン動きをナノメートルスケールで動的に可視化することが重要である。本研究では、走査透過電子顕微鏡 (STEM) 内部でバルク型の全固体 LIB (図 1(a,b)) をオペランド計測するシステムを開発し、電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて充電中の Li イオンの動きを可視化することに成功した。本システムは充放電評価やインピーダンス測定といった電気化学的測定とナノスケールでの Li 分布の変化を同時に測定できるため、電池内部の構造や組成が電気的特性に及ぼす影響を明確化できる。

図 1(c) は環状暗視野 (ADF-) STEM 像と 1.2C レートでの充電中の  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 正極内部の Li 分布の変化を示す。NCA 正極は数 100nm 程度の単結晶 (1 次粒子) が凝集した 2 次粒子構造であり、図中の破線は 1 次粒子界面を示す。充電反応にともなって、NCA 正極の  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  固体電解質側から Li イオンが脱離する様子が明瞭に観察されている。NCA 内の Li イオン拡散が遅いため、粒子内部で大きな Li 濃度勾配が生じており、過電圧 (電圧ロス) の起源となっていることが分かる。また、破線で示す 1 次粒子界面において急峻な Li 濃度変化が生じており、Li イオン拡散抵抗が粒子界面由来であることも明らかとなった。図 1(d) は、1.2C レート充電後の開放状態における Li 分布の緩和過程を示している。30 分という長い緩和時間の中で NCA 内部の Li 濃度が均一化されていることが分かる。領域 A に比べて領域 B,C で Li の緩和が遅い原因は粒界の結晶方位関係に紐づいている。また、Li 濃度が変化していない領域 D は、粒子割れによって Li イオン伝導パスが断絶した領域である。これらの結果から、NCA の二次元的な Li イオン伝導パスを一次粒子間で制御することや粒子割れを抑制することが電池の特性向上につながる事が分かる。本手法は他の正極・負極材料にも適用可能な手法であり、更なる応用が期待できる。

- ②日本電子社製 ARM-200F・200kV
- ③(パナソニック) 野村優貴・井垣恵美子 (JFCC) 山本和生・平山司 (名古屋大学) 齋藤晃
- ④(パナソニック) 野村優貴



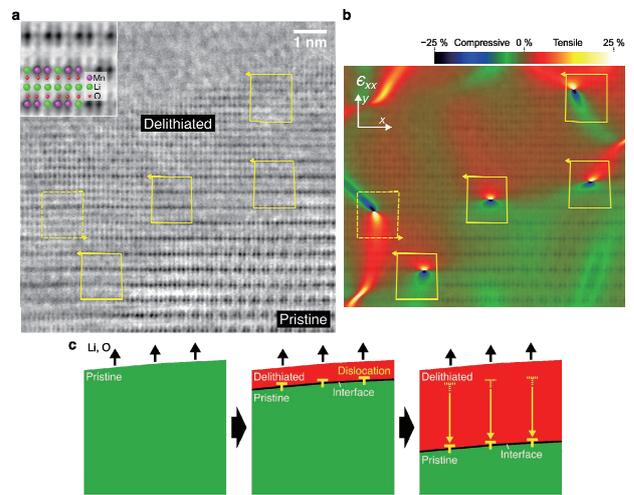
## 優秀賞 高容量 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 結晶中のリチウム脱離・未脱離領域界面の原子構造解析

①リチウムイオン電池の更なる高容量化・長寿命化に向け、新たな正極材料の研究開発が世界中で推進されている。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に代表されるリチウム過剰系酸化物は次世代の高容量正極材料として注目されているものの、充放電サイクルに伴う容量や電位の低下が大きな課題であり、リチウム脱挿入メカニズムの原子レベルでの理解が課題解決に向けて必要不可欠となっている。

本研究では、リチウム過剰系  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  におけるリチウム脱離・未脱離領域の界面に注目した。電池材料に通常適用される粉末試料の観察では、2つの領域の重畳により精緻な解析が困難である。そこで、本研究では  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単結晶の表面を制御し、FIB により精密に切り出し観察することで、この課題を解決した。具体的には、単結晶からリチウムイオンを部分的に脱離させ、リチウム脱離・未脱離領域界面部分の原子分解能 STEM 観察を実施した。結果、EELS および ADF-STEM 観察により、リチウム脱離領域における酸素放出や Mn/Li の段階的な不規則化が明らかになった。さらに、図 a の ABF-STEM 像および図 b の幾何位相解析 (GPA) に基づく歪みマップ (圧縮: 緑~紺, 膨張: 赤~黄) において、バーガース回路 (黄矢印) やバーガース回路内の大きな局所歪みが示すように、リチウム脱離・未脱離領域の界面には、リチウム脱離領域の酸素放出に伴う格子膨張を補償するために転位が形成されることが明らかになった。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のリチウム脱離過程はこの界面の移動により進行するため、模式図 (図 c) が示すような酸素放出および転位の上昇運動が協調する特異な過程であることが結論された。

今回の観察により、単純な電子の授受だけでなく、原子配列等の局所構造変化がリチウム過剰系における充放電過程で生じていることが明らかになった。このような局所構造変化に着目した「構造制御」の視点からの材料設計により、高容量・長寿命の正極材料の開発が加速することが期待される。本研究は NEDO の RISING2 プロジェクト (JPNP16001) および JSPS 科研費 (JP17H06094) の助成を受け実施した。

- ②日本電子社製 走査透過型電子顕微鏡 ARM200CF・200kV
- ③(東京大学) 仲山啓 (東京大学, JST-PRESTO) 石川亮 (JFCC) 小林俊介 (東京大学, JFCC) 柴田直哉・幾原雄一
- ④(東京大学) 仲山啓

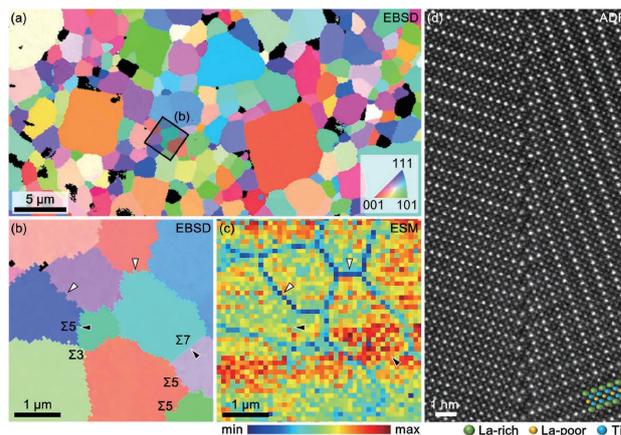


凡例: ①説明, ②装置・撮影条件, ③出品者所属氏名, ④撮影者所属氏名

## 優秀賞 (Li,La)TiO<sub>3</sub> における粒界構造および リチウムイオン伝導度

①近年、リチウムイオン電池の発火や爆発などの事故が相次いでおり、可燃性の液体電解質を不燃性の固体電解質に置換した全固体型リチウムイオン電池が大きく注目されている。Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO) は結晶粒内において高いイオン伝導度 (10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>) を示すため、次世代の固体電解質として有力な候補物質であるものの、多結晶特有の粒界における伝導度の急激な低下 (10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup>) が克服すべき課題である。本研究では、電子線後方散乱回折 (EBSD)、原子間力顕微鏡 (AFM) の応用手法である電気化学歪み顕微鏡 (ESM) および原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を融合し、LLTO の粒界における格子整合度とイオン伝導度の関係および伝導機構を明らかにすることを目的とした。図(a)に固相法により作製した LLTO 多結晶体から取得した EBSD 結晶方位マップを示す。EBSD マップは結晶粒の方位を色で表示しており、各結晶粒間の相対方位差から粒界の整合度を決定できる。図(a)に黒い正方形で示した領域における EBSD マップの拡大像を図(b)に示す。整合度の高い対応粒界にはΣ値 (小さいほど整合度が高い) を示しており、他の粒界はランダム粒界である。図(c)に同領域から取得した ESM 伝導度マップを示す。ESM マップは各測定点における伝導度の相対強度を示しており、粒界における像強度は基本的に粒界に沿った方向の伝導度に対応する。EBSD および ESM の結果から、整合度の低いランダム粒界では伝導度がバルクと比較して著しく低下する (白矢印) ことが分かる。一方、Σ3、Σ5 および Σ7 などの整合度が高い対応粒界では伝導度がバルクと同程度である (黒矢印) ことが顕微鏡法の組み合わせにより初めて明らかとなった。図(d)に薄片化した LLTO 多結晶体の Σ5 粒界直上から取得した原子分解能 ADF-STEM 像を示す。ADF 像は原子番号に依存した像強度を示すため、バルクにおいて La-rich 層と La-poor 層が交互に積層していることが確認できる。また、Σ5 粒界直上では原子レベルで格子整合した構造ユニットが形成されており、この原子構造が粒界に沿ったイオン伝導を阻害しない要因であると考えられる。

- ②日本電子社製 JSM-7000F・15kV、日本電子社製 JSPM-5200・コンタクトモード、日本電子社製 JEM-ARM300CF・300kV  
 ③(東京大学) 佐々野駿・石川亮・柴田直哉・幾原雄一 (JFCC) 木村禎一・幾原裕美  
 ④(東京大学) 佐々野駿・石川亮

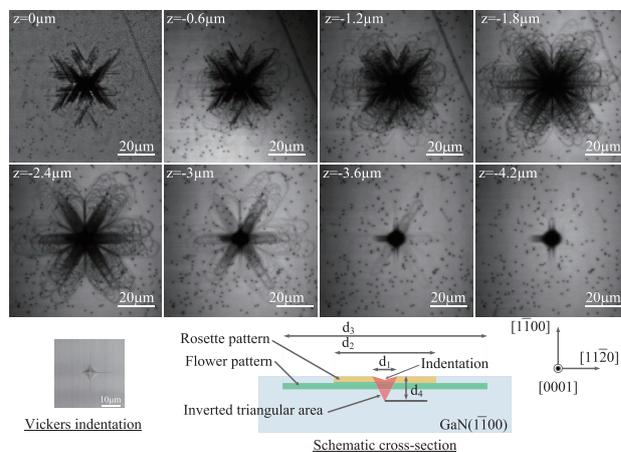


## 特別賞 ビッカース圧入で発生した GaN 結晶中の転位 3次元構造観察

①パワーデバイスに必須の GaN 結晶は、高硬度、脆性材料のためウエハ加工が難しい。また、ウエハ加工中に導入された転位が表面に残存しているとデバイス動作領域に転位が進展するためデバイスの信頼性および寿命を低下させる。従って加工で導入される転位 3次元構造の把握は必須である。

加工のモデル実験としてビッカース圧痕を GaN 結晶に形成し、周囲の転位構造を多光子励起顕微鏡で観察した。光強励起下では多光子吸収が起き、励起光より高エネルギーの発光が可能になるため、GaN 結晶中で透過率の高い赤外光を集光するとその位置でのみバンド端発光が生じるが、転位があると発光強度が弱くなる。励起光の集光位置を三次元走査し発光強度分布をマッピングすると転位の 3次元構造が観察できる。写真はビッカース圧痕周囲の多光子顕微鏡像を表面から 0.6μm ステップで内部方向に観察したものである (結晶内の実際の深さは z×屈折率 (n<sub>GaN</sub>=2.36) となる)。面内分解能を向上するため励起光波長を 800nm とし 3光子吸収条件とした。暗線が圧入で生じた転位、暗点が結晶由来の転位である。表面近傍 (z=0~ -1.2μm) には、{1100} 柱面上の転位群からなる rosette pattern があり、その下 (z=-1.8~-3μm) に (0001) 基底面上の転位群からなる flower pattern、さらにその下に {11212} 錐面上の c+a らせん転位群からなる逆三角領域があることがわかった。本結果は残存し易い加工導入転位が c+a 転位であることを示す。また、rosette および flower pattern の面内広がり (d<sub>2</sub>, d<sub>3</sub>) および三角領域の深さ (d<sub>1</sub>) は圧痕の対角長さ (d<sub>1</sub>) に比例し、d<sub>2</sub> ≈ 4d<sub>1</sub>, d<sub>3</sub> ≈ 8d<sub>1</sub>, d<sub>4</sub> ≈ d<sub>1</sub> の関係があった。本結果は、次工程で除去すべき加工変質層厚さを表面の加工痕幅で容易に推定可能とすると共にインデンテーションによる強度測定条件の決定にも役立つ。多光子励起顕微鏡法は非破壊かつ短時間で画像取得が可能のため圧子の圧入中の転位の発生や挙動およびデバイス動作中の転位挙動のリアルタイム観察も可能であり、加工による転位導入メカニズムの解明やキラート位の同定など高信頼性 GaN パワーデバイスの開発への貢献が期待される。

- ② Nikon 社製多光子励起顕微鏡 A1 MP+・励起波長 800nm、検出波長 370nm、0.5frame/s、Average 8、1024x1024 pixels  
 ③ (JFCC) 石川由加里・小川秋水・佐藤功二・菅原義弘・横江大作・姚永昭  
 ④ (JFCC) 石川由加里



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45回学術写真賞 選評

今回はコロナ禍の特殊な状況にもかかわらず、TEM/STEM部門3件、SEM部門4件、3D部門0件、その他部門4件と、全体で11件の応募があった。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、特別賞1点が選出された。TEM/STEM部門から2件、その他部門から2件の受賞となった。

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、像の美しさに加えて、Li濃度分布の時間変化、界面における局所構造変化、粒界における格子整合度とリチウムイオン伝導度の相関、転位の3次元構造など、学術的・技術的両面で高い評価を受けた。今回惜しくも選外となった作品の多くも優れた内容であった。

なお、写真自体のクオリティーに加えて、写真のレイアウト、添付する説明・スケールバーの入れ方なども、写真の美的・学術的観点双方から審査に影響し得ることを付記しておきたい。

今回は最優秀賞・優秀賞ともにリチウムイオン電池に関わる作品の受賞となった。社会的な要請の高さを反映して、この分野における電子顕微鏡法および計測技術の急速な進歩を表していると考えられる。

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一読をおすすめしたい。

以下、受賞作品について紹介する。

### 1. 最優秀賞「全固体電池内部のLi分布のオペランド観察」

走査透過電子顕微鏡（STEM）でバルク型全固体リチウムイオン電池をオペランド計測するシステムを開発し、電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いて、動作中の全固体電池のリチウムイオンの動きを可視化した作品である。電子顕微鏡内部でバルク型全固体リチウムイオン電池に電圧を印加して、ADF-STEM および STEM-EELS を用いて充電中のリチウムイオン分布の変化を可視化した。

充電が進むにつれて  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正極からリチウムイオンが脱離する様子、粒子界面における大きなリチウム濃度勾配の存在などが明瞭に観察されている。電池の特性向上には粒子間のリチウムイオン伝導制御が重要であることを示しており、非常に高い評価を得て最優秀賞受賞となった。電圧印加試料の作製、電子顕微鏡内部でのオペランド計測、15時間におよぶ同一視野観察などの技術的な困難を克服した点も非常に高い評価を得た。

(TEM/STEM部門)

### 2. 優秀賞「高容量 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 結晶中のリチウム脱離・未脱離領域界面の原子構造解析」

リチウムイオン電池の高容量正極材料として注目されているリチウム過剰系酸化物  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  におけるリチウム脱離・未脱離領域界面を、ABF-STEM 観察を行って幾何学的位相解析（GPA）による歪みマッピングを行った作品である。

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  単結晶からリチウムイオンを部分的に脱離させ、FIBにより精密に切り出すことでリチウム脱離・未脱離領域界面の観察が可能となった。また、ABF-STEM 像の歪みマップから、リチウム脱離・未脱離領域界面において転位のバーガース回路や局所歪みの存在が明瞭に示されている。リチウム過剰系正極における充放電過程はこの界面の移動により進行するため、局所構造制御が重要であることを示した点が高い評価を受けた。

(TEM/STEM部門)

### 3. 優秀賞「 $(\text{LiLa})\text{TiO}_3$ における粒界構造およびリチウムイオン伝導度」

全固体型リチウムイオン電池における固体電解質材料である  $(\text{LiLa})\text{TiO}_3$  に、電子線後方散乱回折（EBSD）、電気化学歪み顕微鏡（ESM）および走査透過電子顕微鏡（STEM）を適用し、粒界における格子整合度とリチウムイオン伝導度の計測によりその関係を調べた作品である。

整合度の低いランダム粒界ではイオン伝導度がバルクに比べ大きく低下したのに対して、整合度の高い対応粒界ではバルクと同程度の高いイオン伝導度を示すことを初めて明らかにした点が高い評価を受けた。

(その他顕微鏡法部門)

### 4. 特別賞「ピッカース圧入で発生した GaN 結晶中の転位3次元構造観察」

パワーデバイスに使用される GaN 結晶にピッカース圧痕により転位を導入し、多光子励起顕微鏡を用いて転位の3次元構造観察を行った作品である。

多光子励起顕微鏡では、転位においてキャリアが非発光再結合するとバンド端発光が抑制されるため、励起光の集光位置を3次元走査して発光強度分布をマッピングすることで転位の3次元構造を再構築できる。表面近傍の rosette pattern, その下の flower pattern, さらにその下の逆三角領域の存在が可視化されており、転位形成過程が明瞭にわかる。「教科書に載せたい」例として高い評価を得て特別賞となった。

(その他顕微鏡法部門)

今回 TEM/STEM 部門以外からの応募の増加が観られ応募作品の多様性が広がったことは良い傾向である。今後も様々な顕微鏡法を用いた作品の応募を期待している。

(学術写真賞 選考委員会)