

最優秀賞

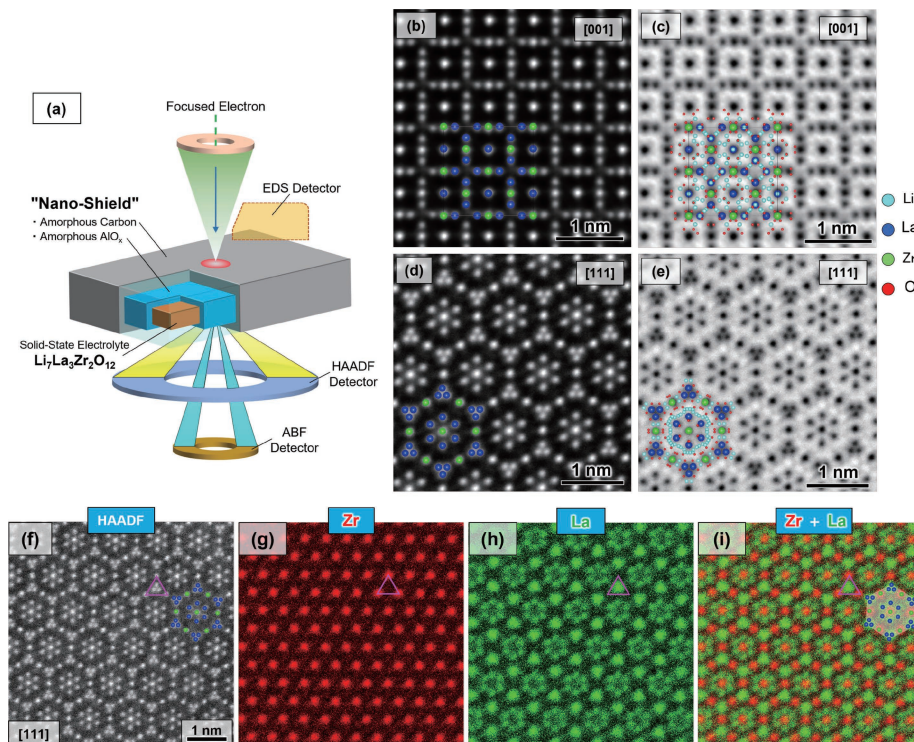
高 Li イオン伝導性固体電解質 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) の
室温における原子分解能観察

① $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は、高い Li イオン伝導性 ($\sim 1 \text{ mS/cm}$) を持つ固体電解質であり、酸化物系全固体 Li イオン電池を実用化する上で極めて重要な材料である。ナノ領域における電池反応の *ex situ/in situ* 評価を行うには、STEM が有効であるが、LLZ は電子線照射に極端に弱く、数回の Scan でアモルファス化してしまう。そのため、液体窒素温度で観察するのが常套手段であるが、液体窒素温度では電池反応はせず、*in situ* 観察を行うのは到底不可能である。そこで、本研究では、室温で LLZ の原子分解能観察を可能にする新規な試料作製技術を開発した (図(a))。はじめに、LLZ の TEM 試料をクライオ FIB (-157°C) で作製し、原子層堆積装置を用いて、TEM 試料全面にアモルファスのアルミナ膜 (a-AlO_x) を 5 nm 蒸着した。その後、アモルファスカーボン膜 (a-C) を 10 nm 両面にスパッタ蒸着した (このダブルレイヤー膜を “nano-shield” と呼んでいる。また、試料作製から STEM 観察まで、完全大気非暴露で試料を搬送した)。これにより、電子線によるチャージアップを抑制しながら、Li イオンの a-C 膜への拡散を防ぐことができ、室温で安定に原子分解能観察ができることを見出した。図(b), (c) は、LLZ [001] 方向から観察した HAADF-STEM 像と ABF-STEM 像を示す。また、図(d), (e) は、[111] 方向から観察した像である。La と Zr の位置が明瞭に区別でき、また、Li と O の分布もグレーのコントラストで観察できている。図(f)~(i) は、STEM-EDS を用いて [111] 方向から見た HAADF-STEM 像、Zr 原子像、La 原子像、Zr+La 原子像を示す。電子線のドーズは $7.7 \times 10^6 \text{ e}^-/\text{nm}^2$ で、露光時間は 2500 s で撮影した。かなりの長時間照射でも LLZ の結晶構造は壊れず、室温で原子分解能 EDS 像を世界で初めて観察することに成功した。この技術により、LLZ を用いた次世代電池の *in situ* 観察や、その他の電子線照射に弱い固体電解質 (硫化物系やフッ化物系など) の分析も可能になり、電池分野に対する今後の応用範囲が格段に広がったと言える。

② 日本電子製 EDS 検出器付き収差補正走査透過電子顕微鏡・300 kV

③ ((一財) ファインセラミックスセンター) 孫海明・山本和生

④ ((一財) ファインセラミックスセンター) 孫海明



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

クラスレート化合物中の異方的原子振動の直接観察

①クラスレートは、強固に結合したホスト原子が形成したカゴ状領域の中にゲスト原子が取り込まれた構造を有する化合物であり、極めて低い熱伝導率を有する熱電材料の一つとして研究されている。低い熱伝導率の理由として、ゲスト原子がカゴの中で大きく振動（ラトリン運動）することによって格子振動の伝播が妨げられるためと考えられている。これまで、X線や中性子線回折による解析により、ゲスト原子は大きな変位を伴い異方的に原子振動することが示唆されている。特に代表的なクラスレートである $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ では、図 a 中の紫で示すようにゲスト原子である Ba 原子 (Ba2) が特定の方向に大きく振動していることが報告されている。しかし、これまでの解析手法では試料全体の平均情報しか取得できないため、局所的な原子振動を直接観察することはできなかった。

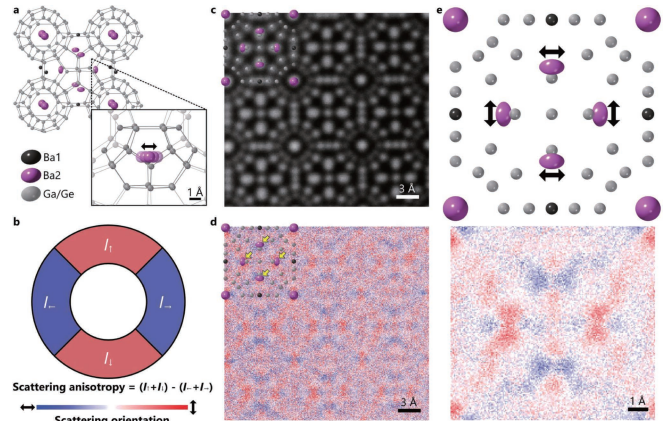
そこで我々は、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いることで、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 中の Ba 原子の異方的原子振動を原子スケールで直接観察した。本研究では、図 b に示した分割型検出器を暗視野条件に配置し、縦方向と横方向の散乱電子検出強度の差分を計算することによって得られる「散乱異方性マップ」によって原子振動に依存する熱散漫散乱の異方性を可視化した。図 c, d に、同時に取得した環状暗視野 (ADF) 像と散乱異方性マップを示す。ADF 像から個々の原子配列が明瞭に識別可能である。一方、散乱異方性マップからは、黄色矢印で示した面内に原子振動の異方性を有する Ba2 サイトにおいて、原子振動が大きい方向に電子が強く散乱されたことを示すコントラストが確認された。さらに、図 e に示したユニットセル平均化処理を行った散乱異方性マップからより明瞭に Ba2 サイトにおける散乱異方性が確認できた。散乱異方性マップの Ba2 サイトに現れるコントラストを STEM 像シミュレーションによって解析した結果、原子振動の異方性を考慮した計算像と実験像が良く一致し、さらに原子振動の定量観察が可能であることが示された。本手法により、界面などの材料局所領域の原子振動を原子レベルで直接観察・解析することが可能になると期待される。

そこで我々は、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いることで、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 中の Ba 原子の異方的原子振動を原子スケールで直接観察した。本研究では、図 b に示した分割型検出器を暗視野条件に配置し、縦方向と横方向の散乱電子検出強度の差分を計算することによって得られる「散乱異方性マップ」によって原子振動に依存する熱散漫散乱の異方性を可視化した。図 c, d に、同時に取得した環状暗視野 (ADF) 像と散乱異方性マップを示す。ADF 像から個々の原子配列が明瞭に識別可能である。一方、散乱異方性マップからは、黄色矢印で示した面内に原子振動の異方性を有する Ba2 サイトにおいて、原子振動が大きい方向に電子が強く散乱されたことを示すコントラストが確認された。さらに、図 e に示したユニットセル平均化処理を行った散乱異方性マップからより明瞭に Ba2 サイトにおける散乱異方性が確認できた。散乱異方性マップの Ba2 サイトに現れるコントラストを STEM 像シミュレーションによって解析した結果、原子振動の異方性を考慮した計算像と実験像が良く一致し、さらに原子振動の定量観察が可能であることが示された。本手法により、界面などの材料局所領域の原子振動を原子レベルで直接観察・解析することが可能になると期待される。

②日本電子社製 JEM ARM300CF・120 kV

③(東京大学) 田畑浩大 (東京大学・JST さきがけ) 関岳人 (東京大学・JFCC) 幾原雄一・柴田直哉

④(東京大学) 田畑浩大



優秀賞

無機ナノ粒子系造影剤を用いたヒト胎盤血管組織の X 線 μ -CT 画像

①X線 μ -CT (X-ray Micro Computed Tomography) は、物体の内部構造を高解像度で三次元的に観察するための手法である。複雑な血管構造の画像化は、血管疾患の病理学研究において近年非常に注目されている。X線 μ -CT による血管造影では、血管とその周辺軟部組織のコントラストが小さいため、血管のコントラストを高めるために血管造影剤が用いられる。現在、アクリル樹脂を含む有機系造影剤が主流であるが、以下の課題がある。有機系造影剤は、炭素や水素などの軽元素から構成されるため、X線吸収率が低く、数十 μm スケールの微細な血管を観察することが非常に困難である。また、造影剤の粘度が高いため、血管内で凝集し、正確に撮影できないという課題がある。

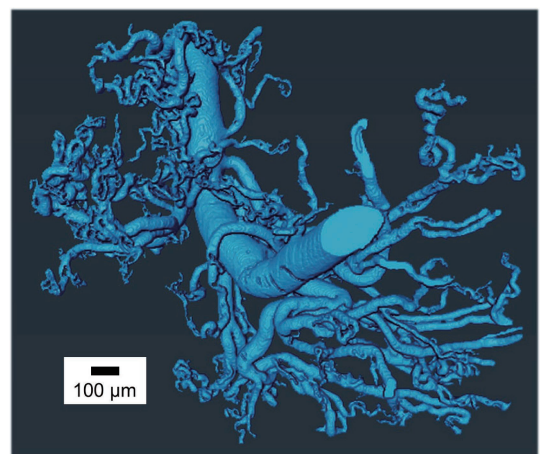
そこで本研究では、X線吸収率が高い無機ナノ粒子を高濃度に含み、低粘度で血管に注入でき、均一にゲル化する造影剤の合成を目指した。我々の研究グループでは、NiAl 系層状複水酸化物 (LDH) ナノ粒子の合成を報告している。Ni と Al は生体組織に対して X線吸収率が高いものの、無機ナノ粒子は一般的に優れたコントラストを示すほど、高濃度に溶媒に均一分散しづらい。しかし本研究では、LDH 粒子表面に有機化合物を修飾することで、メタノール溶媒に対して 40 wt% という極めて高濃度で分散させることに成功した。この分散液に、Si アルコキシドを加え、合成直後の粘度が低いうちに、ポンプを用いて血管に注入した。その後、三次元画像を正確に撮影するために、血管内で Si アルコキシドの加水分解・重縮合反応を進行させ、造影剤を均一にゲル化させた。

この造影剤を用いて胎盤の血管構造を造影した。X線吸収率を高め、造影剤の粘度を抑えることができたため、数百 μm スケールの血管だけでなく、従来撮影できなかった数十 μm スケールの微細な血管を正確に撮影することができた。また、造影剤を均一にゲル化できたため、三次元撮影でも正確にフォーカスを合わせることができた。本研究は、世界で初めて無機系造影剤を実現したことで、従来では観察できなかった微細な血管の造影を可能にした。

②in-line high-res sCT at the imaging branch of I13 Diamond Light Source, UK, using filtered polychromatic (pink) beam, pco.edge camera

③(大阪公立大学) 安東洋祐・徳留靖明・中平敦 (パーミンガム大学) Gowsihan Poologasundarampillai (マンチェスター大学) Paul Brownbill・Angelos Evangelinos

④(パーミンガム大学) Gowsihan Poologasundarampillai



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49回学術写真賞 選評

今回は TEM/STEM 部門 4 件, SEM 部門 2 件, 3D 観察部門 2 件と全体で 8 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 件, 優秀賞 2 件が選出された。TEM/STEM 部門から 2 件, 3D 観察部門 1 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。今回の応募作品は観察対象となる材料に合わせて各顕微鏡観察技術や試料調整技術を進展させることで, 材料の機能や特性, 起源をより精緻に解明しようとする最近の傾向を反映した作品が多くあった。また, 3D 観察手法に対する進展もうかがえ, 今後の各分野での顕微鏡技術の応用・発展が期待できる作品が揃ったといえる。今回受賞した作品は, 像の美しさに加えて, 新たな試料調整技術による組織観察や新たなイメージング技術などの点で学術的・技術的に高い評価を受けた。今回惜しくも選外となった作品においても観察技術, 芸術面や学術面で高く評価されるものもあった。

なお, 写真自体の質や学術的意義だけでなく, 募集要項の作品作製や説明資料作成のコツに記載されている写真のレイアウトや試料作製・観察技術に関する説明なども審査に影響し得ることを付記しておきたい。

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「高 Li イオン伝導性固体電解質 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) の室温における原子分解能観察」

独自に開発した試料調整技術により, これまで困難であった電子線に弱い固体電解質 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) を原子分解能で観察した作品である。

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は高い Li イオン伝導性を持つ固体電解質であり酸化物系全固体 Li イオン二次電池への応用が期待されている材料である。この $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は電子線に非常に弱く, 観察が困難な材料である。そのため, 電子線損傷を低減させるため低電子線量条件や冷却などにより観察が行われてきた。新たな試料調整技術を開発することにより室温において原子分解能像だけではなく組成マップまで観察することに成功した。試料調整技術の新規性や観察された像の質は高く, さらに他の電子線に弱い材料やその場観察への応用性も評価され最優秀賞に選出された。

(TEM/STEM 部門)

2. 優秀賞「クラスレート化合物中の異方的原子振動の直接観察」

クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の Ba 原子の異方的な原子振動を走査透過電子顕微鏡法を用いて原子スケールで観察した作品である。

クラスレート化合物はホスト原子が形成したカゴ状領域の中にゲスト原子が取り込まれた構造を有しており, 熱電材料の一つとして研究されている。ゲスト原子は異方的に原子振動することが X 線や中性子回折により明らかにされているが, 原子スケールで原子振動を直接観察することはできていなかった。高い空間分解能を達成できる走査透過電子顕微鏡法を用いて, 分割型検出器を暗視野条件に配置することで原子振動に依存する熱散漫散乱の異方性を可視化することに成功した。複雑な電子散乱現象から原子振動の情報を抽出した学術的な価値, また, 平均情報からでは得られない局所領域となる表面や界面への応用性からも高い評価を受け優秀賞に選定された。

(TEM/STEM 部門)

3. 優秀賞「無機ナノ粒子系造影剤を用いたヒト胎盤血管組織の X 線 μ -CT 画像」

無機ナノ粒子を用いた新たな試料調整技術の開発により数十 μm スケールの微細な血管を X 線 μ -CT (X-ray Micro Computed Tomography) により撮影した作品である。

X 線 μ -CT は複雑な血管構造を観察する手法として病理学研究において近年非常に注目されている。X 線 μ -CT による血管造影ではコントラストを高めるために血管造影剤が用いられるが, 従来の造影剤では炭素や水素などの軽元素から構成されるため X 線吸収率が低く微細な血管を観察することが非常に困難であった。X 線吸収率が高い無機ナノ粒子を高濃度で分散させる技術を開発し, X 線吸収率を高めることにより従来撮影できなかった数十 μm スケールの微細な血管を撮影することに成功した。世界で初めて無機系造影剤を実現した新規性の高さと無機材料の新たな応用性としても高い評価を受け優秀賞に選定された。

(3D 観察部門)

学術写真賞は時代と共に移り変わっていく観察技術・手法・装置・材料のトレンドを次の世代に目に見える形で残していく役割も担っている。一方で材料組織が作る美しい構造を捉えた作品はいつの時代も普遍的な価値がある。今後もさまざまな観察手法や材料を扱った作品の応募を期待している。

(学術写真賞 選考委員会)