

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289253

研究課題名(和文) ピエゾ駆動大気遮断ホルダーによる電池材料の電子顕微鏡観察

研究課題名(英文) Electron Microscopy Study on battery materials using piezo-driven contact, air-tight transfer holder

研究代表者

三石 和貴 (Mitsuishi, Kazutaka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主席研究員

研究者番号：40354328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：全固体2次電池材料の研究に用いるため、試料を大気にさらすことなく観察可能な、粗動機構を持つピエゾ駆動探針を2本備えた電子顕微鏡用試料ホルダーを開発した。マイクロメーターによって駆動される粗動機構により、数百 $\mu\text{m}$ の範囲で粗動することが出来、試料近傍ではピエゾ素子によって微動し、試料の任意の場所に電圧を印加する事が出来る。低加速のArイオンミリングによって、FIBによるダメージ層を取り除く事で、リーク電流を抑える事が出来、試料からのI-Vの計測に成功した。

研究成果の概要(英文)：To study all-solid Li-ion battery, in-situ TEM holder equipped with two Au needles that can be controlled by piezo actuators for fine movement, and by micrometer for coarse movement is developed. The holder is also equipped with sub-chamber that can keep the sample off the air. By low energy Ar ion treatment, the leakage current from the sample could be reduced to a level where we can measure the characteristic I-V curves from the sample.

研究分野：電子顕微鏡技術

キーワード：電子顕微鏡 全固体2次電池

### 1. 研究開始当初の背景

2次電池の性能向上は、自動車などの移動体用途だけでなく、風力や太陽光発電などの非定常な出力を一時保存し安定的な供給を行うためにも不可欠である。現在広く用いられているリチウム (Li) 系2次電池は、可燃性の有機溶媒が用いられているため、発火、もしくは爆発の危険があり大容量化することが難しく、特に自動車などの移動体用途では安全性確保のため意図的に容量を下げている他、発火・爆発を防ぐための様々な工夫を施す必要があり、重量増加やコスト増加の原因となっている。

これらの問題の本質的な解決のため、有機溶媒の代わりに固体電解質を用いた「2次電池の全固体化」が望まれている。近年、固体電解質材料研究の大幅な進展により、固体電解質内部での Li イオンの伝導度は  $\sigma > 10^{-3} \text{ S/cm}$  程度と有機電解質と比べて遜色ないレベルにまで向上してきた。しかしながら界面での伝導度は未だ低い。この原因は、空間電荷層という半導体の空乏層に対応するものによるものと考えられており、適切な界面処理によって解決出来るものと考えられているが、直接観察された例は少なく、その理解は進んでいない。このため現状の全固体電池では活物質と固体電解質を粉末状にして混ぜることで活物質と固体電解質の接触面積を稼ぎこの問題を克服している。しかし、この方法では容量を増やそうと活物質を増やすと、相対的に Li の移動距離と固体電解質との接触面積が減るため、出力と容量の両立は難しく、本質的な解決には空間電荷層をはじめとした界面現象の理解による伝導率の向上が不可欠である。

また、有力な固体電解質候補である硫化物固体電解質などの多くの電池材料は酸素や水との反応性が非常に高い。このため本研究以前に、試料を大気に晒すことなくグローブボックスから集束イオン試料研磨装置 (FIB) や電子顕微鏡 (TEM) へ試料搬送可能な大気遮断試料ホルダーを独自開発した (図1)。このホルダーは、2重構造となっており、内側の芯軸を引き抜き、ちょうど回転式拳銃の弾奏が回るようにバルブを閉じることで大気遮断する独自の構造であり、構造が簡単なため安価であり、内部の芯軸が交換可能で設計の自由度も高い。

### 2. 研究の目的

これらの界面現象の理解のため、これまで開発してきた大気遮断ホルダーをピエゾ素子駆動による探針に組み合わせることで、実験を大幅に容易にする道具立てを実現し、それを用いて全固体2次電池材料の界面の空間電荷層の観察を行い、界面の伝導を妨げている原因の解明と、界面伝導度の向上に寄与することを目的に研究を行う。

2軸ホルダーの芯軸

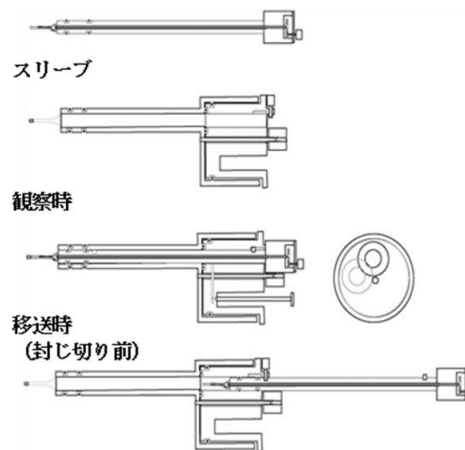


図1. 独自開発した大気遮断ホルダーの模式図。芯軸を引き抜き、回転することで封じきる構造としている。

### 3. 研究の方法

空間電荷層の観察には、試料界面に電圧を印加しその変化を観察する必要がある。電子顕微鏡の試料作製方法として集束させた Ga イオンを用いる集束イオンビーム研磨 (FIB) 法が良く用いられる。この手法では、試料の任意の場所から一辺数マイクロメートル程度、厚さ 100nm 程度の板を削り出すことが可能であるが、得られた試料に電圧印加等を行いたい場合にはそのサイズ故に通常の配線は困難である。そのためマクロな状態で配線をした試料の一部を FIB 加工するなどの試みがなされているが、元々の試料の形状が大幅に制限されるほか、電圧が観察領域に適正に掛かっているかなど難しい点も多い。

本研究では FIB によって作製された試料片へ電圧を印加するためピエゾ素子によって微動する探針を備えた試料ホルダーを用いる。先端に先鋭化した金や白金の針を付けることで、FIB 加工後の薄片に直接に電気的コンタクトを取ることが可能であり、試料の自由度を大幅に広げることが期待できる。こ

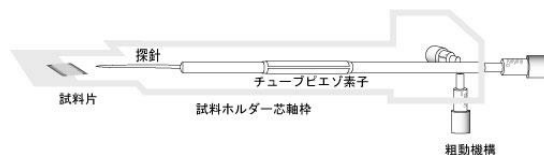


図2. マイクロメーターによる粗動機構を備えたピエゾ駆動ホルダーの模式図

のピエゾホルダーはすでに複数のメーカーが商品として販売しているが、チューブピエゾを用いているため探針の動ける範囲が、数  $\mu\text{m}$  程度と大変狭く、あらかじめ光学顕微鏡と数回の TEM 観察により探針の位置をこの範囲内まで調整する必要があり、非常に難し

い実験となっている。本研究では、既に独自開発済みの大気遮断ホルダーに使用可能な芯軸として、マイクロメーターによる粗動機構を備えたピエゾホルダーを製作する(図2)。粗動機構によって真空から出すことなく各方向に数百 $\mu\text{m}$ 程度動かせるようになれば、電子顕微鏡観察下で探針位置を調整すればよく、グローブボックス内でのシビアな位置合わせは必要ない。このホルダーは世界初の大気遮断ピエゾホルダーとなるばかりでなく、マイクロメーターによる粗動機構により、これまでよりもずっと効率的に実験を行うことが可能なホルダーとなる。これを用いて2次電池材料界面の観察、特に空間電荷層に対して電子顕微鏡観察を行い、その理解を目指す。

#### 4. 研究成果



図3. 開発された粗動機構付ピエゾホルダー芯軸の外観と試料支持部付近

図3に、本研究で開発された、粗動機構付ピエゾホルダー芯軸の外観と、試料付近を示す。当初、ピエゾによって駆動する探針は1本を予定していたが、より自由度を高めるために2本のピエゾ駆動によって動く探針を備えた構造とした。それぞれは独立してx、y、zの3方向に動くことが出来、且つ、それぞれ独立な電極として動作する事が出来る。2本の探針は、共通の粗動機構により、数百 $\mu\text{m}$ の範囲で粗動することが可能である。これまで最低でも数回にわたって観察と位置調整を行う必要があったが、それを行う必要

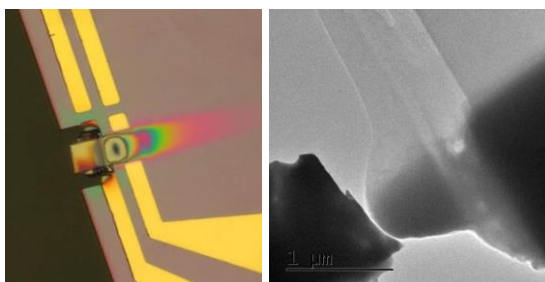


図4. FIBによって作製された、その場観察用の全固体2次電池試料(左)光学顕微鏡像、(右)TEM像 左下からAu探針でコンタクトを取っている。

がなく、容易に位置合わせが可能となっている。また、大気遮断ホルダー(大気非暴露ホルダー)の交換用の芯軸として作製されているため、大気にさらすことが出来ない試料であってもピエゾホルダーによるその場電圧印加実験等を行う事が可能となっている。当初、マイクロメーターによる粗動機構の動きが十分な分解能があるかが危惧されたが、実験の結果、粗動機構は比較的滑らかに動き、十分、位置合わせが可能であることが示された。

次に、全固体2次電池のその場計測を行うための試料作製方法の検討を行った。試料は $\text{SrTiO}_3$ 基板上に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiPO}_3$ の順に積層した構造で、FIBによって切り出し $\text{SrTiO}_3$ 基板の部分を市販のAu電極を備えた試料グリッドに張り付け試料とした(図4)。FIB加工の際には負極と保護層を兼ね、Gaイオンを用いてカーボンを局所的に蒸着した。試料作製直後では、FIB試料作製時のダメージレイヤーの影響と思われるリーク電流が観察されてしまい、電池の充放電に伴う電流が観察されないが、5kV以下のArイオンにより、数十秒程度試料を追加加工する事で大幅にリーク電流を減らすことが出来、試料からと思われるピークを持ったI-Vカーブを得る事が出来た(図5)。しかしながら、ピーク的位置は通常知られている電圧には現れず、FIBによって蒸着されたカーボン層や、Auと

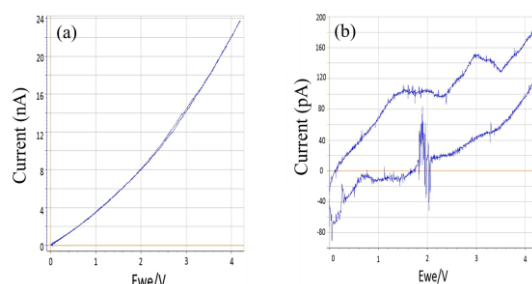


図5. その場観察用試料から得られたI-V. (左) Arイオンによる処理前、(右) 処理後

カーボンとの接触抵抗による電圧効果による影響と考えられた。

明瞭なCVを得ることは出来ていないが、充放電に伴う構造変化等の影響は観察でき

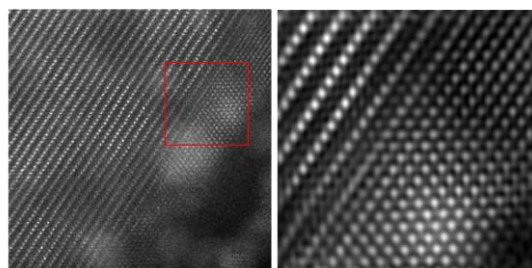


図6.  $\text{LiCoO}_2$ と $\text{LiPO}_4$ の界面領域の高分解能走査透過暗視野像.  $\text{LiCoO}_2$ のc軸方向のオーダーリングが乱れ、1倍周期の構造が観察された。

るものと仮定し、観察を行った。

図 6 は、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiPO}_4$  の界面領域の高分解能走査透過暗視野像である。 $\text{LiCoO}_2$  の c 軸方向のオーダーリングが乱れ、1 倍周期の構造が観察された。これは Li が抜けたことによる、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  構造が出現したものと思われる。また、場所によってはスピネル構造が観察された。しかしながら、変化を動的に観察することは難しく、現在も様々な改良を加えつつ継続して実験を行っている。

これら、その場観察以外にも、透過した電子線の位相を計測による電位分布の計測を行うため、その場実験により適した位相計測法の検討も併せて行った。位相計測に用いられる電子線ホログラフィーの改良と精度向上のため、試料走査ホログラフィー法の検討と、位相精度向上のため、フレネル縞による影響を低減する方法を提案した。また、電子線ホログラフィー法では、電圧を印加する探針による参照波の乱れや、位相を計測したい領域が必ずしも試料端部でないなどの問題によって、計測が難しい。インラインホログラフィーは、焦点をずらした数枚の TEM 像から、強度輸送方程式を解くことによって位相を回復する手法であり、参照領域が不要であることや、試料端である必要がないなど、その場実験への適用に優れた面を持っているが、試料の両端での位相が平坦である必要があり、その場電圧印加実験に用いる際の障害となっていた。本研究により位相の傾きが 1 次元である場合には、適用可能となる処方性を見出し、学会発表を行った。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 11 件)

三石和貴、下条雅幸、竹口雅樹、実像を追加の拘束として用いる Ptychography による位相回復、日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会 2016 年 6 月 14 日～16 日 仙台国際センター

三石和貴、大西剛、高田和典、La ordering in epitaxial  $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$  films and its effect on Li-ion conduction, 11-th Asia-Pacific Microscopy Conference (招待講演) (国際学会) 2016 年 5 月 23 日～27 日 Phuket Graceland タイ

三石和貴、下条雅幸、竹口雅樹、Improving the Ptychographical Iterative Phase Retrieval by adding a real-space constraints, The 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (国際学会) 2016 年 5 月 11 日～13 日 ウィンク愛知 名古屋市

三石和貴、下条雅幸、竹口雅樹、Ptychographical phase retrieval の実像によ

る拘束、応用物理学会第 63 回春季学術講演会 2016 年 3 月 19 日～21 日、東京工業大学 大岡山キャンパス

雷丹、三石和貴、大西剛、大野隆央、竹口雅樹、高田和典、In-situ transmission electron microscopy studies of all-solid-state rechargeable lithium ion batteries, The 2<sup>nd</sup> East-Asia Microscopy Conference (国際学会) 2015 年 11 月 24 日～27 日 姫路商工会議所

大西剛、三石和貴、西尾和記、高田和典、Influence of La ordering on Li-ion conduction in  $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-\text{x}}\text{TiO}_3$  Epitaxial Films, STAC-9&TOE0-9 (国際学会), 2015 年 10 月 19 日～21 日 つくば国際会議場

三石和貴、雷丹、下条雅幸、竹口雅樹、強度輸送方程式による長周期位相情報の取得、第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015 年 3 月 11 日～14 日 東海大学湘南キャンパス  
三石和貴、下条雅幸、竹口雅樹、強度輸送方程式による長周期位相情報の取得、日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会 2015 年 5 月 13 日～2015 年 5 月 15 日 国立京都国際会館

雷丹、三石和貴、大西剛、渡邊賢、大野隆央、竹口雅樹、高田和典、薄膜 2 時電池の電子顕微鏡その場充放電計測、日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会 2015 年 5 月 13 日～2015 年 5 月 15 日 国立京都国際会館

雷丹、三石和貴、下条雅幸、竹口雅樹、Phase-shifting electron holography fitted with Fresnel affected fringes, The 9<sup>th</sup> International Forum on Advanced Materials Science and Technology, 2014 年 12 月 1 日～3 日 Xiamen Univ. Xiamen 中国

雷丹、三石和貴、下条雅幸、竹口雅樹、Phase-shifting electron holography fitted with Fresnel affected fringes 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会 2014 年 5 月 11 日～13 日 幕張メッセ

[その他]

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/GREEN/research/characterization\\_insituinterfaceanalysis.html](http://www.nims.go.jp/GREEN/research/characterization_insituinterfaceanalysis.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三石和貴 (MITSUISHI Kazutaka)

物質材料研究機構 表界面構造物性ユニット 電子顕微鏡グループ 主席研究員  
研究者番号: 40354328