

蓄電池電極材料内部における局所構造変化の 動的挙動解析技術の開発

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 仲山啓

Development of an In Situ Method for Analyzing the Dynamic Behavior of Local Structural Changes in Battery Electrode Materials

Kei Nakayama

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center

原子レベルの像コントラストが得られる環状暗視野 (ADF) 走査透過電子顕微鏡法 (STEM) を用い、 MoS_2 の Li 挿入過程を原子スケールで *in situ* 観察した。 MoS_2 の単結晶試料と専用設計された試料ホルダーを利用し、フレームレート 1 fps で原子スケールの ADF-STEM 像を連続取得した。その結果、異方的な膨張を伴う構造相転移に始まり、異なる結晶方位を有するドメインの形成が続く、逐次的なドメイン構造の変化が明らかになった。この変化は、内部応力の変化に起因するものと考えられる。

Using annular dark-field (ADF) scanning transmission electron microscopy (STEM), which can provide atomic-level image contrast, the lithiation process in MoS_2 was observed *in situ* at the atomic scale. By employing a single-crystalline MoS_2 specimen and a dedicated specimen holder, atomic-scale ADF-STEM images were continuously acquired at a frame rate of 1 fps. As a result, a sequential evolution of the domain structure was revealed, beginning with a structural phase transition accompanied by anisotropic expansion, followed by the formation of domains with different crystal orientations. This evolution is attributed to changes in internal stress.

1. はじめに

In situ での材料解析によって、材料に起こる動的な変化を直接捉えることが可能である。特に実空間での変化に関しては、高い空間分解能を有する透過電子顕微鏡法¹⁾ (TEM) 及び走査透過電子顕微鏡法²⁾ (STEM) が有望であり、これまで、蓄電池に利用される Li 挿入反応に関して様々な動的挙動が解明されてきた。しかし、TEM/STEM 自体は原子分解能 (Å スケール) を有しているにもかかわらず、*in situ* 観察の場合は低倍 (nm~ μm スケール) 観察に制限されることが多く、この制限が Li 挿入反応に関する原子レベルの動的挙動の解明を妨げている。

従来、原子分解能での *in situ* 観察手法には、高分解能 TEM (HRTEM)¹⁾ と呼ばれる結像法が利用され、 MoS_2 の Li 挿入過程における reaction front の移動の可視化に成功している³⁾。しかしながら、電子波の干渉を利用した結像原理に由来して、HRTEM の像コントラストは必ずしも容易に解釈できない場合があるという課題がある。

そこで、本研究では、環状暗視野 (ADF) STEM^{2,4)} に着目した。ADF-STEM は、容易に解釈可能な (重い原子の位置が明るくなる) 像コントラストを形成する、非干渉型の結像法であることから、*in situ* 観察においても有用となる可能性が期待される。本研究では、ADF-STEM を用いて、電子線照射により誘起される MoS_2 の Li 挿入過程を原子スケールで *in situ* 観察した⁵⁾。なお、 MoS_2 を選択した理由は、Li 挿入に伴って、積層構造の変化、体積膨張、及び対称性の低下を伴う構造相転移が生じるため⁶⁾、インターカレーション反応に起因する構造ダイナミクスを理解する上で重要なモデル材料として位置付けられ

るためである。また、 MoS_2 は有望な電池用電極材料として研究されており^{7,8)}、その Li 挿入挙動は電池応用の観点からも重要である。

2. 実験方法

2.1 試料準備及び電子顕微鏡観察方法

STEM 観察用の薄片を、 MoS_2 単結晶 (ALLIANCE Biosystems, Inc.) から剥離し、接着剤で Mo グリッドに固定した。このグリッドを、可動の W プロブを備えた試料ホルダー (Mel-Build Corporation) に装着した。W プロブの先端に金属 Li を付着させた後、試料ホルダーを電子顕微鏡 (JEM-ARM300F2, JEOL Ltd.) の鏡筒に挿入した。この過程で、Li は約 30 分間大気に曝露され、 Li_2CO_3 及び Li_2O 等が形成された (以下、大気曝露 Li)。大気曝露 Li を顕微鏡内で MoS_2 に接触させた後、電子線照射を利用して Li 挿入反応を発生させた。低倍での ADF-STEM 観察 (Fig. 1) では約 1.4 fps のフレームレートで像を連続取得した。高倍での ADF-STEM 観察 (Fig. 2) では、自作の顕微鏡制御用スクリプトを用いて、低倍での電子線照射による Li 挿入反応誘起と、高倍での構造変化の観察を、約 0.5 秒間隔で繰り返した (高倍像のみに着目するとフレームレート約 1 fps)。

2.2 画像処理

全ての高倍像に対してフーリエ変換を行い、閾値フィルターを施した後、逆フーリエ変換を行った。閾値は、全てのフーリエパターンにおける最大強度の 8.7×10^{-4} 倍に設定した。フィルター後の画像に対して位置合わせを行った後、時間軸方向に移動平均フィルターを適用した。

2.3 像シミュレーション

Li_xMoS_2 の結晶構造データ⁶⁾を用いてドメイン構造のモデルを構築し、PRISM アルゴリズム⁹⁾を用いて ADF-STEM 像を計算した。

3. 結果と考察

3.1 低倍観察

実験構成の模式図を Fig. 1 に示す。顕微鏡内で大気曝露 Li を MoS_2 に接触させた後、電子線照射により Li 挿入反応を発生させた。具体的な反応としては $\text{MoS}_2 + 1/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{LiMoS}_2 + 1/2 \text{CO}_2 + 1/4 \text{O}_2$ 及び $\text{MoS}_2 + 1/2 \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiMoS}_2 + 1/4 \text{O}_2$ 等が推定される⁵⁾。低倍での in situ 観察により取得した ADF-STEM 像を Fig. 1(b)–(d) に示す。大気曝露 Li が接触した領域から MoS_2 試料内部へとコントラスト変化が進行する様子が観察された。この変化は、Li 挿入に伴う体積膨張による、試料の湾曲や亀裂形成に起因すると考えられる。実際、電子エネルギー損失分光 (EELS) 解析により、 MoS_2 への Li 挿入が確認された (Fig. 1(e),(f))。

3.2 高倍観察

高倍では低倍と同様の観察を単純に実施することはできない。高倍条件下では電子線照射密度が大きいため、Li 挿入反応を起こすために電子線を大気曝露 Li に照射すると、短時間で大気曝露 Li が消失してしまうためである。この問題を回避するため、低倍像と高倍像を交互に取得する手法を採用した (Fig. 2(a))。低倍像の取得は、 MoS_2 と大気曝露 Li の界面近傍に適度な量の電子線 ($2.3 \times 10^3 \text{ e}^- \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) を照射し、Li 挿入を誘起する役割を果たす。一方、高倍像は、電子線照射 ($3.7 \times 10^6 \text{ e}^- \text{ nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) を MoS_2 領域のみに限定することで大気曝露 Li の消失を回避しつつ、 MoS_2 内で生じる構造変化を原子スケールで観察するために取得した。各高倍像は通常の ex situ 観察の 10 分の 1 未満の時間で取得し

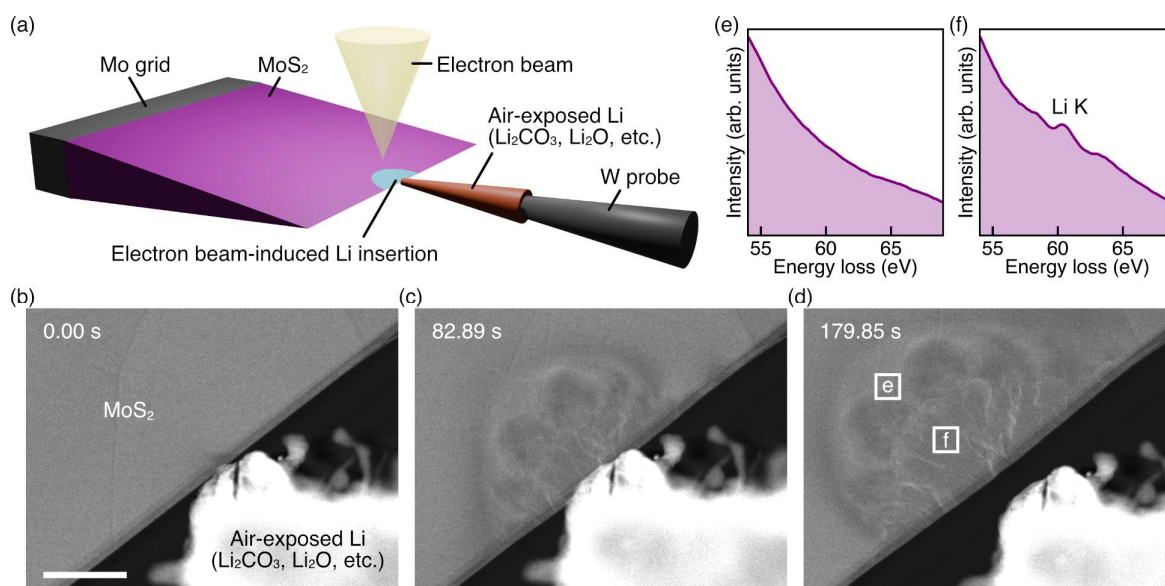


Fig. 1 In situ ADF-STEM at low magnification. (a) Schematic of the experimental setup. (b–d) Snapshots at 0.00, 82.89, and 179.85 s (e,f) EEL spectra obtained from the square regions in (d). Scale bar, 500 nm (b). Adapted from ref. ⁵⁾. © 2025 The Authors. Licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

たため、非常に多くのノイズを含んでいた。そこで、フーリエ空間における閾値フィルター及び(実空間での)移動平均フィルターを施した。

画像処理後の高倍像を Fig. 2(b)–(h)に示す。Fig. 2(b) (0.00 s) の領域全体及び Fig. 2(c) (16.74 s) の右上に現れている像コントラストは、Fig. 2(d)の構造モデルで示されるように、MoS₂の2H構造¹⁰⁾に対応する。一方、Fig. 2(c)の左下には異なる像コントラストが認められるが、これは Fig. 2(e)の構造モデルで示されるように Li_xMoS₂の1T''構造⁹⁾に対応し、観察視野の左下から Li が移動してきたことを示している。なお、Fig. 2(e)に白線で示したように、1T''構造は(001)面に対応するやや暗い線状のコントラストを呈する。このコントラストに着目すると、Fig. 2(f) (19.69 s)、2(g) (26.59 s)、2(h) (43.34 s)と時間が経過するに伴って、破線の楕円で示された領域において、異なる結晶方位を有する新たなドメインが出現していることが分かる。この結果は、MoS₂のLi挿入過程において、1T''構造が1度形成された後で、ドメイン構造が逐次的に変化することを示している。

3.3 ドメイン構造変化のメカニズム

Fig. 3(a)–(d)に2H (MoS₂) 及び1T'' (Li_xMoS₂) 構造の模式図を示す。2H構造は $P6_3/mmc$ の対称性を有するのに対し¹⁰⁾、Li挿入に伴う異方的な格子膨張の結果として、1T''構造はより低い $P\bar{1}$ の対称性を示す⁹⁾。この観点から1T''ドメインが(2次元投影像中で)6種類の結晶方位を有することが予想されるが、その中の3種類 (Orientation I、Orientation II、及び Orientation III) が Fig. 3(b)–(d)に示されている。Fig. 2(h)の像コントラストから、Orientation Iを有するドメインは Fig. 2(h)の右上及び右下に存在し、Orientation II 及び IIIを有するドメインはそれぞれ Fig. 2(h)の左上及び左下に存在することが示唆される。実際、Fig. 3(e), (f)のようなドメイン構造モデルを用いて像シミュレーションを実施したところ (Fig. 3(g))、Fig. 2(h)の特徴をよく再現することが分かった。

Fig. 3(h)は、Orientation IのMo及びSの原子配列をOrientation IIの配列に重ねて示したものである。この模式図から、1T''構造の結晶方位は、矢印で示すような、拡散を伴わない小さな原子変位によって変化し得ることが分かる。このことは、MoS₂のLi挿入過程においても、内部応力の変化に応じて局所的な結晶方位が容易に変化し得ることを示唆しており、Fig. 2(f)–(h)に見られたドメイン構造の変化について次のようなメカニズム

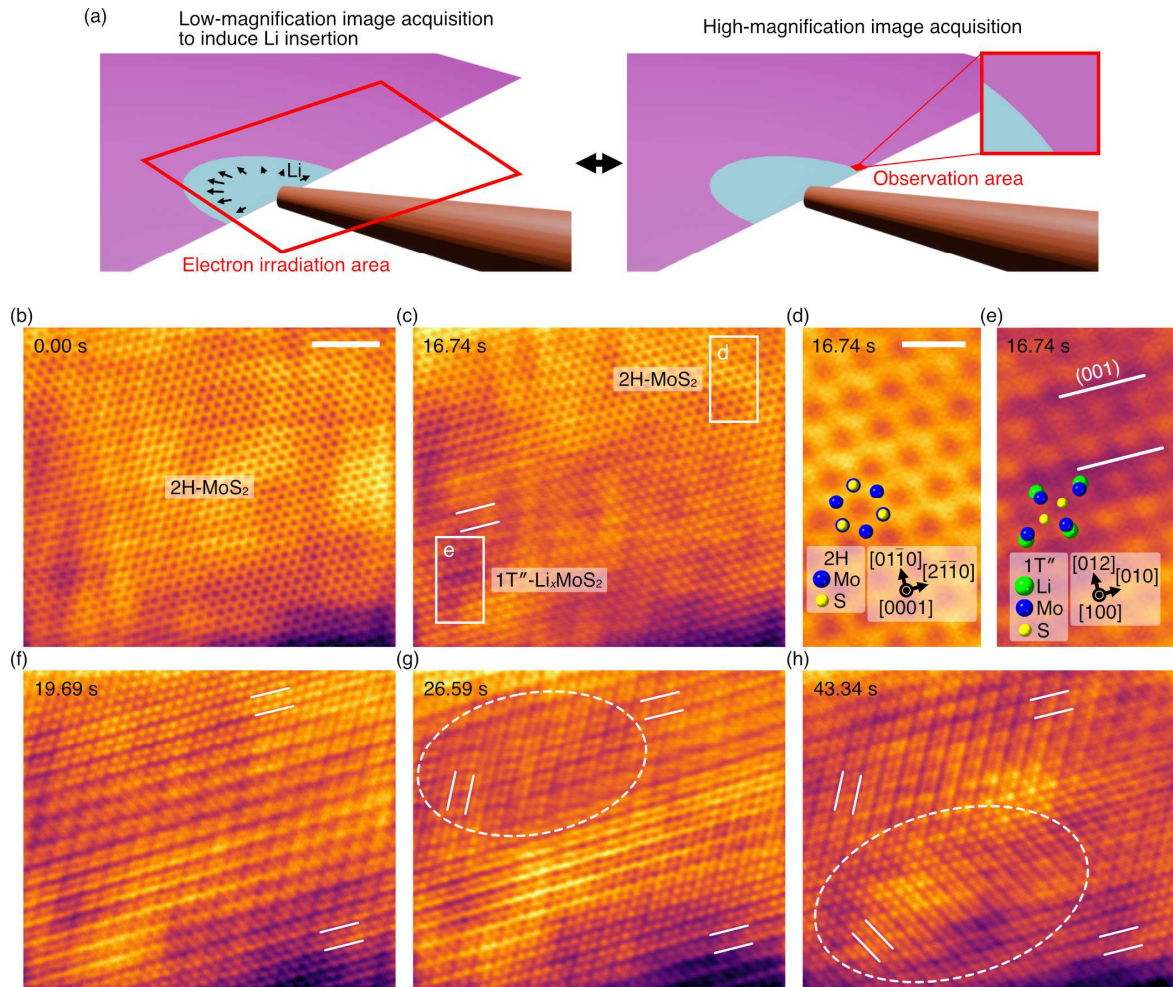


Fig. 2 In situ ADF-STEM at high magnification. (a) Schematic of the image acquisition method. Low-magnification and high-magnification images were alternately acquired one by one. (b–h) High-magnification images processed by threshold filtering in reciprocal space, image alignment, and moving average filtering. Scale bars, 2 nm (b) and 0.5 nm (d). Adapted from ref. ⁵⁾. © 2025 The Authors. Licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

が提案される。まず、Fig. 3(i)に示すように、Li 挿入により 1T''領域が形成された状況を考える。2H から 1T''への相転移は体積膨張を伴うため、矢印で示すような圧縮応力が存在する。特に、2H 構造から 1T''構造への格子間隔の増加が 1T''(001)面に対して最大 (7.5%) となることから^{6,10)}、この面に垂直な方向の圧縮応力は他の方向よりも大きいと考えられる。Li 挿入がさらに進行すると、1T''ドメインは単純に成長し得る (Fig. 3(j))が、この成長は 1T'' (001)面に垂直な圧縮応力をさらに増大させる。ひずみエネルギーは内部応力成分の二乗和に比例する項を含むため、異なる結晶方位をもつ新たなドメインを形成することで圧縮応力を等方的に分散させ、ひずみエネルギーを効果的に低減できるものと考えられる (Fig. 3(k))。

4. 結論

単結晶試料及び専用設計された試料ホルダーを利用し、MoS₂ の Li 挿入過程に対する原子スケールでの in situ ADF-STEM 観察を達成した。その結果、1T''構造が 1 度形成された後で、異なる結晶方位を有する 1T''ドメインが逐次的に形成することが明らかになった。このような柔軟なドメイン構造の変化は、Li 挿入に伴う大きな局所的体積変化及び内部応力の変化を緩和し、Li 挿入反応を進行させるための重要な因子であると考えられ

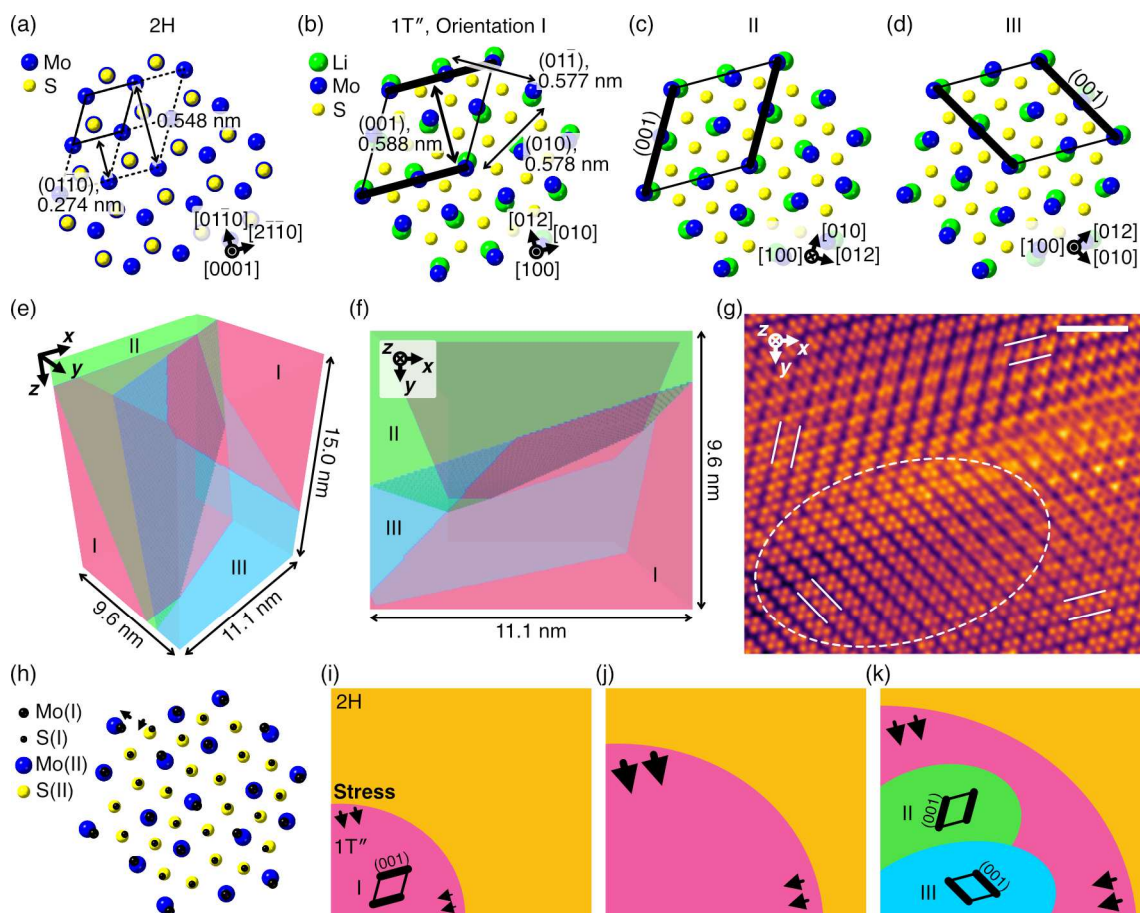


Fig. 3 Discussion on the microstructural evolution during the MoS₂ lithiation process. (a–d) Schematic views of the 2H and 1T'' structures. Solid and dashed lines indicate the unit cells, where the bold lines in (b–d) highlight the (001) plane of the 1T'' structure. (e,f) Schematics of a possible domain structure for Fig. 2(h) in perspective views. The pink, green, and blue regions have the 1T'' structure with Orientations I, II, and III, respectively. (g) Simulated ADF-STEM image based on (e) and (f). (h) Mo and S arrangements of the 1T'' structure in Orientation I, overlaid on those in Orientation II. (i–k) Schematics for the appearance of new domains. Scale bar, 2 nm (g). Adapted from ref. ⁵⁾. © 2025 The Authors. Licensed under CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

る。今後、本手法の更なる発展により、より広範な材料系におけるインターカレーション反応の動的挙動の解明が期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- 1) D. B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy (Springer US, 2009).
- 2) S. J. Pennycook and P. D. Nellist, Scanning Transmission Electron Microscopy (Springer, 2011).
- 3) S. Chen, L. Wang, R. Shao, J. Zou, R. Cai, J. Lin, C. Zhu, J. Zhang, F. Xu, J. Cao, J. Feng, J. Qi, and P. Gao, Nano Energy, 48, 560 (2018).
- 4) S. J. Pennycook and L. A. Boatner, Nature, 336, 565 (1988).
- 5) K. Nakayama and S. Kobayashi, ACS Nano, 19, 27332 (2025).
- 6) S. Schwarzmüller, K. Wurst, G. Heymann, and H. Huppertz, Chem. Eur. J., 30, e202302565 (2024).

- 7) T. Stephenson, Z. Li, B. Olsen, and D. Mitlin, *Energy Environ. Sci.*, 7, 209 (2014).
- 8) X. Wei, C.-C. Lin, C. Wu, N. Qaiser, Y. Cai, A.-Y. Lu, K. Qi, J.-H. Fu, Y.-H. Chiang, Z. Yang, L. Ding, O. S. Ali, W. Xu, W. Zhang, M. B. Hassine, J. Kong, H.-Y. Chen, and V. Tung, *Nat. Commun.*, 13, 6006 (2022).
- 9) J. Madsen and T. Susi, *Open Res. Europe* 1, 24, (2021).
- 10) H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, and C. R. Hubbard, *Powder Diffr.*, 1, 265 (1986).