

# 和集合演算を用いた画像処理の、全固体リチウム電池の電極／固体電解質複合電極材内部のポイド解析への応用

○山本 悠太

(名古屋大学 全学技術センター 工学系技術支援室 分析・物質技術系技術課)

y.yamamoto@imass.nagoya-u.jp

キーワード：画像解析、和集合演算、Avizo、全固体リチウムイオン電池、FIB-SEM

## 1. 背景

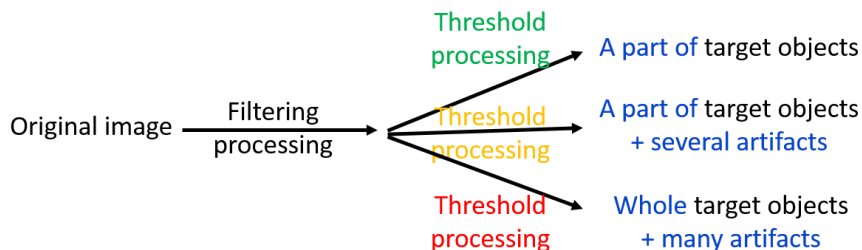
電子顕微鏡分野において、画像解析は、電子顕微鏡像から特定の対象物を抽出するためによく使われる。もっとも良く使われる画像解析法の一つは、しきい値処理である。しきい値処理は、設定したしきい値よりもコントラスト値の高い画素を 1 に、低い画素を 0 にした二値化像を作成して、目的の対象物を識別する方法である。この方法は、目的の対象物とそれ以外のバックグラウンドとで、明らかにコントラスト値が異なる場合に、上手く機能する<sup>1,2)</sup>。しかし一方で、対象物とバックグラウンドのコントラスト値が明確に線引きできない場合には、機能しない。単純なしきい値処理で目的の対象物のみを抽出できない場合には、しきい値処理の前に、電子顕微鏡像に画像フィルターをかける方法が使われている<sup>3,4)</sup>。例えば、元の画像にメディアンブラーフィルターをかけ、元の画像との差分像を取ることで、目的の対象物のコントラスト値がバックグラウンドのものよりも強調された像を得ることができる。こうしたぼかし（ブラー）フィルターを用いる方法は、目的の対象物が比較的大きい場合には非常に強力に働く一方で、比較的小さなものについては、抽出することができない場合がある。その他の、しきい値処理の前の効果的な処理としては、モーフォロジー画像処理がある<sup>5-8)</sup>。この方法は、指定した形状の構造化要素により、画像内のオブジェクトを膨張あるいは縮小させる処理である。我々は過去に、この処理を用いる画像解析法を考案し、アルミナ上に担持した金単原子および金サブナノクラスター触媒の粒径分布に応用し、他のブラーフィルターを用いる方法など一般的な画像解析法では解析できなかった解析に成功している<sup>9)</sup>。また、触媒活性の異なる複数種のアルミナ担持の金触媒について、この手法を用いて解析し、それぞれについて統計的で定量的な粒径分布を得ることで、金触媒の粒径と反応活性についてこれまでよりも深い議論が可能となり、その結果、アルデヒドやニトロ化合物の水素化反応における、金触媒の反応の活性点と各反応に効果的な粒径が明らかになっている<sup>9)</sup>。

こうした、しきい値処理と組み合わせて用いる演算処理は、目的の対象物の形や大きさ、バックグラウンドに対するコントラスト強度など、その特徴に対して適した処理及び処理におけるパラメーターを選定する事により、目的の対象物のみを抽出することができる。しかし、実材料の電子顕微鏡像は、複雑な構造をしていることが非常に多く、目的の対象物の特徴自体にばらつきがある場合がある。その場合、ある特徴のみに適した一つのフィルターで全ての対象物を抽出することはできない。そこで我々は、抽出できる特徴が異なるいくつかのフィルターでそれぞれ処理した画像を、和集合演算により統合して、すべての目的の対象物を抽出する方法を考案した（図 1）。また、この方法を、エアロゾルデポジション（AD）法<sup>9)</sup>により作成した全固体リチウムイオン電池の電極材／固体電解質複合電極内部のポイドの 3 次元的な分布の解析に応用した。

全固体リチウムイオン電池(LIB: Lithium Ion Battery)は、液漏れや発火のリスクが無く、充放電に

対する高安定性などの特徴を有する LIB であり、次世代 LIB として大いに注目を集めている<sup>10)</sup>。全固体 LIB のひとつの課題は、複合材内部の固 - 固界面の抵抗を如何に下げることが、挙げられる<sup>11-13)</sup>。そのため、内部のボイドの解析は、複合材の設計の上で非常に重要な意味を持つ。そこで、FIB による断面出しと SEM による観察を交互に行うことによる 3 次元観察が可能な装置として最近注目されている<sup>14,15)</sup>、FIB/SEM 装置を用いて、複合電極材内部の 3 次元観察を行った。得られた 3 次元データについて、解析ソフトを用いて解析を行った。

### Failure cases of extracting by conventional method



### Proposed method using union operation in the image processing

$$Target_{all} = Target_{filterA} \cup Target_{filterB} \cup \dots$$

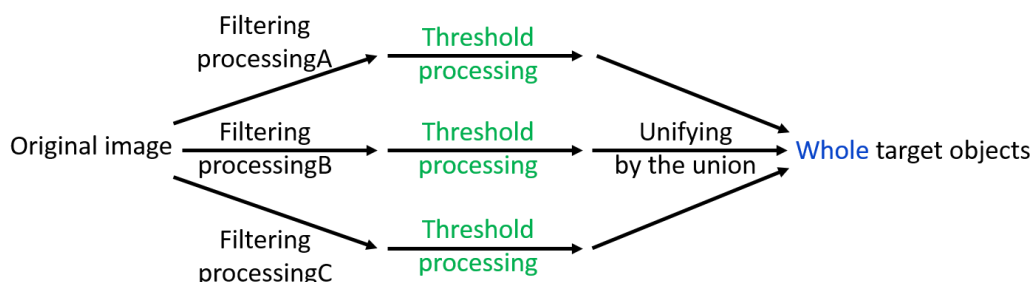


図 1. 本手法の概念の概略図。上)既往の手法で上手くいかない状況。あるしきい値での処理では、対象物の一部しか抽出できず、しきい値を変えていくと、アーティファクトが発生してくる。下)本手法の概念。それぞれのフィルター処理の際にはアーティファクトが入らないしきい値を設定し、その各画像を和集合演算により統合することで、全ての対象物を抽出する。

## 2. 実験方法

複合電極材には、電極として層状岩塩型化合物の NMC(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>16)</sup>を、固体電解質として NASICON 型構造のガラスセラミック固体電解質の LATP(Li-Al-Ti-P-O)<sup>17)</sup>を用いて、AD 法によりシリコン基板上に成膜した(この材料の電気特性は参考文献 18)。

FIB/SEM 装置は、日立製の直行配置型 FIB/SEM、MI4000L を用いた。SEM の加速電圧は 15kV にして、二次電子像を得た。得られる 3 次元データは、X, Y, Z 方向が等方的になるように、SEM の像分解能 (20.0 nm<sup>2</sup> · pixel<sup>2</sup>, 1000 pixel<sup>2</sup>) と FIB によるスライス幅(20nm 幅, 1000 ステップ)を同じにして取得した。

得られた 3 次元データの像アライメント、3 次元像構築、トリミング、フィルタリングや差分を含む各画像解析、和集合演算は、全て Avizo fire(FEI™ Company)で行った。画像解析には、3 種類のフィルターを用いた。フィルター処理を行ったそれぞれの 3 次元データは、それぞれしきい値処理を行い、和集合演算により一つの 3 次元データとして統合した。

### 3. 結果

図2に、FIB/SEMを用いた3次元観察により得られたSEM像のうちの一枚を示す。画面の下の1/4ほどがシリコン基板であり、下1/4から上1/5ほどまでが複合電極材、上1/5ほどから上が真空部分である。複合電極材部に注目すると、NMCに該当する比較的明るいコントラストの箇所と、LATPに該当する比較的暗いコントラストの箇所が、層状に積み重なっている様子が分かる。また、電極材内部や固体電解質内部、および両者の界面に、暗いコントラストとしてや、エッジが白く内部が暗いコントラストとして、ボイドが多数存在していることが分かる。

図3に、取得したSEM像をアライメントし、真空部と基板部をトリミングした後の、複合電極材部の3次元構築像を示す。

この3次元データに、メディアンブラーフィルター、モーフォロジーオープンフィルター、モーフォロジークローズフィルターの3種類のフィルターをそれぞれかけ、元の3次元データとの差分をそれぞれ取り、アーティファクトが入らないようしきい値をそれぞれで探索した。和集合演算は、Avizo fireのラベルエディットから行った。ラベルエディットでは、フィルター処理後に差分を取ったデータを読み込み、探索したしきい値を入力し、該当座標をラベルエリアとして選択した。その状態で、他のフィルター処理データを読み込み、そのデータで探索したしきい値を入力してラベルエリアを拡張することで、和集合演算と同じ効果を得た。3つのデータを読み込みそれぞれでラベルエリアの拡張を行い、元のデータから、ラベルエリアの箇所のコントラスト値のみを取り出す論理演算を行うと、図4の複合電極材内部のボイドの3次元的な分布の様子が分かる3次元データが得られた。

比較のために、各フィルター処理のみにより取り出したボイドと、和集合演算により取り出したボイドの体積を比較したところ、メディアンブラーが52.5%、モーフォロジーオープンが59.9%、モーフォロジークローズが17.9%であり、単一のフィルター処理ではボイドを全て抽出できないこと、および各フィルターで重ねて抽出しているボイドがあることが分かり、今回提案した和集合演算を用いた画像解析が効果的に機能したことが示された。

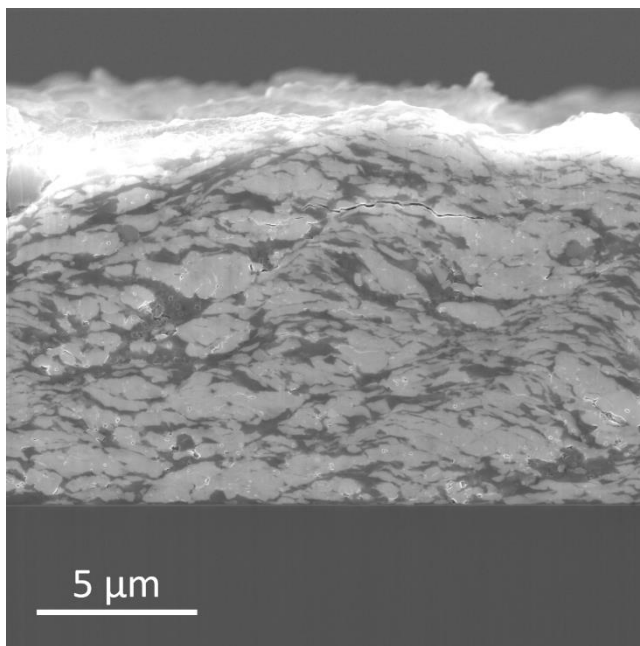


図2. 取得した1000枚のSEM像のうちの一枚。

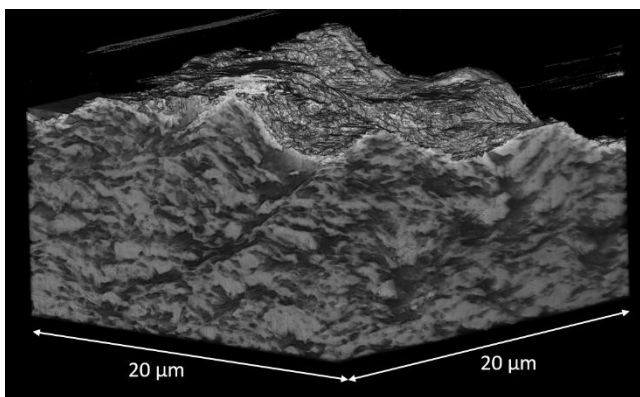


図3. 複合電極材部の3次元像。

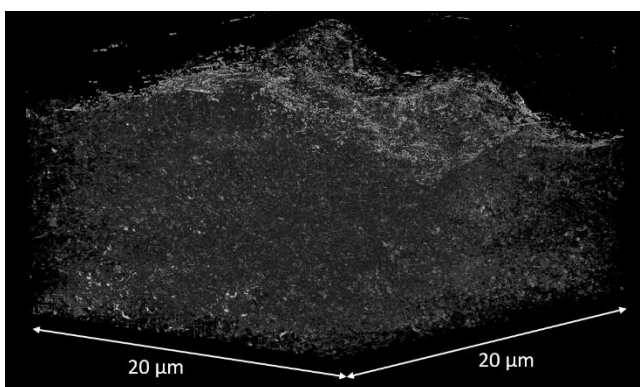


図4. 複合電極材内部のボイドの3次元的な分布。

#### 4. 結論

異なるフィルターでそれぞれ処理した画像を和集合演算により統合する画像解析法により、AD法により作成した全固体リチウムイオン電池の電極材／固体電解質複合材の内部のボイドについて、3次元的な分布の様子を明らかにした。

#### 謝辞

本研究は、名古屋大学未来材料・システム研究所の武藤俊介教授、名古屋大学マテリアル理工学専攻の入山恭寿教授と共同で行いました。

また、このような発表の機会を頂きまして、名古屋大学工学部技術部のみなさまに厚く御礼申し上げますとともに、工学部技術部分析・物質技術系技術課のみなさまには、重ねて感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Prewitt J M S, Mendelsohn M L *Ann. N Y Acad. Sci.* **1966**, 128, 1035–1053.
- 2) Otsu N *IEEE Trans. Syst. Man Cybernet.* **1979**, 9, 62–66.
- 3) Piccardi M *IEEE Int. Conf. Syst. Man Cybernet.* **2004**, 4, 3099–3104.
- 4) Bele P, Jager F, Stimming U *Micro. Anal. Nanotech. Sup.* **2007**, S5–S7.
- 5) Yamamoto Y, Arai S, Esaki A, Ohyama J, Satsuma A, Tanaka N *Microscopy* **2014** 63, 209–218.
- 6) Junya Ohyama, Akihiko Esaki, Taiki Koketsu, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, *Journal of Catalysis* **2016** 335, 24–35.
- 7) Haralick R M, Sternberg S R, Zhang X *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.* **1987** 9, 532–550.
- 8) Edward R D, Roberto A L, **2003**, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, *Hands-on morphological image processing*, pp. 1–88, 101–178.
- 9) Akedo J *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 1834–1839.
- 10) Kobayashi E, Plashnitsa L S, Doi T, Okada S, Yamaki J *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 894–896.
- 11) Aboulaich A, Bouchet R, Delaizir G, Sez nec V, Tortet L, Morcrette M, Rozier P, Tarascon J M, Viallet V, Dolle M *Adv. Energ. Mater.* **2011**, 1, 179–183.
- 12) Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A *Nat. Mater.* **2011** 10, 682–686.
- 13) Iwasaki S, Hamanaka T, Yamakawa T, West W C, Yamamoto K, Motoyama M, Hirayama T, Iriyama Y *J. Power Sour.* **2014**, 272, 1086–1090.
- 14) Bhandari Y, Sarkar S, Groeber M, Uchic M D, Dimiduk D M, Ghosh S *Comput. Mater. Sci.* **2007**, 41, 222–235.
- 15) Drobne D, Milani M, Leser V, Tatti F, Zrimec A, Znidarsic N, Kostanjsek R, Strus J *Ultramicroscopy* **2008**, 108, 663–670.
- 16) Ohzuku T, Makimura Y *Chem. Lett.* **2001**, 7, 642–643.
- 17) Fu J *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 1901–1903.
- 18) Kato T, Iwasaki S, Yamakawa T, Ishiii Y, Motoyama M, West W C, Iriyama Y *J. Power Source* **2016**, 303, 65–72.