

電子顕微鏡観察像からの複合電極の構造定量評価法

Method for Quantitatively Evaluating the Structure of Composite Electrodes from Scanning Electron Microscope Images

黒澤 貴子
Takako Kurosawa

梅谷 幸宏
Yukihiro Umetani

稲里 幸子
Sachiko Inazato

井垣 恵美子
Emiko Igaki

松下 康之
Yasuyuki Matsushita

要 旨

次世代の革新蓄電池として期待されるバルク型全固体リチウム電池のようなデバイスにおいては、電極中の機能粒子（活物質、固体電解質）の分散状態などの構造が特性に影響を与えていると言われている。筆者らはこのような複合電極の三次元構造を解析するため、数百枚の電子顕微鏡観察像群のセグメンテーションをConvolutional Neural Network (CNN) による深層学習で行う方法を開発した。従来、1枚に数時間要していたセグメンテーションが数秒程度で可能になり、従来の輝度による単純な塗り分けよりも、手作業に非常に近い良好なセグメンテーション結果が得られた。本手法により得られた三次元構造の定量値はセル特性の実測値とよく相関した。

Abstract

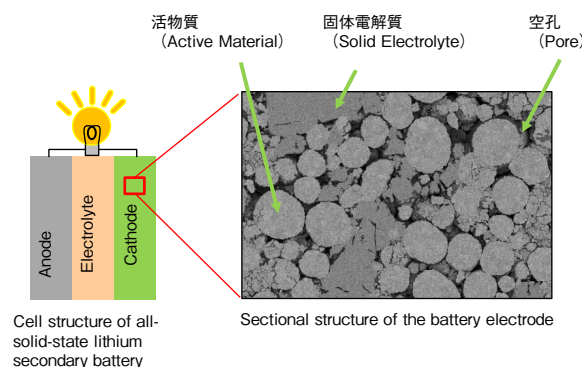
In devices such as the all solid state lithium battery which is expected to be the innovative battery for the next generation, it is said that the structure such as the dispersion of functional particles in the electrode affects the characteristics. In order to analyze the three-dimensional structure of the composite electrode, we have developed a method to segment several hundred electron microscopic images by deep learning using Convolutional Neural Network (CNN). Segmentation, which conventionally required several hours per sheet, has become possible in a few seconds, and good segmentation results very close to the manual were obtained. The quantitative values of the three-dimensional structure obtained by this method correlated well with the measured values of the cell characteristics.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は1990年代以降、携帯電話やモバイル機器への搭載を中心に発展を遂げてきた。さらに近年、環境問題を背景に欧米を中心にガソリン車から電気自動車 (EV) への移行が加速するなかで、リチウムイオン二次電池を搭載した自動車の販売台数の拡大が続いている。一方でEVは走行距離や安全性にはいまだ課題があるという現実もある。EVの爆発的な普及には蓄電池の性能向上が鍵であり、バルク型全固体リチウム電池は次世代の革新蓄電池として期待されている。全固体電池は従来のリチウムイオン二次電池の電解液とセパレーターを難燃性の固体電解質に置き換えた電池で、電解液の液漏れや揮発と、その発火の恐れがなくなるため安全性が高く、電解液型電池では使えなかった、高出力・高容量の材料を使える可能性がある。現在国内外の自動車メーカー、電機メーカーを中心に研究開発が進められている[1]。

第1図に全固体電池のセル構造の概略および正極合材断面の電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 写真を示す。正極合材は正極活物質と固体電解質から構成されているが、電解液型の電池とは異なり、電解質が固体であるため、加圧成型した場合でも空孔が多少存在する。そのため電池特性を向上させるためには電解液型電池よりイオンの伝導パスの制御を行うことが重要である。

これまで、このような電極構造の出来栄確認は試料の

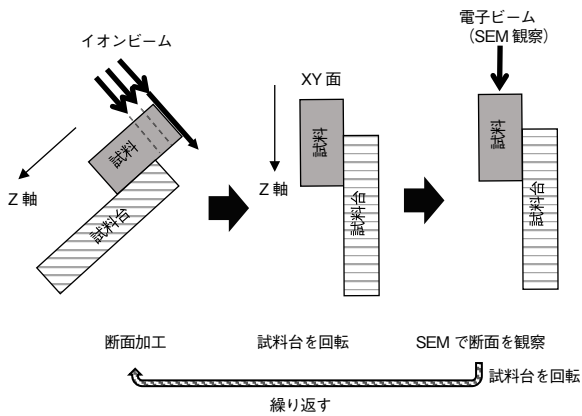


第1図 固体電池のセル構造の概略および正極合材断面の電子顕微鏡写真

Fig. 1 Cell structure of an all-solid-state lithium secondary battery and sectional structure of the battery electrode

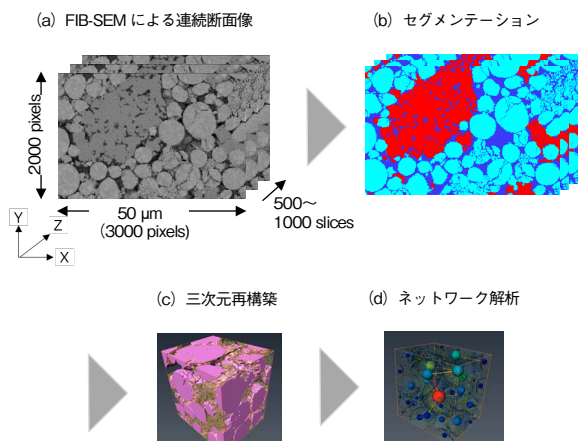
一断面を第1図に示すような電子顕微鏡観察 (二次元) で実施してきたが、一断面の観察では奥行き方向のつながりがわからないため内部構造と物性の紐 (ひも) づけを行うことができない。そこで筆者らは直交型FIB-SEM (Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope) を用いた三次元解析を行い、物性に紐づく構造情報抽出に取り組んでいる。第2図にFIB-SEMのプロセスを示す。

FIB-SEM装置では、イオンビーム (FIB) と電子ビーム (SEM) は約50°で配置されている。サンプルの最表面をイオンビームでスライスし、加工断面 (XY面) がSEMの正



第2図 FIB-SEMのプロセス
Fig. 2 Process of FIB-SEM

面にくるまで試料台を回転し、SEMで断面観察を行うという工程をZ軸方向に繰り返し連続断面像を取得する。次に本検討で解析対象とした正極合材を例として、三次元解析のプロセスを第3図に示す。正極合材は数 μm ～数10 $\mu\text{m}\Phi$ の活物質および固体電解質とサブ μm ～nmレベルの微細な孔から構成されるため、活物質や電解質などの分布状態を反映した解析を行うためには広い領域（一辺が数10 μm ～100 μm の直方体）以上を高分解能（約10 nm～100 nm）に観察することが必要で、本検討の例ではZ軸方向に50 nm間隔で断面をスライスしながら約3000 \times 2000ピクセルのサイズの画像500～1000枚という巨大なデータ量のSEM像を取得している（第3図 (a)）。三次元解析を行うためには、まず500～1000枚の観察像群（第3図 (a)）を活物質、固体電解質、空孔等にセグメンテーション（複数の構成要素に塗り分け）する必要がある（第3図 (b)）。本検討では構成要素を系統的に分類するために、SEM観察は組成情報（平均原子番号



第3図 三次元解析の流れ
Fig. 3 Process of three-dimensional analysis

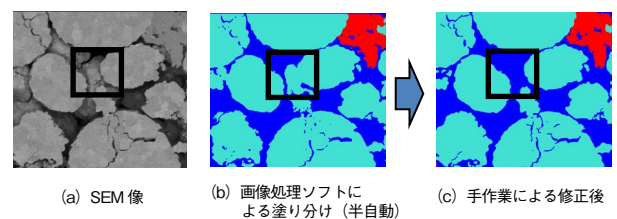
×密度）が画像のコントラストとして得られるBSE（Back Scattered Electron）像で行った。

BSE像には単純な組成情報だけではなく、測定起因のアーティファクト（試料凹凸によるコントラスト変化）も含まれる。そのため画素値からだけでは、孔の奥やエッジ部といった凹凸部位では誤判定などセグメンテーションが困難な場合が多く（詳細は2.1節でも述べる）、実際には膨大な作業時間がかかってしまうため三次元解析のボトルネックとなっていた。セグメンテーションを行うことができれば、断面SEM像から三次元構造を再構築し（第3図 (c)）、粒子の分布や粒子同士のつながり（ネットワーク）を定量的に評価（第3図 (d)）できるようになる。そこで筆者らはニューラルネットワークを活用した塗り分け器によるセグメンテーションの高速化に取り組んだので以下に報告する。

2. CNNによるセグメンテーション方法の開発

2.1 セグメンテーションの課題について

第4図に従来のセグメンテーション方法を示す。第4図 (a)は断面SEM像で、活物質や電解質が立体的に複雑な構造をしている。全固体電池の三次元解析では粒子間の空孔や界面接合状態を精密に塗り分ける必要がある。従来は市販の画像処理ソフトで半自動的に塗り分けを行っていた（第4図 (b)）。しかし、孔の奥行きのようにコントラストでは塗り分けられなかった箇所（図中□で囲った部分）などを人による判断により手作業で修正するため（第4図 (c)）、修正に1枚数時間以上かかっていた。そのため500～1000枚の塗り分けを必要とする精密な三次元解析は事実上不可能であった。



第4図 従来のセグメンテーション方法
Fig. 4 Example of the segmentation scheme

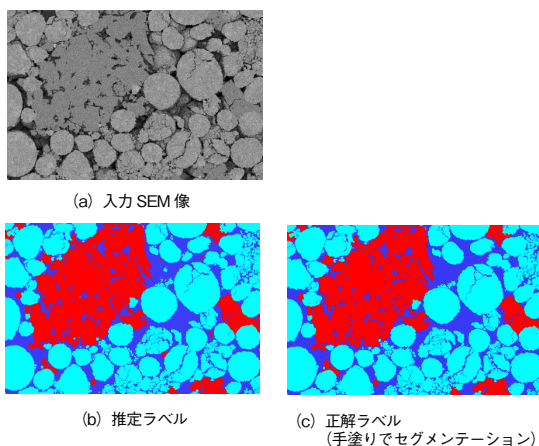
そこで筆者らは人の手による修正作業を深層学習の活用で高効率化が実現できるのではないかと目論（もくろ）み、自動運転などの画像認識で研究が進んでいるコンボリュショナル（畳み込み）ニューラルネットワーク（Convolutional Neural Network：CNN）によるセマンティックセグメンテーション（画像のピクセル一つひとつに対して、何が写っているかといった、ラベルやカテゴリを関連付ける深層学習

の手法、以下はセグメンテーションと述べる)を電子顕微鏡画像に適用検討した。

2.2 深層学習の方法の開発

本検討ではSegNet[2]を基本にしたCNNを構築した。入力にはグレースケールのSEM像、出力は3クラス分類(活物質、電解質、空孔の3レベルに分類)、深層学習のフレームワークとして現在はPyTorch (python^(注1))を採用している。CNNのプロセスは大量のデータから特徴を学習しモデルを生成する学習プロセスと、生成したモデルに識別したい画像を当てはめて推定する推定プロセスからなる。学習プロセスは入力として500枚の連続断面像のデータのうち任意のSEM像と、その像に対応する手塗りで作成した正解画像(正解ラベル)を数セット準備し、プログラムにランダムクロープ(3000×2000ピクセルの画像からランダムに224×224ピクセルを切り取り入力画像を作成)を盛り込み100~10000Epoch(学習回数)学習させることで、数1000から数万個の画像をネットワークに学習させるようにした。

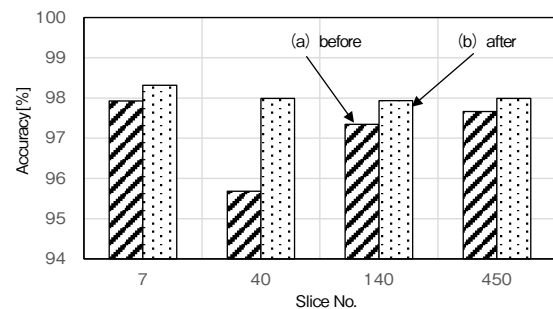
推定プロセスで得られた結果の一例を第5図に示す。推定プロセスでは学習プロセスで生成した学習モデルに学習に用いたSEM像を含む500枚の全SEM像を入力し(第5図(a))、セグメンテーションした推定ラベルデータを得た(第5図(b))。従来1枚に数時間以上かかっていたセグメンテーションが1枚あたり数十秒で可能となった。また、第5図(c)には手作業で作成した正解ラベルを示すが、本方法では手作業に非常に近い良好なセグメンテーション結果が得られた。



第5図 推定結果の一例
Fig. 5 An example of the results

2.3 画像前処理の検討

本検討では約500枚のデータセットを扱っているが、任意に抜粋したSlice像の推定ラベルの正解率(正解ピクセル数を全ピクセル数で除したパーセンテージ)を検証したところ、ばらつきがあることがわかった。第6図に輝度調整を行う前後での正解率の比較を示す。



第6図 輝度調整前後での正解率の比較
(a) 輝度調整前, (b) 輝度調整後
Fig. 6 Comparison of the accuracy rate before and after contrast adjustment
(a) before adjustment, (b) after adjustment

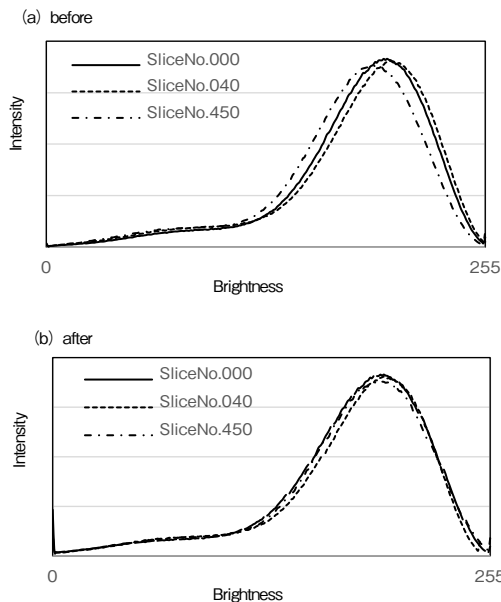
輝度調整前(斜線)ではSlice数の増加に伴い正解率が変化している。本検討では大領域で500枚以上のFIB-SEMを行うのに2~3日連続の観察時間が必要である。数日間安定に観察できるように試料前処理やSEMの調整を十分に行っているが、装置の安定性および試料のFIB加工による形状変化とSEMの電子線の位置関係などで、数十時間の連続観察の間に輝度の変化が起きてしまう。第7図に入力画像の輝度諧調の変化を示す(第6図(a)が第7図(a)に対応)。第7図(a)のように、わずかながら時間によって輝度諧調が変化していることがわかる。

そこで、輝度変化の影響が正解率のばらつきの原因のひとつであると考え、取得した画像の前処理として輝度規格化の検討を行った。データセットのちょうど真ん中の250枚目のSEM像の輝度ヒストグラムでコントラスト調整を行って輝度諧調をそろえ(第7図(b))、調整後の画像を入力画像として学習、推定を行ったところ、第6図(b)に示すように輝度調整後(ドット)ではデータセットの全領域にわたって推定ばらつきが少なく安定した結果が得られるようになった。

学習のパラメータや2.3節で述べた画像前処理を検討して得られた本法(CNN)によるセグメンテーション結果と従来の方法における混同行列の比較を第1表に示す。各要素の適合率(正解ラベルに対して推定ラベルが正しく判定した割合、例えば第1表での活物質の適合率はTrue LabelのActive materialとPredict LabelのActive materialの交差したセルに示す数値)、全体的な正解率(全てのピクセルに対して推

(注1) Python Software Foundationの商標または登録商標。

定ラベルが正解した割合、第1表のキャプションの Accuracy=に示す数値)とも本方法は従来の塗り分け方法と比較しても十分な正解率が得られており、特に空孔の適合率を大幅に改善することができた。



第7図 入力画像の輝度調整
Fig. 7 Brightness adjustment of the input image
(a) before adjustment, (b) after adjustment

第1表 混同行列の比較

Table 1 Comparison of the confusion matrix
・本法 (CNN) Accuracy=0.97

		Predicted Label		
		Active material	Solid electrolyte	Pore
True Label	Active material	0.99 ₈	0.00 ₁	0.00 ₆
	Solid electrolyte	0.00 ₃	0.96 ₃	0.03 ₅
	Pore	0.02 ₂	0.09 ₆	0.88 ₂

・市販の画像処理ソフトによる従来法 Accuracy=0.89

		Predicted Label		
		Active material	Solid electrolyte	Pore
Active material	Solid electrolyte	0.99 ₈	0.00 ₁	0.00 ₁
	Solid electrolyte	0.01 ₁	0.96 ₅	0.02 ₄
	Pore	0.15 ₂	0.52 ₄	0.32 ₄

3. 応用展開

3.1 三次元構築と電池特性との紐づけ

本法を用いて固体電池のセグメンテーションデータセットを作成し、電極の三次元構造を構築、セルの放電特性と

の関係性を考察した。第2表に検討に用いたセルの特性および三次元構造から計算した構造特徴量のうち孤立活物質比率を、第8図に構築した固体電解質の三次元構造を示す。比較したセルは活物質・固体電解質の種類は同じで、固体電解質の粒子サイズのみが異なるものである。なお孤立活物質比率については、三次元構造において極板の上下方向 (Y軸方向) に活物質同士の連結で電子伝導パスが確保されていることが必要であるとの考えから、Y軸方向で活物質同士とつながりのない活物質(孤立活物質)を抽出して、全活物質体積中の孤立活物質体積として計算した。

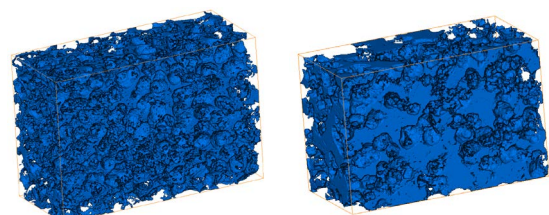
第2表 セル特性と計算結果

Table 2 Cell characteristics and calculation results

セルの構成	セル 固体電解質種類 活物質重量比 [%]	A	B	C
		小粒径	小粒径	中粒径
電池特性	放電容量@0.05 C [mAh/g]	130	190	160
	放電容量@5 C [mAh/g]	2	26	85
三次元構造からの計算値	孤立活物質比率 [%]	7.4	<0.1	0.2

放電レートが0.05 C (電池の全容量を20時間で放電させる定電流条件) の場合、セルAとセルBの放電容量を比較すると、活物質利用率 (活物質の仕込み量から計算した容量に対する実際の放電容量の割合) がセルAはセルBより約10%弱少なくなっていた。三次元構造からの計算結果ではセルBは孤立活物質がほとんどないのに対し、セルAでは7.4%存在しており、実測の容量と孤立活物質の計算結果はよく一致した。

また、0.05 Cではどのセルも放電容量は同水準で出ているのに対し、高レートの5 Cでは放電容量に差が出ている。第8図ではセルBとセルCの固体電解質の三次元構造の比較を行っているが、5Cで放電容量が大きいセルCでは電解質の網目構造が比較的太いのに対し、容量が小さいセルBでは電解質の網目構造が細かいことがわかる。固体電解質は同じ種類なのでバルク材料としてのイオン伝導度は同じであるはずであるが、電解質の粒径や混合比率によってイオン電導パスの太さ細さが変わり、セルBでは伝導パスが細く、有効イオン電導度が低くなっているのではないかと考



第8図 固体電解質の三次元構造の比較 (左: B, 右: C)
Fig. 8 Three-dimensional structures of SSE (left: B, right: C)

えられる。

以上のように、詳細な電極の三次元構造をSEM像群より再構築し、構造の特徴量を定量化することで、セルの特性を三次元構造から考察できるようになった。

4. まとめ

コンボリユーショナルニューラルネットワークによるセマンティックセグメンテーションを電子顕微鏡画像に適用した。従来1枚に数時間以上かかっていたセグメンテーションを高い正解率と両立させながら数十秒程度に短縮することが可能となり、三次元構造解析のボトルネックであった塗り分け課題を解決できた。本開発法により、三次元構造観察から構造の特徴量を抽出することができ、理想的な電極設計にフィードバックする可能性を見いだした。本法は固体電池のほか、電解液型リチウムイオン電池やキャパシタなどほかのデバイスにも展開できると考える。

今後は次の工数のボトルネックとなっている教師データ作成時間の削減や、類似成分の識別技術の開発を行うとともに、構造特徴の定量化をさらに進めることで材料デバイスの開発に適用していく予定である。

参考文献

- [1] 野澤哲生 他, “「5分でわかる」全固体電池,” 日経エレクトロニクス2018年1月号, pp. 30-31, Jan. 2018.
- [2] V. Badrinarayanan et al. “SegNet: A Deep Convolutional Encoder-Decoder Architecture for Image Segmentation,” IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, vol. 39, no. 12, pp. 2481-2495, 2017.

執筆者紹介



黒澤 貴子 Takako Kurosawa
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



梅谷 幸宏 Yukihiro Umetani
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



稲里 幸子 Sachiko Inazato
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



井垣 恵美子 Emiko Igaki
テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター
Applied Materials Technology Center, Technology Div.



松下 康之 Yasuyuki Matsushita
大阪大学大学院情報科学研究科
Graduate School of Information Science and
Technology, Osaka University
博士 (工学)