

実験概要

K3 IS カメラとモデル626液体窒素クライオトランスファー試料ホルダー

タイトル

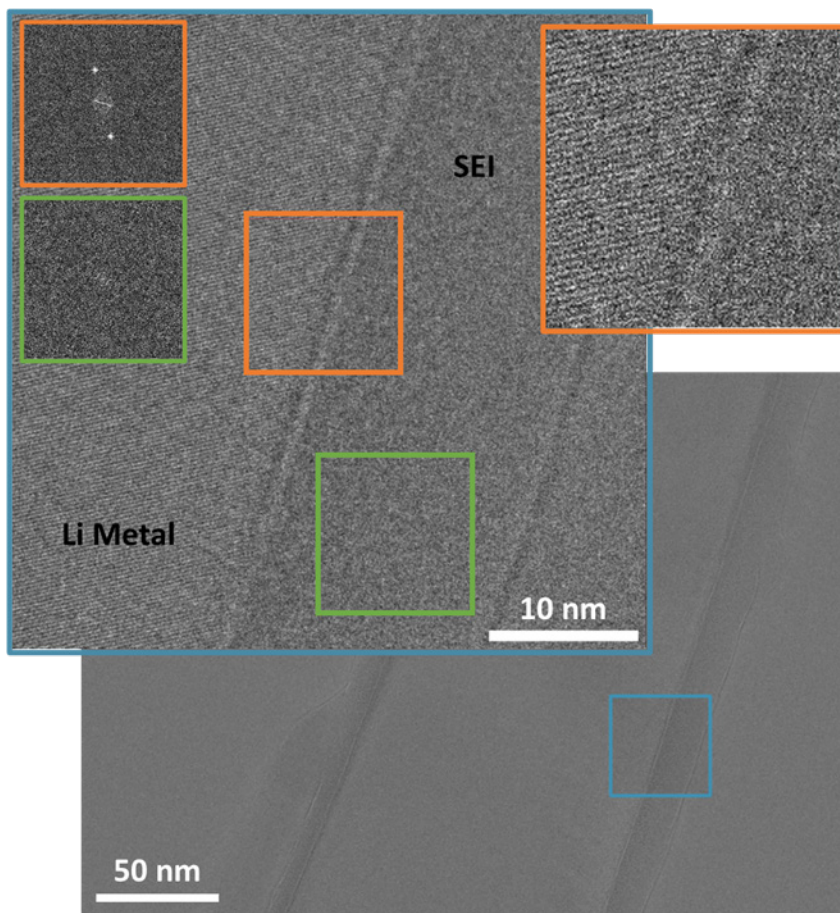
リチウム金属電池、固体電解質中間相の像観察

Gatan使用装置

K3[®] IS カメラは、リアルタイムでの電子カウンティング処理による低電子線照射量観察と高速の連続データ取得、そして広視野観察の全てを実現します。また、モデル 626 液体窒素クライオトランスファー試料ホルダーは、霜付きの無い低温での試料挿入と電子線照射に敏感な凍結試料の高分解能観察を正確に温度測定を行いながら実現します。

背景

より高性能の電池を開発することは、エネルギーと環境問題における技術開発の進展の上で必須となっており、リチウム(Li)金属はその基本的な特性から有望な負極材料です。Li金属の使用を制限するひとつの問題は、固体電解質中間相(solid electrolyte interphase; SEI)の生成と不安定さです。それ故、新たな電池構造におけるSEIの正確な構造とそのダイナミクスを理解することは重要です。しかしながら、SEIの像観察は困難です。それは薄く恐らくはヘテロ構造の層であり、それゆえ高分解能観察が必要です。同時に電子線に対して非常に敏感であり、通常の高分解能TEM観察は困難を伴います。それ故、文献[1]に記述されている新たな電解質におけるSEIの像観察を試みました。



試料と手法

新たな電解質中のリチウム金属の試料を、一般的なTEM用銅グリッド上に急速凍結することで準備しました。モデル626クライオトランスファー試料ホルダーを使用することで、温度を100K以下に維持しながら結像系収差補正器付きのTitan ETEMに挿入しました。照射電子線密度を40 e-/Å²/sで、電子カウンティングモードを使用しK3 ISカメラで像を取得しました。総照射電子線量は70 e-/Å²でした。ピクセルサイズが僅か0.54 Åであっても、図1に示すように広い視野で撮影を行うことが出来ました。本データは、文献[1]図4のデータから抽出したものです。

まとめ

図1のTEM像では全視野範囲にわたってLiのフィラメントが単結晶であることが判ります。照射電子線量と電子線密度を抑え、またモデル626クライオトランスファー試料ホルダーを用いて試料を低温に維持することによって、Li表面のSEIが非晶質であることを上手く捉えることが出来ました。

図1. SEIとLi金属フィラメントのクライオTEM像。全体像を部分拡大(青色)と共に示す。非晶質のSEIと結晶Liとの間の界面、そして溶媒が確認出来る。オレンジ色の領域では、Liフィラメント内のみ格子縞が観察されている。また緑色とオレンジ色の四角それぞれに対応するFFTを示す。

謝辞

本研究はスタンフォード大学、Hansen Wang、Zhiao Yu、William Huang、Zewen Zhang、Zhenan Bao、Yi Cuiの各氏のご協力によるものです。

[1] Wang, H. et al. Dual-Solvent Li-Ion Solvation Enables High-Performance Li-Metal Batteries. Adv. Mater. 33, 2008619 (2021).

Gatan社は、試料作製から像観察や分析までの電子顕微鏡の能力を拡げる装置とソフトウェアの世界トップレベルのメーカーです。