非曝露環境下における固体電解質のMicroED/3DEDによる結晶構造解析

関連製品：電子回折装置XtaLAB Synergy-ED

背景　固体電解質の構造解析

現在普及しているリチウムイオン電池は液系リチウムイオン電池（LIB）と呼ばれ、小型、軽量、大容量であることからノートパソコンやスマートフォンなどのモバイル製品や電気自動車などに広く用いられている。LIBは正極と負極の間でリチウムイオンが往来して充放電が行われる仕組みになっているが（図1(a)）、用いられる電解液が可燃性であるため外部からの衝撃によって発火する危険性が指摘されている 。一方、全固体電池は電解液の代わりに難燃性の固体電解質が用いられておりLIBよりも安全性が高い次世代の電池として盛んに研究されている（図1(b)）。全固体電池の開発には固体電解質の結晶構造解析が重要であるが固体電解質は大気環境下では容易に結晶構造が壊れてしまうので、非曝露環境下において構造解析する必要がある。本アプリノートでは、非曝露環境下において固体電解質のMicroED/3DED解析を行った事例を紹介する。

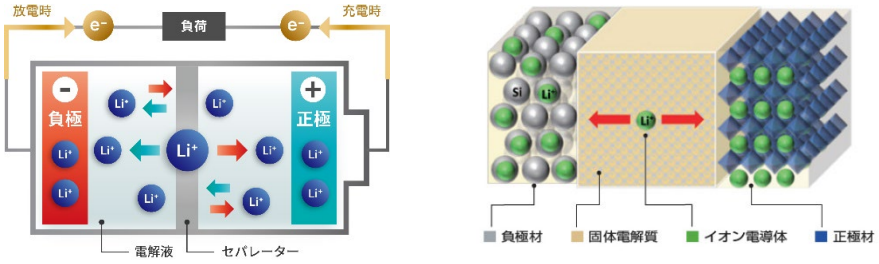


図1　リチウムイオン電池の模式図 (a) 一般的に普及している液系リチウムイオン電池と(b)全固体電池 （※日本電子用語集より抜粋）

謝辞：サンプル提供
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

実験方法

測定に用いた試料はアルジロダイト型固体電解質である。固体電解質の結晶性試料の取り扱いはグローブボックス内で行った。粉末状の試料をスライドガラスの上に乗せ、電顕用グリッドを試料に直接接触させることにより試料を支持膜上に乗せた後、グリッドを大気非曝露ホルダーの先端にセットし、アルゴンガス雰囲気下に封入した状態で電子回折装置に搬送した（図2）。電子回折パターンの傾斜シリーズの取得には、電子回折専用装置XtaLAB Synergy-ED（Rigaku社製）を用いた。多重散乱の効果を減らすためにMicroED/3DEDとしては比較的小さな結晶（直径約200nm）を狙って電子回折パターンの傾斜シリーズを取得した。取得した傾斜シリーズをCrysAlis^{Pro} for EDを用いて解析し、Olex2を用いてリファイメントして最終的な結晶構造を得た。

表1　電子回折パターンの傾斜シリーズの取得条件

電子回折装置	XtaLAB Synergy-ED
加速電圧	200 kV
検出器	Hypix-ED
ホルダー	大気非曝露二軸傾斜クライオホルダー
試料	アルジロダイト型固体電解質
自動取得ソフトウェア	CrysAlis^{Pro} for ED
解析ソフトウェア	Olex2
傾斜角度範囲	-40 ～ +40 度
電子回折パターンの取得枚数	160
ドーズレート	0.01 e$^-$/Å^2/sec
トータルドーズ	0.8 e$^-$/Å^2



図2 (a) 大気非曝露二軸傾斜クライオホルダーの外観 (b) 曝露状態 (c) 非曝露状態

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

日本電子株式会社
本社・昭島製作所
〒196-8558　東京都昭島市武蔵野3－1－2　TEL：(042) 543－1111(大代表)　FAX：(042) 546－3353
www.jeol.co.jp　ISO 9001・ISO 14001　認証取得

Copyright © 2025 JEOL Ltd.

結果

図3は大気曝露によって結晶がどのような影響を受けるか確認した結果である。図3(a)(c)は大気曝露前、図3(b)(d)は5分間の大気曝露後の固体電解質のDiffシャドウイメージとEDパターンである。5分間の大気曝露によって試料の外形が変化し、高角のスポットが消滅している。大気曝露によって簡単に結晶構造が壊れており大気非曝露ホルダーが必須であることがわかる。

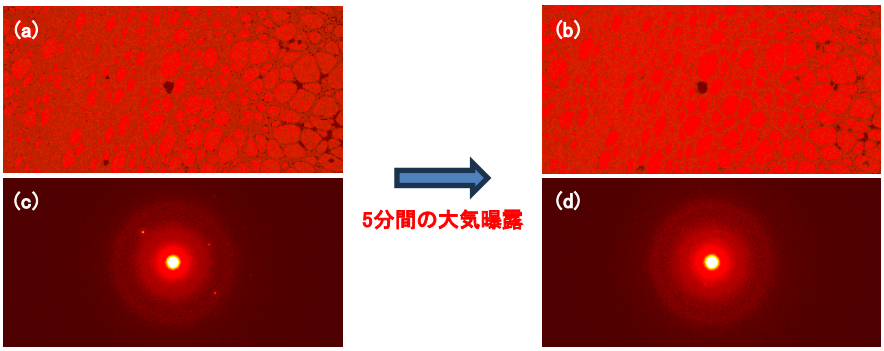


図3　固体電解質の大気非曝露および大気曝露におけるDiffシャドウイメージ(a, b)とその電子回折パターン(c, d)

図4は固体電解質から取得した電子回折パターンの傾斜シリーズの一部を抜粋したものである。黄色の円は0.81 Å の分解能に相当し、その近辺まで回折スポットが現れており、構造解析に十分なクオリティーの電子回折パターンが得られていることがわかる。

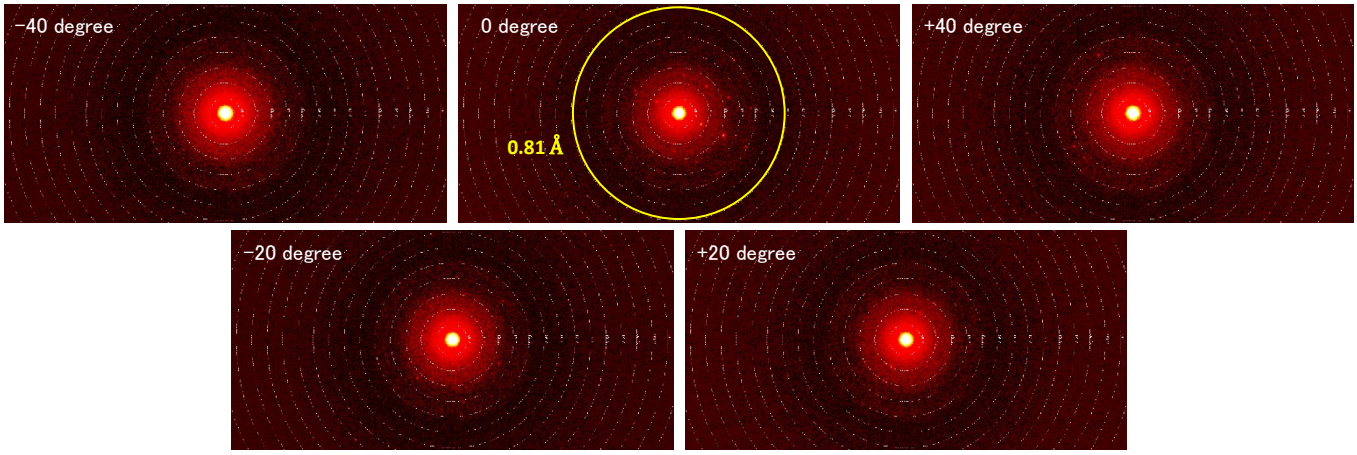
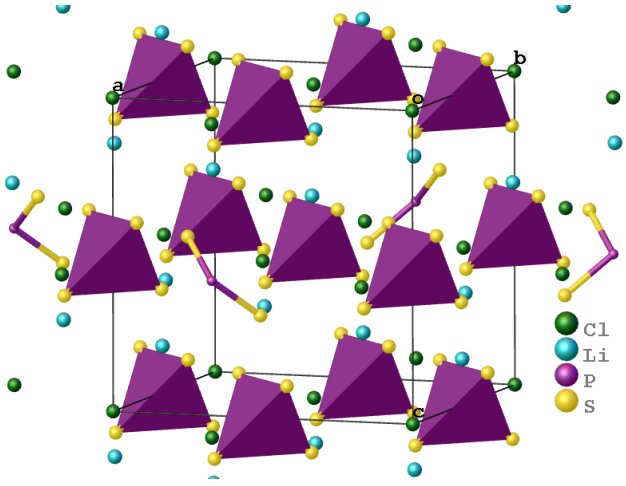


図4　固体電解質の結晶から取得した電子回折パターン

図4で示された傾斜シリーズから直接法によって結晶構造解析を行った結果が図5である。一つの結晶からの解析で100%のCompletenessが得られ、I/σも14.7と十分に高く、MicroED/3DEDとしては申し分ない解析結果が得られていることがわかる。ただしR1の値が若干高くなっており多重散乱の影響を受けていると思われる。今回は200nmφ程度の大きさの結晶から構造解析を行ったが更に小さな結晶で解析するとより良い結果になると思われる。



	Argyrrodite SE
Chemical Formula	Li_6PS_5Cl
a	9.88 Å
b	9.88 Å
c	9.88 Å
α	90
β	90
γ	90
Space Group	F43m
I/σ	14.7
Resolution	0.8 Å
Rint	12.87 %
R1	25.55 %
Completeness	100 %

図5　アルジロダイト型固体電解質の結晶構造解析結果

謝辞：サンプル提供
豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系
教授 松田 厚範 先生

まとめ

大気非曝露ホルダーと電子回折装置を組み合わせてアルジロダイト型固体電解質の結晶構造解析に成功した。得られた統計値もMicroED/3DEDとしては良い値となっており、MicroED/3DEDが固体電解質の結晶構造解析に十分活用ができることが示された。

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

JEOL 日本電子株式会社
本社・昭島製作所
〒196-8558　東京都昭島市武蔵野3−1−2　TEL：(042) 543−1111(大代表)　FAX：(042) 546−3353
www.jeol.co.jp　ISO 9001・ISO 14001　認証取得
Copyright © 2025 JEOL Ltd.