4D-STEMによるLIB正極材料のNi-rich層の相分析と結晶方位解析

はじめに

Ni-rich正極およびSi/C負極を備えた高エネルギー密度リチウムイオン電池は、電池容量を大幅に向上させ、その結果として電気自動車の航続距離を延長します。[1] しかし、使用中の急速な容量低下や安全性の問題もまた、広く関心を集めています。これらの問題を解決するためには、電池セル内で発生するマルチスケールな電気化学プロセスを深く、かつ完全に理解することが必要です。[2,3] 電池性能に影響を与える根本的な要因を特定するためには、特に実用的な大規模デバイスにおいて、高度な解析手法の組み合わせが不可欠であり、内部進化プロセスを明らかにすることが求められます。研究の焦点は、マイクロ構造の設計や合成条件がサイクル性能の改善にどのように寄与するかにあります。これまでに、電池内部のメカニズムを探るために、X線回折(XRD)、ラマン分光法、X線吸収分光法(XAS)、オペランド電気化学質量分析法(OEMS)などのいくつかのオペランド手法が使用されてきましたが[4-7]、full-cellにおける電気化学プロセスについての統一された見解は依然として得られていません。Ni-rich正極の構造変化を、マクロおよびミクロスケールの両方でより深く理解するため、本研究では4D-STEMおよびオペランド中性子回折法を含む補完的手法を用いて、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ の電池セル内における構造変化をマッピングします。

プリセッション内蔵型4D-STEMは、電子回折図形と化学元素データの両方を利用して、ナノスケールでの相と方位のマッピングを可能にし、相分離や結晶構造の秩序性の可視化を実現します。

プリセッション内蔵型4D-STEMである、TESCAN TENSORを用いることで、ユーザーが定義した広い視野(最大30 µm × 30 µm)にわたり、かつ、数ナノメートルの空間分解能で相や結晶方位をマッピングできます。

測定方法

試料はFIB(集束イオンビーム)加工によって作製され、4D-STEM実験は、TESCAN TENSORを用いて実施されました。本STEMは、リアルタイムで4D-STEMデータの解析と処理を行い、即座に解釈可能な相・方位マップを生成できる、世界初のプリセッション内蔵型4D-STEMです。相および方位マッピングのための4D-STEM観察は、収束角1.5 mrad、ビーム電流200 pA、プローブサイズ1.5 nmで実施されました。回折角は124.5 mradに設定され、プリセッション角は0.8°に設定されました。電子プローブは選択領域上でラスタースキャンされ、ステップサイズは3.5 nmとし、各プローブ位置で高性能ハイブリッドピクセル直接電子回折検出器(Dectris Quadro)により回折パターンを記録しました。検出器のセンサー解像度は512 × 512物理ピクセルです。方位および相マッピングでは、データ処理速度向上とデータ保存容量の節約のため、4倍ピクセルビニング(128 × 128ピクセルまで)を利用しました。なお、個々の回折スポットの微細サンプリングが必要な応力測定などの場合は、通常512 × 512ピクセルのフル解像度が使用されます。

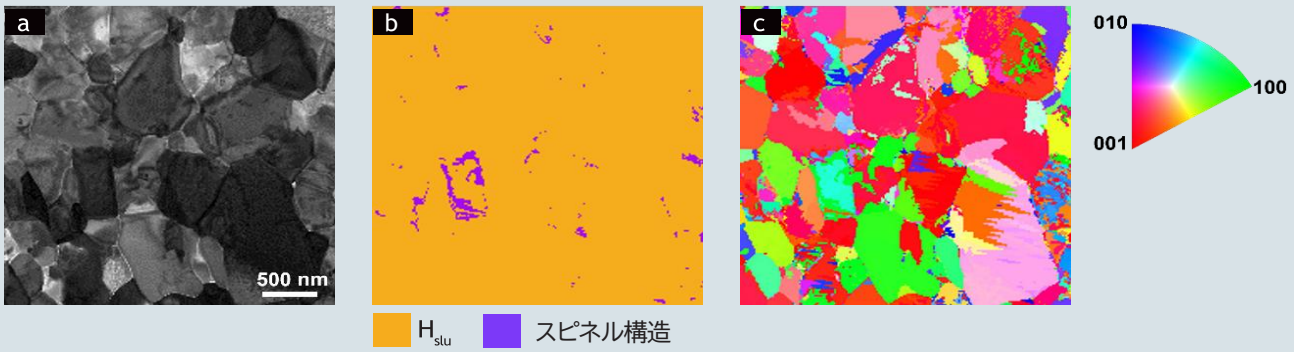

図1:(a) 充電前の原料NCM811一次粒子の仮想明視野(BF)STEM像
(b, c) (a)に示した正極粒子の相マップおよび方位マップ

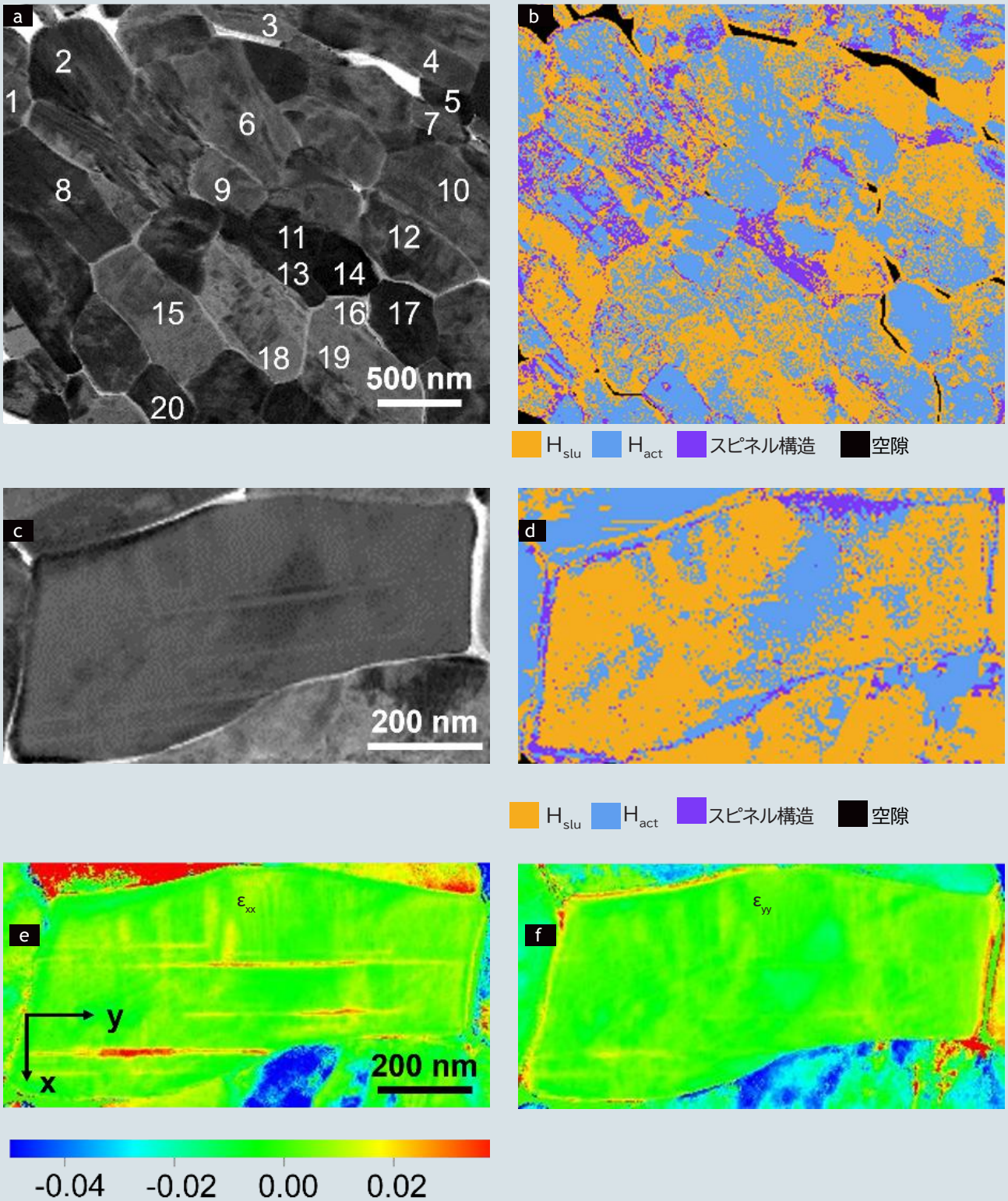

図2: 微細なクラックによって誘起されたNCM811一次粒子の相不均一性
(a) 初回充電(4.3 V)後の811|G試料から得られたNCM811一次粒子の仮想BF像
(b) (a)に示した正極粒子のH_{slu}相、H_{act}相、スピネル構造の分布を示す相マップ
ピクセルサイズ:9.9 nm × 9.9 nm
(c) 811|G試料から得られた粒内に微細クラックを持つ充電済みNCM811粒子の仮想BF像
(d) (c)に示した粒子の相マップ。ピクセルサイズ:3.5 nm
(e, f) (c)に示した選択粒子 におけるx方向(ε_{xx})およびy方向(ε_{yy})の正規ひずみ分布

TESCAN GROUP, a.s. reserves the right to change the document without notice. 2024.11.12

結果および考察

図1に示すように、未充電セル中の原料NCM811粒子から、まず仮想BF像と相マップが取得されました。明らかな格子構造の変化を示さなかった相は構造変化が遅い相(H_{slu})と定義され、一方で大きな格子構造の変化を示す相(すなわち通常の正極材の挙動を示す部分)は構造変化が起こりやすい相(H_{act})と定義されました。遅い相(H_{slu})および変化しやすい相(H_{act})の両方は六方晶構造を有していました。リチウムが脱離していないNCM811粒子の中では、菱面体構造のH_{slu}相が解析領域の大部分を占めており、わずかな領域にスピネル構造が確認されました。スピネル構造の多くは表面上または表面付近に存在しており、これは電解液による腐食や、合成・保存過程でのリチウム損失が原因である可能性があります。

充電済み811|Gセルから得られたNCM811試料の仮想BF-STEM像を図2aに示します。NCM811一次粒子のサイズはおおむね200 nm～1.0 μmの範囲にあります。対応する4D-STEM相マップは図2bに示されています。いくつかの粒子の表面領域に、多くのスピネル構造が観察されました。図2bに示すように、明らかな粒子間の相の不均一性が4D-STEM法によって明瞭に可視化されています。粒子内部の相マッピングでは、H_{act}相が支配的な粒子表面にH_{slu}相やスピネル構造相が顕著に存在しており、表面から内部へリチウムが脱離する通常のパターンとは異なることが示されています。粒子内部にはH_{slu}相やスピネル構造相の領域は少ないです。H_{slu}相の領域は小さいものの、リチウム脱離の不均一性はセル性能に影響を及ぼす可能性があり、さらなる研究が必要です。図2cおよび図2dは、単一粒子の4D-STEM相マッピングを示しており、粒子中心部へと貫通するように存在するH_{act}領域が観察され、表面付近には少量のH_{act}ピクセルが存在することが明らかになっています。また、粒子を横断する帯状の領域も存在します。

図2eおよび2fに示されたひずみマップから、帯状に存在する領域は著しくひずみが集中している粒子内マイクロクラックであることが示されています。マイクロクラックに沿ってx方向には強い引張ひずみが観察されましたが、y方向のひずみはそれよりもかなり小さいことが観察されました。

結論

プリセッション内蔵型4D-STEMを用いて、811|G セルのNi-rich正極材料中に存在する相のマッピングを行いました。プリセッション内蔵型4D-STEMによる相およびひずみマッピングは、正極一次粒子内の相の空間分布や、Li/Niの秩序乱れやマイクロクラックなど粒子内部の欠陥に関する重要な補完情報を提供しました。これらの欠陥は、個々の正極粒子スケールでの不均一なリチウム脱離を引き起こす潜在的な内部メカニズムとして特定されました。

本研究の全内容は、Z. Huang らによって 2024 年に Energy & Environmental Science 誌に掲載されました。[9]
TESCANは、ドイツ・FZユリッヒのエルンスト・ルスカ電子顕微鏡・分光センター(Ernst-Ruska Center for Microscopy and Spectroscopy with Electrons)のTingting Yang博士との緊密な協力に深く感謝いたします。

参考:

1. D. Larcher and J. M. Tarascon, Nat. Chem., 2014, 7, 19–29.
2. J. Yang, X. Liang, H.-H. Ryu, C. S. Yoon and Y.-K. Sun, Energy Storage Mater., 2023, 63, 102969.
3. S. S. Zhang, Energy Storage Mater., 2020, 24, 247–254.
4. S. Liu, P. J. West, H. Zhong, J. Bai, E. Stavitski, D. Leshchev, A. C. Marschilok, E. S. Takeuchi, D. C. Bock and K. J. Takeuchi, Chem. Mater., 2023, 35, 8857–8871.
5. H. L. Andersen, L. Djuandhi, U. Mittal and N. Sharma, Adv. Energy Mater., 2021, 11, 2102693.
6. A. O. Kondrakov, H. Geßwein, K. Galdina, L. de Biasi, V. Meded, E. O. Filatova, G. Schumacher, W. Wenzel, P. Hartmann, T. Brezesinski and J. Janek, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 24381–24388.
7. R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner and H. A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc., 2017, 164, A1361–A1377.
8. J. K. Morzy, W. M. Dose, P. E. Vullum, M. C. Lai, A. Mahadevegowda, M. F. L. De Volder, and C. Ducati. ACS Appl. Energy Mater. 2024, 7, 3945–3956.
9. Z. Huang, Z. Chen, M. Yang, Z. Li, S. Deng, L. He, L. Jin, R.E. Dunin-Borkowski, R. Wang, J. Wang, T. Yang and Y. Xiao, Energy Environ. Sci., 2024, 17, 5876-5891.

TESCAN GROUP, a.s.
Libušina tř. 21, 623 00 Brno - Kohoutovice / Czech Republic
(phone) +420 530 353 411 / (email) sales@tescan.com / marketing@tescan.com