

XRD 測定における二次電池材料の測定支援事例

松井 陸哉

鳥取大学 技術部 化学バイオ・生命部門 機器分析分野

1.はじめに

二次電池は電気自動車やモバイルデバイス、ウェアラブルデバイス、定置型蓄電池に使用されるなど、現代社会を支える不可欠な技術となっている。二次電池の電極材料研究においては、性能評価手法の一つとして XRD が広く用いられる。本発表では、次の 2 つの測定支援について報告する。

2.測定支援事例

① ポリプロピレンフィルムを用いた in-situ XRD 測定

リン化スズ(Sn_4P_3)は、高容量と安定したサイクル特性を両立する次世代二次電池負極材料として研究が進められている^[1]。当該研究においては、充放電サイクル試験中の活物質の相変化を確認するため、窓付きのコインセルを構築し、それを用いて in-situ XRD 測定が行われる。これまで、窓材には高い耐食性を持つチタン(Ti)箔が用いられてきた。しかし、 Sn_4P_3 を測定対象とした場合、従来の Ti 箔を用いたコインセルで測定すると、Cu 管球から出た照射 X 線が Ti 箔に吸収され、X 線強度が減衰し対象物質のピークが得にくくなるという問題が浮上した(図 1, 緑色の XRD パターン)。

一方、ポリプロピレン(PP)フィルムは X 線透過性、耐久性に優れており、蛍光 X 線分析装置(XRF)での試料作製にも用いられる。また Ti 箔と比較し、安価に手に入るというメリットもある。そこで、X 線強度の減衰を低減させることを目的として、Ti 箔に代わって新たに PP フィルム(厚み $6\mu\text{m}$)の使用を提案した。なお、PP フィルムには電気伝導性はないため、集電体として銅(Cu)のメッシュも活物質と併せて張り付けている(図 2)。

測定結果からは、X 線強度の減衰が低減されたことにより、 Sn_4P_3 ピークの増幅が確認された(図 1, 赤色の XRD パターン枠線部分)。また、電極反応が進むにつれてスズ(Sn)の微小ピークの出現が確認され、本手法を用いた in-situ XRD 測定により Sn_4P_3 が Sn へ相変化することが示された。

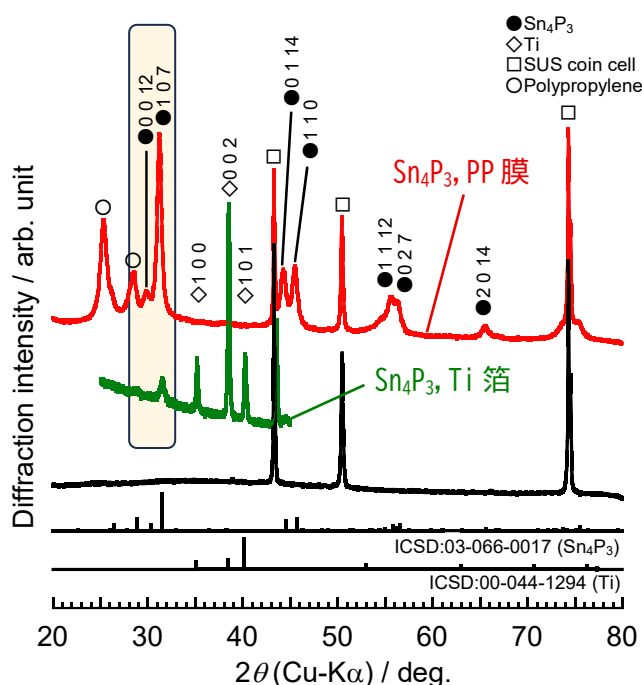
図 1. 窓材の違いによる Sn_4P_3 の XRD パターン

図 2. PP フィルムを使用したコインセル窓材に PP フィルムを貼った状態(左)とコインセルを構築した状態(右)

② 蛍光 X 線軽減モードを活用した測定事例

地球上に豊富に存在するナトリウム(Na)や酸化鉄(Fe_2O_3)を原料とするナトリウムフェライト(NaFeO_2)を、二次電池の正極及び負極の両方に用いる二次電池研究が進められている^[2]。研究を進める学生から「酸化鉄を測定する際、バックグラウンドが上がってしまう。」という相談があった。XRD で鉄(Fe)系試料を測定する場合、XRD パターン全体のバックグラウンドが上昇することが知られている。これは、銅(Cu)管球から放出される X 線エネルギーが Fe の励起エネルギーと非常に近いため、Fe の蛍光 X 線を発生させてしまい、その結果、Fe の蛍光 X 線が多く検出されてしまうことに起因する。この問題への対応策として、モリブデン(Mo)管球を用いる方法があるが、鉄系試料の測定頻度が少ない場合、Mo管球の購入や測定ごとの管球交換は現実的ではない。

そこで、学生にはあまり知られていない、検出器のディスクリミネータの変更による「蛍光X線軽減モード」を使った測定を提案した。本学で使用している XRD(リガク Ultima IV)には、高速一次元半導体検出器(D/teX Ultra)が搭載されており、検出するエネルギー範囲を意図的に変更することで、Fe の蛍光 X 線をカットすることができる。蛍光 X 線軽減モードを使用し、超微細ヘマタイト試料($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 戸田工業製)の測定を行ったところ、Fe 由来のバックグラウンド上昇を大幅に抑制することができた。なお、検出するエネルギー範囲を狭めている関係上、全体的にピーク強度も若干減少するため注意が必要である。

3.おわりに

学生が抱える課題に対し、これまでになく視点や具体的な解決策を提供することで、研究の停滞を防ぎ、円滑な推進に貢献できると考える。今後も多岐にわたる分析機器の運用経験を活かし、多様な角度から研究支援を行うことで、微力ながら研究の発展に寄与していく。

参考文献

- 1) H. Usui, Y. Domi, A. Teramae, T. Kohashi, Y. Sohma, N. Oishi, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, 93, 037004 (2025).
- 2) H. Watanabe, H. Usui, Y. Domi, T. Nishida, K. Uetake, T. Tanaka, H. Kurokawa, H. Sakaguchi, *ACS Electrochemistry*, 1, 73 (2025).

謝辞

本発表に用いた測定データは、本学工学部 薄井研究室からご提供いただきました。薄井准教授、学生の皆様に感謝申し上げます。また、測定試料の提供元であるラサ工業株式会社 吉田様、戸田工業株式会社 黒川様には発表のご承諾をいただきました。重ねて御礼申し上げます。

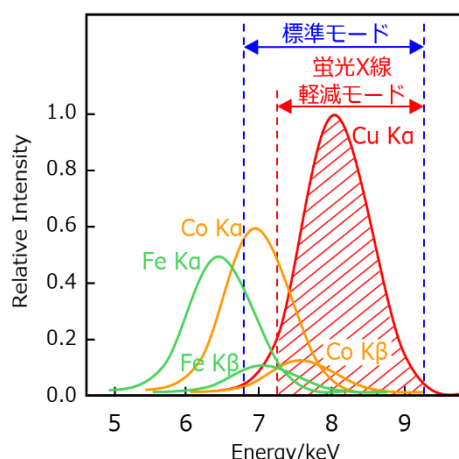


図 3. 測定モードごとの検出するエネルギー範囲の違い

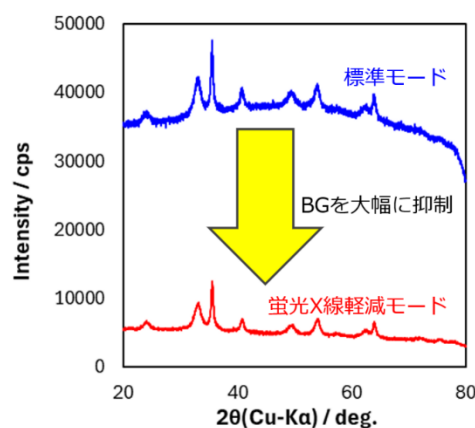


図 4. 測定モードの違いによる Fe_2O_3 の XRD パターン