

# ここまでできる！ 新型検出器搭載デスクトップX線回折装置による電池・鉄鋼材料の評価

2024年9月6日

株式会社リガク アプリケーションラボ

笠利 実希



## 目次

- X線回折(XRD)分析のための  
良い測定データとは？
- XSPA-200 ERによる電池材料の評価
- XSPA-200 ERによる鉄鋼材料の評価
- まとめ

# デスクトップX線回折装置MiniFlex



MiniFlex

✓ 卓上型で設置場所の自  
業界最小レベルのサイズ



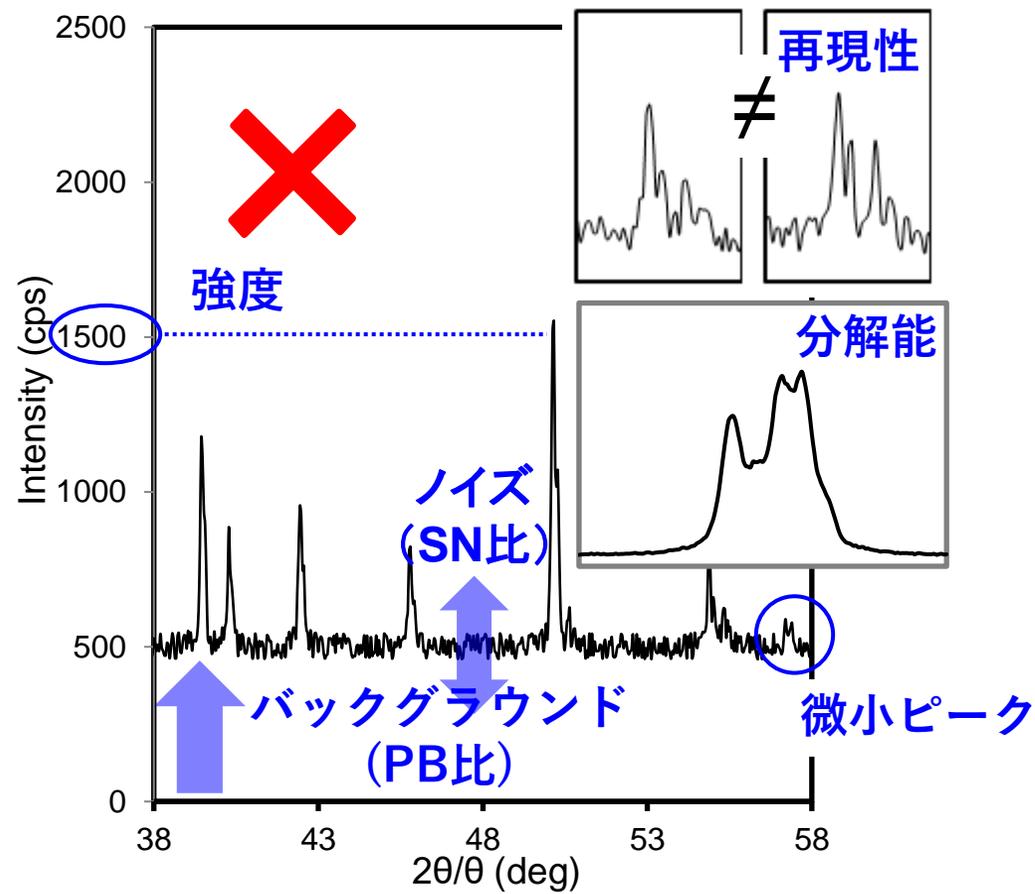
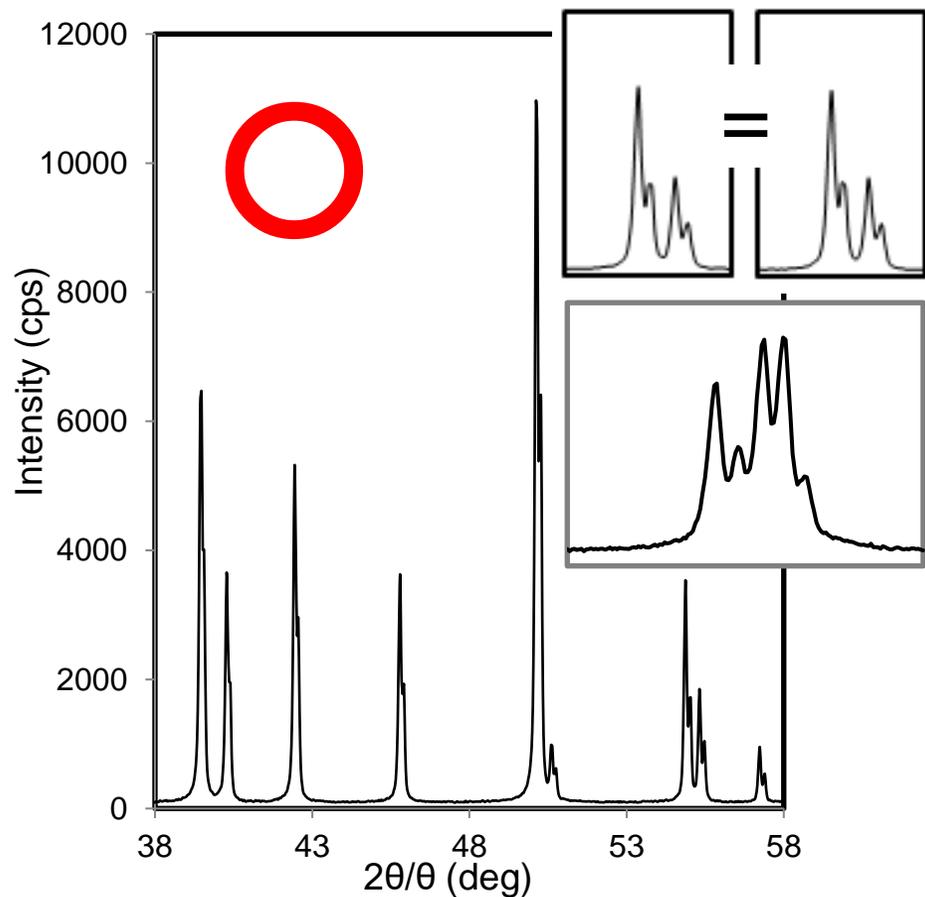
✓ 高  
多  
換機  
高感度の高速半導体検出



高エネルギー分解能のシームレス多次元ピクセル  
検出器XSPA-200 ERを搭載可能になりました

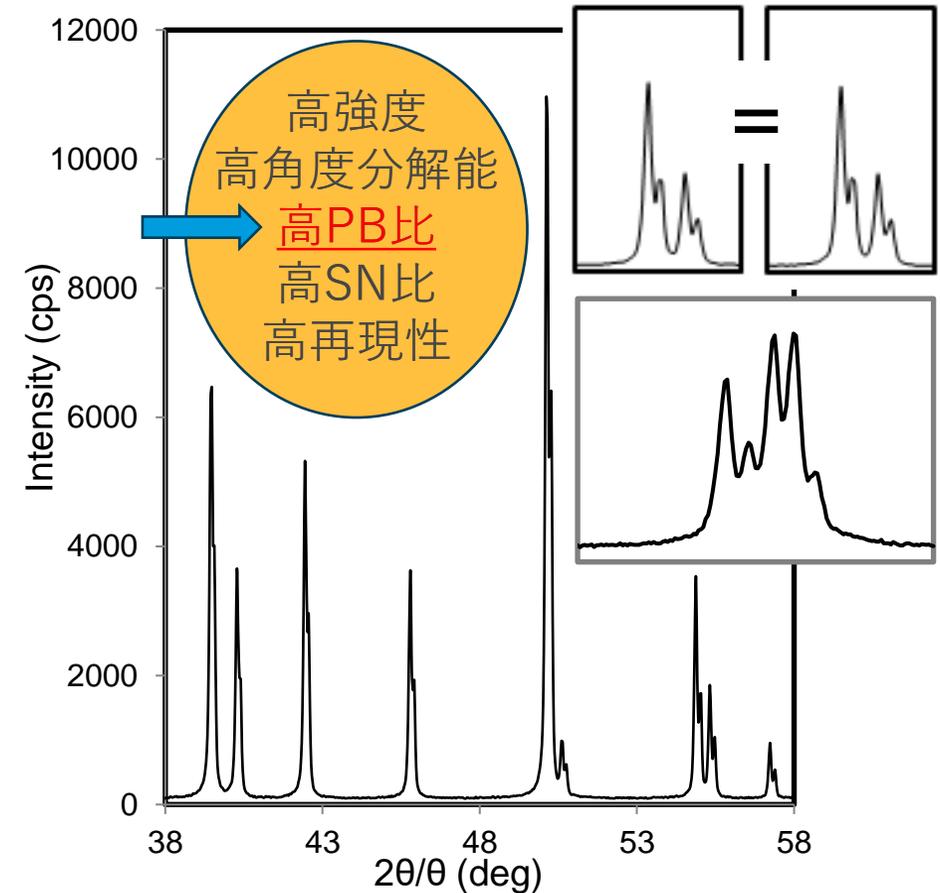
# X線回折(XRD)分析のための 良い測定データとは？

# 良いX線回折パターンとは？



# 良いデータを取得するために必要な条件

- ①ハードウェア
    - 各種スリット
    - 単色化
    - **検出器** ←
  - ②測定条件
    - 測定時間
    - サンプルングステップ
    - 回転・揺動
  - ③試料調製
    - 試料粉碎
    - 試料充填
- など

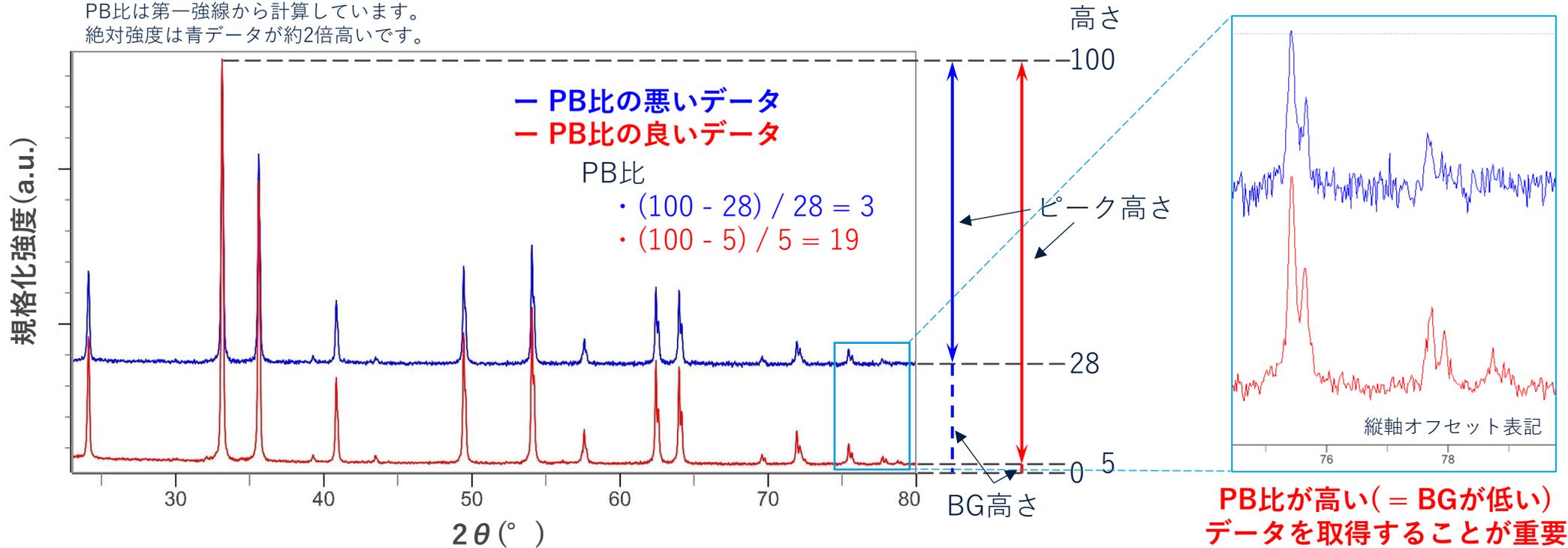


# PB比がプロファイルに与える影響

X線の強度の統計的なばらつき  
 計数値  $I_p$ (counts) に対して  
 標準偏差  $\sigma = \sqrt{I_p}$

☆PB比 = ピーク高さ と バックグラウンド(BG)高さ の比

PB比は第一強線から計算しています。  
 絶対強度は青データが約2倍高いです。



# バックグラウンドが高くなる要因

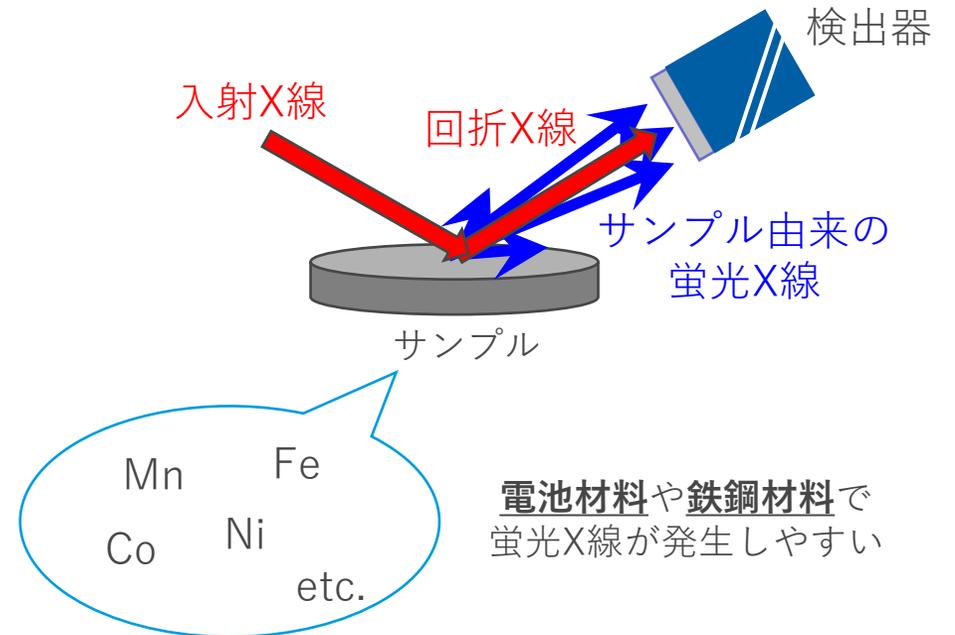
## ①空気による散乱線の観測

## ②サンプル由来の蛍光X線の観測

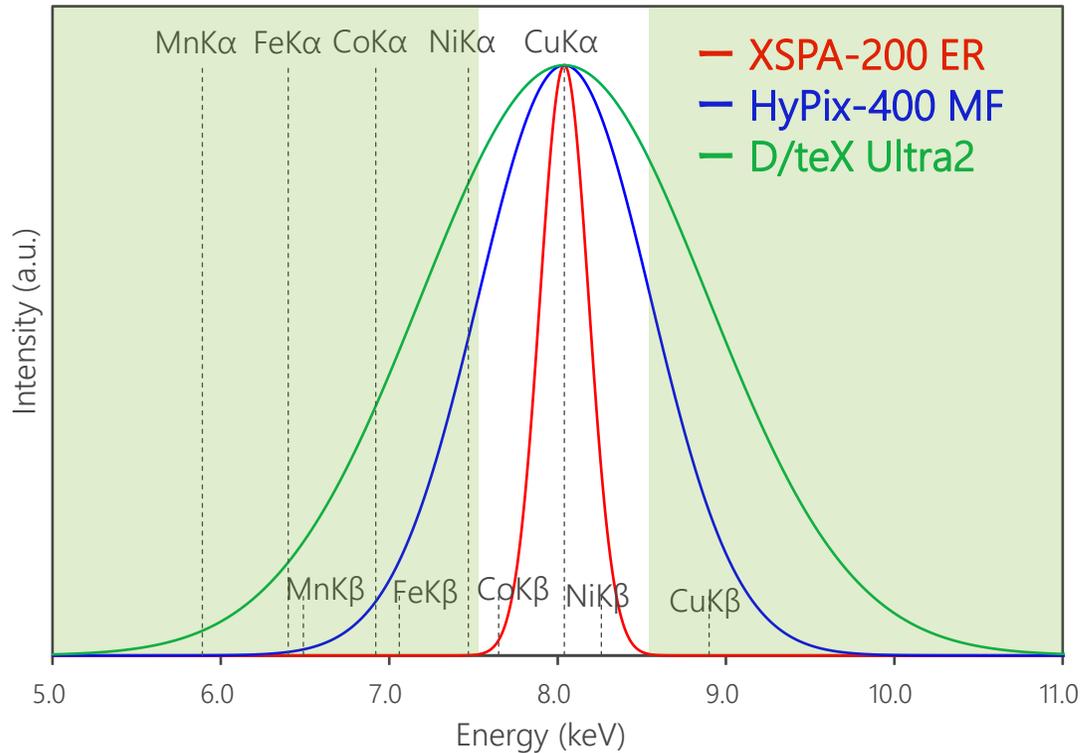
Cu波長に対する質量吸収係数(cm<sup>2</sup>/g)

元素	CuK $\alpha$	CuK $\beta$
Si	63.7	47.5
:	:	:
Mn	270	207
Fe	302	232
Co	321	248
Ni	48.8	279
Cu	51.8	39.2
:	:	:

- ⇒ 入射X線とサンプルの相互作用により蛍光X線が生じやすい
- ⇒ Cuの特性X線と近いエネルギーのX線がBGを上昇させる



# 検出器による蛍光X線の低減 — XSPA-200 ER —



各検出器のCuK $\alpha$ 線に対するエネルギー分解能より計算されるエネルギー分布と遷移金属元素由来の蛍光X線のエネルギー

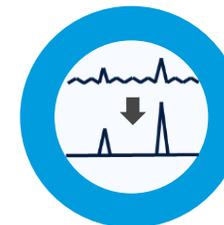


- 高エネルギー分解能の検出器により 蛍光X線を低減し **低BGのデータ** を取得可能
- 1次元測定により **高強度のデータ** が取得可能

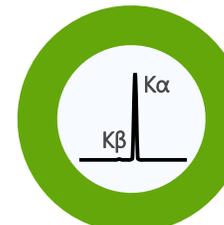
# XSPA-200 ERの特長



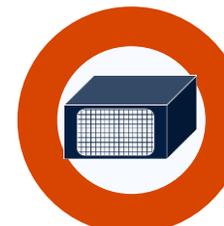
1 低BG測定



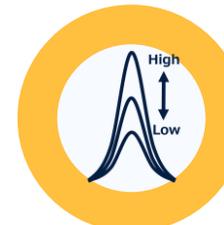
2 優れた $K\beta/K\alpha$ 比



3 ピクセル多次元検出器



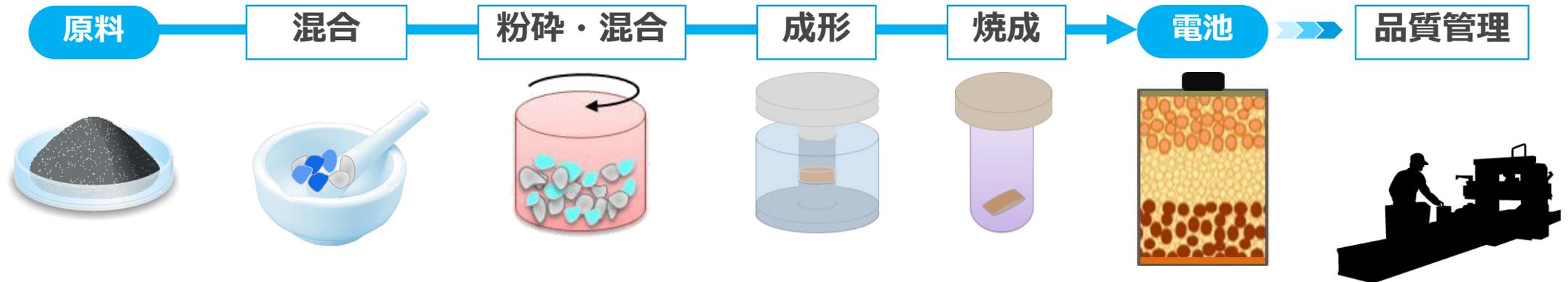
4 広いダイナミックレンジ



# XSPA-200 ERによる電池材料の評価

# 電池材料分野におけるXRDの活用

○ 一般的な電池材料(正極材料)の合成過程

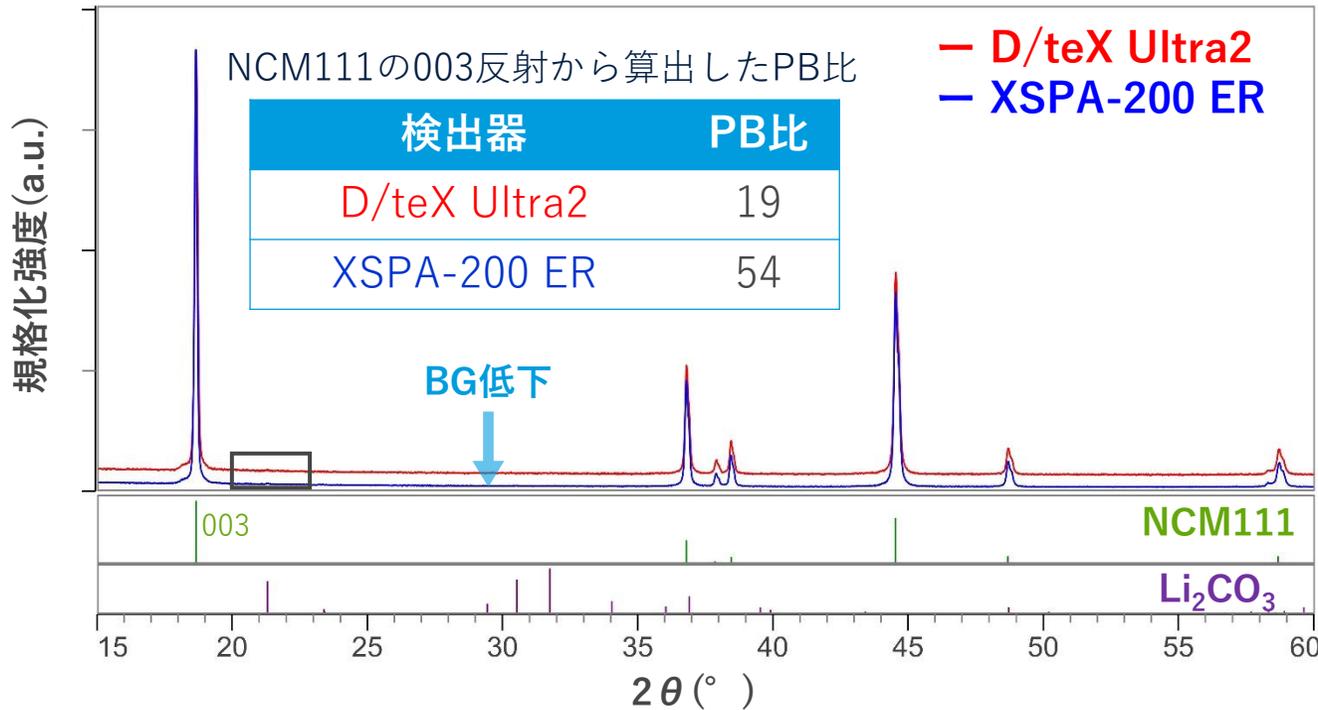


- ・ 合成物の確認 → 定性分析、定量分析
- ・ 合成物の性質評価 → 結晶子サイズ解析、構造解析
- ・ 電池の充放電挙動 → オペランド測定





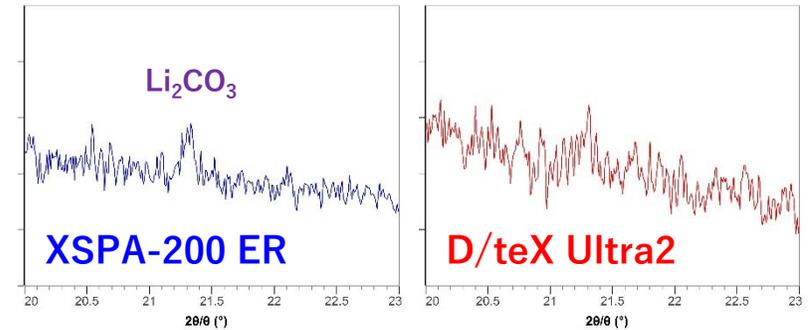
# 正極材料NCM111に含まれる微量 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の検出



【試料】

正極材NCM111 + 炭酸リチウム (0.2mass%)

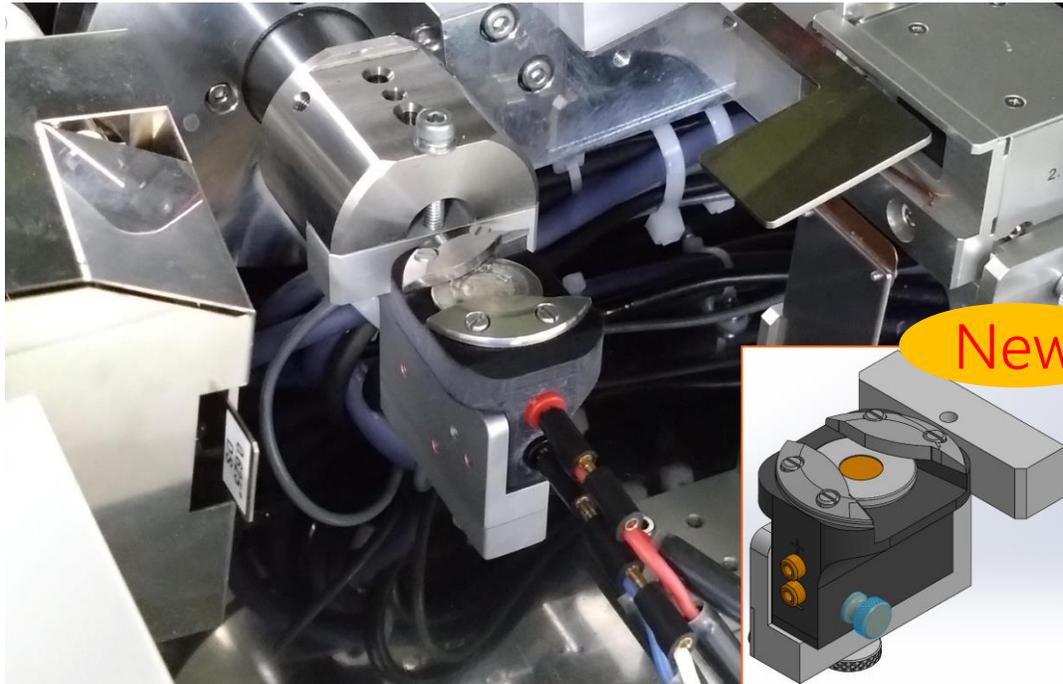
※NCM111 :  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$



0.2mass%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ のピーク

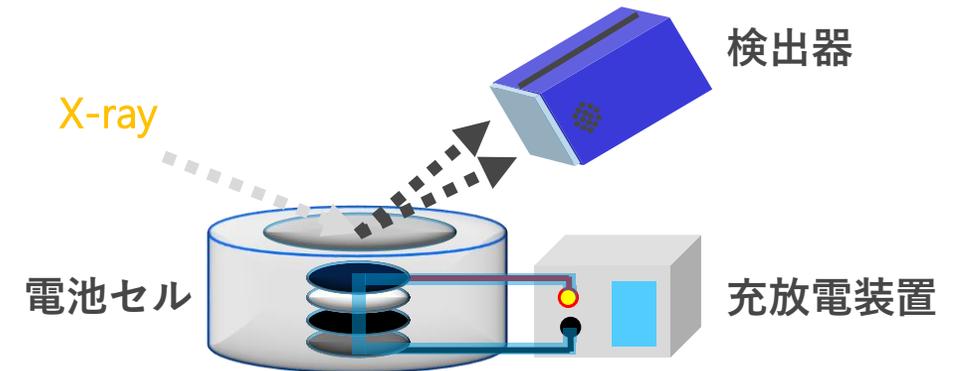
低BG測定により高感度で正極材中の微量化合物を検出可能

# コイン形電池アタッチメントによるオペランド測定



## コイン形電池アタッチメントの概要

コインセルのタイプ	CR2016, CR2025, CR2032 (X線窓付き)
測定範囲	2 $\theta$ / $\theta$ : 8° to 130°
サンプル高さ調整範囲	1.75 mm (基準位置から -0.5 mm ~ 1.25 mm)



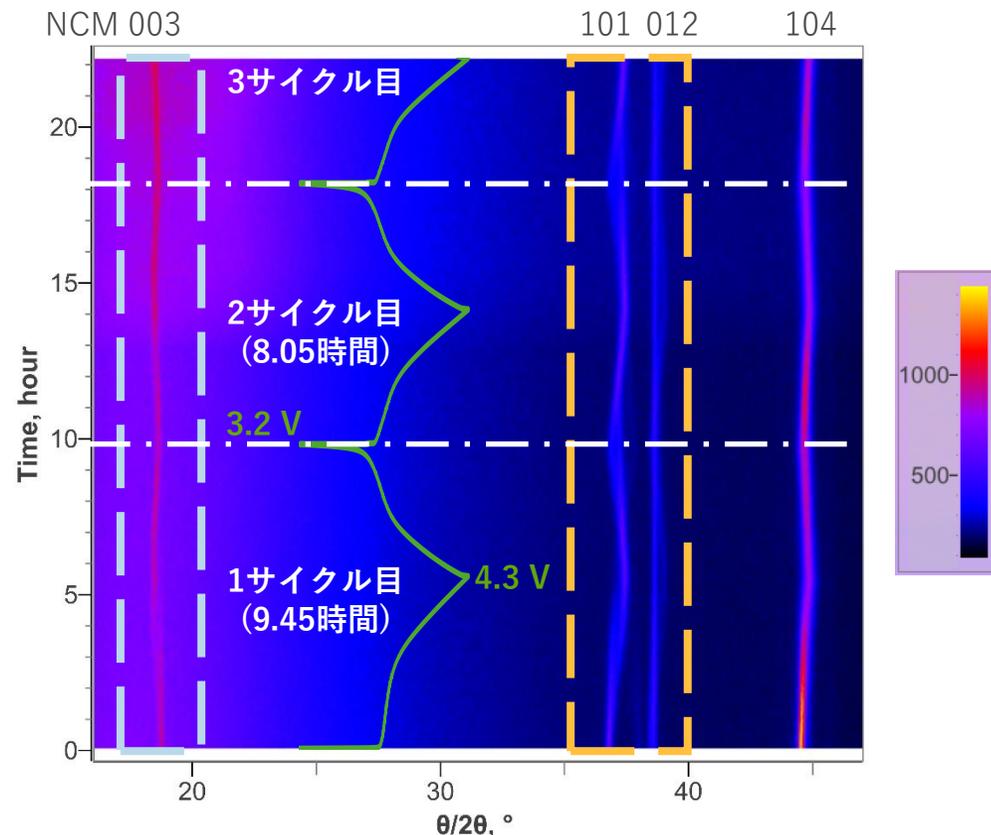
充放電装置と同期してオペランド測定が実施可能



# MiniFlexによるコインセルのオペランド測定①



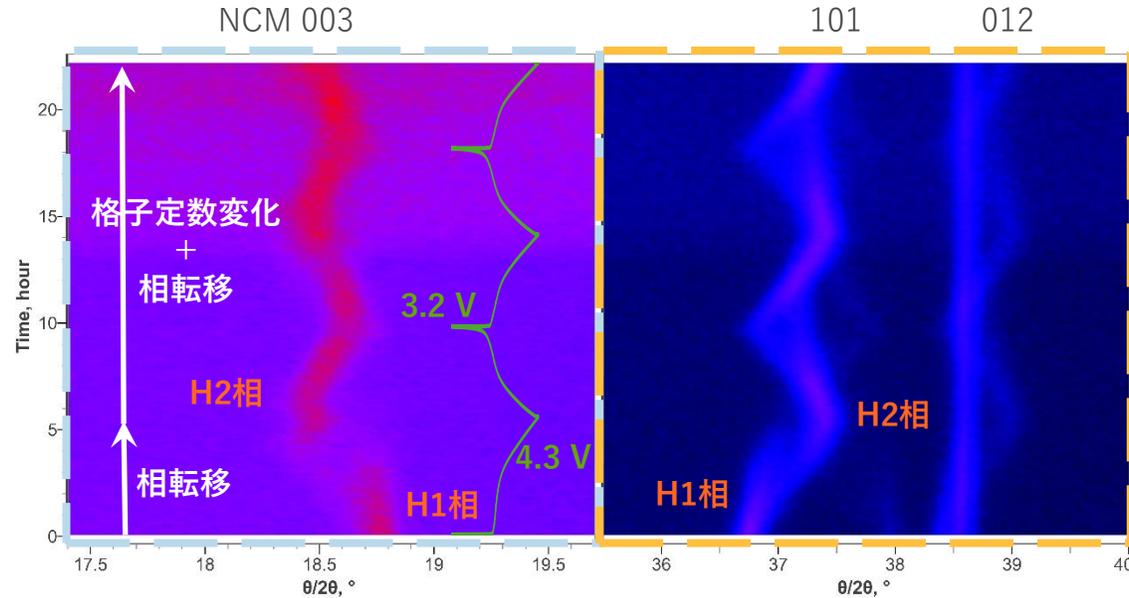
- サンプル
  - ・ 正極: NCM523
  - ・ 負極: Li
- 充放電条件
  - ・ 3.2 – 4.3 V
  - ・ 0.2C (0.403 mA)



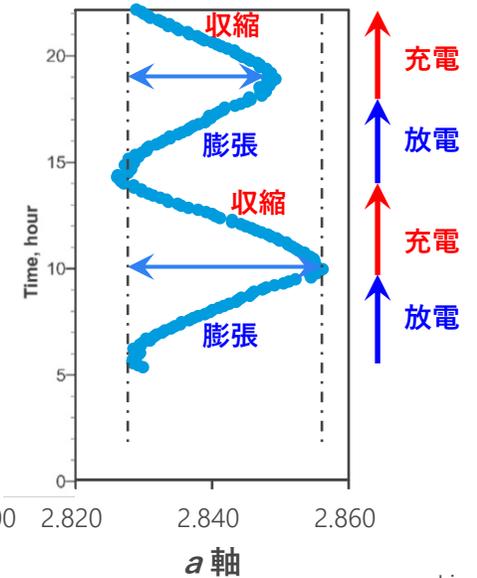
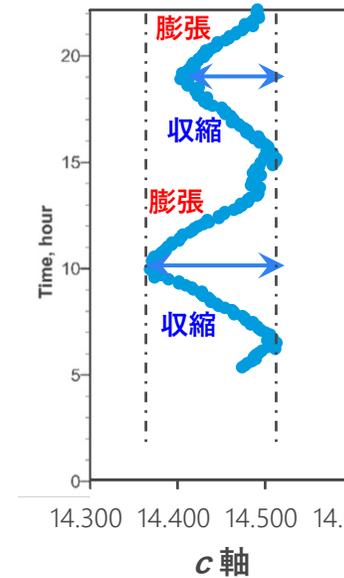
充放電により正極材料の結晶構造が変化



# MiniFlexによるコインセルのオペランド測定②

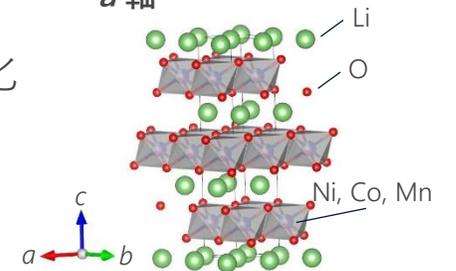


格子定数を算出



- リチウムイオンの脱離・挿入や遷移金属の価数変化により格子定数に変化
- 充放電を繰り返すと格子定数の変化量が減少

## サイクル特性評価への適用が期待できる



VESTAを使用して結晶構造を描写  
 K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).

# XSPA-200 ERによる鉄鋼材料の評価

# 金属材料の評価・設計

- ①軽量性(薄さ)
- ②材料強度(疲労強度)
- ③成形性

1つの物性評価だけでなく、  
多角的・総合的な評価が必要

組成

- 構成元素
- 結晶構造
- 不純物

微細組織

- 析出物
- 粒界
- 転位

集合組織

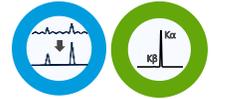
- 優先方位
- 方位密度
- 方位差

残留応力

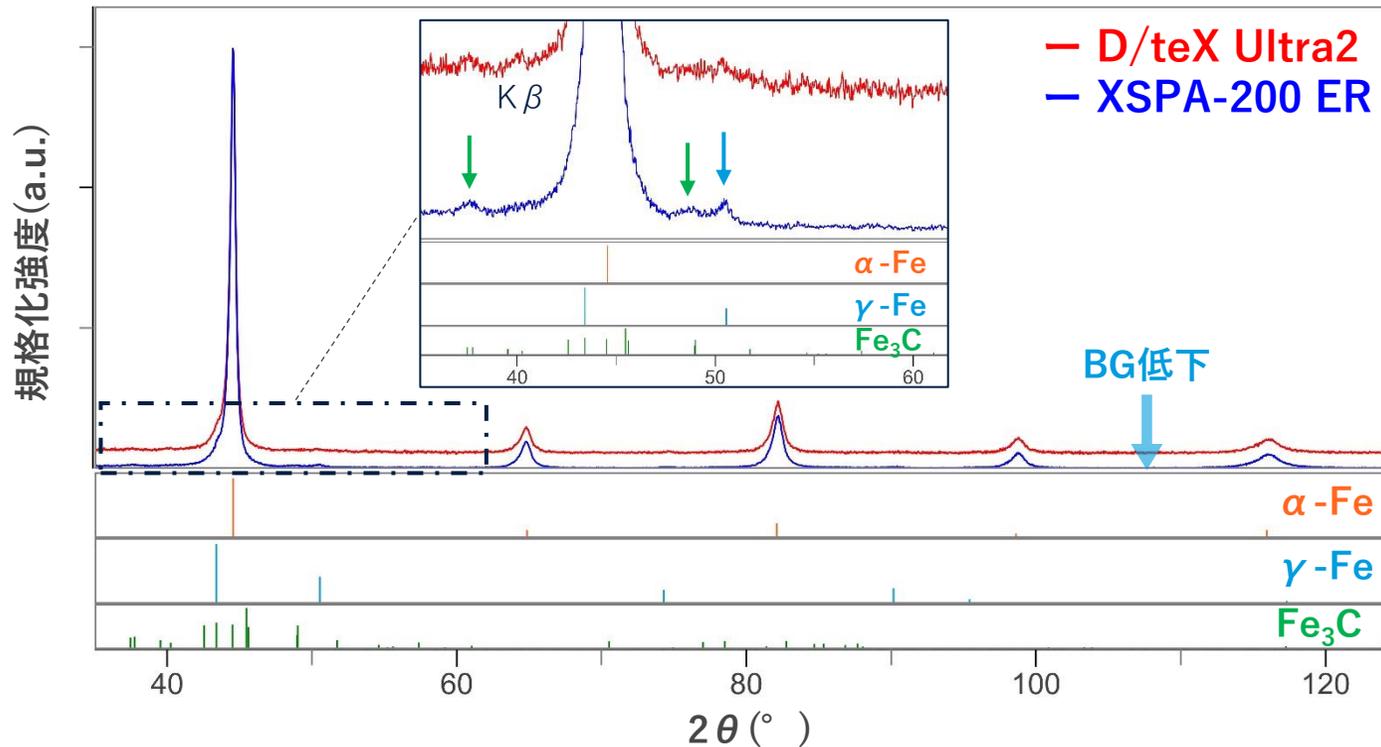
- 異方性
- 相応力
- 粗大粒

残留オーステナイト

- 加工誘起変態
- 炭化物



# 鉄鋼材料中の微量成分の検出



【試料】

鉄鋼試料：  $\alpha$ -Fe  
 $\gamma$ -Fe  
 $\text{Fe}_3\text{C}$

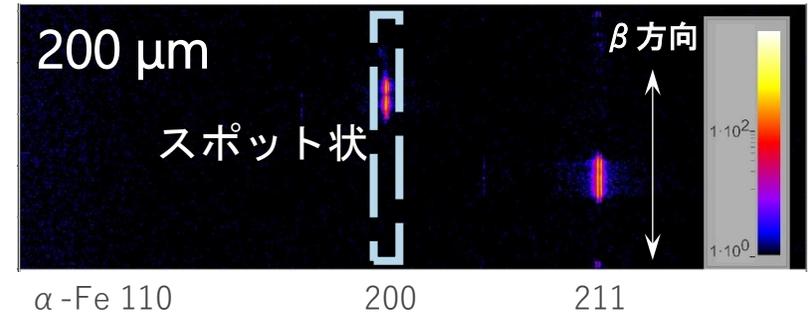
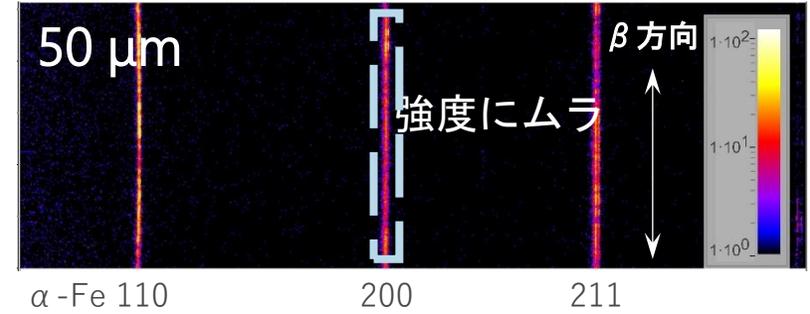
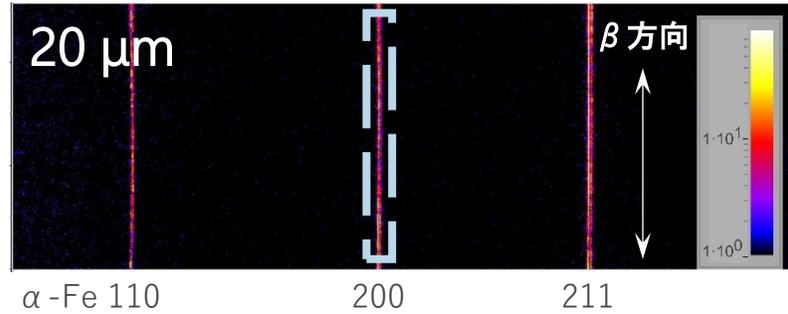
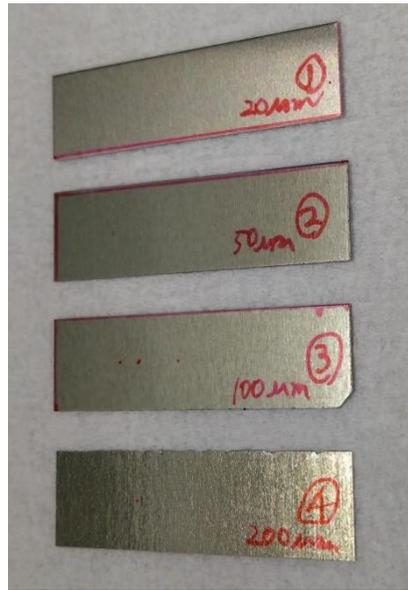
第一強線から算出したPB比

検出器	PB比
D/teX Ultra2	21
XSPA-200 ER	138

鉄鋼材料の測定にはXSPA-200 ERが非常に有効



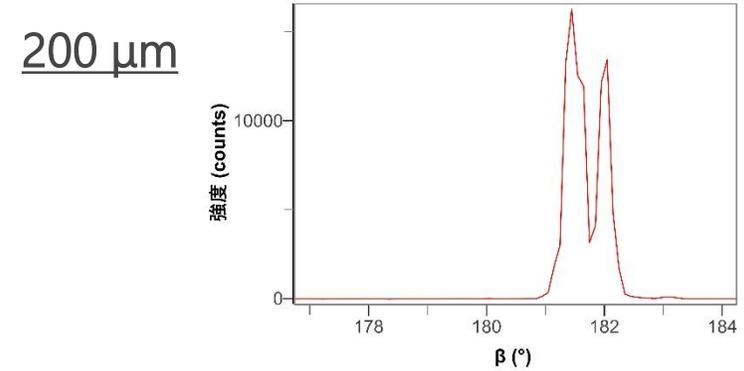
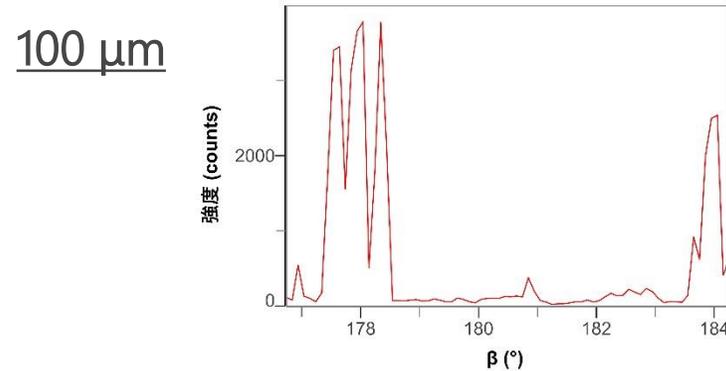
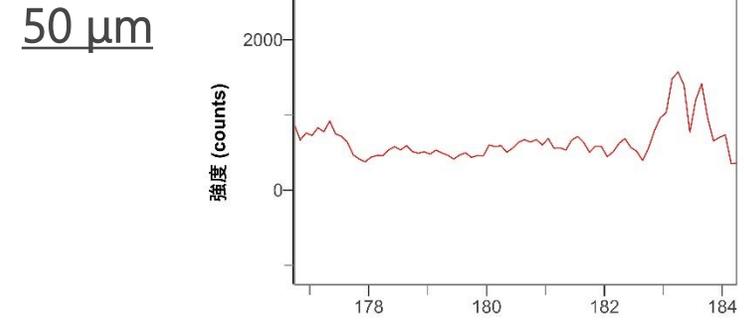
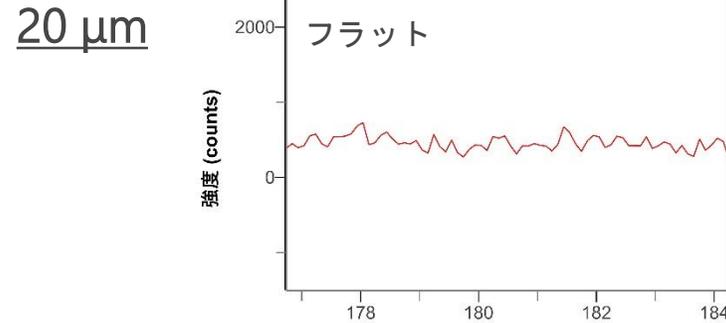
# 粒子径の異なる電磁鋼板の2D測定 -2D画像の比較-



デバイリングの形状から粗大粒子の存在を確認



# 粒子径の異なる電磁鋼板の2D測定 -β-Iプロファイルの比較-

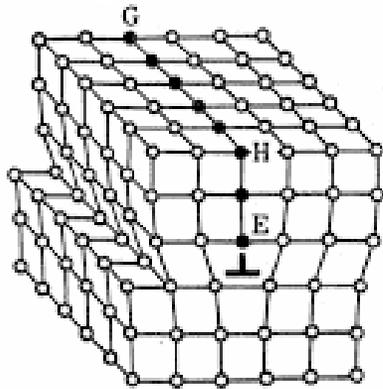


β-I変換のプロファイルからも粗大粒子の存在を確認

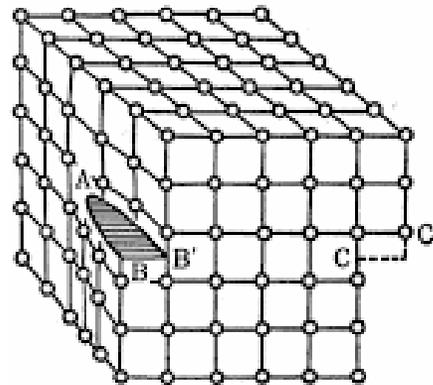
# 転位とは

- 転位とは金属結晶内に存在する線欠陥で、転位の移動がすべり変形の要因となります。
- 降伏応力は転位密度  $\rho$  の平方根に比例します。
- 転位の導入は、金属材料の強化やすべりに対する簡便かつ効果的な加工手段です。

## 転位の種類



刃状転位



らせん転位

転位密度

硬さ

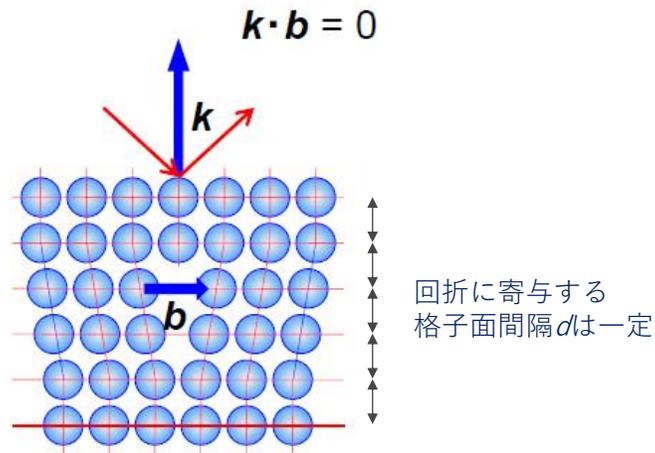
- 降伏応力
- 加工硬化
- 転位の集積

加工性

- 塑性変形
- すべり
- 転位の移動

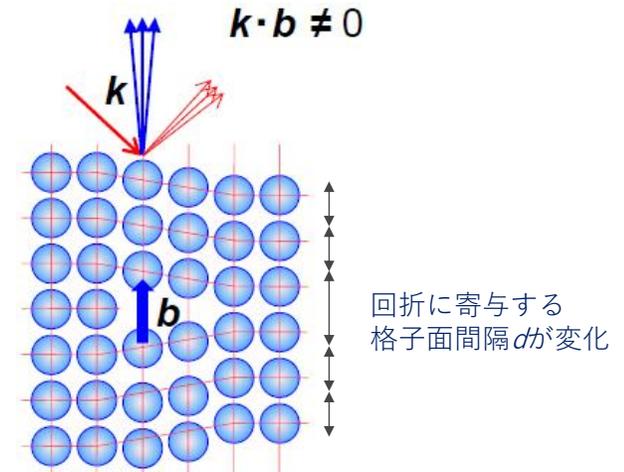
# 転位による歪みと回折ピークの関係

※バーガスベクトル:  
原子位置のずれの量と方向を表します。



散乱ベクトル  $k$  とバーガスベクトル  $b$  が直交

転位による回折ピークの幅拡がり : 小



散乱ベクトル  $k$  とバーガスベクトル  $b$  が平行

転位による回折ピークの幅拡がり : 大

回折指数ごとに転位による回折ピーク幅の広がりが変化  
 → この特徴を解析すれば転位の精密解析が可能

# X線回折法による転位密度の解析

- ▶ 不均一歪によるピーク幅ブロードニングの回折面依存性を考慮した修正Williamson-Hall(MWH)法と修正Warren-Averbach(MWA)法により、転位密度を算出します。
- ▶ 広角プロファイルを取得し、各ピークの情報から解析を行います。

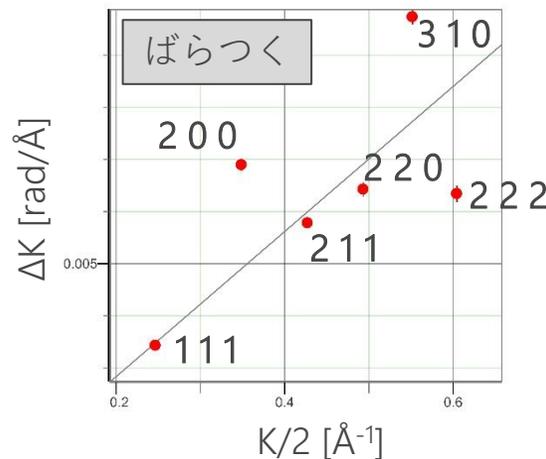
## Williamson-Hall法

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \varepsilon \cdot K.$$

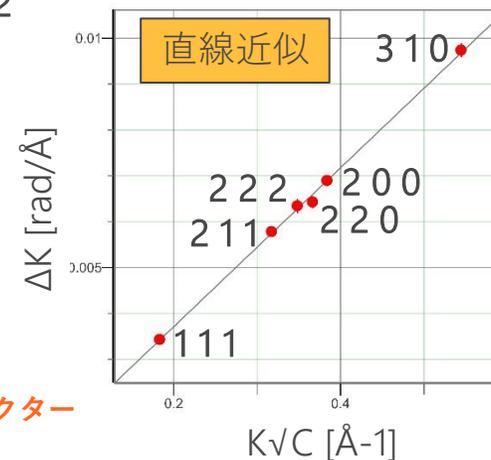
$$\Delta K = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda},$$

$$K = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

$\theta$ : ブラッグ角  
 $\beta$ : 半価全幅  
 $\lambda$ : X線波長  
 $D$ : 結晶子サイズ  
 $\varepsilon$ : 格子歪



## $\alpha$ -Feの解析例

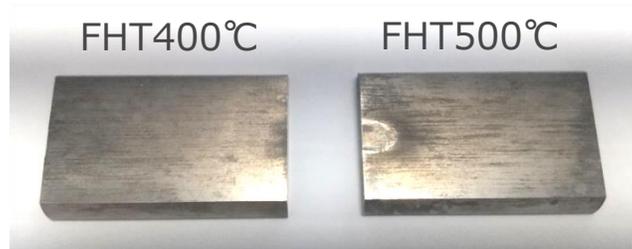
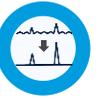


## 修正Williamson-Hall法

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \sqrt{\frac{\pi A^2 b^2}{2}} \cdot \sqrt{\rho} \cdot K \sqrt{C} + O(K^2 C).$$

$b$ : バーガースベクトル  
 $A$ : 不均一歪み場の有効半径に基づく定数  
 $\rho$ : 転位密度  
 $C$ : 歪みの弾性異方性を考慮したコントラストファクター  
 $O$ : 定数

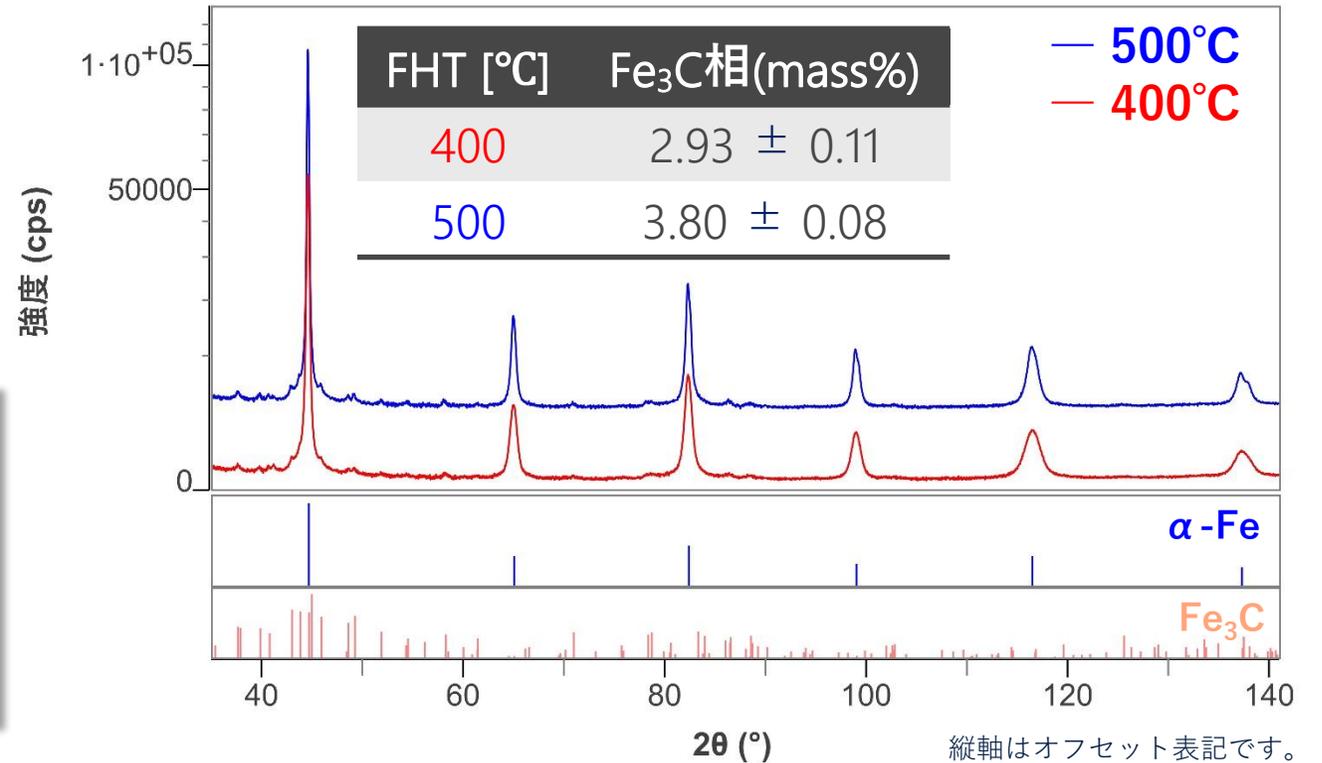
# Rietveld解析によるクロムモリブデン鋼中Fe<sub>3</sub>C相の定量



ご提供：高周波熱錬株式会社様

## 【熱処理工程】

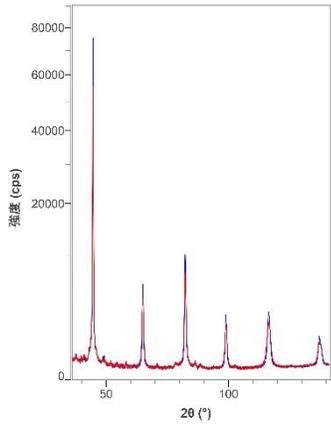
1. 高周波焼き入れ(IHQ)：ズブ
2. 焼戻し(FHT)：400,500°C × 1h
3. 切断・研磨
4. 電解研磨(EP)：≧20 μm



500°Cで焼戻した方がFe<sub>3</sub>C相の含有量が多い



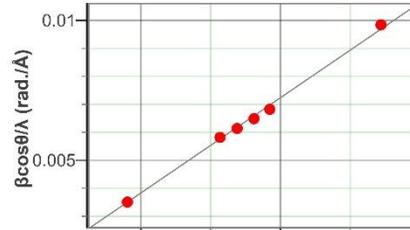
# クロムモリブデン鋼の転位密度解析



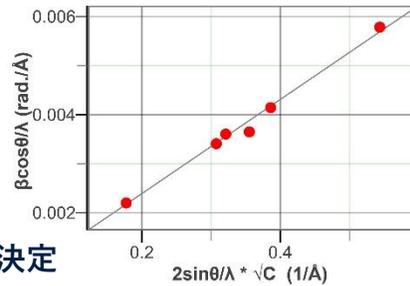
XRDパターン

MWH法

400°C

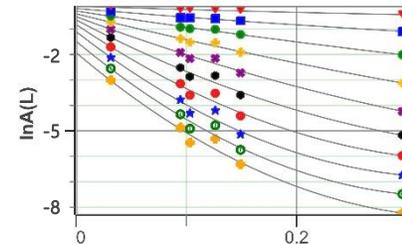
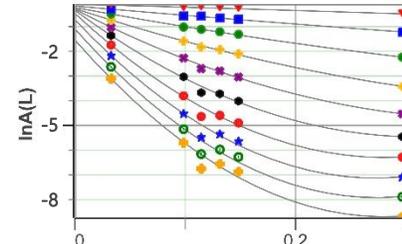


500°C

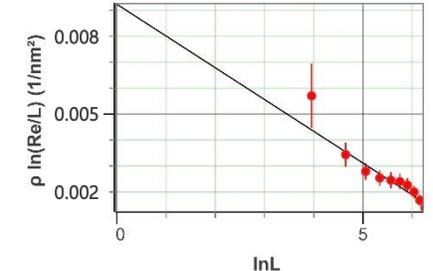
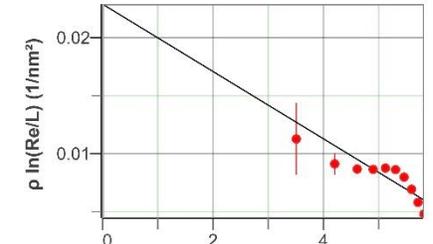


コントラスト  
ファクター  $C$  を決定

MWA法



転位密度  $\rho$  を算出



FHT [°C]	転位密度 $\rho$ [ $\times 10^{15} / \text{m}^2$ ]
400	$2.9 \pm 0.7$
500	$1.22 \pm 0.15$

SmartLabによる解析結果  
 400°C:  $2.4 \pm 0.6$  [ $\times 10^{15} / \text{m}^2$ ]  
 500°C:  $1.14 \pm 0.15$  [ $\times 10^{15} / \text{m}^2$ ]

500°Cで焼戻した方が転位密度が低い

# まとめ

- 高いエネルギー分解能を持つ検出器XSPA-200 ERをMiniFlexに搭載することで、バックグラウンドが低くより高品質なデータを得ることができます。
- 特に電池材料や鉄鋼材料の分析に有効です。

## 電池材料

- ・コイン形電池アタッチメントを使用することで、オペランド測定による結晶構造変化を確認できます。

## 鉄鋼材料

- ・2次元測定により、粗大粒子や配向などの試料状態が評価できます。





# お問い合わせは

## 株式会社リガク

プロダクト本部



042-545-8111

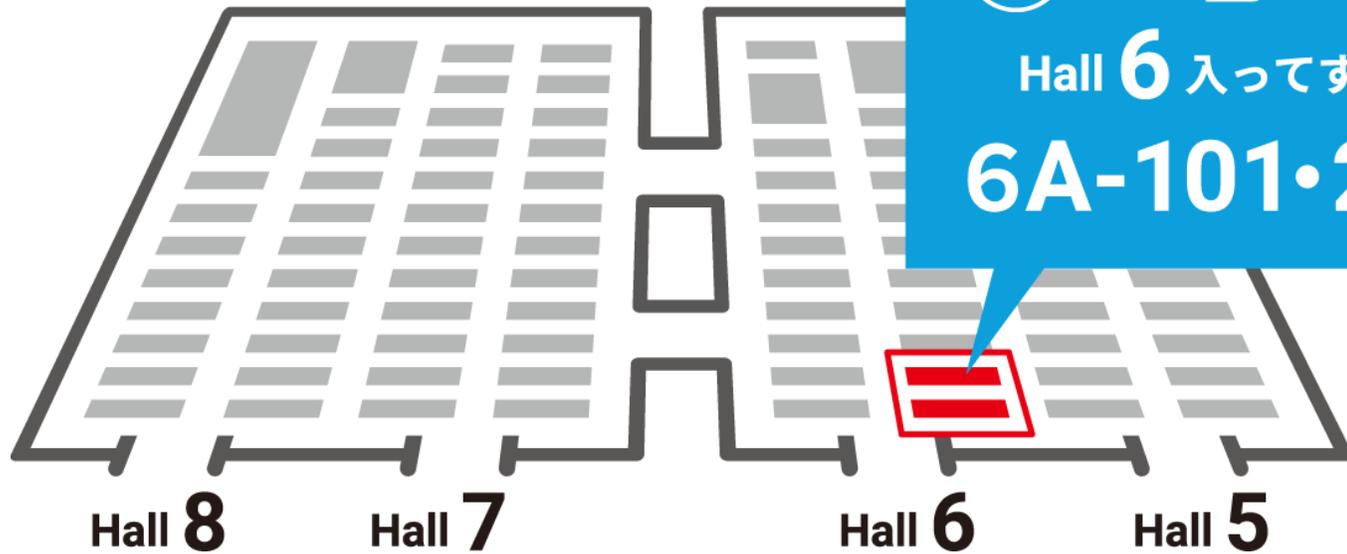


info@rigaku.co.jp



www.rigaku.com

是非リガクブースへ  
お立ち寄りください！



 Rigaku

Hall 6 入ってすぐ！

6A-101・201





# Copyright Confidentiality Notice

This presentation is the property of Rigaku Holdings Corporation and its Global Subsidiaries (the "Company") and is strictly confidential. It contains information Intended only for the person(s) to whom it is transmitted. With the receipt of this information, recipient(s) acknowledges and agrees that: (1) this document is not intended to be distributed, and if distributed inadvertently, will be returned to the Company as soon as possible; (2) the recipient will not copy, fax, reproduce, divulge, or distribute this confidential information, in whole or in part, without the express written consent of the Company; (3) all of the information herein will be treated as confidential material with no less care than that afforded to its confidential material.

# Copyright Notice

© 2024 Rigaku Holdings Corporation and its Global Subsidiaries. All Rights Reserved.

The textual, photographic, video, audio, and combined audiovisual materials and documents resulting from the promotional or educational activities of Rigaku Holdings Corporation and its Global Subsidiaries, including the material contained on the various Corporate Web sites, are protected under U.S., Japanese and international laws as copyrighted works. Anyone who displays, reproduces, copies, creates derivative works, or sells our textual, photographic, multimedia, PowerPoint, video or audiovisual programs for commercial or non-commercial purposes without our permission violates the copyright laws and is liable for copyright infringement.

Likewise, Rigaku Holdings Corporation and its Global Subsidiaries trademarks and service marks are protected by state, federal, and international trademark laws. Any person who uses our marks for commercial or non-commercial purposes without our permission on goods or services in such a way that it dilutes the distinctive quality of our marks or that creates the likelihood of confusion with our marks is liable for trademark infringement.

Liability for copyright or trademark infringement involves the potential for significant civil damages, including, in particular cases, statutory damages, liability for up to three times actual damages, and attorney's fees.

If you have any questions regarding this notice, please send an e-mail to [info@rigaku.com](mailto:info@rigaku.com).