

X線マイクロビーム回折法を用いたプルシャンブルー類似体における 粒子間構造揺らぎの評価

Inter-Particle Structural Fluctuation of Prussian Blue Analogue as Investigated by X-ray Microbeam Diffraction

筑波大数物系¹, 高輝度光科学研究センター², 筑波大数理³, 筑波大 TREMS⁴

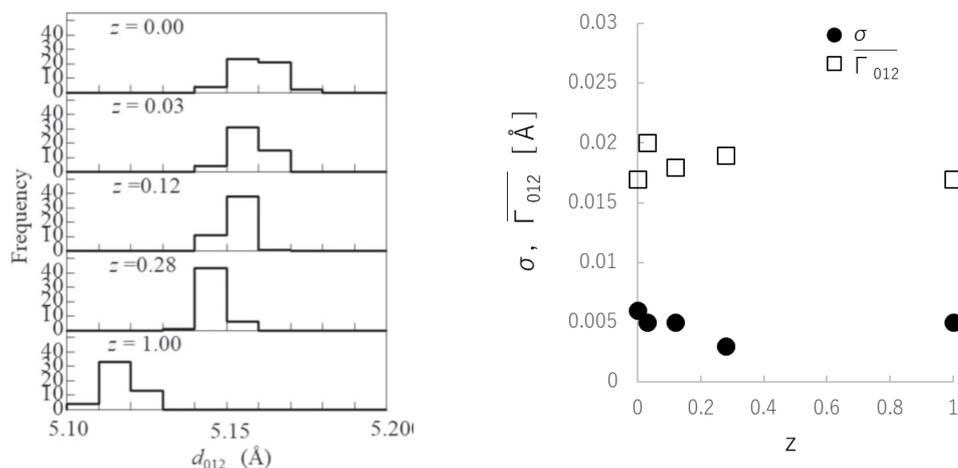
○長井 一郎¹, 安田 伸広², 守友 浩^{1,3,4}

Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, JASRI², Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba³,
TREMS, Univ. Tsukuba⁴

E-mail: nagai.ichiro.ge@un.tsukuba.ac.jp

プルシャンブルー類似体 (PBA) は、二次電池および三次電池における電極活物質材料の一つとして有望であることが知られている。一般に、電極活物質粉末試料において、粒子間における構造揺らぎは、酸化還元電位や容量の揺らぎをもたらす。ゆえに、粒子間の構造揺らぎは電池性能を決めるキーパラメーターの一つと考えられる。サブミクロンサイズの粒径を有する粉末試料において、その粒子間における構造揺らぎを評価する方法としては、X線マイクロビーム回折法が挙げられる。本研究では、 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-z}\text{Ni}_z[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の組成式で示される PBA 単分散粒子において X線マイクロビーム回折測定を行い、その粒子間における(012)面間隔 d_{012} の揺らぎについて調査したので報告する[1]。

$\text{Na}_x\text{Co}_{1-z}\text{Ni}_z[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ 単分散粒子はクエン酸法により合成した。X線マイクロビーム回折測定は SPring-8 BL40XU ビームラインにて実施した。X線の波長 0.82991 \AA 、ビーム径 $1.06 \times 2.88 \mu\text{m}^2$ 、検出器の位置を $2\theta = 13.00^\circ$ として、異なる 50 個の粒子由来の(012)回折点を撮影した。Ni 濃度 z における d_{012} のヒストグラムを下図左、 d_{012} の標準偏差 σ および(012)回折点の半値幅平均値 $\overline{\Gamma_{012}}$ の z 依存性を下図右に示す。 z に依らず、 σ は極めて小さく、かつ、 $\overline{\Gamma_{012}}$ よりも小さいことから、粒子間における d_{012} の揺らぎは無視できると言える。当日は、放射光 X線照射時間依存性についても報告する予定である。



[1] I. Nagai, N. Yasuda, Y. Moritomo, Jap. J. Appl. Phys, **60**, 025502 (2021).