

Application News

리튬이온전지 양극 재료를 위한 화학결합 상태 분석 시스템 Xspecia™

Xspecia 를 이용한 화합물 중 천이원소의 화학 상태 분석

Nyu Takashi, Yoneda Tetsuya, Tokuda Satoshi, Nishino Makoto

User Benefits

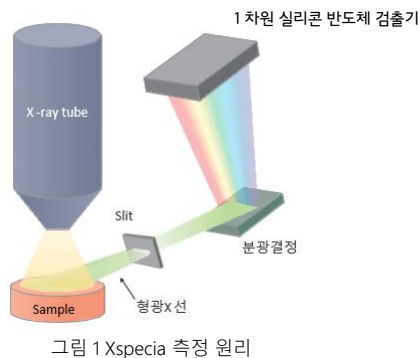
- ◆ Xspecia 를 이용하면 시료에 포함된 Mn, Co, Ni 의 화학 상태 차이를 식별할 수 있습니다.
- ◆ Mn, Co, Ni 를 함유한 원재료나 제품의 품질관리 등에 응용할 수 있습니다.

■ 서론

Xspecia 는 시료에 포함된 Mn, Co, Ni 에서 발생되는 형광 X 선을 높은 에너지 분해능으로 검출할 수 있는 장비입니다. Chemical Shift 라고 불리는 화학 상태 변화에 따른 형광 X 선의 Energy Shift 를 높은 정밀도로 얻을 수 있습니다. ¹⁾, ²⁾ Mn, Co, Ni 를 함유한 화합물은 리튬이온전지의 양극재, 서미스터, 페라이트와 같은 고기능성 소재를 비롯하여 넓은 분야에서 사용되고 있습니다. 지금까지 비파괴적 방법으로 재료의 화학 상태 분석에는 방사광 시설에서 이용하는 X 선 흡수 미세 구조측정(XAFS)과 같은 고휘도 X 선을 필요로 하는 측정 방법이 이용되었습니다. Xspecia 는 특수한 실험시설을 필요로 하지 않으며, 실험실 내에서 간편하게 화학 상태를 분석할 수 있습니다. 본 자료의 경우 형식 전하수가 다른 Mn, Co, Ni 의 각 화합물을 측정하여 각각의 화학 상태 차이를 충분한 정밀도로 평가한 사례를 소개합니다.

■ Xspecia 측정 원리

시료에 X 선 조사 시 발생되는 형광 X 선을 슬릿을 통해 결정의 각 위치에서 에너지 별로 분광하고, 1 차원 실리콘 반도체 검출기로 검출합니다. 일반 WDX (파장 분산형 형광 X 선 분석)보다 뛰어난 에너지 분해능을 얻을 수 있는 것이 최대의 특징입니다 (그림 1).



■ Peak fitting 해석

Xspecia 측정 데이터는 가로축을 형광 X 선 에너지, 세로축을 형광 X 선 강도로 나타낸 스펙트럼으로 도출됩니다. 실측 데이터에 Peak fitting 해석을 더하여 Mn 은 $K\beta_{1,3}$, Co 및 Ni 는 $K\alpha_1$ Peak 위치의 에너지 값을 시료의 Peak 에너지 값으로 합니다.

그림 2 는 NiO 의 Fitting 예시입니다. 실측 데이터를 점으로 표시하고 2 개의 Lorentz 함수의 합을 이용한 Fitting 결과를 실선으로

나타냈습니다. Peak 각각의 Lorentz 함수를 파선으로 나타냅니다. 그림 2 의 확대 이미지에 기재한 화살표는 $NiK\alpha_1$ Peak Top 위치를 나타냅니다.

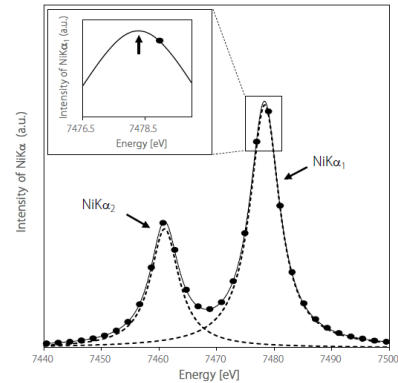


그림 2 NiO 스펙트럼 $NiK\alpha_1$, $K\alpha_2$

■ 시료

표 1 에 기재한 시판 분말 시약을 이용했습니다.

표 1 측정 시료

원소	화합물	형식 전하수*
Mn	$LiMn_2O_4$	3.5 가
	Li_2MnO_3	4 가
Co	CoO	2 가
	$LiCoO_2$	3 가
Ni	NiO	2 가
	$LiNiO_2$	3 가

*조성식을 통해 계산

■ 시료 전처리

각 화합물 분말에 바인더로써 셀룰로오스 분말을 균일하게 혼합하여 가압 성형했습니다 (그림 3).

비율: 중량비로 약 1:1

<전처리 예시>

용기: 내경 Ø32 mm 알루미늄 컵

가압조건: 전제 압력 60 kN

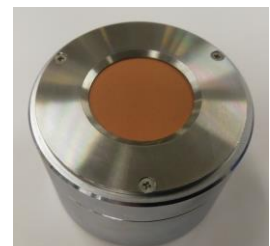
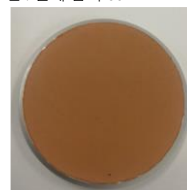


그림 3 좌: 성형 후 시료 (Li_2MnO_3), 右: 시료 용기에 담은 상태

■ 측정

측정 시료는 시료 용기에 장착해서 측정합니다. 측정 시작 후에는 Peak fitting 해석까지 소프트웨어가 자동으로 실시합니다. 표 2 에 기재한 측정 조건으로 각 시료를 단순 10 회 반복 측정했습니다.

표 2 측정 조건

장비	: Xspecia
X-ray tube	: W Target
전압 / 전류	: 20 [kV] / 100 [mA]
검출기	: 1 차원 실리콘 반도체 검출기
측정 에너지 범위	: 6.2~8.3 keV, 전범위 동시 측정
가스 조건	: 진공 (15 Pa)
분석 직경	: Ø30 mm
측정 시간	: Mn 화합물 각 10 분 Co 화합물 각 5 분 Ni 화합물 각 5 분

■ 측정결과 및 고찰

(1) Chemical Shift 평가

그림 4 는 Ni 화합물 2 종의 Peak fitting 해석 후 스펙트럼 (NiK α_1 Peak Top 부근을 확대한 것)입니다. 형식 전하수의 차이가 Peak 에너지 값의 차이로 검출되었습니다.

Mn, Co 화합물도 동일하게 MnK $\beta_{1,3}$, CoK α_1 각각의 Peak 에너지 값의 차이로 확인했습니다.

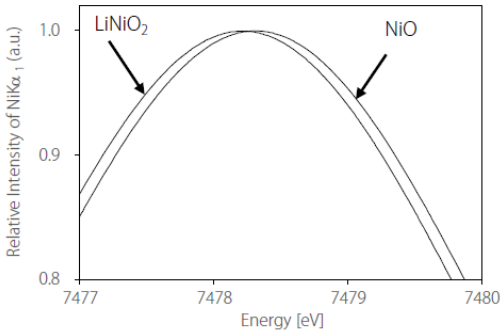


그림 4 Ni 화합물 Fitting 곡선의 NiK α_1 Peak 부분 확대

(2) 형식 전하수 1가당 Peak 에너지의 정밀도

그림 5 는 Mn, Co, Ni 화합물 각 2 종류의 형식 전하수와 Fitting 을 통해 얻은 Peak 에너지 값의 관계입니다. 각 점은 10 회 평균값, 오차 막대는 최댓값과 최솟값을 의미합니다. 점선의 기울기로부터 산출한 1가당 에너지 변화량을 그림 안에 함께 기입했습니다.

또한 표 3 은 각 시료의 편차 크기입니다. σ_{Energy} 는 Peak 에너지 값의 표준편차입니다. 가수 정밀도는 Mn, Co, Ni 각각의 1가당 에너지 변화량을 통해 Peak 에너지 값의 표준편차를 가수 편차의 크기로 환산한 것입니다.

Peak 에너지 값의 편차는 형식 전하수가 1가 변화했을 때의 에너지 차에 비해 충분히 작아 각 시료의 화학 상태 차이를 평가할 수 있을 것으로 판단됩니다. 통계 오차를 고려해도 0.1 가 상당의 peak 에너지 값의 변화를 식별 가능한 것을 알 수 있습니다.

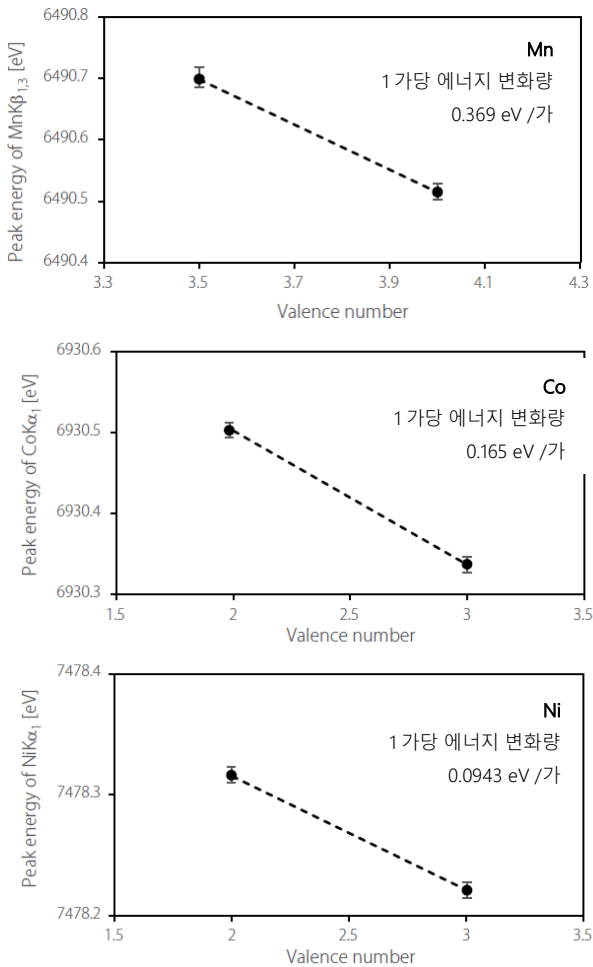


그림 5 형광 X 선 Peak 에너지 값과 형식 가수의 관계

표 3 Peak 에너지 값의 표준편차와 가수 정밀도 (단순 10 회 반복)

원소	화합물	σ_{Energy} [eV]	가수 정밀도 [가]
Mn	LiMn ₂ O ₄	0.010	0.027
	Li ₂ MnO ₃	0.009	0.024
Co	CoO	0.005	0.028
	LiCoO ₂	0.006	0.034
Ni	NiO	0.004	0.041
	LiNiO ₂	0.003	0.033

■ 요약

Xspecia 를 이용하여 Mn, Co, Ni 화합물의 화학 상태 차이를 식별할 수 있음을 확인했습니다. 측정값의 편차가 작아 형식 전하수 0.1 가 상당의 형광 X 선 에너지의 변화를 식별 가능했습니다.

Xspecia 는 뛰어난 에너지 분해능과 높은 측정 재현성으로 화학 상태 분석을 필요로 하는 고기능성 소재 개발 및 원재료 품질관리 분야 등으로 응용이 기대됩니다.

<참고문헌>

- 1) K. Sato et.al. Anal. Chem. 2020, 92, 758 – 765
- 2) T. Yoneda et.al. DXC_2020 E-Poster, F-33

Xspecia 는 주식회사 시마즈 제작소의 일본 및 그 외 국가의 상표입니다.

연구용으로만 사용하세요. 진단과정에 사용하지 마세요.

본 문서는 해당 국가에서 사용할 수 없는 내용이 포함되어 있을 수 있습니다. 확인이 필요하실 경우 시마즈 사이언티픽 코리아로 문의 바랍니다. 본 문서에 사용된 회사 이름, 제품/서비스 이름 및 로고는 상표기호 "TM" 또는 "®"와 함께 사용되는데 여부와 관계없이 Shimadzu Corporation, 자회사 또는 계열사의 상표 및 상표 이름입니다. 제 3자의 상표 및 상표명은 기호 "TM" 또는 "®"와 함께 사용되는지 여부와 관계없이 기업 또는 그 제품/서비스를 참조하기 위해 본 문서에 사용될 수 있습니다. 본 문서의 내용은 어떠한 종류의 보증 없이 "있는 그대로" 제공되며, 제품의 외관 및 사양은 성능 개량을 위해 예고 없이 변경될 수 있습니다. 사진에 포함된 PC 또는 프린터는 별도 구매 제품입니다. 시마즈, 시마즈 사이언티픽 코리아는 본 문서의 사용과 관련하여 직접 또는 간접적으로 어떠한 손상에 대한 책임을 지지 않습니다.