

Xspeciaによる 化合物中の遷移元素の化学状態分析

丹生 隆、米田 哲弥、徳田 敏、西埜 誠

ユーザーベネフィット

- ◆ Xspeciaを用いることにより、試料中のMn、Co、Niの化学状態の違いを識別できます。
- ◆ Mn、Co、Niを含む原材料や製品の品質管理等に応用できます。

■はじめに

Xspeciaは、試料中のMn、Co、Niから発生する蛍光X線を高いエネルギー分解能で検出できる装置です。ケミカルシフトと呼ばれる化学状態変化に伴う蛍光X線のエネルギーシフトを、高精度に取得することが可能です。^{1), 2)} Mn、Co、Niを含む化合物は、リチウムイオン電池正極材、サーミスタ、フェライトといった高機能材料をはじめとする、幅広い分野で広く使用されています。これまで、材料の非破壊での化学状態分析には、放射光施設で行うX線吸収微細構造測定 (XAFS) のような高輝度X線を必要とする測定手法が用いられてきました。Xspeciaは、特殊な実験施設を必要とせず、実験室内でかつ簡便な化学状態分析を実現します。

ここでは、形式価数の異なるMn、Co、Niの各化合物を測定し、それぞれの化学状態の違いを十分な精度で評価できた例を示します。

■Xspeciaの測定原理

試料にX線を照射した際に生じる蛍光X線を、スリットを介して結晶の各位置でエネルギー毎に分光し、一次元シリコン半導体検出器で検出します。通常のWDX (波長分散型蛍光X線分析) よりも優れたエネルギー分解能が得られることが最大の特長です (図1)。

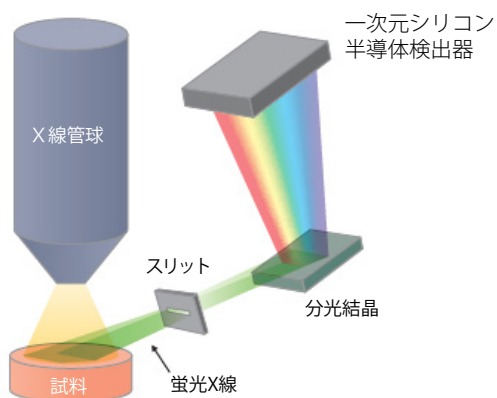


図1 Xspeciaの測定原理

■ピークフィッティング解析

Xspeciaの測定データは、横軸が蛍光X線のエネルギー、縦軸が蛍光X線強度のスペクトルとして得られます。実測データにピークフィッティング解析を行い、Mnでは $K\beta_{1,3}$ 、CoおよびNiでは $K\alpha_1$ のピーク位置のエネルギー値を、試料のピークエネルギー値とします。

図2に、NiOでのフィッティング例を示します。実測データを点で、2本のLorentz関数の和を用いたフィッティング結果を実線で表します。ピークそれぞれのLorentz関数を破線で示します。図2中の拡大図の矢印は、 $NiK\alpha_1$ ピークトップの位置を示します。

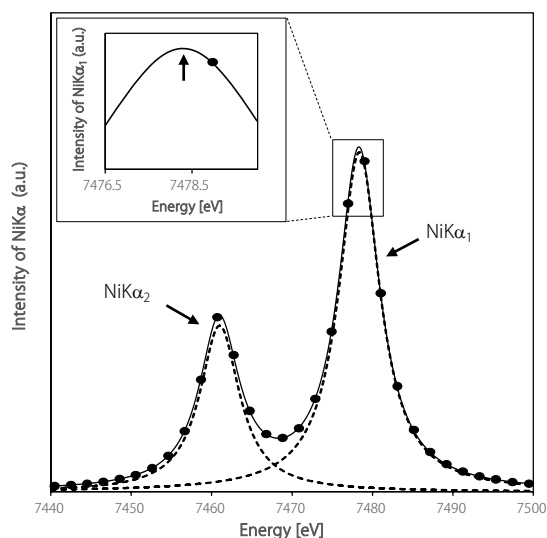


図2 NiOのスペクトル $NiK\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$

■試料

表1に示す市販の粉末試薬を用いました。

表1 測定試料

元素	化合物	形式価数*
Mn	$LiMn_2O_4$	3.5価
	Li_2MnO_3	4価
Co	CoO	2価
	$LiCoO_2$	3価
Ni	NiO	2価
	$LiNiO_2$	3価

* 組成式から計算

■試料前処理

各化合物粉末にセルロース粉末をバインダーとして均一に混合し、加圧成型しました (図3)。

前処理の一例

比率：重量比率で約1:1

容器：内径φ32 mmアルミカップ

加圧条件：全圧60 kN

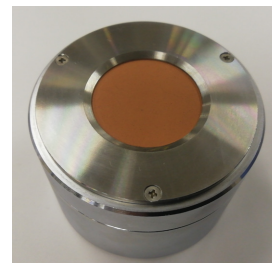
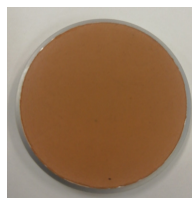


図3 左：成型後の試料 (Li_2MnO_3)、右：試料容器にセットした状態

■測定

測定試料は試料容器に装着し測定します。測定開始後は、ピークフィッティング解析までソフトウェアが自動で行います。表2に示す測定条件にて、各試料を単純10回繰り返し測定を行いました。

表2 測定条件

装置	: Xspecia
X線管球	: Wターゲット
管電圧/管電流	: 20 [kV]/100 [mA]
検出器	: 一次元シリコン半導体検出器
測定エネルギー範囲	: 6.2~8.3 keV、全範囲同時測定
雰囲気	: 真空 (15 Pa)
分析径	: ϕ 30 mm
測定時間	: Mn化合物 各10分 Co化合物 各5分 Ni化合物 各5分

■測定結果及び考察

(1) ケミカルシフトの評価

Ni化合物2種類の、ピークフィッティング解析後のスペクトル (NiK α_1 ピークトップ付近を拡大したもの) を図4に示します。形式価数の違いが、ピークエネルギー値の違いとして検出されました。

Mn、Coの化合物も同様に、MnK $\beta_{1,3}$ 、CoK α_1 それぞれのピークエネルギー値の違いとして確認できました。

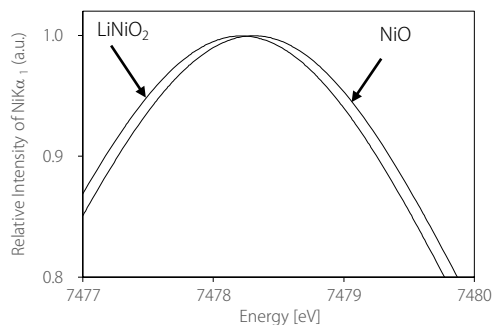


図4 Ni化合物フィッティング曲線のNiK α_1 ピーク部拡大

(2) 形式価数-ピークエネルギーの精度

Mn、Co、Ni化合物各2種類の形式価数と、フィッティングによって得られたピークエネルギー値の関係を図5に示します。各点は10回の平均値、エラーバーは最大値と最小値を示しています。点線の傾きから求めた、1価当たりのエネルギー変化量を図中に示します。

次に、各試料のばらつきを大きさを表3に示します。 σ_{Energy} はピークエネルギー値の標準偏差です。価数精度は、Mn、Co、Niそれぞれの1価当たりのエネルギー変化量を用い、ピークエネルギー値の標準偏差を価数でのばらつきの大きさに換算したものです。

ピークエネルギー値のばらつきは形式価数が1価変化した際のエネルギー差に比べて十分に小さく、各試料の化学状態の違いを評価できることを示しています。統計誤差を考慮しても0.1価相当のピークエネルギー値の変化が識別可能であることがわかります。

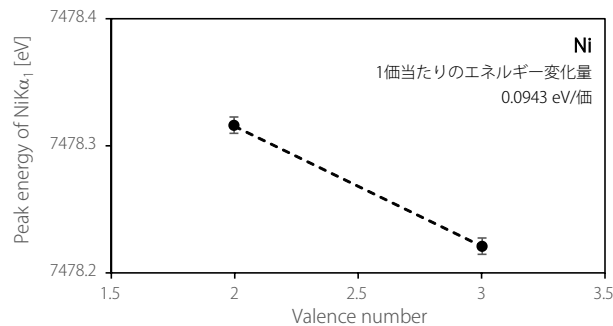
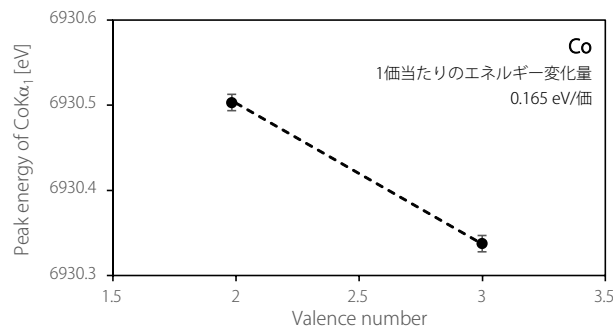
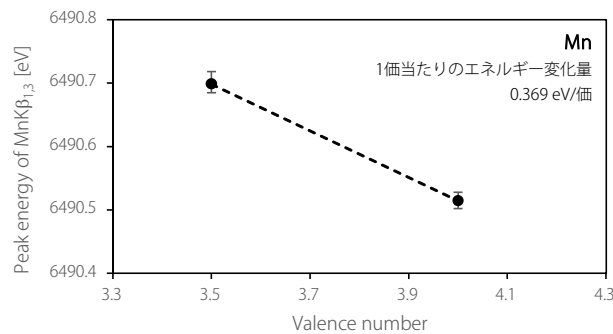


図5 蛍光X線ピークエネルギー値と形式価数の関係

表3 ピークエネルギー値の標準偏差と価数精度 (単純10回繰り返し)

元素	化合物	σ_{Energy} [eV]	価数精度 [価]
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

■まとめ

XspecialによりMn、Co、Ni化合物の化学状態の違いを識別できることを示しました。測定値のばらつきは小さく、形式価数0.1価相当の蛍光X線エネルギーの変化が識別可能でした。

Xspecialは、その優れたエネルギー分解能と高い測定再現性により、化学状態分析を必要とする、高機能材料の開発や原材料の品質管理分野等への応用が期待できます。

<参考文献>

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

Xspecialは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00036-JP

初版発行：2021年 3月

島津コールセンター

☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnnavi/solnnavi.htm>
 閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021