

使用 Xspecia 分析化合物中过渡元素的化学状态

01-00036-CN

丹生 隆、米田 哲弥、德田 敏、西埜 诚

使用益处

- ◆ 使用 Xspecia 可以识别出样品中 Mn、Co、Ni 的化学状态差异。
- ◆ 可用于含有 Mn、Co、Ni 的原材料及产品的质量控制在等。

前言

Xspecia 是一种能够以高能量分辨率检测样品中的 Mn、Co、Ni 产生的荧光 X 射线的装置。可以极高的精度获取随着化学状态的变化而产生的荧光 X 射线能量位移，而所述的化学状态变化称为化学位移。^{1), 2)} 含有 Mn、Co、Ni 的化合物广泛应用于以锂离子电池正极材料、热敏电阻、铁氧体等高性能材料为首的多个领域。迄今为止，材料的无损化学状态分析一直使用要求高强度 X 射线的测定方法，例如，在同步辐射设备中进行的 X 射线吸收精细结构测定 (XAFS)。Xspecia 在实验室内可进行简单的化学状态分析，无需任何特殊的实验设备。

在本文中展示可测定表观化合价不同的 Mn、Co、Ni 化合物，并以极高的精度评估各自的化学状态差异的示例。

Xspecia 的测定原理

用 X 射线照射样品时产生的荧光 X 射线通过狭缝在晶体的各个位置按照能量进行分光，然后使用一维硅半导体检测器进行检测。其中最大的特点是具备比普通 WDX (波长分散型荧光 X 射线分析) 更佳的能量分辨率 (图 1)。

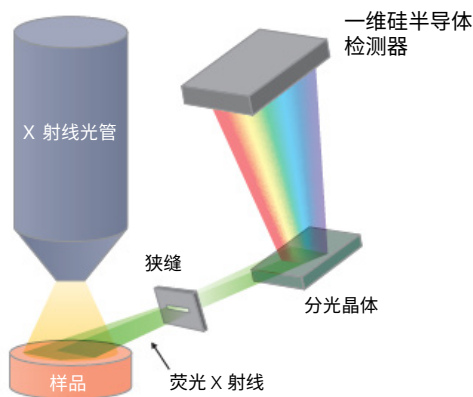
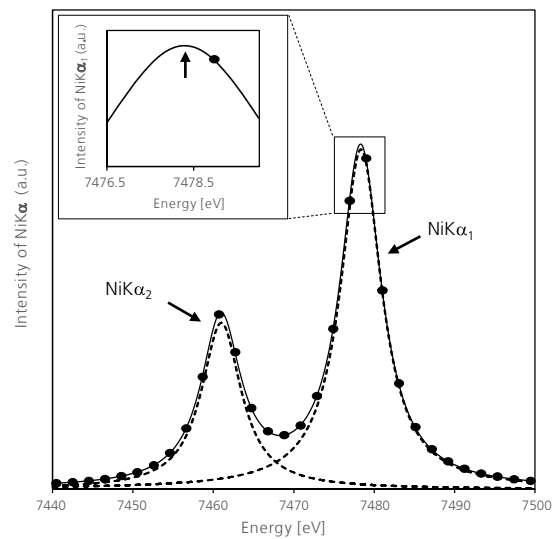


图 1 Xspecia 的测定原理

峰拟合分析

Xspecia 的测定数据是以横轴作为荧光 X 射线能量光谱、以纵轴作为荧光 X 射线强度光谱而获得的。对实测数据进行峰拟合分析，并以 Mn 的 $K\beta_{1,3}$ 和 Co 以及 Ni 的 $K\alpha_1$ 峰位置的能量值作为样品的目标谱峰能量值。

图 2 所示为使用 NiO 的拟合示例。实测数据用点表示，使用两个 Lorentz 函数峰形之和的拟合结果用实线表示。峰各自的 Lorentz 函数峰形用虚线表示。图 2 中的放大图箭头表示 $NiK\alpha_1$ 峰顶的位置。


 图 2 NiO 的光谱 $NiK\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$

样品

使用表 1 所示的市售粉末试剂。

元素	化合物	表观化合价*
Mn	$LiMn_2O_4$	3.5价
	Li_2MnO_3	4价
Co	CoO	2价
	$LiCoO_2$	3价
Ni	NiO	2价
	$LiNiO_2$	3价

* 根据成分公式计算

样品预处理

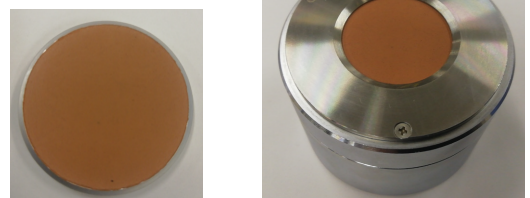
将各化合物粉末中均匀混入纤维素粉末，以作为粘合剂，然后加压成型 (图 3)。

预处理示例

比例：重量比约为 1:1

容器：内径 $\phi 32$ mm 的铝杯

加压条件：总压力 60 kN


 图 3 左：成型的样品 (Li_2MnO_3)、右：置于样品容器中时的状态

测定

将各化合物粉末中均匀混入纤维素粉末，以作为粘合剂，然后加压成型（图3）。

表 2 测定条件

装置	: Xspecia
X射线球管	: W靶
管电压 / 管电流	: 20 [kV] / 100 [mA]
检测器	: 一维硅半导体检测器
测定能量范围	: 6.2 ~ 8.3 keV、在整个范围内同时测定
大气	: 真空 (15 Pa)
分析直径	: ϕ 30 mm
测定时间	: Mn 化合物各测定 10 分钟 Co 化合物各测定 5 分钟 Ni 化合物各测定 5 分钟

测定结果以及讨论

(1) 化学位移评估

图4所示为Ni化合物两种峰拟合分析后的光谱（NiK α_1 峰部放大图）。表现化合价的差异被检测为谱峰能量值的差异。

同样，Mn、Co化合物也确认为MnK $\beta_{1,3}$ 和CoK α_1 的谱峰能量值之差。

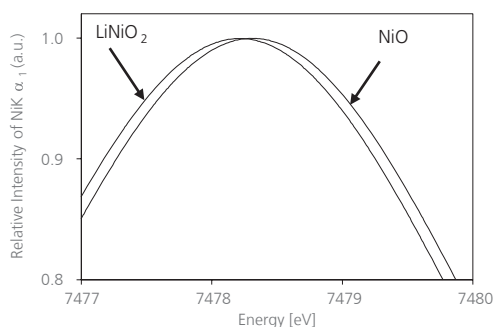


图4 Ni化合物拟合曲线的NiK α_1 峰部放大图

(2) 形式化合价 — 谱峰能量精度

图5所示为Mn、Co、Ni化合物各两种表现化合价与拟合所得的谱峰能量值之间的关系。各点显示10次的平均值，标准差显示最大值和最小值。图中所示为根据虚线斜率求得的每价的能量变化量。

接下来，表3展示了各样品的偏差大小。 σ_{Energy} 是谱峰能量值的标准偏差。化合价精度是使用Mn、Co、Ni各自的每价能量变化量将谱峰能量值的标准偏差转换为基于化合价的偏差大小后得到的数值。

谱峰能量值的偏差远小于形式化合价变化1价时的能量差，表明可评估各样品的化学状态差异。可以看出，即使考虑到统计误差，也可以识别相当于0.1价的谱峰能量值的变化。

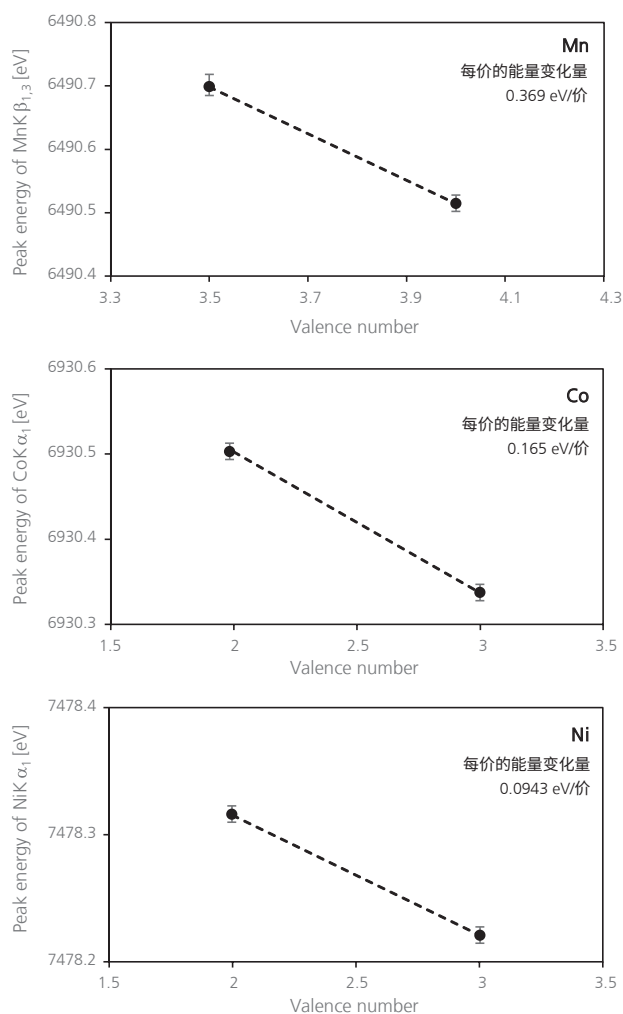


图5 荧光X射线谱峰能量值与形式化合价的关系

表3 谱峰能量值的标准偏差与化合价精度（简单重复10次）

元素	化合物	σ_{Energy} [eV]	化合价精度 [价]
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

结论

结果证明可通过Xspecia识别Mn、Co、Ni化合物的化学状态差异。测定值偏差小时，可识别出相当于形式化合价0.1价的荧光X射线能量的变化。

由于其能量分辨率优异，测定重现性高，Xspecia有望应用于需要化学状态分析的高性能材料的开发和原材料质量管理领域等。

< 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

岛津应用云



Xspecia 是株式会社岛津制作所在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2021年3月