

## 이차전지 양극활물질의 chemical state 측정을 위한 X-ray Induced Electron Emission Spectroscopy (XIEES)의 활용

이재철, 송세안, 임창빈  
삼성종합기술원 TCS센터 AE Lab

전지 재료의 충방전 과정 연구에는 X-선 분말회절(x-ray powder diffraction techniques)과 중성자 회절을 많이 사용하였다. 하지만 이러한 분석기술은 long-range order의 구조에 관한 정보를 제공하는데 유용하지만 atomic scale의 구조에 관한 정보를 얻기에는 한계가 있다. Li 전지에서의 전기화학적 반응에서는 cathode 물질에 포함된 전이금속의 산화,환원반응에 의한 Li 이온의 intercalation (charge process) 과 deintercalation (discharge process) 현상이 일어난다. 이러한 충방전 과정은 알려지지 않은 다양한 형태의 위상 변화를 동반하게 되는데 x-선 이나 중성자를 이용한 powder diffraction techniques로는 단지 정성적인 결정학적 정보를 얻을 수 있다. 따라서 최근에 원자 단위의 local structure에 관한 정보와 electrochemical state에 관한 정보를 동시에 얻을 수 있는 X-ray Absorption Fine Structure(XAFS) 분석기술을 Li 전지 분석에 활용하기 시작하였다. XAFS는 하나의 x-ray 흡수원자에 대해서 주변원자들의 원자구조에 관한 정보와 구성 원소의 electrochemical state에 관한 정보를 얻을 수 있는 분석 방법이다.

X-ray Induced Electron Emission Spectroscopy (XIEES)는 x-ray에 의해서 방출된 전자를 검출하여 스펙트럼을 얻는 기능을 함축적으로 나타낸 것으로, x-ray를 물질 표면에 조사하여 발생하는 광전자, Auger 전자, 이차전자 등을 전자검출기(Channel Electron Multiplier: CEM)로 검출하는 기능과, 시료를 투과한 x-ray와 시료에서 발생하는 형광 x-ray를 비례계수기로 검출하는 기능을 가지고 있다. 이러한 검출 능력을 바탕으로 EXAFS, XANES, Standing Wave Technique, Elemental Composition Analysis, DXRD, Total Reflection Technique 등을 이용하여 물질을 구성하고 있는 원소의 성분, 미세원자구조, 전자구조에 관한 정보를 얻을 수 있는 새로운 spectrometer이다.

본 연구에서는 자체 개발한 XIEES의 XAFS 기능을 이용하여 여러 가지 방법으로 제조한  $\text{LiMn}_2\text{xO}_4$ 와  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ 에서 Mn K-absorption edge에 대한 chemical state 변화를 측정하였다. Absorption edge에서 chemical shift를 측정하기 위해서는 방사광 가속기 수준의 에너지 분해능( $\sim 0.3\text{eV}$ )이 필요하다. 이번 연구에서는  $\text{SiO}_2(3140)$  monochromator를 사용하고 여기에 맞는 적절한 parameter를 적용하여 x-ray 에너지 분해능을 포항방사광가속기 수준으로 개선하였다. XIEES에서 얻은 스펙트럼과 포항방사광가속기에서 얻은 스펙트럼을 비교하였다. Chemical shift가 일어나는 경향은 두 실험 결과가 잘 일치하였다.