

EXAFS를 이용한 재료의 분석과 응용

설 용 권
연세대학교 화학공학과
shylyg@yonsei.ac.kr

1. Introduction

X-선을 이용한 분석 방법의 하나인 EXAFS는 최근 이에 관한 연구와 이 분석방법을 이용한 결과들이 많이 제시되면서 물리, 화학, 재료과학, 생화학 등 폭넓은 분야에서 응용되고 있다. EXAFS는 Extended X-ray Absorption Fine Structure의 약자로서 X-선 흡수 끝(absorption edge) 이후에 나타나는 흡수 계수의 작은 진동을 일컫는다. EXAFS 현상에 대한 발견은 1920년대 Fricke와 Hert에 의하여 Mg와 Fe화합물의 K-edge를 연구하면서 시작되었으며, Kronig에 의해서 장거리 질서이론(Long range order theory)이 제시되면서 발전되었다. 그러나, 1970년대에 들어서면서 Stern, Lytle, Sayer 등에 의해 단결 질서이론(Short range order theory)이 제시되고, X-선의 광원으로 방사광 가속기(Synchrotron radiation)가 이용되면서 본격적인 표면분석 방법의 하나로 널리 이용되기 시작하였다.

이러한 EXAFS 방법은 한 원자 주위의 국소 구조(Local structure)를 결정할 수 있으며, 시료의 측정에 있어서 고진공과 같은 극한 조건이 필요없고, 또한 측정 시료로서는 다공성 물질, 용액, 생물학 분야의 물질까지도 측정이 가능하기 때문에 이용 범위가 매우 넓다.

이번 연구에서는 EXAFS에 대한 이론, 측정방법, 데이터 해석 그리고 실험을 통하여 EXAFS를 이용한 표면 분석 방법의 활용과 이해를 돕도록 하겠다.

2. EXAFS의 이론

EXAFS는 주위의 원자들로부터 발생된 광전자

(Photoelectron)의 산란을 포함한 간섭현상이다. 한 원자의 결합에너지(Binding energy) 이상의 X-선이 조사되면 원자의 Core level은 여기상태가 되며, 이런 원자에서 광전자가 발생하게 된다. 여기에서 만약 한 원자 주위에 다른 원자가 있다면 발생된 광전자는 주위의 원자들에 의해서 간섭 현상이 일어난다. 이런 간섭현상에 의해 흡수 계수는 사인파의 형태를 가지게 되며 EXAFS 신호를 형성하게 된다. Fig. 1은 이러한 현상을 간략히 모형화한 것이다.

EXAFS spectroscopy는 Fig. 2와 같이 흡수 edge 이후에 나타나는 X-선 흡수 계수를 측정함으로써 얻을 수 있다. X-선 흡수에서 흡수계수는 식(1)로 정의되며, 여기에서 I_0 는 시료에 도입된 X-선 강도이며, I 는 시료를 투과한 X-선의 강도이다.

$$\mu = \ln(I_0/I) \quad (1)$$

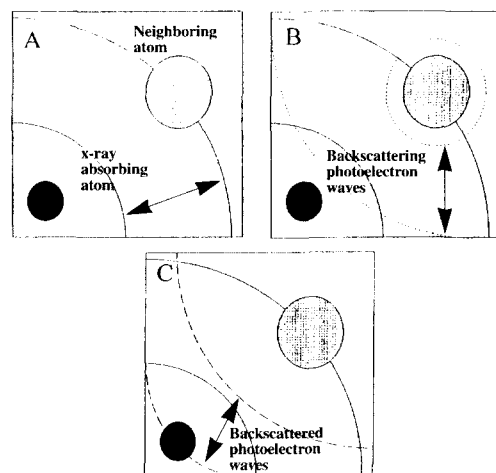


Fig. 1. EXAFS spectrum을 만드는 원자간의 간섭현상.

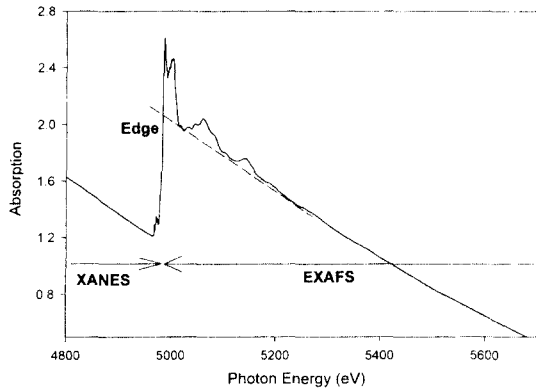


Fig. 2. TiO₂의 X-ray absorption spectrum.

흡수계수의 진동에서 진동 주기는 원자간 거리와 관계가 있고, 진동의 진폭은 근접 원자 수와 관계가 있다. 흡수계수로부터 Background가 제거된 EXAFS spectrum은 다음과 같은 식(2)에 의하여 얻을 수 있다.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2)$$

여기에서 $\mu_0(E)$ 는 주위에 다른 원자가 없을 때의 흡수계수이다. EXAFS에서의 구조적 변수들과 $\chi(E)$ 와의 관계를 나타내기 위해서 식(3)을 통하여 photon energy E를 photoelectron wave vector k로 변환시키는 과정이 필요하다.

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (3)$$

이 식에서 E_0 값은 edge에서의 에너지 값, m은 여기된 광전자의 질량, \hbar 는 플랑크 상수이다. 이 변환을 통하여 $\chi(E)$ 는 $\chi(k)$ 로 변환되며 $\chi(k)$ 는 식(4)로 다시 표현할 수 있다.

$$\chi(k) = \sum N_j S_j(k) F_j(k) e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-2r_j \lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))}{kr_j^2} \quad (4)$$

여기에서 N은 근접 원자수, F(k)는 광전자의 Backscattering amplitude, S(k)는 신호의 amplitude reduction fac-

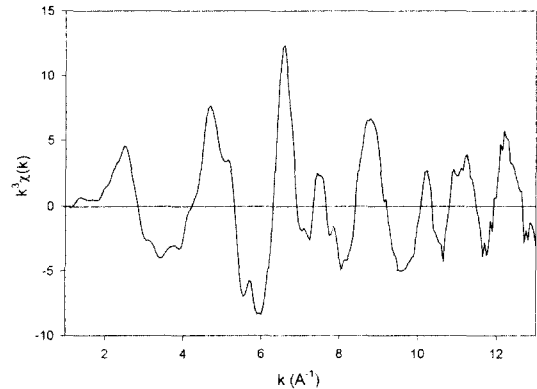


Fig. 3. Background가 제거된 TiO₂의 EXAFS spectrum (k-space).

tor, r은 흡수원자로부터의 거리, $\phi(k)$ 는 중심원자 및 인접원자로부터의 산란에 따른 phase shift, $\lambda(k)$ 는 광전자의 평균자유행로, σ 는 static disorder와 thermal vibration에 의한 영향을 나타내는 Debye-Waller factor이다.

EXAFS 신호에서 얻어지는 물리적 변수들을 데이터 해석 과정을 통하여 구해낸다면, 한 원자 주위에 있는 원자들의 개수(Coordination number, 배위수), 원자간 결합길이(bond length) 그리고 Debye-Waller factor와 같은 중요한 변수들을 구할 수 있다.

3. EXAFS 데이터의 해석

EXAFS의 측정후 데이터 해석과정은 Background 제거, Fourier 변환, 역 Fourier 변환, 그리고 Curve fitting 과정을 통하여 이루어지게 된다.

3-1. Background 제거

EXAFS 측정시 데이터는 Fig. 2와 같이 에너지 변화에 따른 흡수계수의 변화로 나타내어질 수 있다. 여기에서 흡수 edge 이후의 신호는 여러 shell의 원자들에 의한 흡수 계수가 같이 고려되어 있는 신호이기 때문에 관심있는 원자만의 흡수계수를 구할 필요가 있다. 따라서, 측정된 흡수계수 $\mu(E)$ 로부터 관심있는 원자만의 EXAFS 함수 $\chi(E)$ 를 구하기 위해 식(2)를 적용하여 Background의 흡수계수 $\mu_0(E)$ 를 제거한다. 일반적으로 $\mu_0(E)$ 는 정확히 예측하여 제거하기는 어렵기 때문에 $\mu(E)$ 값을

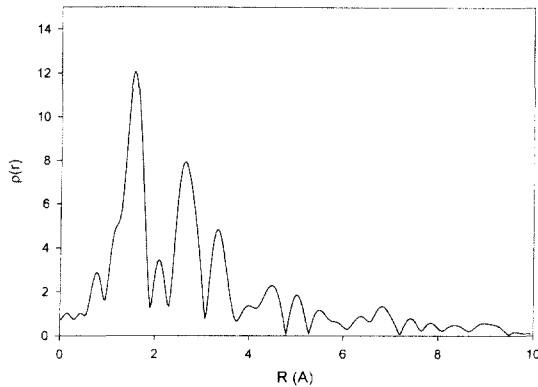


Fig. 4. TiO₂의 r-space로의 Fourier 변환.

polynomial fitting이나 least-squared fitting 같은 방법의 fitting으로 구할 수 있다. Fig. 2에서 점선으로 표현된 것이 Fitting된 Background의 흡수계수 $\mu_0(E)$ 이다.

Background가 제거된 EXAFS 함수 $\chi(E)$ 는 식(3)에 의해서 photoelectron wave vector k 로 전환된다. 일반적으로 k 값이 증가함에 따라서 EXAFS의 진폭은 감소되는 경향이 있다. 이러한 점에 대해서 $\chi(E)$ k^n 값을 곱하는 weighting 과정이 포함된다. 이 weighting 과정을 통하여 전 영역에 걸쳐서 EXAFS의 진동을 균일하게 유지시키는 효과가 있다. Fig. 3은 k-space에 대한 $k^3\chi(k)$ 의 그래프를 나타낸 것이다.

3-2. Fourier 변환

Background가 제거된 $\chi(k)$ 데이터는 흡수원자의 구조적 정보를 포함하는 Radial distribution 함수를 얻기 위해서 Fourier 변환을 통하여 k-space에서 r-space로 변환할 수 있다. Fig. 3의 $\chi(k)$ 를 Fourier 변환하여 주위의 다른 shell에 의한 signal을 분리시킬 수 있으며 잡음을 제거할 수 있는 filter의 역할을 한다. $k^n\chi(k)$ 의 Fourier 변환은 식(5)에 의해 r-space의 Radial distribution을 얻을 수 있다.

$$\rho(r) = 2\pi^{-0.5} \int_{k_{min}}^{k_{max}} W(k)k^n\chi(k)e^{i2kr} dk \quad (5)$$

여기서 $W(k)$ 는 window 함수로서 유한구간의 실험 데이터를 무한구간의 데이터 영역으로 변환시켜주는 필

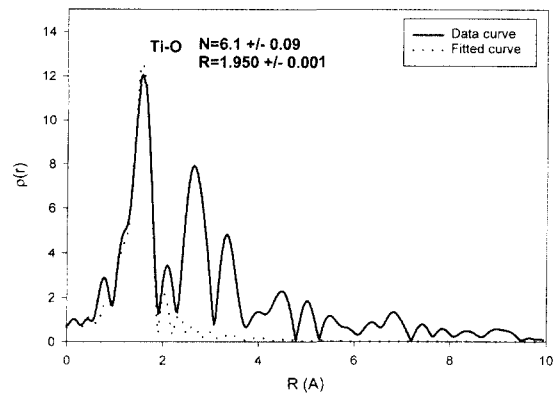


Fig. 5. r-space에서 Curve fitting한 결과.

수적인 함수이다. 그리고, k_{max} 와 k_{min} 은 실험 데이터에서 k 값의 최대값과 최소값을 나타낸다. 또한, kn 은 진폭이 감소되는 것을 보상하는 weighting 함수로서 n 은 1, 2, 3 중 하나의 값을 갖는다. Fig. 4는 Fig. 3의 k-space에서의 TiO₂ spectrum을 식 (5)를 이용하여 r-space로 변환한 것이다.

3-3. 역 Fourier 변환

Fourier 변환을 거친 데이터는 관심있는 영역을 window로 선정하여 다시 r-space에서 k-space로 역 Fourier 변환 과정을 거친다. 비록 이러한 역 Fourier 변환 과정을 하지 않은 데이터도 curve fitting을 할 수 있으나, 데이터의 잡음 때문에 fitting이 힘들며, 잘못된 fitting 결과를 낳을 수 있다. 역 Fourier 변환을 통하여 높은 파장의 잡음을 없앨 수 있는 동시에 k-space에서 균일하게 분포된 데이터를 얻을 수 있다.

3-4. Curve fitting

Curve fitting은 k-space에서 정확히 변수를 알고 있는 모델과 측정된 데이터를 fitting하여 원자간 거리, 배위수, Debye-Waller 인자를 구하는 과정이다. 이때 fitting 과정으로서는 least square fitting이 기본을 이루고 있으며, fitting 과정에 있어서 진폭 $F(k)$ 와 phase 함수를 변수화(Parameterization)하는 것이 편리하다. 진폭함수 $F(k)$ 는 Lorentzians과 같은 함수를 사용하여 변수화할 수 있으며, phase는 wave vector k 에 대한 다항식으로

전개하여 변수화하는 것이 가능하다. Fig. 4는 r-space에서 curve fitting을 수행한 결과이다.

4. EXAFS의 측정

우선 EXAFS 측정에 사용되는 X-선 광원으로서는 방사광 가속기가 사용되고 있다. EXAFS 신호는 흡수 끝 이후의 미세한 신호들의 감쇠가 있기 때문에 EXAFS 측정에 있어서 신호대 잡음비가 좋아야 하며 재현성이 있는 데이터를 얻어야 한다. 이를 만족시키기 위하여 기존의 X-선관(X-ray tube) 대신에 high energy의 방사광(synchrotron radiation)을 이용하여 EXAFS를 측정하고 있으며 방사광을 EXAFS 측정에 이용하기 시작하면서 본격적으로 EXAFS가 널리 응용되게 된 계기가 되었다. 전세계적으로 약 50여개 이상의 방사광 가속기가 이용되고 있으며, 국내에서는 포항의 방사광 가속기 연구소에서는 3C1 EXAFS beamline과 7C Electro Chemistry beamline에서 EXAFS의 측정이 가능하도록 되어있다. Fig. 5와 Table 1에 포항의 3C1 EXAFS beam-

line과 7C Electro Chemistry beamline의 개괄적인 모습과 특징을 나타내었다.

이러한 방사광을 이용하면 우선 기존의 X-선 발생장치 보다 높은 에너지를 얻을 수 있기에 좋은 질의 광원이고 데이터 측정 시간이 짧아진다는 장점이 있다. 또한 방사광은 넓은 에너지 분포를 가지며, 높은 지향성을 가지고 있다. 그리고 직선 편광성이 있으며 고속의 pulse 광이라는 점이 기존의 X-선 발생장치와의 차이라 할 수 있다.

X-선 단색화장치(monochromator)는 두 개의 평행한 단결정으로 되어 있다. 이 단결정과 슬릿을 통하여 들어오는 X-선과의 각도를 조정함으로써 X-선의 에너지를 조정할 수 있게 되어 있다. 단색화 장치의 각도 조정은 stepping motor를 사용하며, 단결정으로서의 구조를 많이 사용하는데 구조 결정면에 따라 얻을 수 있는 에너지의 범위가 있으며 이를 통하여 측정할 수 있는 시료가 결정된다고 할 수 있다.

검출기로서는 이온화 검출기(ionization detector), e-yield detector, large order Si photodiode 등이 있다. 이들

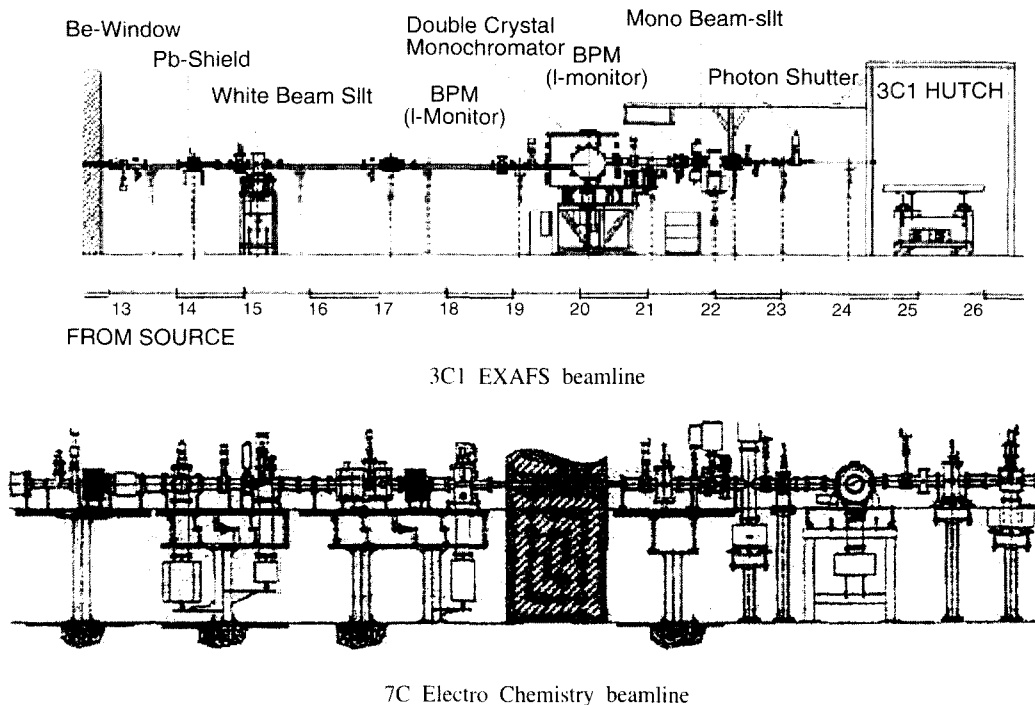


Fig. 6. 포항의 3C1 EXAFS beamline과 7C Electro Chemistry beamline의 개괄적인 모습.

Table 1. 포항의 3C1 EXAFS beamline과 7C Electro Chemistry beamline의 사양

Specification		3C1 EXAFS	7C Electro Chemistry	
Light source	Source	Bending Magnet	Bending Magnet	
	Acceptance	max. 1mrad	max. 3mrad	
	Critical Energy	2.8 keV at 2GeV 5.5 keV at 2.5GeV	5.5 keV at 2.5GeV	
	Source size	$\sigma_x=160\mu\text{m}$ $\sigma_y=60\mu\text{m}$	$\sigma_y=59\mu\text{m}$	
Monochromator	Crystal	Si(111)	Si(311)	
	Energy range	2 eV ~ 13 eV	7 eV ~ 30 eV	
	측정 가능한 대표 원소	K edge	Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Ga	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, Zr, Br, Mo, Ru, Cd
		L-III edge	Pt, Ir, Au, W, Ta	Pt, Ir, Au, W, Ta, Pb
Beam size	max. 25mm×4mm	max. 1mm×60mm		
Equipments		Fluorescence detector Temperature controller	Electrostat/Potentiostat X-Y Recorder Fluorescence detector	

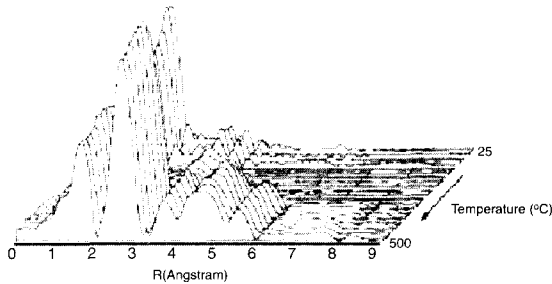


Fig. 7. The radial structure functions of in situ EXAFS spectra of INi catalyst with increasing temperature from room temperature to 500°C.

가운데 이온화 검출기가 가장 많이 사용되면 검출기에 주입하는 gas는 시료와 측정 범위에 따라서 달라진다.

측정시 시료가 갖추어야 할 요건으로서는 시료의 조성이 균일하고 일정한 두께를 가져야 한다. 일반적으로 좋은 신호대 잡음비를 얻기 위하여서는 $\Delta\mu\chi=2.5$ 정도이지만 실제 측정시에는 $\Delta\mu\chi=1$ 이 되도록 시료의 두께를 조정한다. 대개 시료는 self-supporting wafer 형태로 만들며 시료의 처리 즉 진공배기, 환원, 흡착과정이 필요한 시료는 특정한 반응기에서 처리후 분위기를 그대로 유지한 후 EXAFS를 측정할 수 있으며, 근래에는 in-situ cell을 통하여 EXAFS를 측정하는 연구가 많은 관심을 받고 있다.

5. EXAFS의 응용례

EXAFS를 통한 특성화는 여러분야에서 급속히 증가하고 있으며, 특히 disordered system, 촉매, 그리고 생물학 분야에서의 응용은 괄목할 만한 진전을 보이고 있다. 최근에는 EXAFS를 활용한 특성화 영역은 넓어지고 있으며, 측정 방법에서의 발전은 더욱 효과적이고 좋은 질의 EXAFS 신호를 얻을 수 있게하고 있다. 이러한 EXAFS의 응용 분야들 가운데서도 촉매 분야에서의 EXAFS 분석기법의 활용을 위주로 EXAFS를 통한 특성화 과정을 고찰하겠다.

Fig. 6은 Incipient wetness impregnation으로 제조된 Ni/SiO₂의 in situ EXAFS spectra이다. 온도는 R.T.에서 500°C까지 1.5°C/min으로 상승시키면서 측정하였다. Reference 화합물과 Ni/SiO₂ 촉매의 best fitting 결과는 표 2에 제시하였다.

Impregnation 방법으로 제조된 2.5 wt% 촉매는 INi2.5, tris(ethylenediamine)을 사용하고 600°C에서 열처리하여 제조한 2.5 wt%의 Nickel nuclei는 ENien2.5/600으로 기술하였다. Nickel nuclei를 포함한 silica에 2.5 wt%의 nickel nitrate를 impregnation시켜 제조한 촉매는 ENien2.5/600 + INi2.5로 명명하였다.

Table 2. Structural Parameters of Reference Compounds for EXAFS Calcination and Best Fitting Results of Ni/SiO₂ Catalyst

Sample	Backscatterer	N ^a	R ^b	$\Delta\sigma^2$ ^c
Ni foila	Ni	12	2.492	-
NiO	O	6	2.09	-
	NI	12	2.4	-
Ni(Mg)OH ₂	Mg	6	3.14	-
Nickel silicate ^d	Ni	6	3.07	-0.001
	Si	5	3.32	-0.001
INi ₅₀₀	O	6	2.08	0.001
	Ni	12	2.96	0.003
ENi _{em2.5/RT}	Ni	1.1	3.07	0.002
	Si	3.1	3.31	0.001
ENi _{em2.5/500}	Ni	0.9	3.07	0.002
	Si	1.1	3.29	0.001
ENi _{em2.5/600} +INi _{2.5}	Ni	2.8	3.06	0.002
at R.T.	si	0.94	3.30	-0.001
Eni _{em2.5/600} +INi _{2.5}	Ni	7.8	3.07	0.001
at 500	Si	0.94	3.27	0.002

Accuracies : N \pm 10%, R \pm 0.01, $\Delta\sigma^2$ \pm 15%, ^aCoordination number, ^bbond length, ^cDebye-Waller factor(²), ^d2:1 phyllosilicate (from reference of J. Am. Chem. Soc. 117(1995) 2011).

EXAFS spectra로부터 저온에서는 단지 2.0 Å 주위의 main peak 만이 관찰되며, 320°C 까지 상승시키면 3.0 Å 주변의 Ni-O와 Ni-Ni bonds에 해당하는 second shell interaction이 증가함을 알 수 있다. 320°C 열처리 이후에 나타나는 absorption edge 이전의 small peak는 열처리 과정동안 발생된 Ni의 배위구조 변화를 반영해주는 것으로 in situ EXAFS techniques을 통해 Ni 주변의 배위구조변화를 연속적으로 monitor하는 것이 가능함을 보여 준다. 4~5 Å 주변의 peak intensities도 동시에 증가하는데, 이는 온도가 상승함에 따라 Nickel oxide가 생성되고 성장함을 보여주는 결과이다. 500°C에서 INi 촉매의 Ni-Ni interaction bond length와 배위수는 각각 12와 2.962 Å로써 NiO의 것과 유사하며 이로부터 500°C 열처리후에 bulk NiO가 생성되는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 7은 ENi_{em2.5}의 in situ EXAFS spectra이다. ENi_{em2.5} 촉매의 best fitting 결과는 reference 화합물인 nickel silicate, nickel oxide와 다르므로 이로부터 ethylenediamine ligand가 사용되면 grafted Ni(II) species가 형성됨을 알 수 있다. 500°C까지의 열처리동안 Ni의 배위수는 거의 변화가 없는데 이는 Ni ion과 silica 표면

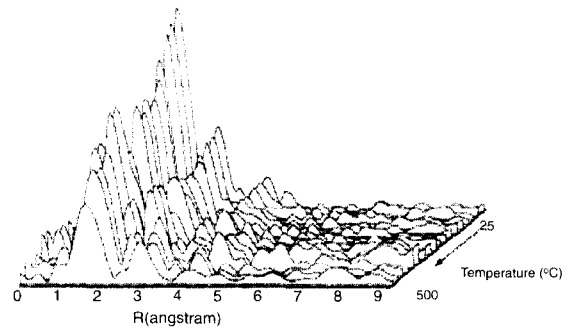


Fig. 8. The radial structure functions of in situ EXAFS spectra of ENi_{em2.5} catalyst with increasing temperature from room temperature to 500°C.

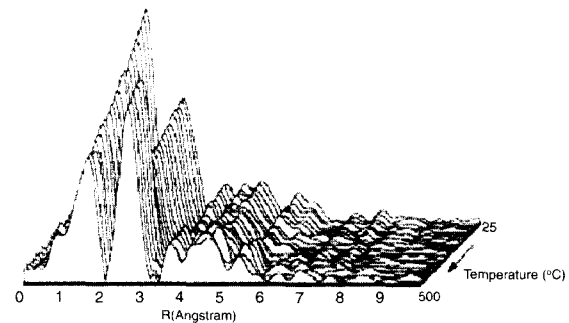


Fig. 9. The radial structure functions of in situ EXAFS spectra of ENi_{em2.5/600}+INi_{2.5} catalyst with increasing temperature from room temperature to 500°C.

사이의 강한 interaction 때문이다.

Fig. 8은 ENi_{em2.5/100}+INi_{2.5} 촉매의 in situ EXAFS spectra이다. 1.9 Å에서의 first shell interaction과 2.7 Å 주변의 second shell interaction은 초기 단계에서 이미 Ni nuclei와 Ni reservoir가 함께 존재함을 보여주는 결과이다. Two step method로 제조된 촉매의 경우에는 370°C에서의 heating후 second shell interaction이 급격히 증가하는데, 이는 Ni particle의 성장이 진행됨을 보여주는 것이고 Ni-Ni 배위수 증가로써 확인된다.

Two step method로 촉매를 제조한 경우 nickel nuclei를 형성하기 위해서 tris(ethylenediamine) nickel complex가 사용되었는데 이의 구조가 Fig. 9에 제시되어있다.

Monodentate octahedral ligand 구조를 가지는 Ni(NO₃)₂·6H₂O complex 역시 같이 제시되었다. Basic 조건하에서는 ethylenediamine에 의한 Ni(II)의 배위구조가 bidentate ligand 구조를 가지는데, 이 구조는 mon-

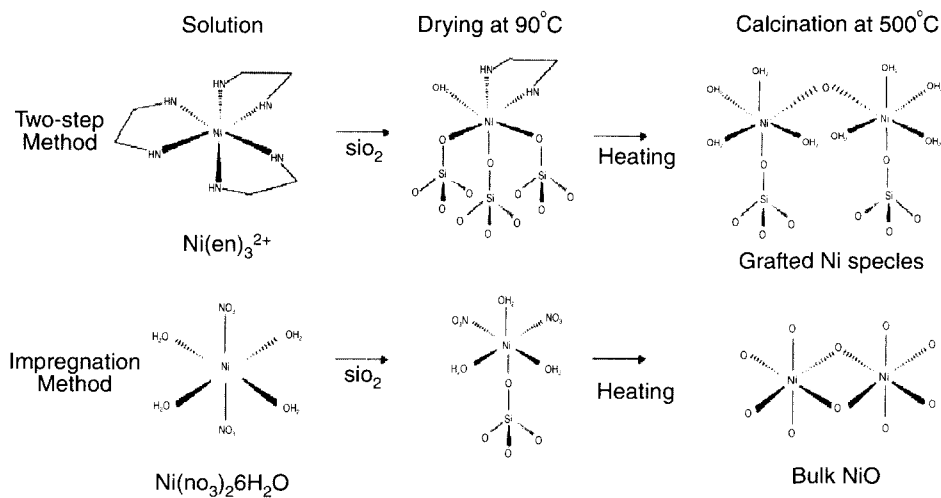


Fig. 10. Proposed structure of INi and ENien_{2.5/600} + INi_{2.5} catalyst with increasing temperature.

odentate ligand를 포함하고 있는 구조보다 열적으로 훨씬 안정하다 알려져 있다. 이러한 증가된 안정성은 nickel cation을 보호하여 silica와 반응하는 것을 막아주고, 반면에 monodentate nickel ligand는 silica와 쉽게 반응하여 phyllosilicates를 형성한다. EXAFS fitting 결과로부터 얻어진 ENien_{2.5/RT} 촉매의 Ni과 Si 배위수는 in situ 실험의 초기단계에서 이미 isolated Ni species이 생성됨을 보여준다. 600°C에서의 열처리는 grafted Ni species의 생성을 이끌고 이것들이 Ni particle의 성장동안 Nickel nuclei 역할을 하여 support와 강한 interaction을 갖는다.

In situ EXAFS fitting 결과는 Ni nuclei의 존재하에 Ni particle의 성장 거동을 보여주며 two step method로 제조된 Ni/SiO₂ 촉매가 impregnation 방법으로 제조한 촉매보다 작은 Ni particle을 가짐을 보여준다.

참고 문헌

1. B. K. Teo, "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", 1986, Springer-Verlag.

2. K. Asakura and Y. Iwasawa, J. Chem. Soc. Farad. Trans., **86**, 2657-2662 (1990).
 3. Y. Iwasawa, "X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces", 1996, World Scientific.
 4. A. Bianconi, L. Incoccia and S. Stipcich, "EXAFS and Near Edge Structure", 1982, Springer-Verlag.
 5. J. C. Yang, Y. G. Shul, C. Louis, M. Che, Catalysis Today, **44**, 315-325 (1998).
 6. J. C. yang and Y. G. Shul, Catalysis Letters **36**, 41-49 (1996).

	실용권
	<ul style="list-style-type: none"> · 1977년 한국과학기술원 화학공학과 석사 · 1982년 일본동경대 화학에너지 박사과정 · 1986년 동경대 Ph. D. · 1986년 일본무기계질 연구소 연구원 · 1994년 파리 6대학 CNRS 방문 연구원 · 1988년 연세대학교 화학공학과 산업대학원 교학부장 · 1999년 연세대학교 화학공학과 - 현재 정교수