

[综合评述]

doi: 10.7503/cjcu20210232

基于软X射线光谱的锂电池材料的 电子结构与演变的研究进展

卓增庆, 潘 锋

(北京大学深圳研究生院, 新材料学院, 深圳 518055)

摘要 开发新型高能量密度以及低成本的锂离子电池, 是有效应对能源危机和环境挑战的可行路径之一. 锂离子电池材料的电子结构与电子态的演化决定了材料诸多本征性质以及电池综合性能. 探测并操控电极材料电子态的演化对探求电极反应的物理机理、促进电池材料发展具有重要意义. 基于同步辐射的软X射线光谱技术可以直接探测费米能级附近的电子态. 本文从阴阳离子氧化还原反应的不同角度对利用软X射线光谱对电子态演变的研究进行了总结, 获得了电极材料电化学循环过程中过渡金属与氧的电子态演化信息, 系统阐述并总结了不同锂离子电池材料中电子态的演化以及氧化还原反应机理的最新研究进展.

关键词 软X射线光谱; 锂离子电池材料; 电子结构; 阳离子氧化还原反应; 阴离子氧化还原反应

中图分类号 O646

文献标志码 A

通常, 材料中的电子结构包含原子/离子的电子能量、动量、轨道、自旋等状态(简称电子态)以及电子之间的相互作用等信息, 这些决定了材料的性质, 因此发展新的表征技术, 特别是发展同步辐射大科学装备及其表征方法, 对深入并系统综合表征材料及其在应用时的电子态及电子之间互相作用等信息非常重要, 也是理解材料微观物性的基础^[1-4]. 锂离子电池材料电化学充放电过程都涉及到电子结构与电子态的演化, 电极材料的电子结构决定了本征电压极限和材料相变过程^[5,6]. 电极材料电子态的电势分布与动力学特点决定了锂电池充放电过程中电子或者离子的输运特性, 锂电池充放电过程中电子态的演化和各能级之间的相互作用决定了电池的综合性能^[7-9]. 因此, 探测并操控电子态的演化对探求电极反应的物理机理、促进电池材料发展具有重要意义^[1,10,11]. 目前, 常用的锂离子电池正极材料通常是以LiCoO₂为代表的过渡金属锂氧化物层状氧化物. 对其而言, 费米面附近的价电子态主要包括了过渡金属(Transition metal, TM)的3d电子和氧的2p电子, 而锂离子电池的电化学充放电循环正是伴随着TM-3d电子和O-2p电子的相互作用及其演化而进行的.

1 软X射线光谱

随着第3代同步光源亮度的提高、新型光路设计方案的改善, 基于同步辐射的X射线光谱技术被广泛应用于研究原子、分子及其在不同相结构物质中的电子态. 光谱技术通常基于入射粒子和原子周围的电子之间的相互作用. 特定能量X射线光子可以与原子中的许多电子产生相互作用, 当电子吸收光子的能量并从材料中逃逸出来, 被称为光电效应; 低能级电子吸收光子的能量并跃迁到更高的能级, 被称为激发; 处于激发态的电子很快会失去多余的能量, 回到较低的能级, 释放出光子, 被称为退激发(或发射). 通过研究逃逸的电子或光子, 可以获得关于原子和材料中的电子结构信息.

同步辐射软X射线光谱(能量范围约为100~1000 eV)在测量费米能级(Fermi level, E_F)附近的电子态时具有用其它实验测量技术无法比拟的优势. 软X射线光谱在电池材料研究中有着广泛的应用前

收稿日期: 2021-04-07. 网络出版日期: 2021-06-02.

基金项目: 国家材料基因组重点专项(批准号: 2016YFB0700600)和深圳市科技计划项目(批准号: JCYJ20200109140416788)资助.

联系人简介: 潘 锋, 男, 博士, 教授, 主要从事结构化学、材料基因、清洁能源与关键材料研究. E-mail: panfeng@pkusz.edu.cn

景^[12], 常用的包含软X射线吸收光谱(Soft X-ray absorption spectroscopy, sXAS)^[1,13]、软X射线发射光谱(X-ray emission spectroscopy, XES)^[14]和软X射线共振非弹性散射光谱(Resonant inelastic soft X-ray scattering, RIXS)^[2,10,15]. 其中, sXAS是通过使用能量连续可调的X光将样品芯能级电子(Core level electron)激发至费米能级附近的未占据态, 此时整个系统处于激发态, 空穴处于芯能级, 被激发电子处于未占据态, 随后在退激发过程中, 上述激发态通过释放电子或发射荧光光子两种形式释放能量. 在实际的测量过程中, sXAS主要有探测深度为10 nm的总电子产额(Total electron yield, TEY)模式和探测深度为100~200 nm的总荧光产额(Total fluorescence yield, TFY)两种模式. XES是通过利用固定能量的X光将样品芯能级电子激发至真空能级(被激发电子脱离整个系统), 此时整个系统处于激发态, 空穴处于芯能级, 随后在激发态的退激发过程中, 占据态电子会跃迁至芯能级空穴中并通过出射荧光光子释放能量. 共振非弹性散射光谱的过程可以分解成两步: (1)与sXAS过程类似, 利用能量连续可调的光子将芯能级电子激发到未占据态, 此时整个系统处于激发态, 在RIXS过程中又被称为中间态(Intermediate state), 其中有空穴处于芯能级, 被激发电子处于未占据态; (2)激发态退激发(Decay)过程释放能量放出光子, 通过光谱仪得到出射光子的能量分布. 上述3种光谱都属于芯能级光谱(Core level spectroscopy), 都具有良好的元素敏感、化学敏感以及轨道敏感性. 软X射线光谱可以直接测量O^[16-19], C^[19,20], N^[20]的2p态, 以及过渡金属(Co^[21,22], Mn^[23-28], Fe^[24,29], Ni^[30-32]等)的3d态. 这种特定的能量测量范围使得软X射线光谱成为研究电池材料中费米能级附近占据态以及未占据态的重要工具.

sXAS和XES光谱可探测费米能级附近的未占据态以及占据态的信息, 而在锂离子电池中, 电极材料费米能级附近的能带结构直接对应其电化学性能, 如氧化还原电势等. sXAS以及XES光谱对于过渡金属氧化物基的锂离子电池电极材料的研究具有独特的优势: (1)具有元素敏感性: 不同元素核电荷数不同, 使得原子核与芯能级电子的相互作用不同, 不同元素的芯能级能量各不相同. 除此之外, 在化学成键过程中, 通常是由最外层电子以及次外层电子参与, 对芯能级能量影响较小. 因此sXAS以及XES光谱可以很好地对锂离子电池电极材料中的单一元素进行表征. (2)可以直接测量锂离子电池电极材料电化学过程中的关键电子态(如TM-3d和O-2p态): 在光谱的测量中需要满足电偶极跃迁规则, sXAS以及XES可以通过2p-3d跃迁测量过渡金属的3d态, 过渡金属的3d直接对应了价态信息. 此外, sXAS以及XES可以通过1s-2p跃迁测量氧的2p态. 但是需要注意的是, sXAS光谱并不能直接与基态(Ground state)的未占据态密度相互对应, 因为在XAS的过程中, 终态(Final state)存在芯能级空穴, sXAS光谱会受到空穴效应的影响, 使得sXAS谱形与基态的未占据态密度存在差异. 不同于sXAS, XES的终态空穴处于占据态中, 空穴效应不会影响XES的谱形, XES光谱可以直接与基态的占据态密度相互对应. 除此之外, 在实际的吸收光谱测量过程中, 光谱谱形受自吸收效应的影响而发生畸变. 如Mn-L sXAS TFY信号中含有来源于氧激发得到的出射光子, 这主要是由于在锰氧化物sXAS测量过程中, Mn的出射光子能量正好位于O的吸收边之上, 出射光子可以继续激发O的芯能级电子形成发射光谱, 这种现象被称为自吸收效应(Self-absorption effect)^[33,34]. 由于Mn和O对出射光子数量的贡献完全相反, 自吸收效应会使Mn的TFY光谱谱形严重扭曲.

RIXS光谱与sXAS光谱相比具有以下优势: (1)在每一个激发能量位置, RIXS将sXAS中的单个数据点进一步分解为出射光子能量分布曲线, 因此RIXS提供了一个沿着发射能量方向的新维度的信息, 这在sXAS光谱中是完全缺失的, 更为重要的是这种新的发射能量维度对电池材料中的化学状态具有额外的敏感性; (2)sXAS的“元素敏感性”并不一定意味着所有信号都来自材料中的同一元素, 如Mn/O自吸收效应, 通过RIXS二维图谱(mRIXS)得到的反部分荧光(Inverse super partial fluorescence yield, iPFY)光谱可以很好地解决自吸收效应引起的谱形畸变问题^[10,35]. 基于RIXS光谱的iPFY适用于过渡金属电子态的定量分析. (3)通过对激发能量的解析, mRIXS为特定激发能量范围内表征提供了一个新的维度, 从而可以更详细地研究特定激发能量下埋藏在sXAS特征峰中的不同化学态. 在积分的过程中, 如果选取极小发射能量范围(如在1~2 eV之间), 得到的光谱被称为超级部分荧光产额(Super partial fluorescence yield, sPFY). 与传统的sXAS有本质的不同, sPFY实际上是绘制在与sXAS相同激

发能量上的RIXS信号, 其为材料研究提供了量化特定RIXS特征峰的能力.

综上, 基于同步辐射的软X射线光谱可以直接探测材料费米能级附近的能带结构, 是对电子态演化最直接的实验表征技术. 从阴阳离子氧化还原反应的不同角度对软X射线光谱研究进行总结, 获得了电极材料电化学循环过程中过渡金属与氧的电子态演化信息, 系统性阐述并总结了不同锂离子电池材料中电子态的演化以及氧化还原反应机理的最新研究进展.

2 软X射线光谱对阳离子氧化还原反应的研究

2.1 sXAS对过渡金属阳离子氧化还原反应的量化研究

与硬X射线XAS相比, 过渡金属TM-L边sXAS光谱可以通过利用 $2p-3d$ 的激发直接对锂离子电池材料的过渡金属 $3d$ 态进行测量. 由于受到多重态效应(Atomic multiplet effects)的影响, TM-L边sXAS光谱特征峰尖锐且区分明显. 通过对sXAS光谱多重态特征峰的谱形分析, 可以对电池材料中不同电化学阶段的过渡金属氧化态做量化的表征^[36]. 图1给出了利用sXAS光谱分别对电池材料 Li_2MnO_3 ^[37]中Mn、 LiFePO_4 ^[29]中Fe以及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ^[32]中Ni在不同电化学阶段的氧化态量化表征结果. 由图1(A)可见, Mn的光谱拟合是基于 Mn^{2+} , Mn^{3+} 以及 Mn^{4+} 标准样品实验光谱的线性组合; 由图1(B)可见, Fe的光谱拟合是基于两相体系(LiFePO_4 以及 FePO_4)的两个端点 Fe^{2+} 以及 Fe^{3+} 光谱的线性组合; 由图1(C)可见, Ni的光谱拟合是基于理论计算得到的 Ni^{2+} , Ni^{3+} 以及 Ni^{4+} 光谱的线性组合. 过渡金属拟合结果与实验所得光谱数据相互吻合. 这样的定量分析揭示了电池系统在电化学运行的过程中过渡金属氧化态的变化信息, 并明确界定了参与电化学反应的过渡金属氧化还原电对. 需要注意的是, 上述有关Mn价态的拟合是在iPFY光谱上进行的, Mn的TFY光谱受到自吸收效应的影响谱形发生严重畸变, 在体相Mn的量化分析时需要使用iPFY光谱.

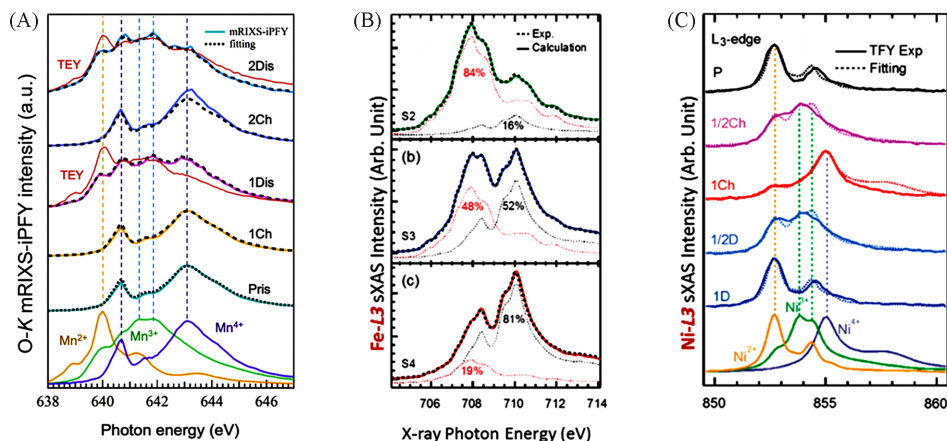


Fig. 1 Quantitative definition of TM oxidation states of Mn in Li_2MnO_3 (A)^[37], Fe in LiFePO_4 (B)^[29], and Ni in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (C)^[32] battery electrodes at different electrochemical stages

(A) Copyright 2021, Elsevier; (B) Copyright 2012, American Chemical Society; (C) Copyright 2015, American Chemical Society.

2.2 mRIXS对于过渡金属阳离子氧化还原反应的研究

与sXAS相比, mRIXS光谱通过测量不同激发能量下的出射光子能量分布, 可以提供新的电子态信息, 从而用于异常的过渡金属氧化态(如 Mn^+ 和 Fe^{4+})的表征. Firouzi等^[28]通过mRIXS表征确定了 $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ 电化学反应过程中 Mn^+ 价态的存在(图2). 早在1928年, Manchot等^[38]就提出, 配位化合物中可能存在 Mn^+ , 但是一直以来并未被包括XPS以及sXAS在内的传统表征手段证实. 由图2可见, Mn^{2+} 与 Mn^+ 的sXAS光谱中只在643.5 eV左右存在微弱差异. 与此形成鲜明对比的是, Mn^{2+} 与 Mn^+ 的mRIXS光谱存在着巨大的差异. 在mRIXS测量过程中, 低自旋(Low-spin)的 Mn^+ 系统中存在着正常 Mn^{2+} 系统中并不存在的 $d-d$ 激发(过渡金属 $3d$ 轨道之间的激发). Mn^+ 的实例不仅表明了mRIXS光谱在表征异常过渡金属氧化态的突出作用, 同时也表明实际电化学系统的复杂性远超乎想象.

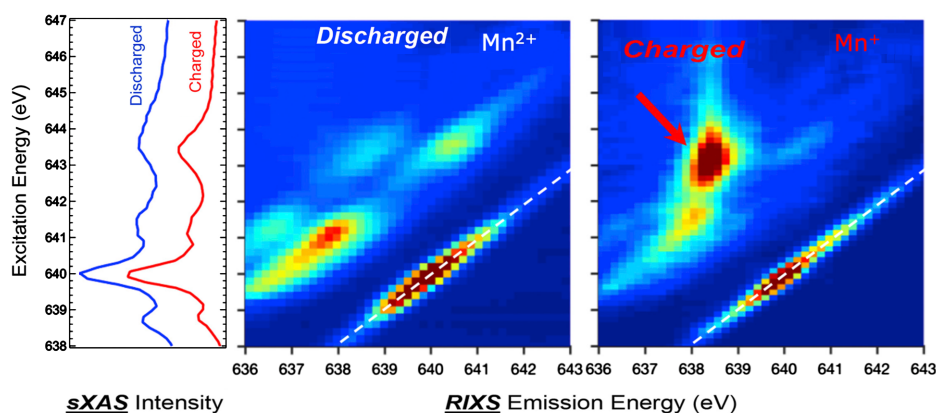


Fig. 2 Spectra contrast between a discharged and charged anode based on a Prussian Blue Analogue material of $\text{Na}_{1.24}\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{[28]}$
Copyright 2018, Springer Nature.

3 软X射线光谱对氧的阴离子氧化还原反应的研究

从分子轨道的角度看, O-2p 电子态在氧参与阴离子氧化还原反应中起着至关重要的作用. 直接探测电极材料中的 O-2p 态成为理解阴离子氧化还原反应的关键. 目前, 有关阴离子氧化还原反应的研究主要依赖于光电子能谱(XPS)以及衍射技术(X射线衍射、中子衍射以及电子衍射)的使用. 上述技术手段在探测 O-2p 电子态时, 存在着各自的问题. 其中, 通常 XPS 探测深度仅为几个纳米, 只能探测到表面 O-2p 信息, XPS 信号易被表面污染所掩盖. 需要注意的是, 在讨论氧参与阴离子氧化还原反应时, 通常指的是体相里的氧. 衍射技术通常只能提供有关电子态的间接且局限的信息.

3.1 sXAS对氧的阴离子氧化还原反应的研究

如上所述, sXAS 以及 XES 可以直接探测费米能级附近的占据态以及未占据态. 激发能量在 525~550 eV 范围内的 O-K sXAS 光谱通过 O_{1s} 电子激发至 O_{2p} 轨道来探测 O_{2p} 未占据态信息. 激发能量高于 O 吸收边 (如 580 eV) 的 O-K XES 通过将 O_{1s} 电子激发至真空能级 (连续能级) 后, 测量 O_{1s} 空穴的退激发过程来直接探测 O_{2p} 占据态信息. sXAS (TFY 模式) 以及 XES 的探测深度都在 100 nm 以上, 可以表示体相氧的电子态. O-K sXAS 已经被广泛应用于锂离子电池的研究领域.

如图 3 所示, 从上到下分别是 Li_2O , Li_2CO_3 以及 Li_2O_2 的 O-K sXAS TFY 光谱实验数据 (实线) 以及理论模拟数据 (虚线)^[18]. O-K sXAS 通过利用 O_{1s} 向 O_{2p} 的一阶跃迁, 选择性地测量 O_{2p} 未占据态. 需要注意的是, 由于 sXAS 的测量过程中, 终态为在 $1s$ 轨道上存在的空穴, 在未占据态上存在被激发电子, 因此 sXAS 的实验谱型并不能与基态的态密度直接相互对应. 与其它元素相比, O_{1s} 上空穴受到较强的屏蔽作用, O-K sXAS 光谱较少受到激子效应 (Excitonic effect) 的影响, 能够更好地反应未占据的 O_{2p} 轨道的态密度. 由于在氧化锂、碳酸锂以及过氧化锂中氧所处的环境不同, 三者光谱呈现出完全不同吸收特征峰. Li_2O_2 O-K sXAS 光谱的处于 530~532 eV 的吸收特征峰来源于 O_{1s} 电子跃迁到具有较大 $\sigma^*(\text{O}-\text{O})$ 特征的轨道, 是过氧根 O_2^{2-} 基团的特异性表征. Li_2CO_3 O-K sXAS 光谱中处于 534 eV 的尖锐吸收特征峰对应 O_{1s} 电子与 $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ 轨道之间的跃迁, 是 CO_3^{2-} 基团的特异性表征. Li_2O O-K sXAS 光谱中第 1 个

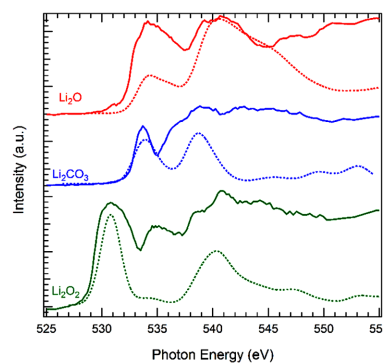


Fig. 3 Experimental (solid line) and calculated (dotted line) O K-edge sXAS of Li_2O , Li_2CO_3 and Li_2O_2 ^[18]

Copyright 2018, American Chemical Society.

较宽的特征峰对应于Li—O键。值得注意的是, Li_2O_2 sXAS谱的前缘比 Li_2CO_3 和 Li_2O 的前缘低 3.5 eV 左右, 说明由于O—O键的存在, Li_2O_2 的导带底要比 Li_2CO_3 以及 Li_2O 的导带底低。进一步对比, 可见 Li_2O 吸收特征峰对应 O_{1s} 电子的主峰向高能量移动了一点 (535 eV), 从化学键的角度可以解释为相比于 Li_2CO_3 的C=O共价键(O更多电子与C共享), 以离子键为主的 Li_2O 的Li容易将电子转移到O上, 使得O上有更高的电荷密度(O^{2-}), 从而对 O_{1s} 上空穴有更强的屏蔽作用, 使得sXAS光谱向高能量移动。

在实际的sXAS以及XES的测量过程中, 有关氧参与阴离子氧化还原反应的O-K sXAS光谱研究都是基于激发能量低于535 eV的边前特征峰(Pre-edge feature)的强度以及谱形的变化。在过氧化锂以及氧气O-K sXAS光谱中, 激发能量531 eV处均出现吸收特征峰, 暗示了氧参与阴离子氧化还原反应的吸收特征峰位于边前峰区域。其实, 通过对不同电极状态下O-K sXAS谱线精细分析(不同谱线在归一化之后相减得到不同状态下谱线的差异峰), 得出氧参与阴离子氧化还原反应过程中会生产过氧化锂的结论^[39]。需要指出的是, 上述谱形变化并不能代表过氧化锂的产生, 由于过渡金属与氧的杂化特征峰在边前峰区域处于主导地位, 对谱线的精细分析并不能去除特征峰宽化与位移的影响分解出真正的氧参与阴离子氧化反应的特征峰。充电过程中过渡金属价态改变造成的杂化特征峰宽化以及杂化特征峰位移才是造成谱形变化的主要因素。因此, sXAS光谱研究的关键就是在边前峰的激发能范围内, 将氧参与阴离子氧化还原反应的特征峰与过渡金属与氧的杂化特征峰区分开来。

O-K sXAS光谱中的杂化特征峰表示 TM_{3d} 和 O_{2p} 之间的相互作用, O-K sXAS光谱提供了在相同的能量尺度上绘制不同TM态的可能。O-K sXAS通过 $1s-2p$ 的跃迁测得未占据态的能量, 即O-K sXAS的激发能量为 O_{1s} 与 O_{2p} 之间的结合能能量差。通过XPS分析可以得知, 不同过渡金属氧化物中 O_{1s} 的结合能在误差范围内能量基本相同。同时, 由于过渡金属氧化物中费米能级之上的未占据态主要带有金属性质, O-K sXAS测量过程中空穴产生于 O_{1s} 轨道, 空穴效应(Core hole effect)对O-K sXAS谱形影响较小。通过O-K sXAS光谱的边前特征峰与过渡金属氧化物的导带底直接对应可以将不同的过渡金属映射到同一能量范围。

图4(A)为尖晶石结构的电极材料 $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_4$ 以及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的O-K sXAS光谱图, 可见, 上述样品具有相同的尖晶石结构, 且在放电过程中其锂离子嵌入位点相同^[17]。在样品 $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ 以及 $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的光谱中边前峰位于528.6 eV处, 对应于 Ni^{4+} -O的杂化特征峰; $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ 以及 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的边前峰位于528.68 eV处, 对应于 Ni^{3+} -O的杂化特征峰; $\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的边前峰位于529.5 eV处, 对应于 Mn^{4+} -O的

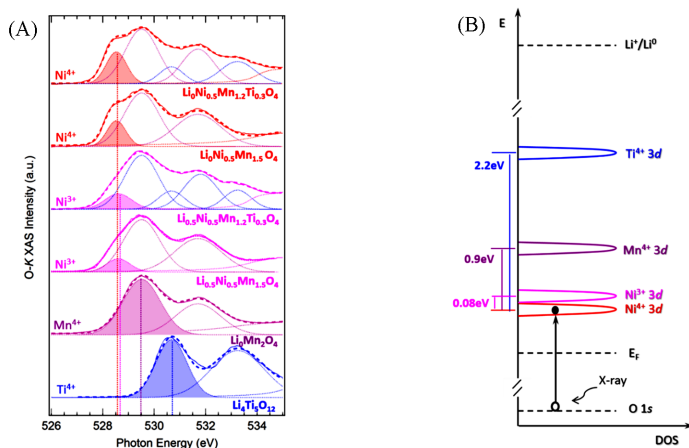


Fig. 4 O-K sXAS pre-edge features of electrochemically cycled spinel materials at different states(A) and schematic of simplified atomic model of sXAS(B)^[17]

(A) Solid and dashed lines represent experimental plots and fitted curves, respectively. The Gaussian peaks under each spectrum represents the fitting peaks corresponding to specific TM states that are color coded. Copyright 2021, Wiley-VCH.

杂化特征峰； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的边前峰位于530.7 eV处，对应于 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ 的杂化特征峰。在尖晶石材料 $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ 以及 $\text{Li}_0\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 锂离子嵌入的过程中，均首先发生 $\text{Ni}^{4+/3+}$ 氧化还原反应，然后发生 $\text{Ni}^{3+/2+}$ 氧化还原反应。拓展到整个尖晶石体系，在锂离子嵌入的过程中，电子首先进入到最低未占据态的位置，即杂化边前峰位于较低激发能量位置的过渡金属首先被还原[图4(B)]。边前杂化峰的能量位置为 $\text{Ni}^{4+} < \text{Ni}^{3+} < \text{Mn}^{4+} < \text{Ti}^{4+}$ ，在锂离子嵌入的过程中其还原电位为 $\text{Ni}^{4+/3+} > \text{Ni}^{3+/2+} > \text{Mn}^{4+/3+} > \text{Ti}^{4+/3+}$ 。在具有相同尖晶石结构的材料中，边前杂化峰所处的能量位置与锂离子嵌入过程中过渡金属被还原的电位呈现负相关关系。

3.2 mRIXS对阴离子氧化还原反应的研究

mRIXS光谱可以将O-K sXAS光谱中的单个数据点进一步分解为出射光子能量分布曲线，提供了一个沿着发射能量方向的新维度的信息。为区分sXAS中特定化学状态提供了条件，mRIXS可以用来区分阴离子氧化还原反应的特征峰以及过渡金属与氧的杂化峰。

图5给出了 Li_2O_2 ^[18]、完全充电态的 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ^[40]以及氧气^[16]的mRIXS光谱。过氧化锂可以被看作是过氧根离子(O_2^{2-})周围环绕着锂离子(Li^+)组成的分子固态。由图5(A)可见，除弹性峰之外， Li_2O_2 的mRIXS光谱中存在两组特征峰：以525 eV发射能量(横坐标)为中心的强特征峰D以及特征峰A。特征峰D发射能量与激发能量无关，为发射特征峰，对应于价带电子衰变至芯能级空穴的过程。但是特征峰A无法与价带电子的衰变过程对应。特征峰D沿激发能量方向的劈裂可以对应于过氧化锂O-K sXAS光谱的529~533.5 eV，533~536 eV以及538 eV以上的吸收特征峰(图3)。通过mRIXS计算模拟图以及态密度图可以进一步解释 Li_2O_2 mRIXS实验光谱观测到的RIXS特征峰^[18]。在过氧化锂晶体中，过氧键沿着c轴方向分布。过氧键存在各向异性，其中O的 p_x 和 p_y 轨道组成 π/π^* 键， p_z 轨道形成 σ/σ^* 键。过氧化锂的价带分布在-12~0 eV范围内，并且劈裂为 (σ_g, π_u) 以及 π_g^* 态，其中 π_u 与 π_g^* 相差1 eV。特征峰D来自于 (σ_g, π_u) 电子向芯能级空穴的衰退过程。基于价带电子衰退计算所得的mRIXS模拟图很好地重现了特征峰D。过氧化锂中导带底由未占据的 p_z 轨道形成的 σ_u^* 构成。过氧化锂吸收光谱中529~533.5 eV特征峰对应于O—O键，即起源于由 p_z 轨道形成的 σ_u^* 未占据态。在过氧化锂的mRIXS光谱中最出乎意料的是特征峰A的出现。特征峰A位于激发能量529~533.5 eV(纵坐标)和发射能量523.7 eV(横坐标)处，并且A峰是mRIXS光谱中最强峰。正如上文所述，529~533.5 eV吸收特征峰对应于 σ_u^* 未占据态，但是发射能量523.7 eV的特征峰A与发射特征峰D明显不同，其光谱并非来自

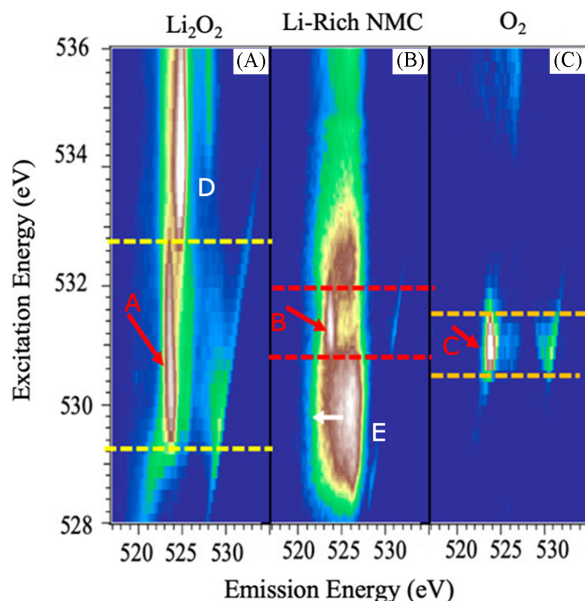


Fig. 5 Direct comparison of full mRIXS profile of oxidized oxygen states in three systems of Li_2O_2 (A)^[18], charged Li-rich $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (B)^[40] and O_2 (C)^[16]

(A) Copyright 2018, American Chemical Society; (B) Copyright 2017, Springer Nature; (C) Copyright 2020, American Chemical Society.

于价带电子的衰退,而是源于占据态 π_u 与未占据态 σ_u^* 之间特定的带内激发.更为重要的是,虽然激发能量的展宽程度不同,但特征峰A的发射能量范围覆盖了金属氧化物基电极材料中发现的氧阴离子氧化还原mRIXS特征峰B的发射能量范围.

图5(B)为金属氧化物基电极材料 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ^[40]的mRIXS光谱图.可见,523.7 eV(横坐标)的特征峰B只在充电态出现,且与过渡金属和氧的杂化峰E(525 eV,横坐标)存在明显差异.不同电化学阶段的RIXS实验表明,523.7 eV处的特征峰遵循电化学循环过程氧化还原电位的变化,对应于氧参与阴离子氧化还原反应.目前,还没有关于该mRIXS特征峰B的理论解释.但mRIXS特征峰与电化学循环之间的精确相关性强烈表明,mRIXS是检测电极材料中体相氧参与阴离子氧化还原的理想工具.mRIXS精细分析有助于揭示氧参与阴离子氧化还原的真正本质.

图5(C)为 O_2 分子的mRIXS光谱图.在 O_2 的成键过程中,并不存在双键,而是通过两个氧原子进行sp杂化,形成的分子轨道电子排布为 $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$.在 π 轨道有两个不成对的单电子.除弹性散射峰之外, O_2 的mRIXS光谱中仅存在特征峰C[图5(C)].特征峰C对应于激发态下 O_2 分子的两个未配对电子发生配对激发的RIXS过程,1s芯能级电子被激发至半满的 π^* 轨道后,整个激发态的退激发至终态.因此,特征峰C的终态相当于一激发电子进入到未占据的 O_{2p} 分子轨道.对比图5(A)和(C),可以发现特征峰A与特征峰C所处位置相同:激发能量为531 eV(纵坐标)处,发射能量为523.7 eV左右(横坐标)处.上述结果表明在高度氧化的氧化物系统如 Li_2O_2 和 O_2 中,mRIXS光谱上存在类似的特征峰.

如图5红色箭头所示,在所有高氧化态氧光谱中存在发射能量为523.7 eV(横坐标)的特征峰.但是全能量范围的mRIXS光谱显示,这些高氧化态氧的特征峰在沿激发能方向上(纵坐标)存在不同的分布.过氧化锂存在最宽的特征峰,与之对应,氧气的特征激发能分布最为狭窄.目前,对晶格氧参与氧化还原机理的理解尚不完善,但是通过上述3种不同氧化态氧的光谱特征峰523.7 eV对比,表明在电池材料中晶格氧在参与阴离子氧化还原反应时,并非简单地通过形成过氧根模型或者氧气分子模型的形式实现.为理解复杂过渡金属氧化物系统中的晶格氧参与氧化还原反应提供了一个关键的基础.过渡金属与电池材料中氧之间存在着很强的相互作用,这在材料和物理学中都是一个极具挑战性的课题.希望这项工作能澄清一些关于锂离子电池电极材料中氧参与氧化还原反应的重要推测,并能在化学、材料科学和基础物理学的广泛领域中,为最终理解阴离子氧化还原机制提供实验证据.需要特别注意的是,最近研究结果^[41]表明,辐照损失(Irradiation damage)不会引入任何高氧化态氧特征峰,反而是随着X射线剂量的增加,高氧化态氧特征峰减弱.在不同体系中辐照效应选择性地针对最不稳定的元素或化学态,这在研究高氧化态氧时应谨慎分析.

图6给出了一系列的完全充电态的电极样品 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ^[40], NMC111^[42], Li_2MnO_3 ^[37], LiCoO_2 ^[22,37], LiNiO_2 ^[30]的O-K RIXS光谱表征结果.其中,富锂材料 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 以及传统的层状材料NMC111, LiCoO_2 , LiNiO_2 的mRIXS光谱中都出现了523.7 eV(横坐标)处的氧参与阴离子氧化还原反应的特征峰[图6(A)~(D)].上述4种材料所呈现出的高氧化态氧特征峰在能量位置上极为相似,在峰强的对比中存在一些差异.令人惊讶的是, Li_2MnO_3 中并未呈现出上述高氧化态氧的特征峰[图6(E)].图6(F)进一步绘制了531 eV激发能下所有样品的RIXS线对的比图,可以清楚地看到富锂材料与 Li_2MnO_3 的对比,以及富锂与传统层状材料的相似性.通过对富锂材料、传统层状材料(NMC111, LiCoO_2 , LiNiO_2)和 Li_2MnO_3 晶格氧RIXS结果对比,富锂化合物中的晶格氧氧化还原反应与传统非富锂层状化合物中的在光谱上表现出极大的相似.与此形成强烈反差, Li_2MnO_3 并不存在任何可以实现可逆氧化还原反应的晶格氧的氧化态.通过不同系统中晶格氧的氧化还原反应光谱表现的直接对比,“富锂”这一化学配置本身并未与晶格氧的可逆氧化还原反应起源之间产生直接关联.即任何过渡金属氧化物正极材料不论是否“富锂”都存在氧的氧化还原反应.而真正的氧的氧化还原反应机理也不应该依赖于任何“富锂”设置,而应该是基于一个更普适的至今尚未清楚的模型.

最近, Bruce等^[43,44]通过将靠近弹性散射峰位置的能量损失特征峰作为“限制在晶格中 O_2 分子

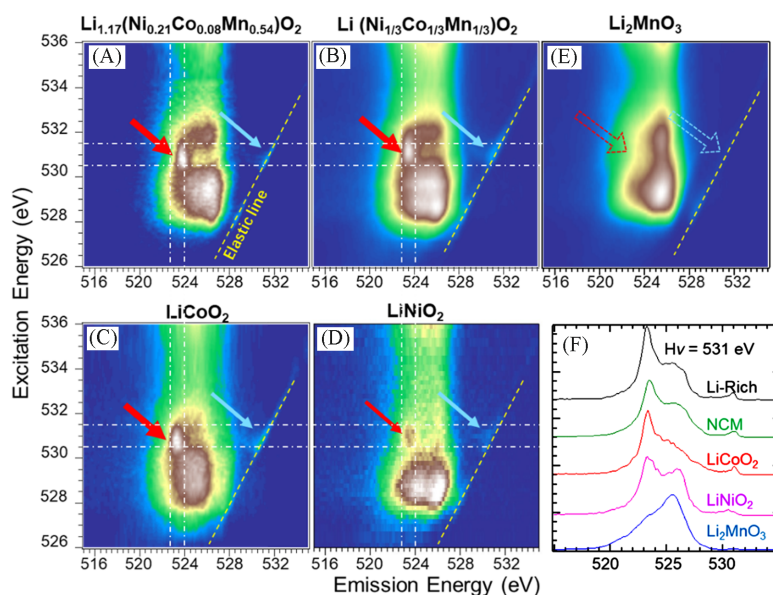


Fig. 6 Direct comparison of full mRIXS profile of oxidized oxygen states in different systems of $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ (A)^[40], NMC111(B)^[42], Li_2MnO_3 (C)^[37], LiCoO_2 (D)^[37] and LiNiO_2 (E)^[30], lineshape comparison of the RIXS cuts at 531 eV excitation energy of all the electrodes(F)

(A) Copyright 2017, Springer Nature; (B) Copyright 2020, Wiley-VCH; (C, E) Copyright 2021, Elsevier;

(D) Copyright 2019, American Chemical Society.

(Trapped O_2 molecules)”，并且用该模型已解释富锂材料中初始周期电压迟滞 (Voltage hysteresis) 和电压衰减 (Voltage decay) 现象。在 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ^[40] 材料进行 500 多次电化学循环过程中，mRIXS 特征峰周而复始的出现以及消失的行为是可逆的。在钠离子体系 $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 中也发现了相当稳定的晶格氧参与氧化还原反应，这种反应具有很强的能量损失特征^[45]。 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的电化学循环过程中只显示极为缓慢的电压衰减，而不是在初始周期的电压平台衰减和电压滞后； $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 的电化学循环过程中则完全未发现初始周期的电压迟滞与衰减。这表明，如果“限制在晶格中 O_2 分子”模型是导致初始循环中的电压迟滞的原因，那么富锂材料具有实际应用意义的可逆晶格氧氧化还原反应具有不同的来源。

4 总结与展望

同步辐射软 X 射线光谱对于电池材料中电子结构和电子态演化过程的研究主要集中于两方面。(1) 软 X 射线对过渡金属电子态的研究，通过对特征峰的相对强弱以及谱形的线性拟合可以量化地得出不同电化学态中不同价态过渡金属的比例分布，进一步可以得到充放电过程中锂离子的空间分布，过渡金属价态的变化以及电化学动力学等方面的信息。(2) 软 X 射线对氧电子态的研究。在金属氧化物中，过渡金属与氧的杂化特征峰在吸收光谱的边前峰区域处于主导地位，对谱线的精细分析并不能去除特征峰宽化与位移的影响分解出真正的氧参与阴离子氧化反应的特征峰。mRIXS 光谱可以将 O-K sXAS 光谱中的单个数据点进一步分解为出射光子能量分布曲线，提供了一个沿着发射能量方向的新维度的信息。mRIXS 特征峰与电化学循环之间的精确相关表明，mRIXS 是检测电极材料中体相氧参与阴离子氧化还原的理想工具。

在实际应用的过程中软 X 射线光谱对于过渡金属电子态的研究已经趋于完备，但是对于氧电子态的研究略有不足，在锂离子电池循环过程中阴离子参与氧化还原反应的机理尚存在争议。尽管最近发展起来的 mRIXS 在材料以及化学研究中展现了非常优异的效果，但是对于 mRIXS 光谱的精确解释仍然存在着极大的挑战，如非原位研究高充电态的层状正极材料，高活性氧的阴离子氧化还原不太稳定，因此检测得到的是间接的信息。在可预期的未来，同时具有高能量分辨以及高强度的 mRIXS 光谱

技术进行原位地应用于电池材料的电子结构表征,可以进一步深入理解电化学循环过程中的电子态演化,为探测和理解过氧阴离子氧化还原反应提供直接的关键线索.

参 考 文 献

- [1] Yang W., Liu X., Qiao R., Olalde-Velasco P., Spear J. D., Roseguo L., Pepper J. X., Chuang Y. D., Denlinger J. D., Hussain Z., *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **2013**, 190, Part A, 64—74
- [2] Ament L. J. P., van Veenendaal M., Devereaux T. P., Hill J. P., van den Brink J., *Rev. Mod. Phys.*, **2011**, 83(2), 705—767
- [3] Groot F. D., Kotani A., *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, **2008**
- [4] Stöhr J., *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, New York, **1996**
- [5] Goodenough J. B., Kim Y., *Chem. Mater.*, **2010**, 22(3), 587—603
- [6] Liu C., Neale Z. G., Cao G., *Mater. Today*, **2016**, 19(2), 109—123
- [7] Grimaud A., Hong W. T., Shao-Horn Y., Tarascon J. M., *Nat. Mater.*, **2016**, 15(2), 121—126
- [8] Armand M., Tarascon J. M., *Nature*, **2008**, 451(7179), 652—657
- [9] Li M., Liu T., Bi X., Chen Z., Amine K., Zhong C., Lu J., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(6), 1688—1705
- [10] Yang W., Devereaux T. P., *J. Power Sources*, **2018**, 389, 188—197
- [11] Zhuo Z., Pan F., Yang W., *Chinese J. Struc. Chem.*, **2019**, 38(12), 2009—2014
- [12] Lin F., Liu Y., Yu X., Cheng L., Singer A., Shpyrko O. G., Xin H. L., Tamura N., Tian C., Weng T. C., Yang X. Q., Meng Y. S., Nordlund D., Yang W., Doeff M. M., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(21), 13123—13186
- [13] Frati F., Hunault M. O. J. Y., de Groot F. M. F., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(9), 4056—4110
- [14] Olalde-Velasco P., Jiménez-Mier J., Denlinger J. D., Hussain Z., Yang W. L., *Phys. Rev. B*, **2011**, 83(24), 241102
- [15] Yang W. L., Sorini A. P., Chen C. C., Moritz B., Lee W. S., Vernay F., Olalde-Velasco P., Denlinger J. D., Delley B., Chu J. H., Analytis J. G., Fisher I. R., Ren Z. A., Yang J., Lu W., Zhao Z. X., van den Brink J., Hussain Z., Shen Z. X., Devereaux T. P., *Phys. Rev. B*, **2009**, 80(1), 014508
- [16] Zhuo Z., Liu Y. S., Guo J., Chuang Y. D., Pan F., Yang W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, 11(7), 2618—2623
- [17] Roychoudhury S., Qiao R., Zhuo Z., Li Q., Lyu Y., Kim J. H., Liu J., Lee E., Polzin B. J., Guo J., Yan S., Hu Y., Li H., Prendergast D., Yang W., *Energy Environ. Mater.*, **2021**, 4, 246—254
- [18] Zhuo Z., Pemmaraju C. D., Vinson J., Jia C., Moritz B., Lee I., Sallies S., Li Q., Wu J., Dai K., Chuang Y. D., Hussain Z., Pan F., Devereaux T. P., Yang W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9(21), 6378—6384
- [19] Zhuo Z., Lu P., Delacourt C., Qiao R., Xu K., Pan F., Harris S. J., Yang W., *Chem. Comm.*, **2018**, 54(7), 814—817
- [20] Wu J., Song J., Dai K., Zhuo Z., Wray L. A., Liu G., Shen Z. X., Zeng R., Lu Y., Yang W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 18358—18364
- [21] Yang X., Lin M., Zheng G., Wu J., Wang X., Ren F., Zhang W., Liao Y., Zhao W., Zhang Z., Xu N., Yang W., Yang Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(43), 2004664
- [22] Zhang J. N., Li Q., Ouyang C., Yu X., Ge M., Huang X., Hu E., Ma C., Li S., Xiao R., Yang W., Chu Y., Liu Y., Yu H., Yang X. Q., Huang X., Chen L., Li H., *Nat. Energy*, **2019**, 4(7), 594—603
- [23] Zhuo Z., Olalde-Velasco P., Chin T., Battaglia V., Harris S. J., Pan F., Yang W., *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, 110(9), 093902
- [24] Zhuo Z., Hu J., Duan Y., Yang W., Pan F., *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 109(2), 023901
- [25] Qiao R., Wang Y., Olalde-Velasco P., Li H., Hu Y. S., Yang W., *J. Power Sources*, **2015**, 273, 1120—1126
- [26] Qiao R., Dai K., Mao J., Weng T. C., Sokaras D., Nordlund D., Song X., Battaglia V. S., Hussain Z., Liu G., Yang W., *Nano Energy*, **2015**, 16, 186—195
- [27] Qiao R., Chin T., Harris S. J., Yan S., Yang W., *Curr. Appl. Phys.*, **2013**, 13(3), 544—548
- [28] Firouzi A., Qiao R., Motallebi S., Valencia C. W., Israel H. S., Fujimoto M., Wray L. A., Chuang Y. D., Yang W., Wessells C. D., *Nat. Comm.*, **2018**, 9(1), 861
- [29] Liu X., Liu J., Qiao R., Yu Y., Li H., Suo L., Hu Y. S., Chuang Y. D., Shu G., Chou F., Weng T. C., Nordlund D., Sokaras D., Wang Y. J., Lin H., Barbiellini B., Bansil A., Song X., Liu Z., Yan S., Liu G., Qiao S., Richardson T. J., Prendergast D., Hussain Z., de Groot F. M. F., Yang W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(33), 13708—13715
- [30] Li N., Sallis S., Papp J. K., Wei J., McCloskey B. D., Yang W., Tong W., *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4(12), 2836—2842
- [31] Xu J., Sun M., Qiao R., Renfrew S. E., Ma L., Wu T., Hwang S., Nordlund D., Su D., Amine K., Lu J., McCloskey B. D., Yang W., Tong W., *Nat. Comm.*, **2018**, 9(1), 947
- [32] Qiao R., Wray L. A., Kim J. H., Pieczonka N. P. W., Harris S. J., Yang W., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119(49), 27228—27233
- [33] Eisebitt S., Böske T., Rubensson J. E., Eberhardt W., *Phys. Rev. B*, **1993**, 47(21), 14103—14109
- [34] Tröger L., Arvanitis D., Baberschke K., Michaelis H., Grimm U., Zschech E., *Phys. Rev. B*, **1992**, 46(6), 3283—3289
- [35] Achkar A. J., Regier T. Z., Wadati H., Kim Y. J., Zhang H., Hawthorn D. G., *Phys. Rev. B*, **2011**, 83(8), 081106
- [36] Li Q., Qiao R., Wray L. A., Chen J., Zhuo Z., Chen Y., Yan S., Pan F., Hussain Z., Yang W., *J. Phys. D Appl. Phys.*, **2016**, 49(41), 413003
- [37] Zhuo Z., Dai K., Qiao R., Wang R., Wu J., Liu Y., Peng J., Chen L., Chuang Y. D., Pan F., Shen Z. X., Liu G., Li H., Devereaux T. P., Yang W., *Joule*, **2021**, 5(4), 975—997

- [38] Manchot W., Gall H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1928**, *61*, 1135—1140
- [39] Oishi M., Fujimoto T., Takanashi Y., Orikasa Y., Kawamura A., Ina T., Yamashige H., Takamatsu D., Sato K., Murayama H., Tanida H., Arai H., Ishii H., Yogi C., Watanabe I., Ohta T., Mineshige A., Uchimoto Y., Ogumi Z., *J. Power Sources*, **2013**, *222*, 45—51
- [40] Gent W. E., Lim K., Liang Y., Li Q., Barnes T., Ahn S. J., Stone K. H., McIntire M., Hong J., Song J. H., Li Y., Mehta A., Ermon S., Tylliszczak T., Kilcoyne D., Vine D., Park J. H., Doo S. K., Toney M. F., Yang W., Prendergast D., Chueh W. C., *Nat. Comm.*, **2017**, *8*(1), 2091
- [41] Li Q., Lebens-Higgins Z. W., Li Y., Meng Y. S., Chuang Y. D., Piper L. F. J., Liu Z., Yang W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, *12*(4), 1138—1143
- [42] Lee G. H., Wu J., Kim D., Cho K., Cho M., Yang W., Kang Y. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *132*(22), 8759—8766
- [43] House R. A., Rees G. J., Pérez-Osorio M. A., Marie J. J., Boivin E., Robertson A. W., Nag A., Garcia-Fernandez M., Zhou K. J., Bruce P. G., *Nat. Energy*, **2020**, *5*, 777—785
- [44] House R. A., Maitra U., Pérez-Osorio M. A., Lozano J. G., Jin L., Somerville J. W., Duda L. C., Nag A., Walters A., Zhou K., Roberts M. R., Bruce P. G., *Nature*, **2020**, *577*(577), 502—508
- [45] Dai K., Mao J., Zhuo Z., Feng Y., Mao W., Ai G., Pan F., Chuang Y. D., Liu G., Yang W., *Nano Energy*, **2020**, *74*, 104831

Progress of Key Electronic States in Lithium Ion Battery Materials Probed Through Soft X-ray Spectroscopy[†]

ZHUO Zengqing, PAN Feng*

(School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract The formidable challenges for developing high energy/power density, low cost, and safe lithium ion battery have necessitated employing advanced tools to understand the intrinsic physical and chemical properties of battery materials. Electronic structure of batteries materials determines the electrochemical performance, e.g., the potential and sequence of cationic and anionic redox, the voltage and capacity decay mechanism upon electrochemical cycling. It is crucial to detect and control the electronic state evolution of battery materials through advanced experimental characterizations. Synchrotron based soft X-ray spectroscopy stands out as one of the most effective way directly measuring both the occupied and unoccupied states in the vicinity of Fermi level, which is relevant to battery comprehensive performance. As core level spectroscopies, soft X-ray spectroscopy provides direct probe of the relevant transition-metal(TM) 3d states and anion p states in battery materials with elemental, chemical, and orbital sensitivity through excitation from core state to shallow unoccupied state. Quantitative analysis of TM L-edge and anion K-edge soft X-ray spectroscopy provides detailed information about local structural effects, valence, and spin states of battery materials. In this work, we review the soft X-ray spectroscopy of the evolution of electronic state in battery materials. We start with an overview of the main experimental aspects of soft X-ray spectroscopy. We subsequently discuss both cationic and anionic redox in battery materials through soft X-ray spectroscopy, which is meaningful in practice for enhancing the performance of a battery. The recently developed mapping of resonant inelastic X-ray scattering (mRIXS) is a powerful probe of battery chemistry with superior sensitivity. The mRIXS is demonstrated as a reliable technique for fingerprinting oxygen redox, and the tool-of-choice to study the fundamental nature of bulk oxygen states.

Keywords Soft X-ray spectroscopy; Lithium ions battery material; Electronic structure; Cationic redox reaction; Anionic redox reaction

(Ed.: Y, K, S)

[†] Supported by the National Materials Genome Project, China(No.2016YFB0700600) and the Project of Shenzhen Science and Technology Research Grant, China(No.JCYJ20200109140416788).