

Supporting Information for *Acta Phys. -Chim. Sin.* 2017, 33 (11), 2293–2300

doi: 10.3866/PKU.WHXB201705294

## LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 正极材料表面的双电子能量损失谱谱学成像

李亚东<sup>1,2</sup> 邓玉峰<sup>1</sup> 潘智毅<sup>1,2</sup> 魏印平<sup>1,2</sup> 赵世玺<sup>1</sup>

干林<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>清华大学深圳研究生院, 能源与环境学部, 广东 深圳 518055;

<sup>2</sup>清华大学深圳研究生院, 材料与器件检测中心, 电子显微镜实验室, 广东 深圳 518055)

## Dual Electron Energy Loss Spectrum Imaging of the Surfaces of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathode Material

LI Ya-Dong<sup>1,2</sup> DENG Yu-Feng<sup>1</sup> PAN Zhi-Yi<sup>1,2</sup> WEI Yin-Ping<sup>1,2</sup>

ZHAO Shi-Xi<sup>1</sup> GAN Lin<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy and Environment, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong Province, P. R. China; <sup>2</sup>Electron Microscopy Laboratory, Materials and Devices Testing Center, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, Guangdong Province, P. R. China)

\*Corresponding author: Email: lgan@sz.tsinghua.edu.cn; Tel: +86-755-26032622.

## 1 锂元素的定量分析方法

### 1.1 直接扣背底法

Mn 在 55 eV 处有一个峰位，Li 在~62 eV 处的峰位的起始位置位于 60 eV，故在不考虑计数误差的情况下，可对 Li 的 K 边的背底直接扣除，将 55–60 eV 窗口作为背底拟合窗口。由于 Li 的边峰位于 Mn 的边峰的拖尾上，故不能使用 power law 函数扣除背地，考虑到 Mn 边峰的拖尾的形状，可使用 2nd order Polynomial 函数或者 2nd order log-Polynomial 函数作为背底模型。然而事实上，在使用 2nd order Polynomial 函数作为背底模型时，经过解卷积之后，Li 的信号会被函数处理消失，因此，此种方法并不适用。使用 2nd order log-Polynomial 函数作为背底模型的时候，可获得 Li 元素的谱图。图谱的处理流程如图 S1(a)所示，处理后的 Li 的元素分布图如图 S1(b)所示。

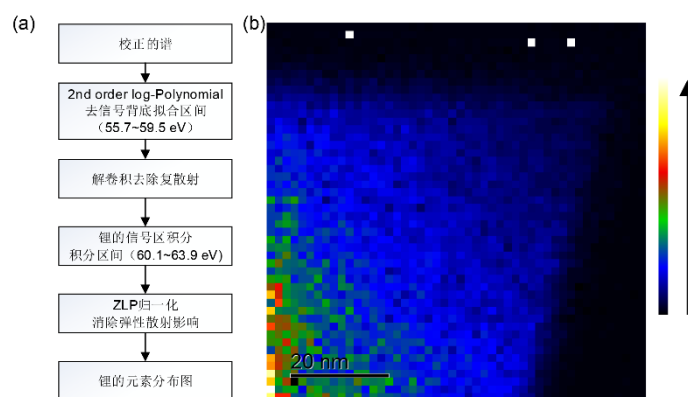


图 S1 谱图处理流程(a)与直接法 Li 的元素分布图(b)

Fig.S1 The-processing flowchart (a) shows the method acquiring the Li EELS-mapping (b).

此种直接扣背底的处理方法只能应用于信号窗口较小的情况，随着信号窗口的扩大，2nd order log-Polynomial 函数所提取的信号包含的假性信号将变强。从结果看出，此方法进行谱图处理结果较粗糙，易在无信号区或者弱信号区产生较强噪音信号。同时，在经过解卷积去除复散射的影响之后，Mn 边的高能部分会发生较大变化，故背底扣除可能存在不准确的情况，这种背底扣除的失真在厚样品区、复散射严重的情况下尤其明显。除此之外，尽管使用 2nd order log-Polynomial 函数在方法上可行，但是，由于背底拟合窗口较窄，会产生较大的系统误差，同时，与 power law 背底模型相比，由此种背底函数得到的信号无可避免会将部分背底信号包含在 Li 信号里，造成 Li 信号失真。

图 S1(b)中，在较厚区域，元素分布及其集中，与实际情况不对应，这是一种假象。由此可见，使用传统方法步骤，所得到的元素分布结果并不准确，这是由重叠边的影响

造成的。

## 1.2 计算重叠区域法

尽管 Li 的信号并不能从谱中直接分离出，但是，可采用适当方法进行间接提取。从图 1 可知，Mn 的边前区域较为纯净，背底曲线基本上满足 power law 模型，因此，可以使用 Mn 的边前区来提取包含 Mn 的信号和 Li 的信号图谱。通过使用 Hartree-Slater 散射截面<sup>1</sup>来计算重叠区域的面积，从而提取出纯净的 Li 的 EELS-mapping 谱图<sup>2-3</sup>。方法的示意图如图 S2(a)所示，使用此方法，可使得 Mn 对 Li 信号的贡献被分离出来。其中，灰色曲线是原始谱，黑色曲线是经过复散射移除后的只包含单次散射分布的谱，红色为背底信号。单次散射分布可通过 Fourier-ratio 法解卷积提取。图 S3(a)中，Li 的信号为

$$I_{Li}(\beta, \Delta_2) = \int_{E_2}^{E_3} J'(E) dE - \int_{E_2}^{E_3} AE^{-r} dE - I_{Mn}(\beta, \Delta_2) \quad (1)$$

其中， $I_{Li}(\beta, \Delta_2)$ 为  $\Delta_2$  能量区间 Li 的信号， $J'(E)$ 为一次非弹性散射信号， $AE^{-r}$  背底函数， $I_{Mn}(\beta, \Delta_2)$ 为  $\Delta_2$  能量区间 Mn 的信号，即图 S2(a)中的重叠区域。

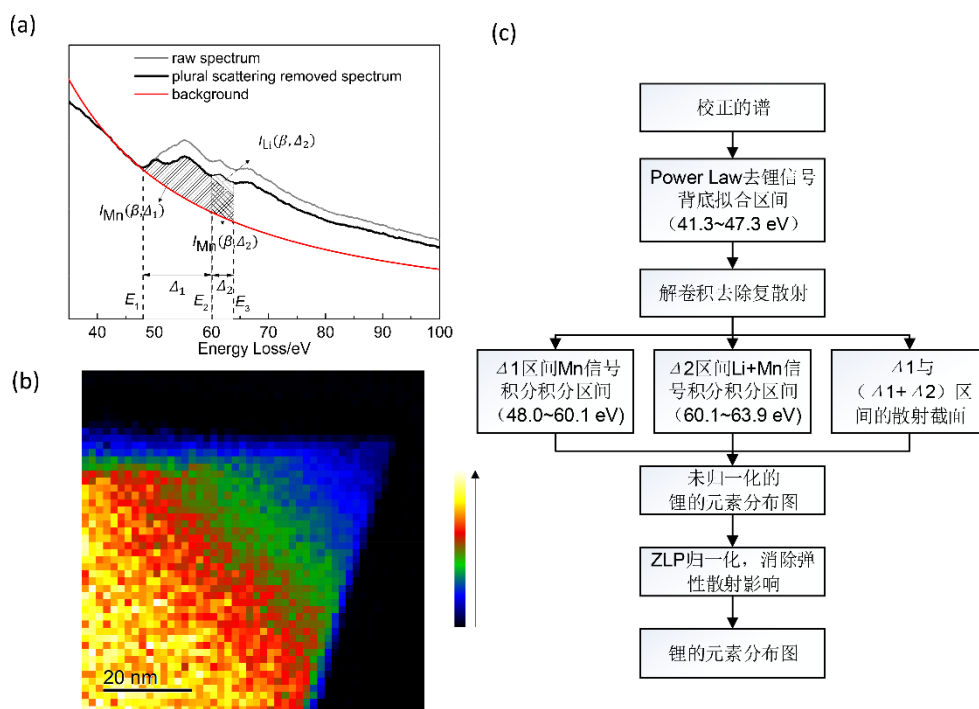


图 S2 计算重叠面积法

Fig.S2 Calculating the overlap area method.

(a) Schematic diagram illustrating the method employed to extract quantitative compositional information from overlapping edges. The lithium EELS-mapping (b) is acquired according to the-processing flowchart (c).

在能量窗口为  $\Delta_1$  范围内积分，得到的 Mn 含量为

$$N_{\text{Mn}} = \frac{I_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1)}{I_0(\beta, \Delta_1)\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1)} \quad (2)$$

其中,  $I_0(\beta, \Delta_1)$  为  $\Delta_1$  能量区间为  $\Delta_1$  积分范围内零损失峰的强度。  
同理, 对于能量窗口  $\Delta = (\Delta_1 + \Delta_2)$  积分, 得到的 Mn 含量为

$$N_{\text{Mn}} = \frac{I_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)}{I_0(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)} = \frac{I_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1) + I_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_2)}{I_0(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)} \quad (3)$$

根据公式(2)(3), 两者算出来的 Mn 含量是相同的, 可推导出

$$I_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_2) = I_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1) \left[ \frac{I_0(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)}{I_0(\beta, \Delta_1)\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1)} - 1 \right] \quad (4)$$

其中,  $\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1)$  和  $\sigma_{\text{Mn}}(\beta, \Delta_1 + \Delta_2)$  分别是能量窗口为  $\Delta_1$  和  $\Delta = (\Delta_1 + \Delta_2)$  范围内的散射截面, 可使用 Gatan 的 Digital Micrograph 程序获得。这里使用 Hartree-Slater 散射界面。计算得到的谱图如图 S2(b)所示。谱图的处理流程如图 S2(c)。

使用此种方法得到的 Li 的元素分布图在理论上比较准确, 事实上, 由此方法得到的 Li 的元素分布图与实际较为匹配。

### 1.3 二次背底扣除法

Li 元素在 ~62 eV 处的主峰是一个突出的峰位, 其峰的高低与 Li 含量的高低直接相关, 可将峰的高低作为 Li 信号的定量分析标志。

首先, 以 Mn 的边前区作为背底, 提取出包含 Mn 和 Li 的信号的信号谱。在经过解卷积之后, 提取出包含一次散射信号的谱图。此时, 再以 Mn 的边的拖尾为拟合区, 将 Li 的信号提取出来, 这部分信号既包含较少的 Mn 的信号, 又充分利用了 Li 的信号, 如此, 可得到相对纯净的 Li 信号, 谱处理流程图如图 S3(a)所示, 据此可得到 Li 的元素分布图, 如图 S3(b)所示。

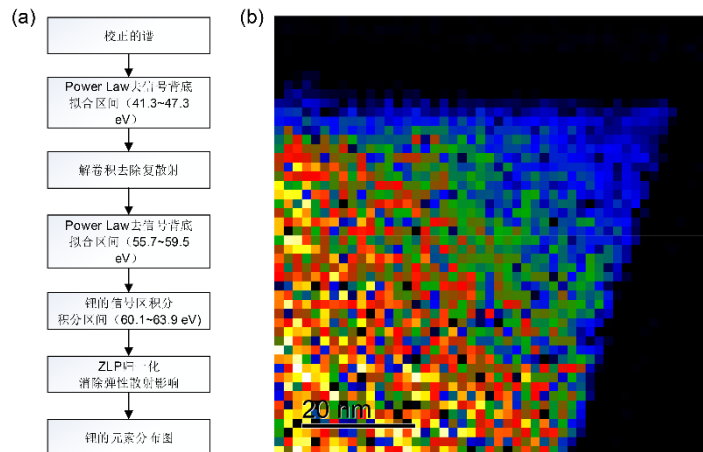


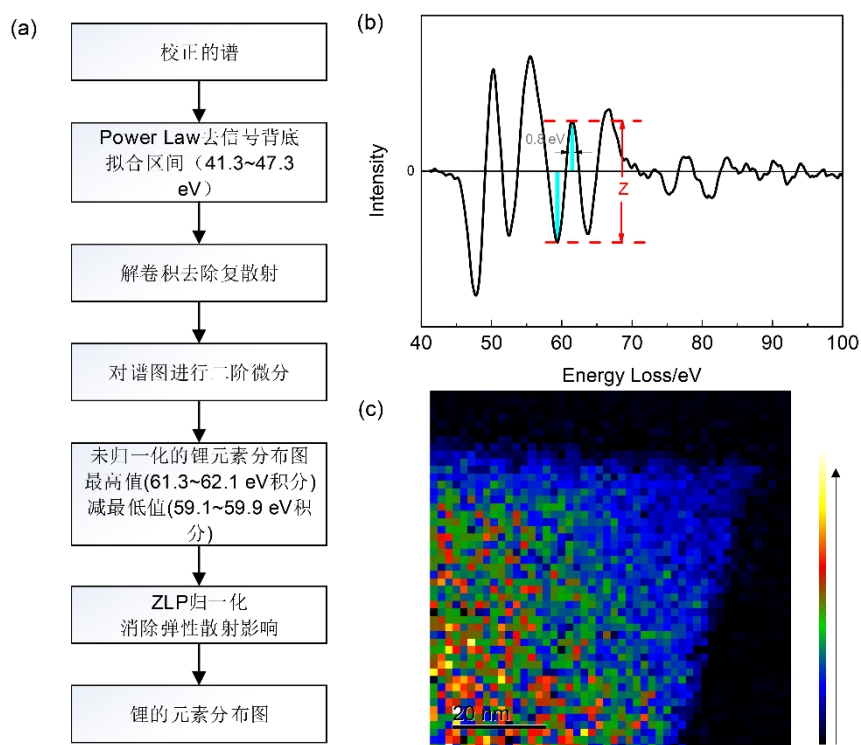
图 S3 谱图处理流程图(a)和 Li 的元素分布图(b)

**Fig.S3 The-processing flowchart (a) shows the method acquiring the Li EELS-mapping (b).**

使用此种方法，同样能尽可能消除 Mn 元素的拖尾的影响，理论上得到的 Li 信号较为接近真实值。从处理后的得到的 Li 元素分布图来看，Li 元素的分布在大体上是正确的。

#### 1.4 二阶微分法

Kikkawa 等人<sup>4</sup>在处理的  $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  谱图时，使用了二阶微分法<sup>5-6</sup>，使用了 Li~68 eV 处的峰位，此峰位在  $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  的谱图中，基本不受其他元素的峰位的影响，可以作为定量分析的标志。而在  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中，Li 元素位于 Mn 和 Ni 的信号之间，尽管 Li 的信号受到 Mn, Ni- $\text{M}_{23}$  边的影响，但是 Li 在~62 eV 处的峰位是一个主峰，其峰位特征明显，峰位的高度与 Li 含量成正比，因此，对 Li 在~62 eV 处的峰位使用二次微分法来测量峰位的起伏，以峰位的高低代表元素含量，是可行的方法。



**图 S4 二阶微分法**

**Fig.S4 The second derivatives method.**

(a) The-processing flowchart; (b) The second derivatives of the deconvolved spectrum . The height Z is used for Li mapping. (c) The lithium EELS-mapping

图 S4(a)是谱图处理的流程图，处理方法是解卷积后的谱图进行二阶微分。如图 S4(b)所示，将高度 Z 作为定量分析的标志。为了消除统计误差，测量高度时，使用 0.8 eV 的窗口积分作为高度值。获得的图谱经过零损失峰归一化之后，如图 S4(c)所示。通过得到

的 Li 元素分布图发现，该方法在厚样品区的分布具有不确定性，虽然谱图的大致分布比较接近实际情况，但是十分粗糙。同时，元素分布图中发现了许多坏点(黑色)。说明二次微分法在  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料中大致适用，但是，因 Li-K 边不可避免地受 Mn、Ni-M 边的影响，其准确度并不高。

## 2 过渡金属价态分布

### 2.1 Mn 价态分布图的 EELS 分析方法

为了快速计算，锰价态的计算使用了如图 S5 所示的模型：分别以  $L_3$ ， $L_2$  峰最高处为中心，在 4 eV 窗口积分。随后以  $L_2$  峰随后最低点约 2 eV 的窗口积分  $I_N$  为标准，分别对  $L_3$  与  $L_2$  的积分窗口减去  $I_N$  和  $2/3I_N$  进行修正，据此可得到相对准确的  $L_3/L_2$ 。

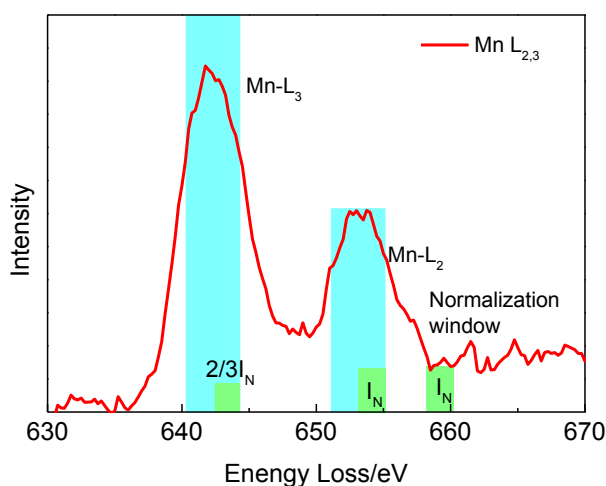


图 S5 锰  $L_3/L_2$  值计算示意图

Fig.S5 The diagrammatic sketch of  $L_3/L_2$  ratio.

### 2.2 Mn 价态的 XPS 分析

为了宏观上进一步了解 LNMO 材料表面锰的价态，我们利用 X 射线光电子谱(XPS)对锰的价态进行了分析。实验仪器为 PHI 公司的 PHI Quantera SXM，仪器探测深度 2–4 nm。在处理 XPS 时，使用 70% Gaussian + 30% Lorentzian 函数来进行拟合，选择 Shirley 模型扣背底。由于多重劈裂效应，同一个化学价态的锰的  $2p$  谱会分成多个峰。本研究中，峰的位置参考了 Biesinger 等人<sup>7</sup>和 Nesbitt 等人<sup>8</sup>的研究结果，拟合结果如图 S6 所示，表 S1 进一步给出了更详细的拟合数据。结果表明 Mn 元素价态组成为  $\text{Mn}^{4+}$  (含量 64.4%)， $\text{Mn}^{3+}$  (含量 20.4%)和  $\text{Mn}^{2+}$  (含量 15.2%)。这一结果说明表面确实存在低价态  $\text{Mn}^{2+}$ ，同时我们的 EELS 研究结果一致。同时，由于 XPS 对样品表面的信息深度可达 5 nm 左右，而

我们 EELS 结果表明表面低价态 Mn 层的厚度仅 1-2 nm，这也是为什么 XPS 谱图中仍能检测到较多体相中的 4 价 Mn 的原因。

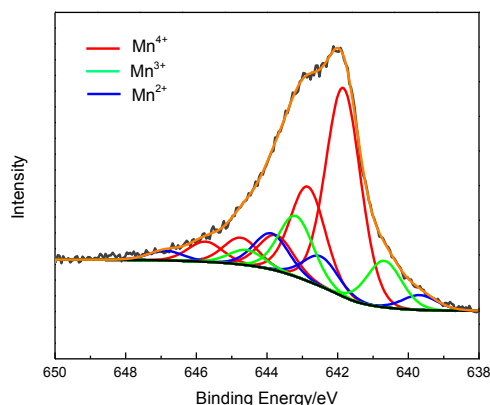


图 S6 LNMO 中 Mn(2p<sub>3/2</sub>) 的 XPS 分析

Fig.S6 XPS peak analysis of Mn (2p<sub>3/2</sub>) in LNMO.

表 1 LNMO 中锰(2p<sub>3/2</sub>)的峰参数

Table 1 Mn(2p<sub>3/2</sub>) peak parameters for Mn in LNMO.

Peak	B.E.(eV)	FWHM(Ev)	Percent(%)	Total(%)
Mn <sup>2+</sup>	639.7	1.16	2.47	
Mn <sup>2+</sup>	640.8	1.16	0	
Mn <sup>2+</sup>	641.7	1.16	0	
Mn <sup>2+</sup>	642.5	1.16	5.01	15.2
Mn <sup>2+</sup>	643.9	1.16	6.02	
Mn <sup>2+</sup>	646.9	1.16	2.47	
Mn <sup>3+</sup>	640.7	1.16	7.77	
Mn <sup>3+</sup>	641.4	1.16	0	
Mn <sup>3+</sup>	642.3	1.16	0	20.4
Mn <sup>3+</sup>	643.2	1.16	10.14	
Mn <sup>3+</sup>	644.6	1.16	1.53	
Mn <sup>4+</sup>	641.8	1.16	34.88	
Mn <sup>4+</sup>	642.8	1.16	15.80	
Mn <sup>4+</sup>	643.7	1.16	5.93	64.4
Mn <sup>4+</sup>	644.7	1.16	4.46	
Mn <sup>4+</sup>	645.7	1.16	3.36	

### 2.3 Ni 的价态分布图的计算方法

Ni 的价态也可使用 L 边进行分析, Ni 的价态与 Ni 的  $L_3$  的峰位置直接相关, 对于 NiO,  $Ni^{2+}$  的  $L_3$  峰位于 854 eV, 对于镍酸锂( $LiNiO_2$ ),  $Ni^{3+}$  的  $L_3$  峰位于 855 eV, 对于  $NiO_2$ , Ni 的  $L_3$  峰位于 857 eV<sup>9-10</sup>。因此, 可以通过 Ni  $L_3$  峰的位置来确定 Ni 的价态。本文中, Ni 的  $L_3$  的位置通过高斯拟合得到<sup>11</sup>。

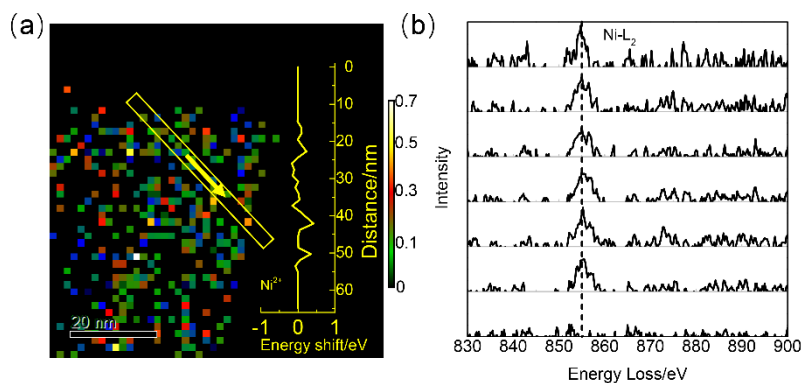


图 S7 Ni 的价态

Fig.S7 The valence of Ni.

(a) The energy shift map of Ni-L edge; (b) Ni-L edge spectra along the line scan direction in (a), showing no energy shift.  $Ni^{2+}$  is the only valence in the particle.

### 参考文献

1. Scofield, J. H. *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14* (2), 121. doi: 10.1016/S0092-640X(74)80019-7
2. Chan, H. M.; Williams, D. B. *Philosophical Magazine Part B* **1985**, *52* (5), 1019. doi: 10.1080/01418638508241891
3. Steele, J. D.; Titchmarsh, J. M.; Chapman, J. N.; Paterson, J. H. *Ultramicroscopy* **1985**, *17* (3), 273. doi: 10.1016/0304-3991(85)90095-6
4. Kikkawa, J.; Akita, T.; Tabuchi, M.; Shikano, M.; Tatsumi, K.; Kohyama, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (11), A183. doi: 10.1149/1.2968956
5. Zaluzec, N. J. *Ultramicroscopy* **1985**, *18* (1-4), 185. doi: 10.1016/0304-3991(85)90136-6
6. SenarisRodriguez, M. A.; Gu, H.; Colliex, C.; AlarioFranco, M. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58* (4), 597. doi: 10.1016/S0022-3697(96)00173-4
7. Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (7), 2717. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051
8. Nesbitt, H. W.; Banerjee, D. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 305. doi: 10.2138/am-1998-3-414
9. Montoro, L. A.; Abbate, M.; Almeida, E. C.; Rosolen, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309* (1-2), 14. doi: 10.1016/S0009-2614(99)00650-8
10. Koyama, Y.; Mizoguchi, T.; Ikeno, H.; Tanaka, I. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (21), 10749. doi: 10.1021/jp050486b
11. Mitchell, D. R.; Schaffer, B. *Ultramicroscopy* **2005**, *103* (4), 319. doi: 10.1016/j.ultramic.2005.02.003