

應用於鋰離子二次電池材料 之延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS) 分析

本文乃利用同步輻射進行延伸 X 光吸收精細結構 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 量測，以分析 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.5$) 二次電池正極材料之特性，並將結果與電性分析作一比較。

沈志鴻、許益瑞、劉如熹、張凌雲、李志甫

一、簡介

西元 1054 年，宋朝人觀察到天關星 (金牛座 ζ 星) 附近之異象，留下人類第一次對超新星爆炸所作之記錄。爆炸後的遺跡形成今夜星空所見之「蟹狀星雲」，其中的藍白色光，咸信是由高能電子在星雲磁場作用下所放出之同步輻射光⁽¹⁾。同步輻射是指高速 (接近光速) 電子受加速而產生之輻射 (電

磁波)，於 1947 年時首次於同步加速器中觀察到，故稱為同步加速器輻射。同步輻射光源是唯一能提供波長連續、可調及能量範圍寬廣 (從紅外光到 X 光) 之光源，並具有光點小、亮度高與準直性佳等特性，是 X 光吸收光譜學研究不可或缺之重要光源。近二十年來，由於同步輻射 (synchrotron radiation) 光源的使用，使得 X 光吸收光譜術成為一項分析物質結構的利器。

自 1895 年德國物理學家倫琴 (Wilhelm Conrad Roentgen) 發現 X 光以來，因其波長接近於原子之大小，介於 $10^{-2} - 10^2 \text{ \AA}$ 之間，故一直是研究物質原子結構的重要工具。X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 是利用 X 光來研究物質的一種重要方法，主要是依據物質對 X 光之吸收係數 μ 與該物質總截面 (total cross section) 之正比關係，來推知物質之原子結構與電子能態等方面

沈志鴻先生為國立台灣大學化學系博士班研究生。

許益瑞先生為國立台灣大學化學系博士班研究生。

劉如熹先生為英國劍橋大學化學博士，現任國立台灣大學化學系教授。

張凌雲先生現任新竹同步輻射研究中心助理研究員。

李志甫先生為國立台灣大學化工博士，現任新竹同步輻射研究中心副研究員。

之資料。當一束 X 光 (強度 I_0) 通過物質時, 部分光會被吸收, 另有部份的光 (強度 I) 會穿透, 假設此樣品的吸收厚度為 x , 吸收係數 (absorption coefficient) 為 μ , 則 I_0 與 I 之關係式為

$$I = I_0 \exp[-\mu(E)x] \quad (1)$$

微觀來看, 內層電子吸收 X 光而被激發至外層未佔滿態 (unoccupied state) 或連續態 (continuum states) 時, 由於整個系統處在不穩定的激發態 (excited state), 因此系統將很快地以發出螢光形式釋放能量, 並回到基態 (ground state), 藉由偵測放出之光子強度亦可得 X 光吸收光譜。X 光吸收光譜具有下列優點: 一、可針對各種形式的材料, 包括結晶態固體、非晶態固體、液態及氣態等材料進行研究。二、樣品並不需要具備長程有序 (long-range order) 的結構。三、具有元素專一 (element specific) 與選擇 (selective) 的分析特性。四、測量容易且快速。五、可進行臨場 (in-situ) 之量測⁽²⁾。

二、X 光吸收光譜

X 光吸收光譜依所能提供的訊息主要可分為兩大部份: 一為 X 光吸收近邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES), 係量測吸收原子的電子性質, 例如吸收原子的電荷密度、電子結構、氧化價數及過渡金屬的 d 軌域電子佔有率, 以及吸收原子所在之晶位的對稱性。另一為延伸 X 光吸收精細結構 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS), 可測得吸收原子周圍之局部 ($< 10 \text{ \AA}$) 幾何結構, 例如某一配位層內原子的種類、配位數、吸收原子與周圍原子間的距離, 以及排列之雜亂度等之短程有序結構 (short-range order) 之參數。

X 光吸收光譜的形成, 是由於物質吸收光子後, 導致電子在兩電子軌域間躍遷, 故所需光子能量將因電子軌域能階差不同而有所差異。當光子能量適當時, 會被物質內原子所吸收, 使某一軌域之電子躍遷至能階較高且未填滿或缺乏之電子軌域, 所以 X 光吸收光譜不僅可研究已佔電子之電子軌

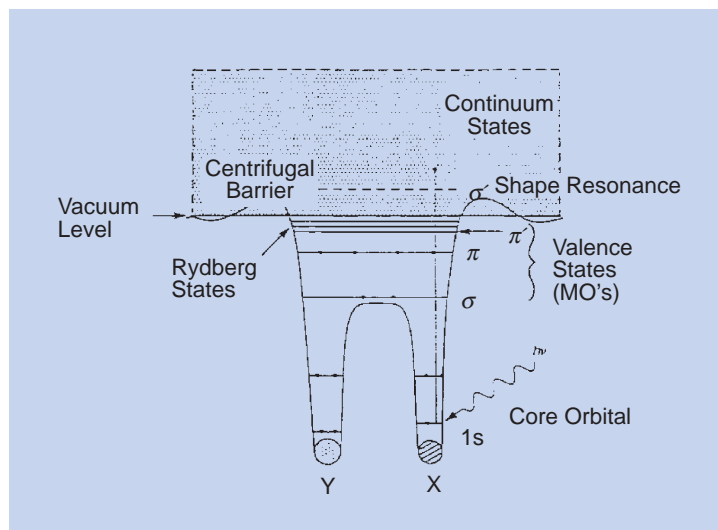


圖 1. 分子內電子軌域的五種形式⁽³⁾。

域狀態, 且可以探測未佔滿或空的電子軌域狀態。從特定物質 (分子、原子或固態物質) 之吸收光譜中, 可了解此物質的電子能態與原子結構資料, 尤其可藉助它研究有關價軌域 (valence orbital) 與核心軌域 (core orbital) 之能態。一般而言, 一分子內電子軌域可分成五種形式 (見圖 1)⁽³⁾:

- (1) 核心軌域 (core orbital): 主要為非鍵結軌域 (nonbonding orbital) 所構成, 較接近原子核。如 $1s$ 、 $2s$ 及 $2p$ 等軌域。
- (2) 價軌域 (valence orbital): 與原子間鍵結有關, 可分為鍵結軌域 (如 σ 鍵或 π 鍵) 與反鍵結軌域 (如 σ^* 鍵或 π^* 鍵), 可反映出分子鍵結之結構。
- (3) 雷德堡軌域 (Rydberg orbital): 分子的雷德堡軌域類似原子的雷德堡能階。當分子內之電子被激發至主量子數 n 較高之狀態, 此時電子與離子間只有純粹庫侖吸引力, 此軌域稱為雷德堡軌域, 而這些雷德堡軌域之電子遠離分子之外圍。
- (4) 形狀共振 (shape resonance): 形狀共振軌域一般的解釋為: 當原子吸收光子從基態躍遷至激發狀態後, 此最終狀態具有高角動量子數, 導致強烈之離心力效應 (centrifugal effect), 形成一位能障礙, 而將電子束縛著。
- (5) 連續軌域 (continuum orbital): 當分子內電子被光子游離後成為一連續狀態。

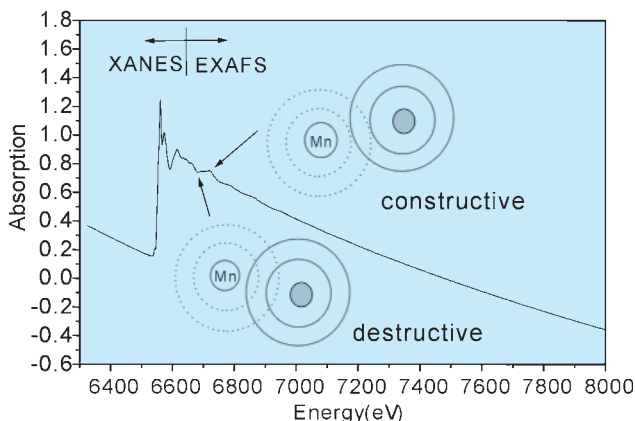


圖 2. LiMn_2O_4 之 Mn 元素的 K 吸收邊緣 X 光吸收光譜。

三、延伸 X 光吸收精細結構⁽⁴⁻⁶⁾

當入射光子能量較原子之核心電子束縛能高 50 eV 以內時，可將其激發至外層之空軌域。此能量區域之吸收光譜，隨分子內中心吸收原子之幾何對稱性、氧化數及所鍵結原子之不同，呈現不同的吸收特性。且核心電子之吸收邊緣 (absorption edge) 亦隨吸收原子種類及能階而異，故每一分子均有其特定之指紋一般。此吸收光譜稱為 X 光吸收近吸收邊緣光譜 (XANES)，其能量範圍從核心電子吸收邊緣起延伸至約 50 eV。當 X 光能量足以將原子的核心電子激發至連續軌域使其形成光電子而脫離吸收原子時，如果緊鄰吸收原子旁有其他原子存在，則光電子可被這些緊鄰原子背向散射 (backscattered)，而出射光電子波與背向散射光電子波會產生干涉現象。這種干涉現象隨著出射與背向散射光電子波間相位差而異：如果兩波同相，則形成建設性 (constructive) 干涉，此時分子之光吸收係數最大。如果兩波為異相，則產生破壞性 (destructive) 干涉，此時分子之光吸收係數最小。因此吸收係數大小隨相位差之改變而逐漸變化，而在中心原子與鄰近原子特定距離下，相位差會隨入射光子能量呈現週期性變化，此週期性變化，從核心電子吸收邊緣起約 50 eV 起延伸至 1000 eV 甚至更遠之光子能量區域，稱為延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS)。

圖 2 所示為 LiMn_2O_4 其 Mn 元素之 K 吸收邊緣

(K-edge) X 光吸收光譜，圖中橫座標表示入射之 X 光能量，而縱座標則表示吸收量。虛線表 Mn 之光電子出射波 (outgoing wave)，實線則為背向散射 (back scattering) 之散射波，由於出射波及散射波之間的建設性與破壞性干涉，造成光譜之振盪 (oscillation)。從吸收邊緣 (約為 6539 eV) 往後延伸約 50 eV 的區域稱為 X 光吸收近邊緣結構 (XANES)，此區域主要是核心電子 (core electron) 被激發至未佔滿態 (unoccupied states) 或連續態 (continuum states) 時，受到鄰近周圍原子的多重散射 (multiple scattering) 所造成。從吸收邊緣 50 eV 起至 1000 eV 甚至更遠的能量區域，則稱為延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS)。此區域光譜的形成主要是源於核心電子被激發至外層的連續態，再受到鄰近周圍原子之散射 (此區域主要考慮單一散射 (single scattering)) 所造成。

1. 延伸 X 光吸收精細結構原理簡介⁽⁷⁻⁹⁾

此區域光譜主要是中心吸收原子之核心電子 (core electron) 被激發至連續態區後，此出射光電子以 ψ_0 表示向外傳播之波函數，受到鄰近各層原子之作用，被反向散射回中心原子之波函數以 ψ_b 表之，而 ψ_0 及 ψ_b 的建設性及破壞性干涉將使此區域的 X 光吸收係數 μ 隨著光子能量變化而出現振盪。定義 EXAFS 的 $\chi(k)$ 函數為

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

μ 表實際量測之吸收係數， μ_0 則係假想無 EXAFS 存在下類似原子 (獨立原子) (atomic-like) 之吸收係數，意指在沒有周圍背向散射原子存在下，但其位勢卻是考慮周圍原子存在情形下之吸收值。 $\Delta\mu_0$ 則為吸收邊緣的躍昇值 (edge jump)。由費米黃金定律 (Fermi golden rule) 及單一散射理論可導得

$$\begin{aligned} \chi(k) &= \text{Im} \left\{ \sum_j \frac{f_j(k)}{kR_j^2} e^{i(2kR_j + \delta_j)} \right\} \\ &= \sum_j \frac{f_j(k)}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j) \end{aligned} \quad (3)$$

其中 R_j 表中心原子與散射原子 j 之距離, $f_j(k)$ 表散射之振幅。 $2kR_j + \delta_j(k)$ 可視為一總相位項, 即 EXAFS 為在 k -空間 (k -space) 中一群具不同振幅及頻率之振盪總合。總相位包含兩部分之貢獻: 第一部分源自於光電子波由中心吸收原子到達背向散射原子 j , 再折回吸收原子所經 $2R_j$ 之距離, 此一路程導致向外行進與背向散射的電子波間有 $2\pi(2R_j/\lambda_c)$ 之相位差。若將 $2\pi/\lambda_c$ 定義為 k , 其中 k 為光電子波數 (photo-electron wave number), 其與入射光之能量有如下之關係式:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (4)$$

m : 電子質量, E_0 : 能量原點, \hbar : 6.62608×10^{-34} Js
總相位第二部分之貢獻為相位偏移 $\delta_j(k)$, 表中心吸收原子和背向散射原子 j 之位勢差而產生之相位偏移 (phase shift)。

以上式子若再考慮多重散射, 並根據現象學 (phenomenology) 考量 (1) 激發態的半生期 (lifetime) 及平均自由徑 (mean free path), (2) 多電子效應 (multi-electron effects), (3) 無序化 (disordering) (包括熱振動及結構上之無序化), 而加以修正, 則可得下式

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2(k) F_j(k)}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \quad (5)$$

其中

R_j : 第 j 個散射路徑總長之一半。對於單一散射而言, 仍然代表中心原子與 j 原子之距離。

N_j : 具相同散射路徑 j 之個數。對於單一散射而言, 此值即為第 j 層原子之個數。

$F_j(k)$: j 原子背向散射之振幅。

$\delta_j(k)$: 第 j 個散射路徑即背向散射的光電子與中心吸收 I 原子 - 背向散射 j 原子對之位勢差所致之相位偏移。

$S_0^2(k)$: 振幅減低因子 (reduction factor), 用以反映吸收程序中多重激發之效應。即核心電子被激

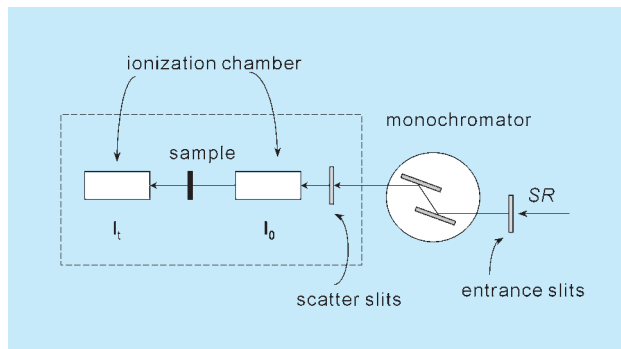


圖 3. X 光吸收光譜實驗配置圖, 其中虛線表示實驗站的輻射防護牆。

發到連續態, 同時有其餘電子也被激發至連續態 (稱為 shake-off) 或其它束縛態 (bound state) (稱為 shake-up)。一般認為此數值之合理範圍應大於 0.5。

λ : 光電子的平均自由徑 (mean free path), 此值用以考慮非彈性散射 (inelastic scattering) 及內層電洞 (core hole) 的半生期 (lifetime)。

σ^2 : Debye-Waller factor, 或稱為 mean square relative displacement。用以表示原子間排列的無序化程度 (static disorder) 及熱振動 (thermal motion) 現象。

由上可知, 藉由 EXAFS 光譜, 可獲得中心吸收原子與鄰近原子間距離 (R_j)、配位數 (N_j)、無序化之程度 (σ^2) 及原子種類 (由 $F_j(k)$ 隨 k 的變化趨勢可大致研判) 等短程有序結構。總之, EXAFS 實際是由 X 光吸收原子向外行進之光電子波被鄰近原子背向散射而造成干涉之效應, 及來自空間中多層原子的貢獻。唯較遠的原子, 因 EXAFS 振幅正比於 $1/R_j^2$, 個別之貢獻將迅速衰減, 因此 EXAFS 光譜一般僅用於獲得距中心原子 10 Å 以內之局部結構。

2. EXAFS 實驗設備及方法^(10,11)

將樣品研磨成粉末, 取通過 400 mesh 篩網之細粉, 均勻塗布於膠帶上, 而撒上樣品粉末之膠帶可以對摺數次, 藉此來控制使樣品在吸收邊緣處 $\mu_{r,x}$ 之躍升高度 $\Delta\mu_{r,x} \sim 1$ 。

研究所用之 X 光吸收光譜術實驗, 是以同步輻射光自電子儲存環射出後, 經光束線上各種光學

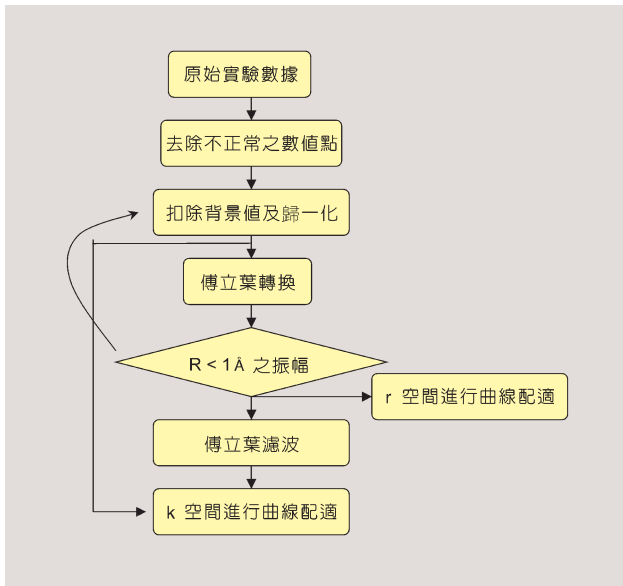


圖 4. 一般 EXAFS 數據分析之流程圖。

元件引導後，再經入射狹縫 (entrance slits) 而至實驗站。圖 3 為 X 光吸收光譜實驗配置圖。

光學元件中的單光器 (monochromator) 是控制選取單一能量之關鍵，其由兩片 Si(111) 裝在測角儀上的平行晶體所構成。根據布拉格繞射定律：

$$2d \sin \theta = n\lambda = n \left(\frac{hc}{E_r} \right) \quad (6)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

θ 為繞射角， h 為蒲朗克常數 (Planck's constant)， c 為光速， d 為晶面間距， E_r 為 X 光的能量。因此經由調整晶體與入射光的夾角將可達到選擇特定能量 (波長) 之效果。對於 $n = 2$ 之諧音光子 (second harmonic) 可藉由選取特定之晶面 (111)、(311) 或 (220) 來清除。另外對於 $n > 2$ 之較高諧音光子則藉由旋轉第二顆晶體，將雙晶體間的平行度調差 (detune)，以減低下游光束線強度至適當百分比而加以剔除。經調整後之光束再經散射狹縫 (scatter slits) 而至偵測光強度之氣體游離腔 (ion chamber)。以穿透模式量測 I_0 (入射光) 及 I_t (穿透光) 之強度，偵測 I_0 的游離腔填充 N_2 及 He 混合氣體，而偵測 I_t 的游離腔則填充 N_2 及 Ar 氣體。所得數值代入 $\mu_x = \ln(I_0/I_t)$ 則可得樣品之吸收量與能量關係圖。實驗

中並以錳或鈷箔 (Mn(Co) foil) 的 K -edge 吸收邊緣做為能量校正的依據。

四、EXAFS 數據分析方法

由原始之 X 光吸收光譜所得數據，必須經過許多處理步驟，才能萃取出所要的局部結構 (local structure) 參數，如 R 、 N 及 σ^2 等。整個處理過程大致可分為兩大部分，首先從原始數據獲得歸一化 (normalized) 之 $\chi(k)$ 函數，其次做曲線配適 (curve fitting)，以便從 $\chi(k)$ 萃取出所要的結構參數。圖 4 所示為一般數據分析之流程圖⁽¹²⁾。

由於不同軟體對於背景值的扣除與配適結果好壞之評估方式 (指 R factor 及 χ^2) 皆略有差異，而本文數據處理乃採用 UWXAFS 3.0 的軟體 (包括 AUTOBK⁽¹³⁾、ATOMS⁽¹⁴⁾、FEFF⁽¹⁵⁾ 及 FEFFIT⁽¹⁶⁾)，因此以下所述過程均以該軟體為主。

1. 擷取出 $\chi(k)$ 函數：

EXAFS 函數的關係式如下：

$$\chi(E) = \frac{[\mu(E) - \mu_0(E)]}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (7)$$

其中 E_0 是吸收邊緣的能量， $\mu_0(E)$ 是在吸收邊緣之後類似原子 (atomic-like) 的吸收，而 $\Delta\mu_0(E_0)$ 則是在吸收邊緣的躍升值 (edge jump)。 $\chi(E)$ 經過 $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$ 的關係式轉換即可得 $\chi(k)$ ，即一般所稱延伸 X 光吸收精細結構函數。此時的 $\chi(k)$ 是一個已扣除類似原子吸收貢獻，但仍然保有中心吸收原子與周圍鄰近原子局部結構的訊息。以下將分別敘述獲得 $\chi(k)$ 的過程。

(1) 背景函數的扣除⁽¹³⁾

E_0 值的決定

一般 E_0 值的決定是以光譜圖的一次微分，即 $d\mu/dE$ 的局部最大 (local maximum) 為主。本研究為了比較整個系列樣品的變化，所有樣品的 E_0 均設定為一次微分數值最大時的能量。

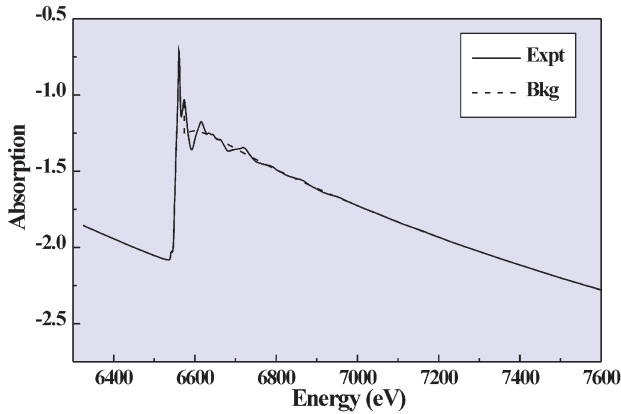


圖 5. 原始光譜 (實線) 及背景函數 (虛線) 圖。

$\mu_0(E_0)$ 的決定

所有光譜圖的 $\mu_0(E)$ 均在相同能量範圍內，以平滑多段 (piecewise) 三次式曲線 (cubic spline) 配適 13 個節點 (knot) 而得。如圖 5 所示即為原始光譜 (實線) 及 AUTOBK 所得之背景函數 (虛線) 圖。

(2) 歸一化 (Normalization)

以直線方程式配適吸收邊緣 E_0 前端 50 eV 到 200 eV 之數值點，並將其外插至吸收邊緣所得數值訂為 $\mu_0^-(E_0)$ ，而吸收邊緣往後 100 eV 至 300 eV 範圍所得之 $\mu_0(E)$ 則再以二次多項式配適並外插至吸收邊緣所得數值訂為 $\mu_0^+(E_0)$ ，而 $\Delta\mu_0(E_0) = \mu_0^+(E_0) - \mu_0^-(E_0)$ ，將 $\Delta\mu(E_0)$ 及 $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$ 關係式帶入方程式 (7) 即可得 $\chi(k)$ 。再乘入加權值 k^3 ，即可得如圖 6 所示之 $k^3\chi(k)$ 與 k 的關係圖。

2. 從 $\chi(k)$ 萃取出所要之結構參數

(1) 建立結構模型⁽¹⁴⁾ 及理論計算所有背向散射路徑⁽¹⁵⁾

利用 ATOMS 建立所要配適的理論模型，並經由 FEFF7.02 程式計算出所選定範圍內所有原子對中心吸收原子的背向散射 (包括單一及多重散射) 的理論值。將每一散射路徑相加則可得理論 $\chi(k)$ 。

(2) 利用 FEFFIT 程式萃取出所要的結構參數⁽¹⁶⁾

以 FEFF 所計算出之每個散射路徑 χ_{path} 建構出 $\chi_{\text{model}}(k)$

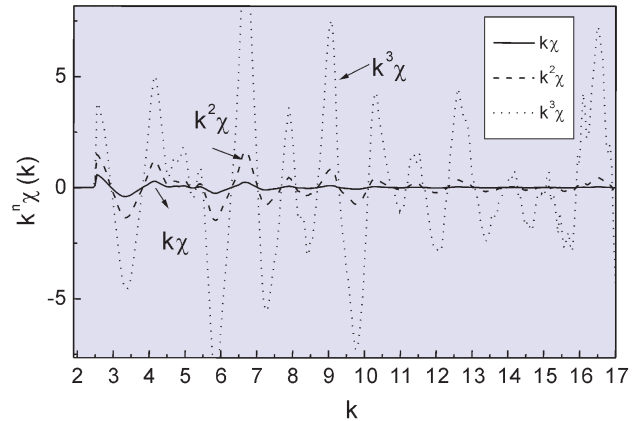


圖 6. 扣除背景值所得之 $k^n\chi(k)$ 與 k 之關係圖。

$$\chi_{\text{model}}(k) = \sum_{\text{paths}} \chi_{\text{path}}(k, \text{Amp}(k), \text{Phase}(k), \text{Path Parameters}) \quad (8)$$

其中 k 為 FEFF 計算所用之值， $\text{Amp}(k)$ 表對應於特定 k 之振幅， $\text{Phase}(k)$ 表相位，而 Path Parameters 則主要包括 e_0 (energy shift)、 S_0^2 (constant amplitude factor)、 ΔR (距離改變量) 及 σ^2 (Debye-Waller factor) 等參數。

用非線性最小平方方法 (Nonlinear Least Square Method) 求最佳值

$\chi_{\text{model}}(k)$ 經由傅立葉轉換 (Fourier transformation) 進入 R 空間，而產生出具有實部及虛部的 $\tilde{\chi}_{\text{model}}(R)$ ，再利用非線性最小平方方法求出配適函數 $f(R, X)$ 的所有最佳參數值 X 。定義

$$f(R, X) = \tilde{\chi}_{\text{data}}(R) - \tilde{\chi}_{\text{model}}(R) \quad (9)$$

$$R_{\min} \leq R \leq R_{\max}$$

$\tilde{\chi}_{\text{data}}(R)$ 表實驗數據經由加權後 (即 $k^3\chi(k)$) 再加以傅立葉轉換所得之函數。如圖 7 及 8 所示，箭號表示於所選定範圍做 R 空間之配適，而 $\text{Im}\{\tilde{\chi}(R)\}_{\text{data}}$ 表實驗數據經傅立葉轉換後的虛部， $\text{Im}\{\tilde{\chi}(R)\}_{\text{model}}$ 表理論計算數據經傅立葉轉換後的虛部， $|\tilde{\chi}(R)|_{\text{data}}$ 表實驗數據經傅立葉轉換後在 R 空間之絕對值大小。

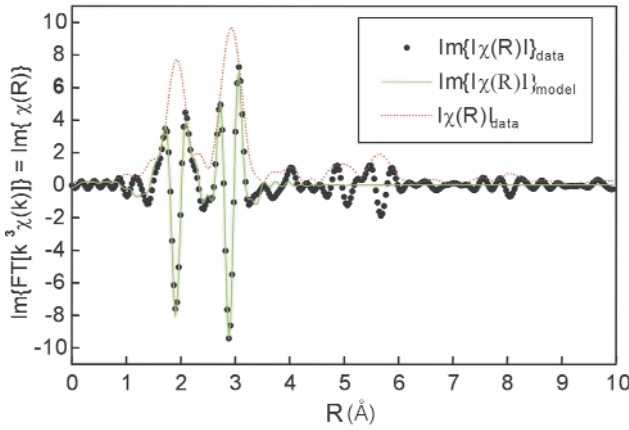


圖 7. 分析 LiMn_2O_4 樣品之 X 光吸收光譜，其傅立葉轉換後 R 空間之虛部配適圖。

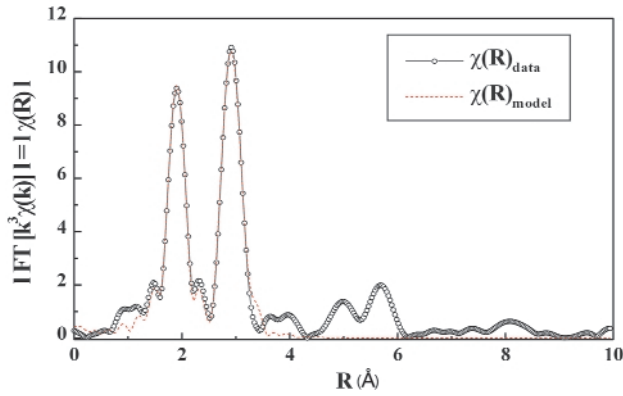


圖 8. 分析 LiMn_2O_4 樣品之 X 光吸收光譜其傅立葉轉換後，於 R 空間之絕對值配適結果。

3. 配適結果好壞之評估

配適結果以 χ^2 、 χ^2_ν 及 R 因子來評斷，其定義如下

$$\chi^2 = \frac{N_{\text{idp}}}{N\epsilon^2} \sum_{i=1}^N \{[\text{Re}(f_i)]^2 + [\text{Im}(f_i)]^2\} \quad (10)$$

其中， N_{idp} 表獨立的數值點，其計算公式如下

$$N_{\text{idp}} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi} + 2 \quad (11)$$

而 ϵ 則為不確定量 (uncertainty)，此值應包含隨機

誤差 (random fluctuations) 及系統誤差 (systematic errors)。

$$\chi^2_\nu = \frac{\chi^2}{\nu} \quad (12)$$

其中 $\nu = N_{\text{idp}} - N_{\text{vary}}$ ， N_{vary} 指配適的變數個數。

$$\mathfrak{R} = \frac{\sum_{i=1}^N \{[\text{Re}(f_i)]^2 + [\text{Im}(f_i)]^2\}}{\sum_{i=1}^N \{[\text{Re}(\tilde{\chi}_{\text{data}i})]^2 + [\text{Im}(\tilde{\chi}_{\text{data}i})]^2\}} \quad (13)$$

對於一個好的配適結果， $\mathfrak{R} \leq 0.02$ 而且 $\chi^2_\nu \geq 10$ 。

由於 EXAFS 的配適常有變數間的關聯性問題 (correlation problem) 存在，為避免配適結果只是達到局部最小值 (local minimum)，所以在配適過程中將避免 $\langle R$ 及 e_0 (energy shift) \rangle 或 $\langle N$ 及 $\sigma \rangle$ 同時變化。在此 e_0 乃根據下式而來，

$$k' = \sqrt{k^2 - e_0 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)} \quad (14)$$

k' 為理論計算 (FEFF7 程式) 之數值，而 k 則由 $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$ 計算參考的能量原點 (E_0) 而得。因此整個配適過程為，藉由 e_0 的改變來選取不同 k' 所對應理論計算之 Amp(k)、Phase(k) 及 path parameters，而達到配適的目的。因此除 (R 及 e_0) 之外，將設法使所有變數之關聯性盡量降低。

五、EXAFS 應用於二次鋰離子電池正極材料

錳氧系化合物中， LiMn_2O_4 為目前發展二次電池之重要正極材料，但其未能快速商業化之原因，在其循環週期不穩定，且電容量損失較 LiCoO_2 為大，此乃由於 LiMn_2O_4 化合物中，錳離子之平均價數為 3.5 價，亦即存在著 50% 之 Mn^{4+} 及 50% 之 Mn^{3+} 。 Mn^{4+} 之存在於結構中為同向性 (isotropic) 之

軌域混合，而錳三價離子為具有 Jahn-Teller distortion 之軌域型態，於充放電過程中容易導致晶格變形，進而影響 LiMn_2O_4 之充放電容量。另一方面，由於參與電池之充放電行為的部分錳三價離子會進行自身氧化還原反應，進而形成錳四價及錳二價離子 ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$)，其中錳二價離子會溶於電解液中，使錳三價離子減少，造成原來晶格構造之改變，同時亦使 LiMn_2O_4 電池循環特性減低。影響電池特性之原因很多，如正(負)極材料、電解液、隔離膜等，在正極材料合成上為防止 Mn^{3+} 形成，而造成結晶構造的相變，必須針對佔據八面體位置的錳離子，以另一等價或低價離子以取代置換少量錳離子，使得 Mn^{3+} 減少或控制晶格構造之相變，進而改善電池循環壽命之特性⁽¹⁷⁾。本篇乃介紹利用同步輻射延伸 X 光精細結構 (EXAFS) 光譜探討以鈷離子取代之 LiMn_2O_4 材料，其鍵長改變與無序化程度等短程有序之分析，藉以瞭解取代之效應。

1. 正極材料之取代效應

對於佔據八面體位置的部份錳離子以另一等價或低價離子取代以置換少量錳離子，其等價或低價離子可以為 Li、Zn、Fe、Ni、Co、Cr 及 Cu 等，然而不一定加入等價或低於三價之離子，就能增加鋰錳氧材料電池特性，以下對幾種離子之研究結果做簡單之探討。

硼離子常以三配位結構或四面體結構存在，且三氧化二硼 (B_2O_3) 的熔點低，導致大量的 Li-Mn-O 材料燒結成大顆粒，使其表面積變少並減少其多孔特性，因而影響鋰離子嵌入的能力，故其電容量小於 50 mAh/g ⁽¹⁸⁾。而鋁離子所置換之氧化物多半形成反尖晶石結構 (如 LiAl_5O_8)，在形成 Li-Al-Mn-O 材料時由於鋁佔據鋰的四面體位置，導致鋰離子進入八面體位置，使得鋰離子不易釋出，另一方面， Al^{3+} 離子的離子半徑為 0.543 \AA ，小於 Mn^{4+} 之離子半徑 (0.645 \AA)，使得結構晶格收縮，因而降低電化學的特性^(18,19)。鐵離子和鋁離子相似，亦為反尖晶石結構，具有高驅動電位及不可逆循環反應，因此鐵在製備鋰電池正極材料，為不佳的取代材料^(18,19)。鎂離子的取代可獲得意外穩定的電容量密

度，100 次循環充放電後，電容量由 100 mAh/g 降為 90 mAh/g ，但是其起始電容量仍偏低，乃因鎂離子佔據八面體之 Mn 離子位置，使得 Mn 離子進入 Li 之四面體位置，影響 Li 離子之進出^(18,19)。而若以鈦離子取代錳離子，雖然鈦離子佔八面體位置，且其離子半徑 (0.67 \AA) 適合作取代，但是由於 Ti^{3+} 非常容易氧化成 Ti^{4+} ，因而導致錳的平均價數低於 3.5，形成 Jahn-Teller distortion 結構扭曲，使得電容量急速下降^(18,19)。鉻離子具穩定之 d^3 組態，形成八面體配位，而不易被氧化，少量的鉻取代能得到不錯的電化學特性，但是值得注意的是，六價鉻的活性大且具毒性，故會致癌⁽¹⁸⁻²⁰⁾。Ein-Eli 及 Howard 等人的研究報告中⁽²¹⁾，以銅取代之 LiMn_2O_4 材料具高電壓特性，雖然其放電電容量為 71 mAh/g ，但其放電電壓位置為 4.1 及 4.9 V，並指出其高電位 4.9 V 形成之原因來自於 Cu^{II} 及 Cu^{III} 的氧化還原反應。

Sanchez 和 Tirado⁽²²⁾ 在 Li-Mn-O 尖晶石結構中針對材料本身只有 3 伏特電壓的 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 正極材料加入鈷，可獲得經 100 次充放電循環後，仍有電容量 110 mAh/g ，而經 200 次充放電循環後仍維持原電容量的 80%，對於提高循環電容量有所幫助。此外，Guohua 等人⁽²³⁾ 於 1996 年以不同的金屬 (鈷、鉻及鎳)，取代鋰錳氧材料中之錳離子，結果顯示 $\text{Li}_x\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) 之起始電容量 (120 Ah/kg) 相較於 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 之起始電容量 (125 Ah/kg) 為低，但其於 10 次充放電循環後，仍可維持在 108 Ah/kg ，其電容量損失約 10%，然而 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相對則損失 20% ($125 \text{ Ah/kg} \rightarrow 100 \text{ Ah/kg}$)；進而於 100 次充放電循環後， $\text{Li}_x\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 電容量僅損失 12.5% ($120 \text{ Ah/kg} \rightarrow 105 \text{ Ah/kg}$)，但 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 卻高達 36% ($125 \text{ Ah/kg} \rightarrow 80 \text{ Ah/kg}$)。

2. EXAFS 曲線配適

以同步輻射延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS) 光譜探討 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ 材料結構之原子鍵長改變、無序化程度等短程有序之訊息以瞭解取代之效應。圖 9 為 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ 樣品之原始吸收光譜數據，經由背景扣除及歸一化 (normalized) 後之 $\chi(k)$ 並乘上 k^3 之變化關係圖 (圖 10)。在此乘上加權

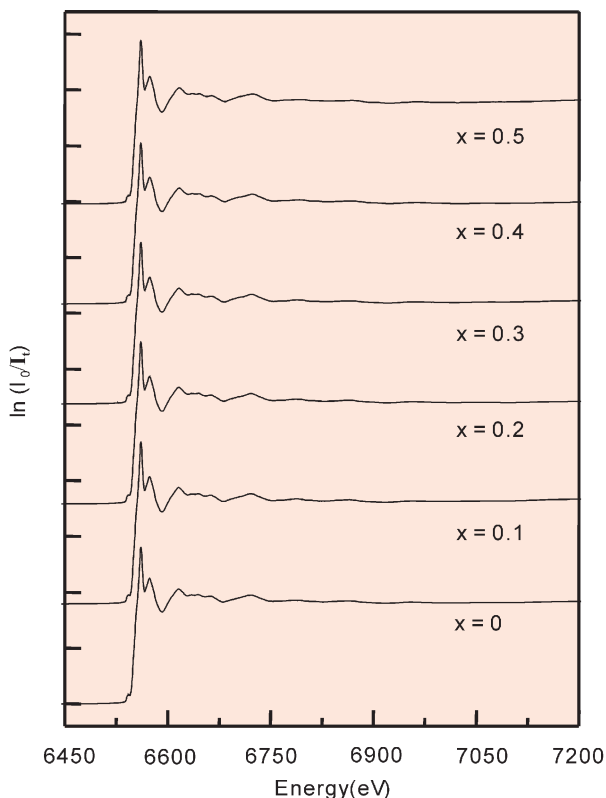


圖 9. $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.5$) 樣品之 Mn K-edge 吸收光譜。

(weighting) 數 k^n (通常 $n = 1, 2$ 或 3)，除為加重所欲分析之 $\chi(k)$ 光譜範圍外，也需考慮讓所欲分析範圍內各週期之振幅儘量保持平均。圖中虛線表示配適之 k 範圍 ($k = 2.95 - 13.85 \text{ \AA}^{-1}$)。由 X 光粉末繞射結果可知從 $x = 0$ 至 $x = 0.5$ 之所有樣品均屬於立方體 (cubic) 結構。因此，以 LiMn_2O_4 之粉末繞射數據建立 EXAFS 配適所需模型，由數據可知 Mn 與周圍最接近之 O 原子構成一六配位八面體 (octahedral)，且與鄰近之 Mn 原子亦為六配位。由於 Mn-O 及 Mn-Mn 相對於中心吸收原子之能量變化量，於曲線配適時互有影響，故於配適時兩者之「能量變化量 (e_0)」設定成同一變數。至於 Mn-O 及 Mn-Mn 之鍵長變化量及 Debye-Waller factor 則分別以 ΔR_1 、 ΔR_2 、 σ_1^2 及 σ_2^2 表之。所有配適過程中，配位數 N_1 、 N_2 及 S_0^2 均固定不變。至於 S_0^2 則以固定 LiMn_2O_4 數據之鍵長及配位數，找出 $S_0^2 = 0.599$ ，繼之固定此數值，通用至所有樣品之配適。

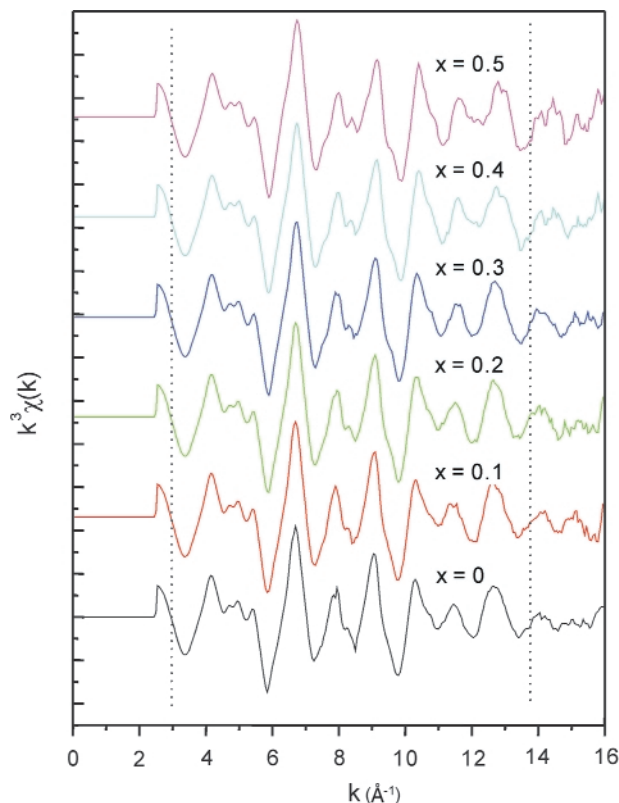


圖 10. $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.5$) 樣品之 $k^3\chi(k)$ 與光電子波向量 (k) 關係圖。

圖 11 為 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.5$) 樣品之 $\tilde{\chi}(R)$ 振幅 (即 $|\tilde{\chi}(R)| = |FT[k^3\chi(k)]|$) 與 R 之關係圖。圖中圈點表實驗數據，實線表配適之結果。圖中第一個峰形 (peak I) 為第一層之六個 Mn-O 單一散射 (single scattering) 之貢獻，而第二個峰 (peak II) 主要為 Mn-Mn 單一散射之貢獻。由於本研究重點在於取代效應之 MnO_6 八面體中 Mn-O 鍵長關係與 Mn-Mn(Co) 鍵長關係，因此配適範圍包含第一及第二個峰，即如圖中之虛線所示。圖 12 為 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0.1 - 0.5$) 樣品以 Co 為中心吸收原子所得之原始吸收光譜數據 (Co K-edge EXAFS)，經由背景扣除及歸一化 (normalized) 後之 $\chi(k)$ 並乘上 k^3 ，再經由傅立葉轉換所得 $\tilde{\chi}(R)$ 之振幅 (即 $|\tilde{\chi}(R)| = |FT[k^3\chi(k)]|$) 與 R 之關係圖。圖中圈點表實驗數據，實線表配適之結果。配適結果如表 1 所示。

由表 1 可看出，隨著 Co^{3+} 之摻雜，Mn-O 之鍵長由 $x = 0$ 之 1.914 \AA 下降至 $x = 0.4$ 之 1.911 \AA ，相

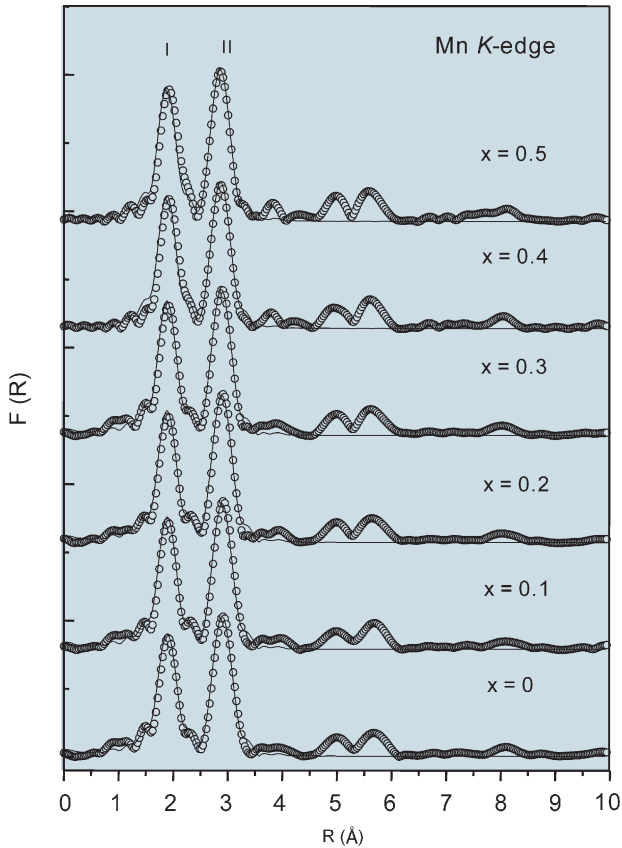


圖 11. $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.5$) 樣品之 Mn K-edge EXAFS 擬合振幅 $F(R)$ 與 R 關係圖。

對 Co-O 鍵長則由 $x = 0.1$ 之 1.919 \AA 增加至 $x = 0.4$ 之 1.932 \AA 。以電子結構 (electronic structure) 的觀點, Co^{3+} 之摻雜量增加, 使得 Mn^{3+} 濃度隨之減少, 亦即 e_g 軌域上之電子減少。由於減少的電子是在 e_g 軌域反鍵結能帶, 因此使得鍵級 (bond order) 變大, 因而鍵長減少^(24,25)。由 Mn-Mn 鍵長之結果, 表示 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ 在 Co^{3+} 之摻雜下晶格逐漸壓縮 (compression), 因此 Mn-Mn 的壓縮效應從局部之結構 (local structure) 延伸至長程有序 (long range ordering) X 光粉末繞射之結果, 因而導致 a 軸減短。

另一方面, Co K-edge EXAFS 之結果 (見表 1) 顯示於 Co^{3+} 之摻雜下, Co-O 層受到膨脹 (expansion) 之短程有序 (隨 x 之增加造成 Co-O 距離變大之變化率), 較其對長程有序 (晶格常數 a 隨 Co^{3+} 之摻雜量增加而變小) 效應為小。究其原因可能由於 Mn^{3+} 離子半徑 (0.645 \AA) 較 Co^{3+} 離子半徑

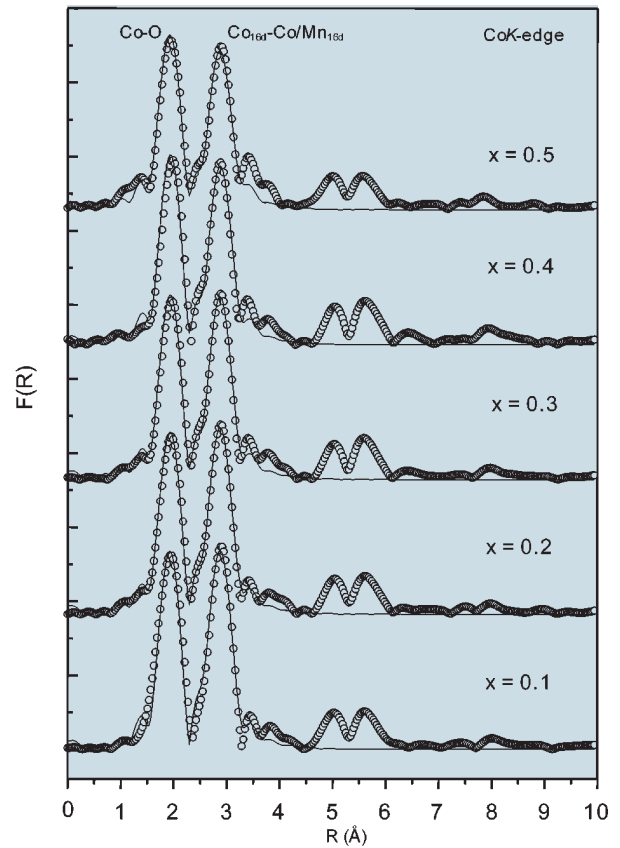


圖 12. $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0.1 - 0.5$) 樣品之 Co K-edge EXAFS 擬合振幅 $F(R)$ 與 R 關係圖。

(0.545 \AA) 甚大, 整體看來取代後晶格長度之變化率則下降。而 Co^{3+} 取代量為 0.5 時 ($x = 0.5$), 其 Mn-O 及 Co-O 鍵長變化不符合此一趨勢, 其原因可能為取代量增加後導致局部的有序 (short range order) 結構飽和, 因而不符合此一趨勢, 但整體長程有序之結構由 X 光粉末繞射所得之結果隨 Co^{3+} 取代量增加晶格常數縮短。

在 EXAFS 中, σ^2 代表中心吸收原子與背向散射原子之相對位移平方之平均值 (mean square relative displacement, MSRD), 其值應為 σ_s^2 與 σ_t^2 之和, 亦即

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_t^2 \quad (15)$$

其中 σ_t^2 表示熱振動 (thermal motion) 的貢獻, 此部分應隨溫度升高而增大。另外, σ_s^2 則表示由於原子在結構中排列之無序化 (disorder) 程度。此項應

	Mn-O		Mn-Mn(Co)	
Li(Mn _{2-x} Co _x)O ₄	R (Å)	σ (Å)	R (Å)	σ (Å)
x = 0	1.914 (26)	0.074	2.9150 (2)	0.076
x = 0.1	1.913 (50)	0.070	2.9130 (2)	0.075
x = 0.2	1.913 (36)	0.070	2.9082 (2)	0.074
x = 0.3	1.913 (25)	0.069	2.9008 (2)	0.075
x = 0.4	1.911 (35)	0.070	2.8899 (3)	0.074
x = 0.5	1.911(30)	0.068	2.8848 (8)	0.074
	Co-O		Co-Co(Mn)	
Li(Mn _{2-x} Co _x)O ₄	R (Å)	σ (Å)	R (Å)	σ (Å)
x = 0.1	1.919 (43)	0.065	2.863 (47)	0.072
x = 0.2	1.924 (38)	0.063	2.864 (46)	0.075
x = 0.3	1.928 (34)	0.062	2.863 (47)	0.077
x = 0.4	1.932 (29)	0.060	2.865 (45)	0.078
x = 0.5	1.924 (37)	0.065	2.863 (47)	0.083

表 1.

Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ (x = 0 - 0.5) 樣品之 Mn 與 Co K-edge EXAFS 配適結果。

與溫度無直接關聯性，除非隨著溫度之改變而造成相變或結構重組。由表 1 可得知 Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ 樣品結構之無序化 (disorder) 程度。Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ 樣品中由於 Co 離子比 Mn 離子小，因此 Mn-O 鍵長之 σ 值從 $x = 0$ 至 $x = 0.5$ 逐漸變小，顯示結構趨向有序 (order)，Co-Co(Mn) 鍵長之 σ 值則隨 Co 取代量增加而增加，相較之下，Mn-Mn(Co) 隨 Co 取代量增加而減少，即錳三價含量減少會導致 Jahn-Teller disorder 下降。然而 Co-O 鍵長之 σ 值由 $x = 0.1$ 之 0.065 Å 下降至 $x = 0.4$ 之 0.060 Å，而後再增大，此增大之取代量 ($x = 0.5$) 與前述 Mn K-edge 之取代量增加後導致局部的有序 (short range order) 結構飽和含量相同。

3. 半電池電性量測

將 Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ ($x = 0 - 0.5$) 粉體組裝成硬幣型 (coin cell) 半電池並測試其電性，其中充電截止電壓為 4.25 伏特，而放電截止電壓為 2.8 伏特。其中電容量單位為 mAh/g，電容量損失 (百分比) 皆以第一次循環之電容量做比較。圖 13 為 Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ ($x = 0 - 0.5$) 正極材料之放電電容量與循環次數關係圖，由圖中可知其電容量隨鈷取代量之增加而減少。而不含鈷取代所合成 LiMn₂O₄ 粉

體於 C/5 充放電時，雖擁有最高之電容量，但其平均錳價數為 3.5+ (Mn³⁺ : 50% 及 Mn⁴⁺ : 50%)，即易形成相變或自身氧化還原之高含量三價錳離子，隨著數次充放電循環後，致使鋰離子嵌入 / 釋出逐漸困難，其於第二十五次循環時放電電容量衰退達 28%。而以鈷取代之硬幣型半電池，經數次充放電循環後，仍有良好的放電電容量，並不會快速的衰退，其原因在於以三價鈷離子取代三價錳離子雖會降低電容量，但因前述 EXAFS 之結果中，三價錳離子減少，致使自身氧化還原反應減少而溶於電解液之二價錳離子亦隨之降低，同時亦保護電解液不受污染，充放電時欲相變之母體結構因鈷離子之介入，其相變較為困難。經由電性分析得知以 Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ ($x = 0.1 - 0.5$) 為正極材料，且於相同條件下組成之硬幣型半電池，其初始放電電容量與放電電容量衰減率有隨鈷取代量之增加而減少。由圖 13 可知，在 $x \geq 0.1$ 時，其電池之電容量衰減率幾乎維持一定值，此乃不穩定二相結構轉為單相結構所致，此外表面型態、粒徑大小、表面積等特性，亦為影響正極材料之主因⁽²⁶⁾。探討一系列鈷取代之正極材料中，較為重要的是取代量為 0.1 及 0.2 之 Li(Mn_{2-x}Co_x)O₄ 半電池，其初始電容量分別為 105 及 103 mAh/g，與未取代之 LiMn₂O₄ (120

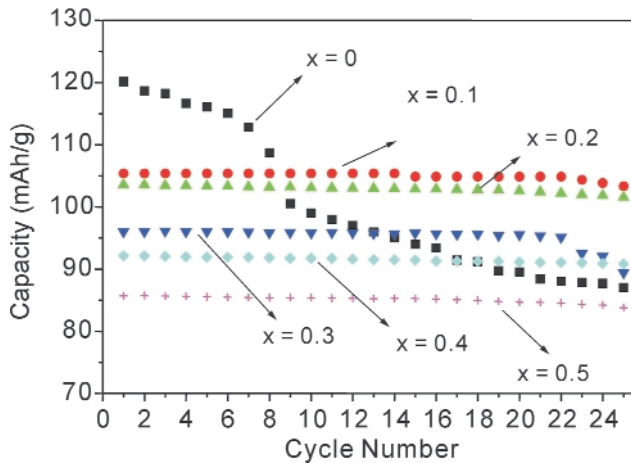


圖 13. $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.5$) 正極材料之放電電容量與循環次數關係圖。

mAh/g) 相差不多，二十次充放電循環後，衰退率更少於 0.48% 及 1%，而其電容量於二十五次充放電循環後，衰退率僅為 1.9% 及 2%。相較於 LiMn_2O_4 的衰退率 25% (20 cycles) 及 28% (25 cycles)，有更佳之循環電性。此項結果與文獻歸納所得之最佳取代量 (0.16) 頗為吻合^(23,27)。因此利用 Co^{3+} 進行取代可使 LiMn_2O_4 中之錳三價變少，以減少結構扭曲及錳二價離子溶於電解液，雖然錳價數上升，但卻使錳三價主導之電容量降低，在此權衡得失之下，適量的取代可同時穩定電容量且防止相變產生。

六、結語

本研究以 EXAFS 吸收光譜之分析，再結合電池特性，得知影響電池電容量高低及循環特性為正極材料 LiMn_2O_4 中之 Mn^{3+} 含量，一系列鈷取代之正極材料中，具有取代效應之電池電容量衰退率幾乎維持一定值，所得之循環電性相對較 LiMn_2O_4 穩定。因此利用同步輻射光作為探討二次鋰離子電池材料之方法，實為一大利器，未來將可利用臨場實驗之方式探討二次鋰離子電池正極材料之變化，於瞭解取代量之最佳值後，可有效改善傳統正極材料之循環特性不佳的現象。

參考文獻

1. 劉遠中, 科儀新知, **16** (2), 4 (1994).
2. 李志甫, 科學發展月刊, **26** (2), 158 (1998).
3. 陳錦明, 科儀新知, **16** (2), 50 (1994).
4. 李志甫, 化學, **53**, 280 (1995).
5. 許益瑞, 國立台灣大學化學研究所碩士論文 (1998).
6. I. J. Hsu, R. S. Liu, J. M. Chen, R. G. Liu, L. Y. Jang, J. F. Lee, and K. D. M. Harris, *Chem. Mater.*, **12**, 1115 (2000).
7. A. Bianconi, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York: John Wiley & Sons, 573 (1988).
8. E. A. Stern, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York: John Wiley & Sons, 3 (1988).
9. T. Yokoyama, *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*, 1st ed., Singapore: World Scientific, 9 (1996).
10. 李志甫, 增頻磁鐵臨時性光束線 (S-5B) 操作說明書 (1997).
11. 李志甫, X 光吸收光譜術操作說明書 (1997).
12. K. Asakura, *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surface*, ed. by Y. Iwasawa, World Scientific, Singapore, 34 (1996).
13. M. Newville, *AUTOBK Document* (1995).
14. B. Ravel, *ATOMS Document* (1995).
15. A. Ankoudinov, *FEFF7 Document* (1996).
16. M. Newville, *FEFFIT Document* (1996).
17. 沈志鴻, 王天佑, 陳政琪, 劉如熹, 化學, **57** (2), 151 (1999).
18. A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, and W. F. Howard, *J. Electrochem Soc.*, **144**, 3500 (1997).
19. G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, C. Bellitto, and G. M. Ingo, *Chem Mater.*, **9**, 1443 (1997).
20. A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, and W. F. Howard, *J. Electrochem Soc.*, **144**, 3505 (1997).
21. Y. Ein-Eli and W. F. Jr. Howard, *J. Electrochem Soc.*, **144**, L205 (1997).
22. L. Sanchez and J. L. Tirado, *J. Electrochem Soc.*, **144**, 1939 (1997).
23. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara, *J. Electrochem Soc.*, **143**, 178 (1996).
24. B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Roziere, and F. Villain, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7939 (1998).
25. B. Ammundsen, M. S. Islam, D. J. Jones, and J. Roziere, *J. Power Sources*, **81-82**, 500 (1999).
26. C. H. Shen, R. S. Liu, R. Gundakaram, and J. M. Chen, submitted to *J. Power Sources*.
27. P. Strobel, F. L. Cras, L. Sequin, M. Anne, and J. M. Tarascon, *J. Solid State Chem.*, **135**, 132 (1998).