

# 基于准原位 X 射线光电子能谱的锂电池表面化学分析

段建霞<sup>1</sup>

(1.清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要:** 面向锂电池机理研究中的多种需求, 利用准原位 X 射线光电子能谱技术发展了多种新型锂离子电池材料的表面化学分析方法。建立了锂金属负极界面膜 SEI 深度分析方法, 为解释锂离子的快速扩散机理、锂盐的分解机理、SEI 膜破裂失效机制等提供了有力依据; 建立了硫化物固态电解质在先进的正负极体系下价态变化的分析方法, 阐明了硫化物固态电池的失效机理; 提出了含锂的过渡金属氧化物正极材料界面化学稳定性研究方法, 为正极材料在充放电过程中物质结构演化、过渡金属溶解与循环稳定性相关性深入的研究提供了新思路; 开发了零中和模式下石墨电极界面膜 SEI 表面元素组成及价态分析功能, 为探索石墨电极型锂离子电池失效机制起到关键作用。

**关键词:** 准原位 X 射线光电子能谱; 锂电池; 表面化学分析

高性能锂电池的发展需要对其充放电机理与性能衰减机理等有深入的认识, 对电池内部及界面的微观结构、物相组成、化学成分及局域化学环境等动态演变规律有系统深入的理解。X 射线光电子能谱 (XPS) 技术是研究锂离子电池电极材料、电极-电解质界面的有力工具, 可提供材料表面 (小于 10nm) 的化学组成、化学状态、元素随深度分布的变化及电子结构信息。然而, 对于电池界面的测试在很大程度上受到了其固有限制。从化学的角度来看, 主要成分的识别已被证明是困难的, 并引起了许多争议, 这主要是由于 SEI 的低厚度和它对空气和其它杂质的极端敏感性。几年前, 锂离子电池等空气敏感样品的 XPS 测试在样品制备过程中需要高纯度惰性气体保护, 一般是使用高纯惰气保护的塑封袋密封, 待仪器舱门打开后, 迅速将待测样品从塑封袋中拿出, 放入仪器进行测试, 然而这种转移方式仍然无法完全避免样品接触空气。准原位 XPS 技术可以实现样品从手套箱转移到仪器的整个过程中完全隔绝空气, 样品传递过程如图 1 所示, 从而得到更真实、更科学的材料表面组分和价态信息, 这为锂电池界面研究提供了更加有力的武器。面向锂电池机理研究中的多种需求, 利用准原位 XPS 技术发展了多种新型锂离子电池材料的表面化学分析方法。

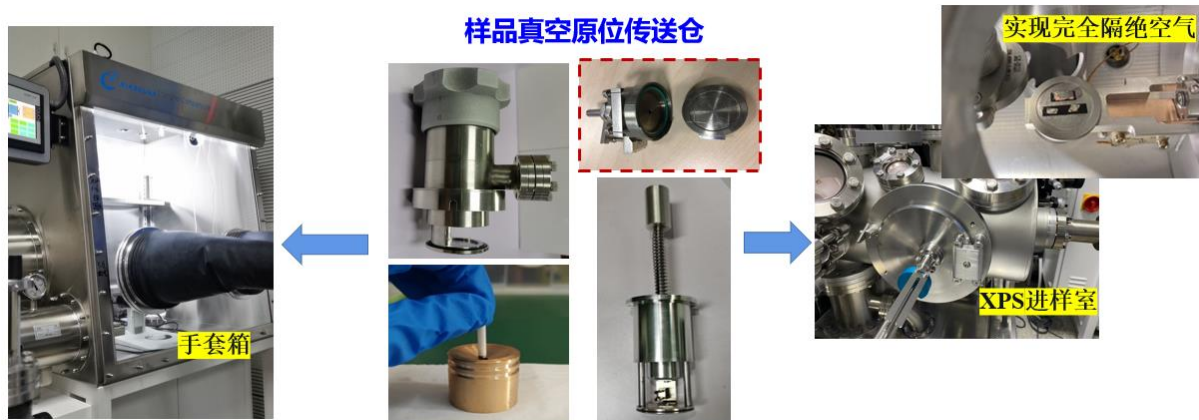


图 1 准原位 XPS 的样品传递过程

在对金属锂负极表面 SEI 膜不同深度的组成和元素化学态分析时，通过准原位转移仓将样品放入仪器预抽室，以确保金属锂在完全隔绝空气的前提下实现 XPS 检测，同时使用导电胶带固定样品，使样品在氩离子刻蚀之后表面无严重荷电，避免了谱峰的偏移，另外，考虑到 SEI 膜的刻蚀深度间隔通常在 20nm 以上，选择相对于热氧化  $\text{SiO}_2$  较大的刻蚀速率，氩离子能量取 2keV，溅射面积取  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ ，而在溅射面积确定为  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$  的前提下，为了减弱刻蚀时的坑缘效应、提高深度分辨率，采用  $200\mu\text{m}$  的 X 射线束斑进行谱图采集。由此，建立了锂金属负极表面 SEI 膜深度分析方法，为解释锂离子的快速扩散机理、锂盐的分解机理、SEI 膜破裂失效机制、金属锂表面膜层结构和组成等微观机理提供了有力依据。

针对固态电解质界面膜 SEI 表面纵向分布的组成和各元素化学态的探究需求，采用准原位转移的深度剖析 XPS 技术，考虑到 SEI 膜分布不均匀的特性，选择光学图像中较亮且颜色较深的位置进行采集（如图 2 所示），以便得到最真实准确的 SEI 成分，从而建立了固态电解质界面膜深度剖析方法，很好的阐释了固态电解质和 SEI 膜层之间的相互作用，也为安全性高、储能大的固态电解质研究奠定了扎实的理论基础。此外，利用该方法对硫化物全固态电解质进行表面元素分析，得到硫化物固态电解质在先进的正负极体系下的价态变化，对硫化物固态电池的失效机理有了更为清晰的认识，也为硫化物固态电池从理论创新、技术突破到推广应用的系统性工作迎来新的契机。

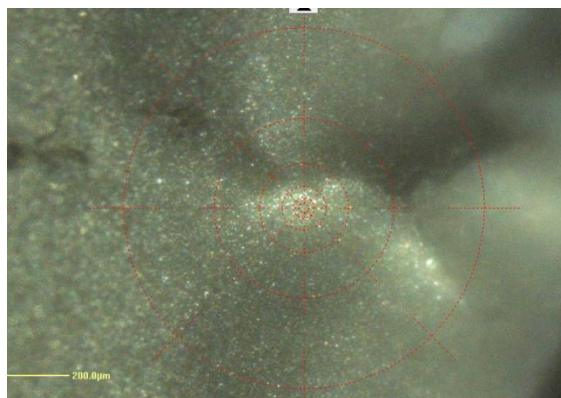


图 2 SEI 膜测试位置的选择

对含 Li 的过渡金属氧化物正极材料进行深度剖析 XPS 表征时，着重关注过渡金属氧化物价态，如 Fe、Ni、Mn、Co 等元素，这些元素的主峰范围较宽，需要将步长由常规分析的 0.05eV 调整为 0.1eV，以便得到平滑度较高的谱图，另外，为了获得准确的 Mn 元素价态，对 Mn 元素窄谱分析时同时采集 Mn2p 和 Mn3s 的峰，因为 Mn3s 两个峰的间距可精准辨识价态，如图 3 所示。由此建立了含锂的过渡金属氧化物正极材料界面化学稳定性研究方法。这为正极材料在充放电过程中物质结构演化、过渡金属溶解与循环稳定性相关性深入的研究提供了新思路。

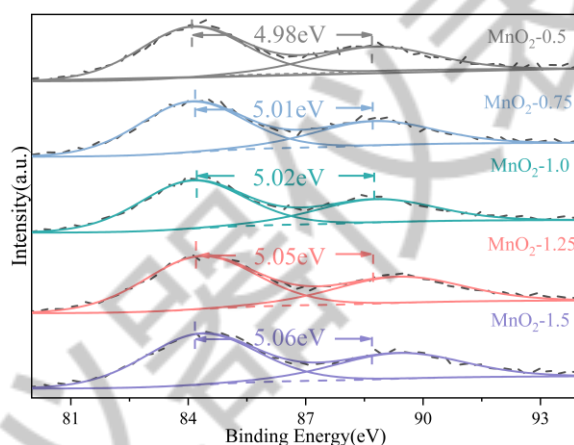


图 3 利用 Mn3s 两个峰的间距精准辨识价态

对石墨电极界面 SEI 膜组成和结构进行分析时，考虑到中和枪发射的低能电子可能会对石墨电极的结构造成破坏，尤其是碳元素谱峰的偏移，这样后期数据校正会使石墨中原有的碳的峰位失真，如图 4 所示，给数据分析带来不必要的麻烦，而石墨电极导电性较好，因此在检测过程中无需开启中和枪，也并未发生荷电现象。由此开发了零中和模式下的石墨电极界面膜 SEI 表面元素组成及价态分析功能，发现 SEI 中溶解的镍和有机物质之间具有较强的相关性，SEI 中 Ni<sup>2+</sup>和 Li<sup>+</sup>离子之间的离子交换反应是 SEI 电阻率增加的主要原因，为探索石墨电极锂离子电池失效机制起到关键作用。