

固态锂电池在 XPS 表征中的注意事项

方卉, 黄禹琼, 何清, 邹少兰, 刘士新, 田娜娜, 翟勇, 梁国弘, 靳凤民

(天津大学 化工学院, 天津 300350)

摘要: 良好的化学和电化学稳定性使固态电解质能够与锂金属兼容, 而且固态电解质本身安全性高、不挥发、不可燃、无腐蚀, 相较于液态电解质能够匹配高电压正极, 有望突破传统体系的限制, 较大幅度地提高电池的能量密度。X 射线光电子能谱(XPS)是材料科学中一种常见的分析技术, 可以定性和半定量地进行界面的化学分析,因此可以广泛应用于固态锂电池表界面的研究。针对固态锂电池水氧敏感的特性, 阐述了在 XPS 表征中从样品制备、转移到进样测试过程中容易出现的问题和注意事项, 便于样品表面的真实状态, 避免了此类样品表面测试数据失真的问题, 为相关检测人员提供了参考。

关键词: X 射线光电子能谱; 固态锂电池; 样品制备; 转移; 进样测试

1 引言

兼具安全性和高能量密度的固态锂电池是未来锂离子电池的发展方向,其性能表现极大地受限于电池的界面,尤其是固体电解质界面^[1-2]。固/固接触与空间电荷层导致高的界面电阻,不稳定的界面产物进一步限制电池的循环性能。此外,正极界面的接触失效与负极界面的锂枝晶生长都可能造成电池失效^[3]。目前,对固体电解质界面的各种界面现象的机理和决定因素认识不足,使界面工程缺乏理论指导。为更深入地认识界面,XPS 作为表面灵敏的分析方法,实验结果难免会受到各种因素的影响,比如表面敏感程度、荷电效应和离子溅射效应等,因此在构筑界面和实验过程中,需要考虑如何减少干扰因素的影响。将电池电化学性能变化与 XPS 反映的界面变化联系起来,还需要进一步研究和探索,从而加深对界面成分、结构变化和界面反应动力学及界面离子迁移等方面的认识。在 XPS 表征中采用真空转移装置处理空气敏感的固态锂电池,可以一定程度上避免传统制样法暴露空气的问题^[4],但依然存在一些问题,本文就实际样品制备、转移到进样测试过程中出现的问题及经验作了简单介绍,并总结了固态锂电池在 X 射线光电子能谱测试中的注意事项。

2 测试中遇到的问题

2.1 传统方法制样和进样过程通常是在大气环境中,对于空气敏感的固态锂电池材料,其表面很容易与水、氧发生化学反应,导致无法获得材料表面真实的结构信息。

2.2 采用仪器自带的真空转移装置无法实现样品从手套箱到仪器的循环应用和表征测试，敏感样品测试后不能重复利用以及循环测试。

2.3 尝试改造后的真空转移台体积较大，操作复杂，易卡在进样室舱门处或影响真空效果。

2.4 真空转移装置样品制备须在手套箱中完成，由于手套箱操作复杂，容易出现以下问题

- 1) 将杂质气氛引入污染样品；
- 2) 将杂质粘在 O 型圈上影响转移时的真空度；
- 3) 将杂质粘在 O 型圈上导致真空转移装置进样到仪器后打不开；

2.5 真空转移装置在手套箱中抽真空时间过长进样到仪器后由于 O 型圈过紧容易出现打不开或样品台错位的现象；手套箱中抽真空时间过短容易在转移过程中发生漏气。

2.6 抽真空后在手套箱环境中放置时间过长会导致样品表面发生明显变化。即使样品在手套箱中不变色，但在相同的手套箱气氛下，制样太早（尤其是组装装置或者抽真空太早），过夜后样品可能会变色。变色区域没有规律（见图 1），不是每次都发生，也并非全部样品都变色。

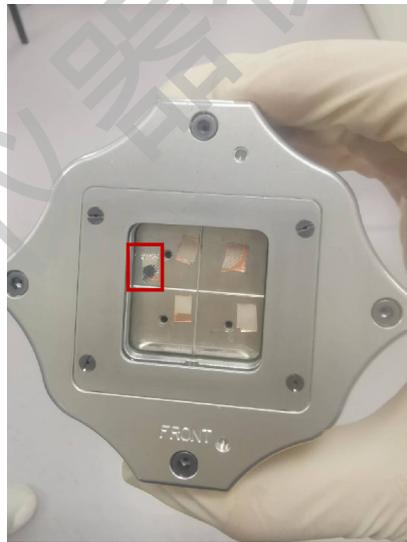


图 1 样品局部变色

2.7 进样室放置不同时间分别进行表面测试，数据差异大（见图 2）。

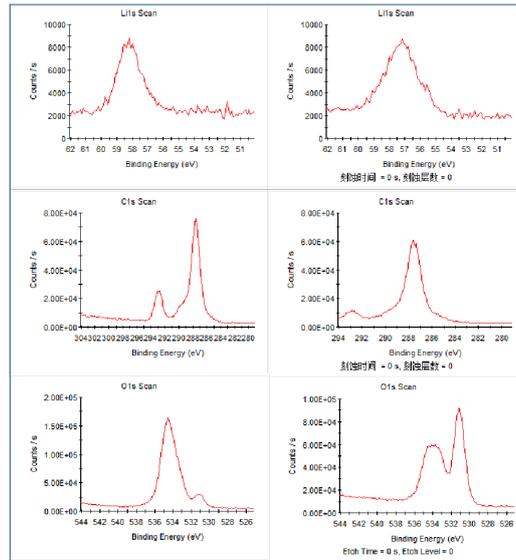


图 2 真空转移装置进样 4h 和 8h 后测表面信息差异对比

3 固态锂电池在 XPS 表征中的注意事项

3.1 样品制备过程中的注意事项

- 1) 在 XPS 仪器进样前 1 小时内制备样品，确保随时制备样品随时进样以保持样品表面的新鲜。
- 2) 将真空转移台以及制样工具放入手套箱，保持手套箱整体环境及用具的清洁干净。
- 3) 在制备样品前要认真检查转移台的每一个零件，确保制样前后每一个零件都齐全。
- 4) 固态锂电池必须干燥，制样后确保样品结实得固定在台子，且表面平整无污染，具体过程如下：将粘贴样品的双面胶（如 3M 透明绝缘胶、导电铜胶或导电碳胶）直接贴在样品台制样区域，再将样品粘贴到胶上。

3.2 样品转移过程中的注意事项

- 1) 制样完成后将真空转移装置组装好转移进手套箱前室抽真空 3-5 min，时间不要超过 5 分钟，尤其对于新手套箱，过长时间导致 O 型圈与台子粘连；
- 2) 抽好密封的真空转移装置应在抽好真空 30 分钟内进样到仪器中，长时间的延迟有 O 形环卡住的风险，并导致仪器底座的不安全释放。

3.3 进样测试过程中的注意事项

- 1) 进样室真空度达到 10^{-9} mbar 后应尽快进行测试。
- 2) 对于含有射线或刻蚀离子源敏感元素的固态锂电池材料应该尽量减少测试时间。

参考文献:

- [1] 周逸凡,杨慕紫,余峰权等.X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用[J].物理学报,2021,70(17):369-387.
- [2] Guo, Y, Pan, SY, Pan, SY,et al. Fluorinating All Interfaces Enables Super-Stable Solid-State Lithium Batteries by In Situ Conversion of Detrimental Surface Li_2CO_3 [J]. Advanced Materials, 2023, 2308493(1-9).
- [3] Zhang Y , Cao Y , Zhang B ,et al.Rational Molecular Engineering via Electron Reconfiguration toward Robust Dual-Electrode/Electrolyte Interphases for High-Performance Lithium Metal Batteries[J].ACS nano, 2024(22):18.
- [4] 陈睿, 章小余, 袁震, 等. 准原位转移仓辅助空气敏感样品的X射线光电子能谱测试[J]. 实验技术与管理, 2021, 38(11): 110-114.