

XPS 表征锂电池负极表面元素分布

XPS-016

摘要：锂电池负极是电池储存锂的主体，在充放电过程中负极表面枝晶的形成会对电池带来安全隐患。本文通过 XPS 成像结合团簇离子枪对铜负极表面微晶组织及元素分布进行了分析，结果表明 Li 元素主要存在于电极表面，电极上的结晶物质鉴定为高氯酸锂。

关键词：团簇离子枪 深度剖析 锂电池 负极

可充电金属电池（锂，钠和铝）是高储能的电池平台。然而这些电池系统还存在多种隐患，其中之一就是反复充放电循环期间锂沉积和枝晶的形成。为了开发无枝晶，无沉积的锂电池系统，在 3D 结构和碳纳米纤维等新材料方面已经有了多项研究。^[1,2]

负极材料是锂离子电池储存锂的主体，使锂离子在充放电过程中嵌入与脱出。负极是电池放电时流出

电子的一极，负极材料主要影响锂电池的首次效率、循环性能等，负极材料的性能也直接影响锂电池的性能。本文我们将主要研究铜极表面锂元素的分布。我们采用 X 射线光电子能谱（XPS）来获得有关表面物种的大面积定量信息。同时为了分析锂元素的横向和深度分布，我们还利用 XPS 进行成像和氩离子团簇进行深度剖析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra）

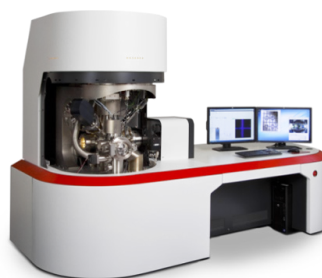
1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线电压：15kV

氩团簇大小：500

刻蚀电压：20keV



岛津 AXIS Supra 型光电子能谱仪

■ 结果与讨论

XPS 测试是在 AXIS Supra 型光电子能谱仪上进行的。全谱采集范围为 0 至 1200 eV，采用同轴荷电中和枪用于解决样品表面的电荷累积，使用氩离子团簇（20kV Ar₅₀₀⁺）进行深度分析。^[3] 使用拼接成像模式在较大的面积上获取高分辨率 XPS 图像。该模式将快速平行成像技术与样品台移动结合在一起进行成像。在本实验中，使用 400 μ m 视场的 3x3 拼接成像获得了 1.2 mm x 1.2 mm 的 XPS 图像。使用 110 微米光阑孔径进行选区光谱分析，全谱的采集时间为 4 分钟。电极合成后，还通过三电极系统进行了 CV 实验。^[4]

电极表面的 XPS 全谱如图 1 所示。通过 peak ID 进行元素鉴定，材料表面主要存在元素为 -Mg, Li, Cu, O 和 C，及少量的元素 -F, Na, Cl, S，元素含量结果见表 1。

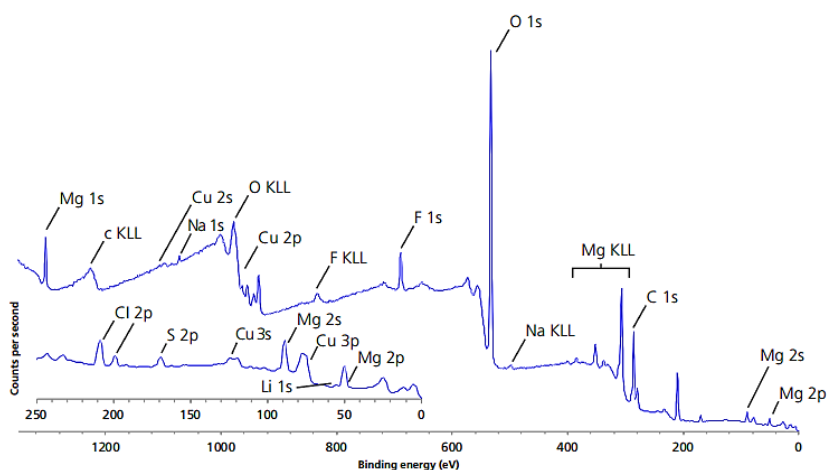


图 1 电极表面全谱

表 1 电极表面元素定量结果

Element	Mg	Cu	O	F	C	S	Cl	Na	Li
Quantification (at.%)	3.91	3.79	55.00	5.15	20.81	0.99	0.53	0.24	9.57

为了研究 Li 元素在电极表面随深度的分布，使用岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪进行了深度剖析。该离子源可以在多种模式下使用：a) 大团簇模式，用于刻蚀有机材料；b) 小团簇模式，用于刻蚀无机材料；c) 单离子模式，用于刻蚀金属及难刻蚀无机材料；d) 低能 He 离子模式，用于离子散射谱 (ISS)。此次实验团簇模式选择为 20kV Ar₅₀₀⁺，此模式下刻蚀能量大，团簇数小，可以对材料进行快速的有效刻蚀。同时使用团簇模式可以防止 Li 元素的迁移（当使用单氩离子进行刻蚀时，会发生氩离子注入，Li 离子会同 Ar 离子进行同电荷排斥而发生迁移）。图 2 显示了表面元素随刻蚀进行的变化情况。

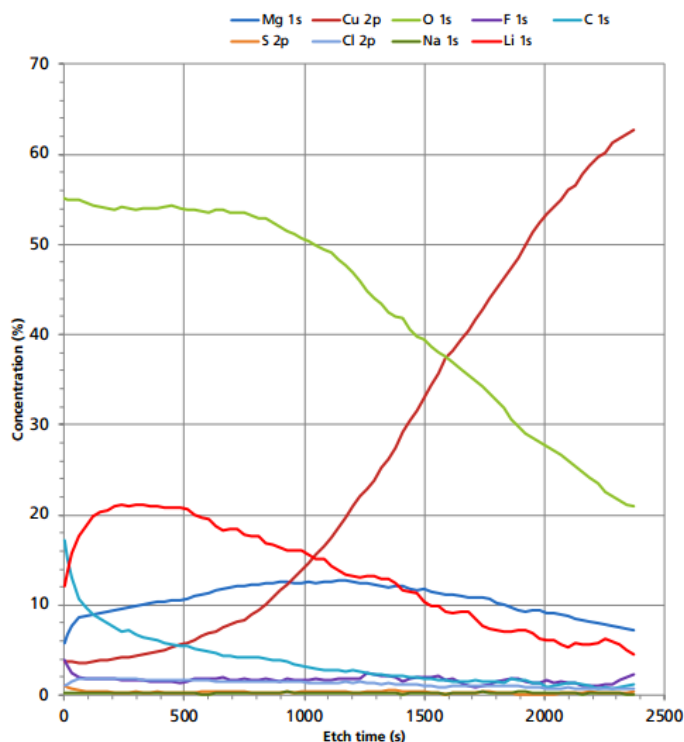


图 2 20kV Ar₅₀₀⁺ 团簇模式深度刻蚀电极表面

在最初几个刻蚀循环之后，Li 的含量增加到 20at.% 以上。之后进一步刻蚀，Li 含量逐渐降低，这表明 Li 存在于电极表面的最上部区域。之后深度达到与 Cu 电极的界面处时，Li 含量进一步降低。这都表明 Li 主要存在于电极表面，没有迁移到电极深处去。

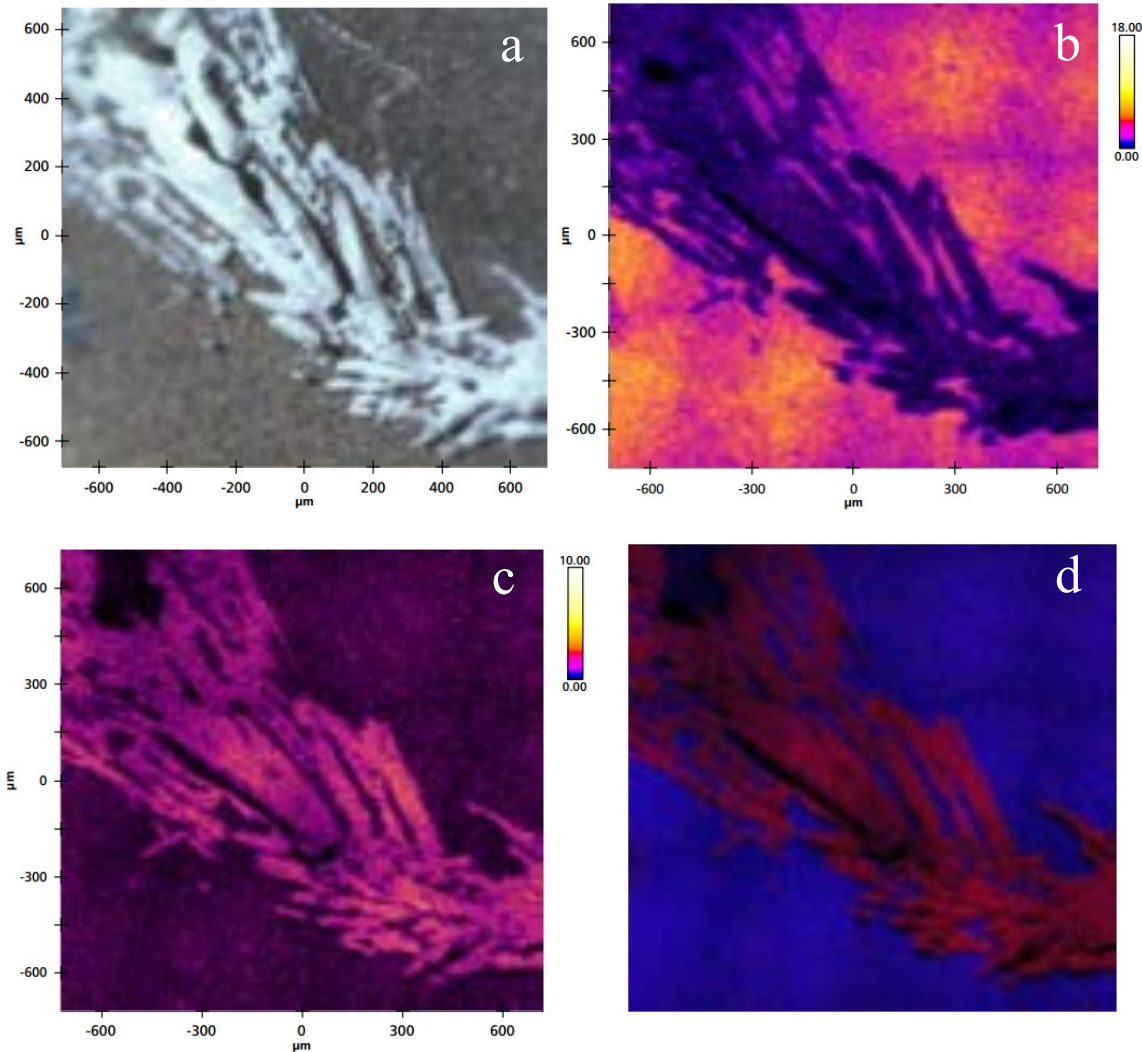


图 3 (a) 表面微晶的光学显微镜图片；(b)Mg 的 XPS 拼接图片；(c)Cl 的 XPS 拼接图片；
(d)Mg(蓝) 与 Cl(红) 的叠加图

使用分析室内的原位光学显微镜，可以识别电极表面上的白色微晶结构（如图 3a 所示）。通过对不同元素进行 XPS 拼接成像的采集，可以观察到特定元素在表面上的相对分布。对全谱中几种元素进行了 XPS 图像的采集，如图 3b-c 所示。从图中可以看出，与其余电极表面相比，微晶区域上 Cl 元素含量更高，相反 Mg 的含量则较低。两种元素的叠加图像更突出了这一点（图 3d）。

通过 XPS 选区采谱，可以在 XPS 图像上进行选点分析（如图 4 所示）。表 2 为从图谱中得到的元素含量信息。

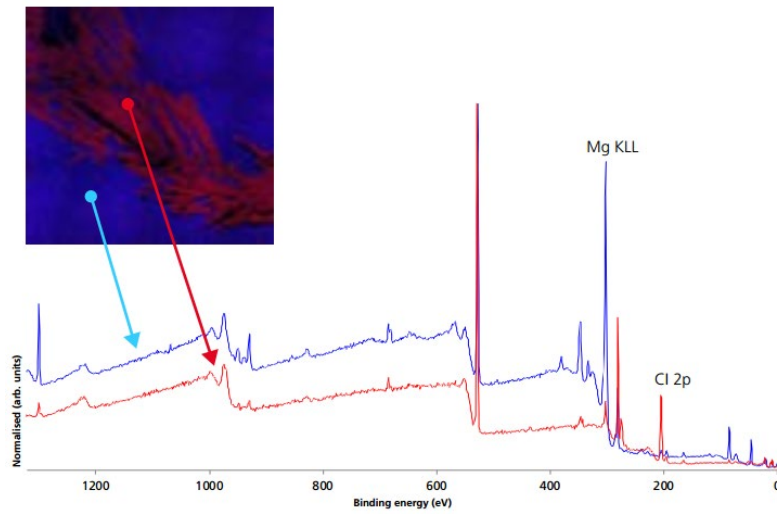


图 4 电极区域 (蓝色) 和微晶区域 (红色) 的 110 微米选区全谱

表 2 电极和微晶区域的表面元素定量

Element	Mg	Cu	O	F	C	S	Cl	Na	Li
BLUE(electrode) (at.%)	5.24	2.46	50.49	3.79	31.59	1.18	2.66	0.59	2.00
RED(crystalline) (at.%)	0.97	0.36	42.30	1.52	34.56	0.46	10.75	0.11	8.97

从全谱中可以看出，微晶区域 Cl 元素含量较高，同时 Li 的含量也较高。F、S、Na 元素含量则较低。为了进一步获得这些微晶的物质性质，进行了 XPS 精细谱的采集，如图 5 所示。

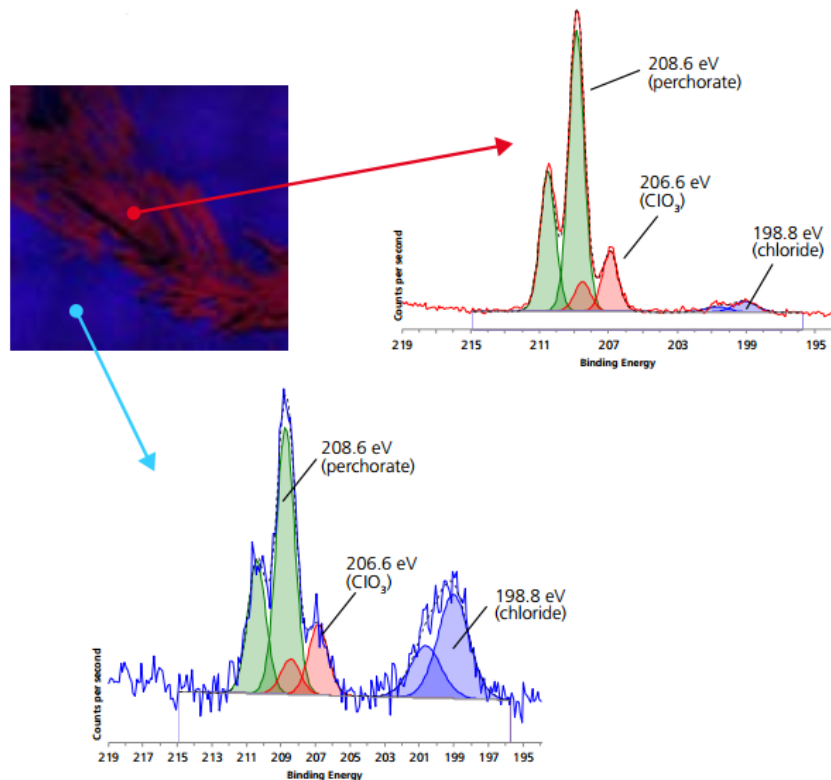


图 5 电极 (蓝色) 和微晶 (红色) 区域的 Cl 2p 的 110 微米选区精细谱

如预期所示，微晶区域有更明显的 Cl 信号。对两个区域的 Cl 2p 谱图进行分峰拟合显示，Cl 存在三种不同的化学态：高氯酸根离子（208.6 eV），氯酸根（206.6 eV）和氯离子（198.8 eV）。微晶区域 Cl 元素的存在形式主要为高氯酸根离子。这与该区域较高的 Li 含量（以及其他较低含量的非电极表面元素）共同表明，白色晶体物质为高氯酸锂。

■ 结论

通过 XPS 研究了 Li 及其他表面物质在 Cu 电极表面的分布，通过氩离子团簇进行深度刻蚀分析，结果表明 Li 主要存在于电极表面，没有渗透到块体内部，电极表面的微晶物质鉴定为高氯酸锂。

参考文献

- [1]. J. Xiang, Y. Huang et al., Nano Energy, 42, 2017, 262-268.
- [2]. Y. Yuan, C. Wu et al., Energy Storage Materials, 16, 2019, 411-418.
- [3]. www.kratos.com/products/arn-ion-source [accessed 3/1/19].
- [4]. Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000-12-18). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2 ed.). Wiley. ISBN 0-471-04372-9.

岛津应用云

