

XPS 分析锂离子电池负极表面 SEI 膜

XPS-035

摘要：通过 Al K α 和 Ag L α 双阳极分析了不同充放电循环次数后的固态电解质界面膜 (SEI) 样品。为了确保样品转移过程中不接触大气，样品是在手套箱中制备后，通过惰性气体传输器来转移到 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 中进行分析。

关键词：Ag L α 双阳极 固态电解质界面膜 X 射线光电子能谱

技术特点：

- ❖ 成功使用惰性气体传输器将锂电池样品从手套箱转移到能谱仪中，确保转移途中不暴露大气
- ❖ 通过使用 Al K α 和 Ag L α 双阳极的不同采样深度研究，分析了 SEI 膜的结构分布

锂离子电池作为高能量密度的储能物质，被广泛应用于现代电子消费领域。固态电解质界面膜的形成对电池的综合性能影响很大。为了电池能够工作，SEI 膜必须能通过锂离子，允许锂离子通过膜层到达负极。

同时它必须是绝缘的，来阻止对电解质的还原。

通过 X 射线光电子能谱可以来研究 SEI 膜在充放电过程中的化学态变化，这可以通过拆解分析不同充放电循环次数的电池样品来实现。

实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra⁺)



图 1 岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色化 Al/Ag 双阳极 (Al K α 1486.6 eV, Ag L α 2984.4 eV)

X 射线电压：15 kV

通能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV

扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

结果与讨论

电池样品的负极材料为石墨，电解质为 LiPF₆ 和 DMC，隔膜材料是 Celgard 2500，形状为纽扣电池。电池在充满氩气的手套箱中进行拆解。手套箱中的氧含量为 0.28 ppm，露点温度为 -86.8°C，确保拆解过程中没有化学变化。随后将样品放入岛津惰性气体传输器中，运输到 XPS 仪器中，确保运输过程中不接触大气。

共研究了三种使用状态的电池：

1. 原始样品 (无充放电循环)
2. 单次充放电循环后

3.100 次充放电循环后

XPS 研究使用到了单色化 Al/Ag 双阳极。使用大束斑采谱模式 (700*300 μm²)，确保谱峰的高灵敏度。

图 2 为使用 Al Kα X 射线源分析不同充放电循环次数样品表面的全谱。

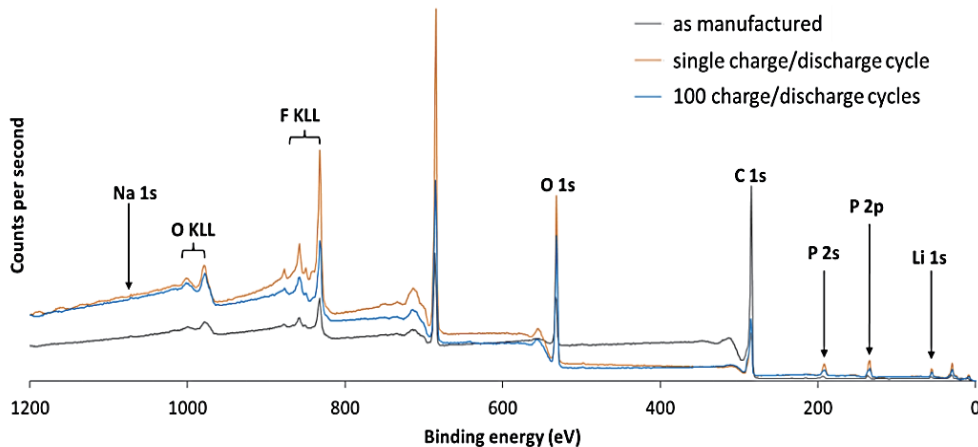


图 2 不同充放电循环次数电池样品表面的全谱

全谱中显示的元素主要来自于电解质与石墨负极。随着电池充放电循环的进行，Li、F 的相对含量增加，C 的相对含量降低。通过精细谱进一步研究充放电循环中元素的价态变化。

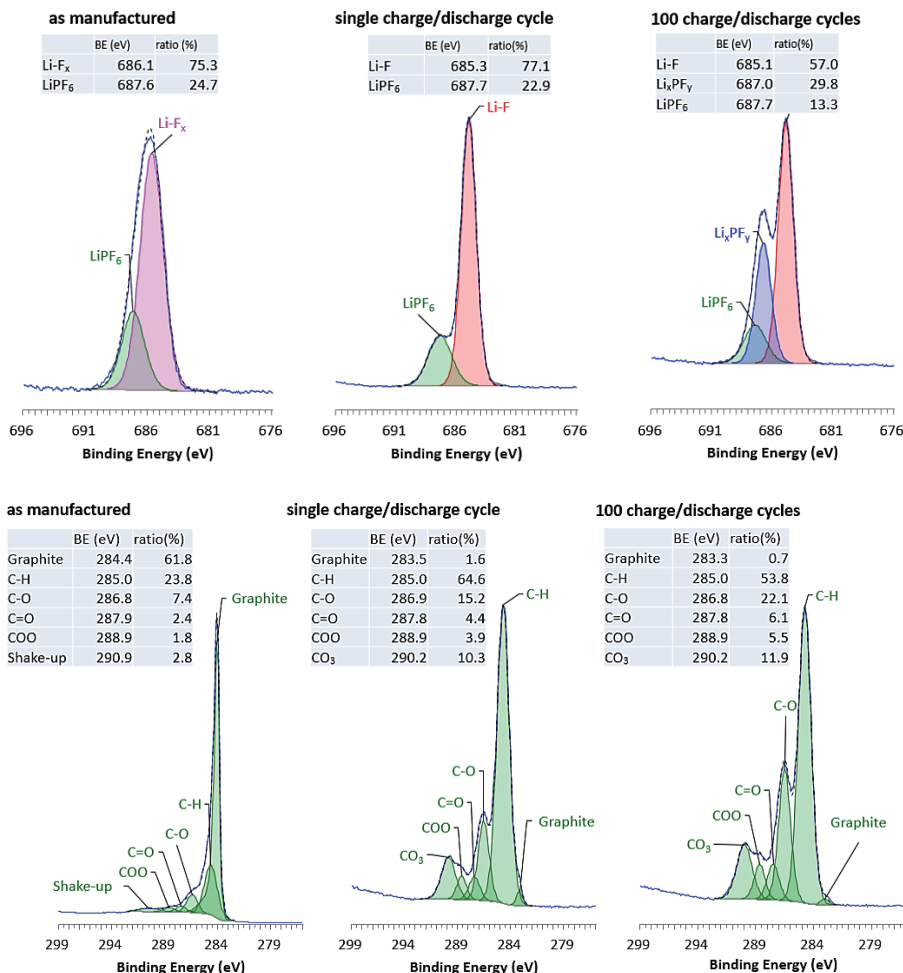


图 3 不同充放电循环次数样品表面的 F 1s (上图) 和 C 1s (下图) 精细谱

图 3 为不同充放电循环次数样品表面的 F 1s 和 C 1s 的精细谱。从 F 1s 谱中可以看出，即使是原始样品，也显示出一部分 LiPF_6 化学态降解为了 LiF_x 。经过一次充放电循环后，在负极表面的 SEI 膜中可以明显观察到一个归属于 LiF 的峰。经过 100 次的充放电循环后，SEI 膜中形成了电解质的另一种降解产物 Li_xPF_y 。

从 C 1s 谱中可以看出，原始的电池样品的 C 1s 峰型主要为石墨的非对称峰型，峰位位于 284.4 eV，在 285 eV 存在碳氢化合物的谱峰。其它一些谱峰归属于碳氧化学键，C-O(286.8 eV)，C=O(287.8 eV) 和 O-C=O(288.9 eV)。经过单次的充放电循环后，表面的石墨碳氧化严重，石墨的 sp^2 杂化的 C-C 键谱峰转变为了氧化石墨物种。此外探测到了碳酸盐物种 $-\text{CO}_3$ 的谱峰，位于 290.2 eV，经过 100 次的充放电循环后，碳酸盐物种的谱峰进一步增高。

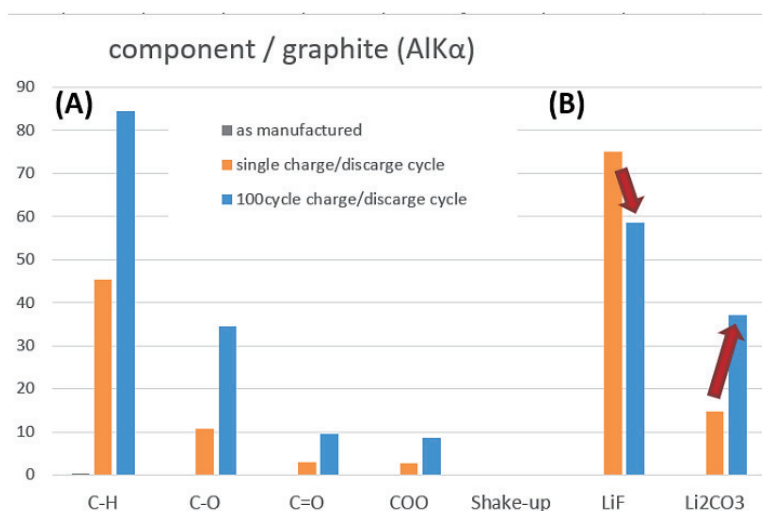


图 4 (a) C 的各化学态相对于原始样品石墨组分的变化情况；
(b) LiF 和 Li_2CO_3 的相对含量相对于原始样品石墨组分的变化情况；

图 4a 显示了 C 的各化学态相对于原始样品石墨组分的变化情况。可以明显看出，随着充放电循环进行，碳氢化合物和碳 - 氧物种逐渐增加。经过 100 次充放电循环后，石墨组分的谱峰已经衰减至接近于零，据此推算 SEI 膜厚度约为 8-9 nm，这是 Al K α X 射线源激发 C 1s 光电子的采样深度。图 4b 显示随着充放电循环的进行，LiF 相对含量降低，同时 Li_2CO_3 相对含量增加。

可以推断负极表面测的 SEI 膜是由含有机碳的材料和无机的 LiF， Li_xPF_y 和 Li_2CO_3 组成的。

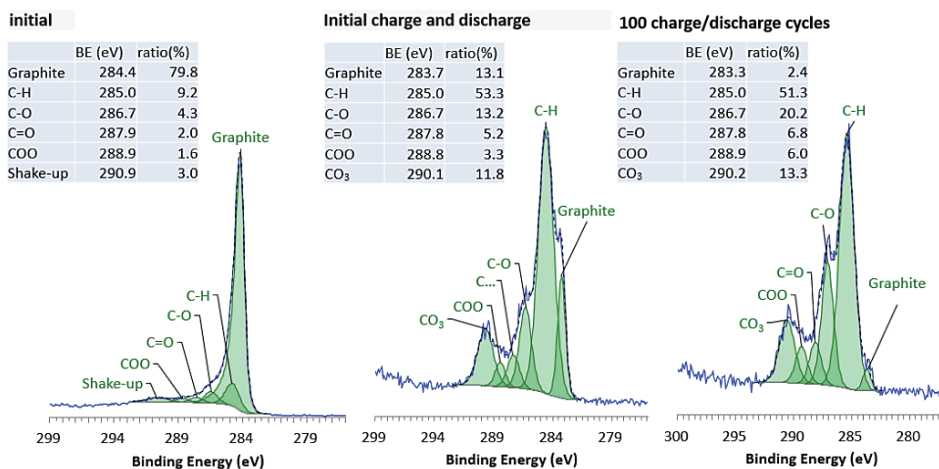


图 5 通过 Ag La 光源测得的不同充放电循环次数样品表面的 C 1s 精细谱

通过高能单色化 Ag L α X 射线源对相同样品进行了重复测试。图 5 为测得的 C 1s 的精细谱。高能 Ag L α 光源相对于 Al K α 光源的采样深度增加了两倍左右，因此测得的 C 1s 结果可能不同。采样深度增加后，石墨组分相对于有机碳组分的信号就会增加，采样深度增加使得更容易探测到样品内部的信息。这种通过高能光源来采集样品深处信息的方法比离子刻蚀的方法要好很多，因为离子刻蚀很容易导致元素的择优溅射和元素的迁移。

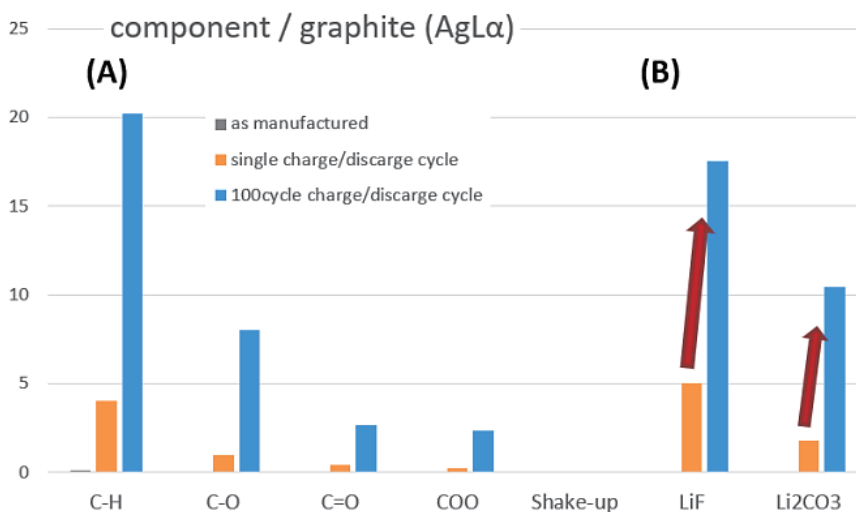


图 6 (a) C 的各化学态相对于原始样品石墨组分的变化情况；
(b) LiF 和 Li₂CO₃ 的相对含量相对于原始样品石墨组分的变化情况；

图 6 显示了使用 Ag L α X 射线源测得的电池样品的含碳物种相对于石墨物种的比例变化情况。同样观察到随着充放电循环增加，有机和无机物种增加。但与 Al K α 相反的是，随着充放电循环的进行，LiF 和 Li₂CO₃ 物种的相对含量都增加了。

据此推测，LiF 和 Li₂CO₃ 可能在 SEI 膜中的所处位置不同，图 7 显示了 SEI 膜的结构示意图。

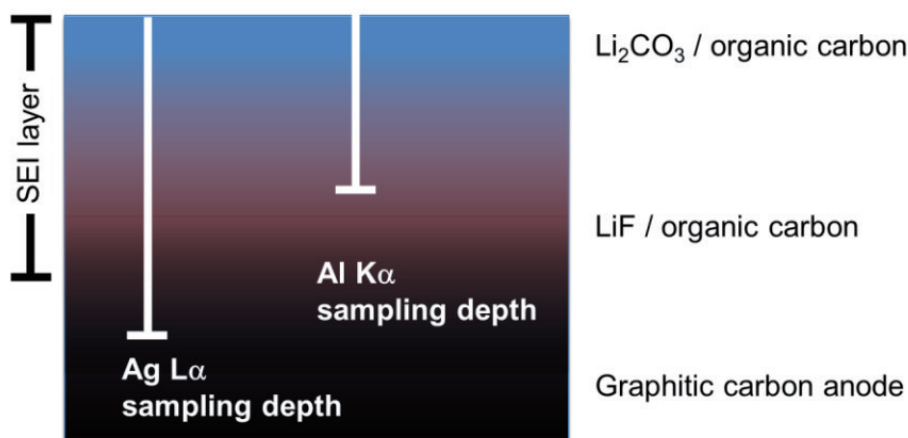


图 7 经过 100 次充放电循环后的 SEI 膜的结构示意图

在 Ag L α 光源下，LiF 和 Li₂CO₃ 物种的相对含量都显示增加，但在常规 Al K α 光源下，LiF 相对含量显示降低。这可能是由于 LiF 形成于更靠近内部的位置，Li₂CO₃ 位置更靠近表面，常规 Al K α 光源的采样深度不能完全覆盖到 LiF 层所导致的。

■ 结论

成功使用惰性气体传输器将样品从手套箱转移到能谱仪中，确保转移途中不暴露大气。通过 XPS 分析了不同充放电循环次数后的 SEI 膜样品，结果表明 SEI 膜主要是由有机碳材料，LiF， Li_xPF_y 和 Li_2CO_3 组成的。通过使用 Al K α 和 Ag L α 双阳极分析，表明 LiF 是在更靠近 SEI 膜内部形成的，而 Li_2CO_3 更靠近表面。

岛津应用云

