

# 三元正极材料在空气中暴露后的 XPS 分析

## XPS-050

**摘要：**锂离子电池正极是电池中的重要组成部分。本文通过 X 射线光电子能谱（XPS）分析了两种常用三元材料 NiCoAl 和 NiCoMn811 新鲜样品和储存 45 天样品的表面元素和化学态，分析表面状态变化的原因，可以为生产现场材料存储环境及时间管理提供参考。

**关键词：**锂离子电池 正极 XPS 化学态

### 技术特点：

- ❖ 岛津无阴影荷电中和技术可以保证谱图的高分辨率，更有利于区分表面化学态变化；
- ❖ XPS 检测元素范围涵盖 3 号 Li 元素，适宜于检测锂离子电池材料的表面化学变化；

锂离子电池正极是电池中的重要组成部分，它由锂过渡金属氧化物组成，如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  等。这些材料能够可逆地存储和释放锂离子，具有较高的能量密度和电化学性能。正极材料的质量和性能直接影响锂离子电池的放电容量、能量密度、循环寿命和安全性。在锂离子电池正极中，锂离子通过电解质与负极交换电荷，从而实现电池的充放电过程。正极材料的研究一直是电池领域的重要研究方向之一，不断有新的正极材料被发现和应用，以提高锂离子电池的性能和安全性。

锂离子电池正极材料在空气中可能会发生氧化反应，导致材料性能下降，从而影响电池的性能和寿命。此外，正极材料暴露在空气中时，还可能发生吸湿反应，导致电池内部短路等安全问题。因此，在生产、运输和使用锂离子电池时，应采取相应的措施来保护正极材料不受空气的干扰。例如，可以将电池密封在氮气或惰性气体中，以隔绝空气；或

者在电池外部加装保护壳，以防止空气进入。这些措施可以有效提高锂离子电池的安全性和稳定性，使其在各种应用场景中更加可靠和耐用。

未经处理的高 Ni 正极材料表面极易存在少量残 Li 化合物，其残 Li 可能是来源于两个方面。一是在合成过程中添加过量的 Li 源，以避免煅烧过程 Li 蒸发导致阳离子混排增大，但会导致未反应 Li 源的存在。未反应的 Li 在煅烧完成后主要以  $\text{Li}_2\text{O}$  的形式存在材料表面。随着温度降低和与空气接触， $\text{Li}_2\text{O}$  与  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  接触后，并转化形成  $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiHCO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。反应过程的方程式主要有： $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$ ， $\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{LiHCO}_3$ ， $\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。二是在煅烧冷却过程和空气存储中，高 Ni 正极材料表层重构，晶格内 Li 脱出，与空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  反应形成大量残 Li 杂质，并形成缺 Li 层和被还原的  $\text{Ni}^{2+}$  表面层。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra<sup>+</sup>）



图 1 岛津 AXIS Supra<sup>+</sup> 型光电子能谱仪

## 1.2 分析条件

激发源：单色化 Al 阳极 (Al K $\alpha$  1486.69 eV) X 射线电压：15 kV  
通能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV 扫描步长：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

## ■ 结果与讨论

本文选择两种常用三元材料 NiCoAl( 简称 NCA, 其中 Ni 含量 83%) 和 NiCoMn811( 简称 NCM811) 进行测试。将此两款材料储存于温度 20°C, 湿度 60% 的高低温湿热试验箱中, 对新鲜样品和储存时间达 45 天的样品进行分析测试。使用岛津 AXIS Supra<sup>+</sup> 能谱仪对样品表面元素和化学态情况进行分析。

图 2 是 NCA 和 NCM811 新鲜样品和储存 45 天样品的光学图像, 通过 AXIS Supra<sup>+</sup> 光电子能谱仪自带显微镜拍摄。从图中可以看出, 相对于储存 45 天样品, 新鲜的 NCA 和 NCM811 样品颗粒更加均匀。

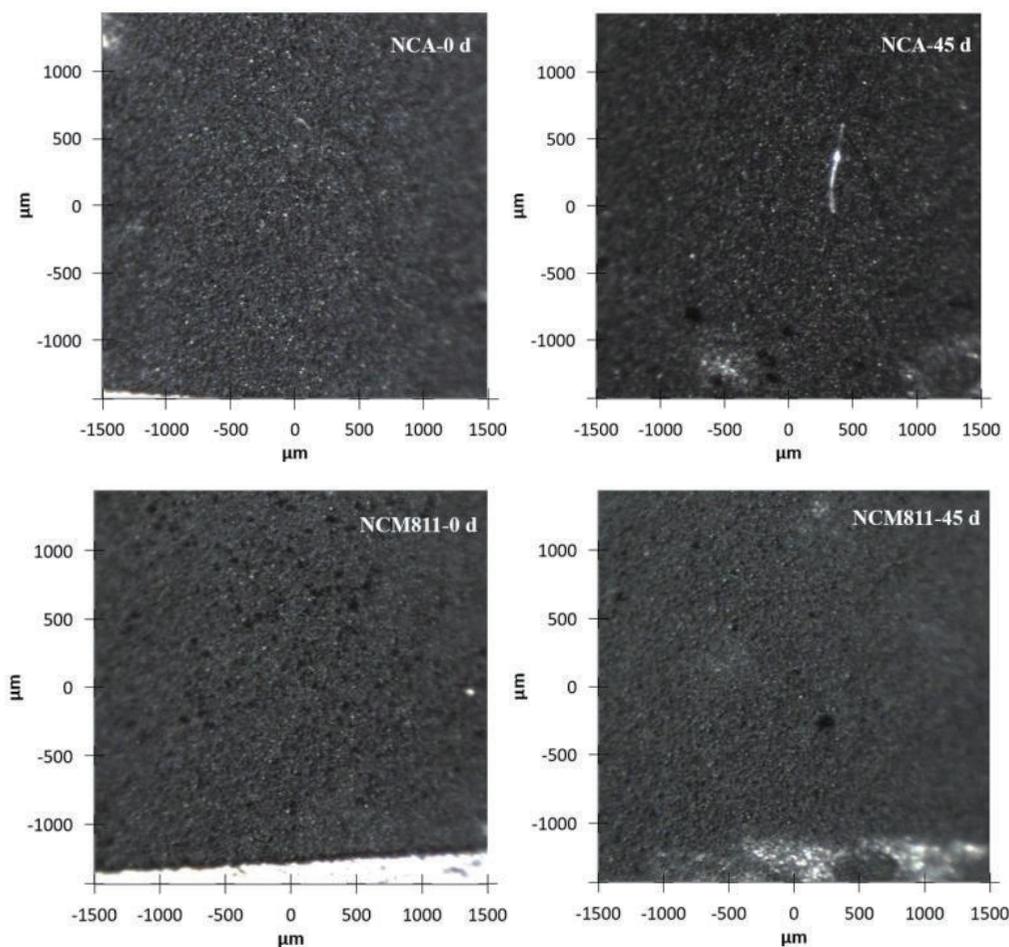


图 2 NCA 和 NCM811 新鲜样品和储存 45 天样品的光学图像

图 3 是 NCA 和 NCM811 新鲜样品和储存 45 天样品的 XPS 全谱。从图中可以看出, NCA 样品表面除主元素 Ni、Co、Al、Li 外, 还存在 C、O 元素, C、O 元素主要来自样品表面对空气组分的吸附。NCM811 样品同样含有主元素 Ni、Co、Mn、Li 和表面吸附 C、O 元素。相较于新鲜样品, 储存 45 天之后, NCA 和 NCM811 表面主元素信号都有所下降, C 元素的峰型有一些改变。具体的化学态变化需要通过 XPS 精细谱来分析。

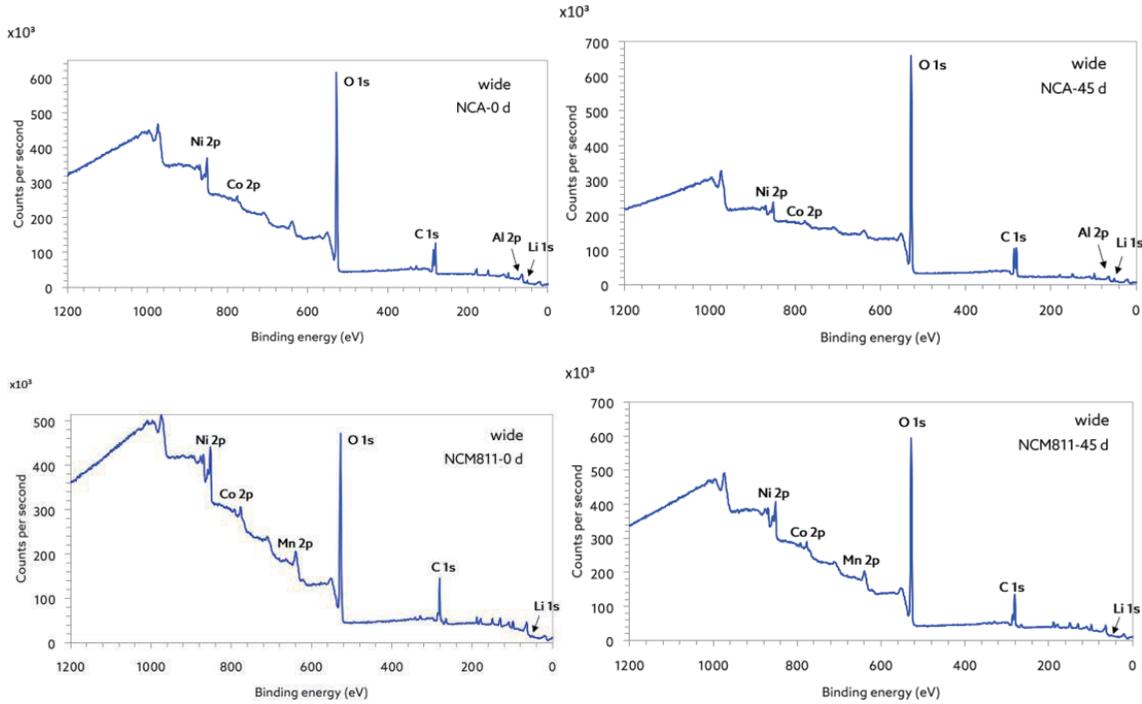


图3 NCA 和 NCM811 新鲜样品和储存 45 天样品的 XPS 全谱

经过对比 NCA 新鲜样品 (蓝色) 和储存 45 天样品 (红色) 的 XPS 精细谱发现, Ni、Co、Al 元素的峰位和峰型变化不大, 表明化学态没有明显改变, Ni、Co 谱峰背底的变化可能是由表面吸附层厚度的改变导致, C、O 元素的不同化学态相对强度存在改变, Li 1s 右侧的拖尾相对强度存在改变, 如图 4 所示。

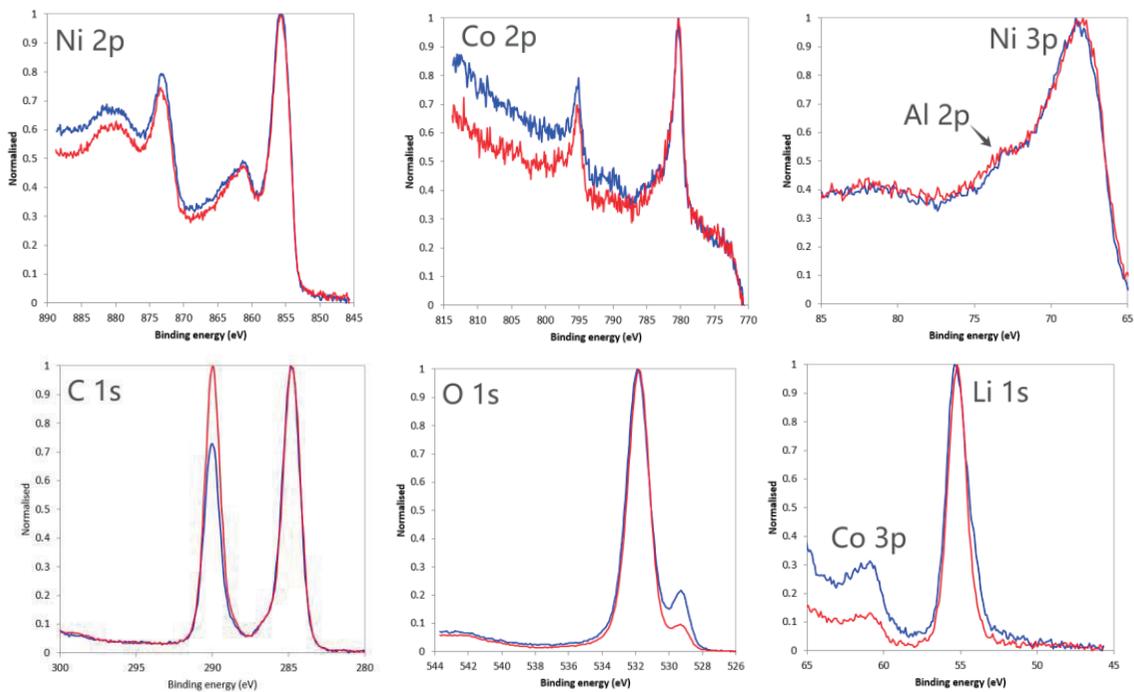


图4 NCA 新鲜样品 (蓝色) 和储存 45 天样品 (红色) 的 XPS 精细谱对比

图5是NCA新鲜样品和储存45天样品的C、O、Li元素的XPS精细谱。从C 1s谱图中可以看出,储存45天后,样品中碳酸盐组分明显上升,相对比例由35.98%上升到43.19%。这可能是由于样品在空气中放置后,样品表面元素与空气中CO<sub>2</sub>结合形成碳酸盐附着在表面。储存45天后,O元素中C=O键,Li元素中Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>组分明显增高。表明样品在空气中放置后,样品内较活泼的Li元素与空气中的CO<sub>2</sub>结合,形成Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>物种。

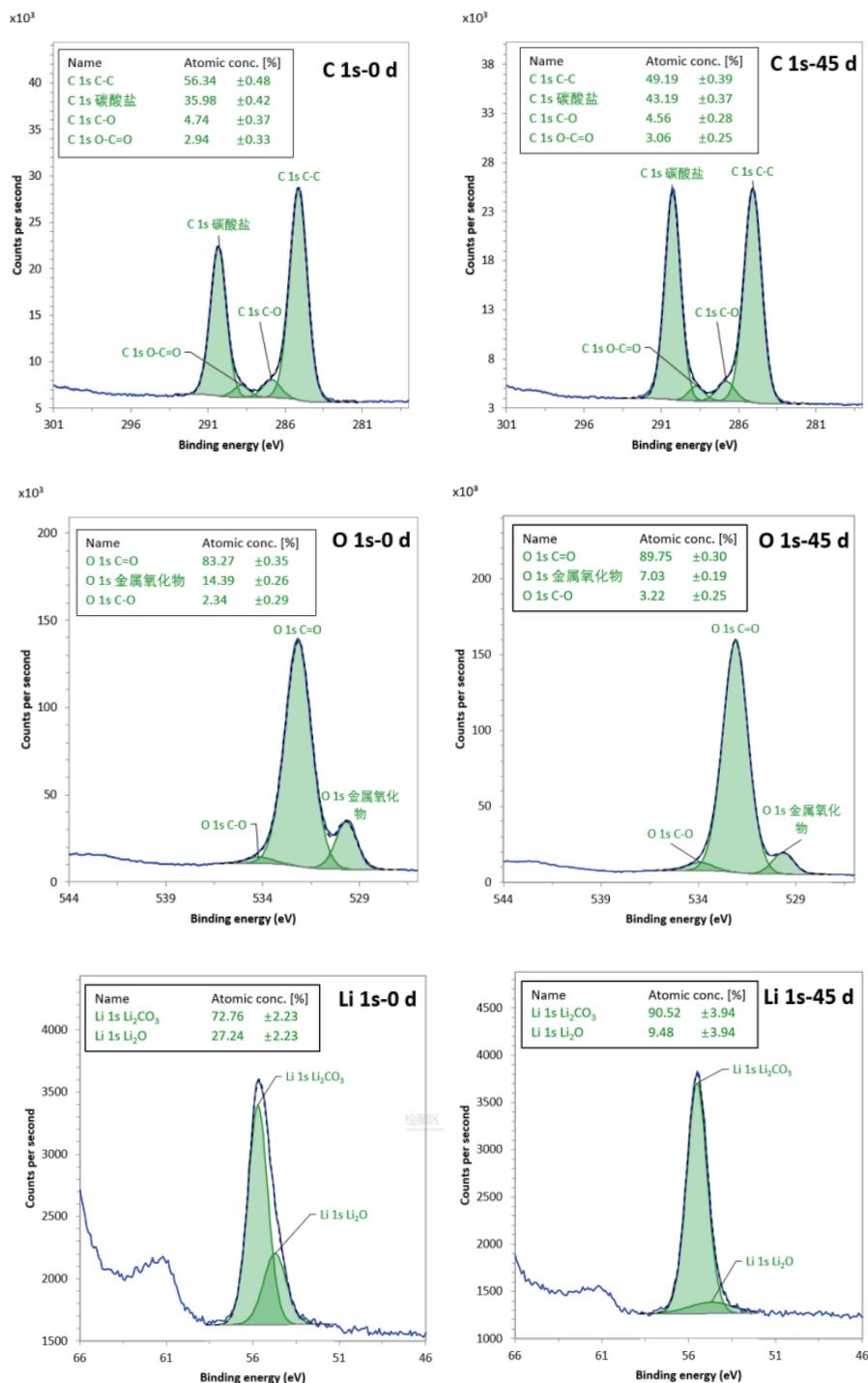


图5 NCA新鲜样品和储存45天样品的C、O、Li元素的XPS拟合谱

NCM811 样品的结果与 NCA 样品相似, 变动主要发生在 C、O、Li 元素, 图 6 是 NCM811 新鲜样品 (蓝色) 和储存 45 天样品 (红色) 的 C、O、Li 元素的 XPS 精细谱。从 C 1s 谱图中可以看出, 储存 45 天后, 样品中碳酸盐组分明显上升, 相对比例由 13.12% 上升到 21.33%。储存 45 天后, O 元素中 C=O 键的相对比例由 82.94% 上升到 93.5%, Li 元素中  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  组分的相对比例亦由 38.73% 上升到 94.98%。

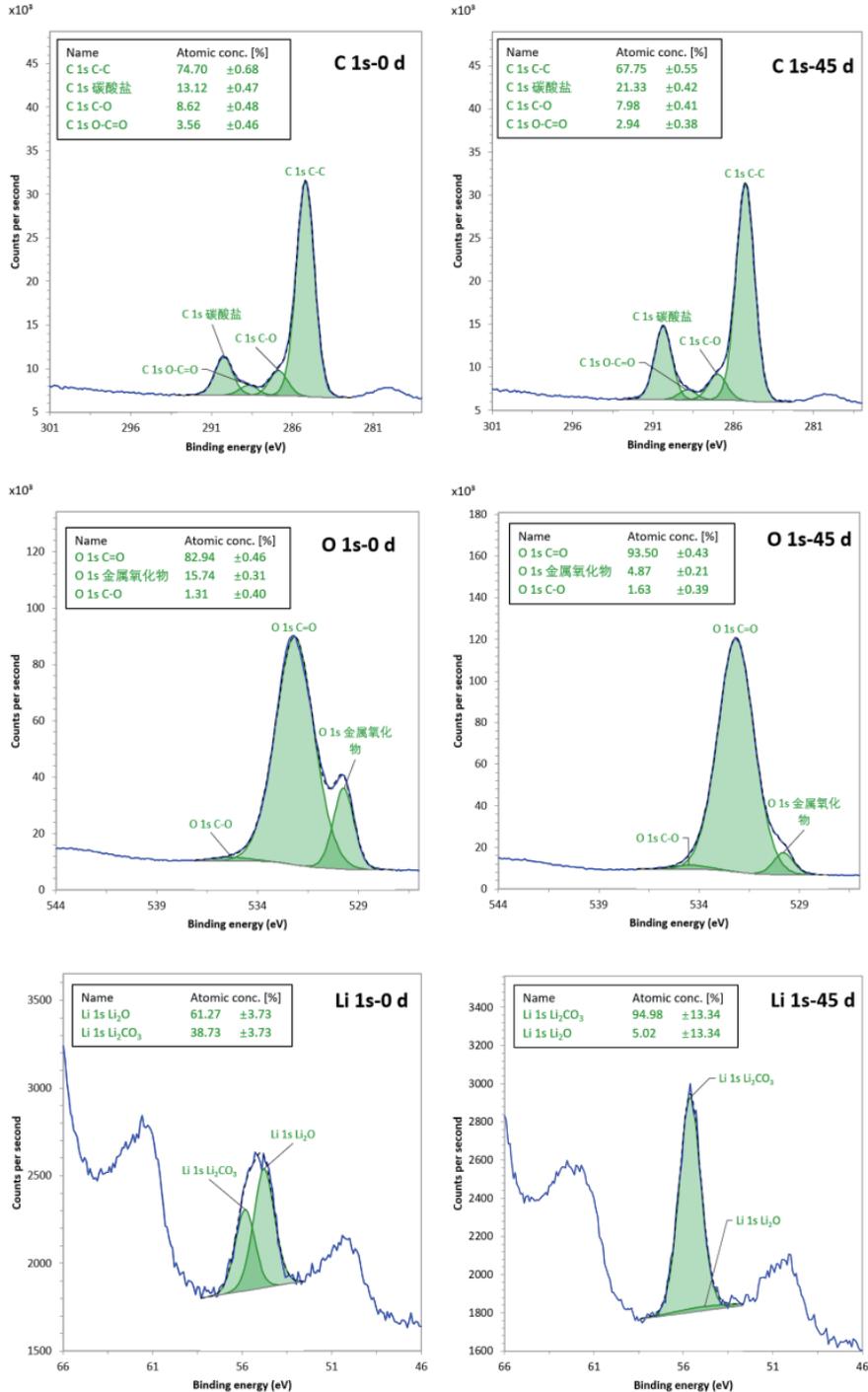


图 6 NCM811 新鲜样品和储存 45 天样品的 C、O、Li 元素的 XPS 拟合谱

## ■ 结论

通过对比 NCA 和 NCM811 新鲜样品和储存 45 天样品的表面 XPS 能谱发现，储存 45 天后样品表面的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  物种都有不同程度的提升，可能是由于样品内部 Li 元素与空气中  $\text{CO}_2$  结合形成碳酸锂附着在表面。锂离子正极材料易与空气反应，导致样品表面组分的变化，影响电池的性能。Li 元素易于与空气反应在材料表面形成残锂，并导致内部材料结构的改变。X 射线光电子能谱适用于纳米级的表面元素分析和价态分析，检测元素范围涵盖 3 号 Li 元素，适宜于检测锂离子电池材料的表面细微的元素和化学态情况，保障锂离子电池材料的稳定性和安全性。

岛津应用云

