

岛津 XPS 与 SPM 技术联用研究锂电池隔膜涂层结构

XPS-SPM-001

摘要：锂电池隔膜材料表面氧化铝涂层的物理化学结构对于锂电池的性能起着至关重要的作用，本文采用 XPS 与 SPM 技术联用进行氧化铝涂层结构表征，检测到各元素化学态以及涂层的孔结构大小等相关信息。

关键词：锂电池 隔膜 X 射线光电子能谱 (XPS) 扫描探针显微镜 (SPM)

近年来，随着锂离子电池使用的日益普及，对于其性能的要求也随之提高。作为锂离子电池的“第三电极”，隔膜位于电池的正极和负极之间，其性能决定着电池的界面结构、内阻等，直接影响着电池的容量、循环以及电池的安全性能。隔膜材料应具有电化学绝缘性，能够保证正负极有效的隔离；还应具有大量曲折贯通的微孔，允许电解质离子可自由通过形成充放电回路；此外，当电池过度充电或温度升高时，隔膜通过闭孔功能将电池的正负极活性物质分隔开，防止两极因接触而短路^[1]。

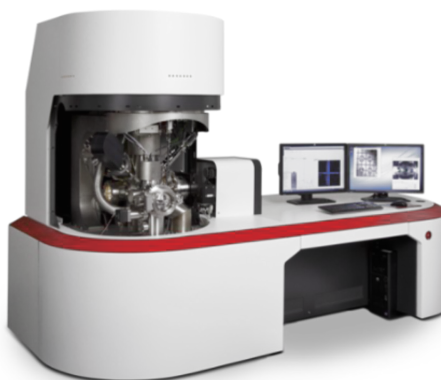
目前市场上所使用的锂离子电池隔膜主要为：聚烯烃类隔膜、无纺布基隔膜及其它类型隔膜。虽然聚烯烃隔膜具有很多优点，但它们的热稳定性及机械性能很差，因而一般需要通过额外的涂层来改善其热收缩性能。陶瓷涂层是普遍的选择，但无机陶瓷材料往往无法直接附着在多孔聚烯烃隔膜上，故需要粘合剂提供粘合^[2]。

为了研究氧化铝涂层的物理化学结构，本文采用 XPS 与 SPM 技术分别对隔膜材料的形貌和成分进行测试，给出了相关信息。

实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra) 扫描探针显微镜 (SPM-9700HT)



1.2 分析条件

SPM 测试参数

模式：动态模式 (Dynamic mode)

扫描器：10 m x 10 m x 1 m

探针：共振频率 150 kHz，弹性系数 9 N/m

扫描范围：1 m x 1 m

扫描角度：90 deg

像素：512 x 512

XPS 测试参数

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

发射电流：全谱 10 mA，元素精细谱 15 mA

停留时间 (Dwell time)：200 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式 (700*300 μ m)

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

1.3 样品性状

样品性状：白色薄膜状，如图 1。



图1 样品状态图

1.4 样品处理

SPM：采用 3M 双面胶带直接将样品粘贴于不锈钢圆片上；

XPS：采用 3M 双面胶带直接将样品粘贴于样品台上。

结果与讨论

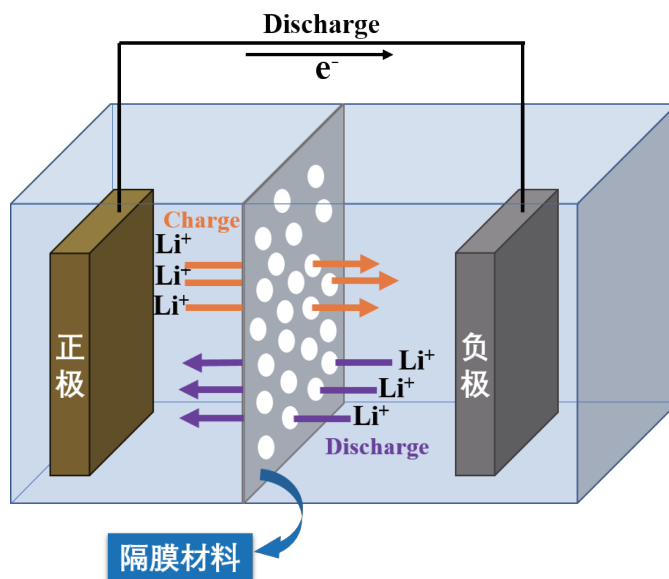


图2 锂电池原理示意图

图 2 是锂电池的示意图。当锂电池充电时，锂离子 (Li^+) 从正极穿过中间的隔膜材料的孔隙，传输到负极；当锂电池放电时，锂离子从负极穿过中间的隔膜材料的孔隙，传输到正极。由此可以看出，中间的隔膜材料是影响锂离子传输的重要参数之一。据此，我们采用岛津扫描探针显微镜 (SPM-9700HT) 和岛津 X 射线光电子能谱仪 (Axis Supra) 分别对隔膜材料的形貌和成分进行分析。

2.1 SPM 结果

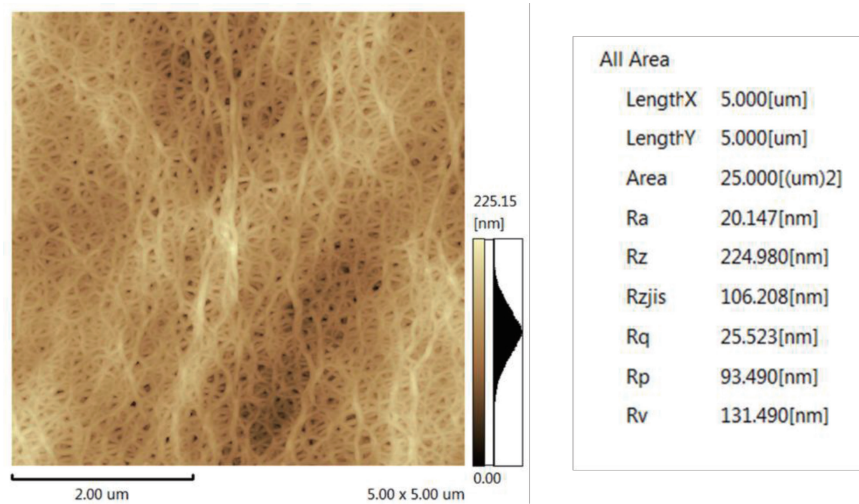


图3 锂电池隔膜材料的二维形貌图（左）和粗糙度参数（右）

对隔膜材料进行形貌分析，先通过大范围 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 的扫描（见图 3 左），材料表面呈现出多孔网状结构。从高度色差标尺观察，黑色设为高度 $0\ \text{nm}$ ，之后逐步呈现褐色及至白色，高度越来越高，直至 $225.15\ \text{nm}$ 。因此，在图 3 左表面，黑色孔洞即为锂离子的传输通道。

SPM-9700HT 除了展现直观的形貌结构外，后期的数据处理，还能进一步得到更多的信息。比如，在图 3 右中，Surface analysis 的处理手段，提供了左图对应的表面粗糙度参数。各个参数的具体意义如下：

	Ra	Rz	Rzjis	Rq	Rp	Rv
数值 (nm)	算术平均粗糙度	最大高度	十点平均粗糙度	均方根粗糙度	最大剖面峰高	最大剖面谷高。

从粗糙度分析中，可以获得最普遍使用的算术平均粗糙度 (Ra) 和均方根粗糙度 (Rp) 分别是 $20.147\ \text{nm}$ 和 $25.523\ \text{nm}$ 。当然，大范围的形貌观察更全面，但对细节的描述不够清晰。

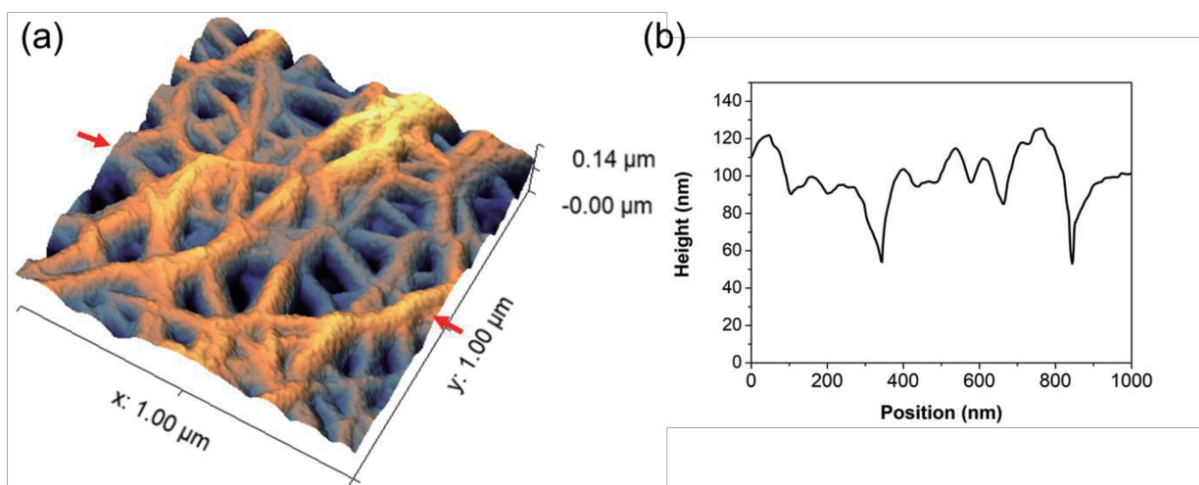


图4 锂电池隔膜材料的三维形貌图 (a) 及其剖面线 (b)

图4是在 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的范围内，重点扫描了孔隙结构。图4a是以三维结构更加形象地展现出来一个个纳米尺寸的孔隙结构。图4b是图4a中任意拉一条直线的剖面线图（见图4a红色箭头方向）。在这条剖面线中，可以看出表面的这一层孔隙的深度约为五六十纳米。据此，可以看出这些层层叠叠的孔隙相互交错，对锂离子起到特定的传输控制。

2.2 XPS 结果

对隔膜材料进行定性分析，先通过全谱扫描得到表面元素种类，再对所含的各个元素进行精细谱扫描。图5是电池隔膜材料的全谱扫描结果，可以看出材料表面主要含有碳元素（C 1s）、氧元素（O 1s）、铝元素（Al 2p 和 Al 2s）以及少量的氟元素（F 1s）。除此之外，全谱结果中还可以观察到氧元素和氟元素的俄歇峰（O KLL 和 F KLL）。

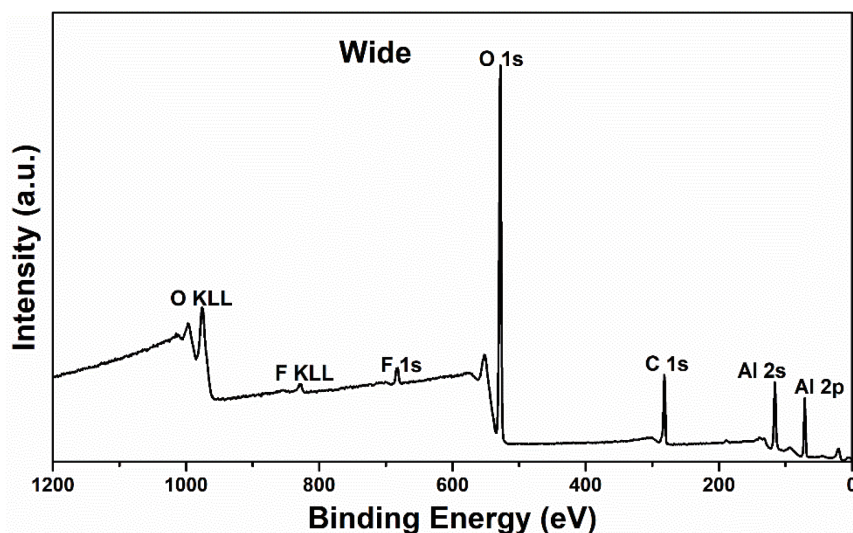
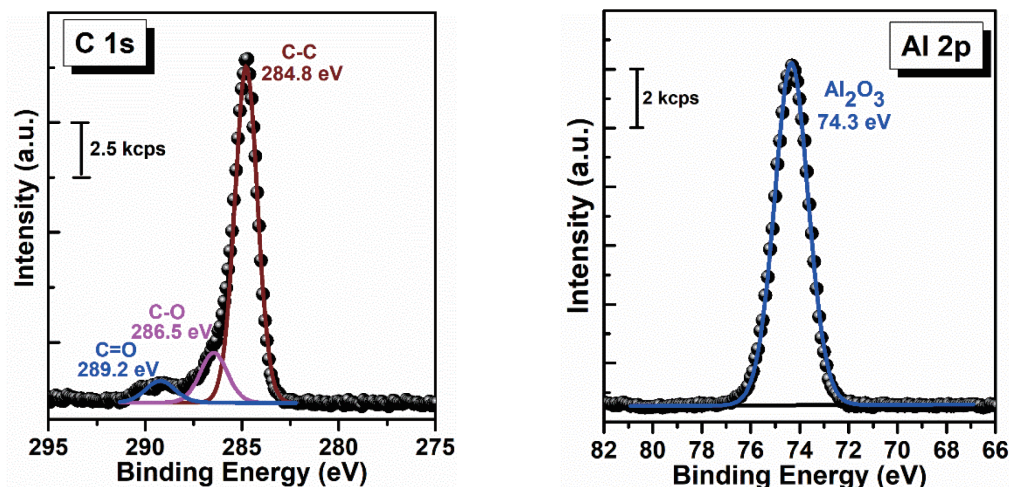


图5 全谱扫描结果

进一步对全谱中的元素进行精细谱扫描分析，如 C 1s, Al 2p, O 1s 和 F 1s（见图6）。首先，C 元素主要以 C-C、C-O 和 C=O 的化学态形式存在，其结合能分别是 284.8 eV、286.5 eV 和 289.2 eV。C 元素主要来源于表面碳污染以及通过氧化铝涂层孔隙测得的聚烯烃膜碳结构。其次，Al 元素以三价，即氧化铝的化学态形式存在，其结合能为 74.3 eV，验证了氧化铝涂层结构。O 元素主要以氧化铝（及 C-O）和 C=O 的化学态形式存在，其结合能分别是 531.4 eV 和 533.2 eV，主要来源于氧化铝涂层及少量表面吸附。F 元素主要以金属氟化物及 C-F 键化学态存在，其结合能分别是 685.0 eV 和 687.6 eV，可能主要来源于氧化铝涂覆过程中采用的粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）等物质残留。



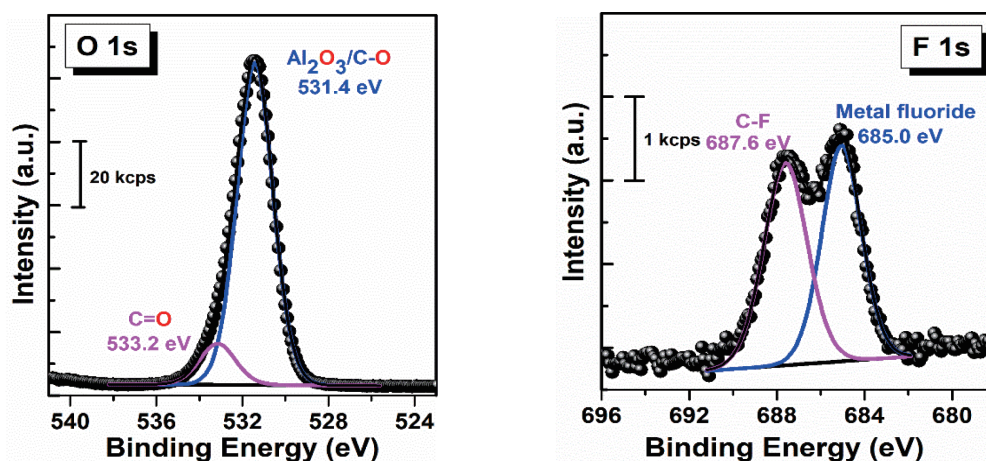


图6 精细谱扫描结果

■ 结论

本文采用 SPM-9700HT 从结构分析的角度, 将锂电池隔膜材料的孔隙可视化, 分别以二维和三维的形式展现出来, 再进一步地数据分析, 可以展现出表面的粗糙度以及详细高度信息的剖面线。对隔膜材料孔隙大小的表征, 将对今后材料的制备起到鉴定材料是否合格, 以及对锂离子传输的控制起到重要作用。XPS 技术则从元素分析的角度成功完成了锂电池隔膜材料涂层结构的表征, 通过全谱结果分析可进行表面元素的初步判定, 进一步分析表面存在的各元素化学状态, 验证了表面氧化铝涂层的结构。由于涂层制备工艺中会用到粘结剂等, 故测得表面有少许 F 元素残留。

■ 参考文献

- [1] 刘邵帅 . [J]. 锂离子电池陶瓷隔膜热收缩的影响因素研究 . 信息记录材料 , 2017,18(6):14-19.
- [2] 沈英静 . [J]. 聚乙烯醇 - 氧化铝隔膜的制备研究 . 舰船科学技术 , 2010, 32(10):97-100.