

XPS 技术表征锂电池负极集流体

XPS-003

摘要：电极集流体是电极的重要组成部分，对电极起到支撑作用和电流分布作用，对集流体进行表面涂层改性后可以提高其抗腐蚀性能。本文采用 XPS 技术对改性后的集流体进行结构表征，并检测到元素价态、各元素相对含量等相关信息，并进一步对比高温处理过程对材料表面结构带来的变化。

关键词：锂电池 负极集流体 X 射线光电子能谱 (XPS)

近年来，锂离子电池越来越受到科研工作者的关注。人们对锂电池的大功率、长寿命以及高安全性提出了更高的要求。电极集流体是电极的重要组成部分，对电极起到支撑作用和电流分布作用。锂离子电池中，集流体是指置于电池正极或者负极，用于附着活性物质的基底金属。锂电池负极集流体一般选用铜箔材，然而在电池使用过程中，电解液对于金属箔材会有一定腐蚀，尤其是化学电源过充或过放时更为严重，这是导致电源失效的原因之一。一般来说，对于金属的防腐，可以通过对表面钝化、表面涂覆隔离涂料或者电镀耐腐蚀镀层达到目的。电解铜箔的防氧化工艺方法一般是置于专门的表

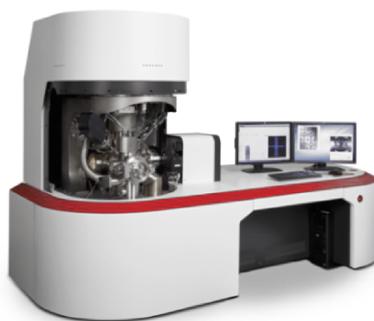
面处理设备中使其表面形成一种性能优良的保护层，以达到在一定温度下的抗氧化能力，延长其保存时长，同时使用时更易于电气元件的焊接。

本文采用的样品为一定温度处理前后的改性铜箔材锂电池负极集流体，旨在研究改性前后材料表面性质的变化以及高温过程引入后的影响（如铜箔氧化程度等）。常规 XPS 技术用于材料表面 10 nm 以内的相关元素测定，该负极集流体表面改性层厚度约 1 nm，且涉及非金属元素的化学态分析，因此 XPS 技术较为适合该材料表面的元素化学态及半定量分析。

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 样品性状及处理

样品性状：铜箔。如下图 1。

直接将样品用铜片压于样品台上即可。

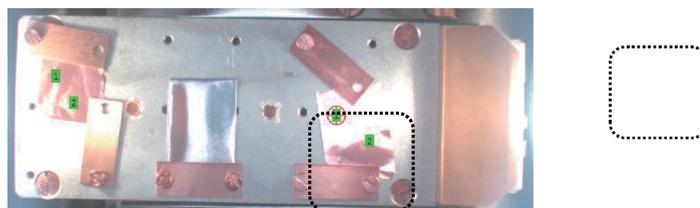


图1 样品状态图，左侧为高温处理前样品，右侧为处理后样品

结果与讨论

2.1 处理前样品：

对材料表面利用 XPS 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，最后进行定量计算。图 2 右是负极集流体的全谱扫描结果，可以看出材料表面主要含有碳元素 (C 1s)、氧元素 (O 1s)、铜元素 (Cu2p)、铬元素 (Cr 2p)、氯元素 (Cl 2p) 以及少量的硫元素 (S 2p)。

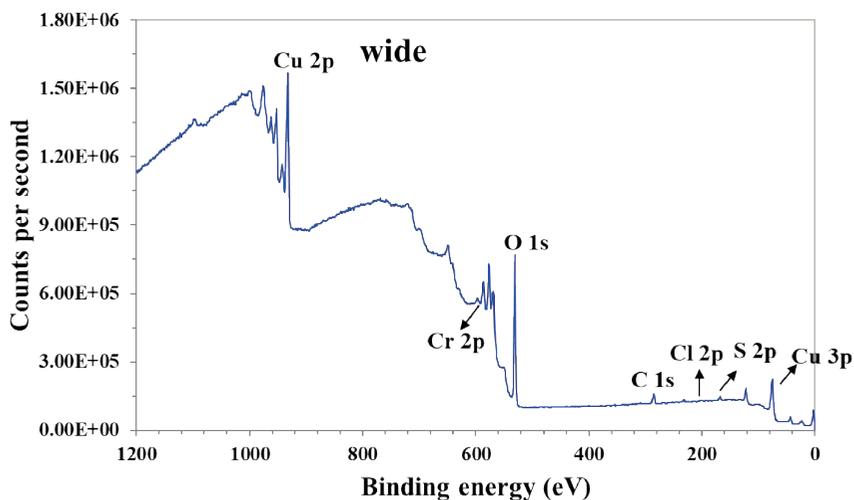
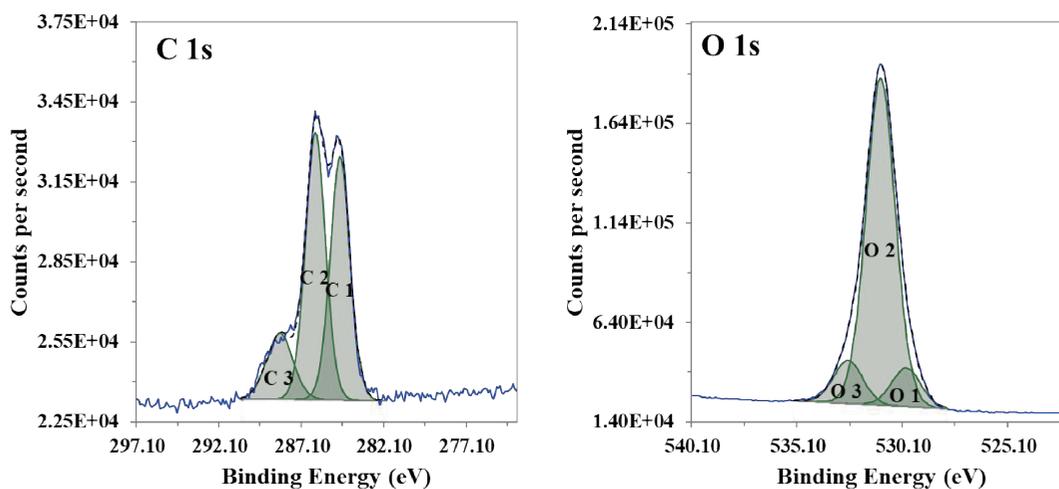


图2 全谱扫描结果

进一步对全谱中的元素进行精细谱扫描分析，如 C 1s, Cu2p, Cr 2p, O 1s 和 Cl2p 等



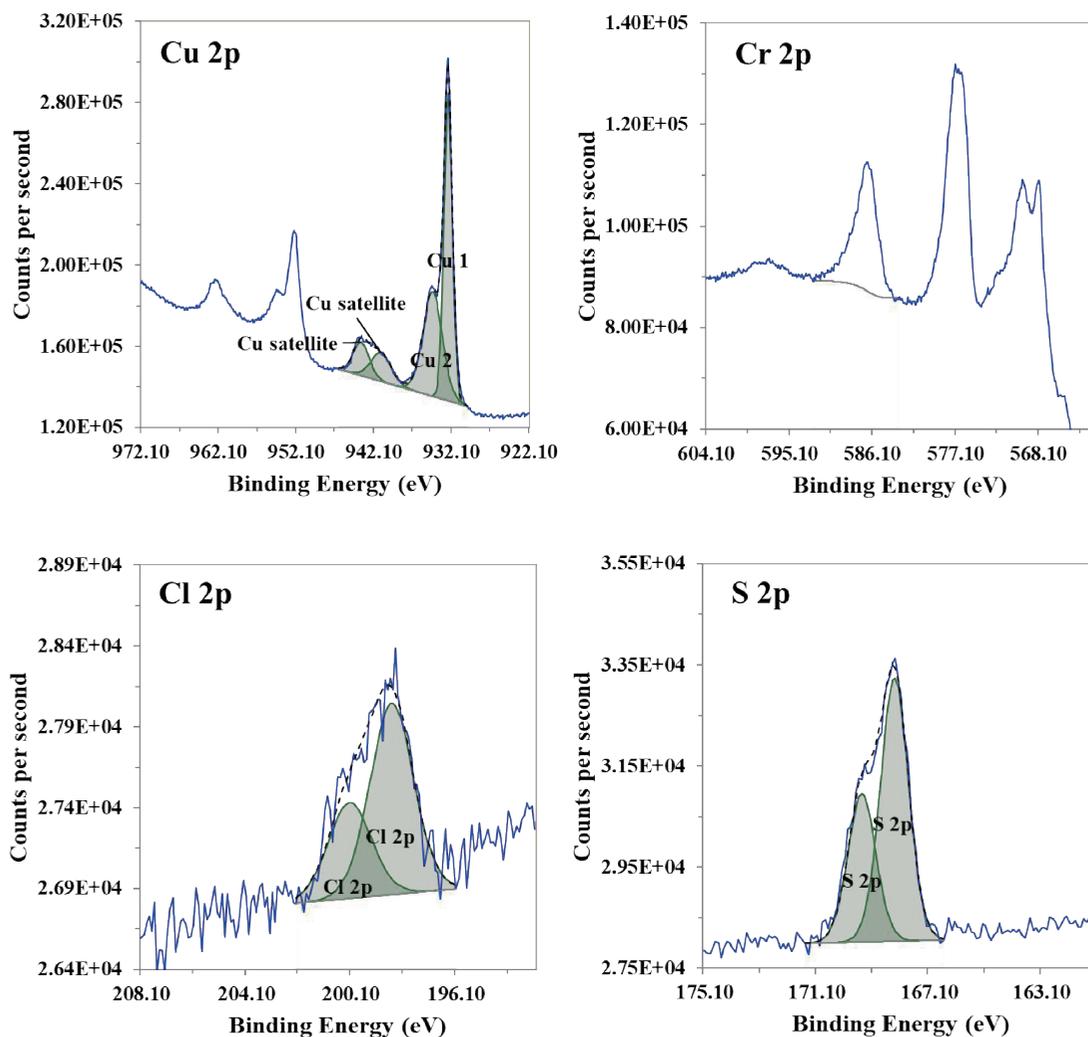


图3 精细谱扫描结果

(见图 3)，证明了表面三氧化二铬钝化层的存在。C 元素主要以 C-C (C1)、C-O (C2) 和 C=O (C3) 的化学态形式存在，其结合能分别是 284.8 eV、286.3 eV 和 288.4 eV。O 元素主要以金属氧化物（氧化铜、氧化铬，O1）、C-O (O2) 和 C=O (O3) 的化学态形式存在，其结合能分别是 530.0 eV、531.2 eV 和 532.8 eV。结合材料结构可知，Cu 元素主要以金属态 (Cu 1) 及 CuO (金属表面存在的氧化层，Cu2) 的化学态存在，其中金属态与氧化态的铜物种摩尔比为 ~4:5；Cr 元素主要以三氧化二铬的化学态存在，Cl 元素主要以可能的金属氯化物的化学态形式存在，S 元素主要以可能的硫酸盐形式存在。

进一步对表面不同元素进行定量分析，随意选取了两个位置进行测试分析，分别计算得到的表面元素定量结果见下表。

表1 元素定量结果

	位置 1		位置 2	
	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]
Cu 2p	15.21	35.59	15.92	36.79
Cl 2p	0.52	0.68	0.46	0.59
S 2p	1.93	2.28	1.81	2.11
O 1s	55.60	32.76	55.54	32.31
Cr 2p	11.44	21.91	11.51	21.76
C 1s	15.29	6.76	14.76	6.45

2.2 高温处理后样品：

对处理后样品进行 XPS 全谱分析，结果见下图 4，通过定性分析可知处理后样品表面所含元素与处理前一致。进一步对各元素精细谱进行分析，见下图 5，对比处理前后元素化学态的变化，由精细谱结果分析可知，表面各元素的化学态类型并未发生显著变化，其中金属态与氧化态铜物种的比值变为 $\sim 2:5$ ，是由于高温处理过程中部分金属态的铜物种被氧化所致。该部分金属态铜物种的存在，足以说明该铜箔表层钝化处理技术是符合生产要求的。

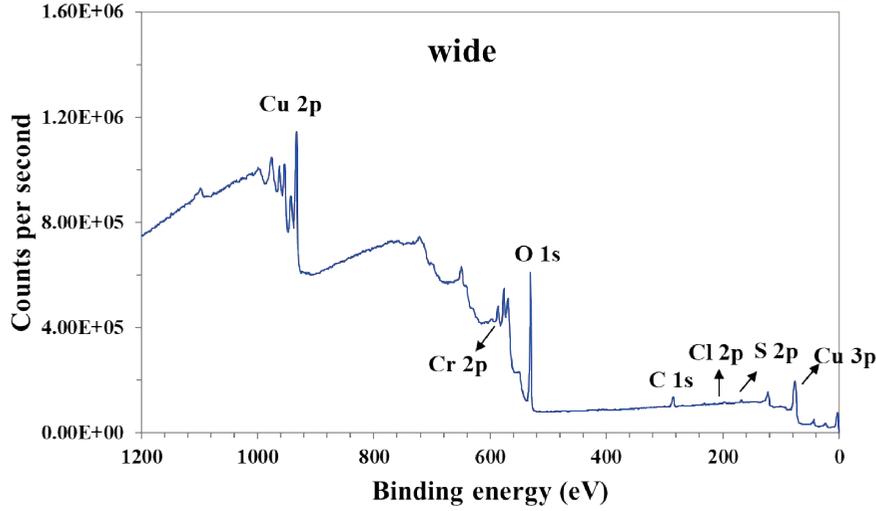
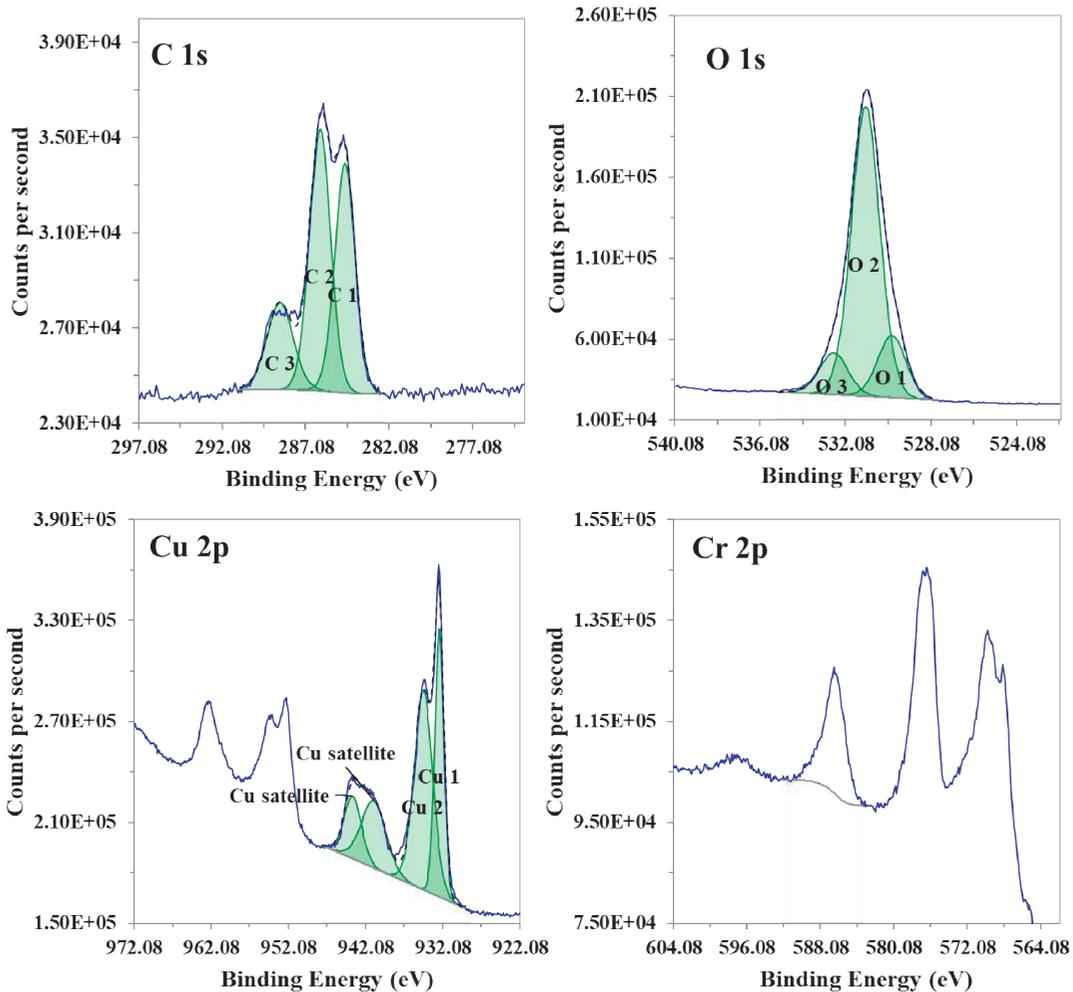


图4 全谱扫描结果



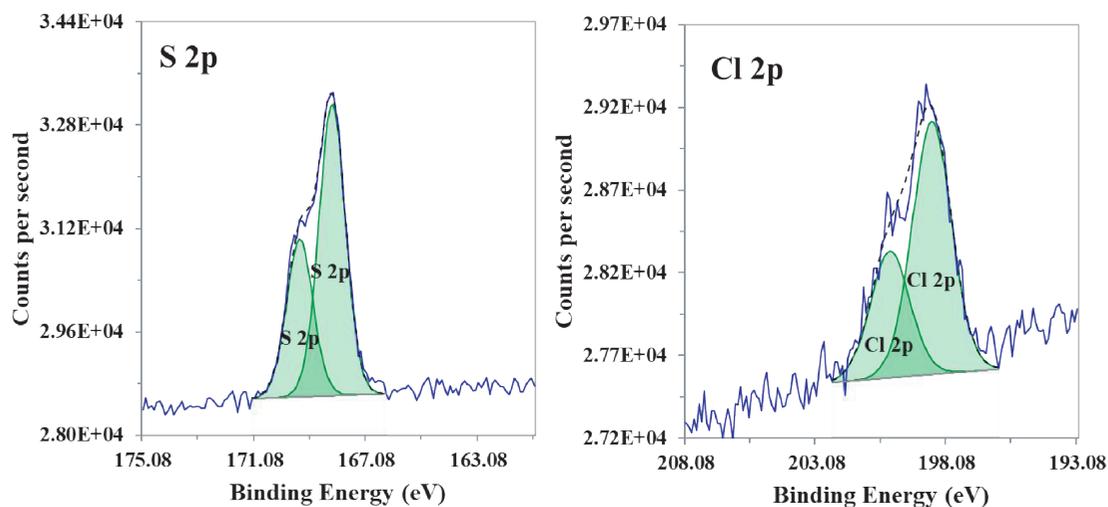


图5 精细谱扫描结果

进一步对处理后样品表面不同元素进行定量分析，随意选取了两个位置进行测试分析，分别计算得到的表面元素定量结果见下表 2。与处理前定量结果相比，表面 Cu 元素相对含量增大；Cr 元素及 S 元素相对含量均减小，推测前者是由于高温处理过程中发生了一定的物种团聚，因此呈现出来的有效表面减小，而 S 元素的变化则可能是由于高温过程中发生挥发损失导致。

表2 元素定量结果

	Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]		Atomic conc. [%]	Mass conc. [%]
Cu 2p	23.51	49.87	Cu 2p	20.91	46.01
Cl 2p	0.51	0.61	Cl 2p	0.48	0.59
S 2p	1.29	1.38	S 2p	1.38	1.53
O 1s	51.89	27.71	O 1s	52.68	29.18
Cr 2p	8.45	14.67	Cr 2p	9.01	16.21
C 1s	14.36	5.76	C 1s	15.54	6.46

结论

本文采用 XPS 技术对防腐涂层结构进行表征，分别给出了表面各元素的化学态及相对含量等信息，可以看出主要采用的为氧化铬类物质钝化工艺。进一步对高温处理前后的集流体样品进行分析，可知处理前后主要元素化学态变化主要为：铜物种有部分氧化且相对含量有所增大，Cr 元素及 S 元素相对含量略有降低，而处理后金属态铜物种的存在，证明该钝化技术可以用于生产。XPS 技术作为一种表面分析手段，在表面薄层分析中具备独特的优势。