

XPS 分析磷酸铁锂中铁元素化学态

XPS-048

摘要： X 射线光电子能谱（XPS）技术可对电池材料表面的元素化学状态进行研究。磷酸铁锂（ LiFePO_4 ），作为一种锂离子电池的正极材料，因其高安全性、长循环寿命和低成本而受到重视。铁元素在磷酸铁锂中的价态对其电化学性能有着直接的影响。因此，通过 XPS 分析铁元素的化学态对于理解电池的充放电机制、评估电池性能以及指导材料改性具有重要意义。

关键词： 锂离子电池 正极材料 磷酸铁锂 XPS 铁元素化学态 掺杂 碳包覆

技术特点：

- ❖ XPS 在磷酸铁锂材料表征中的应用，揭示铁元素价态。
- ❖ 利用 ESCApe 软件可轻松实现元素复杂谱峰的模板套用及拟合。

磷酸铁锂作为锂离子电池的正极材料，因其高安全性、长循环寿命和低成本等优点而受到广泛关注。然而，其较低电子电导率和离子扩散率限制了在更大规模应用中的性能。铁元素在磷酸铁锂中的价态对其电化学性能有着直接的影响。在磷酸铁锂的充放电过程中，铁元素的价态会发生变化：充电时，锂离子从正极迁出，铁从 Fe^{2+} 变为 Fe^{3+} ；放电时，锂离子嵌入正极材料，铁元素则从 Fe^{3+} 变回 Fe^{2+} ，这种价态的变化是磷酸铁锂电池电化学反应的基础。

磷酸铁锂正极材料中，铁元素为二价，但由于合成过程中的氧化等原因会存在三价铁。三价铁的存在

会使磷酸铁锂正极材料的自放电增大、比容量下降。三价铁的含量是衡量磷酸铁锂正极材料性能好坏的重要指标之一。

在实际应用中，磷酸铁锂电池的铁价态分析可以通过化学滴定法、高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱（HPLC-ICP-MS）等技术进行。这些技术能够准确测定磷酸铁锂中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量，对于控制产品质量和优化电池性能具有重要作用。然而以上方法操作较为繁冗，本文采用 XPS 技术分析磷酸铁锂表面铁元素的价态，可实现大批量样品的初步筛选，节省时间人力成本。

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 阳极 (Al K α 1486.6 eV) 通 能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV
X 射线电压：15 kV 扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

■ 结果与讨论

针对三个黑色磷酸铁锂正极粉末样品进行全谱扫描, 结果见图 2, 样品表面存在 C、O、P、Fe、Li、Ti 等元素, 元素种类一致, 相对峰强有一定差异。Ti 元素的存在说明该正极样品进行了 Ti 元素掺杂, 据研究报道 Ti 元素掺杂到磷酸铁锂中可以提高其电子和锂离子的导电性, 从而改善电池的电化学性能, 包括提升低温性能和循环稳定性。

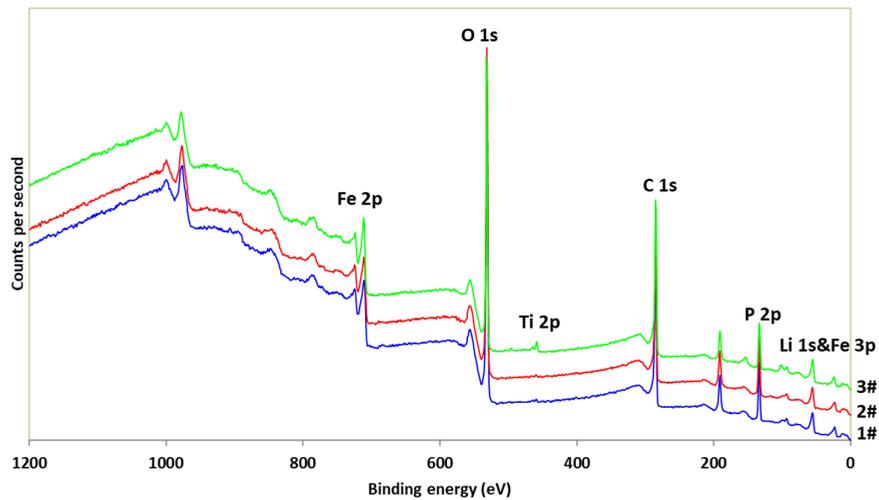


图 2 三个正极粉末材料的全谱测试结果

进一步对元素精细谱进行分析, 图 3 给出了三个样品的 C 1s 精细谱结果, C 元素中存在 sp² 杂化碳结构, 说明该磷酸铁锂表面进行了碳包覆。磷酸铁锂表面碳包覆通常采用纳米级的碳材料, 形成均匀且连续的导电网络, 其作用是提高材料的电子导电性, 降低电池内阻, 并促进锂离子的快速扩散, 从而提升电池的充放电性能和循环稳定性。

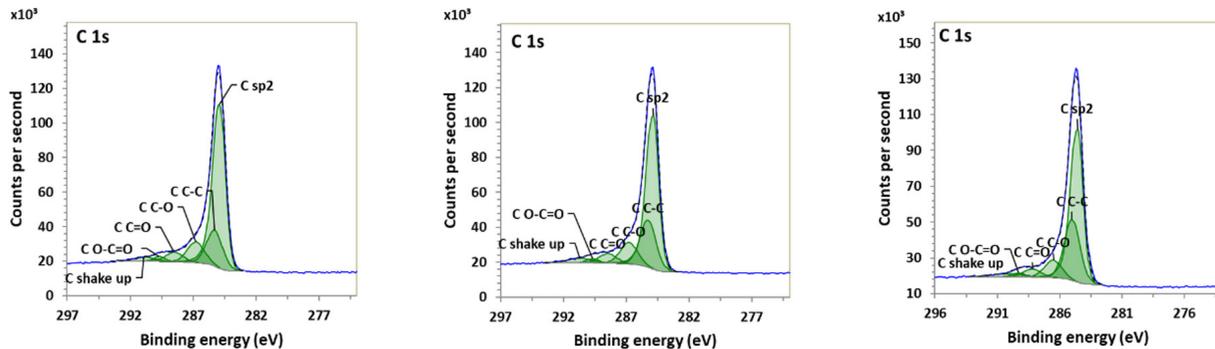


图 3 1-3# 样品的 C 1s 精细谱 (从左到右分别为 1#, 2#, 3#)

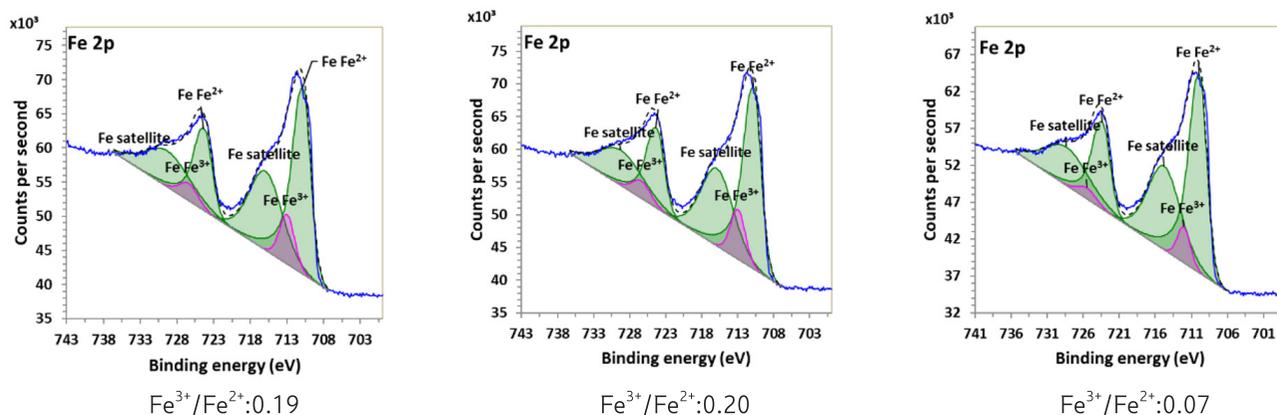


图4 1-3#样品的Fe 2p精细谱（从左到右分别为1#，2#，3#）以及Fe³⁺/Fe²⁺原子比

图4给出3个样品中Fe元素的精细谱，Fe 2p谱峰形状不对称故拟合较为复杂，本文采用的方法为以二价铁为主的样品作为Fe 2p拟合模板进行套用，再于高结合能（图中红色谱峰位置）添加谱峰作为三价铁进行分析，以上方法较难实现铁元素价态的精确定量，但可以对系列样品中三价铁原子占比进行初步筛查评估。其中1#和2#样品中三价铁与二价铁原子比值接近，3#样品中三价铁含量相对较低。

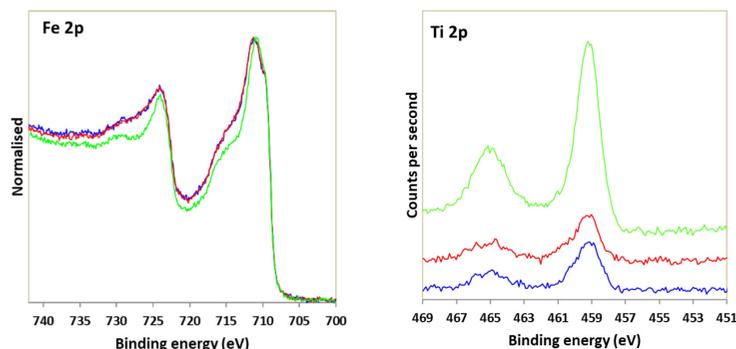


图5 1-3#样品的Fe 2p与Ti 2p精细谱叠加对比结果（蓝色为1#，红色为2#，绿色为3#）

将三个样品中差异比较大的两个元素即Fe 2p与Ti 2p的精细谱进行叠加对比，结果见图5，3#样品中Fe 2p与其余两个样品差别较大，低结合能区域谱峰相对占比较高，与拟合结果一致。C、O、P元素化学态及峰强无显著差异，但Ti元素差异较大，3#样品表面存在较多的Ti元素，由定量结果可知，1#和2#样品中Ti元素原子占比为~0.15%，3#样品中则为0.59%，可能与掺杂量有关。

■ 结论

本研究利用XPS技术对磷酸铁锂正极材料进行了深入分析，探究了铁元素的化学态及其对电池性能的影响。结果显示，该磷酸铁锂样品表面进行了碳包覆，对碳元素的形态进行了分析。XPS分析不仅能够对铁元素的价态进行初步筛查和评估，还能够监测Ti元素的掺杂效果，为磷酸铁锂正极材料的性能优化提供了重要数据支持。通过这些分析，研究人员能够更好地理解电池材料的表面化学状态，为改进电池性能和寿命提供了科学依据。

岛津应用云

