

XPS 技术用于负极金属锂表面改性研究

XPS-025

摘要：在负极金属锂表面进行改性，可有助于提升极片表面 SEI (Solid Electrolyte Interphase) 固体电解质界面膜的离子电导率，抑制循环过程中锂枝晶的生长。本文采用 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 对循环后的修饰改性前后负极金属锂材料表面进行表征，以阐述锂电池性能差异的原因。

关键词：锂负极 表面改性 SEI 膜 XPS

基于安全和能量密度上的优势，固态电池已成为未来锂电池发展的必经之路，目前正在进行半固态→准固态→全固态电池工业化的逐步推进。LiCoO₂、LiFePO₄、LiMn₂O₄ 等氧化物正极在固态电池中应用较为普遍。金属锂，因其高容量和低电位的优点成为固态电池最主要的负极材料之一。然而金属锂在循环过程中会有锂枝晶的产生，不但会使可供嵌/脱的锂量减少，更严重的是会造成短路等安全问题。另外，金属锂十分活泼，容易与空气中的氧气和水分等发生反应，并且金属锂不能耐高温，

给电池的组装和应用带来了较大困难。

针对以上问题，目前主要的解决策略是在负极金属锂表面人工设计 SEI 膜、电解质修饰、合成新型结构锂电极三大方面。在金属锂表面生成一层具有较高离子电导率的人造 SEI 膜层，能够有效的抑制锂枝晶的生长，减少 SEI 膜的破坏，从而减少电解液和活性锂的消耗，大幅提升金属锂二次电池的循环寿命。XPS 技术作为一种表面分析手段，在锂电池领域得到了广泛的应用，对修饰前后材料表面元素化学态的检测，可用于阐述电池性能提升的原因。

■ 实验部分

1.1 仪器

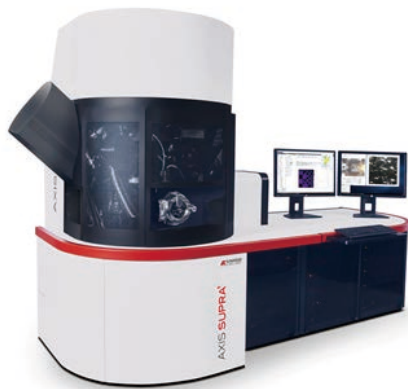


图 1 岛津 Axis Supra+ 仪器

1.2 分析条件

激发源：	单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)	通 能：	全谱 160 eV, 精细谱 40 eV
X 射线高压：	15 kV	分析区域：	slot 模式
停留时间：	200 ms (Dwell time)	扫描速度：	全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

1.3 样品信息

组装前对负极锂片进行修饰，在其表面形成一层有机/无机复合层，并组装电池进行循环实验，发现修饰后电池活性及稳定性有显著提升（具体电池性能测试结果未在本文中列出）。将循环后电池拆开，对循环后的修饰改性前后负极锂材料表面进行表征，以探究锂电池性能差异的原因。

■ 结果与讨论

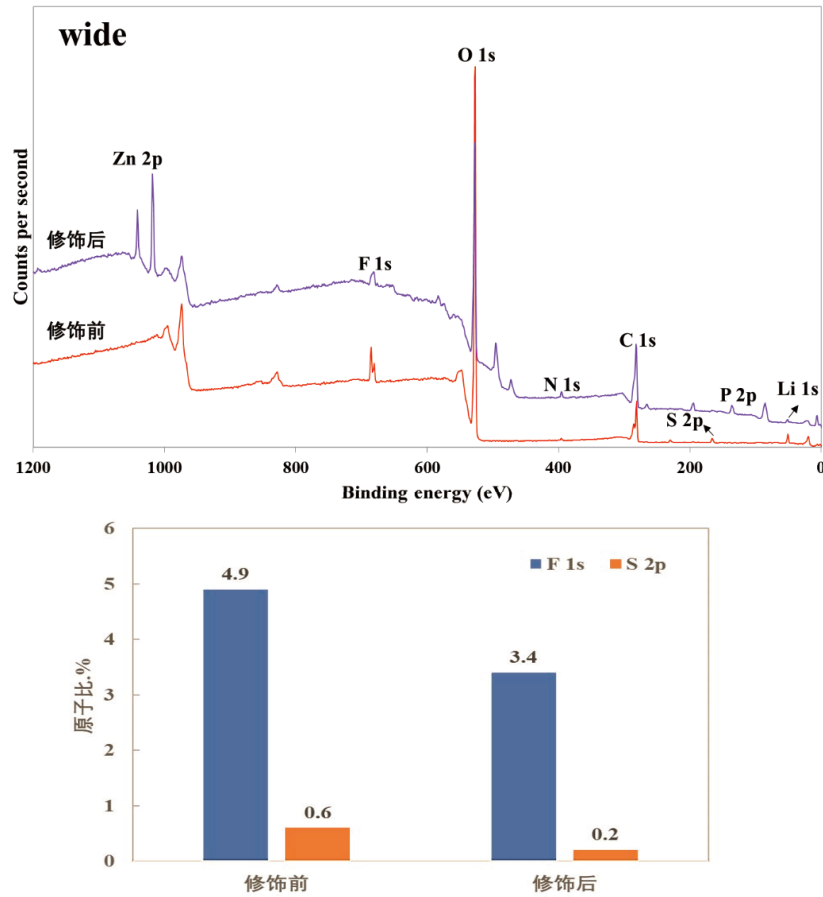
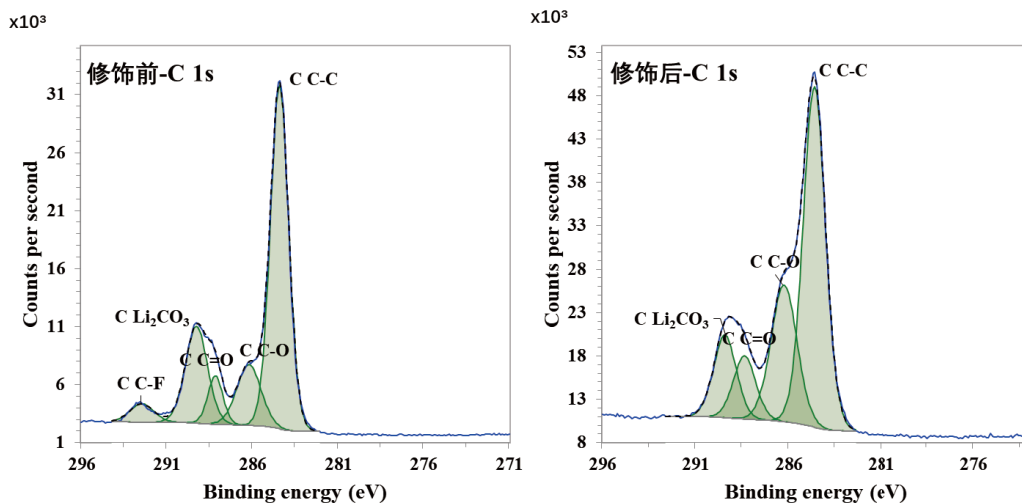


图2 修饰前后全谱及 F、S 两元素原子占比结果

图2给出了循环后两组样品的全谱结果，修饰前材料表面主要存在元素为 C、N、O、S、Li、F 等，修饰后表面显著出现了 Zn、P 等元素，Zn、P 元素的存在与修饰剂成分有关，证明修饰后锂表面形成了锌 / 锂合金的有机 - 无机复合层。表面 F、S 元素主要来源于电解质及盐类的分解，修饰后材料表面 F、S 原子占比均低于修饰前，说明修饰后的负极锂对电解质和锂盐的抵抗能力更强。



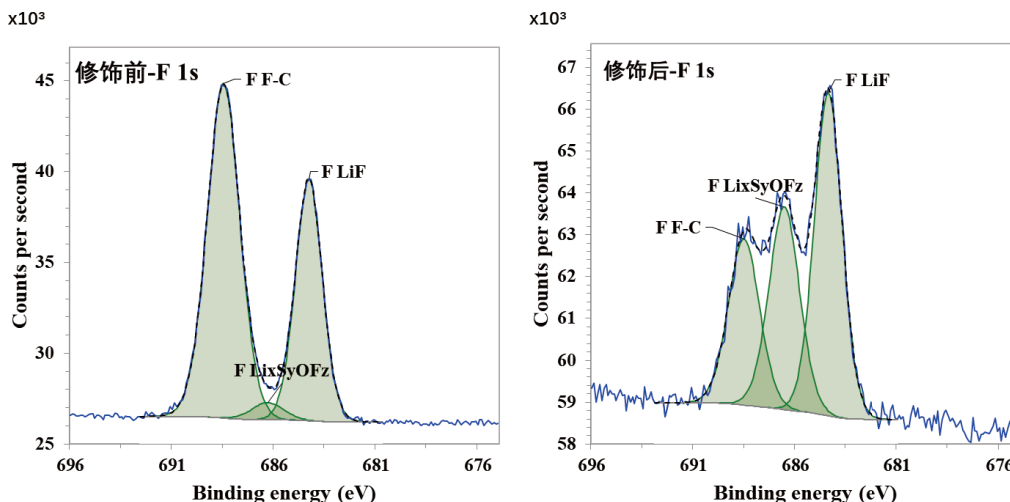


图3 修饰前后 C、F 元素化学态对比

进一步对修饰前后表面 C、F 元素进行精细谱测试及分峰拟合处理，如图 3 所示，修饰前 C 元素主要以 C-C、C-O、C=O、Li₂CO₃ 以及 C-F 的化学态形式存在，修饰后 C-F 化学态消失，说明修饰后一定程度上抑制了表面 C-F 物种的形成。修饰前后 F 元素均以 LiF、Li_xSyOF_z 以及 F-C 的化学态形式存在，修饰前材料中 LiF 化学态在整个 F 元素中的占比为 36.2%，修饰后为 44.2%，已有研究表明，LiF 相的存在对于稳定负极锂表面起着关键作用，因此较高的 LiF 化学态占比更有利于电池性能的稳定。

■ 结论

本文通过 XPS 技术研究了表面修饰前后材料存在表面元素及相应的化学态，证明了表面无机 / 有机复合层的存在。通过锂电池循环后各元素的相对含量及化学态变化分析，表明修饰后材料表面存在相对占比较高的稳定相 LiF，且具备更高的抗盐及电解质性能，因此大大提升了电池的循环性能。

此外，针对电池类样品的检测，岛津 XPS 可配备惰性气体传输器进行对空气敏感电池样品的转移，亦可实现全固态电池的原位充放电实验。

岛津应用云

