

基于准原位 X 射线光电子能谱的锂电池表面化学分析

段建霞¹

(1.清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 面向锂电池机理研究中的多种需求, 利用准原位 X 射线光电子能谱技术发展了多种新型锂离子电池材料的表面化学分析方法。建立了锂金属负极界面膜 SEI 深度分析方法, 为解释锂离子的快速扩散机理、锂盐的分解机理、SEI 膜破裂失效机制等提供了有力依据; 建立了硫化物固态电解质在先进的正负极体系下价态变化的分析方法, 阐明了硫化物固态电池的失效机理; 提出了含锂的过渡金属氧化物正极材料界面化学稳定性研究方法, 为正极材料在充放电过程中物质结构演化、过渡金属溶解与循环稳定性相关性深入的研究提供了新思路; 开发了零中和模式下石墨电极界面膜 SEI 表面元素组成及价态分析功能, 为探索石墨电极型锂离子电池失效机制起到关键作用。

关键词: 准原位 X 射线光电子能谱; 锂电池; 表面化学分析

高性能锂电池的发展需要对其充放电机理与性能衰减机理等有深入的认识, 对电池内部及界面的微观结构、物相组成、化学成分及局域化学环境等动态演变规律有系统深入的理解。X 射线光电子能谱 (XPS) 技术是研究锂离子电池电极材料、电极-电解质界面的有力工具, 可提供材料表面 (小于 10nm) 的化学组成、化学状态、元素随深度分布的变化及电子结构信息。然而, 对于电池界面的测试在很大程度上受到了其固有限制。从化学的角度来看, 主要成分的识别已被证明是困难的, 并引起了许多争议, 这主要是由于 SEI 的低厚度和它对空气和其它杂质的极端敏感性。几年前, 锂离子电池等空气敏感样品的 XPS 测试在样品制备过程中需要高纯度惰性气体保护, 一般是使用高纯惰气保护的塑封袋密封, 待仪器舱门打开后, 迅速将待测样品从塑封袋中拿出, 放入仪器进行测试, 然而这种转移方式仍然无法完全避免样品接触空气。准原位 XPS 技术可以实现样品从手套箱转移到仪器的整个过程中完全隔绝空气, 样品传递过程如图 1 所示, 从而得到更真实、更科学的材料表面组分和价态信息, 这为锂电池界面研究提供了更加有力的武器。面向锂电池机理研究中的多种需求, 利用准原位 XPS 技术发展了多种新型锂离子电池材料的表面化学分析方法。

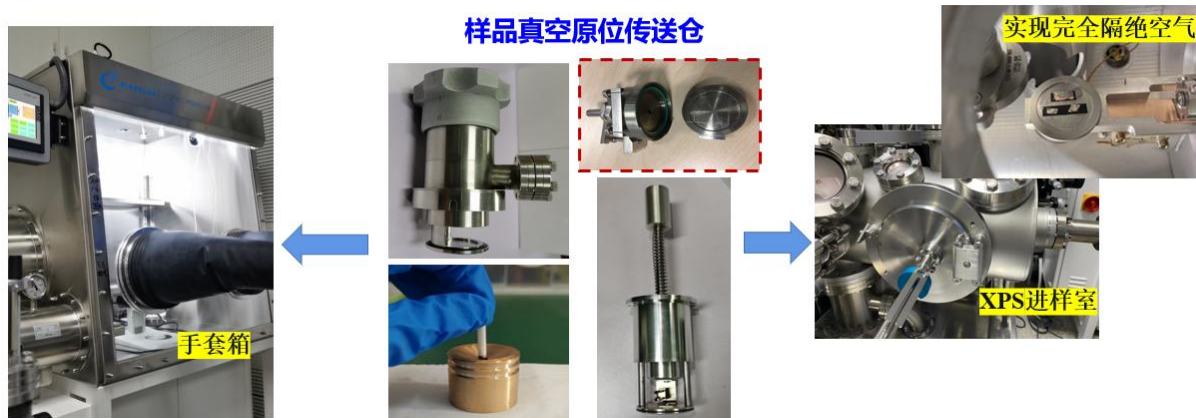


图 1 准原位 XPS 的样品传递过程

在对金属锂负极表面 SEI 膜不同深度的组成和元素化学态分析时，通过准原位转移仓将样品放入仪器预抽室，以确保金属锂在完全隔绝空气的前提下实现 XPS 检测，同时使用导电胶带固定样品，使样品在氩离子刻蚀之后表面无严重荷电，避免了谱峰的偏移，另外，考虑到 SEI 膜的刻蚀深度间隔通常在 20nm 以上，选择相对于热氧化 SiO_2 较大的刻蚀速率，氩离子能量取 2keV，溅射面积取 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ，而在溅射面积确定为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的前提下，为了减弱刻蚀时的坑缘效应、提高深度分辨率，采用 $200\mu\text{m}$ 的 X 射线束斑进行谱图采集。由此，建立了锂金属负极表面 SEI 膜深度分析方法，为解释锂离子的快速扩散机理、锂盐的分解机理、SEI 膜破裂失效机制、金属锂表面膜层结构和组成等微观机理提供了有力依据。

针对固态电解质界面膜 SEI 表面纵向分布的组成和各元素化学态的探究需求，采用准原位转移的深度剖析 XPS 技术，考虑到 SEI 膜分布不均匀的特性，选择光学图像中较亮且颜色较深的位置进行采集（如图 2 所示），以便得到最真实准确的 SEI 成分，从而建立了固态电解质界面膜深度剖析方法，很好的阐释了固态电解质和 SEI 膜层之间的相互作用，也为安全性高、储能大的固态电解质研究奠定了扎实的理论基础。此外，利用该方法对硫化物全固态电解质进行表面元素分析，得到硫化物固态电解质在先进的正负极体系下的价态变化，对硫化物固态电池的失效机理有了更为清晰的认识，也为硫化物固态电池从理论创新、技术突破到推广应用的系统性工作迎来新的契机。

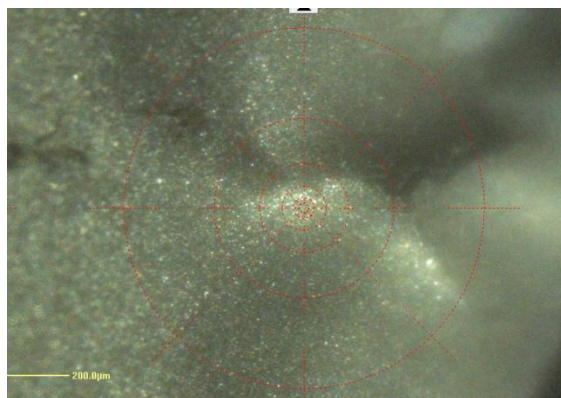


图 2 SEI 膜测试位置的选择

对含 Li 的过渡金属氧化物正极材料进行深度剖析 XPS 表征时，着重关注过渡金属氧化物价态，如 Fe、Ni、Mn、Co 等元素，这些元素的主峰范围较宽，需要将步长由常规分析的 0.05eV 调整为 0.1eV，以便得到平滑度较高的谱图，另外，为了获得准确的 Mn 元素价态，对 Mn 元素窄谱分析时同时采集 Mn2p 和 Mn3s 的峰，因为 Mn3s 两个峰的间距可精准辨识价态，如图 3 所示。由此建立了含锂的过渡金属氧化物正极材料界面化学稳定性研究方法。这为正极材料在充放电过程中物质结构演化、过渡金属溶解与循环稳定性相关性深入的研究提供了新思路。

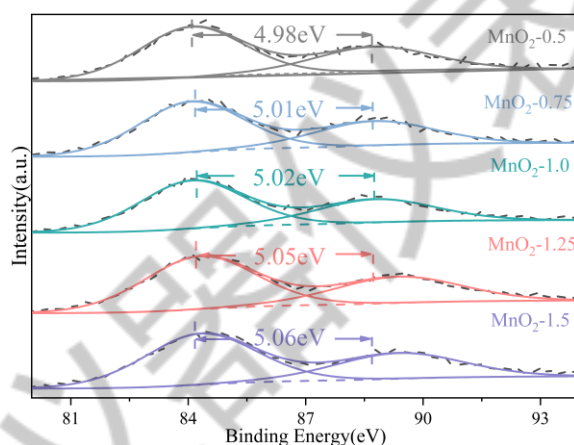


图 3 利用 Mn3s 两个峰的间距精准辨识价态

对石墨电极界面 SEI 膜组成和结构进行分析时，考虑到中和枪发射的低能电子可能会对石墨电极的结构造成破坏，尤其是碳元素谱峰的偏移，这样后期数据校正会使石墨中原有的碳的峰位失真，如图 4 所示，给数据分析带来不必要的麻烦，而石墨电极导电性较好，因此在检测过程中无需开启中和枪，也并未发生荷电现象。由此开发了零中和模式下的石墨电极界面膜 SEI 表面元素组成及价态分析功能，发现 SEI 中溶解的镍和有机物质之间具有较强的相关性，SEI 中 Ni^{2+} 和 Li^+ 离子之间的离子交换反应是 SEI 电阻率增加的主要原因，为探索石墨电极锂离子电池失效机制起到关键作用。

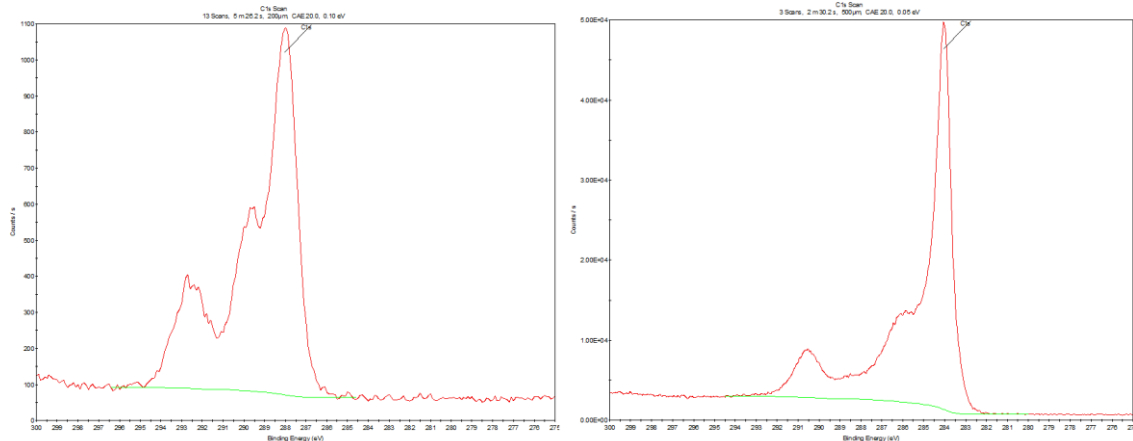


图 4 开中和（左）与不开中和（右）的 C1s 谱峰对比

以上方法被成功应用在清华大学化工系张强教授、清华大学化学系邱新平教授、清华大学材料学院南策文院士以及清华大学车辆学院欧阳明高院士等团队在锂电池领域的研究工作中。

在清华大学化工系张强团队开展的一系列锂硫电池、金属锂负极形核和无枝晶生长领域的研究中，近 3 年来应用基于准原位 XPS 的锂金属负极界面膜 SEI 深度分析方法发表国际顶级期刊论文 30 余篇。代表作见参考文献[1-9]。

在清华大学化学系邱新平团队近几年关于新型电池材料、电催化材料和电解质材料领域的研究中，应用基于准原位 XPS 的正极材料界面化学稳定性研究方法和零中和模式下石墨电极 SEI 膜表面元素组成及价态分析功能，发表大量一区高影响因子论文，代表作见参考文献[10-12]。此外，清华大学材料学院南策文院士团队在安全锂电池用复合固态电解质领域的研究中，应用基于准原位 XPS 的固态电解质界面膜深度剖析方法为安全性高、储能大的固态电解质研究奠定了扎实的理论基础。

清华大学车辆学院欧阳明高院士团队主要研究方向为节能与新能源汽车动力系统，在保障电动汽车安全性的锂离子电池研究中，该团队着重致力于硫化物全固态电池的失效分析，包括热失效、界面失效等等，由于在界面接触或者加热的条件下正负极之间会发生元素互扩散以及氧化还原反应，因此，需要对硫化物固态电解质在先进的正负极体系下价态变化进行分析。而该团队先前多次在其他检测平台进行准原位 XPS 测试，均发现表面硫元素价态失真，怀疑原位转移期间密封性不好导致样品接触空气。应课题组诉求，为了验证原位转移装置密封性良好，在氩离子刻蚀前后分别进行 XPS 检测，结果发现未刻蚀的样品表面元素价态与预期吻合，所有元素均未出现接触水和氧气后的价态变化情况，因此在后续的一系列准原位 XPS 测试中，只需进行简单的表面分析，即可得到理想的结果。准原位 XPS 良好的隔绝空气效果在该团队相关工作中得到验证，同时该团队使用基于准原位 XPS 的硫化物固态电解质价态分析方法成功阐明了硫化物固态电池失效机理。例如，全固态电池（ASSB）是下一代储能最有前途的候

选者之一，清华大学欧阳明高院士团队深入揭示了脱锂态高镍三元正极与硫化物固态电解质的热失效机理，发现了“气-固反应”和“固-固反应”两种失效路径。为解决硫化物固态电解质对空气和其它杂质的极端敏感性这一难题，使用原位转移仓进行样品传送，保证在 XPS 检测全过程完全隔绝空气。针对课题组分析不同温度下硫化物复合正极产物特征的研究需求，同时鉴于样品中 P 和 S 元素含量较低，通过恰当调整通能、步长、采集次数等参数，获得了分辨率较高且信噪比较好的 P2p 和 S2p 谱图，验证了硫化物基全固态电池的两种不同热失控（TR）机制（如图 5 所示），为硫化物固态电池从理论创新、技术突破到推广应用的系统性工作迎来新的契机[13]。

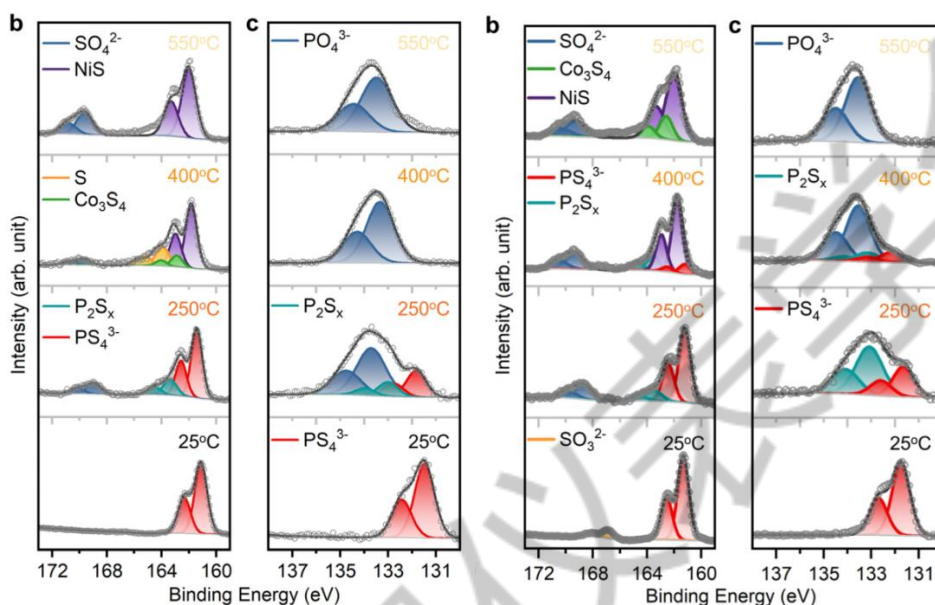


图 5 左：不同温度下加热后的 LPS3 + NCM 样品的准原位表征 XPS 谱:(b) S 2p; (c) P 2p; 右：不同温度下加热后的 LPSC + NCM 样品的准原位表征 XPS 谱:(b) S 2p; (c) P 2p

综上所述，针对锂离子电池不同的实验目的做出恰当的技术及参数调控，并实现锂电池与空气的彻底有效隔绝，得到精准的 XPS 结果，建立了一系列基于准原位 XPS 的锂电池表面化学分析方法，这是原位检测技术在锂电池研究领域的一项重大突破，也为不同学科背景下锂电池相关机理的探索开辟了新的契机。随着固态、钠离子等新型锂电池技术的不断创新，新的材料体系持续涌现，对 XPS 检测技术的创新提出更高要求。基于准原位 XPS 技术的锂电池表面化学分析方法的探索仍然任重而道远。

参考文献:

- [1]Shi, P.; Zhang, X.-Q.; Shen, X.; Li, B.-Q.; Zhang, R.; Hou, L.-P.; Zhang, Q., A Pressure Self-Adaptable Route for Uniform Lithium Plating and Stripping in Composite Anode. Advanced Functional Materials 2020.

- [2] Shi, P.; Zhang, X.-Q.; Shen, X.; Zhang, R.; Liu, H.; Zhang, Q., A Review of Composite Lithium Metal Anode for Practical Applications. *Advanced Materials Technologies* 2020, 5 (1).
- [3] Zhao, C.-X.; Li, B.-Q.; Liu, J.-N.; Zhang, Q., Intrinsic Electrocatalytic Activity Regulation of M-N-C Single-Atom Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie-International Edition* 2020.
- [4] Zhao, C.-X.; Li, B.-Q.; Zhao, M.; Liu, J.-N.; Zhao, L.-D.; Chen, X.; Zhang, Q., Precise anionic regulation of NiFe hydroxysulfide assisted by electrochemical reactions for efficient electrocatalysis. *Energy & Environmental Science* 2020, 13 (6), 1711-1716.
- [5] Zhao, C.-X.; Liu, J.-N.; Li, B.-Q.; Ren, D.; Chen, X.; Yu, J.; Zhang, Q., Multiscale Construction of Bifunctional Electrocatalysts for Long-Lifespan Rechargeable Zinc-Air Batteries. *Advanced Functional Materials* 2020, 30 (36).
- [6] Chen, Xiao-Ru; Zhao, Bo-Chen; Yan, Chong; Zhang, Qiang; Chen, Xiao - Ru; Zhao, Bo - Chen, Review on Li Deposition in Working Batteries: From Nucleation to Early Growth, *Advanced Materials* , 2021, 33(8).
- [7] Li-Peng Hou, Xue-Qiang Zhang, Bo-Quan Li, Qiang Zhang, Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium-sulfur batteries, *Materials Today*, 2021, 45.
- [8] Shen Xin, Zhang Rui, Shi Peng, Chen Xiang, Zhang Qiang, How Does External Pressure Shape Li Dendrites in Li Metal Batteries? *Advanced Energy Materials.*, 2021, 11(10).
- [9] Hou Li-Peng, Yao Nan, Xie Jin, Shi Peng, Sun Shu-Yu, Jin Cheng-Bin, Chen Cheng-Meng, Liu Quan-Bing, Li Bo-Quan, Zhang Xue-Qiang, Zhang Qiang, Modification of Nitrate Ion Enables Stable Solid Electrolyte Interphase in Lithium Metal Batteries, *Angewandte Chemie : International Edition* , 2022, 61(20).
- [10] He Zhao, Wen ting Li, Jinxing Li, Hanying Xu, Chao Zhang, Jie Li, Ce Han, Zelin Li, Mo Chu, Xinping Qiu, Enhance performances of Co-free Li-rich cathode by eutectic melting salt treatment, *Nano Energy*, 2022, 92.
- [11] Hanying Xu, Ce Han, Wenting Li, Huiyu Li, Xinping Qiu, Quantification of lithium dendrite and solid electrolyte interphase (SEI) in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2022, 529.
- [12] Hanying Xu, Zhanping Li, Tongchao Liu, Ce Han, Chong Guo, He Zhao, Qin Li, Jun Lu, Khalil Amine, and Xinping Qiu, Impacts of Dissolved Ni²⁺ on the Solid Electrolyte Interphase on a Graphite Anode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61.
- [13] Xinyu Rui, Dongsheng Ren,* Xiang Liu,* Xiaodan Wang, Kuangyu Wang, Yao Lu, Linwei Li, Pengbo Wang, Gaolong Zhu, Yuqiong Mao, Xuning Feng, Languang Lu, Hewu Wang and Minggao Ouyang, Distinct thermal runaway mechanisms of sulfide-based all-solid-state batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16, 3552–3563.

附件：用户报告

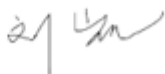
1. 清华大学化工系张强教授对原位转移 XPS 测试的用户评价意见

用户评价意见

姓名	职称/职务	单位	联系电话	Email 地址
张强	教授	清华大学化工系	010-62789041	zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn
研究方向	锂金属电池、锂硫电池、固态电池			
使用设备类别	准原位转移 X 射线光电子能谱仪			
设备所属单位/负责人	清华大学分析中心 电子能谱平台/姚文清			
检测人	段建霞			
应用评价： 我课题组从事的锂金属电池、锂硫电池、固态电池研究中，对诸如锂电池材料原位表界面化学结构表征等存在重要需求，清华大学分析中心电子能谱平台的 X 射线光电子能谱仪可以提供准原位转移 XPS 测试功能，实际应用效果很好，为我课题组多篇一区高影响因子期刊（如 JACS、Angew、Adv.Mater.）论文的发表提供了很好的支撑作用，对我课题组及相关团队的科研工作具有重要意义。 签名：张强 日期：20220720				

2. 清华大学化工系刘凯助理教授对原位转移 XPS 测试的用户评价意见

用户评价意见

姓名	职称/职务	单位	联系电话	Email 地址
刘凯	助理教授	清华大学化工系	15210132886	liukai2019@tsinghua.edu.cn
研究方向	新能源高分子膜材料（如固态锂电池电解质膜，碱性离子膜）和电池安全材料研究			
使用设备类别	准原位转移 X 射线光电子能谱仪			
设备所属单位/负责人	清华大学分析中心电子能谱平台/姚文清			
检测人	段建霞			
应用评价： 我课题组从事的 <u>全固态锂金属电池关键材料</u> 研究中，对诸如锂电池材料原位表界面化学结构表征等存在重要需求，清华大学分析中心电子能谱平台的 X 射线光电子能谱仪可以提供准原位转移 XPS 测试功能，实际应用效果很好，为我课题组多篇一区高影响因子期刊论文的发表提供了很好的支撑作用，对我课题组及相关团队的科研工作具有重要意义。 签名：  日期：2022.7.20				

3. 北京理工大学张学强副研究员对原位转移 XPS 测试的用户评价意见

用户评价意见

姓名	职称/职务	单位	联系电话	Email 地址
张学强	副研究员	北京理工大学	13161975105	zhangxq@bit.edu.cn
研究方向	能源材料与二次电池			
使用设备类别	准原位转移 X 射线光电子能谱仪			
设备所属单位/负责人	清华大学分析中心电子能谱平台/姚文清			
检测人	段建霞			
应用评价： 我课题组从事的能源材料与新型高比能电池研究中，对诸如锂电池材料原位表界面化学结构表征等存在重要需求，清华大学分析中心电子能谱平台的 X 射线光电子能谱仪可以提供准原位转移 XPS 测试功能，实际应用效果很好，为我课题组多篇高水平论文的发表提供了很好的支撑作用，对我课题组及相关团队的科研工作具有重要意义。 签名：张学强 日期：2022.7.19				