

X射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用

周逸凡 杨慕紫 余峰权 龚力 张晓琪 陈建 宋树芹 谢方艳

Application of X-ray photoelectron spectroscopy to study interfaces for solid-state lithium ion battery

Zhou Yi-Fan Yang Mu-Zi She Feng-Quan Gong Li Zhang Xiao-Qi Chen Jian Song Shu-Qin Xie Fang-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 178801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210180

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210180>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

沉积态铀薄膜表面氧化的X射线光电子能谱

Surface oxidation of as-deposit uranium film characterized by X-ray photoelectron spectroscopy

物理学报. 2018, 67(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172055>

固态电解质与电极界面的稳定性

Stability of interphase between solid state electrolyte and electrode

物理学报. 2020, 69(22): 228206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201554>

石榴石型固态电解质表界面问题及优化的研究进展

Research progress of interface problems and optimization of garnet-type solid electrolyte

物理学报. 2020, 69(22): 228806 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201533>

锂磷氧氮(LiPON)固态电解质与Li负极界面特性

Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) solid electrolyte – Li anode interfaces

物理学报. 2021, 70(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202214>

硫化物固态电解质材料界面及其表征的研究进展

Advance in interface and characterizations of sulfide solid electrolyte materials

物理学报. 2020, 69(22): 228803 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201581>

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery

物理学报. 2021, 70(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

综述

X 射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用*

周逸凡¹⁾²⁾ 杨慕紫¹⁾ 余峰权¹⁾³⁾ 龚力¹⁾ 张晓琪¹⁾
陈建¹⁾²⁾ 宋树芹²⁾ 谢方艳^{1)†}

1) (中山大学测试中心, 广州 510275)

2) (中山大学材料科学与工程学院, 广州 510275)

3) (中山大学化学学院, 广州 510275)

(2021 年 1 月 25 日收到; 2021 年 3 月 23 日收到修改稿)

固态锂离子电池因具有高安全、高能量密度等多种优势而备受关注, 但目前固态锂离子电池尚未大规模商业化, 主要原因是固态锂离子电池中存在的科学问题和技术问题尚未解决, 特别是界面问题, 例如界面的高电阻与不稳定性. X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 作为重要的表面分析手段, 可以定性和半定量地进行界面的化学分析, 这使得 XPS 可以广泛应用于固态锂离子电池界面的研究. 本文综述了近年来利用 XPS 进行固态锂离子电池界面的研究进展, 并对 XPS 实验原理、实验方法、实验结果及其对界面性能的影响进行了总结与评述. XPS 研究固态锂离子电池界面的方法主要为非原位 XPS、反映电池界面实时变化的原位 XPS、以及基于电池真实工作条件的 operando XPS, 所获取信息包括界面反应发生后元素的化学状态、实时界面反应过程中界面元素的变化情况、由元素结合能位移反映的能带结构变化和界面组分的过电位等信息, 从而加深对固态锂离子电池界面成分、结构变化和界面反应动力学及界面离子迁移等方面的认识.

关键词: 固态锂离子电池, X 射线光电子能谱 (XPS), 固体电解质界面

PACS: 88.80.ff, 82.80.Pv, 68.35.-p

DOI: 10.7498/aps.70.20210180

1 引言

锂离子电池由于具有高能量密度、长循环寿命和高充放电效率等优势, 在消费电子行业中得到了大量应用^[1]. 随着电动汽车的发展, 锂离子电池将得到更广泛的应用. 目前商用的锂离子电池基本为液态锂离子电池, 由于液体电解质具有可燃性和高温分解性, 特殊情况下, 如过充放电和析气可能导致膨胀、泄漏; 热失控和锂枝晶穿透隔膜可能造成短路、高温, 这些都可能引起燃烧、爆炸等安全事

故^[2]. 因此, 锂离子电池的安全问题亦备受关注.

为提升锂离子电池的安全性, 使用固体电解质的固态锂离子电池 (solid-state lithium-ion battery, SSLIB) 开始被广泛研究. 固体电解质的不可燃性, 可以解决液态锂离子电池存在的安全问题. 除了安全这一突出优势外, SSLIB 可使用锂金属作为负极, 锂金属具有最低的电极电势, 理论比容量高达 $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 可以极大地提升电池的能量密度^[3,4]. 而且, SSLIB 还具有宽的电化学窗口、更好的热力学稳定性、更强的机械强度和更宽的工作温度范围等优点^[5,6].

* 国家自然科学基金 (批准号: 21576301, 51973244) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiefy@mail.sysu.edu.cn

但到目前为止, SSLIB 离实际应用还有很大距离, 除去成本因素, 其性能不佳也是原因之一, 主要体现在: 功率密度低、循环寿命有限、倍率性能较差, 这在相当程度上归因于 SSLIB 的界面问题. 电池的界面会极大地影响电池的容量、循环稳定性和离子电导率等重要性质^[7], 直接影响电池性能.

SSLIB 的界面是影响电池性能的主要因素之一, 也是最受关注的问题. SSLIB 中存在的界面、主要的界面问题以及解决界面问题的常见策略如图 1 所示. SSLIB 中的界面有固体电解质界面、粒子间界面、以及电极与集流体之间的界面^[8], 其中最为重要的是固体电解质界面, 包括电解质和正负极的界面. 而全固态锂离子电池难以实际应用, 主要归因于固体电解质界面的高电阻和差的稳定性. 固体电解质界面是固体电解质与电极之间的界面区域, 结构和成分复杂, 一般为微米或纳米尺度, 界面的性质受诸多物理、化学因素的影响, 因此界面处的各种物理和化学过程也应一并考虑.

理想情况下, SSLIB 界面应该具有高的离子电导率, 使电池具有好的倍率性能, 但固体电解质界面中固体电解质和电极为固/固接触, 这使得锂离子的活性传输位点较少, 导致界面电阻较高, 所以尽管部分固体电解质的离子电导率已经达到甚至超过液体电解质的离子电导率, 依然无法实现较好的电池性能. 此外, 充放电循环中的接触失效、空间电荷层和界面晶格失配等界面现象也会增加界面电阻^[8].

固体电解质界面的不稳定性, 一方面是由于固体电解质与电极之间的化学不稳定性, 接触时发生化学反应; 另一方面是源于固体电解质自身的电化学不稳定性, 在充放电循环时发生分解. 这两类反应以及界面的相互扩散现象, 都会形成界面相. 若界面相为电子导体, 则界面反应会进一步发生, 使界面区域不断扩大并破坏体相, 所以界面相应为电子绝缘体. 在电极和电解质的有效接触表面, 在首次充放电循环时发生氧化还原反应, 所形成的界面层称作固体电解质界面相 (solid electrolyte interphase, SEI)^[9–11]. 电子绝缘的 SEI 可以阻止进一步发生氧化还原反应, 对电池的循环起到稳定作用. 但是 SEI 的形成会消耗锂离子且界面电阻往往较大, 造成电池的内阻增加和容量衰减^[8]. 为了提高电池的性能, SEI 应该具有良好的离子电导率、抑制相互扩散的能力和足够的稳定性, 因此能否形成稳定的 SEI 对于电池的循环性能至关重要.

负极材料具有较高的化学势, 容易与固体电解质在界面处发生反应. SSLIB 的理想负极是锂金属, 其化学性质活泼, 易与固体电解质发生界面反应. 此外, 充放电过程中界面处锂的不均匀沉积形成的锂枝晶倾向于沿固体电解质的晶界生长, 可能造成电解质的破坏使电池失效, 因此如何构建稳定的固体电解质/锂负极界面是 SSLIB 领域目前的一大难题.

为了保证正极具有足够的电子和离子电导率, 正极需要由正极材料 (如钴酸锂 LiCoO_2 、磷酸铁

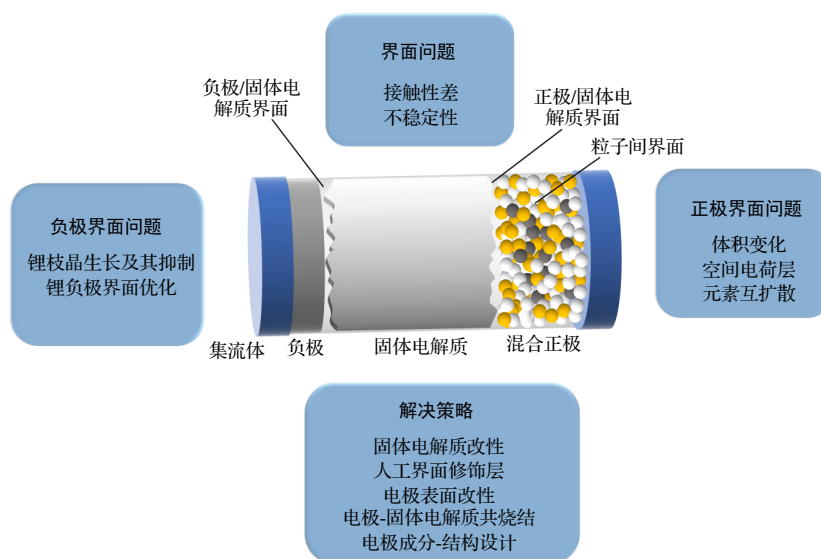


图 1 SSLIB 中的界面、界面问题和解决策略示意图

Fig. 1. Illustration of the interfaces, interface issues, and solving strategies in SSLIB.

锂 LiFePO_4 等)、导电剂 (导电炭黑等) 和固体电解质混合而成. 因此正极界面组成复杂, 包括固体电解质/正极材料界面、固体电解质/导电剂界面、正极材料/导电剂界面以及正极材料/集流体界面, 这些界面都需要在充放电循环中保持稳定. 另一个不容忽视的问题是, 正极材料在充放电循环时体积变化较为显著, 更容易造成界面处的接触失效.

综上所述, SSLIB 界面的性质尤其是稳定性, 很大程度上是由界面化学决定的, 因此准确了解界面性质非常重要. 但由于 SSLIB 界面的尺寸小, 大部分测试方法对其难以进行有效表征. 作为重要的表面分析方法, X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 非常适合于对 SSLIB 界面进行分析与研究, 不仅可以得到界面的化学成分, 对界面性能进行预测; 还可以得到空间上的化学分布, 从而评估界面化学结构和不规整性、横向和纵向的成分变化. 此外, 结合紫外光电子能谱 (ultraviolet photoemission spectroscopy, UPS) 还可以得到全电池的能带结构和界面能带弯曲情况 [12].

2 XPS 基本原理

XPS 的原理是以特征 X 射线辐照样品并激发出光电子, 能谱仪通过检测不同动能的光电子, 得到光电子计数-电子能量的谱图. 为了直观地反映样品的性质, 一般采用电子结合能 E_B 作为电子能量的标尺. XPS 结合能参考零点为能谱仪的费米能级 E_F , 对于与能谱仪有良好电接触的样品, 其费米能级与能谱仪的费米能级重合, 电子结合能 E_B 与样品本身功函数无关 (如图 2 所示), 可得如下关系:

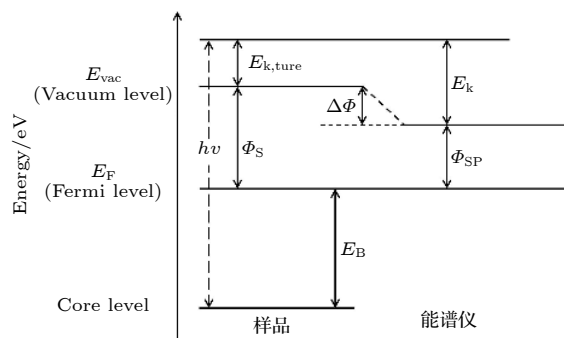


图 2 XPS 测量的能级示意图

Fig. 2. Schematic diagram of energy level in XPS measurement.

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi_{SP}, \quad (1)$$

其中 $h\nu$ 为 X 射线的光子能量; E_k 为仪器检测的样品光电子的动能; Φ_{SP} 为仪器的功函数. 图 2 中 Φ_S 为样品的功函数; E_{vac} 为真空能级; $E_{k,true}$ 为样品光电子的真实动能.

商业化的光电子能谱仪通常使用 Al 或 Mg 作为阳极靶, 产生的 Al $K\alpha$ 和 Mg $K\alpha$ 线的光子能量分别为 1486.6 和 1253.6 eV, 所激发光电子 (电子能量范围 0—1486 eV) 的非弹性平均自由程近似地与 $E_k^{1/2}$ 成正比 [13]:

$$\lambda = k \cdot \sqrt{E_k}, \quad (2)$$

其中 λ 为电子的非弹性平均自由程, k 为常数, E_k 为光电子的动能. XPS 的有效信号主要来自样品表面 3λ 深度范围内的光电子, 具体来说, 对于非弹性平均自由程为 $\lambda(E_k)$ 的光电子, 95% 的有效信号来自于样品表面 3λ 的深度范围内, 一般认为 XPS 的信息深度 d 为 3λ . 电子的非弹性平均自由程 λ 一般为几个埃, 因此有效信号的光电子大部分来自于样品表面几个纳米的范围内. 电子结合能 E_B 反映了电子所处元素的轨道能级, 即使原子处于不同的化学环境, 内层电子结合能也处于一定的能量范围内, 所以通过测量表面或界面区域光电子的结合能可对表界面进行定性分析 (除 H 和 He) [14].

而由于原子所处化学环境的不同所造成的内层电子结合能的位移, 即化学位移, 可在一定程度上反映原子的化学状态, 如氧化态、成键情况等. 在 XPS 谱图中, 化学状态变化主要表现在内层电子对应谱峰结合能的变化, 而振激峰、俄歇峰和多重分裂峰等伴峰可作为化学分析的辅助依据 [15]. XPS 的谱峰强度和样品表界面区域的元素浓度成正比, 因此 XPS 可进行元素的定量分析. 但由于定量分析采用灵敏度因子法, XPS 不能实现对检测区域所含元素的绝对定量, 仅能确定各元素的相对含量 (误差为 20% 左右).

3 非原位 XPS 在 SSLIB 界面研究中的应用

非原位, 译自拉丁文 “*ex situ*”. 对于分析表征而言, 非原位指的是分析对象脱离原始的体系环境, 进入特定分析条件下的新环境. 比如传统的样品表征, 分析对象必须先脱离其原始体系, 转移至分析设备的环境中. 非原位 XPS 将分析对象脱离

其原始体系环境而转移进入光电子能谱仪进行表征. XPS 已经被广泛地应用于 SSLIB 的研究, 早在 1989 年, Meunier 等^[16]就利用非原位 XPS 研究了锂离子薄膜电池, 证实了硫氧化钛 TiS_xO_y 正极中 S_2^{2-} 的存在, 并说明其与固体电解质发生氧化还原反应生成界面层的可能性. 但是, 感兴趣的研究区域 (界面) 通常隐藏在电池的內部, 如何确定界面并使之暴露是一大难题. 对于非原位 XPS, 需要拆卸电池, 将电极或固体电解质表面暴露出来, 然而此种方式很难保证所获界面的完整性、真实性和实时性. 为了获得尽可能多的界面信息, 需要利用深度剖析或者硬 X 射线光电子能谱 (hard X-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES) 进行分析. 深度剖析是利用氩离子束刻蚀样品表面, 并在刻蚀间隔进行 XPS 分析, 从而得到元素随深度分布的信息, 缺点是刻蚀会对样品表面造成破坏, 且可能会影响刻蚀区域所含元素的化学状态, 不能反映样品的真实信息, 例如在对 NASICON 型 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 固体电解质进行 Ar 单原子模式刻蚀后, XPS 显示其表面的锂元素显著减少. 为了减小刻蚀的影响, 可采用 Ar 团簇离子枪进行刻蚀. HAXPES 是利用能量更高 (2—10 keV) 的硬 X 射线 (如 Cr K_α , Cu K_α) 辐照样品, 激发出的高能光电子的非弹性平均自由程更大, 从而获得更深的分析深度. 基于同步辐射的 XPS 通过改变光子能量, 实现对样品进行表面/埋界面/体相的分析^[17].

3.1 非原位 XPS 在氧化物固体电解质界面研究中的应用

氧化物固体电解质按照结构可分为钙钛矿型、

反钙钛矿型、石榴石型、LISICON 和 NASICON 型^[18,19]. 氧化物固体电解质普遍具有较宽的带隙和较弱的离子极化, 因此有较好的化学与电化学稳定性, 这对锂金属负极的应用尤为重要. 然而其硬度普遍较大, 弹性形变有限, 难以实现较好的固/固接触, 具有较大的界面电阻. 据报道, 大多数氧化物固体电解质的离子电导率在 10^{-5} — $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内^[20]. 其中石榴石型 (garnet) 氧化物固体电解质具有较高的锂离子电导率, 立方相的锂镧锆氧 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZO) 在常温下可以达到 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[21], 并可通过元素掺杂进一步提升离子电导率, 如 Ta 掺杂锂镧锆氧 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 的离子电导率可达 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[22].

立方相锂镧锆氧 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 的结构是由 ZrO_6 八面体与 LaO_8 十二面体组成, 锂离子分布在 24d 和 96h 空位, 如图 3(a) 所示. 虽然立方相 LLZO 的离子电导率较高, 但是其与锂金属的界面电阻大, 据报道一般在数百至数千 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ^[22,23], 这一方面是由于接触性不良导致, 另一方面是由于石榴石本身在空气中形成的主要成分为氢氧化锂或/和碳酸锂的表面层^[24]. LLZO 首先会与 H_2O 发生 Li^+/H^+ 交换, 生成 LiOH , 二者进一步与 CO_2 反应生成 Li_2CO_3 ^[25]. 对于 LLZO 微米粉体, 我们利用 XPS 表征发现其表面生成了较厚的反应层, 如图 3(b) 所示, 当暴露空气的时间约 1230 s 时, 样品表面完全被 Li_2CO_3 覆盖. 而通过手套箱制样尽量减少暴露时间至 30 s 时, XPS 结果证实表面层由 Li_2CO_3 和 LiOH 组成, 同样的现象也出现在 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 上. 所以在考虑石榴石固体电解质的界面时, 不可忽略其表面

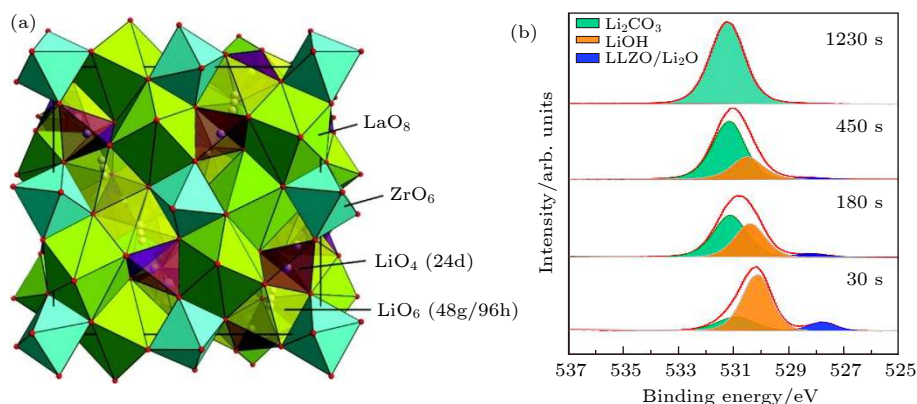


图 3 (a) 立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZO) 晶体结构示意图^[27]; (b) 空气中不同暴露时间的 LLZO 微米粉体表面的 O1s 谱图变化
Fig. 3. (a) Crystal structure of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (c-LLZO)^[27]; (b) O1s spectra of LLZO micro particles exposed to air for different times.

层, 目前去除表面层的方法主要有抛光、酸洗和高温退火等^[26], 表面层去除效果可利用 XPS 证实.

LLZO 等石榴石型固体电解质与锂负极的界面被认为是稳定的, 此结论是基于循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 等电化学表征的结果进行判断的^[28,29], 而对界面直接的观察则较少. 由于实验条件不一, 对锂负极的稳定性仍没有确切的结论. 根据第一性原理计算, c-LLZO 会与锂金属反应并形成含 Zr, La_2O_3 和 Li_2O 的反应层^[30], 而 XPS 证实循环后的 Li/LLZO 界面有 Zr_3O 生成^[31] (如图 4(a)). 为了去除表面层, Wolfenstine 等^[32] 将 LLZO 加热至 800 °C 并保持 2—4 h, 再将其浸渍于 300 °C 熔融态的锂 196 h 后, 对 LLZO 表面进行 XPS 测试, 发现表面的锂离子含量有所增加, 而 La 谱峰和 Zr 谱峰没有发生位移, 即 LLZO 的结构并未破坏, 说明 LLZO 对锂金属的化学稳定性.

含 Ti^{4+} , Sn^{4+} , Gd^{3+} 等阳离子的氧化物固体电解质, 容易与锂金属发生还原反应形成不稳定的混合导电界面相^[33,34]. Zhu 等^[35] 用 XPS 研究了 NASICON 型 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 固体电解质与锂负极的界面 (图 4(b)), 发现界面处的 Ti^{4+} 在循环中被还原为 Ti^{3+} , 该还原反应不但使界面处形成富锂相, 而且使电子不断注入到 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, 导致局部区域电势降低, 作为锂离子沉积的位点生成锂枝晶, 加速电池的失效.

大多数固体电解质具有足够的机械强度而不会被锂枝晶刺穿, 因此可以抑制锂枝晶的生长, 尤其是对于硬度较高的氧化物固体电解质. 但 Sharafi 等^[36] 发现 Li/LLZO 对称电池进行充放电循环后, LLZO 表面有黑色区域产生, XPS 结果表明黑色区域为金属锂, 即界面生成了锂枝晶. 许多研究表明, 锂枝晶倾向于在界面处的空隙、晶界中进行沉

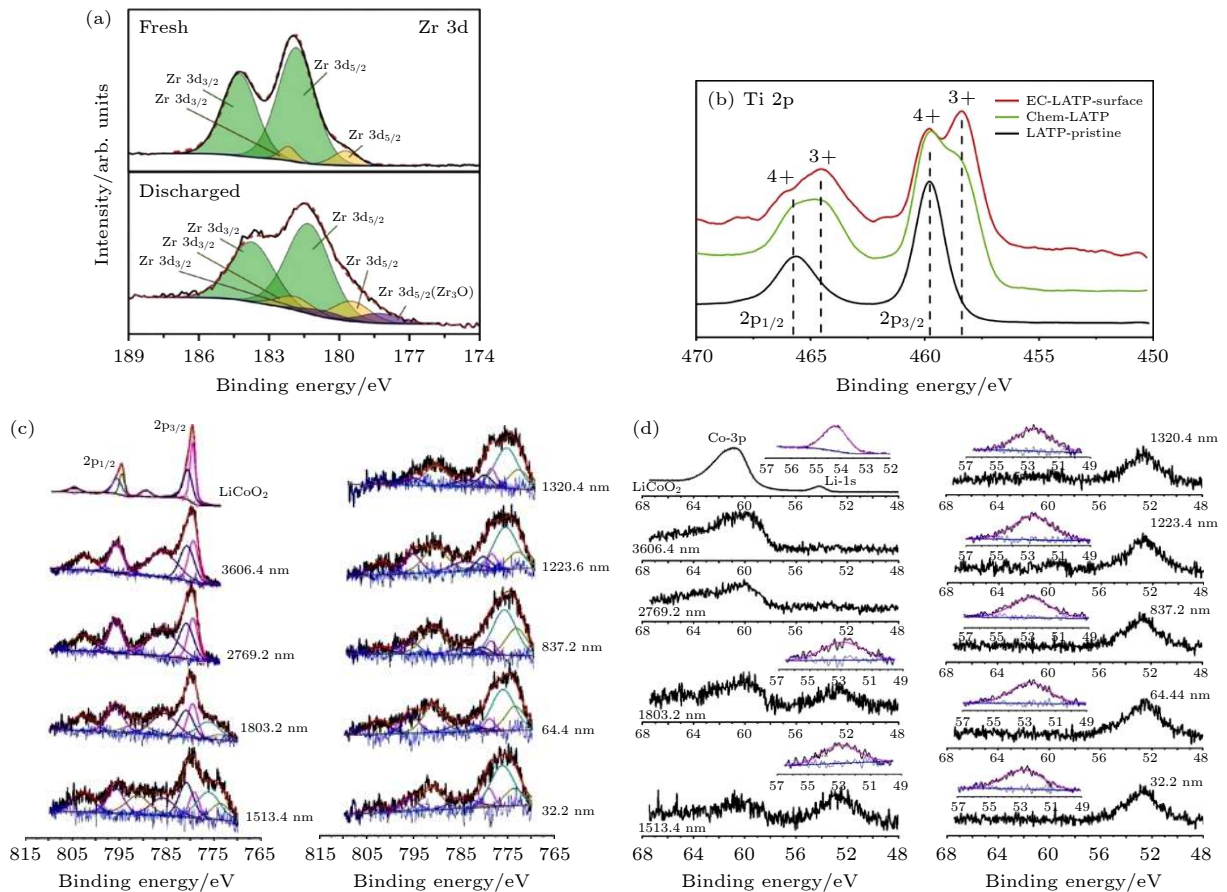


图 4 (a) 原始和放电后的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 表面的 Zr 3d 分峰拟合结果^[31]; (b) 原始 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)、化学失效 LATP、电化学失效 LATP 的 Ti 2p 谱图^[35]; LiCoO_2 衬底上 LLZO 薄膜不同刻蚀深度的 (c) Co 2p 峰以及 (d) Li 1s 和 Co 3p 峰的 XPS 深度剖析谱图^[41]

Fig. 4. (a) Peak deconvolution of Zr 3d spectra of fresh and discharged $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[31]; (b) Ti 2p XPS spectra of the $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)-pristine, chem-LATP(chemical failure), and EC-LATP(electrochemical failure) surface^[35]; XPS depth profiles of (c) Co 2p spectra, (d) Li 1s and Co 3p spectra of LLZO thin film on LiCoO_2 at different depth^[41].

积并生长^[22,37–39]. 固体电解质内部残留的电子和负离子也可能使锂离子还原^[39], 所以即使对于 SSLIB, 也需要合适的方法解决锂枝晶生长的问题.

在正极界面, 即使氧化物固体电解质对正极具有足够的稳定性而不发生反应, 也可能会有界面相形成, 这是由界面处的相互扩散导致的, 常见的是过渡金属离子和固体电解质阳离子之间的相互扩散^[33,40]. Zarabian 等^[41]以 XPS 深度剖析研究了 400 °C 下制备的 LLZO 固体电解质薄膜/LiCoO₂ (LCO) 正极之间的界面, 如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 发现循环后的界面生成了 Co₃O₄ 以及不同的含 Co 相, 距离正极区域约 1803.2 nm 范围内没有 Li1s 的信号, 说明该区域锂离子脱嵌形成 Li_{1-x}CoO₂. Liu 等^[42]利用同步辐射可变能量硬 X 射线光电子能谱 (variable energy hard X-ray photoelectron spectroscopy, VE-HAXPES) 观察到 LiCoO₂ 正极与 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LATP) 界面处强的氧元素扩散现象, 对应 LATP 的 O1s 峰在 LiCoO₂ 正极仍保持高的强度, 而在选用 Li₃PO₄ 作为界面缓冲层后, LiCoO₂ 正极中 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 相关的峰有相当程度的降低, 说明缓冲层可以有效抑制 O 元素的扩散.

3.2 非原位 XPS 在硫化物固体电解质界面研究中的应用

硫化物固体电解质可分为 Argyrodite 型、Li₂S-P₂S₅ 体系、thio-LISICON 型和 Li₁₀GeP₂S₁₂

型^[19]. 由于硫离子的半径大于氧离子, 硫化物固体电解质的极化率比氧化物固体电解质的更高, 削弱了材料骨架结构与锂离子之间的相互作用, 拓宽了锂离子的迁移通道; 且由于硫元素较低的电负性, 硫离子与锂离子之间的结合强度小于氧离子与锂离子之间的结合强度, 因此硫化物固体电解质具有更高的离子电导率^[43]. 其中 thio-LISICON 型固体电解质 (典型化学式为 Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS₄) 和 Li₂S-P₂S₅ 体系玻璃态固体电解质离子电导率可达 10⁻³ S·cm⁻¹, 快锂离子导体 Li₁₀GeP₂S₁₂ 的离子电导率更是可达到 10⁻² S·cm⁻¹^[44–47]. 如图 5(a) 所示, Li₁₀GeP₂S₁₂ 结构在 *c* 轴方向上由 LiS₆ 八面体与 Ge/PS₄ 四面体共边构成的一维离子通道, 由 16h 和 8f 位点的 LiS₄ 组成, 并由 PS₄ 四面体相互联接组成三维离子传输网络^[47]. Li₂S-P₂S₅ 体系通过改变 Li₂S 与 P₂S₅ 的比例可以得到不同成分的材料^[48](图 5(b)), 如 Li₇P₃S₁₁^[49], β-Li₃PS₄^[50] 和 Li₂P₂S₆^[51]. 由于结构不同, 材料离子电导率的差异可达几个数量级, 其中 280 °C 下退火的 Li₇P₃S₁₁ 的离子电导率可达 1.4 × 10⁻³ S·cm⁻¹^[52]. 这一方面是由于结构中有较多孤立的 PS₄ 和 P₂S₇ 四面体提供锂离子传输的间隙, 另一方面是由于退火使玻璃相部分晶化. 与氧化物固体电解质相比, 硫化物固体电解质的硬度较低, 可实现较好的固/固接触从而降低界面电阻, 但是在空气中容易与水反应形成 H₂S 气体^[53], 给实际应用造成很大的困难.

硫化物固体电解质的电化学窗口有一些互相

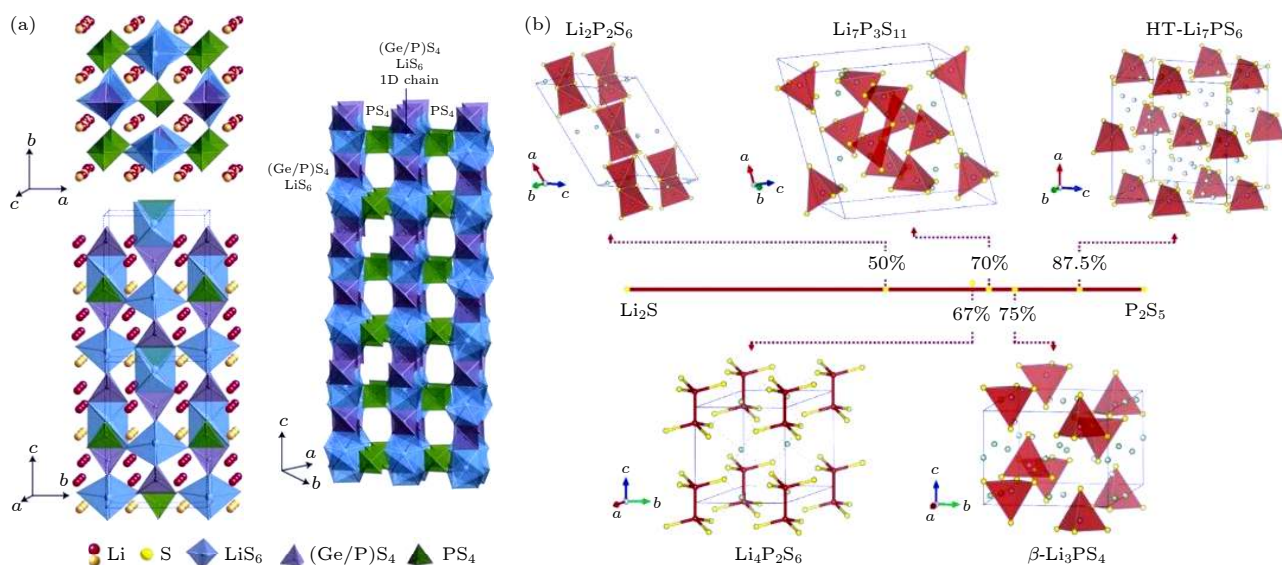


图 5 (a) Li₁₀GeP₂S₁₂ 的晶体结构示意图^[47]; (b) Li₂S-P₂S₅ 体系中不同成分的部分材料的晶体结构示意图^[48]

Fig. 5. (a) Crystal structure of Li₁₀GeP₂S₁₂^[47]; (b) crystal structures of some materials within Li₂S-P₂S₅ binary system^[48].

还可以保持锂离子的快速传输^[61–63]. Fan 等^[64]提出将双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 涂覆在 Li_3PS_4 电解质上进行渗透, 再将电解质与锂负极接触反应形成含 LiF 的 SEI. 他们对 Li/ Li_3PS_4 /不锈钢半电池进行循环后, 取出 Li_3PS_4 对其表面进行非原位 XPS 表征 (图 7(a)), 出现对应 Li_3P 的新峰, 是 Li_3PS_4 被锂还原的产物; 作为对比, $\text{LiFSI}@\text{Li}_3\text{PS}_4$ 表面只有对应 Li_3PS_4 和 LiF 的峰, 表明 LiF 层成功包覆 Li_3PS_4 , 并可以提高 Li/ Li_3PS_4 界面的电化学稳定性. Chang 等^[65]设计了一种氧化锌改性的氟化三维泡沫铜作为锂负极的表面层, XPS 证实其在循环过程中产生 LiF, 提高了界面的稳定性. 在室温下, $\text{Li}_{2.9}\text{B}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 玻璃陶瓷固体电解质有良好的延展性, Nagao 等^[66]以其作为缓冲层提升 Li/LLZO 的界面接触性, 同时该缓冲层可有效阻止界面反应. 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 显示 Li/ $\text{Li}_{2.9}\text{B}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 对称电池的界面电阻 (约 1 Ω) 在恒电流充放电循环前后无明显变化 (图 7(b)). XPS 显示界面产物为 Li_2O , Li_2S 和 Li_xB , 且相应谱峰的强度在界面刻蚀后迅速下降 (如图 7(c) 所示), 表明界面层厚度小, 且有足够的电子绝缘性阻止反应的进一步发生. 该界面层具有循环稳定性, 同时对锂离子的快速迁移没有影

响. Liang 等^[67]在 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 正极表面原位生成了非晶态 $\text{Li}_x\text{BO}_y\text{F}_z$ 包覆层, XPS 显示在 100 次循环后, 包覆正极表面的 Ni^{2+} 含量与初次循环相比并无明显增加, 表明非晶态 $\text{Li}_x\text{BO}_y\text{F}_z$ 包覆层具有良好的化学稳定性.

4 原位 XPS 在 SSLIB 界面研究中的应用

4.1 原位 XPS 简介

通常, 分析对象的真实反应情况难以用非原位分析方法得到, 在非原位分析表征中, 对同一分析对象, 其分析与反应的环境、时间不同, 测试结果往往是反应已经完成的“状态”, 无法监测分析对象与其原始环境的相互作用, 无法排除外界环境的影响, 导致测试结果的非实时性. 为了对样品进行更具真实性、准确性、实时性的分析表征, 得到样品在反应过程中的真实状况, 需要采用原位分析方法.

原位分析方法不需要将分析对象脱离其原始体系环境, 而是在原始体系环境中, 对反应过程中的样品进行分析表征^[68]. 原位分析表征方法包含 operando 方法 (进行原位实时动态分析), 该方法

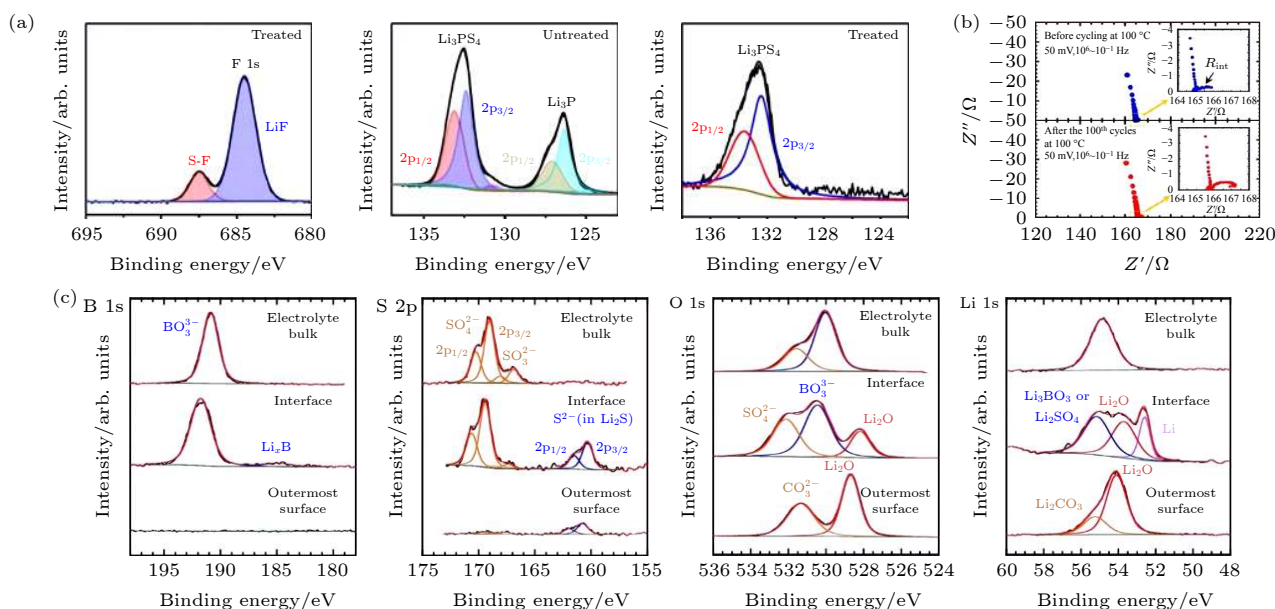


图 7 (a) 循环后 LiFSI 修饰的 Li_3PS_4 的 F 1s 和 P 2p(右) 谱图, 循环后未处理的 Li_3PS_4 的 P 2p(左) 谱图^[64]; (b) Li/ $\text{Li}_{2.9}\text{B}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 对称电池恒流充放电循环前后的阻抗图^[66]; (c) 刻蚀得到的 Li/ $\text{Li}_{2.9}\text{B}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ 区域表面/界面/体相的 B 1s, S 2p, O 1s, Li 1s 谱图^[66]

Fig. 7. (a) F 1s and P 2p (right) spectra of LiFSI-treated Li_3PS_4 from cycled cell, P 2p (left) spectra of untreated Li_3PS_4 from cycled cell^[64]; (b) impedance plots of the Li/ $\text{Li}_{2.9}\text{B}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ symmetric cell before and after the galvanostatic test for cycles^[66]; (c) XPS spectra of B 1s, S 2p, O 1s, Li 1s for the outermost surface, interface, and electrolyte bulk regions uncovered by etching of Li/ $\text{Li}_{2.9}\text{B}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_{3.1}$ interface area^[66].

是在原位条件基础上又有进一步的限定, 故本文将原位 XPS 分为常规原位 XPS 和 operando XPS 进行介绍. 由于各方面条件的限制, 特别是光电子能谱仪需要超高真空的条件, XPS 难以实现严格意义上的原位分析. 为使制备方法与分析环境达成一定的妥协, 目前可行且较为成熟的原位 XPS 系统其实是准原位的, 即实现制备与表征过程都维持在超高真空环境下, 样品不暴露于大气环境, 本文中同样称为原位 XPS. 原位 XPS 系统中通过真空互联传输装置实现样品在制备设备和分析仪器之间的真空传递, 如 darmstadt integrated system for battery research 系统 (DAISY-BAT, 图 8(a))^[69], 集成了多个制备腔室, 包括碱金属蒸发器 (dispenser)、三个溅射沉积室 (正极、负极和电解质)、金属有机化合物气相外延室 (metal-organic chemical vapour deposition, MOCVD)、化学气相合成室 (chemical vapor synthesis, CVS)、脉冲激光沉积室 (pulsed laser deposition, PLD) 以及加热台, 居中的“转盘”将各个腔室与光电子能谱仪连接. 由此, 原位 XPS 对逐层生长的薄膜进行分析表征, 获得动态的界面变化, 反映更为真实的界面信

息. 此外, 通过对分析室配置相关的附件或进行合适的改造, 如配置加热冷却样品台、充放电样品台、导入光纤和安装溅射靶材支架 (图 8(b)) 等^[70,71], 可使样品的反应与表征同时进行, 实现原位 XPS 表征.

4.2 原位构筑界面

利用原位 XPS 可有效地研究电解质和电极之间发生化学反应的过程, 关键的前提是能够可控地原位构筑电解质/电极界面. Wenzel 等^[70]通过原位 XPS 研究了 $\text{Li}/\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) 界面层随金属锂沉积时间的变化情况. 金属锂在 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) 表面的沉积是在光电子能谱仪样品台上安装锂金属靶材支架, 利用氩离子枪溅射锂金属靶使锂沉积在 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) 样品表面, 并在每一次沉积后记录 XPS 数据, 结果如图 9(a) 所示. La 3d 谱图随着 Li 沉积的进行未出现明显变化, 说明 La 元素价态在金属锂沉积过程中没有发生改变, 证实 La^{3+} 不会被锂金属还原. O 1s 谱在初始状态有两个峰, 随着沉积的进行逐渐变为单峰, 约 531 eV 处的高结合能峰可能对应

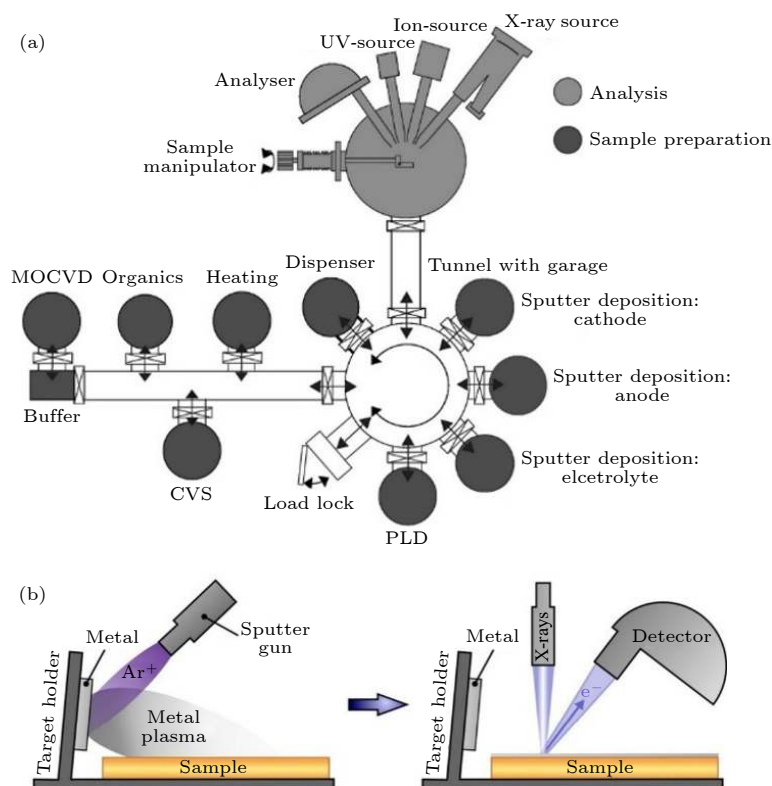


图 8 (a) DAISY-BAT 系统的示意图^[69]; (b) 利用离子枪溅射金属靶材构筑界面以实现原位 XPS 的过程示意图^[70]

Fig. 8. (a) Scheme of the DAISY-BAT system^[69]; (b) scheme of performing *in situ* XPS using ion gun to sputter the fixed metal target to build the interface^[70].

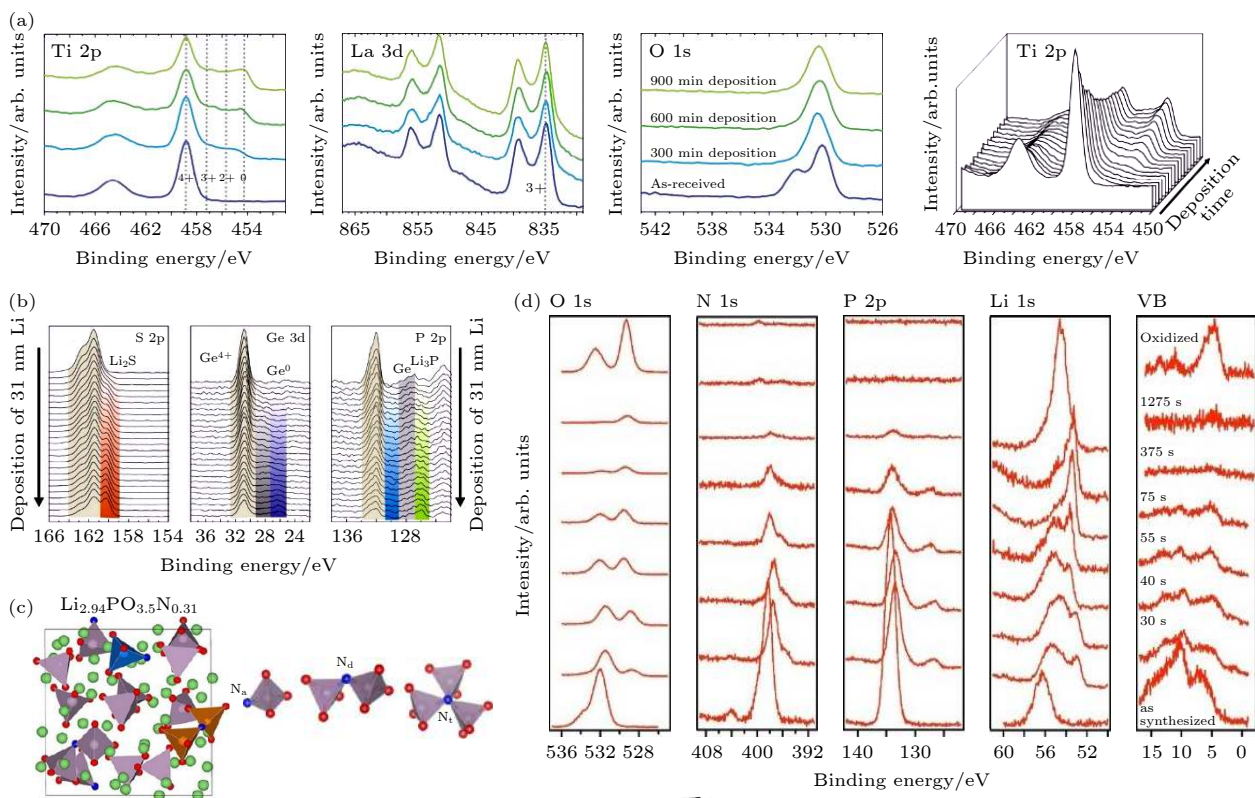


图9 (a) LLTO表面不同锂沉积时间的Ti 2p, La 3d, O 1s谱以及Ti 2p瀑布图^[70]; (b) 31 nm金属锂沉积过程中 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 表面的S 2p, Ge 3d和P 2p-Ge 3p谱图^[53]; (c) $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.5}\text{N}_{0.31}$ 的结构和磷酸盐结构中N的结合情况示意图^[73,74]; (d) 金属锂沉积过程中LiPON表面的O 1s, N 1s, P 2p, Li 1s和价带图^[76]

Fig. 9. (a) Ti 2p, La 3d, O 1s detail spectra and Ti 2p waterfall plot for different Li metal deposition times on LLTO surface^[70]; (b) S 2p, Ge 3d, and P 2p-Ge 3p detail spectra during 31 nm Li metal deposition on $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ surface^[53]; (c) scheme of $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.5}\text{N}_{0.31}$ structure and possible N configurations in phosphate structures^[73,74]; (d) O 1s, N 1s, P 2p, Li 1s, and valence band spectra of LiPON surface during Li metal deposition^[76].

于碳酸盐或氢氧化物组分, 峰强度因锂的沉积而减少, 说明 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO)中碳酸盐或氢氧化物相应地减少. Ti 2p中随着锂沉积的进行出现三个额外的峰, 说明 Ti^{4+} 被还原至 Ti^{3+} , Ti^{2+} 和 Ti^0 , 证实LLTO与锂金属之间的化学不稳定性主要来自Ti. 在1000 min的沉积时间后, Ti^{4+} 的还原仍然在进行, 表明 $\text{Li}/\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO)的界面层具有足够的电子电导率, 易于传导电子从而使界面反应不断进行.

Wenzel等^[53]以同样的溅射沉积方式对 $\text{Li}/\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 界面的变化进行研究, 如图9(b)所示, 在31 nm金属锂薄膜的沉积过程中, XPS谱图显示 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 与锂反应发生分解, 产生低价Ge化合物, Ge^0 , P的还原组分, Li_3P 以及大量的 Li_2S . 由于金属导电相的形成, 电子流向界面使分解反应随着锂的沉积持续进行.

利用功能强大的DAISY-BAT原位XPS系统, 可以实现部分电解质的原位制备, 利用原位制

备的电解质作为基底, 实现金属锂的原位沉积, 研究电解质和金属锂的界面变化. LiPON是一种非晶态固体电解质, 离子电导率大约为 $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与电极的界面稳定性较好, 可用于制备薄膜电池^[72]. 研究表明, LiPON的结构可能是N取代 Li_3PO_4 中的O, 作为 PO_4 四面体的“桥”构成非晶态网络(图9(c))^[73,74]. Yu等^[75]对Li与LiPON界面电阻进行电化学阻抗测试, 表明没有明显的界面反应发生, 但是否产生界面层仅依据电阻的变化难以证实. 因此, Schwöbel等^[76]以原位XPS研究了LiPON与Li的负极界面, 实验设备为DAISY-BAT系统, 以射频磁控溅射制备LiPON基底, 通过碱金属释放剂(dispenser)使金属锂逐步蒸发沉积到LiPON表面, 于两次沉积之间进行XPS表征. 如图9(d)所示, XPS谱图显示原始LiPON表面有对应P—O—P键、P—O—Li键和P=O键的O 1s峰, 对应三键N(连接三个 PO_4 四面体)和双键N的N 1s峰, 对应Li—O键的Li 1s峰以及对应磷酸盐

的 P 2p 峰. 随着金属锂沉积的进行, O 1s 中出现新峰, 与氧化锂样品的 O 1s 对比, 确定该峰对应氧化锂的 O 1s, 同时 P—O—P 峰的减弱更为明显, 表明金属锂倾向于与桥氧发生反应. N 1s 中三键 N 峰明显减弱, 并且出现了对应 Li_3N 的峰, 证实锂更倾向与三键 N 反应. P 2p 出现一个新的峰, 对应 Li_3P . Li 1s 出现肩峰, 但由于各种可能组分的 Li 1s 结合能十分接近, 难以分峰进行定性分析. XPS 结果证实了 LiPON 的分解, 确定的产物有 Li_2O , Li_3N 和 Li_3P , 其中 Li_3N 和 Li_3P 的离子电导率在 $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右^[77,78], 这可能是界面电阻无明显变化的原因, 同时, 锂蒸发后各谱峰位置有一定的偏移, 这是界面处能带结构发生变化导致的.

4.3 电化学原位 XPS

电化学原位 XPS 研究的优势之一在于能直接研究界面在电化学条件下的化学变化. Liu 等^[71] 设计了三明治结构的 Li 薄膜负极/Ga 掺杂 LLZO/ LiFeO_4 +Ga-LLZO+导电炭黑混合正极的原位电化学池, 并将其通过 XPS 能谱仪分析室内的样品操纵杆与外部电化学工作站连接, 在恒电位电化学测试 (电池的开路电压为 2.1 V, 恒电位电压分别选择为 2.1, 2.5, 3.6 V) 的同时对负极界面进行原位 XPS 测试, 其中 Li 薄膜负极是通过气相沉积法得到的 (图 10(a)). 如图 10(b) 所示, 当形成 3 nm 的 Li 金属薄膜后, 施加正电压导致负极界面各 XPS 谱峰结合能发生负偏移 (单位为 eV), 结合能位移值与所施加电压相近 (如施加电压为 2.1 V 时, 负极界面所有谱峰结合能都会负移约 2 eV). 开路电压 (2.1 V) 时, O 1s 在 526.3 eV 结合能处产生新峰, 证明生成了 Li_2O ; Li 1s 在 52.8 eV 结合能处也产生新峰 (对应金属锂), 而在电压增加至 3.6 V 时, 金属锂峰强度增大, 这是由于正极迁移过来的锂离子沉积导致; Li_2O 峰强度增加, 表明界面反应加剧; La 4d, Zr 3d 峰信号减弱, 说明界面层具有一定厚度, 几乎不含 La 与 Zr 元素.

Koerver 等^[59] 运用电化学原位 XPS 方法研究了硫化物电解质 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 在电化学条件下的局部变化, SSLIB 为三明治结构: In 负极/ $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 固体电解质/ C_{65} - $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 混合正极, 电池在初始、充电后、放电后的开路电压分别为 0.61, 2.11, 0.20 V. 电化学原位 XPS 测试使用恒电位法, 利用电化学

工作站分别对电池在 10 和 -10 V 的电位下进行 3 h 的充/放电, 并在过程中持续记录电流的变化, 对正极表面进行 XPS 表征 (图 10(c)). 由实验结果 (图 10(d)) 所示, $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 与 C_{65} 在制备过程会形成界面层, 主要成分为 S^0 以及少量的 Li_2S . 在电化学氧化过程中, 高结合能的 S^0 含量增大, 电流从初始最大值 1.2 mA 逐渐降低, 意味着电阻在逐渐增加, 说明界面层的生长. 在电化学还原过程中, S^0 峰下降, 而 Li_2S 峰增加, 电流在初始的几分钟最大可达 8 mA, 说明氧化过程中生成的高电阻组分在还原过程中转变为电阻更低的组分, 之后电流迅速减小甚至低于氧化态, 可能进一步发生了还原反应, 生成高电阻的组分和 Li_2S .

4.4 原位 XPS/UPS 研究 SSLIB 能带排列

当两种材料接触时, 由于化学势的不同, 界面处发生载流子的重新分布, 形成空间电荷层并建立内建电场^[79]. 内建电场导致界面能带弯曲, 从而改变界面的导电性质. SSLIB 中, 锂离子倾向于流向低化学势的正极, 平衡时界面的固体电解质侧形成锂耗尽层, 正极侧积累间隙锂离子. 由于正极一般具有较好的离子/电子混合导电性, 间隙锂离子可被电子消除, 使空间电荷层进一步扩大, 锂离子迁移势垒增大, 导致界面电阻的增加^[80]. 通过沉积薄膜进行原位 XPS/UPS 表征, 可证实在固体电解质界面处形成空间电荷层, 能带发生弯曲, 能带弯曲程度表现在界面处光电子结合能发生偏移. 在沉积过程中能带的变化情况可由界面光电子结合能的位移情况和界面功函数的变化确定. Schwöbel 等^[12] 以原位 XPS/UPS 研究了 Li/LiPON/ LiCoO_2 电池的正负极界面并得出全电池的能带图, 其中负极界面的分析方法如前所述, LiPON/ LiCoO_2 正极界面的构建是通过在 LiCoO_2 薄膜上以射频磁控溅射法沉积 LiPON, 并于每一次沉积后进行 XPS/UPS 表征, 采用的实验装置是 SoLiAs (solid liquid analysis system, Helmholtz centre Berlin for materials and energy), 由超高真空系统和同步辐射光电子能谱仪组成, 并与射频磁控溅射室相连接.

对于 LiPON/ LiCoO_2 正极界面, 如图 11(a) 所示, LiCoO_2 价带顶相对费米能级的位置为 0.3 eV. 沉积较长时间得到 LiPON 体相表面, 其荷电效应

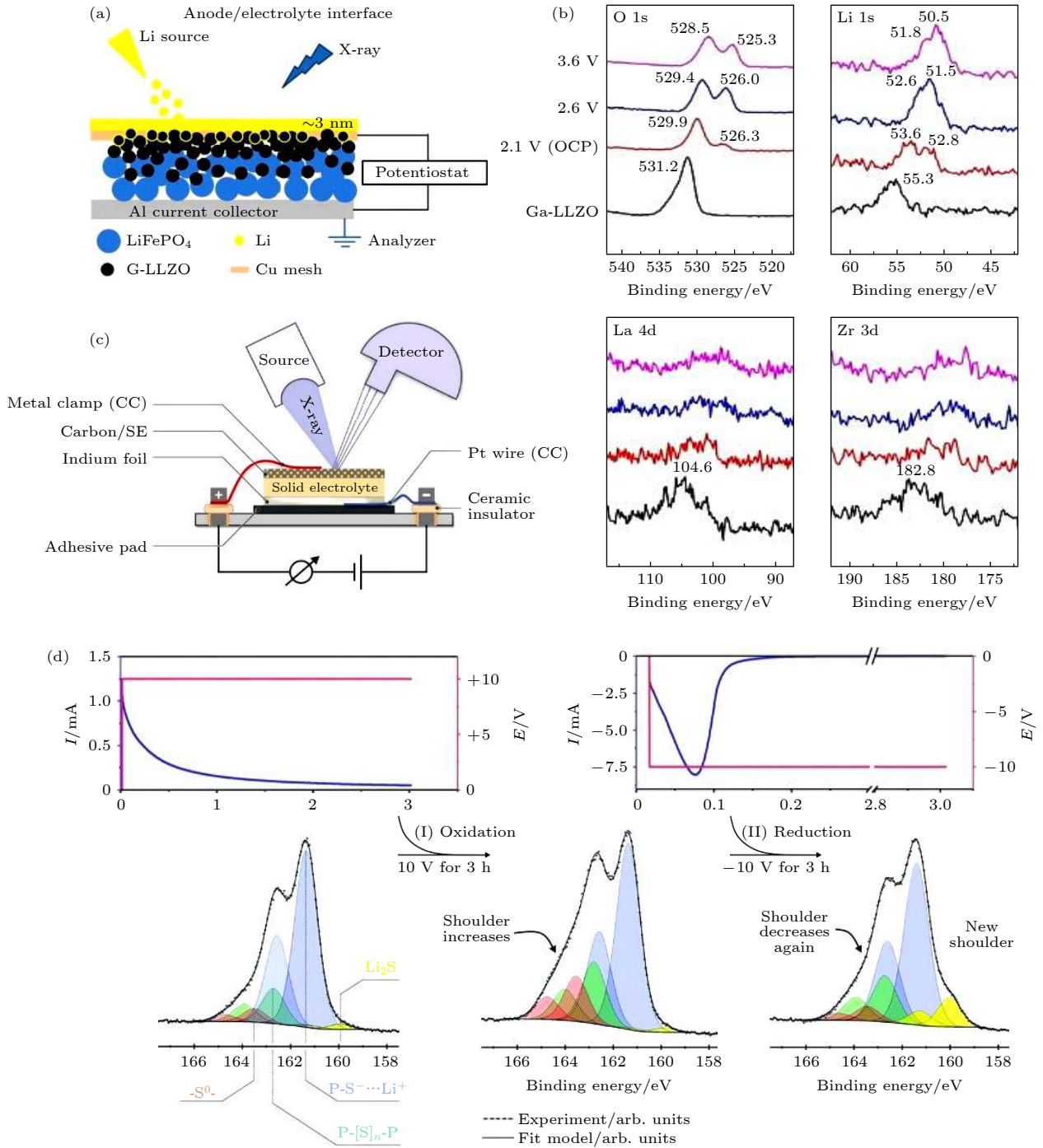


图 10 (a) 电化学电池的负极界面原位 XPS 测试示意图; (b) 不同电势下 Li/Ga-LLZO 界面的 O 1s, Li 1s, La 4d, Zr 3d 谱图^[71]; (c) 原位 XPS 装置示意图; (d) 电化极化中混合正极的 S 2p 谱图^[59]

Fig. 10. (a) Scheme of the configuration of the anode surface of electrochemical cell for in situ XPS; (b) *in situ* XPS spectra of O 1s, Li 1s, La 4d, and Zr 3d at the Li/Ga-doped LLZO interphase as a function of potential^[71]; (c) scheme of the measurement setup for *in situ* XPS; (d) S 2p spectra of composite cathode during electrochemical polarization^[59].

导致的谱峰位移非常明显, 故仅考虑较短沉积时间 (12 s) 内的结果. 同时 LiCoO₂ 的内层电子的谱峰都往高结合能移动了 0.3 eV 并趋于稳定, 这表明界面具有向下 0.3 eV 的能带弯曲. LiPON 为电子绝缘体, 因此能带弯曲主要是锂离子由 LiCoO₂

衬底迁移至 LiPON 造成的. LiCoO₂ 和 LiPON 的 ΔE_{VBM} (价带顶之差) 可由沉积前后 Co 2p_{3/2} 和 P 2p 相对 VBM (价带顶) 的位置计算得到, ΔE_{VBM} 为 1.26 eV.

对于 Li/LiPON 负极界面 (图 9(d)), 原始衬

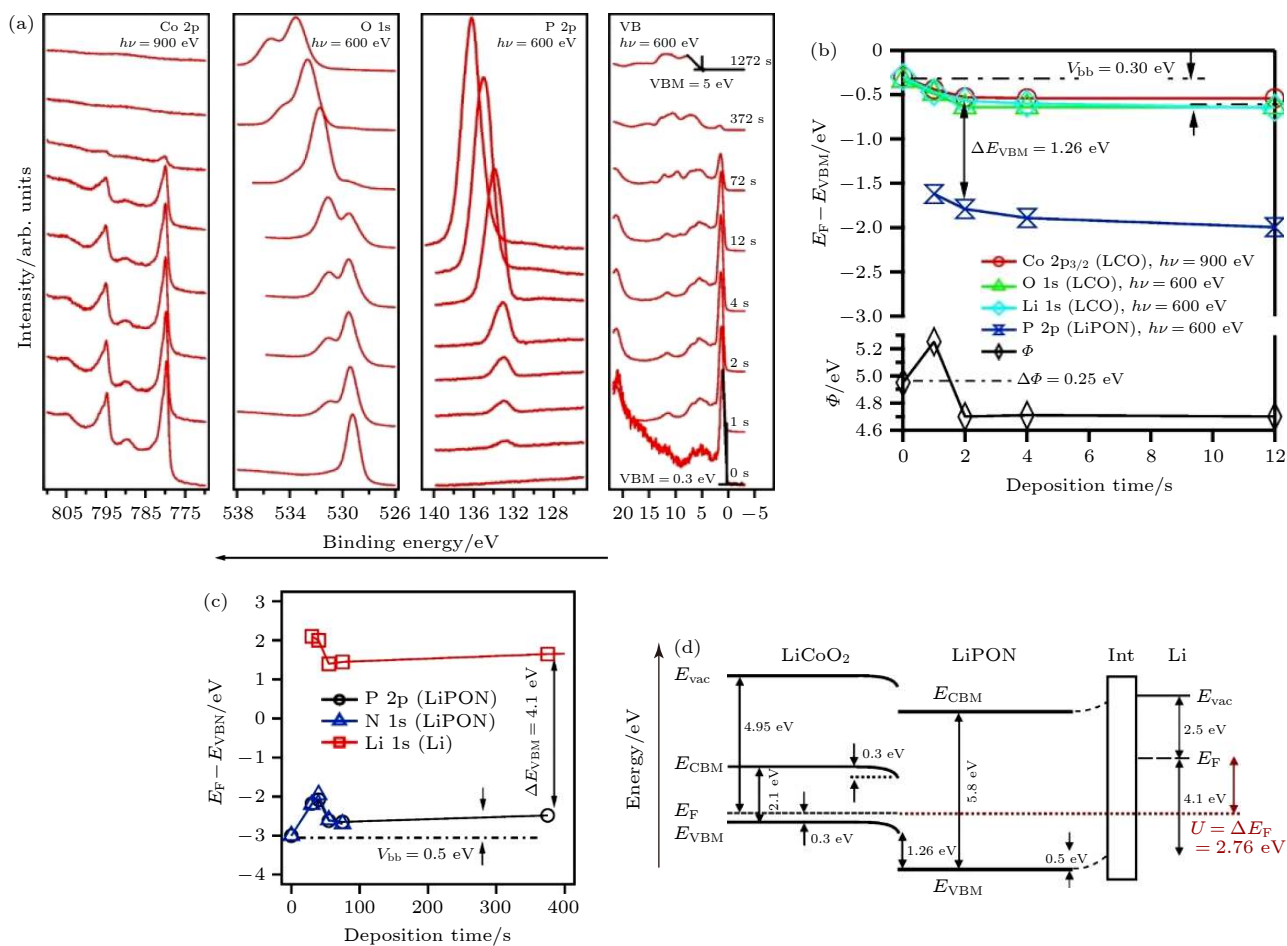


图 11 (a) LiPON 沉积过程中 LiCoO₂ 表面的 Co 2p, O 1s, P 2p 和价带谱图; (b) LiCoO₂ 内层电子结合能, LiPON P 2p 电子结合能和表面功函数在沉积过程中的变化; (c) 金属锂沉积过程中 LiPON 内层电子结合能的变化; (d) Li/LiPON/LiCoO₂ SSLIB 的能带图^[12]

Fig. 11. (a) Co 2p, O 1s, P 2p and valence band spectra of LiCoO₂ surface during the deposition of LiPON; (b) evolution of the core level binding energies of the LiCoO₂ substrate and the P 2p binding energy of the covering LiPON layer as a function of deposition time; (c) evolution of the binding energies during the stepwise evaporation of lithium on top of LiPON; (d) energy band diagram of Li/LiPON/LiCoO₂ SSLIB^[12].

底 LiPON 的各谱峰都往高结合能方向发生约 1.5 eV 的位移, 这是因为 LiPON 本身的电子绝缘性而产生荷电效应^[68], 当锂金属沉积达到一定厚度时, 可使界面与样品台实现电子传导消除荷电效应. 锂金属薄膜的 Li 1s 峰的结合能仅为 53.4 eV, 而其参考结合能为 54.9 eV, 说明界面能带发生弯曲, 存在空间电荷层, 由于锂金属和固体电解质导电性的差异, 电压降主要集中在界面区域. 当空间电荷层接近稳定时, LiPON 的价带顶位置结合能负移 0.5 eV, 说明能带向上弯曲 0.5 eV. Li 和 LiPON 的 ΔE_{VBM} 同样由内层电子结合能与价带顶的相对位移求得, 为 4.1 eV. 再根据参考数据 (如 LiPON 的带隙、Li 的功函数) 可得到 Li/LiPON/LiCoO₂ 固态薄膜电池的能带图 (图 11(d)).

5 Operando XPS 在 SSLIB 界面研究中的应用

自 21 世纪初以来, 人们逐渐认识到 operando 方法及其重要性. 在催化领域, operando 方法是指在真实的催化反应条件下对材料进行原位表征, 并同时测量材料的催化活性和选择性^[81]. Operando 是指在原位的基础上, 保持分析对象处于工作状态并对其表征. 对于电池研究, operando XPS 是在电池的工作状态下同时对研究对象 (例如电极和界面等) 进行 XPS 表征^[82]. Operando XPS 可以与电化学表征相结合, 观察界面反应和固体电解质分解产物对电化学性能的影响, 从而确定影响电化学性能的主要成分, 也可以结合非原位 XPS 的结果深入研究界面反应机理以及影响因素.

Operando 电池应该同时满足工作状态和原位表征的要求^[83]. 对 operando XPS 电池, 需要一定的压力维持电池循环, 以及供 X 射线与光电子通过的窗口, 目前常见的设计是通过两端对夹层施加压力的三明治结构的电池, 于电极侧开孔使 X 射线透过^[84]. Wu 等^[83]在 SSLIB 界面的 operando XPS 研究中使用了自行设计的 operando XPS 电池 (图 12(a)), 产生电池正常工作需要的机械压力, 其中③为顶部电池盖, 由螺钉⑤固定产生机械压力, 中心有狭缝, 在最大机械压力时使 X 射线依然可以无阻碍地入射; ②是聚甲醛 (polyoxymethylene, POM) 环, 工作电极/固体电解质/对电极结构的电池安装于 POM 环中; ①为电池底座, ⑥与顶部电池盖接触构成回路; ④为塑料垫圈, 防止内部短路. 电池的工作电极由质量分数为 50% 的 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, 质量分数为 45% 的 LiCoO_2 和质量分数为 5% 的气相生长碳纤维 VGCF 混合制得, 固体电解质为 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, 对电极由铟锂合金 (InLi_x) 和 $\text{In/Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5/\text{C}$ 缓冲层组成. 利用循环伏安法 (扫描速度为 $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), 比较了 operando XPS 电池在超高真空 (真空度 $< 2 \times 10^{-9}$ mbar (1 mbar = 100 Pa)) 下与在 150 MPa 下工作的标准 SSLIB 的循环性能 (图 12(b)). 在 1.9—3.6 V (*vs.* InLi_x) 电位区间内, 循环伏安法结果显示工作电极在充电过程出现了两个氧化峰, 分别位于 2.6 和 3.4 V 附近, 对应

$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 的氧化分解和 LiCoO_2 的电化学反应. Operando XPS 电池中没有测量到额外的过电位, 显示电池设计的可靠性. 采用恒电位法作为 operando XPS 的电化学表征方法, 在不同电位下 operando XPS S 2p, P 2p 和 Co 3p-Li 1s-Fe 3p 芯能级谱变化情况如图 12(c) 所示. 在充电过程对应的 XPS 结果中 (图 12(c)), S 2p 和 P 2p 中高结合能出现肩峰并逐渐增强, 归因于 PS_4^{3-} 的逐渐分解, 而该肩峰强度在放电过程中变弱, 说明 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 分解反应具有一定可逆性; Co 3p 峰在 3.3 V 时发生较明显的位移, 证实 Co 化学状态的变化.

Wood 等^[85]通过一种虚拟电极法实现电池的充放电循环, 利用光电子能谱仪自带的电子枪对 $\text{Li/Li}_3\text{PS}_4$ 半电池的电解质表面实现充电, XPS 分析结果证实了界面层和锂金属的产生, 实现了 $\text{Li/Li}_3\text{PS}_4$ 对称电池的原位构建. 其后电子照射持续进行使锂离子向锂金属表面迁移模拟充电过程, 以紫外光辐照表面激发光电子使锂离子从锂金属表面脱出模拟放电过程, 同时利用 XPS 监测表面的变化情况 (图 13(a)). 如图 13(b) 所示, XPS 观察到原始表面有氧元素, 其晶格内存在替代的氧原子, 表面成分为 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{S}_{4-x}$. 充电过程中控制电子枪的电子动能为 11.5 eV, 法拉第杯测得对应的入射电流密度约为 $0.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 充电 0.5 h 时界面层成分为 Li_2S , $\text{Li}_3\text{-P}$, Li_3PO_4 和 Li_3PS_4 . 充电 2 h

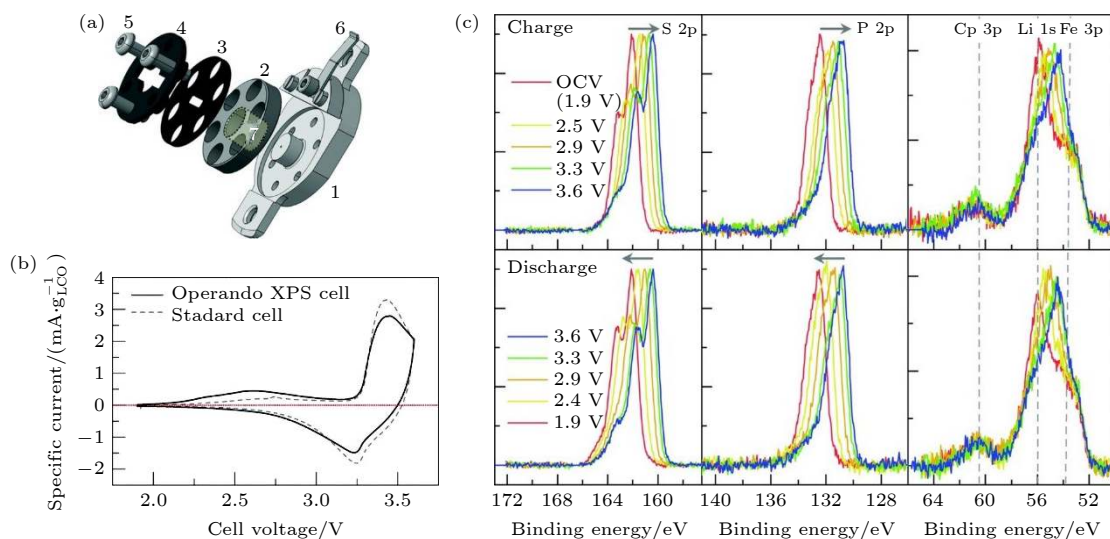


图 12 (a) 全固态 operando XPS 电池的结构示意图^[83]; (b) Operando XPS 电池和标准电池工作电极的循环伏安测试结果^[83]; (c) S 2p, P 2p, Co 3p-Li 1s-Fe 3p 谱图在 operando XPS 测试过程中的变化^[83]

Fig. 12. (a) An operando XPS cell design for all-solid-state batteries^[83]; (b) cyclic voltammetry measurements of the work electrodes of the operando XPS cell and a standard test cell^[83]; (c) evolution of S 2p, P 2p, and Co 3p-Li 1s-Fe 3p core level spectra recorded during the operando XPS measurements^[83].

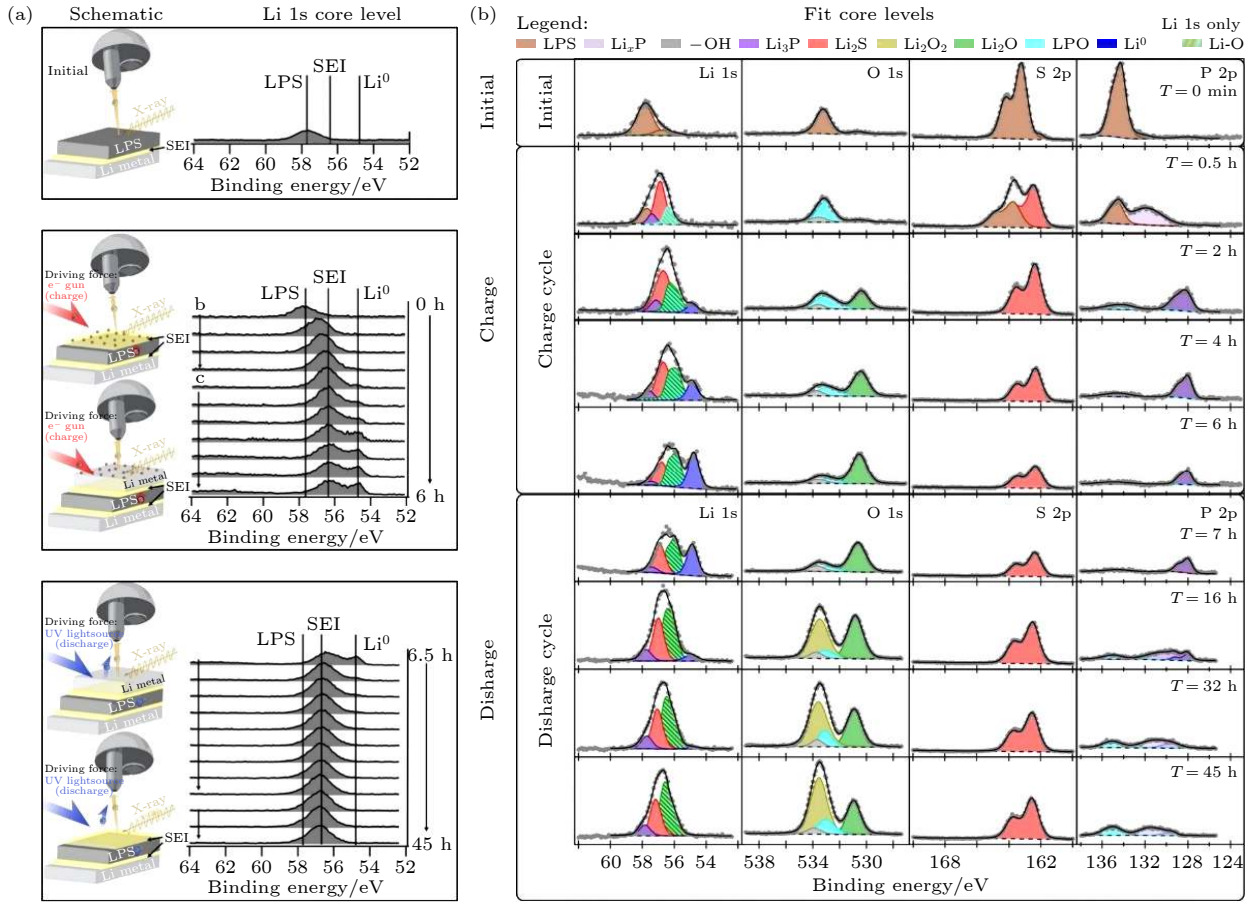


图 13 (a) 虚拟电极法实现 operando XPS 测试的原理图和原始、充电、放电状态下 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 表面的 Li 1s 谱图变化^[85]; (b) 各 XPS 谱图及拟合结果在 operando XPS 过程中的变化^[85]

Fig. 13. (a) Schematic of operando XPS measurements via virtual electrode cycling and the evolution of Li 1s spectra on $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ surface during the cycling process^[85]; (b) evolution of XPS spectra showing peak deconvolution during operando XPS measurements^[85].

时界面层已经达到一定厚度, 进一步产生 Li_2O 和 Li^0 , 同时 Li_{3-x}P 部分转变为 Li_3P . 放电过程使用波长为 405 nm、光子能量为 3.06 eV 的紫外光, 并施加 -45 V 的样品偏压提高离子电流, 在紫外光照射和外加偏压的条件下, 得到了约 150 nA 的净光电发射电流, 表明该方法有足够的电化学驱动力驱使 Li^+ 离子离开表面并通过 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 迁移. 放电过程中表面 P 2p 中重新产生 Li_{3-x}P 峰, 且 Li_3P 峰强度减少, Li_3PO_4 峰增强; O 1s 中出现代表 Li_2O_2 的峰并且逐渐增强, 同时 Li_2O 强度减弱, 说明界面层的 Li-P 相具有一定的反应可逆性, 放电过程中 Li_2O 与 Li_3P 反应生成 Li_3PO_4 和 Li_2O_2 .

界面层各组分的过电位 η 表现为其光电子结合能的位移 ΔE_B , 关系式为

$$\Delta E_B = -\Phi(A) \cdot e, \quad (3)$$

其中 A 为界面层中特定组分, $\Phi(A)$ 为 A 组分的极化势, e 为电子电量. 某一组分层的过电位可由

A 组分的极化势 $\Phi(A)$ 与邻近层 B 的极化势 $\Phi(B)$ 之差得到:

$$\eta(A) = \Phi(A) - \Phi(B), \quad (4)$$

其中 B 为 A 的最近邻顶层组分, $\Phi(B)$ 为 B 组分的极化势, 由此得到 $\eta(\text{Li}_2\text{S}) < 10 \text{ mV}$, $\eta(\text{Li}_3\text{P}) < 10 \text{ mV}$, $\eta(\text{Li}_2\text{O}) = 50 \text{ mV}$, $\eta(\text{Li}^0) = 50 \text{ mV}$, 而 $\eta(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 140 \text{ mV}$ (图 14(a)). 按照 XPS 的结果, Li_3PO_4 层应低于金属锂层, 结合其高过电位, 说明 Li_3PO_4 层阻止锂离子迁移, 抑制界面层继续生长, 而锂离子可在其他组分中迁移, 使各组分依次形成 SEI 界面层, 结构如图 14(b) 所示, 直至顶部形成金属锂^[85].

由于实现条件的困难, 目前 operando XPS 的研究实例并不多, 研究方法也还有很大的发展空间. 电池在常压环境下工作, 而 XPS 需要超高真空环境, 所以需要使用近常压 XPS (near-ambient pressure XPS) 进一步接近 SSLIB 实际工作状态.

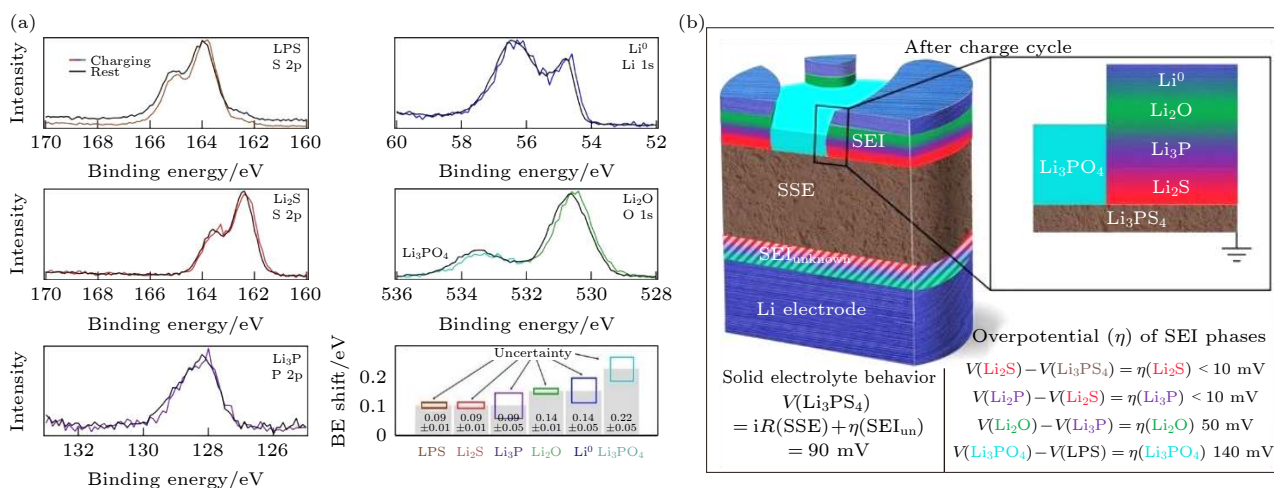


图 14 (a) SEI 各组分充电过程中结合能的位移^[85]; (b) SEI 各组分的过电位及得到的 SEI 结构示意图^[85]

Fig. 14. (a) Binding energy shifts of each SEI phase composition during charging process^[85]; (b) overpotential of each SEI phase composition during charging process and scheme of SEI structure after charging based on the overpotential^[85].

Operando XPS 与其他表征方法的联用也是一个具有前景的方向, 比如与质谱、拉曼光谱等技术联用, 实现对电池较全面的综合分析. 此外, 对 operando XPS 电池进一步的改进与全新的设计, 对于实现更好的原位 XPS 表征也非常重要.

6 总结与展望

兼具安全性和高能量密度的 SSLIB 是未来锂离子电池的发展方向, 其性能表现极大地受限于电池的界面, 尤其是固体电解质界面. 固/固接触与空间电荷层导致高的界面电阻, 不稳定的界面产物进一步限制电池的循环性能. 此外, 正极界面的接触失效与负极界面的锂枝晶生长都可能造成电池失效. 目前, 对 SSLIB 界面的各种界面现象的机理和决定因素认识不足, 使界面工程缺乏理论指导. 为更深入地认识界面, XPS 在方法上由非原位方法到反映实时变化的原位方法, 再进一步到基于电池真实工作条件的 operando 方法, 所获取信息也从反应发生后的界面元素和化学状态, 到界面元素实时界面反应过程及由元素结合能位移反映的能带结构变化和界面组分过电位等信息, 从而加深对界面成分、结构变化和界面反应动力学及界面离子迁移等方面的认识.

XPS 作为表面灵敏的分析方法, 实验结果难免会受到各种因素的影响, 比如表面形貌、荷电效应和离子溅射效应等, 因此在构筑界面和实验过程中, 特别是对于原位实验, 需要考虑如何减少干扰

因素的影响. Operando XPS 方法结合了实时电化学表征, 是未来研究的趋势, 但满足其实验条件是一大难题. 如何设计 operando 电池实现真实电池工作条件下的 XPS 分析和电化学表征, 以及将电池电化学性能变化与 XPS 反映的界面变化联系起来, 还需要进一步研究和探索.

参考文献

- [1] Scrosati B, Garche J 2010 *J. Power Sources* **195** 2419
- [2] Wen J, Yu Y, Chen C 2012 *Mater. Express* **2** 197
- [3] Xiang Y, Li X, Cheng Y, Sun X, Yang Y 2020 *Mater. Today* **36** 139
- [4] Wang H, Liu Y, Li Y, Cui Y 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 509
- [5] Kim J G, Son B, Mukherjee S, Schuppert N, Bates A, Kwon O, Choi M J, Chung H Y, Park S 2015 *J. Power Sources* **282** 299
- [6] Wang P, Qu W, Song W L, Chen H, Chen R, Fang D 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900950
- [7] Shen Z, Zhang W, Zhu G, Huang Y, Feng Q, Lu Y 2020 *Small Methods* **4** 1900592
- [8] Xu L, Tang S, Cheng Y, Wang K, Liang J, Liu C, Cao Y, Wei F, Mai L 2018 *Joule* **2** 1991
- [9] Colclasure A M, Smith K A, Kee R J 2011 *Electrochim. Acta* **58** 33
- [10] Chen W, Ou Z, Tang H, Wang H, Yang Y 2008 *Electrochim. Acta* **53** 4414
- [11] Wang A, Kadam S, Li H, Shi S, Qi Y 2018 *NPJ Comput. Mater.* **4** 15
- [12] Schwöbel A, Jaegermann W, Hausbrand R 2016 *Solid State Ionics* **288** 224
- [13] Brundle C R 1974 *J. Vac. Sci. Technol.* **11** 212
- [14] Watts J F, Wolstenholme J 2003 *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (Chichester: John Wiley & Sons) pp1-14
- [15] Watts J F, Wolstenholme J 2003 *An Introduction to Surface*

- Analysis by XPS and AES* (Chichester: John Wiley & Sons) pp59-76
- [16] Meunier G, Dormoy R, Levasseur A 1989 *Mater. Sci. Eng., B* **3** 19
 - [17] Ueda S 2013 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **190** 235
 - [18] Zhao W, Yi J, He P, Zhou H 2019 *Electrochem. Energy Rev.* **2** 574
 - [19] Reddy M V, Julien C M, Mauger A, Zaghib K 2020 *Nanomaterials* **10** 1606
 - [20] Manthiram A, Yu X, Wang S 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16103
 - [21] Murugan R, Thangadurai V, Weppner W 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 7778
 - [22] Sudo R, Nakata Y, Ishiguro K, Matsui M, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Imanishi N 2014 *Solid State Ionics* **262** 151
 - [23] Luo W, Gong Y, Zhu Y, Fu K K, Dai J, Lacey S D, Wang C, Liu B, Han X, Mo Y, Wachsman E D, Hu L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 12258
 - [24] Meng J, Zhang Y, Zhou X, Lei M, Li C 2020 *Nat. Commun.* **11** 3716
 - [25] Sharafi A, Yu S, Naguib M, Lee M, Ma C, Meyer H M, Nanda J, Chi M, Siegel D J, Sakamoto J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 13475
 - [26] Wu J F, Pu B W, Wang D, Shi S Q, Zhao N, Guo X, Guo X 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 898
 - [27] Samson A J, Hofstetter K, Bag S, Thangadurai V 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2957
 - [28] Li Y, Wang Z, Cao Y, Du F, Chen C, Cui Z, Guo X 2015 *Electrochim. Acta* **180** 37
 - [29] Ohta S, Kobayashi T, Asaoka T 2011 *J. Power Sources* **196** 3342
 - [30] Zhu Y, He X, Mo Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 3253
 - [31] Han F, Zhu Y, He X, Mo Y, Wang C 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501590
 - [32] Wolfenstine J, Allen J L, Read J, Sakamoto J 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 5846
 - [33] Tan D H S, Banerjee A, Chen Z, Meng Y S 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 170
 - [34] Connell J G, Zhu Y, Zapol P, Tepavcevic S, Sharafi A, Sakamoto J, Curtiss L A, Fong D D, Freeland J W, Markovic N M 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 17471
 - [35] Zhu J, Zhao J, Xiang Y, Lin M, Wang H, Zheng B, He H, Wu Q, Huang J Y, Yang Y 2020 *Chem. Mater.* **32** 4998
 - [36] Sharafi A, Meyer H M, Nanda J, Wolfenstine J, Sakamoto J 2016 *J. Power Sources* **302** 135
 - [37] Yu S, Siegel D J 2017 *Chem. Mater.* **29** 9639
 - [38] Pesci F M, Brugge R H, Hekselman A K O, Cavallaro A, Chater R J, Aguadero A 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 19817
 - [39] Han F, Westover A S, Yue J, Fan X, Wang F, Chi M, Leonard D N, Dudney N J, Wang H, Wang C 2019 *Nat. Energy* **4** 187
 - [40] Haruyama J, Sodeyama K, Tateyama Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 286
 - [41] Zarabian M, Bartolini M, Pereira-Almao P, Thangadurai V 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A1133
 - [42] Liu Y, Sun Q, Liu J, Norouzi Banis M, Zhao Y, Wang B, Adair K, Hu Y, Xiao Q, Zhang C, Zhang L, Lu S, Huang H, Song X, Sun X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 2293
 - [43] Trevey J E, Jung Y S, Lee S H 2011 *Electrochim. Acta* **56** 4243
 - [44] Mizuno F, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M 2005 *Adv. Mater.* **17** 918
 - [45] Kanno R, Murayama M 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A742
 - [46] Kanno R, Hata T, Kawamoto Y, Irie M 2000 *Solid State Ionics* **130** 97
 - [47] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 *Nat. Mater.* **10** 682
 - [48] Kudu Ö U, Famprikis T, Fleutot B, Braidia M-D, Le Mercier T, Islam M S, Masquelier C 2018 *J. Power Sources* **407** 31
 - [49] Mizuno F, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M 2006 *Solid State Ionics* **177** 2721
 - [50] Liu Z, Fu W, Payzant E A, Yu X, Wu Z, Dudney N J, Kiggans J, Hong K, Rondinone A J, Liang C 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 975
 - [51] Dietrich C, Weber D A, Culver S, Senyshyn A, Sedlmaier S J, Indris S, Janek J, Zeier W G 2017 *Inorg. Chem.* **56** 6681
 - [52] Seino Y, Ota T, Takada K, Hayashi A, Tatsumisago M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 627
 - [53] Wenzel S, Randau S, Leichtweiß T, Weber D A, Sann J, Zeier W G, Janek J 2016 *Chem. Mater.* **28** 2400
 - [54] Zhou P, Wang J, Cheng F, Li F, Chen J 2016 *Chem. Commun.* **52** 6091
 - [55] Boulineau S, Courty M, Tarascon J M, Viallet V 2012 *Solid State Ionics* **221** 1
 - [56] Zhu Y, He X, Mo Y 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 23685
 - [57] Auvergniot J, Cassel A, Foix D, Viallet V, Seznec V, Dedryvère R 2017 *Solid State Ionics* **300** 78
 - [58] Gao Y, Wang D, Li Y C, Yu Z, Mallouk T E, Wang D 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 13608
 - [59] Koerver R, Walther F, Aygün I, Sann J, Dietrich C, Zeier W G, Janek J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 22750
 - [60] Du M, Liao K, Lu Q, Shao Z 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 1780
 - [61] Ni X, Qian T, Liu X, Xu N, Liu J, Yan C 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706513
 - [62] Zhang L, Zhang K, Shi Z, Zhang S 2017 *Langmuir* **33** 11164
 - [63] Shi X, Pang Y, Wang B, Sun H, Wang X, Li Y, Yang J, Li H W, Zheng S 2020 *Mater. Today Nano* **10** 100079
 - [64] Fan X, Ji X, Han F, Yue J, Chen J, Chen L, Deng T, Jiang J, Wang C 2018 *Sci. Adv.* **4** eaau9245
 - [65] Chang X, Liu H, Yang H, Di J, Tang W, Fu H, Li M, Liu R 2020 *J. Materiomics* **6** 54
 - [66] Nagao K, Suyama M, Kato A, Hotehama C, Deguchi M, Sakuda A, Hayashi A, Tatsumisago M 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 3042
 - [67] Liang J Y, Zhang X D, Zeng X X, Yan M, Yin Y X, Xin S, Wang W P, Wu X W, Shi J L, Wan L J, Guo Y G 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 6585
 - [68] Tripathi A M, Su W N, Hwang B J 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 736
 - [69] Siculo S, Fingerle M, Hausbrand R, Albe K 2017 *J. Power Sources* **354** 124
 - [70] Wenzel S, Leichtweiss T, Krüger D, Sann J, Janek J 2015 *Solid State Ionics* **278** 98
 - [71] Liu Z, Li G, A. Borodin, Liu X, Li Y, Endres F 2019 *J. Solid State Electrochem.* **23** 2107
 - [72] Jones S D, Akridge J R, Shokoohi F K 1994 *Solid State Ionics* **69** 357
 - [73] Lacivita V, Artrith N, Ceder G 2018 *Chem. Mater.* **30** 7077
 - [74] Lacivita V, Westover A S, Kercher A, Phillip N D, Yang G, Veith G, Ceder G, Dudney N J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11029
 - [75] Yu X, Bates J B, Jellison G E, Hart F X 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 524
 - [76] Schwöbel A, Hausbrand R, Jaegermann W 2015 *Solid State*

- Ionics* **273** 51
- [77] Nazri G 1988 *MRS Proc.* **135** 117
- [78] Nazri G 1989 *Solid State Ionics* **34** 97
- [79] Maier J, Bunsenges B 1985 *Phys. Chem.* **89** 355
- [80] Guo X, Chen C 2016 *Acta. Chim. Slov.* **63** 3
- [81] Bañares M A 2005 *Catal. Today* **100** 71
- [82] Palomares V, Sharma N 2019 *Front. Energy Res.* **7** 10
- [83] Wu X, Villevieille C, Novák P, El Kazzi M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 11123
- [84] Nelson Weker J, Toney M F 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 1622
- [85] Wood K N, Steirer K X, Hafner S E, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 2490

REVIEW

Application of X-ray photoelectron spectroscopy to study interfaces for solid-state lithium ion battery*

Zhou Yi-Fan¹⁾²⁾ Yang Mu-Zi¹⁾ She Feng-Quan¹⁾³⁾ Gong Li¹⁾
 Zhang Xiao-Qi¹⁾ Chen Jian¹⁾²⁾ Song Shu-Qin²⁾ Xie Fang-Yan^{1)†}

1) (*Instrumental Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*)

3) (*School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*)

(Received 25 January 2021; revised manuscript received 23 March 2021)

Abstract

Solid-state lithium-ion batteries have attracted much attention due to their high safety, high energy densities and other advantages. However, solid-state lithium-ion batteries cannot realize large-scale commercial use. There are key scientific and technical issues that have not been resolved, especially interface issues, such as high resistance and instability of the interface. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), as an important surface analysis method, can perform qualitative and semi-quantitative chemical analysis of the interface, which makes XPS can be widely used to study the solid-state lithium-ion battery interfaces. In this paper, we review the recent research progress of solid-state lithium-ion battery interfaces by using XPS, and summarize and review the XPS experimental principle, experimental method, experimental results and their effects on interface performance. The XPS analysis methods for solid-state lithium-ion batteries include *ex-situ* XPS, *in-situ* XPS reflecting the real-time changes of the battery interface, and operando XPS based on the actual working conditions of the battery.

The *ex-situ* XPS can study oxide solid electrolyte interfaces, sulfide solid electrolyte interfaces and artificial solid electrolyte interface (SEI) layers to access information about the chemical composition of the interface, predict the performance of the interface, obtain the chemical distribution in space, and evaluate the chemical structure and irregularity of the interface. With ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) the interface work function, energy band bending and energy structure of the full battery can be obtained. *In-situ* XPS can effectively study the process of chemical reactions between the electrolyte and the electrode. The key prerequisite is the controllable *in-situ* construction of the electrolyte/electrode interface. *In-situ* XPS research can directly study the electrochemical changes of the interface. *In-situ* XPS/UPS can study the energy level alignment of solid-state lithium-ion batteries, indicating that a space charge layer is formed at the solid electrolyte interface, and the energy band bending occurs. The degree of energy band bending is reflected in the binding energy shifts of the related elements at the interface. The change of the energy structure in the deposition process can be determined by the binding energy shifts of the related elements at the interface and

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21576301, 51973244).

† Corresponding author. E-mail: xiefy@mail.sysu.edu.cn

the change of the interface work function. Operando XPS performs XPS characterization at the same time under the working condition of the battery. Operando XPS can be combined with electrochemical characterization to observe the effects of interface reaction and solid electrolyte decomposition products on electrochemical performance, thereby determining the main components that affect electrochemical performance. It can also be combined with the *ex-situ* XPS to study the interface reaction mechanism and influencing factors. The information obtained includes the chemical states of elements after the interface reaction has occurred, the evolution of interface elements in the process of real-time interface reaction, the energy structure change and interface component overpotential, thus having a better understanding of interface composition, interfacial structure change, kinetics of interface reaction, and interfacial ion migration of the solid-state lithium ion batteries.

Keywords: solid-state lithium-ion battery (SSLIB), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), solid electrolyte interface

PACS: 88.80.ff, 82.80.Pv, 68.35.-p

DOI: [10.7498/aps.70.20210180](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210180)