

正负压一体式无空气 X 射线光电子能谱

原位转移仓的开发及研制

章小余¹, 赵志娟¹, 袁震¹, 刘芬¹

(1.中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 针对空气敏感材料的表面分析, 为了获得更加真实的表面组成与结构信息, 需要提供一个可以保护样品从制备完成到分析表征过程中不接触大气环境的装置。通过使用O圈密封和单向密封柱, 提出一种简便且有效的设计概念, 自主研制了正负压一体式无空气X射线光电子能谱(XPS)原位转移仓, 用于空气敏感材料的XPS测试, 利用单向密封柱实现不同工作需求下正负压两种模式的任意切换。通过对空气敏感的金属Li片和CuCl粉末进行XPS分析表明, 采用XPS原位转移仓正压和负压模式均可有效避免样品表面接触空气, 保证测试结果准确可靠, 而且采用正压密封方式转移样品可以提供更长的密封时效性。研制的原位转移仓具有设计小巧、操作简便、成本低、密封效果好的特点, 适合开放给有需求的用户使用。

关键词: 空气敏感; X射线光电子能谱; 原位转移; 正负压一体式

Development and Research of Inert-Gas/Vacuum Sealing Air-Free In-Situ Transfer

Module of X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Zhang Xiaoyu¹, Zhao Zhijuan¹, Yuan Zhen¹, Liu Fen¹

(1. Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: For surface analysis of air sensitive materials, from sample preparation to characterization, it is necessary to provide a device that can protect samples from exposing to the atmosphere environment so as to obtain accurate and impactful data of the surface chemistry. Through the use of O-ring and one-way sealing, a simple and effective design concept has been demonstrated, and an inert-gas/vacuum sealing air-free X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in-situ transfer module has been developed to realize XPS analysis of air sensitive materials. The design of one-way sealing was achieved conveniently switching between inert-gas and vacuum sealing modes in face of different working requirements. The XPS analysis of air-sensitive metal Li sheets and CuCl powders showed that both the sealing modes (an inert-gas/vacuum sealing) of the XPS in-situ transfer module can effectively avoid air contact on the sample surface, and consequently ensure the accuracy and reliability of XPS data. Furthermore, the inert gas sealing mode can keep the sample air-free for longer time. The homemade XPS in-situ transfer module in this work is characterized by compact design, convenient operation, low cost and effective sealing, which is

suitable for open access to the users who need it.

Keywords: air-sensitive; X-ray photoelectron spectroscopy; in-situ transfer; inert-gas/vacuum sealing

1 研究背景

X 射线光电子能谱 (XPS) 是一种表面灵敏的分析技术, 通常用于固体材料表面元素组成和化学态分析。XPS 应用广泛, 其中在催化和能源电池材料分析中, 有一些样品比较特殊, 比如碱金属电池、负载型纳米金属催化剂和钙钛矿材料对空气非常敏感, 接触空气后其表面形态和化学组成会迅速发生改变, 直接影响采集数据的准确性和有效性, 因此这类样品的表面分析测试存在很大的技术难题。目前, 常规的光电子能谱仪制样转移过程通常是在大气环境中, 这种制备和进样方式无法避免样品接触大气环境, 对于空气敏感材料, 其表面很容易与水、氧发生化学反应, 导致无法获得材料表面真实的结构信息。

针对空气敏感样品的 XPS 表面分析测试难题, 中科院化学所电子能谱实验室团队从 2016 年起开始自主研制 XPS 原位样品转移装置, 经过多次结构与性能的迭代优化, 最终研制出一种正负压一体式无空气 XPS 原位转移仓 (本文简称 XPS 原位转移仓), 该装置小巧灵活, 操作便捷, 可有效应用于空气敏感材料的 XPS 测试, 利用单向密封柱实现不同工作需求下正负压两种模式的任意切换。

2 研究内容

基于本实验室 ESCALAB 250Xi 型多功能光电子能谱仪器 (Thermofisher 公司) 的特点, 研究团队设计了 XPS 原位转移仓, 其结构示意图如图 1 所示, 其中各个部件和装配实物见图 2 (a-d), 整体装置与能谱仪对接操作见图 2 (e-f), 详细内容可参阅文献^[1]。

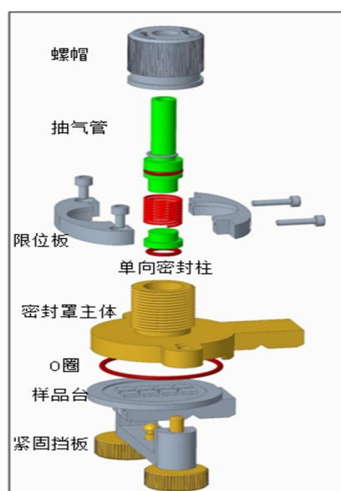


Figure 1 The structure drawing of inert-gas/vacuum sealing air-free XPS in-situ transfer module

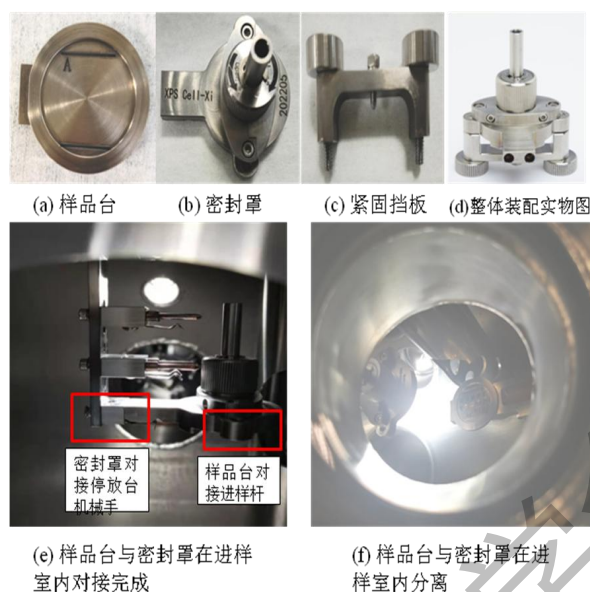


Figure 2 System device of inert-gas/vacuum sealing air-free XPS in-situ transfer module

本工作选取两种典型的空气敏感材料进行测试。一种是化学性质极其活泼的金属 Li 材料，试验中分别采用（1）标准和负压密封方式转移；（2）标准和正压密封方式转移，并在空气中放置不同时间后进行 XPS 测试，通过比较测得的 Li 1s 的半峰宽的变化分析：对于空气极其敏感的材料，在负压密封模式下，建议 XPS 原位转移仓在空气中放置时间不要超过 18 h，适合短距离转移；在正压密封模式下，可至少在 72 h 内保持样品表面不发生化学态变化，适合长时间远距离（可全国范围内）转移。另一种是无水 CuCl 粉末，其在空气中放置短时间内易发生水解和氧化。本文考察了将 CuCl 粉末通过标准和负压密封方式转移并在空气中放置不同时间的 Cu 2p 高分辨谱图。根据结果分析，CuCl 在负压密封保护下，即使放置空气中 72 h，测得的 XPS 谱图显示只有 Cu⁺ 存在。若无 XPS 原位转移仓保护，CuCl 粉末放置空气中 3 min 就发生了比较明显的氧化。因此，对于空气较敏感的材料，采用负压密封模式转移可至少在 72 h 内保持样品表面不发生化学态变化，适合长时间远距离（可全国范围内）转移。

3 结论

本工作中自主研发的正负压一体式无空气 XPS 原位转移仓在空气敏感样品转移过程中可以有效隔绝空气，从而获得样品最真实的表面化学结构。实验者可根据样品情况和实验室条件选择转移模式，并在密封有效时间内将样品从实验室转移至能谱仪中完成测试。综上所述，该 XPS 原位转移仓是一种设计小巧、操作简便、密封性能优异、成本较低样品无水无氧转移装置，因此非常适合广泛开放给有需求的实验者使用。在原位和准原位表征技术被广泛用于助力新材料发展的现阶段，希望我们的设计理念能对仪器功能的开发和更多准原位表征测试的扩展提供一些启示。

参考文献

- [1] 章小余, 赵志娟, 袁震, 刘芬. 正负压一体式无空气 X 射线光电子能谱原位转移仓的开发及研制[J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(1): 30-36. (ZHANG Xiaoyu, ZHAO Zhijuan, YUAN Zhen, LIU Fen. Development and research of inert-gas/vacuum sealing air-free in-situ transfer module of X-Ray photoelectron spectroscopy[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2023, 29(1): 30-36.)

中国仪器仪表学会