

岛津光电子能谱技术表征 Ni-NiS/C₃N₄ 复合光催化剂

XPS-011

摘要：X 射线光电子能谱（XPS）技术结合氩离子刻蚀技术可以有效对材料表面以及沿深度方向进行测试，以得到材料结构相关信息，不同的刻蚀模式的选择对结果有较大的影响。本文选用非贵金属 Ni 桥连 NiS / g-C₃N₄ 复合材料，采用 XPS 技术对材料表面进行表征，结合团簇氩离子刻蚀技术对材料进行深度剖析，判断不同元素的化学状态信息。

关键词：光催化剂 氩离子刻蚀 XPS

XPS 技术是表面分析技术中的一种，主要采用 X 射线激发样品内壳层电子，并检测该电子动能，以判断元素的化学状态信息。尽管入射 X 射线光子可透入固体微米级别深度，但由于电子在固体中的非弹性散射截面很大，因此只有小部分电子保持原有特征能量而逸出表面，导致 XPS 的检测深度 < 10 nm。然而有时需要对层状或者包覆样品进行深度方向上的化学组分或结构分析，此时需要采用 XPS 结合氩离子刻蚀技术进行深度剖析测试。氩为惰性元素，不易于样品中的元素直接发生化学反应。但单氩离子刻蚀较易产生离子注入、择优溅射、离子辐照损伤等问题，可能会对某些高分子有机物等样品表面造成损伤，影响刻蚀后元素化学状态的准确分析，近年来发展起来的团簇氩离子刻蚀技术能够一定程度降低该损伤^[1, 2]，鉴于其在有机物刻蚀方面具备的优势，因此越来越受到研究者的青睐。

在用于光催化水分解的各种半导体中，无金属石墨氮化碳（g-C₃N₄，如图 1）引起了广泛关注，结合助催化剂能够大幅提升其光解水性能。本文采用的非贵

金属 Ni 桥连 NiS / g-C₃N₄ 复合材料，在不添加任何贵金属作为助催化剂的情况下，依然可以在模拟太阳光下直接分解水产生 H₂，开辟了开发高效无贵金属 g-C₃N₄ 基光催化剂的新途径。采用 XPS 技术对该材料进行表征，结合 X 射线衍射（XRD）及透射电子显微镜（HRTEM）结果可知，表面低价态的镍物种易被空气中氧气氧化，导致较难直接测得偏体相的元素化学状态信息，故本工作结合团簇氩离子刻蚀技术对材料进行深度剖析，以期深入了解材料结构。

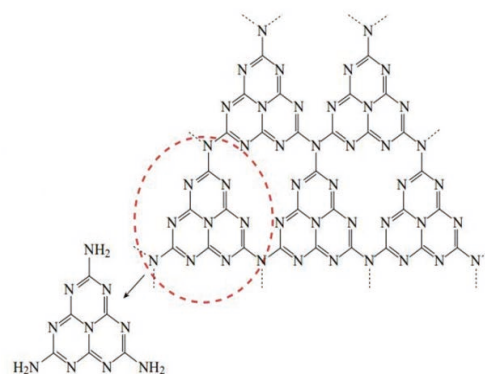
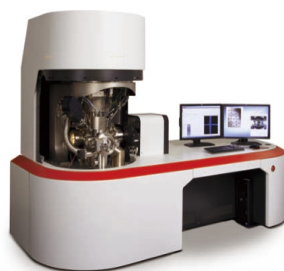


图 1 g-C₃N₄ 结构图

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（Axis Supra）



1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

停留时间 (Dwell time)：200 ms

通能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV

荷电中和系统：Axis Supra 采用位于样品上方的环状热灯丝，发射大量超低能的热电子，对整个 X 射线照射区域所产生的正电荷进行无阴影的全方位的补偿。

分析区域：slot 模式

扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

刻蚀枪参数：5keV Ar $^+$, 10keV Ar $_{1000}^+$

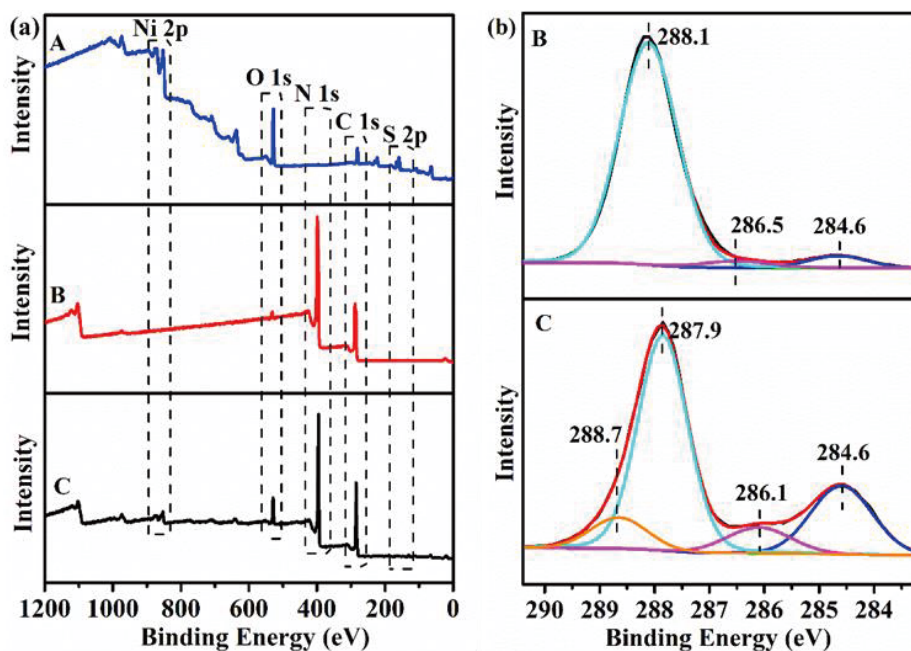
刻蚀面积：3*3 mm

1.3 样品及处理

由于样品为粉末，将样品直接铺于 3M 绝缘胶带上，压片后（便于氩离子刻蚀）粘贴于样品条上。

■ 结果与讨论

分别对合成的 NiS、C₃N₄ 以及制备的复合材料 Ni-NiS/C₃N₄ 进行 XPS 表征，见下图 2。图 (a) 给出了三种物质的全谱结果，复合材料表面含有 C、N、O、Ni、S 等元素，证明成功制备得到复合材料。图 (b) 和 (c) 给出了制备的 C₃N₄ 与复合材料的 C、N 元素对比，图 (d) 给出了制备的 NiS 与复合材料的 Ni 元素对比。对于 C 元素，~284.6 eV 的峰归属于 C-C，~286.5 eV 的峰归属于 C-O，~288.1 eV 的峰归属于三嗪环内与 N 元素相连的 sp² 杂化 C 物种，相比 C₃N₄，复合材料中位于 ~288.7 eV 的 C 1s 峰归属于 O-C=O 物种，可能来源于醋酸镍物种；对于 N 元素，分别归属于 C=N-C (~398.6 eV)、N-(C)₃ (~399.8 eV)、N-H(~400.9 eV) 以及 π 激发 (~404.1 eV)，复合前后 N 1s 峰形基本保持不变，以上测试结果说明在复合材料的水热制备过程中 C₃N₄ 结构未遭到破坏；对于 Ni 元素，NiS 中主要以 Ni/NiS (~853.0 eV) 及 Ni(OH)₂ (~856.1 eV) 物种存在，~861.5 eV 为 Ni 元素卫星峰，复合后则未发现 Ni/NiS 的峰，结合 XRD 及 HRTEM 测试结果（均检测到 Ni 及 NiS 物种）推测是由于部分表面被 C₃N₄ 覆盖以及表层的 NiS 物种被氧化所致，因此尝试采用氩离子刻蚀进行剖析分析。



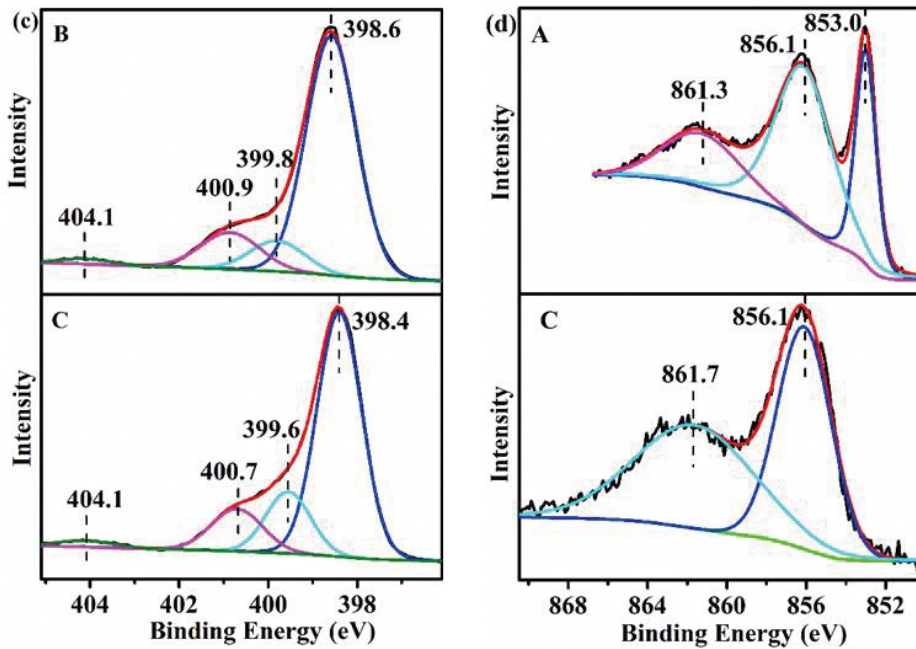


图2 (a)全谱结果, (b)C 1s 精细谱结果, (c) N 1s 精细谱结果及 (d) Ni 2p_{3/2} 精细谱结果; 其中 A 代表合成的 NiS 纯物质, B 为合成 C₃N₄, C 为复合材料 Ni-NiS/C₃N₄.

下图 3 给出了复合材料 Ni-NiS/C₃N₄ 在采用单氩离子模式刻蚀前后的 C、N 元素结果对比, 刻蚀时间为 1 min, 由结果可以看出, 刻蚀后 C 1s 峰形发生显著变化, 各峰均有不同程度展宽, 且各峰相对高度发生变化, 对于 N 1s 也出现了类似的情况, 说明样品中 C₃N₄ 结构在单氩离子刻蚀过程中遭到了破坏, 因此有必要采用团簇刻蚀模式进行尝试并进一步对比结果。

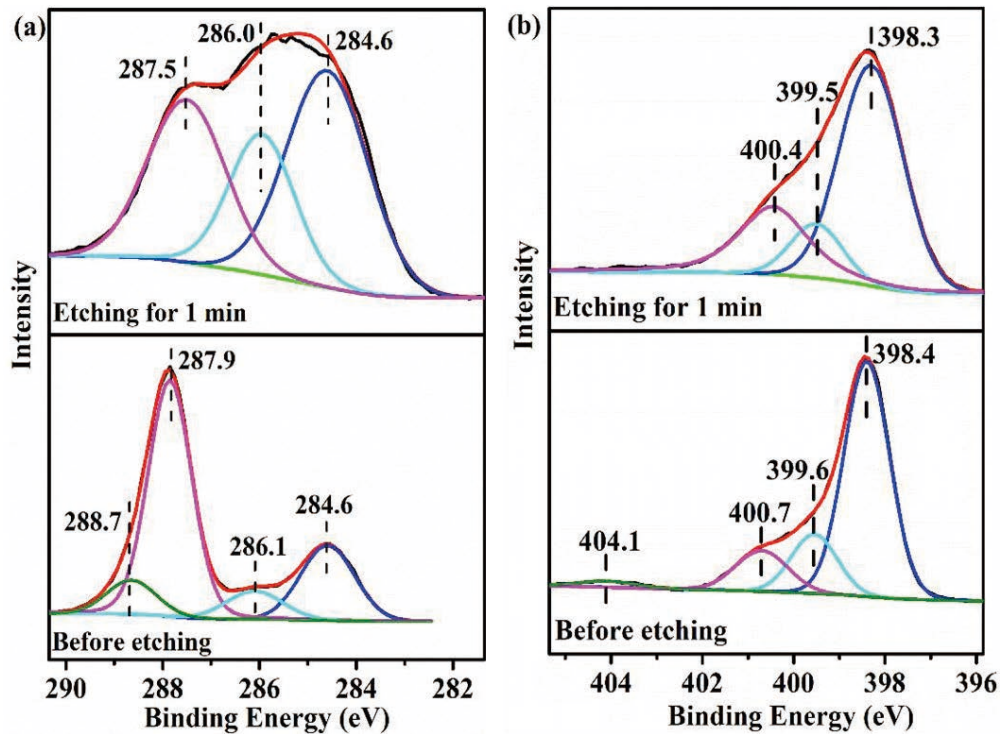


图3 单氩离子模式刻蚀 Ni-NiS/C₃N₄ 前后 C、N 元素结果对比

下图 4 给出了采用 10 keV Ar_{1000}^+ 团簇模式对复合材料刻蚀不同时间的各元素精细谱结果。对于 C、N 元素，刻蚀前后各化学状态无显著变化，峰位略有偏移，可能与刻蚀后表面正离子存在有关，导致荷电校正结果有些许偏差。而对于 Ni 元素与 S 元素，随着刻蚀时间的延长，呈现出来的化学状态有一定变化趋势。对于 Ni 元素，刻蚀后出现归属于 Ni/NiS 物种的峰，且该峰随着刻蚀时间延长有增强趋势；而对于 S 元素，~162.1 eV 与 ~163.3 eV 对应于 NiS 物种，分别为 S $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ ，~168.1 eV 与 ~169.3 eV 对应于表面氧化生成的硫酸盐物种，随着刻蚀时间延长，低价态的 S 物种逐渐增多。

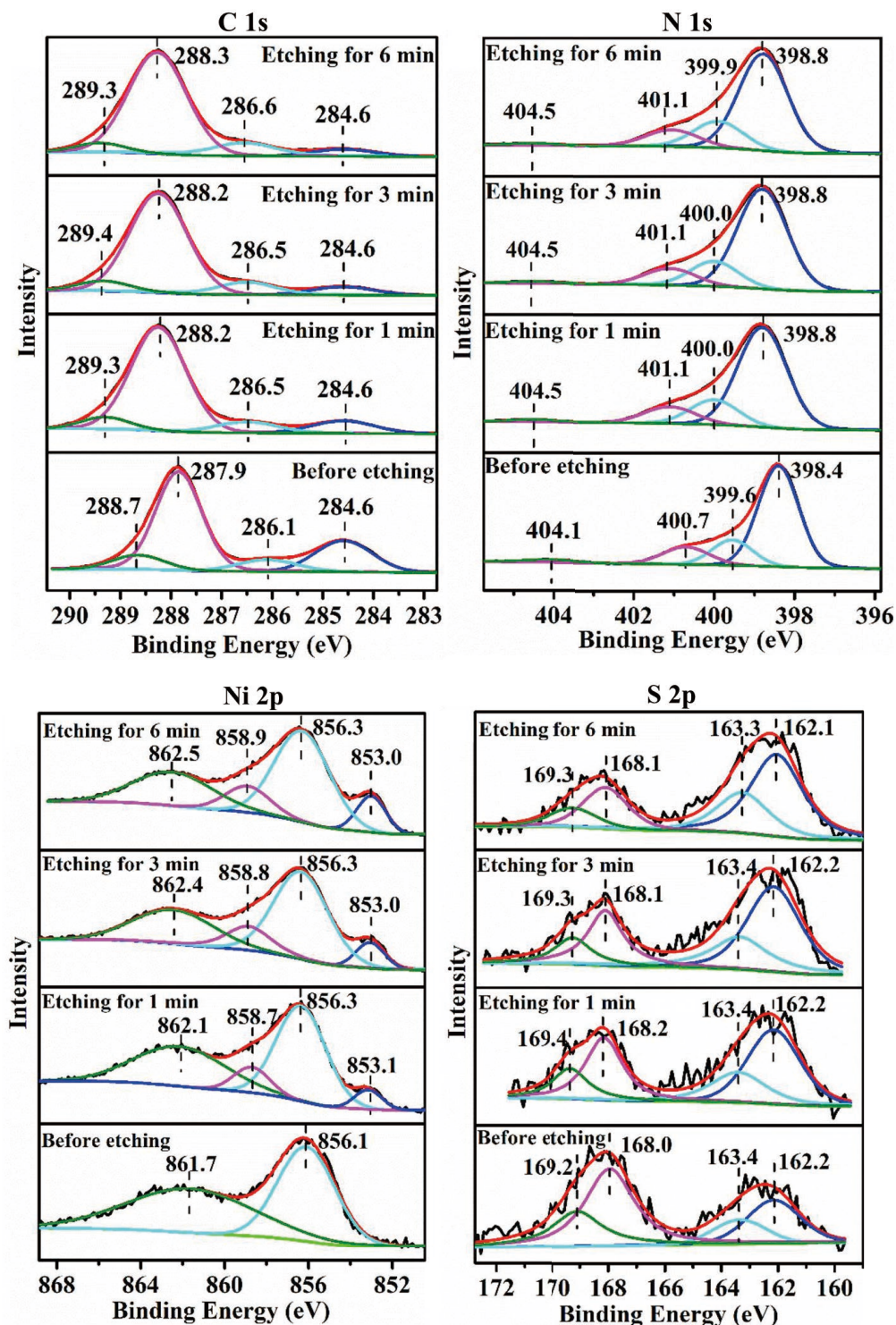


图 4 团簇模式刻蚀 Ni-NiS/C₃N₄ 不同时间时的 C 1s、N 1s、Ni 2p 与 S 2p 谱图

通过对 Ni 2p_{3/2} 和 S 2p 精细谱进行拟合，我们估算了随着不同刻蚀时间变化时低价态的 Ni 和 S 元素的相对原子浓度比值，如下表 1 所示。NiS 中的 S 元素倾向于富集在表面层中，刻蚀时间较短时，Ni/S 比低于 1，与理论结果符合。随着刻蚀时间延长，Ni/S 比值大于 1，且逐步趋于稳定，但需要注意的是，NiS 或金属 Ni 形式的 Ni 物质的结合能均在 853.0eV 左右，较难直接区分这两种 Ni 物种，结合 HRTEM 结果观察到的 NiS 和 C₃N₄ 界面之间金属 Ni 的晶格条纹，因此推测过量的低价态 Ni 物种可能归属于金属 Ni。

表 1 团簇模式刻蚀 Ni-NiS/C₃N₄ 不同时间时的低价态 Ni/S 比

Etching time/min		0	1	2	3	4	5	6
Ni 2p	B.E/eV	--	853.1	853.2	853.1	853.0	853.0	853.0
	Atom content/% (A)	0	0.10	0.14	0.19	0.32	0.27	0.31
S 2p	B.E/eV	162.2	162.2	162.1	162.2	162.0	162.0	162.1
	Atom content/% (B)	0.09	0.14	0.15	0.19	0.16	0.19	0.21
	A/B	0	0.71	0.93	1.00	2.00	1.42	1.48

■ 结果与讨论

完成了 NiS、C₃N₄、Ni-NiS/C₃N₄ 三种材料的 XPS 测试，且分别采用单氩离子与团簇氩离子刻蚀模式分别对 Ni-NiS/C₃N₄ 复合材料进行刻蚀，由测试结果可知，采用团簇氩离子模式可以一定程度避免样品结构的破坏，得到样品沿深度的二维结构信息，结合其他表征证实该催化剂中低价态 Ni 物种及 S 物种的存在。岛津 Axis Supra 具备多模式离子刻蚀枪，通过一键操作便可实现不同模式的选择，提交程序后便可自动进行深度剖析，操作便捷。

■ 参考文献

[1] S. Ninomiya, K. Ichiki. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009 (23): 1601-1606

[2] H. Kitani. et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, 1997: 489-492

详细内容可参考文章原文：Electroless-hydrothermal construction of nickel bridged nickel sulfide@mesoporous carbon nitride hybrids for highly efficient noble metal-free photocatalytic H₂ production, *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 45:176-186.

岛津应用云

