

# XPS 分析青铜器表面化学态

XPS-051

**摘要：**青铜器作为中国古代文明的重要遗产，其表面化学态的分析对保护、修复和研究具有至关重要的意义。通过 XPS 分析了不同表面状态的青铜器表面元素的价态和元素组成，分析青铜器表面可能存在的物质种类，相关结果可用于青铜器的保护、修复和研究工作。

**关键词：**青铜器 合金 元素 价态

## 技术特点：

- ❖ 通过 XPS 分析不同表面状态青铜器的表面物质组成，得到了高灵敏度与分辨率的谱图。
- ❖ ESCApe 1.6 版本软件智能化数据采集和数据拟合功能，实现高效的 XPS 数据测试与分析。

青铜是金属冶铸史上最早的合金，在纯铜（紫铜）中加入锡或铅的合金，有特殊重要性和历史意义，与纯铜（紫铜）相比，青铜强度高且熔点低（25%的锡冶炼青铜，熔点就会降低到 800℃。纯铜（紫铜）的熔点为 1083℃）。青铜铸造性好，耐磨且化学性质稳定。

青铜器作为中国古代文明的重要遗产，其表面化学态的分析对保护、修复和研究具有至关重要的意义。青铜器在埋藏或流传过程中，会受到环境因素（如湿度、温度、氧气、酸碱度等）的影响，发生腐蚀现象。通过分析表面化学态，可以识别出具体的腐蚀类型，如氧化、氯化、硫化等，从而制定针对性的保护措施，延长青铜器的寿命。表面化学态也是考古学家判定年代的重要依据。随着埋藏时间的增长，青铜器表面会发生不同的化学变化，形成特定的锈蚀层。早期阶段可能主要形成氧化铜，随着时间推移，可能会出现碱式碳酸铜、氯化铜等复杂化合物。通过对不同地区、不同时期的青铜器进行化学态对比分析，考古学家可以更准确地推测青铜器的制作年代，揭示古代文

明的发展脉络。此外，化学态还能反映古代铸造工艺和使用情况。不同的铸造方法会导致青铜器表面成分和微观结构的差异，进而影响其化学态。例如，范铸法和失蜡法在铸造过程中使用的模具材料不同，冷却速度也有所区别，这会在青铜器表面留下特殊的化学痕迹。同时，青铜器的使用方式也会对其表面化学态产生影响，如祭祀礼器接触祭品后留下的化学成分。

青铜器表面化学态与其艺术价值密切相关。经过长期自然变化，青铜器表面形成的铜锈赋予了其独特的色彩和质感，保护这些化学态就是保护其艺术美感。综上所述，分析青铜器表面化学态不仅有助于保护和修复工作，还为考古研究和文化传承提供了重要依据。

通过 XPS 分析了不同表面状态的青铜器表面元素的价态和元素组成，分析青铜器表面可能存在的物质种类，相关结果可用于青铜器的保护、修复和研究工作。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪（AXIS Supra<sup>+</sup>）



图 1 岛津 AXIS Supra<sup>+</sup> 型光电子能谱仪

## 1.2 分析条件

激发源：单色化 Al 阳极 (Al K $\alpha$  1486.69 eV)

X 射线电压：15 kV

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫描步长：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

## ■ 结果与讨论

本次分析了三个青铜器样品，分别是青铜壶（1#）、青铜鼎（2#）、青铜盘（3#），将它们通过铜片固定到样品台上。如图 2 所示，图中标记了将要分析的位置，1# 样品将要分析的位置为铜锈部分（1-1）与光亮部分（1-2），2#、3# 样品分析的为铜锈部分（分别标记为 2、3）。

图 3 是青铜器各个位置的 XPS 全谱，表 1 是青铜器各个位置的表面元素含量。从元素组成来看，1-1、2 和 3 号位置上 O 含量较高，同时都测到了 Ca 元素。结合图 2 样品照片分析，1-1、2 和 3 号位置为铜锈部分，表面较为粗糙，铜锈孔隙中可能存在青铜器埋藏处周围的土壤成分。同时所有位置都探测到了 Pb 元素。在青铜中加入 Pb 元素可以显著改善青铜的摩擦性能，减少摩擦系数，延长使用寿命，可以使青铜更容易进行切削加工，减少刀具磨损，提高生产效率。但铅在铜和锡的固溶体中几乎不溶解，且熔点较低（约 327°C），在铸造或热处理过程中，容易从基体中分离出来，并在表面和晶界处富集，形成偏析。从元素含量结果来看，1-2 位置表面虽然比较光亮，但表面 Pb 含量相对于其他样品较高，较高的 Pb 含量可能来自于 Pb 元素的表面偏析富集。

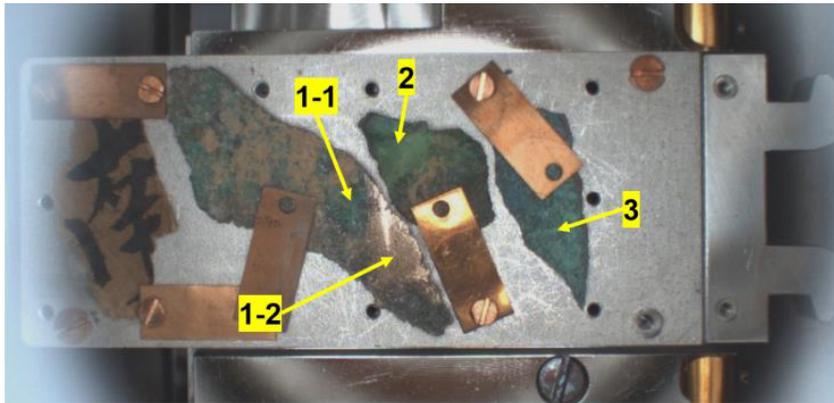


图 2 GO/PES 膜的表面 SEM 形貌图

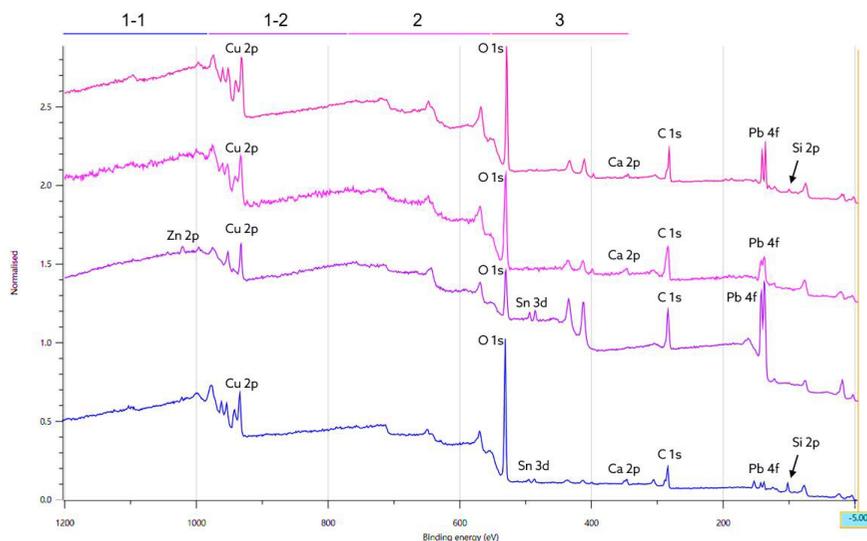


图 3 青铜器各个位置的 XPS 全谱

表 1 青铜器各个位置的表面元素含量

	1-1	1-2	2	3
C 1s	16.17	21.66	24.79	17.83
Ca 2p	2.67	0.00	3.18	1.66
Cu 2p	24.80	10.80	26.43	32.19
O 1s	39.03	13.18	29.06	28.77
Pb 4f	3.64	48.17	16.53	17.15
Si 2p	11.85	0.00	0.00	2.40
Sn 3d	1.84	3.87	0.00	0.00
Zn 2p	0.00	2.31	0.00	0.00

为了分析各元素的价态情况，进行了 XPS 精细谱的采集。1-1 位置 C 元素主要由 C-C、C-O、C=O 和碳酸盐等化学态组成，O 元素主要由 O=C 和 O-C 化学态组成，C-C、C-O 和 C=O 可能来自于土壤中的有机组分，碳酸盐来自于 C、O 元素和金属形成的碳酸盐物种。Cu、Pb、Sn 元素的精细谱如图 4 所示。从 Cu 的俄歇峰来看，Cu LMMa 俄歇峰位于 916.47 eV，据此判断，此位置的 Cu 元素主要由氧化态的 Cu 组成，可通过 Cu 2p 光电电子谱分析不同氧化态的占比。图 4a 是 Cu 2p 谱的拟合结果，可知 Cu 元素主要由 Cu<sup>2+</sup> (占比 ~ 85.15%) 和少量 Cu<sup>+</sup> (占比 ~ 14.85%) 组成。根据 Pb 4f 和 Sn 3d 的峰位判断，Pb 元素和 Sn 元素的价态主要是 +2 价和 +4 价。

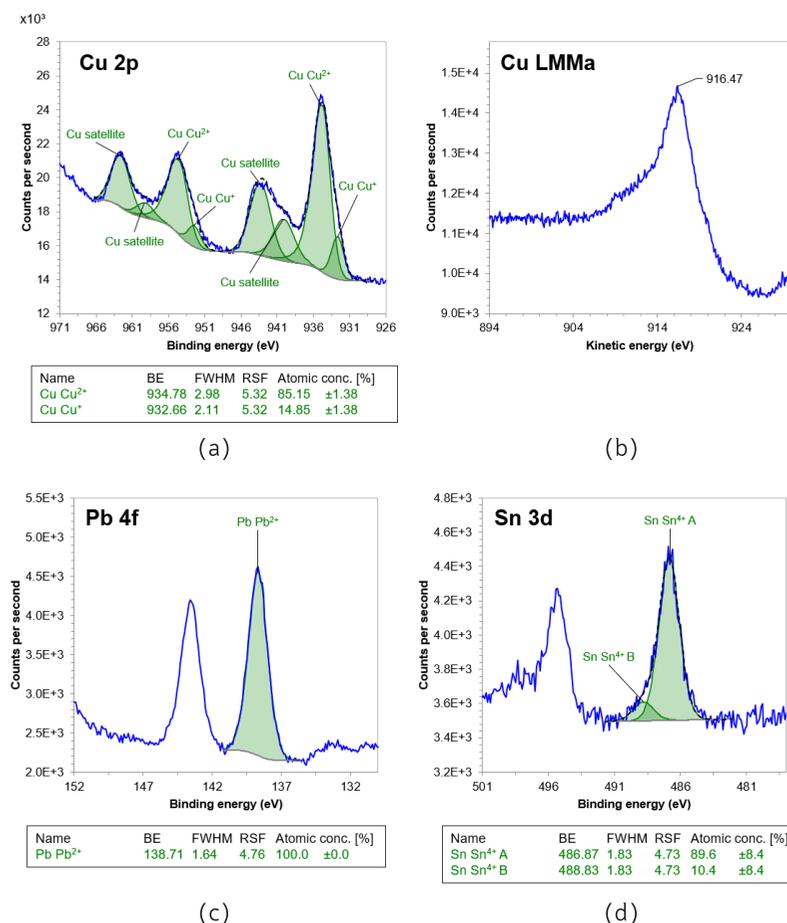


图 4 青铜器 1-1 位置的 Cu 元素的 XPS 精细谱 (a) 和俄歇谱 (b)，Pb 元素 (c) 和 Sn 元素 (d) 的 XPS 精细谱

1-2 位置 C 元素主要由 C-C、C-O、C=O 和碳化物等化学态组成，O 元素主要由 O=C 和金属氧化物化学态组成。1-2 位置较为光亮，青铜器内的金属元素易于与 C、O 等活泼元素在其表面形成碳化物、氧化物，除此之外，其表面还存在与 1-1 位置相同的有机组分。Cu、Pb、Sn 元素的精细谱如图 5 所示。从 Cu 的俄歇峰来看，Cu 元素在 916.66 eV 和 918.36 eV 处都存在俄歇峰，据此判断，此位置的 Cu 元素可能同时存在氧化态和金属态。可通过 Cu 2p 光电子谱分析不同价态 Cu 的占比情况，但众所周知，金属 Cu 和 Cu<sup>+</sup> 的 Cu 2p 峰位几乎相同，难以通过拟合进行区分，因此定量时，将它们合在一起统计。图 5a 是 Cu 2p 谱的拟合结果，可知 Cu 元素主要由金属 Cu 或 Cu<sup>+</sup> (占比 ~ 86.55%) 和少量 Cu<sup>2+</sup> (占比 ~ 13.45%) 组成。根据 Pb 4f 和 Sn 3d 的峰位判断，Pb 元素同时存在金属态与 Pb<sup>2+</sup>，Sn 元素同时存在金属态与 Sn<sup>2+</sup>。

对比 1-1 和 1-2 位置的结果可知，1-1 位置表面主要存在金属碳酸盐和土壤等物质，1-2 位置表面主要存在金属碳化物、金属氧化物和纯金属等物质。

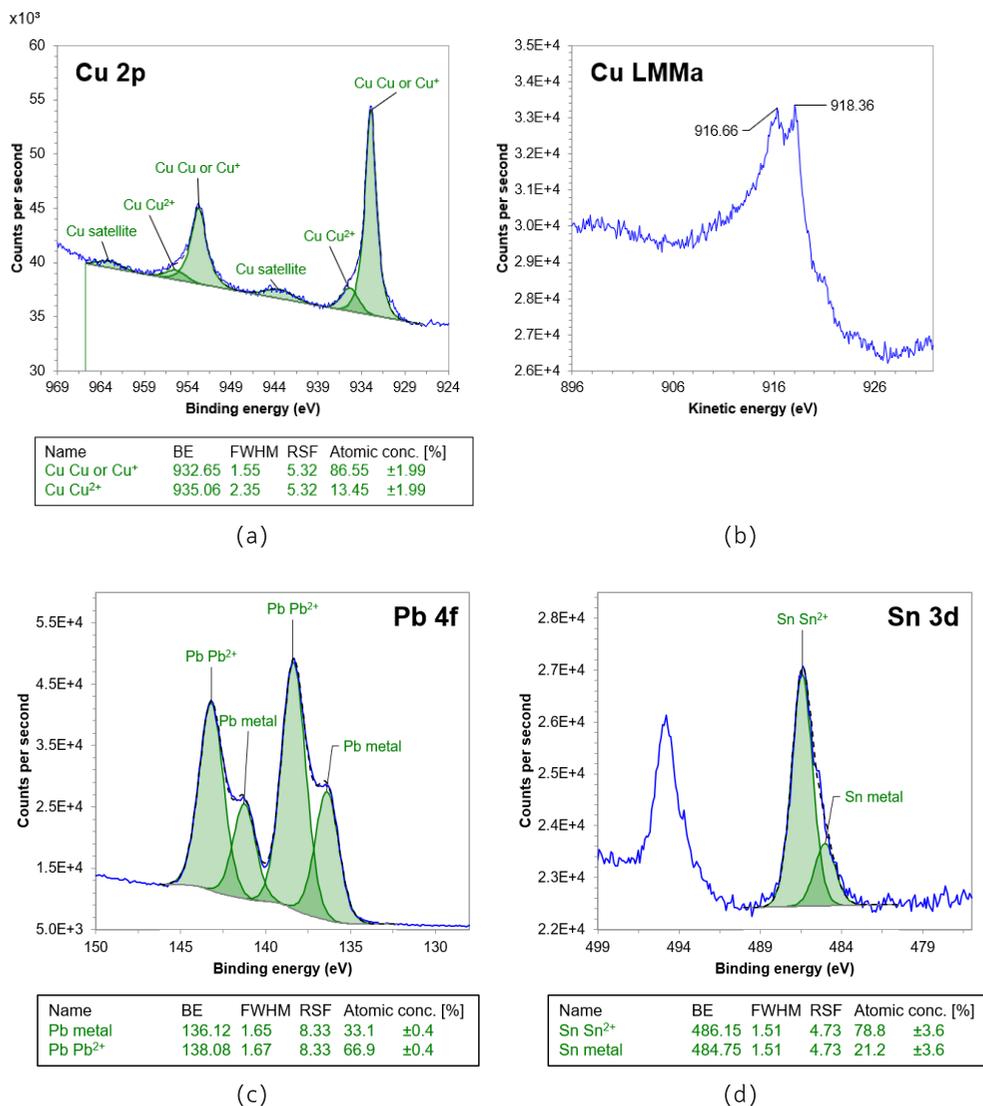


图 5 青铜器 1-2 位置的 Cu 元素的 XPS 精细谱 (a) 和俄歇谱 (b)，Pb 元素 (c) 和 Sn 元素 (d) 的 XPS 精细谱

2号位置C元素主要由C-C、C-O、C=O和碳酸盐等化学态组成，O元素主要由O=C和O-C化学态组成，这与1-1位置相同。Cu、Pb元素的精细谱如图6所示。

从Cu的俄歇峰来看，Cu LMMa俄歇峰位于915.3 eV，据此判断，此位置的Cu元素主要由氧化态的Cu组成，可通过Cu 2p光电谱分析不同氧化态的占比。图6a是Cu 2p谱的拟合结果，可知Cu元素主要由Cu<sup>2+</sup>(占比~83.13%)和少量Cu<sup>+</sup>(占比~16.87%)组成。根据Pb 4f的峰位判断，Pb元素的价态主要是+2价，但可能存在两个物种，具体物种形式难以判断，分别标注为A和B，两个物种比例分别为~57.4%和~42.6%。

2号位置表面物质与1-1号位置类似，表面主要存在金属碳酸盐和土壤等物质。

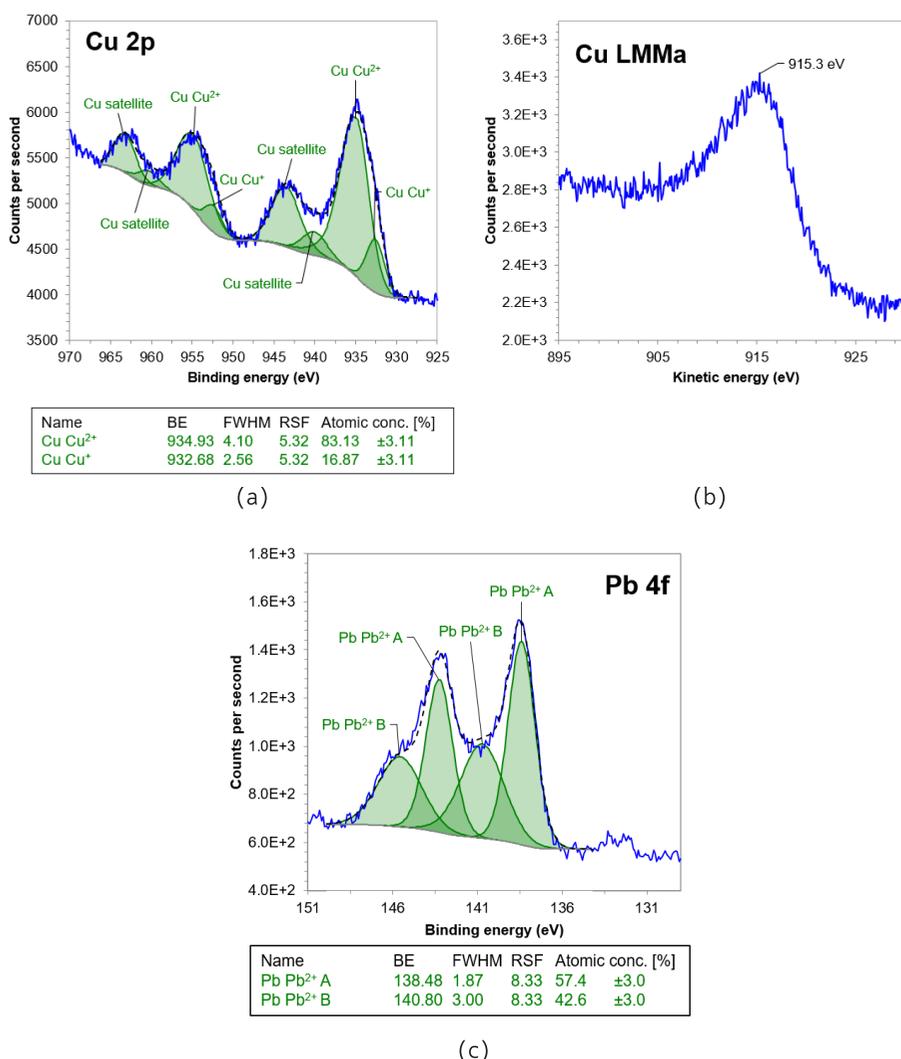


图6 青铜器2号位置的Cu元素的XPS精细谱(a)和俄歇谱(b)，Pb元素(c)的XPS精细谱

3号位置C元素主要由C-C、C-O、C=O和碳酸盐等化学态组成，O元素主要由O=C和O-C化学态组成，这与1-1位置相同。Cu、Pb元素的精细谱如图7所示。

从Cu的俄歇峰来看，Cu LMMa俄歇峰位于916.16 eV，据此判断，此位置的Cu元素主要由氧化态的Cu组成，可通过Cu 2p光电谱分析不同氧化态的占比。图7a是Cu 2p谱的拟合结果，可知Cu元素主要由Cu<sup>2+</sup>(占比~68.71%)和少量Cu<sup>+</sup>(占比~31.29%)组成。根据Pb 4f的峰位判断，Pb元素的价态主要是+2价，但可能存在两个物种，分别标注为A和B，两个物种比例分别为~92.5%和~7.5%。

3号位置表面物质与1-1号位置类似，表面主要存在金属碳酸盐和土壤等物质。

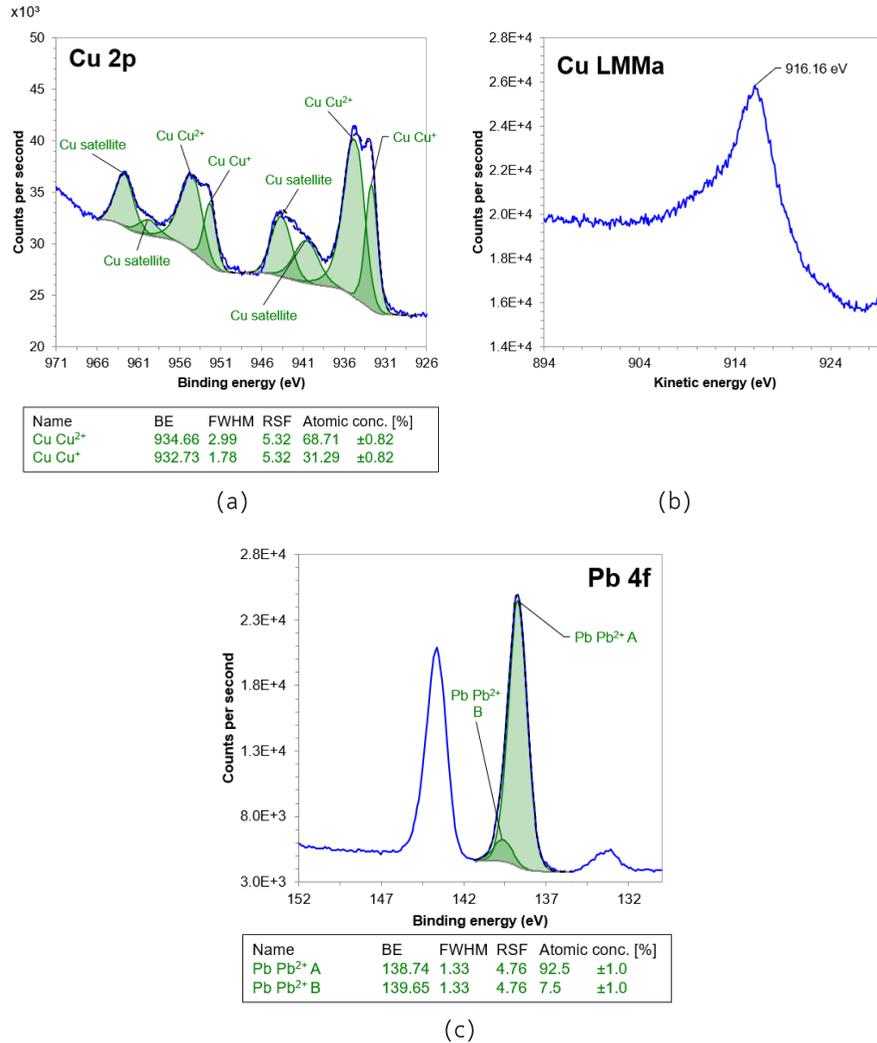


图7 青铜器3号位置的Cu元素的XPS精细谱(a)和俄歇谱(b)，Pb元素(c)的XPS精细谱

## ■ 结论

青铜器作为中国古代文明的重要遗产，其表面化学态的分析对保护、修复和研究具有至关重要的意义。本文通过XPS分析了不同表面状态的青铜器表面元素的价态和元素组成。1-1位置表面主要存在金属碳酸盐和土壤等物质，1-2位置表面主要存在金属碳化物、金属氧化物和纯金属等物质，2号、3号位置与1-1号位置表面物质组成类似。岛津AXIS Supra<sup>+</sup>型光电子能谱仪配备有高达600W的X射线源和无阴影充电中和技术，保证了XPS谱图绝佳的灵敏度与分辨率，配合ESCApe 1.6版本软件的智能化数据采集和数据拟合功能，可实现高效的XPS数据测试与分析。

岛津应用云

