

# Sn 掺杂的 $C_{12}A_7: e^-$ 电纳米颗粒的 XPS 表征

## XPS-018

**摘要:** 本文对 Sn 掺杂的  $C_{12}A_7: e^-$  驻极体纳米粒子的表面化学性质进行了全面的 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征, 结果表明在掺杂的  $C_{12}A_7: e^-$  纳米颗粒的表面上, Sn 物种主要以  $Sn^{4+}$  的形式存在。通过单  $Ar^+$  和 Ar 团簇离子刻蚀研究了元素随深度的分布情况。结果表明, Sn 在表面富集, 氩离子刻蚀会将部分  $Sn^{4+}$  还原为金属态 Sn, Ar 团簇离子刻蚀对  $Sn^{4+}$  的还原作用要弱于单  $Ar^+$  刻蚀。刻蚀后元素 Ca, Al, O 的化学状态和分布没有明显变化。本研究对掺杂的  $C_{12}A_7: e^-$  纳米粒子的化学状态分析提供了新颖的见解。

**关键词:** XPS 氩离子刻蚀 驻极体 Sn 掺杂

由于  $C_{12}A_7: e^-$  无机驻极体材料具备超低的功函和电导率, 引发了许多研究者的关注。尤其是作为催化剂载体材料,  $C_{12}A_7: e^-$  在  $NH_3$  合成和分解, CO 氧化反应中表现出优于其他常规载体的优异性能。 $C_{12}A_7: e^-$  颗粒负载型催化剂的反应活性受其电子浓度和比表面积的影响。对于催化剂载体的应用, 非常需要具有高电子浓度和较大比表面积的  $C_{12}A_7: e^-$  材料。因此需要针对实际应用进一步优化上述  $C_{12}A_7: e^-$  材料的性能。近

年来, 通过阳离子掺杂提高电子浓度一直是驻极体化合物研究的热点。Sn 掺杂已被证明是改善  $C_{12}A_7: e^-$  的电性能的有效方法, 然而尚不清楚掺杂 Sn 的化学状态、分布及其对  $C_{12}A_7: e^-$  的化学状态的影响。

本文使用的 Sn 掺杂  $C_{12}A_7: e^-$  纳米粒子具有更高电子浓度和比表面积。分别使用单  $Ar^+$  和 Ar 团簇离子溅射, 通过 XPS 深度剖析技术系统地表征了  $C_{12}A_7: e^-$  纳米颗粒中 Sn 元素的化学状态和元素分布。

## ■ 实验部分

### 1.1 分析条件

激发源: 单色 Al 靶 (Al  $K\alpha$ , 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

分析区域: slot 模式

扫描速度: 全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

## ■ 结果与讨论

为了确定粉末表面的元素类型, 首先对样品进行全谱扫描, 结果如图 1a 所示, 样品表面含有 Ca, Al, O, Sn, C, Cl 等元素。C 元素的存在归因于样品表面的污染及氧化石墨烯的还原 (焙烧采用的石墨坩埚, 氮气氛围), 残留的 Cl 元素主要来自原料  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 。使用 C 1s (BE = 284.8 eV) 作为基准对所有元素结合能进行了校准, 校准后的 C 1s 谱图见图 1b。采集得到的 Ca 2p, Al 2p, O 1s 高分辨精细谱结果示于图 1 (c-e)。O 元素存在两个不同化学状态的氧物种, 其峰值分别在  $531.2 \pm 0.1$  eV 和  $533.0 \pm 0.1$  eV 处, 前者归属于与金属键合的化学态, 后者归属于表面吸附污染。Ca  $2p_{3/2}$  结合能位于  $\sim 351.5$  eV (图 1c), Al 2p (图 1d) 结合能位于  $\sim 74.6$  eV 处, 推测掺 Sn 的  $C_{12}A_7: e^-$  材料中 Ca, Al 对应的化学态分别为 CaO (+2) 与  $Al_2O_3$  (+3), 并且二者在刻蚀过程中并没有发生显著改变。

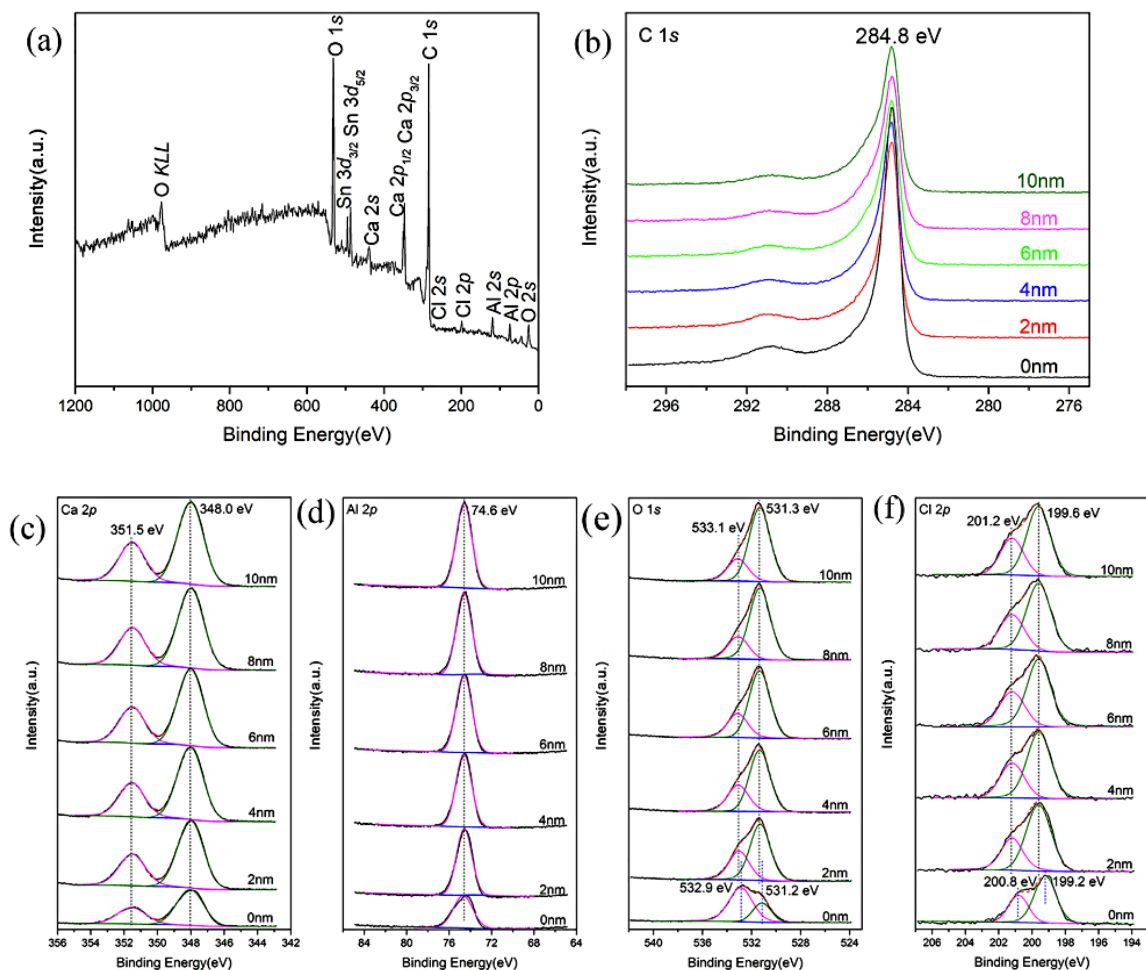


图1 (a) 全谱测试结果 ; Ar 团簇离子刻蚀过程中的高分辨精细谱 (b) C 1s, (c) Ca 2p, (d) Al 2p, (e) O 1s, (f) Cl 2p

为了避免电荷中和的影响，使用 Ca 2p 校准了单 Ar<sup>+</sup> 刻蚀过程中各元素的结合能，结果如图 2 所示。Al 2p 谱峰的位置均位于 ~74.8 eV，可归属于 Al<sup>3+</sup>（图 2a）。Sn 3d<sub>5/2</sub> 谱峰位于结合能 486.7 eV 或者 487.1~487.7 eV 范围，可归属于 SnO<sub>2</sub> 中的 Sn<sup>4+</sup> 物种，此外，无论是单氩离子或者氩团簇离子刻蚀模式，随着刻蚀时间延长，于 484.9 ~ 485.2 eV 均逐渐出现新的 Sn 物种，可归属于金属态 Sn。由以上刻蚀结果可知，材料表面仅存在 Sn<sup>4+</sup> 组分，而通过 Ar<sup>+</sup> 离子或 Ar 团簇离子的刻蚀后开始出现金属态 Sn。因此可以得出结论，在 Sn 掺杂的 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>: e<sup>-</sup> 中，Sn 元素主要以 Sn<sup>4+</sup> 的形式存在，而刻蚀过程会导致部分 Sn<sup>4+</sup> 物种还原为金属态。尤其是在使用单 Ar<sup>+</sup> 离子进行溅射后，Sn<sup>4+</sup> 和 Sn<sup>0</sup> 的结合能相对较低于使用 Ar 团簇离子进行溅射时的结合能，这表明 Ar<sup>+</sup> 离子溅射对 Sn<sup>4+</sup> 的还原作用比 Ar 团簇离子溅射引起的还原更为严重。

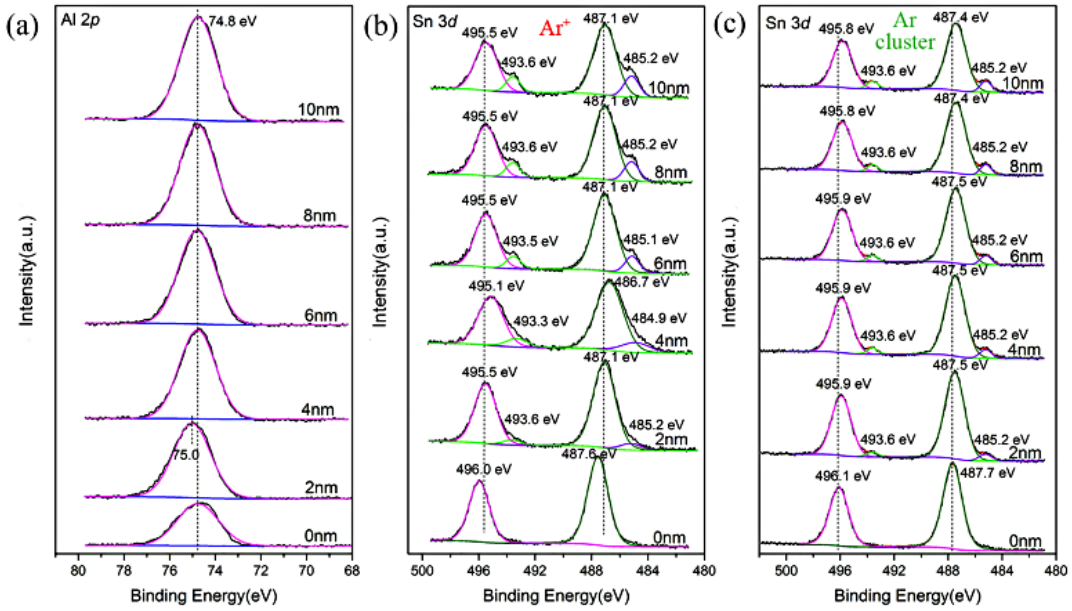


图 2 单 Ar<sup>+</sup> 刻蚀过程中的高分辨精细谱 (a) Al 2p, (b) Sn 3d, 氩团簇刻蚀过程中的高分辨精细谱 (c) Sn 3d

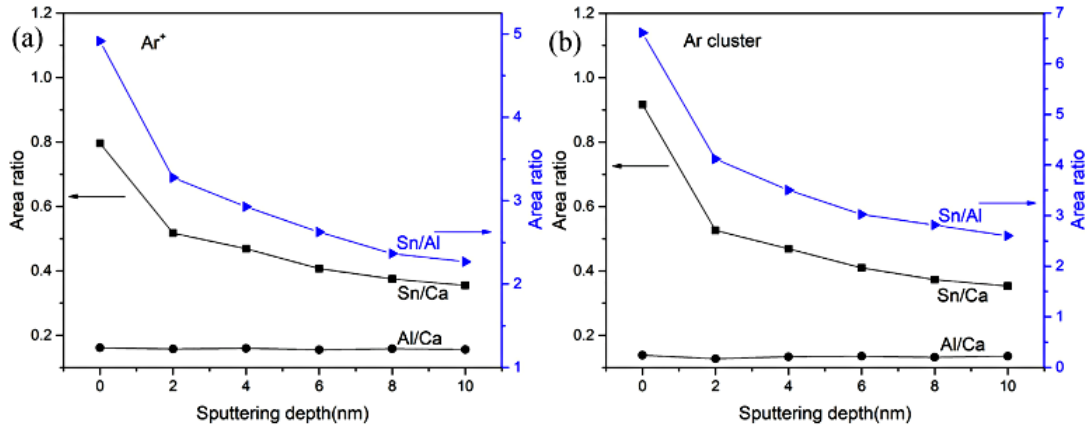


图 3 不同模式刻蚀条件下的 Sn/Al, Sn/Ca, Al/Ca 积分面积比值 (a) 单氩离子, (b) 氩团簇离子

图 3 给出了随着刻蚀深度增大, Ca 2p, Al 2p 和 Sn 3d 三组谱峰的 XPS 积分面积比值, 以说明三种元素相对原子含量的变化。在不同的刻蚀深度, 观察到 Al/Ca 的比例基本不变, 没有随溅射深度的变化而发生显著变化, 但是 Sn/Al 和 Sn/Ca 的值均有所降低, 这表明掺杂的 Sn 元素在样品中分布并不均匀, 主要富集在表面区域, 此现象在陶瓷、半导体等材料中进行 Sn 掺杂时也比较常见, Sn 物种在表面偏析可以降低材料的表面能。

## ■ 结论

通过改进的溶胶 - 凝胶法制备了具有高电子浓度和较大比表面积的 Sn 掺杂  $C_{12}A_7:e^-$  纳米颗粒。利用 XPS 单  $Ar^+$  和 Ar 团簇离子刻蚀研究了 Sn 元素的化学态和分布情况，并探究了其其对  $C_{12}A_7:e^-$  中各元素的化学态的影响。结果表明，在 Sn 掺杂的  $C_{12}A_7:e^-$  纳米颗粒中 Sn 主要以  $Sn^{4+}$  的形式存在，Sn 的掺杂不影响  $Ca^{2+}$  和  $Al^{3+}$  的化学状态。此外，掺杂的 Sn 元素倾向于在  $C_{12}A_7:e^-$  纳米颗粒表面进行富集。氩刻蚀会将部分  $Sn^{4+}$  还原为金属态，与单  $Ar^+$  离子刻蚀比较，Ar 团簇离子刻蚀对 Sn 物种造成的还原程度更小，能够较大程度保留样品的原始信息。

### 致谢

本文内容为与中科院宁波材料研究所宋伟杰老师课题组共同发表文章，仅供参考学习，详情可自行下载查阅原文：Preparation and X-ray photoelectron spectroscopic characterization of Sndoped  $C_{12}A_7:e^-$  electride nanoparticles, Applied Surface Science, 2020, 508, 145244-145249。

岛津应用云

