

超低温 XPS 技术在材料表面分析中的应用研究

XPS-055

摘要： XPS 作为表面分析的重要技术之一，但在研究生物材料和锂硫电池等敏感体系时，常温高真空环境易导致样品脱水、分解或挥发，影响测试准确性。超低温附件通过将样品冷却至 -150°C ，显著提高了 XPS 在这些领域的适用性。本文介绍了超低温 XPS 在液体材料和锂硫电池等研究中的关键应用，并通过对比常温与低温测试结果，阐明了超低温 XPS 在抑制样品降解、捕捉亚稳态结构方面的优势，并展望了其在温度敏感材料表征中的发展前景。

关键词： 超低温 XPS 化学态 温度敏感 锂硫电池

技术特点：

- ❖ 通过液氮冷却 (-150°C) 有效减少 X 射线诱导的化学态变化和热驱动反应，确保温度敏感材料在测试过程中保持原始状态。
- ❖ 在接近原位条件下捕获固 / 液界面和挥发性物质的真实化学态，避免高真空环境导致的假象。

在传统的 XPS 分析中，样品在室温或更高温度下进行测试，这可能导致某些对热或 X 射线敏感的材料发生化学变化或分解，从而影响分析结果的准确性。例如，在锂硫电池 (LSBs) 的研究中，电池材料在充放电过程中会经历复杂的化学变化，这些变化在传统的 XPS 分析中可能因为样品的热稳定性不足而被掩盖或改变。

超低温 XPS 技术通过将样品冷却至极低温度 (如 -150°C)，显著提高了样品在 X 射线照射下的稳定性。这种技术的应用有几个显著的优势：在低

温条件下，样品的化学状态更稳定，减少了因 X 射线照射引起的分解和辐射分解过程；对于对热或 X 射线敏感的材料，如生物样品、电解质溶液等，低温 XPS 提供了一种有效的分析手段，能够在不破坏样品的前提下进行表面化学分析；通过在不同温度条件下进行 XPS 分析，可以观察到材料表面化学状态随温度变化的动态过程。

本文结合超低温附件，探讨了其在几种特殊材料领域的应用，展示了该技术在保持样品原始状态和提高分析准确性方面的关键作用。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra⁺)

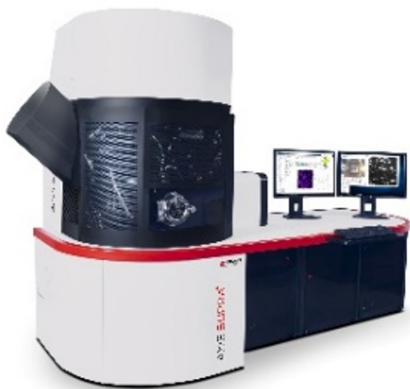


图 1 岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源：单色化 Al 阳极 (Al K α 1486.6 eV) 通 能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV
X 射线电压：15 kV 扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

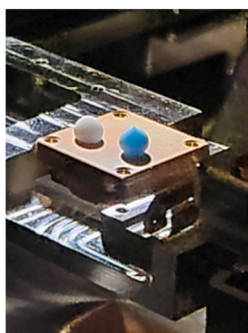
1.3 样品信息

见下方具体案例。

■ 结果与讨论

案例一：溶液相样品测试

XPS 技术在分析含水、生物或易挥发样品时，常温下的高真空环境会导致样品脱水、分解或升华，从而影响测试结果的准确性。超低温附件通过将样品冷却至 -150°C，有效解决了这一问题。在超高真空 (UHV) 环境中，冰在 -144°C 以上会直接升华，而许多生物样品和电解液在常温下也会因真空条件失活或挥发。传统 XPS 难以捕捉这些样品的真实状态，导致数据失真。超低温技术的引入，使样品在测试过程中保持稳定，避免了结构破坏和成分损失。如下图 2 为对去离子水的实测捕捉图片以及全谱测试结果。



分析室光学摄像头下样品情况，白色为水，蓝色为硫酸铜溶液

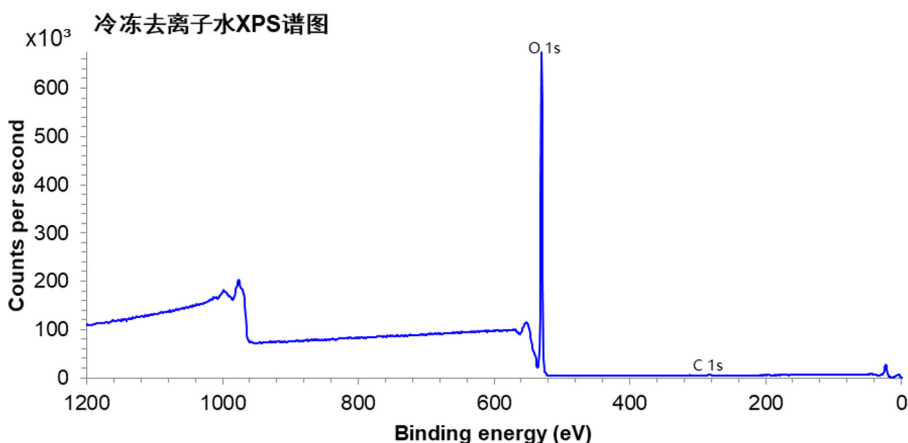


图 2 冷冻状态下的去离子水样品图及 XPS 全谱测试结果

此外，还使用超低温附件分析了 NaCl 溶液，结果见下图，体现了其在表征含水溶液领域的分析能力。

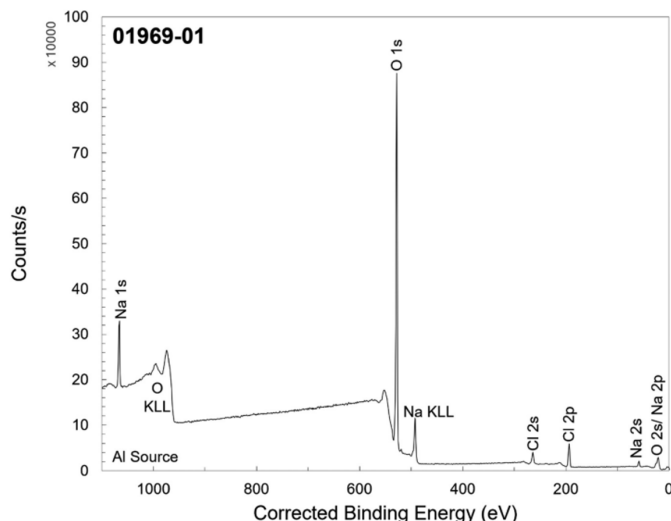


图 3 冷冻 NaCl 溶液 XPS 全谱

案例二：锂硫电池负极材料测试

LSBs 电池因其高理论比容量和能量密度而成为下一代储能系统的有力候选者。然而，其实际应用仍受限于多硫化物的穿梭效应、硫物种的氧化还原动力学缓慢以及电极材料的化学稳定性等问题。负极材料中的硫和碳的氧化状态对电池的电化学性能具有重要影响，但其中的化学复杂性尚未被充分理解。XPS 作为一种表面敏感技术，能够精确分析硫和碳的化学态变化，揭示电极 - 电解质界面反应机制，为优化 LSBs 电池的界面化学和材料设计提供关键依据。然而传统的 XPS 分析方法由于其对样品处理的要求以及实验条件的限制，往往无法准确地揭示某些敏感电池材料尤其是界面层的真实化学状态，超低温 XPS 技术能够有效冻结并保存材料的化学和物理状态，从而更准确地分析其成分和结构。

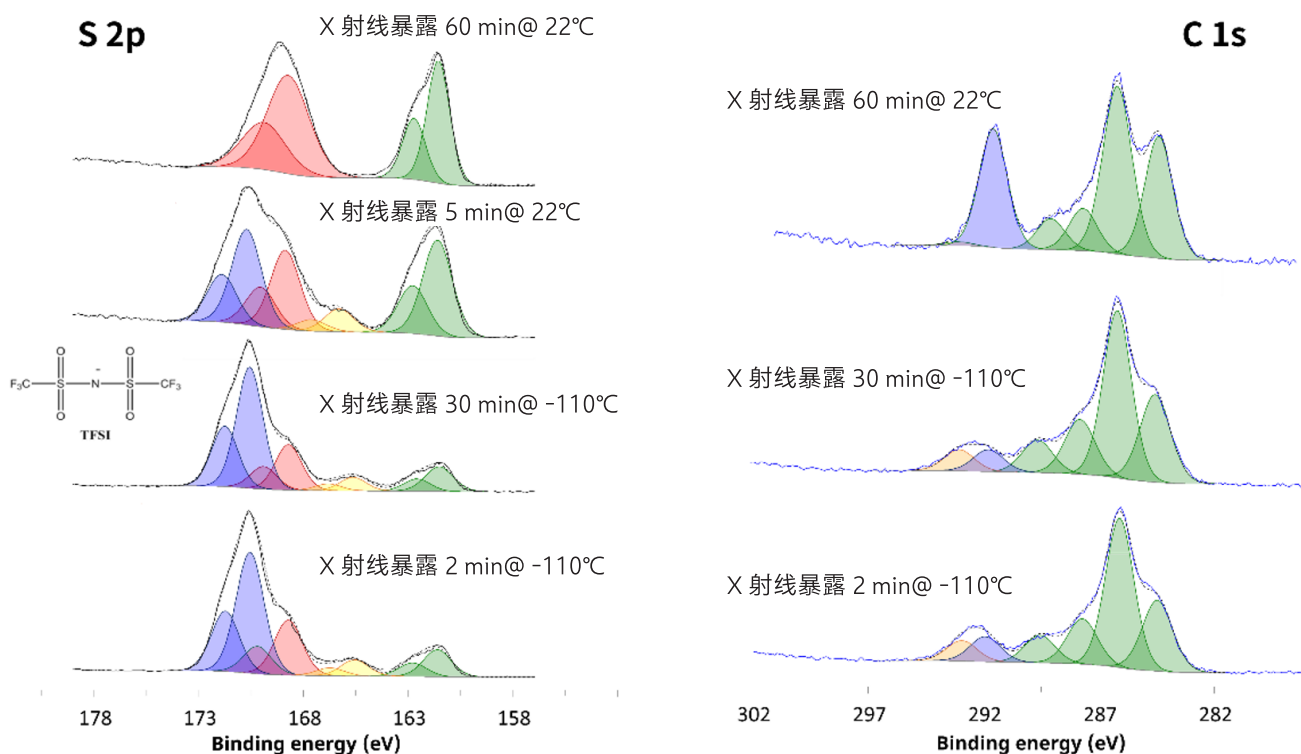


图 4 不同温度及 X 射线暴露时间的高分辨率 S 2p 及 C 1s 谱图

图 4 给出了针对拆解的电池中未循环和未充电的 LSB 负极材料在不同温度以及 X 射线暴露时间的 S 2p 及 C 1s 精细谱分析结果。室温下，高价 S 物种（图中蓝色、红色）还原为低价物种，尤其明显的是硫化锂成分（绿色）的显著增加。初步在室温下分析，X 射线造成了样品表面降解，化学态发生变化，持续的 X 射线照射，降解更加严重，而 -110°C 低温处理样品，样品在 X 射线照射下无降解，对低温处理的样品持续 X 射线照射，无进一步降解。室温下，随着测试时间的增加，C 的相关化学状态发生变化，低温下，样品化学态则保持稳定。以上结果说明在超低温条件下进行 XPS 测试，能够有效保留锂硫电池负极材料中 C、S 元素的原始化学态信息，避免因 X 射线照射或者温度变化导致得出错误的结论。

■ 结论

超低温 XPS 通过液氮冷却技术，有效抑制了 X 射线诱导的样品降解和热驱动反应，为锂硫电池、生物样品、含水溶液及新能源材料等敏感体系的表面化学分析提供了接近原位的表征条件。其核心优势在于能够保留固 / 液界面和挥发性物质的原始化学状态，避免传统 XPS 因高真空和辐射导致的假象，显著提升了数据的可靠性。这一技术不仅揭示了电池材料中的亚稳态组分、生物分子相互作用机制等关键科学问题，还为动态界面反应研究和材料设计优化提供了不可替代的实验依据，推动了表面科学在复杂体系中的应用边界。

岛津应用云

