

基于气氛保护的扫描电镜样品盒系统研制及应用

周宏敏, 李明, 付圣权

(中国科学技术大学, 安徽合肥 230026)

摘要: 扫描电镜是一种用于材料微观结构和成分分析的常用仪器设备。一些化学或物理性质活泼的材料, 如电池研究领域的活泼金属、卤素电解质等, 易与空气中的氧气或水发生反应, 需配置专用的真空传输装置以全程隔绝空气进入扫描电镜进行表征分析。现已商品化的真空传输装置存在价格高昂、电磁干扰、载样量低、电镜内移动安全性等问题。本文介绍了一种自主研发的便捷实用的气氛保护样品盒系统, 并通过该系统提供了可靠的扫描电镜表征数据, 支撑服务了电池研究的相关成果。

关键词: 气氛保护;扫描电镜

1 空气敏感材料扫描电镜测试的现状

扫描电子显微镜是一种用于材料样品微观结构和成分分析的常用仪器设备。通过二次电子成像实现微观结构观察, 利用激发出的特征 X 射线进行样品成分分析。由于电子传播需要一定的真空度, 且二次电子穿透能力弱, 一般仅能在固体表面 10nm 以内, 因此扫描电子显微镜样品测试是需要一定真空条件下, 并且样品无任何遮蔽下进行。

为了更好地针对空气敏感的样品的实现测试表征, 在扫描电镜上需要加装通过特殊的样品转移和传输装置以实现样品与空气隔绝, 并将样品送入扫描电镜样品仓中。目前市场上针对此类需求设计和制造有相应的产品。从调研来看主要有两类: 一类为需要加装交换仓的真空转移传输装置。在扫描电镜上占用法兰接口加装独立交换仓, 加装真空泵, 再通过转移盒与交换仓对接, 实现样品进入扫描电镜。因此其装置复杂, 且转移盒不能通用。另一类为直接放入电镜中的带有驱动装置的转移盒。此类相对于第一类减少了交换仓和真空泵, 降低了价格。其在电镜内通过盒体内的电驱动或者真空压力驱动装置将箱体打开, 因此承载样品的有效区域仅占箱体的小部分, 样品盒整体体积较大, 在电镜仓内移动易与探头等发生碰撞, 且电驱动引入的电磁干扰, 对扫描电镜分辨率造成影响。

针对以上两类产品的不足, 本文介绍了一种便捷实用的气氛保护样品盒系统的设计和搭建, 通过活泼金属钠和电池研究中的实际样品证实了该套系统的有效性, 并介绍了其支撑服务的已发表的相关研究成果。

2 气氛保护样品盒系统设计

为了实现样品从手套箱中隔绝空气进入扫描电镜，利用扫描电镜（ZEISS, Gemini 500）配置的交换仓设计了一种气氛保护的样品盒系统。该系统包括盒体、盒盖和拉臂 3 个部分，其打开进样如图 1-1 示意图所示，样品盒系统安装于扫描电镜交换仓见图 1-2。盒体通过底部固定杆固定于样品台；盒盖通过导电胶粘于盒体实现内外空气隔离，盒盖上有丝孔，可与拉臂一端通过螺丝固定；拉臂另一端利用交换仓内样品台基座固定螺丝固定于交换仓体。图 1-3 为样品盒进入电镜样品仓后 CCD 显示图，黄色的框内为自行设计的样品盒，宽度 40mm，红色框为扫描电镜配置样品台，宽度 48mm。自行设计的样品盒小于电镜配备的样品台，因此在样品仓内可避免碰撞实现安全移动。

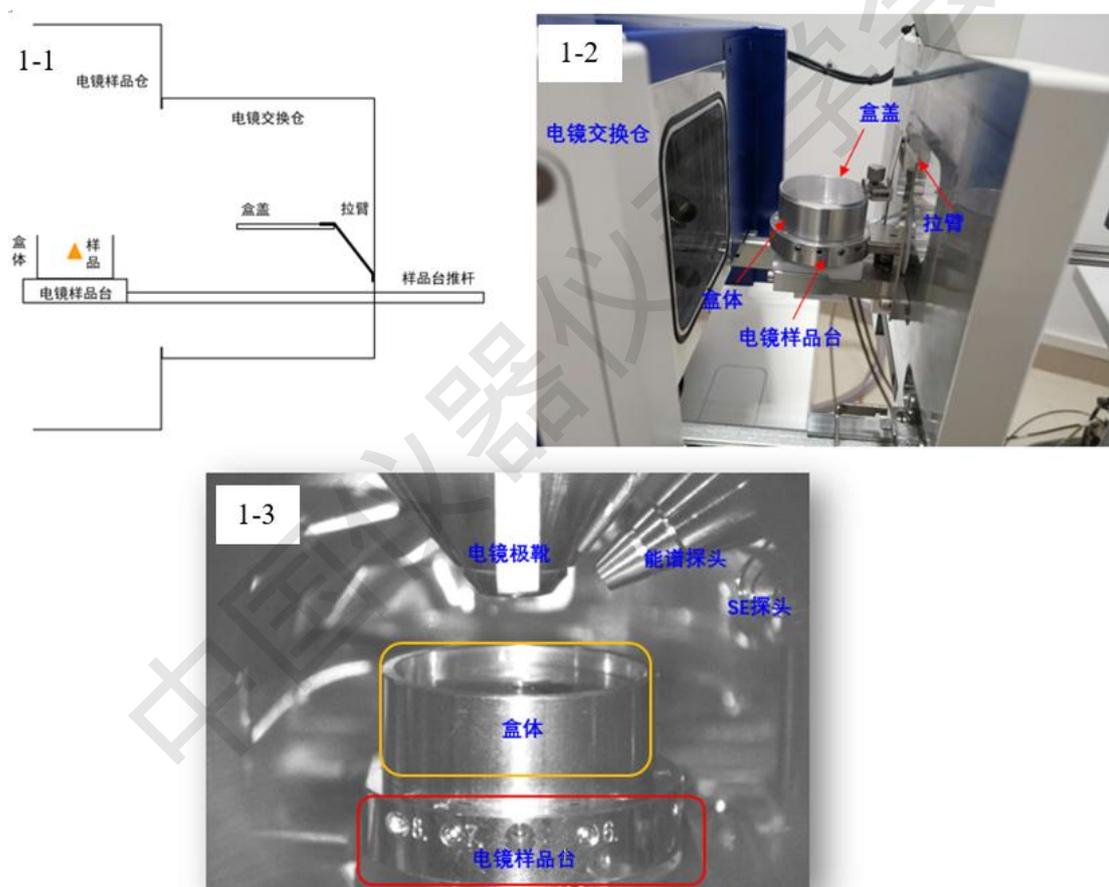


图 1 样品盒系统安装示意图（1-1）、实际安装图（1-2）以及进入电镜样品仓内图（1-3）

3 气氛保护样品盒系统测试

以活泼金属钠对气氛保护样品盒系统进行效果检测，采用对比方式，即：在手套箱中制样并装入样品盒中，根据前述进样方式完成样品进行，利用扫描电镜和能谱进行表面分析表征；随后取出样品并暴露于空气中 10 秒后同样利用扫描电镜和能谱进行表面分析表征，对比

前后的差异。

从图 2 中使用气氛保护盒前后的形貌图片看出,在利用气氛保护盒进样检测可以清晰看到金属钠表面很多刀切的划痕(图 2-1),取出暴露于空气仅 10 秒后(图 2-2),整个表面形成了覆盖物,划痕已经不再明显,表面形貌与空气暴露前形成了显著差异。能谱面分布数据表明,原始表面仅见钠元素(图 2-3),暴露空气 10 秒后(图 2-4)钠元素降低,氧增加且在整个表面均匀分布。进一步元素分析表明暴露于空气后,表面氧含量与原始表面(图 2-5)相比增加至 37.7%(图 2-6),表明设计的样品盒系统对钠进行了有效地隔绝空气的保护进样。

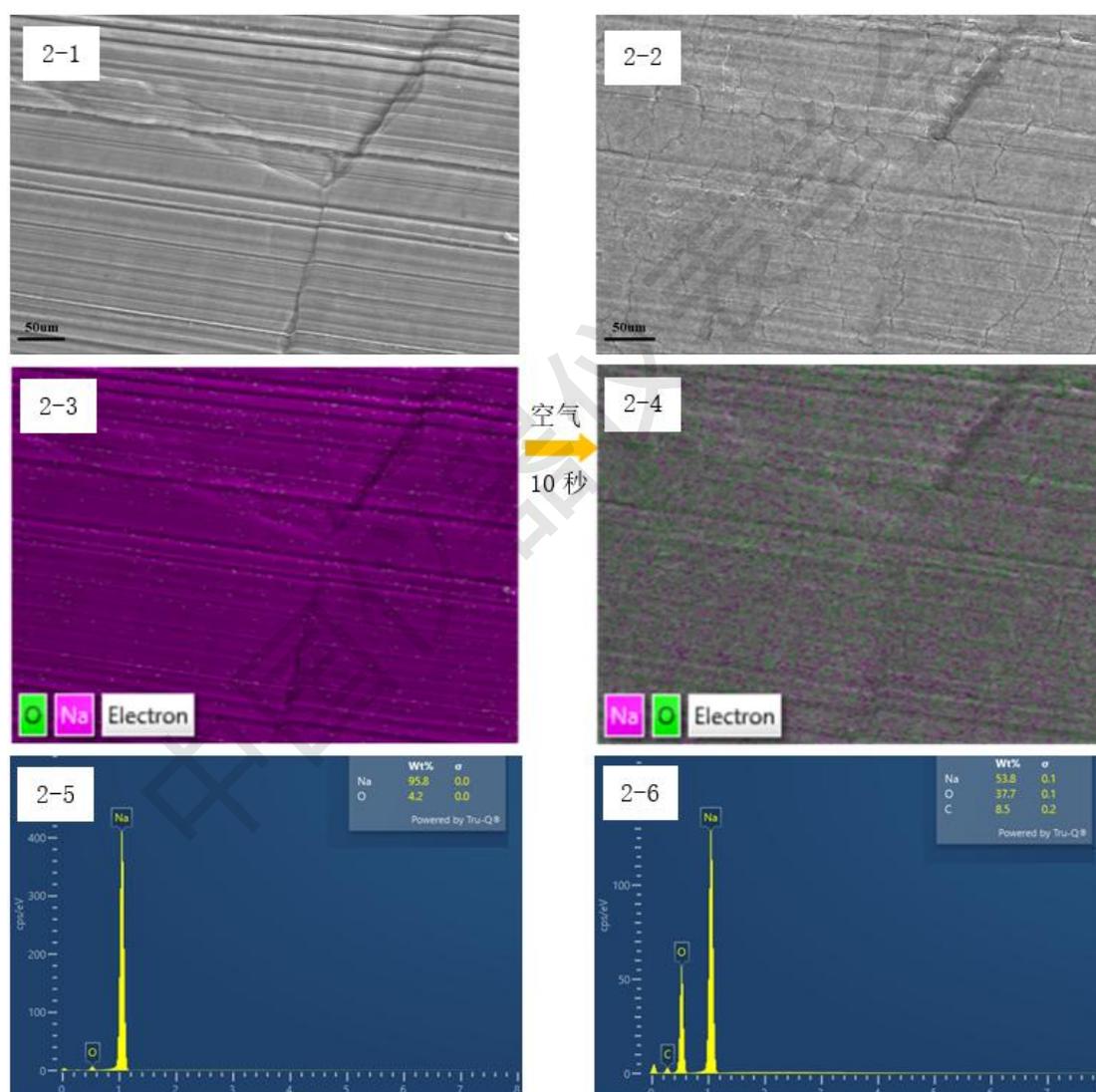


图 2 金属钠进行表面形貌 (2-1, 2-2)、能谱面分布 (2-3, 2-4) 和元素 (2-5, 2-6) 测试对比图

为了进一步检验该气氛保护样品盒系统的效果,采用实际的电池研究中的样品: 沉锂的电极和硫化物固态电解质进行了暴露于空气 10 秒前后的形貌表征。从使用气氛保护盒前后的形貌图片(图 3)可以看出,沉锂的电极暴露于空气中 10 秒后(3-2)与气氛保护(3-1)相比

出现了明显的沟壑，且部分表面已有新的覆盖物生成；暴露空气 10 秒后(3-4)的硫化物固态电解质与气氛保护(3-3) 相比已经出现了明显的坍塌。两个样品暴露于空气中仅 10 秒时间，前后形貌已经发生了明显的变化，表明气氛保护的样品盒有效地实现了样品隔绝空气进样。

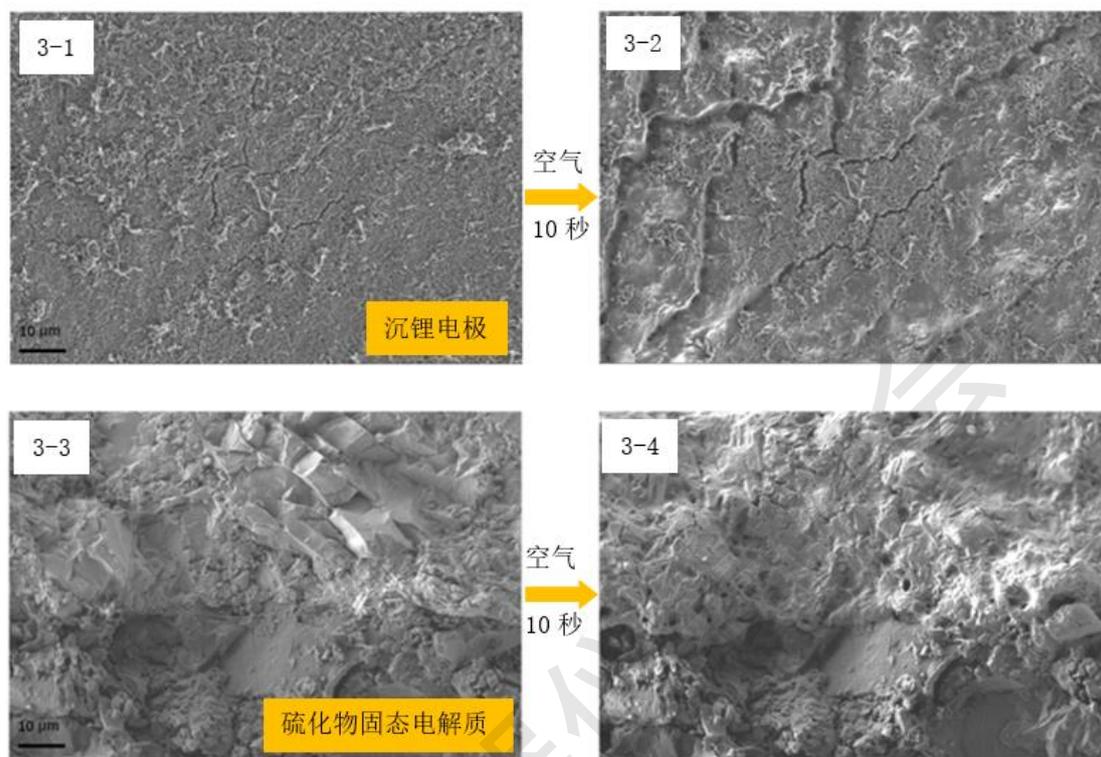


图 3 对沉锂电极 (3-1, 3-2)和硫化物固态电解质 (3-3, 3-4)实际测试对比图

4 气氛保护样品盒系统的服务成果案例

电池研究领域的活泼金属、卤素电解质等，易与空气中的氧气或者水发生反应，需不接触空气进入扫描电镜进行形貌结构和成分表征。利用设计的气氛保护样品盒系统，已经为电池材料研究的相关成果提供了可靠的扫描电镜表征数据。

中国科学技术大学马骋教授课题组设计并合成的 Li_2ZrCl_6 固态电解质组成的全固态电池在性能上甚至略高于其他氯化物固态电解质组成的电池，并且远远超过基于硫化物和氧化物固态电解质的同类电池。特别的， Li_2ZrCl_6 和 LiCoO_2 或者三元正极 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ （即 NMC811）组成的全固态电池，在大电流密度下整个长循环过程中容量几乎无衰减。经扫描电镜的形貌和能谱表征（图 4），循环前后电解质与正极材料均紧密结合且无破碎扩散。该成果发表于发表在国际著名学术期刊《*Nature Communications*》(2021), 12:4410。

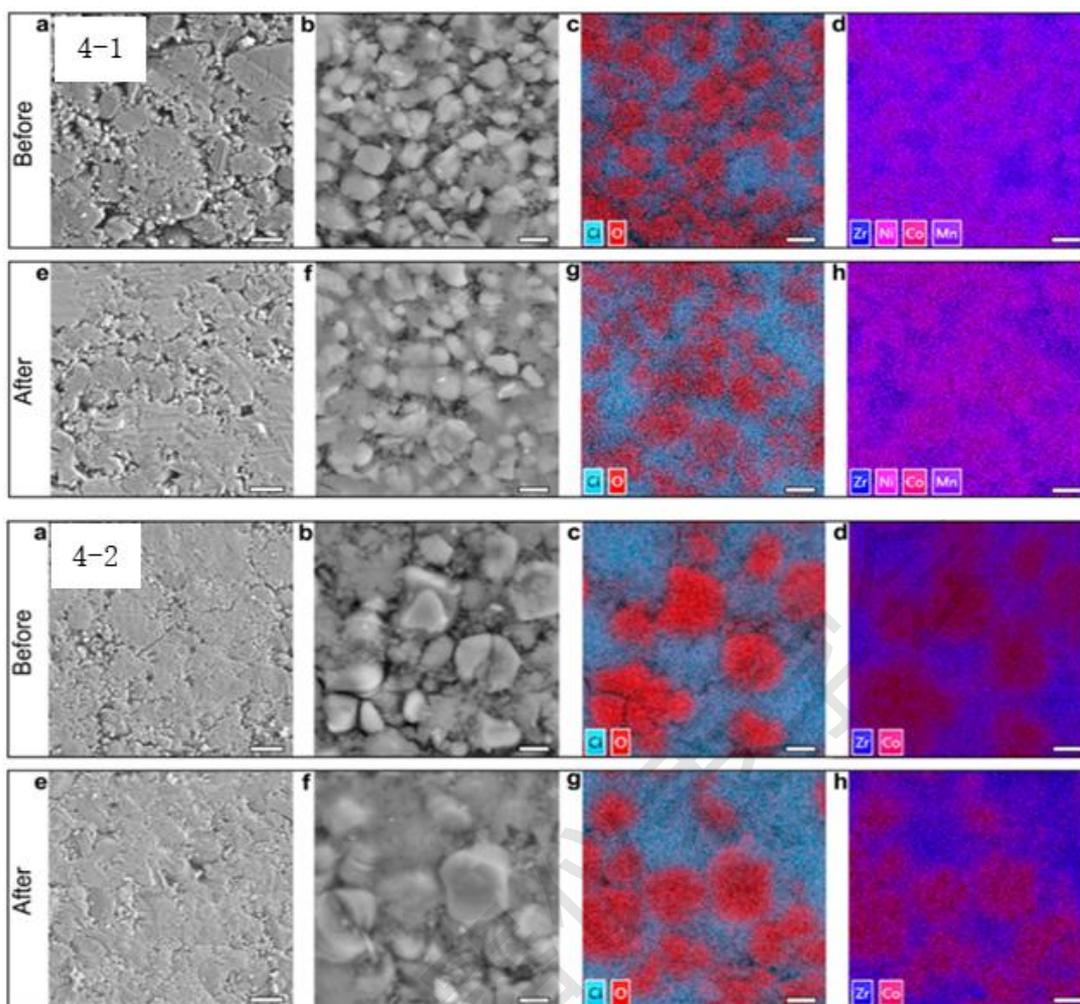


图 4 对利用固态电解质的电池的正极材料 LiCoO_2 (4-1) 和 NMC811 (4-2) 形貌和能谱表征

化学预锂化被认为是提高储锂负极首次库仑效率的关键方法。中国科学技术大学钱逸泰和林肯组设计了取代基工程的锂-氰基萘预锂化体系，增强首次库仑效率并同时构建氧化亚硅电极的多功能界面膜（图 5-1）。预锂化的氧化亚硅电极表现出高于 100% 的首次库仑效率，循环过程中提高的库仑效率、更好的循环稳定性以及在过充电状态下锂枝晶的抑制（图 5-2），成果发表于《*Science Bulletin*》(2022), 67: 636–645。

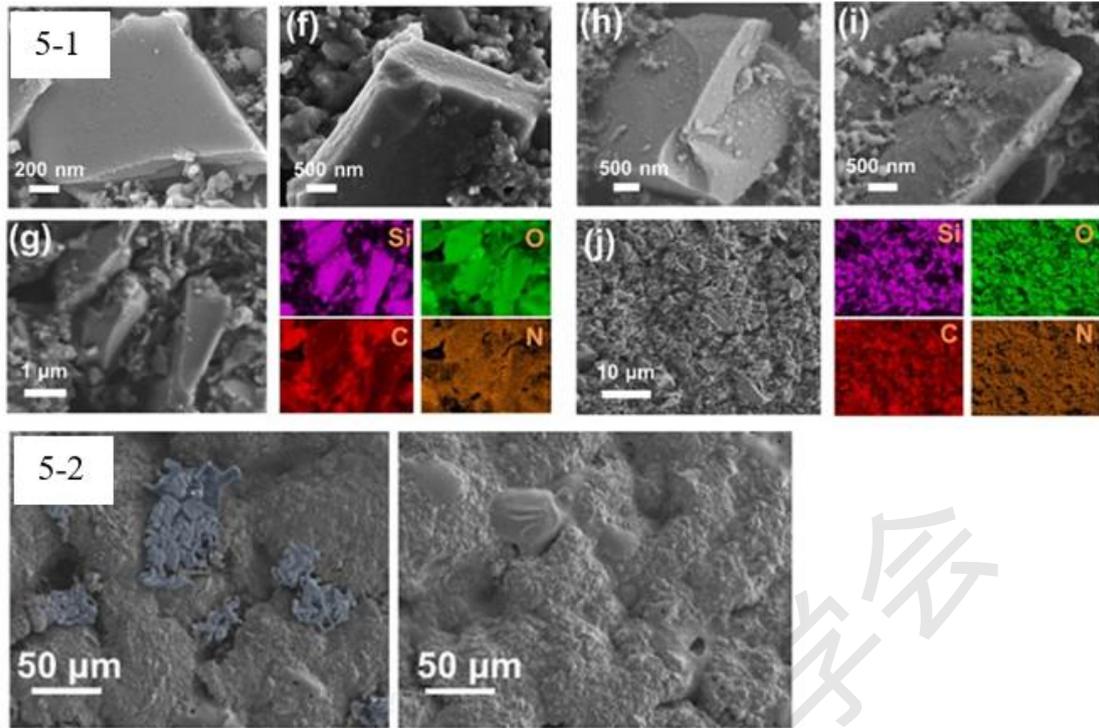


图 5 对预锂化前后的氧化亚硅(5-1)和锂沉积 (5-2) 的形貌和能谱表征

5 结论

自主设计并搭建了基于气氛保护的扫描电镜样品盒系统。该系统充分利用了扫描电镜配置的样品交换仓，具有无电磁干扰，体积小安全，多载样，工艺简单，成本相对较低等优势。通过对活泼金属钠和空气敏感的电池样品对比检测表明该系统有效地实现了样品隔绝空气的扫描电镜进样和数据表征，并支撑了电池研究的相关成果。