

催化发光-X-射线光电子能谱联用设计

闫曙光¹, 魏楚东², 李成辉¹, 宋红杰^{2*}

(1. 四川大学 分析测试中心, 四川 成都 610064;

2. 四川大学 化学学院, 四川 成都 610064)

摘要: X-射线光电子能谱 (XPS) 可以用于分析催化剂在气固催化反应过程中催化剂化学环境和化学状态。催化发光 (CTL) 可以实时监测气固催化反应过程中气体中间体状态。为了解决了气固催化反应中间体 (气体中间体和催化剂中间体) 化学状态原位实时表征问题, 设计搭建了一套催化发光-XPS 联用系统, 为准确理解催化反应过程中气体转化机制和催化剂作用机制提供良好的测试技术平台, 拓展了仪器的应用范围, 有望为阐明催化反应过程中分子活化及其与活性位点作用的本质提供直接和可靠的数据支撑。

关键词: X 射线光电子能谱, 催化发光, 准原位, 催化剂中间体

Design of cataluminescence-X-ray photoelectron spectrometer combined analytical instrument

Yan Shuguang¹, Wei Chudong², Li Chenghui¹, Song Hongjie^{2*}

(1. Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610064, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610064, China.)

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) can study the changes of chemical environment and states of catalysts in the process of gas-solid catalytic reaction. Cataluminescence can monitor gas intermediates the formation in real time. Here, to solve the problem of in situ real-time characterization of the chemical states of gas-solid catalytic reaction intermediates (gas intermediates and catalyst intermediates), a set of cataluminescence system was designed and constructed, and the combination of catalytic luminescence and XPS was realized. It provides a good test technology platform for accurately understanding the gas transformation mechanism and catalyst action mechanism in the process of catalytic reaction. Besides, it is expected to provide direct and reliable data support for elucidating the nature of molecular activation and its interaction with the active site during catalysis.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, Cataluminescence, quasi in-situ, catalyst intermediates.

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 作为材料表面元素和化学状态分析的重要手段, 在科研实验中发挥着重要作用^[1]。活性中间体原位 XPS 分析数据是支撑阐明气固催化反应机理的关键^[2]。现行催化剂的 XPS 分析过程是在采集完催化反应光电信号以后, 转送到 XPS 仪器进行分析。催化剂可能被氧化或污染, 无法准确获得催化剂中间体的本征化学状态。现行的原位催化反应池^[3]操作要求较高, 没有信号监控催化反应进度, 也无法获取气体中间体信息。而催化发光 (Cataluminescence, CTL) 是催化和发光研究领域的交叉融合, 在探究气体中间体形成及化学状态表征方面展现出了明显的优势^[4,5]。但是现有的催化发光系统没有适合 XPS 测试所需要的进样系统、测试系统和关联系统, 不能满足催化发光与 XPS 测试联用。在此, 结合气固催化反应特点, XPS 对催化剂中间体原位表征和催化发光对气体中间体原位表征的优势, 根据 XPS 原位催化反应池在表征催化剂中间体方面的可行性和现有催化发光系统的原理, 设计了新的催化发光系统和催化发光与 XPS 串联装置, 实现了催化发光-XPS 联用仪器的搭建。为解决气固催化反应中间体 (气体中间体和催化剂中间体) 化学状态原位实时表征提供良好的测试平台。

1 CTL-XPS 联用仪器的设计与改装

为了适应 XPS 分析进样要求, 改装了催化发光反应装置。首先, 设计了催化发光进样方式。设计螺杆式样品位移杆和样品台, 用于转移催化剂样品进出催化反应池和 XPS 检测舱。其次, 改装催化反应池, 保证反应气和载气进出催化反应池, 改进催化反应形状和样品进出位, 保证催化反应顺利开展和催化反应池内反应不受暗室环境干扰。最后, 改装样品座, 样品座的正负极通过样品转移杆内腔与电源连接, 保证催化反应顺利进行。

为了保证催化反应完成后处于相对稳定状态, 对催化发光的暗室作适当改进。加装了真空系统用于平衡暗室与催化反应池的气压差。改装了催化发光暗室载气管路、反应气进出阀和光电倍增管位置, 保证了催化发光光谱顺利采集。加装样品位移台, 保证催化剂样品正常进出反应池和完成催化反应后样品进出 XPS 仪器。改装了暗室舱门便于样品安装。加装磁力传输杆, 与样品的移动杆/台配合, 完成样品转移。加装了催化发光和 XPS 仪器串联口的连通器, 保证样品顺利转移。

通过连通器实现了 CTL 和 XPS 仪器串联。CTL-XPS 联用实验步骤如下: a、将催化剂涂敷在陶瓷加热片上表面干燥后备用。b、将陶瓷片固定在样品座表面, 同时将陶瓷加热片的正负极引入样品座。c、打开暗室舱门, 将样品固定在升降台上, 缓慢抬升样品至 CTL 池开口。d、关闭暗室舱门, 将暗室抽真空后然后补充氮气, 保证催化反应池与暗室气压一致,