



### 真空中固液界面的离子束分析研究

李晓月 余涛 毛光博 郭金龙 李亚宁 张海磊 吴汝群 刘文静 赵靖 沈程 沈皓 杜广华

#### Study on the Solid-liquid Interface Using Ion Beam Analysis in Vacuum

LI Xiaoyue, YU Tao, MAO Guangbo, GUO Jinlong, LI Yaning, ZHANG Hailei, WU Ruqun, LIU Wenjing, ZHAO Jing, SHEN Cheng, SHEN Hao, DU Guanghua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019031>

#### 引用格式:

李晓月, 余涛, 毛光博, 郭金龙, 李亚宁, 张海磊, 吴汝群, 刘文静, 赵靖, 沈程, 沈皓, 杜广华. 真空中固液界面的离子束分析研究[J]. *原子核物理评论*, 2020, 37(1):82–87. doi: 10.11804/NuclPhysRev.37.2019031

LI Xiaoyue, YU Tao, MAO Guangbo, GUO Jinlong, LI Yaning, ZHANG Hailei, WU Ruqun, LIU Wenjing, ZHAO Jing, SHEN Cheng, SHEN Hao, DU Guanghua. Study on the Solid–liquid Interface Using Ion Beam Analysis in Vacuum[J]. *Nuclear Physics Review*, 2020, 37(1):82–87. doi: 10.11804/NuclPhysRev.37.2019031

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 基于北京大学4.5 MV静电加速器的核技术应用

Nuclear Technology Application of the 4.5 MV Electrostatic Accelerator at Peking University

原子核物理评论. 2020, 37(1): 64–73 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019041>

#### 均匀磁场下碳离子笔形束的剂量变化分析及位置修正方法

Dose Variation Analysis and Position Correction Method for Carbon–ion Pencil Beams under Uniform Magnetic Fields

原子核物理评论. 2020, 37(1): 88–96 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.37.2019038>

#### 带有质量分析系统的强流质子束低能传输线研究

Low Energy Beam Transport of High Current Proton Beam with Quality Analysis System

原子核物理评论. 2018, 35(1): 40–45 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.35.01.040>

#### ECR源低能强流高电荷态离子束四维发射度测量仪的研制

Development of a Four–dimensional Emittance Meter for the Diagnostics of High Intensity Highly Charged Ion Beam From an Electron Cyclotron Resonance Ion Source

原子核物理评论. 2019, 36(3): 313–321 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.36.03.313>

#### 碳离子束辐照处理对牛至精油微胶囊的缓释特性及抗鸡球虫病活性的影响

Effect of Using Carbon–ion Beam Irradiation on Sustained–release Characteristic and Anti–coccidial Activity of Oregano Essential Oil Microcapsules

原子核物理评论. 2018, 35(2): 179–188 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.35.02.179>

#### 利用HIRFL高能重离子束的核能材料辐照损伤研究

Study of Radiation Damage of Materials Candidate to Advanced Nuclear Energy Systems by Utilizing High–Energy Heavy Ions at HIRFL

原子核物理评论. 2017, 34(4): 803–810 <https://doi.org/10.11804/NuclPhysRev.34.04.803>

文章编号: 1007-4627(2020)01-0082-06

## 真空中固液界面的离子束分析研究

李晓月<sup>1,2</sup>, 余涛<sup>3</sup>, 毛光博<sup>1,2</sup>, 郭金龙<sup>1,2</sup>, 李亚宁<sup>1,2</sup>, 张海磊<sup>3</sup>, 吴汝群<sup>1,2</sup>, 刘文静<sup>1,2</sup>,  
赵靖<sup>1,2</sup>, 沈程<sup>1,2</sup>, 沈皓<sup>3,†</sup>, 杜广华<sup>1,2,†</sup>

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;  
2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

**摘要:** 原位实时地高精度测量固液界面的元素或离子(电荷)组成和动态变化对于界面反应和相互作用研究非常重要, 但是传统的高分辨离子束分析实验在真空环境中不能直接测量液体样品。本文研制了一种固体-液体界面探针, 该探针使用氮化硅-铝纳米复合膜作为真空密封窗和电化学电极, 利用复旦大学核微探针成功开展了真空中固体-液体界面探针 0.01 mol/L 氯化钡和 1 mol/L 氯化镧溶液样品固体-液体界面的卢瑟福背散射(RBS)分析和粒子激发 X 射线(PIXE)分析。实验结果表明, 真空环境下, 固液界面探针纳米薄窗可承受 2 MeV He<sup>+</sup> 离子注量为  $1.0 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> 的辐照。微区 PIXE 分析成功获得了固液界面探针结构的元素分布。通过对卢瑟福背散射能谱进行分析, 获取了 20 nm 分辨的电极界面微米深溶液中的 La, Cl 元素浓度。在 1 mol/L 的 LaCl<sub>3</sub> 固液界面电极表面, 负电压 (-2.3 V) 时电解质离子在电极表面高浓度聚集, 正电压 (+2.3 V) 时电解质在电极表面呈低浓度分布, 在约 1250 nm 深处电解质溶液趋向于体浓度。

**关键词:** 固液界面; 离子束分析; 卢瑟福背散射; 粒子激发 X 射线; 微束分析

中图分类号: R931; Q691

文献标志码: A

DOI: 10.11804/NuclPhysRev.37.2019031

### 1 引言

在固体与电解质溶液界面处, 由于固体表面材料性质或(电极)溶液内电场作用, 溶液中的带电离子运动或被吸附至固体表面及附近, 在固体表面及其附近溶液界面形成厚度为几 nm 至几  $\mu$ m 的固液界面层。固液界面广泛存在于纳米通道能量转换、锂电池和超级电容器、医学植入体以及微纳流器件等理论研究和应用中<sup>[1-5]</sup>。厚度为 nm 至  $\mu$ m 的固液界面元素或离子(电荷)组成和动态变化与电化学反应、胶体结构、吸附作用和电容作用紧密相关, 在上述应用场景中发挥着重要甚至决定性作用。计算机建模进行的仿真计算在固液界面的研究中被广泛地应用<sup>[6-9]</sup>, 模拟计算可以再现固液界面或者说液体表相双电层特定离子的交互变化趋势, 但是无法得到结构和成分演化的信息。常规的实验测试分析手段, 如透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)可以提供详细的样品表面形貌变化的演化过程<sup>[10-11]</sup>, 却无法表征样品中化学成分信息; X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)在固液界面分析中可以提供样品

的物理和化学信息<sup>[12-13]</sup>, 但是较差的空间分辨率限制了其在固液界面分析中的应用。由于固液界面厚度在微纳尺度而测量探针易干扰甚至破坏界面结构, 对固液界面结构进行无扰精细直接测量研究仍是当前固液界面研究中的一个技术难题。

离子束分析技术广泛应用在微束离子束分析中, 因此 MeV 微束装置又被称为核微探针, 微束开展离子束分析可以获得定量、高灵敏度和空间分辨的靶材料信息<sup>[14]</sup>。卢瑟福背散射分析技术(RBS-Rutherford Backscattering Spectroscopy)利用离子束与待测样品碰撞产生背散射能谱, 通过对散射离子能量和计数进行统计分析就能获得靶原子深度与浓度信息的分布信息, 是固体表面层元素成分、杂质含量和元素浓度的深度分布研究不可缺少的分析手段<sup>[15]</sup>。粒子激发 X 射线分析技术(PIXE-Particle Induced X-ray Emission)利用粒子轰击靶材, 与靶材中的原子发生库仑相互作用电离产生特征 X 射线, 通过探测这些特征 X 射线的能量和强度可以获得样品中的元素种类和含量<sup>[16]</sup>。这些离子束分析方法具有无损且元素分析灵敏度高的显著优点, 结合微

收稿日期: 2019-05-10; 修改日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11975283, U1632271)

作者简介: 李晓月(1994-), 女, 贵州贵阳人, 硕士研究生, 从事离子束分析研究, E-mail: [lixiaoyue@impcas.ac.cn](mailto:lixiaoyue@impcas.ac.cn); 共同第一作者: 余涛, (1988-), 男, 江西上饶人, 博士研究生, 从事离子束分析研究, E-mail: [17110200008@fudan.edu.cn](mailto:17110200008@fudan.edu.cn)

† 通信作者: 沈皓, E-mail: [Haoshen@fudan.edu.cn](mailto:Haoshen@fudan.edu.cn); 杜广华, E-mail: [gh\\_du@impcas.ac.cn](mailto:gh_du@impcas.ac.cn)。

束成像技术还可以得到元素微区分布甚至是三维分布信息,但是传统上只能直接用于固体薄样品的元素组分与深度分布的分析。为了拓展离子束分析技术的使用范围,2018年 Saito 等<sup>[17]</sup>利用外束卢瑟福背散射分析方法,通过使用 300 nm 氮化硅和 150 nm 金复合薄膜的真空窗,在大气环境中观察到了硝酸银溶液中银离子沉积在金电极表面的现象。但是从研究结果来看,高深度分辨、空间分辨和元素分析精度的离子束分析需要超薄窗样品,并在高真空且低环境本底中进行。为了解决真空中分析固液界面的困难,1987年 Forster 等<sup>[18]</sup>首先将离子束透射 1  $\mu\text{m}$  厚的氮化硅薄膜后,基于卢瑟福背散射技术分析电极表面的元素分布来研究电化学过程,并利用弹性背散射离子能谱获得了电极表面的元素组份信息。2009年 Hightower 等<sup>[19]</sup>采用 150 nm 厚的氮化硅薄膜进行卢瑟福背散射实验来分析电化学电极界面的元素分布。但是这些早期利用卢瑟福背散射进行固液界面的离子束分析工作由于采用的分析窗口过厚,限制了固液界面元素深度结构解析精度<sup>[17-19]</sup>。2011年 Yang 等<sup>[20]</sup>利用聚焦离子束和二次离子质谱方法,通过聚焦离子束凿出微米小窗暴露液体界面的方法在线分析了电极界面处所暴露的液体表面的元素分布,这种技术破坏了界面结构,影响了界面元素的结构和分布。

随着薄膜制备技术的发展,采用更薄的纳米膜用于制备真空窗或电极成为可能,从而可大大提高离子束分析的元素纵向分辨。为了实现真空环境下对固液界面的元素高精度结构分析,我们制备了可以稳定运用于离子束分析的固液界面电极探针,利用 PIXE 和 RBS 技术

获得了固液界面的元素信息及其随电场的变化动态过程,还通过 PIXE 微束成像技术获取了固液界面特定离子的交互变化成像图。

## 2 固液界面电极探针的制备

### 2.1 固液界面电极探针的结构与测试

基于离子束分析技术的原理和固液界面的分析要求,设计了如图 1(a) 所示的固液界面电极探针,探针系统用薄膜将溶液封装在一个腔体内,纳米薄膜既是离子束入射的真空窗又能实现对溶液的封装。作为隔离真空和液体的密封窗,纳米薄膜应满足致密性良好、力学强度优异、透光率高及理化性能稳定这几个基本要求,并能承受离子束分析时的辐照损伤。经过多种尺寸和厚度薄膜样品的气压强度测试实验,选用了基于 200  $\mu\text{m}$  厚的硅作为支撑框架,中间部分是尺寸为 100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$ 、厚度为 15 nm 的低压气相沉积生长的氮化硅薄膜作为纳米薄膜,硅框架与氮化硅薄膜中间窗口呈 54°。作为固液界面电极探针的工作电极,应该兼具薄且导电性优异的特性,采用铝作为电极可以避免在卢瑟福背散射分析中对水溶液中重元素的干扰。本文采用真空蒸发镀膜的方法在氮化硅薄膜上制备了实际成膜厚度为 10.4 nm 的铝电极作为固液界面电极探针的电极。图 1(b) 是使用原子力显微镜观测的铝电极表面形貌示意图,可以看出,铝电极表面均匀性较好,划痕法测得的铝膜厚度为 10.5 nm 左右,与高精度天平称重法测量结果 (10.4 nm) 基本相符。

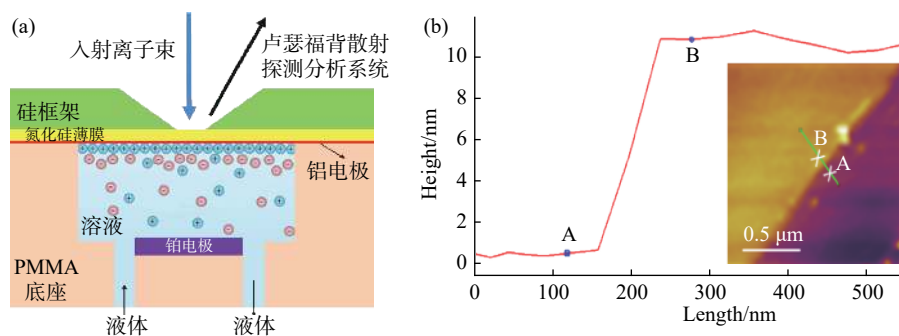


图 1 (在线彩图) 固液界面电极探针设计示意图 (a) 及使用原子力显微镜观测的铝电极表面, 以及划痕法测量的电极厚度示意图 (b)

A 区为氮化硅衬底表面, B 区为铝电极镀膜。

固体液体界面探针的构成如下: 在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-polymethylmethacrylate, 俗称为有机玻璃) 底座上制备出体积为 3 mm  $\times$  3 mm  $\times$  3.5 mm 溶液存储腔, 有机玻璃腔体透明度高, 便于观测, 确保注入溶液过程中没有产生气泡且溶液充分填满整个腔体; 使用

硅作为支撑框架薄膜厚度为 15 nm, 尺寸是 100  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$  的氮化硅薄膜作为真空窗来进行隔离液体腔和真空分析环境, 并用环氧树脂胶将硅框架部分密封在有机玻璃底座上。氮化硅薄膜面向液体腔层真空蒸发镀有 10 nm 铝作为工作电极, 采用铂电极放置在液体腔底

部作为辅助电极,这样固液界面电极分析系统可通过实时对电极外加偏压实现在真空环境中对固液界面元素和电化学过程的动态分析。实验待测溶液通过化学惰性好聚醚醚酮(PEEK-polyetheretherketone)管链接的 PEEK 阀门输入到液体存储槽内,并使用环氧树脂作为底座和管道以及阀门之间的密封材料,灌入不同的溶液即可构建不同的固液界面实验系统。探针整体放入离子束分析靶室测试,维持真空度为  $10^{-6}$  Pa,可以满足实验真空度需求。

## 2.2 样品和分析方法

实验所用的溶液是氯化钡和氯化镧溶液。因为卢瑟福背散射能谱的产额对于原子序数非常敏感,对于轻基体元素上的重元素有较强的灵敏度,所以选用 Ba 元素和 La 元素作为溶液中的特征元素进行数据收集能直观地观测到变化趋势,不会受到与轻元素能谱产生重叠等影响。使用固液界面电极探针时,如果液体发生渗漏将会引起靶室内真空度下降,轻则引起设备自动断电停止工作,重则会导致真空泵以及靶室内探测器的损坏,所以实验中放入的每一个固液界面探针都提前进行了真空环境 24 h 漏液测试。

本文的离子束分析实验是利用复旦大学现代物理研究所加速器核微探针系统完成的。该微束系统使用 Si(Au) 面垒探测器记录背散射粒子,放置在与束流呈  $165^\circ$  的方位,对于 3 MeV 的质子其能量分辨率可达 15 keV,有效面积是  $28\text{ mm}^2$ ; 粒子激发 X 射线的 Si(Li) 探测器灵敏面积为  $80\text{ mm}^2$ , Be 窗厚度为  $12\text{ }\mu\text{m}$ ,对于 5.9 keV 的 X 射线其能量分辨率为 150 eV,放置在与束流呈  $135^\circ$  的位置。

## 3 结果与讨论

为了获得固液界面的结构信息及在电场作用下的界面组成的演化过程,本文使用束斑面积是  $68.36\text{ }\mu\text{m} \times 93.75\text{ }\mu\text{m}$  的 1.0 MeV 质子束,以及束斑面积是  $68.36\text{ }\mu\text{m} \times 93.75\text{ }\mu\text{m}$  的 2.0 MeV 的氦离子束进行离子束分析实验。首先采用粒子激发 X 射线技术对制备的固液界面探针进行了元素微区分析,之后结合卢瑟福背散射技术对固液界面进行了元素分析。

### 3.1 固液界面附近的粒子激发 X 射线分析

当利用 PIXE 进行样品分析时,分析离子束在材料中的射程决定了所获得的元素来源。利用复旦大学核微探针系统,通过使用 2.0 MeV 的  $\text{He}^+$  离子束和 1.0 MeV 质子束分别分析了距固液界面 11 和  $26\text{ }\mu\text{m}$  深度内溶液

中的元素分布情况。图 2(a) 使用 1.0 MeV 的质子作为入射离子得到了 0.01 mol/L 的  $\text{BaCl}_2$  溶液 PIXE 能谱(扫描范围  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ , 测量 1 h),可以看出,由于低本底溶液浓度的影响, Ba 元素的计数率很低。图 2(b, c) 为固液探针内注入 1 mol/L 的  $\text{LaCl}_3$  溶液后,获取的分析区的 PIXE 能谱和对应的元素二维成像分布图(扫描范围  $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ , 测量 5 min)。从图中可以看出,基于我们设计的固液探针系统,在真空环境下通过 PIXE 分析可以清晰获取溶液内的元素二维分布。La 元素和 Cl 元素仅分布在  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$  的固液界面薄窗区域,硅元素主要分布在薄窗的硅框架。铝元素由于电极太薄而探测计数少,基本淹没在硅元素特征峰内,无法清晰成像。PIXE 测量只能给出入射离子射程内的元素总量,无法给出这些元素在固液界面附近液体内的深度分布。

### 3.2 固液界面电极探针的卢瑟福背散射分析

卢瑟福背散射能谱分析可开展材料表面高精度的元素深度分析,利用粒子激发 X 射线微束分析获得各种元素的二维分布后[图 2(c)],选定固液界面探针的薄窗区域,开展微束低分析截面的 RBS 测量。为了在线制备不同的固液界面环境,对固液界面探针的铝电极先后加偏压 -2.3, 0, +2.3 V, 都进行了 5 h 的 RBS 能谱采集测量。图 3(a) 为测量得到的固液探针腔体充满 1 mol/L  $\text{LaCl}_3$  溶液时的 RBS 分析能谱(0 V)和使用 SIMNRA<sup>[21]</sup> 软件解谱得到的元素浓度随深度的分布。

从图 3(a) 可以看出,固液界面电极探针的 RBS 能谱图中背散射  $\text{He}^+$  离子的 La, Cl, Si, Al, O, N 元素能谱峰和能谱台阶明显, SIMNRA 拟合总谱 La, Cl, Si, Al 元素与实验数据基本吻合, O 元素的拟合谱与实验数据有一定的差异,这是因为溶液在长时间的辐照下可能产生了辐射分解<sup>[22]</sup>,在这个过程中产生了相应的化学反应导致 O 元素被消耗。图 3(b-d) 是解谱拟合得到的同一样品在 -2.3, 0, +2.3 V 偏压时 Cl 元素和 La 元素浓度随深度的分布示意图,可以看出,在铝电极表面阴阳离子浓度与溶液配制体浓度(bulk concentration)有一定的区别。在负压铝电极表面,  $\text{LaCl}_3$  溶液中 Cl 元素浓度约 9 倍于体浓度, La 元素浓度约 15 倍于体浓度,溶液近表面 270 nm 以内, Cl 元素相对浓度与 La 元素相对浓度之比小于它们在本底溶液中的配比 3:1,说明在这个范围以内 La 元素相对含量比 Cl 元素高,即 La 元素在电极表面附近聚集,此后至 820 nm 深度 Cl 元素和 La 元素的浓度逐渐递减至配制体浓度。在无偏压时,电极表面溶液中 Cl 元素和 La 元素的浓度先

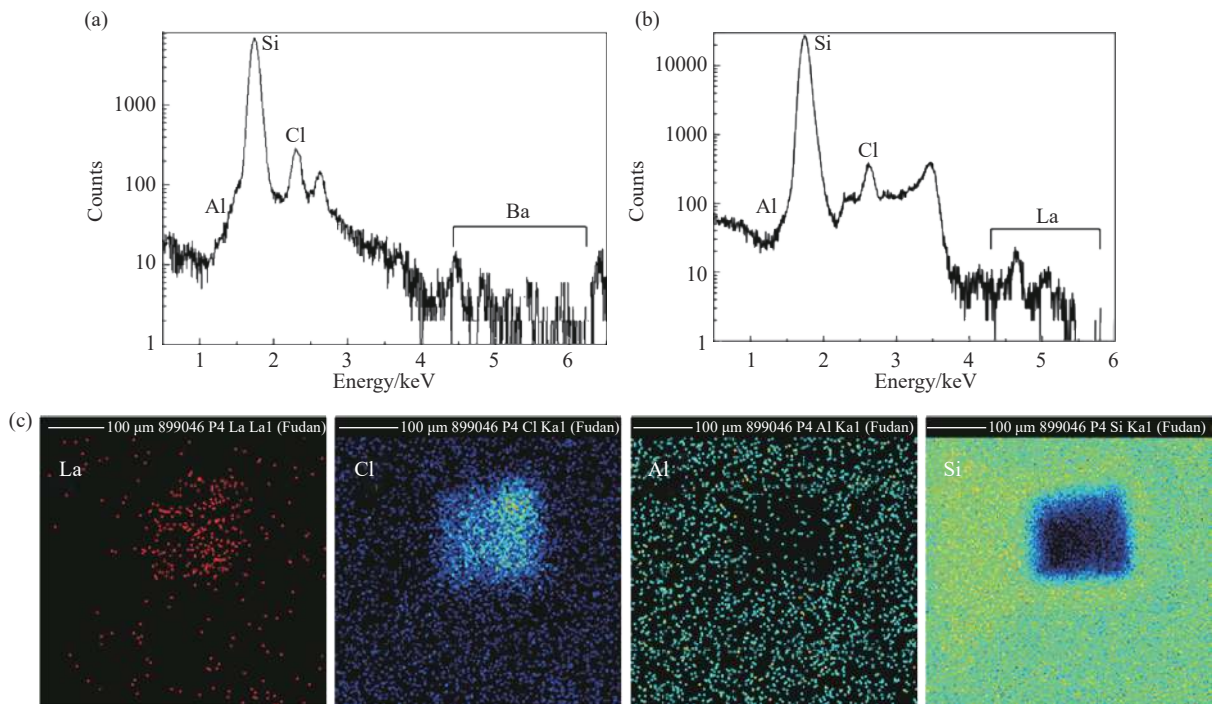


图 2 (在线彩图) 利用固液界面探针测量得到的 PIXE 能谱

(a) 1 MeV 质子, 1 h 采集, 0.01 mol/L BaCl<sub>2</sub> 溶液; (b) 2 MeV He<sup>+</sup>, 5 min 采集, 1 mol/L LaCl<sub>3</sub> 溶液; (c) 2 MeV He<sup>+</sup>, 5 min 采集, 1 mol/L LaCl<sub>3</sub> 溶液元素微区分布成像。

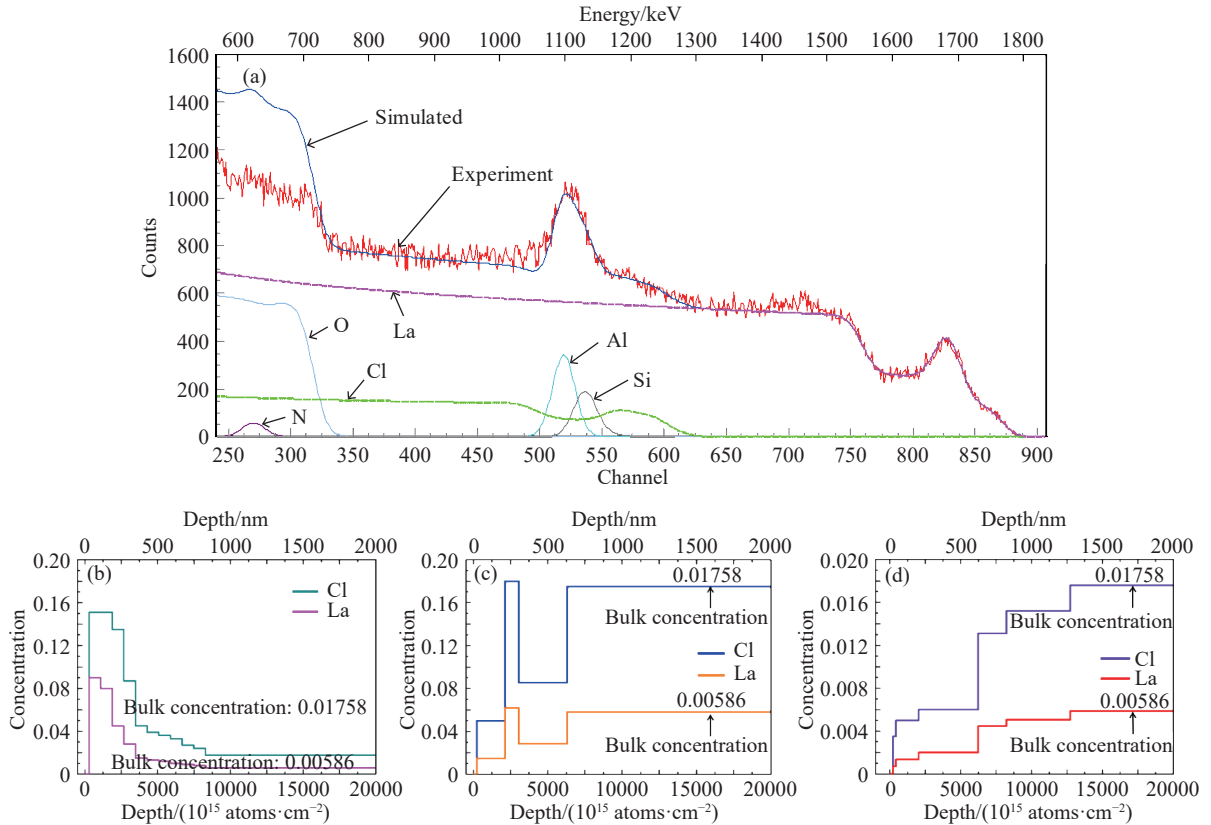


图 3 (在线彩图) 固液界面电极探针 (1M 氯化镧溶液) 的 RBS 实验能谱 (偏压 0V, 2.0MeV He<sup>+</sup>, 5h 采集) 和各元素 SIM-NRA 计算解析, 解谱拟合得到的偏压 -2.3V 电极界面附近 Cl 和 La 元素在溶液中的浓度随深度的分布

(a) 偏压 0 V, (b) 偏压 -2.3 V, (c) 偏压 0 V, (d) 偏压 +2.3 V。

呈增加趋势, 在 300~600 nm 处有剧烈的下降, 距离电极表面 600 nm 后溶液 Cl 元素和 La 元素的浓度与配制浓度相符。300~600 nm 这段 Cl 元素和 La 元素的浓度下降可能是由于分析区域在离子束分析过程中由于辐照产生的微气泡造成。当改变电极偏压至 +2.3 V 时, 电极附近溶液由于浓度差异分为六层, 在铝电极表面 180 nm 以内, Cl 元素与 La 元素相对浓度之比大于两者的本底浓度之比 3:1, 说明 Cl 元素被吸引到近表面, 此后至 1250 nm 两者浓度之比呈逐级升高趋势, 最终达到了溶液的配制体浓度, 还可以得出本次实验中获得的液体样品的最优深度分辨率为 20 nm, 对应着溶液中的第一层。

对比固液界面电极施加偏压前后的元素深度分布可以得出, 在金属电极固液界面处, 电解液中的阴阳离子受电场驱动的非平衡分布达到了微米尺度。这种离子分布形态与由于固体表面带电引起的几纳米至几十纳米范围的双电层离子分布不同<sup>[23]</sup>, 更接近于电化学电极表面的化学反应过程中微米范围的溶液扩散层部分元素的分布<sup>[24]</sup>。基于我们制备的固液界面电极探针, 利用卢瑟福背散射分析技术成功得到了固体电极与电解液界面的元素分布。从卢瑟福背散射能谱解谱得到的固液界面的元素随着深度分布的示意图中可以看出, 实验获取了溶液中扩散层部分浓度变化情况且获取的深度分辨率最优为 20 nm 范围, 对固液界面铝电极外加负压时 La 元素富集在固液界面附近, 对固液界面铝电极外加正压时 Cl 元素富集在固液界面附近。在 He<sup>+</sup>离子束 RBS 分析实验前后, 我们对固液界面探针的薄窗进行了光学显微镜观察对比, 充满液体的固液界面探针薄窗在约  $1.0 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 He<sup>+</sup>离子辐照 (15 h) 前后没有显著变化, 液体没有渗漏, 表明其抗辐照性能良好。

## 4 结论与展望

本文介绍了一种可以用于真空环境离子束分析的固液界面探针设计, 该探针的纳米薄窗能够承受 1 个大气压强差和高剂量的分析离子束辐照损伤。利用该探针成功实现了真空环境下的固体液体界面的原位元素分析, 初步获取了固液界面微米尺度内的构成信息。利用微束 PIXE 分析和 RBS 分析获取了不同实验条件下固液界面元素组分信息, 通过 PIXE 成像技术获得了固液界面元素的二维分布信息; 利用 RBS 分析获取了电极电解液界面附近元素的几十 nm 至  $\mu\text{m}$  的深度分布信息, 以及外加电压的调控下微米尺寸扩散层范围内溶液中特征离子相对浓度的变化关系。该项工作表明, 高真空环

境的离子束分析与成像技术可以开展固液界面和液体中的元素成分和结构演化的形态信息的相关研究, 这将利于传统离子束技术在电化学、能源材料、界面科学等领域开展更多的应用。未来对固液界面探针进行优化改进, 并结合高分辨卢瑟福背散射分析技术和高分辨微束技术, 可以进一步提高固液界面元素分析的空间分布分辨率并深入探究外加电场的调控下固液界面的微观反应机理。

## 参考文献:

- [1] VANDER H, FRANK H J, BONTHUIS D J, et al. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1022.
- [2] BIEKER G, WINTER M, BIEKER P. *Chemical Physics*, 2015, 17(14): 8670.
- [3] DU X, GUO P, SONG H H, et al. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(16): 4812.
- [4] KIM S M, BURNS M A, HASSELBRINKE F. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(14): 4779.
- [5] BOCQUET L, CHARLAIX E. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 1073-0.
- [6] CHEIN R, CHEN H, LIAO C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 630(1-2): 1.
- [7] KANG S, SUH Y K. *Microfluid Nanofluid*, 2009, 6(4): 461.
- [8] KISLENKO S A, SAMOYLO I S, AMIROV R H. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(27): 5584.
- [9] DEYOUNG A D, PARK S W, DHUMAL N R, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(32): 18472.
- [10] MEHDI B L, QIAN J, NASYBULIN E, et al. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2168.
- [11] SIRETANU I, EBELING D, ANDERSSON M P, et al. *D Scientific Reports*, 2014, 4(1): 4956.
- [12] OSWALD S, NIKOLOWSK K, EHRENBERG H. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(8): 1871.
- [13] LIU L J, CHEN L Q, HUANG X J, et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(9): A1344.
- [14] DU Guanghua. *Nuclear Physics Review*, 2012, 29(4): 371. (in Chinese)  
(杜广华. *原子核物理评论*, 2012, 29(4): 371.)
- [15] YANG Fujia, ZHAO Guoqing. *Ion Beam Analysis*[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1985. (in Chinese)  
(杨福家, 赵国庆. *离子束分析*[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1985.)
- [16] REN Zhigang. *Particle Induced X-Ray Emission and Protom Scanning Microscope*[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1981. (in Chinese)  
(任炽刚. *质子X荧光分析和质子显微镜*[M]. 北京: 原子能出版社, 1981.)
- [17] SAITO M, HOLM K, BREGOLIN F L, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50: 1149.
- [18] FORSTER J S, PHILLIPS D, GULENS J, et al. *Nucl Instr and Meth*, 1987, 28(3): 385.
- [19] HIGHTOWER A, KOEL B, FELTER T. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6): 1777.
- [20] YANG L, YU X Y, ZHU Z H, et al. *Lab on a Chip*, 2011,

- 11(15): 2481.
- [21] MAYER M, SIMNR A. A Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA[C]// DUGGAN J L, MORGAN I L. AIP Conference Proceedings of the Fifteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry. New York: American Institute of Physics, 1999: 541.
- [22] BOUQUILLON A, DRAN C, LAGARD G, et al. *Nucl Instr and Meth B*, 2002, 188(1-4): 156.
- [23] PAZGARCIA J M, JOHANNESSON B, OTTOSEN L M, et al. *Electrochimica Acta*, 2014, 150: 263.
- [24] GRAHAME D C. *Chemical Reviews*, 1947, 41(3): 441.

## Study on the Solid-liquid Interface Using Ion Beam Analysis in Vacuum

LI Xiaoyue<sup>1,2</sup>, YU Tao<sup>3</sup>, MAO Guangbo<sup>1,2</sup>, GUO Jinlong<sup>1,2</sup>, LI Yanning<sup>1,2</sup>, ZHANG Hailei<sup>3</sup>, WU Ruqun<sup>1,2</sup>,  
LIU Wenjing<sup>1,2</sup>, ZHAO Jing<sup>1,2</sup>, SHEN Cheng<sup>1,2</sup>, SHEN Hao<sup>3,†</sup>, DU Guanghua<sup>1,2,†</sup>

(1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** The *in-situ* and real-time high-precision measurement of the composition and dynamic change of elements or ions (charges) at the solid-liquid interface with nano-to-micron thickness is very important in the understanding of the interface interaction and reaction, while traditional high-resolution ion beam analysis can not directly measure liquid samples in vacuum environment. In this paper, a solid-liquid interface probe in vacuum was developed. The probe used Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al nanocomposite membrane as vacuum sealing window and electrochemical electrode. The Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) analysis and particle-induced X-ray Emission (PIXE) analysis with the solid-liquid interface probes of 0.01 mol/L BaCl<sub>2</sub> and 1 mol/L LaCl<sub>3</sub> solution were successfully carried out using Fudan University nuclear microprobe. The experimental results show that the nano-window of solid-liquid interface probe can withstand the irradiation of 2 MeV He<sup>+</sup> ions with a dose of 1.0×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup> in vacuum. The distribution of structure elements in solid-liquid interface probes was successfully obtained by PIXE analysis. The concentration of La and Cl in micron deep solution of electrode interface was obtained by Rutherford backscattering analysis with 20-nm-resolution. On the surface of 1 mol/L LaCl<sub>3</sub> solid-liquid interface electrode, electrolyte ions accumulated at a high concentration at negative voltage (-2.3 V), while electrolyte ions distributed at a low concentration at positive voltage (+2.3 V), and electrolyte solutions tended to bulk concentration at a depth of about 1 250 nm.

**Key words:** solid-liquid interface; ion beam analysis; rutherford backscattering spectrometry; particle-induced X-Ray emission; microbeam analysis

Received date: 10 May 2019; Revised date: 04 Jun. 2019

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (11975283, U1632271)

† Corresponding author: SHEN Hao, E-mail: [Haoshen@fudan.edu.cn](mailto:Haoshen@fudan.edu.cn); DU Guanghua, E-mail: [gh\\_du@impcas.ac.cn](mailto:gh_du@impcas.ac.cn).