

汽车尾气催化剂中活性贵金属和稀土元素的电子探针表征

EPMA-018

摘要：本文总结了汽车行业普遍使用的 SEM+EDS 不能应对汽车尾气催化剂类样品的原因主要是由于 EDS 的灵敏度和分辨率相对不足造成的，而微束分析仪器电子探针 EPMA 在这两方面具有明显的优势，可满足催化剂中微量的贵金属和稀土元素的分布表征。测试了某商用尾气催化剂，结果表明：其外层含 Rh、廉价金属热稳定剂、CeO₂ 储氧剂和对气体吸附性较高的 ZrO₂；内层贵金属成分为 Pd、热稳定助剂以及增强储氧能力的 LaO₂-ZrO₂-CeO₂，以及一些增大比表面积、提高颗粒分散性和热稳定性其他添加元素，显示了 EPMA 在微区分析表征中涉及微量及稀土元素时也有强大的分析能力。

关键词：汽车材料 尾气污染 催化剂 贵金属 稀土元素 电子探针

汽车尾气中所含的一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂)、碳氢化合物 (CH)、氮氧化合物 (NO_x) 和颗粒物等，都对环境和人类健康造成很大的威胁。除了通过改进汽车内燃机结构和燃料状况来实现机内净化外，通常采取的措施是在排放物进入大气之前进行机外净化。机外净化的研究主要集中在催化净化上，而催化剂又是净化效果的关键。

随着尾气排放标准的日渐提高，催化剂也经历了从

单一氧化型到现在广泛使用的“三效”催化剂的研究开发过程。对于三效催化剂，其结构、各层元素分布情况直接关系到最终产品的催化效能。

随着汽车工业的快速发展和更严厉的排放标准出台，汽车尾气净化催化剂的发展前景十分广阔。如何在控制成本的条件下，更合理的调整催化剂活性的结构，添加可替代的廉价金属，开发出更高效净化能力的产品，是目前研究的热点。

实验部分

1.1 仪器

EPMA-1720 场发射电子探针显微分析仪



1.2 仪器配置

X 射线检出角：52.5°

罗兰圆尺寸：统一 4 英寸

晶体类型：约翰逊型全聚焦晶体

通道数：5 通道共 10 种晶体

1.3 分析条件

加速电压 (AccV) : 20 kV
束流 (Beam Current) : 300 nA
束斑直径 (Beam Size) : 1 μm
测试时间 (Sampling time) : 90 ms/point
强度单位 (Unit) : Counts

1.4 样品处理

常温固化树脂冷镶嵌、机械磨制及抛光，表面溅射镀 Pt 膜。样品座夹持后测试。

■ 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

汽车尾气催化剂净化的目的主要是将有害的 CO 和 CH 氧化成 CO_2 和 H_2O ，将 NO_x 还原成 N_2 。因此催化剂需具备氧化与还原两种能力才能够净化这三种气体，即现在广泛使用的三效催化剂。目前最常用的是蜂窝型催化器，载体是陶瓷蜂窝体（也有使用金属载体的），其外附载有高比表面积的氧化铝涂层，其上再浸附催化活性成分，以及在各层中添加稳定助剂。

这些结构成分的作用并不是孤立的，而是一个相互影响协同作用的关系。控制好各种组分的含量及分布，在降低成本的情况下，最有效的发挥催化剂的净化能力，是为各科研单位和生产企业的共同课题。

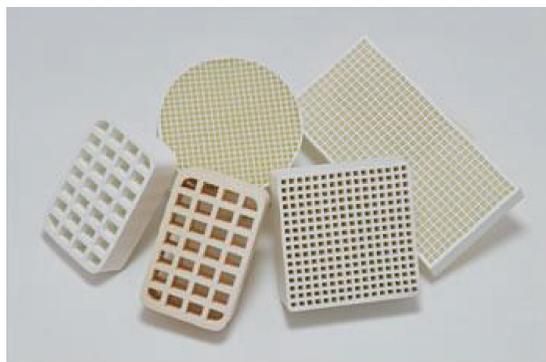


图1 汽车尾气催化剂

2.2 电子探针在汽车催化剂测试中的使用

微区分析仪器中，电子探针 EPMA 使用波谱仪 WDS 系统进行分析，WDS 凭借较高的分辨率和较低含量的检出限，使其在汽车尾气催化剂的科研、失效解析及常规检测中能够发挥重要的效用。

首先使用岛津 EPMA-1720 电子探针对某商用的汽车尾气催化剂进行定性分析，确认所含有的元素，定性分析谱图及结果见图 2 和图 3；然后再对检出的元素进行面扫描分析，以解析各元素在催化剂的各结构层中的分布情况，结果如下图 4：

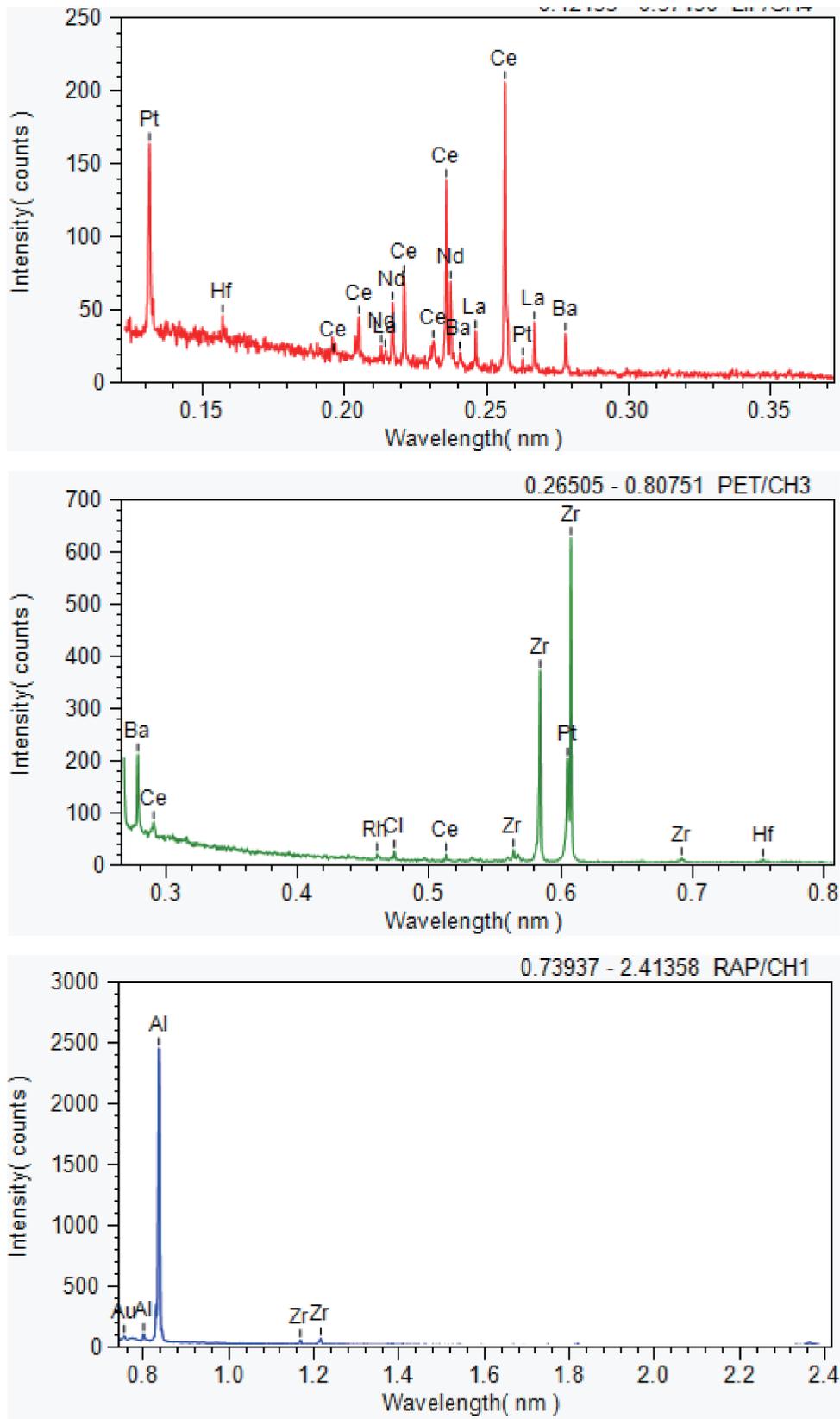


图2 汽车尾气催化剂外层EPMA定性分析在三个晶体上的谱线图

Quantitative Correction Method : ZAF4 Coating Element : Pt				Quantitative Correction Method : ZAF4 Coating Element : Pt			
No.	Element	K-ratio	Wt%	No.	Element	K-ratio	Wt%
1	O	0.34168	44.82	1	O	0.42335	46.93
2	Al	0.14020	12.62	2	Al	0.27715	26.32
3	Cl	0.00179	0.15	3	Cl	0.00192	0.16
4	Zr	0.33246	26.93	4	Zr	0.08421	7.64
5	Rh	0.00273	0.23	5	Pd	0.02005	1.71
6	Ba	0.01856	1.56	6	Ba	0.06282	5.58
7	La	0.01927	1.62	7	La	0.00985	0.87
8	Ce	0.10716	8.93	8	Ce	0.09916	8.76
9	Nd	0.02538	2.12	9	Nd	0.01343	1.19
10	Hf	0.01078	1.03	10	Hf	0.00805	0.83
100.00				100.00			

a.内层元素及含量

b.外层元素及含量

图3 尾气催化剂内外层EPMA定性分析结果

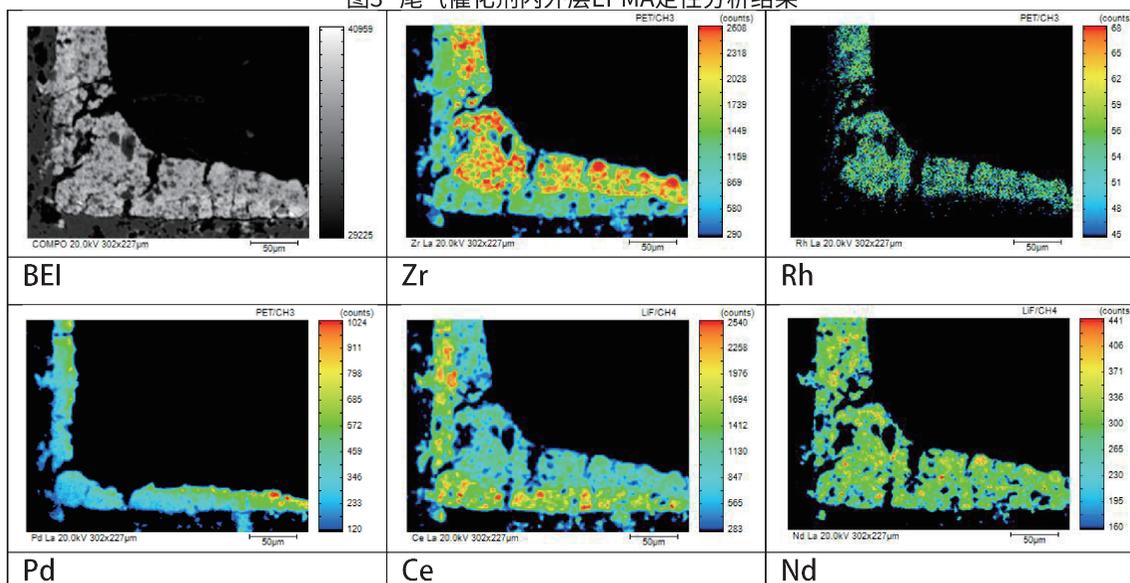


图4 主要元素的EPMA面分布结果

从测试结果可以看出：此汽车尾气催化剂为 Rh/Pd 贵金属催化剂。使用较为廉价的 Pd 代替 Pt，并保持低含量的 Rh，采用双层涂层结构：外层含 Rh、廉价金属热稳定剂、CeO₂ 储氧剂和对气体吸附性较高的 ZrO₂；内层贵金属成分为 Pd、热稳定助剂以及增强储氧能力的 LaO₂-ZrO₂-CeO₂；蜂窝型陶瓷材料为载体，Al₂O₃ 为涂层以提供大的比表面积供贵金属及有效活性催化成分附着和提供化学反应场所，添加 Zr、Ba、La 等以提高颗粒分散性及作为有效活性成分和涂层 Al₂O₃ 的热稳定助剂。

从测试出的两层结构分布可以推断，此尾气净化过程可能为先还原后氧化型催化原理，即当汽车尾气流经蜂窝型平行小通道时，首先在催化剂外层表面吸附并扩散，参与 Rh 催化的化学反应，主要是 NO_x 的还原反应，生成无害的 N₂；尾气体中的 HC 和 CO 通过颗粒分散的涂层向内层进一步扩散，在内层 Pd 作用下发生氧化反应，反应产物再由内层到外层脱附排出。

2.3 波谱仪 WDS 和能谱仪 EDS 的对比

国内普遍使用的描电镜 + 能谱仪 (SEM+EDS) 由于灵敏度和分辨率的问题, 并不能很好地应对此类样品的测试, 只能使用 EPMA 才能完成, 这是因为, 第一: 催化剂的活性元素贵金属 Rh, Pd 等, 基于成本的考虑, 这些贵金属含量很低, 传统上广泛使用的 EDS 灵敏度不够不能测出; 第二: 其中添加的稀土 La,Ce,Nd 等, 由于这些元素的特征 X 射线彼此非常临近, EDS 的分辨率不足以把他们相互区别开来, 从而也不能准确的分析。

2.3.1 谱图的对比

为了实现更高的二次电子分辨率, SEM 倾向于把照射到样品上的束流做小, 而为了获得更高的元素分析灵敏度, EPMA 倾向于把束流做大, 束流与元素分析所检测的特征 X 射线计数量成正比。作为一种附件 EDS 也能配置在 EPMA 上, 相对于配置在 SEM, 可借助 EPMA 大束流的特点, 实现更高灵敏度的分析。

下图 5 是使用配置在 EPMA 上的 EDS 测试内层的谱图, 由于 Pd 元素的含量大于 1%, 所以在谱图上也能够测出, 而涂层中的各种 La、Ce、Nd 等稀土元素与 Ba 在 4.2~4.5KeV 的特征 X 射线能量范围内相互之间的重叠就非常严重。把这个能量范围局部放大显示见图 6, 可以看出, 虽然在 EPMA 的 WDS 上, 这些峰位也彼此非常临近, 但是能够分别的, 而在 EDS 上就重叠在一起了。

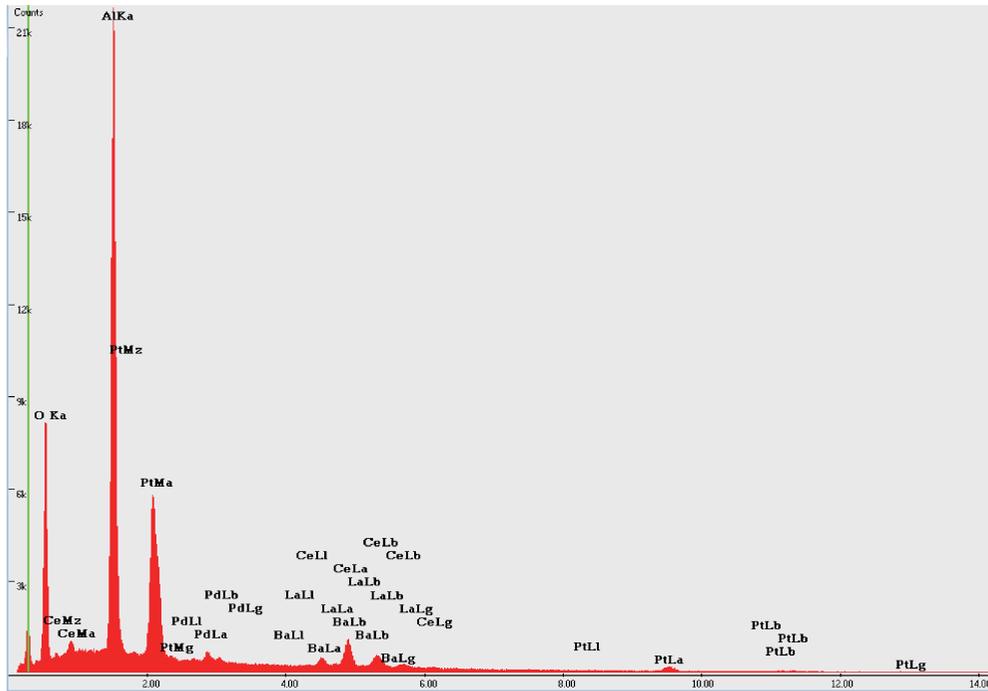


图5 尾气催化剂内层EDS定性分析谱图

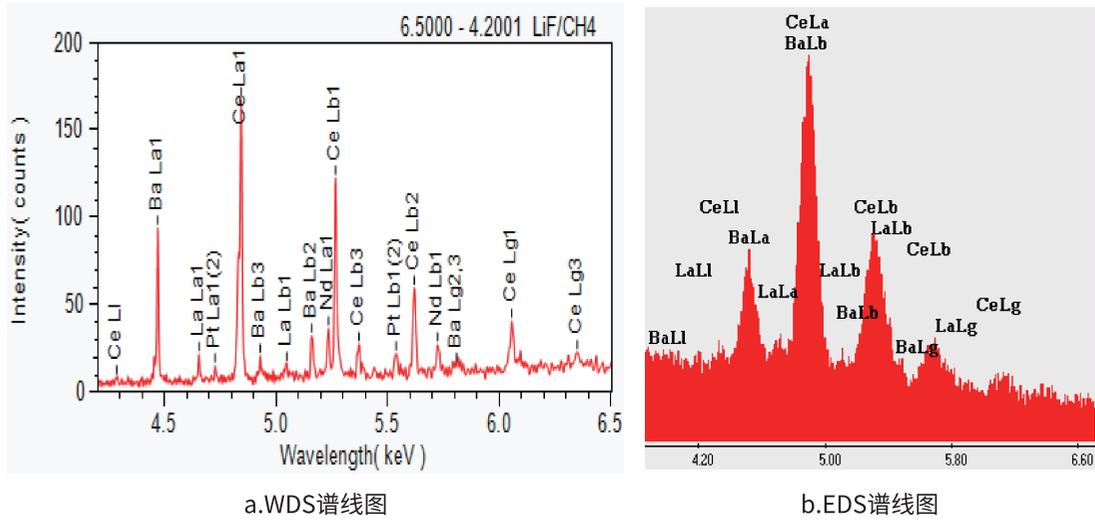


图6 谱图局部放大图EPMA-WDS与EDS的对比

2.3.2 元素面分析 Mapping 图的对比

使用配置在 EPMA 上的 EDS，采用同样的条件（主要是加速电压、照射束流、测试点数和测试时间）同时采集图 4 中给出的各元素面分布特征图，见图 7。结果显示，虽然可以借助 EPMA 大束流的特征实现更好的灵敏度，但 EDS 相对于 WDS 仍然存在灵敏度和分辨率上的不足。主要表现在：实现同样的效果，EPMA 的计数比 EDS 高几十倍，计数率反映出仪器的灵敏度；对于元素 Rh，EDS 下看不出分层分布，主要是因为贵金属 Rh 的含量很低；对于元素 Nd，由于在 EDS 上 Nd La 与含量较高的 Ce Lβ 重合，所以 EDS 测试结果中是错误的假象；含量较高的元素，如 Al、Pd、Ce 等虽然灵敏度低一些，测试的效果也能满足生产需求。可以判断，配置在 SEM 上的 EDS 受限于照射到样品上的束流，EDS 的灵敏度将会进一步减弱。

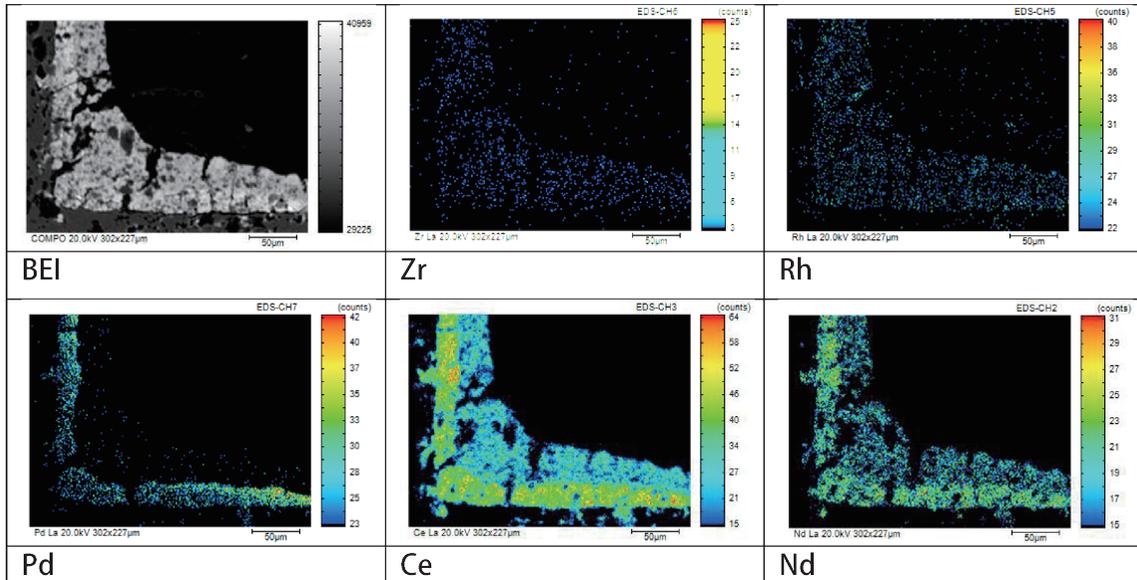


图7 尾气催化剂中主要元素的EDS分布图

■ 结论

测试的汽车尾气催化剂具有双层的结构，外层活性贵金属元素为 Rh，内层为 Pd，此外还有作为分散剂、储氧剂以及热稳定剂的多种元素。

相对于 SEM+EDS，EPMA 具有更高的检测灵敏度和更好的特征 X 射线分辨率。对于主量元素，EDS 具有方便快捷的特性，也能够满足测试要求，但如果基体结构复杂，涉及到微量元素以及干扰元素时，EPMA 具有不可替代的优势。

岛津电子探针 EPMA 使用 52.5°高位特征 X 射线取出角，配置全聚焦分光晶体，从而兼具高分辨率和高灵敏度特性，在汽车尾气催化剂这类贵金属含量很低以及含有较为复杂的多种元素包括稀土类元素的分布表征，而且无论是在研究开发阶段、成品的常规检验和质量控制还是残次品的失效分析，电子探针凭借其在微区分析的强大能力，都能够很好地应对。