

含有非晶相的催化剂载体物相组成分析一例

XRD-020

摘要：莫来石 - 刚玉作为催化剂的载体，性能稳定，可以提高催化效果。催化剂载体物相的定性定量分析对于研究开发催化剂及载体有着重要的意义。本文利用岛津 XRD 衍射仪测试了含有非晶相的催化剂载体，进行了物相分析，该载体主要物相为莫来石和刚玉，对衍射谱图进行了 Rietveld 精修，拟合结果良好，Rwp 为 6%。通过掺入内标的方式给出了非晶相的含量，同时也给出了其他物相的含量。本文给出了含有非晶相物相含量定量的一个示例。

关键词：催化剂 载体 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

载体是催化剂的重要组成部分，起到分散活性组分、增加反应活性中心、提高催化效果的作用。通常来说，要求催化剂载体有较高的机械强度、较好的热稳定性和较高的比表面积。催化剂载体的种类较多，常用的有金属氧化物、分子筛、天然矿物如沸石和陶瓷类，其他的诸如碳纳米管、介孔材料、金属有机框架 (MOF) 等近年的新型材料，也因为可用作催化剂载体而备受研究者关注。莫来石和刚玉作为陶瓷类物质，具有硬度大、抗腐蚀性能好、熔点高、热稳定性好等特点，这两种材料性能稳定，是良好的催化剂载体候选材料 [1]。测试并控制催化剂的物相组成，对于提升催化效果具有重要意义。

X 射线衍射方法是了解矿物物相组成的最佳方法，利用成熟的 PDF 卡片库，可以对衍射谱图做出定性的物相鉴定，更进一步可以使用 K 值法给出物相含量半定量结果。然而，XRD 谱图中，非晶态物质呈现宽化

弥散的馒头峰，晶态物质形成锐利的衍射峰，叠加在馒头峰上，这给 K 值法的应用带来了困难，K 值法给出的含量很容易与样品实际矿物组成相差很大。

H.M.Rietveld 于 1967 年提出了粉末衍射全谱最小二乘拟合结构修正法，开拓了对粉末衍射数据处理根本变革的时代 [2]。经过几十年的发展，Rietveld 精修不仅用于结构参数的精修，更拓展到无标物相定量以及从头解晶体结构等领域。Rietveld 精修使用全谱拟合而不是某几个峰来获得物相含量，整个衍射谱的信息都得到了利用，更为重要的是，即使某些物相的衍射峰重叠比较严重，K 值法无法处理的情况下，Rietveld 精修也能给出良好的结果。

本文利用岛津 XRD 衍射仪测试了含有非晶相的催化剂载体，进行了物相分析，并使用 Rietveld 精修对物相进行了定量，这些结果对于研究开发催化剂及载体具有重要意义。

实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 40 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 3 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 10 - 90°

1.3 样品处理

适度研磨后，取适量倒入铝样品池，使用玻璃板轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

■ 结果讨论

2.1 XRD 谱图及物相分析结果

催化剂载体样品的 XRD 衍射谱图见图 1。衍射谱图中峰形较尖锐，说明样品中有结晶良好的物相。15° - 35°之间存在明显的馒头峰，说明样品中含有非晶相。

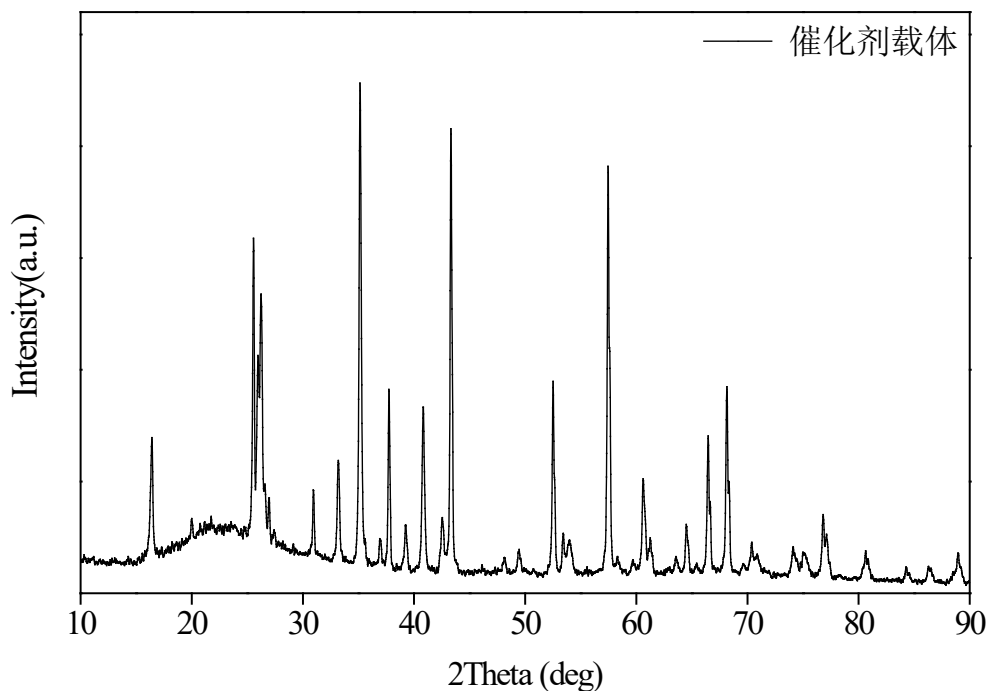


图 1 样品衍射谱图

对样品衍射谱图进行物相鉴定，对照 ICDD-PDF 卡片库进行检索匹配，完成物相的定性分析。物相鉴定结果见图 2。除了非晶相，可鉴定出样品中其他 4 个物相，分别是莫来石、刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、石英 ($\alpha\text{-SiO}_2$) 和 ZrSiO_4 ，从谱图出峰强度粗略估计，莫来石和刚玉为主物相，石英和 ZrSiO_4 为次要物相。

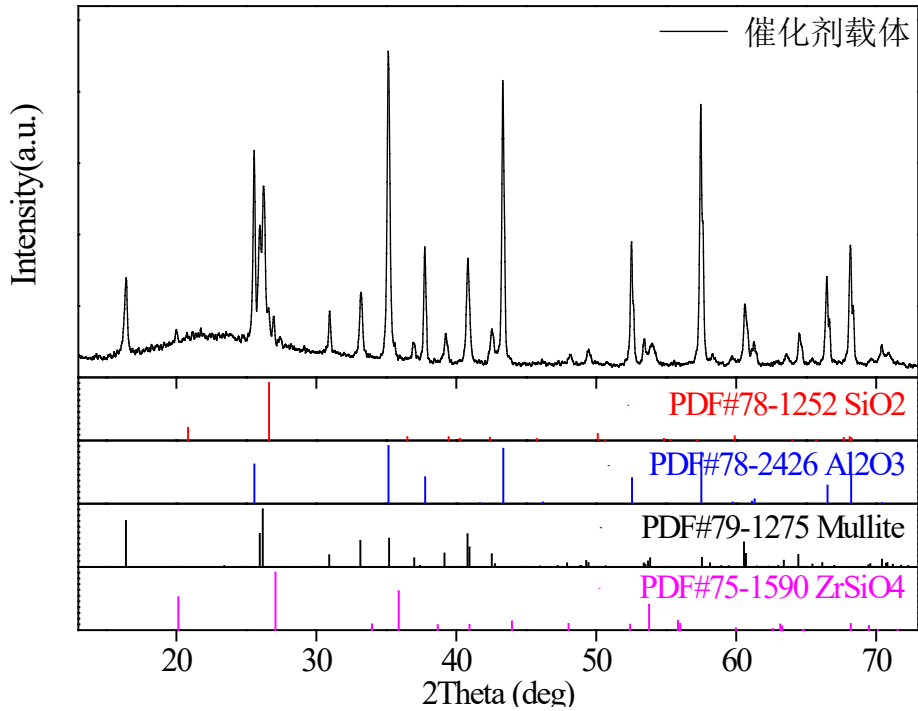


图 2 催化剂载体物相分析结果

2.2 Rietveld 精修进行物相定量

由于样品含有非晶相，如果使用常规的 K 值法，给出的含量很容易与样品实际矿物组成相差很大。这里使用 Rietveld 精修来对物相进行定量。Rietveld 精修需要对非晶相做特别的处理，将非晶相当做背景处理，标注好背景点，采用插值法确定背景的方程，并在样品中掺入 20% 萤石 (CaF₂) 做内标，通过掺入量与计算量的差异来反推非晶相的含量。

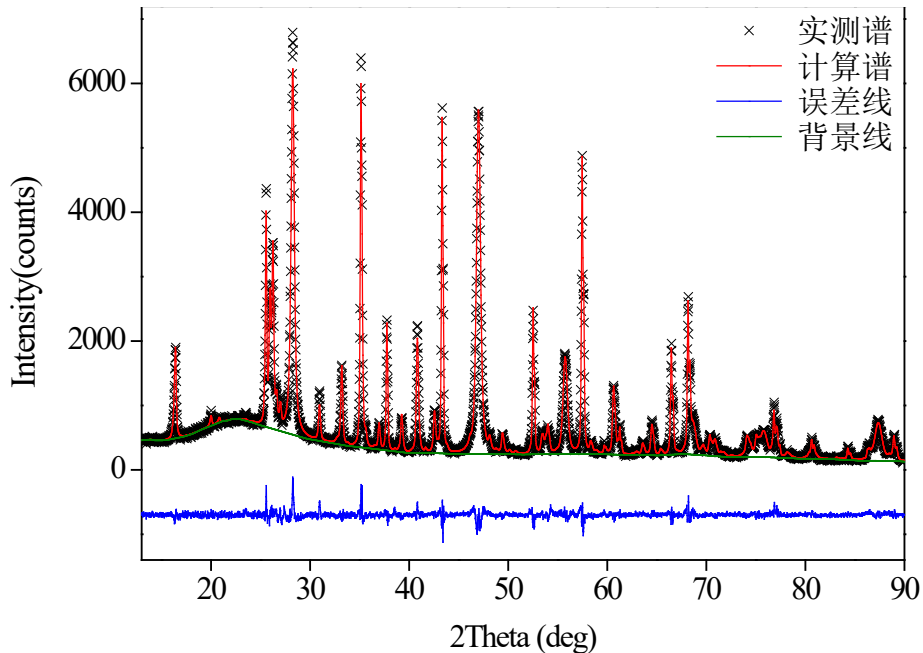


图 3 催化剂载体的 Rietveld 精修结果

利用 MAUD 程序 [3] 对新混合物完成 Rietveld 精修, 依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、晶粒尺寸、微观应变等参数, 完成背景、峰位和峰形的拟合, 使得计算谱与实测谱基本重合。两者之间的差异见图 3 下方的误差线, 可以看出, 误差线较平直, 表示两者偏差较小, 拟合度较高, Rwp 因子为 6%, 说明这是一个很好的拟合结果了。

Rietveld 精修完成后, 可以直接从 MAUD 软件读出各物相的含量, 见表 2。

表 2 MAUD 软件精修结果——物相含量

物相	莫来石 $\text{Al}_2(\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{1.2})\text{O}_{9.6}$	刚玉 Al_2O_3	石英 SiO_2	ZrSiO_4	萤石 CaF_2
催化剂载体新混合物	33.33%	36.65%	0.88%	0.62%	28.52%

表 2 中 CaF_2 含量为 28.52%, 明显大于称量值 20%, 这是因为未计入非晶相的缘故。精修过程中将非晶部分的馒头峰当做背景处理了。由 CaF_2 含量称量值为 20%, 很容易推算出新混合物中非晶相含量为 29.84%, 见表 3; 去除 CaF_2 , 重新归一化, 即可得到原载体样品中各物相含量, 其中非晶含量为 37.3%, 见表 3。

表 3 原催化剂载体中各物相含量

物相	莫来石 $\text{Al}_2(\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{1.2})\text{O}_{9.6}$	刚玉 Al_2O_3	石英 SiO_2	ZrSiO_4	非晶相	萤石 CaF_2
催化剂载体新混合物	23.39%	25.71%	0.61%	0.44%	29.84%	20.01%
原催化剂载体	29.24%	32.14%	0.77%	0.54%	37.31%	—

2.3 进一步的讨论

(1) 由于 XRD 并不能直接测试非晶相, 非晶相的存在, 不仅仅影响谱图背景的确定, 而且也会使其他方法给出的含量偏离真实情况。本例中, 给出了非晶相处理的一个范例, 即将非晶相当成背景处理, 并掺入内标来反推非晶相的含量;

(2) 掺入的内标物可以根据实际情况选择, 比如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于化学性质稳定, 就经常被用作内标。不过由于本例中, 样品本身含有刚玉相, 所以添加了萤石 CaF_2 作为内标。

■ 结论

本文利用岛津 XRD 衍射仪测试了含有非晶相催化剂载体, 进行了物相分析, 表明该载体的主物相为刚玉和莫来石, 使用 MAUD 软件对衍射谱图进行了 Rietveld 精修, 拟合结果良好, Rwp 为 6%。通过掺入内标的方式给出了非晶相的含量, 同时也给出了莫来石和刚玉等物相的含量。本文给出了含有非晶相物相含量定量的一个示例。

参考文献

- [1] 刘大成等. 莫来石 - 二氧化硅催化剂载体制备 [J]. 中国陶瓷, 2012, 48(9): 25-29.
- [2] Rietveld H M. (1969) J. Appl. Cryst. 2 65.
- [3] L. Lutterotti, (2010) Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340.