

铂碳催化剂的表征

XRD-EPMA-XPS-001

摘要： 本文使用岛津多机种对铂碳催化剂进行了表征，使用 X 射线衍射仪（XRD）进行了物相分析，给出样品中 Pt 赋存状态和平均晶粒尺寸；使用电子探针显微分析仪（EPMA）观察催化剂的形貌，通过背散射电子像观察到 Pt 存在一定的团聚现象并给出元素成分；使用 X 射线光电子能谱仪（XPS）分析了样品表面的元素组成和价态，结果表明 Pt 以金属单质形态存在。以上结果之间可互相印证，从不同角度提供了样品组成信息，可为碳催化剂及相关催化剂品种的制备研发、质量控制和失效分析等提供数据支撑。

关键词： 铂碳催化剂 XRD XPS EPMA 岛津

氢燃料电池是未来新能源清洁动力汽车的主要发展方向之一。氢燃料电池电堆系统主要由催化剂、气体扩散层、质子交换膜等组成，其中催化剂是电堆系统的核心部件。实际应用中，当前燃料电池以碳载铂催化剂为主，铂负载量一般高达 20% 以上，较通常的化工用负载型催化剂（铂负载量低于 5%）的制备难度要大很多，燃料电池碳载铂催化剂中铂纳米颗粒粒度、粒度分布及杂质含量对催化剂的催化性能和运行稳定性有很大的影响。当催化剂中金属 Pt 粒子的粒度在 2 ~ 5 nm、粒子粒度分布窄、在碳上分散均匀，催化剂中有害杂质（如 Cl）含量少时，催化剂具有较好的活性和稳定性。

X 射线照射在样品上，会发生荧光、衍射、光电效应等多种物理效应，衍射效应产生的衍射谱图具有

指纹特征，不同的化合物具有不同的衍射谱图，因此通过对衍射谱图的解析，可以获知样品中化合物的种类，从而了解元素的赋存状态；光电效应产生的光电子能量不仅与元素种类有关，还与原子所处的化学环境有关，因此分析光电子的能量，可以获知样品中元素种类与价态的信息；EPMA 使用较大的电子束流激发样品，通过其产生的 X 荧光信号可以对元素进行定性与定量，还可以通过二次电子像观察样品微观形貌，通过背散射电子像观察轻重元素的分布。以上表征对提高催化性能、降低贵金属 Pt 使用量有着重要意义。

本文使用岛津 XRD、EPMA、XPS 等技术手段对铂碳催化剂的物理化学特征进行了分析和表征。这些表征手段对于铂碳催化剂及相关种类催化剂品种的制备、研发和失效分析等具有重要意义。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

岛津 EPMA-1720

岛津 XPS: Axis Supra+

1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

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

表 2 EPMA 测试参数

仪器	: EPMA-1720	激发源	: 电子束
加速电压	: 15kV	束流	: 观察 1nA, 分析 100nA
束斑直径	: MIN	测试时间	: 6min

表 3 XPS 测试参数

仪器	: Axis Supra+	激发源	: AlK α , 1486.7 eV
分析区域	: slot 模式	通能	: 全谱 160 eV, 精细谱 40 eV
管压	: 15 kV	扫描速度	: 全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV
停留时间	: 200 ms		

1.3 样品处理

XRD: 取适量放于玻璃样品池, 轻轻压平, 直接放入 XRD 仪器中测试,

EPMA: 使用导电胶带黏附薄层催化剂粉末试样, 放入真空样品室测试;

XPS: 直接用双面绝缘胶带将样品贴于样品条上, 放入真空腔内测试。

■ 结果讨论

2.1 XRD 物相分析结果

图 1 为铂碳催化剂样品的衍射谱图及物相鉴定结果, 衍射谱图中峰形宽而弥散, 说明样品中各物相结晶度较低, 大多以纳米形态存在。对照 ICDD 数据库完成物相鉴定, 显示样品中含有面心立方相的金属 Pt, 没有观察到明显的 Pt 氧化物或者 PtC 化合物的物相, 表明样品中 Pt 以纳米金属单质的形式存在。

进一步以 LaB₆ 作为标准物质扣除仪器展宽, 利用谢乐公式计算出 Pt 纳米晶粒的平均粒径约为 2 nm。晶粒的粒径较小, 意味着催化剂有较大的比表面积, 对提高催化性能和 Pt 的利用率、降低贵金属 Pt 的使用量有着重大意义。由于 2 ~ 5 nm 铂纳米颗粒的表面能非常大, Pt 含量高的时候很容易团聚, 因此制备铂碳催化剂工艺难度非常大, 导致市面上氢能源车中实际应用的铂碳催化剂主要依赖进口。

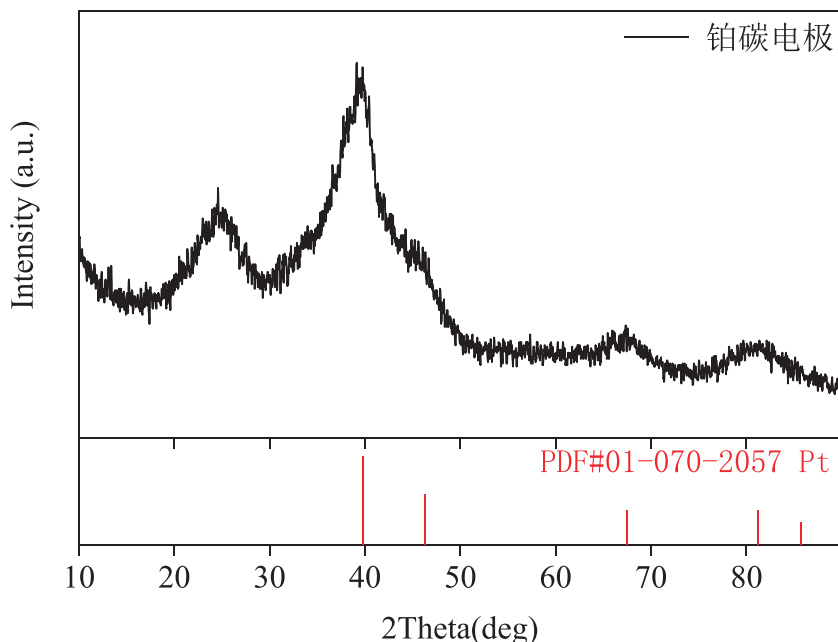


图 1 铂碳催化剂的 XRD 谱图及物相鉴定结果

2.2 EPMA 形貌观察及元素组成分析

图 2 是电子探针 EPMA-1720 二次电子像观察铂碳催化剂得到的微区形貌，放大倍数为六千倍，颗粒尺寸小于 100 nm。图 3 为背散射电子像，可以看出衬度不同，这是较大原子序数的元素团聚所致，结果与 XRD 测试数据吻合。

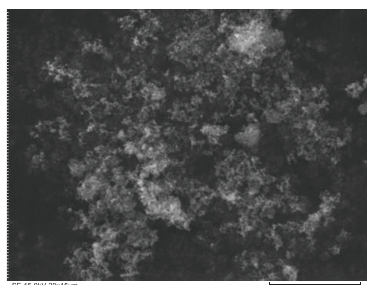


图 2 二次电子像观察形貌 6000X

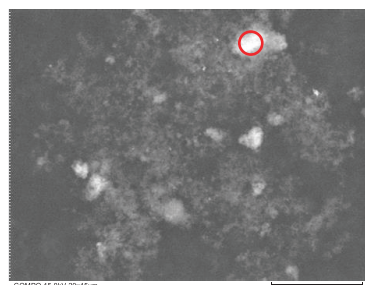


图 3 背散射电子像 6000X (红圈为元素分析位置)

对背散射图像中白亮团聚部分进行微区定性定量分析，结果见图 4，可看到明显的元素 Pt、C 特征峰和少量 O 元素。Pt 的含量为 19%，略低于化学配比值 20%，可能是样品吸附了少量氧原子的缘故。

相关研究证明，铂催化剂降解的最主要机理是铂纳米颗粒的团聚和生长。氢气燃料电池催化剂中的铂纳米颗粒非常小，粒径在 3 nm 左右，有很强的团聚倾向来减少表面能。而团聚会影响活性位的暴露进而降低催化性能，因此使用 EPMA 背散射电子像直接观察纳米 Pt 是否有团聚，对铂碳催化剂的质量控制和失效分析具有重要意义。

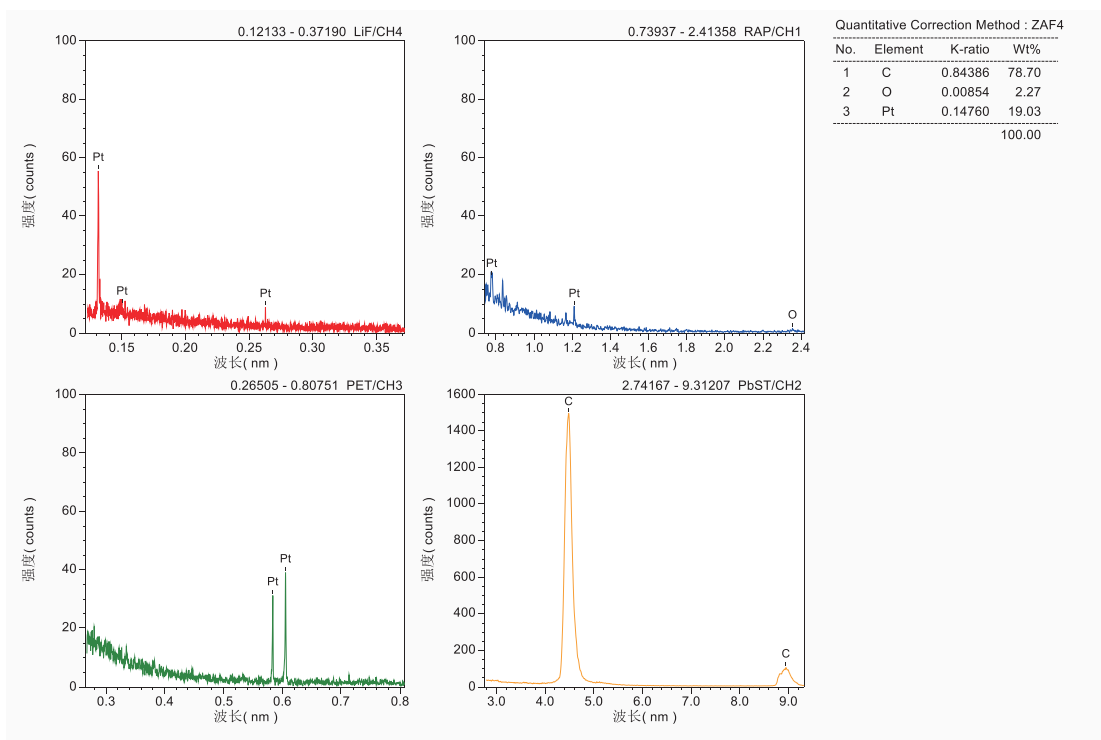


图 4 EPMA 元素分析谱图和结果

2.3 XPS 价态分析结果

图 5 是铂碳催化剂样品进行 XPS 全谱检测结果，谱图解析表明样品表面主要存在元素为 C、Pt、O，未发现其他元素。位于结合能为 284.6 eV 处的最强峰是载体碳黑的谱峰。

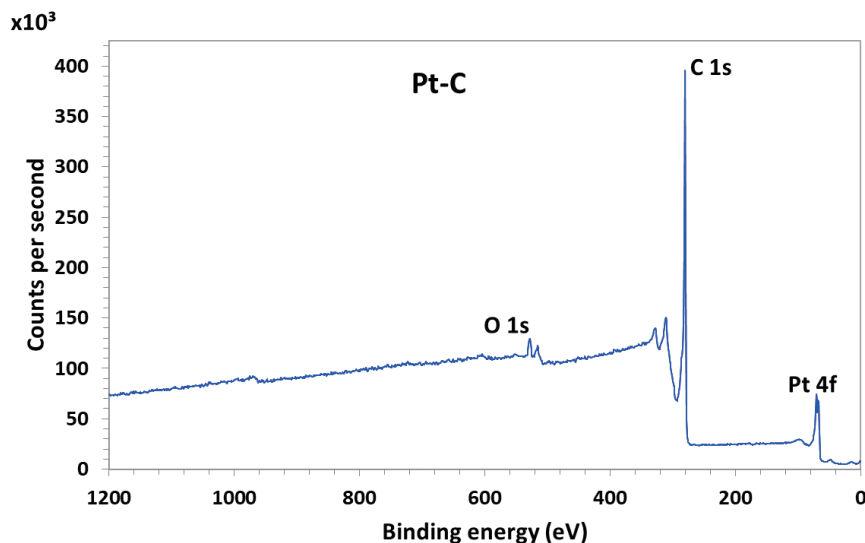


图5 XPS全谱扫描结果

进一步对各元素精细谱进行扫描分析（图6），可知C元素主要为活性炭物种（~284.6 eV），Pt元素主要以金属态形式存在（~71.4 eV），这与XRD物相鉴定结果一致；Pt_{4p3/2}对O元素有部分干扰，O元素主要以-OH化学态的形式存在（~532.7eV），推测来自于表面吸附。

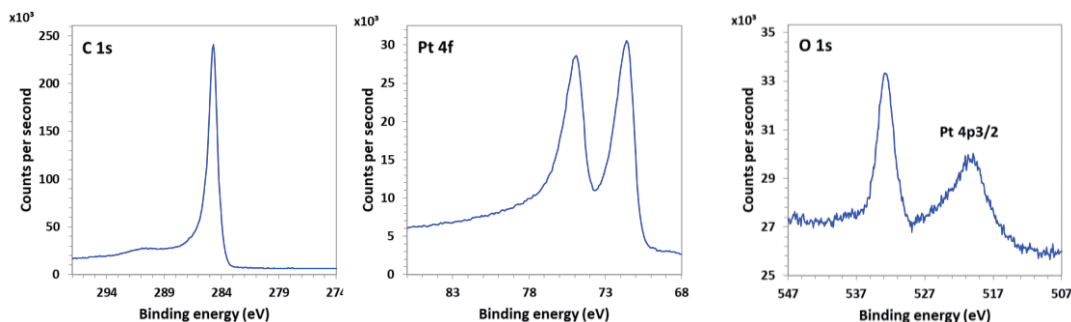


图6 XPS各元素精细谱扫描结果

■ 结论

本文使用岛津多机种联合表征了铂碳催化剂，使用X射线衍射仪进行了物相分析，样品中Pt以金属单质形态存在，其平均晶粒尺寸为2 nm；使用电子探针EPMA观察催化剂的形貌，通过背散射电子像观察Pt存在一定的团聚现象，并给出元素成分，显示Pt含量为19%；使用XPS分析了样品表面的元素组成和价态，显示Pt以金属单质形态存在。以上结果之间能互相印证并互相补充，从不同角度反映了样品组成信息。以上表征手段对于获取高分散性、粒径小的Pt催化剂具有重要意义，可供铂碳催化剂及相关种类催化剂的制备研发、质量控制、失效分析等参考。

岛津应用云

