

文章编号: 1001-4322(2009)06-0915-04

Pt/C 催化剂中纳米 Pt 颗粒团聚效应 的小角 X 射线散射*

夏庆中, 樊志剑, 陈波, 胡胜

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 应用小角 X 射线散射(SAXS)技术,对乙二醇合成法、浸渍还原法和微波加热法制备的 Pt/C 催化剂粉体内纳米 Pt 颗粒的团聚效应进行了研究,得到了不同方法制备的 Pt 颗粒及其团聚体的特征尺寸、体积分布、表面积变化、团聚程度等信息,并利用透射电镜(TEM)对 3 种样品进行了测试。实验结果表明:微波加热法制备的催化剂中,Pt 颗粒较好地分散于 C 载体上,且 Pt 颗粒具有尺度小、分布范围窄、总表面积大和团聚体较少等特征;常规浸渍和乙二醇还原两种方法制备的催化剂中 Pt 颗粒大小分布相似,但乙二醇还原法制备的催化剂总表面积和团聚体尺度更大,数量也更多。

关键词: 小角 X 射线散射; Pt/C 催化剂; 纳米颗粒; 团聚效应

中图分类号: O722 **文献标志码:** A

金属催化剂的活性不仅依赖于载体和自身的化学状态,还依赖于催化剂颗粒的尺寸和界面^[1],了解催化剂颗粒的相关结构信息对认识和理解催化效果具有重要意义。铂-碳(Pt/C)催化剂是典型的载体金属催化剂,在废水去氯、重水生产和提纯等反应中有着重要的应用^[2]。研究纳米 Pt/C 催化剂通常有 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)以及扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)等技术方法,但这些技术都有各自的局限性,如样品制备较难、统计性不够好和测量范围有限等。

小角散射(SAS)是发生于原光束附近入射光束的相干散射现象,物质内部纳米尺度的密度不均匀是产生散射效应的根本原因,其结果可给出样品内部纳米量级的结构信息^[3],是一种方便快捷、非破坏性、适用样品范围广、具有较好统计性的测量方法^[4-7]。H. G. Haubold^[8], J. M. Ramallo-Lopez^[9], C. S. Tsao^[10]等人先后利用小角 X 射线散射(SAXS)技术研究了金属催化剂中金属颗粒的大小、面积、形状及团簇性质等问题,H. Brumberger^[11-12]利用该技术独特的优点,解决了较多催化剂研究领域内的问题,然而在国内,利用小角 X 射线散射技术研究纳米 Pt/C 催化剂的文章鲜有报道。本文结合 TEM 观测结果,利用 SAXS 技术研究了不同工艺方法对制备的纳米 Pt 颗粒及其团簇效应的影响,给出了 3 种催化剂中 Pt 颗粒的大小、团聚程度和表面积变化等信息。

1 SAXS 理论基础

SAXS 散射强度 $I(q)$ 与散射矢量 q 的关系为^[5]

$$I(q) = I_e \langle (\Delta\rho)^2 \rangle \times V \int_0^\infty \gamma(r) \sin(qr) / (qr) 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

式中:散射矢量 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, λ 为入射 X 射线波长, θ 是散射角; I_e 为一个电子的散射强度; V 为 X 射线辐照的样品体积; $\gamma(r)$ 为电子密度涨落的空间相关函数; $\langle (\Delta\rho)^2 \rangle$ 为体系中粒子和周围介质之间电子密度涨落的平方均值。

修正后的 SAXS 测量数据用 Guinier 和 Porod 方程分析^[11]。Guinier 方程描述小 q 范围内的 X 射线散射强度与散射矢量间的关系,对应于稀疏体系中的散射体。散射强度表述为

$$I(q) = N(\rho_1 - \rho_2)^2 v^2 \exp[-R_g^2 q^2 / 3] \quad (2)$$

式中: N 是单位体积内散射体数量; ρ_1 和 ρ_2 表示散射体和介质的电子密度; v 和 R_g 分别表示散射粒子体积和回转半径。

* 收稿日期:2008-09-18; 修订日期:2009-01-04

基金项目:中国工程物理研究院科学技术基金项目(20040209)

作者简介:夏庆中(1979—),男,硕士,从事小角散射技术对材料的研究; xiaqz@sohu.com。

在高散射矢量区域,即 $q \rightarrow \infty$ 时, Porod 方程描述散射体与周围介质间的界面情况,若界面明晰光滑时,在高 q 区域里的散射强度可表述为

$$I(q) \approx I_c 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 NS_0/q^4 \quad (3)$$

式中: S 表示散射体表面积。

2 实 验

共有 3 种 Pt/C 催化剂样品,分别由微波加热法、常规浸渍法和乙二醇还原法制备,样品信息见表 1。

SAXS 实验测量在复旦大学先进材料实验室完成, SAXS 仪器为德国 Bruker 公司 Nano STAR 小角 X 射线散射谱仪。X 射线波长为 0.154 nm, 2 维位置灵敏探测器半径为 115 mm, 分辨率为 512 pixel \times 512 pixel, 探测器离样品距离为 1 070 mm。Pt/C 催化剂样品均匀分散于特殊胶带密封的厚度为 1 mm 的样品室内, 每个样品的测量时间为 30 min, 原始数据经本底、空样品室和样品吸收等修正。透射电子显微镜(TEM)观测, 所用仪器为日本(JEOL)JEM 3010 型高分辨透射电子显微镜, 点分辨 2 nm, CCD 探测器分辨率为 2 048 pixel \times 2 048 pixel。

表 1 实验样品参数及制备方法

Table 1 Samples parameters and preparation methods

| | mass fraction/% | | methods | measurement thickness/mm |
|----------------|-----------------|----|-------------------|--------------------------|
| | Pt | C | | |
| 1 [#] | 20 | 80 | microwave heating | 1 |
| 2 [#] | 10 | 90 | soakage-reducing | 1 |
| 3 [#] | 10 | 90 | glycol synthesis | 1 |

3 结果和讨论

3.1 TEM 观测结果

Pt/C 催化剂中纳米 Pt 晶粒及其团聚体 TEM 图像如图 1 所示, 其中黑色点状物为 Pt 颗粒和其组成的团聚体, 灰色是碳载体。观测结果显示, 3 种样品在纳米尺度范围内都具有不同数量和大小 Pt 晶粒或团聚体, 其形状近似球形。根据 TEM 观测结果, 得到的单体 Pt 纳米晶体颗粒(即最基本 Pt 晶粒, 是组成团聚体的基本单元)的大小分布图, 通过至少对 150 个单体 Pt 晶粒的计算得到单体 Pt 晶粒的平均尺寸: 1[#] 样品为 1.6 nm, 2[#] 样品为 2.4 nm, 3[#] 样品为 2.2 nm。

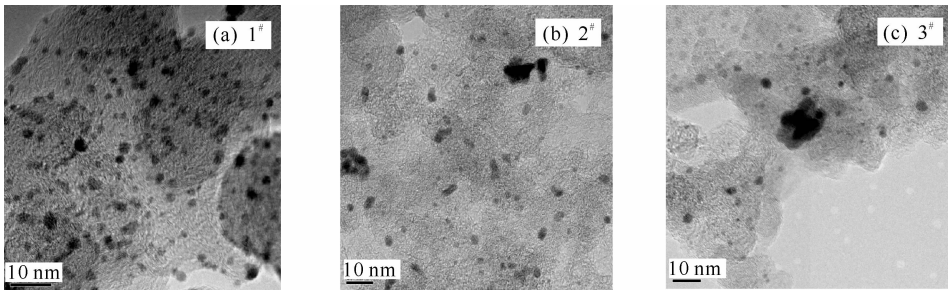


Fig. 1 TEM images of three samples

图 1 3 种样品的 TEM 观测结果

3.2 SAXS 测量结果及讨论

图 2 是双对数坐标下, 1[#], 2[#] 和 3[#] 样品的 SAXS 散射强度谱。值得一提的是, 由于 Pt 颗粒所处的 C 载体也会产生部分 SAXS 信号, 故精确测量来自 Pt 颗粒的 SAXS 散射信号是十分困难的, 我们利用 Ramallo-Lopez^[9] 处理方法来去除来自 C 颗粒的对样品 SAXS 信号的影响。

图 2 所示是典型的来自多尺度散射体的 SAXS 散射强度谱, 此类 SAXS 图可以用复合 Guinier 方程拟合^[13]。设计 Guinier 拟合方程如式(4), 在小 q 区域($q < 1 \text{ nm}^{-1}$)进行理论拟合, 拟合结果如图 3 所示。

$$I(q) = \sum I_{0i} \exp[-q^2 R_{gi}^2/3] \quad (4)$$

式中: $i=1, 2, 3, 4$ 代表拟合个数; I_{0i} 代表初始散射强度。

如表 2 所示, 在纳米范围内 1[#] 样品中主要存在两种特征尺度的散射体, 2[#] 和 3[#] 样品中则存在 4 种特征尺度的散射体, 这些散射体即为纳米 Pt 颗粒或其形成的团聚体。根据 TEM 观测结果, 假设团聚体是球形颗粒, 由球形散射体中真实半径 R 与回转半径 R_g 的关系式 $R = (5/3)^{1/2} R_g$ 计算得到 3 种样品中团聚体的尺度信息分别为: 1[#] 样品中 1.8 nm 和 11 nm; 2[#] 样品中为 3.5, 7.7, 14.2 和 26.4 nm; 3[#] 样品中为 3.6, 8.4, 14.2 和

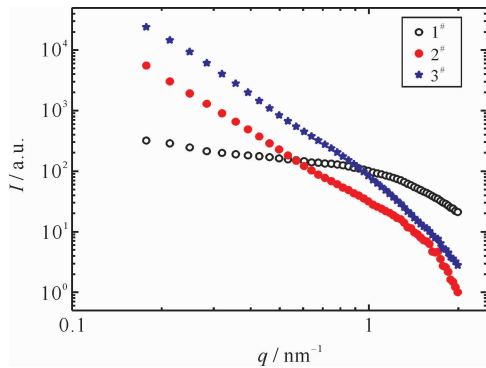


Fig. 2 SAXS results of three samples

图 2 3 种样品的 SAXS 散射强度谱

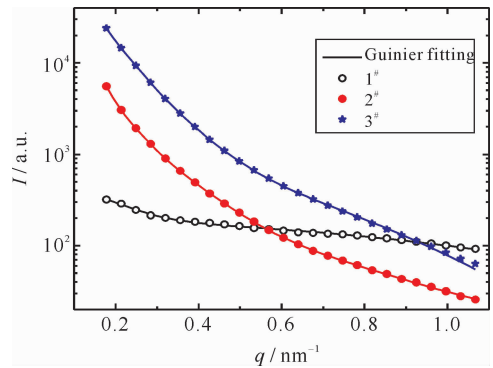


Fig. 3 Guinier function fitting (solid line) of three samples

图 3 3 种样品的 Guinier 理论拟合图

29.6 nm。TEM 观测结果表明,大体积的 Pt 团聚体是由基本 Pt 颗粒形成,即平均尺度最小的颗粒,1[#],2[#]和 3[#] 样品的基本 Pt 颗粒尺度分别为 1.6,2.4 和 2.2 nm,结合 SAXS 拟合数据可推算出 3 种样品纳米范围内各自的团聚程度:1[#] 样品的各团聚体是由 3 个和 17 个基本 Pt 颗粒组成;2[#] 样品的各团聚体是由 3 个、6 个、12 个和 22 个基本 Pt 颗粒组成;3[#] 样品的各团聚体是由 3 个、8 个、13 个和 27 个基本 Pt 颗粒组成。

表 2 Guinier 理论拟合参数

Table 2 Guinier function fitting results

| | I_{01} | R_{g1}/nm | I_{02} | R_{g2}/nm | I_{03} | R_{g3}/nm | I_{04} | R_{g4}/nm |
|----------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| 1 [#] | 188.7±6.33 | 1.4±0.02 | 296.0±4.48 | 8.5±0.03 | — | — | — | — |
| 2 [#] | 204.2±2.28 | 2.7±0.07 | 1 978.0±3.6 | 6.0±0.02 | 9 673±64 | 11±0.08 | 103 276±2 728 | 20.3±0.02 |
| 3 [#] | 962.1±9.06 | 2.7±0.04 | 10 524±83.7 | 6.5±0.02 | 48 423±729.9 | 10.9±0.08 | 624 251±67.67 | 22.8±0.49 |

Porod 方程可给出样品内部界面的情况,拟合方程可由方程(3)简化为

$$I(q) \rightarrow A/q^4 + B \tag{5}$$

其中 $A=2\pi K^2 S_t$, 正比于 Pt 颗粒同周围介质的总表面积 S_t , $K=(\rho_1 - \rho_2)$ 是衬度因子;常数 B 来自于非相干散射或很小尺度的 SAXS 散射信号^[4]。

图 4 所示为 Porod 方程在高 q 区域内的拟合结果,表 3 中给出拟合参数。

表 3 Porod 理论拟合参数

Table 3 Porod function fitting results

| | $A/a.u.$ | $B/a.u.$ |
|----------------|----------------------------------|------------------|
| 1 [#] | $(24.5 \pm 0.46) \times 10^{-3}$ | 5.67 ± 0.40 |
| 2 [#] | $(5.4 \pm 0.17) \times 10^{-3}$ | -2.48 ± 0.18 |
| 3 [#] | $(8.4 \pm 0.08) \times 10^{-3}$ | -2.85 ± 0.18 |

因为样品是同一种物质,故参数 K 对各样品而言都是相同的,根据式 $A=2\pi K^2 S_t$ 和表 3 中的数据,3 种样品的参数 $A_1 : A_2 : A_3 = S_{t1} : S_{t2} : S_{t3} = 24.5 : 5.4 : 8.4 \approx 4.5 : 1 : 1.5$ 。由此可知,1[#] 样品有最大的总表面积,而 3[#] 样品的总表面积仅比 2[#] 样品的大 0.5 倍。图 4 中,2[#] 和 3[#] 样品在高 q 区域($>1 \text{ nm}^{-1}$)内 Porod 曲线呈明显的负偏离,这表明 Pt 粒子同周围的界面不是明晰的,而是存在一定的过渡相。这同 Haubold^[8] 等人研究结果类似,该文献测出在 Pt 颗粒表面存在厚度约 1 nm 的氧化壳层,且氧化层大部分存在于团聚体中,而对于小尺度范围内的 Pt 颗粒氧化层较少。有可能引起 2[#] 和 3[#] 样品在高 q 区域($>1 \text{ nm}^{-1}$)内的 Porod 负偏离就是这层氧化层引起的。但是在 1[#] 样品内,Porod 曲线呈正偏离,产生正偏离原因很可能是来自很小尺度(约 1 nm) Pt 颗粒的小角散射信号的贡献,TEM 图中也可以看出 1[#] 样品中存在有大量的小尺度 Pt 颗粒,这些很小的 Pt 颗粒所引起的小角散射信号对高 q 区的散射强度有直接贡献。同时,1[#] 样品中也存在氧化层,但没有在 Porod 曲线中显现出负偏离情况,原因是来自氧化层的信号强度小于来自于小尺度 Pt 颗粒的信号强度,所以在高 q 区域内仍呈现出正偏离。利用小角散射理论程序 AT-SAS^[14] 拟合出 3 种样品内部 Pt 颗粒和其团聚体的尺寸分布见图 5。

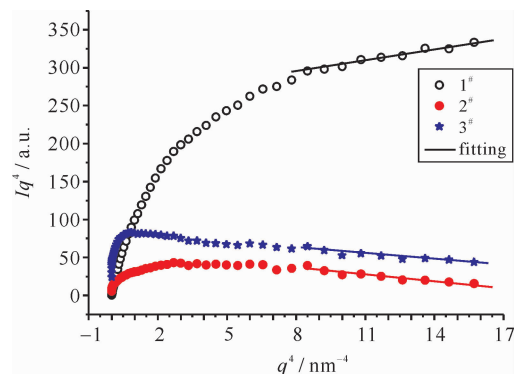


Fig. 4 Porod function fitting of three samples at high q range

图 4 3 种样品 SAXS 在高 q 范围内的 Porod 理论拟合

4 结 论

SAXS 技术结合 TEM 观测研究了 3 种工艺制备的 Pt/C 催化剂中纳米 Pt 颗粒的大小、表面积和团聚状态等信息。结果表明:用微波加热法制备的 Pt/C 催化剂样品中,Pt 颗粒能较好地分散于 C 载体上,表现在 Pt 颗粒尺度小、分布范围窄、总表面积大和团聚体较少,即微波加热法能制备属性较好的 Pt/C 催化剂;常规浸渍和乙二醇还原两种方法制备的催化剂中 Pt 颗粒有相似分布,但乙二醇还原法制备的催化剂总表面积和团聚体尺度更大、数量更多;乙二醇还原法制备的纳米 Pt/C 催化剂次之,常规浸渍法制备的相对较差。

参考文献:

- [1] Coppola R, Giorgi L, Lapp A, et al. SANS investigation of Pt-loaded electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Physica B*, 2000, **276-278**:839-840.
- [2] Lopez N. Effect of the basicity of the support on the properties of deposited metal atoms[J]. *J Chem Phys*, 2001, **114**:2355-2361.
- [3] 孟昭富. 小角 X 射线散射理论及应用[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1996:108-110. (Meng Zhaofu. Theory and application of small angle X-ray scattering. Changchun: Jilin Science and Technical Press, 1996:108-110)
- [4] Guinier A, Fournet G. Small-angle scattering of X-rays[M]. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1955:12-20.
- [5] Feigin L A, Svergun D I. Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering[M]. London: Plenum Press, 1987:15-17.
- [6] 夏庆中, 陈波, 曾贵玉, 等. 三氨基三硝基苯材料微孔结构的小角 X 射线散射实验研究[J]. 物理学报, 2005, **54**(7):3273-3277. (Xia Qingzhong, Chen Bo, Zeng Guiyu, et al. Experimental investigation of insensitive $C_6H_6N_6O_6$ by small angle X-ray scattering technique. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(7):3273-3277)
- [7] Glatter O, Kratry O. Small angle X-ray scattering[M]. London: Academic Press, 1982:19-25.
- [8] Haubold H G, Wang X H, Goerigk, et al. In situ anomalous small-angle X-ray scattering investigation of carbon-supported electrocatalysts [J]. *J Appl Cryst*, 1997, **30**:653-658.
- [9] Ramallo-Lopez J M, Requejo F G, Craievich A F, et al. Complementary methods for cluster size distribution measurements: supported platinum nanoclusters in methane reforming catalysts[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2005, **228**(1-2):299-307.
- [10] Tsao C S, Chen C Y. Small-angle X-ray scattering of carbon-supported Pt nanoparticles for fuel cell[J]. *Physica B*, 2004, **353**:217-222.
- [11] Brumberger H, Hagrman D, Goodisman J, et al. In situ anomalous small-angle X-ray scattering from metal particles in supported-metal catalysts. II. Results[J]. *J Appl Cryst*, 2005, **38**:324-332.
- [12] Brumberger H. Modern aspects of small-angle scattering[M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1989:34-55.
- [13] Rogante M, Lebedev V T, Nicolae F, et al. SANS study of the precipitates microstructural evolution in Al 4032 car engine pistons[J]. *Physica B*, 2005, **358**:224-231.
- [14] Svergun D I, Semenvuk A V, Feigin L A. Small angle scattering data treatment by the regularization method[J]. *Acta Cryst A*, 1988, **44**: 244-250.

Small angle X-ray scattering of Pt particle aggregation in Pt/C catalyst

Xia Qingzhong, Fan Zhijian, Chen Bo, Hu Sheng

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, P. O. Box 919-204, Mianyang 621900, China)

Abstract: Small angle X-ray scattering(SAXS) methods were employed to investigate the aggregations of Pt nanoparticles in three kinds of Pt/C catalysts produced by microwave heating process, soakage-reducing process and glycol synthesis process. The experimental results showed information of characteristic size, surface area and size distributions of Pt nanoparticles and aggregations in three catalysts. The TEM images are in agreement with SAXS conclusions. The investigation showed that the processes affected the characters of Pt nanoparticles and their aggregations in Pt/C catalyst differently. Pt particles produced by microwave heating process scatter uniformly on carbon supports, and have relatively a large surface and sharp size-distribution. Applying the soakage-reducing process and glycol synthesis process, size-distributions of Pt particles are similar, the total area of Pt particles produced by glycol synthesis process are relatively larger than that the soakage-reducing process.

Key words: small angle X-ray scattering; Pt/C catalyst; nano particle; aggregations

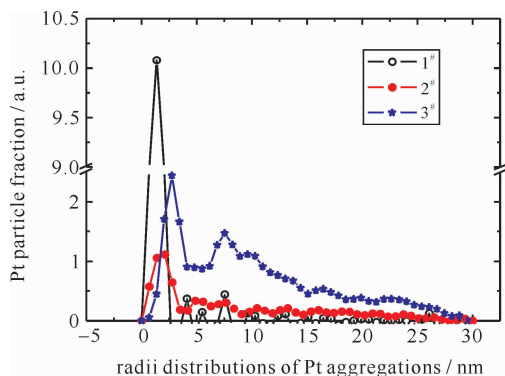


Fig. 5 Size distributions of Pt particles in three samples

图 5 3 种样品中 Pt 颗粒尺度分布的计算结果