

单原子催化剂的 X 射线吸收精细结构谱测试

黄禹琼, 方舟, 梁国弘, 刘士新, 靳凤民*

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要: X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 已成为负载型催化剂, 尤其是单原子催化剂的重要表征手段。但常规 XAFS 测试依赖于同步辐射线站光源, 测试周期长、测试成本高等现状严重制约了相关科研进程。在此背景下, 桌面式 XAFS 仪器应运而生, 大大缩短了实验测试周期。但由于光源功率差异, 低载量样品尤其是单原子催化剂样品的测试成为了此类桌面式仪器的短板。案例选取锰元素单原子催化剂, 利用狭缝制样法, 使用桌面式 XAFS 仪器对其进行了表征, 成功分析了 Mn 元素的配位信息及存在方式, 实现了单原子类样品的桌面化 XAFS 测试。

关键词: XAFS; 单原子; 同步辐射; 狭缝法

1 引言

多相催化剂在化工生产过程中具有重要作用。其中, 负载型金属纳米结构是应用最广泛的催化剂类型之一。活性金属尺度对催化性能具有重要影响。由于低配位金属原子通常作为催化的活性位点, 因此单位金属原子的比活度通常随着金属颗粒尺寸的减小而增加。金属颗粒的极限小尺寸是单原子催化剂 (SAC), 孤立的金属原子均匀分散在载体表面。单原子催化剂最大限度地提高了金属原子的利用率, 具有实现高活性和选择性的巨大潜力。

单原子催化剂电子特征的常规表征方法包括 X 射线吸收精细结构谱 (XAFS) 和 X 射线光电子能谱等。XAFS 谱中包含 X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS), 可给出金属元素的氧化态和局部配位信息, 是单原子催化剂表征中不可或缺的一环。然而, XAFS 表征通常在同步辐射线站进行。然而, 在资源有限的情况下如何及时获得精准数据成为了制约研究进程的难题。近年来, 桌面式 X 射线吸收精细结构谱仪应运而生。其通过罗兰圆结构和大尺寸弯晶原件, 利用常规 X 光源实现了 X 射线吸收结构的光谱测量, 大大缩短了实验周期, 降低了测试难度。但由于常规 X 光源的功率难以和同步辐射线站相比, 信号强度相差巨大, 因此, 低含量样品在桌面式 XAFS 仪器上的测试往往十分困难。基于此, 本文选取了 Mn-SA 单原子催化剂样品, 其基底为碳, 负载 0.75 wt% 的

钴和 0.7 wt%的锰，利用桌面式仪器进行了 XAFS 测试，重点分析了 Mn 元素的局部配位信息，证明了 Mn 以单原子形式存在，为单原子催化剂的桌面 XAFS 仪测试提供了参考。

2 实验部分

2.1 仪器与材料

桌面式 X 射线吸收精细结构谱仪（XAFS，中国，安徽创谱），分析天平，药匙，狭缝（及配套压制工具），Kapton 胶带，无水乙醇（康科德），称量纸，剪刀，研钵，压片机及模具。

2.2 制样方法

1) 压片法：

称取 60 mg 样品，使用研钵将样品研磨至细腻均匀。将研磨后的样品倒入模具，填充均匀，使用压片机在 5 MPa 压力下压制 2 分钟，获得均匀紧实片状样品。将样品片两面用 Kapton 胶带密封好备用。

2) 狭缝法：

首先使用研钵对样品进行研磨至样品细腻均匀。使用 Kapton 胶带封住狭缝一端，用药匙将样品缓慢均匀填入狭缝，使用压制工具进行按压，均匀压实。少量多次地重复进行样品装填及按压，直至样品上平面与狭缝上平面高度一致，最后再利用胶带封住狭缝上侧，密封备用。

2.3 测试条件

1.2 kW Mo 靶 X 射线光源，取用 Mn 元素专用高纯硅晶体单色器，测试电压 15 kV，电流 20 mA。

3 实验部分

首先使用常规的压片法对样品进行测试，结果如图 1 所示。可以看到在常规制样方法下进行测试，所得数据信噪比差，无法获得准确边前信息，同时扩展边震荡过大，难以进行进一步拟合。这在低载量样品的常规测试中十分常见，严重制约着仪器的应用。

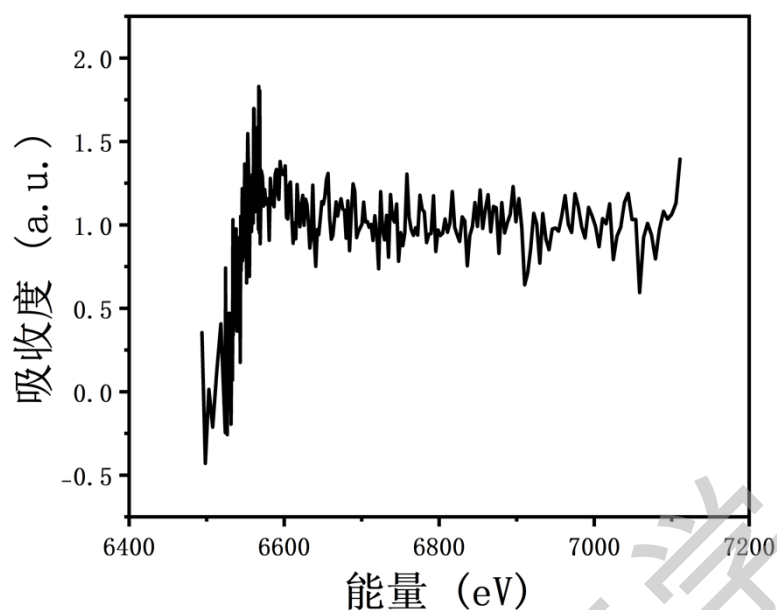


图1 常规压片制样法获得的 XAFS 谱

在此基础上，考虑到碳基底样品的背景信号较弱，对数据结果影响较小，因此增加样品厚度可进一步提高数据质量。但碳基底样品往往较为松散，难以在保证样品片致密均匀的前提下进一步增加厚度，因此采用狭缝法进行制样。所选用的狭缝及配套压制工具如图 2 所示，狭缝长宽分别为 1.2 cm 和 3 mm，压制工具与狭缝长宽配套。为保证获得足够的信号强度，选用厚度为 4 mm 的狭缝进行测试。



图2 狭缝（右）及压制工具（左）

使用狭缝法测试的结果如图 3 所示，该图中曲线均未经过平滑处理。可以看到使用狭缝法测试后的数据信噪比有明显改善，XANES 谱信息细节丰富。由该未经处理的 XAFS 图可以看出，Mn-SA 样品的 XANES 边缘介于 Mn 标样与 MnO 标样之间，表明其平均价态在 0 至+2 价之间。

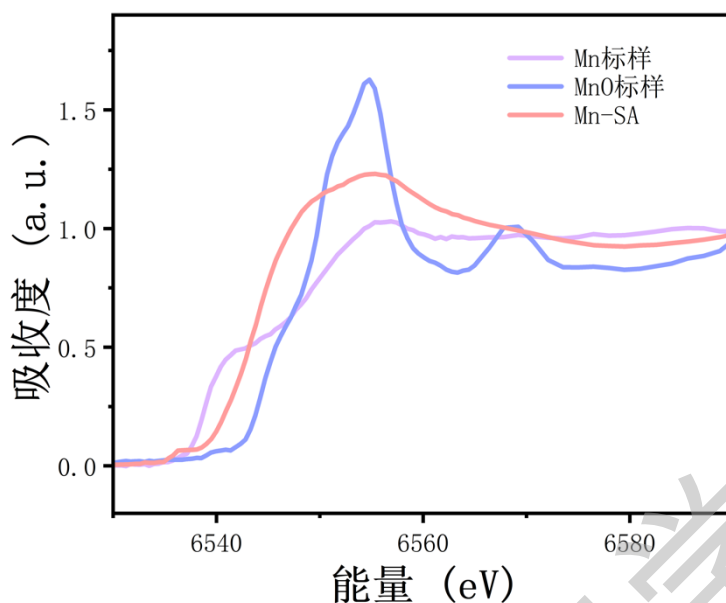


图3 经狭缝法获得的XAFS谱

为了进一步探究 Mn 的配位环境，对 XAFS 谱图中的扩展边进行了傅里叶变换，结果如图 4 所示。该变换图显示，Mn-SA 样品在 1.37 Å 和 2.24 Å 处有两个峰，位置分别接近 Mn-N 和 Mn-Co，并且可以很好地拟合为 Mn-N 和 Mn-Co，证明该样品中 Mn 与 N 和 Co 存在相互作用。同时，该样品在 2.4 Å 处没有对应于 Mn-Mn 键的峰，证明样品中没有 Mn 与 Mn 之间的相互作用，由此可以证明该样品中 Mn 以单原子形式存在。以上数据证明，经由狭缝法，该低载量样品在桌面式 XAFS 仪器上获得了可靠的数据，经过数据处理可成功分析出 Mn 的价态及配位环境，满足该样品的分析测试需求，扩宽了该桌面式仪器的应用范围。

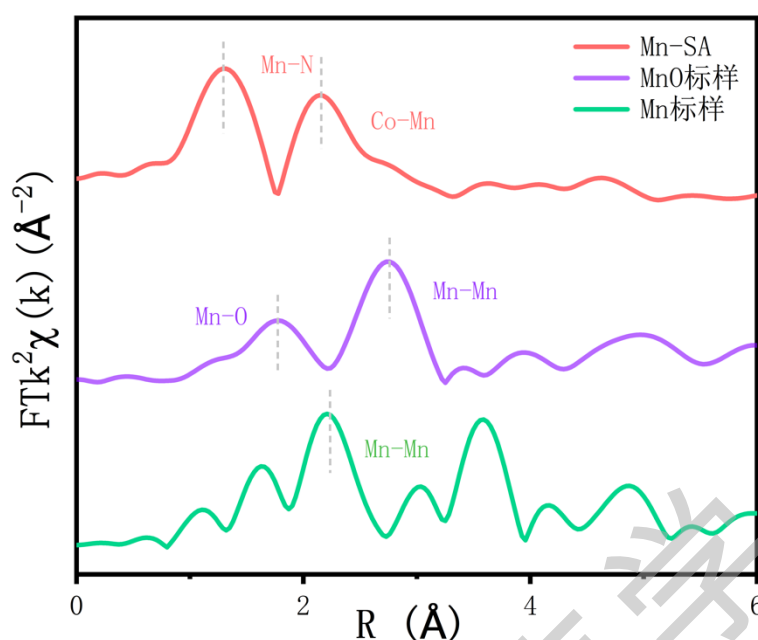


图4 傅里叶变换 EXAFS 谱

4 结论

测试结果证明，对于载体元素较轻的样品，可以通过增加样品厚度提高数据质量。在难以获得更厚的致密样品片的情况下，狭缝制样法是一种简单、方便、可靠的替代方法。以钴锰单原子催化剂为例，与传统的压片法相比，采用狭缝法测得的数据信号更强，信噪比更好。本文通过桌面式 XAFS 测试成功证明了该催化剂样品中的 Mn 元素以单原子形式存在，进一步降低了该设备的检测限（0.7 wt%），为单原子催化剂的桌面式 XAFS 表征提供了案例参考。

参考文献：

- [1] 刘云鹏,赵顺征,钟佳君,等.利用同步辐射SAXS/XRD/XAFS联用技术原位跟踪CO₂辅助自组装铋基光催化剂等温等压合成过程（英文）[J].Science China Materials,1-13.
- [2] 余俊.氢气纯化精制催化剂的活性位调控及其反应机理研究[D].北京：北京化工大学,2024
- [3] 李培华,陈石华,杨猛,等.基于X射线吸收谱的重金属电化学催化检测机制研究[J].中国科学:化学,2023,53(11):2250-2269.
- [4] 张楠,陈明明,张荆清,等.XAFS在单原子催化剂表征中的应用[J].石油化工,2023,52(10):1470-1477.

- [5] Chen Z ,Zhao F ,Zhang H , et al.Effects of trifluoromethanesulfonic acid ligand on the Zinc-based catalysts for the acetylene hydration[J].Chinese Chemical Letters,2023,34(06):286-291.
- [6] 孙治湖,刘庆华,姚涛,等.同步辐射XAFS技术在纳米科学研究中的应用(英文)[J].Science China Materials,2015,58(04):313-341.
- [7] 刘云鹏,盛伟繁,吴忠华.同步辐射及其在无机材料中的应用进展[J].无机材料学报,2021,36(09):901-918.

中国仪器仪表杂志