

氧在银/二氧化硅催化剂上的超高真空程序升温脱附

任丽萍¹, 戴维林¹, 董 义¹, 乔明华¹, 曹 勇¹, 李和兴², 范康年¹

(1 复旦大学化学系上海市分子催化与创新材料重点实验室, 上海 200433; 2 上海师范大学化学系, 上海 200234)

摘要: 研究了氧在 Ag/SiO₂ 催化剂上的超高真空程序升温脱附. 结果表明, 脱附谱中出现了对应于表面分子氧 ($T_p = 340$ K), 体相氧 ($T_p = 570$ K) 和次表层氧 ($T_p = 700 \sim 800$ K) 的脱附峰. 由于催化剂在制备过程中经过高温焙烧, 因而其表面原子氧浓度低, 脱附谱中未出现原子氧的脱附峰. 高温焙烧还可使表面缺陷浓度增大, 有利于原子氧向体相扩散, 形成体相溶解氧, 也有利于体相氧向表面扩散, 所以对应于体相氧的 570 K 脱附峰较强. 体相氧和次表层氧向表面的扩散遵循不同的扩散机理.

关键词: 银, 二氧化硅, 超高真空程序升温脱附, 扩散机理

中图分类号: O643 文献标识码: A

Ultra-High-Vacuum Temperature-Programmed Desorption of Oxygen on the Surface of Ag/SiO₂ Catalyst

REN Liping¹, DAI Weilin^{1*}, DONG Yi¹, QIAO Minghua¹,
CAO Yong¹, LI Hexing², FAN Kangnian¹

(1 Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2 Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: There are two adsorption modes for oxygen on silver: atomic and molecular. The results of ultra-high-vacuum temperature-programmed desorption of oxygen show that three states of oxygen are present on the Ag/SiO₂ surface. They are surface molecular oxygen ($T_p = 340$ K), bulk-dissolved atomic oxygen ($T_p = 570$ K), and sub-surface atomic oxygen ($T_p = 700 \sim 800$ K). No surface atomic oxygen species is detected, owing to the decrease of the concentration of the surface atomic oxygen during the high-temperature treatment in the preparation process of Ag/SiO₂. The high-temperature treatment also increases the defect concentration on the silver surface, which favors the diffusion of surface atomic oxygen to the bulk and to form bulk-dissolved oxygen. The surface molecular oxygen desorbs at 340 K and does not react with CO. Increasing the partial pressure of gas-phase oxygen can facilitate the diffusion of oxygen to the bulk, resulting in an increase in the intensity of the desorption peak of the bulk dissolved-oxygen. The desorption temperature of the sub-surface oxygen is higher than those of the other two oxygen species because of the high resistance for the diffusion of oxygen from the bulk to the surface. Both the bulk-dissolved and the sub-surface oxygen desorption peaks are formed *via* the diffusion of bulk-dissolved oxygen to the surface but follow different diffusion mechanisms. The bulk-dissolved oxygen diffuses *via* an interstitial mechanism at low temperature since the active energy is low, while the sub-surface oxygen must get over much higher active energy to perform interstitialcy diffusion at high temperature.

Key words: silver, silica, ultra-high-vacuum temperature-programmed desorption, diffusion mechanism

银及其负载型催化剂被广泛应用于各类催化反应中^[1-4]. 解释银催化剂活性的关键在于弄清楚银

与氧之间的相互作用, 包括氧的活化机理、氧诱导的银重构和氧向银体相的渗透等. 氧在银上的吸附有

两种形式:原子吸附和分子吸附^[5,6]。一般认为,分子氧物种只在很低的温度下才能稳定存在于银的表面^[7~10],但也有一些研究者在较高温度下观测到了分子氧物种^[11~13]。大多数研究者认为,分子吸附的氧物种只是氧分子解离为吸附氧原子的先驱体,尽管它可以与 SO_2 和 CO 反应^[14],但是活性很低。Madix 等^[15]证明分子吸附的氧物种对 $\text{Ag}(110)$ 上水的解离是非活性的,对甲醇氧化也是非活性的。人们普遍认为,银表面吸附的原子氧物种是反应活性中心^[16,17]。在甲醇氧化脱氢制甲醛的反应中,银上的原子吸附氧主要扮演以下角色:(1)作为碱脱去甲醇上的一个质子,形成的甲氧基吸附在相邻的缺电子(Lewis 酸)的银上;(2)作为反应物使吸附的甲氧基脱氢,形成吸附的羟基和甲醛;(3)作为亲核试剂进攻吸附甲醛上的碳原子,生成亚甲二氧基物种($-\text{OCH}_2\text{O}-$),它是进一步生成吸附甲酸的中间体;(4)作为引发剂使吸附的甲醛聚合为多聚甲醛。

由于 Ag/SiO_2 催化剂表面被大量的金属银所覆盖^[3],该催化剂表面对氧的吸附与多晶银存在可比之处。但催化剂制备过程中的高温焙烧过程可使银的表面形貌发生巨大变化,表面银的存在状态比多晶银复杂;同时,催化剂表面仍有一部分是裸露的 SiO_2 载体,因此 Ag/SiO_2 的表面性质与多晶银相比有较大差异。本文首次报道了利用超高真空程序升温脱附(UHV-TPD)手段研究 Ag/SiO_2 催化剂表面氧的吸附态及其稳定性,为阐明该催化剂上的甲醇氧化脱氢反应机理提供佐证。

1 实验部分

1.1 UHV-TPD 实验装置

由本实验室搭建的 UHV-TPD 实验装置如图 1 所示。该装置以四极质谱(AQA-360)为监测器,质

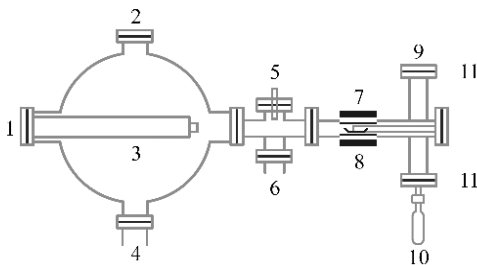


图 1 超高真空程序升温脱附装置图

Fig 1 The equipment of UHV-TPD

- 1—QMS, 2—Window, 3—Detector, 4—Ti pump,
5—Gauge, 6—Turbomolecular pump, 7—Furnace,
8—quartz tube, 9—Gas, 10— CH_3OH , 11—Leak valve

谱头尽量靠近样品以增强灵敏度。样品置于自制的石英舟内(K 型热电偶置于石英舟内样品的中央),石英舟置于一自制的石英反应管($\phi = 16 \text{ mm}$)中央,石英反应管通过玻璃与不锈钢管烧结,确保系统处于高真空状态。样品由石英反应管外的电炉供热,用标准石英砂样品作线性升温校正,在 $0 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,该装置程序升温的线性很好。气体和液体样品均通过微漏阀引入系统。系统背景压力为 10^{-7} Pa 数量级。残余气体主要是 H_2 , N_2 及少量 H_2O 。程序升温范围:室温 $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 样品预处理及 TPD 实验

Ag/SiO_2 催化剂的制备按文献[3]进行。将制得的催化剂在氢气氛中于 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原 3 h,确保催化剂中的银全部以零价态存在,然后将其装入真空系统。先高温脱附,再经多次高温氧化(氧气压力 $0.1 \sim 1 \text{ Pa}$)处理后,可同时检测到氧脱附信号和 CO_2 等大量气体的脱附峰。这些气体主要是表面污染碳及制备过程中残留的碳经高温氧化后产生的^[18]。当循环次数超过 20 次时即可得到稳定的氧脱附峰,而此时 CO 和 CO_2 的脱附峰也降低到一个稳定的最小值。此时可认为催化剂表面已达到清洁要求。程序升温脱附谱显示,清洁后的样品上未出现氧的脱附峰,即样品表面没有吸附氧。

实验使用高纯氧(99.999%, BOC)为氧气源,纯化的气体均由四极质谱检测,没有明显的杂质。

在室温下改变氧的暴露量(暴露量以 L 表示, $1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 暴露量范围 $4 \sim 7000 \text{ L}$)或固定暴露量改变暴露温度,然后将催化剂从室温程序升温到 900 K (升温速率一般为 $40 \text{ K}/\text{min}$),固定荷质比,记录催化剂在脱附过程中的变化曲线。

1 实验部分

2.1 氧暴露量对氧吸附态及其性质的影响

2.1.1 改变氧暴露压力

图 2 是在 298 K 及不同氧气压力下暴露 3 min 后的催化剂的氧脱附谱。氧在银表面的脱附峰可分为三种:低强度的不对称低温脱附峰(峰 1, 340 K 左右),高温脱附峰(峰 2, 570 K ; 峰 3, 650 K , 氧暴露量大于 130 L 时出现),及更高温度下的弥散脱附峰(峰 4, $>800 \text{ K}$)。

随着氧暴露量的增大,峰 1 的强度缓慢增大,但达到最大值后不再增大,表明该吸附态的氧物种的吸附-脱附已达到饱和。其它吸附态物种的吸附量

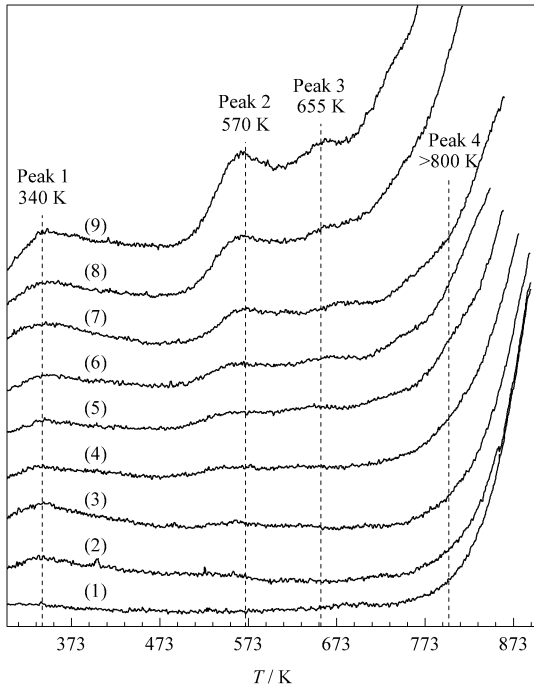


图 2 在 298 K 及不同氧气压力下暴露 3 min 的 Ag/SiO₂ 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig 2 O₂-TPD profiles of Ag/SiO₂ exposed to O₂ under different oxygen pressures at 298 K for 3 min

- (1) 6.3×10^{-6} Pa, (2) 1.0×10^{-5} Pa, (3) 2.0×10^{-5} Pa, (4) 4.0×10^{-5} Pa, (5) 1.0×10^{-4} Pa, (6) 2.0×10^{-4} Pa, (7) 5.0×10^{-4} Pa, (8) 1.0×10^{-3} Pa, (9) 5.0×10^{-3} Pa

则不断增大。峰 3 则是在较大暴露量下才开始出现的。由脱附峰温尚不能断定这几个脱附峰所代表的是何种氧物种。但考虑到已有文献中的实验事实, 峰 2~4 的脱附峰温都高于 500 K, 一般应是解离的原子态氧吸附物种。峰 1 的峰温为 340 K, 虽然单晶表面在该温度下不太可能有稳定的分子氧物种存在, 但 Wu 等^[19, 20]和 Kilty 等^[11]对多晶银和负载银的研究表明, 这一温度下的 Ag/SiO₂ 催化剂上的氧物种仍有可能是分子氧物种。至于峰 4 这个弥散峰则有可能来自两个方面, 一是银在高温下的溶解氧脱附^[21~23], 二是由载体 SiO₂ 造成的^[24]。我们在样品预处理过程中发现, 870 K 以上的弥散峰必须经过长时间高温脱气处理才能完全消除, 估计是载体的影响。

2.1.2 改变氧暴露时间

图 3 是改变催化剂的氧暴露时间而得到的氧脱附谱。同样有 4 个氧脱附峰。由于氧的暴露压力比较大 (1.0×10^{-3} Pa), 脱附峰的强度与图 2(8) 的相当, 说明暴露时间对脱附峰的强度影响不大; 而与

氧暴露压力较小的图谱相比(如图 2(6) 与图 3(1) 相比) 尽管暴露量相近(图 2(6) 为 270 L, 图 3(1) 为 200 L), 但原子氧的高温脱附峰的强度明显增加, 这表明氧压力的增大有利于氧的脱附。文献[1, 21, 22, 25]认为, 570 K 及以上温度的脱附峰对应于体相和次表层原子氧。气相中氧浓度的增大促进了氧原子向体相的扩散, 体相中溶解氧量的增加导致热脱附峰温升高。

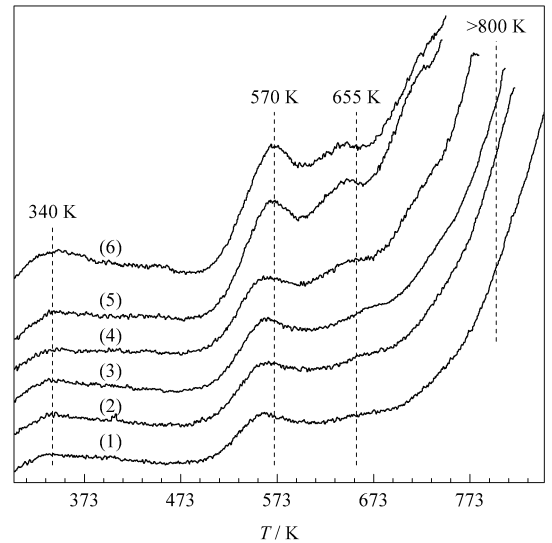


图 3 在 298 K 及 1.0×10^{-3} Pa 氧气压力下暴露不同时间的 Ag/SiO₂ 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig 3 O₂-TPD profiles of Ag/SiO₂ exposed to O₂ under stable O₂ pressure of 1.0×10^{-3} Pa at 298 K for 3 min

- (1) 30 s, (2) 60 s, (3) 120 s, (4) 300 s, (5) 600 s, (6) 750 s

2.2 氧暴露温度对氧吸附态及其性质的影响

图 4 是将催化剂在恒定氧暴露压力 1.0×10^{-3} Pa 及不同温度下暴露氧气 3 min, 再在相应温度下抽真空至系统回复背景压力, 最后降温至 298 K 并开始程序升温脱附所得到的 TPD 谱。由图 4 可见, 当氧暴露温度 ≥ 370 K 时, 峰 1(340 K) 消失, 而在室温下吸附时该脱附峰的峰宽大于 100 K, 且拖尾较长, 这说明此氧物种在 370 K 以上无法稳定存在。暴露温度为 373, 473 和 573 K 的三个样品中, 峰 2 的起始温度基本相同, 说明升高氧暴露温度只是增加了峰 2 对应氧物种的浓度, 而没有产生新的吸附物种。在室温到 573 K 范围内, 随着氧暴露温度的升高, 峰 2 的强度不断增大, 573 K 时尤其明显。由于较高的温度有利于氧向银体相的扩散, 体相氧的浓度升高, 脱附强度增大。当氧暴露温度高于 570 K 时, 峰 2 对应的氧物种的脱附比吸附占优势, 该氧物

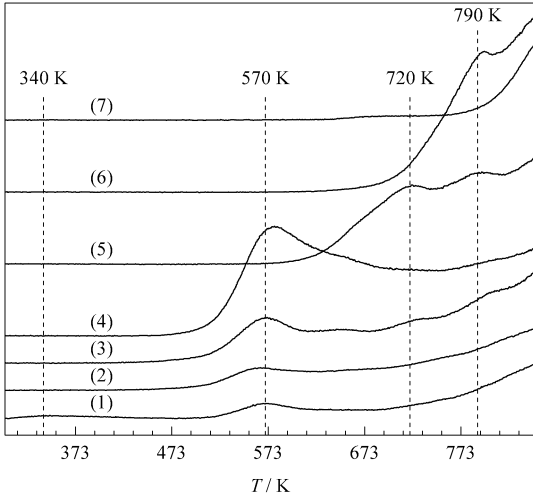


图 4 在不同温度及 1.0×10^{-3} Pa 氧气压力下暴露 3 min 的 Ag/SiO₂ 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig 4 O₂-TPD profiles of Ag/SiO₂ exposed to O₂ under stable O₂ pressure of 1.0×10^{-3} Pa at different temperatures for 3 min
(1) 298 K, (2) 373 K, (3) 473 K, (4) 573 K, (5) 673 K, (6) 773 K, (7) 873 K

种无法稳定存在,其脱附峰消失;而在 720 和 790 K 处出现了两个新的脱附峰,这在多晶银中未见报道,是 Ag/SiO₂ 催化剂的氧吸附性质不同于多晶银之处. 文献 [1, 21, 22, 25] 已经提到,在 570 K 左右脱附的为体相溶解原子氧 O_β 物种,而在 850~870 K 脱附的则是次表层氧 O_γ 物种. 这两个脱附峰都是由体相溶解氧扩散到表面并脱附造成的,但它们的扩散机理 [21] 存在差异. 前者通过隙间扩散,活化能较低,可以在较低温度下进行;后者则通过填隙子扩散(取代扩散),活化能较高,需要在较高的温度下进行. 因此,在 720 和 780 K 脱附的两个氧物种则可能是扩散阻力介于两者之间的溶解氧物种.

2.3 氧吸附物种的鉴别

一般采用 ¹⁸O₂ 同位素交换反应和 CO 滴定反应 [26] 来鉴别氧的几种表面吸附态是未解离的分子态吸附还是解离的原子态吸附.

2.3.1 ¹⁸O₂ 同位素交换反应

当 ¹⁸O₂ 和 ¹⁶O₂ 同时引入催化剂表面时,对应于氧的解离吸附,表面将出现原子态的 ¹⁶O 和 ¹⁸O 吸附物种. 按照统计原理,脱附过程的再复合将出现氧分子的三种组合: ¹⁶O₂ ($m/e = 32$), ¹⁸O₂ ($m/e = 36$) 和 ¹⁶O ¹⁸O ($m/e = 34$). 但是,对于氧的未解离吸附,仅可能出现 ¹⁸O₂ 和 ¹⁶O₂,不可能有 ¹⁶O ¹⁸O. 因此,为

了识别解离和非解离吸附态,只要检测脱附物中是否存在 ¹⁶O ¹⁸O ($m/e = 34$) 分子,若存在则是解离吸附,反之则为未解离吸附.

图 5 是吸附 ¹⁸O₂/¹⁶O₂ (1:1) 气体时,固定氧的三种荷质比测得的催化剂的 O₂-TPD 谱. 该结果可以证明低温脱附峰(峰 1, 340 K)对应于未解离的分子态吸附氧物种,高温脱附峰(570 K 等)对应于解离的原子态吸附氧物种,其中 780~890 K 的脱附峰可能是由载体 SiO₂ 中晶格氧的脱附形成的.

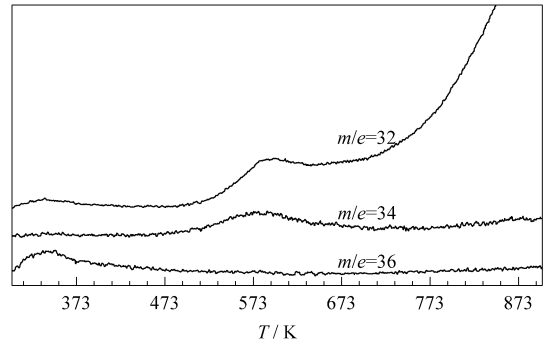


图 5 吸附 ¹⁸O₂/¹⁶O₂ (1:1) 的 Ag/SiO₂ 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig 5 O₂-TPD profiles of Ag/SiO₂ exposed to ¹⁸O₂/¹⁶O₂ (1:1) under 1.0×10^{-3} Pa at 298 K for 3 min

2.3.2 CO 滴定

实验表明 [27, 28] 在银表面 CO 可很快与原子态吸附氧发生“清除”(clean off)反应生成 CO₂,而在室温下不与分子态吸附氧发生反应. 根据这一事实,首先在 298 K 向 Ag/SiO₂ 催化剂上引入 1×10^{-4} Pa \times 3 min 的氧,抽去残余气相中的氧后引入 1×10^{-4} Pa \times 3 min 的 CO,然后抽去 CO 并进行程序升温脱附,记录 O₂ 的信号,得到图 6. 从图可见,CO 反应后,低温脱附峰(峰 1, 340 K)依然存在,而高温脱附

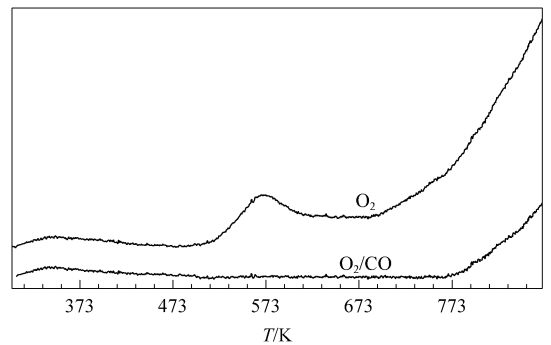


图 6 吸附 O₂ 及 CO 的 Ag/SiO₂ 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig 6 O₂-TPD profiles of Ag/SiO₂ exposed to O₂ and then CO under 1.0×10^{-4} Pa at 298 K for 3 min

峰(570 和 670 K 等)完全消失. 这进一步证实低温脱附峰归属于未解离的分子态吸附氧物种,而高温脱附峰归属于解离的原子态吸附氧物种.

2.4 讨论

一般在多晶银的 TPD 谱上主要有 460、620 和 870 K 三个分别归属于表面原子氧、体相溶解原子氧和次表层原子氧的脱附峰^[21, 29, 30]. Ag/SiO₂ 上的原子态吸附氧的情况比多晶银上的复杂. 氧暴露量较低时 (<130 L), Ag/SiO₂ 只有 340、560 和 >800 K 三个脱附峰对应的氧物种. 随着氧暴露量或氧暴露压力的增大,逐渐出现了 670 K 脱附峰对应的氧物种. 而当催化剂在高温下吸附氧时,出现了 720 和 780 K 脱附峰对应的氧物种.

归纳起来,Ag/SiO₂ 表面的氧吸附主要有以下特点:(1)分子态吸附的氧在 340 K 脱附且不与 CO 发生反应.(2)不存在表面原子氧,原因可能有两个,一是催化剂经过高温(1200 K)焙烧,热稳定性最高而黏附系数 (<1×10⁻⁷)最小的 Ag(111)晶面在表面结构中占优势;二是高温焙烧使催化剂表面的缺陷浓度增大,有利于原子氧向体相扩散,形成体相溶解氧.(3)对应于 560 K 脱附峰的是银体相溶解的氧物种,增大氧气的浓度可以促进氧向体相扩散,最终增大脱附强度. 在不高于脱附温度时,较高的吸附温度也可以达到同样的效果. 800 K 以上的脱附峰则来自次表层氧物种,由于扩散到表面的阻力较大,所以脱附峰温较高. 与多晶银不同的是,Ag/SiO₂ 中存在脱附峰温介于 560 和 800 K 之间的氧物种,推测可能是扩散阻力介于前两者之间的氧物种.(4)800 K 以上脱附的氧中可能也有一部分来自载体 SiO₂ 的弥散峰.

参 考 文 献

- 1 Bao X, Pettinger B, Ertl G, Schloegl R. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1993, **97**(3):322
- 2 Dai W-L, Liu Q, Cao Y, Deng J-F. *Appl Catal A*, 1998, **175**(1-2):83
- 3 Cao Y, Dai W-L, Deng J-F. *Appl Catal A*, 1997, **158**(1-2):L27
- 4 Kuroda Y, Onishi H, Mori T, Yoshikawa Y, Kumashiro R, Nagao M, Kobayashi H. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(35):8976
- 5 Barteu M A, Madix R J. In: King D A, Woodruff D P eds. *The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis*, Vol 4. Amsterdam:Elsevier, 1982. Chap

- 6 Van Santen R A, Kuipers H P C E. *Adv Catal*, 1987, **35**:265
- 7 Backx C, de Groot C P M, Biloen P. *Surf Sci*, 1981, **104**(1):300
- 8 Sexton B A, Madix R J. *Chem Phys Lett*, 1980, **76**(2):294
- 9 Eickmans J, Otto A, Goldmann A. *Surf Sci*, 1985, **149**(1):293
- 10 Grant R B, Lambert R M. *Surf Sci*, 1984, **146**(1):256
- 11 Kilty P A, Rol N C, Sachtler W M H. In: *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis*, 1972. 929
- 12 Kondarides D I, Papatheodorou G N, Vayenas C G, Verykios X E. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1993, **97**(5):709
- 13 Millar G J, Metson J B, Bowmaker G A, Cooney R P. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, **91**(1):133
- 14 Capote A J, Madix R J. *Surf Sci*, 1989, **214**(1-2):276
- 15 Madix R J, Roberts J T. *Surf Sci*, 1992, **273**(1-2):121
- 16 Twigg G H. *Trans Faraday Soc*, 1946, **42**(2):284
- 17 Grant R B, Lambert R M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1983, (12):662
- 18 Bowker M, Barteau M A, Madix R J. *Surf Sci*, 1980, **92**(2-3):528
- 19 Wu K, Wang D Zh, Wei X M, Cao Y M, Guo X X. *J Catal*, 1993, **140**(2):370
- 20 Wu K, Wang D Zh, Wei X M, Cao Y M, Guo X X. *Surf Sci*, 1994, **304**(3):475
- 21 Nagy A, Mestl G. *Appl Catal A*, 1999, **188**(1-2):337
- 22 包信和, 邓景发, 董树忠. 化学学报(Bao X H, Deng J F, Dong Sh Zh. *Acta Chim Sin*), 1986, **44**(6):619
- 23 邓景发, 朱效中, 董树忠, 庞燕婉. 化学学报(Deng J F, Zhu X Zh, Dong Sh Zh, Pang Y W. *Acta Chim Sin*), 1984, **42**(12):1133
- 24 邓景发, 张西平, 刘定江, 董树忠. 化学学报(Deng J F, Zhang X P, Liu D J, Dong S Zh. *Acta Chim Sin*), 1991, **49**(3):209
- 25 Bao X H, Barth J V, Lemhpfuhl G, Schuster R, Uchida Y, Schloegl R, Ertl G. *Surf Sci*, 1993, **284**(1-2):14
- 26 Kitson M, Lambert R M. *Surf Sci*, 1981, **109**(1):60
- 27 Albers H, van Der Wal W J J, Gijzeman O L T, Bootsma G A. *Surf Sci*, 1978, **77**(1):1
- 28 Engelhardt H A, Menzel D. *Surf Sci*, 1976, **57**:591
- 29 邓景发, 包信和, 郭伯麟. 物理化学学报(Deng J F, Bao X H, Guo B L. *Acta Phys-Chim Sin*), 1985, **1**(1):39
- 30 Bao X H, Deng J F. *J Catal*, 1986, **99**(2):391