

甲醇与氧在银钯合金上的吸附和反应

王怀明* 邓景发

(复旦大学化学系, 上海, 200433)

本文运用 UPS、超高真空程序升温反应谱 (TPRS) 研究了氧和甲醇在银钯合金上的吸附和反应。实验结果表明, 合金表面存在两种分别与 Ag 和 Pd 原子有关的活性位; 少量钯原子的存在, 一方面提供了甲醇分解反应的活性中心, 另一方面通过与银之间的电子相互作用, 削弱了氧与银的结合, 增强了表面吸附氧的反应活性, 从而改变了甲醇氧化反应的选择性。

关键词: 银钯合金, 甲醇氧化, 化学吸附。

甲醛是一种重要的化工原料, 目前工业生产大多采用甲醇在银催化剂上催化氧化的方法进行, 甲醛产率为 84~88%。为了进一步提高甲醛产率, 已研究了各种化学添加剂对反应活性和选择性的影响^[1~4]。研究发现, 当在银催化剂中加入少量的钯后, 转化率和产率发生了显著变化^[2]。迄今为止, 对钯作用的研究主要着重于银和钯合金化对催化剂电子性质、磁性质和化学吸附性能的影响, 而对催化剂的表面吸附态和表面催化的研究则不多^[5], 有关甲醇在合金表面氧化的反应机理研究至今未见文献。本文报道了在超高真空条件下, 用 UPS He I 研究氧在合金表面吸附, 以及质谱-程序升温反应谱 (TPRS) 研究甲醇与氧表面反应的结果。

实 验

UPS 实验在 VG ESOA LAB5 多功能谱仪中进行。采用 He I (21.2 eV) 共振线作激发源, 分析器通过能量为 10 eV。TPRS 和 TDS 实验在自行设计的超高真空程序升温表面反应谱仪中进行。实验前样品均采用氧气吸附-脱附进行表面清洁处理, 能谱实验中还采用了氦离子轰击-高温退火方法清洁表面。实验中系统工作压力均小于 5×10^{-7} Pa。

Ag-Pd 合金样品为盐酸胍氨溶液还原硝酸银-氯化钯氨混合溶液制得的粉末, 经氢气还原、真空脱气进一步处理, 体相组成为 $\text{Ag}_{90}\text{Pd}_{10}$, 其表面组成用 AES 测得为 $\text{Ag}_{96.5}\text{Pd}_{3.5}$ 。氧气为高纯钢瓶气体, 未进一步纯化处理。甲醇为分析纯试剂, 引入系统前采用冷冻-抽空-熔融法纯化。

结 果 与 讨 论

氧在 Ag-Pd 合金上的吸附 室温下氧在银钯合金表面吸附的 UPS 差谱如图 1 所示, 在 Fermi 能级 E_F 下 2.2 eV、3.0 eV 和 5.3 eV 处出现了三个共振态, 同时伴随着 Ag 4d 带强度的降低。

Ertl 和 Küppers 指出^[6], 氧在过渡金属上吸附最明显的特征是在 Fermi 能级 E_F 下 5~

6 eV 处出现 O^*2p 的共振态. Conarad 等人研究了 Pd(111) 上氧吸附的 UPS, 确实观测到 5.0 eV 处的 O^*2p 共振, 此外还看到 2.0 eV 处氧的 O^*2p 共振态^[7]. Ag 由于 4d 电子带是充满的, 在发生化学吸附时 s 电子的作用将很明显. 因此, 当氧在银表面吸附时, O^*2p 轨道受到 Ag 的 4d, 5s 电子的共同极化作用, 共振能级移到了 3.0 eV 处, 同时在 5.3 eV 和 9.0 eV 处还有两个对应于分子态吸附氧的 σ_g^* 和 σ_u 轨道共振态^[8]. 由于氧在 Ag-Pd 合金表面仅发生解离吸附^[9], 可以认为, 氧在 Ag-Pd 合金表面吸附导致的 E_F 以下 2.2 eV、5.3 eV 和 3.0 eV 处的共振态, 分别对应于原子态氧在 Pd 上和 Ag 上的吸附.

由于 Pd 的 4d 带和 Ag 的 5s 带相互重叠, 因此 Pd 的 4d 电子和 Ag 的 5s, 4d 电子间就会产生相互极化作用. 当表面暴露氧后, 氧原子首先在 Pd 上吸附, 在 2.2 eV, 5.3 eV 处产生两个共振峰, 同时减弱了 Pd 的 4d 电子和 Ag 的 5s, 4d 电子间的相互作用, 导致银的 4d 带强度在 3.7 eV 处降低(图 1, a); 随着氧暴露量增大, 对应于 O-Pd 作用的共振强度不变, 表征 O-Ag 作用的 3.0 eV 共振增强, Ag 的 4d 带强度降低移到 4.1 eV (图 1, d~c), 与纯银表面吸附氧导致的 4d 带下降一致^[9], 表明此时合金表面主要呈现了银的吸附特性, 与 AES 测得的表面由大量银原子组成的结论吻合. 这结果意味着合金化过程并未明显改变 Ag 和 Pd 吸附氧的性能.

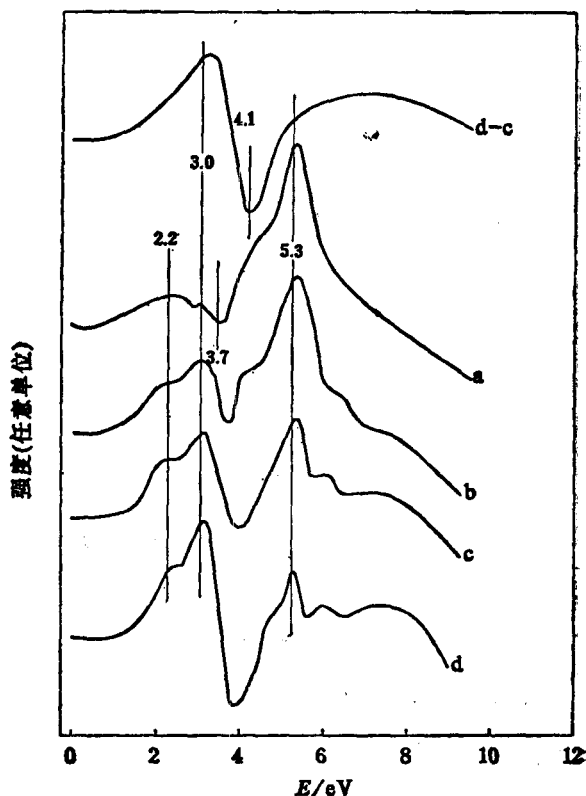


图 1 氧在银钯合金上吸附的 UPS 差谱

a—12 L; b—72 L; c—900 L; d—2400 L 氧

图 2 给出了不同的氧暴露量下 Ag-Pd 合金吸附氧的 TDS 谱. 由图看出, 表面存在两种明显的氧吸附态, 分别在 ~ 470 K (α 峰) 和 ~ 700 K (β 峰) 开始脱附. 对照氧在纯 Ag^[10] 和纯 Pd^[11] 上的脱附, 结合 UPS 结果, 我们认为 α 峰对应于合金中银原子上吸附的氧, β 峰对应于 Pd 上原子态氧的脱附. 与纯银表面原子态氧的脱附峰比较, 在较低的暴露量时 (< 30 L), 受 β 峰脱附的影响, α 峰形变得不对称; 增大暴露量, 由于此时合金表面主要呈现了银的吸附特性, 峰形恢复了氧在纯银上吸附时的对称形状. 在同等暴露量下比较氧在纯银上的脱附峰温后发现^[10], 合金表面的 α 峰向低温移动了 ~ 40 K, 表明由于 Ag 和 Pd 之间的相互作用, 削弱了 O-Ag 间的相互作用, 使氧在较低的温度就开始脱附.

甲醇在 Ag-Pd 合金上的吸附与分解 实验表明, 在超高真空环境中, 室温下甲醇在清洁的银表面既不吸附也不分解, 仅当温度高于 570 K 时才热分解成 CO 和 H_2 ; 而在清洁的钯表面^[12], 220 K 时甲醇就分解生成了共吸附的 CO 和 H_2 . 对 Ag-Pd 合金, 室温下暴露甲醇后既没有测量到表面功函数的明显变化, 也没有检测到暴露 180 L 甲醇后 CH_3OH , CO, H_2 脱附的质谱信号. 但是如果在甲醇稳定流动的条件下进行程序升温, 我们发现, 与纯银上不同, 随

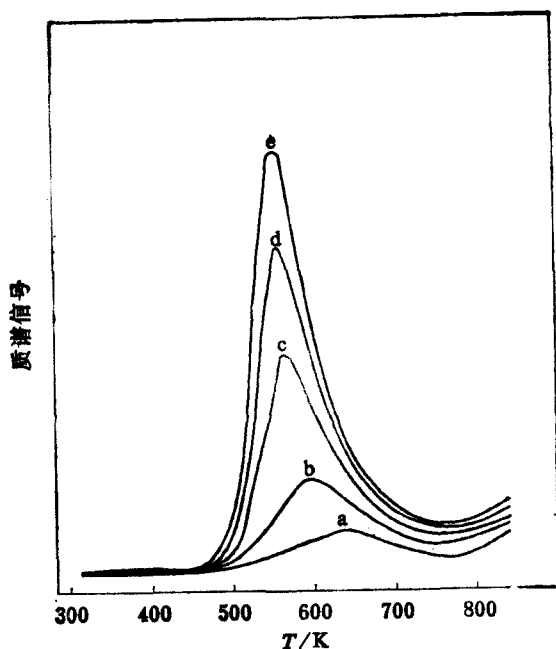


图2 合金表面氧吸附的 TDS 谱

a—7.5 L; b—15 L; c—30 L; d—45 L; e—60 L 氧; $\beta=60 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

样品温度上升, 甲醇分压单调下降, 同时 CO 分压上升, 570 K 后下降和上升的速度都加快(图 3)。意味着由于表面钯的作用, 甲醇在 570 K 以前就发生了催化分解。另一分解产物 H_2 由于

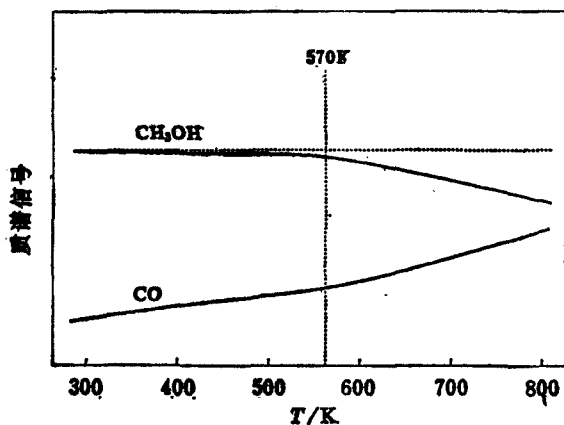


图3 甲醇在银钯合金上的分解反应

 $P_{\text{MeOH}}=4.0\times 10^{-5} \text{ Pa}$; $\beta=60 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$

其分压信号受本底及质谱碎片信号的干扰, 没能得到规律性的变化。对 CO 在银钯合金上吸附的研究表明, 合金对 CO 的吸附能力随表面 Pd 原子浓度减少而降低^[13], 此外, 由图 3 看出, 室温下甲醇的分解度很小, 产生的 CO 很少, 因此我们未能检测到 CO 的吸附。

室温下在甲醇处于稳定流动状态的体系中通入一定分压的氧气(如图 4 所示), 我们看到, 甲醇的分压立即降低, 并很快回升, 表明氧增强了甲醇在表面的吸附反应。与纯银时的结果(图 4b)不同, 在合金表面即使关闭氧气甲醇分压也不能很快

恢复到起始值; 再开启氧气, 甲醇分压又一次下降, 且比关闭氧气时的甲醇分压更低(图 4a)。合金表面氧对甲醇吸附的增强作用, 体现了合金表面大量的银原子的作用, 与表面组成测量和 UPS 研究的结果是一致的; 而甲醇分压没有恢复到起始值, 很可能是因为 Pd 原子的存在使表面氧的反应活性增强, 结果甲醇在室温下就与氧发生反应, 产生了不同于纯银上的实验现象。

甲醇与氧在 Ag-Pd 合金上的 TPRS 结果 室温下合金表面先预吸附一定量的氧, 再引

入甲醇至所需的暴露量, 抽空后对样品程序升温, 并用四极质谱对升温过程中产生的各物种的分压变化进行检测, 得到的结果如图5所示。其中甲醇和氧的暴露量之比分别为 90 L:270 L 和 90 L:30 L。

由图可见, 共吸附的氧和甲醇在 375 ± 5 K (I) 和 450 ± 20 K (II) 处生成了两组分开的产物, 表明在升温过程中存在二种反应过程。根据 TPRS 原理^[14], 吸附的一种或几种物质, 在获得一定能量后, 发生表面反应。若表面反应是控速步骤, 产物立即从表面分子变为气相分子, 此时记录的产物谱就代表了中间体发生表面反应的过程, 且各产物的峰温和峰形相同。据此, 第一组产物的峰温和峰形因非常接近, 表明这是由表面反应为控速步骤的反应过程产生的。第二

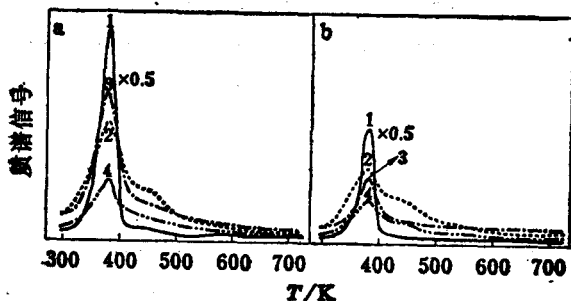


图5 银钽合金表面甲醇与氧共吸附的 TPRS 结果

1—CO¹⁸O; 2—HCHO; 3—H₂¹⁸O; 4—CH₃OH

甲醇与氧的暴露量之比分别为 a) 90 L:270 L; b) 90 L:30 L

我们认为银与钽的合金化作用, 通过银的 5s 电子带与钽的 4d 电子带间的耦合, 修饰了合金表面特别是银原子的电子性质, 导致表面吸附氧的反应活性增强, 使表面反应发生的温度降低; 而原先在纯银上能稳定存在的反应中间体, 由于合金上氧的反应活性提高, 在较低的温度下就发生分解、氧化, 从而导致了第三产物群的消失。

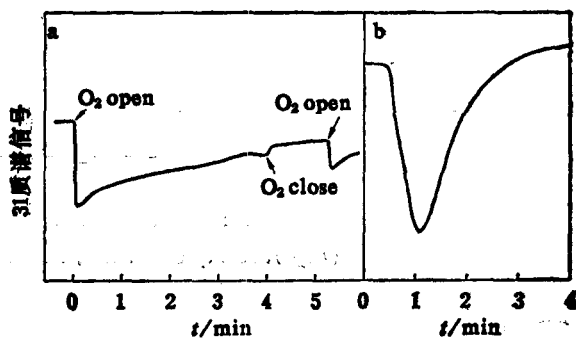


图4 氧致甲醇吸附

a—银钽合金; $P_{\text{MeOH}}=4.0 \times 10^{-5}$ Pa; $P_{\text{O}_2}=6.7 \times 10^{-5}$ Pa

b—电解银; $P_{\text{MeOH}}=1.4 \times 10^{-5}$ Pa; $P_{\text{O}_2}=2.0 \times 10^{-5}$ Pa

组产物, 因峰形弥散, 峰温不一致, 因此不可能是表面反应为控速的步骤。比较 HOCHO, H₂O 等在表面吸附的结果, 可知是产物脱附为控速步骤的反应过程产生的。

比较甲醇在电解银表面的 TPRS 结果^[15], 我们发现表面反应(I)在合金上发生的温度比在纯银上低了约 30 K; 没有了由纯银上稳定存在的反应中间体高温分解产生的第三组产物。根据前述实验的结果,

参 考 文 献

- [1] Rao, V. N. M.; Nielson, N. A., *US* 4,167,527, 1979 [Chem. Abstr. 1980, 92, 22047x].
- [2] Imayoshi, Shinkichi; Kobayashi, Naotake, *GB* 2,121,787, 1984 [Chem. Abstr. 1984, 100, 156229a].
- [3] Dong, S. Z.; Xiao, F. H.; Deng, J. F., *J. Catal.*, 1988, 109, 170.
- [4] Howe, B. K.; Harry, F. R. F.; Clarke, D. A., *GB* 1,272,592, 1972 [Chem. Abstr. 1970, 72, 42798h].
- [5] Allison, E. G.; Bond, G. C., *Catal. Rev.*, 1972, 7, 233.
- [6] Ertl, G.; Kuppers, J., in "Low Energy Electron and Surface Chemistry", VCH, Weinheim, 1985.
- [7] Conard, H.; Ertl, G.; Kuppers, J.; Latta, E. E., *Surf. Sci.*, 1977, 65, 245.
- [8] Bao, X. H.; Dong, S. Z.; Deng, J. F., *Surf. Sci.*, 1988, 199, 493.
- [9] 王怀明, 邓景发, 董树忠, 邱岳明, 化学物理学报, 1991, 4, 59.
- [10] Bao, X. H.; Deng, J. F.; Dong, S. Z., *Surf. Sci.*, 1985, 163, 444.
- [11] Gumhalter, B.; Milum, M.; Wandelt, K., in "Selected Studies of Adsorption on Metal and Semiconductor Surface", WEKA-Druck GMBH, Linnich, 1990.
- [12] Al-Mawlawi, D.; Saleh, I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1981, 77, 2965.
- [13] 王怀明, 包信和, 邓景发, 分子催化, 1987, 1, 195.

- [14] Madix, R. J., *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 1978, 7, 143.
[15] Bao, X. H.; Deng, J. F., *J. Catal.*, 1988, 99, 391.

The Adsorption and Reaction of Methanol with Oxygen on Ag-Pd Alloy

Wang, Huai-Ming* Deng, Jing-Fa

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract

UV photoelectron spectroscopy (UPS), thermal desorption mass spectroscopy (TDS) and temperature-programmed reaction spectroscopy (TPRS) were used to investigate the adsorption and reaction of methanol and oxygen on $\text{Ag}_{90}\text{Pd}_{10}$ alloy. The results indicate that there are two atomic adsorption states of oxygen on the surface of alloy, one (α peak in O_2 -TDS) is corresponding to oxygen adsorbed on the site related to the surface Ag atom and the other corresponding to the interaction of oxygen with Pd. The peak temperature of α peak is about 40K lower on the alloy than that on pure Ag. On the alloy methanol partly decomposed to CO and H_2 at room temperature. TPRS results show that due to the presence of Pd atom on the surface of alloy the temperature of methanol reacting with oxygen adsorbed on silver is 30K lower than that on pure Ag, and the reaction gives only two groups of products. These results can be explained by electronic-effect caused by silver alloying with palladium.