

γ -Mo₂N 催化剂上 H₂ 及 NO 吸附性质的 TPD-MS 研究

杨树武 纪纯新 徐江 阎卫宏 张耀军 应品良 辛勤

(大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 采用 TPD-MS 方法研究了 H₂ 及 NO 在 γ -Mo₂N 上的吸附状况. 单独的 H₂-TPD 结果表明, 当 H₂ 在 673K 吸附时, 在 443K、573K 及 723K 得到了三个 H₂ 脱附峰, 表明 γ -Mo₂N 上有三种不同能量的 H₂ 吸附位. NO-TPD 结果表明, NO 吸附后亦有三个脱附峰 (383K、493K、543K), 对应着 γ -Mo₂N 上三种不同能量的 NO 吸附位: 低、中、高能吸附位. NO 既可以以解离状态, 又可以以一种 NO 二聚态 (dimer or dinitrosyl) 的形式吸附在 γ -Mo₂N 上, 这些吸附物种在脱附过程中产生大量的 N₂ 及少量的 N₂O. 对比 NO 吸附在不同处理条件的 γ -Mo₂N 上的 TPD 结果可知, NO 是吸附在 γ -Mo₂N 上的 Mo 的配位不饱和中心上, 这些吸附中心既可通过还原催化剂, 又可通过在 773K 抽空钝化态的 γ -Mo₂N 而产生. H₂ 和 NO 共吸附的结果表明, 预吸附 H₂ 再吸附 NO 后, H₂ 和 NO 的脱附量均大大减少, 且只有两个脱附峰出现. NO 只在 363K 及 493K 出现两个脱附峰, 表明预吸附氢占据了 NO 的强吸附位, 且 NO 很难取代它, 从而使 NO 只能吸附在能量较低的吸附位上, 而 H₂ 只在 523K 及 723K 出现两个脱附峰, 且伴随着 H₂ 的脱出有 N₂ 和 H₂O 的产生, 表明在 γ -Mo₂N 上 NO 可能与预吸附氢形成了一种复合相 MoH_x(NO)_y, 它在脱附时分解为 H₂、N₂ 及 H₂O.

关键词: γ -Mo₂N, 催化剂, 程序升温脱附技术 (TPD), NO, 吸附, 活性位

氮化钼是由杂原子 N 进入金属 Mo 的晶格而产生的一种间充化合物. 它和其他过渡金属间充化合物 (氮化物、碳化物等) 一样, 结合了共价化合物、离子晶体及过渡金属三种物质的性质, 从而具有特殊的物理及化学性质. 如 γ -Mo₂N 的晶体结构是面心立方 (fcc), 不同于金属钼的体心立方 (bcc), 而和 VIII 族中的 Rh、Ir、Pd、Pt 一致. 同样, 它的电子性质和金属类似, Engle-Brewer 原理亦适用于 γ -Mo₂N. 而最令催化工作者感兴趣的则是它的催化性质.

自从 1985 年 Volpe 及 Boudart^[1] 采用 MoO₃ 与 NH₃ 程序升温反应的方法成功合成了最高比表面积达 220m²·g⁻¹ 的 γ -Mo₂N 以来, 高比表面积的 Mo₂N 被用于多相催化, 并引起了人们的极大兴趣. 人们进行了很多工作来研究它的合成条件及催化性质, 并发现它在一系列加氢反应中具有类贵金属性质. 迄今为止, 人们已发现高比表面积的 Mo₂N 在 NH₃ 合成、乙烷氢解、CO 加氢及加氢精制 (HDN、HDS) 等反应中表现出优良的催化性能^[2], 尤其对加氢精制反应, γ -Mo₂N 可以高选择性地使含 N、S 的杂环加氢并使 C-N 键、C-S 键断裂, 而保留与杂环相接的苯环^[3]. 众所周知, 作为加氢精制催化剂, 它的加氢性能和酸性质是至关重要的. 因此, 研究 γ -Mo₂N 的 H₂ 吸附性质是必要的, 而 NO 作为被广泛使用的有效的探针分子, 它的吸附则与催化剂上的配位不饱和中心密切相关. 另外, 既然 γ -Mo₂N 有类贵金属性质, 而贵金属催化剂被广泛应用于当今倍受关注的 NO_x 脱除 (直接分解及还原) 反应中, 那么 γ -Mo₂N 的

1996-06-14 收到初稿, 1996-08-28 收到修改稿. 联系人: 辛勤.

NO 吸附性质怎样, 用于 NO_x 脱除反应会如何呢? 鉴于以上想法, 本文用 TPD-MS 方法研究了 γ -Mo₂N 的 H₂ 及 NO 吸附性能, 报导了 NO 在其上的吸附状况.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

γ -Mo₂N 是采用 MoO₃ 与 NH₃ 程序升温反应的方法合成^[1]. 一定量的 MoO₃ 在 NH₃ 气氛下以 1K·min⁻¹ 的速率由室温程升至 973K, 然后在 973K 恒定 2 小时. 经此处理的样品在 NH₃ 气氛下降至室温, 然后通 N₂、O₂ 混和气 ($w_{O_2}=1\%$) 钝化, 钝化后的样品取出进行 XRD 及 BET 测试. XRD 结果表明钝化后样品的衍射峰 2θ 值在 37.4、43.3、63.2 及 75.8, 分别对应于 γ -Mo₂N 的 (111)、(200)、(220) 及 (311) 晶面, 表明其体相为纯 γ -Mo₂N. 本实验所用样品的比表面积为 82m²·g⁻¹.

1.2 TPD-MS 实验

H₂、NO 吸附及 H₂-NO 共吸附的 TPD 实验是在真空系统中进行, 16 通道的 VG SX200 四极质谱仪检测脱附产物. NO-TPD 实验过程如下: 50mg 钝化后的 γ -Mo₂N 样品置于石英反应器中, 先在 673K H₂ (40mL·min⁻¹) 中还原 2 小时后, 在此温度下抽空至 10⁻²Pa, 然后升温至 773K 继续抽空 1 小时 (单独的 TPD 实验表明, 经此处理后催化剂无 H₂ 脱出). 随后降至室温, 引入 4kPa NO 吸附 0.5h 以达到饱和吸附. 然后样品在 10⁻²Pa 抽空后再进行 TPD 实验, 升温速率为 10K·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 H₂ 在 γ -Mo₂N 上的吸附

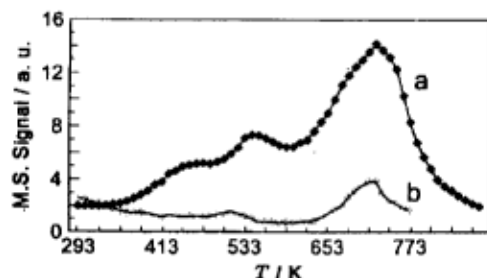


图 1 H₂ 单独吸附 (a), 及 H₂ 和 NO 共吸附 (b) 在 γ -Mo₂N 上的 TPD 谱图

Fig.1 H₂-TPD profiles of H₂ adsorbed on γ -Mo₂N at 673K(a), and H₂ and NO coadsorbed on γ -Mo₂N(b)

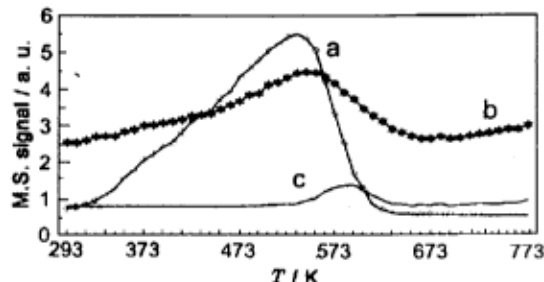


图 2 NO 吸附在钝化的 γ -Mo₂N 上的 TPD 谱图

Fig.2 TPD profiles of NO adsorbed on passivated γ -Mo₂N evacuated at 773K for 1h
a) $m/e=30$; b) $m/e=28$; c) $m/e=44$

50mg 经钝化后的样品在 673K 下用 H₂ 处理 2 小时, 然后在氢气气氛中降至室温, 随后进行 TPD 实验, 结果如图 1 所示. 从中可见, H₂ ($m/e=2$) 在 443、573 及 723K 有三个脱出峰, 分别对应于三种不同的 H₂ 吸附位. Choi 等^[4] 通过改变升温速率、载气流速等条件, 研究了室温下 H₂ 吸附在不同合成条件 Mo₂N 上的脱附结果, 他们认为在 Mo₂N 上有三种 H₂ 吸附位, 并把这三种 H₂ 吸附位归结为低能吸附位 (π_L)、高能吸附位 (π_H) 以及次表层吸附位 (π_S). 我们的实验表明, H₂ 在 673K 活化吸附后, 不仅可以看到 γ -Mo₂N 上有三种 H₂ 吸附位存在,

而且更可以清楚地看到 H_2 的强吸附位, 即次表层吸附位的数量明显增多, 与 Choi 等^[4] 的结果相一致.

2.2 NO 在未经还原的 $\gamma-Mo_2N$ 上的吸附

取 50mg 钝化后的样品, 在室温、 $10^{-2}Pa$ 下抽空 1h 后, 以 $10K \cdot min^{-1}$ 的速率升至 773K, 保持 1h 后降至室温, 然后吸附 NO 进行 TPD 实验, 所得结果如图 2 所示. 从中可见, 样品一受热, $NO(m/e=30)$ 便开始脱附, 并在 533K 其脱附量达到峰巅. 与此同时, 大量的 $N_2(m/e=28)$ 脱出, 并在 543K 给出最大脱附峰. 当温度高于 538K 时, 在脱出气体中可检测到 $N_2O(m/e=44)$ 的生成, 其脱附峰峰顶温度为 593K.

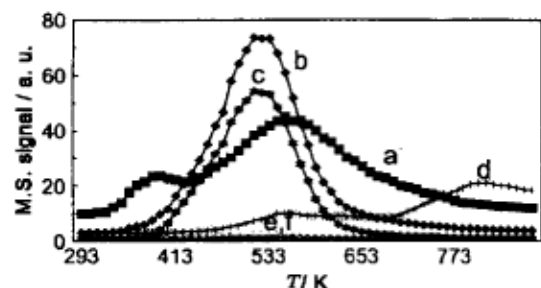


图 3 只经室温抽空而未经其它任何处理的钝化态 $\gamma-Mo_2N$ 的 TPD 谱图

Fig.3 TPD profiles of passivated $\gamma-Mo_2N$ evacuated at R.T. without further pretreatments
a) $m/e=18$; b) $m/e=17$; c) $m/e=16$;
d) $m/e=28$; e) $m/e=30$; f) $m/e=44$

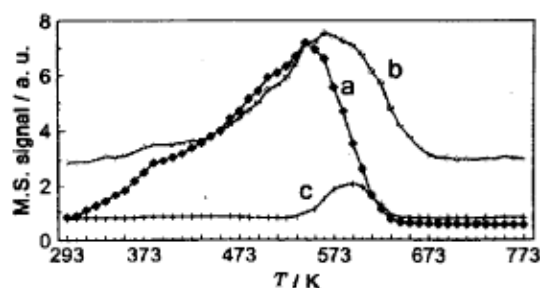


图 4 NO 吸附在经还原的 $\gamma-Mo_2N$ 上的 TPD 谱图

Fig.4 TPD profiles of NO adsorbed on reduced $\gamma-Mo_2N$
a) $m/e=30$; b) $m/e=28$; c) $m/e=44$

为了弄清未经还原而只在 773K 抽空 1 小时的 Mo_2N 的表面活性位状况, 我们设计了如下实验: 即 50mg 钝化后的样品在室温抽空 1 小时后, 未经其他任何处理, 直接以 $10K \cdot min^{-1}$ 的速率程升至 873K, 在此期间的脱附气体经宝石隙漏阀进入四极质谱仪检测. 从图 3 可见, 催化剂上有大量的 $NH_3(m/e=16,17)$ 脱出, 且在 523K 其脱附量达到峰巅. 而水 ($m/e=18$) 有两个脱附峰, 顶峰温度分别为 373K 及 533K, 其中第一个脱附峰可归属为 Mo_2N 上吸附水的脱附, 而第二个 H_2O 的脱附峰则对应着 NH_3 的脱附, 表明第二个水的脱附峰与催化剂上的化学吸附 NH_3 密切相关. 另外, 在 523K 及 543K 还发现了少量 NO 及 N_2O 的脱附, 同时在 543K 和 813K 也得到了 N_2 的脱附峰.

Haddix 等^[5] 用 NMR 手段研究了 NH_3 在 $\gamma-Mo_2N$ 上的吸附状况, 他们发现在室温下 NH_3 在 $\gamma-Mo_2N$ 上以分子态形式吸附, 而在真空下加热时, 化学吸附的 NH_3 可以很快脱氢产生 NH_2 、 NH 、 N 及 H 物种. 结合他们的实验结论, 我们的 TPD 结果可以得到很好的解释: 在合成过程中, 强吸附在催化剂上的 NH_3 在真空下受热后, 部分可解离为 NH_2 、 NH 、 N 及 H 物种, 这些物种非常活泼, 它们可与催化剂表面钝化层上的部分氧物种作用, 生成大量的水、 N_2 及少量的 NO 及 N_2O . 催化剂表面上部分氧物种的移走, 使催化剂表面上出现了配位不饱和的 Mo 中心 (cus Mo). 同样, 703K 后 N_2 的脱出也表明钝化后的样品在 773K 抽空后其上产生了 N 缺位, 从而导致 Mo 的配位不饱和. 这些 Mo 的不饱和和配位的生成, 导致了 NO 在 $\gamma-Mo_2N$ 上的吸附, 即 NO 吸附在 Mo 的不饱和配位上. 当然, 只经 773K 抽空处理的 $\gamma-Mo_2N$ 催化剂

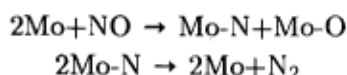
上的 NO 吸附活性中心数目要远少于经氢气在 673K 还原后的 γ -Mo₂N。

2.3 NO 在经还原的 γ -Mo₂N 上的吸附

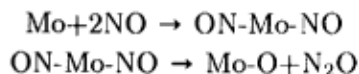
钝化后的样品在 673K 还原 2 小时, 然后抽空并升温至 773K, 持续 1 小时后降至室温, 吸附 NO 后进行 TPD 实验, 所得结果如图 4 所示。从中可见, 在脱附气体中亦检测到 NO、N₂ 及 N₂O, 但与 NO 在未还原的 γ -Mo₂N 上吸附的 TPD 结果相对比, 可知这三个组份的脱附量都明显增大, 特别是 N₂ 的脱附量大大增加。除了在 543K 得到了 NO 的最大脱附峰外, 在 383 及 493K 还可发现两个明显的肩峰 (这点从图 5 的对比曲线更可清楚地看到), 这些峰对应于三种不同的 NO 吸附态, 表明 γ -Mo₂N 上有三种不同能量的 NO 吸附位, 我们把它们归结为低、中、高三种能量吸附位。另外, 与 NO 的三个脱附峰相对应, 在 383K、493K 和 563K, N₂ 也有相似的三个脱附峰, 且其脱附峰面积已大于 NO 的脱附峰面积。同样在 593K 亦得到了 N₂O 的脱附峰。对比 NO 吸附在未还原的 γ -Mo₂N 上的 TPD 谱图可知, 钝化的 γ -Mo₂N 经还原后, 不仅其上的 NO 及 N₂ 脱附量增大, 而且 NO 及 N₂ 的最大脱附峰温度要分别升高 10K 及 20K。这一方面表明 γ -Mo₂N 上的 NO 高能吸附位数目增加, 另一方面也表明 NO 与表面结合强度增大。而 N₂O 的脱附峰温度均为 593K, 这表明生成 N₂O 的 NO 吸附物种与表面的结合强度未发生变化。

分析 NO 在 γ -Mo₂N 上的 TPD 结果, 令人感兴趣的是大量 N₂ 及少量 N₂O 的生成。如前所述, γ -Mo₂N 在一系列加氢反应中体现了类贵金属性质, 而众所周知 NO 易解离吸附在贵金属催化剂上, 如 Burch 等^[6]研究的 NO 在 Pt 基催化剂上吸附结果表明 NO 可解离吸附在 Pt 上, 并且在脱附过程中放出 N₂。Peri^[7]研究了 NO 在还原态 MoO₃/Al₂O₃ 上的吸附, 结果表明 NO 在 Mo 上以一种二聚态 (dimer) 形式存在。因此, 结合文献, 根据我们的 TPD 结果, 可推知 NO 在 γ -Mo₂N 上的吸附状态如下:

(a) NO 可解离吸附在还原的 γ -Mo₂N 表面, 且在其脱附过程中放出 N₂ :



(b) NO 还可以一种二聚态的形式吸附在 γ -Mo₂N 表面, 在脱附过程中生成 N₂O, 在 Mo 上留下一个氧原子:



由于 γ -Mo₂N 为黑色, 很难用 FTIR 手段得到 NO 在其上的吸附态信息, 因此无法从非负载的 γ -Mo₂N 的红外表征方面来进一步证实我们的结论。但我们的 NO 在 SiO₂、Al₂O₃ 负载的 Mo₂N 上的原位 FTIR 结果表明, 即使当 Mo₂N 的担载量高到从 XRD 谱图上可见到 γ -Mo₂N 晶相峰时, NO 在其上也以一种二聚态形式存在, 且很稳定, 直到温度大于 573K 时 NO 才能被完全脱除。由于 MoO₃ 和 SiO₂ 表面的作用很小, 由 MoO₃/SiO₂ 氮化而得到的 SiO₂ 负载的 Mo₂N 催化剂的 NO 吸附性质应类似于非负载的 Mo₂N。

2.4 H₂ 和 NO 在 γ -Mo₂N 上的共吸附

钝化后样品在 673K 还原 2 小时后, 在 H₂ 气氛下降至室温, 抽空后吸附 NO, 进行 TPD 实验。从图 1 可见, γ -Mo₂N 上预吸附 H₂ 再吸附 NO 后, 氢气的脱附量明显减少, 而且只有两个脱附峰 (513K, 723K) 出现, 其中最大脱附峰位置与单独的 H₂-TPD 结果一致, 但其脱附量大大减少, 而在单独的 H₂-TPD 谱中在 443K 及 573K 出现的两个脱附峰则完全消失。从图 5 更可清楚地看到, 预吸附氢后, 上面提到的最大的 NO 脱附峰消失, 而只在 363K 及 493K 出

现两个小的脱附峰，对应着 NO 在低能及中能吸附位上的吸附。这一结果表明预吸附的氢占据了 NO 的强吸附位，且 NO 很难取代强吸附的氢，但 NO 可吸附在能量较低的吸附位上。另外，在 523K 时检测到了 N₂O 的最大脱附，但这一温度要低于 NO 单独吸附在 γ -Mo₂N 后，N₂O 的最大脱附温度 70K，表明 H₂ 的存在能促进生成 N₂O 的二聚态 NO 吸附物种的脱附。值得注意的还有，从 H₂-NO 共吸附的 TPD 谱图 (图 6) 可见，伴随着 H₂ 脱出，在 513K 及 723K 亦检测到了 N₂ 及 H₂O 的最大脱附，且 N₂ 及 H₂O 的脱附曲线很相似，表明 N₂ 和 H₂O 的生成与 H₂ 的脱附密切相关。

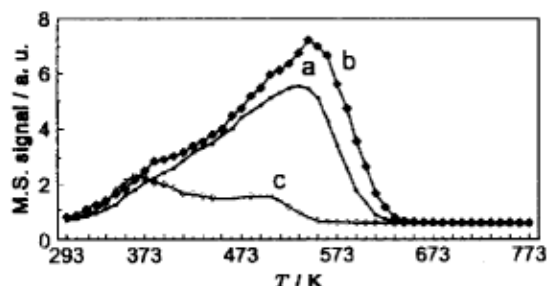


图 5 NO 吸附在不同处理条件 (a) 钝化态、(b) 还原态及 (c) 预吸附氢的 γ -Mo₂N 上的 TPD 谱图

Fig.5 A comparison of NO-TPD profiles of NO adsorbed on : (a) passivated , (b) reduced , and (c) H₂ preadsorbed γ -Mo₂N

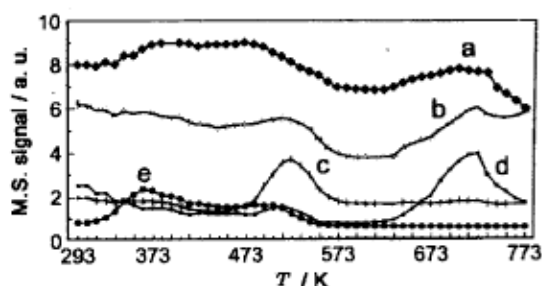


图 6 NO 吸附在预吸附氢的 γ -Mo₂N 上的 TPD 谱图

Fig.6 TPD profiles of NO adsorbed on H₂ preadsorbed γ -Mo₂N
a) $m/e=18$; b) $m/e=28$; c) $m/e=44$;
d) $m/e=2$; e) $m/e=30$

在单独的 NO-TPD 实验中，NO 及 N₂ 在 673K 后已完全脱附，而在 H₂-NO 共吸附实验中在 723K 时还有 N₂ 脱出。为了解释这一现象以及 H₂ 和 NO 共吸附时 H₂ 及 NO 的脱附量大大减少，脱附过程中有 N₂ 及 H₂O 产生等实验结果，我们认为 NO 可能与预吸附氢在催化剂上形成了一种复合相 MoH_x(NO)_y，这个复合相很稳定，且它只在 H₂ 脱附时才脱附，并在脱附的同时分解为 H₂、N₂ 和 H₂O。当这个复合相中的氢为吸附在低能位 π_L 或高能位 π_H 上的氢时，此物种可在 513K 脱附为 H₂、N₂ 和 H₂O。当其上的氢为 Choi 等^[4] 认为的次表层 (π_S) 氢时，它在温度大于 623K 时脱出，在 723K 达到最大脱附，在脱附过程中它分解为 H₂、N₂ 和 H₂O。当然，NO 及 H₂ 脱附量减少的原因还可能为在吸附过程中 NO 与部分预吸附的 H₂ 发生了反应，生成 H₂O 和 N₂，这一点可由图 6 中在 393K 有水的脱附峰而推知。

参 考 文 献

- 1 Volpe L, Boudart M. *J. Solid State Chem.*, 1985, 59:332
- 2 Oyama S T. *Catal. Today*, 1992, 15:179
- 3 Abe H, Bell A T. *Catal. Lett.*, 1993, 18:1
- 4 Choi J G, Brenner J R, Colling C W, et al. *Catal. Today*, 1992, 15:201
- 5 Haddix G W, Jones D H, Reimer J A, et al. *J. Catal.*, 1988, 112:556
- 6 Burch R, Scire S. *Appl. Catal., B: Environmental*, 1994, 3:295
- 7 Peri J B. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86:1615

TPD-MS Study of H₂ and NO Adsorption Properties of γ -Mo₂N

Yang Shuwu Ji Chunxin Xu Jiang Yan Weihong Zhang Yaojun Ying Pinliang Xin Qin
(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian 116023)

Abstract TPD-MS technique has been used to characterize the H₂ and NO adsorption properties of γ -Mo₂N. Three categories of adsorbed H₂ can be well distinguished when H₂ was adsorbed at 673K. Mo coordinatively unsaturated sites (cus), on which NO can be adsorbed, can be produced by either reducing or evacuating the passivated Mo₂N at elevated temperature. A comparison of NO adsorbed on evacuated, reduced and H₂ preadsorbed Mo₂N revealed that there were three categories of active sites on reduced Mo₂N surface that adsorbed NO: low, medium and high energy sites on which NO was desorbed with peak maxima at 383, 493 and 543K respectively. NO can be adsorbed in both a dissociative and a dimer or dinitrosyl state. The results of NO adsorbed on H₂ preadsorbed Mo₂N showed that NO can only be adsorbed on low and medium energy sites when hydrogen preadsorbed at 673K. NO cannot displace the most strongly adsorbed hydrogen. It is also suggested that NO can form some stable complexes with the adsorbed hydrogen. The complexes can only be desorbed at temperatures at which hydrogen can be desorbed, and the desorbed complexes decompose to N₂, H₂O and H₂.

Keywords: γ -Mo₂N, Catalyst, Temperature-programmed desorption(TPD), NO, Adsorption, Active sites