

用 XPS 和 H_2 化学吸附研究钝化 Mo_2N 的还原作用

李新生 盛世善 陈恒荣 纪纯新 张耀军 辛 勤

(中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

关键词: Mo_2N , 电子能谱, 化学吸附

作为催化新材料, 高比表面的 Mo_2N 的催化特性已经引起催化科学家的极大关注^[1,2]. 在加氢反应中, Mo_2N 表现出很高的活性, 类似贵金属催化剂. 在加氢精制反应中, 发现高比表面 Mo_2N 对含杂原子的环加氢和脱除杂原子具有较高的选择性, 而对芳香环加氢活性较低^[2,3]. 高比表面的 Mo_2N 通常是由 MoO_3 和 NH_3 (或 H_2/N_2 混合气) 反应得到, 新鲜 Mo_2N 很活泼, 一接触空气就发生燃烧, 导致催化剂烧结, 其表面积大大降低. 一般情况下, 为了研究过程中样品处理方便, 合成后的新鲜 Mo_2N 需经过钝化处理. 在钝化过程中, Mo_2N 表面会吸附氧, 这种表面吸附氧不利于加氢, 加氢精制等反应. 因而, 反应前需要对钝化的 Mo_2N 重新还原. 还原活化后的高比表面 Mo_2N 对氢吸附有特别的活性. 在室温就可生成一定量的不可逆吸附氢^[4], 并且在室温 ~ 623K 吸附温区内不可逆吸附氢能力发生显著的变化^[5]. 本文利用 XPS 对钝化 Mo_2N 样品在不同温度还原后的表面态进行了表征, 并结合化学吸附方法讨论了氢吸附的表面活性中心.

Mo_2N 由 MoO_3 在 NH_3 气流中程序升温至 973K 反应 2h 合成. 待样品降至室温后, 切换含有微量氧的氮气进行钝化. 钝化样品的比表面为 $79m^2 \cdot g^{-1}$. XRD 证明为 Mo_2N 晶相, 无 MoO_2 , MoN 和 Mo 存在^[6]. XPS 在 VG ESCALAB MKII 能谱仪上进行. 样品压成片后, 放入预处理室的高压气体反应池内, 在不同温度下氢气中还原 1h 后, 推入分析室内录谱. H_2 化学吸附在 Micromeritics Chemisorb-2800 上测量得到. 0.1-0.2g 钝化样品分别在不同温度还原 1h 后, 再在 773K 抽空 20min, 然后降至 308K 进行 H_2 吸附实验. 第一次吸附得到总吸附量, 在 308K 抽空 20min 进行第二次吸附得到可逆吸附量, 二者之差为不可逆吸附量. 吸附压力为 6.7-80kPa, 吸附量由等温线的直线部分外推至 $P=0Pa$ 得到.

图 1 是钝化 Mo_2N 在不同温度还原后的 $Mo3d$ 谱图. 未还原样品分别在 235.4, 232.1, 228.7eV 出现谱峰, 随着还原温度升高, 高电子结合能峰逐渐减弱, 573K 还原后则变为肩峰, 而大于 573K 还原后则消失. 根据 Choi 等人的归属^[3] 为 227.8、228.7、229.9 和 232.6, 分别对应着 Mo^0 、 $Mo^{\delta+}$ ($0 < \delta < 4$)、 Mo^{4+} 和 Mo^{6+} 物种. 由谱图结果可得, 钝化样品上由于吸附氧, 表面上生成相当量的 Mo^{6+} 物种. 573K 还原, 大大降低了 Mo^{6+} 物种的含量. 只有经过 673K 或更高温度还原处理, 才使得样品表面上大部分的高价钼物种还原为低价 (≤ 4) 钼物种.

图 2 是钝化 Mo_2N 在不同温度还原后的 H_2 吸附量的变化趋势. 值得注意的有两点: (1) 在 573K 或更低温度还原, 样品在室温吸氢量很少; 而在 673K 或更高温度还原后, 样品表现出

1995-05-02 收到初稿, 1995-06-12 收到修改稿. 联系人: 李新生.

显著吸氢能力；(2) 随着还原温度的提高，不可逆吸附氢量增加幅度较大，在 773K 还原的样品上不可逆吸附氢与可逆吸附氢的比大于 1。这些结果表明，高温还原活化后的 Mo_2N 在室温对氢有较强的吸附能力。结合 XPS 和容量化学吸附数据，高价钼中心减少，氢吸附量增加，说明氢在 Mo_2N 上的吸附与其表面低价态钼中心有一定的关联，氢吸附中心可能对应着低价钼中心。

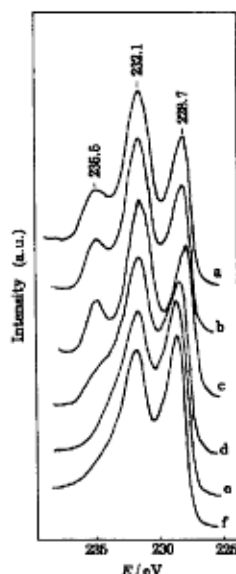


图 1 钝化 Mo_2N 在不同温度还原后的 $\text{Mo}3d\text{XPS}$ 谱图

Fig.1 X-ray photoelectron spectra of the passivated Mo_2N following pretreatment in H_2 at (a) R. T., (b) 373, (c) 473, (d) 573, (e) 673, (f) 773K for 1h, respectively

图 3 是钝化 Mo_2N 样品在 773K 氢气流中还原 1h，氩气流中吹扫除去样品吸附氢后，降至室温，再在氢气流中处理 1h，然后进行 H_2 -TPD 实验的谱图。谱图中明显地给出氢的脱附峰，并且其最大峰温在 573–673K。其结果表明室温氢吸附生成了高温才能脱附的强吸附氢物种。类似的实验现象在质谱-热脱附技术上得到了重复，并且进一步证明，还原后样品在室温氢处理后，除了氢脱附外，没有生成其它物种。

根据 XPS 结果和氢容量吸附结果，我们认为，钝化 Mo_2N 表面上由于吸附氢，阻碍了室温氢吸附。随着还原温度升高，钝化 Mo_2N 表面上的吸附氧逐渐被还原除去，生成了对氢

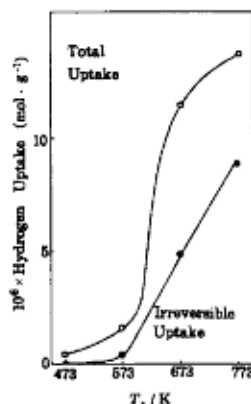


图 2 钝化 Mo_2N 在不同温度还原后的室温氢吸附量变化趋势

Fig.2 Hydrogen uptakes measured at R. T. on the passivated Mo_2N sample reduced at different temperatures, and then evacuated at 773K for 20min

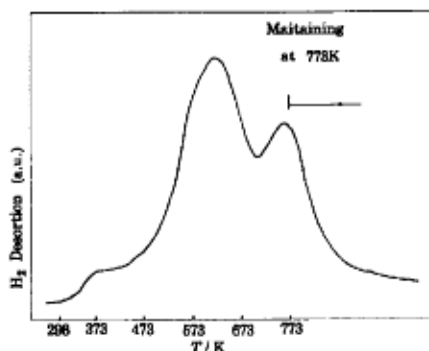


图 3 钝化 Mo_2N 样品在 773K 还原 1h，Ar 吹扫 30min 后，降至室温，然后在氢气流中处理 1h，进行 H_2 -TPD 实验

Fig.3 H_2 -TPD profile of the passivated Mo_2N prereduced for 1h, and purged by argon for 30min at 773K, and then cooled to R. T. and treated in hydrogen flowing at R. T. for 1h

分子具有吸附活性的缺氮低价钼中心^[4]。实际上我们已经证明高温还原后的 Mo_2N 室温吸附氧后, 则几乎完全失去了吸附氢的能力。

Mo_2N 室温吸氢特性很重要, 众所周知, 氧化钼和硫化钼在室温下都难以测量到吸附氢^[7,8]。对于硫化钼, 只有在 373–573K 才测量到可逆吸附氢。已经报导, Mo_2N 在加氢反应中具有很高的反应活性, 类似 Pt, Pd 等贵金属催化剂。 Mo_2N 在加氢反应中的高活性很可能与其具有较强的吸附氢能力紧密相关。从应用基础研究角度出发, 要深刻阐明大比表面 Mo_2N 材料在催化反应中表现的特殊的活性和选择性的本质仍需大量深入细致的工作。

参 考 文 献

- 1 Volpel, Boudat M. *J. Solid State Chem.*, **1985**, **59**:332
- 2 Levy R B, Boudart M. *Science*, **1973**, **181**:547
- 3 Choi J G, Brenner J R, Colling C W, et al. *Catalysis Today*, **1992**, **15**:201
- 4 Haddix G W, Reimer J A, Bell A T. *J. Catal.*, **1987**, **108**:50
- 5 Li X S, Zhang Y J, Xin Q, et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, in press
- 6 Li X S, Zhang Y J, Xin Q to be published
- 7 Millman W S, Crespini M, Cirillo A C, et al. *J. Catal.*, **1979**, **60**:404
- 8 Polz J, Zeilinger H, Knozinger H, et al. *J. Catal.*, **1989**, **120**:22

Reduction Effects of the Passivated Mo_2N Studied by XPS and H_2 Chemisorption

Li Xinsheng Sheng Shishan Chen Hengrong Ji Chunxin Zhang Yaojun Xin Qin
(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract XPS has been applied to study the reduction influence of the passivated Mo_2N sample on H_2 chemisorption at room temperature. It is found that most of the Mo^{6+} species was reduced to low valence molybdenum species ($\text{Mo}^{\delta+} : \delta \leq 4$) when reduction temperature was raised up to 673K, meanwhile sharp increases of both the irreversible and reversible hydrogen uptakes were measured. The irreversible amount increased to a larger extent. Accordingly, the active sites towards hydrogen adsorption are tentatively proposed to the low valence molybdenum species with nitrogen deficient.

Keywords: Mo_2N , X-ray photoelectron spectroscopy, Hydrogen chemisorption