

海绵钯表面 CO、O₂、CH₄ 的吸附特性

张桂凯, 陆光达, 陈 淼, 李 炬

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 在 300 K 和 0~13.3 kPa 压力范围内, 测量了海绵钯表面对 CO、O₂、CH₄ 的吸附等温线。结果表明: 钯表面对 CO 的吸附量先随压力的升高而增加, 之后呈现饱和吸附状态; 对 O₂ 的吸附至少可以分 3 个区间, 在 0~100 Pa 压力区间, 吸附量随压力升高快速增加, 此后直至 4 kPa 的区间内, 吸附量随压力升高较缓慢增加, 但当压力高于 4 kPa 时, 吸附量随压力的升高而增加又变得较为显著; CH₄ 的吸附量相对较小, 并持续随压力升高而缓慢增加。在整个压力测量区间, CO、CH₄ 的吸附等温线符合兰缪尔模型, 而 O₂ 的吸附等温线只在压力小于 1.33 kPa 的区间才符合。

关键词: CO; O₂; CH₄; 吸附; 钯

中图分类号: O561.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0541-04

废气处理中常用钯催化处理 CO、CH₄、NO 等气体^[1]; 储氢钯床、钯膜氢分离系统在长期使用过程中, O₂、H₂O、CH₄ 等杂质也或多或少不可避免残留在床中或系统管道内^[2,3], 这些气体的出现会对钯的应用性能产生影响^[1~3]。为预计和理解产生影响的原因, 有必要了解这些气体在钯表面的吸附特性, 这对于钯的活化、钯表面性质的表征、钯催化性能的预计与改善也有意义。目前, 钯表面气体的吸附特性研究主要在超高真空条件下进行, 已有的研究表明: O₂、CO 在 300 K 时可吸附在任何金属表面(O₂ 不在 Au 表面吸附)^[4]。300 K 时 O₂ 在 Pd 表面为解离吸附, 吸附过程中 O₂ 在 Pd 表面上轴向位(In-line)上容易解离; 293 K 下, 1 cm² 的表面上覆盖满一单分子层的 O₂, 约需 8×10¹⁴ 个分子^[5]。室温下, O₂ 在 Pd(110)上的吸附态为表面吸附态和次层吸附态两种^[6], 且 Pd(110)面对 O₂ 的束缚作用比 Pd(111)面强^[7]。当 O₂ 与 CO 共同吸附在 Pd 表面时, O₂ 的解离将受限^[7]。90 K 时 CO 优先占领 Pd 表面的桥位(Bridge), 但最终桥位的饱和吸附量与三角位(Triangle)的相同^[8]。300 K 下, CO 在钯表面为分子吸附^[4], 当 Pd(111)面吸附 1/2 个 CO 单分子层, 对应的平衡压力却在 1.33×10⁻² 以下; 高温下, 通过增加气相压力可提高 CO 的吸附量^[4]; 然而, 300~500 K 之间 Pd(111)面上 CO 的饱和吸附量基本都为 1/2 个单分子层; 继续升高气相压力至 0.1 MPa, 其吸附量却没有显著增加^[9]。300 K 下, CH₄ 虽不吸附在任何金属表面, 但高温下可发现 CH₄ 有吸附现象^[4]; 220 K 时, Pd(111)面上的 CH₄ 可发生解离^[10]。由于工程应用中普遍为低

真空条件, 气体的吸附特性与吸附剂的表面状态又有密切的联系, 因此本研究考察了室温、低真空条件下海绵钯表面 O₂、CO、CH₄ 的吸附特性。

1 实 验

实验方案设计中综合考虑了压力传感器的测量灵敏度、气体计量容器的容积以及总的吸附气量范围, 使实验测量结果能够达到一定的精确性和准确性。

实验系统主体为全金属真空系统, 能实现抽真空、控温式加热、供气和气体计量等功能。系统的极限真空度为 0.5 Pa。测温铂电阻经过校验绝对误差不大于±0.5 K, 实验时温度波动在±1 K 内。压力测量是分段的, 在 0~13.3 Pa 范围使用 13.3 Pa 量程的传感器测量, 在 13.3 Pa~13.3 kPa 用 13.3 kPa 量程的传感器测量, 两个传感器的测量精度等级都是 0.15% 读数。气体计量容积的体积经过标定, 误差小于±1%。海绵钯被置于不锈钢圆柱形容容器内, 进气口带有不锈钢过滤片。

海绵钯购自西北有色金属研究院(集团), 为 246~375 μm 颗粒, 这种颗粒是由非常细小的钯粒(直径~1 μm)团聚起来的大颗粒, 内部有孔隙, 如图 1 所示, 钯的纯度>99.95%。实验气体纯度: O₂, CH₄: 99.999%, CO: 99.97%。

气体吸附量由供气量减去装钯容器中气体的存留量得出, 本实验中使用标准温度、压力下的体积毫升数作气量单位(V, mL STP), 并根据钯的质量(mg), 计算出钯表面的气体吸附量 $q(q=V/m, \text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ 。

收稿日期: 2008-03-15

作者简介: 张桂凯, 男, 1979 年生, 硕士, 工程师, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900, E-mail: zgh9864@tom.com

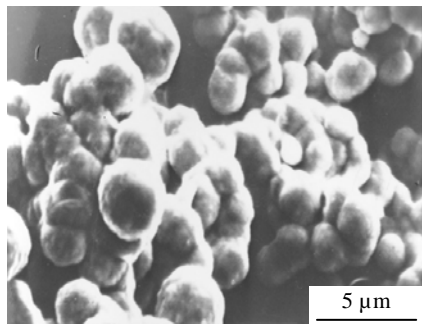


图 1 海绵钯的形貌

Fig.1 SEM micrographs of porous palladium

2 结果与讨论

2.1 钯的活化

气体的吸附特性与吸附剂的表面状态有密切联系，因而钯的活化工艺特别关键。实验采用的活化工艺是先对新鲜钯进行吸 H_2 /高温(570 K)抽空，然后高温下吸 O_2 抽空，(吸附 CO 、 CH_4 后直接高温下吸 O_2 ，再抽空)，如此进行适当次数的循环，最后在570 K下连续抽空，直到真空度达到 ~ 0.5 Pa，基本保持不变后冷却至室温，再进行吸附实验。

据文献报道，300~500 K 温度范围内，Pd(111)上 CO 的饱和吸附量基本都为 1/2 个单分子层，但 500 K 时的吸附量比 300 K 的小得多^[4]。吸附了 CO 的钯膜，100 °C 时的透氢能力完全尚失，但当把温度提高到 250 °C 时钯膜的透氢率仅下降 10%^[2]。250 °C 下用 O_2 清洗的方法处理被 CO 毒化的钯后，其吸氢能力也可完全恢复^[11]。

图 2 示出了 CO 吸附的重复性实验结果。图中显示，吸附曲线的重复性非常好，可见所采用的活化工艺可以保证得到洁净钯表面。

2.2 O_2 、 CO 、 CH_4 等温吸附曲线

气体吸附过程中，随气相压力的升高，因不同的吸附效应起作用而使吸附曲线表现出不同的特征：极低压力下，吸附效应主要为微孔填充，吸附量显著增加；而在低压条件下，主要发生单层吸附，吸附量增加趋势变缓；至中等压力时，以多层吸附为主，吸附量缓慢增加；高压下则发生毛细凝聚现象，吸附量又显著增加。当然，随吸附质的不同，其等温线也将有所变化。

26 °C 下钯表面 CO 、 O_2 、 CH_4 的等温吸附曲线如图 2。由图可知， CO 等温吸附曲线的特征与典型的等温吸附曲线类型^[4]的特征相符： CO 的吸附量随压力的

升高而增加(< 2.6 kPa)，而后随着压力的继续升高将呈现饱和吸附(< 13.3 kPa)。

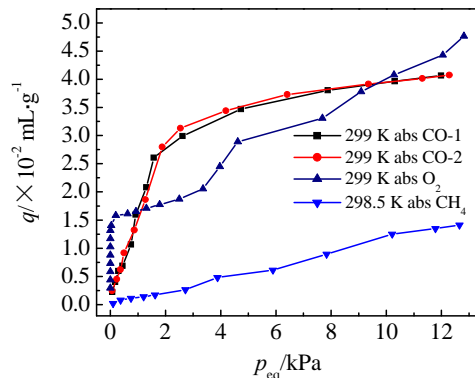


图 2 Pd 表面 O_2 、 CO 、 CH_4 的等温吸附曲线

Fig.2 Adsorption isotherms for O_2 , CO , CH_4 on sponge palladium

据文献[4]报道：300 K、超高真空条件下，Pd(111)吸附了 1/2 个 CO 的单分子层后，其对应的平衡压力仅在 1.33×10^{-2} Pa 以下，由此可判断 CO 的等温吸附线上 1.33 kPa 以下区域(单分子层区域) CO 可能要填充海绵钯内部的微孔，因而使 CO 的吸附量随压力变化趋势较为明显，对其进行拟合分析发现：吸附量与平衡压力之间呈线性关系，如(1)式，属平衡压力较低时的兰缪尔吸附类型曲线。

$$q = 1.35 \times 10^{-2} p + 1.66 \times 10^{-3} \quad (1)$$

继续升高压力至 13.3 kPa，钯表面上 CO 的吸附主要为层吸附，吸附量变化趋势则明显变缓，并随压力的升高呈现饱和吸附现象。的确在 1.33~13.3 kPa 的吸附区间， CO 的吸附量与平衡压力之间的关系满足兰缪尔等温式(3)。图 3 示出 CO 的等温吸附线上 1.33~13.3 kPa 内 P/V 与 P 之间的线性关系。由图中

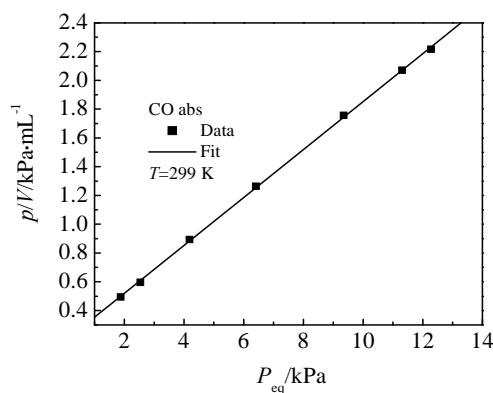


图 3 兰缪尔模型的拟合曲线与 CO 吸附数据的比较

Fig.3 Comparison between the fitting line of Langmuir adsorption model and adsorption isotherms for CO

的斜率、截距计算可得: 钯表面 CO 的单分子层饱和吸附量为 $4.41 \times 10^{-2} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附系数(a)为 0.120 kPa^{-1} 。

兰缪尔吸附等温式^[4]:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1+ap} \quad (2)$$

(2)式重排后得:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m} \quad (3)$$

式中 θ 为表面被覆盖的百分数; a 为吸附系数; V 为压力为 p 时的实际吸附量; V_m 为当表层上吸满单分子层时的吸附量; p 为平衡压力。

与 CO 的吸附特征不同, 初始吸附阶段, O₂ 吸附量的增加趋势比 CO 的显著, 但与之对应的平衡压力(不在 13.3 Pa 的传感器的测量范围内)却比 CO 的低两个数量级($<67.0 \text{ Pa}$)。例如: 吸附量为 $1.32 \times 10^{-2} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 平衡压力还达不到 1.5 Pa , 如图 4 所示。

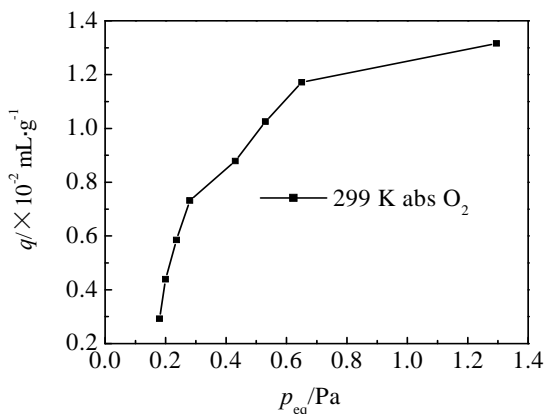


图4 Pd 表面 O₂ 的等温吸附曲线(低压区)

Fig.4 Adsorption isotherms for O₂ on porous palladium at low pressure

O₂ 吸附量达到 $1.47 \times 10^{-2} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 以后, 其增加趋势明显变缓, 此时 O₂ 吸附量随压力变化的增加趋势就没有 CO 那样显著($>67.0 \text{ Pa}$), 但 O₂ 的吸附曲线却一直呈增加趋势, 没有同 CO 的等温吸附线那样出现坪区现象, 如图 2 所示。

对 O₂ 的整个等温吸附曲线进行拟合分析时, 数据不能用同一模型描述, 但压力小于 1.33 kPa 数据区域符合兰缪尔等温式(3)。图 5 示出 p/V 与 p 之间的线性关系。由图 5 的斜率, 截距计算所得的钯表面 O₂ 的单分子层吸附的体积数, 吸附系数分别为: $1.86 \times 10^{-2} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 34.64 kPa^{-1} 。O₂ 等温吸附曲线上其余区域则不能用线性关系或兰缪尔等温式描述。

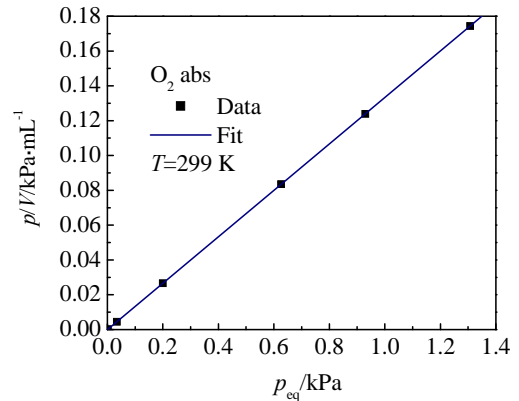


图5 兰缪尔模型的拟合曲线与 O₂ 吸附数据的比较

Fig.5 Comparison between the fitting line of Langmuir adsorption model and adsorption isotherms for O₂

CH₄ 的吸附特性与 CO、O₂ 都不同。首先, 实验中观察到 CH₄ 在钯表面吸附过程中气相压力的变化量较小, 吸附平衡所需时间却很长, 似乎 CH₄ 在钯表面发生吸附需较长孕育期。其次, 气相压力达到 1.33 kPa 时, CH₄ 的吸附量仅为 $0.14 \times 10^{-2} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为同条件下 CO、O₂ 吸附量的 7%; 压力继续升至 2.66 kPa , 吸附量仍没出现显著增加趋势; 以至压力为 12.0 kPa 时, 吸附量才达到 $1.4 \times 10^{-2} \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 约为同条件下 CO 的吸附量的 36%, 如图 2 所示。对 CH₄ 的吸附数据进行拟合分析, 也发现吸附量与压力变化近似呈线性关系, 即: $q = 1.52 \times 10^{-4} P + 5.71 \times 10^{-5}$, 属吸附较弱时的兰缪尔吸附曲线类型, 但其线性增长斜率较小, 比 CO 的小一个数量级(因为(1), (4)式中线性项的常数分别为 10^2 , 10^4), 可见, 在本实验条件下, 与 CO 相比, CH₄ 在钯表面的吸附很小。

3 结论

1) CO 等温吸附曲线的特征与典型的等温吸附曲线的特征相符合, CO 的吸附量随压力的升高而增加($<2.6 \text{ kPa}$), 而后随着压力的继续升高将呈现饱和吸附($<13.3 \text{ kPa}$);

2) O₂ 的等温吸附曲线则先迅速增长 ($<67.0 \text{ Pa}$), 然后缓慢增长, 一直没有出现坪台区域; CH₄ 的吸附量随压力的显著升高而缓慢增加。

3) CO、CH₄ 的等温吸附线可用兰缪尔等温式描述, 然而 O₂ 的等温吸附曲线仅在 1.33 kPa 以内的吸附数据可用兰缪尔等温式描述。

参考文献 References

[1] Rahkamaa-Tolonen K, Salmi T, Murzin D Yu et al. *J Catal*[J],

- 2002, 210: 17
- [2] Amandusson H, Ekedahl L-G, Dannetun H. *Appl Surf Sci*[J], 2000, 153: 259
- [3] Wang D, Clewley J D, Flanagan Ted B *et al. Alloy and Compounds*[J], 2004, 374: 158
- [4] Richard I M. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*[M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1993: 150
- [5] Wang Yuzhi(王欲知). *Vacuum Technology*(真空技术)[M]. Sichuan: People of Sichuan Press, 1984
- [6] Leisenberger F P, Koller G, Sock M *et al. Surf Sci*[J], 2000, 455: 380
- [7] Riitta-Liisa Kuittinen, Kari Laasonen. *Chem Phys*[J], 2005, 314: 19
- [8] Wolter K, Seiferth O, Kuhlenbeck H *et al. Surf Sci*[J], 1998, 399: 190
- [9] Koho W K, Szany J, Goodman D W *et al. Surf Sci*[J], 1992, L612: 278
- [10] Kok G A, Noordermer A, Nienwenhuys B E *et al. Surf Sci*[J], 1983, 135: 65
- [11] Zhang Guikai(张桂凯), Lu Guangda(陆光达), Chen Huchi(陈虎翅). *Rare Metal*(稀有金属)[J], 2006, 39: 41

Adsorption Isotherms for CO₂, O₂, and CH₄ on Porous Palladium

Zhang Guikai, Lu Guangda, Chen Miao, Li Ju

(China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: At 300 K and between 0~13.3 kPa, adsorption isotherms for O₂, CO, CH₄ on porous palladium were measured by using PVT method in low-vacuum system. The results indicate that Adsorption isotherms for CO on Pd is identical with the type adsorption isotherms that the amount adsorbed of CO increases with increasing pressure(<2.6 kPa), but little additional CO adsorbs with pressure increasing(<13.3 kPa). Isotherm for adsorption of O₂ or CH₄ has a different effect in contrast to CO, i.e. significant adsorption of O₂ even at low pressure (<100 Pa), and the isotherms doesn't saturate at higher pressure(<13.3 kPa), and the amount adsorbed of CH₄ is little and increases slightly with equilibrium pressure rising sharply (<13.3 kPa). And isotherm for adsorption of CO or CH₄ can be classified Langmuir adsorption type, and that of O₂ can be described by Langmuir adsorption model only when equilibrium pressure is less than 1.33 kPa.

Key words: CO; O₂; CO; adsorption; palladium

Biography: Zhang Guikai, Master, Engineer, China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, P. R. China, E-mail: zgh9864@tom.com