

蓝色氧化钨吸附丙烯和氧的热脱附谱

庄承群 丰意青 金晓峰 王 迅

(复旦大学现代物理研究所)

蔡显鄂 俞练民

(复旦大学化学系)

1984年2月6日收到

提 要

在超高真空条件下,用对样品进行闪烁加热的方法测定了蓝色氧化钨 $\text{WO}_{2.90}$ 吸附丙烯和氧的热脱附谱。发现在室温下,丙烯在蓝色氧化钨表面只有一个吸附态,对应于热脱附谱中在 100°C 附近出现一个脱附峰。实验测定的热脱附参数为 $n=1$ (一级脱附),脱附活化能 $E_d=10.1\text{kcal/mol}$ 。温度升高,丙烯在蓝色氧化钨表面形成稳定吸附态的几率减小。在 125°C 以上,不能形成稳定的吸附态,蓝色氧化钨在室温下对氧的吸附并不明显,温度升高到 300°C 以上, $\text{WO}_{2.90}$ 具有极强的吸氧能力,同时本身被氧化成 WO_3 。这一现象有可能使蓝色氧化钨被用于电真空器件中作为一种氧的消气剂。

一、引 言

蓝色氧化钨又名 β 氧化钨,化学式为 $\text{WO}_{2.90}$,结构属四方晶系。它具有比表面大、容易还原及制成的钨粉粒度易控制等优点,已被许多国家用作制取钨粉的原料。另一方面,用钨的氧化物作为催化剂已引起人们的重视。据报道^[1],钨的氧化物作为催化剂,特别适用于氧化制备醛、酮等化合物,以及烯烃水合和环氧化。Schiavello 和 Rossi 等人曾对各种钨氧化物吸附氧和丙烯的情况,以及用于丙烯氧化的活性作了研究^[2,3],发现在 400°C 以上, $\text{WO}_{2.90}$ 具有使丙烯氧化生成丙烯醛的催化选择性,而在同样温度下, $\text{WO}_{2.90}$ 容易被氧化成为 WO_3 , 后者的催化特性不同于 $\text{WO}_{2.90}$, 这可归结为二者所具有的晶体结构不同所致。

催化反应的机理是一个十分复杂的问题,曾用过很多的方法来研究它。热脱附谱的测量对于研究催化机理问题是一种间接的、但又是普遍采用的方法。本文报道在超高真空条件下用四极质谱计测量蓝色氧化钨在闪烁加热过程中,表面氧和丙烯的热脱附谱,从而得到了有关吸附状态数、脱附反应级数、脱附活化能等信息。迄今我们尚未见到有关这种实验结果的报道。

二、实验方法

测量热脱附谱的原理和实验方法已在文献[4—6]中作了详细叙述,本实验中仅作了

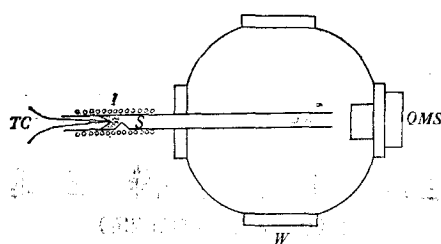


图1 测量热脱附谱的样品管结构示意图

QMS——四极探头；S——样品；W——观察窗；I——加热炉丝；TC——热电偶

一些小的改进。由于氧化钨样品呈粉末状，为防止样品摊开面积太大而影响温度的均匀性，将文献[6]中所用的石英管做成一个小凹槽，样品固定在槽内，槽的上端对准热电偶的位置，以保证温度测量的准确性。图1就是样品管的结构示意图。由于蓝色氧化钨具有很强的吸附能力，脱附信号很大，所以样品管口并不一定要离质谱计探头很近，实验装置可以简单些。

样品为本校化学系用内在还原法制备的“蓝色氧化钨-F”，用化学分析和X射线衍射法测定其成分为纯的 $\text{WO}_{2.90}$ ，杂质总含量小于 65ppm，未检出其它杂晶。取 30mg 的样品，放在石英槽处，装入真空室。真空系统经 250℃ 烘烤，并用氩清洗离子泵的钛板后，极限真空度可达 $4 \times 10^{-10} \text{Torr}$ 。在实验前，必须先对样品进行较彻底的表面清洁处理。我们是采取超高真空中加热的办法，先将样品缓慢加热至 300℃，使其表面吸附的气体脱附出来。（加热不能太快，否则大量气体快速脱附会使系统真空度急剧下降，造成离子泵停止工作。）然后将样品在 400—500℃ 保温 4h 以上，最后将样品升温至 700℃，停止加热，令其自然冷却。样品加热时放出的大量气体为 N_2 ， CO ， CO_2 ， H_2O 和 H_2 ，可用四极质谱计监视。当样品加热时，系统的真空度优于 10^{-8}Torr ，同时残余气体中质量数

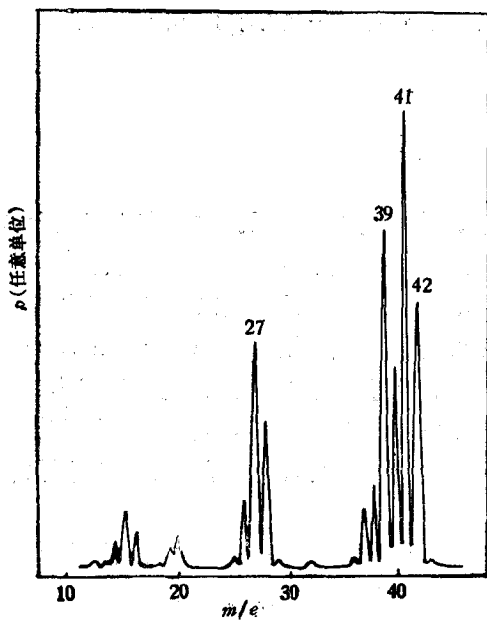


图2 丙烯的质谱图

为 18 (H_2O ， NH_3)，28 (N_2 ， CO) 和 44 (CO_2) 的成分比加热前没有明显增加，就可以认为样品表面已被处理干净。

将丙烯通过泄漏阀引入真空室中，使压强维持在 10^{-6} — 10^{-4}Torr ，暴露一定时间（即一定的暴露量）以后，将真空室中的丙烯抽去，待真空度恢复到优于 10^{-9}Torr 后，开始对样品进行加热，同时用四极质谱计记录脱附信号。丙烯 (C_3H_6) 的分子量是 42，经四极

质谱计的电离室以后,被电离成带正电的各种碎片,其质谱分析图如图 2 所示,质量数(即质荷比)为 41, 40, 39, 38, 37, 28, 27, 26, 20, 19, 16, 15, 14 等等的峰都是丙烯分子的碎片. 其中 $m = 41$ 的峰最强, 它对应于 $(C_3H_5)^+$ 离子. 测量热脱附谱时, 用质量数 27, 39, 41 和 42, 所得到的谱峰形状都相同, 仅仅强度不一样, 说明用这些质量数中的任何一个都可以得到相同的热脱附谱. 为了提高测量的灵敏度, 在实验时只测定主峰 $m = 41$ 的脱附谱.

对于氧吸附也进行类似的测量, 四极质谱计监视的是质量数为 32 的 O_2^+ .

三、实验结果和讨论

1. 室温暴露丙烯的热脱附谱

图 3 是在室温下吸附丙烯经不同的暴露量后, 测得的热脱附谱. 样品以 $1.4K/s$ 的速率线性升温, 在 $800^\circ C$ 以下只出现一个脱附峰. 随着暴露量的增加, 脱附峰的强度增大, 当暴露量大于 $1.5 \times 10^4 L$ 后 ($1L = 10^{-6} \tau \cdot s$), 脱附峰下的面积不再增加, 即吸附达到了饱和. 假定饱和和吸附时丙烯在表面的覆盖度为 1, 就可以根据峰面积算出各不同暴露量所对应的初始覆盖度 $\theta_0^{[5]}$, 也标在图 3 中.

对于一定的初始覆盖度, 如改变升温速率 β , 则脱附峰温 T_m 随 β 的增大而增加, 如表 1 所示.

2. 确定脱附级数 n

确定脱附级数是研究热脱附谱的重要内容之一. 热脱附的基本公式为^[4]

$$N(t) = \nu_n \theta^n \exp(-E_d/RT). \quad (1)$$

式中 $N(t)$ 为脱附速率, 它与热脱附谱的分压强 p 成正比, n 为脱附级数, ν_n 称为指数前因子, θ 为吸附原子或分子的覆盖度, E_d 为脱附活化能, R 为气体

常数, T 为绝对温度. $n = 1$ 为一级脱附, 表示吸附分子在表面上并不分解, 然后以分子的形式脱附出来, 所以脱附速率与 θ 成正比. $n = 2$ 为二级脱附, 表示分子吸附时在表面上发生分解, 而在脱附时分解物发生复合形成分子后从表面逸出, $N(t)$ 与 θ^2 成正比.

一般粗略地分析, 二级脱附具有对称的峰形, 而一级脱附峰的 T_m 两边是不对称的. 另外, 如果 E_d 与 θ 无关, 则当覆盖度增大时, 脱附峰温 T_m 减小的是二级脱附, T_m 不随 θ 改变的是一级脱附. 分析图 3 的热脱附谱, 峰温 T_m 随覆盖度增大而有略微增大的趋

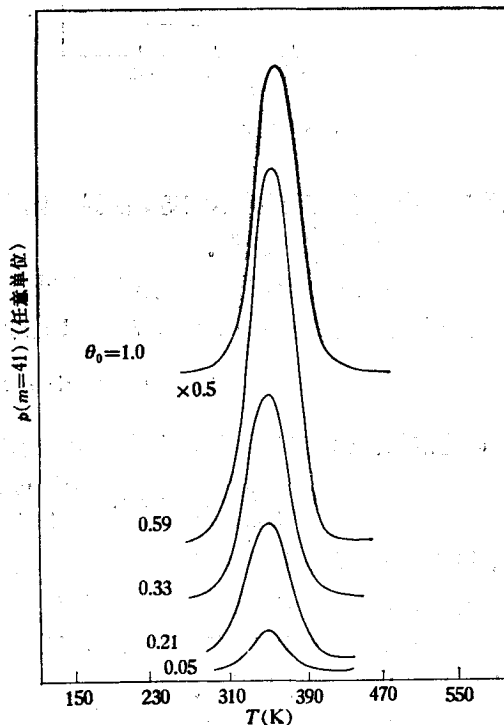


图 3 不同暴露量后, 丙烯的热脱附谱

表 1 脱附峰温 T_m 随升温速率 β 的变化

$\beta(\text{K/s})$	0.7	1.4	2.8
$T_m(\text{K})$	354	365	407

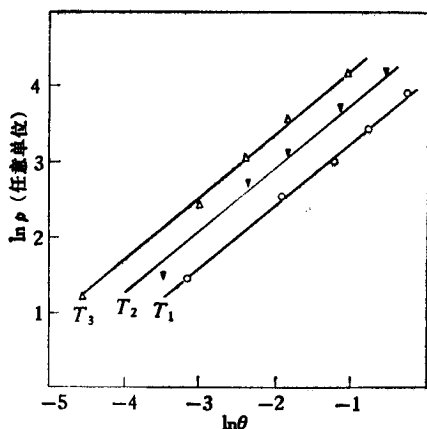
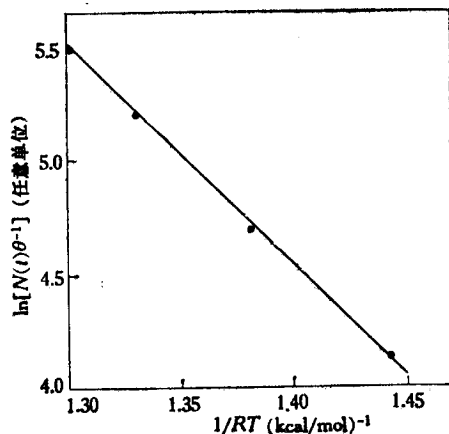


图 4 级数图

图 5 $\ln[N(t)\theta^{-1}]-1/RT$ 图

势,而 T_m 两侧峰的面积并不相等,高温一侧的面积略小,即峰形略呈不对称。故可推测丙烯的脱附不属于二级脱附。

确定 n 的较可靠方法应当是作级数图^[7]。在图 3 中,固定某一温度 T ,求出在各条曲线上这一温度所对应的 θ 和 p ,而 p 与 (1) 式中的 $N(t)$ 成正比。由 (1) 式取对数得

$$\ln p = n \ln \theta + \ln v_n - \frac{E_d}{RT} + c. \quad (2)$$

式中 c 是常数。保持 T 不变,将上式对 $\ln \theta$ 求导数得

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \theta} \right)_T = n + \left(\frac{\partial \ln v_n}{\partial \ln \theta} \right)_T - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial E_d}{\partial \ln \theta} \right)_T. \quad (3)$$

若 v_n 与 E_d 均与覆盖度无关(下面将看到, E_d 与 θ 是无关的,而指数前因子 v_n 一般均假设为一常数),则作出 T 不变时的 $\ln p - \ln \theta$ 图,其斜率就决定了 n 。

取三个不同的温度 T ($T_1 = 332\text{K}$, $T_2 = 337\text{K}$, $T_3 = 351\text{K}$),由图 3 各条曲线所得到的 $\ln p - \ln \theta$ 如图 4 所示。直线的斜率为 0.9,在实验误差范围内接近于 1。因而我们最后确定,丙烯在蓝色氧化钨表面的脱附不属于二级而是一级脱附。

3. 脱附活化能的计算

计算脱附活化能的方法很多^[5,6],根据我们实验的具体情况,采用以下两种方法计算。

(1) 根据一级脱附的经验公式:

$$E_d = 2.52 \left(\frac{RT_m^2}{\omega} \right) - 2RT_m. \quad (4)$$

式中 ω 为谱峰的半高宽度,对图 3 中五种不同的覆盖度,计算得到的结果如表 2 所示。

表 2 不同覆盖度下的脱附活化能

θ	0.05	0.21	0.33	0.59	1.0
$T_m(K)$	352	360	362	365	367
$\omega(K)$	54	56	58	58	56
$E_d(kcal/mol)$	10.5	10.2	9.9	9.9	10.2
平均值 $E_d = 10.1kcal/mol$					

从这里得出,脱附活化能基本上与覆盖度无关。

(2) 在 (1) 式中取 $n = 1$, 求其对数可得

$$\ln [N(t)\theta^{-1}] = \ln \nu_a - E_d/RT. \quad (5)$$

在图 3 中 $\theta = 1$ 的脱附谱上,取不同温度 T 所对应的峰高 p (p 正比于 $N(t)$), 作 $\ln [N(t)\theta^{-1}] - 1/RT$ 图,得到一条直线,如图 5 所示。根据 (5) 式,由直线斜率求得 $E_d = 9.7kcal/mol$, 与前面一种方法所得结果相符。

4. 吸附温度对脱附谱的影响

将样品温度升高后引入丙烯,经过一定暴露量以后,将真空室中的丙烯抽去,然后将样品冷却至室温,测量其热脱附谱。对于相同的暴露量和相同的升温速率,测得不同吸附温度下所得到的热脱附谱,如图 6 所示。吸附温度升高,则脱附峰的强度减小,在吸附温度大于 $125^\circ C$ 以后,就测不到丙烯的脱附峰。对这一现象的解释是,丙烯在蓝色氧化钨表面的吸附与脱附是一个动态平衡过程,由于脱附峰温 T_m 在 $100^\circ C$ 附近,样品的温度升高,将增强脱附作用,而使在该温度下表面吸附平衡的数量减少。温度超过 $125^\circ C$, 则脱附速率大于吸附速率,在蓝色氧化钨表面就不存在丙烯的稳定吸附态。

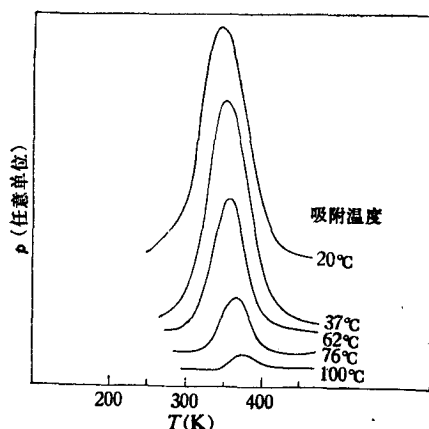


图 6 不同吸附温度下丙烯的热脱附谱

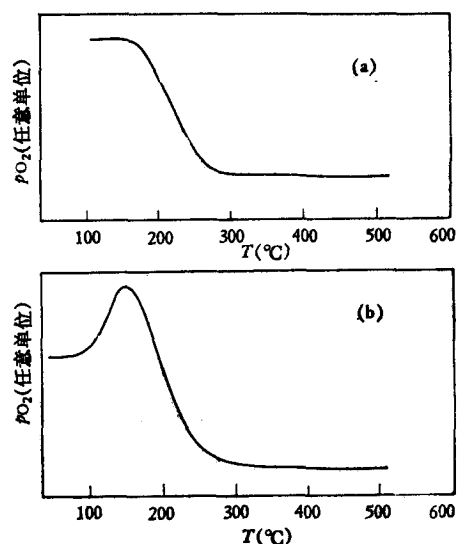


图 7 蓝色氧化钨吸氧的热脱附谱

5. 蓝色氧化钨对氧的吸附作用

在室温下将样品暴露于 10^{-4} Torr 的氧达数小时,然后测量其热脱附谱,不仅没有看到氧的脱附峰,反而在 150°C 附近发现吸附氧的现象,其典型的热脱附谱如图 7(a) 所示. 即在样品温度升高到 150°C 以后,真空室中氧的分压强反而下降,随着温度升高,样品吸氧愈加显著,至 300°C 以后,氧的分压强下降到一个稳定值. 实验发现,氧分压强下降的幅度与样品原先暴露氧的量无关(甚至不暴露氧也有这一现象),只与真空室中氧的初始分压强有关,后者愈大,则吸附引起的分压强下降愈多. 这说明蓝色氧化钨在室温下对氧没有明显的吸附作用,而在升高温度后,有强烈的吸附作用,被吸附的氧很难从表面上脱出.

但是经过多次的暴露氧和升温测量后,热脱附谱发生了明显的变化,在 150°C 附近出现一个脱附峰,而在更高的温度仍出现吸氧的现象,如图 7(b) 所示. 这个 150°C 左右的脱附峰并不是蓝色氧化钨的特性,而可能是来自于 WO_3 . 因为多次升温吸氧的结果会造成 $\text{WO}_{2.9}$ 被氧化,如 Schiavello 等人的实验所证实的那样^[3]. 用 X 射线衍射分析测量上述出现脱附峰的样品,发现衍射谱中出现了 WO_3 的特征峰. 如果继续以大暴露量和加热处理样品,随着处理次数的增加,脱附峰愈来愈强,而吸氧现象渐趋于不明显,样品的颜色也由深蓝转变为蓝绿色(即蓝色 $\text{WO}_{2.9}$ 和黄色 WO_3 的混合),最终变为黄色时,不再具有吸氧能力.

由于蓝色氧化钨的比表面大,所以其吸氧作用很强. 以 50mg 样品置于体积为 1.5 l 的容器内,充氧气至 2×10^{-4} Torr, 经 $400-500^{\circ}\text{C}$ 加热 2min, 真空度可上升到 4×10^{-2} Torr. 根据 $\text{WO}_{2.9}$ 的分子量,算出在 50mg 样品中包含了 1.3×10^{20} 个分子,每个 $\text{WO}_{2.9}$ 分子吸收 0.1 个氧原子变为 WO_3 , 则 50mg 样品全部氧化所能吸收的氧分子数为 $n = 0.65 \times 10^{19}$. 这些氧分子在 $V = 1.5 \text{ l}$ 容积中产生的压强为

$$p = \frac{n}{V} kT. \quad (6)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度. 在室温下,将上述 n 和 V 代入,求得 $p \cong 180 \text{ bar} = 0.14 \text{ Torr}$. 与前面吸氧时的真空度变化相比较,二者几乎相同.(在 $10^{-2}-10^{-4}$ Torr 范围内,真空度测量采用热偶规,本身误差较大.) 这意味着蓝色氧化钨几乎全部被氧化了. 蓝色氧化钨的这种强烈的吸氧特性,使它有可能被用作电真空器件中的一种氧消气剂.

四、结 论

1. 蓝色氧化钨在室温下具有吸附丙烯的能力. 从脱附级数的测定表明,吸附分子在表面上并不分解. 吸附状态只有一个,对应于热脱附谱中只存在一个脱附峰. 实验测得热脱附活化能为 10.1 kcal/mol .

2. 温度升高后,蓝色氧化钨表面形成稳定的丙烯吸附态的几率减小. 当温度超过 125°C , 脱附速率大于吸附速率,在表面不会形成丙烯的稳定吸附态.

3. 蓝色氧化钨在室温下对氧的吸附作用并不显著, 但温度超过 300°C , 就有很强的吸氧作用, 同时 $\text{WO}_{2.90}$ 本身被氧化成 WO_3 .

参 考 文 献

- [1] C. H. Kline and V. Kollonitsch, *Ind. Eng. Chem.*, **57**(9) (1965), 53.
- [2] M. Schiavello, F. Pepe, M. Cannizzaro, S. DeRossi and R. J. D. Tilley, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **106** (1977), S45.
- [3] S. DeRossi, E. Iguchi, M. Schiavello and R. J. D. Tilley, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **103**(1976), S193.
- [4] P. A. Redhead, *Vacuum*, **12**(1962), 203.
- [5] 庄承群、顾志光、王 迅、邓景发, 待发表.
- [6] 金晓峰、丰意青、庄承群、王 迅, 物理学报, **33**(1984), 747.
- [7] T. S. Wittrig, D. E. Ibbotson and W. H. Weinberg, *Appl. Surface Sci.* **4**(1980), 234.

THERMAL DESORPTION SPECTRA OF PROPENE AND OXYGEN ADSORBED ON BLUE TUNGSTEN OXIDE

ZHUANG CHENG-QUN FENG YI-QING JIN XIAO-FENG WANG XUN

(Modern Physics Institute, Fudan University)

CAI XIAN-E YU LIAN-MIN

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

The thermal desorption spectra of propene and oxygen adsorbed on blue tungsten oxide $\text{WO}_{2.90}$ have been measured by means of flash heating the sample in ultra high vacuum. It has been discovered that at room temperature only one adsorption state of propene on blue tungsten oxide surface exists, which corresponds to a desorption peak at the temperature around 100°C appeared in the thermal desorption spectra. The desorption parameters determined by the experiment are: $n=1$ (first order desorption) and the activation energy of desorption $E_a=10.1$ kcal/mol. The probability of forming stable adsorption state of propene on blue tungsten oxide decreases as the sample temperature increases. At room temperature, the blue tungsten oxide doesn't interact with oxygen significantly. But after raising the temperature to above 300°C , $\text{WO}_{2.90}$ is oxidized into WO_3 accompanying with a strong adsorption of oxygen. This implies that the blue tungsten oxide could be used as a promising oxygen getter in the vacuum valves.