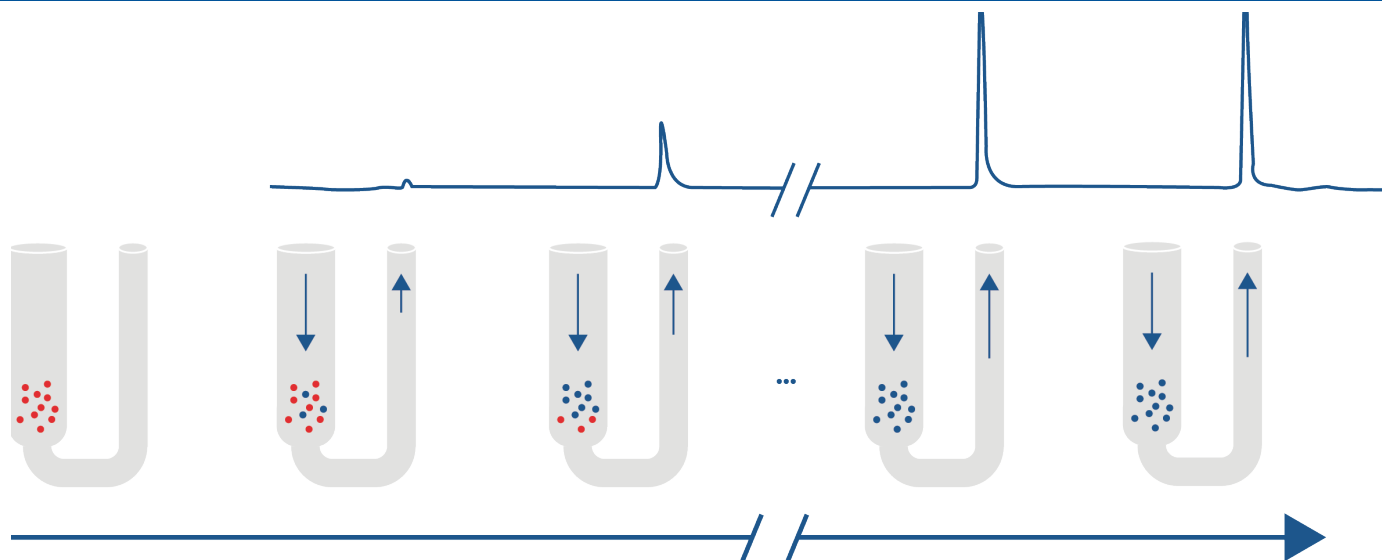


## 脉冲化学吸附测试金属分散度



### 引言

化学吸附是一种通常用于研究固体材料（特别是催化剂）表面性质的分析方法。与物理吸附不同，物理吸附是由弱范德华力引起的，化学吸附是强相互作用，如共价键或离子键。这种相互作用具有高度特异性，通常是不可逆的，并且仅形成单分子层吸附。化学吸附相互作用主要依赖于固体表面和吸附质的化学性质。

化学吸附技术在多相催化领域中至关重要，能够提供催化剂表面活性位点的数量、性质和强度等信息，这些信息可用于优化催化剂性能，确定金属分散度，评估催化剂的吸附强度、活性和反应性，是催化剂设计和性能评估的核心参数。

多种化学吸附技术被广泛用于催化剂表征，包括脉冲化学吸附和程序升温分析（如 TPR、TPO、TPD 和 TPSR 等）。在本文中，将在 ChemiSorb Auto 化学吸附仪上对 Micromeritics Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标样进行脉冲化学吸附表征。

## 脉冲化学吸附的工作原理

在脉冲化学吸附技术中，首先将  $H_2$  /Ar 混合气体流入样品管，在高温下还原样品。保持恒温切换到惰性气体吹扫残留的  $H_2$ 。随后，将样品冷却至环境温度（如  $35^\circ C$ ）。最后，根据活性金属的类型选择合适的吸附质（如  $H_2$ 、CO、 $O_2$  或  $N_2O$  等），将脉冲环中已知量的吸附质以脉冲的方式注射到样品管，直到样品吸附达到饱和。除去被吸附的气体，脉冲注射未反应的气体将进入热导检测器（TCD），在信号中形成脉冲峰。

## 吸附质的选择

脉冲化学吸附是一种表面表征技术，广泛用于量化固体材料上可用于化学反应的活性位点数量和金属分散度，也用于研究某些应用中的活性金属表面积。选择合适的吸附质至关重要，两个关键选择原则：化学计量数和结合亲和力。

对于 Cu、Ag 等金属，它们对  $H_2$  和 CO 的吸附亲和力很低，几乎不发生吸附。而吸附质  $N_2O$  与 Cu、Ag 等之间结合亲和力强，是更合适 Cu、Ag 等金属化学吸附表征的吸附质。

$O_2$  常用于脉冲化学吸附技术中的氢氧滴定表征。对于 Pd 等金属， $H_2$  容易与其形成氢化物，因此 CO 通常更适用于 Pd 等金属化学吸附表征。当催化剂负载在碳载体上， $H_2$  吸附质可能会显著吸附在碳载体上，导致结果不准确。

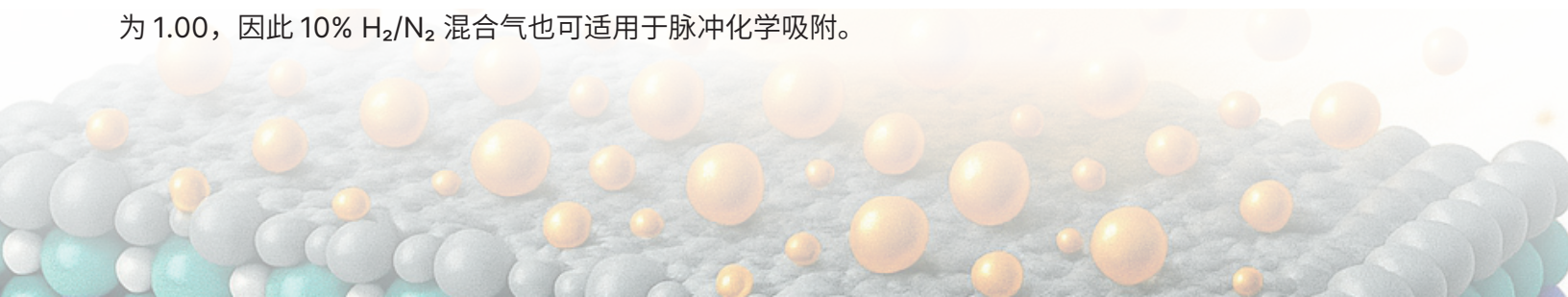
虽然 CO 更适用于 Pd 等金属，但它并非适用于所有脉冲化学吸附实验。对于 Ni、Rh 等金属，CO 可能与其形成羰基配合物，从而毒化活性位点并降低催化活性。因此，选择 CO 作为吸附质时需谨慎。

$H_2$  和 CO 吸附质均可用于 Pt 的脉冲化学吸附，因为它们都能吸附在 Pt 表面。吸附质的选择会影响金属分散度计算中使用的化学计量数。 $H_2$  在 Pt 表面发生解离吸附，化学计量数为 2；而 CO 可能以线式、桥式甚至多重方式吸附，每种方式对应不同的化学计量数。对于 Pt/ $Al_2O_3$  标样，CO 以线式方式吸附，对应的化学计量数为 1。

## 结果与讨论

在本文中，使用 ChemiSorb Auto 对 0.5% Pt/ $Al_2O_3$  标样进行化学吸附表征，分别使用  $H_2$  和 CO 作为吸附质，金属分散度的规格范围为  $31.2\% \pm 5\%$ 。图 1A 和图 1B 分别对应使用 10%  $H_2$ /Ar 和 10% CO/He 作为吸附质的脉冲化学吸附图谱。这里采用  $H_2$ /Ar 混合气是由于  $H_2$  和 Ar 相对于空气的热导率分别为 7.07 和 0.68， $H_2$  和 Ar 之间显著差异使 TCD 能够有效区分未反应的  $H_2$ 。同样的原则采用了 CO/He 混合气。

在某些情况下，如果无法获得 10%  $H_2$ /Ar 混合气，可以使用  $N_2$  作为载气。由于  $N_2$  相对于空气的热导率为 1.00，因此 10%  $H_2$ / $N_2$  混合气也可适用于脉冲化学吸附。



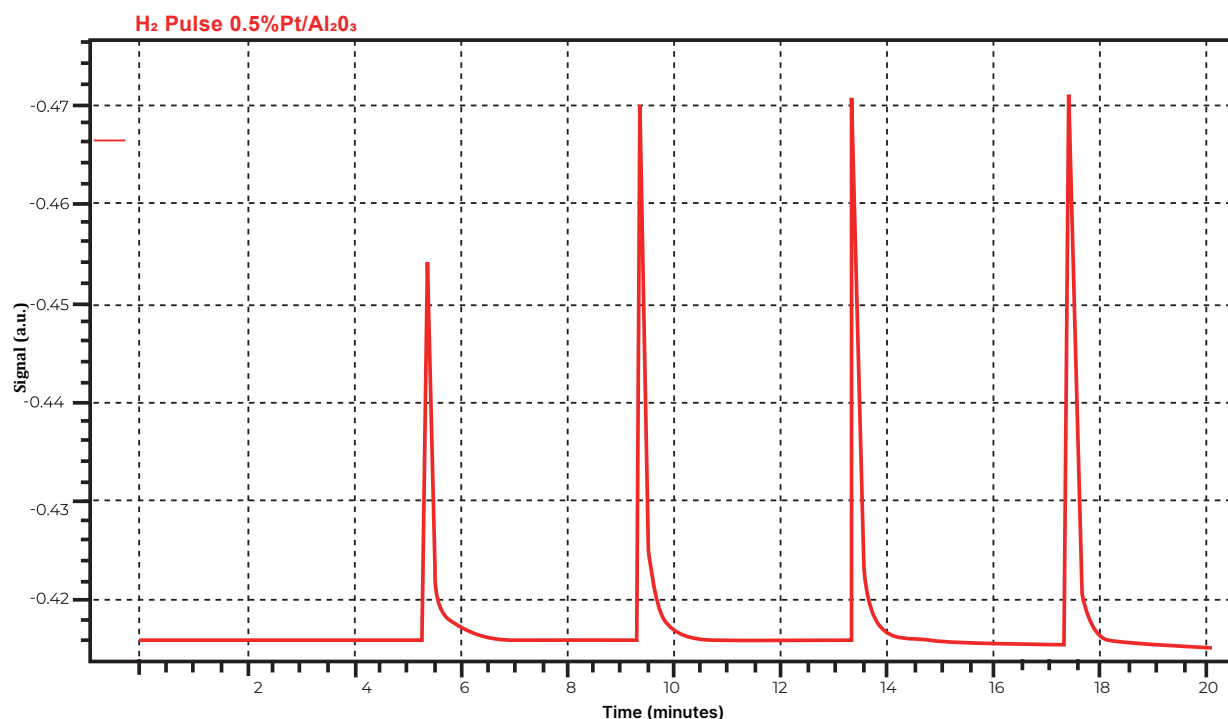
如图 1A，使用 10% H<sub>2</sub>/Ar 作为吸附质，第一个脉冲峰显示注射的 H<sub>2</sub> 吸附质被样品完全吸附；第二个脉冲峰显示大部分吸附质未被吸附并被 TCD 检测到；最后三个脉冲峰之间峰面积差异小于设定阈值（5%）时，表明样品已吸附饱和，无需继续注射气体。

如图 1B，使用 10% CO/He 作为吸附质，第一个脉冲峰示注射的 CO 吸附质被样品几乎完全吸附；第二和第三个脉冲峰显示吸附质未被完全吸附并被 TCD 检测到。最后三个脉冲峰之间峰面积差异小于设定阈值（5%）时，表明样品已吸附饱和，无需继续注射气体。

对脉冲峰面积进行积分并计算累积被吸附的气体量，可以获得金属分散度、金属表面积和晶粒尺寸等信息。对 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标样在 ChemiSorb Auto 上进行了六次分析，平均金属分散度和标准偏差如表 1。

**表1.** 使用 CO 和 H<sub>2</sub> 作为吸附质对 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行六次分析的重复性结果

0.5% Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RUN 1	RUN 2	RUN 3	平均值	标准差
金属分散度 (%), CO	31.88	32.22	30.06	31.39	1.16
金属分散度 (%), H <sub>2</sub>	34.73	34.21	34.94	34.63	0.37



**图 1A.** 使用 10% H<sub>2</sub>/Ar 作为吸附质，0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脉冲化学图谱

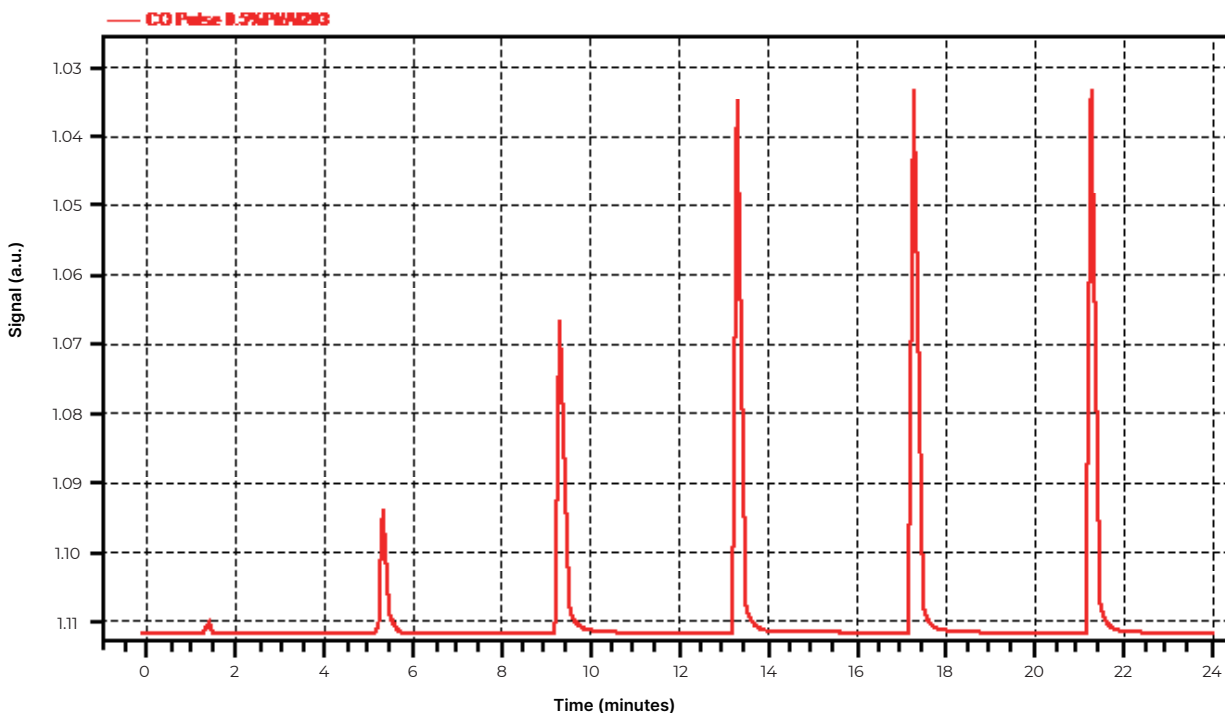


图 1B. 使用 10% CO/He 作为吸附质，0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脉冲化学图谱

## 结论

0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中负载量 0.5% 的金属并不是所有的 Pt 都能参与催化反应。测量金属分散度对于评估催化剂活性至关重要。例如，H<sub>2</sub>/Ar 脉冲化学吸附结果显示分散度为 31.39%，表明仅有 31.39% 的 Pt 是可被 H<sub>2</sub> 接触并参与表面反应的。剩余的 Pt 可能嵌入载体内部或被载体结构包裹，无法参与催化反应。催化剂的制备方法对其可接触性有显著影响。在某些情况下，活性金属颗粒可能嵌入载体中，从而阻碍部分活性位点的暴露。

ChemiSorb Auto 紧凑型全自动化学吸附仪，能够提供催化剂表面活性物种百分比等有价值的数据。金属分散度越高，通常催化活性越高。准确地测试催化剂的活性，才能帮助用户在扩大产品规模或重新设计催化剂性能时，做出精准、高效的决策。