

高钯合金捕集网中钯的状态^①

杨正芬 宁远涛 赵怀志

(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘 要 用 XPS 研究了氨氧化装置中使用的高钯合金捕集网中钯的化学状态。新网中钯仅以 Pd^0 一种形态存在 ($\text{Pd}3 d_{5/2}$, $\text{BE}=335.2\text{eV}$)。使用后, $\text{Pd}3 d_{5/2}$ BE 值向高电子结合能方向位移, 钯的化学状态发生变化, 以 Pd^0 和 PdO 形态存在。定量测定了 Pd^0 和 PdO 浓度, 发现 Pt/Pd 与 PdO 浓度成反比。由此讨论了钯和高钯合金回收钯的机制。

关键词 钯 氨氧化 捕集网 XPS

高钯合金捕集网引入生产硝酸的氨氧化装置中, 用来回收从 Pt-Rh 或 Pt-Pd-Rh 合金催化网上挥发损耗的钯^[1-2], 其钯回收率可达 60%~80%。 Pt-Rh 或 Pt-Pd-Rh 合金催化网以及高钯合金捕集网在含 10%~12% NH_3 的氨-空气混合气氛中, 于 0.1~1.0 MPa 和 800~950℃ 温度条件下长期工作, 必然导致这些合金的状态发生变化。本文仅研究在中压 0.3~0.4 MPa 和 850℃ 温度条件下工作 5 个月和 8 个月的高钯合金捕集网中钯的化学状态及其回收钯的机制。

1 试验条件与方法

将在高纯 Ar 中退火的含 95%Pd 的高钯合金丝材织成 1 024 目/ cm^2 新网, 在自制的直接连接于硝酸工厂气路上的小型氨氧化装置中作回收钯的试验。氨-空气混合气体中氨浓度 10.5%~11.5%, 压力 0.35 MPa, 温度 850℃。催化网使用 Pt-Pd-Rh 合金网, 二张高钯捕集网直接安装在催化网下以回收由催化网上挥发损耗的钯。使用 5 个月和 8 个月的捕集网分别称作“W”网和“T”网, 上层网迎气流面为 a 面, 背面为 b 面; 下层迎气流面为 c 面, 背面为 d 面。用电子探针微区域分析 (EPMA-

8705) 测定“W”和“T”网 a 、 b 、 c 、 d 表面 Pt 和 Pd 的浓度, 并按质量百分比计算各表面的 Pt/Pd 比值。用 X 射线衍射谱 (XRD) 分析表面物相, 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析钯表面状态。XPS 谱仪型号 PHI5500ESCA, 激发源 MgK_α (1 253.6 eV), 分析室真空度优于 5×10^{-7} Pa, 工作条件 15 kV、250 W, 表面剥蚀溅射条件 Ar^+ 2.5 kV, 溅射 1 min 相当于 2 nm 深度。所有光谱能量漂移用 C_{1s} (284.6 eV) 校正。

2 结果与讨论

2.1 捕集网中钯的化学状态

新网 (F)、“W”和“T”网的 $\text{Pd}3 d$ XPS 谱示于图 1, 它们出现在 300~350 eV 扫描范围内, 在“F”网及“W- a ”和“W- b ”面上没有重叠峰出现, 其余样品的各表面上观察到明显的肩峰。峰解得到 $\text{Pd}3 d_{5/2}$ 和 $\text{Pd}3 d_{3/2}$ 的峰面积比为 1.5, 符合常规的峰解面积比, 表明曲线拟合满意。 $\text{Pd}3 d_{5/2}$ 峰解叠后, 表 1 给出了一峰的电子结合能为 335.15~335.29 eV, 另一峰的电子结合能为 336.94~337.10 eV, 其间相差 1.8 eV 化学位移, 证明在使用过程中钯的化学状态发生了变化。文献报道 Pd^0 的电子结合能 $\text{BE}=335.1\sim335.4\text{eV}$, 而 PdO 的 BE 值为

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1994-10-12; 修回日期: 1995-01-04

336.08~336.54 eV, PdO₂ 的 BE 值为 337.75~338.25 eV^[3-4]。本试验中 Pd3 *d*_{5/2} 解叠第一峰的 BE 值与上述文献报道 Pd⁰ 的 BE 值相符, 表明在“F”、“W”和“T”网上存在 Pd⁰ 状态肯定无疑。而 Pd3 *d*_{5/2} 解叠第二峰的 BE 值为 337 eV, 比文献中 PdO 的 Pd3 *d*_{5/2} BE 值高 0.5~0.9 eV, 又比 PdO₂ BE 值低 0.7~1.2 eV。仅由测定的电子结合能尚不能精确确定捕集网中钯的氧化态。因此, 表 1 中我们暂用 PdO_x 表示。

“W”网 *d* 面的 XRD 谱及衍射数据示于图 2 和表 2, 分析数据表明 *d* 面由 Pd 与 PdO 组成。为进一步确定捕集网上钯的氧化态, 我们还采用不同途径制备了纯净的钯氧化物, 由 XRD 确定这些氧化物为 PdO, 并用 XPS 测定 Pd3 *d*_{5/2} 的电子结合能 BE = 336.8~337.2 eV^[5], 与捕集网上测定钯的氧化态的电子结合能相符。这就完全证实了捕集网表面存在 PdO, 即表 1 中 PdO_x=PdO。用 Ar⁺ 2.5 kV 溅

射剥离试样表面, XPS 谱显示 Pd3 *d*_{5/2}, 337 eV 峰消失, 仅存在 335 eV 峰, 因此 PdO 仅存在于试样表面, 厚度不大于 5 nm。表 1 还给出了由 Pd3 *d*_{5/2} 解叠峰面积计算得到各表面上 Pd⁰ 和 PdO 的相对含量。可以看出, 新网表面只存在 Pd⁰ 一种状态, 这是因为新网丝材是在高纯氩气下退火处理的缘故。使用后的网迎向气流的 *a*、*c* 表面上 Pd⁰ 的浓度高于背向气流的 *b*、*d* 表面, 而 PdO 的浓度分布则刚好相反。

2.2 捕集网表面 Pt/Pd 分布

用 EPMA 测定了两张“T”网 *a* 表面到 *d* 表

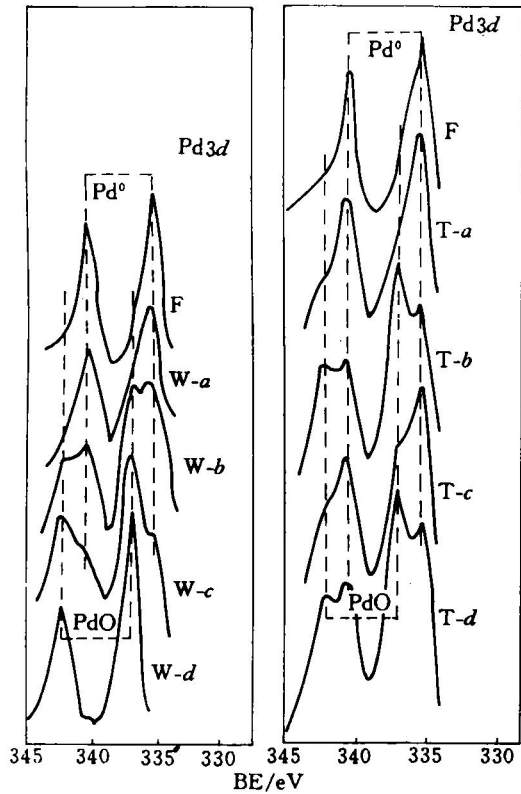


图1 F、W、T 网各表面 Pd3 *d* XPS 谱

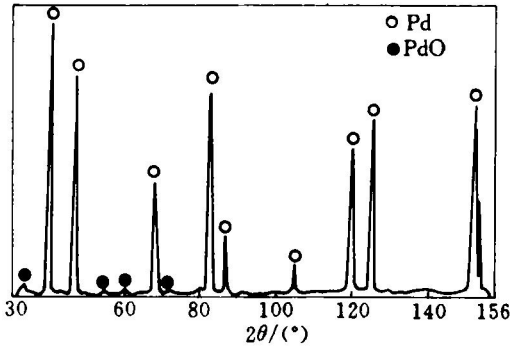


图2 W-*d* 表面 XRD 谱

表1 F、W、T 网各表面上 Pd3 *d*_{5/2} 电子结合能及 Pd⁰ 和 PdO_x 分布

网面	Pd ⁰		PdO _x	
	3 <i>d</i> _{5/2}	Pd/%	3 <i>d</i> _{5/2}	Pd ⁰ / %
F	335.2	—	—	—
W- <i>a</i>	335.15	50	—	—
<i>b</i>	335.29	45	—	—
<i>c</i>	335.24	48	337.05	23
<i>d</i>	—	—	337.10	88
T- <i>a</i>	335.27	40.36	337.08	7.70
<i>b</i>	335.28	35.88	337.05	34.30
<i>c</i>	335.27	48.63	336.94	20.71
<i>d</i>	335.22	42.40	337.05	37.19

* 所列值为 PdO_x 中所含 Pd 摩尔分数, PdO_x 待定。

表2 W-*d* 网面与 PdO 衍射数据比较

W- <i>d</i> 网		PdO		
2θ	<i>d</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I</i>
33.9	2.642	33.86	2.646	100
54.88	1.671	54.76	1.675	30
60.04	1.539	60.02	1.536	18
71.5	1.316	71.23	1.323	12

面上的 Pt/Pd 比值(按质量分数比计算), 结果见表3。显然, a、c 表面上的 Pt/Pd 比值高于 b、d 表面, 表明迎向气流的表面比背向气流的表面回收了更多的铂。因为从 Pt-Pd-Rh 催化网上挥发损耗的铂通过气流输运到高钯合金捕集网上, 并优先在迎向气流的表面上沉积。

比较“T”网各表面上 PdO 和 Pt/Pd 的分布可以看出, Pt/Pd 比大体上与各面上 PdO 的浓度成反比, 正如图3所示。这反映 PdO 参与了铂的回收。由此我们可以提出纯钯或高钯合金捕集网回收铂的机制。

在氨氧化法制备硝酸过程中, Pt-Rh 或 Pt-Pd-Rh 催化网在 0.1~1.0 MPa 和 800~950 °C 长期工作, 生成挥发性氧化物 PtO_2 , 导致催化网达到生产每吨 HNO_3 有 0.05~0.5 g 铂的损耗。 PtO_2 被气流输运到捕集网上并在表面被还原成 Pt^0 , Pt^0 沉积在捕集网表面并向内扩散形成 Pd(Pt) 固溶体。钯在 348 °C 开始形成 PdO, 在 750 °C PdO 分解: $2\text{PdO} \rightleftharpoons 2\text{Pd} + \text{O}_2$, 这是一个可逆反应, 随着温度升高, Pd 与 PdO 蒸汽压增大。因此, 在 800 °C 以上, 钯的表面为多层结构: 光亮金属钯表面上复盖一薄层金属 Pd 蒸汽, 再上又复盖着 PdO 蒸汽^[6]。催化网

上形成的 PtO_2 到达捕集网表面时, 首先与 PdO 蒸汽接触并发生反应。因钯对氧的亲合力高于铂, PdO 分解所形成的 Pd 立即夺取 PtO_2 中的氧使 PtO_2 还原成 Pt, 即: $2\text{PdO} \rightleftharpoons 2\text{Pd} + \text{O}_2$, $2\text{Pd} + \text{PtO}_2 \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{PdO}$, Pt 随即沉积在光亮 Pd 表面, 借助扩散形成固溶体。因而随着 Pt/Pd 比提高, 表面 PdO 浓度降低, 甚至上层网迎向气流的 a 面上 PdO 浓度为零。图3正好为这一机制提供了佐证。该机制解释了为何钯和高钯合金具有最高的回收率: 因为钯对 PtO_2 的还原作用和高温下保持光亮金属表面的特性是其它金属不具备的。

3 结论

用 XPS 研究了氨氧化装置中使用的高钯合金捕集网中钯的化学状态。未使用新网中 $\text{Pd} 3d_{5/2}$ 的 BE 值为 335.2 eV, 仅以 Pd^0 一种形态存在。在氨氧化装置中运转后, 钯的状态发生变化, 除存在 Pd^0 形态外, 还存在 PdO 形态 (BE = 337 ± 0.1 eV), 其厚度不大于 5 nm, 迎向气流的正面比背面有更高的铂回收率, 且捕集网各表面上 Pt/Pd 比与 PdO 浓度成反比, 在铂回收高的表面上 PdO 浓度很低甚至为零。由此讨论了钯和高钯合金回收铂的机制为: $2\text{PdO} \rightleftharpoons 2\text{Pd} + \text{O}_2$, $2\text{Pd} + \text{PtO}_2 \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{PdO}$, Pt 随即沉积在光亮 Pd 表面上, 借助扩散形成固溶体, 从而达到回收铂的目的。

参考文献

- 1 Fierro J L G *et al.* Plat Metals Rev, 1990, 34(2): 62.
- 2 Fierro J L G *et al.* Surf Interface Anal, 1989, 14: 529.
- 3 Bird R J, Swift P. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1980, 21: 227.
- 4 Brown N M D *et al.* Surf Interface Anal, 1993, 20: 215.
- 5 Yang Zhenfen *et al.* J Alloys and Compounds, 1995, 218: 51.
- 6 Chaston J C. Platinum Metals Rev, 1965, 9(4): 126.

(编辑 李 军)

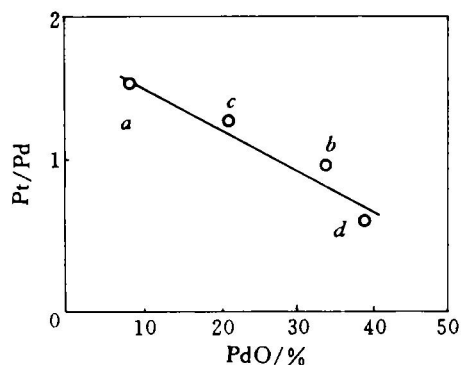


图3 T网各表面上 Pt/Pd 与 PdO 浓度摩尔分数的关系

表3 T网各表面上的 Pt/Pd 比值

位置	T-a	T-b	T-c	T-d
Pt/Pd	1.5	1.0	1.3	0.6