XPS表征催化剂时的数据分析方法

石油化工科学研究院　　邱丽美

qiulm.ripp@sinopec.com

内容

一、引言

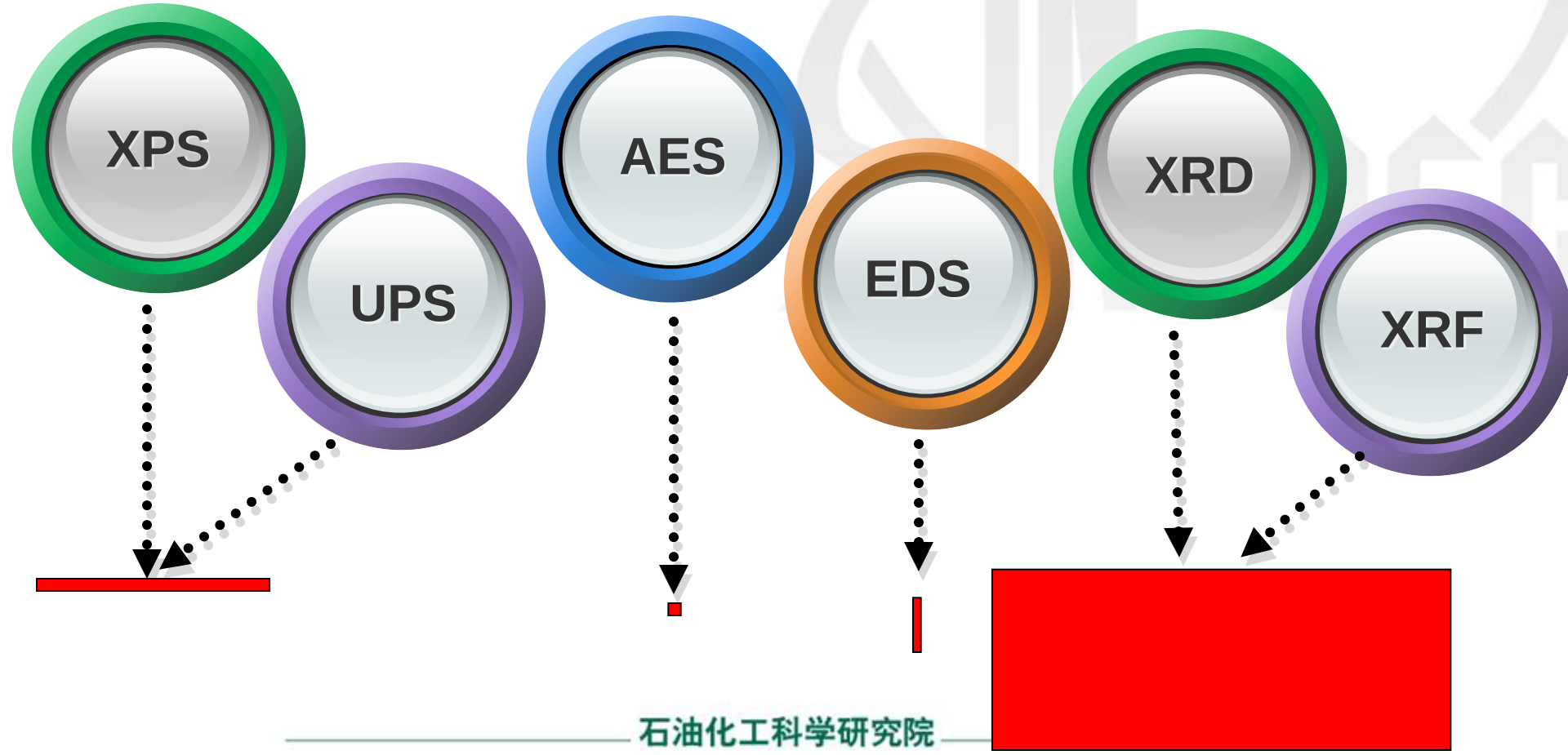
二、在实际炼油催化剂中的应用举例

1. Mo(W)Co(Ni)/Al_2O_3(SiO_2)型加氢催化剂
2. S Zorb吸附剂的研究
3. 稀土离子改性Y型分子筛
4. 原位反应在催化剂中的应用

一、引言---关于分析面积和信息深度

分析面积：激发源聚焦能力

分析深度：激发源和出射粒子（光子）的穿透能力



一、引言---峰位和化学位移能给出的信息

横坐标

峰位和化学位移

物理意义

分辨率

催化剂 —— 工业催化剂为例

（新鲜剂、待生剂、再生剂）

表面组成
化学状态

活性组分
化学态

活性组分与
载体作用

沉积物种类
和化学态

活性相信息、催化机理、失活机理

一、引言---XPS定量结果在负载型催化剂中的应用

活性组分及沉积物在载体表面的分散状态决定了催化剂活性相的有效比表面积，与催化剂的催化活性和失活机理密切相关。

定量结果⟶活性金属和沉积物在载体表面的含量、分散状态和沉积物沉积位置。

XPS信号强度与分散性的关系：某一组分在表面的分散度越好、粒子越小，则其比表面积越大，XPS峰越强。

$t=m\lambda\sin\theta$

m=1	63.2%
2	86.5%
3	95.0%
4	98.2%
5	99.3%
∞	100%

一、引言---XPS定量结果在负载型催化剂中的应用

比较
(不同阶段、
不同含量、
不同表征方
法)

元素表面
分散状态

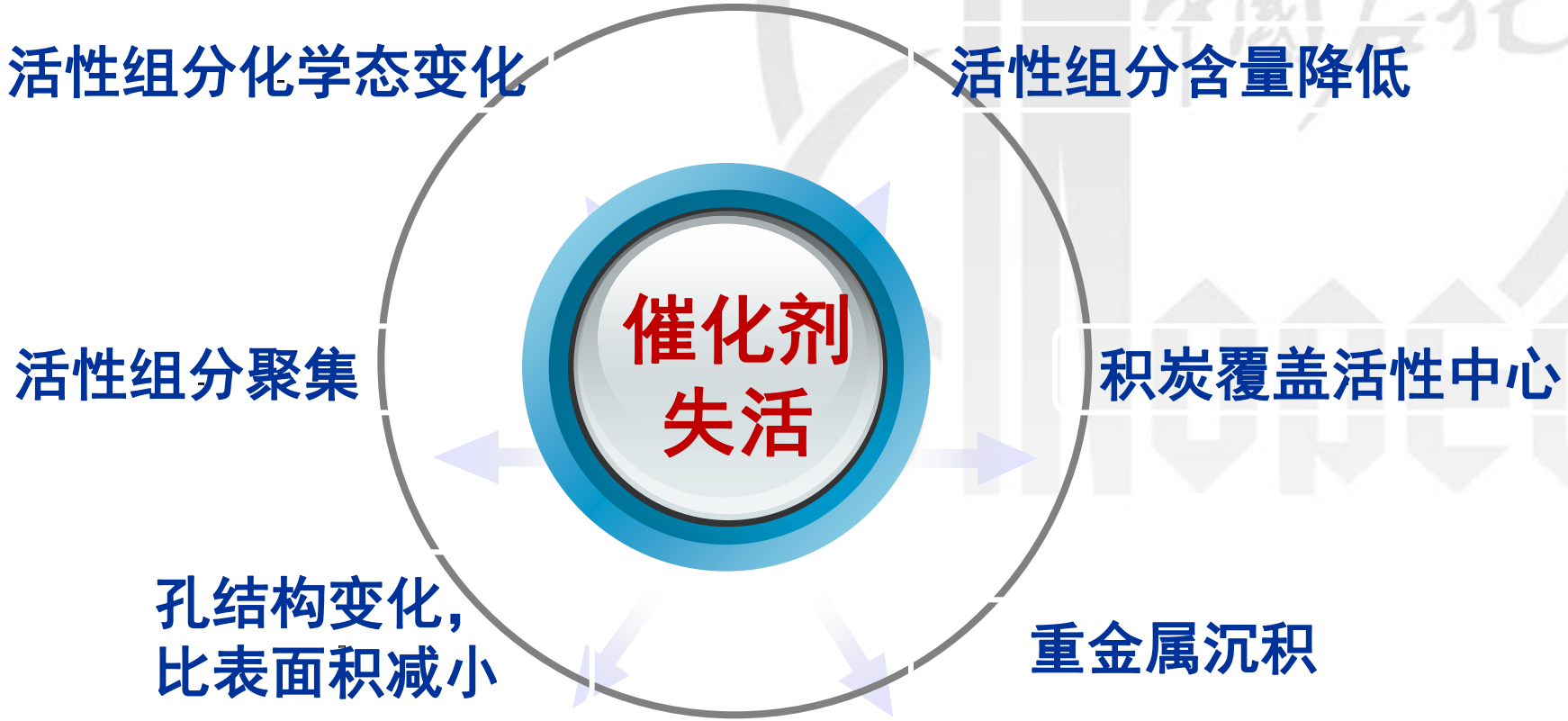
同种元素
不同深度

- 离子刻蚀深度剖析
- 角分辨XPS
- 改变入射光子能量从而改变光电子出射深度
- 利用元素的不同电子能级出射光电子动能不同导致的出射深度不同进行分析 √

元素强度比 → 活性相中元素/载体中元素 √

元素强度比优势：用含量确定的载体作分母，减少（非消除）污染碳氧的影响，且简单有效。

一、引言---XPS在催化剂失活原因研究方面的优势



二、数据分析举例

1. Mo(W)Co(Ni)/Al_2O_3(SiO_2)型加氢催化剂

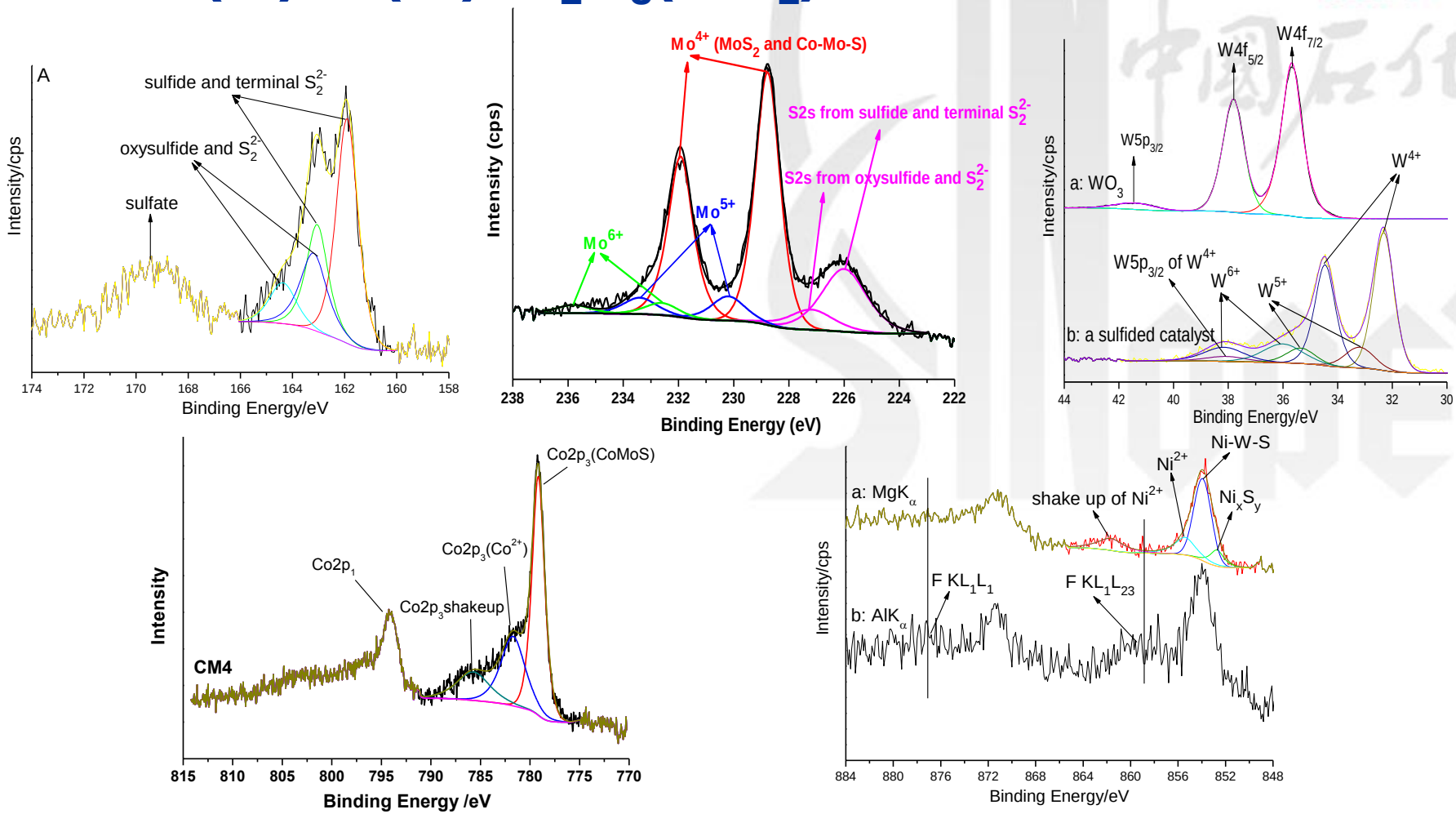
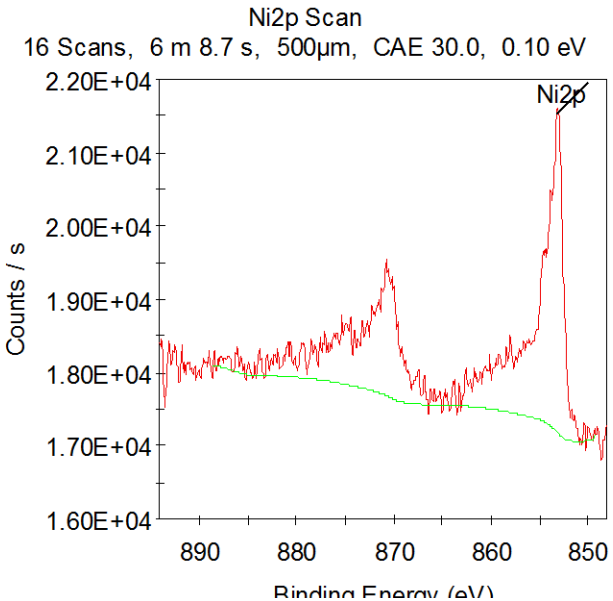
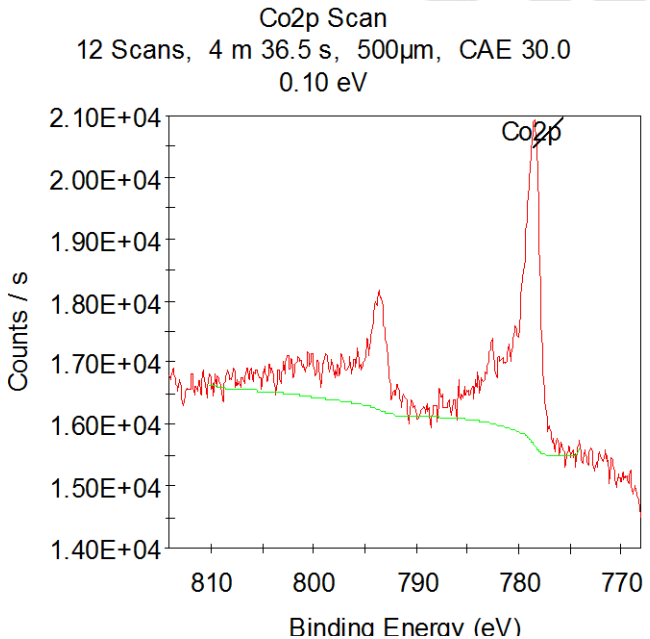
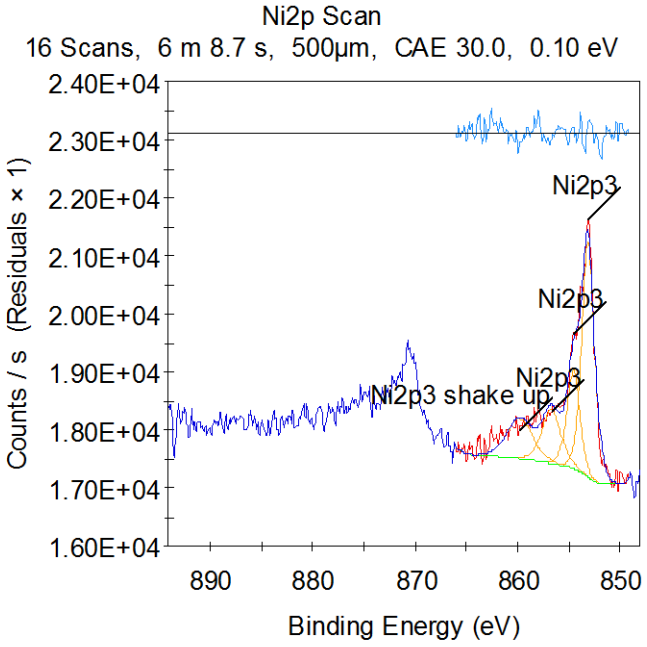
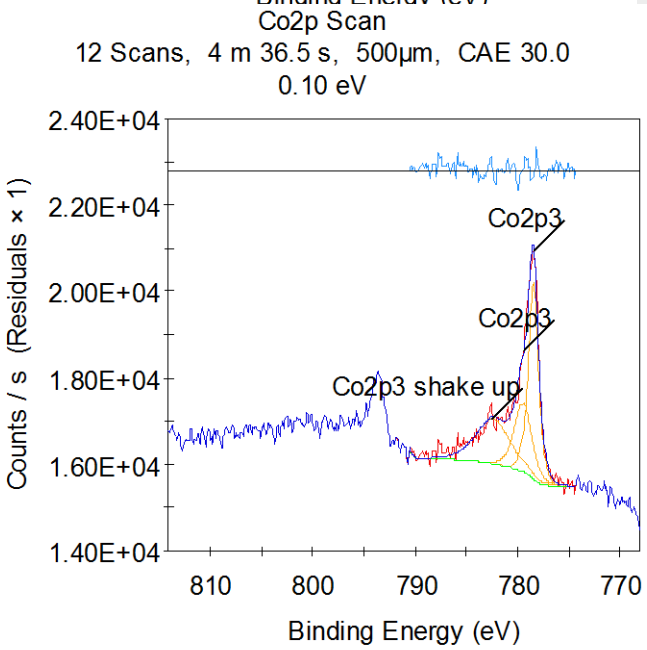


图1　加氢催化剂的XPS拟合谱









细致观察

重要结论：沉积Ni不易与Mo形成Ni-Mo-S相，主要以NixSy形式存在，小部分以Ni-Mo-S形成存在。

Ni(Co)-Mo-S相

图2 渣油加氢催化剂待生剂硫化后的XPS拟合谱

研究负载元素与载体间的相互作用

改变活性相

改变分散度

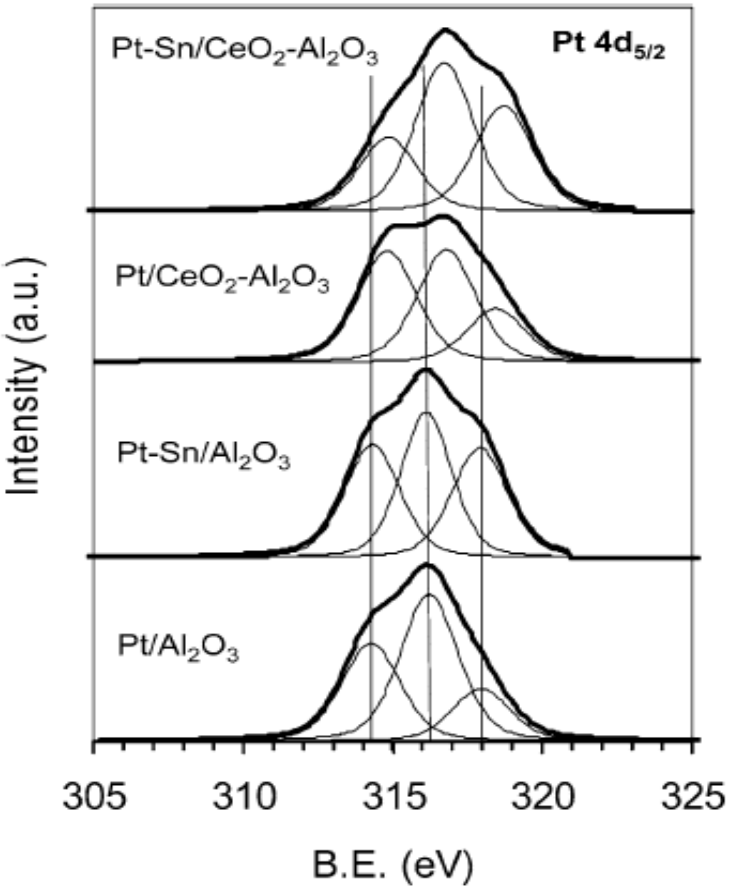


图3　含Pt催化剂的$Pt4d_{5/2}$ XPS拟合谱（来自文献）

表1 金属负载量相同、载体不同的含Co、Mo加氢脱硫催化剂的XPS定量结果

Carrier	n_{Co}/n_{Al} (n_{Co}/n_{Si})	n_{Mo}/n_{Al} (n_{Mo}/n_{Si})
Al_2O_3-1	0.0073	0.0150
Al_2O_3-2	0.0160	0.0250
SiO_2	0.0067	0.0098

适宜的载体-活性相相互作用最有利于活性相的分散

2. S Zorb吸附剂中的应用

S Zorb吸附剂：$ZnO-Ni/SiO_2-Al_2O_3$

吸附反应：

$R\text{-}S+Ni+H_2 \rightarrow R\text{-}H_2+NiS$ (1)

$NiS+ZnO+H_2 \leftrightarrow Ni+ZnS+H_2O$ (2)

副反应：

$Zn+SiO_2 \rightarrow Zn_2SiO_4$ (3)

$Zn+Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4$ (4)

再生反应：

$ZnS+O_2 \rightarrow ZnO+SO_2$ (5)

$Ni+O_2 \rightarrow NiO$ (6)

再生副反应：

$ZnS+O_2 \rightarrow Zn_3O(SO_4)_2+SO_2$ (7)

$ZnO+SO_2+O_2 \rightarrow ZnSO_4$ (8)

2 S Zorb吸附剂的研究

表面尖晶石类Zn的含量变化研究破碎机理

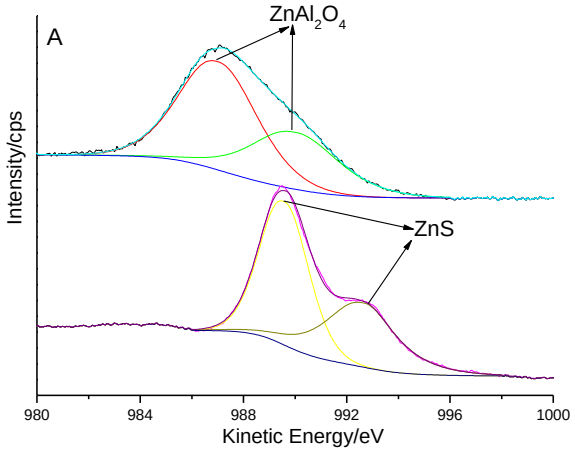


图4 $ZnAl_2O_4$和ZnS样品的Zn LMM XPS俄歇谱

α'=2011.2 ZnS

α'=2009.5 $ZnAl_2O_4$

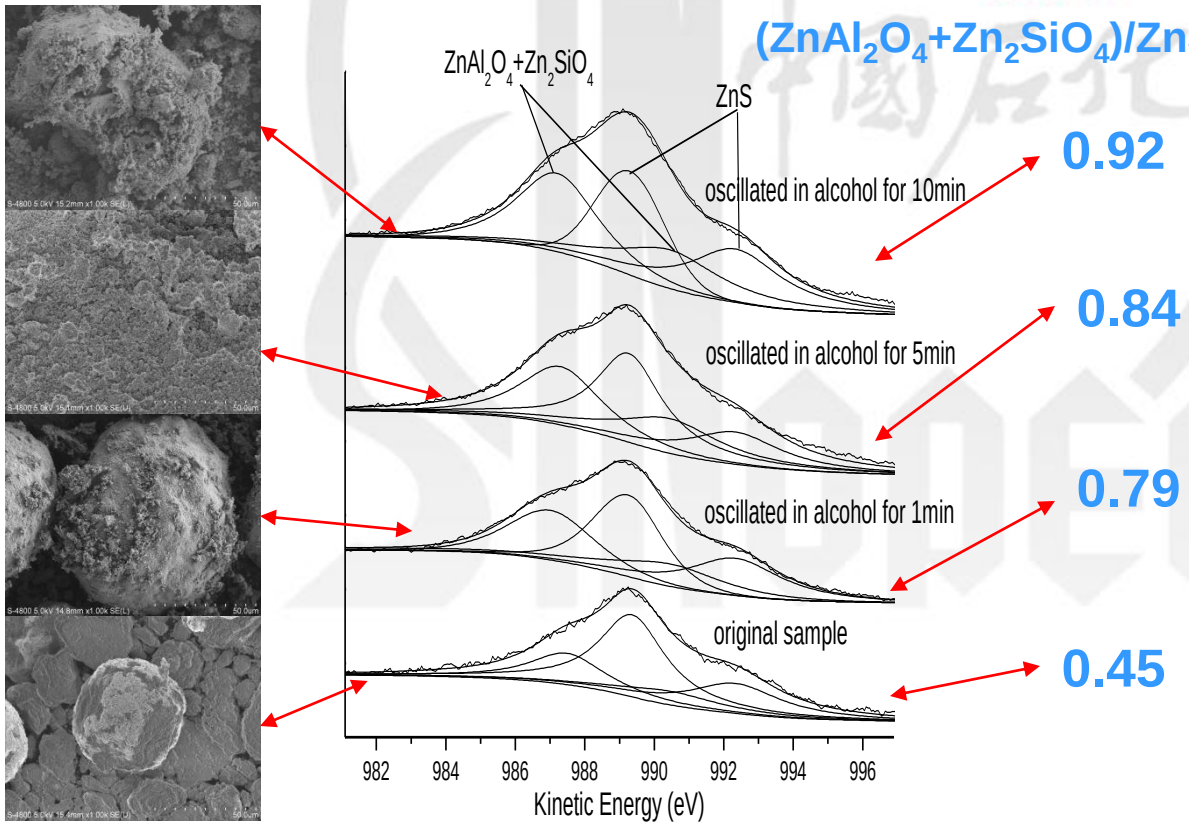


图5 S-zorb待生剂样品在乙醇中超声振荡前后的Zn LMM XPS俄歇谱和相应的SEM谱

参考样品的重要性

从S-zorb吸附剂的XPS定量结果推测其失活原因之一

表2 080917和081106系列新鲜剂、待生剂和再生剂的XPS定量结果
（摩尔百分含量/%）

Sample	XXJ080917	DSJ080917	ZSJ080917	XXJ081106	DSJ081106	ZSJ081106
C/Al	2.54	5.77	5.28	6.79	8.95	6.98
Zn/Al	2.63	1.08	1.49	4.16	1.02	2.15
Ni/Al	1.72	0.27	0.49	2.87	0.23	0.80
Zn/Ni	1.53	3.94	3.03	1.45	4.36	2.68

分析上表，Zn/Al比和Ni/Al比：新鲜剂>再生剂>待生剂，反应了Zn和Ni经催化反应后的含量降低量大于Al。这些表明积炭主要沉积在活性组分表面，而不是在含铝氧化物表面，这可能是吸附剂失活的主要原因之一。此外，待生剂中的Zn/Ni比大于新鲜剂，说明Ni的含量降低比Zn严重，预示积炭可能更多地沉积在含Ni组分表面。再生剂与待生剂中Zn、Ni、C的含量差得不多，这表明吸附剂再生后表面积炭没有很好地被除去，活性中心也没有大幅度的恢复。

S zorb吸附剂中S的循环再生研究

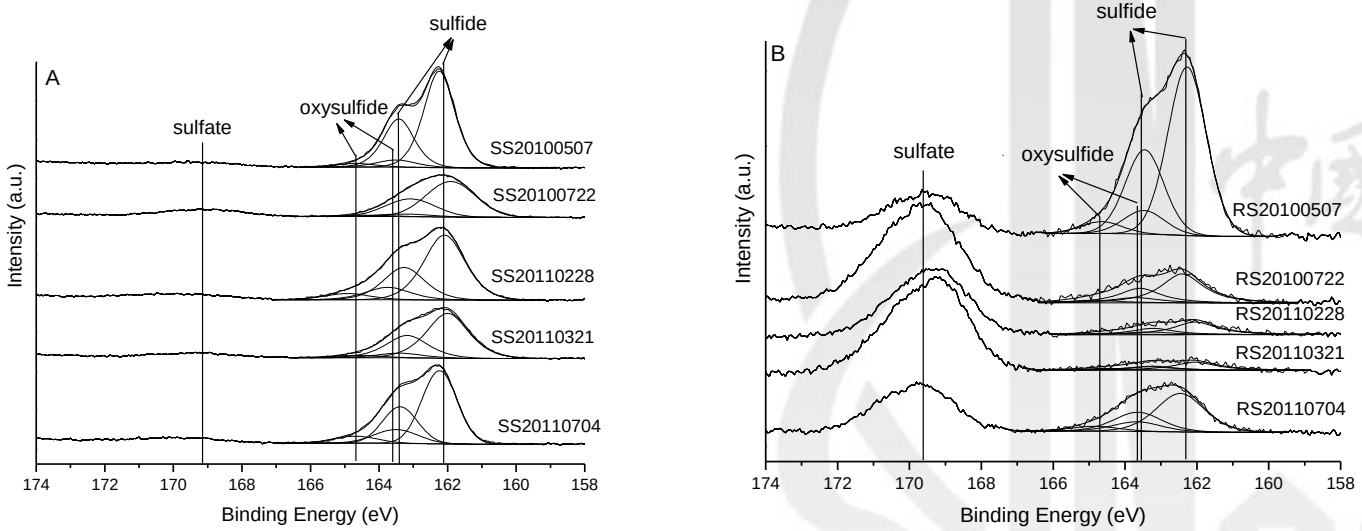


图6. 系列S Zorb待生剂(A，SS表示待生剂)和再生剂(B，RS表示再生剂)的S2p XPS谱

待生剂中S主要以金属硫化物存在，再生剂中主要以硫化物和硫酸根形式存在

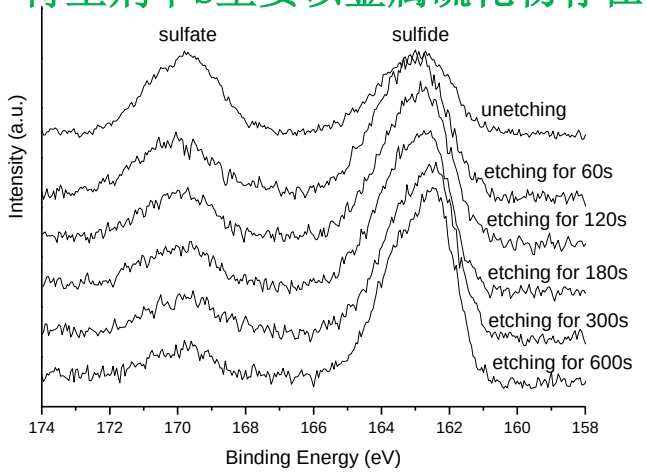


图7. 某再生剂Ar^+刻蚀后的S2p XPS谱

随刻蚀深度增加，硫酸根含量逐渐降低

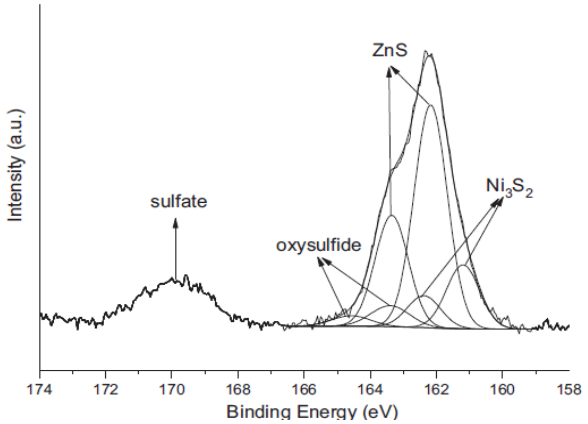


图8. 某再生剂H_2还原后的S2p XPS谱

在工艺条件下，硫酸根大部分被还原

表3. S Zorb待生剂和再生剂的XPS定量结果

	SS10 0507	SS10 0722	SS11 0228	SS11 0321	SS11 0704	RS10 0507	RS10 0722	RS11 0228	RS11 0321	RS11 0704
$S_{sulfide}/S_{total}$(%)	88.2	79.8	77.5	82.2	76.0	70.7	18.6	16.9	9.0	41.6
$S_{oxysulfide}/S_{total}$(%)	8.4	6.1	16.2	9.2	17.8	10.6	3.8	4.2	4.4	10.5
$S_{sulfate}/S_{total}$(%)	3.4	14.1	6.3	8.6	6.2	18.7	77.6	78.9	86.6	47.9
$S_{sulfide}$/Zn	0.97	0.40	0.58	0.47	0.63	0.43	0.060	0.051	0.028	0.17
$S_{oxysulfide}$/Zn	0.092	0.031	0.12	0.053	0.15	0.065	0.012	0.013	0.014	0.043
$S_{sulfate}$/Zn	0.037	0.071	0.047	0.049	0.051	0.11	0.25	0.24	0.27	0.19

表4. 某再生剂刻蚀前后的XPS定量结果

Etching time (s)	unetching	60	120	180	300	600
$S_{sulfate}/S_{sulfide}$	0.74	0.43	0.30	0.29	0.24	0.15
$S_{sulfate}$/Zn	0.17	0.10	0.07	0.07	0.07	0.04
$S_{sulfide}$/Zn	0.23	0.24	0.25	0.25	0.28	0.29

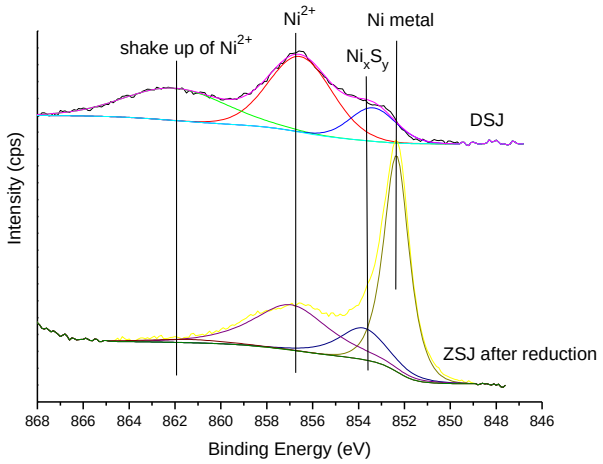


图9、某S zorb待生剂（上图）和再生剂在XPS仪中原位还原（480ºC、0.8MPa还原1h，下图）后的$Ni2p_{3/2}$ XPS拟合谱

S Zorb吸附剂的活性组分是负载在载体上的ZnO和金属Ni，其相关反应见右侧。XPS研究发现吸附剂再生后硫并未完全转化为SO_2，而是同时以ZnS、$Zn_3(SO_4)_2$、$ZnSO_4$等存在，且不同批次再生剂中硫酸根含量普遍较高。这些物种对硫没有吸附活性，且含量较高，减少了有效锌的含量。为研究硫的深度分布规律，进行了氩离子刻蚀XPS实验。对某一再生剂的刻蚀结果表明，随刻蚀时间增加，$S_{sulfide}$/Zn变化不大，即ZnS基本没有深度分布；而$S_{sulfate}$/Zn逐渐减小，刻蚀时间从0s增至600s时，$S_{sulfate}$/Zn从0.17下降至0.04，即体相硫酸根含量较低，对有效锌的影响可以接受。但表面较大量的硫酸根能否在临氢反应条件下转化为可再生的ZnS也是一重要问题。为此，我们用与工业临氢反应相似的条件开展了原位XPS实验。结果表明，大部分硫酸根被还原为S^{2-}，即在临氢脱硫过程中，硫酸根能被还原成ZnS。因此，XPS可用于监测S Zorb工艺过程中含硫物种的转化情况。

S Zorb工艺相关反应

吸附反应：

$$R\text{-}S+Ni+H_2 \rightarrow R\text{-}H_2+NiS \quad (1)$$

$$NiS+ZnO+H_2 \leftrightarrow Ni+ZnS+H_2O \quad (2)$$

再生反应：

$$ZnS+O_2 \rightarrow ZnO+SO_2 \quad (3)$$

$$Ni+O_2 \rightarrow NiO \quad (4)$$

再生副反应：

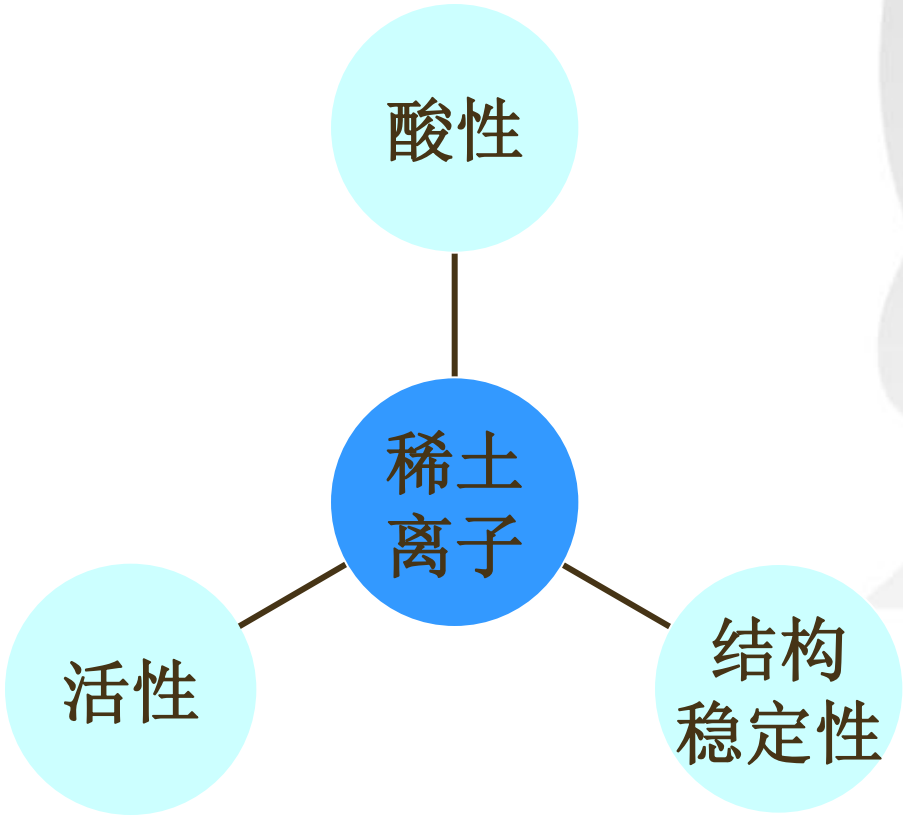
$$ZnS+O_2 \rightarrow Zn_3O(SO_4)_2+SO_2 \quad (5)$$

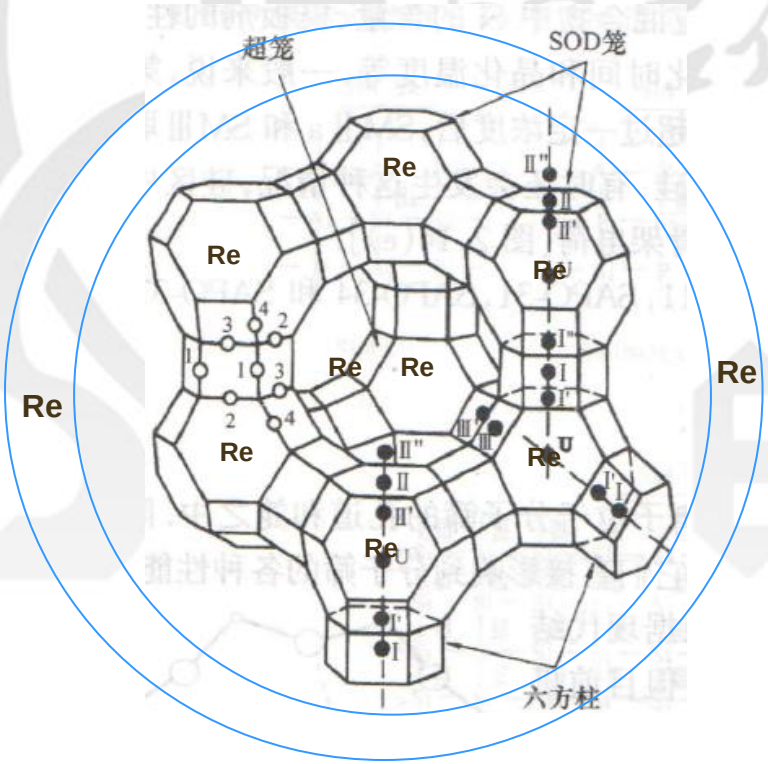
$$ZnO+SO_2+O_2 \rightarrow ZnSO_4 \quad (6)$$

还原反应：

$$NiO+H_2 \rightarrow Ni+H_2O \quad (7)$$

3. 稀土离子改性Y分子筛





含Ce Y分子筛中Ce在笼内外的存在情况

表5　含Ce Y分子筛的XPS和XRF定量结果

Ce/(Si+Al)	L-4	L-8	L-12	L-16	S-4	S-8	S-12	S-16
XRF	0.020	0.038	0.059	0.092	0.022	0.049	0.065	0.075
XPS	0.015	0.030	0.042	0.057	0.019	0.074	0.119	0.135
XPS/XRF	0.75	0.79	0.71	0.62	0.86	1.51	1.83	1.80
Ce^{4+}/Ce_{total}	0	0.11	0.12	0.04	0.06	0.34	0.59	0.61

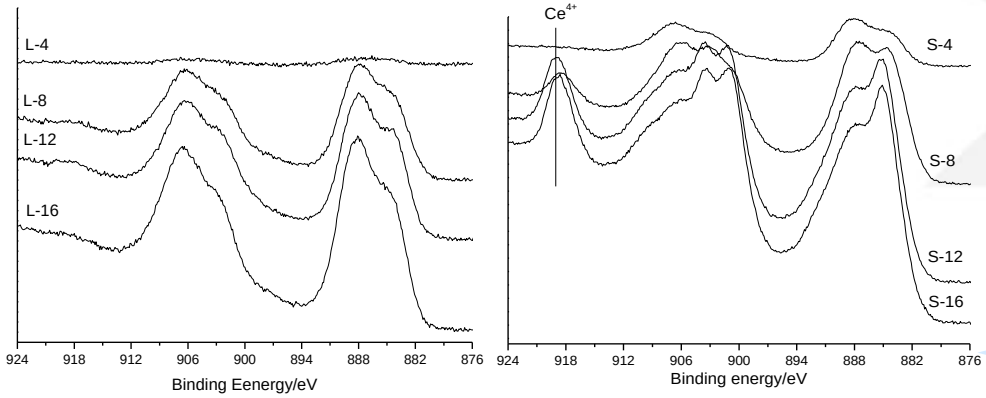


图11　含Ce Y分子筛的Ce3d XPS谱
（左：液相法；右：固相法）

结论：

XPS的Ce3d谱及XPS、XRF的定量结果均表明，液相法引进Ce的Y分子筛中大部分Ce进入笼内，在Ce_2O_3%>8%后，有少量Ce留在分子筛笼外；固相法引进Ce的Y分子筛在Ce_2O_3%>8%后，有较大量Ce留在分子筛笼外。

La、Ce在分子筛笼内外的存在情况分析

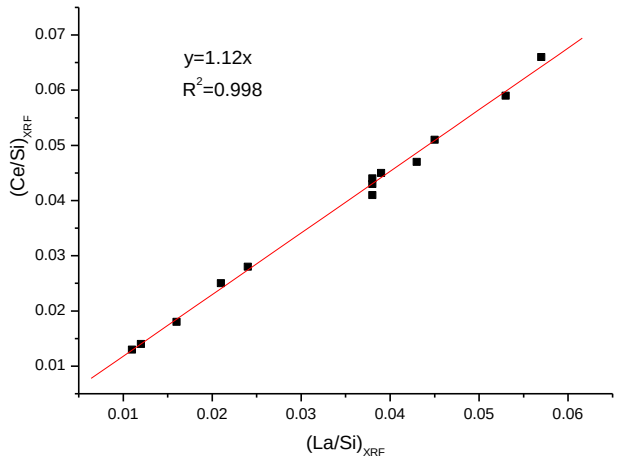


图12、 XRF所得Ce/Si比对La/Si比的线性拟合图

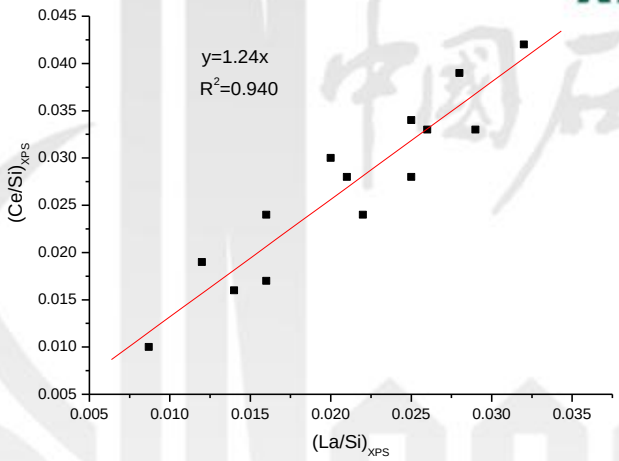
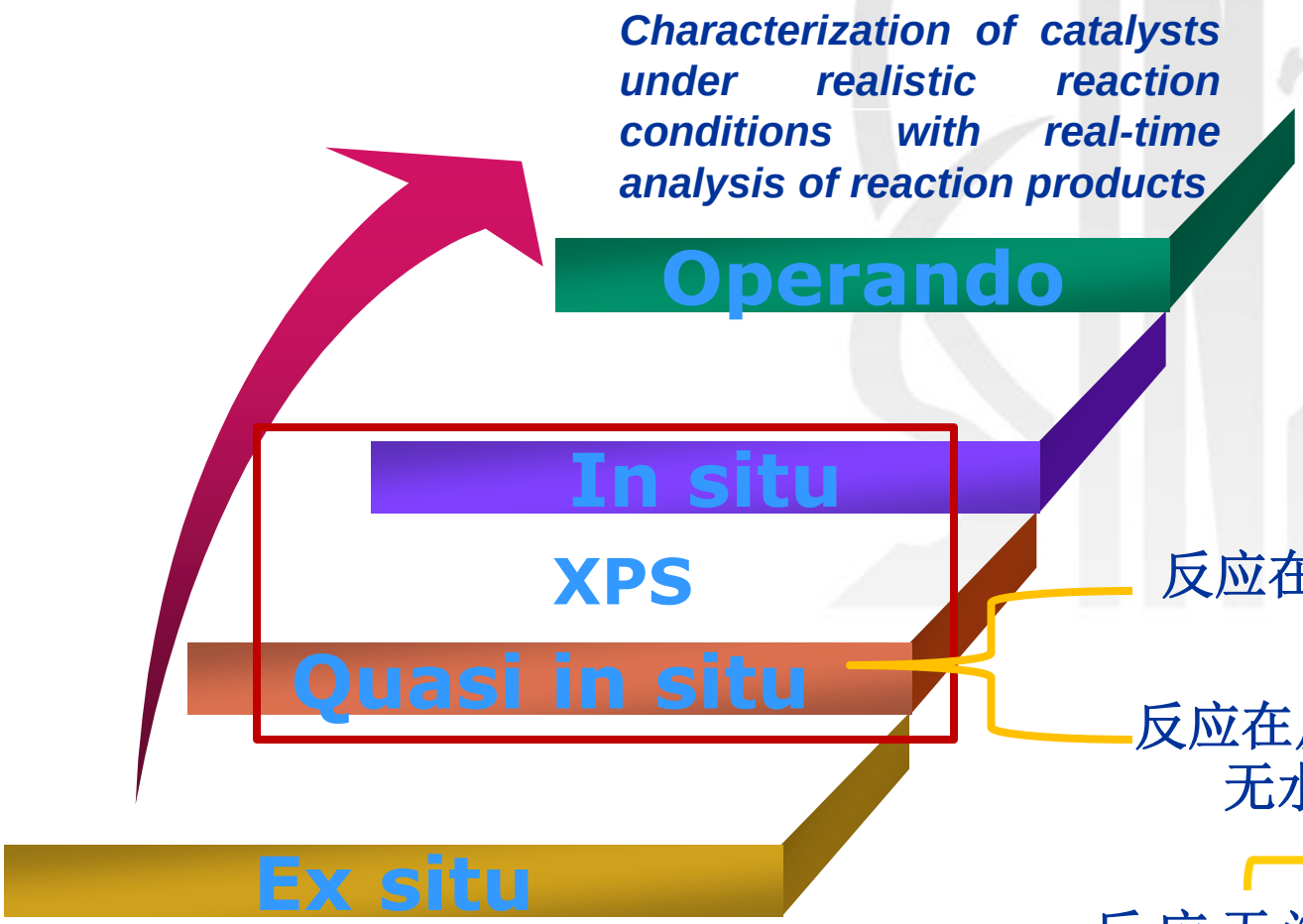
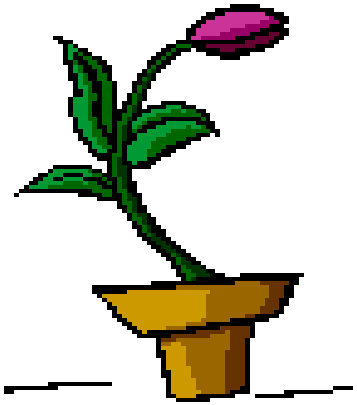


图13、 XPS所得Ce/Si比对La/Si比的线性拟合图

XPS给出样品表面n_{Ce}/n_{La}=1.24(大于XRF给出的体相值1.12)，表明Ce在表面富集，即La更容易进入分子筛内部。与文献中理论计算结论一致。

4. 原位反应在催化剂中的应用





Thank you for your attention!

