

硅胶担载四核羰基钴催化剂的 EXAFS 和 IR 研究

殷元骥 寇元

(中国科学院兰州化学物理研究所)

陆坤权 赵雅琴 常龙存

(中国科学院物理研究所)

本文以透射法 EXAFS 和 IR 等手段研究了四核羰基钴金属簇 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 担载在 SiO_2 上以后及用于烯烃醛化反应前后的变化, 确定了相应的结构参数并探讨了催化活性与结构的关系。

关键词: EXAFS 担载催化剂 红外 结构 羰化物

长期以来人们对担载催化剂的真实结构所知甚少。由于担载后大量的配合物稀疏地凝聚在载体表面, 又由于载体背景散射的影响, 致使用通常的 X 光衍射法测定其结构成为不可能。近几年, 随着 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 在实验上和理论上的完善, 这方面的研究才有了一定进展^[1-4]。

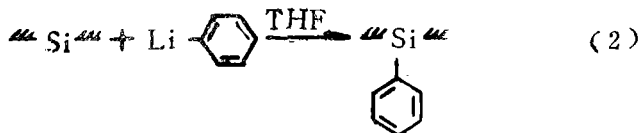
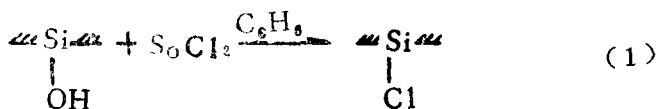
实验上的 EXAFS 方法有多种。本文以透射法 EXAFS, 伴之以 IR 方法测定了四核羰基钴金属簇催化剂 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 在担载前和担载在 SiO_2 上用做烯烃醛化反应的催化剂的结构, 确定了反应前后该催化剂钴原子周围近邻原子的种类, 配位数和键长等, 并探讨了结构与催化活性的关系。鉴于目前国内条件, 本工作中 EXAFS 部分只能在转靶 X 光机上完成, 但数据仍保持了一定精度。考虑到目前国内尚未见有催化剂的 EXAFS 研究的报导, 因此本工作只可说是我国催化剂方面 EXAFS 研究的首次试探。

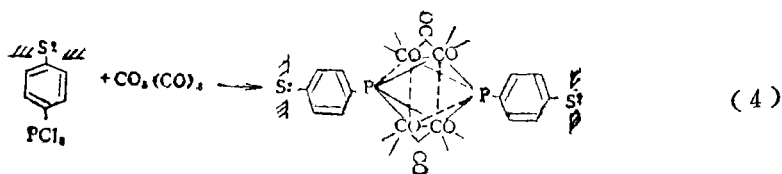
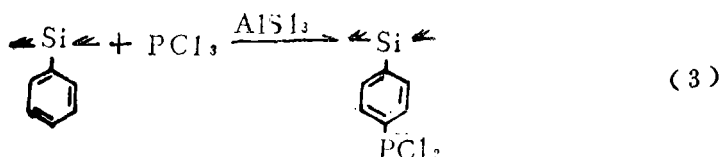
实 验 条 件

1. 试样制备

标样采用 $\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2-\text{CO})_2(\mu_4-\text{PPh})_2$ ⁽⁶⁾

载体采用 SiO_2 , 担载方法简述如下:⁽⁷⁾





式中 ---Si--- 代表 SiO_2 ，(4)式中产物即为担载催化剂 Co_4/SiO_2 ，其钴含量为10%（重量），详见文献^[7]。

2. 设备

EXAFS工作在60kVA转靶X光衍射仪(RU-1000, Rigaku)上完成。采用LiF(200)平晶单色器, Mo靶, Mo灯丝。实验时在Co的K吸收限附近光强达 3×10^4 光子/秒。为了消除靶及杂质引起的发射线干扰, 采用两个线性较好的探测器同时记录样品吸收前后的光强, 即以正比探测器测定 I_0 , 以闪烁计数器测定透过样品的光强 I 。这里得到的 I_0 约为单色器后入射光强的四分之一, 以达到较好的信噪比。记录时以20秒计数, 其中 2θ 角在 $47.5^\circ \sim 44.5^\circ$ 间以 0.01° 间隔记录, $44.5^\circ \sim 41.5^\circ$ 间为 0.05° 。数据处理使用TRS-80 II型微机, 并使用《EXAFS数据处理程序库》^[8]。富里叶变换及反变换均采用Hanning窗函数, 参数确定采用理论拟合, 标样对照两种方法。

IR分析在Specord75型双光束红外仪上完成, 仪器分辨率为 1cm^{-1} 。担载样以直接压片法制得薄片。红外定量分析中吸光度的确定采用基线法。

EXAFS数据分析^[4]

样品对X光的吸收服从关系式 $I = I_0 e^{-\mu X}$, 这里 μ 是样品对X光的线吸收系数, X 是样品厚度, I, I_0 是光强。EXAFS被定义为是 μ 的振荡部分, 所以EXAFS振荡 X 被表示为:

$$X = \frac{\mu X - \mu_0 X}{\mu_0 X} \quad (5)$$

其中 μ_0 是指吸收限高能一侧 μ 的平滑部分, 理论上对应于孤立原子的吸收。因此, 根据样品对X光的吸收我们就可以确定样品的EXAFS振荡。

一般所说的EXAFS基本公式, 对于无取向样品的K吸收限可以表示为:

$$X(K) = \sum_j \frac{N_j}{R_j^3} f(K) \exp(-2R_j/\lambda) Q(K) \sin[2KR_j + \delta_j(K) + \phi_j(K)] \quad (6)$$

意即, 物质吸收X光后而在吸收限高能侧产生的EXAFS振荡 X 是波矢 K 的函数, 式(6)中, j 表示与中心原子邻近的原子配位层, N 为环绕中心原子的配位原子数目, R 为中心原子与配位原子层间的距离, δ 为相位的移动, $f(K)$ 为背散射振幅, 它与背散射原子的种类有关。 $Q(K)$ 和 $\phi(K)$ 是考虑到原子的无序所做的修正。一般情况下, $Q(K) = \exp(-2K^2\sigma^2)$ (σ 为德拜——瓦伦因子), $\phi(K) = 0$, $\exp(-2R_j/\lambda)$ 是考虑到光电子和激发态原子有限

的存留时间所做的修正。

确定结构参数时, 根据关系式 $K = (2mE)^{1/2}h$ (m 为电子质量, E 为光电子动能, h 为普朗克常数) 所测定的能量范围内的 EXAFS 信息转换成波矢 K 的函数 $X(K)$ 并将其在已知的 K 空间内做傅里叶变换, 得到径向结构函数:

$$\phi_n(R) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} K^n X(K) \exp(2iKR) dK \quad (7)$$

其中, $K_{\max}$, $K_{\min}$ 代表 K 的区间, K^n 是权重因子。从其模即可得到各配位层分布的大致信息。

分别将变换后各配位层的径向函数做傅里叶反变换, 就得到了单一配位层的 EXAFS 信息, 如对第一层可有:

$$K^n X_1(K) = (2\pi)^{1/2} \int_{R_1 - \Delta R}^{R_1 + \Delta R} \phi_n(R) \exp(-2iKR) dR \quad (8)$$

而据 (6) 式可知此时

$$K^n X_1(K) = K^n A_1(K) \sin[2KR_1 + 2\delta(K)] \quad (9)$$

其中以 $A(K)$ 表示 EXAFS 函数的振幅。对于 $A_1(K)$,

$$A_1(K) = \frac{N_1}{R_1^2} f(K) \exp(-2R_1/\lambda) Q(K) \quad (10)$$

这样, 原则上就已有了解出参数 N_1 , R_1 的可能。

具体地确定 N_1 , R_1 时可以采用理论拟合直接拟合出 (9) 式而得到, 也可以用标样对照, 将标样的已知参数代入式中算得。

计算时, 先把反变换后得到的相角用直线关系拟合, 然后分别将未知样与标样的截距, 斜率对应相减, 并通过移动 E_0 使两者截距差近似为零, 此时其斜率差即等于两样品的原子配位层球半径的差。

再将反变换后标样, 未知样 $X_n(K)$ 的模对应相除并取对数, 近似有:

$$A = -2K^2(\sigma_{\text{未}}^2 - \sigma_{\text{标}}^2) + \ln \frac{N_{\text{未}} R_{\text{标}}^2}{N_{\text{标}} R_{\text{未}}^2} \quad (11)$$

以直线拟合 $A - K^2$, 则 K 其截距即为 $\ln \frac{N_{\text{未}} R_{\text{标}}^2}{N_{\text{标}} R_{\text{未}}^2}$, 即可求得 $N_{\text{未}}$ 。

结 果 与 讨 论

1. EXAFS 研究

标准样品 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的 EXAFS 振荡示于图 1(A), 其经傅里叶变换后所得函数示于图 1(B)。以 Hanning 窗函数取其 $1.1 \text{ \AA} \sim 2.4 \text{ \AA}$ 反变换后以理论拟合其参数, 拟合时, 固定 Co—P 间距为 $2.3 \text{ \AA}$, Co 原子周围 P 原子配位数为 2。表 1 列出拟合得到的原子间距与衍射结果^[10]的比较。图 2 所示为 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的结构示意图及我们测定的红外谱图。

据表 1, 我们测定的 EXAFS 实验值比文献值相差约 $\pm 0.05 \text{ \AA}$ 。

SiO_2 担载的四核羰基钴催化剂, 我们分别测定了反应前后两个样品, 其反应前样品

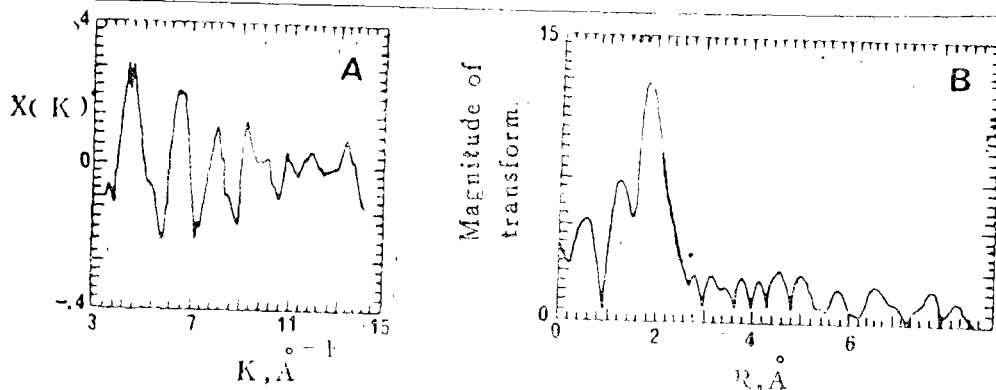

 图1 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的EXAFS振荡(A)及傅里叶变换后函数图形(B)

Fig.1 Normalized EXAFS associated with the K-edge cobalt of $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ at 293K, with corresponding Fourier transform

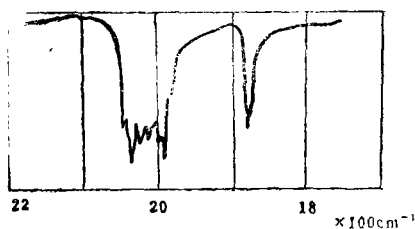

 图2 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的结构及其光谱图

Fig.2 Structure and IR spectrum of $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$

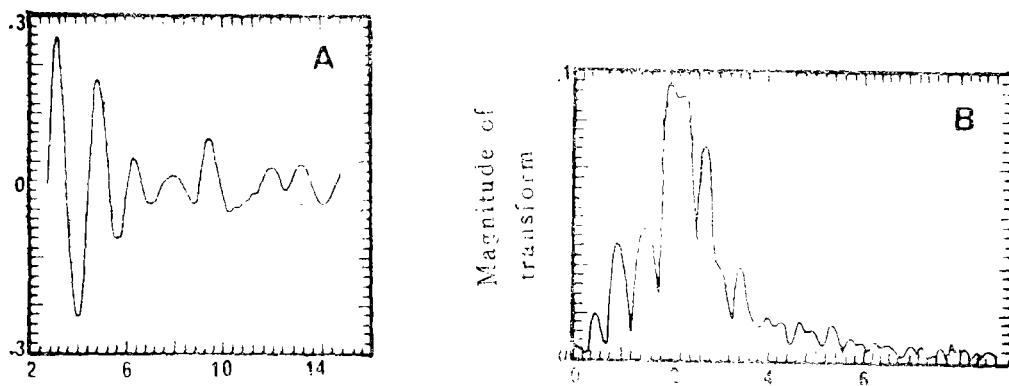

 图3 Co_4/SiO_2 的EXAFS振荡(A)及傅里叶变换后函数图形(B)

Fig.3 Normalized EXAFS associated with the K-edge Cobalt of Co_4/SiO_2 at 239K, with corresponding Fourier transform

表1

EXAFS实验值与衍射值的据据

Table 1

The EXAFS Data Compared with Diffraction Data

	Co—CO _t	Co—CO _b	Co—Co
单晶衍射值[8](Å)			
diffraction of single crystal	1.777~1.824	1.928~1.959	2.608(平均值)
EXAFS实验值(Å)			
EXAFS experimental data	1.88	2.08	2.55

* EXAFS实验值中配位数及配位原子种类均与衍射值相同。

Coordination number and the kind of coordinated atom in EXAFS experimental data are the same as those in diffraction data. CO_t , CO_b 中, 以 t 代表端式结合, 以 b 代表桥式结合。In CO_t and CO_b , t and b represent the terminal bonding and bridge bonding, respectively

谱图示于图 3, 两样品主要测定结果列于表 2。

结果显示苯膦基四核羰基钴担载在硅胶上后仍然以金属羰基簇的形式聚集在载体表面, 其键长, 配位原子种类, 配位数都与标样 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的 EXAFS 实验值接近, 唯桥羰基配位数有较大增加, 为标样的 2.5 倍。

表 2 催化剂 Co_4/SiO_2 的 EXAFS 测定结果*
Table 2 EXAFS Results on Co_4/SiO_2 Catalysts

sample	第一层 1st shell		第二层 2nd shell			
	Co—COt		Co—COb		Co—Co	
	Rt(A)	Nt	Rb(A)	Nb	R(Co) A	N(Co)
$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$	1.88	2.0	2.08	1.0	2.55	2.0
Co_4/SiO_2 (反应前) (before reaction)	1.84	1.91	2.04	2.50	2.56	1.54
Co_4/SiO_2 (反应后) (after reaction)	1.83	1.76	2.05	1.03	2.54	1.78

* 表列数据为固定 Co—P 间距为 2.3Å, P 原子配位数为 2 时得到的最佳值。

the optimum values in table 2 obtained by Co—P spacing 2.3Å and coordination number 2 of p atom

表中: R 表示键长, N 表示配位数, 下标 b 表示桥式结合, t 表示端式结合。

in table 2, R—bond length, N—coordination number, foot-note b—bridge bonding, foot-note t—terminal bonding

2. IR 研究

Co_4/SiO_2 的红外谱图如图 4—B 所示, 但因硅胶在附近有很强的组频和倍频吸收峰 (1973cm^{-1} , 1860cm^{-1} , 见图 1—A 干扰, 硅胶的吸收与 Co_4/SiO_2 的特征吸收并不能区分开。为此, 我们又用硅胶标准样品补偿法测定了 Co_4/SiO_2 , 结果示于图 4—C, 并将 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的红外谱绘于其后 (图 4—D) 以资对照。

对比图 4—C, 图 4—D 可知, 担载后端羰基主要红外吸收及桥羰基的红外吸收均向低波数方向移动 24cm^{-1} , 数据列于表 3。

红外谱图还显示担载样 Co_4/SiO_2 与标样 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 比较, 不仅特征吸收波数有明显位移, 端羰基与桥羰基消光值之比也有明显改变。为了证明这些变化是由于四核钴化学键联于 SiO_2 上所致, 我们特别测定了当 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 与硅胶按不同比例机械混合后的红外吸收谱示于图 4—D₁, D₂, D₃, 其中 D 为 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 标样图谱, D₁, D₂, D₃ 分别为 Co_4 与 SiO_2 重量比为 50%, 20%, 5% 时的情况。当 SiO_2 含量逐渐增大时, Co_4 的主要吸收峰位置并无改变, 唯桥羰基 CO_b 与端羰基 CO_t 的消光值之比呈规则性减少, 分别为 0.630, 0.596, 0.415。这也就是说, 单凭载体 SiO_2 与四核钴混合的影响——溶剂化效应, 红外吸收峰位置不会改变, 桥羰基与端羰基的消光值之比也有一个极限, 不会无限地增大或减小, 这种情况示于图 5。

由图 5 可知, 当 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 与 SiO_2 按不同比例机械混合时, 其桥羰基与端羰基

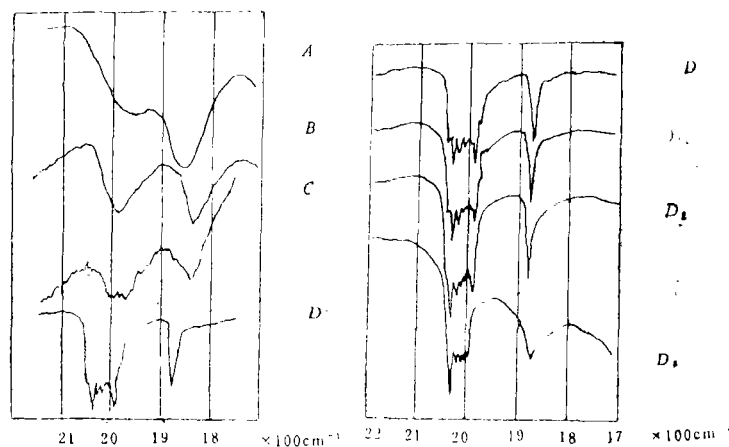


图4 A. 硅胶的红外谱图; B. Co_4/SiO_2 无抵偿时的红外谱图; C. 以 SiO_2 抵偿 Co_4/SiO_2 得到的红外谱图; D. 标样 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的红外谱图; D_1 — D_3 标样与 SiO_2 按不同比例机械混合得到的红外谱图, 其中 Co_4/SiO_2 (重量比) D_1 为 50%, D_2 为 20%, D_3 为 5%

Fig.4 A. IR spectrum of silica, B. IR spectrum of Co_4/SiO_2 without uncompensation, C. IR spectrum is obtained with SiO_2 compensating Co_4/SiO_2 , D. IR spectrum of normal sample $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$, D_1 — D_3 IR spectra obtained by mixing normal samples with SiO_2 in different ratio, Co_4/SiO_2 (w/w) D_1 —50%, D_2 —20%, D_3 —5%

表3 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 担载前后红外吸收的变化
Table 3 Changes of IR Absorbance before and after Supported $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$

$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2(\text{SiO}_2 \text{ 压片})$ (SiO_2 wafer)	2034 cm^{-1} , 1990 cm^{-1}	1874 cm^{-1}
Co_4/SiO_2 (直接压片) (direct wafer)	2008 cm^{-1} , 1980 cm^{-1}	1850 cm^{-1}

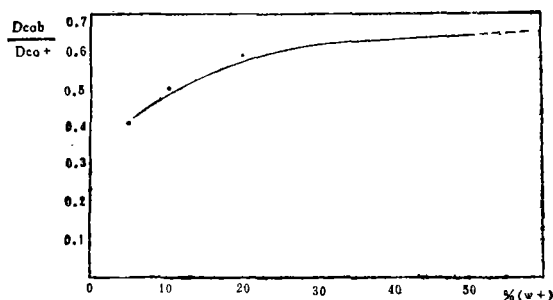
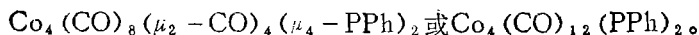


图 5 苯磷四核钴与 SiO_2 机械混合时 CO_b 与 CO_t 消光值 (D) 之比值的极限
Fig 5. Limit of extinction ratio of CO_b and CO_t under mixing $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ with SiO_2

消光值之比 $D_{\text{Co}_b}/D_{\text{Co}_t}$ 不可能超过 0.65, 当钴含量 (重量) 为 10% 时仅为 0.5 左右。但由图 4—C 算得, 在化学键联的 Co_4/SiO_2 的红外谱中, $D_{\text{Co}_b}/D_{\text{Co}_t}$ 约为 1.2, 远大于机械混合时相应值 0.5, 比其极限值亦高出很多。如此大幅度的增加, 显然不可能是溶剂化作用所致而是反映了簇络结构中配位体配置情况有了改变, 即桥羰基数目增加。如果以 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 中桥羰基配位数为 1 来比较, 其增加幅度为 $\frac{1.2}{0.5} = 2.4$, 似乎可以解释为担载的

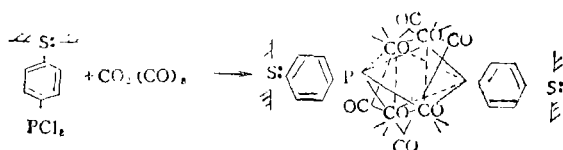
Co_4/SiO_2 中桥羰基数目 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 的 2.4 倍。对比 EXAFS 数据, 拟合所得第二层中桥羰基配位数 $\text{Nb} = 2.50$, 而 $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ 中 $\text{Nb} = 1$, 即 Co_4/SiO_2 较非担载时桥羰基增加到 2.5 倍, 这与上述红外数据的推断完全一致, 因此可以认为在 SiO_2 上生成的苯膦基四核羰基钴化合物的桥羰基配位数应为 4 而不是 2, 其分子式可表示为:



结 论

由反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \xrightarrow{\text{液相}} \text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2-\text{CO})_2(\mu_4-\text{PPh})_2$ 所制备的四核钴剂, 每一钴原子相联一个桥羰基, 化合物整体中桥羰基数目为 2。

而由液固反应式 (4) 制备的 Co_4/SiO_2 , 每一钴原子相联两个桥羰基, 化合物整体中的桥羰基数目为 4。因此反应式 (4) 应改正为:



关于四核钴的簇路结构和端膦基的配位情况, 无论液相反应或者在 SiO_2 上的液固反应基本上是相同的。

本文的初步结果说明应用 EXAFS 技术可以克服通常 X 光衍射法的缺点, 为在更深的层次上研究固相催化剂或担载催化剂提供有用的结构信息。在国内尚未建成大型同步辐射光源的现在, 利用转靶 X 光发生器也可以开展某些工作。

参 考 文 献

- [1] Via, G.H., Sinfelt, J.H., Lytle, F.W., EXAFS Spectroscopy, Plenum, New York, p.159 (1981).
- [2] Joyner, R.W., EXAFS for Inorganic System Proceedings of the Study Weekend, p.65, 28—29 March, (1981).
- [3] Joyner, R.W., Characterisation of Catalysts John Wiley and Sons Ltd. p.237, 1980
- [4] Lytle, F.W., Synchrotron Radiation Research, Edited by H. Winick and S. Doniach, Plenum Press, New York. p401—424, 1980.
- [5] 殷元骥, 寇元《EXAFS 应用于催化剂研究的某些进展》。
- [6] Ryan, R.C., Dahl, L.F. *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 6904.
- [7] Wang Yuapu, Zhang Shumei, et. al. to be published.
- [8] 罗玉忠, 傅宏洋等, 催化学报, **5**(4), 347, (1984)。
- [9] 常龙存, 韩福森, 陆坤权,《EXAFS 数据处理程序库》, 中国科学院物理研究所编。

EXAFS AND IR STUDY ON CATALYST OF TETRANUCLEAR COBALT SUPPORTED ON SILICA

Yin Yuanqi Kou Yuan

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou)

Lu Kunquan Zhao Yaqing Chang Longcun

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

In this paper the transmission EXAFS and IR study for tetranuclear cobalt cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ and its supported cluster on silica Co_4/SiO_2 before and after olefin hydroformylation is reported. The structural parameter such as the atom kinds surrounding cobalt, the coordination numbers(N) and the radial distances (R) between the cobalt and its neighbouring atoms have been determined, and the relation between catalytic activity and structure has been discussed.

It may be concluded that, the bridging carbonyl numbers increases from 2 to 4 as $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$ changes to Co_4/SiO_2 , but the framework structure and the terminal carbonyl coordination number of the tetranuclear cobalt cluster are the same as the results of $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$.

Keywords EXAFS supported catalyst IR structure carbonyl