

CO 和 NO 在 Rh₂-V/SiO₂ 催化剂上共吸附的红外光谱

李 峻¹ 李新生² 周建略¹ 辛 勤² 张 慧² 陈耀强³ 陈 豫³

(1. 四川大学分析测试中心, 成都 610064; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023; 3. 四川大学化学系, 成都 610064)

摘要 应用 CO 和 NO 吸附态原位红外光谱方法研究了还原态 Rh₂/SiO₂, Rh₂-V/SiO₂ 催化剂上的活性中心铑的状态和助剂钒的作用. Rh₂ 催化剂用 Rh₂(CO)₄Cl₂ 化合物制备. 在还原 Rh₂/SiO₂ 催化剂上, CO 吸附出现四个红外吸收峰: 2085, 2028cm⁻¹(孪生配位吸附 Rh^I(CO)₂), 2060cm⁻¹(线式吸附 Rh^{II}CO), 1867cm⁻¹(桥式吸附 Rh^{III}₂CO). 在还原 Rh₂-V/SiO₂ 催化剂上, CO 在 Rh^{II} 和 Rh^{III} 中心上的吸附峰大大减弱, 可以解释为 Rh⁰ 向钒离子转移电子生成了带正电荷的铑中心 (Rh^{δ+}); 同时 Rh^I(CO)₂ 键能增加, 降低了孪生 CO 被 NO 置换的程度.

关键词: CO 和 NO 化学吸附, 红外光谱, Rh₂-V/SiO₂ 催化剂

CO 催化加氢合成含氧化合物对利用我国煤资源进行精细化工生产具有广泛的工业应用前景. 已经发现 Rh-V 催化剂对于合成 C₂-含氧化合物具有较高的活性、选择性和稳定性^[1,2]. 有关钒助剂的作用及对铑中心的影响, 文献中还没有统一的结论, 值得进一步深入研究^[3,4]. 我们在前文^[4]中用 CO, NO 双探针红外光谱法表征了用 RhCl₃ 盐制备的 Rh/SiO₂ 和 Rh-V/SiO₂ 还原态催化剂, 根据实验结果得到钒对铑的化学修饰是通过电子转移进行的. 最近我们发现原子簇铑催化剂(前身为 Rh₂(CO)₄Cl₂)比用 RhCl₃ 盐制备的催化剂具有更好的活性和选择性^[2]. 改变催化剂制备方法势必影响活性中心铑的状态, 那么钒的助剂作用是否也会有所变化, 因此本文应用原位红外光谱方法考察了 CO 和 NO 在还原态 Rh₂/SiO₂, Rh₂-V/SiO₂ 催化剂上的化学吸附, 并同盐制备的 Rh/SiO₂ 和 Rh₂-V/SiO₂ 催化剂作了对比.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Rh₂(CO)₄Cl₂ 化合物制备采用文献^[5]介绍的方法. 将 RhCl₃·xH₂O 晶体研磨成微细粉末, 放入特制反应管中于 373K 通 CO 气体, 最终得橙红色针状晶体. 经红外光谱验证, 为 Rh₂(CO)₄Cl₂. 催化剂由浸渍法制备. 将含需要量的 VOCl₂ 溶液预先浸渍在 SiO₂ 载体上, 蒸发至干得到 VOCl₂/SiO₂. 在 N₂ 气氛保护下, 将 SiO₂ 或 VOCl₂/SiO₂ 浸渍在 Rh₂(CO)₄Cl₂ 的正己烷溶液中, 在室温真空去除溶剂, 得到 Rh₂/SiO₂ 或 Rh₂-V/SiO₂ 催化剂. Rh 含量为 w=3%(w 为质量分数), V/Rh(原子比)为 2.

1994-05-21 收到初稿, 1994-10-11 收到修改稿. 联系人: 李新生.

1.2 红外光谱表征

CO 或 / 和 NO 化学吸附的原位红外光谱实验过程与前文^[4]相同。

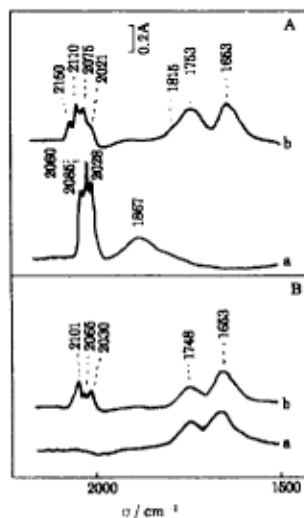


图 1 还原 Rh_2/SiO_2 催化剂上 CO 或 / 和 NO 吸附的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of CO or/and NO adsorption on reduced Rh_2/SiO_2 catalyst

(A) CO(I)+NO(II):
 a) CO chemisorption, b) sequential chemisorption of NO for 60 min;
 (B) NO(I)+CO(II):
 a) NO chemisorption, b) sequential chemisorption of CO for 60 min

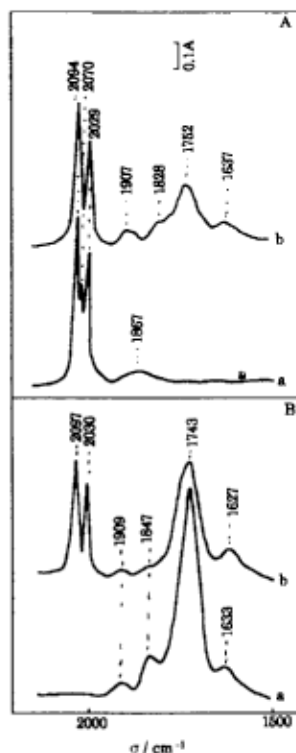


图 2 还原 $\text{Rh}_2\text{-V}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 CO 或 / 和 NO 吸附的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of CO or/and NO adsorption on reduced $\text{Rh}_2\text{-V}/\text{SiO}_2$ catalyst

(A) CO(I)+NO(II):
 a) CO chemisorption, b) sequential chemisorption of NO for 60 min;
 (B) NO(I)+CO(II):
 a) NO chemisorption, b) sequential chemisorption of CO for 60 min

2 结果与讨论

2.1 CO, NO 在 Rh_2/SiO_2 上的化学吸附

图 1 是 CO 和 NO 在 Rh_2/SiO_2 催化剂上吸附的红外光谱图。CO 吸附在 $1800\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ 区域分别出现四个吸附峰 (图 1-A-a)。根据 Yang 和 Worley 等人的讨论^[6,7], 这些 CO 吸收峰表明 Rh_2/SiO_2 催化剂上生成了三种不同的 Rh 中心, 其中 2085cm^{-1} 和 2028cm^{-1} 是孪生吸附的 $\text{CO}(\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2)$ 对称和反对称伸缩振动吸收峰, 2060cm^{-1} 是线式吸附的 $\text{CO}(\text{Rh}^{\text{II}}\text{CO})$ 伸缩振动吸收峰, 1867cm^{-1} 是桥式吸附 $\text{CO}(\text{Rh}_2^{\text{III}}\text{CO})$ 伸缩振动吸收峰, 一般文献上均认为孪生态 CO 吸附在部分氧化的铑中心 Rh^{6+} 上, 而线式和桥式

CO 吸附在两种不同的 Rh^0 中心上. NO 吸附分别在 $1748, 1660\text{cm}^{-1}$ 出现两个吸收谱带 (图 1-B-a), 根据 Hecher 和 van Slooten 等人的研究结果^[8,9], 这两个红外吸收谱带可以分别归属为 Rh-NO 和 $\text{Rh-NO}^{\delta-}$ 物种.

在 CO(I)+NO(II) 共吸附中 (图 1-A-b), 随着吸附时间增加, 吸附的 NO 在 $1753, 1653\text{cm}^{-1}$ 处逐渐出现二个较强的吸收峰; Rh^{I} 和 Rh^{II} 中心上原来吸附的 CO 峰位发生位移, 并且其强度也大大降低; 而 Rh^{III} 中心上吸附的桥式 CO 几乎完全被 NO 置换掉. 当 CO(I)+NO(II) 共吸附达 60min 后, Rh^{I} 和 Rh^{II} 中心上还残留三个 CO 吸收峰 ($2110, 2075, 2021\text{cm}^{-1}$). $2110, 2021\text{cm}^{-1}$ 是孪生 CO 引起的, 2075cm^{-1} 是线式 CO 引起的. 这三个峰的强度变化是十分有趣的: 刚加入 NO 不久, 原来吸收强度最大的线式 CO 吸附峰很快变弱, 最后成为孪生态 CO 高频峰 (HF) 的肩膀峰; 并且孪生态 CO 的吸附双峰的相对强度也发生显著的变化: 在 NO 吸附前是高频 (HF) 峰强度小于低频 (LF) 峰强度 ($I_{\text{HF}} < I_{\text{LF}}$); NO 吸附后, 则是 $I_{\text{HF}} > I_{\text{LF}}$. 这些结果与 Rh/SiO_2 催化剂上的现象相似, 可以解释为除了 NO 取代吸附的 CO 外还发生了 CO 和 NO 共配位在一个铑中心上的现象. 这说明 CO 与 NO 在 Rh_2/SiO_2 催化剂上共吸附过程中同样存在三种可能性. 其一 NO 将吸附在铑中心上的 CO 置换掉, 其二 NO 与 CO 共吸附在一个铑中心上, 其三 NO 解离吸附将金属铑氧化为 $\text{Rh}^{\delta+}$ 中心 (将在后文讨论). 引人注目的是在 2150cm^{-1} 处还出现了一个新吸收峰. Unland^[10] 曾经报导 CO 和 NO 在 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 上反应在 $2130-2148\text{cm}^{-1}$ 出现红外吸收峰, 根据同位素实验归属生成了 PTCNO 物种. 在还原 Rh/SiO_2 催化剂上, Hecker 和 Bell^[8] 发现 CO 和 NO 反应生成 RhCNO 物种, 在 $2170-2190\text{cm}^{-1}$ 出现红外吸收峰. van Slooten 等人^[9] 也曾报导 CO 和 NO 在还原 Rh/SiO_2 催化剂上于 300K 共吸附时在 2185cm^{-1} 出现红外吸收峰, 他们认为是生成 RhCNO 物种造成的; 并且吸附温度升高, RhCNO 物种的红外吸收峰向低波数移动. 根据这些文献结论, 我们把 2150cm^{-1} 吸收峰暂且归属为 RhCNO 物种.

在 NO(I)+CO(II) 共吸附中 (图 1-B-b), CO 吸附在 $2101, 2065, 2030\text{cm}^{-1}$ 出现红外吸收峰. 在开始时, 线式 CO 峰强度大于孪生态的低波数峰强度; 随着吸附时间延长, 孪生 CO 的两个吸收峰强度增加较快, 均大于线式 CO 的吸收峰强度, 这与 CO(I)+NO(II) 的共吸附过程大不一样. 而 $1748, 1653\text{cm}^{-1}$ 的 NO 吸收峰强度没有太大的改变, 表明 NO 吸附较强, 不容易被 CO 置换掉. 这表明在 NO(I)+CO(II) 共吸附中, 大部分 CO 可能和 NO 共吸附在一个铑中心上, 生成 RhCONO 和 $\text{Rh(CO)}_2\text{NO}$ 物种. 其过程类似 Rh/SiO_2 催化剂^[4]. 在 NO(I)+CO(II) 共吸附中, 我们没有观察到 2150cm^{-1} 红外吸收峰, 表明 RhCNO 物种的形成不是在 Rh^{I} 中心上, 很可能是 $\text{Rh}^{\text{II}}\text{CO}$, $\text{Rh}_2^{\text{III}}\text{CO}$ 与气相 NO 发生反应形成的.

2.2 CO, NO 在 $\text{Rh}_2\text{-V/SiO}_2$ 上的化学吸附

图 2 是 CO 和 NO 在 $\text{Rh}_2\text{-V/SiO}_2$ 催化剂上吸附的红外光谱图. CO 吸附分别在 $2096, 2030\text{cm}^{-1}$ 出现孪生态吸收峰, 在 2070cm^{-1} 出现线式吸收峰, 在 1867cm^{-1} 出现桥式吸收峰 (图 2-A-a). 而 NO 吸附在 $1909, 1847, 1733, 1633\text{cm}^{-1}$ 出现四个吸收峰 (图 2-B-a). 对比图 1-A-a 及前文^[4]NO 在 V/SiO_2 催化剂上的吸附结果, 得到 $1909, 1847\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{V-NO}^{\delta+}$, V-NO 物种引起的; 1633cm^{-1} 对应着 $\text{Rh-NO}^{\delta-}$ 物种, 最强峰 (1733cm^{-1})

则是 $V-NO^{\delta-}$ 和 $Rh-NO$ 两个吸收峰的重叠. 与图 1-A-a 对比, CO 吸附峰发生了显著变化. 线式和桥式 CO 峰强度大大降低. 在图 1-A-a 中, 线式 CO 吸附峰强度大于孪生态 CO 吸附峰, 而在图 2-A-a 中它们的关系正相反; 同时孪生态 CO 的相对强度也发生变化: 在 Rh_2/SiO_2 催化剂上是高频吸收峰强度小于低频峰强度 ($I_{HF} < I_{LF}$), 而在 Rh_2-V/SiO_2 催化剂上则是 $I_{HF} > I_{LF}$, 并且孪生 CO 高频峰向高波数位移了约 $10cm^{-1}$ ($2085 \rightarrow 2096cm^{-1}$). 由此不难得到, 助剂钒确实改变了铑中心, 尤其对 Rh^{II} 和 Rh^{III} 中心影响较大. 我们曾对 Rh_2/SiO_2 和 Rh_2-V/SiO_2 催化剂进行了 H_2 , CO 容量化学吸附测量, 得到 H_2 , CO 在 Rh_2/SiO_2 上的不可逆化学吸附量分别为 $0.30, 3.80mL \cdot g^{-1}$, 而在 Rh_2-V/SiO_2 上的不可逆化学吸附量分别为 $0.13, 3.52mL \cdot g^{-1}$. 结合本文的红外结果可以得到, V 对 Rh 的修饰不能简单归属为覆盖作用, 因为覆盖作用难以解释为什么助剂钒离子只是对 Rh^{II} 和 Rh^{III} 中心影响较大, 而对 Rh^I 中心影响较小. 我们的催化剂制备方法 (先浸渍钒, 再浸渍 Rh , 还原温度 $573K$) 也排除了这种可能性, $V-O$ 物种向 Rh 中心迁移并包裹或覆盖 Rh 中心的可能性比在高温焙烧、还原要小得多 [1]. 并且 CO 吸附红外结果表明钒助剂主要是减少 Rh^0 中心 (线式和桥式 CO 吸附中心 Rh^{II}, Rh^{III}). 因此我们认为助剂钒的作用主要是由电子因素引起的, 即 Rh^0 中心向钒离子 (V^{n+}) 转移电子生成带正电荷的铑中心 ($Rh^0 + V^{n+} \rightarrow Rh^{\delta+} + V^{(n-\delta)+}$). 这里在 Rh_2-V/SiO_2 催化剂上得到的结论与在 $Rh-V/SiO_2$ 催化剂上的结论相吻合. 在 $CO(I)+NO(II)$ 共吸附中 (图 2-A-b), 随着 NO 吸附时间延长, 线式和桥式吸附的 CO 完全被 NO 取代, 而孪生 CO 吸附峰改变不是太大, 这与 Rh_2/SiO_2 上形成鲜明的对比, 说明助剂钒对铑的化学修饰同样增加了 $Rh^I(CO)_2$ 的键能. 在 $NO(I)+CO(II)$ 共吸附中 (图 2-B-b), 当吸附时间达一小时后, 也出现较强的孪生 CO 吸收峰, 并且 NO 在 $1737cm^{-1}$ 吸附峰强度逐渐降低, 进一步说明助剂钒增加了 $Rh^I(CO)_2$ 的键能, 使得 CO 可以取代部分吸附在 Rh^I 中心上的 NO .

2.3 原子簇催化剂与盐制备催化剂的对比

我们在前文中已详细讨论了 CO 和 NO 在盐制备的 $Rh/SiO_2, Rh-V/SiO_2$ 催化剂上吸附的红外光谱结果 [4]. 对比本文结果, 发现原子簇催化剂与盐制备催化剂存在以下差别: (1) 在 Rh/SiO_2 催化剂上线式 CO 峰强大于孪生 CO 的 LF 峰强, 并且在 $CO(I)+NO(II)$ 过程中没有观察到波数大于 $2110cm^{-1}$ 的红外吸收峰和 $RhCNO$ 物种; 而在 Rh_2/SiO_2 催化剂上线式 CO 峰强却比孪生 CO 的 LF 峰强大得多, 在 $CO(I)+NO(II)$ 过程中还观察到气相 NO 与吸附 CO 反应的产物 $RhCNO$. 这些结果表明, Rh_2/SiO_2 还原催化剂上生成了更多的零价态铑中心 (Rh^0), 大量零价铑中心的存在可能是导致气相 NO 与吸附 CO 在室温发生反应的重要原因. (2) CO 在 $Rh-V/SiO_2$ 催化剂上线式 CO 吸附峰比在 Rh_2-V/SiO_2 催化剂上强; 在 $CO+NO$ 过程中, 在 $Rh-V/SiO_2$ 催化剂上可以观察到线式 CO 吸附峰, 而在 Rh_2-V/SiO_2 催化剂上却几乎看不到线式 CO . 说明 Rh_2-V/SiO_2 催化剂上的 Rh 与助剂钒的相互作用要比 $Rh-V/SiO_2$ 催化剂上的强, 电子转移程度大. 我们的反应结果曾得到, Rh_2-V/SiO_2 催化剂上的 CO 的转化率及乙醇的选择性均比 $Rh-V/SiO_2$ 催化剂好, 因此本文中红外光谱中的差别可能预示 Rh 与助剂钒之间的电子作用在催化反应中占有重要位置 (另文报道).

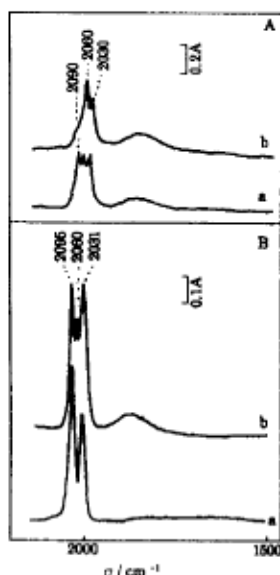


图3 还原 (A) Rh_2/SiO_2 和 (B) $\text{Rh}_2\text{-V}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 NO 氧化及再还原处理对 CO 化学吸附的影响

Fig.3 Effects of oxidation by NO dissociative adsorption and reduction on the infrared spectra of CO adsorption on (A) Rh_2/SiO_2 and (B) $\text{Rh}_2\text{-V}/\text{SiO}_2$ catalysts

a) the reduced catalysts was exposed to NO at room temperature, and then evacuated at 473K for 30 min, after the sample had been cooled to room temperature CO was added; b) the sample after (a) was reduced at 573K for 2h, and evacuated at 573K for 20 min, cooled to room temperature, CO was introduced into the cell

2.4 NO 解离吸附对 CO 吸附的影响

众所周知, NO 分子具有一定的氧化能力, 其氧化性质主要是 NO 解离吸附引起的. 通过比较图 1 和图 2 结果可明显看出, 在 NO(I)+CO(II) 共吸附中, CO 的吸收谱带强度明显比 CO(I)+NO(II) 共吸附中 CO 吸收峰强度弱, 这表明除了 NO 占据了 CO 吸附中心外, 还存在着 NO 氧化 Rh 中心的可能性. 为进一步证实这种可能性, 我们进行了以下实验 (图 3): Rh_2/SiO_2 和 $\text{Rh}_2\text{-V}/\text{SiO}_2$ 催化剂在 573K 还原, 真空处理后, 降至室温吸附 NO, 然后在真空条件下升温至 473K, 停留 30min, 完全脱除吸附的 NO. 在这种条件下部分吸附的 NO 将解离, 从而氧化了表面, 降至室温再加入 CO 录谱, 此时得到的结果为 CO 在部分氧化铑中心上的吸附. 其后, 这个样品继续在 573K 还原 2 小时, 真空处理 20min 后再降至室温加入 CO, 观察其红外光谱和前者对比. 由图 3-A-a 可见, 在 Rh_2/SiO_2 催化剂上, CO 吸附在 NO 氧化的表面上的红外吸收谱带峰 (图 3-A-a) 与 CO(I)+NO(II) 和 NO(I)+CO(II) 过程中的现象相近; CO 在重新还原后的样品上的吸附峰 (图 3-A-b) 同图 1-A-a 接近. 在 $\text{Rh}_2\text{-V}/\text{SiO}_2$ 上也出现类似现象, 473K 抽空去除表面吸附的 NO 后 CO 吸附的红外光谱图 (图 3-B-a) 与 CO+NO 共吸附过程中的现象相近; 样品经氢还原后 CO 吸附峰 (图 3-B-b) 同图 2-A-a 接近. 这些现象充分说明在 NO 化学吸附过程中有部分 NO 解离吸附, 使还原铑中心部分氧化. 因此在 CO 与 NO 共吸附中, 线式和桥式 CO 吸附峰的减弱或消失有两个原因: 其一 NO 置换 CO, 其二 NO 解离吸附释放出的活泼氧氧化了 Rh^0 中心, 减少了线式和桥式 CO 吸附对应的铑中心.

参 考 文 献

- 1 Kip B J, Smeets P A T, van Wolput J H M C, et al. *Applend Catalysis*, **1987**, **33**:157, 181
- 2 李 峻. 四川大学硕士论文, 1993
- 3 Luo H Y, Zhou H W, Lin L W, et al. *J. Catal.*, **1994**, **145**:232
- 4 李新生, 李 峻, 辛 勤等. 物理化学学报, **1994**, **10**:1009
- 5 Schneider R L, Watters K L. *J. Catal.*, **1981**, **72**:172
- 6 Yang A C, Garland C W. *J. Phys. Chem.*, **1957**, **61**:1504
- 7 Worley S D, Mattson G A, Caudill R. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**:1671
- 8 Hecker W C, Bell A T. *J. Catal.*, **1984**, **85**:389
- 9 van Slooten R F, Nieuwenhuys B E. *J. Catal.*, **1990**, **122**:429
- 10 Unland M J. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**:1952

CO or/and NO Adsorption on Reduced Rh₂/SiO₂ and Rh₂-V/SiO₂ Catalysts Characterized by Infrared Spectroscopy

Li Jun¹ Li Xincheng² Zhou Jianlue¹ Xin Qin² Zhang Hui² Chen Yaoqiang³ Chen Yu³

(1. Analytical & testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064; 2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023; 3. Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract CO and/or NO adsorption on reduced Rh₂/SiO₂ and Rh₂-V/SiO₂ catalysts has been studied by *in situ* infrared spectroscopy. The catalysts were prepared from Rh₂(CO)₄Cl₂ as a precursor. Three kinds of Rh sites are identified by CO adsorption corresponding to absorbance bands at 2085, and 2028cm⁻¹ (Rh^I(CO)₂), 2060cm⁻¹ (Rh^{II}CO), 1867cm⁻¹ (Rh^{III}CO), respectively. IR bands of NO adsorption on Rh sites appears at 1748 and 1648cm⁻¹, which can be assigned to Rh-NO and Rh-No^{δ-} species, respectively. Addition of vanadium oxide to Rh₂/SiO₂ catalyst, decreases remarkably the number of Rh^{II} and Rh^{III} sites, and enhances the bond energy of Rh^I(CO)₂. The vanadium promotion is suggested as due to the electron transfer from Rh⁰ to vanadium ions on Rh₂-V/SiO₂ catalyst. The results obtained from CO and NO adsorption on supported Rh and Rh-V catalysts derived from cluster and metal salt precursors, i. e., Rh₂(CO)₄Cl₂ and RhCl₃, have been compared. It is found that the intensity of linear adsorbed CO on Rh₂/SiO₂ catalyst is more intense than that on Rh/SiO₂ catalyst, this indicates that more Rh⁰ sites were produced on Rh₂/SiO₂ catalyst. Rh₂-V/SiO₂ catalyst exhibits stronger electronic interaction between Rh metal and vanadium ions than that on Rh-V/SiO₂ catalyst.

Keywords: CO or/and NO adsorption, IR spectroscopy, Rh₂-V/SiO₂ catalyst