

用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物的结构及其催化活性*

王殿勋 周砚珠 江英彦

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究了聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物, 证明了这一催化剂是络合物, 提出了它的可能结构, 探讨了催化剂制备中不同的 P/Pt 克分子比及其所催化体系的酸碱度对它的活性的影响。由不同条件下催化剂中两个分离的 Cl_{2p} 光电子峰强度得出: 适当的 P/Pt 克分子比和 HCl 加入催化体系所导致的活性提高是由于络合物中反映 H_2PtCl_6 分子络合特征程度的增加。

高分子金属催化剂是高分子载体和低分子催化剂的金属原子间形成的络合物。所谓络合物, 必然伴有参与络合的给体原子到受体原子的电子转移, 亦即络合物分子内配位键的形成; 而 XPS 测量的内壳电子结合能位移(化学位移)正是分子的电荷分布的反映, 因而 XPS 技术广泛用于电荷转移络合物结构研究中, 并成为确定电荷转移量的可靠手段之一。

本文报道高活性催化剂^[1]——聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物的 XPS 研究结果。不但提供了这一催化剂是络合物的依据, 提出了它的可能结构, 而且探讨了催化剂的不同 P/Pt 克分子比和所催化体系的酸碱度对其催化活性的影响, 这对选择使用催化剂的适宜 P/Pt 克分子比和条件提供实验根据。

实 验

分别把聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷(简称为载体), 不同 P/Pt 克分子比和不同催化体系酸碱度下获得的聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物(简称为铂催化剂), H_2PtCl_6 以及标样 PtO_2 和 Pt 片压贴在 Ag 片上, 在 KRATOS AEI ES 300 型 X-射线光电子能谱仪上进行 XPS 测试, 以 $\text{MgK}\alpha_{1,2}$ X-射线 ($E_x = 1253.6\text{eV}$) 作激发源。用 FRR (固定减速比) 方式, 在 10^{-8} 托真空条件下分别测样品组成元素的窄扫描谱, 电子入口和出口狭缝均取 0.12 英寸, 并以本体碳氢 C_{1s} 和污染 C_{1s} (由空白测试表明, 在我们的谱仪中, 这两

* 1982 年 7 月 10 日收到。

者的 C_{1s} 是相同的)定为 285.0eV 作电子结合能校准。

结 果 和 讨 论

习惯上, 电荷转移络合物中的化学成键是涉及从给体最高充满轨道到受体未占有轨道的电子给予作用来表示。按照这种描述, Mulliken^[2] 把络合物分子轨道的波函数 ϕ 写为它们的一个非键轨道 $\phi(D, A)$ 和一个电荷转移组态轨道 $\phi(D^+ - A^-)$ 的组合:

$$\phi = a\phi(D, A) + b\phi(D^+ - A^-) \quad (1)$$

这里, 反对称化积 $\phi(D, A) = \tilde{A}\phi(D)\phi(A)$ 和 $\phi(D^+ - A^-) = \tilde{A}\phi(D^+)\phi(A^-)$, 式中 $\phi(D)$ 和 $\phi(A)$ 分别是给体和受体的波函数, 那么相应离子的波函数是 $\phi(D^+)$ 和 $\phi(A^-)$, 而 $\tilde{A}$ 是反对称化算符。从式 (1) 可以看出, 若 ϕ 是归一化的, 那么 b^2 是键离子特性的量度, 也就是说 b^2 可用来确定络合物中电子给予的程度。

XPS 所测内壳电子结合能位移反映了分子的电荷分布, 按照电位模型理论, 内壳电子结合能位移 ΔE_b 可简化为:

$$\Delta E_b = Kq_A \quad (2)$$

式中 K 是由实验确定的常数, q_A 是所研究的原子 A 上的电荷。从而这就为由 XPS 所测化学位移来确定络合物分子中的电荷转移量提供了基础。

表 1 给出聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷(载体)、不同 P/Pt 克分子比和 P/Pt = 8 时分

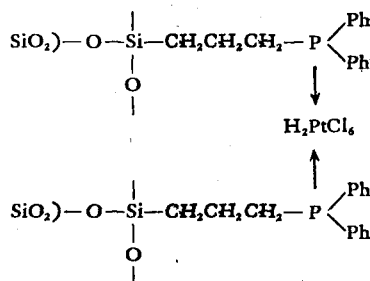
表 1 聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物及其标样的 XPS 结果

XPS 峰 (eV)		P ₂ P	Pt _{4f_{7/2}}	Si ₂ P	O _{1s}	Cl ₂ P
试 样						
不同 P/Pt 克 分子比的铂催 化剂	P/Pt = 3	133.1	73.3	103.4	532.6	202.0 199.0
	P/Pt = 7	133.1	73.3	103.4	532.6	202.2 199.2
	P/Pt = 8	133.2	73.1	103.4	532.6	202.1 199.0
	P/Pt = 9	133.1	73.3	103.3	532.5	202.0 199.0
	P/Pt = 10	133.2	73.1	103.5	532.7	202.2 199.0
P/Pt = 8 时不 同酸碱度的铂 催化剂	加 入 1N HCl	133.1	73.1	103.5	532.5	202.2 199.0
	加 入 0.1N HCl	133.3	73.2	103.4	532.6	202.0 199.1
	不 加	133.3	73.1	103.5	532.6	202.3 199.1
	加 入 1N NaOH	133.2	73.1	103.4	532.5	202.3 199.2
载 体		132.2		103.5	532.6	
H ₂ PtCl ₆			75.1			199.1
PtO ₂			75.2			
Pt 片			71.2			

别加入催化体系中等量的 1N HCl, 0.1N HCl, 不加, 1N NaOH 的聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物(铂催化剂), H_2PtCl_6 以及标样的 XPS 测试结果。

由表 1 可见, 载体和不同条件下的催化剂的 Si_{2p} 和 O_{1s} 结合能均未有明显的变化, 这说明当载体与 H_2PtCl_6 作用生成络合物时不是在载体的 Si 和 O 原子上起作用。铂催化剂的 P_{2p} 比载体的 P_{2p} 结合能高约 1.0eV, 这种明显的结合能位移说明在铂催化剂形成中伴有载体 P 原子上的电子转移, 从而导致铂催化剂的 P_{2p} 结合能的升高。比较铂催化剂的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 与 H_2PtCl_6 的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 结合能发现, 前者约低 2.0eV, 说明铂催化剂中的 Pt 原子显示负电性, 即在该络合物形成时接受其他原子上的电子的转移, 而 Pt 原子空的 5d 轨道也正是接受电子转移的合理前提。那么按照上述 Mulliken 对络合物理论的分析, 本文的铂催化剂正是该高分子载体与 H_2PtCl_6 分子形成的 P 和 Pt 原子间的以电荷转移为基础的络合物。

又根据作者对标样中不同价态的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 结合能的研究(见表 1), 四价的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 比零价的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 结合能高 4.0eV, 这里铂催化剂的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 比 H_2PtCl_6 的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 结合能低 2.0eV, 这似乎说明一个 H_2PtCl_6 分子与两个载体的 P 原子发生络合, 即接受两个配位键, 从而导致类似两个“氧化态”的降低, 因而这一催化剂的可能结构可写为



显然这一可能的结构所导致的 P/Pt 克分子比应是 2, 而所研究的铂催化剂的 P/Pt 克分子比均大于 2, 就是说在铂催化剂体系中应有过量的载体, 而在铂催化剂的 P_{2p} 光电子峰中并未有显示出体现催化剂特性的 P_{2p} ($\sim 133.1\text{eV}$) 和体现载体特性的 P_{2p} ($\sim 132.2\text{eV}$) 的分离峰, 考虑到 XPS 技术是探测物质表面几个(最多几十个)原子层厚度上的信息, 这似乎说明附载型催化剂本身也是发生在高分子载体表面层的络合物, 而合适的 P/Pt 克分子比可能意味着有饱和的表面活性位被络合。这一现象导致我们用 XPS 来探讨不同高分子载体的表面活性位程度的量度, 以选择好的高分子载体。

载体、不同 P/Pt 克分子比以及由催化芳香系加氢的不同体系酸碱度下催化剂样品的 P_{2p} , Si_{2p} 和 O_{1s} 光电子峰在我们的实验条件下均显示单一峰, 其结合能测定误差范围为 $\pm 0.1\text{eV}$ 。它们的 Pt_{4f} 光电子峰能显示出明显的 $\text{Pt}_{4f_{7/2}}$ 和 $\text{Pt}_{4f_{5/2}}$ 自旋-轨道分裂峰。唯有这些不同条件下的铂催化剂的 Cl_{2p} 光电子峰均显示两个分离峰, 其两峰间距达 3.0eV 以上, 那么这两个分离峰不能被认为是 $\text{Cl}_{2p_{1/2}}$ 和 $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$ 自旋-轨道分裂峰的表现。因为 Cl_{2p} 的两个自旋-轨道分裂峰的间距仅 2.0eV; 同时, 这种由每个电子的自旋与其本身的轨道运动间相互作用所产生的自旋-轨道分裂导致的分裂峰在强度上也是恒定的, 即相应于电子的总角动量比, 因而对 Cl_{2p} 电子来说, 两强度比为 1:2, 即高结合能边的峰总具低强度。不同条件下铂催化剂的 Cl_{2p} 的两个分离峰的强度比可见表 2。

表 2 不同条件下铂催化剂与其两 Cl_{2p} 光电子峰强度比间关系

不同条件下的铂催化剂		两 Cl_{2p} 光电子峰强度比
不同 P/Pt 克分子比的铂催化剂	3	0.67
	7	0.83
	8	0.96
	9	1.25
	10	0.86
P/Pt = 8* 时不同催化体系 酸碱度的铂催化剂	加入 1N HCl	1.54
	加入 0.1N HCl	0.90
	不 加	0.80
	加入 1N NaOH	0.50

* 使用过程中取样

图 1 绘出不同 P/Pt 克分子比的铂催化剂与其合成原料 H_2PtCl_6 的 Cl_{2p} 光电子峰。由图可见, 与原料 H_2PtCl_6 的 Cl_{2p} 结合能相同的 Cl_{2p} 光电子峰在铂催化剂两峰中具右边, 即具有较低结合能 ($\sim 199.1\text{eV}$)。由 H_2PtCl_6 及其铂催化剂的 Cl_{2p} 光电子峰半高宽比较, 也说明铂催化剂中的 Cl_{2p} 是两组 Cl_{2p} 光电子峰迭加的结果。同时, 随着 P/Pt 克分子比增加, 在适当 P/Pt 克分子比时达最大。由催化加氢实验可知, 铂催化剂的活性随 P/Pt 克分子比增加而增强, 一般 P/Pt 克分子比为 8, 9 时最大。我们认为这恰能用铂催化剂 Cl_{2p} 光电子峰中体现 H_2PtCl_6 分子络合特性的具低结合能峰的 Cl_{2p} 光电子峰比例的增强来解释。P/Pt 克分子比为 8, 9 时, 可能是高分子载体表面对 H_2PtCl_6 分子具饱和络合, 所以活性最大, 而其他 P/Pt 克分子比处不饱和和络合特性中。铂催化剂 Cl_{2p} 光电子峰中具左边高结合能峰 ($\sim 202.0\text{eV}$), 这是体现络合物制备中 H_2PtCl_6 分子分解并与高分子载体本体碳氢碳反应生成的烷基氯的 Cl_{2p} 的表征。这与我们在文献[3]中样品 9, 10 和 16 报道的烷基氯的 Cl_{2p} 结合能 ($\sim 202.0\text{eV}$) 相同。这一指认也受到在不同酸碱度条件下铂催化剂的 Cl_{2p} 光电子峰结果的支持。

在催化加氢实验中我们发现^[1], 固定 P/Pt 克分子比的铂催化剂, 反应体系的酸碱度明显影响催化剂的活性, 那么在研究不同酸碱度条件下铂催化剂的 XPS 时, 未发现 Si_{2p} , O_{1s} , P_{2p} 和 Pt_{4f} 光电子谱间变化, 唯其 Cl_{2p} 光电子峰上呈现为双峰结构, 其间距 $\sim 3.0\text{eV}$, 且两峰强度比有明显变化 (见表 2)。

图 2 示出不同酸碱度条件下铂催化剂 Cl_{2p} 光电子峰间的比较。由图可见, 体系中加入 HCl, 那么显示在铂催化剂中 H_2PtCl_6 分子络合特性的具低结合能的 Cl_{2p} 光电子峰强度增加, 显然这是活性组分程度增加的表示。这似乎是 HCl 加入有抑制 H_2PtCl_6 分解, 从而抑制铂催化剂 Cl_{2p} 光电子峰中具左边的显示烷基氯的 Cl_{2p} 特性的光电子峰强度的增加作用, 故铂催化剂有更高的活性和使用周期性。而体系中加入 NaOH, 则加速 H_2PtCl_6 分解, 导致烷基氯特征的 Cl_{2p} 光电子峰强度增强, 所以其活性降低, 使用期短。

同时, 由表 2, P/Pt 克分子为 8 的铂催化剂与 P/Pt 克分子比为 8 使用过且未加酸碱的铂催化剂的两 Cl_{2p} 光电子峰强度比的比较可见, 使用过的铂催化剂体现活性的具 H_2PtCl_6 分子络合特性的 Cl_{2p} 光电子峰强度低, 这一结果与我们曾报道的铂催化剂的失活是由于 H_2PtCl_6 的分解还原^[4]是一致的。而这里 P/Pt 克分子比为 8 使用过的铂催

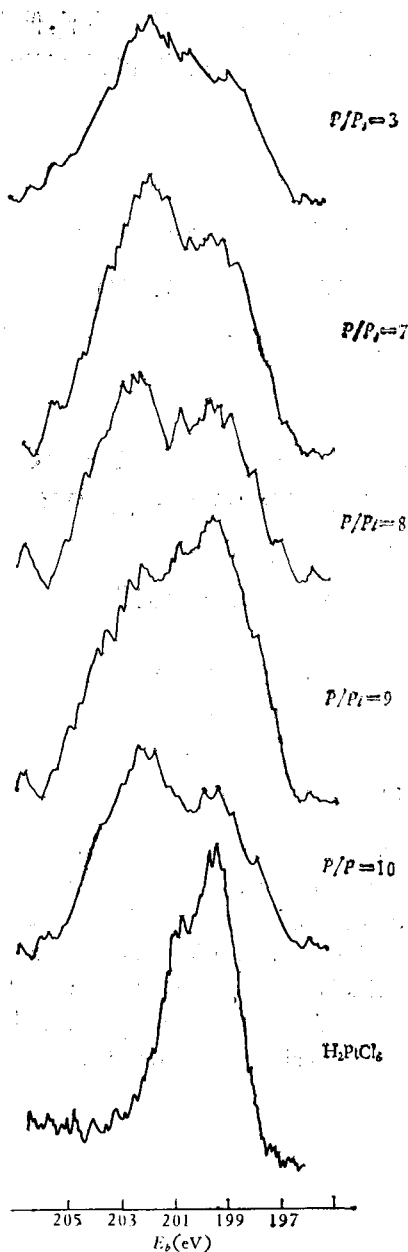


图1 不同 P/Pt 克分子比铂催化剂和 H_2PtCl_6 的 $\text{Cl}_{2\text{P}}$ 光电子峰

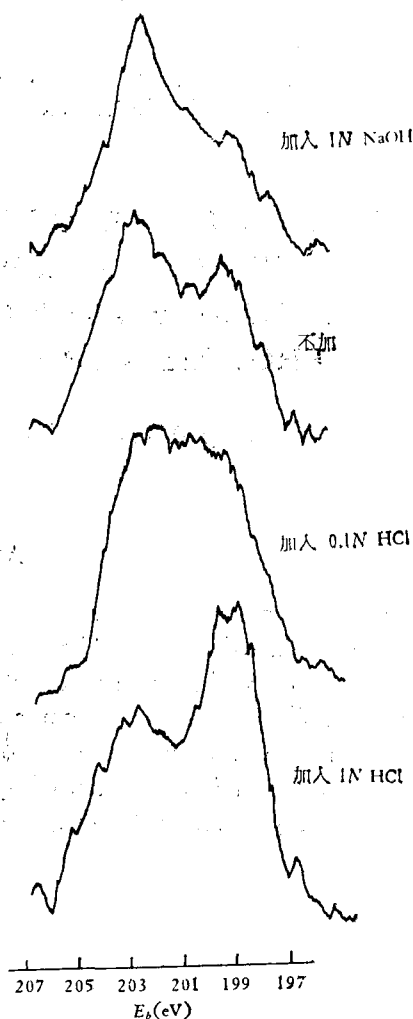


图2 不同催化体系酸碱度条件下铂催化剂 $\text{Cl}_{2\text{P}}$ 光电子峰

化剂 $\text{Pt}_{4\text{f}}$ 光电子峰未显示出分解还原后的 $\text{Pt}_{4\text{f}}$ 可能是由于其量在 XPS 的验测灵敏度(千分之三)以下。

聚- γ -二苯基膦丙基硅氧烷-铂络合物的 XPS 研究表明: 这一催化剂是络合物, 这反映为每个 H_2PtCl_6 分子的 Pt 与两个载体的 P 离子间形成 $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$ 配位键。而其适当 P/Pt 克分子比铂催化剂活性的增加是由于在这种电荷转移络合物中反映 H_2PtCl_6 分子

络合作用程度的增加并且有饱和络合特性。这与恒定 P/Pt 克分子比条件下,催化体系中加入 HCl 有利于 H_2PtCl_6 分子与载体络合,因而催化剂有更高的活性和好的使用周期性相同。

参 考 文 献

- [1] 周砚珠,江英彦, Preprints Japan-China Bilateral Symposium on polymer Science and Technology, 1981, 299
- [2] Mulliken, R. S., Person, W. B., Molecular Complexes, Wiley, New York, 1970.
- [3] 王殿勋、张大仁、鲁开娟等,中国科学 (B), 1981(10), 875.
- [4] 王殿勋、王玲治、江英彦、李少羽、陈传正、康炳杰,高分子通讯, 1982(3), 235.

STUDIES ON THE STRUCTURE AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF POLY- γ -DIPHENYLPHOSPHINOPROPYLSILOXANE-PLATINUM COMPLEX BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

Wang Dianxun Zhou Yanzhu and Jiang Yingyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

A platinum complex catalyst of silica-supported poly- γ -diphenylphosphinopropylsiloxane has been investigated by XPS. The experimental results suggest that (1) the complex is formed by coordination of lone pair electrons on two phosphorus atoms in poly- γ -diphenylphosphinopropylsiloxane to a platinum atom in chloroplatinic acid, (2) the catalytic activity of the complex in the hydrogenation of aromatics is greatly affected by the P/Pt atomic ratio in the complex and the amount of hydrochloric acid in the reactant, and it also closely relates to the strength ratio of two Cl_{2p} photoelectron peaks in the complex.