

## RhCo 双金属催化剂的研究

### I. RhCo 双金属催化剂的金属-金属及金属-载体相互作用

陈耀强\* 周建略 龚茂初 龚华

曹昭 潘桂黄 陈豫

(四川大学化学系 成都 610064)

**摘要** 利用 XPS 对以金属盐共浸渍制备的 Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub> 为前体制备的 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的金属-金属及金属-载体相互作用进行了详细的研究. 发现 Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经 400℃ H<sub>2</sub> 还原后, Rh 的结合能与 Rh<sup>0</sup> 的结合能接近, Co 基本上以 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 状态存在, Co<sup>0</sup> 的谱峰很弱; 而 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经 400℃ H<sub>2</sub> 还原后, Rh 的结合能与 Rh<sup>0</sup> 接近, Co 除以 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 状态存在外, 还有相当一部分以 Co<sup>0</sup> 状态存在. 上述结果揭示出两个样品的 Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用弱, Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用强. Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 Rh-Co 相互作用弱, 而 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 H<sub>2</sub> 还原后仍保持 RhCo 簇合物的强的 Rh-Co 相互作用, 导致显著量的 Co<sup>0</sup> 存在.

**关键词** RhCo 双金属催化剂, XPS, 金属-金属相互作用, 金属-载体相互作用

双金属催化剂金属组分的表面状态, 金属-金属和金属-载体相互作用是双金属催化剂研究中的重要问题. 表面高灵敏度的 X 射线光电子能谱(XPS) 在研究催化剂的组成、化学状态及组分相互作用方面具有重要的作用<sup>[1~3]</sup>. 对于双金属催化剂体系, 特别是第二种金属作为添加剂的体系, 用 XPS 研究较多<sup>[4~7]</sup>. 但对于第二种金属作为活性组分的体系则研究较少. 本文利用 XPS 对以金属盐共浸渍制备的 Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和以 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub> 簇合物为前体制备的 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这两类不同的 RhCo 双金属催化剂的金属-金属及金属-载体相互作用进行了详细地对比研究, 获得了一些很有意义的结果.

## 1 实验

### 1.1 载体的预处理

将  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200m<sup>2</sup>/g) 研磨, 取 30~60mesh 的部分, 在真空中 450℃ 处理 4h, 在 N<sub>2</sub> 气中冷却至室温待用.

### 1.2 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备

将 Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub> (由本实验室按文献<sup>[8]</sup>合成) 的正己烷溶液在 N<sub>2</sub> 保护下与处理好的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍至无色后, 真空脱除溶剂, 保存在干燥器中待用. Rh 载量为 3wt%.

### 1.3 Rh<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备

分别将  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  和  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (均由本实验室合成) 的正己烷溶液在  $\text{N}_2$  保护下与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍, 真空脱除溶剂, 保存在干燥器中待用. Rh 载量为 3wt%, Co 载量与  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  相同.

#### 1.4 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备

将  $\text{RhCl}_3$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液按一定比例混合后与处理好的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  浸渍 24h, 在  $100^\circ\text{C}$  干燥后, 装入石英管在管式电炉中  $400^\circ\text{C}$  处理 2h (通入空气) 即得. Rh 载量为 3wt%, Co 载量与  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  相同.

#### 1.5 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 的制备

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  按文献<sup>[9]</sup>制备并经 XRD 验证.

#### 1.6 金属 Rh 样品的制备

用电镀法在 Pt 片上制得约  $1.5\mu\text{m}$  厚的 Rh 膜.

#### 1.7 XPS 测定

在 XSAM800 多功能电子能谱仪上进行. 激发源为  $\text{AlK}\alpha$ , 分析室真空度为  $2 \times 10^{-7}\text{Pa}$ , 数据采集和处理由配有 DS800 数据处理系统的 micro PDP-11/23<sup>+</sup> 计算机控制. 谱仪能量以  $\text{Au E}_F$  为 0,  $\text{Au } 4f_{7/2}$  为 84.0eV,  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  为 368.3eV,  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  为 932.7eV 校正. 在样品测定时, 用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al } 2p$  为 74.7eV (此值为在压片的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上蒸镀金, 以  $\text{Au } 4f_{7/2}$  为 84.0eV 校正而得) 为内标, 以校正荷电效应的影响, 结合能的误差为  $\pm 0.1\text{eV}$ . 样品测定条件: (1) 样品不经  $\text{H}_2$  还原, 直接进行测定. (2) 样品经  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原 2h 通过避氧转移装置送入能谱仪进行测定.

#### 1.8 XRD 测定

XRD 分析在 D/Max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪 (日本理学机电株式会社) 上进行. 辐射源为  $\text{CuK}\alpha$ , 石墨单色器.

## 2 结果

### 2.1 参照物 $\text{Co}_2\text{O}_3$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , Rh 和 Co 的 XPS

$\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , Rh 和 Co 的结合能数据如表 1 所示.

表 1  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , Rh 和 Co 的结合能 (eV)

| 样品                        | Co         |            |         | Rh         |            |         | FWHM |
|---------------------------|------------|------------|---------|------------|------------|---------|------|
|                           | $2p_{3/2}$ | $2p_{1/2}$ | $\xi^*$ | $3d_{5/2}$ | $3d_{3/2}$ | $\xi^*$ |      |
| $\text{Co}_2\text{O}_3$   | 779.4      | 795.1      | 15.7    |            |            |         |      |
| $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ | 782.3      | 798.0      | 15.7    |            |            |         |      |
| 金属 $\text{Co}^{[10]}$     | 777.9      | 793.0      | 15.1    |            |            |         |      |
| 金属 Rh                     |            |            |         | 307.1      | 311.8      | 4.7     | 1.7  |

\*  $\xi$  为双峰裂距

### 2.2 还原前后 $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XPS

$\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  还原前后的结合能数据如表 2 所示. 表明经  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原后 Rh 的结合能

( $3d_{5/2}$  为 307.3eV) 已基本接近  $Rh^0$ (307.1eV).

表 2  $Rh_4/Al_2O_3$  还原前后的结合能(eV)

| 处理条件              | Rh $3d_{5/2}$ | Rh $3d_{3/2}$ | $\xi$ | FWHM |
|-------------------|---------------|---------------|-------|------|
| 负载后               | 308.9         | 313.5         | 4.6   | 3.1  |
| 400°C $H_2$ 还原 2h | 307.3         | 311.9         | 4.6   | 3.1  |

### 2.3 还原前后 $Co_2/Al_2O_3$ 的 XPS

$Co_2/Al_2O_3$  还原前后的结合能数据如表 3 所示. 结果表明经 400°C  $H_2$  还原后, Co  $2p_{3/2}$  结合能与  $CoAl_2O_4$  的  $2p_{3/2}$  结合能基本相同, 在约 778.0eV 处未观察到  $Co^0$  的谱峰出现.

表 3  $Co_2/Al_2O_3$  还原前后的结合能(eV)

| 处理条件              | Co $2p_{3/2}$ | Co $2p_{1/2}$ | $\xi$ | $Co^0$ $2p_{3/2}$ |
|-------------------|---------------|---------------|-------|-------------------|
| 负载后               | 782.5         | 798.0         | 15.5  | 无                 |
| 400°C $H_2$ 还原 2h | 782.4         | 798.5         | 16.1  | 无                 |

### 2.4 还原前后 $Rh_2Co_2/Al_2O_3$ 的 XPS

$Rh_2Co_2/Al_2O_3$  还原前后的结合能数据如表 4 所示. 结果表明:(1)还原后 Rh 的结合能( $3d_{5/2}$ )为 307.4eV, 接近于  $Rh^0$  的结合能.(2)样品中 Co 的结合能出现两个谱峰. 一个为 Co 的  $2p_{3/2}$  谱峰(782.5eV)与  $CoAl_2O_4$  的 Co 的  $2p_{3/2}$  结合能(782.4eV)相近, 另一个很强的肩峰为  $Co^0$  的  $2p_{3/2}$  出现在 778.0eV. 表明经  $H_2$  还原后, 已有相当一部分 Co 还原到  $Co^0$  状态.

表 4  $Rh_2Co_2/Al_2O_3$  还原前后 Rh 和 Co 的结合能(eV)

| 处理条件              | Rh         |            |       |      | Co         |            |       | $Co^0$          |
|-------------------|------------|------------|-------|------|------------|------------|-------|-----------------|
|                   | $3d_{5/2}$ | $3d_{3/2}$ | $\xi$ | FWHM | $2p_{3/2}$ | $2p_{1/2}$ | $\xi$ | $2p_{3/2}$      |
| 负载后               | 309.4      | 314.0      | 4.6   | 3.1  | 782.5      | 798.2      | 15.7  | 无               |
| 400°C $H_2$ 处理 2h | 307.4      | 312.0      | 4.6   | 3.1  | 782.5      | 798.1      | 15.6  | 778.0<br>(肩峰很强) |

### 2.5 还原前后 $Rh + Co/Al_2O_3$ 的 XPS

$Rh + Co/Al_2O_3$  还原前后的结合能数据如表 5 所示. 结果表明:(1)还原后 Rh  $3d_{5/2}$  结合能(307.4eV)与  $Rh^0$  的结合能相近;(2)样品中  $Co^0$  的结合能还原前后变化不大, 与  $CoAl_2O_4$  的结合能基本相同. 还原后在 778.0eV 附近观测到弱但明显的  $Co^0$   $2p_{3/2}$  肩峰.

表 5  $Rh + Co/Al_2O_3$  还原前后 Rh 和 Co 的结合能(eV)

| 处理条件              | Rh         |            |       |      | Co         |            |       | $Co^0$          |
|-------------------|------------|------------|-------|------|------------|------------|-------|-----------------|
|                   | $3d_{5/2}$ | $3d_{3/2}$ | $\xi$ | FWHM | $2p_{3/2}$ | $2p_{1/2}$ | $\xi$ | $2p_{3/2}$      |
| 负载后               | 309.5      | 314.1      | 4.6   | 3.1  | 782.5      | 798.3      | 15.8  | 无               |
| 400°C $H_2$ 处理 2h | 307.4      | 312.0      | 4.6   | 3.1  | 782.4      | 798.3      | 15.9  | ~778.0<br>(肩峰弱) |

## 2.6 XRD 的测定

$\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  三个样品的 XRD 测定表明均存在  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  物相.

## 3 讨论

### 3.1 Rh - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互作用

$\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  经  $400^\circ\text{C}$  还原后(表 2), Rh  $3d_{5/2}$  结合能为  $307.3\text{eV}$ , 与金属铑( $\text{Rh}^0$ ) $3d_{5/2}$  结合能  $307.1\text{eV}$  相比较, 相差  $0.2\text{eV}$ . 这是由于 Rh 负载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上分散后,  $\text{H}_2$  还原时, 尽管 Rh 能被还原, 但 Rh 原子周围是不能被  $\text{H}_2$  还原的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 其微观环境与金属 Rh 不同. Rh 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  相互作用的结果, 导致 Rh 处于  $\text{Rh}^{\delta+}$  状态. 这实际上是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对 Rh 的“分散效应”<sup>[11]</sup>. 但还原后 Rh  $3d_{5/2}$  结合能与  $\text{Rh}^0$   $3d_{5/2}$  结合能相差仅  $0.2\text{eV}$ , 表明 Rh -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间的相互作用是弱的. 现在讨论  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 Rh -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用. 经  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原后, 这两个样品的 Rh  $3d_{5/2}$  结合能相同, 为  $307.4\text{eV}$ (表 4 和表 5). 与  $\text{Rh}^0$  的结合能相差  $0.3\text{eV}$ , 和  $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  相近. 表明 Rh 仍处于  $\text{Rh}^{\delta+}$  状态. 所以, Co 的引入对 Rh -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用影响甚小. 在  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上 Rh -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用仍是弱的.

### 3.2 Co - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相互作用

$\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  还原后 Co  $2p_{3/2}$  结合能与  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的 Co  $2p_{3/2}$  结合能基本相同(表 3 和表 1). 而未观测到  $\text{Co}^0$  的谱峰和  $\text{Co}_2\text{O}_3$  的谱峰出现. 这表明 Co 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应形成了  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , XRD 测定得到进一步证实. 因此, 在  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, Co -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间相互作用很强, 生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Co 不易被还原成  $\text{Co}^0$ .

$\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  经  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原后, Co 的  $2p_{3/2}$  结合能仍与  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的 Co  $2p_{3/2}$  结合能相近, 但有弱的  $\text{Co}^0$   $2p_{3/2}$  谱峰( $778.0\text{eV}$ )出现(表 5). 表明在  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上 Co 基本上与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应形成了  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . 弱的  $\text{Co}^0$  谱峰表明, 由于 Rh 的加入, Rh - Co 相互作用使少量的 Co 还原到  $\text{Co}^0$  状态, 而  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  经  $\text{H}_2$  还原后 Co 是全部以  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态存在的, 这表明 Rh 影响 Co -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间的相互作用, 促使部分 Co 还原.

在  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原的  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, 观测到两个 Co  $2p_{3/2}$  结合能的谱峰(表 4), 一个为  $782.2\text{eV}$ , 与  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的 Co  $2p_{3/2}$  结合能相近; 另一个为  $778.0\text{eV}$ , 与  $\text{Co}^0$  的  $2p_{3/2}$  结合能相同. 表明在  $\text{H}_2$  还原后的  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  中的 Co 除与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  外, 还有相当部分以  $\text{Co}^0$  状态存在. 很明显, 以  $\text{Co}^0$  状态存在的 Co 是与 Rh - Co 相互作用有关的(将在随后讨论). 与以 Rh 盐和 Co 盐共浸渍制备的  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上的结果相比较, 两种含 Rh, Co 的双金属样品上都有  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  生成, 这是共同之点, 不同之处在于, 这两种样品的 Rh, Co 含量虽然相同, 但从  $\text{H}_2$  还原后  $\text{Co}^0$  谱峰的强度可明显看出  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上的  $\text{Co}^0$  明显少于  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . 因此, 在  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上以  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态存在的 Co 的量明显少于  $\text{Rh} + \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . 这就是两种样品 Co -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用的差异.

### 3.3 Rh - Co 相互作用

双金属催化剂中金属 - 金属相互作用可以通过一种金属的存在对另一种金属的化学状态的影响而表现出来. XPS 对各种物质表面的化学状态是非常敏感的, 因此可以通过对双金属

催化剂和相应的单金属催化剂的 XPS 对比研究来揭示金属-金属相互作用的本质和程度. 由前面的结果知道, 在还原后的  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, Co 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . 在还原后的  $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, Rh 处于与  $\text{Rh}^0$  接近的  $\text{Rh}^{\delta+}$  状态. 我们把  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  上还原后的结果作为 Co 和 Rh 单独在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上存在的状态. 首先讨论 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的 Rh-Co 相互作用. 在  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原的 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上, Rh 处于与  $\text{Rh}^0$  接近的  $\text{Rh}^{\delta+}$  状态, 但所带的正电荷比  $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 Rh 略高; Co 基本上以  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态存在, 但有弱的  $\text{Co}^0$  谱峰出现. 与  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  上的结果相比较, 表明 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上存在 Rh-Co 相互作用.  $\text{Co}^0$  的谱峰出现表明, Rh 的加入可以使少量 Co 不与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应形成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  而被  $\text{H}_2$  还原成  $\text{Co}^0$ . 因此, Rh-Co 之间的相互作用仍是强的电子相互作用. 但此样品  $\text{H}_2$  还原后  $\text{Co}^0$  的谱峰弱, 即  $\text{Co}^0$  的量很少. 其原因在于 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  是由 Rh 盐和 Co 盐共浸渍制备的. 作为起始物的  $\text{RhCl}_3$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  之间无 Rh-Co 相互作用. Rh-Co 相互作用和 Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用都是在制备过程中发生的. 在制备过程中, 若 Rh-Co 相互作用占优势, 则样品  $\text{H}_2$  还原后  $\text{Co}^0$  的含量就高,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的含量就低. 反之, 若 Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用占优势, 则样品还原后  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  含量就高,  $\text{Co}^0$  含量就低. XPS 结果表明在 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的制备过程中, 同时发生的这两个相互作用是以 Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  占绝对优势. 使 Co 基本上处于  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态, 而只有少量的  $\text{Co}^0$  形成.

$\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  经  $400^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  还原后的 XPS 结果表明, Rh 处于与  $\text{Rh}^0$  接近  $\text{Rh}^{\delta+}$  状态. 与 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同的是, 只是一部分 Co 处于  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态, 另一部分则被还原到  $\text{Co}^0$  状态. 与  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Rh}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  上的结果相比较,  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上明显存在 Rh-Co 相互作用. 实际上, Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用形成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  和 Rh-Co 相互作用导致  $\text{Co}^0$  的形成都是电子相互作用. 但一种是金属-载体相互作用, 另一种是金属-金属相互作用. 这两种相互作用都在竞争 Co, 使 Co 处于  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态或处于  $\text{Co}^0$  状态.  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  经  $\text{H}_2$  还原后相当大的一部分 Co 以  $\text{Co}^0$  形式存在, 是由于其前体是  $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$  簇合物. 在  $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$  中, Rh, Co 的形式价态是零价<sup>[12]</sup>, 并且含有 Rh-Co 键. 即在样品制备前已存在 Rh-Co 强的相互作用. 而 Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用是在样品制备过程中才发生的. 正是  $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$  这种含有 Rh-Co 键的前体, 在制备过程中可以有效地与 Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的反应相竞争, 导致还原后的  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上显著量的  $\text{Co}^0$  存在. 以上结果揭示出, 在还原后的  $\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, Co 是以  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  状态存在而不能以  $\text{Co}^0$  状态存在. Rh-Co 相互作用能导致  $\text{Co}^0$  的形成. 在用传统的共浸渍方法制备的 Rh + Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  中, Rh-Co 相互作用不能有效地和 Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  相互作用相竞争, 形成的  $\text{Co}^0$  很少. 所以, Rh, Co 在双金属催化剂中的状态与相应的单金属催化剂中类似. 而以含有 Rh-Co 键的  $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$  为前体制备的  $\text{Rh}_2\text{Co}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂则存在强的 Rh-Co 相互作用, 使相当一部分 Co 以  $\text{Co}^0$  状态存在. 综合上述实验结果, 作者指出, 可以通过 RhCo 簇为前体的制备方法, 调节 RhCo 双金属催化剂的 Rh-Co 相互作用, 从而调节催化剂的吸附性能及反应性能.

## 参考文献

- 1 S. S. C. Chuang, S. I. Pien, *J. Catal.*, **1992**, 135, 618.
- 2 R. M. Sanyal, D. K. Ghorai, D. R. Dutta, S. K. Adhya, B. Sen, B. Viswanathan, *Appl. Catal.*, **1991**, 74, 153.
- 3 B. G. Frederick, G. Apai, T. N. Rhodin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4797.
- 4 D. T. Wickham, B. W. Logsdon, S. W. Cowley, *J. Catal.*, **1991**, 128, 198.
- 5 S. Murata, K. Aika, *J. Catal.*, **1992**, 136, 110.
- 6 M. W. Balakos, S. S. C. Chuang, *J. Catal.*, **1992**, 138, 733.
- 7 K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.*, **1991**, 127, 287.
- 8 S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati, T. Salvatori, *J. Organometall. Chem.*, **1973**, 59, 379.
- 9 H. T. 克留乞尼科夫著(申洋文译), “无机合成手册”, 高等教育出版社, 北京, **1960**, 第 114 页; 第 265 页.
- 10 C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, “*Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*”, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, **1978**, p. 78.
- 11 T. Huizinga, H. F. J. Van't Blik, J. C. Vis, R. Prins, *Surf. Sci.*, **1983**, 135, 580.
- 12 M. Ichikawa, “*Tailored Metal Catalysts*”, (ed. by Y. Iwasawa), D. Reidel, Dordrecht, **1985**, p. 183.

## Study of RhCo Bimetal Catalysts

I. Metal - Metal and Metal - Support Interactions  
on RhCo Bimetal Catalysts

CHEN Yao - Qiang\*    ZHOU Jian - Lue    GONG Mao - Chu    GONG Hua  
CAO Zao    PAN Gui - Huang    CHEN Yu  
(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

**Abstract** Metal - metal and metal - support interaction on Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by co - impregnation and Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by using RhCo carbonyl cluster as the precursor have been studied in detail by X - ray Photoelectron Spectroscopy(XPS). It was found that binding energy for Rh 3d on Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduced with H<sub>2</sub> at 400°C is nearly identical with that of Rh<sup>0</sup>, and Co exists essentially in CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> state and only the very small amount of Co exists as Co<sup>0</sup>. On Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduced with H<sub>2</sub> at 400°C Rh exists as Rh<sup>0</sup>, and a part of Co exists in CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> state whereas another part of Co exists as Co<sup>0</sup>. Results above indicate that Rh - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction for Rh + Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is weak, and Co - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction is strong; Rh - Co interaction on Rh + Co / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> prepared by coimpregnation of RhCl<sub>3</sub> and Co ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> is weak , but on Rh<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by using RhCo carbonyl cluster as the precursor the strong Rh - Co interaction of RhCo carbonyl cluster is still maintained resulting in the considerable amount of Co<sup>0</sup>.