

硅胶负载型硫酸锆表面相结构的理论研究

李峰 许可 李蕾 王作新 段雪*

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

摘要 采用量子化学 ASE-D-MO(含原子对排斥的 EHMO法)为基础的结构自动优化 EHTOPT法研究了硅胶负载型硫酸锆表面相的结构特征.在对硅胶表面结构单元和四水硫酸锆单体空间模型结构参数进行优化的基础上,依据四水硫酸锆与硅胶载体表面的成键状态、电荷布居及能量变化,从理论上分析了四水硫酸锆与载体表面之间静电和脱水的相互作用的合理模型及硅胶负载型硫酸锆的结构稳定性,阐明了硫酸锆在载体表面的分散趋向于单分散的特征.

关键词 ASE-D-MO法,四水硫酸锆,负载,硅胶

Theoretical Study of the Surface Structure of Silica-supported Zirconium Sulfate

LI Feng XU Ke LI Lei WANG Zuo-Xin DUAN Xue*

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

Abstract A theoretical study of the surface structure of silica-supported zirconium sulfate tetrahydrate with high catalytic activity for synthesis of 2-ethoxyethyl acetate has been investigated using the ASE-D-MO method (including atomic repellent energy). The structure models of zirconium sulfate tetrahydrate and silica have been built. The binding morphology, charge distribution and energy change were also studied. It is deduced that the strong interactions between the active composition and support through hydrogen binding and dehydrate mode promise that zirconium sulfate tetrahydrate can disperse uniformly on the surface of support.

Keywords ASE-D-MO method, zirconium sulfate tetrahydrate, support, silica

Zr(SO₄)₂·4H₂O是一种非离子型的层状结构化合物^[1],对其层状结构特征、酸性特征及其合成乙醇单醚醋酸酯的催化酯化反应机理深入研究发现^[2],其催化活性中心 B 酸位绝大部分位于层内,反应中较难接近,同时也存在热稳定性差和容易流失等问题,这显然限制了其催化活性的充分发挥和实际利用.由于盐类容易在高比表面积载体上自发单层分散^[3],而分散后硫酸盐的酸碱性和热稳定性与体相硫酸盐不同^[4],为此我们成功制备出了硅胶

负载型硫酸锆催化剂,并采用 SEM, XPS, XRD, TG, TPDE, BET, IR 等表征手段,就活性组分在载体表面的表面形态、活性组分与载体的结合状态、活性组分的分散特征及其热稳定性进行了较为系统的研究^[5],得出活性组分与载体存在较强的相互作用,并且活性组分在载体表面呈现均匀的单层分散,分散以后活性组分的稳定性得到提高.鉴于此,本文根据量子化学的 ASE(D (Atom Superposition and Electron Delocalization))-MO(含原子对排斥的 EHMO法)为基

* E-mail: duanx@buct.edu.cn

收稿日期:1999-03-09,修回日期:1999-07-02,定稿日期:1999-09-28

(Received March 9, 1999. Revised July 2, 1999. Accepted September 28, 1999)

础的结构自动优化 EHTOPT 法^[6],从理论上深入讨论了硅胶负载型硫酸锆的空间结构模型、活性组分与载体间相互作用方式、表面分散特征及其结构稳定性,用所得理论结果来解释实验事实,从而进一步明确硅胶负载型硫酸锆表面相的结构特征。

1 计算方法

采用量子化学半经验分子轨道法,以 ASEd-MO 为基础,运用 EHTOPT 算法对分子结构进行自动优化.由此理论可知,分子体系的总能量 E 等于分子形成过程中电子成键产生的电子离域能 E_D 与刚性原子之间产生的排斥能 E_R 之和.其中 E_D 为 EHMO 计算得到的电子能量 E_e , E_R 为分子中所有原子对排斥能 E_{ab} 之和.文献^[6]中已经推导出计算 E_{ab} 的普遍公式,为适应原子对排斥能修正,将 EHMO 计算中的矩阵元 H_{ij} 作如下修正:

$$H_{ij} = [K \times (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \times \exp(-0.13R)] \times (1/2)$$

其中: S_{ij} 是原子轨道重叠积分; R 为原子轨道 i 和 j 所属原子的核间距; K 为休克尔常数,本文取值为 2.0.

所用原子的 EHMO 参数列于表 1.

表 1 EHMO 算法中的轨道参数

原子	轨道	H_{ii}/eV	轨道指数
H	1s	-13.6	1.30
O	2s	-28.5	2.25
	2p	-13.6	2.23
S	3s	-20.2	2.12
	3p	-10.4	1.83
Zr	5s	-6.8	1.82
	5p	-3.5	1.78
Si	4d	-8.6	3.84
	3s	-13.5	1.63
	3p	-8.1	1.43

2 计算结果与分析

2.1 结构描述

四水硫酸锆属于正交晶系,空间群是 $Fddd$,晶胞参数: $a = 2.59\text{nm}$, $b = 1.16\text{nm}$, $c = 5.53\text{nm}$.它具有典型的层状结构,其中 Zr 是八配位的,与其他八个原子组成了四方反棱柱结构.根据这种结构特征,从结构中通过选取特征电中性单元确定出其结构单元的构型示意图(见图 1),为便于说明其空间结构单元,图中连有多条辅助线,并在连线的交点处设置了多个未标号的虚原子,相应的结构参数通过理论计

算可以优化得到(见表 2),其结构单元的总能量为 $E = -1759.29\text{eV}$.

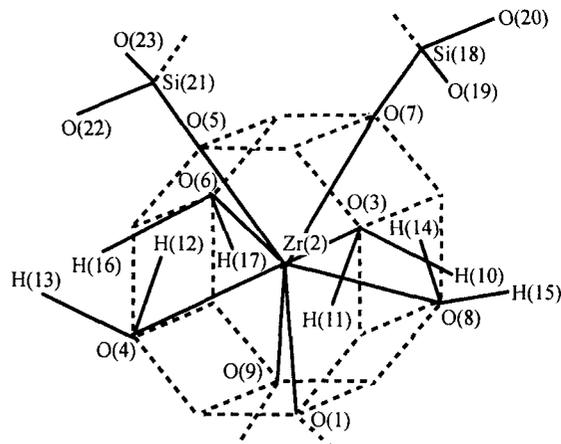


图 1 四水硫酸锆结构单元构型示意图

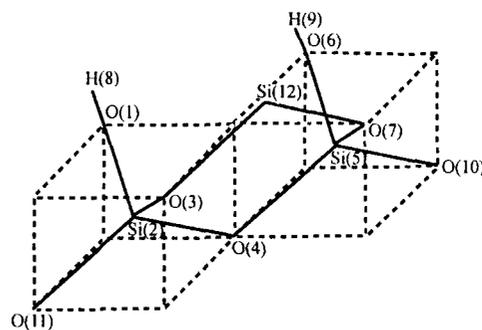


图 2 硅胶表面结构单元构型示意图

硅胶是由基本的硅氧四面体结构单元构成的,同时其表面还存在一定的硅羟基,故由此结构特征大量选取了不同的硅胶表面结构单元,并就关键原子的净电荷、原子对的键长和重叠布居进行比较,筛选构筑出了结构较为简单又能代表硅胶表面结构特征的电中性结构单元(见图 2).此电中性单元是由三个硅氧四面体组成,其中相邻的两个四面体各有一个伸向表面的硅羟基,它们的取向是相同的,彼此相距为 0.26nm ,这种结构基本体现了硅胶表面的结构特征.因此,在确定了所选取的硅胶表面结构单元后,又从理论上对其结构参数进行了优化,所得结果见表 2,通过计算得到所选硅胶表面结构单元的总能量为 $E = -1008.67\text{eV}$.

2.2 硫酸锆与硅胶表面的作用方式

当硫酸锆负载在硅胶表面时,根据硫酸锆与硅胶表面的空间构型及其所具有的基团特性,可以考虑两类相互作用方式.

第一类为硫酸锆与硅胶之间的静电吸引方式.硫酸锆的氧原子与硅胶表面硅羟基上的氢原子结合,也即分子间的氢键作用.对于这类方式,由于硫酸锆中三种氧原子对的原子间距也约为 0.26nm ^[1],

与硅胶表面相邻的两个硅羟基的距离是一致的, 因此可考虑四水硫酸锆中的氧原子以三种不同的氢键方式与硅羟基结合. 其中第一种作用方式为两个硅羟基上的两个氢原子与硫酸锆中硫酸根上的两个氧原子结合, 即硫酸锆的 O(22) 和 O(23) 分别与硅胶上的 H(8) 和 H(9) 结合, 此时 O-O 间的距离为 0.24nm, H-H 间的距离为 0.26nm; 第二种作用方式为两个硅羟基上的氢原子与硫酸锆两个结晶水分子上的氧原子结合, 即硫酸锆上的 O(3) 和 O(8) 分别

与硅胶上的 H(8) 和 H(9) 结合, 此时 O-O 间的距离为 0.27nm, H-H 间的距离为 0.26nm; 第三种作用方式为两个硅羟基上的两个氢原子与硫酸锆中硫酸根上的氧原子和结晶水分子上的氧原子结合, 即硫酸锆上的 O(5) 和 O(3) 分别与硅胶上的 H(8) 和 H(9) 结合, 此时 O-O 间的距离为 0.26nm, H-H 间的距离为 0.26nm. 在进行结构优化计算时, 这三种作用方式中四水硫酸锆的原子和硅胶表面结构单元的原子编号如图 3 所示.

表 2 四水硫酸锆和硅胶表面结构单元的结构参数的优化结果

四水硫酸锆结构单元				
键长/nm	O(5)—O(3)	O(3)—O(7)	H—O	Zr(2)—O(5)
	0.268	0.286	0.0971	0.218
键角/°	$\angle O(1)Zr(2)O(9)$	$\angle O(1)Zr(2)O(5)$	$\angle O(1)Zr(2)O(3)$	$\angle O(1)Zr(2)O(6)$
	75.9	113.5	72.5	137.8
两面角/°	$\angle Zr(2)O(1)O(3)O(4)$	$\angle Zr(2)O(1)O(3)O(6)$	$\angle O(6)O(9)O(7)H(16)$	$\angle S(21)O(5)O(4)O(23)$
	122.6	165.9	180.0	60.0
硅胶表面结构单元				
键长/nm	Si(2)—O(1)	Si(2)—O(4)	H(8)—O(1)	H(9)—O(6)
	0.160	0.160	0.0960	0.0960
键角/°	$\angle O(3)Si(2)O(1)$	$\angle Si(5)O(4)O(3)$	$\angle H(8)O(1)Si(2)$	$\angle H(9)O(6)O(7)$
	109.5	90.0	144.7	144.7
两面角/°	$\angle Si(2)O(1)O(3)O(4)$	$\angle O(4)O(3)O(5)Si(2)$	$\angle O(5)O(6)O(7)O(10)$	$\angle O(5)Si(2)O(4)O(6)$
	120.0	-125.3	120.0	-125.3

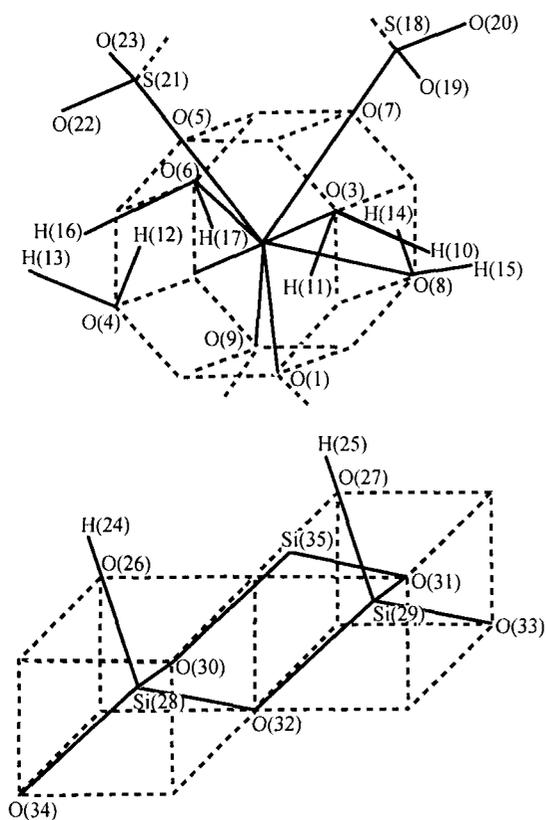


图 3 第一类作用方式原子编号

由计算可知, 当四水硫酸锆和硅胶表面以此类

方式结合时, 随着四水硫酸锆中氧原子与硅羟基中的氢原子之间的距离逐渐靠近, 即距离从无穷远 (0.40nm) 变小时, 其总能量由于两者强的相互吸引力而逐渐下降, 当距离降低到一定程度时, 两者的排斥能占主导, 致使总能量随距离变短而迅速上升, 而能量最低时的状态即是它的稳定状态. 表 3 和表 4 列出了三种作用方式时有关原子作用前后电荷密度变化和能量变化, 通过理论计算发现硅羟基上的氢原子从不同角度与硫酸锆上的氧原子结合时, 第一和第三种作用方式的能量降低较多. 特别从第三种方式中可以看出, 与四水硫酸锆相比, 负载后 Zr 和 S 的电荷密度降低, 而硅胶表面 Si 的电荷密度值则增大, 这一结果与硅胶负载型硫酸锆的 XPS 实验结果 (见表 5) 是基本一致的. 从表 5 可以看出不同样品中锆和硅的结合能差别不大, 但是在结合能测定的误差范围内还是表现出一定的变化趋势, 而同为四水硫酸锆组成元素硫的结合能在不同样品中的变化较大 (1eV 左右), 这一结果说明负载后载体对硫酸锆产生了诱导效应, 使电子从四水硫酸锆流向硅胶表面基团, 从而使载体与活性组分发生作用, 正是这种相互作用保证了四水硫酸锆能牢固地分散在载体表面, 使其负载化成为可能. 因此, 综合以上计算和分析结果, 这类静电作用的第三种结合方式即硅羟基

上的两个氢原子与硫酸锆中硫酸根上的氧原子和结晶水分子上的氧原子结合为可能的作用形式。

第二类为硅胶与四水硫酸锆之间脱水的作用方式,即硅羟基上的氧原子与硫酸锆中的锆原子结合。这类作用方式是硫酸锆与硅胶表面羟基作用脱去两个水分子后,硫酸锆上的锆原子与硅胶上的硅原子通过氧原子相连,其原子编号如图4所示,这种作用方式的电荷密度变化及能量变化见表3和表4。从表中计算结果可以看出,硫酸锆以这类作用方式结合后能量下降较多,说明脱水方式也是硫酸锆在硅胶表面结合的一类可能的作用形式。

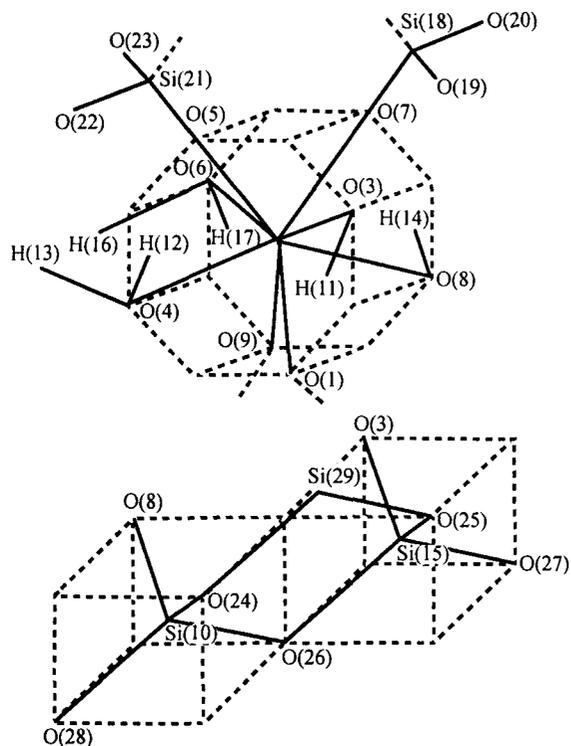


图4 第二类作用方式原子编号

表3 不同作用方式下有关原子作用前后的电荷变化(e)

方式	原子				
	Zr	S(18)	S(21)	Si(2)	Si(5)
未作用前	3.02	2.82	2.82	2.49	2.49
第一类(第一种)	3.03	2.82	2.77	2.46	2.47
第一类(第二种)	3.03	2.82	2.82	2.49	2.49
第一类(第三种)	3.04	2.90	2.91	2.42	2.44
第二类	3.56	2.87	2.86	2.47	2.47

表4 不同作用方式下的能量变化(eV)

	结合形式				
	第一类 (I)	第一类 (II)	第一类 (III)	第二类	形成晶体
结合前能量	-2767.96	-2767.96	-2767.96	-2767.96	-738.93
结合后能量	-2768.27	-2767.98	-2768.39	-2768.92	-739.13
能量变化	-0.31	-0.02	-0.43	-0.96	-0.20

表5 硅胶、四水硫酸锆和硅胶负载型硫酸锆中主要原子XPS测定的结合能*(eV)

样品	原子轨道				
	Zr		Si	S	
	3d5/2	3d3/2	2p	2p	2p
SiO ₂	—	—	103.6	—	—
Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	183.4	185.7	—	169.4	168.2
硅胶负载硫酸锆	183.7	186.2	103.3	170.3	168.9

* XPS测定条件:采用KRATOS ES-300型谱仪进行X射线电子能谱测定, Mg α 射线(1253.6eV),通过能50eV,在室温和10⁻⁷Pa下测定,测定误差 \pm 0.2eV。

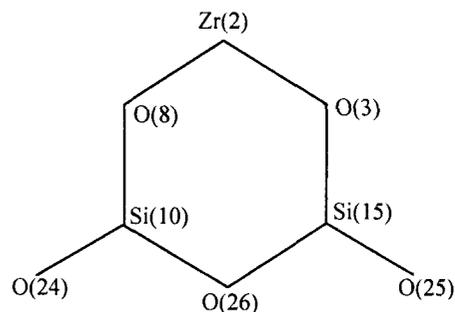


图5 第二类作用方式原子间连接示意图

当以这种脱水形式作用后,其原子间的连接结构如图5所示。由图可知,这种结合方式的稳定性取决于Zr(2)—O(8), Zr(2)—O(3), O(8)—Si(10), O(3)—Si(15), Si(10)—O(26), Si(15)—O(26), Si(10)—O(24), Si(15)—O(25)键的强弱,它们的原子间重叠布居在作用前后的数值如表6所示。

表6 脱水作用前后各个原子对电子云的重叠布居

作用前		作用后	
原子对	重叠布居	原子对	重叠布居
Zr(2)—O(3)	0.16	Zr(2)—O(3)	0.17
Zr(2)—O(8)	0.16	Zr(2)—O(8)	0.17
Si(2)—O(1)	0.53	Si(10)—O(8)	0.61
Si(5)—O(6)	0.53	Si(15)—O(3)	0.61
Si(2)—O(3)	0.48	Si(10)—O(24)	0.48
Si(5)—O(7)	0.48	Si(15)—O(25)	0.48
Si(2)—O(4)	0.51	Si(10)—O(26)	0.52
Si(5)—O(4)	0.51	Si(15)—O(26)	0.52

由表6可知,硫酸锆与硅胶脱水作用后Zr—O键结合力较弱,但其键强度略大于作用前的强度,此时硅胶的硅原子和硫酸锆的锆原子通过氧原子相连,这种作用力较强,相当于分子内的作用力。从其原子间重叠布居的前后变化可以看出,硫酸锆Zr—O键的原子间重叠布居较硅胶Si—O键和连接硫酸锆和硅胶的Si—O键小,说明当硫酸锆从载体表面流失时,其分离部位应该位于此处。

2.3 分散特征

四水硫酸锆层板由Zr以及SO₄基团组成,Zr原子具有八配位结构,每个Zr原子与四个SO₄基团和

四个 H_2O 相连, 每个 SO_4 基团与两个 Zr 相连, 每个 H_2O 分子与一个 Zr 相连, SO_4 基团中未与 Zr 相连的 O 原子与 H_2O 分子以氢键相连, 层间是依靠层间水与层板氧之间的氢键作用而连接的. 当硫酸锆形成层状晶体时, 其结合方式是第 N 层硫酸锆上硫酸根的氧原子与第 $N+1$ 层硫酸锆上水分子的氢原子通

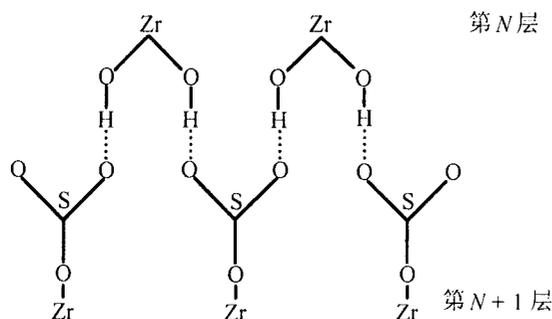


图 6 层状硫酸锆层间氢键作用示意图

过氢键结合. 一个硫酸锆结构单元通过氢键与两个硫酸锆结构单元结合, 如图 6 所示, 由此结合模型计算出硫酸锆形成层状晶体时能量降低了 0.20eV (表 4). 而在前面计算中已经发现硫酸锆与硅胶以第一类方式中的第一和第三种结合时能量分别降低 0.31eV 和 0.43eV , 以第二类方式结合时能量降低 0.96eV , 由此结果可以看出, 硫酸锆与硅胶表面作用的三种过程均有自发进行的趋势. 但是如果表面作用过程的能量降低值大于晶体形成过程的能量降低

值, 则更容易形成单层分散; 反之易形成多层分散, 也即硫酸锆容易在硅胶表面长大形成层状结构的晶体. 根据以上结果可知, 表面作用过程的能量降低值大于晶体形成过程的能量降低值, 因此硫酸锆更趋向于在硅胶表面上单层分散而不是多层分散.

综上所述, 采用以量子化学 ASE-D-MO (含原子对排斥的 EHMO 法) 为基础的结构自动优化 EHTOPT 法对硅胶负载型层状硫酸锆的表面相结构进行研究, 得到以下结论: (1) 建立了硅胶负载型层状硫酸锆的空间结构模型并计算了相应的结构参数; (2) 通过计算硫酸锆与硅胶载体表面的成键状态、电荷布居及能量变化, 从理论上分析了硫酸锆与载体表面以静电和脱水方式的作用形式及其结构稳定性; (3) 阐明了硫酸锆在载体表面的分散趋向于单分散的特点.

References

- 1 J. Singer, D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, **1959**, *12*, 719.
- 2 LI Feng, HE Jing, DU Li - Bo, SUN Peng, D. G. Evans, DUAN Xue, WANG Zuo - Xin, *J. Catal.*, **1998**, *19*, 583 (in Chinese).
- 3 XIE You - Chang, TANG You - Qi, *Adv. Catal.*, **1990**, *37*, 1.
- 4 WANG Da - Qing, ZHANG Wen, TAO Xue - Ming, YANG Tie - Wei, CAI Tian - Xi, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *8*, 443 (in Chinese).
- 5 LI Feng, *Ph. D. Thesis*, Beijing Univ. Chem. Tech., Beijing, **1999**. (in Chinese)
- 6 GUO Hong - You, XUE Shi - Lei, CAO Wei - Liang, *J. Mol. Sci.*, **1990**, *6*, 28 (in Chinese).

(Ed. PAN Bing - Feng)

(ZHENG Guo - Cheng)