

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0812-05

新奇的双帽 Keggin 型磷钒铬杂多化合物的水热合成与表征^①

何则强¹, 李新海¹, 张平民², 高孝恢²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 在水热条件下合成了一种以低价过渡金属元素铬取代的高钒杂多化合物 $K_{13}PV_{12}Cr_2O_{42} \cdot 21 \cdot 2H_2O$, 并用元素分析、X 射线衍射、红外光谱、紫外-可见光谱以及 X 射线光电子能谱和热重分析等手段对其进行了表征。结果表明, 该杂多化合物具有新奇的双帽 Keggin 型结构, 而两个低价的 Cr(III) 原子可能取代了 $K_9PV_{14}O_{42}$ 中处于极位的两个帽上的 V(V) 原子, 这种取代可能导致该杂多化合物具有较好的催化性能。

[关键词] 磷钒铬杂多酸盐; 双帽 Keggin 结构; 水热合成; 表征

[中图分类号] O 641.121

[文献标识码] A

杂多化合物是一类含有氧桥的多核配合物, 具有均一、确定的无机多聚体结构特点, 现在已经广泛用作新型高效催化剂、临床医药、磁性材料、非线性光学材料、固体电解质、无机离子交换剂以及分析试剂等^[1~4]。特别是含钒混合杂多化合物 ($PM_{12-n}V_nO_{40}^{3-}$, $M = Mo, W$) 作为一系列新型高效的氧化型催化剂倍受人们的青睐。迄今为止, 人们已经合成了 $n = 1 \sim 11$ 个钒取代的 $Mo(W)$ 的混合杂多酸盐, 并且证明它们具有 Keggin 结构。Kato 等人^[5]报道了 Br Capped-Keggin 结构的 $PV_{14}O_{42}^{9-}$ 杂多阴离子的存在, 预测当 n 增加到一定程度时杂多阴离子将发生从 Keggin 结构向 Br Capped-Keggin 结构的转化。然而可能是因为高钒杂多化合物的稳定性不是很高^[6], 目前为止所合成的高钒杂多化合物(这里指含钒数目 $n \geq 12$ 的杂多化合物)主要限于钼和钨的取代物^[7~9], 而以第一过渡族金属元素特别是其低价元素如 Cr(III), Fe(III) 等取代的钒磷杂多化合物, 还未见文献报道。量子化学计算对一些杂多化合物稳定性及其催化性能的规律的理论研究表明^[10], 如果用第一过渡族金属元素尤其是其低价金属取代钒磷杂多化合物中的钒后, 所得到的杂多化合物将比用 $Mo(W)$ 取代的具有更强的氧化性。因此合成这类化合物, 既可从实验上验证理论的正确性, 又可为工业上寻找更强的氧化型催化剂提供更丰富的物种, 具有理论和实践的双重意义。本文作者采用水热合成的方法合成了一种含有低价铬的新奇的双帽 Keggin 型杂多化合物, 并用 XRD, IR, UV-Vis, XPS 和 TG 等多种分析手段对其进行

了表征。

1 实验

1.1 仪器、方法与试剂

样品的合成在高压釜(国营大连通达反应釜厂)中进行。红外光谱用 PE 公司的 System 2000 FT-IR 光谱仪(KBr 压片); 紫外-可见光谱用日本岛津公司的 UV-1601 紫外光谱仪; X 射线衍射在 D500X 射线衍射仪(Cu 靶)上进行。X 射线光电子能谱在 KRATOS 公司 XSAM 800 光电子能谱仪上进行, 测试条件为: 激发源用 MgK (1 253.6 eV), 功率为 400 W (16 mA $\times$ 12.5 kV); 分析器模式为 FRR, 中分辨; 分析室真空优于 2×10^{-7} Pa; 用沾污碳 C_{1s} 的结合能(284.8 eV)为能量定标标定样品的表面电荷效应。热分析在 Mettler-Toledo 公司 TGA-SD-TA851e 热分析系统(70 mL/min N_2 气氛, 升温速率为 5 $^{\circ}C/min$)上完成。

试剂是 $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ (A. R., 北京化工厂)、Cr (NO_3)₃ $\cdot$ 9H₂O (A. R., 中国医药集团上海化学试剂公司)、KCl (A. R., 汕头金沙化工厂)、1.5 mol/L H₃PO₄ 溶液(自配)、3.0 mol/L HNO₃ 溶液(自配)。

1.2 $K_{13}PV_{12}Cr_2O_{42} \cdot 21 \cdot 2H_2O$ 的合成

称取 $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ 2.94 g 溶于 50 mL 热水中, 于 80 $^{\circ}C$ 恒温数分钟, 搅拌下慢慢加入 3.1 mL 1.5 mol/L H₃PO₄, 并迅速用 3.0 mol/L HNO₃ 溶液调

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29843002)

[收稿日期] 2001-11-22; [修订日期] 2002-01-18

[作者简介] 何则强(1974-), 男, 博士研究生。

节 pH 值为 2.30; 10 min 后, 再调节 pH 至 1.80, 搅拌反应 80 min; 缓慢加入 80 °C 含 1.14 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 的溶液 10 mL; 10 min 后加入 3.0 g 80 °C KCl 饱和溶液, 充分搅拌后溶液经过滤置于高压釜中并于 140 °C 恒温水热反应 72 h。自然冷却, 所得产物经 50% 乙醇溶液洗涤 7 次, 真空干燥, 备用。

2 结果和讨论

2.1 元素分析和分子组成的确定

钒和铬的含量用硫酸亚铁铵容量法测定, 磷用磷钼钒比色法测定, 结晶水用热重分析测出。主要元素的分析结果(摩尔比)如下: $n(\text{P}):n(\text{V}):n(\text{Cr}) = 1.14:12:1.91$ (理论比为 1:12:2)。根据元素分析和电荷平衡可推算出该标题化合物的分子式为: $\text{K}_{13}\text{PV}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_{42} \cdot 21.2\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 红外光谱

红外光谱是杂多酸化学中最常用的研究测定方法, 是用来鉴别杂多阴离子结构的行之有效的手段。通过对红外光谱的测定, 可以得到一系列有关分子的键长、键角等信息, 从而进一步了解分子的电子结构。图 1 给出了标题化合物的红外光谱。

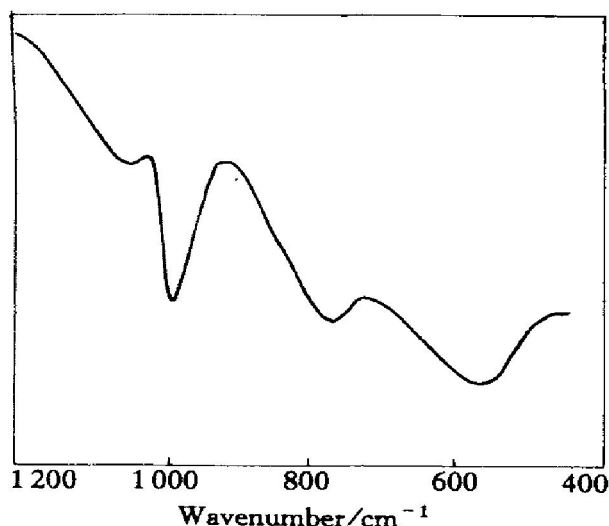


图 1 标题化合物的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of title compound

由图 1 可见, 在 600~1100 cm^{-1} 出现了 Br Capped Keggin 结构的 4 个特征谱带^[11], 即在 1059, 1004, 767, 542 cm^{-1} 出现了分别对应于 $\text{P}-\text{O}_a$ (O_a 为四面体氧)、 $\text{V}-\text{O}_d$ (O_d 为端氧)、 $\text{V}-\text{O}_b$ (O_b 为共角桥氧)、 $\text{V}-\text{O}_c$ (O_c 为共边桥氧) 各键的振动峰, 说明其结构中含有 Br Capped

Keggin 结构^[6]。从对称性和体系能量最稳定的观点分析, 两个 Cr^{3+} 最可能是取代了 $\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 上的两个帽钒原子。

从谱图中看不到单独的 $\text{Cr}-\text{O}_d$ 的特征吸收峰, 这是因为在本合成化合物的结构中 $\text{V}-\text{O}_d$ 的成分大大多于 $\text{Cr}-\text{O}_d$ 的成分, $\text{Cr}-\text{O}_d$ 的振动吸收被 $\text{V}-\text{O}_d$ 的吸收所掩盖, 因而在谱图中只出现一个宽化的强吸收峰(此峰可能为 $\text{V}-\text{O}_d$ 与 $\text{Cr}-\text{O}_d$ 的共同吸收峰)。

与文献报道的 Br Capped Keggin 结构的杂多化合物 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ ^[11] 和 $\text{K}_7\text{PV}_{12}\text{Mo}_2\text{O}_{42}$ ^[7] 相比, 本合成产物中的 $\text{V}-\text{O}_b$ —V 和 $\text{V}-\text{O}_c$ —V 振动峰的峰位分别向低波数方向移动约 100 和 200 cm^{-1} , 这可能是因为 Cr^{3+} 取代 V^{5+} 后, 使阴离子的平均负电荷密度(杂多阴离子的负电荷数与杂多阴离子中的阳离子数目之比)增大, 杂多阴离子的内聚力降低, 减少了键的力常数, 从而使得 $\text{V}-\text{O}_b$ —V 和 $\text{V}-\text{O}_c$ —V 振动峰向低波数方向移动^[12]。可以预见, 由于 2 种桥氧的力常数减弱, 在催化反应中桥氧将更容易从晶格中脱出(从红外振动光谱的移动幅度来看, 属于同一三金属簇的桥氧 O_c 将比 O_b 容易脱出), 这种结果将导致所合成杂多化合物比同结构的 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 和 $\text{K}_7\text{PV}_{12}\text{Mo}_2\text{O}_{42}$ 具有更好的氧化催化性能。

本合成杂多化合物中的 $\text{P}-\text{O}_a$ 的振动峰位置与文献值(约 1060 cm^{-1}) 很接近, 这说明不同杂多化合物中的 $\text{P}-\text{O}_a$ 键的化学环境相似, 这与 Keggin 结构和 Br Capped Keggin 结构中的 PO_4 四面体处于笼型结构的内部, 化学环境相对稳定的事实一致。而 $\text{V}-\text{O}_d$ 键的振动峰较同结构的 $\text{K}_9\text{PV}_{14}\text{O}_{42}$ 和 $\text{K}_7\text{PV}_{12}\text{Mo}_2\text{O}_{42}$ 的峰位向高波数方向移动了 50~70 cm^{-1} , 其原因可能是因为 V^{5+} 被 Cr^{3+} 取代后, 阴离子的负电荷主要分布在杂多阴离子的表面, 使端氧上的电荷密度增大, 从而端氧与金属钒原子之间的键长变短, $\text{V}-\text{O}_d$ 键的力常数增强, 产生红外吸收峰的蓝移。

2.3 紫外-可见光谱

Keggin 结构杂多化合物在 200 和 260 nm 处有两个吸收谱带^[2], 前者为 $\text{O}_d \rightarrow \text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ 等) 之间的荷移跃迁, 谱带较强, 不受阴离子结构变化的影响, 但受溶液中不同电解质的影响; 后者为 $\text{O}_b, \text{O}_c \rightarrow \text{M}$ 的荷移跃迁, 不受阴离子质子化作用的影响, 是杂多化合物的特征谱带。从 $\text{K}_{13}\text{PV}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_{42}$

的紫外-可见光谱(图 2)可见, 所合成化合物在 200 nm 和 260 nm 附近确有两个吸收峰但均发生了 5~10 nm 的红移。这又一次说明在本合成产物中确实含有 Keggin 结构单元。至于紫外吸收峰的位移, 可能是因为 V^{5+} 被 Cr^{3+} 取代后, 最高填充电子的分子轨道能量有所升高。由于新的杂多阴离子比原来多了 4 个电子, 必然比 $PV_{14}O_{42}^{9-}$ 增加两个被电子占据的分子轨道, 结果导致吸收发生位移。

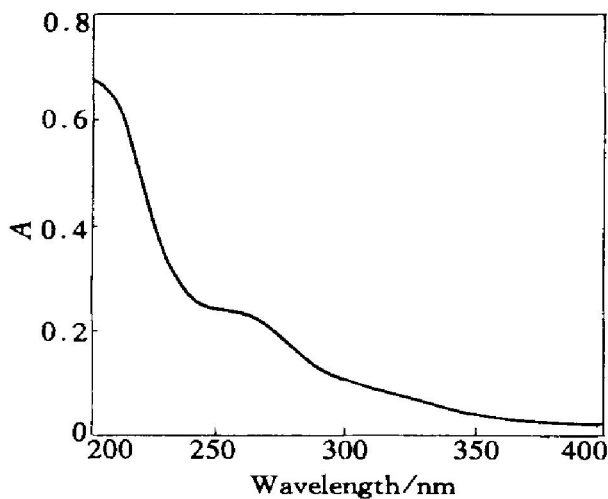


图 2 标题化合物的紫外-可见光谱

Fig. 2 UV-vis spectrum of title compound

2.4 X 射线衍射分析

对于 1:12 型杂多酸, 2θ 值为 8.28° , 8.90° , 9.10° , 27.9° 和 28.9° 处的衍射峰为 Keggin 结构的特征峰^[2]。在 Br-Capped Keggin 的杂多化合物中也具有这些特征峰。室温下, 我们对所合成化合物进行了 X 射线衍射分析。从图 3 可以发现在 XRD 谱中出现了这些特征峰, 但各衍射峰的 2θ 位置略有不同, 且均成馒头状, 这可能与它的含结晶水的数量、结晶形态及组成元素等有关。结合元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱分析的结果, 可以确认, 所合成的化合物具有 Br-Capped-Keggin 结构。

2.5 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱是一种有效的表面分析手段, 通过精确测定样品中束缚电子的结合能以获得样品中的元素及其化学状态。我们用 XPS 研究了所合成化合物中过渡金属元素的价态及其取代对杂多阴离子的电子结构的影响。测试得到有关元素的结合能值见表 1。

由表 1 所列出的有关数据, 不难指认各峰对应的元素及其价态, 即在杂多阴离子的骨架中, 原子 V, Mo, Cr 分别呈 +5, +6 和 +3 价。

两种杂多化合物所含元素的电子结合能有所不

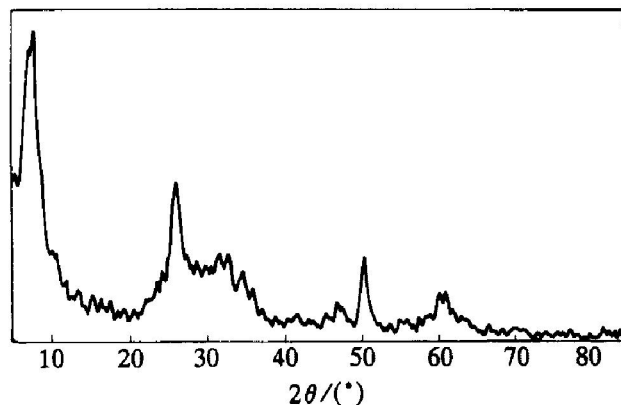


图 3 标题化合物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of title compound

表 1 有关元素的结合能(eV)

Table 1 Binding energy of relative elements(eV)

Compound	O _{1s}	V _{2p}	K _{2p}	P _{2p}	Cr _{2p}	Mo _{3d}
K ₁₃ PV ₁₂ Cr ₂ O ₄₂	530.8	517.9	293.0	133.7	577.6	
K ₇ PV ₁₂ Mo ₂ O ₄₂	531.0	517.9	293.2	133.6	232.9	
Cr ₂ O ₃	531.5				576.9	
MoO ₃	531.6					232.6
(NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄						232.7
V ₂ O ₅	530.5	517.4				
KNO ₃			292.9			
K ₃ PO ₄				133.2		

同。V_{2p} 电子结合能几乎一样, 而 O_{1s} 电子结合能相差达 0.2 eV, 这说明杂多阴离子的负电荷是平均分布在 O 和 V 上的, 同时也反映了这两种杂多化合物结构和对称性是相似的, 且在不同的化学环境中 V 的能量差别很小, 而 O 在 K₁₃PV₁₂Cr₂O₄₂ 中的束缚能较在 K₇PV₁₂Mo₂O₄₂ 中的束缚能明显减少, 氧原子上的价电子密度增大了, 这是因为 Cr(III) 对 V(V) 的取代比 Mo(VI) 对 V(V) 的取代更能提高杂多阴离子的负电荷, 使得 O 原子上有更多的负电荷。这种结果也说明了在 K₁₃PV₁₂Cr₂O₄₂ 中, V—O, P—O 等的键强度较 K₇PV₁₂Mo₂O₄₂ 中的键强度变弱, 键能减少, 红外光谱明显位移, 热分解温度降低, 而晶格氧更容易脱出, 从而氧化催化性能增强^[12]。杂多化合物中过渡元素铬的 Cr_{2p} 电子结合能与其氧化物 Cr₂O₃ 相比, 结合能有所升高, 这意味着铬原子上价电子密度降低, 价电子对内层电子的微扰作用减弱。杂多化合物中的 K 元素与 KNO₃ 中的 K 元素的电子结合能相比, 二者差值较小。说明在杂多化合物中, K⁺ 与杂多阴离子的作用较弱,

K^+ 为抗阳离子, 处于杂多阴离子的外界。

2.6 热重分析

热性质是杂多化合物的一种重要的物理化学性质, 研究杂多化合物的热性质有助于确定其结构和了解它在各种温度下的催化活性、热稳定性和酸性强弱, 为催化剂的设计和选择提供重要信息。图 4 给出了标题杂多化合物的热分析曲线。

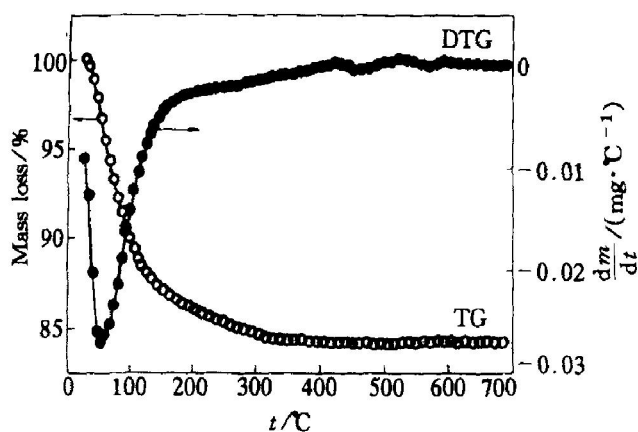


图 4 标题化合物的热重分析曲线

Fig. 4 TG curves of title compound

从图 4 的 TG 曲线上可以看出, 样品在 30 °C 左右开始脱水, 当温度升高到 25 °C~ 200 °C 时, 进行第一步脱水, 在这一步脱水中, 杂多化合物脱除了固体盐中绝大部分吸附水(失重率为 12.94%)。当温度升高到 200~ 450 °C 时, 进行第二步脱水, 这一部分水的含量较低(失重率为 3.59%), 这可能是失去的结晶水。在 447 °C 左右 DTA 曲线上出现了一个强的放热峰^[13], 但此后的继续升温过程中, TG 曲线上看不到明显的失重。这说明杂多化合物在此温度开始分解; 同时分解所得简单化合物的晶格化和晶格的变化导致了放热峰的产生。与同结构的两种杂多化合物相比, 标题化合物的热分解温度较低, 预示着该杂多化合物可能具有较强的氧化性^[13]。

3 结论

1) 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱和 X 射线衍射谱, 可以肯定, 所合成的杂多化合物具有新奇的 Bi-Capped Keggin 结构。

2) 由 X 射线光电电子能谱可以基本肯定取代元素 Cr 是以低价的形式 Cr(III) 进入到了杂多阴离子

的骨架中。根据能量最低原理, 两个 Cr 可能是取代了 $PV_{14}O_{42}$ 结构中的两个帽上的 V 原子。

3) 低价铬对钒的取代, 使得杂多阴离子的平均负电荷增大, 引起杂多化合物的振动光谱的位移以及杂多阴离子中各元素的内层电子结合能的变化, 这些变化对该杂多化合物的热性质、氧化还原性质等产生较大的影响, 导致该合成化合物可能具有较好的催化性能。

[REFERENCES]

- [1] Katsoulis D E. A survey of applications of polyoxometalates [J]. Chem Rev, 1998, 98: 359– 387.
- [2] 王恩波, 胡长文, 许 林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
WANG En-bo, HU Chang-wen, XU Lin. Introduction to Poly Acid Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [3] Bret J S, Johnson, Rick C S, Zhu Chang-Cheng, et al. Synthesis and characterization of 2D and 3D structures from organic derivatives of polyoxometalate clusters: role of organic moiety, counterion, and solvent [J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(23): 5972– 5978.
- [4] Lavrencic Stangar U, Groselj N, Orel B, et al. Proton-conducting sol-gel hybrids containing heteropoly acids [J]. Solid State Ionics, 2001, 145(1– 4): 109– 118.
- [5] Kato R, Kobayashi A, Sasaki Y, et al. The heteropolyvanadates of phosphorus crystallographic and NMR studies [J]. Inorg Chem, 1982, 21: 240– 246.
- [6] Nomiya K, Miwa M. Structural stability index of heteropoly- and isopoly-anions (II) [J]. Polyhedron, 1985, 4(1): 89– 95.
- [7] 李 洁, 高孝恢. 高钒混合杂多酸盐的合成及结构性能的研究 [J]. 化学学报, 1991, 49: 882– 888.
LI Jie, GAO Xiao-hui. Preparation and properties of potassium salts of P-V-W and P-V-Mo heteropoly acid with high content of vanadium [J]. Acta Chimica Sinica, 1991, 49: 882– 888.
- [8] 许 岩, 徐吉庆, 郭纯孝. 新奇的双帽 Pseudo-Keggin 结构磷钼钒酸盐的水热合成、晶体结构、性质及其量子化学计算 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(1): 14– 18.
XU Yan, XU Ji-qing, GUO Chun-xiao. Hydrothermal synthesis, structure, properties and quantum chemistry calculation of a novel bi-capped Pseudo-Keggin polybromovanadophosphate [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(1): 14– 18.
- [9] 徐家宁, 杨国昱, 林英杰, 等. 含混合价态钒的晶体

- [N(CH₃)₄]₄[H₅PMo₅V₉O₄₂] • 3. 5H₂O 的合成与结构 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(8): 1180– 1182.
- XU Jia-ning, Yang Guo-yu, LIN Ying-jie, et al. Synthesis and crystal structure of [N(CH₃)₄]₄[H₅PMo₅V₉O₄₂] • 3. 5H₂O containing mixed-valence vanadium [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(8): 1180– 1182.
- [10] 杨胜勇, 肖慎修, 陈天朗, 等. 骨架金属原子对 Keggin 阴离子电子结构和物化性质的影响 [J]. 化学学报, 2000, 58(1): 43– 49.
- YANG Sheng-yong, XIAO Shen-xiu, CHEN Tian-lang, et al. The influences of skeleton metal atoms on electronic structures and physical-chemistry properties of Keggin anions [J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(1): 43– 49.
- [11] Baran E G, Cabello C I. Vibrational and electronic spectra of the PV₁₄O₄₂⁹⁻ [J]. Journal of Molecular Structure, 1988, 174: 401– 406.
- [12] 孙英姬, 李顺玉, 王富权. 过渡元素三取代钨锗杂多酸盐异构体的氧化还原性质 [J]. 应用化学, 1999, 11(5): 83– 86.
- SUN Ying-ji, LI Shun-yu, WANG Fu-quan. Redox properties of tungstogermanate isomers trisubstituted by transition elements [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1999, 11(5): 83– 86.
- [13] 何则强. 双帽 Keggin 型铬钒磷杂多化合物的水热合成、表征及其催化性能的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2001. 44– 47.
- HE Ze-qiang. Study on the Hydrothermal Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of A Novel Heteropoly Chromovanadophosphate with Bi-Capped Keggin Structure [D]. Changsha: Central South University, 2001. 44– 47.

Hydrothermal synthesis and characterization of novel bi-capped Keggin heteropolychromovanadophosphate

HE Ze-qiang¹, LI Xian-hai¹, ZHANG Ping-min², GAO Xiao-hui²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The Cr³⁺-substituted vanadophosphate (K₁₃PV₁₂Cr₂O₄₂•21. 2H₂O) was synthesized by hydrothermal synthesis method for the first time and characterized by elementary analysis, IR and UV-Vis spectra, X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and TG analysis. The results show that the heteropolyanion (PV₁₂Cr₂O₄₂¹³⁻) has a novel bi-capped Keggin structure and there is a great possibility that the two vanadium(V) atoms in the poles of PV₁₄O₄₂⁹⁻ are substituted by two low valence chromium(III) atoms. In addition, the substitution may lead to better catalytic performances of the title compound.

[Key words] heteropolychromovanadophosphate; bi-capped Keggin structure; hydrothermal synthesis; characterization

(编辑 朱忠国)