

# <sup>51</sup>V NMR 研究磷钼钒系杂多酸的热稳定性

戚海华      颜其洁      傅献彩

(南京大学化学系)

用 NMR 及 IR、TG-DTA 等手段研究具有 Keggin 结构的磷钼钒系杂多酸在空气中的热稳定性。实验结果表明：合成的杂多酸在各个 Keggin 单元中具有不同的钒含量。样品的热稳定性与其钒含量有关。随着钒含量的增加，Keggin 结构的热稳定性逐渐降低，但  $H_4PMo_{11}V_1O_{40}$  具有比  $H_3PMo_{12}O_{40}$  还要高的热稳定性。由于钒的取代，钼钒磷酸的热分解过程不同于钼磷酸。失去结构水使 Keggin 结构遭到破坏，但在室温下与水重新作用可使钼钒磷酸的 Keggin 结构恢复。

关键词： 钼钒磷酸    核磁共振    热稳定性

## 引 言

杂多酸是以钨钼等原子（多原子）的磷硅等杂原子通过桥氧相连的一类多酸化合物。近年来，在工业应用的科学研究上，人们对杂多酸类催化剂表现出很大的兴趣，主要是由于这类催化剂具有酸性和氧化性双重功能，通过改变杂多化物中的杂原子，多原子或阳离子，可以调变它的氧化性和酸性，从而对其催化性能产生影响。

由于制备及稳定性方面的原因，催化化学中主要研究具有 Keggin 结构阴离子的杂多化物，典型的如钼磷酸  $H_3PMo_{12}O_{40}$ 。在此结构中，作为多原子的钼可以在很宽范围内用其他原子取代。大竹正之等指出<sup>[1,2]</sup>，当钒取代钼时可改变其氧化性，但同时引起杂多酸热稳定性变化。一些研究者曾用 TG-DTA 和 IR 等手段就此进行过研究<sup>[3]</sup>，认为可以利用 DTA 线上的放热峰作为热稳定性的判据。但是由于钒的取代可能使每一 Keggin 结构中的钒含量不同，即有处于不同配位状态的钒，这样就使问题变得复杂起来。因而有必要对不同状态的钒进行区别。本文试图以 <sup>51</sup>V 的 NMR 并结合 IR、TG-DTA 及 XRD 等手段来研究以钒取代的钼磷酸  $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$  (n=1, 2, 3)，探讨这类多酸结构的热稳定性，以及 Keggin 结构部分破坏后进行重建的可能性。

## 实 验

### 一. 样品制备

$H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$  (n=1, 2, 3) 参考 Tsidginos 等<sup>[4]</sup>的方法合成。在水中重结晶二次。所得产物为完整的红色晶体，置于冰箱中保存。为简便起见，将按钒含量 n=1, 2, 3 合成的样品分别记为  $PMo_{11}V_1$ 、 $PMo_{10}V_2$  和  $PMo_9V_3$ 。

### 二. 测试方法

本文于1987年11月9日收到。

NMR 测试在 FT-80A 傅利叶变换核磁共振谱仪上进行,  $D_2O$  锁场。未经焙烧的晶体样品和分别在 200℃、300℃、350℃, 焙烧 1 小时后的样品溶于水中, 浓度约为 0.1M, 用 10mm 样品管在室温测谱。钒含量高的样品在高温焙烧后, 开始有棕褐色的水不溶物, 随着放置时间的增加, 沉淀物逐渐溶于水中直至成完全透明的红色溶液。这一过程所需时间与钒含量及焙烧温度有关。由于放置时间的长短对谱图产生影响, 所以还对同一样品测定了不同放置时间谱。样品的 NMR 谱收集时间均为 30 分钟。样品峰的化学位移参考物为  $VOCl_3$ 。

IR 测试在 PE-983G 红外光谱仪上进行, 采用 KBr 压片法。

TG-DTA 测量在 Rigaku 热分析仪上进行。升温速度为 10℃/分。

XRD 在 XD-3A 型 X 光衍射仪上进行。用 Cu 靶, Ni 滤波片。

## 结果及讨论

### 一. 样品分析

表 1 列出用等离子光谱 (ICP) 分析的杂多酸中 P、Mo、V 的含量。该法快速, 虽测量精度不高, 但可供参考。

### 二. TG-DTA 分析

表 2 列出从 TG 曲线上所得失去结构水的起始温度以及在 DTA 曲线上的放热峰温。DTA 曲线形状与文献<sup>[1]</sup>的结果相似。

表 1 磷钼钒系杂多酸的组成

Table 1 Composition of Molybdovanadophosphoric Acids

sample	experimental %			calculated %		
	V	Mo	P	V	Mo	P
$PMo_{11}V$	2.47	56.5	2.09	2.86	59.4	1.74
$PMo_{10}V_2$	5.71	55.2	1.83	5.88	55.4	1.79
$PMo_9V_3$	9.50	51.1	2.04	9.06	51.2	1.84

表 2 杂多酸样品的差热-热重分析

Table 2 TG-DTA Analysis of the Heteropolyacids

sample	TG data	DTA data
	temperature beginning to lose constitutional water	temperature of exothermal peak
$PMo_{12}$	370℃	415℃
$PMo_{11}V$	300℃	453℃
$PMo_{10}V_2$	250℃	414℃
$PMo_9V_3$	210℃	412℃

从表2的结果看出, 样品 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 具有最高的放热峰温。

### 三.NMR 测试

在所合成的杂多酸中, 因钒具有较大的四极矩, 使 NMR 谱线变宽<sup>[5,6]</sup>。本实验中谱峰的宽度在 50–150Hz。虽然如此, 由于化学位移值较大仍有可能对不同环境的钒作出分辨。

样品 $\text{PMo}_{11}\text{V}_1$ 晶体及不同温度焙烧的样品均能迅速溶于水中, 所有的 NMR 谱图都极为相似, 主要为一单峰(见图 1a), 其 $\delta = -530\text{ppm}$ ; 另在高场方向有一小峰 B。将样品放置后, B 峰变小, 以致消失(图 1b)。A 峰是 Keggin 结构 $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ 中钒的贡献<sup>[7]</sup>。在这个样品中, 钒的分布基本均匀, 只有一种配位环境的钒。

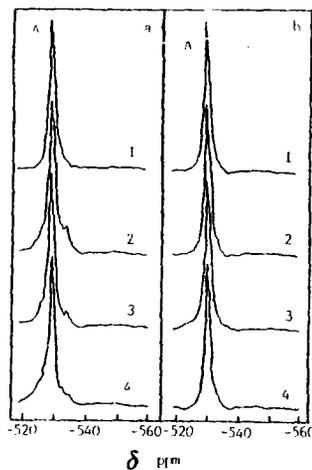
样品 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 随焙烧温度升高水溶液略呈混浊, 其初溶于水测得的 NMR 谱图(见图 2a), 可分辨出 3 个峰 A、B、C。其中 A 峰的化学位移与图 1 相同, 可看作 $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ 中钒的贡献, B 峰的 $\delta = -534\text{ppm}$ , C 峰的 $\delta = -542\text{ppm}$ , 且峰宽特别大。从图中可见, 随焙烧温度增高, A 峰相对增大, B 峰和 C 峰相对变小。显然, 在每一 Keggin 结构中有两个钒取代钼后可能产生多种异构体, 但本实验结果不能对各种异构体作出分辨。

样品 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 经水溶并长时间放置后再测谱, 不同温度处理的样品其谱形大致相同(图 2b)即 B 峰增大, A 峰和 C 峰减小。未经焙烧的晶体样品也呈现这种变化, 表明各种含钒物种在特定溶液中可达平衡; 各种物种的相对含量与溶液的浓度和 pH 值有关<sup>[7]</sup>。

图1 样品 $\text{PMo}_{11}\text{V}$ 的 $^{51}\text{V}$ 核的 NMR 谱图

Fig.1  $^{51}\text{V}$  NMR Spectra of sample  $\text{PMo}_{11}\text{V}$

- a. taken after being dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  immediately
- b. taken after being dissolved 24h
1. original crystal
2. after calcined at  $200^\circ\text{C}$  for 1h
3. after calcined at  $300^\circ\text{C}$  for 1h
4. after calcined at  $350^\circ\text{C}$  for 1h



样品 $\text{PMo}_9\text{V}_3$ 初溶于水测得的谱图见图 3a。应当指出,  $300^\circ\text{C}$ 焙烧的该样品放入水中就有不溶物, 经  $350^\circ\text{C}$ 焙烧后则有大量的黑色不溶物。从图 3a 中看到随焙烧温度升高, C 峰减小, A 峰增大, 其变化趋势与图 2a 相同。但 $\text{PMo}_9\text{V}_3$ 样品中的 B、C 二峰明显大于 $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 样品。

由于 $^{51}\text{V}$ 核有四极矩, 其 NMR 谱图线宽可以提供环绕核电场对称性的信息<sup>[6]</sup>。正四面体对称性的核如 $[\text{VO}_4]^{3-}$ 的线宽较小, 约 60Hz。八面体存在端氧时线宽较大, 当 $\text{VO}_6$

的八面体相邻时,线宽就更大。从我们所得谱图看, A、B、C三个峰无疑表示 Keggin 结构中钒量的依次递增。A 峰对应于 Keggin 结构中只含一个钒原子的 NMR 谱。至于较宽的 C 峰可能包含着多种异构体成份的 NMR 谱。图 2 和图 3 的结果表明,合成的  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  和  $\text{PMo}_9\text{V}_3$  其 Keggin 结构是含有 1、2 和 3 个钒原子的混合物,只是  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  样品中含两个钒原子的 Keggin 单元占主要成份,而  $\text{PMo}_9\text{V}_3$  样品中主要成份为含 3 个钒原子的 Keggin 单元。

从图 2 和 3 还可以看到,焙烧使钒含量高的 Keggin 结构首先破坏,生成不溶于水的固体,表现在谱图中的峰强度减小。含一个钒的 kegggin 结构在低于  $350^\circ\text{C}$  的焙烧温度下基本上不发生变化。样品  $\text{PMo}_9\text{V}_3$  水溶液室温放置后,水不溶物逐渐减少,直至变得完全透明。此时测定的 NMR 谱图 (图 3b), A 峰均变小,而 C 峰侧呈二种变化。未经焙烧的晶体和  $200^\circ\text{C}$  焙烧的样品其 C 峰随放置时间增加而增大。这两种相反变化的结果却得到极为相似的谱图。可以认为这是由于含量较高的 Keggin 结构首先破坏形成不溶于水的固体,在 NMR 谱图中得到反映。当这些固体缓慢溶解后又恢复原来的 Keggin 结构,结果使 C 峰增大;也就是说失去构成质子酸的结构水使 Keggin 结构破坏,而当它与水重新作用后 Keggin 结构可以得到重建。

图 2 样品  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  的  $^{51}\text{V}$  核的 NMR 谱图

Fig.2  $^{51}\text{V}$  NMR Spectra of Sample  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$

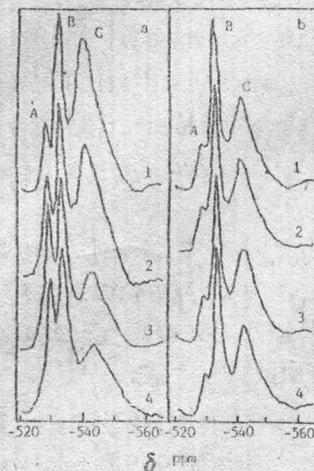
- a. taken after being dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  immediately  
 b. taken after being dissolved 24h  
 1. original crystal  
 2. after calcined at  $200^\circ\text{C}$  for 1h  
 3. after calcined at  $300^\circ\text{C}$  for 1h  
 4. after calcined at  $350^\circ\text{C}$  for 1h



图 3 样品  $\text{PMo}_9\text{V}_3$  的  $^{51}\text{V}$  谱图

Fig.3  $^{51}\text{V}$  NMR Spectra of Sample  $\text{PMo}_9\text{V}_3$

- a. taken after being dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$  immediately  
 b. taken after being dissolved 24h  
 1. original crystal  
 2. after calcined at  $200^\circ\text{C}$  for 1h  
 3. after calcined at  $300^\circ\text{C}$  for 1h  
 4. after calcined at  $350^\circ\text{C}$  for 1h



## 四. IR 及 XRD 测试

图4是在空气中不同温度处理1小时后样品的红外谱图。较低温度处理的样品表现出典型的 Keggin 结构特征峰, 从这些谱图中可看到:

(1) 随样品中钒含量的增加, 表征 Keggin 结构的所有特征红外吸收峰均向低波数方向移动; 随样品处理温度升高, 含钒样品的特征红外吸收峰逐渐与钼磷酸的一致。

(2) 当样品处理温度升高, Keggin 结构的特征红外吸收逐渐减弱并完全消失, 最后出现  $\text{MoO}_3$  的吸收峰。

(3) 样品的热稳定性次序为  $\text{PMo}_{11}\text{V}_1 > \text{PMo}_{12} > \text{PMo}_{10}\text{V}_2 > \text{PMo}_9\text{V}_3$ 。在  $410^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  已完全分解, 但  $\text{PMo}_{11}\text{V}_1$  仍保持完好的 Keggin 结构, 具有特殊的稳定性 (见图1)。

(4)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  在逐渐升温过程中, 其 Keggin 结构中四面体 P-O 键 ( $1064\text{cm}^{-1}$ ) 和桥氧 M-O-M 键 ( $795\text{cm}^{-1}$ ) 分别消失, 代表端氧 M=O 键的吸收并不消失只是从  $962\text{cm}^{-1}$  移至  $984\text{cm}^{-1}$ ; 而含钒样品所有吸收峰在某一温度会全部消失成为一宽的吸收带, 当温度继续升高后重新出现  $\text{MoO}_3$  端氧的吸收峰 ( $985\text{cm}^{-1}$ )。

上述样品的 XRD 测试结果列于表3。

表3 经不同温度焙烧后样品的  $\text{MoO}_3$  衍射峰强度

Table 3  $\text{MoO}_3$  XRD Intensity of Samples  
Calcined at Different Temperatures

sample cal cine temp. $^\circ\text{C}$	Calcined at Different Temperatures			
	$\text{PMo}_{11}\text{V}_1$	$\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	$\text{PMo}_9\text{V}_3$	$\text{PMo}_{12}$
380	/	/	/	/
410	/	m	m	s
450	w	s	s	s

w: weak m: medium s: strong

结合 IR 和 XRD 结果看到, 钼磷酸与钼钒磷酸的热分解过程有明显差异。钼磷酸的热分解过程可表示为  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \xrightarrow{200-400^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 + 1.5\text{H}_2\text{O}$  在失去结构水后, 样品就转变为  $\text{MoO}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 但当钒取代部分钼后, 在  $400^\circ\text{C}$  以下出现某种中间物。该中间物无尖锐的 IR 吸收峰, 也无明显的 XRD 峰, 可能是某种钼、钒氧组成的无定形物, 由于一般的催化反应在此温度区间进行, 对该中间物结构的进一步研究将是有益的。在大于  $400^\circ\text{C}$  继续热处理样品将转变成钼和钒的氧化物晶体。

值得注意的是  $\text{PMo}_{11}\text{V}_1$  样品具有特别高的热稳定性。NMR 结果 (图1) 表明, 它具有几乎单一的 Keggin 结构  $[\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}]^{4-}$ 。对  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 、 $\text{PMo}_9\text{V}_3$  样品, 每一 Keggin 结构钒含量不等, 有大量  $[\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$  ( $n > 2$ ) 存在, 因此含钒杂多

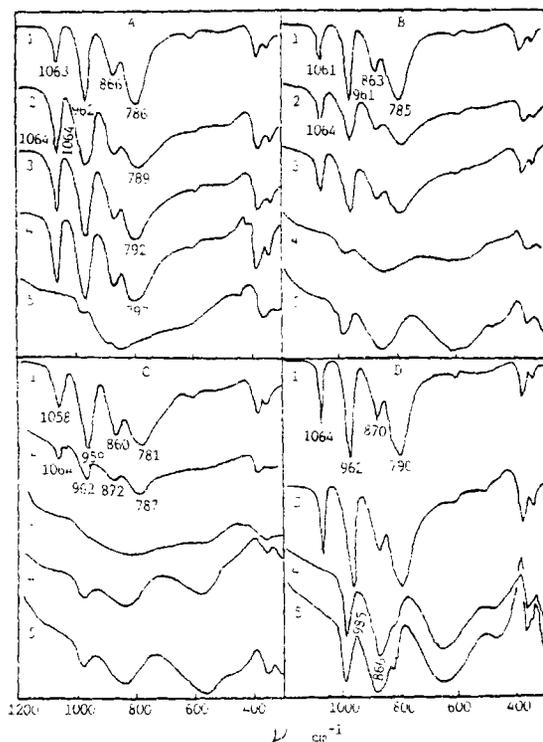


图 4 不同温度处理后杂多酸的 IR 谱图

Fig.4 IR Spectra of heteropolyacids after treatment at different temperatures

A.  $H_4PMo_{11}VO_{40}$       B.  $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$

C.  $H_6PMo_9V_3O_{40}$       D.  $H_3PMo_{12}O_{40}$

Samples calcined in air for 1h at

1. 200°C,    2. 350°C,    3. 380°C,    4. 410°C,    5. 450°C.

酸的热稳定性与 Keggin 结构中的钒间相互作用有关。ESR 结果也表明  $V^{4+}$  信号线宽随 Keggin 结构钒含量增加而变大。这也可能是含钒量较高的 Keggin 结构杂多酸热稳定性较低的原因<sup>[10]</sup>。

结合表 2 及表 3, DTA 曲线的放热峰温远高于结构水的失去温度, 水对杂多酸的稳定作用已为许多实验所证实<sup>[8,9]</sup>。我们的实验结果表明在室温下结构遭部分破坏的杂多酸可以与水作用并恢复 Keggin 结构, Keggin 结构的破坏是从失去最后结构水开始, 但 DTA 曲线上的放热为峰则表示 Keggin 结构的彻底破坏, 样品分解生成  $MoO_3$  晶体。

## 参 考 文 献

- [1]大竹正之,小野田武,触媒, 18, 169(1976).  
 [2]Akimoto, M., Ikeda, H., Okaba, A. and Echigoya, E., *J. Catal.*, 89, 196(1984).  
 [3]曲淑华, 周贵林, 胥勃, 吴越, 科学通报, 16, 1228(1985).  
 [4]Tsigdinos, G.A. and Hallada, C.J., *Inorg. Chem.*, 7, 437(1968).  
 [5]Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, 1983.  
 [6]O'Donnell, S.E. and Pope, M.T., *J. Chem. Soc. Dalton*, 2291(1976).  
 [7]МАКСИМОВСКАЯ, Р.И., ФЕДOTOB, М.А., МАСТИХИН, В.М., КУЗНЕЦОВА, Л.И. and МАТБЕЕВ, К.И., *ДАН СССР*, Т.240 No.1, 117(1978).  
 [8]Furuta, M., Sakata, K., Misono, M. and Yoneda, Y., *Chem. Lett.*, 31(1979).  
 [9]Fricke, R., JerschkeWitz, H-G. and Ohlmann, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 82 3479(1986).  
 [10]陈亚光, 王恩波, 赵世良, 刘景福, 郑汝骊, 无机化学, 1, 21(1985).

 $^{51}\text{V}$  NMR STUDY ON THERMAL STABILITY OF  
 MOLYBDOVANADOPHOSPHORIC ACIDS

Qi Haihua Yan Qijie Fu Xiancai

(Department of Chemistry, Nanjing University)

The thermal stability of  $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$  ( $n=1,2,3$ ) in air was studied by  $^{51}\text{V}$  NMR as well as IR, TG-DTA and XRD. It was found that the synthesized heteropolyacids (HPA) were mixtures with different vanadium contents in different Keggin units. Three NMR peaks were observed, and the isomer shifts were  $-530$  ppm,  $-534$  ppm and  $-542$  ppm (relative to  $\text{VOCl}_3$ ) respectively. The narrow peak ( $\delta = -530$  ppm) could be attributed to  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ .

As the vanadium contents in Keggin units increased, the thermal stability decreased. It is noteworthy that the thermal stability of  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  is higher than that of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . It was also found that the decomposition process of molybdovanadophosphoric acid was different from that of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . The HPA containing vanadium became insoluble in water after being treated at  $200-400^\circ\text{C}$ , and no IR peak could be observed. The HPA was converted into  $\text{MoO}_3$  and other substances at higher temperature. However, the thermal decomposition of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  to form  $\text{MoO}_3$  seem much easier than that of other samples. The Keggin units containing vanadium could be reconstructed by reacting with water at room temperature.

Keywords: NMR thermal stability molybdovanadophosphoric acids