

研究简报

12-钨钼硅系杂多酸的热稳定性和酸催化性能的研究

侯文华 颜其洁

(南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 12-钨钼硅系杂多酸 热稳定性 酸催化性能

引言

近年来, 杂多酸及其盐类在催化领域内受到人们的普遍关注^[1,2]。对以 P 为杂原子的杂多酸的热稳定性和酸性已有大量研究报道^[3,4]。对以 Si 为杂原子的 12-钼硅酸和 12-钨硅酸虽也有过考察^[5], 但系统研究改变多原子组成对 12-钨钼硅系杂多酸的热稳定性和酸性的影响则尚未见报道。本文考察了 $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40}$ ($n=0, 3, 6, 9, 12$) 的热稳定性和酸催化性能。

实验

杂多酸样品除钼硅酸及钨硅酸按文献^[6]方法制备外, 其余均以不同比例的钨酸钠、钼酸钠和水玻璃的水溶液共热回流后用乙醚萃取制备。

P.E.983G 红外光谱仪、XD-3A 型 X 射线衍射仪和 CDR 差动热分析仪及 CRY 差热分析仪分别用于样品的红外光谱、X 射线衍射及差热分析测定。样品的激光拉曼光谱在 Spex1403 谱仪上测定, 选用 Ar^+ 的 488nm 的激发谱线。XPS 分析在 ESCA LAB MK-II 能谱仪上进行, 选用 Al 的 $K\alpha$ 为 X 射线源, 以 $C_{1s} = 284.6eV$ 为内标。用异丙醇脱水反应为探针考察了样品的酸催化性能。

结果与讨论

表 1 给出了合成的杂多酸样品的透射红外光谱数据, 证实样品为 12-Keggin 系列结构^[7,8]。各个杂多酸样品红外振动吸收峰数目相同, 但表征 Si-O、M=O 和 M-O-M (M 为多原子) 振动峰的波数随样品中 W 原子数目 n 的增加而升高, 表明化学键的增强。差热分析结果 (表 2) 得到相同的结论。样品脱“质子化”水 (在较高温度脱去的结晶水) 和脱去结构水的温度均随 n 的增加而升高。

本文于1989年3月18日收到。

* 通讯联系人。

表1 杂多酸的红外光谱数据

Table 1 IR Spectra Data of Heteropolyacids

sample	Si—O	M=O	M—O—M	
	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	925	979	878	786
H ₄ SiW ₉ Mo ₃ O ₄₀	924	975	877	785
H ₄ SiW ₆ Mo ₆ O ₄₀	921	967	876	783
H ₄ SiW ₃ Mo ₉ O ₄₀	916	962	869	785
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	908	957	857	785

表2 杂多酸的差热分析结果

Table 2 DTA Results of Heteropolyacids

sample	endothermic temp. °C		exothermic temp. °C
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	43, 60	195	533
H ₄ SiW ₉ Mo ₃ O ₄₀	72	187	486
H ₄ SiW ₆ Mo ₆ O ₄₀	72, 100	175	450
H ₄ SiW ₃ Mo ₉ O ₄₀	82, 110	127	410
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	60, 90	120	360

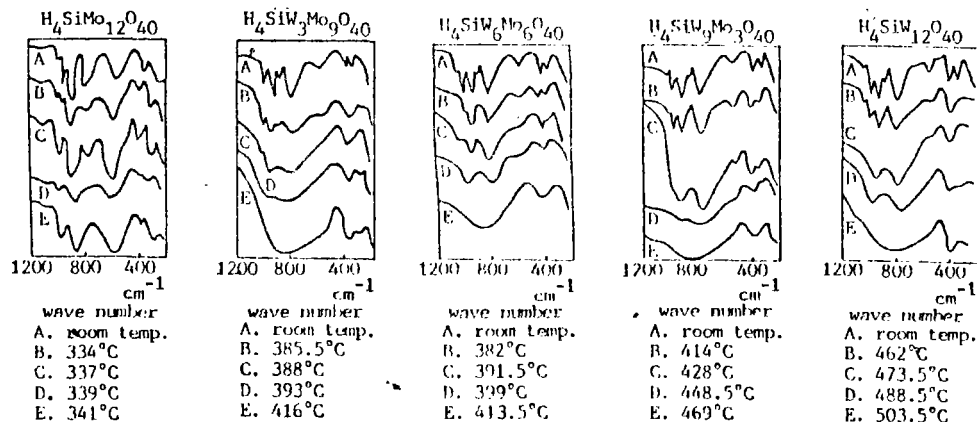


图1 杂多酸在空气中、不同温度焙烧半小时后的红外谱

Fig.1 IR spectra of heteropolyacids calcinated in air at different temperatures for 0.5h

经不同温度热处理后样品的红外光谱(图1)表明:随处理温度升高杂多酸的 Keggin 结构逐渐破坏直到分解为氧化物。值得注意的是钼硅酸分解后红外光谱显示 MoO₃ 的特征振动吸收,而多原子中含 W 的杂多酸分解后则只显示 WO₃ 的特征振动峰。对 H₄SiW₆Mo₆O₄₀ 样品分解后的产物进行了 X 射线衍射分析(图2),显然也只出现 WO₃ 的晶格衍射峰,而观察不到 MoO₃ 的存在。对该样品进行了激光拉曼光谱测定,结果(图3)显示在 824、722、634、

266cm^{-1} 有拉曼振动, 可分别归属 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 、 $\text{W}=\text{O}$ 、 $\text{Mo}-\text{O}-\text{W}$ 和 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 振动。但没有 $\text{Mo}=\text{O}$ 拉曼振动。我们进而对 417°C 空气中热处理半小时后的 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 进行光电子能谱分析, 结果 (图 4) 表明 Mo 以正六价存在于分解后的样品中, 热处理后杂多酸中的氧有多种环境。因而可以认为在 417°C 热处理后杂多酸 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 分解生成 WO_3 晶相, 而 Mo 则可能以正六价与 Si、O 等元素结合处于无定形态。因而在 IR、LRS 图中观察不到 $\text{Mo}=\text{O}$ 振动峰, XRD 也检测不出 MoO_3 晶相。这个结果与文献⁽³⁾ 报道的 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 在失去结构水后即分解为 P_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 有明显差别。

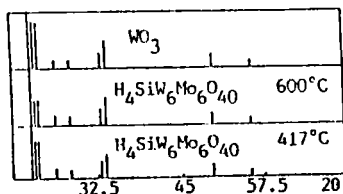


图2 WO_3 和 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 在空气中、不同温度焙烧半小时后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of WO_3 and $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ after calcinated in air at two temperatures for 0.5h

图3 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 激光拉曼谱图

Fig.3 LRS of $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ at different conditions

A. at room temperature

B. after calcinated in air at 417°C for 0.5h

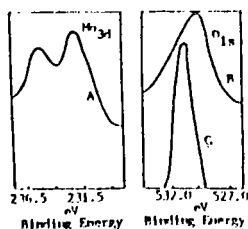
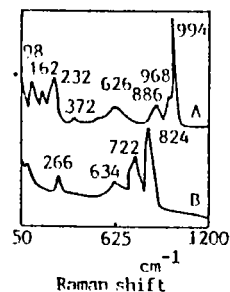


图4 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 中 Mo、O 的 XPS 分析

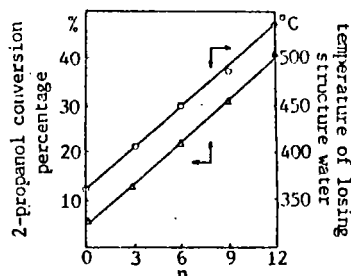
Fig.4 XPS analysis of Mo、O in $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$

A,B. after calcinated in air at 417°C for 0.5h

C. before heat treatment

图5 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12-n}\text{W}_n\text{O}_{40}$ 失结构水温度和异丙醇转化率与样品中 W 原子数目 n 的关系

Fig.5 Temperature of losing structure water and 2-propanol conversion percentage as a function of atomic number of W in $\text{H}_4\text{SiMo}_{12-n}\text{W}_n\text{O}_{40}$



从图 5 知, $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40}$ 的异丙醇脱水催化活性随 n 的增加而提高。这同杂多酸失结构水温度与 n 之间的关系完全一致。于作龙等^[3]提出杂多酸在较高温度失去的结晶水(“质子化”水)的温度可作为杂多酸酸性的度量, 而 J.B.Moffat 等^[9]则认为该温度区间失去的是氢键相连的水, 而在 623–773K 温度区间失水则是酸的去质子化作用。对 $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40}$ 来说, 此温度区间正是失结构水的温度。我们认为用该失水温度作为杂多酸酸性的度量更为恰当。杂多酸中 W 原子数目增加酸性也增强显然是由于与 Mo 连结的端氧比与 W 连结的端氧有更大的负电荷, 因而对质子束缚较强, 质子活动性较小因而酸性较弱。W 原子取代 Mo 使质子活动性加强, 酸性增加。

参 考 文 献

- [1] 胥勃、吴越, 化学通报, 4, 35(1985).
- [2] 大竹正之、小野田武, 触媒, 18(6), 169(1976).
- [3] 于作龙等, 科学通报, 19, 1478(1986).
- [4] Misono, M. et al., *Chem. Lett.*, 709(1978).
- [5] Ono, Y. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2657(1982).
- [6] Booth, H. S., *Inorganic Syntheses*, 1, 114(1939).
- [7] *Inorganic IR Grating Spectra*, 3–5, Y636.
- [8] Rocchiccioli-Deltcheff, C. et al., *Spectrochim. Acta.*, 32A, 587(1976).
- [9] Moffat, J. B. et al., *J. Catal.*, 88, 253–263(1984).

A STUDY ON THE THERMAL STABILITIES AND CATALYTIC PROPERTIES OF 12-TUNGSTOMOLYBDOSILICIC ACIDS

Hou Wenhua Yan Qijie

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing 210008)

Heteropolyacids $H_4SiMo_{12-n}W_nO_{40}$ ($n = 0, 3, 6, 9, 12$) have been prepared. The thermal stabilities of all samples have been determined by use of IR, XRD, LRS, XPS and DTA. With the probe of 2-propanol dehydration reaction, the samples' acid catalytic properties have been studied. It is shown that the thermal stabilities and catalytic activities of heteropolyacids increase linearly with the number of atom W in the samples. With increasing the calcination temperatures, heteropolyacids containing W atom decompose to form WO_3 , but no crystalline MoO_3 observed within our experimental temperatures.

Keywords: 12-tungstomolybdosilicic acid thermal stability acid catalytic property