

## 12- 钼磷酸与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的相互作用

郑寿荣 戚海华 颜其洁 傅献彩  
(南京大学化学系, 南京 210008)

**摘要** 应用酸碱滴定、X 射线衍射 (XRD)、激光拉曼 (LRS) 和顺磁共振 (EPR) 等方法研究了磷钼酸 ( $\text{PMo}_{12}$ ) 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体间的相互作用. 结果表明,  $\text{PMo}_{12}$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上随负载量增加出现三种不同的分散状态, 据此提出了  $\text{PMo}_{12}$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的铺展模型.

**关键词:** 12- 钼磷酸,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 铺展, 相互作用

活性组分与载体相互作用的研究一直是人们关心的课题<sup>[1-3]</sup>. 杂多酸作为一种特殊的氧化物催化剂, 不仅在理论上具有研究价值, 在工业上也有重要的应用价值, 但对其与载体间相互作用的研究尚不多见<sup>[4,5]</sup>, 对其相互作用机制及细节亦未见报道. 本文使用酸碱滴定、XRD、LRS 和 EPR 等技术对其相互作用的机制进行了初步探讨, 得到了一些有意义的结果.

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的制备

##### 1.1.1 磷钼酸的合成

以磷酸氢二钠和钼酸钠为原料, 采用乙醚萃取法合成. 所得黄色晶体经 IR 分析为具有 Keggin 结构的磷钼酸.

##### 1.1.2 磷钼酸的负载化

采用常规浸渍法, 样品 120 °C 干燥 2h. 以质量分数  $w(\text{PMo}_{12})=x\%$  表示不同负载量的样品.

#### 1.2 酸碱滴定

负载化样品浸泡在蒸馏水中, 磷钼酸溶于蒸馏水, 形成杂多酸水溶液, 以 NaOH 溶液滴定, 酚酞为指示剂.

#### 1.3 XRD 测试

在岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪上进行物相分析, 采用 Cu 靶, Ni 滤光片, 发射电压为 35kV, 发射电流为 15mA.

#### 1.4 EPR 测定及模拟

1993-02-19 收到初稿, 1993-05-19 收到修改稿. 联系人: 颜其洁.

样品经压片成型, 取 20-40 目约 100mg, 放置在自制的石英管中, 在 300 °C、0.013Pa 真空度下抽脱 1h 后, 在 Bruker Ep200 谱仪上测定, X 波段, 记录一次室温微分谱.

谱图的模拟所用程序参照文献 [6-8] 编写, 考虑到不同同位素的迭加, 以及多种跃迁的迭加. 利用文献中的参数, 可模拟文献中相应的谱图. 本文中模拟 Mo ( $I=0$ ) 的丰度为 75%, Mo ( $I=3/2$ ) 的丰度为 25%.

### 1.5 激光拉曼测定

使用 Spex Ramanlog Model 1403 谱仪, 选用 Ar 488.0 nm 激发谱线, 样品置旋转台上进行测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸碱滴定

图 1 显示碱的消耗量对  $\text{PMo}_{12}$  负载量为一不通过原点的直线. 其截距为 8.8%, 表明样品中有 8.8% 的  $\text{PMo}_{12}$  不溶于水. 为了对截距的含义作进一步分析, 我们对负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的  $\text{PMo}_{12}$  单层铺展量进行了估算. 按密置模型, 假定杂多酸阴离子直径为 1.68nm<sup>[9]</sup>, 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (比表面为 74m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 表面上铺满单层时, 所需  $\text{PMo}_{12}$  百分含量为 8.4%, 与 8.8% 十分接近. 这意味着单层铺展的  $\text{PMo}_{12}$  是不溶于水的, 它与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之间有强相互作用, 不可逆地吸附在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上, 超过单层量的杂多酸可溶于水, 和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作用较弱.

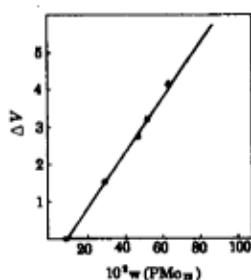


图 1  $\text{PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的酸碱滴定

Fig.1 Acid-Base titration of  $\text{PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\Delta V$ : Consumed volume (ml) of sodium hydroxide solution

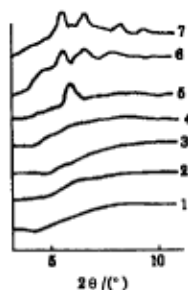


图 2 负载化样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD Spectra of  $\text{PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

1)  $\text{PMo}_{12}$  (8.3 %); 2)  $\text{PMo}_{12}$  (9.1 %);  
3)  $\text{PMo}_{12}$  (12.3 %); 4)  $\text{PMo}_{12}$  (16.7 %);  
5)\*  $\text{PMo}_{12}$  (16.7 %); 6)  $\text{PMo}_{12}$  (28.6 %);  
7)  $\text{PMo}_{12}$  (37.5 %);

\* Mechanical mixture of  $\text{PMo}_{12}$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 2.2 XRD 测定结果

负载化的  $\text{PMo}_{12}$  的 XRD 谱如图 2. 在低负载量下, 没有出现  $\text{PMo}_{12}$  的晶相衍射峰. 当负载量达到 28.6% 时, 出现了明显的表征  $\text{PMo}_{12}$  二级结构的晶相衍射峰. 作为对比, 我们测定了 16.7% 的  $\text{PMo}_{12}$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合样的 XRD 谱; 从图中可以看出它具有明显的  $\text{PMo}_{12}$  晶相衍射峰. 因此, 我们认为超过单层, 低于 28.6% 的那部分  $\text{PMo}_{12}$  可能是以一级结构的形式存在, 它能溶于水, 但不出现 XRD 衍射峰.

### 2.3 LRS 测定结果

拉曼光谱是比较有效的表面及近表面分析手段,应用它研究负载氧化物可以得到氧化物和载体相互作用的信息<sup>[10,11]</sup>.但由于LRS激发能量较大,对稳定性较差的 $\text{PMo}_{12}$ ,会导致其分解.即使如此,我们仍然能从其分解产物的LRS谱中获得有意义的信息.

表1是不同负载量的 $\text{PMo}_{12}$ 以及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PMo}_{12}$ 机械混合样品的LRS结果.机械混合样品出现了典型的三氧化钼振动吸收,其主振动模式在 $994\text{cm}^{-1}$ 和 $816\text{cm}^{-1}$ 分别归属为 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 振动<sup>[12]</sup>,说明 $\text{PMo}_{12}$ 在激光照射下发生了分解.对负载化样品,当负载量低于16.7%时出现了 $950\text{cm}^{-1}$ 的振动吸收,负载量达到16.7%时,还出现了 $896\text{cm}^{-1}$ 的肩峰,此后,随负载量继续增加,出现了 $\text{MoO}_3$ 的振动吸收.

表1  $\text{PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  样品的拉曼光谱  
Table 1 Raman spectra of  $\text{PMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sample	0-400 $\text{cm}^{-1}$	400-800 $\text{cm}^{-1}$	800-1000 $\text{cm}^{-1}$
$\text{PMo}_{12}$ (6.5%)	220 w		950 s
	350 w		
$\text{PMo}_{12}$ (8.3%)	218 w		944 s
	352 w		
$\text{PMo}_{12}$ (16.7%)	218 s	572 w	896 br
	352 w		954 s
$\text{PMo}_{12}$ (28.6%)	246 br	660 w	820 s
	280 w		994s
	338 w		
	366 w		
$\text{PMo}_{12}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	152 w		816 w
	246 w		854 w
			910 w
			994 s

关于 $\text{MoO}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相互作用的拉曼研究,文献报道得很多,但观点差异很大,对 $950\text{cm}^{-1}$ 和 $896\text{cm}^{-1}$ 的归属存在着截然相反的观点<sup>[13]</sup>.为此,我们进行了固体的紫外漫反射实验(UV-DRS).结果表明低负载量下,只存在四配位的Mo,其紫外吸收位于 $230\text{cm}^{-1}$ ,只有在28.6%的样品上才观察到六配位的Mo,具体结果将另文发表.因而我们赞同Zing等人的观点<sup>[10]</sup>: $950\text{cm}^{-1}$ 的拉曼振动代表Mo和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相互作用的一种四配位物种,而 $896\text{cm}^{-1}$ 可归属为低聚合度的 $\text{MoO}_3$ 物种<sup>[11]</sup>.由于 $\text{PMo}_{12}$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的强相互作用,导致了 $\text{PMo}_{12}$ 的分解,Mo不再以六配位形式存在,而是在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上形成一种四配位的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ 物种:

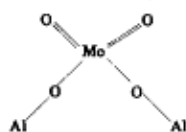


表 2 负载及未负载  $\text{PMo}_{12}$  的 EPR 信号组成

Table 2 The constitution of EPR signals

Sample	A	B	C	D
$\text{PMo}_{12}$	94.3 %	5.7 %	-	-
$\text{PMo}_{12}^*$	-	-	-	100 %
$\text{PMo}_{12}$ (8.3 %)	-	-	100 %	-
$\text{PMo}_{12}$ (16.7 %)	-	-	71.4 %	28.6 %
$\text{PMo}_{12}$ (28.6 %)	-	5.7 %	47.2 %	47.2 %
$\text{PMo}_{12}$ (44.4 %)	30.7 %	11.5 %	28.8 %	28.8 %

\*  $\text{PMo}_{12}$  pretreated at 600 °C for 2h

## 2.4 EPR 研究结果

不同负载量的样品在 300 °C, 0.013 Pa 抽脱 1h 后, 测定其 EPR 谱. 为了更好地进行谱图归属, 我们做了  $\text{PMo}_{12}$  分解产物的 EPR 测定及模拟. 将  $\text{PMo}_{12}$  在 600 °C 下焙烧 2h 后, 分解产物经 XRD 分析为  $\text{MoO}_3$ . 分解产物在 300 °C, 0.013Pa 下抽脱 1h 后测定 EPR 信号, 模拟信号 D( $g_{\perp}=1.930$ ,  $g_{\parallel}=1.876$ ) 为脱氧后  $\text{Mo(V)}$  信号<sup>[14,15]</sup>.

未负载的  $\text{PMo}_{12}$  由两个信号组成: A 信号 ( $g_{\perp}=1.950$ ,  $g_{\parallel}=1.855$ ) 为脱去桥氧的  $\text{Mo(V)}$ , B 信号 ( $g_{\perp}=1.940$ ,  $g_{\parallel}=1.866$ ) 为可逆破坏的  $\text{Mo(V)}$  信号. 其中 A 占主要地位. 负载量最小的样品 (8.3%) 出现信号 C ( $g_{\perp}=1.940$ ,  $g_{\parallel}=1.895$ ) 归属为  $\text{Mo-O-Al}$  中的  $\text{Mo(V)}$  信号<sup>[14]</sup>, 这和 LRS 结果一致. 此时,  $\text{PMo}_{12}$  不分解为  $\text{MoO}_3$ , 只形成四配位的  $\text{Mo-O-Al}$  物种. 随负载量增加, 出现了  $\text{MoO}_3$  信号, 表明此时部分负载的  $\text{PMo}_{12}$  分解生成  $\text{MoO}_3$ . 当负载量继续上升, 出现了代表未负载  $\text{PMo}_{12}$  特征的可逆破坏及脱去桥氧的  $\text{Mo(V)}$  信号. 由此, 我们可看出:

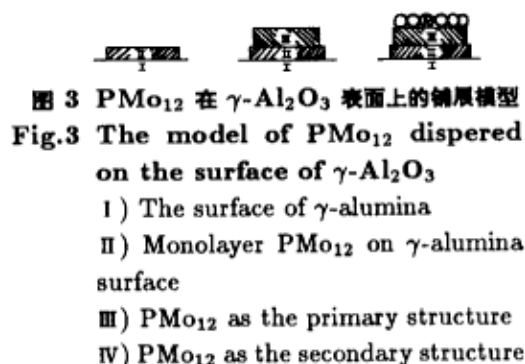


图 3  $\text{PMo}_{12}$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的铺展模型  
Fig.3 The model of  $\text{PMo}_{12}$  dispersed on the surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- I) The surface of  $\gamma$ -alumina
- II) Monolayer  $\text{PMo}_{12}$  on  $\gamma$ -alumina surface
- III)  $\text{PMo}_{12}$  as the primary structure
- IV)  $\text{PMo}_{12}$  as the secondary structure

$\text{PMo}_{12}$  负载化后, 当负载量超过单层后都出现  $\text{PMo}_{12}$  分解产物  $\text{MoO}_3$  信号, 而未负载的  $\text{PMo}_{12}$  在相同条件下测不出  $\text{MoO}_3$  信号, 说明  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体的负载化降低了  $\text{PMo}_{12}$  的稳定性, 这一结果和文献一致<sup>[4]</sup>. 值得注意的是, 在负载量为 28.6% 及 44.4% 的样品中, C、D 信号比相等. 这说明随负载量增加, 进一步增加的是  $\text{PMo}_{12}$  二级结构, 它不影响表面上  $\text{Mo-O-Al}$  及一级结构  $\text{PMo}_{12}$  的相对含量, 也就是说, 二级结构  $\text{PMo}_{12}$  对上述二种状态的  $\text{PMo}_{12}$  的稳定性影响不大.

据此, 我们提出磷酸盐在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的铺展可以图 3 模型表示.

$\text{PMo}_{12}$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上的铺展状态, 无论对其酸性及催化性能都产生较大的影响, 有关结果将另文发表.

致谢: 感谢石油化工科学研究院给予的资助.

## 参 考 文 献

- 1 Ashley J H, Mitchell P C H. *J. Chem. Soc., A*, **1969**, **12**:2730
- 2 Salrati L J, Makovsky L E, Stencil J M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**: 3700
- 3 Tauster S T, Surg S C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**: 170
- 4 Gobetto R, Mohara Rao K. *J. Catal.*; **1989**, **119**: 512
- 5 Ehuwald H. *Appl. Catal.*, **1987**, **34**: 23
- 6 Smith T D, Pilbrow J R. *Coordination Chem. Rev.*, **1974**, **13**: 173
- 7 白令君. 波谱学杂志, **1986**, **3**: 131
- 8 戴 胜, 陈 克. 波谱学杂志, **1987**, **4**: 21
- 9 王 静. 南京大学硕士论文, **1990**
- 10 Zing D Z. *J. Phys. Chem.*, **1980**, **84**: 2898
- 11 Chen C P, Schrader G I. *J. Catal.*, **1979**, **60**: 276
- 12 Rocchiccioli-Deltcheff C. *Spectrochem. Acta.*, **1976**, **32A**: 587
- 13 Kim D S, SEGawa K. *J. Catal.*, **1992**, **136**: 539
- 14 Frick R, Ohlman G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, **82**: 267
- 15 Frick R, Ohlman G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, **82**: 272

### A Study of the Interaction Between 12-Molybdophosphoric Acid and $\gamma$ -Alumina

Zheng Shourong Qi Haihua Yan Qijie Fu Xiancai  
(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

**Abstract** 12-molybdophosphoric acid ( $\text{PMo}_{12}$ ) supported on  $\gamma$ -alumina has been studied by XRD, LRS EPR and titration methods.

The results reveal that as  $\text{PMo}_{12}$  loading is lower or equal to the monolayer coverage, there is a strong interaction between  $\text{PMo}_{12}$  and  $\gamma$ -alumina,  $\text{PMo}_{12}$  is adsorbed by  $\gamma$ -alumina irreversibly and a tetrahedral coordination Mo-O-Al species is observed.

Beyond monolayer coverage, the  $\text{PMo}_{12}$  is dispersed on  $\gamma$ -alumina as primary structure, and a secondary structure  $\text{PMo}_{12}$  is observed at more higher loading. The EPR results show that the stability of the supported  $\text{PMo}_{12}$  is lower than that of the unsupported  $\text{PMo}_{12}$  and the stability of  $\text{PMo}_{12}$  in the above three different states is not the same. A model of  $\text{PMo}_{12}$  dispersed on  $\gamma$ -alumina is suggested.

**Keywords:** 12-molybdophosphoric acid,  $\gamma$ -alumina, Dispersion, Interaction