

[研究简报]

# VPO 催化剂前驱体的溶液法合成和结构研究

蒋亚琪 周朝晖 魏赞斌 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词 VPO 催化剂; 低碳烷烃; 钒氧基; 配位聚合物; 晶体结构

中图分类号 O614.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)08-1177-03

用丁烷代替苯为原料生产马来酸酐, 是低碳烷烃选择氧化成功实现工业化的极少数例子之一<sup>[1]</sup>, 其中 VPO 复氧化物是唯一能高活性且高选择性地催化这一过程的催化剂. 因而, 这一领域的研究备受关注<sup>[2,3]</sup>. 以 VPO 铵盐单晶结构的研究为例, 迄今已对  $\alpha\text{-NH}_4\text{V}(\text{HPO}_4)$ <sup>[4]</sup>,  $\beta\text{-NH}_4\text{V}(\text{HPO}_4)$ <sup>[5]</sup>,  $\text{NH}_4\text{VOPO}_4$ <sup>[6]</sup>,  $\text{NH}_4\text{VOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup> 和  $\alpha\text{-NH}_4\text{VO}_2\text{HPO}_4$ <sup>[8]</sup> 等进行了结构研究. 作为催化剂活性物质  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  的前驱体,  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  也曾被 Pulvin 等<sup>[9,10]</sup> 由粉末衍射数据推测分子组成为  $\text{NH}_4(\text{VOOH})\text{PO}_4$ . 目前这类配合物都用水热法在较高压力和温度下制备.

为了详细了解 VPO 催化剂的制备过程, 我们在类似催化剂的制备条件下, 于常压下在水溶液中通过一步反应合成了 VPO 化合物, 元素分析、IR 光谱、X 射线粉末衍射和晶体结构研究结果表明, 产物为 VPO 链状配位聚合物  $(\text{NH}_4)_n[\text{VO}_2(\text{HPO}_4)]_n$ .

## 1 实验部分

1.1  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  配位聚合物晶体的制备 在磷酸二氢铵的水溶液中, 于搅拌下加入固体偏钒酸铵, 滴加磷酸控制 pH 呈酸性. 反应物于 70~90 °C 恒温加热 12 h, 反应液由桔黄转成绿色, 绿色溶液经旋转蒸发器浓缩得黄绿色晶体, 将产物抽滤、洗涤后, 置于干燥器中保存, 产率 60%. 元素分析的实验值(%), 计算值): H 2.6(2.7); N 7.1(6.8).

1.2  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  配位聚合物的表征 配位聚合物的红外光谱由 Nicolet 740 FT-IR 光谱仪测定(KBr 压片), 数据归属如下,  $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{N—H})$  3 207(s);  $\nu(\text{P—O—H})$  2 830(m), 2 360, 2 339;  $\delta(\text{NH}_4^+)$  1 452(s), 1 418(s);  $\delta(\text{P—O—H})$  1 295(m);  $\nu(\text{P—O})$  1 118(s);  $\nu(\text{P—O})$  1 047(s);  $\nu(\text{V=O})$  997(s), 977(s);  $\nu(\text{V=O})$  952(s), 917(s).

XRD 谱的测定在 Rigaku DMAX/RC 多晶转靶粉末衍射仪上进行, 测试条件: 铜靶, 石墨单色器, 电流 30 mA, 电压 40 kV. 图 1 的粉末衍射谱与 PDF 标准数据符合<sup>[10]</sup>.

1.3  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  配位聚合物的晶体结构分析 选择大小为 0.40 mm × 0.52 mm × 1.04 mm 的单晶用于衍射实验. 将晶体置于 Enraf-Nonius CAD-4 四圆衍射仪(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=$

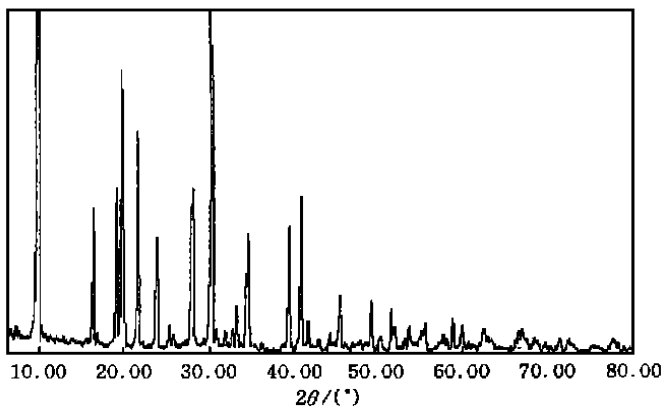


Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  polymer

收稿日期: 1999-09-22.

基金项目: 国家科技部基础研究重点项目(批准号: G1999022408)、国家自然科学基金(批准号: 29973032)和高等学校骨干教师资助计划资助.

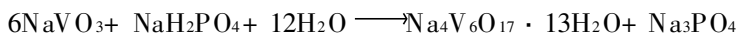
联系人简介: 周朝晖(1964年出生), 男, 博士, 研究员, 从事催化剂制备和配位催化研究. rights reserved. <http://www.cnki.net>

0.154 1 nm, 石墨单色器)上, 在  $4 \leq \theta < 75$  范围内, 以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式收集 1 378 个独立衍射点, 其中  $I \geq 3\sigma(I)$  的 813 个衍射点用于最小二乘参数和求解结构, 强度数据经 LP 因子和经验吸收校正。

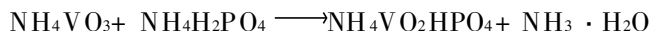
晶体属正交晶系, 空间群为  $Pbca$ , 晶胞参数为  $a = 0.680\ 60(8)$  nm,  $b = 0.925\ 70(5)$  nm,  $c = 1.773\ 70(2)$  nm,  $V = 1.117\ 5(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_c = 2.341$  g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 784$ 。结构计算在配有 SDP 程序的 PC 机上完成, 应用 Patterson 和差 Fourier 合成解出所有原子坐标, 对非氢原子坐标和各相异性因子进行全矩阵最小二乘精修, 最终的偏离因子  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.054$ , 差值 Fourier 图上最高峰为  $6.8 \times 10^{-4}$  e/nm<sup>3</sup>。

## 2 结果与讨论

溶液中配合物的合成取决于 pH 的控制。偏钒酸盐与磷酸二氢盐在中性条件下极易生成红色的钒的同多酸盐, 反应式为:



而用磷酸二氢铵和磷酸形成缓冲溶液调反应液偏酸性, 可以控制反应自组装形成聚合物:



由此表明 pH 值对体系中产物的生成具有决定性作用。该合成路径不需加压, 反应温度明显低于水热法, 同时又可纯化物相, 提高产物得率。IR 谱图在约 2 830, 2 360 及 1 295 cm<sup>-1</sup> 处出现属于  $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{H})$  和  $\delta(\text{P}-\text{O}-\text{H})$  振动吸收峰, 显示该化合物存在  $\text{HPO}_4^{2-}$  单元, 而非 Pulvin 等<sup>[9]</sup> 提出的  $\text{PO}_4^{3-}$  单元, 该结果从结构分析中也得到证实。图 2 为产物的阴离子结构, 化合物中的原子坐标和温度因子及重要键长和键角数据列于表 1 和表 2。

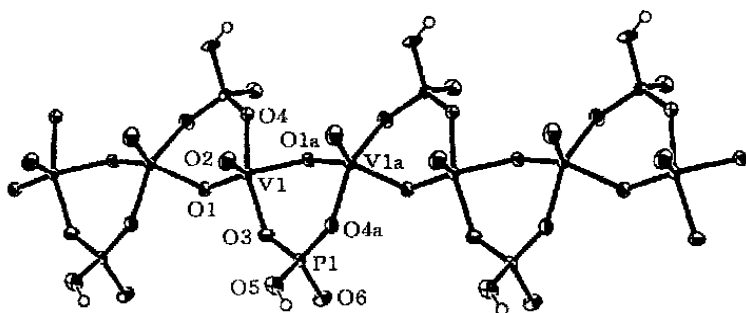


Fig. 2 One dimensional chain structure of  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  polymer

Table 1 Atomic coordinates (nm) and equivalent isotopic temperature factors ( $\times 10^{-2}$  nm<sup>2</sup>) for  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  polymer

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}^*$	Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}^*$
V1	0.521 4(2)	0.041 4(1)	0.240 86(6)	1.13(2)	O4	0.525 3(8)	-0.127 8(5)	0.227 9(3)	2.2(1)
P1	0.808 2(3)	0.102 6(2)	0.100 6(1)	1.05(3)	O5	0.770 8(9)	-0.010 6(5)	0.036 9(3)	2.0(1)
O1	0.286 9(7)	0.095 0(5)	0.223 5(3)	1.43(9)	O6	0.865 0(8)	0.240 0(6)	0.061 7(3)	1.71(9)
O2	0.618 9(8)	0.118 6(6)	0.146 5(3)	1.8(1)	N1	0.279(1)	0.306 3(7)	0.095 9(4)	2.0(1)
O3	0.474 7(7)	0.045 5(6)	0.349 4(3)	1.50(9)					

\*  $B_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$ .

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angle ( $^\circ$ ) for  $\beta\text{-NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  polymer\*

V1—O1	0.169 9(5)	V1—O1a	0.197 8(5)	P1—O5	0.156 2(5)	P1—O3	0.153 1(5)
V1—O3	0.193 6(5)	V1—O4	0.195 2(5)	V1—O2	0.158 3(5)	P1—O6	0.149 8(5)
P1—O4	0.153 2(6)						
N1...O1	0.299 2(8)	N1...O6d	0.294 8(8)	O5...O4e	0.250 2(7)	N1...O6c	0.288 9(8)
N1...O4b	0.294 1(8)						
O1—V1—O1a	147.4(2)	O3—V1—O4	154.3(2)	O2—V1—O3	103.5(2)	O1a—V1—O3	82.5(3)
O1—V1—O4	91.1(2)	O1—V1—O2	106.2(3)	V1—O1—V1a	136.7(3)	O2—V1—O4	99.5(2)
O1a—V1—O4	80.1(2)	O1a—V1—O2	106.2(3)	O1—V1—O3	93.3(2)		

\* a. - 1/2+ x, y, - 1/2+ z; b. 1- x, 1/2+ y, 1/2- z; c. - 1+ x, y, z; d. - 1/2+ x, 1/2- y, - z; e. - 1/2+ x, y, - 1/2- z.

配位聚合物中 V1—V1a 距离 0.341 8(1) nm, 不存在金属—金属键。每个钒周围有 5 个配位氧原子: 两个桥基配位的氧原子, 一个端基配位氧原子和两个来自不同对称单元的  $\text{O}_3\text{POH}$  氧配位。其中

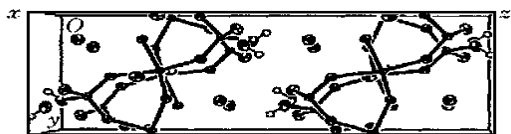


Fig. 3 Cell packing of  $\beta$ - $\text{NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  phase

$\{\text{VO}_2\text{HPO}_4\}_n^{n-}$  的一维阴离子长链, 如图 2. 链间靠氢键和静电引力结合, 在相邻链间形成较强的氢键 [ $\text{O}_5\text{—H}1\dots\text{O}4$  0.250 2(7) nm], 如图 3. 铵离子位于链与链间的空隙, 它分别与同链上的  $\text{O}1$ 、邻链的  $\text{O}4$  和  $\text{O}6$  配位. 磷酸氢离子呈四面体构型, 端基  $\text{P}1\text{—O}6$  键长 0.149 8(5) nm 最短, 呈现双键性质, 表明它未与质子键连; 而  $\text{P}1\text{—O}5$  键长 0.156 2(5) nm 最长, 确认  $\text{O}5$  结合质子, 阴离子链由钒氧离子和磷酸氢离子组成.

### 参 考 文 献

- 1 Ertl G., Knozinge H., Weitkamp J.. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5[M], Weinheim: VCH, 1997: 2 268—2 274
- 2 Centi G., Trifir F., Ebner J. R., Franchetti V. M.. Chem. Rev.[J], 1988, **88**: 55—80
- 3 ZHANG Wei-De(张伟德), SHA Kai-Qing(沙开清), LI Ji-Tao(李基涛) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(4): 608—611
- 4 Bircsak Z., Harrison W. T. A.. Acta Crystallogr.[J], 1998, **C54**: 1 195—1 197
- 5 Haushalter R. C., Wang Z., Thompson M. E. *et al.*. Inorg. Chim. Acta[J], 1995, **232**: 83—89
- 6 Haushalter R. C., Chen Q., Soghomonian V. *et al.*. J. Solid State Chem.[J], 1994, **108**: 128—133
- 7 Bircsak Z., Harrison W. T. A.. Inorg. Chem.[J], 1998, **37**: 5 387—5 389
- 8 Amoros P., Bail A. L.. J. Solid State Chem.[J], 1992, **97**: 283—291
- 9 Pubin S., Bordes E., Ronis M. *et al.*. J. Chem. Res. Synop [J], 1981, **2**: 29—30
- 10 Jenkins R., McClune W. F.. Powder Diffraction File[J], 1989, **33**: 22

## Solution Synthesis and Structure of VPO Catalyst Precursor

JIANG Ya-Qi, ZHOU Zhao-Hui\*, WEI Zan-Bin, WAN Hui-Lin

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** VPO polymer  $\beta$ - $\text{NH}_4(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)$  was synthesized from the mixture of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in aqueous acidic solution. This hydrogenphosphate vanadate crystallizes in the orthorhombic space group  $Pbca$  with  $a = 0.680\ 60(8)$  nm,  $b = 0.925\ 70(5)$  nm,  $c = 1.773\ 70(2)$  nm,  $V = 1.117\ 5(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.743\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 88.54\ \text{cm}^{-1}$  and  $R = 0.051$ . The structure is built up from  $\text{VO}_5$  square pyramid linked by *trans*-vertices through the bridged oxygen atom to form an one dimensional isolated chain of  $\{\text{VO}_2\text{HPO}_4\}_n^{n-}$  running along the *a*-axis.

**Keywords** VPO catalyst; Low alkane; Oxovanadium; Coordination polymer; Crystal structure

(Ed.: M, G)