

文章编号:1007-6492(1999)02-0015-03

氮化磷酸铝的制备及结构特征

詹予忠,徐军,陈宜俚,郭士岭,刘大壮

(郑州工业大学化工学院,河南 郑州 450002)

摘 要: 将无定型磷酸铝在 800 °C 高温下与氨反应,制备了不同氮含量的固体碱催化剂氮化磷酸铝,并用化学分析、比表面测定(BET)、傅立叶红外光谱(FTIR)和光电子能谱(XPS)等手段对产物进行了表征。结果表明,氮化产物保留了磷酸铝前体的高比表面,高温氮化过程中有 P-NH₂ 基团和 P-NH-Al 基团生成,且 P-NH₂ 基团较 P-NH-Al 基团易于生成,随着氮含量的增加,P-NH-Al 基团所占比例增加,氮化过程有明显的磷的损失,化学分析表明,氮均匀地分布在样品的体相。

关键词: 固体碱催化剂;氮化磷酸铝;制备;结构特征

中图分类号: TQ 426.6

文献标识码: A

0 引言

固体碱催化剂由于其独特的催化性能和广泛的应用前景正日益受到人们的重视,但是研究的重点主要集中在金属氧化物和碱金属改性沸石上^[1-2]。近年来,一些新的固体碱催化材料特别是含氮材料正引起人们的注意。Conanec 等^[3]将磷酸铝与氨在高温下反应,氮原子部分取代磷酸铝中的氧生成碱性的氮化磷酸铝(Aluminophosphate oxynitrides 简称 AIPON)。该催化剂已用于 Knoevenagel 缩合反应^[4],载镍用于丙酮一步合成 MIBK^[5]和载铂、锡用于异丁烷脱氢制异丁烯^[6],表现出良好的催化性能。由于可以制备不同的 P/Al 比和比表面高达 400 m²/g 的磷酸铝,氮化过程中引入的氮量也是可以控制的,所以可以得到具有不同结构和不同性质的催化剂材料,即磷酸铝的性质是便于调变的,有较好的应用前景。但目前有关报道还很少,有必要进行进一步的研究。

本文报道了不同氮含量的氮化磷酸铝的制备、化学组成以及 FTIR、XPS 表征结果。

1 实验方法

1.1 高比表面磷酸铝的制备

将定量的 AlCl₃·6H₂O (AR) 溶于定量的 1 mol·L⁻¹ H₃PO₄ (AR) 溶液中,使 P/Al = 1。将溶液

保持 0 °C,在搅拌下缓慢滴加定量的环氧丙烷(CP)。加完后体系在室温静置 24 h,将所得透明凝胶破碎,120 °C 烘 24 h,800 °C 焙烧 24 h,样品保存于干燥器中。

1.2 AIPON 的制备

取 (0.049 ~ 0.28) × 10³ nm 的 AlPO₄ 1g 置于直径 6 mm 的不锈钢反应管中,通高纯氮并升温至 800 °C,切换纯氨气,恒温一定时间后,切换氮气并自然降至室温,样品保存于干燥器中。

1.3 AIPON 的物性表征

样品的氮含量用蒸馏法测定,铝含量用络合滴定法测定,磷含量用磷酸钼喹啉重量法测定,比表面用北京分析仪器厂 ST-03 低温氮吸附仪测定,红外光谱用 Nicolet 460 FTIR 红外光谱仪测定,自撑片,扫谱前在真空中 300 °C 处理 4 h, XPS 用 PHI 1600 测定, C_{1s} 峰校正结合能。

2 结果与讨论

2.1 体相和表面原子组成

样品的制备条件及组成见表 1,体相组成由化学分析得到,表面组成由 XPS 法得到,均只考虑氮、磷、铝、氧 4 种元素。由表 1 可知,表面与体相的原子组成基本是一致的,表明氮原子可以进入并均匀分布在磷酸铝体相。但是总的来说,表面氮原子含量较体相略低,这可以解释为表面的氮

收稿日期:1999-01-20;修订日期:1999-04-14

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(971800166)

作者简介:詹予忠(1965-),男,河南省罗山县人,郑州工业大学讲师,博士研究生,主要从事固体碱催化方面的研究。

可以被空气中的水或氧再置换掉.在同样条件下延长反应时间,所得样品氮含量增加.氮化过程伴随着明显的磷流失,开始反应时磷流失较快,5 h 后则趋于不变,这表明在反应条件下,氨或由氨高

温分解的 H_2 可以还原磷使其流失.但是高温并没有破坏磷酸铝的结构,氮化前后比表面没有大的变化.

表 1 样品的制备、组成及比表面

样品	氮化 时间/h	比表面 m ² /g	氮含量 质量分 数/%	原 子 组 成								P/Al	
				N 原子数分数		P 原子数分数		Al 原子数分数		O 原子数分数			
				/%		/%		/%		/%			
				体相	表面	体相	表面	体相	表面	体相	表面	体相	表面
AlPON0	0	308	0	0	0	16.7	17.5	16.6	16.9	66.7	65.6	1.00	1.04
AlPON1	2.5	300	3.5	5.1	6.7	16.0	16.1	17.4	16.6	61.6	60.6	0.92	0.97
AlPON2	5	281	6.9	9.8	9.5	13.3	15.4	17.5	16.3	59.4	58.9	0.76	0.94
AlPON3	12	291	10.3	14.5	14.3	13.3	15.2	17.5	16.3	54.7	54.3	0.76	0.93
AlPON4	18	285	13.2	19.0	17.3	15.4	14.3	20.5	18.4	45.1	50.0	0.75	0.78
AlPON5	24	282	18.0	25.7	20.8	15.1	14.9	20.2	18.2	39.0	46.2	0.75	0.82

2.2 FTIR 结果

AlPON0 和 AlPON1 的 FTIR 谱如图 1 所示.磷酸铝(AlPON0)有显著的 P-OH (3679 cm^{-1})和微弱的 Al-OH (3794 cm^{-1})峰.经氮化 2.5 h (AlPON1)后,P-OH 峰消失,出现 1560 cm^{-1} 尖峰, 3376 cm^{-1} 宽峰和 3471 cm^{-1} 肩峰.根据 Climent^[7]的分析, 1560 cm^{-1} 峰是 P-NH₂ 峰, 3376 cm^{-1} 主要是 P-NH-Al 峰, 3471 cm^{-1} 峰是 P-NH₂ 峰.这表明在高温下氨与磷酸铝的反应,不仅生成了端基-NH₂,还生成了桥联的-NH-基团.另外,谱图上没有吸附的 NH₃ 或 NH₄⁺ 峰出现(3300 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1}),表明氮确实与磷酸铝发生了化学反应.随着氮化时间延长,含氮量增加,样品的红外光谱与 AlPON1 类似.

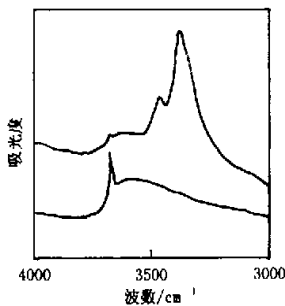


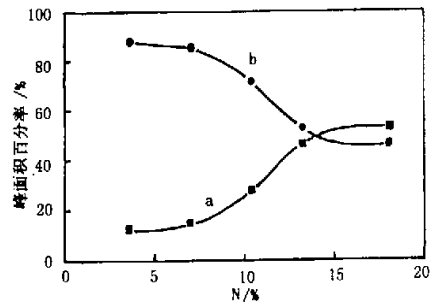
图 1 样品的红外光谱

2.3 XPS 结果

XPS 是表征固体表面原子结合态的有效工具.表 2 是样品的电子结合能与半峰宽,各元素的结合能均随氮含量的增加而降低,这同样表明氮化过程生成了 P-NH₂ 基团和 P-NH-Al 基团.因为各元素电负性次序为: $O(3.5) > N(3.0) >$

$P(2.1) = H(2.1) > Al(1.5)$,氮原子取代氧原子增加了磷和铝周围的电荷密度,导致磷和铝的结合能下降.同时,P-NH₂ 的生成和磷的损失使与铝结合的氧的相对量增加,所以氧的结合能也降低.

由于 N1s 峰较宽,可将其分解为 397.5 eV 和 399.1 eV 两个峰,两峰面积百分率随氮含量增加的变化情况如图 2 所示.根据铝的电负性较氢小可推测 397.5 eV 峰与 P-NH-Al 基团有关,399.1 eV 峰与 P-NH₂ 基团有关.P-NH₂ 较易生成,随着含氮量增加 P-NH-Al 所占比例增加,因此总的 N1s 结合能降低.



a. 397.5 eV 峰; b. 399.1 eV 峰

图 2 峰面积百分率随氮含量的变化

3 结论

将磷酸铝与氨在高温下反应,制备了不同氮含量的高比表面固体碱催化剂氮化磷酸铝.高温氮化过程中有 P-NH₂ 基团和 P-NH-Al 基团生成,且 P-NH₂ 基团较 P-NH-Al 基团易于生成,但随着氮含量增加,P-NH-Al 基团所占比例增加,氮化过程伴随着明显的磷的流失.化学分析

表明,氮在样品中的分布是均匀的。

表 2 样品的结合能与半峰宽

样品	N 质量分数/%	N1s	P2p	Al2p	O1s
AlPON0	0		134.4(2.6)	75.1(2.5)	532.4(2.5)
AlPON1	3.5	399.3(3.1)	134.1(2.5)	74.9(2.3)	532.2(2.6)
AlPON2	6.9	399.0(3.0)	133.9(2.6)	74.6(2.3)	532.0(2.6)
AlPON3	10.3	398.9(3.2)	133.7(2.6)	74.4(2.3)	531.8(2.6)
AlPON4	13.2	398.6(4.0)	133.6(2.5)	74.3(2.3)	531.7(2.7)
AlPON5	18.0	398.4(3.9)	133.4(2.5)	74.3(2.3)	531.7(2.8)

说明:“()”内数据为半峰宽

参考文献

- [1] 陈忠明,陶克毅.固体碱催化剂的研究进展[J].化工进展,1994(3):18-25.
- [2] HATTORI H. Heterogeneous basic catalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95:537-558.
- [3] CONANEC R, MARCHAND R, LAURENT Y. Synthèse et caractérisation d'aluminophosphates azotes[J]. High Temp Chem Process, 1992(1):157-164.
- [4] GRANGE P, BASTIANS P, Conanec R et al. Influence of nitrogen content of a new aluminophosphate oxynitride catalyst: AlPON in Knoevenagel condensation[J]. Appl Catal A, 1994, 114:191-196.
- [5] GANDIA L M, Malm R, Marchand R et al. Application of a new hydrogenated aluminophosphate oxynitride(AlPON) as a catalytic support for the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone[J]. Appl Catal A, 1994, 114:1-7.
- [6] MASSINON A, Gueguen E, Conanec R et al. An example of novel basic catalysts: the aluminophosphate oxynitrides or "AlPONs"[A]. Hightower Joe W 11th ICC[C]. Amsterdam; Elsevier, 1996. 77.
- [7] CLIMENT M J, CORMA A, FORAES V et al. Aluminophosphates oxynitrides as base catalysts: nature of the base sites and their catalytic implications[J]. J Catal, 1996, 163:392-398.

Preparation and Structure Characters of Aluminophosphate Oxynitride

ZHAN Yu-zhong, XU Jun, CHEN Yi-liang, GUO Shi-ling, LIU Da-zhuang

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Solid basic catalysts aluminophosphate oxynitrides (AlPON) with variable nitrogen contents have been prepared by nitridation of high surface area amorphous AlPO_4 with NH_3 flows at 800 °C and characterized by chemical analysis, BET, FTIR and XPS technique. Starting from amorphous high surface area precursors, the AlPONs also present high surface area. It is found that P-NH₂ and P-NH-Al groups were form during high temperature treatment. P-NH₂ groups form easily than P-NH-Al groups and the ratio P-NH-Al/P-NH₂ increase with the increase of nitrogen content. During nitridation remarkable loss of phosphorus is also observed. Chemical analysis suggests that nitrogen atoms are evenly distributed in the bulk of samples.

Key words: solid basic catalyst; aluminophosphate oxynitride; preparation; structure characters