

一系列具有 CHA 结构的过渡金属取代磷酸铝的合成与表征

段芳正 李激扬 丁 红 于吉红 徐如人*

(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

关键词: 水热合成; 磷酸铝; CHA 结构; 过渡金属取代

中图分类号: O614.7¹¹; O614.3¹; O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1343-04

Syntheses and Characterizations of a Series of Transition Metal-substituted Aluminophosphates with CHA Topology

DUAN Fang-Zheng LI Ji-Yang DING Hong YU Ji-Hong XU Ru-Ren*

(State Key Lab of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract: Open-framework metal-substituted aluminophosphates have attracted more attentions owing to their interesting structural chemistry and potential applications in catalysis and ion exchange. A series of metal-substituted aluminophosphates with CHA topology (denoted as MeAPO-CHA (Me=Mn, Zn and Co)) have been prepared under the hydrothermal conditions. XRD shows that they possess the same topology. MnAPO-CHA ($\text{Mn}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6[\text{Ni}(\text{DETA})_2]$) crystallizes in the space group $R\bar{3}$ with $a=1.387\,0(2)$ nm, $c=1.522\,2(2)$ nm, $V=2.536\,0(7)$ nm³, $Z=3$. The linkages of $\text{AlO}_4(\text{MnO}_4)$ tetrahedra and PO_4 tetrahedra through vertex oxygen atoms form the open-framework $[\text{Mn}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6]^{2-}$. Notably, the Mn/Al ratio in MnAPO-CHA is 1/2 that Al and Mn atoms share the same position, which is the highest as far as we have known in compounds with CHA topology. Self-assembled nickel complexes locate in the CHA-cages to neutralize the negative charge of the framework. CCDC: 688179.

Key words: hydrothermal synthesis; aluminophosphate; CHA structure; transition metal-substitution

自从 1982 年, 美国联合碳化公司开发出一系列磷酸铝微孔化合物($\text{AlPO}_4\text{-}n$)以来, 人们利用水热、溶剂热以及离子热技术, 已经有 200 余种不同结构类型的磷酸铝开放骨架化合物被合成出来^[1-3]。这类化合物在催化、分离、气体吸附、离子交换等领域有着广泛的应用, 此外在传感、发光等方面也有着潜在的应用价值。中性骨架磷酸铝是由 AlO_4 与 PO_4 严格交替排列而成的, Al/P 为 1/1。近年来, 人们试图将其它元素掺杂到磷酸铝骨架中, 可以产生一些新颖的骨架结构和特殊的性质。如 Be, Mg, Ca, Sr, Ba,

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Cd, Ga, Eu, As, Si 等金属与非金属元素^[4-6], 它们取代骨架中的 Al 或 (和)P, 产生了独特的催化和光学性质^[7-9]。

过渡金属取代磷酸铝分子筛通常是利用有机胺作为结构导向剂。质子化的有机胺存在于孔道中, 平衡骨架负电荷。近年来, 过渡金属配合物被引入到合成体系中代替有机胺作为结构导向剂^[10,11]。例如, 以 $\text{Ni}(\text{tmtact})^{2+}$ 为模板剂可以合成具有 SAS 结构的金属取代磷酸铝 Ni-MgAlPO, Ni-MnAlPO 和 Ni-ZnAlPO^[12]。

收稿日期: 2008-05-19。收修改稿日期: 2008-06-25。

国家自然科学基金(No.2006CB806103)及国家基础研究资助项目(No.2007CB936402)。

*通讯联系人。E-mail: rrxu@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 段芳正, 女, 27 岁, 博士生; 研究方向: 分子工程学。

这里,我们利用原位合成的 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ 离子为结构导向剂,制备了一系列具有 CHA 结构的过渡金属取代磷酸铝化合物 MeAPO-CHA ($\text{Me}=\text{Mn}, \text{Zn}$ 和 Co), 并对 MnAPO-CHA 进行了 X 射线单晶衍射结构分析, XRD, ICP, 元素分析, 差热-热重分析等表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异丙醇铝(分析纯), 乙酸镍(分析纯), 氯化锰(分析纯), 氯化锌(分析纯), 氯化钴(分析纯), 磷酸(优级纯), 二乙烯三胺(化学纯)。

单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 衍射仪上收集; X-射线粉末衍射用德国 Siemens D5005 型 X-射线衍射仪测定, 采用铜靶, 波长为 0.154 18 nm; 组成分析分别在 Perkin-Elmer 2400LS 型元素分析仪上和 Perkin-Elmer Optima3300 DV 等离子发射光谱仪上测定; 热重分析在 Perkin-Elmer TG-7 热重分析仪上进行, 空气气氛, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 40~800 $^\circ\text{C}$ 。

1.2 合成

0.17 g 经研磨的异丙醇铝加入到 10.0 mL 去离子水中, 然后加入 0.2 g 乙酸镍, 搅拌均匀后加入 0.16 g 氯化锰(0.12 g 氯化锌或 0.2 g 氯化钴), 搅拌一段时间后, 加入 0.4 mL 二乙烯三胺(DETA), 然后再缓慢滴加 0.2 mL 磷酸(85wt%)。将混合物搅拌均匀后, 装入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 与 180 $^\circ\text{C}$ 晶化 7 d。产物用超声波分离, 用去离子水洗涤, 过滤, 室温下干燥, 得到立方块状晶体。

1.3 $\text{Mn}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6[\text{Ni}(\text{DETA})_2](\text{MnAPO-CHA})$

晶体结构的测定

MnAPO-CHA 的单晶衍射数据在 Siemens Smart CCD 1000 衍射仪上收集。使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 线($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$), 温度为 $293\pm 2\text{ K}$, 以 ω 扫描方式收集数据。数据还原用 SAINT 程序进行^[13]。共收集到 6 145 个衍射数据, 其中 1 409 个独立衍射数据($R_{\text{int}}=0.093\ 8$)。结构用 SHELXTL 5.1 程序解析^[14]。利用直接法确定 Al、Mn、Ni 和 P 原子的位置, 然后用差值 Fourier 合成和最小二乘法找出 C、N、O 原子位置, 用最小二乘法对结构进行修正。DETA 分子中的 C 原子以无序的方式存在于 3 个可能位置, 占有率均为 2/3。由于 C 原子的无序, 无法准确找到 H 原子位置, 也没有进行理论加氢。化合物的

$M_r=1\ 052.7$, 晶体属于三方晶系, $R\bar{3}$ 空间群, 晶胞参数: $a=1.387\ 0(2)\text{ nm}$, $c=1.522\ 2(3)\text{ nm}$, $V=2.536\ 0(7)\text{ nm}^3$, $Z=3$ 。

CCDC:688179。

2 结果与讨论

2.1 化合物的 XRD 表征

如图 1(A)所示, MnAPO-CHA 的 X-射线粉末衍射谱图与根据单晶结构模拟的 X-射线粉末衍射谱图, 二者相吻合, 这表明合成的产物是纯相, 只是相对强度有所不同, 衍射强度的差别可能是由于晶体在粉末样品中的取向所致。图 1(B)所示为 MnAPO-CHA 、 ZnAPO-CHA 及 CoAPO-CHA 的 X-射线粉末衍射谱图, 可以看出这 3 个化合物是同构的。

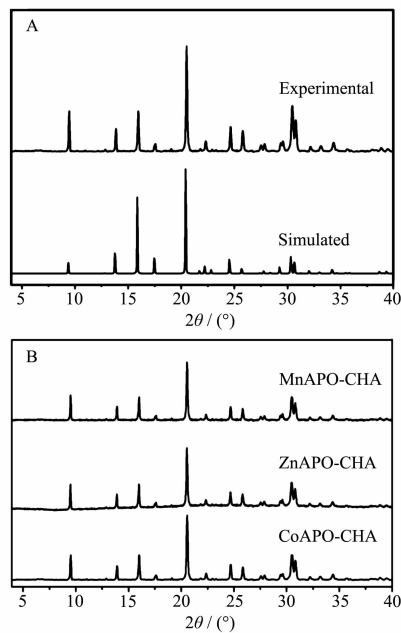


图 1 (A) MnAPO-CHA 的实验与模拟的 XRD 谱图, (B) MnAPO-CHA , ZnAPO-CHA 和 CoAPO-CHA 的 XRD 谱图

Fig.1 (A) Experimental and simulated X-ray power diffraction patterns for MnAPO-CHA , (B) X-ray power diffraction patterns for MnAPO-CHA , ZnAPO-CHA and CoAPO-CHA

2.2 元素分析和热重分析

MnAPO-CHA 的组成分析表明 C、N、H、Al、Mn、Ni 和 P 的含量(%)分别是 9.95, 8.25, 3.24, 10.61, 11.58, 6.19, 17.81, 与晶体结构分析给出的化合物($\text{Mn}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]$)的组成(%)C 9.10, N 7.98, H 2.48, Al 10.30, Mn 10.33, Ni 5.68, P 17.65 基本一致。

ZnAPO-CHA 的组成分析表明 C、N、H、Al、Zn、Ni 和 P 的含量(%)分别是 8.89,7.90,2.37,10.32,12.36,5.58,17.65,与根据 MnAPO-CHA 分子式推出的 ZnAPO-CHA ($\text{Zn}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]$) 的组成(%)C 8.95,N 7.83,H 2.45,Al 10.05,Zn 12.18,Ni 5.47,P 17.31 基本一致。

CoAPO-CHA 的组成分析表明 Al、Co、Ni 和 P 的含量(%)分别是 9.82,10.38,5.17,17.79,其 Co:Al:Ni:P 约为 1:2:0.5:3,可以推测其分子式可能为 $\text{Co}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]$ 。

图 2 所示为 MnAPO-CHA (样品在真空烘箱 120 °C 处理 4 h)的热失重谱图。样品的失重共有 1 个阶段,在 80~350 °C,归属于化合物 MnAlPO-CHA 中 DETA 分子部分脱出;在 350~600 °C,归属于其余模板剂分子 DETA 的分解脱出,总的失重量约为 20.14%,与理论失重量 19.56%接近。

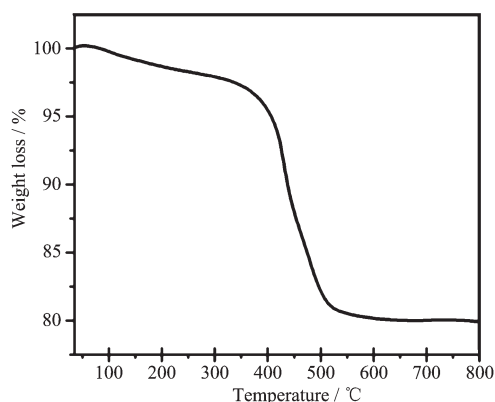


图 2 MnAPO-CHA 的热失重曲线

Fig.2 TG curve of MnAPO-CHA

2.3 晶体结构

单晶结构表明 MnAPO-CHA 属于三方晶系, $R\bar{3}$

空间群,分子式为 $\text{Mn}_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_6[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2]$ 。如图 3 所示,每个不对称结构单元包含 1 个 P 原子、1 个 Al 原子(Mn 原子)和 1 个 Ni 原子。P 原子与 Al(Mn) 原子都为四配位, PO_4 与 $\text{AlO}_4(\text{MnO}_4)$ 严格交替排列连接成三维结构。其中, Mn 原子与 Al 原子占据同一位置, Mn/Al 比根据电荷平衡^[4]确定,并与元素分析结果相一致。化合物的 Mn/Al 比为 1/2,是目前报道的具有 CHA 骨架的 AlPO 中 Mn 掺杂量最高的。据我们所知,到目前为止只有 3 篇具有 CHA 结构的 Mn 掺杂磷酸铝^[15-17],都命名为 MnAPO-34 , Mn/Al 比分别为 0.13/0.42^[15]、0.04/0.45^[16] 和 0.05/0.96^[17]。 MnAPO-CHA 的掺杂量比较高,但并没有影响到化合物的热稳定性,化合物可以稳定到 450 °C。

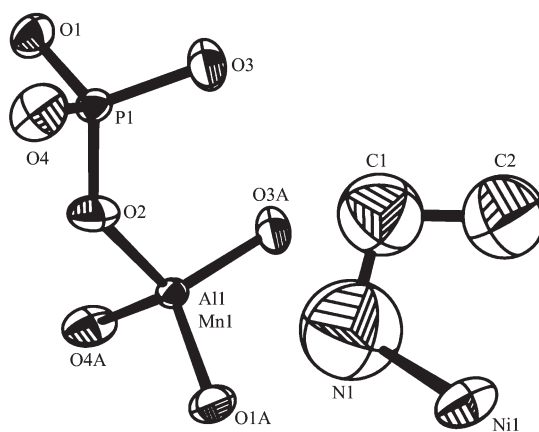


图 3 MnAPO-CHA 的热椭球图(30%)

Fig.3 Thermal ellipsoid plot (30% probability) and atomic labeling scheme of MnAPO-CHA

MnAPO-CHA 的键长和键角数据列于表 1。 MnAPO-CHA 具有沿着[010]、[100]和[110]方向的三维八元环孔道(图 4)。其无机骨架结构中含有交替的

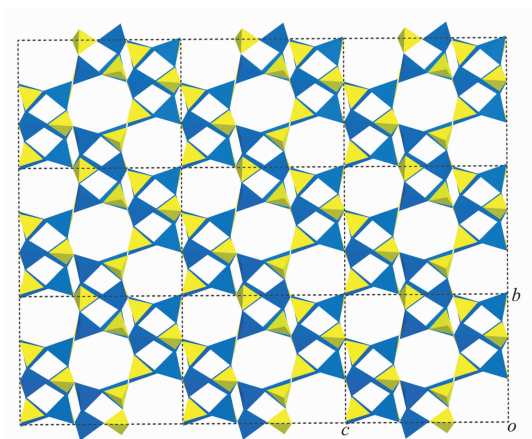
表 1 MnAPO-CHA 的键长和键角数据

Table 1 Bond lengths (nm) and angles (°) for MnAPO-CHA

Al(1)-O(4)#1	0.180 2(6)	Al(1)-O(3)#2	0.180 2(6)	Al(1)-O(2)	0.180 9(6)
Al(1)-O(1)#3	0.182 2(5)	P(1)-O(1)	0.150 3(5)	P(1)-O(4)	0.150 4(5)
P(1)-O(3)	0.151 3(5)	P(1)-O(2)	0.151 6(5)		
O(4)#1-Al(1)-O(3)#2	110.1(3)	O(4)#1-Al(1)-O(2)	102.9(3)	O(3)#2-Al(1)-O(2)	113.0(3)
O(4)#1-Al(1)-O(1)#3	111.3(3)	O(3)#2-Al(1)-O(1)#3	112.3(3)	O(2)-Al(1)-O(1)#3	106.8(3)
O(1)-P(1)-O(4)	110.5(3)	O(1)-P(1)-O(3)	110.5(3)	O(4)-P(1)-O(3)	109.0(4)
O(1)-P(1)-O(2)	108.6(4)	O(4)-P(1)-O(2)	107.5(4)	O(3)-P(1)-O(2)	110.8(4)
P(1)-O(1)-Mn(1)#4	145.1(4)	P(1)-O(1)-Al(1)#4	145.1(4)	P(1)-O(2)-Al(1)	141.2(4)
P(1)-O(3)-Al(1)#2	148.6(4)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $x-y-2/3, x-1/3, -z+2/3$; #2: $-x-2/3, -y-1/3, -z+2/3$; #3: $-y-2/3, x-y-1/3, z-1/3$; #4: $-x+y-1/3, -x-2/3, z+1/3$.

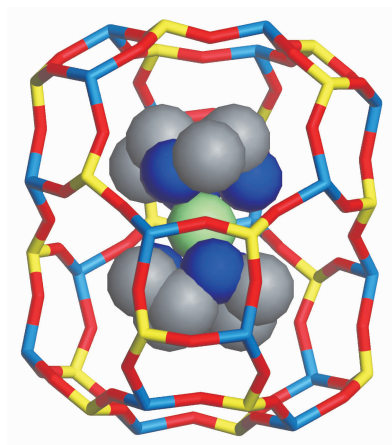
双六元环与 $\text{CHA}[4^{12}6^28^6]$ 笼。骨架结构还可以看成是由双六元环通过氧原子连接而形成的。 Ni 原子与二乙烯三胺分子配位形成 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ 离子, 存在于 CHA 笼中(图 5), 平衡骨架的负电荷。值得注意的是, 由于 Ni 原子位于三重反轴上, 使得周围的 C 原子无序振动(占有率为 $2/3$), 并且使 C, N 原子的热椭圆相对较大。



AlO_4 : blue, and PO_4 : yellow

图 4 MnAPO-CHA 沿着[100]方向的八元环孔道

Fig.4 Crystal structure of MnAPO-CHA with 8- ring channels viewed along the [100] direction



Al : blue, P : yellow, O : red, Ni : green, N : dark blue, and C : grey

图 5 存在于 CHA 笼中的 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ 离子

Fig.5 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ cation in the CHA cage

3 结 论

在水热条件下, 以自组装的镍胺配合物 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ 离子为结构导向剂, 合成出具有 CHA 结构的一系列过渡金属取代磷酸铝化合物 MeAPO-CHA ($\text{Me}=\text{Mn}, \text{Zn}$ 和 Co)。其中, MnAPO-CHA 的无机骨架结构是由 PO_4 与 $\text{AlO}_4(\text{MnO}_4)$ 严格交替排列连接成三维结构。 Ni 与二乙烯三胺分子原位生成 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ 存在于 CHA 笼中, 平衡骨架负电荷, 由于 $\text{Ni}(\text{DETA})_2^{2+}$ 离子的电荷密度比较高, 导致过渡金属 Mn 的掺杂量比较高, 达到了 Mn/Al 为 $1/2$ 。

参考文献:

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*:1146~1147
- [2] Yu J, Xu R. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*:481~490
- [3] Yu J, Xu R. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*:593~604
- [4] Feng P, Bu X, Stucky G D. *Nature*, **1997**, *388*:735~741
- [5] Bu X, Feng P, Stucky G D. *Science*, **1997**, *278*:2080~2085
- [6] Shi L, Li J, Yu J, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, *43*:2703~2707
- [7] Hartmann M, Kevan L. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*:635~664
- [8] Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. *Nature*, **1999**, *398*:227~230
- [9] Li Y, Zhang H, Li Y, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2006**, *97*:1~8
- [10] Gray M J, Jasper J D, Wilkinson A P, et al. *Chem. Mater.*, **1997**, *9*:976~980
- [11] Garcia R, Shannon I J, Slawin A M Z, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2003**, *58*:91~104
- [12] Garcia R, Philp E F, Slawin A M Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*:1421~1427
- [13] SMART and SAINT Software Packages; Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc.: Madison, WI, **1996**.
- [14] Sheldrick G M. *SHELXL Program, Version 5.1*; Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, **1997**.
- [15] Ashtekar S, Chilukuri S V V, Prakash A M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*:3665~3670
- [16] Tuel A, Arcon I, Tusar N N, et al. *Micro. Mater.*, **1996**, *7*:271~284
- [17] Rajic N, Gabrovsek R, Ristic A, et al. *Thermochimica Acta*, **1997**, *306*:31~36