

开放骨架磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的晶化过程

卢慧英¹ 刘 舒² 徐 君³ 闫文付^{*1} 刘志强² 邓 风³ 徐如人^{*1}
(¹ 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)
(² 中国科学院长春应用化学研究所, 长春质谱中心, 长春 130022)
(³ 中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室,
国家大型科学仪器中心·武汉磁共振中心, 武汉 430071)

摘要: 以乙二胺为结构导向剂, 在 200 °C 加热物质的量组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{en}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:1:2:226$ 的初始混合物(en=乙二胺), 合成了三维开放骨架磷酸铝化合物 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 。用 X-射线衍射、元素分析、pH 测量、液体核磁共振以及电喷雾质谱研究了其晶化过程。依据质谱数据, 开发了一个系统枚举在晶化过程中可能生成的小结构单元分子式的方法。研究发现在 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的晶化过程中经历了层状磷酸铝 UiO-15 和 UiO-13 中间相, 液相中 Al 物种的浓度极低, 在晶化过程中生成的小结构单元中 P-OH 逐渐增多, 乙二胺分子逐渐质子化, 在晶化过程中生成了磷酸铝的 4 元环和 6 元环。用电喷雾质谱研究晶化过程中的液相可以获得小结构单元的结构和组成信息。

关键词: 沸石; 磷酸铝; 电喷雾质谱; 晶化机理

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)09-1885-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.251

Crystallization Process of Open-Framework Aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-12}$

LU Hui-Ying¹ LIU Shu² XU Jun³ YAN Wen-Fu^{*1} LIU Zhi-Qiang² DENG Feng³ XU Ru-Ren^{*1}
(¹State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,
College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)
(²National Center for Mass spectrometry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)
(³State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, National Center for Magnetic Resonance
in Wuhan, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: Upon heating the initial mixture with the composition of $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{en}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:1:2:226$ at 200 °C for 12 h, where en is ethylenediamine, a three-dimensional open-framework aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-12}$ was obtained. The crystallization process of $\text{AlPO}_4\text{-12}$ was investigated using X-ray diffraction, elemental analysis, pH measurement, liquid NMR, and electrospray ionization mass spectra (ESI-MS). On the basis of the ESI-MS data, a method was developed to systematically enumerate the formula of the fragments formed during the crystallization of $\text{AlPO}_4\text{-12}$. It was found that intermediate phases of layered aluminophosphates UiO-15 and UiO-13 were formed prior the crystallization of $\text{AlPO}_4\text{-12}$. The concentration of Al species in the liquid throughout the crystallization was extremely low. A gradual increase of P-OH group in the P species in the liquid and a gradual protonation of ethylenediamine during the crystallization were observed. The formation of 4- and 6-membered rings was confirmed by the ESI-MS data. The utilization of ESI-MS in the investigation of the crystallization

收稿日期: 2015-06-08。收修改稿日期: 2015-07-24。

国家自然科学基金(No.21171063), 国家优秀青年科学基金(No.21222103), 国家重点基础研究发展规划项目(No.2011CB808703), 长江学者和创新团队发展计划(No.IRT101713018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanw@jlu.edu.cn, rrxu@jlu.edu.cn

process of microporous crystalline materials may allow us to determine the structural information and the formula of the fragments formed during the crystallization.

Key words: zeolite; aluminophosphate; electrospray ionization mass spectrometry; crystallization mechanism

1982 年美国联合碳化物公司(UCC)的科学家们开发出了一类新型磷酸铝分子筛($\text{AlPO}_4\text{-}n$)^[1],此后,人们在水热和溶剂热条件下合成出了大量具有不同化学计量比和维度的开放骨架磷酸铝化合物,极大地丰富了无机微孔晶体材料的组成和结构类型^[2-4]。在开放骨架磷酸铝中,铝氧多面体($\text{AlO}_n, n=4, 5, 6$)和磷氧四面体(PO_4)通过共顶点的氧原子相连。由于铝氧多面体和磷氧四面体的连接方式多样,人们已经合成出了具有一维链状、二维层状和三维开放骨架磷酸铝结构 200 多种^[5-19]。

到目前为止,国际分子筛协会(International Zeolite Association, IZA) 下属的结构委员会已经确认了 225 种分子筛结构^[20],在这些分子筛结构和 200 多种开放骨架磷酸铝的合成中,除了需要反应介质以及含有骨架元素的化学试剂外,往往还需要额外添加一种或多种无机或有机试剂。如果不添加这些试剂,则在相同的晶化条件下就不能得到相应的开放骨架结构,因此这些无机或有机试剂被称为模板剂或结构导向剂,模板剂或结构导向剂在开放骨架材料生成过程中所起作用被称为模板效应或结构导向效应。研究表明,一种模板剂可以导致多种开放骨架结构的生成,比如在不同的反应条件下,乙二胺可以导向层状磷酸铝 UiO-13、UiO-15 和三维开放骨架磷酸铝化合物 $\text{AlPO}_4\text{-}12$ 的生成。而不同的模板剂在一定的反应条件下,可以导向同一种开放骨架结构,比如有超过 85 种有机胺可以导向磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-}5$ ^[21]的生成。

研究开放骨架材料的晶化过程及机理有助于实现具有特定开放骨架结构的定向合成^[22-30]。由于磷酸铝合成体系较为简单,涉及的原料通常只包括 Al 源、P 源、模板剂或结构导向剂以及溶剂等,骨架中的 ^{27}Al 和 ^{31}P 的天然丰度高,其配位状态可用 NMR 技术进行表征,因此非常适合进行晶化过程及晶化机理研究。研究开放骨架材料的晶化过程及晶化机理需要借助多种表征手段,包括核磁共振(NMR)、高分辨透射电子显微技术(HRTEM)、X-射线衍射技术(XRD)^[31-32]和电喷雾质谱(ESI-MS)等^[33-36]。质谱学方法是一种同时具备高特异性和高灵敏度且

在有机分子识别方面得到了广泛应用的方法。近年来, Schüth 及其合作者用电喷雾质谱技术研究了合成沸石的极稀溶液中生成的硅酸根物种^[33-34]。

我们以乙二胺为结构导向剂,在水热条件下合成了开放骨架磷酸铝化合物 $\text{AlPO}_4\text{-}12$ ^[37],用 X-射线衍射(XRD)、元素分析(ICP)、液体核磁和电喷雾质谱等表征技术和测试手段对其晶化过程进行了研究。根据电喷雾质谱数据,我们分析了处于不同晶化阶段的液相中可能存在的碎片结构,为更好地揭示开放骨架磷酸铝化合物的晶化过程及晶化机理提供支持。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:磷酸(优级纯,85%水溶液,国药集团化学试剂有限公司),薄水铝石(Al_2O_3 含量为 72.7%,Sasol 公司),乙二胺(>99%,天津福晨),超纯水(Milli-Q RIOS-16)。

仪器设备及测试条件:LTQ XL 线性离子阱质谱仪(美国 Thermo),配备 ESI 电喷雾离子源,使用负离子模式检测,质量扫描范围是 m/z 100~900 Da,喷雾电压为 4.0 kV,毛细管电压: -20 V,毛细管温度:250 °C,透镜电压为 -110 V,壳气为 N_2 流速为 $36 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$;D/MAX-III A 型 X-射线衍射仪(日本 Rigaku);3300DV ICP 分析仪(美国 Perkin-Elmer);HC-3018R 高速冷冻离心机;Sartorius PB-10 德国赛多利斯 pH 计;BRUKER AVANCE III 500 型核磁共振波谱仪, ^{31}P 、 ^{27}Al 和 ^{13}C 的磁场共振频率分别为 202.45、130.32 和 125.77 MHz,弛豫时间分别为 1.5、0.5 和 0.5 s,利用单脉冲采样, ^{31}P 、 ^{13}C 、 ^{27}Al 的脉冲宽度分别为 11.50、9.80 和 9.80 μs ,空白核磁管的底采样与 ^{27}Al 的采样条件一致。

1.2 合成

合成过程:称取 5.52 g 磷酸于烧杯中,加入 96 mL 超纯水,搅拌至均匀,再加入 3.36 g 薄水铝石,搅拌 2 h,然后加入 3.24 mL 乙二胺,在室温下继续搅拌 2 h,所得混合物的物质的量组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} : n_{\text{P}_2\text{O}_5} : n_{\text{en}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 1 : 2 : 226$ (en=乙二胺),将等量的混合物(约

8 mL)分别装入若干带有聚四氟乙烯内衬且容积约为 15 mL 的反应釜中,然后将反应釜放入 200 °C 烘箱中并开始计时,每隔一定时间取出一个反应釜,用自来水冷却至室温,测量其 pH 值。将产物中的固相和液相用离心机分离(转速 $9\ 800\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心力 $10\ 737\ \text{g}$),吸取上部清液进行 Al、P 元素浓度、电喷雾质谱以及液相 NMR 分析,离心所得固体通过真空冷冻干燥待测。

2 结果与讨论

2.1 固相的 XRD 分析

图 1 为晶化不同时间的离心分离固体的 XRD 图。从图 1 可以看出,晶化 1 h,产物中没有出现磷酸铝的长程有序结构;当晶化时间延长到 1.25~2.5 h 的时候,产物为中间相层状磷酸铝化合物 UiO-15^[38]($[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$),当晶化 4 h 时,除了中间相层状磷酸铝 UiO-15 外,最终产物三维开放骨架磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ ($[\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{13}][\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}]$)和另外一种中间相层状磷酸铝 UiO-13($[\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_9][\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}]$)^[39]的长程有序结构也开始出现,相应特征衍射峰清晰可见。继续延长晶化时间到 6 h,层状磷酸铝 UiO-15 完全消失,产物为 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 和 UiO-13 的混相,当晶化时间达到 12 h 时,UiO-13 完全消失,产物为 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的纯相。这些结果表明在晶化初期,初始混合物的局部环境有利于 UiO-15 的生成,随着晶化的进行,初始混合物中的 Al、P 以及双质子化的乙二胺被固化到 UiO-15 中,液相或无定形磷酸铝

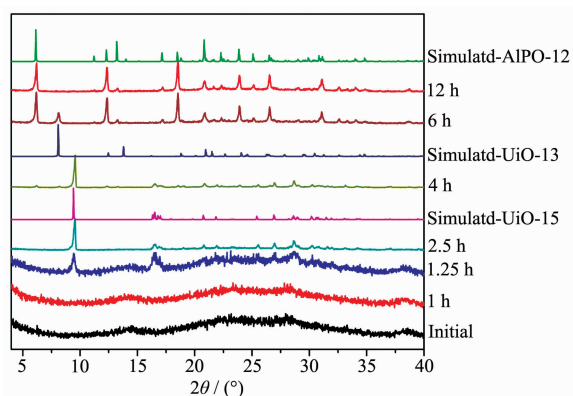


图 1 处于不同晶化阶段的固体样品的 XRD 图与 UiO-15、UiO-13 和 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的模拟 XRD 图

Fig.1 Simulated XRD patterns of UiO-15, UiO-13 and $\text{AlPO}_4\text{-12}$, and the experimental patterns of solid samples isolated throughout the hydrothermal treatment period

的成分发生了变化(主要是 Al、P 在液相中的浓度),更有利于 UiO-13 和最终产物 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的生成,随着晶化的继续进行,液相环境有利于 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的稳定,越来越不利于 UiO-15 和 UiO-13 的生成,导致二者逐渐溶解,最终消失,生成了高结晶度的 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 。

2.2 液相的 Al、P 浓度及 pH 值

图 2 为处于不同晶化阶段的液相中的 Al、P 浓度,可以看出在整个晶化过程中,P 浓度保持下降的趋势。如果磷酸不与铝源和乙二胺反应,全部溶解到溶剂水中,理论 P 浓度应该为 $0.563\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,而初始液相浓度为 $0.236\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明在初始混合物中,约有 41.9%的磷酸同铝源反应生成了无定形的磷酸铝固体。在整个晶化过程中,Al 的浓度很低且基本保持不变,表明在晶化过程中铝源是逐步溶解的,铝源的溶解速率同无定形或结晶性磷酸铝的生成速率相当。

图 3 为处于不同晶化阶段液相的 pH 值,可以

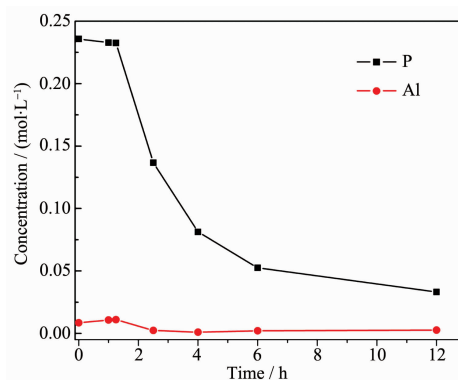


图 2 处于不同晶化阶段的液相中的 Al、P 浓度
Fig.2 Concentrations of Al and P in the liquid phases isolated throughout the hydrothermal treatment period

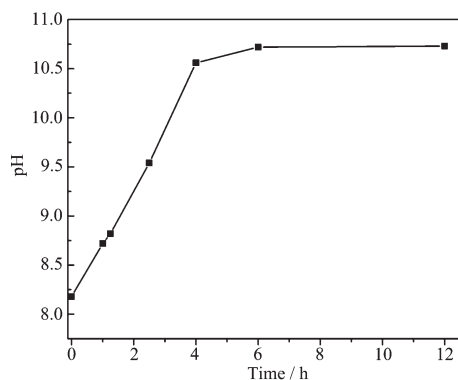


图 3 处于不同晶化阶段的液相的 pH 值
Fig.3 pH values of the liquid phases isolated throughout the hydrothermal treatment period

看出在整个晶化过程中, pH 值先逐渐升高, 当晶化 12 h 时, 生成最终产物 $\text{AlPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 此后 pH 值基本保持不变, 表明在开始阶段, 发生了磷酸同铝源的缩合以及磷酸同乙二胺的中和反应, 快速消耗了液相中的游离质子, 到了 4 h 后, 游离质子基本被消耗完毕, pH 值从而基本保持不变。

2.3 液相的核磁分析

图 4 为处于不同晶化阶段 (0~12 h) 的液相的 ^{27}Al NMR 谱图, 可以看出处于不同晶化阶段液相给出的信号的化学位移略有不同。Blank (空白参比) 图谱的 68 为空核磁管产生的本底信号。在晶化反应开始后 1~1.25 h 的图谱中可以观察到 48.35 和 48.45 两个弱信号, 可以归属为反应溶液中四配位的 Al 物种。有趣的是在晶化的其它阶段, 液相中均没有出现四配位的 Al 物种, 并且也没有出现其它类型的 Al 物种。根据处于不同晶化阶段的液相中

的 Al、P 浓度分析可知, 在整个晶化过程中, 液相中的 Al 浓度都很低, 只有在这两个时间节点液相中 Al 的浓度还略高一些, 表明由于液相中游离 Al 物种的浓度太低, 即使用灵敏的 NMR 技术也难以检测到。

图 5 为处于不同晶化阶段 (0~12 h) 的液相的 ^{31}P NMR 谱图。随着反应时间的进行, P 原子的化学位移逐渐向低场移动, 说明反应溶液中含磷物种的质子化程度增加, 无机小结构单元中的 P-OH 基团增多, 从而导致液相中自由质子的浓度下降, 液相的 pH 值升高, 与液相的 pH 值的演化相一致。

图 6 为处于不同晶化阶段 (0~12 h) 的液相的 ^{13}C NMR 谱图。从图我们观察到从起始凝胶至最终晶化 12 h, 图谱中主峰信号在 37~42。标准乙二胺的 ^{13}C NMR 信号的化学位移约在 45, 说明在反应过程中大部分乙二胺均保持完整, 随着晶化的进行, 溶

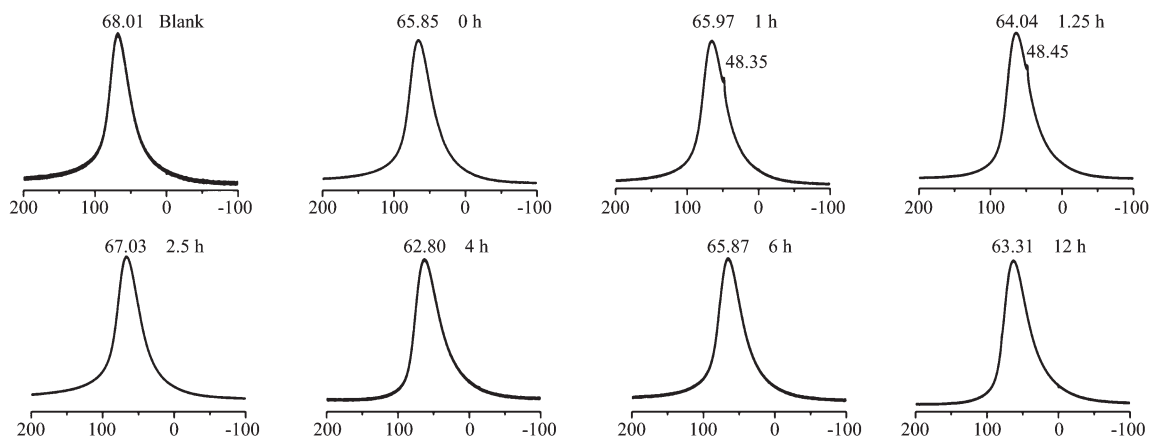


图 4 不同晶化阶段的液相 ^{27}Al NMR 谱图

Fig.4 Liquid state ^{27}Al NMR spectra of the isolated liquids throughout the hydrothermal treatment period

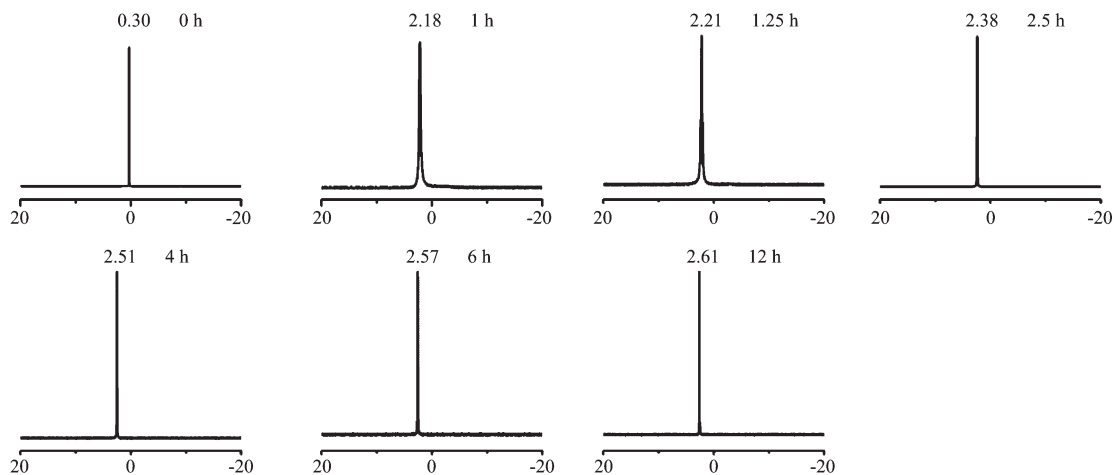


图 5 不同晶化阶段的液相 ^{31}P NMR 谱图

Fig.5 Liquid state ^{31}P NMR spectra of the isolated liquids throughout the hydrothermal treatment period

续表 1

293.2		78.1	56.2	48.1	69.7	67.2	42.8	60.1
294.5								10.5
296.5								8.2
312.6								17.0
339.6	8.5							10.7
340.5								10.6
356.4								10.5
372.5			11.3					14.6
376.4	100.0	30.1	84.8	30.4	86.2	64.2	73.5	100.0
377.5	21.5		17.1		18.1	14.0	15.1	20.6
378.4	9.5							9.2
390.2	24.3				10.3		8.7	33.6
391.2		38.7	65.2	42.8	61.8	57.2	38.2	28.3
392.5	20.3	8.7	18.0		19.3	16.7	13.7	23.7
394.5	11.4		10.2		9.3	8.8		12.5
404.4								9.6
406.4								8.8
408.5	17.9		18.9		18.0	16.8	13.4	25.3
409.5								8.0
410.4			8.2					11.5
421.5								8.0
422.4								8.2
488.9		18.3	21.5	18.5	23.8	20.7	12.7	11.8
548.9			9.7	11.5	13.6	9.5		
586.8		9.7						
591.9								14.7
597.9			8.8	11.3	14.7	10.0		
646.9		17.6	12.5	13.5	18.6	14.8		
676.9			9.5	14.3	17.6	10.5		
689.9								9.4
695.9		10.2						
725.9		10.8		10.6	13.0	8.2		
744.8		18.1			11.4	10.5		
755.8			8.4	10.7	11.9			
774.8		8.8						
804.9		14.1	17.4	23.8	25.2	14.2	8.3	
842.7		13.2						
853.9		14.2	12.1	16.9	16.1	11.4		
870.4		8.5						
890.8								9.8

峰可归属为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{PO}_4$ 的簇合峰, m/z 为 293.2 的峰可归属为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_3\text{PO}_4$, 同理 m/z 为 391.2、488.9、586.8 的峰分别为 H_2PO_4^- 增加 3 个、4 个和 5 个 H_3PO_4 分子的峰, 因此这些峰均是磷酸的簇合峰。

表 1 中的数据表明, 在整个晶化过程中, 有些峰一直存在, 随着晶化的进行, 有些峰逐渐消失, 而有些峰则开始出现, 比如当晶化 12 h 时, 质谱图中出现了一些新的峰, 包括 m/z 为 117.3、173.4、283.6、294.5、296.5、312.6、340.5、356.4 等的峰。对质谱数

据进行分析,并还原出其所代表的小结构单元的分子式以及结构是利用质谱数据进行晶化机理研究的关键。为了准确无误且系统地分析所得到的各个 m/z 谱峰,我们利用 Matlab 软件对所有可能的分子式进行了枚举和筛选。

根据所使用的化学试剂,存在于液相中的物种只可能为 Al、P、O、C、N 以及 H 等 6 种,因此可将这些存在于液相中的小结构单元的通式写为: $\text{Al}_x\text{P}_y\text{O}_z\text{C}_a\text{N}_b\text{H}_c$, 考虑到结构导向剂为乙二胺,能存在于液相中的最大颗粒的尺寸限制(如果颗粒的直径 >1 nm,电喷雾质谱将不能检测^[33]),我们将分子式中各个元素的个数进行了如下限制: $x(0\sim4)$ 、 $y(0\sim4)$ 、 $z(0\sim32)$ 、 $a(0\sim2)$ 、 $b(0\sim2)$ 、 $c(0\sim32)$ 。元素的形式电荷和原子量分别为: Al(+3, 26.981 5)、P(+5, 30.973 8)、O(-2, 15.999 4)、C(+4, 12.010 7)、N(-3, 14.006 7)以及 H(+1, 1.007 9)。根据需要,可以将小结构单元的整体电荷限定为 -1、-2、-3、-4 等。将所得到的峰的 m/z 限定在实验范围内(100~900),并只保留了同实验

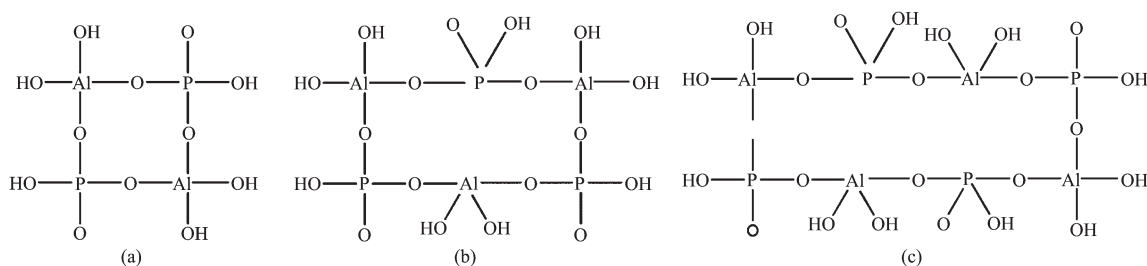
所得到的信号强度不低于 8% 的峰,结果列于表 2。在 Schüth 及其合作者用电喷雾离子化质谱研究以四丙基氢氧化铵为模板剂合成沸石的极稀溶液中硅酸根物种的工作中,发现主要的物种会在质谱仪中发生丙基氧化等气相反应,生成一些具有特定 m/z 值的峰^[33]。因此,在表 2 列出的对应的 m/z 的分子式中,有的会含有一些有机碎片。在这些峰中,有些比较容易确定结构,比如 m/z 为 157.0 的分子式可以为 $\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{12}\text{H}_6^{2-}$ 、 $\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{18}\text{H}_9^{3-}$ 以及 $\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{24}\text{H}_{12}^{4-}$, 分别对应环形四聚体(4 元环)、六聚体(6 元环)以及八聚体(8 元环),如图 7 所示。在 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的开放骨架中存在 4 元环和 6 元环,但没有 8 元环,表明在晶化过程中,这些峰可能代表了 4 元环和 6 元环。通过进一步分析并构筑这些质谱信号所代表的结构单元的结构,将有助于理解在晶化过程中存在于液相中的小结构单元,从而在分子层次上探究开放骨架材料的晶化过程与机理,也有助于理解结构导向效应。

表 2 实验所得的 m/z 所对应的可能的分子式Table 2 Possible formula of the experimentally obtained m/z

m/z	Molecular formula	m/z	Molecular formula	m/z	Molecular formula
143	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_4\text{PO}_5^-$	293	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_{17}\text{Al}_2\text{O}_{12}^-$	453	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_{19}\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{18}^-$
143	$\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_4+\text{H}_3\text{PO}_4^-$	313	$\text{NH}_2+\text{H}_5\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{11}^-$	453	$\text{CH}_2+\text{H}_{23}\text{Al}_3\text{PO}_{19}^-$
143	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_6\text{AlO}_5^-$	327	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_3\text{AlP}_3\text{O}_{11}^-$	453	$\text{NH}_2+\text{H}_{24}\text{P}_3\text{O}_{20}^-$
157	$\text{en}+\text{H}_2\text{PO}_4^-$	339	$\text{H}_{21}\text{P}_2\text{O}_{16}^-$	453	$\text{NH}_2+\text{H}_{25}\text{Al}_4\text{O}_{19}^-$
157	$\text{H}_6\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{12}^{2-}$	357	$\text{H}_6\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_{13}^-$	453	$\text{H}_{28}\text{AlP}_2\text{O}_{21}^-$
157	$\text{H}_9\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{18}^{3-}$	377	$\text{H}_6\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{14}^-$	489	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_4\text{Al}_4\text{P}_3\text{O}_{16}^-$
157	$\text{H}_{12}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{24}^{4-}$	391	$\text{H}_{11}\text{P}_4\text{O}_{16}^-$	489	$\text{CH}_2+\text{H}_9\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_{18}^-$
163	$\text{N}_2\text{H}_4+\text{H}_8\text{AlO}_6^-$	409	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_3\text{Al}_4\text{P}_2\text{O}_{13}^-$	489	$\text{NH}_2+\text{H}_{11}\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{18}^-$
173	$\text{H}_7\text{Al}_2\text{O}_7^-$	409	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_4\text{AlP}_4\text{O}_{14}^-$	489	$\text{H}_{15}\text{Al}_4\text{P}_2\text{O}_{19}^-$
173	$\text{en}+\text{H}_4\text{PO}_5^-$	409	$\text{CH}_2+\text{H}_8\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{15}^-$	549	$\text{CH}_2+\text{H}_{10}\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{20}^-$
177	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2+\text{H}_6\text{PO}_6^-$	409	$\text{NH}_2+\text{H}_{10}\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_{15}^-$	549	$\text{NH}_2+\text{H}_{12}\text{Al}_4\text{P}_3\text{O}_{20}^-$
177	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{10}\text{AlO}_7^-$	409	$\text{H}_{13}\text{P}_4\text{O}_{17}^-$	587	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_7\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{20}^-$
177	$\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_4+\text{H}_8\text{AlO}_6^-$	421	$\text{en}+\text{H}_2\text{AlP}_4\text{O}_{13}^-$	587	$\text{NH}_2+\text{H}_{14}\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{22}^-$
177	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2+\text{H}_{10}\text{AlO}_6^-$	421	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{10}\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_{15}^-$	587	$\text{H}_{18}\text{Al}_4\text{P}_3\text{O}_{23}^-$
179	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_8\text{PO}_7^-$	421	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{12}\text{Al}_4\text{PO}_{16}^-$	597	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{16}\text{Al}_4\text{P}_3\text{O}_{22}^-$
185	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_5\text{Al}_2\text{O}_6^-$	421	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_{11}\text{P}_4\text{O}_{16}^-$	597	$\text{CH}_2+\text{H}_{21}\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{24}^-$
187	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{HP}_2\text{O}_6^-$	421	$\text{CH}_2+\text{H}_{15}\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{17}^-$	597	$\text{NH}_2+\text{H}_{23}\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{24}^-$
187	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_3\text{AlPO}_6^-$	421	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_{12}\text{Al}_4\text{PO}_{15}^-$	597	$\text{H}_{27}\text{Al}_4\text{P}_2\text{O}_{25}^-$
187	$\text{CH}_2+\text{H}_7\text{Al}_2\text{O}_7^-$	421	$\text{en}+\text{H}_{20}\text{Al}_2\text{PO}_{16}^-$	647	$\text{NH}_2+\text{H}_{15}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{24}^-$
195	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$	421	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{27}\text{P}_2\text{O}_{19}^-$	665	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{27}\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_{27}^-$
212	$\text{CH}_2+\text{Al}_2\text{PO}_7\text{H}_2^-$	421	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2+\text{H}_{24}\text{Al}_3\text{O}_{17}^-$	677	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{17}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{25}^-$
227	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{Al}_3\text{PO}_7\text{H}_2^-$	423	$\text{en}+\text{HAl}_4\text{P}_2\text{O}_{12}^-$	677	$\text{NH}_2+\text{H}_{24}\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{27}^-$
227	$\text{CH}_2+\text{P}_2\text{O}_9\text{H}_7^-$	423	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_8\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{15}^-$	677	$\text{H}_{28}\text{Al}_4\text{P}_3\text{O}_{28}^-$
227	$\text{NH}_2+\text{H}_9\text{AlPO}_9^-$	435	$\text{H}_8\text{P}_5\text{O}_{17}^-$	685	$\text{H}_{21}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{27}^-$

续表 2

227	$\text{H}_{13}\text{Al}_2\text{O}_{10}^-$	441	$\text{en}+\text{H}_3\text{Al}_4\text{P}_2\text{O}_{13}^-$	695	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{19}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{26}^-$
235	$\text{en}+\text{H}_5\text{AlPO}_7^-$	441	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{10}\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{16}^-$	695	$\text{NH}_2+\text{H}_{26}\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{28}^-$
241	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_7\text{P}_2\text{O}_9^-$	441	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_{12}\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_{16}^-$	695	$\text{H}_{30}\text{Al}_4\text{P}_3\text{O}_{29}^-$
241	$\text{CH}_2\text{NH}_2+\text{H}_9\text{AlPO}_5^-$	441	$\text{CH}_2+\text{H}_{15}\text{P}_4\text{O}_{18}^-$	725	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{28}\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{29}^-$
241	$\text{CH}_2+\text{H}_{13}\text{Al}_2\text{O}_{10}^-$	441	$\text{CH}_2+\text{H}_{16}\text{Al}_4\text{PO}_{17}^-$	745	$\text{en}+\text{H}_{21}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{27}^-$
255	$\text{en}+\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	441	$\text{NH}_2+\text{H}_{17}\text{AlP}_3\text{O}_{18}^-$	755	$\text{NH}_2+\text{H}_{27}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{30}^-$
255	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{13}\text{Al}_2\text{O}_{10}^-$	453	$\text{en}+\text{H}_{10}\text{Al}_3\text{P}_2\text{O}_{15}^-$	775	$\text{H}_{31}\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{32}^-$
293	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{15}\text{AlPO}_{12}^-$	453	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_{17}\text{AlP}_3\text{O}_{18}^-$		

图 7 m/z 为 157.0 的分子式 $\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{12}\text{H}_6^{2-}$ (a)、 $\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{18}\text{H}_9^{3-}$ (b) 以及 $\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{24}\text{H}_{12}^{4-}$ (c) 所代表的 4、6、8 元环Fig.7 Possible ring-like structure represented by the m/z of 157.0 with the formula of $\text{Al}_2\text{P}_2\text{O}_{12}\text{H}_6^{2-}$ (a), $\text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{18}\text{H}_9^{3-}$ (b), and $\text{Al}_4\text{P}_4\text{O}_{24}\text{H}_{12}^{4-}$ (c)

3 结 论

在三维开放骨架磷酸铝 $\text{AlPO}_4\text{-12}$ 的晶化过程中,液相中的 Al 含量一直极低,P 含量先迅速下降,然后趋于稳定。液相的 pH 值先迅速上升,然后趋于平稳。电喷雾质谱数据表明液相中存在着 4 元环和 6 元环,也有一些大量结构待确认的磷酸铝小结构单元。根据元素的种类和 m/z 数据开发了枚举小结构单元分子式的方法,为系统研究液相中小结构单元的结构提供了基础和深入理解开放骨架磷酸铝的晶化机理提供准确的信息。

参考文献:

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**(4):1146-1147
- [2] Yu J, Xu R. *Acc. Chem. Res.*, **2003**,**36**(7):481-490
- [3] Yu J, Xu R. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**,**35**(7):593-604
- [4] Li Y, Yu J. *Chem. Rev.*, **2014**,**114**(14):7268-7316
- [5] Kongshaug K O, Fjellvag H P L K. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**(7):1591-1598
- [6] Morgan K R, Gainsford G J, Milestone N B. *Chem. Commun.*, **1997**(1):61-62
- [7] Yu J H, Sugiyama K, Hiraga K, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(11):3636-3642
- [8] Yu J H, Li J Y, Sugiyama K, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(7):1727-1732
- [9] Oliver S, Kuperman A, Lough A, et al. *Chem. Commun.*, **1996**(15):1761-1762
- [10] Yu J H, Sugiyama K, Zheng S, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(5):1208-1211
- [11] Xing H, Li J, Yan W, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(13):4179-4181
- [12] Huo Q S, Xu R R, Li S G, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**(12):875-876
- [13] Yan W, Yu J, Shi Z, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**50**(2/3):151-158
- [14] Yan W F, Yu J H, Xu R R, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**(9):2517-2519
- [15] Tuel A, Gramlich V, Baerlocher C. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**47**(2/3):217-229
- [16] Yan W, Yu J, Shi Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**(2):379-383
- [17] TONG Xiao-Qiang(全晓强), LU Hui-Ying(卢慧英), YAN Wen-Fu(闫文付), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(8):1639-1644
- [18] Bai Yun-Shan(白云山), DU Miao(杜淼), WANG Jing-Jie(王敬杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(9):1690-1694
- [19] LU Hui-Ying(卢慧英), TONG Xiao-Qiang(全晓强), YAN Wen-Fu(闫文付), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**,**34**(7):1571-1575

- [20]Baerlocher C, McCusker L B. *Database of Zeolite Structures*: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>
- [21]Bekku H, Flanigen E M, Jacobs P A, Jansen J C. *Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd Completely Revised and Expanded Edition*. New York: Elsevier, **2001**:236
- [22]Yan W, Song X, Xu R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**123**(1/2/3):50-62
- [23]Tong X, Xu J, Li X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**176**:112-122
- [24]Tong X, Xu J, Wang C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**155**:153-166
- [25]Tong X, Xu J, Wang C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**183**:108-116
- [26]Tong X, Xu J, Xin L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**164**:56-66
- [27]Lu H, Yan Y, Tong X, et al. *Sci. China Chem.*, **2014**,**57**(1):127-134
- [28]Lu H, Xu J, Gao P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**208**:105-112
- [29]Huang P, Xu J, Wang C, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(73):39011-39019
- [30]TIAN Ye(田野), WANG Shu-Rong(王淑荣), XU Ru-Ren(徐如人), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2015**,**36**(3):428-435
- [31]Xu J, Chen L, Zeng D, et al. *J. Phy. Chem. B*, **2007**,**111**(25):7105-7113
- [32]Mintova S, Olson N H, Bein T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38**(21):3201-3204
- [33]Pelster S A, Weimann B, Schaack B B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**(35):6674-6677
- [34]Lim I H, Schrader W, Schüth F. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**166**:20-36
- [35]Bussian P, Sobott F, Brutschy B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**,**39**(21):3901-3905
- [36]Pelster S A, Schrader W, Schüth F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(13):4310-4317
- [37]Parise J B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**(21):1449-1450
- [38]Kongshaug K O, Fjellvåg H, Lillerud K P. *J. Mater. Chem.*, **1999**,**9**(7):1591-1598
- [39]Kongshaug K O, Fjellvåg H, Lillerud K P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**32**(1/2):17-28