

二丙胺的结构微调对磷酸铝分子筛晶化过程影响的凝胶组成依赖性

王 子 闫文付* 徐如人

(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)

摘要: 以二丙胺异构体(二正丙胺 DPA 和二异丙胺 D-iPA)为结构导向剂, 在 200 °C 加热 2 组反应原料物质的量之比不同的初始凝胶, 合成出了高结晶度的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 。利用 X 射线粉末衍射分析、元素分析等表征手段, 研究了凝胶的晶化过程和液相的 pH 值以及 Al 和 P 的浓度演化。初始凝胶各组分的物质的量之比为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ 时, 以 DPA 为结构导向剂, 晶化过程中无中间相生成, 而以 D-iPA 为结构导向剂时, 晶化过程中生成了具有 12 元环孔道结构的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中间相; 初始凝胶各组分的物质的量之比为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ 时, 以 DPA 为结构导向剂, 晶化过程中生成了具有 18 元环孔道结构的磷酸铝分子筛 VPI-5 中间相, 而以 D-iPA 为结构导向剂时, 晶化过程中同时出现了 VPI-5 及 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 两种中间相。表明对于同一种有机胺, 凝胶物质的量之比的改变影响了其结构导向效应。理论计算结果显示质子化的 DPA 及 D-iPA 中 N 原子上的电荷有差异, 表明有机胺的结构微调影响其结构导向效应, 但该影响依赖于凝胶组成。

关键词: 沸石; 磷酸铝; 结构导向效应; 晶化途径; 中间相

中图分类号: O611.4; O613.62; O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1595-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.208

Initial-Gel-Composition-Dependence of Dipropylamine-Structure-Fine-Tuning Influence on the Crystallization Pathways of Aluminophosphate Molecular Sieve

WANG Zi YAN Wen-Fu* XU Ru-Ren

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The structure-directing effect of dipropylamine isomers, *i.e.*, di-*n*-propylamine (DPA) and diisopropylamine (D-iPA), was investigated. By heating the initial gels with certain composition at 200 °C for 24 h, highly crystalline aluminophosphate molecular sieve $\text{AlPO}_4\text{-11}$ was obtained. The crystallization processes were investigated using X-ray diffraction, elemental analysis and pH value measurement. For the crystallization process of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$, no intermediate phase was formed when the DPA was used as the structure-directing agent, whereas intermediate phase of aluminophosphate molecular sieve $\text{AlPO}_4\text{-5}$ was observed when the D-iPA was used as the structure-directing agent. For the crystallization process of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$, intermediate phase of aluminophosphate molecular sieve VPI-5 was formed when the DPA was used as the structure-directing agent, whereas intermediate phases of both VPI-5 and $\text{AlPO}_4\text{-5}$ were observed when the D-iPA was used as the structure-directing agent. Theoretical calculation showed that the charge on the N of the protonated DPA was different with that on the N of the protonated D-iPA. The results indicate that the structure-directing effect of amine can be affected by the composition of the initial gel and the fine-tuning of the structure of amine can influence its structure-directing effect. However, such influence is affected by the composition of the initial gel.

Keywords: zeolites; aluminophosphate; structure-directing effect; crystallization pathway; intermediate phase

收稿日期: 2017-03-15。收修改稿日期: 2017-06-11。

国家自然科学基金(No.21571075, 21320102001, 21621001)、国家重大研发计划(No.2016YFB0701100)和高等学校学科创新引智计划(No.B17020)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yanw@jlu.edu.cn

0 引言

沸石(zeolite)分子筛为具有规则微孔孔道(<2.0 nm)的结晶性硅铝酸盐,在催化、吸附、分离以及离子交换等方面具有广泛的应用^[1-2]。1982年,Wilson等成功开发了系列磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ ^[3-4],极大地丰富了微孔开放骨架晶体材料的组成^[5]。目前人们已经合成出上百种一维链状、二维层状和三维开放骨架的磷酸铝结构,上千种开放骨架磷酸铝化合物(注:“磷酸铝结构”指无机骨架的“拓扑结构”,如果 2 种磷酸铝化合物的无机骨架拓扑结构相同,但合成它们所用的有机胺不同,则称二者“同构”,但为 2 种不同的化合物)^[6-19]。

在沸石分子筛的合成中,除了需要使用提供骨架元素的原料以及作为反应介质的溶剂外,还需要额外使用碱金属氢氧化物或季铵碱,配制具有特定物质的量之比的初始凝胶。这些碱金属氢氧化物或季铵碱被称为模板剂或结构导向剂,碱金属或季铵阳离子存在于沸石分子筛骨架的孔道、笼或由无机骨架围成的空间中。在微孔磷酸铝分子筛或具有阴离子电性的开放骨架磷酸铝的合成中,除了 Al 源、P 源和作为反应介质的水或其它有机溶剂外,还需要额外使用种类繁多的有机胺。中性或质子化的有机胺存在于磷酸铝分子筛或开放骨架磷酸铝骨架的孔道、笼或由无机骨架围成的空间中。如果不额外使用这些试剂,则得不到相应的微孔晶体。这些额外使用的碱金属氢氧化物、季铵碱或有机胺对特定微孔或开放骨架结构的生成所起的作用被称为模板作用或结构导向作用^[20-26]。如果不向合成体系引入有机胺,而是引入同相应有机胺具有完全相同构型的非含氮有机分子,比如烃类,则得不到相应的开放骨架结构。比如在吡啶的存在下可以晶化出多种层状磷酸铝结构^[27-28],而如果向合成体系引入同吡啶具有完全相同构型的苯则得不到晶化产物;又如在哌啶的存在下可以晶化出磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-}34$ ^[29]和 $\text{AlPO}_4\text{-}17$ ^[30],而如果向合成体系引入同哌啶具有完全相同构型的环己烷则得不到相应的晶化产物。这些结果表明有机胺中的 N 原子在结构导向效应中起到了至关重要的作用,在保持其它合成参数不变的情况下,任何影响有机胺中 N 原子上电子云密度的因素都可能会影响该有机胺的结构导向效应。

在微孔晶体的合成中,结构导向效应体现在晶化过程中。对于一些合成体系,目标微孔结构直接从初始凝胶中形成,其晶核在诱导阶段从初始凝胶中生成,经生长阶段长成微米级的晶体(一些专门用于合成纳米晶的体系除外),有机胺表现出一种结构导向效应。而对于另外一些合成体系,在晶化过程中可能会形成多种微孔结构,随着晶化的进行,其他微孔结构逐渐溶解消失,只有目标微孔结构保持到了晶化过程结束,表明在不同的晶化阶段,有机胺的结构导向效应会发生变化,表现出多种结构导向效应。我们以前的研究表明有机胺的结构导向效应受凝胶组成、有机胺分子中官能团的位置、晶化温度、溶剂类型、局部环境等因素的影响^[31-46]。在本工作中,我们以二丙胺异构体(二正丙胺和二异丙胺)为结构导向剂,加热 2 组组成不同的初始凝胶,监测凝胶的晶化过程和液相 pH 值及 Al、P 浓度的演化,发现二丙胺的结构微调会对微孔磷酸铝的晶化过程产生影响,但该影响依赖于初始凝胶的组成,为进一步理解结构导向效应的本质和起源提供了新认识。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:薄水铝石(Boehmite, Al_2O_3 含量为 72.7%, Sasol 公司),磷酸(85%, 国药),二正丙胺(DPA, 98%, 国药),二异丙胺(D-iPA, 99%, 天津光复),超纯水。

仪器:D/MAX 2550 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku),Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压 50 kV,管电流 200 mA,扫描范围 $4^\circ\sim 40^\circ$,扫描速率 $12^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描步长 0.02° ;Sartorius PB-10 pH 计;Thermo Scientific ICAP 7000 元素分析仪。

1.2 实验过程

称量 11.5 g 磷酸于 100 mL 烧杯中,加入 64 mL 超纯水搅拌均匀,再加入 7.0 g 薄水铝石,搅拌 2 h 后,在搅拌条件下加入一定量的结构导向剂并继续搅拌 2 h,得到物质的量之比 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1.0:1.0:1.2:75 以及 1.0:1.0:1.0:75 的初始凝胶。将等量凝胶(约 10 mL)转移至若干釜衬容积约为 15 mL 的不锈钢反应釜中,将所有反应釜放入 200 °C 烘箱中并开始计时。每隔一定时间取出一个反应釜并用冷水冲凉,用离心机将得到的产物进行固液分离,固体样品冷冻干燥。

2 结果与讨论

2.1 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:$

75 的初始凝胶的晶化过程

2.1.1 晶化过程的 XRD 研究

图 1(a)给出了结构导向剂为 DPA 时初始凝胶在不同晶化阶段的固体产物的粉末 XRD 图和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 无机骨架的模拟 XRD 图。可以看出,在未被加热的初始凝胶中存在着长程有序结构,经核实查证为磷酸二正丙铵^[47]。当加热 60 min 后,除了磷酸二正丙铵的衍射峰($2\theta=14.0^\circ$)外,固相产物的 XRD 图中也出现了属于 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的弱衍射峰。当加热时间延长至 150 min 时,磷酸二正丙铵的衍射峰全部消失, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的主要衍射峰均清晰可见,但在 8.7° 也出现了不属于 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的衍射峰。经核实查证,在以 1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷为结构导向剂合成的三维开放骨架磷酸铝 STA-6^[48](铝磷比为 1:1)的模拟 XRD 中,首个强峰的峰位(8.73°)同此位置非常接近。经过仔细核对发现,除了位于 8.7° 弱峰外,实验 XRD 图中的其它衍射峰同 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的模拟 XRD 衍射峰可以很好地吻合。因此,尚不能确定位于 8.7° 的弱衍射峰的归属。当加热时间延长至 24 h 时,产物为高结晶度的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$,但 8.7° 的弱衍射峰仍然存在。

将结构导向剂换作 D-iPA,初始凝胶则经历了完全不同的晶化过程。图 1(b)给出了结构导向剂为 D-iPA 时初始凝胶在不同晶化阶段的固体产物的粉末 XRD 图和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 无机骨架的模拟 XRD 图。可以看出,同以 DPA 为结构导向剂的情形

完全不同,在未被加热的初始凝胶中未观察到任何长程有序结构。当加热 65 min 后,在初始凝胶中出现了少量具有 12 元环一维直孔道的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-5}$,当加热时间达到 90 min 时,生成了更多 $\text{AlPO}_4\text{-5}$,但同时也开始出现 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的长程有序结构,这与我们之前考察水量对初始凝胶的晶化行为的影响的结果一致^[44]。当加热时间达到 180 min 时, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的含量有所降低,生成了更多的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 。当晶化时间达到 24 h 时,产物为高结晶度的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$,而 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 则完全消失,且没有出现位于 8.7° 的衍射峰。这些结果表明同 N 原子相连的有机基团的结构从丙基微调成异丙基时,对 N 原子的结构导向效应产生了显著的影响。当有机基团为正丙基时, DPA 首先同磷酸生成了长程有序结构,影响了液相中有机胺的浓度,经过诱导期后,从初始凝胶中直接生成了 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的晶核。当有机基团为异丙基时, D-iPA 同磷酸没有生成长程有序结构,经过诱导期后,首先生成了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的晶核,之后才生成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的晶核,并且随着晶化的进行, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 又逐渐溶解。因此,研究有机胺的结构导向效应,了解液相成分的演化至关重要。

2.1.2 液相中 Al、P 浓度的演化

图 2(a)给出了结构导向剂为 DPA 时液相产物中 Al、P 浓度在不同晶化阶段的演化曲线。可以看出,液相中 Al 的初始浓度极低,只有约 $1.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,加热 60 min 后略有升高,达到 $6.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当加热 150 min 后,此时固相中已经有大量高结晶度的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 生成,液相中的 Al 浓度有了显著升高,达到 $0.36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,随着晶化的继续进行, Al 的浓度开

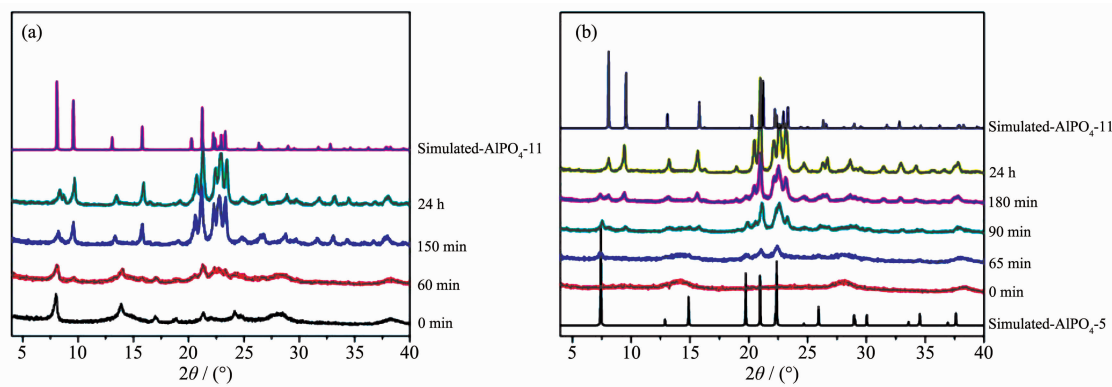


图 1 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (a)和 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (b) 的初始凝胶处于不同晶化阶段的固体样品 XRD 图

Fig.1 Powder XRD patterns of solid samples isolated throughout the hydrothermal treatment period of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (a) and $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (b)

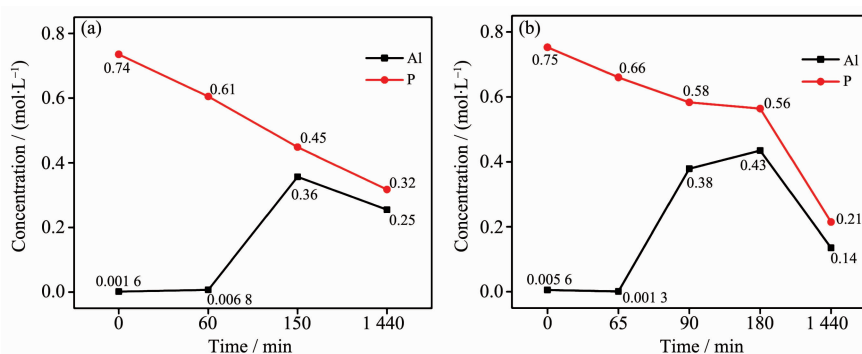


图 2 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (a)以及 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (b) 的初始凝胶液相中 Al、P 浓度在不同晶化阶段的演化曲线

Fig.2 Evolution of the concentrations of Al and P in the liquid phase of the samples isolated throughout the hydrothermal treatment period of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (a) and $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (b)

始逐渐下降,说明生成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 需要液相中的 Al 浓度维持在一定水平。不同于 Al 的浓度演化,在整个晶化过程中,P 的浓度随晶化时间的延长基本一直呈下降的趋势,表明液相中的 P 逐渐被固化到 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的骨架中。如果在初始凝胶中 P 源不与 Al 源反应而全部进入液相,则 P 在液相中的浓度应为 $1.48 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。ICP 元素分析表明,初始混合物的液相中 P 源的浓度为 $0.74 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明初始凝胶中 50% 的 P 源存在于液相。XRD 分析(图 1(a))显示在初始凝胶中生成了结晶性磷酸二正丙铵,因此在晶化的早期阶段,P 源不仅同液相中的 Al 物种反应生成无定形磷酸铝,还同有机胺反应生成了磷酸有机铵。

图 2(b)给出了结构导向剂为 D-iPA 的初始凝胶液相中 Al、P 浓度在不同阶段的演化曲线。同以 DPA 为结构导向剂的情况类似,初始凝胶液相中 Al 浓度很低,只有约 $5.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,加热 65 min 后浓度反而稍有下降(也可能来自测量误差),此时只有

少量的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 生成(见图 1(b)),当较多长程有序磷酸铝分子筛($\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$)生成后(加热 90 和 180 min),液相中的 Al 浓度开始显著升高,达到了 0.38 和 $0.43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明生长程有序的磷酸铝分子筛需要液相中 Al 的浓度维持在较高的水平。在整个晶化过程中,液相中 P 的浓度呈逐渐降低的趋势,表明液相中的 P 逐渐被固化到 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的骨架中。对比图 2(a)、(b)中的 P 浓度演化曲线可以看出,在 150 min 之前,尤其在 60~150 min 之间,以 DPA 为结构导向剂时液相中 P 浓度下降较快。从图 1 可以看出,在该阶段以 DPA 为结构导向剂的体系生成了较多的结晶性磷酸铝分子筛,导致液相中的 P 消耗较多。

2.1.3 液相 pH 值的演化

在磷酸铝分子筛的合成中需要将 Al 源、磷酸、有机胺和溶剂按照一定的比例混合到一起并搅拌均匀,生成初始凝胶,然后将初始凝胶在密闭条件

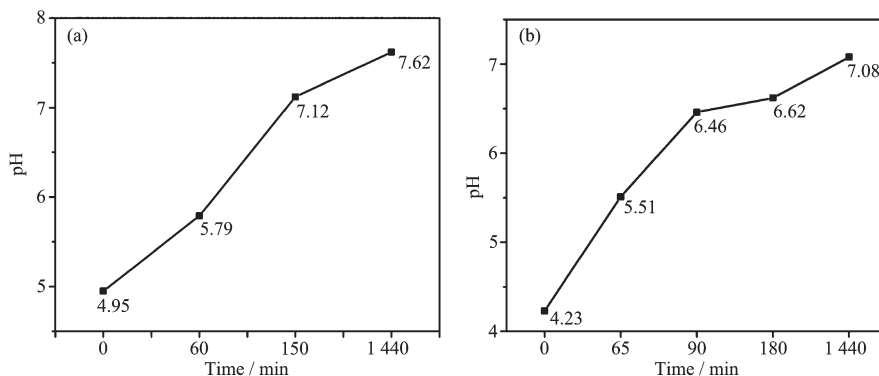


图 3 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (a)以及 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (b) 的初始凝胶液相 pH 值在不同晶化阶段的演化曲线

Fig.3 Evolution of the pH value of the liquid phase in the samples isolated throughout the hydrothermal treatment period of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (a) and $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ (b)

下加热一定时间。将原料混合后,Al 源会和磷酸反应生成无定形磷酸铝或磷酸铝小结构单元,有机胺也会同磷酸反应,发生酸碱中和反应,从磷酸解离出来的质子会同有机胺中的 N 原子结合,如果条件合适,会生成长程有序的磷酸有机铵结构,比如在本研究中就生成了结晶性磷酸二正丙铵。如果条件不合适,就不会生成长程有序的磷酸有机铵结构,比如当以 D-iPA 为结构导向剂时,就没有生成结晶性磷酸二异丙铵。图 3 给出了结构导向剂为 DPA(a) 和 D-iPA(b) 的液相产物 pH 值的演化曲线。可以看到在初始凝胶中,液相呈弱酸性,随着晶化的进行液相的 pH 值都呈逐渐升高的趋势,表明体系中的质子逐渐被消耗。但二者的演化曲线形状有明显的差异,表明 DPA 和 D-iPA 结构上的微小差异影响了其同磷酸的反应能力,从而影响了初始凝胶的晶化过程。

2.2 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:$

75 的初始凝胶的晶化过程

2.2.1 晶化过程的 XRD 研究

除了组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:$ 75 的初始凝胶外,我们也研究了组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ 的初始凝胶的晶化过程。图 4(a) 给出了结构导向剂为 DPA 的初始凝胶在不同晶化阶段的固体产物的粉末 XRD 图和 VPI-5 及 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 无机骨架的模拟 XRD 图。可以看出在初始凝胶中也出现了晶化度很好的磷酸二正丙铵,表明磷酸和 DPA 反应易生成长程有序结构。当加热 45 min 时,除了磷酸二正丙铵的衍射峰外,固相产

物的 XRD 图中也出现了明显的具有 18 元环孔道的磷酸铝分子筛 VPI-5 的衍射峰。Huang 等曾研究过以 DPA 为结构导向剂合成 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的晶化过程(凝胶组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:40$),在加热 60 min 时从固相产物的 XRD 图中观察到了不属于 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的衍射峰,当将固体产物用水洗后该衍射峰消失,因此他们认为其应为一个半晶质层状磷酸铝中间体^[49]。而在我们的研究中则首次观察到了磷酸铝分子筛 VPI-5 中间相。当加热时间达到 70 min 时,磷酸二正丙铵的衍射峰显著减弱,生成更多的 VPI-5,同时也开始出现 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的长程有序结构。当加热时间达到 150 min 时,VPI-5 的衍射峰几乎消失,磷酸二正丙铵的衍射峰也几乎完全消失,生成更多的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 。当晶化时间达到 24 h 时,产物为高结晶度的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$,VPI-5 完全消失,但在 8.7° 也出现了不属于 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的衍射峰。

在相同的物质的量之比时,如果将结构导向剂换成 D-iPA,初始凝胶则经历了完全不同的晶化过程。图 4(b) 给出了结构导向剂为 D-iPA 的初始凝胶在不同晶化阶段的固体产物的粉末 XRD 图和 VPI-5、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 无机骨架的模拟 XRD 图。可以看出,同以 DPA 为结构导向剂的情形完全不同,但同前面的以 D-iPA 为结构导向剂的情形类似,在初始凝胶中未生成任何长程有序结构。当加热 60 min 后,在初始凝胶中出现了大量 VPI-5 长程有序结构以及少量 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的长程有序结构。当加热时间达到 90 min 时,VPI-5 的含量显著降低, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的含量有所增加。当加热时间达到 150 min 时,VPI-5 完全消失, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的

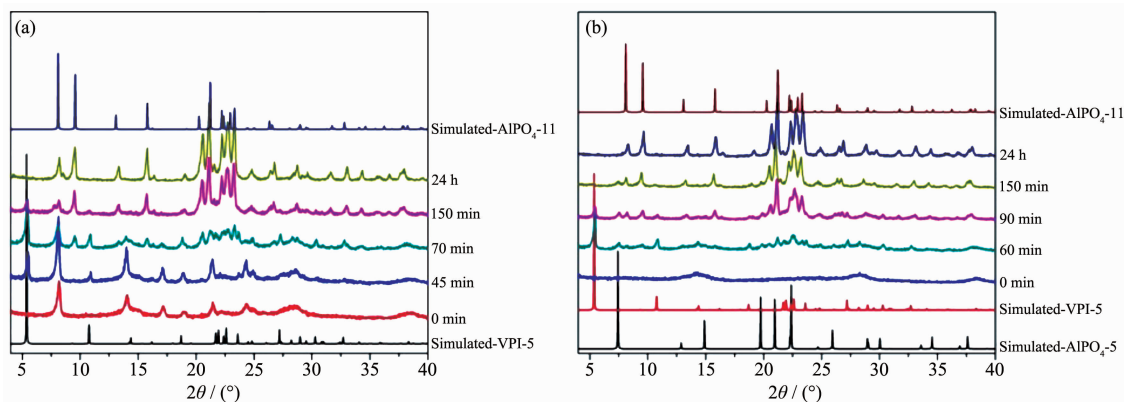


图 4 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (a) 以及 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (b)

的初始凝胶处于不同晶化阶段的固体样品 XRD 图

Fig.4 Powder XRD patterns of solid samples isolated throughout the hydrothermal treatment period of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (a) and $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (b)

含量几乎不变, $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 的含量显著增加。当加热时间达到 24 h 时, 产物为高结晶度的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$, 在 8.7° 并未出现衍射峰。

2.2.2 液相 Al、P 浓度的演化

图 5 给出了结构导向剂为 DPA(a)和 D-iPA(b) 时 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ 的凝胶液相产物中 Al、P 浓度在不同晶化阶段的演化曲线。同 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ 的初始凝胶晶化过程中液相中的 Al、P 浓度变化情况类似, 在晶

化早期阶段, Al 的浓度很低, 随着晶化的进行, 磷酸铝分子筛的长程有序结构开始大量生成, 导致液相中 Al 的浓度显著升高并逐渐降低。只是在以 D-iPA 为结构导向剂时, 加热 60 min 后, 已经生成了大量的磷酸铝分子筛 VPI-5, 但此时液相中 Al 的浓度依然极低, 和之前得到的结果不同。在整个晶化过程中, P 在 2 种初始凝胶液相中的浓度持续降低, 最后残存的浓度也非常接近, 但是二者的演化却不

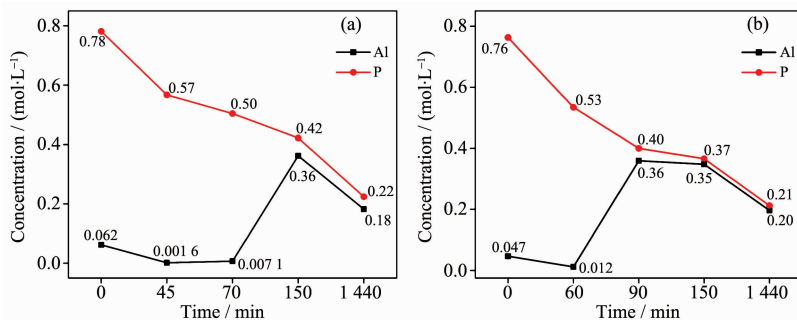


图 5 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (a) 以及 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (b) 的初始凝胶液相中的 Al、P 浓度在不同晶化阶段的演化曲线

Fig.5 Evolution of the concentrations of Al and P in the liquid phase of the samples isolated throughout the hydrothermal treatment period of the initial gel with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (a) and $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (b)

2.2.3 液相 pH 值的演化

图 6 给出了结构导向剂为 DPA(a)和 D-iPA(b) 时 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ 的初始凝胶液相 pH 值的演化曲线。可以看出同 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ 的初始凝胶液相 pH 值的演化类似, 两组实验的液相 pH 值随着晶化的进

行都呈逐渐升高的趋势。由于有机胺与 Al_2O_3 的物质的量之比从 1.2 降低为 1.0, 液相的初始 pH 值从 4.95(DPA) 和 4.23(D-iPA) 分别降到了 3.38(DPA) 和 3.46(D-iPA), 这一显著变化可能是促进磷酸铝分子筛中间相生成的原因。

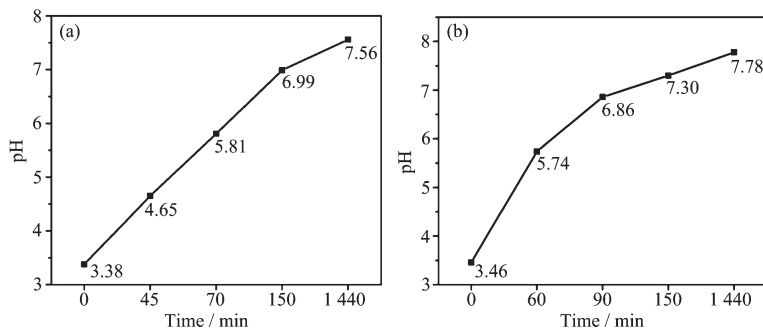


图 6 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (a) 以及 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (b) 的初始凝胶液相 pH 值在不同晶化阶段的演化曲线

Fig.6 Evolution of the pH value of the liquid phase in the samples isolated throughout the hydrothermal treatment period of the initial gel with the compositions of $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (a) and $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ (b)

2.3 二丙胺的结构微调对磷酸铝分子筛晶化过程的影响

图7为以二丙胺异构体(DPA和D-iPA)为结构导向剂,在200℃加热2组组成不同的初始凝胶的合成实验结果,可以看出4个合成体系分别经历了不同的晶化过程。对于 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$ 的初始凝胶,结构导向剂为DPA时,从初始凝胶中直接晶化出了 $\text{AlPO}_4\text{-11}$,当结构导向剂为D-iPA时,在晶化过程中生成了具有12元环孔道的磷酸铝分子筛 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 。对于 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.0:75$ 的初始凝胶,以DPA为结构导向剂时,在晶化过程中生成了具有18元环孔道结构的磷酸铝分子筛VPI-5中间相,而以D-iPA为结构导向剂时,晶化过程中则同时生成了VPI-5及 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 两种中间相。

上述结果表明对于物质的量之比相同的凝胶,从DPA到D-iPA的结构微调影响了凝胶的晶化过程,即改变了有机胺的结构导向效应,但这种影响也受凝胶中各组分物质的量之比的影响。而对于同一种有机胺,凝胶中各组分物质的量之比的变化也改变了凝胶的晶化过程,即有机胺的结构导向效应也受凝胶组成的影响。

研究结果表明有机胺的结构导向效应源自于N原子,影响N原子同其它物种相互作用的因素都会影响有机胺的结构导向效应。在开放骨架磷酸铝的合成中,磷酸释放出来的质子会同有机胺发生反应,使有机胺质子化,携带正电荷。对于阴离子开放

骨架,该正电荷可以平衡来自骨架的负电荷。而对于组成为 AlPO_4 的磷酸铝分子筛而言,骨架本身不带电荷,并不需要禁锢在其孔道内的有机胺质子化。如果存在于中性骨架磷酸铝分子筛的孔道中的有机胺没有质子化,则已经质子化的有机胺需要在晶化过程中脱掉N原子上的质子。Schnabel^[50]和Popescu^[51]用红外和拉曼光谱以及核磁共振研究了在水热条件下合成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中三乙胺的状态,发现孔道中的三乙胺是质子化的,孔道中还存在 OH^- 以平衡质子化的三乙胺上的正电荷。如果受热, OH^- 会和N原子上的质子结合以水的形式脱去,之后三乙胺发生霍夫曼降解反应,从孔道中脱除。在本合成体系,DPA和D-iPA可能也以质子化的形式进入到产物 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 以及中间相VPI-5和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的孔道中。因此,我们用Materials Studios软件中的Dmol3模块计算了质子化的DPA和D-iPA中N原子上的Hirshfeld电荷,如图8所示。可以看到,质子化的DPA的N原子上的电荷为 $-0.059e$,而质子化的D-iPA的N原子上的电荷为 $-0.066e$,二者有差别。对于同一物质的量之比的凝胶,该差别可能就足以改变有机胺的结构导向效应。对于同种有机胺,凝胶组成的改变会改变合成体系中质子化的有机胺的数量,也可能会改变凝胶的晶化过程。

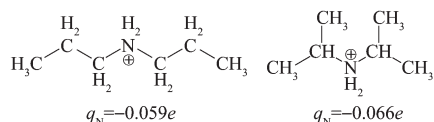


图8 质子化的DPA及D-iPA的结构及N原子上的电荷

Fig.8 Charges on N atoms and the structures of protonated DPA and D-iPA

3 结 论

我们详细考察了 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为1.0:1.0:1.2:75和1.0:1.0:1.0:75的初始凝胶的晶化过程,发现对于同一有机胺,凝胶组成会影响其结构导向效应,而对于相同物质的量之比的凝胶,DPA到D-iPA的结构微调也影响了其结构导向效应。理论计算表明在质子化后,2种有机胺中的N原子上的电荷有差异,对于同一种有机胺,物质的量之比的变化也会改变凝胶中结构导向剂同其它物种的比例,这2种因素可能是影响DPA和D-iPA结构导向效应的原因。

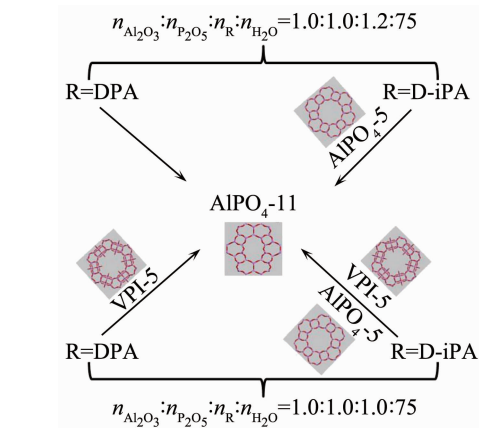


图7 组成为 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$,
1.0:1.0:1.0:75的初始凝胶的晶化结果

Fig.7 Summary of the crystallization of the initial gels with $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{DPA/D-iPA}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1.0:1.0:1.2:75$, 1.0:1.0:1.0:75

参考文献:

- [1] Xu R R, Pang W Q, Yu J H, et al. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*. New York: John Wiley & Sons, **2009**.
- [2] Kulprathipanja S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. New York: John Wiley & Sons, **2010**.
- [3] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**(4):1146-1147
- [4] Feng G, Cheng P, Yan W, et al. *Science*, **2016**,**351**(6278):1188-1191
- [5] Murugavel R, Choudhury A, Walawalkar M G, et al. *Chem. Rev.*, **2008**,**108**(9):3549-3655
- [6] Yu J H, Xu R R. *Acc. Chem. Res.*, **2003**,**36**(7):481-490
- [7] Yan W F, Yu J H, Xu R R, et al. *Chem. Mater.*, **2000**,**12**(9):2517-2519
- [8] Xing H Z, Li J Y, Yan W F, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(13):4179-4181
- [9] Yu J H, Sugiyama K, Zheng S, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(5):1208-1211
- [10] Zhou D, Chen L, Yu J H, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(12):4391-4397
- [11] Yan W F, Yu J H, Shi Z, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**,**50**(2/3):151-158
- [12] Shi L, Li J Y, Yu J H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**93**(1/2/3):325-330
- [13] TONG Xiao-Qiang(全晓强), LU Hui-Ying(卢慧英), HUANG Pai(黄湃), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(8):1639-1644
- [14] Xu Y H, Zhang B G, Chen X F, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**145**(1):220-226
- [15] Huo Q S, Xu R R, Li S G, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**:875-876
- [16] Wang G M, Li J H, Wei L, et al. *CrystEngComm*, **2015**,**17**(44):8414-8417
- [17] Yan W F, Yu J H, Shi Z, et al. *Chem. Commun.*, **2000**,**34**(15):1431-1432
- [18] LU Hui-Ying(卢慧英), TONG Xiao-Qiang(全晓强), YAN Yan(颜岩), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**,**34**(7):1571-1575
- [19] Wang G M, Li J H, Wei L, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(91):74811-74820
- [20] Barrer R M, Denny P J. *J. Chem. Soc.*, **1961**:971-982
- [21] Lok B M, Cannan T R, Messina C A. *Zeolites*, **1983**,**3**(4):282-291
- [22] Tapp N J, Milestone N B, Bibby D M. *Zeolites*, **1988**,**8**(3):183-188
- [23] Cundy C S, Cox P A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**82**(1/2):1-78
- [24] Chen Y L, Feng L. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2016**,**32**(6):1-7
- [25] LIU Ning(刘宁), WANG Ji-Qiong(王继琼), CHEN Biao-Hua(陈标华), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2016**,**37**(10):1817-1825
- [26] Wang X D, Huang Y J, Zhang X X, et al. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2017**,**33**(1):12-16
- [27] Chippindale A M, Powell A V, Bull L M, et al. *J. Solid State Chem.*, **1992**,**96**(1):199-210
- [28] Leech M A, Cowley A R, Prout K, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(1):451-456
- [29] Tuel A, Caldarelli S, Meden A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(24):5697-5705
- [30] Pluth J J, Smith J V, Bennett J M. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1986**,**42**(3):283-286
- [31] Sun Y Y, Xu J, Wang Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2017**,**240**:178-188
- [32] Huang P, Xu J, Qi G D, et al. *Sci. Rep.*, **2016**,**6**:22019
- [33] Lu H Y, Xu J, Gao P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**,**208**:105-112
- [34] Xin L, Sun H, Xu R R, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**:14940
- [35] Tong X Q, Xu J, Wang C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**,**183**:108-116
- [36] TIAN Ye(田野), WANG Shu-Rong(王淑荣), YAN Wen-Fu(闫文付), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2015**,**36**:428-435
- [37] Lu H Y, Yan Y, Tong X Q, et al. *Sci. China Ser. B: Chem.*, **2014**,**57**(1):127-134
- [38] Huang P, Xu J, Wang C, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(73):39011-39019
- [39] Tong X Q, Xu J, Li X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**,**176**:112-122
- [40] LU Hui-Ying(卢慧英), LIU Shu(刘舒), XU Jun(徐君), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(9):1885-1893
- [41] Yan W F, Xin L, Olman V, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**131**(1/2/3):148-161
- [42] Tong X Q, Xu J, Xin L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**164**:56-66
- [43] Cheng T, Xu J, Li X, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**152**:190-207
- [44] Zhang B, Xu J, Fan F T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**147**(1):212-221
- [45] Tong X Q, Xu J, Wang C, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**155**:153-166
- [46] Yan W F, Song X W, Xu R R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**123**(1/2/3):50-62
- [47] Jin Y Y, Chen X, Sun Q, et al. *Chem. Eur. J.*, **2014**,**20**(52):17616-17623
- [48] Patinec V, A. Wright P, Lightfoot P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**,**40**(22):3909-3911
- [49] Huang Y N, Richer R, Kirby C W. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(6):1326-1337
- [50] Schnabel K-H, Finger G, Kornatowski J, et al. *Microporous Mater.*, **1997**,**11**(5):293-302
- [51] Popescu S C, Thomson S, Howe R F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**,**3**(1):111-118