

# 用表面活性剂合成磷酸铝介孔分子筛

吕彤<sup>1</sup>, 姜炜<sup>2</sup>, 杜开封<sup>1</sup>, 吴赞敏<sup>1</sup>

(1. 天津工业大学材料化工学院, 天津 300160; 2. 天津医科大学基础医学院化学系, 天津 300070)

**摘要:** 选用了不同类型的表面活性剂作为模板剂合成磷酸铝介孔分子筛, 实验结果表明, 脂肪胺模板剂的浓度不会影响分子筛介孔相构型, 介孔分子筛的孔径随烷基胺的链长增加而增大, 其比表面积均达到了 200 m<sup>2</sup>/g 以上. 类型相同的表面活性剂作模板剂时, 分子筛的孔径和比表面积并不随其浓度增加而增加. 所合成的磷酸铝分子筛 TG 和 DTA 曲线表明, 磷酸铝分子筛在 850℃ 以前具有一定的热稳定性.

**关键词:** 介孔分子筛; 表面活性剂; 脂肪胺; 模板剂

**中图分类号:** O617.2   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1007-855X(2007)01-0019-04

## Synthesis of Aluminophosphate Mesostructured Molecular Sieve by Surfactants

LV Tong<sup>1</sup>, JIANG Wei<sup>2</sup>, DU Kai-feng<sup>1</sup>, WU Zan-min<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;  
2. Department of Chemistry, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China)

**Abstract:** Different types of the surfactant are selected as template synthesized mesostructured aluminophosphate. The test result shows that aliphatic amine concentration of template does not affect the mesostructured phase configuration, and the pore diameter of molecular sieve increases with the growth of chain length and both specific areas reach more than 200 m<sup>2</sup>/g. When the same type of surfactant is used as the template, the pore diameter of molecular sieve and specific area do not increase along with its concentration rise. The TG and DTA of synthetic mesostructured aluminophosphate shows that there is heat stabilization under 850°C.

**Key words:** mesostructured molecular sieve; surfactant; aliphatic amine; template

## 0 引言

表面活性剂在分子筛的合成中作为模板剂<sup>[1,2]</sup>, 其结构和浓度可控制分子筛的孔径和形状, 即模板效应. 这种作用主要由表面活性剂的带电性、大小以及几何构型决定. 这是由于表面活性剂浓度高于临界胶束浓度后, 若表面活性剂浓度继续增加, 胶束将进一步排列, 自发形成高级有序的结构, 即不同类型的液晶相. 如浓度稍高于 CMC 时胶束大都呈球状结构; 当溶液浓度高于 CMC 的 10 倍时, 胶束成棒状, 这种棒状结构具有一定的柔顺性; 溶液浓度继续增大, 棒状胶束聚集成六角束; 浓度继续增大, 形成层状结构<sup>[3,4]</sup>. 当这种高浓度的表面活性剂与无机反应体系混合时, 表面活性剂在溶液中自动形成有序排列的超分子液晶, 并通过与无机物种分子间的诱导, 使无机反应中间体在反应过程中沿液晶模板定向排列, 形成有序结构<sup>[5]</sup>. 此时的表面活性剂起到了合成分子筛的模板剂作用, 所形成的分子筛的孔径大小和形状与胶束的大小和形状以及液晶形成的类别相关.

本文研究了在非水溶剂体系合成磷酸铝介孔分子筛时表面活性剂的浓度和类型对分子筛结构的影响, 并对表面活性剂在非水体系中合成磷酸铝介孔分子筛进行表征.

收稿日期: 2006-07-05.

第一作者简介: 吕彤(1955~), 男, 教授. 主要研究方向: 精细化工产品开发. E-mail: lvtong@tjpu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的合成

取设计量的蒸馏水放入定量的无水乙醇中,再将定量的  $H_3PO_4$  (85%) 溶解在上述乙醇溶液中搅拌均匀,然后将一定量的异丙醇铝加入其中,在室温下搅拌 30 min. 同时配制一定量的表面活性剂乙醇溶液,将其加入到上述溶液中,继续搅拌 30 min,直至成为均一的凝胶,此时凝胶配比为  $Al(OPr)_3/H_3PO_4/C_nH_{2n+1}NH_2/CH_3CH_2OH/H_2O/NH_4F = 1/1/x/32/y/0.03$ ,其中  $x = 0.3 \sim 0.8$ ;  $y = 0.7 \sim 5$ . 将所得凝胶加入到高压釜中在一定温度和自产压强下晶化若干小时. 取出自然降温后分离母液,固体产物用乙醇(95%)洗涤,烘干. 得到分子筛原粉.

### 1.2 水蒸汽处理分子筛

将干燥的分子筛原粉放入到一个密闭容器中水的上方,注意样品不要沾水,然后放入到一定温度下的烘箱中,在此饱和水蒸汽中处理一定的时间,取出,干燥留做备用.

### 1.3 模板剂去除方法

程序升温煅烧法,以  $1^\circ C/min$  速度升温到  $120^\circ C$  恒温 2 h,然后以同样速率升温到  $350^\circ C$  恒温 2 h,继续升温到  $550^\circ C$ ,在此温度下保持 5 h,自然降温后取出备用.

### 1.4 分子筛的表征<sup>[6]</sup>

XRD 分析采用日本理学 D/Max-2500 X 射线衍射仪进行样品分析. TG-DTA 分析采用德国 Netzsch STA 409PC 分析仪. 分子筛的比表面积通过 3H-2000 型自动氮吸附比表面仪测定. 分子筛所含元素氮、磷、铝通过化学法定量.

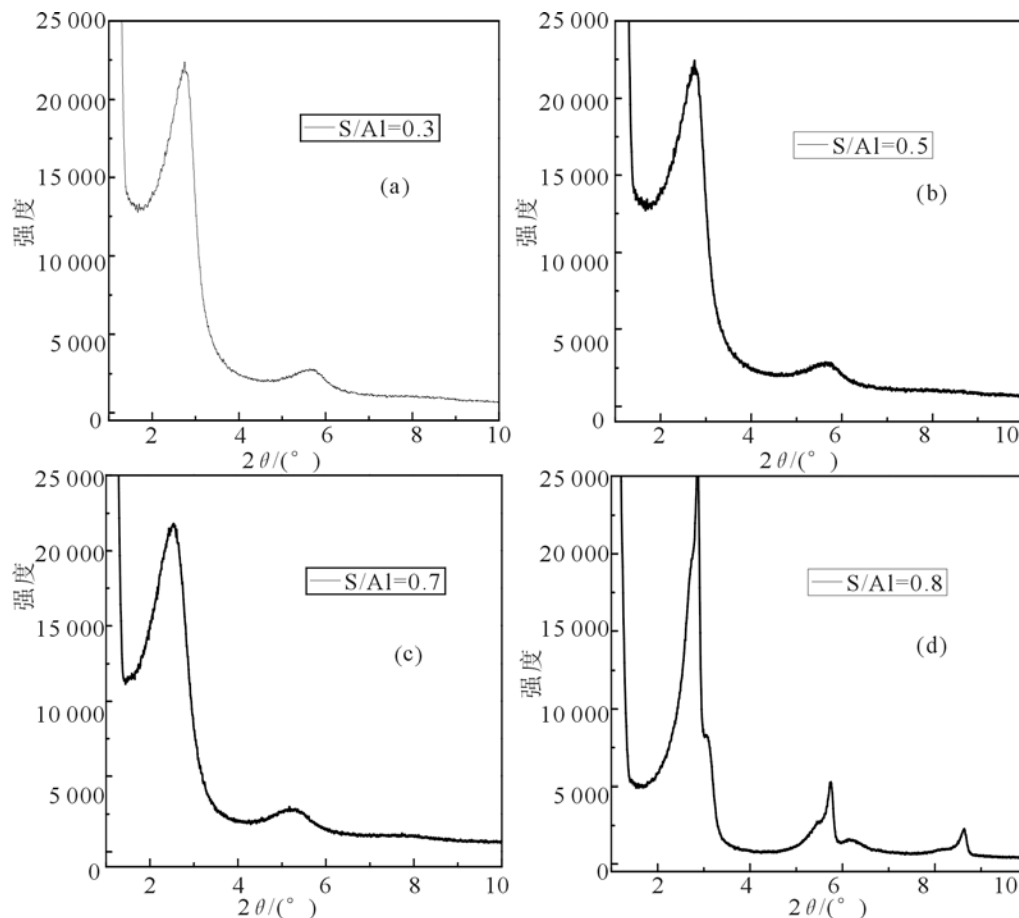


图1 不同浓度合成分子筛的XRD谱图(S代表DDA)

Fig.1 XRD patterns of mesoporous AlPO with different surfactant concentration

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度的表面活性剂对分子筛孔径的影响

本实验以中性表面活性剂十二胺为结构导向剂, 考察了模板剂十二胺用量对介孔磷酸铝分子筛合成的影响(图中 S 表示表面活性剂, Al 表示异丙醇铝, 比值为质量比 w/w).

由图 1 中(a), (b), (c), (d)是在 90 晶化 48 h 的 XRD 图, 该系列样品随着模板剂浓度的增加, 分子筛介孔相构型基本没有变化——层状结构. 由布拉格方程  $d = \lambda / \sin(2\theta)$  计算出  $d$  值, 表明其孔径并没有随模板剂浓度变化而有明显变化, 但由于其衍射强度的提高, 其有序度有了明显改善. 当模板剂浓度较大时, 如当  $S/Al = 0.8$  的样品, 由图 4(d) 的肩峰可以看到其出现双孔径的混合层状结构现象. 这可能是分子筛合成过程中混入了一些杂质, 致使表面活性剂排列发生变化, 形成 2 个孔径. 研究发现凝胶形成过程中 NaCl 的加入可使分子筛形成双孔径. 对于要形成较大孔径而言, 低角度形成的孔结构的位置更为重要, 因为低角度出峰, 由布拉格方程可知, 角度越低孔径越大.

### 2.2 表面活性剂对分子筛稳定性的影响

图 2, 图 3 是在空气气氛下不同浓度表面活性剂合成分子筛的 TG 和 DTA 曲线. 可以看出尽管曲线有相似的形状. 但随着模板剂浓度的增多, 分子筛在 320 ~ 600 °C 的失重也逐渐加大, 温度大于 600 °C 时, 分子筛失重将不再发生, 此时模板剂完全去除. 表明此类模板剂在 320 ~ 600 °C 温度范围内氧化分解.

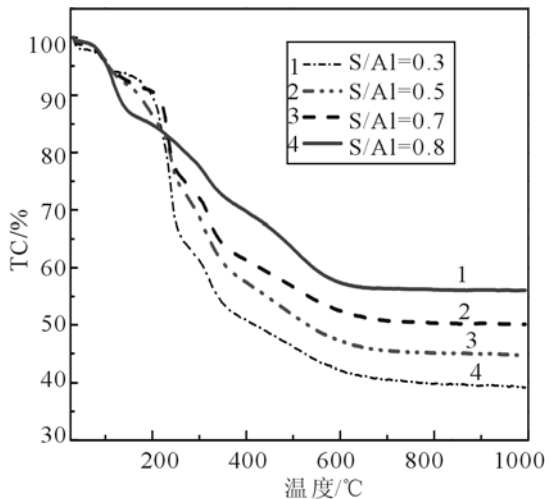


图2 介孔磷酸铝分子筛的TG谱图(载气: 空气)  
Fig.2 TG profile of mesoporous AlPO(Carrier gas: air)

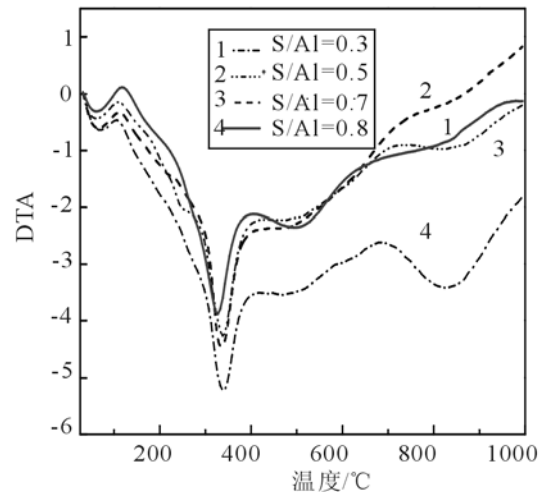


图3 介孔磷酸铝分子筛的DTA谱图(载气: 空气)  
Fig.3 DTA profile of mesoporous AlPO(Carrier gas: air)

由图 3 还可以看到分子筛样品从室温到 1 000 °C 的温度范围内共经历了 3 次放热(80 °C 的峰是仪器造成的), 330 °C 左右的放热峰比较尖锐, 最明显, 对应模板剂的氧化分解放热, 此温度下模板剂具有最大的分解速率, 而后在 500 °C 左右有 1 个比较平坦的放热峰, 对应于分子筛结构内部脱羟基引起的放热. 在 850 °C 左右也有 1 个较宽泛的放热峰, 但是 TG 曲线对应的此温度下样品的质量并没有相应的减少. 综合 TGDTA 图谱可知, 这可能是由于分子筛结构的坍塌, 孔结构破坏所造成的. 由此可知, 合成的磷酸铝分子筛在 850 °C 以前具有一定的热稳定性.

### 2.3 模板剂类型对分子筛合成的影响

本实验分别采用十二胺、十六胺、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及氟化胺与十二胺共混为模板剂合成了介孔磷酸铝分子筛.

由图 4 可知, 十六胺合成的介孔分子筛的衍射峰向低角度偏移, 即其孔径要比用十二胺合成的介孔分子筛要大, 介孔相由层状相和六角束相的混合相组合而成, 通过测定其比表面积均达到了 200 m<sup>2</sup>/g 以上, 可见相对于其他分子筛来说具有一定的稳定结构. 同时可以看到由 CTAB 合成的介孔分子筛没有明显的

衍射峰,说明只有无定型相,没有所期望的介孔相出现,这与表面活性剂与乙醇溶液之间的相互作用有关,由于CTAB为季铵盐类表面活性剂,具有强阳离子性,分子极性较高,而乙醇作为溶剂,溶液极性较小,两者极性相差太大,CTAB不能溶解到乙醇溶液中,所以不能形成介孔相.加入 $\text{NH}_4\text{F}$ 的介孔分子筛由图4可知其衍射峰强度大,且产品收率也比较大.这可能是由于氟离子所引起的特殊作用引起的.

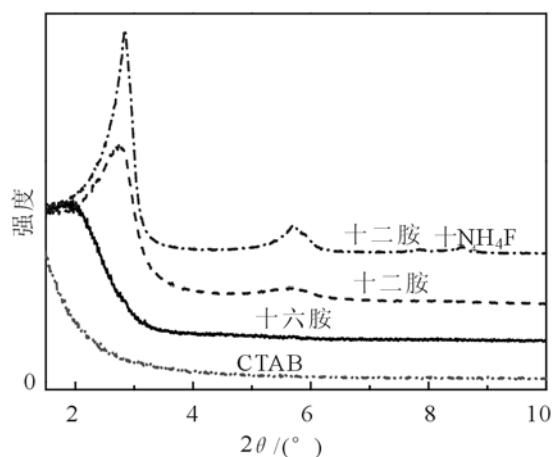


图4 不同模板剂合成介孔磷酸铝分子筛XRD  
Fig. 4 XRD patterns of mesoporous AlPO with different surfactants

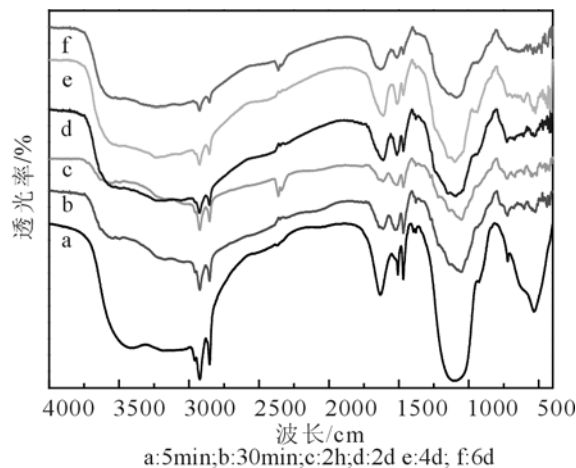


图5 不同晶化时间合成分子筛的FT-IR光谱图  
Fig. 5 FT-IR spectra of mesoporous AlPO with different crystallization time

## 2.4 元素分析

由表1可知,当加入相同量而不同类型表面活性剂所合成的分子筛,其氮磷铝的含量均是由十二胺合成的分子筛含量高.表2显示出表面活性剂类型相同而不同浓度时所合成的分子筛,随着凝胶中表面活性剂含量逐渐增高, $\text{C}_n\text{-NH}_2$ 与P的比值也逐渐增大,但是分子筛的孔径和表面积并不随表面活性剂含量增加而增加.可见从形成具有特定结构的模板来说,在合成分子筛的时候要适当控制模板剂的含量,可降低成本.

表1 不同类型表面活性剂合成分子筛元素分析

Tab. 1 Chemical analysis of mesoporous AlPO by different surfactants

不同类型的表面活性剂	N/%	Al/%	P/%	Al/P	$\text{C}_n\text{-NH}_2/\text{P}$
$\text{C}_{12}\text{-NH}_2$	0.055	0.142	0.125	1.136	0.440
$\text{C}_{16}\text{-NH}_2$	0.045	0.125	0.112	1.116	0.402

表2 不同浓度的表面活性剂合成分子筛元素分析

Tab. 2 Chemical analysis of mesoporous AlPO by different surfactant concentration

不同浓度的表面活性剂	N/%	Al/%	P/%	Al/P/(w/w)	$\text{C}_n\text{-NH}_2/\text{P}$
S/Al=0.3	0.035	0.135	0.124	1.089	0.282
S/Al=0.5	0.055	0.142	0.125	1.136	0.440
S/Al=0.7	0.068	0.144	0.126	1.143	0.539
S/Al=0.8	0.078	0.139	0.125	1.112	0.624

此外,由表1,表2的数据还可知,合成的分子筛的Al/P在1.1范围内波动,从而判断分子筛结构中主要以磷酸铝的形式存在,而非氧化铝,这一点可从红外谱图得到印证.如图5所示.

(下转第27页)

## 4 结论

隐身性能是目前飞行器研制中十分重要的性能, 本文采用的方法可望在解决实际复杂目标的 RCS 预估、隐身和反隐身等问题中起到一定的作用. 本文研究得出: 通过在 FDTD 中采用 PML 可以比较准确的计算三维目标的 RCS, 而所消耗的计算资源却比较小, 因此该方法应当获得更多的研究和应用.

### 参考文献:

- [1] 葛德彪, 闫玉波. 电磁波时域有限差分方法[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2002; 153 – 155.
- [2] 阮颖铮. 雷达截面与隐身技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998; 6 – 60
- [3] 叶旭东, 邢涛. 时域有限差分方法的并行实现[J]. 计算机与数字工程, 2006(5); 93 – 96.
- [4] 刘波, 高本庆, 薛峰. 利用时域散射场进行目标方位探测研究[J]. 电波科学学报, 2005(12); 741 – 744.
- [5] 袁伟良. 时域有限差分法关键问题研究及其应用:[博士学位论文][D]. 西安: 西安电子科技大学, 1998.
- [6] Yee K S. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell equation in isotropic media [J]. IEEE Trans Antennas Propagat, 1996, 214 (3); 302 – 307.
- [7] Taflov A, Brodwin M E. Numerical solution of steady-state EM scattering problems using the time-dependent Maxwell's equations [J]. IEEE Trans Microwave Theory Tech, 1975, 23; 623 – 630.

---

(上接第 22 页)

## 3 结论

1) 随着脂肪胺模板剂浓度的增加, 分子筛介孔相构型仍为层状结构, 当模板剂浓度较大时, 会出现双孔径的混合层状结构现象.

2) 不同浓度表面活性剂合成磷酸铝分子筛的 TG 和 DTA 曲线表明, 磷酸铝分子筛在 850℃ 以前具有一定的热稳定性.

3) 由十六胺合成的介孔分子筛的孔径要比用十二胺合成的介孔分子筛要大, 其比表面积均达到了 200 m<sup>2</sup>/g 以上, 而由 CTAB 合成的分子筛没有介孔相出现. 加入 NH<sub>4</sub>F 的介孔分子筛其衍射峰的强度大, 且产品收率也比较大.

4) 表面活性剂类型相同而浓度不同时所合成的分子筛, 其孔径和表面积并不随表面活性剂含量增加而增加. 可见从形成具有特定结构的模板来说适当控制模板剂的含量, 可降低成本.

### 参考文献:

- [1] Abdelhanid S, Ping L. Non-silica periodic mesostructured material; recent progress [J]. Microporous Material, 1997(12); 149 – 177.
- [2] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. Aluminophosphate molecular sieves; a new class of microporous crystalline inorganic solids [J]. Am. Chem. Soc., 1982, 104(4); 1146 – 1147.
- [3] Kapoor M P, Anuj R. Synthesis of mesoporous hexagonal titanium aluminophosphate molecular sieves and their catalytic applications [J]. Applied Catalysis 2000, 203; 311 – 319.
- [4] Yada M, Machida M, Kijima T. Synthesis and deorganization of an aluminium – based dodecyl sulfate mesoporous with a hexagonal structure [J]. Chem. Commun. 1996; 769 – 770.
- [5] Tiemann M, Froba M. Mesostructured Aluminophosphates Synthesized with Supramolecular Structure Directions [J]. Chem. Mater, 2001(13); 3211 – 3217.
- [6] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.