

新型三维开放骨架磷酸铝化合物的合成及晶化过程中的共模板效应

王爱天, 孙洋洋, 徐如人, 闫文付

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

摘要 以1,2-丙二胺(1,2-DAP)为结构导向剂,在180℃加热摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(1,2\text{-DAP}):n(\text{H}_2\text{O})=1:6:5.5:139$ 的初始混合物,合成了具有AIPO-CJ31骨架结构的新型三维开放骨架磷酸铝化合物(**1**);加热摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(1,2\text{-DAP}):n(\text{H}_2\text{O})=1:6:7.5:139$ 的初始混合物,合成了二维层状磷酸铝化合物APDAP₁₂-150.利用X射线粉末衍射分析(XRD)、元素分析、热重/差热分析等表征手段确认了化合物**1**的分子式为 $[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CHNH}_3\text{CH}_3]$,质子化的水分子与双质子化的1,2-丙二胺共同起到了导向化合物**1**的作用.调变初始混合物中1,2-丙二胺的比例可显著影响其模板效应.1,2-丙二胺比例较低 $[n(1,2\text{-DAP})=5.5]$ 时,产物为三维开放骨架化合物,而当其比例较高 $[n(1,2\text{-DAP})=7.5]$ 时,产物为二维层状化合物.

关键词 沸石;磷酸铝;共模板效应

中图分类号 O611.4 **文献标志码** A

以沸石分子筛为代表的微孔晶体由于具有独特的开放骨架结构而被广泛应用于催化、吸附分离及离子交换等领域^[1-3].自从1982年美国联合碳化物公司(UCC)合成出新型磷酸铝分子筛材料(AIPO_{4-n})^[4]以来,人们利用水热和溶剂热等方法合成了大量具有不同Al/P比的一维链状、二维层状以及三维开放骨架磷酸铝化合物^[5,6].在合成开放骨架磷酸铝化合物时,起始凝胶一般含有铝源、磷源、溶剂以及有机胺.如果不使用有机胺,则得不到相应的开放骨架结构,因此所使用的有机胺通常被称为“模板剂”或“结构导向剂”,其所起的作用通常被称为“模板效应”或“结构导向效应”.然而在有机胺和其所导向的开放骨架结构之间却并不存在“一一对应”的关系.一种有机胺模板剂可以导向多种开放骨架结构,而多种有机胺也可以导向同一种开放骨架结构,比如超过85种有机胺可以导向具有AFI拓扑结构的开放骨架磷酸铝AIPO₄₋₅^[7].因此,深入理解有机胺的结构导向效应对实现具有特定骨架结构的微孔晶体的定向合成至关重要.为了研究模板效应或结构导向效应,研究者进行了不懈努力,也得到了很多有意义的结果^[8-27].研究发现有机胺的确可以影响最终产物,但是其它合成条件如反应时间(存在中间相)、反应温度、所用溶剂等也会对最终产物的生成产生影响^[28-32].由于开放骨架材料的合成体系极其复杂,多数用于表征该体系的现代技术手段的物理分辨率还达不到原子或分子尺度,因此人们对模板效应或结构导向效应的本质和来源还没有清晰的认识和共识.

本文以1,2-丙二胺 $n(1,2\text{-DAP})$ 为结构导向剂,通过调变摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(1,2\text{-DAP}):n(\text{H}_2\text{O})=1:6:x:139$ 的初始混合物中1,2-丙二胺的比例,研究了1,2-丙二胺的模板效应.当 $x=5.5$ 时,合成了具有AIPO-CJ31骨架结构的三维磷酸铝化合物**1**(导向AIPO-CJ31的有机胺为二乙烯三胺);当 $x=7.5$ 时,合成了二维层状磷酸铝化合物APDAP₁₂-150.采用X射线粉末衍射分析(XRD)、元素分析、热重/差热分析等表征手段确定了化合物**1**的组成,发现在化合物**1**的晶化过程中质子化的

收稿日期:2017-01-17.网络出版日期:2017-04-18.

基金项目:国家自然科学基金(批准号:21571075,21621001,21320102001)资助.

联系人简介:闫文付,男,博士,教授,博士生导师,主要从事无机微孔材料的晶化机理以及手性分子筛的合成与应用方面的研究.

E-mail: yanw@jlu.edu.cn

水分子起到了共模板作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸(优级纯,质量分数 85%的水溶液,国药集团化学试剂有限公司);薄水铝石(Al_2O_3 质量分数为 72.7%, Sasol 公司); 1,2-丙二胺(纯度>99%,阿拉丁公司);超纯水(Milli-Q Integral).

D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司); vario MICRO 型 CHN 元素分析仪(德国 Elementar 公司); Sartorius PB-10 型 pH 计(德国 Sartorius 公司); Perkin-Elmer TG-7 型和 DTA-1700 型热重-差热分析仪(TG-DTA,美国珀金埃尔默仪器有限公司),空气气氛,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; JSM-6510型扫描电子显微镜(SEM,日本 JEOL 公司).

1.2 实验过程

称取 2.76 g 磷酸于烧杯中,加入 5.0 mL 超纯水,搅拌均匀,再加入 0.28 g 薄水铝石,继续搅拌 1 h,然后加入 0.935 mL($x=5.5$)或 1.275 mL($x=7.5$)1,2-丙二胺,室温下继续搅拌 2 h,然后装入带聚四氟乙烯内衬的反应釜中.将反应釜放入 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱晶化 2 d,取出后用自来水冷却,然后将产物进行离心处理(转速 9800 r/min,离心力 10737*g*),将固体产物冷冻干燥待测,并测量液相的 pH 值.

2 结果与讨论

图 1 为在开放骨架磷酸铝合成体系中二乙烯三胺和 1,2-丙二胺所导向化合物的骨架结构.当 1,2-丙二胺与 Al_2O_3 的比例为 7.5 时,产物为层状磷酸铝 APDAP₁₂-150($[\text{AlPO}_4(\text{OH})]_2[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CHNH}_3 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[33],双质子化的 1,2-丙二胺位于无机层间,骨架负电荷由双质子化的 1,2-丙二胺平衡.当 1,2-丙二胺与 Al_2O_3 的比例为 5.5 时,晶化产物(化合物 1)的粉末 XRD 谱图同三维开放骨架磷酸铝化合物 AIPO-CJ31($[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]$)^[34]的 XRD 谱图(图 2)吻合,二者应该具有相同的骨架拓扑结构.除了 AIPO-CJ31 外,Al/P 摩尔比为 4/5 的三维开放骨架磷酸铝还有 AIPO-CJ19^[35].在 AIPO-CJ31 的结构中,骨架带 3 个负电荷,三质子化的二乙烯三胺位于 12 元环孔道中并平衡骨架的 3 个负电荷.当以 1,2-丙二胺为模板剂时,为平衡骨架的 3 个负电荷,需要在孔道中存在 1.5 个双质子化的 1,2-丙二胺分子,或者 1 个双质子化的 1,2-丙二胺分子和 1 个质子化的水分子.由于得不到高质量的单晶用于结构解析,我们采用联合元素分析和热重/差热分析对上述情况进行了甄别,并确定了化合物 1 的分子式,发现了质子化水分子的共模板效应.

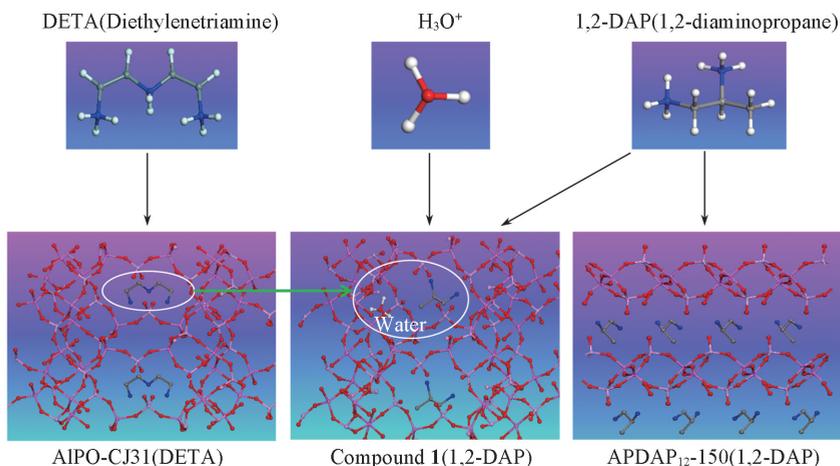


Fig.1 Aluminophosphates directed by diethylenetriamine and 1,2-diaminopropane

2.1 固相产物的 XRD 和 SEM 分析

图 2 示出了 1,2-丙二胺和 Al_2O_3 的比例为 5.5 和 7.5 时固相产物的实验粉末 XRD 谱图以及 AIPO-CJ31 和 APDAP₁₂-150 的模拟 XRD 谱图.可以看出,所合成产物的 XRD 谱图和模拟 XRD 谱图吻

合得非常好, 说明所得产物为高度结晶的纯相, 化合物 **1** 具有 AIPO-CJ31 的骨架拓扑结构. 图 3 为化合物 **1** 和 APDAP₁₂-150 的 SEM 照片, 可以看出 2 种产物都没有规则的形貌, 且晶体尺寸大小不一, 有些由小晶体聚集而成. 从 SEM 照片上未观察到其它具有规则形貌的晶体.

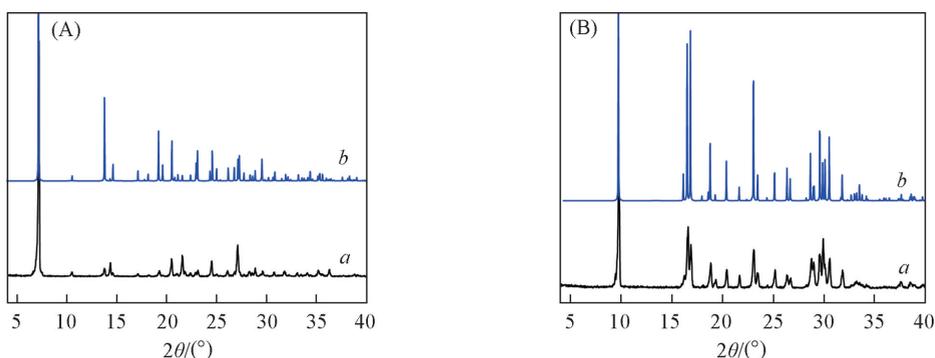


Fig.2 Experimental XRD powder pattern of compound **1** (a) and simulated one of AIPO-CJ31 (b) (A) and experimental powder XRD pattern (a) and simulated one (b) of APDAP₁₂-150 (B)

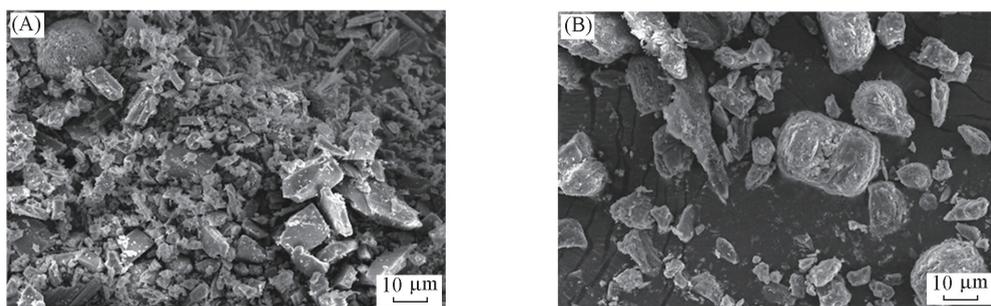


Fig.3 SEM images of compound **1** (A) and APDAP₁₂-150 (B)

2.2 化合物 **1** 的 C, H, N 元素分析及热重-差热分析

为了进一步确定化合物 **1** 的组成, 对化合物进行了 C, H, N 元素分析. 测得化合物 **1** 的 C, H 和 N 元素含量(质量分数)分别为 4.84%, 2.83% 以及 4.24%, 与 12 元环孔道中存在 1 个双质子化的 1,2-丙二胺分子的假设吻合得很好(如果 12 元环孔道中存在 1 个双质子化的 1,2-丙二胺, 1 个质子化和 1 个未质子化的水分子, 则 C, H 和 N 的理论质量分数分别为 5.17%, 2.44% 及 4.02%).

图 4 为化合物 **1** 在空气气氛下从室温到 800 °C 的热重-差热图. 从图 4 可以看出, 化合物 **1** 在 100~200 °C 阶段失重 5.25%, 可归属为骨架中 2 个结晶水的脱除(理论值 5.32%). 在 200~260 °C 阶段, 差热曲线上有明显的由于模板剂分解而导致的放热峰, 而在 260~360 °C 阶段, 差热曲线上也有不太明显的放热峰, 可能是模板剂分解过程中形成的积碳在更高的温度被氧化而导致的放热峰. 这 2 个阶段的总失重约为 12.64%, 与理论值(10.92%) 基本吻合. 文献[34]报道 AIPO-CJ31 的骨架可以稳定到 250 °C, 在 400 °C 时骨架完全塌陷变为无定形相. 我们将化合物 **1** 在空气气氛下灼烧到 800 °C, 发现产物是组成为 AIPO₄ 的磷酸铝致密相, 因此在热重分析中所得到的最终产物也应为这种组成为 AIPO₄ 的致密相. 单晶结构解析表明, AIPO-CJ31 的无机骨架组成为 Al₄P₅O₂₀³⁻, 化合物 **1** 与之同构, 因此化合物 **1** 的无机骨架组成也为 Al₄P₅O₂₀³⁻. 在化合物 **1** 由于高温而变成磷酸铝致密相的过程中, 需要从无机骨架中脱除 PO₄³⁻ 以保证最后产物的组成为 AIPO₄. 以往的研究表明, 纯磷酸在加热的条件下会脱水变成焦磷酸, 并进一步失水变成偏磷酸和 P₂O₅, 如果条件

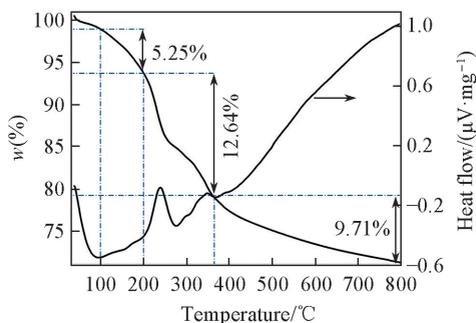


Fig.4 TG-DTA curves of compound **1**

合适, P_2O_5 在低于熔点(562 °C)时会升华^[36]. 在脱除水分子和有机胺后, 会留下3个质子以平衡无机成分的负电荷. 继续升高温度, 3个质子会与无机骨架中多出的 PO_4^{3-} 结合生成 H_3PO_4 , 并在高温条件下脱除, 生成组成为 $AlPO_4$ 的致密相. 在热重分析中, 360~800 °C阶段的失重(9.71%)可能为失去1分子 H_3PO_4 所致. 据此, 最后阶段的理论失重为10.20%, 与实验结果9.71%吻合得很好, 表明上述过程非常可能发生. 在 $AlPO-CJ31$ 的孔道中, 三质子化的二乙烯三胺充当了模板剂, 水分子没有质子化; 而在化合物 **1**中, 孔道中存在着双质子化的1,2-丙二胺和质子化的水, 二者共同作用起到了导向 $AlPO-CJ31$ 骨架的模板效应, 该共模板效应同二乙烯三胺的模板效应相当.

3 结 论

在开放骨架磷酸铝的合成中, 有机胺的模板效应或结构导向效应受多种因素的影响. 在本体系中, 1,2-丙二胺的模板效应或结构导向效应受其与 Al_2O_3 比例的影响, 当1,2-丙二胺与 Al_2O_3 的比例为5.5时, 导向产物为三维开放骨架; 当该比例为7.5时, 导向产物为层状开放骨架. 在三维开放骨架形成的过程中, 质子化的水分子起到了共模板作用.

参 考 文 献

- [1] Xu R. R., Pang W. Q., Yu J. H., Huo Q. S., Chen J. S., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, Ltd., Singapore, **2007**
- [2] Kulprathipanja S., *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**
- [3] Cejka J., Corma A., Zones S. I., *Zeolites and Catalysis—Synthesis, Reactions and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**
- [4] Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104(4), 1146—1147
- [5] Yu J. H., Xu R. R., *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 481—490
- [6] Yu J. H., Xu R. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 593—604
- [7] Wilson S. T., van Bekkum H., Flanigen E. M., Jacobs P. A., Jansen J. C., (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **2001**, 229—260
- [8] Wagner P., Nakagawa Y., Lee G. S., Davis M. E., Elomari S., Medrud R. C., Zones S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 263—273
- [9] Cundy C. S., Cox P. A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, 82, 1—78
- [10] Lok B. M., Cannan T. R., Messina C. A., *Zeolites*, **1983**, 3, 282—291
- [11] Yan W. F., Song X. W., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**, 123, 50—62
- [12] Yan W. F., Xin L., Olman V., Yu J. H., Wang Y., Xu Y., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 131, 148—161
- [13] Tong X. Q., Xu J., Wang C., Lu H. Y., Huang P., Yan W. F., Yu J. H., Deng F., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, 155, 153—166
- [14] Tong X. Q., Xu J., Xin L., Huang P., Lu H. Y., Wang C., Yan W. F., Yu J. H., Deng F., Sun H., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, 164, 56—66
- [15] White C. E., Provis J. L., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 1619—1621
- [16] Lu H. Y., Yan Y., Tong X. Q., Yan W. F., Yu J. H., Xu R. R., *Sci. China Chem.*, **2013**, 57, 127—134
- [17] Tong X. Q., Xu J., Li X., Li Y., Yan W. F., Yu J. H., Deng F., Sun H., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, 176, 112—122
- [18] Tong X. Q., Xu J., Wang C., Yan W. F., Yu J. H., Deng F., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2014**, 183, 108—116
- [19] Fodor D., Beloqui R. A., Krumeich F., van Bokhoven J. A., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119(10), 5447—5453
- [20] Xin L., Sun H., Xu R. R., Yan W. F., *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 14940
- [21] Almeida R. K. S., Gómez-Hortigüela L., Pinar A. B., Pérez-Pariente J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2016**, 232, 218—226
- [22] Huang P., Xu J., Qi G. D., Deng F., Xu R. R., Yan W. F., *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 22019
- [23] Lu T. T., Xu R. R., Yan W. F., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2016**, 226, 19—24
- [24] Lu H. Y., Tong X. Q., Yan Y., Yan W. F., Yu J. H., Xu R. R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(7), 1571—1575(卢慧英, 全晓强, 颜岩, 闫文付, 于吉红, 徐如人. 高等学校化学学报, **2013**, 34(7), 1571—1575)
- [25] Tian Y., Wang S. R., Yan W. F., Xu R. R., Wang Y. R., Mu X. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(3), 428—435(田野, 王淑荣, 闫文付, 徐如人, 王永睿, 慕旭宏. 高等学校化学学报, **2015**, 36(3), 428—435)
- [26] Chen Y. L., Feng L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(6), 895—901
- [27] Liu N., Wang J. Q., Chen B. H., Li Y. X., Zhang R. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(10), 1817—1825(刘宁, 王继琼,

陈标华, 李英霞, 张润铎. 高等学校化学学报, **2016**, 37(10), 1817—1825)

- [28] Lu H. Y., Liu S., Xu J., Yan W. F., Liu Z. Q., Deng F., Xu R. R., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2015**, 31, 1885—1893(卢慧英, 刘舒, 徐君, 闫文付, 刘志强, 邓风, 徐如人. 无机化学学报, **2015**, 31, 1885—1893)
- [29] Sun Y. Y., Xu J., Wang Q., Wang C., Deng F., Xu R., Yan W., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2017**, 240, 178—188
- [30] Lu H. Y., Xu J., Gao P., Yan W. F., Deng F., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2015**, 208, 105—112
- [31] Huang P., Xu J., Wang C., Deng F., Yan W. F., *RSC Adv.*, **2014**, 4, 39011—39019
- [32] Zhang B., Xu J., Fan F. T., Guo Q., Tong X. Q., Yan W. F., Yu J. H., Deng F., Li C., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, 147, 212—221
- [33] Tuel A., Gramlich V., Baerlocher C., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 41, 217—226
- [34] Shi L., Li J. Y., Yu J. H., Li Y., Xu R. R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 93, 325—330
- [35] Zhou D., Chen L., Yu J., Li Y., Yan W., Deng F., Xu R., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4391—4397
- [36] Song T. Y., Xu J. N., Cheng G. Z., Wang L., *Inorganic Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2015**, 570—576(宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 王莉. 无机化学, 北京: 高等教育出版社, **2015**, 570—576)

Synthesis of a New Open-framework Aluminophosphate and the Co-templating Effect in the Crystallization[†]

WANG Aitian, SUN Yangyang, XU Ruren, YAN Wenfu*

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

Abstract By heating the initial mixture with the molar composition of $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(1,2\text{-DAP}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 6 : x : 139$ (1,2-DAP refers to 1,2-diaminopropane) at 180 °C, a new three-dimensional open-framework aluminophosphate (compound **1**) and a two-dimensional layered aluminophosphate APDAP₁₂₋₁₅₀ were obtained at $x = 5.5$ and $x = 7.5$, respectively. The framework topology of compound **1** is the same as that of AIPO-CJ31, a three-dimensional open-framework aluminophosphate directed by the template of diethylenetriamine. By combing the results of powder X-ray diffraction analysis (XRD), elemental analysis (C, H, N) and TG-DTA analysis, the composition of compound **1** was determined and the co-templating effect of protonated water was confirmed.

Keywords Zeolite; Aluminophosphate; Co-template directing effect

(Ed.: F, K, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.21571075, 21621001, 21320102001).