

1003-7713/2005/02-263-5

高质量 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛大单晶的合成与表征*

郭成花, 郭振亚, 金庆华, 李宝会, 丁大同**
(南开大学物理科学学院, 天津 300071)

摘要: 以拟薄水铝石作为铝源, 正磷酸为磷源, 正三丙胺(TPA)作模板剂, 采用水热法合成了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛. 在不同的反应物配比、温度以及晶化时间条件下, 得到了不同尺寸的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛单晶. 实验表明, 反应物质的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{TPA}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=1:1.2:2.66:80:1000:0.7$, 反应温度为 457 K, 晶化时间 48 h 是生成六方 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛大单晶较适宜的条件; 在该反应条件下合成出纵向尺度最大达到 2.0 mm、具有完整六方棱柱形态的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛单晶; 部分晶体的横向尺度达到 0.31 mm. 用扫描电镜观察晶体的形貌; $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛晶体结构通过 SMART 1000 单晶衍射仪鉴定.

关键词: $\text{AlPO}_4\text{-5}$; 大单晶; 合成; 结构
中图分类号: O611.4 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of High Quality $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Large Single Crystals*

Guo Chenghua, Guo Zhenya, Jin Qinghua, Li Baohui, Ding Datong**
(College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve has been synthesized hydrothermally by using tripropylamine (TPA) as the template, and pseudoboehmite and orthophosphoric acid as aluminum and phosphorus sources, respectively. The single crystals of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ with different sizes have been obtained by varying the molar ratio of reactants and the crystallization conditions (such as the temperature and time). The typical molar ratio of the reactive mixture is $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{TPA}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=1:1.2:2.66:80:1000:0.7$, and perfect $\text{AlPO}_4\text{-5}$ large single crystals with the maximum length up to 2.0 and 0.31 mm transverse dimension have been prepared by crystallizing the mixture at 457 K for 48 h. Scanning Electron Microscopy (SEM) has been employed to observe the sizes and morphologies of the large single crystals of $\text{AlPO}_4\text{-5}$. The structure of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ single crystal has been refined by the SMART 1000 single crystal diffractometer.

Keywords $\text{AlPO}_4\text{-5}$, Large crystals, Synthesis, Structure

1 前言

自从发现微孔磷酸铝分子筛以来^[1], 人们对这种新型分子筛进行了大量的研究, 迄今为止, 已经合成多种不同结构的 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛^[2-4]. 由于磷酸

铝分子筛的骨架呈中性, 没有离子交换性能, 表面酸性较弱, 通过同晶置换, 用不同元素 (Si、Mg、Zn 等) 部分取代骨架中的磷和铝, 对 $\text{AlPO}_4\text{-n}$ 分子筛改性, 进一步合成出 SAPO-n、MePO-n 及 MeAPSO-n 等分子筛系列^[5]. 骨架呈中性的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体尽管

* Project supported by the Joint-Research Foundation of Nankai University and Tianjin University by Chinese Ministry of Education.

** Corresponding author, Email: dingdt@nankai.edu.cn Received 7 January 2004; in final form 11 April 2004.

在酸催化方面没有活性,但作为基质骨架,在吸附、分离、孔道组装等方面有广泛的应用前景^[6,7];在其直形孔道中自组装单壁碳纳米管的成功也是 AlPO₄-5 晶体目前倍受关注的原因之一^[8-10]. 高质量的 AlPO₄-5 分子筛大单晶是对其进行物性研究的前提条件,是在其直形孔道中组装纳米物质的基底材料. 人们用各种不同的方法寻找提高 AlPO₄-5 分子筛粒度的合成途径,单晶尺度从微波合成的 100 μm 到用传统水热方法合成的 500 ~ 700 μm^[11,12]. CrAPO₄-5 和 MgAPO₄-5 的最大尺寸分别在 1 ~ 1.7 mm,但结晶质量较差^[5]. 2000 年,Weib 等合成了结构完美的最大尺寸达 1.4 mm 的 AlPO₄-5 分子筛^[4].

本工作采用水热合成法,控制适当的反应条件,首次合成了结晶质量完美、纵向尺度达 2.0 mm 的 AlPO₄-5 分子筛大晶体,得到了制备 AlPO₄-5 分子筛大晶体的合适的实验条件. 在该实验条件下,AlPO₄-5 分子筛的结晶率高,结晶质量好,尺度大. 对其实验合成过程作了描述,对结构进行了分析,并

讨论了合成条件对晶体尺度和质量的影响.

2 实 验

2.1 试剂和仪器

合成原料以拟薄水铝石(山东铝业集团山东铝厂, Al₂O₃ 含量为 65.25%)作为铝源,正磷酸(H₃PO₄, 分析纯 85%)为磷源,正三丙胺(TPA, 98%)作模板剂,用二次蒸馏水作溶剂,优级无水乙醇(99.7%)作为助溶剂. 水热反应在不锈钢反应釜中进行. 合成晶体样品的形貌观察是在 HITACHI S-3500N 型扫描电镜(SEM)上进行; AlPO₄-5 晶体的结构由 SMART 1000 单晶衍射仪(德国布鲁克公司, MoKα 辐射, 50 kV, 30 mA)确定.

2.2 实验步骤

表 1 中所列的反应物配比为摩尔比,如无特殊说明,以下所说的比例是相对 Al₂O₃ 来说的. 按照表 1 所列的反应物配比,将拟薄水铝石溶于水中,加入适量乙醇,在冰水温度下搅拌 15 min 制成溶液 A;

表 1 AlPO₄-5 晶体的合成条件和结果

Table 1 Synthesis conditions and results of AlPO₄-5 crystals

Sample No.	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : TPA: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH : HF	Temperature/K	Crystallization time/d	Crystal length of AlPO ₄ -5
1	1: 1.2: 2.4: 365: 40: 1.0	447	4	Short and thick crystals clusters
2	1: 1.03: 2.0: 610: 66: 0.7	447	1	100 μm level crystals clusters
3	1: 1.03: 2.4: 730: 60: 0.7	447	2	Max length 1.1 mm, diameter 120 μm
4	1: 1.2: 4.0: 730: 40: 0.7	447	4	AlPO ₄ -5 flower clusters(Fig. 1a)
5	1: 1.2: 2.2: 1000: 80: 0.7	457	1	Max length 1.3 ~ 1.7 mm
			2	Max length 1.3 mm, diameter 230 μm
6	1: 1.2: 2.42: 1000: 53: 0.7	457	1	Max length 1.3 ~ 1.7 mm
7	1: 1.2: 2.42: 1000: 65: 0.7	457	1	Max length 1.7 mm, diameter 120 μm
8	1: 1.2: 2.42: 1000: 80: 0.5	457	3	Max length 1.5 mm, diameter 210 μm
			1	Length range 1.2 ~ 1.8 mm, diameter 120 μm
9	1: 1.2: 2.66: 1200: 80: 1.0	457	2	Max length 1.3 mm, diameter 280 μm
10	1: 1.2: 2.66: 1300: 80: 1.0	457	2	Max length 1.2 mm, diameter 280 μm
11	1: 1.2: 2.66: 1000: 80: 0.7	457	2	Max length 2.2 mm, diameter 310 μm(Fig. 1 b, c, d)
12	1: 1.2: TEA: 365: 40: 0.7	447	4	Max length 150 μm, diameter 20 μm

将正磷酸溶于水中并加入模板剂 TPA,在冰水温度下搅拌 15 min,配成溶液 B. 在搅拌过程中将溶液 B 滴入溶液 A 中,并在冰水温度下继续搅拌 10 min,然后加入适量的 HF 再搅拌 3 min. 将溶液装入不锈钢反

应釜中,密封后放入预热的加热炉中,控温在 457 K,恒温 48 h;产物用水洗涤,结晶物质在室温下干燥.

3 结果与讨论

3.1 SEM 形貌

表1列出了在不同实验条件下生成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的尺寸特征. 从表1可以看出, 在溶液中 H_2O 的比例可以在较大范围内变化, 从300~1300都可生成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶体, 水的比例不同, 生成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的尺寸也有所差别; TPA 的比例增大有利于晶体形成, 但不易生长大单晶, 比例过大, 易形成晶簇; 混合液中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的加入, 可以增加 TPA 在混合液中的

溶解度, 从而提高 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的结晶质量; 混合溶液中 HF 的加入, 可以有效提高结晶率和单晶的质量, 可以显著提高 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 型晶体的长度.

图1为所得样品的扫描电镜形貌图, 图1a为 TPA 比例为4时的晶体形貌— $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 小单晶簇拥而成的球形晶花, 是由伸出的六方单晶构成, 单晶的端面有许多凹进去的孔洞; 图1b是在11号配比下, 在反应釜的底部得到的晶体, 该晶体的最大特点是晶

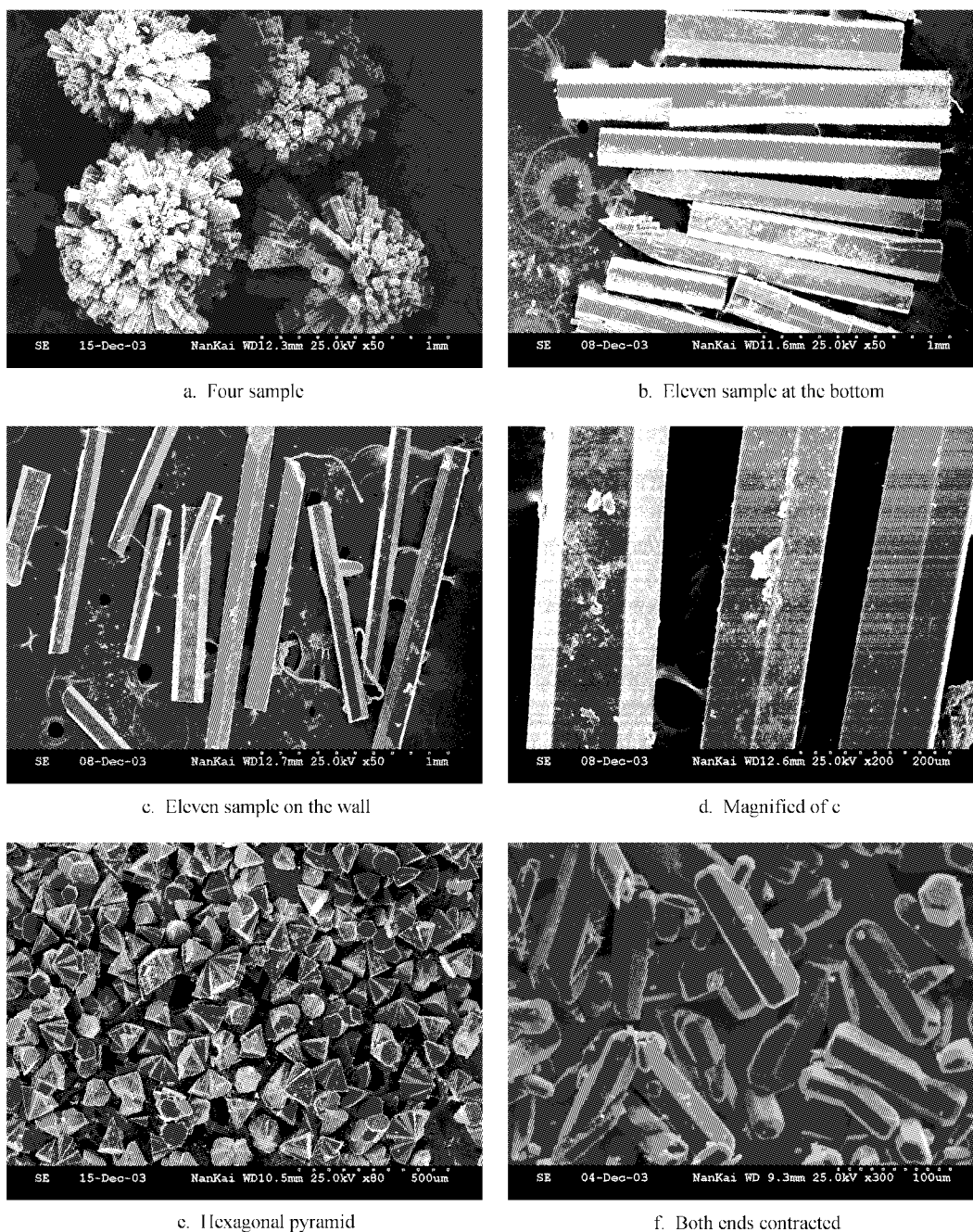


图1 样品的形貌图

Fig.1 Micrographs of the samples

体较粗,最大直径为 0.31 mm,最大长度虽可达到 2.2 mm,表面附着物较多;图 1c 是在 11 号配比下,在釜壁上得到的细长单晶,最大长度在 1.7 mm,其表面结构完整,为完全透明的六方棱柱形态的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛;图 1d 是 c 放大的晶体表面,可以看出晶体表面清晰光滑,结晶质量较好;图 1e 是小六棱锥的形貌,大部分有明晰的六方形底面;图 1f 是两端收缩的六棱柱,具有完整的六方棱柱形态,其两端收缩。

3.2 X 射线衍射单晶结构分析

1 号样品和 11 号样品的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶经 SMART 1000 单晶衍射仪进行结构分析,得到一致的数据. 衍射分析的 R 因子为 0.0683,所得晶体的空间群为 $P6cc$. 图 2a 为 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 骨架的晶胞的立体图,其六方晶胞参数为: $a = b = 1.3725 \text{ nm}$, $c = 0.8473 \text{ nm}$, $V = 1.3823 \text{ nm}^3$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 从图 2 中可以看

出,骨架中 $\text{Al/P} = 1$,晶胞中有 24 个四面体,骨架结构中 AlO_4 和 PO_4 四面体严格交替排列. 主孔道是 $r = 0.8648 \text{ nm}$ 的圆柱形孔道,由 12 员环组成,且平行于 c 轴,骨架结构的其余部分为平行于 c 轴的由 6 员环和 4 员环构成的直形孔道. 图 2b 为 12 员环孔道的立体图,在 12 员环中各种原子的位置如图所示,从图中可以看出,12 员环的外侧交替排列着 6 个 4 员环和 6 个 6 员环,4 员环和 6 员环以及 12 员环的交汇处是 Al 或 P, Al 和 P 分别连结 4 个 O 形成 AlO_4 四面体和 PO_4 四面体, AlO_4 和 PO_4 四面体严格交替排列, O 的两端连结着 Al 和 P. 在 12 员环的中间,是模板剂 TPA 分子, TPA 分子在孔道中的分布则是不完善有序的. 其晶体的骨架结构与裘式纶等发现的 AFI 结构类型^[13]一致. 由此可见,制备的晶体为完整的六方形态结构的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛.

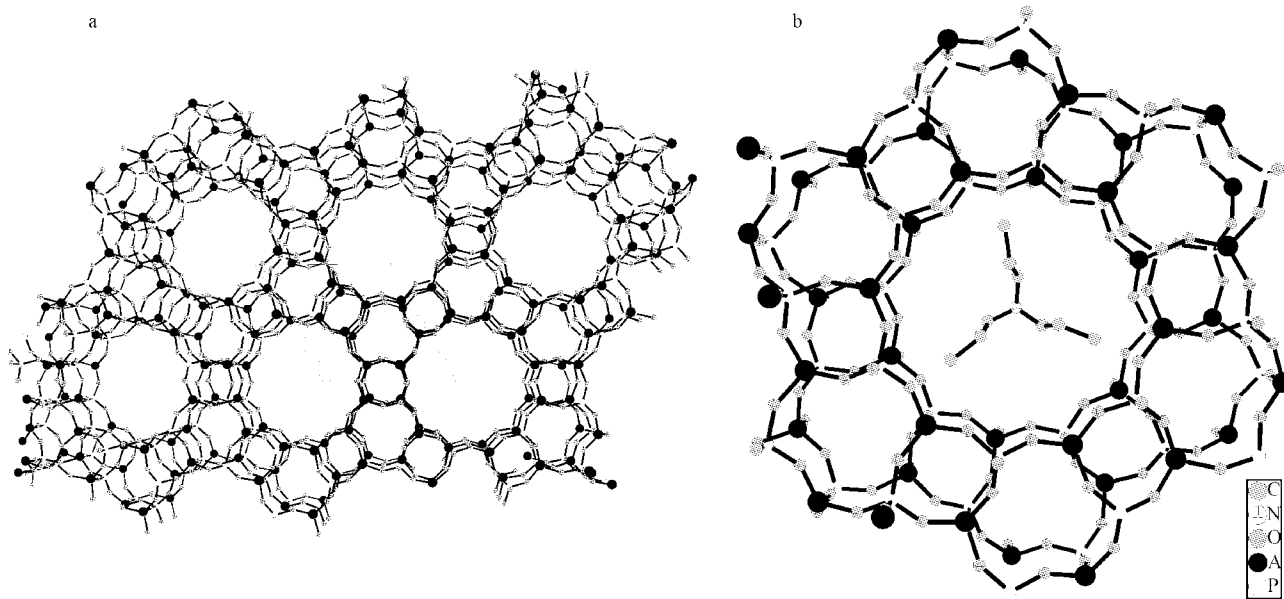


图 2 a. AFI 骨架的晶胞的立体图, b. 存在 TPA 的 12 员环孔道的立体图
Fig. 2 a. Stereoplotted of the unit cell of the AFI framework, b. Stereoplotted of the 12-membered ring channel with TPA

3.3 讨论

在本工作中,以 TPA 作为形成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的模板剂;三乙胺亦可作为形成 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的模板剂,但晶体细小不易长大; TPA 比例增大,使晶核数量增多,结晶率提高,但比例过大,导致形成球状晶簇, TPA 比例在 2.66 最合适. 王利军等通过分子模拟途径,研究了有机模板剂分子与分子筛骨架间非成键相互作用的能学分析^[14]. 裘式纶等确信,在混合物中加入 F^- 可以显著提高 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的质量^[13]. 本实验也表明,加入 HF 能有效提高结晶率和单晶的质量.

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的合成是一个动力学过程,其结果十分敏感于制备样品的某些中间环节;例如在我们的实验中,即使是相同的溶液与温控设定条件,不同型号的反应釜也明显影响产物的生成结果. 总之,还有诸多未知因素有待我们去认识.

4 结论

采用传统水热合成方法,以拟薄水铝石为铝源,正磷酸为磷源,正三丙胺作模板剂,反应物质的摩尔数配比为 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{TPA} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{HF} =$

1 : 1.2 : 2.66 : 80 : 1000 : 0.7, 反应温度为 457 K, 晶化时间为 48 h, 是生成六方 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛大单晶较适宜的条件. 在该反应条件下, 合成出纵向最大长度达 2.0 mm、具有完整六方棱柱形态的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 单晶, 部分晶体的横向最大尺度达到了 0.31 mm.

致谢: 本工作是南开大学与天津大学共建项目《纳米组装、加工与检测基础理论的研究》的一部分. 晶体生长工作得到南开大学材料化学学院催化实验室李牛博士的大力支持及项寿鹤教授、王敬中研究员的有益指导.

参 考 文 献

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**: 1146
- [2] Huang Y N, Demko B A, Kirby C W. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 2437
- [3] Venkatathri N, *Indian. J. Chem. Sec. A*, 2002, **41**: 2223
- [4] Weib ö, Ihlein G, Schüth F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, **35-36**: 617
- [5] Rakoczy R A, Ernst S, Hartmann M, Traa Y, Weitkamp J. *Catal. Tod.*, 1999, **49**: 261
- [6] Li I L, Tang Z K, Xiao X D, Yang C L, Ge W K. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**: 2438
- [7] Koh C A, Westacott R E, Nooney R I, *et al. Molecu. Phys.*, 2002, **100**: 2087
- [8] Tang Z K, Sun H D, Wang J. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 2287
- [9] Launois P, Moret R, Le Bolloc' h D, *et al. Solid. Stat. Comm.*, 2000, **116**: 99
- [10] Sun H D, Tang Z K, Chen J, Li G. *Appl. Phys. A*, 1999, **69**: 381
- [11] Girmus I, Jacke K, Vetter R, *et al. Zeolites*, 1995, **15**: 33
- [12] Finger C, Richter-Mendau, *et al. Zeolites*, 1991, **11**: 443
- [13] Qiu Shilun, Pang Wenqiu, Henri Kessler, *et al. Zeolites*, 1991, **11**: 443
- [14] Wang L J (王利军), Li B H (李宝会), Jin Q H (金庆华), Zhu S P (朱水平), Guo Z Y (郭振亚), Wang J Z (王敬中), Ding D T (丁大同). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 343