

一种层状磷酸铝分子筛 (AlPO₄-CJ) 的合成、 结构及性能研究

于 龙* 庞文琴

(吉林大学合成与催化研究所, 长春, 130023)

水热法合成及培养出一种新型大单晶层状磷酸铝分子筛, AlPO₄-CJ, 经多晶 X 射线衍射, 四圆单晶 X 射线结构测定, 其骨架 P 与 Al 原子比等于 2, 骨架 P 原子上有两个端基氧, 三维空间包含质子化的乙二胺分子, 乙二胺靠氢键支撑三维骨架, 红外光谱表明骨架结构由 TO₄ (T=P或Al) 四面体构成, 并研究其热稳定性能。

自从 80 年代美国联合碳化物公司制备了系列磷酸铝分子筛^[1], 由于其非硅骨架原子和其特殊的骨架拓扑结构, 引起人们的极大重视, 进行广泛研究^[2-4], 合成出多种磷酸铝分子筛, 其中有些磷酸铝分子筛与已知沸石具有相似的结构^[5], 但大多数磷酸铝分子筛具有新的骨架结构^[6,7]。

AlPO₄ 系列分子筛的合成是以引入有机胺作模板剂。产物晶相极大程度地受到反应物原料, 反应温度, 反应时间, 有机胺种类以及混合物加料次序的影响, 因此在相似的合成体系中往往也会生成不同的晶相。这就是磷酸铝分子筛家族不断增加的原因。

本文中用乙二胺作为模板剂, 水热晶化出一种新型层状磷酸铝分子筛, AlPO₄-CJ (CJ 代号代表 China Jilin University), 并成功地培养出大单晶体 (0.1×0.1×0.5 mm)。经 X 射线多晶衍射, 四圆 X 射线衍射, 红外光谱及热分析, 元素分析等证明, 这种磷酸铝分子筛具有规则的层状骨架结构, 质子化的乙二胺分子分布于整个结构中, 起支撑骨架作用。骨架 P 与 Al 原子比不同于已报道的 AlPO₄-n 分子筛, 其 P:Al=2。因此我们开展这种具有独特性质的磷酸铝分子筛的合成及性能研究。

实 验

仪器 多晶衍射在 Rigaku D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪上完成, CuK α 辐射, 石墨单色器, 30 mA, 40 kV。以 α -SiO₂ 作外标校正。扫描范围 $2\theta=5-40^\circ$ 。红外光谱在 Nicolet 5DX FT-IR 光谱仪上测得, 采用 KBr 压片法。四圆 X 射线衍射在 Nicolet XRD R₃ 四圆 X 射线衍射仪上收集数据, 衍射仪 X 射线为 MoK α 辐射 ($\lambda=0.07107$ nm)。单色器为优质石墨单晶体。收集数据用 ω 扫描形式, 扫描速度为 $4-29.3^\circ \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $3^\circ \leq 2\theta \leq 67^\circ$ 。数据贮存及运算均在 Eclipse S/250 计算机 (与衍射仪联机) 上进行, 所用程序为 SHELXTL 系统。热分析在 Rigaku 热天平仪上进行, 氮气流速为 50 mL/min, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。C, H, N 在 P-240C 元素分析仪上测定。

试剂 Al(OH)₃ (A.R.) 北京化工厂; H₃PO₄ (A.R.) 沈阳试剂厂; 乙二胺 (A.R.) 上海警后制药厂分厂。

合成方法 反应混合物 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{乙二胺}:\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔组成为 1.0:1.0:1.8:60. 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3PO_4 与部分水混合搅拌, 并加热煮沸 3 min, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 尽可能与 H_3PO_4 反应, 补加余下的水, 然后加入乙二胺, 搅拌成胶后装入有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 在 150°C 下晶化 7d. 产物经过滤, 水洗后, 于空气中 80°C 干燥. 产物组成为(%): 21.9 Al_2O_3 , 60.08 P_2O_5 , 12.8 乙二胺, 3.86 H_2O .

单晶培养 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3PO_4 与部分水搅拌混合, 并加热煮沸 10 min, 加热过程中应补加少量水. 然后将混合物过滤, 得到的 AlPO_4 清液中加入乙二胺, 并加入定量 NH_4F (1:2 摩尔的 $\text{P}_2\text{O}_5:\text{NH}_4\text{F}$). 搅拌成均匀凝胶后在有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 于 150°C 下晶化 12d. 得到很纯的 $0.1 \times 0.1 \times 0.5 \text{ mm}$ 的棒形大单晶体的 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$. 其晶体学参数为: 正交晶系, $a=0.8052(6) \text{ nm}$, $b=0.8760(2) \text{ nm}$, $c=1.7037(7) \text{ nm}$, $V=1.2019 \text{ nm}^3$; $Z=8$, 空间群为 $Pbn\bar{b}$. 求解结构中最后 $R=0.0418$, $R_w=0.0447$.

结果与讨论

$\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 层状化合物特征 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 经多晶 X 射线衍射测定其数据(见表 1). 并与已报道的各种磷酸铝分子筛相的 X 射线衍射数据比较, $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 是一种新的磷酸铝晶相.

表 1 多晶 X 射线衍射数据

2θ	$d(\text{nm} \times 10^{-1})$	I/I_0	2θ	$d(\text{nm} \times 10^{-1})$	I/I_0	2θ	$d(\text{nm} \times 10^{-1})$	I/I
5.09	17.36	15	10.48	8.44	18	12.24	7.23	100
15.91	5.57	5	18.32	4.84	49	19.22	4.62	4
19.84	4.47	2	20.32	4.37	3	21.03	4.22	5
21.82	4.07	56	22.94	3.88	3	23.21	3.83	3
24.60	3.62	4	25.80	3.45	23	26.62	3.35	13
26.88	3.32	3	29.31	3.05	3	30.61	2.92	43
31.51	2.84	16	33.18	2.70	5	33.42	2.68	7
33.92	2.64	9	34.32	2.61	4	35.46	2.53	4
36.15	2.48	4	36.68	2.45	4	38.68	2.33	2
38.95	2.31	7	39.54	2.28	7			

表 1 中第一项衍射峰相应的 d 值是第二项衍射峰相应 d 值的 2 倍. 如果将 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 密闭于乙醇介质中, 在 200°C 下加热, 则 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 的 X 射线衍射峰向高 2θ 角方向迁移. 若在乙二胺分解温度下加热这种磷酸铝相, 则第 1, 2 项衍射峰消失. 显然, $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 具有层状化合物的特性^[8].

$\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 的四面体结构 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 的红外光谱中, 小于 1400 cm^{-1} 为骨架红外光谱, 1400 cm^{-1} 以上是水及乙二胺分子的红外吸收. 按照 Corbridge 等人^[9]对磷酸盐的红外光谱研究结果及 Flanigen 等人^[10]对分子筛红外光谱的归属法, 可以认为在 $950\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收是四面体 TO_4 ($\text{T}=\text{P}$ 或 Al) 的内部和外部连接反对称伸缩振动; 在 $400\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ 间的红外吸收为 T-O 弯曲振动; 在 $650\text{--}820 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收是四面体 TO_4 的内部和外部连接对称伸缩振动. 其它红外吸收目前尚无法归属, 有待于进一步研究.

$\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 的单晶结构分析 在 $\text{AlPO}_4\text{-CJ}$ 结构中, Al 与 P 严格交替出现, 每个独立非对称单元中有一个 (AlPO_4). 所有的 Al 与 P 原子均处于氧四配位环境(见图 1). 每个 Al 原子与邻近的四个 P 原子通过氧桥键合, 但每个 P 原子只是与 Al 原子共用两个氧原子, 其余的

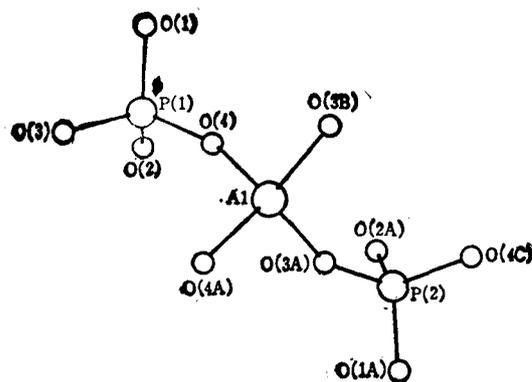


图1 $AlPO_4$ -CJ 的独立非对称结构单元

两个氧原子以端基氧的形式存在。以共用氧键合的 P—O 键长在 0.1494—0.1510 nm 范围内变化, 而以端基氧键合的 P—O 键长在 0.1526—0.1534 nm 范围内变化。氧四面体键合的 Al—O 键长在 0.1723—0.1724 nm 之间(见表 2, 3, 4, 5)。

表 2 原子坐标 ($\times 10^4$) 及各向同性温度因子 ($nm^2 \times 10$)

原子	X	Y	Z	U	原子	X	Y	Z	U
Al	2500(0)	11136(1)	7500(0)	14(0)	N	2144(3)	5855(2)	4897(1)	23(0)
P	613(1)	8622(1)	6479(1)	15(0)	O	516(3)	5211(3)	4645(1)	26(0)
O(1)	1257(2)	8707(2)	6502(1)	31(0)	H(1)	2049(36)	6672(31)	5199(16)	
O(2)	1297(2)	8491(2)	5655(1)	32(0)	H(2)	2655(40)	6108(33)	4479(22)	
O(3)	1122(2)	7233(2)	6977(1)	42(0)	H(3)	2674(44)	5258(39)	5201(17)	
O(4)	1326(3)	10050(2)	6873(1)	50(0)	H(4)	618(35)	4188(37)	4308(18)	
O(w)	2500(0)	3829(4)	2500(0)	45(1)	H(5)	36(42)	5966(41)	4254(23)	
					H(6)	1872(49)	3297(43)	2846(21)	

表 3 键长 ($nm \times 10^{-1}$)

P—O(1)	1.508(2)	P—O(2)	1.510(4)
P—O(3)	1.589(2)	P—O(4)	1.533(2)
Al _a —O(3)	1.717(2)	Al—O(4)	1.714(3)
Al—O(3a)	1.717(2)	Al—O(4a)	1.714(3)
Al—O(3b)	1.717(2)	N(1)—C(1)	1.491(4)
O(1)—O(1a)	1.513(6)	N(1)—H(1)	0.886(28)
N(1)—H(2)	0.852(36)	N(1)—H(3)	0.851(33)
C(1)—H(4)	1.067(33)	O(1)—H(5)	1.015(38)
O(w)—H(6)	0.906(38)	O(w)—H(6a)	0.906(38)

在每个 P 原子上的端基氧, 都与质子化的乙二胺分子的 N 原子所键合的氢原子形成氢键。非键合的 H(1)—O(2) 0.1873 nm, H(3)—O(2) 0.1918 nm, H(2)—O(1) 0.1896 nm, 均处于形成氢键的键长范围内。

骨架网络的最基本单元是交替出现的 AlO_4 和 PO_4 四面体构成的四元环, 四元环之间通过共用 Al 原子而形成一维无限链。质子化的乙二胺分子处于邻近的链与链之间。质子化的

表 4 键角(度)

O(1)—P—O(2)	113.2(1)	O(1)—P—O(3)	106.9(1)	H(1)—N—H(3)	100.7(2.9)
O(2)—P—O(3)	110.9(1)	O(1)—P—O(4)	108.8(1)	H(4)—O(1)—N	113.9(1.6)
O(2)—P—O(4)	109.4(1)	O(3)—P—O(4)	107.6(1)	H(4)—O(1)—H(5)	103.0(2.7)
P—O(3)—Al _w	154.3(2)	P—O(4)—Al	159.0(2)	H(5)—O(1)—O(1a)	118.3(2.0)
O(4)—Al—O(3a)	110.1(1)	O(4)—Al—O(3b)	106.1(1)	H(1)—N—H(2)	108.5(2.8)
O(3a)—Al—O(3b)	111.9(2)	O(4)—Al—O(4a)	112.6(2)	H(2)—N—H(3)	115.3(3.2)
O(3a)—Al—O(4a)	106.1(1)	O(3b)—Al—O(4a)	110.1(1)	H(3)—O(1)—N	106.1(2.0)
N—O(1)—O(1a)	110.2(3)	H(1)—N—O(1)	113.4(1.9)	H(4)—O(1)—O(1a)	105.4(1.7)
H(2)—N—O(1)	106.4(2.3)	H(3)—N—O(1)	112.6(2.4)	H(6)—O _w —H(6a)	118.1(4.8)

表 5 各向异性温度因子(nm²×10)

原子	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P	16(0)	15(0)	17(0)	-1(0)	-4(0)	0(0)
O(1)	17(1)	47(1)	29(1)	6(1)	-2(1)	4(1)
O(2)	43(1)	29(1)	26(1)	-3(1)	14(1)	-1(0)
O(3)	38(1)	37(1)	52(1)	22(1)	-11(1)	8(1)
O(4)	64(2)	36(1)	53(1)	-20(1)	-17(1)	-14(1)
O(w)	41(2)	48(2)	46(2)	0(0)	11(2)	0(0)
Al	18(0)	11(0)	14(0)	0(0)	0(0)	0(0)
N	22(1)	24(1)	23(1)	0(0)	3(1)	-1(1)
O	23(1)	36(1)	21(1)	0(0)	2(1)	-8(1)
H(1)	23(8)					
H(2)	31(9)					
H(3)	40(9)					
H(4)	29(8)					
H(5)	49(10)					
H(6)	99(18)					

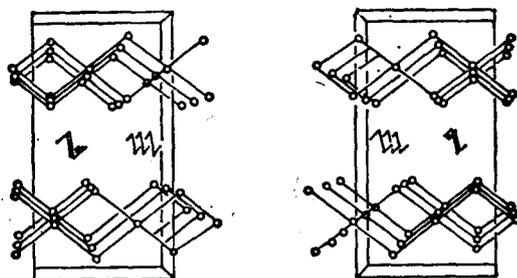


图 2 AlPO₄-CJ 沿 a 轴方向的骨架结构

四元环的共用点为 Al 原子, 非共用点为 P 原子。链间为乙二胺分子

乙二胺分子(H₂N⁺CH₂OH₂N⁺H₃)以其胺基上的氢原子与邻近链中 P 原子的端基氧形成氢键。依靠这种氢键的作用, 质子化的乙二胺分子连接邻近的两个一维链而形成二维层状结构(图 2)。二维层状网络与邻近的二维层状网络依靠 van der Waals 力连接起来而形成三维骨架。O(w)代表水分子氧。游离的水分子存在于二维网络结构之间。为使图清晰, 因此在三维骨架图中未画出水分子的位置。

可见, 合成的 AlPO₄-CJ 结构具有如下特点:

(1) 层状结构, 与多晶 X 射线衍射结果吻合;

- (2) 骨架 P 原子具有两个端基氧;
- (3) 骨架中 P 与 Al 原子比等于 2, 化学分析结果与四圆 X 射线衍射研究相互一致;
- (4) 乙二胺分子是质子化的, 并且以氢键形式支撑整个层状结构, 表现出明显的模板剂作用。

AlPO₄-CJ 的热分析研究 图 3 为 AlPO₄-CJ 的热分析谱。在 120°C 脱除结构中游离的水分子。在 306°C 的强吸热效应伴随有较大的失重。这是乙二胺分子的脱除。相应温度下的 X 射线多晶衍射表明骨架发生致密化, 原粉的第 1 和第 2 条 X 射线衍射峰消失。在 360°C 和 570°C 的吸热效应和相应较小的失重是乙二胺分子残留物的脱除, 不是相变过程。高温 X 射线粉末衍射证实了这一结论。TG 分析结果与 C, H, N 元素分析结果相近似。因而推论在 570°C 之前样品的失重完全是由于乙二胺和游离水分子的脱除。

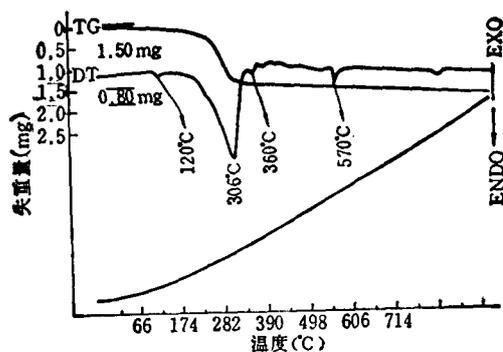


图 3 AlPO₄-CJ 的热分析谱
样品重 14.83 mg

参 考 文 献

- [1] Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1146.
- [2] 庞文琴, 赵大庆, 徐雁, *石油化工*, **1986**, *17*, 60.
- [3] Flanigen, E. M.; Lok, B. M.; Patton, R. L.; Wilson, S. T., "Proceedings of the Seventh International Zeolite Conference", Kadasha, Elsevier, **1986**, p. 103.
- [4] Smith, J. V., *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 149.
- [5] Breck, D., "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, **1974**.
- [6] 须泌华; 董家骏; 严爱珍; 金长太, *无机化学*, **1985**, *1*, 74.
- [7] Slucky, G. D.; Dwyer, F. G., *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symposium Series, **1983**, *218*, 79.
- [8] Tilley, R. J. D., "Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structure", ed. by Levy, F., Reidel D. Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1976**, p. 127.
- [9] Corbridge, D. E. C.; Lowe, E. J., *Chem. Soc.*, **1954**, 493.
- [10] Flanigen, E. M.; Khatami, H.; Szymanski, H. A., *Adv. Chem. Ser.*, ACS, **1971**, *101*, 201.

**Study on the Synthesis, Structure and Property
of a Layer Aluminophosphate Molecular
Sieves (AlPO₄-CJ)**

Yu, Long* Pang, Wen-Qin

(Institute of Synthesis and Catalysts, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

We have synthesized hydrothermally a novel layer aluminophosphate molecular sieve, and obtained large single crystals. We prove that AlPO₄-CJ has layer-structure, the molar ratio of P/Al of the framework is equal to 2, and the P atom of the framework has two terminal oxygens by X-ray powder diffraction and four-circle X-ray diffraction. Three-dimensional space includes protonated ethylenediamine molecules which sustain the framework of AlPO₄-CJ by forming hydrogen bond. We also measure it's infrared spectrum and study it's thermal stability.