

# 微波辐射条件下混合溶剂体系中 AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛的晶貌控制

田大勇, 李激扬, 阎文付, 曹学静, 于吉红, 徐如人  
(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 在微波辐射条件下于混合溶剂体系中实现了 AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛晶体的形貌控制. 实验结果表明, AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛晶体的长径比( $c/a$ )随体系中乙二醇与水体积比的增大而减小, 其长径比可以在 1.7 ~ 6.3 之间调变. 当在体系中加入晶种诱导时, 产物晶粒的大小随加入晶种量的增加和诱导时间的延长而明显减小. 在正丁醇与水的混合体系中, 当正丁醇与水的体积比达到 5:1 时, 可以形成哑铃形的特殊晶貌.

**关键词** AlPO<sub>4</sub>-5; 分子筛; 微波; 晶貌; 长径比

**中图分类号** O611.4      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)12-2492-04

沸石与磷酸铝分子筛(AlPO<sub>4</sub>- $n$ )具有规则的三维孔道和开放的骨架结构, 由于在催化、吸附、离子交换、主客体化学、微电子器件、光学和膜材料等领域的重要应用而受到广泛关注<sup>[1~3]</sup>. 研究结果表明, 分子筛材料的特殊性质与晶体的形貌具有密切的关系<sup>[4~9]</sup>. 因此, 发展新的合成策略控制分子筛晶体的形貌在当前的分子筛科学中具有重要意义. 1988年, Chu等<sup>[10]</sup>首次将微波技术应用于 NaA 和 ZSM-5 分子筛的合成. 与传统水热方法相比, 以微波辐射方法合成沸石及磷酸铝分子筛具有晶化速度快<sup>[11,12]</sup>、产物纯度高<sup>[13]</sup>及粒径分布均匀<sup>[14]</sup>等优点. 与传统的水热加热模式不同, 微波加热是依靠偶极分子的自身振动生热, 而传统加热是依靠热传导. 此外, 不同溶剂之间由于介电常数不同, 对微波辐射的感应也有差异. 因此, 在微波辐射下, 反应物在不同溶剂体系下的反应机制将发生变化, 从而为控制分子筛晶体的形貌提供了一种新的思路<sup>[15]</sup>. AlPO<sub>4</sub>-5 (AFI) 磷酸铝分子筛具有十二元环的大孔道、电中性骨架和优良的热稳定性<sup>[16,17]</sup>. 本文在微波辐射下, 通过系统调控水与醇的体积比及加入晶种等方法实现了 AlPO<sub>4</sub>-5 晶体的可控生长.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

异丙醇铝、乙二醇(EG)、磷酸(85%)、三乙胺、氢氟酸(40%)、正丁醇和正辛醇均北京化学试剂公司分析纯试剂. 微波工作站(Milestone, ETHOS D); Siemens D5005 X 射线衍射仪; JEOL JSM-6700F 扫描电子显微镜.

### 1.2 实验过程

将 10 mL 乙二醇与 2 mL 去离子水在搅拌下混合, 依次加入 0.277 mL 磷酸、0.352 mL 三乙胺和 0.644 g 异丙醇铝, 搅拌 2 h, 最后加入 0.09 mL 氢氟酸, 并继续搅拌 2 h, 得到反应溶胶的摩尔组成为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{TEA}):n(\text{HF}):n(\text{EG}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:1.3:1.6:1.3:109.6:70.8$ . 将反应混合物置于 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 微波辐射 2 min 加热至 180 °C (功率为 600 W), 在该温度下保持 1 h (功率为 200 W). 反应结束后冷却至室温, 产物经过滤, 去离子水洗涤后在 80 °C 干燥 12 h. 晶体的形貌、均一性和聚集态由扫描电子显微镜表征.

收稿日期: 2008-10-06.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB806103)资助.

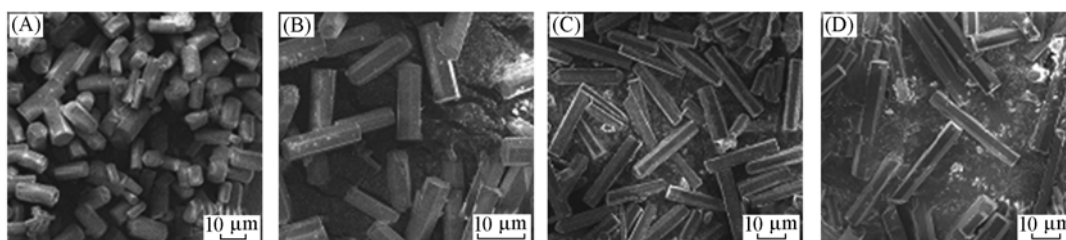
联系人简介: 于吉红, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事无机微孔晶体材料的合成化学与分子工程学研究.

E-mail: jihong@jlu.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 EG/ $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比对合成的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体长径比的影响

图 1(A) 是 EG 与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比为 11:1 时的扫描电镜照片, 晶体的长径比( $c/a$ ) 为 1.7. 当 EG 与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比减小为 2:1 时, 晶体的长径比增大至 3.0 [图 1(B)], 继续减小 EG 与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比至 1:2 时, 晶体的长径比逐渐增加至 4.3 [图 1(C)], 当体系中没有 EG 时, 晶体的长径比可以达到 6.3 [图 1(D)]. 由此可见,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的长径比随体系中 EG 含量的减小而显著增加. 表 1 是  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的长径比随 EG 与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比的连续变化数据. 结果表明, 乙二醇分子对  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的  $c$  轴生长具有明显的抑制作用. 这与以前的实验结果<sup>[18]</sup> 一致. 图 2 是在乙二醇和水的混合体系中合成的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的 XRD 谱图.



**Fig. 1** SEM images of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals synthesized in mixed-solvents of EG/ $\text{H}_2\text{O}$  with different volume ratios  
 $V(\text{EG}):V(\text{H}_2\text{O}) = 11:1$  (A);  $2:1$  (B);  $1:2$  (C);  $0$  (D).

**Table 1** Reaction conditions and morphologies of the obtained products\*

No.	$V(\text{EG})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$\text{pH}_{\text{initial}}$	$\text{pH}_{\text{final}}$	$c/a$	Crystal size/ $\mu\text{m}$	No.	$V(\text{EG})/\text{mL}$	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$\text{pH}_{\text{initial}}$	$\text{pH}_{\text{final}}$	$c/a$	Crystal size/ $\mu\text{m}$
1	11	1	5.5	8.5	1.7	$16 \times 9$	5	4	8	6.0	9.0	4.3	$26 \times 6$
2	10	2	5.5	8.5	2.0	$14 \times 7$	6	2	10	6.0	9.0	4.6	$50 \times 11$
3	8	4	6.0	8.5	3.0	$15 \times 5$	7	0	12	6.0	9.5	6.3	$44 \times 7$
4	6	6	6.0	9.0	4.0	$48 \times 12$							

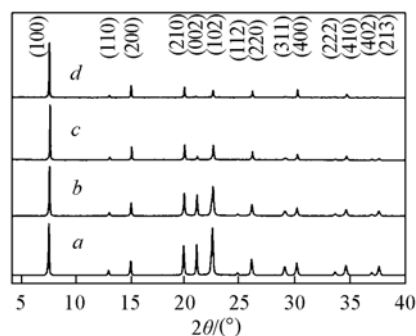
\*  $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{TEA}):n(\text{HF}) = 1:1.3:1.6:1.3$ .

由图 2 可见, 所合成的产物的 XRD 谱峰与标准的 AFI 分子筛一致<sup>[19]</sup>. 随晶体长径比的增加, 产物的 (100), (200), (210) 衍射峰强度增加, 而 (002) 衍射峰的强度显著减小. 图 2 谱线 a 中较强的 (002) 衍射峰是由于晶体的  $c$  轴生长受抑制, 垂直  $c$  轴的 (002) 晶面的相对面积增加造成的.

Klap 等<sup>[20]</sup> 曾利用扫描焦热显微镜研究过  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的极性生长, 发现其焦热性质在晶体的中部发生了突然的反转, 从而证明  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体是一个孪晶, 且极性在晶体的中部发生变化. 他们通过极性分子在  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体中的吸附, 进一步证明了  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的 (001) 外表面是由 Al 原子构成的, 并且这些 Al 原子有可能与  $-\text{OH}$  四配位成  $\text{Al}-\text{OH}$  键<sup>[21]</sup>. 理论计算结果表明, 端基 P 原子只能以  $\text{P}=\text{O}$  形式存在, 而不是  $\text{P}-\text{OH}$  形式. 由于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体 (100) 外表面是由 Al 原子和 P 原子交替排布的, 因此在 (100) 外表面的  $-\text{OH}$  密度低于 (001) 外表面的  $-\text{OH}$  密度. 本文中, EG 被加入到反应体系中, 通过与化学性质不同的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的两个晶面相互作用影响  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的生长. 实验结果表明, 随 EG 与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比增加,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的  $c$  轴生长受到显著抑制, 因此 EG 分子与 (001) 晶面的相互作用明显大于其与 (100) 面的相互作用.

**Fig. 2** XRD patterns of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals synthesized in mixed-solvents of EG/ $\text{H}_2\text{O}$  with different volume ratios

$V(\text{EG}):V(\text{H}_2\text{O})$ : a. 11:1; b. 2:1; c. 1:2; d. 0.



当体系中没有 EG 时, 微波辐射加热得到产物的产率为 70%, 而其它条件相同时, 常规加热所得

产物的产率为 50%。若用常规方法加热,当体系中的 EG 与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比超过 1:2 时,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体不能晶化。可见,用微波辐射加热,乙二醇与水的体积比可在较大范围内调变,从而控制晶体的长径比。

## 2.2 正丁醇与正辛醇对 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体的长径比的影响

为了考察其它醇对  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体形貌的影响,用正丁醇和正辛醇代替乙二醇进行实验。结果发现,使用正丁醇和正辛醇后生成的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  晶体的纯度和均一性更好。与加入乙二醇的情况相同,晶体的长径比随正丁醇和正辛醇的加入量的增加而减小[图 3(A)~(D)]。有趣的是,当正丁醇与水的体积比达到 5:1 时,晶体的形貌变成了哑铃形[图 3(E)]。由放大的电镜照片可见,这些哑铃型产物是由微小晶体构成的聚集体[图 3(F)]。当正辛醇与水的体积比超过 1:1 时,晶体的纯度和均一性开始下降。

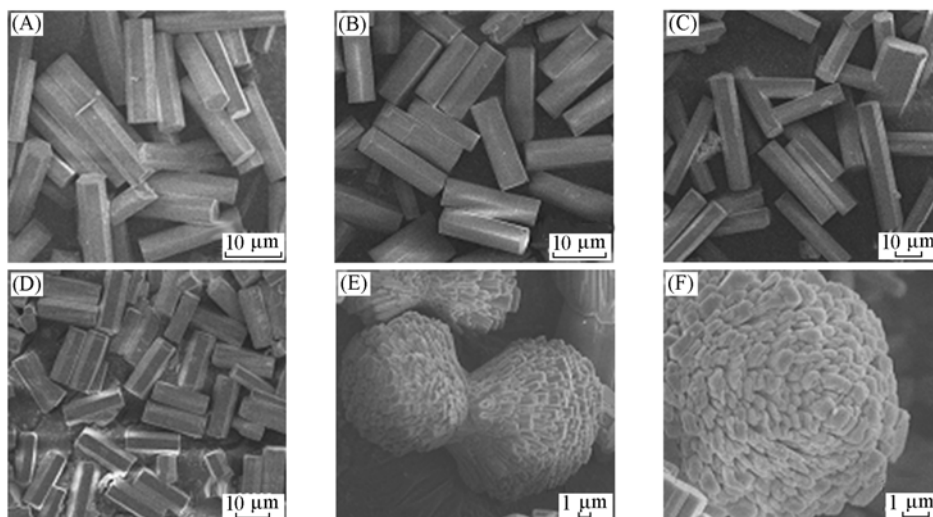


Fig. 3 SEM images of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals synthesized in mixed-solvents of alcohol/ $\text{H}_2\text{O}$  with different volume ratios

(A)  $V(n\text{-butanol})/V(\text{H}_2\text{O}) = 1:5$ ; (B)  $V(n\text{-butanol})/V(\text{H}_2\text{O}) = 1:2$ ; (C)  $V(1\text{-octanol})/V(\text{H}_2\text{O}) = 1:5$ ;  
(D)  $V(1\text{-octanol})/V(\text{H}_2\text{O}) = 1:2$ ; (E)  $V(n\text{-butanol})/V(\text{H}_2\text{O}) = 5:1$ . (F) The magnified SEM image of (E).

## 2.3 晶种对 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 晶体大小的影响

为了控制晶粒的大小,晶种诱导法被应用于该 EG/ $\text{H}_2\text{O}$  混合溶剂体系中,溶胶的摩尔组成为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{P}_2\text{O}_5):n(\text{TEA}):n(\text{HF}):n(\text{EG}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:1.3:1.6:1.3:75:182$ 。当所加入的晶种量

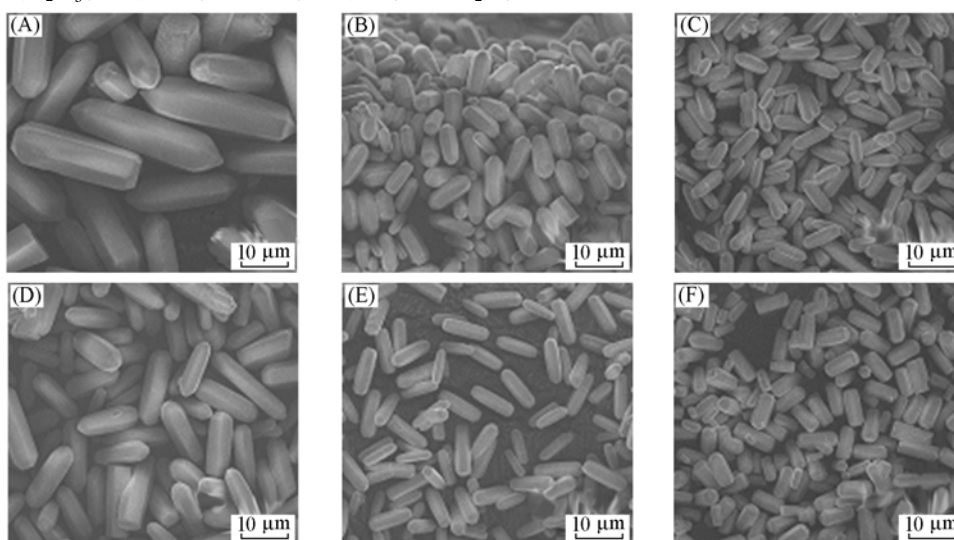


Fig. 4 SEM images of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals synthesized in the mixed-solvents of EG/ $\text{H}_2\text{O}$  with the addition of the crystal seed

(A)—(C) The amount of crystal seed is 0.2 g with different stirring time [(A) 0 h; (B) 1 h; (C) 7 h]. (D)—(F) The stirring time is 5 h with different amounts of crystal seed [(D) 0.05 g; (E) 0.1 g; (F) 0.2 g].

均为 0.2 g, 若放入溶胶中直接晶化, 得到的晶体粒径为 30  $\mu\text{m}$  左右[图 4(A)]; 若晶种与溶胶共同搅拌 1 h, 晶体的粒径减小为 10  $\mu\text{m}$  左右[图 4(B)]; 若晶种与溶胶共同搅拌 7 h 时, 晶体的粒径进一步减小[图 4(C)]. 由此可见, 当晶种加入量相同时, 晶粒的大小随诱导时间的延长而减小. 当晶种与溶胶共同搅拌时间均为 5 h 时, 若晶种量为 0.05 g, 晶粒的大小为 15  $\mu\text{m}$  左右[图 4(D)]; 若晶种量为 0.1 g, 晶粒的大小为 10  $\mu\text{m}$  左右[图 4(E)]; 若晶种量增加至 0.2 g 时, 晶粒的大小为 5  $\mu\text{m}$  左右[图 4(F)]. 由此可见, 当诱导时间相同时, 晶粒大小随晶种量的增加而减小. 由于晶种的加入, 更容易形成  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛的晶核. 相对于不加晶种的体系, 在溶胶中可以有更多的晶核存在, 在微波的作用下促使这些晶核快速生长, 从而导致晶粒尺寸显著减小.

### 参 考 文 献

- [1] Pool R. . Science[J], 1994, **263**: 1698—1699
- [2] Davis M. E. . Nature[J], 2002, **417**: 813—821
- [3] Corma A. . Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 2373—2420
- [4] Drews T. O. , Tsapatsis M. . Curr. Opin. Colloid Inter. Sci. [J], 2005, **10**: 233—238
- [5] Lee S. , Shin C. , Hong S. B. . J. Catal. [J], 2004, **223**: 200—211
- [6] Lee Y. , Lee J. S. , Yoon K. B. . Micropor. Mesopor. Mat. [J], 2005, **80**: 237—246
- [7] Li S. A. , Li Z. J. , Bozhilov K. N. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 10732—10737
- [8] Alsyouri H. M. , Lin J. Y. S. . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 13623—13629
- [9] Chaikittisilp W. , Davis M. E. , Okubo T. . Chem. Mater. [J], 2007, **19**: 4120—4122
- [10] Chu P. , Dwyer F. G. , Clark V. J. . Crystallization Method Employing Microwave Radiation and Its Application in Zeolite Synthesis, US 19900321[P], 1988
- [11] Gimus I. , Hoffmann K. , Marlow F. , *et al.* . Micropor. Mater. [J], 1994, **2**: 543—555
- [12] Park M. , Komarneni S. . Micropor. Mesopor. Mater. [J], 1998, **20**: 39—44
- [13] Zhao J. P. , Cundy C. , Dwyer J. . Stud. Surf. Sci. Catal. [J], 1997, **105**: 181—187
- [14] Xu X. , Yang W. , Liu J. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2000, **12**: 195—197
- [15] Park S. E. , Kim D. S. , Chang J. S. , *et al.* . Catal. Today[J], 1998, **44**: 301—308
- [16] Wilson S. T. , Lok B. M. , Messina C. A. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1982, **104**: 1146—1147
- [17] Yu J. , Xu R. . Acc. Chem. Res. [J], 2003, **36**: 481—490
- [18] Tian D. , Yan W. , Cao X. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 2008, **20**: 2160—2164
- [19] Treacy M. M. J. , Higgins J. B. . Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites[M], New York: Elsevier, 2007: 35
- [20] Klap G. J. , Wubbenhorst M. , Jansen J. C. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 1999, **11**: 3497—3503
- [21] Klap G. J. , van Klooster S. M. , Wubbenhorst M. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 9518—9524

## Morphology Control of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ Molecular Sieve in Mixed-solvents System Under Microwave Irradiation

TIAN Da-Yong, LI Ji-Yang, YAN Wen-Fu, CAO Xue-Jing, YU Ji-Hong\*, XU Ru-Ren

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

**Abstract** The morphology control of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals was achieved by microwave irradiation in mixed-solvents system. The results show that the aspect ratio of the  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  ( $c/a$ ) crystals decreases significantly with the increase of the volume ratio of EG to  $\text{H}_2\text{O}$ . Interestingly, the dumbbell shaped  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals can be obtained when the volume ratio of *n*-butanol to  $\text{H}_2\text{O}$  reaches to 5:1 in the mixed-solvents of *n*-butanol and  $\text{H}_2\text{O}$ . With the addition of the crystal seeds, the size of the  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals decreases with the increase of the amount of crystal seeds and the stirring time.

**Keywords**  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ; Molecular sieve; Microwave; Morphology; Aspect ratio (Ed. : M, G)