

## 摘 要

离子热合成法是一种非常有前景的分子筛合成新方法, 本论文详细考察了咪唑基离子热体系中合成磷铝分子筛的各种因素的影响, 采用多种手段包括 XRD、 $^{31}\text{P}$  MAS NMR、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR、 $^{13}\text{C}$  MAS NMR、SEM/TEM 等对合成分子筛结构进行了系统表征, 研究发现晶化温度和晶化时间、离子液种类和用量、P/Al 比、HF 和有机胺的加入量等对磷酸铝分子筛产物结构有重要影响, 不同条件下得到的分子筛在 AEL、AFI 和 LTA 结构之间转化。对离子热合成中有机胺吗啡啉的作用进行了研究和探讨, 采用多核核磁共振技术证实了有机胺和离子液体之间的相互作用, 这可能促使有机胺和离子液体在分子筛合成过程中作为共模板导向得到不同结构的分子筛。本文还合成出具有 AFI 结构的平均粒径为 60 nm 的纳米分子筛。通过对比不同晶化时间分子筛产物的颗粒大小和结构特征, 发现纳米分子筛是在 AFI 结构向 AEL 结构转晶过程中生成的。

**关键词:** 离子热合成; 磷铝分子筛; 有机胺; 纳米分子筛; 核磁共振

## The Synthesis of Zeolites in Ionic Liquids

### Abstract

Synthesis of zeolites in ionic liquids, termed as “ionothermal synthesis”, is a very promising approach for preparing porous materials, and has received much attention recently. In this thesis, various conditions were investigated in the synthesis of aluminophosphate zeolites in imidazolium based ionic liquids. XRD,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,  $^{13}\text{C}$  MAS NMR and SEM/TEM were used to characterize the structure of the resultant zeolites. It is found that crystallization temperature and time, the type and amount of ionic liquids, P/Al ratio, the amount of HF and organic amine have great influence on the product phases. Different zeolite phases with AEL, AFI or LTA structure can be obtained depending on the synthesis conditions. The role of organic amine in the ionothermal synthesis has also been studied. Multinuclear NMR results confirm the intermolecular interaction between morpholine and ionic liquids, which may result in the co-templating effect of organic amine and ionic liquids in directing different zeolite phases. Moreover, the nanosized AFI zeolites with average particle size of 60 nm were also successfully prepared. In our synthesis system, the nanosized zeolites can only be obtained during the phase transformation from AFI structure to AEL structure.

**Key Words:** ionothermal synthesis; aluminophosphate zeolites; organic amine; nanosized zeolites; NMR

---

## 大连理工大学学位论文独创性声明

作者郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用内容和致谢的地方外，本论文不包含其他个人或集体已经发表的研究成果，也不包含其他已申请学位或其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文题目：咪唑基离子液体中合成磷银纳米线的研究

作者签名：石光超 日期：2009年6月29日

## 大连理工大学学位论文授权使用授权书

本人完全了解学校有关学位论文知识产权的规定，在校攻读学位期间论文工作的知识产权属于大连理工大学，允许论文被查阅和借阅。学校有权保留论文并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印、或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

学位论文题目：咪唑基离子液体中合成磷铝胺的研究

作者签名：石晓超 日期：2009年6月29日

导师签名：吕小兴 日期：2009年6月30日

## 引 言

分子筛的合成最早可以追溯到 1862 年 Deville 在实验室中合成 levynite。但真正成功的合成天然沸石是由大约在 20 世纪 40 年代末的 Berrer 和 Milton 的工作开始的。之后 Mobil 公司的研究人员成功地合成出了 ZSM 系列分子筛，揭开了人工合成分子筛的序幕。在人类最初的研究中，所有分子筛都是在水相中合成出来的，就是人们常说的水热合成法。水热合成法一般是在密闭高压釜内进行的，反应温度在 80-200℃之间，有诸多因素可以影响最终产物的结构和组成，包括原料配比，模板剂，晶化时间和晶化温度等等。上世纪 80 年代中期，Bibby 等人在 Nature 杂志上首次报道了用醇类做溶剂合成出 sodalite，这种方法就是我们通常所说的溶剂热合成法，后来通过我国吉林大学的徐如人教授等人的发展，溶剂热已经成为分子筛合成工艺的一个重要方法。溶剂热合成法不仅能合成出多种在水热条件下可以得到的分子筛结构，比如 ZSM，磷酸铝系列的分子筛，甚至还得到了许多水热合成法难以得到的新结构，例如现在为止人类合成出来的最大孔窗口的 JDF-20。2004 年，英国圣安德鲁斯大学的 Morris 教授等人在 Nature 上报道了使用离子液体作为溶剂和模板剂合成微孔磷酸铝分子筛的离子热合成法，有关离子液体在微孔分子筛的合成方面的应用研究才逐渐开展起来。作为一种全新的合成方法，离子热合成法有很多水热和溶剂热合成法所不具有的优势，比如可在高温常压下进行分子筛的合成，离子液体种类繁多，为新结构的合成提供了可能。大连化物所的田志坚教授后来将有机胺物种和微波法引入到离子热合成体系中，这就大大地扩展了离子液合成方法的应用范围。但是人们对其合成条件的影响因素和合成机理还没有一个清楚的认识，对这一问题的解决是众多科研工作者正在努力解决的一个问题。

纳米分子筛一般是指尺寸小于 100 nm 的分子筛粒子，是一类介于原子簇和宏观物体之间的介观物质。其主要特点是比表面积大、高表面能、表面原子数与总原子数之比随粒度尺寸的减小而急剧增大，表现出明显的表面效应、体积效应及量子尺寸效应。由于其在石油工业上潜在的巨大应用价值，纳米分子筛的研究吸引着越来越多研究者的目光。

本文以离子热法合成分子筛为前提，详细考察了各种因素对合成体系的影响，包括离子液种类，离子液用量，P/Al，有机胺加入量，HF 加入量，晶化时间和晶化温度等对离子热合成分子筛的影响，对以后的合成工作提供了一些参考。在离子热体系中合成出纳米  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛，为以后纳米分子筛的合成提供了一条新的合成途径。

## 1. 文献综述

### 1.1 概述

分子筛是一类晶态的多孔无机物,其骨架呈空间网络结构,是由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体单元通过共用氧原子并交错排列而构成。由于 $[\text{AlO}_4]$ 四面体单元呈电负性,为维持分子筛骨架的电中性,因此,在 $[\text{AlO}_4]$ 四面体附近还存在着平衡骨架电荷的阳离子,这些阳离子可以通过离子交换而跟其他离子进行交换,从而影响和改变分子筛的性能。这种结构特点使分子筛具有选择吸附、催化和离子交换三大特点。硅铝分子筛的化学组成通式为 $[\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}]\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。式中 $\text{M}^{\text{I}}$ ,  $\text{M}^{\text{II}}$ 分别为一价和二价金属(一般为Na, K, Ca, Ba等),  $n$ 为分子筛的硅铝比<sup>[1]</sup>。根据化学组成和结构的不同,分子筛可以包含许多不同的类型。国际分子筛协会(IZA)目前收录的分子筛骨架结构类型一共有145种之多。

磷酸铝分子筛及其衍生物是微孔材料合成的一个重大进展,它是由美国联合碳化物公司(U.C.C)的科学家Wilson S T与Flanigen E M等<sup>[2]</sup>在20世纪80年代初期成功合成的。到目前为止,经结构测定的 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ 及其衍生物已达60余种。在磷酸铝分子筛家族中最著名的一员就是 $\text{AlPO}_4\text{-}5$ 。 $\text{AlPO}_4\text{-}5$ 属于六方晶系,空间群为 $\text{P6cc}$ ,晶胞参数 $a=13.726\text{\AA}$ ,  $c=8.484\text{\AA}$ ,骨架密度为 $17.3\text{T}/1000\text{\AA}^3$ 。其骨架结构如下:

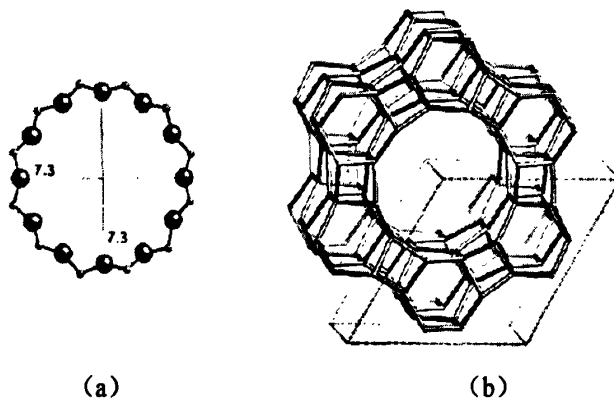


图 1.1

(a)  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  的孔道; (b)  $\text{AlPO}_4\text{-}5$  沿 $[001]$ 方向的骨架结构

Fig.1.1

(a) Channel of  $\text{AlPO}_4\text{-}5$ ; (b) the structure of framework along  $[001]$  direction of  $\text{AlPO}_4\text{-}5$

在  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  中, 磷氧四面体  $\text{PO}_4$  和铝氧四面体  $\text{AlO}_4$  在骨架上严格交替, 层上  $\text{TO}_4$  四面体的第 4 个氧原子交替地指向层上和层下, 这些层在  $c$  方向的堆积形成了  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的三维骨架结构。它具有平行于  $[001]$  方向的一维十二元环孔道, 孔道尺寸为  $7.3 \text{ \AA} \times 7.3 \text{ \AA}$ , 孔道壁完全由六元环组成。

分子筛以其较强的酸性质和独特的孔/笼结构和稳定的骨架结构而著称, 催化应用也基本取决于三个方面: 活性、选择性和稳定性。其中活性主要受制于分子筛的酸性质, 包括酸强度、酸量及其分布。选择性主要由其微孔结构控制。稳定性既与分子筛的酸性有关, 更取决于其骨架结构的稳定性, 包括化学稳定性以及水热稳定性等。在一个催化反应过程中, 被吸附的反应物分子必须首先穿过分子筛的微孔孔道进入分子筛内部的活性中心进行反应, 因此, 扩散对于分子筛这类微孔材料来说, 显得更为重要, 甚至是决定性的。

一般来说, 反应物分子在分子筛内孔孔道中的扩散称为内扩散。内扩散对分子筛的催化作用显得极为重要。反应物在内扩散时, 一方面可以继续向内孔或笼中扩散, 同时也可以被吸附到内孔孔壁表面的活性中心上进行催化反应, 可以看出, 要使分子筛的内表面全部被利用来进行催化转化, 就只有使得扩散速率大于内孔催化转化速率。因此, 要提高分子筛内孔或笼中的催化活性中心的利用率, 就必须设法加快扩散速率, 或降低扩散过程中发生在孔壁表面的催化转化, 或者设法缩短扩散路径, 以更有利于扩散的进行。其中加快扩散速率和抑制孔壁表面的催化转化, 对于微孔扩散来说比较困难, 提高内孔活性中心的利用率, 最好的途径是缩短扩散路径。这样, 一方面加快了扩散的速度, 另一方面, 路径的缩短, 意味着分子筛孔道变短, 大量的活性中心显漏出来, 更有利于与反应物接触, 提高了其利用率。而路径的长短, 直接取决于分子筛晶粒的大小。以上表明, 分子筛晶粒的大小对分子筛内进行的催化转化影响很大。同时也可以看出, 要降低扩散限制, 提高内部活性中心的利用率, 减小分子筛的粒度是最好的途径。这也是小晶粒分子筛的优越性所在。

## 1.2 分子筛的合成方法

在 1756 年人们发现了微孔的硅铝酸盐天然沸石, 并发现其在吸附和分离方面具有优异的特性并将其用于工业上。随着工业对天然沸石需求量的增大, 自然开采的天然沸石已经不能够满足工业上的大规模需要, 因此, 用人工合成的沸石替代天然沸石成为生产实践的迫切需要。在 19 世纪中期, 人们就开始尝试模仿天然沸石的地质生成条件来合成分子筛, 但结果并不理想。真正具有工业价值的人工合成分子筛是在大约 20 世纪 40 年代末, 以 Barrer R. M 为首的大批科学家进行的大规模沸石合成研究开发出来的<sup>[1]</sup>。里程

碑性质的发展是从20世纪60年代初起,美国Mobil公司的科学家们开始将有机胺和季铵盐作为模板剂引入沸石分子筛的水热合成体系得到了一批富硅分子筛<sup>[1]</sup>。1972年,Argauer和Landelt用四丙胺做模板剂制备出了“Pentasil”家族第一个重要成员ZSM-5<sup>[3]</sup>。分子筛合成的另一个重要发现是1982年U.C.C公司的科学家Wilson S T和Flannigen E M等<sup>[2]</sup>成功地合成与开发出一个全新的分子筛家族—磷酸铝分子筛 $AlPO_4-n$ 。随后人们又成功合成出了一系列中孔分子筛,包括MCM-41<sup>[4]</sup>、SBA-15<sup>[5]</sup>等。在制备新型分子筛的过程中,分子筛的合成方法也不断的发展。主要的合成方法包括:水热合成、溶剂热合成、干胶转化合成以及近几年刚刚出现的离子热合成等。

### 1.1.1 水热合成法

分子筛的水热合成反应一般以水做溶剂,在密闭高压釜内进行,反应温度一般在80-200℃之间,压力为水的自生压力。分子筛的合成是个极其复杂的反应,由多种因素能够影响最终产物的结构和组成,包括模板剂,原料比,酸碱度以及晶化温度等。

#### (1) 模板剂

在水热合成分子筛的过程中,往往需要使用模板剂。可以作为模板剂的通常是有机胺分子和季铵盐类,甚至一些无机阳离子也被认为可能具有模板剂作用。Davis等<sup>[6]</sup>曾经将模板剂分为三大类:1)真正意义上的模板剂;2)结构导向剂;3)填充剂。按照这个定义的划分,如果一种分子筛可以由许多种模板剂导向生成(例如ZSM-5和ZSM-48),则这些模板剂就被认为填充剂。而真正意义上的模板剂则是需要模板剂分子同分子筛的骨架结构之间具有严格的几何对称性及电场匹配(例如合成ZSM-18所用到的模板剂)。然而,虽然有些模板剂(例如有机胺分子)似乎同产物之间没有明确的关系,但研究表明即使是最简单的有机胺分子也能起到稳定分子筛孔道的作用。此外,在许多情况下,同一种模板剂可以导向生成不同结构的分子筛。Hong等<sup>[7]</sup>人研究表明,模板剂分子的弹性可能是导致一种模板剂分子在不同的条件下能够导向生成不同分子筛结构的主要原因。

#### (2) 晶化温度

晶化温度是分子筛合成过程中的重要影响因素,温度的变化会影响到水在釜中自生压力的大小,从而影响产物的结构。此外,温度的变化还能使凝胶中多硅酸根离子与铝酸根离子的聚合状态及聚合反应,成核和晶体生长以及过渡态的相变发生变化,结果可以在同一体系中得到不同结构的产物。一般来说,随着晶体温度的升高,生成分子筛产物的孔径尺寸和孔体积明显缩小,晶体的骨架密度相应增大,当温度高于300℃时就很难得到有孔的分子筛结构了。



### 1.1.2 溶剂热合成法:

随着水热合成发展的深入研究,人们发现水并非唯一理想的溶剂,只要条件适当,在非水介质中一样可以合成出分子筛<sup>[8]</sup>。所谓非水体系,是指除水以外的一切溶剂,不仅指纯溶剂,还包括水和其它溶剂的混合溶剂,以及几种溶剂的混合物。与水相比,有机溶剂具有较低的介电常数,较大的粘度,整个体系受酸碱性的影响不大,从而导致晶体生长速度减慢,晶化时间长,有利于大单晶的生长。另外,有机溶剂与水的性质有很大区别,其极性以及与有机胺的成键能力均有较大差异,许多金属有机化合物在非水体系中更有其独到之处,可得到一些水溶液中无法得到的新相。

早在1985年, Bibby等<sup>[8]</sup>人就首次报道了采用溶剂热方法合成sodalite。随后,吉林大学的许如人教授等人用溶剂热合成法合成出了多种分子筛结构,包括ZSM系列<sup>[9]</sup>以及磷酸铝系列<sup>[10]</sup>的分子筛,甚至还得到了许多水热合成法难以得到的新结构,例如JDF-20<sup>[11]</sup>。Ozin等<sup>[12]</sup>用溶剂的方法制备了ZSM-35等特大尺寸的分子筛单晶样品,开创了溶剂热制备分子筛单晶的先河,并且详细研究了溶剂热合成中水的作用,认为水的量决定了水解反应的量,进而决定了产物的结构。

### 1.1.3 干凝胶转化合成法

干凝胶法(dry gel conversion, DGC法)可用于合成高硅沸石或全硅分子筛。我国太原理工大学的徐文旻是此法最早的创始人之一<sup>[13]</sup>。DGC法首先是把氧化硅凝胶(或是硅铝凝胶)和结构导向剂很好的混合,混合物含有少量水(足够于活化聚合过程。或在干凝胶下放置少量水,在特定装置的反应釜中进行反应,温度在150-200℃之间。这个方法是利用硅羟基的高反应活性(氧化硅凝胶中含有大量的硅羟基)。此法可以应用于碱性体系也可用于酸性氟离子体系。如果使用高浓度的结构导向剂,有时可能得到高空隙度材料(有时会含有介空)。它的特点是:只加入少量的水,原料的利用率高,作为模板剂使用的有机胺用量少,产物易于分离,结晶度高,装置简单,有利于原位表征的应用等。

### 1.1.4 离子热合成法

#### (1) 离子液体

离子液体(Ionic Liquid)<sup>[14,15]</sup>也称为室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquids)通常是指在室温或室温附近(低于100℃)呈液体状态的完全由体积相对较大、对称性较差的有机阳离子和体积较小的无机阴离子组合而成的盐,由于正负电荷数目相等,因而整体上显电中性。由于离子液体的阳离子体积较大且结构不对称,阴离子体积较小,因此阴阳离子无法有序且有效的相互吸引,这就明显降低了阴阳离子之间的静电势,导致了

其熔点较低。但是，由于整体上静电场还占优势，阴阳离子之间存在有较强的相互作用，使得它们与常规的易挥发的分子溶剂如乙醇，乙醚，苯等相比几乎没有蒸气压，因而在化工过程中有可能替代因易挥发易燃而造成环境污染和安全事故的有机溶剂，成为实现绿色化工的重要选择之一。

离子液体的最早报导可以追溯到20世纪初。1914年，熔点在12℃的硝酸乙基胺离子液体就被报道，不过，由于硝酸乙基胺离子液体很容易爆炸，所以它并没有得到人们的重视而很快被人们遗忘。1948年，美国科学家在寻找一种温和条件电解 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时，把*N*-甲基咪唑加入到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中，两个固体的混合物在加热后变成了无色透明的液体，这一偶然发现构成了当今离子液体的原型，即第一代离子液体。但是此类离子液体有一缺点，就是遇水容易分解。1976年，Osteryoung等研究了在 $\text{AlCl}_3$ 和溴化乙基吡啶形成的室温离子液体体系，发现这一体系很稳定，并且可以与苯任意比混溶，随后他们将其用于烷基化反应的介质，在其中研究了六甲基苯的电化学氧化，并对其反应机理也进行了研究，结果表明离子液体是一种很好的烷基化反应的介质。1986年Seddon等在Nature上发表论文报道，他们采用*N,N'*-二烷基取代咪唑与三氯化铝组成的离子液体作为非水溶剂，研究过渡金属配合物的电子吸收波谱。1992年，Wilks等报道了对水和空气都更稳定的1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ( $[\text{emim}]\text{BF}_4$ ) 的制备，这意味着第二代离子液体的产生，同时也是离子液体方法学的诞生，从此，离子液体从基础研究到应用都得到了快速发展。到了20世纪末21世纪初，有关离子液体的介绍与应用的报道大量出现。离子液体作为具有良好溶解性，低蒸气压，不污染空气的新型溶剂越来越受到化学化工领域的重视，被人们认为是最有潜力的绿色介质，被称为二十一世纪的绿色溶剂。

### ① 离子液体的组成

离子液体一般由体积相对较大的、结构不对称的有机阳离子和无机阴离子所组成<sup>[14,15]</sup>。离子液体的种类繁多，改变阳离子与阴离子的组合，可以设计合成不同的离子液体。离子液体中常见的阳离子类型主要有：

烷基季铵离子： $[\text{NR}_x\text{H}_{4-x}]^+$ ，例如： $[\text{Bu}_3\text{NMe}]^+$ ；

烷基季磷离子： $[\text{PR}_x\text{H}_{4-x}]^+$ ，例如： $[\text{Ph}_3\text{POc}]^+$ ；

*N*-烷基取代吡啶离子，记为 $[\text{RPy}]^+$ ；

1,3-二烷基取代咪唑离子，或称为*N,N'*-二烷基取代咪唑离子，记为 $[\text{RR}'\text{im}]^+$ 。

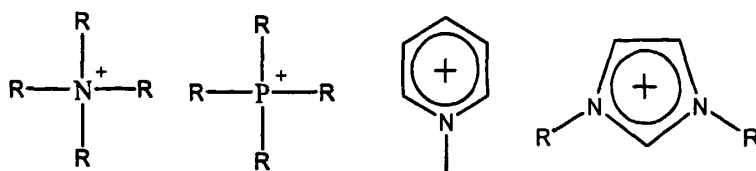


图1.2 离子液体中常见的阳离子的结构。

Fig.1.2 the structures of familiar ionic liquids

阴离子主要分成两类。一类是多核阴离子， $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ， $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ， $\text{Au}_2\text{C}_{17}^-$ ， $\text{Fe}_2\text{C}_{17}^-$ ， $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ， $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ ， $\text{Cu}_3\text{Cl}^-$ ，这类阴离子是由相应的酸制成的，一般对空气不稳定；另一类是单核阴离子，如 $\text{BF}_4^-$ ， $\text{PF}_6^-$ ， $\text{NO}_3^-$ ， $\text{NO}_2^-$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ ， $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ， $\text{SbF}_6^-$ ， $\text{ZnCl}_3^-$ ， $\text{SnCl}_3^-$ ， $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ， $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ， $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ ， $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ， $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ， $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 等，这类阴离子是碱性或中性的。

离子液体内部具有非常复杂的作用力，包括：库伦力，范德华力，氢键， $\pi-\pi$ 共轭等

## ② 离子液体的性质

离子液体其独特的结构导致了它拥有诸多独特的物化性质，我们也可通过组合不同的阴、阳离子来调节离子液体的物理和化学性质，即可以设计离子液体来满足我们的需求。

### 1. 离子液体的熔点

离子液体的熔点与其化学结构之间的关系目前还没有找到明确的规律，但是可以得出一些经验规律<sup>[14,15]</sup>：1.阴离子相同时，有机阳离子的体积越大，对称性越差，熔点越低；2.阳离子相同时，随阴离子体积增大熔点降低；3.其他条件不变的情况下，增加取代基的数目，熔点降低；4.其他条件不变的情况下，增加阳离子取代基的链长，熔点下降；5.其他条件不变的情况下，阳离子上取代基的碳数保持不变，增加支链得数目，熔点下降；6.还有些离子液体没有结晶温度，但有玻璃化温度。

### 2. 离子液体的密度

离子液体的密度与阴离子和阳离子种类有很大关系。比较含不同取代基咪唑阳离子的氯化铝型离子液体的密度发现，密度随咪唑阳离子上N-烷基链的链长而线性变化，随着有机阳离子变大，离子液体的密度减小。阴离子对密度的影响更加明显，通常是阴离子越大，离子液体的密度越大。离子液体的密度一般在 $1.12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ - $2.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，我们常用的咪唑类离子液体在常温（291-303K）范围内的密度在 $1.1$ - $1.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <sup>[14,15]</sup>。

### 3.离子液体的溶解性

依据与水的相容性,离子液体可以分为:亲水性的离子液体和疏水性的离子液体。亲水性的离子液体一般具有很强的吸水性,可以与水以任意比例互溶<sup>[14,15]</sup>。很多物质如:二氧化碳,氢气,一氧化碳,有机溶剂,金属络合物等均可以溶解在相应的离子液体中。也可以依据溶质性质的不同设计相应的离子液体用来溶解它。

### 4.离子液体的热稳定性

一般的离子液体具有良好的热稳定性,在很宽的温度范围内处于液态(从-70℃到高达300-400℃)。与传统的有机溶剂不同,大多数离子液体在温度升高到某一特定值时不是发生气化而是发生分解,此时的温度即是离子液体液程的上限。一般来说,由卤素阴离子和咪唑系阳离子组成的离子液体的液程上限均高于250℃<sup>[14,15]</sup>。

### 5.离子液体的极性

大部分1-烷基-3-甲基咪唑系离子液体的极性小于水,而与短链的伯醇如甲醇最为接近,显著大于有机溶剂苯和乙醚<sup>[14,15]</sup>;咪唑阳离子侧链烷基链长增长,离子液体的极性降低;阴离子的结构和种类对离子液体的极性也具有显著的影响。

### 6.离子液体的粘度

常温范围(10-30℃)内,离子液体的粘度是水的几十倍到上百倍<sup>[14,15]</sup>。阴阳离子的结构对离子液体的粘度均有很大的影响:1.阳离子取代基的链长增加,离子液体的粘度增加,如正离子为[bmim]的离子液体比[emim]的粘度大很多;2.取代基的烷基支链化,离子液体的粘度增加,如阳离子为[i-bmim]的离子液体比[bmim]的粘度大,有的学者认为这些离子液体的粘度主要有范德华力和氢键作用决定;3.阴离子的体积减小,使范德华力减小,静电作用增大而粘度变小;4.阴离子的碱性增加,离子液体的粘度变小;5.温度升高,粘度下降。

### 7.离子液体的电导率

离子液体的电导率一般在  $0.1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  的数量级。粘度,密度,离子的体积对电导率均有影响。其规律如下:1.在宽广的温度范围内,电导率与粘度呈反比;2.含[emim]阳离子的离子液体的电导率较大而粘度较小。如果负离子体积较小就更明显。3.阳离子为[emim]的离子液体中,负离子为原子数少的轻元素组成的离子液体电导率高。

### 8.离子液体的电化学窗口

离子液体的电化学窗口较大,一般大于3.0 V,表明它们有在电化学中应用的潜力<sup>[14,15]</sup>。目前关于在离子液体中阴,阳离子上的电化学反应的详细研究较少,不过一般认为,阴极的极限电势是咪唑阳离子的还原电势,阳极的极限电势是阴离子的氧化电势。

### 9. 离子液体的表面张力

一般来说, 离子液体的表面张力介于水和普通的有机溶剂之间, 而且对于离子液体表面张力测定的报道很少。1-烷基-3-甲基咪唑系离子液体的表面张力有较宽的范围。一定温度下, 对含有相同的阴离子的咪唑系离子液体, 其表面张力随阳离子烷基链的增长而下降; 而当阳离子相同时, 阴离子的体积越大, 离子液体的表面张力越小, 反之亦然<sup>[14,15]</sup>。

### 10. 离子液体的潜在毒性和环境相容性

人们对于现有的离子液体的潜在毒性和环境相容性的研究还很少, 目前来看还没有得出系统的、有规律的结果。尽管经常使用的二烷基咪唑类、烷基吡啶类离子液体和丙酮、乙醇等常规有机溶剂具有类似的毒性(其毒性比苯、甲苯、二甲亚砷等的毒性小很多), 但是离子液体几乎不具有蒸气压, 使其对空气的污染和通过呼吸对人造成伤害的可能性大大降低。Wilks等<sup>[14]</sup>在二烷基咪唑类、烷基吡啶类离子液体方面的研究有25年的经验, 他说没有看到任何关于此类离子液体有毒的迹象。当然, 离子液体并不全都是绿色的。

#### (2) 离子液体的应用

离子液体独特的性质也就给它带来了许多独特的应用。作为一种可替代传统有机溶剂的环境友好的溶剂, 离子液体已经在包括催化, 电化学, 液-液萃取, 聚合反应, 分子自组装以及界面合成等多个领域引起了人们的广泛关注。

##### ① 离子液体在有机合成中的应用

传统的有机合成反应大都在有机溶剂中进行。由于有机溶剂的挥发性和毒性, 使得大量的有机溶剂危害到操作者的身体健康, 同时挥发到大气中, 导致一系列的环境问题。同时, 有机溶剂易燃、易爆, 储存条件苛刻也不安全。因此, 寻找一种非挥发、非可燃, 同时具有良好使用性能的溶剂代替现有的有机溶剂, 一直是有机合成工作者的理想。而离子液体由于自身的特性恰恰可以实现这个目的。

离子液体除了可以代替传统的有机溶剂使用以外, 还表现出了很多特别的性能。很多有机反应在离子液体这种纯离子化的介质中表现出了有别于传统分子溶剂的反应历程和结果, 比如反应速度的提高, 产物选择性的提高, 反应的优先性的变化。同时, 在离子液体中进行的有机反应, 产物易于分离, 没有溶剂损失, 而且离子液体可以重复使用。

迄今为止, 很多反应可以在离子液体中进行, 包括: F-C烷基化和酰基化反应, 亲电的硝化和氟化反应, Blanc氯甲基化反应, Heck反应, Suzuki反应, Stille反应, Michael反应, Aldol反应, 烯烃的关环歧化反应, Beckmann重排反应, Diels-Alder反应等等<sup>[14,15]</sup>。

## ② 离子液体在分离过程中的应用

传统的液-液分离中使用的是有机-水相两相分离,由于有机相通常有毒且挥发性强,因此很难避免对环境造成危害。而离子液体由于对有机物和无机物都具有较高的溶解度,并且不会挥发,还可以与水不混溶,这些特点都使得离子液体正成为一种新的液-液萃取溶剂。Fadeev 等<sup>[16]</sup>人用[bmim]PF<sub>6</sub>离子液体从发酵液中萃取正丁醇,发现水与离子液体的相互溶解度对萃取的选择性有很大的影响。当用普通的离子液体萃取金属离子时,如不采取必要措施,则金属离子的分配系数 D 小于 1。为提高 D 值,可以在离子液体的阳离子的取代基上引入配位原子或配位结构,还可以加入萃取剂<sup>[17]</sup>。在用离子液体萃取低挥发性有机化合物时,可以用超临界 CO<sub>2</sub>分离离子液体和其中的溶解物<sup>[18]</sup>,从而避免了交叉污染。此外,离子液体在色谱分析中的应用也越来越多。

## ③ 离子液体在电化学中的应用

由于离子液体固有的离子导电性以及不挥发性,其电化学窗口比电解质水溶液大许多,可以减轻自放电,用作电池电解质时不需要像熔盐一样的高温,因此可用于制造新型高性能电池。Mikoshiba 等<sup>[19]</sup>将少量水添加到含锂和叔丁基吡啶的碘化甲基丙基咪唑鎓盐离子液体中时,检测到染料敏化太阳能电池的光的性能有所增加。此外,离子液体还在包括电沉积,修饰电极等方面有广泛的应用。

## ④ 离子液体在催化反应中的应用

传统的均相催化剂条件温和且选择性高,但昂贵的催化剂很难在反应终了后同生成物分离;而多相催化剂的产物和催化剂易分离,但反应一般需要较高的温度且选择性低。将离子液体应用于催化反应则同时结合了两者的优点:1) 为化学反应提供了不同于传统分子溶剂的环境,可能改变反应机理使催化剂活性,稳定性风好,转化率,选择性更高;2) 将催化剂溶于离子液体中,与离子液体一起循环利用,催化剂兼有均相催化效率高,多相催化易分离的优点;3) 产物的分离可用倾析,萃取以及蒸馏等多种方法,因离子液体无蒸气压,液相温度范围宽,从而使得分离易于进行。已经有多个催化过程使用了离子液体作为溶剂和催化剂,包括烷基化,酰基化,氧化,还原以及聚合等等。例如 Castro 等<sup>[20]</sup>人用[bmim]Cl/AlCl<sub>3</sub>离子液体体系作为 Lewis 酸催化剂催化芳香化合物与十二碳烯的烷基化反应,解决了过去的酸催化剂的毒性,挥发性,腐蚀性和用量大的缺陷。此外他们还研究了[bmim]Cl 分别 AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>组成的催化体系中进行的芳香化合物的 Friedel-Crafts 酰基化反应。结果表明,在[bmim]Cl/FeCl<sub>3</sub>体系中进行 Friedel-Crafts 酰基化反应可以得到很高的转化率与选择性。如果将反应在气相中进行,还可以避免在液相中易发生的很多副反应。

### ⑤ 离子液体在无机材料合成中的应用

作为一种新的溶剂,离子液体经常在无机合成中代替水、有机溶剂作为反应介质使用。经过这种改进后,多种物质被制备出来,包括:金属粒子、金属氧化物、金属硫化物、合金等。一般的制备过程包括:原料 $M(OR)_x$ 加入到离子液体之中,在水、酸或碱的诱导下发生反应,生成产物。由于离子液体特殊的溶剂性质,如低的表面张力、较大的黏度等,所得到的样品通常具有较特别的形貌。张等人<sup>[21]</sup>在 $[Bmim]BF_4$ 中合成了银纳米粒子,在反应中离子液体不仅作为溶剂而且作为修饰剂阻止了纳米微粒的团聚。Zhou等<sup>[22]</sup>利用室温离子液 $[Bmim]BF_4$ ,在较温和的条件下合成了2-3 nm的 $TiO_2$ 锐钛矿纳米晶体,并同时通过反应限制聚集自组装成半径为70-100 nm的介孔海绵状球。这种结构具有很好的比表面积( $554\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )和孔径分布。离子液体还作为反应介质和模板剂用来制备氧化硅的气溶胶。气凝胶具有低密度、高比表面积、低热导电性和介电常数等特性,广泛的用作绝缘体、光学器件、传感器和催化剂。Zhou等人<sup>[23]</sup>用一种两性室温离子液体 $C_{16}mimCl$ 作为模板即结构导向剂,用纳米铸造技术(Nanocasting Technique)合成了规则排列的层状超微孔 $SiO_2$ ,得到层状 $SiO_2$ 的孔是彼此平行的,层间距为2.7 nm,孔径为1.3 nm,孔壁的厚度为1.4 nm,比表面积和孔容分别为 $1340\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 和 $0.923\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ,在去除室温离子液体模板后 $SiO_2$ 骨架没有坍塌。另外,改变室温离子液体上烷基链的长度(碳原子数分别为10, 14和18),也能得到 $SiO_2$ 的超微孔结构,其孔径在1.2-1.5 nm之间变化。此外,在合成过程中加入聚苯乙烯(PS)球,他们又合成出大孔和超微孔相结合的二级孔道结构,小孔存在于大孔的孔壁之中;大孔的孔径为175 nm,孔壁厚度为25 nm,这种结构能很好的增加 $SiO_2$ 的机械稳定性。在这些工作的基础上,Kuang等<sup>[24]</sup>在合成过程中再加入一种嵌段共聚物(KLE),得到了规则的三级孔道结构,即大孔(孔径360 nm,壁厚100 nm)的孔壁中包含两种不同的孔道结构:嵌段共聚物KLE导致的大介孔(孔径12 nm)和室温离子液体 $C_{16}mimCl$ 产生的小介孔(孔径2-3 nm),且小介孔与大介孔相间分布在大孔的孔壁中。此外,室温离子液体由于具有较宽的电势窗(可达到4 V),因而可以与电沉积的方法结合制备新型的材料,包括金属、合金、半导体等纳米材料<sup>[15]</sup>。

### ⑥ 离子液体在其他方面的应用

除了上面介绍的用途,离子液体还有很多别的用途。Rogers等<sup>[25]</sup>用离子液体来溶解纤维素,在微波加热下可以制得溶解度为25%的溶液,进而可以制得纤维素粉末、薄膜和纤维等。中国科学院兰化所的Ye等<sup>[26]</sup>将离子液体 $[C_6mim]BF_4$ 、 $[C_6eim]BF_4$ 用作万能的润滑油,它可以减少摩擦、降低磨损并由承担高负荷的能力。英国核燃料(BNFL)则开发了一种用离子液体溶解核废料的技术,使原有的操作变的简单、高效<sup>[14]</sup>。

## (3) 离子液体合成分子筛

虽然离子液体已经被广泛应用于多种无机材料的合成,但是将离子液体作为溶剂以及模板剂合成微孔分子筛材料的研究却一直没有相关报道。直到 2004 年,英国圣安德鲁斯大学的 Morris 教授等人在 Nature 上报道了使用离子液体作为溶剂和模板剂合成微孔磷酸铝分子筛的离子热合成法<sup>[27]</sup>,有关离子液体在微孔分子筛的合成方面的应用研究才逐渐开展起来。

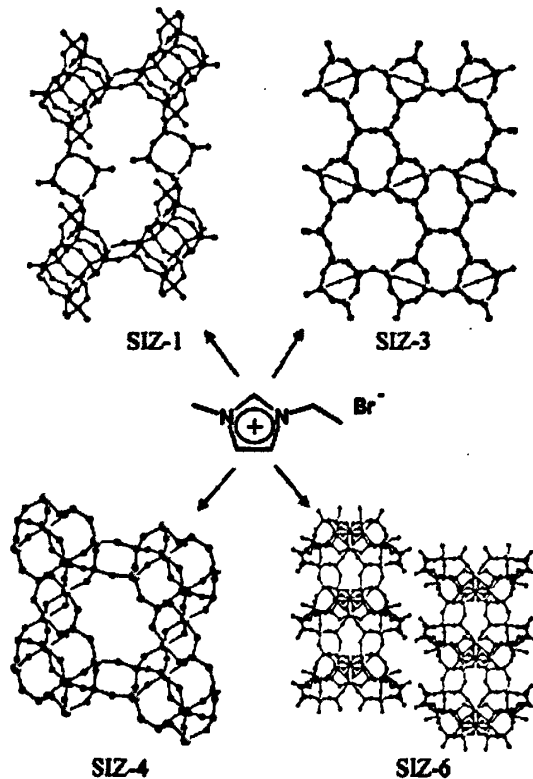


图 1.3 用 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体合成磷酸铝分子筛

Fig.1.3 The synthesis of AlPOs by using [emim]Br ionic liquid as solvent and template

离子热合成法是指用离子液体(包括低共溶混合物)取代常规的水或者有机溶剂作为反应介质的材料合成方法。与常规的水热合成以及溶剂热合成方法相比,离子热合成反应可以在常压下进行,这主要是由于离子液体不具有蒸汽压<sup>[14,15]</sup>。而反应容器也相对



简易，使用普通的圆底烧瓶就可以进行合成反应，这样就可以消除由于反应过程中产生的高压所带来的安全隐患。此外，在离子热法合成无机材料的过程中，离子液体不仅可以作为溶剂，有时还可以作为模板剂参与合成反应。由于离子液体的种类繁多<sup>[15]</sup>，因此使用不同的离子液体体系就有可能合成出许多新型结构的材料。离子热合成方法的另外一个特点就是所使用的离子液体可以回收利用，这非常符合当今社会对于绿色环保的要求。

离子热合成法最初用来合成微孔磷酸铝分子筛，例如 Morris 等人<sup>[27]</sup>用 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体合成出了四种微孔磷酸铝分子筛，其中两种是新结构，另外两种分别具有  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  型结构和  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  型结构。离子液体在分子筛的晶化过程中不仅充当了溶剂的作用，而且还有可能起到了模板剂的作用，如图 1.2 所示。随后一些新型的层状和链状磷酸铝结构<sup>[28]</sup>以及新型结构的  $\text{CoAlPO}$  分子筛<sup>[29]</sup>也被成功地用离子热方法合成出来。

最新的研究结果表明，离子热合成法不仅适用于微孔分子筛材料的合成，而且还可以用于合成许多其他的材料。例如 Lin 等人<sup>[30]</sup>在 1-乙基-3-甲基溴化咪唑离子液体中合成出了两种新型的金属有机刚性骨架结构 (MOFs)。使用类似离子液体的低共溶混合物 (choline chloride/urea) Liao 等人<sup>[31]</sup>合成出了新型的  $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)\cdot\text{NH}_4$  聚合物。Lii 等人<sup>[32]</sup>在此基础上又相继在 choline chloride/malonic acid 低共溶混合体系中采用离子热合成法合成出了多种新型的骨架结构。上述结果都大大地扩展了离子热合成方法的应用范围。

### 1.3 磷酸铝系分子筛

20 世纪 80 年代初期，美国联合碳化物公司 (U.C.C) 的 Wilson S T 与 Flanigen E M 等成功地合成出了磷酸铝分子筛及其衍生物系列 ( $\text{AlPO}_4\text{-}n$ ,  $\text{SAPO-}n$  以及  $\text{MeAPO-}n$  等)，这在多孔物质的发展史是一个重要的里程碑。在它的骨架结构中首次不含硅氧四面体，打破了沸石分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统观念。由于磷酸铝分子筛和传统沸石分子筛比，区别仅仅是初级结构单元略有不同，因此人们习惯上仍然将磷酸铝分子筛作为沸石分子筛的一部分。由于磷酸铝分子筛及其衍生物具有新型的晶体结构和独特的性能，它的出现立即受到各国科学工作者的高度重视，相继进行了大量的研究，至今已经开发出 60 多种这类微孔分子筛材料。由于  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  的中性骨架结构，没有离子交换性能，表面酸性较弱，于是人们对  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  分子筛进行改性研究，通过同晶置换，使许多元素部分取代骨架磷和铝，已合成出大量的  $\text{SAPO-}n$ ,  $\text{MeAPO-}n$  以及  $\text{MeAPSO-}n$  等系列分子筛<sup>[1]</sup>。它们包括类似  $\text{AlPO}_4\text{-}n$  的 30 多种结构，16 种元素的骨架

组成和 200 种以上的化学组成。由于杂原子引入  $\text{AlPO}_4-n$  的骨架上，极大地提高了磷酸铝系列分子筛的离子交换性能和催化性能，每种构型的分子筛在加氢裂化和催化性能，异构烷基化、聚合、重整、加氢、脱氢、水合等反应中都具有自己的独特性能。近年来，除了磷酸铝和磷酸硅铝分子筛外，又研究合成出磷酸锌和磷酸镉系列分子筛。因此以磷酸铝为基础的分子筛的开发和研究，开拓了分子筛材料的一个崭新领域，在吸附分离和催化性能方面显示了新的应用。

### 1.3.1 磷酸铝系分子筛的结构特征

在普通的磷酸铝骨架中（完全由四面体组成），只含磷氧四面体和铝氧四面体这样的初级结构单元，且磷铝比严格等于 1。磷氧四面体带一个正电荷，铝氧四面体带一个负电荷，二者以严格交替的形式排列连接形成骨架结构。正负电荷基团彼此错开，最大程度地降低了系统的能量，并且骨架中所有的氧都形成了饱和的氧桥键，因此骨架表现出较高的热稳定性。见下图：

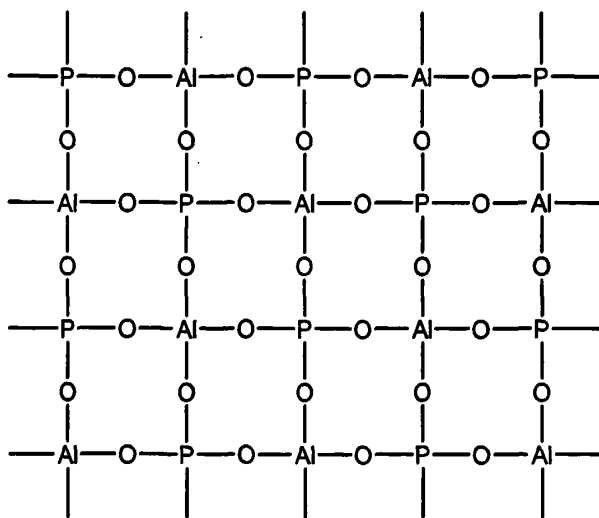


图 1.4 磷酸铝分子筛的骨架结构

Fig.1.4 The framework structure of aluminophosphate zeolites

$\text{AlPO}_4-n$  的结晶组成可用氧化物的摩尔比表示为  $x\text{R}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.0\pm 0.2\text{P}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，式中 R 表示有机胺或季铵盐，在骨架形成时起模板作用；x 和 y 表示填充于  $\text{AlPO}_4-n$  骨架腔内的 R 和 H 的摩尔数。在  $\text{AlPO}_4-n$  分子筛中， $\text{AlO}_4$  和  $\text{PO}_4$  四面体是交替排列的，呈电

中性，不含可交换的金属阳离子。在已合成出的大量  $\text{AlPO}_4-n$  分子筛中，少数是二维层状结构，大量是三维骨架结构，其中大多是新型的。

### 1.3.2 磷酸铝系分子筛的性质

#### (1) 热稳定性

$\text{AlPO}_4-n$  分子筛具有优良的热稳定性和水热稳定性。例如，大多数  $\text{AlPO}_4-n$  分子筛在  $1000^\circ\text{C}$  高温灼烧后结构是稳定的。 $\text{AlPO}_4-5$ ,  $-11$  和  $-17$  在  $600^\circ\text{C}$  用 16% 的水蒸汽处理，骨架也不被破坏。而二维层状结构的  $\text{AlPO}_4$  分子筛对热不稳定，在  $200-400^\circ\text{C}$  时骨架发生坍塌和重排。SAPO- $n$  分子筛的热稳定性更强。大多数 SAPO- $n$  分子筛在  $1000^\circ\text{C}$  时灼烧后仍保持完整的骨架结构，在  $600^\circ\text{C}$  用 20% 水蒸汽处理，骨架结构仍保持不变。

#### (2) 吸附性

表 1.1  $\text{AlPO}_4-n$  系分子筛的吸附特性

Table 1.1 The adsorption performance of  $\text{AlPO}_4-n$  and SAPO- $n$

$\text{AlPO}_4-n$	孔径 nm	环大小	吸附性能	SAPO- $n$	孔径 nm	环大小	吸附性能
最小孔				最小孔			
16	0.3	6 元环	吸附 $\text{H}_2\text{O}$	16	0.3	6 元环	只吸附 $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$
20	0.3	6 元环	不吸附 $\text{O}_2$	20	0.3	6 元环	
小孔				小孔			
14	0.41	8 元环	吸附氫	17	0.43	8 元环	
33	0.41	8 元环	不吸附正丁烷	34	0.43	8 元环	吸附正烷烃
17	0.46	8 元环	吸附正丁烷	35	0.43	8 元环	不吸附异构烷烃
18	0.46	8 元环	不吸附异丁烷	42	0.43	8 元环	
				44	0.43	8 元环	
中孔				中孔			
11	0.61	10 或 12 多元环	吸附环己烷不吸附 2,2-二氯丙烷	11	0.61	10 或 12 元环	吸附环己烷, 不吸附三乙胺, 吸附 2,2-二氯丙烷
				31	~0.7	12 元环	
				40	~0.7	12 元环	
				41	0.61	多元环	
大孔				大孔			
5	0.8	12 元环	吸附 2,2-二氯丙烷不吸附 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}$	5	0.8	12 元环	与八面沸石吸附相似
37	0.8	12 元环		37	0.8	12 元环	

SAPO- $n$  分子筛的晶内孔体积( $\text{H}_2\text{O}$ )为  $0.18-0.43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ，吸附孔径在  $0.3-0.8 \text{ nm}$  之间，包括了沸石和  $\text{AlPO}_4-n$  分子筛中已知的孔容和孔径范围。Table 1.1 列出了  $\text{AlPO}_4-n$

和 SAPO- $n$  的吸附性能。由表可见，磷酸铝系分子筛可以吸附多种气体而应用于干燥和分离领域。

### (3) 酸性

AlPO<sub>4</sub>- $n$  分子筛表面酸性很弱，引入 Si 和杂原子后，骨架呈电负性，表面酸性增强。由氨程序升温脱附(TPD-NH<sub>3</sub>)测得 SAPO-5 的酸性比 ZSM-5 弱，但较 AlPO<sub>4</sub>-5 强。对比 SAPO-5 吸附吡啶前后的 IR 光谱可说明，在 SAPO-5 分子筛上既存在 B 酸中心，也存在 L 酸中心。

### (4) 催化活性

磷酸铝系分子筛具有独特的催化性能，尤其是杂原子引入 AlPO<sub>4</sub>- $n$  分子筛中，改善了离子交换性能，增加了表面的强酸活性中心，催化活性大为提高。

## 1.3.3 磷酸铝系分子筛的应用

磷酸铝系分子筛具有新型骨架结构和独特性能，可作为催化剂、催化剂载体、吸附剂和吸附分离剂等。

### (1) 磷酸铝系分子筛作为催化剂的应用

磷酸铝系分子筛作为催化剂可用于加氢裂化、芳烃烷基化、二甲苯异构化、加氢、脱氢、重整、聚合及烷基转移等，因而在石油化工和 C1 化学化工中具有重要的应用。

中科院大连化物所研究的二甲醚裂解制低碳烯烃催化剂已经完成中试<sup>[33]</sup>，该过程采用改性 SAPO-34 分子筛催化剂，可使二甲醚单程转化率大于 97%，低碳烯烃选择性达 90%，而且催化剂连续经历了 150 次的反应-再生操作后，性能没有发生明显的变化。该催化剂的成功开发显示出该类分子筛良好的工业应用前景。

Sinha 等<sup>[34]</sup>采用快速结晶法合成的 SAPO-11 分子筛用于甲苯烷基化时有较高的对位选择性。在 350℃、空速为 3 h<sup>-1</sup> 的条件下，甲苯转化率为 36.58%，二甲苯转化率为 30.71%，甲苯中对二甲苯的质量分数占 57%。异丙苯是生产苯酚和丙酮的原料，采用大孔 SAPO- $n$  分子筛作催化剂的新技术已实现工业化。与传统的使用固体磷酸或 AlCl<sub>3</sub> 作催化剂的苯和丙烯烷基化技术相比，采用沸石催化剂不会产生污染，反应条件缓和，生产费用低，异丙苯收率高达 99.6%。

### (2) 磷酸铝系分子筛在吸附上的应用

磷酸铝系分子筛的晶内孔容一般为 0.16 cm<sup>3</sup>/g-0.48 cm<sup>3</sup>/g，吸附孔径在 0.3-0.8 nm，其不同孔径尺寸的吸附性能(见表 1.1)如下：具有 6 元环孔道、孔径最小的分子筛，只能吸附小分子物质如 H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 等。具有 8 元环孔道、孔径约为 0.4 nm 的小孔分子筛，可吸附正构烷烃，但不吸附异构烷烃。具有 10 元环和 12 元环的孔道属中孔结构，

如 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 可吸附环己烷(0.6 nm), 但不吸附2, 2-二甲基丙烷(0.62 nm);  $\text{AlPO}_4\text{-31}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-46}$ 可吸附二甲丙烷, 但不吸附三乙胺(0.78 nm);  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 $\text{AlPO}_4\text{-37}$ 属于大孔结构, 具有12元环孔道, 可吸附新戊烷、三乙胺等。

山西煤化所刘洁翔等人<sup>[35]</sup>采用巨正则蒙特卡罗法模拟了二氯苯异构体在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中的吸附过程。研究表明,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛具有择形性, 其择形性与吸附温度有关。在低温时,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛对邻二氯苯的吸附量高于对二氯苯; 在高温时,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 对对二氯苯的吸附量高于邻二氯苯。

磷酸铝系分子筛作为一类重要的无机多孔材料, 由于其孔道结构的特殊性、可调变的孔径、变化多样的组分及可变的活性中心等特点, 作为储氢材料近年来也逐渐被人们所关注。目前, 除对具有CHA骨架构型的H-SAPO-34的储氢性能作过研究外<sup>[36]</sup>, 对该系的其他分子筛还未有过较为系统的研究。

#### 1.4 纳米分子筛的合成

目前, 工业上使用的分子筛晶粒尺寸一般为微米级, 这种微米级分子筛的孔道较长, 用于催化反应时, 反应物或产物分子在分子筛晶体内的扩散阻力较大, 易造成深度反应, 产生积碳, 加快了催化剂的失活速率。减小分子筛的晶粒尺寸是解决这个问题的有效途径之一。随着晶粒尺寸的减小, 晶粒的表面原子数与体相原子数之比迅速增大, 逐渐显示出较强的体积效应、表面效应和量子尺寸效应, 一些有别于大粒子的独特的物理化学性质也随之显现出来。所以对纳米分子筛的研究逐渐成为材料科学和催化科学的热点。纳米分子筛的晶粒尺寸一般在几十至一百个纳米之间, 其空间尺度介于原子簇和宏观物体之间, 具有比常规晶粒分子筛(大于1 mm)更大的外比表面积和较快的晶内扩散速率。研究表明, 用纳米分子筛制备的催化剂在提高催化剂的利用率、增强大分子转化能力、降低反应深度、提高选择性和降低结焦失活等方面均表现出优越性<sup>[1]</sup>。同时, 纳米分子筛不仅可作为纳米工程研究中的理想基元构件, 用于构筑各种多级有序结构的催化及功能材料, 而且, 通过纳米分子筛的合成研究可进一步查明分子筛的核化晶化过程, 对研究分子筛成核及生长机理具有重要意义<sup>[37]</sup>。因此, 纳米分子筛的合成及性质的研究成为分子筛研究领域的热点。

到目前为止, 大部分的纳米分子筛合成都是在水热条件下采用清液凝胶合成法(clear solutions and gel)合成出来的<sup>[38]</sup>。采用清液凝胶合成法合成的纳米分子筛粒度分布一般都在100 nm以内并且具有较窄的分散度, 所以大都以胶体悬浮液的形式分散在合成体系中。过饱和及晶核的空间稳定是合成非聚集态纳米分子筛的关键。这种情况下通常需要大量的有机模板剂, 同时要求体系具有比较低的酸碱度以防止纳米粒子的聚集。

较低的晶化温度也是合成纳米分子筛的关键<sup>[39]</sup>,这是因为晶化所需的活化能要高于成核所需的活化能,因此低温更有利于成核从而限制和延缓晶化的发生和进展。所有这些方面需要对原料种类和配比的精心严格的筛选才能合成出来纳米分子筛。

#### 1.4.1 低硅铝比分子筛的合成

LTA及FAU型胶体分子筛悬浮液已经从包含有大量四甲基铵盐有机模板剂的澄清前驱液中合成出来,合成温度可从室温<sup>[40]</sup>一直到130℃<sup>[41]</sup>。但是产率一般都非常低,大都在10%左右。在LTA-及FAU-型分子筛的合成过程中,Na<sup>+</sup>的存在是至关重要的,因为分子筛结构中含有大量的Al,而这些Al不能仅靠TMA<sup>+</sup>来平衡电荷。研究发现,初始凝胶中Na<sup>+</sup>的含量对LTA-及FAU-型分子筛的形成是至关重要的<sup>[42]</sup>。分子筛合成体系中Na<sup>+</sup>含量的提高可以缩短分子筛的晶化时间和提高最终产物产率。在合成A型分子筛的Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>范围内,如果在合成过程中加入一定量的Na<sup>+</sup>则会得到Y型分子筛<sup>[43]</sup>,他们同时发现,得到的Y型纳米分子筛的产率在50%以上。15-冠-5醚也可以用来合成FAU-型纳米分子筛,体系的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以在较宽的范围内变动<sup>[44]</sup>。

从含有大量TMA<sup>+</sup>阳离子的清液或凝胶体系中合成GIS型的分子筛也有报道<sup>[45]</sup>。Fan等<sup>[46]</sup>人在不含有有机模板剂的情况下合成了SOD结构的方钠石,研究发现起始溶液的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O均对最终产物的粒径有很大影响。发光沸石的纳米颗粒只有在合成体系加入晶种的情况下才能被合成出来。

#### 1.4.2 高 Si/Al 分子筛

从含有TEAOH而不含有碱金属的流动凝胶体系中可以合成得到Beta纳米分子筛(BEA结构),反应起始溶液的Si/Al可以在8-200的范围内变化,所得纳米分子筛的产率最高可达17%<sup>[47]</sup>。完全晶化的分子筛甚至可以在Si/Al低至7.4的体系中合成出来。所有体系合成出来的纳米分子筛都能均匀地分散母液中,并且长时间静止放置也不沉降。实验结果显示,随着反应体系中Al含量的增加,所得到分子筛的粒径会减小,这一变化可以从分子筛外表面积的快速增加得到证明。

ZSM-5(MFI结构)型分子筛的稳定悬浮液可以从含有TPAOH的清液中合成得到<sup>[48]</sup>。实验结果显示,体系中铝源的含量不影响分子筛的晶化速率但是铝源含量的降低会减少单位质量溶胶中含有的晶核数目,从而使最终产物的产率降低,平均粒度增大。如果降低体系中TPAOH的含量则会提高产物产率和晶体生长速率,另外增加体系中水的含量则会大大增加最终产物的粒度。Van Grieken等<sup>[49]</sup>人报道了在170℃条件下利用水热处理

可以得到产率达50%的ZSM-5纳米分子筛。在165℃条件下从含有K<sup>+</sup>的清液中可以合成得到由15 nm和60 nm纳米分子筛组成的粒径大小为100-200 nm和400-600 nm的ZSM-5分子筛团聚体<sup>[50]</sup>。在70-90℃条件下,利用类似于Van Grieken等人的方法,可以合成得到10-20 nm纳米ZSM-5分子筛的团聚体。

#### 1.4.3 全硅分子筛

Silicalite-1型(纯硅ZSM-5, MFI结构)凝胶分子筛悬浮液的合成是研究最广泛的<sup>[51]</sup>。这其中最主要的原因是因为合成体系的简单以及Silicalite-1型分子筛本身固有的优点,比如它的疏水性和高热稳定性。Persson等<sup>[51]</sup>人的合成条件被其他研究组广泛引用,他们的合成方法有非常好的可重复性和可调节性,例如可以通过调节陈化时间和加热条件来制备粒径较小的Silicalite-1型分子筛和提高产物产率。从原料比为TPAOH:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:EtOH为9:25:480:100的清液前驱体中,在100℃条件下水热合成可以得到粒度分布非常窄的平均粒径为95 nm的TPA-silicalite-1分子筛。

Silicalite-2 (type MEL) 分子筛胶体悬浮液是另外一种在水热条件下合成的纯硅分子筛。它一般是从含有TBAOH的清液,在晶化温度不高于115℃的条件下合成出来的<sup>[52]</sup>。Dong等<sup>[52]</sup>人合成出了由粒径为20 nm的分子筛团聚而成的大小100 nm左右的Silicalite-2晶体。Lew等<sup>[53]</sup>人在原料配比为TPAOH:3SiO<sub>2</sub>:52.4H<sub>2</sub>O:25.1EtOH的清液中加入次甲基兰,利用分步晶化法合成得到了高产率的纳米Silicalite-2晶体。研究发现体系中低浓度的次甲基兰(10<sup>-6</sup> mol/L)可以大大提高纳米分子筛的产率,他们认为这其中的原因在于次甲基兰的加入可以加快低温陈化时的成核速率同时抑制分子筛晶体的成长。

#### 1.4.4 硅钛分子筛和磷铝分子筛

Zhang等<sup>[54]</sup>人合成了可以形成稳定胶体悬浮液的粒径小于100 nm的TS-1纳米分子筛,分子筛骨架结构的Ti含量最高达0.84%。Ti物种的加入会使反应的晶化速率降低,反应体系的稀释会使晶化速率增大并且使产物的晶体粒径和Ti含量均有所增加。提高晶化温度也能提高产物的Ti含量。Cundy等<sup>[55]</sup>人研究了在175℃下,从陈化得到的清液中微波合成titanosilicalite-1分子筛。他们发现,反应物Ti元素含量的增加会延长晶化所需时间,使产物骨架结构中Ti含量增加,另外,和silicalite-1的合成规律一样,随着陈化时间的延长产物颗粒粒径会减小。

从澄清溶胶体系中利用微波法合成具有AFI结构的纳米磷铝分子筛也有报道<sup>[56,57]</sup>,但是产物的颗粒粒径分布都比较宽。利用传统加热方式从凝胶中也合成出了AlPO<sub>4</sub>-11(500×800 nm)纳米分子筛<sup>[58]</sup>。AlPO<sub>4</sub>-18(AEI结构)的纳米颗粒也有文献报道<sup>[59]</sup>。Heyden

等人利用微波加热方法得到了颗粒粒径为265 nm的 $\text{AlPO}_4\text{-18}$ 分子筛，并循环使用过滤掉分子筛的母液，发现经过3次循环使用后，所得分子筛的与第一次所得的分子筛具有相同的晶化度，形貌，粒度大小和化学组成。

## 1.5 课题选择

离子热合成方法作为一种新的分子筛合成方法具有许多不同于传统合成方法的特点，虽然我们对于这种新方法的认知还处于初级阶段，但现有结果已经显示出这种方法所具有的良好前景。本论文拟选择有机胺吗啡啉与咪唑基离子液体体系，通过研究各种因素包括晶化温度和时间、P/Al比、HF和有机胺加入量等对磷铝分子筛结构和粒度的影响，以期发现一定的规律，深化我们对离子热合成方法的理解并进一步发展离子热合成分子筛这一新方法。



## 2 实验部分

### 2.1 主要原料与试剂

本实验中用到的主要原料与试剂

N-甲基咪唑	(99 wt%, 工业品, 江苏省盐城市药物化工厂)
溴代正丁烷	(CP, 中国医药(集团)上海化学试剂公司)
异丙醇铝	(AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司)
磷酸	(85 wt%, 天津科密欧化学试剂开发公司)
氢氟酸	(40 wt%, 沈阳联邦化学试剂有限公司)
吗啡啉	(AR, 天津科密欧化学试剂开发公司)

### 2.2 分子筛的合成和制备

#### 2.2.1 离子液的合成和表征

按照文献中所述的方法将溴代正构烷烃与 *N*-甲基咪唑经纯化, 然后在 40°C 水浴加热条件下将 *N*-甲基咪唑滴加到含有溴代正构烷烃的三口烧瓶中, 滴加完毕后将体系温度升高至 65°C 并保持 4 个小时。将反应得到的微红色混合物(1-丁基-3-甲基溴化咪唑合成体系)和乳白色混合物(1-乙基-3-甲基溴化咪唑合成体系)分别在 85°C 和 65°C 旋转蒸发除去残留的未反应的溴代烷烃分别得到 1-丁基-3-甲基溴化咪唑(红色晶体, [bmim]Br) 和 1-乙基-3-甲基溴化咪唑(白色晶体, [emim]Br)。得到的离子液体产物分别采用电喷雾质谱(Finnigan LCQDUO quadrupole ion trap tandem mass spectrometer, San Jose, CA, USA), 液体 <sup>1</sup>H NMR 及 <sup>13</sup>C NMR 表征(Bruker DRX-400 spectrometer, 22°C, 400 MHz)。

#### 2.2.2 分子筛的合成

将一定量的磷酸(85 wt%)和离子液混合加入到 100 mL 的两口烧瓶中。将混合物在 80°C 下搅拌 10 分钟混合均匀后加入一定量的吗啡啉, 继续搅拌 30 分钟。将称量好的异丙醇铝加入到合成体系中, 搅拌 20 分钟后加入 HF 酸(40 wt%), 将最终的混合物体系继续搅拌 30 分钟后移 195°C 油浴中晶化一定时间。晶化后的产物过滤后用去离子水反复洗涤并干燥, 最后焙烧除掉模板剂。

## 2.3 分子筛的表征

### 2.3.1 XRD 结构测定

常规 X 射线衍射分析(XRD)在日本理学电机株式会社 Rigaku D/max- $\gamma_0$  转靶型衍射仪上进行, 石墨单色器, Cu K $\alpha$  靶线( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), 管电压为 40 kV, 管电流为 200 mA, 扫描范围为 5-50°, 扫描速率为 5°/min。

### 2.3.2 液体核磁共振表征

离子液体的液体核磁共振实验是采用 Bruker DRX-400 核磁共振波谱仪测定。离子液体的  $^1\text{H}$  NMR 谱测定在 20°C、共振频率为 400.1 MHz 下进行, 化学位移以 TMS 为参考外标。

### 2.3.3 固体核磁共振表征

所有固体分子筛样品的  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  及  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图都是在 Varian Infinity plus400 谱仪上采集得到的, 使用 4 mm 探头和  $\text{ZrO}_2$  转子在室温下进行采样。 $^{13}\text{C}$  MAS NMR 测量的共振频率为 100.5 MHz, 采用单脉冲高功率质子去偶, 脉冲宽度为  $2 \mu\text{s}(\pi/4)$ , 弛豫延迟 4 s, 累加 800-1600 次, 样品转速 8 kHz, 以金刚烷为化学位移的参考外标。 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 的共振频率为 104.2 MHz,  $90^\circ$  脉宽  $0.4 \mu\text{s}(\pi/4)$ , 脉冲延迟 2 s, 累加 1024 次, 转速 25 kHz, 化学位移以 1% 的硝酸铝的水溶液为参考外标。 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 的共振频率为 161.8 MHz, 转速为 10 kHz, 采取高功率质子去偶,  $2 \mu\text{s}$  的脉宽( $\pi/4$ )和 4 s 的脉冲延迟, 累加 1024 次, 以 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为化学位移的参考外标。

### 2.3.4 扫描电子显微镜 SEM

采用日本 JEOL JSN-6460LV 型电镜观测样品的表面形貌, 加速电压为 1.5-30 kV, 工作距离为 2.5-8 mm。样品用导电胶固定在样品台上后, 无需喷金直接送入样品室观察。

### 2.3.5 透射电子显微镜 TEM

采用菲利普公司生产的 Philip CM200 型投射电子显微镜,  $\text{LaB}_6$  灯丝, 加速电压为 200 kV。测试前首先采用超声将样品分散在乙醇中, 然后取一滴于覆有碳膜的铜网上, 晾干后于电镜中观察。

### 3 实验结果与讨论

自 20 世纪 50 年代 A 型和 X 型分子筛开始工业生产和应用以来, 分子筛合成化学和工业应用研究始终受到学术界和产业界的高度重视。50 多年来, 在新结构, 新性能分子筛和多孔材料的合成和应用方面分别取得了一系列重大的突破, 迄今为止, 科学工作者在实验室已合成出 150 多种具有独特结构的分子筛。从这些先驱体出发又开发出一系列具有工业应用价值的新材料作为新型催化剂, 吸附剂取代传统的无定型多孔材料, 从而推动了石油工业, 化学工业的发展。由于分子筛材料在工业应用上的重要性以及它结构的复杂多样性所具有的科学研究价值, 长期以来人们在分子筛的合成方面做了大量的研究工作。2004 年, 英国圣安德鲁斯大学的 Morris 教授等<sup>[27]</sup>人提出了一种新的分子筛的合成方法—离子热合成法。研究发现, 离子液在合成分子筛过程中有结构导向作用, 因此鉴于离子液体种类的繁多, 利用离子液体合成具有新结构的分子筛成了可能。

1982 年 U.C.C. 公司科学家 Wilson S T 等<sup>[2]</sup>人成功合成与开发出一个全新的分子筛家族—磷酸铝分子筛  $AlPO_4-n$ , 这在多孔物质的发展史上是一个重要的里程碑。离子热合成磷酸铝分子筛不仅开创了一种全新的合成方法, 更是为磷酸铝家族成员的扩张提供了一个极佳的机会。本章中详细考察了各种合成条件对离子热合成磷酸铝分子筛的结构和粒度的影响, 这些条件包括晶化温度和晶化时间、离子液种类和用量、P/Al 比、HF 和有机胺的加入量等, 并对这些影响因素进行了深入分析和讨论。

#### 3.1 离子液体的表征:

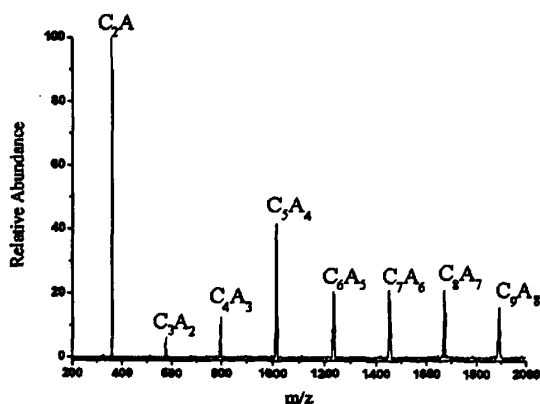


图 3.1 [bmim]Br 的电喷雾质谱图

Fig. 3.1 The positive ion ESI mass spectrum of [bmim]Br, dissolved to  $2 \times 10^{-4}$  in methanolic solution.

离子液体不同于常规的分子液体，在离子液体体系中存在着庞大的氢键系统，从而组成了高度有序化的离子液体结构，因此有人又称之为超分子溶剂<sup>[60]</sup>。

电喷雾电离质谱（ESI-MS）是鉴别和分离离子液体以及离子液体中所含的杂质的一种非常实用的方法，同时用这种表征手段还可以用来探寻离子液体的结构特征。图 3.1 中给出了[bmim]Br 离子液体的 ESI-MS 谱图，其中 C 代表[bmim]<sup>+</sup>阳离子，A 代表 Br<sup>-</sup>阴离子，因而 C<sub>3</sub>A<sub>2</sub> 就表示 {[bmim]<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>}<sup>+</sup> 的组合。从图中可以看出，除了离子液体所对应的质谱峰以外，并没有其他的杂质峰出现。此外，图中结果还表明离子液体是以团聚态存在的，因此确实是一种超分子溶剂。

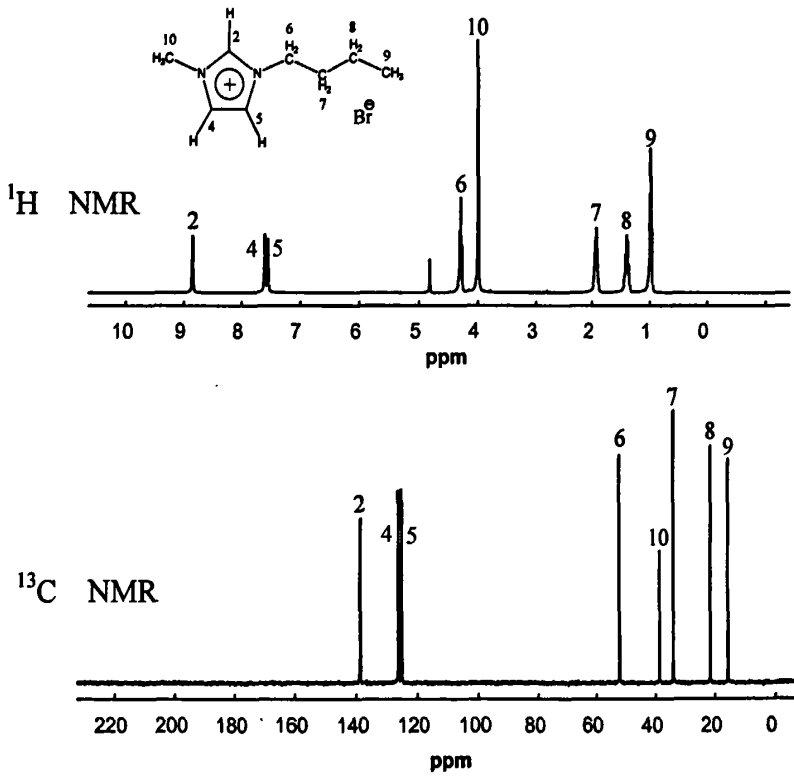


图 3.2 [bmim]Br 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图和 <sup>13</sup>C NMR 谱图

Fig.3.2 <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra of [bmim]Br

图 3.2 给出了[bmim]Br 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图和 <sup>13</sup>C NMR 谱图([bmim]Br 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图是将离子液溶于氘代氯仿中测得，与采用内管式采峰所得谱图有所差别)。其

中[bmim]Br 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图上的归属如下: 8.84, 7.61 和 7.55 ppm 处的峰分别对应于咪唑环上的与 2, 4, 5 位碳原子上相连的氢, 10 位碳上的氢出现在 3.98 ppm 处, 4.29, 1.92, 1.39, 0.97 ppm 处的峰分别对应于丁基取代基上与 6, 7, 8, 9 号碳原子相连的氢。[bmim]Br 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图上的八个峰分别归属如下: 139.7, 126.1 和 123.9 ppm 处的峰分别对应于咪唑环上的三个碳原子, 51.2, 34.8, 22.9 和 16.3 ppm 处的峰分别对应于丁基取代基上的四个碳, 39.3 ppm 处的峰则对应于咪唑环甲基上的碳原子。

关于烷基咪唑类离子液体的结构, Dupont<sup>[61]</sup> 认为其也与离子液体的存在状态有关。当烷基咪唑类离子液体为固态时, 离子与离子之间主要是通过强烈的氢键作用相连接, 每一个咪唑阳离子周围至少有三个阴离子围绕在其周围, 相反, 每一个阴离子周围也至少被三个咪唑阳离子包围。阳离子与阴离子之间也存在着  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用, 因此表示固态烷基咪唑类离子液体真实结构的最佳分子式为  $[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^n [(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^n$  (DAI 为 1, 3-二烷基咪唑阳离子, X 为阴离子)。进一步的研究发现, 咪唑类离子液体在液相甚至在气相中也以和固相中一样的结构存在。这种离子液体的超分子结构已经得到科学家的广泛认可。

### 3.2 晶化温度的影响:

温度是沸石合成中的重要影响因素。在水热合成中, 温度的变化会影响水(溶剂)在釜中自生压力的改变, 从另一角度影响沸石的晶化与晶化产物的结构。水热晶化反应温度的变化可使凝胶与凝胶间液相中原料离子的聚合状态及聚合反应, 凝胶的生成和溶解与转变, 成核和晶化以及介稳态间的相变发生变化, 结果可以在同一体系中得到不同孔结构类型的微孔晶体。在分子筛的合成反应一般在 80-200 $^{\circ}\text{C}$  的范围内进行, 一般来说, 温度的升高往往会加快反应的进行, 缩短反应所需的时间<sup>[1]</sup>。在磷酸铝分子筛的合成过程中, 反应温度的改变往往会生成不同的分子筛结构, 在  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛的合成过程中表现的尤为明显。在合成  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛时, 反应温度如果低于 125 $^{\circ}\text{C}$  往往得不到预期产物, 而温度太高也不利于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛的生成。在我们的实验体系中, 通过细致观察对比, 我们把考察其他影响因素时的晶化温度设定在 195 $^{\circ}\text{C}$ 。

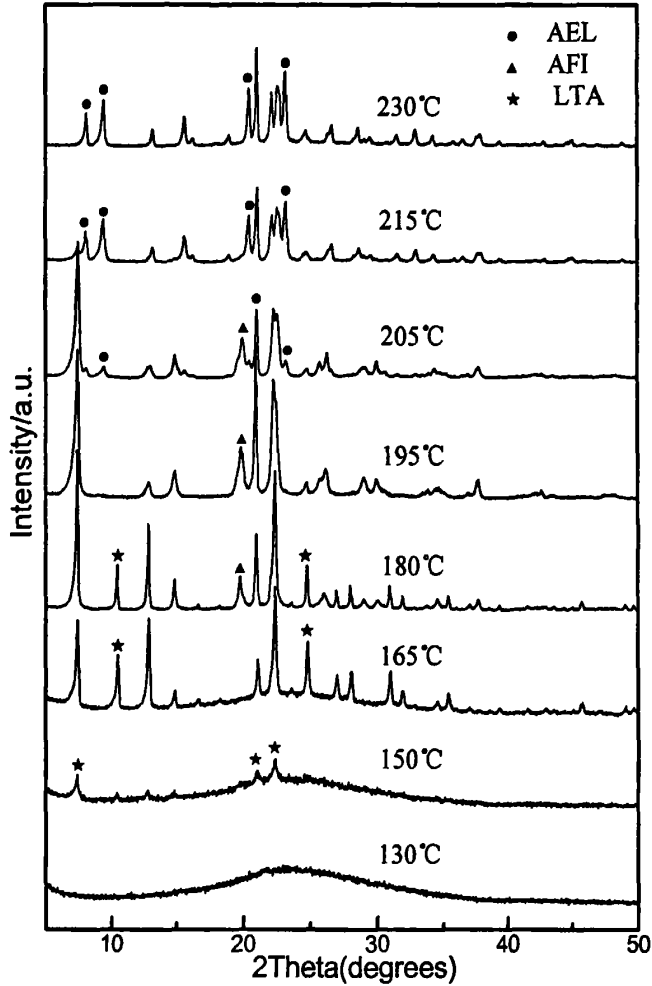


图 3.3 不同温度下晶化 60 分钟后得到的产物的 XRD 谱图，原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.3 XRD patterns of the products synthesized at different temperatures

从离子热合成产物的结果来看(图 3.3)，在晶化温度为 130℃时，产物为无定型态。升高温度至 150℃时出现了微弱的 LTA 结构分子筛衍射峰信号。继续升高温度至 180℃时，得到的产物是 LTA 和 AFI 两种结构分子筛的混合物，到 195℃时可以得到纯相的 AFI 结构的分子筛，随着温度的继续升高，AEL 结构的衍射峰会 出现并逐渐增强直至产

物中只含有 AEL 结构的分子筛。从结果上可以看出,随着温度的升高,分子筛结构伴随着一个 LTA→AFI→AEL 的转晶过程,这与它们骨架密度变化是一致的。

值得注意的是,当反应温度超过 200℃时,反应体系中仍能合成得到结晶度很高的  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  分子筛,而在同样温度条件下的水热合成时,往往得到的是磷酸铝的致密相结构。这一方面是因为在高温下分子筛的孔道内的有机胺模板剂的浓度降低,无法起到支撑和稳定分子筛孔道的作用;另一方面是由于温度的升高使得水带来的体系的自生压力显著升高,从而导致分子筛骨架的塌陷<sup>[62]</sup>。而在分子筛的离子热合成过程中,由于作为溶剂和模板剂的离子液不具有蒸汽压,因此即使在高温下体系压力依然保持在常压,分子筛的骨架结构不会塌陷。

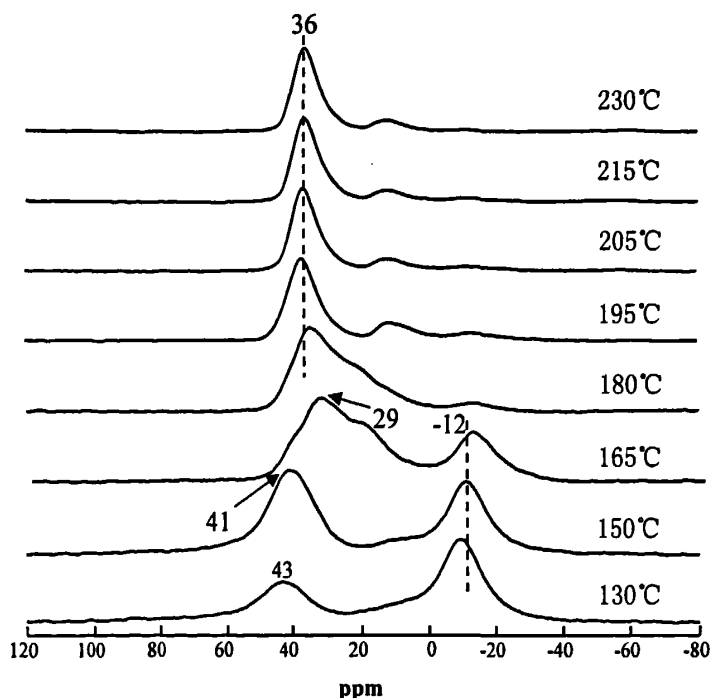


图 3.4 不同温度下晶化 60 分钟后得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图,原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.4  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the products synthesized at different temperatures

核磁共振是对分子筛等固体催化剂的结构进行表征的有效和重要的技术之一。图 3.4 给出了不同温度下得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图。当晶化温度为 130℃时,产物谱图在 -10 ppm 和 43 ppm 处有两个较强的共振峰。谱图上 -10 ppm 处的共振峰可归属为

产物中无定形的六配位的铝<sup>[63,64]</sup>；43 ppm 处的共振峰归属为骨架中四配位的铝<sup>[65]</sup>，随着反应温度的提高，这个峰向高场移动，说明四配位的铝所处的化学环境发生了改变。当温度升至 165℃ 时，所得产物在 29 ppm 处有一强共振峰，归属为 LTA 结构骨架中四面体的骨架[P(4Al)]，其在 22 ppm 处的肩峰可归属为骨架中五配位的铝物种，是由氟离子与骨架铝物种配位造成的<sup>[66]</sup>，-12 ppm 处的共振峰归属为无定形的六配位铝，从这个谱图上可以看出，产物为含有大量不定形物的 LTA 结构的分子筛，这与 XRD 谱图得到的结论是一致的。当温度升高至 180℃ 时，产物谱图中-12 ppm 处的共振峰强度明显减弱，说明产物中无定形物含量急剧降低。这说明温度的提高对分子筛的晶化起到至关重要的作用，降低产物的无定形含量，促使磷铝物种进入分子筛骨架。继续提高晶化温度，产物谱图在 36 ppm 和 15 ppm 处有共振峰，分别对应分子筛骨架中的四配位铝和五配位铝。

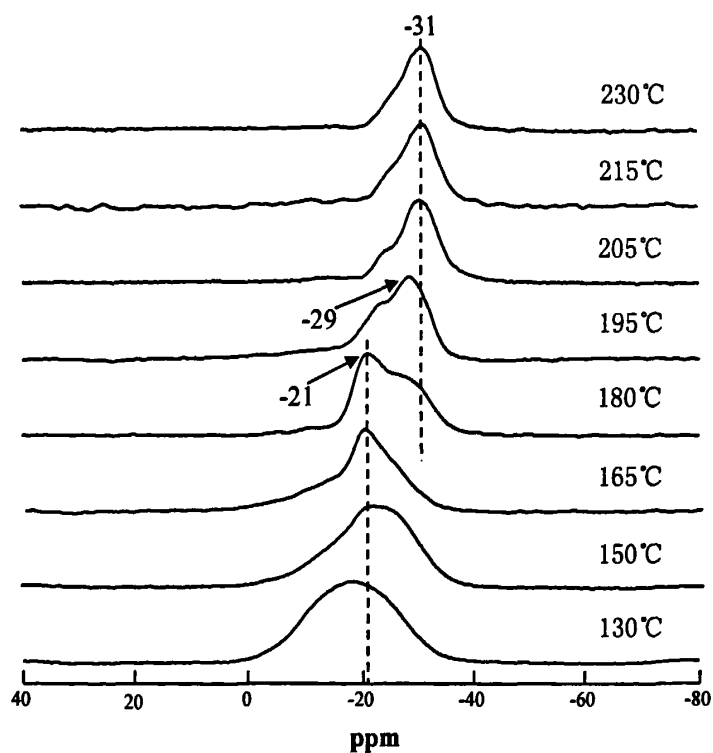


图 3.5 不同温度下晶化 60 分钟后得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱，原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.5  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized at different temperatures



图 3.5 给出了不同温度下合成得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。从谱图上我们可以得知, 当晶化温度为  $130^\circ\text{C}$  时, 产物只在  $-15$  ppm 处有一展宽的强共振峰, 归属为无定形的磷酸铝中磷的谱峰或游离磷酸盐中磷的谱峰。晶化温度提高至  $150^\circ\text{C}$  时,  $-21$  ppm 处有一展宽的强共振峰, 对应于 LTA 骨架中四配位的磷, 随着温度的提高, 这个位置的共振峰明显变窄, 说明进入骨架的磷增多。当晶化温度为  $195^\circ\text{C}$  时, 在  $-24$  ppm 处出现了一个较弱的肩峰, 结合文献报道可归属为骨架结构中氟较接近的磷<sup>[67]</sup>。而更高温度条件下晶化得到的产物在  $-36$  ppm 处的共振峰可归属  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架  $[\text{P}(4\text{Al})]$ 。

### 3.3 晶化时间的影响:

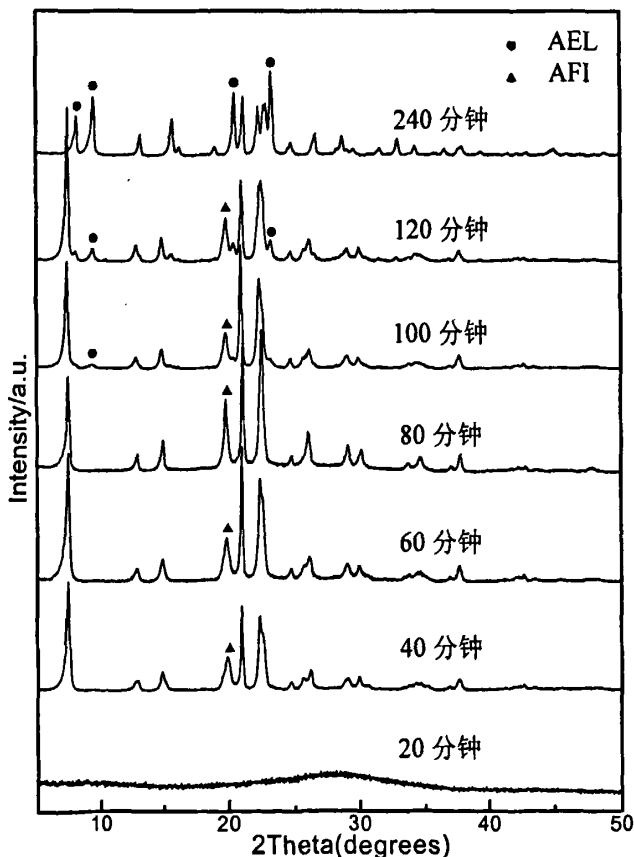


图 3.6  $195^\circ\text{C}$  下不同晶化时间下得到的产物的 XRD 谱图, 原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.6 XRD patterns of the products synthesized with different time

图 3.6 给出了在[Bmim]Br 中 195℃条件下不同晶化时间所得到的产物的 XRD 谱图。可以看出,当晶化时间过短时(晶化时间小于 20 分钟),产物为无定型态。延长晶化时间至 40 分钟时,体系中出现了 AFI 结构的分子筛,但是其结晶度相对较低。继续延长晶化时间,分子筛的结晶度逐渐增大。继续延长晶化时间,100 分钟时,产物中出现了 AEL 结构的杂晶相,但是其含量比较低;晶化时间为 120 分钟时,AEL 结构的分子筛衍射峰强度明显增强,并在 240 分钟时 AFI 结构衍射峰完全消失,得到的产物为纯相 AEL 结构分子筛。

根据奥斯特瓦尔德规则,在分子筛合成过程中最先出现的是亚稳定相,随着晶化时间的延长,这种亚稳定相会不断地向热力学上更稳定的相转化,直到热力学上更稳定的相出现。但这样的一个转晶过程不能仅仅用热力学观点来解释,同时还要考虑到动力学上的因素。在分子筛的水热合成中存在不少这样的转晶过程,例如在合成 A 型分子筛的时候,随着晶化时间的延长,A 型分子筛会逐渐地向 sodalite 结构转晶<sup>[68]</sup>。而在水热合成  $\text{AlPO}_4\text{-18}$  的时候,Huang 等<sup>[69]</sup>人认为晶化过程中要经历一个  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的过渡态,在晶化反应进行 72 小时后, $\text{AlPO}_4\text{-5}$  会完全转晶为  $\text{AlPO}_4\text{-18}$  分子筛。

根据 Davis<sup>[70]</sup>等人的研究,包括  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  和  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  在内的磷酸铝分子筛的骨架相对稳定性同它们的骨架密度成正比。由于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的骨架密度为 17.3,小于  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  结构的骨架密度( $\text{FD}=19.1$ ),因此具有 AFI 结构的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的骨架稳定性要弱于 AEL 结构的  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  的骨架稳定性。根据上述研究结果我们认为,在图所示的晶化过程中存在一个从 AFI 结构向 AEL 结构转晶的过程,即随着晶化时间的延长,具有十二元环孔道的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛会逐渐地转晶为十元环孔道的  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  分子筛。

从结果中可以得知,晶化时间为 60 分钟时得到纯相 AFI 结构分子筛,细致的考察发现,晶化时间过长会导致有机胺吗啡啉的过度挥发从而使产物出现混晶相,晶化时间过短则产物的结晶度不高。通过大量的实验我们认为在考察其他影响因素时,晶化时间固定在 60 分钟时,产物结构比较容易控制,不同的产物之间也便于比较。

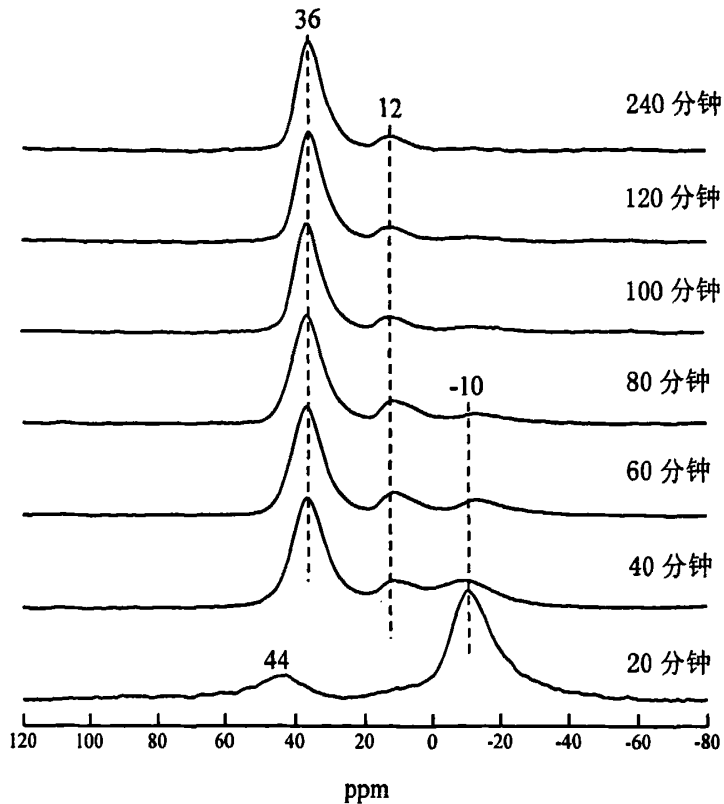


图 3.7 195 °C 下不同晶化时间下得到的产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图，原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.7  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the products synthesized with different time

图 3.7 给出了不同晶化时间下得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图。从谱图中当晶化时间为 20 分钟时，产物在 44 ppm 有一较弱的共振峰和 -10 ppm 处的强共振峰，它们可分别归属为骨架中四配位铝和无定形的六配位磷的谱峰，根据强度可以断定此产物为无定形的，这与 XRD 谱图上得到的信息是一致的。随着晶化时间的延长，-10 ppm 处的共振峰强度减弱，表明产物中无定形含量的减少，44 ppm 的共振峰向高场移动并且强度急剧增强，说明骨架中四面体的骨架铝[Al(4P)]含量增大，另外在 12 ppm 处出现了一个新的共振峰，归属为骨架中五配位的铝，在本实验的中由于使用了氟，而且氟离子进入到产物的骨架中，所以五配位的铝物种是由氟与铝的配位引起的。由以上的分析可以得到，晶化时间的延长可以使六配位的无定形铝很快的进入到骨架中，形成分子筛骨架。

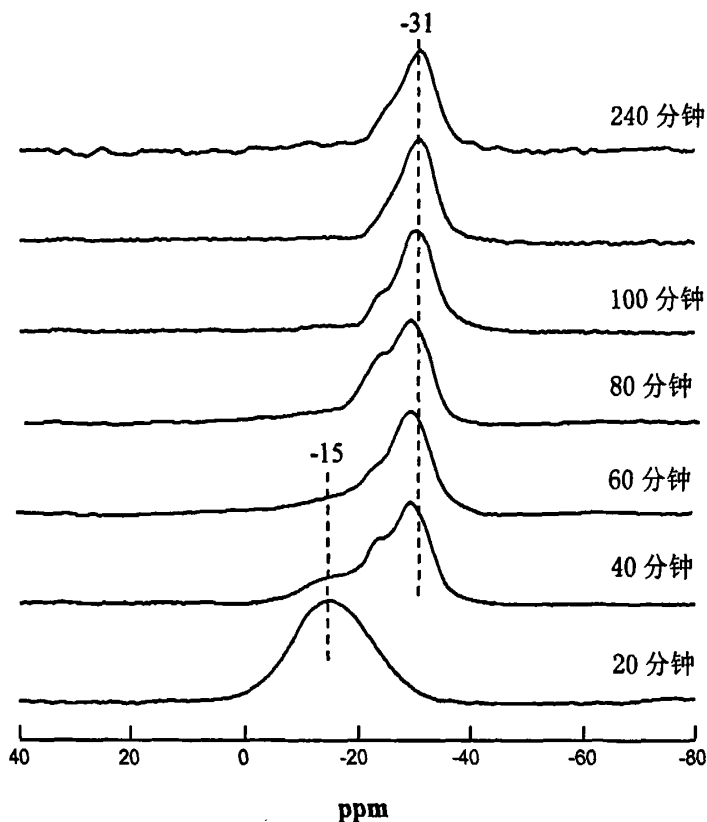


图 3.8 195℃不同晶化时间下得到的产物的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图, 原料配比为  
 $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.8  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized with different time

图 3.8 给出了不同晶化时间下得到产物的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。从谱图中可以看出, 当晶化时间为 20 分钟时, 产物谱图中只在 -15 ppm 处有一展宽的共振峰, 此峰归属为无定形的磷酸铝和游离磷酸盐中磷的谱峰。延长晶化时间至 40 分钟, 产物谱图在 -29 ppm, -24 ppm 和 -15 ppm 处有共振峰, 分别归属为骨架中四面体的骨架 $[\text{P}(4\text{Al})]$ , 骨架结构与氟较接近的磷和无定形的磷酸铝和游离磷酸盐中磷的谱峰。-15 ppm 处的共振峰的减弱说明产物中无定形含量的降低, 继续延长晶化时间时, 此峰会完全消失, 说明产物中的磷物种完全进入了分子筛骨架中。

### 3.4 离子液体结构和用量对产物结构的影响

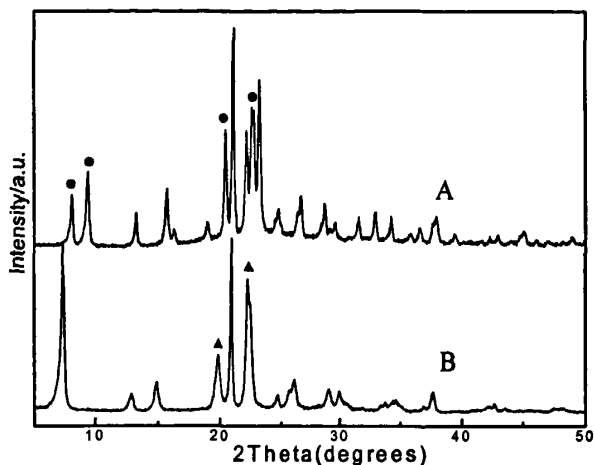


图 3.9 在 195℃ 下晶化 60 分钟时不同离子液体中得到产物的 XRD 图,(A [emim]Br,B [bmim]Br), 原料比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{emim}]\text{Br}$ (A)或  $40[\text{bmim}]\text{Br}$ (B)

Fig.3.9 XRD patterns of the products synthesized using different ionic liquids

溶剂与反应物种之间的相互作用对分子筛的合成起到至关重要的影响,不同溶剂对反应物初始凝胶的结构会有一些影响。溶剂热合成分子筛的过程中,醇的类型和性质将影响产物的生成和结构,但是这种影响不是十分明显。但在离子热合成分子筛的过程中,离子液种类的改变会对最终产物的结构产生重要影响,这是因为离子液不仅起到了溶剂作用,还可能起到了结构导向剂的作用<sup>[1]</sup>。如果在不同种类的离子液,相同的原料配比条件下合成的分子筛产物结构不同的话则基本上可以说明离子液在合成过程中具有一定的结构导向作用。试验考察表征了两种不同离子液合成分子筛产物的结构。图 3.9 给出了晶化温度为 195℃ 时,磷酸:吗啡啉:异丙醇铝:氢氟酸:离子液摩尔比为 6:3:2:0.4:40,晶化 2 小时条件下两种不同的离子液体体系中合成所得产物的 XRD 谱图。从谱图上可以看到,在 [emim]Br 离子液体中得到的产物为具有 AEL 拓扑结构的  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  分子筛,而在 [bmim]Br 离子液体中得到的产物是具有 AFI 拓扑结构的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛。我们认为这是由于随着离子液体分子体积的增大,丁基甲基咪唑环和有机胺共同作用做为有机模板剂有利于更大孔径的分子筛结构的生成。这一结果可以在一定程度上证明离子液体在合成分子筛过程中确实具有结构导向作用。此外,离子液体阳离子的改变,其相应的许多性质,比如熔点,黏度等物化性质也会随之改变<sup>[14,15]</sup>,这也有可能影响分子筛的离

子热晶化过程, 从而对最终产物的结构产生一定的影响。在我们的实验中, 选择[bmim]Br为考察离子液。

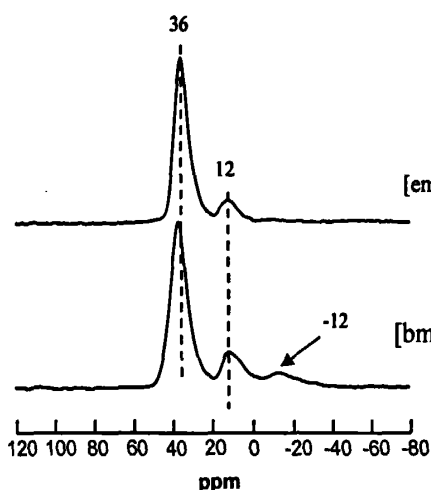


图3.10 在195℃下晶化60分钟时不同离子液体中产物的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

Fig.3.10  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different ionic liquid

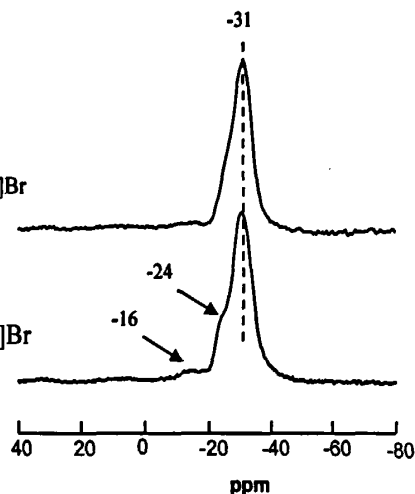


图3.11 在195℃下晶化60分钟时不同离子液体中产物的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR

Fig.3.11  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different ionic liquid

为了研究所制备的固体样品中铝和磷的连接方式, 分别对所得产物进行了 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR和 $^{31}\text{P}$  MAS NMR固体核磁表征, 见图3.10和图3.11。从 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR谱图中可以看出在[emim]Br中合成得到的 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛在36 ppm处有一强共振峰, 对应于 $\text{AlPO}_4$ 骨架中四面体的骨架铝 $[\text{Al}(4\text{P})]^{[65]}$ , 12 ppm处有一强度较弱的共振峰, 可将其归属为骨架中五配位的铝 $^{[63]}$ 。而在[bmim]Br中合成得到的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛在37 ppm处有一强共振峰, 对应于 $\text{AlPO}_4$ 骨架中四面体的骨架铝 $[\text{Al}(4\text{P})]$ , 而12 ppm处强度相对较弱的共振峰则对应与骨架中五配位的铝, 除此之外, 在小于-10 ppm处还有一个非常弱的展宽的共振峰, 这个峰可以归属为六配位的铝 $^{[63,64]}$ 。大于四配位的铝物种的出现有可能是分子筛中模板剂或水等与骨架铝配位引起的, 不过在本实验中, 由于反应时使用了氟, 而且氟离子进入到产物的骨架中。因此, 五配位的铝物种有可能是由氟与铝的配位引起的 $^{[66]}$ 。在用常规的合成方法中氟路线制备的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 样品的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR谱图中也出现了同样的谱峰。

从产物的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR谱图中可以看出,  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 分子筛在-31 ppm处有一强共振峰, 对应于 $\text{AlPO}_4$ 骨架中四面体的骨架 $[\text{P}(4\text{Al})]$ , 即四配位的P。而 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子筛除了

在-29 ppm 左右有个强共振峰对应于四配位的 P 外,在-24 ppm 处有个强度较弱的肩峰及在-16 ppm 处有个弱共振峰。通过对照文献可知,-24 ppm 处的肩峰是由氟进入样品的骨架引起的,可归属为骨架结构中 与氟较接近的磷<sup>[67]</sup>, -16 ppm 处的弱共振峰一般倾向归属于无定型磷酸铝或是游离的磷酸盐。

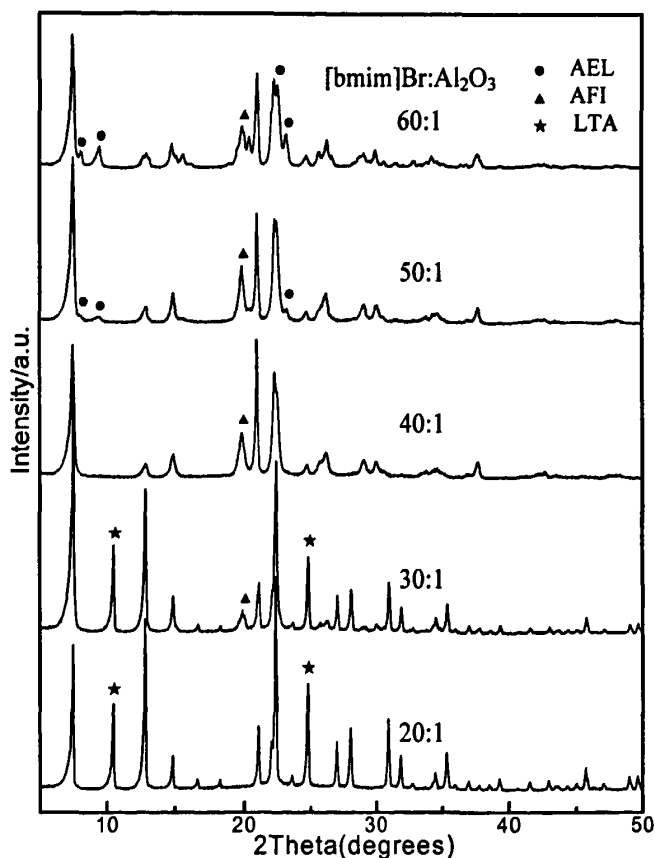


图 3.12 195℃下晶化 60 分钟时不同离子液用量得到产物的 XRD 谱图,其他原料配比为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:3Morp:0.4HF:x[bmim]Br

Fig.3.12 XRD patterns of the products synthesized using different ratio of [bmim]Br:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

离子液体的用量对所得产物的结构也有重要影响(图 3.12)。我们在实验中发现,当 [bmim]Br/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=20:1 时,得到了完全的 LTA 型分子筛(孔径 4.1 Å×4.1 Å,骨架密度为 12.9T),但是在考察的反应时间内,产物中含有少量的无定型物。随着反应体系中离子液量的增多,产物中逐渐出现了 AFI 结构的分子筛(孔径为 7.3 Å×7.3 Å,骨架

密度为 17.3T)。当[bmim]Br/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40:1 时得到了纯相的 AFI 结构的分子筛, LTA 型分子筛全部转晶或是重新溶解到合成体系中。随着离子液继续增大至 50:1 时, 出现了结构更加致密的 AEL 结构的分子筛(孔径为 4.0 Å×6.5Å, 骨架密度为 19.1T)。在合成纯相 AFI 结构分子筛体系中, 离子液量必须控制在一个很窄的变化区间内, 超过一个限度则会出现杂相(AEL 或 LTA), 特别是当离子液的用量减少时, 这种变化更突出。由于离子液体在分子筛合成过程不仅可以起到溶剂的作用, 还具有结构导向作用, 所以其用量的改变会影响和改变分子筛合成体系的起始凝胶结构, 溶剂的 pH 值, 离子液和有机模板剂之间的相互作用等诸多因素, 进而影响和改变分子筛的晶化过程及最终产物的结构<sup>[71]</sup>。

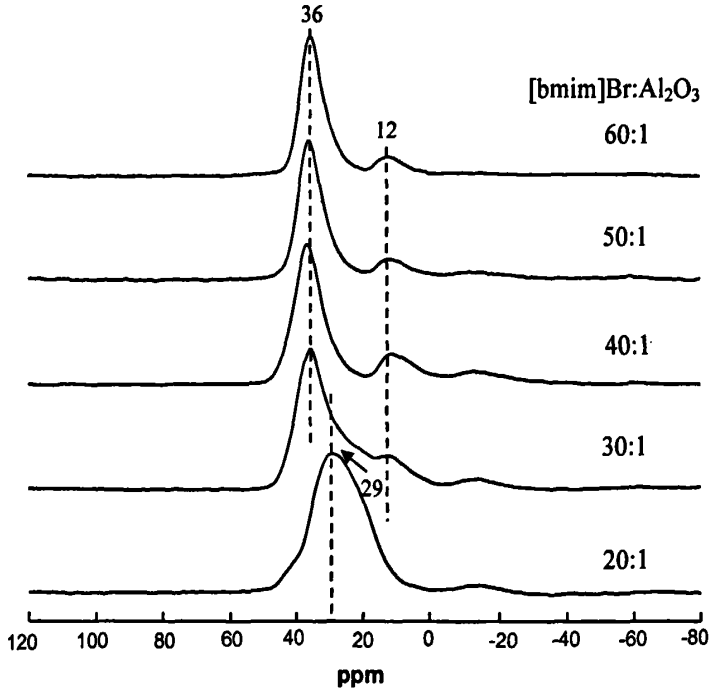


图 3.13 195℃下晶化 60 分钟时不同离子液用量得到产物的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 谱图, 其他原料配比为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:3Morp:0.4HF:x[bmim]Br

Fig.3.13 <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of the products synthesized using different ratio of [bmim]Br:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



图 3.13 给出了不同离子液用量得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图,从图中可以看出,当 $[\text{bmim}]\text{Br}:\text{Al}_2\text{O}_3=20:1$ 时,谱图上在 29 ppm 处有一强共振峰,从 XRD 谱图可知其为纯相 LTA 结构,查阅核磁文献可知此处峰为 LTA 结构骨架中四配位的铝。同时,在 -12 ppm 处也有弱共振峰出现,表明产物中含有一定量六配位的无定形铝物种。当 $[\text{bmim}]\text{Br}:\text{Al}_2\text{O}_3=30:1$ 时,36 ppm 处出现了一个强的共振峰,这个峰可以归属为骨架中四配位的铝,12 ppm 处出现一明显的弱共振峰,可以将此峰归属为骨架中五配位的铝。当 $[\text{bmim}]\text{Br}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 继续增大时,产物在 36 ppm 和 12 ppm 处出现共振峰,分别归属为  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架铝 $[\text{Al}(4\text{P})]$ 和骨架中五配位的铝<sup>[63,64]</sup>。

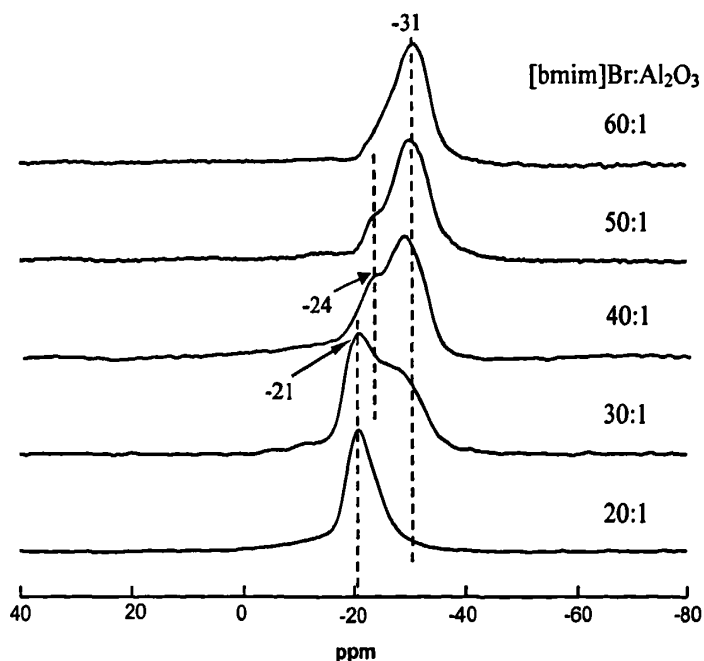


图 3.14 195℃下晶化 60 分钟时不同离子液用量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图,其他原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:x[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.14  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different ratio of  $[\text{bmim}]\text{Br}:\text{Al}_2\text{O}_3$

图 3.14 给出了不同离子液用量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。通过观察谱图可以发现,随着离子液加入量的不同,产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图差别非常大。当 $[\text{bmim}]\text{Br}:\text{Al}_2\text{O}_3=20:1$ 时,谱图中只在 -21 ppm 处有强共振峰,此处的峰归属为骨架结构中 与氟相邻较近的磷,是由氟进入到骨架中而引起了磷的化学环境的变化导致的<sup>[67]</sup>。谱

图中并没有明显的-30 ppm 左右的峰,这说明 F 在 LTA 型分子筛骨架结构中是大量存在的,氟离子的影响使得骨架 P 位移在高场。当[bmim]Br:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30:1 时,在-24 ppm 至-29 ppm 处出现了展宽的弱共振峰,它们可分别归属为骨架结构中 与氟相邻较近的磷和 AlPO<sub>4</sub> 骨架中四面体的骨架 P[P(4Al)],即四配位的 P。在[bmim]Br:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40:1 时,我们可以发现-21 ppm 处的共振峰完全消失,典型的骨架四配位 P 的强共振峰在-29 ppm 得到强化。通过比较我们可以发现-21 ppm 是氟路线合成的 LTA 结构的特征峰。当离子液体加入量逐渐增大时,产物只在-31 ppm 处有一共振峰,对应于 AlPO<sub>4</sub> 骨架中四面体的骨架 P[P(4Al)]。

### 3.5 原料 P/Al 的影响:

在分子筛合成中磷源及铝源的种类和量都对分子筛的合成产生重要影响。在水热合成 AFI 磷酸铝分子筛中,原料 P/Al 比例的改变往往导致产物结构向 AEL 结构的转变,其比值一般在 1-1.7 的较窄范围内变化<sup>[72]</sup>,即 AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛只能在 P/Al>1 的情况下合成出来,进一步研究发现,过高的比例会影响包括凝胶或溶胶分子聚集态,体系 pH 值等在内的诸多因素,从而影响产物的晶化和最终产物的结构。在离子热合成分子筛体系中,一般需要较多的磷酸,即较高的 P/Al 比<sup>[27]</sup>。在我们所考察的离子热合成 AlPO<sub>4</sub>-5 条件下,磷源(即磷酸)和铝源(即异丙醇铝)对体系和最终产物结构的影响程度并不一致。

#### (1) 磷酸量的不同对分子筛结构的影响

当体系中铝源含量一定时,通过调节磷酸的量改变体系中所加入原料的 P/Al。我们发现在这个体系中磷酸量改变影响的并不仅仅像通常在水热合成体系的 pH 值等因素,这从向体系中加入无水乙酸得到了证明(未列出)。由于加入的磷酸中大约含有 15% 的水,而水在离子热合成体系中对产物的晶化起到至关重要的作用,因此,合成体系中磷酸量改变的影响是多方面的,这带来比水热合成法更加复杂的情况。与硅铝沸石的水热合成不同,微孔 AlPO<sub>4</sub> 的水热合成绝大多数在微酸性或中性溶液中进行<sup>[1]</sup>。Jhung 等<sup>[73]</sup> 人用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节反应体系的 pH 值,发现 pH 在 3-10 之间均可合成得到纯相的 AFI 结构的分子筛,产物的粒径大小,分散度及晶化产率均与 pH 值的减小而增大。但显然在离子热合成体系中情况要复杂的多。

图 3.15 给出了不同磷酸加入量时所得产物的 XRD 图。由于磷酸中含有大量的水,而少量水的引入就会大大加速离子热中合成分子筛的晶化速率,因此,加入磷酸量的改

变对产物结构的影响是非常大的。从图中可知，当  $P/Al=1.5:1$  时，得到了无定型相，而增大其比值为  $5:1$  时仍可得到纯相的 AEL 结构的分子筛，甚至在  $P/Al=10$  时也能得到

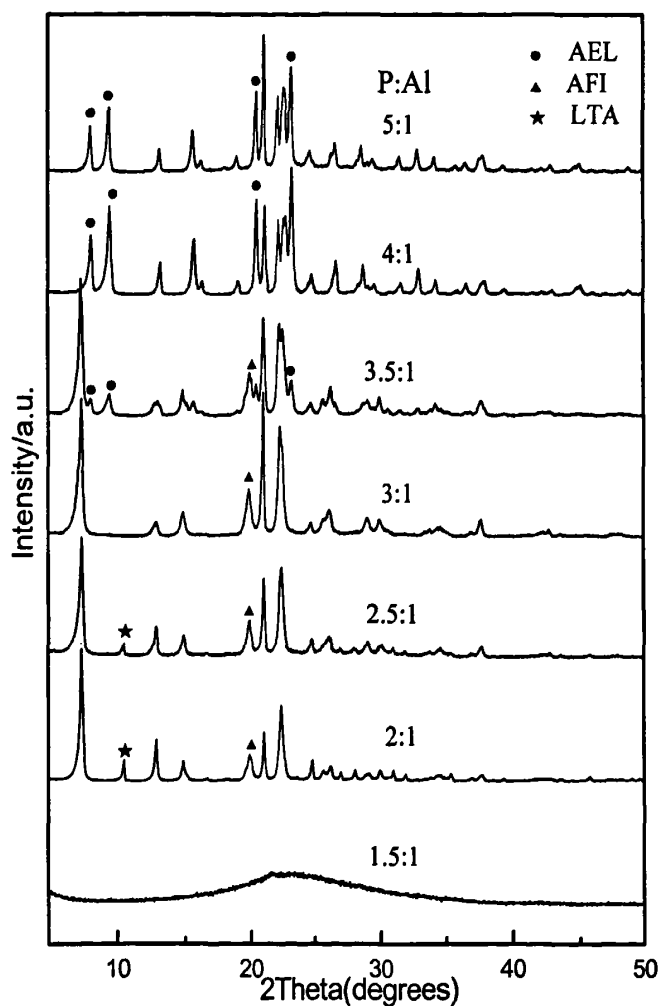


图 3.15 195℃下晶化 60 分钟时加入不同磷酸量得到产物的 XRD 谱图, 其他原料配比为  $Al_2O_3:xP_2O_5:3Morp:0.4HF:40[bmim]Br$

Fig.3.15 XRD patterns of the products synthesized using different amount of phosphoric acid

结晶度非常好的 AEL 结构的分子筛，这说明，在离子热合成中需要比水热合成中高很多的  $P/Al$ 。在  $P/Al=3:1$  时可以得到纯相的 AFI 结构的分子筛，当其比值小于 3 时，产

物中含有 LTA 结构杂相, 而当比值大于 3 时, 产物中就会含有 AEL 结构, 在  $P/Al > 4$  时得到了纯相的 AEL 结构的分子筛。

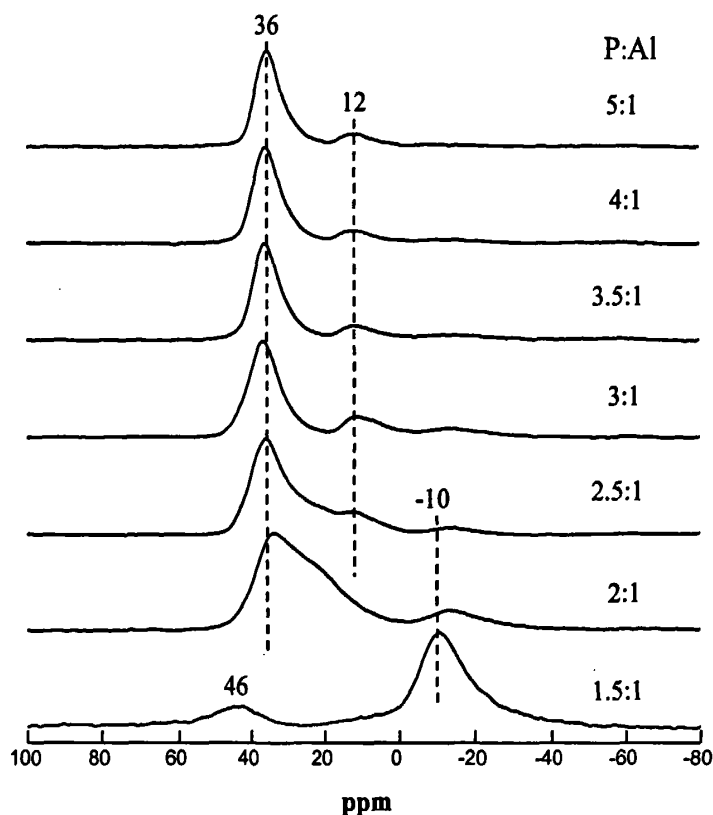


图 3.16 195℃下晶化 60 分钟时加入不同磷酸量得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图, 其他原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.16  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different amount of phosphoric acid

图 3.16 给出了不同磷酸量得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图。当  $P/Al=1.5:1$  时, 得到的不定型产物在 -10 ppm 处有一强共振峰, 归属为非骨架六配位的铝, 46 ppm 处有一弱共振峰, 根据文献可归属为骨架四配位的铝。提高  $P/Al$ , 发现 46 ppm 处的峰向高场偏移, 这说明骨架结构中铝的周围化学环境发生了变化。当  $P/Al=2:1$  时, 33 ppm 出现强的共振峰, 25 ppm 处有一弱的肩峰, 这两种峰都是骨架结构中的四配位铝, 结合 XRD 谱图和先前的数据分析可知,  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  和 A 分子筛的共晶结构导致了它们的骨架四配位

铝均较它们纯相向高场发生偏移。-12 ppm 处出现的弱共振峰归属为六配位的铝。随着磷酸含量的增加，12 ppm 出现一个新的弱共振峰，此峰归属为骨架五配位的铝，36 ppm 处的共振峰归属为  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架  $\text{P}[\text{P}(4\text{Al})]$ 。

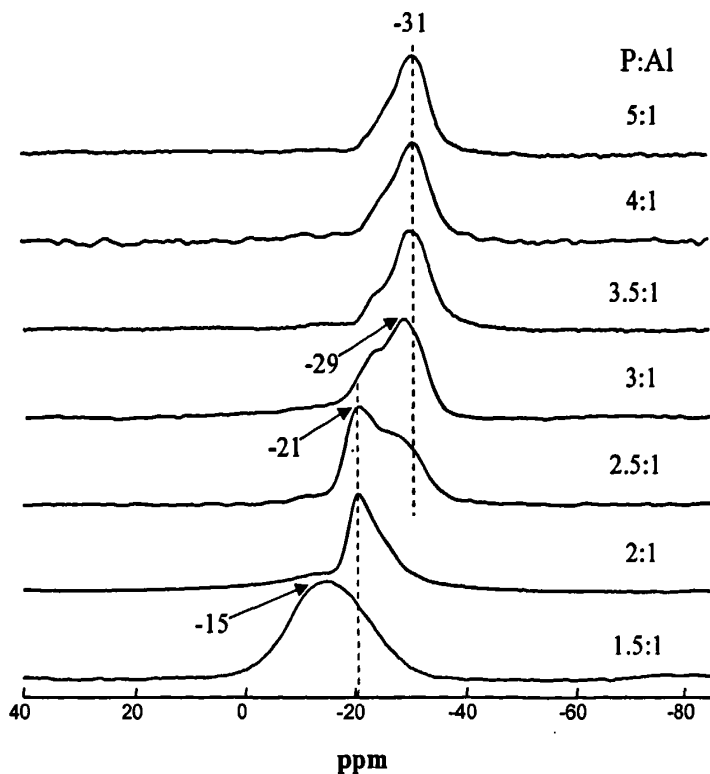


图 3.17 195℃下晶化 60 分钟时加入不同磷酸量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图，其他原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{xP}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$   
 Fig.3.17  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different amount of phosphoric acid

图 3.17 给出了不同磷酸量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。当  $\text{P}/\text{Al}=1.5:1$  时，产物中只在 -15 ppm 处出现一个强的展宽的共振峰，这个位置的峰一般归属为无定形磷酸铝中的磷。当  $\text{P}/\text{Al}=2:1$  时，产物谱图中 -21 ppm 处有一强共振峰，对应于 LTA 特殊结构中四面体的骨架  $\text{P}[\text{P}(4\text{Al})]$ 。-23 ppm 处有一弱肩峰，是由氟进入分子筛骨架引起的，可归属为骨架结构与氟较接近的磷。随着磷酸量的增加，-21 ppm 处的共振峰逐渐减弱，-29 ppm 的共振峰逐渐增强，当  $\text{P}/\text{Al}=3:1$  时，-21 ppm 处的共振峰消失，可以说明此时结构中完全不含有 LTA 结构分子筛。当  $\text{P}/\text{Al}>4:1$  时，谱图展宽较小，在 -31 ppm 处有一强共振峰。结合 XRD 可知，此时得到的产物为完全的 AEL 结构的分子筛。

## (2) 异丙醇铝量的不同对分子筛结构的影响

图 3.18 给出了不同异丙醇铝含量得到产物的 XRD 谱图。从图中我们可以看出, 当  $P/Al=1$  时, 只能得到无定形产物。只要异丙醇铝的量发生很少的增加就能得到含有无定形的 AFI 结构的分子筛。在所考察的条件下, 当  $P/Al>1$  的情况下均能得到 AFI 结构的分子筛, 但是它们的结晶度有很大不同, 在  $P/Al=3$  时, 所得产物的结晶度最高。

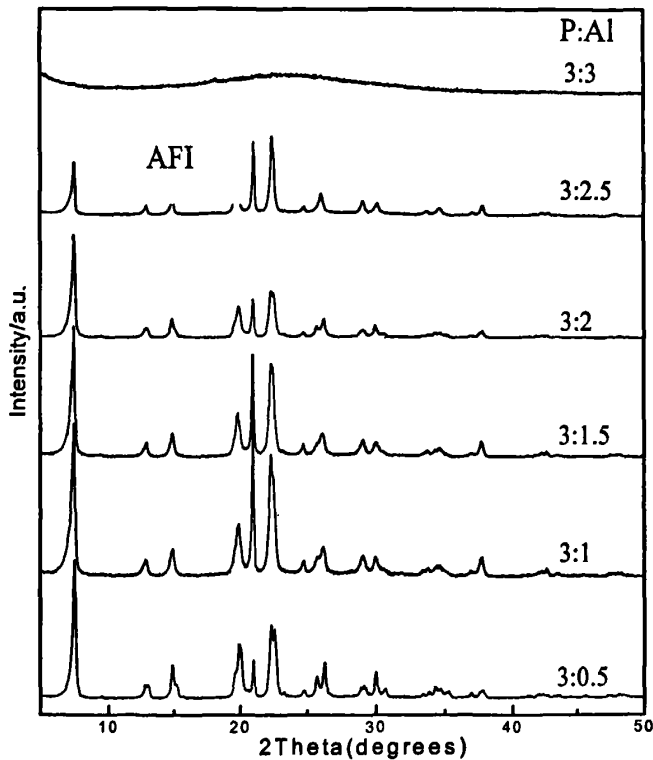


图 3.18 195℃下晶化 60 分钟时不同铝源量得到产物的 XRD 谱图,  
原料配比为  $xAl_2O_3:3P_2O_5:3Morp:0.4HF:40[bmim]Br$

Fig.3.18 XRD patterns of the products synthesized using different amount of aluminium isopropoxide

从图中可以看出, 当固定异丙醇铝的量而只通过改变添加原料磷酸的量来调节  $P/Al$  的比值时, 产物的结构对  $P/Al$  比值变化比较敏感。通过细致的实验证明, 只有  $P/Al=3:1$  时才能得到纯相的  $AlPO_4-5$ ; 当  $P/Al>3:1$  时会出现  $AlPO_4-11$  杂晶相, 并随着比值的增大, 最终产物只有  $AlPO_4-11$  分子筛; 当  $P/Al<3:1$  时会出现 LTA 结构的杂晶相。当固定磷酸的量通过改变添加异丙醇铝的量来调节  $P/Al$  的比值时, 产物结构不随着  $P/Al$  比

值的变化而改变。从实验结果来看, P/Al 比值过高或是过低都不利于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  结构分子筛的生成。过低的 P/Al 比例会导致四配位的 Al 向六配位 Al 的转变, 从而只能得到无定型的产物<sup>[71]</sup>。而如果 P/Al 比例过高, 过剩的磷酸会影响到包括 pH 值和离子液体性质等在内的各种因素, 从而不利于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛。

### 3.6 HF 酸的影响

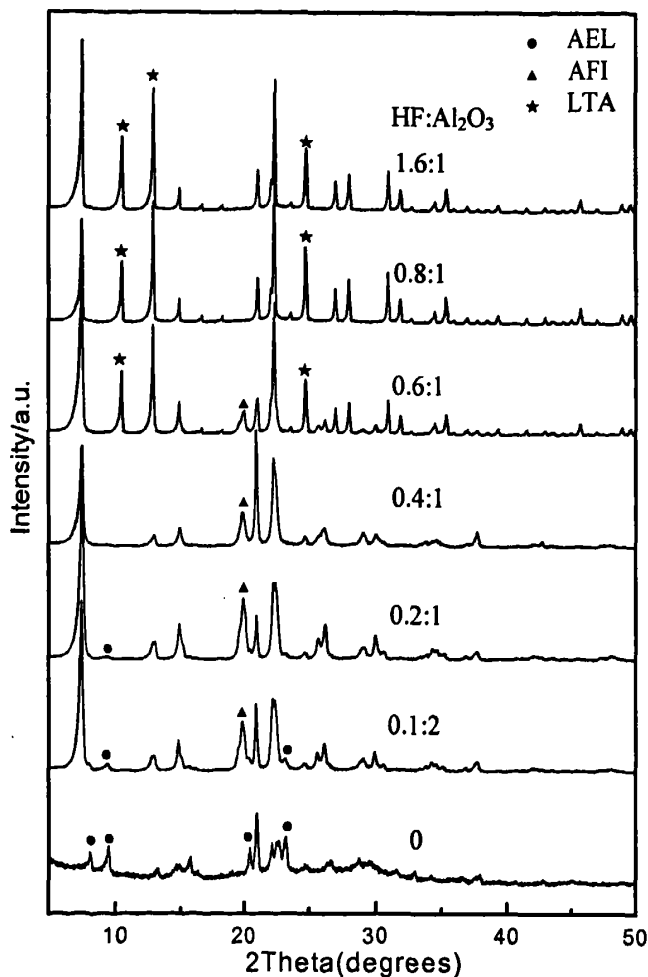


图 3.19 195℃下晶化 60 分钟时加入不同 HF 酸量得到产物的 XRD 谱图,  
原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:x\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.19 XRD patterns of the products synthesized using different amount of hydrofluoric acid

在微孔磷酸铝分子筛的晶化过程中，F<sup>-</sup>往往能起到矿化剂与配合剂的作用，从而影响晶化的过程和速度<sup>[74]</sup>。图 3.19 给出了体系中加入不同氢氟酸量的情况下晶化得到产物的 XRD 图。从图中可以看出，当 HF:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.4:1 时，得到了纯相的 AlPO<sub>4</sub>-5 分子筛；当 HF:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>0.4:1 时，产物的 XRD 图上出现 AlPO<sub>4</sub>-11 杂相峰，表明此时产物中已经有了 AlPO<sub>4</sub>-11 杂晶相，并且随着 HF 量的减少，产物中 AlPO<sub>4</sub>-11 含量增加。如果体系中不加入 HF，则体系只能合成出 AlPO<sub>4</sub>-11 分子筛，但是其结晶度较低。当 HF:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0.4:1 时，产物中有 LTA 结构杂晶相，并且当增加到 HF:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.8:1 时，产物中只有 LTA 结构分子筛。

关于氟离子在离子热合成过程的作用现在已经做了很多方面的工作。Morris 等<sup>[74]</sup>人最近系统地研究了离子液体结构的变化对离子热合成磷酸铝产物的结构的影响以及 HF 在合成过程中的作用。他们发现，在咪唑基离子液体合成分子筛的过程中，HF 的加入对离子液体的稳定性具有明显的影响。离子液体的咪唑环上的取代基如果比乙基大（例如丁基、己基），那么这个取代基会在反应一定时间在 HF 的作用下发生断裂，继而形成 1,3-dimethylimidazolium 离子。在这种尺寸较小的阳离子的结构导向作用下，有利于得到八元环小孔的 CHA 结构。马怀军等<sup>[66]</sup>人在合成 CLO 结构的 GaPO<sub>4</sub> 分子筛时发现，CLO 结构的 GaPO<sub>4</sub> 分子筛只能在含有氟离子的体系中合成出来，而在同样的条件下但是不含有氟离子时，得到的是纯相的 GaPO<sub>4</sub>-LTA 分子筛。

在磷铝分子筛的水热合成中，F<sup>-</sup>与原料中磷源和铝源可分别形成 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>和 AlF<sub>6</sub><sup>-</sup>，随着晶化的进行，PF<sub>6</sub><sup>-</sup>和 AlF<sub>6</sub><sup>-</sup>逐步水解，释放出磷物种和铝物种形成分子筛<sup>[75-77]</sup>。我们推测在离子热合成分子筛过程中，HF 的加入有助于铝源和磷酸溶解于离子液体中；同时起到了催化 Al-O-P 键的形成的作用。随着体系中 HF 量的增加，磷源和铝源与 F<sup>-</sup>反应加剧，PF<sub>6</sub><sup>-</sup>和 AlF<sub>6</sub><sup>-</sup>的相对含量增加，体系中参与构造分子筛骨架结构的磷铝物种浓度增大，生成更多晶核，加上离子液和有机胺模板剂的大量存在，体系中就可以合成出具有更大孔结构的 LTA 和 AFI 分子筛。当 F<sup>-</sup>浓度低时，分子筛骨架结构的生成速率就会变慢，在合成条件的高温下就只能合成出 AlPO<sub>4</sub>-11 等分子筛。

图 3.20 给出了不同 HF 酸的量得到产物的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 谱图。当合成体系中不含有 HF 酸时，产物谱图中 36 ppm 处有一强的共振峰，对应于 AlPO<sub>4</sub> 骨架中四面体的骨架铝[Al(4P)]，说明产物中已经含有大量的骨架结构，但是-10 ppm 处有一中强度的共振峰，是六配位铝的共振峰，可能是无定形结构中的铝或是 AlF<sub>6</sub><sup>-</sup>中 Al 的共振峰。12 ppm 处的弱峰一般归属为五配位的铝，而大于四配位的铝物种的出现可能是分子筛中模板剂



或水等与骨架铝配位引起的,也有可能是氟离子进入产物骨架而于铝配位引起的。由于此时反应体系中并没有引入氟源,所以此时五配位的铝应该是分子筛中模板剂或水进

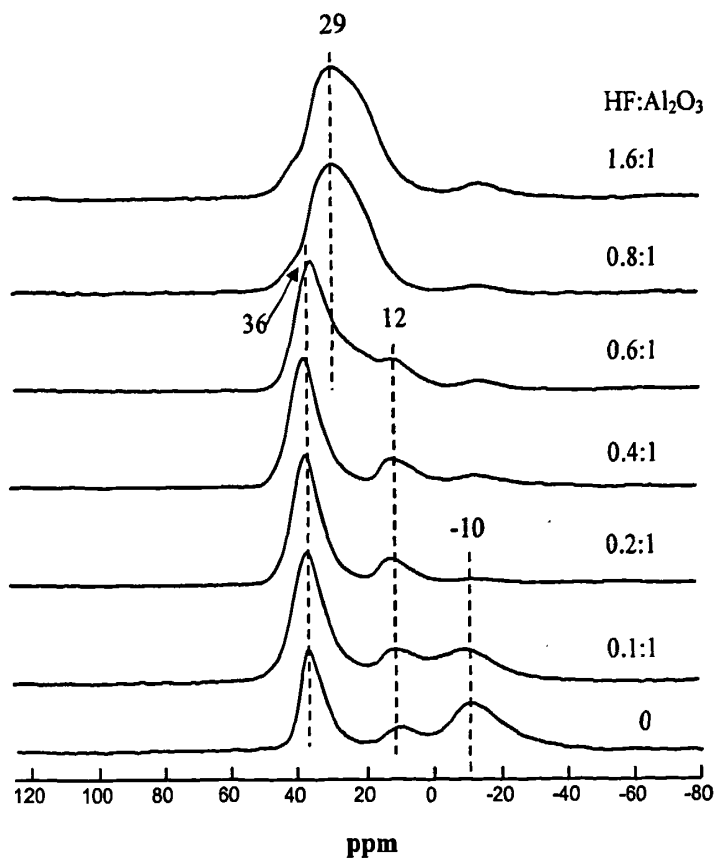


图 3.20 195℃下晶化 60 分钟时加入不同 HF 酸量得到产物的  $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 谱图,原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:x\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.20  $^{27}\text{Al}$ MAS NMR spectra of the products synthesized using different amount of hydrofluoric acid

入骨架造成的。随着微量 HF 的加入,产物-10 ppm 处的共振峰峰强明显减弱,说明产物中六配位铝物种含量的降低,这与 XRD 图中产物结晶度的提高相对应。HF 加入量的继续增大,则 12 ppm 处的相对峰强有明显的增加,说明 F 进入骨架与 Al 发生相互作用,使产物结构中五配位的铝相对含量增大。当  $\text{HF}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.8:1$  时,产物中仅含有 LTA 结构的分子筛,这说明氟离子不仅仅起到矿化剂的作用,还可起到结构导向剂的作用。

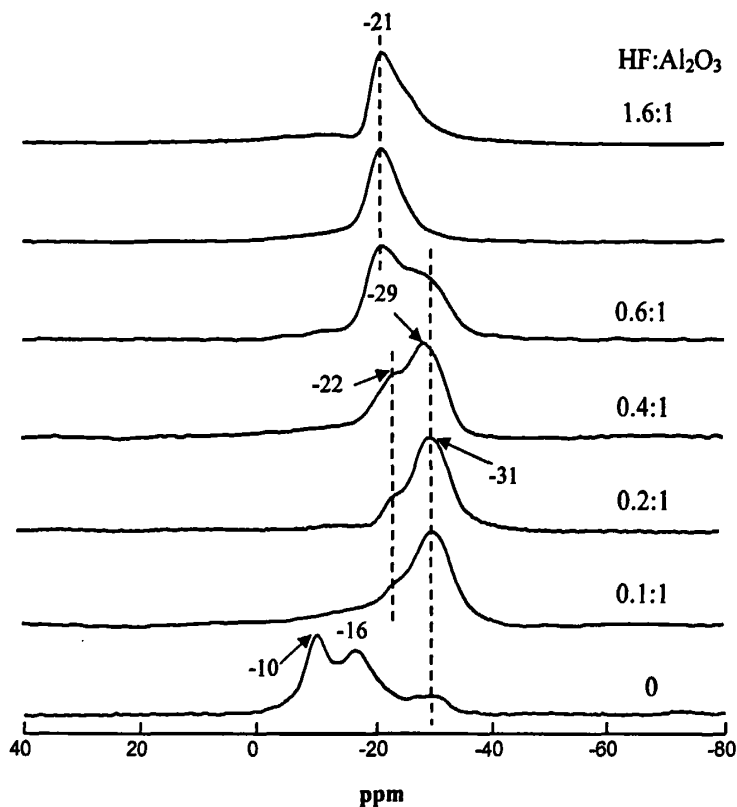


图 3.21 195℃下晶化 60 分钟时加入不同 HF 酸量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图,原料配比为  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:3\text{Morp}:x\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$   
 Fig.3.21  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different amount of hydrofluoric acid

图 3.21 给出了不同 HF 酸的量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。当反应体系中不加入 HF 酸时,所得产物在 -10 ppm 和 -16 ppm 处有两个强的共振峰,结合文献可把它们归属为无定形的磷物种,谱图中有两个峰说明产物中含有化学环境不同的无定形的磷物种。-31 ppm 处有一弱共振峰,可归属为  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架[P(4Al)]。随着 HF 酸的加入,无定形磷物种含量迅速降低,这与  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 所得的结果是一致的。其中 -22 ppm 处出现的肩峰可归属为骨架结构与氟较接近的磷, -31 ppm 处的强共振峰归属为  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架[P(4Al)]。当  $\text{HF}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.8:1$  时,产物中仅在 -21 ppm 处出现一强的共振峰,可归属为 LTA 特征结构  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架[P(4Al)],这于 LTA 特殊的笼结构造成的。

### 3.7 有机胺吗啡啉的影响

对于常规的水热合成分子筛来说,为了得到目标的分子筛结构,往往需要使用有机模板剂(例如胺或季铵离子)。这些有机模板剂在分子筛的合成中可以影响晶化反应的动力学和焓变,从而导向生成某种特定结构的分子筛<sup>[78,79]</sup>。研究发现,在有机物种的电荷密度和无机骨架的电荷密度存在着某种匹配关系,这种关系的存在可能表明在无机结构形成的初期,有机物种和无机物种之间的协同相互作用在无机物种自组装形成无限结构的过程中起着重要作用,这种匹配关系也许暗示着某种更加基本的作用在决定着某种特定无机骨架结构的生成。此外,在某些特定的分子筛结构合成过程中,使用单一的模板剂可能无法得到所需产物,有时还必须向反应体系中添加另外一种模板剂,也就是使用混合模板剂来合成<sup>[80]</sup>。

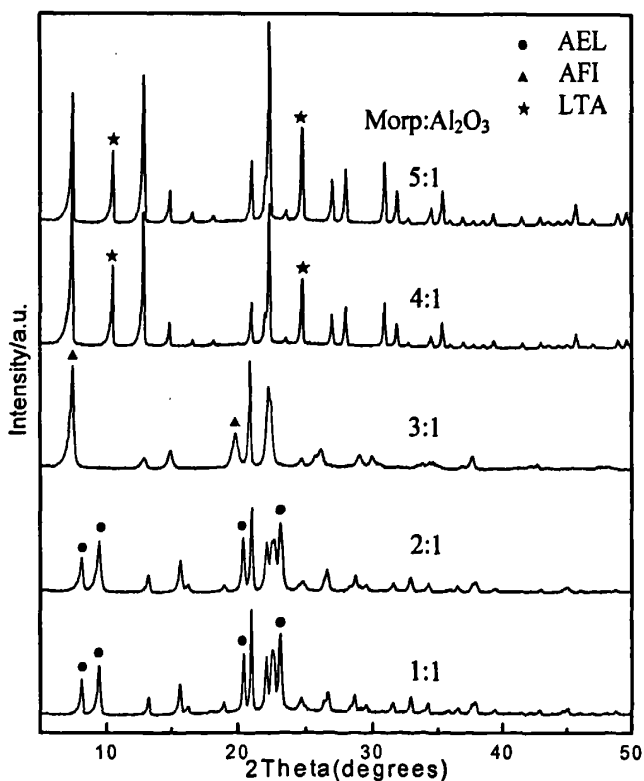


图 3.22 195℃下晶化 60 分钟时不同吗啡啉加入量得到产物的 XRD 谱图, 原料配比  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:x\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.22 XRD patterns of the products synthesized using different amount of morpholine

在离子热合成分子筛的过程中,有机胺同样可以起到结构导向的作用<sup>[81,82]</sup>。Tian 等<sup>[82]</sup>人他们发现,在不加有机胺的情况下,离子热合成分子筛体系只能得到  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  和  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  的混合结构,并且  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  为主要产物,当向体系中加入有机胺后(正二丙胺,正丁胺,二乙胺等)可以在一定的时间内得到  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  纯相分子筛。实验结果证明了在离子热合成分子筛过程中可能有机胺和离子液体共同起到了结构导向的作用,从而可以合成得到相对于不加有机胺时孔径更大的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛。图 3.22 给出了合成体系中不同吗啡啉量所得产物的 XRD 谱图。可以看出,吗啡啉的量对分子筛合成过程的影响是非常明显的,更细致的实验证明,在合成纯相  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的体系中,吗啡啉的量只能在  $\pm 5\%$  的范围内波动。从图可以看出,当  $\text{Morp}:\text{Al}_2\text{O}_3 > 4:1$  时得到的是纯相的 LTA 结构分子筛;当  $\text{Morp}:\text{Al}_2\text{O}_3 < 3:1$  时得到的是纯相 AEL 结构的分子筛,并且随着吗啡啉量的减少,得到的分子筛结晶度逐渐降低。根据 LTA, AFI, AEL 结构分子筛笼逐渐减少的事实和不加有机胺时只能得到 AEL 结构的分子筛可以推知,有机胺在分子筛的离子热合成过程很可能具有结构导向作用。从前面的分析我们知道离子液本身可以作为模板剂导向分子筛的生成,所以,可以认为有可能有机胺和模板剂共同在分子筛的离子热合成过程中起到了结构导向作用(如图 3.23 所示),这在文献中已有报道<sup>[81]</sup>。

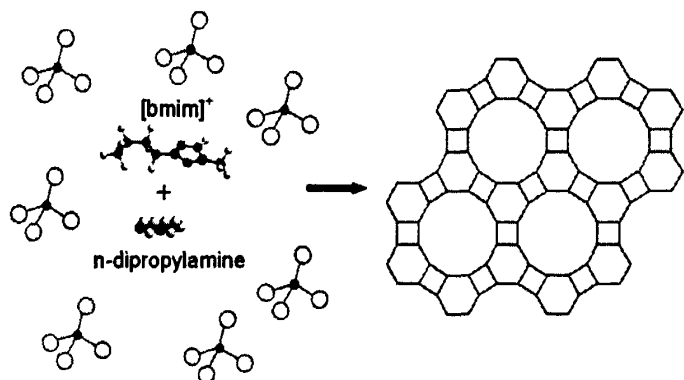


图 3.23 离子热合成过程中的结构导向作用  
Fig.3.23 Schematic illustration of the structure-directing effect in the ionothermal synthesis

表 3.1 给出了不同吗啡啉含量的离子液体的  $^1\text{H}$  NMR 表征数据。此时测得的数据是以氘代 DMSO 为内管参比试剂得到的。从表中可以看出,当向离子液体中加入吗啡啉时,谱图上与咪唑环相连上的三个质子峰 H(2), H(4)和 H(5)的位移都向高场有一定的偏移,其中 H(2)的偏移较 H(4)和 H(5)向高场偏移的明显。由于 H(2)的酸性较强,其

表 3.1 不同吗啡啉含量的离子液体的  $^1\text{H}$  NMR 表征数据  
 Table 3.1  $^1\text{H}$  NMR spectral data for [bmim]Br containing different amount of morpholine

样品	H(2)	H(4)	H(5)	H(6)	H(10)	H(7)	H(8)	H(9)
[bmim]Br	9.743	8.083	7.986	4.127	3.841	1.451	0.792	0.359
15g[bmim]Br+100uLMorp.	9.746	8.085	7.986	4.130	3.843	1.458	0.802	0.369
15g[bmim]Br+250uLMorp	9.718	8.070	7.969	4.133	3.843	1.467	0.817	0.384

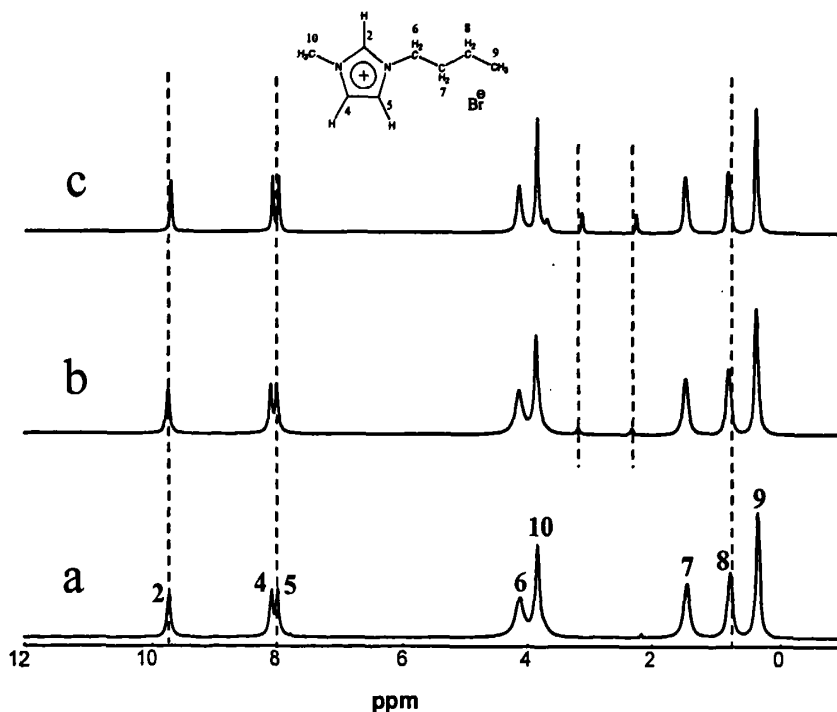


图 3.24 不同吗啡啉含量的离子液体的  $^1\text{H}$  NMR 谱图  
 Fig.3.24  $^1\text{H}$  NMR spectra of [bmim]Br containing different amount of morpholine  
 (a:[bmim]Br;b:[bmim]Br+100uL Morp;c:[bmim]Br+250uL Morp)

更容易与吗啡啉上的 O 或 N 原子发生氢键作用, 使 H(2)电子云密度更加分散, 化学位移更加移向高场。随着吗啡啉量的增加, H(8)向低场移动的更加明显, 这可能是离子液与吗啡啉发生氢键作用造成的空间的拥挤引起的。有研究证明, 如果离子液体咪唑环上的三个质子的位移都发生了偏移, 就表明这种物质同离子液体之间形成了氢键<sup>[14]</sup>。

上述结果可以在一定程度上说明有机胺在离子热合成分子筛的过程中所起到的结构导向作用。当向分子筛合成体系中加入有机胺后,离子液体就与有机胺之间形成了较强的氢键作用,而这种氢键作用可促使有机胺和离子液体分子形成一种尺寸更大的超分子结构,而这种体积较大的超分子结构可填充于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  结构的孔道内防止其发生坍塌,从而相对于不含有有机胺的离子热合成体系更有利于合成孔径更大的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛。除此之外,上述的氢键作用可能破坏离子液体同无机骨架物种之间存在的某种非键,而正是这种非键作用决定了离子液体的结构导向作用。另外,有机胺同离子液体之间的这种氢键作用还能影响到离子液体许多其他方面的物理性质,比如离子液体的液晶模式结构和超分子结构等等<sup>[14,15]</sup>。上述这些方面都有可能影响到分子筛的离子热晶化过程,使得在添加了有机胺以后更有利于  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛的形成。

为了进一步说明有机胺在分子筛合成过程中的所起到的作用,对产物进行进一步的分析是至关重要的。图 3.25 给出了离子液  $[\text{bmim}]\text{Br}$ , 有机胺吗啡啉和所得分子筛的固体  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图。离子液体  $[\text{bmim}]\text{Br}$   $^{13}\text{C}$  NMR 谱图峰的归属前面已经做了说明: 139.7, 126.1 和 123.9 ppm 处的峰分别对应于咪唑环上的三个碳原子, 51.2, 34.8, 22.9 和 16.3 ppm 处的峰分别对应于丁基取代基上的四个碳, 39.3 ppm 处的峰则对应于甲基上的碳原子。吗啡啉的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图中, 67.7 ppm 处的峰对应于与氧原子相连的亚甲基碳, 46.2 ppm 处的峰对应于与氮原子相连的亚甲基碳。从图 3.25 中可以看出, AEL, AFI 及 LTA 结构的分子筛均有着相似的位移, 但是峰强度却相差很大, 其中在 124 ppm 和 135 ppm 处有共振峰, 与  $[\text{bmim}]\text{Br}$  的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图相对照, 可将其归属为离子液体咪唑环上的碳原子的共振峰。其中  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的固体  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图的峰与离子液体谱图中的峰有非常好的匹配对应关系, 这可以证明在产物分子筛的孔道内含有  $[\text{bmim}]\text{Br}$ 。但是从谱图中不容易区分归属出来与有机胺吗啡啉相对应的峰。但是在 LTA 结构的分子筛固体  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图中, 我们可以非常容易的找到与吗啡啉相对应的共振峰, 这说明在 LTA 结构的分子筛中填充着大量的吗啡啉, 这与 LTA 结构分子筛需在有机胺含量相对较高的体系中合成是一致的, 另外 LTA 谱图的相对强度也比较大, 说明其骨架结构中含有相对较多的填充物, 在本实验中为  $[\text{bmim}]\text{Br}$  和吗啡啉。对此现象的解释可用它们的骨架结构来说明。LTA 结构是由  $\alpha$  笼之间通过八元环连接起来的, 在其中心产生出一个最大直径为 11.40Å 的  $\beta$  笼<sup>[1]</sup>, AFI 结构的孔道尺寸为 7.3Å×7.3Å, 而 AEL 结构分子筛的孔道尺寸为 4.0Å×6.5Å。LTA 较大的笼结构需要足够的分子来支撑稳定以防止在合成过程发生坍塌, 这就为有机胺进入骨架孔道中提供了机会, 这也是 LTA 结构中含有相对较多的  $[\text{bmim}]\text{Br}$  和吗啡啉的原因。另据研究表明, 在没有添加有机胺条件下合成出的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$

和  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  混合产物的固体  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图中的峰与本实验中纯相  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的峰都有着相似的位移, 但峰强度很弱, 说明没有添加有机胺时得到的产物孔道中的  $[\text{bmim}]\text{Br}$  的含量比加入有机胺时的低。

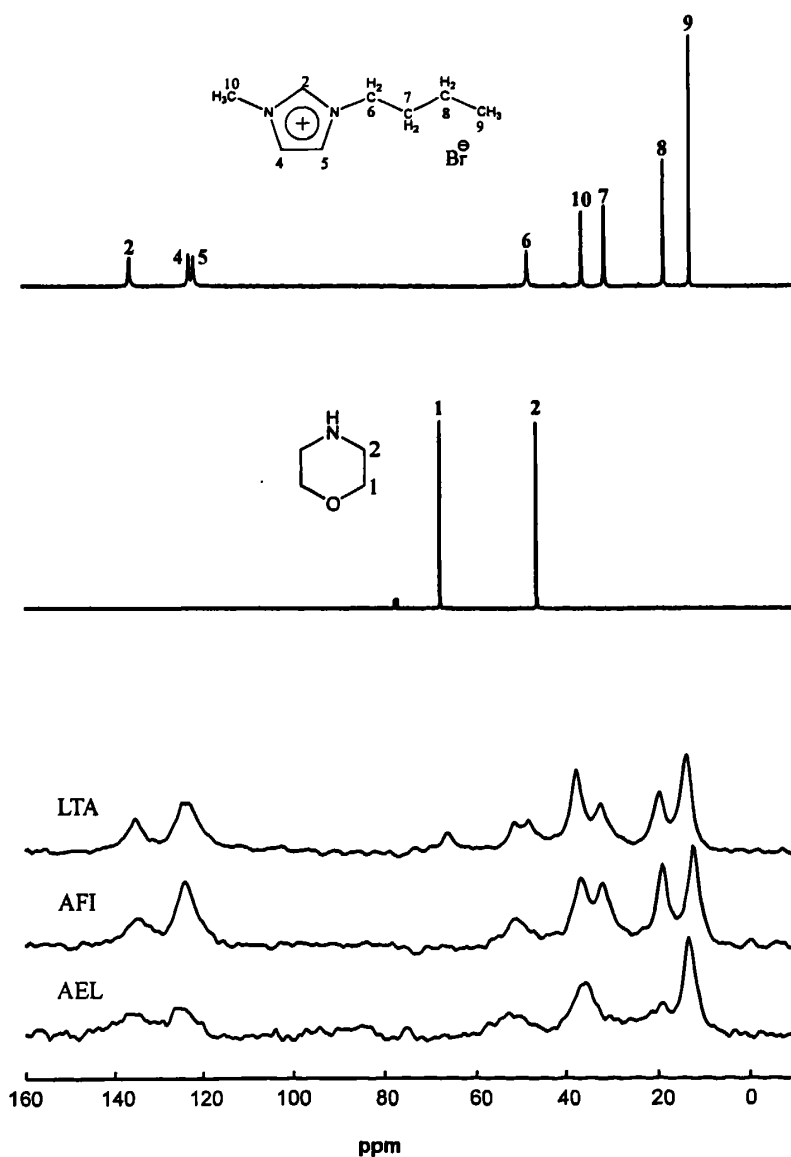


图 3.25  $[\text{bmim}]\text{Br}$ , 吗啡啉的液体  $^{13}\text{C}$  和产物的固体  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 谱图  
Fig.3.25 Solution  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $[\text{bmim}]\text{Br}$ ; morpholine and solid-state  
 $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the products of the synthesized using morpholine

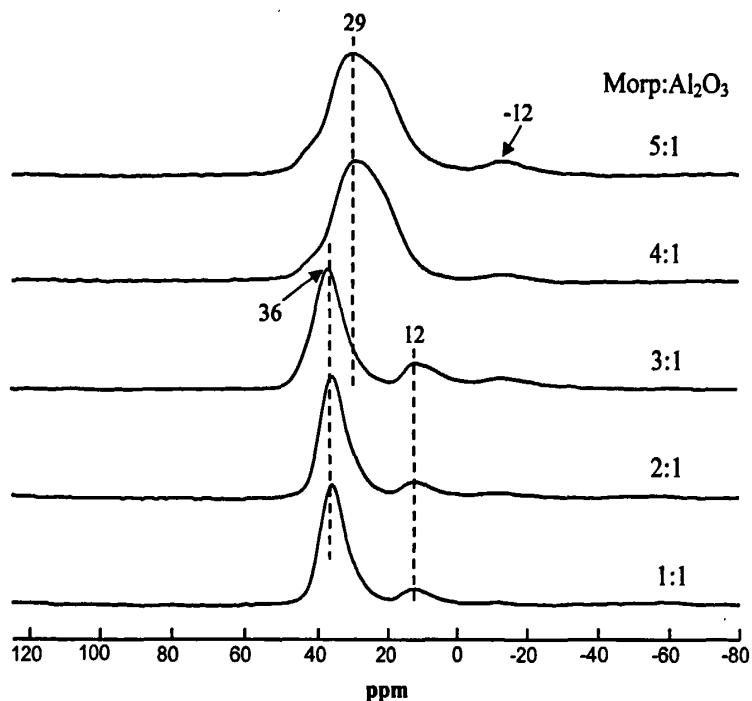


图 3.26 195℃下晶化 60 分钟时不同吗啡啉加入量得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图, 原料配比  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:x\text{Morp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.26  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different amount of morpholine

图给 3.26 出了不同吗啡啉含量得到产物的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱图。从图中可以得知, 当  $\text{Morp}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$  时, 在 36 ppm 处有一强共振峰, 对应于  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架铝  $[\text{Al}(4\text{P})]$ , 12 ppm 处有一弱共振峰, 可以将此峰归属为骨架中五配位的铝。在溶剂热合成过程中, 当使用提供 H 原子能力较弱而碱性较强的芳香性, 环状或笼形有机胺作为模板剂时, 容易使原料中的 Al 以高配位的形式进入骨架<sup>[1]</sup>。吗啡啉作为一个碱性较强的环状胺, 在离子热合成过程中产物的五配位铝的出现也在一定程度上表明其有机模板剂的作用。不过本实验中由于使用了氟, 而且氟离子可以进入到产物的骨架中, 因此, 五配位的铝物种也有可能是由氟与铝的配位引起的<sup>[67]</sup>。随着吗啡啉含量的增加, 当  $\text{Morp}:\text{Al}_2\text{O}_3=3:1$  时得到纯相的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子筛。其在 -12 ppm 左右有个强度非常弱的共振峰, 归属为六配位的铝。通常大于四配位的铝物种的出现有可能是分子筛中模板剂或水等与骨架铝配位引起的。当  $\text{Morp}:\text{Al}_2\text{O}_3=4:1$  时, 在 29 ppm 处有一展宽的强共振峰,



对应于 LTA 结构中骨架中四面体的骨架铝[Al(4P)], 它的展宽可能与其笼内含有的有机模板剂和氟离子有关。-12 ppm 处的弱共振峰归属为六配位的铝<sup>[63]</sup>。

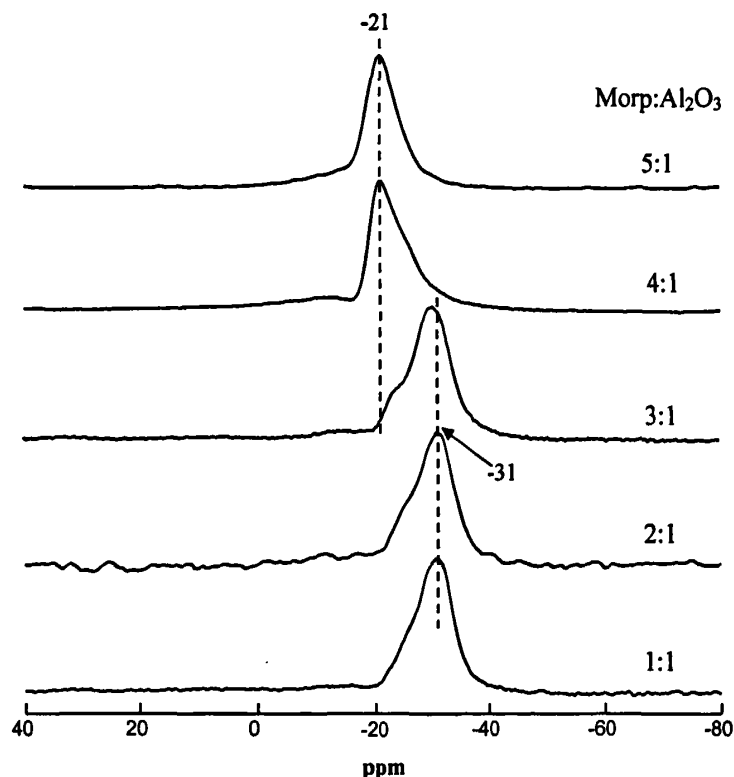


图 3.27 195℃下晶化 60 分钟时不同吗啡啉加入量得到产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图, 原料配比  $\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{P}_2\text{O}_5:\text{xMorp}:0.4\text{HF}:40[\text{bmim}]\text{Br}$

Fig.3.27  $^{31}\text{P}$  MAS NMR spectra of the products synthesized using different amount of morpholine

图 3.27 给出了不同吗啡啉加入量所得到产物的产物的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图。从谱图可知, 当  $\text{Morp}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$  时, 产物只在 -31 ppm 处有一强的共振峰, 对应于  $\text{AlPO}_4$  骨架中四面体的骨架  $[\text{P}(4\text{Al})]$ <sup>[64]</sup>, 与 XRD 谱图参照知其结构为 AEL 构型。随着吗啡啉量的逐渐增加, 产物谱图在 -24 ppm 处出现一个肩峰, 可归属骨架中与氟较接近的磷。当吗啡啉的量多到一定程度时, 便可合成出完全的 LTA 型分子筛, 也与产物  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱图只在 -21 ppm 处有一强的特征共振峰向对应, 这个峰归属为 LTA 特征骨架中四面体的骨架  $[\text{P}(4\text{Al})]$ 。

### 3.8 纳米 $\text{AlPO}_4-5$ 分子筛的合成

随着晶粒尺寸的减小,晶粒的表面原子数与体相原子数之比迅速增大,逐渐显示出较强的体积效应、表面效应和量子尺寸效应,一些有别于大粒子的独特的物理化学性质也随之显现出来。所以对纳米分子筛的研究逐渐成为材料科学和催化科学的热点。研究表明,用纳米分子筛制备的催化剂在提高催化剂的利用率、增强大分子转化能力、降低反应深度、提高选择性和降低结焦失活等方面均表现出优越性<sup>[1]</sup>。同时,纳米分子筛不仅可作为纳米工程研究中的理想基元构件,用于构筑各种多级有序结构的催化及功能材料,而且,通过纳米分子筛的合成研究可进一步查明分子筛的核化晶化过程,对研究分子筛成核及生长机理具有重要意义<sup>[37]</sup>。因此,纳米分子筛的合成及性质的研究成为分子筛研究领域的热点。到目前为止,关于AFI结构的纳米分子筛制备的报道不多,这主要是因为合成过程中AFI结构容易转晶为AEL ( $\text{AlPO}_4-11$ ) 结构或ATV ( $\text{AlPO}_4-18$ ) 结构。在以前报道的利用水热法合成AFI结构的分子筛中,产物均是在微波加热条件下合成得到的,而且成功合成的仅有两例。离子热合成方法的引入为纳米分子筛的合成开辟了新的合成路径,2009年发表在杂志chemical communications上的一篇文章,第一次实现了用离子热方法成功合成含杂原子Mn磷酸铝分子筛(具有AFI结构),也是离子热合成法第一次成功合成出纳米分子筛,这为纳米分子筛的合成开辟了新的途径<sup>[83]</sup>。

在晶化时间对最终产物形貌和结构的考察中,我们合成出了纳米  $\text{AlPO}_4-5$  分子筛。图 3.28 和图 3.29 分别给出了不同晶化时间得到产物的 XRD 图和 SEM 图。

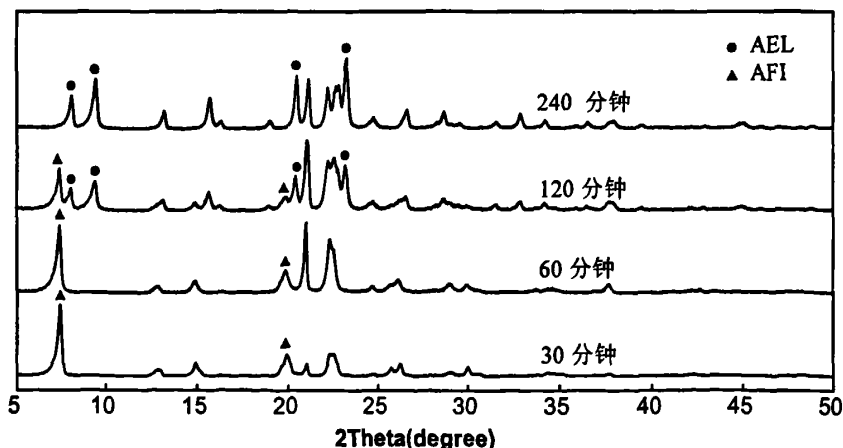


图 3.28 不同晶化时间产物的 XRD 谱图

Fig.3.28 XRD patterns of the products synthesized with the different time

从图中可知,当晶化时间为 30 分钟时,得到的产物是具有 AFI 结构的分子筛,其 SEM 图片显示产物是具有棒状外形的晶体。当延长时间至 60 分钟时,XRD 显示产物仍具有 AFI 结构,SEM 图片显示分子筛产物是由许多小颗粒团聚而成的。继续延长晶化时间发现,SEM 照片显示小颗粒的量在减少同时有规则外形的棒状分子筛逐渐增多,从 XRD 谱图上可以得知,分子筛产物从 AFI 结构逐渐转晶至 AEL 结构。

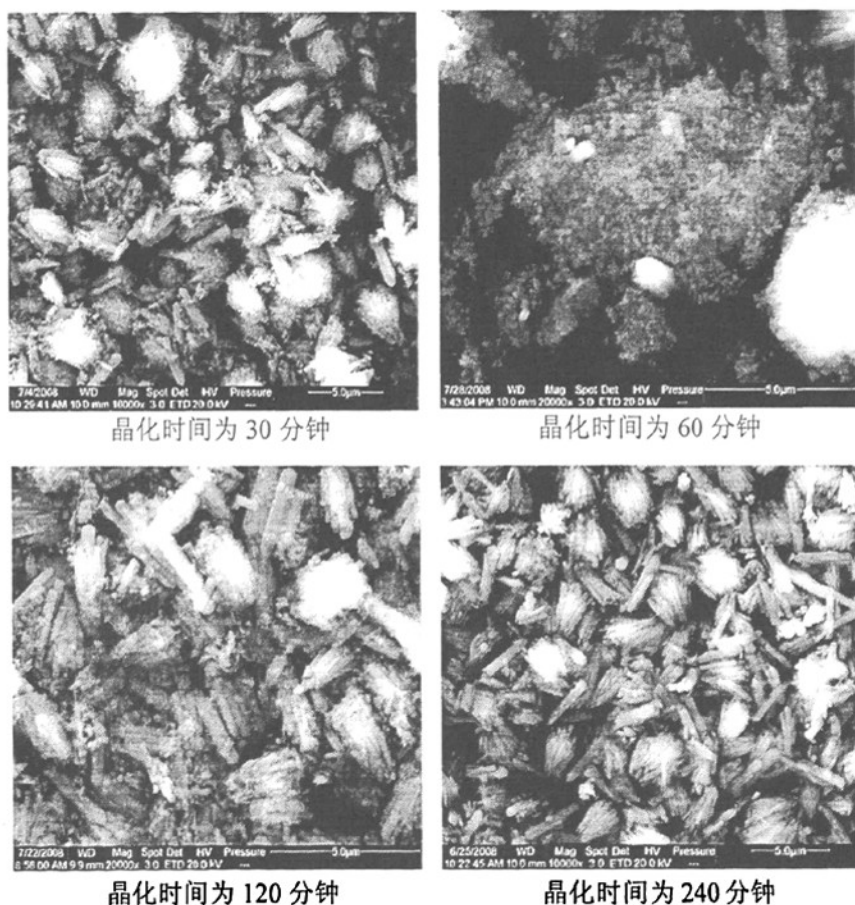


图 3.29 粒径大小随时间变化的 SEM 照片  
Fig.3.29 SEM images of the zeolite size with the different time

同时由于此合成体系的晶化温度高达  $195^{\circ}\text{C}$ ,分子筛晶化速度比较快,这就要求我们在精确控制搅拌速度的同时必须精确控制合成体系的晶化时间。通过细致的观察,我们发现这个合成体系的粒径变化与其他合成纳米分子筛时的粒径变化不一致。一般来说,分子筛的粒径会随着晶化时间的延长而逐渐增大,而纳米分子筛就是在分子筛生长

到一定尺寸颗粒后停止晶化然后从母液中分离而得到的。在我们的体系中发现，分子筛的粒径是先大后小，然后再逐渐增大的过程，我们认为这一变化说明了分子筛处于转晶过程中。纳米分子筛的就是在这一  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  向  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  转晶过程中，大部分的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分解或是溶解到反应体系中开始向  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  转晶时得到的。这需要对晶化时间的精确把握才能得到理想的纳米分子筛。

对晶化 60 分钟所得到的小颗粒分子筛进行进一步的考察，通过 SEM 和 TEM 照片发现，所得产物是由平均粒径为 60 nm 左右的纳米分子筛团聚而成，见图 3.30。

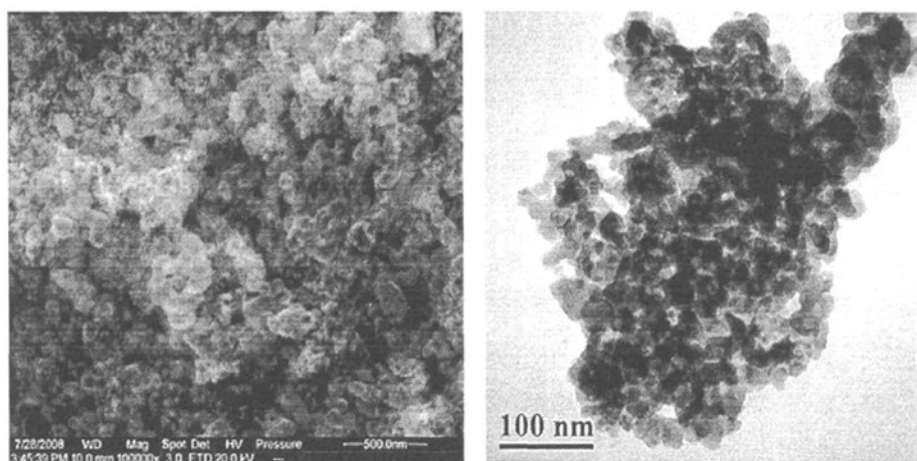


图 3.30 晶化 60 分钟所得产物  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  的 SEM 和 TEM 照片

Fig.3.30 SEM and TEM images of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  zeolite with the crystallization time of 60 min

对得到的纳米分子筛进行  $^{31}\text{P}$  MAS NMR,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 和  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 分析，证明了得到的产物孔道内含有  $[\text{bmim}]\text{Br}$  和吗啡啉，这与常规分子筛得到的结果没有明显差别，在这里不再累述。

## 结 论

1. 考察了各种因素对离子热合成分子筛时的影响。系统考察了包括晶化温度和晶化时间、离子液种类和用量、P/Al 比、HF 和有机胺的加入量等各种条件下分子筛的合成，利用各种表征手段，包括  $^{31}\text{P}$  MAS NMR,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 和  $^{13}\text{C}$  MAS NMR,  $^1\text{H}$  NMR, XRD 等对合成的分子筛进行了全面的表征，发现了合成分子筛的一些基本规律，为离子热合成分子筛的继续深入研究提供了一些有益的参考价值。对离子热来说，离子液的种类和用量对产物分子筛的结构起到至关重要的作用。研究发现，当离子液体为 [bmim]Br 时得到具有 AFI 结构的分子筛，而在相同条件下 [emim]Br 中只能晶化得到 AEL 结构的分子筛，这在一定程度上说明离子液体在分子筛合成过程中具有结构导向剂的作用。
2. 对离子热合成分子筛中有机胺的作用进行了一定的研究和探讨，利用  $^{31}\text{P}$  MAS NMR,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 和  $^{13}\text{C}$  MAS NMR,  $^1\text{H}$  NMR 等多核核磁技术研究了有机胺和离子液及分子筛骨架之间的相互作用。研究发现，在合成体系中，随着吗啡啉量的增加，分子筛产物的结构逐渐由孔径较小的 AEL 结构向孔径较大的 LTA 结构变化。通过对含有不同吗啡啉量的离子液进行  $^1\text{H}$  NMR 表征，发现离子液分子的咪唑环上的 H 均向高场位移，证明吗啡啉和离子液分子之间发生了氢键作用。对分子筛产物进行固体  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 表征，发现分子筛孔道内含有离子液分子和有机胺，并且随着产物分子筛孔径的增大，谱图峰强增加，表明孔道中填充物量的增加。通过以上分析，可以得到，在离子热体系合成分子筛过程中，有机胺和离子液相互作用共同作为模板剂来结构导向分子筛的合成。
3. 在离子热合成体系中合成得到  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  纳米分子筛，这是迄今为止少数几次成功合成具有 AFI 结构的纳米分子筛。通过对比不同晶化时间得到产物的 SEM 图片和 XRD 数据可以得知， $\text{AlPO}_4\text{-5}$  纳米分子筛是在  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  向  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  转晶过程中形成的。

## 参 考 文 献

- [1] 徐如人, 庞文琴, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京, 科学出版社:2004.
- [2] STEPHEN T W, BRENT M L, CELESTE A M, et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 1982, 104: 1146-1147.
- [3] WILSON S T. Overview of zeolite synthesis strategies [J]. *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 2007, 170A:3-18.
- [4] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Order of mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature* , 1992, 359:710-712.
- [5] ZHAO D Y, FENG J, HUO Q, et al. Sticky, triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science* , 1998, 279:548-552.
- [6] DAVIS M E, LOBO R F. Zeolite and molecular sieve synthesis [J]. *Chem. Mater.* , 1992, 4:756-768.
- [7] HAN B, LEE S H, SHIN C H, et al. Zeolite synthesis using flexible diquateryary alkylammonium ions  $(C_nH_{2n+1})_2HN^+(CH_2)_sN^+(C_nH_{2n+1})_2$  with  $n=1-5$  as structure-directing agents [J]. *Chem. Mater.* , 2005, 17:477-486.
- [8] BIBBY D M, DALE M P. Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems [J]. *Nature* , 1985, 317:157-158.
- [9] HUO Q S, FENG S, XU R R. First syntheses of pentasil-type silica zeolites from non-aqueous systems [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1988, 22:1486-1487.
- [10] HUO Q S, XU R R. Syntheses of  $AlPO_4-5$ ,  $AlPO_4-11$ , and  $AlPO_4-21$  from non-aqueous systems [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1990, 10:783-784.
- [11] HUO Q S, XU R R, LI S G, et al. Chippindale, synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20 [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1992, 12:875-876.
- [12] OLIVER S, KUPERMAN A, OZIN G A. A new model for aluminophosphate formation: transformation of a linear chain aluminophosphate to chain, layer, and framework structures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 1998, 37:46-62.
- [13] XU W, LI D J, WU F. A novel method for the preparation of ZSM-5 [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 1990:755-756.
- [14] 李汝雄. 绿色溶剂—离子液体的合成与应用[M]. 北京, 化学工业出版社:2005.
- [15] 邓友全. 离子液体—性质制备与应用[M]北京, 中国石化出版社:2006.
- [16] FADEEV A G, MEAGHER M M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2001, 3:295-296.

- [17] DAI S, JU Y H, BARNES C E, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids [J]. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* , 1999, 8:1201-1202.
- [18] HE L J, ZHANG W Z, ZHAO L, et al. Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography [J]. *J. Chromatogr. A.* , 2003, 1007(1-2):39-45.
- [19] MATHEWS C J, SMITH P J, WELTON T. Palladium catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2000, 14:1249-1250.
- [20] HERMANN W A, BOHM V P. Heck reactions catalyzed by phospho-palladacycles in nonaqueous ionic liquids [J]. *J. Organometal. Chem.* , 1999, 572:141-145.
- [21] LIU Z, SUN Z, HAN B. Microwave-assisted synthesis of Pt nanocrystals and deposition on carbon nanotubes in ionic liquids [J]. *J. Nanosci. Nanotech.* , 2006, 6:175-179.
- [22] ANTONIETTI M, KUANG D, SMARSLY B, et al. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2004, 43:4988-4992.
- [23] ZHOU Y, SCHATTKA J H, ANTONIETTI M. Room-temperature ionic liquids as template to monolithic mesoporous silica with wormlike pores via a sol-gel nanocasting technique [J]. *Nano. Lett.* , 2004, 4:477-481.
- [24] ANTONIETTI M, KUANG D, SMARSLY B, et al. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2004, 43:4988-4992.
- [25] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, ROGERS R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2002, 124:4974-4975.
- [26] YE C, LIU W, CHEN Y, et al. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2001:2244-2245.
- [27] COOPER E R, ANDREWS C D, MORRIS R E, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues [J]. *Nature* , 2004, 430:1012-1016.
- [28] PARNHAM E R, WHEATLEY P S, MORRIS R E. The ionothermal synthesis of SIZ-6—a layered aluminophosphate [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2006, 4:380-382.
- [29] PARNHAM E R, MORRIS R E. The ionothermal synthesis of cobalt aluminophosphate zeolite frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2006, 128:2204-2205.
- [30] LIN Z J, WRAGG D S, MORRIS R E. Microwave-assisted synthesis of anionic metal-organic frameworks under ionothermal conditions [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2006, 19:2021-2023.

- [31] LIAO J H, WU P C, BAI Y H, Eutectic mixture of choline chloride/urea as a green solvent in synthesis of a coordination polymer:  $[Zn(O_3PCH_2CO_2)] \cdot NH_4$  [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8:390-392.
- [32] SHEU C U, LEE S F, LII K H. Ionic liquid of choline chloride/malonic acid as a solvent in the synthesis of open-framework iron oxalato phosphates [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45: 1891-1893.
- [33] 谭涓, 何常青, 刘中民. SAPO-34 分子筛研究进展 [J]. *天然气化工*, 1999, 24:47-53.
- [34] SINHA A K, SAINKAR S, SIVASANKERA S. An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphatemolecular sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31 [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 1999, 31:321-331.
- [35] 刘洁翔, 董梅, 秦张峰, 等.  $AlPO_4-5$  分子筛中二氯苯吸附的分子筛模拟 [J]. *物理化学学报*, 2004, 20:696-700.
- [36] ZECCHNA A, BORDIGA S, VITILLO J G, et al. Liquid hydrogen in protonic chabazite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127:6361-6366.
- [37] 何驰剑, 何红运. 纳米沸石合成的影响因素 [J]. *化学进展*, 2005, 17:64-68.
- [38] ZHAO X B, GUO X W, WANG X S. Effect of hydrothermal treatment temperature on FCC gasoline upgrading properties of the modified nanoscale ZSM-5 catalyst. [J]. *Fuel. Proc. Techn.*, 2007, 88:237-241.
- [39] MINTOVA S, VALTCHEV V. A correlation between the fundamental properties of templates and the kinetics of ZSM-5 crystallization [J]. *Zeolites*, 1993, 3:102-106.
- [40] MINTOVA S, OLSON N H, BEIN T. Electron microscopy reveals the nucleation mechanism of zeolite Y from precursor colloids [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38:3201-3204.
- [41] HOLMBERG B A, WANG H, NORBECK J M, et al. Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2003, 59:13-28.
- [42] FAN W, OGURA M, SANKAR G, et al. In situ small-angle and wide-angle X-ray scattering investigation on nucleation and crystal growth of nanosized zeolite A [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19:1906-1917.
- [43] LI Q H, CREASER D, STERTE J. An investigation of the nucleation/ crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites [J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 1319-1324.
- [44] MINTOVA S, VALTCHEV V. Synthesis of nanosized FAU-type zeolite [J]. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1999, 125:141-148.
- [45] KECHT J, MIHAILOVA B, KARAGHISOFF K, et al. Nanosized gismondine grown in colloidal precursor solutions [J]. *Langmuir*, 2004, 20:5071-5076.



- [46] FAN WEI, MOROZUMI K, KIMURA R, et al. Synthesis of nanometer-sized sodalite without adding organic additives [J]. *Langmuir*, 2008, 24:6952-6958.
- [47] MINTOVA S, VALTCHEV V, ONFROY T, et al. Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2006, 90:237-245.
- [48] DING L H, ZHENG Y. Nanocrystalline zeolite beta: the effect of template agent on crystal size [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2007, 42:584-590.
- [49] GRIEKEN R V, SOTELO J L, MENENDEZ J M, et al. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5 [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2002, 39:135-147.
- [50] SONG W, JUSTICE R E, JONES C A, et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5 [J]. *Langmuir*, 2004, 20:8301-8306.
- [51] PERSSON A E, SCHOEMAN B J, STERTE J, et al. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1 [J]. *Zeolites*, 1994, 14:557-567.
- [52] DONG J P, ZHOU J, LONG Y C. Synthesis and characterization of colloidal TBA-silicalite-2 [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2003, 57:9-19.
- [53] LEW C M, LI Z J, ZONES S I, et al. Control of size and yield of pure-silica zeolite MFI nanocrystals by addition of methylene blue to the synthesis solution [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2007, 105:10-14.
- [54] ZHANG G Y, STERTE J, SCHOEMAN B J. Preparation of colloidal suspensions of discrete TS-1 crystals [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9:210-217.
- [55] CUNDY C S, FORREST J O, PLAISTED R J. Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites. Part I: synthesis of colloidal silicalite-1 and titanasilicalite-1 (TS-1) [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 66:143-156.
- [56] DU H B, FANG M, WU W G, et al. Preparation by microwave irradiation of nanometre-sized  $AlPO_4-5$  molecular sieve [J]. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7:551-555.
- [57] MINTOVA S, MO S, BEIN T. Nanosized  $AlPO_4-5$  molecular sieves and ultrathin films prepared by microwave synthesis [J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10:4030-4036.
- [58] ZHU G S, QIU S L, GAO F F, et al. Synthesis of aluminophosphate molecular sieve  $AlPO_4-11$  nanocrystals [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2001, 50:129-135.
- [59] HEYDEN H V, MINTOVA S, BEIN T.  $AlPO_4-18$  nanocrystals synthesized under microwave irradiation [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16:514-518.
- [60] SAHA S, HAYASHI S, KOBAYASHI A, et al. Crystal structure of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. A clue to the elucidation of the ionic liquid structure [J]. *Chem. Lett.*, 2003, 32:740-741.
- [61] DUPONT J. On the Solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids [J]. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15:341-350.
- [62] FRANCIS R J, HARE F O. The kinetics and mechanisms of the crystallization of microporous materials [J]. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, 1998:3133-3148.

- [63] GOUGEON R D, BROUWER E B, BODART P R, et al. Solid-state NMR studies of the as-synthesized  $\text{AlPO}_4\text{-5/TPAF}$  microporous aluminophosphate [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105:12249-12256.
- [64] XU J, CHEN L, ZENG D L, et al. Crystallization of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  aluminophosphate molecular sieve prepared in fluoride medium: A multinuclear solid-state NMR study [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, :7105-7113.
- [65] HUANG Y N, RICHER R, KIRBY C W, et al. Characterization of the gel phases of  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  molecular sieve synthesis by solid-state NMR [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107:1326-1337.
- [66] 马怀军, 离子热合成分子筛中水和有机阳离子的影响[D]. 中国科学院:中国科学院大连化学物理研究所, 2008.
- [67] QIU S, PANG W, KESSLER H, et al. Synthesis and structure of the  $[\text{AlPO}_4]_{12}\text{Pr}_2\text{NF}$  molecular sieve with  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  structure [J]. *Zeolites*, 1989, 9:440-444.
- [68] WSLTON R I, MILLANGE F, HARE D O, et al. An in situ energy-dispersive X-ray diffraction study of the hydrothermal crystallization of zeolite A.1. Influence of reation conditions and transformation into sodalite [J]. *J. Phy. Chem. B*, 2001, 105(1):83-90.
- [69] HUANG Y N, DEMKO B A, KIRBY C W. Investigation of the evolution of intermediate phases of  $\text{AlPO}_4\text{-18}$  molecular sieve synthesis [J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15:2437-2444.
- [70] HU Y T, NAVROTSKY A, CHEN C Y, et al. Thermochemical study of the relative stability of dense and microporous aluminophosphate frameworks [J]. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 1816-1823.
- [71] 苏家鹏, 李坤兰, 王少君等. 离子热合成磷酸铝分子筛  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  的研究 [J]. *化学世界*, 2007, 1:5-9.
- [72] MULLER E J, RICHTER-MENDAU W J. On the synthesis of the aluminophosphate molecular sieve  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  [J]. *Zeolites*, 1989, 9:177-181.
- [73] JHUNG S H, HWANG Y K, CHNG J S, Effect of acidity and anions on synthesis of AFI molecular sieves in wide pH range of 3-10 [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 2004, 67:151-157
- [74] MORRIS R E, BURTON A, BULL L M, et al. SSZ-51-A new aluminophosphate zeotype: synthesis, crystal structure, NMR, and dehydration properties [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16:2844-2851.
- [75] QIU S, ZHU G, TERASAKI O, et al. Strategies for the synthesis of large zeolite single crystals [J]. *Micro. Meso. Mater.*, 1998, 21:245-251
- [76] SOULARD M, BILGER S, KESSLER H, et al. Thermoanalytical characterization of MFI-type zeolites prepared either in the presence of  $\text{OH}^-$  or of  $\text{F}^-$  ions [J]. *Zeolites*, 1987, 7: 463-470.
- [77] DELMOTTE L, SOULARD M, GUTH F, et al.  $^{19}\text{F}$  MAS n. m. r, studies of crystalline microporous solids synthesized in the fluoride medium [J]. *Zeolites*, 1990, 10:778-783.

- [78] PETROVIC I, NAVROTSKY A, DAVIS M E, et al. Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites [J]. *Chem. Mater.* , 1993, 5:1805-1813.
- [79] LEWIS D W, WILLOCK D J, CATLOW C R, et al. De novo design of structure-directing agents for the synthesis of microporous solids [J]. *Nature* , 1996, 382:604-606.
- [80] ZONES S I, HWANG S J, DAVIS M E. Studies of the synthesis of SSZ-25 zeolite in a "mixed-template" system [J]. *Chem. Eur. J.* , 2001, 7:1990-2001.
- [81] 王磊, 魏莹, 王炳春, 等. 有机胺在微波促进的离子热合成分子筛中的结构导向作用 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2006, 22(B10):42-44.
- [82] WANG L, XU Y P, WEI Y, et al. Structure-directing role of amines in the ionothermal synthesis [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2006, 128:7432-7433
- [83] NG E-P, SEKHON S S, MINTOVA S. Discrete MnAlPO-5 nanocrystals synthesized by an ionothermal approach [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 2009:1661-1663.

### 攻读硕士学位期间发表学术论文情况

[1] 石晓超, 徐仁顺, 吕小兵, 张维萍. 含吗啡啉的离子液中合成磷酸铝分子筛(属于论文第三章). 大连理工大学研究生院网络学刊. 2009. 主办单位: 大连理工大学.

## 致 谢

本论文是在导师大连理工大学吕小兵教授和中国科学院大连化学物理研究所张维萍研究员悉心指导下完成的。吕老师多年如一日的忘我工作和执着的敬业精神令我万分敬佩，在授业解惑的同时教会我很多做人的道理。张老师深厚的学术功底和严谨的治学态度，使我受益匪浅。在我于大连化学物理研究所做硕士论文期间，张老师从课题选择、实验设计到论文撰写都给予了悉心指导和耐心帮助，同时生活上关心备至，使我在大连化物所度过了美好的一年半时光。在此，向两位老师表示深深的敬意和感谢。

感谢张英菊，韩秀文两位老师在生活上对我的关心和帮助，她们仁厚的长者之风使我终身难忘。感谢大连化学物理研究所刘秀梅，刘宪春老师在实验上的倾力帮助和悉心指导。感谢大连理工大学徐铁齐老师所提供的帮助。

感谢大连化学物理研究所的徐仁顺师兄对我实验的大力帮助和耐心指导，感谢师兄兰喜杰，徐舒涛，李鹏，师姐李新和樊亚芳对我学习和试验上的支持和帮助，感谢黄慧娟和赵侦超的大力帮助和支持，感谢大连化学物理研究所 502 组全体教职工和同学们对我的支持和帮助。另外感谢王磊师兄提供的帮助。

借此机会，也向很多年来始终默默关心爱护我，支持鼓励我，给予我深深理解和无微不至关怀的亲人和朋友们表示最诚挚的谢意！