

微波辅助合成 AFI 型分子筛的形貌控制研究进展

宋 宇, 唐雨微, 董 卉, 杨 威

(大连工业大学 纺织与材料学院, 辽宁 大连 116034)

摘 要: AFI 型分子筛是无机微孔材料家族中重要的一员, 由于其具有较好的选择性能和结构的多样化, 在催化性能和吸附分离等方面具有良好的应用前景。大量的研究表明分子筛的各种性能与分子筛的尺寸和形貌有着直接的联系, 同时直接影响到其实际应用效果。微波合成法具有升温速度快、加热均匀、产物粒度分布窄, 以及相选择性、节能和环保等特点, 因此将微波合成法引入到研究无机微孔化合物形貌的研究中, 将对无机微孔材料的发展起到积极地推动作用。本课题组一直从事与分子筛相关的研究工作, 近期在微波辐射条件下, 通过改变合成条件成功制备出不同形貌的 AFI 型分子筛。详细阐述了 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、 SAPO-5 、 CoAPO-5 、 FeAPO-5 、 MnAPO-5 、 CuAPO-5 和 MgAPO-5 合成条件的改变对产物形貌的影响。

关键词: 分子筛; 微波合成; 形貌控制; 微孔化合物

中图分类号: TQ424. 25

文献标识码: A

文章编号: 1674-3962 (2016)05-0365-09

Crystal Morphology's Control of AFI Type Molecular Sieves by Microwave Irradiation

SONG Yu, TANG Yuwei, DONG Hui, YANG Wei

(School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: AFI type molecular sieve is an important member of the families of inorganic microporous materials, due to better selectivity properties and structures diversification, it has a good application prospect in the fields of the catalytic properties and adsorption separation, and so on. A large number of studies have shown that it has a direct connection between the sizes, morphologies and the properties of the molecular sieves, at the same time the sizes and morphologies directly affect application effects of molecular sieves. Microwave synthesis have a series of advantages, for instance: fast heating, heating uniformity, narrow particle size distribution of the product, the characteristics of phase selectivity, energy saving and environmental protection. The microwave synthesis is introduced into the morphologies research of inorganic microporous compounds, as will play an important role. In this paper, $\text{AlPO}_4\text{-5}$ molecular sieve with different morphologies is successfully prepared under the condition of microwave radiation, in addition, SAPO-5 , CoAPO-5 , FeAPO-5 , MnAPO-5 , and MgAPO-5 CuAPO-5 are successfully prepared by the same way. This paper expounds the influence of synthesis conditions on the products' morphologies in detail.

Key words: molecular sieves; microwave irradiation; morphology control; microporous materials

1 前 言

微波加热技术是一种新的加热或者将能量引入体系的方法。事实上微波本身只是一种能量, 其自身无法产生热, 只有通过一定的介质才能将这种能量转化为热量。当微波作用到介质上时, 产生 4 方面的极化现象, 其中偶极转向方面的极化现象对物质的加热起主要作用。并且, 这种能量对介质作用的大小主要取决于介质

收稿日期: 2015-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20901012); 辽宁省教育厅项目 (L012192); 辽宁省自然科学基金 (2015020185)

第一作者: 宋 宇, 女, 1977 年生, 副教授, 硕士生导师, Email: songyu@dlpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.05.06

本身的性质。在化学领域,很多材料都可以用作吸收微波的介质,因此微波加热技术被引入到化学反应这一领域之中^[1-5]。

20 世纪 80 年代,化学合成领域对微波技术的引入,使许多无机、有机反应在微波辐射条件下极大地提高了反应速率。1990 年,Chu P 等首次将微波合成法引入到分子筛的合成中,大幅度缩短了沸石的形成周期。之后人们又采用微波法合成出其他多种类型的分子筛,如 A 型、X 型、Y 型、ZSM-5 型、 AlPO_4-5 大单晶及纳米微粒^[6-10]。2007 年,陈亚苟等^[11]以二异丙胺作为模版剂在微波辐射条件下成功合成出聚合球状、块状和棒状等不同形貌的 AlPO_4-11 分子筛。他们研究发现,通过调整晶化时间和 HF 的用量,能够控制 AlPO_4-11 分子筛的形貌。徐如人等^[12]在微波辐射条件下,采用乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇和三缩四乙二醇等作为溶剂成功的合成出了尺寸、形貌和长径比可控的 Si-MFI 分子筛。于吉红等^[13]在微波辅助加热条件下,成功的合成出颗粒堆叠成纤维状形貌的 Silicalite-1 分子筛。实验发现,制备出的“纤维”结构经过长时间的强超声波震荡都不会被破坏,表明这种“纤维”结构中的每个单独的晶体之间形成了化学键。该课题组通过聚乙二醇为共溶剂的办法,实现了金属取代磷酸铝分子筛(Me-AFI)形貌的有效控制^[14-15]。研究人员也常常将微波合成法与其他方法结合。2008 年严玉山等^[16]将微波合成法与离子热合成法结合起来,合成出具有取向性的 AEL 膜,用作抗腐蚀涂层。2011 年,严玉山等^[17]又报道了一种在敞口容器中合成 MFI 膜的方法。他们将微波合成,离子热合成以及干凝胶合成法结合到一起,开发了一种快速、安全,而且适用于工业化生产的新型的合成方法。此外,在分子筛材料的离子交换反应和改良、修饰方面,微波辅助合成均得到了广泛的应用。早期人们用来进行微波反应的传统微波炉已经远远不能满足研究人员需要,现阶段进行微波合成的仪器已发展为反应时间、温度以及功率可控的专业化的微波工作站。

AFI 型分子筛是无机微孔材料家族中重要的一员,由于其具有较好的选择性能和结构的多样化,在催化性能和吸附分离等方面具有良好的应用前景。本课题组通过大量的研究表明在微波条件下^[18-22],可以通过改变反应条件从而控制产物的最终形貌。

2 实验与结果讨论

2.1 AlPO_4-5 分子筛的形貌控制研究

本实验过程中所使用的微波工作站是由上海新仪微波化学科技有限公司生产的 MDS-6 型自动变频微波

消解/萃取仪。该微波工作站采用铂电阻温度控制系统,可以实时显示和控制反应罐内的温度,其控制范围为 0 ~ 250 °C,控制温度精度为 ± 1 °C;采用非接触式电感调频压力测控,可以实时显示和控制反应罐内的压力,可使用的最大输出功率 1 000 W,在 400, 600, 800, 1 000 W 4 个功率参数上可调。

在 10 mL 去离子水中加入 1 g 异丙醇铝,搅拌至异丙醇铝完全溶解。向混合溶液中加入磷酸 0.33 mL 搅拌 30 min。然后加入三乙胺 0.24 mL,继续搅拌 30 min,最后加入氢氟酸 0.05 mL,室温搅拌 2 h。体系的摩尔组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{TEA} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 0.7 : 0.5 : 225$ 。将反应混合物置于 70 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,放入微波工作站进行反应,微波辐射条件下 5 min 内加热至所需温度,180 °C (除研究晶化时间外),所使用的功率为 800 W (除研究功率影响因素外),在该温度下晶化 30 min (除研究晶化时间影响因素外)。反应结束后冷却至室温,产物经去离子水洗涤后在室温干燥 12 h。

2.1.1 晶化时间对产物形貌的影响

对产物进行 XRD 表征分析 (见图 1),样品用玛瑙研钵仔细研磨,压片,在室温下采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪收集衍射数据,其结果均与 AlPO_4-5 的标准谱图较好的吻合,说明目标产物的纯度比较高。

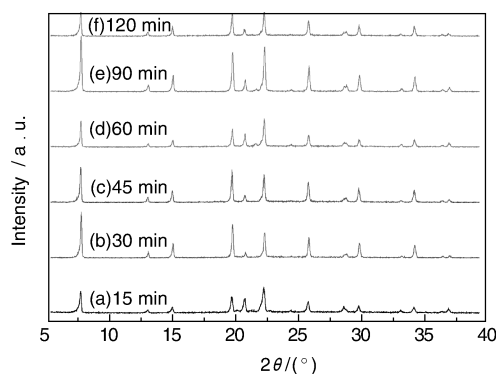


图 1 不同晶化时间下 AlPO_4-5 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of AlPO_4-5 molecular sieves under different crystallization time

SEM 表征结果 (见图 2) 显示微波辐射 15 min 时,产物主要为聚晶和不规则晶体,但开始有棱柱状晶体产生,晶化不完全。30 min 时,体系中主要为棱柱状晶体,长径比较一致,均匀性较好。45 min 时,产物以棱柱状晶体为主,但晶体长径比不同,均匀性变差。60 min 时,除棱柱状晶体外,还可以明显观察到六边形微晶产物。90 min 时,棱柱状晶体及六边形微晶长大,部分晶体生长成为杂相。120 min 时,有长径比很大的棱

柱状晶体产生, 杂相增多。

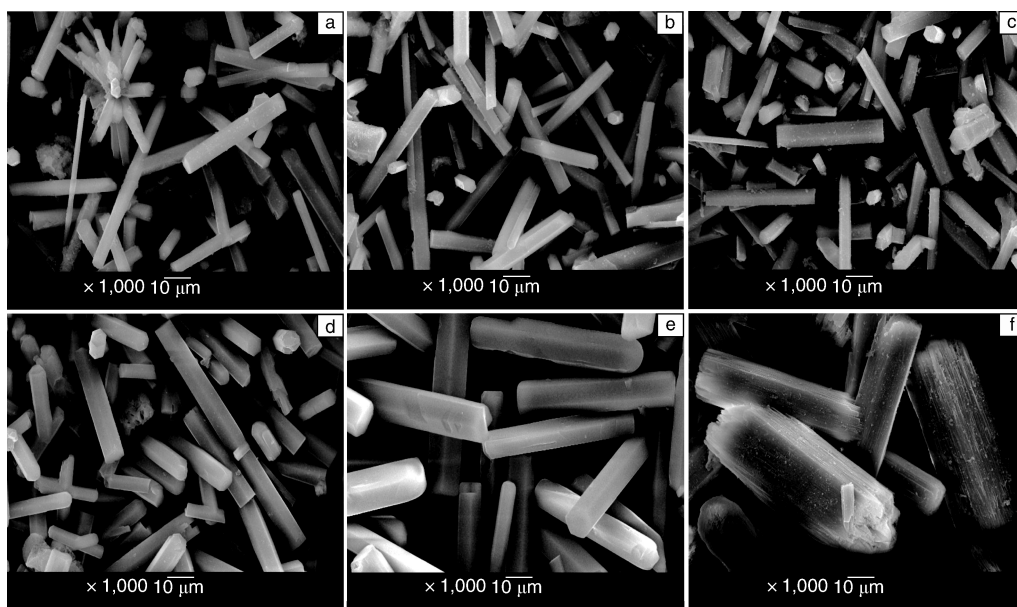


图2 不同微波辐射时间下 AlPO_4-5 分子筛的 SEM 照片: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 90 min, (f) 120 min

Fig. 2 SEM images of AlPO_4-5 molecular sieves different microwave radiation time: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 90 min, and (f) 120 min

结果分析表明, 随着微波辐射时间的增加, 晶体的纯度和粒径分布发生变化, 微波辐射 30 min 能够合成出纯度高、粒径分布均匀的 AlPO_4-5 分子筛。之后, 延长微波辐射时间, 主要促进了晶体生长, 最先成核的晶体不断累积生长, 在晶化末期可以观察到长径比较大的晶体, 但由于反应物不断消耗, 合成晶体均匀性变差。

2.1.2 微波辐射温度对产物形貌的影响

关于微波辐射温度对 AlPO_4-5 分子筛合成的影响, 作者课题组考察了 160, 170, 180 和 190 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下分子筛的合成情况(图3)。微波辐射温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物晶化不完全, 有少量棱柱状晶体产生。170 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物为棱柱状晶体, 但由于在合成温度范围内, 高温有助于成核, 所以 180 $^{\circ}\text{C}$ 时晶体均匀性更好。微波辐射温度为 190 $^{\circ}\text{C}$ 时, 棱柱状晶体较少, 高温下, 晶体成核与生长都加快, 不利于生长完美的单晶。实验结果表明, 微波辐射温度对合成 AlPO_4-5 分子筛有很大影响, 所以控制微波辐射温度对于晶体合成非常关键。

2.1.3 功率对产物形貌的影响

关于微波辐射功率对 AlPO_4-5 分子筛合成的影响, 作者课题组考察了微波辐射功率为 400, 600, 800, 和 1 000 W 条件下分子筛的合成情况。图4为不同微波辐射功率下 AlPO_4-5 分子筛的 SEM 照片。微波辐射功率在 800 W 以内时, 产物以棱柱状晶体为主。400 W 时, 产

物除棱柱状晶体外, 还有少量杂相产生, 相比之下在 600 W 时, 产生的杂相减少。800 W 条件下, 合成棱柱状晶体最为均匀, 晶型最好。而当微波功率为 1 000 W 时, 产物晶体聚集在一起, 并不规则晶体生成。综上所述, 微波功率对 AlPO_4-5 分子筛的合成有影响, 应控制功率在 800 W 对合成晶体较为有利。

2.1.4 氢氟酸(HF)对产物形貌的影响

在该 AlPO_4-5 分子筛的形成体系中, HF 对分子筛的形成起了至关重要的作用。

图5为不同 HF 条件下得到的 SEM 照片。当体系中没有 HF 加入时, 产物多为不规则球状, 有少数聚集, 见图 5a。加入极少量 HF 后, 产物晶体以中心点向四周生长形成球状聚晶, 见图 5b 所示。增加 HF 量为 0.025 mL 时, 产物为球状聚晶, 与上述极少量 HF 加入时合成的产物形貌一致, 但尺寸变大, 可以看出, 球状聚晶是由棱柱状晶体交叉聚集形成, 如图 5c 所示。加入 0.05 mL 氢氟酸时, 得到分散的规则棱柱状晶体, 见图 5d 所示。继续增加 HF 量为原配比的 2 倍和 3 倍, 产物均为棱柱状晶体, 形貌未发生改变。这是由于采用氟离子路线制备磷酸铝分子筛, F 与 Al 和 P 配位形成 AlF_6^{3-} 和 PF_6^- , AlF_6^{3-} 和 PF_6^- 经水解释放 Al 及 P 为晶体的形成提供原料, 适当浓度的 HF 可以促进 AlPO_4-5 晶体的形成。但是, 当 HF 的浓度很小时, 晶体交叉聚集

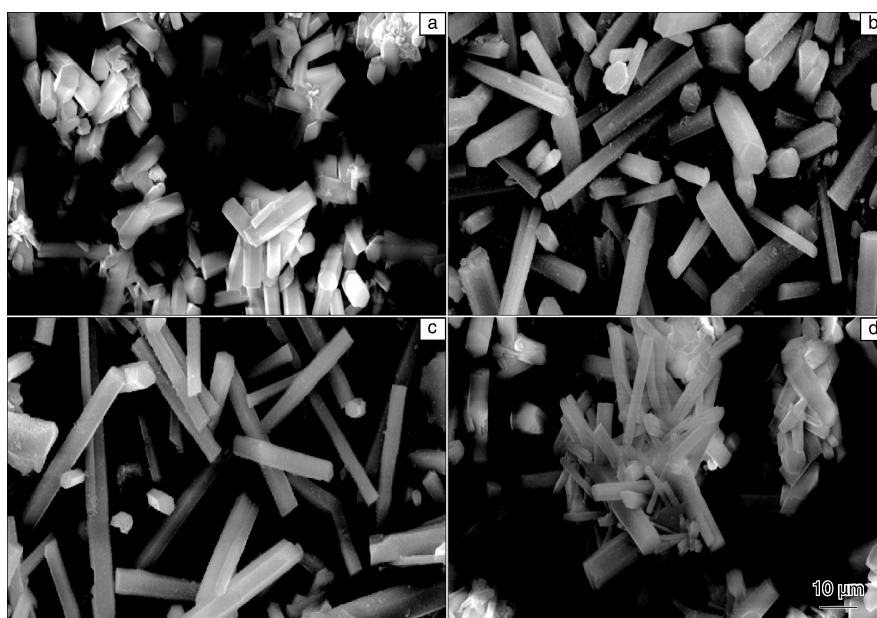


图 3 不同微波辐射温度下 AlPO_4-5 分子筛的 SEM 照片: (a) 160 °C, (b) 170 °C, (c) 180 °C, (d) 190 °C

Fig. 3 SEM images of AlPO_4-5 molecular sieves under different crystallization temperatures: (a) 160 °C, (b) 170 °C, (c) 180 °C, and (d) 190 °C

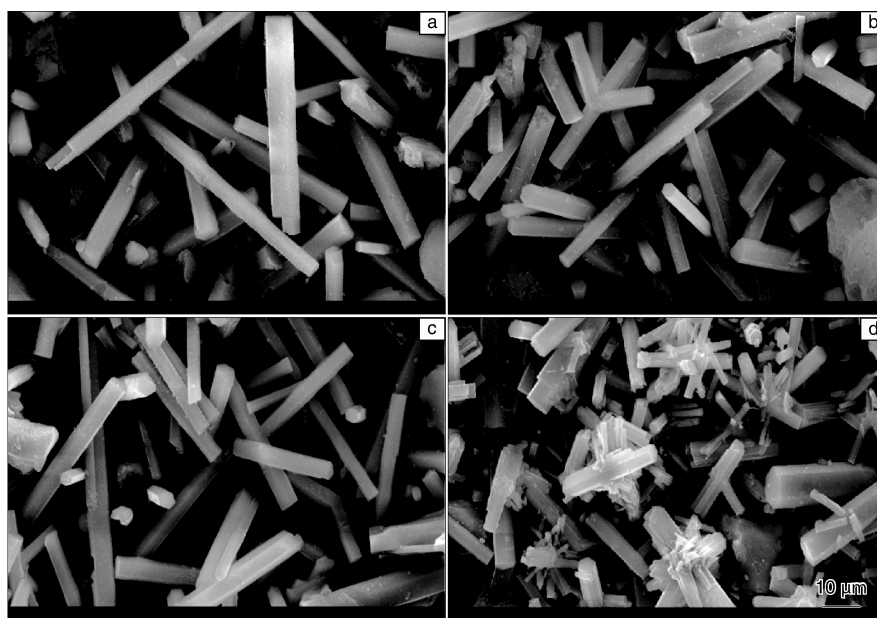


图 4 不同微波辐射功率下 AlPO_4-5 分子筛的 SEM 照片: (a) 400 W, (b) 600 W, (c) 800 W, (d) 1000 W

Fig. 4 SEM images of AlPO_4-5 molecular sieves under different microwave radiation power: (a) 400 W, (b) 600 W, (c) 800 W, and (d) 1000 W

形成球状聚晶, 生长受到抑制, 如果晶体尺寸较小, 形貌为球状。

2. 1. 5 溶剂对产物的影响

图 6 是在乙二醇和水的混合体系中, 不同 $\text{EG} / \text{H}_2\text{O}$

体积比下 AlPO_4-5 晶体的 SEM 照片。当 $\text{EG} / \text{H}_2\text{O}$ 的体积比为 9 : 1 时, 产物为两端尖状的棱柱状晶体, 晶体不均匀, 见图 6a 所示。当 $\text{EG} / \text{H}_2\text{O}$ 的体积比减小为 4 : 1 时, 产物为两端较尖的棱柱状晶体, 但尖端出现平

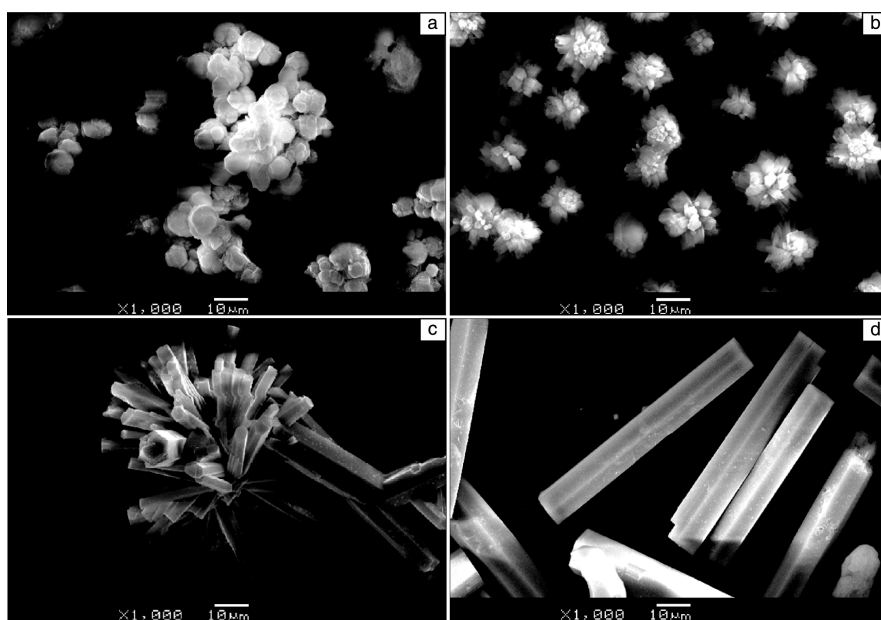


图5 不同HF条件下得到的 AlPO_4-5 分子筛SEM照片:(a)无,(b)少量,(c)0.025 mL,(d)0.05 mL

Fig. 5 SEM images of AlPO_4-5 molecular sieves under the different HF conditions: (a) without, (b) modicum, (c) 0.025 mL, and (d) 0.05 mL.

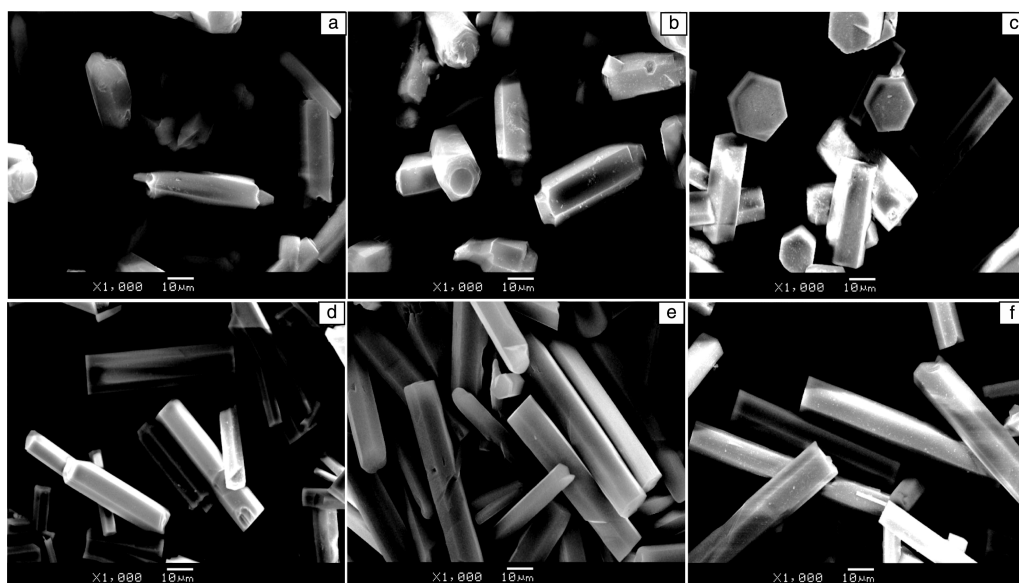


图6 在乙二醇和水的混合体系中,不同EG/ H_2O 体积比下 AlPO_4-5 晶体的SEM照片:(a)EG/ H_2O = 9 : 1, (b)EG/ H_2O = 4 : 1, (c)EG/ H_2O = 3 : 2, (d)EG/ H_2O = 2 : 3, (e)EG/ H_2O = 1 : 4, (f)EG/ H_2O = 1 : 9

Fig. 6 SEM images of AlPO_4-5 molecular sieves in mixed-solvents of EG/ H_2O with different volume ratios: (a) EG/ H_2O = 9 : 1, (b) EG/ H_2O = 4 : 1, (c) EG/ H_2O = 3 : 2, (d) EG/ H_2O = 2 : 3, (e) EG/ H_2O = 1 : 4, and (f) EG/ H_2O = 1 : 9

面,且长径比较小,见图6b所示。继续减小EG/ H_2O 的体积比至3 : 2时,晶体两端尖端变平,长径比保持不变,见图6c所示(与EG/ H_2O 体积比为2 : 3情况一致)。当EG/ H_2O 的体积比为1 : 9时,产物为长径比较大的棱柱状晶体,且两端为平面,见图6d所示(与

EG/ H_2O 体积比为4 : 1情况一致)。

由此可见,随着体系中EG含量的减小,溶剂极性增大,晶体尖端变平,长径比增大,在生长过程中尖端生长较快,EG含量减小到一定程度后,尖端生长程度降低,继续减小EG含量,晶体长径比增加,说明EG

的加入其实能够抑制晶体的尖端生长。

2.2 SAPO-5 分子筛的形貌控制研究

在 10 mL 去离子水中加入 1 g 异丙醇铝, 搅拌至异丙醇铝完全分散均匀。向混合溶液中加入磷酸 0.33 mL 搅拌 30 min。然后加入三乙胺 0.24 mL, 继续搅拌 30 min, 加正硅酸乙酯 0.335 mL 搅拌 30 min, 最后加入氢氟酸 0.05 mL, 室温搅拌 2 h。体系的摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{TEA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{HF}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 0.7 : 0.6 : 0.5 : 225$ 。将反应混合物置于 70 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 微波辐射条件下 5 min 内加热至 180 °C (功率为 800 W), 在该温度下晶化 30 min。反应结束后冷却至室温, 产物经去离子水在超声波清洗器中洗涤, 过滤后, 滴加几滴无水乙醇, 室温风干得到白色晶体。

2.2.1 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ 对产物形貌的影响

图 7 是不同 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ 条件下合成的 SAPO-5 分子筛的 SEM 照片。结果表明不同 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ 对产物的尺寸及形貌有较大的影响。图 7a 为未加硅源条件下合成的 AlPO_4 -5 分子筛, 长径比较大。而 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.3$ 时, 得到晶体的长径比为 2 : 1, 六棱柱直径 15 μm 左右, 如图 7b 所示; 与 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.6$ 的体系(图 7c)相比较, 当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.9$ 时, 晶体的长径比为 2 : 1, 六棱柱直径为 20 μm 左右(图 7d)。由此可见,

六棱柱晶体的尺寸与长径比会随着 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ 的不同而改变, $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ 在一定范围内 SAPO-5 分子筛的生成遵循硅取代机理, 即首先生成 AlPO_4 -5 分子筛, 硅原子再通过取代单个骨架磷原子, 或两个硅原子同时取代一对磷铝原子的方式进入分子筛骨架, 并且六棱柱晶体的长径比随着 Si 的增加而减小; 但当 Si 的增加量使硅取代饱和时, 继续增加硅会抑制取代反应, 使六棱柱晶体长径比增加。

样品的 ICP 分析结果表明, 当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.3$ 时, 分子筛中含有: Si, 4.25% (质量百分数, 下同); Al, 16.5%; P, 20.6%。当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.6$ 时, 分子筛中含有: Si, 5.35%; Al, 16.5%; P, 19.7%。当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.9$ 时, 分子筛中含有: Si, 5.4%; Al, 16.1%; P, 19.0%。由化学分析结果结合 XRD 谱图分析可得, 随着 Si 含量的增加, 合成 SAPO-5 分子筛中形貌的变化与 Si 取代 P 原子的增加而改变, 证明了 Si 原子是通过取代单个骨架磷原子的方式进入分子筛骨架, 并对 SAPO-5 分子筛的形貌产生影响。

2.2.2 氢氟酸(HF)对产物形貌的影响

在反应混合物的摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{TEA}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 0.7 : 0.6 : 225$, 反应温度 180 °C, 功率 800 W, 晶化 30 min 的体

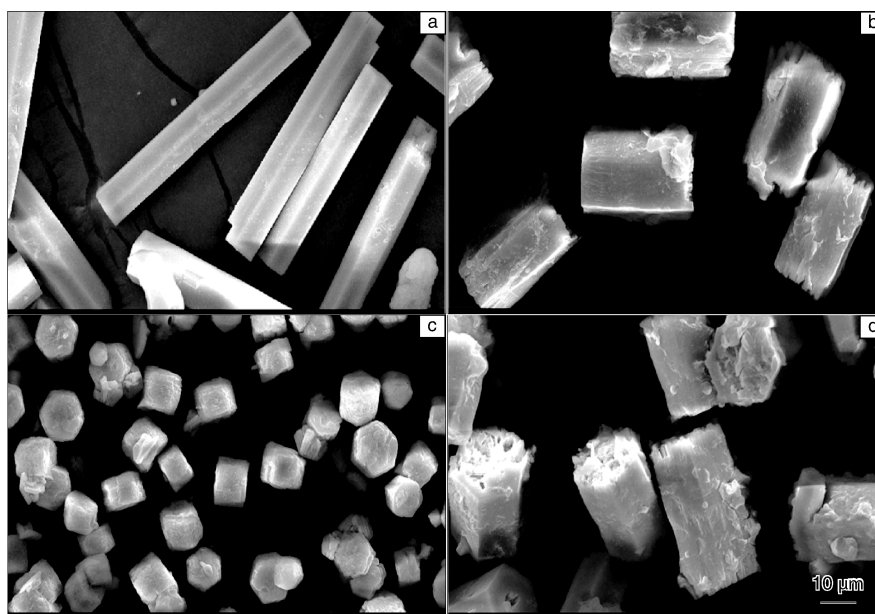


图 7 不同 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ 条件下合成的 SAPO-5 分子筛的 SEM 照片: (a) 未加硅源, (b) $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.3$, (c) $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.6$, (d) $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.9$

Fig. 7 SEM images of SAPO-5 molecular sieves under different $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2)$ ratios: (a) without silicon source, (b) $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.3$, (c) $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.6$, and (d) $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.9$

系下,通过添加不同量的 HF 考察了体系中 HF 用量对产物形貌和尺寸的影响。实验结果表明,当加 HF 量小于 0.05 mL 的条件下,所得到的产物随着 HF 量的增加而分散性变好,晶形缺陷变少,无氟离子时,模版剂的正电荷多由骨架缺陷造成的负电荷来平衡(图 8a),而

HF 量在一定范围内时,氟离子可以平衡模版剂的正电荷,使所合成的分子筛晶体均匀性变好,晶形更加完美(图 8b~c);当体系中过量 HF 的存在不利于 SAPO-5 分子筛成核,这是因为过量的 HF 使晶化环境变成不利于分子筛合成的酸性环境,抑制成核(图 8d)。

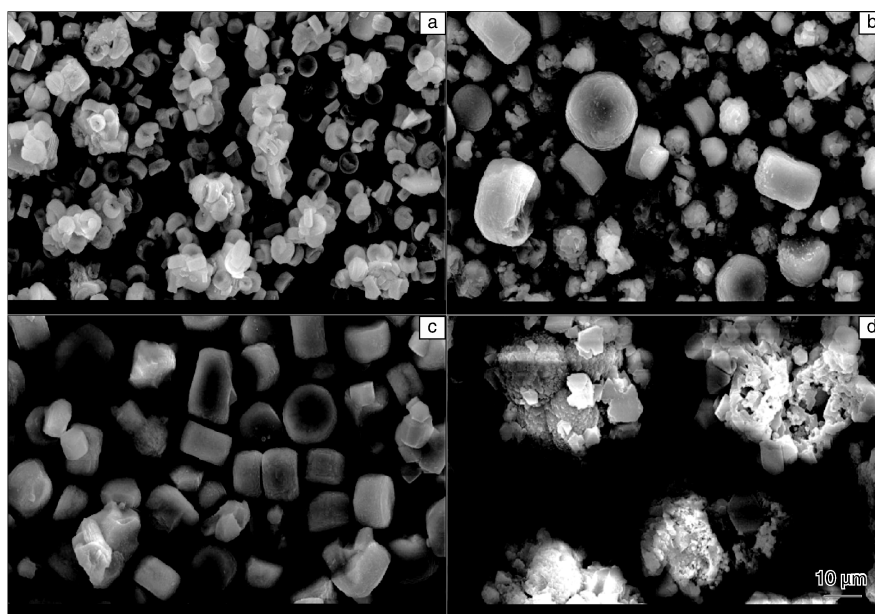


图 8 不同 HF 用量条件下合成的 SAPO-5 分子筛的 SEM 照片: (a) 0 mL, (b) 0.025 mL, (c) 0.05 mL, (d) 0.1 mL

Fig. 8 SEM images of SAPO-5 molecular sieves under different HF conditions: (a) without, (b) 0.025 mL, (c) 0.05 mL, and (d) 0.1 mL

2.3 金属取代 MeAPO-5 的合成条件对形貌控制研究

2.3.1 过渡金属取代 MeAPO-5 的合成条件对形貌控制研究

将 5 mL 去离子水与 5 mL 聚乙二醇混合,加入 1 g 异丙醇铝,搅拌至异丙醇铝完全分散均匀。向混合溶液中加入磷酸 0.33 mL 搅拌 30 min。然后加入三乙胺 0.24 mL,继续搅拌 30 min,最后加入一定量含有金属离子的化合物,室温搅拌 2 h。体系的摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{TEA}) : n(\text{Me}^{x+}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 0.7 : 0.1 : 112.5$ (pEG 与 H_2O 的体积比为 1 : 1)。将反应混合物置于 70 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,微波辐射条件下 5 min 内加热至 180 °C (功率为 800 W),在该温度下晶化 60 min。反应结束后冷却至室温,产物经去离子水在超声波清洗器中洗涤,过滤后,滴加几滴无水乙醇,室温风干得到不同颜色粉末状晶体。

图 9 为 Co, Fe, Mn, Cu 取代 AFI 型分子筛的 XRD 谱图。对 XRD 图谱分析可知,所合成的分子筛为纯相 AFI 型分子筛。对样品进行 ICP 分析,结果表明,CoAPO-5 中含有: Co, 0.876 %; Al, 16.0 %; P, 19.9 %。FeAPO-5 中含有: Fe, 0.678%; Al, 16.4%;

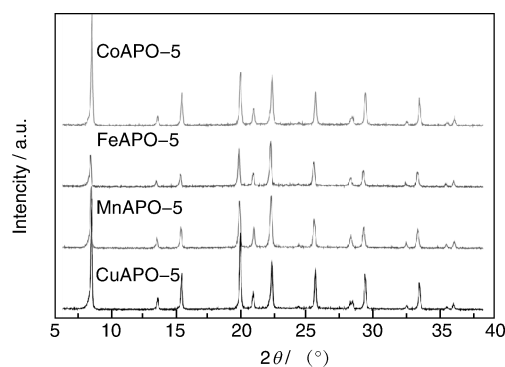


图 9 Co, Fe, Mn, Cu 取代 AFI 型分子筛的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of AFI type molecular sieves substituted by Co, Fe, Mn, Cu

P, 20.0%。MnAPO-5 中含有: Mn, 1.81%; Al, 20.5%; P, 25.4%。CuAPO-5 中含有: Cu, 0.345%; Al, 16.9%; P, 19.1%。由化学分析结果结合 XRD 谱图分析以及实验配比分析可得,在体系的摩尔组成为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{TEA}) : n(\text{Me}^{x+}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 0.7 : 0.1 : 112.5$ (pEG 与 H_2O 的体积比为 1 : 1) 的条件下,能够利用微波合成法制备过渡金属取代 AFI

型分子筛。

图 10 是不同过渡金属取代 AFI 型分子筛的 SEM 照片。结果表明, CoAPO-5 分子筛为长径比适中的均匀棱六柱状晶体, 见图 10a, 合成晶体呈蓝色; FeAPO-5 分子筛为长径比较大的六棱柱状晶体, 见图 10b, 合成晶体呈淡黄色; MnAPO-5 分子筛为长径比较大且不均

匀的六棱柱状晶体, 见图 10c; CuAPO-5 分子筛为聚集状晶体, 可看作棒状和棱柱状晶体穿插而成, 见图 10d, 合成晶体呈淡绿色。可以看出, 合成分子筛与 AFI 型分子筛六棱柱形貌大体一致, 在六棱柱 c 轴方向上的生长与晶体的聚集状态上, 不同过渡金属取代的分子筛晶体有所差异。

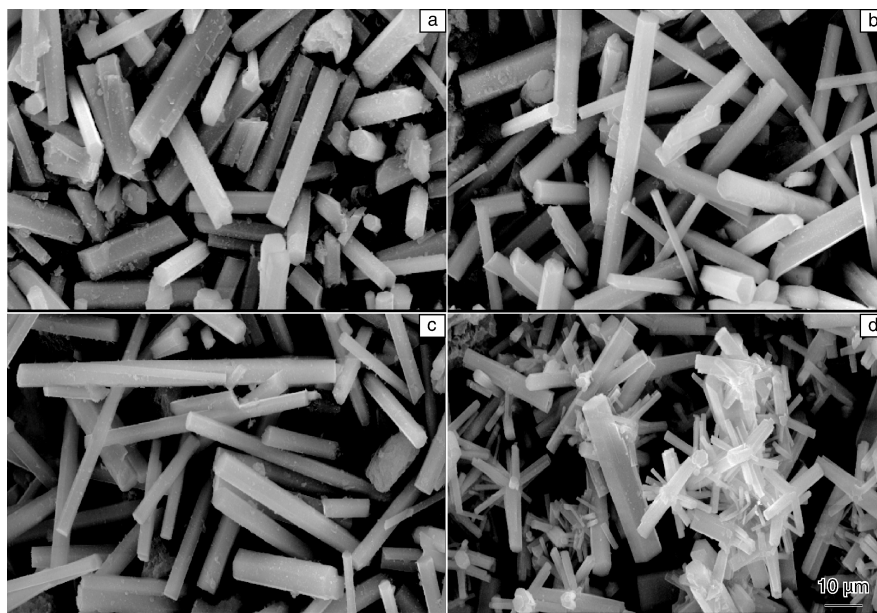


图 10 过渡金属取代 AFI 型分子筛的 SEM 照片: (a) CoAPO-5, (b) FeAPO-5, (c) MnAPO-5, (d) CuAPO-5

Fig. 10 SEM images of AFI type molecular sieves substituted by transition metals: (a) CoAPO-5, (b) FeAPO-5, (c) MnAPO-5, and (d) CuAPO-5

2. 3. 2 过渡金属取代 MgAPO-5 的合成条件对形貌控制研究

体系中没有聚乙二醇的加入, 以异丙醇铝为铝源, 磷酸为磷源, 三乙胺为模板剂, 最后加入硝酸镁作为引入取代金属的化合物。MgAPO-5 分子筛的合成对 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{MgO})$ 的范围有较高要求, 只有在 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{MgO}) = 1 : 0.8$ 的情况下, 合成出纯相 AFI 型分子筛, 并且产物为特殊形貌; 当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{MgO}) = 1 : 0.2$ 时, 合成产物为絮状物非晶体; 当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{MgO}) = 1 : 0.5$ 产物为细小的球状晶体, 并且合成产物极少; 当 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{MgO}) = 1 : 1.1$ 、1.4 时, 产物为没有孔道结构的磷酸盐矿物。图 11 为合成 MgAPO-5 分子筛的 SEM 照片, 局部放大后发现, 不规则小球状的晶体部分具有 AFI 型分子筛六棱柱形貌。

在微波辐射条件下, 以异丙醇铝作为铝源, 磷酸为磷源, 三乙胺为模板剂, 通过加入不同金属阳离子化合物, 制备了 5 种金属取代 AFI 型分子筛, 分别为 CoAPO-5、FeAPO-5、MnAPO-5、CuAPO-5 和 MgAPO-5。其中, 对 4 种过渡金属取代 AFI 型分子筛在 XRD、ICP

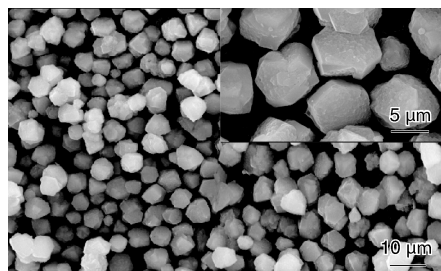


图 11 MgAPO-5 分子筛的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of MgAPO-5 molecular sieves

和差热-热重方面进行表征; 探索 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) / n(\text{MgO})$ 对 MgAPO-5 分子筛合成的影响。结果表明, 金属取代 AFI 型分子筛具有良好的热稳定性, 并且金属取代进入分子筛骨架的过程, 会引起分子筛骨架结构等方面的变化, 对其形貌也会产生显著的影响。

3 结 语

利用微波合成法制备分子筛的优点是升温迅速、成核均匀、可以通过微波选择性的活化某些反应物, 有

利于相选择性合成、并且所得产物颗粒均匀、尺寸和形貌可调、易于生成小尺寸晶体及提高产物的结晶度等。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, 从而为控制分子筛的形貌提供了一种新的思路。

参考文献 References

- [1] Girnus I, Hoffmann K, Marlow F, *et al. Microporous Mater* [J], 1994, 2: 543-555.
- [2] Park M, Komarneni S. *Stud Surf Sci Catal* [J], 1997, 105: 181-187.
- [4] Xu X, Yang W, Liu J, *et al. Adv Mater*[J], 2000, 12(3): 195-198.
- [5] Park S E, Kim D S, Chang J S, *et al. Catal Today* [J], 1998, 44: 301-308.
- [6] Han Y, Ma H, Qiu S, *et al. Microporous Mesoporous Mater* [J], 1999, 30: 321-326.
- [7] Jovnsen J C, Ayafat A, Barakat A K. *Synthesis of Microporous Materials*[M]. New York : Van Nostrand Reinhold, 1992: 507.
- [8] Arafat A, Jansen J C, Ebaid A R, *et al. Zeolites* [J], 1993, 13(3): 162-165.
- [9] Girnus I, Jancke K, Vetter R, *et al. Zeolites* [J], 1995, 15(1): 33-39.
- [10] Fang M, Du H, Xu W, *et al. Microporous Mater*[J], 1997, 9: 59-61.
- [11] Luo Xiaolin(罗小林), Chen Yashao(陈亚芍), Chang Pengmei(常鹏梅). *Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2007,

- 36(1): 21-25.
- [12] Chen X, Yan W, Shen W, *et al. Microporous Mesoporous Mater* [J], 2007, 104(1-3): 296-304.
- [13] Di J, Chen H, Wang X, *et al. Chem Mater* [J], 2008, 20(11): 3 543-3 545.
- [14] Tian D, Yan W, Cao X, *et al. Chem Mater* [J], 2008, 20: 2 160-2 164.
- [15] Tian D, Yan W, Wang Z, *et al. Cryst Growth Des* [J], 2009, 9: 1 411-1 414.
- [16] Cai R, Sun M, Chen Z, *et al. Angew Chem Int Ed* [J], 2008, 47(3): 525-528.
- [17] Li Xianming(李显明), Wang Zhengbao(王正宝), Zheng Jie(郑洁), *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2011, 32(2): 217-223.
- [18] Yang W, Song Y, Mu Y, *et al. Solid State Sciences* [J], 2014, 29: 41-47.
- [19] Song Y, Ding L, An Q, *et al. J Solid State Chem* [J], 2013, 202: 300-304.
- [20] Ding L, Song Y, Yang W, *et al. J Solid State Chem* [J], 2013, 204: 356-361.
- [21] Ding Ling(丁玲), Deng Ying(邓颖), Ma Yan(马岩), *et al. Journal of Dalian Polytechnic University*(大连工业大学学报)[J], 2014, 33(1): 34-36.
- [22] Yang Wei(杨威), Song Yu(宋宇), Dong Hui(董卉), *et al. Journal of Dalian Polytechnic University*(大连工业大学学报), 2014, 33(2): 143-145.

(编辑 盖少飞)



特约撰稿人陈 思

陈 思：女，博士，副教授，硕士生导师。2004年毕业于浙江大学生物医学工程系，获学



特约撰稿人宋宇

士学位，2009年毕业于北京大学工学院，获得工学博士学位。2014年3月至2015年3月在美

国加州大学洛杉矶分校做访问研究。研究成果在包括 *Chem Commun*, *Macro molecules*, *Polym Chem* 等国际知名期刊上发表 SCI 收录文章 10 多篇, 获得授权的国家发明专利 4 项。主持并参与国家自然科学基金 3 项, 浙江省自然科学基金 2 项, 浙江省重大科技专项 1 项。担任浙江省塑料工业学会副秘书长。

宋宇：女，博士，副教授。参加“特殊孔道结构催化体系的分子工程”973 子项目、国家自然科学基金、骨干教师基金以及创新群体项目等。获 2004 年度香港求是科技基金颁发的“求是研究生奖学金”、2005 年吉林大学优秀毕业研究生、吉林省优秀博士论文等 10 余项荣誉。2005 年通过人才引进就职于大连工业大学，完

成了 2005 年申请的“应用组合化学方法研究无机微孔化合物”项目, 2007 年和 2011 年成功申请了国家重点实验室的开放课题和国家自然科学基金的青年基金“组合离子热合成无机微孔化合物”项目, 发表 SCI 收录论文多篇。2012 年成功申请了辽宁省教育厅“分子筛的微波合成、形貌控制及其催化性能研究”项目。