

硼铝磷酸盐分子筛 (BAPO-11) 的合成与表征

李 征, 冯利利, 齐兴义¹⁾, 朱岳麟

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用静态水热法合成了具有 AEL 结构的硼铝磷酸盐分子筛 (BAPO-11), 利用 XRD、BET、FTIR 及 SEM 等方法对 BAPO-11 进行了表征. 研究结果表明, 当活性胶液中的硼和磷的相对含量为 $0 < n(\text{B}_2\text{O}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5) < 0.20$ 时, 可以合成出不同硼含量的 BAPO-11, 其中 B 为骨架硼, 且随活性胶液中的 B 含量不同, BAPO-11 的晶体形貌亦有所不同.

关 键 词: 硼; 杂原子; 铝磷酸盐分子筛

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

铝磷酸盐分子筛 (AlPO_4-n) 的一级结构单元是铝氧四面体 (AlO_4^+) 和磷氧四面体 (PO_4^-), 其骨架呈电中性. 许多研究表明 AlPO_4-n 分子筛的骨架原子铝 (Al^{3+}) 和磷 (P^{5+}) 可被其它元素原子取代, 从而形成相应的杂原子铝磷酸盐分子筛 ($\text{MeAPO}-n$); 经同晶取代生成的 $\text{MeAPO}-n$ 的热/水热稳定性、吸附性能、酸碱性及催化性能主要取决于杂原子的种类和含量. 近年来, 人们利用 AlPO_4-n 骨架结构的多样性和杂原子修饰, 制备适用于特定催化反应过程的 $\text{MeAPO}-n$ 分子筛, 在诸如烃类和芳烃类化合物的选择性氧化、烷烃的催化裂解及甲醇制备烯烃等方面做了大量的研究工作^[1~5].

我们采用静态水热合成法合成具有 AEL 结构类型的硼铝磷酸盐分子筛 (BAPO-11), 考察了活性胶液中的硼/铝(磷)相对含量、焙烧温度等合成参数对合成分子筛的晶体结构与形貌的影响; 利用多种方法对 BAPO-11 进行了表征分析, 结果发现当合成胶液中的硼和磷的相对含量为 $0 < n(\text{B}_2\text{O}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5) < 0.20$ 时, 可以合成出不同硼含量且形貌规整的 BAPO-11.

1 实验部分

1.1 BAPO-11 的合成

在分子筛的活性胶液中, 各组份的摩尔比为 $\text{R} : x\text{B}_2\text{O}_3 : y\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : 80\text{H}_2\text{O}$, 其中 R 为异二丙

基胺(模板剂, A. R.), $x + y = 1$, x 分别取值为 0, 0.01, 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20. 当 x 取值为 0 时, 合成的分子筛即为 AlPO_4-11 分子筛. 铝源为异丙醇铝 (A. R.), 磷源为磷酸 (85% A. R.), 硼源为硼酸.

首先将适量的异丙醇铝在 25.0 mL 去离子水中搅拌成浆, 续而依次加入 4.0 g 磷酸、适量的硼酸和 1.75 g 二异丙基胺. 将得到的活性胶液再持续搅拌 1 h 后, 转移至含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内, 在自生压下完成晶化过程. 晶化温度为 180 °C, 晶化时间为 72 h. 晶化过程结束后, 将不锈钢反应釜自然冷却至室温. 生成的 BAPO-11 试样用去离子水反复离心洗涤后, 在 140 °C 下干燥 1~2 h.

1.2 BAPO-11 的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析: D/max 2200PC Rigaku 衍射仪上采集, 铜 $\text{K}\alpha$ 靶, 镍滤光, 扫描速度为 3 °/min, 2θ 范围为 5° ~ 50°, 晶格参数计算依据正交晶系点阵面间距公式.

扫描电镜 (SEM) 分析: JEOL JSM 5800 型扫描电镜仪, 因 BAPO-11 无导电性, 分子筛试样应在 SEM 测试前做喷金处理.

红外光谱 (FTIR) 分析: Avatar 360 FTIR 仪, 波数范围为 400 ~ 1 600 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} .

BET 分析: Nova 3200e 分析仪, N_2 为吸附质分子. 焙烧后的分子筛试样 (550 °C) 在 300 °C 下脱气

收稿日期: 2007-03-20; 修回日期: 2007-06-03.

基金项目: 国家自然科学基金 (90305011).

作者简介: 李 征, 女, 生于 1983 年, 硕士.

1) 通讯联系人, E-mail: mszhenglee@yahoo.com.cn.

处理后，进行液氮温度下的 N₂ 吸附。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为不同 B 含量的 BAPO-11 的 XRD 谱图。

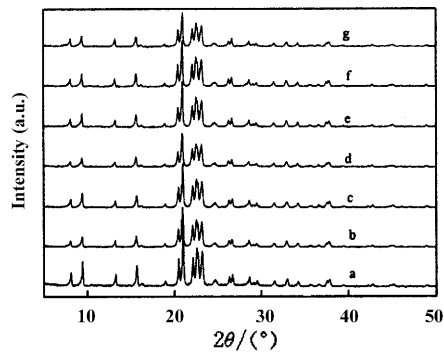


图 1 B 含量不同的 BAPO-11 的 XRD 谱图
Fig. 1 Powder XRD patterns of BAPO-11 samples with different contents of B
(the value of x: a: 0; b ~ g: 0.01, 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20)

由图 1 可见，当活性胶液中的硼和磷的相对含量在 $0 < n(\text{B}_2\text{O}_3)/n(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 0.20$ 范围内，可合成出具有 AEL 结构类型的 BAPO-11。AlPO₄-11 的晶格常数为 $a = 1.3404 \text{ nm}$ ， $b = 1.8762 \text{ nm}$ ， $c = 0.8462 \text{ nm}$ ，BAPO-11 晶格常数的平均值为 $a =$

1.3430 nm ， $b = 1.8836 \text{ nm}$ ， $c = 0.8475 \text{ nm}$ 。即相对于 AlPO₄-11，硼对骨架原子的同晶取代并未使 BAPO-11 的晶格常数发生明显的改变。

BAPO-11 经焙烧(550 °C，6 h)后的 XRD 谱图示于图 2。与未焙烧的 BAPO-11 相比，焙烧后

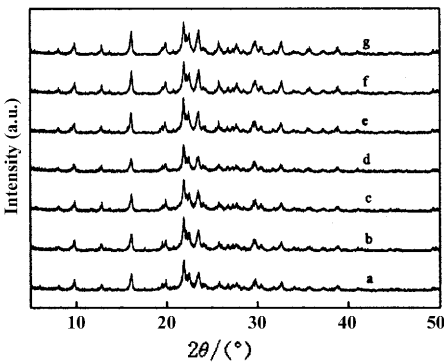


图 2 焙烧后的 BAPO-11 的 XRD 谱图
Fig. 2 Powder XRD patterns of calcined BAPO-11 samples

BAPO-11 的 XRD 谱图谱峰强度和峰位在 $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$ 范围内均发生了明显的变化。与文献[6]报道相同，焙烧后的 BAPO-11 虽与未焙烧的 BAPO-11 同属正交晶系，但前者的空间群为 $\text{Ic}2\text{m}$ ，而后者的空间群为 $\text{Pbn}2_1$ ，从而导致两者的 XRD 谱图存在差异。

2.2 N₂ 吸附分析

表 1 的 BET 分析结果显示，与 AlPO₄-11 相比，

表 1 BAPO-11 的 BET 数据

Table 1 BET results of BAPO-11 samples

Samples	Surface area data (m ² /g)	Pore volume data (mL/g)
AlPO ₄ -11 (a)	150.6	0.0751
BAPO-11(b)	159.2	0.1297
BAPO-11(c)	170.3	0.1521
BAPO-11(d)	129.4	0.1039
BAPO-11(e)	188.5	0.1675
BAPO-11(f)	184.6	0.2255
BAPO-11(g)	194.4	0.1331

All samples were calcined at 550 °C for 6 h before N₂-adsorption analysis

BAPO-11 的比表面积和比孔容均未发生明显的降低，表明 BAPO-11 分子筛的硼应为骨架硼，而非骨架硼是可以忽略的。

2.3 红外光谱分析

图 3 中的 a 为 AlPO₄-11 的 FTIR 谱图，其在 1 120，740，700，630，560 和 470 cm⁻¹ 等处均有吸收峰^[6]，其中 900 ~ 1 200 cm⁻¹ 波数范围内的宽化

吸收峰为铝磷酸盐分子筛的特征吸收峰，可归属为骨架 AlO_4^+ 和 PO_4^- 的反对称伸缩振动。当骨架 B 引入后，在 1 050 cm⁻¹ 处出现一新的吸收峰，且随活性胶液中的 B 含量增加，该吸收峰的峰位不变，而相对峰强度逐渐增加(图 3-b ~ g)。在 1 000 ~ 1 200 cm⁻¹ 波数区间，硅酸盐分子筛(Silicalite-1，MFI)亦有一宽化吸收峰，该吸收峰归属为分子筛

骨架一级

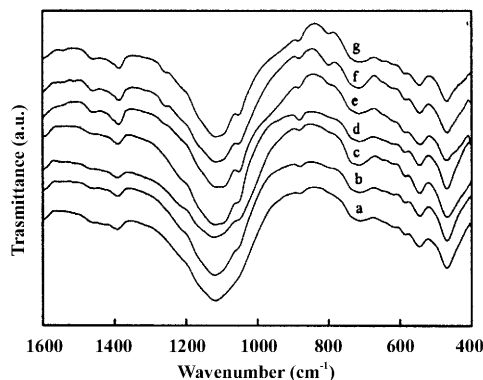
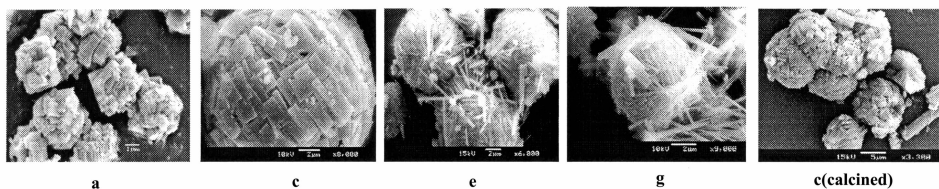


图 3 B 含量不同的 BAPO-11 的红外叠图

Fig. 3 FTIR spectra of BAPO-11 samples
with different contents of B图 4 AlPO₄-11(a)、BAPO-11(c, e, g)及焙烧后的 BAPO-11(c)的扫描电镜图片Fig. 4 Scanning electron micrographs of AlPO₄-11(a), BAPO-11(c, e, g) and calcined BAPO-11(c)

有与 AlPO₄-11 相同的晶体形貌, 即呈长方体外形. 随着活性胶液中的 B 含量增加, 微晶的形貌发生了变化, 当 B 含量增至 0.20 时, BAPO-11(c) 的微晶外形已呈棒状. 与焙烧前的 BAPO-11 相比, 550 °C 焙烧后的 BAPO-11 的晶体形貌未发生明显的变化, 表明 BAPO-11 具有较高的热稳定性.

有关 AlPO₄-11 和 BAPO-11 的吸热型碳氢燃料催化裂解性能的研究正在进行之中.

参考文献:

[1] Vanoppen D L, De Vos D E, Genet M J, *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1995, **34**: 560

[2] Concepción P, Corma A, López Nieto J M, *et al.* *Appl. Catal. A*[J], 1996, **143**: 17

[3] Concepción P, Corma A, Lo'pez Nieto J M, *et al.* *Appl. Catal. A*[J], 1996, **143**: 17

[4] WEI Bo, LIU Jian-Hong, SUN Jian-Ming. *Chem. J. Chin. Univer.* [J], 2005, **26**(3): 418

[5] a Guan Xin-xin(关新新), Liu Ke-cheng(刘克成), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2006, **20**(3): 270 ~ 272

结构单元 SiO₄ 的反对称伸缩振动. 相对于 Silicalite-1 分子筛, 经同晶取代生成的钛硅酸盐分子筛(TS-1, MFI)在 1 000 ~ 1 200 cm⁻¹ 波数区间除有一宽化吸收峰外, 在邻近宽化峰的低波数位(960 cm⁻¹) 还有一特征吸收峰^[7]. 目前, 理论计算和实验研究结果倾向于将其归属为 Si-O-Ti 的反对称伸缩振动, 并以此做为骨架杂原子钛的判据^[8~14]. 因此, 结合本文的 FTIR 结果, 可将 BAPO-11 分子筛在 1 050 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 B-O-P 的反对称伸缩振动, 即该吸收峰由骨架 B 所致.

2.4 扫描电镜分析

SEM 图片显示, AlPO₄-11 分子筛的晶体具有长方体外形, 与 XRD 分析结果相一致, 表明 AlPO₄-11 分子筛的晶体结构属于正交晶系. SEM 的分析结果亦显示当活性胶液中的 B 含量较低时, BAPO-11(c)

b Zhang Xiao-hong(张晓红), Hu Rui-sheng(胡瑞生), Dai Ying-ying(戴莹莹), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2007, **21**(1): 75 ~ 78

[6] Tapp N J, Milestone N B, Bowden M E, *et al.* *Zeolites* [J], 1990, **10**: 105

[7] Astorina E, Peri J B, Willey R J, *et al.* *J. Catal.* [J], 1995, **157**: 482

[8] De Man A J M, Sauer J. *J. Phys. Chem.* [J], 1996, **100**: 5 025

[9] Duprey E, Beaunier P, Springuel-Huet M A, *et al.* *J. Catal.* [J], 1997, **165**: 22

[10] Astorina E, Peri J B, Willey R J, *et al.* *J. Catal.* [J], 1995, **157**: 482

[11] Liu Jie-xiang(刘洁翔), Dong Mei(董梅), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2005, **19**(1): 41 ~ 45

[12] Pang Xin-mei(庞新梅), Zhu Wei-dong(朱卫东), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2004, **18**(2): 153 ~ 160

[13] Huang Qi-wei(黄奇伟), Zhang Shi-ying(张世英), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2003, **17**(6): 417 ~ 420

- [14] Zhou Ying-fei (周颖霏), Bo Zi-long (柏子龙), *et al.* (6): 408 ~ 412
J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2002, **16**

Synthesis and Characterization of a New Kind of Boron Aluminophosphate Molecular Sieves

LI Zheng, FENG Li-li, QI Xing-yi¹⁾, ZHU Yue-lin

(*Department of Applied Chemistry, School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083, China*)

Abstract: A series of boron aluminophosphate molecular sieves (BAPO-11, AEL topology) were synthesized by static hydrothermal method and characterized by XRD, BET, FTIR and SEM techniques. The experimental data show that BAPO-11 molecular sieves with different boron contents were well crystallized when the formal molar ratio of B_2O_3/P_2O_5 in the reactive gel was selected in the range of from zero to 0.20. Variation in the crystal morphology of BAPO-11 molecular sieves was observed with the increasing of boron content. And boron substitution in the framework of $AlPO_4$ -11 was confirmed by characterization results obtained here.

Key Words: Boron; Hetero-atom; Aluminophosphate molecular sieves