

基于磷铝双四元环策略的超大孔分子筛合成与晶化机理研究[†]黄鹏飞¹, 孟祥智, 侯晓哲¹, 姚振江, 魏莹^{1,*}¹北京化工大学, 北京市朝阳区北三环东路15号, 100029

*Email: weiyang@mail.buct.edu.cn

超大孔分子筛在大分子催化、吸附、分离等方面具有显著优势, 相关研究受到广泛关注。目前, 大多数超大孔分子筛的合成需要使用锆作为骨架原子, 这是因为锆氧键长大于硅氧键长, 锆的引入可以缓解分子筛骨架上的几何张力, 有利于双四元环结构单元(*d4r*)和超大孔结构的形成。然而, 锆的使用导致超大孔分子筛存在合成成本高和骨架结构不稳定的问题, 极大地限制了其工业应用前景。因此, 超大孔分子筛的非锆化合成是目前该领域的研究热点之一。

磷酸铝分子筛骨架由磷铝通过氧交替桥连而成, 其拓扑结构十分丰富。根据国际沸石协会数据统计, 目前有7种结构含有*d4r*笼, 包括ACO、AFY、AST、-CLO、DFO、LTA和POR, 其中-CLO具有20元环的超大孔结构。这些结果表明磷酸铝在构建*d4r*笼和超大孔结构方面具有潜在的优势。

本研究针对磷铝替代硅锆构建*d4r*笼的合成策略, 深入开展了超大孔磷酸铝分子筛AIPO-CLO的合成和晶化机理研究[1-4]。系统研究了模板剂结构、水含量、体系酸碱度等合成因素对磷铝*d4r*笼和-CLO结构超大孔分子筛晶化的影响规律, 并结合分子模拟和多种表征技术, 包括: X射线衍射、核磁、拉曼、红外等, 对分子筛晶化过程中不同结构单元的形成和自组装过程进行了深入分析。发现在晶化初期体系含有大量氟离子填充的磷铝*d4r*笼, *d4r*笼围绕模板剂自组装形成*lta*笼, *lta*笼进一步与*d4r*笼围绕模板剂自组装形成超笼和*clo*笼 (Fig. 1)。以上研究为基于磷铝*d4r*策略定向合成低成本、高稳定性超大孔分子筛材料奠定了基础。

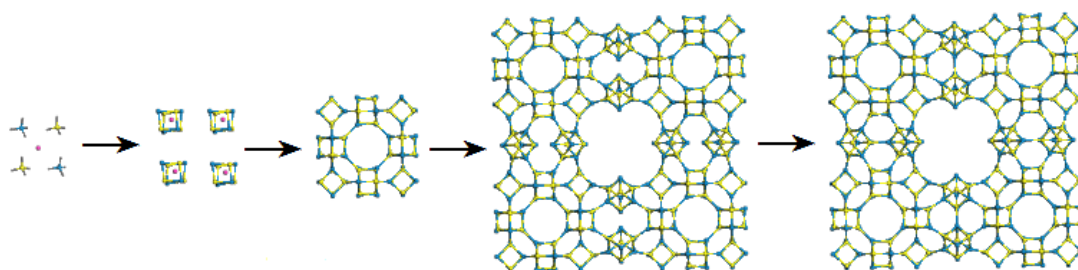


Fig. 1 Schematic illustration of the formation pathway of extra-large-pore aluminophosphate zeotype with -CLO structure.

关键词: 超大孔分子筛; 磷酸铝; 双四元环; 晶化机理

参考文献

- [1] Lin, Y.; Zhang, L.; Guo, K.; Wang, M.; Wei, Y. *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*: 2410.
- [2] Wang, M.; Zhang, L.; Guo, K.; Lin, Y.; Meng X., Huang, P.; Wei, Y.; Zhang, R. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*: 621.
- [3] Lin, Y.; Wei, Y.; Zhang, L.; Guo, K.; Wang, M.; Huang, P.; Meng, X.; Zhang, R. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, *288*: 109611.
- [4] Meng, X.; Guo, K.; Lin, Y.; Wang, H.; Chen, H.; Huang, P.; Tao, S.; Zhang, L.; Wei, Y.; Zhang, R. *J. Porous Mater.*, **2021**, DOI: 10.1007/s10934-021-01106-z.

[†] 北京市自然科学基金(2182048)、中央高校基本业务费(XK1802-1)