



中央民族大学“985工程” 民族地区生态

环境保护与治理研究科技创新平台资助项目

金属磷酸盐微孔材料的研究进展及其应用

李 华 许 锐◎著

中央民族大学出版社
China Minzu University Press

工程” 民族地区生态
科技创新平台资助项目

金属磷酸盐微孔材料的研究进展及其应用

李 华 许 锐◎著

中央民族大学出版社
China Minzu University Press

图书在版编目 (CIP) 数据

金属磷酸盐微孔材料的研究进展及其应用/李华, 许锐著.
—北京: 中央民族大学出版社, 2018.9 重印
ISBN 978-7-5660-0526-7

I. ①金… II. ①李…②许… III. ①金属表面处理—
磷酸盐化—聚合物—研究 IV. ①TG156.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 245966 号

金属磷酸盐微孔材料的研究进展及其应用

著 者 李 华 许 锐

责任编辑 李 飞

特邀编辑 李彦文

封面设计 严 兮

出 版 者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编: 100081

电话: 68472815(发行部) 传真: 68932751(发行部)

68932218(总编室) 68932447(办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 厂 北京建宏印刷有限公司

开 本 880×1230 (毫米) 1/32

字 数 180 千字

版 次 2018 年 9 月第 2 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5660-0526-7

定 价 26.00 元



版权所有 翻印必究

前 言

化学最重要的任务之一是创造新物质，200 多年来，化学家们已创造出 2000 多万种化合物。无机微孔化合物在催化、吸附、分离、磁学、光学、主客体化学、分子电子学、生物化学及生物制药等领域呈现广泛的应用前景，这类材料的开发和研制将不断创造、开发新物种，必会带来材料科学的飞速发展。在此背景下，本书从无机微孔材料的功能性出发，在合成一系列新化合物的同时，为这类材料的功能开发提供有价值的实验基础。考虑到磷酸盐具有结构的丰富性和组成的多样性并且有着广泛的应用，且由于磷是一种易于形成有机化合物的元素，有机磷类物质的种类繁多，易于制备，这些特点使得金属磷酸、有机磷酸盐微孔材料的合成成为具有巨大潜力的研究领域，所以本书重点选择了磷酸盐、有机磷酸盐微孔材料做为主要研究对象，主要采用水热方法合成金属磷（膦）酸盐及其膜，研究其优良的化学物理性质，如稳定性、光学、磁学、分离等性质。

全书共分八章：第一章介绍了无机微孔材料及金属磷酸盐材料的发展概况；在第二章中介绍了用原位的水热合成方法，合成了八羟基喹啉-微孔磷酸铝化合物。第三章中介绍了以磷酸三丁脂做为磷源，合成了一系列稀土磷酸盐纳米材料。在第四章中介绍了在水热溶剂热条件下，得到了系列同构的过渡金属有机磷酸盐化合物。第五章介绍了以不锈钢为载体原位合成 AlPO_4-5 分子筛膜。第六



章和第七章分别介绍了晶种法制备 AlPO_4-5 分子筛膜和 SAPO-34 膜及组装,并研究了其光学分离性质研究。第八章介绍了以外延生长高度有序的 AlPO_4-5 分子筛膜及其在微激光器方面的应用前景。本书中第一、二、三、四章的内容由李华完成,第五、六、七、八章的内容由许锐完成。

作者感谢吉林大学裘式纶教授和朱广山教授及其课题组成员;本书的出版得到了中央民族大学“985 工程”的资助,在此表示感谢。由于作者水平有限,加之时间仓促,不妥或错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

作者

2013 年 7 月 30 日

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 无机多孔材料的定义与分类	(2)
第二节 无机微孔材料的研究与发展	(2)
1. 2. 1 沸石与分子筛	(4)
1. 2. 2 金属磷酸盐微孔材料化合物	(21)
1. 2. 3 有机膦酸盐微孔化合物材料	(32)
1. 2. 4 其他新型微孔化合物材料的合成	(39)
第三节 无机微孔材料的应用与展望	(42)
1. 3. 1 微孔材料的应用	(42)
1. 3. 2 微孔材料的展望	(45)
第二章 微孔磷酸铝材料的合成与组装	(59)
第一节 引 言	(59)
2. 1. 1. 沸石分子筛与组装	(59)
2. 1. 2. 八羟基喹啉铝	(60)
第二节 八羟基喹啉-磷酸铝化合物的合成与表征	(62)
2. 2. 1. 八羟基喹啉-磷酸铝化合物的合成	(62)
2. 2. 3 结构表征	(64)
2. 2. 4. 结构组成计算	(69)
2. 2. 5. 荧光性质研究	(72)



第三章 多壁的稀土金属磷酸盐微孔化合物

纳米材料的合成与性质表征	(77)
第一节 引言	(77)
第二节 稀土磷酸盐化合物的合成	(81)
3. 2. 1 制备与合成	(81)
3. 2. 2 表征方法	(82)
第三节 形貌与结构表征	(83)
3. 3. 1 粉末 X 射线衍射表征	(83)
3. 3. 2 形貌表征 (SEM & TEM)	(84)
3. 3. 3 结构确定	(87)
第四节 化合物性质研究	(88)
3. 4. 1 吸附性质	(88)
3. 4. 2 荧光性质	(89)
3. 4. 3 上转换性质	(90)

第四章 过渡金属有机膦酸盐化合物的合成与表征

第一节 引言	(94)
第二节 新型三维有机膦酸钴微孔 化合物的合成与表征	(97)
4. 2. 1 制备与合成	(97)
4. 2. 2 X - 射线单晶结构分析	(98)
4. 2. 3 化合物的性质表征	(103)
第三节 其他过渡金属三维有机膦酸 化合物的合成、结构与性质表征	(111)
4. 3. 1 制备与合成	(111)
4. 3. 2 结构表征	(112)
4. 3. 3 化合物的磁学性质表征	(116)

第三节 新型层状二维有机磷酸镍化合物的 合成、结构表征与性质	(124)
4. 4. 1 制备与合成	(124)
4. 4. 2 X-射线单晶结构分析	(125)
4. 4. 3 化合物的性质表征	(129)
第五章 原位合成金属磷酸盐分子筛膜	(134)
第一节 引 言	(134)
第二节 原位制备金属磷酸盐 AlPO_4-5 分子筛膜	(136)
5. 2. 1 实验部分	(136)
5. 2. 2 结果与讨论	(137)
第六章 晶种法制备金属磷酸盐分子筛膜及其组装	(152)
第一节 引 言	(152)
6. 1. 1 金属磷酸盐 AlPO_4-5 分子筛膜的 合成现状	(152)
6. 1. 2 有关金属磷酸盐 AlPO_4-5 组装的 研究现状	(157)
第二节 晶种法制备金属磷酸盐 AlPO_4-5 膜	(159)
6. 2. 1 实验部分	(159)
6. 2. 2 结果与讨论	(160)
第三节 金属磷酸盐 AlPO_4-5 分子筛膜的 组装和性质研究	(166)
6. 3. 1 实验部分	(166)
6. 3. 2 结果与讨论	(167)



第七章 晶种法合成金属磷酸盐分子

筛膜及气体分离性质	(176)
第一节 引言	(176)
7. 1. 1 膜的分离原理	(176)
7. 1. 2 分子筛膜在分离方面的应用	(178)
7. 1. 3 分离性能的特征	(181)
7. 1. 4 SAPO-34 的结构和 SAPO-34 膜的 研究现状	(182)
第二节 金属磷酸盐 SAPO-34 膜的制备	(185)
7. 2. 1 实验部分	(185)
7. 2. 2 结果与讨论	(186)
第三节 金属磷酸盐 SAPO-34 膜的气体分离性质	(190)
7. 3. 1 实验部分	(190)
7. 3. 2 结果与讨论	(192)

第八章 外延生长金属磷酸盐分子筛膜及其

在微激光器方面的应用前景	(200)
第一节 引言	(200)
8. 1. 1 外延生长分子筛膜的意义	(200)
8. 1. 2 AlPO_4-5 分子筛在组装激光 染料方面的研究现状	(203)
第二节 外延生长高度有序的金属磷 酸盐 AlPO_4-5 分子筛膜	(205)
8. 2. 1 实验部分	(205)
8. 2. 2 结果与讨论	(207)
第三节 金属磷酸盐分子筛膜中激光染料的组装	(215)
8. 3. 1 实验部分	(215)
8. 3. 2 结果与讨论	(215)

第一章

绪 论

化学做为——门“中心的、实用的和创造性的科学”(——【美】Ronald Breslow)，以制造新的化合物、新材料为己任。人类社会发展的历史证明，材料是社会进步的物质基础与先导。它是人类赖以生存和发展、征服自然和改造自然的物质基础，是人类进步的里程碑。纵观人类利用材料的历史，可以清楚地看到，每一种重要的新材料的发现和应用，都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平。所谓的“石器时代”、“铜器时代”、“铁器时代”等正是以不同材料的发明与使用来划分人类历史的。材料科学技术的每一次重大突破都会引起生产技术的革命，大大加速社会发展的进程，给社会生产和人们生活带来巨大的变化，把人类物质文明推向前进。

如今，材料与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱，其作用和意义不言而喻。在各种各样的不断被开发和应用的材料当中，多孔无机材料一直受到全世界科研工作者的普遍关注。物质的结构决定其性质，由于多孔无机材料具有空旷的结构和大的表面积，因而被广泛的应用于很多领域，如离子交换、吸附与分离、主客体化学等，在催化工业中，它们也是最重要的一类催化剂和催化剂载体^[1-3]。多孔材料化学，由于其内涵的基础科学问题与广阔的应用前景，随着研究水平的提高越来越吸引着人们强烈的研究兴

趣，并且由于涉及到多个研究领域的交叉，使它已从传统的化学问题发展成为新的交叉学科与研究领域。

第一节 无机多孔材料的定义与分类

多孔化合物与以多孔化合物为主体的多孔材料，它们的共同特征是具有规则而均匀的孔道结构，其中包括孔道与窗口的大小尺寸和形状；孔道的维数、孔道的走向、孔壁的组成与性质等^[4]。无机多孔固体材料可以是晶体或是无定形。由于其内部孔隙尺寸分布范围宽和拓扑学结构的多样性，它们被广泛地应用在吸附、非均相催化、各类载体和离子交换等领域。孔道的大小尺寸是多孔结构中最重要特征，按照国际纯粹和应用化学协会（IUPAC）的定义，多孔材料可以按它们的孔直径分为三类：小于 2nm 为微孔（micropore）材料；2 至 50nm 为介孔（mesopore）材料；大于 50nm 为大孔（macropore）材料，有时也将小于 0.7nm 的微孔称为超微孔材料。从微孔到介孔一直到大孔，所有的分子筛与多孔材料，其规整孔道骨架的组成全是纯无机化合物。近年来以配位聚合物，无机有机杂化物质为主体的有序多孔骨架（Porous Metal-organic Frameworks, (MOFs)）的大量兴起，且在结构与功能上显示出 MOFs 的特色，这又为多孔材料的多样化与组成的复杂性增添了新的领域，且为多孔材料的进一步发展拓宽了视野。

第二节 无机微孔材料的研究与发展

无机微孔材料的研究一直引起人们的极大兴趣，这不仅因为这类化合物具有分离、吸附、离子交换和催化等特殊性质，更是因为

其具有复杂的形态学结构。经过科学工作者半个多世纪的努力,无机微孔材料的内涵不只局限于硅铝沸石和磷酸盐微孔晶体,而是已经逐步拓展到元素周期表中二十多种元素。其中包括主族元素如 Ga、In、Sn 等,过渡金属元素 Ti、V、Co、Fe 等。有些元素如 Be、Zn、Mg、Ni、Mn、Co 等也以杂原子的方式被引入到磷酸盐分子筛骨架中生成 MAPO_x 型化合物,而且骨架元素的配体也由单一的氧化物,逐渐外伸到氟化物、硫化物、氯化物和氮化物等等。其它原子的引入导致结构基元和连接方式的多样性,以导致整个骨架结构的多样化,从而合成出更多、更新颖的微孔化合物。无机微孔材料的结构特征极为丰富,可分为硅铝酸盐(沸石分子筛)、磷酸盐和其它一些层柱状化合物,具体分类如图 1-1。本论文将重点研究无机微孔化合物的一个分支-微孔磷(膦)酸盐化合物的合成与性质表征。

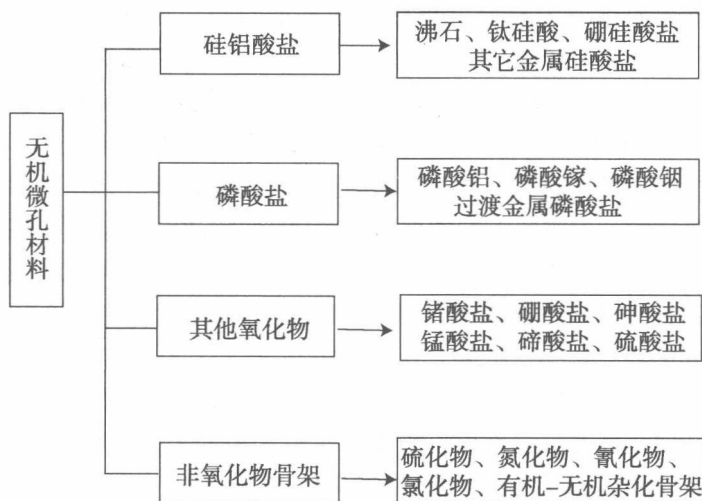


Fig. 1-1 The family of microporous materials.

1.2.1 沸石与分子筛

沸石是最广为人知的微孔材料家族。人们最早发现天然沸石 (natural zeolite) 是在 1756 年, 瑞典科学家 A. F. Cronstedt 将一种矿物 Stilbite 进行焙烧时发现气泡产生, 类似液体的沸腾现象, 因此将其命名为“沸石”^[4], 这就是沸石分子筛名称的由来。十九世纪中, 人们对天然沸石的微孔性质及其在吸附、离子交换等方面的性能有了进一步的认识。然而直到廿世纪四十年代, 以 Barrer R. M. 为首的沸石化学家, 才成功的模仿天然沸石的生成环境, 在水热条件下合成出首批低硅铝比的沸石分子筛, 为廿世纪直至廿一世纪分子筛工业与科学的大踏步发展奠定了科学的基础。

“分子筛”一词是 McBain 于 1932 年提出的, 为了描述一类具有选择吸附性质的材料 (可以是结晶的也可以是无定形的)。当时, 只有两类分子筛材料是已知的: 天然沸石和活性炭。后来, 又有多种分子筛材料被发现, 包括硅酸盐、磷酸盐、氧化物等。文献中“沸石分子筛”一词常常被用来描述各种多孔化合物, 其实沸石的严格定义应该是一类结晶的硅铝酸盐微孔晶体, 包括天然的和人工合成的。而那些具有类似结构的磷酸盐和纯硅酸盐等应该称为类沸石材料。不论其具有已知的沸石结构, 还是新结构, 有吸附能力 (客体分子水或模板剂能被除去) 的材料才能被称之为微孔材料或分子筛。

随着科学发展和时间的推移, 分子筛的定义也在变化, 现在某些化合物中的有机模板剂不能除去, 不应该称之为分子筛, 但是将来如果能够除去这些有机模板剂, 则可以称之为分子筛。

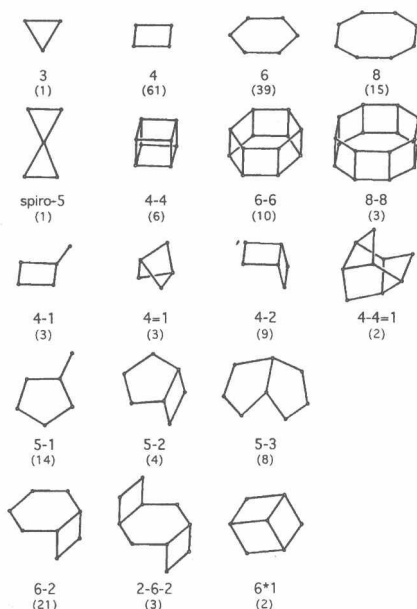


Fig 1-2. 分子筛次级结构单元

1. 沸石与分子筛的骨架结构

传统的沸石具有三维空旷骨架结构，骨架是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 通过共用氧原子连接而成，统称为 TO_4 四面体（基本结构单元）^[4]。所有 TO_4 四面体通过共享氧原子连接成多元环和笼，被称之为次级结构单元（SBU）。图 1-2 为常见的次级结构单元。这些次级结构单元组成沸石的三维空旷骨架结构，骨架中由环组成的孔道是沸石的最主要结构特征。笼可以被看成是更大的建筑块。通过这些 SBU 不同的连接可以产生许多甚至无限的结构类型。例如，从 β 笼（方钠石笼）出发，可以产生方钠石（SOD）（一个 β 笼直接连接到另外一个 β 笼），A

型沸石 (LTA) (二个 β 笼通过双 4 元环相连), 八面沸石 (FAU) (二个 β 笼通过双 6 元环相连) 和六方结构的八面沸石 (EMT) (另一种二个 β 笼通过双 6 元环的连接方式)。在 A 型沸石中, β 笼围成一个直径为 $11.4\text{\AA}$ 的大笼, 其最大窗口只有 8 元环 (约 $4.1\text{\AA}$), 而在八面沸石 (FAU) 中, β 笼围成一个直径为 $11.8\text{\AA}$ 的大笼 (称为超笼), 其最大窗口为 12 元环 (约 $7.4\text{\AA}$)。

由这些次级结构单元还可连接成 β 笼和 γ 笼等, 这些笼又称为晶穴结构。分子筛骨架中存在着一些特征的笼状结构单元。笼形结构单元是根据确定它们多面体面的 n 元环来描述的。分子筛骨架中存在着一些特征的笼状结构单元。笼形结构单元是根据确定它们多面体面的 n 元环来描述的。笼可以被看成是更大的建筑块。通过这些 SBU 不同的连接可以产生许多甚至无限的结构类型。不同的分子筛骨架会含有相同的笼状结构单元, 也就是说, 同一笼状结构单元通过不同的连接方式会形成不同的骨架结构类型。例如, 从 SOD 笼出发, SOD 笼间通过共面连接, 会形成 SOD 结构; SOD 笼间通过双四员环连接, 会形成 LTA 结构; SOD 笼间双六员环连接, 会形成 FAU 和 EMT 结构 (图 1-3)^[5]。

2. 沸石分子筛的合成

沸石分子筛的合成通常采用水热法, 随着对分子筛合成研究的不断深入, 在传统水热法的基础上, 人们又开发出多种新的合成方法, 主要包括以下几种:

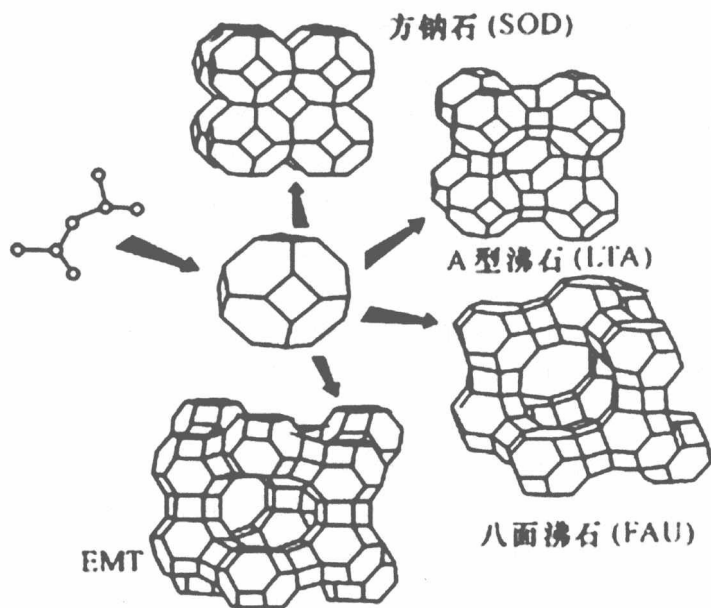


Fig 1-3. 由方钠石笼构成的分子筛结构

(1) 水热合成法 水热法是最经典的合成无机微孔材料的方法。它是对于有特种结构和功能性质的固体化合物以及新型材料的重要合成途径和有效合成方法。水热合成通常是指以水为溶剂，在密闭体系中，在一定温度下，在水的自生压力下，原始物料进行的非均相反应。水热条件下水的蒸汽压变高，密度和粘度降低，表面张力下降，离子体积变大，反应物以各种配合物形式逐渐溶解、晶化。它与高温固相合成法相比，有以下特点：1) 水热法可以合成低温相或亚稳相化合物；2) 有利于完美晶体的生长；3) 有利于新颖结构或特殊价态化合物的生成。

(2) 溶剂热合成 自从 1985 年 D. M. Bibby 和 M. P. Dale 首次

报道醇体系中方钠石沸石的合成以来^[6]，非水体系溶剂热合成无机微孔晶体引起了人们的普遍关注。徐如人等^[7,8]对非水体系做了大量的研究，合成出一系列的硅铝分子筛、磷铝分子筛、磷酸镓等微孔化合物。常用的有机溶剂主要有乙二醇、甲醇、丙醇、1, 3-丙二醇、异丙醇、甘油、己醇、庚醇、二甲亚砜、吡啶、四氢噻吩、乙醇胺、苯酚等。非水体系主要有以下优点：1) 由于有机溶剂种类繁多，物理化学性质各异，其选择性和可调变性比水为溶剂优越得多，这为无机微孔材料的合成和制备提供了更大的自由度；2) 有机体系适用于那些在水中不稳定或不易在水中进行的反应；3) 在有机体系下，结晶速度普遍偏低，有利于完美大单晶的生成。

(3) 组合合成方法 组合合成方法是同时进行大量的平行微量合成。此方法的特点是节省人力，在短时间内完成大批量实验，覆盖所有可能的反应凝胶组成和反应条件。

(4) 其他合成方法

微波法 20 世纪 80 年代，人们根据微波辐射快、受热均匀的特点，将微波技术引入到化学合成领域，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，P. Chu 等^[9]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。

干凝胶法 1994 年，G. V. de Goor 等^[10]首次报道了用干凝胶法直接合成 DOH 全硅分子筛的工作。其特点是过程简单，不加入溶剂或加入很少量的溶剂。优点是节省溶剂，同时避免了产物与溶剂的分离过程，减少母液对产物的污染，还可使反应釜空间得到充分有效的利用，提高单位反应釜的产率。

高温焙烧法 这种方法实际上就是固态反应。林文勇、庞文琴教授等^[11]采用高温焙烧法在 550℃ 空气中焙烧湿凝胶制备了具有二次孔分布特点的介孔分子筛。