

# 低量结构导向剂改进离子热法高效合成 LTA 型磷酸铝分子筛

赵新红, 高向平, 赵江波, 张晓晓, 郝志鑫

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050)

**摘 要:** 在低的有机胺和离子液体用量条件下, 采用晶种协助改进的离子热法高效合成了 LTA 拓扑结构的磷酸铝分子筛, 考察了有机胺的类型、晶化温度、有机物种用量及晶种对 LTA 型分子筛合成的影响, 并优化了合成条件。合成结果表明, 即使初始凝胶中离子液体/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和有机胺/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比均降低至 0.67, 通过添加少量晶种的办法仍可成功合成 LTA 分子筛。在优化合成条件下, 分子筛产物的无机原子利用率可高达 86%。采用 XRD、SEM、氮气物理吸附、TG-DTA、CHN 元素分析和  $^{13}\text{C}$  NMR 对上述分子筛的结构、形貌及孔穴中的有机物种进行了全面分析。结果表明所合成的 LTA 分子筛是一种同时含有微孔和介孔结构的多级孔分子筛, 吗啉和 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子之间的协同效应导向了 LTA 分子筛的生成。

**关 键 词:** 离子热合成; 晶种; 无溶剂合成; LTA 沸石; 多级孔

中图分类号: O614 文献标识码: A

## Highly Efficient Synthesis of LTA-type Aluminophosphate Molecular Sieve by Improved Ionothermal Method with Low Dosage of Structure-directing Agent

ZHAO Xin-Hong, GAO Xiang-Ping, ZHAO Jiang-Bo, ZHANG Xiao-Xiao, HAO Zhi-Xin

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Aluminophosphate molecular sieve with LTA topology was efficiently synthesized by seed-assisted and improved ionothermal method with low dosages of organic amines and ionic liquids (ILs). The influences of organic amine type, crystallization temperature, amount of organic species, and seed crystals on the synthesis of LTA-type material were investigated, to refine the synthetic conditions. The results indicate that LTA-type molecular sieve is synthesized even by adding small amount of seed crystal into initial gels, of which both molar ratios of ILs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Amine/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  are decreased to 0.67. Utilization rate of inorganic raw materials during as-synthesis is up to 86% under optimal conditions. Structure and morphology of the products, together with organic species occluded in cavities were fully analyzed by XRD, SEM,  $\text{N}_2$  physisorption, TG-DTA, CHN elemental analysis, and liquid  $^{13}\text{C}$  NMR. The results show that the resultant LTA molecular sieve is a hierarchically porous material with both micropores and mesopores inside. It is the cooperative structure-directing effect between morpholine and 1-ethyl-3-methylimidazolium cations that guides the formation of LTA molecular sieve.

**Key words:** ionothermal synthesis; seed crystals; solvent-free synthesis; LTA zeolite; hierarchical porous

分子筛材料由于具有较高的水热稳定性、规则的孔道结构、高的比表面积以及独特的物理化学性质,

收稿日期: 2016-01-25; 收到修改稿日期: 2016-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(21306072, 21666019); 兰州理工大学红柳优秀青年教师培养计划(Q201113)

National Natural Science Foundation of China (21306072, 21666019); Development Program of Lanzhou University of Technology for excellent teachers (Q201113)

作者简介: 高向平(1991-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 赵新红, 副教授. E-mail: licpzhaohx@lut.cn

已被广泛应用于催化、吸附分离、离子交换以及一些新兴领域<sup>[1-2]</sup>, 而绿色高效地合成沸石分子筛则是推动分子筛材料走向实际应用的先决条件。目前国际沸石协会网站所列出的231种沸石分子筛中的多数合成于水热条件下。经典的水热合成路线由于需要以水作为溶剂并在高温高压反应釜中实现分子筛的合成, 不可避免地伴随着诸如废水量大、合成效率低及自生压力高等缺点, 严重阻碍了沸石分子筛的实际应用。

2004年, Morris研究组发展了一种新颖的离子热合成法, 以蒸汽压极低的离子液体同时作为溶剂和模板剂, 在常压下成功合成了一系列结构新颖的磷酸铝分子筛材料, 有效地避免了传统的水热合成由于高压所带来的安全风险<sup>[3]</sup>。随后, Tian等<sup>[4-9]</sup>进一步做了大量开创性研究, 探讨了水的作用及有机胺的结构导向效应。然而由于离子热合成需要使用大量粘度较高的离子液体作为溶剂, 导致后续分子筛产物和离子液体的回收过程都变得繁琐。最近, Xiao等<sup>[10-14]</sup>在无溶剂中成功合成了系列磷酸铝和硅酸铝沸石材料, 显著提高了沸石产率而且降低了废水量。该研究提示, 高的离子液体用量或许并不是离子热合成磷酸铝分子筛的必要条件。

近年来, 由于LTA型磷酸铝分子筛的广阔应用前景, 其合成方法重新成为人们关注的热点<sup>[15]</sup>。LTA型磷酸铝沸石可以看作是Linde-A型沸石的同构体, 拥有独特的由SOD笼以简单立方形式排列而形成的三维骨架结构。SOD笼彼此之间经由D4R单元相连接, 在晶胞中心产生出一个较大的 $\alpha$ 笼。多种有机或无机阳离子结构导向剂均可辅助合成具有LTA拓扑结构的 $\text{AlPO}_4\text{-42}$ 和 $\text{SAPO-42}$ 分子筛<sup>[15-21]</sup>。其中Bao等<sup>[19]</sup>巧妙地利用离子液体和有机胺的协同结构导向效应也合成出LTA型的磷酸铝分子筛, 避免了价格昂贵的大分子模板剂的使用, 但合成过程中仍使用了大剂量的离子液体。

考虑到在离子热合成中离子液体的用量较大所带来的一系列问题, 本研究将探索在较低的离子液体用量条件下合成LTA型磷酸铝分子筛的可能性。考察有机胺的类型、晶化温度、有机物种用量及晶种对LTA分子筛合成的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂

异丙醇铝(国药, AR), 磷酸(85wt%, 北京化工厂, AR), 氢氟酸(40wt%, 沪试, AR), 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([emim]Br, 兰州凯特), 丙酮(沪试, AR),

二正丙胺(国药, CP), 二异丙胺(上海中秦, AR), 吗啉(天津凯信, AR), 吡啶(上海中秦, AR), 去离子水(自制)。

### 1.2 LTA 沸石的合成

LTA 沸石分子筛的合成过程如下: 首先按照表 1 中的摩尔比称(移)取一定数量的异丙醇铝(2.478 g, 含 0.012 mol 铝原子)、磷酸、氢氟酸、有机胺、[emim]Br 或晶种, 并将其置于研钵中研磨 20 min, 然后转入带聚四氟乙烯衬里的 60 mL 反应釜中, 在 150℃~190℃下晶化 68 h。晶化完毕后, 冷却至室温, 加水稀释并用蒸馏水和丙酮对产物进行反复离心洗涤。最后将产物在 100℃下干燥 150 min、500℃下焙烧 4 h 即得到焙烧样品, 具体合成条件及其对应产物详见表 1。

### 1.3 LTA 沸石的表征

X 射线衍射(XRD)分析: 采用日本理学公司 X 射线衍射仪(D/Max-2400 型)对产物晶相结构进行分析, 铜靶, 扫描范围  $2\theta$  为 5°~80°, 管电流 150 mA。扫描电镜(SEM)分析: 使用日本电子光学公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观测样品形貌, 样品测试前表面需要经过喷金处理。N<sub>2</sub>-物理吸附脱附分析: 采用 ASAP2020 型分析仪对样品的比表面积和孔体积进行分析, 氮气吸附前在 350℃下处理样品 4 h 以便除去样品表面吸附的杂质。热重差热分析(TG-DTA): 采用德国 NETZSCH 公司 STA449C 型同步热

表 1 合成条件及其对应产物相

Table 1 Conditions and corresponding synthetic products

Sample	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5\text{:HF:Amine}$ :ILs (molar ratio)	Temperature/℃	Product phases
A1	1:1:1:1:2	150	LTA
A2	1:1:1:1 <sup>a</sup> :2	150	LTA+Impurities
A3	1:1:1:1 <sup>b</sup> :2	150	LTA+Impurities
A4	1:1:1:1 <sup>c</sup> :2	150	Amorphous
B1	1:1:1:1:2	170	LTA
B2	1:1:1:1:2	190	CHA
C1	1:1:1:0.33:0.67	150	CHA+Berlinite
C2	1:1:1:0.67:0.67	150	CHA+Berlinite
C3	1:1:1:0.5:1	150	CHA+Berlinite
C4	1:1:1:1:1	150	LTA+Impurities
D1	1:1:1:0.67:0.67 <sup>d</sup>	150	LTA+Amorphous
D2	1:1:1:0.5:1 <sup>d</sup>	150	CHA+Berlinite
D3	1:1:1:1:1 <sup>d</sup>	150	LTA+Impurities

<sup>a</sup>Pyridine, <sup>b</sup>Diisopropylamine, <sup>c</sup>Di-n-propylamine, <sup>d</sup>0.1 g of the as-synthesized sample A1 was used as the seed crystals for the last three times syntheses. Unless otherwise specified, morpholine is used as the amine source, and the amount of aluminum isopropoxide is fixed at 2.478 g for all syntheses.

分析仪分析样品的质量损失, 温度范围为室温~800℃, 升温速率为10℃/min, 空气气氛下测试。CHN元素分析: 采用Elementar Vario EL分析仪对分子筛原粉进行CHN元素分析。液体核磁(liquid  $^{13}\text{C}$  NMR): 样品的 $^{13}\text{C}$  NMR实验在Agilent Technologies 600 MHz光谱仪上进行, 测试前样品需使用36% DCI进行溶解。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机胺类型的影响

Tian等<sup>[22]</sup>发现不同类型、分子体积和几何形状的有机胺加入到1-丁基-3-甲基咪唑溴盐离子液体(简记为[bmim]Br)中均可成功合成LTA型磷酸铝分子筛, 有机胺和离子液体阳离子的协同作用导向了LTA的生成。然而在该合成中离子液体的用量较大, 初始凝胶中各物料摩尔比[bmim]Br:Al:P:F:amine = 7.35:1.0:1.0:1.07:(0.38~1.07)。为更经济地合成LTA分子筛及探索其它类型的有机胺与离子液体间是否能协同导向合成新结构的分子筛, 本研究在较低的结构导向剂用量条件下进行了一系列的合成尝试(见表1, 样品A1~A4)。图1给出了在[emim]Br中加入不同的有机胺时所合成样品(A1~A4)的XRD图谱。由该图和表1可知使用不同结构的有机胺作为协同模板, 在其它合成条件相同的情况下所得到的产物却有所不同。当体系中加入的胺为吗啉时, 所合成产物的衍射峰与文献中报道的LTA型磷酸铝分子筛的衍射峰的位置完全一致<sup>[17]</sup>, 说明在较低的[emim]Br/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比下也能成功合成LTA结构的分子筛(8MR, 骨架密度12.9  $\text{T}/\text{nm}^3$ , 孔口尺寸0.41 nm×0.41 nm)。当体系中加入的胺为二异丙胺或吡啶时, 只能得到结晶度较低且伴随少量杂质相的LTA, 分子筛。令人意外的是, 当加入的胺为二正丙胺时, 所合成的产物与文献中报道的合成结果并不一致, 产物不是LTA, 而是无定形相<sup>[7]</sup>。出现这种结果的原因可能是由于不同有机胺上的氮(或氧)原子的电荷密度的差异影响了其与离子液体形成的氢键强度, 进而导致了它们具有不同结构导向能力。从图2(a,b)中的SEM照片可以看出, 样品A1的结晶度较好, 晶体的形貌为较规则的立方体, 而A3中除了尺寸较大的规则晶体外, 还能观察到一些不规则的小晶体的团聚物, 表明该产品中含有较多的杂质相。上述XRD和SEM的表征结果表明, 以吗啉为有机胺源, 在低的离子液体用量条件下可以合成出结晶度较高的纯LTA沸石相。

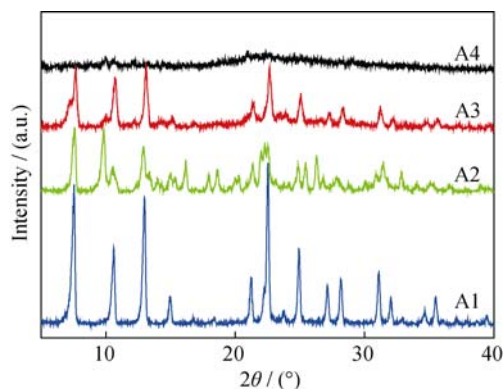


图1 [emim]Br中加入不同有机胺所合成产物的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the products synthesized from [emim]Br adding with different amines

### 2.2 晶化温度对LTA沸石合成的影响

晶化温度是控制分子筛合成纯度和结晶度最重要的因素之一。图3给出了不同晶化温度下所合成样品A1、B1和B2的XRD图谱。当温度在150℃~170℃之间时, 合成的产物均为LTA沸石相。然而与150℃下的产物(样品A1)相比, 170℃的样品(样品B1)的衍射峰的峰强度显著减弱, 表明沸石的结晶度随温度升高下降比较明显。当晶化温度升高到190℃时, 产物不再是低骨架密度的LTA沸石, 而是骨架密度较高的CHA沸石(样品B2)。高的晶化温度下倾向于生成CHA沸石的原因可归结为吗啉与离子液体的协同结构导向效应在高温下被破坏, 具有较强结构导向效应的吗啉导向了CHA沸石的生成。从图2(a,c)和(d)中的SEM照片可以看出, 样品B1的晶体尺寸明显比A1的小, 且形貌不甚规则, 样品B2则展现出典型的CHA沸石所具有的三斜外观<sup>[23]</sup>。以上结果表明, 150℃是较恰当的合成LTA沸石的晶化温度。

### 2.3 有机物种用量对LTA沸石合成的影响

为了能更经济地合成LTA沸石, 本研究进行了更低的吗啉和离子液体用量条件下的合成研究。由图4和表1可知, 当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ :HF:Amine:ILs的摩尔比从1:1:1:1:2变为1:1:1:1:1、1:1:1:0.5:1、1:1:1:0.67:0.67和1:1:1:0.33:0.67时, 所合成的样品中只有C4为LTA型沸石, 其它三个样品(C1~C3)均为由CHA型沸石和一种致密相构成的混合物。需要指出的是, 合成样品C4时的离子液体用量仅相当于文献中报道的1/15(有机胺的用量基本相当)<sup>[22]</sup>。从图2(e~h)中的SEM照片可以看出, 样品C1~C3不但有归属于CHA相的三斜形貌的大晶体, 还存在大量细长长方体形貌的晶体。样品C4中的大部分产物为具有典型立方外观的LTA沸石晶体, 仅

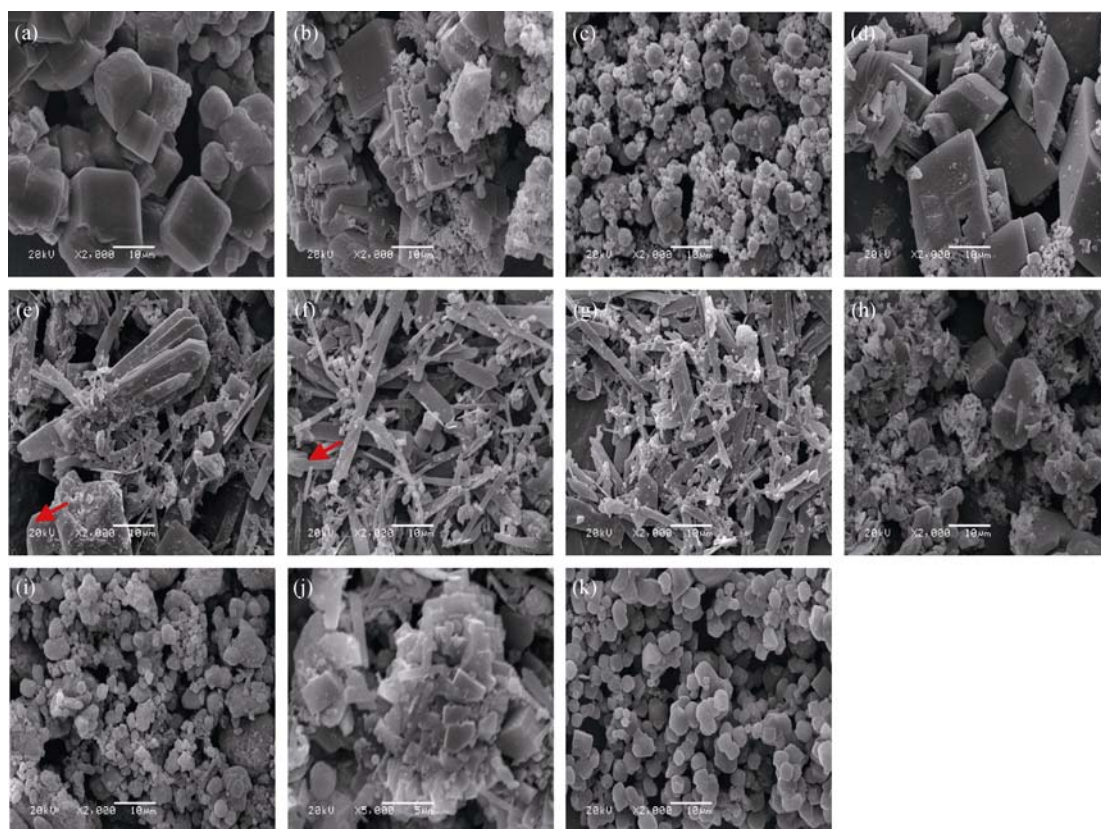


图 2 原粉样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the as-synthesized samples

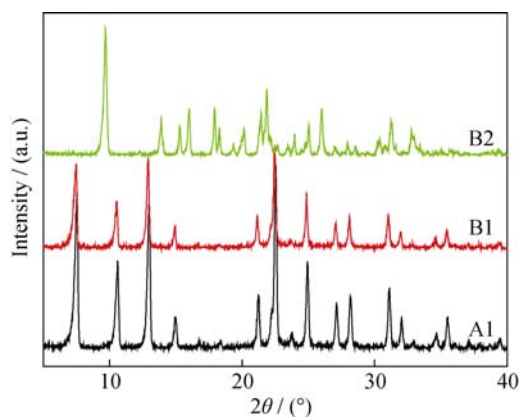
(a) A1; (b) A3; (c) B1; (d) B2; (e) C1; (f) C2; (g) C3; (h) C4; (i) D1; (j) D2; (k) D3. Bars are 10  $\mu\text{m}$ 

图 3 不同晶化温度下所合成产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the products synthesized at different crystallization temperatures

含少量尺寸较小的与杂质相有关的不规则晶状微粒。上述结果说明在给定的晶化条件下, Amine/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 ILs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比在不低于 1 时才能合成出 LTA 沸石。

#### 2.4 LTA 分子筛原粉中有机物类型和含量的确定

为确定 LTA 沸石孔穴中有机结构导向剂的数量及探索初始凝胶中有机物种的数量在临近此理论值

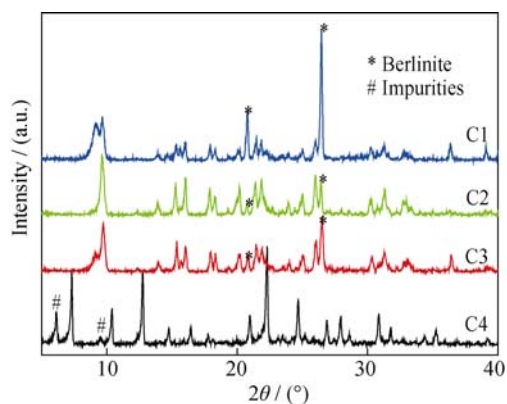


图 4 低的吗啉和离子液体加入量下所合成产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the products synthesized with low dosages of morpholine and ionic liquid

的条件下能否合成 LTA 分子筛, 我们采用 CHN 元素分析、TG-DTA 技术及液体  $^{13}\text{C}$  NMR 对样品 B1 中的有机物种的类型和含量进行了分析。由图 5 的 TG-DTA 曲线可以看出, 样品 B1 在  $260\sim 500^\circ\text{C}$  温度范围内存在三个明显的失重放热区间, 即  $260\sim 310^\circ\text{C}$ 、 $310\sim 387^\circ\text{C}$  和  $387\sim 500^\circ\text{C}$ 。第一段 5.4wt% 的失重可归因于吸附在固体表面有机物的燃烧分解, 第二阶段 7.7wt% 的失重与吗啉的燃烧有关, 最后一

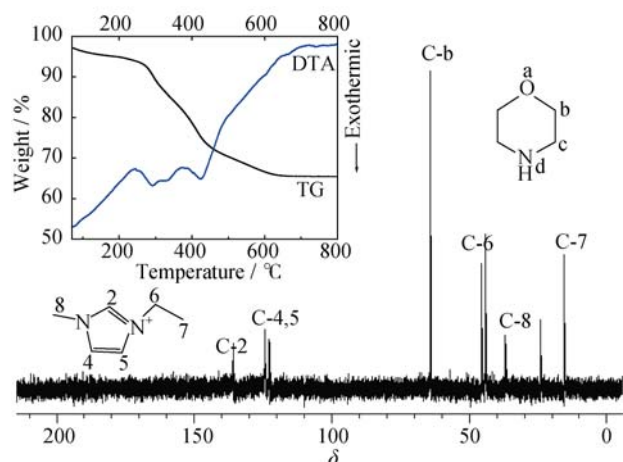


图 5 LTA 型磷酸铝分子筛原粉(B1)的液体  $^{13}\text{C}$  NMR 和 TG-DTA 图谱

Fig. 5 Solution  $^{13}\text{C}$  NMR and TG-DTA profiles of the as-synthesized LTA-type aluminophosphate molecular sieve (sample B1)

段 10.0wt% 的失重可归因于离子液体的燃烧分解<sup>[24]</sup>。元素分析表明样品 B1 的 C、H 和 N 的含量分别为 13.90wt%、2.57wt% 和 4.45wt%，根据这些数据可算出原粉样品中的 C/N 摩尔比和有机物的总含量分别为 3.64 和 20.92wt%。很明显这些数据与有机胺的构成及 TG 失重数据是基本一致的。图 5 中的液体  $^{13}\text{C}$  NMR 实验进一步证实了 LTA 沸石孔笼中的有机物的确为吗啉和咪唑阳离子。根据热重的结果和 LTA 沸石的结构信息(每个晶胞中含有一个孔穴和 24 个 T 原子)可以推算出每个 LTA 孔穴中含有 1.84 个吗啉分子和 1.88 个咪唑阳离子。考虑到可能的误差,每个 LTA 孔穴中应大致含有 2 个吗啉分子和 2 个咪唑阳离子,也即离子液:吗啉: $\text{Al}_2\text{O}_3=0.33:0.33:1$ 。

根据上述结果不难推断 C1~C4 这四个样品的初始凝胶中的吗啉和离子液体的加入量都是过量的。然而当  $\text{Amine}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$  且  $\text{ILs}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$  的情况下,都无一例外只能合成出 CHA 型沸石。出现这种结果的原因应与吗啉低的沸点有一定的关联,因为在晶化温度高于 150°C 时吗啉会部分气化而分布于反应釜的上方,从而使得反应釜底部能与离子液体发生协同结构导向效应的吗啉的数量显著减少,不足以导向 LTA 沸石的形成。在另一方面,由于吗啉强的结构导向效应,位于反应釜底部的磷酸铝凝胶则可以在吗啉气体分子的作用下晶化成 CHA 型沸石,这种晶化方式可以看做是一种简易的气相传输合成(VPT)。

## 2.5 晶种对 LTA 沸石合成的影响

最近,晶种协助的沸石合成引起了人们极大的兴趣。这种合成方法不但能缩短成核时间,加快晶

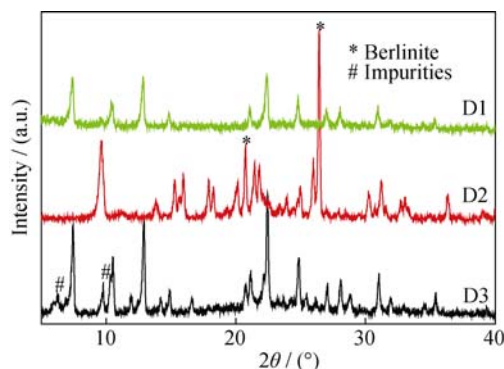


图 6 加入晶种的条件下所合成产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the products synthesized in the presence of seed crystals

化速率,还能显著地减少模板的用量,甚至可以在无模板的条件下合成某些沸石<sup>[25]</sup>。本文中,我们尝试在样品 C2~C4 的初始合成凝胶中加入少量 LTA 分子筛晶种,探索晶种在低剂量的有机结构导向剂用量条件下能否诱导 LTA 沸石的合成。由表 1 和图 6 可以看出,当  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{HF}:\text{Amine}:\text{ILs}$  的摩尔比为 1:1:1:1:1 和 1:1:1:0.67:0.67 的条件下,添加晶种后可以合成 LTA 沸石(样品 D1 和 D3)。这一结果再次证明晶种协助的合成法可以用来减少分子筛合成过程中结构导向剂的用量。然而进一步降低吗啉的用量时,所制备的产物 D2 却是掺杂了致密的 Berlinite 相的 CHA 型分子筛,其物相与不加晶种条件下所合成产物(样品 C3)的物相完全一致。考虑到 LTA 晶胞中含有等量的吗啉和离子液体阳离子以及吗啉较低的沸点,本研究认为在接近理论最低的吗啉用量条件下添加晶种无法合成 LTA 分子筛的原因仍可用 2.4 节中的分析结果来解释,即在高的晶化温度条件下反应釜底部能与离子液体发生协同结构导向效应的吗啉量过少,不足以导向 LTA 沸石的形成。图 2(i~k)给出了 D1~D3 这三个样品的 SEM 照片,从照片上可以看出样品 D1 的晶体形貌不太规整,考虑到其 XRD 图谱的基线向上稍有弯曲及样品结晶度相对较低的特点(与 A1 相比),推测 D1 样品中应含有少量的无定形相。样品 D2 的照片上可明显观察到两种不同形貌的晶体,说明这是两种物相的混合物。值得一提的是,与样品 C4 相比,尽管添加晶种后合成的样品 D3 的 XRD 图谱中仍然出现了与某些杂质相有关的衍射峰( $2\theta=6.2^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 处),然而 SEM 结果表明该样品立方外观的晶体不但在外形上比 C4 更为均匀,且其尺寸也更小。在传统的水热合成中,人们已经发现添加晶种有利于合成小晶粒度的分子筛<sup>[26]</sup>。上述研究结果表明在离子热合成中也存

在类似的现象。

2.6 氮气物理吸脱附表征

图 7 和表 2 分别给出了五个代表性 LTA 分子筛 (A1, B1, C4, D1 和 D3) 的 N<sub>2</sub>-物理吸附脱附图谱和孔结构数据。从图 7 可以看出样品 A1、B1 和 C4 均为 I 型吸附等温线, 说明这些样品是典型的微孔材料, 其微孔体积介于 0.23~0.29 cm<sup>3</sup>/g 之间。在高的相对压力区域出现较小的回滞环则表明这些材料中除微孔外还包含少量的介孔或大孔, 表 2 中的孔结构数据也证实了这一推测。与前述三个样品不同, 晶种协助合成的样品 D1 和 D3 为 I 和 IV 混合型吸附等温线, 其微孔和介孔体积分别为 0.092 和 0.400 cm<sup>3</sup>/g 以及 0.252 和 0.159 cm<sup>3</sup>/g。显然该材料是一种同时含有微孔和介孔的多级孔分子筛材料, 低的有机物种用量更有利于得到较大介孔体积的分子筛样品。由于合成中没有额外添加介孔造孔剂, 因此推测上述两种材料中的介孔可能主要来源于小晶体的晶间孔隙。晶种和有机物种的用量除了影响孔体积外, 还对样品的比表面积有较大的影响。从表 2 中的数据可以看出合成过程中减少结构导向剂的用量会显

著地降低样品的比表面积, 而添加晶种的效应则刚好与此相反。另外, 计算样品 D1 和 D3 的无机原子利用率(即用焙烧样的质量除以分子筛的理论产率, 在不考虑氟原子和水的情况下, 理论产率为 1.464 g), 其数值分别为 70%和 86%。这表明晶种协助的改进离子热法还是一种类似于无溶剂合成的高产率的合成分子筛的方法。众所周知, 在受扩散限制的涉及大分子的催化反应中, 多级孔沸石均表现出比传统的微孔沸石更优异的催化性能。本研究中报道的多级孔 LTA 分子筛材料合成方法便捷、高效, 如能进一步引入合适的活性物种, 将有望成为一种高性能的催化材料。

3 结论

采用晶种协助的改进离子热法高效地合成了 LTA 拓扑结构的磷酸铝分子筛。吗啉和 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子协同导向了 LTA 的生成, 晶种的添加能有效地减少合成过程中结构导向剂的用量。氮气物理吸脱附分析结果表明所合成的 LTA 分子筛是一种同时含有微孔和介孔的多级孔分子筛。该合成路线的成功开发为高效制备其它类型的分子筛提供了一个新的参考。

参考文献:

[1] DAVIS M E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, **417**: 813–821.

[2] CORMA A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, 1997, **97**(6): 2373–2420.

[3] COOPER E R, ANDREWS C D, WHEATLEY P S, *et al.* Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature*, 2004, **430**:1012–1016.

[4] XU Y P, TIAN Z J, WANG S J, *et al.* Microwave-enhanced ionothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieves. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**(24): 3965–3970.

[5] WANG L, XU Y, WEI Y, *et al.* Structure-directing role of amines in the ionothermal synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(23): 7432–7433.

[6] MA H, TIAN Z, XU R, *et al.* Effect of water on the ionothermal synthesis of molecular sieves. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(26): 8120–812.

[7] PEI R, WEI Y, LI K, *et al.* Mixed template effect adjusted by amine concentration in ionothermal synthesis of molecular sieves. *Dalton Transactions*, 2010, **39**(6): 1441–1443.

[8] WEI Y, TIAN Z, GIES H, *et al.* Ionothermal synthesis of an

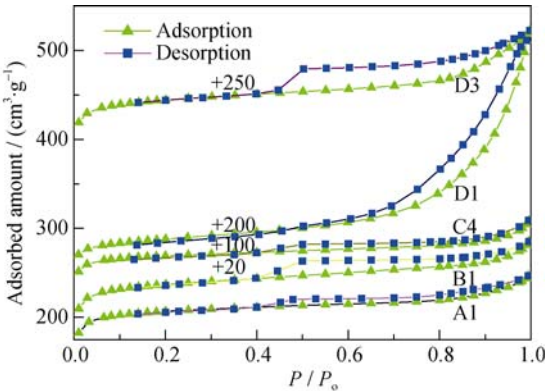


图 7 焙烧样品 A1、B1、C4、D1 和 D3 的氮气物理吸脱附等温线

Fig. 7 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of the calcined samples A1, B1, C4, D1, and D3

表 2 代表性样品的 N<sub>2</sub> 物理吸脱附表征数据  
Table 2 Nitrogen physisorption data of the representative samples

Samples	$S_{\text{BET}}$ /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$S_{\text{Ext}}$ /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{Micropore}}$ /(m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$V_{\text{Mesopore}}$ /(m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
A1	692	89	0.281	0.089
B1	729	111	0.287	0.112
C4	566	65	0.233	0.083
D1	299	100	0.092	0.400
D3	654	111	0.252	0.159

<sup>a</sup> t-plot method; <sup>b</sup> BJH method;  $S_{\text{BET}}$ : BET surface area;  $S_{\text{Ext}}$ : External surface area;  $V_{\text{Micropore}}$ : Micropore volume;  $V_{\text{Mesopore}}$ : Mesopore volume

- aluminophosphate molecular sieve with 20-ring pore openings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49(31)**: 5367–5370.
- [9] LI K, TIAN Z, LI X, *et al.* Ionothermal synthesis of aluminophosphate molecular sieve membranes through substrate surface conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51(18)**: 4397–4400.
- [10] REN L, WU Q, YANG C, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites from solid raw materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134(37)**: 15173–15176.
- [11] JIN Y, SUN Q, QI G, *et al.* Solvent-free synthesis of silicoaluminophosphate zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52(35)**: 9172–9175.
- [12] JIN Y, CHEN X, SUN Q, *et al.* Solvent-free syntheses of hierarchically porous aluminophosphate-based zeolites with AEL and AFI structures. *Chem. Eur. J.*, 2014, **20(52)**: 17616–17623.
- [13] WU Q, WANG X, QI G, *et al.* Sustainable synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136(10)**: 4019–4025.
- [14] WU Q, LIU X, ZHU L, *et al.* Solvent-free synthesis of zeolites from anhydrous starting raw solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(3)**: 1052–1055.
- [15] MARTÍNEZ-FRANCO R, CANTÍN Á, VIDAL-MOYA A, *et al.* Self-assembled aromatic molecules as efficient organic structure directing agents to synthesize the silicoaluminophosphate SAPO-42 with isolated Si species. *Chem. Mater.*, 2015, **27(8)**: 2981–2989.
- [16] SIERRA L, DEROCHÉ C, GIES H, *et al.* Synthesis of new microporous  $\text{AlPO}_4$  and substituted derivatives with the LTA structure. *Microporous Mater.*, 1994, **3(1/2)**: 29–38.
- [17] SCHREYECK L, D'AGOSTO F, STUMBE J, *et al.* Synthesis of the LTA-type  $\text{AlPO}_4$  in the presence of the diazapolyoxa macrocycle 'Kryptofix 222'. *Chem. Commun.*, 1997(**13**): 1241–1242.
- [18] XU R, ZHANG W, GUAN J, *et al.* New insights into the role of amines in the synthesis of molecular sieves in ionic liquids. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15(21)**: 5348–5354.
- [19] XU R, SHI X, ZHANG W, *et al.* Cooperative structure-directing effect in the synthesis of aluminophosphate molecular sieves in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12(10)**: 2443–2449.
- [20] SCHMIDT J E, ZONES S I, XIE D, *et al.* The synthesis of aluminophosphate and germanosilicate LTA using a triquatarnary structure directing agent. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **200**: 132–139.
- [21] FAYAD E J, BATS N, KIRSCHHOFF C E A, *et al.* A rational approach to the ionothermal synthesis of an  $\text{AlPO}_4$  molecular sieve with an LTA-type framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49(27)**: 4585–4588.
- [22] PEI R Y, XU Y P, WEI Y, *et al.* The cooperative templating effect of organic amine in the ionothermal synthesis of LTA type aluminophosphate molecular sieves. *Chin. J. Catal.*, 2010, **26(8)**: 1083–1089.
- [23] ZHAO X, ZHAO J, GAO X, *et al.* Seed-assisted, solvent-free synthesis of a CHA-type aluminophosphate molecular sieve. *RSC Adv.*, 2015, **5(116)**: 95690–95694.
- [24] ZHAO X, ZHAO J, CHIANG C, *et al.* Highly efficient synthesis of LTA-type aluminophosphate molecular sieve by improved ionothermal method. *New J. Chem.*, 2016, **40(3)**: 2444–2450.
- [25] IYOKI K, ITABASHI K, OKUBO T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **189**: 22–30.
- [26] XUE T, LIU H, WANG Y, *et al.* Seed-induced synthesis of small-crystal TS-1 using ammonia as alkali source. *Chin. J. Catal.*, 2015, **36(11)**: 1928–1935.