ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2025, том 99, № 2, с. 267–276

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.77

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОФОСФАТНЫХ ГЕЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ДИ-*Н*-ПРОПИЛАМИН/AL_2O_3 В МИКРОМЕЗОПОРИСТОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ СИТО $AlPO_4$-11

© 2025 г. М. Р. Аглиуллин[a], В. Ю. Гуськов[b], Р. З. Куватова[a], *, В. В. Лазарев[b], Б. И. Кутепов[a]

[a] *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 450075, Уфа, Россия*

[b] *Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076, Россия*

* *e-mail: kuvatova2010@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.05.2024 г.
После доработки 04.07.2024 г.
Принята к публикации 05.07.2024 г.

Изучена кристаллизация приготовленных с использованием изопропоксида алюминия алюмофосфатных гелей с соотношениями ди-*н*-пропиламин/Al_2O_3, равными 1.0, 1.4 и 1.8. Показано, что изменение соотношения темплат/Al_2O_3 в реакционных гелях приводит к образованию различных промежуточных фаз при кристаллизации в молекулярное сито $AlPO_4$-11. Предложен способ управления его вторичной пористой структурой, основанный на регулировании соотношения темплат/Al_2O_3 в реакционных гелях.

Ключевые слова: алюмофосфатные гели, промежуточные фазы, микромезопористые материалы, алюмофосфатные молекулярные сита, $AlPO_4$-11

DOI: 10.31857/S0044453725020122, **EDN:** DDLIPZ

Среди большого разнообразия молекулярных сит $AlPO_4$-*n* особый интерес вызывают алюмофосфаты структурного типа AEL. Si- и Mg-замещенные алюмофосфаты могут использоваться в качестве катализаторов для процесса гидроизомеризации н-парафинов C_{16+} [1], получения биотоплив [2], изомеризации циклогексаноноксима в капролактам [3] и метилирования ароматических углеводородов [4].

Несмотря на определенный успех в области синтеза и применения молекулярных сит со структурой AEL в катализе и адсорбции, остается малоизученным механизм их кристаллизации, знание которого позволит перейти к управлению морфологией, дисперсностью и характеристиками вторичной пористой структуры кристаллов упомянутых выше молекулярных сит [5, 6].

Одной из особенностей кристаллизации алюмофосфатных молекулярных сит и их производных, по сравнению с алюмосиликатными цеолитами, является наличие стадии формирования промежуточных фаз [5–9]. Показано, что изменяя химический и фазовый состав промежуточных фаз, можно управлять размерами кристаллов и их морфологией [5].

В работе [6] при кристаллизации $AlPO_4$-18 наблюдали формирование нескольких промежуточных фаз. При приготовлении реакционных гелей уже при комнатной температуре формировалась неизвестная кристаллическая фаза, которая при нагреве до 150°C превращалась в аморфную фазу, в течение двух последующих часов образовывалось молекулярное сито $AlPO_4$-5. При увеличении продолжительности кристаллизации более 24 ч оно превращалось в молекулярное сито $AlPO_4$-18.

В работе [9] показано, что кристаллизация различных алюмофосфатных молекулярных сит возможна из одной общей промежуточной фазы, представляющей собой слоистой материал $AlPO_4$-L, в котором тонкие алюмофосфатные слои интеркалированы молекулами темплата и воды. Авторы обнаружили, что, изменяя содержание темплата (гексаметиленимина), природу растворителя, добавляя в реакционную смесь источник кремния, можно синтезировать молекулярные сита $AlPO_4$-5, $AlPO_4$-22, $AlPO_4$-16 или SAPO-35.

Важно отметить, что в приведенных выше работах практически отсутствуют сведения о влиянии условий приготовления реакционных гелей на формирование различных промежуточных фаз и последующую кристаллизацию алюмофосфатов со структурой AEL. Ранее нами было показано [10], что кристаллизация алюмофосфатных и силикоалюмофосфатных гелей, приготовленных с использованием в качестве источника алюминия

его изопропоксида, в молекулярные сита $AlPO_4$-11 и SAPO-11 позволяет получать без использования порообразующих темплатов и модификаторов роста кристаллов микромезопористые материалы.

Целью данной работы является выяснение влияния соотношения ди-*н*-пропиламин/Al_2O_3 в реакционных гелях на состав формирующихся промежуточных фаз и характеристики продуктов последующей кристаллизации в алюмофосфатные сита со структурой AEL.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При кристаллизации молекулярных сит $AlPO_4$-11 использовали алюмофосфатный гель следующего состава: $1.0Al_2O_3 \cdot 1.0P_2O_5 \cdot m$ ди-*н*-пропиламин $40H_2O$, где m – соотношение ди-*н*-пропиламин/Al_2O_3 (DPA/Al_2O_3), которое составляло 1.0, 1.4 и 1.8. При более высоких соотношениях образовывалось молекулярное сито $AlPO_4$-41 [11]. Для приготовления гелей использовали изопропоксид алюминия (IPA, 98%, AcrosOrganics), фосфорную кислоту (H_3PO_4, 85%, Reachim), ди-*н*-пропиламин (DPA, 99%, Acros Organics) и дистиллированную воду, полученную на дистилляторе Orto Alresa DA 005. Гель получали следующим образом: к 28 г дистиллированной воды приливали 10.0 г ортофосфорной кислоты, затем при интенсивном перемешивании добавляли в зависимости от соотношения ди-*н*-пропиламин/Al_2O_3 4.4, 6.1 или 7.9 г после чего 17.3 гизопропоксида алюминия и дополнительно перемешивали при 25°C в течение 1 ч до образования однородного вязкого геля. Полученные указанным способом гели с соотношением ди-*н*-пропиламин /Al_2O_3, равным 1.0, 1.4 и 1.8, обозначены как Gel-IPA-1.0, Gel-IPA-1.4 и Gel-IPA-1.8 соответственно.

Гели кристаллизовали при 190°C, продолжительность эксперимента изменяли от 0 до 48 ч. После реакции продукты промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 80°C в течение 72 ч. При изучении кинетики кристаллизации гелей использовали 10 автоклавов. В течение первых 10 ч из печи извлекали по одному автоклаву через каждые 2 ч до достижения продолжительности 10 ч, затем через 4 ч до достижения 26 ч и через 22 ч до достижения 48 ч с момента начала кристаллизации. Образцы продуктов кристаллизации (промежуточные фазы), отобранные через 2 ч, обозначены как $AlPO_4$-IF-m, где m – соотношение DPA/Al_2O_3, равное 1.0, 1.4 и 1.8. Предварительные эксперименты показали, что кристаллизация исходных реакционных гелей в течение 2 ч позволяет получить промежуточные фазы без примесей $AlPO_4$-11 с целью исследования их физико-химических свойств. Образцы продуктов кристаллизации, отобранные через 48 ч, обозначены как $AlPO_4$-11-m. Для сравнения свойств синтезированных образцов был приготовлен микропористый $AlPO_4$-11 по методике, описанной в [12], он далее обозначен как $AlPO_4$-11.

Фазовый состав высушенных гелей и продуктов их кристаллизации определяли на дифрактометре Shimadzu XRD7000 в CuK_α-излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 3° до 40° с шагом 1 град/мин. Обработку рентгенограмм и фазовый анализ проводили в программе Shimadzu XRD с привлечением базы данных PDF2. Степень кристалличности оценивали по содержанию аморфного гало в области от 20 до 30 градусов 2θ в программе Shimadzu XRD Cristalinity.

Спектры ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом (ВМУ ЯМР) на ядрах ^{31}P и ^{27}Al получали на спектрометре BRUKER AVANCE-II 400 WB с использованием 4 ммH/XMASWVT датчика с рабочими частотами 162.0 и 104.2 МГц, соответственно, и частотой ВМУ – 12 кГц. Для снятия спектров ВМУ ЯМР на ядрах ^{31}P использовали одноимпульсную методику с длительностью импульса – 2.1 мкс; количество повторений – 32; время между повторениями – 120 с. Спектры ВМУ ЯМР на ядрах ^{27}Al получали с применением 15-градусного возбуждающего импульса длительностью 0.8 мкс; количеством повторений – 256; время между повторениями – 0.5 с.

Спектры комбинационного рассеивания промежуточных фаз алюмофосфатов регистрировали на фурье-спектрометре FT-Raman NXR9650 в области 70–3800 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1.}$

Микроструктуру образцов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700 в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Морфологию молекулярных сит $AlPO_4$-11 изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220 в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Удельную поверхность БЭТ, объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ. Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом *t*-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели BJH (Halenda) по ветви десорбции.

Кинетику адсорбции углеводородов *н*-октана (*n*-C_8, 99%, Acros Organics) и изо-октана (*i*-C_8, 99%, Acros Organics) изучали на гравиметрическом газосорбционном анализаторе IGA-001 Hiden Isochema при 25°C и давлении 101380 Па.

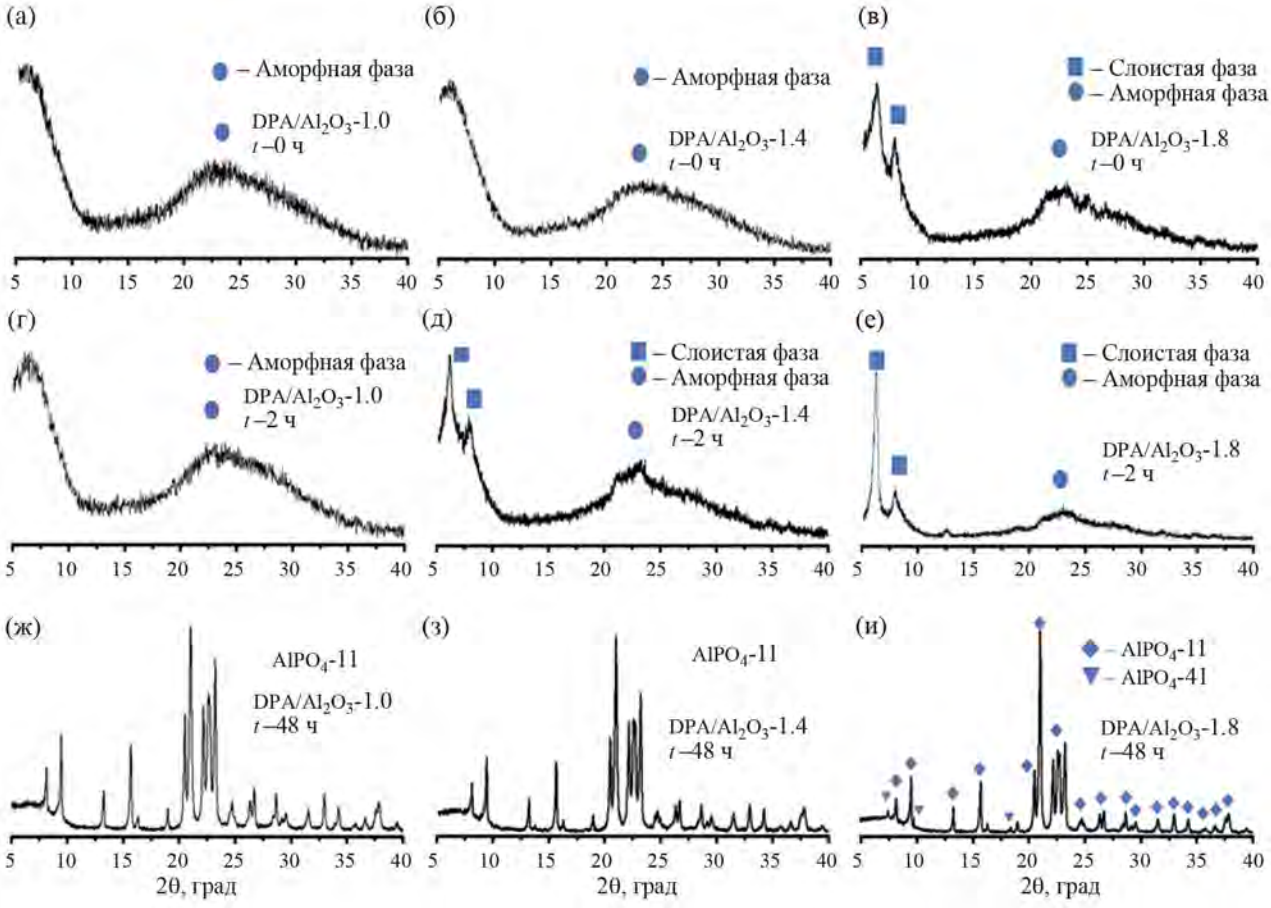

Рис. 1. Рентгенограммы приготовленных при различных соотношениях DPA/Al_2O_3 реакционных алюмофосфатных гелей, промежуточных фаз и молекулярных сит: а – образец Gel-IPA-1.0, б – Gel-IPA-1.4, в – Gel-IPA-1.8, г – $AlPO_4$-IF-1.0, д – $AlPO_4$-IF-1.4, е – $AlPO_4$-IF-1.8, ж – $AlPO_4$-11–1.0, з – $AlPO_4$-11–1.4, и – $AlPO_4$-11–1.8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рентгенограммах гелей Gel-IPA-1.0 и Gel-IPA-1.4 наблюдается гало в области от 15 до 30 градусов 2Θ, которое характерно для аморфных фаз (рис. 1). На рентгенограмме геля Gel-IPA-1.8 дополнительно видны сигналы при 6.5° и 8.0° 2Θ, что свидетельствует о формировании смеси аморфной и слоистой фаз. Показано [12], что слоистый алюмофосфат является упорядоченным только вдоль направления плоскости *a*–*b* и представляет собой тонкие 2D-пластины, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. По данным РФА наблюдаемые в слоистых фазах межплоскостные расстояния (*d*), характерные для пиков при 6.2° (*d* = 14.0 Å) и 8.0° (*d* = 11.0 Å), близки к 6.5° (*d* ~ 13.6 Å) и 8.1° (*d* ~ 10.9 Å) в теоретических плоскостях (100) и (110) структуры AEL. Полученные результаты свидетельствуют о наличии общих структурных фрагментов в слоистых алюмофосфатах и молекулярных ситах $AlPO_4$-11.

В спектрах ВМУ ЯМР ^{27}Al наблюдаются три основных сигнала при 42, 7 и –9 м.д (рис. 2). Эти сигналы принято относить к атомам Al с окружением по кислороду [AlO_4] в аморфном алюмофосфате, к атомам Al с окружением по кислороду [AlO_6] в изопропоксиде алюминия и к атомам алюминия с окружением [AlO_6] в аморфном алюмофосфате, соответственно [13–15]. При увеличении соотношения DPA/Al_2O_3 усиливается сигнал при 42 м.д. и ослабевают сигналы при 7 и –9 м.д. Полученные результаты указывают на более глубокое взаимодействие соединений фосфора и алюминия с формированием слоистого алюмофосфата. В спектрах ^{31}P образцов Gel-IPA-1.0 и Gel-IPA-1.4 наблюдается широкий сигнал с максимумом при –12 м.д., который можно отнести к аморфным алюмофосфатам типа $P(OAl)_n(H_2O)_{4-n}$ с $n = 1–4$. В спектре образца Gel-IPA-1.8 появляется дополнительный сигнал при –19 м.д., который относят к атомам фосфора [PO_4] в слоистой фазе [13–15].

Таким образом, при повышении соотношения DPA/Al_2O_3 усиливается взаимодействие между соединения фосфора и алюминия с формированием

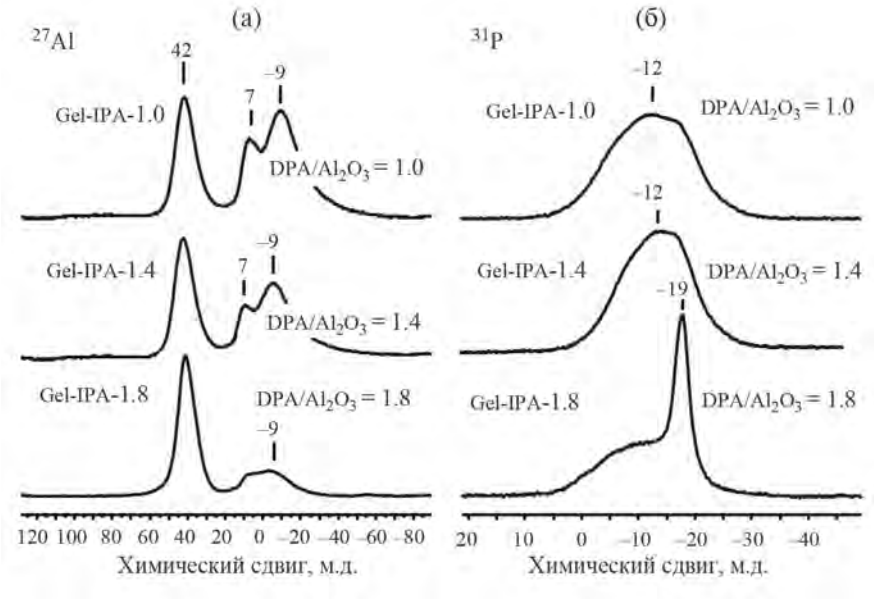

Рис. 2. Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al (а) и ^{31}P (б) алюмофосфатных гелей, приготовленных при различных соотношениях DPA/Al_2O_3.

алюмофосфатов. Кроме того, при использовании в качестве источника алюминия его изопропоксида наблюдается преимущественное образование алюмофосфатов $P(OAl)_n(H_2O)_{4-n}$ с n = 1–4 уже на начальной стадии приготовления гелей. Ранее было показано [12], что в гелях, приготовленных с использованием бемита, содержание алюмофосфатов существенно ниже из-за меньшей реакционной способности гидратированного оксида алюминия по сравнению с изопропоксидом.

Через 1 ч с момента начала кристаллизации фазовый состав промежуточных фаз изменяется в зависимости от соотношения DPA/Al_2O_3 (рис. 1). При кристаллизации геля Gel-IPA-1.0 сохраняется промежуточная аморфная фаза (IF-IPA-1.0), при кристаллизации геля Gel-IPA-1.4 – смесь аморфной и слоистой фаз (IF-IPA-1.4) и при кристаллизации геля Gel-IPA-1.8 – слоистый алюмофосфат (IF-IPA-1.8).

Соотношение DPA/Al_2O_3 в гелях оказывает влияние не только на фазовый состав формирующихся промежуточных фаз, но и на состав продуктов кристаллизации. Через 12 ч кристаллизации наблюдается полное превращение промежуточных фаз в молекулярные сита, через 24 ч последние характеризуются максимальной степенью кристалличности. При соотношениях DPA/Al_2O_3 до 1.4 в реакционных гелях основным продуктом кристаллизации является молекулярное сито $AlPO_4$-11, при соотношении DPA/Al_2O_3, равном 1.8, формируется молекулярное сито $AlPO_4$-11 с примесями $AlPO_4$-41. Основной причиной образования примесей молекулярного сита $AlPO_4$-41 является более высокое соотношение DPA/Al_2O_3, которое не характерно для синтеза алюмофосфатов со структурой AEL.

Таким образом, соотношение DPA/Al_2O_3 в гелях, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия, оказывает существенное влияние на маршрут кристаллизации.

В спектрах ^{27}Al геля Gel-IPA-1.0 и промежуточной фазы IF-IPA-1.0 наблюдаются сигналы при 42 и –9 м.д. (рис. 3), которые относятся к атомам Al с окружением [AlO_4] и [AlO_6] в аморфных алюмофосфатах [13–15]. В спектре ^{31}P промежуточной фазы, полученной при DPA/Al_2O_3 = 1.4, наблюдается смещение максимума по сравнению со спектром Gel-IPA-1.0 с –12 до –14 м.д., которое свидетельствует о формировании алюмофосфата $P(OAl)_n(H_2O)_{4-n}$ с n = 1–4 с большей долей связей типа ≡Al-O-P≡. В спектре ^{27}Al промежуточной фазы IF-IPA-1.4 наблюдается усиление сигнала при 42 м.д., в спектре ^{31}P – появление нового сигнала при –19 м.д., которые характерны, как было отмечено выше, для слоистых алюмофосфатов. В спектре ^{27}Al слоистой фазы наблюдается основной сигнал при 42 м.д., а в спектре ^{31}P – сигналы при –19 и –30 м.д., которые относят к [AlO_4] и [PO_4] в кристаллических алюмофосфатах [13–15].

Одной из особенностей промежуточных фаз является возможное содержание общих с молекулярными ситами вторичных строительных элементов. В спектрах слоистых фаз IF-IPA-1.4 и IF-IPA-1.8 присутствуют основные полосы при 270, 315 и 400–500 см$^{-1}$ (рис. 4). Полосу 270 см$^{-1}$ принято относить к колебаниям в 10-R-кольцах,

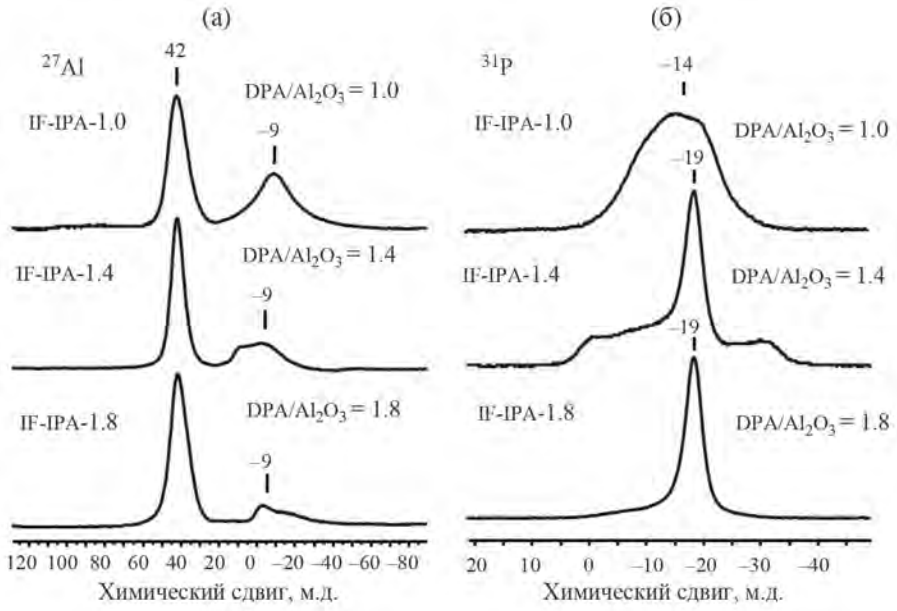

Рис. 3. Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al (а) и ^{31}P (б) промежуточных фаз формирующих через 2 ч с момента начала кристаллизации.

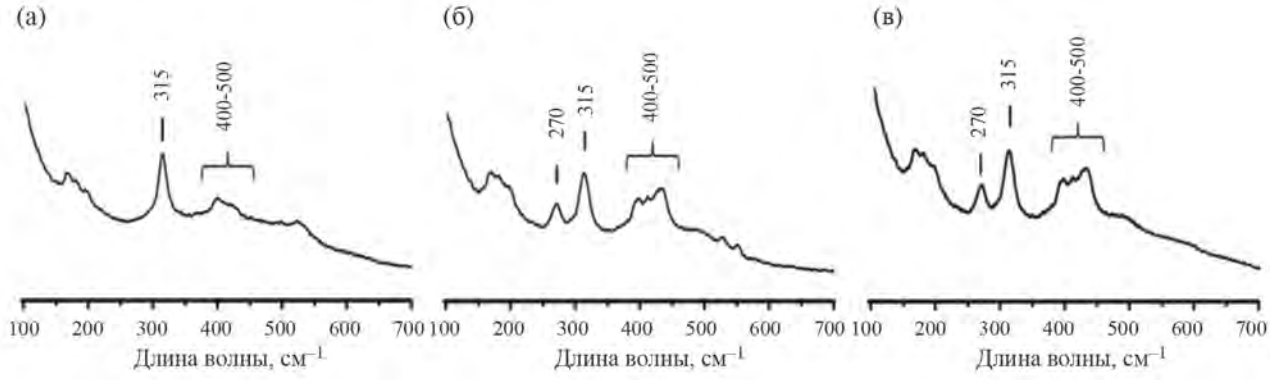

Рис. 4. Рамановские спектры промежуточных фаз, формирующихся через 2 ч с момента начала кристаллизации: а – образец IF-IPA-1.0; б – образец IF-IPA-1.4; в – образец IF-IPA-1.8.

полосы при 400–500 см$^{-1}$ к 4-R- и 6-R-кольцам, полосу 315 см$^{-1}$ – к тетраэдрам [AlO_4] в молекулярных ситах [16, 17]. В спектре промежуточной фазы IF-IPA-1.0 полоса при 270 см$^{-1}$ отсутствует, так как в ней не содержатся 10-R-кольца и меньше общих с молекулярными ситами строительных фрагментов.

Сопоставляя данные рамановской спектроскопии с данными ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P, можно сделать вывод, что слоистые фазы наиболее близки по структуре с алюмофосфатными молекулярными ситами $AlPO_4$-11, поскольку содержат общие структурные фрагменты: 4-R-, 6-R- и 10-R-кольца. Аморфная фаза также содержат общие структурные фрагменты с молекулярными ситами $AlPO_4$-*n*, однако их доля существенно ниже, чем в слоистых фазах.

Промежуточная фаза IF-IPA-1.0 напоминает ксерогель, сформированный из агрегатов сферических частиц размером от 5 до 10 нм (рис. 5). Образец промежуточной фазы IF-IPA-1.4 представляет собой смесь пластин размером ~300 нм и сферических частиц размером от 5 до 10 нм. Сопоставляя полученные результаты с данными РФА, можно сделать вывод, что сферические частицы являются аморфным алюмофосфатом. Промежуточная фаза IF-IPA-1.8 состоит из тонких пластин размером ~300 нм.

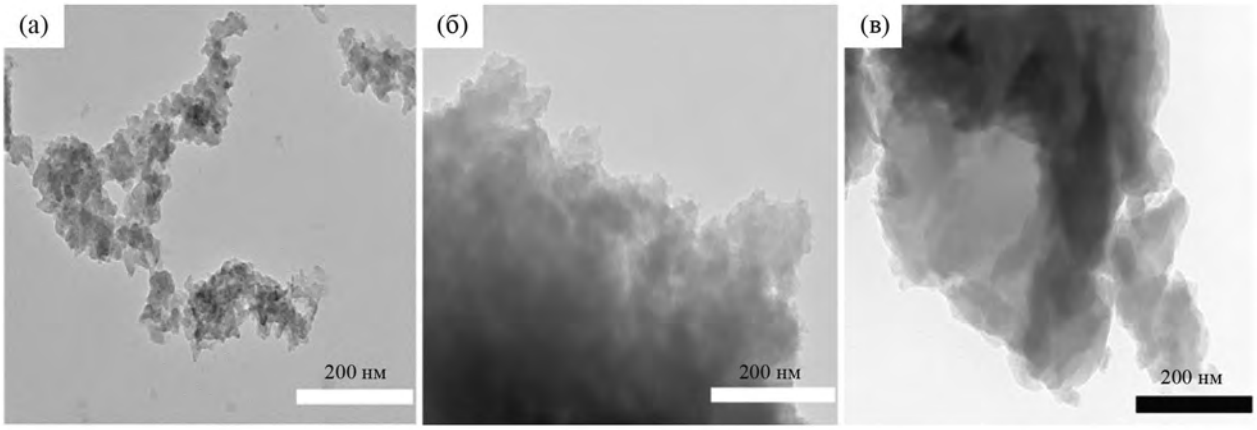

Рис. 5. Снимки просвечивающей электронной микроскопии промежуточных фаз формирующих через 2 ч с момента начала кристаллизации: а – образец IF-IPA-1.0; б – образец IF-IPA-1.4; в – образец IF-IPA-1.8.

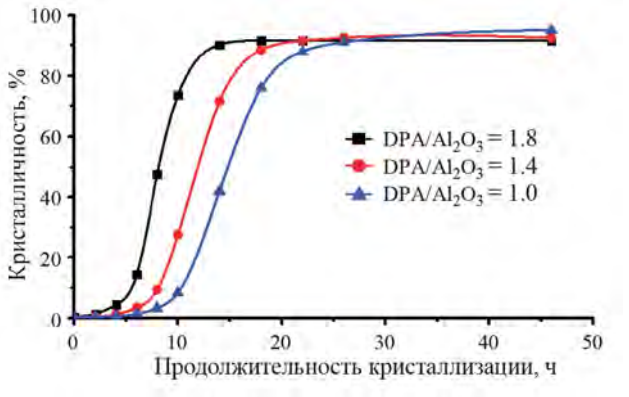

Рис. 6. Кинетика кристаллизации реакционных гелей в алюмофосфатные сита $AlPO_4$-11.

Таким образом, изменяя соотношение DPA/Al_2O_3 в реакционных гелях, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия, можно в начальные моменты кристаллизации получать промежуточные фазы, существенно отличающиеся по химическому и фазовому составу, а также морфологии и дисперсности частиц, из которых они состоят.

Различия в свойствах промежуточных фаз оказывают существенное влияние на кинетику их кристаллизации (рис. 6). Слоистая промежуточная фаза IF-IPA-1.8 кристаллизуется в молекулярное сито $AlPO_4$-11 быстрее, чем фаза IF-IPA-1.0. Полученные результаты объясняются тем, что слоистая фаза содержит в себе больше вторичных строительных элементов, таких как 4-R-, 6-R- и 10-R-кольца, что облегчает формирование алюмофосфатных молекулярных сит.

Морфология и дисперсность кристаллов молекулярных сит $AlPO_4$-*n* являются одними и ключевых параметров, влияющих на их адсорбционные и каталитические свойства. Образец $AlPO_4$-11, синтезированный из геля Gel-IPA-1.0, представляет собой сферические агрегаты размером ~3–5 мкм, сформированные из кристаллов в виде вытянутых призм (200–1000 нм) (рис. 7). Из геля Gel-IPA-1.4 образуются агрегаты алюмофосфатного сита $AlPO_4$-11 (~3–5 мкм), содержащие плоские вытянутые кристаллы (200–1000 нм), а из геля Gel-IPA-1.8 – агрегаты с морфологией в виде “колеса” диаметром ~2–3 мкм, состоящие из тонких сросшихся пластин (200–1000 нм).

Известно [4–6], что у молекулярных сит с одномерной пористой структурой каналы, как правило, направлены вдоль наиболее длинной грани. Из полученных нами результатов следует, что при увеличении соотношения DPA/Al_2O_3 в исходных гелях с 1.0 до 1.8 возрастает аспектное соотношение первичных кристаллов (отношение длины кристалла к диаметру).

Таким образом, изменяя соотношение DPA/Al_2O_3 с 1.0 до 1.8 в реакционных гелях, приготовленных с использованием изопропоксида алюминия, можно управлять морфологией и дисперсностью кристаллов при кристаллизации молекулярного сита AlPO-11.

Для пористой структуры образца $AlPO_4$-11-1.0 наблюдается изотерма адсорбции-десорбции азота IV-го типа с петлей гистерезиса типа H3, которая характерна для микромезопористых материалов (рис. 8). Мезопоры размерами от 2 до 25 нм формируются в этом образце при неполном срастании наноразмерных кристаллов.

Таким образом, использование изопропоксида алюминия позволяет получать молекулярное сито $AlPO_4$-11 с иерархической пористой структурой независимо от соотношения DPA/Al_2O_3 в реакционном геле. С увеличением соотношения DPA/Al_2O_3

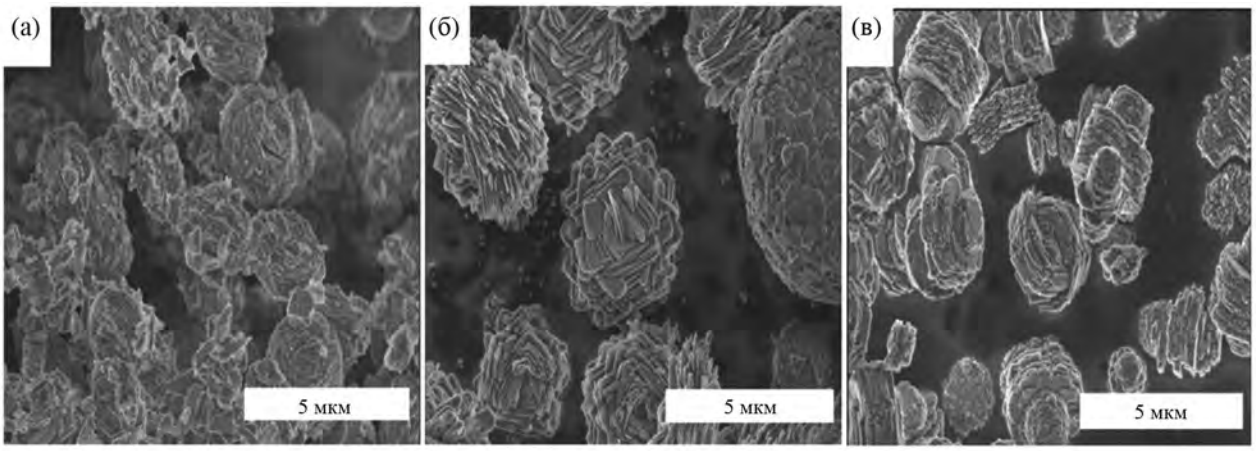

Рис. 7. Снимки СЭМ алюмофосфатных молекулярных сит: а – образец $AlPO_4$-11-1.0; б – образец $AlPO_4$-11-1.4; в – образец $AlPO_4$-11-1.8.

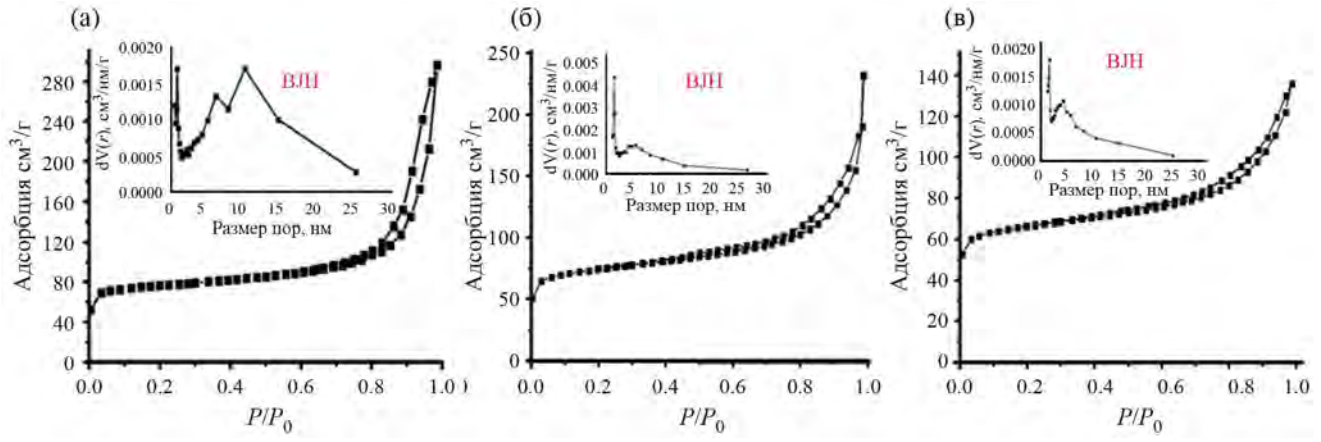

Рис. 8. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру алюмофосфатных молекулярных сит, синтезированных из гелей с различным соотношением DPA/Al_2O_3: а – образец $AlPO_4$-11-1.0; б – $AlPO_4$-11-1.4; в – $AlPO_4$-11-1.8.

уменьшается удельная поверхность и объем мезопоралюмофосфата. Полученные результаты связаны с увеличением размера первичных кристаллов, формирующих агрегаты (табл. 1).

На всех образцах скорость адсорбции молекул *н*-парафина выше, чем его изомера из-за больших размеров последнего (рис. 9). Микромезопористые образцы характеризуются более высокой скоростью адсорбции по сравнению с микропористым образцом $AlPO_4$-11. Для микромезопористых алюмофосфатов полное заполнение микропор молекулами октана наблюдается через 5–10 ч, в случае изооктана – через 10–40 ч. Полученные результаты объясняются меньшими размерами кристаллов и наличием развитой вторичной пористой структуры у этих образцов, в которой существенно увеличивается скорость диффузии молекул адсорбата.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры алюмофосфатных молекулярных сит

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$V_{микро}$, $см^3/г$	$V_{мезо}$, $см^3/г$
$AlPO_4$-11-1.0	225	0.06	0.31
$AlPO_4$-11-1.4	235	0.07	0.24
$AlPO_4$-11-1.8	215	0.07	0.15
$AlPO_4$-11	196	0.07	0.05

Обозначения: $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ; $V_{микро}$ – удельный объем микропор; $V_{мезо}$ – удельный объем мезопор.

В образце $AlPO_4$-11-1.0 наблюдается наиболее быстрое заполнение микропор, которое обусловлено, как меньшим размером первичных кристаллов,

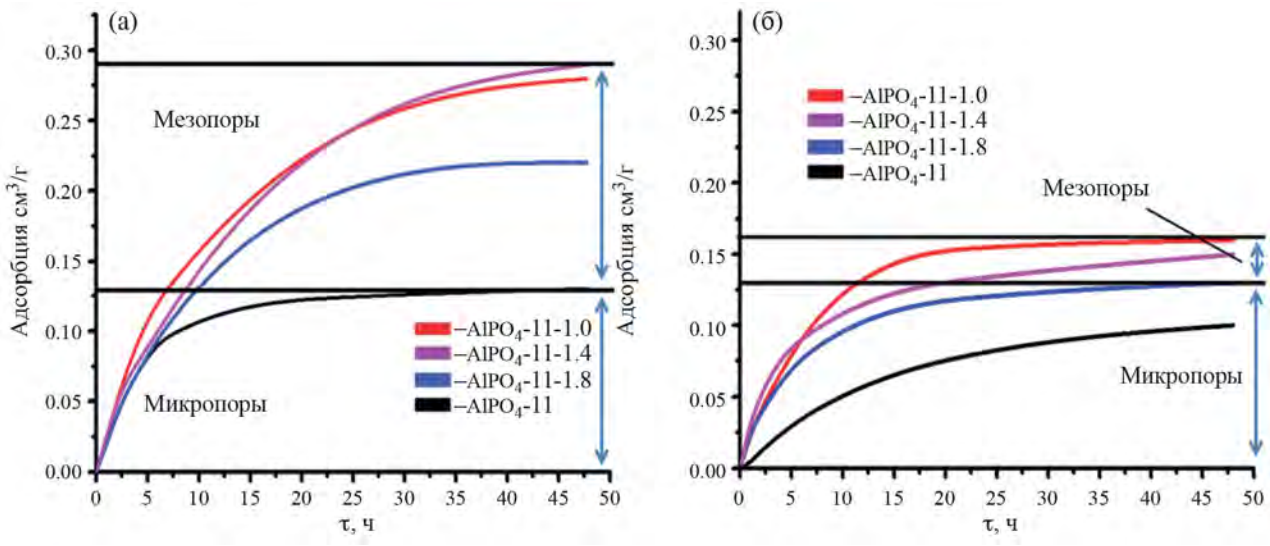

Рис. 9. Кинетика адсорбции *н*-октана и изо-октана на алюмофосфатных молекулярных ситах: а – адсорбция *н*-октана; б – адсорбция изооктана.

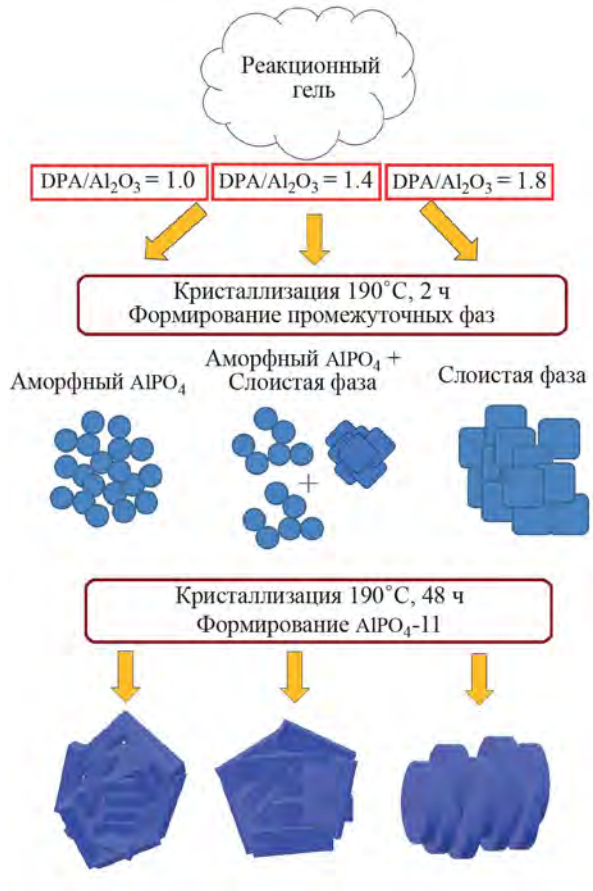

Рис. 10. Схема кристаллизации алюмофосфатного молекулярного сита $AlPO_4$-11 из гелей с различным соотношением DPA/Al_2O_3.

так и более развитой вторичной пористой структурой. Наиболее медленное заполнение микропор происходит в образце $AlPO_4$-11-1.8, которое связано с тем, что вторичные кристаллы этого образца сформированы из более крупных первичных кристаллов в виде круглых дисков и меньшим объемом вторичных транспортных мезопор. Важно отметить, что заполнение пор образца микропористого $AlPO_4$-11 молекулами *н*-октана происходит только через 40 ч, молекулами изооктана микропоры полностью не заполняются даже через 48 ч. Полученные результаты свидетельствуют о важности создания иерархической пористой структуры в молекулярных ситах $AlPO_4$-11 при разработке на их основе перспективных адсорбентов и катализаторов.

Таким образом, из изложенных выше результатов следует, что, изменяя соотношение DPA/Al_2O_3 при приготовлении реакционных алюмофосфатных гелей, можно управлять морфологией и дисперсностью кристаллов, а также характеристиками вторичной пористой структуры молекулярного сита AlPO-11.

Обобщенная схема влияния соотношения DPA/Al_2O_3 в реакционных гелях на маршрут кристаллизации, морфологию и дисперсность формирующихся кристаллов, а также характеристики пористой структуры получаемых алюмофосфатных молекулярных сит $AlPO_4$-11 приведена на рис. 10.

ВЫВОДЫ

В работе с использованием методов РФА, ВМУ ЯМР ^{27}Al и ^{31}P, рамановской спектроскопии,

СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции N_2 изучено влияние соотношения DPA/Al_2O_3 в реакционных гелях, приготовленных с использованием в качестве источника алюминия его изопропоксида, на свойства формирующихся при их кристаллизации промежуточных фаз и молекулярных сит $AlPO_4$-11.

Обнаружено, что через один час конденсации при 190°C реакционных алюмофосфатных гелей с соотношениями DPA/Al_2O_3, равными 1.0, 1.4 и 1.8, формируются: аморфный алюмофосфат, состоящий из агрегатов сферических частиц размерами от 5 до 10 нм; смесь аморфной и слоистой фаз и слоистая фаза, представляющая собой тонкие пластины размером ~300 нм, соответственно.

Установлено, что промежуточные фазы со слоистой структурой кристаллизуются в молекулярное сито $AlPO_4$-11 быстрее, чем аморфные алюмофосфаты из-за близости их структуры с алюмофосфатными молекулярными ситами.

Показано, что соотношение DPA/Al_2O_3 в реакционных гелях влияет на морфологию и размеры первичных кристаллов $AlPO_4$-11. Образцы $AlPO_4$-11, синтезированные при соотношении DPA/Al_2O_3=1.0, представляют собой сфероподобные сростки (3–5 мкм), состоящие из кристаллов в виде вытянутых призм (200–1000 нм). Образцы $AlPO_4$-11, синтезированные при соотношении DPA/Al_2O_3=1.4, представляют собой сростки (~3–5 мкм), состоящие из кристаллов в виде тонких вытянутых пластин (~200–1000 нм). При дальнейшем повышении соотношения DPA/Al_2O_3 до = 1.8 формируются сростки с морфологией в виде “колеса” диаметром ~2–3 мкм, состоящие из тонких платин (~200–1000 нм).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что соотношение ди-*н*-пропиламин/Al_2O_3 в реакционных гелях является одним их ключевых параметров, влияющих на кристаллизацию и свойства формирующихся алюмофосфатных молекулярных сит со структурой AEL. Поэтому при разработке адсорбентов и каталитических систем на основе молекулярных сит $AlPO_4$-*n* с заданными свойствами необходимо учитывать данную особенность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-00119, https://rscf.ru/project/23-73-00119/

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vermeiren W., Gilson J.P.* // Top. Catal. 2009. V. 52. P. 1131. https://doi.org/10.1007/s11244-009-9271-8
2. *Cejka J., Corma A. and Zones S.* Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 918 p.
3. *Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 404 p.
4. *Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V. 35. P. 351. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732
5. *Potter M.E.* // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 9758. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02278
6. *Hartmann M., Elangovan S.* // Adv. Nanoporous Mater. 2010. V. 1. P. 237. https://doi.org/10.1016/S1878-7959(09)00104-2
7. *Raja R., Sankar G., Thomas J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. N33. P. 8153. https://doi.org/10.1021/ja011001+
8. *Zong Z., Elsaidi S.K., Thallapally P.K., Carreon M.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 4113. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00853
9. *Wang N., Tang Z.K., Li G.D., Chen J.S.* // Nature. 2000. V. 408. P. 50. https://doi.org/10.1038/35040702
10. *Hu J., Wang D., Guo W. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 4423. https://doi.org/10.1021/jp210451q
11. *Dai X., Li L., Cheng Y. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. № 2. e202200557. https://doi.org/10.1002/ejic.202200557
12. *Agliullin M.R., Fayzullin A.V., Fayzullina Z.R., Kutepov B.I.* // Crystals. 2023. V. 13. P. 227. https://doi.org/10.3390/cryst13020227
13. *Zhang B., Xu J., Fan F. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 147. № 1. P. 212. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.018
14. *Chen B., Huang Y.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 42. P. 15236. https://doi.org/10.1021/jp071868f
15. *Xu R., Zhang W., Xu J. et al.* // Ibid. 2013. V. 117. № 11. P. 5848. https://doi.org/10.1021/jp400422z
16. *Fan F., Feng Z., Sun K. et al.* // Angew. Chem. 2009. V. 121. P. 8899. https://doi.org/10.1002/ange.200903601
17. *Holmes A.J., Kirkby S.J., Ozin G.A., Young D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 17. P. 4677. https://doi.org/10.1021/j100068a032

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF ALUMINOPHOSPHATE GELS WITH DIFFERENT DI-*N*-PROPILAMINE/AL_2O_3 RATIO INTO MICRO-MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE $AlPO_4$-11

M. R. Agliullin[a], V. Yu. Guskov[b], R. Z. Kuvatova[a, *], V. V. Lazarev[b], and B. I. Kutepov[a]

[a] *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

[b] *Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia*

**e-mail: kuvatova2010@mail.ru*

Abstract. Crystallization of aluminophosphate gels prepared using aluminum isopropoxide with di-*n*-propylamine/Al_2O_3 ratios of 1.0, 1.4, and 1.8 is studied. Changing the template/Al_2O_3 ratio in the reaction gels is shown to make various intermediate phases form during crystallization into the $AlPO_4$-11 molecular sieve. A method to control its secondary porous structure based on adjusting the template/Al_2O_3 ratio in the reaction gels is proposed.

Keywords: aluminophosphate gels, intermediate phases, micro-mesoporous materials, aluminophosphate molecular sieves, $AlPO_4$-11