

Structural investigations on the large-pore aluminophosphate molecular sieve VPI-5

Doctoral Thesis

Author(s):

Oñate Martínez, Javier Enrique <<de>>

Publication date:

1997

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001878123>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH No. 12423

**Structural investigations on the large-pore
aluminophosphate molecular sieve VPI-5**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Javier Enrique de Oñate Martínez

Dipl. Phys., Dresden University of Technology

born on June 4, 1962

citizen of Cuba

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. R. Nesper examiner

Prof. Dr. W. Steurer co-examiner

Dr. Ch. Bärlocher co-examiner

Zürich 1997

Abstract

VPI-5 is a microporous crystalline aluminophosphate molecular sieve with a three-dimensional framework containing a one-dimensional channel system circumscribed by 18-rings. The interest in this material is mainly due to its large pores of ca. 12Å free diameter and its conceivable applications in catalysis, separation of large molecules, adsorption and, more recently, in the construction of advanced optical and electronic devices.

The application of VPI-5, however, is limited by its thermal stability and by its facile conversion to $\text{AlPO}_4\text{-8}$. Thus, there has been an obvious interest in understanding the factors affecting the framework stability of VPI-5, and the mechanism of the transformation to $\text{AlPO}_4\text{-8}$. Although many procedures have been published, the synthesis of VPI-5 is not straightforward and not always reproducible. Furthermore, small changes in the synthesis parameters can have severe consequences for the thermal properties of the final product.

In this work the synthesis procedure of E. Jahn, based on the use of polyphosphoric acid as the source of P, was adapted for the preparation of a VPI-5 material with a very high crystallinity and good thermal properties. This method was also optimized for the synthesis of relatively large single crystals ($250 \times 25 \times 25 \mu\text{m}^3$) of this aluminophosphate molecular sieve.

To investigate the crystal structure and the thermal stability of different VPI-5 and $\text{AlPO}_4\text{-8}$ materials, powder diffraction, nuclear magnetic resonance and thermogravimetric techniques were applied.

VPI-5 at 90°C in a closed system: ^{31}P MAS NMR experiments indicated that VPI-5 adopts a higher symmetry when heated to 90°C in a closed system. Rietveld refinement confirmed that the symmetry of VPI-5 changes from $P6_3$ in the as-synthesized form to $P6_3cm$ at 90°C. The Al

atom located between the fused 4-rings remains octahedrally coordinated, but the well-ordered water structure observed in the as-synthesized form at RT has been destroyed. The removal of the constraints imposed by the well defined water structure in as-synthesized VPI-5, may explain the slight elongation of the a (0.1%) and contraction of the c (0.6%) lattice parameters upon heating.

At 90°C, the NMR parameters of both Al2 ($\delta = 41.8$ ppm, QCC = 1.6 MHz, $\eta = 0.7$) and P2 ($\delta = -26.1$ ppm) located at the connection of 4- and 6-rings, are closer to those of the original Al2 ($\delta = 41.9$ ppm, QCC = 1.4 MHz, $\eta = 0.6$) and P2 ($\delta = -27.1$ ppm), than to those of the original Al3 ($\delta = 44.5$ ppm, QCC = 2.7 MHz, $\eta = 0.2$) and P3 ($\delta = -23.2$ ppm), which are symmetrically inequivalent in the RT structure. The NMR results suggest also that after the 'symmetrization' of the structure at 90°C, the VPI-5 framework is less distorted than in the as-synthesized form.

Dehydrated VPI-5: a series of thermogravimetric studies were carried out to investigate the thermal stability of VPI-5 samples prepared using different procedures, and to establish the conditions necessary for their dehydration while avoiding the transformation to $\text{AlPO}_4\text{-8}$. It was observed, that once the samples had been evacuated at room temperature, they could be heated up to at least 650°C at practically any heating rate without conversion to $\text{AlPO}_4\text{-8}$ or loss of structural integrity. However, the duration of the outgassing is dependent on the sample. Although samples prepared with organic quaternary ions showed, in general, a higher thermal stability than those synthesized using di-n-propylamine as an additive, it was found that samples prepared with this amine but using polyphosphoric acid as the source of P are less likely to transform to $\text{AlPO}_4\text{-8}$.

The structures of two dehydrated samples (A and E) prepared using different methods were investigated. Rietveld refinements carried out on both samples showed that it is possible to obtain a totally anhydrous phase, which retains the **VFI** topology. The structure, however, contains some

unusually small P-O-Al angles (ranging from 122° to 154°). These are all located in the 18-ring at the fused 4-rings. The existence of these very small angles was also indicated by the ³¹P NMR experiments. The structure could not longer be described in the space group *P6₃* (used for the as-synthesized form), and the symmetry had to be reduced to monoclinic. The refinements were carried out in the space group *Cm*, but with a pseudo ortho hexagonal metric (sample A: $a = 18.4680(5) \text{ \AA}$, $b = 31.9703(4) \text{ \AA}$, $c = 16.6759(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.0^\circ$, $R_F = 0.054$, $R_{wp} = 0.110$, $R_{exp} = 0.067$; sample E: $a = 18.5218(1) \text{ \AA}$, $b = 32.1247(2) \text{ \AA}$, $c = 8.40026(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.0^\circ$, $R_F = 0.062$, $R_{wp} = 0.098$, $R_{exp} = 0.047$). In the structure of sample A, the central chain in the triple crankshaft chain building unit is distorted in such a manner that the unit cell is doubled in the *c* direction. Such a distortion was not observed in the structure of sample E. In the powder pattern of this sample, however, two minor peaks remained unindexed even after the cell was doubled. It may be that the dehydration process of VPI-5 leads to a modulation of the structure that results in a simple doubling of the unit cell in the *c* direction for sample A, but that is incommensurate for sample E.

Dehydrated AlPO₄-8: a good quality AlPO₄-8 powder was obtained by solid-state transformation of a well crystallized VPI-5 sample. The synchrotron powder diffraction pattern of the former indicates the existence of large domains of coherent scattering. Its diffraction pattern, however, could not be indexed either in the published orthorhombic unit cell, or in any other derived from it. Since the **VFI** and **AET** topologies contain the same building unit, it is speculated that a modulation similar to that observed in dehydrated VPI-5, might also be present in AlPO₄-8.

Zusammenfassung

VPI-5 ist ein kristallines mikroporöses Aluminiumphosphat, dessen Struktur sich als dreidimensionales Gerüst mit einem eindimensionalen Kanalsystem beschreiben lässt. Die Ringe, die den Kanal umschliessen, enthalten 18 T-Atome. Dieses Material ist vor allem wegen der relativ grossen Poren mit einem maximalen freien Durchmesser von 12\AA interessant. Deswegen könnte es eine Anwendung in der Katalyse, bei der Trennung von Molekülen und bei Adsorptionsprozessen finden. Weiter wäre die Herstellung optischer und elektronischer Bauelemente denkbar. Diese Möglichkeiten sind allerdings durch den spontanen Phasenübergang zu $\text{AlPO}_4\text{-8}$ bei höheren Temperaturen begrenzt.

Obwohl es viele Veröffentlichungen über die Synthese von VPI-5 gibt, ist diese nicht immer reproduzierbar. Kleine Änderungen in den Syntheseparametern können die thermische Eigenschaften des Endproduktes stark beeinflussen.

In dieser Arbeit wurde die Synthesevorschrift von E. Jahn (basierend auf der Verwendung von Polyphosphorsäure als Phosphor Quelle) für die Herstellung gut kristalliner und thermisch stabiler VPI-5 Proben angepasst. Weiter wurde diese Methode für die Herstellung relativ grosser ($250 \times 25 \times 25 \mu\text{m}^3$) Einkristalle dieses Aluminiumphosphates optimiert.

Um die Kristallstruktur und die thermische Stabilität der verschiedenen VPI-5 und $\text{AlPO}_4\text{-8}$ Proben zu untersuchen, wurden Pulverdiffraktometrie, Thermogravimetrie und Kernresonanzspektroskopie angewandt.

VPI-5 bei 90°C in einem geschlossenen System: Die Rietveld Verfeinerung hat gezeigt, dass sich die Symmetrie von VPI-5 durch Erhitzen in einem geschlossenen System von $P6_3$ zu $P6_3cm$ verändert. Während das Aluminiumatom in der Mitte der Doppelviererringe oktaedrisch

koordiniert bleibt, existiert die in der Raumtemperaturphase auftretende Ordnung der Wassermoleküle bei 90°C nicht mehr. Der Verlust dieser Ordnung bei 90°C könnte die leichte Elongation der a - (0.1%) und die Kontraktion der c -Gitterkonstante (0.6%) beim Aufheizen erklären.

Bei 90°C entsprechen die NMR Parameter der neuen 4- und 6-Ring verknüpfenden Al₂-Atome ($\delta = 41.8$ ppm, QCC = 1.6 MHz, $\eta = 0.7$) und P2 ($\delta = -26.1$ ppm) Atome eher denen der alten Al₂ ($\delta = 41.9$ ppm, QCC = 1.4 MHz, $\eta = 0.6$) und P2 ($\delta = -27.1$ ppm) als denen der Al₃-Atome ($\delta = 44.5$ ppm, QCC = 2.7 MHz, $\eta = 0.2$) bzw. P3 ($\delta = -23.2$ ppm). Weiterhin zeigen die NMR Daten, dass die höher symmetrische Struktur der Hochtemperaturphase weniger verzerrt ist als die der Tieftemperaturphase.

Dehydratisiertes VPI-5: Es wurden eine Reihe thermogravimetrischer Untersuchungen durchgeführt, um die thermische Stabilität der mit verschiedenen organischen Additiven synthetisierten VPI-5 Proben und die Bedingungen für eine Dehydratisierung ohne Phasenumwandlung zu AlPO₄-8 zu untersuchen. Es wurde festgestellt, dass die Proben nach einer Evakuierung bei Raumtemperatur bei beliebigen Heizraten bis zu mindestens 650°C aufgeheizt werden konnten, ohne dass es zur Phasenumwandlung kam oder die Kristallinität vermindert wurde. Die Länge der Evakuierung ist allerdings probenabhängig. Die mit quaternären Ionen synthetisierten Proben sind im allgemeinen stabiler als die mit di- n -Propylamin hergestellten. Trotzdem zeigte sich, dass die mit diesem Amin und Polyphosphorsäure hergestellten Proben eine höhere thermische Stabilität haben.

Es wurden die Strukturen zweier unterschiedlich hergestellter dehydratisierter Proben untersucht (A und E). Wie die Rietveld-Verfeinerung gezeigt hat, ist es möglich, eine total wasserfreie Phase mit **VFI** Topologie zu erhalten. Diese Struktur enthält allerdings ungewöhnlich kleine P-O-Al-Winkel (der mittlere Winkel um P20 in der Struktur der Probe A ist z.B. 129°) in den Doppelviererringen. Das

Auftreten dieser extrem kleinen Bindungswinkel wurde durch ^{31}P MAS-NMR-Experimente bestätigt. Auf Grund dieser Verzerrung erniedrigt sich die Symmetrie von $P6_3$ zu monoklin. Die Verfeinerungen wurden mit pseudo-hexagonaler Metrik in der Raumgruppe Cm durchgeführt ($a = 18.4680(5) \text{ \AA}$, $b = 31.9703(4) \text{ \AA}$, $c = 16.6759(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.0^\circ$, $R_F = 0.054$, $R_{wp} = 0.110$, $R_{exp} = 0.067$, für Probe A; $a = 18.5218(1) \text{ \AA}$, $b = 32.1247(2) \text{ \AA}$, $c = 8.40026(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.0^\circ$, $R_F = 0.062$, $R_{wp} = 0.098$, $R_{exp} = 0.047$, für Probe E). Während für die Struktur der Probe A eine Verzerrung der zentralen Kette in der 'triple crankshaft chain' Baueinheit beobachtet wurde, die zu einer Verdopplung der c -Gitterkonstante führt, konnte dieses für die Struktur der Probe E nicht gefunden werden. Im Pulverdiffraktogramm der Probe E konnten allerdings zwei kleine Peaks nicht indiziert werden, auch nicht durch eine Verdopplung der Elementarzelle. Es wird vermutet, dass der Dehydratisierungsvorgang des VPI-5 zu einer modulierten Struktur führt, welche sich im Fall der Probe A in einer einfachen Verdoppelung in c -Richtung äussert, während sie im Fall der Probe E möglicherweise inkommensurabler Natur ist.

Dehydratisiertes $\text{AlPO}_4\text{-8}$: Eine $\text{AlPO}_4\text{-8}$ -Probe hoher Qualität konnte durch die Festkörperumwandlung einer gut kristallisierten VPI-5-Probe erhalten werden. Die schmalen Linien im Synchrotronpulverdiffraktogramm weisen auf die Existenz grosser kohärent streuender Domänen hin. Trotzdem gelang keine vollständige Indizierung, weder in der bekannten orthorhombischen Zelle, noch mit einer damit verwandten Metrik. Da sowohl das **VFI**- als auch das **AET**-Gerüst aus gleichen Baueinheiten aufgebaut sind, kann vermutet werden, dass die bereits erwähnte Modulation der dehydratisierten VPI-5 Struktur auch in der dehydratisierten $\text{AlPO}_4\text{-8}$ Struktur auftritt.