

分子筛合成机理的紫外 拉曼光谱研究

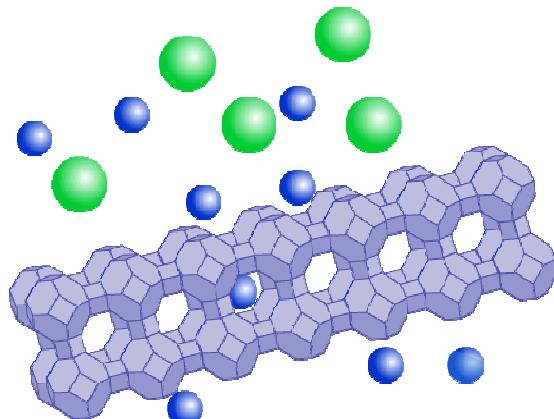
范峰滔



中国科学院大连化学物理研究所
催化基础国家重点实验室

自然界中的沸石

背景介绍

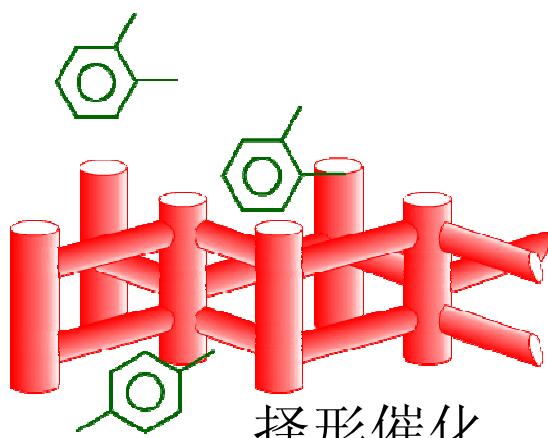


分离、吸附

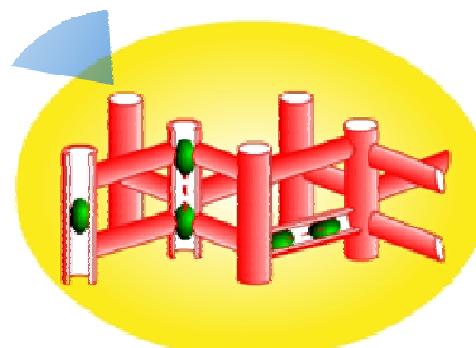


石油化工

大约70%的催化剂
是与分子筛相关的



择形催化



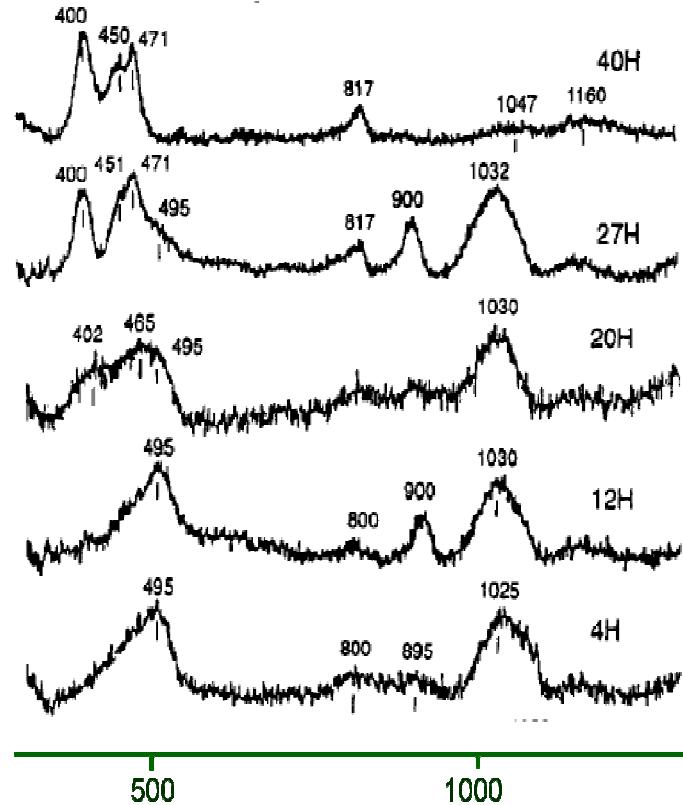
载体

分子筛合成机理研究的重要性

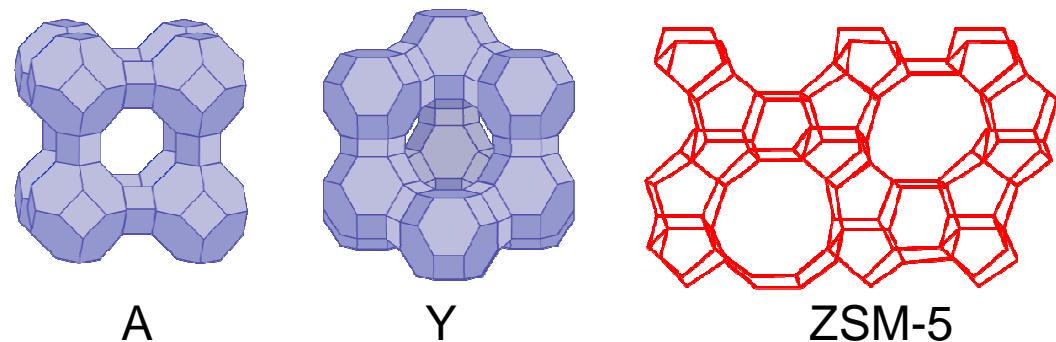


深入理解分子筛的合成机理有助于定向合成新结构、功能的分子筛

可见拉曼光谱对于分子筛结构单元的研究



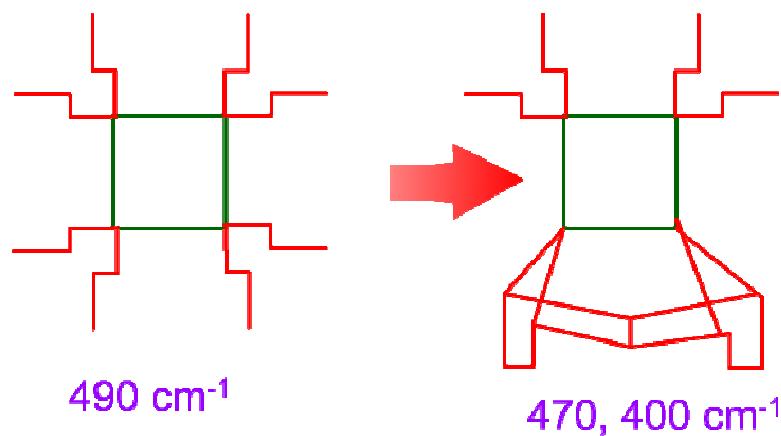
丝光沸石合成中的拉曼光谱图



A

Y

ZSM-5

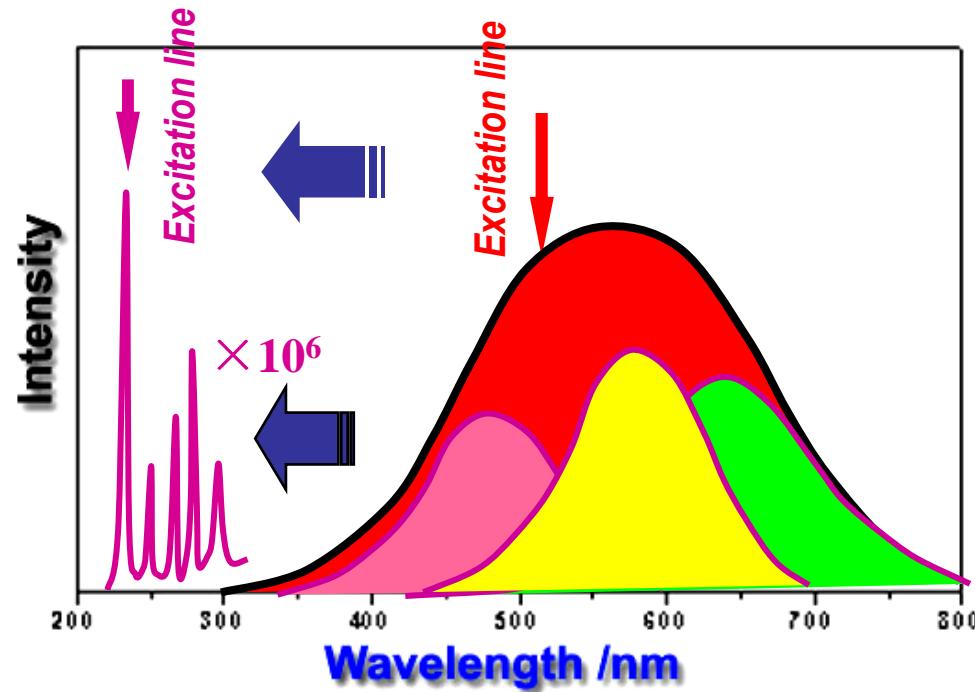


丝光沸石结构单元的拉曼谱峰归属

拉曼光谱可以给出从分子筛碎片到最终结构的信息，是研究分子筛晶化机理的强有力手段

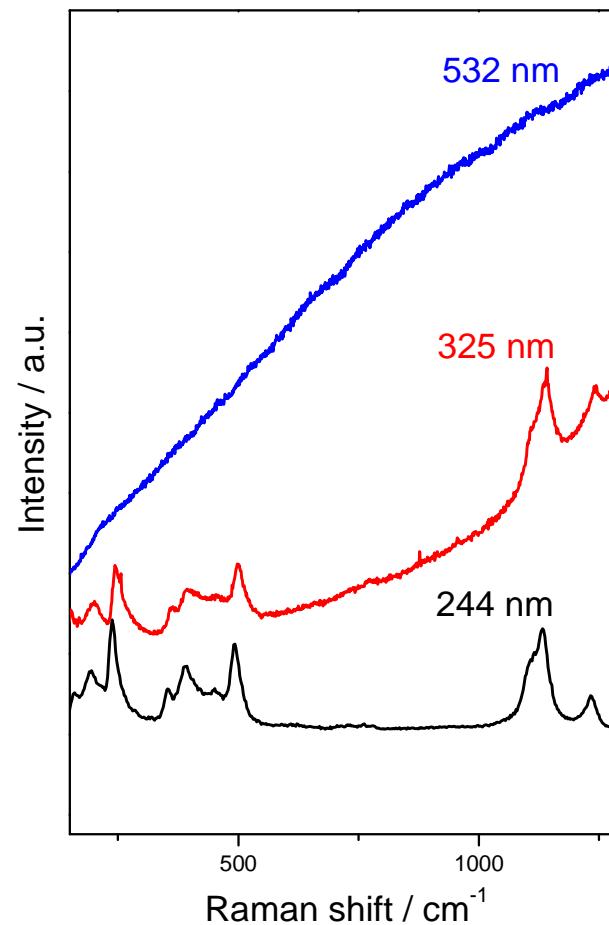
紫外拉曼光谱技术的优越性

荧光来自于分子筛中富含羟基的物质和残留在孔道中的模板剂

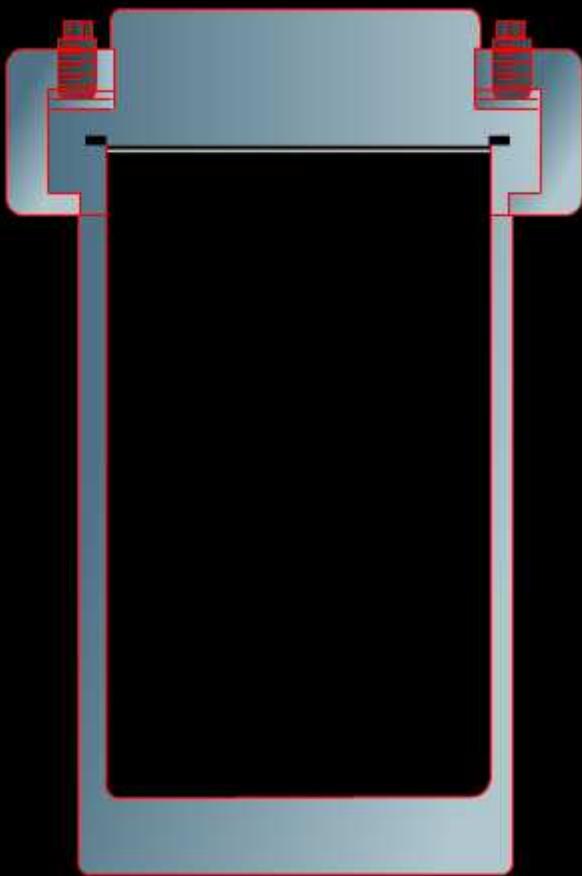


将激发线从可见区移到紫外区
可以很好的避开荧光干扰

AlPO-5

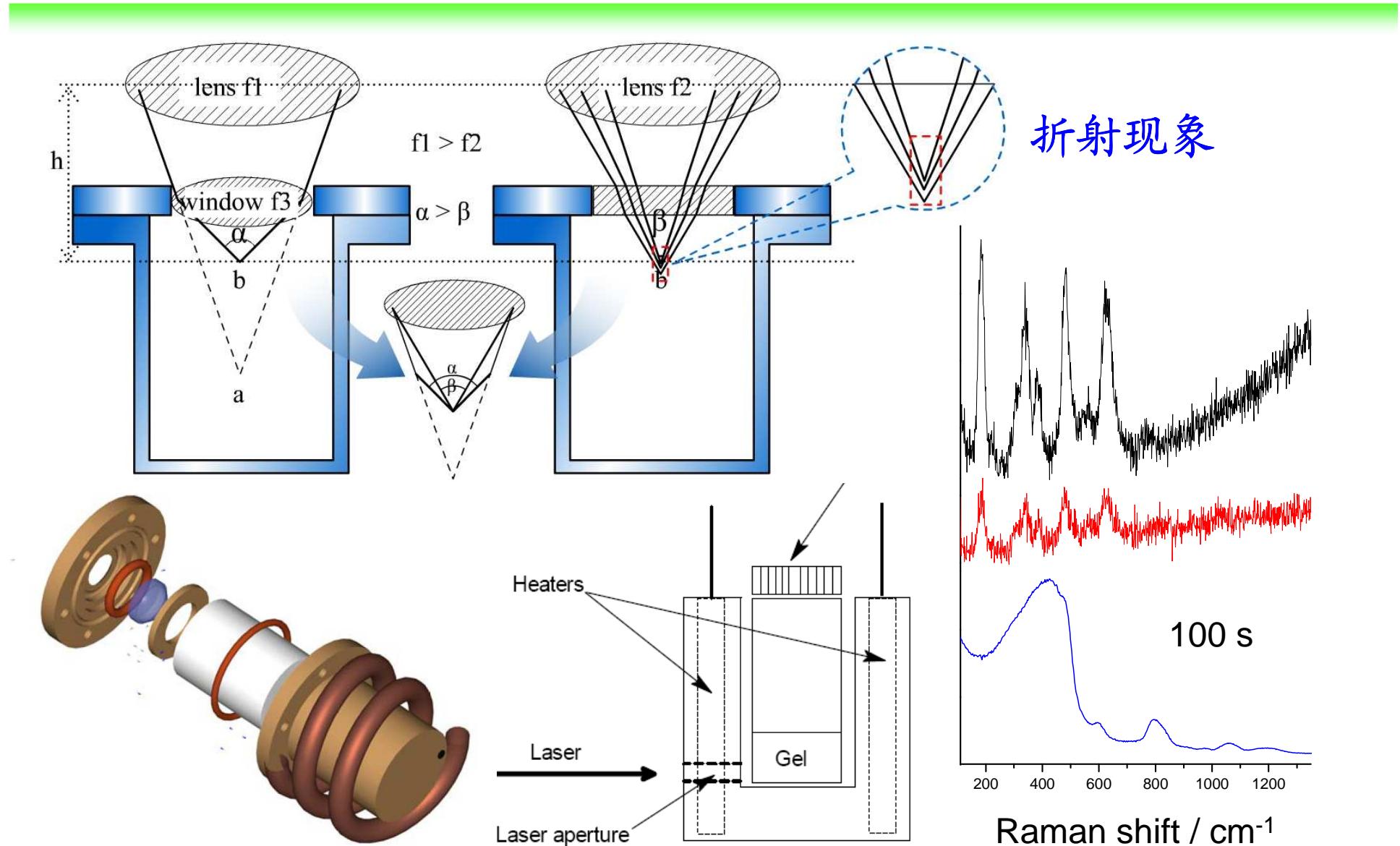


紫外拉曼光谱研究分子筛合成机理的优越性

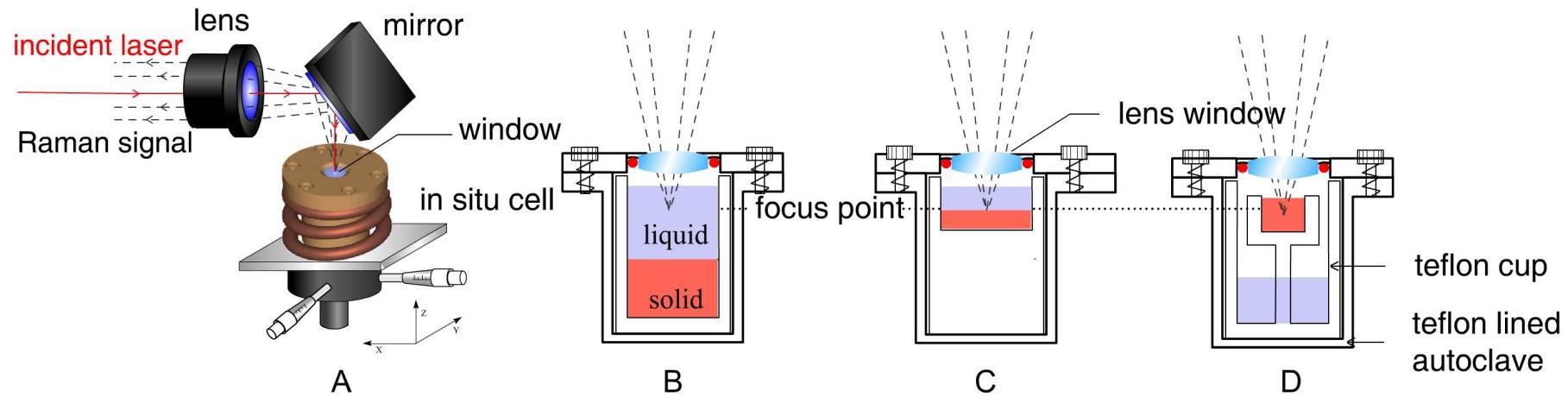


紫外拉曼光谱具备原位研究分子筛合成机理的诸多优势

水热合成过程的原位拉曼光谱池设计



用于不同合成体系研究的拉曼光谱池



液相研究

固相研究

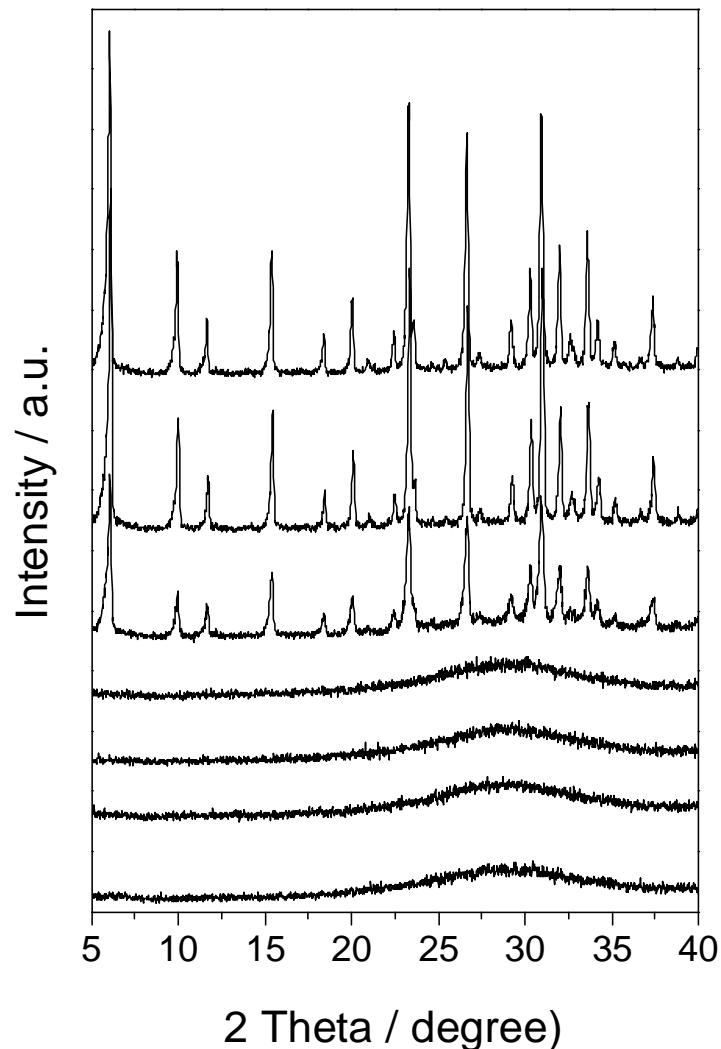
模板剂、分子筛
同时研究

温度: r.t. – 250 °C

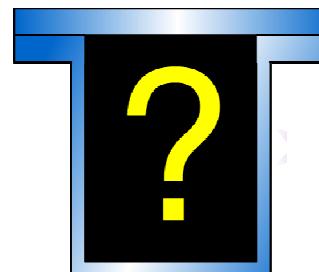
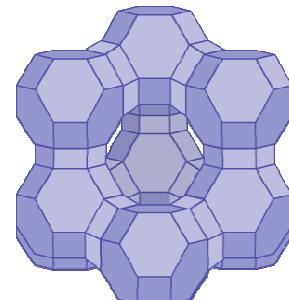
压力: 0 – 40 大气压

探测深度: 0 – 20 cm

X型分子筛合成机理的原位紫外拉曼光谱研究



240 min.
180 min.
150 min.
120 min.
90 min.
60 min.
30 min.



初始原料

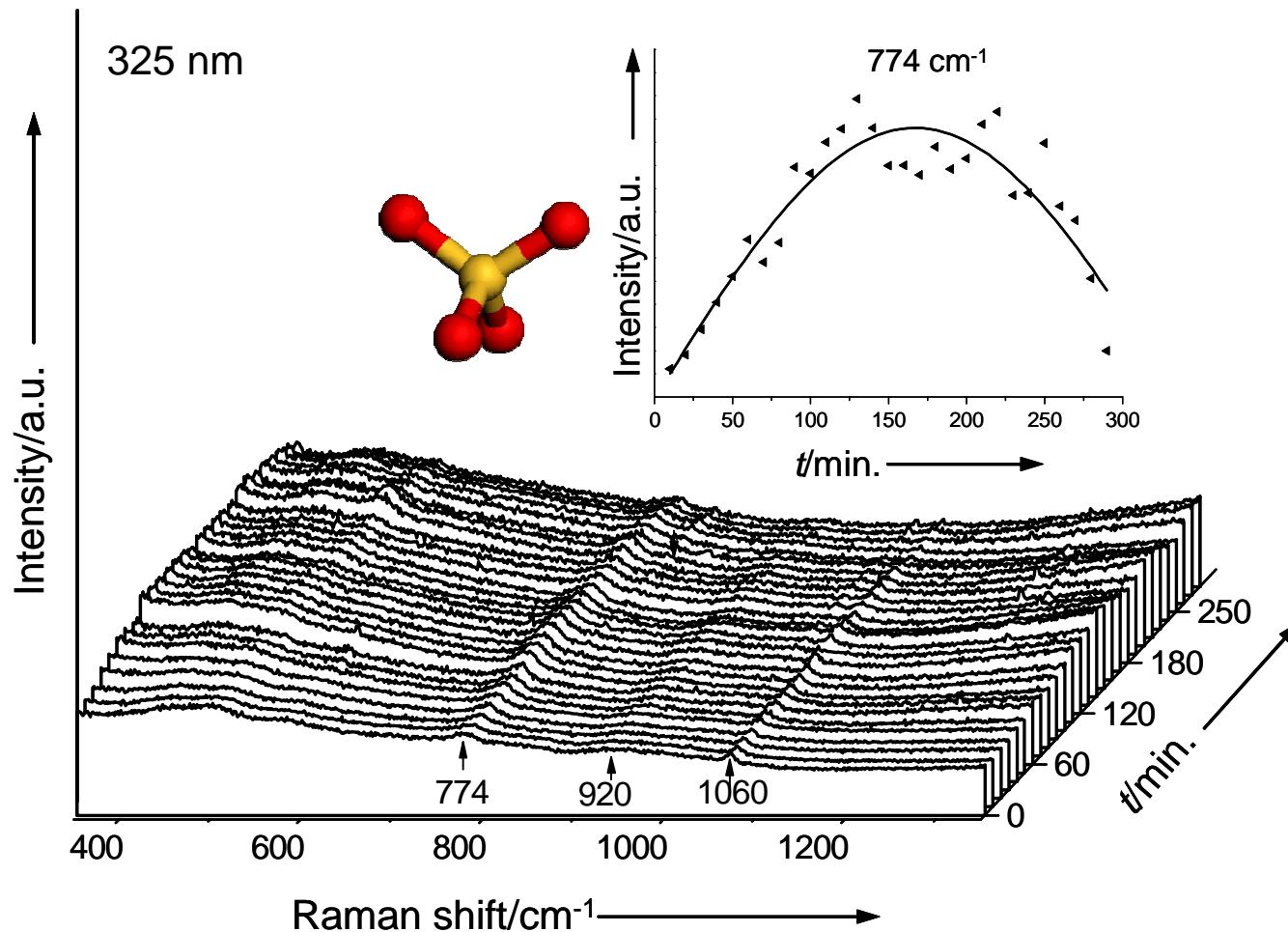


空白区



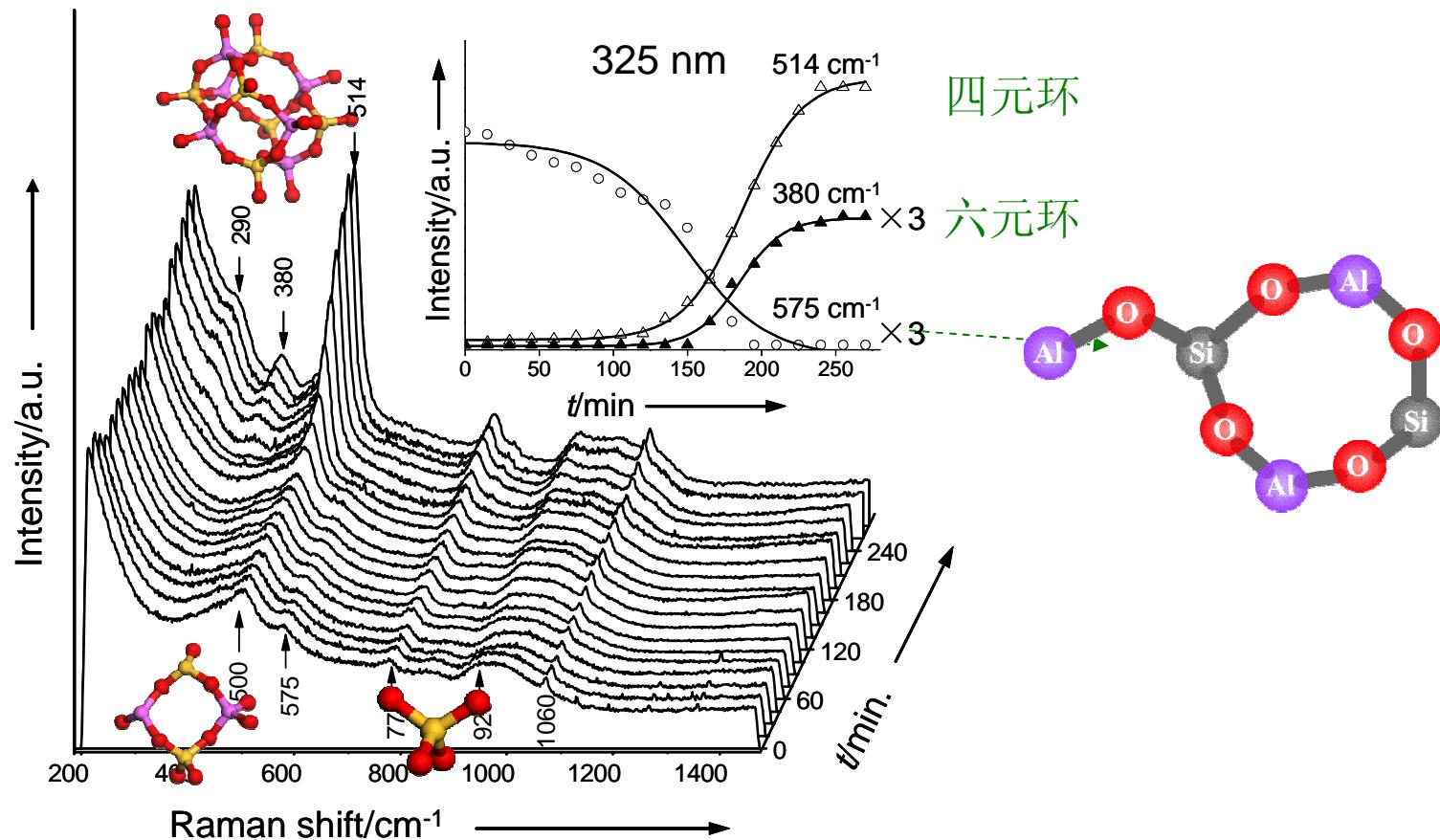
避开了来自有机模板剂拉曼信号干扰

X型分子筛合成过程中液相的原位拉曼光谱



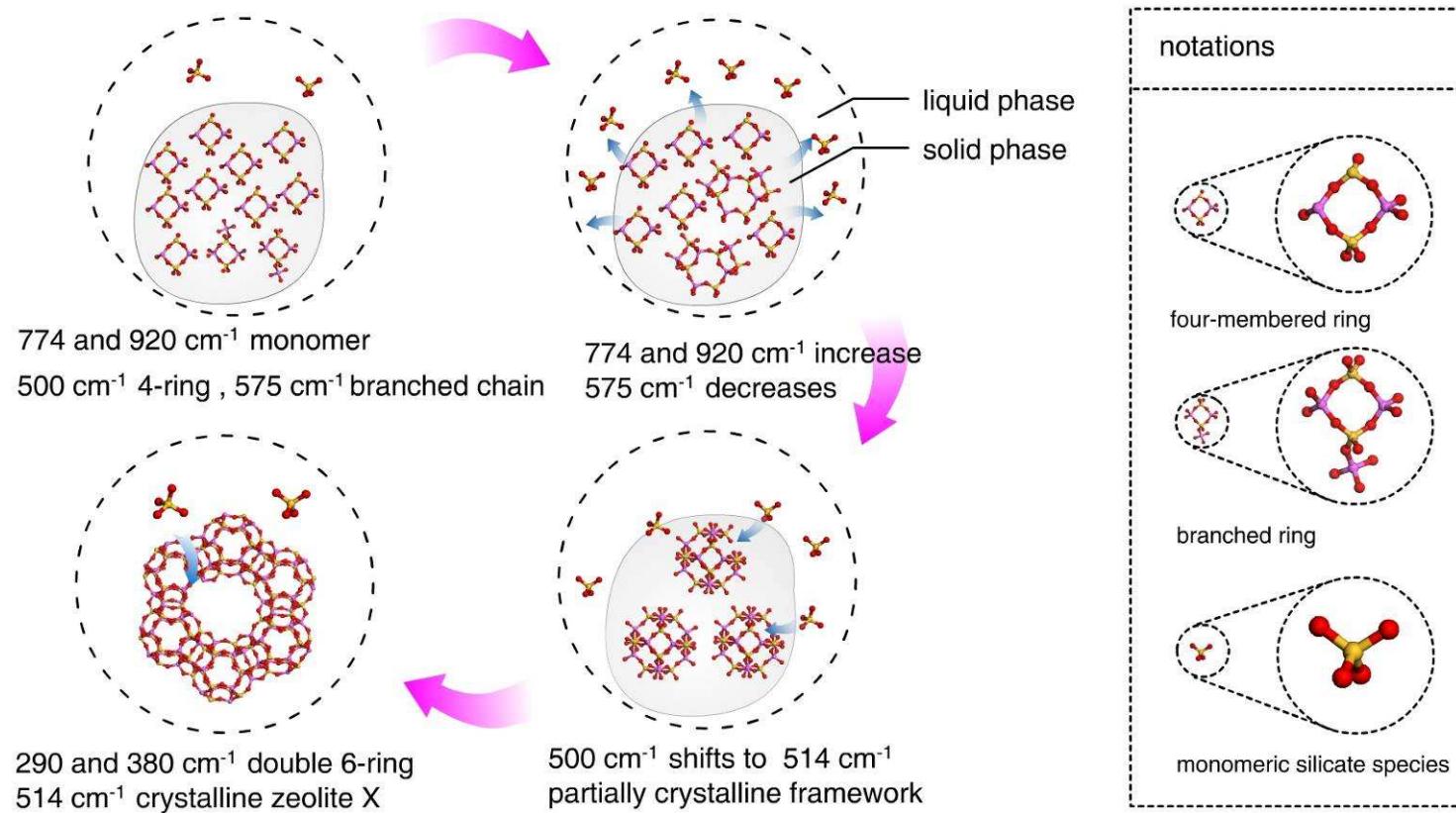
单态硅物种的浓度随着晶化时间的延长逐渐增强，在晶化120分钟时达到最大强度，而后随着晶化时间的延长而减弱

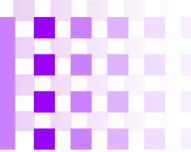
X型分子筛合成重要中间物种检测



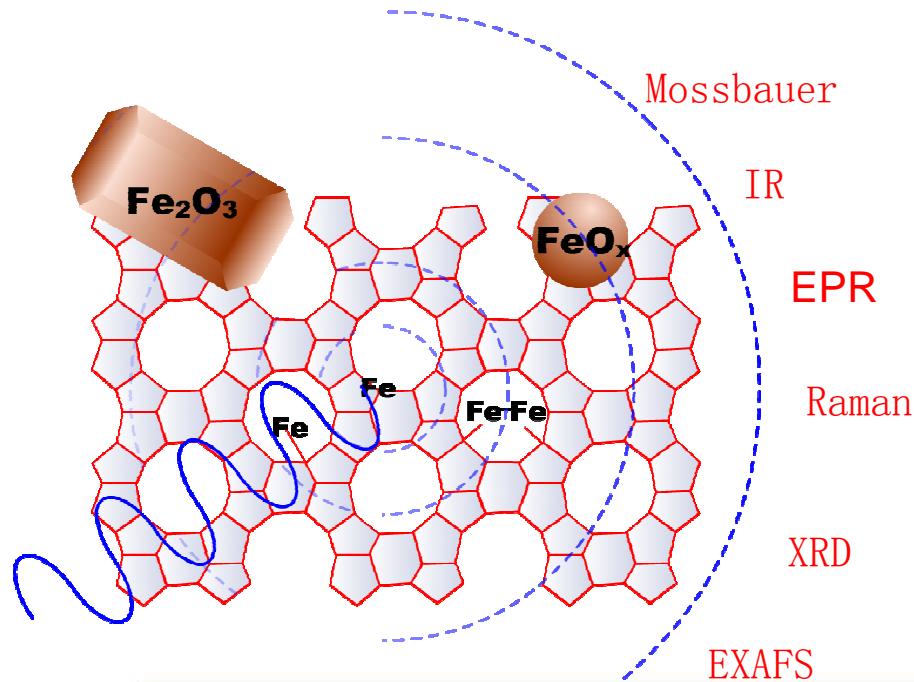
- ❖ 凝胶中存在大量的四元环
- ❖ X型分子筛的骨架形成是与四元环和六元环物种直接相关的
- ❖ 575 cm^{-1} 所对应的物种是合成中的又一关键物种

X型分子筛合成机理





FeZSM-5分子筛骨架铁鉴定及其合成机理研究



Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Rf	Ha							

环境催化

H_2O , O_2 和 SO_2 存在条件下
 NO_x 的消除

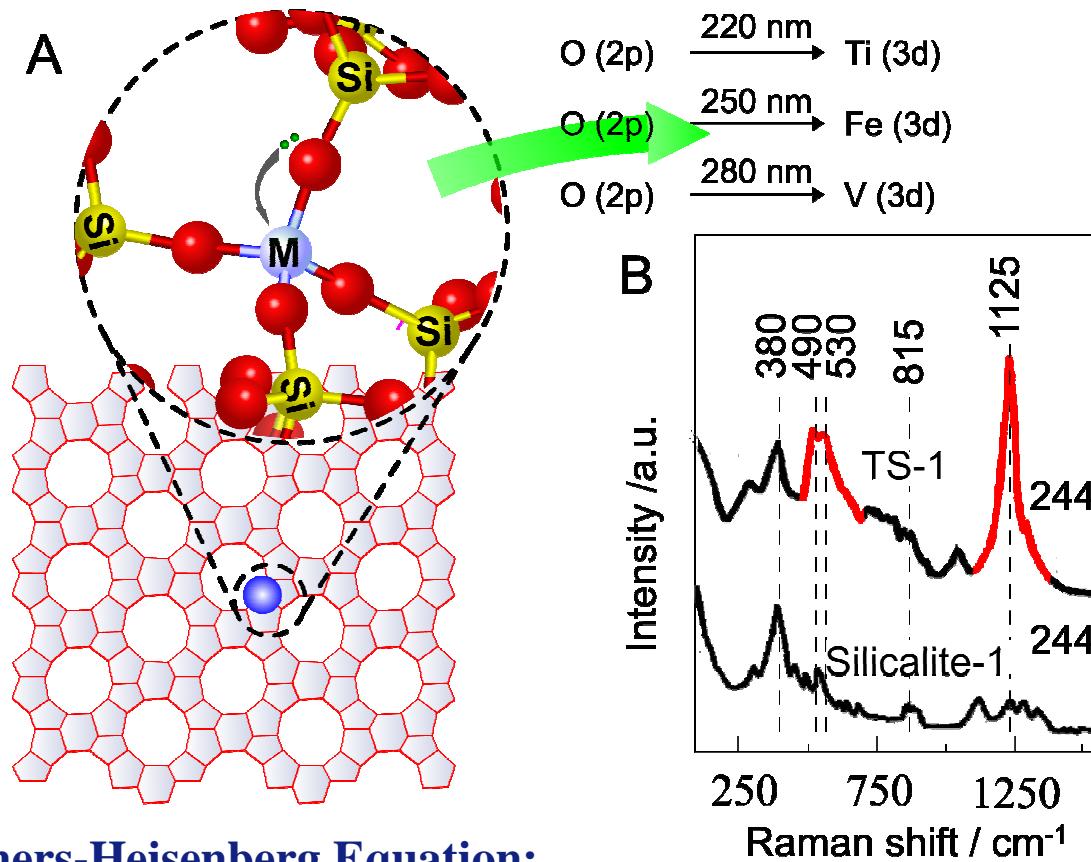
仿生催化

具有生物酶催化特征的 α 氧物种

室温条件下苯及甲烷的选择性
氧化

挑战一：由于分子筛体系中能够引入的杂原子的含量往往很低，因此与杂原子相关的信息很难观测到。

紫外共振拉曼光谱表征含过渡金属杂原子分子筛

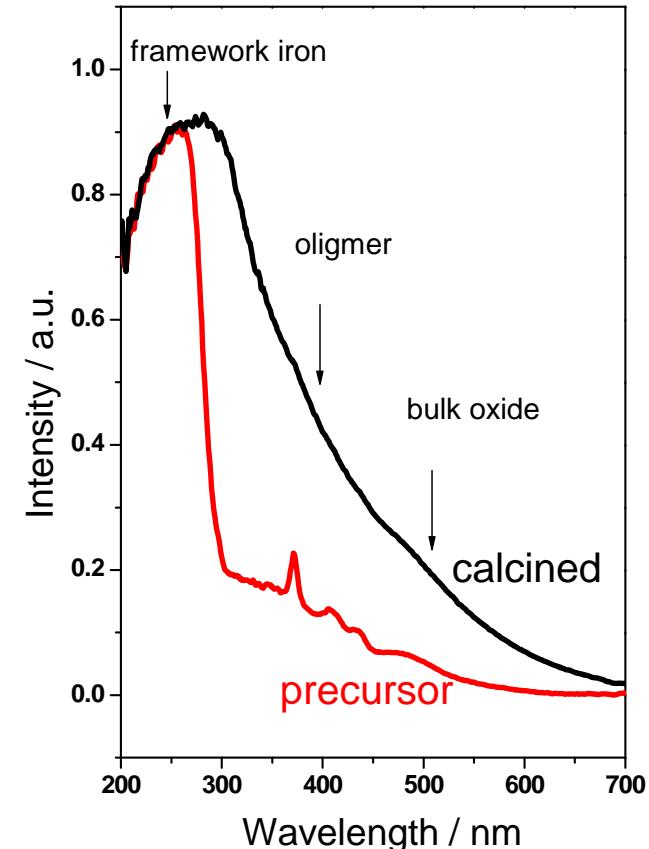
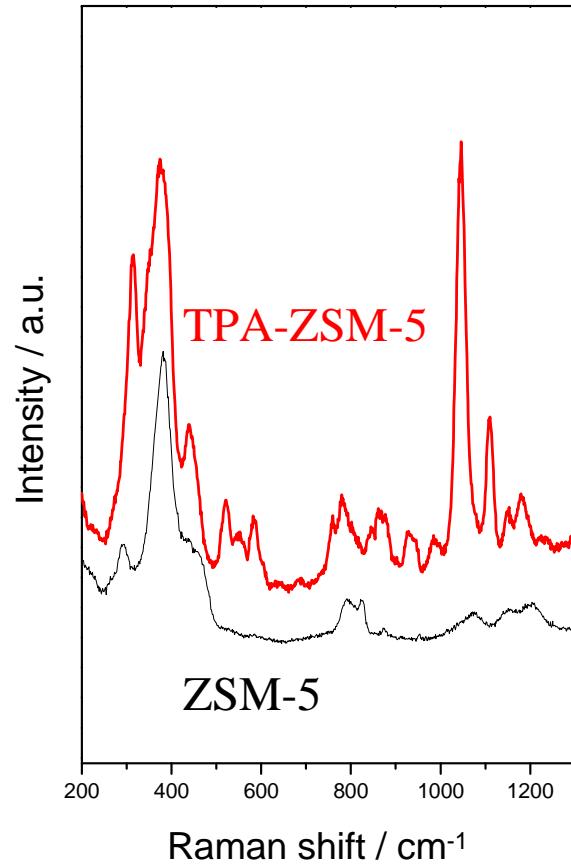
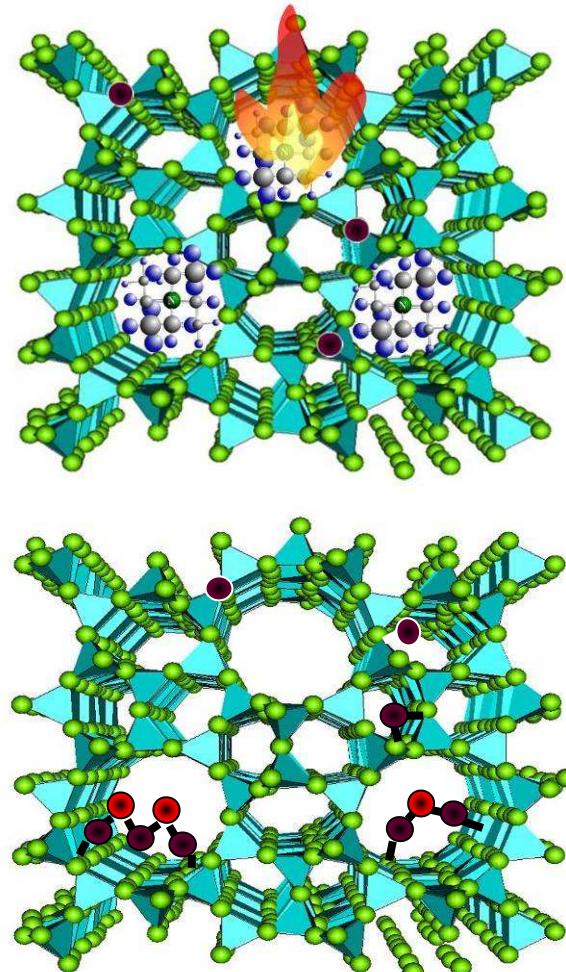


紫外共振拉
曼技术可以
很可靠地鉴
别出分子筛
中极低含量的
(<2%)
骨架过渡金
属物种

Kramers-Heisenberg Equation:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum \left(\frac{M_{me} M_{en}}{\Delta E_{me} - h\nu_0 + i\Gamma_e} + \frac{M_{me} M_{en}}{\Delta E_{en} + h\nu_0 + i\Gamma_e} \right)$$

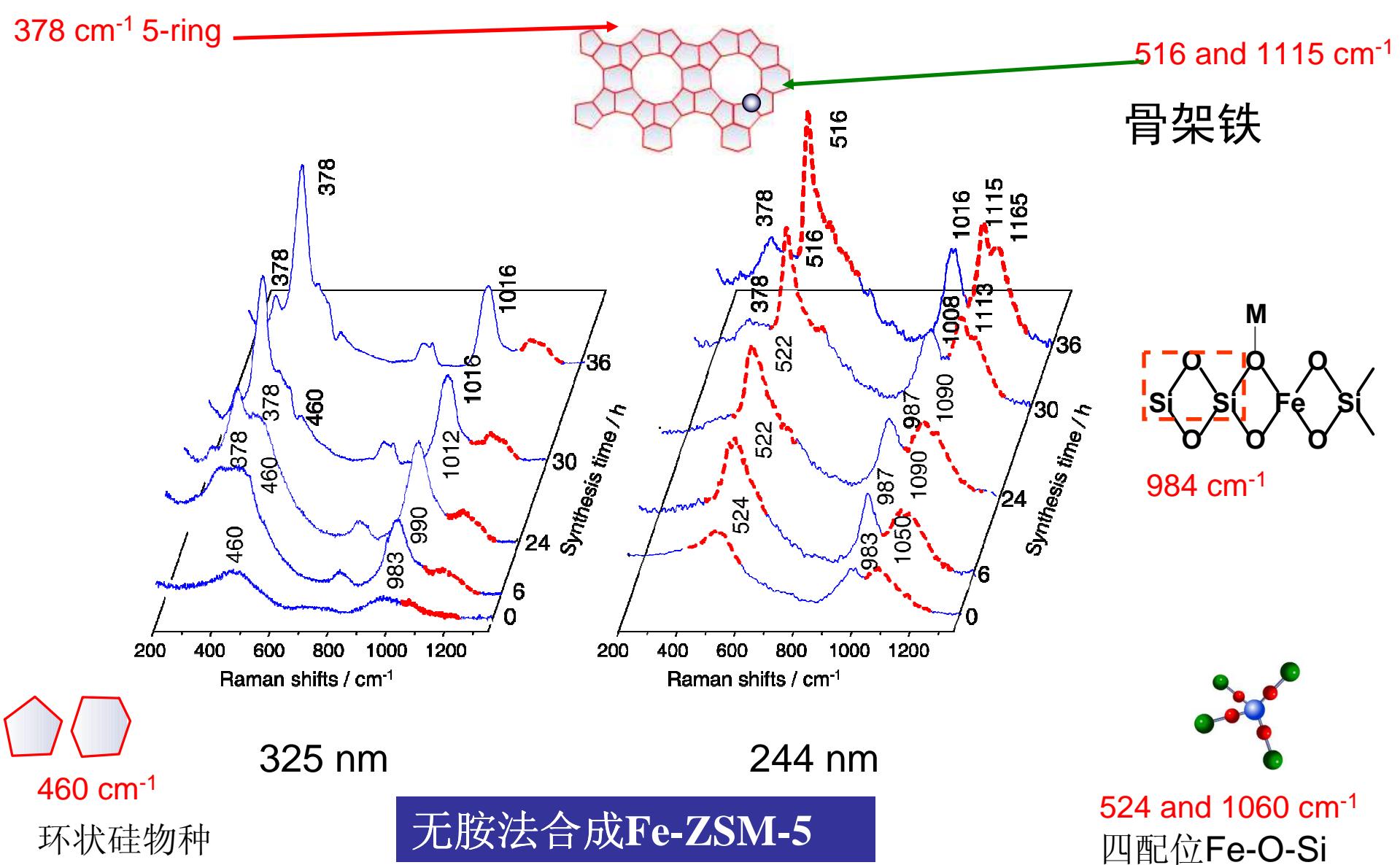
FeZSM-5分子筛骨架铁鉴定及其合成机理研究



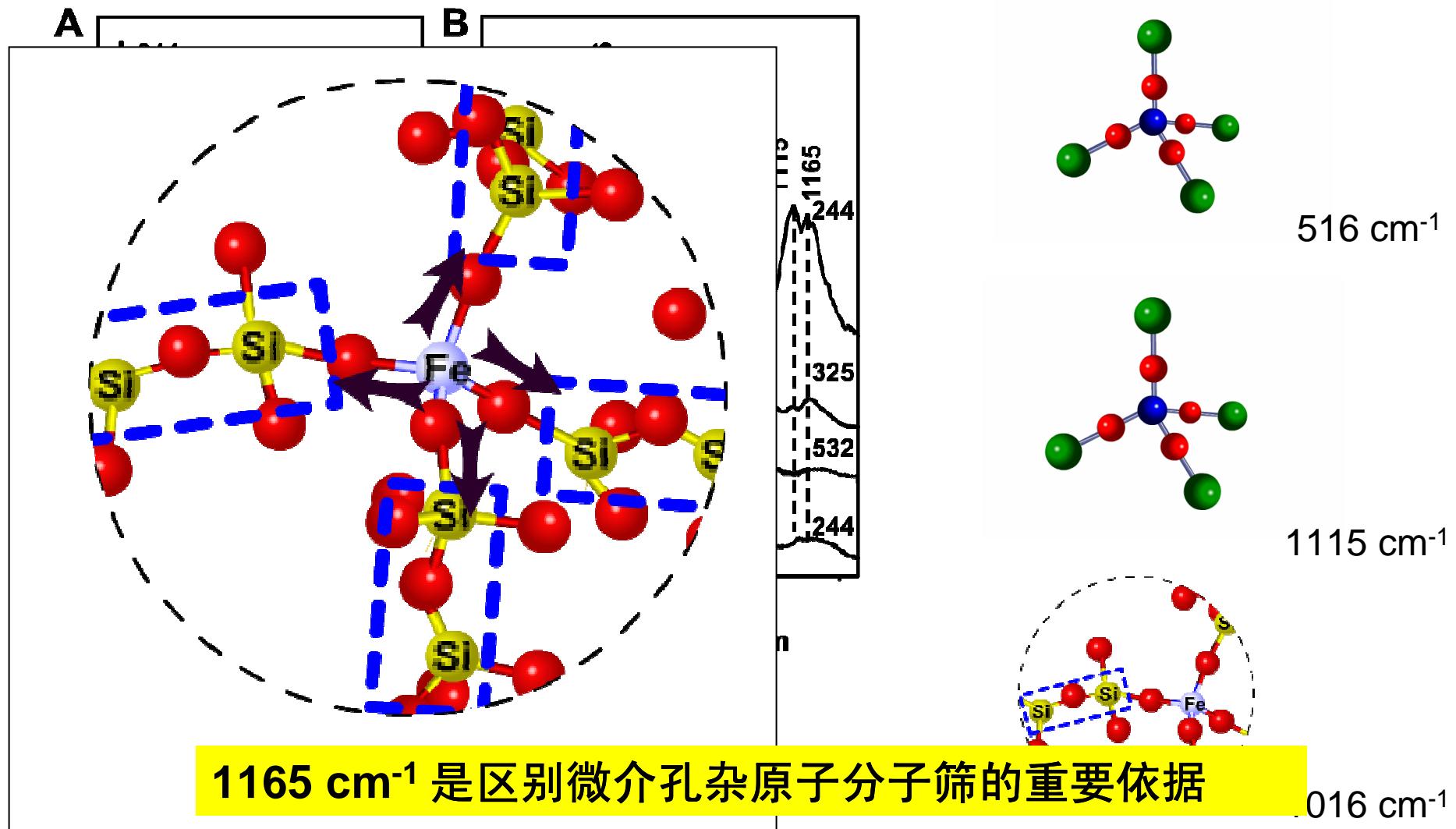
挑战三：分子筛中铁物种的分布非常复杂

挑战二：有机模板剂的信号严重干扰分子筛本征信号

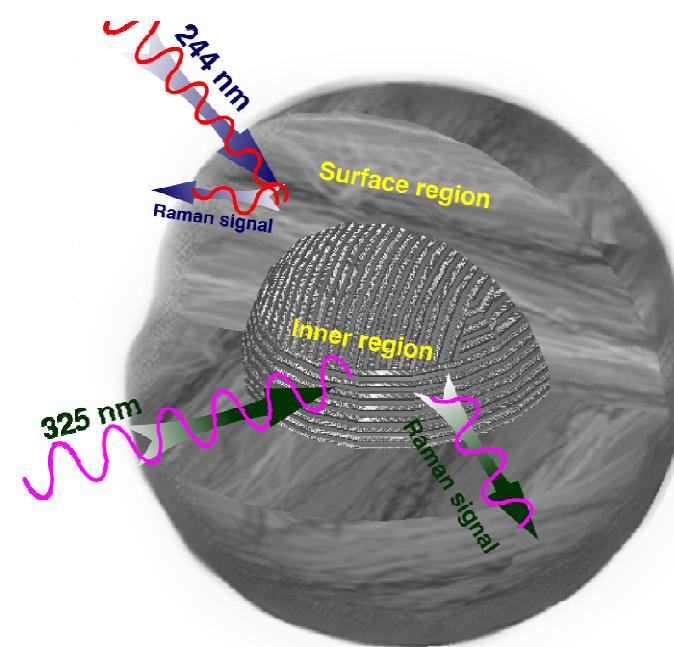
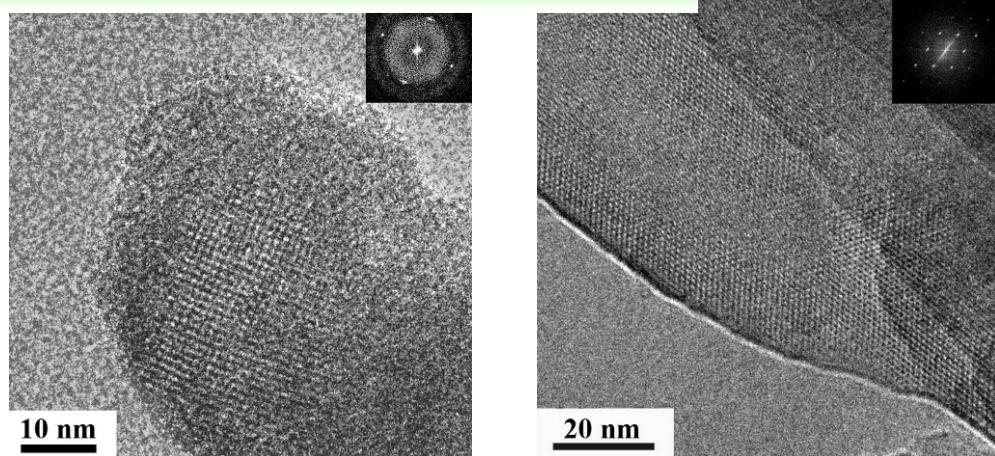
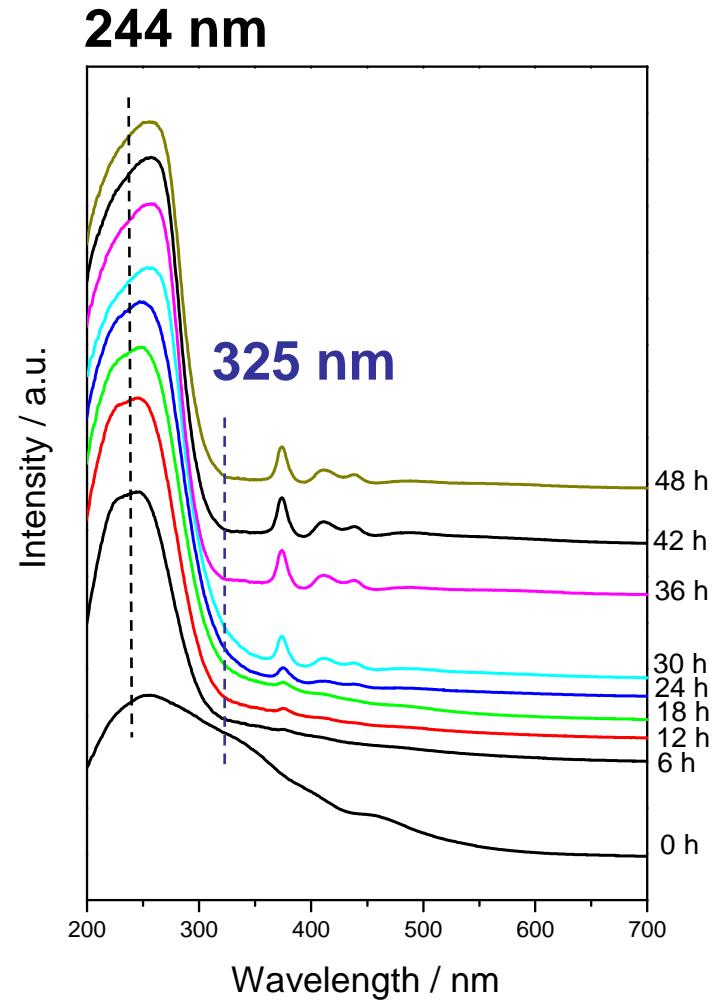
不同晶化时间的FeZSM-5紫外拉曼光谱



非有机模板剂体系合成的FeZSM-5的拉曼光谱

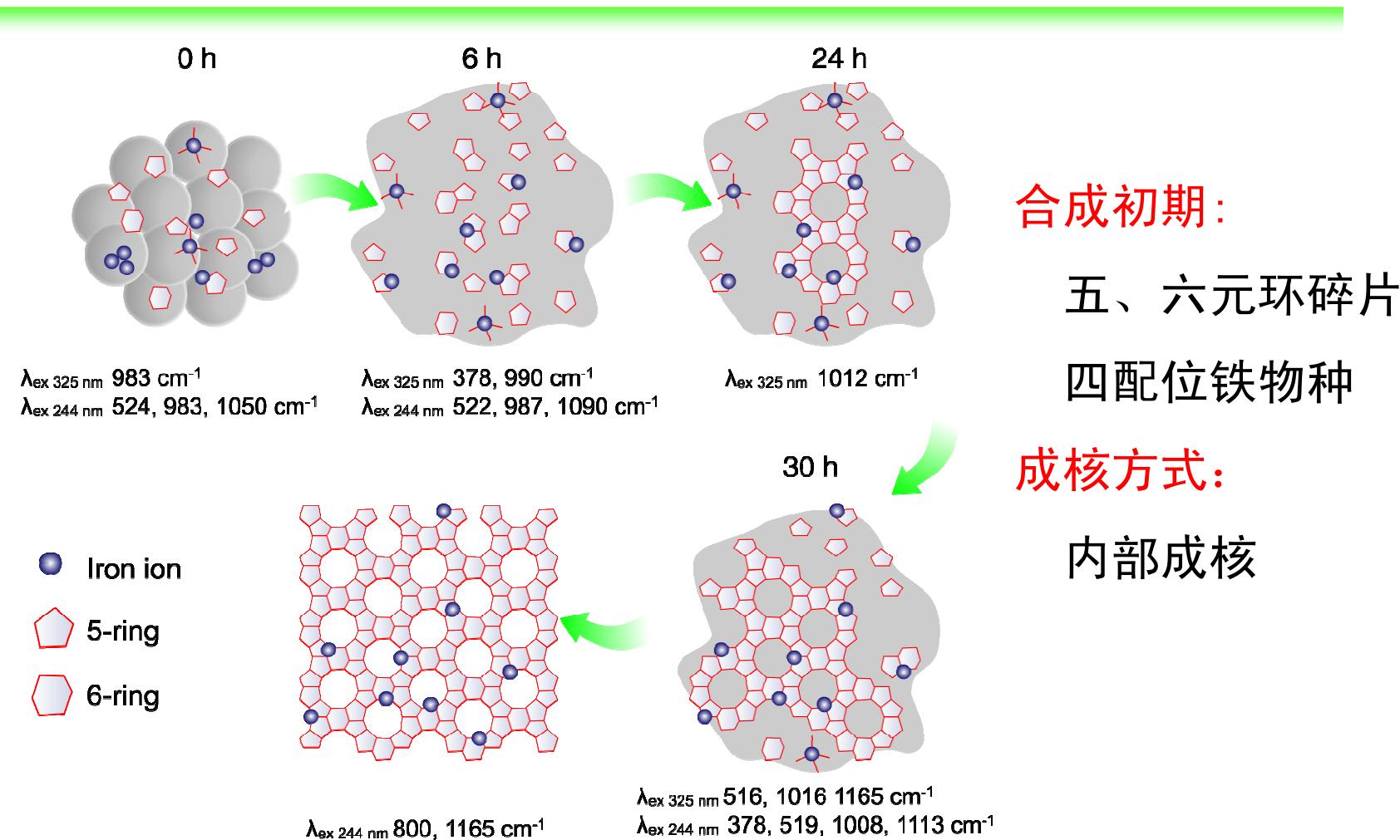


分子筛晶化中间物种的核壳模型



合成中间物具有无定形的壳和晶形的核，铁原子的配位状态在二者明显不同

FeZSM-5分子筛合成机理

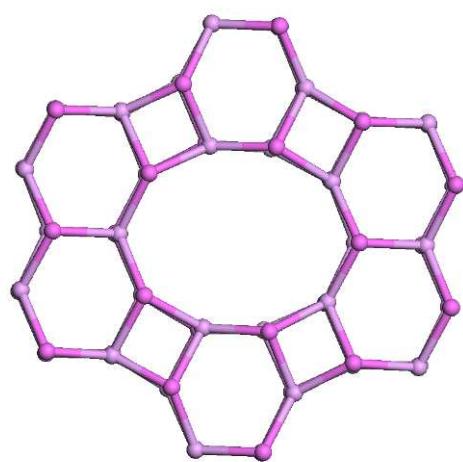


利用光谱的手段同时从分子层次、宏观结晶行为上研究了分子筛的成环、成核以及晶体生长行为

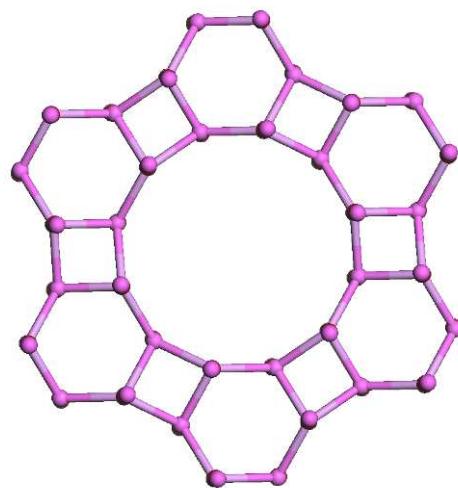
F.T. Fan, C. Li et.al., *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 3268-3276

含有有机模板剂分子筛形成机理研究

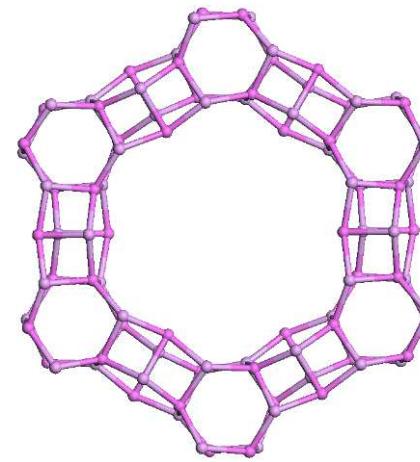
AIPO-5分子筛合成机理的原位紫外拉曼光谱研究



AIPO-11



AIPO-5

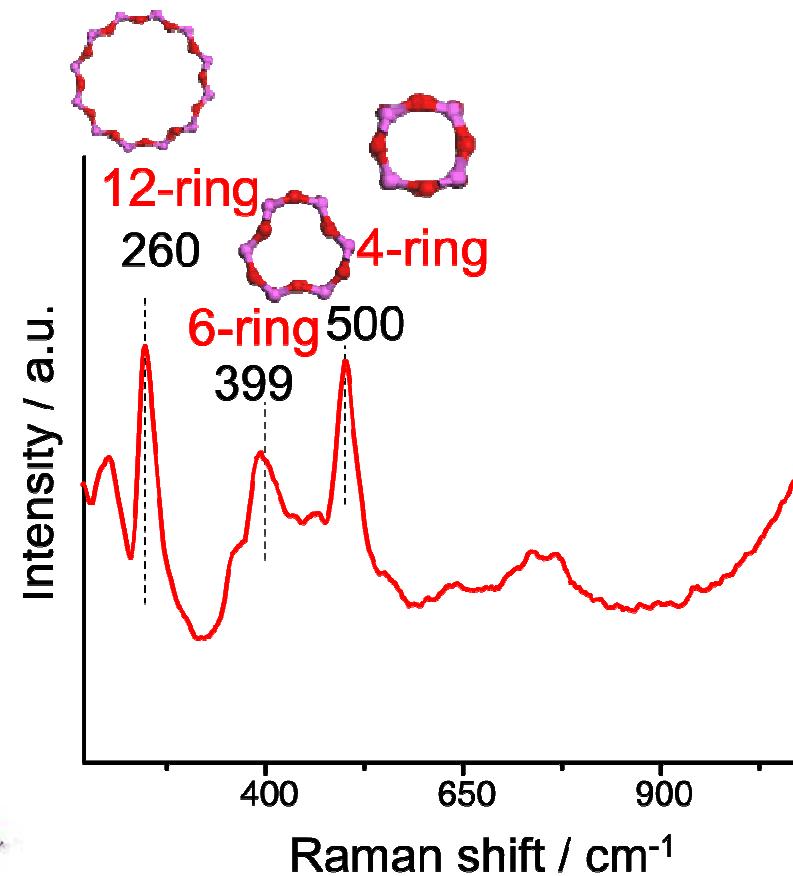
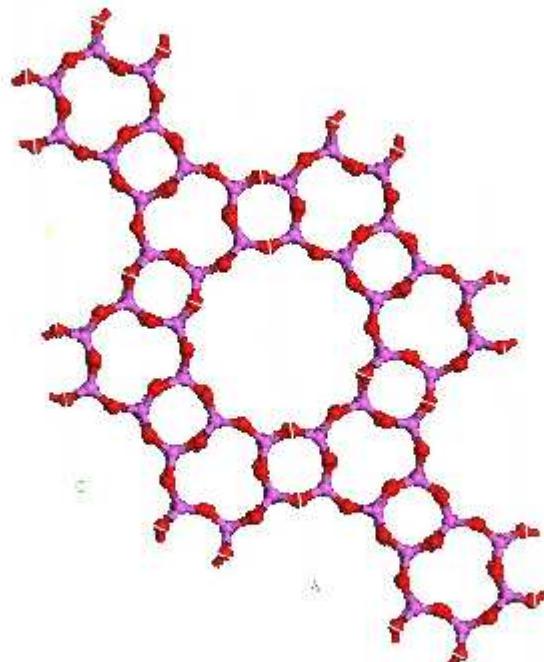


VPI-5

催化、分离、非线性光学效应和碳纳米管容器

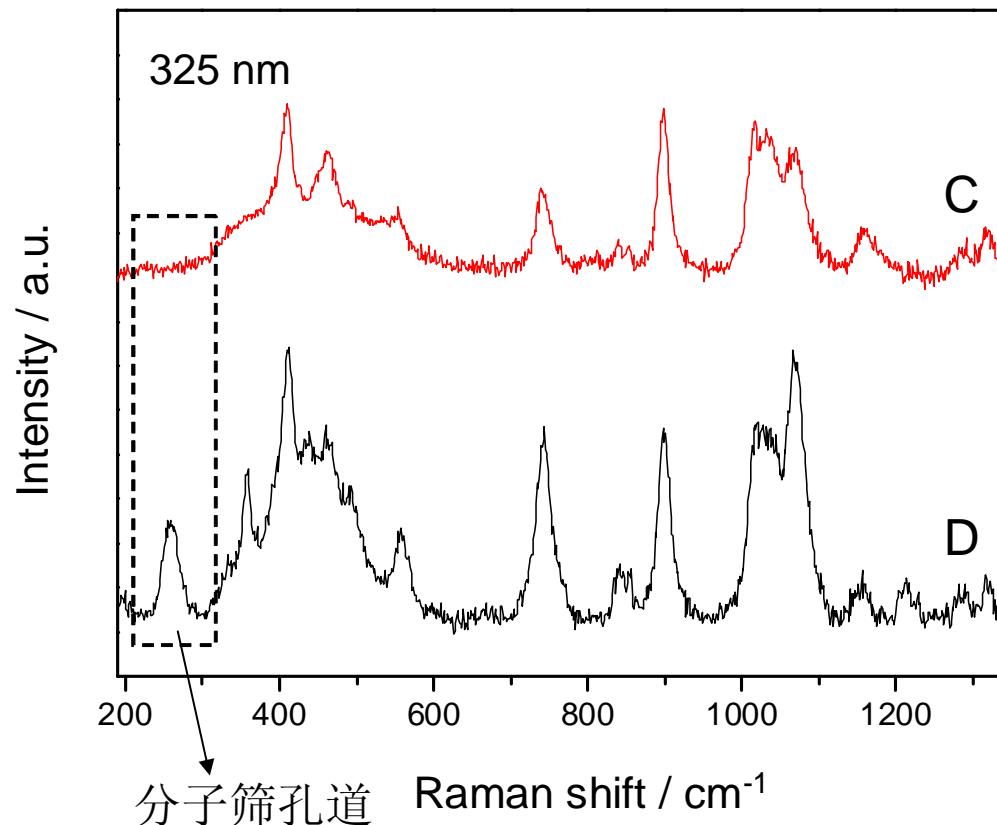
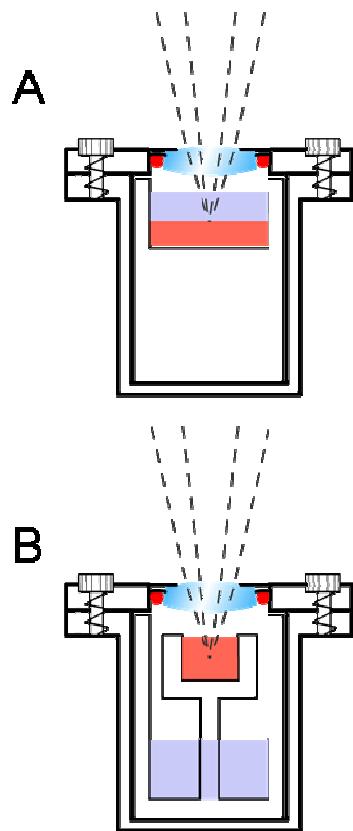
A1PO-5分子筛的结构及其拉曼光谱

1P₂O₅:1Al₂O₃:1TEA:10H₂O 453K 300 min



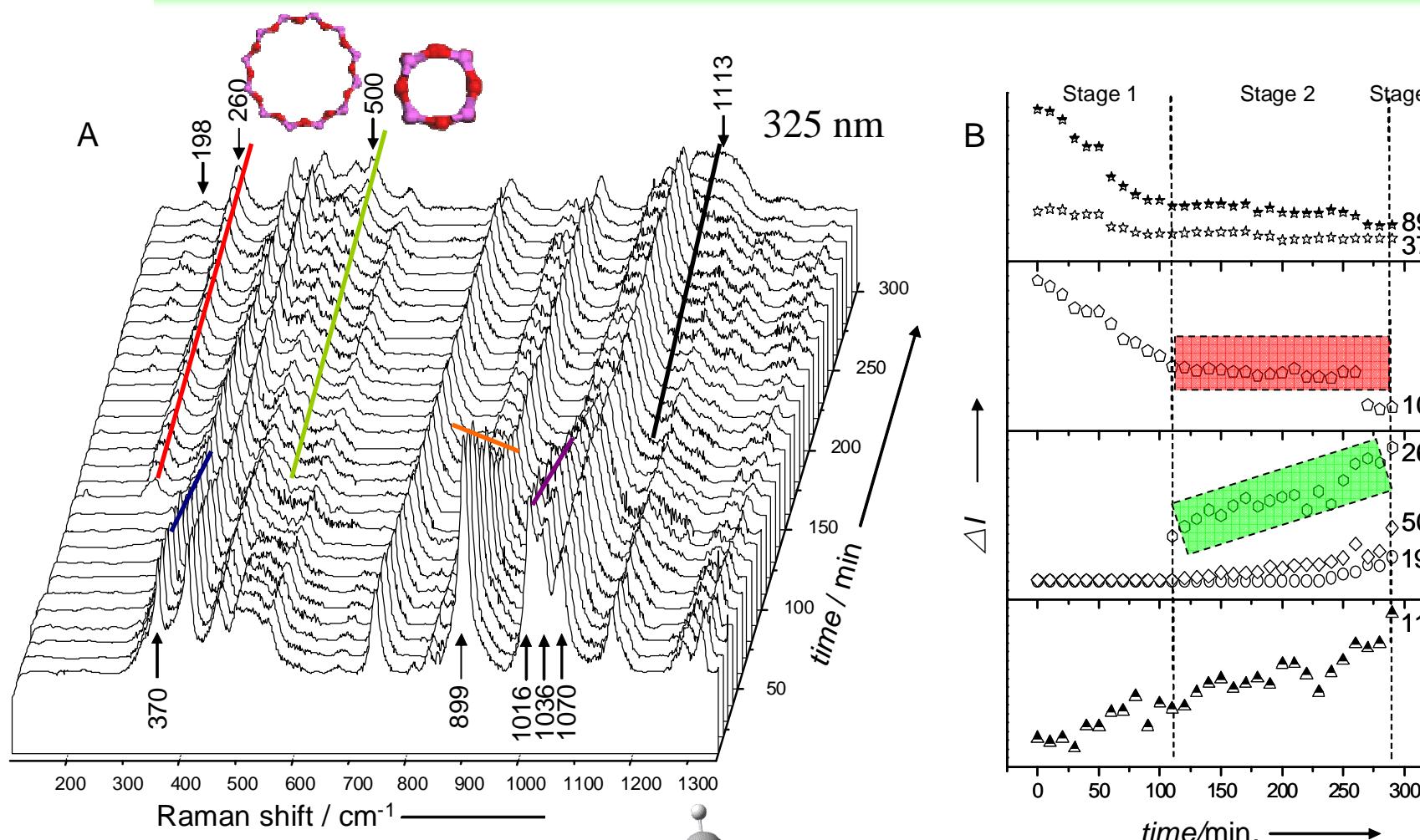
挑战：如何关联模板剂和分子筛的信息

研究含有有机模板剂分子筛合成的原位拉曼样品池

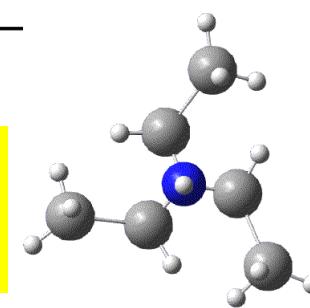


采用了双层结构原位池选
择性地得到了固相的信息

AlPO-5合成过程中的原位紫外拉曼光谱

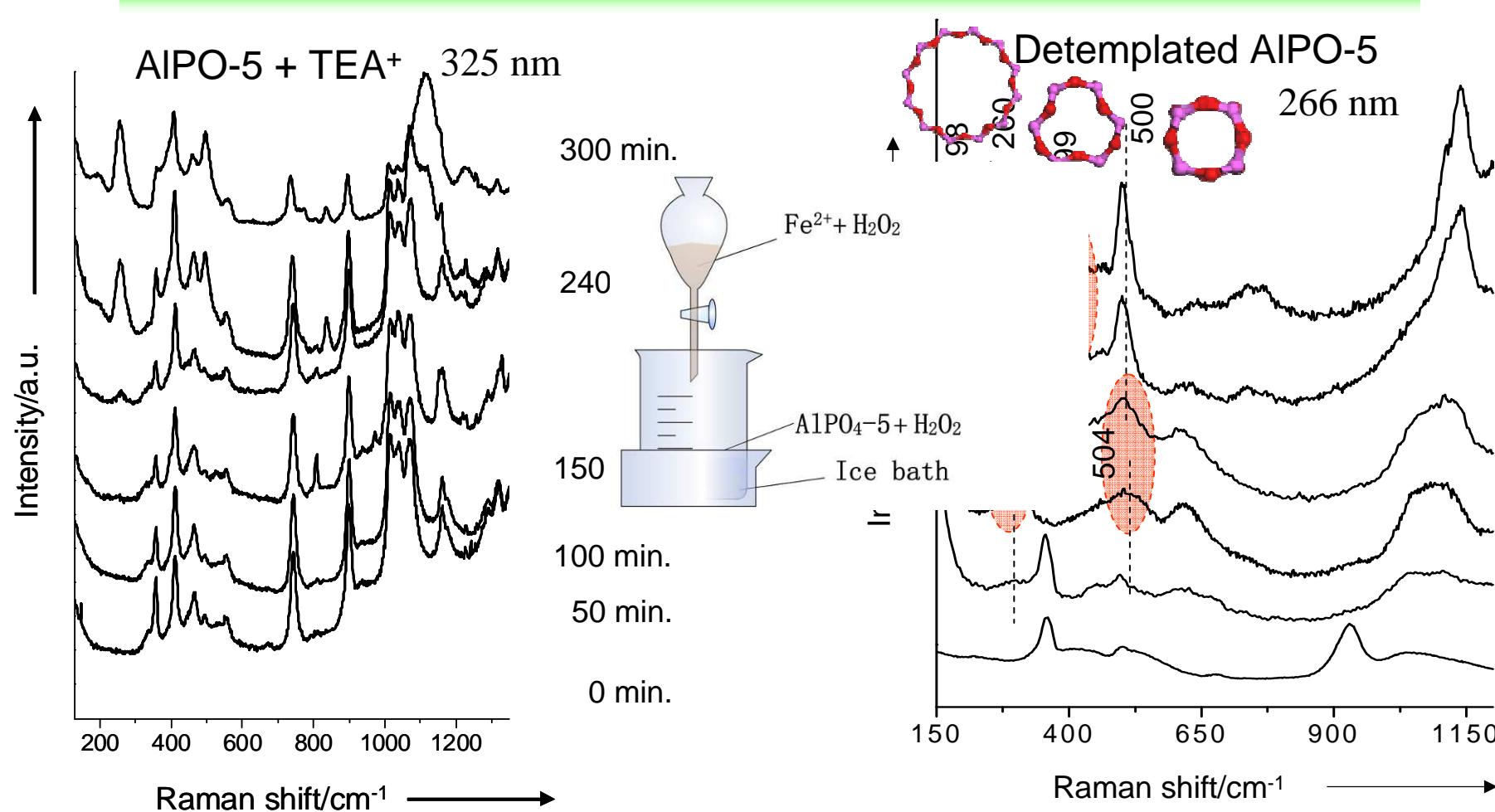


实现模板剂和分子筛
结构信息的同时检测



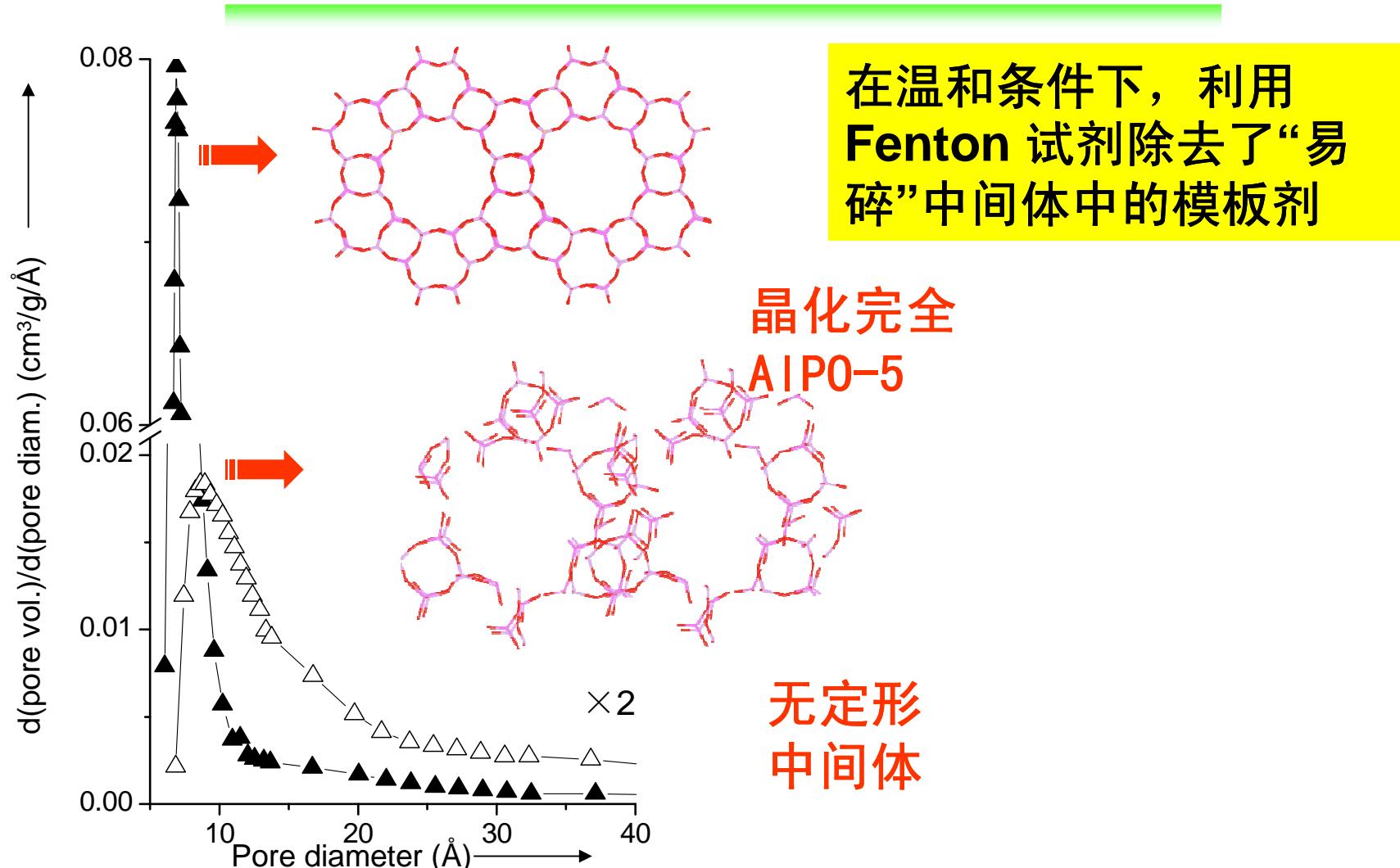
模板剂限域在孔道中C-C伸缩振动
受到影响造成 1016 cm^{-1} 谱峰的变化

从碎片到无机骨架的紫外拉曼光谱研究



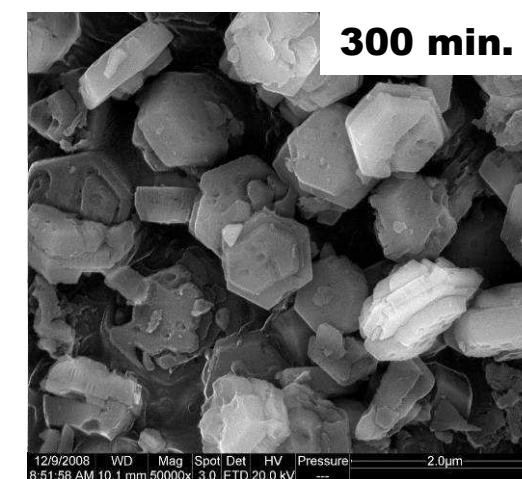
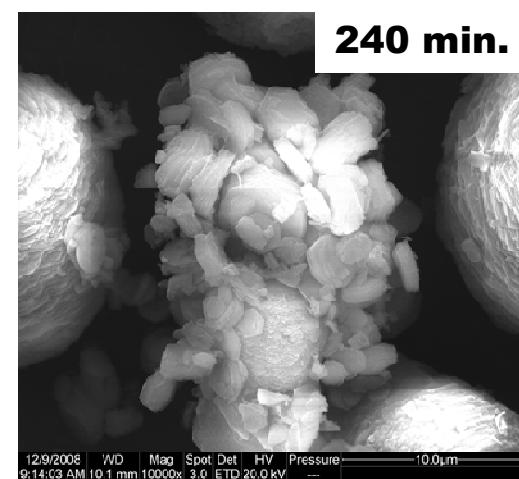
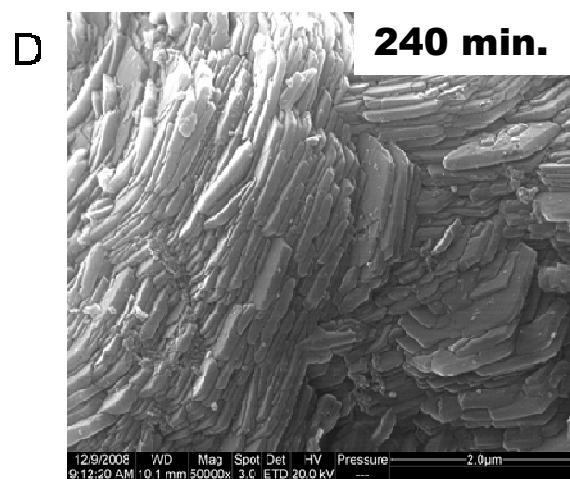
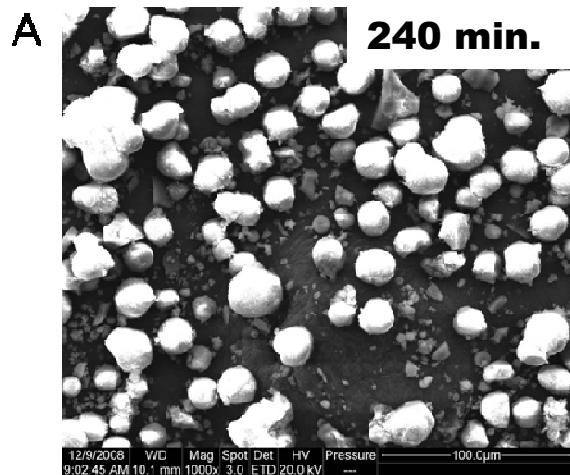
- ❖ 含有四元环的物种在合成初期已经形成
- ❖ 296 cm⁻¹的拉曼谱峰对应的物种是重要的中间物种，它包含四元环结构单元
- ❖ 六元环仅在合成后期形成，它的出现分子筛三维结构的形成有密切关系

合成中间体的孔径分析

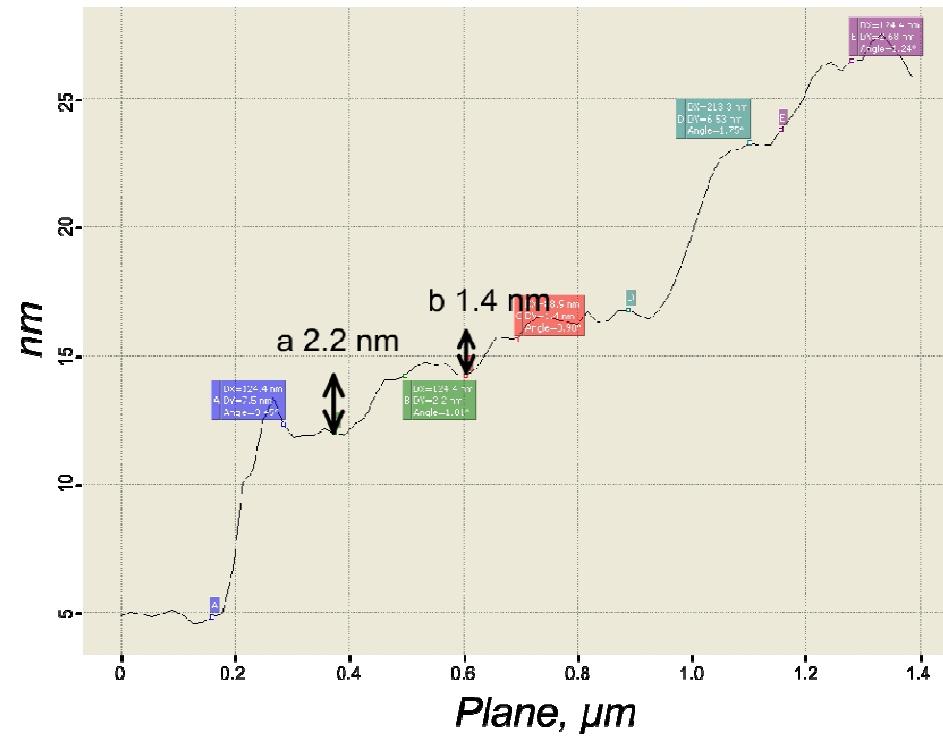
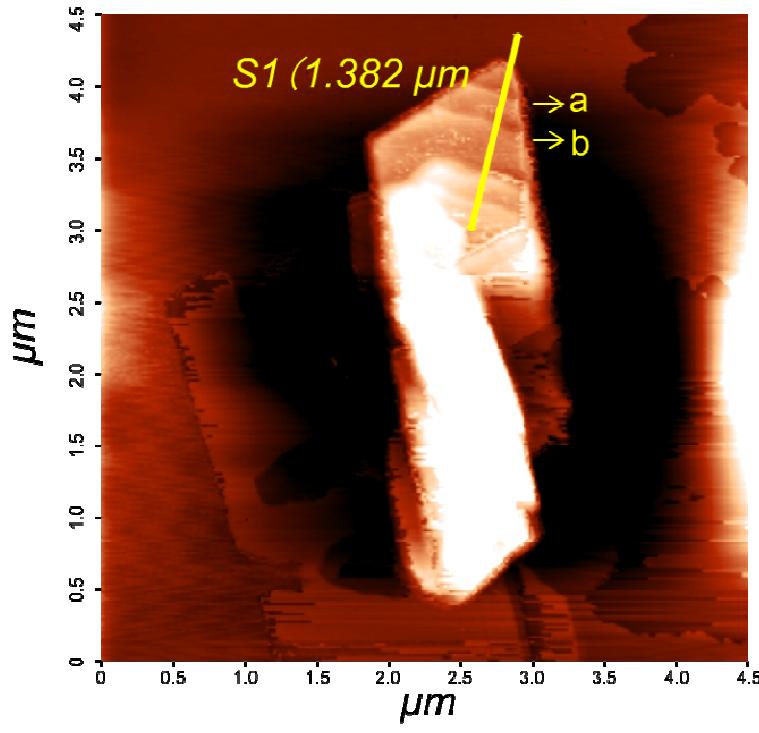


无定形中间体已经具有一定的微孔特征

AlPO-5合成过程的扫描电镜研究

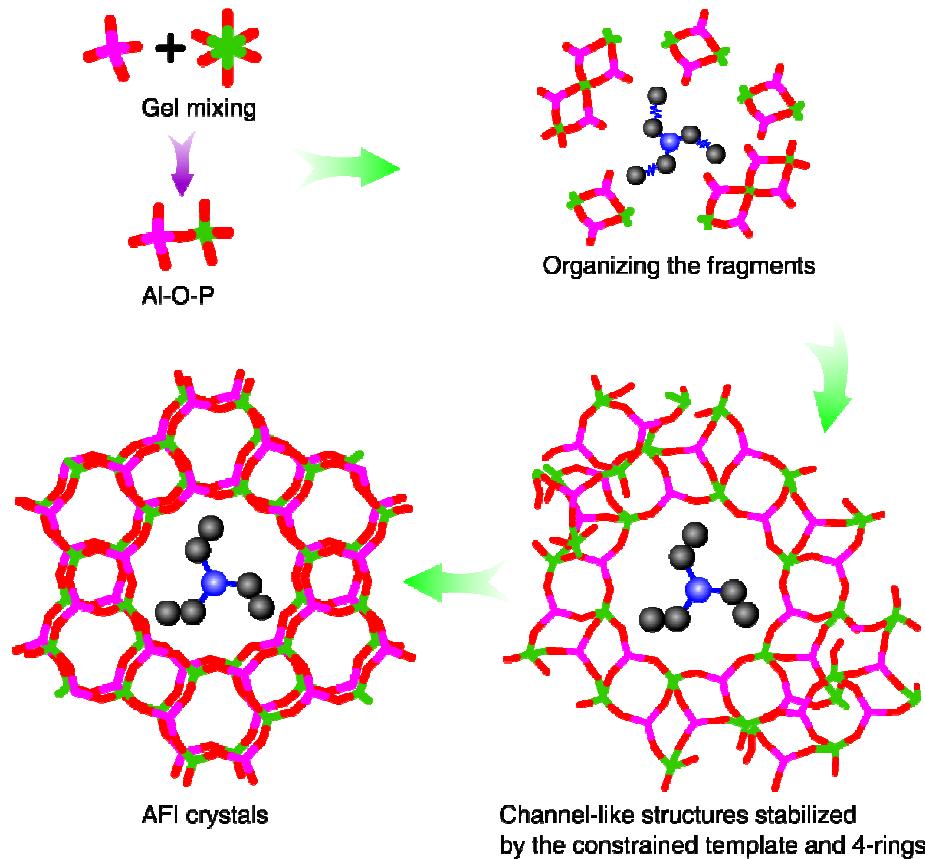


A1PO-5中间体维度特征的原子力显微镜研究



晶化240分钟A1PO-5样品表面台阶形貌的分析

AlPO-5合成机理



模板剂

初期: 组织无机物种

中间: 稳定四元环类似孔道中间体的存在

后期: 作用不明显

无机骨架

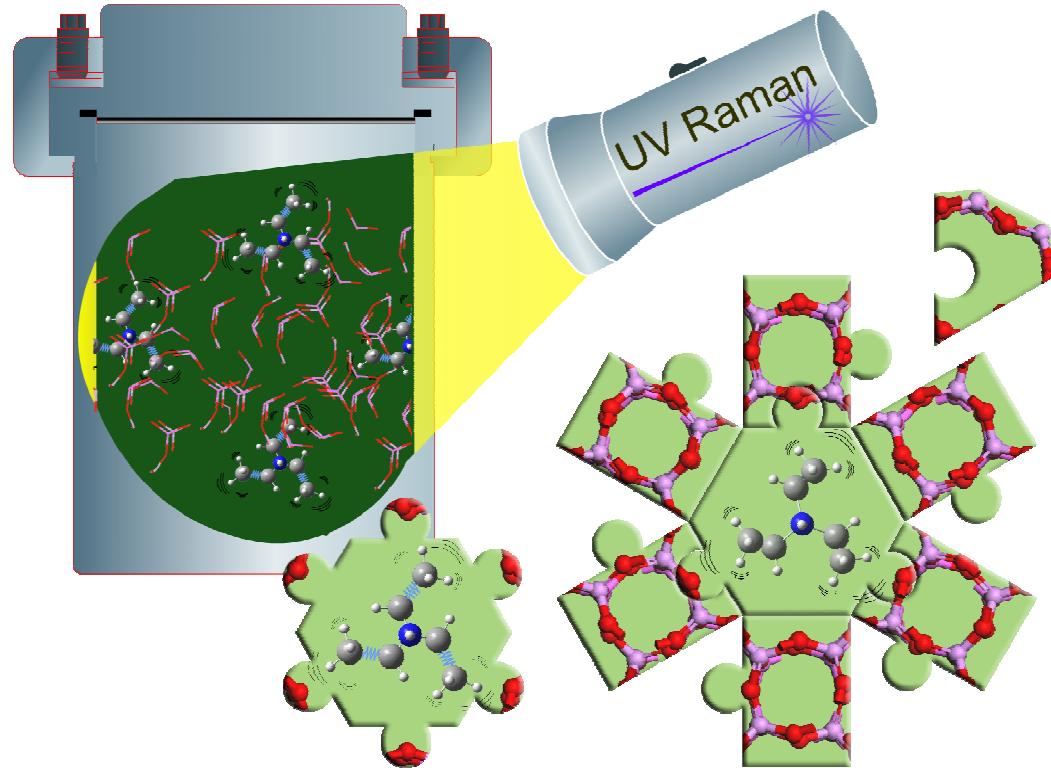
初期: 四元环

中间: 四元环类似孔道中间体

后期: 三维结构

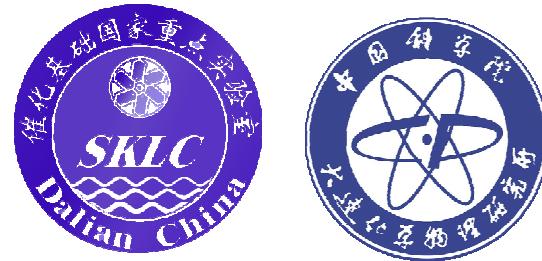
通过模板剂和分子筛结构信息的同时检测确定了仅含四元环类似孔道中间体的存在。

结论



紫外拉曼光谱在研究分子筛合成机理方面显示了很好的前景。结果表明，紫外拉曼光谱可以灵敏的检测出合成前体、中间物，杂原子活性物种、模板剂相互作用以及分子筛晶体的演化过程。对于分子筛合成机理的研究最终将用于指导分子筛的设计合成。

致谢



谢谢大家！



分子催化与原位表征组（503）