

精密测量院在沸石分子筛催化剂活性位研究方面获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/29720.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

精密测量院在沸石分子筛催化剂活性位研究方面获进展。

近日，中国科学院精密测量科学与技术创新研究院固体核磁共振与多相催化团队在脱铝沸石分子筛活性位的研究方面取

得进展。该团队利用自主开发的高分辨氢检测

二维 ^1H - ^{27}Al

Al相关谱固体NMR实验方法，发现在沸石分子筛脱铝过程中形成一类全新的由骨架五配位铝产生的Brønsted酸性位作为活性中心。这突破了人们关于分子筛中的Brønsted酸性位只能由骨架四配位铝产生的传统认知，并揭示了其精确结构和形成机制。

沸石分子筛作为晶态硅铝酸盐，以规则的微孔结构和可调变的酸性，在石油化工、生物质转化和精细化工的不同催化过程中得到应用。然而，在沸石分子筛预处理和催化过程中，分子筛不可避免地会接触水和高温环境，导致骨架脱铝，进而改变活性中心-酸性中心的结构和性能。这些变化与分子筛的超稳化、酸性协同增强和失活现象相关。因此，分子筛中铝物种的配位状态和微结构成为调控其酸性和催化活性的关键。长期以来，针对脱水（活化）状态下的分子筛，研究聚焦于与四配位Al(IV)相关的Brønsted酸性位（Al(IV)-BAS）以及与三配位Al(III)相关的Lewis酸性位。普遍认为，分子筛的Brønsted酸性位只能由骨架Al(IV)产生；而高温、蒸汽脱铝处理过程形成的五配位Al(V)被归属为具有Lewis酸性的非骨架铝物种。同时，由于脱水条件下的分子筛上铝物种的配位环境高度不对称，导致相应的一维 ^{27}Al

NMR谱图谱峰重叠严重，无法区分处于不同配位态的Al物种。

针对脱水分子筛上的

铝物种难以表征的问题，该研究利用基于J

耦合的二维 ^1H - $\{^{27}\text{Al}\}$ 相关固体NMR方法获取Y分子筛中 ^1H -O- ^{27}Al

Al化学键连接信息，排除空间临近原子干扰，为脱铝Y分子筛中由五配位铝产生的独特Brønsted酸性位（Al(V)-BAS）的存在提供了证据。以此为基础，该团队利用自主开发的高分辨氢检测二维多量子 ^1H - $\{^{27}\text{Al}\}$

Al}异核相关固体NMR实验方法，提高了间接维 ^{27}Al

Al谱分辨率，区分了不同配位态Al物种。研究

结合 ^1H - ^1H

H同核双量子相关固体NMR实验，揭示了由Al(V)产生的独特Brønsted酸性位结构。这一结构包含两个相邻的Brønsted酸性质子和一个铝羟基。同时，碱性探针吡啶吸附的 ^1H - $\{^{27}\text{Al}\}$ MQ-HETC

OR实验证实，与传统Al(IV)-BAS相比，该Al(V)-BAS具有更强的酸性，并可能在各种酸催化反应中发挥作用。

进一步，结合理论计算，研究提出了Al(V)-BAS的形成机制——在脱铝过程初期，水分子在分子筛骨架Al(IV)上发生直接解离，而不使骨架Al-O键断裂，产生独特的Al(V)-BAS酸性位。与脱铝过程中水分子和骨架Al(IV)相互作用会导致Al-

O键的逐级断裂的传统观点不同，该研究揭示了新的水分子与分子筛骨架的作用模式。进而，研究发现，具有CHA结构的SSZ-13分子筛存在Al(V)-BAS，表明该酸性位的产生不依赖于分子筛的拓扑结构。

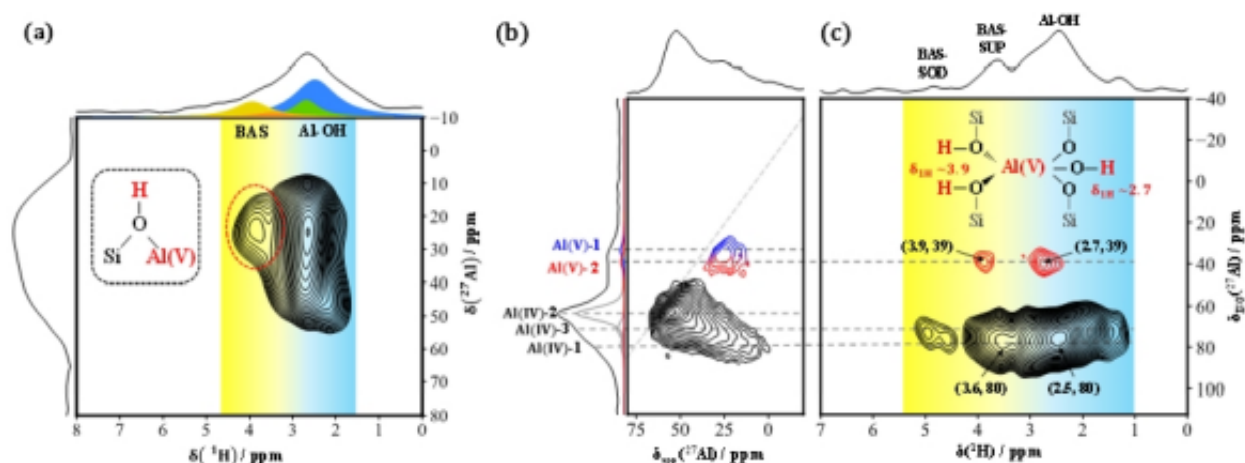
上述成果对于探讨分子筛的酸性和催化活性调控机制具有重要意义，展示了先进的高分辨二维固体NMR实验方法在原子-分子尺度挖掘催化材料微观结构信息的潜力。

相关研究成果以Revealing the Brønsted Acidic Nature of Penta-Coordinated Aluminum Species in Dealuminated Zeolite Y with Solid-State NMR

Spectroscopy为题，发表在《美国化学会志》(JACS

)上。研究工作得到科学技术部、国家自然科学基金委员会、中国科学院及湖北省的支持。

论文链接



脱铝Y分子筛的二维 $^1\text{H}\{-^{27}\text{Al}\}$ 耦合相关谱 (a)、二维 ^{27}Al MQMAS谱 (b) 和二维 $^1\text{H}\{-^{27}\text{Al}\}$ MQ-HETCOR相关谱 (c)

研究团队单位：精密测量科学与技术创新研究院

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发