研究揭示溶剂占据调控分子筛微孔催化扩散机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/42084.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！

分子筛具有规则的纳米孔道，分子尺寸与孔径之间的匹配关系是理解其吸附、扩散和择形催化性能的重要基础。传统观点认为，当反应分子尺寸接近甚至超过分子筛孔口时，其进入微孔并接近内部活性位将受到限制。因此，针对大分子催化反应，已有研究主要集中于构筑介孔、缩短扩散路径或开发更大孔径的分子筛材料。

近日，中国科学院大连化学物理研究所科研团队在分子筛限域催化与分子扩散机制研究方面取得进展。研究发现，大分子能否进入传统分子筛微孔并接近内部活性位，不仅取决于分子尺寸与孔径的匹配关系，还受到溶剂分子在孔道内竞争吸附与空间占据的调控。

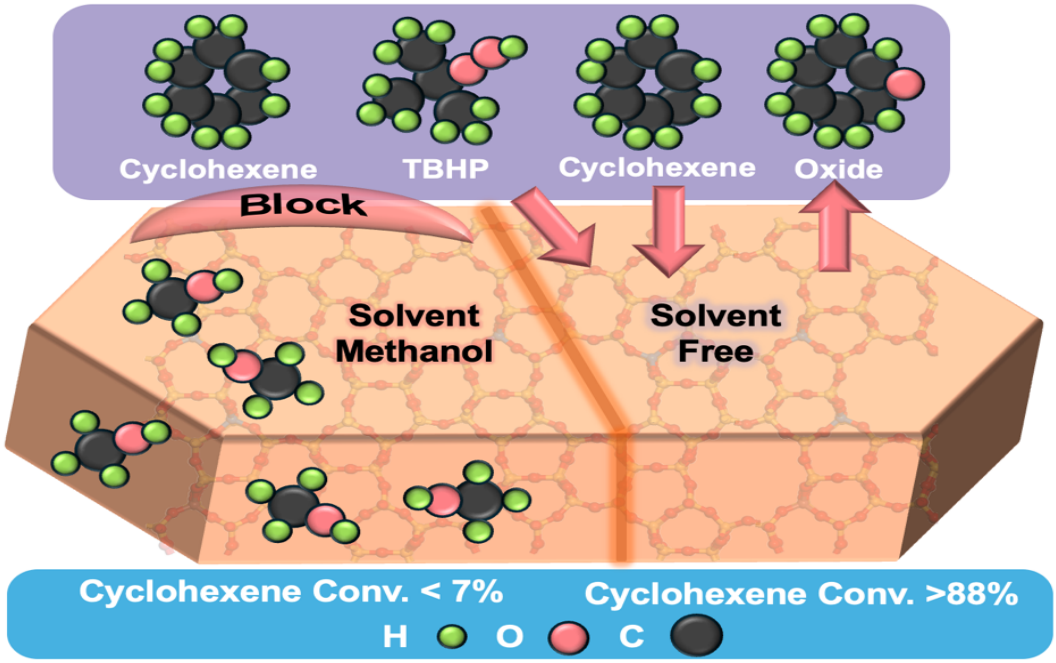
团队以传统微孔钛硅分子筛TS-1催化环己烯环氧化为模型体系。结果显示，在甲醇溶剂中，环己烯转化率低于6.9%，而在不额外加入反应溶剂的条件下，转化率最高可达88.8%，环氧化物选择性保持在89%以上，且这一提升并未改变TS-1本征MFI微孔结构。结合竞争吸附实验、同步辐射X射线吸收谱、iDPC-STEM、PFG-NMR、智能重量分析及分子动力学模拟，团队证实环己烯并非被MFI十元环孔口完全排斥。当孔道处于空置或弱占据状态时，部分环己烯能够进入微孔。而尺寸更小的甲醇会优先占据孔口、孔道及Ti活性中心附近的有限空间，降低环己烯进入微孔和接近活性位的概率。

团队还提出“溶剂门控”概念，即溶剂不仅是液相反应介质，还可通过竞争吸附和孔体积占据，调
控反
应分子对
微孔内部活性位的
实际可达性。相关规律在不同形貌TS
-1、环辛烯、环十二烯等反应底物，以及Ti-MOR、Ti-MWW和Ti-
MCM-41等钛硅多孔催化剂中均得到验证。

该研究将传统的“静态孔径控制”认识拓展至孔径、框架动态性、分子构象、吸附热力学及多组分竞争占据共同作用的催化扩散影响机制，为通过调控溶剂和限域微环境提高微孔活性位利用率提供了新思路。

相关研究成果发表在《美国化学会志》（*Journal of the American Chemical Society*）上。研究工作得到国家自然科学基金委员会等的支持。

论文链接



研究揭示溶剂占据调控分子筛微孔催化扩散机制

研究团队单位：大连化学物理研究所

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转发