

## 催化材料的紫外拉曼光谱研究

范峰滔<sup>1,2</sup>, 徐 倩<sup>1,2</sup>, 夏海岸<sup>1</sup>, 孙科举<sup>1</sup>, 冯兆池<sup>1</sup>, 李 灿<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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, 辽宁大连 116023

<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 综述了在过去的几年中, 我们研究组利用紫外拉曼以及共振拉曼光谱技术在含过渡金属的微孔和介孔材料中活性位结构的表征. 分子筛合成机理以及氧化物表面相结构研究中取得的进展. 微孔-介孔材料骨架中超低含量的孤立的过渡金属离子或氧化物包括 TS-1, Ti-MCM-41, Fe-ZSM-5, Fe-SBA-15 和 V-MCM-41 等能够通过紫外拉曼光谱可靠、准确地鉴别出来. 利用紫外拉曼可避开荧光和增加灵敏度的特点, 利用自行设计的可用于原位研究水热合成过程的原位紫外拉曼光谱池, 对几种典型分子筛 (X 型分子和 Fe-ZSM-5) 的合成过程实现了拉曼光谱研究. 结果表明, 紫外拉曼光谱可以灵敏地检测出合成前体、中间物以及分子筛晶体的演化过程. 此外, 通过共振拉曼光谱研究了 Fe/ZSM-5 上的活性中心以及活性氧物种. 结果表明, 这种具有高活性的氧物种是一种双原子铁物种上的过氧离子, 反应的中间物种类似于单加氧酶中的铁络合物. 紫外拉曼光谱对氧化锆和氧化钛等氧化物的研究中发现, 氧化物的表面与体相结构不同. 这一发现对于催化材料的研究有着非常重要的意义, 因为大多数的催化材料性质主要取决于它的表面结构. 例如, 在氧化钛体系中, 将用紫外拉曼光谱鉴定出的表面物相信息与氧化钛光催化活性相关联, 提出了“锐钛矿-金红石表面异相结增强光催化活性”的新概念.

**关键词:** 紫外拉曼; 原位拉曼; 微孔和介孔材料; 杂原子分子筛; 合成机理; 相变

中图分类号: O643

文献标识码: A

## UV Raman Spectroscopic Characterization of Catalytic Materials

FAN Fengtao<sup>1,2</sup>, XU Qian<sup>1,2</sup>, XIA Haian<sup>1</sup>, SUN Keju<sup>1</sup>, FENG Zhaochi<sup>1</sup>, LI Can<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

<sup>2</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China

**Abstract:** UV Raman spectroscopy is becoming a powerful technique for catalysis as well as many other fields such as chemistry, physics, biology, and material science mainly because it can avoid the fluorescence interference occurring in visible Raman spectra and concurrently enhance the Raman signal owing to the short wavelength and resonance Raman effect. This article reviews the recent advances in catalytic characterization using UV Raman spectroscopy, including the characterization of highly dispersed transition metal oxides on supports, transition metal ions in the framework of microporous and mesoporous materials, the synthesis mechanism of zeolites, and the surface phase of metal oxide catalysts. One of the advances is the successful identification of highly isolated transition metal ions incorporated in the framework of microporous and mesoporous materials such as TS-1, Ti-MCM-41, Fe-ZSM-5, Fe-SBA-15, and V-MCM-41 base on the UV resonance Raman effect. Moreover, in an effort to gain a greater understanding of the formation mechanism of zeolites, we have recently developed an apparatus capable of studying hydrothermal reactions in situ UV Raman spectroscopy by taking the advantage of UV Raman spectroscopy. The synthesis mechanism of microporous materials (such as zeolite X and Fe-ZSM-5) has been investigated, which can sensitively detect the precursors and intermediates evolved in the synthesis solution and gels. In addition, the active sites and the structure of Fe-ZSM-5 with highly dispersed transition metal oxides on zeolite supports have been studied through resonance Raman spectroscopy. The results demonstrated that the active oxygen species have been identified as the peroxide bridged di-nuclear iron species, and the reaction intermediates bear a degree of resemblance to the iron complex in soluble methane monooxygenase (sMMO). Another finding by UV Raman spectroscopy is that the phase transformation in the surface region of most metal oxide nanoparticles (such as ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>) is remarkably different from that in their bulk. This finding is extremely important to catalysis because the catalytic performance is generally dependent on the

收稿日期: 2009-06-04. 第一作者: 范峰滔, 男, 1981 年生, 博士研究生. 共同第一作者: 徐 倩, 女, 1982 年生, 博士研究生.

联系人: 李 灿. Tel: (411)84379070; Fax: (411)84694447; E-mail: canli@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20773118, 20673115); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2003CB615806, 2004CB720607, 2005CB221407).

surface phase. For example, UV Raman spectroscopic study clearly demonstrates that the generation of surface-phase junction on  $\text{TiO}_2$  catalyst can significantly enhance the photocatalytic activity for hydrogen production.

**Key words:** UV Raman; in situ Raman; microporous and mesoporous material; transition metal-containing microporous and mesoporous material; synthesis mechanism; phase transformation

催化科学与技术的发展与催化研究方法的发展是密不可分的. 特别是在催化新材料和新反应的不断探索过程中, 新表征技术起着很重要的作用. 在过去几十年中, 特别是自 20 世纪 60 年代以来, 催化研究领域发展了一系列新的表征方法, 几乎利用了现代科学发展所派生出来的所有新技术, 包括基于光、声、电、磁、电子、原子、离子和热的原理的现代物理技术. 拉曼光谱的发现距今已有 80 余年, 激光技术的兴起使拉曼光谱成为激光分析中最活跃的研究领域之一. 激光拉曼和红外光谱相辅相成, 成为进行分子振动和分子结构鉴定的有力工具. 近年来, 随着材料科学、激光和同步加速器技术以及纳米技术的重大进展, 拉曼光谱在催化研究等领域应用的机会和可能性越来越多. 尤其在催化领域的研究中, 拉曼光谱在担载型金属氧化物、分子筛、原位反应和吸附等研究中取得了丰硕的成果.

拉曼光谱之所以在催化研究的应用中发展迅速, 主要有如下几个方面的原因: ①拉曼光谱能够提供催化剂本身以及表面上物种的结构信息, 这是认识催化剂和催化反应最为重要的信息; ②拉曼光谱较容易实现原位条件(高温、高压、复杂体系)下的催化研究; ③拉曼光谱可用于催化剂制备的研究, 特别是对催化剂制备过程进行从水相到固相的实时研究, 这是许多其它光谱技术难以做到的; ④近年来随着探测器灵敏度的大幅度提高和光谱仪的改进, 拉曼光谱的信噪比大大提高. 但拉曼光谱在应用中也存在着一些困难, 其中荧光干扰和灵敏度较低是阻碍其广泛应用的最主要的问题. 近年来发展起来的紫外拉曼光谱技术有效地解决了催化研究中所遇到的上述问题, 大大扩展了拉曼光谱的应用范围.

本文着重介绍了我们研究组在利用紫外拉曼以及共振拉曼技术表征含过渡金属的微孔和介孔材料中活性位结构方面取得的进展, 以及最近发展起来的一种适用于原位紫外拉曼光谱研究水热反应的装置及其在研究分子筛合成机理中的应用. 此外, 对于氧化锆、氧化钛以及钼酸铁等在紫外区有强吸收的

材料的表面相变以及表面相组成的研究, 紫外拉曼光谱也显示了其独特的优势, 特别是对半导体材料的光催化性能研究具有很大的优势.

## 1 含过渡金属物种的微孔-介孔分子筛材料的紫外拉曼光谱表征

分子筛是一类广泛应用于工业的催化剂和催化材料<sup>[1]</sup>. 其中微孔分子筛由于其规则的三维孔道结构常被用于裂解、异构化、烷基化、聚合、脱氢、羰基化和芳构化等重要的工业催化过程. 介孔材料由于其高的比表面积、规则的孔道结构和较大的可调节孔径(2~50 nm), 且传质性能优于微孔分子筛, 因而成为固载催化剂的理想载体<sup>[2]</sup>. 将微孔分子筛和介孔分子筛材料中的硅元素和铝元素用其它元素(特别是过渡金属元素)同晶取代, 可以有效地改变分子筛材料的物理化学性质<sup>[3]</sup>. 过渡金属取代的微孔和介孔材料, 例如 Fe-ZSM-5, TS-1 和 Ti-MCM-41, 在选择性催化反应中已显示出独特的性能<sup>[1,4-8]</sup>.

过渡金属取代的微孔和介孔分子筛材料的性质往往取决于过渡金属的组分及结构. 所以, 研究分子筛材料中含过渡金属活性位的结构以及分子筛合成机理将有助于发展新型的更高活性和选择性的分子筛基催化剂<sup>[9]</sup>. 许多表征手段曾被用来研究过渡金属杂原子分子筛中过渡金属物种的结构和价态等信息, 例如穆斯堡尔谱、X 射线光电子能谱(XPS)、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和紫外-可见吸收光谱等<sup>[10-16]</sup>. 然而, 由于分子筛体系中能够引入的杂原子的含量一般很低, 因此很难得到杂原子的相关信息. 只有对杂原子分子筛进行大量的表征之后, 通过综合分析才能得到初步的结果<sup>[3]</sup>.

拉曼光谱技术能够提供物质的结构信息, 因此是一种潜在的、强有力的表征微孔和介孔材料的手段. 但对于传统拉曼光谱技术, 激发光的光源通常位于可见区, 而大多数物质的荧光也处于可见区, 所以荧光干扰是谱图采集过程中一个很难避免的问题. 特别是微孔分子筛和介孔材料, 它们往往含有有机模板剂、杂质以及表面缺陷等物种, 这些物种经过激

光源照射后会发出非常强的荧光, 严重干扰拉曼光谱的收集, 从而使常规拉曼光谱很难用于分子筛材料的表征。

如果能将激发光从可见区移到紫外区, 就有可能成功避开荧光的干扰(见图 1(a)). 这是因为荧光通常出现在 300~700 nm 区域或者更长波长区域, 而在紫外区的某一波长以下荧光极少出现. 因此, 对于许多在可见拉曼光谱中存在强荧光干扰的物质, 例如氧化物和积碳等, 通过紫外拉曼光谱技术就可以成功地避开荧光干扰, 从而得到信噪比较高的拉曼光谱. 图 1(b) 给出了 AlPO-5 在 244, 325 和 532 nm 激发下的拉曼光谱图. 由图可以看出, 当激发线位于 532 nm 时, 拉曼光谱被强荧光所覆盖. 将激发线蓝移至 325 nm 时, 荧光信号大大减弱, 但此时仍然存在一定的荧光背景. 而当激发线继续蓝移至 244 nm 时, 荧光已经完全消失, 得到了信噪比非常高的 AlPO-5 的拉曼光谱. 从这个例子可以看出, 紫外共振拉曼光谱技术由于能避开荧光, 可以成功用于微孔和介孔分子筛材料的表征. 此外, 不同的分子筛有着其特征的拉曼谱峰, 通过紫外拉曼光谱可以准确地分析、鉴别不同类型的分子筛<sup>[17]</sup>. 当激发光波长更短时, 拉曼散射界面更大, 因此紫外拉曼光谱的灵敏度远远高于可见或近红外拉曼光谱.

紫外拉曼光谱技术的另一个突出特点是, 当将紫外拉曼用于表征分子筛体系时, 由于一些组分在紫外区有明显的吸收, 紫外光可以选择性地激发这些组分相应的信息, 从而使与这些组分相关的拉曼信号大大增强, 得到共振拉曼光谱. 如图 2(b) 所示,

位于 250 和 400 nm 的吸收带分别对应于两种不同组分 X 和 Y. 250 和 450 nm 激发光分别位于这两个吸收带的中心附近(图 2(c)). 根据共振拉曼原理, 当选择 250 nm 作为拉曼光谱激发光时, X 组分相关的拉曼谱峰的强度会显著增强, 而当选择 450 nm 激发光时, Y 组分相关的拉曼谱峰的强度会显著增强. 相对于普通拉曼(非共振拉曼), 共振拉曼光谱的强度可以增大几个数量级. 这对于研究杂原子分子筛而言非常重要. 由于分子筛体系中位于骨架或半骨架位的过渡金属杂原子物种相应的骨架氧到过渡金属之间的电荷跃迁一般位于紫外区, 例如 Fe-ZSM-5 位于 250 nm, TS-1 位于 220 nm, V-MCM-41 位于 280 nm, 因此基于共振拉曼光谱原理, 选择合适的紫外激发光共振激发这些过渡金属物种, 就可以得到其特征拉曼光谱信息. 利用紫外共振拉曼光谱的这些优点可以鉴定分子筛材料中高度隔离的骨架或半骨架过渡金属物种. 所以, 紫外共振拉曼光谱技术是一种非常重要的可用来表征分子筛材料中过渡金属物种的表征手段.

### 1.1 TS-1 和 Ti-MCM-41 中骨架 Ti 的鉴定

含 Ti 分子筛材料, 如微孔 TS-1 和 TS-2 以及介孔 Ti-MCM-41, Ti-HMS 和 Ti-MCM-48, 具有很好的选择氧化的特性<sup>[1,5-8]</sup>, 因此无论在工业上还是在学术上都引起了人们极大的研究热情. 在这些含 Ti 分子筛材料中, TS-1 分子筛利用过氧化氢为氧化剂在温和条件下可以将多种有机物选择氧化, 并且表现出很高的活性和选择性, 例如苯酚羟基化反应和仲醇氧化为酮的反应. 一般来讲, TS-1 分子筛中骨架 Ti

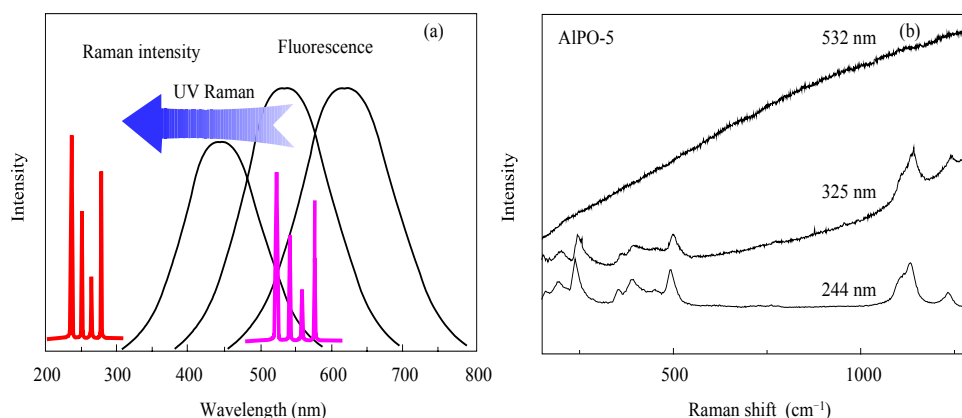


图 1 荧光对常规拉曼光谱的干扰 (a) 及 244, 325 和 532 nm 激发下 AlPO-5 的拉曼光谱 (b)

Fig. 1. Raman signal usually obscured by the strong fluorescence interference (a) and Raman spectra of AlPO<sub>4</sub>-5 excited at 244, 325, and 532 nm (b).

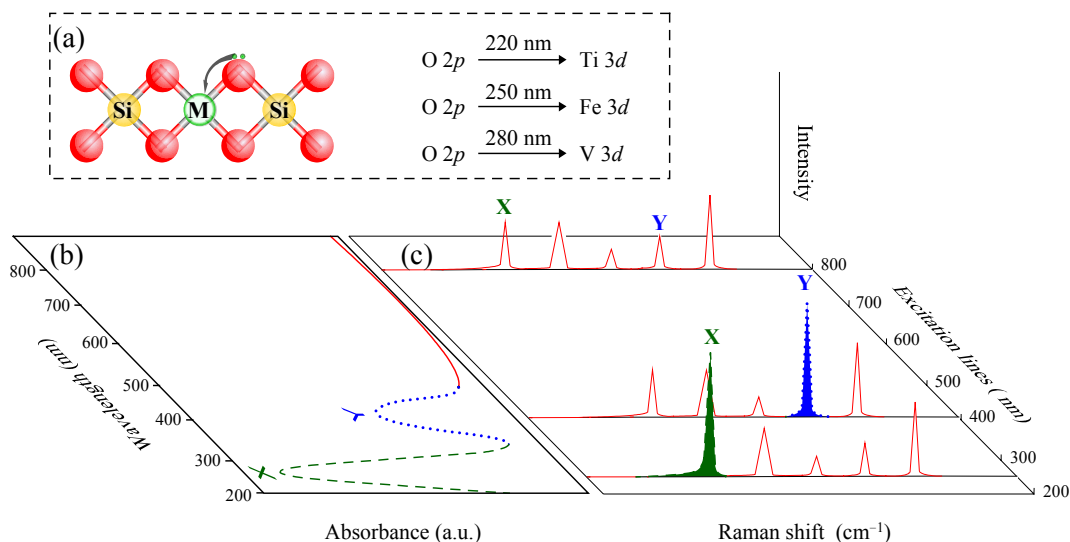


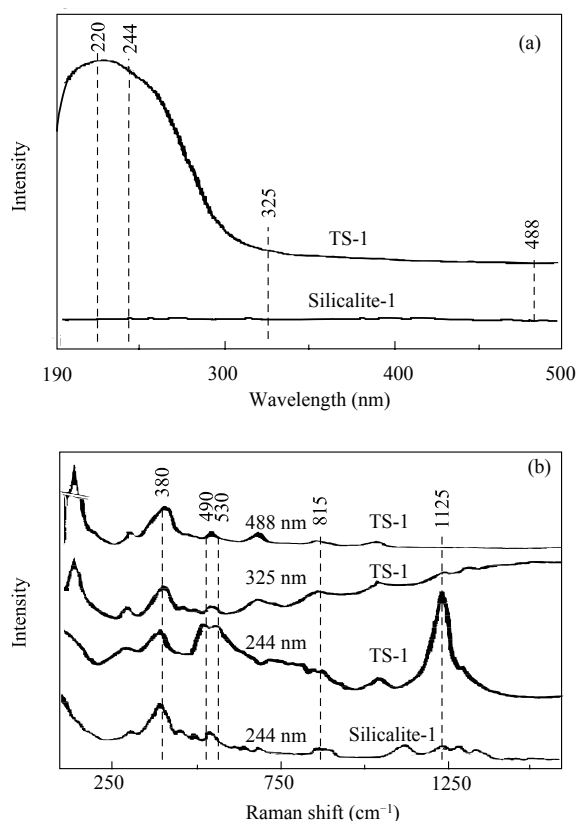
图 2 分子筛中骨架氧到过渡金属的荷电跃迁 (a)、紫外-可见光谱 (b) 和对应的共振拉曼光谱 (c)

**Fig. 2.** Schematic of charge transfer transition between oxygen and transition metal ions in the framework of molecular sieves (a) and the relationship between UV-Vis spectra (b) and UV resonance Raman spectra (c). The Raman bands of X and Y components can be selectively enhanced by shifting the excitation laser lines towards their UV-Vis absorbance bands.

被认为是选择氧化的活性物种<sup>[18]</sup>, 因此在选择氧化过程中, Ti-O-Si 扮演着至关重要的角色. 然而, 尽管多种表征手段被用来表征 TS-1 中的骨架 Ti, 骨架 Ti 物种的准确鉴定仍然是一个极具挑战性的课题<sup>[19-22]</sup>.

图 3(a) 给出了 TS-1 和 Silicalite-1 的紫外-可见漫反射光谱<sup>[23]</sup>. TS-1 在 220 nm 有一个非常强的吸收谱带, 而不含 Ti 的 Silicalite-1 则没有这个吸收谱带. 220 nm 吸收谱带可以归属为 TS-1 中 O-Ti 之间的 *p-d* 电荷跃迁. 图 3(b) 给出了 244 nm 激发光激发的 TS-1 的紫外共振拉曼光谱. 在 TS-1 和 Silicalite-1 拉曼光谱中都出现了 380 和 815 cm<sup>-1</sup> 的谱峰, 归属为分子筛骨架本身的特征. TS-1 分子筛中还出现了 3 个新的谱峰, 分别位于 490, 530 和 1 125 cm<sup>-1</sup>, 这 3 个谱峰来源于钛硅分子筛中骨架 Ti 物种, 归属为 TS-1 分子筛中的骨架 [Ti(OSi)<sub>4</sub>], 本文中用 Ti-O-Si 指代这一结构. 1 125 cm<sup>-1</sup> 谱带归属为 Ti-O-Si 的非对称伸缩振动<sup>[24]</sup>. 理论计算表明, 1 125 cm<sup>-1</sup> 谱峰归属为钛硅四面体 [Ti(OSi)<sub>4</sub>] 的全对称伸缩振动<sup>[9]</sup>.

在 325 和 488 nm 激发的 TS-1 分子筛的拉曼光谱中 (图 3(b)), 还有 3 个对应于锐钛矿相二氧化钛的拉曼谱峰, 分别位于 144, 390 和 637 cm<sup>-1</sup>, 说明该 TS-1 样品中还存在骨架外氧化钛物种. 然而, 这些谱峰在 244 nm 激发的拉曼光谱中并未出现. 这说明可



**图 3** TS-1 和 Silicalite-1 的紫外-可见漫反射光谱 (a) 和 TS-1 在 244, 325 和 488 nm 激发的拉曼光谱以及 Silicalite-1 在 244 nm 激发的拉曼光谱 (b)

**Fig. 3.** UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and Raman spectra excited with different laser lines at 244, 325, and 488 nm for Silicalite-1 and TS-1 (b).<sup>[23]</sup>

见拉曼光谱对骨架外钛物种如  $\text{TiO}_2$  非常灵敏, 而紫外拉曼光谱仅对骨架钛物种灵敏。

图 4 给出了 MCM-41 和 Ti-MCM-41 在 244 nm 激发的拉曼光谱. 相对于 MCM-41 而言, Ti-MCM-41 的拉曼光谱中存在 482, 520, 和  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  三个新峰. 根据 TS-1 分子筛的拉曼谱峰归属, 这三个新峰归属为 Ti-MCM-41 无定形墙壁中四配位的钛物种. 与 TS-1 分子筛相比, Ti-MCM-41 的拉曼光谱中  $1\ 110\ \text{cm}^{-1}$  特征峰的频率较低 (TS-1 中位于  $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ ), 表明 Ti-MCM-41 和 TS-1 分子筛中钛的配位环境明显不同. 在 TS-1 分子筛中, 钛原子被紧密地固定在分子筛的刚性骨架中, 而在 Ti-MCM-41 分子筛中, 钛原子的配位环境相对宽松<sup>[25]</sup>.

图 5 比较了 TS-1, Ti-MCM-41 和 Ti/SiO<sub>2</sub> 中不同配位环境的钛物种相应的紫外拉曼特征谱峰. 由图可见, Ti-O-Si 的振动频率随配位环境的改变而改变. 处于 TS-1 中的刚性四配位骨架钛的特征谱峰位于  $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ , 而当钛物种位于更柔性的配位环境中时, 如在 SiO<sub>2</sub> 上, 钛的特征拉曼谱峰频率红移至  $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ . 因此, 这个谱峰可以用来评价分子筛体系中钛的配位环境。

## 1.2 Fe-ZSM-5 和 Fe-SBA-15 中孤立铁物种的鉴定

用其它元素 (通常是过渡金属元素) 同晶取代微孔分子筛和介孔分子筛中的硅元素和铝元素是一种非常有效的改变分子筛材料物理化学性质的方法<sup>[3]</sup>.

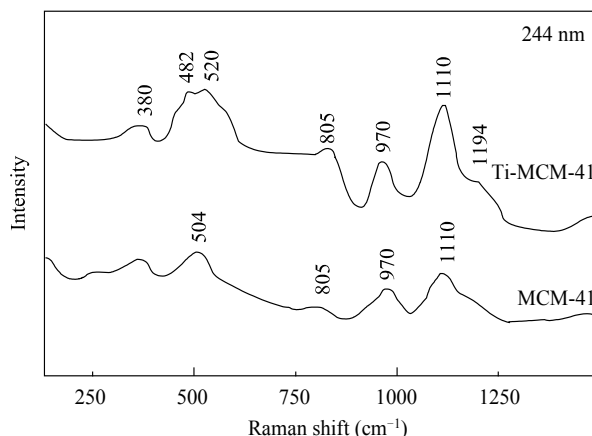


图 4 244 nm 激发的 MCM-41 和 Ti-MCM-41 (Si/Ti = 200) 的紫外拉曼光谱图

Fig. 4. UV Raman spectra of MCM-41 and Ti-MCM-41 (Si/Ti = 200) excited with 244 nm laser line.<sup>[25]</sup>

在分子筛骨架中, 即使存在痕量的三价元素, 也会明显改变分子筛的酸性以及相关的催化活性<sup>[27,28]</sup>. 铁离子交换的微孔分子筛如 Fe-ZSM-5 已经成功应用于许多催化过程<sup>[29-33]</sup>, 对 ZSM-5 骨架中铁的表征显得尤为重要. 而利用共振拉曼原理, 紫外拉曼光谱技术可以将 Fe-ZSM-5 分子筛中极低含量的骨架 Fe 可靠地鉴定出来。

图 6(a) 给出了 Fe-ZSM-5 的紫外-可见漫反射光谱. 从图中可以看到有两个较强的吸收谱带分别位于 235 和 263 nm, 可归属为 Fe-ZSM-5 骨架中氧到铁

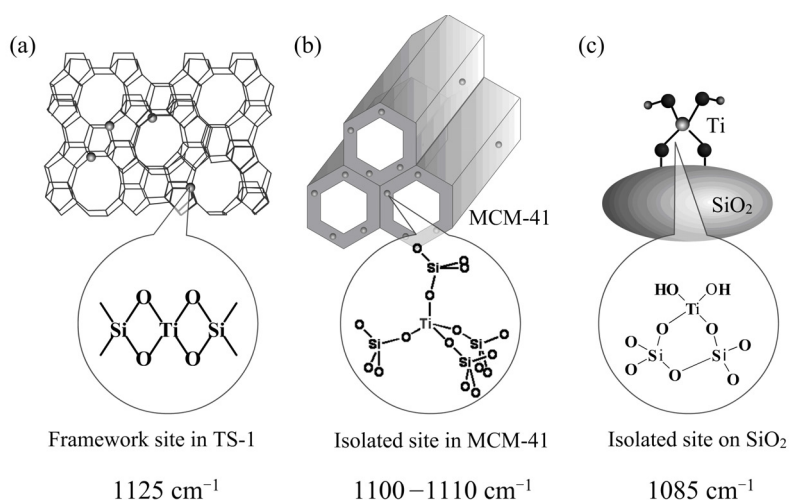


图 5 TS-1, Ti-MCM-41 和 Ti/SiO<sub>2</sub> 拉曼特征峰频率以及不同配位环境中钛物种的示意图

Fig. 5. Characteristic Raman frequencies in UV Raman spectra of TS-1 (a), Ti-MCM-41 (b), and Ti/SiO<sub>2</sub> (c) and the schematic description of the coordination environments of the titanium ions in the three materials.<sup>[26]</sup>

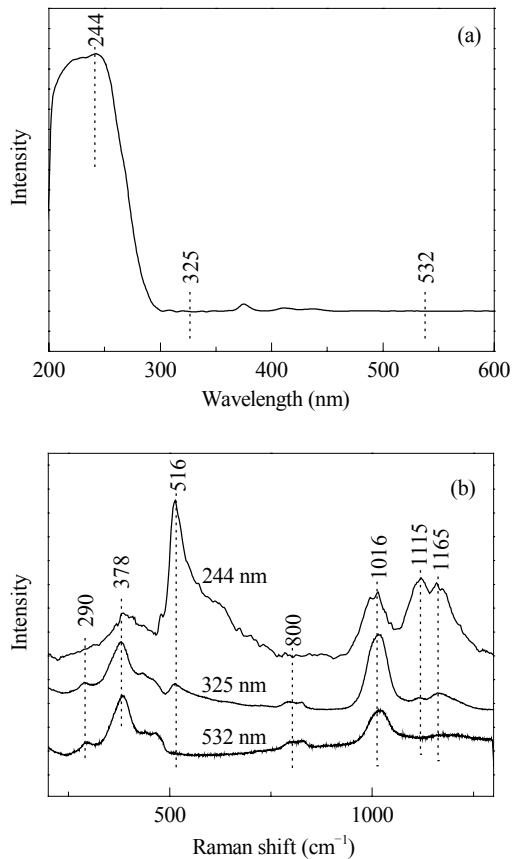


图 6 Fe-ZSM-5 的紫外-可见漫反射吸收光谱 (a) 和在 244, 325 和 532 nm 激发的拉曼光谱 (b)

Fig. 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of Fe-ZSM-5 (a) and Raman spectra excited at 244, 325, and 532 nm (b).<sup>[33]</sup>

的  $p\pi-d\pi$  电荷跃迁. 图 6(b) 给出了 244, 325 和 532 nm 激发的 Fe-ZSM-5 的紫外拉曼光谱. 244 nm 激发线接近 Fe-ZSM-5 的 245 nm 吸收谱带. 图中位于 290, 378, 460 和 800  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰是 MFI 结构的分子筛本身的信号<sup>[34]</sup>, 除此之外还出现了几个新谱峰, 分别位于 516, 1 016, 1 115 和 1 165  $\text{cm}^{-1}$ . 位于 516 和 1 115  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰可归属为骨架 Fe-O-Si 的对称和反对称伸缩振动. 1 016  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰源于骨架铁引入导致的附近的 Si-O-Si 不对称伸缩振动<sup>[25,35]</sup>.

325 nm 激发的 Fe-ZSM-5 拉曼光谱中除了分子筛本身的信号外, 在 516, 1 115 和 1 165  $\text{cm}^{-1}$  出现了较弱的拉曼谱峰, 在 1 016  $\text{cm}^{-1}$  出现了较强的拉曼谱峰. 而当用 532 nm 激发时, Fe-ZSM-5 的拉曼光谱中除了分子筛本身信号外, 只有较强的 1 016  $\text{cm}^{-1}$  谱峰 (图 6(b)).

能被 244 nm 激发光激发的 1 165  $\text{cm}^{-1}$  谱峰是一

个共振拉曼谱峰. 周期场密度泛函理论计算确认这个谱带来源于骨架中  $\text{FeO}_4$  物种的全对称伸缩振动<sup>[33]</sup>. 这一振动模式是由周围四个 Si-O-Si 物种的不对称伸缩振动驱动的. 可以说 1 165  $\text{cm}^{-1}$  谱峰与分子筛骨架的晶化度有关, 这可以从结晶度较好的分子筛中该谱峰较强而得到验证<sup>[34]</sup>.

为了研究介孔分子筛材料 Fe-SBA-15 中骨架 Fe 物种的配位环境, 我们研究了 Fe-SBA-15 的紫外拉曼光谱. 图 7 给出了 244 和 325 nm 激发下的 Fe-SBA-15 的紫外拉曼光谱图. 在 244 nm 激发下, 除了 SBA-15 本身的 490, 600 和 800  $\text{cm}^{-1}$  谱峰外, Fe-SBA-15 在 510 和 1 090  $\text{cm}^{-1}$  处出现了两个新的谱峰, 可以归属为四配位 Fe-O-Si 的对称和反对称伸缩振动<sup>[36]</sup>. 325 nm 激发的 Fe-SBA-15 的拉曼谱图中仅能看到位于 978  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰, 244 nm 激发的 Fe-SBA-15 的拉曼谱图中也存在该峰, 它源于骨架铁引入导致的附近的 Si-O-Si 不对称伸缩振动<sup>[36]</sup>.

总之, 在 Fe-ZSM-5 拉曼谱图中共出现了四个谱峰, 分别位于 516, 1 016, 1 115 和 1 165  $\text{cm}^{-1}$ , 而相应的 Fe-SBA-15 谱图中仅出现了 510, 978 和 1090  $\text{cm}^{-1}$  三个谱峰, 说明在这两个体系中 Fe 的配位环境并不相同. Fe-ZSM-5 中刚性配位的四面体铁的拉曼谱峰位于 1 115  $\text{cm}^{-1}$ , 而在 Fe-SBA-15 中, 由于铁周围的配位环境更加柔性, 1 115  $\text{cm}^{-1}$  谱峰位移至 1 090  $\text{cm}^{-1}$ . 在 TS-1 和 Ti-MCM-41 中也观察到了类似的趋势. 这一规律对于评价微孔材料和介孔材料中过渡金属物

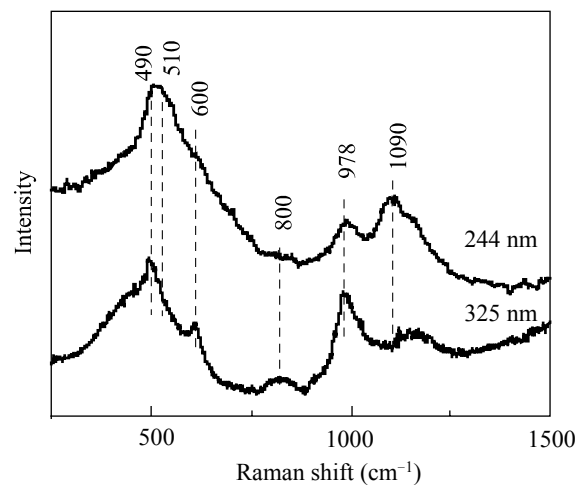


图 7 Fe-SBA-15 在 244 和 325 nm 激发的紫外共振拉曼光谱  
Fig. 7. UV resonance Raman spectra of Fe-SBA-15 excited with 244 and 325 nm.<sup>[36]</sup>



种的配位环境尤其重要。

### 1.3 V-MCM-41 中不同 V 物种的鉴定

在 V-MCM-41 的紫外-可见漫反射光谱中可以观察到位于 270, 340, 410 和 450 nm 处的弱的电子吸收带, 而在 Si-MCM-41 的谱图中并没有观察到相应的电子吸收带<sup>[37]</sup>. 270 和 340 nm 的吸收带可归属为骨架中四面体氧配体和中心  $V^{5+}$  离子之间的荷电跃迁<sup>[38]</sup>. 图 8 是 244 nm 激发得到的 Si-MCM-41 和 V-MCM-41 的紫外拉曼光谱. 在 V-MCM-41 的紫外拉曼光谱中观察到 930 和 1 070  $cm^{-1}$  两个新谱峰. 930  $cm^{-1}$  的谱峰可以归属于半骨架位的聚合态钒氧物种的  $V=O$  对称伸缩振动<sup>[38]</sup>. 1 070  $cm^{-1}$  的谱峰可以归属于孤立形态钒氧物种的  $V=O$  对称伸缩振动<sup>[38]</sup>. 由于 244 nm 的激发线接近 V-MCM-41 的电子吸收带, 因此位于 930 和 1 070  $cm^{-1}$  的两个谱峰由于共振拉曼效应而得到增强. V-MCM-41 中骨架 V 物种处于扭曲的四面体形态, 这种结构可能具有较强的结构张力. 实验结果证实, 这种结构实际上是一种介稳态的结构, 它很容易在较高的温度下聚集成聚集态的物种, 当升高温度焙烧 V-MCM-41 时, 930  $cm^{-1}$  处的谱带增强, 而 1 070  $cm^{-1}$  处的谱带减弱. 1 070 和 930  $cm^{-1}$  处的谱带强度分别代表了表面孤立(骨架)和聚集态(骨架外)的钒物种的浓度. 降低 Si/V 比或增加 V 的含量, 与孤立钒物种相关的谱峰 1 070  $cm^{-1}$  稍减弱, 而聚集态钒物种的谱峰 930  $cm^{-1}$

得到增强. 进入 V-MCM-41 骨架中的 V 的量似乎是有限的, 当 V 物种的量超过一定限度时, 聚集态的钒氧物种(骨架外)将随钒物种含量的增加而增加.

## 2 微孔材料晶化机理的紫外拉曼光谱研究

微孔和介孔材料的合成机理是材料合成科学中一个非常重要的课题. 尽管到目前为止大量的分子筛结构已经被成功地合成出来, 但研究分子筛的合成机理对合理设计分子筛结构以及定向合成具有特殊结构和性质的分子筛仍具有重要的意义<sup>[39]</sup>. 尽管许多工作研究了分子筛的制备并提出了一些关于成核以及晶体生长的机理<sup>[40-42]</sup>, 甚至包括从小的初级结构单元的形成和消耗直至大的晶体的形成过程的描述<sup>[43,44]</sup>, 然而由于水热晶化过程的复杂性, 分子筛的形成过程以及详细机理的研究仍然极具挑战性.

很多技术如 X 射线衍射和散射<sup>[45]</sup>、核磁共振<sup>[46]</sup>以及电镜<sup>[47]</sup>等都被用来研究分子筛的合成机理, 但许多研究都是在非原位状态下进行的, 即定时从反应混合物中取出一部分, 在淬灭反应后分析样品. 然而, 微孔分子筛材料是在相对较高的温度和压力的水热条件下合成的, 常规表征所必需的样品淬灭等步骤可能导致中间物种的结构变化<sup>[48]</sup>, 而且有机模板剂和无机物种之间一些弱的相互作用也会受到严重影响.

原位技术是表征分子筛合成机理非常有效的手段, 但是对于原位技术的研究开发相对较少<sup>[49]</sup>. 原位表征可以直接探测分子筛形成过程中的中间物种而不需要淬灭反应. 原位技术不但可以连续检测反应, 而且可以研究真实条件下的反应. 因此, 发展原位表征方法对在实际合成条件下研究分子筛的合成机理有着非常重要的意义. 由于水的拉曼散射截面很小, 所以拉曼光谱是一种非常适合于研究分子筛合成体系固相和液相的技术<sup>[49-51]</sup>. 紫外拉曼光谱可以有效地避免来自水热条件下生成的羟基化合物以及模板剂所产生的荧光, 是表征分子筛结构的有力手段. 这些优点使得紫外拉曼光谱成为一种可以原位研究分子筛合成机理的潜在工具<sup>[52]</sup>. 同时, 利用共振拉曼效应可以灵敏地、选择性地检测骨架的过渡金属离子, 这使紫外拉曼光谱特别适合研究过渡金属取代的分子筛的合成机理.

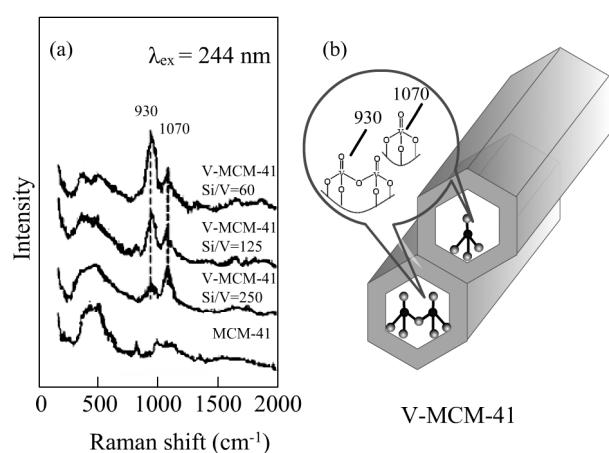


图 8 Si-MCM-41 和不同 Si/V 比的 V-MCM-41 的紫外共振拉曼光谱图及 V-MCM-41 中两种 V 物种结构示意图

Fig. 8. UV resonance Raman spectra of Si-MCM-41 and V-MCM-41 with different Si/V ratios (a) and schematic description of the two vanadium species incorporated in MCM-41 (b).<sup>[38]</sup>

## 2.1 Fe-ZSM-5 合成机理的紫外拉曼光谱研究

前面的工作已经提到,利用不同激发线(244 和 325 nm)的紫外拉曼光谱可以选择性地得到骨架结构和铁物种的配位环境.利用 325 nm 作为激发线的紫外拉曼光谱可以用来监测分子筛骨架的形成,而利用 244 nm 作为激发线的紫外拉曼光谱可以选择性地得到分子筛中有关铁的配位信息.

图 9 是不同晶化时间的 Fe-ZSM-5 的紫外共振拉曼光谱.在 325 nm 激发时(图 9(a)),前驱体有两个特征拉曼谱峰,分别位于 460 和 984  $\text{cm}^{-1}$ .460  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰可以在无定形二氧化硅或玻璃状石英的拉曼谱图上观察到<sup>[53]</sup>,归属于五元环和六元环的 Si-O-Si 的对称伸缩振动.980  $\text{cm}^{-1}$  附近的谱峰通常与骨架铁物种附近的 Si-O-Si 有关<sup>[25,54]</sup>.随着反应的进行,位于 460 和 984  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰逐渐变得突出,而后的频率移到了更高的波数.同时,在 378  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个肩峰,表明在无定形凝胶中形成了少量类似于 MFI 结构的物种.另外,位于 460  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰强度增加,说明无定形凝胶中的五元环和六元环数目随着水热合成的进行而增加.这表明在合成初期,前驱体中的硅铝物种互相连接形成了五元和六元环这样的次级结构单元.

随着晶化时间的进一步延长(24 h),合成物的拉曼光谱中出现了对应于 MFI 结构的特征谱峰(290,

380,460 和 800  $\text{cm}^{-1}$ ),同时中心波数在 460  $\text{cm}^{-1}$  处的相对弱的宽峰依然存在.这表明无定形体系中形成了大量的具有 MFI 结构的晶体.此外,前驱体在 984  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼谱峰在整个合成过程中逐渐移到了更高的波数,晶化 36 h 后位移到了 1 016  $\text{cm}^{-1}$  处,表明在四面体配位铁物种附近的 Si-O-Si 结构变得刚性化<sup>[34]</sup>.

在 244 nm 下激发时(图 9(b)),随着水热合成时间的延长,524  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰变得强而尖锐,而且移到低频 516  $\text{cm}^{-1}$ .与此同时,984 和 1 060  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰分别蓝移至 1 016 和 1 115  $\text{cm}^{-1}$ .这表明在 Fe-ZSM-5 形成的初期已经存在大量四面体配位的 Fe(OSi)<sub>4</sub>,然而它们的配位环境不如在晶化完全的分子筛骨架中那样刚性.晶化初期处于扭曲四面体配位的铁原子在晶化过程中经历了显著的变化,最后转变成了晶型 Fe-ZSM-5 分子筛骨架中均一且刚性的配位状态.晶化 6 h 后的样品在 1 165  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个肩峰,而后该谱峰随着晶化时间的增加逐渐变强、变窄.在晶化超过 36 h 后,该谱峰变得特别突出.研究表明,该谱峰与分子筛骨架的结晶度有关<sup>[33,34]</sup>.这一归属被晶化完全的具有 MFI 结构的样品在 1 165  $\text{cm}^{-1}$  处具有强而显著的谱峰所证实.

值得注意的是,以 325 nm 为激发线的拉曼谱图中 984  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰与 244 nm 为激发线的这一谱峰

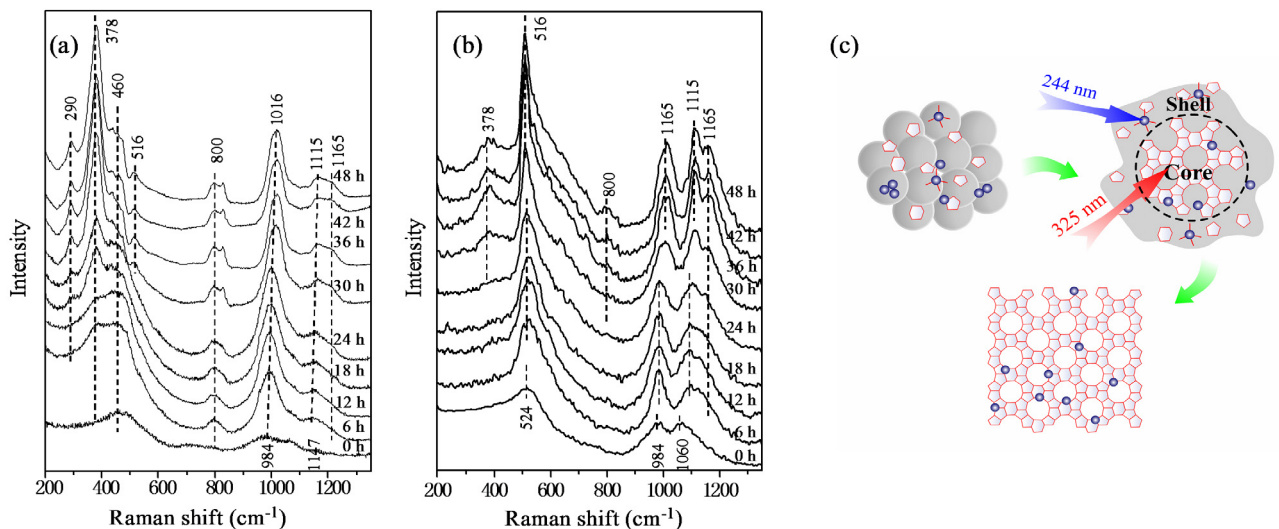


图 9 不同晶化时间的 Fe-ZSM-5 (Si/Fe=152) 在 325 nm (a) 和 244 nm (b) 激发的紫外拉曼光谱以及 Fe-ZSM-5 的晶化机理 (c)  
 Fig. 9. UV resonance Raman spectra of Fe-ZSM-5 (Si/Fe = 152) with different crystallization time excited with 325 nm (a) and 244 nm (b) and a proposed scheme for the formation mechanism of Fe-ZSM-5 (c).<sup>[34]</sup>



明显不同. 前驱体中 325 nm 作为激发线的拉曼光谱中的  $984\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰, 随着晶化时间的延长逐渐且连续地移到了更高的频率, 最后在晶化 36 h 后出现在  $1\ 016\text{ cm}^{-1}$  处. 而 244 nm 为激发线的拉曼光谱中,  $984\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰在晶化 24 h 内频率基本保持不变, 而在晶化 30 h 后突然移至  $1\ 008\text{ cm}^{-1}$ , 最后在晶化完全的 Fe-ZSM-5 中该谱峰移至  $1\ 016\text{ cm}^{-1}$ . 244 nm 为激发线时的  $984\text{ cm}^{-1}$  拉曼谱峰的变化明显滞后于 325 nm 为激发线的相应谱峰. 同时, MFI 结构的特征拉曼谱带 ( $380$  和  $800\text{ cm}^{-1}$ ) 在 244 nm (图 9(b), 30 h) 为激发线时出现的时间也比 325 nm (图 9(a), 18 h) 为激发线时晚. 这种滞后现象是由于样品对不同激发线 (244 和 325 nm) 的吸收能力不同引起的<sup>[55]</sup>. 拉曼光谱结果明确地表明, Fe-ZSM-5 骨架的形成是从样品核心开始的, 然后由内到外逐渐晶化, 这也被高分辨透射电镜结果所证实<sup>[34]</sup>.

图 9(c) 给出了一个 Fe-ZSM-5 形成的可能机理, Fe-ZSM-5 的晶化是由合成初级阶段形成的扭曲四面体配位的  $\text{Fe}(\text{OSi})_4$  物种和五元环、六元环硅物种通过聚集、成核而形成的. 成核发生在无定形相的中心, 无定形相中心晶化的 Fe-ZSM-5 通过消耗无定形壳层处于扭曲四面体配位的铁物种和硅物种而形成大的晶体, 最终形成晶化完全的样品.

## 2.2 原位紫外拉曼光谱研究 X 分子筛的合成机理

为了更好地理解水热合成, 我们设计了用于水热合成分子筛的拉曼原位池<sup>[56]</sup>, 以模拟高温高压下反应釜中合成反应的真实情况. 原位池被铜制的加热线圈所环绕. 将一个透镜用硅橡胶密封于原位池的顶部, 用来将激光聚焦到原位池中被研究样品的表面上. 利用透镜作为原位池的窗口所获得的拉曼信号是利用平面镜作为窗口获得的拉曼信号的 3~4 倍. 在分子筛合成的水热条件下, 它能够经受住 523 K 的高温 and 4 MPa 的高压. 为了研究合成反应中的液相和固相, 实验中采用了两种类型的样品池: 一个是深的样品池, 它可使激光聚焦到液相中, 用来研究合成中液相的变化; 另一个是浅的样品池, 它可使激光聚焦于液相和固相的分界面上, 用来研究合成中固相的变化 (见图 10).

我们利用原位紫外拉曼光谱研究了水热合成条件下 X 分子筛的固相和液相中物种的变化. 在液相最初的拉曼光谱中有  $774$  和  $920\text{ cm}^{-1}$ <sup>[56]</sup> 两个谱带, 归

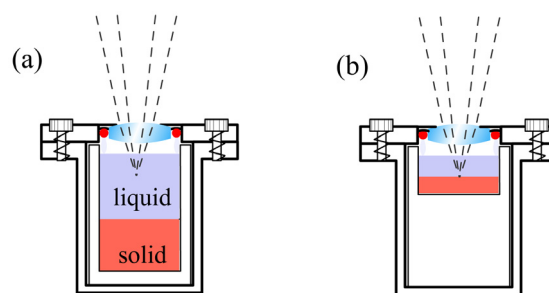


图 10 用于研究分子筛合成机理的原位拉曼样品池. (a) 用于研究合成中液相组分变化的原位池内衬; (b) 用于研究合成中固相组分变化的原位池内衬

Fig. 10. Schematic diagram of in situ Raman cells for hydrothermal synthesis of zeolites. (a) The sample holder inserted into the in situ Raman cell for the liquid phase study and the focus point; (b) The sample holder inserted into the in situ Raman cell for the solid phase study and the focus point.<sup>[56]</sup>

属为液相中的单态硅物种<sup>[57~59]</sup>.  $774\text{ cm}^{-1}$  谱峰的强度随着晶化时间的增加而逐渐加强, 晶化到 120 min 时达到最大值, 随后随着反应时间的延长强度逐渐下降. 这说明合成过程中存在大量的单态硅物种, 它们参与了整个晶化过程. 该过程可以描述如下: 在最初阶段, 无定形硅凝胶和液相中的物种处于溶解平衡状态, 随着反应时间的延长, 大量的单态硅物种从硅凝胶前体中解聚出来; 随着反应的进行, 晶体的生长需要更多的单态硅物种; 最后所有无定形前体被消耗并转变为晶型结构, 不再解聚出单态硅物种. 图 11(a) 给出了在 373 K 水热条件下固相变化的原位拉曼光谱图. 图中比较尖的  $500\text{ cm}^{-1}$  谱峰的存在说明前体中含有大量的四元环结构单元<sup>[60,61]</sup>. 随着反应时间的增加, 该谱峰变得更加突出并且位移到  $514\text{ cm}^{-1}$ , 该峰归属于晶化完全的 X 型分子筛的四元环呼吸振动谱峰. 随着反应的进行, 对应于 X 型分子筛的特征峰 298 和  $380\text{ cm}^{-1}$  逐渐显现并且增强. 这是由分子筛结构中双六元环的呼吸振动引起的. 它们的出现和  $514\text{ cm}^{-1}$  谱峰的存在说明 X 型分子筛的形成是与四、六元环结构的存在密切相关的<sup>[35]</sup>. 图 11(b) 给出了  $514\text{ cm}^{-1}$  谱峰的强度随反应时间的变化曲线. 晶化 150 min 后,  $514\text{ cm}^{-1}$  处谱峰强度发生了明显的变化.

值得注意的是,  $575\text{ cm}^{-1}$  谱峰在反应一开始就存在. 它与硅铝前体相关并且随着反应的进行强度逐渐下降 (图 11(b)), 一旦谱图中出现 298 和  $380\text{ cm}^{-1}$  谱峰, 则  $575\text{ cm}^{-1}$  谱峰基本消失, 说明  $575\text{ cm}^{-1}$  的谱峰

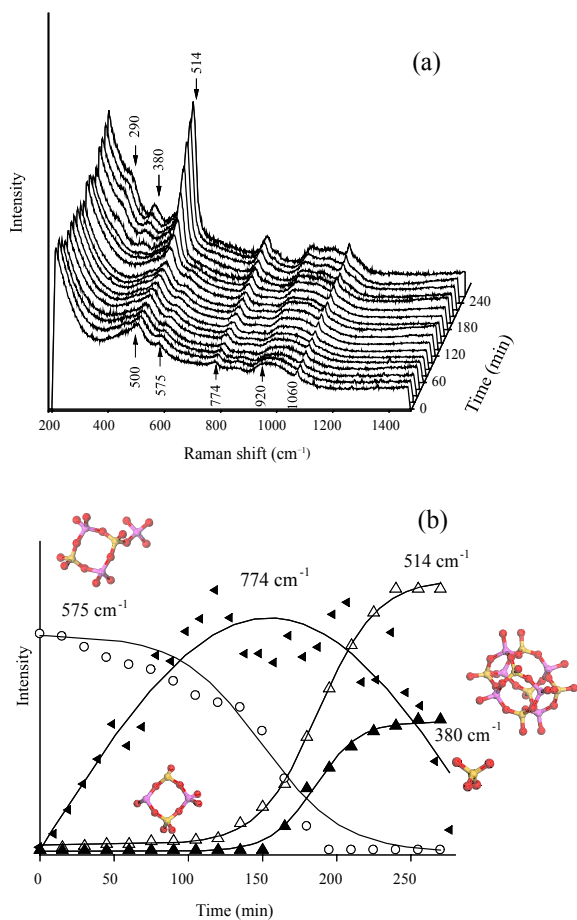


图 11 373 K 条件下, 325 nm 激发的 X 型分子筛合成中固相变化的原位拉曼光谱 (a) 以及 380, 514, 575 和 774  $\text{cm}^{-1}$  对应的拉曼谱峰强度随时间的变化曲线

Fig. 11. (a) In situ UV Raman spectra excited with 325 nm of solid phase of zeolite X synthesized at 373 K. The spectra were collected from 0 to 270 min, and each spectrum was collected at an interval of 10 min. (b) Plots of intensities of the 380, 514, 575, and 774  $\text{cm}^{-1}$  as a function of time.<sup>[56]</sup>

与分子筛骨架的形成是直接相关的. 很明显, 该谱峰代表了合成中的一种关键物种. 位于 550~600  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰可以归属为 Al-O-Si 的伸缩振动<sup>[62]</sup>. Guth 等<sup>[58]</sup>发现, 在强碱条件下硅铝溶液中存在 577  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰, 并将其归属为硅铝阴离子. Twu 等<sup>[59]</sup>也在硅铝溶液中观察到了相似的谱峰. 根据我们的实验和理论计算结果, 该谱带可以归属为带支链的环结构中支链上的 Si-O-Al 伸缩振动<sup>[56]</sup>.

根据原位拉曼和理论计算结果, 我们提出了 X 型分子筛可能的合成机理. 在合成的最初阶段, 无定形硅铝凝胶不断解聚溶解, 形成可溶性的单态硅物种, 对应于拉曼光谱上 774  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰. 前体中存

在着大量的四元环结构单元, 其中的一些四元环可能以支链的形式存在, 对应于拉曼光谱上 575  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰. 四元环结构单元之间相互连接形成部分结晶的分子筛结构, 在拉曼光谱上表现为 500  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰强度增加以及 575  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰强度减弱. 这一时期是分子筛合成诱导期, XRD 无法给出有用的信息, 而紫外拉曼光谱可以给出非常有用的信息. 在这一过程中, 液相中的单态硅物种不断富集和参与分子筛骨架的形成, 对应于液相中 774  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰强度的减弱和固相中 774  $\text{cm}^{-1}$  谱峰的增强. 500  $\text{cm}^{-1}$  处的谱带逐渐移到 514  $\text{cm}^{-1}$  处, 表明体系中可能形成了部分的晶化区域. 位于 514, 290 和 380  $\text{cm}^{-1}$  的谱峰对应于分子筛结构中四元环和双六元环呼吸振动峰的出现, 说明通过预先形成的结构单元的重排和聚合, 体系已经从部分晶化的分子筛转化成了完全晶化的分子筛. 无定形前体最后基本上都转化为晶相的分子筛结构, 它们不再解聚溶解出单态硅物种. 这与液相中单态物种的 774  $\text{cm}^{-1}$  谱峰强度的下降一致.

### 2.3 小结

紫外拉曼光谱能提高灵敏度和避免荧光的特点大大拓宽了拉曼光谱在微孔-介孔材料研究中的应用. 微孔-介孔材料骨架中超低含量的孤立的过渡金属离子或氧化物能够通过紫外拉曼光谱可靠、准确地鉴别出来. 例如, 与骨架 Ti 原子相关的 1 125  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰毫无疑问地表明钛原子进入了 Sili-calite-1 骨架. 同时, 微孔或介孔材料中超低含量的骨架 V 或 Fe 物种也可以用紫外共振拉曼光谱表征. 研究表明, 微孔或介孔材料中过渡金属原子的特征拉曼谱峰对过渡金属原子的配位环境特别敏感. 我们成功地利用原位紫外拉曼光谱研究了 Fe-ZSM-5 和 X 分子筛的晶化过程. 对于 Fe-ZSM-5 分子筛, 研究了其从成核过程即前驱体中扭曲四面体配位的铁物种和硅物种环的组装以及铁原子配位环境的变化, 到最终 Fe-ZSM-5 晶体的形成. 通过特殊设计原位拉曼光谱池结合紫外拉曼技术, 成功地研究了高温高压下 X 分子筛的合成过程. 基于拉曼光谱结果, 我们认为在凝胶中已经形成大量的四元环, 它们之间互相连接, 或者与液相中的单体连接形成 X 型分子筛晶体. 这可能有助于理解含过渡金属的微孔-介孔分子筛的结构和在分子层次上认识分子筛材料的合成机理.

### 3 Fe/ZSM-5 催化剂上活性中心、活性氧物种的共振拉曼光谱表征

Fe/ZSM-5 在  $\text{N}_2\text{O}$  直接分解和选择催化还原  $\text{NO}_x$  反应中表现出很好的催化性能, 并且具有优良的抗水和抗二氧化硫的能力, 特别是以  $\text{N}_2\text{O}$  作为氧化剂能产生一种特殊的氧物种, 即所谓的“ $\alpha$ -氧”, 能在室温氧化甲烷和苯生成甲醇和苯酚, 具有和甲烷单加氧酶相媲美的催化性能<sup>[63,64]</sup>. 然而, 有关这种特殊的活性中心以及  $\alpha$ -氧的性质一直存在较大争议, 这些争议主要集中于活性中心究竟是单核铁物种还是双核铁物种, 与之相对应的是  $\alpha$ -氧究竟是  $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})^{2+}$ <sup>[65]</sup> 还是  $\text{O}^-$ <sup>[63,64,66]</sup>. 产生这些争议的根本原因在于 Fe/ZSM-5 中铁物种分布的复杂性. 常规实验表征手段难以获得有关活性中心以及  $\alpha$ -氧的直接谱学证据. 到目前为止, 文献中仅有 Dubkov 等<sup>[64]</sup> 利用 Mössbauer 谱和 Berrier 等<sup>[67]</sup> 利用电子自旋共振对这种特殊的活性中心进行过研究.

苯酚是一种很重要的工业原料, 广泛应用于树脂、纤维、染料和医药的生产<sup>[63,66,68,69]</sup>. 一步法氧化苯制苯酚是催化领域难以解决的课题之一. 人们对苯制苯酚的反应机理进行了大量的研究, 然而, 对于活性中心和反应中间物种的本质存在广泛的争议<sup>[63,66,68,70~72]</sup>. Kachurovskaya 等<sup>[73]</sup> 认为苯制苯酚的活性中心是双原子铁物种, 中间物种是一种类似于酮肟的物种. Yoshizawa 等<sup>[74~76]</sup> 认为该反应是通过一种协同的反应机理, 中间物种既不是自由基也不是离子化物种. 他们认为在  $[\text{FeO}^+]$  上活化苯的 C-H 键, 形成一种羟基化的中间物种 ( $\text{HO-Fe}^+-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 然后再转变成  $\text{Fe}^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ , 最后形成苯酚. Panov 等<sup>[77]</sup> 认为苯制苯酚的活性中心是双原子铁, 先形成一种不稳定的环氧化合物, 然后再异构成苯酚.

综上所述, 对于 Fe/ZSM-5 催化剂上活性中心、活性氧物种以及苯制苯酚的活性中心和反应中间物种的直接证据很少, 如何在具有多种铁物种的 Fe/ZSM-5 上选择性地表征其活性中心, 对于阐明 Fe/ZSM-5 催化剂具有模拟单加氧酶的催化本质乃至对于多相催化剂上活性位的表征, 都是极具挑战性的工作.

#### 3.1 拉曼光谱应用于 Fe/ZSM-5 上不同铁物种的表征

图 12 为不同 Fe 含量的 Fe/ZSM-5 在  $\text{O}_2$  中于 823

K 焙烧后的拉曼光谱. 拉曼光谱的激发线为 325 nm, 恰好位于低聚的氧化 Fe 原子簇物种在 350 nm 左右的荷电跃迁吸收带上. 由图可见, 低 Fe 含量的 Fe/ZSM-5(0.11) 的谱图上可清楚地观察到 MFI 分子筛结构在 290, 380 和  $800\text{ cm}^{-1}$  处的特征谱峰, 可分别归属为分子筛骨架六元环、五元环的呼吸振动以及骨架 Si-O-Si 的对称伸缩振动<sup>[52,78]</sup>; 此外, 还可在 460, 880 以及 1010 和  $1180\text{ cm}^{-1}$  处观察到微弱的吸收带. 随 Fe 含量的增加, 460 和  $880\text{ cm}^{-1}$  处的谱峰显著增强, 而 1010 和  $1180\text{ cm}^{-1}$  处谱峰在起初的增强后, 进一步增加 Fe 含量反而减小.

我们前期工作已表明, 单核的 Fe 物种 Fe-O-Si (不论处于骨架内或骨架外) 的反对称伸缩振动通常在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近产生特征吸收<sup>[52]</sup>, 因此图 12 中 1010 和  $1180\text{ cm}^{-1}$  处谱带可归属为位于分子筛孔道中的单核 Fe 物种, 这两个谱带强度随 Fe 含量增加而减弱的现象进一步佐证了其归属. 对于 460 和  $880\text{ cm}^{-1}$  处的谱带, 它们的强度随 Fe 含量增加而显著增强, 则说明这些拉曼谱带可能来源于聚集态 Fe 物种. 文献中对于二聚的 Fe 络合物已有大量报道. 这些 Fe 络合物通常在 350 nm 左右有特征荷电跃迁吸收, 同时其中的 Fe-O-Fe 桥键通常在  $380\sim 540\text{ cm}^{-1}$  以及  $725\sim 885\text{ cm}^{-1}$  产生对称和反对称伸缩振动<sup>[79]</sup>. Kurtz<sup>[79]</sup> 发现, 对称和反对称伸缩振动的波数与

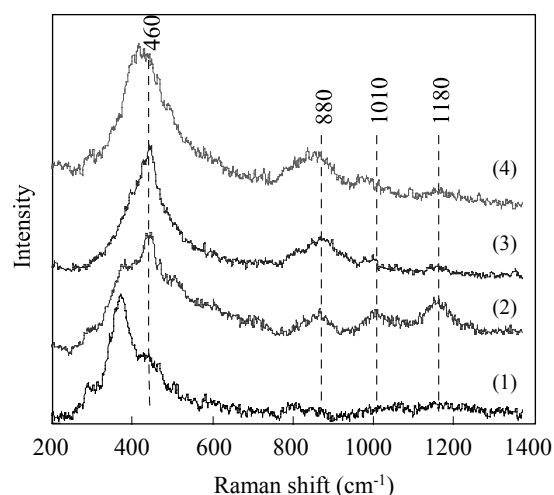


图 12 在  $\text{O}_2$  中 823K 下焙烧的不同 Fe 含量的 Fe/ZSM-5 的拉曼光谱

Fig. 12. Raman spectra of Fe/ZSM-5 calcined in  $\text{O}_2$  at 823 K. (1) Fe/ZSM-5(0.11)-C; (2) Fe/ZSM-5(0.33)-C; (3) Fe/ZSM-5(0.66)-C; (4) Fe/ZSM-5(1.0)-C.  $\lambda_{\text{ex}} = 325\text{ nm}$ .<sup>[52]</sup>

Fe–O–Fe 桥键的夹角呈线性关系, 随 Fe–O–Fe 桥键夹角的减小, 其对称伸缩振动频率逐渐移向高波数, 而反对称伸缩振动频率则逐渐移向低波数. 在此基础上, 结合图 12 所观察到的 460 和 880  $\text{cm}^{-1}$  谱带可以得出, 焙烧催化剂上低聚 Fe 物种的 Fe–O–Fe 桥键的夹角约在  $170^\circ$  左右.

图 13(a) 为 He 中高温处理后的不同 Fe 含量的 Fe/ZSM-5 的拉曼光谱. 低 Fe 含量的 Fe/ZSM-5(0.11)-HT 的谱图与其对应的焙烧样品的谱图(图 12(1)) 基本一致. 然而, 对于较高 Fe 含量的催化剂, 在焙烧催化剂上观察到的 880  $\text{cm}^{-1}$  谱带强度显著减弱, 同时在 520 和 1 050  $\text{cm}^{-1}$  可观察到两个明显谱峰, 1 050  $\text{cm}^{-1}$  谱峰可归属为一种新生成的单核 Fe–O–Si 物种的反对称伸缩振动, 而 520  $\text{cm}^{-1}$  可归属为该物种的对称伸缩或弯曲振动. 随着 Fe 含量的增加, 焙烧催化剂和高温处理催化剂的 MFI 分子筛结构在 290 和 380  $\text{cm}^{-1}$  处的特征谱峰均减弱. XRD 谱已表明这些催化剂中分子筛骨架并未遭到破坏, 由于 325 nm 激发线靠近骨架外 Fe 物种的荷电跃迁, 所以 MFI 分子筛结构特征谱带的减弱应该是由 460~520  $\text{cm}^{-1}$  处谱带得到共振拉曼增强效应所致.

由于骨架外 Fe 物种在 300 nm 附近有荷电跃迁吸收, 采用 325 nm 激发线激发的拉曼光谱产生的共振拉曼增强效应一方面有利于检测在此波长附近产生电子吸收的特定 Fe 物种, 另一方面由于分子筛孔道效应的影响, 不同位置和不同聚集程度的 Fe 物种可能具有不同的结构, 这些不同的 Fe 物种在结构上扭曲变形程度不同, 具有不同的对称性, 因此相关拉曼谱峰具有不同增强效应, 这就可能会屏蔽某些 Fe 物种的信号. 为了全面地反映多相 Fe/ZSM-5 催化剂中 Fe 物种的分布, 我们采集了使用 532 nm 激发线激发的拉曼光谱, 见图 13(b). 焙烧催化剂在使用 532 nm 激发线激发时存在强烈的荧光干扰, 不能得到清晰的拉曼光谱, 而催化剂经过高温处理后, 荧光干扰基本消失. 由图可以看出, MFI 分子筛结构在 290, 380 和 800  $\text{cm}^{-1}$  处的特征谱带清晰可见, 同时在 465, 520, 830, 970, 1 080 和 1 160  $\text{cm}^{-1}$  处可观察到微弱谱峰. 随 Fe 含量增大, 520 和 830  $\text{cm}^{-1}$  处谱峰强度逐渐增大. 当 Fe/Al=1.0 时, 290 和 700  $\text{cm}^{-1}$  谱带强度显著增强, 同时在 230, 250, 418 以及 615  $\text{cm}^{-1}$  出现明显谱峰, 说明生成了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶相. 需要注意的是, 830

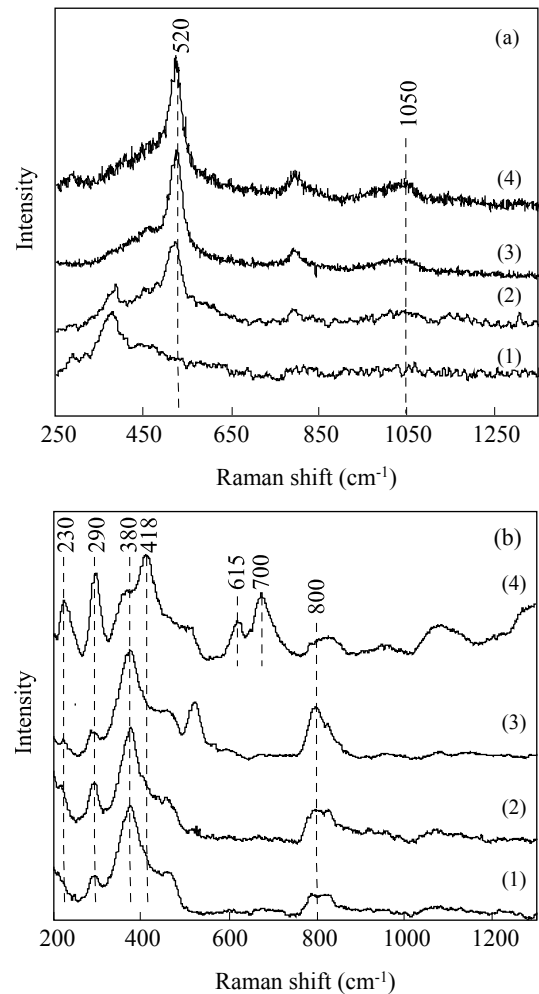


图 13 在 He 中 1 173 K 处理后的不同 Fe 含量 Fe/ZSM-5 的拉曼光谱

Fig. 13. Raman spectra of Fe/ZSM-5 after treated in He at 1173 K. (a)  $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$ ; (b)  $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ . (1) Fe/ZSM-5(0.11)-HT; (2) Fe/ZSM-5(0.33)-HT; (3) Fe/ZSM-5(0.66)-HT; (4) Fe/ZSM-5(1.0)-HT.

$\text{cm}^{-1}$  谱带相对于焙烧催化剂上的 880  $\text{cm}^{-1}$  谱带明显红移, 而 465  $\text{cm}^{-1}$  谱带与焙烧催化剂上的 450  $\text{cm}^{-1}$  带相比却发生蓝移. 根据 Kurtz<sup>[79]</sup> 总结的 Fe–O–Fe 桥键夹角与其伸缩振动谱带的关系, 830  $\text{cm}^{-1}$  处谱带可归属为夹角为  $150^\circ$  的 Fe–O–Fe 的反对称伸缩振动, 对应的对称伸缩振动位于 465  $\text{cm}^{-1}$ . 不同的 Fe–O–Fe 夹角很可能是由于低聚 Fe 物种在分子筛中所处位置不同导致的. 此外, 在 1 000~1 200  $\text{cm}^{-1}$  区域的可归属为 Fe–O–Si 反对称伸缩振动的谱带位置与焙烧催化剂的相关谱带相比也有不同程度偏移. 这说明催化剂的高温处理显著改变了 Fe 物种的性质. 970  $\text{cm}^{-1}$  谱峰已被详细研究, 可归属为由于高温处理使分子筛发生深度脱 Al 所生成的羟基缺陷<sup>[24,52,80]</sup>.

拉曼光谱表明,处于阳离子交换位的低聚 Fe 物种在高温处理后性质发生了显著改变,成为具有三种不同 Fe-O-Fe 夹角的低聚 Fe 物种,同时也生成了新的单核 Fe 物种。

### 3.2 拉曼光谱应用于 Fe/ZSM-5 上反应中间物种的测定

通过瞬变应答的方法可测定 Fe(II) 位浓度,结果见图 14。由图可见,  $N_2O$  在 523 K 分解的过程中只有  $N_2$  产生,没有  $O_2$  产生,表明氧物种已经吸附在催化剂的表面。373 K 脉冲甲烷结果表明这些氧物种具有活性。通过积分  $N_2$  的峰面积,可以算出氧物种的浓度大约为 0.11 mmol/g,即 O/Fe 比等于 0.28。这表明并不是所有的铁物种都有活性。

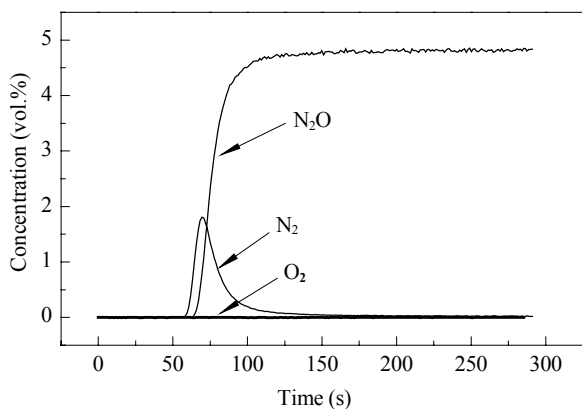


图 14 高温处理的 Fe/ZSM-5 催化剂上  $N_2O$  在 523 K 分解的瞬变应答图

Fig. 14. Response of a step from He flow to 5.0 vol.%  $N_2O$ /He flow at 523 K on the Fe/ZSM-5 catalyst pretreated at 1173 K in He.

图 15 为不同条件下处理后的 Fe/ZSM-5 的紫外-可见漫反射光谱。由图 15(1) 可以看出,样品在 260 和 340 nm 出现了吸收带,分别归属于孤立的铁物种和低聚的铁物种<sup>[68,78,81~83]</sup>。从 Fe/ZSM-5 上  $N_2O$  在 523 K 分解后的紫外-可见漫反射光谱(图 15(2))可以看出,除了 260 和 340 nm 的吸收带外,样品还在 620 nm 出现了吸收带,即活性氧的吸收带。而由表示活性氧物种与苯反应后的紫外-可见漫反射光谱(图 15(3))可以看出,当活性氧物种与苯室温反应后,在 690 nm 出现了一个明显的吸收带,且在活性氧物种与苯室温反应过程中,可以观察到样品的颜色从白色变成紫色,最后变成蓝色。这种颜色变化也进一步说明生成了新的物种。这可能与铁物种电子自旋状

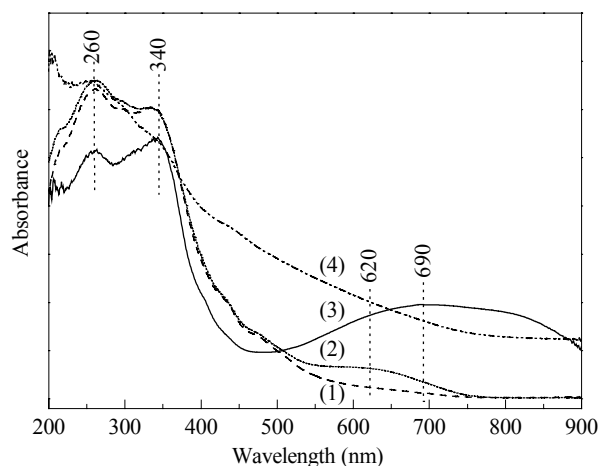


图 15 不同条件下处理后的 Fe/ZSM-5 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 15. UV-Vis diffuse reflectance spectra of Fe/ZSM-5. (1) After pretreatment at 1173 K in He flow; (2) After exposing the high-temperature pretreated Fe/ZSM-5 to  $N_2O$  at 523 K; (3) After the reaction of benzene with the Fe/ZSM-5 preloaded the active oxygen species at room temperature; (4) After benzene adsorbed on the Fe/ZSM-5 without the preloaded active oxygen species at room temperature.

态的改变有关。从苯吸附在 Fe/ZSM-5 上的紫外-可见漫反射光谱(图 15(4))可以看出,苯吸附在没有生成活性氧物种的 Fe/ZSM-5 上时并没有观察到新的峰生成,但位于 260 和 340 nm 处吸收带的强度明显减弱,且在 400~800 nm 出现了一个宽的吸收带,这可能与物理/化学吸附的苯相关,表明苯与活性氧物种反应后生成的物种的特征完全不同于苯的物理/化学吸附态。

为了进一步确认苯与活性氧物种反应后的新物种,采用 325 和 605 nm 激发的共振拉曼光谱进行了表征。其中 325 nm 远离中间物种的 690 nm 吸收带,而 605 nm 位于 690 nm 吸收带内。图 16 为不同条件下处理后的 Fe/ZSM-5 的可见拉曼光谱。图 16(3) 为活性氧物种与苯反应后的可见拉曼光谱。可以看出,在 643, 896, 990, 1 149, 1 228, 1 475, 1 580 和 1 607  $cm^{-1}$  处出现了一系列谱峰。图 16(4) 为苯吸附在 Fe/ZSM-5 上的可见拉曼光谱,在 600, 990, 1 149, 1 475, 1 580 和 1 607  $cm^{-1}$  处出现了一系列谱峰。比较这两个图谱可以发现,苯与活性氧物种反应后,除了一些峰的强度由于共振增加效应增强以外,同时生成了 643, 896 和 1 228  $cm^{-1}$  三个新的谱峰。



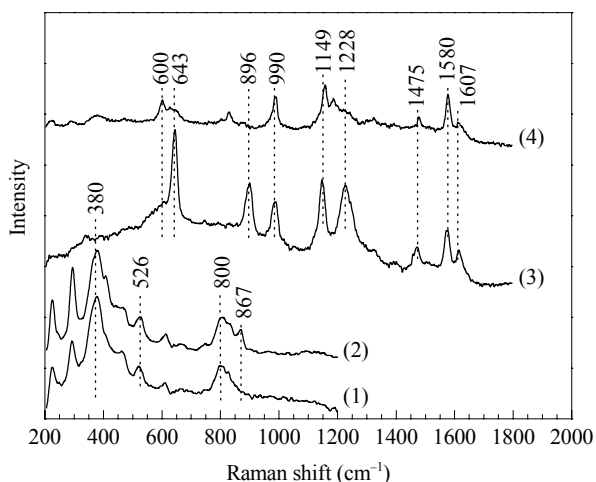


图 16 不同条件下处理后的 Fe/ZSM-5 的可见拉曼光谱

Fig. 16. Visible Raman spectra of Fe/ZSM-5. (1) After pretreatment at 1173 K in He flow; (2) After exposing the high-temperature pretreated Fe/ZSM-5 to  $N_2O$  at 523 K; (3) After the reaction of benzene with the Fe/ZSM-5 preloaded the active oxygen species at room temperature; (4) After benzene adsorbed on the Fe/ZSM-5 without the preloaded active oxygen at room temperature.  $\lambda_{ex}=605$  nm.

通过比较文献[84~86]发现, Fe/ZSM-5 上苯与活性氧物种反应生成的中间物种和许多羟基化酶和核糖核酸氧化酶中的 Fe(III)-phenolate 络合物具有类似的谱学特征. 如 Fe(III)-phenolate 络合物吸收带主要位于 600~900 nm 区域, 在拉曼光谱上出现了 615, 630, 895, 1 120, 1 280, 1 330, 1 450, 1 475, 1 560 和  $1\ 600\text{ cm}^{-1}$  的特征谱峰<sup>[86]</sup>. 因此, 初步认为苯在室温与活性氧物种反应后生成的新型化合物是一种类似于生物酶中的 Fe(III)-phenolate 络合物. 其中 690 nm 可以归属为 phenolate-to-Fe(III) 的电荷转移跃迁, 而 643, 896, 990, 1 149, 1 228, 1 475, 1 580 和  $1\ 607\text{ cm}^{-1}$  可归属于 Fe(III)-phenolate 络合物相关的峰. 其中 643 和  $1\ 228\text{ cm}^{-1}$  可分别归属为 Fe(III)-phenolate 络合物中  $\nu(\text{Fe-O})$  和  $\nu(\text{C-O})$  的振动模式.

### 3.3 小结

不同铁含量的 Fe/ZSM-5 催化剂中的活性氧物种是一种双核 Fe 物种上的过氧离子, 它在水汽作用下还会发生结构变化生成惰性的 Fe-O-Fe 物种. 利用共振拉曼光谱和紫外-可见漫反射光谱得到了苯与活性氧物种反应的中间物种的特征光谱. 结果表明, 这种具有高活性的氧物种是一种双原子铁物种上的过氧离子, 反应的中间物种是一种类似于单加氧酶中的铁苯酚盐络合物. 这些中间物种的确认对

于认识一步法氧化苯制苯酚的反应中心和反应机理提供了新的见解.

## 4 氧化物表面相结构的紫外拉曼光谱研究

多晶相金属氧化物由于其独特的物理化学性质, 在材料和催化领域有着广泛的应用. 然而无论是在材料领域还是催化领域, 这些氧化物的不同晶相结构对其作为材料和催化剂的性能有很大的影响.

### 4.1 $ZrO_2$ 表面相变

氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 作为一种催化剂、催化剂载体和陶瓷等材料引起研究者极大的兴趣<sup>[87-90]</sup>.  $ZrO_2$  有三种晶相结构: 四方相、单斜相和立方相. 人们发现除了单斜相以外, 四方相也能在室温作为一种亚稳相存在. 稳定的四方相由于其极好的断裂韧性、强度和硬度等性质成为陶瓷材料中一种重要的结构. 另一方面,  $ZrO_2$  作为催化剂和催化剂载体, 四方相  $ZrO_2$  对许多催化反应具有更高的催化活性, 如固体酸催化剂  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  因其环境友好、易于产物分离等特点, 引起人们的广泛关注. 一般认为四方相的  $ZrO_2$  具有较高的催化活性<sup>[91,92]</sup>. 而 Jung 等<sup>[93]</sup> 的研究表明, 对于  $CO/H_2$  和  $CO_2/H_2$  合成甲醇的反应, 单斜相  $ZrO_2$  比四方相  $ZrO_2$  的活性更高. 由此可见,  $ZrO_2$  的晶相结构在实际应用中具有非常重要的作用, 不同的晶相结构表现出不同的性能, 而在实际应用中对晶相的要求往往也各不相同.

我们利用紫外拉曼光谱研究了  $ZrO_2$  的表面相变过程<sup>[55,94]</sup>. 图 17 给出了  $ZrO_2$  样品在不同温度焙烧后的紫外拉曼和可见拉曼光谱. 在紫外拉曼谱图(图 17(a)) 中, 发现在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧样品后, 可以观察到四方和单斜混合相的谱峰,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后, 四方相谱峰完全消失, 仅观察到单斜相的谱峰. 焙烧温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时, 单斜相特征峰强度进一步增加. 但是可见拉曼的结果表明,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后,  $ZrO_2$  主要以四方相结构存在, 甚至样品在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后, 仍能观察到四方相的存在. 不同温度焙烧后样品的 XRD 结果与可见拉曼的结果非常相似, 而与紫外拉曼的结果却明显不同. 这可能是因为, 一般来讲, 拉曼散射信号是同时来自样品的体相和表面, 但当样品对激发光和散射光有很强吸收时, 来自体相的信号会大大衰减, 拉曼光谱反映的主要是样品表面区的信息. 由于  $ZrO_2$  对紫外光有很强的吸收, 因而紫外拉曼光谱对  $ZrO_2$  的

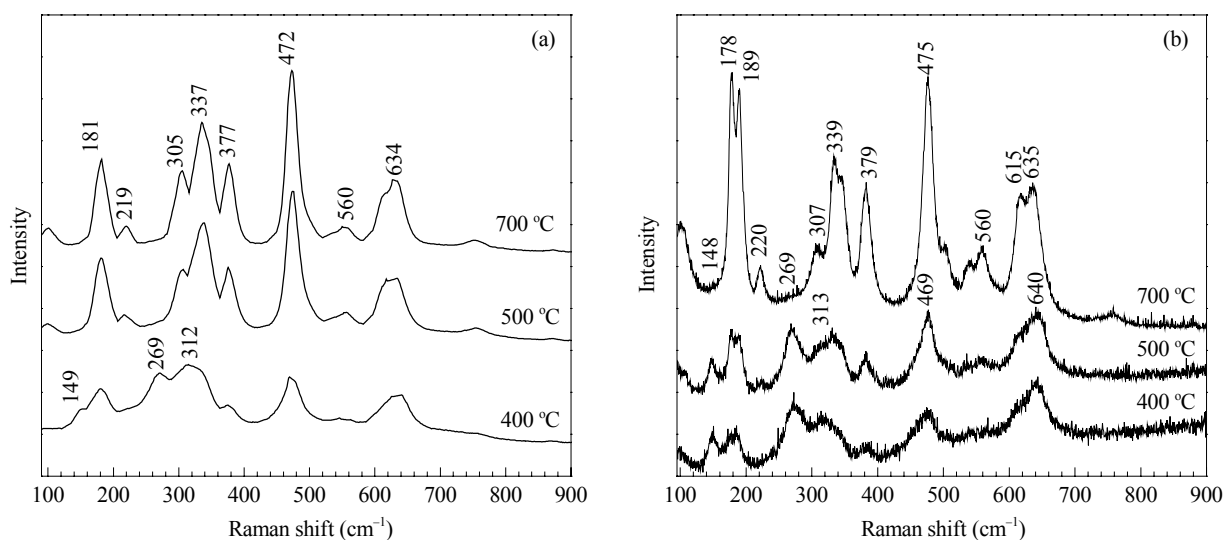


图 17 ZrO<sub>2</sub> 样品在不同温度焙烧后的紫外拉曼光谱 (a) 和可见拉曼光谱 (b)  
 Fig. 17. UV (a) and visible Raman spectra (b) of ZrO<sub>2</sub> calcined at different temperatures.

表面信息比对体相信息更为灵敏. ZrO<sub>2</sub> 在可见区没有吸收, 因此可见拉曼光谱给出的是体相和表面综合的信息.

根据紫外拉曼、可见拉曼和 XRD 的结果, 我们提出了如图 18 所示的示意图. 当氧化锆被紫外光激发时, 如 244 nm, 由于其对紫外光和散射光的吸收使得来自体相的信号很难从这种吸收中逃逸出来, 仅有来自表面的散射光能从吸收中逃逸出来. 因此, 紫外拉曼信号多数是来自氧化锆样品表面的信息. 氧化锆相变是一个从表面到体相的过程, 即单斜相首

先在四方相晶粒的表面形成. 尽管单斜相是热力学更稳定的相, 但由于动力学原因, 从四方相到单斜相的相变需要一个缓慢的从表面到体相的过程.

在此基础上我们也研究了掺杂氧化锆的相变过程<sup>[55,95]</sup>, 从紫外拉曼、XRD 和可见拉曼的结果看, 虽然稳定剂的加入能使四方相稳定存在于样品体相, 但是表面上的四方相仍不稳定, 极易转变为单斜相; 特别是当稳定剂含量低时, 样品表面完全处于单斜相结构. 稳定剂在样品表面含量足够高时, 样品可完全稳定在四方相.

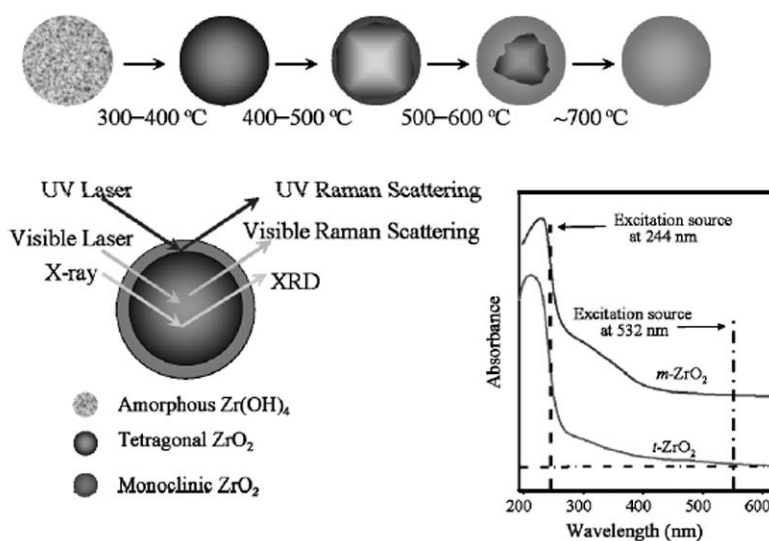


图 18 ZrO<sub>2</sub> 经不同温度焙烧相变的紫外拉曼、可见拉曼光谱和 XRD 所得信息示意图

Fig. 18. A schematic description of the phase evolution of zirconia calcined at different temperatures and the information obtained from UV Raman spectroscopy, visible Raman spectroscopy, and XRD. The inset is the UV-Vis absorbance of *m*-ZrO<sub>2</sub> and *t*-ZrO<sub>2</sub>

## 4.2 TiO<sub>2</sub>表面相变

TiO<sub>2</sub>是一种经典的半导体材料,具有良好的耐腐蚀性、较高的化学稳定性和热稳定性,在功能陶瓷、半导体、传感材料、光电转换材料和催化材料领域有广泛的应用<sup>[96,97]</sup>.研究表明,TiO<sub>2</sub>的不同晶相结构对其作为材料和催化剂的性能有很大的影响.例如,对于广泛应用于光催化反应体系的TiO<sub>2</sub>催化剂而言,TiO<sub>2</sub>的晶相结构是影响其光催化活性的最重要的因素之一<sup>[98-100]</sup>.从应用的角度来看,实现TiO<sub>2</sub>物相结构的可控具有重要的现实意义.

在对ZrO<sub>2</sub>相变进行研究的基础上,我们应用紫外拉曼光谱对TiO<sub>2</sub>的相变机理尤其是表面相变机理进行了研究<sup>[101]</sup>.图19给出了不同温度焙烧后TiO<sub>2</sub>粉末样品的XRD和可见拉曼谱图.如图19(a)所示,焙烧温度为550℃时,除了锐钛矿的特征衍射峰外,在27.6°、36.1°、41.2°和54.3°还出现了金红石的特征衍射峰,表明TiO<sub>2</sub>在此温度焙烧发生了从锐钛矿到金红石的相变.随着焙烧温度的升高,锐钛矿的特征衍射峰强度逐渐降低,而金红石的特征衍射峰强度不断增强,即随着温度的升高锐钛矿逐步向金红石转变.当焙烧温度达到750℃时,锐钛矿的特征峰完全消失,相变完成.从可见拉曼谱图(图19(b))可以看出,当温度升高到550℃时,在445 cm<sup>-1</sup>出现了一个非常弱的金红石的特征峰,这进一步表明了在此温度发生了锐钛矿到金红石的相变.当样品在580℃焙烧后,观察到金红石的另外两个特征峰(235和612 cm<sup>-1</sup>).温度继续升高时,金红石特征峰的强度不断增加,而锐钛矿的峰强度逐渐降低,温度达到700℃时,金红石是主要的晶相,但在515 cm<sup>-1</sup>仍能观察到非常弱的锐钛矿的谱峰,温度升高到750℃时,锐钛矿的特征峰完全消失,相变完成.

我们的研究表明,在TiO<sub>2</sub>的相变过程中可见拉曼光谱和XRD结果类似,反映的主要是样品体相的信息.我们在研究氧化锆的相变时发现,紫外拉曼对于在紫外区有强吸收的材料是一种表面灵敏的技术,而TiO<sub>2</sub>在紫外区有强吸收,当采用紫外光作为拉曼光谱的激发光源时,来自体相的信息由于样品的吸收大大衰减,因此紫外拉曼光谱反映的主要是TiO<sub>2</sub>的表面信息.

从紫外拉曼谱图(见图19(c))可以看出,当样品在500℃焙烧后,可以明显观察到锐钛矿的特征峰

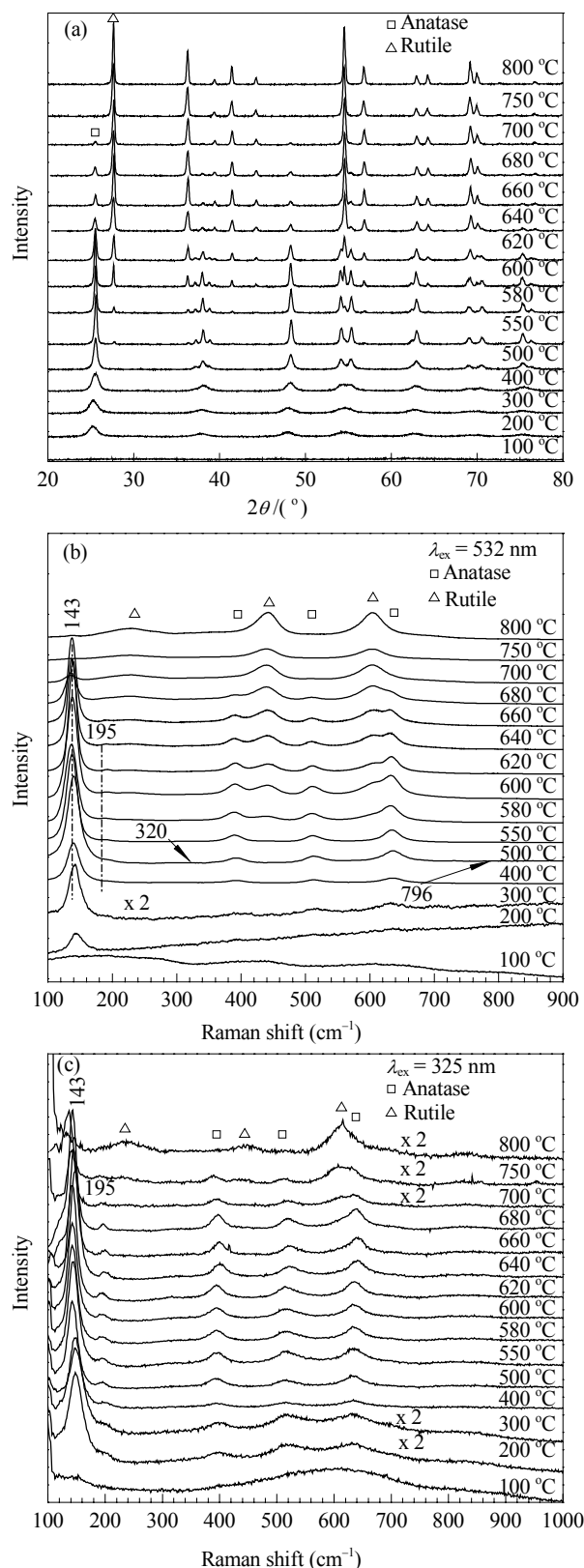


图 19 TiO<sub>2</sub>样品在不同温度焙烧后的XRD谱(a)、可见拉曼光谱(b)和紫外拉曼光谱(c)

Fig. 19. XRD patterns (a), visible Raman spectra (b), and UV Raman spectra (c) of TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures.

(143, 195, 395, 515, 638  $\text{cm}^{-1}$ ), 焙烧温度达到 680  $^{\circ}\text{C}$  时, 紫外拉曼的结果表明样品仍处于锐钛矿晶相, 然而 XRD (见图 19(a)) 和可见拉曼 (见图 19(b)) 的结果显示在 550~680  $^{\circ}\text{C}$ , 锐钛矿逐渐转变为金红石相. 只有当温度升高到 700  $^{\circ}\text{C}$  时, 在紫外拉曼光谱上才能观察到金红石的特征峰 (235, 445, 612  $\text{cm}^{-1}$ ). 在 750  $^{\circ}\text{C}$  焙烧后, 样品的表面仍处于锐钛矿和金红石相的混合晶相, 但是在此温度焙烧的样品, XRD 和可见拉曼光谱的结果都表明体相的锐钛矿已经完全相变为金红石晶相. 焙烧温度升高到 800  $^{\circ}\text{C}$  以上, 紫外拉曼光谱上只能观察到金红石的特征峰. 结合 XRD、可见拉曼光谱和紫外拉曼光谱的结果发现  $\text{TiO}_2$  的体相和表面的相变同样存在不同步的现象, 表面上锐钛矿的相变要滞后一些 (见图 20), 因此我们认为  $\text{TiO}_2$  的相变是从团聚粒子的体相开始的, 逐渐发展到表面区域. 同时我们提出了如图 21 所示的团聚氧化钛粒子相变模型.

我们提出的相变过程是针对粒径在 15~40 nm 的  $\text{TiO}_2$  样品 (见图 21), 但一般认为, 从锐钛矿到金红石的相变受粒子大小影响<sup>[102]</sup>, 粒子小, 相变温度则低, 粒子大, 相变温度则高. 这样就产生一个问题, 即不同粒径  $\text{TiO}_2$  的相变规律是否相同. 因此, 我们制备了粒径分布较均匀并且平均粒径分别为 7, 15, 25, 60 和 300 nm 的球形  $\text{TiO}_2$  样品, 然后分别采用紫外拉曼和 XRD 的表征方法对不同粒径  $\text{TiO}_2$  的相变过程进行了研究, 而且为了更好地理解不同粒径  $\text{TiO}_2$  样品的相变机理, 我们也应用紫外拉曼和 XRD 方法对不同样品相变过程中的体相和表面区金红石的含量进

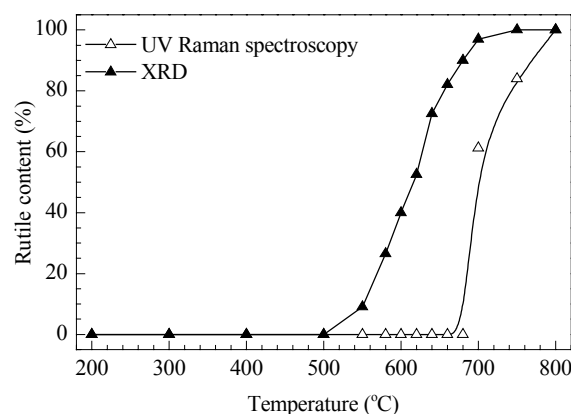


图 20 采用紫外拉曼和 XRD 方法计算的不同温度焙烧后  $\text{TiO}_2$  样品中金红石的含量

行了半定量分析, 结果见图 22.

根据上面的结果我们发现, 在 7 nm 的  $\text{TiO}_2$  相变过程中表面区和体相的相变速度基本一致; 平均粒径为 15 和 25 nm 的  $\text{TiO}_2$  样品的相变机理与之类似, 紫外拉曼相对于 XRD 而言在更高的温度下才能观察到金红石晶相; 当粒径增大到 60 甚至 300 nm 后, 发生相变的温度也随之增加, 从我们的结果来看, 温度至少要达到 950  $^{\circ}\text{C}$  才能发生相变. 虽然紫外拉曼和 XRD 存在一定差异, 但是差异比较小.

综上所述, 不同粒径  $\text{TiO}_2$  样品的相变机理是不同的, 图 23 形象描述了各种粒径  $\text{TiO}_2$  相变的机理.  $\text{TiO}_2$  粒径小于 60 nm 时, 其相变从锐钛矿的界面上开始发生. 而当粒子非常小 (小于 10 nm) 时, 相变扩散

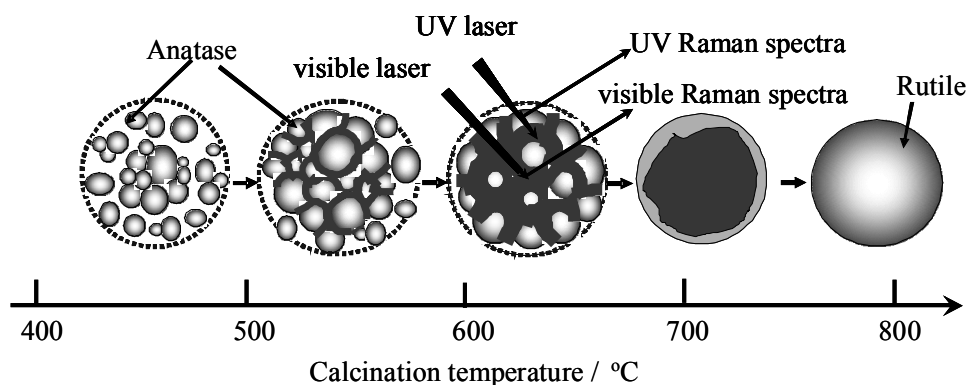


图 21  $\text{TiO}_2$  样品随焙烧温度的相变示意图

Fig. 21. A proposed scheme for the phase transformation of  $\text{TiO}_2$  with increasing calcination temperature.

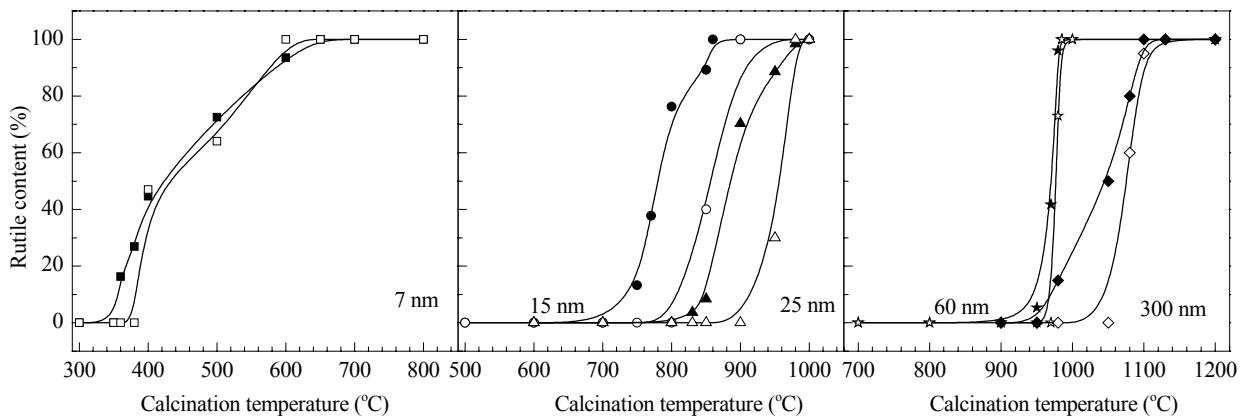


图 22 采用紫外拉曼和 XRD 方法计算的不同粒子大小  $\text{TiO}_2$  在不同温度焙烧后金红石相的含量

Fig. 22. The rutile content estimated by UV Raman spectroscopy (open) and XRD (solid) of  $\text{TiO}_2$  samples with different particle sizes calcined at different temperatures.

到整个粒子需要的时间很短,因此紫外拉曼光谱和 XRD 观察到的相变过程几乎一致. 当  $\text{TiO}_2$  粒子大于 60 nm 时,  $\text{TiO}_2$  的表面、界面和体相成核可能同时开始发生,所以紫外拉曼和 XRD 结果近乎一致.

$\text{TiO}_2$  因其合适的禁带宽度、较高的光化学稳定性以及无毒等性能而被广泛应用于光催化制氢以及太阳能电池的研究中. 由于光生电子和空穴要迁移到光催化剂的表面上才能与表面吸附的分子发生反应,因此  $\text{TiO}_2$  的表面性质在光催化反应中具有重要的作用. 研究表明,  $\text{TiO}_2$  的晶相结构是影响其光催化性能的重要因素之一<sup>[103~105]</sup>,但是关于表面晶相如何影响光催化性能的研究尚未见报道. 在研究  $\text{TiO}_2$

相变的基础上,我们又对具有不同表面晶相的  $\text{TiO}_2$  进行了光催化性能的研究<sup>[103]</sup>.

以光催化分解水作为指标反应,考察了不同温度焙烧的氧化钛催化剂的产氢活性. 图 24(a) 实线和虚线分别表示不同温度焙烧后各样品体相以及表面金红石的含量. 发现当  $\text{TiO}_2$  的表面为锐钛矿相时(焙烧温度  $< 680^\circ\text{C}$ ),即使是体相的锐钛矿-金红石含量有很大差别,样品的产氢活性也基本没有变化(见图 24(b)). 当  $\text{TiO}_2$  样品在 700 和 750  $^\circ\text{C}$  焙烧后,光催化活性有所提高. 对于这两个样品而言,体相中基本上为纯金红石晶相,但是样品表面处于锐钛矿和金红石的混合晶相. 上述结果表明,当样品表面处于锐

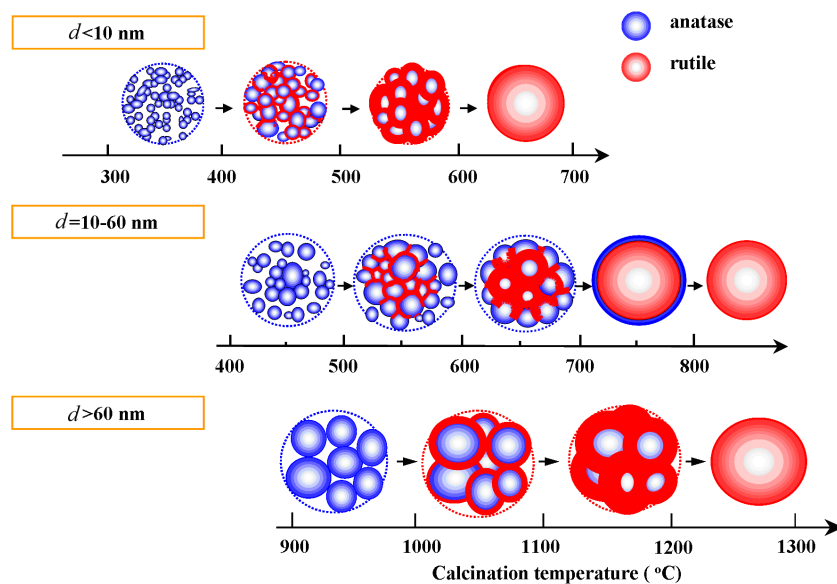


图 23 各种粒径  $\text{TiO}_2$  相变的机理

Fig. 23. Proposed mechanism of the phase transformation of  $\text{TiO}_2$  with different particle sizes.



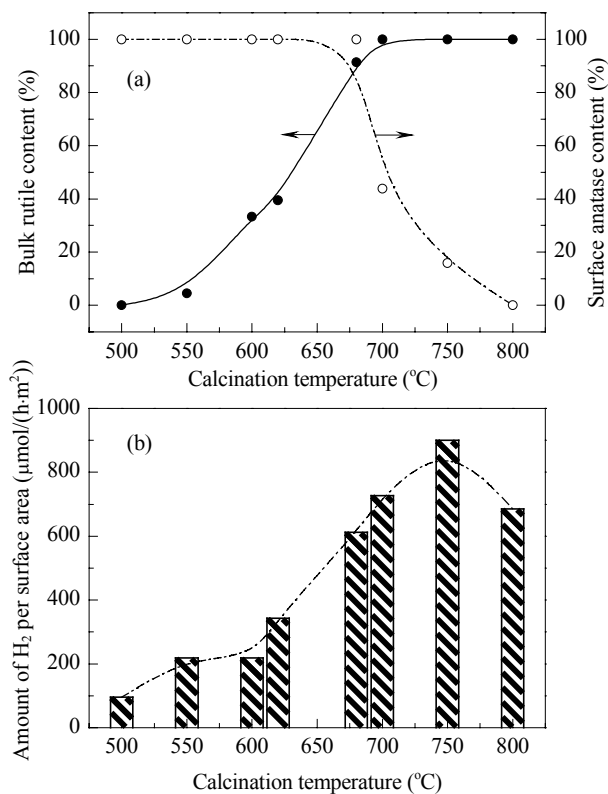


图 24 不同温度焙烧后 TiO<sub>2</sub> 样品体相和表面金红石含量 (a) 以及 TiO<sub>2</sub> 光催化分解水产氢活性 (b)  
 Fig. 24. The rutile content in the bulk region and in the very top surface region (a) and photocatalytic H<sub>2</sub> production of the TiO<sub>2</sub> sample calcined at different temperatures for water splitting (b).

钛矿-金红石混合晶相时, 样品具有最高的光催化产氢活性. 当焙烧温度升高到 800 °C 时, TiO<sub>2</sub> 表面完全处于金红石晶相, 产氢活性急剧降低. 我们认为, 700 和 750 °C 焙烧的样品之所以具有最高的光催化活性, 是因为在 TiO<sub>2</sub> 表面形成了锐钛矿-金红石异相结, 这种异相结的形成有利于电子-空穴分离, 从而提高光催化活性.

为了验证上述结果, 采用浸渍并且焙烧的方法制备了金红石负载的锐钛矿样品, 并通过重复浸渍和焙烧过程逐渐增加表面锐钛矿的含量. 制备的样品标记为 A/R-*n*, 其中 *n* 为浸渍次数. 最后将不同样品进行了光谱表征以及光催化分解水产氢活性的测试.

图 25 为 A/R-*n* 样品在 400 °C 焙烧后的 XRD 和紫外拉曼光谱. 随着浸渍次数的增加, XRD 结果表明锐钛矿的含量几乎没有变化. 从紫外拉曼光谱上看, 对于经过焙烧的 A/R-1 样品, 位于 236 和 445 cm<sup>-1</sup>

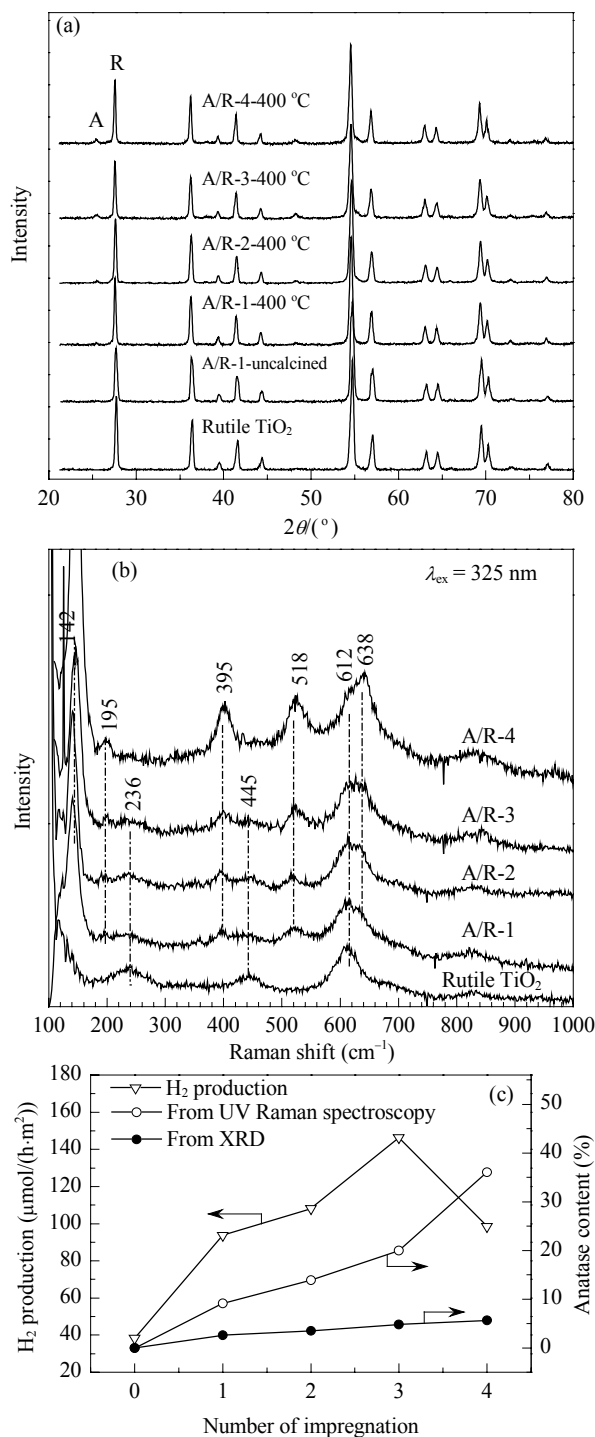


图 25 A/R-*n* 样品在 400 °C 焙烧后的 XRD 谱 (a)、紫外拉曼光谱 (b) 和单位面积的光催化产氢活性 (c)  
 Fig. 25. XRD patterns (a), UV Raman spectra (b), and the photoactivities of H<sub>2</sub> evolution per surface area (c) on A/R-*n* samples calcined at 400 °C.

处的金红石特征谱峰消失, 仅在 165 和 612 cm<sup>-1</sup> 处出现两个宽峰. 这可能是由于无定形 TiO<sub>2</sub> 覆盖了金红石载体部分表面, 使得金红石载体的拉曼信号大幅

度减弱甚至消失. A/R-1 样品在 400 °C 焙烧后, 在 142, 395, 518 和 638  $\text{cm}^{-1}$  出现了锐钛矿的特征谱峰, 而且随着浸渍次数的增加, 锐钛矿特征谱峰逐渐变得明显, 金红石的特征谱峰明显减弱. 当浸渍次数从 1 增加到 4 时, 紫外拉曼计算结果表明, 表面锐钛矿含量从 10% 增加到 36%. 采用上述方法制备的锐钛矿主要分布在金红石载体的表面上, 而且分布在金红石表面上的锐钛矿的量可以通过增加浸渍次数来实现. 图 25(c) 显示了 A/R-*n* 样品单位面积的光催化分解水产氢活性. 未经焙烧的 A/R-1 样品活性非常低, 甚至低于金红石载体, 这可能是金红石表面覆盖了一层无定形  $\text{TiO}_2$  所致. 与载体金红石相比, 焙烧后的 A/R-*n* 系列样品的光催化活性大幅度提高. 相应 XRD 结果表明, 该系列样品体相金红石的含量基本没有变化, 然而它们的光催化活性却发生了很大变化. 由此可见, 相比于体相晶相, 光催化活性更多地取决于表面区的晶相. 可以看出, A/R-3 样品的光催化活性是纯金红石载体的 4 倍左右, 表明在锐钛矿和金红石之间存在着协同效应. 而这种协同作用可以归因于锐钛矿分布于金红石表面形成了锐钛矿-金红石异相结, 从而有利于光生电子和空穴的分离, 提高了光催化活性. 而 A/R-4 样品的光催化活性有所降低, 我们认为此时金红石表面基本上被锐钛矿所包覆, 使得暴露的锐钛矿-金红石异相结的数目减少.

#### 4.3 钼酸铁复合氧化物催化剂的表面相组成

钼酸铁催化剂被广泛用于甲醇选择氧化制甲醛反应. 商品化的钼酸铁催化剂中晶相结构分布不均匀, 是由  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  以及富钼的  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_4$  组成<sup>[106]</sup>,  $\text{MoO}_3$  的活性远低于  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_4$ , 其主要作用是保持催化剂表面 Mo 的浓度, 因为表面 Mo 富集的催化剂具有更高的活性和选择性.

除了对氧化锆和氧化钛等简单氧化物的表面相变进行了研究, 我们还研究了钼酸铁复合氧化物催化剂的表面相组成<sup>[107]</sup>. 图 26 为不同温度焙烧后钼酸铁样品的可见拉曼和紫外拉曼谱图. 从可见拉曼谱图可以看出, 随着焙烧温度的升高, 三价铁的钼酸盐 ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) 与  $\text{MoO}_3$  的特征峰相对强度变化不大; 而紫外拉曼光谱结果表明, 随着焙烧温度的升高,  $\text{MoO}_3$  的特征峰强度不断增加, 在 700 °C 焙烧后, 主要显示的为  $\text{MoO}_3$  的特征峰. 由于钼酸铁也是一

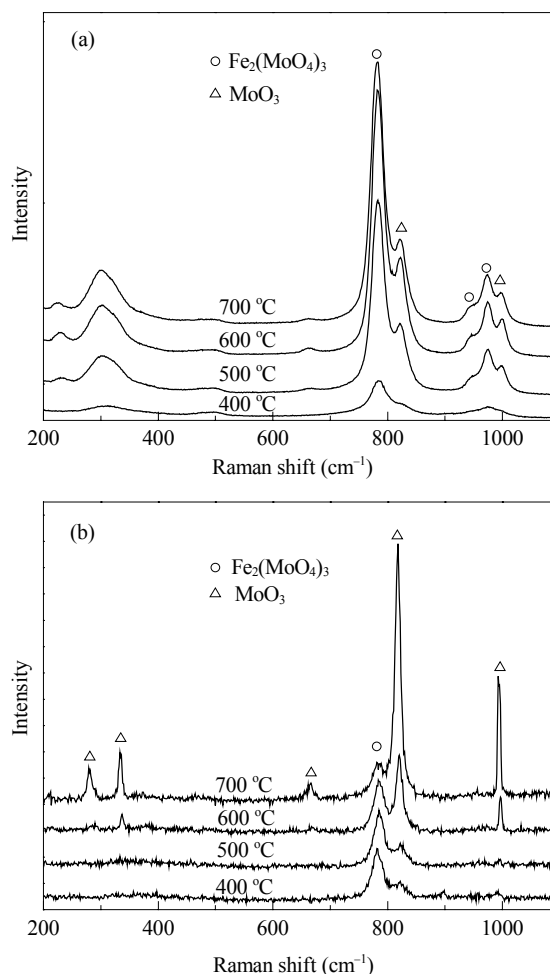


图 26 钼酸铁样品在不同温度焙烧后的可见拉曼 (a) 和紫外拉曼光谱 (b)

Fig. 26. Visible (a) and UV Raman spectra (b) of an iron molybdate sample calcined at different temperatures.

类在紫外区有强吸收的材料, 上述结果表明随着焙烧温度的升高,  $\text{MoO}_3$  逐步在表面富集.

为了进一步验证这一结论, 我们利用扫描电镜对不同温度焙烧的样品进行了观察, 结果见图 27. 可以看出, 500 °C 焙烧的样品主要为球形颗粒的聚集体, 当样品在 700 °C 焙烧后, 除了颗粒长大, 还可以明显观察到棒状物种的出现. 文献一般认为这种形貌为三氧化钼的特征形貌, 而且元素分析的结果也表明棒状区域为富钼区域, 此结果证实了随着焙烧温度的升高, 三氧化钼逐步在表面富集.

综上所述, 紫外拉曼不仅对研究氧化锆、氧化钛以及钼酸铁等系列在紫外区有强吸收的材料表面相变以及表面相组成具有优势, 而且对研究半导体材料的光催化性能具有很大的优势.

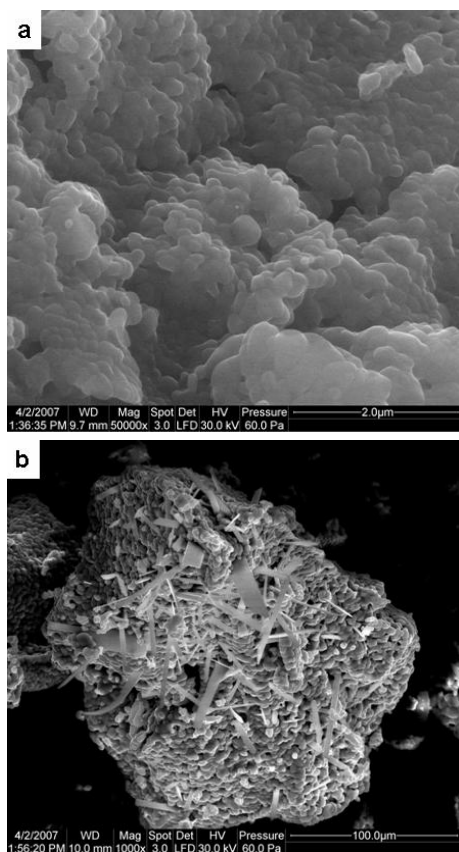


图 27 钼酸铁样品在 500 °C (a) 和 700 °C 焙烧后 (b) 的 SEM 照片

Fig. 27. SEM images of an iron molybdate sample calcined at 500 °C (a) and 700 °C (b).

## 5 结论与展望

紫外拉曼光谱由于避开了荧光干扰和具有较高的灵敏度,在很大程度上拓宽了拉曼光谱在催化中的应用. 利用紫外拉曼以及共振拉曼光谱技术可以非常可靠、准确地鉴别出含过渡金属的微孔和介孔材料中活性位的结构. 紫外拉曼光谱在原位研究分子筛合成机理方面显示了强大的优越性. 研究表明,紫外拉曼光谱可以灵敏地检测出合成前体、中间物以及分子筛晶体的演化过程. 通过共振拉曼光谱对 Fe/ZSM-5 上活性中心以及活性物种的研究结果表明,这种具有高活性的物种是一种双原子铁物种上的过氧离子,反应的中间物种是类似于单加氧酶中的铁络合物. 此外,通过紫外拉曼对氧化锆、氧化钛等氧化物的研究发现,氧化物的表面与体相结构不同. 基于此技术,发现并提出了“锐钛矿-金红石表面异相结增强光催化活性”的新概念. 这一发现对于催化材料的研究有着非常重要的意义. 将紫

外拉曼技术推进到深紫外拉曼技术将会拓展其在分子筛材料、杂原子分子筛材料以及宽禁带半导体材料表征方面的应用. 将紫外拉曼技术与时间分辨技术相结合将会进一步扩展时间分辨光谱在光催化材料结构及其催化反应机理等方面的应用研究.

致谢 熊光、于沂、韩波、连宇翔、孙科强、张静、李美俊等同学先后参加了催化材料的紫外拉曼光谱研究工作,部分同学对本文的撰写给予了有益帮助,在此对他们表示感谢.

## 参 考 文 献

- 1 Corma A. *Chem Rev*, 1997, **97**: 2373
- 2 Yang Q H, Han D F, Yang H Q, Li C. *Chem Asa J*, 2008, **3**: 1214
- 3 Hartmann M, Kevan L. *Chem Rev*, 1999, **99**: 635
- 4 Parker W O, Millini R. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 1450
- 5 Sayari A. *Chem Mater*, 1996, **8**: 1840
- 6 Taramasso M, Perego G, Notari B. US 4 410 501. 1983
- 7 Tatsumi T. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1997, **2**: 76
- 8 Kosuge K, Singh P S. *J Phys Chem B*, 1999, **103**: 3563
- 9 Ricchiardi G, Damin A, Bordiga S, Lamberti C, Spano G, Rivetti F, Zecchina A. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**: 11409
- 10 Weckhuysen B M, Baetens D, Schoonheydt R A. *Angew Chem, Int Ed*, 2000, **39**: 3419
- 11 Goldfarb D, Bernardo M, Strohmaier K G, Vaughan D E W, Thomann H. *J Am Chem Soc*, 1994, **116**: 6344
- 12 Lewis D W, Catlow C R A, Sankar G, Carr S W. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 2377
- 13 Bordiga S, Buzzoni R, Geobaldo F, Lamberti C, Giamello E, Zecchina A, Leofanti G, Petrini G, Tozzola G, Vlaic G. *J Catal*, 1996, **158**: 486
- 14 Fejes P, Nagy J B, Halasz J, Oszko A. *Appl Catal A*, 1998, **175**: 89
- 15 Spoto G, Zecchina A, Berlier G, Bordiga S, Clerici M G, Basini L. *J Mol Catal A*, 2000, **158**: 107
- 16 Ferretti A M, Oliva C, Forni L, Berlier G, Zecchina A, Lamberti C. *J Catal*, 2002, **208**: 83
- 17 Yu Y, Xiong G, Li C, Xiao F S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **46**: 23
- 18 Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, 1994, **368**: 321
- 19 Tuel A. *Zeolites*, 1996, **16**: 108
- 20 Scarano D, Zecchina A, Bordiga S, Geobaldo F, Spoto G. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1993, **89**: 4123
- 21 van der Pol A J H P, Verduyn A J, van Hooff J H C. *Appl Catal*, **92**: 113
- 22 Lamberti C, Bordiga S, Zecchina A, Carati A, Fitch A N, Artioli G, Petrini G, Salvalaggio M, Marra G L. *J Catal*, 1999, **183**: 222
- 23 Li C, Xiong G, Xin Q, Liu J K, Ying P L, Feng Z C, Li J, Yang W B, Wang Y Z, Wang G R, Liu X Y, Lin M, Wang X Q, Min E Z. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1999, **38**: 2220

- 24 Li C, Xiong G, Liu J K, Ying P L, Xin Q, Feng Z C. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 2993
- 25 Zhang W H, Lu J Q, Han B, Li M J, Xiu J H, Ying Y P, Li C. *Chem Mater*, 2002, **14**: 3413
- 26 Li C. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, **170**: 561
- 27 Machado N R C F, Calsavara V, Astrath N G C, Neto A M, Baesso M L. *Appl Catal A*, 2006, **311**: 193
- 28 Sang C M, Kim B H, Lund C R F. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 2295
- 29 Long R Q, Yang R T. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 5595
- 30 Yoshizawa K, Shiota Y, Yamabe T. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 147
- 31 El-Malki E M, van Santen R A, Sachtler W M H. *J Catal*, 2000, **196**: 212
- 32 Feng X, Hall W K. *J Catal*, 1997, **166**: 368.
- 33 Sun K J, Fan F T, Xia H A, Feng Z C, Li W X, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 16036
- 34 Fan F T, Sun K J, Feng Z C, Xia H A, Han B, Lian Y X, Ying P L, Li C. *Chem Eur J*, 2009, **15**: 3268
- 35 Dutta P K, Puri M. *J Phys Chem*, 1987, **91**: 4329
- 36 Li Y, Feng Z C, Xin H C, Fan F T, Zhang J, Magusin P C M M, Hensen E J M, Santen R A, Yang Q H, Li C. *J Phys Chem B*, **110**: 26114
- 37 Luan Z H, Xu J, He H Y, Klinowski J, Kevan L. *J Phys Chem*, 1996, **100**: 19595
- 38 Xiong G, Li C, Li H Y, Xin Q, Feng Z C. *Chem Commun*, 2000: 677
- 39 Xu R R, Pang W Q, Yu J H, Huo Q S, Chen J S. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2007
- 40 Kirschhock C E A, Buschmann V, Kremer S, Ravishankar R, Houssin C J Y, Mojet B L, van Santen R A, Grobet P J, Jacobs P A, Martens J A. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 2001, **40**: 2637
- 41 Kirschhock C E A, Kremer S P B, Vermant J, van Tendeloo G, Jacobs P A, Martens J A. *Chem Eur J*, 2005, **11**: 4306
- 42 Francis R J, Price S J, O'Brien S, Fogg A M, Ohare D, Loiseau T, Ferey G. *Chem Commun*, 1997: 521
- 43 Agger J R, Pervaiz N, Cheetham A K, Anderson M W. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**: 10754-10759
- 44 Norby P. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**: 5215
- 45 Caremans T P, Kirschhock C E A, Verlooy P, Paul J S, Jacobs P A, Martens J A. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, **90**: 62
- 46 Chen B H, Huang Y N. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 6437
- 47 Mintova S, Olson N H, Valchev V, Bein T. *Science*, 1999, **283**: 958
- 48 Francis R J, O'Hare D. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1998, 3133
- 49 Grandjean D, Beale A M, Petukhov A V, Weckhuysen B M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 14454
- 50 Yu Y, Yu J H, Xiong G, Li C, Xiao F S. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**: 2692
- 51 O'Brien M G, Beale A M, Catlow C R A, Weckhuysen B M. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 11744
- 52 Li C. *J Catal*, 2003, **216**: 203
- 53 Galeener F L. *Solid State Commun*, 1982, **44**: 1037
- 54 Li Y, Feng Z C, Lian Y X, Sun K Q, Zhang L, Jia G Q, Yang Q H, Li C. *Microporous Mesoporous Mater*, 2005, **84**: 41
- 55 Li M J, Feng Z C, Xiong G, Ying P L, Xin Q, Li C. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 8107
- 56 Fan F T, Feng Z C, Li G N, Sun K J, Ying P L, Li C. *Chem Eur J*, 2008, **14**: 5125
- 57 Roozeboom F, Robson H E, Chan S S. *Zeolites*, 1983, **3**: 321
- 58 Guth J L, Caullet P, Jacques P, Wey R. *Bull Soc Chim France*, 1980, **121**: 3
- 59 Twu J, Dutta P K, Kresge C T. *Zeolites*, 1991, **11**: 672
- 60 McMillan P. *Am Mineral*, 1984, **69**: 622
- 61 Matson D W, Sharma S K, Philpotts J A. *Am Mineral*, 1986, **71**: 694
- 62 McKeown D A, Galeener F L, Brown G E Jr. *J Non-Cryst Solids*, 1984, **68**: 361
- 63 Panov G I, Starokon E V, Pirutko L V, Paukshtis E A, Parmon V N. *J Catal*, 2008, **254**: 110
- 64 Dubkov K A, Ovanesyan N S, Shteinman A A, Starokon E V, Panov G I. *J Catal*, 2002, **207**: 341
- 65 Kiwi-Minsker L, Bulushev D A, Renken A. *J Catal*, 2003, **219**: 273
- 66 Chemyavsky V S, Pirutko L V, Uriarte A K, Kharitonov A S, Panov G I. *J Catal*, 2007, **245**: 466
- 67 Berrier E, Ovsitser O, Kondratenko E V, Schwidder M, Grunert W, Bruckner A. *J Catal*, 2007, **249**: 67
- 68 Xia H A, Sun K Q, Sun K J, Feng Z C, Li W X, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 9001
- 69 Kubacka A, Wang Z L, Sulikowski B, Corberan V C. *J Catal*, 2007, **250**: 184
- 70 Shiju N R, Fiddy S, Sonntag O, Stockenhuber M, Sankar G. *Chem Commun*, 2006: 4955
- 71 Jisa K, Novakova J, Schwarze M, Vondrova A, Sklenak S, Sobalik Z. *J Catal*, 2009, **262**: 27
- 72 Sayyar M H, Wakeman R J. *Chem Eng Res Des*, 2008, **86**: 517
- 73 Kachurovskaya N A, Zhidomirov G M, Hensen E J M, van Santen R A. *Catal Lett*, 2003, **86**: 25
- 74 Yoshizawa K. *Acc Chem Res*, 2006, **39**: 375
- 75 Shiota Y, Suzuki K, Yoshizawa K. *Organometallics*, 2005, **24**: 3532
- 76 Yoshizawa K, Yumura T, Shiota Y, Yamabe T. *Bull Chem Soc Jpn*, 2000, **73**: 29
- 77 Panov G I, Sobolev V I, Dubkov K A, Kharitonov A S. *Stud Surf Sci Catal*, 1996, **101**: 493
- 78 Sun K J, Fan F T, Xia H A, Feng Z C, Li W X, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 16036
- 79 Kurtz D M. *Chem Rev*, 1990, **90**: 585
- 80 Gao Z X, Kim H S, Sun Q, Stair P C, Sachtler W M H. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 6186
- 81 Sun K, Xia H, Feng Z, van Santen R, Hensen E, Li C. *J Catal*, 2008, **254**: 383
- 82 Xia H A, Sun K Q, Fan F T, Sun K J, Su W G, Feng Z C, Ying P L, Li C. *J Catal*, 2008, **259**: 269
- 83 Sun K Q, Xia H, Hensen E, van Santen R, Li C. *J Catal*, 2006, **238**: 186
- 84 Wang S X, Wang L F, Wang X M, Luo Q H. *Inorg Chim Acta*,

- 1997, **254**: 71
- 85 Michaudsoret I, Andersson K K, Que L. *Biochemistry*, 1995, **34**: 5504
- 86 Carrano C J, Carrano M W, Sharma K, Backes G, Sanders-Loehr J. *Inorg Chem*, 1990, **29**: 1865
- 87 Srinivasan R, Davis B H. *Catal Lett*, 1992, **14**: 165
- 88 Stefanic G, Music S, Grzeta B, Popovic S, Sekulic A. *J Phys Chem Solids*, 1998, **59**: 879
- 89 Su S C, Bell A T. *J Phys Chem B*, 1998, **102**: 7000
- 90 Dang Z, Anderson B G, Amenomiya Y, Morrow B A. *J Phys Chem*, 1995, **99**: 14437
- 91 Hino M, Arata K. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1980: 851
- 92 Hino M, Kobayashi S, Arata K. *J Am Chem Soc*, 1979, **101**: 6439
- 93 Jung K T, Bell A T. *J Mol Catal A*, 2000, **163**: 27
- 94 李美俊, 冯兆池, 张静, 应品良, 辛勤, 李灿. 催化学报(Li M J, Feng Z Ch, Zhang J, Ying P L, Xin Q, Li C. *Chin J Catal*), 2003, **24**: 861
- 95 Li C, Li M J. *J Raman Spec*, 2002, **33**: 301
- 96 Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem Rev*, 1995, **95**: 49
- 97 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, Bahnemann D W. *Chem Rev*, 1995, **95**: 69
- 98 Karakitsou K E, Verykios X E. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 1184
- 99 Ding Z, Lu G Q, Greenfield P F. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 4815
- 100 Zhu J F, Zheng W, Bin H E, Zhang J L, Anpo M. *J Mol Catal A*, 2004, **216**: 35
- 101 Zhang J, Li M J, Feng Z C, Chen J, Li C. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 927
- 102 Ding X Z, Liu X H, He Y Z. *J Mater Sci Lett*, 1996, **15**: 1789
- 103 Zhang J, Xu Q, Feng Z, Li M J, Li C. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**: 1766
- 104 Rivera A P, Tanaka K, Hisanaga T. *Appl Catal B*, 1993, **3**: 37
- 105 Tada H, Tanaka M. *Langmuir*, 1997, **13**: 360
- 106 Sunkou M R, Mendioroz S, Fierro J L G, Palacios J M, Guerreroruiz A. *J Mater Sci*, 1995, **30**: 496
- 107 Xu Q, Jia G Q, Zhang J, Feng Z C, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 9387