

催化研究中的原位 Raman 光谱技术*

廖远琰

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所 厦门 361005)

摘要 研制了分别适用于 Macro-Raman 及 Micro-Raman 谱仪的高性能原位样品池。性能指标 温度: 从 173K-1073K 连续可调, 精度 $\pm 0.5-2\text{K}$; 压力: 常压至 10 MPa。真空度: 10^{-6} torr。相态: 气固相及液相。指标表明, 多数类型的化学反应都可以在上述样品池内再现。此外, 还提出了建立光谱—色谱—质谱—微型反应器联用装置的技术方案, 用于考察反应过程催化剂表面结构, 吸附物种与产物三者之间的内在联系, 以期将催化反应机理的研究提高到原位动态分子水平。

关键词 Raman 光谱 催化作用 原位技术 色谱 质谱 微型反应器

中国图书分类号 O657.37, O657.32

In Situ Raman Technique On Catalysis Studies

Liao Yuanyan

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Two high performance in situ Raman cells fit in with Macro-Raman and Micro-Raman spectrograph respectively have been designed and fabricated. **Specifications Temperature** 173K-1073K continuously adjustable, accuracy $\pm 0.5-2\text{K}$, **Pressure** atmosphere to 10 MPa, **Vacuum** 10^{-6} torr, **Phases** gas-solid and liquid. The specifications indicate that most chemical reactions can take place in the cells. A plan to combine *in situ* Raman technique with GC-MS and Microreactor has been proposed, which is very useful to study the relationship among catalyst surface structure, adsorbed species and products under reacting conditions. The plan is expected to characterize the mechanism of the catalysis reaction at dynamic molecular level *in situ*.

Key Words Raman spectroscopy, catalysis, in situ technique, GC, MS, micro-reactor

Raman 光谱具有良好的指纹特性, 适于基团分析及分子结构表征, 宜于鉴别分子中

* 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助课题

原子间的键合方式,当基团或分子吸附在催化剂表面时也仍然适用。众所周知,Raman光谱适于表征对称性高而电子云密变化大的振动,而红外(IR)光谱则适于表征对称性低而偶极矩改变大的振动。因此,在有关基团或分子空间构型的表征中,Raman光谱与IR光谱相互配合具有重要意义。Raman光谱已成为催化基础及应用研究不可缺少的重要方法。

然而,为了获得反应条件下的 Raman 信息,需要设计能够与各式 Raman 谱仪(Macro-及显微 Raman, 色散型及 FT-Raman)在空间尺寸和光路上匹配,并能满足反应所需条件(温度、压力、气氛等)的原位采样装置-样品池。

由于光谱本身固有的不足,例如具有加和性,除基频外还存在组合频及泛频,这些都使得谱线归属的指认往往变得困难,随著仪器检测灵敏度的提高,这一特点将进一步显露。某一谱峰的出现可能只是某种振动模式存在的必要条件而并非充分条件,忽视这点便有可能作出错误的归属指认。为了更好地发挥 Raman光谱的作用以及准确地阐述催化研究中提出的各类问题,采用同位素交换及与其他物理方法联用具有重要意义。

色谱与微型反应器是研究催化反应的基本装置,采用色谱方法对原料及产物进行定量分析,通过催化性能(转化率、产率、选择性、寿命等)的测定,从而对催化剂作出评估。色谱具有良好的组分分离能力,这一特性弥补了光谱加和性的缺陷,其不足之处是未能提供有关分子微观结构的信息,只适用于产物的分离及鉴定。质谱可以准确测定质量数,但也存在类似于光谱加和性的缺点。因此,若把光谱(Raman, IR)色谱-质谱这几种物理化学实验室常用而功能又相互补充的仪器与微型反应器有机结合在一起,共同跟踪及描述催化作用过程,以期获得反应条件下催化剂表面结构改变,吸附物种的微观形态变化与产物生成三者之间的内在联系,从而为催化剂作用本质及催化反应机理研究提供实验依据,将催化作用过程的基础研究提高到原位动态分子水平。

在人们熟悉的 GC-IR或 GC-MS联用技术中,通常是色谱在前作分离,IR或 MS在后作鉴定,这种排列方式只能解决产物分析问题而不能提供有关分子微观结构变化的信息。在光谱-色谱-质谱联用装置中,则把光谱排在前,而色谱、质谱置于后。这不是单纯的排列顺序问题,而是从根本上改变原来的测试目的。这样一来便可首先应用光谱检测反应过程中催化剂及其吸附分子的微观结构变化,然后再用色谱或质谱进行产物分析,从而将催化剂表面结构,吸附分子形态和产物三者之间有机联系起来,这种关联也正是催化机理研究需要探索和揭示的,从而为催化反应机理的阐明提供有说服力的实验证据。

另一方面,由于 Raman-GC-MS及动力学数据均取自同一次实验,这样可以使所获得的数据更准确,更具说服力,也更易于发现催化作用过程的内在联系。

为了提高仪器利用率,在结构安排上光谱-色谱-质谱-微型反应器四者可以依据需要选择其中两种或几种联用,也可以单独使用。

综上所述,本文拟讨论:

- (1)原位 Raman 光谱样品池设计。
- (2) Raman光谱-色谱-质谱-微型反应器联用技术。

原位 Raman样品池设计

原位 Raman样品池是具有 Raman窗口的微型反应器。一方面,它具有反应器的功能(可控温度,压力及气氛),另一方面又有可以输出 Raman 信号的窗口。

在催化研究中,原位样品池应具有如下特点:

- (1)能够准确测量及控制反应温度,保持压力及精确地调节流量
- (2)可以随时向样品池内引入第三组分,或从中取出产物进行分析鉴定
- (3)可以在样品池内进行焙烧,流动还原,抽真空等系列处理
- (4)与谱仪在空间尺寸及光路上匹配,使之有尽可能高的光通量,提高检测灵敏度。
- (5)能与色谱,质谱等其它物理仪器原位联接,以发挥各自特色,多机联用解决问题。
- (6)装样方便,操作简单。
- (7)原位研究与常规测试之间转换方便,以提高谱仪使用效率。

根据以上的考虑,我们在过去研究工作¹¹⁻¹⁴的基础上设计了能与 Macro-Raman 谱仪(色散型及 FT-Raman)及 Micro Raman 谱仪相匹配的高性能原位样品池。

图一和图二分别表示出上述样品池的详细内部结构。

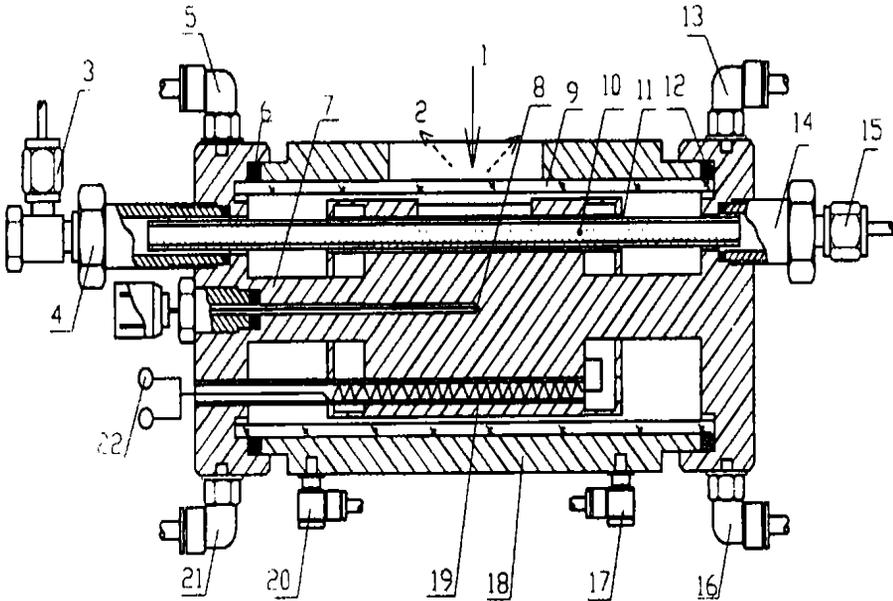


Fig 1. Detailed schematic diagram of in situ Raman cell fit in with Macro-Raman spectrograph 1 Laser beam. 2 scattering light. 3, 15 swagelok fitting. 4, 14 lab-made fitting. 5, 13, 16, 17, 20, 21 Legris push-in fitting for cooling system. 6, 12 o-ring. 7 heating block. 8 sheathed thermocouple (K-type) 9 outside quartz tube. 10 sample. 11 quartz sample tube. 19 heater. 22 electrical plug

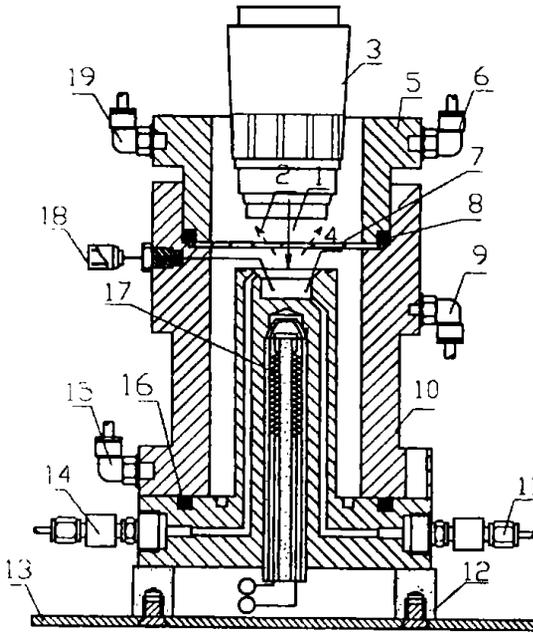


Fig 2. Detailed schematic diagram of in situ Raman cell fit in with Micro-Raman spectrograph
 1 Laser beam. 2 scattering light. 3 microscope lens. 4 sample chamber. 5 top cap. 6, 9, 15, 19
 Legris push-in fitting for cooling system. 7 quartz window. 8, 16 o-ring. 10 stainless steel
 outside sleeve. 11, 14 swagelok tube fitting. 12 electrical insulation block. 13 bottom plate. 17
 heater. 18 sheathed thermocouple (K-type)

性 能

温度: 从 173K 至 1073K 连续可调, 精度 $\pm 0.5-2K$

压力: 常压至 1M Pa, 10M Pa

相态: 气固相及液相

真空度: 10^{-6} torr

上述指标表明, 多数类型的催化反应都可在我们研制的原位样品池内再现。至此, 几乎所有类型的 Raman 谱仪都有相应的高性能原位样品池与之匹配, 这对 Raman 光谱应用于催化研究无疑创造了有利条件。

图三是使用 Macro-Raman 样品池在带 CCD 探测器的 Spex 1887 Triplemate 谱仪上记录的 CeO_2 从室温至 1073K 七个不同温度段所记录的系列光谱。

为了减少聚焦激光束的热脱附效应, 我们还设计了能与 Macro-Raman 谱仪匹配, 并能沿垂直或水平方向平动的装置。这种平动方式避免了常见的旋转装置^[5]带来的高温高压条件下的转动密封问题。对于多相反应来说, 若从机械设计的角度出发, 水平移动无疑比垂直运动简便, 但从催化反应的实际考虑, 则垂直运动较水平移动合理。对于 Micro-Raman 谱仪, 可以利用仪器原有的 X-Y 扫描平台, 实现动点取样。

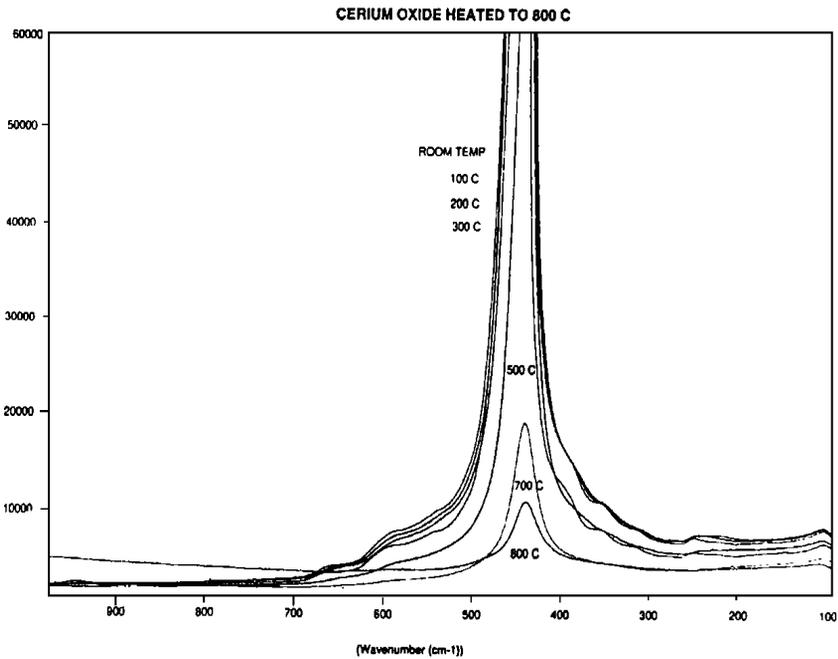


Fig. 3 A series of difference Raman spectra of Cerium oxide at various temperatures from room temperature to 800°C as indicated in the figure.

光谱-色谱-质谱-微型反应器联用技术

为了实现光谱-色谱-质谱-微型反应器多种方法联用,结合各自特点共同跟踪催化作用过程,我们设计了如图四所示的以原位 Raman 光谱样品池(微型反应器)为核心,把光谱-色谱-质谱有机连为一体的装置。该装置由五部分组成: I 气体净化系统, II 原位 Raman 样品池-微型反应器-同位素循环系统, III 色谱系统, IV 质谱系统及 V 真空系统(包括低真空 10^{-2} - 10^{-3} torr 部分及高真空 10^{-8} torr 部分)

图四表明,上述五个部分可以自成体系独立使用,也可以任意选择其中两部分或几部分加以组合,实现多机联用。例如: 1. 单独进行原位 Raman 光谱研究(可与同位素重复循环装置连接进行同位素验证) 2. Raman-GC 联用 3. Raman-MS 联用 4. Raman-GC-MS 联用。操作时,只要简单扳动阀门或连上接头便可实现上述功能的转换。通过本装置的建立,我们希望能将麻烦而复杂的原位光谱研究向常规测试过渡。

在本装置中,由于气体净化-Raman 光谱-微型反应器-色谱-质谱-真空系统这几部分组成有机整体,所以实际构成一催化性能综合测试系统,可以用来完成催化作用过程的其它相关测试

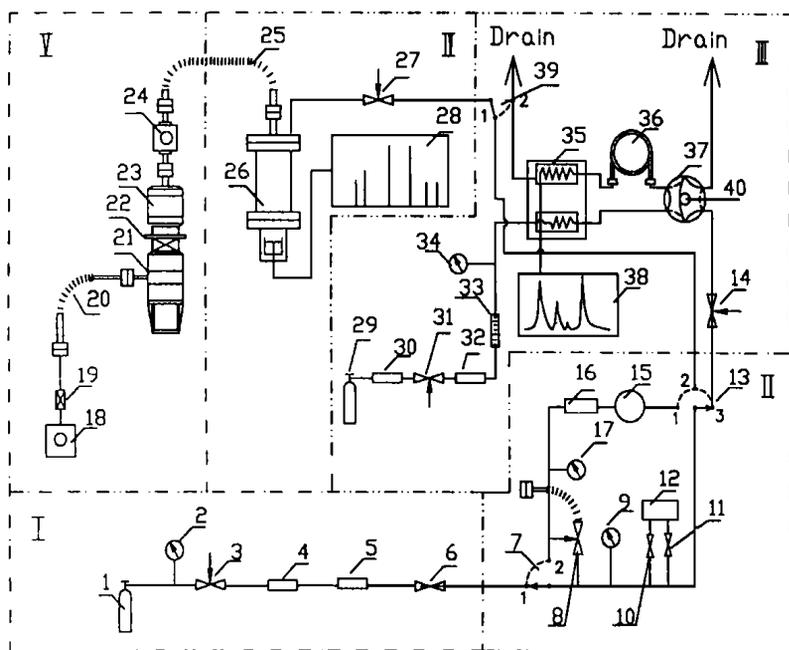


Fig. 4 Schematic diagram of in situ Raman cell in conjunction with GC-MS- Microreactor I . Purification system II . In situ Raman cell-Microreactor- Isotope recyclic system III. GC- system. IV . MS- system V . Vacuum system 1, 29 gas tank. 2, 9, 34 pressure meter. 3, 8, 14, 31 micro-adjustable valve. 4, 5 purification tube. 6, 10, 11 on-off valve. 7, 13, 39 switching valve. 12 Raman cell (microreactor). 15 buffer container. 16 closed circulation pump. 17 vacuum/pressure gauge . 18 rotating pump . 19 solenoid valve 20, 25 bellows 21 turbomolecular pump 22 high vacuum isolate valve 23 liquid nitrogen trap 24 multi-pass connector 26 head of MS 27 micro-leak valve 28 mass acquisition system 30 filter 32 dryer 33 rotator-flow meter 35 thermal conduct detector 36 chromatograph column 37 crossover valve-6way 38 chromatograph acquisition system 40 sampling coil

参考文献

- 1 廖远琰, 洪碧凤, 蔡俊修. 化学物理学报, 1992, 5(5): 395
- 2 廖远琰, 洪碧凤, 蔡俊修. 化学物理学报, 1992, 5(5): 390
- 3 廖远琰, 洪碧凤, 蔡俊修. 发明专利证书 36225号, 实用新型专利证书第 85871号, 94575号, 122211号及 134918号.
- 4 Liao Y Y, Hong P F, Cai J X. in Yu N T and Li X Y Eds. Proceedings of the 14-th ICORS, Hong Kong 1994, New York, John Wiley & Sons 1086.
- 5 Chen C P, Ludowise J D, Schrader G L. Appl. Spectrosc., 1980, 34 146