

國立中央大學

化學研究所  
碩士論文

運用含磷之探測分子與固態核磁共振方法  
研究 Beta 與 Mordenite 沸石的酸性分佈

研究生：余峻宇

指導教授：高憲明博士

中華民國九十一年一月



## 國立中央大學圖書館 碩博士論文授權書

本授權書所授權之論文全文與電子檔，為本人於國立中央大學，撰寫之碩/博士學位論文。(以下請擇一勾選)

- 同意** (立即開放)  
 **同意** (一年後開放)，原因是： \_\_\_\_\_  
 **同意** (二年後開放)，原因是： \_\_\_\_\_  
 **不同意**，原因是： \_\_\_\_\_

授與國立中央大學圖書館，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，於回饋社會與學術研究之目的，得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟、網路或其它各種方法收錄、重製、與發行，或再授權他人以各種方法重製與利用。

研究生簽名：余峻宇

論文名稱：運用含磷之探測分子與固態核磁共振方法研究 Beta 與 Mordenite 沸石的酸性分佈

指導教授姓名：高憲明博士

系所：化學所碩士班

學號：88223024

日期：民國 91 年 1 月 21 日

備註：

1. 本授權書親筆填寫後（電子檔論文可用電腦打字），請影印裝訂於紙本論文書名頁之次頁，未附本授權書，圖書館將不予驗收。
2. 上述同意與不同意之欄位若未勾選，本人同意視同授權立即開放。

國立中央大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

化學 研究所 余峻宇 君所提之論文  
運用含磷之探測分子與固態核磁共振方法  
研究 Beta 與 Mordenite 沸石的酸性分佈  
(題 目)

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 高憲明 (簽章)

91年1月7日

國立中央大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

化學 研究所 余峻宇 君所提之論文  
運用含磷之探測分子與固態核磁共振方法研  
究 Beta 與 Mordenite 沸石的酸性分佈  
(題 目)

經本委員會審議，認定符合碩士資格標準。

學位考試委員會召集人 楊思明

委 員 \_\_\_\_\_

鄭吉豐

高憲明

\_\_\_\_\_ (簽章)

中華民國 91 年 1 月 7 日

## 謝誌

高憲明老師在實驗上的教誨及生活上的關懷，讓我學到許多寶貴的知識。口試委員楊思明老師及鄭吉豐老師能再百忙之中撥空對本論文提供寶貴的建議。

青雲學姊及學弟妹建華、筠莒、君強、弘捷、建良及亦媛在實驗上及生活上的互相幫忙。

## 摘要

沸石(Zeolite)一直被廣泛的應用於許多工業應用及異相觸媒催化反應中，但是對於沸石結構中的路易士酸(Lewis acid site)及布忍司特酸(Brønsted acid site)，仍然存在著許多問題。所以要了解沸石的結構及組成在催化反應中的影響，首先必須先確定酸性位置分佈及其大小。

因此我們利用多核的固態核磁共振來探討有相似矽鋁比率(Si/Al ratios)H-mordenite(H-MOR)和H-Beta布忍司特酸(Brønsted acid)的性質。在 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR NMR檢定到H-Beta有兩個不同的布忍司特酸(Brønsted acid site)，反之H-MOR只得到一個布忍司特酸(Brønsted acid site)。固態 $^{31}\text{P}$  MAS NMR來研究H-MOR和H-Beta吸附trimethylphosphine oxide(TMPO)後展現出多共振特徵峰的 $^{31}\text{P}$  NMR光譜圖，這些共振特徵峰代表不同的布忍司特酸(Brønsted acid)與TMPO反應後的位置，這結果表明了H-MOR和H-Beta布忍司特酸(Brønsted acid)強度的分布。當使用TMP探測分子時，在H-MOR和H-Beta兩者都只得到單一的 $^{31}\text{P}$  NMR共振特徵峰，不過H-MOR吸附TMP相對於H-Beta吸附TMP顯示出 $^{31}\text{P}$ 有一較低磁場的化學位移和一較大的 $J_{\text{P-H}}$ 值。因此提議H-MOR和H-Beta的 $^{31}\text{P}$  NMR光譜的化學位移和 $J_{\text{P-H}}$ 值可能跟沸石中的平均布忍司特酸和它的催化活性有相當的關聯。

## Abstract

Despite the widespread use of zeolites in many industrial processes, there still remain many unanswered questions as to the nature of the Lewis and Brønsted acid sites. A full characterization of the structure and acidity of these acid sites is essential if an understanding of the effect of composition and structure on the catalytic properties of the material is to be obtained.

The Brønsted acidity of H-mordenite (H-MOR) and H-Beta with similar Si/Al ratios has been characterized by conventional multinuclear solid-state NMR.  $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR NMR detected two different types of Brønsted acid sites in H-Beta whereas only a single  $^1\text{H}$  resonance due to Brønsted acid sites in H-MOR was observed. Solid-state  $^{31}\text{P}$  MAS NMR investigation of H-MOR and H-Beta zeolites loaded with trimethyl-phosphine oxide (TMPO) reveals multiple  $^{31}\text{P}$  resonances, which arise from the reaction of TMPO with different types of Brønsted acid sites. The results demonstrate that there is a wide distribution in the strength of the Brønsted acidity in H-MOR and H-Beta zeolites. When trimethyl-phosphine (TMP) was used as a probe molecule, however, only a single  $^{31}\text{P}$  resonance was observed for both samples. Nevertheless, H-MOR loaded with TMP exhibits a larger  $^{31}\text{P}$  downfield shift and a larger  $J_{\text{P-H}}$  value as compared to H-Beta. This suggests that both  $^{31}\text{P}$  chemical shift and  $J_{\text{P-H}}$  value might be used to correlate with the average Brønsted acidity in zeolites, and thus their catalytic activity.

# 目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 沸石與分子篩.....	4
1-2-1 Mordenite 沸石的結構.....	8
1-2-2 Beta 沸石的結構.....	10
1-3 脫鋁反應(Dealumination).....	12
1-4 固態核磁共振儀(Solid-state NMR).....	12
1-4-1 Zeeman 作用力.....	13
1-4-2 非均向化學位移( Chemical Shift Anisotropy).....	14
1-4-3 偶極-偶極交互作用力(Dipole-Dipole interactions).....	15
1-4-4 四極矩作用力(Quadrupolar Interactions).....	16
1-5 去耦合(decoupling) 作用.....	17
1-6 魔角旋轉(Magic Angle Spinning).....	18
1-7 核磁共振儀應用於沸石上.....	20
1-7-1 $^1\text{H}$ MAS NMR 光譜.....	20
1-7-2 $^{29}\text{Si}$ NMR 光譜.....	20
1-7-3 $^{27}\text{Al}$ NMR 光譜.....	23
1-7-4 探測分子的應用.....	25
第二章 實驗部分.....	26
2-1 化學藥品.....	26
2-2 儀器.....	27



2-3 實驗步驟.....	32
2-3-1 樣品製備.....	32
2-3-2 NMR 測量.....	33
第三章 結果與討論.....	38
3-1 $^1\text{H}$ MAS NMR光譜.....	38
3-1-1 $^1\text{H}$ MAS NMR光譜的結果.....	38
3-2 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR光譜.....	43
3-2-1 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR光譜的結果.....	43
3-3 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜.....	46
3-3-1 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜的結果.....	46
3-5 $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜.....	52
3-5-1 TMP吸附於H-MOR及H-Beta $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜.....	53
3-5-2 TMPO吸附於H-MOR及H-Beta的 $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜...	55
3-6 表面積及孔洞分佈測量.....	64
3-6-1 MOR及Beta沸石之吸附脫附等溫曲線.....	64
3-7 H-Beta/AHF的XRD 結果.....	69
3-8 H-Beta/AHF的 $^1\text{H}$ MAS NMR光譜的結果.....	69
3-9 H-Beta/AHF的 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR光譜.....	75
3-10 H-Beta/AHF $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜.....	75
3-11 H-Beta/AHF/TMPO的 $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜.....	82
第四章 結論.....	85
參考文獻.....	86

## 表目錄

表 1-1 沸石發展記事.....	7
表 3-1 Mordenite 和 Beta 沸石 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR 的結果.....	51
表3-2 $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{H}]^+$ 化合物的化學位移及J-coupling的比較.....	60
表3-3 TMPO/H-MOR和TMPO/H-Beta的TMPO/ Brønsted acid的 $^{31}\text{P}$ 的化學位移.....	60
表 3-4 Mordenite 和 Beta 沸石 $\text{N}_2$ 等溫吸附脫附的結果.....	68
表 3-5 Beta/AHF 沸石 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR 的結果.....	81
表3-6 $\text{H}\beta/0.4\text{AHF}/\text{TMPO}$ 和 $\text{H}\beta/0.8\text{AHF}/\text{TMPO}$ 的TMPO/ Brønsted acid的 $^{31}\text{P}$ 的化學位移.....	84

## 圖目錄

圖1-1 多孔洞物質的分類.....	3
圖1-2 矽氧與鋁氧四面體之結構.....	4
圖1-3 構成沸石結構的二級單元及多面體結構.....	7
圖1-4 sodalite cage 的結構.....	7
圖1-5 Mordenite 沸石的三度空間孔道.....	8
圖1-6 Mordenite 沸石的孔洞大小.....	9
圖1-7 Mordenite 沸石的立體結構.....	9
圖 1-8 Beta 沸石的孔洞大小.....	10
圖1-9 Beta 沸石的立體結構.....	11
圖1-10 魔角旋轉NMR磁場與樣品的相對位置圖.....	19
圖1-11 在矽鋁沸石中 $^{29}\text{Si}$ 光譜化學位移的分佈.....	22
圖1-12 自旋量子為 $5/2$ 的能階圖.....	24
圖 2-1 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 脈衝程序.....	34
圖2-2 $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ 交叉極化的脈衝程序.....	37
圖3-1 H-MOR沸石的 $^1\text{H}$ MAS NMR圖譜.....	41
圖3-2 H-Beta沸石的 $^1\text{H}$ MAS NMR光譜圖.....	42
圖3-3 不同化學環境下的鋁及其化學位移.....	43
圖3-4 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR光譜圖.....	45
圖3-5 H-MOR $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜圖.....	49
圖3-6 H-Beta $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜圖.....	50
圖3-7 三甲基化磷分子吸附於沸石觸媒上的結構圖.....	52
圖3-8 三烷基磷氧化物分子吸附在沸石觸媒酸基上的結構示意圖.....	53
圖3-9 TMP/H-MOR沸石的 $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜圖.....	61
圖3-10 TMP/H-Beta沸石的 $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜圖.....	62
圖 3-11 去質子偶極的 $^{31}\text{P}$ MAS NMR 光譜圖.....	63

圖3-12 BDDT 的五種類型等溫吸附圖.....	66
圖3-13 MOR和Beta N <sub>2</sub> 等溫吸附脫附曲線.....	67
圖3-14 H-Beta 樣品的XRD光譜.....	71
圖3-15 H-Beta/0.2MAHF沸石的 <sup>1</sup> H MAS NMR光譜圖.....	72
圖3-16 H-Beta/0.4MAHF沸石的 <sup>1</sup> H MAS NMR光譜圖.....	73
圖3-17 H-Beta/0.8MAHF沸石的 <sup>1</sup> H MAS NMR光譜圖.....	74
圖3-18為H-Beta/AHF的 <sup>27</sup> Al MAS NM光譜圖.....	77
圖3-19 H-Beta/0.2M AHF <sup>29</sup> Si MAS NMR光譜圖.....	78
圖3-20 H-Beta/0.4M AHF <sup>29</sup> Si MAS NMR光譜圖.....	79
圖3-21 H-Beta/0.8M AHF <sup>29</sup> Si MAS NMR光譜圖.....	80
圖 3-22 去質子偶極的 <sup>31</sup> P MAS NMR 光譜圖	
(a) Hβ/0.4AHF/TMPO、 (b) Hβ/0.8AHF/TMPO.....	83

# 第一章 緒論

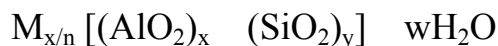
## 1-1 前言：

沸石(Zeolite)是一種高度結晶的天然矽鋁氧化物礦物，自十八世紀被發現以來，即不斷被探討其物理性質和化學特性。因其具有規則的微小孔洞結構可選擇性的吸附分子及極佳的吸水性，所以也被稱為分子篩(molecular sieve)。多孔洞物質因為其具有極高的表面積，選擇性吸附，離子交換能力...等性質，因此被廣泛應用在吸附劑、各種分離、純化及觸媒催化上，半世紀以來，各種不同的新型人工合成沸石也不斷被研發出來，並大量應用於化學工業中極重要的一環-催化反應，尤其以石油化學工業為重，如重油裂解及烷烴異構化反應等等。

依據IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)的定義，多孔洞物質按其孔洞大小可分類成微孔洞結構( microporous ,  $d < 20 \text{ \AA}$  ,  $d$  為孔洞之直徑)，中孔洞結構( mesoporous ,  $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$ ) 及大孔洞結構 ( macroporous ,  $d > 500 \text{ \AA}$  ) 等三類<sup>(1)</sup>。圖 1-1 是根據 IUPAC 分類法將一般孔洞物質分成晶型 (crystal) 及非晶型 (amorphous)兩大類。

沸石的結構(見圖1-2)包含三度空間結構的 $\text{SiO}_2$  與 $\text{Al}_2\text{O}_3$  四面體<sup>(2)</sup>，每一個四面體的中心，都包含一個矽或鋁原子。氧原子則由相鄰四面體共用，這些矽和鋁的四面體能以各種比例存在，並以各種不同

的堆積方法而形成各式具有不同孔洞開口大小及孔洞體積的沸石。其組成可以用以下的結構式表示：

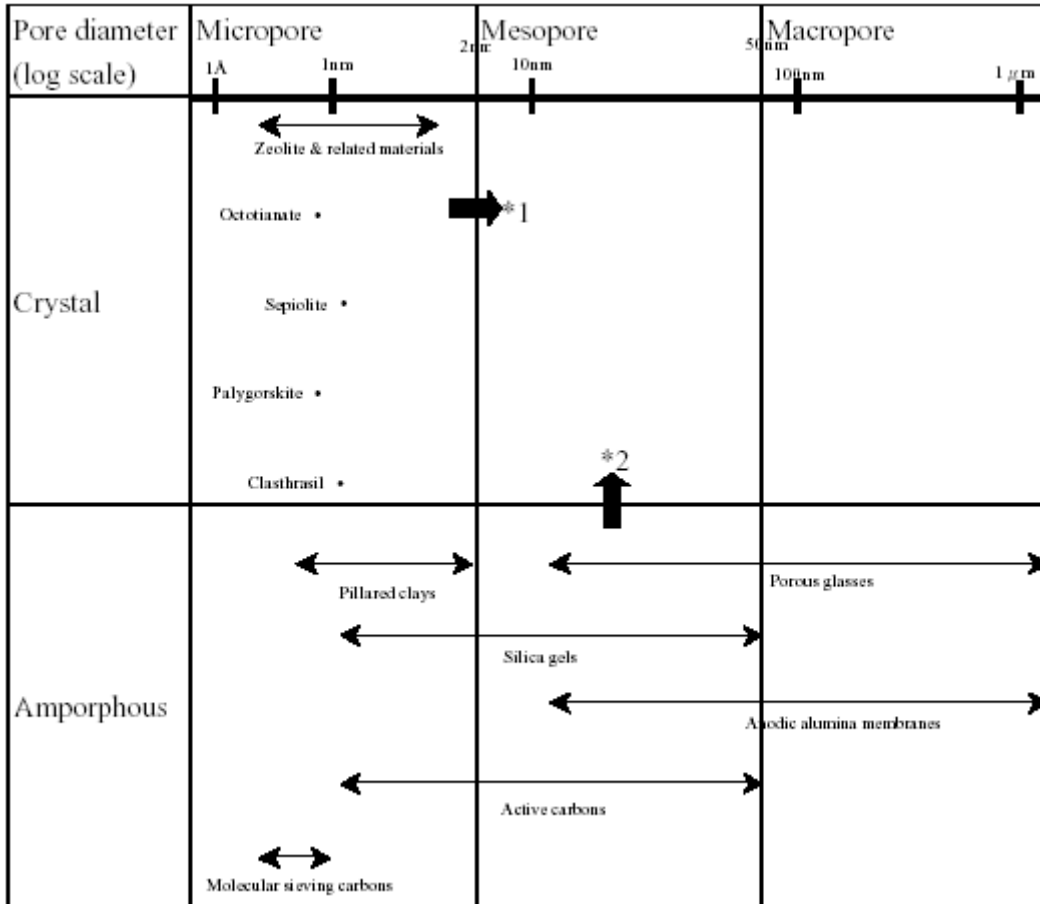


其中括號部分是晶體的單位晶格(unit cell)，M為金屬陽離子<sup>(3)</sup>，它可平衡因骨架中AlO<sub>4</sub>所造成的電荷不平均。

儘管沸石(Zeolite)一直被廣泛的應用於許多工業應用及異相觸媒催化反應中<sup>(4)</sup>，但是對於沸石結構中的路易士酸(Lewis acid)及布忍司特酸(Brønsted acid)，仍然存在著許多問題，尤其是經蒸氣(steam)處理後的沸石。所以要了解沸石的結構及組成在催化反應中的影響，首先必須先確定酸性位置分佈及其大小。最近有文獻<sup>(5)</sup>對於如何測定沸石的酸性有相關的整理，如氨氣程式升溫脫附法(Temperature Programmed Desorption，簡稱TPD)，其利用易揮發的胺類作為探測分子，將其吸附於沸石的酸性位置上，進而確定其酸性位置分佈和數目。另外亦可由IR光譜中，判定沸石中的路易士酸(Lewis acid)及布忍司特酸(Brønsted acid)的分佈情形。

近年來，由於固態核磁共振發展出魔角旋轉(Magic Angle Spinning，簡稱MAS)及多脈衝(Multiple Pulse)的技術，所以對於固態化合物結構的鑑定，固態核磁共振儀成為不可或缺的技术。所以本研就主要是利用探測分子並結合魔角旋轉固態核磁共振儀，對沸石中的

酸性位置分佈及大小加以探討。



\*1

- (1) Larger size of molecule migrating in pore
- (2) More rapid molecular diffusion in pore
- (3) Larger capacity of pore

\*2

- (1) Improvement in uniformity of pore size
- (2) Higher selectivity on adsorption of pore size
- (3) Homogeneous surface properties (acid strength, etc.)

圖1-1 多孔洞物質的分類<sup>(6)</sup>

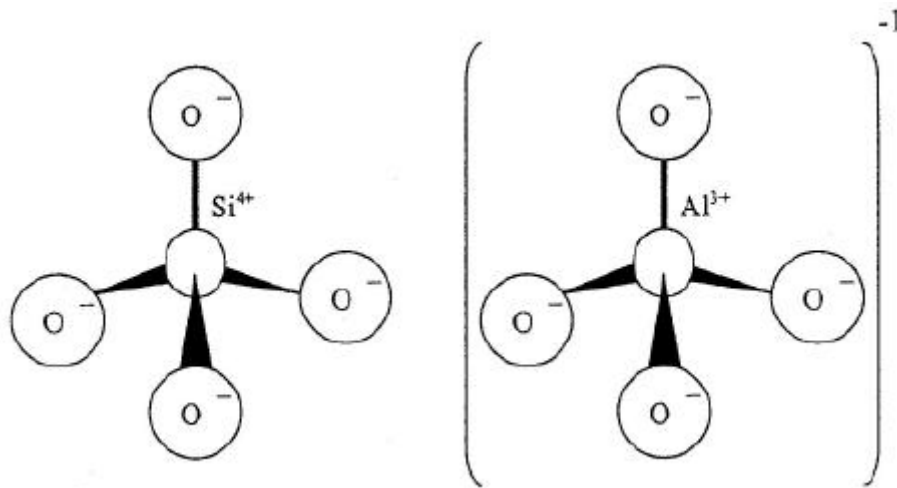


圖1-2 矽氧與鋁氧四面體之結構

## 1-2 沸石與分子篩：

沸石(Zeolite)為結晶性且含鹼金屬與鹼土金屬的水合矽酸鋁化合物，最早在西元1756年，瑞典礦物學家 Baron Axel Cronstedt 在天然礦物中發現第一個天然沸石- Stilbite<sup>(4)</sup>，由於沸石具微孔洞的特性，因此會吸附水氣，將其加熱會有沸騰水氣冒出，所以稱作boiling stone，由希臘古文“Zein”及“lithos”合名為“Zeolite”，其含意為“可沸的石頭”。接著在1756~1930年間各種天然沸石陸續被發現。Weige 和Steinhoff 於1925年發現在Chabazite型沸石具有一獨特的吸附效應，可選擇性地吸附甲醇、乙醇和水蒸氣，去排除丙酮及苯的吸附，此作用如篩網一般。故隨後J. W. Mcbains<sup>(7)</sup>在1932年，便將具此種特色的沸石定名為分子篩(Molecular sieve)。1940年代，Barrer 利用沸石來篩選並分離分子發現藉由離子交換可調整沸石的酸性催

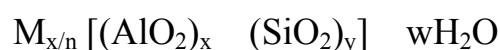


化效果。1960 年代後，各種新的沸石不斷地被合成出，並大量用運於石化工業，歷史上其他有關沸石發展的重要記事則如表1-1所列<sup>(8)</sup>。

天然的分子篩是由矽鋁的四面體氧化物為基本架構所組成的無機礦物，目前大約有50 種天然沸石被發現，還有150 種以上人工合成的沸石。

結晶性矽鋁沸石的的骨架是以氧原子連接矽鋁四面體( $TO_4$ ，T 為Si或Al，如圖1-2 所示)的基本單元以各種規則的方式排列而成的三度空間結構。

因為鋁本身一般只帶三價電荷，在接四個氧原子形成 $TO_4$ 四面體時，則會帶一負電荷之離子，造成電荷不平衡，必須仰賴骨架孔洞結構一些可被交換的陽離子來中和其電性，故沸石其一般組成結構為：



其中M 為平衡晶格電荷的陽離子，常見的陽離子可為鹼金屬、鹼土金屬、銨或氫離子。

將 $SiO_4$  及 $AlO_4$  視為基本單元，由此基本單元所構成的結構單元稱之為二級單元結構如圖1-3所示<sup>(9)</sup>。此基本單元可進一步在連接構成多面體結構，1-4如圖所示。

以一個sodalite cage 的結構為例，其是由六個四員環和八個六員環所構成(如圖1-4 所示)<sup>(9)</sup>。

- 
- 1756 發現第一個天然沸石- Stilbite
- 1825 發現天然的Lecynite 沸石
- 1842 發現天然的Faujasite 沸石
- 1862 第一個以合成法製造的Levynite 沸石誕生
- 1864 發現天然的Mordenite 沸石
- 1870-88 開始研究沸石的離子交換特性
- 1890 發現天然的Erionite 沸石
- 1930-34 第一個沸石的結構解出
- 1948 以合成法製造Mordenite 沸石
- 1949 製造具有酸基的沸石
- 1956-64 Union Carbide 以合成方法製造A, X 及Y
- 1960 高矽鋁比的Beta 沸石被合成出來
- 1971-72 Mobil Oil 公司合成出高矽鋁比的ZSM-5 沸石及ZSM-8
- 沸石
- 1980 高解析度的電子光譜及NMR 應用於沸石的研究上
- 1982 Aluminophosphate 分子篩被合成出( $AlPO_4-5$ )
- 1992 Mobil Oil 公司合成出中孔洞的MCM-41

表 1-1 沸石發展記事

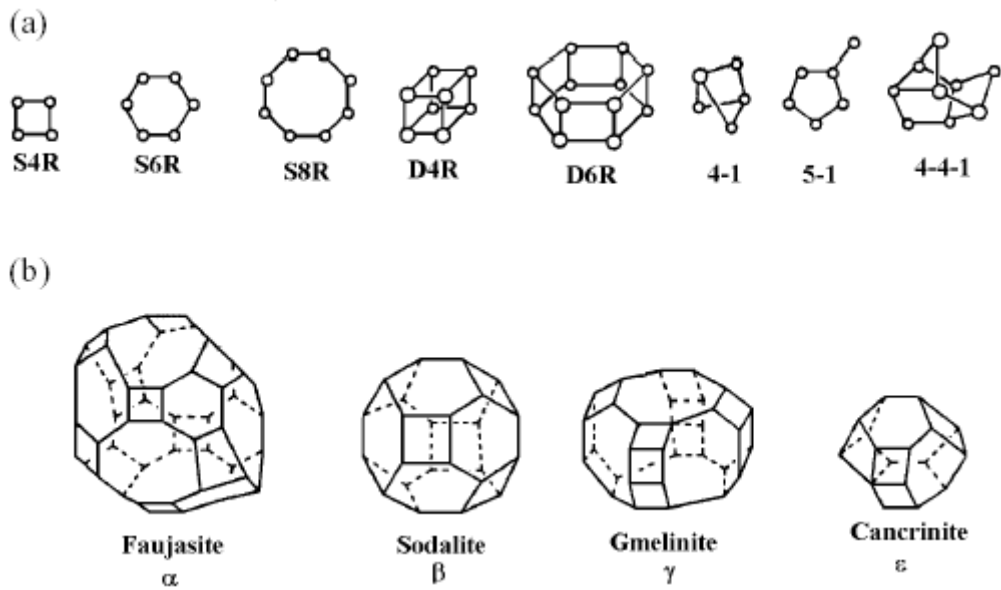


圖1-3 構成沸石結構的二級單元及多面體結構

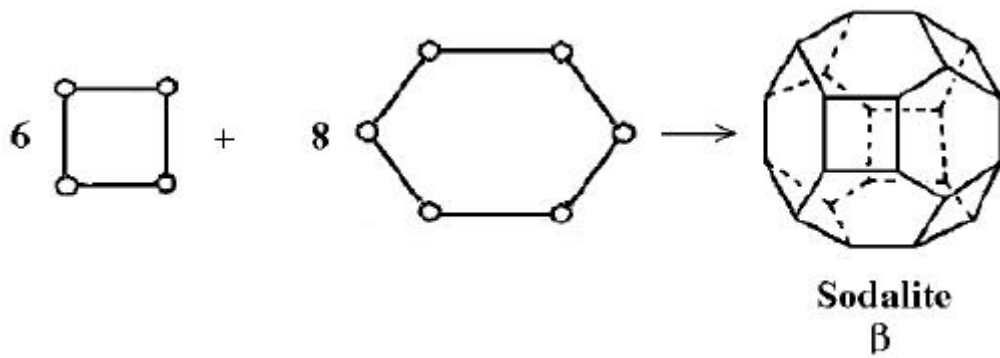


圖1-4 sodalite cage 的結構

常見的沸石型式有：A 型沸石、X、Y 型沸石及Mordenite 沸石，本研究中所使用的沸石為Mordenite 沸石及Beta 沸石。

### 1-2-1 Mordenite 沸石的結構：

Mordenite 沸石屬於天然沸石，最早在1864 年被發現，在1948 年被研發合成出，整個結構則是由Meier 在1961 年確定<sup>(10)</sup>，其結構主要是由12員環( 12-membered ring )與8員環( 8-membered ring )所交錯而成，其三空間孔道如圖1-5 所示，孔洞大小為  $7.0\text{\AA} \times 6.5\text{\AA}$  及  $5.7\text{\AA} \times 2.6\text{\AA}$  (如圖1-6 所示)，單位晶格為  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}](\text{H}_2\text{O})_{240}$ ，Si/Al 比約在10 左右，其立體結構如圖1-7所示：

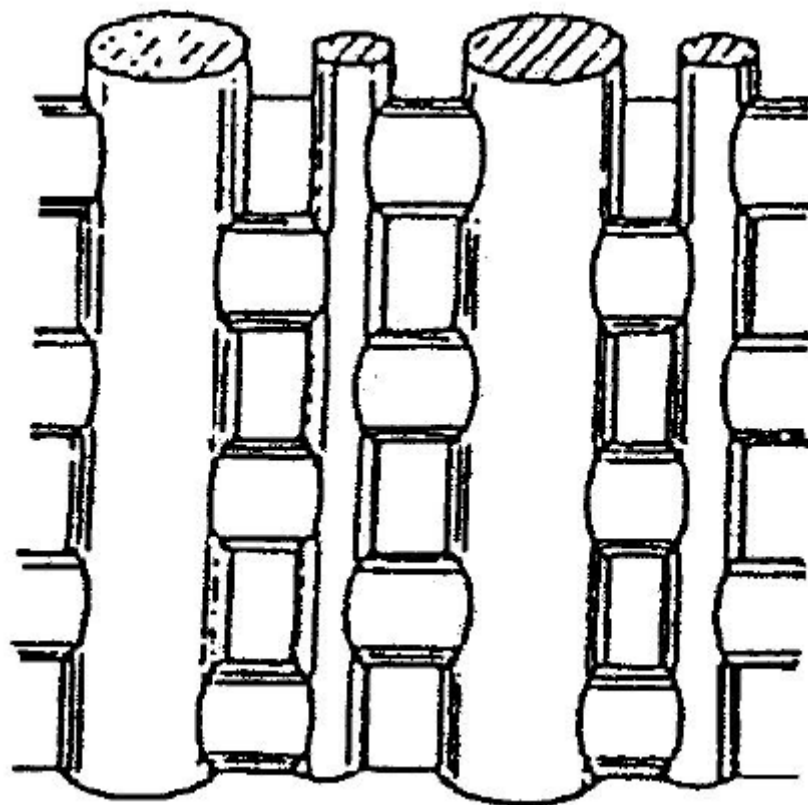


圖1-5 Mordenite 沸石的三度空間孔道

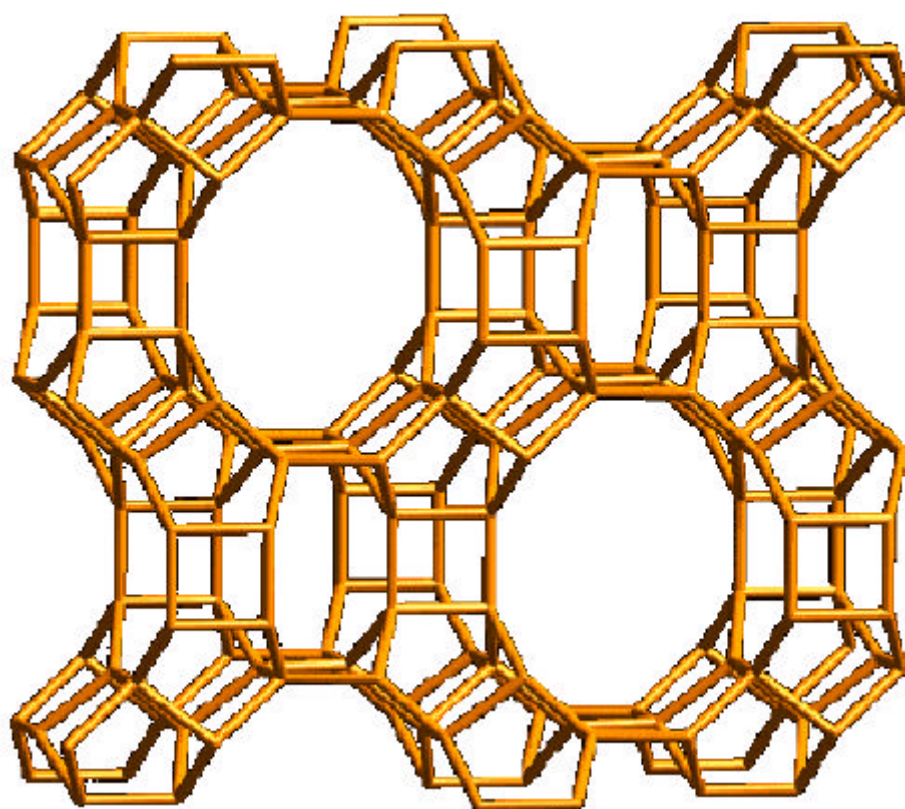
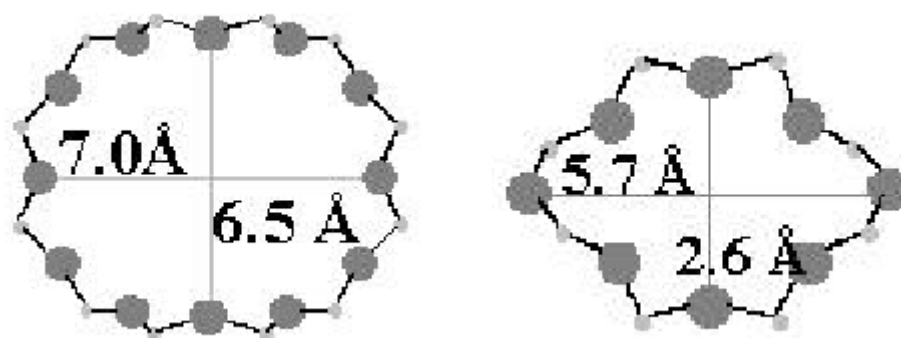


圖1-7 Mordenite 沸石的立體結構

### 1-2-2 Beta 沸石的結構：

Beta 沸石屬於天然沸石，其結構主要是兩種不同的12員環 (12-membered ring)所交錯而成，其孔洞大小為  $5.5\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$  及  $6.6\text{\AA} \times 6.7\text{\AA}$  (如圖1-8 所示)，單位晶格為  $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{128}]$ ，Si/Al 比約在12左右，其立體結構如圖1-9所示：

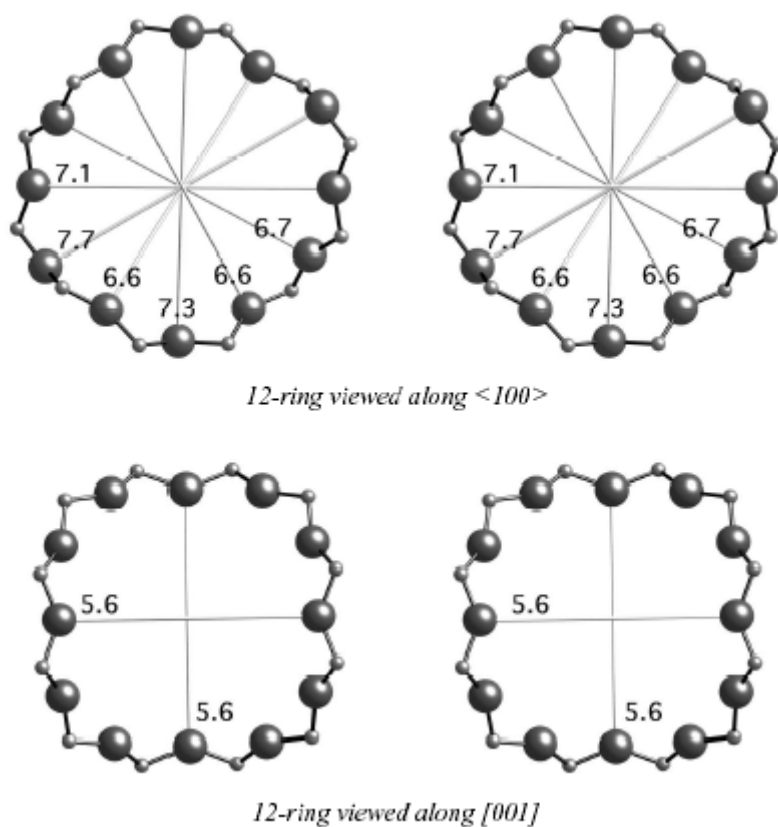


圖 1-8 Beta 沸石的孔洞大小

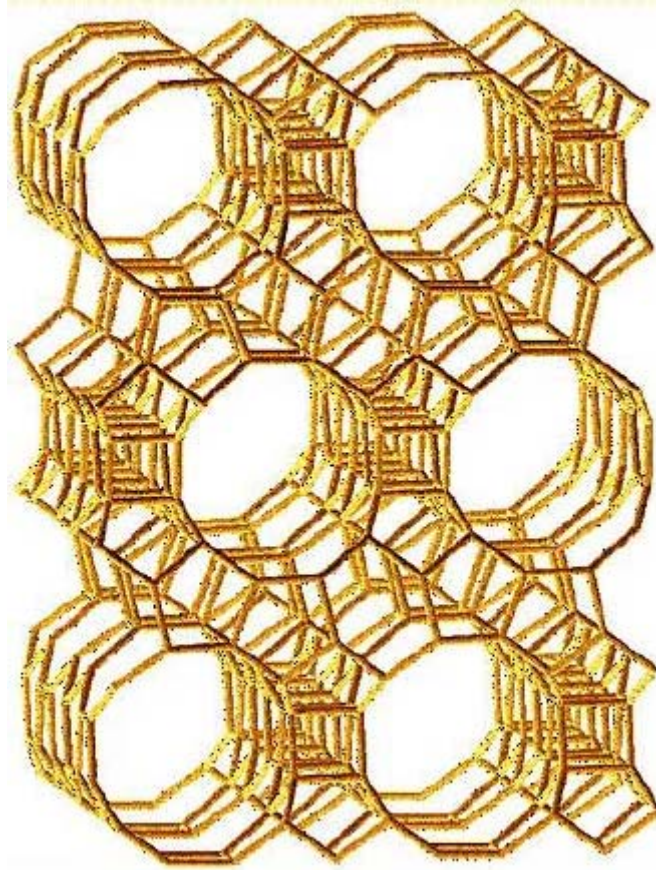


圖 1-9 Beta 沸石的立體結構

### 1-3 脫鋁反應(Dealumination) :

一般而言，沸石可經各種不同的修飾法來改變骨架結構或組織，以改善其對反應活性。脫鋁屬於其中一種常用的方法，沸石的脫鋁方法大致可分為：(1) 高溫水蒸汽處理法 (hydrothermal treatments)<sup>(11)</sup>，利用高溫水蒸氣洗去骨架中的鋁原子。(2) 酸萃取法 (acids leaching)，以HNO<sub>3</sub>、HCl<sup>(12)</sup>或草酸<sup>(13)</sup>等酸性水溶液直接萃取出結構中的鋁原子；及(3) 矽取代法 (Si-replacement)，利用 (SiCl<sub>4</sub>)<sup>(11)(14)</sup>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 等含矽化合物的處理方法。在脫鋁反應的研究有部分得到專利的申請，這些研究是利用草酸對Ferrierite<sup>(15)</sup>、ECR-17<sup>(16)</sup>、Beta<sup>(17)</sup>、及Mordenite<sup>(18)</sup>。在1996年Apelian 等人發表其對Zeolite Beta 更詳細的研究<sup>(13)</sup>。

### 1-4 固態核磁共振儀(Solid-state NMR) :

核磁共振儀主要研究自旋角動量不為零的原子核，所具有的磁距與外加磁場脈衝產生磁作用時的吸收過程。1924年Pauli 提出核磁共振光譜學(Nuclear Magnetic Resonance，簡稱為NMR)的理論，他指出某些原子核具有自旋和磁矩，如果暴露於磁場下，將導致能階分裂。直到1946年，Bloch 及Purcell 分別說明了在強磁場中，原子核由於磁場誘導而發生能階分裂於是原子核吸收電磁輻射。1953年，Varian 發展出第一部應用於化學結構研究的核磁共振儀。在1980年代，固



態核磁共振的技術已逐漸應用於一般觸媒表面的研究和探討，這主要歸功於固態核磁共振的技術日益成熟和其所能提供的局部性結構上的資訊是其他光譜方法所無法比擬的。

近年來，核磁共振儀的發展突飛猛進，已有許多研究利用核磁共振儀對於特定的化學結構會產生特定吸收，以及相同原子在不同化學環境下的有不同的化學位移(Chemical shift)等特性來觀測各種不同核種的訊號，進而對於物質結構的組織、鍵結及分子動力等資料更加了解。更有研究將此一技術應用於高分子、層狀物、陶瓷及沸石等固態材料上。

在固態物質中存在著非均向作用力( anisotropic interactions) , 由於這些作用力的存在導致光譜線變寬。這些作用力包含非均向化學位移作用力(Chemical Shift Anisotropy, 簡稱為CSA)、偶極交互作用力(Dipolar interactions)及四極矩作用力(Quadrupolar interactions)<sup>(19)</sup>。可用量子力學中的Hamiltonian來描述原子核自旋的狀態：

$$H_{\text{total}}=H_Z+H_Q+H_{\text{CSA}}+H_D$$

其中， $H_Z$  代表Zeeman 作用力， $H_Q$  代表四極矩作用力， $H_{\text{CSA}}$ 代表非均向化學位移作用力， $H_D$  代表偶極交互作用力。

#### 1-4-1 Zeeman 作用力：

Zeeman 作用力是由於原子核自旋體系與外加磁場間的交互作

用所產生，其 Hamiltonian 式可表示為：

$$H_Z = -\gamma_I B_0 I_Z = \omega_L I_Z$$

$\gamma_I$  是原子核自旋的磁旋比， $B_0$  為外加磁場， $\omega_L$ ：Larmor 頻率

#### 1-4-2 非均向化學位移 (Chemical Shift Anisotropy)：

化學位移產生的原因是由於在外加磁場下，原子核周圍的電子對原子核產生磁場遮蔽效應(shielding effect)。當原子核自旋處於不同的化學環境時，其化學位移亦不同，所以可用此判斷該原子核所處的局部環境及其化學結構。由物理觀點來看，化學位移的作用力可用下列式子表示：

$$H_{CS} = \gamma_I \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0$$

其中， $\gamma_I$  是原子核自旋的磁旋比， $\vec{B}_0$  代表磁場， $\vec{I}$  代表原子核自旋， $\vec{\sigma}$  則是化學位移張量，代表原子核周圍的電子對核之遮蔽效應。它是連結磁場與自旋兩個向量相互作用的一個矩陣，在PAS(Principal Axis System)中， $\vec{\sigma}$  是由  $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$  及  $\sigma_{33}$  所組成，可表示成：

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

也就是說如果磁場與三個主軸之一的  $\sigma_{33}$  平行，則我們所看到的化學位移為  $\sigma_{33}$ 。若分子排列不與磁場平行而是與  $zz$  形成  $\theta$  的夾角，則

新的化學位移可表示為：

$$\chi_{ZZ} = \chi_{iso} + \chi_{33} [1/2(3\cos^2 \theta - 1) + 1/2 \sin^2 \theta \cos 2\phi]$$

其中， $\chi_{iso} = 1/3(\chi_{11} + \chi_{22} + \chi_{33})$  代表均向性化學位移的張量，

$\eta = (\chi_{11} - \chi_{22})/\chi_{33}$  代表不對稱參數 (Asymmetry parameter)。在液態

裡，分子具有快速的布朗運動 (Brownian motion)，所以其化學位移

僅剩下  $\chi_{iso}$ 。但在固態物質中，不論是均向或是非均向的作用力均存在。

在。

### 1-4-3 偶極-偶極交互作用力(Dipole-Dipole interactions)：

之前所提到的化學位移作用力的產生是來自於外加磁場，但縱使

沒有外加磁場存在，原子核自旋亦會產生磁矩對鄰近原子核產生作用

力，這個作用力稱之為偶極-偶極交互作用力，可表示成下列的公式：

$$H_D = 2 \mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

其中， $\vec{I}$  及  $\vec{S}$  為原子和自旋運算子， $\vec{D}$  為偶矩間作用的張量，與原子

核間的距離有關。

偶極-偶極交互作用力可分為兩種：一是同一核種間(Homonuclear)

的作用力，例如  $^1\text{H}-^1\text{H}$  間的作用力。另一是異核間(Heteronuclear)的

作用力，如  $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$  間的作用力。同核間偶極-偶極交互作用的

Hamiltonian 式可表示如下：

$$H_D = (\gamma_I \gamma_S / r^3) [\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)] [2I_z S_z - \frac{1}{2}(I_+ S_- + I_- S_+)]$$

若在異核間的偶極-偶極交互作用的Hamiltonian 式可表示如下：

$$H_D = (\gamma_I \gamma_S / r^3) [\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)] 2I_z S_z$$

由上述式子中，可發現此作用力與原子核自旋間的距離及與外加磁場方向的夾角有關。

#### 1-4-4 四極矩作用力(Quadrupolar Interactions)：

根據核磁共振原理，NMR 所能偵測的核種，其自旋量子(Spin quantum number, I)不為零，若自旋量子數 $I > 1/2$  的核種則稱之為四極矩核種(Quadrupole nuclei)，其作用以四極矩作用力為主；而 $I = 1/2$ 的核種稱為偶極核種，其作用以偶極作用力為主。在NMR 研究領域中，對於 $I = 1/2$  核種的研究佔相當大的比例，如 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 及 $^{31}\text{P}$  等等，但 $I > 1/2$  的核種不在少數(約70%)，所以四極矩作用力不容忽視。在外加磁場下，核種會有 $2I+1$  個分裂能階，四極矩核種至少有三個以上的能階。一般而言，四極矩的二級(second order)或更高能階(nth order)會較一級(first order)的交互作用力小<sup>(20,21)</sup>，各能階能量可表示成：

$$E_m = -m\eta\omega_0 + \omega_Q [m^2 - I(I+1)/3]$$

$\omega_Q$ 是由電場梯度張量(electric field gradient tensor)擾動平均量及擾動速度來決定。假設  $\omega_0 = 0$  時， $\omega_Q$ 可表示為：

$$\omega_b = \frac{3\chi}{4I(2I-1)} \left[ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \right]$$

是主磁場位在PAS 上的角度，稱為殘餘四極矩耦合頻率(residual quadruple frequency)<sup>(22-24)</sup>。如果同時考慮化學位移與二次四極矩位移，可以得到(m→m-1)的單一共振情形為<sup>(25)</sup>：

$$\begin{aligned} \omega = & \{ \gamma H \}_{\text{Zeeman}} - \left\{ (1/2)(2m-1)(\omega_Q/2) \left[ (3\cos^2\theta - 1) - \eta \cos 2\phi \sin^2\theta \right] \right\}_{1\text{st}} \\ & + \left\{ (\omega_Q^2/12\omega_0) \left\{ (3/2)\sin^2\theta \cdot [(A+B)\cos^2\theta - B] + \eta \cos 2\phi \sin^2\theta \right. \right. \\ & \cdot [(A+B)\cos^2\theta + B] + (\eta^2/6)[A - (A+4B)\cos^2\theta - (A+B)\cos^2\theta \\ & \left. \left. - (A+B)\cos^2\theta \cdot 2\phi(\cos^2\theta - 1)^2 \right\} \right\}_{2\text{nd}} \end{aligned}$$

其中：

$$\omega_Q = 3e^2qQ/[3I(2I-1)\eta];$$

$$A = 24m(m-1) - 4I(I+1) + 9;$$

$$B = (1/4)[6m(m-1) - 2I(I+1) + 3]$$

### 1-5 去耦合( decoupling) 作用：

在固態樣品中，因分子本身的運動自由度受到限制，原子核間的偶極作用力往往會造成核磁共振光譜譜線變寬，而使光譜解析度變差。此偶極作用力的成因是由於原子核自旋-自旋間耦合所引起，故可能出現在同核或異核系統之間。但此交互作用在液態核磁共振方法中卻影響不大，主要的原因是由於分子在液態狀態下運動快速，使得

觀察的光譜不受此一交互作用影響。故於固態核磁測量技術中，利用一連續脈衝方式去除某一核種對觀測核種影響的技術，此一技術稱之為去耦合(decoupling)，一般去耦合的對象為 $^1\text{H}$ 。此一技術已成為固態核磁共振基本測量技術。

### 1-6 魔角旋轉(Magic Angle Spinning)：

在固態物質中存在極強的極化交互作用，所以在固態核磁共振光譜圖的化學位移上有十分嚴重的重疊現象，進而妨礙其內各組成化學位移的獨立判斷，影響固態核磁共振光譜圖的解析度。若要提高固態核磁共振光譜圖的解析度，必須抵消固態物質中極化交互作用，如此才能得到高解析度的光譜圖。在固態核磁共振儀中，主要是將非均向化學位移及偶極交互作用力去除。這兩種作用力去除的方法是將樣品放置於 NMR 轉子(Rotor)內，讓其在磁場內繞某一特定軸旋轉，影響非均向化學位移及偶極交互作用力。非均向化學位移及偶極交互作用力的效應與 $(3\cos^2\theta - 1)$ 有關，讓轉子沿著與外加磁場  $\theta$  角度作快速旋轉，如此一來  $3\cos^2\theta - 1$  的平均值就為零(  $\theta$ ：旋轉軸與磁場方向的夾角，磁場與樣品的相對位置如圖 1-10 所示)，非均向化學位移及偶極交互作用力的效應會降至最低，可將非均向化學位移平均掉，保留均向譜峰(isotropic peak)，所以當  $\theta = 54.7^\circ$  時，稱此角度為「魔角」(Magic Angle)。此時可得到對稱性良好且線寬窄小的吸收峰。而在低轉速時(轉速小於極化交互作用時)，會在與均向譜峰距離轉速整數倍的頻率處，產生旋轉側峰(spinning sidebands) 其出現數目與化學位移的頻寬有關。

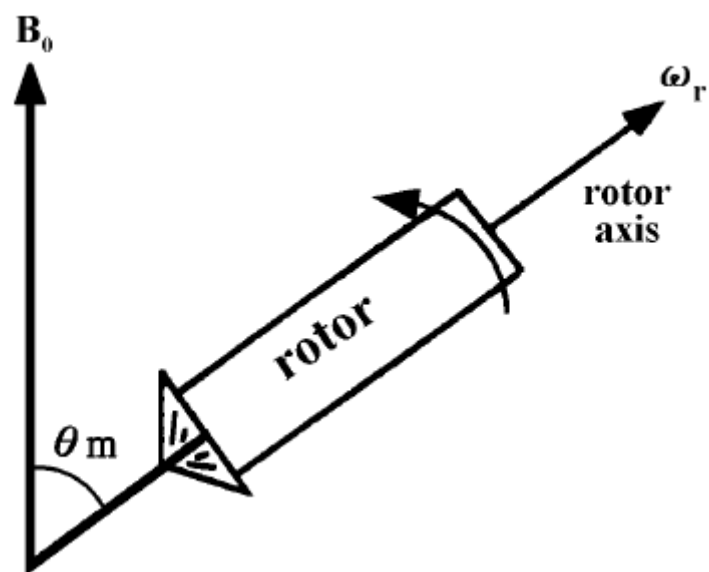


圖1-10 魔角旋轉NMR磁場與樣品的相對位置圖

在本研究中，所有高解析度固態核磁共振光譜，均使用魔角旋轉(MAS)的技術。

## 1-7 核磁共振儀應用於沸石上：

沸石結構中的 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}$  及 $^{17}\text{O}$ ，以及沸石孔洞中的陽離子(如 $^{23}\text{Na}$ )和沸石孔洞中吸附物如 $^{13}\text{C}$ 、 $^{129}\text{Xe}$  及 $^{15}\text{N}$  等的核種，皆能以NMR加以偵測。

### 1-7-1 $^1\text{H}$ MAS NMR 光譜：

$^1\text{H}$  MAS NMR 被廣泛的應用於酸性觸媒的鑑定上，然而氫核之間存在著很強的偶極作用，加上 $^1\text{H}$  的化學位移範圍不是很大，以致於在應用上產生了困難，所幸這些問題可利用加熱將沸石內的水移除，使得氫核之間的距離增加，而有效減少氫核間的偶極作用。因此 $^1\text{H}$  MAS NMR 以成功的用來研究沸石結構中的OH group。對於不同種類的氫核其化學位移分佈情形可大致歸納成下列五類：

- (a) = 1.3-2.3 ppm 為非酸性的Si-OH group。
- (b) = 2.6-3.6 ppm 為骨架結構外的Al-OH group。
- (c) = 3.6-4.4 ppm 為酸性的Al-OH-Si group(即布忍司特酸(Brønsted acid sites))。
- (d) = 4.6-5.2 ppm 為酸性的Al-OH-Si group(即布忍司特酸)。
- (e) = 6.5-7.0 ppm 為 $\text{NH}^{4+}$ 離子

### 1-7-2 $^{29}\text{Si}$ NMR 光譜：

由於分子的結構不同，矽化合物與矽酸鋁化合物的 $^{29}\text{Si}$  NMR化學



位移通常介於-60ppm.-120ppm 之間(以TMS 為參考點)。對於矽酸鋁沸石而言，所有矽原子都是藉著氧原子和四個矽或鋁相連，因此在沸石骨架上的矽可能會有五種不同環境，可表示為：Si[4Al]，Si[3Al, 1Si]，Si[2Al, 2Si]，Si[1Al, 3Si]及Si[4Si]，由於Si 和Al 的陰電性不同，對應的這五種<sup>29</sup>Si NMR 譜峰位置均不同，當鍵結的Al數目愈少時，<sup>29</sup>Si NMR 的化學位移會往高磁場的方向移動。一般而言，每少一個Al，化學位移約移動5ppm 如圖1-11 所示：

依據Loewenstein rule，兩個SiO<sub>4</sub> 四面體彼此不能夠相連，因此Al-O-Al 的鍵結是不存在，所以沸石骨架結構中的Si/Al 比值可將<sup>29</sup>Si NMR 光譜分解(deconvolution)後，藉由下列式子計算而得：

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si[nAl]}}{\sum_{n=0}^4 0.25nI_{Si[nAl]}}$$

式中*I* 表示Si[nAl]的譜峰強度，*n* 表示Si 周圍Al 原子的數目。

相較於傳統的化學分析，NMR 直接提供骨架結構上的矽鋁比，而化學分析則決定樣品中全部的矽鋁比，亦即涵蓋骨架中和骨架外的矽鋁比，這兩種方法互相比較之下便可以得知骨架外的矽鋁比，因此這兩種方法是可以互補的。另外若樣品含有Si-OH group，亦可利用<sup>1</sup>H <sup>29</sup>Si 交叉極化(cross-polarization, CP)的方法來提升吸收峰的靈敏度進而加以指認。

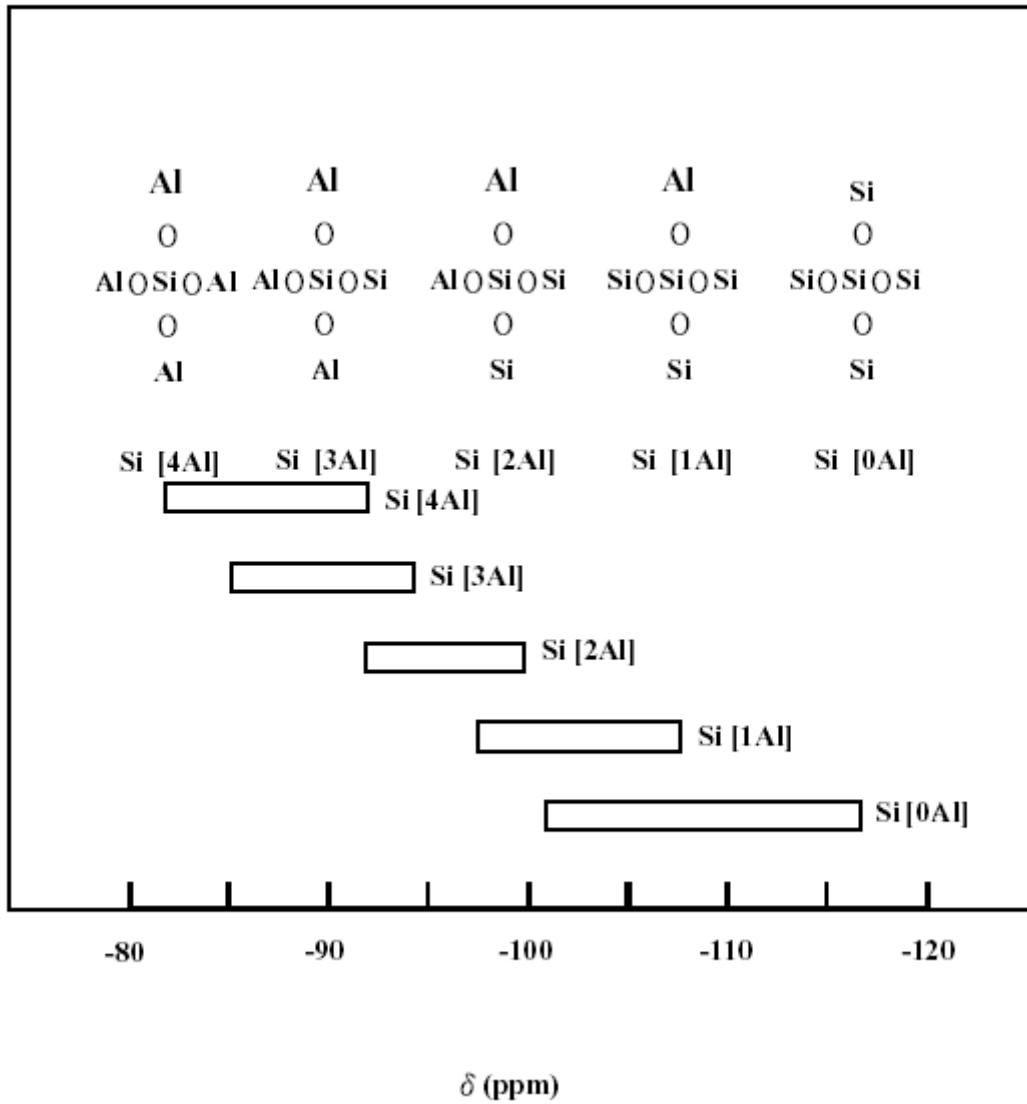


圖1-11 在矽鋁沸石中<sup>29</sup>Si 光譜化學位移的分佈

### 1-7-3 $^{27}\text{Al}$ NMR 光譜：

$^{27}\text{Al}$  的天然含量(Nature abundance)是100%及其化學位移的範圍可達500ppm 左右，理論上，在觀測NMR 光譜時，它是相當好的核種，但由於  $^{27}\text{Al}$  的自旋量子數  $I = 5/2$ ，具有很大的四偶極作用力 (quadrupolar interaction)的關係，會造成NMR 光譜譜帶變寬，使得研究的困難度增加。雖然鋁的量子數 $I=5/2$ ，但在沸石材料中有鋁的中心躍遷(central transition)才會被觀察到，其他的躍遷則因為太寬而且偏移共振頻率太遠，以致於無法直接觀測到。圖1-12 顯示自旋量子數為 $5/2$  的能階圖。四偶極作用力會隨著磁場強度的增加而減小。

在沸石結構 (Framework)上的Al 屬於四配位，其化學位移約在50-65 ppm (以 $\text{AlCl}_3$  的水溶液為參考)，非結構上的Al 屬於六配位，化學位移約在0 ppm，另有五配位的Al，其化學位移約在30 ppm<sup>(26)</sup>。

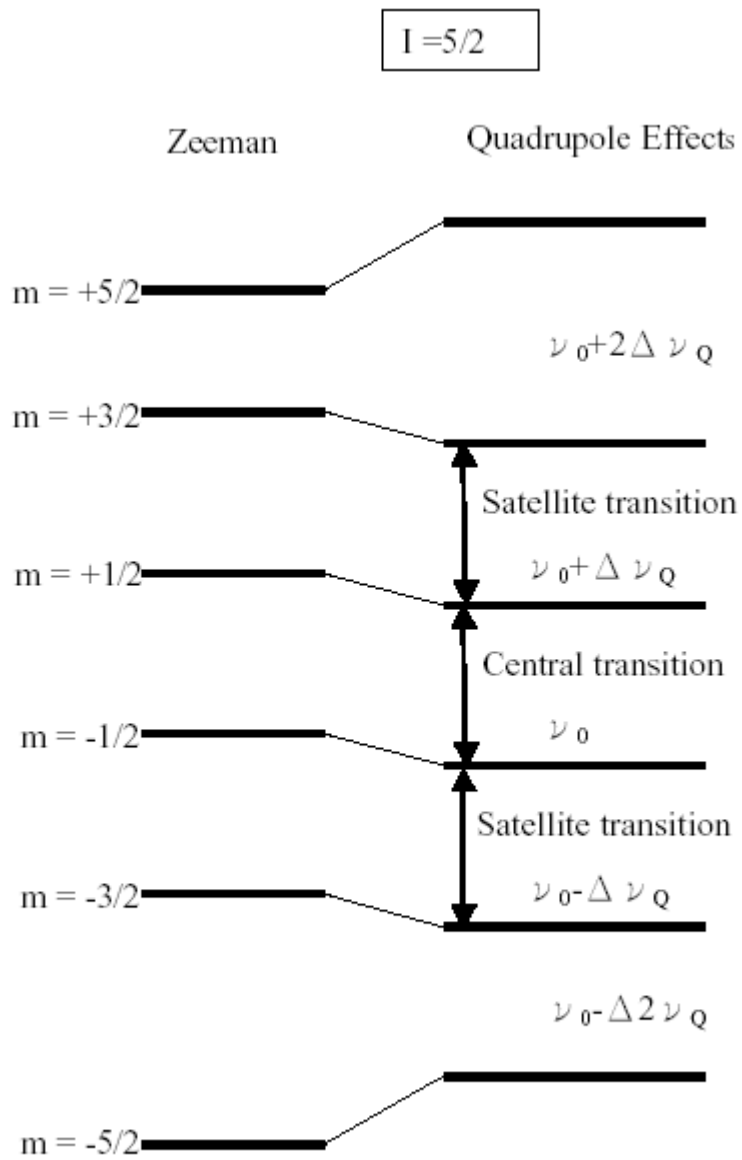

Zeeman
Quadrupole Effects

圖1-12 自旋量子為5/2 的能階圖

#### 1-7-4 探測分子的應用：

一般鑑定沸石觸媒表面的酸性，常採用鹼性探測分子(Probe molecules)<sup>(27-35)</sup>，包括吡啶(Pyridine)、氨<sup>(31,32,36)</sup>、丙酮、三甲基磷(Trimethylphosphine 簡稱為TMP) 及三烷基磷氧化物(Trimethylphosphine oxide 簡稱為TMPO)等，觀測<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 及<sup>31</sup>P 的核磁共振訊號，其中，<sup>13</sup>C (I=1/2)及<sup>15</sup>N 的天然含量(約<1%)及相對靈敏度(<1.6x10<sup>-2</sup>) 較低，通常需要使用高濃度同位素代替的試劑，導致實驗不易進行，而且成本昂貴。<sup>31</sup>P (I=1/2)的天然含量為100%而且其相對靈敏度(6.6x10<sup>-2</sup>)較前兩者高，因此較佳沸石觸媒表面的酸性鑑定研究的探測分子為含<sup>31</sup>P 的鹼性分子。

## 第二章 實驗部分

### 2-1 化學藥品：

本實驗所使用之藥品皆為試藥級以上的純度，使用時均不再加以純化步驟，其來源如下：

藥品名稱	廠牌
Tetrahydrofrane	Riedel-de Haen
Sodium	Riedel-de Haen
Trimethylphosphine	Fluka
Trimethylphosphine Oxide	Fluka
Ammonium hexafluorosilicate	Riedel-de Haen
Ammonium acetate	Merck
NH <sub>4</sub> -Beta zeolite ( CP814E , Si/Al=12.5 )	Zeolyst
NH <sub>4</sub> -Mordenite-20 ( CVB-21A , Si/Al=10 )	Zeolyst
氣體 N <sub>2</sub>	海昌

## 2-2 儀器：

1. X-光粉末繞射儀 ( X-ray power diffractometer ; XRD )

機型：Shimadzu XRD-6000

2. 固態核磁共振光譜儀 ( Solid State Nuclear Magnetic Resonance ; Spectrometer )

3. ASAP ( Accelerated surface area and porosimetry system )

機型：Micromeritics ASAP 2010

4. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 ( Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy ; ICP-AES )

機型：德國 Kontron , S-35

### (1). X 光粉末繞射儀 ( X-ray power diffractometer ; XRD )

X 射線是一種波長很短的電磁波輻射，波長範圍介於 0.1~100Å 之間，當 X 射線被晶體內有規則排列的原子散射時，散射光線間會有干涉現象（有建設性與破壞性干涉），因此產生了繞射。從繞射線中計算物質晶格間的距離，可以用布拉格分程式(Bragg's law)，除此之外、經過適當的校對，由 X 光繞射光譜獲得結晶構造組成等資料，同時由繞射峰的變寬可大略估計出結晶區塊的大小和推算出其結晶度。

樣品製備

取適當量的粉末樣品壓緊在毛玻璃上，將毛玻璃至於樣品台上，放射源為 Cu-K line ( $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ )。操作條件為 30kV、30mA，掃描速度為 5 度/min，掃描範圍為  $5^\circ \sim 60^\circ$ ，目的在於鑑定分子篩的晶型結構。

## (2). 固態核磁共振光譜儀 ( Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer )

核磁共振光譜學是研究某種含有自旋角動量的原子核所具有的磁矩與外加電磁波脈波衝產生交互作用時的熱力學及動力學行為，以期對分子作分析、鑑定以及結構上的研究。當我們將這一類的原子核置於外加靜磁場時（通常靜磁場方向定在+Z軸），它們會對應到某些特定的量子化方向，而每一個方向都會反映到某個不連續且特定能量的能階。原子核磁矩與外加靜磁場同向 會對應至較低能量的能階；反之與原子核磁矩與外加靜磁場反向 會對應至較高的能階。由於原子核本身具有磁矩，因此在外加靜磁場存在時會受到磁轉矩的影響而造成原子核穩定的進動現象，其進動的頻率（即所謂的 Larmor 頻率）與外加靜磁場強度成正比。因為是磁轉矩的作用，此時如果在垂直於外加靜磁場的方向施以與 Larmor 頻率相當的脈衝，則會使位於低能階的原子核躍遷至高能階，進而在接受線圈產生感應的訊號。



## 樣品製備

取約 5 毫克的樣品，裝入 7mm 或 4mm 轉子(rotor)，然後將轉子放入 MAS 探頭裡。轉子的材料為  $ZrO_2$ 。

### (3). BET 表面積及孔洞分佈測量(ASAP 2010)

量測前樣品需進行前處理，取適量的樣品在抽真空條件下從室溫升溫至 200 ，持續抽真空至水蒸氣及其他氣體完全去除，隨後進行量測。

#### (a) BET 表面積的求法

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

在適當的  $P/P_0$  範圍內，根據下列的 BET 方程式：

$V$  : 壓力  $P$  時所吸附的氣體體積

$V_m$  : 單層吸附的氣體體積

$P$  : 實驗溫度下的壓力

$P_0$  : 實驗溫度下吸附氣體的飽和蒸氣壓

$C$  : 常數

$P / [V(P_0 - P)]$  對  $P/P_0$  作圖，可得到一直線，其斜率 ( $S$ ) 和截

距 ( $I$ ) 可用來計算求出  $C$  與  $V_m$  值。

$$S=(C-1)/V_m C, I=1/V_m C$$

$$S+1=1/V_m$$

$$\text{表面積 (m}^2/\text{g)} = \frac{V_m \times (6.02 \times 10^{23}) \times 16.2 \times 10^{-20}}{22400 \times W}$$

由  $V_m$  可求得表面積：

$W$ ：樣品重量 (g)

(b) 孔洞大小分佈圖：

樣品孔洞大小分析是依照在特定相對壓力( $P/P_0$ )時，氣態的被吸附物以毛細凝結現象被吸入樣品的圓柱型中孔洞中，由相對壓力的值帶入Kelvin方程式<sup>(69)</sup>所計算出來，

$$R_k = -2 \quad V_L / RT \ln(P/P_0)$$

$R_k$ ：Kelvin 半徑。

：被吸附物的液體表面張力。

$V_L$ ：被吸附物的液體莫爾體積。

$R$ ：氣體常數

$T$ ：絕對溫度

再以 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)<sup>(70)</sup>的方法及用 Haley 方程式<sup>(71)</sup>計算出氮氣吸附量的條件下，分析各樣品的氮氣脫附曲線，求出其孔洞大小分佈圖。

#### (4). 感應耦合電漿原子發射光譜 (Inductively-Coupled Plasma

**Atomic Emission Spectroscopy ; ICP-AES ):**

秤取約 10mg 的樣品置入事先清洗的塑膠杯中，加入 2.0mL 的 HF(48%)，待其完全溶解，在加入 2.4g B(OH)<sub>3</sub> 以置換過量的 HF 中的 F<sup>-</sup>，最後再稀釋成 100mL 的水溶液。

## 2-3 實驗步驟：

### 2-3-1 樣品製備：

本實驗所使用的沸石樣品為 NH<sub>4</sub>-Mordenite zeolite ( Zeolyst, CVB-21A, Si/Al=10,簡稱 NH<sub>4</sub>M ) 和 NH<sub>4</sub>-Beta ( zeolite Zeolyst , CP814E, Si/Al=12.5,簡稱 NH<sub>4</sub> )。HM 和 H 的製備是取約 0.5g 的沸石樣品 NH<sub>4</sub>M 和 NH<sub>4</sub> 放入高溫爐鍛燒，以每分鐘約 1 的溫度緩慢上升到 400 ，然後在 400 下恆溫 12h，所得到的產物即為 HM 和 H 。將 HM 和 H 裝入管子 ( tube ) 中，在真空系統 ( 10<sup>-3</sup> Torr ) 以每分鐘每分鐘約 1 的溫度緩慢上升到 400 ，然後再 400 下恆溫 12h，此時的樣品稱為除水後的 HM 和 H ，在手套箱填充 ( packing ) 至 ZrO<sub>2</sub> 的轉子 ( rotor ) 中，以待測 <sup>1</sup>H NMR 光譜。

### 吸附 TMP 反應

將 HM 和 H 的樣品放置於真空系統中，400 下加熱至少 12h 後，吸附三甲基磷 ( Trimethylphosphine ，簡稱為 TMP )，將吸附 TMP 的樣品置於手套箱中平衡一天左右，然後在真空系統中除去物理吸附的 TMP，此時的樣品稱為 TMP/H-MOR 及 TMP/H-Beta。在手套箱填充至 ZrO<sub>2</sub> 的轉子中，以待測 <sup>31</sup>P NMR 光譜。

### TMPO 的反應

將HM和H的樣品放置於真空系統中,400 °C下加熱至少12h後,在手套箱中將樣品置入三頸瓶中,秤重。取適量的三甲基磷氧化物放置於圓底瓶中,加入50ml的TetraHydroFurane簡稱THF,然後將TMPO/THF溶液以注射針頭注入於三頸瓶中,加熱至100 °C左右並且於氮氣的環境下攪拌迴流至樣品乾,此時的樣品稱為TMPO/H-MOR及TMPO/H-Beta在手套箱填充至ZrO<sub>2</sub>的轉子中,以待測<sup>31</sup>P NMR光譜。

#### AHF 脫鋁反應

取適當克數的H-Beta沸石,將其懸浮於3M的醋酸銨水溶液中(沸石:醋酸銨=1:50, wt:Vol),80-90 °C下攪拌2個小時後,逐滴加入0.3M的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(Ammonium hexafluorosilicate)簡稱為AHF),繼續攪拌隔夜。過濾,以熱的去離子水洗滌三次放置烘箱乾燥,此時的樣品稱為H-Beta/AHF。

#### 2-3-2 NMR 測量 :

所有的NMR光譜的測量是使用Bruker DSX-300的機型。<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P、<sup>27</sup>Al、<sup>29</sup>Si的共振頻率分別為300.13、121.19、78.17、59.60 MHz。

#### <sup>1</sup>H MAS NMR 實驗 :

<sup>1</sup>H MAS NMR 實驗主要是利用Bruker double-tuned 7mm的探頭,<sup>1</sup>H核種頻率300.13 MHz,自旋量子數(I=1/2)進行實驗;採

用脈衝測量程序有 One-Pulse、Spin-echo、和 TRAPDOR。轉速為 4 kHz，譜寬為 50 kHz，脈衝寬度為 4  $\mu$ s (相當於  $1/2$ )，脈衝間延遲為 2.0 s，以 TMS 溶液作為化學位移參考點 (0 ppm)。

### $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ TRAPDOR 實驗：

$^1\text{H} \{^{27}\text{Al}\}$  spin-echo double-resonance 實驗，最初是由 Veeman 及其實驗室所研發<sup>(37)</sup>，其類似於 dipolar dephasing 的實驗；在實驗過程中給予鋁核種一強烈的照射 (irradiation)，此時連結在鋁原子上的氫原子訊號會受到抑制，所觀測到的氫原子訊號會因此而減弱。這個實驗應用於測量異核間相互作用力及藉此觀測鄰近核之間的相關連性。這種方法成功的被應用於矽酸鋁及磷酸鋁分子篩的系統中。Grey<sup>(38-41)</sup> 及 Vega<sup>(42)</sup> 提出一個新的實驗  $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR (TRANSfer of Population in Double Resonance) 間接的去觀測含鋁核種的物質。其脈衝程序如下圖 2-1 所示

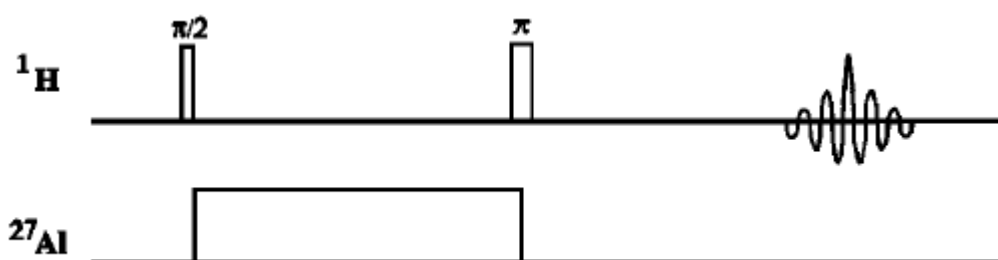


圖 2-1  $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR 脈衝程序

### **<sup>27</sup>Al MAS NMR 實驗：**

<sup>27</sup>Al MAS NMR 實驗主要是利用 Bruker double-tuned 4mm 的探頭，<sup>27</sup>Al 核種頻率 78.17 MHz，自旋量子數 ( Spin I=5/2 ) 進行實驗；採用脈衝測量程序為 One-Pulse。轉速為 12 kHz，脈衝寬度為 0.8 μs ( 相當於 1/12 )，脈衝間延遲為 2.0 s，以 AlCl<sub>3</sub> 飽和水溶液為化學位移參考點 ( 0 ppm )。

### **<sup>29</sup>Si MAS NMR 實驗：**

<sup>29</sup>Si MAS NMR 實驗主要是利用 Bruker double-tuned 7mm 的探頭，<sup>29</sup>Si 核種頻率 59.6 MHz，自旋量子數 ( Spin I=1/2 ) 進行實驗；採用脈衝測量程序有 One-Pulse、和 CP。轉速為 5 kHz，脈衝寬度為 4.2 μs ( 相當於 1/4 )，脈衝間延遲為 4.0 s，以 TMS 溶液為化學位移參考點 ( 0 ppm )。

### **<sup>1</sup>H <sup>29</sup>Si 交叉極化 ( Cross Polarization ; CP )**

交叉極化技術主要是利用自然界中天然含量豐富(99.98%)且弛緩時間較快的 <sup>1</sup>H，透過哈特曼-漢恩狀態( Hartmann-Hahn condition ) 將 <sup>1</sup>H 的訊號傳遞給鄰近的欲測核種 ( 如 <sup>13</sup>C、<sup>31</sup>P、<sup>29</sup>Si )，一般常見於 <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C、主要原因 <sup>13</sup>C 的天然含量偏低只有 ( 1.1% )，利用此方法可使得 <sup>13</sup>C 光譜的訊號雜訊比 ( signal/noise ratio ) 提高。另外亦

可藉此方法觀測  $^1\text{H}$  核附近的其它核種的環境，例如若樣品含有 Si-OH 基，亦可利用  $^1\text{H}$  -  $^{29}\text{Si}$  交叉極化的方法來提升吸收峰的靈敏度進而加以指認。交叉極化的脈衝程序如下圖 2-2 所示：



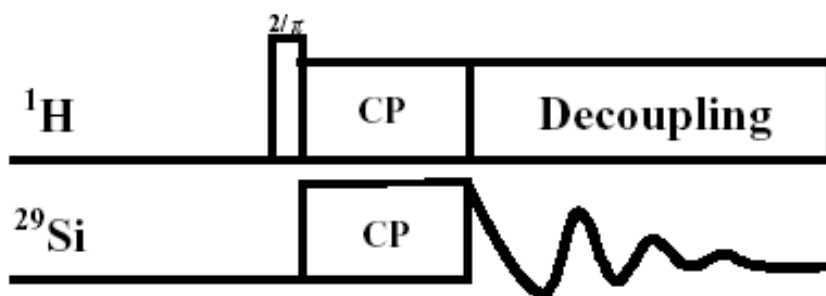


圖2-2  $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ 交叉極化的脈衝程序

### $^{31}\text{P}$ MAS NMR 實驗：

$^{31}\text{P}$  MAS NMR實驗主要是利用Bruker double-tuned 4mm的探頭， $^{31}\text{P}$ 核種頻率121.19 MHz，自旋量子數（Spin  $I=1/2$ ）進行實驗；採用脈衝測量程序有One-Pulse、和High-Power Decoupling，轉速為10kHz，脈衝寬度為4.2  $\mu\text{s}$ （相當於  $\pi/2$ ），脈衝間延遲為5.0s，以85%的 $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液為化學位移參考點(0 ppm)。

## 第三章 結果與討論

### 3-1 $^1\text{H}$ MAS NMR光譜：

近年來， $^1\text{H}$  MAS NMR光譜在研究沸石結構中布忍司特酸及非酸性的OH 基上已成為強大的工具。主要由於 $^1\text{H}$  MAS NMR光譜可利用不同的OH 基所產生的化學位移不同而成功其分開。

根據相關研究<sup>(43-47)</sup>指出， $^1\text{H}$  MAS NMR 訊號若產生於1.2 ppm ~ 2.2ppm，其所對應的化學環境為非酸性的SiOH (silanol groups)。由Bronnimann<sup>(48)</sup>等人在非結晶相矽礬土(silica-aluminas)的研究，可知在 $^1\text{H}$  MAS NMR 光譜中化學位移出現於1.8~2.1 ppm 是由非酸性的SiOH 所造成，在HY 的系統中<sup>(43,49)</sup>(例如：孤立(isolated) SiOH 基的系統)，SiOH 基的 $^1\text{H}$  MAS NMR訊號產生於1.8ppm。而在ZSM-5系統中<sup>(50)</sup>(例如：vicinal SiOH 基的系統)，SiOH 基的 $^1\text{H}$  MAS NMR訊號則產生於2.2 ppm。依據文獻報導<sup>(43-47,51-54)</sup>，化學位移產生在4.6 ppm左右，其所對應的化學環境為酸性的Al-OH-Si 基(即布忍司特酸)。

#### 3-1-1 $^1\text{H}$ MAS NMR光譜的結果：

圖3-1為除水後的H-MOR沸石所測得到的 $^1\text{H}$  MAS NMR光譜的結果，其結果和之前對H-MOR  $^1\text{H}$  NMR 光譜的研究是很一致<sup>(55)</sup>。(a)、(b)及(c)依序分別 spin-echo沒有 $^{27}\text{Al}$ 照射及有 $^{27}\text{Al}$ 照射及兩者相減後

的圖譜，由圖3-1(a)中可以看到兩個主要的共振特徵峰，其化學位移分別為4.6 ppm及2.2ppm，另外，化學位移在7.0 ppm 有一不明顯的側峰。4.6 ppm 此根特徵峰所對應的化學環境為酸性的Al-OH-Si 基(即布忍司特酸)，另外產生在2.2 ppm 的共振峰，其所對應的化學環境應為的非酸性的SiOH(末端的SiOH 基或因結構缺陷所產生的SiOH 基)，至於7.0 ppm的側峰則是由NH<sub>4</sub><sup>+</sup>離子所造成。這根7.0ppm的共振峰，由於它的訊號是非常的弱可見所含的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>離子已經是非常的少，因此我們可以確定NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-MOR幾乎已經完全變成H-MOR。在圖3-1(b)中可以看到兩個主要的共振特徵峰，其化學位移分別為4.6 ppm 及2.2ppm，另外化學位移在7.0 ppm 有一不明顯的側峰，但是由於TRAPDOR 效應影響的關係，可以觀察到4.6ppm這根共振特徵峰的強度有很明顯的減弱，顯示出它的化學環境是很接近鋁原子。然而在2.2ppm及7.0ppm這兩根共振特徵峰的強度並沒有減弱，這指示出這些種類的化學環境的四周並沒有鋁原子。在圖3-1(c) 為相減後的結果中，我們觀察到主要有一根共振特徵峰化學位移為4.6ppm，所對應的化學環境為酸性的Al-OH-Si 基(即布忍司特酸)。在2.5 ppm的位置，是一個很不明顯的共振特徵峰，它的化學環境為骨架外(extraframe-work)的Al-OH基，因此我們可知H-MOR骨架外的Al-OH基的量是非常少的。

圖3-2為除水後的H-Beta沸石所測得到的 $^1\text{H}$  MAS NMR光譜的結果，(a)、(b)及(c)依序分別spin-echo沒有 $^{27}\text{Al}$ 照射及有 $^{27}\text{Al}$ 照射及兩者相減後的圖譜，由圖3-2(a)中可以看到四個主要的共振特徵峰，其化學位移分別為5.6、4.6、2.2及1.1ppm。4.6和5.6ppm為兩根很寬的共振特徵峰，其代表的化學環境為酸性的Al-OH-Si基(即布忍司特酸)，2.2 ppm的共振峰，其所對應的化學環境應為的非酸性的SiOH(末端的SiOH 基或因結構缺陷所產生的SiOH基)，其結果和之前的文獻比較是很一致的<sup>(56,57)</sup>，Haw和co-workers早期研究中<sup>(56)</sup>，H-Beta在123K的溫度下，布忍司特酸的化學位移為4.5ppm。當溫度上升至298K時得到2個布忍司特酸位置，分別為4.1和5.5ppm。在圖3-2(c)為相減後的結果中，我們觀察到主要有四根共振特徵峰，分別化學位移為1.1、2.5、4.6及5.6ppm。1.1及2.5ppm其代表的化學環境為骨架外(extraframe-work)的Al-OH基，4.6ppm及5.6ppm其代表的化學環境為酸性的Al-OH-Si基(即布忍司特酸)的位置，圖3-2(c)中所表現出的光譜圖，只有H原子和Al原子有連結的關係，才会有訊號顯示在相減的光譜中。 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR NMR所產生的結果可以證實H原子和Al原子間的交互作用，因此 $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR NMR也證實了H-Beta有兩個布忍司特酸的位置。在文獻報導中<sup>(56,57)</sup>，利用IR及NMR所得到的結果，也是得到了兩個布忍司特酸的位置。

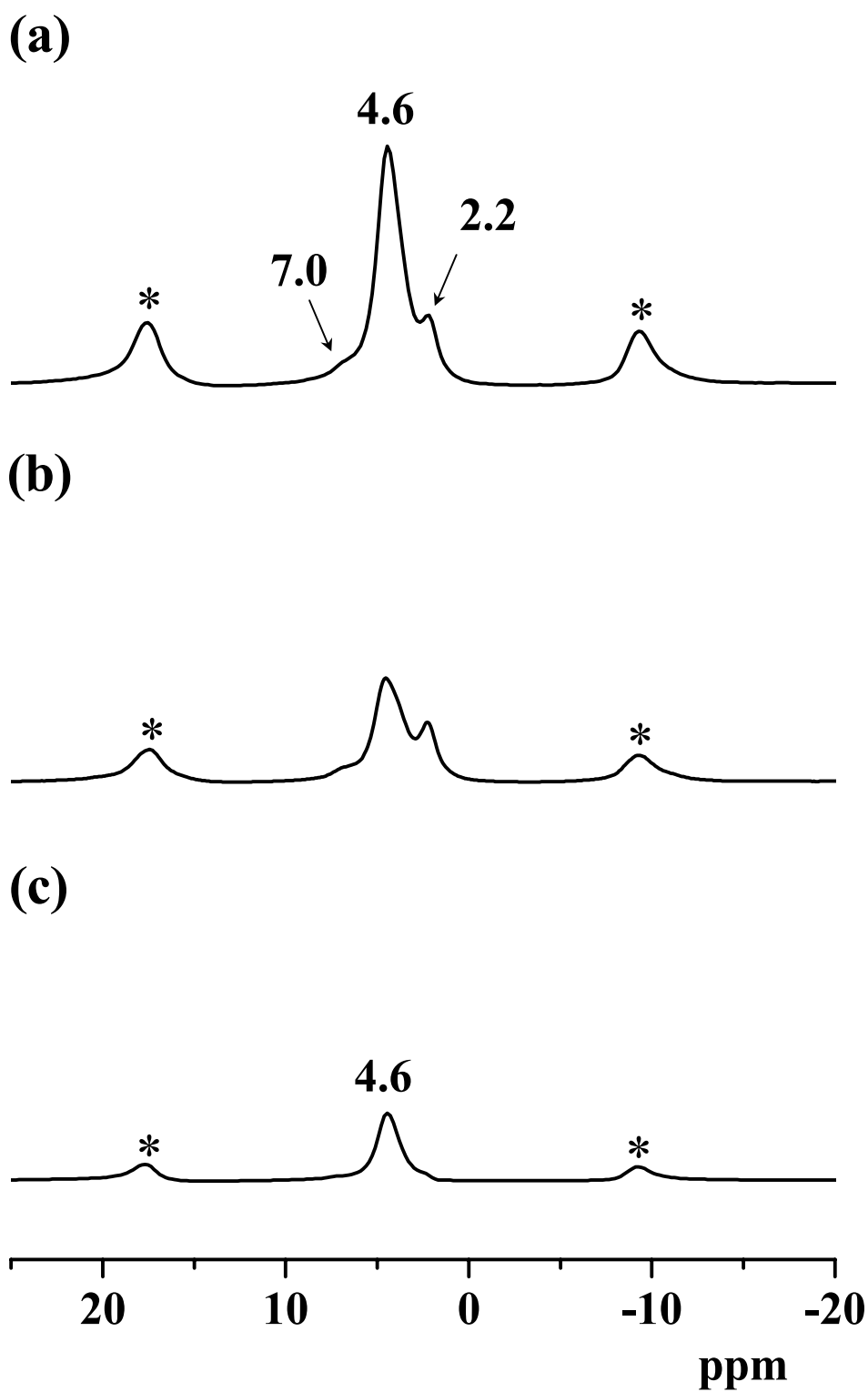


圖3-1 H-MOR 沸石的<sup>1</sup>H MAS NMR圖譜(a) spin-echo  
、(b) TRAPDOR 、(c)為(a)與(b)相減後的結果

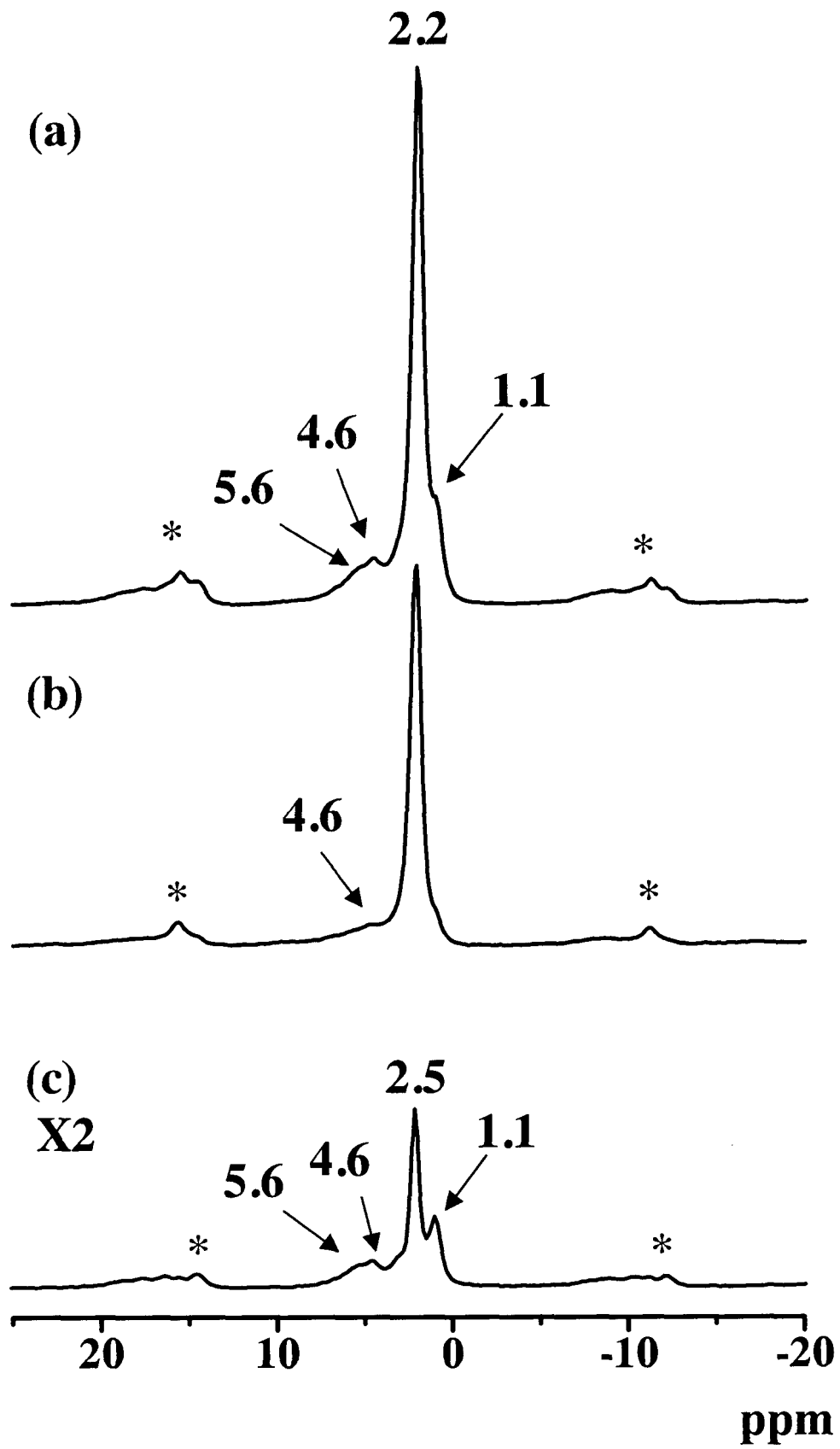


圖3-2 H-Beta 沸石的<sup>1</sup>H MAS NMR光譜圖(a) spin-echo  
、(b) TRAPDOR 、(c)為(a)與(b)相減後的結果

### 3-2 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 光譜：

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR 光譜的化學位移的位置可提供沸石中鋁的配位數，當鋁原子以四配位的方式存在骨架/framework)中，其共振範圍則是產生在50~60 ppm之間，當鋁原子以六配位的方式存在骨架外(extraframework)，其化學位移的範圍為在-10~10 ppm；另有報導指出五配位的鋁，其化學位移在30 ppm 附近，但在這方面仍有爭議存在。

沸石結構中各種不同化學環境下的鋁及其化學位移整理如下

圖3-3所示：

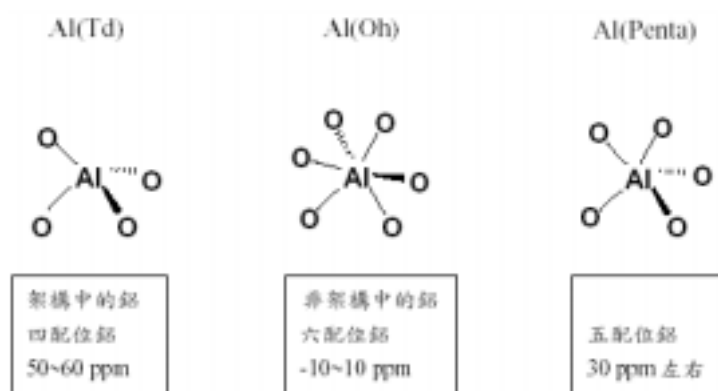


圖 3-3 不同化學環境下的鋁及其化學位移

#### 3-2-1 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR光譜的結果：

在純的 $\text{NH}_4\text{-MOR}$ 的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR光譜中只得到一個四配位鋁的訊號，其化學位移為52ppm。在圖3-4(a)為H-MOR  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR光譜圖的結果，當 $\text{NH}_4\text{-MOR}$ 經鍛燒後產生H-MOR後，在 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR光譜中得到四配位及六配位的鋁，其化學位移分別為52ppm及

-1ppm。由圖3-4(a)可以觀察到骨架外的鋁相對應於骨架內的鋁的比率是很小，因此可知骨架外鋁的量是非常少的。從另一方面說，從以前就有很多學者在研究，利用 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR的方法來研究zeolite Beta中鋁的位置，在最近、Kentgens<sup>(58)</sup>這位學者他利用高轉速 $^{27}\text{Al}$  MAS和 $^{27}\text{Al}$  MQ(multiple quantum) MAS NMR的方法更論證zeolite Beta骨架中T-positions有逐漸脫鋁(dealumination)的特性。在圖3-4(b)為H-Beta $^{27}\text{Al}$  MAS NMR光譜圖的結果，呈現出兩個主要的共振峰，為四配位的鋁及六配位的鋁，其化學位移分別為52ppm及-1ppm。從圖3-4(a) (b)中我們從四配位鋁和六配位鋁的比率可以觀察到H-Beta六配位鋁的含量遠比H-MOR量配位鋁含量多出很多，因此可知zeolite Beta經熱處理後比H-MOR更容易脫鋁。



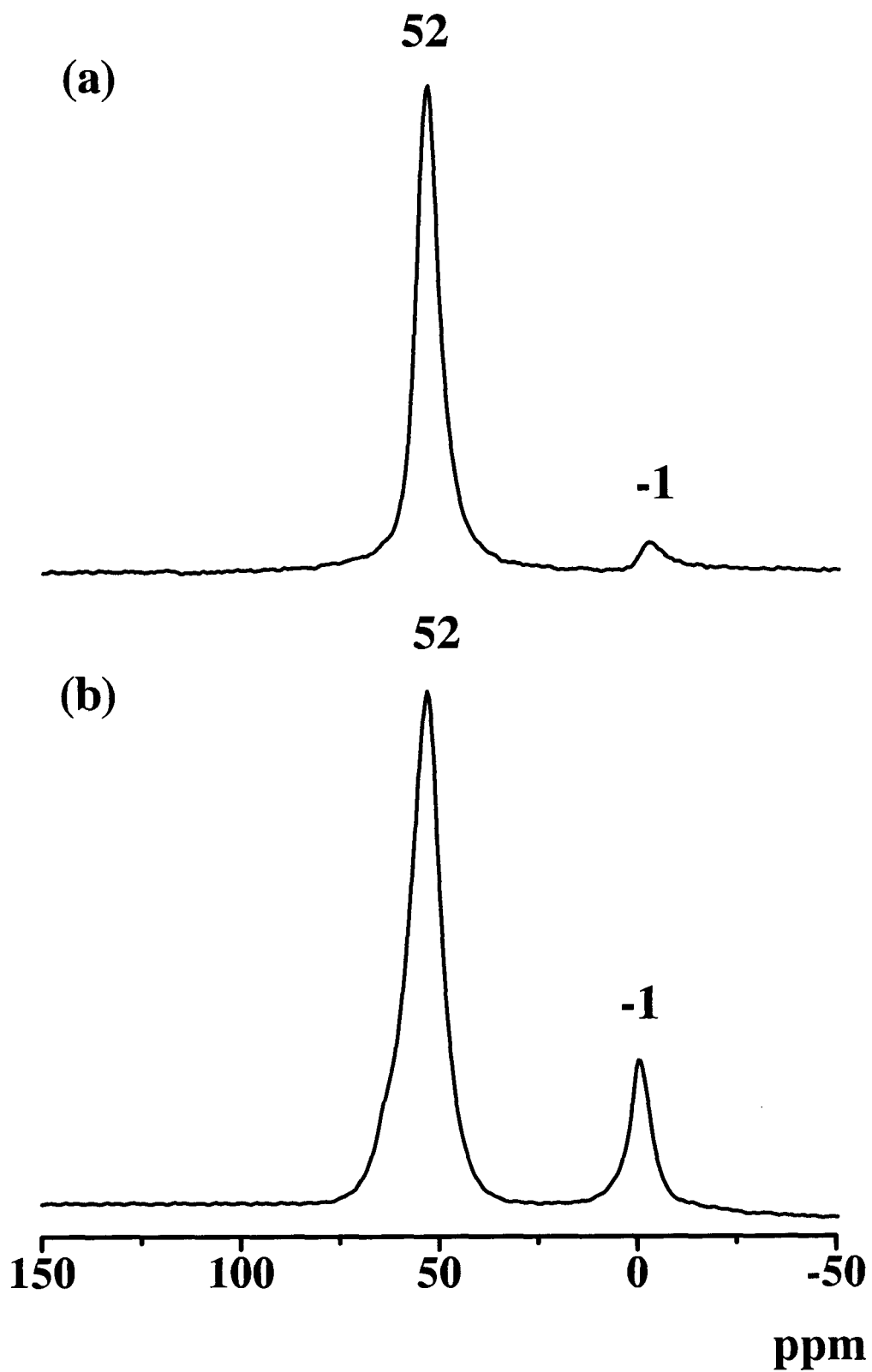


圖3-4  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 光譜圖(a) H-MOR (b) H-Beta

### 3-3 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜：

矽化合物與矽酸鋁化合物的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR化學位移通常介於-60 ppm~-120 ppm 之間(以TMS為參考點)。就矽酸鋁沸石而言，所有矽原子都是藉著氧原子和四個矽或鋁相連，因此在沸石骨架上的矽可能會有下述的五種不同的化學環境，可表示 $\text{Si}[0\text{Si},4\text{Al}]$ 、 $\text{Si}[3\text{Al},1\text{Si}]$ 、 $\text{Si}[2\text{Al},2\text{Si}]$ 、 $\text{Si}[1\text{Al},3\text{Si}]$ 及 $\text{Si}[4\text{Si},0\text{Al}]$ ，所對應的化學位移如圖1-11 所示。

由於Si 和Al 的陰電性不同，所對應的這五種 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 譜峰位置均不相同，因此當鍵結的Al 數目愈少時， $^{29}\text{Si}$  NMR的化學位移會往高磁場的方向移動。一般而言，每少一個Al，化學位移約移動5 ppm 左右。

#### 3-3-1 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR光譜的結果：

圖3-5為H-MOR  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR光譜圖的結果，顯示出兩根主要的共振特徵峰，分別為-112.8ppm和-106.2ppm。-112.8ppm這根共振特徵峰所相對應Si的位置為 $\text{Si}[4\text{Si},0\text{Al}]$ ，位於低磁場-106.2ppm這根共振特徵峰所相對應Si的位置包含兩個Si的位置，分別為 $\text{Si}[1\text{Al},3\text{Si}]$ 及 $\text{Si}[1\text{OH}, 3\text{Si}]$ <sup>(59)</sup>。由於 $\text{Si}[1\text{OH}, 3\text{Si}]$ 與 $\text{Si}[1\text{Al}, 3\text{Si}]$ 的化學位移十分相近，不易將 $\text{Si}[1\text{OH}, 3\text{Si}]$ 與 $\text{Si}[1\text{Al}, 3\text{Si}]$ 區分出來，為了確認樣品中含有Si-OH 基，所以利用  $^1\text{H}$  - $^{29}\text{Si}$  交叉極化

(cross-polarization, CP)的方法提升吸收峰的靈敏度，加以證實有SiOH的存在，如圖3-5(b)所示。圖3-5(a)為H-MOR沸石的one-pulse  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 譜圖，利用高斯 (Gaussian) 線型對重疊的譜線加以分解 (deconvolution)，可觀測到4根特徵峰，其化學位移依序為-112.8、-106.2、-103.8及-101.6 ppm。由此可知，在H-MOR 沸石結構中，應包含有Si[4Si,0Al]、Si[1Al, 3Si]、Si[1OH, 3Si]、Si[2Al, 2Si]，等不同環境的矽。圖3-6為H-Beta  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR光譜圖的結果，所顯示出的圖譜和 H-MOR圖譜是非常相似的，除了在-115及-110ppm被解析出來，這兩根共振特徵峰都是屬於Si[4Si,0Al]的位置<sup>(59,60)</sup>，我們把它命名為Si[4Si,0Al]<sub>A</sub> Si[4Si,0Al]<sub>B</sub>。圖3-6(a)為H-Beta沸石的one-pulse  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 譜圖，可觀測到5根特徵峰其化學位移依序為-114.9、-111.0、-106.5、-102.9及-99.7ppm。由此可知，在H-Beta沸石結構中，應包含有Si[4Si,0Al]<sub>A</sub> Si[4Si,0Al]<sub>B</sub> Si[1Al, 3Si] Si[1OH, 3Si] Si[2Al, 2Si]，等不同環境的矽。圖3-6(b)是利用 $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  交叉極化的方法更進一步了提升吸收峰的靈敏度，加以證明H-Beta的Si也存在Si[1OH, 3Si]的位置。

我們可以從 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR光譜的共振特徵峰的強度去計算在骨架中四配位矽與四配位鋁的比率，將 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 光譜分解，並利用下列式子計算沸石結構中的Si/Al 比：

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si[nAl]}}{\sum_{n=0}^4 0.25nI_{Si[nAl]}}$$

式中 $I$  表示 $Si[nAl]$ 的譜峰強度， $n$  表示 $Si$  周圍 $Al$  原子的數目。

從 $^{29}Si$  MAS NMR光譜所得到 $Si/Al$ 比率的結果，並不是代表骨架內真實的 $Si/Al$ 比率，因為含有 $Si$ 缺陷的位置( $SiOH$ 基)存在骨架。表3-1為所計算所得的結果：

由表3-1中可以發現當Mordenite和Beta經過400 鍛燒後，可以觀察到 $Si/Al$ 比率很明顯的增加， $NH_4$ -MOR鍛稍後變成H-MOR後， $Si/Al$ 由8.35增加為10.35外， $Si[4Si,0Al]$ 所佔的比率也由54.49%增加為63.75%。 $Si[1Al, 3Si]$ 和 $Si[2Al, 2Si]$ 的總比率也很明顯的從41.19%減少為30.73%。 $NH_4$ -Beta鍛稍後變成H-Beta後， $Si/Al$ 由10.82增加為13.35外， $Si[4Si,0Al]$ 所佔的比率也由62.4%增加為70.61%。 $Si[1Al, 3Si]$ 和 $Si[2Al, 2Si]$ 的總比率也很明顯的從24.31%減少為20.39%。由 $Si/Al$ 的比率中，H-Beta增加的比率比H-MOR增加的比率多，因此可知Mordenite和Beta經過400 鍛燒後，Beta較Mordenite更容易脫鋁。

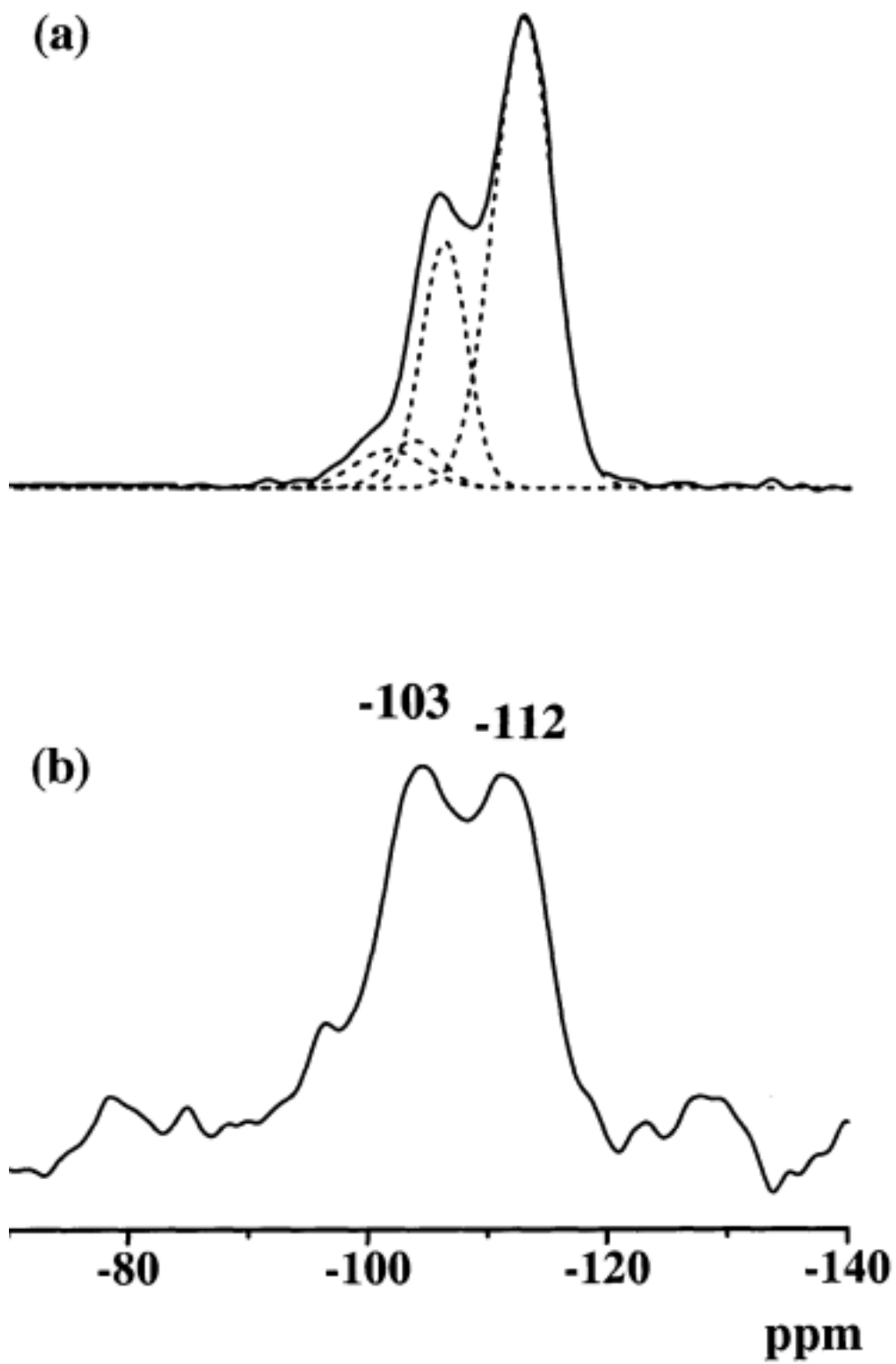


圖 3-5 H-MOR  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 光譜圖(a)one-pluse(b)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP

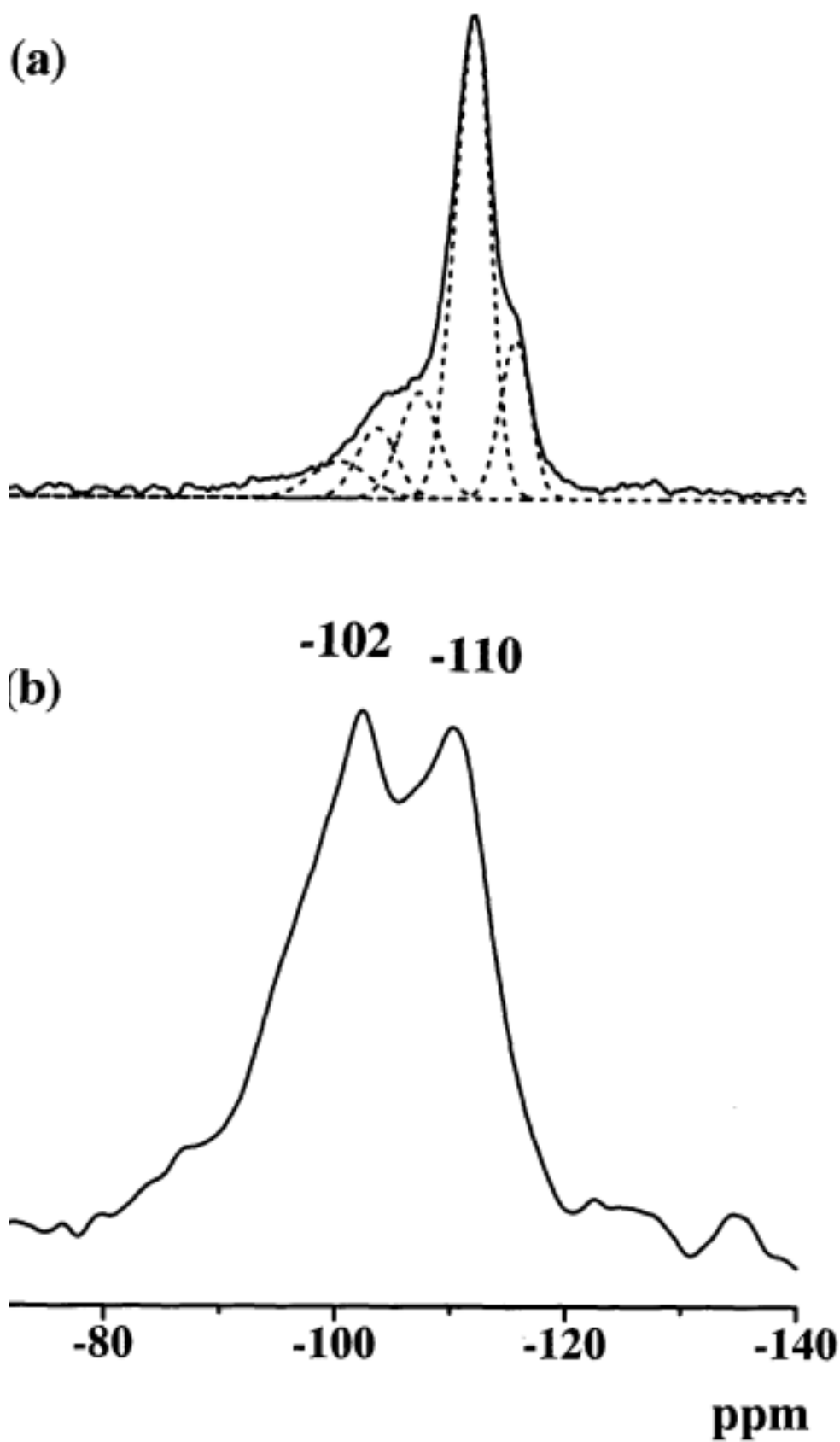


圖 3-6 H-Beta  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 光譜圖(a)one-pluse(b)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP

	Si/Al		Si(4Si,0Al) <sub>A</sub>		Si(4Si,0Al) <sub>B</sub>		Si(3Si, 1Al)		Si(3Si,1OH)		Si(2Si,2Al)	
	ICP	Si NMR	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %
NH <sub>4</sub> M	8.03	8.35			-112.6	54.49	-106.3	37.41	-104.3	4.32	-99.5	3.78
HM	8.31	10.35			-112.8	63.75	-106.2	24.94	-103.8	5.52	-101.6	5.79
NH <sub>4</sub> β	10.72	10.82	-115.5	18.31	-113.6	44.09	-106.4	16.55	-103.3	13.28	-99.5	7.76
Hβ	11.93	13.35	-114.9	15.53	-111.0	55.08	-106.5	13.51	-102.9	9	-99.7	6.88

表 3-1 Mordenite 和 Beta 沸石 <sup>29</sup>Si MAS NMR 的結果

### 3-5 $^{31}\text{P}$ MAS NMR光譜：

對沸石等觸媒表面酸性位置的鑑定，通常採用鹼性探測分子吸附於欲測定的觸媒分子上，而後再利用NMR或IR等實驗技術來了解觸媒分子的酸性大小及性質。一般所採用的鹼性探測分子包括吡啶、氨、丙酮及三甲基磷等，但是由於 $^{13}\text{C}$ 及 $^{15}\text{N}$ 核種的天然含量及相對靈敏度較低，所以在觀測核磁共振訊號上產生了困難，相對於此， $^{31}\text{P}$ 核種其天然含量為100%而且相對靈敏度也較前兩者高，因此我們採取TMP及TMPO等含磷的鹼性探測分子，做為沸石酸性鑑定之用。TMP分子主要是利用結構中的磷原子直接與沸石結構中的酸性位置吸附形成鍵結，其吸附於沸石觸媒上可能的形式如圖3-7所示，由左到右依序為(a)TMP與沸石觸媒的物理吸附、與(b) 路易士酸的化學吸附及與(c) 布忍司特酸的化學吸附。

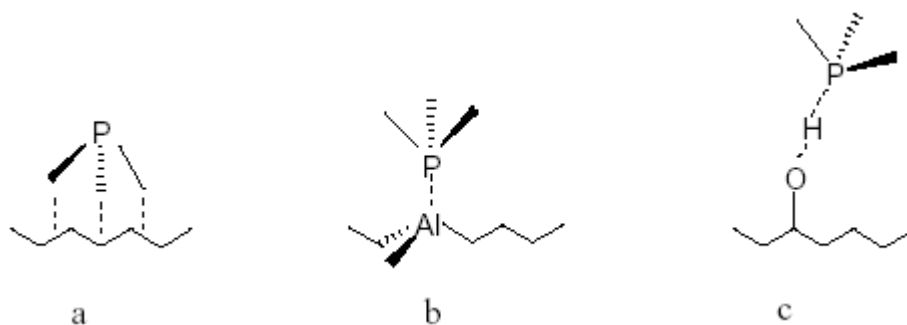


圖3-7 三甲基化磷分子吸附於沸石觸媒上的結構圖

相較於TMP，TMPO分子中磷原子並非直接吸附於沸石觸媒分子



的酸性位置上，而是透過其具陰電性的氧原子提供電子給酸性位置上的氫原子，進而形成化學鍵，其示意圖如圖3-8所示。由於酸性基具有吸電子的效應，所以TMPO 上的氧原子會提供電子，而導致相連的 $^{31}\text{P}$  核上的電子雲密度會隨著酸基的酸性強度的增加而降低，對應於 $^{31}\text{P}$  MAS NMR 共振譜峰會隨之往低磁場方向(即高化學位移方向)移動，於是乎可由此得知沸石觸媒結構中的酸性大小及種類。

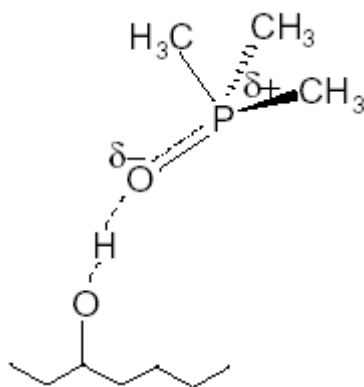


圖3-8 三烷基磷氧化物分子吸附在沸石觸媒酸基上的結構示意圖

### 3-5-1 TMP 吸附於 H-MOR 及 H-Beta $^{31}\text{P}$ MAS NMR 光譜：

H-MOR 和 H-Beta 沸石吸附 TMP 後，再經真空系統脫附物理吸附的 TMP。再將樣品在室溫下，有去質子偶極(high power proton decoupling)及沒有去質子偶極的脈衝程序下，所獲得的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 光譜圖，如圖 3-9(為 H-MOR 吸附 TMP 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 光譜圖)及 3-10(為 H-Beta 吸附 TMP 的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 光譜圖)所示。已先前使用 TMP 作為探測分子所獲得的結果為基礎<sup>(61-64)</sup>，在圖 3-9(a)中觀察到

H-MOR 有一根在-2.2ppm 共振特徵峰，在圖 3-10(a)中觀察到 H-Beta 有一根在-5.0ppm 共振特徵峰，這兩根共振特徵峰都屬於 TMP 與布忍司特酸的位置(Brønsted acid site)之間產生的化學吸附所造成的為  $[(\text{CH}_3)_3\text{P-H}]^+$  化合物。但我們並沒有在-30 到-60 這個範圍發現路易斯酸的位置(Lewis acid site)<sup>(64)</sup>。此外圖 3-9(b)及 3-10(c)分別為 H-MOR 及 H-Beta 沒有去質子偶極的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 光譜圖，在圖 3-9(b)及 3-10(c)中，原本只有  $[(\text{CH}_3)_3\text{P-H}]^+$  化合物這根共振特徵峰，由於  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  J coupling 的影響使得  $[(\text{CH}_3)_3\text{P-H}]^+$  化合物的共振特徵峰被分裂成兩根，所得到的  $J_{\text{P-H}}$  coupling 的數值，整理在表 3-2 中。在表 3-2 中，在 Lunsford's 實驗室得到 H-Beta 在 45 前處理過的 NMR 光譜圖，其中  $J_{\text{P-H}}$  coupling 的數值為 487Hz。這數值大於我們實驗室在室溫下所得 H-Beta NMR 光譜圖的  $J_{\text{P-H}}$  coupling 值，這個不同可以解釋為 TMP 與弱酸性質子的組合，很容易遭經熱處理而被移除，只保留下 TMP 與強酸性質子的組合。因此 Lunsford's 實驗室會在高溫之下得到一個較大的  $J_{\text{P-H}}$  coupling 的數值。

儘管預期因質子供給的程度，會改變  $^{31}\text{P}$  原子上的電子密度，而造成有不同位置的化學位移。因此 Lunsford's 實驗室研究以過量 TMP 吸附在沸石(zeolite)樣品中，並且斷定化學位移與沸石(zeolite)的酸性或活性並沒有關聯。從裂解碳氫化合物的活性和一些有限的光譜資料

為基礎。似乎 H-MOR 的酸性強度比 H-Beta 的酸性強度還要強。我們的資料顯示 TMP/H-MOR 有比 TMP/H-Beta 有更低磁場的化學位移和一個較大的  $J_{P-H}$  coupling 的數值。因此在吸附 TMP 後的  $^{31}P$  化學位移和 P-H J coupling 數值與沸石(zeolite)平均布忍司特酸之酸性有很大關聯性。

### 3-5-2 TMPO 吸附於 H-MOR 及 H-Beta 的 $^{31}P$ MAS NMR 光譜：

TMPO/H-MOR 和 TMPO/H-Beta(每克沸石有 0.7mmol 的 TMPO) 的去質子偶極的  $^{31}P$  MAS NMR 光譜圖顯示出在 45-90ppm 範圍中有許多共振特徵峰如圖 3-11 所示，但是並沒有觀察到過量的 TMPO 固體結晶(化學位移為 39ppm)。如果把沸石的樣品溫度降低至-60 時，兩個光譜圖依然保持不變，這樣的話就排除了這些共振特徵峰在室溫下會發生互相轉換的過程的可能性。這現象預計是發生在 TMPO 存在於沒有包含氫鍵系統，這系統通常發生在一些小的基本探測分子，如水、甲醇、胺類。從我們實驗中所得到的兩個 TMPO/H-MOR 和 TMPO/H-Beta 光譜圖中展現了很相似的特徵，利用高斯(Gaussian)線型對重疊的譜線加以分解(deconvolution)後得到 5 個相似的組成，除了 TMPO/H-MOR 比 TMPO/H-Beta 在更低磁場多一個組成，化學位移為-86.4ppm。利用高斯(Gaussian)線型對重疊的譜線加以分解(deconvolution)的結果和不同位置的面積比例整理在表 3-3 中。在以

往的研究報導中指出 TMPO/布忍司特酸化合物的  $^{31}\text{P}$  NMR 化學位移被限定於 50-75ppm 之間。從表 3-3 中，位置III的共振特徵峰接近於文獻報導中 HY<sup>(65)</sup> 布忍司特酸的位置(65ppm)，並且能很清楚的分配位置III TMPO/布忍司特酸(Brønsted acid)化合物。在低磁場位置II (71ppm)接近於 TMPO 與  $\text{H}^+$  樹脂的鍵結(72ppm)和 TMPO/HZSM-5 沸石 (75ppm)<sup>(65)</sup>，這樣我們又能分配位置II為另一個酸性位置。在更低磁場的地方 80ppm 位置I,他接近於 TMPO 溶解於 12M 鹽酸的值(83ppm)<sup>(65)</sup>，這位置並沒有 TMPO 裝填在固體催化系統。因此我們把位置I的共振在 TMPO/H-MOR(80.2ppm)和 TMPO/H-Beta(77.6ppm)分配指認成質子化的 TMPO 物類 除此之外,在 TMPO/H-MOR 位置I'(86.4PPM)是觀察的到的，但在 TMPO/H-Beta 則是沒看到的，這我們可以把它歸類為另一個質子化的 TMPO 物類。從表 3-3 顯示出 TMPO/H-MOR 的每個位置的化學位移值都些微地高於 TMPO/H-Beta，因此我們可知布忍司特酸的酸性與  $^{31}\text{P}$  的化學位移有相當大的關聯性。也觀察到 H-MOR 實質的酸性強度也超過 H-ZSM5，HY 和 H-Beta<sup>(66)</sup>。

Rakiewicz<sup>(65)</sup> 利用  $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR 和 REDOR NMR 實驗中，斷定 TMPO/HY 的位置在 55-65ppm 表示相似的  $^{31}\text{P}-^{27}\text{Al}$  的距離，Xand 一樣將 55ppm 這根共振峰歸類為 TMPO/布忍司特酸化合物。因此我們排除將 55ppm 指認為路易士酸，因此將合理的分配位置IV為

TMPO/布忍司特酸(Brønsted acid)化合物。我們又觀察到 TMPO/H-Beta 位置IV的譜寬大於 TMPO/H-MOR 位置IV，是因為 H-Beta 沸石很容易脫鋁的關係，它會造成布忍司特酸環境的扭曲。我們從圖 3-11(b)中位置IV的共振峰有明顯的分裂這可證明出在這位置IV的布忍司特酸環境是扭曲的。位置V的強度是隨著 TMPO 的過量多寡而增加，因此位置V為物理吸附的 TMPO，從我們實驗是利用純矽的 MCM41 吸附 TMPO 後得到在 48ppm 單一共振峰，這數值是非常接近位置V的化學位移。

我們的結果顯示當探測分子 TMPO 加入至 H-MOR 和 H-Beta 後，我們得到幾個不同種類的布忍司特酸位置。H-MOR 和 H-Beta 兩著的結構都是 12 員環的孔洞結構，12 員環是足夠允許 TMPO 探測分子完全進入沸石中，但是無論如何，TMPO 是不能穿透位於 H-MOR 側面 (side pockets)的較小孔洞，所以可能還有更強酸性位置的存在我們可以計算氫質子酸 TMPO 種類並且比較每個單位晶格酸性位置的數目，一般而言 H-form 沸石在骨架中的鋁原子會和氫原子保持電荷平衡，因此鋁原子的數量是等於氫原子。這研究結果發現 TMPO/布忍司特酸化合物的  $^{31}\text{P}$  的化學位移範圍大致在 55-86ppm 之間，因此化學位移在 55-86ppm 之間的都是為布忍司特酸，此外  $^{31}\text{P}$  NMR 也是能夠用來計算布忍司特酸位置的絕對濃度，經計算結果可知 H-MOR 和

H-Beta 約只有 67%的氫原子與 TMPO 反應，這實驗是把沸石樣品和過量反應後再經計算所得之的。假如可用的空間全部都可以填入 TMPO，這樣的話就可明顯知道沸石中鋁的真實含量，但是 TMPO 是不容易完全的填入沸石中，而留下的 TMPO 是以物理吸附的形式或是固體的 TMPO 存在，其共振範圍在 39-49ppm 之間。

在這化合物中有許多因素會影響<sup>31</sup>P的化學位移，第一是因為在探測分子TMPO進入沸石中會導致<sup>31</sup>P核種周圍的磁場改變，按照分子軌道的概念，Osegovic與Drago<sup>(67)</sup>指出TMPO 分子上的氧原子提供 HOMO軌域與布忍司特酸或路易士酸上的LUMO軌域形成重疊。由於酸性基具有吸電子的效應，所以TMPO上的氧原子會提供電子，而導致相連的<sup>31</sup>P核上的電子雲密度會隨著酸基的酸性強度的增加而降低，對應於<sup>31</sup>P MAS NMR共振譜峰會隨之往低磁場方向（及高化學位移方向）移動。因此位置I相對於位置II、 III、 IV為一個較強的布忍司特酸，從低磁場(高化學位移)可見H-MOR大體上的酸性強度都大於H-Beta。

在酸性位置的氫原子和TMP反應並沒有得到像和TMPO反應有很大範圍的<sup>31</sup>P的化學位移，因為磷和氫原子核之間的距離變化範圍有限，所以TMP所探測的酸性只能得到平均的酸性強度而無法分辨酸性位置的相對強度。對照於質子化TMPO種類會隨著酸性強度的不同

而有不同的化學位移，這可以解釋為隨質子化TMPO種類的酸性的強度不同而有不同程度的質子供給，而造成有很大範圍的O---H間的距離，所以有不同的化學位移。

表3-2[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P-H]<sup>+</sup>化合物的化學位移及J-coupling的比較

Samples	Chemical shift (ppm)		J-coupling (Hz)	
	This work	Ref. 72	This work	Ref. 72
H-MOR	-2.2	-3.7	493	417
H-β <sup>b</sup>	-5.0	-5.0	409	487

b.為45度的環境下

表3-3 TMPO/H-MOR和TMPO/H-Beta的TMPO/ Brønsted acid的<sup>31</sup>P 的化學位移

Samples	site I'		site I		site II		site III		site IV		site V	
	ppm	Area, %	ppm	Area, %	ppm	Area, %	ppm	Area, %	ppm	Area, %	ppm	Area, %
TMPO/H-MOR	86.4	5.2	80.2	16.7	72.9	14.0	69.6	26.6	62.1	25.7	52.5	11.8
TMPO/H-β	-	-	77.6	8.6	71.3	10.4	67.3	29.7	57.9	37.3	46.5	14.02



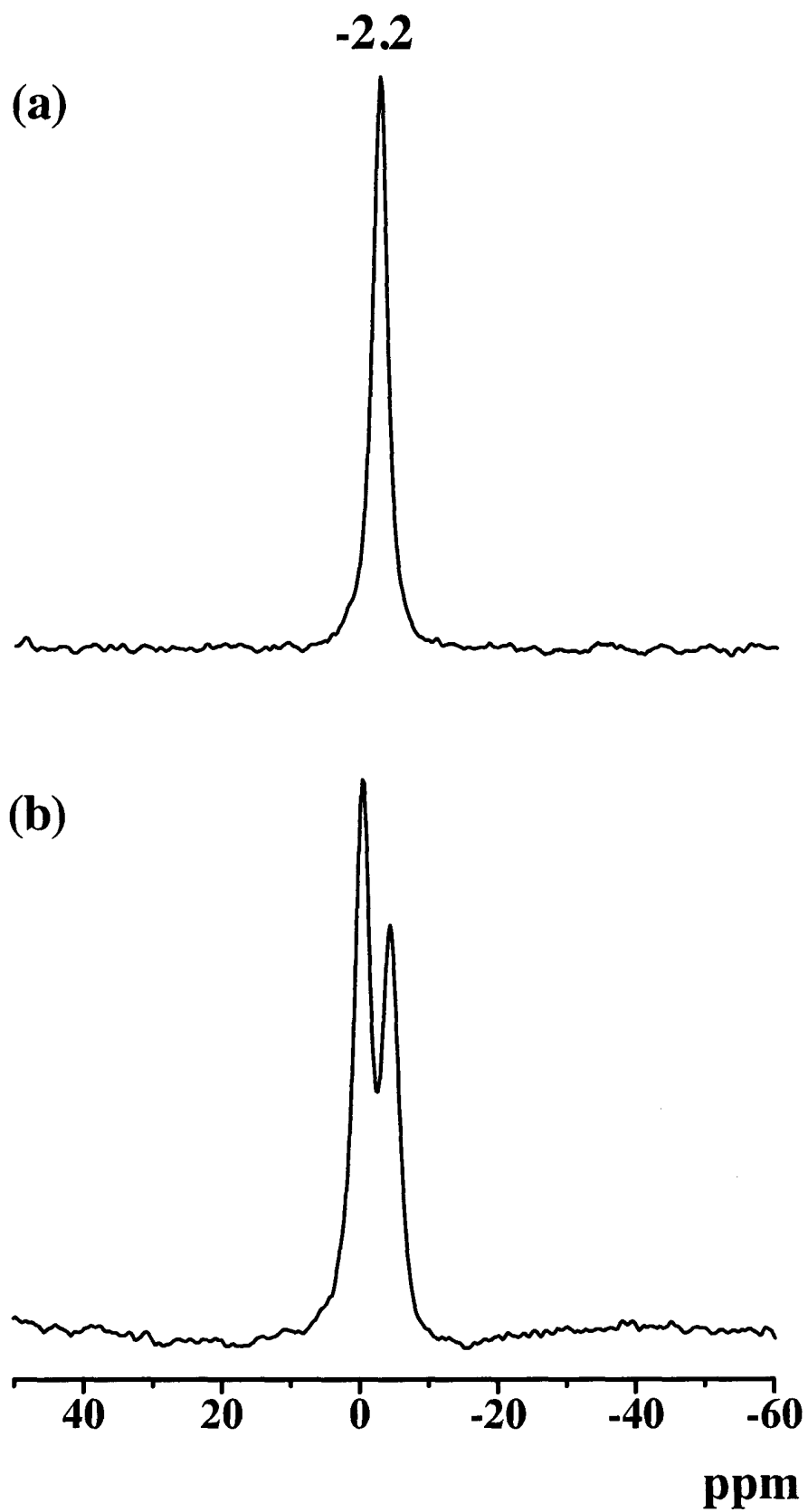


圖3-9 TMP/H-MOR沸石的<sup>31</sup>P MAS NMR光譜圖

(a)去質子偶極、(b) 沒有去質子偶極，轉速10kHz

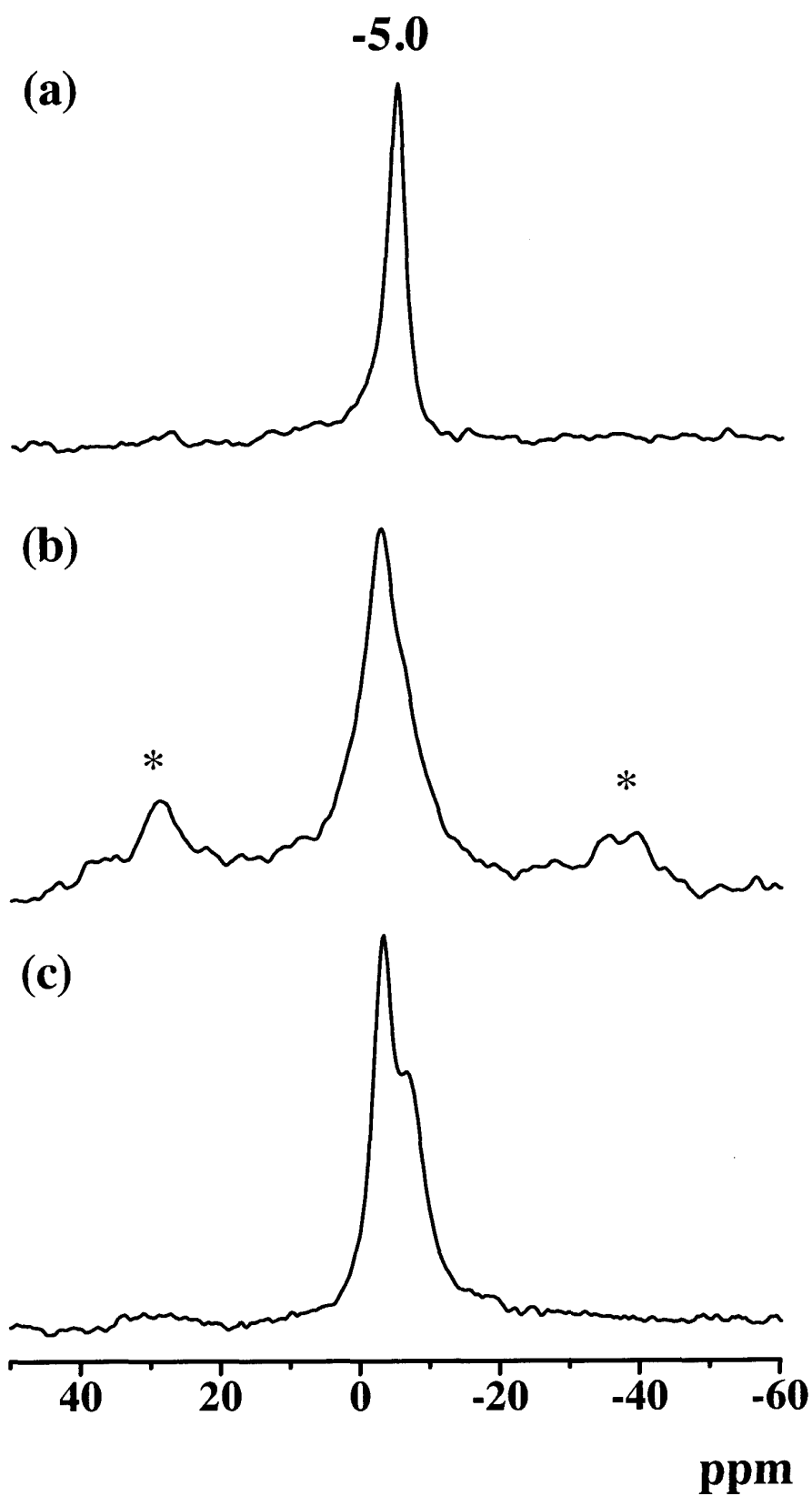


圖3-10 TMP/H-Beta沸石的 $^{31}\text{P}$  MAS NMR光譜圖(a)去質子偶極、(b) 沒有去質子偶極,轉速4kHz、(c) 沒有去質子偶極,轉速10kHz

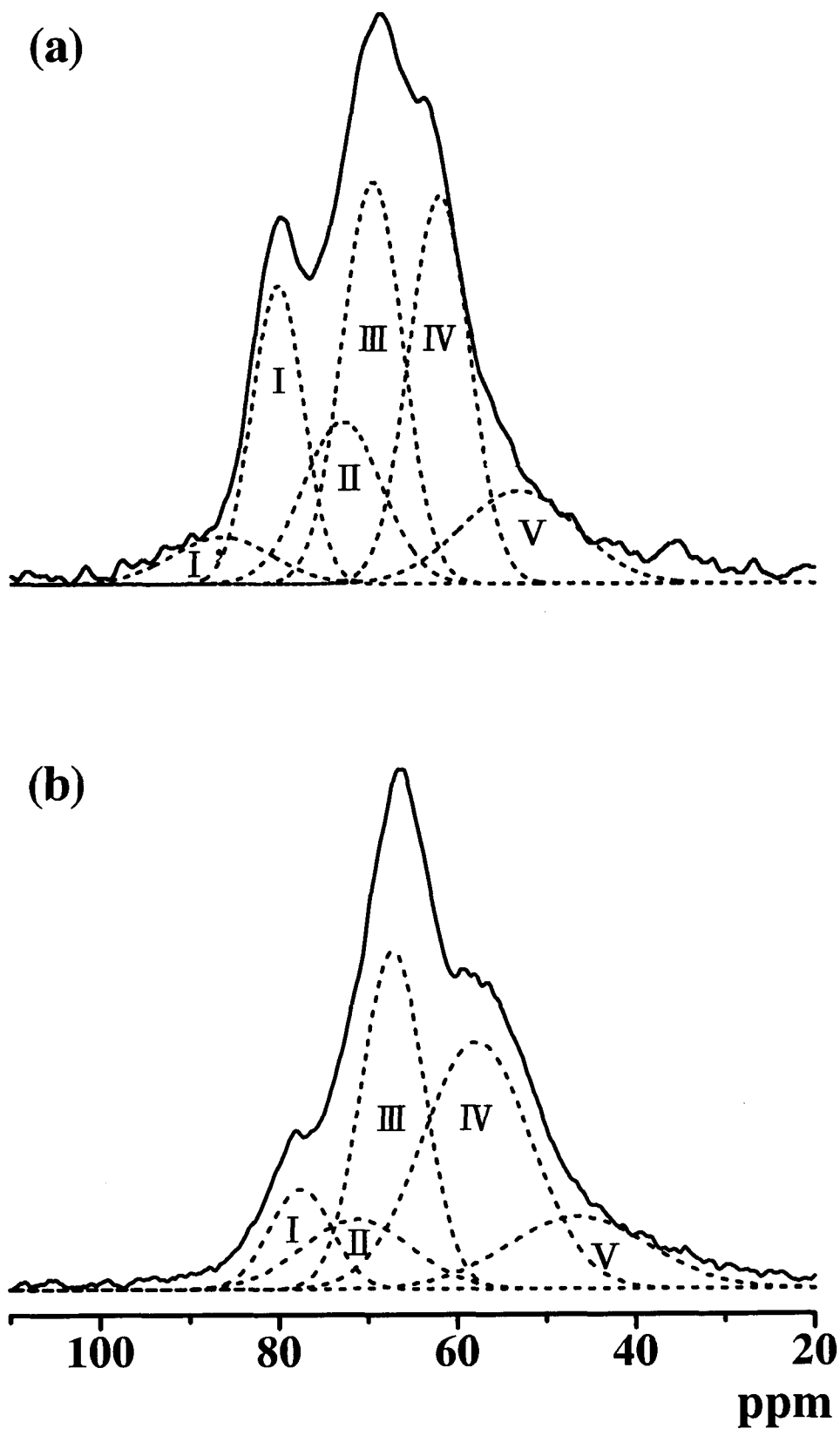


圖 3-11 去質子偶極的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 光譜圖

(a)TMPO/H-MOR、(b) TMPO/H-Beta

### 3-6 表面積及孔洞分佈測量：

表面積與孔洞分佈的結果，是將樣品在77K下進行氮氣吸附脫附所得到的吸附、脫附等溫曲線再經計算所得，表面積結果是以BET法計算，而孔洞大小分佈的結果則使用BJH法計算。

實驗所得到的吸附、脫附等溫曲線圖為相當重要的第一手資料。Brunauer、Deming、Deming and Teller (BDDT)<sup>(68)</sup>等人，曾對各種固體所得的吸附等溫曲線分成五大類，見圖3-12。型 I：典型微孔型固體(microporous solids)的吸附等溫曲線，型 II：典型無孔型固體(non-porous solids)的吸附等溫曲線，型 III：無孔型固體或巨孔型固體(macroporous solids)典型的吸附等溫曲線，型 IV：典型中孔型固體(mesoporous solids)的吸附等溫曲線，型 V：中孔型固體或微孔型固體的吸附等溫曲線。我們將著眼於第 I 型吸附等溫曲線，因為本研究的MOR及Beta 樣品之吸附等溫曲線屬於此型。

#### 3-6-1 MOR及Beta沸石之吸附脫附等溫曲線：

圖3-13 為MOR及Beta沸石之吸附脫附等溫曲線圖，(a)NH<sub>4</sub>-Beta (b)H-Beta(c) NH<sub>4</sub>-MOR(d) H-MOR，並且將所得到的孔洞資料及表面積整理於表3-4中。圖3-13所得到的吸附脫附等溫曲線圖為典型微孔型固體(microporous solids)的吸附等溫曲線(圖3-12)，由表3-4中，我們可以得到NH<sub>4</sub>-MOR及NH<sub>4</sub>-Beta經400度溫度鍛燒後的孔洞半徑、微孔的面

積、表面積、微孔的體積的值並沒有變化太多、只是些微的改變。所以在 $\text{NH}_4\text{-MOR}$ 及 $\text{NH}_4\text{-Beta}$ 變成 $\text{H-MOR}$ 及 $\text{H-Beta}$ 時，其結構上是沒有遭到破壞的。但我們從 $\text{H-Beta}$ 加入 $\text{AHF}$ 脫鋁反應後發現不論是孔洞半徑、微孔的面積、表面積、微孔的體積的值都有明顯的變化，孔洞半徑由原來的 $6.2 \text{ \AA}$  變大為 $6.6\sim 7.1 \text{ \AA}$  間，表示加入 $\text{AHF}$ 會使 $\text{H-Beta}$ 孔洞半徑變大，其餘的值微孔的面積、表面積、微孔的體積都有很明顯的變小，表示加入 $\text{AHF}$ 後其結構會有明顯的遭到破壞，但是能然保有 $\text{H-Beta}$ 的結構，我們可以從XRD圖形(圖3-14)看出來結構大體上還是存在。

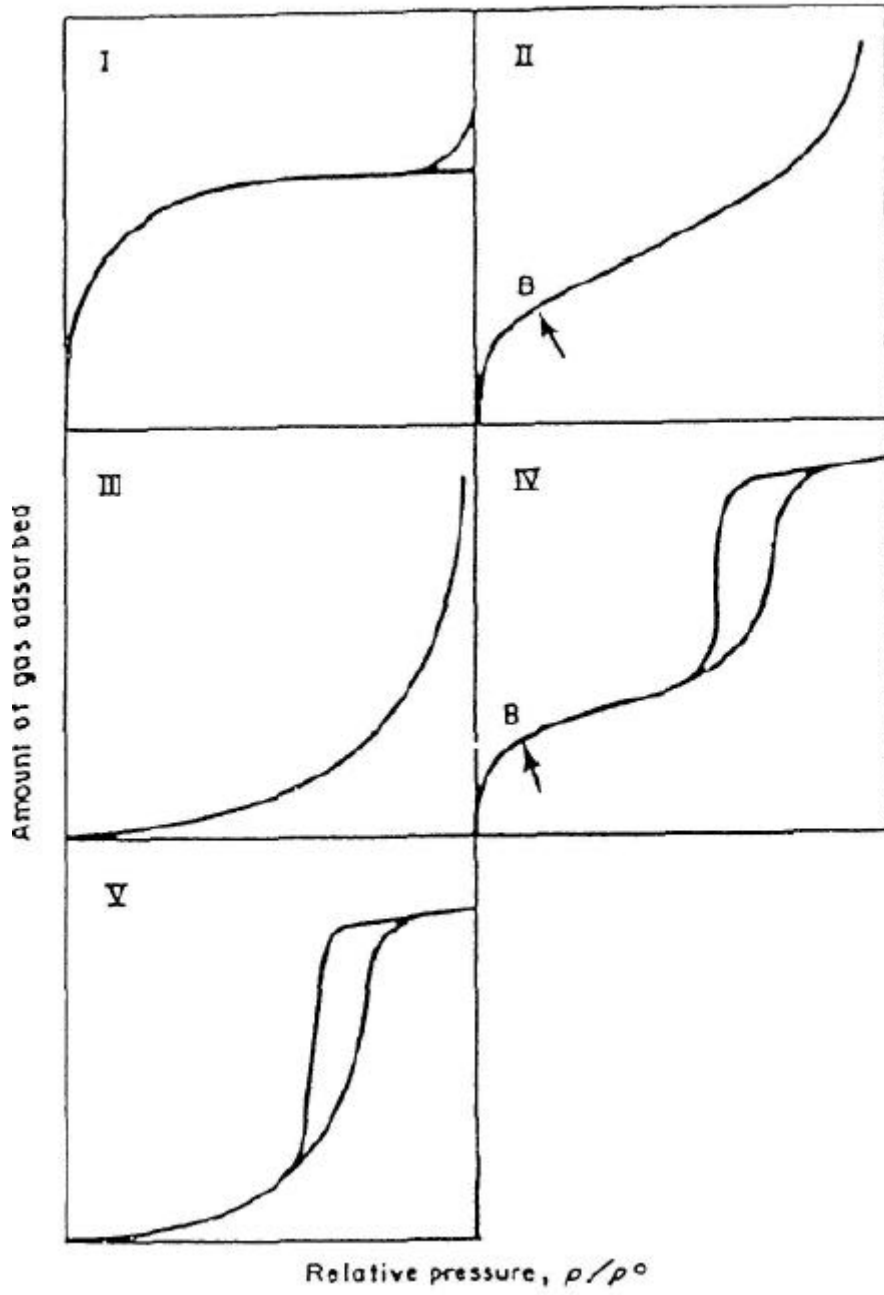


圖3-12 BDDT 的五種類型等溫吸附圖

(Brunauer, Deming, Deming and Teller)

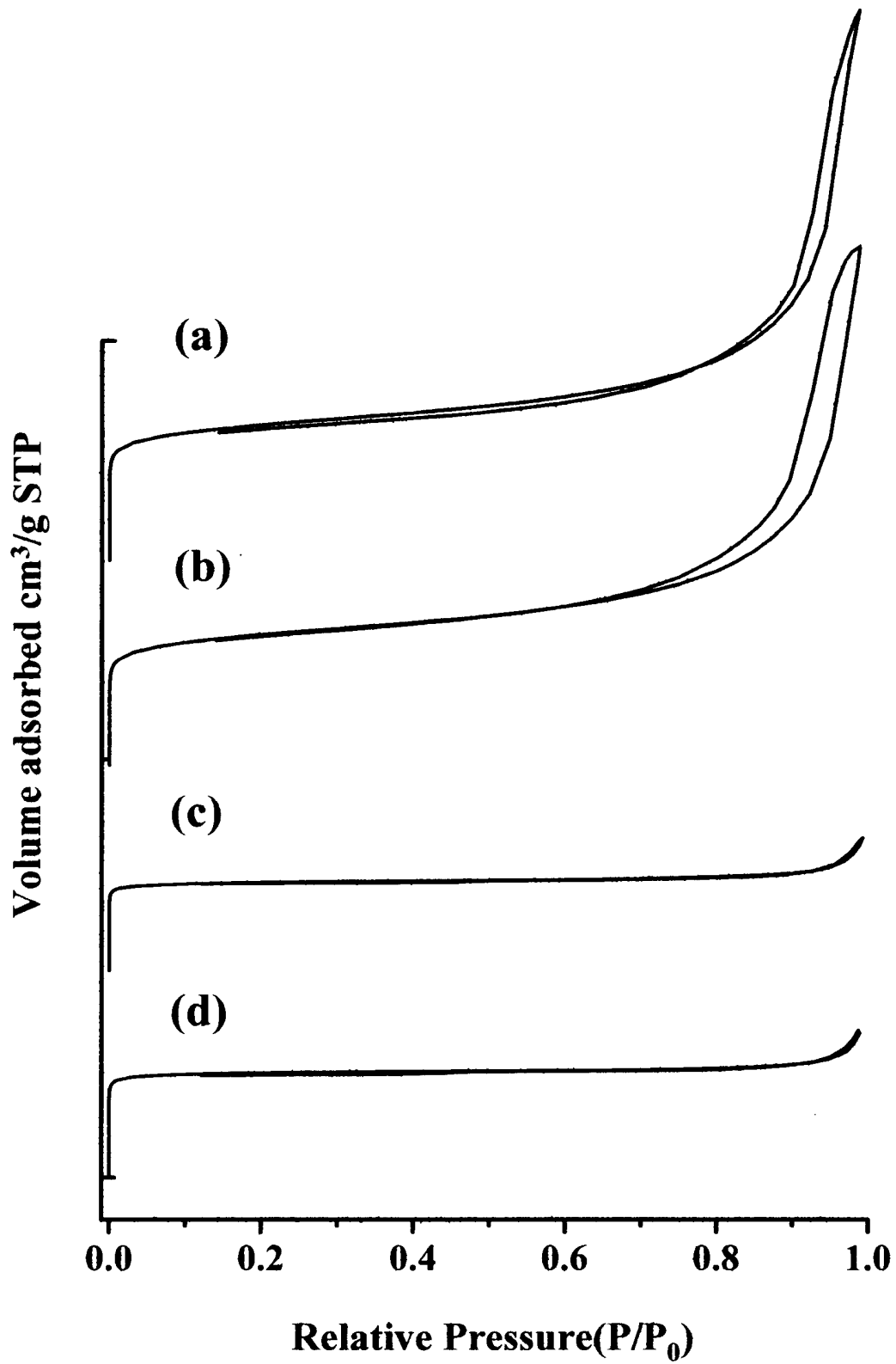


圖 3-13 MOR 和 Beta N<sub>2</sub> 等溫吸附脫附曲線(a)NH<sub>4</sub>-Beta(b)H-Beta(c) NH<sub>4</sub>-MOR(d) H-MOR

	Pore diameter (Å)	Micropore area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	External surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Micropore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> β	6.2	355.2	203.4	558.6	0.175	0.84
Hβ400	6.2	363.1	189.6	552.7	0.164	0.78
Hβ550	6.2	342.4	199.5	541.9	0.158	0.76
HβAHF0.2	6.7	166.8	115.6	282.4	0.08	0.23
HβAHF0.2(N)	7.1	103.7	115.0	218.7	0.05	0.50
HβAHF0.4	6.8	311.9	34.7	346.6	0.15	0.21
HβAHF0.4(N)	6.8	210.1	114.2	234.3	0.05	0.53
HβAHF0.8	6.6	302.5	23.2	325.7	0.14	0.20
HβAHF0.8(N)	6.7	63.8	97.8	161.6	0.03	0.41
NH <sub>4</sub> M	6.5	326.9	32.9	359.8	0.15	0.21
HM400	6.5	383.4	35.0	418.4	0.18	0.23

表 3-4 Mordenite 和 Beta 沸石 N<sub>2</sub> 等溫吸附脫附的結果



### 3-7 H-Beta/AHF的XRD 結果：

不管是H-Beta或是H-Beta/AHF 的樣品，整個反應的過程對於NH<sub>4</sub>-Beta沸石都有脫鋁的作用，所以整個結構或多或少都會受影響。為了確定經過脫鋁反應後的H-MOR 沸石結構是否仍然存在，所以對處理後的樣品進行XRD 的測試。

圖3-14 為所測得的XRD光譜圖，由 (a)到 (e)依序分別為NH<sub>4</sub>-Beta、 H-Beta、 H-Beta/0.2MAHF、 H-Beta/0.4MAHF 及H-Beta/0.8MAHF，由圖中可發現經過處理後的H-Beta 及H-Beta/AHF 其整個結構仍然存在，並不會因為脫鋁反應而使結構垮掉。

### 3-8 H-Beta/AHF 的 <sup>1</sup>H MAS NMR 光譜的結果：

圖 3-15 為除水後的 H-Beta/ 0.2MAHF 沸石所測得到的 <sup>1</sup>H MAS NMR 光譜的結果，(a)、(b)及(c)依序分別 spin-echo、TRAPDOR 及兩者相減後的圖譜，由圖 3-15(a)中可以看到四個主要的共振特徵峰，其化學位移分別為 5.6、4.6、2.2 及 1.1ppm。4.6 和 5.6ppm 為兩根很寬的共振特徵峰，其代表的化學環境為酸性的 Al-OH-Si 基(即布忍司特酸)，2.2 ppm 的共振峰，其所對應的化學環境應為的非酸性的 SiOH(末端的 SiOH 基或因結構缺陷所產生的 SiOH 基)，在圖 3-15(c) 為相減後的結果中，我們觀察到主要有四根共振特徵峰，分別化學位移為 1.1、2.5、4.6 及 5.6ppm。1.1 及 2.5ppm 其代表的化學環境為

骨架外的 Al-OH 基，4.6 及 5.6ppm 其代表的化學環境為酸性的 Al-OH-Si 基(即布忍司特酸)的位置，圖 3-15(c)中所表現出的光譜圖，只有 H 原子和 Al 原子有連結的關係，才会有訊號顯示在相減的光譜中。由圖 3-15(c)和圖 3-2(c)比較發現 H-Beta 經過 AHF 處理過有很明顯的脫鋁現象，因為圖 3-15(c)的訊號強度比圖 3-2(c)弱，代表在骨架中鋁的含量比較少。

圖 3-16 為除水後的 H-Beta/0.4MAHF 沸石所測得到的  $^1\text{H}$  MAS NMR 光譜的結果，其圖形和圖 3-15 是很相似的，差別於相減過後的圖，從圖 3-16(c)和 3-15(c)的比較，可以觀察到 H-Beta/0.4MAHF 的訊號又比 H-Beta/0.2MAHF 弱，因此可知 AHF 濃度增加後脫鋁的現象更明顯。

圖 3-17 為除水後的 H-Beta/0.8MAHF 沸石所測得到的  $^1\text{H}$  MAS NMR 光譜的結果，由圖 3-17(a)中可以看到兩個主要的共振特徵峰，其化學位移分別為 5.6ppm、2.2ppm，我們發現到 4.6ppm 這跟訊號並沒有看見，猜想可能 4.6ppm 的含量很少，相對於 5.6ppm 這根訊號比較大因此被覆蓋過去。從圖 3-17(c)中能很明顯的觀察到鋁的含量更少，因為連 4.6ppm 這根訊號幾乎看不到。

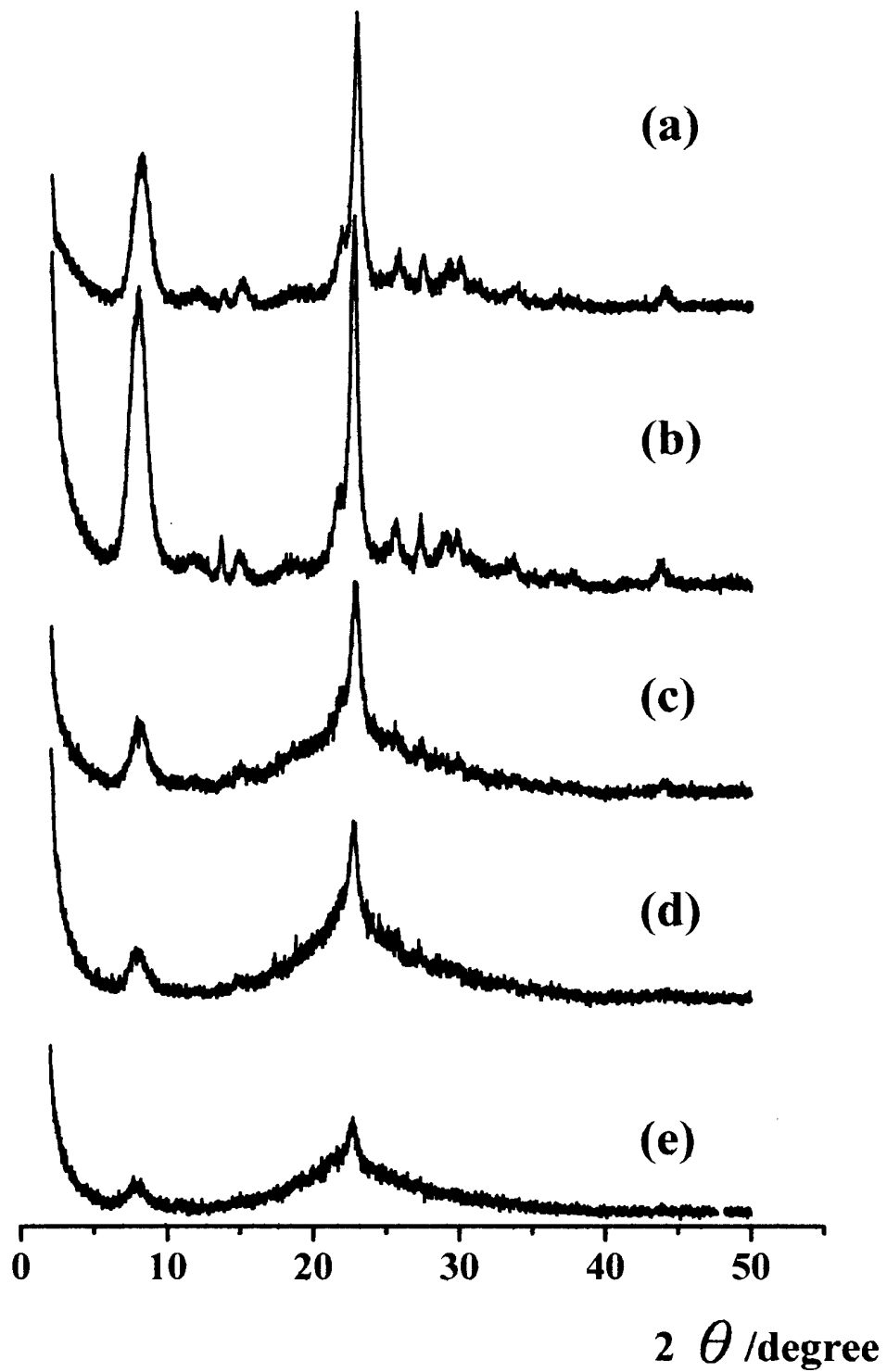


圖3-14 H-Beta 樣品的XRD 光譜(a)  $\text{NH}_4\text{-Beta}$ 、(b) H-Beta、(c) H-Beta/0.2MAHF、(d) H-Beta/0.4MAHF(e) H-Beta/0.8MAHF

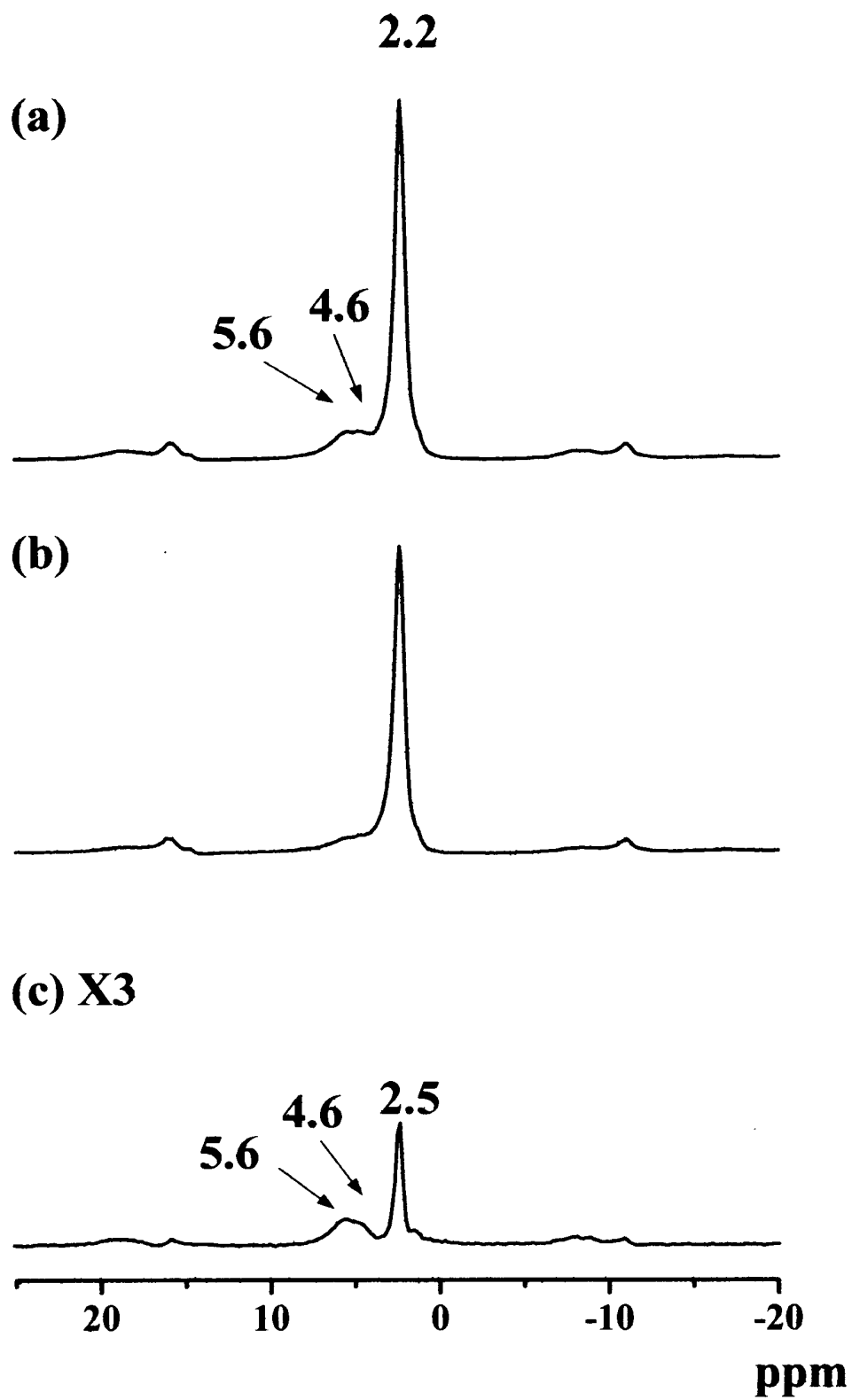


圖3-15 H-Beta/0.2MAHF沸石的<sup>1</sup>H MAS NMR光譜圖(a) spin-echo  
、(b) TRAPDOR 、(c)為(a)與(b)相減後的結果

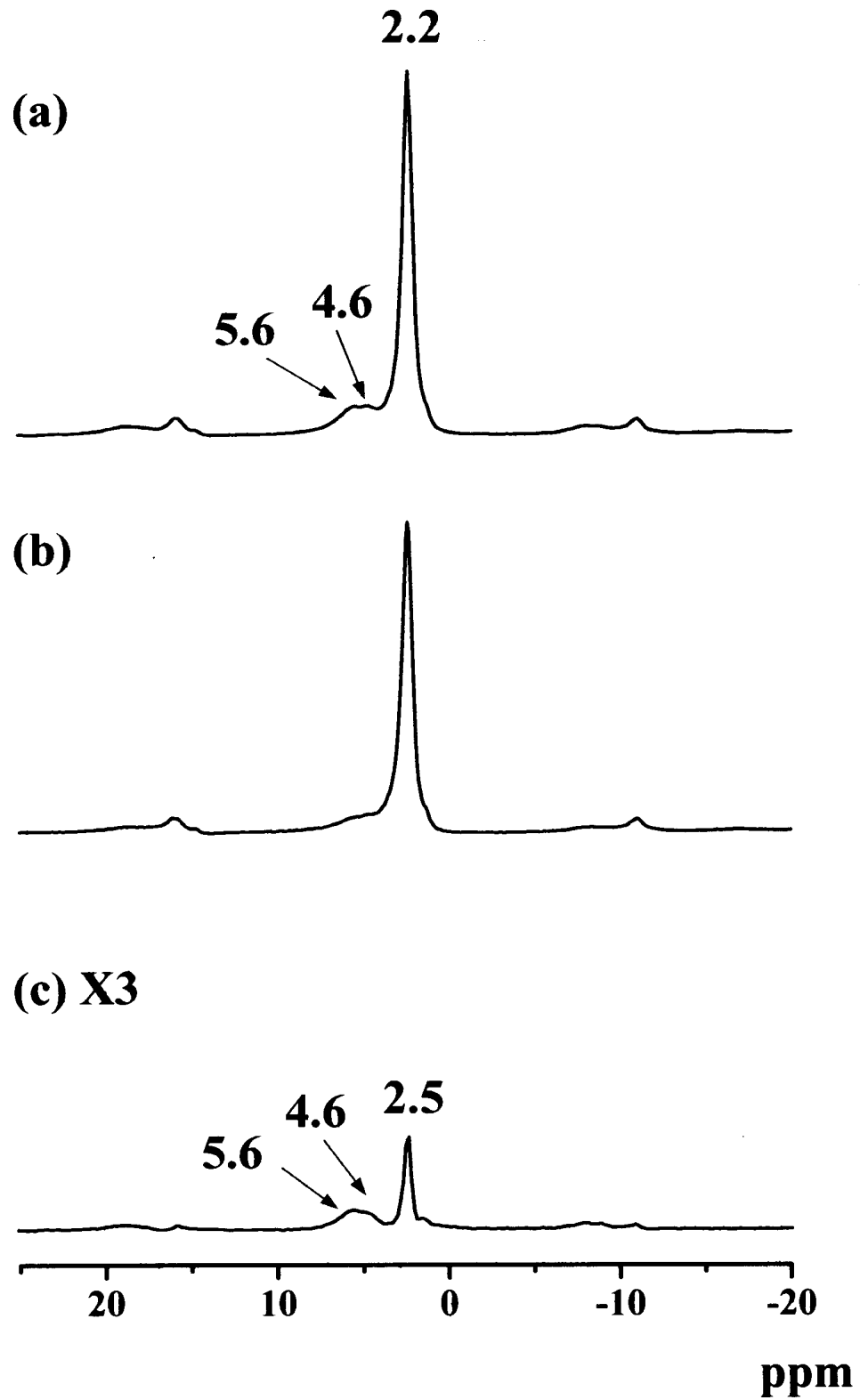


圖3-16 H-Beta/0.4MAHF沸石的<sup>1</sup>H MAS NMR光譜圖(a) spin-echo  
、(b) TRAPDOR 、(c)為(a)與(b)相減後的結果

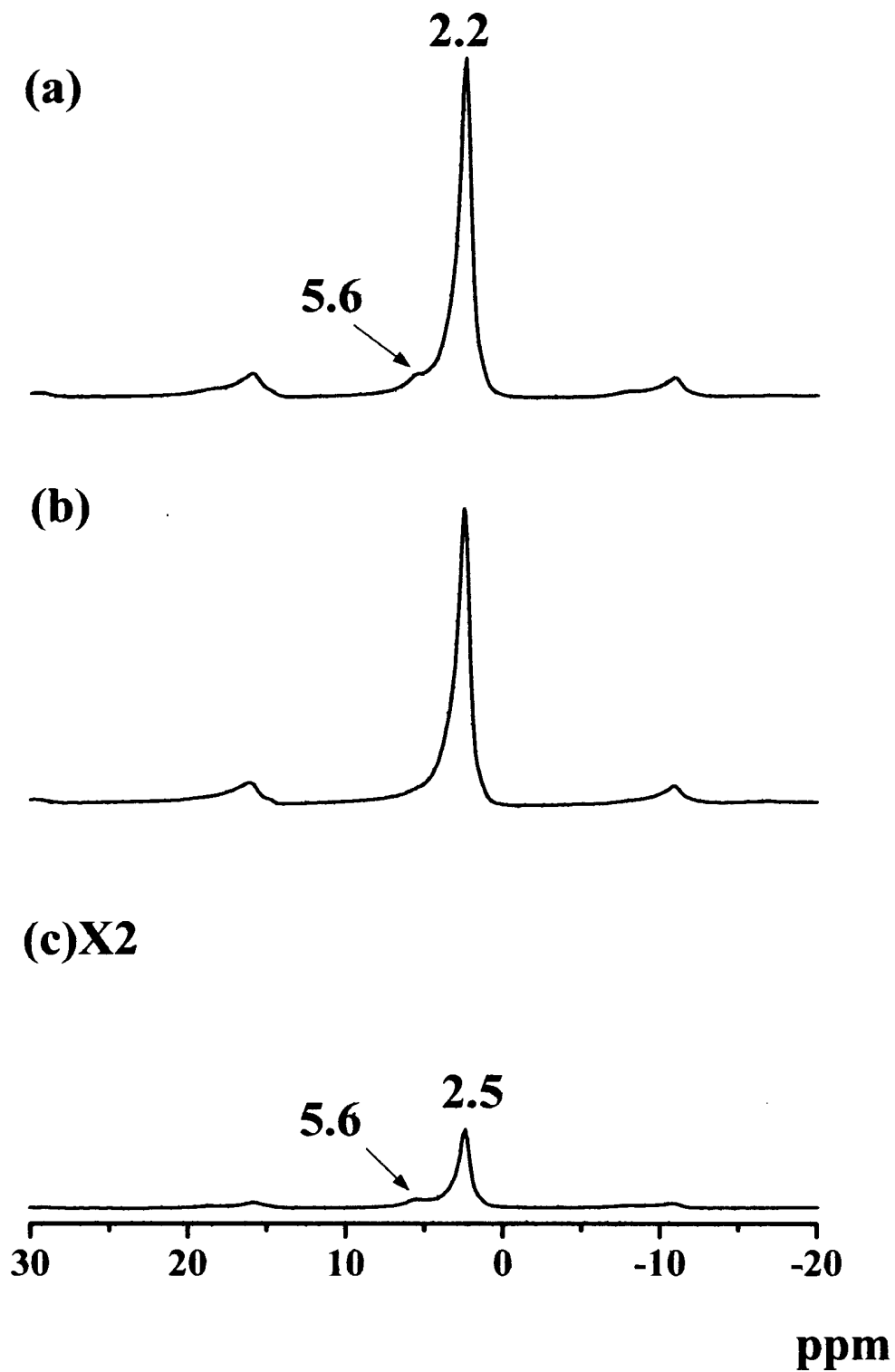


圖3-17 H-Beta/0.8MAHF沸石的<sup>1</sup>H MAS NMR光譜圖(a) spin-echo  
、(b) TRAPDOR 、(c)為(a)與(b)相減後的結果

### 3-9 H-Beta/AHF 的 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 光譜：

圖 3-18 為 H-Beta/AHF 的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 光譜圖的結果，(a) H-Beta、(b) H-Beta/0.2MAHF、(c) H-Beta/0.4MAHF、(d) H-Beta/0.8MAHF，在圖 3-18 中(b)、(c)、(d)中並沒有發現六配位的鋁存在，是因為我們在處理樣品的過程中有用熱水洗滌過，因此骨架外六配位的鋁被洗掉了，所以我們在  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 中觀測不到六配位的鋁。從(b)、(c)、(d)中很明顯的發現骨架內四配位的鋁的訊號強度有很明顯的減弱，因此可知道利用 AHF 處理過後，脫鋁的現象會隨濃度的增加而更加的明顯。

### 3-10 H-Beta/AHF 之 $^{29}\text{Si}$ MAS NMR 光譜：

圖3-19、3-20、3-21分別為 H-Beta/0.2MAHF、H-Beta/0.4MAHF、H-Beta/0.8MAHF 的 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR光譜圖，並且將計算出的矽鋁比及面積，整理於表3-5中。由表3-5中可以發現當Beta經過不同濃度的AHF處理後，可以觀察到Si/Al比率很明顯的增加，H-Beta/0.2MAHF、H-Beta/0.4MAHF、H-Beta/0.8MAHF 的矽鋁比分別為25.87、27.31、32.13，但跟ICP所測得的結果有差異。因此得知經過AHF處理後會造成脫鋁現象，當使用濃度0.2M的AHF時矽鋁比很明顯的從13.35變成25.87，變化的幅度很大，但是我們把濃度繼續增加到0.4M及0.8M後，其變化的幅度已經沒之前的明顯，只是些微的增加矽鋁比而已，可見

當濃度繼續上升時並部會使H-Beta沸石有很明顯的脫鋁現象，因此可能達到某一濃度時就部會有繼續脫鋁的的現象產生，這現象也可以從ICP得到。



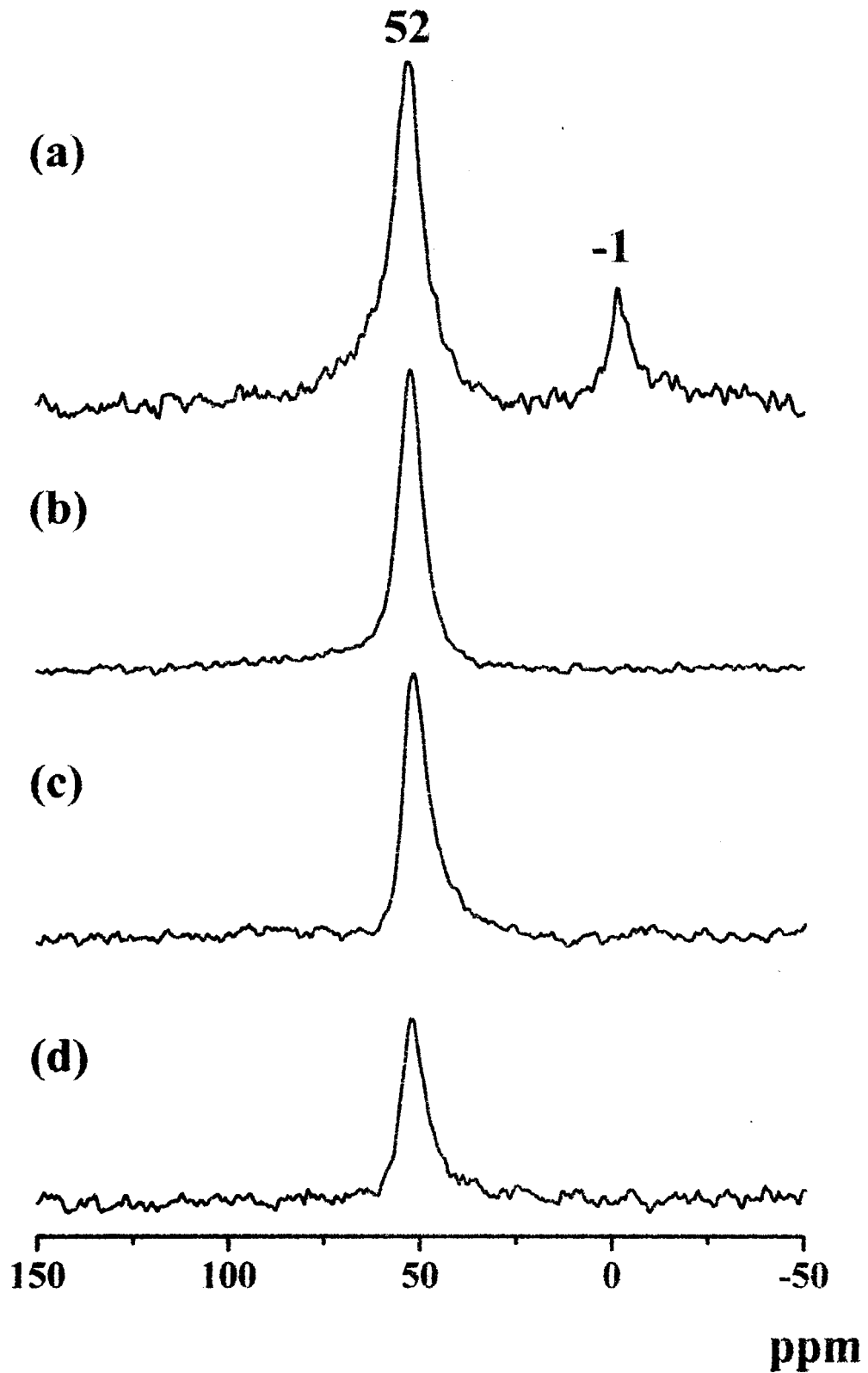


圖 3-18 為 H-Beta/AHF 的  $^{27}\text{Al}$  MAS NM 光譜圖的結果, (a) H-Beta  
(b) H-Beta/0.2MAHF、(c) H-Beta/0.4MAHF、(d) H-Beta/0.8MAHF

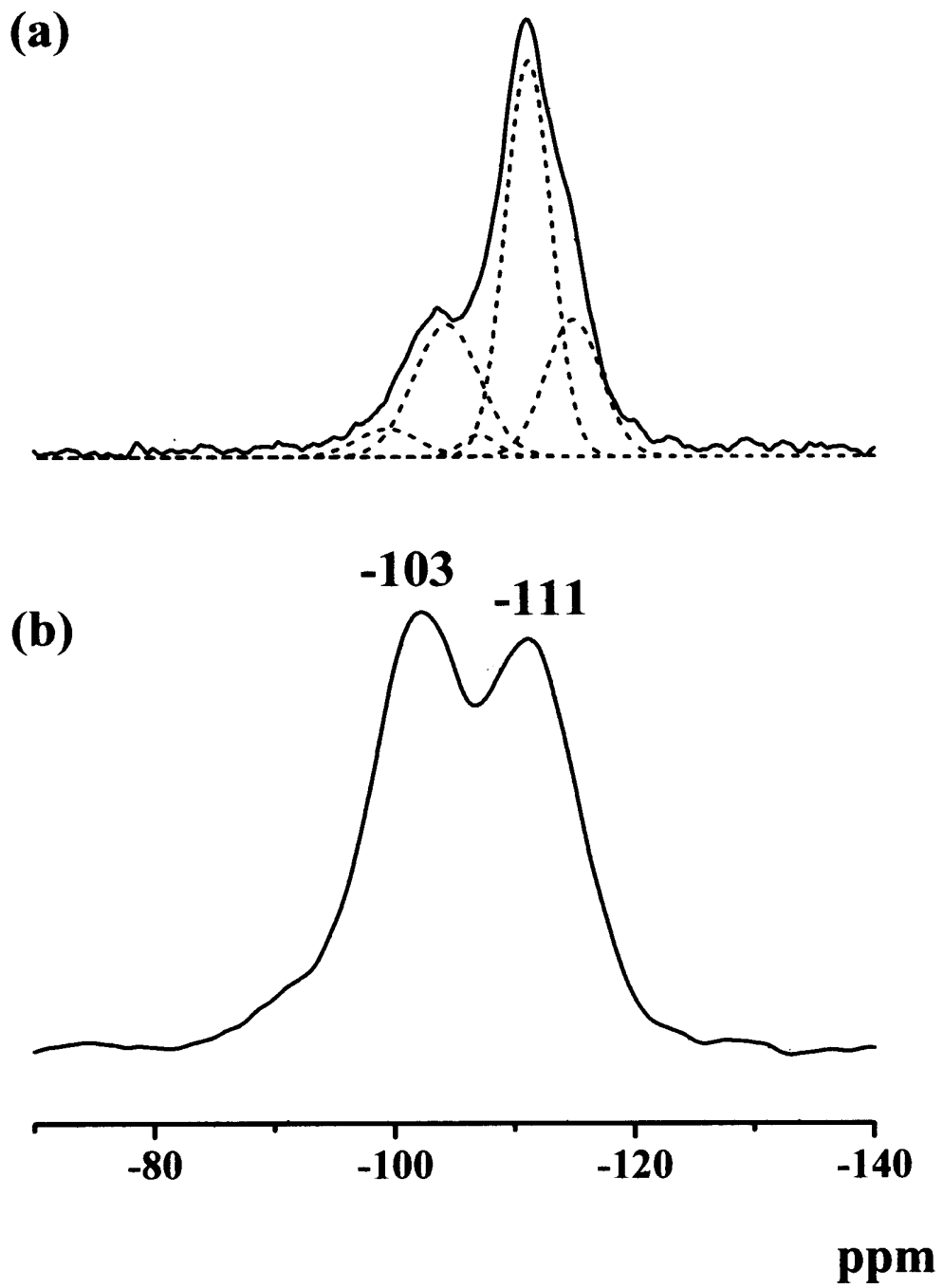


圖 3-19 H-Beta/0.2M AHF  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 光譜圖

(a)one-pluse(b)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP

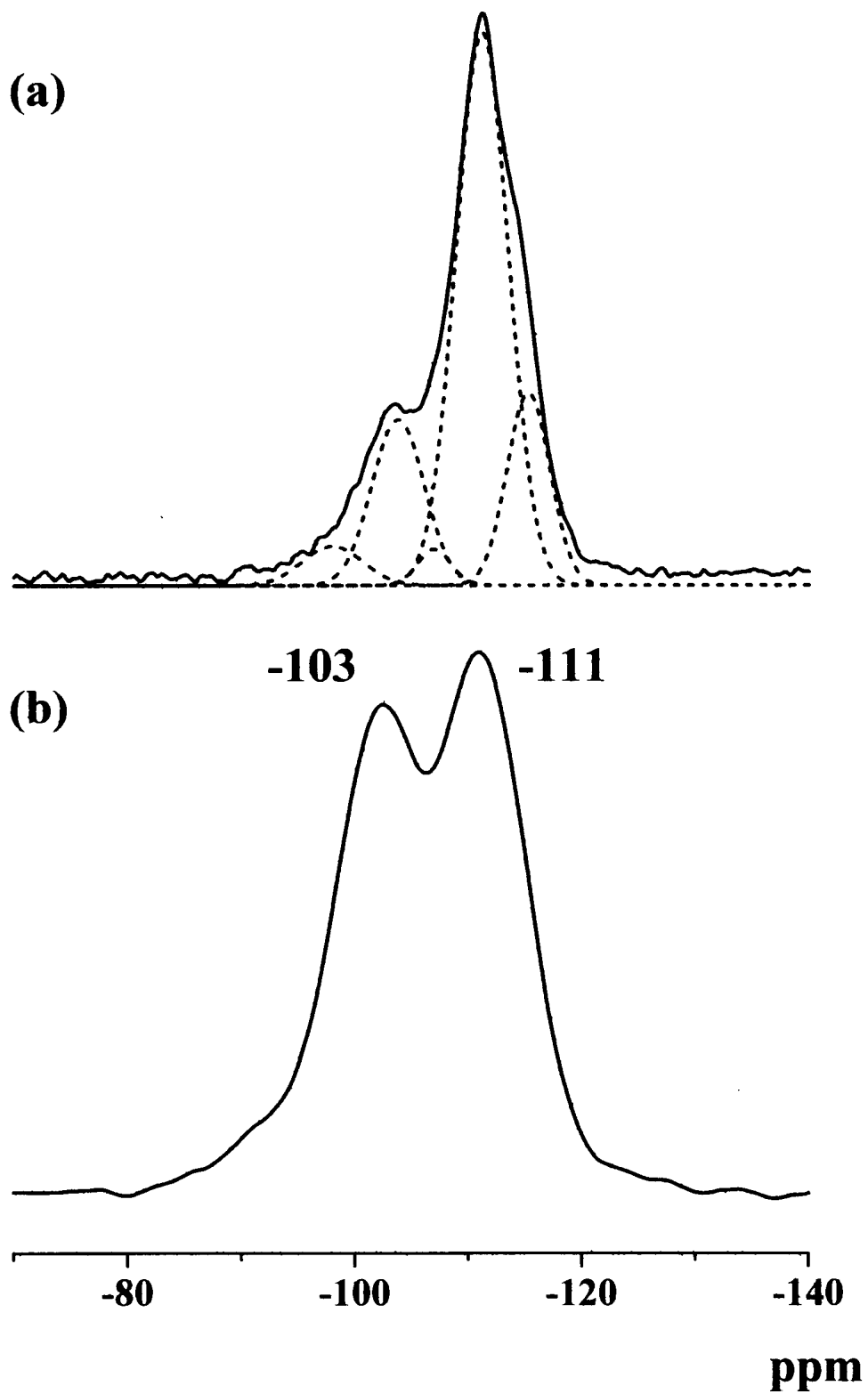


圖 3-20 H-Beta/0.4M AHF  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 光譜圖

(a)one-pulse(b) $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP

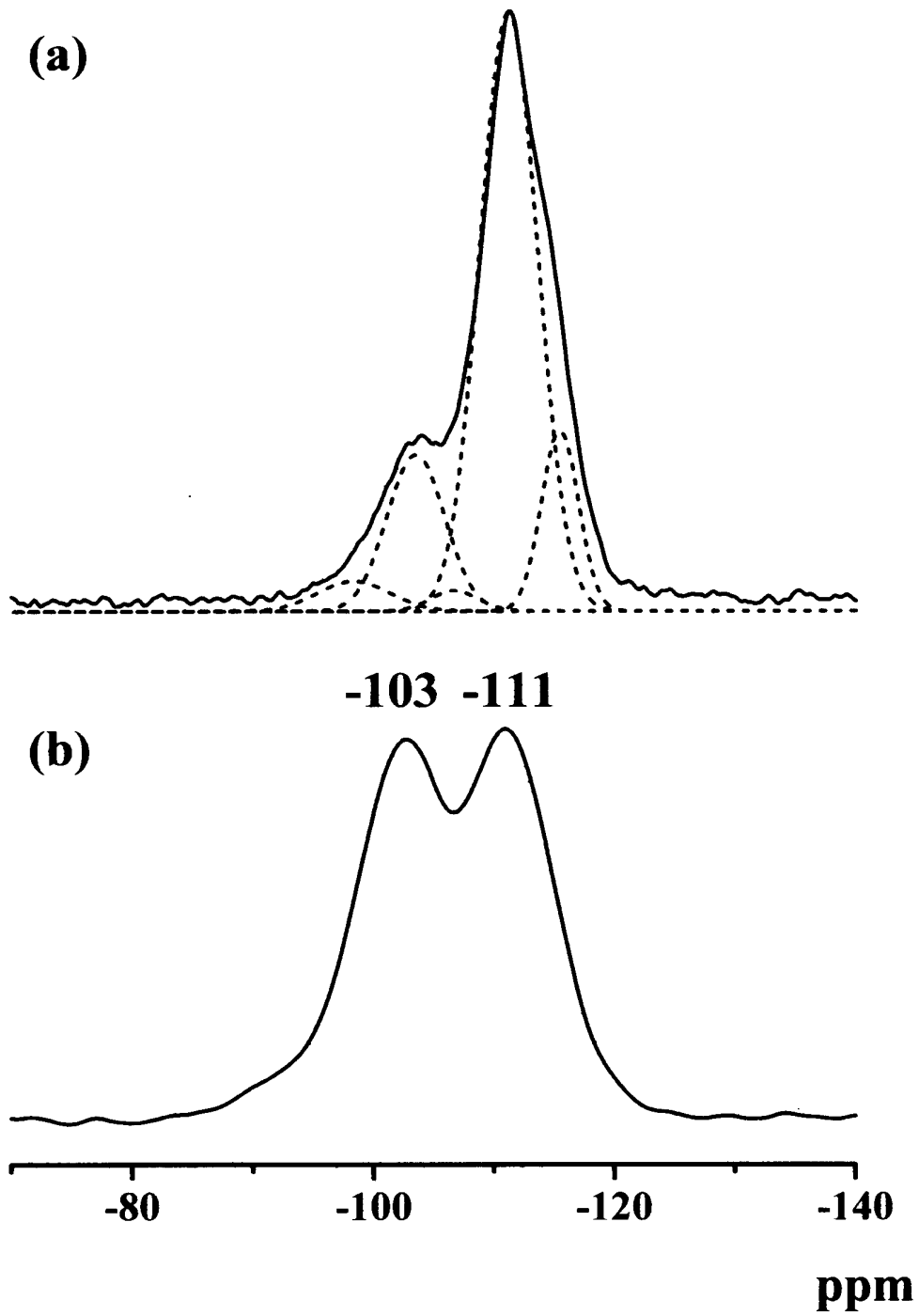


圖 3-21 H-Beta/0.8M AHF  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 光譜圖

(a)one-pulse(b)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP

	Si/Al		Si(4Si,0Al) <sub>A</sub>		Si(4Si,0Al) <sub>B</sub>		Si(3Si, 1Al)		Si(3Si,1OH)		Si(2Si,2Al)	
	ICP	Si NMR	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %
H β /0.2MAHF	68.04	25.87	-114.9	20.64	-111.2	49.13	-107	2.07	-103.7	23.51	-99.4	4.66
H β /0.4MAHF	71.12	27.31	-115.3	16.72	-111.2	58.48	-107	2.47	-103.8	17.52	-98	4.81
H β /0.8MAHF	73.61	32.12	-115.5	12.49	-111.2	64.71	-106.7	1.84	-103.5	16.85	-98.4	4.1

表 3-5 Beta/AHF 沸石 <sup>29</sup>Si MAS NMR 的結果

### 3-11 H-Beta/AHF/TMPO的<sup>31</sup>P MAS NMR光譜：

圖3-22為H-Beta/AHF/TMPO的<sup>31</sup>P MAS NMR光譜(a)、(b)分別為H $\beta$ /0.4AHF/TMPO及H $\beta$ /0.8AHF/TMPO。利用高斯(Gaussian)線型對重疊的譜線加以分解(deconvolution)的結果和不同位置的面積比例整理在表3-6中。我們可以分出五根特徵峰和H-Beta/TMPO是相似的。把表3-6和表3-6比較發現，加了AHF後在位置I有些微的往低磁場位移，比H-Beta/TMPO位置I約位移了2ppm左右，可見在經AHF位置I的酸性強度變強了，但是在位置III反而向高磁場方向位移了約5ppm左右，可見位置III的酸性強度減弱了，像其餘的位置II及位置IV並沒有較大的改變，可見酸性強度是不變的，雖然有些酸性強度增加了，但是酸性量並沒有增加，像位置I、位置II及位置IV的酸性含量比率降低了，反而在位置III的酸含量比率提高很多。這樣酸性含量及酸性比率的改變可能對於一些催化系統有更加的反應性。因此我們得到經由AHF脫鋁反應後會改變沸石原本的酸性強度大小及酸性含量。

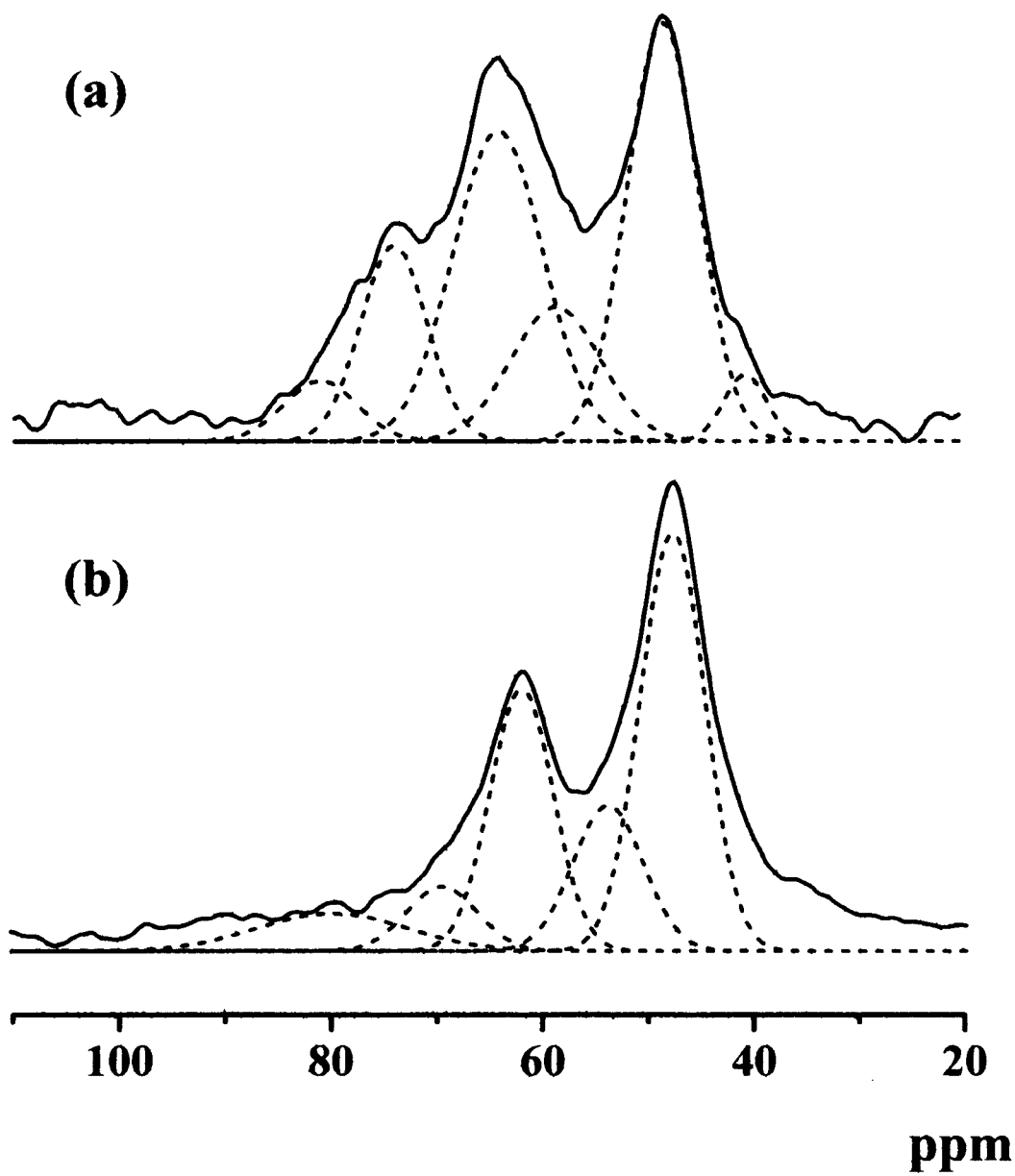


圖 3-22 去質子偶極的  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 光譜圖

(a)  $\text{H}\beta/0.4\text{AHF/TMPO}$ 、(b)  $\text{H}\beta/0.8\text{AHF/TMPO}$

表 3-6 H $\beta$ /0.4AHF/TMPO 和 H $\beta$ /0.8AHF/TMPO 的 TMPO/ Brønsted acid

的  $^{31}\text{P}$  的化學位移

	I		II		III		IV		V	
	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %	Chemical shift	Area %
H $\beta$ /0.2AHF/TMPO	79.24	4.85	72.3	14.17	62.5	26.63	57	14.18	46.9	32.63
H $\beta$ /0.4AHF/TMPO	79.9	8.89	69.6	7.12	62.1	30.56	56.8	16.01	47.7	42.11



## 第四章 結論

1. H-MOR及H-Beta和TMPO及TMP反應的結果，可知道使用TMPO當探測分子時可以得到的是布忍司特酸強度的分佈而使用TMP當探測分子所探測到的酸性只能得到平均酸性強度而無法酸性位置的相對強度。
2. H-MOR和TMPO反應後，我們得到5種不同的TMPO/布忍司特酸(Brønsted acid)化合物而H-Beta只得到4種不同的TMPO/布忍司特酸(Brønsted acid)化合物。
3. 從TMPO/H-MOR的磷NMR光譜的每個TMPO/布忍司特酸位置的化學位移值都些微地高於TMPO/H-Beta，並且TMP/H-MOR的磷NMR光譜的平均酸性的化學位移也是高於TMP/H-Beta，因此我們可以推斷H-MOR的酸性強度比H-Beta強。
4. 從以上結果我們可以知道TMPO相對於TMP為一個較優的探測分子。
5. H-Beta 和AHF反應會有很明顯的脫鋁的現象產生，但是脫鋁的多寡並不會隨著AHF濃度的增加而成正比。
6. 我們得到經由AHF脫鋁反應後會改變沸石原本的酸性強度大小及酸性含量。

## 參考文獻

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 578.
2. 吳榮宗,工業觸媒概論,增訂版,國興出版社,1989.
3. 王奕凱,邱宗明,李秉傑合譯,非均勻系催化原理與應用,國立編譯館,渤海堂文化公司,台北,1993.
4. Breck, D. W. “*Zeolite Molecular Sieves*”, Wiley :New York, 1974.
5. Farneth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 615.
6. 國立台灣大學化學系 , 蔡佳龍碩士論文 , 88 年6 月
7. McVain, J. W. “*The Sorption of Gases and Vapors by solids*”,Ruthedge and Sons, London, Chapter 5 **1932**.
8. Bennett, J. M.; Blackwell, C. S.; Cox, D. E. *Interzeolite Chemistry*,Am. Chem. Soc. Symp. Ser.218, American Chemical Society,Washington, D. C., **1983**.
9. Meier, W. J.; Olson D. “*Atlas of Zeolite Structure types*” ,Butterworths, London, **1987** and **1992**.
10. Meier, W. M. “The crystal structure of mordenite (ptilolite) ”, *Z. Kristallogr.*, **1961**, 115, 439.
11. Parikh, P.A.; Subrahmanyam, N.; Bhat, Y.S.; Halgeri, A.B. *J. Mol.*

- Catal.* **1994**, 88, 85.
12. Maache, M., Janin, A., Lavally, J.C., and Joly, J.F. *Zeolites* **1993**, 13, 419.
13. Apellian, M.R.; Fung, A.S.; Kennedy, G.J.; Degnan, T.F. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16577.
14. Weitkamp, J.; Sakuth, M.; Chen, C.; Ernst, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1908.
15. Bowes, E.; Pelrine, B.P. *US Patent* **1983**, 4388177.
16. Beyerlein, R.A.; Kugler, E.L.; Tunison, M.E.; Vaughan, D.E.W. EP Patent 1991, 0259526B1.
17. Apelian, M.R.; Degnan, T.F. ; Fung, A.S.; Kennedy, G.J. *US Patent* **1993**, 5200,168
18. Apelian, M.R.; Degnan, T.F. *US Patent* **1993**, 5238677.
19. Mehring, M.; “*High Resolution NMR of Solids*, ” Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
20. Ernst, R.R.; Bodenhausen, G.; Wokann, A. “*Principle of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*” , Clarendon :Oxford, **1987**.
21. Blum, K. “*Density Matrix Theory and Applications*”, Plenum: New

- York, **1981**.
22. Brink, D.M.; Satchler, G.R. “*Angular Momentum*”, University Press:  
Oxford, **1962**.
23. Bloembergen, N.; Purcell, E. M.; Pound, R. V. *Phys. Rev.* **1948**, 73,  
679.
24. Rose, M. E. “*Elementary Theory of Angular Momentum*”, Wiley:  
New York, **1957**.
25. Jacobs, W. P. J. H.; de Haan, J. W.; van de Ven, L. J. M.; van Santen,
26. Engelhard, G.; Michel D. “*High-Resolution Solid-State NMR of  
Silicates and Zeolite*”, John Wiley & Son Ltd., **1987**.
27. Ripmeester, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2925.
28. Lunsford, J. H.; Rothwell, W. P.; Shen, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**,  
107, 1540.
29. Earl, W. L.; Tritz, P. O.; Gibson, A. A.; Lunsford, J. H.; *J. Phys.  
Chem.* **1987**, 91,2091.
30. Jacobs, W. P. J. H.; de Haan, J. W.; van de Ven, L. J. M.; van Santen,  
*R.A.J. Phys. Chem.* 1993,97,10394.
31. Meinhold, R. H.; Parker, L. M.; Bibby, D. M. *Zeolites* **1986**,6,491.
32. Dawson, W. H.; Kaiser, S. W.; Ellis, P. D.; Inners, R. R. *J. Phys. Chem.*

- 1982**, 86, 867.
33. Michel, D.; Germanus, A.; Pfeifer, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1982**, 78, 237.
34. Haw, J. F.; Chuang, I. S.; Hawkins, B. L.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7206.
35. Coster, D.; Blumenfeld, A. L.; Fripiat, J. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6201
36. Maciel, G. E.; Haw, J. F.; Chuang, I. S.; Hawkins, B. L.; Early, T. A.; McKay, D. R.; Petrakis, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5529.
37. Van Eck, E. R. H.; Mass, W. E. J. R.; Veeman, W. S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 428.
38. Fyfe, C. A.; Muler, K. T.; Grondey, H.; Wong-Moon, K. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13484.
39. Beck, L. W.; White, J. L.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9657.
40. Deng, F.; Du, Y.; Ye, C.; Wang, J.; Ding, D.; Li, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15208.
41. Fyfe, C. A.; Wong-Moon, K. C.; Huang, Y.; Grondey, H.; Muler, K. T.; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8707.

42. Grey, C. P.; Vega, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8232.
43. Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Schwieger, W. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 62.
44. Hunger, M. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 1.
45. Beck, L. W.; Haw, L. F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1075.
46. Beck, L. W.; White, J. L.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9657.
47. Hunger, M.; Ernst, S.; Steuernagel, S.; Weitkamp, J. *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 349.
48. Bronnimann, C. E.; Chuang, I. S.; Hawkins, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1562.
49. Pfeifer, H.; Freude, D.; Hunger, M.; *Zeolites*, **1985**, *5*, 274.
50. Hunger, M.; Freude, D.; Pfeifer, H.; *Catal. Today*, **1988**, *3*, 507.
51. Brunner, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 165.
52. Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H. *Z. Phys. Chem. (NF)* **1987**, **152**, 171.
53. Brunner, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3957.
54. Hunger, M.; Freude, D.; Pfeifer, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 657.

55. M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 6(1996)1. M.  
Hunger, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 39(1997)345.
56. L. W. Beck, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1076.
57. F. Deng, Y. Yue and C. Ye, *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 5252.
58. J. A. van Bolhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum,  
A. P. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (2000) 12842.
59. K. J. Chao, S. P. Sheu, L. H. Lin, M. J. Genet, M. H. Feng, *Zeolites*  
18 (1997) 18.
60. C. B. Darrt, M. E. Davis, *Catal. Today*, 19 (1994) 151.
61. W. P. Rothwell, W. Shen, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 106  
(1984) 2452.
62. J. H. Lunsford, *Top Catal.*, 4 (1997) 91.
63. B. Zhao, H. Pan, J. H. Lunsford, *Langmuir*, 15 (1999) 2761.
64. H. -M. Kao, C. P. Grey, *Chem. Phys. Lett.*, 259 (1996) 459.
65. E. F. Rakiewicz, A. W. Peters, R. F. Wormsbecher, K. J. Sutovich, K.  
T. Mueller, J.
66. L. W. Beck, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1076.
67. J. P. Osegovic, S. Drago, *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 147.
68. Hunger, M. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1996, 6, 1.

69. 王奕凱,邱宗明,李秉傑合譯,非均勻系催化原理與應用,國立編譯館,渤海堂文化公司,台北,1993.
70. E. P. Barrett, L. S. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1951)373.
71. S. J. Gregg. K. S. W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed.,Academic press, New York, NY,(1982).
72. J. H. Lunsford, *Top Catal.*, 4 (1997) 91.