

國立中央大學

化學研究所

碩士論文

固態核磁共振於沸石 Y 經脫鋁及氟化後之
鑑定與其機制探討

Solid State NMR Studies of Y zeolite
Dealuminated with Ammonium
Hexafluorosilicate

研究生：張白青

指導教授：高憲明 博士

中華民國九十五年七月



國立中央大學圖書館 碩博士論文電子檔授權書

(95 年 7 月最新修正版)

本授權書所授權之論文全文電子檔(不包含紙本、詳備註 1 說明)，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： 論文投稿中
() 同意 (二年後開放)，原因是： _____
() 不同意，原因是： _____

以非專屬、無償授權國立中央大學圖書館與國家圖書館，基於推動「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、微縮、光碟及其它各種方法將上列論文收錄、重製、公開陳列、與發行，或再授權他人以各種方法重製與利用，並得將數位化之上列論文與論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

研究生簽名： 張白青 學號： 93223035

論文名稱： 固態核磁共振於沸石 Y 經脫鋁及氟化後之鑑定與其機制探討

指導教授姓名： 高憲明 博士

系所： 化學所 博士班 碩士班

日期：民國 九十六 年 七月 二十 日

備註：

1. 本授權書之授權範圍僅限電子檔，紙本論文部分依著作權法第 15 條第 3 款之規定，採推定原則即預設同意圖書館得公開上架閱覽，如您有申請專利或投稿等考量，不同意紙本上架陳列，須另行加填聲明書，詳細說明與紙本聲明書請至 <http://thesis.lib.ncu.edu.tw/paper.htm> 查閱下載。
2. 本授權書請填寫並親筆簽名後，裝訂於各紙本論文封面後之次頁（全文電子檔內之授權書簽名，可用電腦打字代替）。
3. 請加印一份單張之授權書，填寫並親筆簽名後，於辦理離校時交圖書館（以統一代轉寄給國家圖書館）。
4. 讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

中文摘要

在本文中使用三種不同陽離子型態的 Y 沸石，以六氟矽酸銨 $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AHFS) 作為脫鋁反應試劑。並使用 ^{27}Al 、 ^{19}F 、 ^{23}Na 等多項核種的魔角旋轉核磁共振 (MAS NMR)，以及雙頻共振如 TRAPDOR、REDOR 等實驗作為主要研究技術。實驗結果證明在有無調整溶液 pH 值條件下，都會進行脫鋁反應，但在沸石結構的保存情況以及 MAS NMR 的結果中有很大的不同。而脫鋁反應會影響骨架外的鋁的型態，而生成不同的氟鋁化合物。首先在 HY 沸石方面，在經過 AHFS 處理後，可在 ^{27}Al MAS NMR 觀察到四配位的鋁會脫離骨架而形成骨架外的六配位鋁化物，對應 ^{19}F MAS NMR 則位於 -141 ppm 乃是屬於 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 化合物。在調整溶液 pH 值於 6-7 的情況下，所產生的主要產物為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 化合物，而在未經過調整溶液 pH 值的情況下，除了 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之外還產生另外的結構，經過鑑定後確定為 NH_4AlF_4 化合物。其對應於 ^{27}Al MAS NMR 結果為位於 -20 ppm 至 -90 ppm 的極寬之訊號，對應於 ^{19}F MAS NMR 則是觀察到兩個訊號峰，分別處於 -151 ppm 以及 -166 ppm. 而該訊號的產生需在 AHFS 反應劑量為 $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_{\text{HY}} > 0.4$ 。其次，在 NaY 沸石方面，在經過 AHFS 處理後，依然可在 ^{27}Al MAS NMR 觀察到四配位的鋁會脫離骨架而形成骨架外的六配位鋁化物。除了觀察到 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 化合物之外，在不經過調整溶液 pH 值的情況下，在 ^{19}F MAS NMR 光譜上的主要訊號為位於 -190 ppm 屬於 Na_3AlF_6 化合物的訊號峰，以及一新的訊號峰位於 ^{19}F MAS NMR 中的 -158 ppm 位置。該訊號峰同時在有無經過調整溶液 pH 值的情況，尤其在調整溶液 pH 值於 6-7 的情況下，該產物訊號峰為 ^{19}F MAS NMR 上主要的訊號，經過雙頻共振技術確定其為 Na_xAlF_y 化合物。第三部分，在 NH_4Y 沸石方面，經過 AHFS 處理後，可在 ^{27}Al MAS NMR 觀察到四配位的鋁會脫離骨架而形成骨架外的六配位鋁化物。在經過調整溶液 pH 值的情況下，即使在 AHFS 反應劑量

較高時，仍可在 XRD 繞射圖譜中觀察到其結構依然保持完好。在反應過後所產生的主要化合物為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。而在不經過調整溶液 pH 值的情況下，除了 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 化合物之外，由 ^{19}F MAS NMR 觀察到產物中將包含較多種的 $\text{AlO}_{6-x}\text{F}_x$ 化合物。

Abstract

The dealumination of Y zeolites with different cations by ammonium hexafluorosilicate (i.e., $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, AHFS) treatment was investigated by ^{27}Al and ^{19}F magic angle spinning (MAS) NMR, combined with double resonance MAS NMR. Our results demonstrated that the operating conditions of AHFS dealumination, that is, with and without pH adjustment, strongly affect the amount, state, and nature of extraframework aluminum species (EFAI). Different aluminum fluoro-complexes after dealumination were detected. First, for AHFS treated HY with pH adjustment, XRD revealed that tetrahedral aluminum was expelled from the zeolitic framework, resulting in the formation of $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, which was evident from the peak at 0 ppm in the ^{27}Al MAS NMR and at -141 ppm in the ^{19}F MAS NMR. Without pH adjustment, we observed that the Y zeolite structure were progressively destroyed with increasing the amounts of AHFS. Besides $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, another phase structure was observed and identified as NH_4AlF_4 by XRD and MAS NMR. A new broad powder pattern spreads from -20 to -90 ppm (NH_4AlF_4) is observed at $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_{\text{HY}} > 0.40$. The NH_4AlF_4 crystalline phase observed exhibited two ^{19}F resonance peaks at -151 ppm and -166 ppm, which are assigned, for the first time, to the fluorine atoms in the terminal Al-F and bridging Al-F-Al groups, respectively.

Secondly, for AHFS treated NaY with pH adjustment, MAS NMR revealed that tetrahedral aluminum was expelled from the zeolitic framework, resulting in the formation of Na_3AlF_6 , which shows the characteristic peaks at -1.7 and -10 ppm in the ^{23}Na MAS NMR and at -190 ppm in the ^{19}F MAS NMR spectra. Without pH adjustment, the Y zeolite structure was again destroyed with increasing the amount of AHFS. A new Na_xAlF_y structure was observed with ^{19}F MAS NMR for both treatments.

Finally, for AHFS treated NH_4Y with pH adjustment, XRD revealed that tetrahedral aluminum was expelled from the zeolitic framework and mainly formed $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. The Y zeolite structure was still retained even at a higher $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_{\text{HY}}$

ratio (~ 1.0) with pH adjustment. Without pH adjustment, on the other hand, the products of dealumination of NH_4Y are various $\text{AlO}_{6-x}\text{F}_x$ complexes.

謝誌

感謝口試委員 劉尚斌老師與 陳振中 老師在百忙之中抽空參與口試及論文的審查。感謝指導教授 高憲明老師讓我順利的畢業。

兩年的研究時間，似乎都在繁忙而規律的時間中度過，若不是有許多人在背後默默的支持與鼓勵，我也不可能完成今日的研究。

感謝實驗室的學長君強、士維、阿達、仲志和小丸；同學姿誼和阿勇以及學弟子迪、老廖、龍平、豐賢、昭麟以及育修，還有其他無法一一提及的同學，因為有了你們讓這兩年的研究生活增添了許多樂趣。也因為有了你們，讓我在心情低落的時候得到安慰，感謝你們。尤其論文創作期間來找我的良儀，是你的鼓勵與陪伴讓我有繼續下去的動力，謝謝你！我最好的朋友。

最後要感謝的是陪我一路走來的親人，你們是我心靈的避風港。尤其是我的母親，感謝你的包容與關愛，感謝你對我的栽培才能夠有今天的成果。親愛的家人，在此僅以本論文的成果與喜悅與你們共同分享。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1. 前言.....	1
1-2. 分子篩與沸石.....	1
1-3. Y 沸石.....	7
1-4. 脫鋁反應.....	8
1-5. 沸石的工業應用.....	10
1-6. 固態核磁共振儀.....	11
1-6-1. Zeeman 作用力.....	12
1-6-2. 化學非均向位移 (Chemical Shift Anisotropy, CSA).....	13
1-6-3. 偶極-偶極交互作用力(Dipole-Dipole interactions).....	16
1-6-4. J-coupling.....	19
1-6-5. 四極矩作用力 (Quadrupolar Interactions).....	19
1-7. 固態核磁共振於沸石上之應用.....	23
1-7-1. 魔角旋轉 (Magic Angle Spinning, MAS).....	24
1-7-2. ^1H NMR.....	25
1-7-3. ^{29}Si NMR.....	26
1-7-4. ^{27}Al NMR.....	27
1-7-5. ^{19}F NMR.....	28
1-8. 研究動機與目的.....	29
第二章 實驗部份.....	31
2-1. 化學藥品.....	31
2-2. 實驗儀器設備.....	32
2-3. 實驗步驟.....	33
2-3-1 Y 沸石在水溶液進行脫鋁反應.....	33
2-3-2 Y 沸石在 3 M 醋酸銨水溶液進行脫鋁反應.....	34
2-3-3 NH_4AlF_4 的合成.....	34
2-3-4 AlF_3 的合成.....	34
2-3-5 反應途徑驗證 a.....	35
2-3-6 反應途徑驗證 b.....	35
2-4 X 光粉末繞射儀 (Power X-ray diffractometer; XRD) 介紹.....	37

2-5 固態核磁共振光譜儀技術介紹.....	37
2-5-1 去耦合作用.....	38
2-5-2 交叉極化.....	40
2-5-3 REDOR 實驗.....	43
2-5-4 TRAPDOR 實驗.....	49
2-5-5 HETCOR 實驗.....	50
2-5-6 MQMAS 實驗.....	55
第三章 結果與討論.....	59
3-1. HY 系列.....	59
3-1-1. XRD 繞射圖譜分析.....	58
3-1-2. ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜分析.....	64
3-1-3. $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR 結果分析.....	77
3-1-4. $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 與 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR MAS NMR 實驗結果分析.....	80
3-1-5. $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 實驗結果分析.....	84
3-1-6. $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ CP with TPPM 實驗結果分析.....	86
3-1-7. HETCOR—2D MAS NMR 實驗結果分析.....	86
3-1-8. 多量子魔角旋轉實驗 (MQMAS) 結果分析.....	91
3-1-9. NH_4AlF_4 結構與 MAS NMR 光譜比較.....	94
3-1-10 HY 的脫鋁可能反應途徑.....	101
3-2. NaY 系列.....	107
3-2-1. XRD 繞射圖譜分析.....	107
3-2-2. ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜分析.....	110
3-2-3. ^{23}Na MAS NMR 光譜分析.....	115
3-2-4. $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ 與 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ TRAPDOR MAS NMR 光譜分析.....	121
3-2-5. $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR MAS NMR 光譜分析.....	124
3-3. NH_4Y 系列.....	127
3-3-1. XRD 繞射圖譜分析.....	127
3-3-2. ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜分析.....	131
3-3-3. $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 光譜分析.....	138
第四章 結論.....	143
參考文獻.....	145

圖目錄

圖 1-1	多孔洞物質的分類.....	3
圖 1-2	沸石基本單元.....	4
圖 1-3	構成沸石結構的二級單元及多面體結構.....	5
圖 1-4	Y 沸石的單位晶格.....	7
圖 1-5	Y 沸石的孔洞大小.....	7
圖 1-6(a)	化學位移張量在 PAS 座標中的表示.....	15
圖 1-6(b)	化學位移張量與外加磁場之相對位置圖.....	15
圖 1-7	粉末樣品的 CSA pattern.....	15
圖 1-8	受到偶極-偶極作用導致分裂的吸收峰.....	17
圖 1-9	自旋 I 及 S 之偶極向量相對於外加磁場之角度位置圖.....	18
圖 1-10	四極矩核種在靜止情況下同一電場梯度，不同 η_{aq} 值下的形狀變化.....	21
圖 1-11	四極矩作用力對各能階能量的影響.....	22
圖 1-12	魔角旋轉 (MAS) 示意圖.....	25
圖 2-1	去偶極技術脈衝程序介紹.....	39
圖 2-2	aniline 以三種不同去偶極技術脈衝效果比較.....	40
圖 2-3	有無旋轉條件下的哈特曼-漢恩狀態能量符合情形.....	42
圖 2-4	交叉極化脈衝程序示意圖.....	42
圖 2-5	三種常用到的 CP 實驗脈衝程序示意圖.....	43
圖 2-6	簡單自旋對 IS 與 IS_n 不同情況在樣品中的座標關係.....	44
圖 2-7	REDOR 脈衝程序示意圖.....	46
圖 2-8	利用 REDOR 量測 C—Li 距離實例.....	46
圖 2-9	多自旋系統下的退相曲線.....	48
圖 2-10	TRAPDOR 脈衝程序示意圖.....	50
圖 2-11	H—Si 鍵結關聯之 HETCOR 圖譜.....	53
圖 2-12	HETCOR 脈衝程序示意圖.....	54
圖 2-13	二維圖譜中常用來消除同核偶極作用力的脈衝方法.....	54
圖 2-14	MQ MAS 的脈衝程序示意圖.....	56
圖 2-15	MQ MAS 加入 z-filter 的脈衝程序示意圖.....	57
圖 2-16	STMAS 的脈衝程序示意圖.....	58
圖 2-17	利用 MQMAS 提高圖譜解析度實例.....	58
圖 3-1-1	HY 樣品不加醋酸銨條件下的 XRD 圖譜.....	61
圖 3-1-2	HY-H ₂ O-3.2 水洗樣品的 XRD 繞射圖譜與資料庫比對結果.....	62
圖 3-1-3	HY 樣品添加醋酸銨條件下的 XRD 圖譜.....	63
圖 3-1-4	HY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ²⁷ Al MAS NMR 光譜.....	66

圖 3-1-5	HY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜.....	67
圖 3-1-6	HY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜.....	72
圖 3-1-7	HY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜.....	73
圖 3-1-8	HY-H ₂ O-3.2 不同乾燥方式的 MAS NMR 光譜.....	74
圖 3-1-9	HY-H ₂ O-32-wa ^{27}Al MAS NMR 光譜與 STARS 模擬光譜結果...	76
圖 3-1-10	HY-H ₂ O-1.6 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 結果.....	79
圖 3-1-11	HY-H ₂ O-0.5 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 與 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 結果.....	82
圖 3-1-12	HY-H ₂ O-0.5 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 與 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 效應曲線.....	83
圖 3-1-13	HY-H ₂ O 樣品 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 結果.....	85
圖 3-1-14	HY-H ₂ O-0.5 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ CP 不同接觸時間結果.....	87
圖 3-1-15	HY-H ₂ O-0.5 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ HETCOR 2D 光譜.....	89
圖 3-1-16	HY-H ₂ O-0.5 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ HETCOR 2D 光譜.....	90
圖 3-1-17	HY-H ₂ O-0.5 ^{27}Al MQ 光譜.....	93
圖 3-1-18	NH ₄ AlF ₄ 晶體結構與 ^{27}Al , ^{19}F NMR MAS 光譜.....	96
圖 3-1-19	根據文獻合成之 NH ₄ AlF ₄ 晶體 XRD 圖譜與文獻中的 XRD pattern 比較.....	97
圖 3-1-20	(NH ₄) ₃ AlF ₆ 經多段熱處理後 XRD 繞射圖譜.....	98
圖 3-1-21	(NH ₄) ₃ AlF ₆ 經多段熱處理後 ^{27}Al MAS NMR.....	99
圖 3-1-22	(NH ₄) ₃ AlF ₆ 經多段熱處理後 ^{19}F MAS NMR.....	100
圖 3-1-23	HY-H ₂ O 系列在低濃度下的 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜.....	104
圖 3-1-24	以水溶液混合 AlF ₃ 與 (NH ₄) ₃ AlF ₆ 反應後的(a) ^{27}Al 與 (b) ^{19}F MAS NMR 光譜.....	105
圖 3-1-25	以水溶液混合硝酸鋁與 (NH ₄) ₃ AlF ₆ 反應後的 (a) ^{27}Al 與 (b) ^{19}F MAS NMR 光譜.....	106
圖 3-2-1	NaY 樣品在不加醋酸銨條件下的 XRD 繞射圖譜.....	108
圖 3-2-2	NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 XRD 繞射圖譜.....	109
圖 3-2-3	NaY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜.....	111
圖 3-2-4	NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜.....	112
圖 3-2-5	NaY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜.....	113
圖 3-2-6	NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜.....	114
圖 3-2-7	Na 離子在 Y 沸石中的可能位置與 ^{23}Na MAS NMR 光譜於文獻上的資料.....	117
圖 3-2-8	NaY 於除水前後之 ^{23}Na MAS NMR 光譜.....	118
圖 3-2-9	NaY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{23}Na MAS NMR 光譜.....	119
圖 3-2-10	NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{23}Na MAS NMR 光譜.....	120
圖 3-2-11	NaY-NH ₄ OAc-0.8 TRAPDOR 結果.....	122
圖 3-2-12	NaY-H ₂ O-0.6 TRAPDOR 結果.....	123
圖 3-2-13	NaY-NH ₄ OAc-1.0 $^{23}\text{Na}\{^{19}\text{F}\}$ REDOR 結果.....	125

圖 3-2-14	NaY-NH ₄ OAc-1.0 之 ²³ Na{ ¹⁹ F} REDOR 實驗結果.....	126
圖 3-3-1	NH ₄ Y 樣品在不加醋酸銨條件下的 XRD 繞射圖譜.....	129
圖 3-3-2	NH ₄ Y 樣品在有加醋酸銨條件下的 XRD 繞射圖譜.....	130
圖 3-3-3	NH ₄ Y 樣品在不加醋酸銨條件下的 ²⁷ Al MAS NMR 光譜.....	134
圖 3-3-4	NH ₄ Y 樣品在有加醋酸銨條件下的 ²⁷ Al MAS NMR 光譜.....	135
圖 3-3-5	NH ₄ Y 樣品在不加醋酸銨條件下的 ¹⁹ F MAS NMR 光譜.....	136
圖 3-3-6	NH ₄ Y 樣品在有加醋酸銨條件下的 ¹⁹ F MAS NMR 光譜.....	137
圖 3-3-7	文獻中 AlF _x O _{6-x} 化合物在 ¹⁹ F MAS NMR 光譜上可能的分布.....	138
圖 3-3-8	NH ₄ Y-H ₂ O-0.25 樣品的 ¹⁹ F{ ²⁷ Al} TRAPDOR 實驗結果.....	139
圖 3-3-9	NH ₄ Y-H ₂ O-0.5 樣品的 ¹⁹ F{ ²⁷ Al} TRAPDOR 實驗結果.....	140
圖 3-3-10	NH ₄ Y-H ₂ O-1.3 樣品的 ¹⁹ F{ ²⁷ Al} TRAPDOR 實驗結果.....	141

表目錄

表 1-1	沸石發展記事.....	6
表 1-2	工業中以沸石為觸媒的製程.....	10
表 2-1	AHFS 試劑反應取用量.....	36
表 3-1	實驗中可能出現之氟化物 ^{19}F MAS NMR 位置.....	71

第一章 緒論

1-1 前言：

沸石 (Zeolite) 因為其具有高表面積、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。近年來科學家更致力於各種新型的多孔洞材料的設計及研發，以符合各種不同的需求。

在多孔性材料中，酸基的物化性質，如酸的強度、數量、分布及位置等，在催化反應中扮演相當重要的角色。以脫鋁反應改變沸石的酸基數量與強度，進而改善其對反應的活性也是沸石研究的重要一環。

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 Pulses) 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術。所以本研究主要是利用魔角旋轉固態核磁共振儀，對沸石進行脫鋁反應的機制加以探討。

1-2 沸石與分子篩

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⁽¹⁾。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)。

沸石 (Zeolite) 為結晶性，含鹼金屬與鹼土金屬的水合矽酸鋁化合物，可歸類於具有微孔洞結構 (microporous) 的晶型多孔洞物質。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⁽²⁾，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”合為“Zeolite”，其含意為“可沸的石頭”。接著在 1756 到 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，卻不吸附丙酮及苯，具有分子選擇性的功能。故隨後 J. W. Mcbains⁽³⁾ 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中，歷史上其他有關沸石發展的重要記事則如表 1-1 所列⁽⁴⁾。

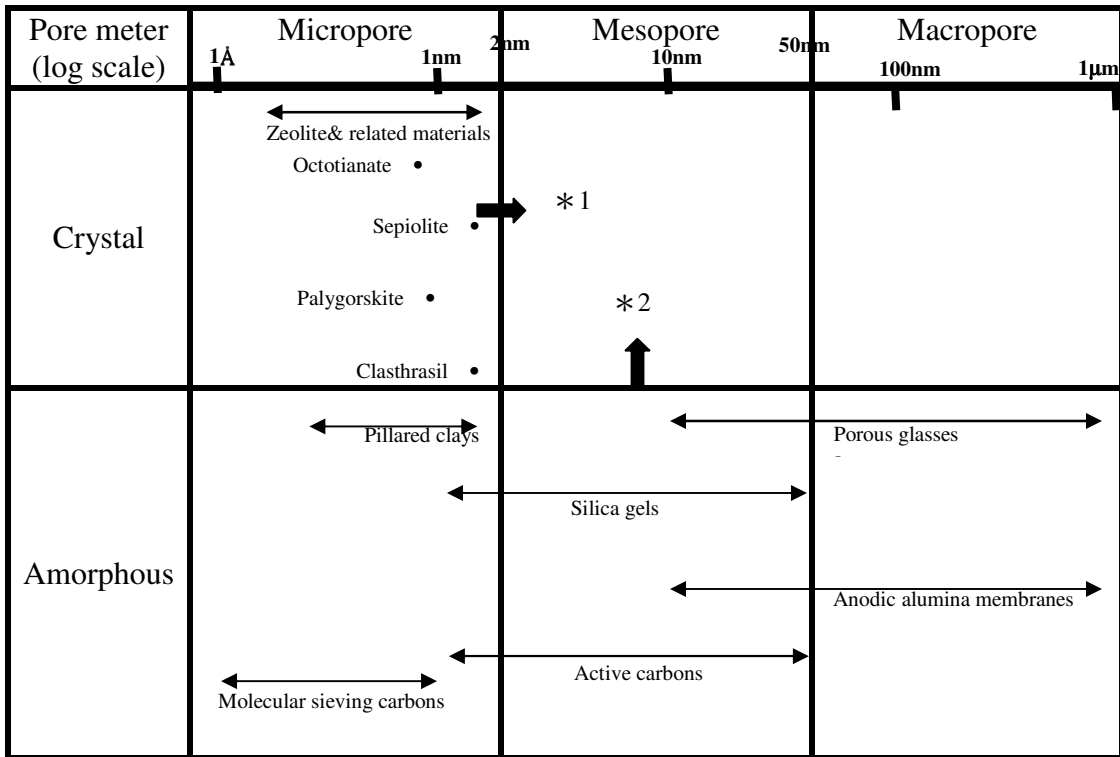


圖 1-1 多孔洞物質的分類

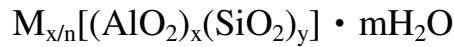
*1

- (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.)

大多數的沸石是微晶型態之矽鋁氧化物，主成分為 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^{(5)}$ ，混雜了鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬而成的矽鋁酸鹽晶體，組成沸石的基本單元是以矽原子或鋁原子為中心，氧原子為四個角落的四面體 TO_4 (SiO_4 與 AlO_4) 如下圖 1-2。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、銨離子或質子，n 為陽離子所帶電荷。

根據 Meier 與 Breck 的分類法^(2,6)，這些構成基本單元稱為初級單元 (primary unit)，這些初級單元又可構成簡單的幾何結構。Meier 定義這些幾何結構為 SBU (secondary building unit)，也就是次級單元如圖 1-3(a)，當這些初級單元在三度空間中以不同的方式堆積可進一步形成多面體結構而形成各式各樣的沸石，如圖 1-3(b)。

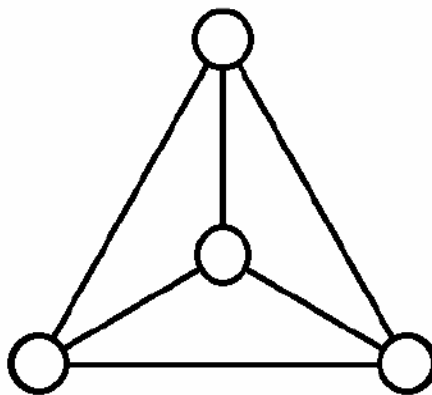


圖 1-2 沸石的基本單元(TO_4)

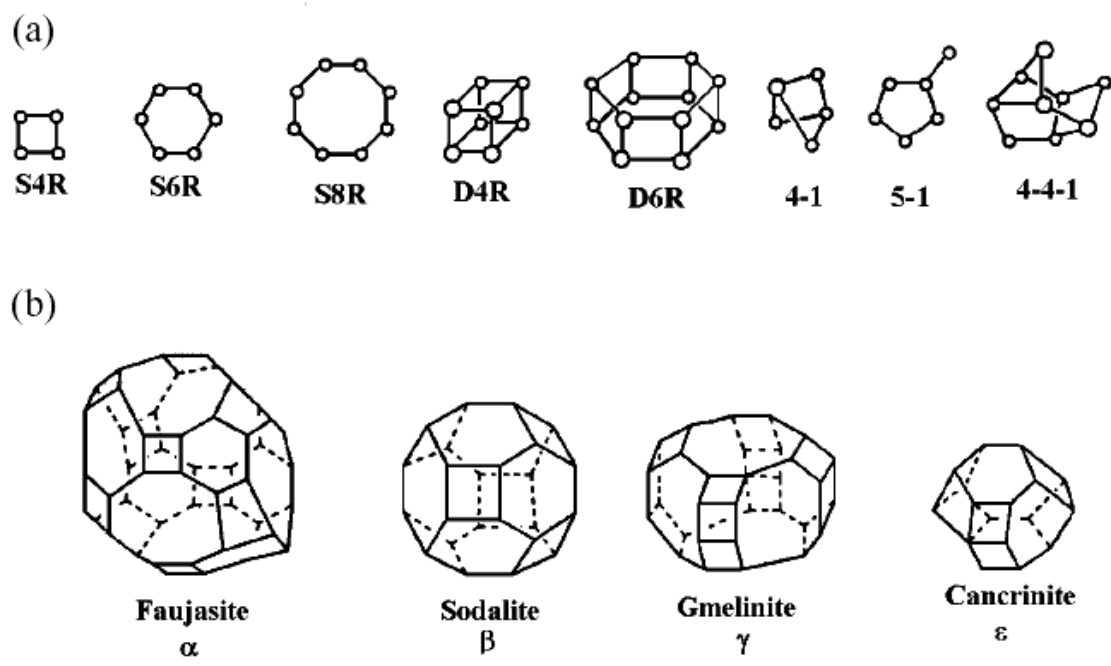


圖 1-3 構成沸石結構的二級單元及多面體結構

表 1-1 沸石發展記事⁽⁴⁾

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($AlPO_4-n$)
1992	Mobil Oil 公司合成出中孔洞的MCM-41

1-3 Y沸石：

Y 沸石屬於人工沸石，於 1948~64 年首度由 Union Carbide 公司研發出來，其結構主要是以 12 員環 (12-member ring) 為主，晶體結構三維結構如以下圖 1-4所示，中心孔洞大小為 7.4 \AA 晶體如圖 1-5。空間群屬於 Fd-3m 立方結構，其單位晶格為 $\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ 。一般使用矽鋁比 (Si/Al) 為 1.5-5 之間，多用於石油煉製及石化工業的觸媒作用⁽⁷⁾。

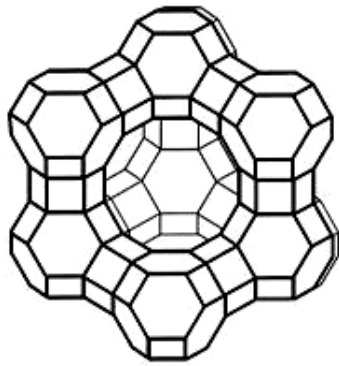


圖 1-4 Y沸石的單位晶格

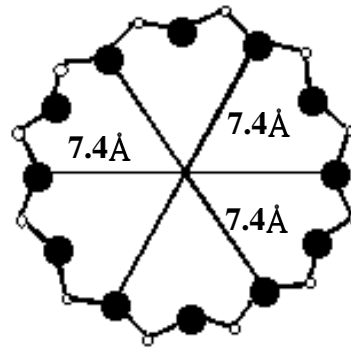


圖 1-5 Y沸石的孔洞大小

1-4 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，以改善其反應活性。脫鋁屬於其中一種常用的方法，在合成沸石的過程中亦常會以脫鋁的方法將沸石的矽鋁比值提高，舉例來說 Mordenite 型沸石經脫鋁後其矽鋁比可提高至 100 左右，而由 Mobil 公司所研發出的 ZSM-5 沸石其矽鋁比值甚至可達到 500 以上，對沸石來說，矽鋁比值之大小與利用價值之大小有相當的關連，因為矽鋁比值越高沸石本身對酸性之忍受度及熱穩定性皆會提高。雖然提高矽鋁比值會降低其酸性位置數量，但是此時陽離子之分佈位置產生更大的偏移造成較大的靜電場，進而增加其吸附選擇性使得活性提高。脫鋁有幾個目的：(1) 提升水熱穩定性，(2) 增加孔洞大小，(3) 提高疏水性，(4) 減少布忍斯特酸(Brønsted acid)的酸量。以低矽鋁比的 Y 型沸石為例，其結構在高溫下並不具有高度熱穩定性，為使其在高溫下保持穩定，就必須脫去大量的鋁原子，以產生所謂的 USY 沸石 (Ultra Stable Y Zeolite)。類似 Y 這種高鋁含量的沸石若需使用於一疏水樣品系統，由於高的含鋁量代表較多的布忍斯特酸性位置亦即較親水，對這些疏水樣品而言，效率就會比較差故必須事先進行脫鋁反應以提高反應效率。而消除布忍斯特酸酸量的目的在於，部分情況下，沸石的酸量太多也就是酸的位置太多使得樣品進入孔洞前，便以進行反應，使整個反應的選擇性方面變差。此時使用脫鋁反應減少沸石的酸性位置，將對實驗有較大的幫助。

脫鋁反應所使用的方法大致可分為：(1) 高溫水蒸汽處理法(hydrothermal treatment)，利用高溫水蒸氣洗去骨架中的鋁原子後。有研究⁽⁸⁾是對 BEA 沸石利用這種方式進行脫鋁反應後，再以 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 試

劑處理後，研究其脫鋁效率並使用在 cumene 轉化為 diisopropylbenzene 的反應上。結果顯示隨著使用不同的蒸汽溫度可以改變其轉化的效率。(2) 酸萃取法(leaching with acids)，以硝酸、鹽酸⁽⁹⁾或草酸⁽¹⁰⁾等酸性水溶液直接萃取出結構中的鋁原子，如 A. Gola 等人⁽¹¹⁾就利用硝酸對Y沸石進行脫鋁反應，比較所使用的酸量對脫鋁反應的效果，並與利用高溫水蒸汽處理法脫鋁進行比較。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⁽¹²⁾、ECR-17⁽¹³⁾、Beta⁽¹⁴⁾、及Mordenite⁽¹⁵⁾等沸石的研究。及(3) 化學試劑法，利用如 SiCl₄⁽¹⁶⁾、(NH₄)₂SiF₆等含矽化合物的處理方法。其中利用 (NH₄)₂SiF₆ (ammonium hexafluorosilicate, AHFS) 脫鋁的應用在多種沸石方面都有相關研究如 Ferrierite⁽¹⁷⁾、Beta^(16,18,19)、及 ZSM-5⁽²⁰⁻²¹⁾等。尤其在本研究所使用的 Y 沸石中，早在 1985 年，Breck 等人便以 AHFS 對沸石的脫鋁反應取得專利權⁽²²⁾，其作法為：取用 NH₄Y 沸石為起始反應物，置於 10 M 濃度的醋酸銨中攪拌，再將溶液溫度提高至 75 °C 後加入 AHFS 反應試劑，其中 pH 值控制在 6.0。最後在提高反應溫度為 95 °C 攪拌隔夜。待反應完成後，過濾溶液取得固體後以沸水清洗數次，最後將所得的固體再加以 550 °C 鍛燒便得到脫鋁後的 Y 沸石。根據 Breck 的方法對Y沸石進行脫鋁反應的，有相當多的相關研究。其中有攪拌時間對結構的影響⁽²³⁾、脫鋁後 Y 沸石的酸性討論⁽²⁴⁻²⁵⁾...等等，此一方法已成為常用的脫鋁方法之一。

1-5 沸石的工業應用

因為沸石具有以上特性而且耐熱性極佳，又可再生與重複使用，因此被廣泛的應用於 (1) 碳氫化合物之分離、(2) 除水乾燥劑、(3) 生成物之分離與純化、(4) 裂解反應與異構化反應的催化 (表 1-2)、(5) 污染防治... 等領域。而本研究所使用的 Y 沸石，由於 Si/Al 較低，常被當作固體酸使用於工業中作為異相的催化劑或是作為裂解反應的催化劑 (26,27)

表 1-2 工業中以沸石為觸媒的製程

製程	沸石
催化裂解 (Catalytic cracking)	Faujasite
加氫裂解 (Hydrocracking)	Faujasite
加氫異構化 (Hydroisomerisation)	Mordenite
脫蠟 (Dewaxing)	ZSM-5
苯烷化 (Benzene alkylation)	ZSM-5
二甲苯異構化 (Xylene isomerization)	ZSM-5

1-6 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，科學家鮑利 (Pauli) 首先對原子光譜中的細微譜線提出了一個合理的解釋，他認為這些譜線是來自於核磁矩與電子自旋磁矩間的作用，在外加磁場下將導致能階的分裂，經由譜線分裂的情形可以定出核自旋角動量與核磁矩。直到 1946 年，史丹佛大學的 Bloch 教授與哈佛大學的 Purcell 教授分別發現在強磁場中凝態物質中核自旋可以吸收電磁波。他們對欲觀測核種照射特定強度的電磁輻射使低能階的核自旋躍遷至高能階，最後觀測磁化向量的鬆弛變化。這是首度對整塊樣品直接量測的實驗，他們兩人就以此項發明共同獲得 1952 年的諾貝爾物理學獎。在 1949 年至 1950 年間經由實驗發現了雖然是同一種核種但是由於化學環境的差異，所對應的化學位移也各不相同，這就是所謂的化學位移。這些資訊將更有助於對化合物的化學結構進行分析。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 interaction)，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 interaction) 及四極矩作用力 (Quadrupolar interaction)。樣品中存在與原子核相關的作用力，可用量子力學中的 Hamiltonian 加以描述如下：

$$H_{\text{total}} = H_Z + H_Q + H_D + H_{\text{CSA}} + H_J \quad (1)$$

$$\gg 100 \times 10^6 \gg 1 \times 10^6 \gg 5 \times 10^4 \gg 2 \times 10^4 \gg 1 \times 10^2 \quad (\text{Hz})$$

其中， H_Z 代表 Zeeman 作用力， H_Q 代表四極矩作用力， H_{CSA} 代表非均向化學位移作用力， H_D 代表偶極交互作用力。這些 Hamiltonian 下方所列之數字代表這些作用力一般的大小。

1-6-1 Zeeman 作用

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：

$$H_Z = -\gamma_I B_0 I_Z = \omega_L I_Z \quad (2)$$

γ_I 是核自旋 I 的磁旋比 (gyromagnetic ratio)， B_0 為外加磁場， ω_L 為拉莫頻率 (Larmor frequency)。因為該作用力是與外加的磁場強度有關，與原子核之內部結構並無直接的關係，因此稱 Zeeman 作用力為外部 (external) 的 Hamiltonian。同樣屬於外部作用力的還有在實驗中所施加的脈衝，為了偵測到 NMR 的訊號，我們必須將磁化向量從平衡位置 z 軸 (外加磁場 B_0 方向) 產生偏離，如此磁化向量就會產生進動而產生訊號。通常的做法是在垂直 z 軸的方向 (如 x 方向) 施以一個無線電波脈衝使其產生一個電磁輻射 (r.f.) 之 B_1 場，該 B_1 場會與磁化

向量作用而產生力矩，因而使磁化向量移向 xy 平面，磁化向量的最終位置則取決於我們使用 B_1 時間的長短，該 B_1 場可寫成：

$$B_1(t) = B_1 \{ \cos(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{i} + \sin(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{j} \} + B_1 \{ \cos(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{i} - \sin(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{j} \} \quad (3)$$

其中 B_1 為 r.f. 的大小， ω_{rf} 為 r.f. field 的角頻率，又稱為是 transmitter or carrier frequency， ϕ 為 r.f. field 的相位 (phase)。可將 $B_1(t)$ 分解成兩個相反方向轉動的成份，其中與進動方向相反的成份對磁化向量的影響通常小到可以忽略，所以僅需考慮同相的成份即可。由此可知，r. f. field 本身在 xy 平面上繞著 z 軸以角頻率 ω 旋轉，如果我們將原本的實驗室座標轉換成一個新座標，此新座標稱為旋轉座標 (rotating frame)，該旋轉座標是繞著原本實驗室座標的 z 軸以角頻率 ω 旋轉，所加的 $B_1(t)$ 場就如同靜止在 x 軸上不動，通常 B_1 所產生的脈衝 (pulse) 時間在微秒 (microsecond, μs) 的範圍，磁化向量偏離 z 軸的角度， α (flip angle)，可計算為：

$$\alpha = \gamma \cdot B_1 \cdot t_p \quad (4)$$

其中 t_p 為脈衝時間的長短。因為偵測器是在 xy 平面，所以施以 90 度的脈衝可以得到最大的訊號，而施以 180° 的脈衝即為翻轉整個磁量。以下將介紹的 Hamiltonian 則稱為內在 (internal) 的 Hamiltonian，直接與原子核所在之化學環境或其鍵結情形直接相關的。

1-6-2 化學非均向位移 (Chemical Shift Anisotropy, CSA)

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：

$$\vec{H}_{CS} = B_0 I_Z [\sigma_{iso} + (1/2) \sigma_{CSA} (3 \cos^2 \theta - 1)] \quad (5)$$

其中， σ 是化學位移張量，代表原子核周圍的電子對核之遮蔽效應。這個作用力將正比於外加磁場的強度，所以當討論到樣品的化學位移時，並不以位移多少 kHz 為單位，而是以 ppm (σ_{iso}/B_0) 作為其表示。

在液態樣品中，分子快速的運動，所以非均向化學位移會被快速運動而平均掉，因此其化學位移僅剩下 σ_{iso} ，而 $\sigma_{iso} = (1/3)(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ ；但在固態物質中，不論是均向或是非均向的作用力均存在。化學位移張量 σ 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， σ 是由 σ_{11} 、 σ_{22} 及 σ_{33} 三個對角元素所組成，其他非對角線元素均為零， σ 在 PAS 中可表示成：

$$\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (6)$$

其化學位移張量 σ 與外加磁場所在之實驗室座標的相對關係圖見於下圖 1-6⁽²⁸⁾，另外在 σ 中三個對角元素的大小關係為： $\sigma_{11} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{33}$ (如圖 1-7)

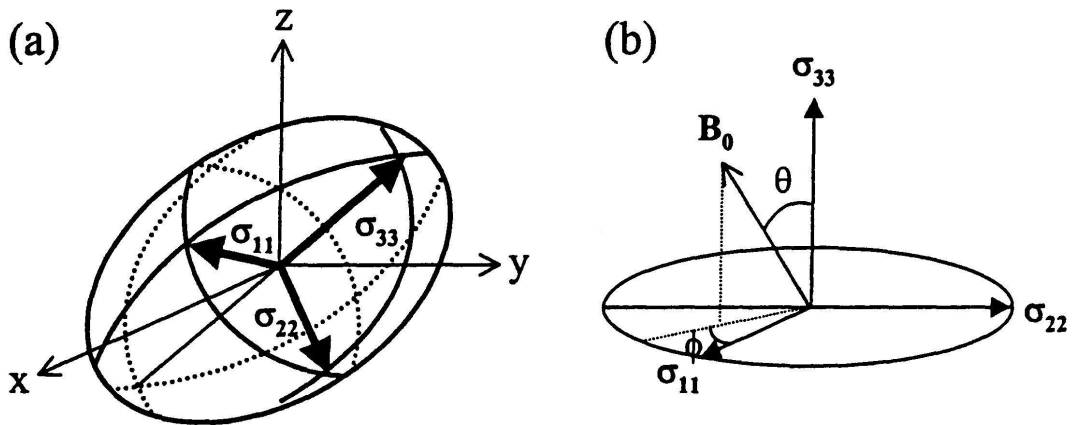


圖1-6：(a)化學位移張量 σ 之分量在 PAS 座標中的表示；(b) 化學位移張量 σ 之分量與外加磁場之相對位置圖。

在粉末樣品中，各種可能的位向均存在，因此在非旋轉狀態下測到的光譜即是一個所謂“powder pattern”，如圖 1-7(a)，當對樣品加以旋轉後，由於無法完全消除CSA的效應，將使得圖譜上呈現極多旋轉側峰 (spinning sidebands) 而總的圖譜與原靜止樣品譜線分布類似，而這 powder pattern 取決於不對稱參數 (asymmetry parameter) η ，其定義為：

$$\eta = \frac{|\sigma_{11} - \sigma_{22}|}{\sigma_{iso} - \sigma_{33}} \quad (7)$$

其值介於 0~1 之間。

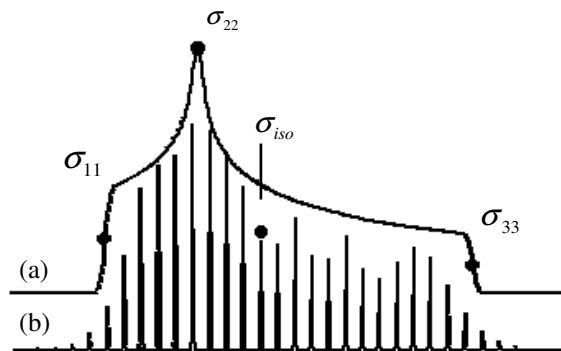


圖1-7 粉末樣品的CSA pattern

1-6-3 偶極-偶極交互作用力(Dipole-Dipole interaction)

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，原子核自旋亦會感受到因為鄰近原子核的存在所產生之區域磁場的作用力，這個作用力稱之為偶極-偶極交互作用力，因為此作用力不用透過任何介質就可發生作用，所以又叫做直接耦合作用。

偶極作用力是原子核磁矩之間的相互作用力，一 I 核自旋與另一 S 核自旋之偶極 Hamiltonian 的形式為：

$$H_D = I \cdot D \cdot S = R_{dd} \left[I \cdot S - \frac{(I \cdot \vec{r})(S \cdot \vec{r})}{r_{IS}^2} \right] \quad (8)$$

其中 D 為偶極矩間作用的張量，其數學表示式為：

$$D = R_{dd} \begin{bmatrix} 1-3x^2 & -3xy & -3xz \\ -3xy & 1-3y^2 & -3yz \\ -3xz & -3yz & 1-3z^2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

，而 r_{IS} 是自旋 I 及 S 之間的距離， \vec{r} 代表 I 與 S 兩自旋間的偶極向量， γ 為原子核的旋磁比(gyromagnetic ratio)， R_{dd} 稱為偶極作用常數，其表示式為：

$$R_{dd} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \dots (\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}) \quad (10)$$

偶極作用力的大小取決於自旋核種之間的距離，並且是隨著距離成三次方反比，也就是因為偶極作用力與核種之間的距離具有這樣的關係，因此量測核種之間的偶極作用力便可用來決定核種之間的距離。

在外加磁場中 Zeeman 能階會受到偶極-偶極作用使得原本分裂能階的共振頻率變成：

$$\nu_d = \nu_0 \pm \frac{3}{4} R_{dd} (3 \cos^2 \theta) - 1 \quad (11)$$

其中 θ 是兩核自旋相互作用與外加磁場的夾角，由上述式子可知原來

的能階分裂成兩個距離為 $\frac{3}{2}R_{dd}(3\cos\theta-1)$ 的能階，這是固態譜線寬化的原因之一。下圖 1-8 為靜止狀態下 I 自旋與 S 自旋具強大的偶極-偶極交互作用力，使得在實驗光譜上，觀測到明顯的分裂吸收峰，亦即所謂的“Pake Doublet”，其中兩吸收峰間的距離為偶極作用常數。

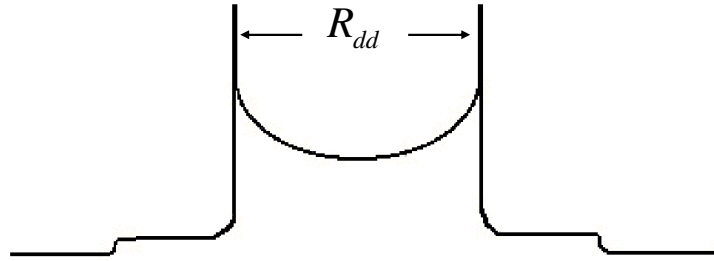


圖1-8 受到偶極—偶極作用導致分裂的吸收峰。

通常在球座標下，偶極作用力之 Hamiltonian 可表示為： $H_D = R_{dd}(A + B + C + D + E + F)$

其中，

$$A = (1 - 3\cos^2\theta) I_z S_z$$

$$B = -(1/4) (1 - 3\cos^2\theta) [I_+ S_- + I_- S_+]$$

$$C = -(3/2) \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} [I_+ S_z + I_z S_+]$$

$$D = -(3/2) \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} [I_- S_z + I_z S_-]$$

$$E = -(3/4) \sin^2\theta e^{-2i\phi} [I_+ S_+]$$

$$F = -(3/4) \sin^2\theta e^{2i\phi} [I_- S_-] \quad (12)$$

其中 $I_z, I_+, I_-, S_z, S_+, S_-$ 是原子核自旋運算子 (nuclear spin operator)， θ 及 ϕ 是描述偶極向量 r_{IS} 相對應於外加磁場之角度。如圖 1-9 所示：

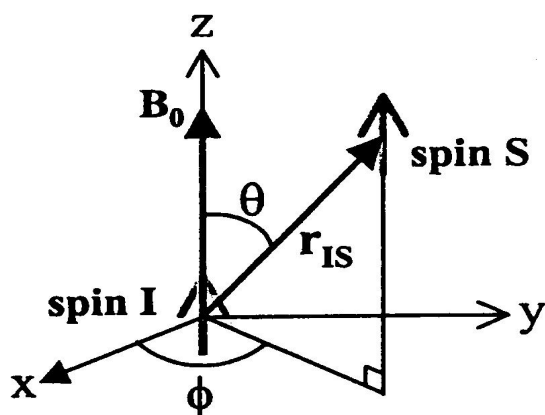


圖 1-9 自旋 I 及 S 之偶極向量相對於外加磁場之角度位置圖

A 項稱為偶極作用的 secular term，會對 Zeeman Hamiltonian 造成微擾，而導致光譜線寬的加寬，B 項包含 $[I_+S_- + I_-S_+]$ ，因此稱作 flip-flop term，在同核的偶極作用力中，極化互相位向的交換自旋能量是一種能量守恆的過程，該過程稱為 flip-flop 過程。其餘諸項較不重要，因此不加以深入討論。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。

偶極-偶極交互作用力可分為兩種：一是同核種間 (homonuclear) 的作用力，如 $^1\text{H}-^1\text{H}$ 間的作用力。其偶極 Hamiltonian 的形式為：

$$H_d^{\text{homo}} = R_{dd} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \vartheta - 1) [3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2] \quad (13)$$

另一類是異核間 (heteronuclear) 的作用力，如 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 間的作用力。其偶極 Hamiltonian 的形式為：

$$H_d^{\text{hetero}} = -R_{dd} (3\cos^2 \vartheta - 1) \hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \quad (14)$$

茲假設碳原子與其相接的氫原子之間的距離是 1.0 \AA ，則其偶極作用力常數可計算如下： $R_{dd}(\text{C-H}) = \gamma_H \gamma_C \hbar / r^3 = [(2.675 \times 10^4 \text{ rad sec}^{-1} \text{ G}^{-1})(6.727$

$\times 10^3 \text{ rad sec}^{-1} \text{G}^{-1}) \times (1.05 \times 10^{-27} \text{ erg sec rad}^{-1})](1.0 \times 10^{-8} \text{ cm})^{-3} = 1.88 \times 10^5 \text{ rad sec}^{-1} = 30 \text{ kHz}$ 。由式子 (13)、(14) 可以得知其作用力的大小與磁場並無關聯。

1-6-4 J-coupling

J-coupling 又稱為 indirect dipolar coupling 或 scalar coupling。相較於偶極-偶極交互作用力是經由空間的作用，J-coupling 則是由鍵結的電子所造成的。J-coupling 之 Hamiltonian 可表示成： $H_J = I \cdot J \cdot S$ ，其中 J 是 J-coupling 相對於外加磁場的張量，該張量是軸對稱的，且其 trace 不為零，類似於化學位移張量，因此不會因分子的快速運動而被平均掉，因此其均向量 J_{iso} 理論上在液態及固態核磁共振光譜均可看到，但是因為在固態中其他作用力使得譜寬變得較寬，所以常常因為解析度不夠好而無法看到 J_{iso} 。不過近年來常利用 J-coupling 研究生化固態樣品中分子之間 N-H...N 之間氫鍵的問題。

1-6-5 四極矩作用力 (Quadrupolar Interaction)

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 (quadrupolar nuclei)，其作用以四極矩作用力為主；而 $I = 1/2$ 的核種，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 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 及 ^{31}P 等等。但 $I > 1/2$ 的核種約佔週期表元素的 75 %，所以四極矩作用力不容忽視。四極矩作用力衍生於原子核四極矩之動量 (eQ) 與圍繞於該原子核之電子所形

成的電場梯度 (Electric Field Gradient, EFG) 之間的偶合所造成的, EFG 可用一個對稱且 traceless 的張量 V 表示,

$$V = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix} \quad (15)$$

EFG 的三個主要成份可將其在 PAS 系統對角化而得到, 一般定義 V_{zz} 是最大的梯度且 $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ 。這裡將以兩個參數便決定其大小與形狀, 亦即 1. 電場梯度 $eq = V_{zz}$ (V 矩陣中最大項) 可用來反應出該張量的大小。2. 非對稱參數 (asymmetry parameter) η 定義為

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (16)$$

可用來量測該張量的對稱性。如下圖 1-10 所示, 在同一電場梯度下不同之 η 所造成的的形狀變化⁽²⁸⁾。

其四極矩之 Hamiltonian 可表示為:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} I \cdot V \cdot I \quad (17)$$

一般實際應用上, 定義四極矩偶合常數 (quadrupolar coupling constant) C_Q (或 QCC) 以描述 EFG 張量的大小, 亦定義四極矩頻率 (quadrupolar frequency):

$$\omega_Q = \frac{3e^2 Qq}{2I(2I-1)\hbar} \quad (18)$$

外加磁場下, 核種會有 $2I + 1$ 個分裂能階, 如圖 1-11 所示的 $I = 3/2$ 核種, 在磁場下受到一級 (first order) 與二級 (second order) 四極矩作用力後對各能階能量的影響。

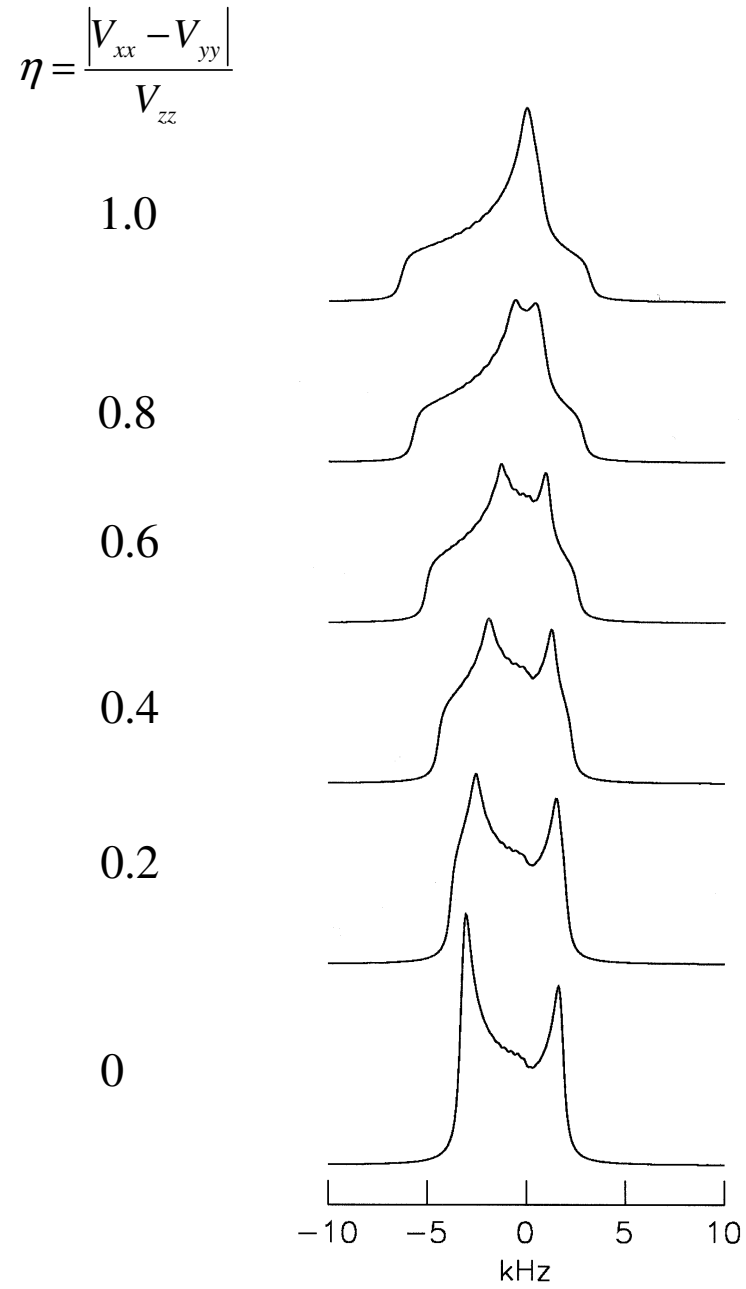


圖 1-10 四極矩核種在靜止情況下同一電場梯度，不同 η 值下的形狀變化⁽²⁸⁾

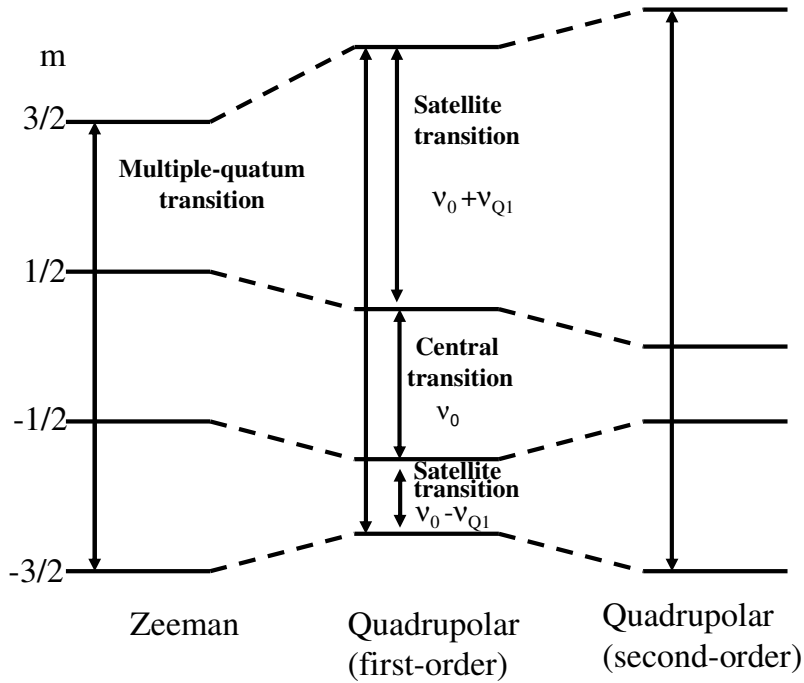


圖1-11 四極矩作用力對各能階能量的影響

其中 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ 的躍遷稱之為中心躍遷 (central transition)，而其他如 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |+3/2\rangle$ 、 $|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$ 等等 $\Delta m = \pm 1$ 的躍遷皆稱為衛星躍遷 (satellite transitions)。將 $|m\rangle \leftrightarrow |m-1\rangle$ 在 Zeeman 磁場下的躍遷能量寫為 E ($E = E_m - E_{m-1}$)，加入四極矩作用力後令能量 E 產生的偏移大小為 ΔE 。以下分別以 $\Delta E^{<1>}$ 、 $\Delta E^{<2>}$ 代表一級與二級四極矩作用力所造成能量 E 的偏移。其數學式為

$$\Delta E^{<1>} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)}(1-2m)\sqrt{\frac{3}{2}}V_0 \quad (19)$$

$$\Delta E^{<2>} = -\frac{2}{\nu_0} \left[\frac{eQ}{8I(2I-1)} \right]^2 \left\{ \begin{array}{l} V_{-1}V_1[24m(m-1)-4I(I+1)+9]+ \\ V_2V_2[12m(m-1)-4I(I+1)+6] \end{array} \right\} \quad (20)$$

其中 V_i 為前述電場梯度的矩陣元素， ν_0 為拉莫頻率。由式子 (19) 可知 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ 的躍遷，所造成的 $\Delta E^{<1>} = 0$ ($m = 1/2$)在下圖 1-11

也可看到其所顯示的中心躍遷之頻率並不會受到一級之四極矩作用的影響，因為能階 $|+1/2\rangle$ 及 $|-1/2\rangle$ 同樣受到一級之四極矩作用的偏移且大小一樣，因此躍遷頻率不變，而衛星躍遷之頻率則會因為一級之四極矩作用而產生偏移。

當考慮到二級之四極矩作用，則中心躍遷之頻率亦會受到二級之四極矩作用而產生偏移。由式子 (20) 可以看出 $\Delta E^{<2>} \neq 0$ ($m = 1/2$)，通常二級之四極矩作用會較一級之四極矩作用小 100 倍或 1000 倍。與外加磁場強度 B_0 成反比，因此為避免光譜受到四極矩作用的影響而變得不易判讀的話，最好樣品是在高磁場下量測。值得一提的是，二級之四極矩作用亦會對化學位移有所貢獻，此貢獻稱為 second-order Quadrupole Induced Shift (QIS)；因此對於四極矩作用大的核種，其所觀測之化學位移應該是均向化學位移及二級之四極矩作用之貢獻的總和。

1-7 固態核磁共振於沸石上之應用

一般的分子篩如沸石具有良好的結晶性，然而 X-ray 粉末繞射圖譜所能提供的局部結構的資訊卻十分有限；主要的原因是因為其結晶顆粒過小，無法做單晶的 X-ray 測量，而 X-ray 粉末繞射圖譜僅能提供晶格的骨架而已。另一方面則是因為沸石骨架主要是以鋁原子與矽原子組成，但是它們的原子量卻只相差一，因此它們的 X-ray 的散射因子 (scattering factor) 幾乎相同而無法分辨。另外矽和鋁在沸石結構中的 T-sites 是 disordered，因此通常僅能得到一個平均的結構。所以大體而言，繞射方法可以用來決定分子篩材料的大體結構，卻無法決定矽和鋁在結構中的排列順序 (ordering)。當研究的材料結構愈 disordered 的

話，則固態核磁共振的方法在這方面所能提供特定原子核的周遭環境和結構資訊就彌足珍貴了。

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

1-7-1 魔角旋轉 (Magic Angle Spinning, MAS) :

提及固態核磁共振技術，首先必須提及的是魔角旋轉的技術。固態樣品，由於分子本身的運動自由度受到限制，無法像流體分子一樣做快速的布朗運動 (Brownian motion)，而使得前者形成寬廣且不易分辨的光譜。魔角旋轉 (MAS) 為一般常用的固態 NMR 實驗技術^(29,30)，可將寬且複雜的固態光譜變窄，因而增進其分辨力或解析度。由前述核自旋交互作用項的討論得知：化學位移的作用力為

$$H_{\text{CS}} = B_0 I_Z [\sigma_{\text{iso}} + (1/2) \sigma_{\text{CSA}} (3\cos^2\theta - 1)] \quad (5)$$

而外加磁場中 Zeeman 能階會受到偶極-偶極作用使得原本分裂能階的共振頻率變成：

$$\nu_d = \nu_0 \pm \frac{3}{4} R_{dd} (3\cos^2\theta) - 1 \quad (11)$$

可見得非等向性化學位移和偶極-偶極交互作用項均與 $(3\cos^2\theta-1)$ (θ 為靜磁場方向與旋轉座標所夾角度) 成正比，因此若使此項變小或為平均零，則可使光譜變窄。經由計算結果發現當 $\theta = 54.736^\circ$ 時，平均值 $(3\cos^2\theta-1) = 0$ ，因此吾人可藉由魔角旋轉技術來消除不均向的作用，即讓樣品在一特定的“魔角”($\theta = 54.736^\circ$) 快速旋轉 (如圖 2-1， B_0 為靜磁場之 Z 軸方向)，而使光譜窄化。

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。

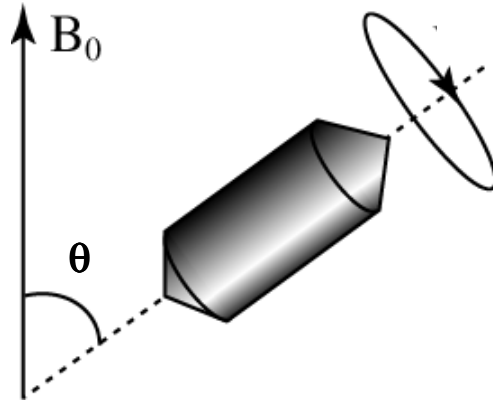


圖 1-12 魔角旋轉 (MAS) 示意圖

1-7-2 ^1H NMR

自從固態核磁共振法提出以來， ^1H NMR 光譜為研究沸石體系中的酸性位點提供了相當多的資訊，因為隨機分佈在沸石內、外表面的酸性位點與沸石本身的活性息息相關，所以 ^1H NMR 光譜已成為研究沸石時不可或缺的方法之一。然而氫核之間存在著很強的偶極作用，加上 ^1H 的化學位移範圍 (0-12 ppm)，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。根據文獻指出⁽³¹⁾⁻⁽³⁵⁾，非酸性的 silanol groups 上的氫其 ^1H NMR 光譜的吸收峰訊號出現在 1.3 ~ 2.3 ppm 的位置，非酸性的 SiOH 主要來自於沸石中末端的 SiOH 基或者因為結構缺陷所產生，在 2.5 ~ 3.5 ppm 的吸收峰所對應的是沸石骨架結構外的 Al-OH，而沸石的布忍斯特酸性位點⁽³⁶⁾⁻⁽³⁹⁾ (Brønsted acid sites) 也就是 Al-OH-Si

基上的氫核的化學位移出現在 3.6 ~ 4.4 ppm 的位置。除此之外，在合成沸石的過程中有部分的銨根離子 (NH₄⁺ ions) 會殘留在沸石結構中，其化學位移會出現在 6.0 ~ 7.0 ppm 位置。

1-7-3 ²⁹Si NMR

由於分子的結構不同，矽化合物與矽酸鋁化合物的 ²⁹Si NMR 化學位移通常介於 -60 ~ -120 ppm 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 ²⁹Si NMR 譜峰位置均不同，當鍵結的 Al 數目愈少時，²⁹Si 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，依據 Loewenstein rule，二個 AlO₄ 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 ²⁹Si NMR 光譜分解 (deconvolution) 後，藉由下式子計算而得：

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si[nAl]}}{\sum_{n=0}^4 0.25nI_{Si[nAl]}} \quad (21)$$

式中 I 表示 Si[nAl] 的譜峰強度， n 表示 Si 周圍 Al 原子的數目。在沸石中 ²⁹Si 光譜化學位移的分佈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 $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ 交叉極化 (cross-polarization, CP 詳見第2-5-2節)的方法來提升吸收峰的靈敏度進而加以指認。

1-7-4 ^{27}Al NMR

^{27}Al 的天然含量 (Natural abundance) 是 100 % 及其化學位移的範圍可達 500 ppm 左右，理論上，在觀測 NMR 光譜時，它是相當好的核種，但由於 ^{27}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。尤其是當鋁的化學環境不對稱時將會使得四極作用力變大，使光譜解析度降低，所以早期在研究沸石體系時往往只能倚靠 ^{29}Si NMR 光譜來解出沸石結構。但是自從 1995 年，Frydman 提出了二維多量子魔角旋轉法⁽⁴⁰⁾ 後能夠有效的克服這個問題，因為藉由這個方法可以在第二個維度得到有關四極作用力的資訊。雖然鋁的量子數 $I=5/2$ 為四極矩核種，理論上具有中心躍遷與衛星躍遷，但在沸石材料中，只有鋁的中心躍遷會被觀察到，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。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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 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。在沸石中五配位鋁的出現，首先是在蒸汽處理 Faujasite 沸石後，觀察其 ^{27}Al NMR 時發現⁽⁴¹⁾。同時在其他沸石方面也發現過五配位鋁的存在，如 2001 年 Ma 等人就對 MCM-22 分子篩進行蒸汽脫鋁，並確定五配位鋁的產生是伴隨著四配位

鋁的脫出⁽⁴²⁾

1-7-5 ^{19}F NMR

^{19}F 的天然含量 (Natural abundance) 是 100 %，而且 ^{19}F 的自旋量子數 $I = 1/2$ ，理論上在觀測 NMR 光譜時，是相當好的核種，在文獻中一般的氟化物其化學位移通常介於 0 至 -200 ppm 之間(以 CFCl_3 為參考點)⁽⁴³⁾。但由於其氟化物的偶極作用力極強，無論是 ^{19}F - ^1H 之類的異核偶極作用力，或是 ^{19}F - ^{19}F 同核偶極作用力，都會對光譜造成影響。尤其 ^{19}F 本身的化學非均相位移 CSA 較大，加上偶極作用力的影響，在光譜上會造成訊號峰 (peak) 彼此重疊，必須以較高轉速實驗平均掉這些作用力。使得觀察 ^{19}F NMR 光譜上具有較高的難度。尤其在測量 ^{19}F - ^1H 兩核種關係，而採用雙頻共振 (double-resonance) 技術時，由於兩核種彼此的旋磁比大小相差不大，造成其拉莫頻率非常接近，在偵測上如何有效避免彼此的干擾便成了一個很重要的問題。在本研究中除了採用較高磁場的固態核磁共振儀 (500 MHz，磁場強度 11.7 Tesla) 外，並事先針對 ^{19}F 與 ^1H 兩個核種彼此間可能產生的干擾，事先安裝濾波器加以避免。在實驗上亦採取較高的轉速 (24kHz) 進行實驗，以期提高在 ^{19}F NMR 光譜的解析度。

1-8 研究動機與目的

近十年來有關於沸石的研究相當多，大致上可分為幾個類型如沸石的應用、型態學的研究，相關材料如摻雜其他金屬後的研究等等。在反應方面，以催化或表面修飾的研究為主要方向，催化反應上的應用是利用沸石的酸性及其特殊的孔洞選擇性。

以 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (AHFS) 試劑，對沸石進行脫鋁反應的研究也相當多，例如對 Y 沸石的反應條件⁽²³⁾以及脫鋁後催化活性的探討^(24,25)...等等，應用在別的沸石上的研究也有許多包括如 Ferrierite⁽¹⁷⁾、Beta^(16,18,19)、ZSM-5⁽²⁰⁻²¹⁾ 及 Mordenite⁽⁴⁴⁾ 等。在這些研究中大多有以 XRD、XPS^(45,46)、TPD^(17,47)、IR^(16,47)、NMR^(21,24,47) 等等。Gabriella 等人就以 AHFS 為反應試劑應用在固態的脫鋁反應之中⁽⁴⁸⁾，藉由 IR 與 ^{29}Si NMR 的觀察，在產物發現有 NH_4AlF_4 與 NH_4HF_2 ，在這些研究中，NMR 的結果大多以 ^{27}Al 、 ^{29}Si NMR 為主，主要的研究也是著重於其催化的效果。由於 AHFS 試劑中含有氟的存在，在反應中不可避免的，會產生一些氟鋁化合物，所以對於氟化物的研究就顯得有其必要性。而利用 ^{19}F NMR 對氟化物加以探討，反而在這類研究中顯得要少很多，根據本實驗室過去的研究成果⁽¹⁰⁵⁾，沸石經過 AHFS 處理後所得到的產物中，常含有多種氟鋁化合物存在。所以要瞭解這方面的資訊便要參考另一類重要的相關研究：氟化沸石的反應，這方面的研究最早是希望藉由表面修飾沸石使其含氟後，可以對一些催化行為有所幫助，如鹵素離子的置換⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾、催化裂解⁽⁵²⁾ 等等。這方面的研究相當豐富，所採用的氟化方法也很多，如以氟原子修飾沸石的表面^(53,54)，或以 NaF ^(55,56)、 HF ^(57,58) 或 NH_4F ^(59,60) 等化學試劑進行反應等等，也因此所產生的氟化物顯的更多

樣化。利用 ^{19}F NMR 對這些氟化物的研究也有很多，但由於氟化物的複雜化，使得在結構的指認上有較大的難度，為此有一部份的研究便針對可能的氟鋁矽化物進行理論計算⁽⁶¹⁻⁶³⁾。

本篇研究中為利用化學試劑法，以 AHFS 試劑，對含不同型態陽離子之 Y 沸石骨架結構在兩種不同溶劑條件下進行脫鋁反應，並分別以 X-ray 粉末繞射以及固態核磁共振儀技術觀測反應後物種，在研究上希望利用 ^1H 、 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 等不同的核種所測出的光譜，對反應過程中所產生的化合物予以確定，並根據不同的反應溶劑條件下的結果來瞭解其脫鋁反應效果以及研究其脫鋁反應機制。

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，其來源與簡稱如下

藥品名稱	分子式與簡稱	來源藥品商
H-Y zeolite (CBV600)	$H_{53.3} [Al_{53.3}Si_{138.7}O_{384}]$ (Si/Al =2.6)	Zeolyst
NH ₄ -Y zeolite(CBV300)	$(NH_4)_{54.1} [Al_{54.1}Si_{137.9}O_{384}]$ Si/Al =2.55	Zeolyst
Na-Y zeolite(CBV100)	$Na_{54.1} [Al_{54.1}Si_{137.9}O_{384}]$ Si/Al =2.55	Zeolyst
六氟矽酸銨 Ammonium hexafluorosilicate	$(NH_4)_2SiF_6$ 簡稱AHFS	Riedel-de Haën
醋酸銨 Ammonium acetate ;	CH_3COONH_4 簡稱NH ₄ OAc	Riedel-de Haën
六氟鋁酸銨 Ammonium hexafluoroaluminate	$(NH_4)_3AlF_6$	STREM CHEMICALS
氟化鋁 Aluminum fluoroide	AlF_3	Sigma
三水氟化鋁	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	Aldrich

Aluminumfluoroide Trihydrat

氟化銨 NH_4F Riedel-de Haën

Ammonium fluoroide

六氟矽酸鈉 Na_2SiF_6 Aldrich

Sodium hexafluorosilicate

六氟鋁酸銨 Na_3AlF_6 Aldrich

Sodium hexafluoroaluminate

九水硝酸鋁 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ J.T.Baker

Aluminum Nitrate,9-Hydrate

2-2 實驗儀器設備：

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) 機型：Varian Solid NMR Infinity Plus 500

2-3 實驗步驟

傳統使用六氟矽酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ，Ammonium hexafluorosilicate，簡稱 AHFS) 作為脫鋁試劑的方式為⁽¹⁶⁻²²⁾：將沸石置於燒杯式的開放環境下，以水或醋酸銨做為溶劑，攪拌均勻後將溫度提高至反應溫度（多數為 80°C ）後，逐滴加入 AHFS 試劑。待反應三小時後以抽氣過濾的方式取得固體，並以 1~3 L 沸水水洗之。再將所得固體置於 110°C 烘箱乾燥一天，最後加以 550°C 鍛燒四小時後即完成反應。

在本實驗中，希望對其反應產生物作一深入探討，故反應之後的溶液僅作過濾處理，並不加以水洗的動作，而且過濾後的樣品也不作鍛燒的處理。而所採用的溶劑同樣取用水與醋酸銨兩種溶劑作為比較。本實驗所取用藥劑使用量，以 AHFS 中的矽對 Y 沸石中所含鋁的莫耳比率作為計量方式，即 $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_Y$ 之矽鋁比表示，此莫耳比率之範圍為 0.25 至 3.2。藥品取用量則詳見表 2-1

2-3-1 Y 沸石在水溶液進行脫鋁反應

取 1 g Y 沸石，加入 50 mL 去離子水，攪拌均勻後，加熱溫度為 75 至 80°C 。另取不同矽鋁比劑量（表 2-1）之 AHFS 固體溶於 10 mL 去離子水中後，以約每五秒一滴的速度逐滴滴入溶液中，待 AHFS 溶液完全滴入後，持續攪拌 3 小時。反應完成後，抽氣過濾並移到 60°C 烘箱乾燥樣品。樣品代號依據不同陽離子分別為 $\text{HY-H}_2\text{O-X}$ 、 $\text{NaY-H}_2\text{O-X}$ 、 $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-X}$ ，X 表示 $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_Y$ 之矽鋁比。其中 $\text{HY-H}_2\text{O-3.2}$ 的樣品在反應完成後將進行三種不同乾燥方式：不經由過濾，而是讓水分自然揮發乾燥的方式，其樣品標示為 $\text{HY-H}_2\text{O-3.2-va}$ ，

而若是反應後的樣品經過濾後，再以 50 °C 烘乾的方式，樣品則標示為 HY-H₂O-3.2-fi 以及第三種方式，反應後樣品在過濾過程中加以 1 L 去離子水水洗後在以 50 °C 烘乾的乾燥方式，則標示為 HY-H₂O-3.2-wa。其中除了 HY-H₂O-3.2 系列樣品外，其餘樣品在抽氣過濾後皆不加以水洗的動作以保持樣品中骨架外 Al 的存在。

2-3-2 Y沸石在 3 M 醋酸銨溶液進行脫鋁反應

取 1 g Y 沸石，加入 50 mL 的 3M 醋酸銨水溶液，攪拌均勻後，加熱溫度為 75 至 80 °C。另取適當矽鋁比之 AHFS 溶於 10 mL 去離子水中後，以約每五秒一滴的速度逐滴滴入溶液中，待 AHFS 溶液完全滴入後，持續攪拌 3 小時。反應完成後，抽氣過濾但不加以水洗的動作以保持樣品中骨架外 Al 的存在。最後將過濾後固體移到 60 °C 烘箱乾燥。以下樣品代號依不同陽離子分別為 HY-NH₄OAc-X、NaY-NH₄OAc-X、NH₄Y-NH₄OAc-X，X 表示 Si_{AHFS}/Al_Y 之矽鋁比。

2-3-3 NH₄AlF₄ 的合成⁽²⁻³⁻¹⁾

取 1 g (NH₄)₃AlF₆ 置於鍛燒爐中，以每分鐘 1 °C 的升溫速率，加熱至 200 °C，並維持 12 小時後自然冷卻即完成產物。

2-3-4 AlF₃ 的合成⁽⁶⁵⁾

取 1 g (NH₄)₃AlF₆ 置於鍛燒爐中，以每分鐘 1 °C 的升溫速率，加熱至 200 °C。維持 12 小時後，再度以每分鐘 1 °C 的升溫速率升溫至 500 °C 後自然冷卻即完成產物。

2-3-5 反應途徑驗證a

取 1 g 的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 與等莫耳數的 AlF_3 (0.431 g) 混合後以去離子水作為溶劑，攪拌反應 2 小時之後，過濾乾燥樣品即得產物。

2-3-6 反應途徑驗證b

取 1 g 的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 與 1 g 的硝酸鋁 (莫耳比 2:1) 混合後以去離子水作為溶劑，攪拌反應 2 小時之後，過濾乾燥樣品即得產物。

表 2-1 AHFS 試劑反應取用量：以下劑量為 1 g 不同陽離子的 Y 沸石與 AHFS 在選定的 $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_Y$ 矽鋁比條件下，AHFS 試劑用量

Si/Al	HY	NaY	NH_4Y
0.1	0.0863	0.0783	0.0800
0.25	0.2163	0.1958	0.1999
0.4	0.3453	0.3133	0.3198
0.5	0.4316	0.3916	0.3998
0.6	0.5179	0.4699	0.4798
0.8	0.6906	0.6266	0.6397
1.0	0.8632	0.7832	0.7996
1.6	1.3811	1.2531	1.2794
3.2	2.7622	2.5062	2.5587

2-4 X 光粉末繞射 (Power X-ray diffractometer ; XRD) 技術介紹

X 射線是一種波長很短的電磁波輻射，波長範圍介於 0.1~ 100 Å 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，可以用布拉格方程式 (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鋁製圓形凹槽盤中，將其置於樣品台上，放射源為Cu-K α line (波長 (λ) 為 1.541 Å)。操作條件為 30 kV、30 mA，所掃描的角度 (2θ) 範圍為 2° ~ 50°，每分鐘 2 度的掃描速度測量，目的在於鑑定分子篩的晶型結構

2-5 固態核磁共振光譜 (Solid State Nuclear Magnetic Resonance ; SSNMR) 技術介紹

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。

在液態樣品中，由於分子的快速運動使得所受到的分子間作用力得到平均，使得訊號解析度提高。反觀固態樣品，由於巨大的作用力存在 (偶極交互作用力及四極矩作用力等等)，使得固態核磁共振的研究方面來的困難許多，也因此開發了許多技術用以減少分子間作用力，以及訊

號強度與解析度的提高。除了第一章所提到的魔角旋轉技術外，以下將就本實驗中所使用到的一些固態核磁共振技術加以說明：

2-5-1 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尤其是交叉極化實驗(2-5-2 章節)，常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)，較常使用的方式有連續波 (continuous wave) 去耦合技術 (CW decoupling)，亦即使用一連續同樣強度與相位的連續波來消除分子間的偶極作用力。一般去耦合的對象為 ^1H ，此一技術已成為固態核磁共振基本測量技術。在液態核磁共振中亦有許多去耦合技術可加以選擇，如 MLEV-16⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾、WALTZ-16⁽⁶⁷⁾ 等，但在固態中這些方式皆較連續脈衝的方式遜色。除了使用連續波方式去氫偶極之外，在固態中另外較優秀的去氫偶極技術是 Two-Pulse Phase Modulation (TPPM)⁽⁶⁸⁾ 與 X Inverse X (XiX)⁽⁶⁹⁾ 特別適用於魔角旋轉條件下。下圖 2-1 為三者的脈衝程序。其中欲觀測的核種為 S 自旋，而去耦合的對象為 I 自旋 (通常為 ^1H)。在圖 2-2 (a) 中，所謂連續波去耦合的方式，顧名思義，所施以用來消除分子間偶極作用力的無線電波是沒有相位以及強度的改變。而在 TPPM 的與 XiX 的方式中就不一樣

了，在圖 2-2(b) 中可以看到，整個去偶極的過程是由兩種不同相位的脈衝所構成的。這兩個同樣強度的脈衝對 I 自旋而言所施以去偶極的微擾角度 (flip-angle) 同樣且接近 180° ，在施以一段時間 τ 後相位將有所差別，通常這個相差的相位介於 10° 到 70° 之間。而 XiX 的脈衝程序與 TPPM 相類似，但在相位的選擇上則是以 0° 與 180° 互相交替，在每個脈衝所持續的時間 t_p 則控制在樣品的旋轉週期 (樣品轉速倒數)。在圖 2-2⁽⁷⁰⁾ 可以看到以 XiX 去偶極方式所得到訊號峰最窄，亦即解析度提高。

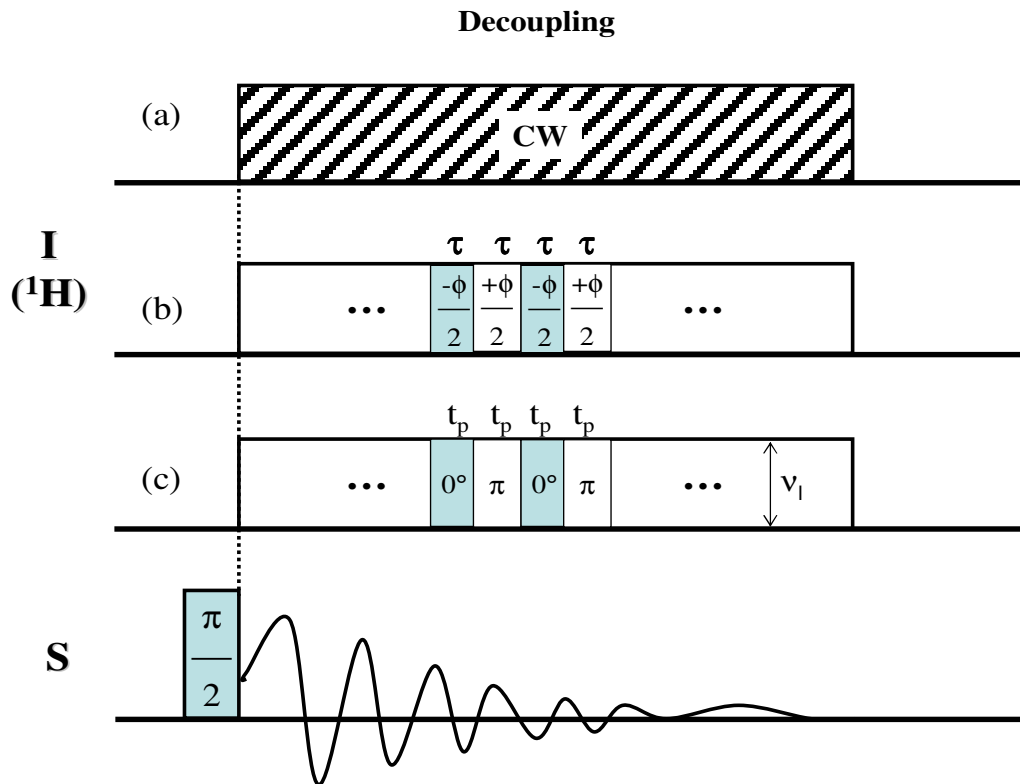


圖 2-1 去偶極技術脈衝程序介紹 (a) CW-decoupling (b) TPPM decoupling (c) XiX decoupling

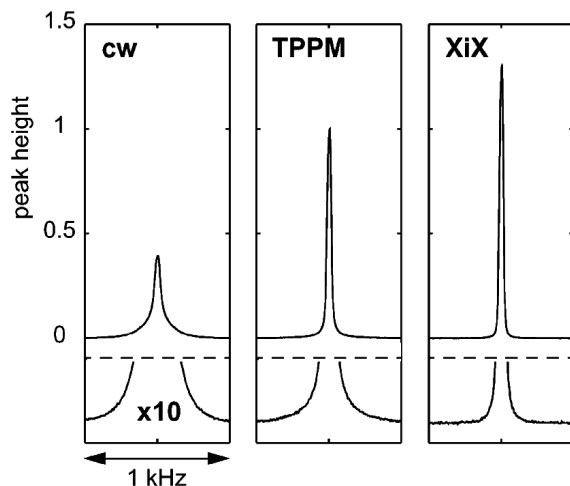


圖 2-2 aniline 上的 C^α 以三種不同去偶極技術脈效果比較 (a) CW-decoupling (b) TPPM decoupling (c) XiX decoupling

2-5-2 交叉極化 (Cross Polarization, CP)

一般使用交叉極化技術主要是利用自然界中天然含量豐富且鬆弛緩時間較快的 I 核種 (如 1H , 天然含量 99.98%)，透過哈特曼-漢恩狀態 (Hartmann-Hahn condition) 即 $\omega_I = \omega_S$ ，或者是

$$\gamma_I B_{II} = \gamma_S B_{IS} \quad (22)$$

將 I 核種磁量傳遞給鄰近的天然含量 (如 ^{13}C) 低或鬆弛時間較長 (如 ^{29}Si 、 ^{31}P ... etc) 的欲測核種 S，一般常於 $^1H \rightarrow ^{13}C$ 主要原因 ^{13}C 的天然含量偏低 (1.1%)，利用此方法可使得 ^{13}C 譜的訊號雜訊比 (signal/noise ratio) 提高。在魔角旋轉狀態下，偶極作用會因為樣品的旋轉而隨時間改變，因此交叉極化的條件異於靜止狀態，在魔角旋轉狀態下的最佳 Hartmann-Hahn condition 修正為：

$$\omega_I = \omega_S + n\omega_r \quad n = \pm 1, 2 \quad (23)$$

其中 ω_r 是樣品的轉速，此條件變成旋轉側峰 (Spinning Sidebands, SSB)

的吻合條件 (如圖 2-3 所示)，由於在魔角旋轉下偶極作用被平均掉，因此如方程式 (17) 之中心譜線的吻合條件不再那麼有效，而且轉速提高後，偶極作用力的消除更加明顯使得交叉極化的效率更差。通常在真正做較高轉速的交叉極化實驗時，會使用一些如 VACP⁽⁷¹⁾ 與 Ramped CP⁽⁷²⁾ 以提高其 CP 的效率，相較於一般的 CP 實驗 (圖 2-4) 而言 VACP 與 Ramped CP 實驗都在接觸時間的位置加以改變 (圖 2-5)，而進而改變哈特曼-漢恩狀態使得能量的符合狀態改變，以提升 CP 的效率。而在本研究中使用所進行交叉極化實驗如 $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ CP 則是利用這種間接觀測的方式，藉以獲知 ^{27}Al 訊號位置與 ^1H 之間的關連性。但須注意的是，由於 ^{27}Al 為四極矩核種，故需對哈特曼-漢恩狀態式子作一修正：如果 S 核種是四極矩的核種的話，則吻合的條件則取決於該核種的 nutation frequency，亦即 ω_S/Q' ，其中 ω_S 是自旋鎖住磁場強度，而 Q' 是一級的四極矩分裂 (first-order quadrupolar splitting)，因此對於 $I = 1/2$ ， $S > 1/2$ 之情況時，交叉極化的吻合條件如下：

$$\begin{aligned} \omega_I &= \omega_S && \text{for } \omega_S/Q' \gg 1 \\ \omega_I &= (S + 1/2) \omega_S && \text{for } \omega_S/Q' \ll 1 \end{aligned} \quad (19)$$

在這次的情況下為 $^1\text{H} \rightarrow ^{27}\text{Al}$ ，屬於第二個條件。所以在實驗過程中需滿足 $\omega_H = (5/2 + 1/2) \omega_{Al} = 3\omega_{Al}$ ，以達到激發的條件。交叉極化的脈衝程序如圖 2-4 所示，首先對激發 I 核種的磁矩，然後透過哈特曼-漢恩狀態，經 τ_{ct} 時間後，令磁量傳遞於 S 核種。此時與 I 核種接近或是直接鍵結之 S 核種訊號將加強被突顯出來，而結構上不具有 I 核種的化合物，即使具有 S 核種，其訊號則無法得到加強，利用這點可得到結構上的進一步資訊。

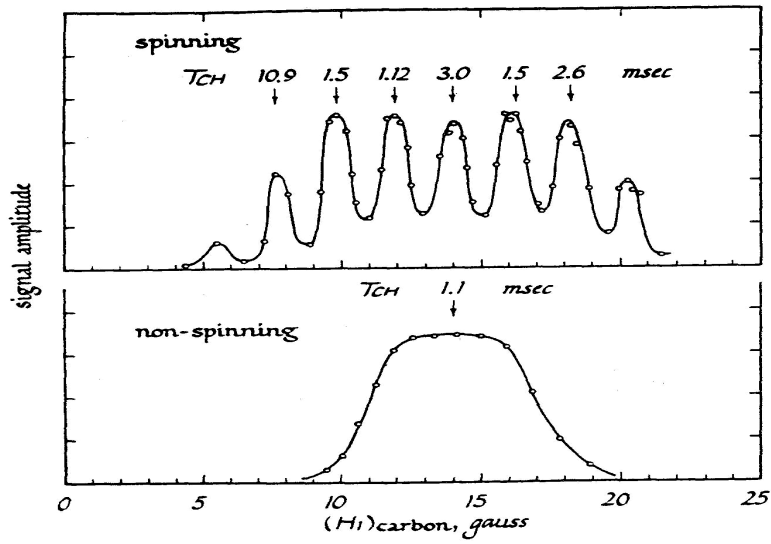


圖 2-3 有無旋轉條件下的哈特曼-漢恩狀態能量符合情形

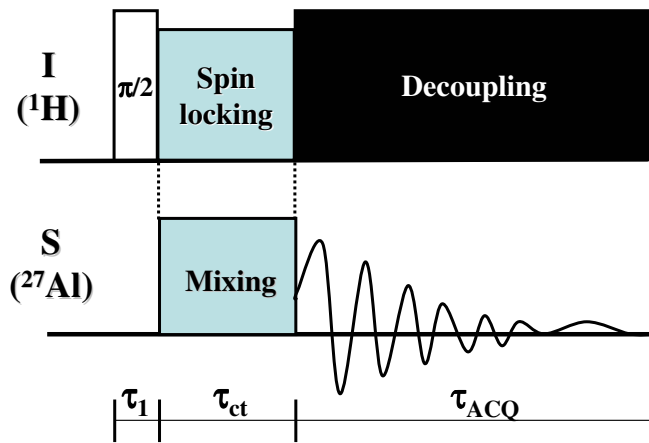


圖 2-4 交叉極化脈衝程序示意圖

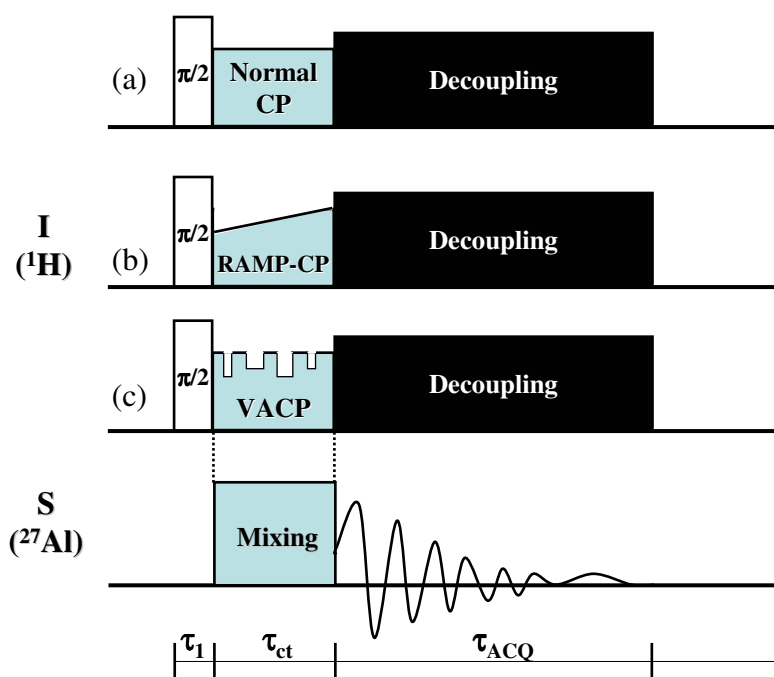


圖 2-5 三種常用到的 CP 實驗脈衝程序示意圖：(a) 一般CP實驗, (b) Ramped CP 實驗, (c) VACP 實驗

2-5-3 REDOR (Rotational-Echo Double Resonance) 實驗

REDOR 最早由 Gullion 等人於 1988 年所提出⁽⁷³⁾，其實驗目的在於瞭解異核間相互作用力及藉此觀測鄰近核之間的相關連性，所以整個實驗所針對的對象是兩核種之間的偶極作用力。在固態旋轉樣品中兩自旋 I 與 S 間的偶極作用力可以由以下圖 2-6 (a) 作為代表，而作用力的大小為一時間函數可表示成⁽⁷⁴⁻⁷⁵⁾：

$$\omega_D(\alpha, \beta, t) = \pm \pi R_{dd} \left\{ \sin^2 \beta \cos 2(\alpha + \omega_r t) - \sqrt{2} \sin 2\beta \cos(\alpha + \omega_r t) \right\} \quad (25)$$

其中 α 為樣品所在的方位角， β 為偶極作用方向角， ω_r 為樣品旋轉的頻率（轉速），而 R_{dd} 為 1-6-3 節中所討論到的偶極作用力常數其大小為：

$$R_{dd} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \dots (\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}) \quad (10)$$

當樣品在魔角旋轉一圈後，各個相位的偶極作用力得到平均。若是在旋轉過程（週期）中在 S (或 I) 自旋方面施以一個 180° 的脈衝，將會使得偶極作用力的方向（正負號）改變，令一個週期下來偶極作用力不被消除。

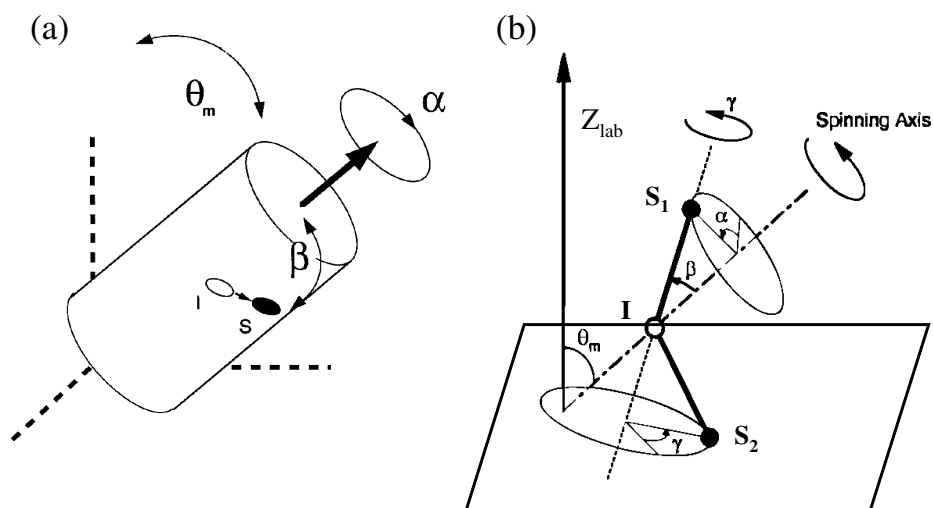


圖 2-6 簡單自旋對 IS 與 IS_n 不同情況在樣品中的座標關係 (a) IS 自旋對在樣品中的座標系統。虛線部份為實驗室座標系統， θ_m 即旋轉魔角， α 為方位角， β 為偶極作用方向角。(b) IS_2 與 IS_n 的情況在樣品中的座標系統， α 為方位角， β 為偶極作用方向角，而 γ 定義為沿著 IS_1 旋轉角度以期描述所有 S_i 的位向

在實驗的使用上最簡單的操作方式便是在每隔半個旋轉週期施以一個 180° 的脈衝，REDOR 實驗 (圖 2-7) 便是利用這樣的原理，定義 Tr 為一個旋轉週期，在圖 2-7(b) 中可以看到，在每隔 $Tr/2$ 的位置即對 S 自旋施以 180° 的脈衝，若開始施以脈衝的時間為 t_1 ，則退相角

度 (dephasing angle, $\Delta\Phi$) 可表示為：

$$\Delta\Phi = \int_0^{t_1} \omega_D(\alpha, \beta, t) dt - \int_{t_1}^{t_1+T_r/2} \omega_D(\alpha, \beta, t) dt + \int_{t_1+T_r/2}^{t_1} \omega_D(\alpha, \beta, t) dt \quad (26a)$$

$$= \mp 4\sqrt{2}R_{dd}T_r \sin\beta \cos\beta \sin\left(\alpha + \frac{2\pi t_1}{T_r}\right) \quad (26b)$$

在 REDOR 實驗中，退相的情形將取決於退相的時間 (nT_r)，也就是與 n 值有密切的關係。若取圖 2-7 中的 S_0 與 S ，計算而得

$$\Delta S = S_0 - S \quad (27)$$

加以正規化後，可得到：

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^\pi \sin\beta d\beta \cos(\Delta\Phi_n) \quad (28)$$

$$\text{在這裡 } \Delta\Phi_n = 4\sqrt{2}R_{dd}nT_r \sin\beta \cos\beta \sin\left(\alpha + \frac{2\pi t_1}{T_r}\right) \quad (29)$$

而式子 (29) 對於圖譜的模擬方面依然有其難度，故再進一步簡化，也就是運用 Bessel 方程式後可以得到

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{\sqrt{2}\pi}{4} J_{1/4}(\sqrt{2}nR_{dd}T_r) J_{-1/4}(\sqrt{2}nR_{dd}T_r) \quad (30)$$

對於式子 (30) 進行模擬就比較容易，首先觀察式子 (30) 與 (10)

$$R_{dd} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \dots (\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}) \quad (10)$$

可以得知為一未知量為 r_{IS} 再利用數學軟體如 mathematica 對不同的距離進行模擬。圖 2-7⁽⁷⁶⁾ 是以 PEO (聚乙烯) 作為固態高分子電解質加入不同濃度鋰鹽 (LiCF_3SO_3) 後，進行 REDOR 的實驗。以實驗的結果配合式子 (30) 分別用不同的 C—Li 距離參數模擬光譜，即 r_{IS} 值，以求得最接近實驗數值的 C—Li 距離。

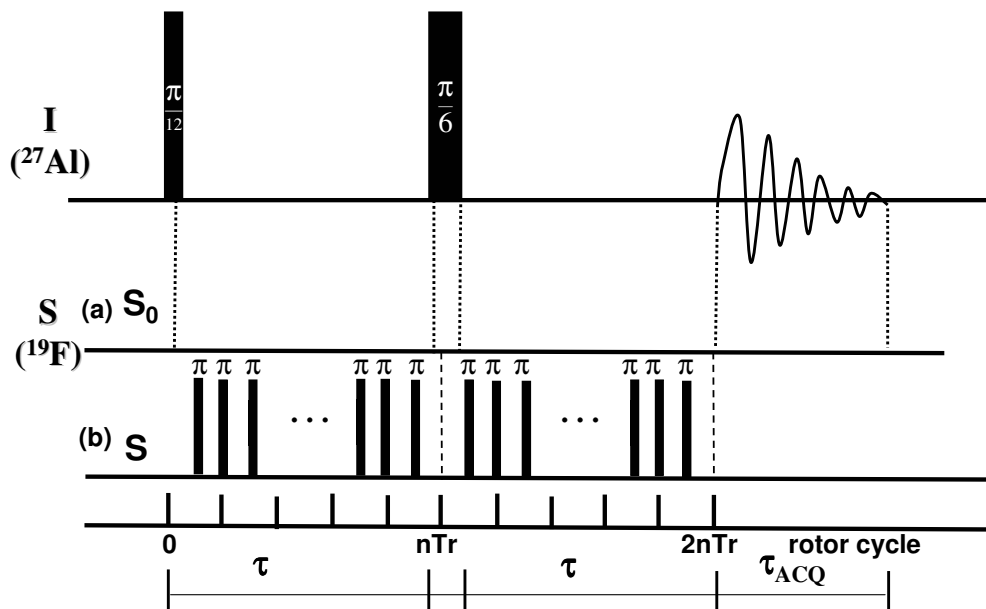


圖 2-7 REDOR 脈衝程序示意圖

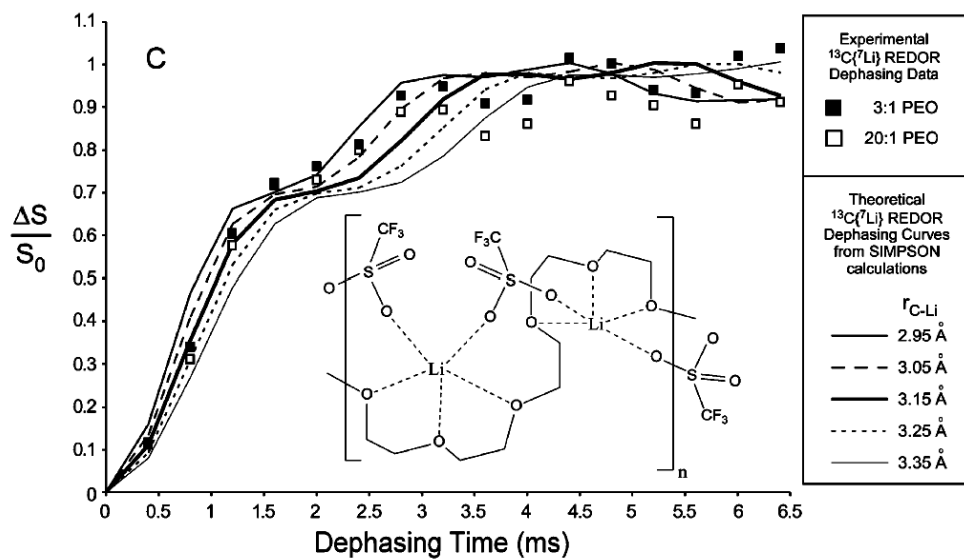


圖 2-8 利用 REDOR 量測 C—Li 距離實例⁽⁷⁶⁾：以 PEO (聚乙烯) 作為固態高分子電解質加入不同濃度鋰鹽 (LiCF_3SO_3) 後，進行 REDOR 實驗並分別以不同的 C—Li 距離參數模擬光譜，以求得最接近實驗數值的 C—Li 距離。

對於樣品系統中非為簡單 IS 自旋對，而是 IS_n 的時候，整個系統會變的更為複雜^(75,77) (圖 2-6 (b))，REDOR 實驗中 ΔS 對 nTr (或是消相時間) 的曲線也會有所改變。以下討論的時候，便將所有 IS_i 自旋對經由尤拉角 (Euler angles (ϕ, θ, ψ)) 座標轉換旋轉至同一座標系統。當一個 IS_i 自旋對作用所得之偶極作用力於分子偶極作用力所在的 xyz 座標軸, 得到 $v = \{v_1, v_2, v_3\}$ 經過尤拉角轉換後可得到

$$v' = R(\phi, \theta, \psi) \cdot v \quad (31)$$

其中， $R(\phi, \theta, \psi)$ 可用 3×3 的矩陣表示為，沿著 z 軸旋轉 ϕ , 在沿著新 y 軸旋轉 θ ，最後在沿著新的 z 軸旋轉 ψ 。以 IS_1 為例子，

$$\sin \beta \cos \alpha = v' \cdot x \quad (32)$$

$$\sin \beta \sin \alpha = v' \cdot y \quad (33)$$

$$\cos \beta = v' \cdot z \quad (34)$$

整合代入式子 (26b)，將 $R_{dd}nTr$ 定義為 λ ，且簡化 $t_1=0$ 可得到：

$$\Delta\Phi(\phi, \theta, \psi, \lambda) = 4\sqrt{2}\lambda(v' \cdot y)(v' \cdot z) \quad (35)$$

藉此進一步推導式 (28) 在 IS_n 系統，令系統中具有 N 個偶極作用力， c 個相位可能後，得到：

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{c} \sum_{j=1}^c \left\langle \cos \left[\sum_{i=1}^N \Delta\Phi(\phi, \theta, \psi, \lambda_i) \right] \right\rangle \quad (36)$$

最後整理為

$$\frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{8\pi^2} \int_{\psi} \int_{\theta} \int_{\phi} \left(\prod_{i=1}^N \cos[\Delta\Phi_i(\phi, \theta, \psi, \lambda_i)] \right) d\phi \sin \theta d\theta d\psi \quad (37)$$

圖2-9 為多種 IS_n 系統在實驗中所得到的退相曲線 ($\Delta S/S_0$ v.s. nTr) 之間的比較⁽⁷⁸⁾。另外在實驗過程中為了避免一些不好的影響如脈衝相位的偏差、訊號偏離共振中心 (offset) 與無線電波的脈衝誤差等等，常會使用一種稱之為 $xy-8$ 的訊號循環。亦即是在 S 自旋方面連續施打 8 個 180° 脈衝並將接收訊號的位置定位於： $x-y-x-y-y-x-y-x$ 這樣的相位循環

中。

而在本研究所進行的 REDOR 實驗，以 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ REDOR 為例，由於欲觀測的核種為 ^{27}Al ，所以在進行 spin-echo 的脈衝時，將以一個很短的 Al 脈衝來確保能夠完全激發固態樣品，如圖 2-7 所示，以 $\pi/12$ 長度的脈衝激發，以 $\pi/6$ 長度的脈衝進行聚焦。在前後兩段進化時間 (evolution time) τ 時間內，則對 ^{19}F 施以 180° 的脈衝，便如圖 2-7 中，利用有無脈衝的方式，來得到差異光譜 (ΔS)，在未知其為哪一種自旋對系統之前，所能得到最直接的訊息為與 S 自旋具有相關聯性的 I 自旋光譜。

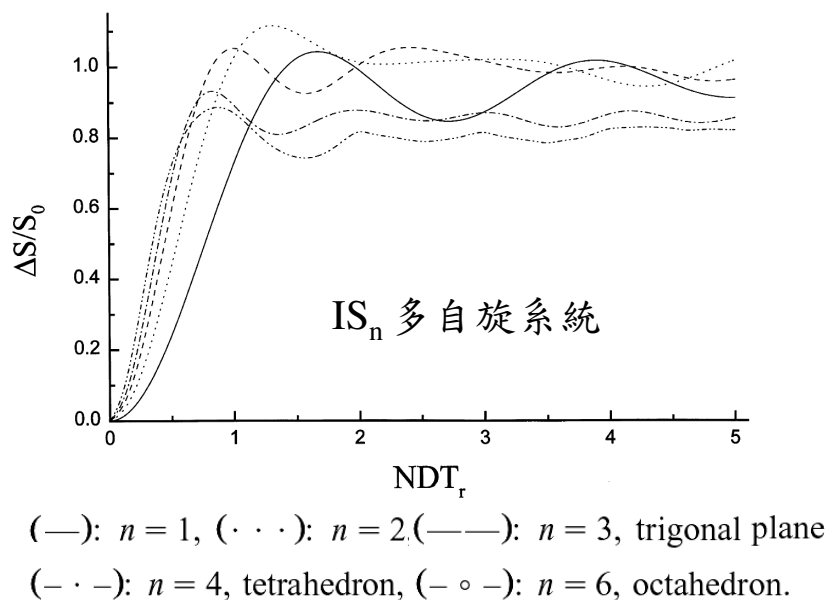


圖 2-9 多自旋系統下的退相曲線⁽⁷⁸⁾

2-5-4 TRAPDOR (Transfer of Population in Double Resonance) 實驗

TRAPDOR 實驗，最初是由 Veeman 及其實驗室所研發⁽⁷⁹⁾，其類似於極化退相 (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⁽⁸⁰⁻⁸³⁾ 及 Vega⁽⁸⁴⁾ 提出一個新的實驗 TRAPDOR (Transfer of Population in Double Resonance) 間接的去觀測含 S 核種的物質。其脈衝程序如下圖 2-10，如在本研究中所使用之 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR，首先對欲觀測之 I 自旋核種 (即 ^{19}F) 施以脈衝激發，使其磁量完全投影至欲觀測之 xy 平面 (即使用 $\pi/2$ 脈衝)，在等待一段時間 τ 後 (轉子旋轉週期 T_r 之整數倍數)，再施以另一脈衝進行重新聚焦 (refocus) 時間 τ 後收集訊號 (此一脈衝，稱為 spin-echo)，如圖 2-10 (a) 之程序，並將其標示為 S_0 ，此一部份代表所有 F 原子的訊號。另外，第二部份在第一段 τ 時間中，將同時對 ^{27}Al 施以一強烈照射，如圖 2-10 (b)。此時所得到的光譜 S 中，連結在 Al 原子上的 F 原子訊號會受到抑制，所觀測到的 F 原子訊號會因此而減弱。由於所施予 ^{27}Al 的強烈照射，未必能夠完全去除 F—Al 的偶極作用力，尤其是運動性強之化合物，其偶極作用力易被快速運動所平均，故一般觀測圖譜將採用 (a) - (b) 所得到之訊號 ΔS 的差異光譜，藉由 ΔS 得知與 Al 鍵結之 F 訊號為何。利用這種脈衝程序可間接得知 IS 鄰近核種之間的作用力及距離的訊息。

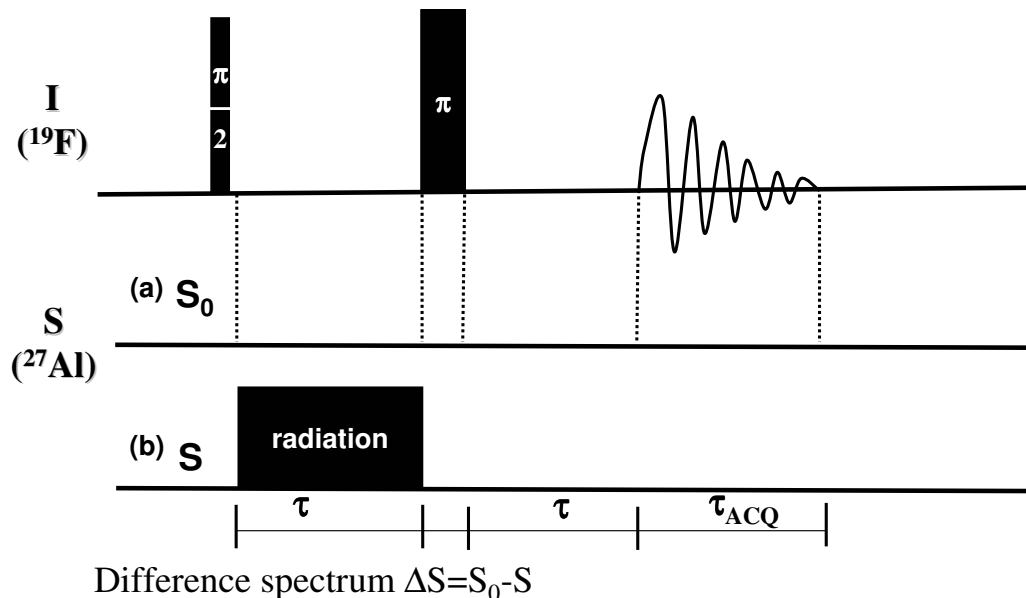


圖 2-10 TRAPDOR 脈衝程序示意圖

2-5-5 HETCOR (Heteronuclear Correlation) 實驗

HETCOR 實驗為二維實驗，目的在取得異核間關連性的訊息，一般常使用於較大而未知的碳氫化合物中，在沸石與分子篩的研究上也頗常見。如圖 2-11 中為官能基化的分子篩⁽⁸⁵⁾。由二維光譜中，可以得出氫矽彼此間關聯性，訊號交錯峰的意義即表示該位置上所代表的氫與矽為空間相鄰，故此可推論其結構組成，與官能基化情形。

通常二維光譜可分為四個時期：(1) 準備期 (preparation)，(2) 演化期 (evolution)，(3) 混合期 (mixing) 與 (4) 偵測期 (detection)。HETCOR 實驗也是如此，其脈衝程序可由圖 2-12 看到，與交叉極化實驗類似：首先對激發 I 核種的磁矩，然後延遲一段時間 τ_{t1} 後透過哈特曼-漢恩狀態，經 τ_{ct} 時間後，磁量傳遞於 S 核種。此時與 I 核種接近或是直接鍵結之 S 核種訊號將加強被突顯出來。在準備期的時候，對 I 核種

施打一個 90° 的脈衝，使原本與外加磁場同方向的縱向磁化量倒在 x-y 平面上。然後在演化期的部份將 τ_{t1} 的時間以線性增加，此時在上一過程中所激發的 I 核種的磁量開始隨著時間進行自然衰減。到了混合期的時候，I 核種的磁矩依然透過哈特曼-漢恩狀態，傳遞於 S 核種。最後在偵測期的時候接收 S 核種的訊號。而這段時間所接收到的訊號屬於 S 核種本身的自旋自旋消退 (Spin-Spin relaxation time, t_2)，在這裡將這個軸向稱為 F_2 軸向。因為在演化期的過程中，線性增加了 τ_{t1} 的時間，所以在 F_2 軸所得的一連串訊號會呈現出衰退的情形。這樣的訊號消退情形是屬於 I 自旋隨著自旋晶格消退過程 (Spin lattice relaxation) 的訊號變化，藉此將這一連串的訊號強度進行傅立葉轉換 (Fourier transformation)，即可得到第二個維度的訊號，並將此維度稱之為 F_1 軸向，由兩個維度所構成的訊號交錯峰，即可知道 I—S 兩者間的直接關聯性。

在二維的實驗過程中，還必須考慮到的是原子核間的偶極作用力。在本研究中所使用到 HETCOR 實驗中都與 F 有關所以討論 ^{19}F — ^{19}F 間的同核作用力就顯的相當重要。在第一章的部份討論到，偶極作用力可表示為：

$$H_D = I \cdot D \cdot S = R_{dd} \left[I \cdot S - \frac{(I \cdot \vec{r})(S \cdot \vec{r})}{r_{IS}^2} \right] \quad (8)$$

$$R_{dd} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \quad (\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}) \quad (10)$$

在同核的情況下則表示成

$$H_D(\vartheta_{ij}) = -\sum C_{ij} (3\hat{I}_z^i \hat{I}_z^j - \hat{I}^i \cdot \hat{I}^j)$$

$$C_{ij} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r_{ij}^3} \cdot \frac{1}{2} (3\cos^2 \vartheta_{ij} - 1) \quad (38)$$

可見得當一原子核周圍具有多個同原子核時，本身受到的偶極作用力是相當大的。在固態核磁共振技術中，便有許多針對這一點所開發出來消除同核間偶極作用力的方法，如 WAHUHA 與 MREV-8 等⁽⁸⁶⁻⁸⁷⁾，利用一連串的脈衝程序與相位循環消除 I 自旋核種的同核偶極作用力。其脈衝程序如下圖 2-13 所示，其中每個脈衝都是使用 90° 的脈衝。在 WAHUHA 方法中，若以 $\rho(t_0)$ 來表示原子核的單位操作子 (density operator) 在經過一連串的脈衝作用後，可寫成：

$$\rho(t_0 + 6\tau) = U(6\tau)\rho(t_0)U^{-1}(6\tau) \quad (39)$$

$$U(6\tau) = L_z P_{+x} L_z P_{-y} L_z L_z P_{+y} L_z P_{-x} L_z \quad (40)$$

其中 L_z 表示 Z 軸方向的自由進化 (free evolution)，而 $P_{x,y}$ 則是表示無線電波的脈衝方向再將式子 (40) 進一步簡化可以得到：

$$U(6\tau) = \exp(i\bar{H} \cdot 6\tau) \quad (41)$$

其中 \bar{H} 表示所有脈衝平均，也就是說這個方式脈衝所造成的相位影響為四個脈衝的總和平均也就是為零，但是在討論到化學位移與同核偶極作用力強度卻因此而改變，在化學位移強度方面得到：

$$\frac{1}{6\tau}(\bar{d}_z - \bar{d}_y - 2\bar{d}_x - \bar{d}_y + \bar{d}_z) = \frac{1}{6\tau}[2\tau(I_z - I_y - I_x)] = \frac{1}{3}I_z - \frac{1}{3}I_y - \frac{1}{3}I_x \quad (42)$$

正規化後得到 $\frac{1}{\sqrt{3}}(I_z - I_y - I_x)$ ，訊號為原本的 $\frac{1}{\sqrt{3}}$

而偶極作用力亦是利用這樣做為運算，每兩個原子核間偶極作用力為：

$$H_D(\vartheta_{12}) = 3\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} - \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 \quad (43)$$

計算同核偶極作用力後得到

$$\frac{1}{6\tau}\{2\tau[(3I_{1z}I_{2z} - I_1 \cdot I_2) + (3I_{1x}I_{2x} - I_1 \cdot I_2) + (3I_{1y}I_{2y} - I_1 \cdot I_2)]\} = 0 \quad (44)$$

利用 WAHUHA 的脈衝程序便可消除同核偶極作用力。而 MREV-8 (圖 2-13 (b)) 其實可視為兩個 WAHUHA 脈衝程序的組合，進一步達到較好的效果。利用這樣連續的脈衝程序消除同核偶極作用力的還有

BLEW-12、BR-24、TREV-8 等等。

而在本研究中，所使用的 HETCOR 實驗都與 F 有關，為了提高解析度避免旋轉側峰影響到圖譜的解析，便將旋轉的轉速提高至 24 kHz，由式 (38) 中得知，偶極作用力在高轉速的魔角旋轉條件下可以被有效的消除，使得同核偶極作用力的影響大大的減弱，雖然在本實驗中仍可看出 F 的偶極作用力並不能夠完全消除，但在該轉速下，已經大幅度的避免旋轉側峰對光譜的干擾故在本實驗中僅採用一般連續波去偶極的方式進行實驗。

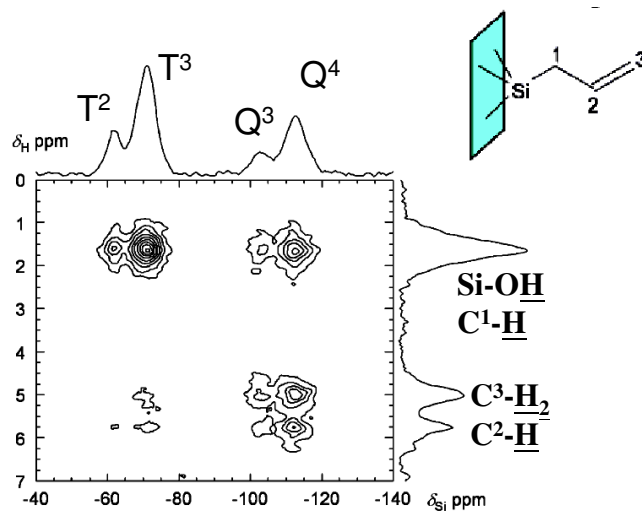


圖 2-11 H—Si 鍵結關聯之 HETCOR 圖譜⁽⁸⁵⁾

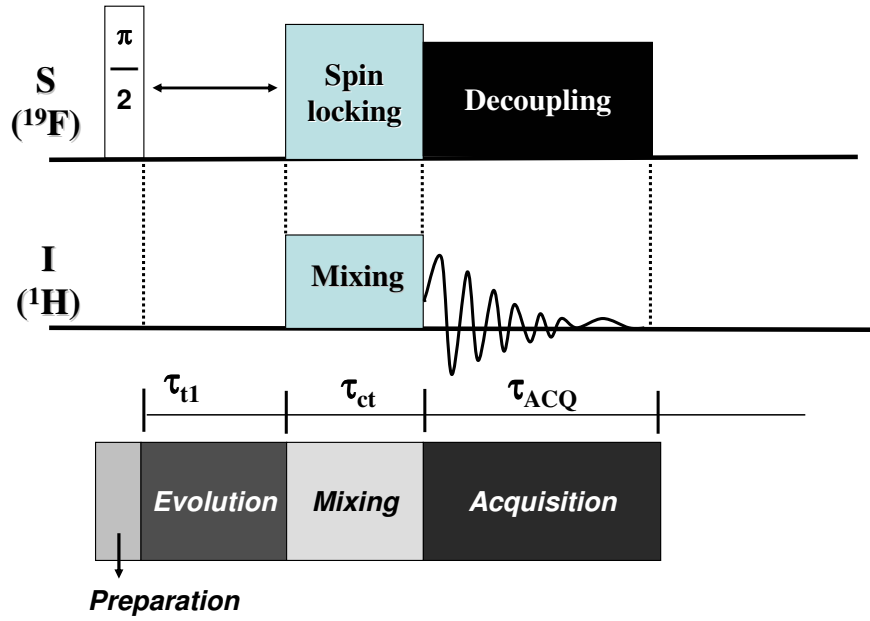


圖 2-12 HETCOR 脈衝程序示意圖

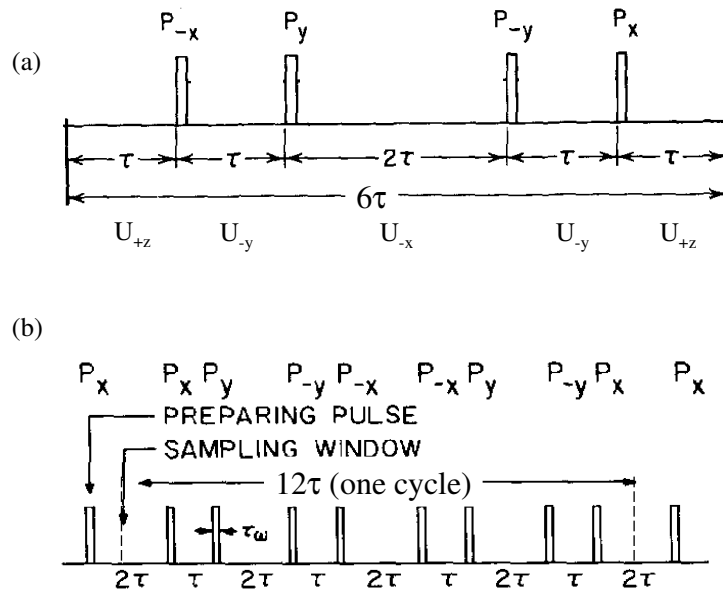


圖 2-13 二維圖譜中常用來消除同核偶極作用力的脈衝方法
(a) WAHUA, (b) REV-8

2-5-6 MQ MAS (Multiple-Quantum Magic Angle Spinning) 實驗

隨著核磁共振法所研究的體系越來越複雜，傳統的一維譜已經無法將這些體系的性質完全表徵，尤其當研究的對象是大分子的蛋白質與內部作用力相當複雜的固態體系時，往往所得到的是重疊的吸收峰。二維核磁共振法能夠有效地解決這個問題。近年來，Frydman 在 1995 年提出在魔角旋轉探頭操作的多量子激發法 (Multiple-quantum Magic Angle Spining, MQ MAS)⁽⁸⁸⁾，該方法的脈衝系列如圖 2-14 所示。基本上該方法是在魔角旋轉下將多重量子之 $|+m_I\rangle \leftrightarrow |-m_I\rangle$ coherence 與中心躍遷 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ coherence 關連起來，在其脈衝序列中，首先用第一個高強度的無線電波脈衝激發而產生多重量子之 $|+m_I\rangle \leftrightarrow |-m_I\rangle$ coherence，由於這裡將受到二階四極矩耦合作用，經由計算這個頻率為

$$\omega_{m,-m} = \left(\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right) \frac{4}{\omega_0} m \{ [I(I+1) - 3m^2] V_{00}^Q + [8I(I+1) - 12m^2 - 3] V_{20}^Q + [18I(I+1) - 34m^2 - 5] V_{40}^Q \} \quad (45)$$

其中 I 為此原子核的主量子數， ω_0 為該磁場強度下的拉莫頻率，而 V_{00}^Q 、 V_{20}^Q 與 V_{40}^Q 則是用來描述該原子核的張量。然後該 coherence 在 t_1 時間進化，由於實驗在魔角旋轉下進行， V_{20}^Q 項次會被平均而為零。然後再運用另外一個較短的高強度脈衝將此多重量子之 $|+m_I\rangle \leftrightarrow |-m_I\rangle$ coherence 轉換成 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ coherence，這裡所需要的脈衝頻率便是將式子 (45) 中的 m 以 $1/2$ 代入，並令 V_{20}^Q 為零(魔角旋轉平均掉此項作用)。在這裡一直沒有處理到的 V_{40}^Q 項則是可視為 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ 中心躍遷圖譜中的二階四極寬化 (second-order quadrupole broadening)，而圖 2-14 上的 kt_1 時間中將 t_1 時間所激發的訊號重新聚焦 (refocused) 後，在 t_2 時間收集訊號即可得到第一個維度 (F_2

dimension)。其中 k 值取決於二階四極耦合作用力頻率與中心躍遷之間的關係，可將其寫為：

$$k = m[18I(I+1)-34m^2-5] \quad ,m=1/2$$

$$= 9I(I+1)-17/4 \quad (46)$$

經由不斷線性增加 t_1 的時間所得到的光譜訊號強度改變，經過傅立葉轉換得到第二個維度 (F_1 dimension) 這部份訊號為經多重量子激發所產生的均向化學位移。在圖 2-14 中希望將 coherence 的轉移由 $0 \rightarrow \pm m_1 \rightarrow -1$ ，這樣兩個方向的轉化效率不一致常會使得圖譜扭曲變形 (distortion)，所以目前最常使用的是如圖 2-15 所示，修改了 coherence 的轉移路徑，變為 $0 \rightarrow \pm m_1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ ，之後再加入了一個脈衝，使得 coherence 的轉移路徑，由 $0 \rightarrow -1$ ，而這樣的一種技術則稱為 z-filter。

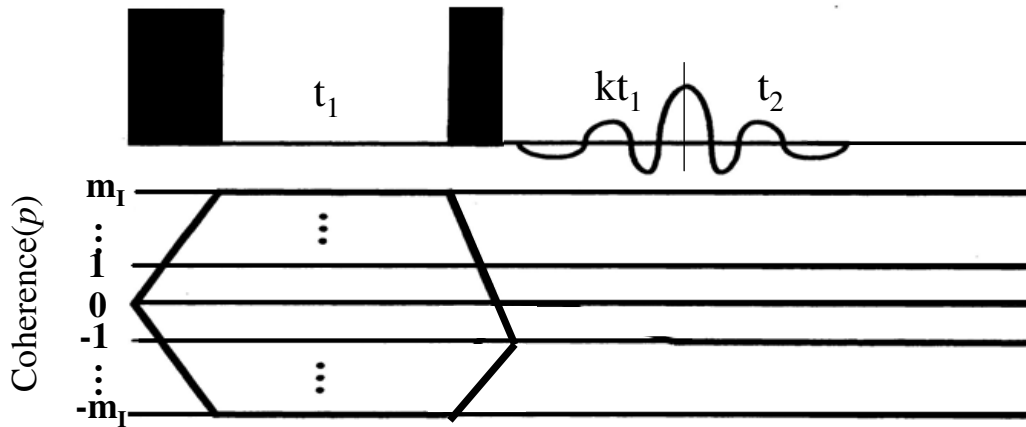


圖2-14 MQMAS 的脈衝程序示意圖

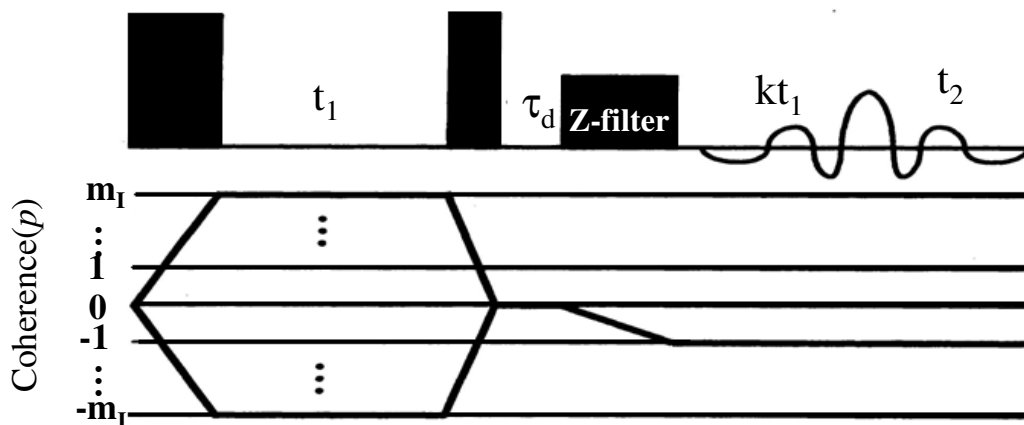


圖 2-15 MQMAS 加入 z-filter 的脈衝程序示意圖

近來，為了進一步提高多重量子二維光譜的訊號，Gan 提出了衛星躍遷魔角旋轉實驗 (Satellite-Transition Magic Angle Spinning, STMAS) 的技術⁽⁸⁹⁻⁹⁰⁾，其實驗的原理與 MQ MAS 相當類似，由圖 2-16 可以看到其脈衝程序。其差異在於 MQ MAS 是激發 $|+m_I\rangle \leftrightarrow |-m_I\rangle$ 的 coherence，但 STMAS 的激發則是選擇 coherence (p) = 1 的衛星躍遷，經過 t_1 時間的演化後，再施以一個脈衝讓衛星躍遷轉換中心躍遷，最後為了在 xy 平面上偵測便施以一個 180° 脈衝讓 p 由 $+1 \rightarrow -1$ 。最後在 t_2 的時間偵測，經由這樣的方法在可以有效提高其解析度。

在沸石的研究上，利用到 MQ MAS 的技術的有很多，包括利用 MQ MAS 來偵測 USY 內 Al 的分布⁽⁹¹⁻⁹²⁾，或是 Y 沸石內陽離子 (如 Na) 的分布⁽⁹³⁾ 等等，以下圖 2-17 為其中一個例子⁽⁹¹⁾：將 Y 沸石經過蒸汽處理後的 Al 位置分布研究。B 位置上的訊號若是在一維圖譜是不容易分辨出來的，但經由 MQ MAS 技術，成功將其分離出來在投影到 F_1 軸後便可得到其化學位移。如果在圖譜上所看到的是具有較大四極矩

作用力 (QCC) 的訊號，那麼可以利用 MQ MAS 對每一分開的吸收峰進行光譜模擬而可得到個別相對應的四極矩作用力之參數。

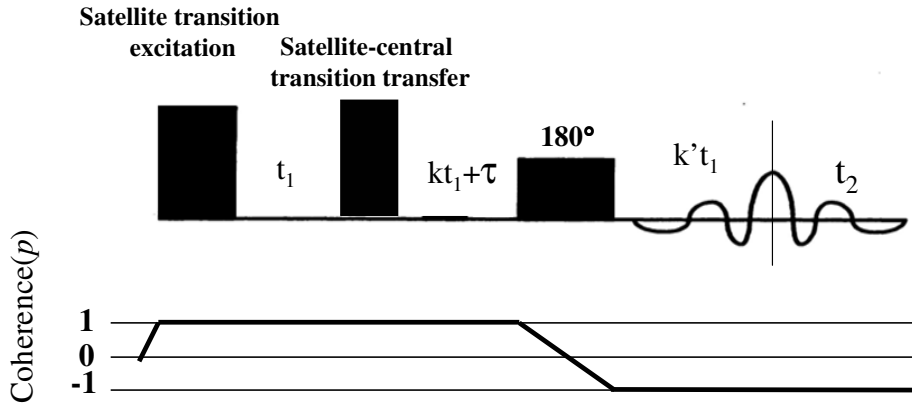


圖 2-16 STMAS的脈衝程序示意圖

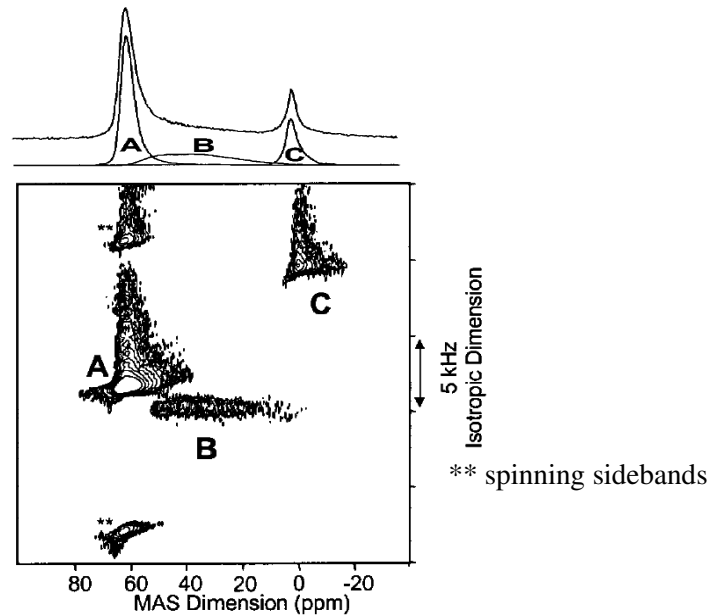


圖 2-17 利用 MQ MAS 提高圖譜解析度實例⁽⁹¹⁾

第三章 結果與討論

3-1 HY 系列

3-1-1 XRD 圖譜分析

使用化學藥劑法進行脫鋁反應，在反應過程中，由於鋁的脫出難免會對結構造成破壞。所以在一般的作法中，會在反應後以沸水先洗去表面離子以及水溶性物質，再加以 550 °C 的熱處理以提供能量令脫鋁後的沸石重排以提高其結晶度。而在本研究中，為瞭解脫鋁反應後的產物，故並不加以沸水水洗以及熱處理的動作。所以由反應後的 XRD 圖譜中可以看到，無論溶劑中有無加入醋酸銨，當 HY 與 AHFS 試劑反應之後，Y 沸石的結構強度都會變差並隨著 AHFS 加入劑量的增加，這個情況更為明顯。

首先先看到單純以水為溶劑的條件下的結果，在圖 3-1-1 中可以看出 HY 整個結構在矽鋁比例到達 0.6 時結構已經相當差，其 Y 沸石的特徵峰與圖譜中的雜訊相較，只是略微明顯。估計此一反應，要在保持 Y 沸石結構下，AHFS 最大劑量矽鋁比為 0.6。

另外，當 AHFS 加入劑量到達矽鋁比為 0.5 之後，在 XRD 圖譜中可以看到開始產生了新的特徵峰，其中有一部份是少量的未反應之起始物 AHFS 試劑。另外在圖譜上標示以 (Δ) 的位置，也就是在 2θ 為 14°、24.7°、28.1°、28.5°、35.2° 等位置，出現極明顯之特徵峰，並且其強度隨著加入 AHFS 劑量的增加而增加。為確定此一生成物為何，於是將反應劑量提高至矽鋁比為 3.2，並以去離子水加以清洗其生成物以洗去可能殘留的 AHFS 後，測量 XRD 圖譜如

3-1-2 圖所示並以其對比於 JCPDS 資料庫。對照資料庫的結果得到，兩個可能之結構分別為 NH_4AlF_4 (JCPDS 編碼：20-0077) 與 $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{OHF}_7$ (JCPDS 編碼：35-0923)，雖然根據文獻⁽⁴⁸⁾， NH_4Y 與 AHFS 的固態脫鋁反應中，會產生 NH_4AlF_4 化合物，但是在該反應中未曾在 XRD 圖譜中發現屬於 NH_4AlF_4 的訊號，所以無法比較。由於 XRD 缺少更直接的資訊證明反應所生成的為上述中兩個物種中的哪一個，故更詳細的鑑定將以固態核磁共振儀作為鑑定工具。

當反應溶劑加入醋酸銨後，由圖 3-1-3 可看的出來，除了起始物 AHFS 外，可看到一系列明顯為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之特徵峰。文獻中^(22,23,25)，都曾提及在這類反應中主要會產生 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 而在反應後加以水洗，也是為了去除此一水溶性化合物。由於在本研究中，反應之後的產物並沒有經過水洗的動作，所以 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 在反應後產物中被保留下來。

比較圖 3-1-1 與圖 3-1-3，可見得以不同溶劑條件下所進行的脫鋁反應生成物有很大差別。另外 XRD 圖譜也說明，在此一條件下的 HY 結構可以維持至反應條件：矽鋁比例為 0.8。相較於溶劑不添加醋酸銨的條件下，矽鋁比只能到 0.6。脫鋁實驗在 HY 的狀況下，應調整 pH 值為 6~7 (即 3 M 醋酸銨 pH 值) 才可盡量保持 HY 之結構完整。

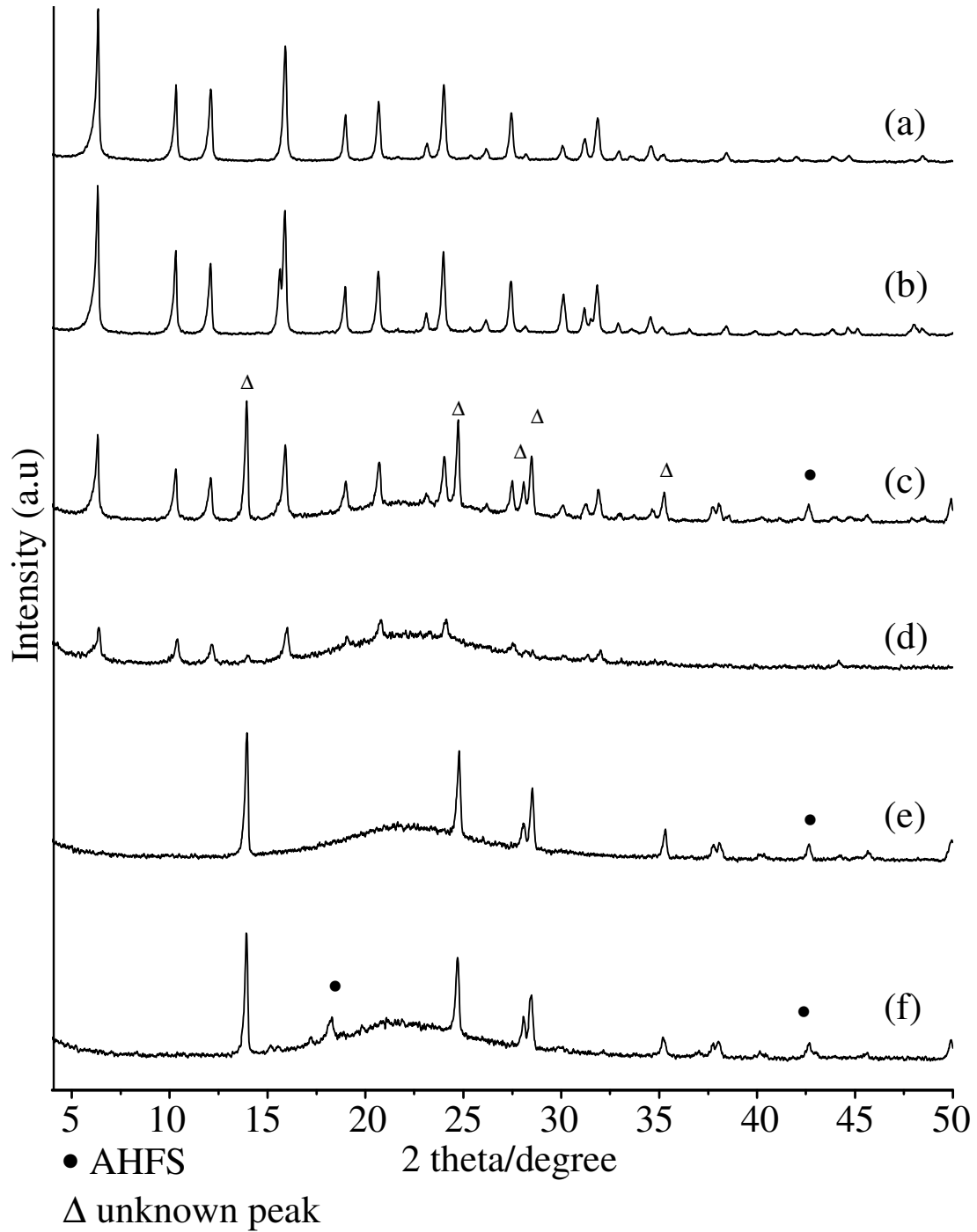


圖 3-1-1 HY 樣品不加醋酸銨條件下的 XRD 圖譜

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| (a) HY | (b) HY-H ₂ O-0.25 |
| (c) HY-H ₂ O-0.5 | (d) HY-H ₂ O-0.6 |
| (e) HY-H ₂ O-1.0 | (f) HY-H ₂ O-1.6 |

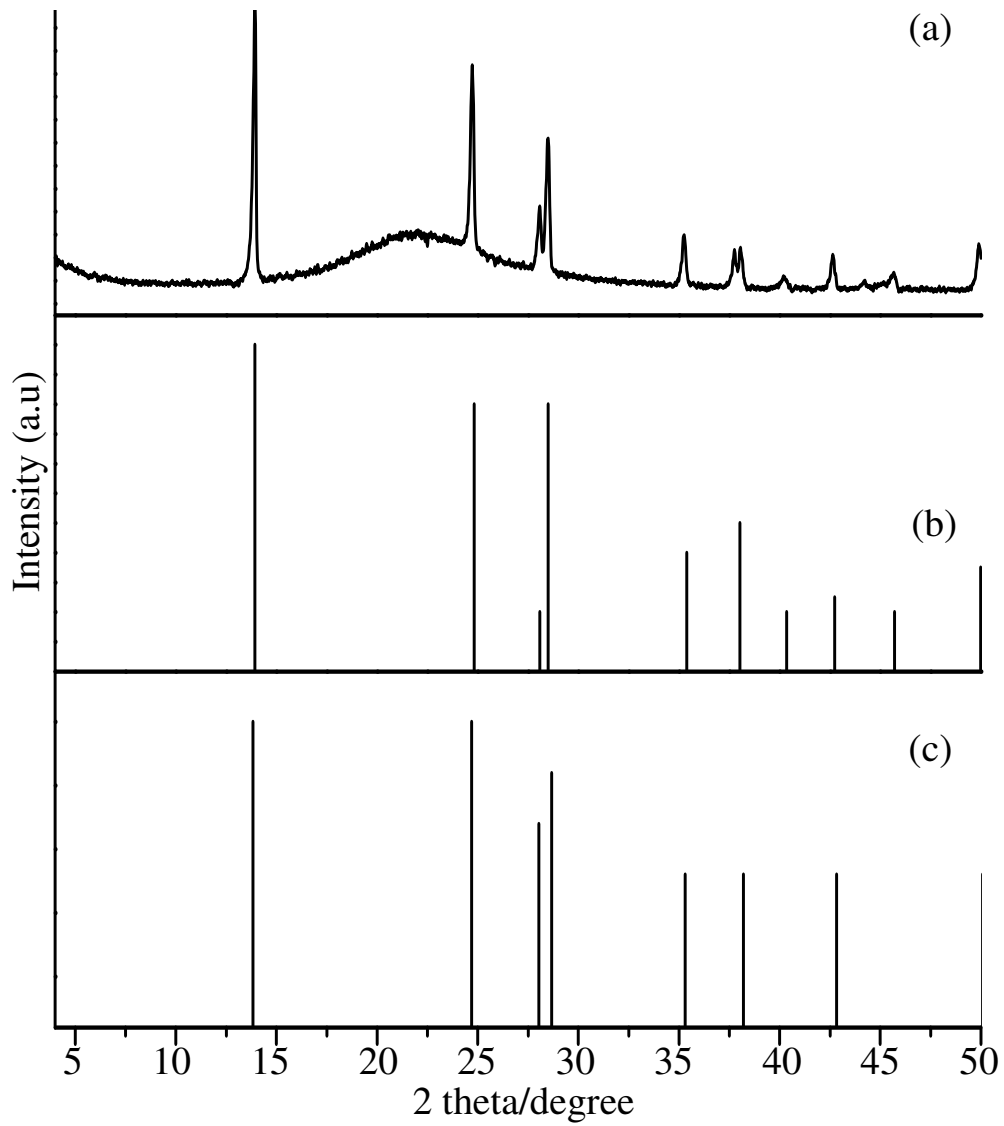


圖 3-1-2 HY-H₂O-3.2-wa XRD 圖譜與資料庫比對結果

- (a) HY-H₂O-3.2-wa
- (b) NH₄AlF₄ (JCPDS : 20-0077)
- (c) (NH₄)₂Al₂OHF₇ (JCPDS : 35-0923)

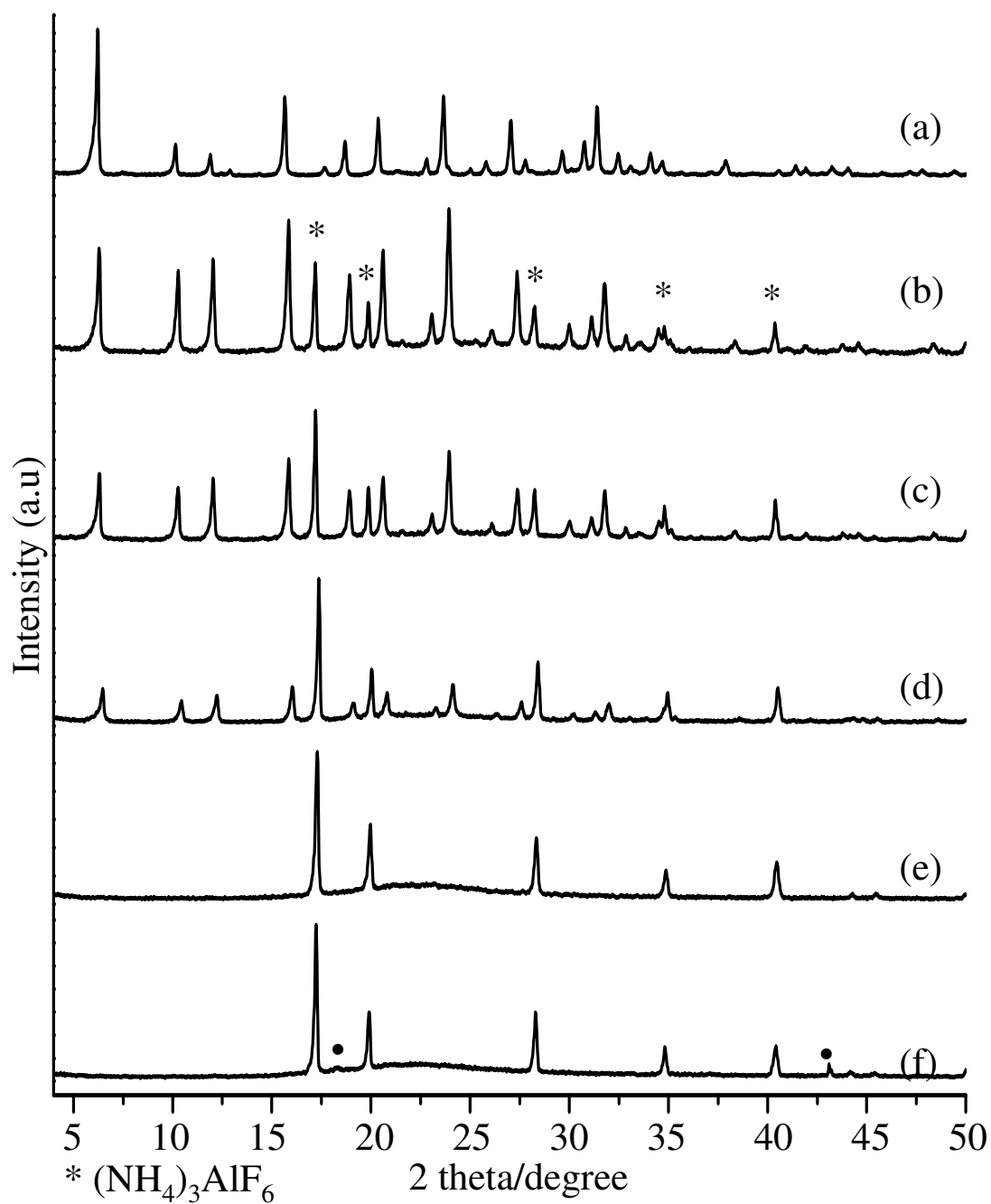


圖 3-1-3 HY 樣品添加醋酸銨條件下的 XRD 圖譜

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| (a) HY | (b) HY-NH ₄ OAc-0.4 |
| (c) HY-NH ₄ OAc-0.6 | (d) HY-NH ₄ OAc-0.8 |
| (e) HY-NH ₄ OAc-1.0 | (f) HY-NH ₄ OAc-1.6 |

3-1-2 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜分析

圖 3-1-4 是 HY 以水為溶劑的反應條件下，經不同濃度之 AHFS 試劑，處理後的 ^{27}Al 光譜，由 MAS NMR 光譜中可以看到圖 3-1-4 (a) 中的 HY 沸石本身即含有 3 種鋁的環境：(1) 60 ppm 左右的訊號代表四配位的鋁，這一部份的鋁是代表沸石骨架內部的鋁的存在，(2) 0 ppm 附近訊號代表六配位鋁，這部份的鋁代表的是沸石骨架外的鋁。(3) 30 ppm 位置的訊號，這部份的訊號在前言已經提到，在使用蒸汽處理 Faujasite 沸石便會產生此一訊號。文獻中則是指出這個位置的鋁的訊號有可能為五配位的鋁⁽⁹⁴⁻⁹⁵⁾，或扭曲的四配位的鋁⁽⁹⁶⁾，這一部份的鋁屬於過渡狀態結構，因此並不穩定。本研究所使用的 HY 反應起始物中，之所以觀察到有五配位鋁的存在，猜測是合成的過程中對 HY 沸石進行高溫處理過，所以其產物中非骨架內的鋁，有部份屬於扭曲的四配位鋁經熱處理後便容易形成五配位的結構當施以 AHFS 試劑處理後，可以看出位於 30 ppm 位置的鋁立即就會消失。

當逐漸提高 AHFS 試劑的量後，在矽鋁比比例為 0.45 時，開始出現一由 20 ppm 到 -90 ppm 之極寬訊號，此一訊號並隨著 AHFS 比例增加而加強。造成此一特徵峰範圍如此寬大的原因應為鋁之中心躍遷受到四極矩作用的二級作用 (second-order) 影響所導至。另外在圖 3-1-4 上所看到的四配位鋁訊號，隨著 AHFS 的添加，訊號峰的右肩側 (shoulder)，開始分裂出一根位於 53 ppm 的訊號峰，顯示 HY 沸石骨架內可能存在兩種鋁原子位置。但可能由於兩種位置數量的差異，導致第二位置 (53 ppm) 的訊號並不明顯，而被包含在位於 61 ppm 的訊號峰之內。

當所添加 AHFS 劑量到了矽鋁比為 0.5 之後在光譜上的 -1 ppm 位置上出現了一根相當對稱的訊號峰，推論應為由骨架內脫離出來的鋁所產生的六配位化合物（估計有 FAI_x 、 Al(OH)_x ... 等可能化合物）。整體而言可以看出骨架內的四配位鋁隨著 AHFS 試劑的加入，逐漸由骨架內部脫離出來，而形成六配位化合物以及一未知結構之化合物，參考圖 3-1-1 與圖 3-1-2 之 XRD 圖譜推論應為 NH_4AlF_6 或是 $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{OHF}_7$ 之一在此將此化合物以 NC 表示。而此所產生的六配位化合物，將利用 ^{19}F MAS NMR 相對照來加以指認。

在添加醋酸銨的反應條件下，在圖 3-1-5 可以看得出來。在加入 AHFS 試劑之後。其 ^{27}Al MAS NMR 的圖譜顯的比較單純：四配位的鋁逐漸從骨架內脫出轉變為六配位的鋁離子以及其新的六配位化合物。但由四配位與六配位鋁的訊號強度來相比較，可以看的出來，以 pH 值為 6-7 之間的條件下對 HY 進行脫鋁反應，脫鋁效果相當好。另外再配合圖 3-1-3 的 XRD 圖譜來看，所摻入的 AHFS 試劑可到達矽鋁比為 0.8 仍可保持 Y 沸石的結構存在。但仍有一點需要注意：矽鋁比為 0.4 時可以看出，大多數的 Al 已從四配位轉換成六配位，亦即說明此一條件下，要自由控制 HY 沸石的脫鋁量將有困難存在。

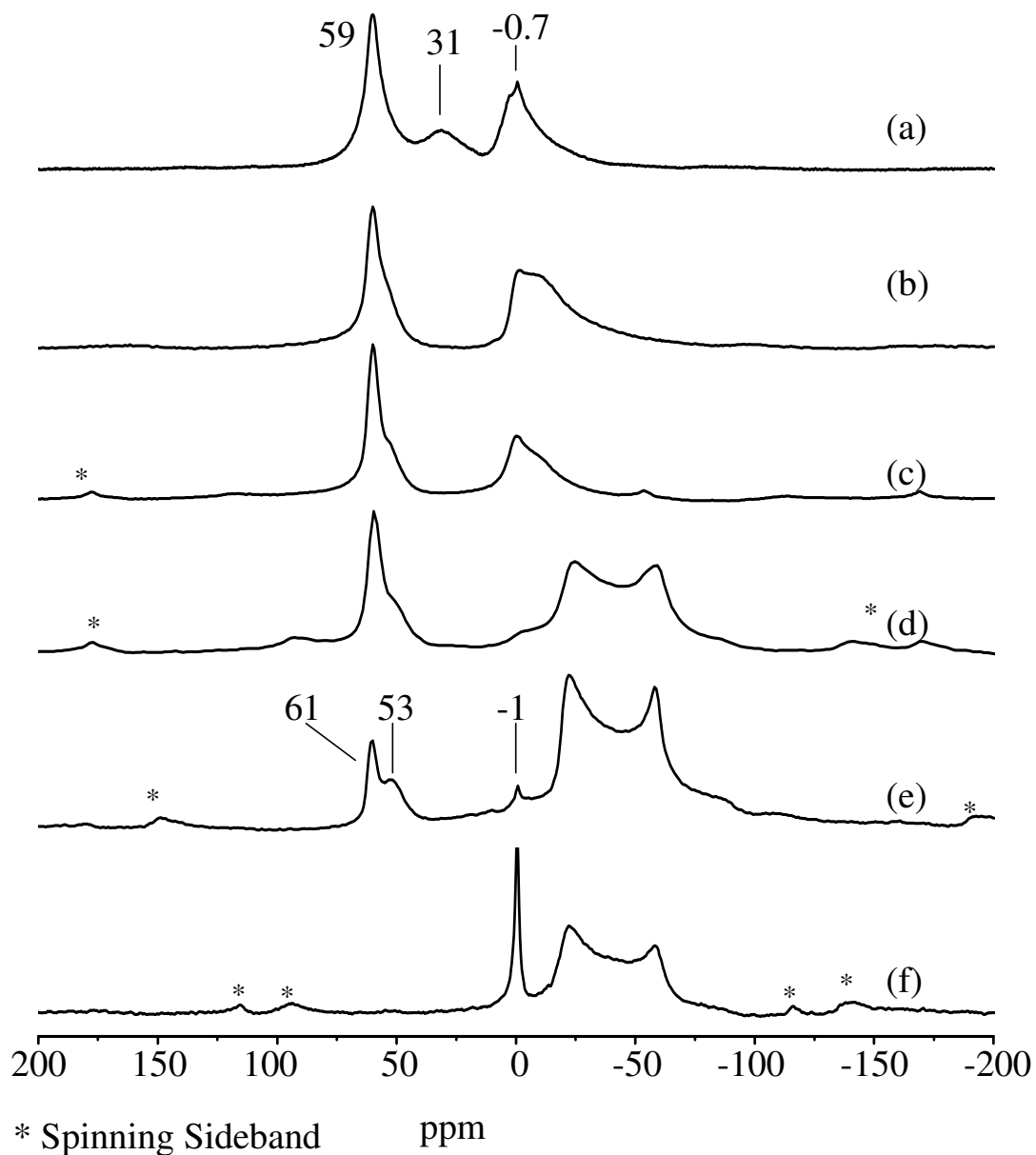


圖 3-1-4 HY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| (a) HY | (b) HY-H ₂ O-0.25 |
| (c) HY-H ₂ O-0.4 | (d) HY-H ₂ O-0.45 |
| (e) HY-H ₂ O-0.5 | (f) HY-H ₂ O-1.6 |

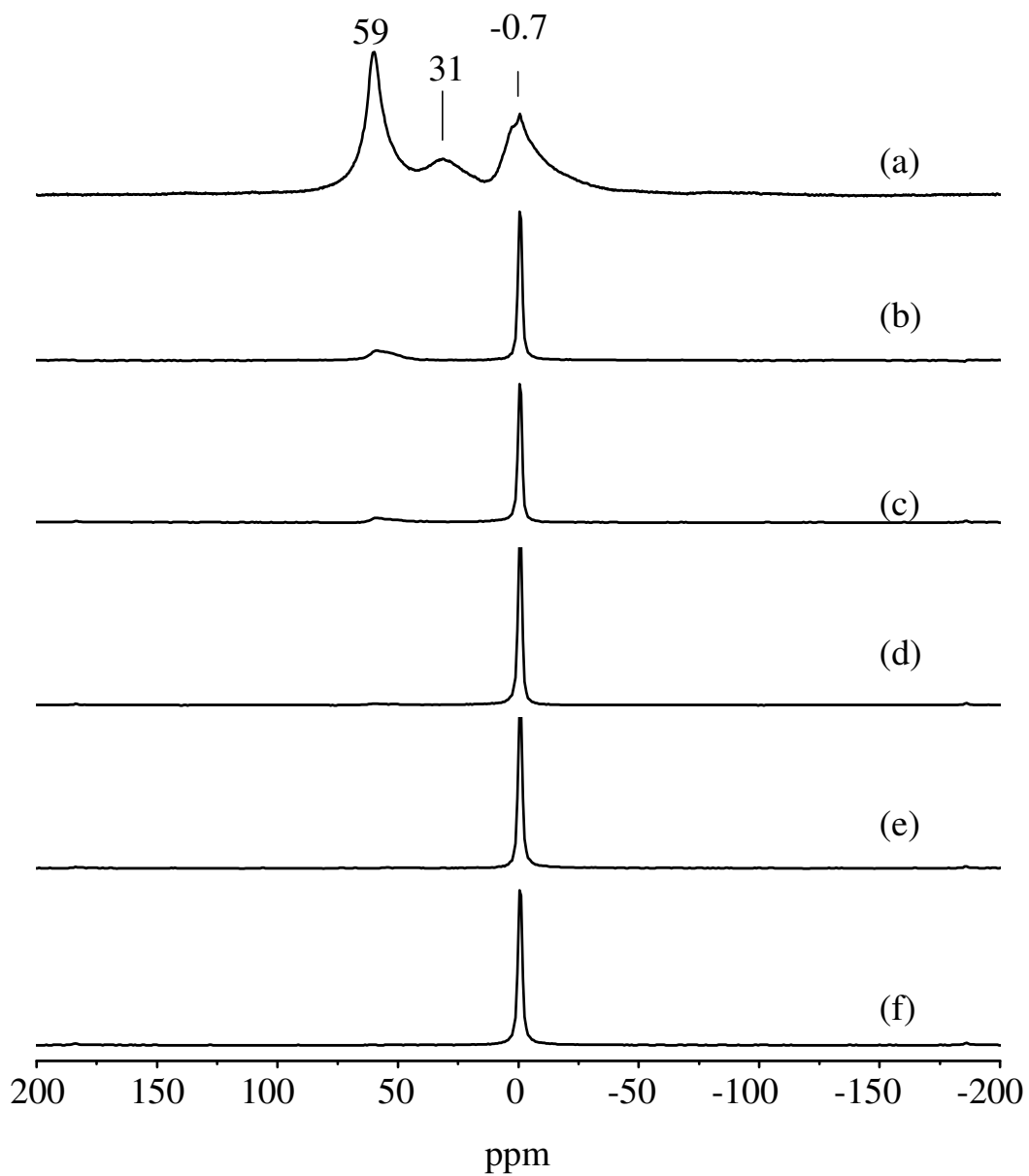


圖 3-1-5 HY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| (a) HY | (b) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-0.4}$ |
| (c) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-0.6}$ | (d) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-0.8}$ |
| (e) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-1.0}$ | (f) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-1.6}$ |

利用化學試劑形成氟鋁化合物的研究有很多，其中一些是利用如 NH_4F 或是 HF 這類試劑，其中所形成化合物也有可能出現在本研究中，以下茲就其中幾項可能在本研究中所產生的化合物列於表 3-1^(43, 54, 55, 59, 97-98) 由於不同的實驗方法下，所得到的類似化合物其訊號位置峰仍有差異，像以氣態氟分子氟化 ZSM-5 沸石的例子中⁽⁵⁴⁾，可以看到指認 $\text{Al}(\text{O}_5\text{F})$ 的位置在 -154 ppm，但是在氟化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的情況下， $\text{Al}(\text{O}_5\text{F})$ 的位置卻是指認在在 -161 ppm。可見得在不同的沸石環境中，這些訊號的指認都會有所差異。

藉由觀測 ^{19}F MAS NMR 的光譜，可對整個系統在反應中產生了哪些物種，有更深層的瞭解。由圖 3-1-6 (a) 可以看到，在低濃度的條件下，主要有兩種化學環境的氟的存在： -123 與 -153 ppm，其中經由參考文獻⁽⁴³⁾ 得知 -123 ppm 為自由的氟離子，而 -153 ppm 則為 $\text{AF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 含水條件下化合物 ($\text{AF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，參考表 3-1) 的訊號，而且由標準品的測量發現，其訊號並非單純的一根訊號峰，而是類似多根訊號重疊，具有四個側肩 (-150 、 -153 、 -156 與 -160 ppm)，推測是因為含水量的不同使其訊號具有一定分布，由 -150 至 -160 ppm。

當 AHFS 濃度提高到矽鋁比到達 0.45 後，一開始的主產物 $\text{AF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 訊號，並且在圖譜上，出現了兩根新的訊號峰： -151 與 -166 ppm，此二訊號並未在所測量的標準品上同時看到。所以有兩個可能性：其一這兩個訊號是屬於矽氟化合物，與鋁並無直接的鍵結關係。或是另外一個可能性即這兩個訊號峰屬於未知的氟鋁化合物。再觀察此濃度下的 XRD 圖譜與 ^{27}Al MAS NMR 相對照，此二訊號峰極有可能是屬於第二個可能性並至少有一與圖 3-1-4 (c) 所出現之極寬 ^{27}Al MAS NMR 訊號峰有關聯亦與圖 3-1-1 (c) 中新出現的

XRD 特徵峰有關聯。由於在沒有直接證據下，無法確定為 ^{19}F MAS NMR 所產生的此二訊號便是新產生的氟鋁化合物 NC。為確定這些訊號之間的關聯性，在以下將以雙頻共振 (double resonance) 的 MAS NMR 技術，如 TRAPDOR、REDOR 與 CP...等等加以探討。

在高濃度下所產生的 -128 與 -141 ppm 則可以分別指認為 AHFS 與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 兩種化合物，由於反應物 AHFS $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 本身即含有氟的訊號，在所添加量莫耳數到達一定量後部分無反應之訊號便開始出現，於是在 ^{19}F MAS NMR 光譜上便看到 -128 ppm 位置的訊號峰。而另一位置 -141 ppm 為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的訊號，此一訊號應為四配位的 Al 脫出之後所形成的主要六配位 Al 化合物。亦即代表 ^{27}Al MAS NMR 上 -1 ppm 上的訊號峰。

而使用醋酸銨做為溶劑的反應條件下，由圖 3-1-7 上可以看到反應的 AHFS 濃度在矽鋁比為 0.4 到 1.6 之間，除了部分自由氟離子之外主要的訊號皆是 -141 ppm 的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 訊號，顯示此一條件下的反應過程極單純。

為了去除在圖譜中四配位以及六配位鋁可能造成的干擾，進而單純保留 NC 的訊號。在此試圖將 AHFS 的濃度提高到矽鋁比為 3.2 並且在反應完成後進行三種不同乾燥方式作為比較。第一，反應完成後不經由過濾，而是讓水分自然揮發乾燥的方式，其樣品標示為 HY-H₂O-3.2-va。第二，反應後的樣品經過過濾後，再以 50 °C 烘乾的方式，其樣品則標示為 HY-H₂O-3.2-fi 以及第三種方式：反應之後，在樣品在過濾過程中加以 1 L 去離子水水洗後在以 50 °C 烘乾的乾燥方式，則標示為 HY-H₂O-3.2-wa。由圖 3-1-8 (a)~(c) 可以看到，當 AHFS 的濃度到達矽鋁比為 3.2 時，所有 ^{27}Al MAS NMR 光譜

上屬於四配位的鋁都已經轉變為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 與新的含鋁化合物。當反應完成後，不進行任何處理而是讓樣品自然乾燥，將殘留大量的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。若是在反應之後，將樣品加以過濾則會有部分的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 隨著濾液而流失，如果在過濾的過程中加以水洗，則殘留下來部分將完全是 NC 的訊號。在此，再將水洗過後的樣品測量 ^{19}F MAS NMR，由圖 3-1-8 (d) 中可以看到確保保留了 -151 ppm 與 -166 ppm 兩個位置訊號峰。顯示在最後洗淨的樣品中殘留這兩個位置峰都屬於新的鋁化物 NC 的訊號。而以下將使用雙頻共振技術確定這些氟化物為什麼樣的物種。

表 3-1 實驗中可能出現之氟化物 ^{19}F MAS NMR 位置

化學式	文獻上位置 ^(a) (δ_{F} , ppm)	文獻出處	實驗位置 ^(a,b) (δ_{F} , ppm)
NaF	-221,-224	Ref[43]	---
AlF ₃	-174	Ref[43,54]	-173
Na ₃ AlF ₆	-189	Ref[43]	-190, -165
Na ₂ SiF ₆	-152	Ref[43]	-153
(NH ₄) ₂ SiF ₆	-128	Ref[43]	-128
Al(O ₅ F)	-154	Ref[54]	---
Al(O ₄ F ₂)	-143	Ref[54]	---
Al(O ₃ F ₃)	-130	Ref[54]	---
Al(O ₅ F)	-161	Ref[59]	---
Al(O ₄ F ₂)	-145	Ref[59]	---
Al(O ₃ F ₃)	-132	Ref[59]	---
Al _x F _y ·nH ₂ O	-172	Ref[59]	---
AlF(H ₂ O) ₅ ²⁺	-154.9	Ref[55]	---
AlF ₂ (H ₂ O) ₄ ⁺	-154.4	Ref[55]	---
AlF _x (H ₂ O) _{6-x} ^{(3-x)+}	-153.3	Ref[55]	---
AlOHF _x (H ₂ O) _{5-x} ^{(2-x)+}	-152.6	Ref[55]	---
AlF _x (OH) ₂ (H ₂ O) _{5-x} ^{(1-x)+}	-152.3	Ref[55]	---
α, β -AlF ₃	-172	Ref[97]	---
AlF _x O _{6-x} (1 < x < 5)	-146	Ref[97]	---
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	162,187,190	Ref[98]	---
(NH ₄) ₃ AlF ₆	-143	Ref[64]	-141
AlF ₃ ·3H ₂ O	---	---	-150, -153, -156, -160
NH ₄ HF ₂	---	---	-139,-143
NH ₄ F (1M)	---	---	-120
NH ₄ F (s)	---	---	-84

(a)以CFCl₃為標準品

(b)以試藥級藥品進行測量之標準品

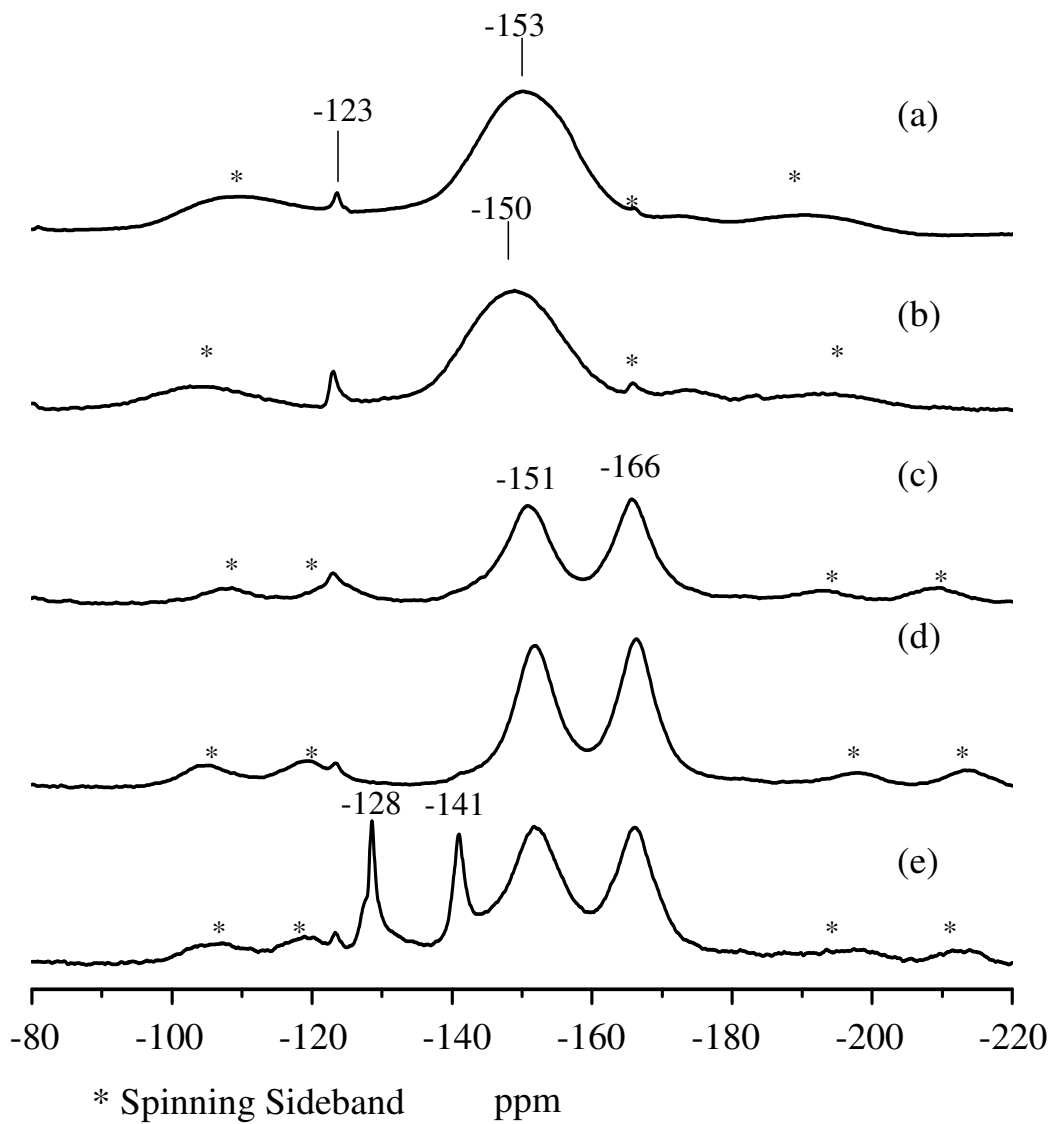


圖 3-1-6 HY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜

- | | |
|------------------------------|-----------------------------|
| (a) HY-H ₂ O-0.25 | (b) HY-H ₂ O-0.4 |
| (c) HY-H ₂ O-0.45 | (d) HY-H ₂ O-0.5 |
| (e) HY-H ₂ O-1.6 | |

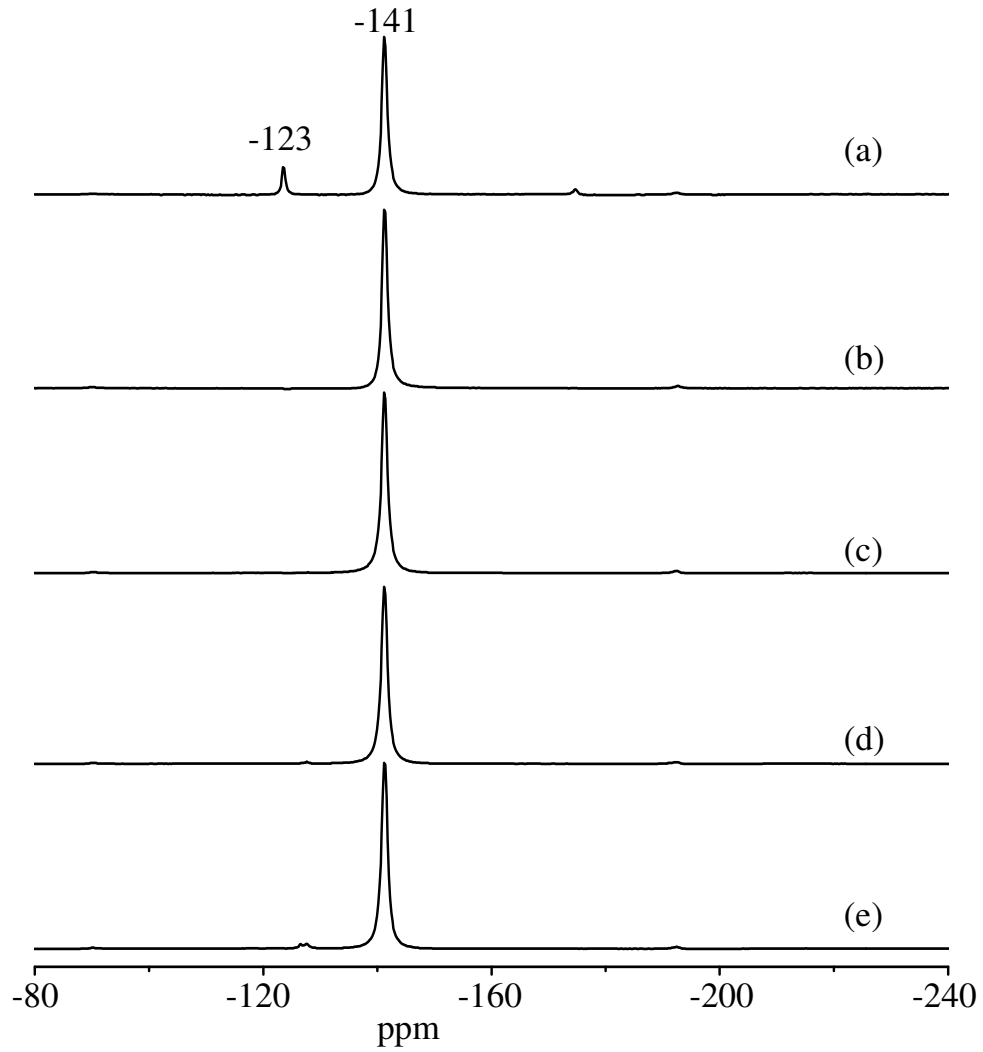


圖 3-1-7 HY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜

- (a) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-0.4}$ (b) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-0.6}$
(c) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-0.8}$ (d) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-1.0}$
(e) $\text{HY-NH}_4\text{OAc-1.6}$

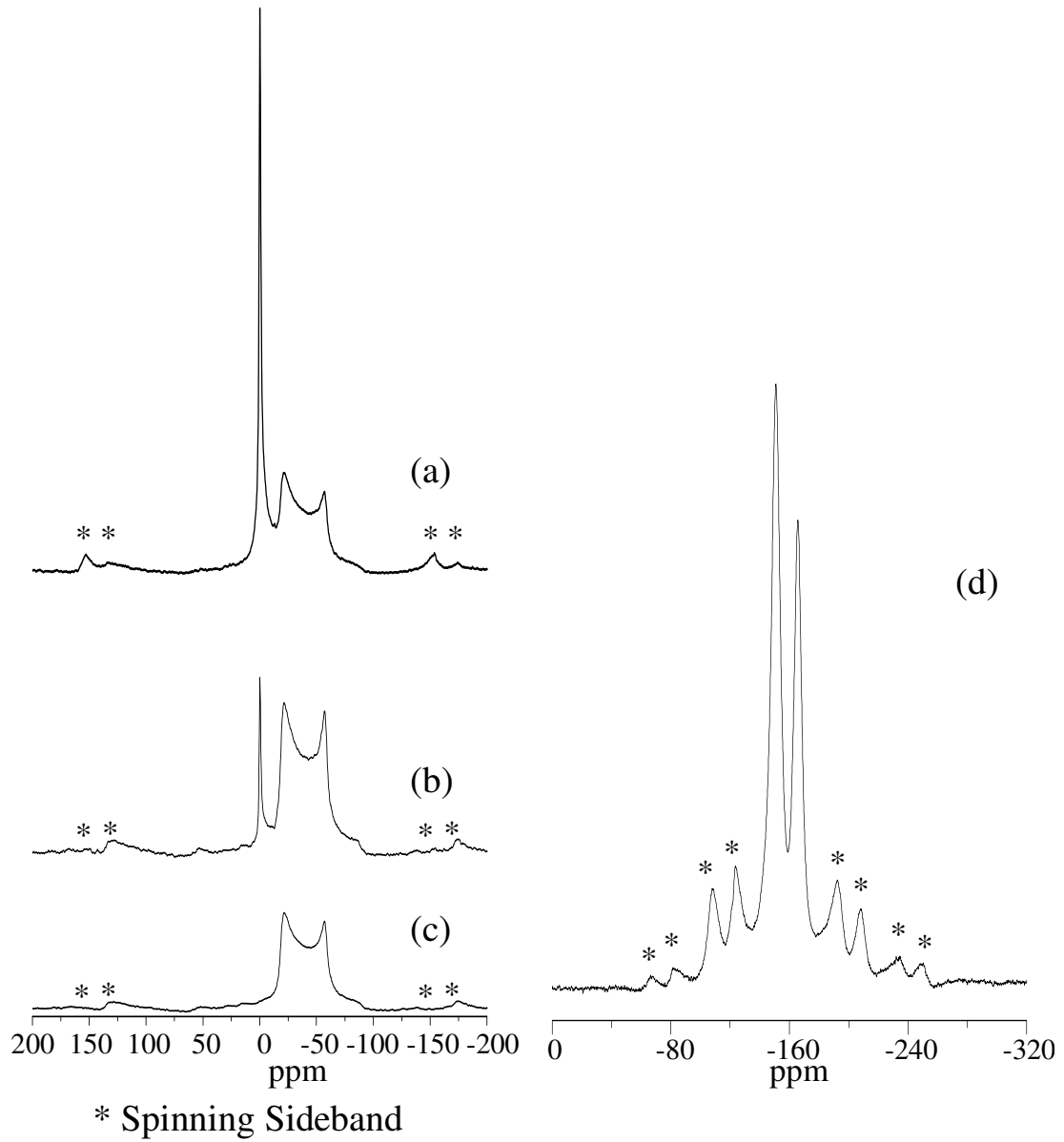


圖 3-1-8 HY-H₂O-3.2 不同乾燥方式的 MAS NMR 光譜

²⁷Al NMR: (a) HY-H₂O-3.2-va-Al (b) HY-H₂O-3.2-fi-Al

(c) HY-H₂O-3.2-wa-Al

¹⁹F NMR: (d) HY-H₂O-3.2-wa-F

在 NC 的 ^{27}Al MAS NMR 光譜訊號中，可以明顯看出是受到二級四極矩作用力導致光譜訊號極寬，藉由 Varian 公司所開發，工作環境為 Sun 工作站的模擬軟體 STARS 作為模擬工具^(99,100)，並以 HY-H₂O-3.2-wa 作為模擬對象。其得到的參數如下：均向化學位移 δ_{iso} 為 -10 ppm，QCC 值為 9.5 MHz， η 為 0.1，而實驗光譜與模擬圖譜的比較如圖 3-1-9 所示。其 QCC (Quadrupole Coupling Constant) 定義為 e^2qQ/h ，其中 eq 代表電子雲所造成之電場梯度， eQ 則是代表原子核角動量。 η 值的範圍介於 0 到 1 之間， $\eta = |V_{xx}-V_{yy}|/V_{zz}$ 其中，QCC 的大小會影響訊號峰的譜寬，當 QCC 量值越大代表該骨架外的 Al 環境越不對稱，所得到的 Al MAS NMR 光譜訊號峰也會越寬而 η 則是決定訊號峰的形狀。NC 訊號一直維持至四配位鋁完全消失，此一訊號依然存在，表示其不與起始反應物 AHFS 作用。

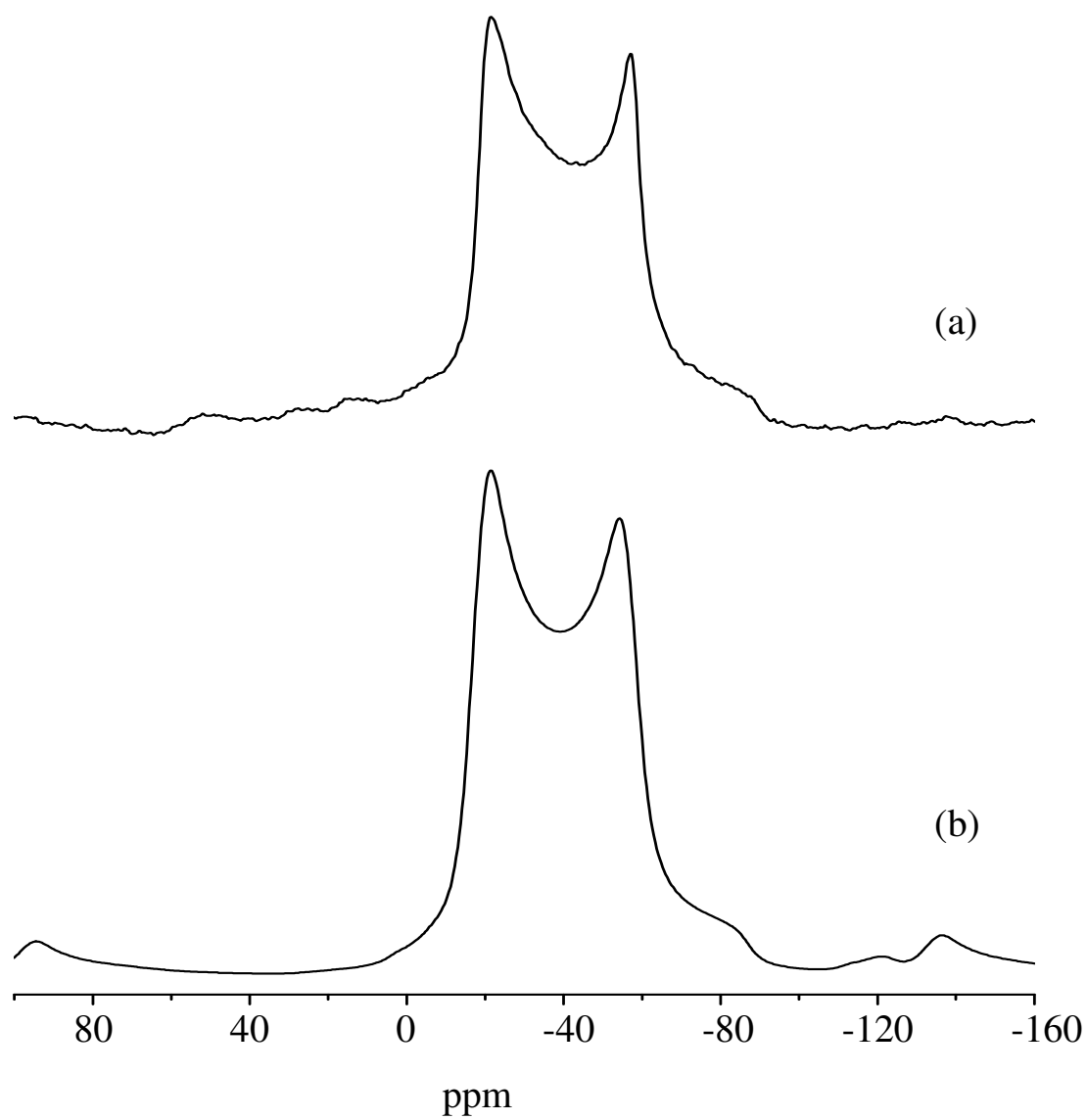


圖 3-1-9 HY-H₂O-32-wa ^{27}Al MAS NMR 光譜與 STARS 模擬光譜結果

(a) HY-H₂O-3.2-wa ^{27}Al MAS NMR 實驗光譜

(b) HY-H₂O-3.2-wa ^{27}Al MAS NMR 模擬光譜

3-1-3 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR 結果分析

TRAPDOR 實驗 (如圖 2-10) 的主要目的在確定 IS 核種之間的關聯性。由於實驗過程中對 S 核種施以一強烈照射，會使得受到照射後的光譜中與 S 自旋有關的訊號減弱，藉以分辨圖譜訊號中，何者與 S 自旋有關。在本次實驗中的條件為：樣品轉速為 22 kHz，照射強度 114 kHz，照射時間 136 μs (即 3 個轉子週期 (rotor period, Tr))，圖 3-1-10 (a) 為未施以照射時所取得之 ^{19}F spin echo 光譜，得到的訊號為所有 F 的訊號，圖譜上所標示的位置分別為 -123 ppm 的自由氟離子、-128 ppm 的起始物 AHFS、-141 ppm 的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 以及新產生的兩個訊號峰，一般將未施以照射前的圖譜標示為 S_0 。而圖譜 3-1-10 (b) 便是在進行 ^{19}F spin echo 實驗過程中，在第一個進化時間 τ (evolution time)，施以 ^{27}Al 強烈照射屬得到的圖譜，一般則將施以照射的圖譜標示為 S。由圖譜上可以明顯看出，標示為 -151 與 -166 ppm 位置的兩個 F 訊號有明顯之衰減。為明確求得圖譜中的訊號峰何者與 Al 有關係，故利用圖譜 3-1-10 (a) 與 3-1-10 (b) 相減求得其差異光譜即 3-1-10 (c) 光譜，一般將此差異光譜標示為 ΔS ，也就是

$$\Delta S = S_0 - S \quad (47)$$

在圖 3-1-10 (c) 上可看出與 Al 有 TRAPDOR 效應的訊號除主要的兩個位置：即 -151 與 -166 ppm。另外，在 -151 ppm 訊號峰位置左邊側肩有一訊號位於 -141 ppm，此訊號為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的訊號但 TRAPDOR 效應不明顯，說明 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 與其他兩者相比較，其偶極作用力較弱。

在 TRAPDOR 的結果之中，可以看出兩個訊號峰都與鋁有關

係，可見得這兩個訊號都與鋁化物 NC 有關，也就是化合物 NC 中的 F 具有兩個環境。由圖 3-1-10 (a) 與 (c) 比較，計算 $\Delta S/S_0$ 得到 TRAPDOR 效應於 -151 與 -166 ppm 位置分別為：54.54 與 67.76 %。由 TRAPDOR 的效應看來 -166 ppm 位置的 F 所受到 Al 的偶極作用力較大，其原因有可能為其 Al—F 的距離較近，或是 F 周邊的平均 Al 數目較多等，需要相關結構的資訊，則在 3-1-7 節討論。

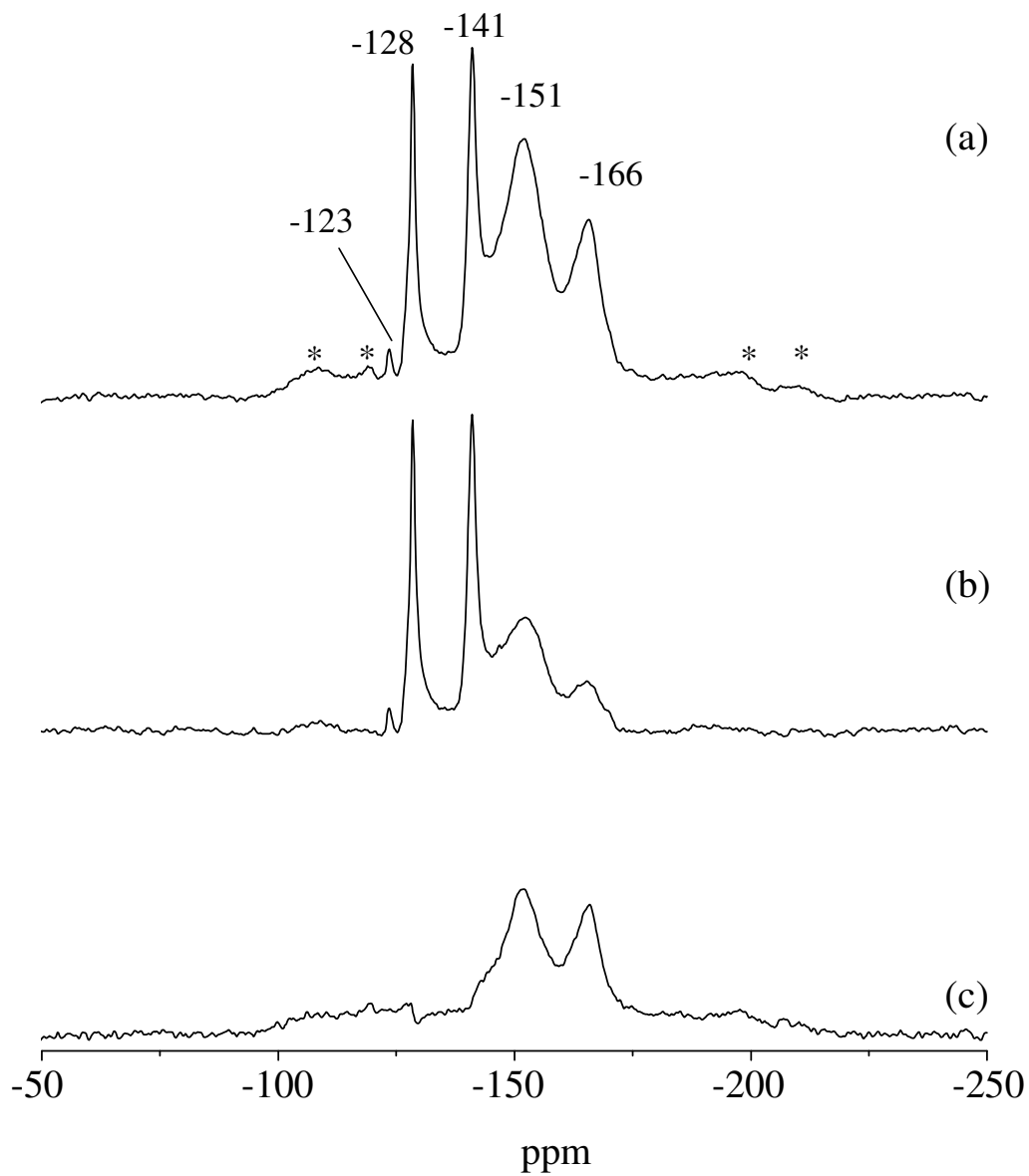


圖 3-1-10 HY-H₂O-1.6 樣品之 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 實驗結果

- (a) HY-H₂O-1.6 ^{19}F spin echo MAS NMR without ^{27}Al irradiation
- (b) HY-H₂O-1.6 ^{19}F spin echo MAS NMR spin echo with ^{27}Al irradiation
- (c) (a) – (b) difference spectrum

3-1-4 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 與 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR MAS NMR 實驗結果分析

HY 沸石在不加醋酸銨的條件下與 AHFS 反應，在矽鋁比比例 0.45 以上，即在 ^{27}Al MAS NMR 上看到一由 20 至 -90 ppm 之極寬訊號峰。這裡將其指認為 XRD 圖譜中所出現的新氟鋁化合物，而使用 REDOR 實驗一方面可以對這點加以驗證，另一方面藉由觀察其 REDOR 效應曲線，可以對 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 、 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ 之間的偶極作用力有初步的瞭解。

圖 3-1-11 (a)~(c) 是使用 HY-H₂O-0.5 的樣品所做的一系列 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ REDOR 實驗，使用這個比例是因為了讓保持這個極寬之訊號可以保持完整並減少六配位鋁的訊號干擾，以保持實驗的準確。實驗條件為：樣品轉速為 22 kHz，照射時間為 273 μs 。由圖譜上可以明顯之看出受到 ^{19}F 自旋的照射後， ^{27}Al 的訊號會有大部分減弱，所以待使用式 (47) 亦即圖 3-1-11 (a) 與圖 3-1-11 (b) 相減後的差異光譜的圖 3-1-11 (c)，可以看到其中只留下樣品 NC 的訊號峰。而另外兩個訊號峰：61 ppm 與 53 ppm 位置訊號峰則是因為屬於 Y 沸石骨架內部的 Al 的訊號與 F 無直接鍵結，故不受 ^{19}F 自旋照射影響，所以在圖 3-1-11 (c) 中消失。

利用 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ REDOR 實驗可以確定 ^{27}Al MAS NMR 中極寬訊號峰為氟鋁化合物。由 XRD 的比對結果來看，這個化合物結構中都含有氫的存在，這裡也對其作了 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 的實驗，來瞭解其 ^{27}Al 與 ^1H 兩原子核之間的偶極作用力。下面圖 3-1-11 (d)~(f) 為一系列 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 實驗中的典型圖譜，實驗條件為樣品轉速 22 kHz，照射時間 183 μs 。由得到的結果看來，在圖 3-1-11 (e) 中與 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 最大的不同是 ^{27}Al 受到 ^1H 自旋的照射下，訊號衰退

的效果並不明顯，甚至在圖 3-1-11 (f) 中差異光譜需要加以放大才看得到，代表所受到偶極作用力並不強。由前文中可知偶極作用力為：

$$R_{dd} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \dots (\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ kg m s}^{-2} \text{ A}^{-2}) \quad (10)$$

偶極作用力差的可能主要有兩個：第一，以公式來看，由於 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 與 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ 兩種 REDOR 實驗中， ^1H 與 ^{19}F 的旋磁比相當接近 ($\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{F}} = 1.062$)，但後者效應如此的差，代表 $^{27}\text{Al}-^1\text{H}$ 兩核種之間的距離 $r_{\text{Al}-\text{H}}$ 比 $^{27}\text{Al}-^{19}\text{F}$ 間的 $r_{\text{Al}-\text{F}}$ 大很多，第二個可能原因，則是因為 S 自旋的運動性太快導致 I—S 核種之間的偶極作用力受到平均。如果由圖 3-1-11 (a)、(b) 來看更為明顯以照射時間 0.4 ms 為例，在 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 的情況下， dS/S_0 已經超過了 80 % 而反觀 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ 的狀況，這個數字才接近 50%。在這個情況下，考慮新的可能氟鋁化合物：(i) NH_4AlF_4 或 (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{OHF}_7$ ，對於第一個可能性來說，主要的 H 來源都是 NH_4 ，而 NH_4 上的 H 運動是相當快的，可能是這個原因導致了偶極作用力的減弱。而第二個可能化合物結構上含有一個 OH，理論上 OH 的偶極作用力是蠻強的，所以由整個 REDOR 的效應來看，第二個可能化合物應該是不存在於這個系統的。

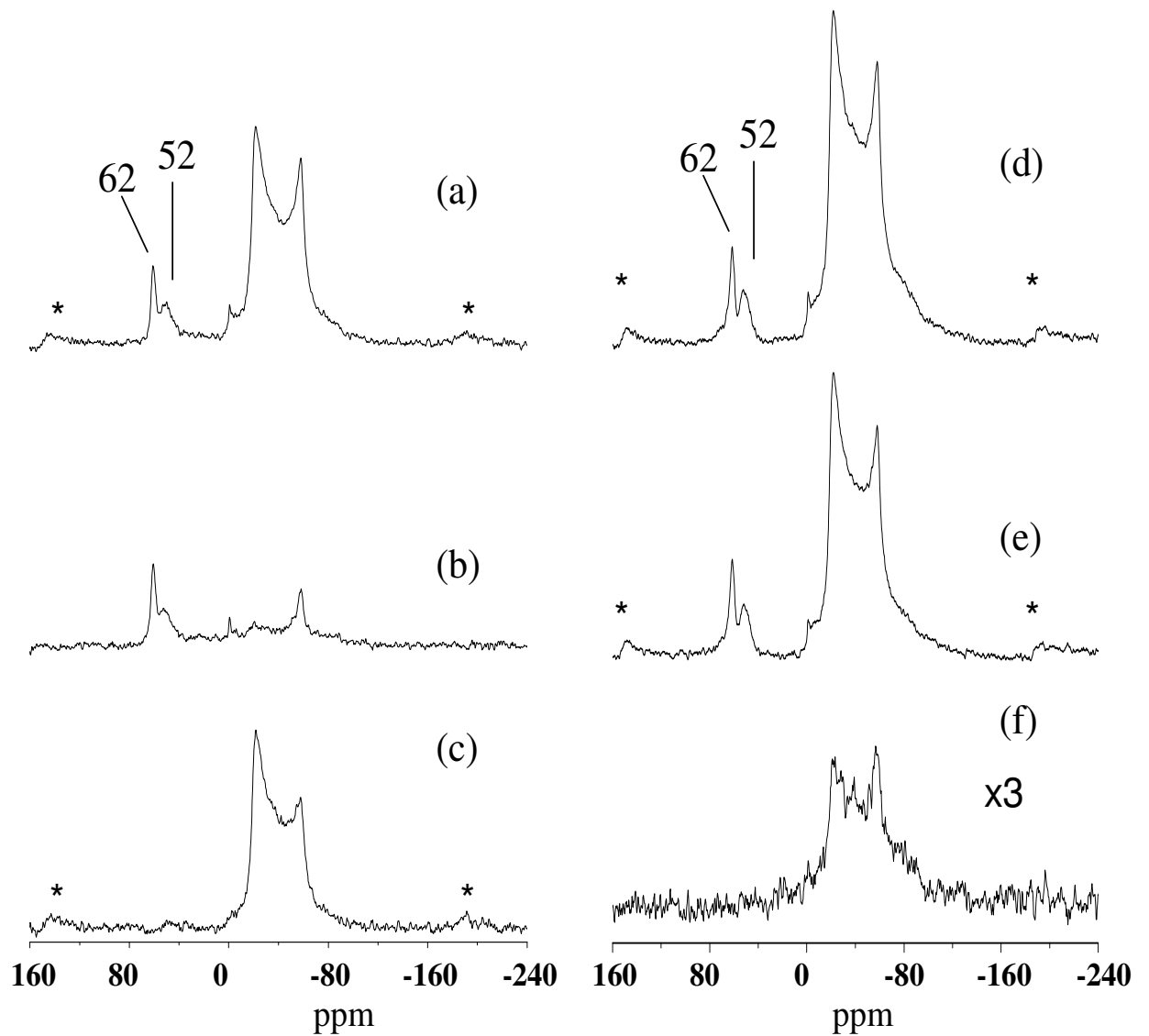


圖 3-1-11 HY-H₂O-0.5 樣品 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ 與 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 結果

- (a) HY-H₂O-0.5 ^{27}Al spin echo without ^{19}F dephasing pulses
- (b) HY-H₂O-0.5 ^{27}Al spin echo with ^{19}F dephasing pulses
- (c) (a) – (b) different spectrum
- (d) HY-H₂O-0.5 ^{27}Al spin echo without ^1H dephasing pulses
- (e) HY-H₂O-0.5 ^{27}Al spin echo with ^1H dephasing pulses
- (f) (d) – (e) different spectrum

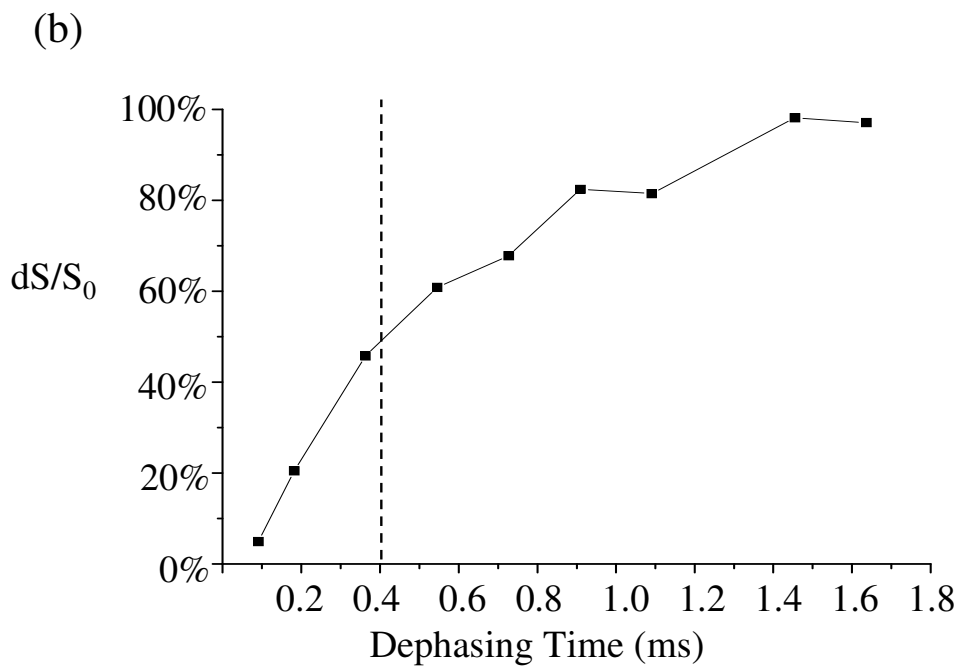
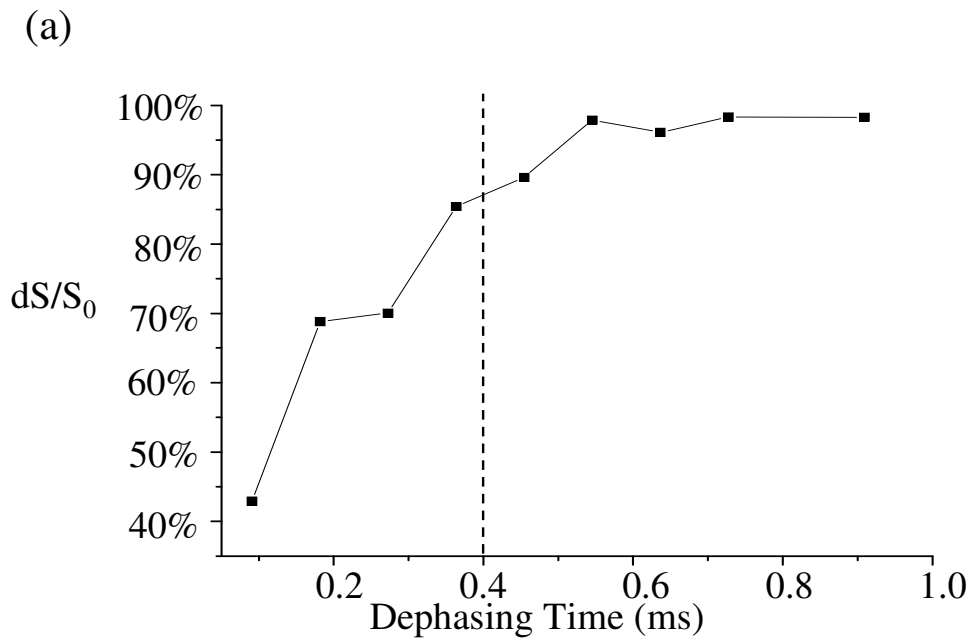


圖 3-1-12 HY-H₂O-0.5-²⁷Al{¹⁹F}與²⁷Al{¹H}REDOR 實驗效應曲線

(a) HY-H₂O-0.5 ²⁷Al{¹⁹F} REDOR 效應曲線

(b) HY-H₂O-0.5 ²⁷Al{¹H} REDOR 效應曲線

3-1-5 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 實驗結果

由圖 3-1-11 可知 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ REDOR 仍是有效應存在的，故吾人亦嘗試進行 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 實驗以得到與 ^1H 有關之 ^{27}Al 訊號。由於 ^{27}Al 為四極矩核種，故需對哈特曼-漢恩狀態式子作一修正使實驗過程中需滿足 $\omega_{\text{H}} = (5/2 + 1/2) \omega_{\text{Al}} = 3\omega_{\text{Al}}$ ，由於四極矩核種的 T_2 消退相當快速，所以接觸時間 (contact time, τ_{ct}) 需控制在短時間之內。本次實驗的實驗參數為實驗轉速：10 kHz， $\tau_{\text{ct}} = 0.5$ ms。

圖 3-1-13 上可以看到在矽鋁比比例為 0.5 時，出現在圖譜上的僅有新的氟鋁化合物的訊號。另外在矽鋁比為 1.6 時，-1 ppm 出現了指認為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的訊號，而在矽鋁比為 3.2 反應後水洗的樣品，在單一脈衝 (Single Pulse) 實驗上 (圖 3-1-8) 即可看到 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 的訊號已經被洗去。故在圖譜上也僅看到新的氟鋁化合物的訊號。

整體而言，在圖 3-1-13 上所看到的 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 訊號不如單一脈衝所得到的訊號來的清楚，原因可能為利用 ^1H 來激發 ^{27}Al 訊號未能達到最佳的哈特曼-漢恩狀態。

雖然 NH_4 上的 H 運動性相當高，但利用 $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ CP 仍能激發 ^{27}Al 的訊號藉以確定與 F 相關的 Al 訊號的直接證據。下一節中，將討論使用以 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ CP 實驗來確定 HY 在不加醋酸銨條件下與 AHFS 進行脫鋁反應中所得到的化合物 NC 屬於 NH_4AlF_4 或是 $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{OHF}_7$ 。

再以 AHFS 對 Y 沸石進行固態脫鋁反應的時候⁽⁴⁸⁾，除了 NH_4AlF_4 還會產生另一化合物 NH_4HF_2 。但在本研究中， ^{19}F MAS NMR 光譜中並未在 -139 ppm 與 -143 ppm 位置看到訊號 (表

3-1), 代表在固態反應與溶於溶劑的反應途徑並不完全一樣。

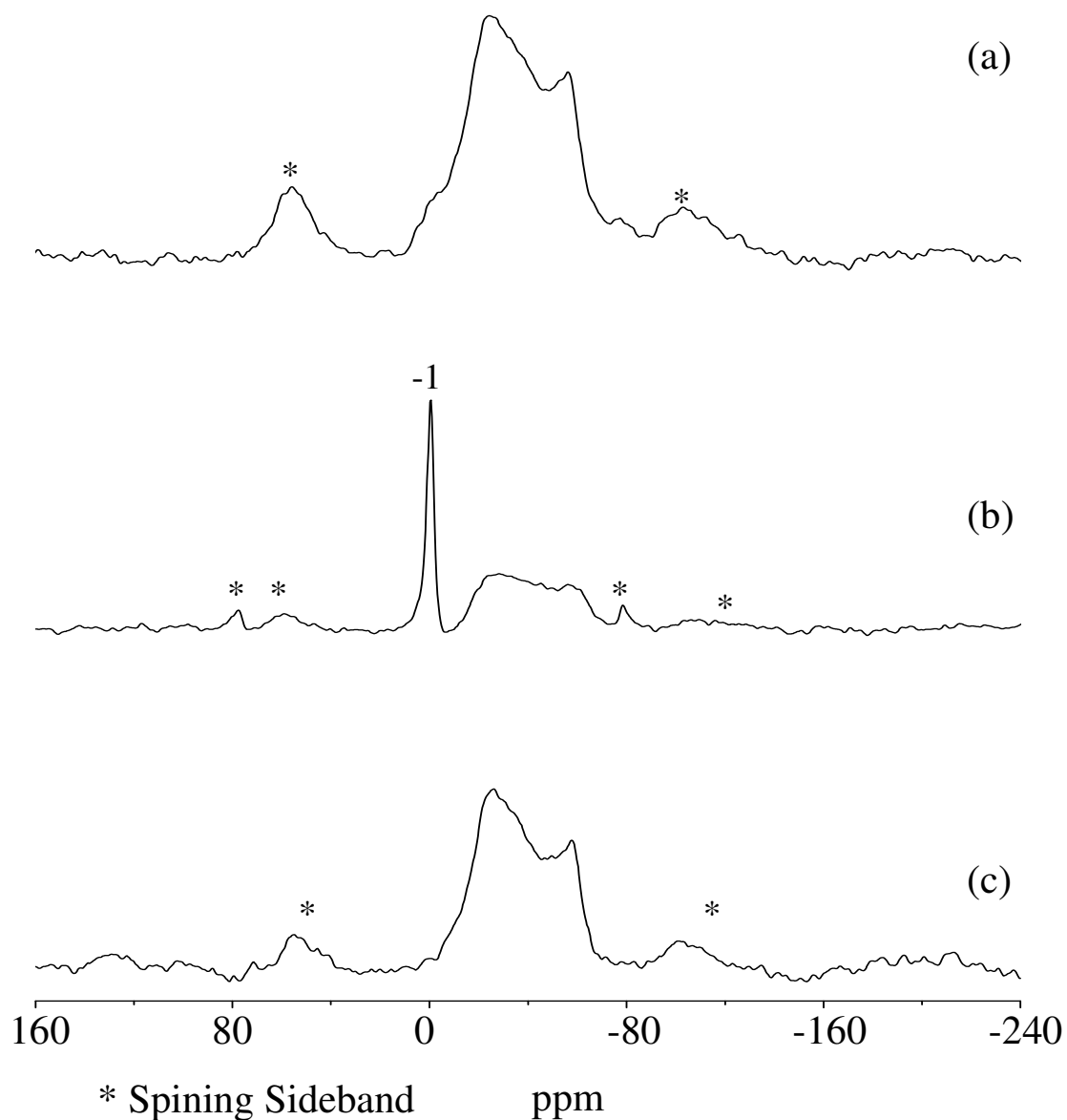


圖 3-1-13 HY-H₂O 樣品 ²⁷Al{¹H} CP MAS NMR 實驗結果

- (a) HY-H₂O-0.5
- (b) HY-H₂O-1.6
- (c) HY-H₂O-3.2-wa

3-1-6 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ CP with TPPM 實驗結果分析

^1H 與 ^{19}F 的旋磁比是週期表中相當高的兩個核種，由於公式 (10) 中偶極作用力與兩原子核之間的旋磁比相乘積成正比，故利用兩者的 CP 實驗，誘發效果應該相當好，可以將與 ^{19}F 有關之 ^1H 訊號誘發出來。若考慮到 H 與 F 的距離問題，一般將改變脈衝程序 (如圖 2-4) 中的接觸時間 (τ_{ct})，H—F 之間磁量傳導所需要的時間，與兩者之間的距離有關。由於偶極作用力，與距離的三次方成反比。當距離過長時偶極作用力將快速減弱，此時欲將 ^{19}F 的磁量傳導到 ^1H 原子核上，則需要較長的時間。本實驗並同時使用 TPPM 的去耦合技術，以期提高 ^1H MAS NMR 光譜的解析度。

由圖 3-1-14 中僅看到一位於 6.6 ppm 的訊號峰，而此一訊號峰應為 NH_4^+ 所造成的訊號，而且訊號相當強烈並不因為接觸時間的拉長而造成明顯的自然衰退。NC 的兩個可能性的化合物為 (i) NH_4AlF_4 或 (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{OHF}_7$ 。其中第二個可能性中結構含有 OH 集團，而理論上 OH 集團的 H 位置應位於 3~4 ppm 之間，但隨著 τ_{ct} 的增長，由 0.05 ms 逐步提升到 10 ms，在圖譜上依舊看不到 OH 集團所產生的訊號，所以在此可以肯定 HY 沸石以水為溶劑進行脫鋁反應中所得到的新產物 NC 屬於 NH_4AlF_4 而非 $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{OHF}_7$ 。

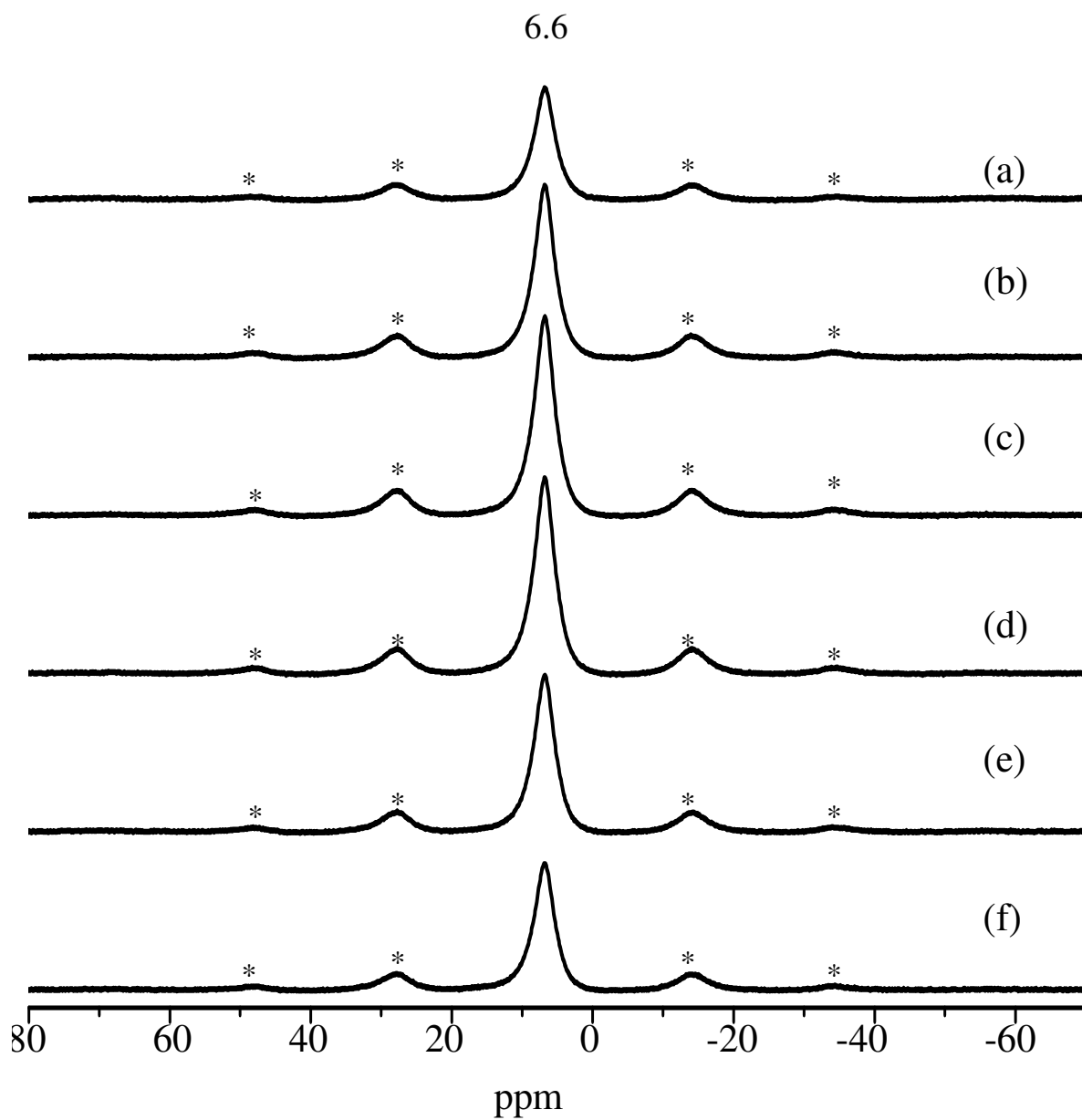


圖 3-1-14 HY-H₂O-0.5-¹H{¹⁹F} CP with TPPM NMR 實驗在不同接觸時間結果

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| (a) $\tau_{ct} = 0.05$ ms | (b) $\tau_{ct} = 0.1$ ms |
| (c) $\tau_{ct} = 0.5$ ms | (d) $\tau_{ct} = 1.0$ ms |
| (e) $\tau_{ct} = 5.0$ ms | (f) $\tau_{ct} = 10$ ms |

3-1-7 HETCOR—2D MAS NMR 實驗結果分析

HETCOR 實驗為 MAS NMR 二維光譜技術中，為取得異核種之間相關聯性的方法之一。綜合前述結果，可以得到 HY 沸石在不添加醋酸銨條件下進行脫鋁反應所得之新氟鋁化合物為 NH_4AlF_4 ，此時利用 HETCOR 可以更為有力的說明異核種光譜之間的相關聯性，對訊號的指認更是提供強而有力的證據。本次實驗條件中， $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ HETCOR 的樣品轉速為 24 kHz，接觸時間為 $\tau_{\text{ct}} = 1 \text{ ms}$ ， $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ HETCOR 的樣品轉速為 20 kHz，接觸時間為 $\tau_{\text{ct}} = 0.5 \text{ ms}$ 。

由圖 3-1-15 之 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ HETCOR 看來，圖譜上的交錯峰 (cross peaks) 對比於兩個軸向，屬於 ^{19}F 的軸向所觀察到的訊號為 151 與 -166 ppm。而屬於 ^1H 方面所觀察到的訊號位置則是屬於 NH_4^+ 的 6.6 ppm 位置與其旋轉側峰 (spinning sidebands)，與之前所做的指認符合。

由圖 3-1-16 之 $^{27}\text{Al}\{^{19}\text{F}\}$ HETCOR 看來，屬於 ^{27}Al 軸向的訊號激發並不夠完整，使得訊號與一維的 ^{27}Al MAS NMR 光譜有些差異，這是由於之前所提到的：利用 ^{19}F 作為誘發 ^{27}Al 訊號，亦即利用核自旋 1/2 核種誘發核自旋 5/2 核種難以達到最佳哈特曼-漢恩狀態，但並不影響二維光譜的觀測。而由交錯峰上所看到的訊息：同一個 ^{27}Al 訊號與屬於 ^{19}F 的軸向上兩個位置都有關聯性，這部份的結果與之前 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 結果也可以互相印證。

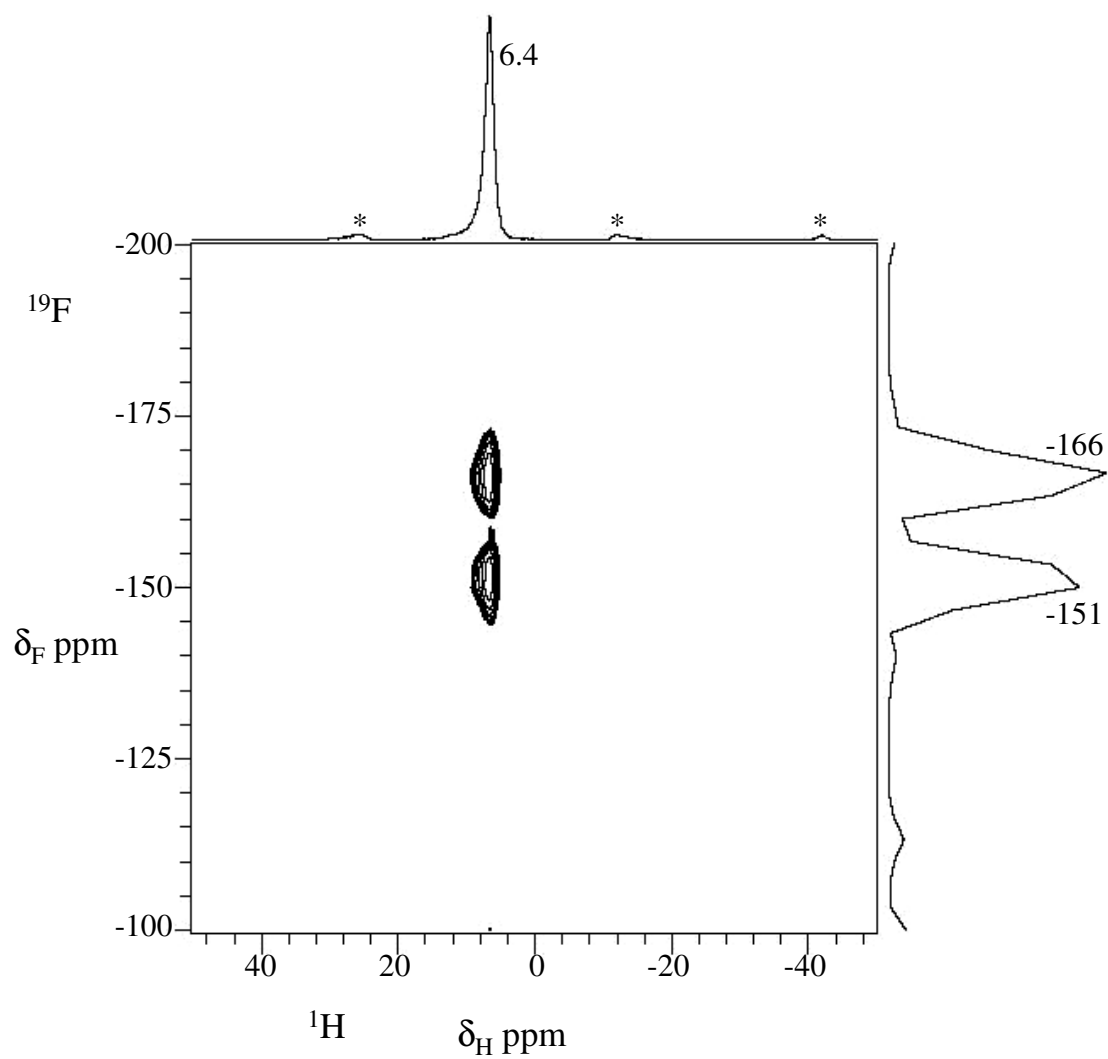


圖 3-1-15 HY-H₂O-0.5 $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ HETCOR 2D NMR 光譜

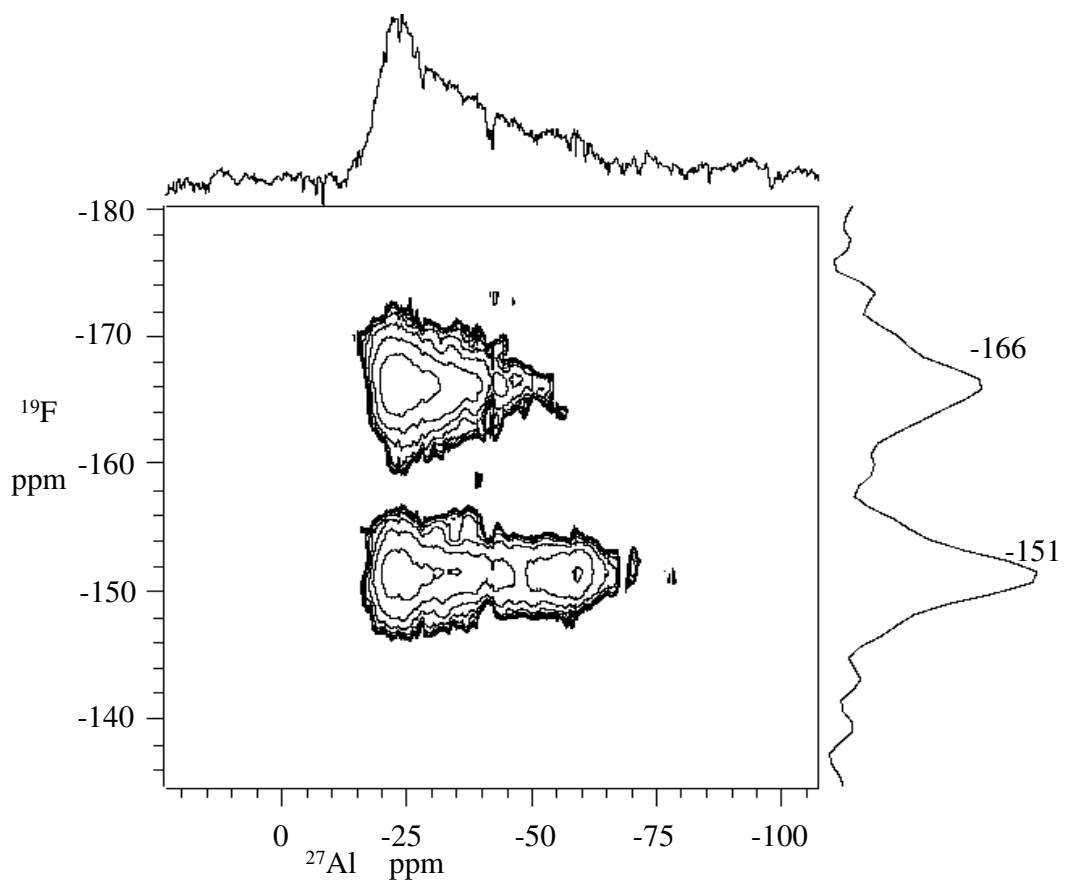


圖 3-1-16 HY-H₂O-0.5 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ HETCOR 2D NMR 光譜

3-1-8 多量子魔角旋轉實驗 (MQ MAS) 結果分析

在圖 3-1-4 (e) 之中，可觀察的到四配位的 Al 由於加入 AHFS 試劑的作用，使得訊號峰由一根分裂為兩根，但因為四配位 Al 訊號峰寬度較大使得兩訊號峰有大部分重疊在一起，為提高四配位鋁位置解析度，確定此處脫鋁之後的酸性位置情形，這裡採用多量子魔角旋轉技術 (MQ MAS)，期以二維光譜技術來提高訊號解析度。

此一技術主要在 1996 年由 Frydman 所提出⁽⁸⁸⁾，目前此技術常用於 ^{23}Na 、 ^{27}Al 等四極矩核種，藉由圖譜解析度的提升來得到更多的相關資訊。在 MQ MAS 的實驗中，最重要的是如何在激發多重量子的脈衝能量選擇以及再將多重量子轉換成單量子的脈衝能量選擇上。也就是在圖 2-15 中的脈衝選擇上，在本次的樣品 HY-H₂O-0.5 中，由於其四配位鋁的訊號與 NH₄AlF₄ 的訊號所受到四極矩作用力相差較大 (四配位鋁的環境對稱，而 NH₄AlF₄ 明顯受到二級的四極矩偶極作用力影響)，故在激發中心躍遷 $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ 的能量選擇上若希望能夠激發每個位置的訊號，有可能會導致部份位置能量激發不完全使得訊號強度減弱，故 MQ MAS 光譜不適合用於訊號的定量上。

在圖 3-1-17 (a) 中，所得到的 MQ MAS 光譜橫軸訊號方向為一般的魔角旋轉光譜，而縱軸則是經多重量子激發所產生的均向化學位移訊號。可以看出原本位於 20 至 -90 ppm 的 NH₄AlF₄ 訊號，經過多重量子轉換後在縱軸方向出現的均向化學位移訊號，位在約 -10 ppm 位置，與先前 STARS 模擬結果相當接近。而四配位訊號位置由於化學環境對稱，所受到四極矩作用力不大，與一般魔角旋轉光譜比較相差不大。將四配位 Al 訊號交錯峰分離開來，可以清楚的得到

(b)、(c) 兩張圖譜，這兩張圖譜清楚解析了四配位 Al 的訊號，確定這個部份存在著兩種環境的 Al。Y 型沸石的孔洞分布相當規則，但經過 AHFS 處理後產生了兩種四配位 Al 位置。可能造成的原因推測有兩種：第一，Y 沸石經過 AHFS 處理後，由於骨架內鋁的脫出使得結構開始產生缺陷，由於這些缺陷的存在，使得其他位於骨架內的鋁雖然未與 AHFS 進行反應，但仍造成配位環境的改變，形成了扭曲的四配位結構，故在 ^{27}Al MAS NMR 光譜上，造成位置的偏移。第二，推測在 Y 沸石中，本身即具有兩種位置的四配位鋁的存在，而這兩者雖然具有相似的環境，但仍然有不同的分布。當 AHFS 試劑加入反應之後，位於 53 ppm 位置的四配位 Al 反應速率較另一四配位 Al 位置的速率要快很多，使得這個部份的訊號強度大幅度降低，更造成化學環境造成改變使得訊號位置偏移到 53 ppm 位置。由於純粹的 HY 中 Al 的訊號位置位於 59 ppm 介於兩者之間，所以在 HY 中所看的 Al 訊號為兩者的平均值。這個部份在文獻中也出現過^(91,92,102)，無論是 Y 沸石⁽⁹¹⁻⁹²⁾，或是 Beta 沸石⁽¹⁰¹⁻¹⁰²⁾，在脫鋁的後的產物中，進行 ^{27}Al 的 MQ MAS 後會發現出現兩個位置，其中 Gore 等人⁽⁹²⁾，認為在脫鋁的過程中，會產生新的四配位鋁的存在，但此一新的四配位鋁並非未於骨架內，是一個非屬於沸石骨架的化合物。

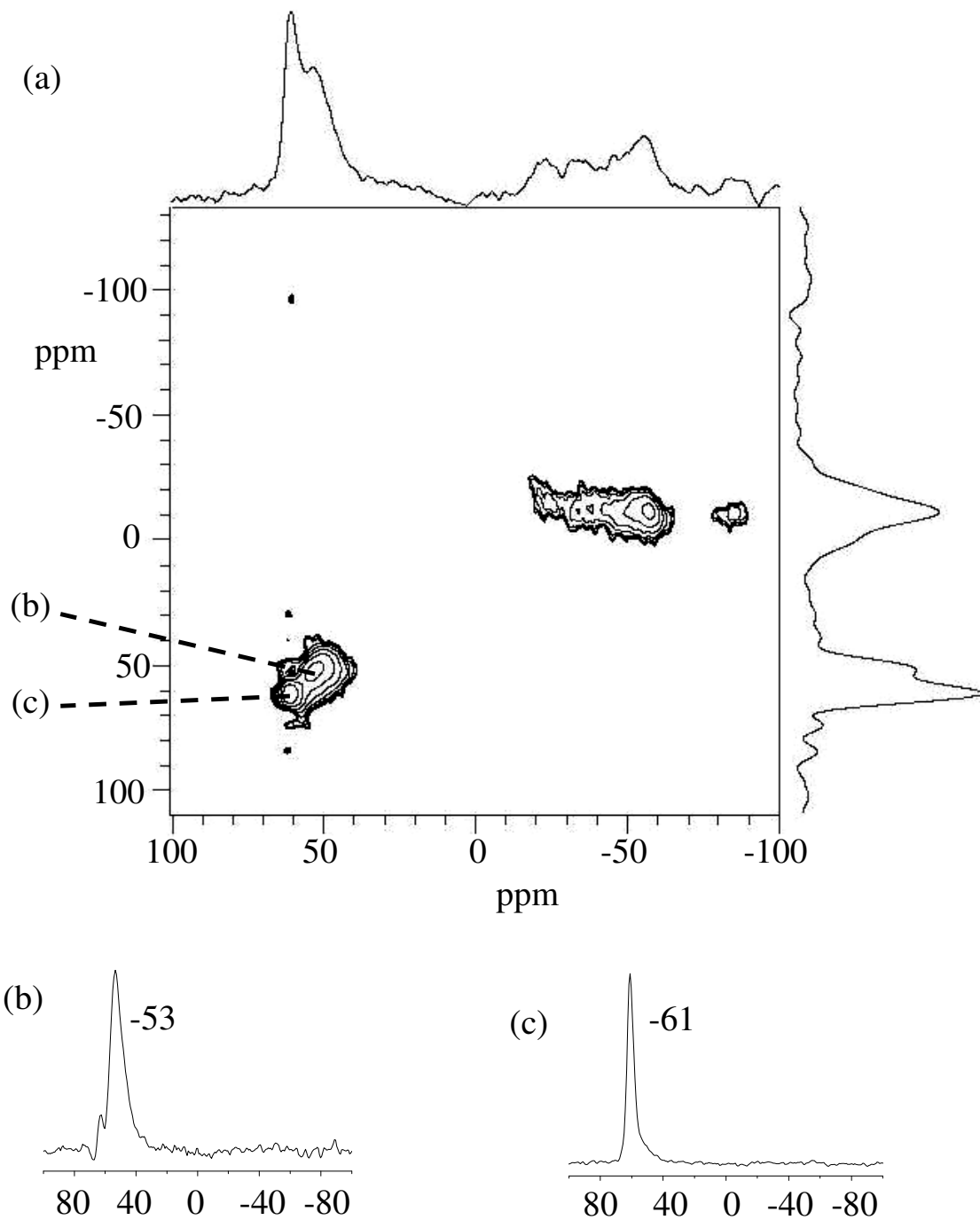


圖 3-1-17 HY-H₂O-0.5 ^{27}Al MQ MAS NMR 光譜

- (a) HY-H₂O-0.5 ^{27}Al MQ MAS NMR spectrum
- (b) 四配位Al 的位置一
- (c) 四配位Al 的位置二

3-1-9 NH_4AlF_4 結構與 MAS NMR 光譜比較

由前述之結果確定新的氟鋁化合物為 NH_4AlF_4 後，參照 Shinn 等人於 1966 年在 *Inorganic Chemistry* 所發表的文章⁽⁶⁵⁾，成功合成了 NH_4AlF_4 化合物 (圖 3-1-18)，並以 XRD 確定其結構 (圖 3-1-19)。

由這篇文章可知其結構如圖 3-1-18 (a)，屬於四方晶系層狀結構 (layer tetragonal structure)，空間對稱群為 $P4/mmm$ ，晶格參數： $a = 5.02 \text{ \AA}$ ， $c = 6.03 \text{ \AA}$ 。單位晶格內 Al 原子佔據中心與 6 個 F 原子鍵結，沿著 c 軸方向有兩個 F 原子稱為末端 F 原子 (terminal F, F_t)，另外四個 F 則是連接兩個 Al 原子，這裡稱為橋接位置的 F 原子 (bridge F, F_b)。由於 F_b 為兩個 Al 原子所共用，故計算單位晶格時，將 F_b 數量除二，也就是單位晶格中 F_t 與 F_b 數量相同，這點與 ^{19}F MAS NMR 上所看到的訊號強度相符合。晶格的 8 個頂點為 N 原子，由於是頂點共用，所以在單位晶格上 N 數量為 $8/8 = 1$ 個。

由此一樣品測量 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 的結果列於圖 3-1-18 (b) (c)，在圖 3-1-18 (b) 上可以看到明顯受到四極矩作用力的 Al 訊號，而在圖 3-1-18 (c) 中觀察到的 ^{19}F MAS NMR 訊號也與 $\text{HY-H}_2\text{O}$ 系列反應後的產物訊號相符。而兩個 F 位置 (F_t 與 F_b) 的判定，則對照 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 實驗的結果加以決定：對 F_t 與 F_b 而言其 F—Al 的距離 ($F_b\text{—Al} = 2.5 \text{ \AA}$ ； $F_t\text{—Al} = 2.51 \text{ \AA}$) 相差並不大，但由於對 F_t 而言每個 F 僅連接到一個 Al，而對 F_b 而言每個 F 則連接到 2 個 Al。在這種情況下， F_b 位置的 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 的效應，將大於 F_t 位置。故可判定 -151 ppm 位置上的 F 為末端上的 F，而 -166 ppm 位置上的 F 則是橋接位置上的 F。

依照 Shinn. 等人的研究， $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 化合物經過不同的熱處理之後，會產生結構上的轉變，即



，根據式子 (48) 為了讓 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 轉變為 NH_4AlF_4 的反應更完全，於是將溫度提高至 200°C 後，加熱 12 小時以進行反應。在 XRD 圖譜上 (圖 3-1-20) 可以看出，經由將商售之 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 加以 200°C 加熱 12 小時後，其結構完全轉變為 NH_4AlF_4 。經由 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR (圖 3-1-21 (b) 與 圖 3-1-22 (b)) 的測量也與先前的結果吻合。當反應溫度再度提高之後，由式子 (49) 中可以得知將會產生 AlF_3 的化合物，這一點在圖 3-1-20 ~ 22 也可以得到證明，不過在 XRD 圖譜的結果中，發現到其 AlF_3 的晶體結構並不佳，繞射峰的強度在 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 、 NH_4AlF_4 、 AlF_3 三個化合物當中算是最弱的。在 ^{19}F MAS NMR 中也在左側肩 -165 位置也發現一弱小的訊號，可能是因為部份的 AlF_3 吸收了水分導致訊號峰有位移的現象。

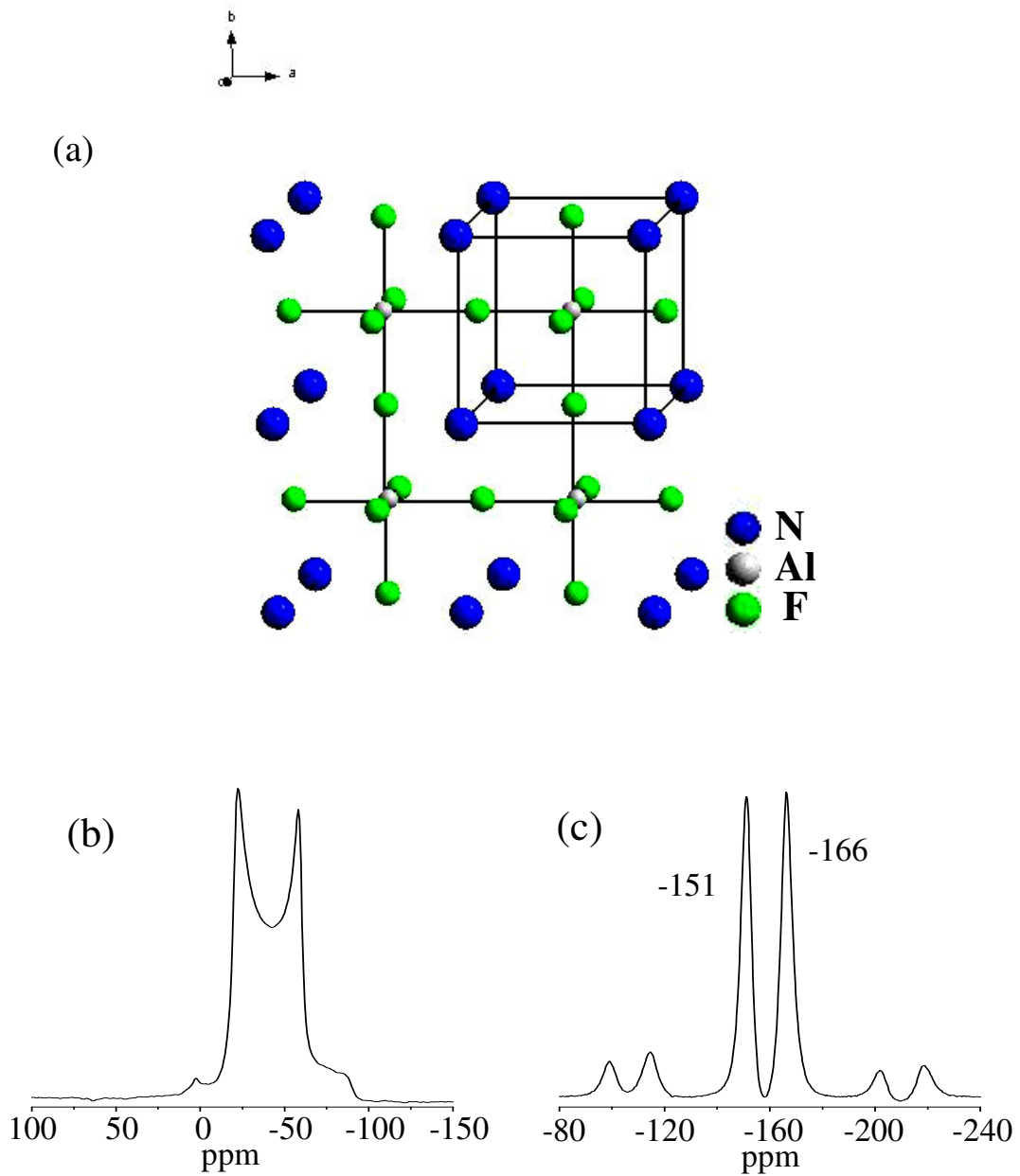


圖 3-1-18 NH_4AlF_6 晶體結構與 ^{27}Al , ^{19}F MAS NMR 光譜

- (a) NH_4AlF_6 晶體結構
- (b) NH_4AlF_6 ^{27}Al MAS NMR
- (c) NH_4AlF_6 ^{19}F MAS NMR

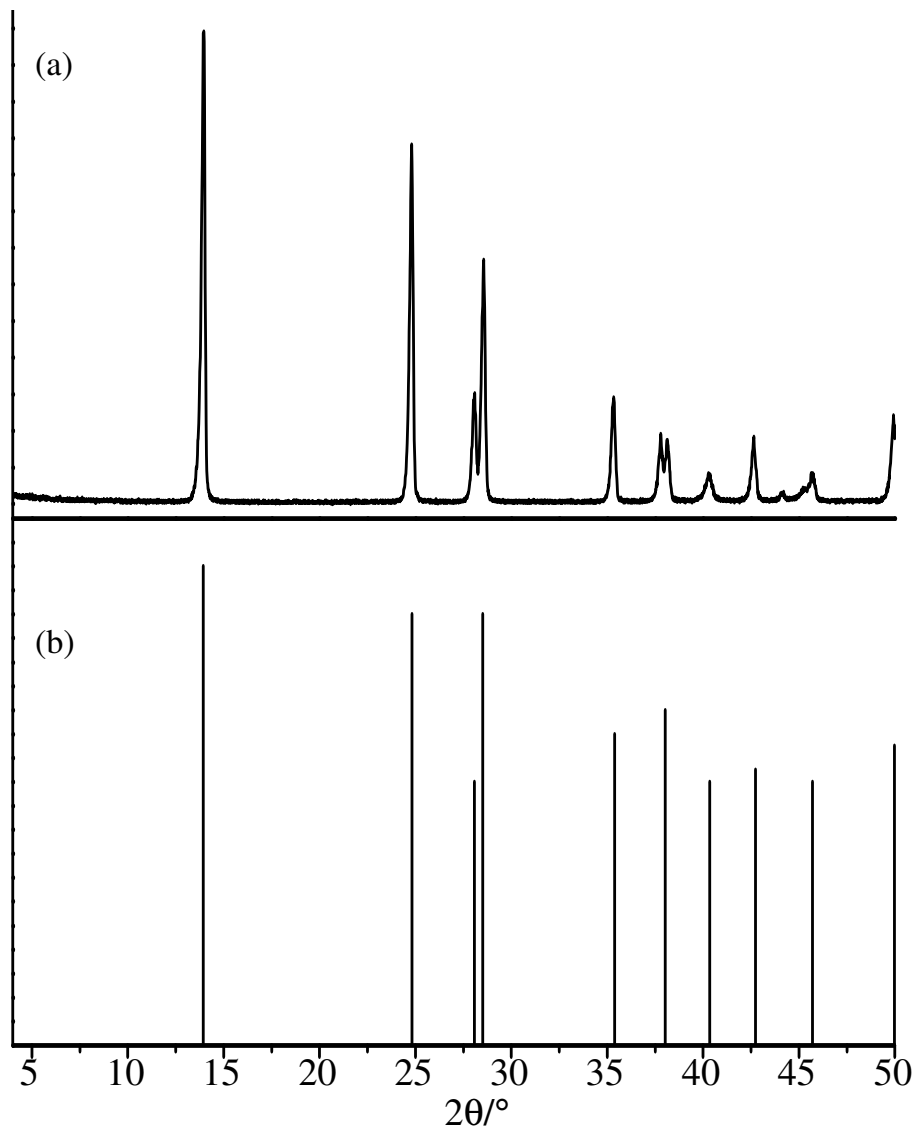


圖 3-1-19 根據文獻合成之 NH_4AlF_6 晶體 XRD 圖譜與文獻中的 XRD pattern 比較

(a) 根據文獻合成之 NH_4AlF_6 XRD 圖譜

(b) 文獻中⁽⁶⁵⁾ NH_4AlF_6 XRD pattern

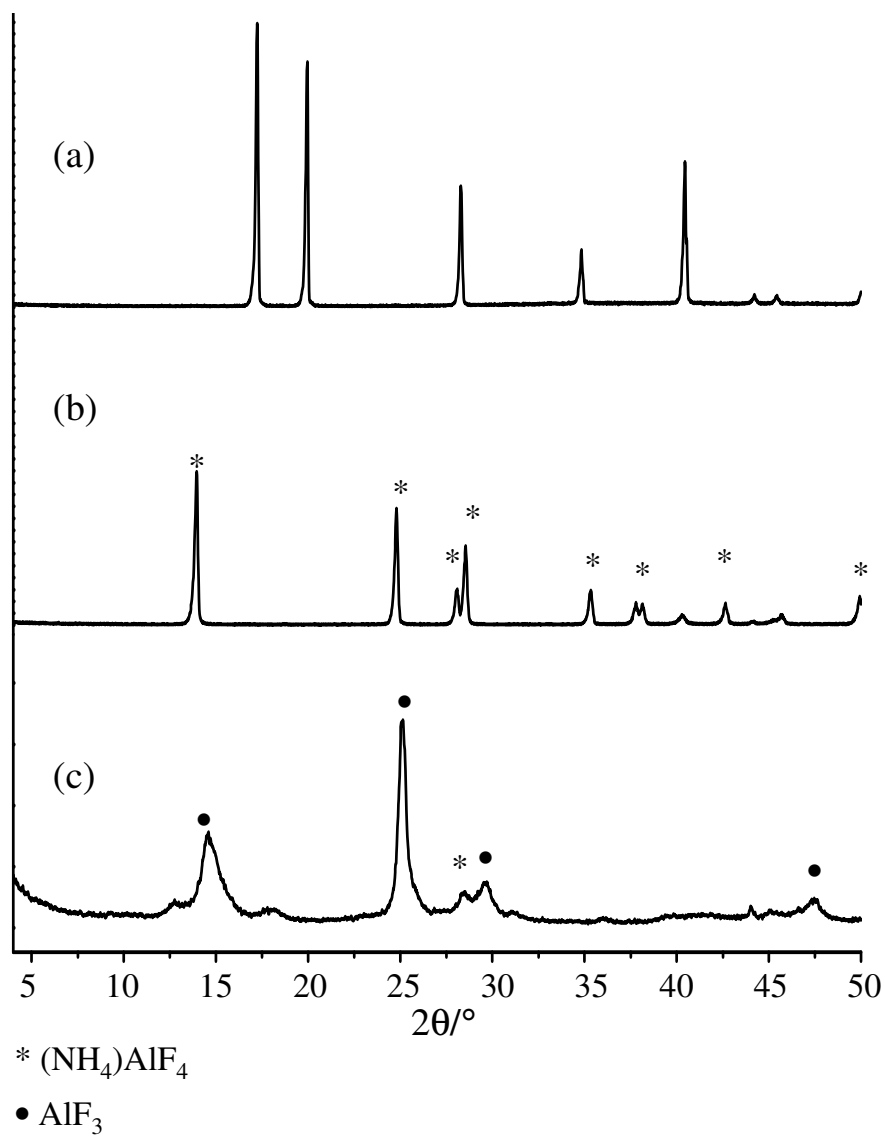


圖 3-1-20 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 經多段熱處理後之 XRD 圖譜

- (a) 商售之 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$
 (b) (a) 樣品經過 200 °C 除水 12 小時
 (c) (c) 樣品經過 500 °C 除水 12 小時

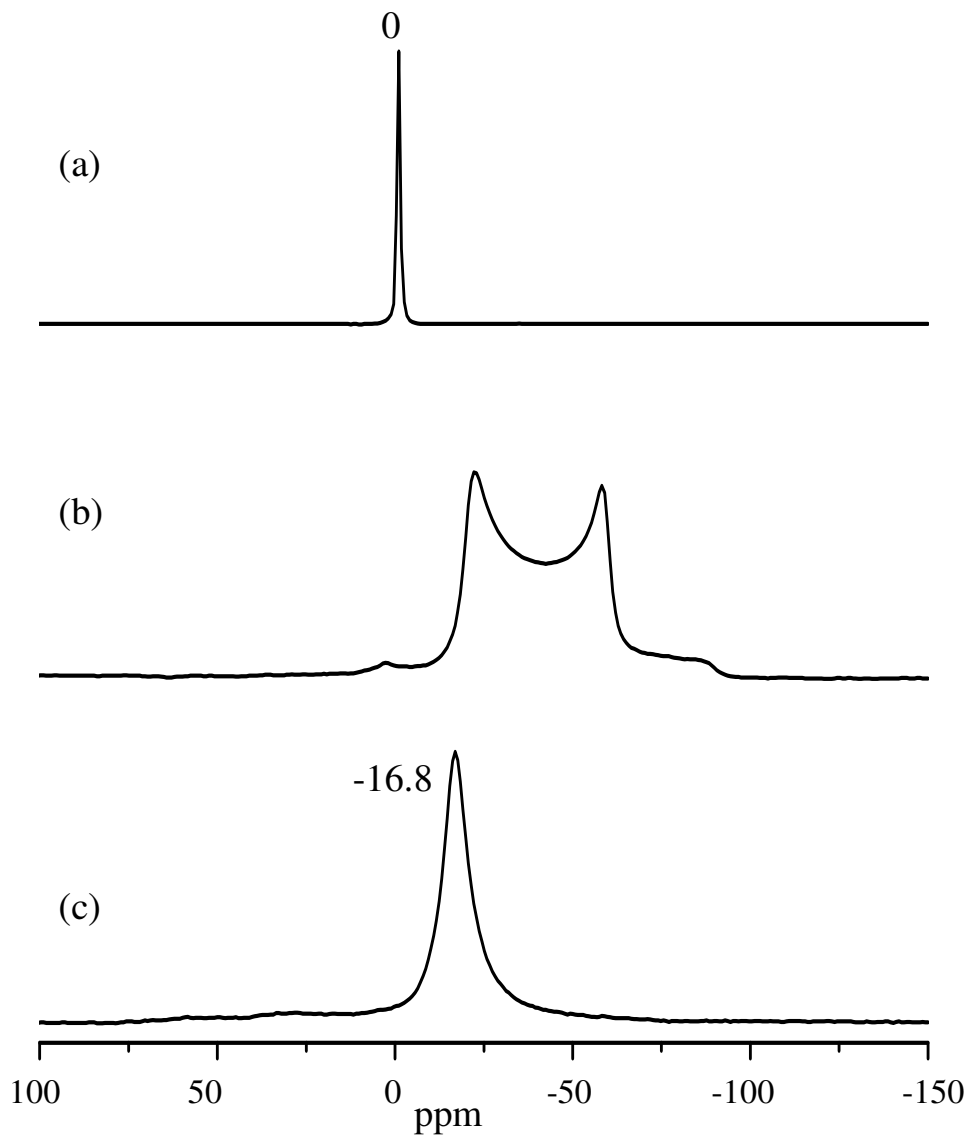


圖 3-1-21 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 經多段熱處理後之 ^{27}Al MAS NMR 圖

- (a) 商售之 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$
- (b) (a) 樣品經過 200°C 除水 12 小時
- (c) (c) 樣品經過 500°C 除水 12 小時

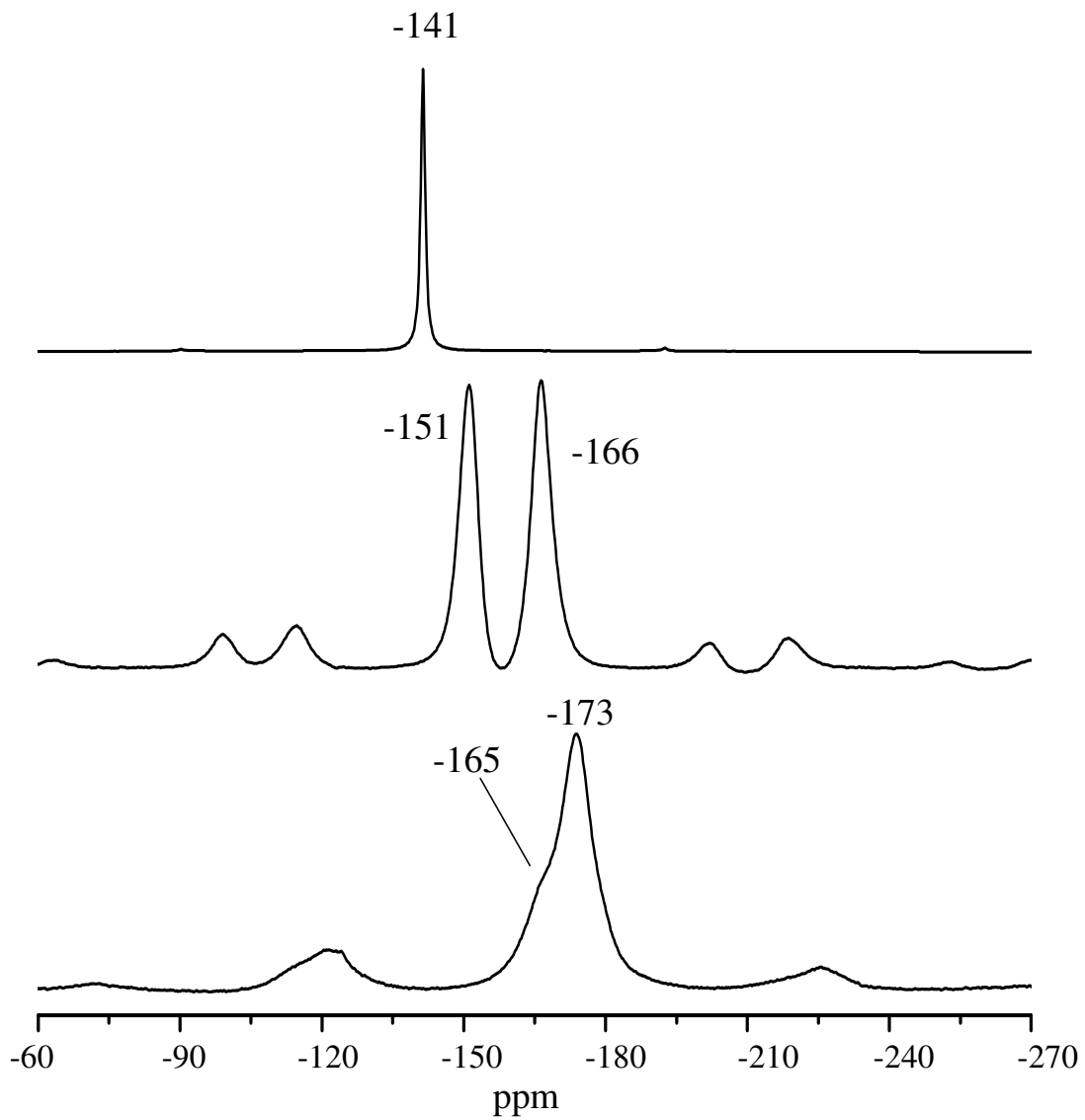
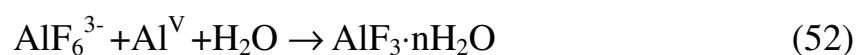
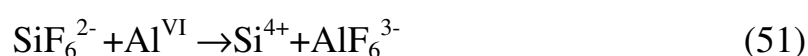
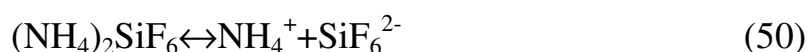


圖 3-1-22 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 經多段熱處理後 ^{19}F MAS NMR

- (a) 商售之 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$
- (b) (a) 樣品經過 200°C 除水 12 小時
- (c) (c) 樣品經過 500°C 除水 12 小時

3-1-10 HY-H₂O 的脫鋁反應途徑

觀察 HY 在以水為溶劑的條件下，經不同反應劑量的 AHFS 處理後，在 ¹⁹F MAS NMR 可看到在低濃度下 (AHFS 反應劑量矽鋁比例 < 0.45) 所產生的主要氟鋁化合物為 AlF₃ 而在提高 AHFS 反應劑量到達 0.45 之後即產生 NH₄AlF₄ 化合物。而在高濃度下則發現有 (NH₄)₃AlF₆ 的出現。在此則提出可能的反應途徑：



這裡推測沸石骨架外的六配位鋁化物則水溶液中會產生 Al(H₂O)₆³⁺ 等六配位鋁化物 (以 Al^{VI} 表示)，另外 HY 的起始反應物中扭曲的四配位化合物 (即 ²⁷Al NMR 光譜上所觀察到的五配位化合物) 則以 Al^V 表示。在一開始將反應試劑 AHFS 溶於水中時，會進行水解，亦即進行式子 (50) 的反應。當 AHFS 在水中解離後會與六配位鋁化物反應，而形成 AlF₆³⁻ (反應式 (51))。在加入少量的 AHFS (Si_{AHFS}/Al_{HY} < 0.45) 的反應條件下，所有的 AHFS 會在形成 AlF₆³⁻ 之後進一步反應形成 AlF₃·nH₂O 亦即反應式 (52)。

由於反應式 (52) 中，其鋁的來源是扭曲四配位鋁。當這些鋁化物都參與反應之後，AlF₃·nH₂O 化合物就不再產生，所以後來提高了 AHFS 的數量後 (Si_{AHFS}/Al_{HY} > 0.45)，過量的 AHFS 就會轉向與骨架內的鋁反應，一樣形成 AlF₆³⁻。而溶液中這些 AlF₆³⁻ 便與水溶液中的 AlF₃·nH₂O 進行反應式 (53)，所以在 HY-H₂O-X 實驗中 (X >

0.45), 會看到 AlF_4^- 與 NH_4^+ 所形成的 NH_4AlF_4 。另外, 當 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 反應完畢後, 若是水溶液中含有自由的鋁離子的存在, AlF_6^{3-} 也會與其反映進行反應 (54)。

作為反應式 (53) 起始物來源的 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在骨架外六配位鋁化物反應完了之後就不再產生, 可以說是限量試劑, 所以在高濃度下 (ex: $\text{Si}_{\text{AHFS}}/\text{Al}_{\text{HY}} = 1.6$) 進行反應式 (53) 時, AlF_6^{3-} 並不會完全反應掉。殘留下來未反應的 AlF_6^{3-} 部份與 NH_4^+ 形成 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 後就會在 ^{19}F 與 ^{27}Al MAS NMR 光譜上被觀察到。為了證明以上的推論是正確的, 以下設計了幾個實驗對反應式 (52)~(54) 加以證明。

在反應式 (52) 的證明方面, 由於無法直接製造扭曲四配位的鋁化物, 所以這裡採用的方法進行低濃度 AHFS 下的脫鋁反應, 即以矽鋁比例由 0.1 至 0.4 的實驗結果進行驗證。而事實上在圖 3-1-23 之中可以觀察到, 在低濃度條件下, 首先反應的鋁是位於約 30 ppm 位置的五配位鋁, 隨著所添加的 AHFS 濃度提高。位於該位置的鋁反應之後所形成的化合物, 經由觀察 ^{19}F MAS NMR 的結果可知為屬於 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的訊號。一直到在矽鋁比例提高至 0.4 為止, 在 ^{19}F MAS NMR 光譜中的主要訊號峰都是屬於 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。可見得 $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 化合物的產生是經由扭曲四配位鋁化物而產生。

在反應式 (53) 的證明方面, 則以採取等莫耳數的 AlF_3 與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 混合後以去離子水作為溶劑, 攪拌反應 2 小時。之後, 過濾乾燥樣品, 以其偵測 ^{19}F 與 ^{27}Al MAS NMR。在圖 3-1-24 中, 很明顯的在 ^{27}Al MAS NMR 光譜中, 可以觀察到主要訊號為 NH_4AlF_4 的寬訊號峰, 而在 ^{19}F MAS NMR 光譜中, 也觀察到了屬於 NH_4AlF_4 位在 -151 與 -166 ppm 的訊號峰。另外, 在 ^{27}Al MAS

NMR 光譜上出現於 -1 ppm 位置的訊號峰，為少量殘留的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ，而位於 8 ppm 位置的訊號為 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的訊號峰，藉由這樣的實驗可證明反應方程式 (53) 的推想是正確的。

在反應式 (54) 的證明方面，則以硝酸鋁作為鋁離子的來源與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 混合後以去離子水作為溶劑，攪拌反應 2 小時。之後，過濾乾燥樣品，以其偵測 ^{19}F 與 ^{27}Al MAS NMR。由於在進行這一類反應驗證時，發現 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 反應濃度需要比作為鋁離子來源的硝酸鋁來的高一些，才能有較大量的固體沉澱物產生亦即提高反應的產率，所以在這裡以硝酸鋁與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 莫耳數比為二比一反應條件下的結果顯示。在圖 1-1-25 中，同樣的在 ^{27}Al MAS NMR 光譜中，也可以觀察到了 NH_4AlF_4 的寬訊號峰，同時還有位於 0 ppm 代表未反應的硝酸鋁與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 化合物訊號，以及位於 8 ppm 屬於 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的訊號峰。而在 ^{19}F MAS NMR 光譜中，則觀察到圖譜中主要的訊號為屬於 NH_4AlF_4 位在 -151 與 -166 ppm 的訊號峰。另外在 -151 ppm 左側肩位置 (-141 ppm) 也觀察到未反應完的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 訊號峰，可見得反應式 (54) 成立。

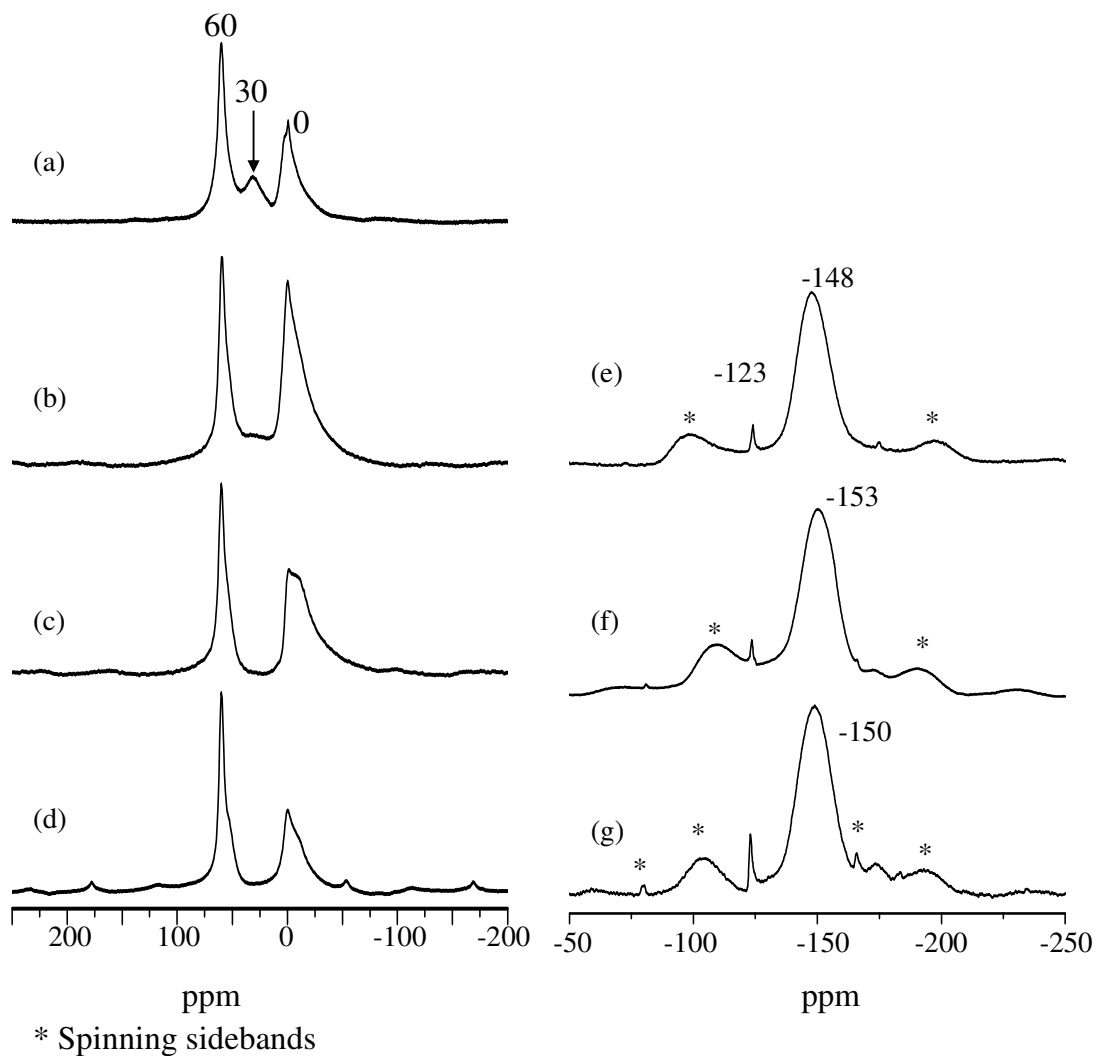


圖 3-1-23 HY-H₂O 系列在低濃度下的 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜

- ^{27}Al NMR: (a) HY (b) HY-H₂O-0.1
(c) HY-H₂O-0.25 (d) HY-H₂O-0.4
- ^{19}F NMR: (e) HY-H₂O-0.1 (f) HY-H₂O-0.25
(g) HY-H₂O-0.4

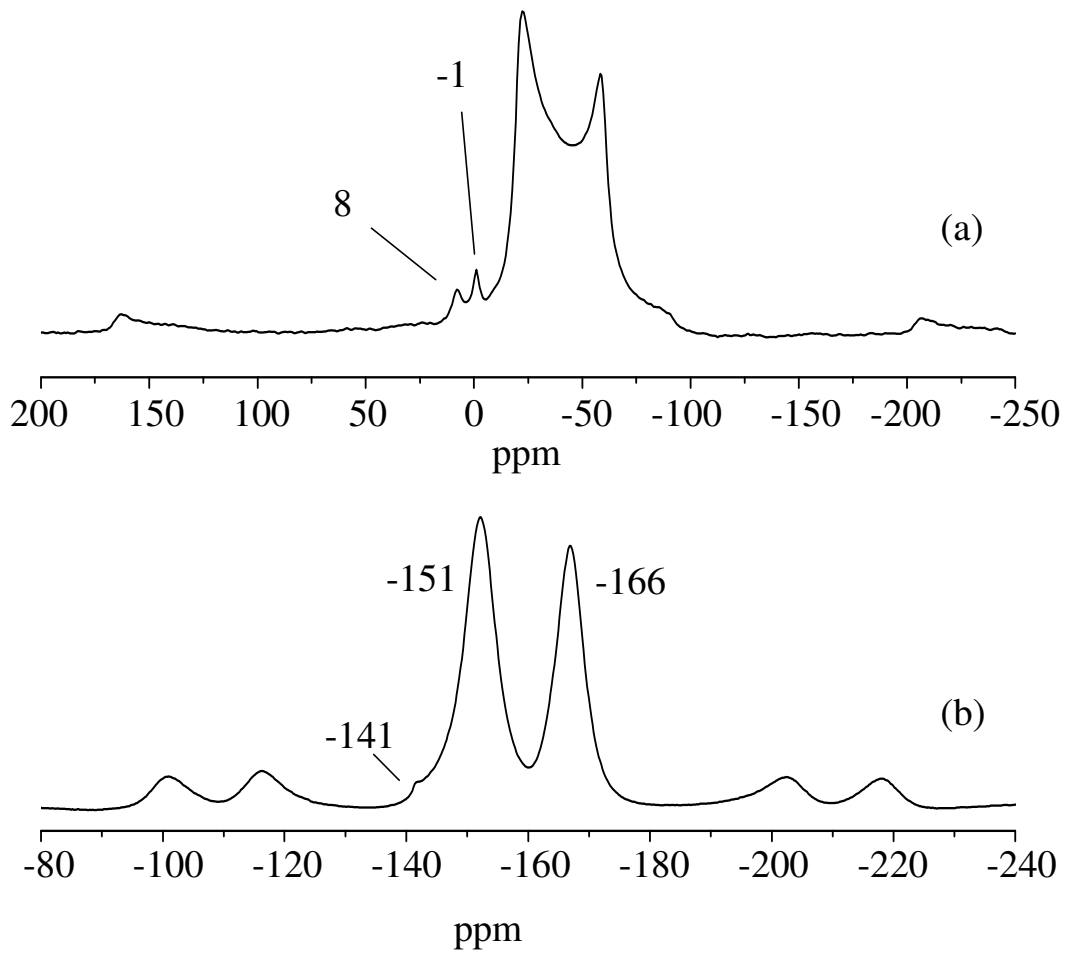


圖 3-1-24 以水溶液混合 AlF_3 與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 反應後的 (a) ^{27}Al 與 (b) ^{19}F MAS NMR 光譜

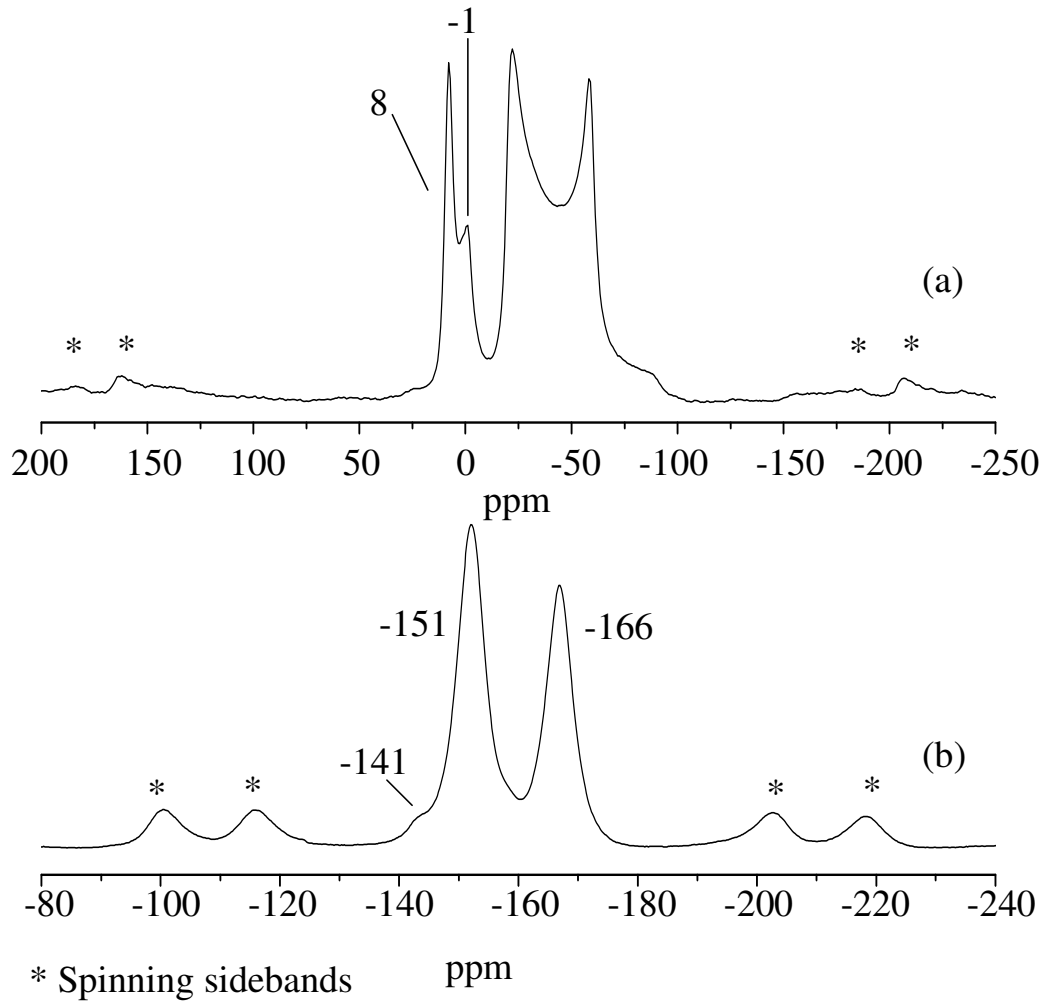


圖 3-1-25 以水溶液混合硝酸鋁與 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 反應後的(a) ^{27}Al 與 (b) ^{19}F MAS NMR 光譜

3-2 NaY 系列

3-2-1 XRD 圖譜分析

由圖 3-2-1 可以看到，在不加醋酸銨條件下，當 NaY 與 AHFS 試劑反應之後，Y 沸石的結構逐漸變差，整個結構在 AHFS 試劑加入至矽鋁比例為 0.4 時便已經感到結構不佳，特徵峰的訊號強度已經變差。隨著矽鋁比例的提升由 0.4 提升至 0.6 時結構又變的更差，連第一根特徵峰 ($2\theta = 6.2^\circ$) 訊號都已經消失，而待矽鋁比例到達 0.8 時，Y 沸石結構幾乎完全垮掉，而隨著 AHFS 濃度的一再提高，由 XRD 圖譜上只能看出未反應的起始反應物 AHFS 的存在。而以溶劑中添加醋酸銨的條件下，在圖 3-2-2 上可以看到，隨著 AHFS 反應試劑的加入，其結構並不受到嚴重的破壞，雖然結構仍然在矽鋁比例到 0.8 的時候垮掉，但一直到矽鋁比例到達 0.6 時，結構仍可保持的相當完好。可見得若純粹以脫鋁反應的實驗來看，過去使用 AHFS 作為脫鋁試劑時，會將 pH 值控制在 6-7 附近的確有其必要性。再以醋酸銨溶液調控 pH 值的情況下，沸石的骨架的確可以承受較高的脫鋁試劑。雖然本實驗並無在採用鍛燒方式令沸石重排結構，已提高其結晶度但在 XRD 的結果仍可看到 NaY 的結構在有加入醋酸銨的溶劑條件下，再加入同樣的 AHFS 試劑後可保持的比較完好。而至於脫鋁反應的成效，將以 MAS NMR 實驗的結果來作討論。

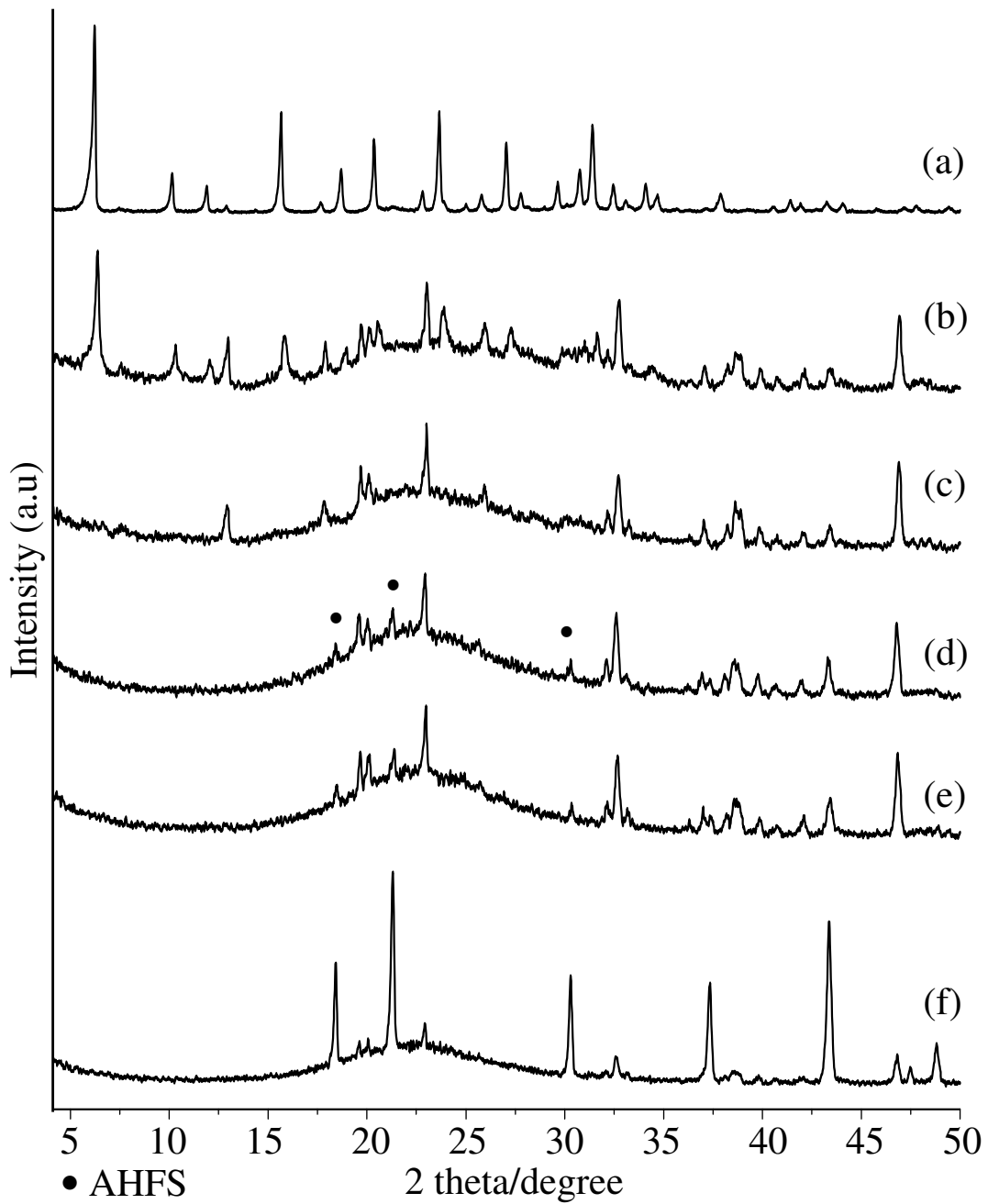
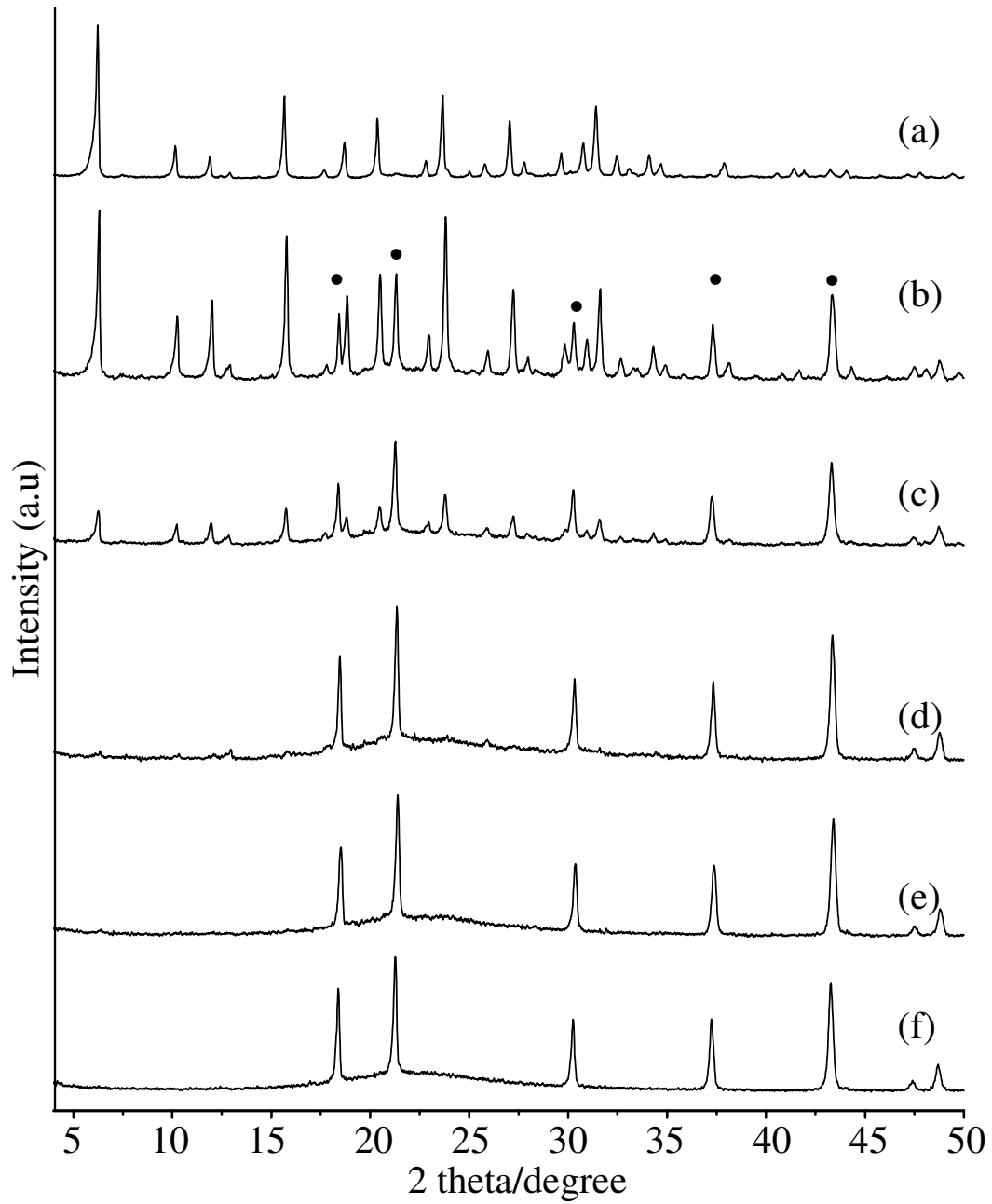


圖 3-2-1 NaY 樣品在不加醋酸銨條件下的 XRD 圖譜

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (a) NaY | (b) NaY -H ₂ O-0.4 |
| (c) NaY -H ₂ O-0.6 | (d) NaY -H ₂ O-0.8 |
| (e) NaY -H ₂ O-1.0 | (f) NaY -H ₂ O-1.6 |



• AHFS

圖 3-2-2 NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 XRD 圖譜

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| (a) NaY | (b) NaY-NH ₄ OAc-0.4 |
| (c) NaY-NH ₄ OAc-0.6 | (d) NaY-NH ₄ OAc-0.8 |
| (e) NaY-NH ₄ OAc-1.0 | (f) NaY-NH ₄ OAc-1.6 |

3-2-2 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜分析

觀察 NaY 以不加醋酸銨條件下進行脫鋁反應的條件下，其產物的 ^{27}Al MAS NMR (圖 3-2-3)，可以看到在添加了 AHFS 試劑後，四配位鋁的訊號隨著 AHFS 的添加量逐步減少，Al 由骨架脫出，形成六配位的物種。配合 XRD 的結果看來，在這種反應條件下 Al 的脫離過程，會嚴重的破壞 Y 沸石的結構。由觀察矽鋁比為 0.6 的 XRD 與 ^{27}Al MAS NMR，當四配位訊號仍然存在的同時，Y 沸石的結構已經幾乎垮掉，代表使用 NaY 在作為反應物，要在不加醋酸銨條件下進行脫鋁反應是相當不適合的。若是在有添加醋酸銨的溶劑條件下，骨架內的 Al 脫出則較為緩和。由圖 3-2-4 來看隨著所加入的 AHFS 增加，脫鋁的情況越來越明顯。在矽鋁為 1.0 時骨架內的 Al 已經絕大部分脫出成為六配位 Al。配合 XRD 的結果來看矽鋁比為 0.8 結構已經不存在，但仍然存在四配位 Al。這點在文獻中^(91-92,101-102)則是被認為：當脫鋁過程中，會產生部份非沸石骨架的四配位鋁化物。

由 ^{19}F MAS NMR 的結果看來，在低濃度的反應條件下，所產生的化合物比較多樣 (圖 3-2-5 (a))，圖譜上顯示有 -123 ppm 的自由氟離子，-128 ppm 的 AHFS，還有兩個新的訊號位於 -173 與 -190 ppm。其中 -173 ppm 位置的訊號應為 AlF_3 的訊號，而 -190 ppm 則是 Na_3AlF_6 的訊號峰 (表 3-1)。當濃度提高至 0.8 之後在 -158 ppm 位置出現了一個新的訊號。這個訊號峰在文獻的比對上，並不能直接確定此為何物種，而且在有加醋酸銨條件下的反應產物 ^{19}F MAS NMR 光譜中 (圖 3-2-6)，這個訊號峰同樣出現在光譜上，而且為產物中主要的氟化物。為瞭解此一訊號峰為何物種故以下將對這個部份採取 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR、 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ TRAPDOR 等雙頻共振技

術加以解析。

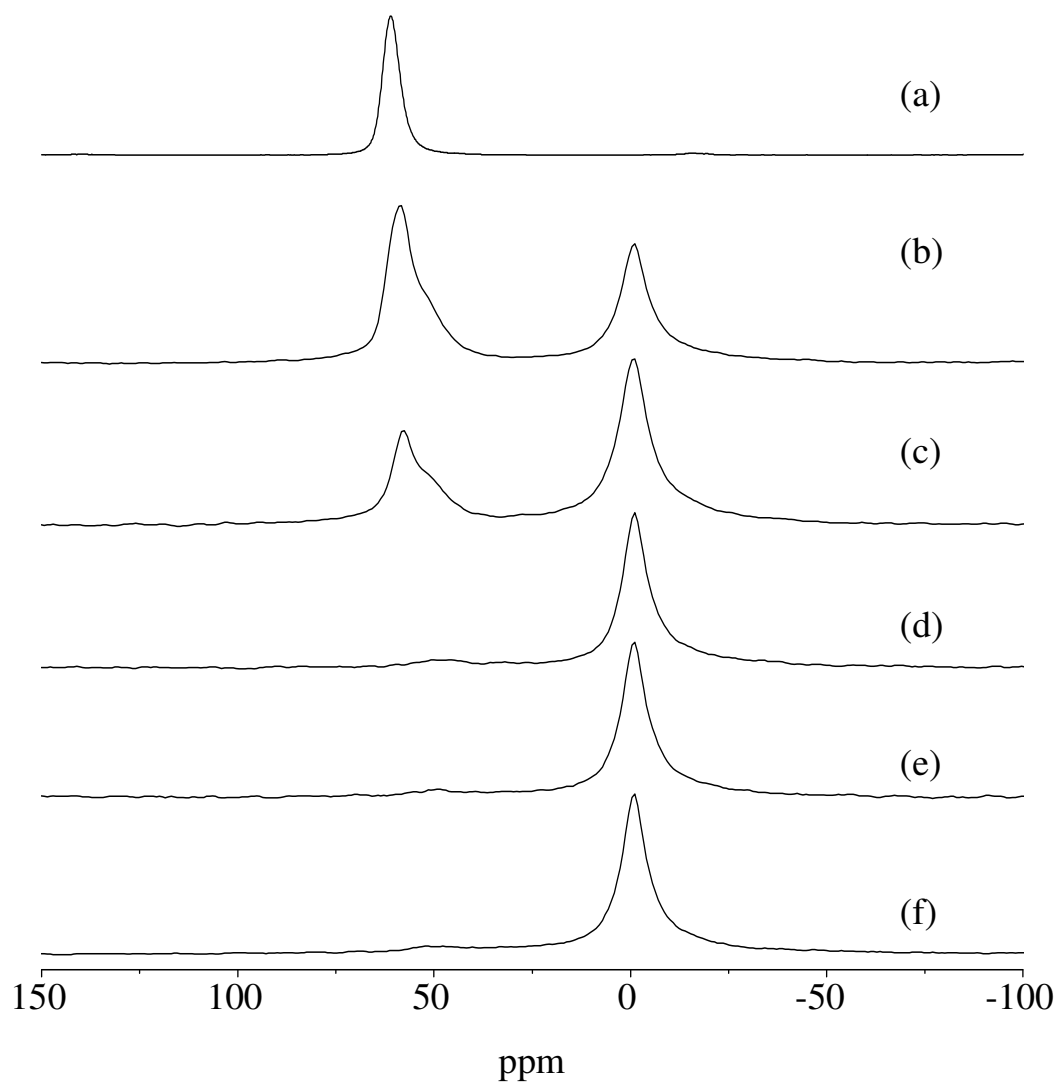


圖 3-2-3 NaY 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| (a) NaY | (b) NaY -H ₂ O-0.4 |
| (c) NaY-H ₂ O-0.6 | (d) NaY -H ₂ O-0.8 |
| (e) NaY-H ₂ O-1.0 | (f) NaY -H ₂ O-1.6 |

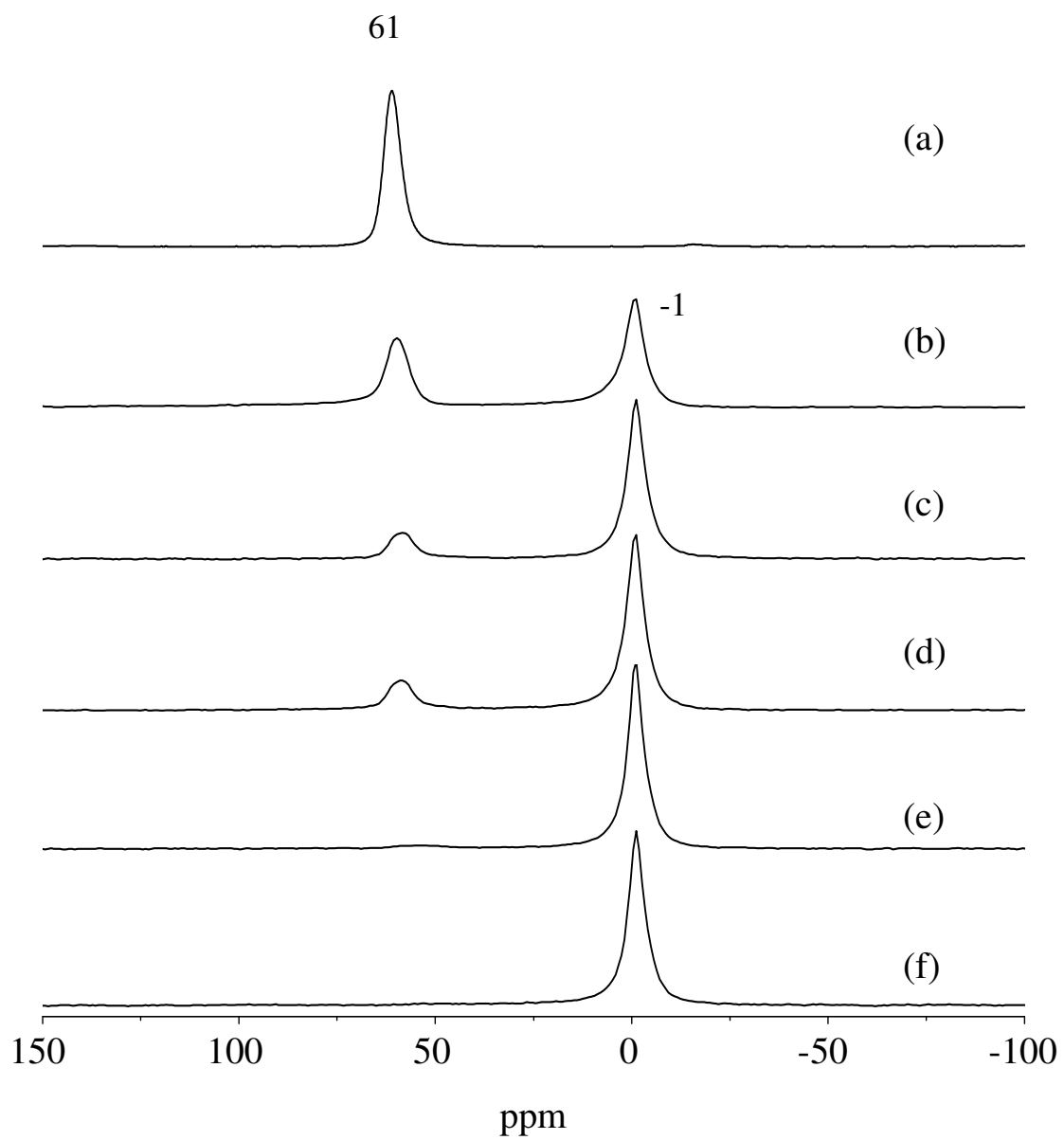


圖 3-2-4 NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜

- | | |
|---------------------------------------|--|
| (a) NaY | (b) NaY - NH_4OAc -0.4 |
| (c) NaY- NH_4OAc -0.6 | (d) NaY - NH_4OAc -0.8 |
| (e) NaY- NH_4OAc -1.0 | (f) NaY - NH_4OAc -1.6 |

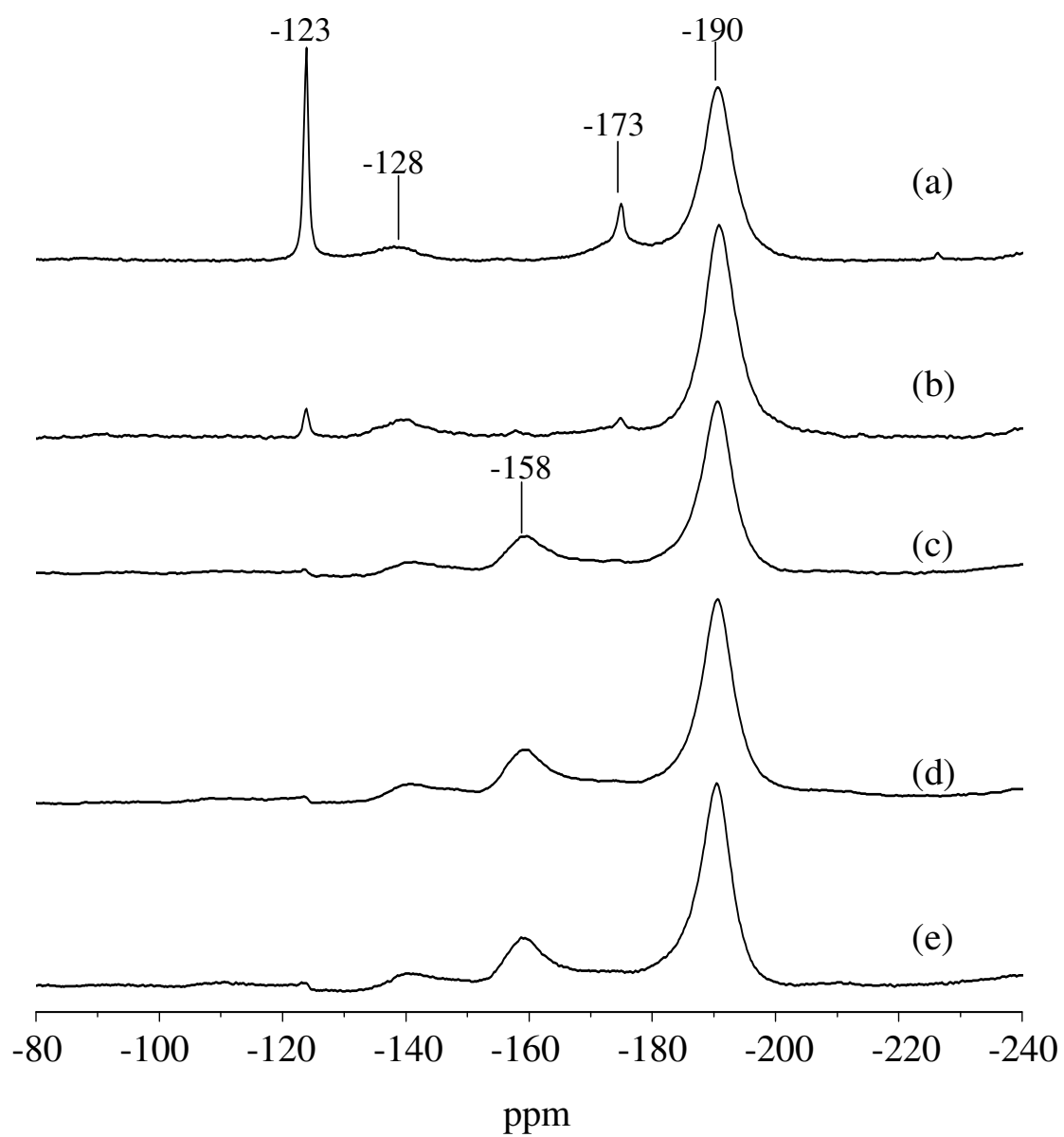


圖 3-2-5 NaY 樣品不加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (a) NaY -H ₂ O-0.4 | (b) NaY -H ₂ O-0.6 |
| (c) NaY -H ₂ O-0.8 | (d) NaY -H ₂ O-1.0 |
| (e) NaY -H ₂ O-1.6 | |

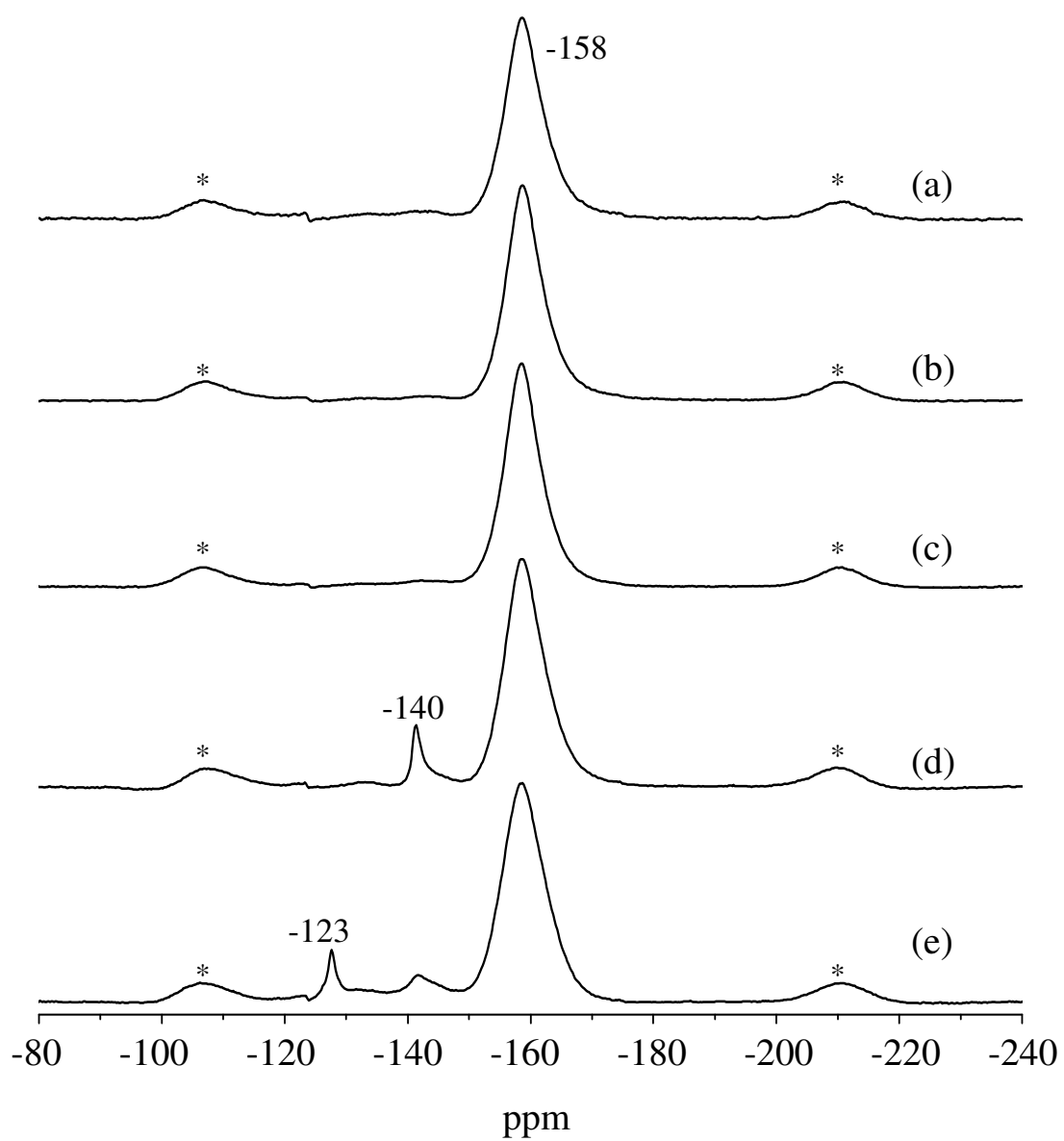


圖 3-2-6 NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜

- (a) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-0.4}$ (b) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-0.6}$
(c) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-0.8}$ (d) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-1.0}$
(e) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-1.6}$

3-2-3 ^{23}Na MAS NMR 光譜分析

Na 在 Y 沸石結構中，所可能存在之位置並非只有一個，由文獻中⁽⁹³⁾得知，如圖 3-2-7 (a) 所示，陽離子在 Y 沸石結構中的可能位置有四個：SI、SI'、SII 與 SIII，由於其訊號位置相當接近，更受限於 MAS NMR 的解析度不足，所以在無水狀態下 NaY 的 ^{23}Na MAS NMR 光譜 (圖 3-2-7) 只能看到幾個位置的重疊訊號峰，利用模擬光譜技術可以分出其為 SI、SI' 與 SII 等位置。

在本實驗進行之前亦將 NaY 起始樣品進行除水，並分別量測除水前後的 ^{23}Na MAS NMR 於下圖 3-2-8。當 NaY 置於一般空氣中，因為吸收水分的關係將導致只能看到一根位於 -4 ppm 位置的訊號峰 (圖 3-2-8 (a))，當經過 400 度除水 12 小時後可得到 ^{23}Na MAS NMR 光譜訊號與文獻相當接近 (圖 3-2-8)。

在 NaY 以不加醋酸銨條件下與 AHFS 進行反應後的產物，其 ^{23}Na MAS NMR 光譜中 (圖 3-2-9)，原本屬於 NaY 位置的 Na 訊號，很快就會消失。可見得 Na 的環境改變非常明顯，配合 ^{19}F MAS NMR 所出現的 Na_3AlF_6 可以知道，Na 在 AHFS 加入之後，有大部分會與其所形成的 AlF_6^{3-} 化合，形成在 ^{19}F MAS NMR 所見到的 -190 ppm 的訊號位置。而圖 3-2-9 上的主要訊號是以 1.7 與 -10 ppm 兩個訊號峰為主。根據文獻⁽⁹⁸⁾，並測量標準品 Na_3AlF_6 的 ^{23}Na 光譜，確定其為 Na_3AlF_6 。意味著反應後樣品中，有大部分的 Na 都形成 Na_3AlF_6 ，而一部份，則形成了位於 1.7 ppm 位置的訊號，置於此訊號屬於何物種，則必須依靠雙頻共振技術加以解析。置於屬於原 NaY 的 Na 訊號，有可能殘留的訊號強度太弱，在圖譜解析度不足的情況下，無法看到其訊號峰。

由圖 3-2-1 的 XRD 圖譜，與圖 3-2-3 的 ^{23}Al MAS NMR 來看：可能是因為 NaY 的中的 Na 快速的脫離，而形成其他化合物使原本骨架中的酸性位置 (AlO_4 位置) 缺乏平衡電荷的離子，令整個結構變的不穩定。相較而言，在加入了醋酸銨的溶劑條件下，由圖 3-2-10 可以看出當 AHFS 濃度到達矽鋁比例為 0.4 時，可看見屬於 NaY 的 -4 ppm 訊號，但是相對於 -10 ppm 位置訊號來說強度卻是要弱的多。而當濃度再高一些，這個訊號也隨即消失。圖譜上的主要訊號為位於 -10 ppm 的訊號，推測為 ^{19}F MAS NMR 上的 -158 ppm 訊號，這點將由以下 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ TRAPDOR 實驗加以說明。而位於 7 ppm 位置的訊號，在 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 的圖譜中看不出有何新的訊號峰，所以無法判定其為氟鋁化合物或是氟鈉化合物。

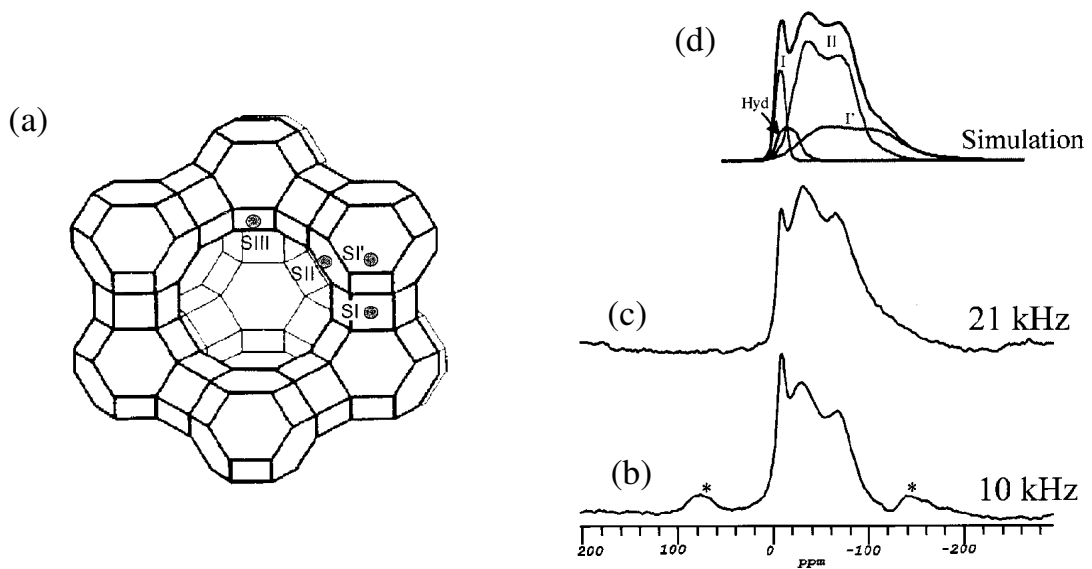


圖 3-2-7 Na 離子在 Y 沸石中的可能位置與 ^{23}Na MAS NMR 光譜於文獻上資料⁽⁹³⁾

- (a) Y 沸石中離子可能存在位置
- (b) NaY (Si/Al = 2.6) 除水後 ^{23}Na NMR 光譜，轉速 10 kHz
- (c) NaY (Si/Al = 2.6) 除水後 ^{23}Na NMR 光譜，轉速 21 kHz
- (d) ^{23}Na NMR 光譜訊號模擬圖

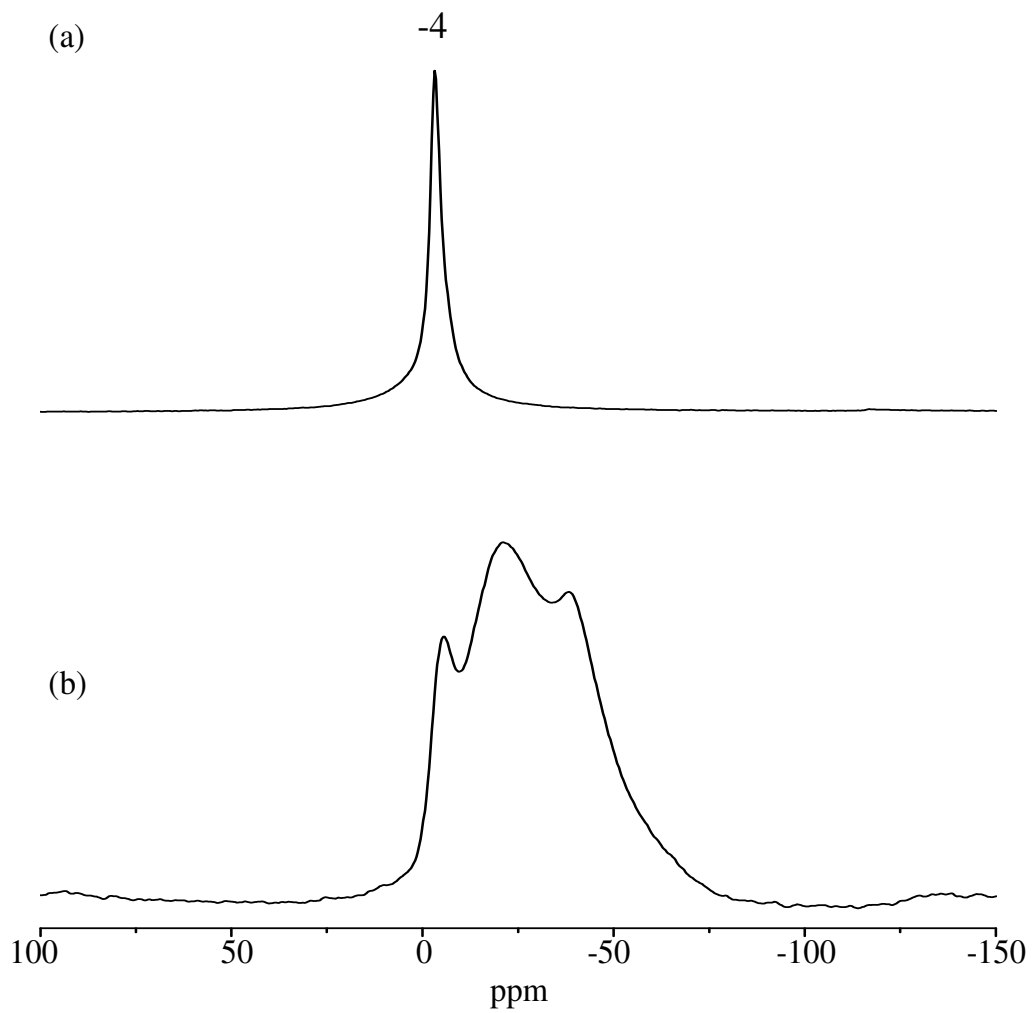


圖 3-2-8 NaY 於除水前後之 ^{23}Na MAS NMR 光譜

(a) NaY 含水分時的光譜

(b) NaY 以 400 °C 除水 12 小時

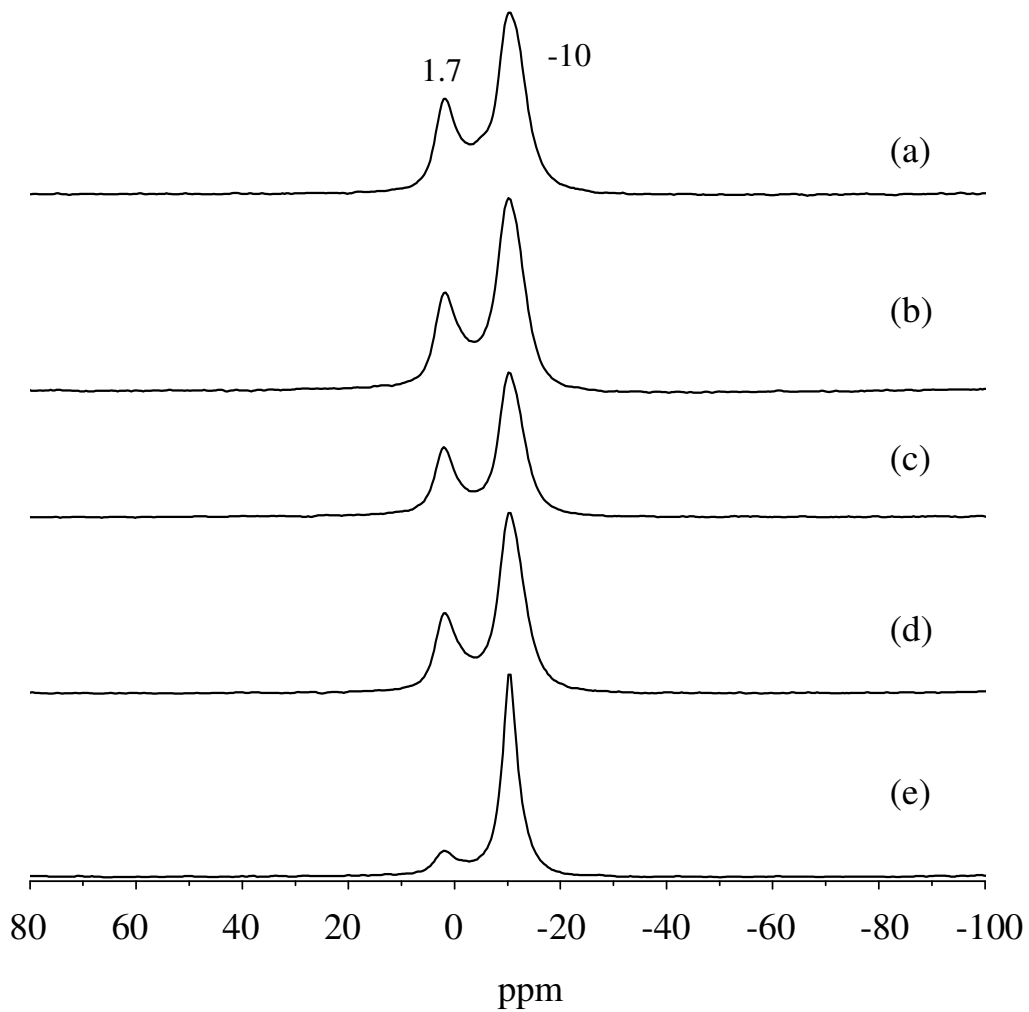


圖 3-2-9 NaY 樣品不加醋酸銨條件下的 ^{23}Na MAS NMR 譜

- (a) NaY-H₂O-0.4 (b) NaY-H₂O-0.6
- (c) NaY-H₂O-0.8 (d) NaY-NH₂O-1.0
- (e) NaY-H₂O-1.6

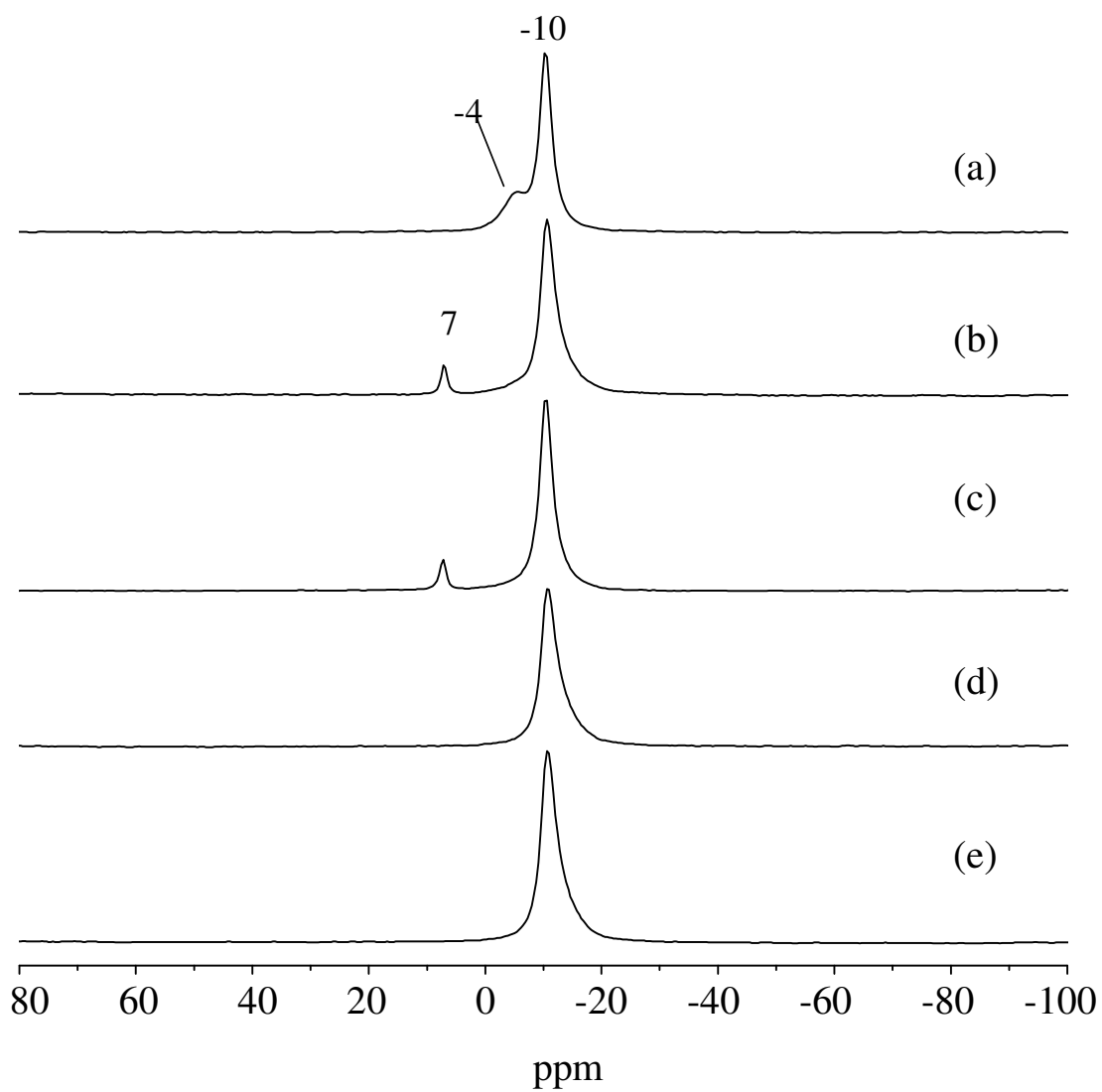


圖 3-2-10 NaY 樣品在有加醋酸銨條件下的 ^{23}Na MAS NMR 譜

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (a) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-0.4}$ | (b) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-0.6}$ |
| (c) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-0.8}$ | (d) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-1.0}$ |
| (e) $\text{NaY-NH}_4\text{OAc-1.6}$ | |

3-2-4 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ 與 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ TRAPDOR MAS NMR 光譜分析

NaY 在兩種溶劑條件下，在進行脫鋁反應過程中，由以上的 ^{19}F MAS NMR 觀察得到其主要的兩種化合物分別為在 -190 與 -158 ppm，藉由當分別對這兩者進行 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ 與 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ TRADOR 實驗後，由圖 3-2-11 可以看到位於 -158 ppm 位置的訊號與 ^{27}Al 、 ^{23}Na 都有 TRAPDOR 的效應，所以可視為 Na_xAlF_y 化合物。但由文獻中⁽⁹⁸⁾，未看到接近 ^{19}F MAS NMR 位置接近的化合物，所以無法明確的決定，這一個化合物為何物種。

而在圖 3-2-12 位於 -190 ppm 位置的訊號峰，無論是經過 ^{27}Al 或是 ^{23}Na 的照射，訊號都有減弱的情形，可知其與兩核種都有偶極作用力存在，應為 Na_xAlF_y ，在文獻中⁽⁹³⁾ 則是指認此位置為 Na_3AlF_6 化合物的訊號峰，再以標準品測試後（表 3-1）也確定無誤。

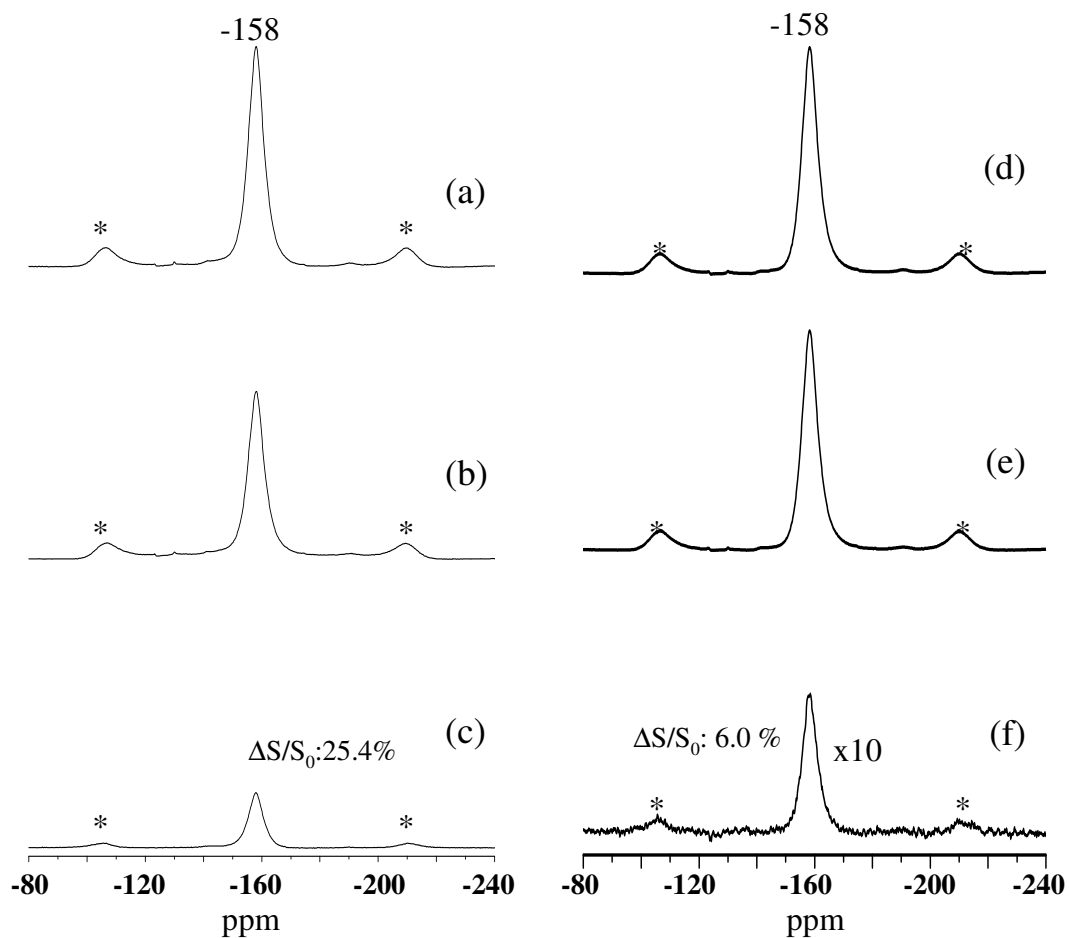


圖 3-2-11 NaY-NH₄OAc-0.8 TRAPDOR MAS NMR 實驗結果

Spinning speed : 24khz

- (a) ¹⁹F spin echo without ²⁷Al irradiation
- (b) ¹⁹F spin echo with ²⁷Al irradiation (1 Tr, B₁ of ²⁷Al: 85 kHz)
- (c) (a) – (b) different spectrum
- (d) ¹⁹F spin echo without ²³Na irradiation
- (e) ¹⁹F spin echo with ²³Na irradiation (1 Tr, B₁ of ²³Na: 86 kHz)
- (f) (d) – (e) different spectrum

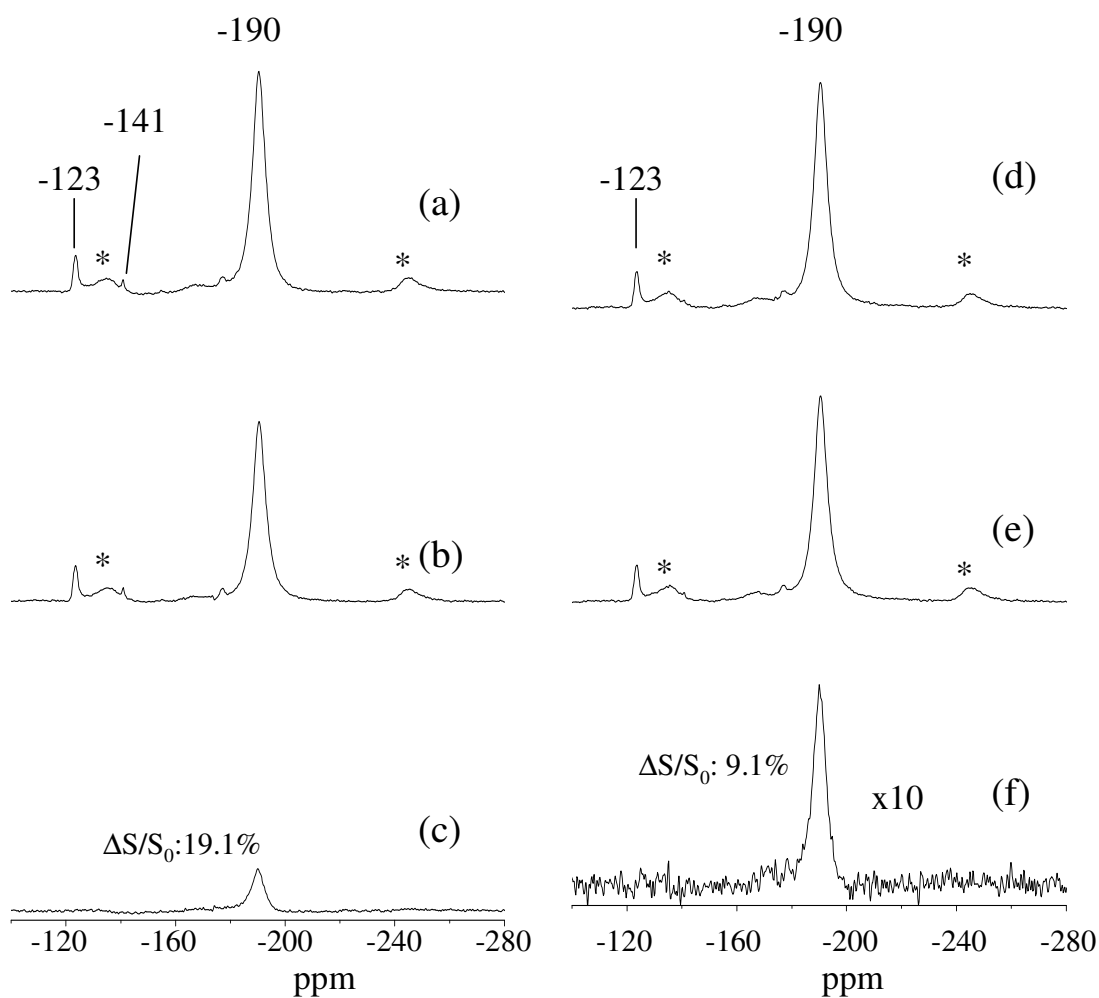


圖 3-2-12 NaY-H₂O-0.6 TRAPDOR MAS NMR 實驗結果

Spinning speed: 25 kHz

- (a) ¹⁹F spin echo without ²⁷Al irradiation
- (b) ¹⁹F spin echo with ²⁷Al irradiation (1Tr, B₁ of ²⁷Al: 69 kHz)
- (c) (a) – (b) different spectrum
- (d) ¹⁹F spin echo without ²³Na irradiation
- (e) ¹⁹F spin echo with ²³Na irradiation (1Tr, B₁ of ²³Na: 88 kHz)
- (f) (d) – (e) different spectrum

3-2-5 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR MAS NMR 光譜分析

在 NaY 以 AHFS 試劑脫鋁的過程中，無論在有無調整 pH 值的情況下，在 ^{19}F MAS NMR 圖譜上，都會出現一位於 -158 ppm 位置的訊號峰。在有加醋酸銨的條件下，此訊號峰更是 ^{19}F MAS NMR 圖譜上的主要訊號。在此同時，由 ^{23}Na MAS NMR 光譜上也發現一位於 -10 ppm 位置上的訊號，伴隨著 ^{19}F MAS NMR 光譜上 -158 ppm 訊號峰而出現。所以在此為驗證 -10 ppm 所產生的訊號峰屬於前文所提到的 Na_xAlF_y 化合物，所以進行 $^{23}\text{Na}\{^{19}\text{F}\}$ REDOR MAS NMR 實驗。

由圖 3-2-13 中可以明顯看到，位於 -10 ppm 位置的訊號再受到 ^{19}F 的 180° 脈衝照射之後，訊號明顯的減弱。這點證實該位置上的 ^{23}Na 與 ^{19}F 之間具有偶極作用力存在。而圖 3-2-14 則是改變不同退相時間後的一系列 REDOR 實驗的退相效應數據。觀察該樣品 (NaY-NH₄OAc-1.0) 的 ^{19}F MAS NMR 光譜，其中僅存在 -141 ppm 與 -158 ppm 位置訊號，而 -141 ppm 位置訊號已確定為 (NH₄)₃AlF₆ 的訊號峰，所以可肯定反應所產生的 Na_xAlF_y 化合物其 ^{19}F MAS NMR，化學位移 δ_{F} ：-158 ppm； ^{23}Na MAS NMR，化學位移 δ_{Na} ：-10 ppm。

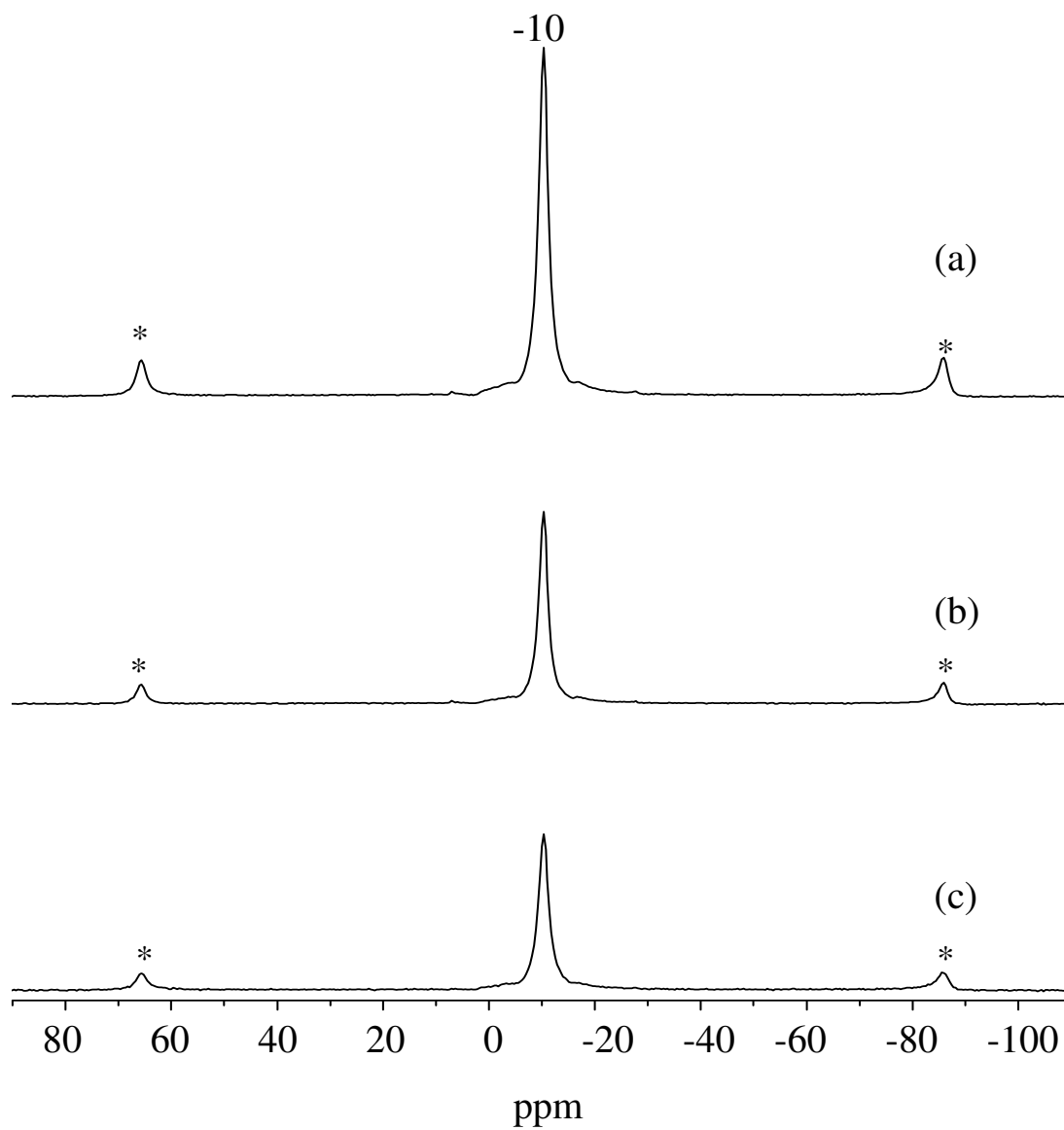


圖 3-2-13 NaY-NH₄OAc-1.0 之 ²³Na{¹⁹F} REDOR NMR 光譜

- (a) ²³Na spin echo without ¹⁹F dephasing pulses
- (b) ²³Na spin echo with ¹⁹F dephasing pulses (dephasing time: 0.4ms)
- (c) (a) – (b) different spectrum

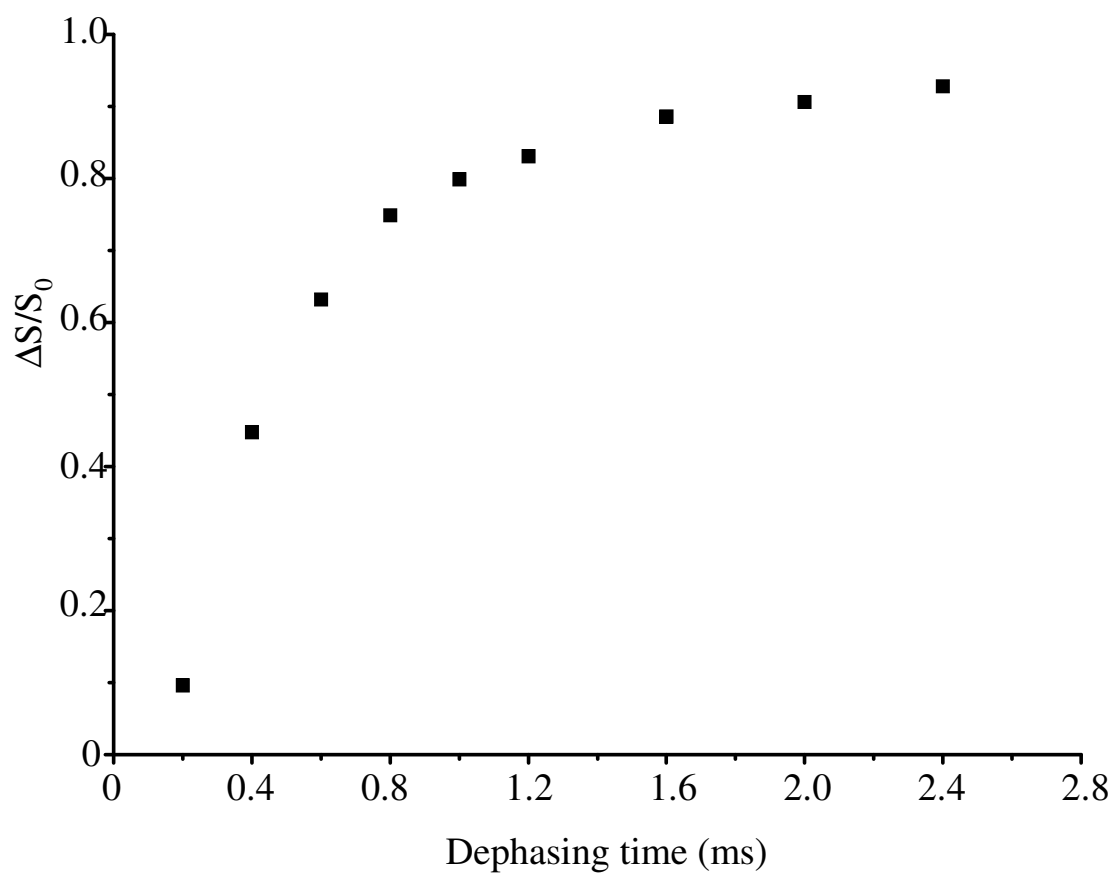


圖 3-2-14 NaY-NH₄OAc-1.0 之 ²³Na{¹⁹F} REDOR 實驗結果

3-3 NH₄Y 系列

3-3-1 XRD 圖譜分析

Breck 等人當初以 AHFS 作為 Y 沸石的脫鋁試劑⁽²²⁾，便是採用 NH₄Y 作為脫鋁用的起始反應物。觀察其不同溶劑條件下的 XRD 圖譜，在不加醋酸銨的條件下，NH₄Y 使用不同劑量的 AHFS 試劑時，所進行的脫鋁反應。在圖 3-3-1 中，可以看到的是 Y 沸石在以低劑量的 AHFS (矽鋁比例為 0.25) 進行反應時，Y 沸石仍可保持結構的穩定，但在稍微提高至為矽鋁比例 0.5 後，結構就變的很差，Y 沸石的特徵峰已顯的特別微弱。在矽鋁比例為 0.8 時的 XRD 圖譜看來，Y 沸石的結構垮掉。隨著 AHFS 的進一步增加，最後只能觀察到 AHFS 的訊號特徵峰。

當溶劑添加醋酸銨的情況下，也就是傳統的 Y 沸石以 AHFS 試劑脫鋁方式進行反應，觀測其產物的 XRD 圖譜 (圖 3-3-2)，Y 沸石的結構保存比較好，相較於以 HY 或 NaY 作為反應起始物，有加醋酸銨的條件下所進行的反應，可以觀察到在加入比較高劑量的 AHFS 試劑時，仍然可以看到 Y 沸石的特徵峰存在 (矽鋁比例為 1.6)，顯示 NH₄Y 使用 AHFS 試劑在有加醋酸銨的條件下進行脫鋁反應時對結構的破壞較小。另外圖 3-3-3 在矽鋁比例由 0.4 開始便看到 (NH₄)₃AlF₆ 的特徵峰，隨著反應試劑的增加，屬於 (NH₄)₃AlF₆ 特徵峰訊號強度越來越強，可見得在脫鋁反應過程中，(NH₄)₃AlF₆ 不斷的產生，此化合物應為主要的反應產物。

與前面兩種不同陽離子型態的 Y 沸石比較，NH₄Y 進行脫鋁反應的時候，整個骨架受到的破壞比較少。尤其是有加醋酸銨的條件下，即使在矽鋁比例為 1.6 的 AHFS 作用下，還不至於完全垮掉。

反觀其他兩者 HY 與 NaY 兩種不同陽離子的 Y 沸石在該濃度的 AHFS 劑量下，結構都已經垮掉了。證實 Y 沸石進行脫鋁反應時，在以 NH_4^+ 為陽離子型態而且 pH 值於 6~7 的條件下，進行反應最不會破壞 Y 沸石結構。

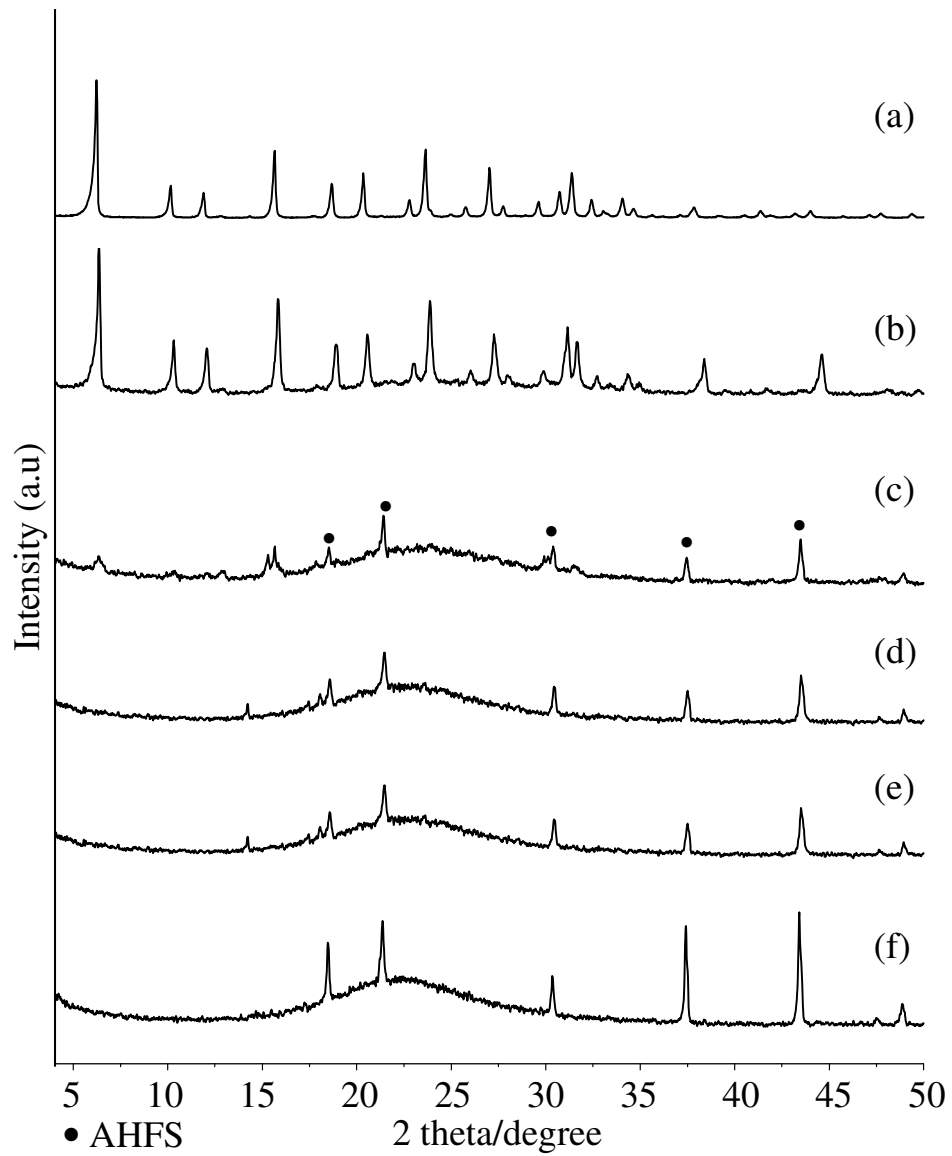


圖 3-3-1 NH_4Y 樣品不加醋酸銨的條件的 XRD 圖譜

- | | |
|--|---|
| (a) NH_4Y | (b) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 0.25$ |
| (c) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 0.5$ | (d) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 0.8$ |
| (e) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 1.0$ | (f) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 1.6$ |

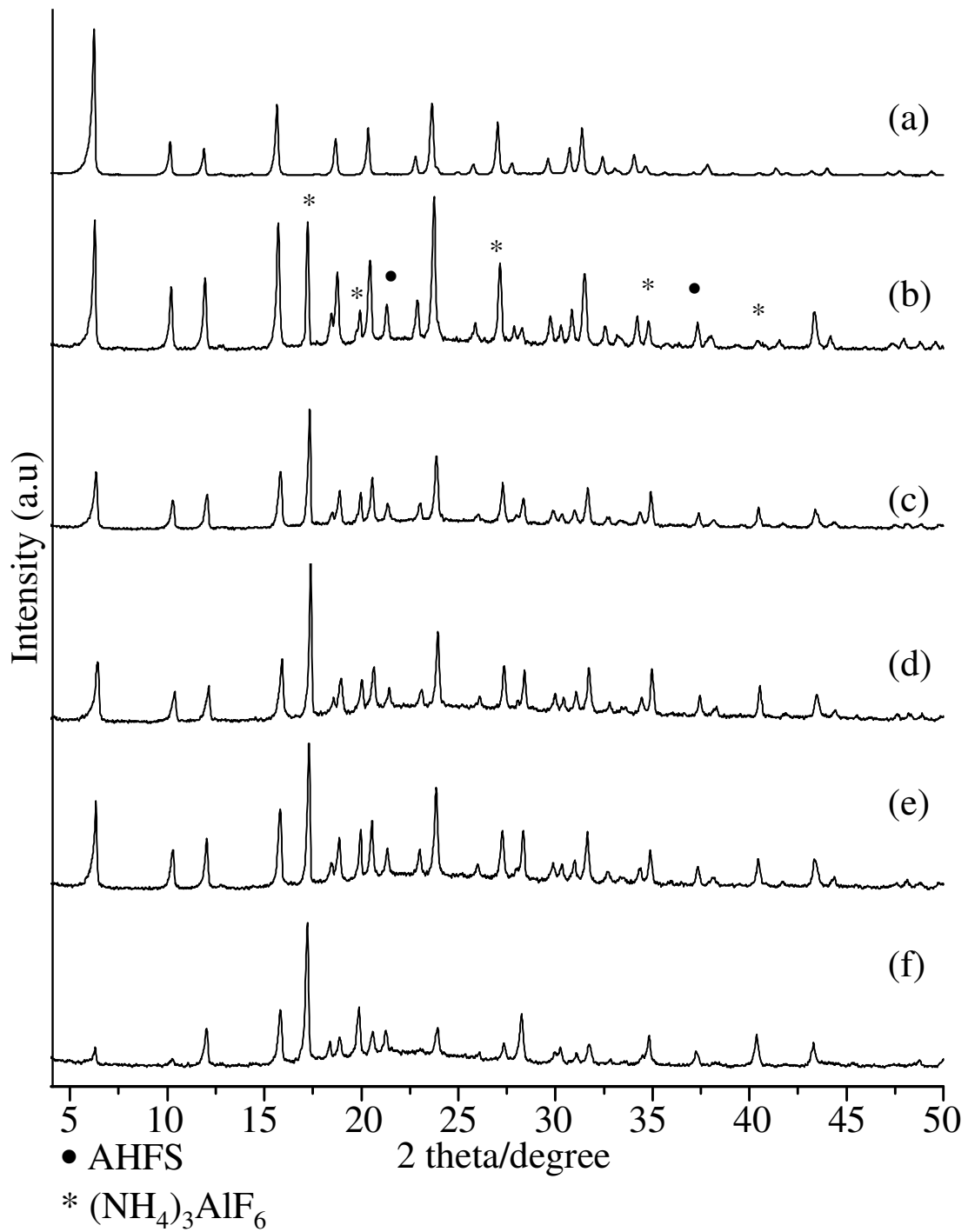


圖 3-3-2 NH_4Y 樣品有加醋酸銨的條件下的 XRD 圖譜

- | | |
|---|---|
| (a) NH_4Y | (b) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 0.4$ |
| (c) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 0.6$ | (d) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 0.8$ |
| (e) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 1.0$ | (f) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 1.6$ |

3-3-2 ^{27}Al 與 ^{19}F MAS NMR 光譜分析

藉由 ^{27}Al MAS NMR 的結果觀察 NH_4Y 在不加醋酸銨的條件下使用不同劑量的 AHFS 試劑時，所進行的脫鋁反應。在圖 3-3-3 之中可以看到，在以低劑量的 AHFS (矽鋁比例為 0.25) 進行反應時，在骨架內的四配位鋁的訊號位置 (60 ppm) 的右側肩位於 52 ppm 位置，開始分裂一訊號峰。說明當 AHFS 提高後，將造成骨架內四配位的鋁大量的脫出，一部份形成六配位的鋁化合物另外一部份則形成非沸石骨架四配位鋁化合物⁽⁹²⁾ (52 ppm)。相較之下，以溶劑中添加醋酸銨的條件下對 NH_4Y 進行脫鋁反應也就是使用傳統方式進行脫鋁反應，其 ^{27}Al MAS NMR 光譜 (圖 3-3-4) 顯示非常單純，僅觀察到屬於骨架內的四配位鋁以及骨架外的鋁化物兩個訊號。由這兩個位置的訊號相對位置顯示了四配位鋁由骨架內脫離出來，形成骨架外的六配位化合物。而且此一現象隨著所加入的 AHFS 劑量的增加，四配位鋁不斷的脫出，使 ^{27}Al MAS NMR 光譜上位於 60 ppm 位置上屬於骨架內四配位鋁的訊號，不斷的減弱，到了所添加的 AHFS 劑量到達矽鋁比例為 1.6 時，四配位鋁的訊號已經幾乎看不出來，顯示此時在脫鋁反應之後所殘留下來的四配位鋁已經相當少。

觀察 ^{19}F MAS NMR 的主要的目的在於偵測反應後所產生的氟化物，在 NH_4Y 在以水為溶劑的條件下使用不同劑量的 AHFS 試劑進行脫鋁反應後，產生的訊號位置相當的多，在圖 3-3-5 當中，可以看到在進行脫鋁反應之後，所產生的氟化物相當的複雜。其中，除了有部份是已知位置的訊號峰，如位於 -123 ppm 的自由氟離子、-128 ppm 位置的起始反應物 AHFS、-141 ppm 的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ，以及代表 AlF_3 的 -173 ppm 位置訊號峰。其次在一連串不同 AHFS 濃度比例

的反應中，還出現了其他位置的訊號，分別位於 -145、-158、以及 -182 ppm。位於 -158 ppm 位置的訊號峰，在以 NaY 為反應起始物，進行 AHFS 試劑脫鋁反應後也曾經觀察到。但在經過一連串的 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ 、 $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ TRADOR 雙頻共振實驗驗證後可以確認為 Na_xAlF_y 化合物。但在本系列反應中，並未使用到含有鈉的反應試劑，所以判定此訊號位置所屬的化合物並非 Na_xAlF_y 化合物。對於此三個位置訊號峰，由於反應環境僅存在鋁、氟、矽、氫、氧等原子核，所以不考慮含有其他金屬的氟化物可能性。在這些可能含有的原子核中，最常在文獻中報導的，為氟鋁氧化物 ($\text{Al}(\text{O}_x\text{F}_{6-x})$)^(54,59,103-104) 或是水合氟鋁化物 ($\text{AlF}_x^{3-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$)^(55,59)。而在 Chupas 等人的研究中⁽¹⁰³⁾，這些氟鋁化合物的位置並非固定不變，而是隨著整個系統的環境而存在一定的氟光譜訊號分布。所以為確定以上所得到的幾個訊號峰為氟鋁化合物，以下以雙頻共振技術： $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRADOR 實驗加以驗證。

觀察圖 3-3-5 在低濃度條件下，最主要的訊號為 AlF_3 的訊號峰，但在濃度逐漸提高後可見到位於 -158 ppm 訊號位置峰訊號強度逐漸變強，在反應試劑 AHFS 濃度到達 0.8 之後完全看不到 AlF_3 訊號位置峰，可見得 AlF_3 可能是會與反應後的生成物或反應試劑 AHFS 繼續反應，使得 AlF_3 的訊號持續減弱，或是轉變為 -158 ppm 位置訊號，使得在高濃度 AHFS 下的 ^{19}F MAS NMR 光譜中 AlF_3 的訊號完全觀察不到。

在 NH_4Y 以 3 M 醋酸銨為溶劑的條件下所進行的脫鋁反應中，藉由 ^{19}F MAS NMR 所觀察到的結果，由圖 3-3-6 可以看出其主要的生成物為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ，同時在光譜上也觀察到訊號較弱的

-158 ppm 訊號位置峰，以及位於 -128 ppm 位置少量未反應的 AHFS 的訊號。顯示在以 3 M 醋酸銨為溶劑的條件下，大部分的反應試劑 AHFS 會在進行脫鋁反應之後轉變為 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。

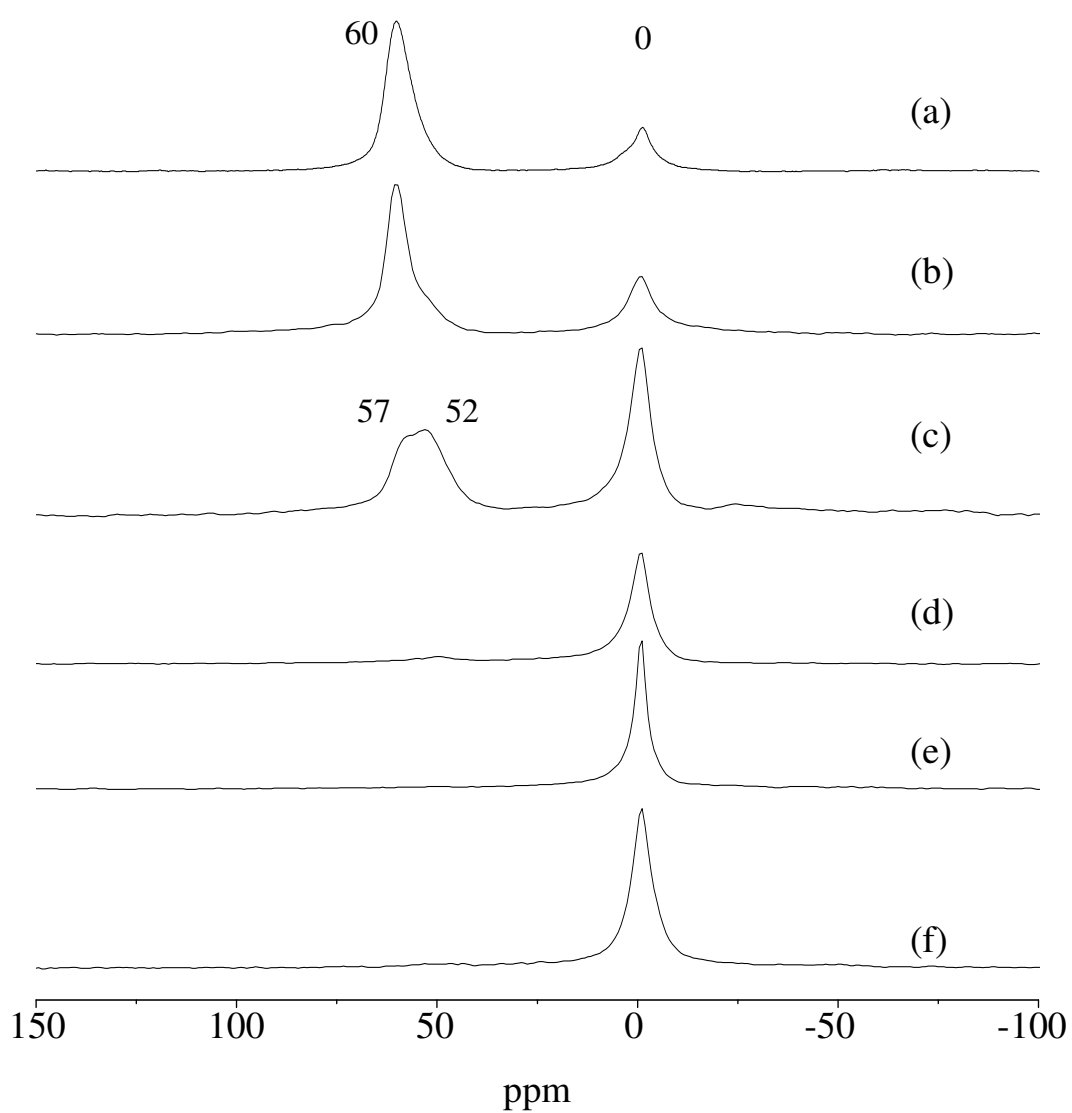


圖 3-3-3 NH_4Y 樣品在不加醋酸銨條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜

- | | |
|--|---|
| (a) NH_4Y | (b) $\text{NH}_4\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.25$ |
| (c) $\text{NH}_4\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5$ | (d) $\text{NH}_4\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.8$ |
| (e) $\text{NH}_4\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.0$ | (f) $\text{NH}_4\text{Y} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.6$ |

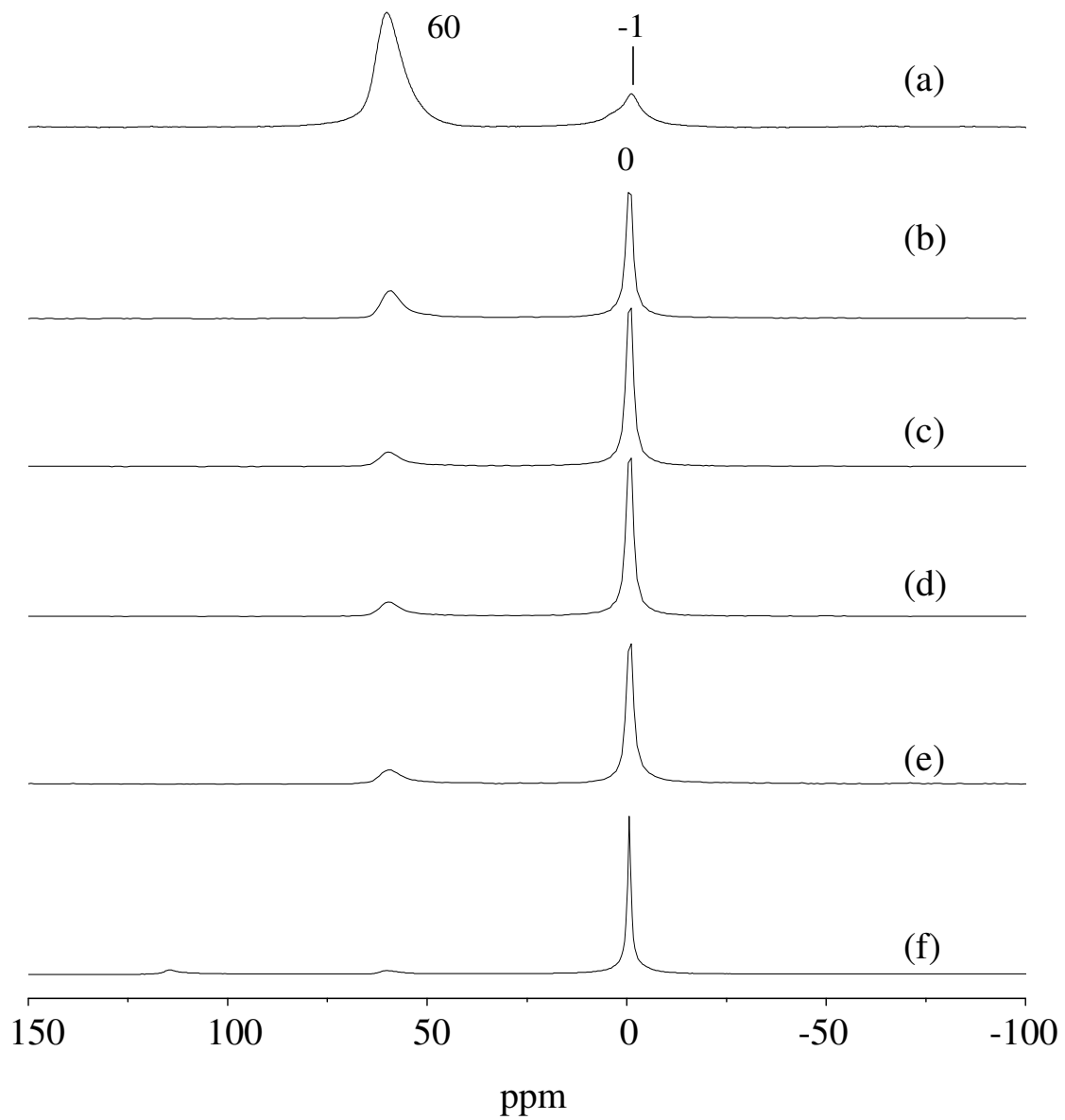


圖 3-3-4 NH_4Y 樣品在有加醋酸銨的條件下的 ^{27}Al MAS NMR 光譜

- | | |
|---|---|
| (a) NH_4Y | (b) $\text{NH}_4\text{Y}-\text{NH}_4\text{OAc}-0.4$ |
| (c) $\text{NH}_4\text{Y}-\text{NH}_4\text{OAc}-0.6$ | (d) $\text{NH}_4\text{Y}-\text{NH}_4\text{OAc}-0.8$ |
| (e) $\text{NH}_4\text{Y}-\text{NH}_4\text{OAc}-1.0$ | (f) $\text{NH}_4\text{Y}-\text{NH}_4\text{OAc}-1.6$ |

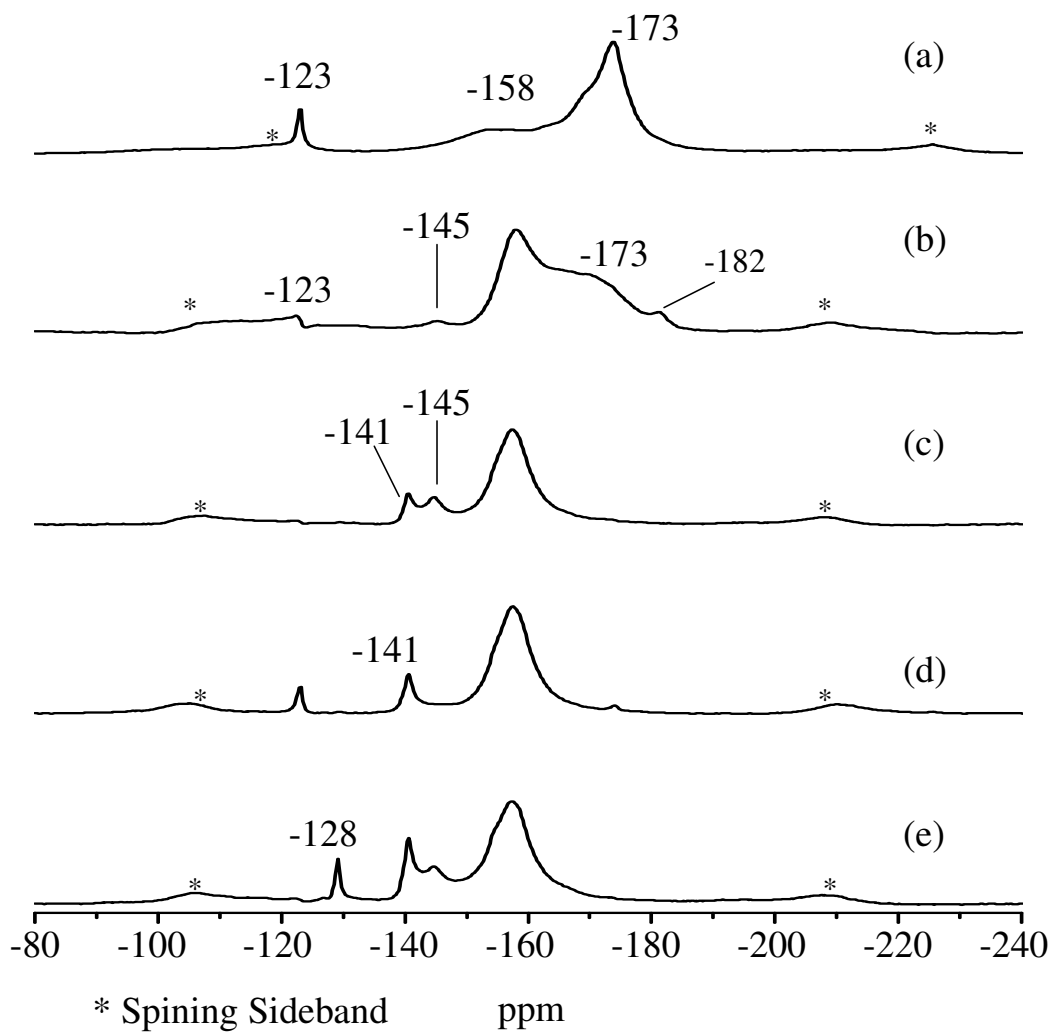


圖 3-3-5 NH_4Y 樣品在不加醋酸銨的條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜

- (a) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 0.25$ (b) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 0.5$
(c) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 0.8$ (d) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 1.0$
(e) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{H}_2\text{O} - 1.6$

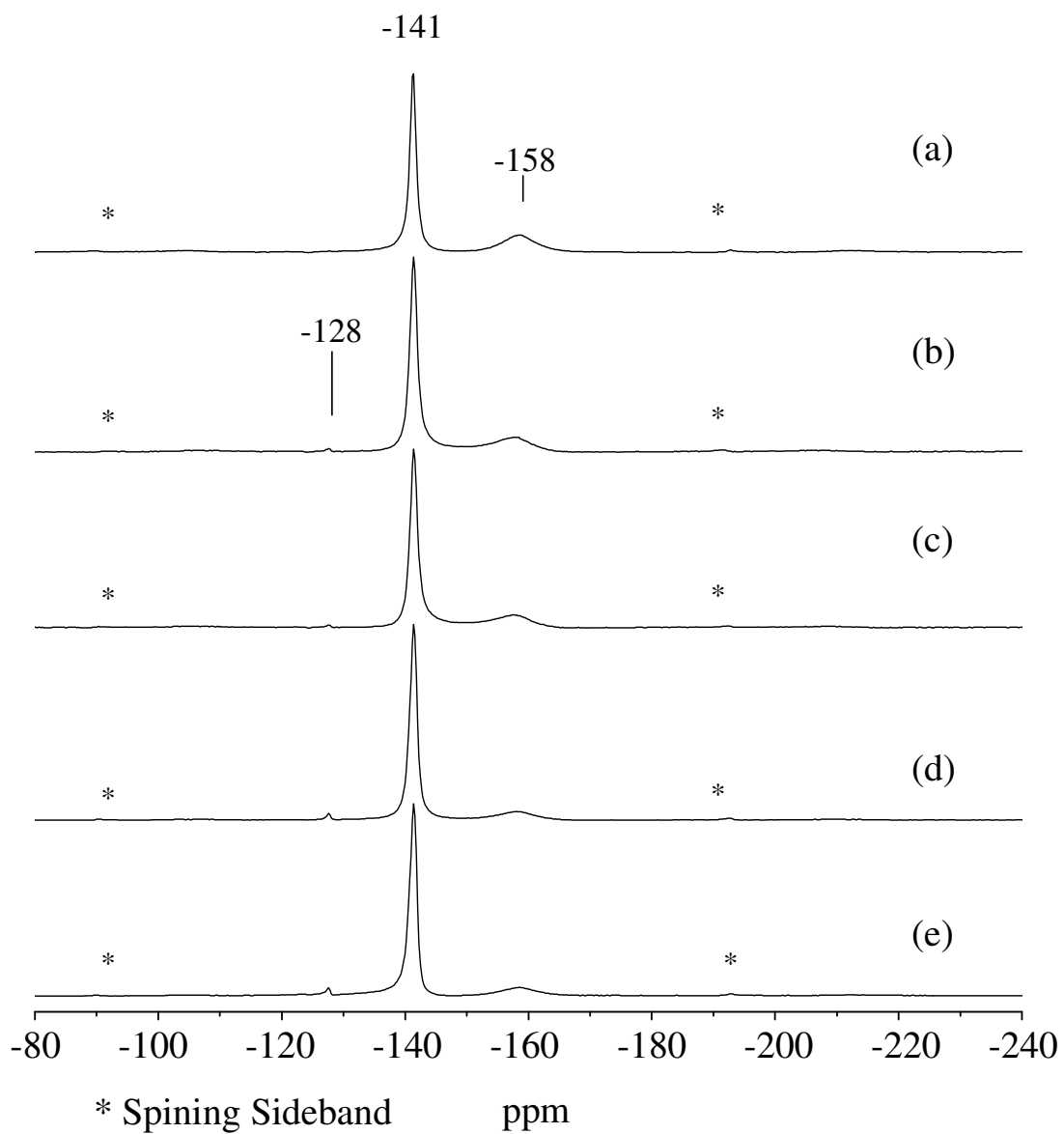


圖 3-3-6 NH_4Y 樣品在有加醋酸銨的條件下的 ^{19}F MAS NMR 光譜

- (a) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 0.4$ (b) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 0.6$
(c) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 0.8$ (d) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 1.0$
(e) $\text{NH}_4\text{Y} - \text{NH}_4\text{OAc} - 1.6$

3-3-3 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 光譜分析

在 Chupas 等人的研究中⁽¹⁰³⁾， $\text{AlO}_{6-x}\text{F}_x$ 這類氟鋁化合物的位置並非固定不變，而是隨著整個系統的環境而存在一定的氟光譜訊號分布 (圖 3-3-7)。本研究中所觀察到的 ^{19}F MAS NMR 光譜訊號中，位於 -158 與 -145 ppm 位置上的訊號與 Chupas 等人的研究相比較，這兩個訊號有可能屬於 $\text{AlO}_{6-x}\text{F}_x$ 這類的化合物。為證明所觀察到的 ^{19}F MAS NMR 光譜訊號屬於氟鋁化合物，在此則分別選取三個樣品： $\text{NH}_4\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.25$ 、 $\text{NH}_4\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 0.5$ 以及 $\text{NH}_4\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1.3$ 進行 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR 的實驗。在圖 3-3-8~3-3-10 的光譜當中，很明顯的在經由 ^{27}Al 照射之後的光譜中，可以看到位於 -145、-158 與 -182 ppm 三個位置的未知物種訊號峰，其強度都有減弱的現象，根據其 TRAPDOR 效應的存在，可以證明這幾個未知化合物所代表的位置，都屬於氟鋁化合物。但對照其 ^{27}Al MAS NMR 光譜，屬於六配位化合物的訊號峰，並沒有明顯的分裂，所以在這樣的情況下，無法明確的判定以上三個位置的訊號峰分別屬於何物種。

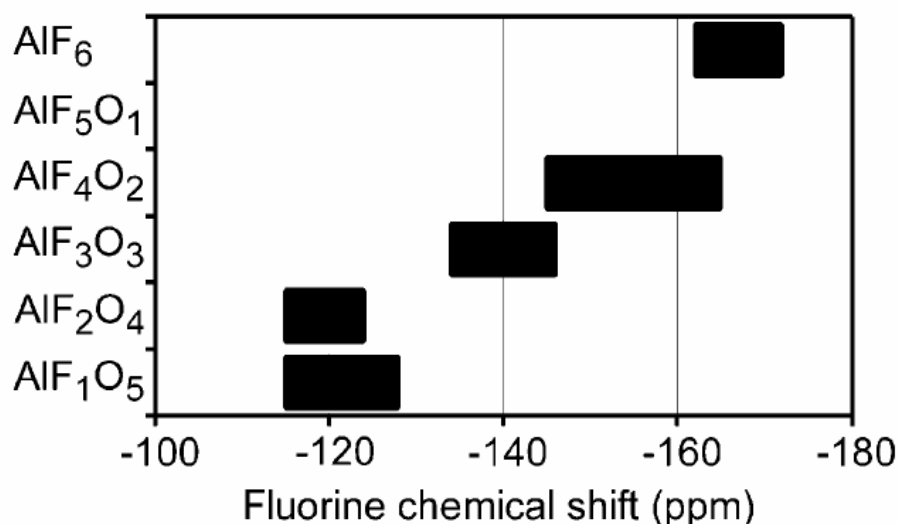


圖 3-3-7 文獻中 $\text{AlF}_x\text{O}_{6-x}$ 化合物在 ^{19}F MAS NMR 光譜上可能的分佈⁽¹⁰³⁾。

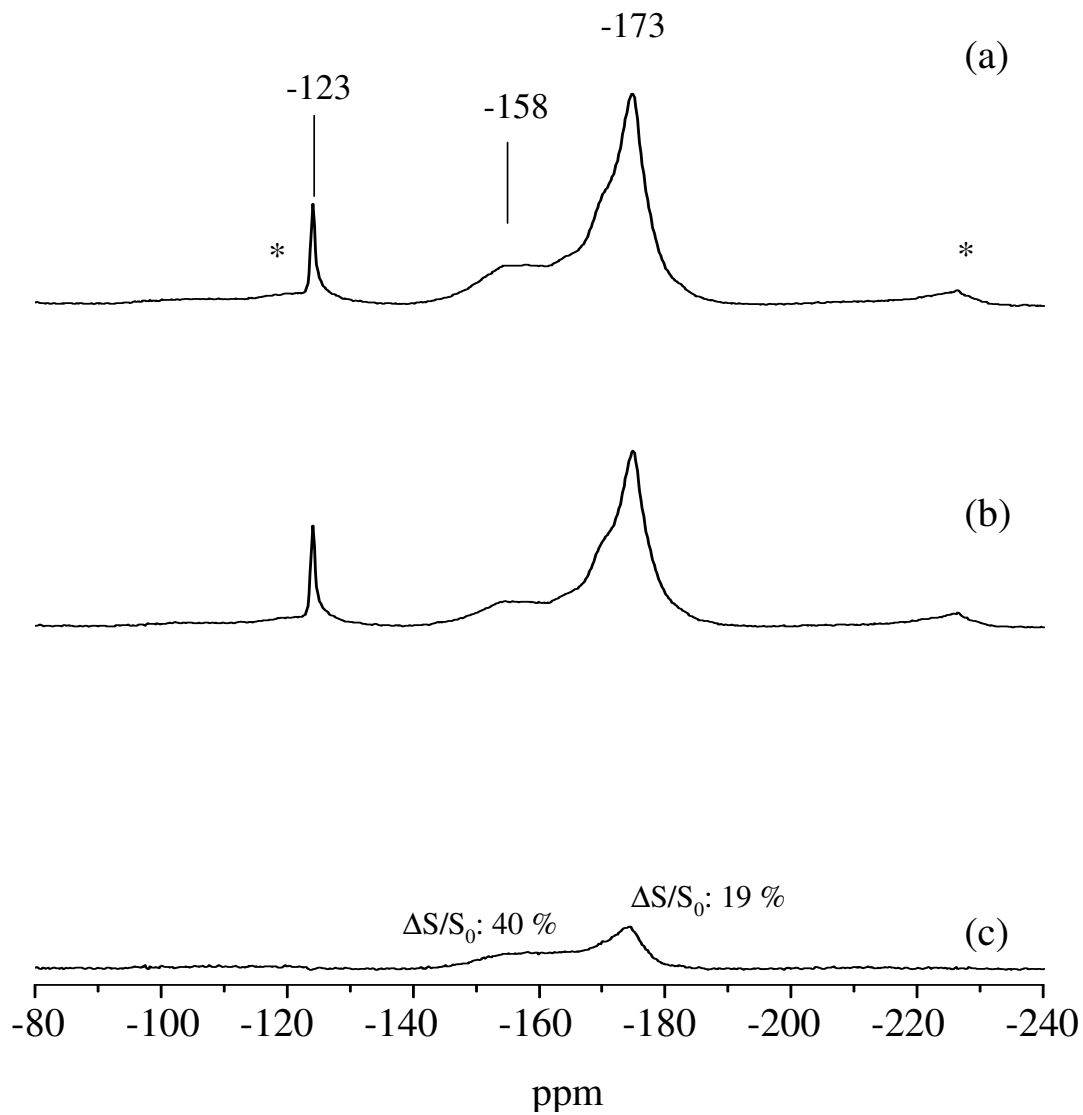


圖 3-3-8 $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-0.25}$ 樣品的 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR NMR 實驗結果

Spinning speed: 24 kHz

- (a) $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-0.25}$ ^{19}F spin echo without ^{27}Al irradiation
- (b) $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-0.25}$ ^{19}F spin echo with ^{27}Al irradiation (1 Tr B_1 :56 kHz)
- (c) (a) – (b) difference spectrum

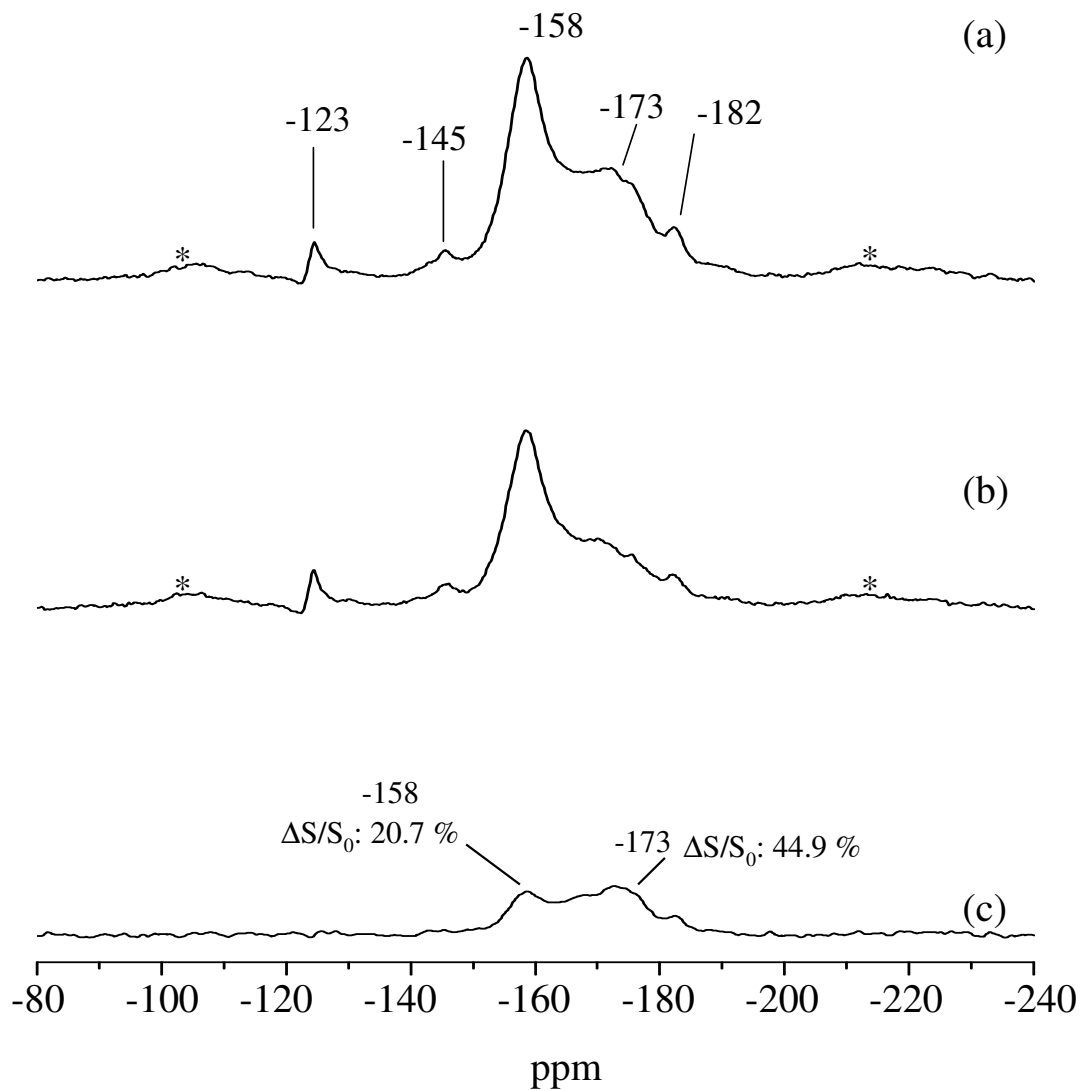


圖 3-3-9 $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-0.5}$ 樣品的 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR NMR 實驗結果

Spinning speed: 24 kHz

(a) $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-0.5}$ ^{19}F spin echo without ^{27}Al irradiation

(b) $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-0.5}$ ^{19}F spin echo with ^{27}Al irradiation (1Tr, B_1 :56 kHz)

(c) (a) - (b) difference spectrum

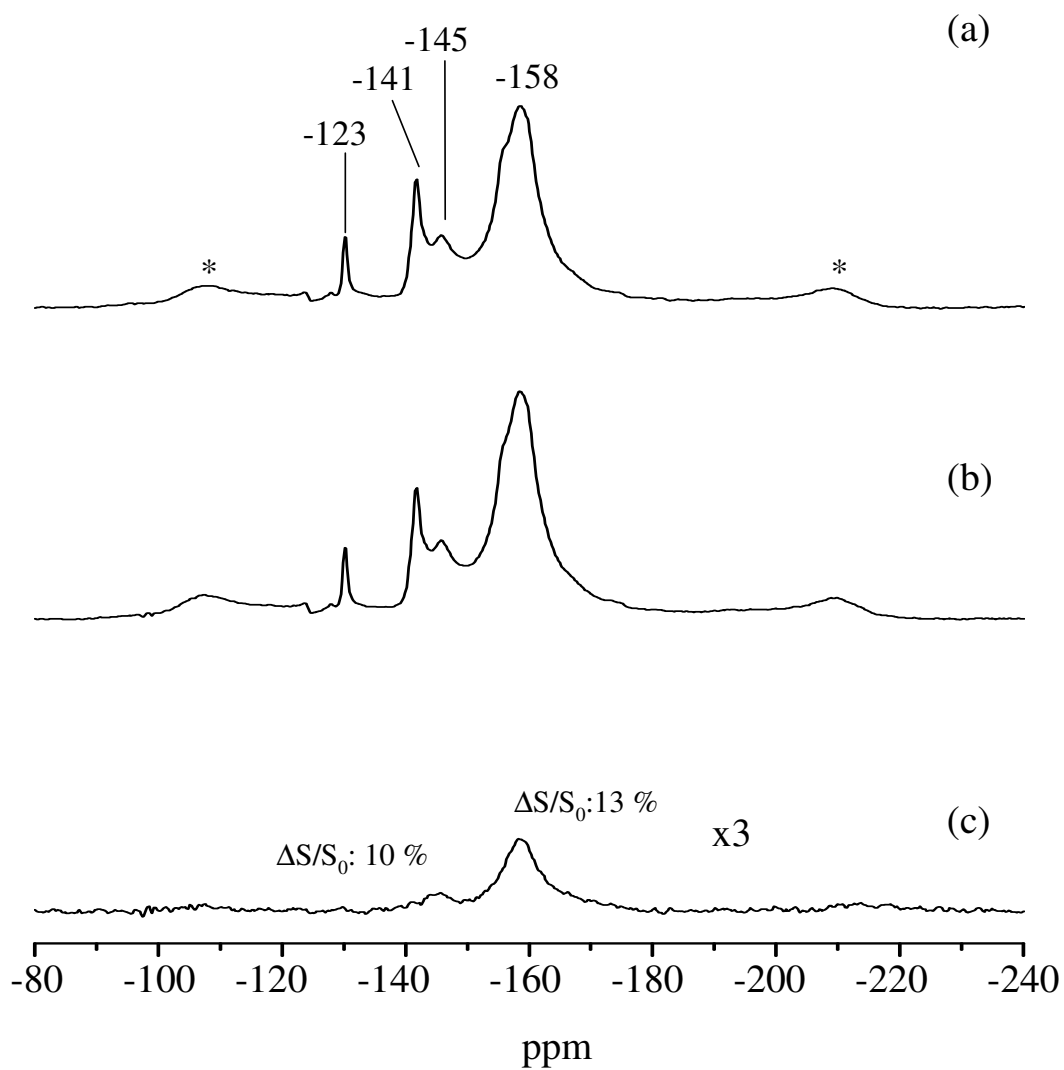


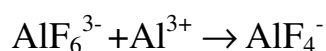
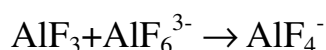
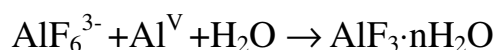
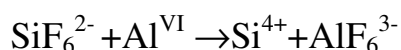
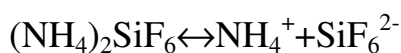
圖 3-3-10 $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-1.3}$ 樣品的 $^{19}\text{F}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR NMR 實驗結果

Spinning speed: 24 kHz

- (a) $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-1.3}$ ^{19}F spin echo without ^{27}Al irradiation
- (b) $\text{NH}_4\text{Y-H}_2\text{O-1.3}$ ^{19}F spin echo with ^{27}Al irradiation (1Tr, 56 kHz)
- (c) (a) – (b) difference spectrum

第四章 結論

1. 不同陽離子型態的 Y 沸石在以六氟矽酸銨 ((NH₄)₂SiF₆, Ammonium hexafluorosilicate, 簡稱 AHFS) 作為脫鋁試劑進行反應後，無論在有無調整溶液 pH 值條件下皆會進行脫鋁反應。由 ²⁷Al MAS NMR 結果顯示，四配位的鋁會從骨架內脫離出來，形成六配位的鋁化物。
2. NH₄Y 與 HY 沸石經過 AHFS 處理後，在調整溶液 pH 值條件下，所產生的主要氟鋁化合物為 (NH₄)₃AlF₆，而 NaY 在同樣條件下則會產生一新 Na_xAlF_y 化合物。
3. 在不經過調整溶液 pH 值條件下，使用 AHFS 進行脫鋁反應後所產生的化合物將會較多樣化。在以 HY 沸石作為起始反應物的情況下，可在 ¹⁹F MAS NMR 觀察到 AlF₃·nH₂O 與 NH₄AlF₄ 的產生。以 NaY 作為起始反應物的條件下，產物訊號中主要為 Na₃AlF₆ 化合物。而以 NH₄Y 作為反應起始物時，則有多種的 AlO_{6-x}F_x 化合物產生。
4. 在反應起始物為 HY 沸石，反應溶劑為水溶液時，整體反應途徑為：



在 AHFS 水解後會與溶液中的鋁離子形成 AlF₆³⁻ 化合物之後會

分別與扭曲四配位鋁化物或鋁離子反應形成 AlF_4^- 。最後直到骨架外的鋁離子反應完畢後，反應即告終結。而在高濃度的 AHFS 條件下藉由上述之反應式會在形成大量的 AlF_6^{3-} 以及 AlF_4^- 。

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. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley :New York, 1974
3. McVain, J. W. *The Sorption of Gases and Vapors by solids* Ruthedge and Sons, London, Chapter5 **1932**.
4. Bennett, J. M.; Blackwell, C. S.; Cox, D. E. *Interzeolite Chemistry*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser.218, American Chemical Society, Washington, D. C., **1983**.
5. 吳榮宗, 工業觸媒概論, 增訂版, 國興出版社, **1989**.
6. Meier, W. J.; Olson D. *Atlas of Zeolite Structure types*, Butterworths, London, **1992**.
7. 趙桂蓉, 科學月刊, **1990**年10月, 250期
8. Parikh, P.A.; Subrahmanyam, N.; Bhat, Y.S.; Halgeri, A.B. *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 85.
9. Rachwalik, R.; Olejniczak, Z.; Sulikowski, B. *Catal. Today*, **2005** 101, 147–154
10. Apellian, M.R.; Fung, A.S.; Kennedy, G.J.; Degnan, T.F. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16577.
11. Gola, A.; Rebours, B.; Milazzo, E.; Lynch, J.; Benazzi, E.; Lacombe, S.; Delevoe, L.; Fernandez, C.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 40, 73-83
12. Bowes, E.; Pelrine, B.P. *US Patent* **1983**, 4388177.
13. Beyerlein, R.A.; Kugler, E.L.; Tunison, M.E.; Vaughan, D.E.W. *EP US Patent* **1991**, 0259526B1.
14. Apelian, M.R.; Degnan, T.F. ; Fung, A.S.; Kennedy, G.J. *US Patent* **1993**, 5200,168
15. Apelian, M.R.; Degnan, T.F. *US Patent* **1993**, 5238677.
16. Weitkamp, J.; Sakuth, M.; Chen, C.; Ernst, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1908.
17. Cañizares, P.; Carrero, A.; *Appl. Catal. A*, **2003**, 248, 227–237
18. Marques, J.P.; Gener, I.; Lopes, J.M.; Ribeiro, F.R.; Guisnet, M.; *Appl. Catal. A*, **2006**, 301, 96–105
19. Ribeiro Carrott, M.M.L.; Russo, P.A.; Carvalhal, C.; Carrott, P.J.M.; Marques, J.P.; Lopes, J.M.; Gener, I.; Guisnet, M.; Ramoa Ribeiro, F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 81, 259-267
20. Han, S.; Shihabi, D.S.; Chang, C.D.; *J. Catal.* **2000**, 196, 375–378
21. Kumar, S.; Sinha, A.K.; Hegde, S.G.; Sivasanker, S. *J. Mol. Catal. A*:**2000**, 154, 115–120

22. Breck, D.W.; Blass, H.; Skeels, G.W. *US Patent*. **1985**, 4503023
23. Garralón G.; Fornes V.; *Zeolites* , **1988**, 8,268-272
24. CRUZ, J.M.; CORMA, A.; FORNES, V. *Appl. Catal.*, **1989**, 50, 287-293
25. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Evmiridis, N. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 307-319
26. Corma, A.; For V.; Martinez, A.; Orchilles, V.; Flank, W.H.; Whyte, T.E. (Editors), *Perspectives in Molecular Sieve Science*, ACS Symp. Ser., No. 368, American Chemical Society, Washington, DC, **1988**, Ch. 35, p. 542.
27. Pine, L.A.; Maher, P.J.; Watcher, W.A.; *J. Catal.* **1984**, 85, 466.
28. Melinda, J.D. *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*, Blackwell Science, **2002**.
29. Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R.G.; *Nature* ,**1958**, 182, 1659
30. Lowe, I. J.; *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, 2, 285
31. Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Schwieger, W. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 62.
32. Hunger, M. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, 6, 1.
33. Beck, L. W.; Haw, L. F. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1075.
34. Beck, L. W.; White, J. L.; Haw, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **199**, 116, 9657.
35. Hunger, M.; Ernst, S.; Steuernagel, S.; Weitkamp, J. *Microporous Mater* **1996**, 6, 349.
36. Brunner, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 165.
37. Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H. *Z. Phys. Chem. (NF)* **1987**, 152, 171
38. Brunner, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **199**, 86, 3957.
39. Hunger, M.; Freude, D.; Pfeifer, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87,657
40. Frydman, L.; Harwood, J.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12779.
41. Gilson, J.P.; Edwards, G.C.; Peters, A.W.; Rajagopalan, K.; Wormsbecher, R.F.; Roberie, T.G.; Shatlock, M.P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 91-92
42. Ma, D.; Deng, F.; Fu, R.; Han, X.; Bao, X. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1770
43. Miller, J.M. *Progress in Nucl. Magn. Reson. Spec.* **1996**, 28, 255-281.
44. Silva, J.M.; Ribeiro, M.F.; Ribeiro, F.R.; Benazzi, E; Gnep, N.S; Guisnet, M. *Zeolites*,**1996**, 16, 275-280
45. Wang, Q.L.; Torrealba, M.; Giannetto, G; Guisnet, M.; Perot, G. *Zeolites*,**1990**, 10, 703-706
46. Corma, A.; Martfnez, A.; Arroyo, P.A.; Monteiro, J.L.F.; Sousa-Aguiar, E.F.; *Appl. Catal. A*, **1996**, 142, 139-150
47. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A.G; Nalbandian, L.; Evmiridis, N.P. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 47,369-388

48. Borbely, G. P.; Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 2145–2153
49. Manzer, L.E.; *Science*, **1990**, *249*, 31
50. Manzer, L.E.; Rao, V.N.M.; *Adv. Catal.*, **1993**, *39*, 329
51. Kemnitz, E.; Menz, D. H.; *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 97.
52. McVicker, G.B.; Kim, C.J.; Eggert, J.J. *J. Catal.* **1983**, *80*, 315.
53. Sánchez, N.A.; Saniger, J.M.; Caillerie, J.B.D.; Blumenfeld, A.L.; Fripiat, J.J. *J. Catal.* **2001**, *201*, 80-88.
54. Sánchez, N.A.; Saniger, J.M.; Caillerie, J.B.E.; Blumenfeld, A.L.; Fripiat, J.J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *50*, 41-52
55. Martinez, E. J.; Girardet, J.-L.; Morat, C. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 706.
56. Lu, B.; Tsuda, T.; Sasaki, H.; Oumi, Y.; Itabashi, K.; Teranishi, T.; Sano, T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 286-291
57. Panov, A.G.; Gruver, V.; Fripiat, J.J. *J. Catal.* **1997**, *168*, 321
58. Ghosh, A. K.; Kydd, R. A. *J. Catal.* **1987**, *103*, 399
59. Zhang, W., Sun, M., Prins, R., *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 11805-11809
60. Voegtlin, A.C.; Ruch, F.; Guth, J.L.; Patarin, J.; Huve, L. *Micro. Mater* **1997**, *9*, 955-105
61. Ruiz, J. M.; McAdon, M. H.; Garces, J. M. *J. Phys. Chem. B.*, **1997**; *101*; 1733-1744
62. Bhering, D. L.; Ramirez-Solis, A.; Mota, C. J. A. *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 4342-4347
63. Liu, Y.; Tossell, J. *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 11280-11289
64. Kao, H.M.; Chen, Y-C.; Ting, C.-C.; Chen, P. T.; Jiang, J.-C.; *Catalysis Today*, **2004**, *97*, 13-23
65. Shinn, D.B.; Crockett, H.D.S.; Haendler, H.M.; *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1927.
66. Levitt, M. H.; Freeman, R.; Frenkiel, T. *J. Magn. Reson.* **1982**, *50*, 157-160.
67. Shaka, A.J.; Barker, P.B.; Freeman, R. *J. Magn. Reson.* **1985**, *64*, 547-552.
68. Bennett, A.E.; Rienstra, C.M.; Auger, M.; Lakshmi, K.V.; Griffin, R.G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6951-6958
69. Ashida J.; Asakura, T. *J. Magn. Reson.* **2003**, *165*, 180-183
70. Detken, A.; Hardy, E.H.; Ernst, M.; Meier, B. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *356*, 298.
71. Peersen, O. B.; Wu, X. L.; Kustanovich, I.; Smith S. O. *J. Magn. Reson.* **1993**, *104*, 334-339.
72. Metz, G.; Wu, X. L.; Smith S. O., *J. Magn. Reson.* **1994**, *110*, 219-227
73. Gullion, T.; Poliks, M.D.; Schaefer, J. *J. Magn. Reson.* **1988**, *80*,

- 553-558.
74. Mueller, K.T.; Jarvie, T.P.; Aurentz, D.J.; Roberts, B.W. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *242*, 535-542
75. Goetz, J.M.; Schaefer, J. *J. Magn. Reson.*, **1997**, *127*, 147-154
76. Wickham, J. R.; York, S. S.; Rocher, N. M.; Rice, C. V. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 4538-4541
77. Fyfe, C.A.; Lewis, A.R.; Che'zeau, J.M.; Grondey, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12210-12222
78. Bertmer, M.; Eckert, H. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *15*, 139-152
79. Van Eck, E. R. H.; Mass, W. E. J. R.; Veeman, W. S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 428.
80. Fyfe, C. A.; Muler, K. T.; Grondey, H.; Wong-Moon, K. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13484
81. Beck, L. W.; White, J. L.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9657.
82. Deng, F.; Du, Y.; Ye, C.; Wang, J.; Ding, D.; Li, H. *J. Phys. Chem. B*, **1995**, *99*, 15208
83. Fyfe, C. A.; Wong-Moon, K. C.; Huang, Y.; Grondey, H.; Muler, K. T.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8707
84. Grey, C. P.; Vega, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8232.
85. Trebosc, J.; Wiench, J.W.; Huh, S.; Lin, V.S.-Y.; Pruski, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1587 .
86. Laws, D.D.; Bitter H.-M.L., Jerschow, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3096- 3129
87. Rhim, W.-K.; Elleman, D.D.; Vaughan, R.W.; *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3740-3749.
88. Frydman, L.; Harwood, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367
89. Gan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3242.
90. Sharon E. Ashbrook and Stephen Wimperis, *J. Magn. Reson.* **2002**, *156*, 269-281
91. Wouters, B.H.; Chen, T.; Grobet, P.J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1135-1139
92. Gore, K. U.; Abraham, A.; Hegde, S.G.; Kumar, R.; Amoureux, J.-P.; Ganapathy, S. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6115-6120
93. Lim, K. H.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9768-9780
94. Alemany, L.B.; Kirker, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1284.
95. Gilson, J.P.; Edwards, G.C.; Peters, A.W.; Rajgopalan, K.; Wormsbecher, R.F.; Roberie, T.G.; Shatlock, M.P. *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 91.
96. Samoson, A.; Lippmaa, E.; Engelhardt, G.; Lohse, U.; Jerschke, H.G.

- Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 589.
97. Chupas, P. J.; Ciruolo, M. F.; Hanson, J. C.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1694
98. Lacassagne, V.; Bessada, C.; Florian, P.; Bouvet, S.; Ollivier, B. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1862-1868
99. Skibsted, J.; Nielsen, N.C.; Bildsoe, H.; Jakobsen, H.J.; *J. Magn. Reson.*, **1991**, 95, 88.
100. Skibsted, J.; Nielsen, N.C.; Bildsoe, H.; Jakobsen, H.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7351.
101. Roberge, D.M.; Hausmann, H.; Holderich, W.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3128-3135
102. Omega, A.; Vasic, M.; Bokhoven, J.A.V.; Pirngruber G.; Prins, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 447
103. Chupas, P.J.; Grey, C.P. *J. Catal.* **2004**, 224, 69-79
104. Chupas, P.J.; Corbin, D. R.; Rao, V. N. M.; Hanson, J. C.; Grey, C. P. *J. Phys. Chem. B.*; **2003**; 107, 8327-8336
105. Kao, H.M.; Chen, Y-C. *J. Phys. Chem. B.*; **2003**; 107, 3367-3375