



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I457284 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：100110962

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl. : C01B37/00 (2006.01)

C01G31/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/07 南韓

10-2010-0031999

(71)申請人：佐恩有限公司 (南韓) ZEOEN CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：尹景炳 YOON, KYUNG BYUNG (KR)；達塔 舒佛 吉特 DATTA, SHUVO JIT (BD)；宋美京 SONG, MEE KYUNG (KR)

(74)代理人：李文賢

(56)參考文獻：

TW 469171

TW 200740696A

CN 101309752A

審查人員：唐繁

申請專利範圍項數：38 項 圖式數：30 共 0 頁

(54)名稱

製備釩矽酸鹽分子篩的新穎方法及新穎釩矽酸鹽分子篩

NOVEL METHOD OF PREPARING VANADOSILICATE MOLECULAR SIEVE AND NOVEL
VANADOSILICATE MOLECULAR SIEVE

(57)摘要

本發明係關於一種製備新穎釩矽酸鹽分子篩之新穎方法，及由上述方法製備之釩矽酸鹽分子篩及其衍生物。釩矽酸鹽分子篩之製備方法包括藉由使含有矽源、鹼、作為釩源之含 V^{5+} 化合物、還原劑、鹽及水之反應混合物進行水熱反應而形成釩矽酸鹽分子篩。

The present disclosure relates to a novel method of preparing a novel vanadosilicate molecular sieve, and a vanadosilicate molecular sieve and their derivatives prepared by the same method. The preparing method of a vanadosilicate molecular sieve includes forming a vanadosilicate molecular sieve by a hydrothermal reaction of a reaction mixture containing a silicon source, a base, a V^{5+} -containing compound as a vanadium source, a reducing agent, a salt and water.

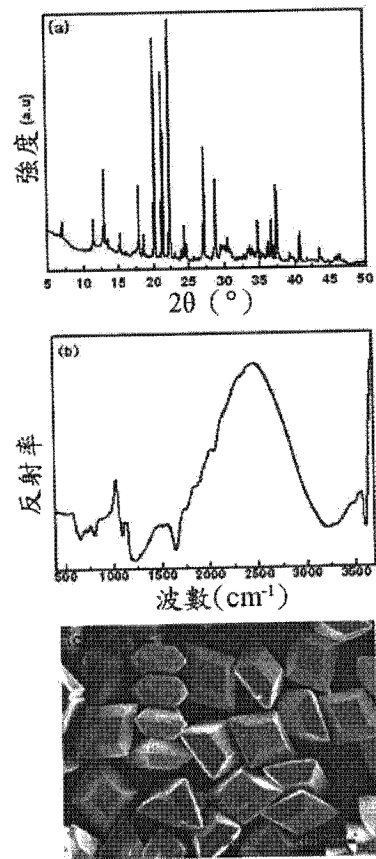


圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備釩矽酸鹽分子篩之新穎方法，及由上述方法製備之釩矽酸鹽分子篩及其衍生物。

【先前技術】

一維（1D）半導體量子限制材料之合成與特性化較為重要，此係由於其具有用作奈米級電子裝置及其他新穎應用之構建基塊的巨大潛力之故（參見參考文獻 1-9）。在已知 1D 半導體材料中，分子線或量子線（參見參考文獻 1-5）為最薄的 1D 量子限制材料。然而，該等量子線之實例極少。最近，本發明者已闡明鈦酸鹽（ TiO_3^{2-} ）量子線令人感興趣之量子限制特性（參見參考文獻 10），該量子線有規則地置於稱為 ETS-10 之鈦矽酸鹽分子篩內。其甚至在長於 50 nm 之長度範圍上仍顯示長度依賴性量子限制效應（參見參考文獻 10-13）。沿著量子線估算之激子有效約化質量（ μ_z ）小於 $0.0006 m_e$ （ m_e =電子靜止質量），其比最小報導值（InSb： $0.014 m_e$ ，單壁碳奈米管： $0.019 m_e$ ）小得多，此結果指示沿著鈦酸鹽量子線之激子遷移率比 InSb 及單壁碳奈米管高得多。鈦酸鹽量子線之電子吸收性質以氧化物至 Ti^{IV} 電荷轉移或配位體至金屬電荷轉移（LMCT）報導（參見參考文獻 14-16）。鈦酸鹽量子線之伸縮頻率隨著線之電子密度增加而增加（參見參考文獻 14）。

闡明鈦酸鹽量子線之該等重要特性之後，將關注於確定緊密相關之釩酸鹽（ VO_3^{2-} ）量子線的物理化學特性。在

此意義上，Rocha, Anderson 及共同工作者於 1997 年發現釩矽酸鹽 AM-6 [下文稱作「AM-6-(RA)」]極為重要，此係由於其採用包括置換鈦酸鹽(TiO_3^{2-})量子線之釩酸鹽(VO_3^{2-})量子線的 ETS-10 結構之故(參見參考文獻 17)。然而，ETS-10 晶體須用作晶種以誘導釩矽酸鹽中之 ETS-10 結構。因此，AM-6-(RA)不可避免地含在 AM-6 內含有 ETS-10 晶體。在此方面，AM-6-(RA)應更嚴格地定義為具有 ETS-10 核/AM-6 殼之結構。此外，Lobo, Doren 及共同工作者揭示，AM-6-(RA)中之 VO_3^{2-} 量子線由 V^{4+} 與 V^{5+} 構成(參見參考文獻 18-20)。因此，就本質而言，不可能闡明純 $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 量子線之物理化學特性。此外，其程序始終同時產生大量石英。在此意義上，長期需要用以製備不含 ETS-10 之純 AM-6 的方法。

在報導 AM-6-(RA)之後 12 年，Sacco, Jr. 及共同工作者最終開發出一種合成不含 ETS-10 之純 AM-6 的方法(參見參考文獻 21)。然而，Sacco, Jr. 小組須使用四甲基銨離子(TMA^+)作為結構導向劑。因此，此 AM-6 在通道內含有 TMA^+ 離子。本文中，AM-6 將稱作「AM-6-(S)-TMA」。本發明者發現，AM-6-(S)-TMA 亦含有 V^{4+} 與 V^{5+} (參見下文)。此外， TMA^+ 離子緊密囊封於通道中且由此完全阻斷二氧化矽通道。因此，原始陽離子(Na^+ 及 K^+)與其他陽離子之離子交換極為困難(參見下文)，且使得其不適用於研究純 $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 量子線或純 V^{IV} 釩矽酸鹽分子篩之重要物理化學特性。Sacco, Jr. 小組藉由在約 350°C 至 400°C 下用 NH_3 氣體處

理 AM-6-(S)-TMA 約 3 至 4 小時來移除 TMA^+ 離子。此苛刻條件破壞了所有釩酸鹽 (VO_3^{2-}) 量子線，此係由於其在高於約 180°C 之溫度下於真空下不穩定之故（參見下文）。下文中，經 NH_3 處理之 AM-6-(S)-TMA 將稱作「AM-6-(S)- NH_3 」。

因此，尚不存在用以合成理想 V^{IV} 釩矽酸鹽 AM-6 之方法，其具有保留完好之 $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 量子線且不含 ETS-10 核及阻斷通道之 TMA^+ 陽離子。此外，合成 AM-6-(RA) 及 AM-6-(S)-TMA 之反應時段通常為 3 天或 3 天以上，且硫酸氧釩（vanadyl sulfate； VOSO_4 ）已用作釩源，其比五氧化二釩（ V_2O_5 ）昂貴得多（ > 5 倍）。因此，開發用以產生理想 V^{IV} AM-6 釩矽酸鹽之快速低廉合成方法將對奈米材料及奈米多孔材料科學以及催化有重要貢獻。

在整個說明書中，已提及許多期刊及專利文獻且指定作為參考文獻。所提及之期刊及專利文獻的揭示內容併入本文中以更清楚地說明與本發明有關之技術領域的標準及本發明之內容。

【發明內容】

[本發明欲解決之問題]

本發明者已研究開發出一種製造釩矽酸鹽的快速低廉合成方法。結果，本發明者發現，可藉由在不使用晶種及模板之情況下使用含 V^{5+} 化合物作為釩源且使用還原劑使含 V^{5+} 化合物還原成 V^{4+} 、從而完成本發明的方法快速低廉地製備釩矽酸鹽。

因此，本發明提供一種製備釩矽酸鹽分子篩之新穎方法，及由上述方法製備之釩矽酸鹽分子篩及其衍生物，且本發明亦提供一種新穎釩矽酸鹽分子篩及其衍生物。

本發明欲解決之問題不限於以上描述，且熟習此項技術者可自以下描述瞭解其他問題。

[解決問題之方式]

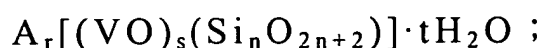
根據本發明之一個態樣，提供一種製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其包括：藉由在含有矽源、鹼、作為釩源之含 V^{5+} 化合物、還原劑、鹽及水之反應混合物中進行水熱反應而形成釩矽酸鹽分子篩。

根據本發明之另一態樣，提供一種由上述本發明方法製備的釩矽酸鹽分子篩，該釩矽酸鹽分子篩具有如下結構：其中 SiO_4 四面體與 VO_6 八面體連接且實質上不含有 V^{5+} 離子。

根據本發明之另一態樣，提供一種如下獲得之釩矽酸鹽分子篩：使由本發明方法製備之釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子。

根據本發明之另一態樣，提供一種釩矽酸鹽分子篩，其具有以下通式 1 所表示之組成， SiO_4 四面體與 VO_6 八面體連接之結構，及包括一或多個位於約 5° 至約 10° 範圍內之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[通式 1]



其中，在通式 1 中，A 表示選自由鹼金屬、鹼土金屬及

其組合組成之群的單價或二價金屬陽離子，且 r 介於約 0.5 至約 3 之間， s 介於約 0.5 至約 2 之間， n 介於約 1 至約 6 之間，且 t 介於約 0.1 至約 2 之間。

根據本發明之另一態樣，提供一種如下獲得之釩矽酸鹽分子篩：使通式 1 所表示之釩矽酸鹽分子篩內之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子。

[本發明之作用]

根據本發明，可在不使用晶種及模板之情況下使用含 V^{5+} 化合物作為釩源來快速低廉地合成純釩矽酸鹽分子篩。此外，由於無需用 NH_3 處理，因此可在所製備之釩矽酸鹽分子篩內保留 $V^{IV}O_3^{2-}$ 量子線，可製備所有 V 原子皆處於 +4 氧化態之純釩矽酸鹽分子篩，且亦可合成具有 AM-6 及各種新穎結構之釩矽酸鹽分子篩。因此，可研究由本發明方法製備之釩矽酸鹽分子篩的重要物理化學特性或釩矽酸鹽分子篩內之純 $V^{IV}O_3^{2-}$ 量子線。此外，包括純 $V^{IV}O_3^{2-}$ 量子線之本發明釩矽酸鹽分子篩可應用於各種技術領域，諸如電子裝置、奈米裝置、催化劑、奈米材料及奈米多孔材料。

【實施方式】

下文將參考隨附圖式來詳細描述本發明之具體實例及實施例以使熟習相關技術者容易地實施本發明。

然而，應注意，本發明並不限於具體實例及實施例，而可依各種其他方式實施。

在整個說明書中，本文獻中所用之術語「包含或包括 (comprise or include)」意謂所述組分、步驟、操作及/或元

素不排除一或多種其他組分、步驟、操作、及/或元素之存在或添加，而是進一步包括其在內，除非另有規定。術語「約或大致 (about or approximately)」或「實質上 (substantially)」欲具有與指定具有容許誤差之數值或範圍接近之含義，且欲防止為理解本發明而揭示之精確或絕對數值被任何不公正之第三方非法或不正當地使用。此外，在整個說明書中，術語「.....中之步驟 (step in)」或「.....之步驟 (step of)」並不意謂「針對.....之步驟 (step for)」。

在整個說明書中，除非另有規定，否則單獨或組合之術語「烷基 (alkyl)」在單獨使用或與諸如「烷氧基 (alkoxy)」、「芳基烷基 (arylalkyl)」、「鹵烷基 (haloalkyl)」及「烷基胺基 (alkylamino)」之其他術語組合使用時，表示含有 1 至約 22 個碳原子、或 1 至約 20 個碳原子、或 1 至約 10 個碳原子、或 1 至約 6 個碳原子之直鏈或分支鏈基團。該烷基可在任何碳位置上經取代基取代。舉例而言，烷基可包括（但不限於）甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、戊基、己基、異己基、庚基、4,4-二甲基戊基、辛基、2,2,4-三甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其異構體。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「烯基 (alkenyl)」表示含有 2 至約 20 個碳原子、或 2 至約 12 個碳原子、或 2 至約 10 個碳原子、或 2 至約 6 個碳原子且具有至少一個碳碳雙鍵之直鏈、分支鏈或環狀烴基。該烯基可在任何可用連接點處經取代。舉例而言，烯基可包括（但不限於）乙

烯基、丙烯基、烯丙基、丁烯基及 4-甲基丁烯基、戊烯基、己烯基、異己烯基、庚烯基、4,4-二甲基戊烯基、辛烯基、2,2,4-三甲基戊烯基、壬烯基、癸烯基及其異構體。術語「烯基」及「低碳烯基 (lower alkenyl)」包括具有「順式 (cis)」及「反式 (trans)」定向或者「E」及「Z」定向之基團。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「炔基 (alkynyl)」表示含有 2 至約 20 個碳原子、或 2 至約 12 個碳原子、或 2 至約 10 個碳原子、或 2 至約 6 個碳原子且具有至少一個碳碳參鍵之直鏈、分支鏈或環狀烴基。該炔基可在任何可用連接點處經取代。舉例而言，該炔基可包括（但不限於）乙炔基、丙炔基、丁炔基、4-甲基丁炔基、戊炔基、己炔基、異己炔基、庚炔基、4,4-二甲基戊炔基、辛炔基、2,2,4-三甲基戊炔基、壬炔基、癸炔基及其異構體。舉例而言，上文關於烷基所提及之胺基或烷基胺基可用作炔基之代表性取代基。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「烷氧基」或「烷硫基 (alkylthio)」表示如上文所述之烷基分別經氧 (-O-) 或硫 (-S-) 原子連接。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「芳基烷基 (芳烷基) (arylalkyl (aralkyl))」包括芳族環經如上文所述之烷基鍵結，亦即，經芳基取代之烷基。芳基烷基之芳基宜連接於含有 1 至 6 個碳原子之烷基。舉例而言，該芳基烷基可包括（但不限於）苄基、聯苯甲基、萘基及苯乙基。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「芳基 (aryl)」

可包括稠合基團，諸如萘基、菲基、茛基、四氫萘基及二氫茛基；以及單環或雙環芳族環，諸如苯基及經取代之苯基。因此，芳基具有一或多個含有 6 個或 6 個以上碳原子之環，且芳基可具有 5 個或 5 個以下含有 22 個或 22 個以下之原子的環且可在相鄰碳原子或適合雜原子之間具有交替（共振）雙鍵。芳基可經（但不限於）一或多個包括以下之基團隨機取代：鹵素，諸如 F、Br、Cl 或 I；烷基，諸如甲基、乙基或丙基；烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基；羥基、羧基、胺甲醯基、烷氧羰基、硝基、烯氧基、三氟甲基、胺基、環烷基、芳基、雜芳基、氰基、烷基-S(O)_m（m = 0、1 或 2）或硫醇基。芳基宜為經隨機取代之苯基。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「胺基（amino）」表示 -NH₂。「胺基」可經以下一或兩個相同或不同取代基隨機取代：諸如烷基、芳基、芳基烷基、烯基、炔基、雜芳基、雜芳基烷基、環雜烷基、環雜烷基烷基、環烷基、環烷基烷基、鹵烷基、羥烷基、烷氧基烷基、硫烷基、羰基或羧基。該等取代基可進一步經羧酸及上述烷基或芳基取代基取代。在一些具體實例中，胺基可經羧基或羰基取代以形成 N-醯基或 N-胺甲醯基衍生物。

在整個說明書中，單獨或組合之術語「環烷基（cycloalkyl）」表示具有 3 至約 20 個碳原子、或 3 至約 9 個碳原子、或 3 至約 7 個碳原子之完全飽和或部分不飽和烴環。此外，環烷基可經取代。經取代之環烷基表示具有一個、兩個或三個選自由以下組成之群之取代基的環：鹵基、

烷基、經取代之烷基、烯基、炔基、硝基、氰基、側氧基 (oxo; =O)、羥基、烷氧基、硫烷基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 、 CO_2 -烷基、 $-\text{C}(=\text{O})$ 烷基、酮基、 $=\text{N}-\text{OH}$ 、 $=\text{N}-\text{O}$ -烷基、芳基、雜芳基、雜環、5 或 6 員縮酮 (例如 1,3-二氧雜環戊烷或 1,3-二噁烷)、 $-\text{NR}'\text{R}''$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}'\text{R}''$ 、 $-\text{CO}_2\text{NR}'\text{R}''$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}'\text{R}''$ 、 $-\text{NR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{NR}'\text{C}(=\text{O})\text{R}''$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'\text{R}''$ 及 $-\text{NR}'\text{SO}_2\text{R}''$ (其中 R' 及 R'' 各獨立地選自氫、烷基、經取代之烷基及環烷基，或 R' 與 R'' 一起形成雜環或雜芳基環)。

在整個說明書中，術語「鹵素 (halogen)」或「鹵基 (halo)」表示氯、溴、氟或碘。

在整個說明書中，術語「環烯基 (cycloalkenyl)」可包括具有一或多個碳碳雙鍵之碳環基團。環烯基可包括 C_3 至 C_{20} 環、 C_3 至 C_9 環或 C_3 至 C_6 環。舉例而言，環烯基可包括 (但不限於) 環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環戊二烯基、環己烯基、環庚烯基及環庚二烯基。

在整個說明書中，術語「環炔基 (cycloalkynyl)」可包括具有一或多個碳碳參鍵之碳環基團。環炔基可包括 C_3 至 C_{20} 環、 C_3 至 C_9 環或 C_3 至 C_6 環，例如 (但不限於) 環丙炔基、環丁炔基、環戊炔基、環己炔基及環庚炔基。

在整個說明書中，術語「鹼金屬 (alkali metal)」表示 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Fr 或其類似物，且術語「鹼土金屬 (alkali earth metal)」表示 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra 或其類似物。

下文將參考具體實例、實施例及隨附圖式來詳細說明一種製備釩矽酸鹽分子篩之新穎方法、由上述方法製備之

釩矽酸鹽分子篩及其衍生物，及新穎釩矽酸鹽分子篩及其衍生物。然而，本發明並不限於該等具體實例、實施例及圖式。

根據本發明之一個態樣，一種製備釩矽酸鹽分子篩之方法包括藉由在含有矽源、鹼、作為釩源之含 V^{5+} 化合物、還原劑、鹽及水之反應混合物中進行水熱反應而形成釩矽酸鹽分子篩。

根據製備釩矽酸鹽分子篩之方法，可以低成本快速製備純釩矽酸鹽分子篩。具體而言，在製備釩矽酸鹽分子篩之方法中，可藉由在不使用晶種及模板之情況下使用低廉含 V^{5+} 化合物作為釩源且使含 V^{5+} 化合物還原成 V^{4+} 而以快速低廉方式製備純釩矽酸鹽分子篩。

當製備含有矽源、鹼、作為釩源之含 V^{5+} 化合物、還原劑、鹽及水之反應混合物時，此等組分中之每一者可同時或依序，必要時在（但不限於）加熱、冷卻、回流及/或真空條件下彼此混合。

在具體實例中，可用還原劑使作為釩源之含 V^{5+} 化合物中所含之 V^{5+} 還原成 V^{4+} ，且由上述方法製備的釩矽酸鹽分子篩因此可為（但不限於）實質上不含有 V^{5+} 離子之純 V^{IV} 釩矽酸鹽分子篩。

在具體實例中，還原劑包括（但不限於）有機還原劑、無機還原劑或其組合。

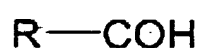
在具體實例中，有機還原劑包括（但不限於）一或多種具有選自由以下組成之群之官能基的有機還原劑：羧

基、羥基、醛基、胺基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基 (bisulfite group)、碳酸酯基、碳酸氫酯基 (bicarbonate group)、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胼基、硼氫基 (borohydride group)、醯胺基、矽烷基、胺基、胺甲醯基、脲基及其組合。

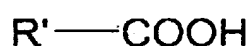
在具體實例中，有機還原劑選自由以下（但不限於以下）組成之群：具有約 1 至約 20 個碳原子之羧酸及其衍生物、具有約 1 至約 20 個碳原子之二羧酸及其衍生物、具有約 1 至約 20 個碳原子之聚羧酸及其衍生物、具有約 1 至約 20 個碳原子之胺基酸及其衍生物、具有約 1 至約 20 個碳原子之單價或多價醇、具有約 1 至約 20 個碳原子之基於醛之化合物及其衍生物、具有約 1 至約 20 個碳原子之胺甲醯基酸 (carbamoyl acid) 及其衍生物、硼酸、基於硼烷之化合物、基於胼之化合物、基於矽烷之化合物、基於羥基內酯之化合物、基於氫醌之化合物、有機酸之銨鹽、基於碳酸酯之化合物、基於醯胺之化合物、基於胺之化合物、基於羥胺之化合物、氮及氮前驅物、脲及脲前驅物、脲水解產物及其組合。

在具體實例中，有機還原劑包括以下化學式 1 或 2 所表示之化合物，但不限於此：

[化學式 1]



[化學式 2]



其中，在化學式 1 及 2 中，R 及 R' 獨立地包括氫；或具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烷基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烯基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環炔基、具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、胺基、具有約 6 至約 20 個碳原子之芳基或芳烷基、羧基、羥基、醛基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、鹽胺基、矽烷基、胺基、胺甲鹽基或脲基，該等基團含有一或多個選自以下群 A 之取代基：

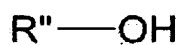
[群 A]

由以下組成之取代基群：具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烷基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烯基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環炔基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、具有約 6 至約 20 個碳原子之芳基或芳烷基、羧基、羥基、醛基、胺基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、鹽胺基、矽烷基、胺基、胺甲鹽基及脲基。

在具體實例中，有機還原劑包括以下化學式 3 所表示

之化合物，但不限於此：

[化學式 3]



其中，在化學式 3 中，R''包括具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烷基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烯基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環炔基、具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、胺基、具有約 6 至約 20 個碳原子之芳基或芳烷基、羧基、羥基、醛基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、醯胺基、矽烷基、胺基、胺甲醯基或脲基，該等基團含有一或多個選自以下群 B 之取代基：

[群 B]

由以下組成之取代基群：具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環烯基、具有約 3 至約 20 個碳原子之環炔基、具有約 2 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有約 3 至約 10 個碳原子之環烷基、具有約 1 至約 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、鹵素、羧基、羥基、醛基、胺基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、醯胺基、矽烷基、

胺基、胺甲醯基及脲基。

舉例而言，有機還原劑可包括（但不限於）甲酸、草酸、酒石酸、檸檬酸、葡萄糖酸、戊二酸、羥基戊二酸、抗壞血酸、丁二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、乙酸、胺基乙酸、丙酸、胺基丙酸、3-胺基丙酸、丁酸、胺基丁酸、胺基甲酸、2,3,4-三羥基戊二酸、異檸檬酸、反式烏頭酸（trans-aconitic acid）、順式烏頭酸（cis-aconitic acid）、高檸檬酸、碳酸、乙醇、丙醇及其異構體、丁醇及其異構體、戊醇及其異構體、己醇及其異構體、胼及其衍生物、脲及其衍生物及前驅物、胺基甲醇（carbamethanol）、乙二醇、甘油、葡萄糖、核糖、三羥基苯、甲硼烷、二甲胺甲硼烷、乳酸、丙二酸、羥胺、聚羧酸、胺基酸及其衍生物、聚丙烯酸、丙胺酸、甘胺酸、氫醌及其衍生物、氫醌磺酸，及其鹽及混合物。

在具體實例中，無機還原劑包括選自由以下（但不限於以下）組成之群的化合物：無機酸、金屬鹵化物、金屬硫代硫酸鹽、金屬亞硫酸鹽、金屬亞硫酸氫鹽、亞鐵酸鹽、金屬亞硫酸鹽、金屬氫化物、金屬硼氫化物、金屬銨鹽、金屬過硫酸鹽、金屬過碘酸鹽、次磷酸、次磷酸銨、金屬次磷酸鹽、金屬乙二胺四乙酸鹽及其組合。

舉例而言，無機還原劑可選自由以下（但不限於以下）組成之群：乙二胺四乙酸之鈉鹽或鉀鹽、醛合次硫酸氫鈉、醛合次硫酸氫鉀、甲醛合次硫酸氫鈉、甲醛合次硫酸氫鉀、焦磷酸鈉、焦磷酸鉀、磷酸鈉、磷酸鉀、次硫酸鈉、硫酸

亞鐵、亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫鉀、鹼金屬或鹼土金屬亞硫酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬亞硫酸氫鹽、鹼金屬或鹼土金屬鹵化物、鹼金屬或鹼土金屬硫代硫酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬氫化物、鹼金屬或鹼土金屬硼氫化物、鹼金屬或鹼土金屬銨鹽、鹼金屬或鹼土金屬過硫酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬過碘酸鹽、鹼金屬或鹼土金屬次磷酸鹽及其組合。

在具體實例中，反應混合物另外包括（但不限於）酸。在具體實例中，酸選自由以下（但不限於以下）組成之群：無機酸、有機酸及其組合。舉例而言，酸可包括（但不限於）硫酸、鹽酸、溴酸、硼酸、碘酸、硝酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、過磷酸、亞氯酸、次氯酸、過氯酸、亞溴酸、次溴酸、過溴酸、次碘酸、過碘酸、亞硝酸、氟化氫、三氟化硼、四氟硼酸或磷氫氟酸。

在具體實例中，釩矽酸鹽分子篩之製備方法另外包括（但不限於）在水熱反應之前老化反應混合物。舉例而言，可藉由在室溫或高於室溫下攪拌反應混合物來進行老化過程。在整個老化過程中，反應混合物可形成凝膠。

在具體實例中，釩矽酸鹽分子篩之製備方法包括（但不限於）製備含有矽源、鹼及水之第一溶液；製備含有作為釩源之含 V^{5+} 化合物、還原劑及水之第二溶液；藉由混合第一溶液及第二溶液以及鹽來製備反應混合物；及使反應混合物進行水熱反應以形成釩矽酸鹽分子篩。在具體實例中，在製備第二溶液之過程中，若酸用作還原劑，則加熱含有酸之溶液且向其中添加作為釩源之含 V^{5+} 化合物以使

含 V^{5+} 化合物可充分溶解，但本發明並不限於此。

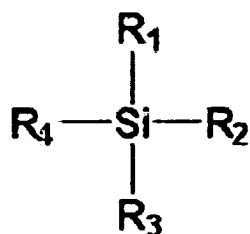
在具體實例中，在反應混合物中，來源於矽源之 SiO_2 ：來源於含 V^{5+} 化合物之 V_2O_5 ：還原劑：鹼：鹽：水（ H_2O ）之莫耳比為（但不限於）約 4 至約 10：約 0.1 至約 1：約 1 至約 50：約 1 至約 20：約 1 至約 20：約 30 至約 450。

在具體實例中，在反應混合物中，來源於矽源之 SiO_2 ：來源於含 V^{5+} 化合物之 V_2O_5 ：還原劑：酸：鹼：鹽：水（ H_2O ）之莫耳比為（但不限於）約 4 至約 10：約 0.1 至約 1：約 1 至約 50：約 1 至約 20：約 1 至約 20：約 1 至約 20：約 30 至約 450。

在具體實例中，所形成之釩矽酸鹽分子篩實質上不含有 V^{5+} 離子，但不限於此。舉例而言，所製備之釩矽酸鹽分子篩係藉由還原作為釩源之含 V^{5+} 化合物而獲得，且因此，釩矽酸鹽分子篩可為實質上不含有 V^{5+} 離子之純 V^{IV} 釩矽酸鹽分子篩。

在具體實例中，矽源包括（但不限於）矽酸鹽、氧化矽或以下化學式 4 所表示之矽化合物：

[化學式 4]



其中，在化學式 4 中， R_1 至 R_4 獨立地表示氫、羥基、羧基、鹵族元素、具有 C_1 至 C_{22} 之烷基或烷氧基、芳烷基或芳基，且 R_1 至 R_4 分別包括（但不限於）一或多個氧、氮、

硫或金屬原子。舉例而言，烷基或烷氧基中所含之烷基可包括（但不限於）含有 C_1 至 C_{22} 之直鏈或分支鏈烷基。

在具體實例中，矽源包括選自由以下（但不限於以下）組成之群的化合物：鹼金屬或鹼土金屬矽酸鹽、膠狀二氧化矽、二氧化矽水凝膠、矽酸、煙霧狀二氧化矽、原矽酸四烷基酯、氫氧化矽及其組合。

在具體實例中，含 V^{5+} 化合物包括選自由以下（但不限於以下）組成之群的化合物： V_2O_5 、 $VOCl_3$ 、 $VOBr_3$ 、 VOF_3 、 VOI_3 、 $VOSO_4$ 、 $NaVO_3$ 、 Na_3VO_4 、 NH_4VO_3 及其組合。

在具體實例中，鹼包括（但不限於）含有鹼金屬或鹼土金屬之化合物。鹼金屬或鹼土金屬可選自週期表之鹼金屬族及鹼土金屬族中所包括的金屬元素。

在具體實例中，鹽含有（但不限於）鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽。舉例而言，鹼金屬或鹼土金屬鹽可選自由以下（但不限於以下）組成之群：鹵化物、銨鹽、碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽及其組合。

在具體實例中，水熱反應在（但不限於）室溫或高於室溫，例如約 100°C 或高於 100°C 下進行。舉例而言，可藉由將反應混合物引入諸如高壓釜之高壓反應器中且在某一溫度下於密封條件中加熱反應混合物來進行水熱反應。

根據本發明之另一態樣，可提供一種根據上文所述之製備釩矽酸鹽篩之方法，實際上不含有 V^{5+} 離子的釩矽酸鹽分子篩。釩矽酸鹽分子篩可為具有 SiO_4 四面體與 VO_6 八面體連接之結構且實質上不含有 V^{5+} 離子之純 V^{IV} 釩矽酸鹽分

子篩。在一個具體實例中，若根據本發明藉由上文所述之製備釩矽酸鹽分子篩的新穎方法來製備具有熟知結構之釩矽酸鹽分子篩，則可改良其結晶特性且可獲得實質上不含 V^{5+} 離子之純 V^{IV} 釩矽酸鹽分子篩。因此，可改良其物理化學特性。

在具體實例中，根據本發明之製備新穎釩矽酸鹽分子篩之方法製備的釩矽酸鹽分子篩具有（但不限於）包括位於如表 1 中所示之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 1]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.90	14.96	54.00
12.24	7.22	22.25
12.86	6.87	6.11
17.96	4.93	4.46
20.06	4.42	38.92
24.70	3.60	100.00
25.76	3.45	30.67
27.18	3.27	21.87
28.42	3.13	5.25
29.94	2.98	8.42
31.68	2.82	4.63
35.54	2.52	16.91
36.46	2.46	6.86
36.94	2.43	3.91
38.04	2.36	4.01
40.80	2.20	2.29
43.26	2.08	2.05
46.72	1.94	2.15
48.80	1.86	5.29

根據本發明之另一態樣，可提供一種可藉由使釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子而獲得之釩矽酸鹽分

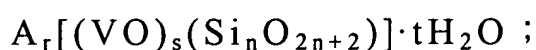
子篩。

本發明之釩矽酸鹽篩通常可用於各種技術領域中，諸如催化劑及奈米材料。

在具體實例中，由氧化劑使釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子，該氧化劑包括（但不限於）有機氧化劑、無機氧化劑或其組合。舉例而言，氧化劑可選自由以下（但不限於以下）組成之群：過氧化氫、過氧化物類、含氧酸類、鹵素類、金屬鹵化物、硝酸鹽、溴、 N_2O 、含 $-NO_2$ 基團之化合物、含 $-NO$ 基團之化合物、N-氧化物類、過苯甲酸、臭氧、氧氣、硫酸、硝酸、亞硝酸、過硫酸、亞硫酸、二亞硫磺酸、鹽酸、溴酸、硼酸、碘酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、過磷酸、亞氯酸、次氯酸、過氯酸、亞溴酸、次溴酸、過溴酸、次碘酸、過碘酸、氟化氫、過羧酸、三氟化硼、四氟硼酸、磷氫氟酸及其金屬鹽。

根據本發明之另一態樣，可提供一種新穎釩矽酸鹽分子篩，其具有下式 1 所表示之組成， SiO_4 四面體與 VO_6 八面體連接之結構，及包括一或多個位於約 5° 至約 10° 範圍內之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[通式 1]



其中，在通式 1 中，A 表示選自由鹼金屬、鹼土金屬及其組合組成之群的單價或二價金屬陽離子，且 r 介於約 0.5 至約 3 之間，s 介於約 0.5 至約 2 之間，n 介於約 1 至約 6 之間，且 t 介於約 0.1 至約 2 之間。

舉例而言，在上述通式 1 中，A 可包括一或多種選自由鹼金屬、鹼土金屬及其組合組成之群的單價或二價金屬陽離子。在一個具體實例中，在上述通式 1 中，A 可包括（但不限於）Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba 或其組合。

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有包括位於（但不限於） 5.26° 、 5.90° 、 5.92° 、 5.98° 、 6.65° 、 7.04° 、 7.48° 、 7.60° 或 7.64° 之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案。

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 2 中所示之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 2]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.04	12.55	21.75
11.46	7.72	22.29
12.82	6.89	16.18
13.00	6.8	41.86
15.24	5.81	16.40
17.92	4.94	34.95
18.58	4.77	16.02
20.20	4.39	92.87
21.32	4.16	79.64
22.38	3.96	100.0
27.22	3.27	49.62
28.82	3.09	37.26
29.50	3.02	11.56
30.40	2.93	14.26
33.52	2.67	10.67
34.72	2.58	20.98
36.20	2.48	12.62
36.74	2.44	21.11
37.40	2.40	34.25
40.68	2.21	16.11

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限

於) 包括位於如表 3 中所示之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 3]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.26	16.78	33.01
12.08	7.32	34.67
13.48	6.56	40.88
15.90	5.56	10.17
17.18	5.15	26.74
19.32	4.59	25.78
20.18	4.39	72.12
21.26	4.17	97.82
22.34	3.97	100.00
24.36	3.65	17.42
26.42	3.37	14.37
27.20	3.27	50.85
28.82	3.09	20.71
29.58	3.01	14.13
32.86	2.72	10.12
34.28	2.61	10.71
36.66	2.44	14.16
37.36	2.42	56.83
39.28	2.29	10.27
40.64	2.21	11.12
43.98	2.05	12.33

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 4 中所示之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 4]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.64	11.56	43.36
11.24	7.86	63.86
13.62	6.49	52.42
15.32	5.77	48.92
15.62	5.66	29.94
17.14	5.17	43.97

19.02	4.66	30.27
20.58	4.31	93.31
21.76	4.08	19.99
23.08	3.85	100.00
23.88	3.72	14.87
24.52	3.62	27.52
25.18	3.53	15.43
25.74	3.45	18.79
26.90	3.31	73.08
27.46	3.24	25.50
27.84	3.20	78.98
28.52	3.12	16.69
30.96	2.88	71.45
31.62	2.82	40.02
33.06	2.70	25.29
34.28	2.61	24.02
34.86	2.57	17.43
36.14	2.48	12.06
38.98	2.30	19.75
39.80	2.26	16.03
40.68	2.21	16.62
47.22	1.92	14.42

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 5 中所示之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 5]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.60	11.62	39.26
11.26	7.85	73.70
13.60	6.50	100.00
15.32	5.77	39.41
15.36	5.76	31.12
17.14	5.16	45.60
19.00	4.66	18.26
20.58	4.32	91.38
21.74	4.08	16.16
23.08	3.85	61.28
23.92	3.71	29.24
24.52	3.62	43.25
25.20	3.53	21.36
25.74	3.45	25.01

26.90	3.31	69.70
27.46	3.24	41.82
27.82	3.20	92.81
28.50	3.12	30.36
30.94	2.88	42.52
31.64	2.82	37.04
32.56	2.74	27.91
33.04	2.70	34.08
34.28	2.61	34.42
34.90	2.56	22.69
36.10	2.48	15.81
37.74	2.38	12.83
38.62	2.32	18.41
39.78	2.26	17.75
40.66	2.21	17.56
41.74	2.16	18.09
42.54	2.12	13.19
43.78	2.06	9.46
45.58	1.98	10.62
47.26	1.92	12.21
49.32	1.84	12.52

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 6 中所示之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 6]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.60	11.62	27.65
11.24	7.86	42.58
13.60	6.50	71.46
15.28	5.79	27.41
15.60	5.67	27.67
17.10	5.18	46.06
19.04	4.65	21.34
20.54	4.32	85.64
21.90	4.05	12.49
23.02	3.86	50.89
23.94	3.71	20.40
24.48	3.63	57.57
25.18	3.53	21.49
25.68	3.46	26.77
26.88	3.31	77.13

27.46	3.24	64.81
27.78	3.20	100.00
28.50	3.12	24.29
30.90	2.89	47.07
31.62	2.82	56.56
32.54	2.75	32.12
33.00	2.71	27.77
34.28	2.61	26.75
34.82	2.57	22.68
36.08	2.48	21.60
37.72	2.38	9.39
38.62	2.32	16.69
39.70	2.26	12.46
40.66	2.21	18.69
41.72	2.16	21.46
42.52	2.12	14.03
43.66	2.07	9.48
45.56	1.98	16.15
47.24	1.92	12.86
49.24	1.84	10.53

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 7 中所示之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 7]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.48	11.81	100.00
9.64	9.16	22.55
11.80	7.49	20.70
12.40	7.13	21.85
13.72	6.45	22.90
15.08	5.87	24.24
16.08	5.50	20.05
17.36	5.10	17.52
18.02	4.91	16.72
19.58	4.53	94.20
19.92	4.45	27.28
20.98	4.23	20.78
22.76	3.90	21.38
23.90	3.72	25.31
24.20	3.67	25.28
24.82	3.58	25.75

26.24	3.39	35.31
27.80	3.20	39.28
29.24	3.05	17.43
30.48	2.93	27.44
31.64	2.82	11.92
33.56	2.66	19.08
36.38	2.46	18.97

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 8 中所示之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 8]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.98	14.76	100
7.36	12.00	27.22
7.69	11.48	37.08
9.59	9.21	22.18
11.60	7.62	12.69
23.20	3.83	15.63
24.07	3.69	12.79
28.16	3.16	7.34

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）包括位於如表 9 中所示之繞射角（ 2θ ）處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[表 9]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
6.65	13.28	100.00
13.35	6.62	12.16
19.70	4.50	12.57
20.25	4.38	8.56
24.80	3.58	7.64
26.35	3.37	10.13
26.95	3.30	22.53
29.85	2.99	6.60

在具體實例中，新穎釩矽酸鹽分子篩可具有（但不限於）立方體形晶體、截角立方體形晶體或磚形晶體。

根據本發明之另一態樣，提供一種藉由使釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子而獲得之新穎釩矽酸鹽分子篩。在具體實例中，可用氧化劑使 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子，該氧化劑包括（但不限於）有機氧化劑、無機氧化劑或其組合。舉例而言，氧化劑可選自由以下（但不限於以下）組成之群：過氧化氫、過氧化物類、含氧酸類、鹵素類、金屬鹵化物、硝酸鹽、溴、 N_2O 、含 $-NO_2$ 基團之化合物、含 $-NO$ 基團之化合物、 N -氧化物類、過苯甲酸、臭氧、氧氣、硫酸、硝酸、亞硝酸、過硫酸、亞硫酸、二亞硫磺酸、鹽酸、溴酸、硼酸、碘酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、過磷酸、亞氯酸、次氯酸、過氯酸、亞溴酸、次溴酸、過溴酸、次碘酸、過碘酸、氟化氫、過羧酸、三氟化硼、四氟硼酸、磷氮氟酸及其金屬鹽。

下文將提供一些實施例以說明本發明。然而，本發明並不限於此等實施例。

[實施例]

<用於製備釩矽酸鹽之試劑>

使用矽酸鈉（ Na_2SiO_3 ，約 17 wt% 至約 19 wt% Na_2O 及約 35 wt% 至約 38 wt% SiO_2 ，Kanto）、矽酸鈉（ Na_2SiO_3 ，約 8 wt% Na_2O 及約 27 wt% SiO_2 ，Sigma-Aldrich）、矽酸鈉（N 牌 Na_2SiO_3 ，約 8.89 wt% Na_2O 及 28.89 wt% SiO_2 ，PQ

公司)、Ludox (HS-40 膠狀二氧化矽，約 40 wt% 水懸浮液，Sigma-aldrich)、硫酸氧釩 (VOSO_4 ，約 97%，Aldrich)、五氧化二釩 (V_2O_5 ，約 99%，Sigma-aldrich)、草酸 ($\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2$ ，約 99%，Sigma-aldrich)、硫酸 (H_2SO_4 ，95%，Duksan)、氫氧化鈉 (NaOH ，約 93% 至約 100%，Samchun)、氯化鈉 (NaCl ，約 99.5%，Samchun)、氫氧化鉀 (KOH ，約 95%，Samchun)、氯化鉀 (KCl ，約 99%，Oriental)、氟化鉀 (KF ，約 95%，Samchun)、氫氧化銫 (CsOH ，約 99.5%，Aldrich)、氯化銫 (CsCl ，約 99%，Aldrich)、氯化銣 (RbCl ，約 99%，Aldrich) 及乙醇 (EtOH ，約 95%，Sk)。

以下表 10 及表 11 展示各種矽源、釩源、還原劑 (草酸及乙醇)、酸、鹼及鹽、其量、水量、反應溫度及反應時間。

[表 10]

	釩矽酸鹽	矽源				釩源		還原劑	酸	還原劑
		SiO_2^a	SiO_2^b	SiO_2^c	Ludox	V_2O_5	VOSO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2SO_4	EtOH
實施例 1	SVS-1	6.7				1		4.12		40
實施例 2	SVS-2	5.4				1		2.5		24
實施例 3	SVS-3	6.7				1		4		40
實施例 4	SVS-X	4.3				1		1.9		26
實施例 5	SVS-Y	6				1		3.26		
實施例 6	SVS-Z	5.34				1		3.44		
實施例 7	AM-6-(Y)	6.07				1			3.61	7.2
比較實施例 1	AM-6-(RA)		0.97				0.2			
比較實施例 2	AM-6-(S)-TMA			4.85			0.5			
實施例 8	VSH-1				4.31	1		3.05		20
實施例 9	VSH-2				5.4	1		4		
實施例 10	VSH-3	2.6			2.6	1			3.25	8
實施例 11	VSH-4				4	1		2.17		
實施例 12	VSH-9	6.7				1		4		40
實施例 13	VSH-12				6.7	1		4		
實施例 14	VSH-13	7.4				1		4		44
實施例 15	VSH-16	6				1		3.26		36

[表 11]

	鈣矽酸鹽	鹼				鹽				H ₂ O	反應溫度 (°C)	時間 (h)
		Na ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	TMA	NaCl	KCl	KF	CsCl			
實施例 1	SVS-1	7.7						6.72		315	220	36
實施例 2	SVS-2	6.2						0.95		254	210	48
實施例 3	SVS-3	7.7							1.6 2.4 3.25	314	210	36
實施例 4	SVS-X	4.7						2.9		197	220	48
實施例 5	SVS-Y	6.6				11				285	220	48
實施例 6	SVS-Z	5.84						5.37		251	220	36
實施例 7	AM-6-(Y)	2.94	3.1							415	230	24
比較實施例 1	AM-6-(RA)	0.5				1	0.46			30	230	72
比較實施例 2	AM-6-(S)-TMA				2.2	9	2.6			209	230	72
實施例 8	VSH-1		5.19				3.16			360	210	30
實施例 9	VSH-2			1.3						264	220	36
實施例 10	VSH-3	1.3	4.6					1.2		365	230	72
實施例 11	VSH-4			4.9						200	220	36
實施例 12	VSH-9	7.7							8.7	334	210	36
實施例 13	VSH-12			4.8						360	220	36
實施例 14	VSH-13	7.7				13.5				350	220	72
實施例 15	VSH-16	6.6				11				285	220	36

在藉由混合表 10 及表 11 中所列之組分而獲得之反應混合物中，來源於矽源之 SiO₂:V₂O₅:H₂O₄C₂:H₂SO₄:Na₂O（來源於鹼）:Cs₂O（來源於鹼）:NaCl:KCl:KF:CsCl:EtOH:H₂O 之莫耳比為 4 至 7.4:0.2 至 1:1.9 至 4.12:0.5 至 8.1:0.5 至 7.7:1.3 至 4.8:1 至 13.5:1.6 至 8.7:1.2 至 6.7:1.6 至 8.7:8 至 44:30 至 415。

下文將說明在表 10 及表 11 中所述之條件下合成鈣矽酸鹽的合成方法。

[實施例 1]

合成釩矽酸鹽 SVS-1

為合成新穎釩矽酸鹽 SVS-1，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 KF 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{KF}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 6.7:1.00:4.12:7.7:6.72:40:315。

具體而言，為合成 SVS-1，用去離子水 (DDW，約 12 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 12.2 g) 溶液，在攪拌下向此溶液中添加含有 NaOH (約 4 g) 溶解於 DDW (約 20 g) 中之 NaOH 溶液，且攪拌混合物約 30 分鐘以水解 Na_2SiO_3 ，獲得第一溶液。

為獨立製備釩源，將草酸 (約 5.75 g) 與 DDW (約 20 g) 混合在一起，接著緩慢加熱直至草酸完全溶解於水中。將 V_2O_5 (約 2 g) 添加至熱草酸溶液中且攪拌，製得第二溶液。隨即，在 CO_2 抽空下黃色 V_2O_5 溶解且溶液變成深藍色 (V^{5+} 至 V^{4+})。

在室溫下冷卻第二溶液，且緩慢逐滴添加至第一溶液中。5 分鐘後，將 EtOH (約 20 g) 添加至上述混合物中。攪拌混合物約 1 小時，且向其中添加含有 KF (約 4.5 g) 溶解於 DDW (約 10 g) 中之經稀釋 KF 溶液，獲得反應混合物。最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。此後，將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯 (Teflon-lined) 不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 36 小時。反應後，在室溫下冷卻高壓釜，且藉由離心收集 SVS-1 晶體 (深綠色)，

且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 1(a)至 1(c)分別提供根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 SVS-1 之粉末 X 射線繞射光譜、IR 光譜及 SEM 影像，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於表 2 中。

[實施例 2]

合成釩矽酸鹽 SVS-2

為合成新穎釩矽酸鹽 SVS-2，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 KF 、 EtOH 及 H_2O 之凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{KF}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 5.4:1.00:2.5:6.2:0.95:24:254。

具體而言，用去離子水 (DDW，約 12 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 12.2 g) 溶液，且在攪拌下向此溶液中添加含有 NaOH (約 4 g) 溶解於 DDW (約 20 g) 中之 NaOH 溶液，且攪拌混合物約 30 分鐘，製得第一溶液。

為獨立製備釩源，將 V_2O_5 (約 2.1 g)、草酸 (約 4.3 g) 及 DDW (約 20 g) 混合在一起，且在約 100°C 下使混合物回流約 4 小時，製得第二溶液。在室溫下冷卻第二溶液後，將第二溶液 (深黑色) 緩慢逐滴添加至第一溶液中。約 5 分鐘後，將 EtOH (約 15 g) 添加至上述混合物中。攪拌混合物約 1 小時，且添加含有 KF (約 0.9 g) 溶解於 DDW (約 10 g) 中之 KF 溶液。最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 210°C 之預熱烘箱中維持約 48 小時。反應後，在室溫下冷卻

高壓釜，且藉由離心收集 SVS-2 晶體（深綠色），且用大量 DDW 洗滌並在約 100℃ 下乾燥約 1 小時。

圖 2(a)至 2(c)分別提供根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 SVS-2 之粉末 X 射線繞射光譜、IR 光譜及 SEM 影像，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於表 3 中。

[實施例 3]

合成釩矽酸鹽 SVS-3

本實施例係關於合成具有三種不同形態之晶體的新穎釩矽酸鹽 SVS-3。

為合成（立方體形、截角立方體形及磚形）SVS-3，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 CsCl 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠（ $\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CsCl}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ ）之莫耳比分別為 6.7:1.00:4:7.7:1.6:40:314、6.7:1.00:4:7.7:2.4:40:314，及 6.7:1.00:4:7.7:3.25:40:314。

（1）合成（立方體形）SVS-3

用蒸餾去離子水（DDW，約 6 g）稀釋 Na_2SiO_3 （約 6.1 g）。在攪拌下向此溶液中添加含有 NaOH （約 2 g）溶解於 DDW（約 10 g）中之 NaOH 溶液，且攪拌混合物約 30 分鐘以水解 Na_2SiO_3 ，且由此製得第一溶液。

為獨立製備釩源，將草酸（約 2.85 g）與 DDW（約 10 g）混合在一起，且緩慢加熱直至草酸完全溶解於水中。具體而言，接著將 V_2O_5 （約 1 g）粉末添加至熱草酸溶液中，且攪拌約 5 分鐘，製得第二溶液。在室溫下冷卻第二溶液，

且緩慢逐滴添加至第一溶液中。約 5 分鐘後，將 EtOH (約 10 g) 添加至上述混合物中。攪拌混合物約 1 小時，且添加含有 CsCl (約 1.55 g) 溶解於 DDW (約 5 g) 中之經稀釋 CsCl 溶液，獲得反應混合物。最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。老化後，將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 210°C 之預熱烘箱中維持約 36 小時。反應後，在室溫下冷卻高壓釜，且藉由離心收集 SVS-3 晶體 (深綠色)，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

(2) 合成 (截角立方體形及磚形) SVS-3

以與上文關於「(1) 合成 (立體方形) SVS-3」所述相同之方式合成截角立方體形及磚形 SVS-3 晶體，但分別使用約 2.25 g 及約 3 g CsCl 來製備反應混合物凝膠。

圖 3(a) 提供根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 SVS-3 之粉末 X 射線繞射光譜，圖 3(b) 提供 IR 光譜 (立方體形)，圖 3(c) 提供 IR 光譜 (截角立方體形)，且圖 3(d) 提供 IR 光譜 (磚形)。對粉末 X 射線繞射峰之分析分別展示於表 4 (立方體形)、表 5 (截角立方體形) 及表 6 (磚形) 中。此外，SEM 影像展示於圖 4(a) (立方體形)、圖 4(b) (截角立方體形) 及圖 4(c) (磚形) 中。

[實施例 4]

合成釩矽酸鹽 SVS-X

為合成新穎釩矽酸鹽 SVS-X，製備含有 SiO₂、V₂O₅、草酸、NaOH、KF、EtOH 及 H₂O 之反應混合物凝膠。合成

凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{KF}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 4.3:1.00:1.9:4.7:2.9:26:197。

用去離子水 (DDW, 約 12 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 12.2 g) 溶液。在攪拌下向此溶液中添加含有 NaOH (約 3.6 g) 溶解於 DDW (約 20 g) 中之經溶解 NaOH 溶液，且攪拌混合物約 30 分鐘以水解 Na_2SiO_3 ，且由此製得第一溶液。

為獨立製備釩源，將草酸 (約 4.3 g)、 V_2O_5 (約 3.1 g) 及 DDW (約 20 g) 混合在一起，製得第二溶液。在劇烈攪拌下將第一溶液與第二溶液混合在一起，且在約 1 小時後，添加含有 KF (約 3 g) 溶解於 DDW (約 8 g) 中之 KF 溶液。約 30 分鐘後，將 EtOH (約 20 g) 添加至上述混合物中，獲得反應混合物。最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。此後，將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 48 小時。反應後，在室溫下冷卻高壓釜，且藉由離心收集 SVS-X 晶體，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 5(a) 展示根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 SVS-X 之粉末 X 射線繞射光譜且圖 5(b) 展示 SEM 影像，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於表 7 中。

[實施例 5]

合成釩矽酸鹽 SVS-Y

為合成新穎釩矽酸鹽 SVS-Y，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 NaCl 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠

($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{NaCl}:\text{H}_2\text{O}$) 之 莫 耳 比 為 6:1.00:3.26:6.6:11:285。

具體而言，用去離子水 (DDW，約 12 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 12.2 g) 溶液。在劇烈攪拌下向此溶液中添加含有 NaOH (約 3.6 g) 溶解於 DDW (約 15 g) 中之經溶解 NaOH 溶液及含有 NaCl (8 g) 溶解於 DDW (15 g) 中之 NaCl 溶液，製得第一溶液。

為獨立製備釩源，將 V_2O_5 (約 2.2 g)、草酸 (約 5 g) 及 DDW (約 20 g) 混合在一起，製得第二溶液。在攪拌下將第一溶液與第二溶液混合在一起，獲得反應混合物。最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 48 小時。反應後，在室溫下冷卻高壓釜，且藉由離心收集 SVS-Y 晶體，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 6(a) 展示根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 SVS-Y 之粉末 X 射線繞射光譜且圖 6(b) 展示 SEM 影像，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於表 8 中。

[實施例 6]

合成釩矽酸鹽 SVS-Z

為合成新穎釩矽酸鹽 SVS-Z，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 KF 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{KF}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為

5.34:1.00:3.44:5.84:5.37:251。

具體而言，用去離子水（DDW，約 12 g）稀釋 Na_2SiO_3 （約 12.2 g）溶液。在攪拌下向此溶液中添加含有 NaOH （約 3.6 g）溶解於 DDW（約 20 g）中之經溶解 NaOH 溶液，且攪拌混合物約 30 分鐘以水解 Na_2SiO_3 ，且由此製得第一溶液。

為獨立製備釩源，將 V_2O_5 （約 2.5 g）、草酸（約 6 g）及 DDW（約 20 g）混合在一起，製得第二溶液。在攪拌下將第一溶液與第二溶液混合在一起，且在約 1 小時後，添加含有 KF （約 4.5 g）溶解於 DDW（約 10 g）中之 KF 溶液，獲得反應混合物。最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 36 小時。反應後，在室溫下冷卻高壓釜，且藉由離心收集 SVS-Z 晶體（深綠色），且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 7(a)展示根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 SVS-Z 之粉末 X 射線繞射光譜且圖 7(b)展示 SEM 影像，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於表 9 中。

[實施例 7]

合成釩矽酸鹽 AM-6-(Y)

為合成 AM-6-(Y)，製備含有 Na_2SiO_3 、 V_2O_5 、 H_2SO_4 、 KOH 、 EtOH 及 DDW 之反應混合物凝膠。凝膠（ $\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ ）之莫耳比為

6.07:1.00:3.61:2.94:3.1:7.2:415。

具體而言，將 Na_2SiO_3 (約 12.2 g, 約 17 wt% 至 約 19 wt% Na_2O 及 約 35 wt% 至 約 38 wt% SiO_2) 溶解於 DDW (約 40 g) 中。在攪拌下將 KOH (約 4.4 g) 溶解於 DDW (約 40 g) 中之 KOH 溶液添加至經稀釋溶液中，且攪拌溶液約 1 小時以水解 Na_2SiO_3 ，且由此製得第一溶液。

為獨立製備釩源，在 25 ml 圓底燒瓶中將 V_2O_5 (約 1.9 g)、 H_2SO_4 (約 4.5 g)、EtOH (約 4 g) 及 DDW (約 10 g) 混合在一起，且在約 100°C 下使混合物回流約 1 小時，製得第二溶液。黃色 V_2O_5 粉末完全溶解且製成深藍色溶液。接著在室溫下冷卻溶液，且緩慢逐滴添加至第一溶液中，獲得反應混合物。在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。老化後，在不添加任何晶種 ETS-10 晶體之情況下，將反應混合物凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 22 小時。反應後，在室溫下用水冷卻高壓釜，且藉由離心收集 AM-6-(Y) 晶體，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 8(a) 及 8(b) 分別展示根據本實施例獲得之新穎釩矽酸鹽 AM-6-(Y) 之粉末 X 射線繞射光譜及 IR 光譜，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於表 1 中。SEM 影像展示於圖 9(a) 中，且沿著 [110] 及 [001] 方向之 TEM 影像分別展示於圖 10(a) 及 10(b) 中。

[比較實施例 1]

合成釩矽酸鹽 AM-6-(RA) (3 μm 及 5 μm)

繼合成 3 μm AM-6-(RA)之程序之後，為 Rocha 及 Anderson 之合成 3 μm AM-6 之程序。反應混合物凝膠 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 1.0:0.23:0.97:0.10:30。

製備上述反應混合物凝膠之程序簡述如下。

在攪拌下，向 Na_2SiO_3 (約 18.78 g，約 8 wt% Na_2O 及約 27 wt% SiO_2) 溶液中依序添加含有 NaOH (約 0.60 g) 溶解於 DDW (約 4.5 g) 中之 NaOH 溶液、含有 KCl (約 3 g) 溶解於 DDW (約 4.5 g) 中之 KCl 溶液及含有 NaCl (約 9.24 g) 溶解於 DDW (約 15 g) 中之 NaCl 溶液，製得第一溶液。

為製備釩源，藉由將 VOSO_4 (約 4.5 g) 溶解於 DDW (約 23 g) 中來製備第二溶液。

將第一溶液與第二溶液混合在一起，且在室溫下老化約 12 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。老化後，將反應混合物凝膠分成兩份，一份添加有約 0.1 g ETS-10 晶種且另一份未添加任何 ETS-10 晶種。分別將此兩種凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯高壓釜中，且在靜態條件下於約 230°C 之預熱烘箱中加熱高壓釜約 3 天以進行水熱反應。水熱反應後，用水冷卻高壓釜。自反應混合物獲得少量淺綠色 AM-6 (不可見) 晶體與天藍色未反應凝膠主相或某種未知相之混合物。洗滌此等混合物數次直至反應混合物之 pH 值呈中性為止，且使其沈降。沈降 (約 2 小時) 後，移除上部天藍色液體部分，且收集下部少量 AM-6 晶體部分，且用大量

DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

在反應混合物不含有 ETS-10 種晶的狀況下，未發現任何沈降晶體，諸如 AM-6。

以與上文所述相同之方式合成 5 μm AM-6-(RA)，但使用約 3 g NaCl 替代約 9.24 g NaCl 來製成上述反應混合物凝膠。

圖 11(a)及 11(b)分別展示根據本比較實施例獲得之 3 μm 鈎矽酸鹽 AM-6-(RA)之粉末 X 射線繞射光譜及 IR 光譜，且對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於下表 12 中。SEM 影像展示於圖 9(b)中。

[表 12]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.92	14.95	42.15
12.24	7.22	19.42
12.84	6.86	6.94
17.94	4.93	4.14
20.04	4.42	43.89
24.70	3.60	100.00
25.74	3.46	35.98
27.18	3.27	24.10
28.42	3.13	5.36
29.92	2.99	7.09
31.66	2.83	6.03
35.54	2.52	21.37
36.48	2.46	7.21
36.92	2.44	6.67
38.02	2.36	3.88
40.80	2.20	3.30
43.24	2.08	1.89
46.72	1.94	2.33
48.84	1.87	5.23

[比較實施例 2]

合成釩矽酸鹽 AM-6-(S)-TMA

為合成 AM-6-(S)-TMA，製備含有 Na_2SiO_3 、 VOSO_4 、 NaCl 、 KCl 、 TMAOH 及 DDW 之反應混合物凝膠。合成凝膠（ $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{TMA}:\text{H}_2\text{O}$ ）之莫耳比為 4.5:1.3:4.85:0.5:2.2:209。

製備 AM-6-(S)-TMA 之凝膠的程序如下。

製備含有氯化鈉（約 6.42 g）、氯化鉀（約 3.43 g）、 TMAOH （約 14.57 g）（約 25 wt% 氫氧化四甲基銨水溶液）、矽酸鈉（約 18 g，N 牌）及 DDW （約 20 g）之溶液 A，且劇烈攪拌直至溶液變成透明為止。接著，將藉由溶解約 4.49 g $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （Aldrich）於約 23.0 g 去離子水中而製備之溶液 B 添加至溶液 A 中，且最後老化所得混合物（橄欖綠凝膠）約 16 小時。老化後，將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 230°C 之預熱烘箱中維持約 72 小時。反應後，用水冷卻高壓釜。藉由離心收集 AM-6-(S)-TMA 晶體，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時，獲得 AM-6-(S)-TMA 晶體。

根據本比較實施例獲得之 AM-6-(S)-TMA 之 SEM 影像可見於圖 9(c) 中。

[實施例 8]

合成釩矽酸鹽 VSH-1

為合成 VSH-1，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 KOH 、 KCl 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠（ $\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{K}_2\text{O}:\text{KCl}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ ）之莫耳比為

4.31:1.00:3.05:5.19:3.16:20:360。

為合成 VSH-1，用去離子水 (DDW，約 50 g) 稀釋 Ludox (約 5.5 g)。在攪拌下向此溶液中添加含有 KOH (約 5.2 g) 溶解於 DDW (約 10 g) 中之 KOH 溶液，且攪拌混合物約 30 分鐘。將含有 KCl (約 1.5 g) 溶解於 DDW (約 5 g) 中之經稀釋 KCl 溶液添加至上述溶液中，製得第一溶液。

為獨立製備釩源，將 V_2O_5 (約 2.7 g)、草酸 (約 3.3 g) 及 DDW (約 10 g) 混合在一起，製得第二溶液。將第二溶液緩慢逐滴添加至第一溶液中。約 1 小時後，將 EtOH (約 7.5 g) 添加至上述混合物中，獲得反應混合物。最後在室溫下老化混合物約 10 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 210°C 之預熱烘箱中維持約 30 小時。在室溫下冷卻後，藉由離心收集 VSH-1，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 12(a) 及 12(b) 分別展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-1 之粉末 X 射線繞射光譜及 IR 光譜，且 SEM 影像展示於圖 12(c) 中。對粉末 X 射線繞射峰之分析展示於下表 13 中。

[表 13]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
13.54	6.53	12.94
15.28	5.79	55.23
17.18	5.15	11.45
19.30	4.59	11.47
20.26	4.37	100.00
21.40	4.14	82.21

22.48	3.95	93.43
24.46	3.63	19.07
26.86	3.31	13.83
27.32	3.26	79.59
28.70	3.10	31.27
28.92	3.08	63.58
29.14	3.06	10.759
30.68	2.91	17.88
31.02	2.88	18.94
31.14	2.86	13.23
32.44	2.75	7.79
34.26	2.61	13.23
34.98	2.56	39.66
36.88	2.43	37.72
37.54	2.39	26.09
39.10	2.30	11.61
39.58	2.27	16.80
40.84	2.20	21.47
42.14	2.14	6.19
43.62	2.07	9.93
44.92	2.01	6.62
46.40	1.95	7.18
47.16	1.92	7.72

[實施例 9]

合成釩矽酸鹽 VSH-2

為合成 VSH-2，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 CsOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Cs}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 5.4:1.00:4.01:1.3:264。

用水 (DDW，約 5 g) 稀釋 Ludox (約 5.5 g)，且在攪拌下添加含有 CsOH (約 6 g) 溶解於 DDW (約 15 g) 中之溶液。攪拌混合物約 1 小時，製得第一溶液。藉由混合 V_2O_5 (約 2.7 g)、草酸 (約 3.5 g) 及 DDW (約 10 g) 來製備釩源，且由此製得第二溶液。將第一溶液與第二溶液混合在一起，且在室溫下攪拌約 16 小時，獲得呈凝膠形式之反應

混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將其置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 36 小時以進行水熱反應。水熱反應後，藉由離心收集 VSH-2，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 13(a)及 13(b)分別展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-2 之粉末 X 射線繞射光譜及 IR 光譜，且 SEM 影像展示於圖 13(c)中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 14 中。

[表 14]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
10.30	8.58	65.47
13.42	6.59	16.21
14.20	6.23	15.29
18.26	4.85	19.80
19.90	4.45	27.53
20.74	4.28	100.00
21.62	4.10	20.07
24.04	3.69	24.73
25.24	3.52	23.73
28.52	3.12	35.09
29.76	2.99	14.50
30.16	2.96	28.76
31.34	2.85	36.87
34.52	2.59	14.85
35.56	2.52	11.46
37.72	2.38	9.54
38.42	2.34	14.64
47.92	1.89	10.18

[實施例 10]

合成釩矽酸鹽 VSH-3

為合成 VSH-3，製備含有 Na_2SiO_3 、 V_2O_5 、 H_2SO_4 、 KOH 、 EtOH 及 DDW 之反應混合物凝膠。合成凝膠

($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{KF}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 5.35:1.00:3.25:1.3:4.6:1.2:8:365。

將 Na_2SiO_3 (約 6.1 g, 約 17 wt%至約 19 wt% Na_2O 及約 35 wt%至約 38 wt% SiO_2) 及 Ludox (約 5.5 g) 溶解於 DDW (約 40 g) 中。在攪拌下將含有 KOH (約 6 g) 溶解於 DDW (約 40 g) 中之 KOH 溶液添加至上述溶液中, 且劇烈攪拌溶液約 1 小時以水解 Na_2SiO_3 , 且由此製得第一溶液。

為獨立製備釩源, 在 25 ml 圓底燒瓶中將 V_2O_5 (約 2.5 g)、 H_2SO_4 (約 4.6 g)、EtOH (約 5 g) 及 DDW (約 10 g) 混合在一起, 製得第二溶液。

將第二溶液逐滴添加至第一溶液中, 且添加 KF 溶液, 獲得反應混合物。在室溫下老化混合物約 14 小時, 獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯高壓釜中, 且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 3 天以進行水熱反應。水熱反應後, 用水冷卻高壓釜, 且藉由離心收集 VSH-3, 且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 14(a)展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-3 之粉末 X 射線繞射光譜, 且 SEM 影像展示於圖 14(b)中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 15 中。

[表 15]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
13.80	6.41	89.25
18.10	4.89	18.11

20.18	4.39	58.45
21.32	4.16	54.43
22.44	3.95	50.03
22.58	3.93	17.28
24.30	3.65	24.39
25.36	3.50	15.63
26.60	3.34	16.83
27.06	3.29	100.00
27.88	3.19	21.41
28.72	3.10	31.57
29.68	3.00	24.98
30.70	2.90	12.69
31.46	2.84	25.90
33.66	2.66	10.52
34.62	2.58	37.52

[實施例 11]

合成釩矽酸鹽 VSH-4

為合成 VSH-4，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 CsOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Cs}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 4:1.00:2.17:4.9:200。

用水 (DDW，約 5 g) 稀釋 Ludox (約 5.5 g)，且在攪拌下添加含有 CsOH (約 15 g) 溶解於 DDW (約 19 g) 中之溶液，且攪拌混合物約 1 小時。藉由混合草酸 (約 2.5 g)、 V_2O_5 (約 1.65 g) 及 DDW (約 10 g) 來製備釩源溶液。將此兩種溶液混合在一起，且在室溫下攪拌約 16 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將其置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 36 小時以進行水熱反應。水熱反應後，藉由離心收集 VSH-4，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 15(a)展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-4 之粉末 X 射線繞射光譜，且 SEM 影像展示於圖 15(b)中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 16 中。

[表 16]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
12.24	7.22	28.48
13.16	6.72	71.89
17.28	5.12	18.44
18.08	4.90	23.96
21.88	4.05	100.00
22.46	3.95	47.30
22.94	3.87	18.32
25.70	3.46	58.47
26.16	3.40	47.05
26.22	3.39	30.36
28.98	3.07	17.19
29.42	3.03	90.59
29.96	2.98	42.16
31.92	2.80	57.59
32.88	2.72	45.42
35.10	2.55	29.74
37.64	2.38	19.82
42.80	2.11	18.92

[實施例 12]

合成釩矽酸鹽 VSH-9

為合成 VSH-9，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 CsCl 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CsCl}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 6.7:1.00:4.01:7.7:8.7:40:334。

用水 (DDW, 約 6 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 6.1 g, 約 17 wt% 至 19 wt% Na_2O 及約 35 wt% 至 38 wt% SiO_2)，且在攪拌下添加含有 NaOH (約 2 g) 溶解於 DDW (約 7 g) 中之溶液，

且攪拌混合物約 1 小時。藉由混合 V_2O_5 (約 1 g)、草酸 (約 2.85 g) 及 DDW (約 10 g) 來製備釩源溶液。將此兩種溶液混合在一起，且在約 1 小時後，添加 CsCl (約 8 g) 溶解於 DDW (約 10 g) 及 EtOH (約 10 g) 中之溶液，獲得反應混合物。最後在室溫下老化反應混合物約 16 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。接著，將反應混合物凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將其置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 36 小時以進行水熱反應。水熱反應後，藉由離心收集 VSH-9，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 16(a) 展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-9 之粉末 X 射線繞射光譜，且 SEM 影像展示於圖 16(b) 中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 17 中。

[表 17]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
8.46	10.44	44.24
10.96	8.06	18.75
12.04	7.34	11.24
12.98	6.81	19.77
15.52	5.70	13.74
17.06	5.19	20.71
17.78	4.98	19.27
20.32	4.36	47.85
21.52	4.12	32.40
22.10	4.02	10.61
22.26	3.99	14.53
24.32	3.65	10.18
25.30	3.51	20.33
25.76	3.45	100.00
26.18	3.40	14.32
27.68	3.22	16.75
28.94	3.08	42.48
29.50	3.02	21.27

30.62	2.91	26.55
32.36	2.76	13.01
33.50	2.67	15.02
34.18	2.62	10.23
34.90	2.56	16.41
36.14	2.48	6.49
36.78	2.44	9.57
37.08	2.42	12.83
38.58	2.33	7.32
39.16	2.29	14.51
39.76	2.26	9.19
40.74	2.21	6.55
43.02	2.10	9.40
43.62	2.07	11.78
44.28	2.04	8.41

[實施例 13]

合成釩矽酸鹽 VSH-12

為合成 VSH-12，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 CsOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Cs}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 6.7:1.00:4:4.8:330。

用水 (DDW，約 5 g) 稀釋 Ludox (約 5.5 g)，且在攪拌下添加 CsOH (約 9 g) 溶解於 DDW (約 18 g) 中之溶液，且攪拌混合物約 1 小時，獲得第一溶液。藉由混合草酸 (約 2.75 g)、 V_2O_5 (約 1 g) 及 DDW (約 10 g) 來製備含有釩源之第二溶液。接著，將第一溶液與第二溶液混合，獲得反應混合物。最後在室溫下老化反應混合物約 16 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將其置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 48 小時以進行水熱反應。水熱反應後，藉由離心收集 VSH-12，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾

燥約1小時。

圖 17(a)展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-12 之粉末 X 射線繞射光譜，且 SEM 影像展示於圖 17(b)中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 18 中。

[表 18]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.42	11.91	42.97
11.18	7.90	34.17
12.20	7.24	43.69
13.16	6.77	79.99
13.86	6.38	29.91
16.82	5.26	27.94
17.30	5.12	36.80
18.04	4.91	31.38
21.86	4.06	100.00
22.48	3.95	66.38
22.60	3.93	32.75
23.70	3.75	27.12
24.72	3.59	42.97
25.30	3.51	46.42
25.70	3.46	70.80
26.14	3.40	60.14
26.58	3.35	46.09
27.32	3.26	31.27
29.20	3.05	33.62
29.40	3.03	92.40
29.96	2.98	48.22
30.50	2.92	28.38
31.50	2.83	38.11
31.94	2.79	75.78
32.88	2.72	64.46
34.74	2.58	27.94
35.12	2.55	50.63
37.38	2.40	30.29
37.66	2.38	31.77
42.80	2.11	27.45

[實施例 14]

合成釩矽酸鹽 VSH-13

為合成 VSH-13，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 NaCl 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{NaCl}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 7.4:1.00:4.01:8.1:13.5:44:350。

用水 (DDW, 約 12 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 12.2 g, 約 17 wt% 至約 19 wt% Na_2O 及約 35 wt% 至約 38 wt% SiO_2)，且在攪拌下添加 NaOH (約 3.6 g) 溶解於 DDW (約 10 g) 中之溶液，且攪拌混合物約 1 小時。藉由混合 V_2O_5 (約 2 g)、草酸 (約 5 g) 及 DDW (約 20 g) 來製備釩源。將此兩種溶液混合在一起，且分別添加 NaCl (約 8 g) 溶解於 DDW (約 20 g) 及 EtOH (20 g) 中之溶液，獲得反應混合物。最後在室溫下老化反應混合物約 16 小時且轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將其置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 72 小時以進行水熱反應。水熱反應後，藉由離心收集 VSH-13 晶體，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 18(a)及 18(b)分別展示根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-13 之粉末 X 射線繞射光譜及 IR 光譜，且 SEM 影像展示於圖 18(c)中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 19 中。

[表 19]

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
10.44	8.46	100.00
12.88	6.86	7.15
17.86	4.96	6.24
20.56	4.31	5.62

22.20	4.00	4.99
24.74	3.59	14.74
27.10	3.28	11.42
30.22	2.95	5.71
31.82	2.81	5.76
32.24	2.77	5.56
34.48	2.59	4.01

[實施例 15]

合成釩矽酸鹽 VSH-16

為合成 VSH-16，製備含有 SiO_2 、 V_2O_5 、草酸、 NaOH 、 NaCl 、 EtOH 及 H_2O 之反應混合物凝膠。合成凝膠 ($\text{SiO}_2:\text{V}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{NaCl}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$) 之莫耳比為 6.07:1.00:3.26:6.6:11:36:285。

用去離子水 (DDW, 約 12 g) 稀釋 Na_2SiO_3 (約 12.2 g) 溶液。在劇烈攪拌下，向此溶液中添加含有 NaOH (約 3.6 g) 溶解於 DDW (約 15 g) 中之 NaOH 溶液及 NaCl (約 8 g) 溶解於 DDW (約 15 g) 中之溶液。為獨立製備釩源溶液，將 V_2O_5 (約 2.2 g)、草酸 (約 5 g) 及 DDW (約 20 g) 混合在一起。將此兩種溶液混合在一起，且在約 30 分鐘後添加 EtOH (約 20 g)，獲得反應混合物，且最後在室溫下老化混合物約 14 小時，獲得呈凝膠形式之反應混合物。將凝膠轉移至 50 ml 鐵氟龍內襯不鏽鋼高壓釜中，且在靜態條件下將高壓釜置於約 220°C 之預熱烘箱中維持約 72 小時以進行水熱反應。水熱反應後，在室溫下冷卻高壓釜，且藉由離心收集 VSH-16，且用大量 DDW 洗滌並在約 100°C 下乾燥約 1 小時。

圖 19(a)及 19(b)分別展示根據本實施例獲得之釩矽酸

鹽 VSH-16 之粉末 X 射線繞射光譜及 IR 光譜，且 SEM 影像展示於圖 19(c)中。對粉末 X 射線繞射峰之分析可見於下表 20 中。如圖 19(c)中 SEM 影像所示，根據本實施例獲得之釩矽酸鹽 VSH-16 具有極佳結晶特性。

然而，當根據美國休斯頓大學（Houston University, USA）進行之習知合成方法來合成 VSH-16 作為比較實施例時，如自圖 20 之 SEM 影像可見，無法獲得純晶體。

[表 20]

2θ	d/Å	相對強度
11.17	7.91	56.96
11.50	7.68	27.43
11.75	7.52	21.65
16.84	5.26	43.63
17.37	5.10	12.16
19.44	4.56	3.96
20.45	4.33	18.43
22.17	4.00	8.66
23.98	3.70	5.80
25.74	3.45	16.11
26.98	3.30	10.22
27.60	3.22	100.00
31.11	2.87	29.41
31.39	2.84	38.98
32.64	2.74	11.10
33.05	2.70	11.49
33.52	2.67	29.06
34.36	2.60	17.23
34.84	2.57	7.14
36.76	2.44	6.52
39.14	2.29	8.10
41.60	2.16	8.07
42.92	2.10	11.77
49.85	1.82	6.05

[實施例 16]

釩矽酸鹽 SVS-3 之氧化衍生物

使用上述實施例 3 中製備之 V^{IV} 釩矽酸鹽 SVS-3 及氧化劑（含 Br_2 之 CCl_4 ），藉由使上述 SVS-3 樣品中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子而製備含有 V^{5+} 離子且具有 SVS-3 結構之新穎釩矽酸鹽。使用 EXAFS（延伸 X 射線吸收精細結構）、ESR（電子自旋共振）及 SQUID（超導量子干涉裝置）分析 SVS-3 樣品中之 V^{4+} 離子向 V^{5+} 離子之氧化。根據如圖 24 中所示之 EXAFS 分析資料，當 SVS-3 樣品中 50% 或 100% 之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子時，EXAFS 峰值點變化，此情況自圖 24(b) 之 EXAFS 資料清楚可見，圖 24(b) 為圖 24(a) 中所示之 EXAFS 峰的放大圖。此外，自圖 25(a) 中所示之 ESR 及圖 25(b) 中所示之 SQUID 分析資料清楚可見 SVS-3 樣品中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子。根據圖 25(b) 中所示之 SQUID 資料可見， V^{IV} 釩矽酸鹽 SVS-3 之磁矩（m）為約 1.73 BM；且 V^V 釩矽酸鹽 SVS-3 不具有磁化率值，但當 SVS-3 樣品中 50% 之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子時，其具有獨特的磁化率值。

<實施例與比較實施例之比較>

即使使用 V_2O_5 （ V^{5+} 源）替代習知方法中所用之 $VOSO_4$ （ V^{4+} 源），仍容易自用於實驗程序的含有 Na_2SiO_3 、 V_2O_5 、KOH、還原劑（草酸及乙醇）、DDW（去離子蒸餾水）及（必要時） H_2SO_4 之反應混合物凝膠獲得具有極佳結晶特性之新穎釩矽酸鹽及 AM-6-(Y)。根據上文所述之本發明方法，可容易且有效地製備上述實施例 1 至 7 中所述之新穎釩矽酸鹽以及先前已知之釩矽酸鹽。

為進行比較，亦製備 AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA 及

AM-6-(S)-NH₃。AM-6-(Y)之 X 射線粉末繞射圖案確認其 ETS-10 結構，且顯示，不同於 AM-6-(RA)，其未受諸如石英之雜質污染（圖 8）。如圖 9 中所描繪，AM-6-(Y)晶體之掃描電子顯微鏡（SEM）影像（圖 9(a)）顯示該等晶體採用平均 a/c 比率為約 1.38 之典型截角八面體形狀，其表面極平滑。相比之下，AM-6-(RA)之典型 a/c 比率為約 0.8 且許多晶體具有粗糙破裂面（圖 9(b)）。AM-6-(S)-TMA 之晶體形狀不規則且表面極粗糙（圖 9(c)）。圖 10 中 AM-6-(Y)之穿透式電子顯微鏡（TEM）影像進一步確認其 AM-6 結構且揭示其具有缺陷且為多晶型物 A 與 B 之混合物。

AM-6-(Y)、AM-6-(RA)及 AM-6-(S)-TMA 之平均產率分別為約 84%、約 49%及約 48%（以鈳量計），強調了根據本發明合成 AM-6-(Y)之程序更經濟，原因不僅在於其使用更便宜之 V₂O₅ 作為鈳源，而且在於其得到更高產率。此外，合成 AM-6-(Y)所需之反應時段在約 220°C 下僅為約 20 小時，比合成 AM-6-(RA)及 AM-6-(S)-TMA 之平均反應時段（>3 天）短得多。

使用空氣作為洗提氣體對原始 AM-6 樣品之熱解重量分析（TGA）揭示，在達到約 500°C 之前持續失水且 AM-6-(S)-TMA 確實含有有機模板。在 AM-6-(RA)之狀況下，在約 100°C 至約 250°C 之溫度範圍內之失水量高於 AM-6-(Y)之失水量，如同 ETS-10 之 TGA 曲線一般。此間接指示其中存在 ETS-10 核。藉由氮吸附所量測之原始 AM-6-(Y)、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)-NH₃ 之

BET 表面積分別為 395、417、81 及 296 m^2g^{-1} 。AM-6-(S)-TMA 之極小表面積指示大多數孔隙被 TMA^+ 離子阻斷。與 AM-6-(Y) 及 AM-6-(RA) 之表面積相比，AM-6-(S)- NH_3 之表面積大量減小，此進一步指示在用 NH_3 移除 TMA^+ 之後，AM-6-(S)- NH_3 之結構部分受損。AM-6-(RA) 之 N_2 吸附等溫線進一步顯示樣品中存在間隙孔。由於在 ETS-10 核與 AM-6 殼之間的界面處 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ 量子線易斷裂成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{OH}$ 及 $\text{HO}-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ 鏈，故間隙孔可能形成於 ETS-10 核與 AM-6 殼之間。該等間隙孔之存在似乎為造成 AM-6-(RA) 之表面積稍大於 AM-6-(Y) 之表面積的原因。

分別使用相應鹽之各 1 M 溶液，分別獲得 AM-6-(Y)、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA 及 AM-6-(S)- NH_3 之各種陽離子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Zn^{2+}) 的離子交換度。離子交換在室溫下進行約 150 分鐘且重複三次。重複三次之後，AM-6-(Y)、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)- NH_3 之離子交換度分別為約 80% 至約 99%、約 70% 至約 94%、約 6% 至約 26% 及約 60% 至約 77%。因此，離子交換度按以下次序增加：AM-6-(Y) > AM-6-(RA) > AM-6-(S)- NH_3 >> AM-6-(S)-TMA。此結果顯示 AM-6-(S)-TMA 中之 TMA^+ 離子顯著阻礙原始金屬陽離子與其他陽離子之離子交換，從而顯示 TMA^+ 離子阻斷 AM-6 通道且藉由熱 NH_3 處理來移除 TMA^+ 離子不會產生未受損之 AM-6。

在圖 21a 中比較原始 ETS-10、AM-6-(RA)、

AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)-NH₃ 及 AM-6-(Y)之拉曼光譜 (Raman spectrum)。AM-6-(Y)在約 871 cm⁻¹ 處展示 V-O-V 之縱向伸縮振動，其與 AM-6-(RA)及 AM-6-(S)-TMA 在約 869 cm⁻¹ 處出現之縱向伸縮振動相比稍微藍移。稍微藍移歸因於 AM-6-(Y)之 K⁺/Na⁺ 比率高於 AM-6-(RA) 及 AM-6-(S)-TMA 之 K⁺/Na⁺ 比率(參見參考文獻 14)。除 V-O-V 之縱向伸縮振動以外，AM-6-(RA)之拉曼光譜亦在約 724 cm⁻¹ 處始終展示 Ti-O-Ti 縱向伸縮振動。AM-6-(S)-TMA 之拉曼光譜在約 756 cm⁻¹ 處展示因 TMA⁺而產生之額外弱拉曼譜帶 (Raman band)。不同於其他 AM-6 樣品，AM-6-(S)-NH₃ 不展示 V-O-V 伸縮譜帶，指示所有 V-O-V 量子線在 TMA⁺ 移除過程中皆遭破壞 (圖 21a)。本發明者發現，甚至在約 300°C 下用 NH₃ 處理約 45 分鐘 (而非在約 350°C 下處理約 3 小時) 即足以破壞所有 V-O-V 量子線。在真空下之熱穩定性測試揭示 V-O-V 量子線在約 180°C 下開始分解 (圖 21b)，指示 AM-6 中之 V-O-V 量子線與 ETS-10 中在約 250°C 下開始分解之 Ti-O-Ti 量子線相比熱穩定性較低 (參見參考文獻 14)。

基於單位晶胞式 ($M_2^I VSi_5O_{13} \cdot xH_2O$)，理想 AM-6 中各 V 原子之氧化態應為 +4。此意謂各釩原子應具有一個未配對電子，且因此理論原子磁矩 (μ) 應為約 1.73 BM (圖 21(c))。AM-6-(Y) 所量測之 μ 為約 1.76 BM，而 AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA 及 AM-6-(S)-NH₃ 之 μ 分別為約 1.47 BM、約 1.52 BM 及約 1.30 BM。此結果亦指示儘管 AM-6-(Y) 中大多

數釩原子以+4 氧化態存在，但其他 AM-6 樣品中釩離子之實質性部分以+5 氧化態存在（參見參考文獻 18 至 20）。然而，AM-6 樣品之 ESR 光譜看似皆相同，指示 ESR 並非區分 V-O-V 鏈之純度的適當方式。原始 AM-6 樣品之 TGA 資料進一步揭示重量增加始於約 470°C 與約 520°C 之間。由於 ETS-10 不會發生重量增加，故上述重量增加係由於 V^{4+} 氧化成 V^{5+} 而發生。

在圖 22a 中比較四種原始 AM-6 樣品及 ETS-10 之紫外-可見光譜。各光譜由紫外區中之強吸收譜帶及可見區與紅外區中之相對較弱吸收譜帶構成。AM-6-(S)-TMA、AM-6-(S)-NH₃、AM-6-(Y)、AM-6-(RA) 及 ETS-10 在紫外區中之吸收最大值 ($\lambda_{\max}$) 分別為 218 nm、219 nm、247 nm、280 nm 及 285 nm。

光譜分析之細節有待未來進行研究。儘管如此，紫外區光譜之比較再次顯示 AM-6-(RA) 含有 ETS-10 晶種（圖 22a）。自 AM-6-(S)-TMA 至 AM-6-(S)-NH₃ 之尾吸收發生較大紅移指示在用熱 NH₃ 移除 TMA⁺ 離子期間 VO₃²⁻ 量子線受損。

在乾燥狀態中分別與 K⁺、Na⁺、Ba²⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺ 及 Zn²⁺ 交換之一系列 AM-6-(Y) 的電子吸收光譜揭示以下實情：紫外區吸收譜帶之 $\lambda_{\max}$ 及譜帶間隙能 (E_g ，利用各吸收光譜之拐點估算) 在相對陽離子之電負性增加時逐漸紅移（圖 22b）（參見參考文獻 22）。

上述結果已證實 AM-6-(Y) 在以下各個方面確實為理想

的：平滑表面、無 ETS-10 晶種、無阻斷孔隙的 TMA^+ 離子、所有 V 原子皆處於 +4 氧化態，及高品質 $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 量子線。此為研究 $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ 量子線之電子躍遷性質提供獨有的機會（圖 23）。

此外，就構架氧之桑德森氏部分電荷（Sanderson's partial charge） $\delta(\text{O}_f)$ 而言， λ_{max} 之吸收能與 E_g 顯示線性關係（圖 22c）。此結果揭示令人極感興趣之實情：紫外區譜帶因 V^{4+} 至 O^{2-} 電荷轉移（CT）或金屬至配位體電荷轉移（下文稱作「MLCT」）而發生，與先前指定情況（LMCT）（參見參考文獻 18）及鈦酸鹽量子線之情況（參見參考文獻 14 至 16）相反。本發明者咸信，此為證實氧化物分子篩中 MLCT 相互作用之第一實施例。AM-6-(RA) 及 AM-6-(S)- NH_3 亦顯示相同趨勢。

不同於紫外區譜帶，可見（2.1 eV）及近紅外（1.1 eV）譜帶關於各種相對陽離子之位置不會偏移，除非陽離子為 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} （圖 22d）。此結果指示該等譜帶因 V^{4+} 之 d-d 躍遷而出現，與先前指定情況（LMCT）（參見參考文獻 18）相反。假定 $-\text{O}-\text{V}^{4+}(\text{O})_4-\text{O}-$ 結構採用如同 ETS-10 之平坦化（z 內）八面體結構（參見參考文獻 16、23 及 24），在 1.1 及 2.1 eV 下之躍遷可能分別為自 d_{xy} 至 $d_{x^2-y^2}$ 及自 d_{xy} 至 d_{z^2} 。

自 V_2O_5 合成 AM-6-(Y) 實際上相當令人感興趣，意義在於 V_2O_5 中 V 之氧化態為 5+，而 AM-6-(Y) 中所有 V 原子之氧化態為 4+。顯然，所添加之諸如酸及/或醇（如乙醇）之

還原劑充當在合成期間使 V_2O_5 之 V^{5+} 還原成 V^{4+} 之試劑。因此，根據本發明，使用便宜之含 V^{5+} 化合物（諸如 V_2O_5 ）及還原劑，可容易製備純釩矽酸鹽分子篩。根據本發明之方法，可製備上述實施例 1 至 7 中所述之新穎釩矽酸鹽以及先前已知之釩矽酸鹽。

本發明之以上描述出於說明之目的而提供，且熟習此項技術者應瞭解，在不改變本發明之技術概念及基本特徵的情況下可作出各種變更及修改。因此，顯然，上文所述之具體實例在各個方面皆為說明性的且不限制本發明。

本發明之範疇由以下申請專利範圍而非具體實例之詳細描述來界定。應瞭解，自申請專利範圍及其等效物之含義及範疇所想到的所有修改及具體實例皆納入本發明之範疇內。

[參考文獻]

[1] L. Venkataraman, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 5334-5337。

[2] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 1018-1025。

[3] J. H. Golden, F. J. DiSalvo, J. M. J. Frehet, J. Silcox, M. Thomas, J. Elman, *Science* 1996, 273, 782-784。

[4] J. H. Golden, H. Deng, F. J. DiSalvo, J. M. J. Frehet, P. M. Thompson, *Science* 1995, 268, 1463-1466。

[5] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* 2003, 15, 353-389。

[6] S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, *Nature Mater.* 2003, 2, 155-158 .

[7] L.-S. Li, J. Hu, W. Yang, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* 2001, 1, 349-351 .

[8] S. P. Ahrenkiel, O. I. Miedaner, C. J. Curtis, J. M. Nedeljkovic A. J. Nozic, *Nano Lett.* 2003, 3, 833-837 .

[9] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, *Nature Mater.* 2003, 2, 517-520 .

[10] N. C. Jeong, M. H. Lee, K. B. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5868-5872 .

[11] S. M. Kuznicki, 美國專利 1989, 第 4853202 號 .

[12] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* 1994, 367, 347-351 .

[13] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, P. J. O. Malley, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Philos. Mag. B* 1995, 71, 813-841 .

[14] N. C. Jeong, Y. J. Lee, J.-H. Park, H. Lim, C.-H. Shin, H. Cheong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 13080-13092 .

[15] E. Borello, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, C. O. Arean, *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 2319-2321 .

[16] A. Damin, F. X. L. Xamena, C. Lamberti, B. Civalleri, C. M. Z.-Wilson, A. Zecchina, *J. Phys. Chem.B*,

2004, 108, 1328-1336。

[17] J.Rocha, P. Brandao, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson, O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 100-102。

[18] A. M. Shough, R. F. Lobo, D. J. Doren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 5096-5104。

[19] M. J. Nash, S. Rykov, R. F. Lobo, D. J. Doren, I. Wachs, *J. Phys, Chem. C* 2007, 111, 7029-7037。

[20] A. M. Shough, D. J. Doren, M. Nash, R. F. Lobo, *J. Phys, Chem. C* 2007, 111, 1776-1782。

[21] M. N. Ismail, N. D. Fraiman, D. M. C. Jr, G. Gursoy, E. Viveiros, O. Ozkanat, J. Ji, R. J. Willey, J. Warzywoda, A. Sacco Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 120, 454-459。

[22] 陽離子之桑德森氏電負性分別為 K^+ : 0.445; Na^+ : 0.560; Ba^{2+} : 0.651; Sr^{2+} : 0.721; Ca^{2+} : 0.946; Mg^{2+} : 1.318; Pb^{2+} : 1.900; Cd^{2+} : 1.978 及 Zn^{2+} : 2.223。Sanderson, R. T, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2259-2261。

[23] X. Wang, A. J. Jacobson *Chem. Comm.* 1999, 973-974。

[24] C. Prestipino, P. L. Solari, C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13132-13137。

[25] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2044-2047。

[26] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*,

2002, 124, 7812-7820。

[27] X. Wang, L. Liu, A. J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 113, 2232-2234。

[28] P. Brandao, A. Philippou, N. Hanif, P. R. -Claro, A. Ferreira, M. W. Anderson, J. Rocha, *Chem. Mater.* 2002, 14, 1053-1057。

[29] C.-Y. Li, C.-Y. Hsieh, H.-M. Lin, H.-M. Kao, K. W. Lii, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 4206-4210。

【圖式簡單說明】

圖 1 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-1 之(a)粉末 X 射線繞射光譜、(b) IR 光譜及(c) SEM 影像；

圖 2 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-2 之(a)粉末 X 射線繞射光譜、(b) IR 光譜及(c) SEM 影像；

圖 3 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-3 的立方體形、截角立方體形及磚形晶體中之每一者之(a)粉末 X 射線繞射光譜、(b) IR 光譜（立方體形）、(c) IR 光譜（截角立方體形）及(d) IR 光譜（磚形）；

圖 4 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-3 之(a)立方體形晶體、(b)截角立方體形晶體及(c)磚形晶體的 SEM 影像；

圖 5 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-X 之(a)粉末 X 射線繞射光譜及(b)SEM 影像；

圖 6 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-Y 之(a)粉末 X 射線繞射光譜及(b) SEM 影像；

圖 7 提供根據本發明之一個實施例之釩矽酸鹽分子篩 SVS-Z 之(a)粉末 X 射線繞射光譜及(b) SEM 影像；

圖 8 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 AM-6-(Y)之(a)粉末 X 射線繞射光譜及(b) IR 光譜；

圖 9 提供(a)根據本發明之實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 AM-6-(Y)之 SEM 影像，(b)作為比較樣品製備之釩矽酸鹽分子篩 AM-6-(RA)之 SEM 影像，及(c)作為比較樣品製備之釩矽酸鹽分子篩 AM-6-(S)-TMA 之 SEM 影像；

圖 10 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 AM-6-(Y)沿著(a) [110]及(b) [001]方向之 TEM 影像；

圖 11 提供作為比較樣品製備之 3 μm 釩矽酸鹽分子篩 AM-6-(RA)之(a)粉末 X 射線繞射圖案及(b) IR 光譜；

圖 12 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-1 之(a)粉末 X 射線繞射圖案、(b) IR 光譜及(c) SEM 影像；

圖 13 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-2 之(a)粉末 X 射線繞射圖案、(b) IR 光譜及(c) SEM 影像；

圖 14 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-3 之(a)粉末 X 射線繞射圖案及(b) SEM 影像；

圖 15 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-4 之(a)粉末 X 射線繞射圖案及(b) SEM 影像；

圖 16 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-9 之 (a) 粉末 X 射線繞射圖案及 (b) SEM 影像；

圖 17 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-12 之 (a) 粉末 X 射線繞射圖案及 (b) SEM 影像；

圖 18 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-13 之 (a) 粉末 X 射線繞射圖案、(b) IR 光譜及 (c) SEM 影像；

圖 19 提供根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽分子篩 VSH-16 之 (a) 粉末 X 射線繞射圖案、(b) IR 光譜及 (c) SEM 影像；

圖 20 提供由習知製備方法製備之 VSH-16 之 SEM 影像；

圖 21a 至 21c 提供關於根據比較實施例製備之 ETS-10、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA 及 AM-6-(S)-NH₃ 及由本發明之一個實施例之製備方法製備的 AM-6-(Y) 之 (a) 拉曼光譜、(b) 展示 V-O-V 拉曼伸縮譜帶之強度在真空下隨著溫度增加而降低之圖、(c) 磁化率倒數 ($1/\chi$) 關於溫度之曲線；

圖 22a 至 22d 提供關於根據比較實施例製備之 ETS-10、AM-6-(RA)、AM-6-(S)-TMA 及 AM-6-(S)-NH₃ 及由本發明之一個實施例之製備方法製備的 AM-6-(Y) 之 (a) 在 1.4-6.2 eV 區中原始 AM-6 樣品之漫反射紫外-可見光譜、(b) 在 3.0-5.5 eV 區中與各種陽離子交換之 AM-6-(Y) 樣品之漫反射紫外-可見光譜、(c) 吸收最大值 (λ_{max}) 與桑德森氏部分負電荷 ($-\delta_o$) 之間的線性關係及譜帶間隙能 (E_g) 與 $-\delta_o$ 。

之間的線性關係，及(d)在 0.8-3.1 eV 區中與各種陽離子交換之 AM-6-(Y)樣品之漫反射紫外-可見光譜；

圖 23 為展示根據本發明之一個實施例製備之 AM-6-(Y)樣品之純 $V^{IV}O_3^{2-}$ 量子線的示意圖；

圖 24 提供關於根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽 SVS-3 樣品中 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子之釩矽酸鹽的(a) EXAFS 峰及(b) (a) EXAFS 峰之放大圖；及

圖 25 提供關於根據本發明之一個實施例製備之釩矽酸鹽 SVS-3 樣品中 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子之釩矽酸鹽的(a) ESR 光譜及(b)展示 SQUID 資料之圖。

【主要元件符號說明】

無

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100110962

※申請日：100.4.7

※IPC 分類：

C01B 37/60 (2006.01)

C01G 31/60 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備釩矽酸鹽分子篩的新穎方法及新穎釩矽酸鹽分子篩

NOVEL METHOD OF PREPARING VANADOSILICATE
MOLECULAR SIEVE AND NOVEL VANADOSILICATE
MOLECULAR SIEVE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備新穎釩矽酸鹽分子篩之新穎方法，及由上述方法製備之釩矽酸鹽分子篩及其衍生物。釩矽酸鹽分子篩之製備方法包括藉由使含有矽源、鹼、作為釩源之含 V^{5+} 化合物、還原劑、鹽及水之反應混合物進行水熱反應而形成釩矽酸鹽分子篩。

三、英文發明摘要：

The present disclosure relates to a novel method of preparing a novel vanadosilicate molecular sieve, and a vanadosilicate molecular sieve and their derivatives prepared by the same method. The preparing method of a vanadosilicate molecular sieve includes forming a vanadosilicate molecular sieve by a hydrothermal reaction of

a reaction mixture containing a silicon source, a base, a V^{5+} -containing compound as a vanadium source, a reducing agent, a salt and water.

法，其另外包含：

在該水熱反應之前老化該反應混合物。

12.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其包括：

製備含有該矽源、該鹼及水之第一溶液；

製備含有作為釩源之該含 V^{5+} 化合物、該還原劑及水之第二溶液；

藉由混合該第一溶液及該第二溶液以及該鹽來製備該反應混合物；及

使該反應混合物進行水熱反應以形成該釩矽酸鹽分子篩。

13.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中，在該反應混合物中，來源於該矽源之 SiO_2 :來源於該含 V^{5+} 化合物之 V_2O_5 :該還原劑:該鹼:該鹽:水 (H_2O) 之莫耳比為 4 至 10:0.1 至 1:1 至 50:1 至 20:1 至 20:30 至 450。

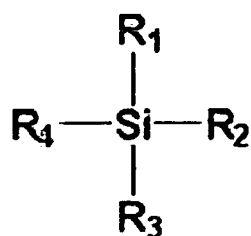
14.如申請專利範圍第 9 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中，在該反應混合物中，來源於該矽源之 SiO_2 :來源於該含 V^{5+} 化合物之 V_2O_5 :該還原劑:該酸:該鹼:該鹽:水 (H_2O) 之莫耳比為 4 至 10:0.1 至 1:1 至 50:1 至 20:1 至 20:1 至 20:30 至 450。

15.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中所形成之該釩矽酸鹽分子篩實質上不含有 V^{5+} 離子。

16.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方

法，其中該矽源包括矽酸鹽、氧化矽或以下化學式 4 所表示之矽化合物：

[化學式 4]



其中，在該化學式 4 中， R_1 至 R_4 獨立地表示氫、羥基、羧基、鹵族元素、具有 C_1 至 C_{22} 之烷基或烷氧基、芳烷基或芳基，且 R_1 至 R_4 分別包括一或多個氧、氮、硫或金屬原子。

17.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該矽源包括選自由以下組成之群的化合物：鹼金屬或鹼土金屬矽酸鹽、膠狀二氧化矽、二氧化矽水凝膠、矽酸、煙霧狀二氧化矽、原矽酸四烷基酯、氫氧化矽及其組合。

18.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該含 V^{5+} 化合物包括選自由 V_2O_5 、 VOCl_3 、 VOBr_3 、 VOF_3 、 VOI_3 、 VOSO_4 、 NaVO_3 、 Na_3VO_4 、 NH_4VO_3 及其組成之群的化合物。

19.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該鹼包括含有鹼金屬或鹼土金屬之化合物。

20.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該鹽含有鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽。

21.如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該水熱反應在 100°C 或高於 100°C 下進行。

22.一種由如申請專利範圍第 1 項至第 21 項中任一項之方法製備的釩矽酸鹽分子篩，該釩矽酸鹽分子篩具有 SiO_4 四面體與 VO_6 八面體連接之結構且實質上不含有 V^{5+} 離子。

23.如申請專利範圍第 22 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.90	14.96	54.00
12.24	7.22	22.25
12.86	6.87	6.11
17.96	4.93	4.46
20.06	4.42	38.92
24.70	3.60	100.00
25.76	3.45	30.67
27.18	3.27	21.87
28.42	3.13	5.25
29.94	2.98	8.42
31.68	2.82	4.63
35.54	2.52	16.91
36.46	2.46	6.86
36.94	2.43	3.91
38.04	2.36	4.01
40.80	2.20	2.29
43.26	2.08	2.05
46.72	1.94	2.15
48.80	1.86	5.29

24.一種釩矽酸鹽分子篩，其係藉由使如申請專利範圍第 22 項之釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子而獲得。

25.如申請專利範圍第 24 項之釩矽酸鹽分子篩，其中該釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子由氧化劑氧化成 V^{5+} 離子，該氧化劑包括有機氧化劑、無機氧化劑或其組合。

26.一種釩矽酸鹽分子篩，其具有以下通式 1 所表示之

組成， SiO_4 四面體與 VO_6 八面體連接之結構，及包括一或多個位於 5° 至 10° 範圍內之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

[通式 1]



其中，在通式 1 中，A 表示選自由鹼金屬、鹼土金屬及其組合組成之群的單價或二價金屬陽離子，且 r 為 0.5 至 3， s 為 0.5 至 2， n 為 1 至 6，且 t 為 0.1 至 2。

27. 如申請專利範圍第 26 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於 5.26° 、 5.90° 、 5.92° 、 5.98° 、 6.65° 、 7.04° 、 7.48° 、 7.60° 或 7.64° 之繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案。

28. 如申請專利範圍第 27 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.04	12.55	21.75
11.46	7.72	22.29
12.82	6.89	16.18
13.00	6.8	41.86
15.24	5.81	16.40
17.92	4.94	34.95
18.58	4.77	16.02
20.20	4.39	92.87
21.32	4.16	79.64
22.38	3.96	100.0
27.22	3.27	49.62
28.82	3.09	37.26
29.50	3.02	11.56
30.40	2.93	14.26
33.52	2.67	10.67
34.72	2.58	20.98
36.20	2.48	12.62
36.74	2.44	21.11
37.40	2.40	34.25
40.68	2.21	16.11

29. 如申請專利範圍第 27 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有

包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.26	16.78	33.01
12.08	7.32	34.67
13.48	6.56	40.88
15.90	5.56	10.17
17.18	5.15	26.74
19.32	4.59	25.78
20.18	4.39	72.12
21.26	4.17	97.82
22.34	3.97	100.00
24.36	3.65	17.42
26.42	3.37	14.37
27.20	3.27	50.85
28.82	3.09	20.71
29.58	3.01	14.13
32.86	2.72	10.12
34.28	2.61	10.71
36.66	2.44	14.16
37.36	2.42	56.83
39.28	2.29	10.27
40.64	2.21	11.12
43.98	2.05	12.33

30. 如申請專利範圍第 27 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.64	11.56	43.36
11.24	7.86	63.86
13.62	6.49	52.42
15.32	5.77	48.92
15.62	5.66	29.94
17.14	5.17	43.97
19.02	4.66	30.27
20.58	4.31	93.31
21.76	4.08	19.99
23.08	3.85	100.00
23.88	3.72	14.87
24.52	3.62	27.52
25.18	3.53	15.43
25.74	3.45	18.79
26.90	3.31	73.08
27.46	3.24	25.50
27.84	3.20	78.98
28.52	3.12	16.69
30.96	2.88	71.45
31.62	2.82	40.02

33.06	2.70	25.29
34.28	2.61	24.02
34.86	2.57	17.43
36.14	2.48	12.06
38.98	2.30	19.75
39.80	2.26	16.03
40.68	2.21	16.62
47.22	1.92	14.42

31.如申請專利範圍第 27 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.60	11.62	39.26
11.26	7.85	73.70
13.60	6.50	100.00
15.32	5.77	39.41
15.36	5.76	31.12
17.14	5.16	45.60
19.00	4.66	18.26
20.58	4.32	91.38
21.74	4.08	16.16
23.08	3.85	61.28
23.92	3.71	29.24
24.52	3.62	43.25
25.2	3.53	21.36
25.74	3.45	25.01
26.90	3.31	69.70
27.46	3.24	41.82
27.82	3.20	92.81
28.50	3.12	30.36
30.94	2.88	42.52
31.64	2.82	37.04
32.56	2.74	27.91
33.04	2.70	34.08
34.28	2.61	34.42
34.90	2.56	22.69
36.10	2.48	15.81
37.74	2.38	12.83
38.62	2.32	18.41
39.78	2.26	17.75
40.66	2.21	17.56
41.74	2.16	18.09
42.54	2.12	13.19
43.78	2.06	9.46
45.58	1.98	10.62
47.26	1.92	12.21
49.32	1.84	12.52

32.如申請專利範圍第 27 項之鈮矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.60	11.62	27.65
11.24	7.86	42.58
13.60	6.50	71.46
15.28	5.79	27.41
15.60	5.67	27.67
17.10	5.18	46.06
19.04	4.65	21.34
20.54	4.32	85.64
21.90	4.05	12.49
23.02	3.86	50.89
23.94	3.71	20.40
24.48	3.63	57.57
25.18	3.53	21.49
25.68	3.46	26.77
26.88	3.31	77.13
27.46	3.24	64.81
27.78	3.20	100.00
28.50	3.12	24.29
30.90	2.89	47.07
31.62	2.82	56.56
32.54	2.75	32.12
33.00	2.71	27.77
34.28	2.61	26.75
34.82	2.57	22.68
36.08	2.48	21.60
37.72	2.38	9.39
38.62	2.32	16.69
39.70	2.26	12.46
40.66	2.21	18.69
41.72	2.16	21.46
42.52	2.12	14.03
43.66	2.07	9.48
45.56	1.98	16.15
47.24	1.92	12.86
49.24	1.84	10.53

33.如申請專利範圍第 27 項之鈮矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
7.48	11.81	100.00
9.64	9.16	22.55
11.80	7.49	20.70
12.40	7.13	21.85

13.72	6.45	22.90
15.08	5.87	24.24
16.08	5.50	20.05
17.36	5.10	17.52
18.02	4.91	16.72
19.58	4.53	94.20
19.92	4.45	27.28
20.98	4.23	20.78
22.76	3.90	21.38
23.90	3.72	25.31
24.20	3.67	25.28
24.82	3.58	25.75
26.24	3.39	35.31
27.80	3.20	39.28
29.24	3.05	17.43
30.48	2.93	27.44
31.64	2.82	11.92
33.56	2.66	19.08
36.38	2.46	18.97

34.如申請專利範圍第 27 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
5.98	14.76	100
7.36	12.00	27.22
7.69	11.48	37.08
9.59	9.21	22.18
11.60	7.62	12.69
23.20	3.83	15.63
24.07	3.69	12.79
28.16	3.16	7.34

35.如申請專利範圍第 27 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有包括位於以下繞射角 (2θ) 處之峰的粉末 X 射線繞射圖案：

2θ	$d/\text{\AA}$	相對強度
6.65	13.28	100.00
13.35	6.62	12.16
19.70	4.50	12.57
20.25	4.38	8.56
24.80	3.58	7.64
26.35	3.37	10.13
26.95	3.30	22.53
29.85	2.99	6.60

36.如申請專利範圍第 26 項之釩矽酸鹽分子篩，其具有立方體形、截角立方體形或磚形晶體。

37.一種釩矽酸鹽分子篩，其係藉由使用氧化劑使如申請專利範圍第 26 項至第 36 項中任一項之釩矽酸鹽分子篩中之 V^{4+} 離子氧化成 V^{5+} 離子而獲得。

38.如申請專利範圍第 37 項之釩矽酸鹽分子篩，其中該氧化劑包括有機氧化劑或無機氧化劑。

八、圖式：

(如次頁)

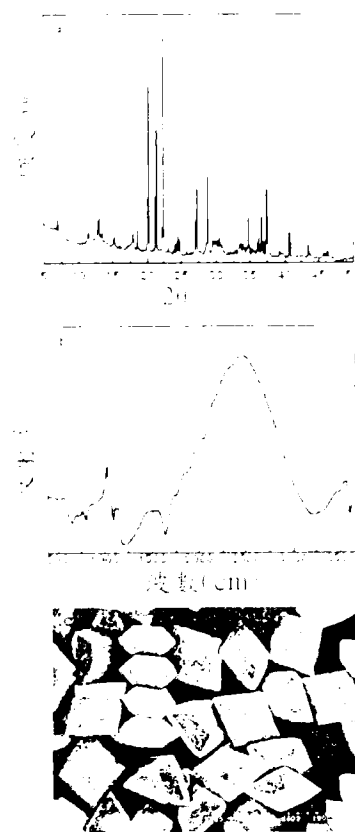


圖 1

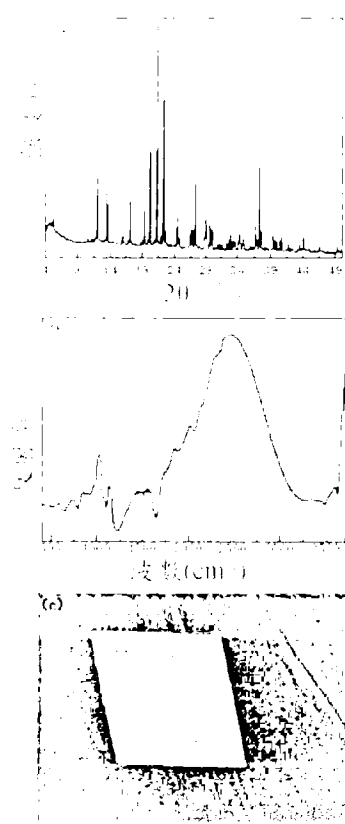


圖2

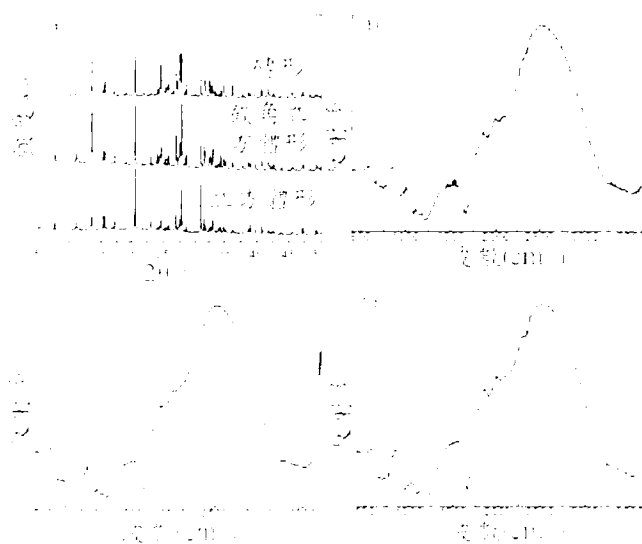


圖3

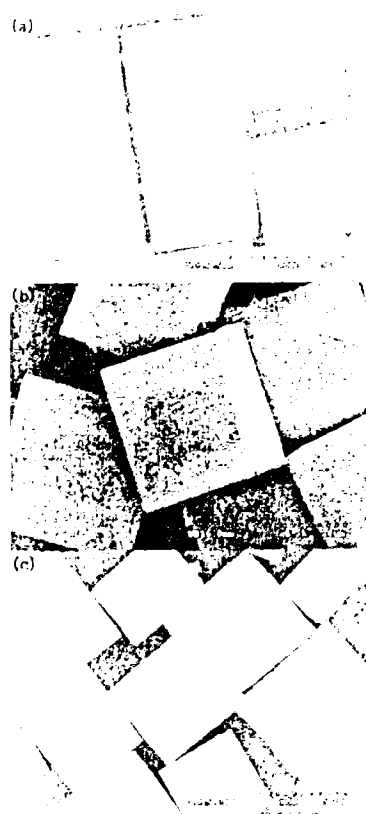
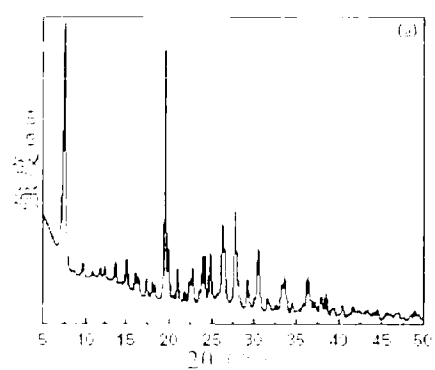


圖 4



(b)

圖 5

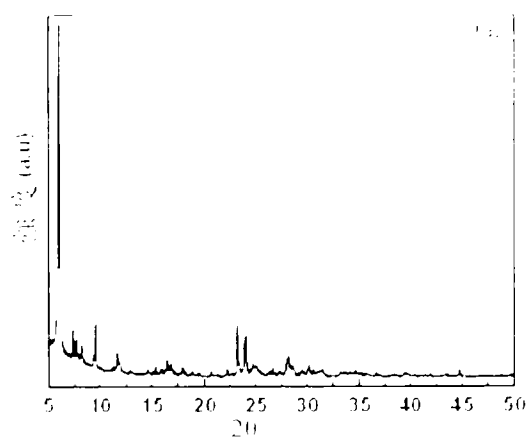


圖 6

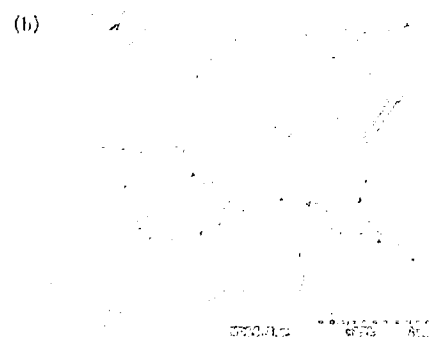
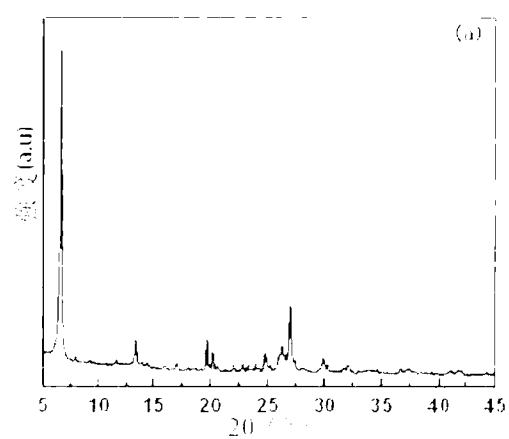


圖 7

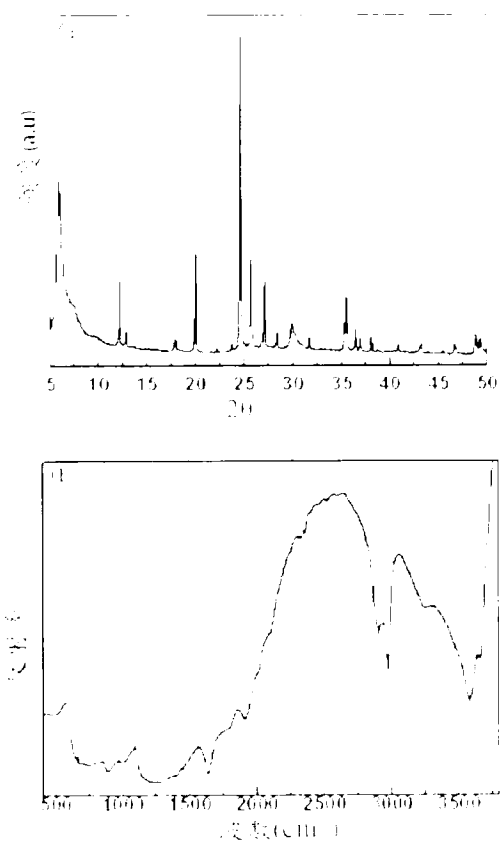


圖 8

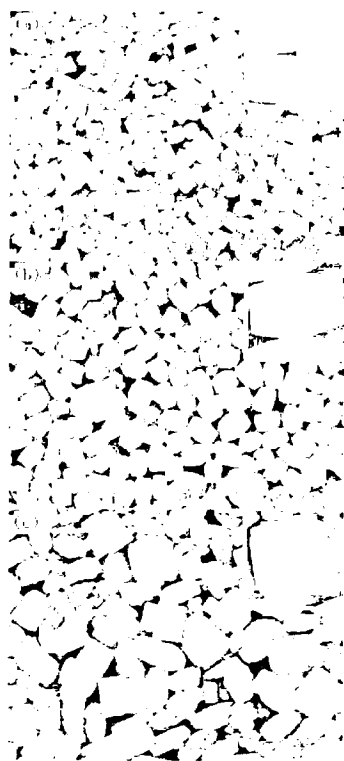


圖 9

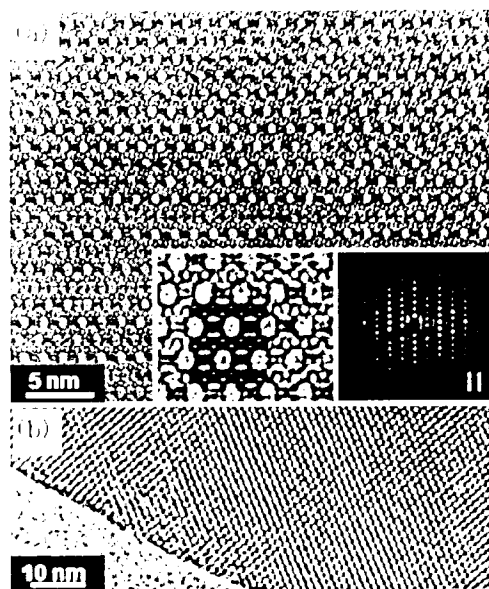


圖 10

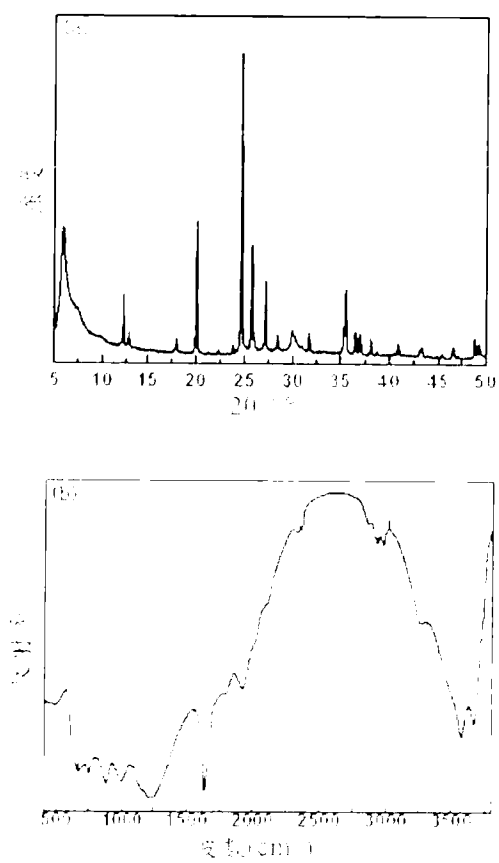


圖 11

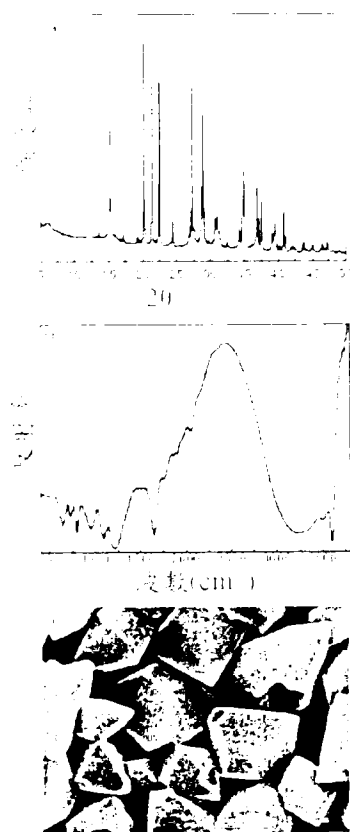


圖 12

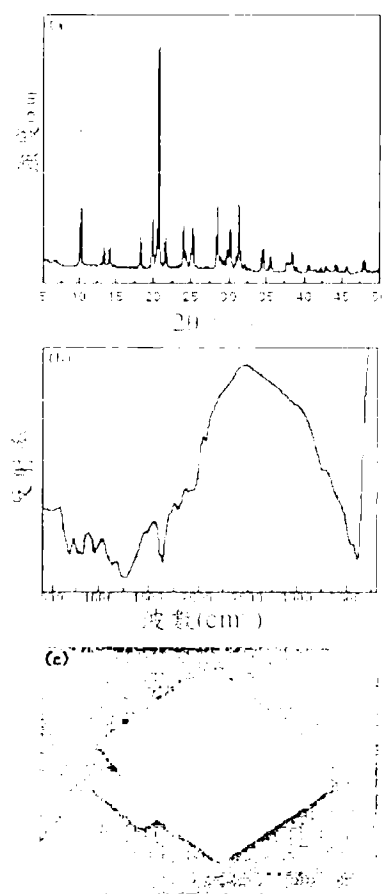


圖 13

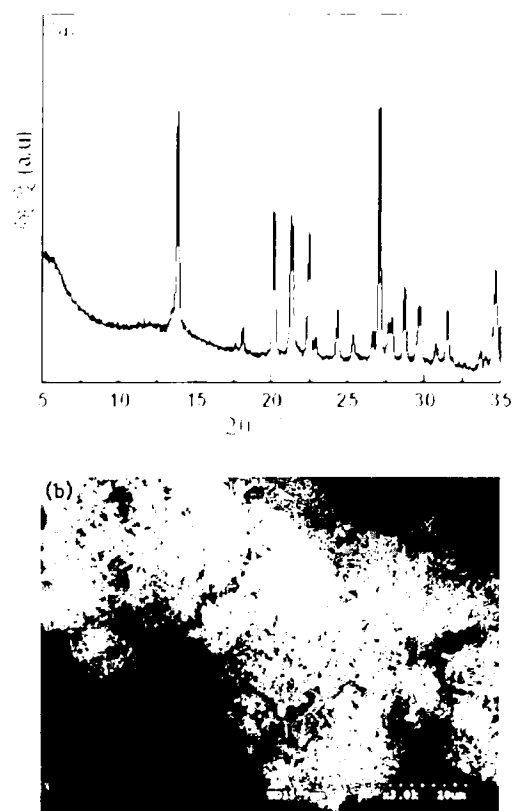


圖 14

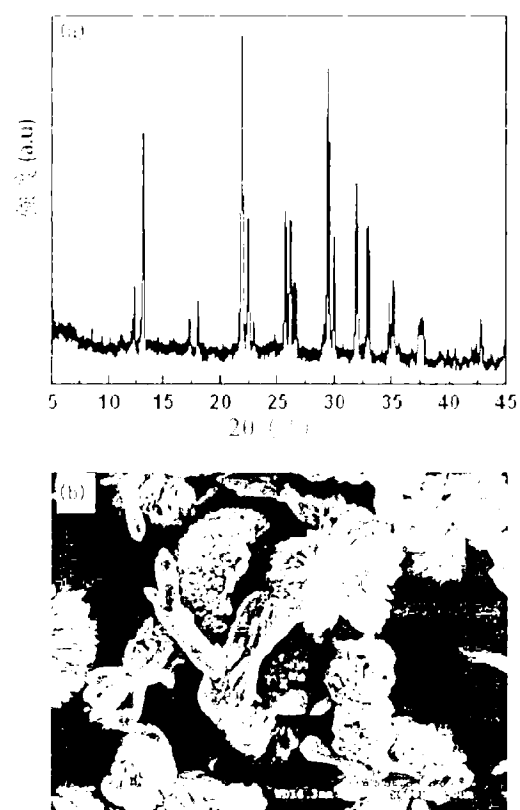


圖 15

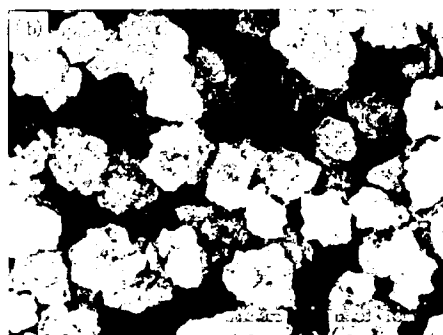
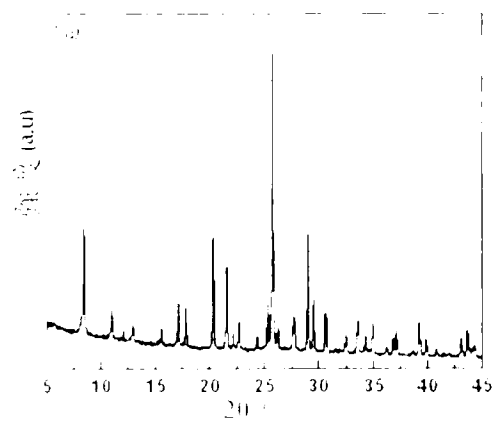


圖 16

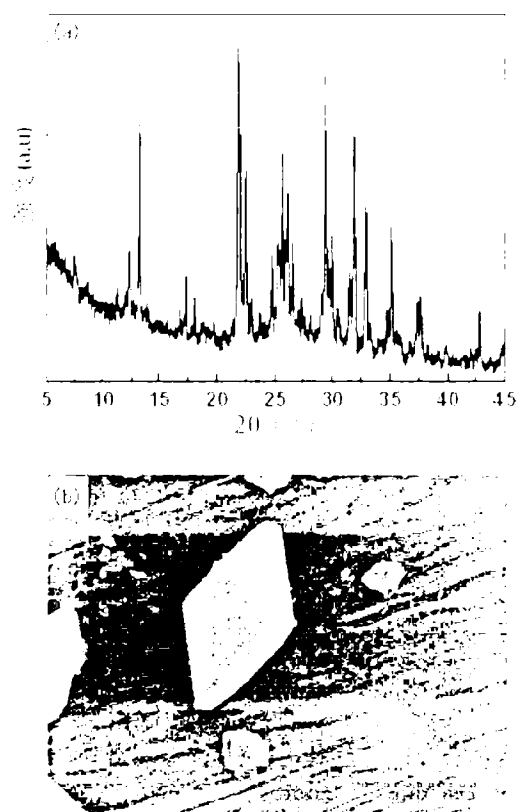


圖 17

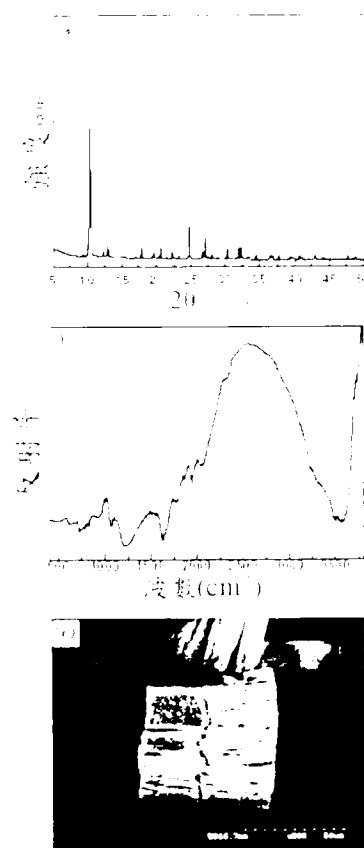


圖 18

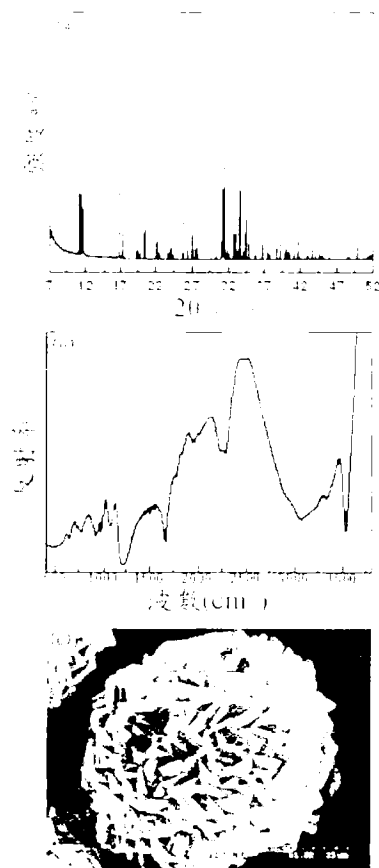


圖 19

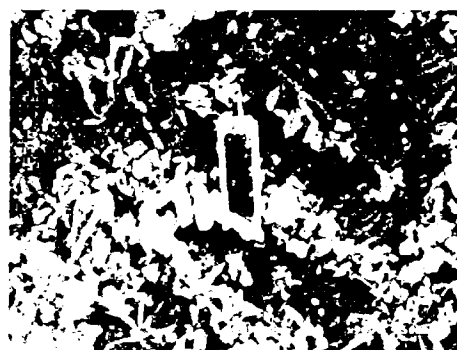


圖 20

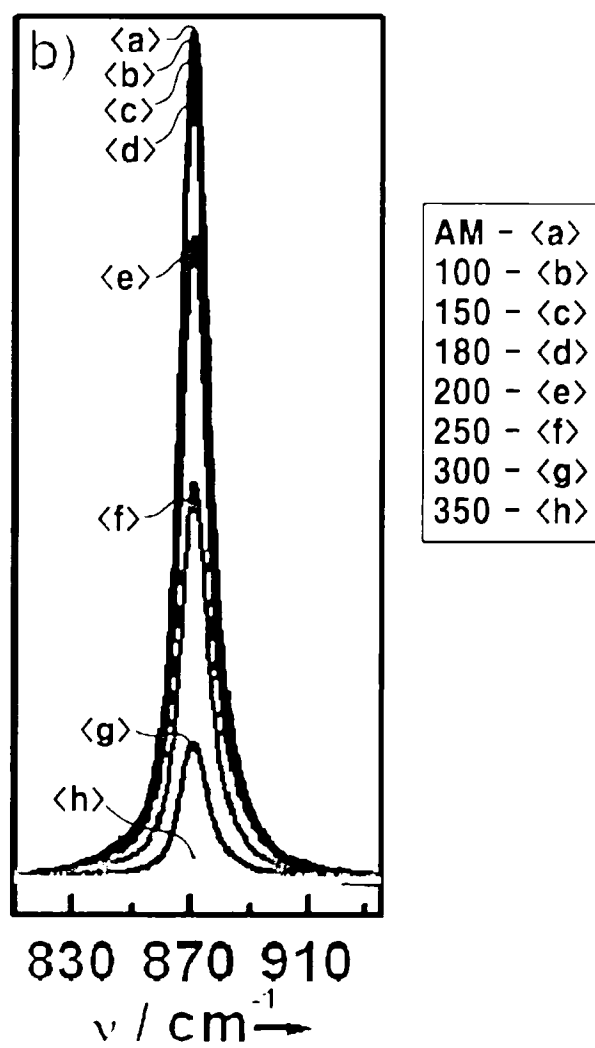


圖21b

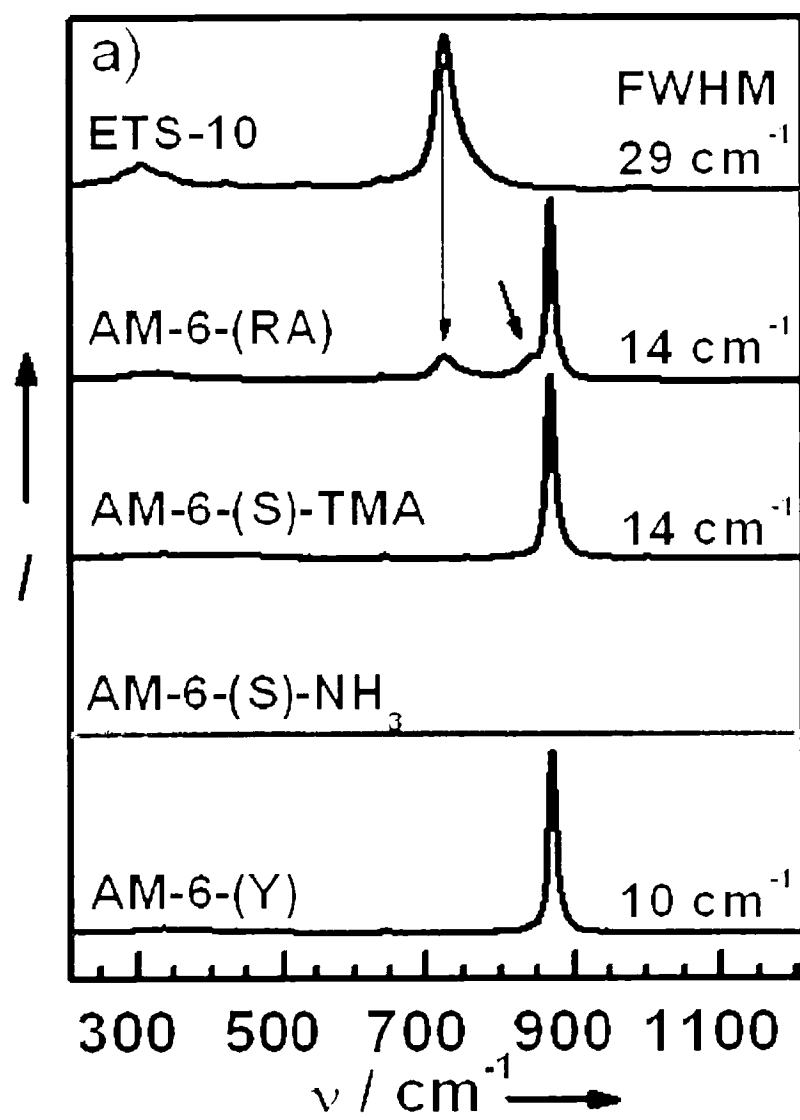


圖 21a

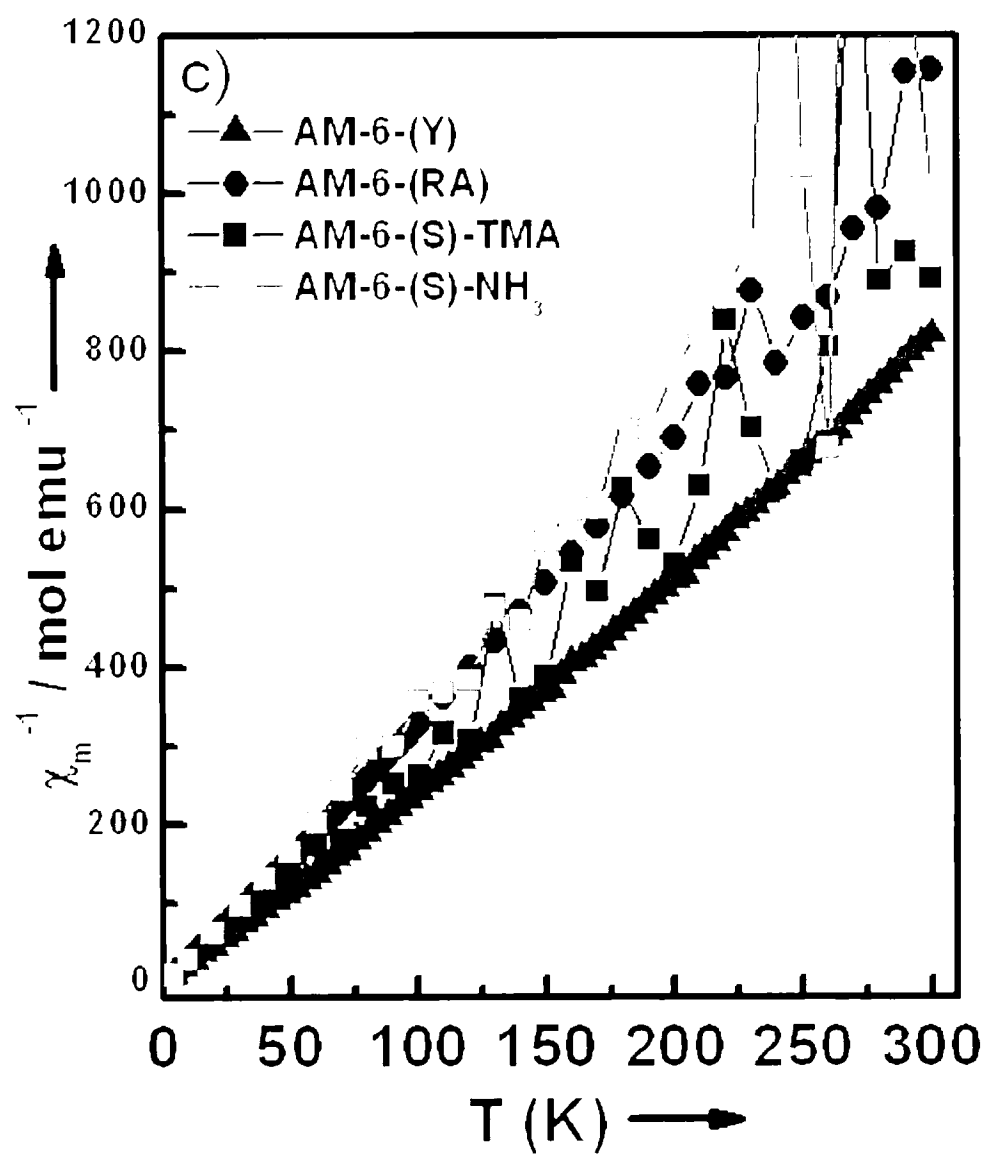


圖 21c

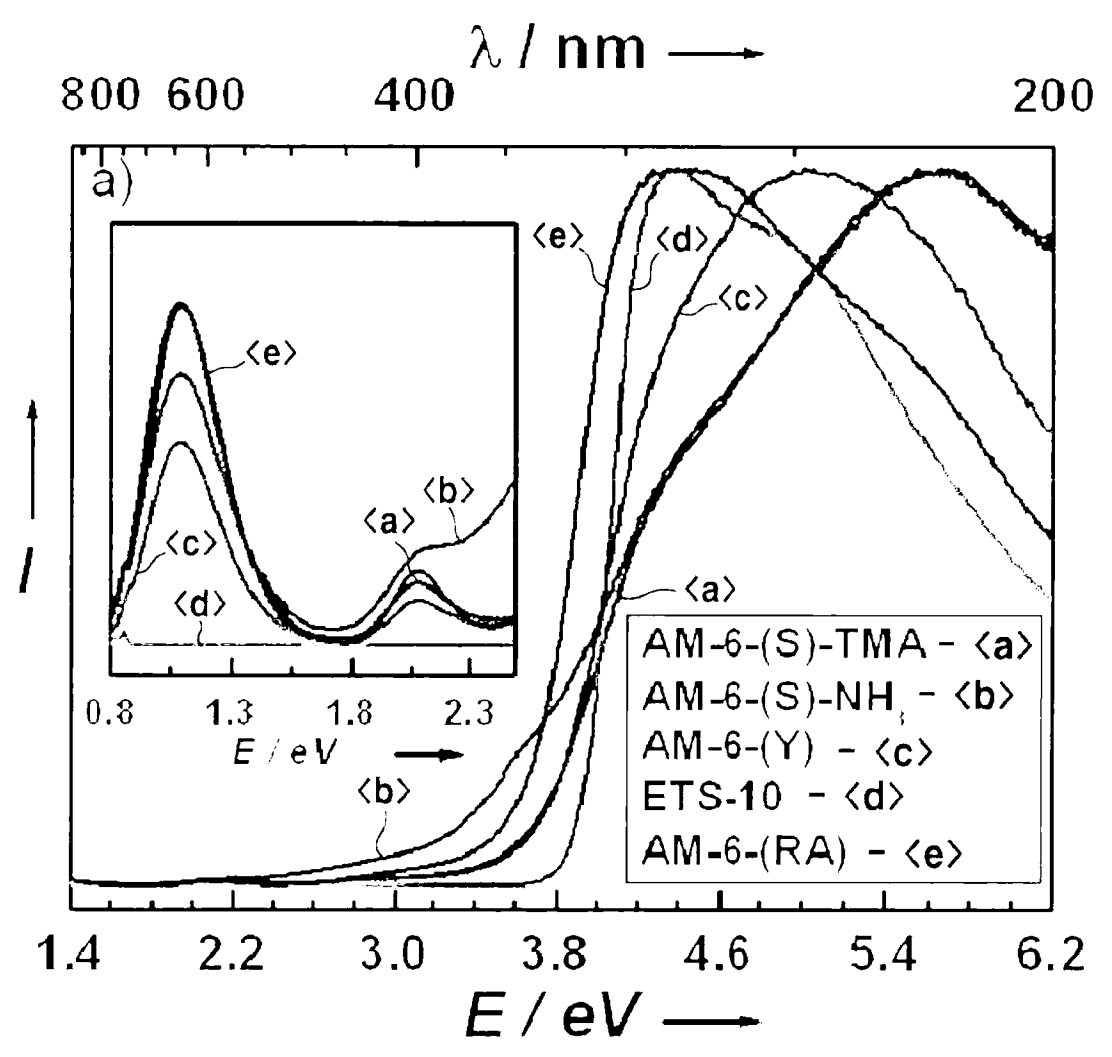


圖 22a

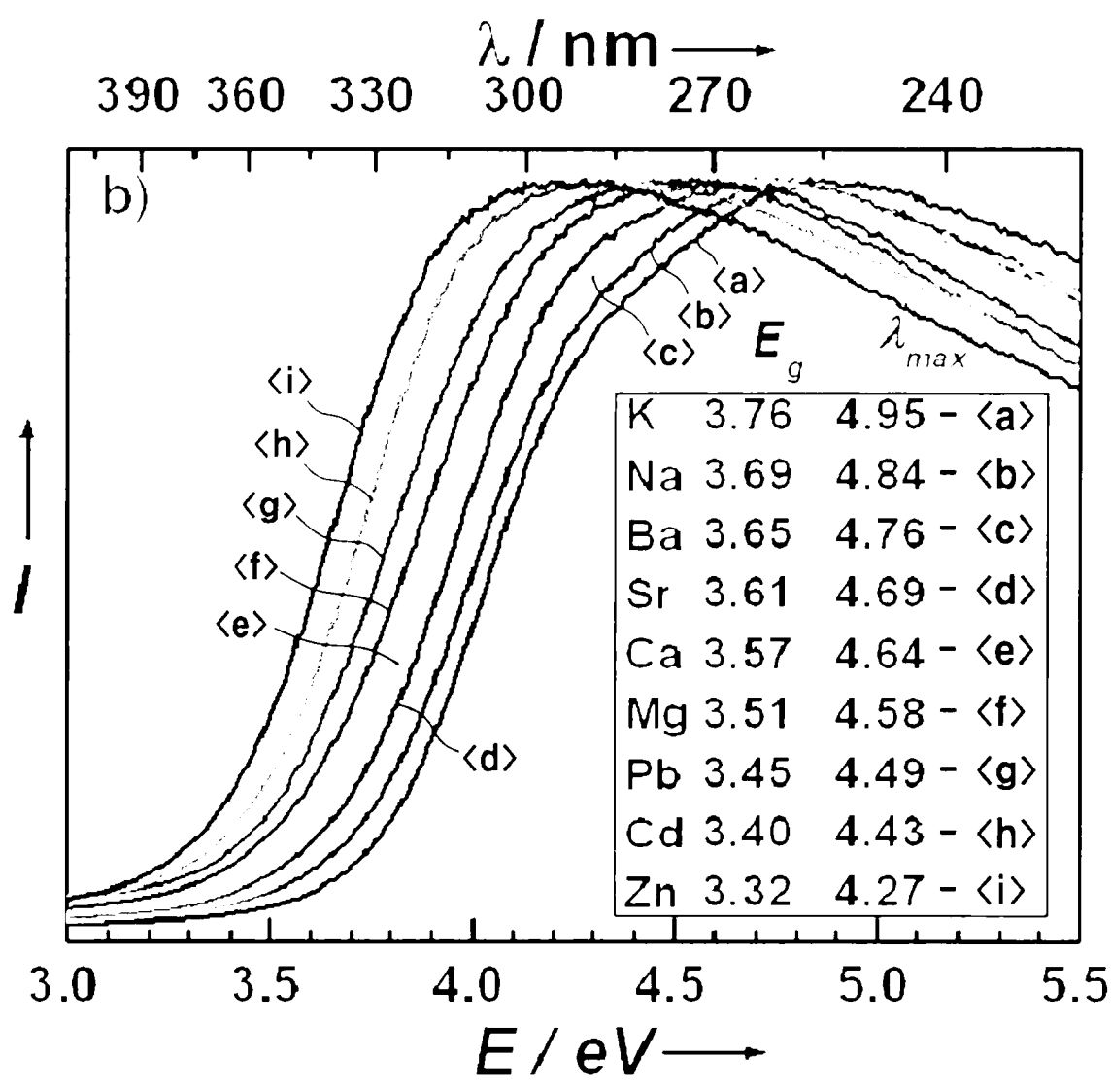


圖 22b

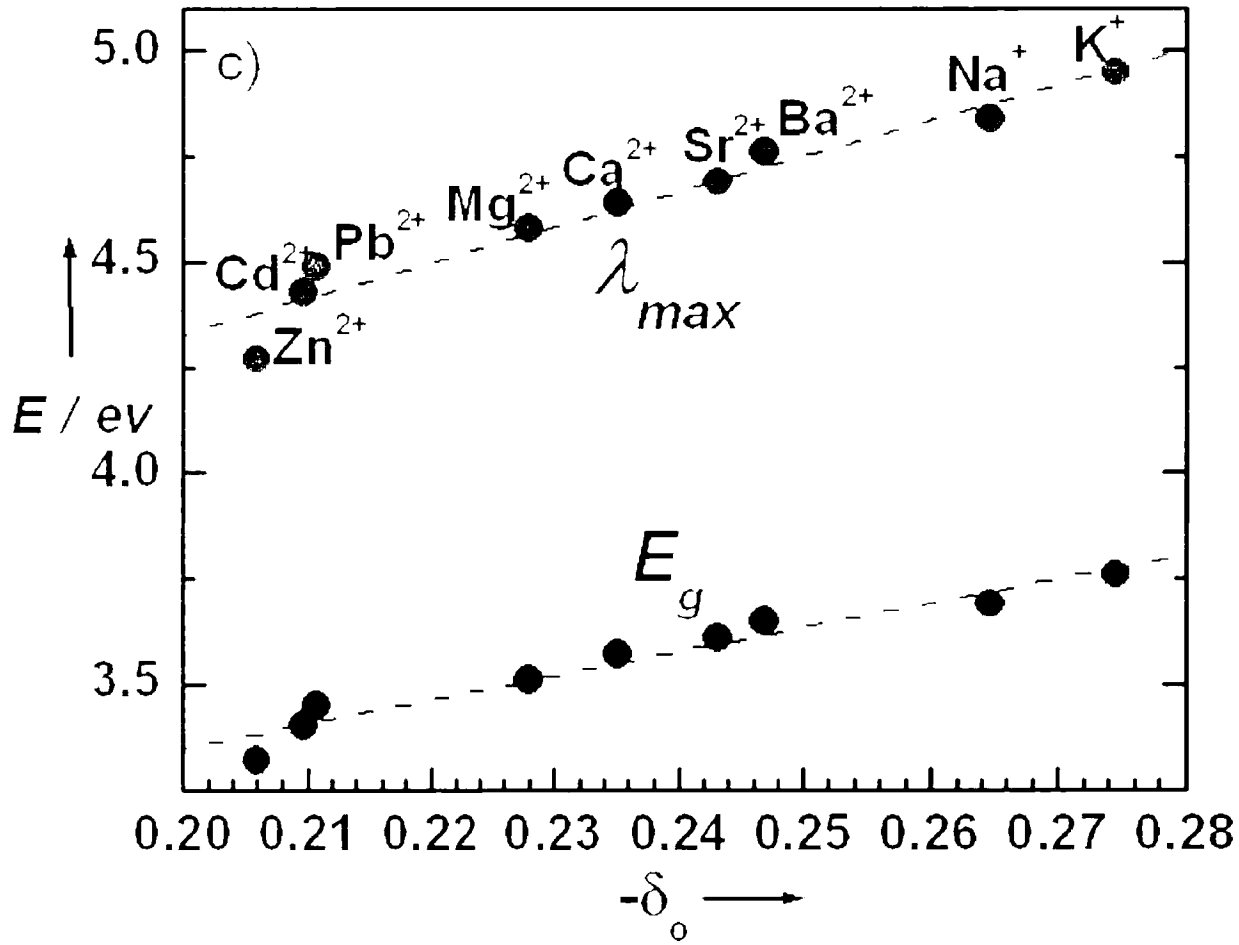


圖 22c

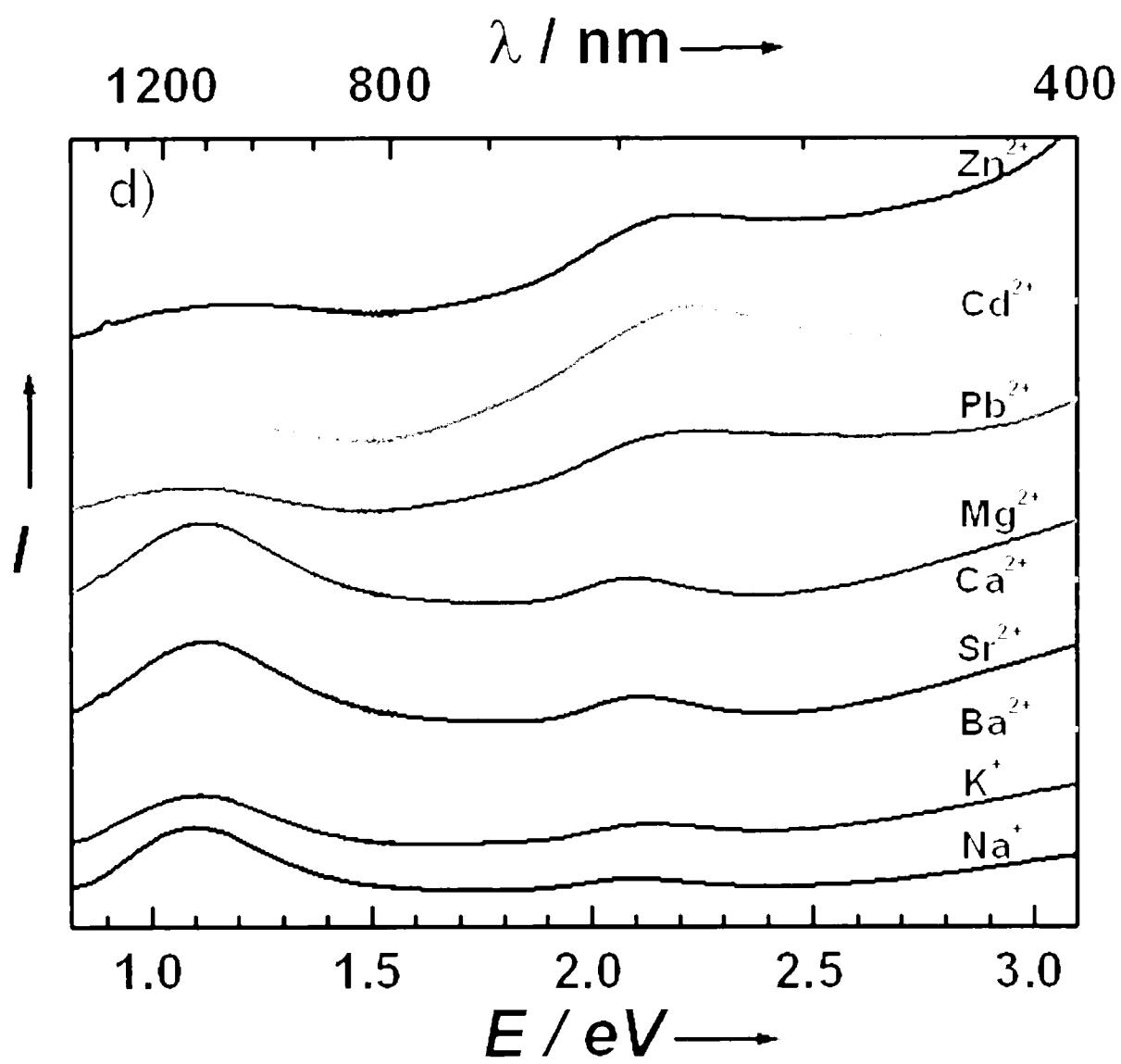


圖 22d

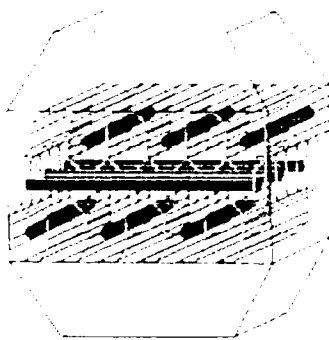


圖 23

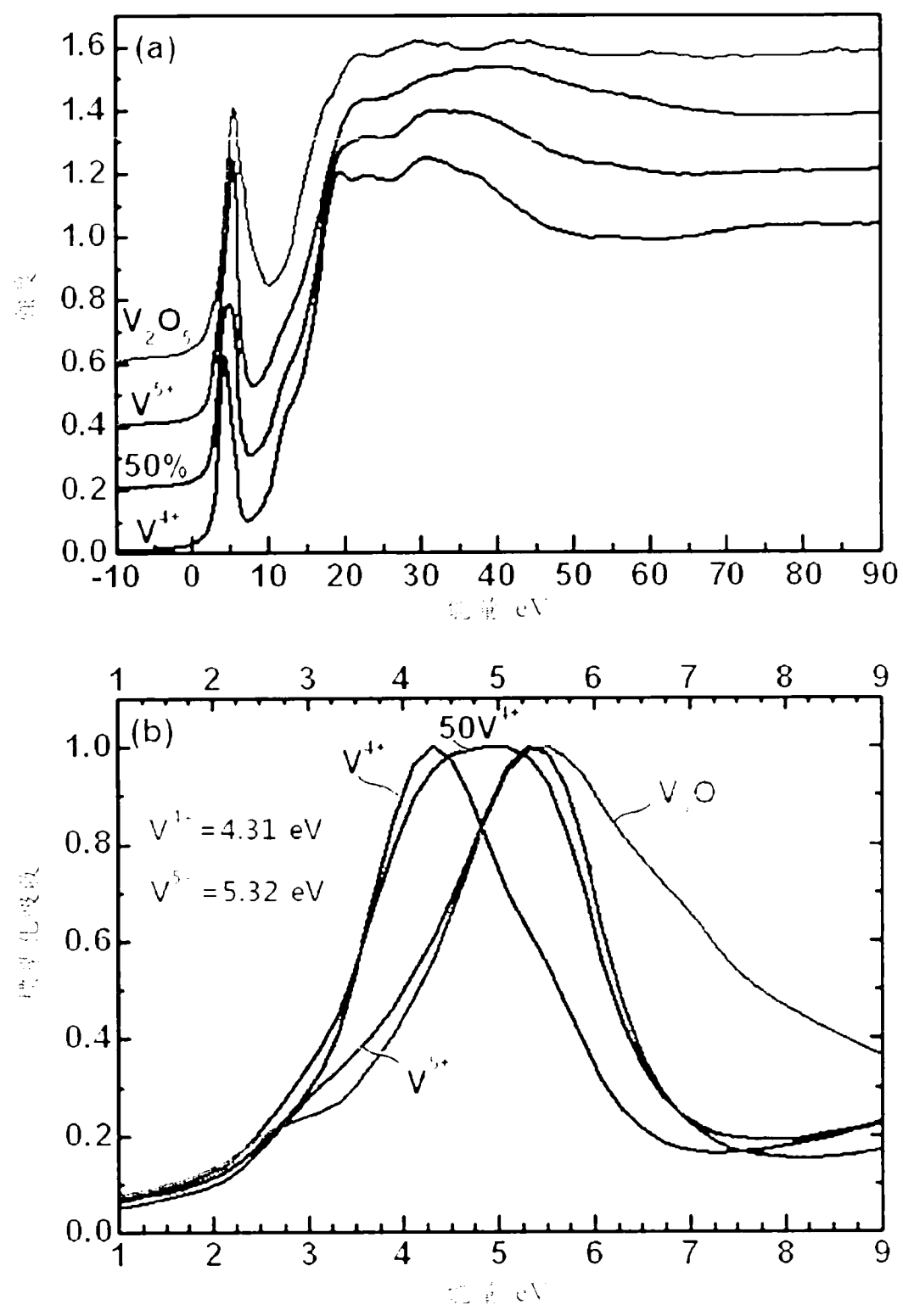


圖 24

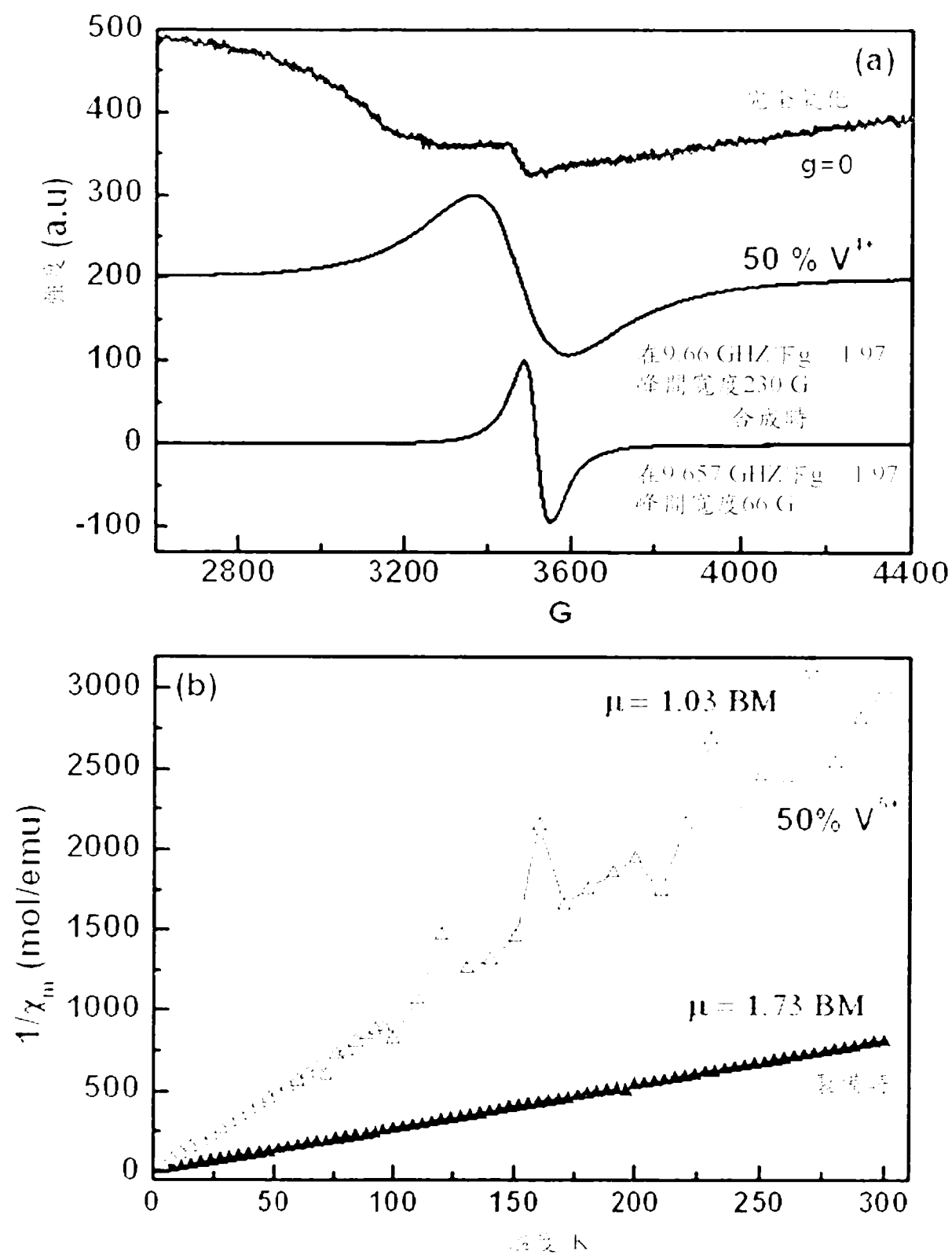


圖25

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

2014/4/16

七、申請專利範圍：

1. 一種製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其包括：

藉由使含有矽源、鹼、作為釩源之含 V^{5+} 化合物、用於還原該含 V^{5+} 化合物之還原劑、鹽及水之反應混合物進行水熱反應而形成釩矽酸鹽分子篩。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該作為釩源之含 V^{5+} 化合物中所含之 V^{5+} 係由該還原劑還原成 V^{4+} 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該還原劑包括有機還原劑、無機還原劑或其組合。

4. 如申請專利範圍第 3 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該有機還原劑包括一或多種具有選自由以下組成之群之官能基的有機還原劑：羧基、羥基、醛基、胺基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基 (bisulfite group)、碳酸酯基、碳酸氫酯基 (bicarbonate group)、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、硫基 (sulfide group)、二硫基 (disulfide group)、銨基、胼基、硼氫基 (borohydride group)、醯胺基、矽烷基、胺基、胺甲醯基、脲基及其組合。

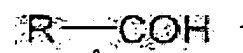
5. 如申請專利範圍第 3 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該有機還原劑係選自由以下組成之群：具有 1 至 20 個碳原子之羧酸及其衍生物、具有 1 至 20 個碳原子之二羧酸及其衍生物、具有 1 至 20 個碳原子之聚羧酸及其衍生物、具有 1 至 20 個碳原子之胺基酸及其衍生物、具有 1 至 20 個碳原子之單價或多價醇、具有 1 至 20 個碳原子之基於醛之化合

2014/4/16

物及其衍生物、具有 1 至 20 個碳原子之胺甲醯基酸 (carbamoyl acid) 及其衍生物、硼酸、基於硼烷之化合物、基於胂之化合物、基於矽烷之化合物、基於羥基內酯之化合物、基於氫醌之化合物、有機酸之銨鹽、基於碳酸酯之化合物、基於醯胺之化合物、基於胺之化合物、基於羥胺之化合物、氮及氮前驅物、脲及脲前驅物、脲水解產物及其組合。

6. 如申請專利範圍第 3 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該有機還原劑包括以下化學式 1 或 2 所表示之化合物：

[化學式 1]



[化學式 2]



其中，在該化學式 1 及該化學式 2 中，R 及 R' 獨立地包括：氫；或具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有 3 至 20 個碳原子之環烷基、具有 3 至 20 個碳原子之環烯基、具有 3 至 20 個碳原子之環炔基、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、胺基、具有 6 至 20 個碳原子之芳基或芳烷基、羧基、羥基、醛基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胂基、硼氫基、醯胺基、矽烷基、胺基、胺甲醯基或脲基，該等基團含

2014/4/16

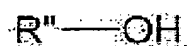
有一或多個選自以下群 A 之取代基：

[群 A]

由以下組成之取代基群：具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有 3 至 20 個碳原子之環烯基、具有 3 至 20 個碳原子之環炔基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有 3 至 10 個碳原子之環烷基、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、鹵素、羧基、羥基、醛基、胺基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、鹽胺基、矽烷基、胺基、胺甲鹽基及脲基。

7. 如申請專利範圍第 3 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該有機還原劑包括以下化學式 3 所表示之化合物：

[化學式 3]



其中，在該化學式 3 中，R'' 包括具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有 3 至 20 個碳原子之環烷基、具有 3 至 20 個碳原子之環烯基、具有 3 至 20 個碳原子之環炔基、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、胺基、具有 6 至 20 個碳原子之芳基或芳烷基、羧基、羥基、醛基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、鹽胺基、矽烷基、胺基、胺

2014/4/16

甲醯基或脲基，該等基團含有一或多個選自以下群 B 之取代基：

[群 B]

由以下組成之取代基群：具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基、具有 3 至 20 個碳原子之環烯基、具有 3 至 20 個碳原子之環炔基、具有 2 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基、具有 3 至 10 個碳原子之環烷基、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈或分支鏈烷氧基、鹵素、羧基、羥基、醛基、胺基、亞硫酸酯基、亞硫酸氫酯基、碳酸酯基、碳酸氫酯基、亞磷酸基、次磷酸基、硫醇基、氰基、硫氰基、銨基、胍基、硼氫基、醯胺基、矽烷基、胺基、胺甲醯基及脲基。

8. 如申請專利範圍第 3 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該無機還原劑包括選自以下組成之群的化合物：無機酸、金屬鹵化物、金屬硫代硫酸鹽、金屬亞硫酸鹽、金屬亞硫酸氫鹽、亞鐵酸鹽、金屬亞硫酸鹽、金屬氫化物、金屬硼氫化物、金屬銨鹽、金屬過硫酸鹽、金屬過碘酸鹽、次磷酸、次磷酸銨、金屬次磷酸鹽、金屬乙二胺四乙酸鹽及其組合。

9. 如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該反應混合物另外包括酸。

10. 如申請專利範圍第 9 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方法，其中該酸係選自由無機酸、有機酸及其組合組成之群。

11. 如申請專利範圍第 1 項之製備釩矽酸鹽分子篩之方