

# 沸石<sup>17</sup>O 固体核磁共振研究进展

彭路明\*, 郭学锋, 丁维平

(南京大学 化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘 要:** 沸石作为一类最重要的固体氧化物材料, 是<sup>17</sup>O 固体核磁共振最早研究对象之一. 近年来, 随着核磁共振谱仪磁场强的不断提高, 以及新脉冲序列的发展, <sup>17</sup>O 固体核磁共振被越来越多地应用于沸石的结构表征, 在研究骨架氧结构以及测定 Brønsted 酸位的 O-H 键长等方面都提供了非常丰富的信息. 本文将介绍<sup>17</sup>O 固体核磁共振的特点, 回顾 20 年来它在沸石研究方面的发展并着重介绍近期这一方面的研究突破.

**关键词:** 核磁共振(NMR); 固体; 沸石; 分子筛; <sup>17</sup>O

**中图分类号:** O482.53      **文献标识码:** A

## 1 沸石

沸石是一类有刚性的开放骨架结构的晶态铝硅酸盐, 其基本结构单元是 SiO<sub>4</sub> 和 AlO<sub>4</sub> 四面体, 它们通过共角相互连接形成孔道形状大小不一的各种沸石. 按其孔径的尺寸沸石会有选择地吸附相应大小的分子, 所以又被形象地称为“分子筛”. 目前天然发现和人工合成的具有不同骨架结构的沸石已超过 180 种, 其中 A、X、Y(图 1)、ZSM-5、Modernite 和 Beta 沸石是最常用的几种. 沸石骨架上 SiO<sub>4</sub> 四面体为电中性, 而 AlO<sub>4</sub> 四面体则带一个负电荷, 因此整个骨架结构往往带有负电荷, 需要有阳离子进行中和, 这些位于沸石孔道中的阳离子可以较方便地与外界的阳离子进行交换, 得到孔道中含有不同阳离子的沸石. 在沸石的结构中, AlO<sub>4</sub> 四面体因带负电荷而相互排斥, 存在所谓“Al 回避”现象, 通常不会出现 Al-O-Al 而只有 Si-O-Al 和 Si-O-Si 连接方式, 这被称为 Lowenstein 规则. 如果将沸石孔道中的阳离子交换为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 再将其经 400~450 °C 热处理, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分解后留下 H<sup>+</sup> 在孔道中平衡负电荷, 得到具有 Brønsted 酸性的沸石, 它们

收稿日期: 2009-03-05

作者简介: 彭路明(1978-), 男, 江苏南京人, 博士, 副教授, 主要从事材料化学和固体核磁共振研究, 电话: 025-83595077, E-mail: luming@nju.edu.cn. \* 通讯联系人.

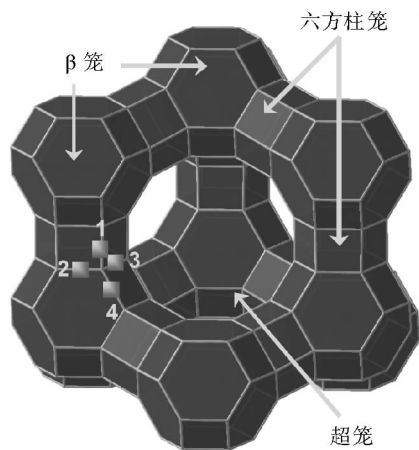


图 1 沸石 X 和 Y 的结构示意图以及 4 个不同的 O 原子的位置

Fig. 1 Structure of zeolite X (or Y) and the positions of the four crystallographically distinct oxygen sites

在石油化工的催化裂解等过程中被广泛用作酸性催化剂。沸石孔道中也常存在水分子，因而沸石一般可以用这样的通用分子式表示： $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_{1-y}] \cdot mH_2O$  ( $n$  为阳离子 M 所带正电荷数)。

## 2 $^{17}O$ 核磁共振研究沸石

### 2.1 核磁共振研究沸石

沸石在吸附、分离、离子交换和催化等方面广泛应用，而这些应用与其结构密切相关<sup>[1, 2]</sup>。例如，每种沸石独特的骨架结构，决定了它在催化反应中对反应物、产物以及中间态分子的大小和形状的选择性。最常用的研究晶态固体材料结构的方法是 X 射线衍射法，然而对于研究沸石的结构，有着较大的局限性。首先，由于合成沸石多数为微晶，单个晶体体积太小而无法使用单晶衍射法，只能用分析较为困难且分辨率有限的粉末衍射法。其次，X 射线散射因子的大小与原子质量成正比，而 Si 和 Al 的原子质量（分别为 28 和 27）只相差 1，因此衍射法表征沸石时往往很难分辨 Si 和 Al 原子；酸性沸石中 H 原子的位置也由于散射因子太小而往往难以确定。总之，适合测定晶体结构的周期性和长程有序的衍射法，在对沸石进行表征时给出的是一个平均的结构。而如果要了解具体的 Si/Al 的位置、酸性位结构、小分子和沸石骨架如何结合等等的短程有序信息，还需要别的结构表征方法。固体核磁共振对固体中的一系列的局部相互作用极度灵敏，因此日渐成为研究沸石短程结构的常规表征手段。它与衍射法相结合，能够更全面地给出沸石的结构信息。其中， $^1H$ 、 $^{29}Si$  和  $^{27}Al$  固体核磁共振已经广泛地用来研究沸石。 $^1H$  固体核磁共振主要研究沸石酸性、分子筛骨架结构的缺陷位乃至跟踪催化反应的进程。 $^{29}Si$  固体核磁共振对骨架结构中一系列其它原子对 Si 的取代十分灵敏，比如，可以据此测定沸石骨架的 Si/Al 比；而在全硅型分子筛（即  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_{1-y}] \cdot mH_2O$  的通式中  $x=0$ ）的结构研究中，由于没有 Al 原子存在所引起的谱线宽化， $^{29}Si$  核磁共振分辨率极大地提高，常常能区分出结构中不同的 Si 的位置。通过  $^{27}Al$  的位移，则很容易区别 4-、5-和 6-配位的 Al，因此可以很方便地考察沸石骨架上和骨架外的 Al 物种<sup>[3, 4]</sup>。

2.2  $^{17}O$  核磁共振

O 原子是沸石骨架结构的重要组成部分。 $^{17}O$  是 O 元素唯一一种自旋量子数不为 0（自旋量子数  $I=5/2$ ）、有核磁共振信号的同位素。它的化学位移范围很大，超过 1 000，对 O 原子所处环境的变化非常敏感；而且由于是四极核 ( $I>1/2$ )，除了化学位移作用，核的四极矩与核周围的电场梯度产生的四极作用也可以给出 O 原子的局部结构信息<sup>[3, 5-8]</sup>。因此  $^{17}O$  固体核磁共振理应成为研究沸石结构的理想工具<sup>[9]</sup>，然而，直到今天，这方面的研究并非很多，特别是与前述的  $^1H$ 、 $^{29}Si$  和  $^{27}Al$  核磁共振的相比。这主要有以下 3 个方面的原因<sup>[5]</sup>：第 1， $^{17}O$  的自然丰度很低 ( $\sim 0.037\%$ )，因此  $^{17}O$  核磁共振研究

绝大多数情况下需要进行同位素的富集, 不仅耗费资金, 寻找合适的富集方法更需要大量的努力. 第 2, <sup>17</sup>O 是四极核, 沸石结构中的 O 原子的四极作用往往比较大(3~7 MHz), 使谱线变宽, 多个不同的信号相互重叠导致难以从谱图中得到有用的信息. 第 3, <sup>17</sup>O 的磁旋比  $\gamma$  约为  $-5.774 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ , 其绝对值较小, 为了提高灵敏度、分辨率, 往往需要在昂贵的高场下研究进行<sup>17</sup>O 研究. 另外, 由于四极作用的大小与共振频率成反比, 较低的<sup>17</sup>O 共振频率也使四极作用的宽化作用愈发严重<sup>[3,5]</sup>.

### 2.2.1 <sup>17</sup>O 的同位素富集

由于自然丰度太低, 开展沸石<sup>17</sup>O 核磁共振研究首先是对样品做<sup>17</sup>O 的富集. 在这一方面做出先驱工作的是 Oldfield 等人<sup>[10,11]</sup>. 1986 年, 他们报道了制备<sup>17</sup>O 富集的沸石的两种方法. 一是直接在分子筛合成过程中改用<sup>17</sup>O 富集的 H<sub>2</sub>O, 通过这个途径他们成功地合成了<sup>17</sup>O 富集的沸石 NaY 和 NaA. 二是在“水热”条件下用<sup>17</sup>O 富集的 H<sub>2</sub>O 与沸石进行同位素交换实现<sup>17</sup>O 的富集. 前者的好处是可以保证<sup>17</sup>O 均匀分布在沸石骨架上的每个 O 位, 但缺点是需要大量的<sup>17</sup>O 富集的 H<sub>2</sub>O 为原料, 且不适合对现成的样品进行富集, 不易推广. 后者的好处是适用于现成的样品, 但水热条件也容易对沸石的骨架造成破坏, 另外潜在的问题是<sup>17</sup>O 可能会有选择地取代特定的位置. Stebbins 等人仔细研究了天然辉沸石(Stilbite)与水进行 O 交换的动力学, 发现与 Si-O-Si 相比, Si-O-Al 环境中的 O 原子交换速率更快<sup>[12]</sup>. 例如, 197 °C 下, 经过 80 小时与 H<sub>2</sub><sup>17</sup>O 的反应, 辉沸石中分别约有 60% 的 Si-O-Al 和 30% 的 Si-O-Si 的 O 原子实现了交换. 另一类<sup>17</sup>O 富集方法则是通过样品与<sup>17</sup>O<sub>2</sub> 接触在高温下引入<sup>[13]</sup>. 这一方法适合对一些在“水热”条件下不稳定也不便于直接进行合成的分子筛样品的富集. 目前对沸石进行<sup>17</sup>O 富集使用较多的是在密闭体系内, 在 95~450 °C 通过与 H<sub>2</sub><sup>17</sup>O 水热反应<sup>[6, 14-19]</sup> 或者在 550~750 °C 下与<sup>17</sup>O<sub>2</sub> 反应得到<sup>[6, 20-27]</sup>. 多项研究结果证实, 只要富集过程反应的时间足够长, 两种方法都能使沸石中所有的 O 位发生同位素交换. 具体选择哪种方法更理想则主要取决于特定沸石在水热条件和高温氧气环境下的相对稳定性如何.

### 2.2.2 高分辨率四极核固体核磁共振技术

<sup>17</sup>O 是  $I=5/2$  的四极核. 在外加磁场中, 因为 Zeeman 作用, 原本简并的核自旋能级依据磁量子数  $m(m=-I, (-I+1), \dots, (I-1), I)$  裂分为  $2I+1=6$  个非简并且能量差相同的能级(图 2a), 由此产生了关联相邻能级, 给出核磁共振信号的 5 个跃迁, 它们均对应于<sup>17</sup>O 的拉莫进动频率  $\nu_0$ . 其中  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  跃迁称为中心跃迁, 而其它的诸如  $-5/2 \leftrightarrow -3/2$ 、 $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  等跃迁均称为卫星跃迁. 四极核<sup>17</sup>O 的电荷非球形对称分布产生电四极矩  $eQ$ , 它与核周围的电场梯度(Electric Field Gradient, EFG)产生四极作用, 而这一相互作用与  $m$  相关, 故对核磁共振信号产生影响. 其中 EFG 可以用主轴系统(Principal Axis System, PAS)的一个二阶对角张量的 3 个对角元素  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  和  $V_{zz}$  表示 ( $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ , 且  $|V_{xx}| + |V_{yy}| + |V_{zz}| = 0$ ). 因此, 四极作用通常用由这 3 个对角元素定义的 2 个量, 四极偶合常数( $C_Q$ )和不对称参数  $\eta$  表示:  $C_Q = eQV_{zz}/h$  ( $h$  是普朗克常数),  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$ .  $C_Q$  表示四极作用的大小;  $\eta$  范围从 0 到 1, 与位点对称性相关, 例如取 0 时代表轴向对称的张量.  $C_Q$  和  $\eta$  可以从实验数据提取获得. 由于<sup>17</sup>O 的四极作用一般远小于核与外磁场的 Zeeman 相互作用, 因此可以将四极作用作为 Zeeman 作用的微扰处理. 四极作用的一阶微扰(一阶四极作用)使得所有的卫星跃迁发生变

化,但中心跃迁则保持不变(图 2b),形成频率差相同的 5 个信号,它们的相对强度则与  $m$  取值相关. 由于卫星跃迁频率的改变还与晶体的取向(PAS 相对于外加磁场的夹角  $\theta$ )有关,因此粉末样品的谱线由于微晶随机空间取向而展宽. 当  $\eta$  为 0 时,卫星跃迁频率的改变正比于  $(3\cos^2\theta-1)$ . 使用目前实验室最常用的魔角旋转(Magic Angle Spinning (MAS))技术时,样品与磁场成  $54.74^\circ$  高速旋转,在这个角度下  $(3\cos^2\theta-1)=0$ ,当转速足够快时可以消除一阶四极作用产生的谱线的宽化效应. 然而四极作用很大时(比如沸石中的  $^{17}\text{O}$ ),一阶四极作用还不能提供足够的信息,需要引入二阶微扰——二阶四极作用来描述. 此时,所有跃迁都被影响(图 2c). 这一部分作用相当复杂,包含 3 项:与晶体空间取向无关的各向同性位移  $\delta_{\text{iso}}$  的一项,与空间取向有关的正比于  $(3\cos^2\theta-1)$  的一项以及正比于  $(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3)$  的一项. 因此,粉末样品的中心跃迁的对应的谱线也会展宽,形成有一定特征的线形(由  $C_Q$  和  $\eta$  决定,也可以从线形推得这 2 个参数).  $35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3=0$  的解为  $\theta=70.12^\circ$  和  $\theta=30.55^\circ$ ,由此可知,在 MAS 条件下,二阶四极作用带来的谱线宽化只能部分而不能完全消除.

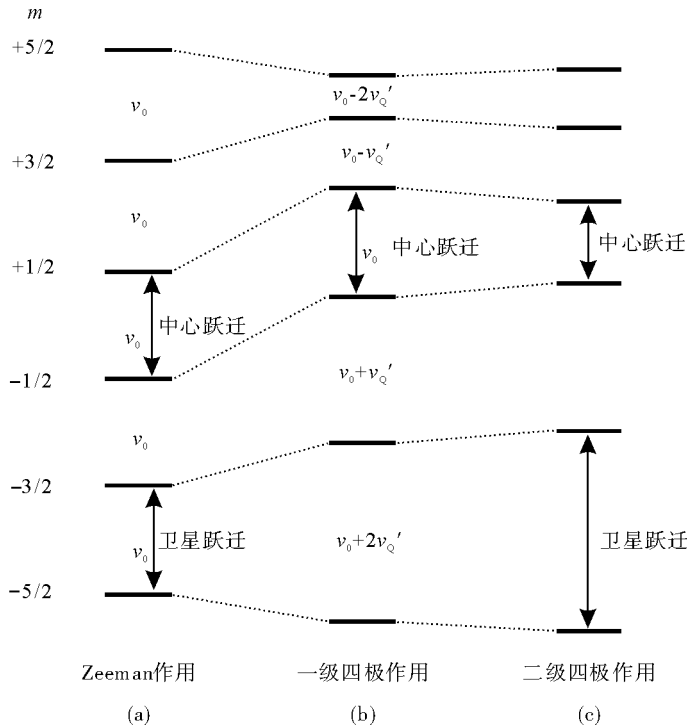


图 2 Zeeman 作用(a)、一阶四极作用(b)和二阶四极作用(c)下  $^{17}\text{O}$  的能级示意图  $\nu_{Q'}$  是一阶四极作用裂分

Fig. 2 Schematic representation of the energy levels of  $^{17}\text{O}$  showing the splitting due to (a) Zeeman interaction and perturbed by (b) first and (c) second order quadrupole interaction.  $\nu_{Q'}$  is the first-order quadrupolar splitting

为了消除二阶四极作用对谱线的宽化作用得到高分辨率的  $^{17}\text{O}$  等一类四极核的谱图,自 1980 年代以来发展了一系列方法. 首先是双轴旋转(Double Rotation, DOR)<sup>[28, 29]</sup>. 在 DOR 实验中,装有样品小转子在大转子内且与之成  $30.55^\circ$  旋转,而大转

子相对外加磁场成魔角  $54.74^\circ$  旋转, 这两个角度分别使  $(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$  和  $(3\cos^2\theta - 1)$  项为 0, 依此消除宽化效应. 这种方法只需要简单的一维实验就可以得到高分辨率的<sup>17</sup>O 谱图, 但是需要专门的、结构比较复杂且较为昂贵、使用难度较大的 DOR 探头, 很难推广. 此外, 由于外部大转子直径很大, 转速有限, 最高转速很难超过 2 kHz, 因此信号还是容易重叠. 与 DOR 类似的还有动态角旋转 (Dynamic Angle Spinning, DAS)<sup>[30]</sup>. 这种二维实验通过改变转子的旋转角, 使转子在实验过程中的不同时间在两个不同的角度上旋转, 消除二阶四极作用的宽化效应. 但这种方法也需要专门的探头, 因此和 DOR 一样, 直到今天也没有得到广泛应用. Frydman 和 Harwood 在 1995 年提出的多量子魔角旋转 (Multiple-Quantum MAS, MQMAS) 则是一种可以用普通 MAS 探头实现高分辨率四极核谱图的方法<sup>[31]</sup>. 除了中心跃迁不受一阶四极作用影响, 半整数四极核的奇数级的多量子跃迁 (如  $-3/2 \leftrightarrow 3/2$ , 三量子) 也不受影响 (图 2b). 而这些多量子跃迁在四极作用二阶微扰下, 所受效应与中心跃迁 (单量子) 类似, 但符号相反. 因此 MQMAS 实验 (脉冲序列如图 3a) 中, 在  $t_1$  和  $t_2$  时间里, 核自旋分别在三量子 and 单量子相干下演化, 因为受到的作用相反,  $t_2$  时间形成回波. 傅里叶变换后二维谱图中新产生的  $F_1$  一维不受二阶四极作用的宽化, 得到高分辨率的谱线 (图 3b). MQMAS 是通过关联多量子和单量子相干实现高分辨率四极核核磁共振, 类似的还有 Gan 在 2000 年提出了卫星跃迁魔角旋转 (Satellite-Transition MAS, STMAS) 的方法, 但关联的是卫星跃迁和中心跃迁<sup>[32]</sup>. STMAS 也能用普通的魔角旋转探头得到二维高分辨率四极核核磁共振谱, 并且灵敏度明显高于 MQMAS, 不过要求更为精确的魔角设置以及更稳定的样品旋转. 目前, 上述方法中, 应用最多最广泛的是 MQMAS. 而 MQMAS 的灵敏度也可以通过很多其它技术得到提升, 如通过改变核自旋能级分布的 Rotor Assisted Population Transfer (RAPT)<sup>[33]</sup>.

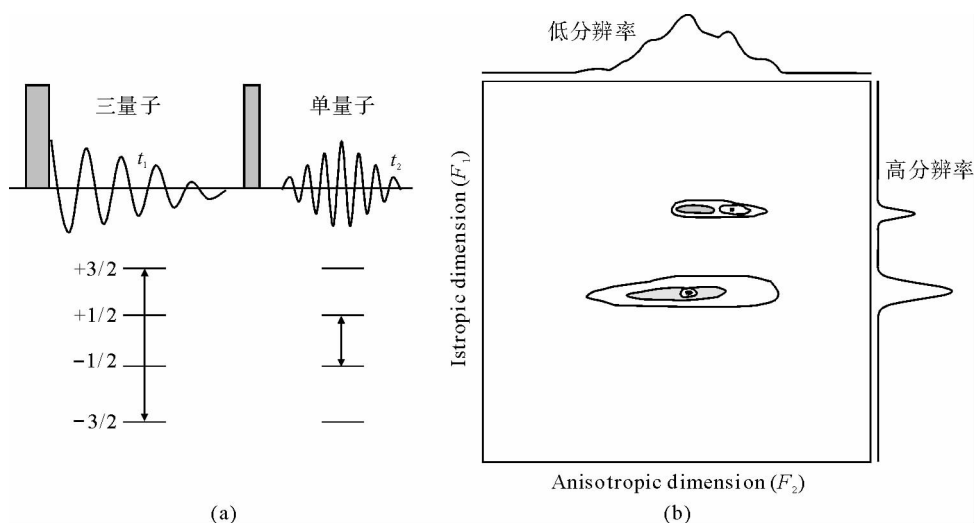


图 3 (a) 多量子(三量子)魔角旋转实验的脉冲序列, 核自旋在  $t_1$  和  $t_2$  时间分别在三量子和单量子下演化. (b) 所得到的二维谱图示意图,  $F_1$  一维 (Isotropic dimension) 具有高分辨率

Fig. 3 (a) Pulse sequence for a multiple (triple) quantum MAS experiment. The nuclear spins evolve under triple and single quantum coherences during  $t_1$  and  $t_2$ , respectively. (b) Schematic representation of the two-dimensional MQMAS spectrum. Higher resolution can be achieved in isotropic dimension ( $F_1$ )

### 2.3 $^{17}\text{O}$ 核磁共振研究骨架结构中的 O

1980 年代中期, Oldfield 等人用  $^{17}\text{O}$  核磁共振在不同磁场下研究了包括 A、X、Y 和 ZSM-5 在内的多种沸石. 当时  $^{17}\text{O}$  固体核磁共振研究刚刚起步, 主要采用单脉冲静态 (Static) 或者 MAS 条件, 观测中心跃迁. 无论是哪种方法, Si-O-Si 和 Si-O-Al 信号都因为四极作用的宽化效应而重叠在一起, 不过仍可以通过二阶四极作用线形的不同将它们区分开来, 并用数值拟合得到有关位置的核磁共振参数<sup>[10,11]</sup>. 这主要是 2 种环境  $C_Q$  的差距较大: 前者的  $C_Q > 5$  MHz 而后者  $C_Q$  约为 3~4 MHz. 相比而言, 静态谱中 Si-O-Si 和 Si-O-Al 信号区分更为明显. 而通过对高场测得实验数据进行拟合得到的  $C_Q$  值大于从低场数据得到的  $C_Q$  值, 静态测得的  $C_Q$  值则大于 MAS 条件下测得的  $C_Q$  值. 这很可能是来自于化学位移各向异性 (Chemical Shift Anisotropy, CSA) 对谱线宽化造成的干扰. 因为 CSA 在低场和 MAS 条件下都会减少. 而对于晶体结构中属于不同的 O 位的 Si-O-Si (或 Si-O-Al) 的信号, 由于谱线分辨率不够高, 完全无法区分.

1980 年代末到 1990 年代初, 随着 DOR 和 DAS 技术的出现,  $^{17}\text{O}$  核磁共振谱的分辨率有了很大程度的改善, 例如 DAS 实验能够完全分开柯石英 (Coesite) 中 5 种不同的 Si-O-Si 位置<sup>[7]</sup>. 而 1995 年 MQMAS 的提出, 只需用标准的 MAS 探头就能获得高分辨率的  $^{17}\text{O}$  谱图, 完全区分 Si-O-Si 和 Si-O-Al 已经不是难事, 但如何分开晶体结构上不同的 O 位则是很大的挑战. 多数研究是在相对简单的 Si/Al=1 的分子筛和全硅分子筛上开展的. 前者因为 Lowenstein 规则, 只存在 Si-O-Al 连接; 后者则不含 Al, 只有 Si-O-Si 连接. 对这些沸石的研究, 得到了一些能够区分不同氧位的高分辨率的  $^{17}\text{O}$  谱图.

如何对各个  $^{17}\text{O}$  谱峰进行峰的归属是这项研究中的一个难点. 首先, 可以简单地通过谱峰的相对强度来做出可能的归属. 比如, 在沸石 A 中, 有 3 个不同的 O 位, 相对比例 O(1) : O(2) : O(3) = 1 : 1 : 2, 所以研究沸石 NaA 时, 在 MQMAS 谱图上可以直接将强度为 O(1) 和 O(2) 两倍的 O(3) 位置进行归属<sup>[26]</sup>. 然而仅仅通过相对峰强度归属远远不够, 因此在关联沸石以及其它类似化合物中  $^{17}\text{O}$  核磁共振参数 ( $\text{diso}$ 、 $C_Q$  和  $\eta$ ) 和 O 原子局部结构方面, 研究者们做过大量的尝试. Farnan 等人在用  $^{17}\text{O}$  核磁共振研究硅玻璃内 O 的结构时给出了经验关系:  $C_Q$  随 Si-O-Si 键角增加而增加; 而  $\eta$  则相反, 随 Si-O-Si 键角增加而减小<sup>[34]</sup>. 许多从头算的计算结果也支持这一结论<sup>[35-39]</sup>. 不过这种关联比较弱,  $C_Q$  从 5.1 MHz 增加到 5.6 MHz, 对应的 Si-O-Si 从  $137^\circ$  增加到  $167^\circ$ , 而 Bull 等人的结果显示镁碱沸石 (Ferrierite) 中  $C_Q$  为 5.6 MHz 和 5.4 MHz 的 2 个 O 分别对应于  $165^\circ$  和  $167^\circ$  的 Si-O-Si 键角<sup>[20]</sup>. 因此, 单纯依据  $C_Q$  和 Si-O-Si 键角的关联仍然难以完成对峰的归属.

Freude 等人用 DOR 和 MQMAS, 对 Si/Al=1 的沸石 Na, KLSX、NaLSX 和 NaA 进行了研究<sup>[15, 18]</sup>. 他们提出, 沸石中 O 的  $\delta_{\text{iso}}$  以及  $\eta$  和 Si-O-Al 键角  $\phi$  大小有直接关联, 尤其以  $\delta_{\text{iso}}$  更为灵敏. 他们根据不同体系测得实验数据, 分别给出了  $\delta_{\text{iso}} = -0.65\phi/^\circ + 134$  和  $\delta_{\text{iso}} = -0.71\phi/^\circ + 143.7$  (图 4) 这样 2 个非常接近的  $\delta_{\text{iso}}$  和 Si-O-Al 键角的线性关系. Bull 和 Dupree 等人在用 MQMAS (图 5) 结合 DAS 和 DOR 等方法研究全硅的沸石 Y 和 Ferrierite 时, 则通过 HF 和密度泛函理论对  $\delta_{\text{iso}}$  进行了从头算<sup>[20, 21]</sup>. 他们建议通过比对  $\delta_{\text{iso}}$  的计算结果和实验结果的方法对  $^{17}\text{O}$  信号进行归属. 然而, 仅仅比对  $^{17}\text{O}$  的核磁共振参数并不能完全解决问题, 最终他们只对沸石 Ferrierite 的 10 个 O 位中的部分做出了归

属，而且结果也与 Freude 等人提出的线性关系并不一致。Bull 等人认为，这些对于  $\delta_{\text{iso}}$  计算结果的精度仅约为 2，主要原因是选取的结构模型，比如：两种不同的模型， $\delta_{\text{iso}}$  差别为 3.6，但键角 Si-O-Si 只变化  $1.2^\circ$ 。所以， $\delta_{\text{iso}}$  可能受到 O 外围第 2、3 层的原子的影响，而和 Si-O-Si(Al) 键角或者 O-Si(Al) 键长并没有简单的关系。

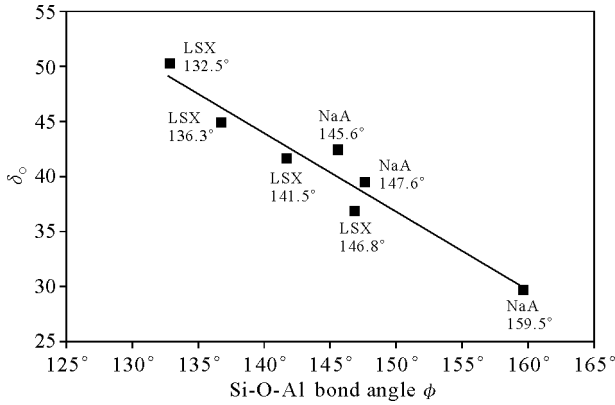


图 4 <sup>17</sup>O  $\delta_{\text{iso}}$  和 Si-O-Al 键角  $\phi$  的关系图。实验数据点用方块表示，直线则表示这些数据的线性关系 ( $\delta_{\text{iso}} = -0.71\phi/^\circ + 143.7$ ) (文献[18])

Fig. 4 Correlation of <sup>17</sup>O  $\delta_{\text{iso}}$  with the Si-O-Al bond angle  $\phi$ . The squares represent the experimental data while the best fit is given by the straight line. (Reproduced from Ref [18])

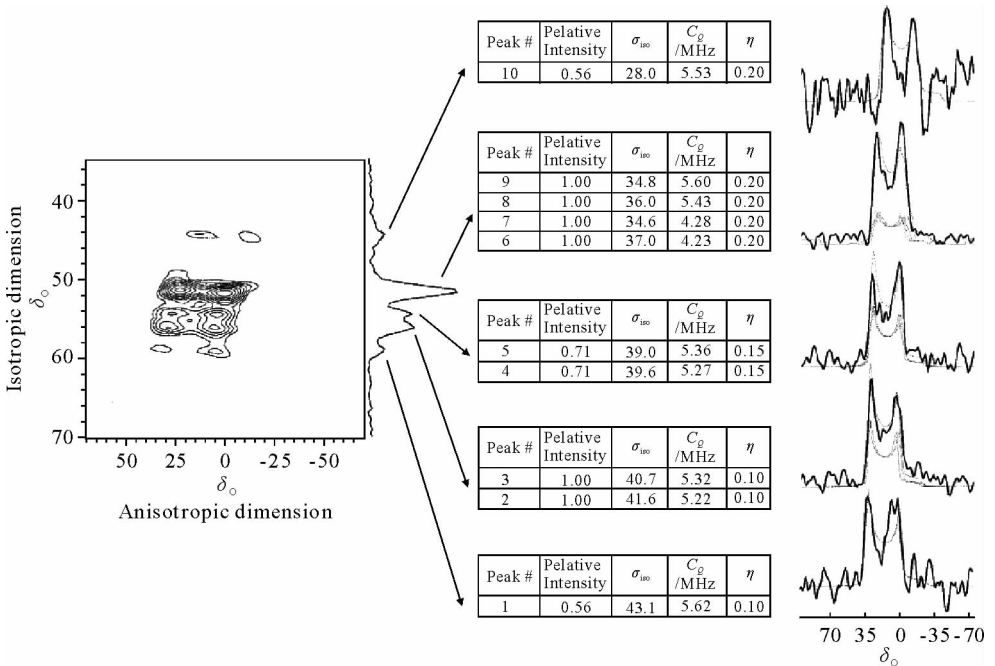


图 5 全硅沸石 Ferrierite 的<sup>17</sup>O MQMAS 谱图(左，在纵向高分辨率一维可以分开 5 个峰)以及这些谱峰的核磁共振参数的拟合(右)及具体数据(文献[20])

Fig. 5 <sup>17</sup>O MQMAS spectrum of siliceous zeolite Ferrierite (left) and the slices and simulations of different oxygen sites (right). (Reproduced from Ref [20])

沸石的骨架外物种, 比如水, 以及起电荷平衡作用的阳离子对沸石的结构也有重要的影响. 因此, 针对 $^{17}\text{O}$ 的核磁共振参数是否与这些骨架外物种有关也有大量的探索. Freude 和 Stebbins 分别研究了阳离子的半径对沸石 LSX<sup>[15]</sup> 和沸石 A<sup>[17]</sup> 中 $^{17}\text{O}$   $\delta_{\text{iso}}$  的影响. 他们均发现, 阳离子半径越大, Si-O-Al 的 O 的  $\delta_{\text{iso}}$  也越大. 而  $\text{Rb}^+$  和  $\text{Ti}^{3+}$  离子半径相似, 但所带电荷不同,  $^{17}\text{O}$   $\delta_{\text{iso}}$  相差接近 20<sup>[15]</sup>. 此外, 水对 $^{17}\text{O}$   $\delta_{\text{iso}}$  的影响也很明显: 在只含 1 价阳离子的沸石 LSX 中, 无水沸石的  $\delta_{\text{iso}}$  相对含水沸石小约 4<sup>[15]</sup>. Grey 等人则对含水和无水沸石 CaA 的 $^{17}\text{O}$  MQMAS 谱图进行了比较. 含有 2 价阳离子的沸石和只有 1 价阳离子的沸石不同, 有一些 O 位不与阳离子结合, 比如沸石 CaA 中的 O(1). 当沸石中含水时, CaA 中 O(1) 与孔道中的水通过氢键结合, 因此在脱水前后 O(1) 的位移发生很大的变化(图 6(a), (b)). 而通过双共振 TRAPDOR (TRANSfer of Population in DOuble Resonance) 实验研究部分 Na 交换的  $\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{A}$ , 利用 $^{17}\text{O}$ - $^{23}\text{Na}$  之间的偶极-偶极

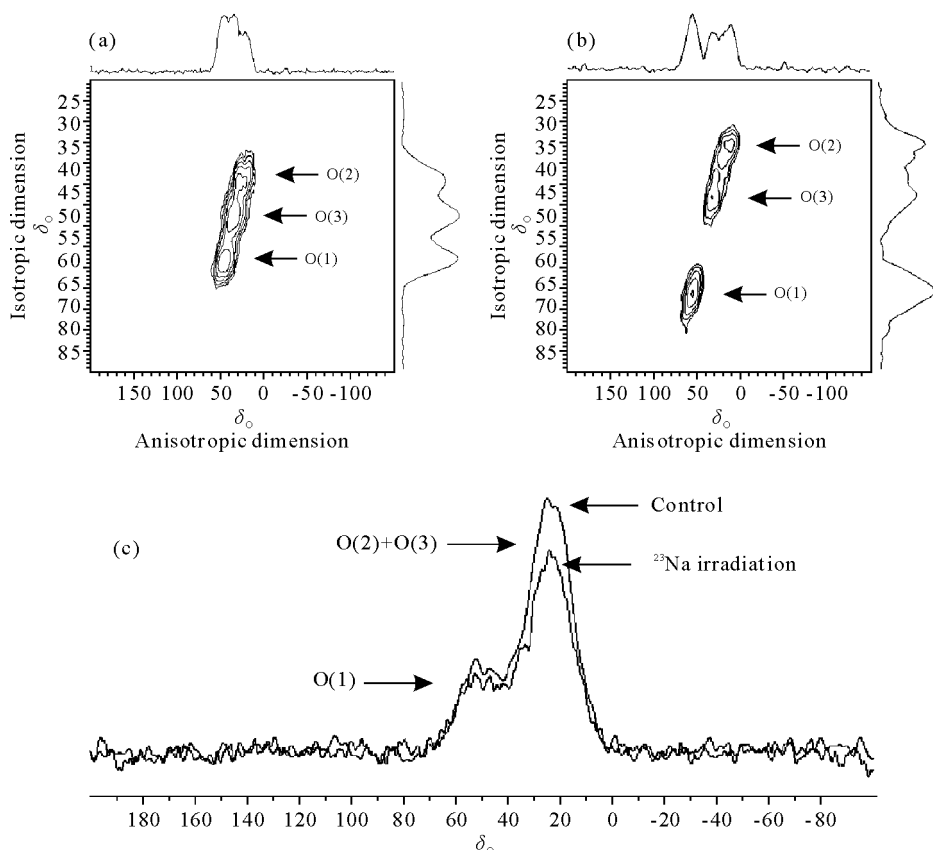


图 6 含水(a)和无水(b)沸石 CaA 的 $^{17}\text{O}$  MQMAS 谱图. 可以看到 O(1) 位置的位移变化显著. (c) 无水沸石  $\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{A}$  的 $^{17}\text{O}/^{23}\text{Na}$  TRAPDOR 谱图. 强度不变的峰所代表的 O 不与 Na 结合, 反之则是与 Na 结合的 O. 该实验证实了之前的峰的归属(文献[27])

Fig. 6  $^{17}\text{O}$  MQMAS spectra of (a) hydrated and (b) dehydrated zeolite A. The shift of the resonance corresponding to O(1) upon dehydration is significant. (c)  $^{17}\text{O}/^{23}\text{Na}$  TRAPDOR NMR spectra of dehydrated zeolite  $\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{A}$ . The resonances without change in intensity correspond to the oxygen sites far away from sodium, otherwise correspond to oxygen atoms bound to sodium. The results confirm the spectral assignments. (Reproduced from Ref [27])



作用,证实了 O(1)位置的附近不存在 Na(图 6c). 上述结果均证实骨架外物种对<sup>17</sup>O 信号也有重要影响,这虽然使得依据<sup>17</sup>O  $\delta_{\text{iso}}$ 进行峰的归属更为复杂,但也说明<sup>17</sup>O 核磁共振研究沸石前景看好,因为如果能够全面掌握不同影响因素对<sup>17</sup>O 核磁共振参数的作用,完全可以从<sup>17</sup>O 谱图中了解更多更详尽的化学信息.

另外, Stebbins 等人还通过 MQMAS 实验在天然辉沸石中观测到了 Al-O-Al 环境中的 O<sup>[19]</sup>,明确地证明 Lowenstein 规则在沸石中并不是绝对的(图 7),并且通过定量的<sup>17</sup>O MQMAS 实验,测定出天然沸石辉沸石中 Al-O-Al 占 O 总量的 3%. 这里 Al-O-Al 的数量虽小,但对这一体系的热力学模拟有重要的作用.

#### 2.4 <sup>17</sup>O 核磁共振研究直接与 Brønsted 酸位相连的 O

相比 Si-O-Si 和 Si-O-Al 环境中的 O,与 Brønsted 酸位直接相连的 O(Si-OH-Al)对于吸附和催化必定起着更大的作用,但这类 O 原子的核磁共振信号比较难被检测,从 1980 年代直到 2003 年之前从未被探测到. 作者和 Grey 等人详细地研究了<sup>17</sup>O 的核磁共振谱,发现在沸石 HY 的单脉冲的<sup>17</sup>O 核磁共振谱上,在代表 Si-O-Si 和 Si-O-Al 环境的峰的相对低频位置有一个较弱的肩峰<sup>[25]</sup>. 之后,通过<sup>1</sup>H→<sup>17</sup>O 交叉极化(Cross Polarization, CP)和<sup>17</sup>O-<sup>1</sup>H REDOR(Rotational Echo Double Resonance)实验,选择观察与 H 空间靠近的 O,确定这一信号确实是与 Brønsted 酸位直接相连的 O(图 8). 线形拟合以及 TRAPDOR 实验的结果都证实,该位置的 O 的  $C_Q > 6$  MHz,此结果也与量化计算的结果吻合. 长久以来该信号未被发现也正是因为  $C_Q$  太大导致谱线太宽所致. 当 Brønsted 酸位吸附丙酮后,TRAPDOR 结果显示  $C_Q$  减少为 5 MHz,与计算的结果相比较, $C_Q$  的变化对应于 O-H 距离从约 0.097 nm 增长到约 0.102 nm<sup>[25]</sup>. 进一步,通过 2D <sup>1</sup>H→<sup>17</sup>O 异核相关实验(HETeronuclear CORrelation, HETCOR),主要利用不同酸位的<sup>1</sup>H 的化学位移的差别,成功地将沸石 HY 中与指向超笼和指向  $\beta$  笼的 Brønsted 酸位直接相连的两种 O 的信号区分开来(图 9)<sup>[24]</sup>. 它们的核磁共振参数比较接近,但与骨架结构中 Si-O-Al 和 Si-O-Si 的 O 的参数有显著区别:与 Brønsted 酸位相连的 O 的  $\delta_{\text{iso}}$  约 21~24,  $C_Q$  约 6.0~6.2 MHz,  $\eta$  约 0.9~1.0; 其中  $\delta_{\text{iso}}$  小于,而  $C_Q$  和  $\eta$  都明显大于 Si-O-Si(Al)中的 O. 在沸石 HZSM-5 的 HETCOR 谱图中,虽然<sup>1</sup>H 一维上不能提供足够的分辨率区分不同的 O,但是在不同<sup>1</sup>H 化学位移切片得到的<sup>17</sup>O 谱显示出截然不同的峰宽与线形,说明获得 O 的核磁共振信号有助于了解不同的酸性位<sup>[24]</sup>.

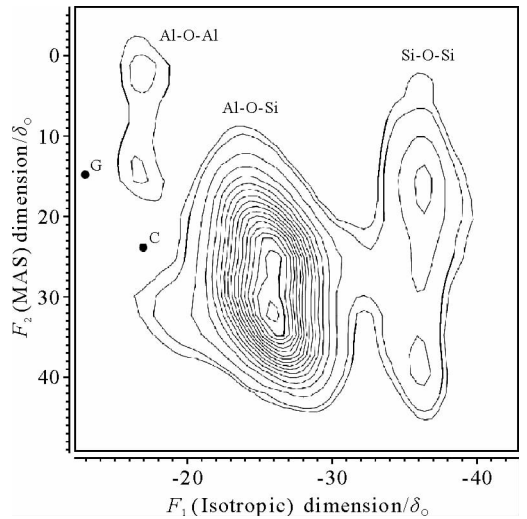


图 7 天然辉沸石的<sup>17</sup>O MQMAS 谱图(14.1 T) Al-O-Al、Si-O-Al 和 Si-O-Si 的信号被完全区分开来(文献 [19])

Fig. 7 <sup>17</sup>O MQMAS spectrum of stilbite at 14.1 T The signals from Al-O-Al, Si-O-Al and Si-O-Si are resolved. (Reproduced from Ref [19])

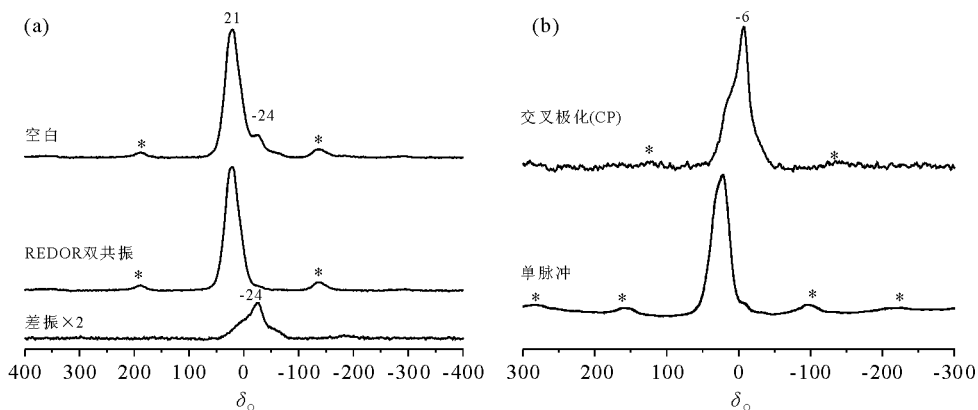


图 8 沸石 HY 的(a) $^{17}\text{O}$ - $^1\text{H}$  REDOR 谱图(14.1 T)和(b)单脉冲及交叉极化( $^1\text{H}$ → $^{17}\text{O}$  CP)实验的谱图(17.6 T). 可以看到 REDOR 实验的差谱和 CP 实验证实低频的弱的肩峰代表与 H 靠近的 O, 即与 Brønsted 酸位相连的 O. \* 表示旋转边带(文献[25]).

Fig. 8 (a)  $^{17}\text{O}$ - $^1\text{H}$  REDOR (14.1 T) and (b) single-pulse and CP (17.6 T) NMR spectra of zeolite HY. The difference spectrum in REDOR and CP experiment confirm the low frequency shoulder peak corresponds to the oxygen atoms directly bound Brønsted acid sites. Asterisks denote spinning sidebands. (Reproduced from Ref [25])

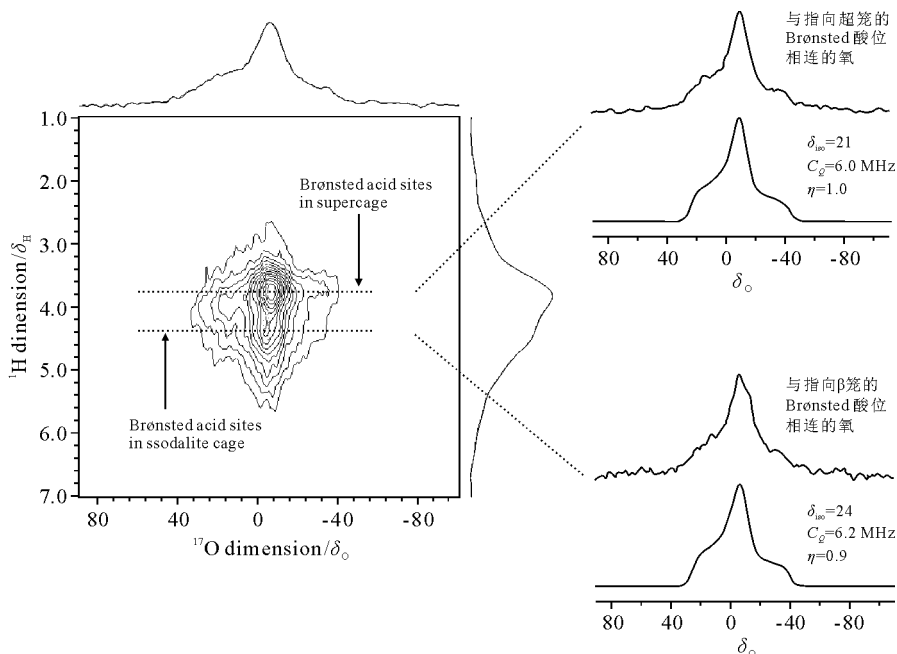


图 9 沸石 HY 的 $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  HETCOR 谱图和 2 个与不同 Brønsted 酸位相连的 O 位的切片数据及拟合结果(文献[24])  
Fig. 9  $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$  HETCOR NMR spectrum of zeolite HY obtained at 17.6 T with slices and simulations of the  $^{17}\text{O}$  dimension corresponding to the Brønsted acid site in the supercage and sodalite cage, respectively. (Reproduced from Ref [24])

CP 和 REDOR 实验都基于偶极-偶极作用, 也常常用来测定核间距离. 因此, 应可以用 $^1\text{H}$ → $^{17}\text{O}$ - $^1\text{H}$  CP-REDOR 实验来尝试精确测定沸石 HY 上 Brønsted 酸位 O-H 的距离. 因为 O-H 键长很短导致 $^{17}\text{O}$ - $^1\text{H}$  偶极-偶极作用很大( $>15$  kHz), 必须使用改进的

REDOR 实验才能进行有效测定. 通过数值拟合对比实验数据, 发现 O-H 的距离在 0.098~0.101 nm<sup>[24]</sup>(图 10), 远长于中子衍射测定的数据(有 54% 的 O-H 距离在约 0.083 nm, 其余在 0.098~0.102 nm 之间)<sup>[40]</sup>, 但只比计算结果(0.097~0.098 nm)<sup>[41-43]</sup>略长. 而低温(-90 °C)CP-REDOR 实验测得的 O-H 距离则与计算结果基本吻合<sup>[22]</sup>. 这说明室温时因为 O-H 振动/摆动使得 O 和 H 之间的偶极-偶极作用变小而导致测得的 O-H 距离偏大; 在低温下这部分运动被“冻结”了, 因此测得的 O-H 距离更接近计算结果. 值得一提的是, 通过<sup>1</sup>H→<sup>17</sup>O-<sup>1</sup>H CP-REDOR 方法测定 O-H 的距离, 为研究酸的强度、氢键强弱都提供了新的方法.

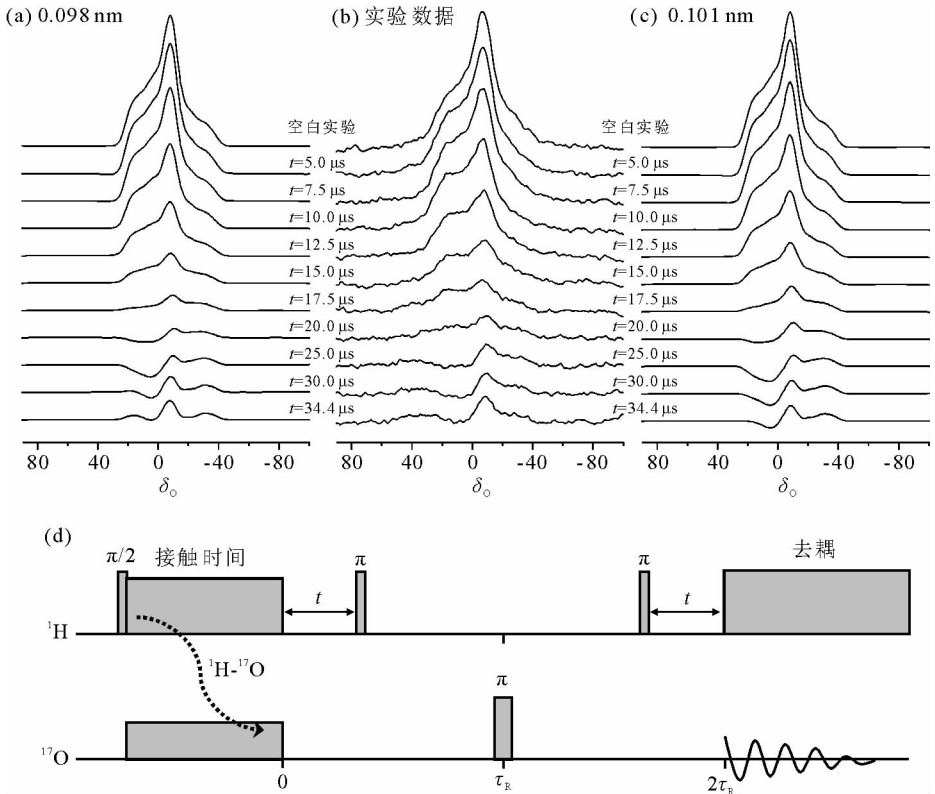


图 10 沸石 HY 的<sup>1</sup>H→<sup>17</sup>O-<sup>1</sup>H CP-REDOR 谱图(b)和数值拟合(a)(c)的结果. 脉冲序列如(d). 结果说明沸石中 O-H 距离在 0.098~0.101 nm(文献[24])

Fig. 10 (b) Experimental <sup>1</sup>H→<sup>17</sup>O-<sup>1</sup>H CP-REDOR NMR spectra of zeolite HY as a function of the shift of the first dephasing pulse (time,  $t$ ) at 17.6 T and (a, c) simulations performed with dipolar coupling constants corresponding to O-H distances of 0.098 and 0.101 nm, respectively. (d) pulse sequence of the <sup>1</sup>H→<sup>17</sup>O-<sup>1</sup>H CP-REDOR experiment. The obtained O-H distance in zeolite HY is 0.098~0.101 nm. (Reproduced from Ref [24])

CP、REDOR 等双共振方法可以选择观测酸性沸石上与 Brønsted 酸位直接相连的 O, 特别是 HETCOR 实验能区别与不同的酸性位连接的 O, 成为考察 Brønsted 酸位变化的理想方法. 但这些实验不能同时观测沸石骨架上位于 Si-O-Si 和 Si-O-Al 的 O. Grey 等人在 19.4 T (<sup>1</sup>H 频率为 827 MHz)下, 利用高磁场减少四极作用对 O 谱线的宽化, 通过 MQMAS 成功地在一个实验中同时观测和区分了沸石 HY 中位于 Si-O-Al、Si-O-Si

和 Si-OH-Al 环境中的 O; 而如果将 MQMAS 与去耦效果较好的方法(如 Two-Pulse Phase Modulated, TPPM)相结合, 则能提升该方法探测 Si-OH-Al 中 O 的灵敏度<sup>[23]</sup>. MQMAS 配合高效去耦, 能同时考察沸石中所有的 O 物种, 提供了一种可以更加全面地考察和探索沸石在诸如吸附和催化反应等过程中的变化的新方法.

### 3 结束语

经过 20 多年的发展, <sup>17</sup>O 固体核磁共振已经逐渐成为研究沸石的利器. 随着核磁共振谱仪磁场场强的进一步增强, 新的脉冲序列和新的<sup>17</sup>O 同位素富集手段的发明创新, 其分辨率和灵敏度将继续提高, 也必将提供更多的关于沸石结构和功能方面的信息, 加深人们对沸石在催化、吸附、分离等过程中的作用和变化的理解和认识. 这将对未来设计和运用更为环保、高效和经济的沸石材料起到重要的指导作用. 值得指出的是, 除了本文着重探讨的沸石研究领域, <sup>17</sup>O 固体核磁共振在有机、生物分子<sup>[44]</sup>以及无机氧化物<sup>[45, 46]</sup>的研究方面也正发挥着日益重要的作用.

**致谢:** 感谢 Clare P. Grey 和 Jonathan F. Stebbins 教授多年来的帮助. 感谢陈懿院士对本文写作提供的宝贵意见. 感谢合作者刘耘、韩秀文研究员, Zhehong Gan 教授, Jennifer E. Readman、Namjum Kim 博士和霍华. 感谢吴景实为本文写作提供部分资料.

### 参考文献:

- [1] Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 559-614.
- [2] Karge H G, Hunger M, Beyer H K. Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications[M]. New York: Springer, 1999. 198-326.
- [3] Grey C P. Handbook of Zeolite Science and Technology[M]. New York: Marcel Dekker, 2003. 205-255.
- [4] Klinowski J. Applications of solid-state NMR for the study of molecular-sieves[J]. *Anal Chim Acta*, 1993, 283(3): 929-965.
- [5] Ashbrook S E, Smith M E. Solid state <sup>17</sup>O NMR - an introduction to the background principles and applications to inorganic materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 718-735.
- [6] Bull L M, Cheetham A K. O-17 NMR studies of siliceous faujasite[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1997, 105: 471-477.
- [7] Grandinetti P J, Baltisberger J H, Farnan I, *et al.* Solid-state O-17 magic-angle and dynamic-angle spinning NMR-study of the SiO<sub>2</sub> polymorph Coesite[J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(32): 12 341-12 348.
- [8] Mueller K T, Wu Y, Chmelka B F, *et al.* High-resolution O-17 NMR of solid silicates[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(1): 32-38.
- [9] Profeta M, Mauri F, Pickard C J. Accurate first principles prediction of O-17 NMR parameters in SiO<sub>2</sub>: Assignment of the zeolite ferrierite spectrum[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(2): 541-548.
- [10] Timken H K C, Janes N, Turner G L, *et al.* Solid-state O-17 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of zeolites and related systems. 2. [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(23): 7 236-7 241.
- [11] Timken H K C, Turner G L, Gilson J P, *et al.* Solid-state O-17 nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of zeolites and related systems. 1. [J]. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(23): 7 231-7 235.

- [12] Xu Z, Stebbins J F. Oxygen site exchange kinetics observed with solid state NMR in a natural zeolite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62(10): 1 803–1 809.
- [13] Yang S, Park K D, Oldfield E. Oxygen-17 labeling of oxides and zeolites[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(18): 7 278–7 279.
- [14] Amoureux J P, Bauer F, Ernst H, *et al.* <sup>17</sup>O multiple-quantum and <sup>1</sup>H MAS NMR studies of zeolite ZSM-5 [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 285(1/2): 10–14.
- [15] Freude D, Loeser T, Michel D, *et al.* <sup>17</sup>O NMR studies of low silicate zeolites[J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2001, 20(1/2): 46–60.
- [16] Loeser T, Freude D, Mabande G T P, *et al.* <sup>17</sup>O NMR studies of sodalites[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 370(1/2): 32–38.
- [17] Neuhoff P S, Shao P, Stebbins J F. Effect of extraframework species on <sup>17</sup>O NMR chemical shifts in zeolite A [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 55(3): 239–251.
- [18] Pingel U T, Amoureux J P, Anupold T, *et al.* High-field <sup>17</sup>O NMR studies of the SiOAl bond in solids[J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 294(4/5): 345–350.
- [19] Stebbins J F, Zhao P D, Lee S K, *et al.* Reactive Al-O-Al sites in a natural zeolite: Triple-quantum oxygen-17 nuclear magnetic resonance[J]. *Am Mineral*, 1999, 84(10): 1 680–1 684.
- [20] Bull L M, Bussemer B, Anupold T, *et al.* A high-resolution <sup>17</sup>O and <sup>29</sup>Si NMR study of zeolite siliceous ferrierite and ab initio calculations of NMR parameters[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(20): 4 948–4 958.
- [21] Bull L M, Cheetham A K, Anupold T, *et al.* A high-resolution <sup>17</sup>O NMR study of siliceous zeolite faujasite [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(14): 3 510–3 511.
- [22] Huo H, Peng L, Grey C P. Probing bronsted acid sites in zeolite HY with low temperature <sup>17</sup>O MAS NMR spectroscopy[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2007, 170(1): 783–789.
- [23] Peng L, Huo H, Gan Z, *et al.* O-17 MQMAS NMR studies of zeolite HY[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 109: 156–162.
- [24] Peng L, Huo H, Liu Y, *et al.* O-17 magic angle spinning NMR studies of Bronsted acid sites in zeolites HY and HZSM-5[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(2): 335–346.
- [25] Peng L, Liu Y, Kim N, *et al.* Detection of Bronsted acid sites in zeolite HY with high-field O-17-MAS-NMR techniques[J]. *Nature Mater*, 2005, 4(3): 216–219.
- [26] Readman J E, Grey C P, Ziliox M, *et al.* Comparison of the O-17 NMR spectra of zeolites LTA and LSX[J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2004, 26: 153–159.
- [27] Readman J E, Kim N, Ziliox M, *et al.* <sup>17</sup>O MQMAS NMR studies of Na-A and Ca-A[J]. *Chem Commun*, 2002, 23: 2 808–2 809.
- [28] Samoson A, Lippmaa E, Pines A. High resolution solid-state N. M. R. [J]. *Mol Phys*, 1988, 65(4): 1 013–1 018.
- [29] Wu Y, Sun B Q, Pines A, *et al.* NMR experiments with a new double rotor[J]. *J Magn Reson*, 1990, 89: 297–309.
- [30] Mueller K T, Sun B Q, Chingas G C, *et al.* Dynamic-angle spinning of quadrupolar nuclei[J]. *J Magn Reson*, 1990, 86: 470–487.
- [31] Frydman L, Harwood J S. Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic angle spinning NMR[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(19): 5 367–5 368.
- [32] Gan Z H. Isotropic NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei using satellite transitions and magic angle spinning[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(13): 3 242–3 243.
- [33] Yao Z, Kwak H T, Sakellariou D, *et al.* Sensitivity enhancement of the central transition NMR signal of quadrupolar nuclei under magic-angle spinning[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 327(1/2): 85–90.
- [34] Faman I, Grandinetti P J, Baltisberger J H, *et al.* Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses[J]. *Nature*, 1992, 358: 31–35.

- [35] Clark T M, Grandinetti P J. Dependence of bridging oxygen O-17 quadrupolar coupling parameters on Si-O distance and Si-O-Si angle[J]. *J Phys-Condens Mat*, 2003, 15(31): S2 387—S2 395.
- [36] Clark T M, Grandinetti P J. Calculation of bridging oxygen O-17 quadrupolar coupling parameters in alkali silicates; A combined ab initio investigation[J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2005, 27(4): 233—241.
- [37] Liu Y, Nekvasil H, Tossell J. Explaining the effects of T-O-T bond angles on NMR chemical shifts in aluminosilicates; A natural bonding orbital (NBO) and natural chemical shielding (NCS) analysis[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(13): 3 060—3 066.
- [38] Vermillion K E, Florian P, Grandinetti P J. Relationships between bridging oxygen O-17 quadrupolar coupling parameters and structure in alkali silicates[J]. *J Chem Phys*, 1998, 108(17): 7 274—7 285.
- [39] Xue X, Kanzaki M. Correlations between Si-29, O-17, and H-1 NMR properties and local structures in silicates; an ab initio calculation[J]. *Phys Chem Miner*, 1998, 26(1): 14—30.
- [40] Czjzek M, Jobic H, Fitch A N, *et al.* Direct determination of proton positions in D-Y and H-Y zeolite samples by neutron powder diffraction[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(4): 1 535—1 540.
- [41] Fois E, Gamba A, Tabacchi G. Structure and dynamics of a Bronsted acid site in a zeolite; An *ab initio* study of hydrogen sodalite[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(20): 3 974—3 979.
- [42] Larin A V, Vercauteren D P. Lower order atomic multipole moments of the oxygen atoms of “small size” H-form aluminosilicate frameworks[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2001, 168(1/2): 123—138.
- [43] Xue X, Kanzaki M. *Ab initio* calculation of the  $^{17}\text{O}$  and  $^1\text{H}$  NMR parameters for various OH groups. Implications to the speciation and dynamics of dissolved water in silicate glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(17): 3 422—3 434.
- [44] Wu G. Solid-state  $^{17}\text{O}$  NMR studies of organic and biological molecules[J]. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 2008, 52: 118—169.
- [45] Kim N, Grey C P. Probing oxygen motion in disordered anionic conductors with  $^{17}\text{O}$  and  $^{51}\text{V}$  MAS NMR spectroscopy[J]. *Science*, 2002, 297(5 585): 1 317—1 320.
- [46] ODell L A, Gunawidjajaa P N, Hollandb M A, *et al.* Characterisation of sol-gel prepared  $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  ( $x=0.1, 0.2$  and  $0.4$ ) by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, FTIR and TGA[J]. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2008, 33: 16—24.

## $^{17}\text{O}$ Solid-state NMR Studies of Zeolites: A Review

PENG Lu-ming\*, GUO Xue-feng, DING Wei-ping

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Oxygen atoms are major constituents of zeolites, whose arrangements in the framework play very important roles in determining the adsorptive and catalytic properties of the catalysts. In the past years,  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR spectroscopy has become a powerful tool to study the short-range order of the oxygen atoms in the framework of the zeolites. The studies using this technique have resulted in many insights into how the local structures of oxygen atoms are related to the properties of the catalysts. This review introduces significant advances in the  $^{17}\text{O}$  NMR studies of the zeolites during the last 20 years. A brief introduction to  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR spectroscopy is also included.

Key words: NMR, solid-state, zeolite, molecular sieve,  $^{17}\text{O}$



彭路明，南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室副教授。学士：2001年，南京大学化学系化学专业；博士：2006年，美国纽约州立大学石溪分校(State University of New York at Stony Brook)化学系，导师：Clare P. Grey，论文题目：Solid-State NMR Studies of Acidic Catalysts，博士期间发展了基于新型双磷探针分子测定催化剂活性位分布和基于 $^{17}\text{O}$ 核磁共振测定沸石酸性位结构的新的催化材料表征方法；博士后：2006年~2008年，美国斯坦福大学(Stanford University)地质和环境科学系Jonathan F. Stebbins实验室，从事玻璃态材料的固体核磁共振研究。目前主要研究方向：通过固体核磁共振研究新材料的结构和功能。

\* Corresponding author: Peng Lu-ming, Tel: 025-83595077, E-mail: luming@nju.edu.cn.