

晶型無機孔洞材料的大躍進

近年來引起廣泛研究的晶型孔洞材料---包含純無機骨架和金屬與有機配位的複合骨架，皆源起於近兩個半世紀前所發現的天然微孔（孔洞尺寸介於 0.3 到 2 奈米）物質—沸石結構，成分是鋁矽酸鹽，但早期缺乏適當的儀器，無法鑑定沸石的結構、詳細化學組成，因此無法進一步理解沸石孔洞的構造與材料性質間的關係。自 1960 年代開始，由於 X 光繞射儀與相關結構分析技術的進步，科學家不僅能夠鑑定出多種沸石結構，也進一步能夠在實驗室複製或合成出新穎的沸石與類沸石結構。

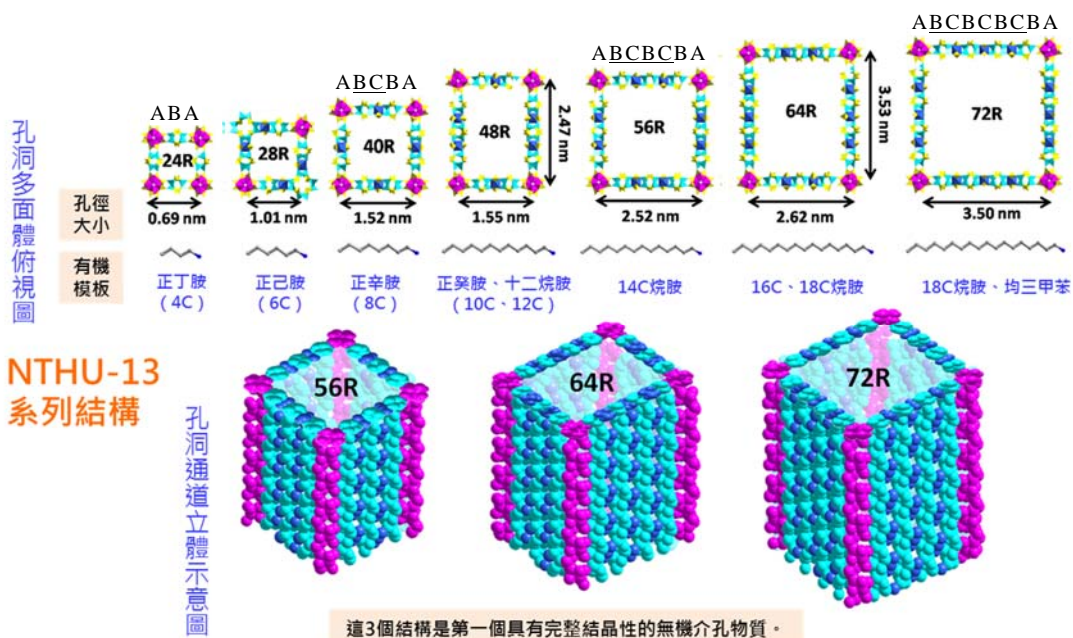
從結構的觀點上來說，孔洞通道的大小可用元環數(也就是圍繞孔徑的矽/鋁氧四面體或其他金屬配位的多面體的數目)來表示，例如 Faujasite (FAU)，它具有天然界沸石中最大的 12 元環(12R)孔洞通道，其孔道直徑達 0.74 奈米。由於沸石孔洞容許小分子氣體或溶劑分子進出，可使用作為離子交換劑或氣體分離/吸附劑等，有廣泛的商業用途，而具有 FAU 的沸石結構更是石油工業中重要的油裂解催化劑。但是其 12 元環/0.74 奈米的孔洞，無法讓更大的油分子進入，為了提高石油裂解的催化反應效率，需要具有超越天然沸石 12 元環更大孔徑的材料。因此，無論是科學界與工業界都開始積極的致力於合成新穎的孔洞材料，目標不僅是更大的孔洞，也希望能夠達到調控孔徑、孔洞形狀、孔壁的化學組成，以大幅提升沸石(或類沸石)孔洞材料在催化、分子感應、形狀辨識、藥物輸送等應用方面的可能性。

自 1982 年以來，人工所合成的類沸石無機骨架孔洞物質已涵蓋多種化學組成，孔徑也不斷增大，要產生孔洞的物質通常在合成條件的設計上需考慮使用有機分子(通常為胺類)作為模板，導引無機建構單元(例如磷酸根或金屬-氧多面體)的連結使其形成孔洞，這些有機模板會填充在孔洞中。至今已相繼出現許多不同組成的超大環數(>12 元環)的孔洞材料，例如最高孔徑記錄在矽酸鹽系統中是 18 元環的 ECR-34，在磷酸鹽系統中是 26 元環的 NTHU-5，在鍍酸鹽系統中是 30 元環的 SU-M 等。然而它們的出現是都如曇花一現，缺乏模板與結構孔洞尺寸的直接關聯性。

此時有一新的實驗設計概念被提出:利用一系列具有 4 個碳 (4C) 到至 18C 的不同碳鏈長度的有機胺分子做為結構導引試劑，可直接以不同長度的模板分子，來控制結構的孔徑大小，並能推導模板與結構孔洞尺寸的關聯性，成功克服了長久以來在無機系統中未能達到用模板分子直接控制孔洞大小的難題。在 2013 年所發表的以清華大學為名的亞磷酸鹽系統 NTHU-13 就驗證了這個新的實驗設計概念。

下圖為 NTHU-13 系列的七個晶型孔洞物質，皆從單晶繞射數據決定出結構內部每個原子的種類、三度空間的座標、詳細的化學組成與晶體結構。

其孔洞通道大小依序從 0.69 奈米一路擴張至 3.50 奈米，一舉將人工合成的結晶性孔洞材料元環數擴增最大 72 元環(72R)，並且自 56R-NTHU-13 開始超越了微孔與介孔物質(孔洞尺寸介於 2 到 50 奈米)的界線。無機介孔物質通常是由界面活性劑導引出的無序半晶型骨架，無法獲知介孔壁的結構組成，但在 NTHU-13 所揭露的介孔物質單晶構造中，可清楚確認其孔壁是由 A、B、C 三種模組所連接而成，當反應中增加有機胺模板的碳鏈長度時，將誘導 BC 成對的模組嵌入最基本孔壁的模組(ABA)使孔徑擴張，例如 56R-NTHU-13 與 72R-NTHU-13 的孔壁組成分別是 ABCBCBA 與 ABCBCBCBA。此外，因為單晶結構數據有詳細的組成與原子位置，可判斷出結構中的 C 模組上的金屬中心具有活性，可用於修飾 NTHU-13 的光學性質與催化活性。相信 NTHU-13 在合成上的突破對未來晶型奈米孔洞物質的研究將會產生重大的影響。



Q:下列何者對沸石材料的敘述是正確的?

- (A)沸石材料可作為離子交換試劑是因為孔洞的尺寸可容許小分子進出
- (B)目前自然界所發現的鋁矽酸鹽沸石結構最大孔道元環數是 12R
- (C)微孔物質與介孔物質的差異是以構成孔道的元環數來區分
- (D)FAU 結構的沸石材料是石油工業中重要的油裂解催化劑

Q:對於孔洞材料的合成，下列敘述何者為正確?

- (A)通常使用有機胺類作為填充孔洞的模板
- (B)矽酸鹽系統中的孔道元環數無法超越磷酸鹽系統

- (C)用有機胺界面活性劑分子所合成的介孔矽酸鹽缺乏晶型骨架
- (D)有機胺界面活性劑分子可以引導出晶型的微孔與介孔亞磷酸鹽

Q:關於 NTHU-13 的敘述，下列何者是錯誤的？

- (A)結構內部的原子種類、三度空間的座標都可由單晶結構確定
- (B)孔徑的尺寸與所使用的有機胺模板碳鏈長度有系統上的關聯
- (C)72R-NTHU-13 與 56R-NTHU-13 的結構中具有相同個數的活化中心
- (D)當介孔物質出現 3.5 奈米的孔洞，其孔徑也一定為 72 元環