

具有特殊孔洞的微孔金屬磷酸鹽結構與特性

清華大學化學系 王素蘭

微孔物質(microporous materials)的定義是具有孔洞直徑(pore diameter)大小在 3–20Å 範圍內之固態無機開放性骨架結構(open-framework structure)。由於這些結構中呈現的孔洞或隧道(channel)，可利用於氣體吸附、離子交換和觸媒反應，因此不僅在傳統應用化學中扮演相當重要的角色，目前更在低介電常數薄膜、沸石染料雷射、醫療檢測劑、能源材料方面等有潛在的應用性[1-5]。因此有關微孔物質結構、性質研究及應用性的開發，是現代固態材料化學中一個重要、持續蓬勃發展的研究領域[6-9]。

眾所週知的無機微孔物質包括沸石、黏土等天然物質，主要成分是鋁矽酸鹽，最大的孔徑是 Faujasite 的十二員環(孔徑由 12 個四面體圍繞，簡稱 12R) [10]。自 1982 年，四面體骨架的分子篩結構被發現存在於鋁磷酸鹽後，微孔物質的研究就延伸至及各種金屬磷酸鹽及砷酸鹽[11-14]。1988 年，第一個含 18R 遂洞的 VPI 結構[15]被報導後，合成具有超大孔洞(extra-large pore，孔徑由超過 12 個四面體所圍成)的微孔骨架，就成為無機材料化學家的研究焦點。1991 年 Cloverite [16]的合成是另一個里程碑，它是一個具有 20R 遂洞的鎳磷酸鹽。此後，又有兩個具有 20R 遂洞的化合物，鋁磷酸鹽 JDF-20 與鐵磷酸鹽 ASFe-1 相繼在 1992 與 1997 年合成出來[17, 18]。1999 年，金屬磷酸鹽遂洞的孔徑又向前邁進了一大步，第一個 24R 鋅磷酸鹽 ND-1 被報導

出來[19]。到 2007 年初為止，文獻上報導的金屬磷酸鹽中最大孔徑仍是 24R，分別在鎳、鋅、鎳磷酸鹽結構中被發現[13, 19, 20, 21, 25] (表一)。這些具有超大孔徑的物質的存在，將使原先受限於小孔徑分子篩的功能，隨著孔徑的增大而開啓更多樣化的功能性。

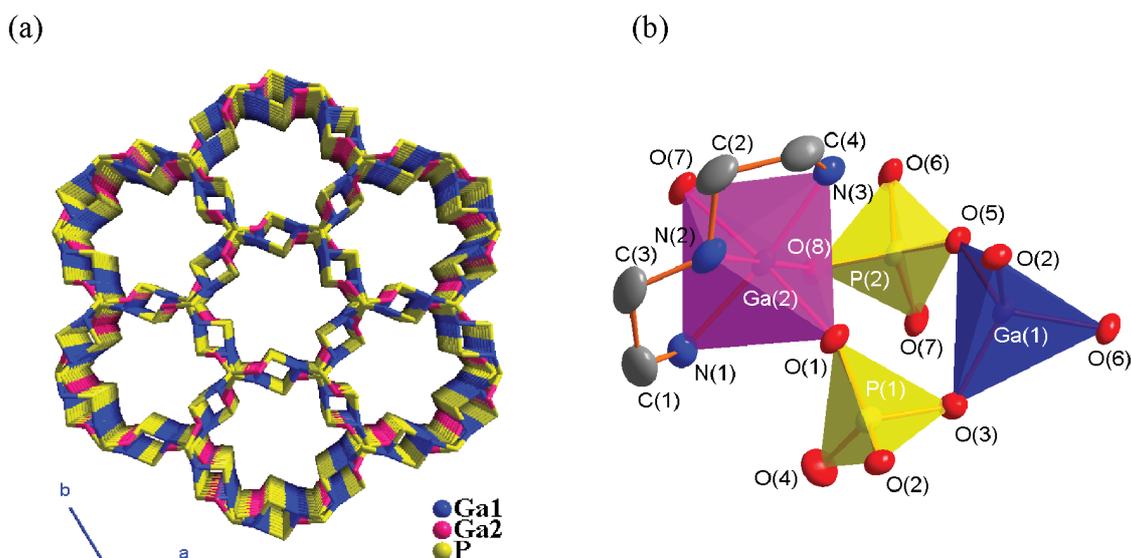
要設計合成超大孔徑結構的開放性無機骨架，且能夠調控反應條件獲得純相的產物，是一項極富挑戰性的工作，因為金屬-氧離子的建構單元可以不同幾何多面體不同的連接形式存在。所以，不像配位孔洞聚合物，無機微孔材料的控制合成並不容易達成。自從 2001 年我們實驗室成功的合成第一個具有 24R 遂洞的主族金屬磷酸鹽 NTHU-1 後，在超大及特殊孔洞的微孔金屬磷酸鹽結構與特性的研究上已有相當的成果[21-26]。本文將介紹我們實驗室所合成的四類極具代表性的新穎物質，它們以清華大學系列 NTHU-n 命名：

一、24R 遂洞的奈米孔洞鎳磷酸鹽： [Ga₂(DETA)(PO₄)₂] H₂O (NTHU-1)

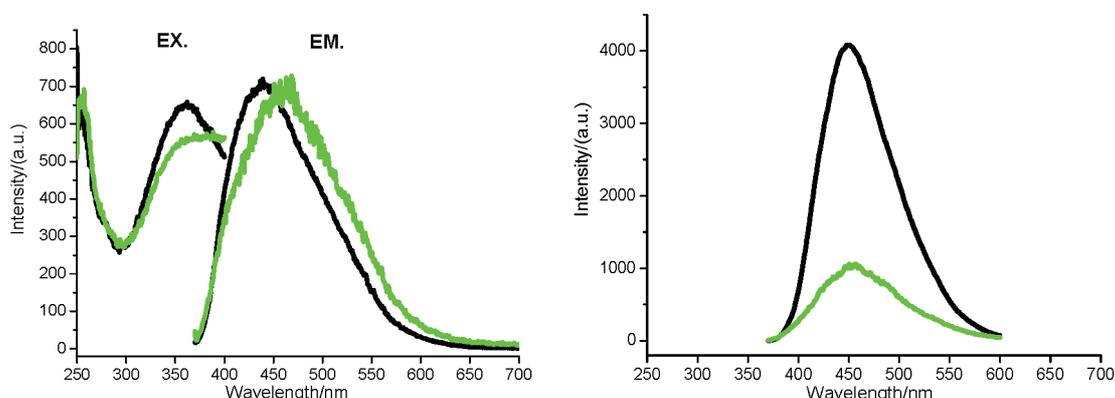
NTHU-1 [21]是第一具有 24 員環遂洞、孔徑為 1.2 nm 的主族金屬磷酸鹽，它的發現與純相製備方法在無機微孔物質及沸石結構領域中是一個新里程碑，將主族金屬磷酸鹽的孔徑由原先 20R (1991 年發現於 Cloverite 中)提升至 24R。NTHU-1 結構中有兩種鎳的結晶學位置(crystallographic

表一 文獻中具有 24R 孔徑的金屬磷酸鹽與亞磷酸鹽

Compound	Ref
[Zn ₃ (PO ₄) ₂ (PO ₃ OH)][(C ₆ H ₁₆ N ₂)·2H ₂ O (ND-1)]	19
[Zn ₃ (O ₃ PCH ₂ COO) ₂ (O ₃ PCH ₂ COOH)][(NH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₃)(btc)]	20a
[Ga ₂ (deta)(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O (NTHU-1)]	21
[Ni ₁₈ (HPO ₄) ₄ (OH) ₃ F ₉][(H ₃ O, NH ₄) ₄]·12H ₂ O (VSB-1)]	20b
[Ni ₂₀ (HPO ₄) ₈ (PO ₄) ₄][(OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆]·12H ₂ O (VSB-5)]	13
[AlFZn ₂ (HPO ₃) ₄][H(CH ₂) ₄ NH ₂] ₂ (NTHU-5)]	25



圖一 NTHU-1 的結構圖(a)含 24R 遂道的中性骨架(b)骨架的建構單元



圖二 NTHU-1 的光致發光圖譜。NTHU-1 在熱處理前(左圖)和熱處理後(右圖)的放射和激發光譜。綠色譜線代表激發波長為 254 nm，黑色譜線則表示激發波長為 360 nm

sites) (圖一)，一個為四配位、一個為六配位；這兩個位置分別可被過渡金屬取代，形成毫米級的大晶體。此外，NTHU-1 也是第一個具有自發性(intrinsic)光致發光性質的中性微孔骨架(圖二)，加熱後發光亮度隨著增加。

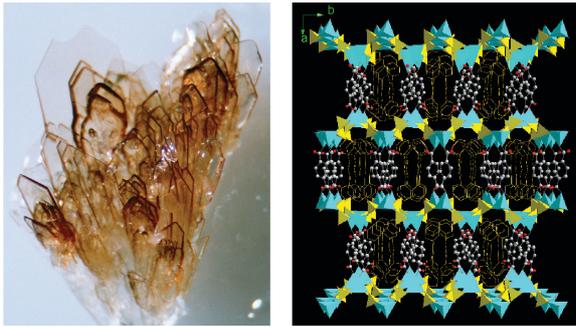
二、有機/無機複合骨架(organic-inorganic hybrid framework)的奈米孔洞鎵磷酸鹽： $(\text{H}_2\text{tmdp})[(\text{ZnHPO}_4)_2(\text{BDC})]$ (NTHU-2)

NTHU-2 [22, 23]是第一個具有有機/無機複合骨架、也是第一個加熱後同時具有 1.36 nm 之微孔(micropore)與 21.8 nm 之中孔(mesopore)的奈米孔洞過渡金屬磷酸鹽(圖三、圖四)。除了具有罕見的雙孔性(bimodel porosity)之外，

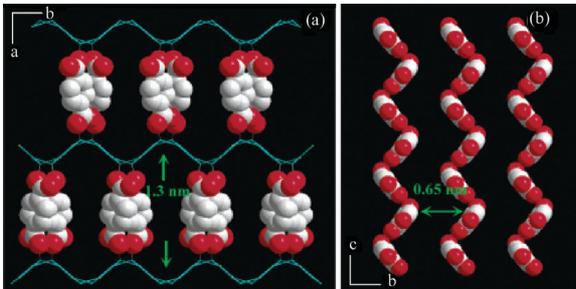
NTHU-2 也是一個光致發光物質，在紫外光的照射下可以放出藍光(478 nm)，在水中更可以釋出其有機的部分，形成一個以氫鍵作用的酸-鹼複合晶體(co-crystal)。另外，我們也發現將少量的 NTHU-2 固體加熱至 600°C 以上，體積會膨脹數十倍，可能是分解後形成的 ZnO_2 多孔泡狀材料，未來將針對此特殊性質做進一步的鑑定與發掘潛在的應用性質。

三、新穎的有機/無機複合層狀主體與超分子客體系統： $(\text{H}_3\text{tren})_2[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NTHU-3)

NTHU-3 [24]是一個新穎的有機/無機複合層狀主體與超分子客體系統，其有機客體與無機主體間是以純氫鍵的新形式連結。此外，這個中

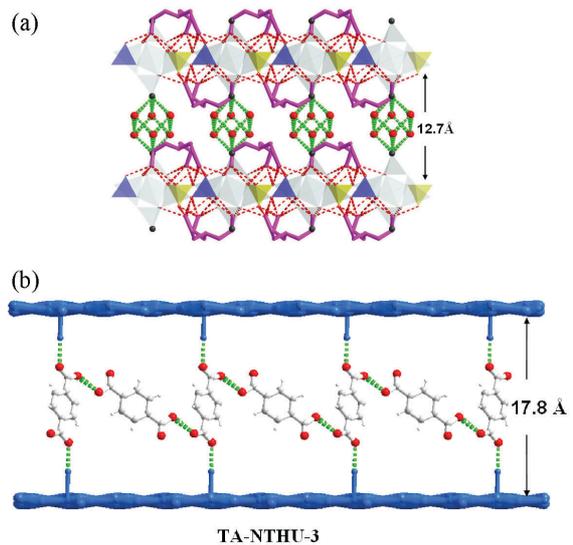


圖三 NTHU-2 的晶體和三維結構示意圖。(左圖)呈劍狀的 NTHU-2 晶體。(右圖)沿 c 軸之觀察透視圖。青色四面體代表 ZnO_4 ， PO_4 由黃色四面體表示。BDC 以球-棍模型表示(氧原子：紅色；碳原子：白色)。位於遂道中是雙質子化的有機胺分子

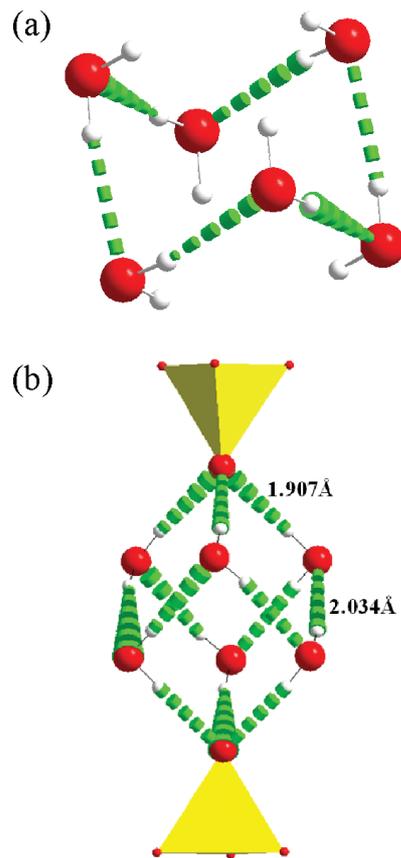


圖四 NTHU-2 遂洞之投影圖。(a) $ZnHPO_4$ 層(青色線)和相鄰的 BDC 支柱間的橢圓型開口。(b) BDC 單元所形成的之字型遂道

性的有機/無機複合層主體具有光致發光性質，且層間距會因不同超分子客體的存在，而大幅度的變化(圖五)。在複合層當中不僅水分子六聚體可以被有機模版分隔獨立存在，另外非掌性有機分子可以在複合層的限制下，形成超分子無限鏈，而這些超分子結構具有掌性或螺旋軸的特徵，因而產生一系列有掌性超分子的嵌入式化合物。從 NTHU-3 的單晶結構可以明確的定出水的六聚體團簇內所形成的氫鍵網絡的分佈位置(圖六)，這對於研究自然界中具有相同氫鍵結構的冰來說，可說是非常重要的發現。雖然有機的聚合物中含有無機微粒的例子很多，但是在無機的主體中包含著無限延伸之有機超分子客體，卻是從來沒有被報導過的。此外，這個複合層狀主體系統中還包含了不可移除的有機模版陽離子，我



圖五 (a) NTHU-3 的結構圖(b)以 TA 超分子鏈為有機客體之 TA-NTHU-3 中的。相鄰的 TA 分子沿鏈長方向以不同角度傾斜。圖中的藍色線條表示 $ZnPO$ 層



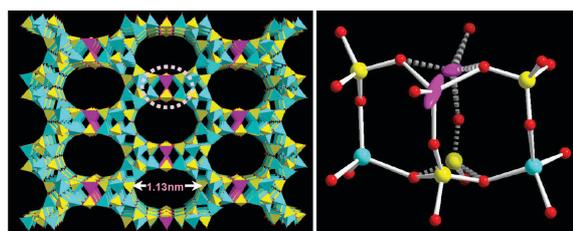
圖六 (a) NTHU-3 中結晶水六聚體之氫鍵連結圖(b)結晶水六聚體與無機層上的氧原子以氫鍵所形成之 cubane 結構。 PO_4 四面體以黃色表示

們證實了不可移除的有機模版在穩定客體分子上具有顯著的效應：使理論上不穩定椅型水分子六聚體—(H₂O)₆ 團簇，可以穩定單離方式存在於 NTHU-3 的彈性的有機無機複合層間；並使加熱後失去結晶性的無水 NTHU-3 可逆式回復結晶性。另外，我們發現由於有機模版陽離子在 NTHU-3 結構中一直處於一種動態的情況，以致於它們能夠同時在有彈性的無機層間變換其氫鍵的結構與型態，並因此能夠適應各種不同的超分子結構嵌入其中，此項研究結果對自然界生物體系中，可能藉著無機成分的參與使有機分子自組裝形成具有掌性的超分子，提供了相當有用的數據。另外，嵌入層間的超分子無限鏈一般為單層平行排列，最近我們發現有些雙層交叉的超分子無限鏈出現於層間，這是一個極有趣的現象，值得我們研究。相信此系統能夠幫助我們對超分子的掌性與排列方式的控制，有進一步的了瞭解。

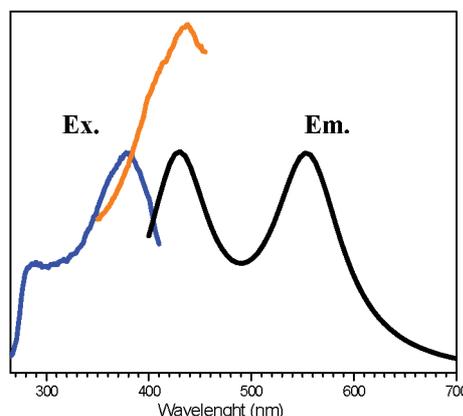
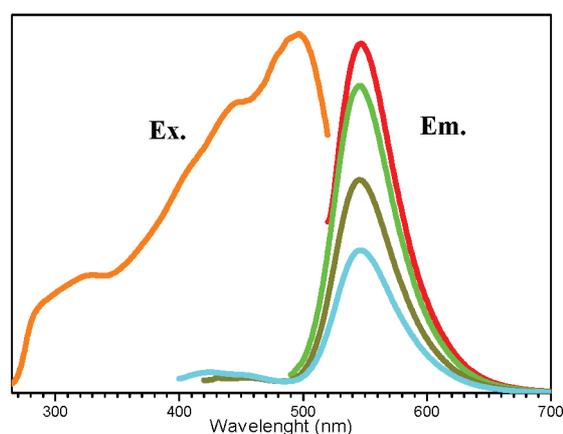
四、第一個能直接發出白光的微孔金屬磷酸鹽： $(\text{H}_2\text{tmdp})_2[\text{Zn}_3\text{Ga}_6\text{O}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (NTHU-4)

NTHU-4 [25]是第一個能直接發出白光的微孔金屬磷酸鹽，具發展無機白光磷酸體的潛力。此奈米孔洞物質呈現兩個螢光類似物(analogues)：NTHU-4Y 與 NTHU-4W (圖七)，它們在 365 nm 波長的紫外光照射下，分別放射黃光與白光：使用波長在 280~500 nm 範圍的光源，可以激發 NTHU-4Y 放出固定不變的 550 nm 波長；當激發光源波長小於 420 nm 時，NTHU-4W 會發出雙波長的 433 nm 藍光與 550 nm 黃光 (圖八)，此兩色光的強度比值隨著入射波長變化，當激發光波長為 383 nm 時，黃光與藍光的強度相等而導致發出白光。NTHU-4W 代表第一個未添加金屬活化中心的無機白光材料。它們的特殊發光性質與部分無序的結構可能有極密切的關係，因為無序的結構而促進生成更多缺陷。這項推論將有待更深入的研究與更多的例子來證實。

NTHU 系列的研究內容牽涉廣泛，包含具有四面體骨架之微孔結構、無機掌性骨架、層狀物質、有機無機複合材料、有機超分子掌性物質等的合成與結構鑑定，尤其在光致發光性質的研究



圖七 NTHU-4 的結構：(左圖)此 c 軸投影圖顯示呈橢圓形的奈米遂洞。此圖中的四面體青色為 GaO₄、紫紅色為 MO₄ (M = Zn/Ga)、黃色為 PO₄ 或 HPO₄。(右圖)遂洞邊緣的 MO₄ 與 HPO₄ 四面體沿著遂洞方向呈現上下交換的無序現象(虛線連結的部分)



圖八 NTHU-4 的激發與放射光譜：(上圖) NTHU-4Y 被不同的激發波長：365 nm (青)、400 nm (棕)、465 nm (綠) 和 500 nm (紅) 激發皆可發出波長在 550 nm 的黃光。(下圖) NTHU-4W 可藉由放光波長為 433 nm 的藍光波峰，而可調性的放出白光到黃光。當激發波長在 390 nm 時可以發出近乎完美的白光

上十分引人注目。此系列的化合物都擁有超大透洞，光致發光性質，彼此結構上都有相關或互補的多樣性：NTHU-1 是鎘磷酸鹽中有機模版配位至金屬鎘；NTHU-2 則含有兩個有機成分—有機胺為模版、carboxylic acid 配位至金屬上；NTHU-3 也是以有機胺為模版的鋅磷酸鹽，但其 carboxylic acid 在複合層間形成超分子聚合物的客體；NTHU-4W 是混合鋅與鎘的金屬磷酸鹽，以具不規則性的有機胺為模版。我們已掌握一定程度的反應係數關係。我們相信在 NTHU-4 系統中還有很多值得研究的課題，希望在不久的未來可以先釐清其主要的發光機制。另外，我們實驗室最近又製備了第一個具有 26R 孔徑的奈米孔洞結構，NTHU-5 [26]。直至今日，全世界共發現六個具有 24R 以上孔徑的奈米金屬磷酸鹽骨架，清大實驗室很幸運的就發現了兩個。

總結而言，我們將微孔金屬磷酸鹽物質從傳統的沸石結構、化學與應用延伸至具有掌性的骨架、有機無機複合材料與光電應用，並成功的開發出可以直接放出白光的金屬磷酸鹽，替無機螢光粉開發出一個新的系統。未來，我們將繼續在具有超大孔徑微孔物質的結構與性質上做深入研究。

承蒙國科會與清大化學系的支持，謹此致謝。

參考資料

- [1] M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- [2] J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3589 (1999).
- [3] R. D. Miller, *Science*, **286**, 421 (1999).
- [4] M. McCoy, *Chem. Eng. News*, **78**, 13 (2000).
- [5] U. Vietze, O. Krauss and F. Laeri, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998).
- [6] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4670 (2005).
- [7] A. Corma, U. Diaz, B. Ferrer, V. Fornes, M. S. Galletero and H. Garcia, *Chem. Mater.*, **16**, 1170 (2004).
- [8] M. Ganschow, C. Hellriegel, E. Kneuper, M. Wark, C. Thiel, G. Schulz-Ekloff, C. Brauchle and D. Wöhrle, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 269 (2004).
- [9] P. Feng, *Chem. Comm.*, 1668 (2001).
- [10] G. Bergerhoff, W. H. Baur and W. N. Nowacki, *Jb. Miner. Mh.*, 193 (1958).
- [11] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
- [12] P. B. Moore and J. Shen, *Nature*, **306**, 356 (1983).
- [13] N. Guillou, Q. Gao, P. M. Forster, J. S. Chang, M. Nogue's, S. E. Park, G. Ferey and A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2831 (2001).
- [14] Hsu, Kuei-Fang and S. L. Wang, *Chem. Mater.*, **11**, 1876-1882 (1999).
- [15] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces and C. Crowder, *Nature*, **331**, 698 (1988).
- [16] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche and H. Kessler, *Nature*, **352**, 320 (1991).
- [17] Q. Hu, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones and A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 875 (1992).
- [18] K. H. Lii and Y. F. Huang, *Chem. Commun.*, 839-840 (1997).
- [19] G. Y. Yang and S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8389 (1999).
- [20] a) J. Zhu, X. Bu, P. Feng and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11563 (2000);
b) N. Guillou, Q. Gao, M. Nogue's, R.-E. Morris, M. Hervieu, G. Ferey and A. K. C. R. Cheetham, *Acad. Sci. Paris, Ser. IIC*, **2**, 387 (1999).
- [21] C. H. Lin, S. L. Wang and K. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4649 (2001).
- [22] Y. C. Liao, F. L. Liao, W. K. Chang and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1320 (2004).
- [23] 美國化學會焦點論文(Heart Cut), 2004, March 08.
- [24] Y. C. Liao, Y. C. Jiang and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12794 (2005).
- [25] Y. C. Liao, C. H. Lin and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9986 (2005).
- [26] Y. L. Lai, K. H. Lii and S. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5350 (2007).