



■ 陳登豪

# 孔洞材料的 空間藝術

即便在微小的分子世界中，  
科學家也能化身為設計師與建築師，  
創造形形色色的空間與結構，提供多樣化的應用。

當孔洞結構中的孔洞小至分子尺寸時，材料和進入孔洞內的分子有更強的交互作用力，因而產生多樣化的應用。

## 何謂孔洞材料

孔洞材料指的是充滿連續空間的網絡狀固體材料，孔隙必須可讓最小的氣體分子進入。依國際純粹與應用化學聯合會的定義，孔徑小於 2 奈米的是微孔，2 ~ 50 奈米的是中孔，大於 50 奈米的則是巨孔。相對於一般實心的塊材，孔洞結構可以使整個材料得到更有效的利用，尤其是當孔洞小至分子尺寸時，材料和進入孔洞內的分子有更強的交互作用力，因而產生多樣化的應用。如何設計且合成這微小的空間，成為一個熱門的課題。

孔洞結構已大量應用在日常生活中，從吸水的海綿、空氣清淨機的濾網、口罩中的活性碳，到搖元宵用的篩都是。依孔洞的大小與形狀，用途也各自不同，如用來吸附或儲存物質的孔洞需要有高的表面積，用來分離篩選物質的結構則需有適當且一致的孔徑大小。

自然界中最早發現的孔洞材料是沸石，它是一種鋁矽酸鹽類的無機礦物，與其相似的材料已可大量人工合成。沸石的微孔構造除了可用於吸附小分子外，也大量用於石化工業中純化與催化的應用。然而，局限於其組成元素，沸石類孔洞材料至今只有不到 250 種的結構，因此科學家試著加入不同的成分增強孔洞材料的多樣化。

## 加入有機骨架為建材

建造孔洞結構有如疊床架屋，外來的分子就是入住的房客，不同的房客對房間布置有不同的喜好，如何針對房客的需求設計空間就是藝術了。約莫二十多年前，美國的 Omar M. Yaghi 教授和日本的北川進

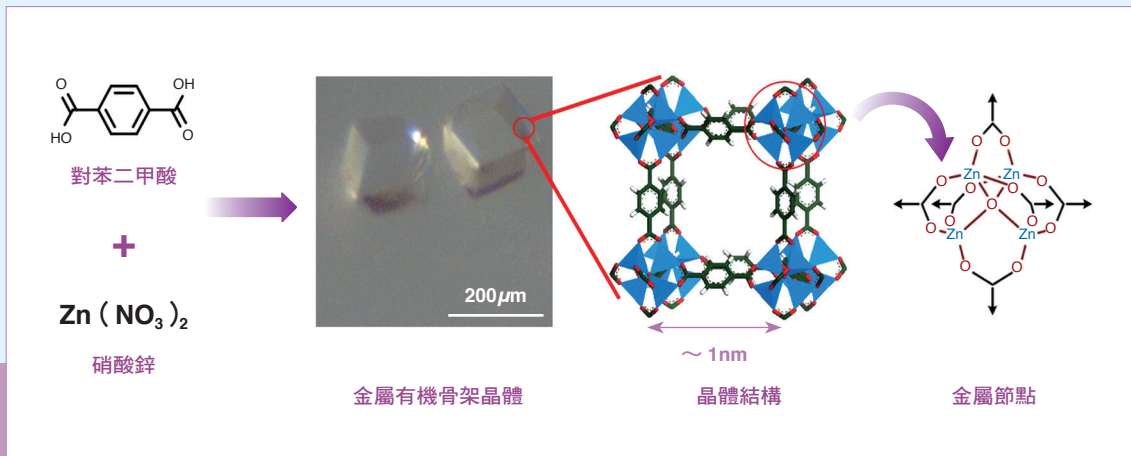
教授同時各自發表了利用有機配位基分子和金屬陽離子作為骨架的高結晶性孔洞材料，稱為「金屬有機骨架」或「孔洞配位高分子」。自此之後，金屬有機骨架快速成為材料化學中熱門的領域之一，因為這樣的材料結合了原本涇渭分明的無機和有機化學，大大提升了孔洞結構的多樣性。

金屬有機骨架是高度結晶性的固態材料，也是具有穩定且規則排列的三維架構，因此可利用 X 光繞射的方法解析其晶體結構。這類材料可拆解成金屬節點與有機配位基，前者是金屬陽離子或其與陰離子所組成的團簇結構，後者則是帶多個負電或孤對電子官能基的有機分子，這些有機分子可提供電子給金屬陽離子上的空軌域，因而形成金屬配位鍵結。兩者以這種次序重複地連接，最終形成一個無限延伸的三維結構。

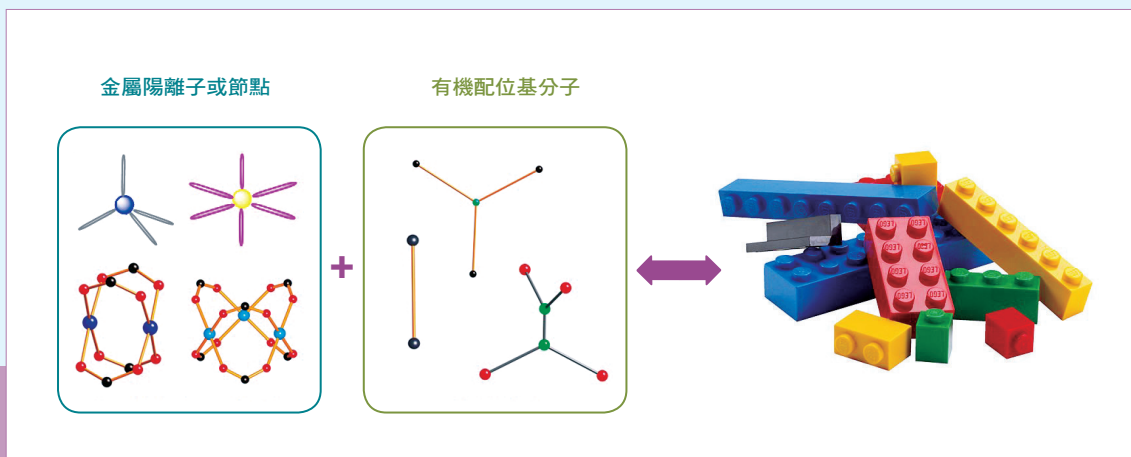
最為人知的金屬有機骨架就是由對苯二甲酸與硝酸鋅反應，在高溫下長成立方體的透明晶體。就微觀來看，溶液中的對苯二甲酸根離子與鋅和氧離子所組成的四面體團簇金屬節點鍵結，形成孔徑約 1 奈米的立方體孔洞結構。利用一樣的直線型有機配位基分子，經由有機合成改變其長度或苯環上的官能基，搭配一樣的金屬節點，就可合成出一系列具不同大小及表面官能基的空間。

由上述的例子可以窺見，金屬有機骨架的研究之所以熱門，在於加入有機骨架作為建材後，再搭配各種幾何架構的金屬陽離子或節點，形成了千變萬化的組合。也可以像玩積木般地模組化設計，預測出可能的孔洞結構與相關聯的應用，如此一來，化學家便能化身為空間設計師與建築師了。

以有機骨架作為建材，再搭配各種幾何架構的金屬陽離子或節點，便可形成千變萬化的組合。



基本的金屬有機骨架合成與結構的一例



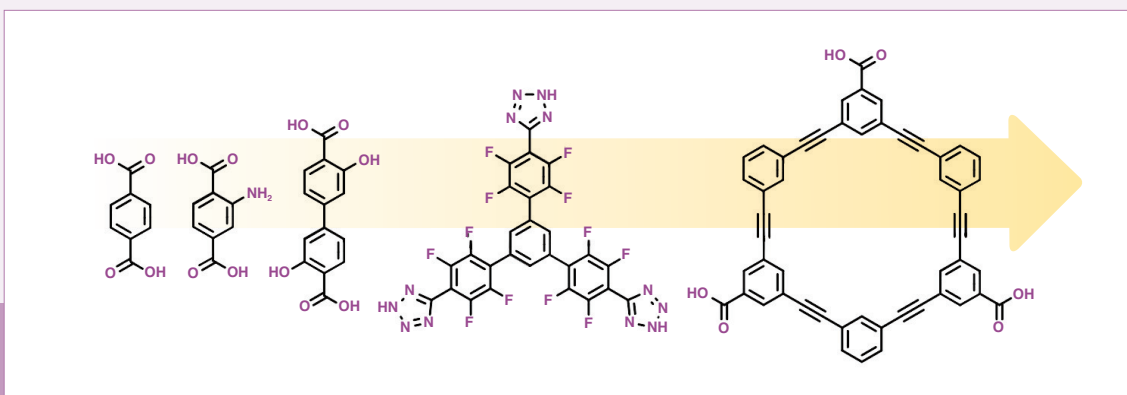
金屬有機骨架可像積木，經由模組化設計，改變孔洞結構、大小、表面官能基，以及相對應的應用。

## 合成方法與機制

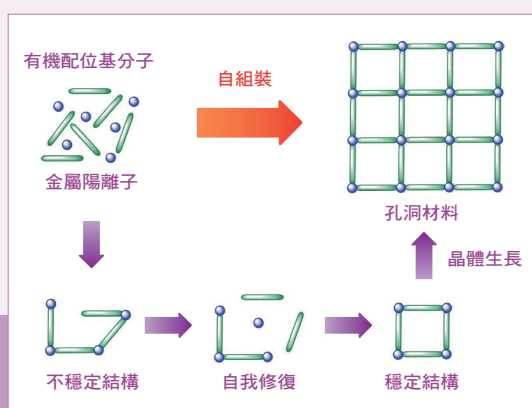
雖然建造這些孔洞架構的過程像蓋房子般，卻不似現實生活那樣能一磚一瓦地連續堆砌，反而往往只是一步的反應。金屬有機骨架的合成並不難，通常是使有機配位基分子與金屬鹽類在水中或有機溶劑中混合，並在密閉容器裡靜置加熱，過程

中有機配位基分子與金屬陽離子結合會「自組裝」成為結晶性的孔洞結構。

能否「自組裝」的關鍵則在於金屬與有機配位基之間的鍵結不能過強，須是介於共價鍵與分子間的弱作用力，使其結合後可再斷裂。因為當反應開始時，有機配位基分子與金屬陽離子會隨機碰撞，若形成的幾何構形不穩定，未接在適當位置的



多樣化的有機配位基分子設計



金屬有機骨架自組裝的反應機制

兩者便可逕行脫離後再接回，直到連結成穩定的架構，再依此向外延伸，最終長成規則的孔洞結構。至於孔洞中的溶劑分子，可經由高溫抽真空移除掉，這步驟稱為「活化」，經過完整活化過後的材料便可充分提供空間給外來的「房客」利用。

## 孔洞的空間設計

孔洞材料儲存客體分子時，主要是靠孔壁與分子間的弱作用力，因此如何提高

表面積是研究的重點。表面積的單位是平方公尺/克，等於每公克的材料可以有多少平方公尺的面積與外來分子接觸。想像一下，金屬有機骨架就如一棟建築物，裡面有很多隔間，每一面牆都能利用，要如何改造才可使居住的空間有最高的表面積，卻又不會太擁擠？

假若單純地把房間做得很大，一個長方體的空間也只有六個面，但若設立過多的隔間又會有壓迫感，而且使用過多過重的建材會使每單位質量所擁有的面積減少，因此空間的設計的確需要許多巧思。由於有機配位基的設計非常多樣化，目前金屬有機骨架保有所有孔洞材料中最高表面積的紀錄，超過 7,000 平方公尺/克，也就是說一公克重的材料其表面積有將近一個足球場大，令人難以想像。

若是作為分子分離用，孔洞的尺寸和形狀則至關重要，必須根據所需分離的分子做客製化設計。工業上有些異構物的形狀雖然不同，如直鏈狀與支鏈狀，但其分子量相同，導致無法依沸點蒸餾使它們有效分離。若能設計適當的孔洞，只讓特定分子通過或使其通過速率不一，就可以達到分離

孔洞材料儲存客體分子時，主要是靠孔壁與分子間的弱作用力，因此如何提高表面積是研究的重點。





利用孔洞材料的特性，在相對低壓且高溫的條件下達到氣體儲存的功用，甚至增加多達數倍的儲存量，是綠能發展重要的一環。（圖片來源：種子發）

純化的效果，也大大節省了生產的成本。不過，過大的孔洞使選擇性變差，孔壁與客體分子作用力太強也會使分離速率變慢，利用金屬有機骨架模組化設計的特點，可有效模擬並預測孔洞的性質，而得到最好的分離效果。

利用有機分子作為建材的好處在於可以透過有機合成對其改造，除了分子的幾何形狀，如直線形、三角形、十字形、多面體形外，還可以在其骨架修飾上官能基，

對孔洞內的物性與化性都會造成顯著的改變。譬如，把有機配位基苯環上的氫都換成氟，可大幅增加孔洞的疏水性，使水分子進不來，但與含氟的分子卻有良好的親和力，適合應用在含氟麻醉藥分子的回收與儲存。

如果建材的官能基太過特殊，易影響「自組裝」的過程，導致無法形成理想的結構，需有不同的路徑來設計材料。化學家因此發展了「後修飾」的方法，這是一個

若是作為分子分離用，孔洞的尺寸和形狀則至關重要，  
必須根據所需分離的分子做客製化設計。



各式各樣金屬有機骨架的彩色 3D 列印晶體結構模型

類似先蓋好毛胚屋再裝潢的概念，先合成出想要的孔洞結構，再修飾其內部，以達到預期的功能。在已合成的金屬有機骨架上做後修飾的方法大致有三種：利用有機合成反應在有機骨架接上不同的官能基；在金屬節點接上不同的有機分子；在有機骨架修飾上官能基後，其與金屬陽離子結合產生新的功能。

透過後修飾，可以在不影響主架構的情況下，使金屬有機骨架有多樣化的功能。更有甚者，可以對主結構抽梁換柱，在溶液中加入其他類似形狀的有機配位基分子或金屬陽離子，把原結構中的有機骨架或

金屬陽離子置換掉，但仍保持孔洞完整性，能夠進行如此的空間大改造是其他孔洞材料辦不到的。

現實中頂樓加蓋通常是違法且危險的，但在金屬有機骨架的世界卻是可行的。晶體形成後，最外層未被完全覆蓋的金屬節點可再利用，以這為基座接上不同的有機配位基分子，再搭配不同的金屬陽離子，生成另一種孔洞結構。這種內外有異的構造稱為核殼結構，可同時具備內外殼層的性质與功能。

若不想蓋高樓大廈，也可以使材料長在其他基板上，一層有機骨架一層金屬





## 金屬有機骨架的未來應用



毒氣分解



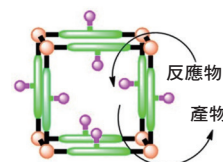
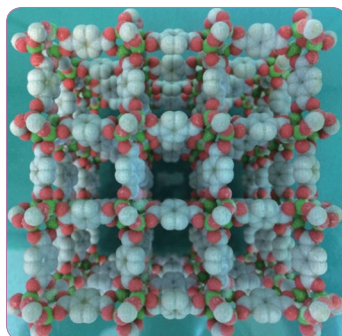
廢氣捕捉



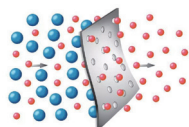
能源儲存



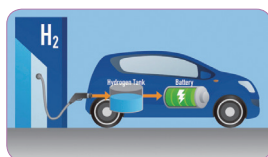
感測器



固相催化



分子分離



氣體儲存



藥物傳遞

若材料在與客體分子作用時會產生結構或化學上的變化，導致光學性質和導電度上的改變，便可利用這特性製作新型的感測器。口罩與防毒面具也是利用具孔洞的活性碳來捕捉毒性氣體分子，但金屬有機骨架還多了高活性的金屬節點，已發現可分解特殊毒性氣體，在軍事上有很大的用途。這些材料也可用以承載藥物分子，保護其不受人體內其他物質的干擾，直到到達目的地的細胞或器官後再釋放，達到治療的效果。

總體來說，金屬有機骨架的未來應用非常廣泛，而空間結構的設計對其應用有決定性的影響。在研究金屬有機骨架的同時，科學家也可以體驗當設計師與建築師的樂趣。

陳登豪  
淡江大學化學系