

無用之用的 奈米孔洞材料

■ 黃昱源、吳嘉文

奈米孔洞材料不過是奈米材料諸多種類中的一支，為什麼能讓許多學者感興趣？關鍵就在孔洞之中。孔洞本身是空的，或許會認為沒什麼用，其實這些孔洞可以提供一個空間用來儲存、分離、製備。

什麼是奈米科技

奈米材料是指三維空間中至少有一維的尺度介於 1 ~ 100 奈米的物質。除了尺寸小外，奈米材料有高表面積與體積比、高密度堆積、結構上組合的彈性等優點，因而產生了各種奈米材料的研究，奈米科技便是一門探索奈米材料合成與應用的科技。

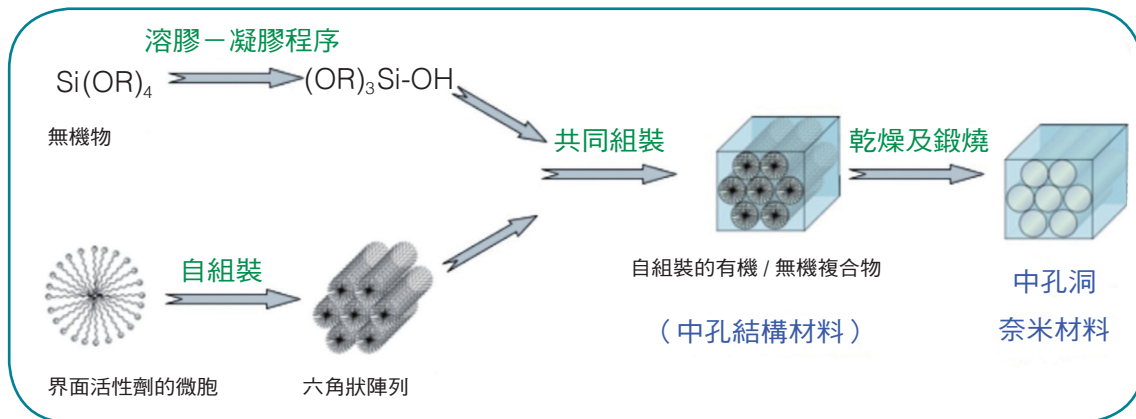
有別於現今半導體產業的光罩、微影、蝕刻等「由大縮小」的技術，奈米科技是把每個奈米粒子視為建築磚塊，並進一步堆疊、組裝，是一種「由小做大」的技術。

奈米孔洞材料是眾多種類的奈米材料之一，依國際純粹與應用化學聯合會的定義，多孔洞材料的孔徑尺寸小於 2 奈米的稱為微孔材料，大於 50 奈米的稱為巨孔材料，介於兩者之間的則是中孔洞材料。

從沸石說起

為什麼要有奈米孔洞材料呢？先從大家認識的沸石說起。沸石是一種架狀結構的鋁矽酸鹽礦物，存在於自然界中，也可由人工合成。由於具有微孔的緣故，廣泛應用在石油的裂解、氫化、脫氫、小分子的催化反應等。但是，沸石因為孔洞尺寸局限在微孔的範圍內，使得應用的範圍受到許多限制。

1990 年代，日本早稻田大學開發出 FSM 系列及美國美孚石油公司開發出 M41S 系列的中孔洞材料，進一步增加了孔洞材料的應用範圍。中孔洞材料具有高比表面積、熱穩定性、均勻且可調整的孔徑等優點，因此可廣泛應用於觸媒催化、低介電值材料、太陽能電池與感測器等。



中孔洞材料的製備流程

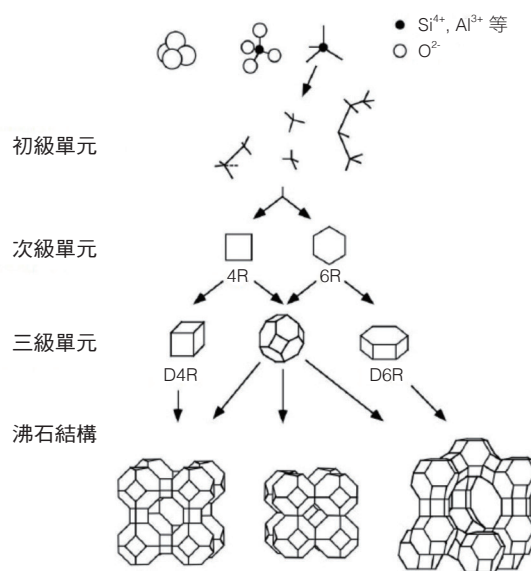
若孔洞尺寸進一步提升，便成了巨孔材料，一旦孔洞放大，便能達到容納大尺寸分子及增進質傳效率的優點。生活中有許多常見的巨孔材料如玻璃、海綿等，不過孔洞的大小與分布並不規則。

微孔材料常以分子篩為代表，因為材料中的孔洞可以用來吸附物質，達到分離不同尺寸分子的效果。分子篩可做為乾燥劑以吸附空氣中的水分，也可用來純化氣體。

合成方法與機制

不同大小的孔洞材料有各自的合成方法與機制，在這裡介紹幾種常見的方法。

微孔材料中的人工沸石以鋁矽酸鹽凝膠為前驅物，在鹼性環境下，利用水熱結晶法使晶體成長為沸石。微孔結晶的成長過程是在反應環境下的陰離子與鋁矽酸鹽中的氧化矽部位結合，形成四面體的結構單元，而這些結構單元會進一步聚合生長成更複雜的二次結構單元，從而生成微孔奈米粒子。這樣堆疊的原理可以想像成組裝積木的過程，一次結構單元相當於零件，



結構單元「由小至大」的組裝過程。

進行規律的排列可以由小至大逐漸組合出線、面，最後則是完整的模型。

一般來說，中孔洞材料的製備是基於有機界面活性劑與無機物共同自組裝的結果。以有機界面活性劑為模板，而無機物經由溶膠-凝膠的過程構成材料的骨架，

具有孔洞的奈米材料可以用來吸附或分離分子，且因有高表面積，而能應用在生醫、能源、分離程序、材料等領域。

最後移除有機界面活性劑構成的模板就形成中孔材料。在合成的過程中，界面活性劑的特性扮演了關鍵的角色，它是一種兩性分子，兩端分別是親油端及親水端，在溶液中會自組裝形成規則的排列。基於這特性，界面活性劑可以用作製備孔洞材料的模板。

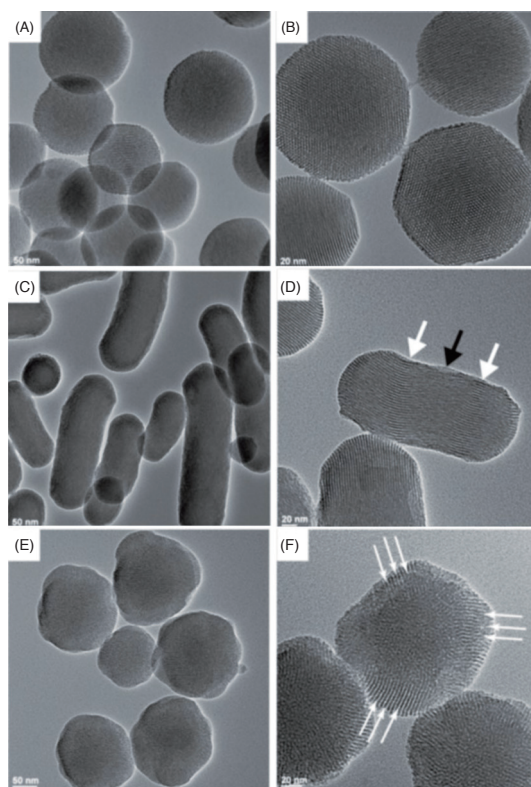
巨孔材料中以硬模板法最為常見，製程依序是硬模板製備、導入材料前驅物、材料前驅物轉化及移除模板。其中，製造出直接決定巨孔材料的孔徑與結構，規則排列的硬模板最為關鍵。常見的硬模板材料是二氧化矽或高分子，若硬模板材料本身排列整齊且呈現晶體特徵，又稱作膠體晶體或蛋白石結構。

結構的控制

除了反應過程中決定孔洞本身的孔徑外，奈米孔洞材料還可以用各種方法進一步控制孔洞本身的特性，包含孔洞內部結構、孔壁結構、孔壁表面及外觀形狀。

探討孔洞的內部結構時，常討論孔洞本身的大小、形狀、穿透性，以及孔洞結構。一般來說，孔洞大小可由不同碳鏈長度的界面活性劑或添加擴孔劑來控制；孔洞的形狀則與有機界面活性劑及無機矽酸鹽之間的作用有關；孔洞通透性及結構則與反應溫度、界面活性劑、濃度、微胞行為有關。常見的孔洞結構有片狀結構、二次元六角結構、三次元立方結構等。

孔壁結構指的是增加孔壁的厚度、提高熱穩定度等，常用的方法是在合成過程



添加不同量的有機官能基對中孔洞氧化矽奈米粒子排列方向的影響：(A)、(B)是直線狀孔洞，(C)、(D)是螺旋狀孔洞，(E)、(F)是放射狀孔洞。

中加入金屬氧化物或活性催化分子，增加孔洞材料的穩定性及催化活性。

原始的孔洞材料催化活性較低，因此許多學者嘗試在合成過程中改變孔洞內部表面的特性，使內部孔洞表面接上有機官能基分子，來增加材料本身的催化活性。常見的合成方式有後合成法及共聚合法，前者是在孔洞材料完成後加入有機分子連接孔洞材料，後者則是在孔洞材料製造過程中摻入有機分子。

至於外觀形狀的控制，早期孔洞材料並不在意外觀，因此多呈現顆粒不均勻的狀態，之後陸續研究出均勻的顆粒、薄膜、管狀等外觀形狀。隨著外觀形狀的不同，可應用在不同的領域。

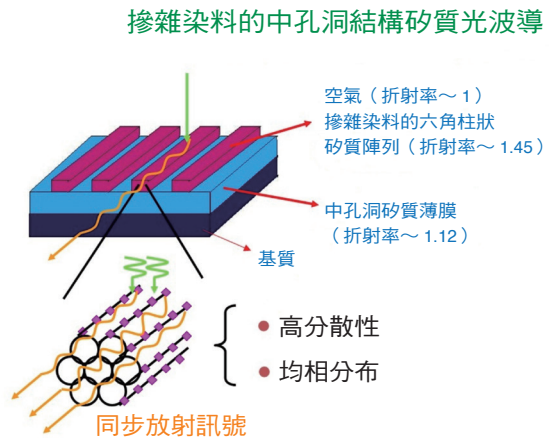
生活中的應用

由於奈米材料具有孔洞，如同分子篩，這些孔洞可以用來吸附或分離分子。此外，在固定的體積下，孔洞材料有更高的接觸表面積，若應用在催化反應，可以更有效提升反應速率。總括而言，孔洞材料可以應用在生醫、能源、分離程序、材料等領域。

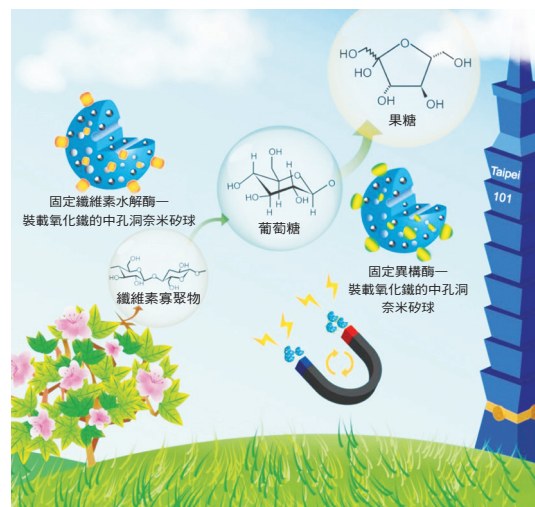
中孔洞氧化矽奈米粒子除了具有傳統中孔洞奈米材料的特性外，兼具了生物相容性及穩定性。而其本身微小約 100 奈米的粒徑，更可由細胞經胞飲作用進入人體，若在粒子表面上進行不同官能基的修飾，則可標的藥物做為控制藥物釋放的載體。

影響孔洞性質的因素很多，例如隨著有機官能基添加量的增加，孔洞材料依序以直線狀、螺旋狀及放射狀的方式呈現。當這些中孔洞氧化矽奈米粒子應用於藥物釋放時，可以用一個直觀的方法驗證。首先，把這些材料浸泡在色素中，經過一段時間再把這些材料轉置到純水中。結果顯示，直線狀孔洞會較放射狀孔洞釋放得更快，這釋放速率的差異便可應用在不同的藥物釋放中。

中孔洞氧化矽奈米粒子也可應用在生質能源的製造上。若要實現生質能源的應用，這種生質燃料必須有高的能源效率，纖維素便是可行的選項。但纖維素本身結構堅固，以酵素催化水解可以有較高的效率且避免副產物的產生。而在酵素的裝載上，若利用中空材料能修飾官能基、高表



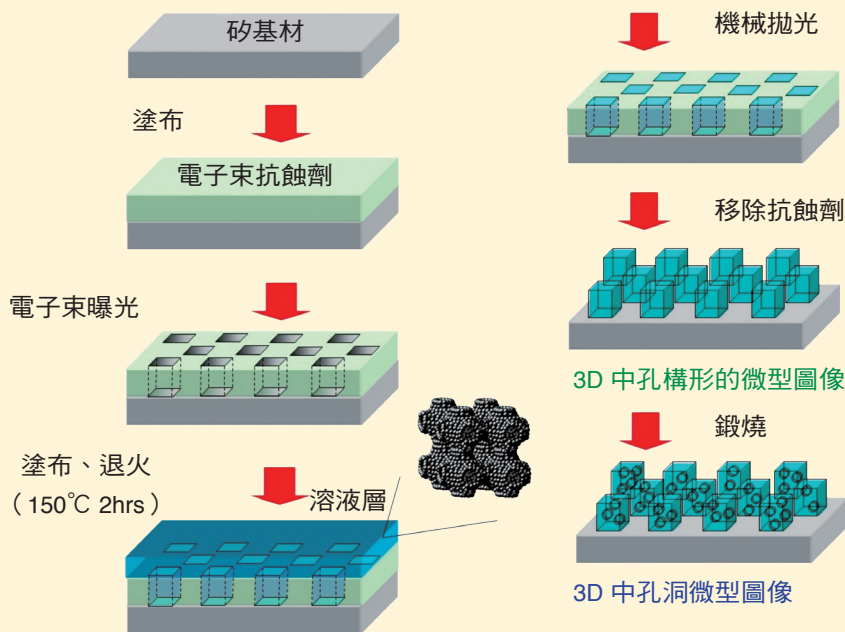
光波導示意圖



利用中孔洞材料把纖維素低聚糖轉化為果糖的過程

面積的特性，則可有效提升製造生質能源的反應效率。

以氧化矽奈米粒子做為基材，藉由在甲苯溶劑中嫁接矽烷於基材上，再進行鍛燒產生磺酸根基團，可以把果糖催化成 5- 羧甲基糠醛。這化合物還原後變為二甲基呋喃，可直接取代石油做為引擎燃料。由於這些催化酵素位在中孔洞材料中，可以回收再利用，兼具效率提升及經濟、環保的優點。

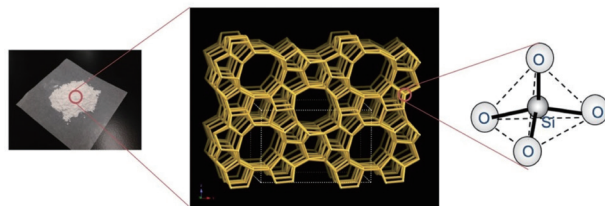


半導體蝕刻技術的應用

除了把奈米孔洞材料做成粒子，也可做成薄膜狀。相較其他形態，薄膜形態具有可控制厚度、多層堆疊等特性。一般來說，把奈米孔洞材料塗布在基材上，孔洞材料的排列會不規則。但應用半導體的蝕刻技術，先在基板上塗布一層厚 500 奈米的電子線阻，接著在線阻上刻劃出線狀陣列，並使中孔洞氧化矽材料沿著線狀排列，在移除電子線阻後，便會形成線狀陣列且孔洞分布方向一致。

使這樣的線狀陣列材料吸附色素改變折射率，建立在氧化矽中孔洞材料的薄膜上，利用折射率的差異可形成光波導。光波導的功用是當在其上給予一個激發光時，能在孔洞出口的方向得到一個放射光。這種光波導的優點是激發光的強度不需很強，就能得到強度相當大的放射光。

奈米孔洞薄膜除了在光學上的應用外，也可應用在電極上。首先，以氧化鈦奈米

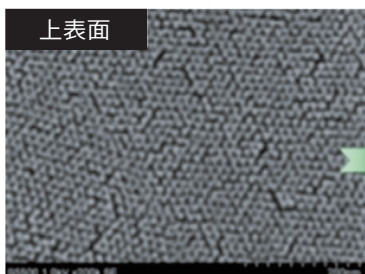


沸石是微孔材料的一種，會形成規則排列的結晶構造。

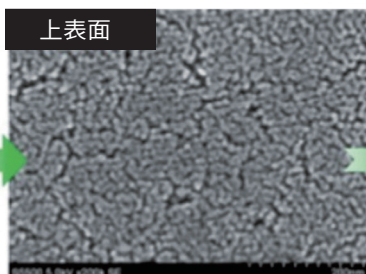
孔洞薄膜做為基材，一般孔洞結構都是三次元或不規則的排列，但藉由高溫鍛燒可使氧化鈦薄膜發生相轉變，形成方向一致的垂直奈米柱。接著利用這孔洞的方向性，以電鍍的方式把白金鍍在氧化鈦與氧化鈦的空隙中，再以氫氟酸蝕刻氧化鈦，最後形成有垂直孔洞的白金電極。

利用動態系統伏安法比較具垂直孔洞的白金電極及一般白金電極，發現具孔洞

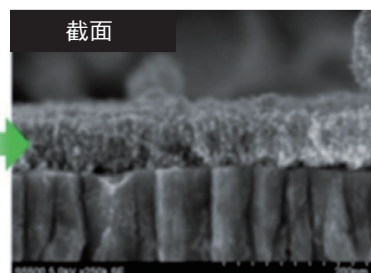
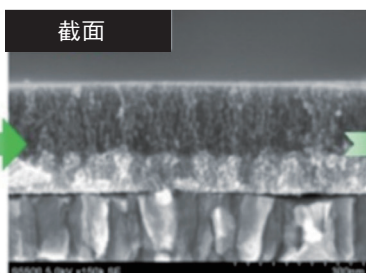
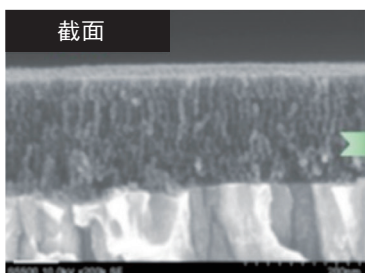
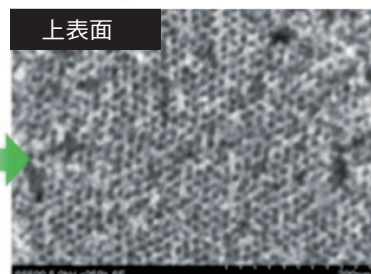
二氧化鈦奈米柱



鉑 / 二氧化鈦複合物



具中孔洞的垂直白金薄膜



具孔洞的奈米白金電極合成

的白金電極有較高的電流密度，也就是有較佳的還原活性，可以做為高分子電解質燃料電池的催化電極。

沸石咪唑酯骨架結構孔洞材料屬於微孔材料，是金屬有機框架的一種，由其名稱可知結構上類似沸石，主要是由有機咪唑酯與過渡金屬接合成規則具孔洞的晶體排列而成。由於其結構是非常整齊的籠狀結構，在應用上可以在孔洞內儲存氣體，或做為分子篩進行分離及過濾。這類材料在來源上有機配位基及構成次級結構單元的過渡金屬種類繁多，隨著有機配位基上的官能基差異，產生不同的反應性、功能性，金屬則影響了物理性質的差異，兩者之間的作用共同影響了孔徑、材料構形等。

孔洞材料從發現以來，已廣泛應用在生活中。無論在光學應用、能源上燃料來源的催化反應、生物醫學上的藥物釋放控制、使用已久的物質分離與過濾程序各方面，研究者持續發展出具不同性質及應用的孔洞材料。在未來的應用中它會繼續大放異彩，為人類的生活帶來更多的便利。

黃昱源、吳嘉文
臺灣大學化學工程學系