



奈米材料－介觀化學世界

● 李傳宏、黃佩珍、盧成基、彭國光、徐文泰
工研院工業材料研究所
尖端材料實驗室

材料尺度由微米進入奈米，並不只是尺寸的縮小。當電子在奈米刻度空間下，因量子相干效應重新組成電子穩定波，產生了新態(New States)，電子自旋構像和能譜產生新的變化，導致新的化學平衡系統，而且粒子在奈米尺度縮小後，不僅表面積增加，由於暴露於表面與界面原子個數增多，表面位能急速增加，粒子表面原子鍵結狀態則可能嚴重失配或重組(表面原子活性增加或降低)，此時許多新而獨特的物質介觀特性，將因材料奈米化之過程而出現。因此奈米化學可視為進入奈米尺寸後，由於奈米量子尺寸效應及表面效應兩者共效引起之新的介觀化學性質。

由於物質奈米化過程而產生新的介觀化學特性，使得傳統化學理論、反應、材料組成、結構及特性產生新的變化，而這些奈米化學性質所引起之新的製備方法、製程控制、加工條件，乃至許多產品、產業之應用，亦終使得整個化學領域產生新的演進與重組。

本文將針對奈米材料化學性質之源起、影響特性作一簡單的介紹。

關鍵字：奈米化學(Nanochemistry)，量子限域效應(Quantum Confinement Effect)，表面位能(Surface Energy)，奈米微結構(Nano-microstructure)

前言

奈米材料與巨觀性質或原子、分子的微觀性質迥異，統稱為介觀性質。奈米科技即聚焦於此介觀世界中(介觀尺度：1~100 nm，微觀尺度： $<1\text{nm}$ ，巨觀尺度 $>100\text{ nm}$)，這些介觀性質可能是物理的(光、電、磁等)或化學的。過去十年來，奈米材料獨特之介觀性質吸引了大量科學家研究投入，無數文章報導從膠體化學、自組裝、材料工程…等各種製造合

成，乃至於奈米材料光、聲、電、機、化…等特性量測與應用之研究，可說是方興未艾。

究竟何謂奈米化學？為什麼傳統之化學理論已無法正確的預測其結果？它與傳統的分微觀或整體巨觀化學現象有何不同？現今所謂之奈米化學又該如何建立其理論基礎來加以應用？若單純從物理尺度來看，當材料為1~20奈米左右的顆粒、孔洞、管狀、薄膜等結構，正是 Debye Length 及室溫移動電荷波長的範圍，有效



電子的量子效應顯現，材料可能出現新態、新性質、與這些性質的綜合。這些量子效應⁽¹⁻³⁾所引起迥異於對傳統光、電、聲…等電子電洞性質之變異，所引起不同化學反應途徑及效應，可以說是引起奈米化學變化的直接因素。

另進入奈米尺度後，由於結構尺寸變小，分佈於表面原子數增多，顆粒表面位能增高，不飽和鍵結增加⁽⁴⁻⁶⁾，使得表面結構易於產生重組或與環境中其他組成結合，這些新組成結構的形成、有效電子之量子效應及上述兩者在奈米粒子結構彼此交互影響之共效總和，可說是整個傳統化學理論需要全盤重新定義及建立的重要原因。

現今種種研究顯示，所謂的奈米材料，其層出不窮的奈米介觀特性變化，已經不是現今傳統化學所能預測，以近年 Nature 發表之文獻報導為例：應用於鋰電池之鋰合金粉體材料，經充放電轉換成奈米粉體後，原先傳統上一般化學充放電不可逆反應變成可逆反應，使得二次鋰電池之壽命大為增加，而原先化學上可逆反應特性則可能由於奈米結構改變，增加了選擇性，而變為不可逆。這些超越傳統化學認知，不可預測的介觀特性正令化學家重新審視此一未知的奧妙領域，尋找新的答案。

由於奈米化學函括廣泛，介觀現象千變萬化，目前尚未有一完整架構足以解釋現今整個奈米化學現象，參考傳統化學活性探討，大致可依照化學組成本身電子組態、材料表面結構及吸附分子 / 材料表面

鍵結性質交互關係三者來做考量，本篇站在奈米介觀性質之立場，依奈米量子效應、表面積效應及粒子間交互作用三部分，簡單的探討所引發之傳統化學活性影響，俾有助讀者對於奈米化學了解之參考。

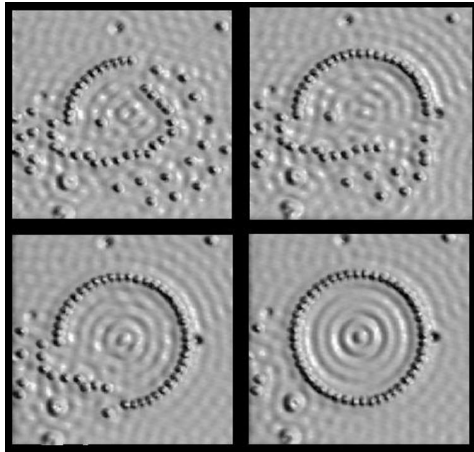
奈米量子效應

所謂奈米量子效應為一統稱，這裡其實包含了現今奈米物理已知的奈米量子干涉效應、量子限域效應、量子穿隧效應、量子漲落效應(Ouautung Flucctuation)…等諸多效應，主要敘述當粒子降至奈米尺度下，有效電子或電洞所產生之新的量子效應，由於這些奈米量子效應，使得化學反應中最重要之價電子躍遷不再遵循原先傳統化學反應路徑，而接下來則以量測化學分子反應常用之化學光譜與電子波動效應，來描述此類較常見之兩種奈米量子效應之介觀化學現象。

一、奈米量子干涉效應

當電子被侷限在一個很小的奈米尺度空間內，熟知的能帶理論不再適用，電子在奈米材料空間界限下，因量子相干效應重新組成電子穩定波，產生了新態(New States)，此即所謂量子干涉效應(Quantum Corral)⁽⁷⁾。

Quantum Corral 現象為電子集體效應與波干涉效應總和。若利用掃描式穿隧顯微鏡(STM)將 48 個鐵原子以圓周排列在銅原子表面上，則如圖一顯示表面電子波受到不同環境下的變化，起先表面電子波僅



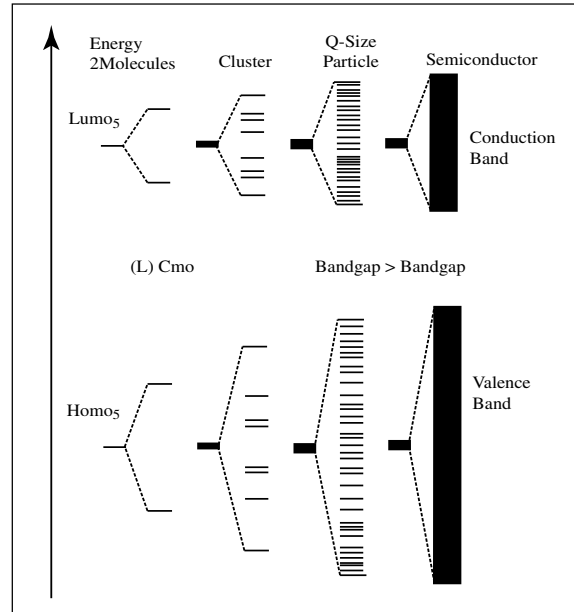
圖一 Quantum Corral

在鐵原子附近形成邊波(edge wave)而當排成圓形時，表面電子波即形成量子干涉的駐波。此時化學性質已不是傳統化學中原子或分子電子波動所能描述，化學分子受上述原子簇排列結構衍生之化學反應，更非傳統化學途徑所能預測，這類化學作用從現今許多有機金屬簇的研究可作為其延伸案例。

二、量子限域效應

當材料尺寸相當或小於電子（電洞）波長的尺度時，界面條件不再是無限，當 Dimension Length 變小時，奈米系統中價帶的電子數大大降低，宏觀世界中准連續能帶消失，而表現出離散的能階，即產生量子限域效應(Quantum Confinement)。從圖二中可以分辨出化學分子從單分子、雙分子至奈米粒子與半導體連續性⁽⁸⁾其能階與能障(Bandgap)之變化差異。

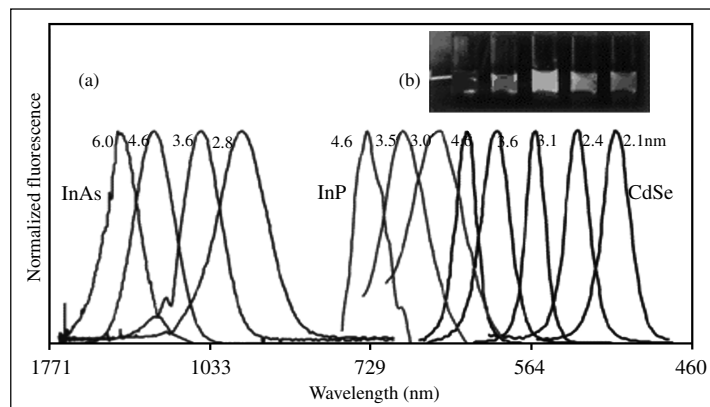
圖二中之能階可見，由於奈米尺寸效應新的能帶產生，電子在這些能階中被限



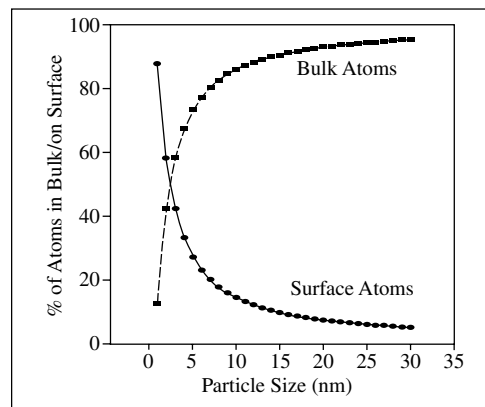
▲圖二 化學分子從單分子雙分子至奈米粒子與半導體連續性價帶(VB)與導帶(CB)電子躍遷能帶與能障變化比較示意圖

定，因此電子波動在限定範圍內產生上述干涉…等效應在此發生，導致新的化學能態（材質）產生。

圖三為半導體 CdS、CdSe、InP 及 InAs 奈米晶粒(Nanocrystal)螢光光譜實例觀察。原本不發螢光之可見光範圍，由於量子限域效應所分立之新能階而產生螢光，且粒子愈小，分立之新能帶愈大，發射譜線呈線性趨向藍移。上述組成在進入奈米尺度後，受光激發產生之電子，會進行與原先巨觀下不同之躍遷途徑，自然化學反應路徑亦隨之大為不同。世界各地就是利用此類奈米量子特性進行許多奈米粉體光電子技術之研究與應用，其中 TiO_2 ⁽⁹⁻¹²⁾ 奈米粉體之光化學催化之應用（如除塵、抗紫外線、光催化…），可說是目前



▲圖三 (a)不同奈米粒徑的 CdSe、InP 及 InAs 奈米晶粒的光譜。(b)是包裹 ZnS 或 CdS 的 CdSe 晶粒在紫外光激發下所發出的螢光。



▲圖四 奈米粒子大小與原子分佈粒子表面比例之關係

最為熱門之奈米粉體。

奈米粒子表面效應

粒子縮小至奈米尺度後，粒子表面積大為增加，暴露於表面與界面原子個數比例增多，以銅為例⁽⁵⁾，顆粒從 10nm 降至 1nm 時，表面原子分佈比例則從 20% 驟增為 99%，如圖四，此時分佈在介面之原子鍵結狀態則可能嚴重失配或重組，引起奈米粒子電子自旋重新組態，表面原子易與自身原子或與外來組成重新構型變化，產生新的結構，以 1 克 10nm 粉體為例，表面積可高達 10000m²，研究發現金奈米粉體尺寸小於 10nm 後，由於表面張力及晶格錯位…等原因，在某溫度上表面形態仍不穩定，在各種形狀間變化（如立方八面體，二十面體…等），產生不同於一般化學材料上固體及液體之新材料特性，此類表面效應導致新的材料奈米微結構，形成新的電子能譜令化學反應活性隨之改變。

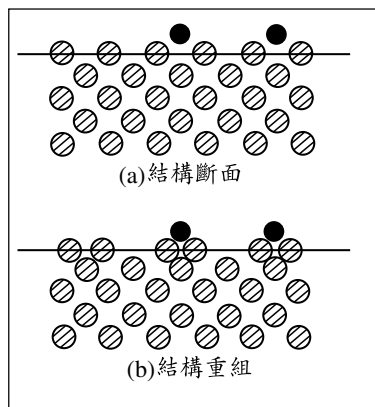
以下針對這類介面原子不平衡鍵結所

引起之介觀效應，分成結構重組及結構斷面，與表面吸附現象兩者來分別加以討論。

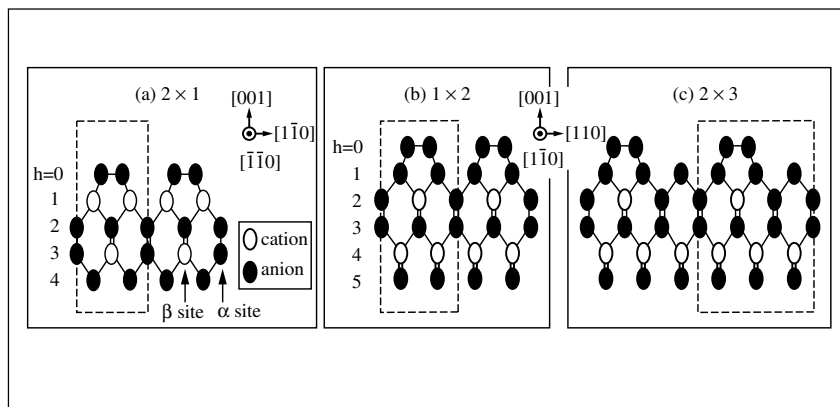
一、結構斷面與結構重組

當一完整之晶格排列被切斷後，必定造成新的不連續介面，也必定造成未配位之新的原子或分子排列在表層，若此時分子本身仍維持原先結構之排列型態，即稱為結構斷面。一般維持結構斷面之存在，多半需“完美的晶體排列”，並在極為乾淨的環境中生成，但即使如此，其斷面化學性質仍與原先基材有著極大不同。

另奈米尺度中，曝於晶粒表面能形成配位之表面活性原子（陰、陽離子或自由基）大增。為了平衡表面不飽和配位原子，最常發生的應數結構重組，如圖六即為 S.B.Zhang⁽¹³⁾等人對 GaInP₂ 晶格表層所造成 P 雙原子偶合之結構重整所做之研究，其中表面活性原子之電荷（P 之負電荷）性質會嚴重影響其生成重組結構。



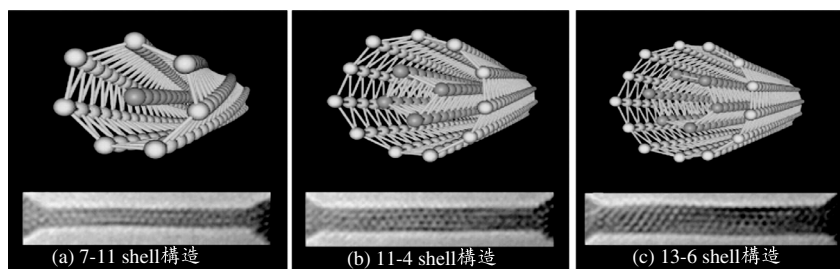
▲圖五 晶體表面吸附分子與排列結構示意圖，(a)結構斷面，(b)結構重組



▲圖六 GaInP₂ 晶格表層結構重整之 P 雙原子偶合鍵結排列

奈米粒子表面之活性原子，常因表面張力及電子自旋構相等因素而進行自身結構重整，Fullerene 便是最有名的原子團簇之例子，雖然早在 1950 年由理論模擬計算，仍然認為所謂的 C₆₀、C₇₀ 是自然界裏不可能合成之分子，但到 1991 年 C₆₀ 卻被陸續合成與發現，而這些發現一來證實奈米結構之不可預測性，也證實了奈米粒子自身結構重組產生新物質的可行性。而 C₆₀ 相對應於有效電子的量子尺寸效應，更造就了此一結構之熱力學安定與其獨特之電子特性⁽¹⁴⁾。

圖七為金奈米線自組裝結構重組之奈米結構影像，這些一維特殊結構之形成亦受限於晶格應力與表面位能之變化，在量子效應可允許之熱力學安定態下所產生之新物質。另量子點之自組裝也是利用晶格應力與表面位能之變化進行結構重整製備○次元奈米結構之標準案例。



▲圖七 奈米金線雙層幾何結構 SEM 剖面圖

但奈米微結構重組往往受當時製造環境影響極大，舉例來說，如 Al 金屬表面有一層薄薄的氧化層(Al₂O₃)，即是因為空氣中存在之奈米氧氣所造成。因此環境中水分⁽¹⁵⁾、酸鹼度⁽¹⁶⁾、溫度壓力^(17, 18)，甚至污染物之變異，皆會影響奈米結構表面組成之變化，進而影響表面化學性質，而這在巨觀材質之表面結構雖可能有同樣現象，卻往往因整體之基質效應而忽略。

二、表面吸附現象

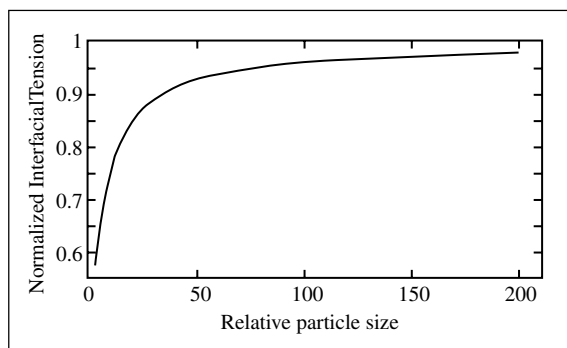
固態化學反應所需來自於固體表層分子與其他相態分子之物理或化學吸附。因此表面活性位置結構與吸附分子間鍵結模式，常常決定固態材料表面物理和化學吸



附能力。尤其近來發現，奈米材料表面吸附平衡係數與單位面積最大分子吸附量，常決定於粒子大小之物理吸附與介觀材料組成結構變化⁽¹⁹⁾之化學吸附現象。

當現行材料降至奈米尺度範圍，由於前述有效電子的量子尺寸效應及微結構變化（斷面與結構重整），將使得這些吸附方式大異於傳統化學所能預測之結果。除了上述因素影響吸附外，我們還可從奈米粉體表面張力與表面鍵結特性之因素來探討吸附現象。

首先是表面張力之影響，根據 Zheng et al⁽²⁰⁾研究發現吸收係數與可以解釋為表面張力與粒子大小之關係。當粒子愈小，其表面張力愈小，表面位能則愈高，見圖八，為了平衡與環境之界面位能差，這些粒子會吸附環境中其它原子或分子以平衡界面位能，因此奈米粉體之吸附能力遠高於一般大顆粒粉體。另實驗中以一系列有機酸與 6nm 到 16nm 不同大小 TiO_2 奈米粉體吸附實驗發現，單位面積之最大吸附量保持固定，與粉體大小與吸附分子種類無關，但與奈米粉體結構與組成有關，亦即



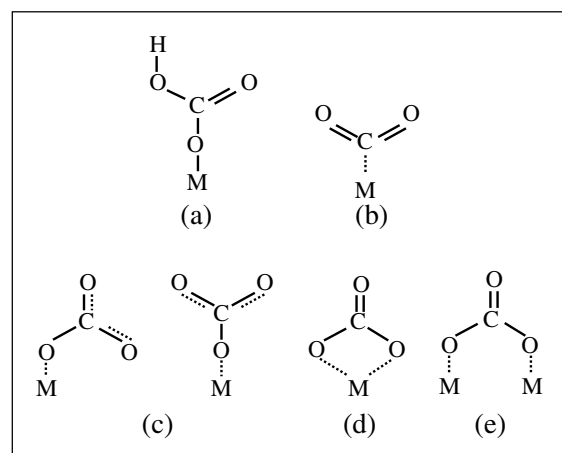
▲圖八 界面張力與相對粒子（粒子大小／表面厚度）大小之關係

與材質表面之化學吸附方式有關。

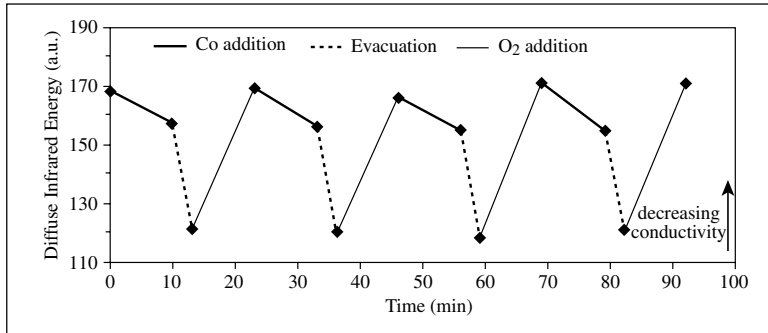
表面活性基吸附能力愈強，被吸附分子產生反應之機率則可能愈高，根據 Morrison 所定義⁽²¹⁾，這些活性基之位置多半具有較強電子親和力或游離能力之 Lewis 酸鹼，或是易於提供或失去氫質子之 Brönsted 酸鹼。因此常態環境中最常存在之空氣、 CO_2 或 H_2O 等分子，由於對材料表面吸附能力強弱之差異，造成奈米材料製造表面活性基結構之影響，便常成為許多化學吸附行為之要因。

圖九為 CO_2 幾種吸附方式顯示，當材料表面為易接受電子之金屬或金屬表面具有可提供電子或氫質子之 $-\text{OH}$ 等官能基，在不同條件下，會對 CO_2 產生不同之物理或化學吸附行為，這些不同表面吸附鍵結方式，就可能造成材料表面進行不同反應路徑。

以 SnO_2 為例，當它在 n- 型半導體組態下形成奈米結構時，可作為良好之化學氣體感測材料，特別是在 CO 監測上⁽¹⁵⁾，



▲圖九 CO_2 吸附在不同基材(a) M-OH, (b) M, (c), (d)、(e) M-O



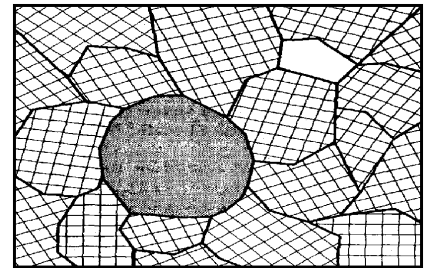
▲圖十 N-SnO₂感測材料623K下曝於不同氣體之紅外線能量穿透

已有良好之市場應用，以圖十為例，623K下通入CO，則導電性急速上升，Marie-Isabella Baraton以 Diffused Reflectance FT-IR 量測後，發現燃燒生成的CO₂無法長期吸附在SnO₂，但一通入O₂後，導電性則迅速恢復（降低），表示其感測效應並非來自於CO₂之生成吸附，而此類奈米結構之應用，即由SnO₂表面對CO₂、CO、O₂在不同溫度吸附下之表面奈米微結構所造成。

因此，當現行材料降至奈米尺度範圍時，由於前述有效電子的量子尺寸效應及微結構變化（缺陷與表面結構重整），將使得這些吸附方式大異於傳統化學所能預測之結果⁽²²⁾，特別近年來落於奈米尺度下之介孔性物質（如MCM-41⁽²³⁾，ZSM-5⁽²⁴⁾，porous-Si…等⁽²⁵⁾），孔洞間分子或離子吸附之各類光、電、催化…等奈米化學效應，更引起眾多且複雜之新的化學性質。而前述奈米量子與奈米表面效應引起之介觀觀點在此更形重要。

奈米粒子間之相互作用

除了前方所述奈米量子效應與表面積



▲圖十一 晶粒缺陷與異質沉降示意圖

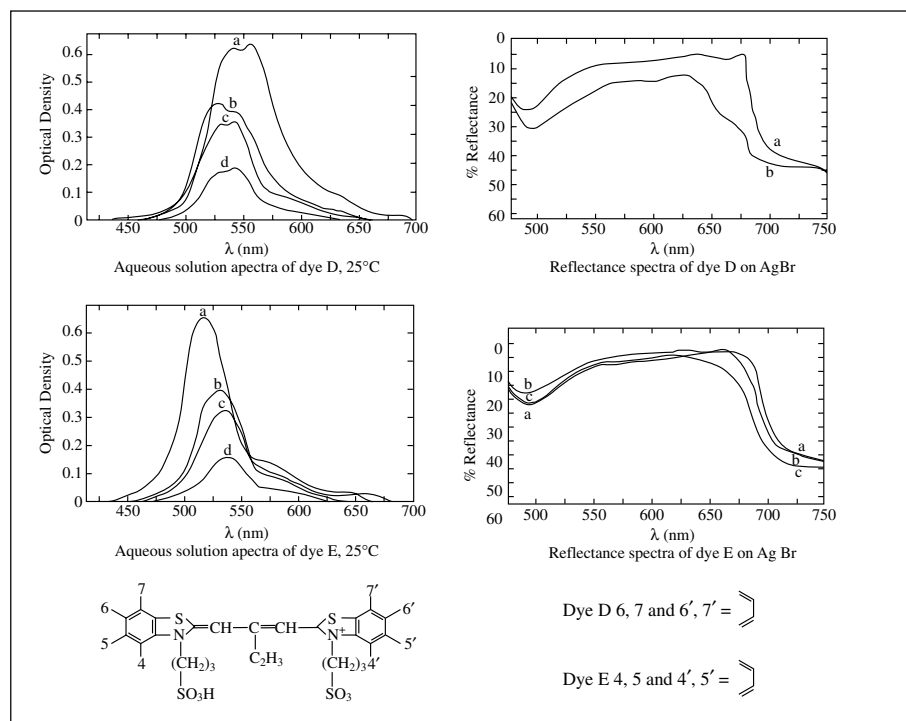
效應外，當固態材料在製備過程中，由於奈米尺度製備需求下，常常產生許多奈米粒子間之相互作用，影響奈米粒子之電子躍遷能量變化，以下即針對常見之幾種效應分別加以敘述：

一、順相性晶場效應

當粒子進入奈米尺度下的製造過程中，由於粒子較小，以致在回火過程中易於重新排列，導致順相性增加，相對晶粒晶場強度增加，侷限在粒子邊界內之量子尺寸效應隨之增大，使價帶到導帶之能障變寬，而這類效應多造成電子吸收光譜藍移現象。

二、晶隙介面組成與缺陷效應

相關於缺陷與異質沉降雜質之化學性質之探討，一直是化學家長久以來研究與探討之對象，這裡不多贅述。但粒子進入奈米尺寸後，由於奈米晶粒表面配位數不足，這些界面或真正缺陷表面就易形成前述結構重組或由外來異質組成沉降，見圖十一，而這些現象之存在，即往往造成化學活性之所在，舉例來說，許多平滑表面



▲圖十二 染料D和E在25°C下於(a) 10^{-4} (b) 5×10^{-5} (c) 10^{-5} (d) 5×10^{-6} 不同濃度的水溶液吸收光譜，濃度愈高，光引導電荷移動方向相反，吸收譜線向相反方向移動。染料E在AgBr奈米粒子覆蓋分子數，呈現(a) 4.96×10^{-6} M/m² (b) 3.12×10^{-6} M/m² (c) 2.76×10^{-6} M/m²，濃度越高，反射率皆愈趨向紅移情形

之離子佈值，即可增加表面催化效應⁽²⁶⁾，此即由於材料表面經離子佈植後，晶格缺陷增加，而這些晶格缺陷與異質沉降雜質影響之交互作用，促使表面進行不同之催化作用⁽²⁷⁾。

三、介電限域效應

由於奈米微粒分散在異質介質中，介質與微粒的折射率若相差很大，介電增強，奈米微粒的電子或電洞被侷限於此限域中，使得內部電場效應變大，導致價帶與導帶能障增加，而此類多導致光吸收譜線紅移，波長與介電常數成正比關係。

圖十二中染料雖因分子凝集改變光誘導電荷成相反波長移動，但AgBr受染料沉積影響，介電限域之效應導致紅移。而此效應已在許多選擇性光催化與非線性光學上之應用引起廣大興趣⁽²⁸⁾。

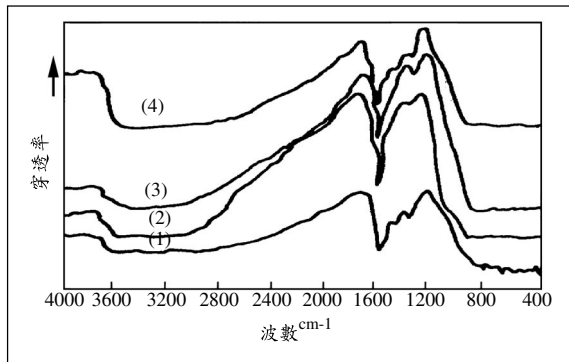
四、奈米尺寸分布效應

由於奈米粒子晶粒大小之差異，使得彼此界面張力有別，因此奈米粒子表面分子鍵結鍵長分佈變廣，造成

紅外線吸收頻寬變大，以圖十三為例當Al₂O₃ 873K升溫至1373K中間，晶粒大小由15nm增大到80nm過程中，由於粒徑分佈變寬，可明顯見到IR吸收頻寬增大。

結 論

雖然所謂的奈米化學，至今仍沒有能夠完整敘述之定義，但可以確定的是，由於粒子進入奈米尺寸後因奈米尺寸之量子效應，原子或分子之價電子躍遷路徑與原先化學路徑往往大不相同，以致傳統化學理論基礎在此需重新被探討定義，若再加上奈米粒子表面位能增高不飽和鍵結大



▲圖十三 不同溫度下奈米 Al_2O_3 塊材在(1) 873K、(2) 1073K、(3) 1273K、(4) 1473K回火 4hrs 之紅外線光譜

增，以致表面結構重組產生新結構，此時固態材料之化學表面與吸附分子或原子之振動鍵結狀態，深受材料表面結構之影響，更使得奈米材料之化學性質產生新的變化且更加不可預測。目前由微觀世界通往奈米介觀效應似是最有機會進行化學製造操控之途徑，值得深入探討。

參考文獻

1. R.Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., 17,975(1962)
2. R.Kubo, A.Kawabeta, S. Lobayashi, Annu. Rev. Mater. Sci., 14,949(1984).
3. J. Butter, R. Car, C.W. Myles, Phys. Rev. B,26, 2414 (1982).
4. W.P.Halperin, Rev. of Modern Phys., 58,832 (1986).
5. P. Ball, L. Garwin, Nature, 355,761 (1992).
6. 張立德，牟季美，奈米材料和奈米結構，科學出版社，61-62(2001).
7. M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Science 258, 218 (1993).
8. D.W.Bahnemann,IsraelJ.Chem.,33,115(1993).
9. M.A. Andeson, S. Yamazaki-Nishida, and S. Cervera-Marrch, in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, ed. D. Ollis and D.F. Al-Ekabi, Elsevier Science Pub., New York (1993).
10. E. Pelizzetti, C. Minero, E. Borgarello, L. Tinucci, and N. Serpone, Langmuir, 9,2995 (1993).
11. A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata, and M. Yamane, J. Ceramic Soc. Japan, 102,702 (1994).
12. C. Anderson and A.J. Bard, J Phys. Chem., 99, 9882 (1995).
13. S.B. Zhang, S. Froyen, and A. Zunger, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. P43, Vol. 447 (1996).
14. M. S. Dressel Haus, G. Dresselhaus and P. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (Academic Press).
15. Marie-Isabelle Baraton, Nanostructrued Material, 187(2000)-SnO2.
16. R.W. Siegel, Mater. Sci. Eng. B19,37 (1993).
17. Banin, M.L.Cohen, A.P. Alivisatos, Journal of Chemical Physics, 113,5,2016 (2000).
18. Misiuk, L.Rebohle, A. Iller, L.E. Tyschenko, J. Jun, and A. Panas, Nanostructrue Films and Coating, 157(2000).
19. CHieh-Ju Lee, Ari Mizel, Uri Micha Tomkiewicz, Catalyst today, 58,115 (2000).
20. H. Zhang, R. Lee Pen, R.J. Hambers, and J.F. Banfield, J Phys. Chem. B,13,4656 (1999).
21. S.R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces." Plenum, New York,1990.
22. Hankbook of Nanostructured Materials and Nano technology; (2). Spectroscopy and Theory, ed. Hari Singh Nalwa, 2000.
23. Boris Levy, Jouranl of Electroceramics, 1:3,239 (1997).-Photochem nano.
24. T. Sun, M.D. Fokema, and J.Y. Ying, Catalysis Today, 33,251 (1997)-ZSM 5.
25. N.N. Parvathy, G.M. Pajonk, and A.V. Rao, Nanostructured Material, 8,7,929 (1997).-porous Si.
26. C.R. Arumainayagam, C.E. Tripa, J. X. Xu, and J. T. Yates, Jr., Surf. Sci., 360,121 (1996).
27. V.E. Henrich and P.A.Cox "The surface Science of Metal Oxides" Cambridge Uni. Press, Cambridge, 1994.
28. R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao, D. Fitzmaurice, Solar Energy Material and Solar Cells, 55,215 (1998)-Tio2.