

[研究成果報導]

中空型奈米材料之合成方法與發展

成功大學化學系 黃志嘉
葉晨聖

「奈米」(nanometer)指的是十億分之一公尺，現今已等同於尖端科技的代名詞，爲了達到物質微小化的理想，除了許多奈米等級的材料相繼地被開發外，奈米尺度的操控技術也不斷向原子級的解析極限邁進，而在這尺度下進行的物質科學與研究，我們可簡單的劃成奈米材料(nanomaterial)與奈米技術(nanotechnology)。在以往奈米材料的合成，大多著重於研究粒子的分散性與均勻度，近年來的研究則是對於具有特殊外觀型態(morphology)的奈米材料感到興趣，圖一列舉了幾種具有特殊形狀的奈米材料，由 a 至 d 分別指的是球形金銀合金[1]、三角形氫氧化鋁[2]、線狀的氫氧化鎵和方形的氫氧化銻奈米粒子，不同形狀的奈米材料除了可應用於各種領域外，其性質也可能隨型態的改變而有所變異，舉例來說，三角形的金奈米粒子的電漿共振吸收較原本的球型(520 nm)吸收位置較爲紅移，此性質被預期具有增強表面拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering)的特性，可被應用於分子的感測[3]。

材料的種類繁多，無論是有機或是無機類型的材料，合成的環境大致上可分爲溶劑或真空兩大系統，任何製備系統都有其優缺點，但使用溶劑系統較爲經濟，且無須高溫與昂貴的設備，應用於奈米的合成較爲便利。相較於製備實心的奈米材料，製備中空型奈米材料的技術發展較爲遲緩，這是因爲合成中空型的奈米材料需要更精良的製程技術，傳統的方法是利用塗佈(coating)的方式將目標(guest)材料鍍在載體(host)上[4]，接著移去載體，即可得到中空的球形粒子，如圖 2 中的路徑一，目標材料可以爲金屬、陶瓷或是有機分子，但載體通常是使用尺寸大於 100 奈米的高分子或是二氧化矽粒子，使用高分子載體可以以高溫的分式燒除核層，而無機的二氧化矽則需要毒性的氫氟酸(HF)或利用強鹼溶液來移除，無

論是何種載體，載體的表面均需要進行額外的表面修飾[5]，手續相當繁雜，此外，在移去核層時須特別注意對目標材料可能造成的損害，例如高溫處理可能導致金屬氧化物的燒結與相變化，而強酸與強鹼的清洗往往會侵蝕目標材料或改變化學性，至目前爲止，合成小於 100 奈米的載體仍然有相當的難度。近年來爲了克服工程塗佈的問題，科學家們運用一些巧思，已成功利用化學的方式直接將中心的核移除，得到中空奈米材料，方法只需應用基本的化學理論、例如電化學[6,7]、擴散[8]和溶解度原理[9]，有趣的是，無論是球形、三角形、正方形、或是具一維形體的奈米材料，利用化學方法均可直接拓印出其原本的外型[10]，如圖二中步驟二所示，目前成功的例子很多，常見的種類有金屬、合金、氧化物、硫化物、硒化物。

空心的奈米材料目前被視爲尖端的奈米材料，其優點爲質輕、低密度、低原料成本、具內外雙表面積與特殊的光學性質，是極具發展潛力應用於催化(catalyst)、感測器(sensor)與藥物傳遞(drug deliver)。現階段的實驗設計上，利用物理性的擴散(Kirkendall effect) [8]、溶解度差(Ostwald ripening) [9]，化學性的電化學取代反應(galvanic replacement reaction) [6,7,10]、或是腐蝕(corrosion)[11,12]均可制備中空型的奈米材料。如果採用擴散的方式，需要中心核的原子移動速率快於表面接觸的異原子，在適當的溫度下，中心的核原子會不斷向外移動，而外部添加的異原子因擴散較慢，會滯留而與核原子接觸產生新的物質，加州柏克萊大學的 Alivisatos 教授利用此觀念，通入氧化性氣體將金屬的鈷奈米粒子掏空，最後成功地制備新穎的氧化鈷、硫化鈷和硒化鈷奈米中空球材料[8]，值得一提的是這些奈米中空球的尺寸大約只有 15 nm；利用電化學法制備奈米中空材料是極具有競爭優勢的方法，華盛

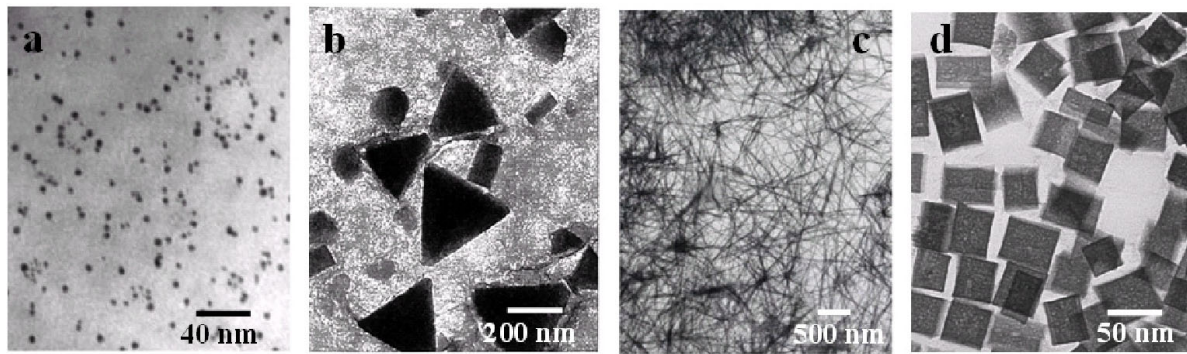


圖 1 各種形狀的奈米材料電子顯微鏡圖(a)球型、(b)三角形、(c)線狀和(d)矩形

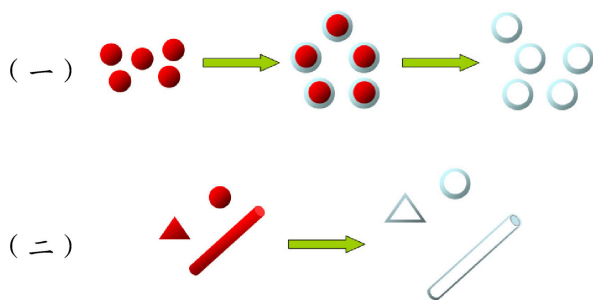


圖 2 製備內部空心的奈米材料方式(一)先經由塗佈鍍上目標材料後，再移除內部載體。(二)利用氧化還原方式製備空心奈米材料

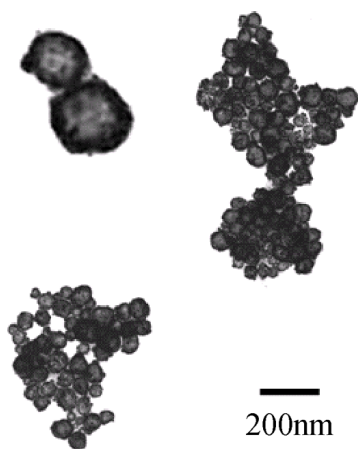


圖 3 利用電化學取代方式製備的奈米金球

頓大學的 Y. Xia 教授在利用氯金酸(HAuCl_4)進行銀奈米粒子的氧化實驗中發現，還原後的金如同鑄模般拓印出原本奈米銀外型的中空粒子[6,10]，內部的銀核則因還原電位低於氯金酸離子而被氧化成銀離子，圖三為利用此方法製成的中空奈米金球電顯照片，我們可以看出每顆球型粒子的外緣較為深色，這是因為殼層的電子密度高於中心位置(內部為空心)，在穿透式電子顯微鏡的觀察下產生的

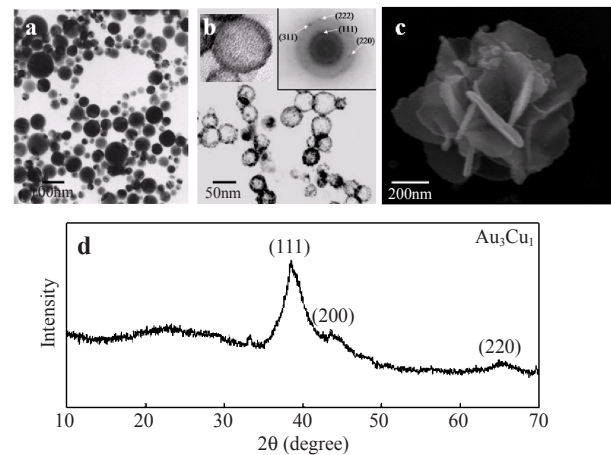


圖 4 (a)和(b)為純銅與金銅合金奈米空球電子顯微鏡照片，(c)掃描式電子顯微鏡觀察單顆 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 奈米花，(d)以 X-ray 粉末繞射鑑定圖(b)結構

影像差異。相似的實驗結果，也可由添加氯金酸(HAuCl_4)於銅膠體溶液中得到內部被掏空的奈米材料[7]，如圖四 a 所示，因為 $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ 的還原電位是 0.99V (對應標準氫電極)高於 Cu^{2+}/Cu 的 0.34V(對應標準氫電極)或 Cu^+/Cu 的還原電位 0.189V (對應標準氫電極)，所以氯金酸離子可對奈米銅進行氧化還原的置換反應，經由電子繞射(插入於圖四 b)與 X-ray 粉末繞射(圖四 d)的鑑定，發現此中空材料的成分為銅金合金，配合擴散理論(銅原子的擴散速度大於金原子)，推測合金態的產生可能是由於金沉積與銅表面的瞬間，界面上的銅原子同時往外擴散與沉積後的金成為固溶體，最後得到合金的結構，有趣的是，當溶液靜置室溫大約 3 小時後，中空奈米銅金合金球進行催化反應產生為具有花型體的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 奈米材料(圖四 c)，針對兩種材料的抗菌特性做研究，實驗結果如圖五表

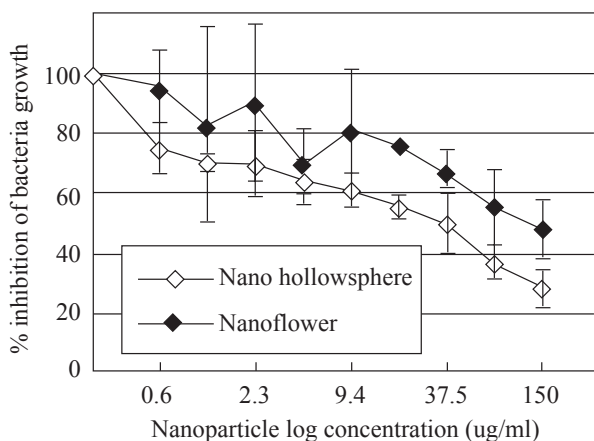


圖 5 金銅奈米空球與奈米花抗菌實驗圖表

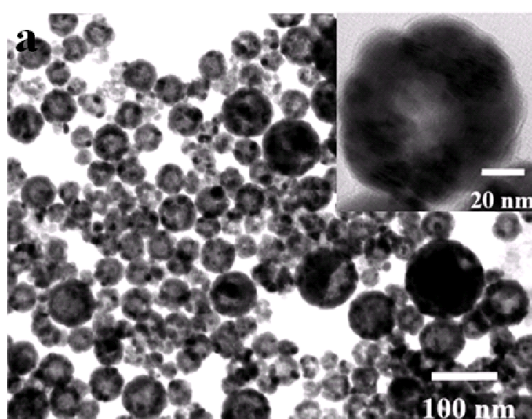
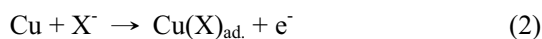
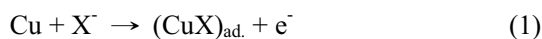


圖 6 氧化亞銅奈米空球

示，發現中空的銅金合金展現優於奈米花的抗菌效果，此外也可利用界面活性劑溴化三甲基十六銨鹽 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 腐蝕銅奈米粒子，結果生成具有中空結構的氧化亞銅奈米球 [11]，圖六為產物的電顯照片，由實驗結果，推測溶液中的陽離子型界面活劑與解離後的溴離子會誘發腐蝕反應的進行，根據文獻的報導 [12]，溶液中的鹵素離子 (X⁻) 若與金屬銅接觸後，會在銅的表面產生吸附如反應式 (1) 和 (2)，



此時表面的鹵化銅可進一步與環境中的水分子做結合生成 Cu(OH) 的過渡態，因為 Cu(OH) 是極為不穩定的物質，最後會自身脫水產生氧化亞銅 (Cu₂O) 的殼層，見反應式 (3) 和 (4)。

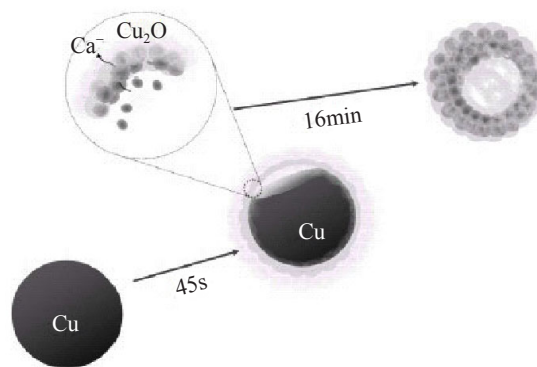
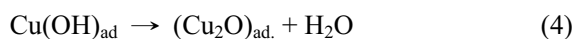
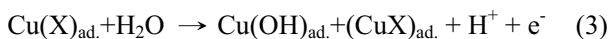


圖 7 氧化亞銅奈米空球

(1)-(4) 反應進行時，陽性離子型界面活性劑可能附著於初生成氧化亞銅的表面，使得外部結構穩定而不塌毀，隨著反應時間的增加，內部的銅不斷被溶液中的水與氧分子侵蝕，最後生成溶解性的銅離子擴散出氧化銅殼層，見圖七。

本文簡介了一些製備中空型材料的方法，無論是採用傳統的塗佈方式或是新開發的化學方法，均可得到中空型材料，除了塗佈方法外，利用化學法已經成功地製備許多奈米等級的中空材料。在應用上，這些奈米等級的中空材料因為質地輕，具有低成本的競爭優勢，可作為填充材料和紡織品的添加物，中空材料具有雙表面積的特性，預期可提高催化與感測的效果，而內部的空洞體積，可使用作為攜帶藥物的載體。未來，中空型奈米材料預期會具有無窮的發展潛力。

參考文獻

- [1] S. H. Tsai, Y. H. Liu, P. L. Wu and C. S. Yeh, *J. Mater. Chem.*, **13**, 978 (2003).
- [2] Y. P. Lee, Y. H. Liu and C. S. Yeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4681 (1999).
- [3] G. S. Metraux and C. A. Mirkin *Adv. Mater.*, **17**, 412 (2005).
- [4] a) T. Ung, L. M. LizMazán and P. Mulvaney, *Langmuir*, **14**, 3740 (1998).; b) F. Caruso, A. Caruso and H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
- [5] X. M. Sun and Y. D. Li, *Angew. Chem.*, **116**, 607 (2004).
- [6] Y. Sun and Y. Xia, *Science*, **298**, 2176 (2002).
- [7] M. T. Hsiao, S. F. Chen, D. B. Shieh and C. S. Yeh, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 205 (2006).

- [8] a) Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, 711 (2004); b) Y. Chang, M. L. Lye and H. C. Zeng, *Langmuir*, **21**, 3746 (2005).
- [9] Y. Chang, J. J. Teo and H. C. Zeng, *Langmuir*, **21**, 1074 (2005).
- [10] Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **15**, 641 (2003).
- [11] C. C. Huang, J. R. Hwu, W. C. Su, D. B. Shieh, Y. Tzeng and C. S. Yeh, *Chem. Eur. J.*, Accepted.
- [12] C. I. Elsner, R. C. Salvarezza and A. Arvia, *Electrochim. Acta*, **33**, 1735 (1988).