

## 微孔洞及中孔洞沸石類物質之研究

清華大學化學系 趙桂蓉

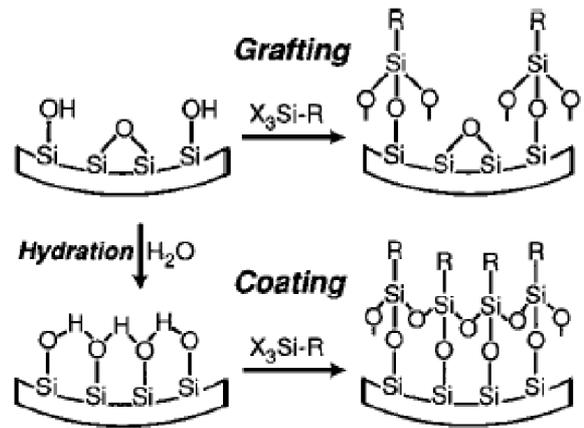
沸石的骨架結構主要是由矽，矽和鋁，鋁和磷的四面體 ( $\text{SiO}_4$ 、 $\text{AlO}_4$  及  $\text{PO}_4$ ) 在三度空間共用氧原子結合而成，此結構造成類似分子大小的微孔洞 (micropores)，可用於以尺寸來篩選分子，故沸石又稱分子篩。因其具高表面積、熱穩定性，又可藉由離子交換調整它的酸性，沸石在石油煉製方面成爲一類重要的形狀選擇觸媒及吸收劑。1980 年後，其他元素如 B、Ga、Co、V、Ti 等被發現也可嵌入純矽，矽和鋁，鋁和磷分子篩中。就骨架的孔洞而言，1987 年之前發現的沸石最大孔洞直徑爲 7~8 Å，1987 年之後爲拓展沸石在大分子吸附上的應用，較大孔洞及孔道的沸石合成被研究，其中以在 1992 年發現的中孔洞 (mesopore，孔道直徑爲 15-100 Å) M41S 系列最受到重視。本實驗室多年來，從事分子篩的合成、性質鑑定及應用研究。近三年來的研究工作主要分爲下列三項：

- (1) 依“自我排列”的原理及“表面改質”的方法在矽晶片上製作低介電值的中孔洞二氧化矽薄膜及氧化鋁管上製作孔洞分離膜。
- (2) 以中孔洞二氧化矽材料爲限制性宿主，以“主客化學”的方法製備奈米金屬和金屬氧化物。
- (3) 用同步輻射 X 光光源來作沸石中金屬性質的 X 光吸收光譜(XAS)分析，同時以量子計算來印證其結果。

### 低介電值的二氧化矽薄膜

隨著積體電路技術的進步，元件的尺寸不斷的縮小，進入深次微米的領域。此時，積體電路的工作速度主要受限於電子訊號在金屬導線間傳遞所造成的時間延遲，爲了改善此問題，使用低介電常數材料作爲導線間的絕緣層成爲必要的選擇。

以旋轉塗佈的方式將含有機模板分子的二



圖一 中孔道表面的矽化作用

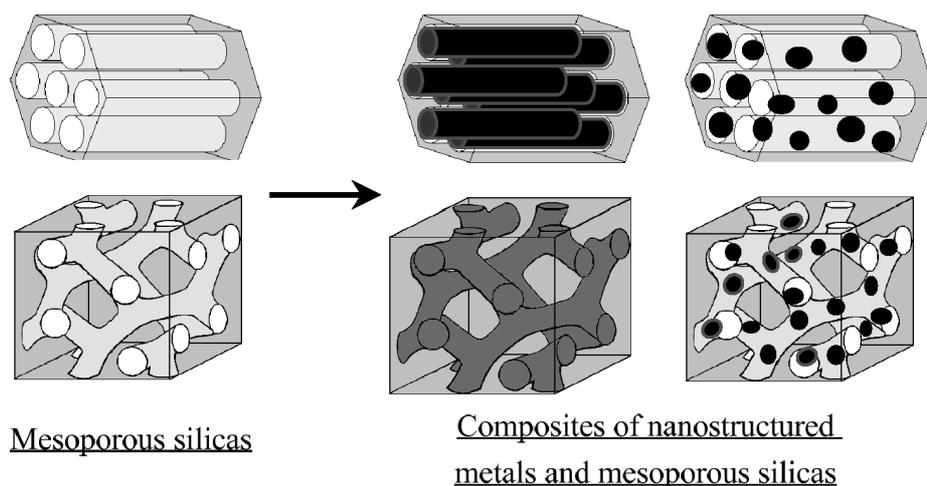
氧化矽前驅物溶液沉積於矽晶片上，經烘烤、鍛燒得到中孔洞二氧化矽薄膜。鍛燒後薄膜的吸水問題，可經後續的矽化改質處理及添加改質劑於二氧化矽前驅液(precursor)來改善，使薄膜具有 1.42 至 2.2 低的介電常數。

另以氧電漿的處理來代替過去傳統上的鍛燒製程，可在數分鐘內將二氧化矽薄膜內含有的有機模板分子去除，形成高孔洞率(porosity)，低表面粗糙度及具有規則性排列的孔道結構之中孔洞二氧化矽薄膜。其介電常數值可達到 1.7 且漏電流密度爲  $9 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  (在 2MV/cm 的電場強度下)。如此增加此中孔洞二氧化矽薄膜在超大型積體電路(ULSI)製程上整合的可行性。

### 氧化鋁管上的孔洞分離膜

在商用的氧化鋁陶瓷管上製備 MFI 沸石膜、中孔洞氧化矽膜、MFI 沸石及中孔洞氧化矽複合膜等三類不同的薄膜，並使之應用於超臨界流體二氧化碳及咖啡因的分離上，分離效果均非常好，排除率均趨近或等於 100 %。

MFI 沸石膜之製備乃採用液相生長法爲主，氣相轉化法爲輔，使氧化鋁管依序經過直接生長、二次成長、氣相轉化等階段；中孔洞氧化矽膜乃採用溶膠-凝膠法來製備。



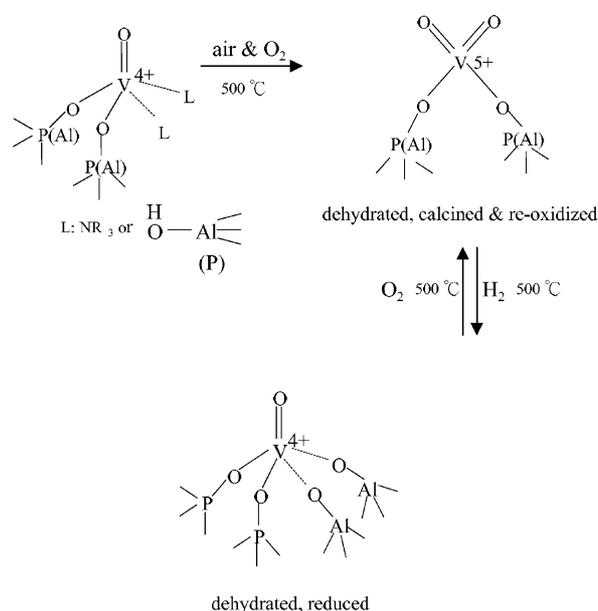
圖二 在中孔洞的孔道中限制生長奈米金屬顆粒及線的示意圖

### 奈米金屬及金屬氧化物的製備及鑑定

無機中孔洞物質是利用表面活性劑或塊狀聚合的高分子的“自我排列”的微胞作模板，以“液晶模板(liquid-crystal templating)”的機構來合成。有機金屬化合物可溶於微胞溶劑中，再經氧化處理將有機物去除，同時金屬化合物被轉化為金屬氧化物嵌在奈米尺寸的孔道中。另也可以去除有機模板的中孔道為宿主。在孔道壁作表面改質，以利於金屬前趨物的嵌入，進行主客反應。並進一步作還原處理，使金屬顆粒、線及網在一度及三度空間的孔道限制空間中生長，如此可得到形狀、尺寸有控制的奈米金屬。因得到的孔道、金屬及金屬化合物為奈米大小，因此需作以同步輻射為光源的PXRD及XAS(X光繞射及吸收光譜分析)及TEM及氣體的物理吸附等的奈米孔洞及奈米金屬或金屬氧化物鑑定。

### 以 X 光吸收光譜及量子計算來探討沸石金屬在反應中的角色

金屬嵌入沸石骨架中可成為原子級孤立的氧化還原中心。關於金屬在氧化還原中的作用是作沸石性能及觸媒研究熱衷討論的問題。以前大都借重於整體的光譜技術如EPR、NMR、UV-Vis、Raman來模擬反應中金屬性質特別是氧化態的變化情形。我們實驗室在四年前也作過此類的研究。雖得到一些合理的解釋但無法作分子級的說明。這三年利用同步輻射的X光



圖三 V 在 VAPO-5 骨架上的鍵結及氧化還原中鍵結的變化情形

光源作XAS(XANES + EXAFS)的分析，闡明了VAPO-5中V還原態為+4價呈五配位嵌於2相鄰的12環上；氧化態為+5價呈四配位的雙V=O基物種，僅存於1個12環上。氧化使2個V-O-T(T為骨架上Al或P)轉變呈1個V=O鍵。另也探討了含Ga的沸石何以會使低碳烷轉化為芳香化物的原因。結果與整體光譜分析的結果大致相符合。但進一步可用量子計算來驗證。如此對金屬沸石的氧化觸媒效用可作到分子級的解釋。

## 參考資料

- [1] D. W. Breck, 'Zeolite Molecular Sieve', John Wiley and Sons, New York (1974).
- [2] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. P. Cannan and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1992).
- [3] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Rth, M. E. Leonwicz, C. T. Kresge, K. D. Schitt, C. T. U. Chu, D. H. Olsen, S. B. McCullen, E. W. Sheppard, J. B. Higgins and J. L. Schelenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- [4] H. G. Karge and J. Weitkamp(eds), 'Molecular Sieves: Science and Technology', Vol. 1, Synthesis, Springer, Berlin (1998).
- [5] Antonelli, D. M.; Nakahira, A.; Ying, J. Y. *Inorg. Chem.*, **35**, 3126 (1996).
- [6] K. Moller, and T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
- [7] T. , M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- [8] D. C. Koningsberger and R. Prins, (Eds.), 'X-ray Absorption', John Wiley & Sons, New York (1988).
- [9] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, *Phys. Rev. B*, 7565 (1998).
- [10] K. J. Chao, A.C. Wei and J. F. Lee, *Micro. and Meso. Mater.*, **35-36**, 413 (2000).
- [11] H. Y. Cheng, E. Yang, C. J. Lai, K. J. Chao, A. C. Wei and J. F. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4195 (2000).
- [12] C. M. Yang, A. T. Cho, F.M. Pan, T.G. Tsai and K.J. Chao, *Adv. Mater.*, **13**, 1099 (2001).
- [13] A. S. T. Chiang and K. J. Chao, *J. of Phys. & Chem. of Solids*, **62**, 1899 (2001).
- [14] C. M. Yang and K. J. Chao, *Stud. In Surf. Sci. & Catal.*, **135**, 251 (2001).
- [15] K. J. Chao and A. C. Wei, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **119**, 175 (2001).
- [16] K. L. Yeung, A. J. Maira, J. Stolz, E. Hung, N. K. C. Ho, A. C. Wei, J. Soria, K. J. Chao and P. L. Yue, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4608 (2002).
- [17] C. M. Yang, H. S. Sheu and K. J. Chao, *Adv. Fun. Mater.*, **12**, 143 (2002).
- [18] C. S. Tan, H. C. Lien, S. R. Lin, H. L. Cheng and K. J. Chao, *J. of Supercritical Fluids*, to be published (2003).
- [19] C. M. Tang, P. H. Liu, Y. F. Ho, C. Y. Chiu and K. J. Chao, *Chem. Mater.*, **15**, 275 (2003).