

能源材料

一、光能轉換應用介紹

能源與環境汙染日趨嚴重，綠色能源之研究及開發已成為全球最重視的議題之一，太陽能光能轉換技術是其中一種極具潛力的能源開發方式，但要如何有效率地將光能成功轉換是目前各國學者首要突破的研究目標。而太陽能近幾年於再生能源領域之所以如此熱門歸因於其能源容易收集之特性，例如：**光催化分解水產氫 (water splitting)** 可以將太陽能轉換為化學能，**太陽能電池 (solar cell)** 則可將太陽能轉換為電能，除此之外，**光觸媒降解水中汙染物 (photo degradation)** 亦為有效處理工業廢水的一種方式。以下將能源材料以光能轉換應用介紹簡介分成三大部分，分別為：**水分解產氫、太陽能電池、光觸媒降解水中汙染物。**

1. 水分解簡介 (Water Splitting)

水分解即利用化學反應將水分解成氫氣及氧氣 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)，其中重要用途是分解後的氫氣可作為能源使用，而最重要的優點是可對環境達到零汙染，但水分解產氫的過程需要消耗大量的能源，對於其他種產能方式成本顯得太高，因此，目前尚未廣泛的被使用。

現今，有許多分解水的方法正被研究，其中有高壓電解、高溫電解、光電化學分解水產氫、**光催化分解水產氫**、光生物分解水產氫、熱分解水、核熱分解水及太陽能熱分解水。而此部分將聚焦於光催化分解水以進行介紹。

1.1 光催化分解水產氫介紹與反應機制概論

光催化分解水產氫，是使用人工或太陽光源，使水分解成氫氣及氧氣，太陽能、水及光催化劑是反應中不可或缺的因子。pH=0 時將水分解最小電位差為 1.23V，對應的光波長是 1008 nm，電化學理論上紅外光有足夠的能量將水分解成氫氣和氧氣，但此反應是非常慢的，所以通常需要光催化劑或摻劑的添加以增加氫氣的生產速率。

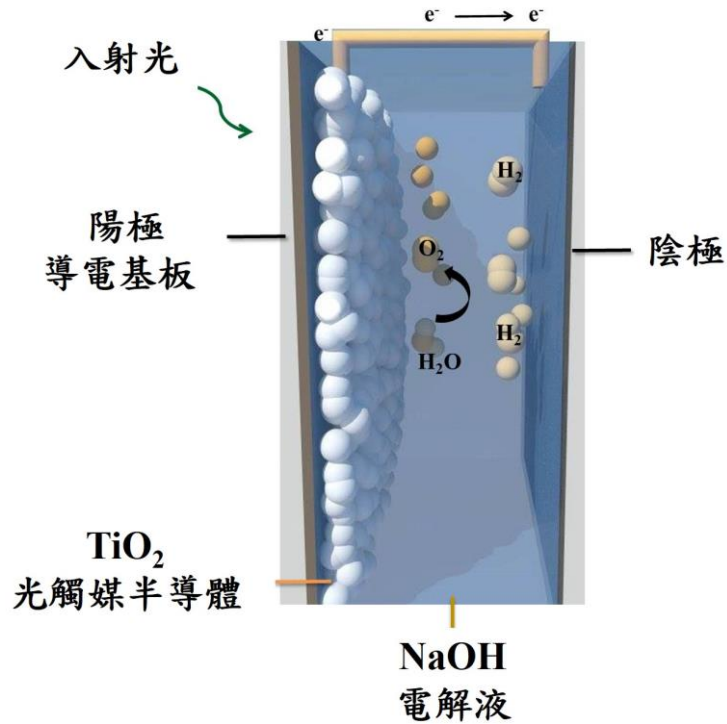
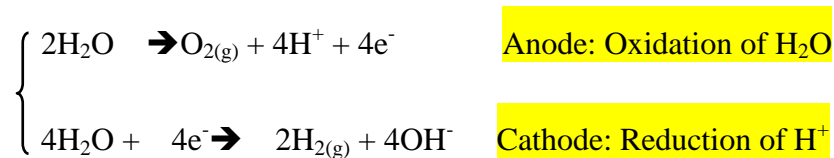


圖 1: 光催化分解水示意圖。

工作機制如圖 1 所示，二氧化鈦(TiO₂)光催化分解水系統，此為光催化系統配置，披覆 TiO₂ 光觸媒之 ITO 導電玻璃作為陽極，並利用導電性之材料作為陰極(通常使用石磨棒或 Pt)，調配 1 M 之氫氧化鈉 (NaOH) 作為電解液，再利用外接電路將兩電極相連接。當 TiO₂ 受到足夠能量光子激發後其電子電洞將進行分離，光生電子即由價帶躍遷至導帶並藉由 ITO 導電層及外電路輸送電子至陰極，與電解液中之氫離子產生還原反應以形成氫氣(H₂)；反之，遺留於陽極之電洞將吸引電解液中之氧離子，並進行氧化反應以形成氧氣(O₂)。

其完整反應式如下所示：

Reaction mechanism:



在光催化分解水產氫系統中，陽極之光觸媒半導體材料選擇為非常重要的因子，陽極材料通常選擇一金屬氧化物半導體做為系統之光觸媒材料，如同先前所提到，水的氧化還原電位為 1.23 V，所以光觸媒半導體之能隙範圍必須涵蓋水之氧化還原電位，換言之，其導帶能階需要高於水之還原電位方能將氫離子還原成氫氣，而價帶能階則需要低於水之氧化電位才得以將氧離子氧化成氧氣。如圖 2 所示為目前較常使用於光催化分解水之陽極光觸媒材料能階位置分布 [1]，因此需要找一組材料能完全覆蓋水的還原與氧化電位，使其能透過電子與電洞的氧化與還原生成氫氣與氧氣。

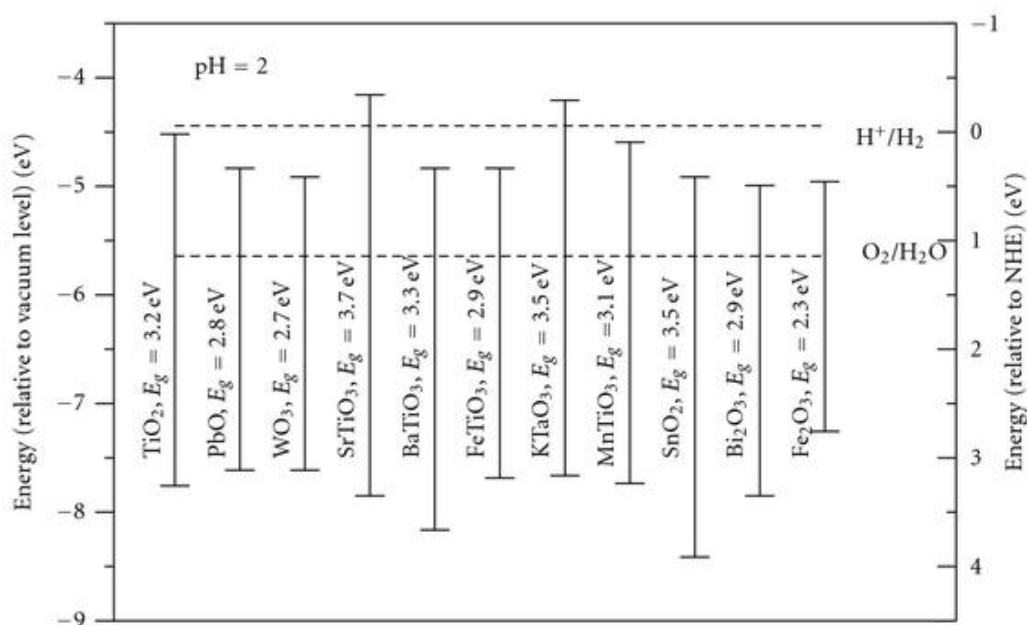


圖 2: 各式光觸媒能隙位置分布圖 [1]。

1.2 光催化分解水發展現況

下列敘述為近幾年世界各地學者利用各式材料改質於光催化分解水研究，根據眾多學者所研究方向可統整出 4 項改質方向：

在進行下述說明時，首先解釋電子與電洞的再結合。如下圖 3(a)，當半導體受到光子激發後，電子電洞對產生分離，此時電子被激發至半導體高能階(稱導帶)，而電洞仍遺留在低能階(價帶)，此時當光源移除後，電子與電洞形成復合下

圖 3(b)，此過程稱為電子與電洞之再結合。再結合率越高代表電子與電洞進行復合機會高，不利光催化反應，因為催化反應完全需要電子與電洞分離後的狀態，始能進一步進行分子的氧化與還原反應。以下的說明均是為了降低電子與電洞的再結合率所進行的改質條件。

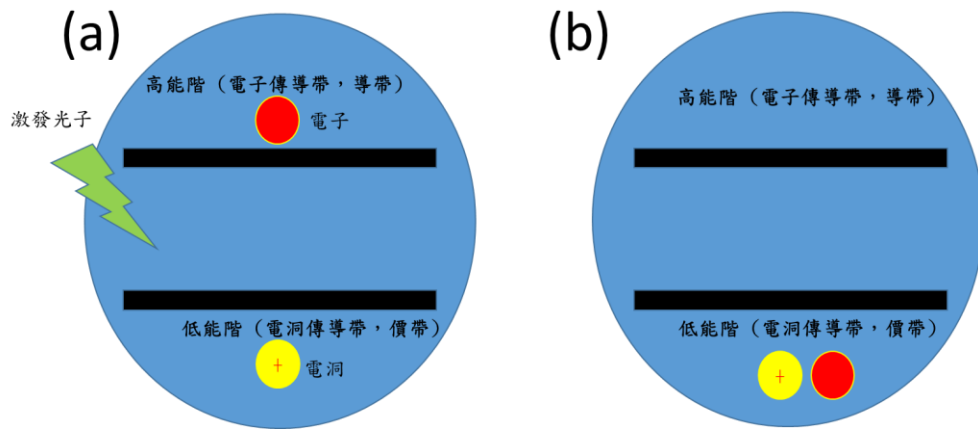


圖 3(a)光生電子電洞分離，電子被激發至電子傳導帶，(b)光源移除後，電子回歸至低能階，稱之再結合過程。

✓ 改質方向

- 提升材料光子吸收效率: 通常藉由金屬奈米粒子與具有特殊微結構材料的複合，提升光子在光電極中所停留的時間與行進距離，同時增加光子在光催化層內部散射機率，進而達到光子吸收率提升。
- 增加反應活性點: 摻雜其他材料或利用製程改變光觸媒形貌，達到單位比表面積增加，提升光電極與電解液的接觸面積，提升光催化分解水反應發生的機率。
- 改善光電極整體導電率: 光電極導電率的改善利於光生電子於電極上之傳導並使其更容易遷移至外電路供產氫使用，通常透過摻雜導電性較佳之材料來達成，例如:過渡金屬及碳材。
- 降低電子電洞對再結合機率: 最常見的方法為摻雜其他的半導體與金屬奈米粒子。前者主要藉由搭配兩種半導體的能隙來達到降低電子電洞對

再結合機率；後者則藉由金屬傳輸光生電子，達到抑制電子電洞再結合的效果。

以圖 4 為例[2]，為銀奈米層與碳材的添加對 TiO_2 光觸媒半導體進行改質，當光子成功入射光電極時，將形成兩種結果：(1) 進入底層 Ag 金屬層引發光子散射與吸收現象以幫助光子充分被利用。(2) 光子被碳材(CMK-3)所捕捉，透過碳材良好電子傳導特性與吸光特性，改善電子遷移率與光子利用率。所以，透過 TiO_2 與 Ag 金屬層/碳材複合，將產生以下幾點改善結果：**a. 提升光子吸收效率；**
b. 增加反應發生機率；
c. 提升導電率；
d. 降低電子-電洞再結合機率。

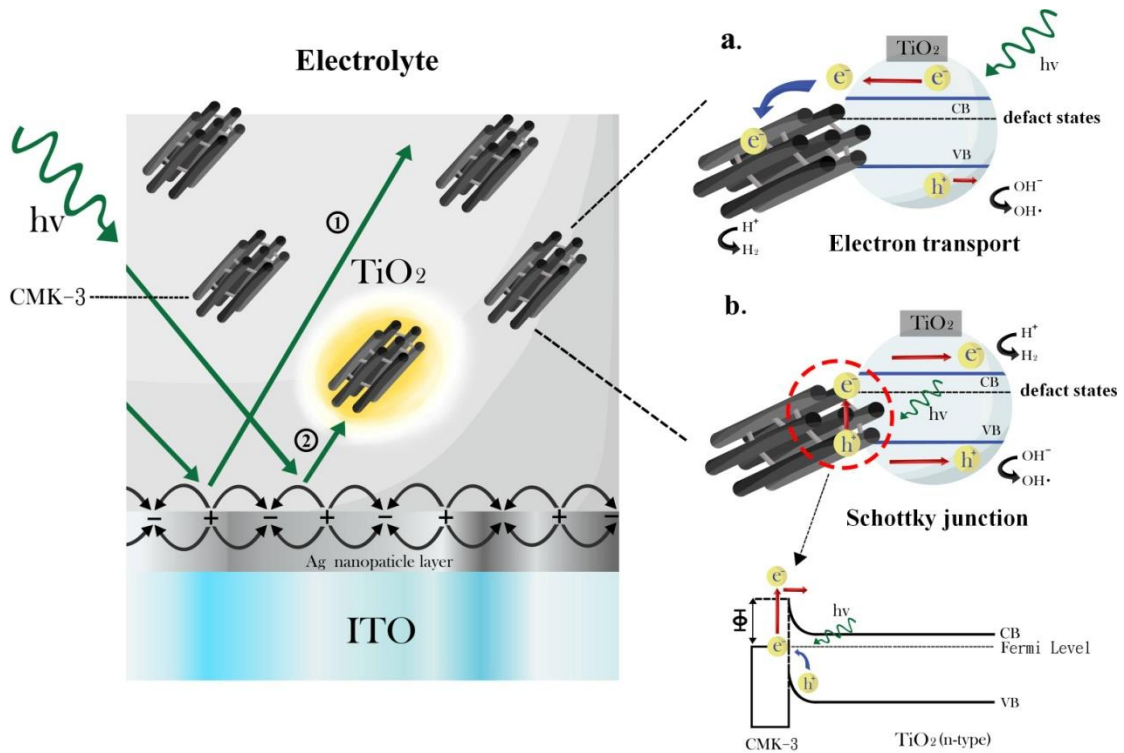


圖 4: 複合式光催化系統增強機制示意圖 [2]。

2. 太陽能電池簡介 (Solar Cell)

太陽能電池又稱光伏電池，意即一種將太陽光的光能轉換成電能的發電裝置，過程中不會產生二氧化碳等溫室氣體，是相當受到重視的綠色能源。隨著對半導體材料的性質逐漸了解與製程技術的進步，在 1950 年代第一個具有應用價值的太陽能電池誕生並接著應用於人造衛星之中。而在 1970 年代開始，因為石油危機，故逐漸將太陽能電池應用轉移至一般民生用途，並開始商業化。直至現在，世界各國紛紛透過各種政策與補助，大力推動民生用太陽能電池的設置，期望能減緩對於石化燃料的依賴，如圖 5 為太陽能電池板示意圖 [3]。

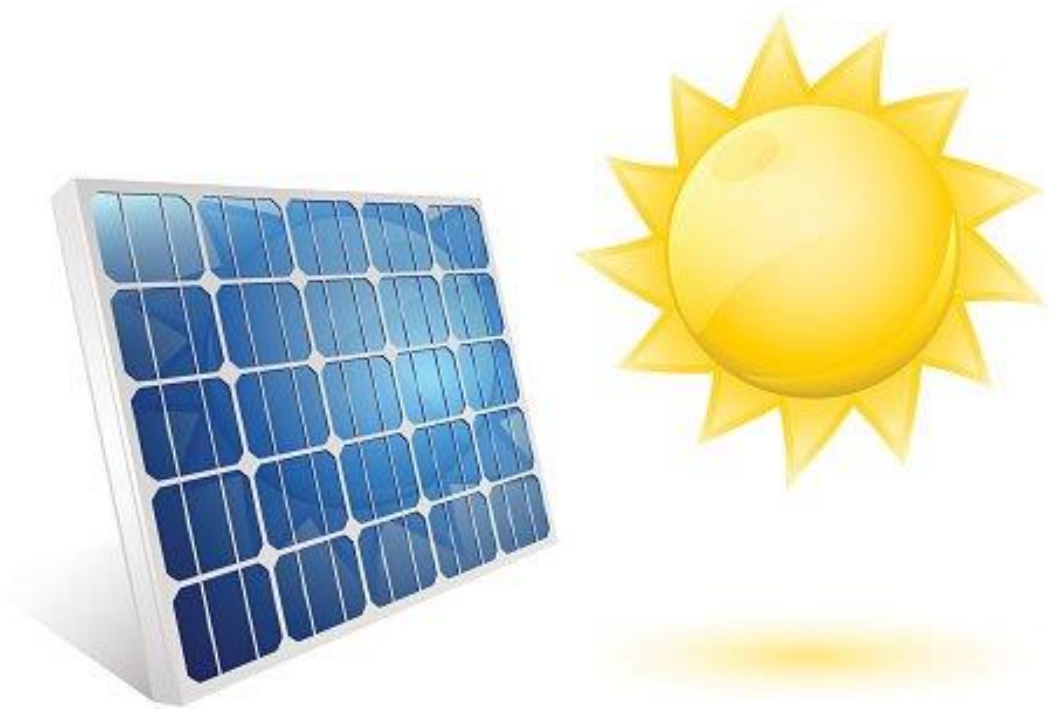


圖 5: 太陽能電池集光板示意圖 [3]。

2.1 半導體能隙基本特性概論

目前主流的太陽能電池材料皆為半導體材料，所謂半導體材料是一種導電性可藉由摻雜其他元素而可受調整與控制的材料，且導電性介於導體與絕緣體之間。如圖 6 所示，材料的導電性由電子的能帶結構決定，能帶結構由多條能帶組成，可分為導帶、價帶，導帶與價帶間稱為與能隙。當電子受能量，如光能或熱能激發，電子會從價帶被激發至導帶，當導帶有越多的電子存，即擁有越多可導電的自由電子，導電率便越高。一般來說，絕緣材料的電子皆被原子核束縛住，能隙很大 ($> 3 \text{ eV}$)，電子沒有足夠的能量可以躍遷至導帶形成自由電子，因此無法導電。反之，金屬材料的導帶與價帶重疊，故電子能夠輕易躍遷至導帶中形成自由電子（沒有能隙），因此導電率相當高。

而所謂半導體，即為能隙在上述的兩者之間（能隙 $< 3 \text{ eV}$ ），當半導體材料受到足夠的能量（如：光能或熱能）所激發時，電子有機率躍過能隙，由價帶躍遷至導帶，即能成為自由電子，並在原地形成一個空位，即為電洞。半導體材料中的電子或電洞稱為載子，載子的數目是半導體中極為重要的參數，能依半導體所含之載子的電性分為 N 型或是 P 型半導體。



圖 6: 金屬、半導體與絕緣體之能帶架構示意圖。

如圖 7 顯示 N 型半導體與 P 型半導體基本概念，N 型半導體即透過在四價材料中摻雜五價的元素，例如在四價的矽中摻雜五價的砷或磷，即會多出一個自由電子，即形成 N 型半導體。相反的，若在四價的矽中摻雜三價的硼元素，即會多了一個電洞，即形成 P 型半導體。

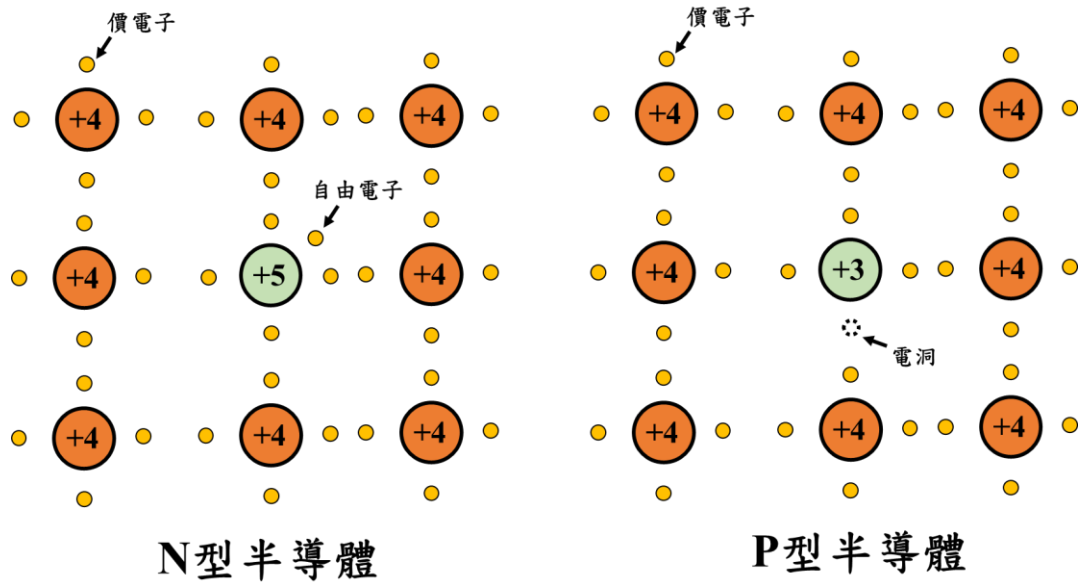


圖 7: N 型與 P 型半導體。

2.2 太陽能電池架構與發電機制

太陽能電池的基本機制架構為將 N 型與 P 型半導體相互接合在一起，這種結構稱為 PN 接面(如圖 8 所示)。一般來說，當太陽光照射到一般半導體時，光能會激發半導體，使電子電洞對分離，但是生命週期很短，很快就會再結合在一起，能量會藉由光子或聲子的型式釋放。

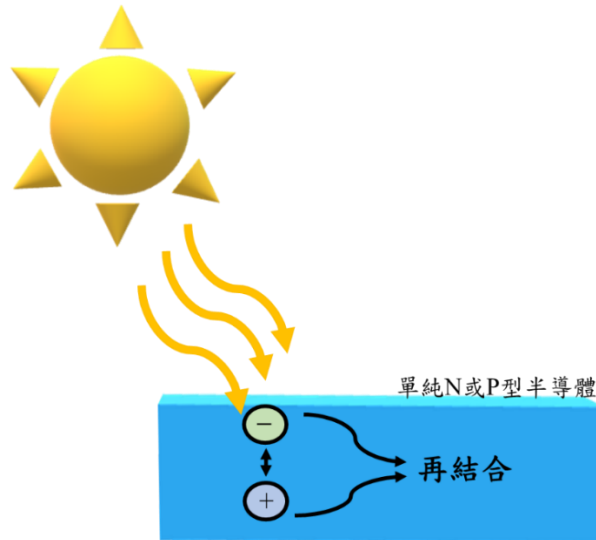


圖 8: 半導體於太陽能電池內之反應機制。

如圖 9 所示，若能將半導體因光激發而產生的電子和電洞導引出來，降低再結合現象，即能達到由光能轉換電能目的，當將 P 型與 N 型半導體相互接合後，在接面處會因載子濃度不同而相互擴散，並形成由 N 指向 P 的內建電場。

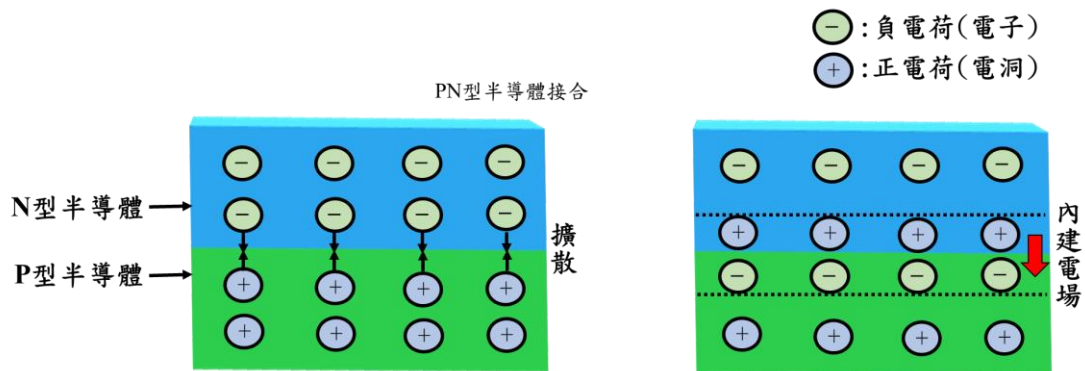


圖 9: 當 N 型與 P 型半導體接合時，接面處的載子會相互擴散並形成內建電場。

因此，如圖 10 所示，當受光而激發出電子電洞對分離時，這些電子會受這個內建電場的影響往 N 型半導體移動；電洞則會移動至 P 型半導體，便能在兩側累積電荷，而非再結合起來。

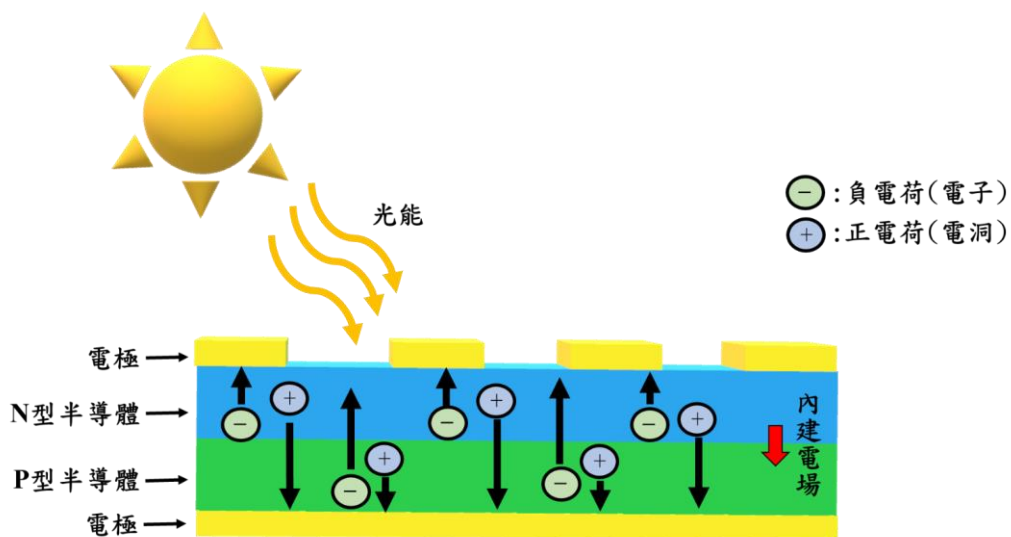


圖 10 光激發電子電洞遷移路徑示意圖。

圖 11 為最終透過外電路連接將 P 型與 N 型半導體透過導線連接起來，電子即能透過外連接導線流動至 P 型半導體，並與電洞結合，此即為光生電流生成的過程。

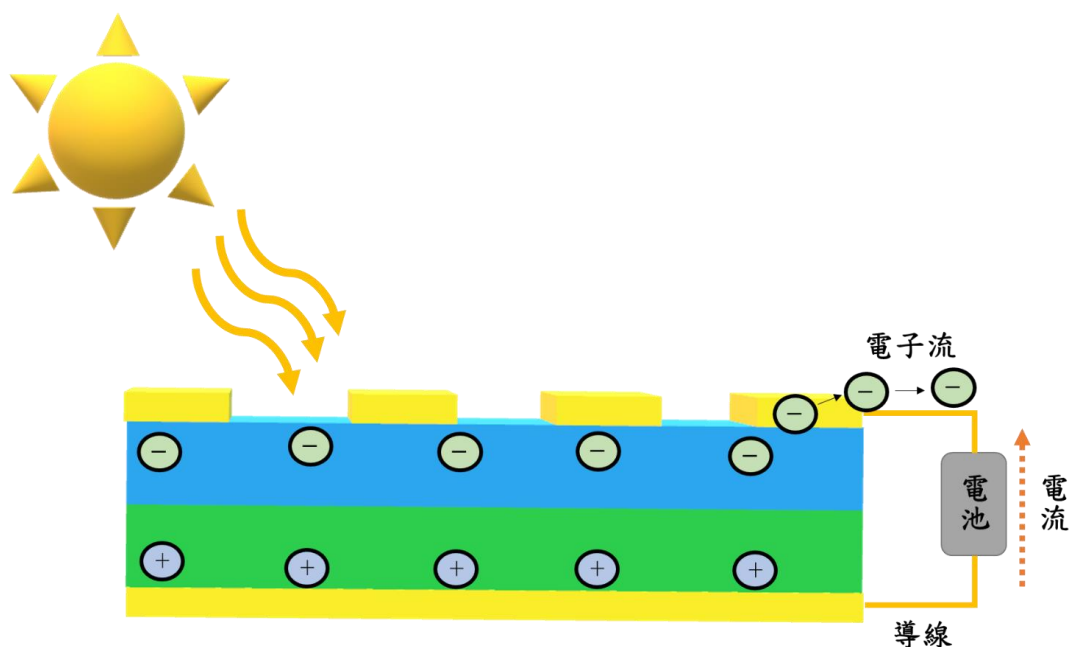


圖 11: 收集分離的電子電洞產生電位差。

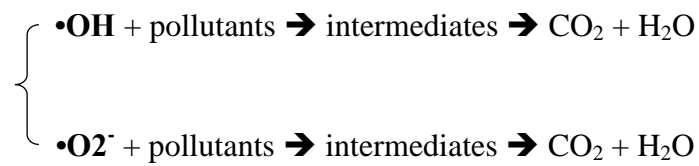
3. 光觸媒降解水中污染物簡介 (Photo Degradation)

人類除了面臨能源、水、食物等重大議題外，地球環境污染與溫室效應所帶來的為害已是現在進行式，且人類必須馬上想出解決之道。工業廢水的排放標準也越來越嚴格。以美國為例，每年將花費超過 90 億美元在處理工業污水上面，且金額亦正在急遽成長中。為了減少成本與更有效率、更環保地處理工業廢水，許多團隊紛紛投入研究許多分解水中污染物的技術。其中，光觸媒降解為最具代表性的一種，如圖 12 所示，光觸媒降解即透過將光能轉換成化學能，並進而催化分解工業廢水中的污染物分子，達到透過光能而淨化污水的目的。由上述的章節我們了解，半導體材料能夠被適當強度的光所激發，使電子由價帶躍遷至導帶，產生電子電洞對分離。



圖 12: 光觸媒降解水中污染物之概念示意圖。

因此，透過光激發半導體而產生電子與電洞，電子與電洞在水溶液中分別會與氧氣和水分子反應。經過一連串的氧化與還原反應，將能生成氫氧自由基與雙氧水。氫氧自由基與雙氧水具有超高的氧化活性，能夠成功氧化並分解水中的污染物，最終形成無毒的水與二氧化碳(如下為廣義下的方程式)，達到透過照射光淨化工業廢水的目的，此技術稱之為光催化技術。



3.1 光觸媒降解水中污染物機制概論

光觸媒降解水中污染物原理實際上與前述光催化分解水原理雷同，當半導體吸收大於其能隙之能量後，半導體光觸媒中之電子 (e^-) 會由價帶躍遷至導帶，且於電子脫離之位置產生帶正電之電洞 (h^+)。如下圖 13 所示，由於半導體內部結構可透過光子激發產生電子—電洞對分離，當光子能量大於能隙結構時電子與電洞隨即擴散到材料表面與氧氣或水分子反應，進行氧化與還原反應形成 $\bullet\text{OH}$ 自由基與 $\bullet\text{O}_2^-$ ，反應方程式如 Eq. (1)-(4) 所示。

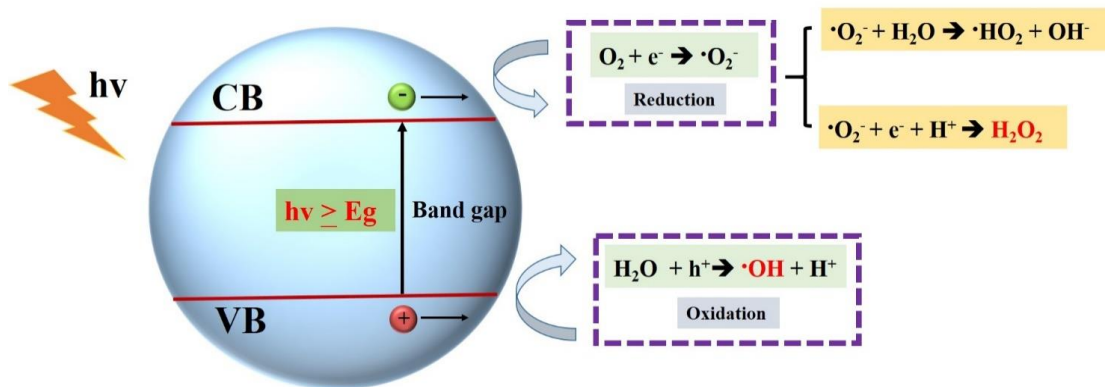
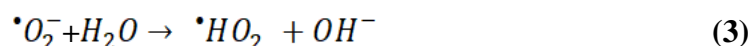


圖 13: 光觸媒降解水中污染物工作機制。

根據如下各化學反應方程式表示，可清楚了解到光觸媒半導體在受到光子激發後各階段的反應過程。Eq. (1) 表示激發電子會與氧氣反應形成 $\cdot O_2^-$ ，此氧氣自由基即可有效分解染料與有機物。同時電洞則與水反應形成 $\cdot OH$ 自由基與 H^+ 離子，如 Eq. (2) 所示。而 $\cdot O_2^-$ 離子再與 H_2O 反應時則生成 $\cdot HO_2$ 與 OH^- ，如 Eq. (3) 所示。當 $\cdot O_2^-$ 與 e^- 及 H^+ 反應時則生成 H_2O_2 ，如 Eq. (4) 所示。其中 $\cdot OH$ 與 H_2O_2 均具有非常強的氧化性可對有機染料進行有效分解。



3.2 光觸媒降解水中污染物發展現況

以目前相關領域的發展現況主要可分為 3 個研究方向：

- (1) 透過不同材料對光觸媒半導體進行摻雜，以提高於太陽光譜吸收範圍與吸收效率。
- (2) 增加光觸媒半導體整體之電子遷移率，以利於光激發電子傳導並產生反應。
- (3) 提高光觸媒對污染物粒子之物理吸附能力，以增加光催化反應活性位點。

以下將對各點增強方向進行說明：

- 提高於太陽光譜吸收範圍與吸收效率：其最簡單的概念即透過不同材料的摻雜以增加光觸媒半導體於全光譜照射下之光子吸收範圍並同時提高光子吸收效率，其常用的方法分別為披覆金屬奈米粒子與摻雜具有特殊摻結構之金屬氧化物，藉此進一步提升氫氧自由基與超氧自由基的產

量。

- 增加電子傳導率：透過摻雜一些導電性較佳之過渡金屬（如：金、鉑、銅、鐵等元素）或碳材於光觸媒半導體之內部結構或表面，能夠有效提升光觸媒系統整體電子傳導率，增加光生電子電洞對傳導至導電基材之速率與機率，目的與提升光生電子電洞對分離率大同小異。
- 提高物理吸附特性：藉由高比表面積材料特殊結構特性，可以有效增加反應活性位點並且依賴其多孔或是三維結構特性能有效以物理吸附方式將欲催化之污染物確實捕捉，降低污染物之濃度。

如圖 14 為例，為了提升光觸媒半導體之光子吸收率與電子遷移率，將金屬奈米粒子 (Au) 引入光觸媒半導體奈米結構，令此光催化系統達到高效之光催化降解表現。由於金奈米粒子是一種導電性極佳之金屬材料，且於可見光下有顯著的光子吸收效果，所以透過金奈米粒子的摻雜，能夠有效增強錫酸鋅光觸媒半導體系統整體於全光譜照射下之光子吸收效率，而受到光子激發之光生電子亦可藉由金奈米粒子優良的導電特性加速催化反應。

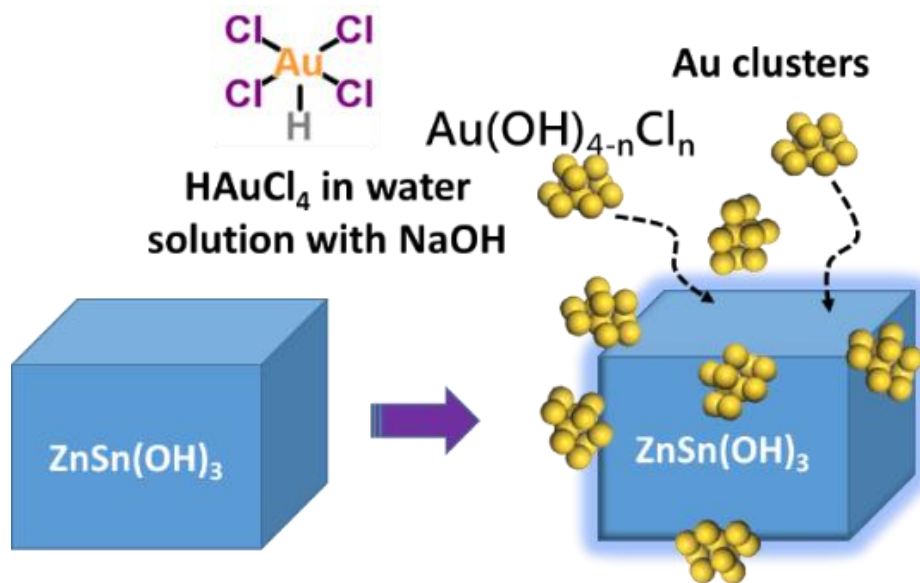


圖 14: 修飾 Au nanoparticles 在半導體(以錫酸鋅到導體為例)光觸媒表面。

Reference:

- [1] Yasser A. Shaban and Shahed U. M. Khan, *Photoresponse of Visible Light Active CM-n-TiO₂, HM-n-TiO₂, CM-n-Fe₂O₃, and CM-p-WO₃ towards Water Splitting Reaction*. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy, 2012.
- [2] Hung, W.H., S.N. Lai, and A.Y. Lo, *Synthesis of Strong Light Scattering Absorber of TiO₂-CMK-3/Ag for Photocatalytic Water Splitting under Visible Light Irradiation*. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015. 7(16): p. 8412-8418.
- [3] <https://tw.clipartlogo.com/istock/solar-panel-icon-vector-illustration-1594027.html>

二、鋰離子電池應用

現今主要石化能源原料(如:煤炭、石油、天然的可開採量和開採年限亦將隨時間而減少，且產能過程中會造成大量廢熱、廢氣，對於地球生態造成破壞，如何滿足持續快速增長的能源需求與維持環境生態是能源科技發展的重大挑戰，而在此情況下刺激了再生能源的發展。

然而現今商用的再生能源，如:風力發電、太陽能發電，皆有發電量、發電時間不定的缺點，在用電尖峰不能提供足夠的發電量，因此需要有儲能系統將電力需求降低時的多餘電力儲存，並在用電尖峰時段將儲存電力透過電網輸出，達到有效地使用並分配電力之目的，而鋰離子電池具有充放電穩定，能量密度高等優勢，因此已經被運於再生能源之儲存上。

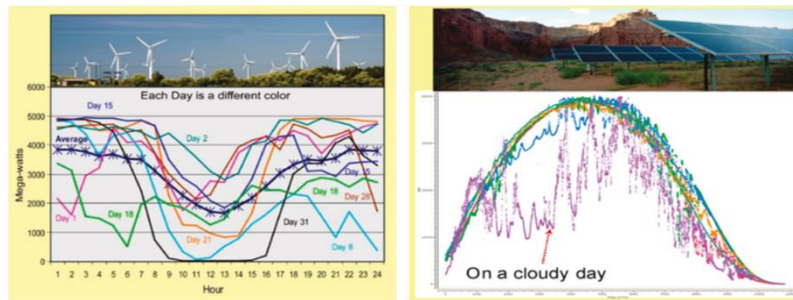


圖 1:美國加利福尼亞州 (California) 風力發電與太陽能發電量圖[1]。

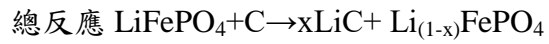
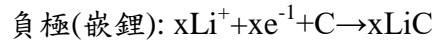
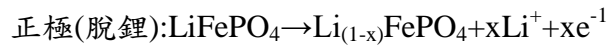


圖 2: Tesla 的 Powerpack 鋰離子電池系統與太陽能電池組合[2]。

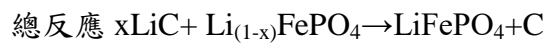
除了在大型儲能裝置有所應用外，鋰離子電池其實已經與我們的生活密不可分，像現在幾乎是人手一台的智慧型手機中便是以鋰離子電池做為儲能部件，

● 以磷酸鋰鐵正極與石墨負極充放電為例

➤ 充電時



➤ 放電時



2. 鋰離子電池的之構造

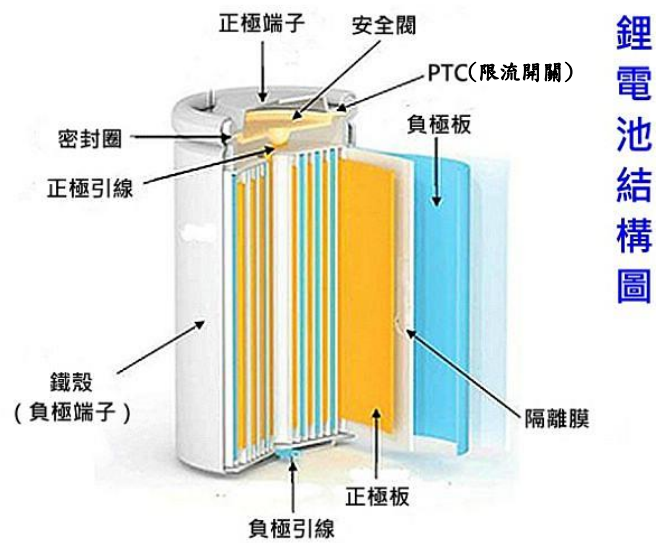


圖 3:鋰電池結構圖[2]。

在一顆完整的鋰離子電池當中，主要是由四個部分組成：

- 極板:包含正負極，電池發生充放電反應時的位置，鋰離子的來源
- 隔離膜:多孔性的高分子膜或陶瓷複合材，避免正負極接觸產生短路，但允許電解液和鋰離子通過
- 電解液:傳導鋰離子介質，本身導電性差，因此不會使正負極短路
- 罐體:將極片、隔離膜、電解液等鋰電池部件封裝之外殼

2.1 常見之鋰離子電池材料

正極	電解液	負極
鋰鈷氧(LiCoO ₂) 磷酸鋰鐵(LiFePO ₄) 三元系材料(NCA、NMC)	電解質: LiPF ₆ 、LiClO ₄ 、 LiAsF ₆ 溶劑: 碳酸丙烯酯(PC)、 碳酸丙烯酯(EC)、碳酸二 甲酯(DMC)、碳酸二乙 酯(DEC)	石墨(graphite) 鋰鈦氧(LTO) 矽(Si)

(1) 正極材料

常用正極材料有 Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMn₂O₄ (通稱為 Lithium Insertion Compounds)。其中，Li_xCoO₂ 及 Li_xNiO₂ 為層狀結構 (layer structure)，充電時，由實驗結果得知僅能釋出約一半的鋰離子，一旦超過此限，六方最密堆積結構將被破壞，而失去了可逆性充放電功能，故實際電容量約為理論值之一半。而 Li_xMn₂O₄ 為尖晶石 (spinel) 結構，鋰離子填在 Mn³⁺ 及 Mn⁴⁺ 與 O²⁻ 所組成的四面體之間，在釋出鋰離子之後，對於結構並不會造成任何改變，實際充放電量與理論值相近。

	磷酸鐵鋰	錳酸鋰		鈷酸鋰
材料主成分	LiFeO ₄	LiMn ₂ O ₄	LiMnO ₂	LiCoO ₂
理論能量密度 (mAh/g)	170	148	286	274
實際能量密度 (mAh/g)	130 ~ 140	100 ~ 120	200	135 ~ 140
電壓 (V)	3.2 ~ 3.7	3.8 ~ 3.9	3.4 ~ 4.3	3.6
迴圈性能 (次)	>2000	>500	差	>300
過渡金屬	非常豐富	豐富	豐富	貧乏
環保性	無毒	無毒	無毒	鈷有放射性
安全性能	好	良好	良好	差
適用溫度	-20°C ~ 75°C (可達 300°C, 20°C以 下無法工作)	50°C以上快 速衰減	高溫不穩定	-20°C ~ 55°C (之外衰退嚴 重)

正極材料比較表

(2) 鈷酸鋰正極

目前市售的鋰離子電池的正極材料以 LiCoO_2 (鈷酸鋰) 為主，加入導電劑 (乙炔黑) 與粘合劑 (PVDF)，並且黏附於集流體 (鋁箔) 上組成電池。鋰離子電池的正極材料必須有能接納鋰離子的位置和擴散路徑。鋰離子蓄電池的容量最終是由正極材料決定的。 LiCoO_2 具有電壓高，放電平穩，生產工藝簡單等優點而率先佔領了市場。其理論容量為 274mAh/g ，實際容量為 140mAh/g 。因此，現在仍有一些研究工作者在從事努力提高氧化鈷鋰的容量及其迴圈性能的工作。

層狀 LiCoO_2 的研究始於 1980 年，在理想層狀 LiCoO_2 結構中， Li^+ 和 Co^{3+} 各自位於立方緊密堆積氧層中交替的八面體位置， c/a 比為 4.899，但是實際上，由於 Li^+ 和 Co^{3+} 與氧原子的作用力不一樣，氧原子的分佈並不是理想的密堆結構，而是發生偏離，呈現三方對稱性。

當鋰脫出 0.5 左右時，發生可逆相變，從三方對稱性轉變成為單斜對稱性，但不會導致 CoO_2 次晶格發生明顯破壞，因此認為在迴圈過程中不會導致結構發生明顯的退化。但當鋰脫出大於 0.5 時， CoO_2 不穩定，容量發生衰減，並伴隨著鈷的損失。該損失是由於鈷從其所在的平臺遷移到鋰所在的平面，導致結構不穩定，而且鈷離子通過鋰離子所在的平面遷移到電解質中。因此，X 射線衍射表明， $x > 0.5$ ， Co-Co 原子間距反而增加，此結構的破壞為 LiCoO_2 存在的問題。

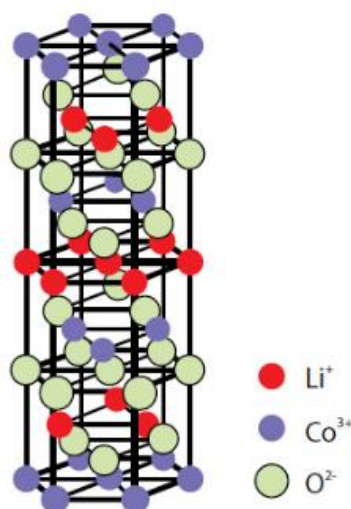


圖 4: 鈷酸鋰的結構。

(3) 負極材料

一般而言，可分為 Li/Graphite、Li/NCMB、Li/Coke、Li/VGCF、Li/Polymer Precursor、Li/Doped Carbon 六個系統。最早取代鋰金屬成為負極材料的是石墨，研究發現，鋰嵌入石墨之極限值為 LiC_6 ，電容量可達 372mAh/g。原理與正極材料相仿，前三項為碳在 SP^2 混成下，形成平面層狀結構，隨著石墨化程度的不同，鋰離子的嵌入量及電容量有所增減。Li/VGVF（氣相成長碳纖）是指碳氫化合物在化學蒸鍍（Chemical Vapor Deposition / CVD）反應熱解所得之產物。擁有結晶度低以及比石墨寬之平均碳層間距兩特點。Li/Polymer Precursor 類碳材料，結構為無次序排列性，可提供更多的空間讓鋰離子嵌入 Li/doped carbon 是指摻雜入其他類元素（如：B、P、N 或 Si）到碳材料中，取代部分碳位置，如此亦可增加鋰離子的嵌入量。

类型	天然石墨	人造石墨	中間相炭微球
比容量	340-370 mAh/g	310-360 mAh/g	300-340 mAh/g
首次效率	90%	93%	94%
循环寿命	较好	较好	较好
安全性	较好	较好	较好
倍率性	较差	较差	较好
成本	最低	较低	较高
优点	工艺简单、成熟	工艺成熟，循环性能好	倍率性较高，安全性好
缺点	电解液相容性较差，容量较低	容量较低	工艺复杂，成本较高
发展方向	降低成本，改善循环性能	降低成本，提高容量	简化制备过程，降低成本

碳負極比較表

(4) 石墨負極

常用的負極材料為石墨，加入導電劑(乙炔黑)、增稠劑(CMC)與粘結劑(SBR)，並且黏附於集流體(銅箔)。鋰離子嵌入碳化合物組成通常用 Li_xC ($0 < x < 1$) 表示。對完整晶態石墨 $X=1$ ，理論容量 372 mAh/g，但多數碳材料可逆鋰離子嵌入量僅

為 0~0.5 之間。X 的大小與碳材料種類和結構、電解質組成、電極結構以及鋰離子嵌入速度等有關。負極材料雖然在電芯原材料成本中占很小的比例，但對品質獲得保證的關鍵因素。

2.2 電解液介紹

電解質電池的主要組成之一，在電池內部擔負著傳遞正負極之間電荷的作用，所以是一些具有高離子導電性的物質。鋰離子電池的電壓高達 3~4 V，因為水的理論分解電壓是 1.23 V，所以只能用有機溶劑，而不能用水溶液做電解質。鋰離子電池用電解液的電導率很低，所以鋰離子電池在大電流放電時，來不及從電解液中補充 Li^+ ，會發生電壓下降。電解液是由多種有機溶劑和鋰鹽組成，主要成分有 EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DEC(二乙基碳酸酯)、DME(二甲基碳酸酯)、 LiPF_6 (六氟磷酸鋰)、 LiAsF_6 (六氟砷酸鋰)、 LiCoO_2 (鈷酸鋰)。

電解液在鋰離子材料中占了一個重要的位置，它直接影響了電壓及充放電、導電功能。電解液的性能及其與正負極形成的介面狀況大大影響電池的性能。優良的鋰離子電池有機電解液應具備以下幾點要求：

- ✓ 良好的化學穩定性：電解質長期保存在電池內部，必須具有穩定的化學性質，使儲藏期間電解質與活性物質介面和集流體(一般用 Al 和 Cu)的電化學反應速率小，電池的自放電容量損失減小。
- ✓ 寬的化學穩定視窗。
- ✓ 高的鋰離子電導率：溶液的歐姆壓降小，使電池的放電特性得以改善。對於固體電解質，則要求它只具有離子導電性，而不具有電子導電性。
- ✓ 良好的成膜(SEI)特性。
- ✓ 合適的溫度範圍(沸點、溶點)
- ✓ 安全低毒，無環境污染

2.3 固體電解質相介面(SEI)介紹

SEI 膜(solid electrolyte interface)，即固體電解質相介面，是在鋰離子電池負極表面開有的一層鈍化膜，將電解液與碳材料/鋰負極隔離開。一般認為，SEI 膜是在鋰離子蓄電池初始迴圈過程中形成的。在一定電位下，在負極/電解液表面，有機溶劑分子、鋰鹽陰離子、雜質及添加劑發生還原分解形成不溶物質沉積在電極表面。

在鋰離子電池充放電過程中，由於負極材料的體積膨脹，會導致 SEI 膜產生裂紋，引起 SEI 膜不斷生長。根據 SEI 膜裂紋產生的速度，還可以將其分為快速和慢速兩大類，在 SEI 膜裂紋快速形成的情況下，SEI 膜被迅速破壞，電極新鮮的表面會暴露在電解液之中，導致電解液快速分解，生成新的 SEI 膜。而在 SEI 膜裂紋緩慢生成的情況下，SEI 膜會因此變薄，負極的電子擴散到 SEI/電解液介面引起電解液分解，導致 SEI 膜的生長。由於 Si 材料在充放電過程中體積膨脹較大，SEI 膜破壞和生長將更為嚴重，而在 SEI 膜生長的過程中，不僅會導致電解液分解，還會消耗大量的 Li，並引起電極的阻抗增加，導致鋰離子電池的容量不斷下降。

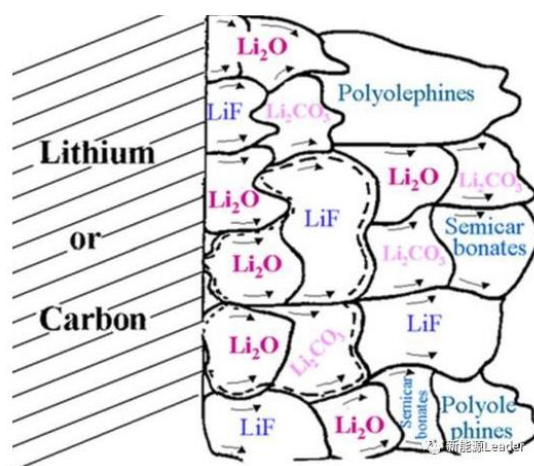


圖 5:SEI 組成成分[4]。

2.4 隔膜介紹

隔膜也叫隔離物。置於電池兩極之間。其作用是防止正負極活性物質直接接觸，造成電池內部短路。對於鋰離子電池隔膜，特別要求，溫度升高時孔隙“shut down”

隔膜的一般要求：

- 在電解液中具有良好的化學穩定性和一定的機械強度，並能承受電極活性物質的氧化還原作用。
- 離子通過隔膜的能力要大，隔膜對電解質離子運動的阻力小，電池在大電流放電時的能量損耗減小。
- 電子的良好絕緣體，能阻擋從電極上脫落活性物質微粒和枝晶的生長。
- 材料來源豐富，價格低廉。常用的隔膜材料有棉紙、微孔橡膠、微孔塑膠、玻璃纖維、水化纖維素、接枝膜、尼龍、石棉等。可根據化學電源不同系列的要求而選取。

3. 未來鋰離子電池發展趨勢

三元聚合物鋰電池是指正極材料使用鋰鎳鈷錳三元正極材料的鋰電池。特斯拉 (Tesla)嘗試了市面上超過 300 種電池後，選擇三元鋰電池的理由是其能量密度更大且穩定性、一致性更好；可以有效降低電池系統的成本；尺寸小可控性和安全性都不斷提高，因此獲得特斯拉的青睞。全球 5 大電芯品牌 SANYO、PANASONIC、SONY、LG、SAMSUNG 已推出三元材料的電芯。目前三元材料的電芯代替了之前廣泛使用的鈷酸鋰電芯，在筆記型電腦電池領域廣泛使用，近幾年來三元鋰電池也開始應用於電動汽車。

三元正極材料優點：

1. 低溫放電性能更好。
2. 能量密度高。
3. 循環壽命長。
4. 足夠安全的材料和工藝

4. 三元材料結構

層狀 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 材料中，最早開始研究的是 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 材料，由 Ohzuku 和 Makimura 提出。由於其容量高，迴圈衰減量小，可以彌補 LiNiO_2 和 LiMnO_2 的不足，並且比 LiCoO_2 價格低廉，已成為目前最具有發展前景的新型鋰離子電池正極材料之一。為了降低材料的成本，可以降低其中鈷的含量，因此關於各種配比的層狀 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 材料的研究越來越多。一些研究對 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 材料進行摻雜改性，如摻雜 Li、Fe 等元素。此外，關於 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ 材料的結構計算、元素反應價態變化等的研究也為這種材料的發展提供了理論依據。Ohzuku 等人驗證了 Ni、Co、Mn 分別以 2+、3+、4+ 的價態存在。從原子軌道的角度分析，Ni、Co、Mn 為過渡金屬，在八面體場中 d 軌道發生能級分裂，形成 e_g 和 t_{2g} 軌道。 Mn^{4+} 處於高自旋，而 Co^{3+} 與 Ni^{2+} 處於低自旋， Mn^{4+} 和 Ni^{2+} 與 Mn^{3+} 和 Ni^{3+} 相比 能量更趨於穩定，所以 Mn^{3+} 的 e_g 軌道上的電子 轉移到 Ni^{3+} 的 e_g 軌道上，形成了 Mn^{4+} 和 Ni^{2+} 。

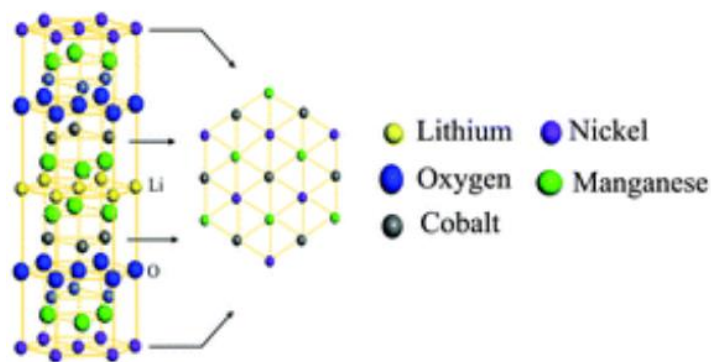
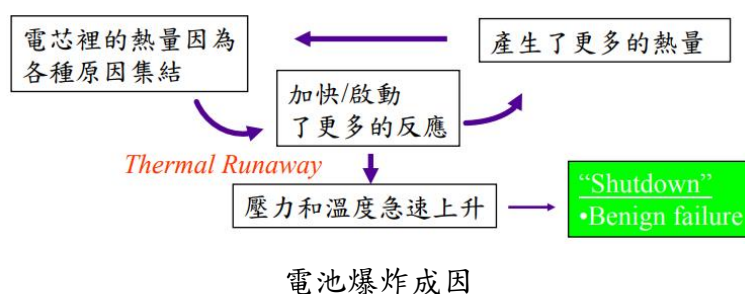


圖 6: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 之結構。

5. 電池爆炸的原因

通常認為爆炸是由於反應發生的熱使電池溫度升高，而溫度升高又促使電池反應加速，溫度超過某些點時，溶劑易揮發，副反應增多。因此，溶劑蒸汽以及反應生成的氣體形成很高的壓力。發生爆炸。另外，某些無機鹽本身也有爆炸性(如 LiClO_4)，隔膜分解也是電池具有爆炸性的因素。



5.1 防爆電池 STOBA 技術

自身終止高分歧寡聚物 (self terminated oligomers with hyper branched architecture, STOBA) 是一種具有高分歧結構、高規則性的「奈米級」化合物，分子量範圍在數千至數萬之間，一般稱這類高分子化合物為「寡聚物」。高分歧是指它具有複雜的樹枝狀結構，高規則性是指它的分子量分布範圍穩定，不是雜亂無章的樹枝狀結構。可以想像 STOBA 是一種「類球狀」物質，細看卻會發現，圓球的內部有極多的「分枝結構」，好像大樹枝一樣地向四方伸展。因此 STOBA 是一種充滿空隙的圓球狀樹枝結構物質。「高分歧寡聚物」這種充滿空隙的樹枝狀球型結構，有一些有趣的化學特性，例如高溶解性、在分子空隙內可以放入其他低分子化合物或金屬奈米粒子等，還可以設計樹枝狀的「末端基」部位，引入不同的元素或分子使它具有特定的化學反應功能。

STOBA 充分展現了高分歧寡聚物的特性，可以很容易地放入鋰電池內，遇熱時樹枝狀結構末端的「官能基」會互相反應，造成整個樹枝狀結構「內縮」；樹

枝狀末端官能基還會跟 隔壁的 STOBA 分子鍵結，所有的 STOBA 分子便會連結成一大片的「立體網狀保護膜」。也就是說，如果把 STOBA 分子放在鋰電池內，當有過熱反應時，便能夠遇熱「自我反應」收縮與連結，有效阻斷離子流動，終止電化學 反應，避免電池爆炸。雖然防爆原理和傳統隔離膜 保護法類似，但 STOBA 有「溫度越高越穩定」的特性。也因為 STOBA 是奈米尺寸的分 子，在 遇 熱時所構築的綿密立體保護網，能夠完整地封閉電池內部離子流動的空間，有效解除電池爆炸的危機。

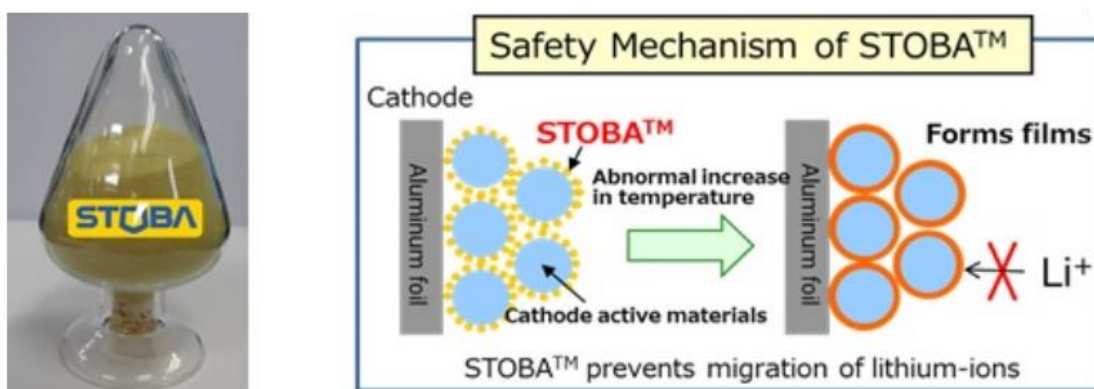


圖 7:STOBA 安全機制示意圖[5]。

Reference:

- [1] E.D. Stoutenburg, N. Jenkins, M.Z. Jacobson, Power output variations of co-located offshore wind turbines and wave energy converters in California. *Renewable Energy*, 35 (2010) 2781-2791.
- [2]<https://www.teslarati.com/hbo-vice-tesla-energy-jb-straubel-kauai-solar-powerpack-system/>
- [3] <http://www.twgp.com/?col=&page=4>
- [4] <https://read01.com/0eJo0QB.html>
- [5]<https://www.itri.org.tw/chi/Content/MSGPic01/contents.aspx?&SiteID=1&MmmID=620624053553646440&CatID=620624053750070410&MSID=620633262352057>
- 511

生醫材料定義及其特性

生醫材料(Biomaterials) 泛指能輔助或是取代部分器官、組織功能的材料。材料來源涵蓋天然以及人工合成材料。生醫材料的研究橫跨多種科學領域，包含基礎生物學、藥學、工程學以及材料科學。由於生醫材料會與生物體的細胞、血液或組織相接觸，因此在開發生醫材料時，除了材料本身的化學與物理特性之外，也需要關注材料與組織之間的交互作用與相容性。

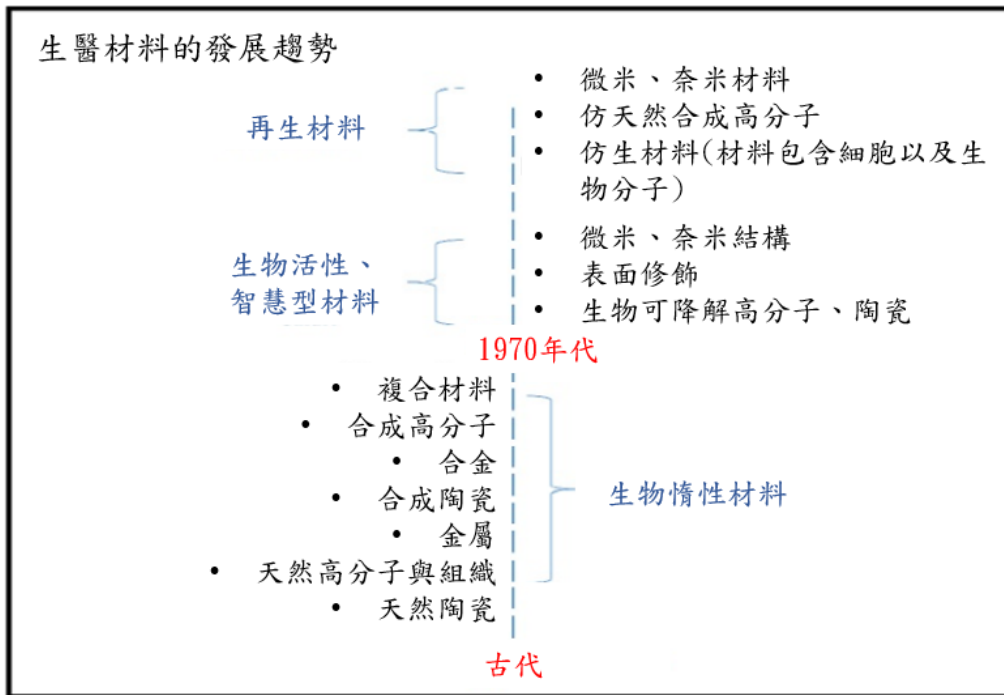


圖 1. 生醫材料的發展趨勢。[1]

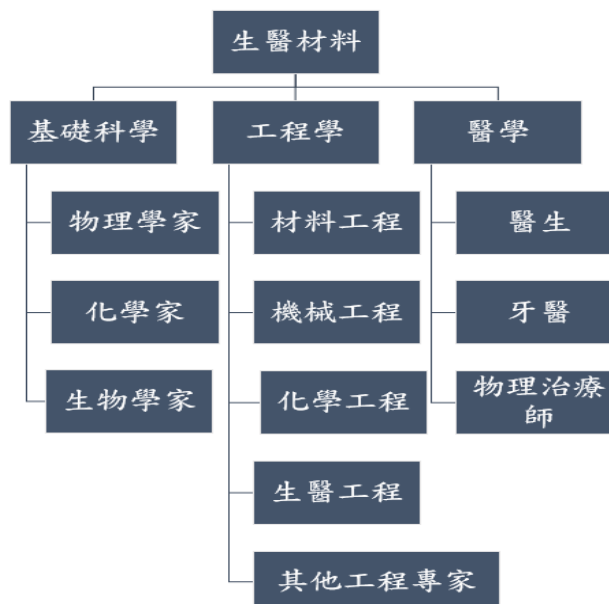


圖 2. 生醫材料的研究需要不同領域專家合作。[2]

以下介紹幾項生醫材料設計上重要的性質：

1. **生物相容性 (Biocompatibility)**: 生物相容性為設計生醫材料時首要考慮的性質。當材料接觸到人體之後，材料不會釋放有毒物質，確保材料有其功能性外，不會危害人體造成傷害。
2. **細胞毒性 (Cytotoxicity)**: 材料降解或所釋放的物質具有毒殺細胞的效果則稱為細胞毒性。在設計生醫材料時會考量未來的應用作為依據，例如：一般用於組織工程材料需要避免細胞毒性以防止組織壞死或危害人體，然而在設計抗癌藥物時卻期待具有對特定癌症細胞的毒殺特性。
3. **可消毒性 (Sterilizability)**: 可以藉由過濾、酒精、壓力鍋、臭氧、電漿、 γ 射線、UV 等方式消毒。

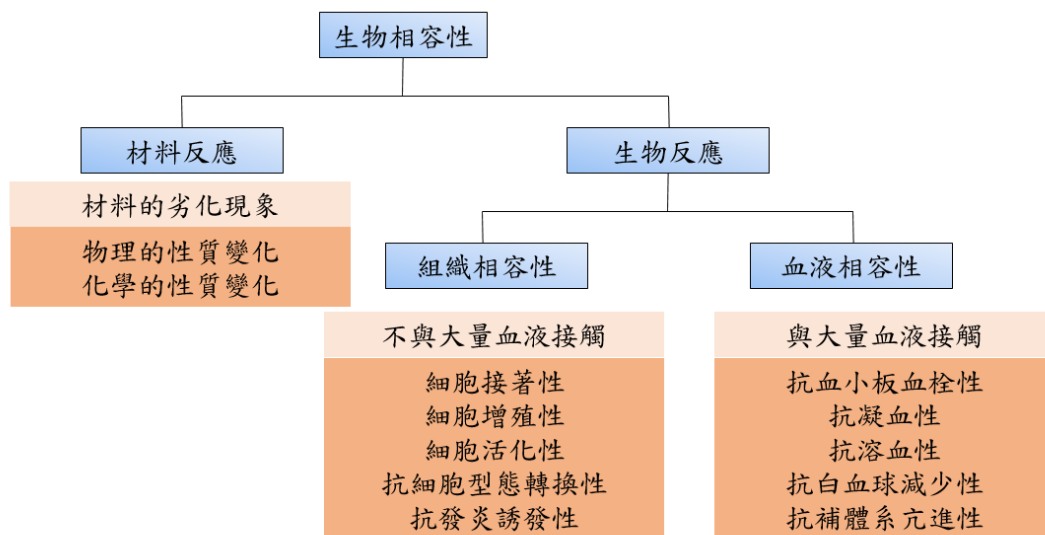


圖 3. 生醫材料相容性之生物反應以及材料反應。[3]

4. **生物可降解性 (Biodegradability)**: 材料的生物可降解性表示材料能在體內透過化學反應(氧化或水解)或是酵素分解成小分子，且分解後的小分子需避免產生細胞毒性。由於生醫材料對於人體屬於外來物，長久接觸體內組織容易引發排斥作用，因此生物可降解生醫材料一般具有較好的生物相容性。在設計生醫材料的降解特性時，需要配合其應用。舉例來說，藥物載體會藉由控制材料降解狀況，定點定時釋放藥物；組織工程支架也會調控材料分解速率配合組織再生情形以達到更好的效果。

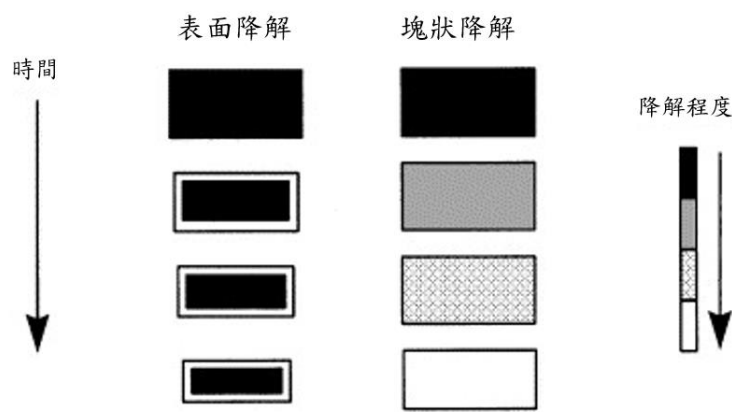


圖 4. 材料的降解方式可分為表面降解(Surface degradation)與塊狀降解(Bulk degradation)。[4]

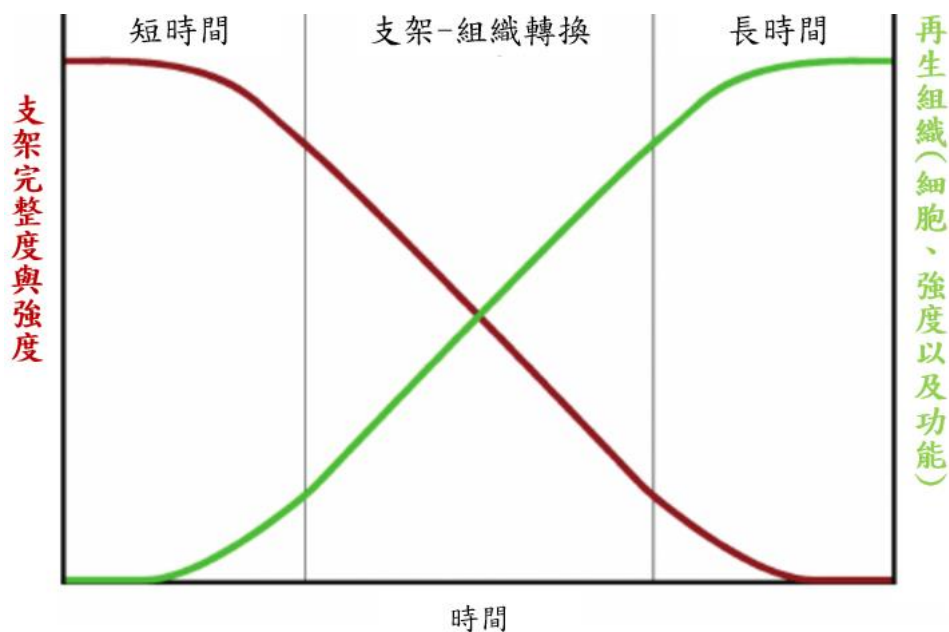


圖 5. 組織工程支架的降解速率配合組織再生速率。[5]

5. **生物惰性 (Bioinert)**: 表示材料不會與生物體產生化學反應。具有生物惰性的材料能有效降低植入物引發體內免疫發炎反應的可能性。一般生物惰性材料用於需要長期存在人體中支架或填充物，常見的生物惰性材料應用有用於製作假牙或填補牙齒的陶瓷、治療心血管疾病的血管支架、替代或輔助骨頭支撐作用的骨釘或人工關節。
6. **生物活性 (Bioactive)**: 指材料與生物體產生良好的宿主反應，像是促進特定部位組織修復，細胞增生或分化等。具生物活性的材料常用於具有主動治療的生醫材料設計上，能有效達到再生修復的效果。

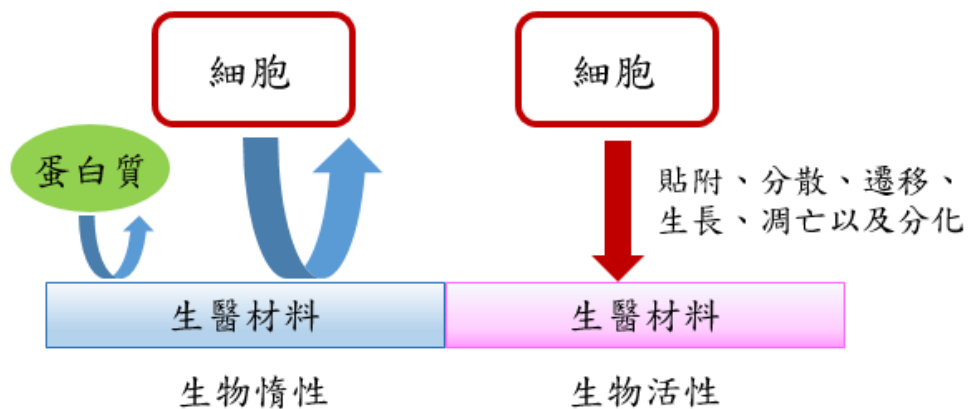


圖 6. 生醫材料的生物惰性與生物活性。[6]

細胞與材料的交互作用 (Matrix-cell interaction)

在生物體中，細胞會分泌特定分子到細胞外環境中，這些分子會提供細胞結構上的支持或是表現特定生物化學作用特性，我們統稱這些支持與固定細胞的結構為細胞外基質 (Extracellular matrix)。細胞的生長、分化等生理表現受到這些周圍微環境的影響很大，能調節細胞間的溝通或是激活特定細胞功能。一般生物體的細胞外基質組成成分有膠原蛋白 (Collagen)、彈性蛋白 (Elastin)、纖維蛋白 (Fibronectin)、層粘連蛋白 (Laminin) 等纖維結構蛋白，還有蛋白聚醣 (proteoglycan) 以及透明質酸 (Hyaluronan) 等多醣類 (Polysaccharides)。

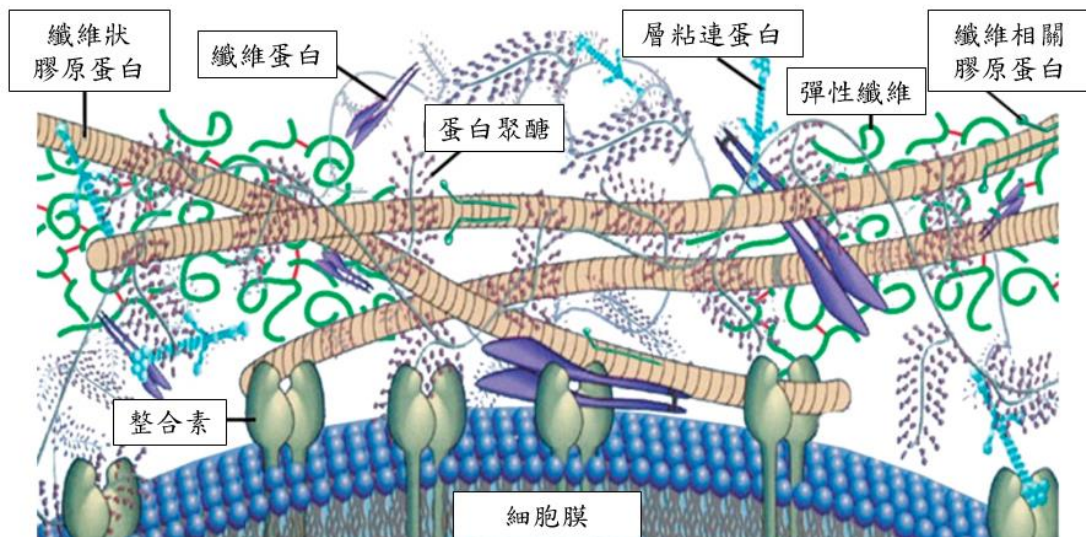


圖 7. 細胞外基質示意圖。細胞外基質主要成分包含各式蛋白質(利如:膠原蛋白,彈性蛋白,纖維蛋白,層粘蛋白等)與蛋白多醣。細胞膜上有特定的整合素蛋白可以跟細胞外基質中的其他蛋白質或蛋白多醣產生專一性的特定鍵結。 ([7])

由於細胞外微環境對於細胞表現非常重要，因此在生醫支架的設計上，通常會傾向仿造特定組織的細胞外基質結構或是成分，有利於細胞正常生長與表現。此外，有些生醫材料也會藉由設計特殊的微結構，來誘導或影響細胞的行為表現。例如：不同機械強度的支架能促使幹細胞分化成不同的組織細胞；支架上的奈米圖案或是靜電紡絲技術所產生的順向性奈米纖維能引導細胞生長方向；材料表面的電荷與特定官能基能與細胞膜表現產生交互作用，進而改變細胞的活性與形態等。

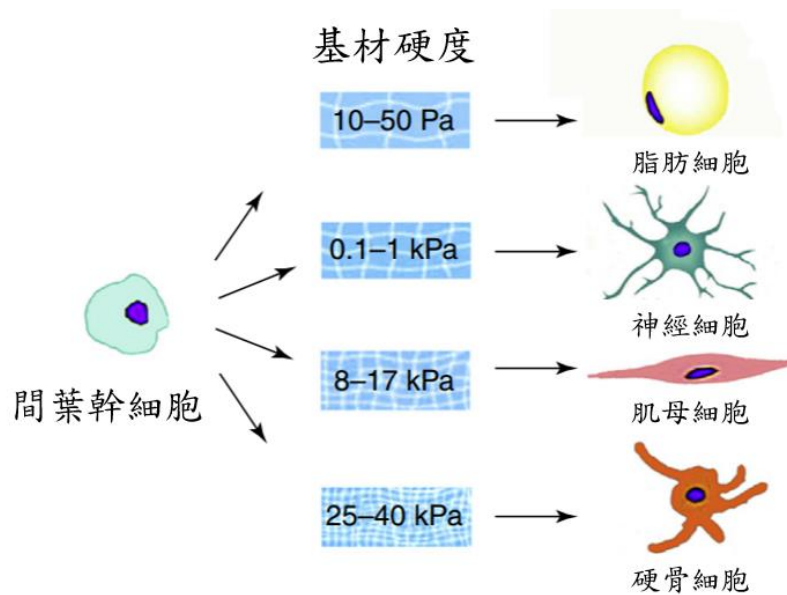


圖 8. 支架的機械性質(軟硬度)能誘導幹細胞分化成不同種細胞。[8]

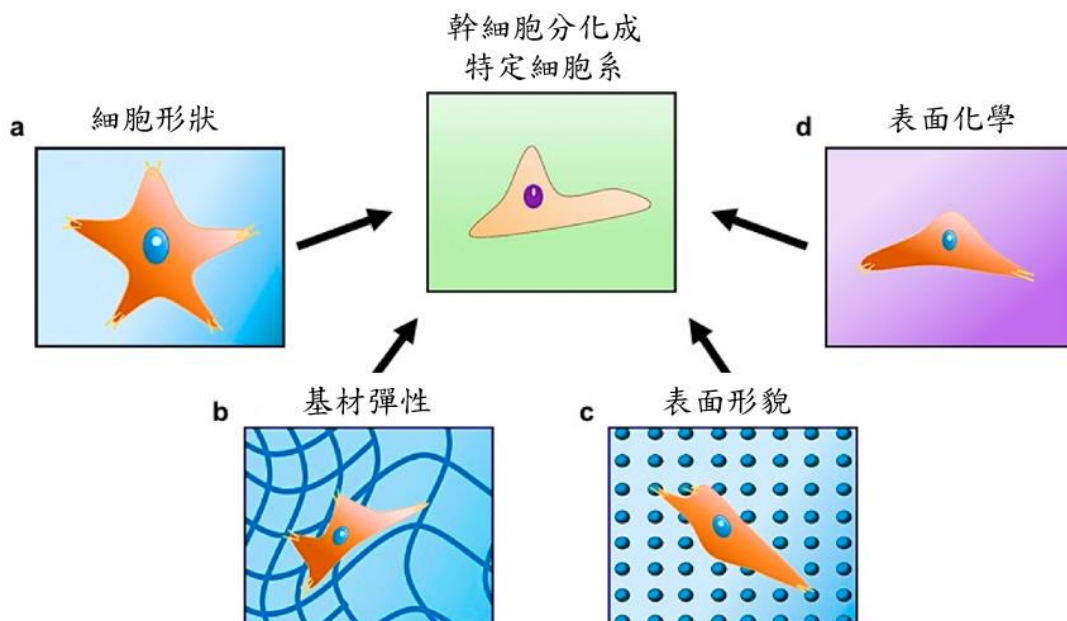


圖 9. 支架表面形貌與性質影響細胞的形狀與表現。[9]

生醫材料的實驗測試

材料在實際進入臨床應用之前，需要經過一連串的實驗來測試其性質與功能。生醫材料除了一般材料的物理與化學性質分析之外，為了能進一步了解材料與體內細胞或是蛋白質的相互作用，還需要經過兩種特殊的實驗檢測過程，分為活體內與活體外的實驗方式。

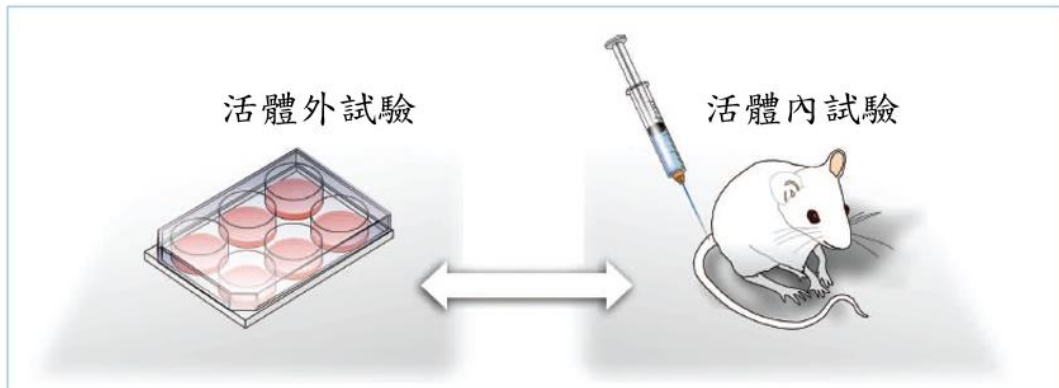


圖 10. 生醫材料需要經過活體外及活體內的實驗。[10]

1. **活體外 (*In vitro*):** 活體外實驗在設備完善且被良好控制的實驗室環境中進行，是一種將特定微生物、細胞或是生物分子從原來的生長環境中分離出來觀察其與生醫材料相互作用的方式。活體外實驗相對來說較容易操作，但無法完整了解材料對於生物體的影響，可做為材料生物相容性或功能性的初步檢測。

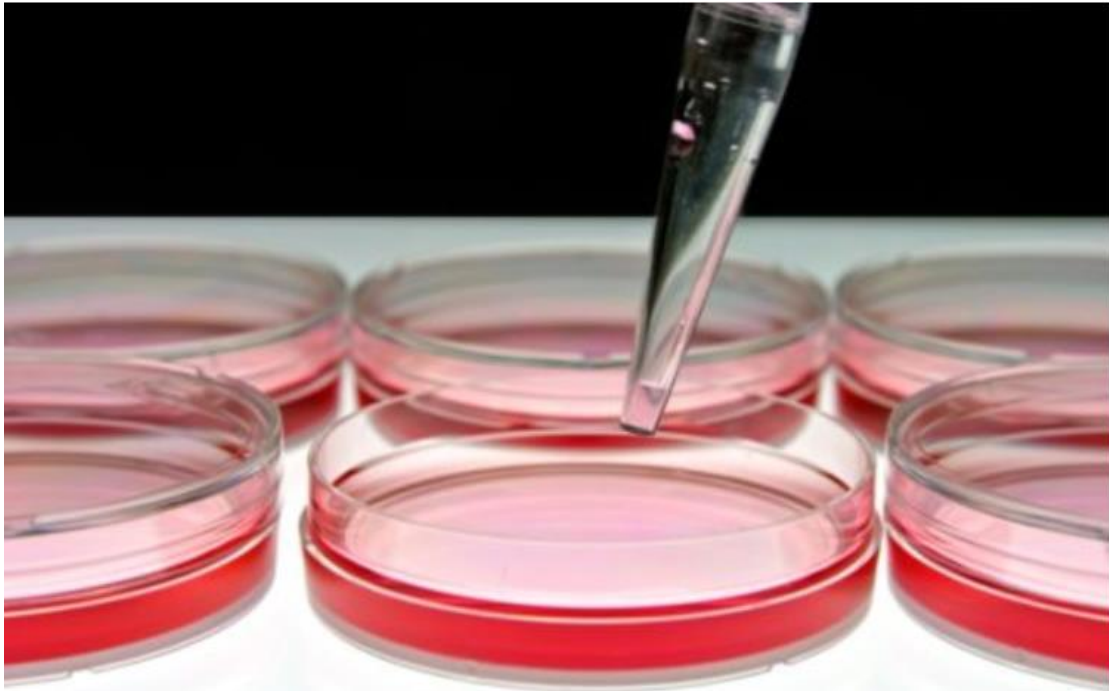


圖 11. 活體外實驗。[11]

2. **活體內 (In vivo)**: 由於生物體內各個組織、系統之間的相互影響與配合狀況非常複雜，不易在活體外實驗中真實呈現，因此在生醫材料的檢測中也會利用動物來進行實驗，觀察材料對於完整生物體的影響以及功能發揮的狀況。活體內實驗的動物會根據其生醫材料的功能與用途來選擇，一般常見的動物有:小鼠、大鼠、兔子以及豬等。

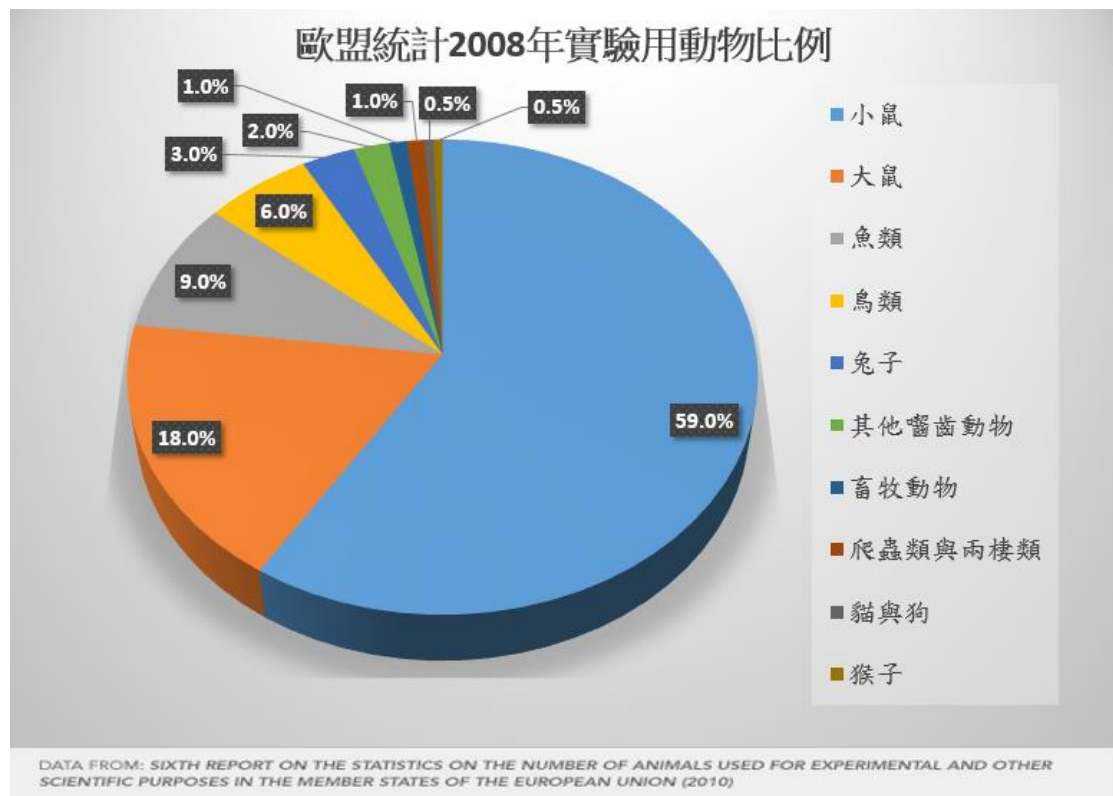


圖 12. 活體內實驗用動物。[12]

生醫材料之分類與應用

依材料之大範疇可將生醫材料分為金屬材料、陶瓷材料、高分子材料，與結合多種材料之複合材料。

金屬材料

由於金屬材料具有較強韌之機械性質，因此主要作為人體硬組織之替代物與固定、支撐物。常見應用為骨釘、骨板等應用於骨折治療之固定物；髖關節、膝關節等用於人工關節置換之植入物。於牙科上則可作為假牙或牙齒缺損之填充材料。另外還有血管支架、大腸支架等應用。

常用於生醫之金屬材料又分為以鐵為基材、以鈷為基材與以鈦為基材之三種合金材料。以鐵為基材之不鏽鋼材料由於價格較低，且有不錯之生物惰性、生物相容性，因此為最常見於骨折固定材料，與人工關節、血管支架之應用中。鈷合金常見於假牙、人工關節與骨折固定材料。鈦合金則除了人工關節與骨折固定之應用，也適合作為心臟支架或心律調整器之外殼。

金屬材料相較於人體組織，其過高之機械強度，與不易降解之性質限制了金屬材料於生醫上之應用。且其與人體骨骼之親和力不佳，長期移植造成之腐蝕問題而需二次手術的取出，仍是金屬材料於醫療用途上待解決之問題。



圖 13. 常見之金屬生醫材料 [13]

陶瓷材料

陶瓷材料為骨骼中之主要無機物組成，其中，羥基磷灰石(Hydroxyapatite)約占硬骨組織中約三成之比例，與同樣由鈣、磷元素構成之磷酸鈣(Tricalcium phosphate)常常做為骨缺損之替代物與填充材料，或金屬人工關節之覆被物。

另外，由鈉、鈣、磷、矽所構成之氧化物所形成之生物活性玻璃(Bioglass)，具有與硬骨組織接近之彈性模數，與優異之促進誘導體內硬骨組織的再生能力，且能被人體吸收，有極高的潛力取代現有之金屬移植物材料。然而，陶瓷材料韌性低、易碎之性質限制了其於各方面應用的發展。

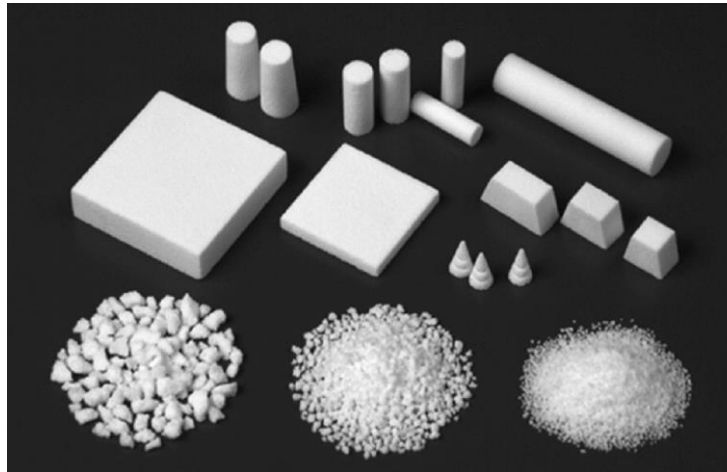


圖 14. 羥基磷灰石骨填充物 [14]

高分子材料

高分子材料為人體組織之主要組成，因此也具與人體組織最為接近之性質。大致可分為合成高分子與天然高分子兩大類型。另外，除了將高分子材料製成塊材之形式，部分親水性高分子也常以水膠(Hydrogel)之形式存在。所謂水膠，即為高含水量之交聯形式高分子，生活中常見之果凍、布丁，均為水膠之一例。

合成高分子：

通常指經由化學合成方式，將小分子單體聚合成高重覆單元之分子鏈。其常見之應用有隱形眼鏡、手術縫線等。以下列舉幾種在生醫上常見的合成高分子。

1. **聚乙二醇**(Polyethylene glycol, PEG)為一高度親水性之合成高分子，常被修飾於藥物載體、或醫療器材之表面，以避免材料於人體內被免疫系統辨識，或造成纖維母細胞、血小板之聚集，大大促進材料於人體內之穩定與時效。



圖 15. 隱形眼鏡也屬於水膠類型的生醫材料

2. **聚乳酸-聚乙醇酸共聚物**(poly(lactic-co-glycolic acid), PLGA)為乳酸與乙醇酸重覆單元構成之高分子材料，其中聚乳酸相對於聚乙二醇較為疏水，因此其於人體內所需之降解時間較長，經由改變兩重覆單元之比例，可調控高分子之降解速率。聚乳酸-聚乙醇酸共聚物常作為可吸收式手術縫線、可吸收性骨折固定物與藥物釋放載體等相關應用。
3. **聚甲基丙烯酸甲酯** (poly(methyl methacrylate), PMMA)，俗稱壓克力，於骨科學上則俗稱骨水泥。將甲基丙烯酸甲酯單體與起始劑混和，能直接於人體內啟動聚合反應並形成聚甲基丙烯酸甲酯高分子。常作為配合骨植入物之填補劑與牙齒缺損之填補物。
4. **矽膠**(polysiloxanes)為一由矽氧化物組成之高分子材料，其矽氧鍵結之柔軟性提供材料高度的彈性，因此其常作為軟組織之替代物，如人工心臟瓣膜或乳房植入物。

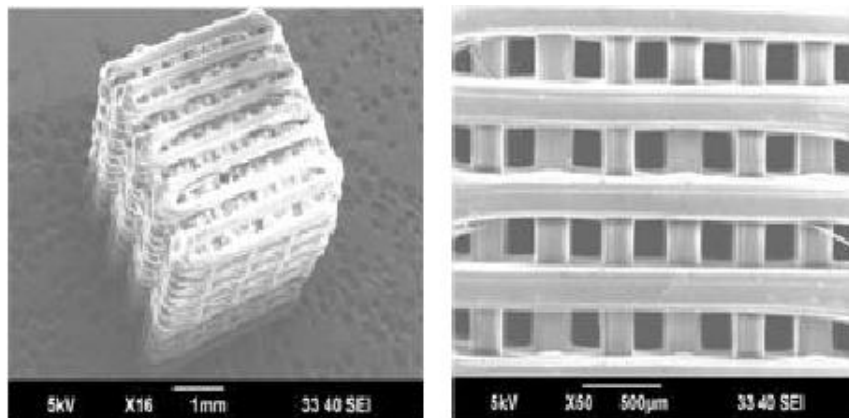


圖 16. PLGA 組織工程用支架。多孔洞之網狀支架結構可促進細胞於支架內之生長 [15]



圖 17. PMMA 高分子，於骨科俗稱為骨水泥。可以於體外將單體與起始劑混和，塗佈於骨缺損部位並直接於體內聚合 [16]

天然高分子：

天然高分子則為由自然界萃取出之高分子材料，通常為以胺基酸構成之蛋白質或由單醣構成之多醣類物質。

1. **膠原蛋白(Collagen)**由三股螺旋之多肽所構成，為人體組織細胞外間質中主要之結構性蛋白。常作為傷口敷料之基材，與韌帶、肌腱組織工程之支架材料。
2. **明膠(Gelatin)**為水解或變性之膠原蛋白，因此與膠原蛋白具有相同之胺基酸組成，但不相同之結構與生物性質。其往往由動物之皮、骨骼與結締組織中提煉而得，因此價格較低廉。常被作為膠囊殼與傷口敷料。



圖 18. 膠原蛋白傷口敷料。研究人員常利用凍乾製程製造出如同海綿般鬆散具孔洞的結構的膠原蛋白。 [17]

3. **透明質酸(Hyaluronic acid)**又稱為玻尿酸，存在於人體之結締組織中，能夠緊緊抓住水分子，具非常高之粘度，因此於人體內扮演吸收水分與關節潤滑的功能。常作為外科皮膚美容之注射填補物、減緩關節疼痛之關節潤滑液，與手術抗沾黏膜。
4. **幾丁聚醣(Chitosan)**由甲殼類動物之殼層萃取之甲殼素，經脫乙醯作用後形成，為一帶正電之多醣，具黏膜黏附性質，常作為緩效口服藥物劑型之載體與傷口敷料。
5. **海藻酸(Alginic acid)**為一提取自褐藻之多醣，其單體帶有之羧酸基團於水中帶負電性，可與鈣離子等金屬陽離子形成靜電作用力，因此可輕易交聯形成膠體。由於其良好的吸水膨脹能力，適合作為於大量組織液滲出傷口之敷料。

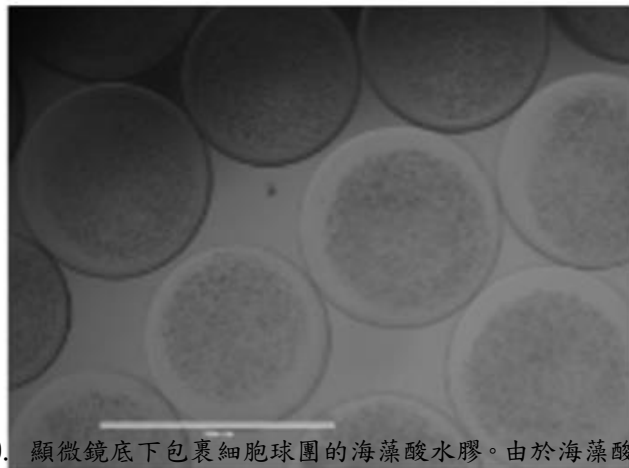


圖 19. 顯微鏡底下包裹細胞球團的海藻酸水膠。由於海藻酸容易交聯形成膠體之特性，其常常被作為包裹藥物或細胞球團之生醫材料 [18]

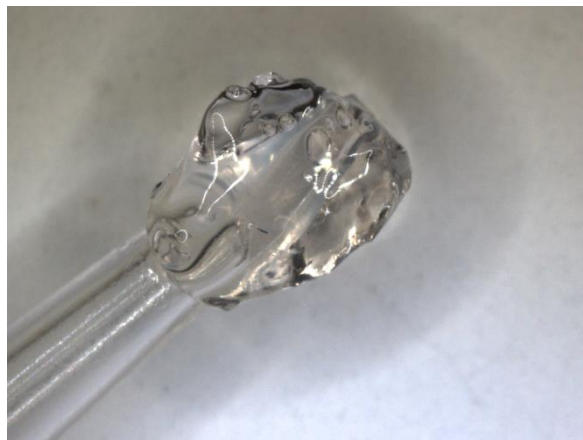


圖 20. 透明質酸水膠。透明質酸常經由化學交聯形成膠體，應用於腦創傷修復等治療。

複合材料

將金屬、陶瓷、高分子兩種或兩種以上材料透過複合技術結合之材料類型稱為複合材料。通常能結合各材料之優點，產生優於原以單一形式存在之材料性質。人體之硬骨組織，即為一由膠原蛋白高分子與羥基磷灰石陶瓷組成之複合材料，結合膠原蛋白之彈性、延展性，與羥基磷灰石之高楊氏模數、高硬度，形成骨殼具高韌性強度與硬度之材料性質。

另外，常見之人工髖關節移植物，其主幹與股骨頭部由能承受高應力之金屬材料構成，髖臼關節唇內襯墊為能抗磨損之高分子材料，而髖臼關節唇外部則為與人體硬骨有較優異親合性之陶瓷材料。截長補短了金屬、陶瓷、高分子之各項性質，人工髖關節移植物常被視為複合材料之經典例子。



圖 21. 膠原蛋白與羥基磷灰石所複合形成的人工骨軟骨移植物。利用材料工程方式模擬骨組織之組成與結構，可促進骨細胞之分化與生長。

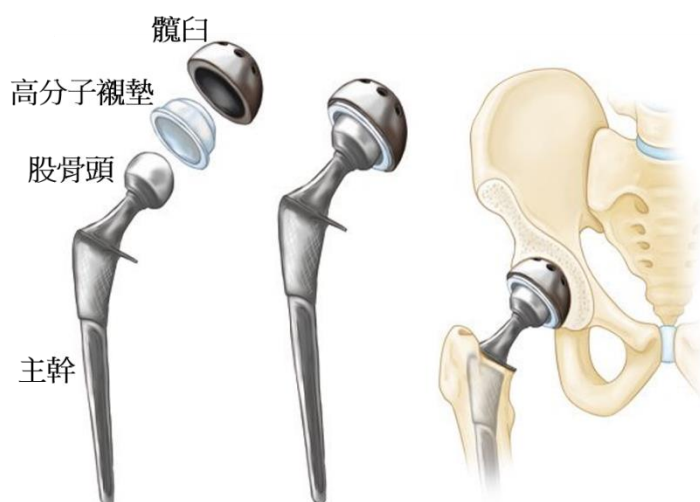


圖 22. 人工髖關節移植物。其主幹由金屬材料構成，髖臼則由金屬與陶瓷材料組成，而中間易磨耗之區域則為高分子材料 [19]

智慧型生醫材料

智慧型生醫材料通常為對於特定環境變化或刺激有特定反應或能夠表現特定功能之生醫材料。

其中形狀記憶生醫材料通常能於特定刺激下變化或還原成特定形狀，於生醫領域較常見為溫感性形狀記憶高分子材料(Thermosensitive shape-memory polymer)。其可於低溫時記憶暫時性形狀，並經由升溫促使暫時性形狀消失還原成永久性形狀。若作為手術縫線之應用，可使手術縫線於體溫時收縮，將縫合傷口緊閉。若作為心血管支架之應用，則可將其置於血管狹窄處，利用體溫刺激支架展開，免去傳統需利用氣球膨脹技術另外撐開支架的麻煩。

聚異丙基丙烯醯胺(Poly (N-isopropyl acrylamide), PNIPAM)為一溫度應答高分子材料。利用其於高溫時疏水，於低溫時親水之特性，使細胞可於體溫條件下貼附於塗佈有聚異丙基丙烯醯胺之培養皿上，並於低溫時因失去接著點而脫離培養皿，因此常被應用於組織工程細胞層片之培養。

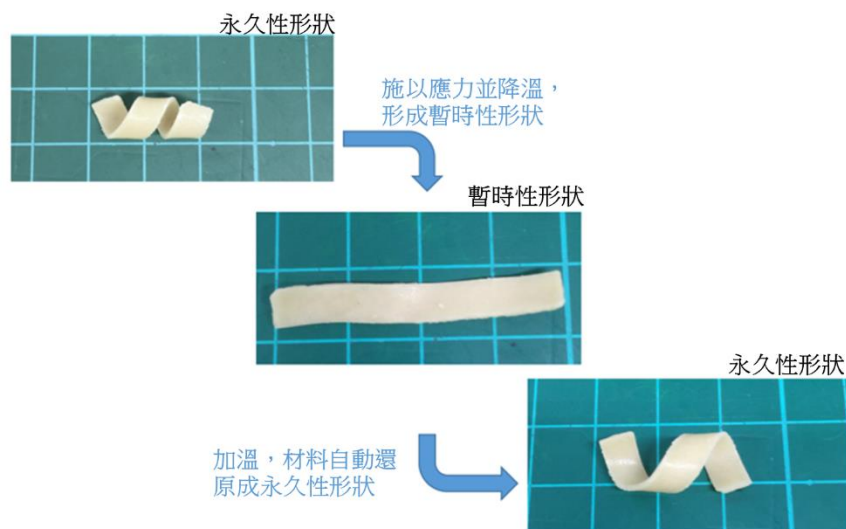


圖 23. 形狀記憶大腸支架。

於藥物釋放領域中，由於不同疾病可能有不同之生理或微環境表現，生醫材料也常被設計成具有針對特定環境狀態釋放藥物之能力。例如，腫瘤微環境常存有大量之基質金屬蛋白酶(Matrix metalloproteinase, MMP)，因此若將材料設計成遇到基質金屬蛋白酶則會被切除並釋放藥物之型態，則能提升藥物之準確度與應用效益。針對第一型糖尿病患者，也可經由載有胰島素之智慧型生醫材料植入，使材料於高血糖濃度時自動釋放胰島素，免去病患須定時以採血測定血糖與注射胰島素之不便。

由於智慧型生醫材料特殊"具思考"之能力，經由針對不同疾病標的設計，具有取代現有以機電系統控制之醫療設備、器材之應用潛能。未來結合基因治療、幹細胞工程等技術，智慧型生醫材料將於臨床醫藥領域扮演極重要之角色。



圖 24. 利用照光控制熱敏感性高分子爪子的收與放。熱敏感性高分子可經由光熱奈米粒子之混入^I，使材料經由光照而升溫，改變材料之形狀。^{II} [20]

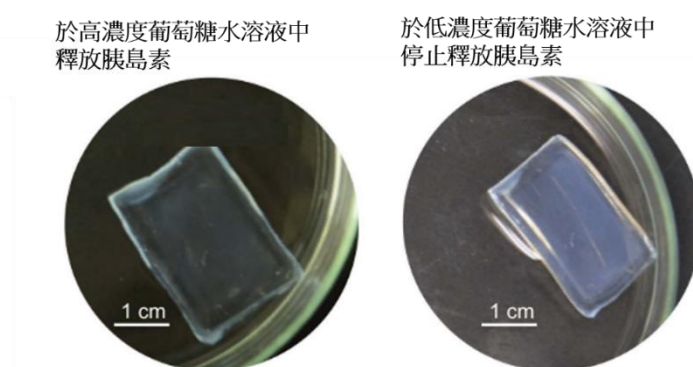


圖 25. 具偵測血糖濃度並釋放胰島素之智慧型水膠。於無葡萄糖之環境中，水膠分子結構緊密，呈現不透明狀，胰島素不易擴散。[21]

圖片來源：

1. Sukhwinder K. Bhullar, Neeta L. Lala and Seeram Ramkrishna. SMART BIOMATERIALS - A REVIEW. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 40, 2015, 303-314.
2. Carlos P. Bergmann. Engineering of Biomaterials. *Springer Nature*, 2017.
3. 生命科學與工程 第三版 薛敬和 百晴文化科技出版。
4. Friederike von Burkersroda, Luise Schedl, Achim Göpferich. Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials* 23, 2002, 4221-4231.
5. Thomas G. Koch, Lise C. Berg, Dean H. Betts. Current and future regenerative medicine — Principles, concepts, and therapeutic use of stem cell therapy and tissue engineering in equine medicine. *The Canadian veterinary journal* 50, 2009, 155-165.
6. Binata Joddara, Yoshihiro Ito. Biological modifications of materials surfaces with proteins for regenerative medicine. *Journal of Materials Chemistry* 21, 2011, 13737-13755.
7. Joseph M. Aamodt, David W. Grainger. Extracellular matrix-based biomaterial scaffolds and the host response. *Biomaterials* 86, 2016, 68-82.
8. Daniela Cigognini, Alexander Lomas, Pramod Kumar, Abhigyan Satyam, Andrew English, Ayesha Azeem, Abhay Pandit and Dimitrios Zeugolis. Engineering in vitro microenvironments for cell based therapies and drug discovery. *Drug Discovery Today* 18, 2013, 1099-1108.
9. Eva C. González-Díaz, Shyni Varghese. Hydrogels as Extracellular Matrix Analogs. *Gels* 2, 2016, 20.
10. Jos Domen, Amy Wagers, Irving L. Weissman. Bone Marrow (Hematopoietic) Stem Cells. *Regenerative Medicine*, 2006, 13-34.
11. Giuliana Miglierini. A new paradigm for in vitro toxicology tests. *Pharma World*, Dec. 9, 2014.
12. Daniel Engber. The mouse trap: The dangers of using one lab animal to study every disease. *SLATE*, Nov. 16, 2011..
13. Park, Joon, Roderic S. Lakes. Biomaterials: an introduction. *Springer Science & Business Media*, 2007.
14. Hideki Yoshikawa, Noriyuki Tamai, Tsuyoshi Murase, Akira Myoui. Interconnected porous hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering. *J. R. Soc. Interface* 6, 2009, S341-S348.
15. Jong Young Kim, Eui Kyun Park, Shin-Yoon Kim, Jung-Woog Shin, Dong-Woo Cho. Fabrication of a SFF-based three-dimensional scaffold using a precision deposition system in tissue engineering. *J. Micromech. Microeng* 18, 2008, 055027.
16. J. K. Dayashankara Rao, Vijaylaxmi Malhotra, Ravi S. Batra, and Abhishek Kukreja. Esthetic correction of depressed frontal bone fracture. *National Journal of Maxillofacial Surgery* 2, 2011, 69-72.
17. ACRO Biomedical Co., Ltd. ABCcolla® Collagen Matrix
18. © 2018 Sigilon Therapeutics, Inc. Afibromer™ polymer chemistry
19. Jared R. H. Foran. Total Hip Replacement. *OrthoInfo, American Academy of Orthopaedic Surgeons*, August 2015

20. Qi Ge, Amir Hosein Sakhaei, Howon Lee, Conner K. Dunn, Nicholas X. Fang & Martin L. Dunn. Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers. *Scientific Reports* 6, 2016, 31110.
21. Akira Matsumoto¹, Miyako Tanaka, Hiroko Matsumoto, Kozue Ochi, Yuki Moro-oka, Hirohito Kuwata, Hironori Yamada, Ibuki Shirakawa, Taiki Miyazawa, Hitoshi Ishii, Kazunori Kataoka, Yoshihiro Ogawa, Yuji Miyahara and Takayoshi Suganami. Synthetic “smart gel” provides glucose-responsive insulin delivery in diabetic mice. *Science Advances* 3, 2017, eaaq0723.

一、仿生(生物)材料簡介

人類長久以來不斷地嘗試追求科技的極限，期望提供更加便捷的生活，但相較於現今的科學技術，大自然在解決問題時採用的方法常常更加簡易、直接且高效，「師法自然」一詞在過去十餘年間替無數工程師及設計者帶來了嶄新的思惟模式。

你可能不知道，野外常見的芒刺小針觸發了現今隨處可見的魔鬼粘設計；翠鳥流線型的鳥喙讓日本工程人員們有效地降低新幹線列車高速行駛於狹窄車道時的噪音問題；鯊魚表皮的高深寬比結構啟發了抑制細菌生長的表面工程，可應用於諸如病院硬體設施、不易受細菌感染的導尿管等；白蟻蟻穴藉自然氣流有效調節溫度的概念，為低耗能綠建築帶來了新的革命；蓮花出淤泥而不染，歸功於其葉面表皮奈米級的疏水性含蠟絨毛，替自潔防汙的建築外牆、汽車烤漆或消費性電子產品捎來商機。

近年來，仿生科學在許多先進國家已是政府大力補助的研發重點項目，但對國內學、業界或是一般民眾而言，此新穎概念仍處於萌芽階段。簡單來說，仿生學乃是藉由觀察、模擬自然界中各式不同生物與生俱來之獨特性質，包括其結構、功能或外顯行為等，甚至於體內引發之物理及化學過程，提供有別於傳統材料的設計途徑和系統架構的科學。

相對於合成材料，生物材料和其微結構具有獨特的特性。演化過程、環境限制以及有限的原料決定了生物材料的表面形貌和性質。生物材料主要由氧、氮、氫、鈣、磷和碳這些元素構成。因為生物體並不容許常見的合成金屬元素（鐵、鋁、銅）在製程時所需的高溫，因此這些元素幾乎不存在生物材料中。生物材料的特色主要可歸納為七項，彼此相互影響與作用（圖1）。

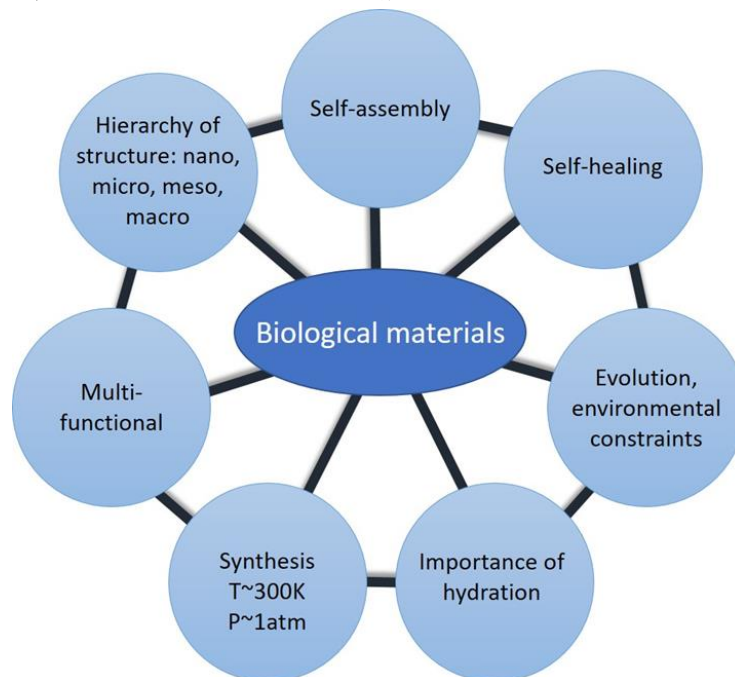


圖 1. 生物材料的七大特色[1]

這七個特色包括：

1. 自組裝：在自然界中，生物始於簡單而慢慢發展至更複雜的結構，例如次原子粒子形成了原子、原子結合更複雜的有機化合物，最後誕生了生命。因此相對於許多生產材料的合成方式，自組裝結構是由小的單位開始以從下到上(Bottom-up)方式組裝，而非從上往到下(Top-down)的方式。
2. 自癒能力：對於某些合成材料來說，受損和衰竭是不可逆的過程，然而由於生物材料的血管和細胞嵌在結構中，因此能藉由癒合改變受損的影響。
3. 演化和環境因素的限制：可用的元素受限決定了結構和最後的性質。這些結構不一定對所有性質都完備，而是經演化過程與環境適應而達到的結果。
4. 含水性：性質與結構中的含水量有極高的相關性。乾燥的皮膚(皮革)和活體皮膚具有完全不同的機械強度。雖然有一些的例外，例如牙齒的琺瑯質含水量極低，但此規則適用於大部分生物材料，而且非常重要。
5. 溫和的合成條件：大多數生物材料都是在常溫常壓與含水環境下所製造，和合成材料的高溫高壓製程有顯著的區別。
6. 多功能性：許多部位能提供一種以上的用途；例如，羽毛同時具有飛行、偽裝、絕熱的能力；骨骼的結構性框架不只促進紅血球細胞的生長也保護內臟；皮膚同時保護內層器官並調節身體的溫度。因此，我們稱這些為“多功能”結構。
7. 多階層結構：相異且有組織性的尺度層級（從奈米到微米）賦予了在不同層級下獨特且可轉換的性質。透過分類特徵層級、了解各層級的基本性質、並將其透過合適與物理性的公式互相連接，發展出一套對多層次有系統的、量化的理解方式，進一步使其可被完全預測。

二、基本組成元素

1. 蛋白質

胺基酸形成多肽鏈，這些多肽鏈在建構形成蛋白質。有 20 種胺基酸用來當作生物聚合物的建構單元。最常見的結構性蛋白質是膠原蛋白、角蛋白、彈性蛋白、絲心蛋白和肌肉蛋白(actin 和 myosin)等。

(1) 膠原蛋白

膠原蛋白是人體中最重要蛋白質，因為無所不在而被稱作生物材料的鋼材，在骨頭、牙齒(象牙質)、皮膚、韌帶、肌腱和血管的機械強度中有重要的作用。在電子顯微鏡下可以看到 67 奈米的週期性條紋圖案。

如圖 2 所示，膠原蛋白的結構是三股螺旋，每條股都是由胺基酸序列所組成。膠原蛋白先組成細纖維，這些細纖維再結合為纖維。每個細纖維具有橫條紋，間隔大約 67 奈米，這些條紋是由個別膠原蛋白分子的交錯排列而成。每個膠原蛋白分子的長度約為 300 奈米，且為週期性的結構。每個

重複的單元包括五個片段，而這種週期性在電子顯微鏡下產生一些特性干涉的圖形，如圖 3 所示。

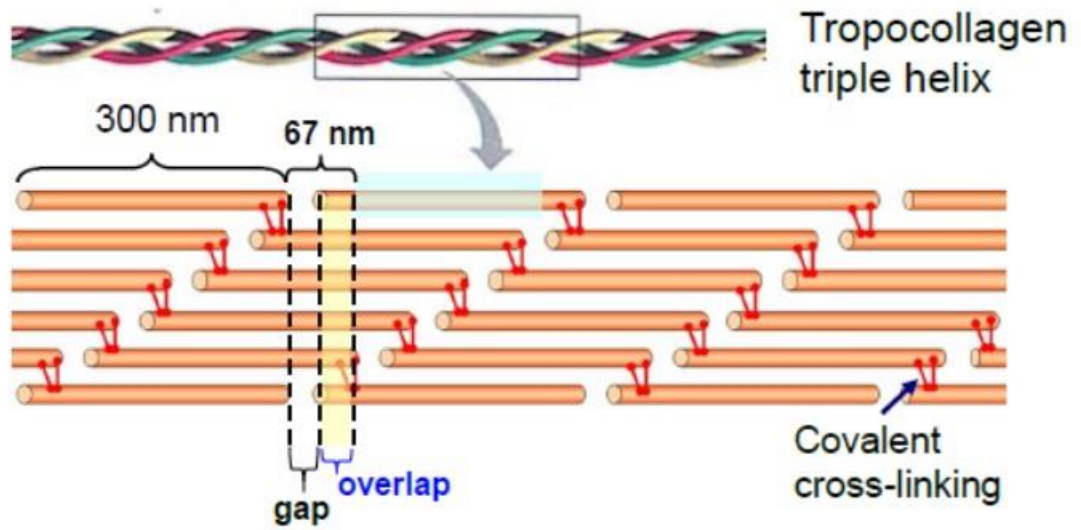


圖 2. 膠原蛋白的三螺旋結構，形成具有 67 奈米橫紋的細纖維。長約 300 奈米的膠原蛋白重複排列。[1, 2]

TEM Demineralized Antler

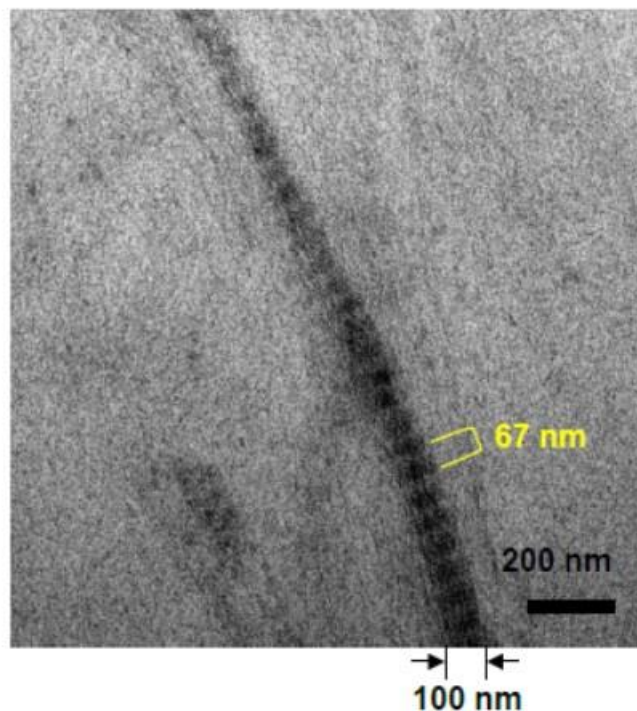


圖 3. 膠原蛋白變形的過程與不同多階層有緊密的連接，從多肽開始（直徑 0.5 奈米），到原膠原蛋白分子（直徑 1.5 奈米），再到細纖維（直徑 40-100 奈米），最後是纖維（直徑 1-10 微米）。[2]

(2) 角質蛋白

角質蛋白的形成過程有些不同，因為它代表組織的死亡。生物體的外層是由角化細胞—經過角質化的細胞所組成。與在體內與周遭進行液體交換的細胞相比，這些細胞具有角蛋白的結構基質且幾乎防水。角質蛋白可分為 α 螺旋和 β 摺版兩種形式，由雙硫鍵(S-S)穩定其結構。

我們可以將角質蛋白設想是一個生物纖維強化複合材料，由高彈性係數的角質蛋白纖維和較低彈性係數的黏彈性基質所組成。基質扮演將負載轉移到纖維上的介質，從而防止裂痕從局部缺陷處或是破裂點擴張。

常見的角質蛋白廣泛存在於動物的毛髮、指甲、蹄、角、鱗片、羽毛、鳥喙、皮膚表面的角質層等。

2. 多醣類

多糖是長鏈的分子，其通式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，其中 $40 \leq n \leq 3000$ 。在植物和動物中，以多醣纖維素和甲殼素纖維當作建構單元。甲殼素是一種 N-乙酰葡糖胺 $((C_8H_{13}O_5N)_n)$ 的聚合物，且可在昆蟲和甲殼類的外骨骼、頭足類(魷魚、章魚)的喙和軟體動物殼中的有機基質中發現。甲殼素與纖維素不同的地方在於，羥基被乙酰胺基所取代，因此有較高的強度。這點和角質蛋白有等效的功能。甲殼素帶正電且容易與其他的表面鍵結，例如金屬和蛋白質。

(1) 纖維素

纖維素是大自然中最豐富的聚合物，而且是植物細胞壁的結構成分。它是線性的多醣類，由 10000 至 15000 個 D 葡萄糖的單元所組成。纖維素中葡萄糖殘基是 β 配置，使其有非常獨特的物理和化學特性。大多數動物因為缺乏水解 $\beta(1-4)$ 鍵結的酵素，所以無法消化纖維素。一些動物特別是反芻動物和白蟻，可以藉由共生微生物的幫助，水解 $\beta(1-4)$ 鍵結來消化纖維素。在人類的文明中利用纖維素的這些性質當作可用的材料已經有幾千年了。

(2) 幾丁質

幾丁質(甲殼素)是地球上第二豐富的自然聚合物(僅次於纖維素)，是一種線性 $\beta(1,4)$ -2-乙醯氨基-2-脫氧-D-葡聚糖的多醣。

幾丁質廣泛的分佈在黴菌和酵母的細胞壁、軟體動物殼、節肢動物外骨骼和其他的無脊椎動物中。在提供支撐和保護生物組織的結構成分中起了很重要的作用。

幾丁質是以幾丁質合成酶作為催化劑，透過聚合反應合成 N-乙酰氨基葡糖單元所得到。數個幾丁質晶體被蛋白質包覆形成奈米矽纖維，其直徑大約 2-5 奈米，長度約 300 奈米。一束的幾丁質蛋白奈米原纖維

進而形成直徑大約 50-100 奈米的幾丁質蛋白纖維。這些幾丁質蛋白纖維排列在一起形成堆疊螺旋的平面層。這個結構被稱為螺旋夾板或 Bouligand 結構。

3. 礦物質

雖然有超過 80 種礦物存在於生物系統，其中最重要的其實就是羥基磷灰石（哺乳動物和魚類），碳酸鈣（貝殼，節肢動物，珊瑚）和二氧化矽（矽藻，海綿）。這些礦物可能是從 5.6 億年前演變而來。

礦物質是提供生物系統壓縮強度的必須成分，而生物性聚合物則是拉伸強度的部分。礦物和生物性聚合物的結合造就生物材料機械性質在硬度、韌性和異向性方面有特定的性質。礦物質的形成涉及了成核和生長，兩者都由生物組成所主導。有機基質以許多方式影響成核，包括提供成核點和控制多晶型。

生物系統中超過 60 種礦物質。在這些之中，碳酸鈣，羥基磷灰石和非晶形二氧化矽最為重要。

(1) 碳酸鈣

碳酸鈣是許多無脊椎動物的硬組成成分，也是珊瑚的主要結構成分。碳酸鈣可以存在三種同素異形體：方解石（在大氣溫度和壓力最穩定的相），文石和球霏石。方解石和文石常見於生物系統，球霏石則較罕見。文石是菱形，方解石是斜方晶系，球霏石具有六邊形結構，這些結構影響形成的晶體形狀。

(2) 羥基磷灰石(hydroxylapatite or hydroxyapatite)(HAP)

羥基磷灰石又稱為氫氧基磷灰石，具有六方結構，化學式為 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。

在自然界中很容易便能發現它的蹤跡，如：骨頭、牙齒琺瑯質及象牙質、鹿角、硬鱗魚魚鱗（鱷雀鱔和塞內加爾多鰭魚目）、龜殼，犛狓和鱷魚骨板。它同時也存在腦中（腦砂），但含量極少，不會對腦部功能有太大影響。

羥基磷灰石是人體骨骼組織主要成分。植入體內後，鈣和磷會游離出材料表面被身體組織吸收，並生長出新的組織。有研究證明羥基磷灰石的晶粒越細，生物活性越高。

(3) 二氧化矽

非結晶性二氧化矽存在於矽藻、放射蟲、與海綿針狀體中。

三、結構設計元素

自然界中多樣的生物材料可歸類出八種最具代表性的結構設計元素，這些設計元素各自發展出提升機械性質(強度、韌性、能量吸收…)的不同方式，以因應生物多樣化的需求，通常生物材料具備一種以上的結構設計元素。

1. 纖維結構(fibrous): 纖維單方向的排列使材料的拉伸性質提升，也常以跨尺度的多階層結構形式出現，常見於各種絲、肌肉和結締組織上(例如盲鰻黏液、蜘蛛絲)。
2. 螺旋結構(helical): 纖維藉由在不同平面上改變排列角度，提升在多方向上的強度與韌性，此結構常見於各種結構和保護材料中(例如螃蟹和昆蟲的外骨骼)。
3. 梯度結構(gradient): 透過梯度的改變調節了材料彼此間相異的性質，避免表面應力產生，並且提高韌性，主要在牙齒、保護用鱗片和骨骼中，作為剛性和柔性材料的連結。
4. 層狀結構(layered): 常見於脆性材料，藉由多層界面產生裂縫偏移而提升韌性，和梯度結構不同的是，層狀結構的材料在機械性質上有很大的差異。常見於支撐結構中(例如軟體動物珍珠層，海綿骨針、昆蟲外骨骼)。
5. 管狀結構(tubular): 有序的圓柱孔洞排列在塊材中，通過能量吸收、裂縫偏移等方式增加韌性，此結構常見於旨在吸收衝擊力的保護材料，例如蹄、角和牙齒。
6. 腔室結構(cellular): 多孔或泡沫結構組成的輕量化結構，在減輕重量的同時也提供應力分散與能量吸收的功能。為了形成三明治結構，腔室結構通常被緻密的外層包圍。可在多種生物中發現(例如龜殼、豪豬刺)。
7. 縫隙結構(suture): 波浪狀和交錯的界面控制強度和可撓性，在保護用的結構中可看到縫隙結構，而且可應物種需求提供更高的可撓性(例如棱皮龜和棘背魚科)或韌性(例如哺乳動物的頭骨)。
8. 疊蓋結構(overlapping): 許多可互相滑移或移動的小板或鱗片完全覆蓋了身體，且並提供了可撓性。存在於各種各樣的保護外表皮中，像是馬陸或者魚鱗。

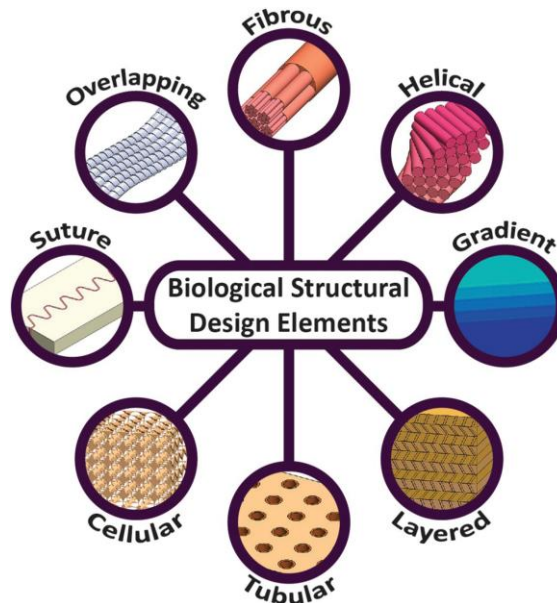


圖 4. 自然界中最常見的八種設計元素[3]

四、生物與仿生材料案例

1. 海綿骨針

海綿針狀體為一具有”洋蔥結構”的玻璃纖維。海綿優秀的韌性早於 1989 年由 Levi 等人發現，他們將一公尺長的海綿骨架彎曲成一個完整的圓，骨架的直徑只有一根鉛筆的寬度，但如此大的形變卻是可逆的。

如圖 5 所見，玻璃海綿 (*Euplectella aspergillum*) 有著複雜的結構，其規則性、輻射狀、螺旋狀（右旋與左旋）的纖維吸引了許多機械工程師爭相研究，這些特殊的天然設計使用最少的材料—二氧化矽，提供了最大的強度。海綿的纖維形成中軸對稱的層狀結構，這些纖維必須可隨海波彎曲，但是底部仍然穩固的嵌在海底。

六方海綿網的海綿針狀體展現了結構多階層的最大優點：即使組成的材料機械性質較弱，透過大自然鬼斧神工的排列組合，也能形成具高韌性的複合材料。即使與工業界現有的複合材料相比，海綿仍略勝一籌。

在圖 6 (a) 應變應力圖中，可以發現，海綿針狀體的機械強度可高出合成的二氧化矽單斜晶體三到四倍之多。更特別的是，海綿與人工合成的二氧化矽最大的差別在於，單斜晶的氧化矽的破裂面為單一平整的斷面，然而海綿針狀體則會形成如洋蔥剖面的層狀結構。這些矽中間層包含的有機物為矽聚合酶，如圖 6(b) 所呈現六方海綿網的結構。這種圓柱狀的非晶氧化矽透過如同洋蔥般的層狀介面成功阻擋了裂縫的延伸，提供了彈性強度。每根氧化矽柱皆由約直徑兩微米的純氧化矽核心被厚度由內向外遞減的層包圍，每一層之間被薄薄的有機層(矽聚合酶)隔開 (見圖 7)。這些具有條紋的層狀結構因為可以讓裂紋偏轉，並於介面吸收能量，提供了非常好的機械韌性。

海綿的特殊結構賦予其高韌性、不易斷裂的性質，可應用在輕量化設計、強化玻璃、纖維複合材料以及仿生建築上，優異的光學特性則可用於光學材料上。

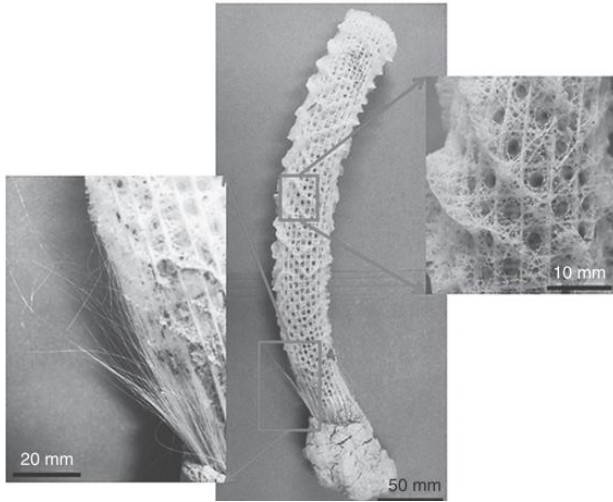


圖5 玻璃海綿 (*Euplectella aspergillum*)由二氧化矽玻璃纖維組成，形成具垂直、水平與對角交織的高韌性結構。[2]

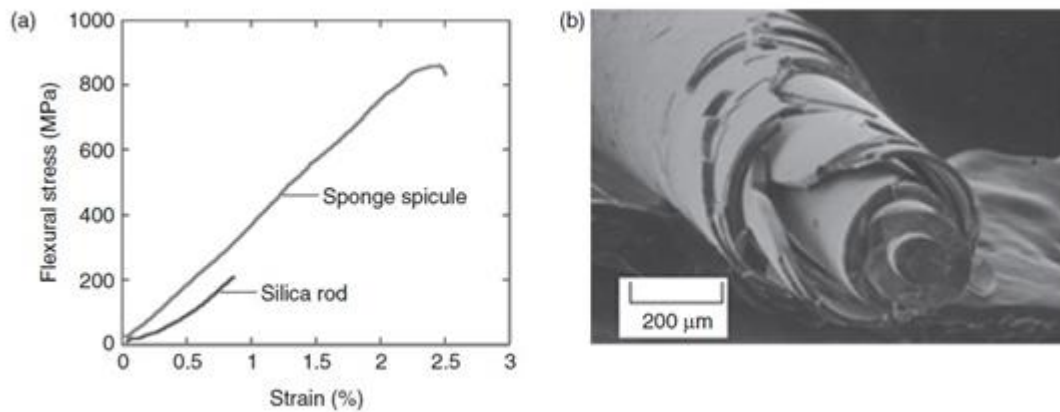


圖6(a) 海綿針狀體之應力與應變圖。海綿針狀體較人造玻璃纖維强度高約三至四倍。(b) 海綿針狀體的破裂斷面顯示出洋蔥狀的層狀結構。

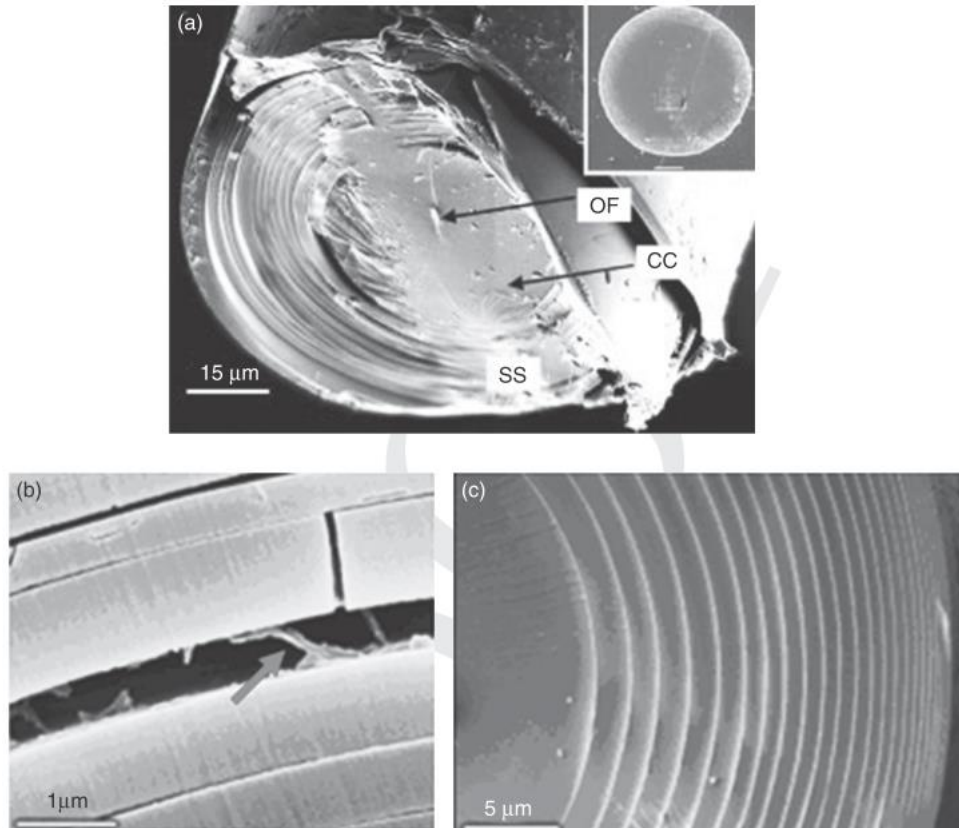


圖7 海綿針狀體的微結構，(a) 典型的針狀體支柱之破裂斷面，一層有機質(矽聚合酶)被夾在層與層之間。[4](b) 斷裂海綿針狀體的掃描式電子顯微鏡圖，其顯示在層與層之間相互交聯的有機質。(c) 典型的針狀體支柱之破裂斷面的側視圖，表現出海綿的層狀堆疊結構。[5]

2. 鮑魚殼(珍珠層)

軟體動物外殼層(貝殼)結構由碳酸鈣類(方解石與霏石兩種多形體)與一小部分(5 %或更少)之有機構成物組成，具有錯綜複雜之微結構。許多貝類皆含有珍珠質，包括腹足動物和蚌類以及牡蠣類。鮑魚殼外層(方解石層)為等軸晶構成的方解石，而內層為珍珠質。珍珠質為近似六角狀之瓦片組成，並且以磚瓦水泥方式堆疊。

在鮑魚殼內的瓦片厚度約400奈米、直徑約10微米;在瓦片與瓦片有一作為黏著劑之有機層(20至50nm)。此厚度約等於光波長，而光干涉過程產生了獨特的光澤，因此對於珍珠質之光學而言，此層厚度至關重要。此結構構成了第二階層，季節性的水溫與餵養差異導致間隔約0.3mm之有機中央層形成。圖8為鮑魚殼的多階層結構。

鮑魚殼內的珍珠層碳酸鈣與有機層(幾丁質與蛋白質)交錯堆疊而成，組成類似磚瓦水泥的高度規則化多層膜結構，礦物質貢獻強度，有機層提供韌性，造就強韌的複合材料。

透過類似於鮑魚殼的機制，Foster-Miller公司開發了LAST® (Light Applique Segmented Tile)，由碳化矽或碳化硼六角形的磚瓦和熱固形聚合物層板以黏合劑接合在一起，此結構提供了能量吸收與韌性。此項產品已經用於多種地面與空中交通工具，包括了美國海軍的軍用汽車。

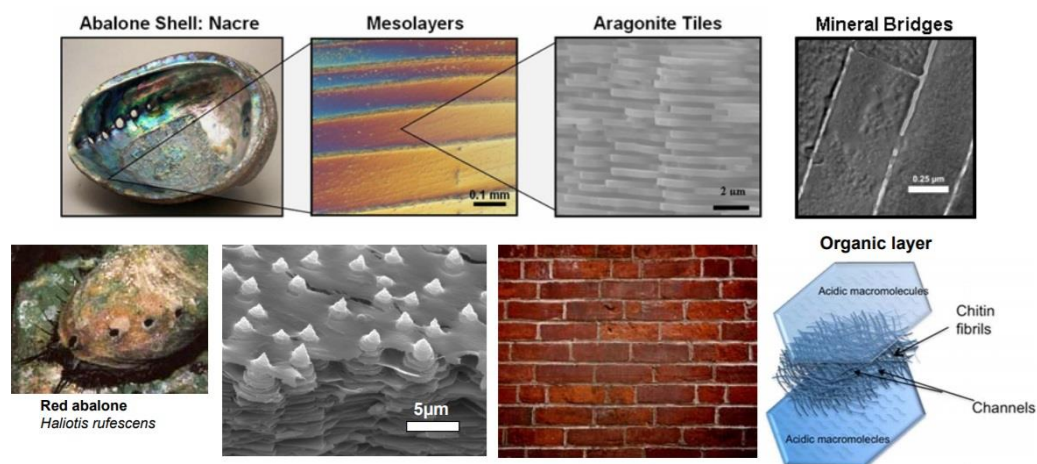


圖 8 鮑魚殼的多階層結構。第一層是厚度約 400 微米的中间層，中间層由瓦片狀的霏石堆疊成層組成，層與層之間由有機高分子層作為黏著劑，六角形的霏石瓦片長度為 8-10 微米，高度約 0.4 微米。[6, 7]

3. 鳳蝶翅膀

美麗、光彩奪目的蝴蝶翅膀不僅吸引了大自然愛好者，同時也奪得材料科學家的注意。鳳蝶的翅膀呈現藍色主要是源自複雜且週期性排列的多階層結構。蝴蝶的翅膀由鱗片層覆蓋著半透明的薄膜組成，這些鱗片像是屋瓦一樣的堆疊且完全覆蓋住薄膜，每個鱗片上有著縱向的脊狀結構，並且由交叉的肋狀結構隔出間距，建構出一系列的開口，在脊狀結構的剖面可以看到許多小縫規律排列著，當光波到達翅膀和被翅膀反射的光波互相作用，這個時候就會發生干涉。雖然太陽光包含了各種波長，但只有具高能量的光能夠成功繞射。

圖 9 顯示穿透式電子顯微鏡下鳳蝶的翅膀的剖面圖，背面擁有縱向的脊狀結構(R)，該結構擁有產生氣穴的交叉肋狀結構。脊狀結構約 $0.1 \mu\text{m}$ 厚，且間距 $0.7 \mu\text{m}$ ，形成層狀結構。與肋狀結構結合的這些脊擁有樹狀般的結構；肋狀結構的長度由上往底部增加。圖 9(b) 為翅膀的斷面的掃描式電子顯微鏡圖片，指出翅膀有好幾種微米與奈米結構的特徵。

這些翅膀的表面結構在化學感測性質已經有相關研究，在應用上可當作光晶體成長的模板

由於大表面積的特徵，奇異(General Electric)根據鳳蝶的翅膀開發了感測器，圖 10(a) 為單一蝴蝶鱗片的示意圖，翅膀暴露在各種不同濃度的化學物中，最後得到不同的反射光譜。圖 10(b) 為翅膀對水、甲醇、乙醇蒸氣的光譜，顯示出此結構性的表面形貌對於不同種類的化學物非常靈敏。

翅膀的反射特性已經被用於高通公司出產的 mirasol® 顯示器，其中的微電路機械系統(MEMS)技術利用了與蝴蝶翅膀類似的材料反射特性，該顯示器非常省電，且可在日光下閱讀。

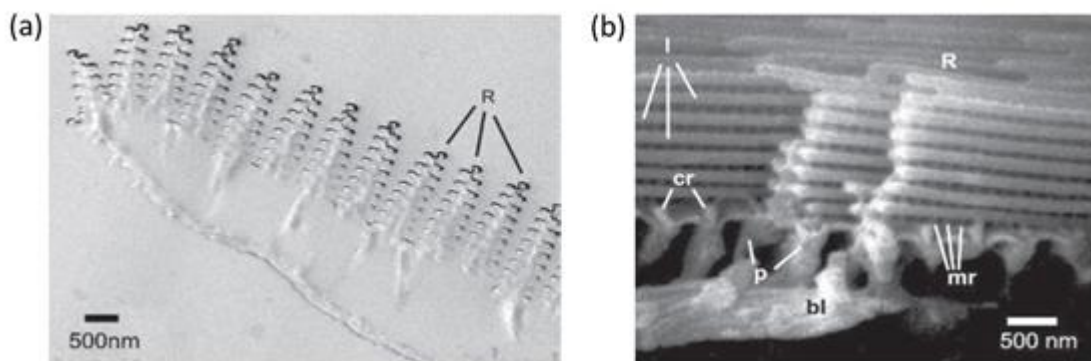


圖 9 鳳蝶翅膀結構：(a) 穿透式電子顯微鏡顯示脊狀結構(R) 與層狀結構；(b) 縱向掃描式電子顯微鏡顯示脊狀的破裂面，顯示脊狀(R)、層狀(l)、微肋狀(mr)、柱狀(p)以及交錯的肋狀結構(cr)。[8]

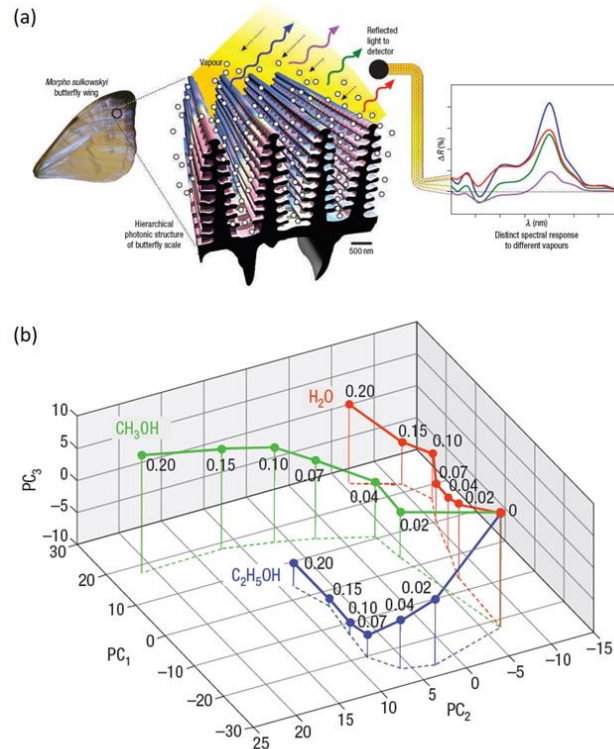


圖 10 (a)高選擇性的蒸氣反應主要是因為鳳蝶翅膀的多階層光子晶體結構，反射差光譜用來量測對於不同種類以及不同濃度的化學物蒸氣。(b) 利用主成分分析對於水、甲醇、乙醇蒸氣的光譜，得到的光譜響應，數字表示分壓。[8]

4. 壁虎腳趾

壁虎腳趾是展現動物如何藉由腳上特殊的結構抵抗重力的一個有趣案例，壁虎可以利用腳上獨特的多階層結構產生凡得瓦力去附著在不同的表面上。如圖 11 所示，在巨觀的角度下，壁虎的腳由”V 型”的結構組成，在更大放大倍率時，可看到剛毛(setae)聚集成束，形狀趨近正方形且邊長約 10 微米，它們規則的排列著，且在束與束之間有著通道。剛毛的末梢分裂成大量具奈米尺寸的纖維(spatulae)，尖端有著不對稱的蘑菇狀，直徑約為 200 奈米。

其實在大自然中，壁虎吸附在表面上的機制十分常見，獨角仙、蒼蠅、蜘蛛和其它分類單元亦有此相似的附著構造，最近的研究指出，樹蛙和鮑魚腳也利用了奈米纖維和表面之間的凡得瓦力，提供了對表面之吸附力。令人驚訝的是，比較相似放大倍率下的壁虎、樹蛙和鮑魚腳，能發現不同物種間的奈米/微米結構展現出非常相似的設計。此案例正是生物為了達到某一特定功能之最佳化，而產生了相仿設計策略的最佳例子。

受到壁虎與貝類的吸附機制啟發，目前已經有科學家製造出乾/濕可逆吸附表面。利用電子束微影技術，在聚合物表面上製造出具有長度與高度約幾百奈米的奈米柱陣列，再鍍上一層含有特殊成分的高分子材料提供濕式吸附，這種結合乾濕式吸附功能的表面，在未來有望用於生醫、建築、機器人與海洋工程等科技。

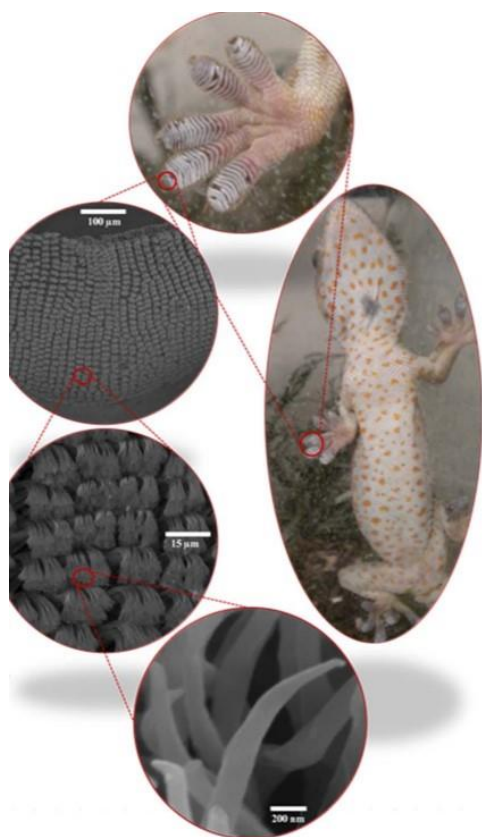


圖 11 壁虎腳趾的階層結構，在高放大倍率下可看到末梢具有奈米尺寸纖維的剛毛聚集成束，並且規則排列。[9]

5. 蜘蛛絲

蜘蛛絲兼具了輕量、強度、彈性、韌性、延展性等特性。同樣粗細的蜘蛛絲比強度比鋼還優異，韌性與尼龍不相上下。蜘蛛絲的機械性質和應變率有很大相依性：彈性係數、強度，更特別的是連延展性都會隨著應變率增加而上升。一般而言，隨著應變率增加，金屬會變得更強但破裂應變會下降，不過蜘蛛絲結合了兩種性質的優點，使其成為出色的材料。

蜘蛛網主要由兩種絲組成，牽引絲具有很高的剛性和破裂強度，用於網的輻射框架部分，螺旋絲則柔軟又具有黏性，用來捕捉獵物。為了要在網上捕捉獵物，必須結合這兩種絲：牽引絲組成堅韌的框架，搭配彈性、可吸收能量的螺旋絲。

牽引絲是一種半結晶的結構，包含非結晶的蛋白質基質以及 β 摺版有序形成的晶體， β 摺版之間的氫鍵對蜘蛛絲的強度有所貢獻；非結晶相則提供了彈性與韌性，結合了兩種蛋白質的特性，使得牽引絲堅韌又具有高強度，彈性係數可高達 10GPa，最大強度可到 1GPa，不僅能維持蜘蛛網結構也可支持蜘蛛本身重量。

另一方面，螺旋絲則是非結晶的蛋白質，也因此具有延展性，能有效吸收昆蟲撞擊的動能，某些物種的螺旋絲甚至可以延展高達 5 倍長。

蜘蛛絲輕又強韌的特性可應用在非常廣泛的領域，例如防彈背心、複合材料與生醫材料等。

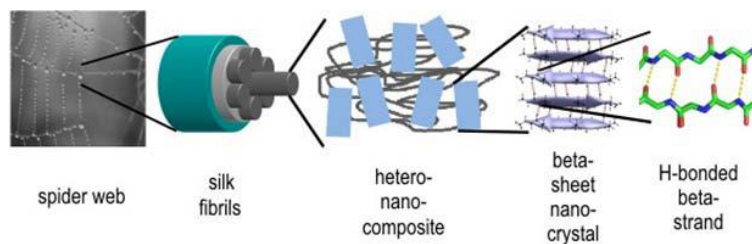


圖 12 蜘蛛絲結構。非結晶的蛋白質基質以及 β 摺版排列形成了絲纖維。

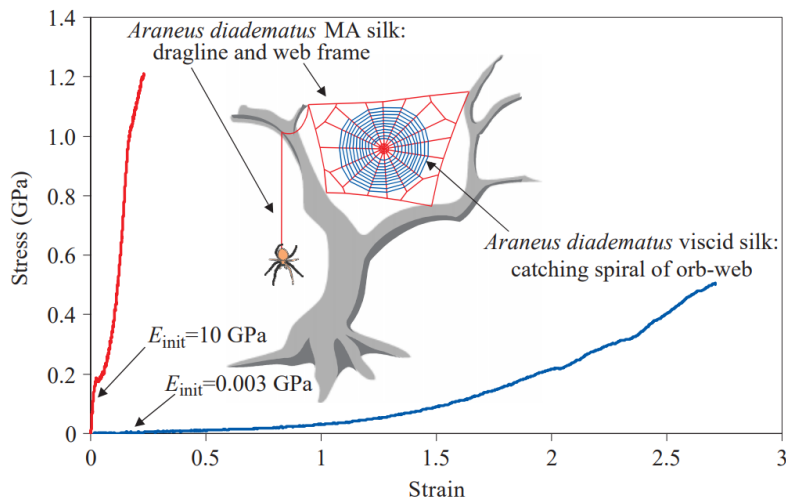


圖 13 兩種蜘蛛絲的應力-應變圖。在施加應力時，牽引絲的彈性係數遠高於螺旋絲，而螺旋絲具有非常好的延展性。[10]

6. 巨嘴鳥喙

鳥喙通常分為兩種：短又厚以及長且輕，不過巨嘴鳥卻是一個例外。巨嘴鳥不僅擁有很長的喙且還有一定的厚度，在此類物種中，巨嘴鳥有著最大的喙，不僅可以收集樹枝末梢的果實，還可以從樹洞中抓出獵物，這都得益於巧妙的演化結果，使得巨嘴鳥喙擁有低密度且高韌性的性質。

巨嘴鳥喙是一個複合性結構，由實心的角質外殼包覆著多孔中心，巨嘴鳥喙的密度大約是 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，且喙佔身長 的 $1/3$ ，但重量卻小於體重之 $1/20$ 。從電子顯微鏡下看到的介觀與微觀結構讓人聯想到功能梯度材料的三明治結構，泡沫結構被堅硬的外層所覆蓋，因此可以擁有低密度與充分的剛性。喙的外層由 β -角蛋白組成，內部則是由骨架和有機薄膜建構出的封閉式腔室(Closed cell)結構，角質層承擔了大部分由外界施加的應力，而內部的腔室結構則增加了能量吸收、避免喙遭受巨大的破壞。

在應用面上，兼具輕與堅韌特性的巨嘴鳥喙，除了減輕重量、降低材料成本之餘，還能保有優秀的機械性質，具有發展航太材料、汽車工業、建築、輕量複合材料之潛能。

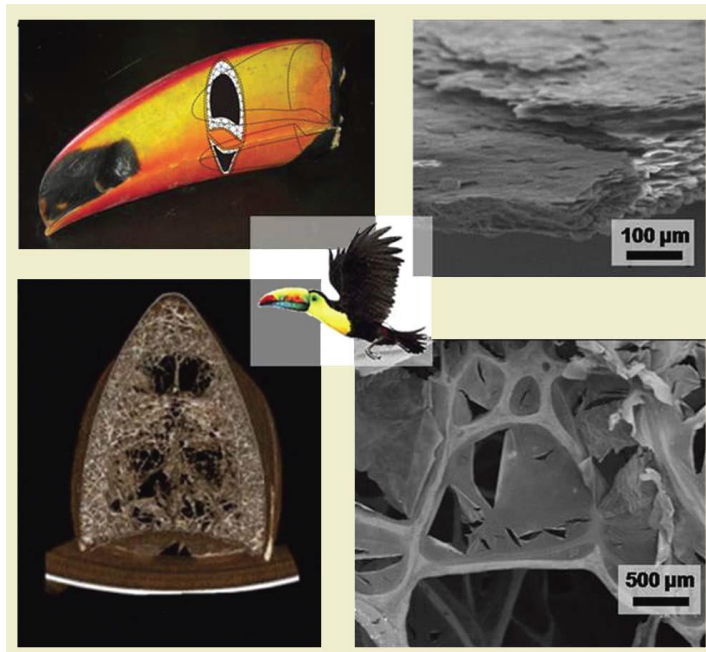


圖 14 巨嘴鳥喙的結構。中空的鳥喙是由角質外殼包覆著腔室結構所組成。[11]

7. 蓮葉

當水落在蓮葉表面時，不僅不會沾溼表面還會聚結成水珠，這樣的性質要歸功於表面的疏水性。

蓮葉發展出疏水的表面有兩個原因，當水珠剛落下的時候，首先因為二氧化碳在水中的擴散速度比在大氣中慢了將近一萬倍，葉子表面的薄水層可以有效的降低二氧化碳的攝取，這一點對光合作用非常重要。第二點，疏水的性質可以抑制微生物(細菌和真菌)在植物表面生長。

在蓮葉的表面有著數微米高、間距約 20 微米的柱狀結構，這些柱狀結構的表面又有更小尺度(大約 0.2~1 微米)的突起，且被蠟所覆蓋，這樣的多階層結構導致水珠和表面的接觸角度大幅的上升。

對於親水的表面，水的接觸角會小於 90 度，相反的，疏水表面上水的接觸角則高於 90 度。由於蓮葉表面的接觸角可以高達 160 度，所以又被稱為超疏水表面。超疏水性有個很重要的效應：水珠可以在表面上滾動，並且帶走會降低表面能的那些微塵，因此可以達到自我清潔的功能。

在 1999 年發表了一項非常成功的商業化產品：建築用塗料 Lotusan，目前已經用在超過五十萬棟建築物上，其他商用例子還包括安裝於感測器上具自潔功能的玻璃、微波通訊天線上的塗層，此結構使得它們不沾塵且降低冰雪的堆積。

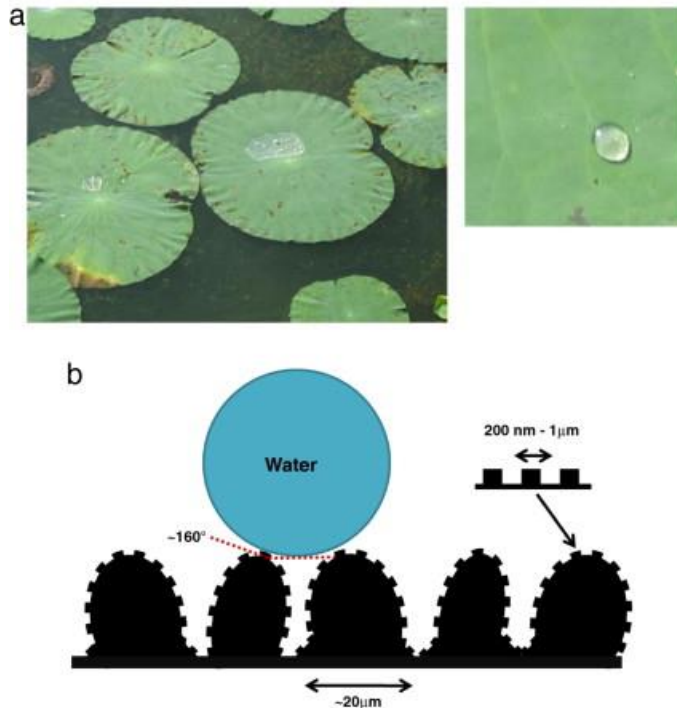


圖 15 高疏水性的蓮葉。(a)當水滴落在蓮葉表面，不會沾濕表面。(b) 蓮葉表面的多階層結構，表面覆蓋突起的柱狀結構，致使水的接觸角可高達 160 度。[9]

自然界中具有特殊功能的動植物不勝枚舉，生物材料與仿生材料之研究領域與應用方現如圖 16 所示，如優異的機械性質、表面性質、光學性質、高效率/低耗能、生物相容/環境友善、自我修復/再生能力等，師法自然將可解決許多關鍵問題並同時兼顧永續發展與環保，為材料科學與工程領域帶來了嶄新的契機。



圖 16 生物與仿生材料的發展方向與相關應用。

參考文獻

1. Meyers, M.A. and P.-Y. Chen, *Biological materials science: biological materials, bioinspired materials, and biomaterials*. 2014: Cambridge University Press.
2. Chen, P.-Y., J. McKittrick, and M.A.J.P.i.M.S. Meyers, *Biological materials: functional adaptations and bioinspired designs*. 2012. **57**(8): p. 1492-1704.
3. Naleway, S.E., et al., *Structural design elements in biological materials: application to bioinspiration*. 2015. **27**(37): p. 5455-5476.
4. Sundar, V.C., et al., *Fibre-optical features of a glass sponge*. *Nature*, 2003. **424**(6951): p. 899-900.
5. Aizenberg, J., et al., *Skeleton of Euplectella sp.: Structural Hierarchy from the Nanoscale to the Macroscale*. *Science*, 2005. **309**(5732): p. 275.
6. Chen, P.Y., et al., *Structure and mechanical properties of crab exoskeletons*. *Acta Biomater*, 2008. **4**(3): p. 587-96.
7. Meyers, M.A., et al., *Mechanical strength of abalone nacre: role of the soft organic layer*. 2008. **1**(1): p. 76-85.
8. Potyrailo, R.A., et al., *Morpho butterfly wing scales demonstrate highly selective vapour response*. 2007. **1**(2): p. 123.
9. Meyers, M.A., et al., *Biological materials: A materials science approach*. 2011. **4**(5): p. 626-657.
10. Gosline, J.M., et al., *The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function*. 1999. **202**(23): p. 3295-3303.
11. Meyers, M.A., J. McKittrick, and P.-Y. Chen, *Structural Biological Materials: Critical Mechanics-Materials Connections*. 2013. **339**(6121): p. 773-779.

磁性材料

第一章 磁性材料之原理

1.0 序

西元前三百年，人類在希臘的瑪格尼西亞洲(magnesia)發現磁鐵。生活中無處不是磁的應用，包含記憶體、發電機、變壓器等，目前最夯的電動車一台平均要使用 100 個馬達和感測器，這些零件都使用了永久磁鐵。想知道磁性的本質是什麼嗎？磁性材料有哪些呢？

1.1 磁場

磁鐵棒周圍產生磁場，此磁力能夠影響的範圍就是磁場。每個磁性物質都有兩個磁極 N 極和 S 極，磁力大小與兩磁極強度之乘積成正比，與距離的平方成反比。

$$F \propto \frac{P_1 P_2}{r^2}$$

法拉第 (Michael Faraday, 1791~1867) 以虛擬的磁力線來描述空間中磁場 H 的大小及方向(圖 1)，箭頭的尖端為磁場方向是 N 極，單位可為 Oe 。

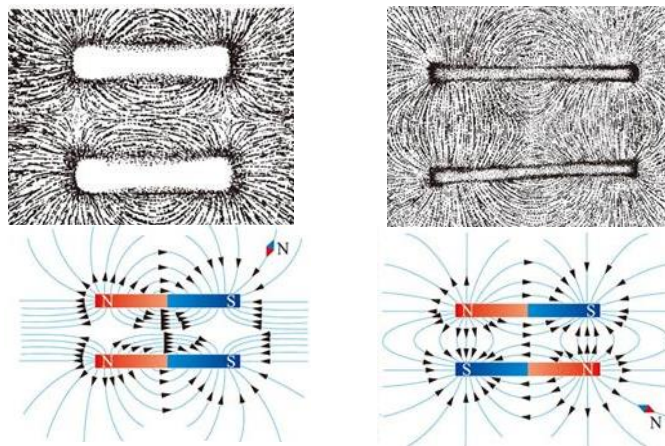


圖 1 磁力線示意圖

1.2 磁性的來源

除了磁鐵能產生磁場，載流線圈也能產生磁場，意指電子的運動可產生磁力。同理，電子在原子核周圍的軌道上公轉和自轉時可產生磁力，但電子公轉產生磁力通常和其他軌道的電子公轉相互抵銷，不能作為磁力的主因(更深層的說，電子公轉時並沒有實際的軌道，而是以機率的概念分佈，當每個電子運動方向不同，所產生的磁力容易相互抵銷)。磁性的源頭主要來自於電子的自轉(旋)，電子自旋方向有兩種：向上或向下(圖 2)，每個電子都具有磁性，可以把電子想成迷你棒狀磁鐵，具有 N 極和 S 極，自旋時產生磁矩，這是產生磁力的最小單位。

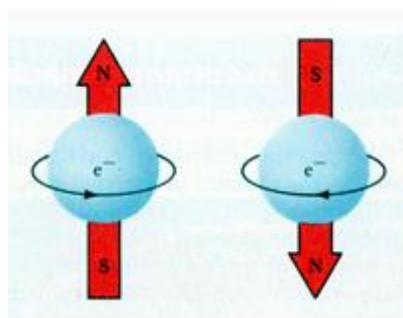


圖 2 自旋電子。左為向上自旋電子(N 極)，右為向下自旋電子
(<https://www.itsfun.com.tw/自旋量子數/wiki-5093655-3378235>)

上下自旋的電子形成一對時，兩者自旋產生的磁矩就會相互抵消。而當一個原子或是分子中有不成對電子時，總磁矩不為 0，則具備磁性性質。

能形成鐵磁性的元素有三種：鐵、鈷、鎳。首先先畫出其元素的電子組態，以鐵為例，鐵元素有 26 個電子， $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ，3d 軌道中填入 6 個電子，5 個向上自旋電子，1 個向下自旋電子，總磁矩為多出的 4 個向上自旋電子貢獻(圖 3 箭頭所指)，而鐵能帶來強磁力的緣故，就在於最外層向上自旋的電子較多。

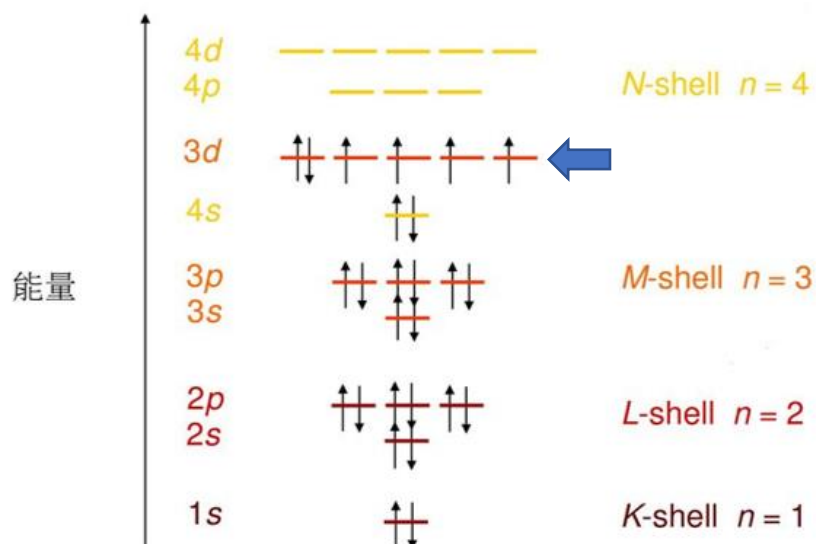


圖 3 鐵元素的電子組態

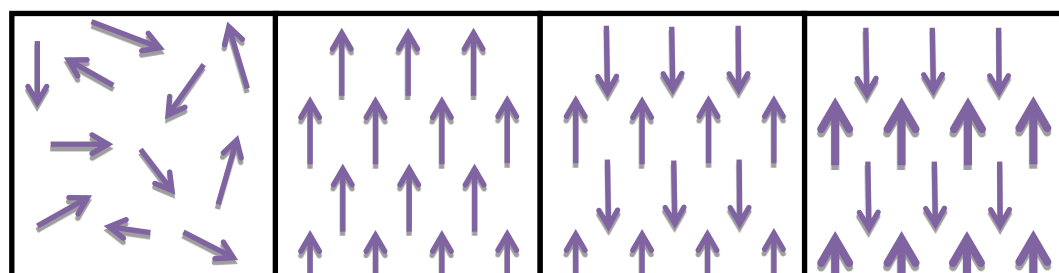
(<https://slidesplayer.com/slide/11738209/>)

註填入電子時，會依照「包利不相容原理」和「罕德定則」。

註電子環繞軌道從靠近原子核開始分為 K 殼層、L 殼層、M 殼層…，各殼層可容納電子數固定，K 殼層 2 個電子，L 殼層 8 個電子，M 殼層 18 個電子…。

1.3 四種磁性

分別為順磁性、鐵磁性、反鐵磁性、亞鐵磁性。圖 4 中每個箭頭為一磁矩，箭頭所指為磁矩方向，粗細度為磁矩大小。



(a) 順磁性

(b) 鐵磁性

(c) 反鐵磁性

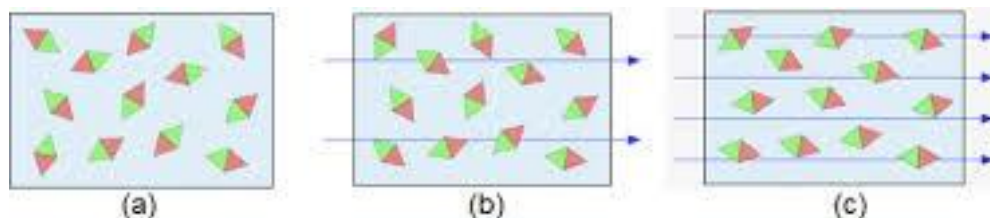
(d) 亞鐵磁性

圖 4 各種磁性質之磁矩排列示意圖

1.3.1 順磁性

順磁性的構成原因為原子或分子內有不成對電子。順磁的「交互耦合作用弱，相鄰原子的磁矩方向不一致，遇到高溫熱擾動，各原子的磁矩胡亂排列，磁矩因方向相異而相互抵消，整體而言淨磁矩為零，不具磁性。

假使施加外加磁場，原子中不成對的電子易受外加磁場的影響而旋轉，使這些原子的磁矩順著外加磁場方向而排列，而產生與外加磁場同方向同的淨磁矩(圖 5)。



(a)

(b)

(c)

圖 5 順磁磁化過程示意圖

(a) 無磁場 (b) 弱磁場 (c) 強磁場

(<https://zhuanlan.zhihu.com/p/25912264>)

1.3.2 鐵磁性

鐵、鈷、鎳是鐵磁性材料，其中三者飽和磁化量大小，鐵>鈷>鎳。其特徵是兩相鄰原子的磁矩之間彼此有強「交互耦合作用」，此交互耦合作用使得相鄰原子的電子自旋相互平行，相鄰原子的磁矩方向一致，進而產生很高的磁化量。

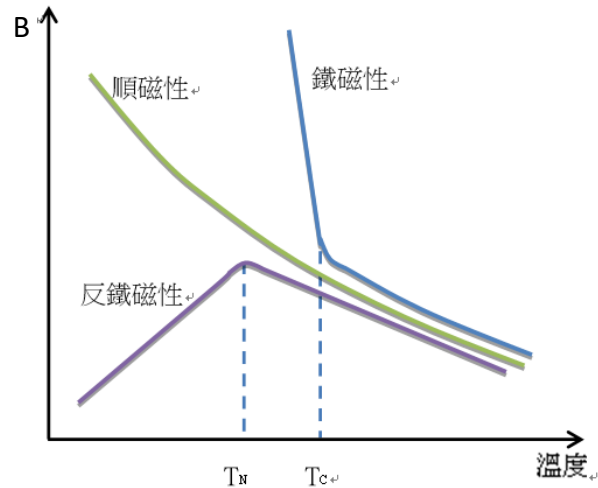


圖 6 鐵磁性、順磁性及反鐵性材料， B 對溫度的變化

當溫度大於居禮溫度 T_c 時，鐵磁性材料會經歷磁性相變化(鐵磁性→順磁性)，鐵磁性消失而順磁性就出現(圖 6)，但當溫度由高溫降至 T_c 以下時，材料的鐵磁性便再度出現了。

註 B 為磁感應，材料內部單位面積磁力線的密度，單位是 G

註 提高溫度會使鐵磁性材料內部磁矩任意排列，而漸漸降低其磁性，達居禮溫度 T_c 時，磁化量為 0。純鐵的居禮溫度為 771°C ，鈷的居禮溫度為 1115°C ，在鐵中摻入鈷(FeCo)則提升至 937°C 。

1.3.2.1 磁域

鐵磁性材料的磁性行為可用磁域的觀念加以說明。每個磁域中內包含數百萬個同方向的小磁矩，磁域之間由磁壁相隔，不同磁域的磁矩方向不一樣(圖7)。

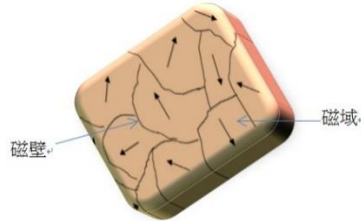


圖 7 磁域及磁壁示意圖

當外加磁場施於鐵磁性材料時，隨著磁場變大，磁矩會慢慢地而轉向外加磁場的方向，等同於磁壁會開始慢慢地移動，使所有的磁域漸漸地合併成單一磁域(圖8)。

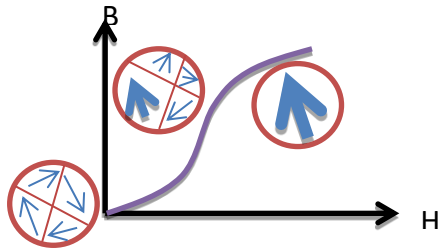


圖 8 磁域運動與磁場之關係

1.3.2.2 磁晶異向性

結晶格中之原子，電子運動受到結晶場侷限，所產生之磁矩方向易指向某一特定結晶方向，即為磁晶異向性。晶體中某特定方向特別容易被磁化，在該軸方向施加磁場，磁壁易移動而被磁化，這個軸稱作易磁化軸。圖9為沿著不同的晶格方向施外加磁場，其磁化情形各不同，(a)中施加 $\langle 100 \rangle$ 方向磁場於鐵上，比起施加 $\langle 111 \rangle$ 方向磁場得到較大的磁感應。

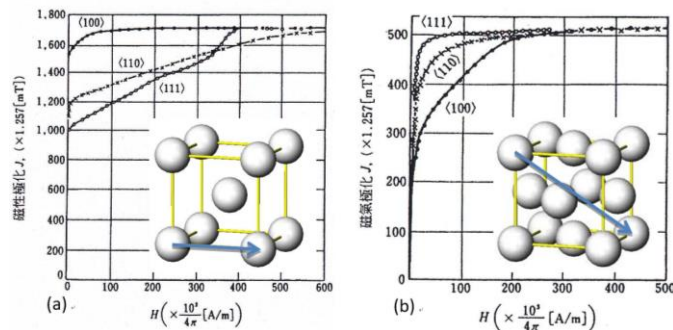


圖9 (a)鐵BCC結構的磁化曲線，晶格中 $\langle 100 \rangle$ 方向為易磁化軸，而 $\langle 111 \rangle$ 方向為難磁化軸 (b)為鎳FCC結構之磁化曲線， $\langle 111 \rangle$ 方向為易磁化軸， $\langle 100 \rangle$ 方向則為難磁化軸

1.3.3 反鐵磁性

錳、鉻、鉍錳(合金)為反鐵磁性，其特徵是相鄰原子的磁矩方向相反，乃是因為「負的交互耦合作用」。反鐵磁性材料內部之磁矩間的方向都互為反平行，整體而言淨磁矩為零，不具磁性。與順磁材料類似，皆為弱磁。

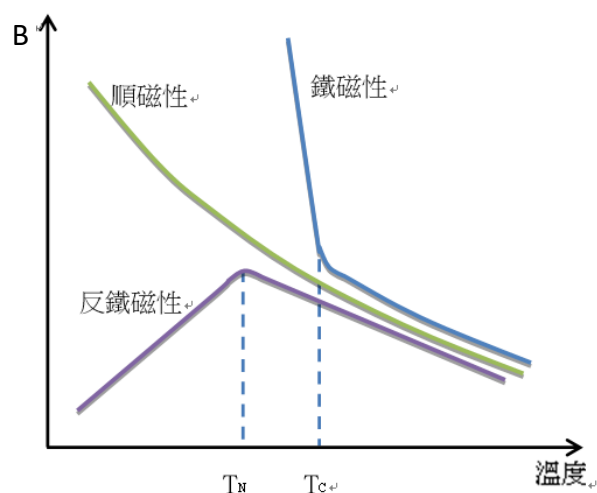


圖 10 鐵磁性、順磁性及反鐵性材料， B 對溫度的變化

當反鐵磁性材料的溫度大於尼爾溫度 T_N 時，因受熱擾動效應的影響，使得磁矩的排列開始變得混亂，不再是反平行排列，反鐵磁性材料便從反鐵磁性行為轉變成順磁性行為(圖 10)。

1.3.4 亞鐵磁性

亞鐵磁性材料應用性非常廣，以鐵(二價, 三價)氧化物為其中代表，與反鐵磁性類似，相鄰的電子自旋方向相反，但向上自旋電子與向下自旋電子數值大小不相等，因此經過抵消後，物質的淨磁矩並不等於0，具有微弱的磁性。

1.4 磁化曲線

圖 11 順磁性、反鐵磁性的磁化曲線都是線性的，而無論磁場的變化如何，磁化量的變化都很小，當磁場移去時，磁化量也會回到 0。

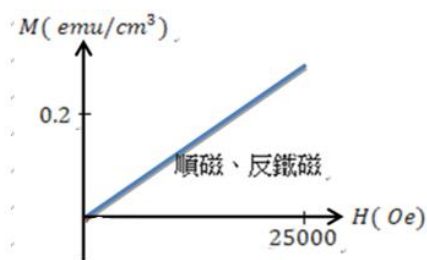


圖 11 順磁性、反鐵磁性的磁化曲線

圖 12 鐵磁性及亞鐵磁性材料只給予小的磁場，便可響應相當大的磁化量。磁化線是非線性，當磁場移去後，鐵磁及亞鐵磁材料的磁化量並不會歸零，而會殘存一定的磁化量，稱為磁滯現象。

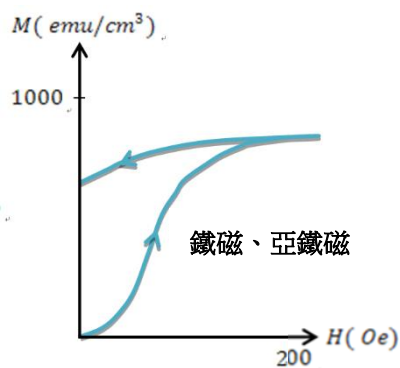


圖 12 鐵磁及亞鐵磁的磁化曲線

1.4.1 磁滯曲線

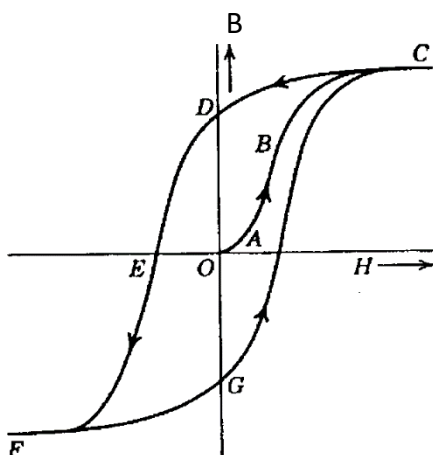
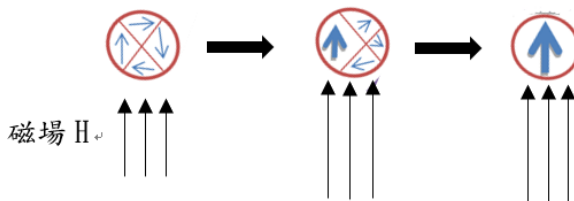
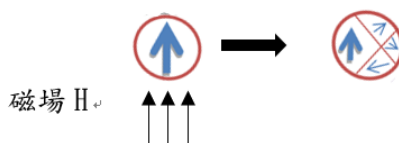


圖 13 磁滯曲線

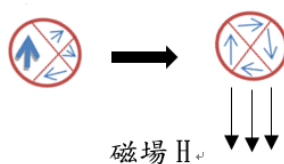
(OABC 曲線) 施加向上方向磁場，材料內部磁壁開始移動，磁感應強度 B 隨磁場強度 H 的增加而增加， C 點處代表磁化已達飽和狀態，得到磁感應的飽和值 B_s ，所對應的物理狀態是材料內部的磁化量整齊排列。



(CD 曲線) 仍是施加向上方向磁場，但磁場強度漸漸減少，磁感應強度 B 隨磁場強度 H 的減少而減少， D 點處外加磁場為 0，此感應值為剩餘磁感應強度 B_r ，OABCD 過程證明鐵磁性具有磁滯現象，外加磁場為 0 時，磁感應值未恢復為 0。



(DE 曲線) 施加向下方磁場，材料內部磁壁開始移動， E 點處為矯頑磁場 H_c ，取決於材料的成分及缺陷，是指材料在已經磁化到磁飽和後，要使其磁化強度減到零所需要的磁場強度，此值也可看作是該材料的保磁力。



1.4.2 矯頑磁場 H_c

矯頑磁場 H_c (圖 14 紅點處)的大小決定鐵磁材料是軟磁性還是硬磁性。軟磁材料表示其矯頑磁場 H_c 較小，一般約 20 Oe 以下，軟磁材料被磁化，也容易去磁。相反的，硬磁材料表示其矯頑磁場 H_c 較大，一般約 300 Oe 以上，硬磁材料難以飽和，也難以去磁。

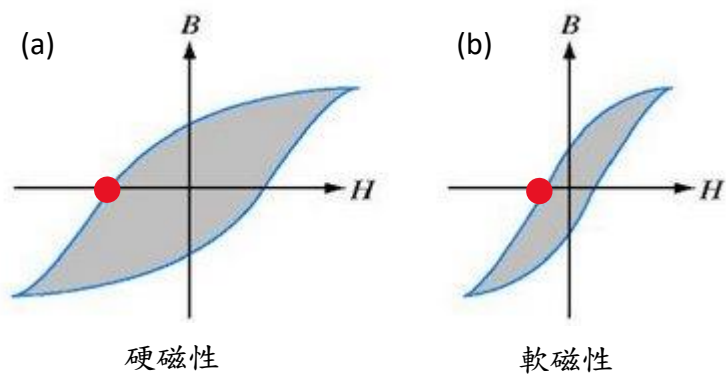


圖 14 (a)硬磁性 (b)軟磁性

第二章 磁性材料之應用

2.1 硬磁材料

硬磁材料又稱永久磁鐵，其在外加磁場撤去後仍能長久保持磁性，具有較高的殘磁。一般來說，硬磁材料的矯頑力及磁能積 $(BH)_{\max}$ 亦較大。常見的材料包含：AlNiCo 合金、鐵氧體等等。硬磁材料可用於馬達、繼電器、鐘錶等產品。

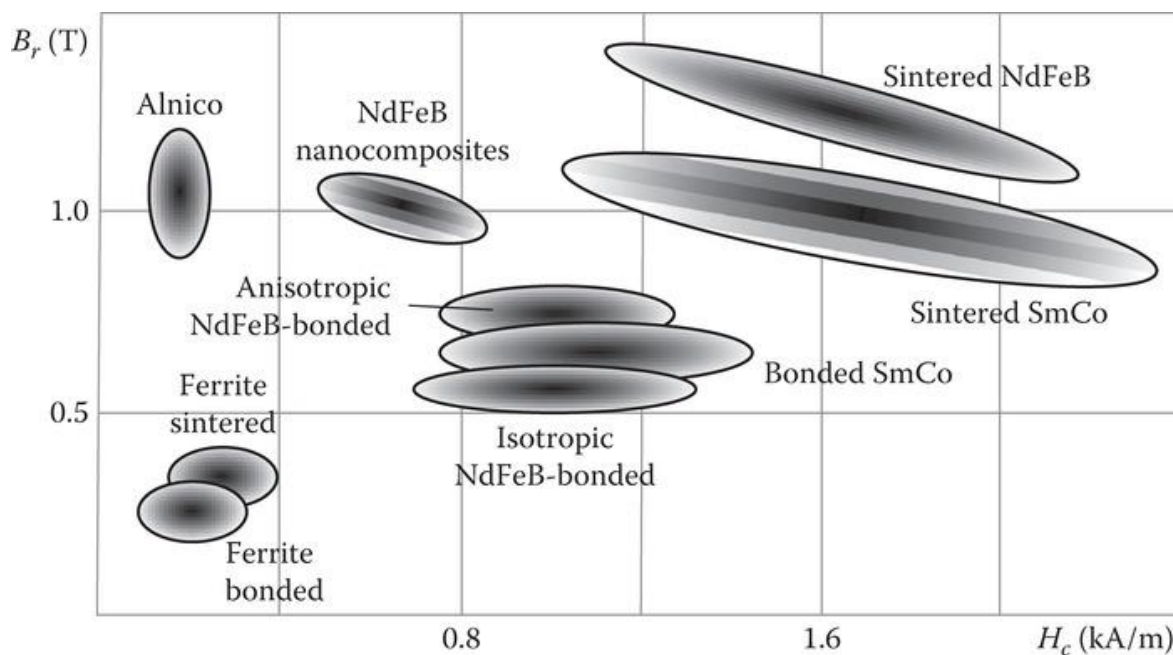


圖 1 常見的硬磁材料， H_c 為矯頑磁場， B_r 為殘磁。(From Leonowicz, 2005.)

2.1.1 AlNiCo 合金

鋁鎳鈷合金是一種加入鋁、鎳、鈷及其他金屬的鐵合金，其具有高磁能積 $[(BH)_{\max}=5\sim9 \text{ MG} \cdot \text{Oe}]$ ，高殘磁 $[B_r=0.7\sim1.35 \text{ T}]$ ，但矯頑磁場較低 $[H_c=500\sim2010 \text{ Oe}]$ ，在 1970 年代稀土磁鐵出現前，AlNiCo 是最強的永久磁鐵材料。



圖 2 鋁鎳鈷合金。鋁鎳鈷合金為脆性，因此多半使用鑄造或粉末冶金的方式製造。(http://www.electronenergy.com/alnico-magnets/)

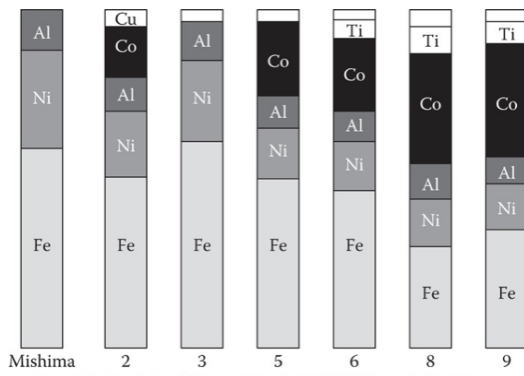


圖3. AlNiCo系列合金成分，通常會加入微量的Cu、Ti等元素。(Tumanski, S. (2016). Handbook of magnetic measurements. CRC press.)

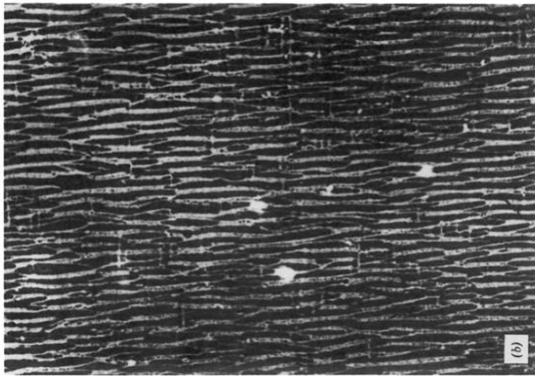


圖4. AlNiCo合金電子顯微鏡照片。在攝氏1250度以上AlNiCo為BCC結構，冷卻至750~850度時則會析出Ni-Al相及Fe-Co相，Fe-Co相有較高的磁感應強度，呈沿磁場方向的棒狀結構，鋁鎳鈷合金的高矯頑磁場即來自棒狀Fe-Co相的形狀異向性。(Courtesy of K.J. deVos, 1996.)

2.1.2 硬磁鐵氧體

常見的硬磁鐵氧體結構為 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ ，其中以 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ 最重要，近年則漸漸被性質更優的 $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ 取代， $MO \cdot 6Fe_2O_3$ 具有低成本、低密度、高矯頑磁場等特色，其高磁場強度來自於磁晶異向性，鐵氧體常被運用在喇叭、蜂鳴器、門鎖等產品。

2.1.3 稀土合金

1970 年代稀土合金取得重大突破，其磁能積可達 $(BH)_{max}=30 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ ，矯頑磁場 40 kOe。其磁性來源於 4f 軌域的孤電子，主要可分為鈰鈷系及鈰鐵硼系合金。稀土磁鐵通常由粉末燒結或膠結在外加磁場下成型，並且，為了避免腐蝕，通常會在表面電鍍鎳或鋅，增加其使用壽命。因現今電子產品追求輕薄短小，高磁場密度的鈰鐵硼磁鐵如今大量被應用在各式電子器件，如：車用馬達、手機元件、發電機、幫浦等等。

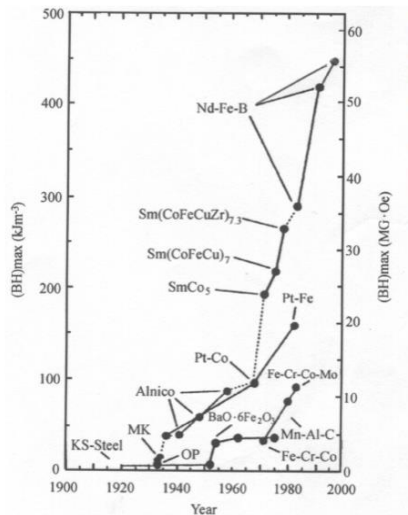


圖5.永久磁石之演進，最大磁能積 $(BH)_{\max}$ 越高表示單位體積磁能密度越高。釹鐵硼磁鐵為現今最強的永久磁鐵，也是最常用的稀土磁鐵。因釹鐵硼磁鐵的單位能積高，且釹的礦藏量約為鈔的10倍，單位能積之價格相對低廉，佔有非常大的優勢，缺點為易碎裂、不耐高溫。(中正大學張文成教授，2000年12月物理雙月刊)

2.2 軟磁材料

軟磁材料指得是容易被磁化及去磁化的材料，其特徵為有較低的矯頑磁場及較高的磁導率，另外，在很多應用中也需要軟磁材料有較高的飽和磁化量。常見的軟磁材料有：鐵矽合金、鐵鎳合金、鐵氧體、非晶態金屬等。

2.2.1 鐵矽合金

主要使用在變壓器中，加入3~4%矽的鐵矽合金電阻約為純鐵的4倍，提升電阻可降低渦電流造成的能量損耗，同時也會提升磁導率，降低磁滯損耗。缺點是會降低鐵的飽和磁化量，且使得合金變脆。

2.2.2 鐵鎳合金

鐵矽合金及純鐵在低外加磁場時磁導率較低，鐵鎳合金則在低磁場下有較高的磁導率。因此對於高敏感度的通訊設備，需要感測細微的磁場或訊號時，通常會使用鐵鎳合金。

2.2.3 軟磁鐵氧體

大部分軟磁鐵氧體為 $MO \cdot Fe_2O_3$ ， M^{2+} 可能是 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等二價金屬離子，結構為反尖晶石結構(inverse spinel)。一般金屬合金導電度較高，只適用於低頻，鐵氧體則為絕緣體，放在高頻交流磁場也不易產生渦電流，可應用於訊號接收器、視聽器材、記錄磁頭等。

2.2.4 非晶態金屬

非晶態金屬是指原子沒有長程週期性排列的金屬，一般可以由液態金屬快速冷卻得到(冷卻速度約 10^6 K/s)。由於不具長程有序結構，鐵基非晶態合金的磁化及消磁均比一般金屬容易。因此，以鐵基非晶合金為磁芯的變壓器損耗較使用矽鋼低 70%。



圖 6 Iphone 取卡針即為非晶態金屬。非晶態金屬除了特殊的磁特性外，還具有高強度、些微彈性及優異的抗腐蝕性。

2.3 磁性材料應用於磁紀錄

除了軟硬磁鐵外，磁性材料如今最重要的應用莫過於磁紀錄(magnetic recording)。在二進位的邏輯演算中，以 0 和 1 作為資訊的存取和判讀，而二元的磁極就成為了定義 0 與 1 的重要方法。從有了電腦以來，不論是磁帶、軟碟、硬碟、記憶體皆是磁紀錄科技的產物，甚至日常生活中的信用卡磁條、磁卡也都算是磁紀錄的應用。以下將介紹各種磁紀錄的應用及原理。

2.3.1 磁紀錄媒體

作為磁紀錄媒體，本質尚須具備高磁導率、強矯頑磁場的特質，也就是材料必須容易被磁化，但不易受地磁或其他磁場而改變方向。因此，良好的方正性(squareness)是磁紀錄材料的重要特徵。對於磁紀錄而言，除了要能夠穩定的儲存資訊以外，提升儲存密度也是近年來發展的主軸。因此，磁紀錄從早期的水平式紀錄發展為垂直式紀錄，將儲存密度提升了三倍以上，更在近年來持續微縮尺寸，以因應日新月異的科技。

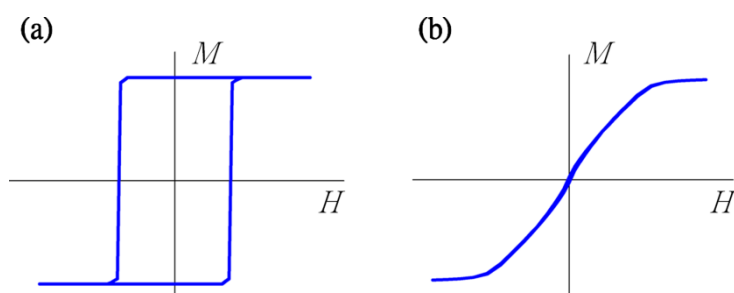


圖 7 (a)方正性良好的磁性材料(硬磁) (b)方正性差的磁性材料(軟磁)

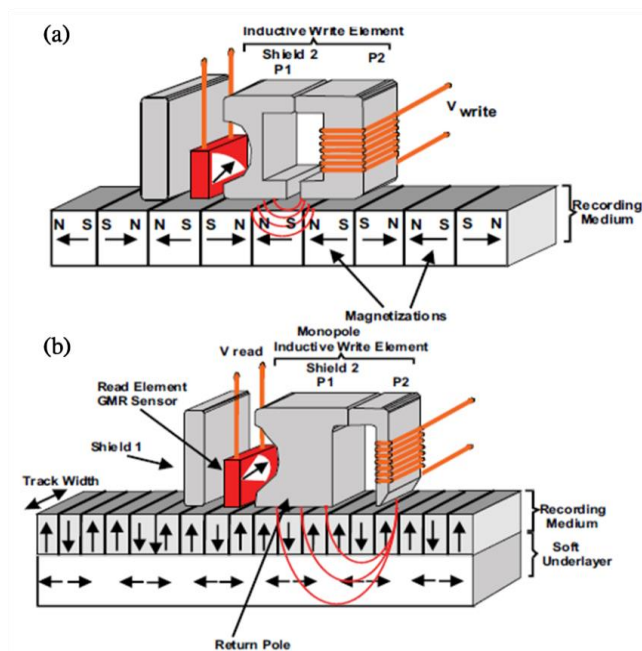


圖 8 (a)水平式紀錄 (b)垂直式紀錄示意圖。

(R. Wood et al., Hitachi Global Storage Technologies (2007)3)

2.3.2 巨磁阻效應

巨磁阻效應最早於 1988 年由彼得·格林貝格和艾爾伯·費爾發現於 Fe/Cr/Fe 多層膜，兩人也因此獲頒 2007 年諾貝爾物理獎。巨磁阻效應簡單來說就是當兩層鐵磁性薄膜以反鐵磁組態呈現時，電阻大(如圖 9(a))；當兩層薄膜以鐵磁阻態呈現時，電阻小(如圖 9)，因此可將磁場的平行及反平行狀態轉換為電流大小的訊號，可作為磁紀錄媒體之讀頭及磁阻式記憶體等應用。

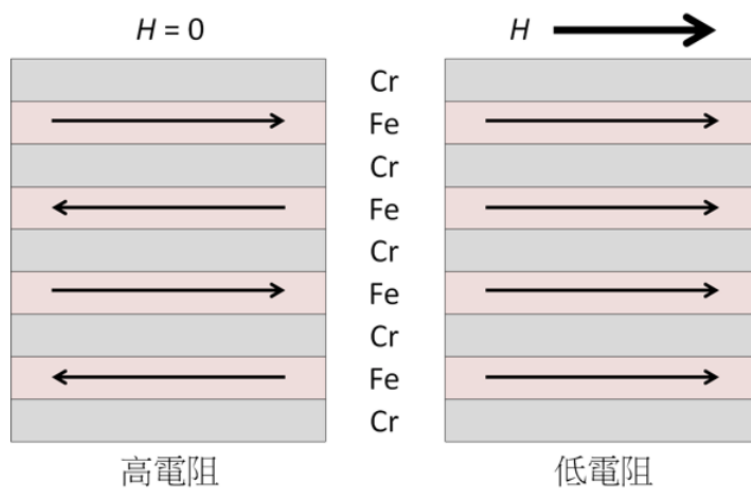


圖9. 多層膜巨磁阻結構，未施加磁場時Fe薄膜間以反鐵磁組態呈現，磁阻大；施加磁場後Fe薄膜以鐵磁組態耦合，磁阻小。

2.3.3 磁紀錄讀寫頭

磁紀錄寫頭通常為一軟磁材料，以便快速的以交流電改變其磁化方向，進而將磁紀錄媒體磁化。因此理想的寫頭材料為低矯頑磁場、高飽和磁化量之材料。而讀頭則較寫頭複雜許多，因為一般磁紀錄媒體之磁化量相當微弱，所以如何正確的判讀磁化方向非常重要，而巨磁阻效應則是其中的關鍵。靈敏的讀頭使單位磁區可以縮小，也因此使磁碟容量提升了 20 倍。

基本的讀頭包含反鐵磁/鐵磁/非鐵磁/鐵磁結構(如圖 10)，又可稱為自旋閥，各層作用如表 1。

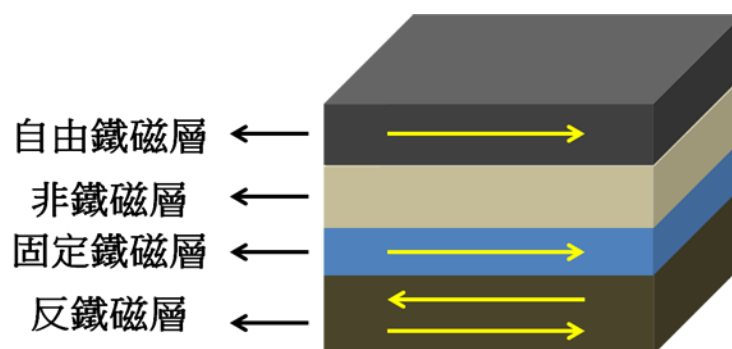


圖 10 自旋閥之基本結構。

反鐵磁層	利用鐵磁/反鐵磁耦合使鄰近鐵磁層之磁矩固定，不受其他磁場影響
固定鐵磁層	磁矩固定之鐵磁層
非鐵磁層	一般使用導電性良好的 Cu 薄膜作為電子流經的通道
自由鐵磁層	軟鐵磁性，能受外界磁場改變磁矩方向，藉此自由層與固定層磁矩的相對關係決定此自旋閥之電阻

表 1 自旋閥之結構及作用

2.4 多鐵材料

多鐵材料(multiferrics)是指在某一特定溫度以下，還有兩種以上鐵性的材料，包含鐵電性、鐵磁性、鐵彈性、鐵環體等。常見的材料有鈹鐵氧(BiFeO₃)、TbMnO₃等菱方或正交的鈣鈦礦(perovskite)結構材料。

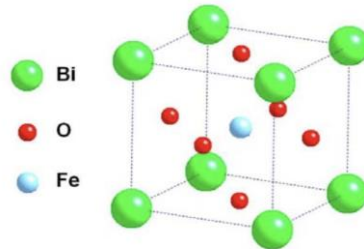


圖 11 鈹鐵氧鈣鈦礦結構示意圖(物理雙月刊(卅一卷五期) 2009 年十月)

引起廣泛研究的多鐵材料大部分同時擁有鐵磁性及鐵電性，鐵電性指的是材料本身存在自發極化，並可以被外加電場改變。當材料同時擁有這兩種特性，並可以相互影響，則可以用電場改變材料的磁特性，或以磁場改變其極化量。多鐵材料多樣化的特性使其有潛力的應用範圍非常廣，包含磁感測元件、自旋電子元件、光伏元件及磁紀錄等。由此可知，材料磁性領域的發展與電性密不可分，因此磁電耦合的相關研究近年來蓬勃發展。

2.5 磁性半導體

磁電耦合的概念應用在半導體中，即是磁性半導體。磁性半導體加入帶有磁性的元素(Fe, Mn)，使載子帶有磁性，可以用光、電、磁來改變載子的行為，也可成為自旋電子元件的自旋電流來源。

日本東北大學的 H. Ohno 將磁性半導體分為兩類，一類為磁性元素週期性排列的磁半導體，第二類則為僅參雜(doping)微量的磁性元素的稀磁半導體。稀磁半導體在製備上較前者容易許多，因此大部分發展都著重於稀磁半導體。

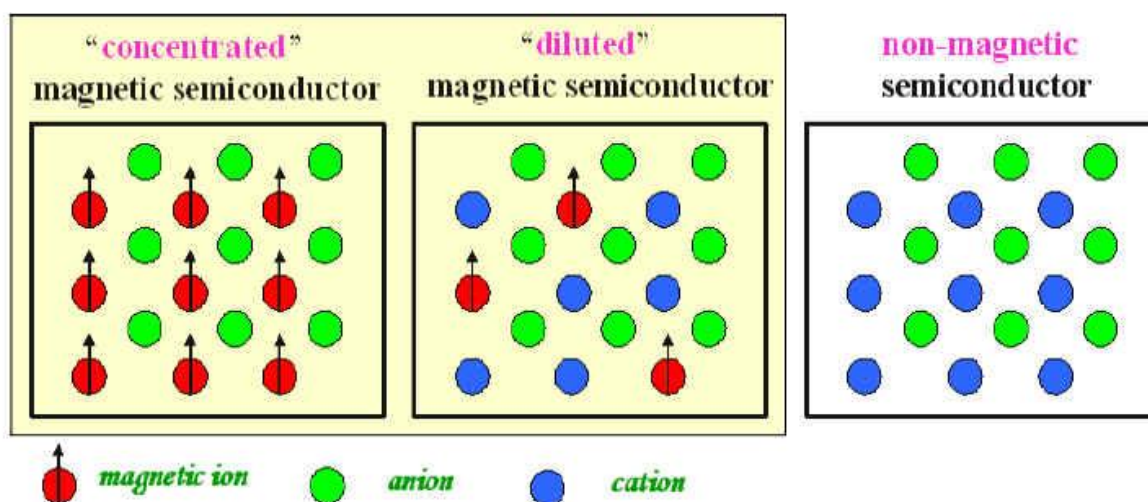


圖 12 磁性半導體、稀磁半導體、非磁性半導體示意圖。

(<http://research.ncku.edu.tw/re/articles/c/20070831/2.html>)

稀磁半導體將控制電子自旋的向度引入半導體中，有極大的研究價值，而其研究方向主要為(1)須將居里溫度提升到室溫以上，甚至更高 (2)由於注入的磁性元素很微量，鐵磁性形成的來源為何十分重要，有可能來自於磁性合金團簇(cluster)、取代性離子(substitution)、缺陷濃度(例如：氧原子空缺) (3)與半導體等其他結構的異質界面。

2.6 磁卡效應

磁卡效應(magnetocaloric effect)指得是當鐵磁性或順磁性材料在絕熱的環境中能自發性的升降溫。其原理為當磁性材料從散亂的磁矩便為有序的磁矩，其亂度(磁熵)下降，則溫度會上升(提高熱熵)以符合熱力學第二定律，總熵不變。此系統最大的應用是可以作為一種環保節能的製冷技術，可以避免使用或排出有害的氣體，並減少機械使用造成的噪音及振動。常見的磁卡材料主要有 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})\text{H}$ 、 $\text{Mn}(\text{As}_x\text{Sb}_{1-x})$ 、 $\text{La}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 $\text{R}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 等，其中 R 為稀土元素。

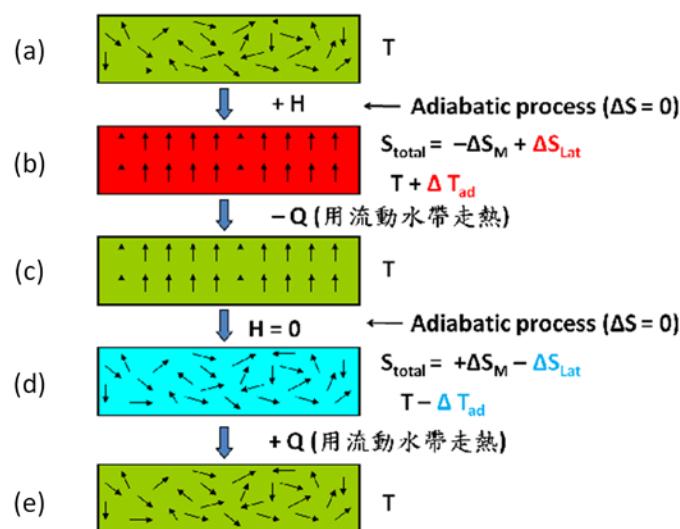


圖 13 磁卡材料降溫原理示意圖。

其主要限制為

- (1) 必須提高材料的居里溫度至室溫應用
- (2) 需要提高單次相變時產生的溫度變化以提高製冷速度
- (3) 提升熱交換速度，增加製冷效率

主題：循環綠色材料簡介

作者：因敏綸、胡斯瑋、曹恆光

(國立中央大學化材系)

一、循環經濟

地球目前面臨人口急速膨脹、天然資源有限、且全球逐漸暖化的情況下，造成污染遽增，天然資源快速消耗且分配不均的問題。在人類歷史中如遇資源缺乏或為了經濟利益，也曾將廢棄物回收再使用或製造產品，已有循環再利用的觀念[1]。1966年美國經濟學家鮑爾丁（K. E. Boulding）於其論文中提出資源循環再利用的理念[2]，說明地球是自給自足的生態系統，就像孤獨飛行在宇宙中的太空船，需以「不耗盡資源又不污染環境」的經濟形式，以解決環境污染和資源耗損的問題。1990年英國環境經濟學者皮爾斯和圖奈（D. W. Pearce & R. K. Turner）於書中首次提出「循環經濟(circular economy)」一詞[3]，其概念是依據永續發展的原則，建立資源管理的架構。

現行大多數國家的經濟仍採「線性經濟(linear economy)」的做法(如圖 1)，即資源生產成產品，使用後則丟棄的情況，近年來的困境使得循環經濟已成為國際熱門議題。循環經濟是將經濟活動變成一個回饋式的流程(如圖 2)，可以把物質和能源在循環中合理且持久的被利用，甚至對生態自然環境的影響也能降到最低的程度。



圖 1 線性經濟流程



圖 2 循環經濟流程

（圖片來源：科學發展 543 期，2018 年 3 月）

循環經濟透過三大原則(3R)實施：減量化(Reduce)、再利用(Reuse)、與再循環(Recycle)。目前更發展出 5R，加入了再設計(Redesign)和再修復(Repair)的概念。

1. 減量化(Reduce)：減少進入生產和消費過程中的物質與能源。
2. 再利用(Reuse)：拆解使用過產品，將可再利用的零件組合再度成為產品。
3. 再循環(Recycle)：將廢棄物循環進入體系中，變成資源再次利用。
4. 再設計(Redesign)：從源頭改善，重新設計生產流程或產品，追求零廢棄。
5. 再修復(Repair)：產品損壞不是直接丟棄，而是透過修復可再被利用。

以歐洲已實行循環經濟的國家荷蘭及英國為例，不僅增加就業機會和產值規模，也避免上億噸材料的成本浪費。若持續發展循環經濟，加上科技進步，每年資源生產力可持續增加，並有效提升未來的經濟效益、環境效益、及資源供給穩定性等。

台灣原本就缺乏天然資源，大多材料與能源甚至食物皆須仰賴進口。過去的經濟也是呈現「製造→生產→廢棄」的模式，帶來環境汙染與資源不足的窘境。如何引進綠色永續的製程，使廢棄物或製程副材料再次回到循環流程當中；使用可循環再利用資源或綠色材料等方式，達到廢棄物減量且資源有效使用的經濟環境，是台灣刻不容緩且須積極推動的議題。

二、循環綠色材料

綠色材料(Green Material)的概念是在 1988 年第一屆國際材料會議上首次被提出。對於綠色材料、綠色產品、或綠色產業，「綠色」是指其對環境有貢獻，並具有持續發展的可能性和可行性。在 1990 年，日本學者山本良一亦提出「環境相容生態材料(Eco-material)」的概念，它具有最小環境負擔和最大再生利用能力的材料。這些概念不僅是國際間材料研究的趨勢，也是期望邁向地球永續發展的前提下出來，與發展循環經濟不謀而合。在 1992 年，聯合國在巴西里約熱內盧召開地球高峰會議(Earth Summit)通過《21 世紀議程》，強調各行業發展的

前提應以不破壞生態的環境保護為主，實現「可永續發展(Sustainable development)」之目標。同年的國際材料會議中，更進一步針對綠色材料提出定義：在原料的採取、產品的製造、應用的過程、和使用之後的再生利用循環中，對地球環境負荷最小、對人類身體健康無害的材料。現在綠色材料已成為材料研究的熱門項目，不止是開發高性能、低能耗、低污染的新材料，也對傳統材料的性質或製程進行改善；此外，也研發廢棄資源有效再利用，使其可循環再生[4]。

綠色資源的一般特點是消耗的資源和能源少，對生態和環境污染小，透過從材料製造、副產物使用、廢棄物利用的整個過程，都會與生態環境相互協調。綠色資源範圍很廣，包含乾淨的能源(如太陽能、風能、潮汐能等)和綠色的材料。與日常生活最息息相關的綠色材料是應用於綠建築的建材(綠建材)。與人類活動密切相關的建築物是一種高耗能且易破壞生態的產物，所以鼓勵綠建築是降低人類對環境造成衝擊的方法之一。建築材料在製造過程中為了性能考量，經常添加各種化學物質以達硬化、膠合、及防腐等作用。但房屋裝修完成後，這些化學物質隨著時間和溫度變化大量地逸散於空氣中影響環境品質。故建築採用綠色材料的優點有[5]：

1. 減少生態負荷：若以生態材料取代化學合成材料，可減少生態負荷與能源消耗。

2. 維護安全健康：使用具低揮發性有機物的建材或生態材料，可減免化學合成材之危害。
3. 可回收再使用：可減少材料製程所需耗費的能源和資源。

目前人類正努力從「線性經濟」朝向完美的「循環經濟」轉型，過度階段的努力目標是「再利用經濟」，三者之比較如圖 3 所示。在「再利用經濟」與「循環經濟」中，循環材料(recyclable material)的發展與使用扮演關鍵角色，即如何在使用後可重複再利用，並減少或不產出廢棄物。發展循環經濟的關鍵之一是研究發展出可反覆利用的循環綠色材料，從源頭就開始考量和設計材料及其產品的循環使用；除了選擇材料特性外，也應考量回收後可再用於其他產品的製造。此外，須思考簡單的回收方式、最少的能量製造，且再生的成本不高，才能符合循環經濟的原則。

目前台灣正積極研發循環綠色材料，針對工、農、林、漁、牧等各產業於製造、使用、和廢棄等各階段，發展出可循環再使用的材料，冀望建立循環經濟系統，減少對生態環境污染。

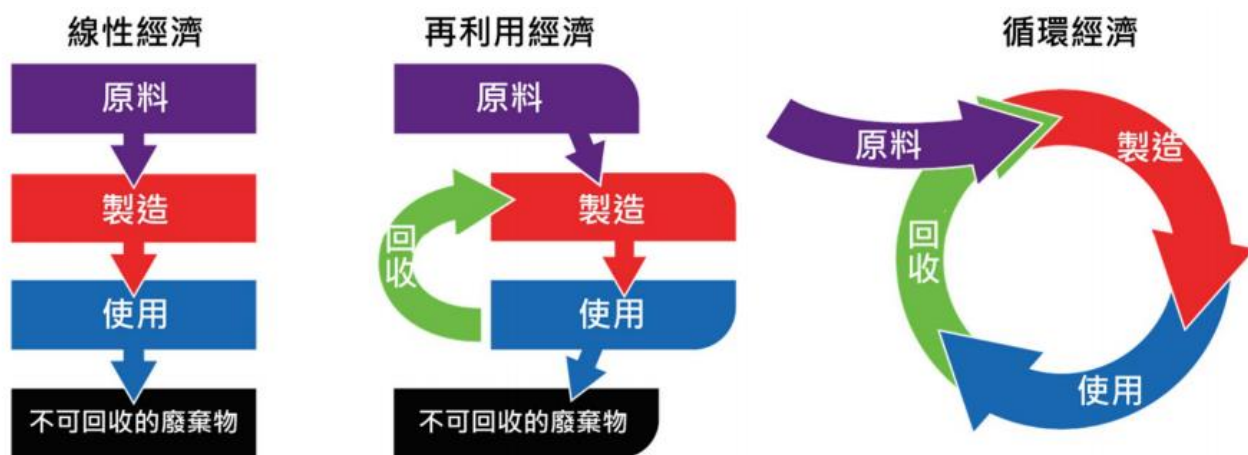


圖 3 各種經濟體系下材料使用的流程

(圖片來源：行政院/推動循環經濟_廢棄物資源化

<https://www.ey.gov.tw/Page/448DE008087A1971/e1c153bb-9275-4581-b1e9-493b63bb692e>)

三、廢棄資源再利用

目前廢棄物的種類繁多，包含一般民生生活或工、農、林、漁、牧各業等廢棄物。依照原本經濟模式，廢棄物丟棄後大多會掩埋或焚燒，造成資源浪費且增加環境污染。但根據循環經濟的理念，廢棄物其實是「錯置的資源」。循環綠色材料的概念便是如何透過研發技術，將廢棄物改變成可再使用的原料，或循環利用生產出高附加價值的產品。以下針對民生廢棄物、工業廢棄物、和農業廢棄物等循環材料的再利用詳細介紹。

3-1 民生廢棄物的再利用

近年來由於智慧型手機、筆記型電腦等 3C 產品的興起，帶動了液晶觸控面板的大量使用。但是隨著技術與潮流的快速演進，電子產品的款式每年皆推陳出新，導致電子產品的淘汰數量和廢棄物急遽地增長，逐漸成為文明世代的一

個環境難題。2016 年據統計，台灣平均每人擁有的手機已達 5.41 支[6]。生產電子產品除了大量消耗稀有天然資源(金、銀、銅、鐵、錫、鎂、鈷、鋁等)，連帶產生出大量廢棄電子產品的回收問題。這些電子廢棄物(如行動電話或個人電腦)若處理不當，產品中的有害物質將滲入土壤或河川，甚至引發空汙等環境危害。除此之外，工廠的不良品更是佔電子廢棄物之大宗。據環保署統計，2014 年所報廢的液晶面板有 5,900 公噸。由於液晶面板內的玻璃皆經過特殊處理，無法像一般玻璃經由一般回收商回收處理，如何解決此逐年累積造成的環境沉重負擔，將是循環經濟的重要課題。以下將舉一例說明民生廢棄物再利用製成的循環材料。

◆ 廢棄液晶面板與聚苯乙烯(polystyrene, PS)結合之塑木材料

高分子塑木材料常作為景觀用實木建材的替代品，減低對林業資源的過量消耗。而且其低吸水性與良好的抗腐蝕特性，可免去傳統木材設施需額外使用防腐劑及護木漆的問題。不論在市區、戶外、山區或水邊等地區，皆適合使用其來替代實木建材。目前學界研發出將廢棄液晶面板回收後，分離出玻璃基板並研磨成粉末。接著再與木粉、添加劑、偶合劑以及 PS 高分子溶液混合，經過混煉造粒（混合後製成顆粒）與射出成型（液態高分子擠壓形成固定形狀的固體）技術即可製備出新型塑木材料。與傳統 PS 塑木材料相比，添加液晶面板粉末後的塑木材料拉伸強度、耐衝擊性、以及熱穩定性皆可獲得相當程度的上升(拉

伸強度上升約 6%、耐衝擊強度上升約 9%、熱變型溫度提升約 2 度)。顯示添加循環材料後，產品具備更好的性能，又可減輕廢棄液晶螢幕對於環境之破壞[7]。



圖 3 綠塑木地板

(圖片來源：<http://news.ltn.com.tw/news/life/paper/364357>)

3-2 工業廢棄物的再利用

台灣發展工業與高科技產業已久，但當中如製程鋼鐵冶煉、能源火力發電、廢棄物焚燒等皆會產出固體副產物，如集塵灰或礦泥等，統稱為固雜物。而這些固雜物基於環保考量，需適當的去化處理。以下將舉一例說明工業廢棄物再利用製成的循環材料。

◆ 燃煤發電廠內「飛灰」之高值化

台灣火力發電占總體發電量近八成，其中燃煤又占了 35%左右，比例相當可觀。發電廠通常會裝置空污防制設備收集質輕的不燃物與少量的未燃碳，此即是俗稱的「燃煤飛灰 (coal fly ash)」。除了將其埋入土壤的處理方法外，近年研究發現飛灰也可應用為其他工程材料，如混入瀝青或混凝土等方式來處理(圖 4)。

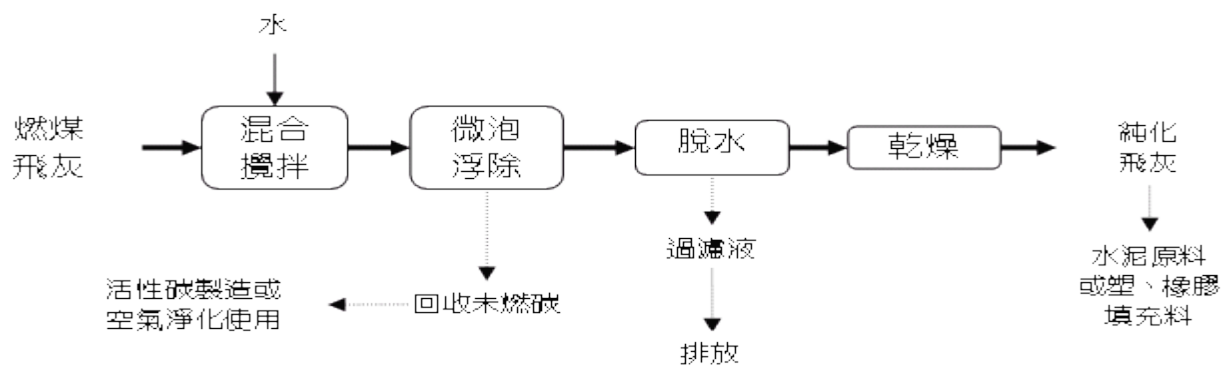


圖 4 飛灰資源化流程

(圖片來源：<https://riw.tgpf.org.tw/Tech/more?id=130>)

混凝土乃是常見的建築材料，主要是水泥漿體（水泥、水）和粒料（砂子、石頭等）混合後產生水化反應（hydration reaction）。依混合的成份和比例不同，所生成的產物（混凝土）固結後的性質與強度等特性也會不同。水泥的種類繁多，按礦物組成有矽酸鹽水泥、鋁酸鹽水泥、硫鋁酸鹽水泥、氟鋁酸鹽水泥、鐵鋁酸鹽水泥以及少熟料或無熟料水泥等。目前常用的卜作嵐水泥(Pozzolanic cement)則是矽酸鹽水泥。卜作嵐材料主要有飛灰、爐石、和矽灰，成份包含了二氧化矽、氧化鐵、氧化鋁、氧化鈣等[8,9]。

飛灰質輕，大部分是表面光滑的中空球狀，其主要成份為矽、鐵與鈣之氧化物。飛灰可與水泥漿體中之氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)反應，產生晶狀的鈣鋁鹽類及低密度的鈣矽膠體。因此，混凝土中的孔隙逐漸被飛灰球體膠結而填充，大幅提高了混凝土的骨材介面鍵結強度與緻密度、減少混凝土的透水性、並增加了混凝土的抗侵蝕能力與耐久性，可應用在壩體建造或是港灣等需要抗海水或鹽類侵蝕的工程。同時亦降低水泥的成本，達到極高的利用價值。雖然製造水泥

會產生相當高的二氧化碳排放（生產一噸水泥約排放一噸的二氧化碳），但透過循環材料再利用燃煤工業的副產物飛灰，可達到節能減碳之效，並同時增加工程材料性能[10,11]。

3-3 農業廢棄物的再利用

農業廢棄物是生質廢棄物，包含穀類、蔬果、及植物秸桿等。稻殼約佔一般米重量的 20%，為穀場加工的副產品，因為體積龐大導致處理困難。廢棄稻殼的產出量在台灣農業佔有相當大的比例，根據 104 年農委會提供資料，稻穀之年產量約為 25 萬噸，為主要的農業廢棄物之一。目前這些廢棄稻殼大多當作堆肥、燃燒或是傾倒於河川中，造成環境汙染。若能將這些廢棄稻殼回收再利用，或經過特定程序再製以獲得高附加價值的產品，將能有效減低對環境的危害且又兼顧經濟效益。以下將舉一例說明農業廢棄物再利用製成的循環材料。

◆ 聚氨酯(polyurethane, PU)混摻稻殼生成之可分解高分子材料

隨著工業發展，複合材料已成趨勢。將廢棄稻殼加入聚氨酯等材料中，賦予材料本身生物可分解的特性，並提供更佳的機械性質，將可達成廢棄物的循環利用。聚氨酯在日常生活中應用廣泛，從一般家庭的床墊、沙發，體育行業的軟墊地板、運動鞋，到冷凍儲藏設備的絕熱材料，皆可看到其蹤跡。近年來，隨著原物料價格的增加與資源日益減少，複合材料的需求逐年增加，所以此研究發展之方向期望能有效降低環境之影響。製備方式是先以聚酯型和聚醚型之

二元醇以**聚合**反應製備出聚氨酯之預聚體，再與環氧樹脂反應生成聚氨酯/環氧樹脂交聯高分子，最後混入稻穀粉末(50~70 wt%)，利用機械攪拌的方式進行快速攪拌使其混合均勻後，將其倒入模具進行射出成型即可製備出新型的綠色 PU 複材。根據稻穀所具備之高韌性以及生物可裂解特性，可使新型 PU 基材有更高的機械強度與環境友善性。

四、再生資源的利用

在發展綠色化學品（材料）的過程中，採用『可再生的原料取代消耗型原料』為一重要的發展策略。地球上自然資源可分成可再生(Renewable)和不可再生(Non-renewable)資源，再生資源為永續資源，它們的產生速率超越人類的消耗速率，包括海水、二氧化碳循環、及生物型資源等。而所謂的可再生原料源自於地球上的可再生資源，其特點為「可被回收再利用」、「產生速率大於消耗速率」、「製造過程中不會消耗非再生資源」、以及「製造過程中不會破壞環境平衡」等特色，由生物型資源衍生得到的生物高分子、木頭、或玻璃等皆屬為可再生材料，**也是可積極發展的循環綠色材料之一**。以下將就海水及二氧化碳的利用作說明。

4-1 海水淡化

海洋擁有地球上最豐富的資源，也是取之不盡、用之不竭的水資源。地球

上的水約 97% 是海水，淡水則只占 3%，且有大部分的淡水以冰河形式存在；實際上人類可利用的淡水資源只占全球水資源總量的 0.26%，因此開發海洋產業成了各國努力的目標。台灣四面環海，海岸線綿長，東臨世界最大洋區太平洋，是非常適合開發海洋資源的地理位置。而海水淡化的構想早在 400 多年前就有人提出，隨著水資源匱乏的危機加劇，海水淡化技術迅速發展，使得更多國家加入開發海水淡化產業。其中海水淡化在中東國家地區相當普遍，如沙特、以色列等國家有 70% 的淡水資源皆來自海水淡化，且美國、日本等發達國家也相繼發展海水淡化技術，全球的海水淡化規模以每年 10% 以上的速度成長，是解決水資源危機的一大途徑。

早在 50 幾年前海水淡化技術就已經開始應用在工業上。近期，根據不同的狀況已經發展出不同的淡化技術，主要分為蒸發法和薄膜法兩大類；其中蒸發法又可細分為多效蒸發法、多級閃化法、及蒸氣壓縮法三種；而薄膜法則有逆滲透法和電透析法兩種。在全世界的淡化應用以逆滲透法和多級閃化法為目前海水淡化技術的主流方法。逆滲透法利用只允許溶劑通過但不允許溶質通過的半透膜，將海水與淡水分開，一側為海水一側為淡水，此時在海水一側施加一大於海水滲透壓的壓力，海水中純水就會反滲透到淡水測中，利用此一原理獲得淡水。而多級閃化法則分為兩個部分，一個部分是加熱區，用來加熱進料海水，通常使用蒸氣做熱源。另一部分則是閃化區，將加熱到一定溫度的海水引

到閃化區，此時閃化區內的壓力調控在低於熱海水所對應的飽和蒸汽壓之下，如此一來，海水一進入閃化區就會迅速的部分氣化，而汽化所產生的蒸汽冷凝後得到的冷凝水即是淡水。多級閃化法就是利用這一原理，使熱海水依序流入數個壓力漸低的閃化區，逐級蒸發並降溫，直到溫度接近天然海水。

4-2 深層海水中礦物質與有機小分子之利用

台灣四面環海為典型的海島國家，台灣東岸瀕臨太平洋具有天然陡峭的海床結構，在地理條件上具有海岸陸棚狹窄、深度落差大的先天優勢，離岸不到 5 公里其海底深度即可達 1000 公尺以上，加上由於佈管取水容易且水質優良，具有汲取海洋深層水資源的絕佳地理條件，被國際公認為全世界發展深層海水利用產業最具潛力的地區之一。根據中華徵信之估計，深層海水產業在水產養殖及飲料業的應用上，每年可創造約新台幣 20 億元的淨產值。若可將深層海水產業多元化且全球化發展，進一步延伸出多個觸角如：健康服務、生技製藥、化妝產品、及休閒觀光等，其產值甚至可高達 848 億元。

深層海水被譽為「二十一世紀的藍金」，廣義地來說，其指深度大於二百公尺的海水(如圖 5 所示)。在這個深度下，除了光線無法到達且未與大氣接觸外，亦較少受到人類地表環境污染之威脅。因此長年保持在低溫，具有豐富的營養鹽、潔淨及成份穩定之優點。此外，地球上 70 % 是海洋，而其中深層海水就佔

93 %，且海水持續性地處於被利用與補充礦物質的循環，為永續再生之寶貴資源。

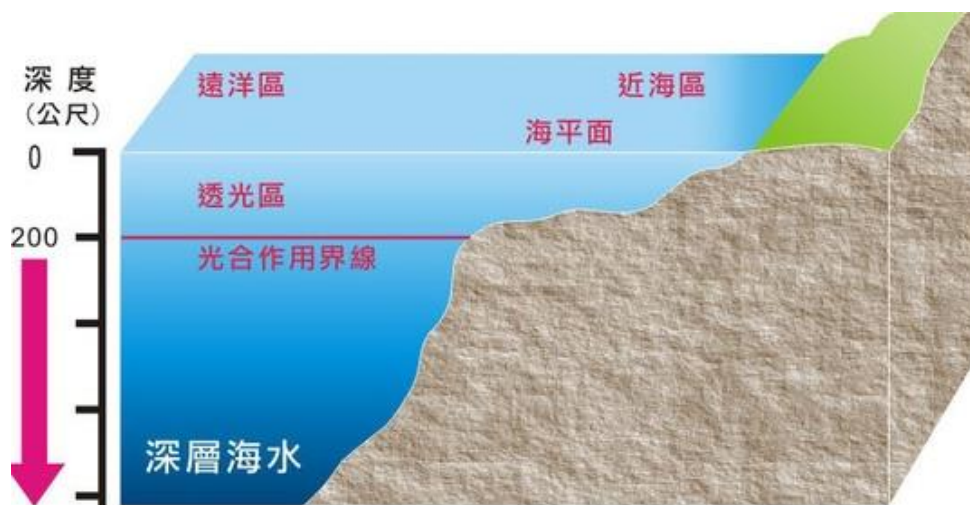


圖 5 深層海水示意圖

(圖片來源：<https://www.twdowa.org/281452365228023277002345032681332872930524615.html>)

深層海水之礦物質組成與人體血液中的比例極為相似，為含有 90 多種天然礦物質微量元素(鎂、鉀、鈉、鈣、鋰、硒、矽、鉬、鋇、鋅、銅、鐵等)的寶貴水資源，均是人類每日營養攝取中不可或缺的元素，為構成人體組織與維持機能代謝的重要角色。然而，為了維持身體各項機能的健康運作，人體裡各種礦物質的含量需達成微妙的生理平衡，過多攝取或缺乏特定元素皆會導致生理機能異常。因此，為了提升深層海水的附加價值並擴展其應用範圍，分離或調控深層海水中的礦物質組成是必須的。例如：人體中較為缺乏的元素如鈣、鎂及鉀離子等需要保存下來，而容易過量的鈉與硫酸根離子則需去除。因此一套完整且合適的物理性分離調控系統變成了深層海水資源產業的關鍵技術。

深層海水應用範圍囊括了漁業養殖、保健食品、溫差發電等等。除了原水

利用及無機礦物質提取分離等相關應用，為了因應近年來銀髮長照及養生保健等高附加價值的市場需求，研發重心開始逐步轉移到了深層海水有機小分子萃取及海洋療法等生醫領域。台灣政府投入資源於宜蘭、花蓮、以及台東建立科技園區推動深層海水資源的利用已逾十年。而許多民間的水資源生技業亦自行投資並開發深層海水於水產養殖、飲用水與化妝品的應用。除此之外，亦有多家中小型企業利用自行研發各種具有獨特機能性的客製化產品，已可窺見深層海水產業鏈之雛形。

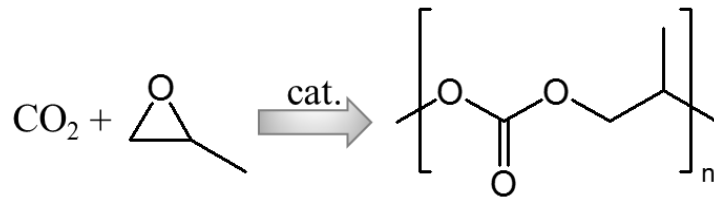
4-3 二氧化碳合成聚碳酸酯(polycarbonate, PC)

二氧化碳為京都議定書中造成地球溫室效應的重要氣體之一，若大氣中二氧化碳含量過多，將使溫室效應的情況加劇。而目前隨著各國工業、科技的發展與人類的過度開發，二氧化碳的排放已經對全球的自然生態與社會經濟帶來相當不利的影響，且未來的氣候變化將會對人類的生存造成巨大的威脅。因此，思考如何減少二氧化碳排放且回收再利用成為了各國的當務之急，若能使用合適的方法以二氧化碳作為工業生產所需的原料，大量消耗二氧化碳，將會是減緩溫室效應的一大助力。

利用二氧化碳合成聚碳酸酯的製程，其合成方法因無毒、不可燃、易操作且二氧化碳便宜，近年受到許多研究學者關注，主要分為開環法、催化法及直接生成法。

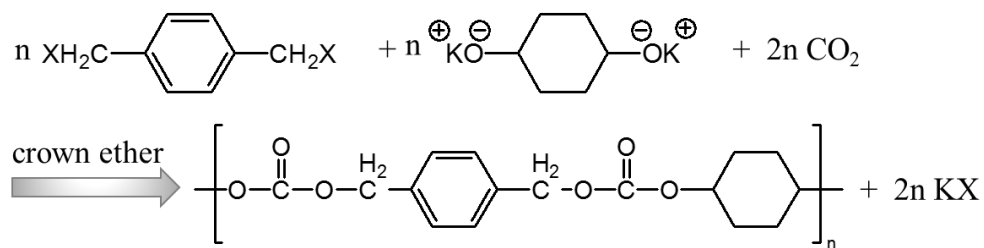
1. 開環法

二氧化碳與環氧化物進行開環聚合反應生成聚碳酸酯。而此反應通常會使用具有較高活性的金屬觸媒如鋅、鋁、稀土金屬等，此方法的發展最早，目前也已經開始發展至初步工業化的階段，美日中韓已可達年產量約 2.5 萬噸。其反應流程如下圖所示。



2. 催化法

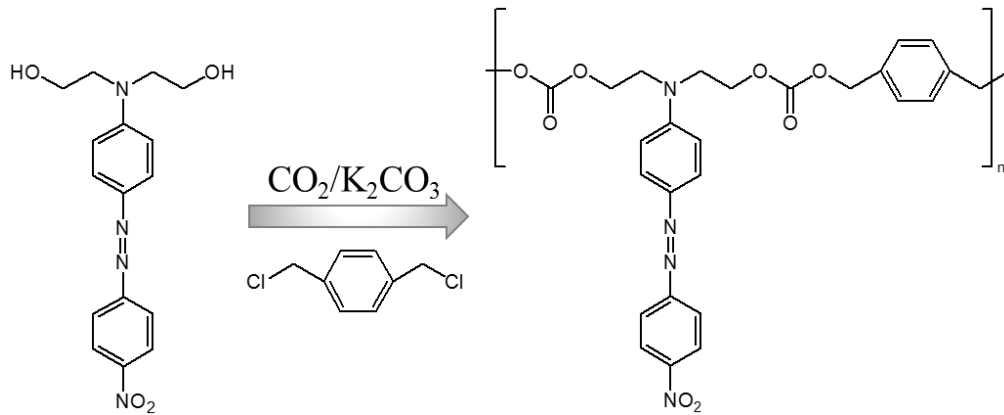
藉由加入冠醚 (crown ether)，包覆 1,4-二醇鉀-環己烷 (potassium cyclohexane-1,4-bis(olate)) 中的鉀金屬離子，促進離子對解離，使其形成反應性更高的親核劑 (nucleophile)，與二氧化碳及 1,4-二(鹵甲基)苯 (p-xylylene dihalide) 進行聚合反應形成聚碳酸酯。其反應流程如下圖所示。



3. 直接合成法

將含二元醇 (diols) 與二鹵化物 (dihalide) 官能基的起始物，與碳酸鉀 (Potassium carbonate) 在常壓下加熱至 80°C，且攪拌反應 24 小時便能得到聚碳酸

酯。過程不須催化劑也不需加壓，可大幅降低反應的複雜性，唯過程中可能產生醚類副產物。其反應流程如下圖所示。



五、結論

台灣過去「製造→生產→廢棄」的經濟模式，帶來環境汙染與資源不足的窘境。近年來，許多國家與企業積極依據『循環經濟』的創新思維，透過資源的妥善循環，同時滿足社會的需求，帶動經濟發展，並保護環境。循環經濟能以廢棄物減量與循環方式調整資源供給，善用經濟體中的資源潛力，再有效回饋產線，可同時滿足經濟的生產誘因，並建構市場上的循環經濟環境，已儼然成為國際熱門議題。

依據循環經濟之概念，我國政府提出創新產業重點發展項目之「新材料循環」提出規劃，**循環綠色材料的研發乃是循環經濟是否能落實的重要推手之一。**

目前台灣產業界也正發展**循環綠色材料**，將廢棄資源和再生資源**透過前瞻技術轉化成高價值的材料**，包含高值材料及燃料，但主要問題仍在於投資回收困難

以及市場對於循環綠色材料使用的接受度。針對台灣工業體系正面臨「高性能、低耗能、無毒性、零廢棄」的全球競爭挑戰，未來台灣應積極匯集產官學研各界資源，研發前瞻技術、養成跨域人才，加速產業轉型升級，追求國家永續發展[12]。而身為消費者的我們，亦可從改變觀念開始，如妥善回收廢棄物、使用循環綠色材料所製成的商品等，使我們的社會逐漸進入永續發展的循環經濟。

參考資料：

[1]資源回收, 維基百科, 網址：

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%B3%87%E6%BA%90%E5%9B%9E%E6%94%B6>

[2] K. E. Boulding, 1966, The Economics of the Coming Spaceship Earth., Environmental Quality in a Growing Economy, pp. 3-14.

[3] D. W. Pearce, R. K. Turner, 1989, Economics of Natural Resources and the Environment, Johns Hopkins University Press.

[4]陳興華, 2007, 環境相容生態材料之發展現況與前景, 工業材料雜誌, 251 期, p59-67.

[5]內政部建築研究所, 綠建材標章, 網址：<https://www.abri.gov.tw/tw/mark/2>

[6]綠色和平, 新機光環不再 民眾希望延長手機使用壽命, 網址：<http://www.greenpeace.org/taiwan/zh/press/releases/toxics/2016/global-mobile-survey/>, 2016/08/15

[7]自由時報林曉雲，廢棄 LCD 摻獨家配方 變綠塑木地板，網址：

<http://news.ltn.com.tw/news/life/paper/364357>, 2010/01/07

[8]水泥，維基百科，網址：

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B0%B4%E6%B3%A5>

[9]波特蘭水泥，維基百科，網址：

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B3%A2%E7%89%B9%E8%98%AD%E6%B0%B4%E6%B3%A5>

[10]公共工程飛灰混凝土使用手冊，第二章 飛灰，公共工程委員會

[11]國立臺灣大學土木工程學研究所王又德, 2014, 取代水泥的永續材料 (飛灰), 高瞻自然科學教學資源平台, 網址：

<http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=54661>

[12]行政院，從線性經濟轉型循環經濟 創造產業發展新動力，網址：

<https://www.ey.gov.tw/Page/9277F759E41CCD91/8f3cca7c-8a61-42bd-a828-b58ffe4e9208>