

奈米孔洞材料之物理吸脫附分析

Physical Sorption Characterization of Nanoporous Materials

楊家銘

Chia-Min Yang

奈米孔洞材料在各應用領域之重要性與日俱增，而氣體吸脫附分析儀是對於此類材料之孔洞特性鑑定方法中最普遍的技術。配合適當之數據分析，此技術可用來分析各種不同孔徑大小(從 0.5 奈米至 100 奈米)之奈米孔洞材料。本文針對氣體吸脫附分析技術之原理與測量方式進行介紹，另外亦闡明幾種常用以計算孔面積、孔徑大小與微孔量等孔洞特性之數據分析方法。

Nanoporous materials have become more important in various application fields. For the pore characterization, gas physical sorption analysis is a popular and powerful tool for materials with pore diameters ranging from 0.5 to 100 nm. In this article, the principle of sorption analysis and the sorption measurement have been shown. In addition, several analytical methods frequently used for the calculation of surface area, pore diameter and microporosity have also been introduced.

一、前言

無機孔洞材料由於具有高表面積與高熱穩定性，常被應用為氣體吸附催化劑或催化劑擔體。於 1990 年代初期，一種新形式的中孔洞二氧化矽材料由美國 Mobil Company 及日本研究群分別獨立研發而成。這些新穎的材料具有三度空間規則排列的孔洞結構及高表面積的特性，其孔徑可藉由合成條件之控制而調控於 2–30 奈米之間，故此類中孔洞材料又常被稱為奈米孔洞材料⁽¹⁾。此新形式孔洞材料中規則排列之奈米孔洞，對於奈米材料的製備而言，是絕佳的模板材料⁽²⁾。圖 1 比較許多適用於製備不同尺度奈米—微米材料之各種模板。奈米孔洞

材料亦可藉由不同的合成條件，製備成各種不同型態，如粉末、塊材、纖維及薄膜等等(圖 2)，此優

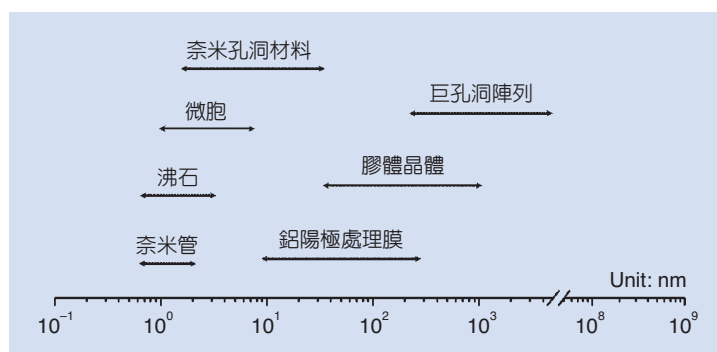


圖 1. 製備奈米與微米材料所用之不同模板的尺度比較。

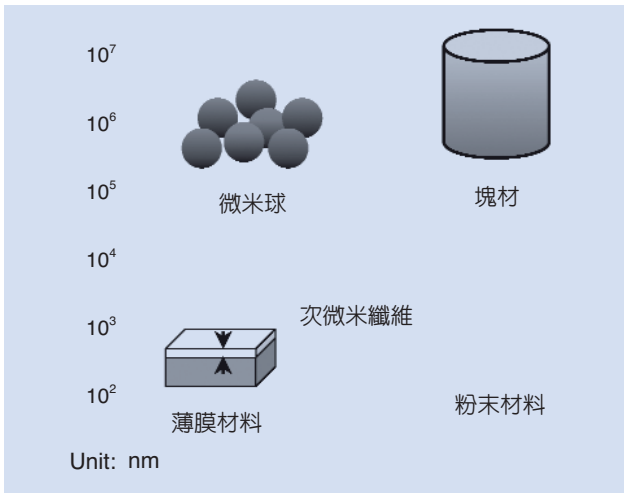


圖 2. 奈米孔洞材料之各種型態。

點更大大增加其為奈米材料模板的應用性。圖 3 為奈米孔洞材料 MCM-41 之 TEM 相片。另外，奈米孔洞材料的表面可經由適當的化學修飾反應，將各類官能基或功能性分子帶入其中⁽³⁾，這些功能化奈米孔洞材料除了已應用於傳統催化相關課題外，近年來許多研究更著重於將此類材料應用於先進的電子及光電產業中，例如疏水性奈米孔洞薄膜即被開發為半導體新製程中之超低介電材料⁽⁴⁾。

有鑑於奈米孔洞材料在各應用領域之重要性與日俱增，各種針對此類材料的鑑定技術亦隨之蓬勃發展。對於分析孔洞結構與特性而言，氣體物理吸脫附分析儀是最為普遍的方法之一，其原因在於此

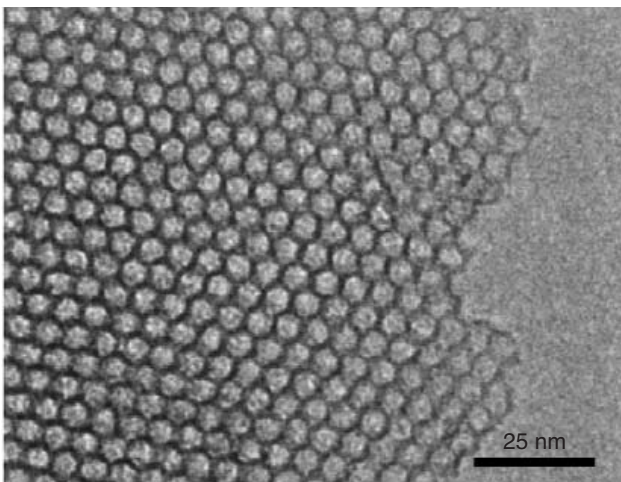


圖 3. 奈米孔洞二氧化矽 MCM-41 之 TEM 照片。

技術為非破壞性，操作上相對而言較方便且簡單，且此技術可用來分析各種不同孔徑大小 (從 0.5 奈米至 100 奈米) 之孔洞材料。若配合適當之數據分析，氣體吸脫附分析儀可提供許多關於奈米孔洞材料的資訊。本文即對此分析技術之原理、測量方式與常用之數據分析法進行介紹。

二、氣體吸脫附原理與吸脫附曲線⁽⁵⁾

氣體在固體上的吸附行為導因於氣體分子與固體表面間的凡得瓦作用力。在足夠低的溫度下 (通常在氣體正常沸點或低於此溫度)，氣體分子的吸附行為可利用一個兩相模型加以分析。所謂的兩相即為氣體的巨觀相 (bulk phase) 與吸附相 (adsorbed phase)，此吸附相可視為吸附分子的液相狀態，而吸附分子的多寡可由吸附重量或被吸附體積表示之。

以理想之圓柱狀奈米級孔道為例，其典型之氣體吸脫附曲線如圖 4 所示⁽⁶⁾。在較低相對壓力下，

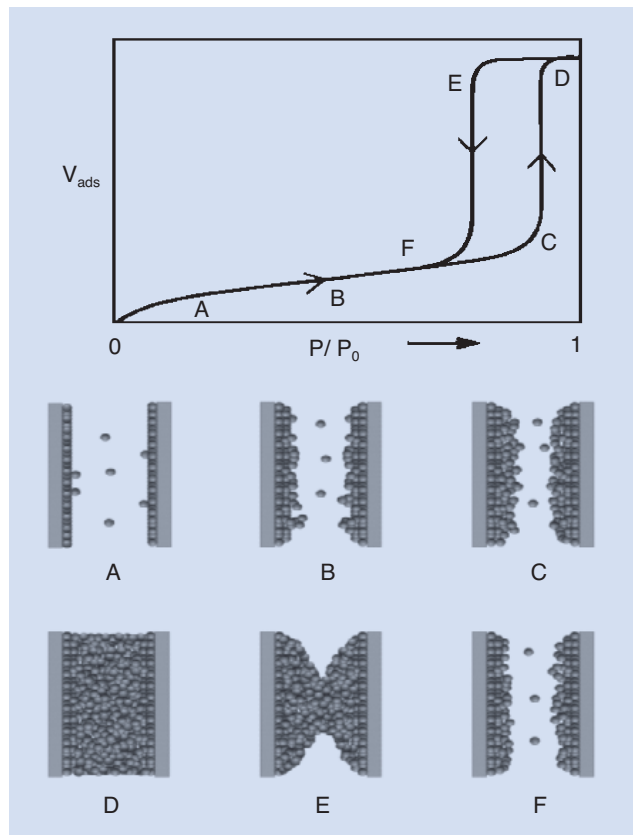


圖 4. 圓柱狀奈米孔道之吸脫附曲線與示意圖。

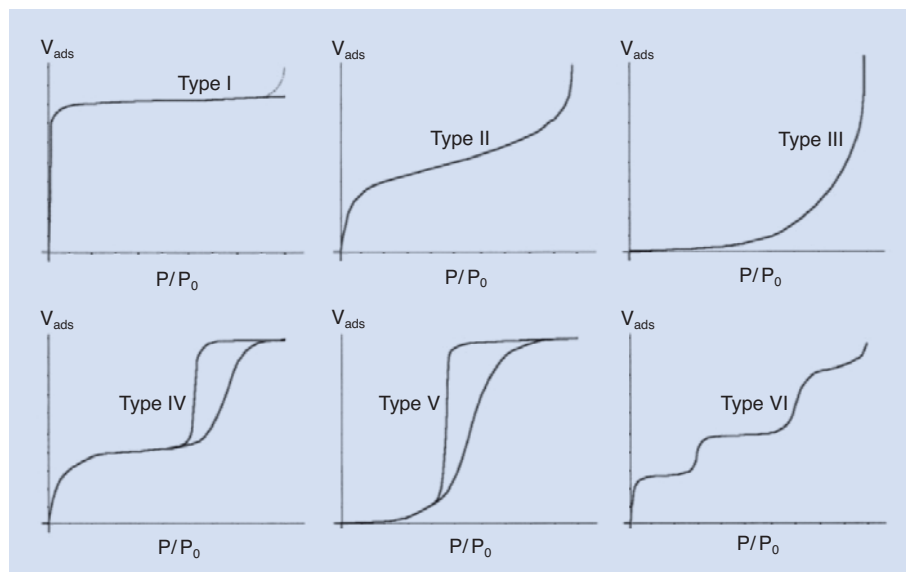


圖 5. 六種氣體吸附曲線型態示意圖。

此奈米孔道之吸附模式和一固體平面吸附十分類似。在完成了孔道表面的單層吸附後 (A) 氣體分子開始進行多層吸附 (B)，當吸附層達到一臨界厚度時 (C)，毛細管凝結現象即在孔道中發生 (即 C 到 D 之變化過程)。在奈米孔道完全填滿吸附分子的液體後，其吸附曲線即呈現一水平線。此時孔道內的液體表面呈現新月形凹面，而和巨觀氣相分隔 (如同在毛細管內的水表面狀態)。

當相對壓力逐漸降低時，液態吸附分子開始逐漸脫附，但由於毛細管作用力的影響，初始脫附量不大。此情況持續直至相對壓力低於孔洞凝結壓力時 (E)，液體凹面後退而大量吸附分子再度氣化並離開孔道。脫附曲線在 F 處再度與吸附曲線重合，在此相對壓力下，孔洞壁上之多層吸附薄膜處於一種孔洞內蒸汽與巨觀氣相之平衡狀態。故在 F 和 A 之間的相對壓力範圍，吸附與脫附行為是可逆現象。

氣體吸附曲線的型態會隨著材料的孔徑結構、成分、溫度及吸附分子種類而有所不同 (如圖 5 所示)。大致上氣體吸附曲線可分為六種型態⁽⁵⁾：第一型為典型微孔材料之吸附曲線；第二型與第四型通常是無孔材料或孔徑較大之材料的吸附曲線模式；第三與第五型曲線發生於當吸附分子間親和力大於其與固體材料表面間作用力時之模式；而第六型為一結構近乎完美均勻的表面所造成之吸附曲線。對

於大部分奈米孔洞材料而言，其吸附曲線大多屬於第四型，而隨著材料中孔徑大小、孔洞之幾何形狀、孔洞表面之化學性質的不同，吸脫附曲線亦有不同之變化。

對於奈米孔洞材料的孔洞鑑定分析而言，正確的瞭解吸附分子之孔洞凝結現象是非常重要的，而此現象往往會反應在吸脫附曲線中的遲滯迴圈 (hysteresis loop)。遲滯迴圈的出現，除了與奈米孔洞材料之孔洞特性有關外，亦與其他因素如吸附分子之巨觀臨界溫度與吸附分析溫度等有直接的關係。本文僅針對遲滯迴圈型態與奈米孔洞材料孔洞特性之關連性進行探討。根據 IUPAC 之分類，遲滯迴圈依其型態可分為四態 (圖 6)。H₁ 型常為規則圓柱狀孔洞材料或由規則球狀體間孔隙所造成；而 H₂ 型遲滯迴圈的形成通常表示材料中的孔洞大小與形狀較不規則。H₃ 與 H₄ 型迴圈則通常導因於狹縫狀孔洞的存在⁽⁶⁾。

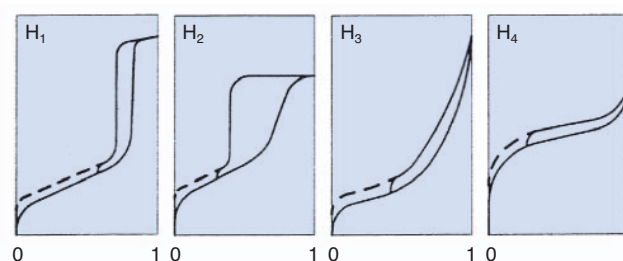


圖 6. 四種遲滯迴圈型態示意圖。

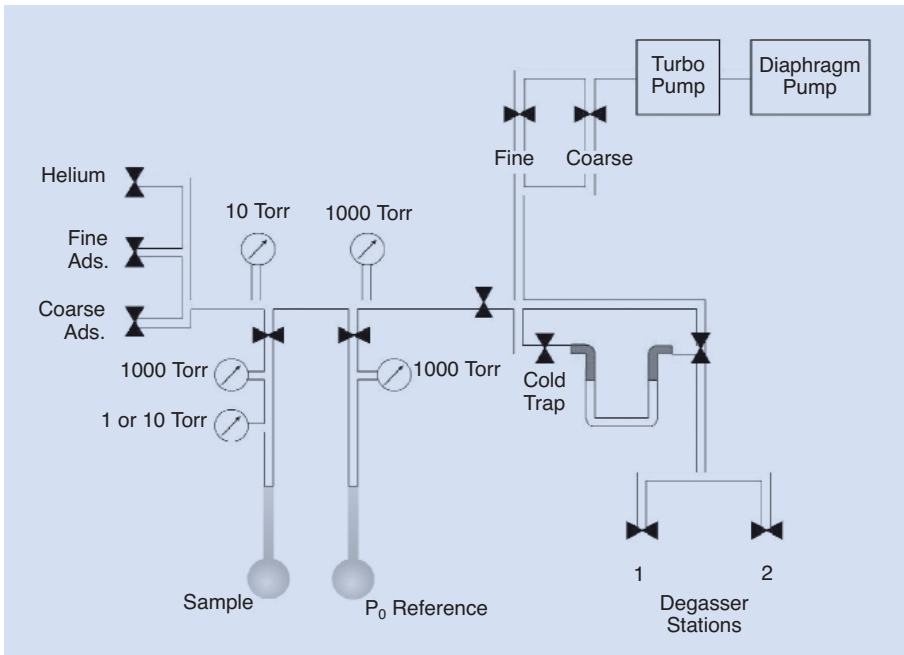


圖 7. 典型氣體吸脫附體積量測裝置圖。

三、氣體吸脫附量測

如前節中所述，氣體物理吸脫附的曲線型態可以反應出孔洞材料的孔洞性質，這些性質可經由對此曲線進一步的分析而得知。因此，氣體吸脫附量測的精確與否嚴重影響到後續分析結果。氣體吸脫附曲線是由許多量測點所組成，每個點在該相對壓力下待測樣品所吸附分子的量，此吸附量通常藉由量測相對應之被吸附氣體分子的體積而定。圖 7 為一典型氣體吸脫附體積量測裝置。一般最常用之分析氣體為氮氣，其他氣體如氫或氬則較少使用，而實驗常於液態氮溫度下操作，樣品在進行量測前必須進行去氣步驟（又稱為活化反應），樣品置於樣品管中，在真空狀態下加熱到適當溫度，如室溫到 300 °C，處理數小時，此步驟之目的在去除原吸附於樣品孔洞中之吸附分子，如水或其他有機分子，以避免干擾吸脫附量測。

活化後的樣品連接分析儀進行量測，飽和氣壓 (P_0) 由參考管測得，而在樣品受測前，樣品管內的自由空間體積 (free space volume) 可由導入氮氣求得，因氮氣在液態氮溫度下仍可視為一理想氣體，而可藉理想氣體方程式算出樣品管內的自由空間體積，接下來即可進行氮氣吸脫附實驗。

每一次由上游氮氣槽導入一定量氮氣，再連通至待測樣品，待系統壓力穩定，即吸脫附達到平衡後，由壓力變化量可計算出吸脫附之體積多寡，如此可得一實驗數據點。再逐步調升或調降相對壓力，重複前述之實驗步驟，即可得到完整之吸附曲線或脫附曲線。



圖 8. Quantachrome 公司之 Autosorb-1 物理吸脫附分析儀。

目前坊間氣體物理吸脫附分析儀主要來自 Micromeritics 與 Quantachrome 兩家公司。以 Quantachrome 公司之物理吸脫附分析儀 Autosorb-1 (圖 8) 為例，分析儀大致上可分為活化區與分析區兩區，使用者將樣品適當活化後，即可連接分析區的分析槽，在液態氮中進行量測，整個量測程序均以電腦設定並控制，而曲線之後續分析亦全部在電腦上進行。圖 9(a) 為所測得奈米孔洞二氧化矽 SBA-15 之吸脫附曲線。

四、吸脫附數據分析

奈米孔洞材料之氣體吸脫附實驗提供了樣品在不同相對壓力下吸脫附量的資訊，對這些實驗結果作進一步數據分析，即可推得該材料的孔洞性質，

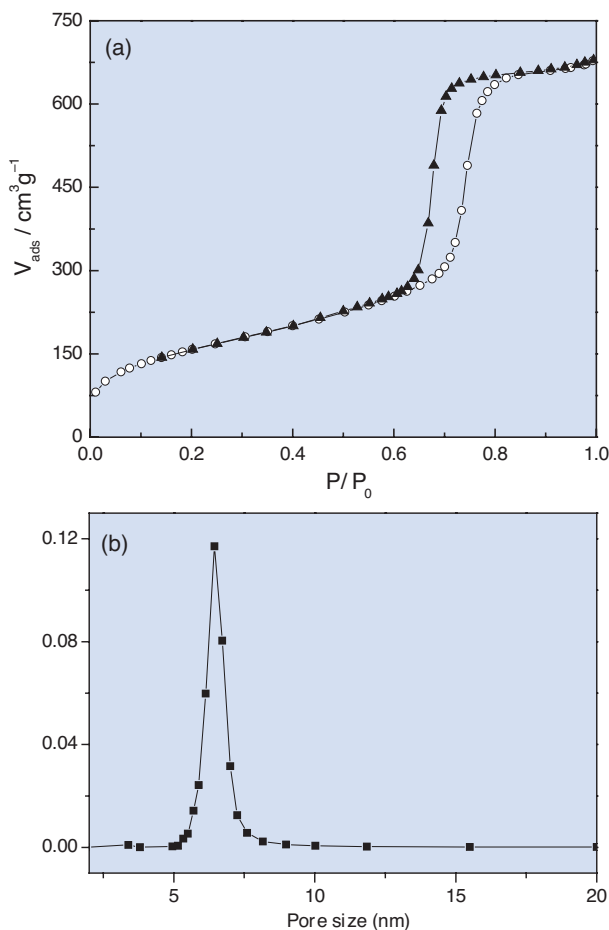


圖 9.(a) 二氧化矽 SBA-15 之吸脫附曲線，(b) 為利用 BJH 法分析所得之孔徑分布圖。

包括表面積、微孔量及奈米孔徑等等。以下就幾種常用的分析方法作介紹。

1. BET 法⁽⁵⁾

氣體吸附理論發展最早是由 Langmuir 提出，他假設氣態分子可經由碰撞吸附在固體表面，且至多僅能形成一層的吸附分子層，並推導出下列方程式：

$$V_a = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (1)$$

其中 V_a 為在壓力 P 下之吸附量， V_m 為將整個表面完全覆蓋一吸附分子單層所需的吸附量，而 b 為實驗常數。而後 Brunauer、Emmett 及 Teller 進一步提出另一假設，考慮到物理吸附可能發生之多層吸附模式，而推導出：

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

其中 P_0 為吸附分子的飽和氣壓， C 為與樣品材質有關之常數。此方程式可重組為：

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3)$$

因此，將等號左邊項對相對壓力作圖所得的直線之斜率與截距，即可用以進一步求得 C 與 V_m 。若假設吸附分子之平均截面積 (σ) 已知 (例如氮氣分子為 16.2 \AA^2)，則由 V_m 與 σ 即可算出樣品的表面積大小。此即所謂 BET 表面積計算法。

在實際分析奈米孔洞材料吸附曲線時，往往會發現依 BET 法作圖所得到的不是一直線，此乃導因自 BET 理論的偏差。但一般而言，在相對壓力值 0.05 至 0.3 範圍內可畫出一包含三個以上之數據點的直線 (圖 10)，即可用來估算樣品的孔洞表面積。

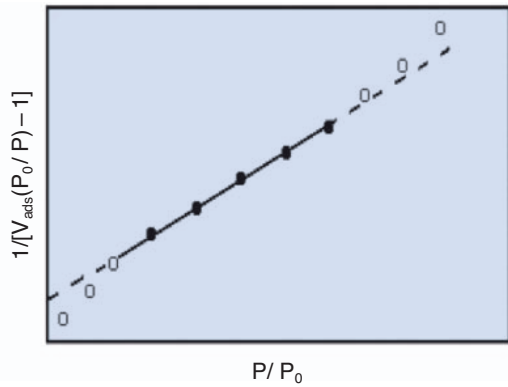


圖 10. BET 法作圖可得一直線區之示意圖。

2. t-圖法⁽⁵⁾

不同的吸附分子—吸附樣品系統均會量測出其特徵吸脫附曲線，同一類型的孔洞材料雖然孔洞表面積與孔洞體積會有所不同，但其吸脫附曲線與遲滯迴圈常會相似甚至屬於同一型態。若將這些曲線對圖形縱軸（即吸附體積）做正規化處理（normalization），則所有的曲線幾乎可完全重疊，這個現象便導致適用於不同類別孔洞材料之「標準吸脫附曲線」概念的產生。基於這個概念，許多不同的理論與分析方法被發展出來，應用於決定樣品孔洞中之微孔量、奈米孔洞存在與否等等，其中最常用的方法即所謂 t-圖（t-plot）法。t-圖法將樣品吸附曲線與一同材質之無孔洞標準樣品之吸附曲線作比較，進而估算在不同相對壓力下待測樣品孔洞中的吸附層數：

$$t = \frac{V_a}{V_m} t_i \quad (4)$$

其中 V_m 可由 BET 法求得，而 t_i 為吸附單層的厚度（氮氣之 t_i 值為 3.54 Å），若將 V_a 對 t 作圖，即為所謂的 t-圖。對奈米孔洞材料而言，若材料中無微孔的存在，則其 t-圖大致上與圖 11(a) 相似。t-圖中將成直線分布的數據點相連並外插至縱軸，此線之斜率為吸附體積與吸附層數的比值，亦即奈米孔洞之表面積，而此線的截距則代表材料中微孔的體積。舉例來說，若某奈米材料之 t-圖類似圖 11(b)，其外插直線的截距為正值，則表示此樣品中有微孔的存在。

3. BJH 法⁽⁵⁾

對於特定吸附分子而言，孔洞材料中的孔洞在一臨界凝結壓力（低於其飽和氣壓）時會被此分子填滿，此毛細管凝結現象中孔徑大小與臨界凝結壓力間的關係，可由凱文（Kelvin）方程式描述之：

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m} \quad (5)$$

其中 P^* 為臨界凝結壓力， γ 為凝結液體之表面張力， v 為凝結分子的莫耳體積， θ 為孔洞表面與凝結相間之接觸角， R 為理想氣體常數， T 為溫度，而 r_m 為有效孔洞半徑，亦即樣品孔洞半徑（ r_p ）與孔洞表面吸附層厚度（ t ）之差值：

$$r_m = r_p - t \quad (6)$$

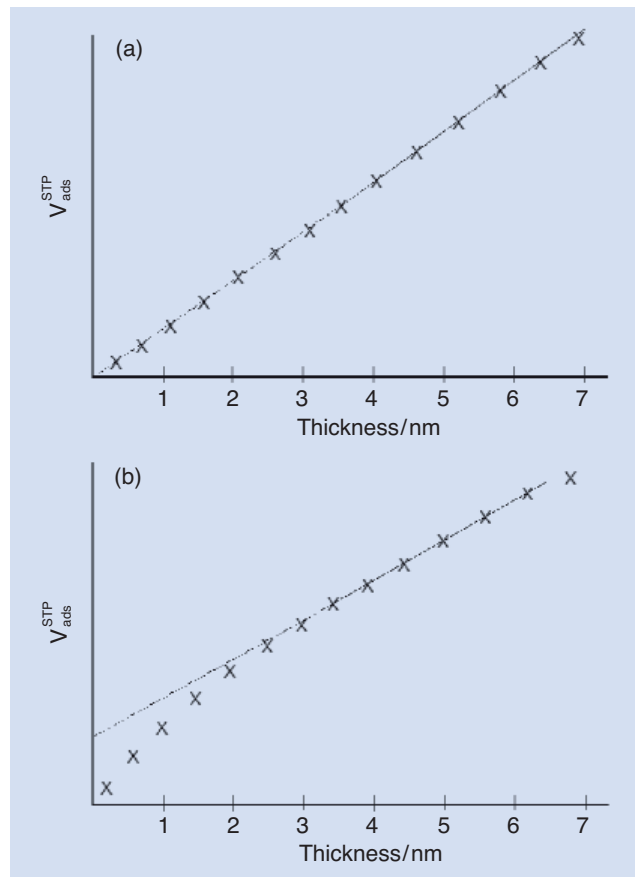


圖 11. (a) 純奈米孔洞材料與 (b) 具微孔之奈米孔洞材料之 t-圖。

若假設孔洞為均勻圓柱狀，且若在不同相對壓力下孔表面的平均吸附層厚度可由 t -圖或其他分析法求得，即可得到樣品之奈米級孔徑與孔徑分布。此法由 Barrett、Joyner 及 Halenda 提出，故稱為 BJH 法。此法可用以分析氣體吸附曲線或脫附曲線，但由於凱文方程式描述的是一平衡氣液相變狀態⁽⁶⁾，故一般是以樣品脫附曲線進行 BJH 分析法來估算孔徑大小分布，圖 9(b) 即為一範例。

五、奈米孔洞薄膜材料

奈米孔洞薄膜材料在許多先進科技領域中具有高度發展潛力，其孔洞性質的鑑定亦更形重要。一般的氮氣或氫氣物理吸脫附分析法適用於具有較大絕對表面積的樣品，大部分的奈米孔洞材料均屬此類樣品。然而，薄膜材料往往是被塗佈在矽晶片或玻璃等基板上，這些基板厚度遠遠大於薄膜的厚度 (0.1–1000 奈米)，也因此整個薄膜–基板複合體具有非常低的 (單位重量之) 表面積與孔洞體積，故具有高飽和蒸氣壓的氮氣與氫氣不適用於奈米孔洞薄膜材料的孔洞分析。相對地，氬氣具有低飽和蒸氣壓，故適合用於低表面積材料的分析⁽⁵⁾。一般的薄膜氬氣吸脫附實驗是在液態氮溫度 (77 K) 下進行，但此溫度遠低於氮氣的巨觀三相點溫度 (115.8 K)，在此溫度下，氮氣的吸脫附行為、氮氣相轉變現象與浸濕 (wetting) 行為仍不是非常清楚，故氬氣吸脫附實驗數據的解釋分析仍需進一步研究與探討。

六、結語

氣體物理吸脫附分析技術已被廣泛地應用於奈米孔洞材料的孔洞鑑定上。此技術具有操作簡單方便、非破壞性樣品前處理、可分析孔徑範圍大等優點，對於實驗所得數據點作適當之數據分析，例如本文所介紹之 BET 法、 t -圖法與 BJH 法，即可得到包括孔洞表面積、微孔量與孔徑分布等資訊。對於奈米薄膜材料的孔洞分析，氬氣為適當的吸附分子選擇，但此分析法仍有待進一步研究探討。

參考文獻

1. U. Ciesla and F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **27**, 131 (1999).
2. K. Moller and T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
3. C. M. Yang and K. J. Chao, *J. Chin. Chem. Soc.*, **49**, 883 (2002).
4. C. M. Yang, A. T. Cho, F. M. Pan, T. G. Tsai, and K. J. Chao, *Adv. Mater.*, **13**, 1099 (2001).
5. P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Norcross: Micromeritics, 53 (1997).
6. M. Lu, *Nanoporous Materials- Science and Engineering*, Imperial College Press, 317 (2004).

-
- 楊家銘先生為國立清華大學化學博士，現任國立清華大學化學研究所助理教授。
 - Chia-Min Yang received his Ph.D. in chemistry from National Tsing Hua University. He is currently an assistant professor in the Institute of Chemistry at National Tsing Hua University.