

多功能週期性奈米孔洞碳—二氧化鈦 複合材料之特性分析與應用

Characterization and Application of Multifunctional Highly Ordered Mesoporous Carbon-Titanium Dioxide Nanocomposites

黃俊賢、張珮怡、董瑞安

Chun-hsien Huang, Pei-yi Chang, Ruey-an Doong

孔洞結構材料的合成與應用在近年來受到廣泛的重視與發展，具有可調控的孔洞結構（表面積、孔洞大小、孔洞對稱性）以及不同組成分的材料陸續被提出，然而許多功能性中孔洞結構材料，如光電材料、電極材料及感測器材料等，卻受限為非晶型結構，而限制其在磁學、光學及電化學等儀器方面的發展與應用。許多專家學者致力於多成分及多功能性中孔洞結構複合材料的開發與應用，結合金屬或金屬氧化物來增加材料的新穎性與功能性。目前此類規則性中孔洞材料在各領域均展現出優越的應用特性，除具有規則型孔道與孔洞、高比表面積和孔洞體積的優點外，更因有連續可調控之孔洞大小與可進行表面官能基修飾等優點，不僅將分子篩由微孔洞擴展至中孔洞範圍，並可應用在藥物傳遞、催化反應、生物醫學以及鋰離子電池之電極材料上。本文將以碳—二氧化碳為例，介紹多功能週期性中孔洞材料的製備、特性鑑定所需儀器之原理與意義，同時討論此類結構性材料在環境與能源領域的可能應用。

The fabrication and application of porous materials have recently received considerable attention because of their tunable pore structures and versatile nanocomposites. However, the amorphous phase in functionalized mesoporous materials hampers the application of these materials in the fields of photoelectronics, electrochemistry and biosensors. Recently, several promising results related to the fabrication and characterization of multifunctional highly ordered mesoporous nanocomposites incorporating metals or metal oxides have been documented, which extend the possible application of these materials to drug delivery, biomedical sensing and lithium ion battery. In this text, the fabrication and characterization of highly ordered mesoporous nanocomposites will be introduced by using carbon-titanium oxide as an example. In addition, the use of this material as the sensing element for energy and environmental application will be discussed.

一、前言

依照國際純粹與應用化學聯合會 (IUPAC) 的規定，多孔材料根據其孔徑大小可以分為三類：孔徑小於 2 nm，稱為微孔 (microporous)；孔徑大於 50 nm，稱為大孔 (macroporous)；孔徑分布介於 2–50 nm，則稱為中孔或介孔 (mesoporous)。1992 年⁽¹⁾ Mobil 公司首先成功地利用 CTAB 陽離子型界面活性劑為結構導向劑，與無機寡聚體透過電荷匹配作用合成中孔洞材料，過程中界面活性劑的疏水端開始相互接近，並與無機寡聚體形成有機–無機微胞聚集體排列成規則的液晶結構，此為首次利用有機–無機模板合成法，製備出孔洞大小介於 1.5–10 nm 的 M41S 系列 (六方相 MCM-41、立方相 MCM-48、層狀結構 MCM-50) 氧化矽規則中孔洞分子篩。此類規則中孔洞材料具有連續可調控的孔洞大小、高比表面積和孔體積、不同對稱性的孔洞結構、表面可進行官能基化修飾等優點，應用於吸附/分離、感測器、催化與環境復育等領域，具有相當好的前景。

中孔洞結構材料的合成在近 15 年來廣泛地發展，具有可調控的孔洞結構 (表面積、孔洞大小及孔洞對稱性) 以及不同組成的材料陸續被提出，然而許多功能性中孔洞結構材料 (如光電材料、電極材料及感測器材料等) 卻受限為非晶型結構，而使其在磁學、光學與電化學等方面的應用受到限制。近年來許多專家學者致力於多成分及多功能性中孔洞結構複合材料的開發與應用，乃因為單一成分材料受限於其單一性質，無法滿足各種新穎特性的延伸應用，因此必須結合其他材料，如金屬或金屬氧化物等，以增加材料在磁性、光學、電化學及催化特性的新穎性與功能性。由於此類週期性功能化孔洞材料的迅速發展和不斷改進，使得此類材料在生醫感測、綠色能源與環境處理系統的開發上將具有更大的應用性。

有鑑於週期性奈米孔洞材料在各領域之重要性，各種結構與特性鑑定技術亦隨之發展，例如繞射技術 (如電子繞射、中子繞射、X 光繞射以及同步輻射繞射) 可分析晶體材料的週期性微結構與化學組成；光譜技術 (如可見光–紫外光光譜、紅外

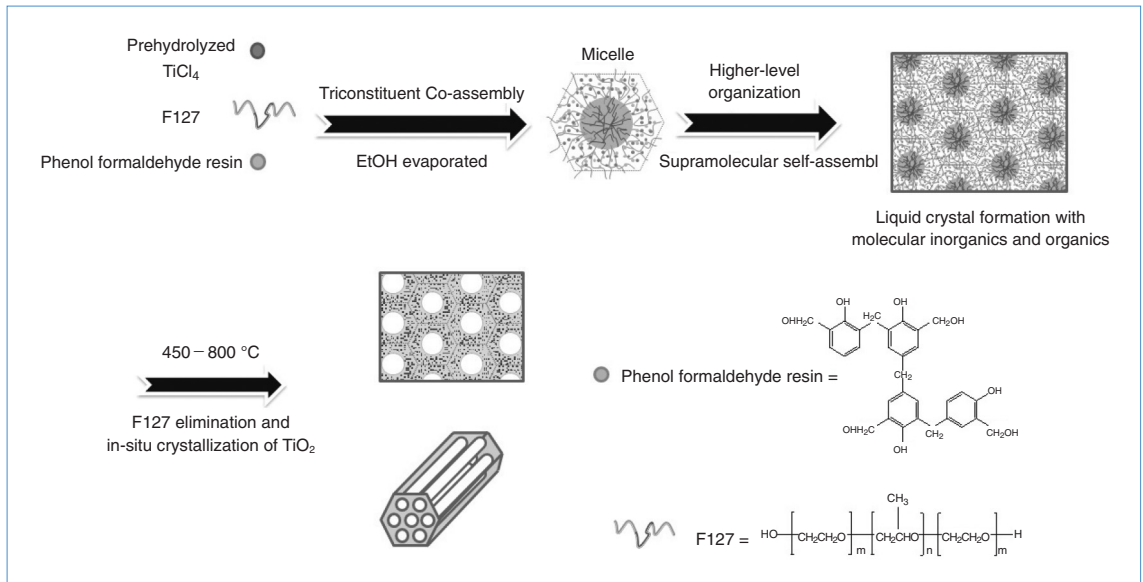
線光譜、拉曼光譜、X 光光電子能譜) 可分析分電子結構以及電子價態等性質；顯微鏡技術 (如掃描/穿透式電子顯微鏡、原子力顯微鏡) 則可分析材料在奈米尺度下的形貌，以及利用氣體物理吸/脫附分析和熱分析等技術可得到材料的孔洞結構、表面特性和熱穩定性。本文即針對多功能週期性奈米孔洞碳–二氧化鈦複合材料為例，介紹孔洞材料的合成方法以及結構與特性之鑑定技術。

二、多功能週期性奈米孔洞碳–二氧化鈦複合材料之製備

目前規則孔洞奈米材料多採用模板機制 (template mechanism) 製備，如硬模板 (hard template) 或軟模板 (soft template)，硬模板法為發展較早的技術，目前已被廣泛地應用於製備規則的多孔材料，常用的硬模板包含膠體顆粒⁽²⁻⁴⁾ 和氧化矽中孔材料⁽⁵⁻⁷⁾，分別可以得到規則巨孔洞 (> 50 nm) 與中孔洞 (2–50 nm) 材料。以氧化矽中孔洞硬模板材料為例，將前驅物 (如高分子單體、金屬氧化物前驅物等) 填充至模板的孔洞中，經反應聚合後，再利用氫氟酸或氫氧化鈉移除二氧化矽模板，即可得到規則孔洞材料，但此種方法不僅費時，而且成本較高。軟模板技術則是利用界面活性劑 (陽離子、陰離子、中性、多烷基鏈型或高分子聚合物) 在不同條件下形成不同微胞形狀，以作為結構導向劑，並以其形成的超分子結構為模板，透過有機–無機 (有機) 超分子有序自組裝以及溶膠–凝膠化學反應，即能夠合成具有不同孔洞結構的材料，例如 SBA-n、MSU-n 與 KIT-n 等氧化矽材料⁽⁶⁻¹¹⁾。

碳–二氧化鈦複合材料利用苯酚與甲醛在鹼性催化條件下，加熱至 55–65 °C 反應數小時，經過縮合及脫水反應形成低分子量可溶性的酚醛樹脂 (phenol formaldehyde resin)，作為碳前驅物；將四氯化鈦加入水和乙醇的混合溶液攪拌，進行預水解作為無機前驅物；並選擇商用三嵌段共聚物 Pluronic F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆) 為結構導向劑，將三嵌段共聚物、酚醛樹脂和預水解的四氯化鈦 (Ti(OH)₄) 溶液充分攪拌後倒入玻璃容器中，在室溫下乙醇溶劑揮發的結果，會誘導三嵌段共聚物

圖 1. 二維六方多功能週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料製備流程圖。



達到臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC), 配合微胞超分子結構與酚醛樹脂的氫氧官能基以及預水解的四氯化鈦 ($\text{Ti}(\text{OH})_4$), 形成氫鍵的特性以及溶膠-凝膠反應, 開始形成有序規則排列的液晶相結構, 流程如圖 1 所示。

由於酚醛樹脂僅需在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下熱聚合便可得到高交聯性的三維網狀結構, 具有較高的結構穩定性, 而三嵌段高分子結構中具有多數氧原子, 熱穩定性與化學穩定性較低, 因此透過無氧惰性氣體環境的高溫鍛燒 ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$) 或氧化處理 (H_2SO_4 或 H_2O_2), 便可移除三嵌段高分子模板, 並透過高溫 ($600-1000\text{ }^\circ\text{C}$) 碳化及二氧化鈦無機物晶化處理, 得到二維六方多功能週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料。此方法最大的特點之一為具有相當高的調控性, 藉由選擇不同類型三嵌段高分子結構 (即改變 PEO/PPO 比例) 及調控酚醛樹脂、無機物以及三嵌段高分子的比例, 便可得到層狀三維雙連續相、二維六方以及三維立方等不同結構, 以及不同碳/二氧化鈦比例的複合材料, 這類多功能週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料具有開放的孔洞結構以及較高的熱穩定性與機械強度。同時具有高比表面積的孔洞碳材料已被廣泛地報導可應用於儲氫、催化劑載體、吸附與能量儲存等用途, 而二氧化鈦奈米晶體具有獨特的光電與催化特性, 兩者結合使得多功能週期性奈米孔洞材料具有更廣泛的應用。

三、多功能週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料之結構與特性鑑定

結合超分子有序自組裝以及溶膠-凝膠反應, 以酚醛樹脂、四氯化鈦、Pluronic F127 分別為碳前驅物、無機前驅物以及結構導向劑, 合成週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料。再透過在惰性氣體下高溫 ($600-1000\text{ }^\circ\text{C}$) 碳化與晶化過程, 得到具有二維六方多功能週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料。利用小角度 X 光散射以及 X 光粉末繞射技術分析晶體材料的週期性微結構、晶相變化與介觀孔洞結構的有序度, 以穿透式顯微鏡技術分析材料在奈米尺度下的形貌與介觀孔洞結構, 以及利用氣體物理吸/脫附分析和熱分析等技術得到材料的孔洞結構性質和熱穩定性。以下即針對多功能週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料之特性鑑定技術進行介紹。

1. 熱重分析

熱重分析 (thermogravimetric analysis, TGA) 係利用熱重分析儀分析樣品在加熱過程中重量變化的方法, 將樣品置於具有設定加熱程式的稱量系統中, 記錄樣品重量隨著溫度變化的情形, 以分析樣品的重量 (%) 對溫度作圖所得曲線, 即為 TGA 曲線, 其重量靈敏度可達 10^{-7} g 。圖 2 為碳-二氧化鈦

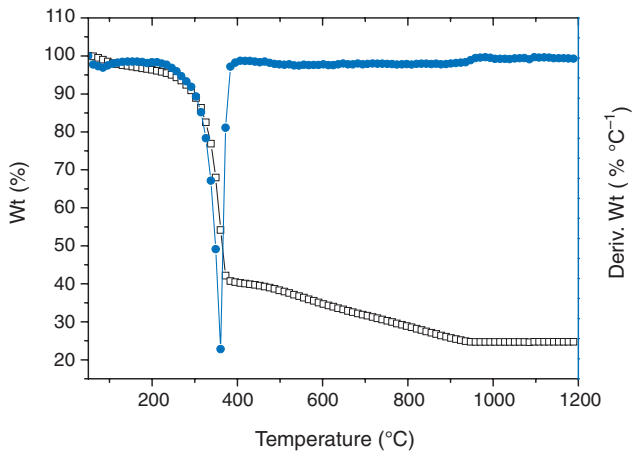


圖 2. 週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料在氮氣氣氛下 (50–1200 °C) 的 TGA/DTA 圖譜。

鈦複合材料在氮氣氣氛下重量隨著溫度變化的情形 (50–1200 °C)，酚醛樹脂與三嵌段共聚物 Pluronic F127 分子結構熱穩定性較大，同時無機物二氧化鈦具有較高的熱穩定性。圖中顯示複合材料在 200–400 °C 之間有一明顯的重量變化，主要是由於三嵌段共聚物 Pluronic F127 分子結構具有較多的 C-O 鍵結，熱穩定性較差，而裂解形成分子量較小的有機氣體分子。在較高溫的範圍 (400–1000 °C) 仍可觀察到較小的重量變化，導因於複合材料骨架中的酚醛樹脂在高溫下聚合，分子結構中氫與氧元素以較小的分子形式脫除，增加碳化程度，因此透過在氮氣的鍛燒下能夠去除結構導向劑三嵌段共聚物 Pluronic F127，並得到開放的二維六方規則孔道結構。在空氣氣氛下，觀察經過 600 °C 高溫鍛燒後，週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料在 50–800 °C 鍛燒溫度下的重量變化。圖 3 中顯示複合材料在空氣氣氛下於 300–450 °C 之間有一明顯的重量變化，由於複合材料骨架中碳結構經過高溫燃燒轉變為二氧化碳氣體分子 ($C + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$) 所導致的重量變化，可得到複合材料中碳與二氧化鈦的重量百分比，透過重量變化差異，推測複合材料中碳的重量百分比約為 35 wt%、二氧化鈦為 65 wt%。

2. 小角度 X 光散射^(18, 19)

奈米科技的關鍵之一，在於奈米級的結構特徵。為了探究物質結構，探測工具本身需具備適度

的穿透性，以及對結構的靈敏度 (解析度)，而具有高穿透力和原子級短波長的 X 光，以散射的形式提供一個具有原子分子級的非破壞性探測物質結構的工具，稱之為 X 光小角度散射儀 (small angle X-ray scattering spectrometer, SAXS)。物質與 X 光的交互作用，主要為光電吸收和來自原子束縛電子的彈性散射，於是原子序越大的物質，因含有越多電子，其對光的散射也就越強。若整體物質內的電子分布為均勻無序 (例如水分子)，則該物質對 X 光的散射亦無相對方向性的偏好，最後在空間中形成均勻散射。但當物質內部的電子密度有局部規則性時，物質對 X 光的散射模式亦出現相對應的散射分布特性，因此瞭解 X 光散射強度隨著散射方向的變化特性，即可得知物質內部的電子密度分布，並明確得知物質的平均靜態結構分布。

圖 4 為 X 光小角度散射原理的簡略說明，當考慮空間中的 P 和 O 兩電子對入射光 (波向量為 k) 的散射時，先行考慮點 O 對 X 光的散射，其散射波的波向量為 k' ，與入射波之水平夾角稱之為散射角 (θ)，而 q 則為散射前後的 X 光之波向量變化 (wave vector transfer)，可定義為 $|q| = |k - k'| = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ ，其中 λ 為 X 光的波長。如再考慮點 P 的散射時，P 與 O 兩散射點間，因距離 r 而造成散射光之間的差量為 $q \cdot r$ ，此兩點的散射，會因此差量而有波干涉的情形發生，當物質內部結構呈現週期性排列時，在 $q \cdot r = 2\pi$ 處，即有明顯散射的

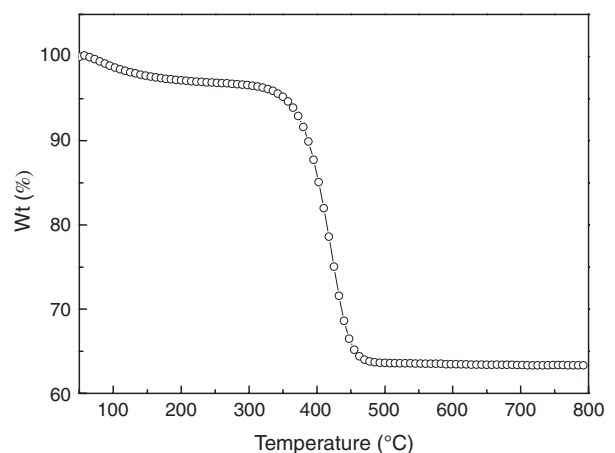


圖 3. 週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料在空氣氣氛下 (50–800 °C) 的 TGA 圖。

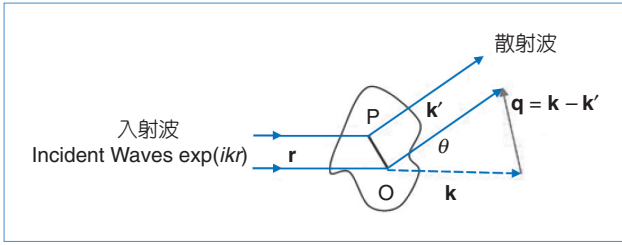


圖 4. 粒子對入射光 (波向量 \mathbf{k}) 的散射。P、O 二散射點因距離 \mathbf{r} 而造成散射光 (波向量 \mathbf{k}') 之間的相差 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ 。⁽¹⁸⁾

干涉情形發生，因此可藉由觀察到的干涉角度或 q 值變化，推測物質內部的週期性結構特性。

電子在物質中的分布特性可由一連續之密度函數進行描述，並可定義 X 光的散射強度 $I(q)$ 為：

$$I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \left| \sum_i^N b_i e^{iq \cdot r_i} \right|^2 \quad (1)$$

其中 N 為散射物質內的總原子數， b_i 與 r_i 則為第 i 個原子的散射長度 (scattering length) 和其位置向量。對 X 光小角度散射而言，原子對 X 光的散射長度 (b_i) 為該原子的總束縛電子數和古典電子半徑 (2.82×10^{-13} m) 的乘積。由於物質結構比原子尺度大，散射 X 光主要會集中在小的散射角度範圍內，因此在小角度散射的近似下，式 (1) 可簡化如下：

$$I(q) = \left| \int \rho(r) e^{-iq \cdot r} d^3r \right|^2 \quad (2)$$

其中， $\rho(r) = \sum_i b_i \delta(r - r_i)/V$ ，為物質散射長度的密度函數， V 則為物質體積。在探討具均向性 (isotropic) 的奈米結構中，可將式 (2) 的 $e^{-iq \cdot r \sin\theta}$ 因子進行積分，並且重新整理式 (2) 而得到式 (3)：

$$I(q) = 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) \left[\frac{\sin(qr)}{qr} \right] r^2 dr \quad (3)$$

在式 (3) 中，密度相關函數 (correlation function)， $\gamma(r) = [\rho(r) * \rho(-r)]$ ，為電子密度函數的摺合積分 (convolution)，亦是 $I(q)$ 的反傅立葉函數，即：

$$\gamma(r) = (2\pi)^{-1} \int_0^\infty I(q) \left[\frac{\sin(qr)}{qr} \right] q^2 dq \quad (4)$$

雖然式 (4) 無法代表物質的真正電子密度，然而可經由模擬計算的 $\gamma(r)$ 與量測 $I(q)$ 的傅立葉轉換所得之 $\gamma(r)$ 作比對，因此可進一步瞭解所欲進行研究碳-二氧化碳奈米材料物質的精細結構。然而當散射粒子間存在相互干涉的特性，且干涉的特性尺度恰巧和粒子的結構尺度相當時， $\gamma(r)$ 就較難用以判斷物質的精細結構特性。

當探討單一分布懸浮粒子 (monodisperse) 具有均向性散射時，式 (2) 可分解為：

$$I(q) = n_p P(q) S(q) \quad (5)$$

其中 n_p 為系統中的懸浮粒子數密度，而 $P(q)$ 為物質本身結構所引起散射的形狀因子 (form factor)，可定義為：

$$P(q) = \left| \int_{\text{單粒子}} [\rho_s(r) - \rho_m(r)] e^{iq \cdot r} d^3r \right|^2 \quad (6)$$

其中 $\rho_s(r)$ 和 $\rho_m(r)$ 分別為粒子和載體基質的散射長度密度。此外， $S(q)$ 為粒子間的排列特性對散射所造成貢獻的結構因子 (structure factor)，可表示為：

$$S(q) = N^{-1} \left| \sum_{i \neq j}^N e^{iq \cdot R_{ij}} \right|^2 \quad (7)$$

上述 N 為散射粒子總數， R_{ij} 為第 i 及 j 粒子間的位置向量。藉此可假設各種粒子如球體、圓柱體或圓盤等的模型 $P(q)$ 配合不同交互作用的特性 $S(q)$ ，組合出最具代表性的散射曲線。

圖 5 為週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料經過不同溫度鍛燒下所得的小角度 X 光散射圖譜 (SAXS)，碳-二氧化鈦複合材料 (未經高溫處理) 的 SAXS 圖譜顯示出三個清楚的散射峰，計算此三個散射峰 q 值比例為 $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ ，其分別對應二維六方陣列 $p6m$ 結構的 10、11 以及 20 晶面。碳-二氧化鈦複合材料經過 450°C 的無氧鍛燒

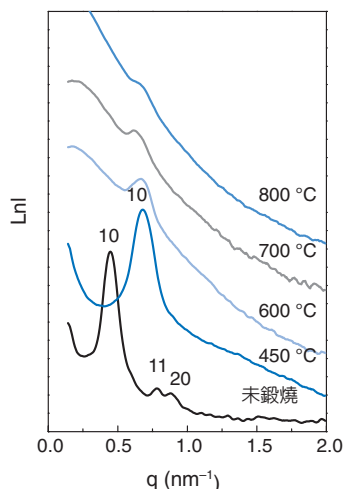


圖 5. 週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料經過不同溫度處理的小角 X 光散射圖譜。

後，10 晶面的散射峰往 q 值較高的方向偏移，顯示其依舊保留二維六方週期性的介觀結構，經由 SAXS 圖譜計算碳-二氧化鈦複合材料未經高溫處理以及經過 450 °C 鍛燒之樣品的晶胞參數分別為 16.3 和 10.7 nm，計算其骨架收縮約 40%。當進一步提高鍛燒溫度至 600 °C 後，SAXS 的圖譜顯示其介觀結構依然存在，由於碳的存在能夠提高複合材料的熱穩定性，而使其介觀結構得以保留。經過 450–800 °C 的高溫鍛燒後，10 晶面的散射峰位置並沒有發生改變，顯示其骨架並沒有發生收縮現象，但是 10 晶面散射峰的強度隨著溫度的提高逐漸下降，表示其介觀孔洞結構的有序度降低，其推測複合材料中的二氧化鈦經由高溫處理後，晶體顆粒成長，進而破壞材料的介觀孔洞結構。

3. X 光粉末繞射

晶體內部之組成原子或原子團在空間中以周期性的有序排列而成，當 X 光入射到晶體時，一部分被原子吸收產生光電效應，一部分則被原子散射，在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，且入射光與繞射光之光程差為入射波長的整數倍，會呈現建設性干涉，產生繞射現象，稱為布拉格繞射 ($2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$)。不同晶體結構晶面間距 d_{hkl} 會有所差異，因此會有不同組合之繞射角 2θ 。粉末繞射因其晶體粒徑小，樣品中各晶體之方向不

定，故所形成的繞射圖譜成環狀，而非單晶時之點狀，在環上的光點依舊遵守布拉格定律。X 光粉末繞射 (X-ray diffraction)⁽²⁰⁾ 儀就是利用偵測器收集繞射訊號強度，得到待測樣品的繞射圖譜 (diffraction pattern)，此繞射圖譜一般來說是以繞射強度對繞射角作圖，將此繞射圖譜對照 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 的繞射資料檔，並將結晶面指標化後，便可得到待測樣品的結晶結構。利用 X 光粉末繞射，除可判別結晶結構外，並可從繞射峰強度的變化作定量分析。

具多結晶相的材料中，任一結晶相之繞射強度與其佔有的比例有關。任何結晶材料的物理化學性質與其內部結晶顆粒大小有密切關係，一般 X 光繞射的繞射波峰強度與峰形均會受到晶體數目與大小影響，當晶體大於 100 nm 時，晶體大小的變化對於峰形的影響並不顯著。然而當晶體小於 100 nm 時，繞射峰會有顯著的寬化 (peak broaden) 效應，晶體越小，繞射峰越寬，尤其晶體大小在 20 nm 以下，寬化效應顯著，此時利用 X 光繞射來計算晶粒大小比電子顯微鏡更為方便有效。X 光繞射寬化效應與晶體大小關係，可根據 Scherrer 方程式計算平均晶粒大小 $d = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$ ，其中 d 為晶體大小， λ 為 X 光波長 ($\lambda = 0.15406$ nm)， β 為繞射峰半高寬 (full width at half maximum, FWHM)。圖 6 為複合材料經過 450–800 °C 的高溫鍛燒後的廣角 XRD 圖譜，二氧化鈦由無定性的晶體結構轉變為銳鈦礦和金紅石，根據 Scherrer 公式以及銳鈦礦 (101) 特性繞射峰的半高寬計算晶體顆粒大小，分別為 2.6、6.5、8.1 與 9.4 nm。當複合材料在 800 °C 無氧鍛燒後，可以觀察到金紅石相的特徵繞射波峰，經由銳鈦礦 (101) 與金紅石 (110) 的特性繞射峰強度的變化代入式 (8) 作定量分析，可得知銳鈦礦相與金紅石相的重量比例分別為 78 wt% 和 22 wt%。由於碳在材料骨架中以玻璃態存在，不僅可以抑制二氧化鈦奈米晶體的長大，也具有提高二氧化鈦由銳鈦礦相轉換成金紅石相的轉換溫度。

$$\text{銳鈦礦重量比例 (\%)} = \frac{I_A}{I_A + 1.265I_R} \times 100 \quad (8)$$

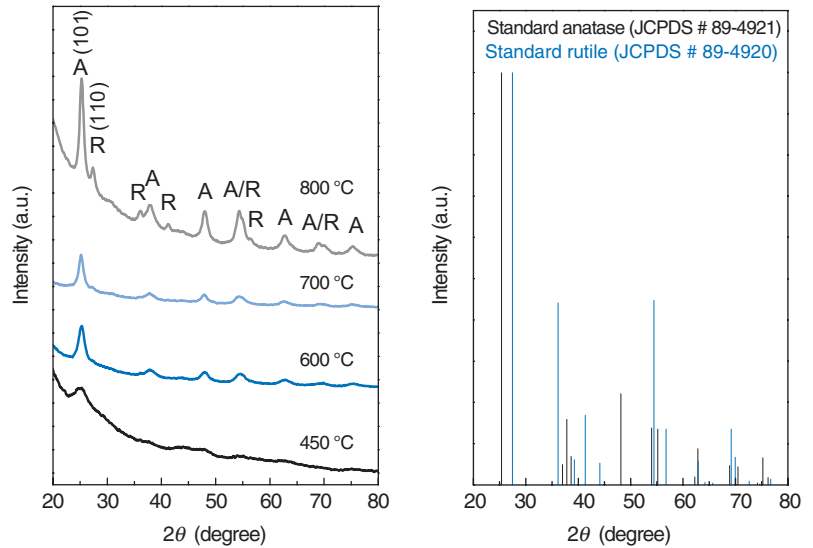


圖 6. 週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料經過不同溫度處理的廣角 X 光繞射圖譜與標準銳鈦礦與金紅石繞射圖譜。(A：銳鈦礦；R：金紅石)

其中 I_A 為銳鈦礦相 (101) 繞射峰強度， I_R 則為金紅石相 (110) 繞射峰強度

4. 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡 (transmission electronic microscopy, TEM) 具有極高的穿透力及高解析度，已成為材料科學研究上極為有效的工具之一。穿透式電子顯微鏡是通過材料內部對電子的散射與干涉作用成像。透過穿透式電子顯微鏡 (TEM)，能夠直

接觀察複合材料的孔洞排列、骨架連結的情形、孔徑大小與晶胞參數等，有助於建立整個骨架結構的模型。由圖顯示複合材料具有規則的一維孔道與六方孔洞排列，其為典型的二維六方結構的中孔洞材料與小角度 X 光散射分析的結果相互驗證。圖 7 為複合材料經過 600 °C 鍛燒後的 TEM 圖，從圖中可以明顯地觀察到二氧化鈦奈米顆粒嵌入在無定形的碳骨架結構中，並往孔道空間成長。

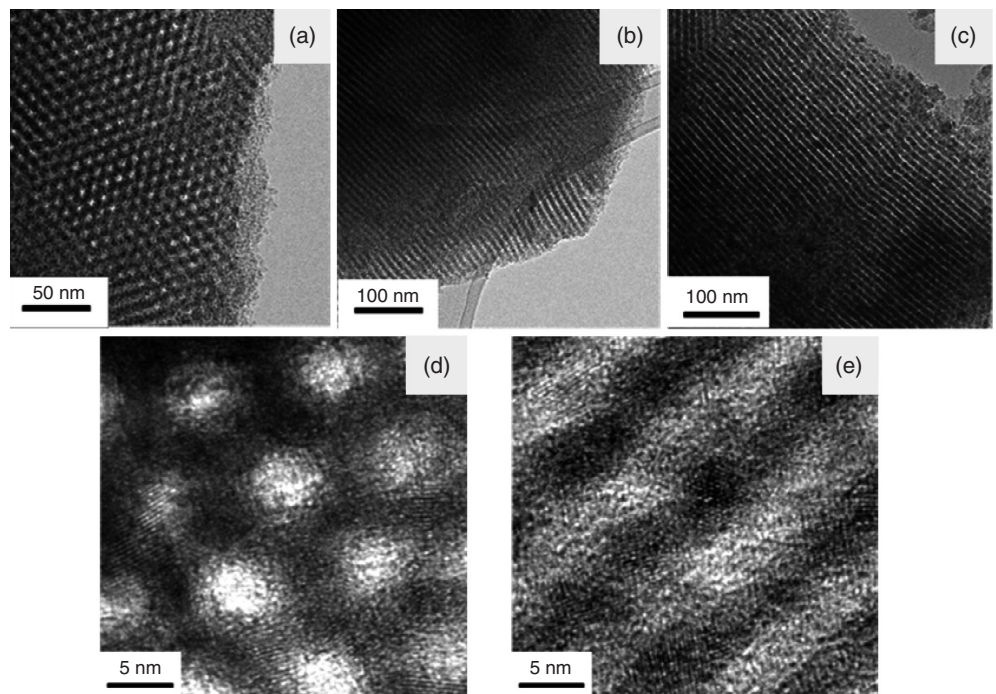


圖 7. 週期性奈米孔洞碳-二氧化鈦複合材料在氮氣氣氛下鍛燒後的 TEM 圖，450 °C (a, b)、600 °C (c-e)。其中 (b, c 和 e) 和 (a, d) 分別為沿著 [110] 和 [001] 方向觀察的 TEM 圖。

5. 氮氣等溫吸附曲線圖⁽²¹⁾

氣體吸脫附分析儀是對於奈米孔洞材料之孔洞特性鑑定方法中最普遍使用的技術，配合適當的數據分析方法，可以得知不同孔徑大小 (0.5–100 nm)、比表面積、孔體積、與微孔 (< 2 nm) 量等孔洞性質。氣體等溫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。圖 8 為碳—二氧化鈦複合材料經過不同溫度鍛燒後的氮氣等溫吸脫附曲線圖和孔徑大小分布圖。所有吸脫附曲線圖均表現出第四型氣體吸附曲線，顯示其為中孔洞材料。奈米孔洞碳—二氧化鈦複合材料經過 450 °C 鍛燒後，其氮氣等溫吸脫附曲線圖表現出接近 H₁ 型遲滯迴圈，其他材料則接近 H₂ 型遲滯迴圈。依據 IUPAC 之分類，H₁ 型為規則圓柱狀孔洞材料所造成，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，其可能由於骨架的不對稱收縮或二氧化鈦奈米晶體向孔洞中成長，導致不平滑的表面。應用於觀察材料孔洞中的微孔量以及奈米孔洞是否存在，其中最常用的方法為 t-plot 法。t-plot 法將樣品吸附曲線與同一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的吸附層數：

$$t = \frac{V_a}{V_m} t_i \quad (9)$$

其中 V_m 為表面吸附單層分子所需的吸附量，可由 BET 法求得， t_i 為吸附單層的厚度 (氮氣之 t_i 值為

0.354 nm)，若將 V_a 對 t 作圖，則可得到 t-plot 圖。t-plot 圖中將呈直線分布的數據點相連，並外插至縱軸，此線之斜率即是材料之表面積，而此線的 x 縱軸截距則代表材料中微孔的體積。在相對壓力 (P/P_0) 於 0.4–0.6 的範圍內，出現因毛細管凝結現象所引起明顯的吸附現象，此時材料中的孔洞被氣體分子所填滿，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 Kelvin 方程式描述：

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = \frac{2\gamma v \cos\theta}{RT r_m} \quad (10)$$

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： $r_m = r_p - t$ 。在不同相對壓力下孔表面的平均吸附層厚度可由 t-plot 法求得，即可得到材料之孔徑大小與孔徑分布，此法由 Barrett、Joyner 及 Halenda 提出，故稱為 BJH 法。週期性奈米孔洞碳—二氧化鈦複合材料在氮氣氣氛下經過不同溫度鍛燒後的孔洞性質 (孔徑大小、比表面積、孔體積、與微孔表面積)，如表 1、圖 8 及圖 9 所示。利用 BJH 法計算可以得知其具有較窄的孔徑分布。此外，比表面積隨著鍛燒溫度的增加而增加，當酚醛樹脂經過 600 °C 鍛燒後，骨架中的有機高分子進行裂解反應，轉換成碳與其他有機

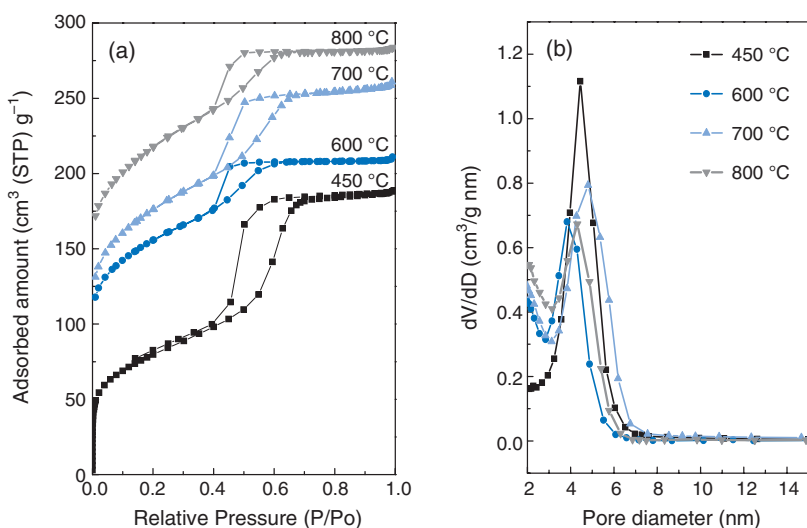


圖 8. 週期性奈米孔洞碳—二氧化鈦複合材料在氮氣氣氛下，經過不同溫度鍛燒後的氮氣吸脫附曲線圖 (a) 和孔徑大小分布圖 (b)。為了清楚地觀察吸脫附曲線，複合材料經過 600、700、以及 800 °C 的數據分別垂直向上偏移 50、50 及 90 $\text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

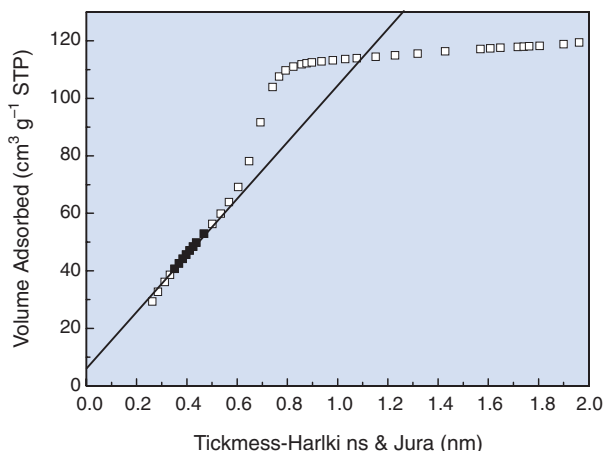


圖 9. 週期性奈米孔洞碳—二氧化鈦複合材料在氮氣氣氛下經過 450°C 鍛燒後的 t-plot 圖。

小分子，造成複合材料重量的變化以及在骨架中產生許多微小的孔洞，利用 t-plot 分析圖結果 (圖 9)，可計算得知複合材料中微孔洞的比例。

四、多功能週期性奈米孔洞碳—二氧化鈦複合材料之應用

許多金屬氧化物如二氧化鈦、氧化鋅及二氧化錫，以及非氧化物如碳化矽 (SiC)、碳化鈦 (TiC) 等材料均具有相當不錯的熱穩定性以及光電特性，其中二氧化鈦由於對人體及環境毒性低，價格便宜、性質穩定及具有光催化能力及獨特的光電性質，被視為極具發展潛力的新穎材料，工業界在這幾年也大量的使用。而除光催化反應外，二氧化鈦的應用尚包括染料敏化太陽能電池 (dye-sensitized solar cells, DSSC)、燃料電池、鋰離子電池、感測器及薄膜應用等⁽¹²⁻¹⁷⁾，再加上 TiO₂ 本身熱穩定性高，相當具有被應用在鋰電池電極材料的潛力。

Zhou 等人⁽¹³⁾ 合成二維規則中孔洞 TiO₂-P₂O₅ 奈米複合材料，此複合材料為具有規則的隧道孔洞結構、高比表面積 (280 m²·g⁻¹)、且具有鋰離子嵌入/嵌出的活性材料，而二氧化鈦之銳鈦礦奈米晶粒則包覆於五氧化二磷所形成的玻璃相骨架中，藉此形成一緩衝層，降低二氧化鈦在鋰離子嵌入/嵌出過程中體積結構的變化。另規則中孔洞 (4 nm)

表 1. 週期性奈米孔洞碳—二氧化鈦複合材料在氮氣氣氛下，經過不同溫度鍛燒後的孔洞性質 (孔徑大小、比表面積、孔體積與微孔表面積)。

樣品名稱	孔徑大小 (nm)	比表面積 (m ² ·g ⁻¹)	孔體積 (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔表面積 (m ² ·g ⁻¹)
450 °C	4.4	285	0.29	47
600 °C	3.8	376	0.25	89
700 °C	4.8	449	0.33	113
800 °C	4.3	512	0.34	106

的隧道結構，也提供鋰離子與電解液中的有機大分子 (EC、DMC) 能夠順利擴散，經過 800 次充放電循環後，電容量仍可維持在 150 mAh·g⁻¹。

Liu 等人⁽¹⁴⁾ 利用溶劑揮發自組裝法合成規則二維六方對稱中孔洞 C-TiO₂ 奈米複合材料應用於分解染料分子 Rhodamine B，此複合材料具有規則的隧道孔洞結構、高比表面積 (191–346 m²·g⁻¹) 與孔體積等特性。此外，碳材料具有良好的吸附效果，加上特殊規則中孔洞結構具有毛細現象能夠濃縮溶液中的分子^(15,16)，經過照光 3 小時後，分解效果達到 90%，利用此方法能夠簡單的將材料製備於基材上，形成薄膜材料增加其應用性。

五、結論

本文藉由低分子量可溶性的酚醛樹脂為高分子前驅物 (resol) 及商用三嵌段高分子 (PEO_x-PPO_y-PEO_x) 為模板，透過溶劑揮發誘導有機—有機自組裝法，製備出高度規則中孔洞碳—二氧化鈦奈米材料，再經由高溫處理，可直接碳化得到結構一致的中孔洞碳材。利用 X 光小角度散射儀進行該材料週期性孔洞結構的特徵鑑定，並加以分析推論，得到對應二維六方晶系之 *p6m* 結構的 10、11 以及 20 晶面，同時也利用穿透式顯微鏡與對氮氣的等溫吸脫附反應，進一步確定其規則性的排列情形與孔洞大小及分布。這類規則中孔洞碳材料具有開放的孔洞結構以及較高的熱穩定性 (> 1400 °C) 與機械強度，在各種相關儀器的開發與應用，包括鋰離子電池及超級電容等，均已逐漸展現出其優越性。

誌謝

筆者感謝國科會提供經費補助 (NSC96-2113-M-007-027-MY3)。

參考文獻

1. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqueril, and T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
2. S. A. Johnson, P. J. Ollivier, and T. E. Mallouk, *Science*, **283**, 963 (1999).
3. P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mittleman, J. F. Bertone, and V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11630 (1999).
4. B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Science*, **281**, 538 (1998).
5. J. Y. Kim, S. B. Yoon, F. Kooli, and J. S. Yu, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2912 (2001).
6. D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
7. D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
8. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995).
9. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995).
10. F. Kleitz, D. N. Liu, G. M. Anilkumar, I. S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14296 (2003).
11. F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2136 (2003).
12. A. Hagfeldt and M. Gratzel, *Chem. Rev.*, **49**, 95 (1995).
13. H. Zhou, D. Li, M. Hibino, and I. Honma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 797 (2005).
14. R. L. Liu, Y. J. Ren, Y. F. Shi, F. Zhang, L. J. Zhang, B. Tu, and D. Y. Zhao, *Chem. Mater.*, **20**, 1140 (2008).
15. X. Zhuang, Y. Wan, C. Feng, Y. Shen, and D. Y. Zhao, *Chem. Mater.*, **21**, 706 (2009).
16. K. Ariga, A. Vinu, Q. Ji, O. Ohmori, J. P. Hill, S. Acharya, J. Koike, and S. Shiratori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7254 (2008).
17. X. F. Qian, Y. Wan, Y. Wen, N. Q. Jia, H. X. Li, and D. Y. Zhao, *J. Colloid. Interface Sci.*, **328**, 367 (2008).
18. 許樹恩, 吳泰伯, X 光繞射原理與材料結構分析, 第三刷, 新竹: 中國材料科學學會 (1994).
19. 楊家銘, 科儀新知, **26** (6), 32 (2005).
20. 鄭有舜, 物理雙月刊, **26** (2), 416 (2004).
21. 鄭有舜, 韋光華, 物理雙月刊, **30** (1), 33 (2008).



黃俊賢先生為國立清華大學生醫工程與環境科學研究所博士班學生。

Chun-hsien Huang is a Ph.D. student in the Department of Biomedical Engineering and Environmental Sciences at National Tsing Hua University.



張珮怡小姐為國立清華大學生醫工程與環境科學研究所博士班學生。

Pei-yi Chang is a Ph.D. student in the Department of Biomedical Engineering and Environmental Sciences at National Tsing Hua University.



董瑞安先生為國立台灣大學環境工程學博士，現任國立清華大學生醫工程與環境科學研究所教授。

Ruey-an Doong received his Ph.D. in environmental engineering from National Taiwan University. He is currently a professor in the Department of Biomedical Engineering and Environmental Sciences at National Tsing Hua University.