

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

先進鈦氧化物光觸媒微結構與催化特性研究--利用離子液 體製備表面修飾二氧化鈦與光催化特性研究(1/3) 期中進度報告(精簡版)

計畫類別：整合型
計畫編號：NSC 98-2627-M-009-006-
執行期間：98年08月01日至99年07月31日
執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：張淑閔

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 99年08月26日

以離子液體於不同溶劑下合成二氧化鈦光觸媒之研究

摘要

本研究以離子液體(Ionic liquid, 簡稱 IL)輔助溶膠-凝膠製備二氧化鈦, 並探討溶劑對樣品結晶、型態與光催化活性的影響。研究發現使用異丙醇可輔助 IL 有機陽離子內聚形成微胞, 經過鍛燒後會呈現中孔洞性及 anatase phase TiO_2 , 其孔徑約為 3.6 nm, 比表面積可高達 $134 \text{ m}^2/\text{g}$, 而甲醇溶劑則促使生成孔洞結構低但結晶度高的 rutile TiO_2 。樣品中 IL 在 250 及 350 °C 有兩個移除高峰, 分別代表於 TiO_2 間隙外與間隙中的 IL 分佈, IL 在 500 °C 以上可以完全氧化燒盡。研究發現 IL-2P-550 樣品(以異丙醇為溶劑, 鍛燒 550 °C)具有最高光催化活性, 除了樣品中具有 anatase/rutile 混晶結構(anatase/rutile 重量比= 44/56)外, IL 氧化伴隨的表面去氫氧與去氧化現象也使 IL-2P-550 相較於未有 IL 參與反應的樣品具有 2.5 倍高的光催化活性。

關鍵字：二氧化鈦、離子液體、光觸媒、雙酚 A

Abstract

In this study, we used a room-temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl), to direct the formation of TiO_2 particles in a sol-gel process. In addition, the effects of two solvents, including methanol and isopropanol, on the microstructures, surface properties and photocatalytic behaviors of the IL-derived TiO_2 were investigated. Electrostatic interaction between Ti-OH and the IL assisted formation of rutile TiO_2 in methanol. However, anatase phase was dominant in the TiO_2 in the isopropanol. Isopropanol facilitated the IL self-assembling into micelles through enhancing hydrophobic-hydrophobic attraction between their BMIM cations. A mesoporous structure with a high surface area of $134 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained after calcination at 350 °C. The IL was totally removed above 500 °C. However, the porous structure collapsed at the elevated temperatures. The TiO_2 formed in the isopropanol and calcined at 550 °C exhibited the highest photocatalytic activity for decomposition of bisphenol A (). The activity is even 2.5 times higher than the TiO_2 prepared using the same procedure except for the absence of the IL.

Keywords: TiO_2 , ionic liquid, photocatalysts, bisphenol A

一、前言

雙酚A(bisphenol A, BPA, $C_{15}H_{16}O_2$)為一種合成塑化製品的重要化工原料，由於可能與人體激素受體結合，影響生理機能，因此被認定為受管制的環境荷爾蒙之一[1, 2]。BPA具低水溶度(溶解值120-300 mg/L)[3]，且不易被生物利用而降解，因此會大量累積在環境以及汙水處理廠當中，進而威脅人類的健康與生態環境。因而發展高效能光催化降解BPA觸媒在環境工業上具高度必要性。

光催化反應可利用天然太陽光為激發源活化光觸媒進而降解環境中有機污染物，因此被視為最重要的永續環境處理技術之一，其中二氧化鈦(TiO_2)的高態密度(density of state, DOS)、高化學穩定性與低毒性的特性[4, 5]，使其成為目前廣為使用與研究的光觸媒。 TiO_2 的結晶、化學組成與表面特性影響 TiO_2 物化表現，同時也決定催化活性。一般研究指出高活性的 TiO_2 須具有適當表面與巨體晶格缺陷，以降低電荷在結合速率與增進表面電荷轉移，因此相對於rutile phase，anatase的晶格缺陷使其具較高光催化活性，另外，晶粒大小約為14 nm時可使最多光電荷遷移至表面並轉移給表面反應物質，為高活性的臨界尺寸[6]。為使反應物與觸媒表面有更多接觸反應機會，多孔洞高比表面積的 TiO_2 為近年來觸媒製備的重要訴求。製備觸媒時的條件與後處理狀況包括前趨物種類、溶劑、反應溫度、與鍛燒溫度與時間等決定合成反應時的動力與固態材料的熱力學狀態[7, 8]，因此瞭解各製備參數對材料特性影響與最佳化製備條件是得到高活性光觸媒的關鍵。

離子液體為近年來新興的綠色溶劑，離子液體是由陽離子及陰離子組合而成的有機熔鹽，具有極低蒸氣壓、低熔點、高極性、不可燃性、耐強酸、高熱穩定性、高導電度、電化學性佳及較廣的液體溫度範圍(-96-400 °C)等特殊性質[9-12]，可替代一般揮發性有機溶劑(VOCs)應用於材料合成，消除VOCs對環境的污染，並避免操作人員暴露於VOCs的風險。近來開始有一些學者利用離子液體當溶劑或添加物製備高結晶性 TiO_2 ，Choi等人[13]使用[BMIM]PF₆在低溫下利用sol-gel法合成出anatase TiO_2 ，疏水性[BMIM]PF₆透過與前趨物結合降低前趨物水解速率，且由[BMIM]PF₆形成的局部去水區域提高Ti-OH縮合程度，因此在室溫下即形成穩定anatase結晶型態，經鍛燒移除IL後留下的孔洞體積可製備高比表面積的光觸媒，Avellaneda 等人[14]也在Ti(BuO)₄:EtOH:CmimCl=1:5:0.2條件下，製備出具有高溫穩定之anatase TiO_2 ，而Zhai等人[15]藉由著[AcMIm]Cl中的-COOH官能基與TiCl₄螯合，在80 °C下合成出純rutile phase TiO_2 。除輔助於低溫下生成 TiO_2 晶體外，離子液體也具有類似界面活性劑的特性，能作為結構引導物質製備多孔 TiO_2 ，Liu等人[16]以[BMIM]BF₄與TBOT在水熱法在異丙醇溶劑中合成出具中孔性之IL- TiO_2 ，Yoo[17]等人也以[BMIM]PF₆利用sol-gel法製備出平均孔徑為4.5 nm，比表面積為273 m²/g anatase TiO_2 。這些研究顯示離子液體與前趨物間的作用方式與彼此間的作用情形決定生成物 TiO_2 的結晶、型態與孔洞結構，而這些作用方式除了離子液體本身特性有關外，溶液中溶劑的物化特性扮演重要角色。

本研究目的為釐清甲醇與異丙醇在離子液體輔助sol-gel法中對生成 TiO_2 晶體與孔洞結構影響，研究中以水溶性[BMIM]Cl為添加物，並以TTIP為前趨物在酸性溶液中製

備TiO₂，後續再以鍛燒移除[BMIM]Cl並提高TiO₂結晶度，由於[BMIM]Cl在TiO₂沈澱中的殘存量影響熱處理時離子液體移除的難易，進而決定TiO₂在不同鍛燒溫度下的結構的表面組成。爾後，以BPA為光催化標的物質，瞭解TiO₂在各製備條件下的光催化活性，以決定最佳製備參數。

二、實驗方法及步驟

2.1 IL-TiO₂ 合成之方法

本研究使用 Sol-gel 法製備摻雜離子液體之二氧化鈦光觸媒，先以不同溶劑(甲醇或異丙醇)溶解 IL(BMIMCl)，而後加入 HCl 以及 TTIP，其中莫爾比為 TTIP : IL : Solvent : HCl = 1 : 1 : 30 : 4，將前面所述之溶劑(甲醇或異丙醇)加熱攪拌使溶劑緩慢揮發 24 hr 後加溫至 150 °C 去除水分，所得樣品以甲醇清洗後再加溫至 150 °C 乾燥。為增加樣品結晶性並移除 IL，乾燥後的樣品以升溫速率 10 °C / min 升至 350 – 550 °C 並停留 5 hr，隨後降至室溫得到鍛燒後樣品。為區別不同條件下製備的樣品，我們以 IL-2P-t 與 IL-M-t 分別代表使用異丙醇及甲醇為合成溶劑，且經過 t 溫度鍛燒的 TiO₂，若無使用 IL 之樣品則使用 2P-Blank 或 M-Blank 命名。

2.2 二氧化鈦特性分析

本研究中利用BET、XRD、FT-IR、UV以及TGA來鑑定其樣品之物化特性，以便更進一步釐清甲醇與異丙醇在離子液體輔助sol-gel法中對生成TiO₂晶體與孔洞結構影響，其中BET可分析其比表面積及孔洞特性，而XRD是將所製備之粉末、試片分別進行X-ray 繞射分析，以瞭解樣品之成分與組成結構。此分析所使用之儀器為高功率X 光繞射儀，以銅靶為靶材，其波長 $K\alpha=1.541838\text{\AA}$ ，操作條件為電壓30KV、電流20mA、掃描角度 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ，在FT-IR實驗中將各種製程的試片與粉末分別進行紅外線光譜儀分析，藉由測試結果之IR 曲線圖來瞭解鍵結型態之差異。並且可觀察觸媒表面-OH基的多寡，並偵測Ti-O-Ti的鍵結。分析之範圍在波數為 $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ 之間。最後使用TGA分析熱重比，將乾燥後的粉末取樣30mg，並以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率進行 $25^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍之示差熱分析之結果來瞭解分析粉末產生反應之溫度，並利用TGA 可推算IL所佔的重量比例。

2.3 光催化實驗方法

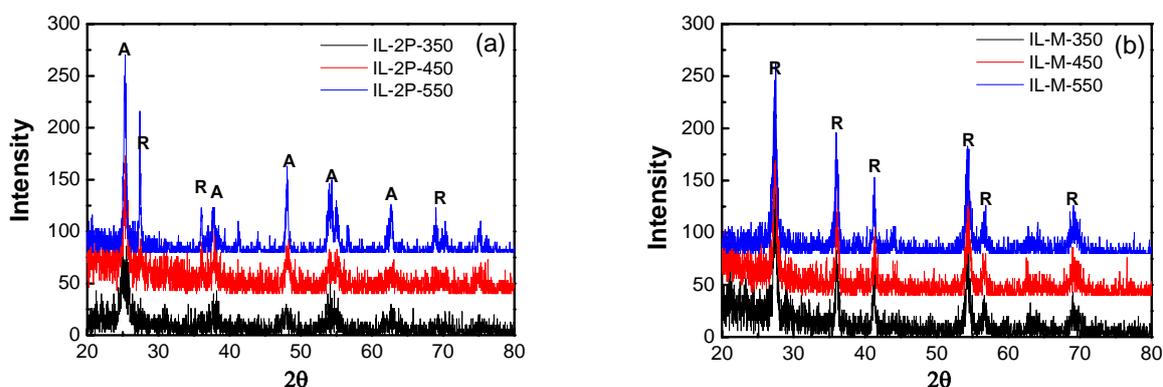
本研究係在實驗室以批分式光催化反應器(batch photocatalytic reactor)，進行雙酚 A 的光催化分解試驗，反應器外圍平均設置 8 支 10-W 紫外光燈管，此燈管之主要發射光主要波長在 305 nm 左右，至於反應器中實際之光照強度，則以照度計來加以確定。光催反應前，先鋪氧氣 30 min 隨後開始進行光催實驗。實驗中將 1 g/L 之二氧化鈦樣品置

於含 20 mg/L 雙酚 A 之人工配置廢水於反應器中，並以磁石攪拌以保持二氧化鈦粉末能均勻懸浮在反應器中。

三、結果及討論

3.1 微結構分析

圖 1 顯示 IL-2P、IL-M、2P-Blank 以及 M-Blank 在不同鍛燒溫度下的 XRD 圖譜，可以發現 IL-2P 樣品在 350 至 450 °C 間呈現 anatase 結構，而當鍛燒溫度提高至 550 °C 時開始出現 rutile phase，構成 anatase/rutile(44/56 重量比)混晶狀態，相反地，IL-M 樣品於 350 至 550 °C 間即呈現結構較穩定的 rutile phase，顯示溶劑影響 TiO₂ 在 IL 系統中生成時的分子排列，但值得注意的是在未含 IL 的溶膠溶液中，異丙醇則傾向幫助 TiO₂ 生成結晶度較高的 anatase phase。相對於界穩態 anatase phase 而言，rutile phase 晶體結構完美，因此在低溫下製備 rutile TiO₂ 一般需在低 pH 值下進行[18]，除了讓 TiO₂ 以共點線性結構成長為 rutile phase 外，緩慢的生長過程也使 TiO₂ 分子排列整齊，減少缺陷產生[19]。在未含 IL 的系統中，高揮發性的甲醇使 TiO₂ 快速生成結晶性較差 anatase phase，而存在 IL 時，水解的 Ti(OH)₄ 分子受 IL 靜電引力影響，因此 TiO₂ 緩慢生成結晶性較好的 rutile phase，然而，異丙醇的碳鏈易與 IL 中 1-Butyl-3-methylimidazolium 陽離子上的丁烷基作用，因此促使 IL 的有機陽離子內聚形成微胞而影響 Ti-OH 間的縮合(圖 2)，使 TiO₂ 生成時產生缺陷，進而形成 anatase phase。



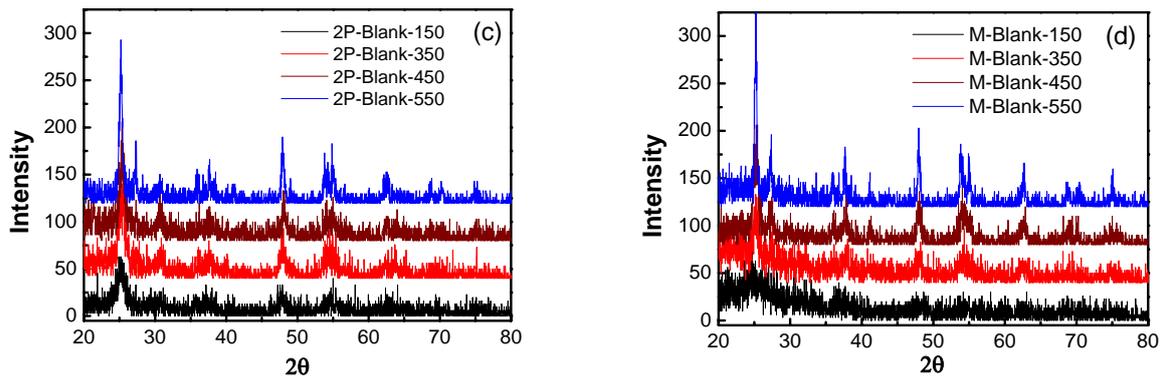


圖1. (a) IL-2P、(b) IL-M、(c) 2P-Blank與(d) M-Blank於不同鍛燒溫度之XRD圖譜。

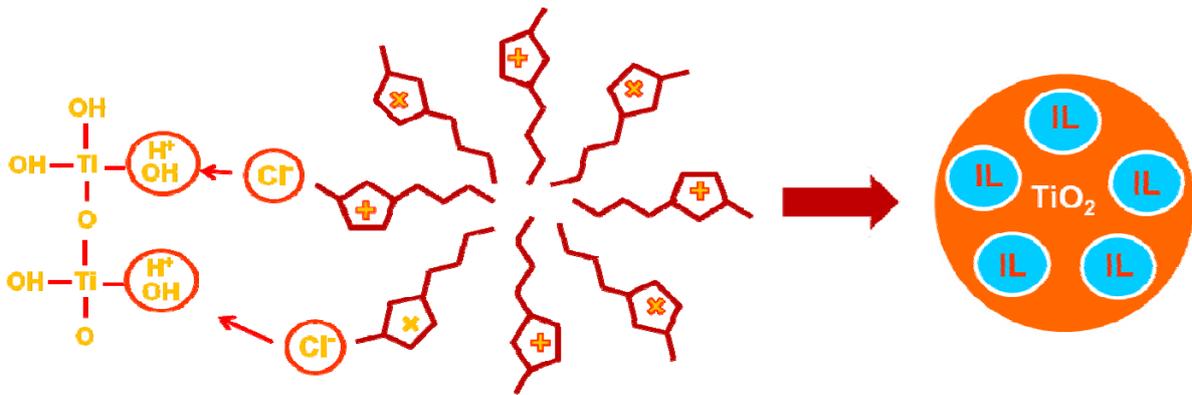


圖 2.異丙醇溶液中 IL 微胞形成機制

3.2 孔洞與比表面積

圖 3 顯示 IL-2P 與 IL-M 於不同溫度下鍛燒後的 N_2 氣吸脫附曲線圖，IL-2P 樣品於 350-550 °C 間皆呈現 Type IV 吸附曲線與 Type A 遲滯現象，說明其中孔特性，由圖 4 孔徑分佈圖可發現孔洞尺寸在 350 °C 時於 3.5 nm 呈現集中分佈，顯示分散於 TiO_2 間的 IL 熱解後留下的間隙(圖 5)，此多孔材料呈現 $134 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高比表面積，而隨著鍛燒溫度增加， TiO_2 晶粒成長致使小孔洞崩解，孔徑因而逐漸變大，且孔洞體積變小，比表面積在 550 °C 時大幅降至 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相反地，IL-M 樣品的中孔特性不明顯，且孔徑分佈於較大尺寸範圍(5-50nm)，比表面積於 350-550 °C 間也僅為 $40\text{-}16 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Zhou 等人(2004)[11]以 $BMIM\text{-}BF_4$ 為模版，製備出平均孔徑為 2.5 nm，比表面積為 $801 \text{ m}^2/\text{g}$ 中孔 SiO_2 ， $Si\text{-}OH$ 與 BF_4^- 陰離子間的氫鍵與 $BMIM$ 陽離子間的 $\pi\text{-}\pi$ 作用力主導 $BMIM\text{-}BF_4$ 與 SiO_2 形成蟲洞結構的自組裝過程，然而在本研究中，所使用的 $BMIM\text{-}Cl$ 雖也提供 Cl^- 與 $Ti\text{-}OH$ 間形成強烈氫鍵，但我們卻發現 $BMIM$ 間的作用力受溶劑影響甚巨，高極性的甲醇溶劑易使 IL 分散於溶液中，雖然有機陽離子間能產生 $\pi\text{-}\pi$ 作用力，然而此作

用力需在異丙醇的輔助下才足以構成足夠的內聚力形成微胞，因此，溶劑極性決定 IL 在 sol-gel 過程中自組裝的機制與能力，並影響材料結晶特性。

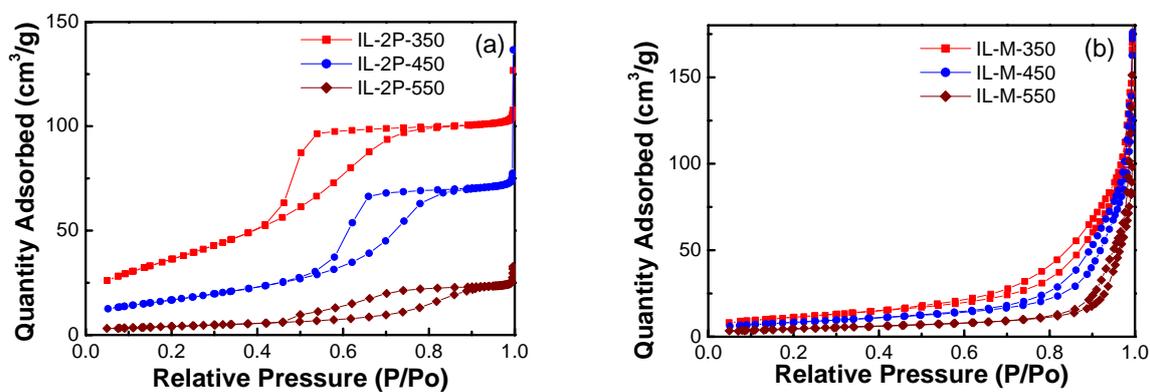


圖3. (a) IL-2P與(b) IL-M 樣品之 N_2 吸脫附曲線圖。

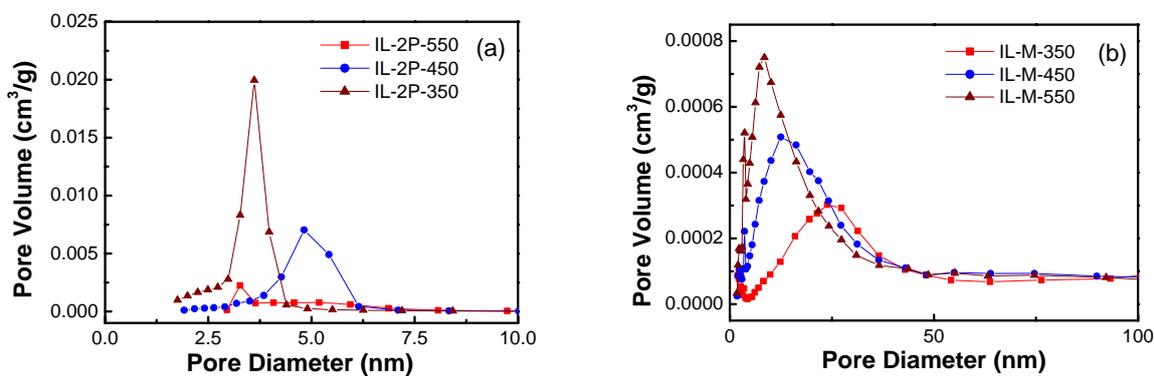


圖4. (a) IL-2P與(b) IL-M 樣品之孔徑分佈圖



圖5. IL-2P 孔洞形成機制

表 1.微結構分析及表面分析整理表

	IL-2P-350	IL-2P-450	IL-2P-550	IL-M-350	IL-M-450	IL-M-550
Surface area (m^2/g)	134	61	15	40	29	16
Pore Volume (cm^3/g)	0.2	0.1	0.05	0.3	0.3	0.2
Crystal size (nm)	6.1	13.0	21.2 (A)/24.5 (R) A/R 重量比:44/56	23.1	23.8	26.1

3.3 熱分析之研究探討

本研究以熱分析探討鍛燒對樣品相變化影響，圖6.所示IL-2P、IL-M及BMIMCl之TGA圖，純BMIMCl在200-300 °C間開始氧化燒除，而在IL-2P以及IL-M樣品中，於250 及320 °C有明顯重量損失，我們可合理推測位於樣品間隙外的IL在250 °C被燒除，而間隙間的IL則於較高溫度320 °C時被移除，IL摻雜於IL-2P及IL-M的量分別為 15 與8 wt%，且相較於IL-M樣品，IL主要存在於IL-2P樣品的間隙中，此結果與BET分析結果相符。此外我們亦可由圖得知樣品中的IL可於500 °C後完全氧化分解。

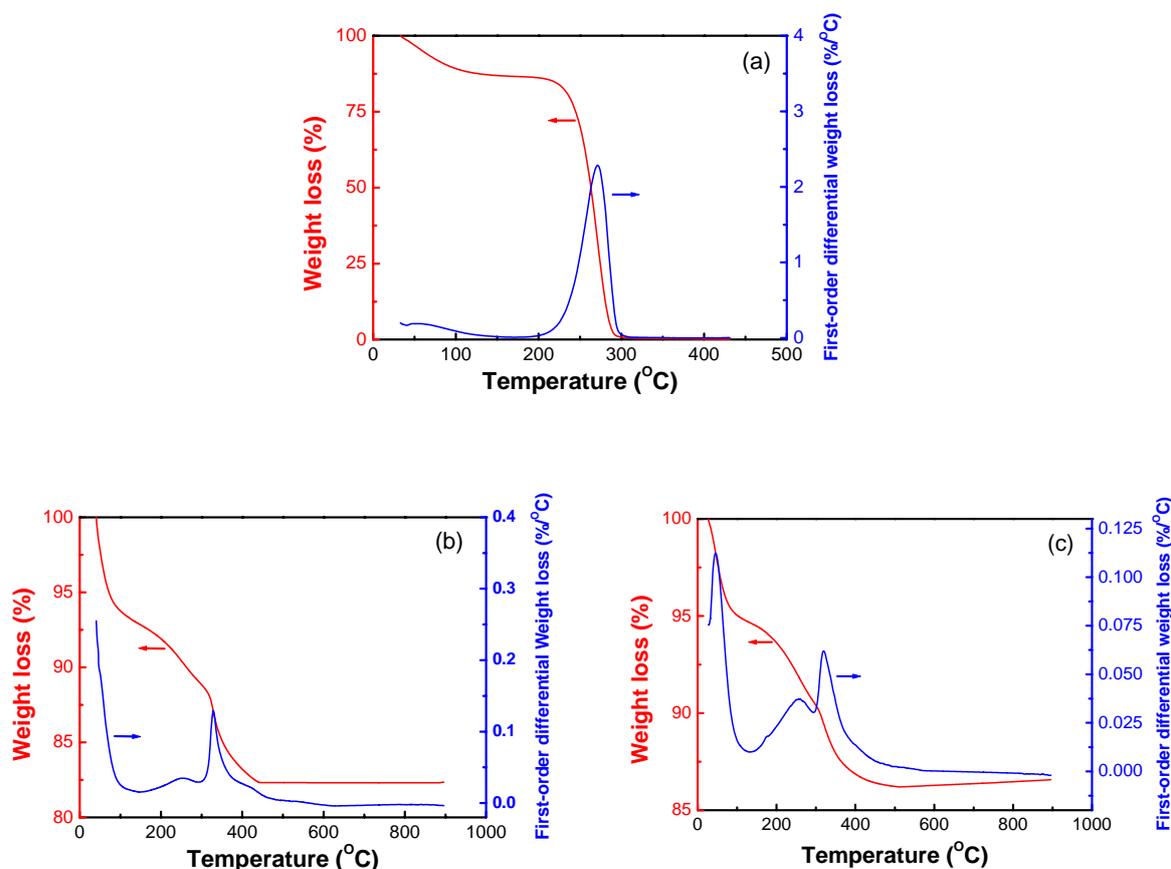


圖6. (a) BMIMCl、(b) IL-2P與(c) IL-M樣品的熱重分析圖。

3.4 FT-IR 之研究探討

圖 7 為 IL-2P 樣品在不同鍛燒溫度下的 FTIR 圖譜，由圖可發現在 150 °C 時，初合成的 TiO₂ 樣品於波長 1168 cm⁻¹ 有一明顯 [BMIM]⁺ 的吸收 [20]，此吸收於 350 °C 以上即不複見，顯示 IL 完全被燒除，且未在 TiO₂ 樣品中留下特殊官能基。唯相對於 2P-blank 樣品（未有 IL 參與反應）而言，在有 IL 參與反應的情況下，斷燒後可發現 OH 官能基相對量較少，且由 1630 及 3320 cm⁻¹ 藍移至 1613 以及 3285 cm⁻¹ [21]，可知 IL 氧化時造成樣品還原脫水以及脫氧的現象 [22]，此外當 OH 官能基減少時，可發現 Ti-O 鍵結 (610 cm⁻¹) 與 Ti-O-Ti 鍵結 (473 cm⁻¹) [23] 有明顯增加，此時二氧化鈦表面之氧空缺會增加，當氧空缺增加時，反應物能有更多機會參與光催化反應。

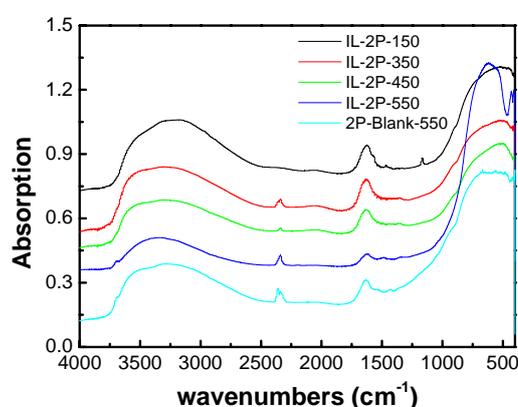


圖 7. IL-2P 與 2P-Blank 之 FT-IR 圖譜

3.5 光催化實驗之研究探討

我們以 20 mg/L BPA 為標的物，在觸媒劑量為 1 g/L 下進行光催化實驗，圖 8 顯示不同鍛燒溫度下 IL-2P、IL-M 及 2P-Blank 樣品之光活性比較，結果顯示無論在何種製備條件下的樣品，光催化活性均隨著鍛燒溫度提高而增高，除了高溫所得的高結晶性與混和晶相外，IL 在低溫下的表面殘留也影響光催化活性。IL-2P 樣品在 450 °C 以下為 anatase phase，研究指出 Anatase TiO₂ 表現最高光催化活性的臨界粒徑約 14 nm，低於 14 nm 的表面缺陷造成嚴重電荷表面結合現象，而大於 14 nm 時，則因為電荷遷移路徑過長，使多數電荷於結晶內再結合而降低有效電荷量 [6]，本研究中 IL-2P-450 樣品具 13.0 nm anatase 晶粒，近似於此高活性的臨界尺寸，而溫度提高至 550 °C 後，anatase 與 rutile 間能帶所造成的內電場關係，使電子與電洞能分別轉移至 rutile 與 anatase，進而有效抑制電荷再結合而得到更好光催化效果 [24]，IL-2P-550 的活性甚至與商用觸媒 P25 相當。另外，IL-M 樣品在 450 與 550 °C 的結晶特性相似，然而 550 °C 的光催化之反應速率卻較高，可知表面未完全氧化的 IL 殘留物將嚴重抑制光催化活性，這也說明在 350 °C 時，樣品雖具有高比表面積，光催化活性卻偏低的現象。進一步比較 IL-2P 以及 2P-Blank 樣品，可發現以 IL 合成 TiO₂ 可提高其光催化活性，在 450 與 550 °C 時，IL-2P 樣品的光催化活性分別為

2P-blank的2.1與2.5倍，由於IL對樣品的結晶特性影響不大，因此其對TiO₂表面結構與組成的影響為其貢獻於高光催化活性的主因。從FTIR結果中得知IL於高溫下氧化過程會伴隨TiO₂表面去氫氧官能基，Attwood et al.[25] 指出表面氫氧官能基會抑制電子傳遞給O₂，我們在過去研究鍛燒對TOPO-capped TiO₂表面與光催化活性影響的研究中也發現去氫氧官能基的TiO₂較有效率地進行表面電荷傳遞，因此對BPA有較高光催化活性[22]，由於一般水解性溶膠-凝膠法製備的TiO₂表面均帶有許多OH官能基，且OH官能基並不容易在鍛燒過程中由表面移除，本研究證明IL除作為結構引導物質外，更可輔助生成低氫氧官能基的高活性表面結構，因此IL輔助溶膠-凝膠法為製備高光催化活性先進製備技術。

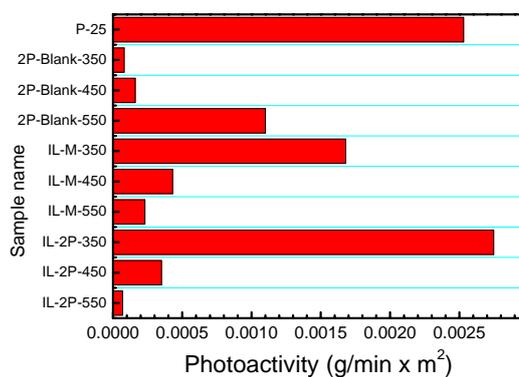


圖8.各樣品之光活性比較圖

四、結論

本研究釐清甲醇與異丙醇在離子液體輔助 sol-gel 法中對生成 TiO₂ 晶體與孔洞結構之影響因子，並瞭解 TiO₂ 在各製備條件下的光催化活性，經由 XRD、BET、TGA、FT-IR 以及光催化實驗之探討，可得知：

1. 溶劑極性決定 IL 在 sol-gel 過程中自組裝的機制與能力，因此決定材料孔洞與結晶特性。於甲醇溶液中，Ti(OH)₄ 分子受 IL 靜電引力影響，而使 TiO₂ 能緩慢生成結晶性較好的 rutile phase，而異丙醇的碳鏈易與 IL 中 1-Butyl-3-methylimidazolium 陽離子上的丁烷基作用，因此促使 IL 內聚形成微胞而影響 Ti-OH 間的縮合，使 TiO₂ 生成時因缺陷而形成 anatase phase，然而 IL 微胞存在可使 TiO₂ 形成孔洞材料。
2. TiO₂ 中的 IL 可在 500 °C 以上完全氧化燒除，根據存在位置的不同，位於樣品間隙外的 IL 在 250 °C 被氧化，而間隙間的 IL 則於較高溫度 320 °C 時被移除。
3. IL-2P-550 有最高光催化活性，除了其混和晶相的特性外，IL 氧化時造成樣品表面還原脫水以及脫氧的現象，也使樣品比未有 IL 參與反應的樣品高出 2.5 倍光催化活性。

五、參考文獻

1. Chen, M.Y., M. Ike, and M. Fujita, *Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols*. Environmental Toxicology, 2002. **17**(1): p. 80-86.
2. Kang, J.H., D. Aasi, and Y. Katayama, *Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms*. Critical Reviews in Toxicology, 2007. **37**(7): p. 607-625.
3. Staples, C.A., et al., *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*. Chemosphere, 1998. **36**(10): p. 2149-2173.
4. Li, H.B., et al., *Morphology controllable synthesis of TiO₂ by a facile hydrothermal process*. Materials Letters, 2008. **62**(24): p. 4035-4037.
5. Yu, N.Y., et al., *Ionic liquid of [Bmim](+) Cl⁻ for the preparation of hierarchical nanostructured rutile titania*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(2): p. 799-803.
6. Zhang, H.Z. and J.F. Banfield, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(9): p. 2073-2076.
7. Reutergardh, L.B. and M. Iangphasuk, *Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis*. Chemosphere, 1997. **35**(3): p. 585-596.
8. Wang, K.H., H.H. Tsai, and Y.H. Hsieh, *The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead*. Applied Catalysis B-Environmental, 1998. **17**(4): p. 313-320.
9. Huang, J.F. and I.W. Sun, *Fabrication and surface functionalization of nanoporous gold by electrochemical alloying/dealloying of Au-Zn in an ionic liquid, and the self-assembly of L-cysteine monolayers*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(6): p. 989-994.
10. Cooper, E.R., et al., *Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues*. Nature, 2004. **430**(7003): p. 1012-1016.
11. Zhou, X., et al., *Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: a successful control of the exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid*. Chemical Communications, 2005(44): p. 5572-5574.
12. Ding, K.L., et al., *Facile synthesis of high quality TiO₂ nanocrystals in ionic liquid via a microwave-assisted process*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(20): p. 6362-+.
13. Choi, H., et al., *Thermally stable nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized*

- via sol-gel methods modified with ionic liquid and surfactant molecules.* Chemistry of Materials, 2006. **18**(22): p. 5377-5384.
14. Avellaneda, R.S., et al., *Ionic liquid templated TiO₂ nanoparticles as a support in gold environmental catalysis.* Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **93**(1-2): p. 140-148.
 15. Zhai, Y.G., et al., *Synthesis of nanostructure rutile TiO₂ in a carboxyl-containing ionic liquid.* Materials Letters, 2008. **62**(30): p. 4563-4565.
 16. Liu, H., et al., *Hydrothermal synthesis of mesostructured nanocrystalline TiO₂ in an ionic liquid-water mixture and its photocatalytic performance.* Solid State Sciences, 2009. **11**(9): p. 1655-1660.
 17. Yoo, K.S., H. Choi, and D.D. Dionysiou, *Synthesis of anatase nanostructured TiO₂ particles at low temperature using ionic liquid for photocatalysis.* Catalysis Communications, 2005. **6**(4): p. 259-262.
 18. Kim, S.J., et al., *Homogeneous precipitation of TiO₂ ultrafine powders from aqueous TiOCl₂ solution.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(4): p. 927-932.
 19. Zhang, H.Z. and J.F. Banfield, *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂.* Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(15): p. 3481-3487.
 20. Talaty, E.R., et al., *Raman and infrared spectra and a initio calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids.* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(35): p. 13177-13184.
 21. Kapoor, M.P., S. Inagaki, and H. Yoshida, *Novel zirconium-titanium phosphates mesoporous materials for hydrogen production by photoinduced water splitting.* Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(19): p. 9231-9238.
 22. Chang, S.M., et al., *Preparation of phosphated Zr-doped TiO₂ exhibiting high photocatalytic activity through calcination of ligand-capped nanocrystals.* Applied Catalysis B-Environmental, 2009. **90**(1-2): p. 233-241.
 23. Music, S., et al., *Chemical and microstructural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure.* Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1997. **47**(1): p. 33-40.
 24. Zhang, Q.H., L. Gao, and J.K. Guo, *Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis.* Applied Catalysis B-Environmental, 2000. **26**(3): p. 207-215.
 25. Attwood, A.L., et al., *An EPR study of thermally and photochemically generated oxygen radicals on hydrated and dehydrated titania surfaces.* Research on Chemical Intermediates, 2003. **29**(5): p. 449-465.

研究成果自評：

本研究於第一年已成功地掌握離子液體(ionic liquid, IL)於不同溶劑作用下與 TiO_2 水解產物交互作用的情形，以及後續對生成樣品型態、結構與表面特性的影響。離子液體在材料合成方面的應用是近五年來開始的新興技術，它在合成中扮演的角色至今仍待釐清，但目前已知的是離子液體與前驅物結合會影響水解速率，已致決定 TiO_2 產生 rutile 晶型，以及它能具有類似界面活性劑自組裝的特性，導引材料生成結構，並在移除後於材料中留下孔洞。過去研究多以不同陰離子基的 IL 為探討對象，瞭解其對材料特性的影響，但對溶劑在離子液體輔助溶膠凝-膠法中的貢獻卻極少討論。IL 與界面活性劑兩者間很大的不同點是 IL 同時具有無機離子性與有機疏水性，因此溶劑的極性會大大影響 IL 在溶液中的物化表現，進而影響它與 TiO_2 前驅物或水解產物的作用，本研究即證明異丙醇(isopropanol)較容易使 IL 在 TiO_2 縮和過程中形成微胞，製備出多孔 anatase TiO_2 ，此多孔結構在甲醇溶液中雖不易產生，但 IL 與 Ti-OH 間離子性的作用，卻在低溫下製備出 rutile TiO_2 ，而後，我們也發現鍛燒移除 IL 過程會伴隨表面去氫氧化，因此，在以異丙醇為溶劑合成出的 TiO_2 ，在經過 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 鍛燒後會有最高的光催化活性表現。此結果顯示我們可以簡易地經由調控溶劑種類，而選擇單價低的 IL 製備出理想結構、組成與表面型態的高功能性光觸媒，以有效地進行環境荷爾蒙降解。

目前研究成果有八成達到當初預定目標，唯有在 N 摻雜方面未達到預定目標，但從研究結果中我們也瞭解失敗原因為：IL 中的 N 成分若在合成中未以強鍵節方式如螯合等與 TiO_2 結合的話，在鍛燒移除 IL 過程中就無法將 N 摻雜至 TiO_2 晶格內，因此未來可選擇以 N 為陰離子的 IL 作為合成物種，即可有機會達成我們預期目標。另外，本計畫第一年研究成果已有一篇國內研討會論文產出，期刊論文也正在撰寫中。

2010 年第一屆國際能源材料研討會

First international conference on materials for energy

國立交通大學環境工程研究所 張淑閔

一、參加會議經過

第一屆國際能源材料研討會(First International Conference on Materials for Energy)於 2010 年 7 月 4 日至 7 月 8 日在德國卡爾斯魯爾(Karlsruhe/Germany) convention center 舉行，為材料研究學會(Materials Research Society, MRS)系統下所辦的研討會，由於近年環境變遷、能源需求大增但卻資源短缺，開發新能源與新能源應用技術成為重要且熱門的顯學，有鑑於此，MRS 特針對與能源相關的材料研究開辦一個研討會，使全球相關從事此領域的研究學者、學生、政府人員與產業人士能齊聚一堂，彼此交流，國內則有交通大學、中興大學與工業研究院等單位與會。

大會依研究領域將論文分為十一大主題，包括(1)大型發電廠材料(Materials for large power plants)、(2)能源應用的奈米結構(Nanostructures for energy application)、(3)燃料電池材料(Materials for fuel cells)、(4)再生能源轉換材料(Materials for renewable energy conversion)、(5)熱電材料：從高效能結構至高溫產生器(Thermoelectronics: from highly efficient structures to high-temperature generators)、(6)能源儲存材料(Materials for energy storage)、(7)氫能儲存(Hydrogen storage)、(8)電化學能源儲存:電池與超級電容(Electrochemical energy storage: batteries and supercapacitors)、(9)輕量化策略、概念、設計、材料、過程及方法(Light-weight strategies, concepts, design, materials, processes and methods)、(10)永續能源應用媒(Catalysts for sustainable energy applications)與(11)固態照明的材料研究(Materials research for solid-state lighting)。此次大會活動安排與過往參與美國ACS或MRS的狀態不同，它從一開始的歡迎晚會至第二天的開幕與最後一天的閉幕，活動結構非常完整，另有4場全體演講(plenary lectures)安排在第二天與第四天的早上舉行，而各學門的Keynote speech則穿插在各學門演講的議程中，早上與下午的議程各有一段中場休息時間，特別的是中場時間結束後會打鐘提醒參與者與演講者重新進入議場聆聽演講。至於參展廠商部分，由於是第一屆會議，因此僅15家廠商進駐。

筆者此次有兩篇壁報發表，題目分別為「製備與鑑定高質子導度多孔硫酸化二氧化鋯」(Preparation and characterization of porous sulfated zirconia exhibiting high proton conductivity) 與「硫酸化與磷酸化二氧化鋯的表面特性及質子導度研究」(Surface studies and proton conductivities of sulfated and phosphated zirconia)，兩篇研究以開發新型態無機質子交換材料為方向，從微結構與表面特性探討酸化二氧化鋯對質子傳導能力的影響。質子交換膜在低溫酸性燃料電池中決定電池發電效率，相對於傳統有機質子交換膜Nafion而言，無機二氧化鋯的化學、熱及機械穩定性高，且經硫酸或磷酸化後具超強表面酸性，理論上比有機材料更具應用優勢，然而目前卻尚未受到關注。質子於材料中的傳遞機制分為氫離子於表面酸根間的躍遷以及氫離子在孔洞水分子間的轉移，因此，二氧化鋯表面酸根密度與型態，以及孔洞尺寸與結構影響質子傳導效率，在我們的研究中，我們以模版共沈降法製備多孔性表面硫酸化二氧化鋯，其比表面積可高達78-128 m²/g，質子導度達4.8-6.6 mS/cm，質子導度與比表面積成正相關性，另外，也發現當孔洞尺寸越小時，質子導度越高，後續將多孔二氧化鋯再含浸硫酸，可增加表面OH官能基的數量，而將質子導度提高至9.7-12.0 mS/cm，相對於商用Nafion的質子導度4.1mS/cm，自製多孔二氧化鋯的質子傳導能力為2-3倍。另外，我們利用溶膠-凝膠法製備單純二氧化鋯，後續並將磷酸與磷酸吸附其上，經鍛燒處理後形成化學鍵結，進而瞭解不同修飾量與鍛燒溫度對酸根型態與質子導度影響，結果發現硫酸化二氧化鋯的質子導度高於磷酸化二氧化鋯，且在鍛燒溫度為300 °C時硫酸化二氧化鋯的質子導度最好，可高達21 mS/cm，相對於高質子傳導能力的硫酸化二氧化鋯，磷酸根對二氧化鋯的螯合能力強，因此表面Bronsted acid site少，使質子不易傳導，另外，硫酸化二氧化鋯經300 °C低溫處理過後，除能將硫酸根以單芽基錯合方式穩固於二氧化鋯表面外，硫酸根上的OH官能基展現超強酸性，因此幫助質子有效地在酸根間遷移，未來若將此無機材料與有機物製備成複合薄膜，將可應用於燃料電池模組中，提高燃料電池效率。與過往參加過的國際研討會不同的是，此次研討會的所有壁報於第一天時即張貼出來，讓所有與會者能在聽演講之餘，可以先去觀看壁報，爾後在第二天與第四天晚上6:00至8:00間與海報作者進行討論，同時有評審於期間針對研究品質、圖表呈現、內容表達與現場解說為依準，評選6件最佳海報作品於研討會最後一天公開表揚。

二、與會心得

由於申請者主要從事無機質子交換材料的開發，因此在此次會議中特別針對相關議題聆聽演講，以瞭解近期研究趨勢。有一位Keynote speaker針對現階段應用於行動車輛的有機高分子質子交換材料做一個回顧，演講題目為「Overview on polymer membranes for automotive applications」，現階段的質子交換膜主要為有機材料，可分為酸性與鹼性型態，其中又以酸性型態因為穩定性高，較為常用，磺酸根的高解離特性，使其成為主要具質子傳導功能性的酸性官能基，然而在有機酸性質子交換膜的兩極，強烈的氧化與還原反應產生許多高氧化性的OH•與OOH•自由基，會對有機質子交換膜產生裂解，因此全氟磺酸物質如Nafion為目前主要使用材料，當然，在此同時，許多研究也針對材料改質或開發新材料多所著墨，希望能在質子傳導效率、製備成本與穩定性上更上一層樓，目前較具潛力的材料是帶有苯環結構部分氟化或未氟化的離子聚合物(ionomers)，如磺酸化聚醚醚酮(polyetheretherketone, PEEK)，而此磺酸根一則接在苯環上，一則接在碳氫化合物的支鍊上。質子交換膜某種程度上，在燃料電池中扮演襯墊的角色，由於需要降低電極與固態電解質間的接觸電阻，並避免反應物質洩漏，質子交換膜必須重壓在兩電極間，因此質子交換膜必須具彈性以承受大機械壓力，另外，膜中的水分輔助質子在膜通道中遷移，因此質子膜的含水率越高，傳子傳導率越好，然而，一般用於汽機車的燃料電池需在溫度高於100 °C的狀態下運作，在此溫度下，膜中的水分及不易保存，因此現階段的研究中會在有機的質子交換膜中添加無機親水性物質，如磷酸化ZrO₂、TiO₂或SiO₂，另外一種無需水分存在的材料為磷酸摻雜PBI，由於磷酸本身即具自我離子化能力，因此當這些酸根濃度高時，酸根間的氫鍵與氫化作用即能傳遞氫離子，研究顯示，這種材料在高溫160-200 °C時仍能有很好的質子傳導能力，但缺點為在低溫時，水分的凝結有機會導致強酸的流失。相對一般多所著重的有機材料，一名德國研究者Sharifi報告一篇名為「Modified ordered mesoporous silica materials with high proton conductivity for fuel cell application」，研究內容提到表面修飾中孔洞Si-MCM-41無機材料為具高潛力的質子傳導物質，修飾方法一般分為兩種，其一是將孔洞材料製備完成後，再將帶磺酸根的R-SO₃H接在孔洞內部表面，其二為在合成時即以共沈澱法將修飾物質附著在結構表面，結果發現後者所製備的材料在高溫及相對低濕度的狀態下仍能表現較好的質子導度，原因為共沈澱方法能將磺酸修飾物質均勻的

分散在材料孔洞內部，另外，作者也發現將不純物 Al^{3+} 摻雜至表面晶格中能再提高Si-MCM-41質子導度，原因為不純物的存在提高材料親水性與保水能力，且四配位的 Al^{3+} 能增加表面酸性。目前以硫酸化二氧化鋁為主要質子傳導物質的研究仍不多見，因此本實驗室這方面的進展相當具有潛力。

日本學者Domen為這次會議再生能源轉換材料議題中的其中一名邀請講員，他提到製備金屬氧化物與氮化物的固態溶液如 $(Ga_xZn_{1-x})(N_xO_{1-x})$ 能在可見光激發下進行水分子裂解產生氫氣，且若在此固態溶液表面沈積Rh/ Cr_2O_3 核-殼結構複合物，能更加提高產氫效率。高效能光催化裂解水的關鍵有四：一為增加可見光的利用率、二為降低電荷再結合速率、三為氧化與還原須分開進行、四為降低光觸媒表面過電壓，而Rh/ Cr_2O_3 核-殼結構中的金屬Rh能將半導體傳導帶上的電子導出，降低電荷再結合速率，並將電子傳遞給 H^+ 完成產氫程序，而 Cr_2O_3 能讓 H^+ 通過，但卻會阻隔 O_2 ，如此可降低 O_2 與 H^+ 競爭電子還原的機率，使水裂解反應雖以同一觸媒進行，但卻能因結構差異將還原產 H_2 與氧化產 O_2 的反應分開進行。另外，以串連太陽能電池模組為概念，Domen也提出利用TaON與 WO_3 為可見光敏感觸媒，並在系統中添加 I^-/IO_3^- 為電子傳導物質，也可大幅提高產氫效率，其中，TaON的價帶具較高還原電位，主要用來氧化 H_2O 產生 O_2 ，而 WO_3 相對的傳導帶還原電位較低，主要提供電子進行 H^+ 還原反應產生 H_2 ，如此也可將氧化還原反應分開在兩觸媒上進行，至於TaON傳導帶上的電子即傳遞給 IO_3^- 產生 I^- ， I^- 再將電子傳遞給 WO_3 價帶上的電洞，除完成電荷轉移迴圈，同時也降低兩光觸媒上電荷再結合，以達高效產氫的訴求。

在能源儲存方面，為提高現有能源使用效率，廢熱的回收與利用受到廣大重視，此次研討會中申請者首次接觸到以多孔材料如沸石當作熱能儲存主體，並以水當作工作流體的熱能儲存系統（也叫熱化學儲存系統），深覺非常新穎與有趣。該系統的工作原理為利用水分子的高潛熱與水分子與沸石間的吸脫附熱作為熱能轉換與儲存形式，當一高溫氣流進入吸附水分子的沸石時，氣流將轉移熱能使水分子由沸石表面脫附，因此出流的氣體溫度低，且保含水蒸氣，而水蒸氣凝結後，可放出凝結熱，另一方面，當含有水蒸氣的低溫氣體進入沸石系統，水氣吸附所放出的吸附熱會加溫氣流，使出流的空氣高溫且乾燥。此系統用於建築物的供熱系統，可大大提高能源使用效率，使用上可在離峰時段進行熱能儲存系統充電過程(charging)以儲存熱能，過程為將約 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 的熱氣流導入沸石床中進行脫附過程，出流溫度大約為 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，

為提高熱效能因子(thermal coefficient of performance, COP_{heat})，水蒸氣的凝結熱可經由熱交換器轉給住戶大樓，供應暖氣。而在用熱的尖峰時段，熱能儲存系統即進行放電過程(discharging)，以降低供熱系統的負載，其過程為利用回流氣流的餘熱汽化水氣以在低溫 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更低溫下加濕進流氣體，當通過已脫附的沸石床時，水分子的吸附放熱是出流氣體溫度提高至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，經由熱交換器供應給大樓使用。整套系統需配備有加濕氣、水槽、控制系統以及沸石，一個載有 7000 kg 沸石與 $6000\text{ m}^3/\text{h}$ 氣流的系統，其最大供熱功率可達 130 kW ，能量密度為 200 kWh/m^3 ， COP_{heat} 可達 0.92 。此外，此系統也可作為熱幫浦(heat pump)與除濕機作為大樓空調與空氣乾燥等應用。

相對於各替代能源技術的開發，核能反應最能提高大量且經濟的能量來源，核反應分為分裂與融合反應，現有的核電廠主要以分裂反應為主，然而分裂核種多為長半生期的放射性核種，由於高放射活性物種的高能輻射粒子對生物體有極大健康傷害，因此在廢料儲存與電廠運轉上受大極大爭議。相對於高放射性的分裂子核，核融合反應可產生穩定核種如 He^4 ，因此為具高發展潛力的重要清靜能源。核融合反應主要為低質量數核種間如 H^2 與 H^3 的反應，兩原子核要能融合在一起，必須克服核種間強大的斥力，因此核融合反應的臨界能量相當高，此次研討會中一位美國學者提到美國能源局目前在發展中的inertial fusion energy(IFE)核能計畫，提到美國打算在加州建造一座全球最大的高能雷射產生器以發展先進核融合技術，此大型計畫預計需花費美金6億執行，但至目前為止，金額上看至30-60億美金，整個IFE的過程為將高能雷射光投注在數釐米的核種膠囊上，膠囊表面的Be收到高熱而剝落並向外膨脹，另一方面，牛頓反作用力反而將內部 H^2 與 H^3 擠壓至相當高的密度，並將溫度提高至5億凱氏度，而達到臨界能量而誘發核融合反應，此時會引起大爆炸與大火球，將整個膠囊摧毀，並放出比起始給予能量更高的能量。演講者Diaz為西班牙裔美國人，演講當天正逢世界盃足球賽的四強德國對西班牙賽，Diaz非常幽默地在演講之初即放上一張西班牙球員的照片，並告訴大家即使現在大家不清楚他是誰，但今晚比賽後，將沒有人不知道他是誰，此話一出，引起大家一片尷尬與加油混雜的笑聲。

能源與環境議題關係人類基本生存的條件與品質，由於地球資源的消耗與大氣變遷是全球性的影響，沒有任何一區域能豁免在外，因此目前受重視程度已逐漸凌駕電子通訊或影像等議題。許多科技研究學者已致力於提高能源使用效率、開發替代性能原，與發展清靜能源

技術來盡量滿足人類對高生活品質的依賴，然而，終極方法還是需要靠全球公民提高對資源愛惜的共識，科技縱然可以解決部分現有的問題，但卻沒辦法抗衡人性貪婪的慾望，因此要有好的生活環境，還是應多多提倡簡約生活，做個有錢的窮人。

三、建議事項

能源技術發展可分為區域性與全球性兩方面，區域性替代能源技術得依據當地環境條件去開發，如風能、地熱能與太陽能等，而全球性的能源技術則視是否有可運輸能源而定，如現今所依賴的石化燃料與核能，然而無論發展何種能源技術，它都需要大量經費投注，以台灣而言，我們缺乏天然資源，也沒有大量資金，因此在能源產業上，並不適合如美國或歐洲去發展大型系統性的技術，而較適合發展關鍵性的小型尖端科技，如太陽能電池、燃料電池、鋰電池、能量儲存與照明等，以在全球能源科技上卡上一席之地，分享全球資源。

四、攜回資料

本次會議攜回的資料包括：

- First international conference on materials for energy-extended abstracts.
- 廠商與出版社最新目錄資訊

Preparation and Characterization of Porous Sulfated Zirconia Exhibiting High Proton Conductivity

Sue-min Chang, Jhih-Ping Gu,
Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University, 1001
University Road, Hsinchu, Taiwan

Abstract

In this study, we fabricated porous sulfated ZrO_2 as a promising alternative proton-conducting material for fuel cells. The high surface areas and super surface acidity lead the ZrO_2 exhibiting high proton conductivity. The un-coated ZrO_2 samples exhibited high specific surface areas ranged 78-128 m^2/g and peaky pore sizes of 3.3-3.9 nm. Their proton conductivities were 4.8-6.6 mS/cm and were highly dependent on the specific surface areas. Coating the porous ZrO_2 with sulfated ions greatly improved the proton conductivity to 9.7-12.0 mS/cm. Compared to the commercial Nafion 4.1 mS/cm, the un-coated and sulfated porous ZrO_2 exhibited 2 and 3 times higher conducting capability for protons, respectively.

Introduction

Sulfated ZrO_2 , a super solid acid [1], has been demonstrated to exhibit high proton conductivities due to the material property which has the Brønsted and Lewis acid sites [1, 2]. The textures including surface area and pore structures dominate the proton conductive efficiency [3]. The regularity of the pore ordering materials [3-5] was not only good for proton transfer but enhance the water adsorption capacity due to the capillarity [3]. High surface area provide present of larger sulfated ZrO_2 pores enhance the guided proton transport [1, 2] through the pore channels. In this study, we prepared mesoporous sulfated ZrO_2 (S- ZrO_2) exhibiting high proton conductivities using a precipitation method [6] in which zirconium sulfate tetrahydrate and hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) were used as the precursor and the template, respectively [7]. After removing the CTAB by calcination, the porous S- ZrO_2 was further coated with sulfated ions via a pregnant process. The proton conducting properties with respect to the textures of the porous S- ZrO_2 were discussed.

Results and Discussion

Figure 1 shows the N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of the S- ZrO_2 prepared with different CTAB/Zr molar ratios. The corresponding textural data and proton conductivities of the S- ZrO_2 are summarized in Table 1. Typical Type IV adsorption isotherms were observed in the S- ZrO_2 as the CTAB/Zr ratio was higher than 0.38, indicating mesoporous structures. In addition, the fraction of the pore size at 3.9 nm resulted from micelles increased with the increasing CTAB/Zr ratio till 0.5 and then declined (shown in Figure 1b). The S- ZrO_2 which contained the lowest surface area (SA) of 78 m^2/g , the largest pore volume and average pore size of 0.16 cm^3/g and 8.2 nm, respectively, exhibited the lowest proton conductivity of 4.9 mS/cm. On the other hand, high proton conductivities ranged 6.2-8.0 mS/cm were obtained when the SA and the pore sizes of the S- ZrO_2 increased and decreased to 114-128 m^2/g and 0.07-0.09 nm, respectively. These results indicate that high surface areas and small pore sizes are required for efficient proton conduction because of large numbers of Brønsted acid and small distance of the acid sites from bulk water.

Figure 1. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) the corresponding pore size distributions of the S- ZrO_2 synthesized at different CTAB/Zr molar ratios.

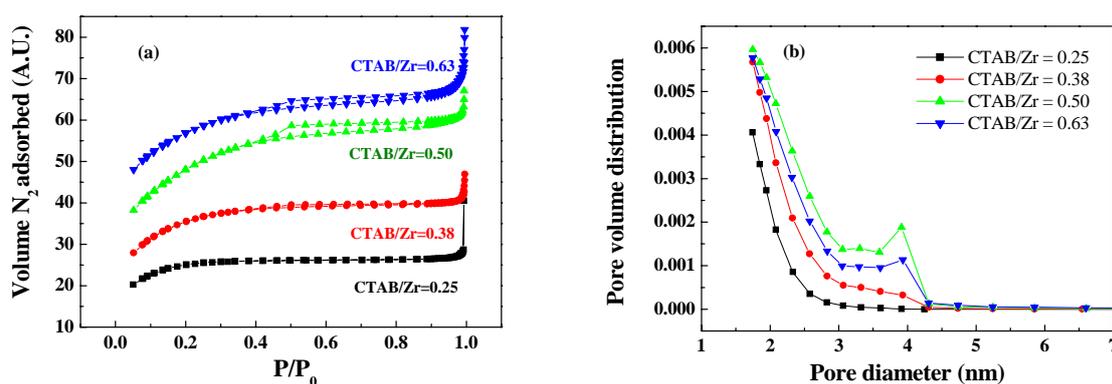


Table 1. Summaries of the BET properties and the proton conductivities of the S-ZrO₂ synthesized with different CTAB/Zr molar ratios.

CTAB/Zr molar ratio	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)	PC mS/cm
0.25	78	0.16	8.2	4.9
0.38	114	0.07	2.4	6.9
0.50	128	0.08	2.8	8.0
0.63	122	0.09	3.0	6.2

Table 2. The textures and the proton conductivities of the S-ZO₂ (CTAB/Zr = 0.5) impregnated with different concentrations of H₂SO₄.

Concentration of H ₂ SO ₄	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)	PC mS/cm	H-O/S-O
- ^a	128	0.08	2.8	8.0	0.04
0.3 M	121	0.09	3.0	9.7	0.23
0.6 M	128	0.10	2.9	11.0	0.58
0.9 M	119	0.09	2.8	12.0	0.57
1.2 M	113	0.09	3.1	7.6	0.07

^a The as-prepared S-ZrO₂

To understand whether post treatment of the porous S-ZrO₂ with H₂SO₄ enhances its proton conductive capability, the S-ZrO₂ prepared with the CTAB/Zr = 0.50 was further impregnated with different concentrations of H₂SO₄. Post acid-treatment remarkably enhanced the proton conductivity of S-ZrO₂ from 8.0 to 12.0 mS/cm as the H₂SO₄ concentration increased from 0.3 to 0.9 M (shown in Table 2). Meanwhile, their O-H/S-O ratios increased from 0.04 to 0.58. However, 1.2 M H₂SO₄ had insignificant improvement on the proton conductivity and little influence on the O-H/S-O ratio of the S-ZrO₂. Since all the acid-treated samples showed similar texture properties (SA = 113-128 m²/g, pore volume = 0.09-0.10 cm³/g, and pore sizes = 2.8-3.1 nm) and S/Zr ratios with un-treated S-ZrO₂, the positive correlation between proton conductivities and O-H/S-O ratios reveals that acid treatment introduced Brønsted acid sites to facilitate proton transport more efficiently through the channel pores. In summary, we prepared porous S-ZrO₂ with high proton conductive capability. Moreover, the high surface areas, small pore sizes and high surface

Brønsted acidity responsible for the proton conductivity were demonstrated.

References

- [1] Benjaram M. Reddy and Meghshyam K. Patil, "Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia", *Chemical Reviews*, Vol. 109, No.6, 2009
- [2] Yunfeng Zhai, Huamin Zhang, Jingwei Hu, Baolian Yi, "Preparation and characterization of sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)/Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity", *Journal of Membrane Science*, Vol.280, pp. 148-155, 2006
- [3] Roland Marschall, Jiří Rathouský, and Michael Wark, "Ordered Functionalized Silica Materials with High Proton Conductivity", *Chemistry of Materials*, Vol. 19, pp. 6401–6407, 2007
- [4] Quan Yuan, Le-Le Li, Shu-Liang Lu, Hao-Hong Duan, Zhen-Xing Li, Yue-Xiang Zhu, and Chun-Hua Yan, "Facile Synthesis of Zr-Based Functional Materials with Highly Ordered Mesoporous Structures", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, pp. 4117–4124, 2009
- [5] Moises A. Carreon and Vadim V. Guliyants, "Ordered Meso- and Macroporous Binary and Mixed Metal Oxides", *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 27–43, 2005
- [6] F. Ne'eman, F. Testard, Th. Zemb, and I. Grillo, "How Does ZrO_2 /Surfactant Mesophase Nucleate? Formation Mechanism", *Langmuir*, Vol. 19, pp. 8503-8510, 2003
- [7] Ulrike Ciesla, Michael Fröba, Galen Stucky, and Ferdi Schüth, "Highly Ordered Porous Zirconias from Surfactant-Controlled Syntheses: Zirconium Oxide-Sulfate and Zirconium Oxo Phosphate", *Chemistry of Materials*, Vol. 11, pp. 227-234, 1999

無研發成果推廣資料

98 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：張淑閔		計畫編號：98-2627-M-009-006-				計畫名稱：先進鈦氧化物光觸媒微結構與催化特性研究--利用離子液體製備表面修飾二氧化鈦與光催化特性研究(1/3)	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數(含實際已達成數)	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		第 22 屆環工年會
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	1	2	100%	人次	
		博士生	1	1	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			
國外	論文著作	期刊論文	0	1	100%	篇	撰寫中
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	2	2	100%		第一屆能源材料國際研討會 First International Conference on Materials for Energy
		專書	0	0	100%		章/本
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	2	2	100%	人次	
		博士生	1	1	100%		
博士後研究員		0	0	100%			
專任助理		0	0	100%			

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>本研究以環境友善物質製備高活性光觸媒，研究成果除在材料研究領域具重要基礎價值外，也符合開發綠色科技的需求，未來可扶植相關綠色產業的發展。</p>
----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科教處計畫加填項目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本研究於第一年已成功地釐清離子液體(ionic liquid, IL)於不同溶劑作用下與 TiO₂ 水解產物交互作用的情形，以及後續對生成樣品型態、結構與表面特性的影響。離子液體在材料合成方面的應用是近五年來開始的新興技術，它在合成中扮演的角色至今仍待釐清，過去研究多以不同陰離子基的 IL 為探討對象，瞭解不同 IL 對材料特性的影響，然而事實上，IL 獨特具有的無機離子性與有機疏水性會因溶劑極性與分子結構的不同而在溶液中產生極大變化，但目前仍未有探討溶劑對 IL 參與的溶膠-凝膠產物特性的相關研究資料。本研究即證明異丙醇(isopropanol)較容易使 IL 在 TiO₂ 縮和過程中形成微胞，製備出多孔 anatase TiO₂，此多孔結構在甲醇溶液中雖不易產生，但 IL 與 Ti-OH 間離子性的作用，卻在低溫下製備出 rutile TiO₂，而後，我們也發現鍛燒移除 IL 過程會伴隨表面去氫氧化，因此，在以異丙醇為溶劑合成出的 TiO₂，在經過 550 度西鍛燒後會有最高的光催化活性表現。此結果顯示我們可以簡易地經由調控溶劑種類，而選擇單價低的 IL 製備出理想結構、組成與表面型態的高功能性光觸媒，以有效地進行環境荷爾蒙降解。

