

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

多孔性 TiO₂ 對 CO₂ 光催化還原特性探討研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-009-044-MY2

執行期間：97 年 8 月 1 日至 99 年 7 月 31 日

計畫主持人：張淑閔

共同主持人：

計畫參與人員：宋品欣、石佳璇、陳姿吟

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學 環境工程研究所

中 華 民 國 98 年 5 月 31 日

Abstract

In this study, we have successfully prepared an organic modified mesoporous TiO₂ using a templating non-hydrolytic sol-gel method. Trioctylphosphine oxide (TOPO) and 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) were used as the template and auxiliary swelling agent, respectively. Cross condensation between TiCl₄ and Ti(OC₃H₇)₄ occurred at 300 °C. The formation temperature increased slightly to 320 °C in the presence of TMB. The FTIR spectrum of the mesoporous TiO₂ clearly shows C-H and P-O stretching peaks at 2760-3150 cm⁻¹ and 1100 cm⁻¹, respectively, revealing the TiO₂ was chemically bonded with TOPO. The as-prepared TiO₂ contained anatase phase with a mean crystallite size of 3.8-4.6 nm. After removal of the TMB, the TiO₂ exhibits a high specific surface area of 247 m²/g with an average mesopore size of 6.4 nm. The mesoporous TiO₂ shows 3 times higher photocatalytic activity than commercial TiO₂ (Degussa P25) for degradation of RhB. The modified mesoporous TiO₂ not only contains large surface area but also exhibits surface hydrophobicity to greatly enhance its photocatalytic activity.

Keywords: TiO₂, mesoporous, organic modification, photocatalytic activity, non-hydrolytic sol-gel

摘要

本研究中我們創新以非水解性溶膠-凝膠法 (non-hydrolytic sol-gel)，使用三辛基氧化膦 (TOPO) 與 1,3,5-三甲基苯 (TMB) 分別作為模版與擴張劑，以單一步驟製備有機修飾的中孔洞二氧化鈦結晶體。合成中當 TOPO/Ti = 6.25×10^{-2} 可形成中孔洞結構，大於此臨界值則形成蟲洞結構 (wormhole like)。加入 TMB 會提高形成中孔洞 TOPO/Ti 的臨界值，當 TMB/TOPO/Ti 為 0.125/0.05/1 的條件下，可得到高比表面積 247 m²/g，平均孔洞大小 6.4 nm 的二氧化鈦，未經鍛燒即可得到高結晶 anatase phase，晶粒大小約為 3.8-4.6 nm。在紅外光光譜分析中可以清楚看到 C-H 的波峰出現在 2760-3150 cm⁻¹，且 P=O 的波峰出現在 1100 cm⁻¹，相對於原 TOPO 的 P=O 在 1150 cm⁻¹，此紅移的結果證明 TOPO 以化學鍵結修飾於二氧化鈦上。中孔洞二氧化鈦降解 RhB 的光催化能力比商用 Degussa P25 高於三倍，除高比表面積外，表面的有機修飾物對高光催化活性扮演重要角色。

關鍵字：二氧化鈦、中孔洞、有機修飾、光催化活性、非水解性溶膠-凝膠法

一、前言

二氧化鈦 (TiO₂) 為一種無機半導體材料，因為其具有理想能帶結構 (3.2 eV)、不受光子激發後而活性衰退等特性、化學與熱穩定性、高分解效率、低操作溫度與低成本等優點，二氧化鈦為目前最常用的光觸媒並廣泛的被用來光催化分解環境有機污染物 (Kim et al., 2005) (Ren et al., 2007) (Wang et al., 2006)。許多研究致力於提升二氧化鈦光催化活性，主要方式可分為三種：(1) 摻雜非金屬元素或者添加金屬元素於晶格內，例如：氮、碳、硫或磷 (Tayade et al., 2006)，藉由抑制觸媒電子-電洞對再結合速率，提高有效點電荷量，或者產生額外能階降低能隙，增加長波長光子利用率；(2) 在表面修飾無機或有機物質，提高反應物與觸媒的接觸機會，以增進觸媒表面的電荷轉移 (Zhao et al., 2008)；(3) 製備高比表面積之多孔性材料，提供更多反應活性位來增加光催化效率 (Yu et al., 2003)。

大比表面積的光觸媒已證實能以物理性方式提高 TiO₂ 光催化活性，目前製備多孔光觸

媒的方式以模版法為主。1992年，Mobil Oil Company 利用帶正電荷的四級銨鹽界面活性劑 (quaternary ammonium surfactants) 作為模版與帶負電荷的矽鋁酸鹽反應，合成出規則的中孔洞材料-M41S (Kresge et al., 1992)，圖 1 為 MCM-41 之合成示意圖。這些分子篩材料具有高比表面積 ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$)、熱穩定性強、孔洞可調整性、孔洞排列整齊且大小均勻等優點。隨後於 1994 年 Huo 等人以共聚合物等非離子性界面活性劑製備出 SBA 系列中孔洞材料 (Huo et al., 1994)，由於共聚合物的分子量容易調整，因此 SBA 系列物質比 MCM 系列材料具有更高孔洞大小調控性，此外，SBA 材料的水熱穩定也相對較高。由於科學興趣與應用需求，至此之後引發一連串以界面活性劑為模版製備多孔無機金屬氧化物的研究潮，製備材料包括 Al_2O_3 、 SiO_2 (Schmidt-Winkel et al., 2000)、 SiC 、 ZrO_2 與 TiO_2 (Antonelli et al., 1995) 等。

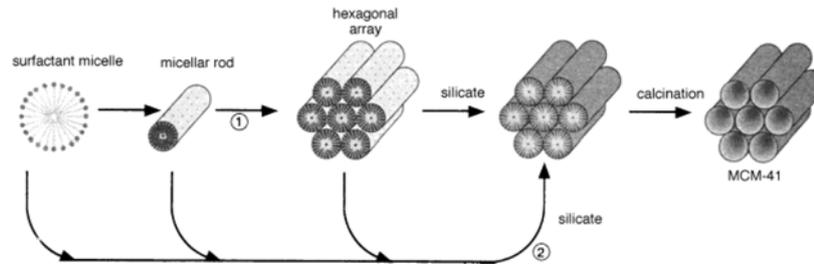


圖 1 MCM-41 之合成示意圖 (Beck et al., 1992)

目前已陸續發展出各種不同的方式來製備中孔洞二氧化鈦，包括溶膠-凝膠法 (Huang et al., 2006)、水熱法 (Kim et al., 2007) 與微波輔助法。一般以鈦的氯化物或烷氧化物為前趨物，利用水解縮合或溶解與再結晶的過程合成 TiO_2 ，所得的孔洞大小介於 5.7-14 nm，比表面積可達 $395\text{-}467 \text{ m}^2/\text{g}$ (Wang et al., 2000)。在合成中孔洞二氧化鈦的過程當中，許多不同的合成參數對於材料之影響性，也不斷地被提出來加以探討。Calleja et al. 使用溶膠-凝膠法以非離子型共聚合物 triblock poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, P-123) 作為模版，探討水/鈦源比例、溶劑與界面活性劑濃度對於合成高比表面積中孔洞二氧化鈦的影響，結果發現當水/鈦比例大於 10 時，界面活性劑因不能形成微胞而導致無法合成出孔洞材料，而使用乙醇能降低水解縮合速度而可以得到較大的比表面積 (Calleja et al., 2004)。Serrano et al. 探討不同酸對於合成孔洞二氧化鈦的影響，結果顯示，硫酸與磷酸對 Ti 之間作用力過大會致使結構與孔洞的破壞，而失去光催化特性；另外硝酸與鹽酸能夠穩定結構，故可得到較好的光催化效率 (Serrano et al., 2007)。Wang et al. 以 titanium phosphate (TiPO) 與 CTAB 藉由水熱合成法合成多孔性物質並探討合成溫度對結構的影響，研究中提出當合成溫度在室溫時可以得六角形 (hexagonal) 結構，高於 100°C 時可合成出薄層型 (lamellar) 結構，而溫度介於室溫至 100°C 之間即呈現混合型結構 (Wang et al., 2007)。Schmidt-Winkel et al. 使用 TEOS 作為矽源，非離子型共聚合物 P-123 與有機擴張劑 (organic swelling agent) 1,3,5-trimethylbenzene (TMB)，其發現當添加 TMB/P123 比例為 1.5 的條件之下，孔洞大小約 25nm，大於未添加 TMB 時的 17nm (Schmidt-Winkel et al., 2000)。

除大比表面積外，光催化反應動力的限制因子還包括污染物吸附於光觸媒表面能力與表面電荷轉移，因此表面修飾光觸媒的研究與技術近年來相當受到重視。Ou et al. 提出以適量濃度的抗壞血酸 (ascorbic acid) 修飾二氧化鈦，而其所帶之官能基 carboxylic acid 可促進觸媒表面對污染物吸附能力，因此相對於單純二氧化鈦無論在紫外光或太陽光激發下，皆對於偶氮染料有更高的降解效率 (Ou et al., 2005)。Chang 和 Lo 以非水解性溶膠-凝膠法將 trioctylphosphine oxide (TOPO) 修飾於 TiO_2 奈米晶粒表面，並探討 TOPO-capped TiO_2 對不同親疏水性環境荷爾蒙的光降解能力，結果顯示此修飾光觸媒對於降解 phenol 與 bisphenol A 的能力分別高於商用光觸媒 P25 的 1.4 與 3.2 倍 (Chang et al., 2007)。Chang 和 Chen 利用微波輔助法製備水楊酸 (salicylic acid) 修飾二氧化鈦，指出由於水楊酸延伸激發光至可見光區 (452 nm)，且同時增進觸媒表面電荷轉移與提高反應物吸附於觸媒表面機會，因此其光催化活性較商用光觸媒 (Degussa P25) 高 1.6 倍 (Chang et al., 2008)。Yu et al. 利用

PO₂₀PO₇₀PO₂₀做為模板，合成出中孔洞二氧化鈦，之後再含浸於磷酸當中製備出表面磷酸化的中孔洞二氧化鈦，同時指出此材料因為可提供大的比表面積、降低能隙，且鈦以四面體結構穩定存在，所以對於正戊烷的降解能力明顯地較P25高 (Yu et al., 2003)。Zhao et al. 使用溶膠-凝膠法合成出表面磷酸化的二氧化鈦，如此一來既可增進表面吸附污染物的能力，以及表面形成的負電場可增加電子電洞對的分離，亦可以形成更多OH自由基來增加光催化能力 (Zhao et al., 2008)。結合表面修飾與多孔大比表面積特性預期能大幅增進光觸媒光催化效能，Angelome et al. 利用兩步驟方式做有機修飾孔洞結構，先合成中孔洞材料，再使用有機物修飾孔洞內部 (Angelome et al., 2005)，不過此研究顯示，以有機物有效化學吸附於表面的效率低，無法達到理想的目標。

本研究將創新使用非水解性溶膠-凝膠法，以 TOPO 同時做為模版與有機修飾物以單一步驟完成有機修飾中孔洞二氧化鈦之合成，並證實此有機修飾中孔洞二氧化鈦不僅具有高比表面積的特性，且表面適當的親疏水特性能大幅提升光催化效率。

二、實驗材料、方法與設備

2.1 有機修飾中孔洞二氧化鈦的製備

本研究利用四氯化鈦 (Titanium (IV) chloride, TiCl₄, Showa, 99.9%)與異丙氧鈦 (Titanium isopropoxide, TTIP, Acros, 98.0%)作為二氧化鈦前驅物；三辛基氧化膦 (Trioctylphosphine oxide, TOPO, Strem, 99.0%)與 1,3,5-三甲基苯 (1,3,5-trimethylbenzene, TMB, Alfa, 98.0%)分別作為有機修飾模版與擴張劑。

材料製備為首先量取 TOPO (0.5 mol)與 TMB (0.25 mol)加入密閉玻璃瓶中，在加熱板上升至溫度 80°C 使其溶解，再逐步加入 TiCl₄ (1 mol)與 TTIP (1 mol)，緩慢加溫至 150°C 並停留 15 分鐘，接著再加溫至 260°C，當溶液形成凝膠狀態時，迅速降溫至 80°C，然後以丙酮 (acetone)清洗以去除表面殘存的 TOPO，再以離心的方式收集樣品，並且重複 3 次清洗步驟以確定移除物理吸附的殘存反應物。之後靜置於室溫下乾燥並加以研磨即可得到此樣品。為了探討不同合成參數 (TOPO 含量)對樣品結構與表面特性影響，於相同的合成步驟製備之下改變不同 TOPO 的添加量來製備樣品，詳細合成條件列於表 1。

表 1 不同合成條件參數與樣品命名

Sample name	TTiP:TiCl ₄ :TOPO
TP0.25	1:1:0.5
TP0.125	1:1:0.25
TP0.0625	1:1:0.125
TTiP:TiCl ₄ :TOPO:TMB	
TP 0.125-B0.25	1:1:0.25:0.5
TP 0.05-B0.25	1:1:0.1:0.5

2.2 材料鑑定

本研究利用穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM, Philips, TECNAI 20)來了解材料之孔洞結構型態。藉由比表面積分析儀 (Surface Area and Porosimetry Analyser, Tri-Star 3000) 量測中孔洞材料的比表面積大小和孔洞大小。在抽真空環境下保持在 120°C 並維持 6 小時，用以去除樣品中所吸附之水分、氣體和雜質，再以氮氣作吸、脫附試驗。使用 X-光繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD, MAC Science, MXP-18) 探討有機修飾中孔洞二氧化鈦的結晶型態，與計算其晶粒大小。材料之光吸收特性則利用 UV-vis 光譜儀 (UV-vis spectroscopy, Hitach, U-3010) 測量 200 ~ 900 nm 波長範圍的反射變化，再經由 Kubelka-Munk 公式轉換成擴散反射率 (Diffused Reflectance)。另外，以傅立葉

轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared, FT-IR, Horiba, FT-720)分析材料表面官能基，在波數 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收模式下進行分析。至於材料表面各元素 (鈦、碳和磷)之相對比例則以鋁為靶材的光電子能譜儀 (X-ray induced Photoelectron Spectroscopy, XPS, ESCA PHI 1600)來鑑定。

2.3 光催化實驗

為了評估有機修飾中孔洞二氧化鈦的光催化活性，利用商業化二氧化鈦 Degussa P25 作為對照組，利用降解 Rhodamine B (RhB)染劑來評估光觸媒之催化能力。首先取材料 0.015 g 加入 15 mL 濃度 0.05 mM 的 RhB 水溶液當中，以磁石攪拌 30 分鐘使觸媒能均勻分散在溶液中，再利用 O_2 曝氣 30 分鐘使系統達飽和溶氧狀態及觸媒分散均勻之效果，接著在波長 365 nm 的紫外光下進行光催化的脫色反應。利用 UV-vis 光譜儀量測 RhB 最大吸收波長 553 nm 吸收度變化，來探討不同合成條件之材料的光催化活性。

三、結果與討論

3.1 材料的孔洞鑑定

本實驗利用穿透式電子顯微鏡來觀察其所合成之中孔洞材料的孔洞結構型態，結果如圖 2 所示。在 TP0.25 的條件下材料呈現 Wormhole-like 結構，而當 TOPO 添加的濃度越小時，會趨向呈現 mesoporous 的結構，臨界濃度為 TOPO/Ti 為 6.25×10^{-2} 。表 2 是利用比表面積分析儀所量測到的比表面積 (S_{BET})與孔洞大小，本研究中各 TOPO/Ti 條件下的比表面積介於 $1.5\text{-}96 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其值隨著 TOPO 的添加濃度漸少而增加，當 TOPO/Ti 為 6.25×10^{-2} 時，中孔洞的平均孔徑大小為 6.0 nm，另外由於 TP0.25 與 TP0.125 的材料大於微胞臨界濃度，所形成 Wormhole-like 結構無法測得其中孔洞範圍的孔洞大小。文獻中使用 P123 作為模版的臨界濃度大約在 surfactant/Ti= 0.6 (Calleja et al., 2004)；使用 CTAB 作為模版的臨界濃度大約為 surfactant/Ti= 0.12 (Peng et al., 2005)即可形成中孔洞材料。相對於本研究的 TOPO/Ti 的臨界濃度皆比較大，原因在於本研究使用 TOPO 的碳鏈相對於 CTAB 與 P123 都較短，所以形成臨界濃度的所需量也相對較低。添加 TMB 後，形成中孔洞的 TOPO/Ti 提高為 1.25×10^{-1} ，所得材料比表面積為 $114 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞大小為 3 nm，TMB 為極疏水性物質，添加後能相對增加界面活性劑碳鏈端的相對體積，使 TOPO 更容易自組裝為微胞型態而提高臨界 TOPO/Ti 比值。固定 TMB 含量，降低 TOPO/Ti 為 0.05 時，比表面積可增大為 $247 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔徑增大為 6.4 nm。

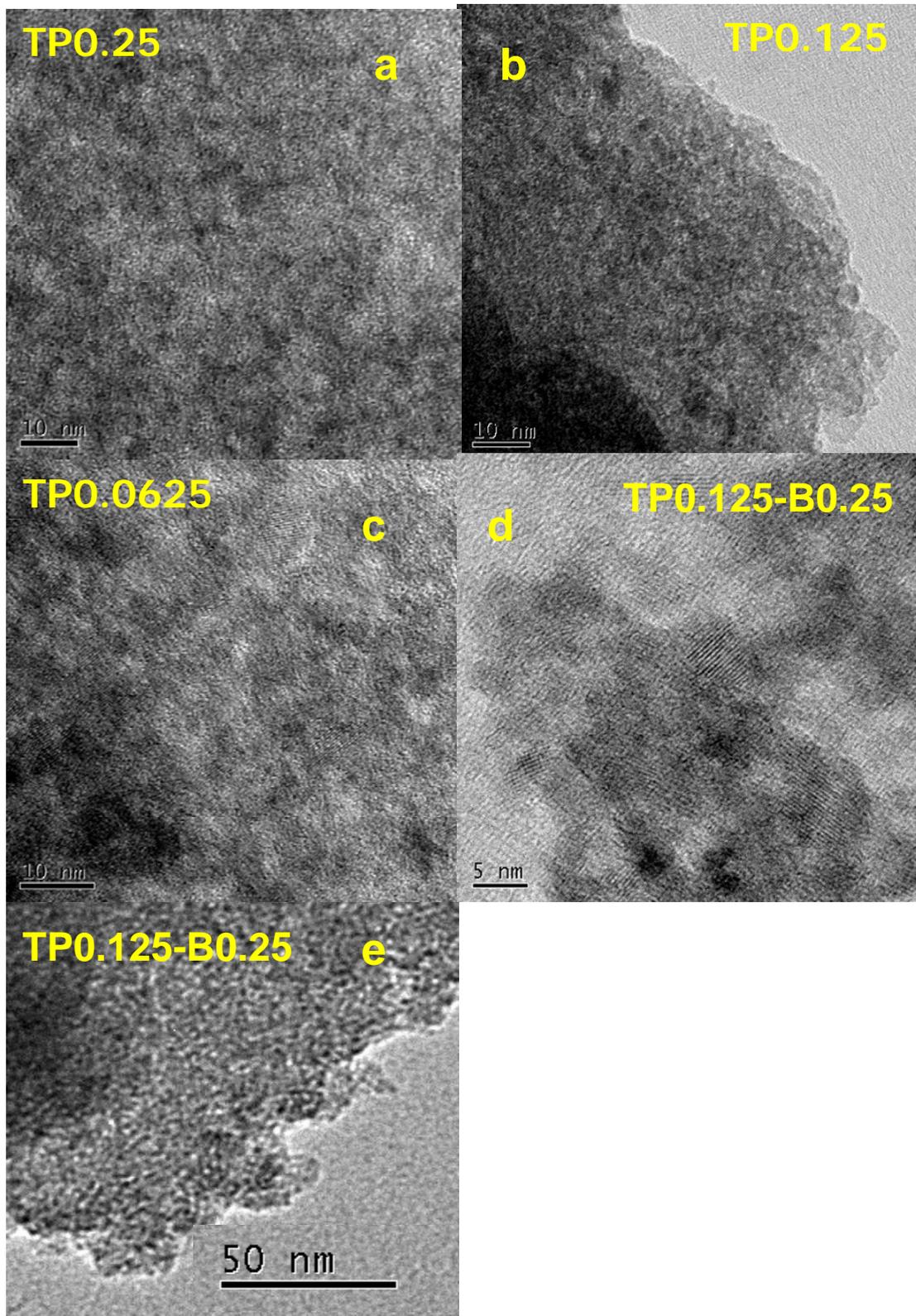


圖 2 表面修飾多孔 TiO_2 的 TEM 影像。(a)TP0.25；(b)TP0.125；(c)TP0.0625；(d)TP0.125-B0.2。

表 2 利用 BET 比表面積分析其材料比表面積與孔洞大小

Sample	S_{BET} (m^2/g)	Mesopore Size (nm)
TP0.25	1.5	-
TP0.125	2.0	-
TP0.0625	96	6.0
TP0.125-B-0.25	114	2.9
TP0.05-B-0.25	247	6.4

3.2 材料表面特性

圖 3 顯示在各合成條件下中孔洞二氧化鈦的 XRD 圖譜，由繞射峰位置可知其主要結晶相為 anatase phase，其晶粒大小約介於 3.8 到 4.6 nm (列於表 3)。Chang 和 Lo 以類似條件在 TOPO/Ti= 3 下合成 TOPO-capped TiO_2 的晶粒大小約 5 nm，由於其合成溫度較高，因此可知決定 TiO_2 晶粒大小，且 TOPO/Ti 影響形成 TiO_2 的熱力學條件，TOPO/Ti 比例越高，形成 TiO_2 的臨界溫度提高，因而晶粒變大。一般以模版法合成的中孔洞 TiO_2 為無晶相，約在 450-550 °C 鍛燒下可移除有機模版並結晶化 TiO_2 ，所得晶粒大小約為 6-8 nm，因此以傳統模版法難以無法兼顧製備結晶中孔洞 TiO_2 與表面有機修飾的特性。

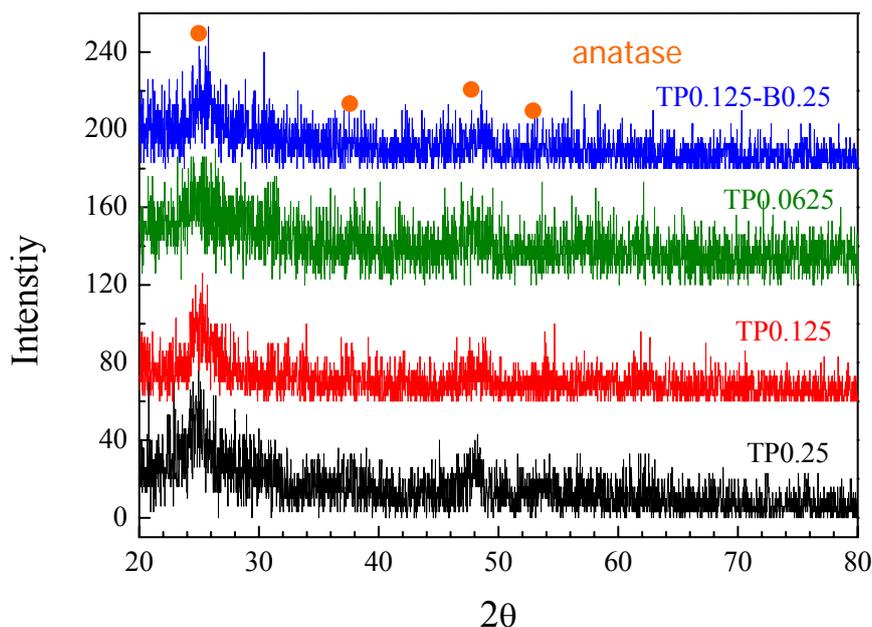


圖 3 表面修飾多孔 TiO_2 之 X 光繞射圖譜

表 3 各材料之 crystallite size

Sample	Crystalline Size (nm)
TP0.25	4.4
TP0.125	4.6
TP0.0625	3.8
TP0.125-B-0.25	4.1

圖 4 是各材料的 UV-vis 光譜圖，由圖 4 可以清楚看出對於不同濃度 TOPO 的材料曲線

沒有太大的差異。另外，表 4 是以 UV-vis 光譜所換算求出的能隙大小，其能隙大小介於 3.3-3.4 eV 之間，略大於 bulk anatase 的能隙(3.2 eV)，這是屬於量子尺寸效應 (Quantum size effect)，而量子尺寸效應可增長光激發電子與電洞的生命期，因而提昇其氧化還原能力。

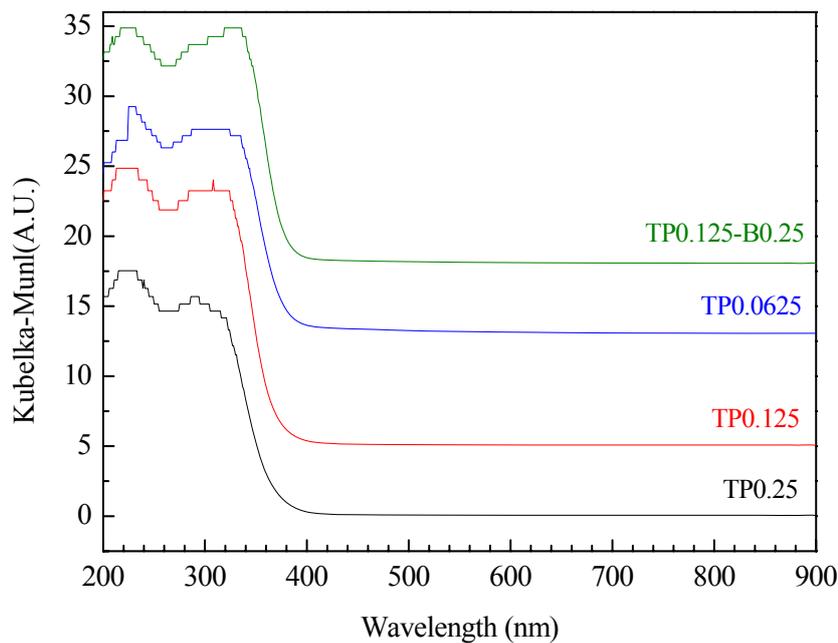


圖 4 表面修飾多孔 TiO₂ 之 UV-vis 光譜圖

表 4 各材料之能隙 (Bandgap energy)

Sample	Band gap (eV)
TP0.25	3.4
TP0.125	3.4
TP0.0625	3.3
TP0.125-B-0.25	3.3

利用紅外線光譜儀來判定材料表面的官能基結構，結果如圖 5 所示。可以明顯發現在 TOPO-TiO₂ 的材料當中有不同於單純 TiO₂ 的波峰出現，在波數 2760-3150 cm⁻¹ 為 -CH₃, -CH₂ 官能基，而在波數 1100 cm⁻¹ 為 P=O 的吸收波峰，可由此證明，所添加的 TOPO 已經順利的鍵結在 TiO₂ 基材上。並且，可以發現 P=O 的波峰從 1150 cm⁻¹ 位移到 1100 cm⁻¹，這表示 TOPO 在表面形成的化學鍵結以 P=O→Ti⁴⁺ 的方式螯合或者呈現 Ti-O-P 的形式。在此又可發現，TOPO-TiO₂ 在波數 3400 cm⁻¹ 與 1600 cm⁻¹ 有明顯的 -OH stretching 與 bending 吸收，且吸收值相對大於 P25 TiO₂，顯示材料本身帶有大量的 OH 官能基，此為材料中未與 TOPO 結合之 Ti-Cl 或 Ti-OR 端，後續與空氣中水氣進行水解反應的結果。

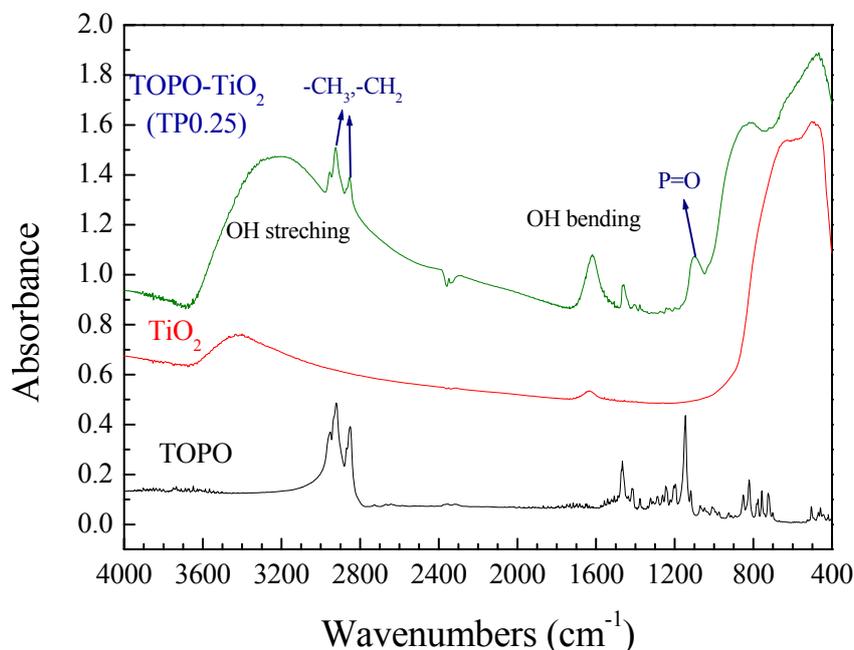


圖 5 TP0.25、TiO₂(P25)與 TOPO 之紅外線光譜圖

表 5 列出樣品表面元素的相對比例。可由表中得知，P/Ti 的比例在 TP0.125 的條件下 (P/Ti = 2.95) 為最高。C/P 的比例介於 7.63 與 17.06 間，這些值均小於理論比例 (C/P = 24)，這表示在合成的過程當中有些許的碳鏈因加熱被分解損失；並且。此外可以發現有相當大量的 OH 是存在於材料本身的 (Ti-OH/Ti = 1.09-3.44)，這個現象與紅外線光譜儀的分析結果是相符合的。

表 5 利用 XPS 來偵測材料表面的元素相對比例

Sample	TP0.25	TP0.125	TP0.0625	TP0.125-B-0.25
P/Ti	1.12	2.95	1.65	2.30
C/P	7.63	12.96	17.06	14.02
C/Ti	8.54	28.38	28.13	63.13
Ti-O/Ti	0.71	0.51	0.57	1.04
Ti-OH/Ti	2.13	1.09	2.74	3.44

3.3 光催化效應

由於 Degussa P25 具有高催化活性，目前被廣泛地應用在商業或實驗上，因此在本研究以 Degussa P25 作為光催化實驗的對比，來比較有機修飾中孔洞二氧化鈦之光催化效率。圖 6 為本研究樣品與 Degussa P25 的光降解曲線圖，P25 對 RhB 的光降解動力呈現擬一階型態，然而中孔洞 TOPO-TiO₂ 的光降解動力則呈現零階型態，異相光催化反應一般認為可以 Langmuir-Hinshelwood 的動力方程式描述， $k_{LH}\theta = (k_{LH} K_c C) / (1 + K_c C)$ ，因此可知相對 P25 而言，TOPO-TiO₂ 對標的有機物具有很高的親和性，表 6 列出各樣品所表現的光催化反應常數，其中可發現以有添加 TMB 的 TP0.125-B0.25 ($k = 0.0217$ 1/min) 的降解速率最大，其次為 TP0.25 ($k = 1.35 \times 10^{-2}$ mM/min)、TP0.125 ($k = 1.42 \times 10^{-2}$ mM/min) 與 TP0.0625 ($k = 1.26 \times 10^{-2}$ mM/min)，由此可知，大比表面積與高表面有機物修飾量能提高光觸媒催化反應活性。

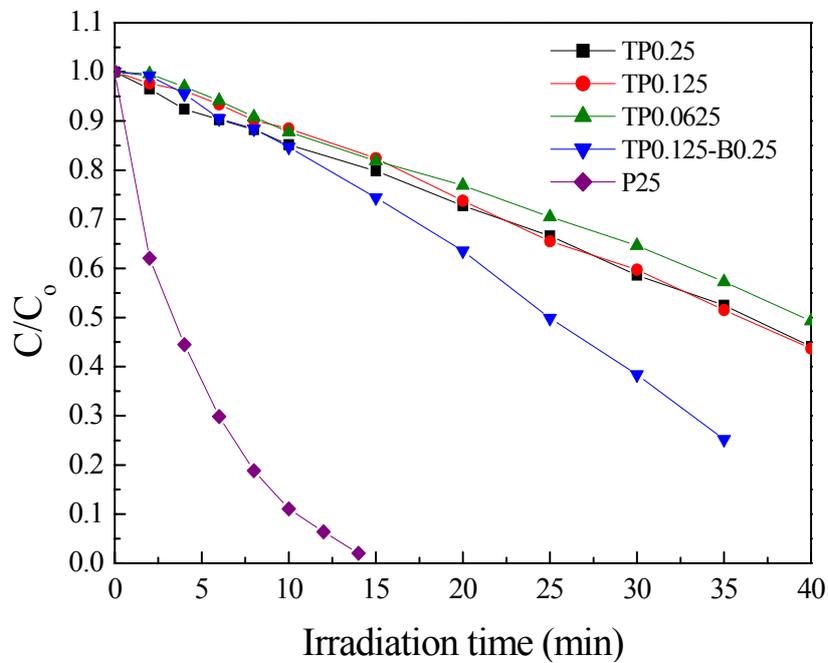


圖 6 表面修飾多孔 TiO₂ 對 RhB 光催化降解曲線

表 6 各修飾中孔洞 TiO₂ 光催化降解速率常數

Sample	Rate constant (1/min)
TP0.25	1.35×10^{-2}
TP0.125	1.42×10^{-2}
TP0.0625	1.26×10^{-2}
TP0.125-B-0.25	2.17×10^{-2}

為瞭解表面修飾對光觸媒表面活性的影響，我們將反應速率常數除以比表面積，並將其大小以柱狀圖顯示於圖 7，其中 TP0.25 的反應速率為 8.82×10^{-3} 1/min，材料中有機物含量最高約 52%；TP0.125 的反應速率為 7.00×10^{-3} 1/min，有機物含量約為 40%；TP0.0625 的反應速率為 1.31×10^{-4} 1/min，有機物含量約為 39%；TP0.125-B0.25 的反應速率為 1.90×10^{-4} 1/min，有機物含量約為 39%，另外，TP0.25 與 TP0.125 的起始反應速率分別為 Degussa P25 的 3.0 倍與 1.6 倍，由此可推論當材料的有機物含量越高，其反應速率是呈現增長的，原因在於表面有機物能幫助標的分解物在系統中的質傳，提高表面與污染物接觸的能力。另外，由於 TP0.25 的比表面積小於 TP0.0625 的 64 倍，但其反應速率常數卻略大於 TP0.0625，因此可知，表面的有機物含量對於光催化效應的影響是遠大於比表面積的影響。

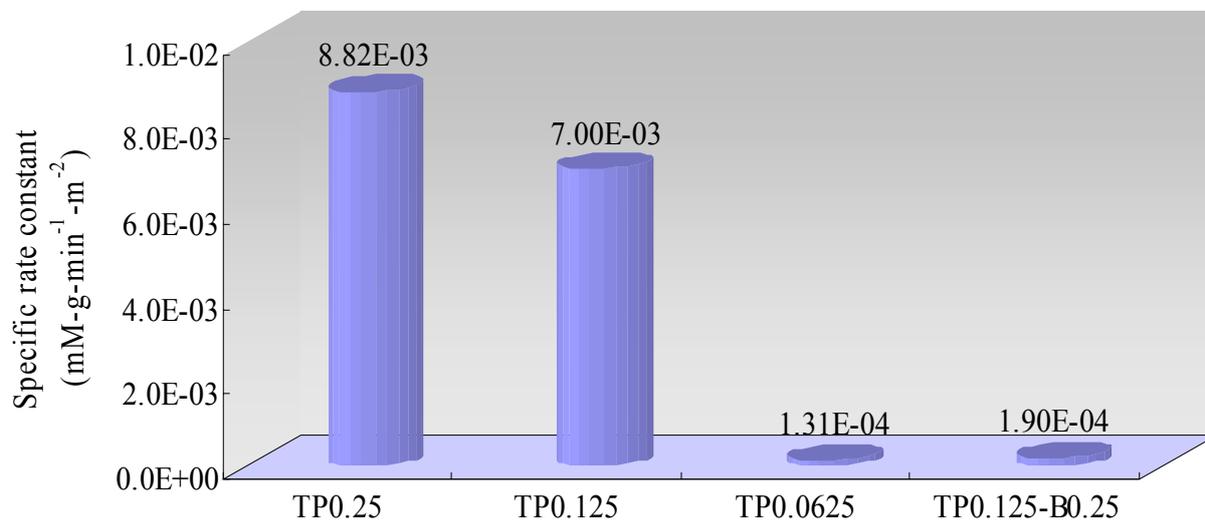


圖 7 表面修飾多孔 TiO₂ 對 RhB 光催化降解活性

四、結論

本研究已經成功地利用非水解性溶膠-凝膠法順利的合成出中孔洞 TOPO 修飾的二氧化鈦，而且不需經過鍛燒即可以有 anatase 的結晶相存在於材料當中，此外，TOPO 是利用化學鍵結的形式鍵結在二氧化鈦的表面，以及存在於 wormhole-like 孔洞結構當中。由光催化結果顯示，材料表面 TOPO 的含量控制整個材料的光催化效應的能力大過於材料比表面積與孔洞結構。

參考文獻

1. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, No., pp. 10834-10843 (1992)
2. Kim, T. K., Lee, M. N., Lee, S. H., Park, Y. C., Jung, C. K. and Boo, J. H., "Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification," *Thin Solid Films*, Vol. 475, No. 1-2, pp. 171-177 (2005)
3. Ren, W. J., Ai, Z. H., Jia, F. L., Zhang, L. Z., Fan, X. X. and Zou, Z. G., "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂," *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol. 69, No. 3-4, pp. 138-144 (2007)
4. Wang, H. W., Kuo, C. H., Lin, H. C., Kuo, I. T. and Cheng, C. F., "Rapid formation of active mesoporous TiO₂ photocatalysts via micelle in a microwave hydrothermal process," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 11, pp. 3388-3392 (2006)
5. Tayade, R. J., Kulkarni, R. G. and Jasra, R. V., "Transition metal ion impregnated mesoporous TiO₂ for photocatalytic degradation of organic contaminants in water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 15, pp. 5231-5238 (2006)
6. Zhao, D., Chen, C. C., Wang, Y. F., Ji, H. W., Ma, W. H., Zang, L. and Zhao, J. C., "Surface modification of TiO₂ by phosphate: Effect on photocatalytic activity and mechanism implication," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 15, pp. 5993-6001 (2008)

7. Yu, J. C., Zhang, L. Z., Zheng, Z. and Zhao, J. C., "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity," *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 11, pp. 2280-2286 (2003)
8. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, Vol. 359, No., pp. 710-712 (1992)
9. Huo, Q. S., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P. Y., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P. M., Schuth, F. and Stucky, G. D., "Generalized Synthesis of Periodic Surfactant Inorganic Composite-Materials," *Nature*, Vol. 368, No. 6469, pp. 317-321 (1994)
10. Schmidt-Winkel, P., Glinka, C. J. and Stucky, G. D., "Microemulsion templates for mesoporous silica," *Langmuir*, Vol. 16, No. 2, pp. 356-361 (2000)
11. Antonelli, D. M. and Ying, J. Y., "Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method," *Angewandte Chemie-International Edition in English*, Vol. 34, No. 18, pp. 2014-2017 (1995)
12. Huang, D., Wang, Y. J., Yang, L. M. and Luo, G. S., "Direct synthesis of mesoporous TiO₂ modified with phosphotungstic acid under template-free condition," *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 96, No. 1-3, pp. 301-306 (2006)
13. Kim, D. S. and Kwak, S. Y., "The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity," *Applied Catalysis a-General*, Vol. 323, No., pp. 110-118 (2007)
14. Wang, Y. Q., Tang, X. H., Yin, L. X., Huang, W. P., Hacoen, Y. R. and Gedanken, A., "Sonochemical synthesis of mesoporous titanium oxide with wormhole-like framework structures," *Advanced Materials*, Vol. 12, No. 16, pp. 1183-1186 (2000)
15. Calleja, G., Serrano, D. P., Sanz, R., Pizarro, P. and Garcia, A., "Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO₂ in the presence of nonionic surfactants," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, No. 10, pp. 2485-2492 (2004)
16. Serrano, D. P., Calleja, G., Sanz, R. and Pizarro, P., "Development of crystallinity and photocatalytic properties in porous TiO₂ by mild acid treatment," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 12, pp. 1178-1187 (2007)
17. Wang, L., Yan, Z., Qiao, S., Lu, G. Q. M. and Huang, Y., "Structural and morphological transformations of mesostructured titanium phosphate through hydrothermal treatment," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 316, No. 2, pp. 954-961 (2007)
18. Ou, Y., Lin, J. D., Zou, H. M. and Liao, D. W., "Effects of surface modification of TiO₂ with ascorbic acid on photocatalytic decolorization of an azo dye reactions and mechanisms," *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, Vol. 241, No. 1-2, pp. 59-64 (2005)
19. Chang, S. M., Lo, P. H. and Hou, C. H., "Photoactivity of TOPO-capped TiO₂ nanocrystals toward the degradation of endocrine disrupting chemicals," *234th ACS Annual Meeting*, Boston, MA, USA (2007)
20. Chang, S. M. and Chen, T. Y., "Preparation of surface salicylic acid modified titanium dioxide photocatalyst using microwave assisted method," *236th ACS Annual Meeting*, Philadelphia, PA, USA (2008)
21. Angelome, P. C. and Soler-Illia, G. J. D. A. A., "Organically modified transition-metal oxide mesoporous thin films and xerogels," *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 2, pp. 322-331

(2005)

22. Peng, T. Y., Zhao, D., Dai, K., Shi, W. and Hirao, K., "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity," *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 11, pp. 4947-4952 (2005)

研究自評：

我們現階段已創新地以非水解性溶膠-凝膠法在單一步驟中製備表面有機修飾中孔洞 TiO_2 ，並利用鍛燒將表面碳氫化合物部分移除並轉化成磷酸化 TiO_2 ，現階段成果顯示大比表面積與有機修飾物能幫助 TiO_2 對污染物的吸附能力，因而增進光催化效能，另外，高溫鍛燒造成的表面氧空缺與去氫氧作用，增進 TiO_2 對氧氣與反應物化學性吸附，促進表面電荷轉移，而磷的 2p 空軌域低於 TiO_2 價帶邊緣，其較高的還原電位能提高大的氧化驅動力，提高催化活性，相關研究成果已發表在 *Applied catalysis B: Environmental* (IF: 4.651)，並於美國化學年會與國內環工年會中發表，並獲得環工年會中的優秀論文獎。目前正在進行 CO_2 吸附與光催化實驗，初步證實表面磷酸化 TiO_2 對 CO_2 的吸附常數雖為 P25 的 0.15 倍，然而表面吸附量卻為 P25 的 15 倍，此差異與 P25 表面帶有 OH 官能基，能與 CO_2 因 quadrupole moment 產生較強吸附能力有關，本研究中，去氫氧的磷酸化 TiO_2 與 CO_2 間主要靠非特定性倫敦力作用，因此吸附強度較小。接下來的研究，我們將分析磷酸化光觸媒對 CO_2 光催化還原活性與產物選擇性，以 XAS 與 EXAFS 釐清表面微結構對 CO_2 光催化還原動力與機制的影響。