

# 國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

以離子液體模版溶膠-凝膠法製備孔徑可調之多孔  
二氧化鈦光觸媒-無機鹽類的作用

Preparation of pore-size-tailored TiO<sub>2</sub> photocatalysts using  
an ionic-liquid-templated sol-gel method- Effects of inorganic salts

研究生：李宗諭

指導教授：張淑閔 副教授

中華民國一百年九月

## 中文摘要

本研究中我們成功地開發離子液體(ionic liquid, IL)模版溶膠-凝膠法製備熱穩定性高且孔徑可調的中孔磷摻雜TiO<sub>2</sub>光觸媒，我們利用水在油相乳化的方式(water-in-oil)使極性離子液體BMIMCl在疏水性苯甲醇溶劑中自組裝導引TiO<sub>2</sub>孔洞結構，並加入磷酸與四種鹽類包括NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、CaCl<sub>2</sub>與NaCl作為結構穩定物質與擴孔劑，結果顯示當IL以鍛燒550 °C移除時，磷酸能有效維持TiO<sub>2</sub>的孔徑在4.2 nm，且比表面積可高達164 m<sup>2</sup>/g，當鹽類參與合成反應時，它們著實擴大TiO<sub>2</sub>孔徑尺寸，各鹽類對孔徑擴張的影響依序為NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (16.8 nm) > NH<sub>4</sub>Cl (13.7 nm) > CaCl<sub>2</sub> (12.4 nm) > NaCl (8.7nm)，孔徑大小與鹽類陰陽離子的離子半徑及價態有關，大離子半徑如NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:140 pm 與NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 189 pm 與高電荷密度如Ca<sup>2+</sup>能產生較大孔徑，多孔TiO<sub>2</sub>在鹽類作用下比表面積仍可維持在154-199 m<sup>2</sup>/g。擴大孔徑幫助反應物質克服表面張力並因毛細凝結作用快速進入孔洞內進行光催化反應，明顯地，在相近比表面積下，經NH<sub>4</sub>Cl與NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>擴孔的二氧化鈦光觸媒其光催化活性為未經擴孔樣品6.7-9.3倍。

## Abstract

We have successfully prepared mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts with highly thermal stability and tunable pore sizes through an ionic-liquid templated sol-gel method. The mesoporous structure was directed by self assembly of a hydrophilic ionic liquid, butbleyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl), in a benzyl alcohol (log Kow= 1.2) oil phase. Phosphate ions were incorporated into the TiO<sub>2</sub> framework to stabilize the pore structure against thermal induced collapse. Four salts, including NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub> and NaCl, were used as auxiliary reagents to expand pore sizes of the porous TiO<sub>2</sub> samples. After removal of BMIMCl at 550 °C, the porous TiO<sub>2</sub> samples exhibited a large specific surface area of 164 m<sup>2</sup>/g and an average pore size of 4.2 nm. Addition of the salts effectively expand the pore size in the order of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (16.8 nm) > NH<sub>4</sub>Cl (13.7 nm) > CaCl<sub>2</sub> (12.4 nm) > NaCl (8.7 nm), while the surface areas were maintained in the range of 154-199 m<sup>2</sup>/g. The ionic radii and valence states of the cations/anions (Na<sup>+</sup>: 116 pm, Ca<sup>2+</sup>: 114 pm, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 140 pm, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 189 pm, Cl<sup>-</sup>: 181 pm) determined the pore sizes. Expanded pores assist the adsorption of bisphenol A into the pore channels of the porous TiO<sub>2</sub> samples because of capillary condensation. Improved adsorption capability promotes photocatalytic performance. Compared to the porous sample having the pore size of 4.2 nm, the samples having the pore size of 13.7-16.8 nm enhanced the photocatalytic activity by 6.7-9.3 times although they have similar surface areas.

## 致 謝

成功，從來不是一個人的事。兩年前，愚昧自大的我以為我甚麼都懂；兩年後，準備畢業的我卻發現我缺少很多，對我來說這兩年來學到的態度、交到的朋友以及心境上的轉變就是我最大的成功。然而在這之中幫助我最多最大的就是張淑閔老師，老師教導我的不僅是實驗與課業，更重要是讓我學會以更寬廣的視野去看我的研究，以對的方向去執行我的實驗，讓從前那個愚昧的小孩，經過兩年的磨練知道了自己的不足，知道了自己的缺點，更重要的是知道了要如何去改進，謝謝淑閔老師您帶給學生的成長以及董瑞安老師給學生一路上給學生的建議，這是將會陪伴學生一輩子的禮物。

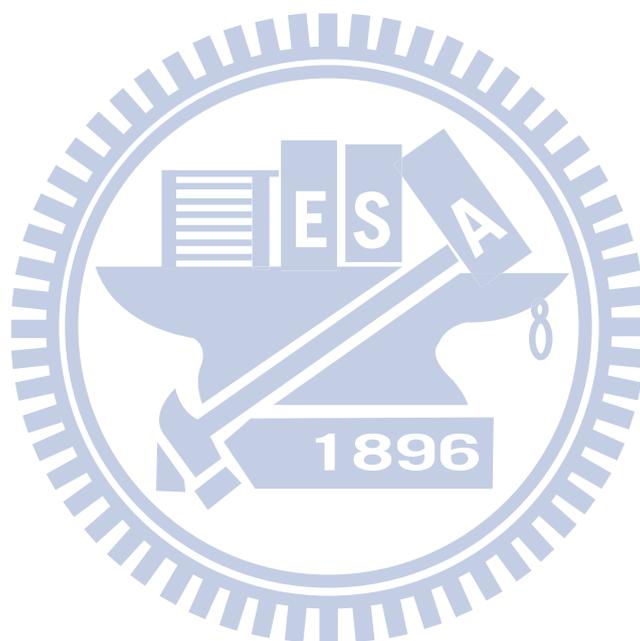
除此之外，也萬分感謝實驗室的夥伴們，謝謝你們創造這麼好的氣氛，讓實驗室永遠充滿活力與笑容，其中就屬於 Ian 葛葛最優秀，感謝你陪伴了我無數個無聊的夜晚，也陪我一起度過了許多難關，這些回憶都將會成為我最珍惜的寶藏。此外我也要感謝實驗室的學長姐們，帶我入門的師傅小雞學姊，謝謝妳在碩一的時候教導我，給予我正確的態度。陪伴我左右的胥哥，感謝你帶領我進入重訓的世界，有你在的地方都不會有冷場。還有姿吟學姊，精榮學長以及品欣學姊，謝謝你們在碩一帶來的歡樂。而新的生力軍學弟 Jeremy，你真的是個很有潛力的人材，不管在任何事上面都能帶給我驚喜，還有 Jason 也祝你們實驗順利。

此外，在這兩年中我也交到了許多的好朋友，感謝 OK 學姊常常拿食物來振奮我的士氣，感謝越南王子阿富永遠都帶給我歡樂，感謝祥祥 & 宏爺與我在陽台跨年看星星，感謝雞排推薦了我便宜的住宿，雖然是凶宅但我住的很開心，感謝宅宅狗狗學姊，雖然妳很噏，但是看妳被反噏是我每晚的樂趣之一，也感謝我在台南的朋友們，你們是我永遠的支柱，回到台南與你們聚會是支持我在新竹拚下去的動力來源；最後，感謝我的媽媽、爸爸、外婆以及妹妹，如果說我今天有所成就，這榮耀必定歸功於你們，感謝你們對我的栽培，感謝你們對我付出的關懷以及那份無止盡的愛，你們也知道我是個彆扭的孩子，但每個深夜中我想到的都是你們，謝謝你們，我愛你們。

# 索引

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
致 謝.....	III
索引.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
一、前言.....	1
二、文獻回顧與探討.....	3
2-1 中孔材料之發展.....	3
2-2 光催化以及二氧化鈦光觸媒.....	8
2-2-1 光觸媒催化原理.....	8
2-2-2 中孔洞二氧化鈦.....	9
2-3 離子液體合成金屬氧化物之研究.....	13
2-3-1. 離子液體之介紹.....	13
2-3-2. 離子液體應用於孔洞材料之研究.....	15
2-3-3. 離子液體對孔洞結構以及光催化活性之影響.....	16
2-4 孔徑大小的控制.....	23
2-4-1 孔徑擴張之方法.....	23
2-4-2 中孔二氧化鈦之光催活性探討.....	27
三、實驗方法及步驟.....	30
3-1 實驗.....	30
3-2 實驗材料.....	31
3-3 製備以離子液體作為模版之中孔二氧化鈦.....	31
3-4 二氧化鈦特性分析.....	33
3-4-1 熱重分析法 ( Thermal Gravimetric Analysis ; TGA ).....	33
3-4-2 比表面積儀分析.....	33
3-4-3 X 光粉末繞射 (Powder X-ray Diffraction ; XRD).....	34
3-4-4 X 射線光電子能譜 ( X-ray photoelectron spectroscopy, XPS ) .....	34
3-4-5 高解析度穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission ElectronMicroscopy, HRTEM).....	35
3-5. 光催化實驗方法.....	35
3-6. BPA 吸附實驗.....	36
四、結果與討論.....	37
4-1 孔洞結構.....	37
4-1-1 利用離子液體作為模版之研究.....	37

4-1-2 添加磷酸之研究 .....	41
4-2 添加擴孔劑之影響 .....	44
4-2-1 擴孔劑種類之影響 .....	44
4-2-2 擴孔劑劑量之影響 .....	47
4-3 改變磷酸量之影響 .....	50
4-4 結晶結構之分析 .....	52
4-5 樣品表面元素分析 .....	55
4-6 BPA 光催化降解實驗 .....	60
4-7 BPA 吸附實驗 .....	65
五、總結 .....	68
六、參考文獻 .....	69
附錄 .....	75



## 圖目錄

圖 2-1 . M41S 材料合成機制示意圖 <sup>[16]</sup> .....	4
圖 2-2 . M41S 材料之示意圖：(a)MCM-41、(a)MCM-48 以及(c)MCM-50 <sup>[16]</sup> .....	4
圖 2-3 . Fold Sheet Mechanism 之機制示意圖 <sup>[17]</sup> .....	5
圖 2-4. 矽源與界面活性劑之不同作用力示意圖 <sup>[16]</sup> .....	6
圖 2-5. 光觸媒催化機制 .....	8
圖 2-6. 整齊排列孔洞與蟲孔型態孔洞之 TEM 圖 <sup>[33]</sup> .	10
圖 2-7. 不同鍛燒溫度對比表面積與孔洞體積之影響 <sup>[34]</sup> .	11
圖 2-8. 常見之 IL 陽離子結構 <sup>[50]</sup> .....	14
圖 2-9. 不同溫度下離子液體使用與否對二氧化鈦晶型之影響 <sup>[65]</sup> .....	18
圖 2-10. 低溫使用離子液體之二氧化鈦晶型 <sup>[64]</sup> .....	19
圖 2-11. 不同溫度下離子液體使用與否對二氧化鈦孔洞結構之影響 <sup>[65]</sup> .....	20
圖 2-12. 離子液體形成內孔之機制圖 <sup>[34]</sup> .....	20
圖 2-13. 離子液體製成二氧化鈦降解四氯酚之光催化活性之比較 <sup>[34]</sup> .....	21
圖 2-14. 離子液體製成二氧化鈦降解甲基橙之光催化活性之比較 <sup>[15]</sup> .....	22
圖 2-15. 離子液體製成二氧化鈦降解四氯酚之光催化活性之比較 <sup>[48]</sup> .....	22
圖 2-16. 不同 C 數目合成下樣品之氮氣吸脫附曲線圖 <sup>[66]</sup> .....	24
圖 2-17. 不同 pH 值(a)pH=6、(b)pH=8 以及(c)pH=10 下界面活性劑與矽之關係示意圖 <sup>[68]</sup> .....	25
.....	25
圖 3-1. 本研究之實驗設計流程圖 .....	30
圖 3-2. 以離子液體作為模版之中孔洞二氧化鈦合成過程示意圖 .	32
圖 4-1. (a) BMIMCl 以及 (b) TiO <sub>2</sub> -IL 之熱重分析圖 .....	38
圖 4-2. (a) 未添加 IL 與(b) 添加 IL 樣品之孔徑分佈圖 .....	39
.....	40
圖 4-3. 苯甲醇溶液中 IL 微胞形成機制 .....	40
圖 4-4. 添加磷酸之 P-TiO <sub>2</sub> 樣品之 N <sub>2</sub> 吸脫附曲線圖 .	42
圖 4-5. 添加磷酸之 P-TiO <sub>2</sub> 樣品之孔徑分佈圖 .	42
圖 4-6. 磷酸維持孔洞之機制示意圖 .	43
圖 4-7. (a) 350 °C、(b) 550 °C 添加不同擴孔劑樣品之孔徑分佈圖 .	45
圖 4-8. 鹽類擴張孔洞之示意圖 .	46
圖 4-9. 鍛燒 550 °C 後 (a) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> Cl、(b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 添加不同擴孔劑量之孔徑分佈圖 .	48
圖 4-10. 鍛燒 550 °C 後(a)P-TiO <sub>2</sub> 、(b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 添加不同磷酸劑量之孔徑分佈圖 .	51
.....	51

圖 4-11. 磷酸劑量對孔徑大小影響示意圖。	51
圖 4-12. 未添加磷酸之樣品於不同鍛燒溫度之 XRD 圖譜。	53
圖 4-13. 鍛燒溫度於 550 °C 添加不同擴孔劑樣品之 XRD 圖譜。	53
圖 4-14. 鍛燒溫度 550 °C 時 P-TiO <sub>2</sub> 樣品添加不同磷酸劑量之 XRD 圖譜。	54
圖 4-15. (a) P-TiO <sub>2</sub> 、(b) P-TiO <sub>2</sub> -NaCl、(c) P-TiO <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> 及 (d) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 於 550° C 時之 XPS 全掃描圖譜。	57
圖 4-16. 不同磷酸劑量(a) P-TiO <sub>2</sub> 、(b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 於 550° C 時之 O 1s XPS 分析譜。	58
圖 4-17. 不同鹽類樣品鍛燒至 550° C 後之 BPA 光催降解曲線圖。	62
圖 4-18. 不同鹽類劑量作用下的 TiO <sub>2</sub> 經 550 °C 鍛燒後之 BPA 光催降解曲線圖。	
(a)P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> Cl 及 (b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 。	63
圖 4-19. 不同磷酸劑量對 (a) P-TiO <sub>2</sub> (b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 樣品經 550° C 鍛燒後的 BPA 光催降解曲線圖。	64
圖 4-20. 不同鹽類樣品鍛燒至 550° C 樣品後之 BPA 吸附曲線圖。	66
圖 4-21. 孔洞平均尺寸與飽和吸附量及吸附速率關係圖	67
附錄圖 1. (a)未添加 IL、(b)添加 IL 樣品於不同鍛燒溫度之氮氣吸脫附曲線圖。	75
附錄圖 2. 添加磷酸之樣品於不同鍛燒溫度之 XRD 圖譜。	77
附錄圖 3. 鍛燒溫度於 350 °C 添加不同擴孔劑樣品之 XRD 圖譜。	77
附錄圖 4. 鍛燒溫度 550 °C 時 P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 添加不同磷酸劑量樣品之 XRD 譜。	78
附錄圖 5. 各樣品之(a) Ti 2p <sub>1/2</sub> 及 Ti 2p <sub>3/2</sub> 、(b) P 於 550° C 時之 XPS 高解析掃描圖譜。	79
附錄圖 6. 0.3P-TiO <sub>2</sub> -1.0CaCl <sub>2</sub> 殘留之 Ca 2p <sub>1/2</sub> 及 Ca 2p <sub>3/2</sub> 高解析掃描圖譜。	80
附錄圖 7. 0.3P-TiO <sub>2</sub> -1.0NaCl 殘留之 Na 1s 高解析掃描圖譜。	80
附錄圖 8. 不同鹽類劑量 (a) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> Cl 及 (b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 鍛燒至 550° C 之 BPA 吸附曲線圖。	81
附錄圖 9. 不同磷酸劑量對 (a) P-TiO <sub>2</sub> (b) P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 樣品經 550° C 鍛燒後的 BPA 吸附曲線圖。	82
附錄圖 10. P-TiO <sub>2</sub> 之穿透式電子顯微鏡圖。	84
附錄圖 11. 0.3P-TiO <sub>2</sub> -1.0NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 之穿透式電子顯微鏡圖。	85

## 表目錄

表 2-1. 不同界面活性劑與官能基合成中孔型態彙整表 .....	7
表 2-2. 合成中孔洞二氧化鈦統整表。 .....	12
表 2-3. 各種氯化物的熔點 <sup>[49]</sup> .....	13
表 2-4. 離子液體之應用統整 .....	15
表 2-5. 不同參數造成之孔徑變化統整表 .....	26
表 2-6. 中孔二氧化鈦對光催化之影響統整表。 .....	28
表 4-1. 鍛燒 550 °C 後添加擴孔樣品之孔洞半徑及比表面積 .....	46
表 4-2. 鍛燒 550 °C 後擴孔劑劑量對孔洞半徑及比表面積之影響 .....	49
表 4-3. 各樣品 Ti 與 P 之積分面積與相對比例 .....	59
表 4-4. 不同磷酸添加量觸媒於 550° C 時之氧鍵結比例統整表 .....	59
附錄表 1. 鍛燒 350 °C 後添加擴孔樣品之孔洞半徑及比表面積 .....	76
附錄表 2. 離子之水合半徑與離子半徑比較表 <sup>[78]</sup> .....	76



## 一、前言

光催化由於能有效地利用光能促進污染物氧化反應，是很受重視的永續環境技術之一<sup>[1-3]</sup>，眾多半導體中，二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )有著高度之光活性、便宜、高化學穩定性與低毒性的特性<sup>4</sup>，因此最被廣泛地應用與討論，為提高光觸媒催化活性，許多研究致力於製備中孔洞 $\text{TiO}_2$ <sup>[5,6]</sup>，期能藉由大比表面積以提供更多活性位置，進而增進催化效率。模版法是最常使用來製備多孔光觸媒的方法<sup>[7]</sup>，它藉由模版分子先在 $\text{TiO}_2$ 結構中佔據位置，繼而移除以留下空間的方式產生孔洞結構，界面活性劑與共聚合物如CTAB、P123與P127為常使用的模版，在適切溶液條件調控下，這些模版能自組裝成不同型態微胞，結合金屬氧化物後形成具結晶特性的複合物，經移除模版後可得孔徑一致與排列整齊的多孔結構如MCM41與SBA15等。

離子液體為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<sup>[8-10]</sup>，是近年來新興的綠色溶劑，另外，離子液體陰離子與 $\text{TiO}_2$ 表面的氫鍵作用力，與imidazolium陽離子間 $\pi$ - $\pi$ 作用力的特性，也使離子液體如界面活性劑般能引導金屬氧化物在溶液中自組裝，形成多孔性材料，Zhou and Antonietti<sup>[11]</sup>首次使用離子液體( $\text{BMIMBF}_4$ )與四氯化鈦( $\text{TiCl}_4$ )合成中孔 $\text{TiO}_2$ ，所的材料比表面積為 $554 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔徑為 $6.3 \text{ nm}$ ，Yoo等人<sup>[12]</sup>並探討不同陰離子與陽離子基對 $\text{TiO}_2$ 孔洞結構的影響，結果發現 $\text{PF}_6^-$ 對中孔洞形成有最大的貢獻，其次為 $\text{BF}_4^-$ 與 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ，原因與這些陰離子產生的氫鍵能有關， $\text{PF}_6^-$ 的氫鍵強度最弱，其次為 $\text{BF}_4^-$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 的氫鍵最強，當陰離子氫鍵能越強時，陽離子基間 $\pi$ - $\pi$  stack作用力則會因結構上的限制而降低，因此阻礙離子液體自組裝能力而無法形成孔洞結構。

使用模版法合成的樣品，一般會藉由鍛燒來移除模版並增進觸媒結晶度，但高溫引起的分子重排與結構收縮往往導致孔洞崩塌，而降低孔洞體積以及比表面積，為提高孔洞結構的熱穩定性，許多研究提出摻雜不純物於 $\text{TiO}_2$ 晶格以增加分子重組的應力，Stone

和Davis<sup>[13]</sup>利用了十二烷基磷酸(dodecyl phosphate)製備中孔洞TiO<sub>2</sub>，鍛燒後低揮發性的磷摻雜在樣品，因而使多孔TiO<sub>2</sub>在973 °K時仍有著90 m<sup>2</sup>/g高比表面積，Yu等人<sup>[5, 14]</sup>在合成中孔TiO<sub>2</sub>時額外添加磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)用以穩定孔洞結構，經600 °C鍛燒後，中孔TiO<sub>2</sub>仍能維持168 m<sup>2</sup>/g的高比表面積與7.4 nm平均孔徑，同時，磷酸化TiO<sub>2</sub>的酸性特性也讓TiO<sub>2</sub>擁有高反應活性。除比表面積外，孔徑大小亦決定多孔材料的催化表現，孔徑大小除物理性篩選可進入孔洞內反應的分子外，水溶液中，表面張力也會限制反應物進入小孔洞內進行反應，因此中孔材料雖能提供大比表面積，然而孔徑大小卻關係有效反應面積與觸媒催化活性，傳統使用有機界面活性劑合成中孔TiO<sub>2</sub>的方法常以增加界面活性劑碳鍊長度或疏水性輔助物質如1,3,5-三甲基苯(TMB)來擴張孔洞，目前以離子液體為模版製備孔徑可調的多孔TiO<sub>2</sub>方法則尚未有相關文獻發表。

本研究將創新開發以離子液體為模版製備熱穩定性高且孔徑可調多孔TiO<sub>2</sub>的溶膠-凝膠法，方法中，我們以water-in-oil的方式使極性離子液體[BMIM][Cl]與TiO<sub>2</sub>膠體在疏水性苯甲醇溶劑中自組裝成微胞以決定孔洞結構，另添加磷酸作為結構穩定物質與TiO<sub>2</sub>摻雜物，並以鹽類作為孔洞擴張劑，利用鹽類陽離子的離子半徑與價態控制孔徑大小，最後以BPA為標的物，探討孔徑大小與吸附及光催化能力間的相依性，建立高活性光觸媒的孔洞結構基礎。

## 二、文獻回顧與探討

### 2-1 中孔材料之發展

根據國際純粹與應用化學聯合會 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)之定義，多孔材料主要以孔洞尺寸來作為分類之標準，孔洞直徑  $<2$  nm 之孔洞稱為微孔(micropore)；孔洞直徑介於 2-50 nm 之孔洞稱為中孔(mesoporous)；孔洞直徑  $>50$  nm 稱為巨孔(macroporous)，近年來，多孔材料(porous material)由於具有高比表面積以及孔洞結構之可調整性，因此多孔材料廣泛的被應用在催化劑、觸媒、感測材以及其他領域中<sup>[15]</sup>。

在90年代中期，許多專家學長嘗試運用具多孔性之矽酸鹽類沸石(zeolite)在石油裂解、加氫、脫氫、異構化、小分子催化等部份，在當時矽酸鹽類沸石大多是屬於微孔洞結構之觸媒，其運用上也受到了孔徑之限制，無法用於大分子的催化，因此觸媒的孔洞大小開始引起專家學者之興趣，學者們開始嘗試將微孔洞材料提升至中孔洞，甚至是巨孔洞型。在1992年由Mobil Research and Development Corporation的C. T. Kresge等人<sup>[7]</sup>首次合成出中孔洞材料M41S，其M41S與一般沸石材料一樣有著高比表面積、高熱穩定性、孔洞之可調整性以及孔洞大小一致等優點，不同的是一般沸石之孔徑大小為15 Å是屬於微孔洞之範圍，而M41S之孔徑大小是由16-100 Å是屬於中孔洞之範圍。該研究群利用界面活性劑在水溶液中自組裝之特性，使界面活性劑自組裝成結構性完整模版，在加入實驗欲製備材料之前驅物，使製備材料在製備的過程中因附著在模版上，進而有良好的結構排列以及單一的孔徑分佈，最後藉著移除模版來得到具有單一孔徑之多孔材料，其機制由下圖2-1所示。而Mobil Oil公司所研發之多孔二氧化矽材料M41S主要可以區分為：(1)六角堆積之中孔結構(space group  $p6mm$ )之MCM-41，(2)立方體堆積之中孔結構(space group  $1a3d$ )之MCM-48，以及(3)層狀堆積之中孔結構(space group  $p2$ )之MCM-50，其圖2-2為此三種結構之示意圖。

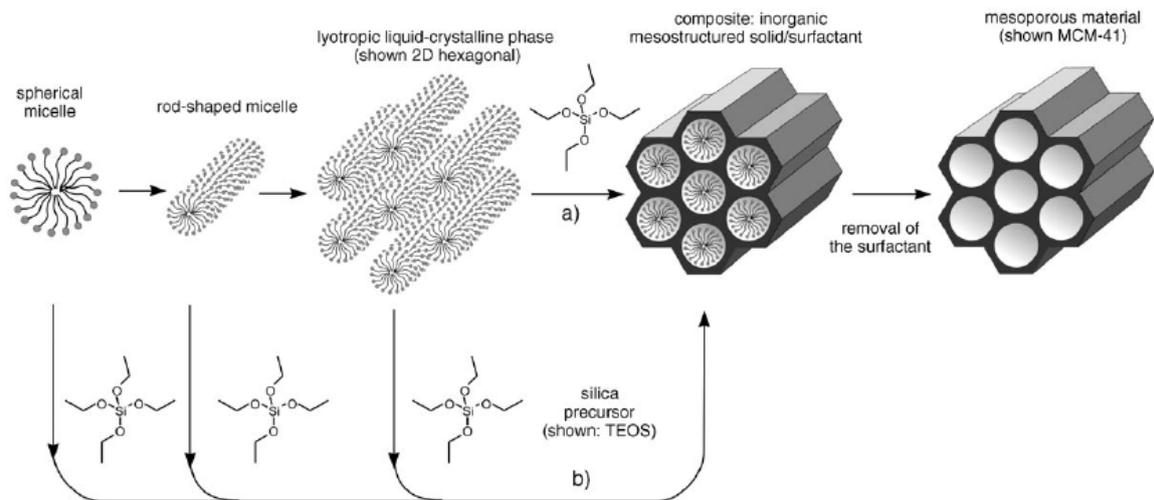


圖 2-1 . M41S 材料合成機制示意圖<sup>[16]</sup>



圖 2-2 . M41S 材料之示意圖：(a)MCM-41、(a)MCM-48 以及(c)MCM-50<sup>[16]</sup>

因為中孔材料M41S的出現，許多研究開始致力於合成中孔洞材料，在1993年Inagak與Fukushima等學者<sup>[17]</sup>合成了具中孔特性之矽基材FSM-16，Inagak與Fukushima用單層之聚合矽(single-layered polysilicate (kanemite,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ))作為矽源，利用界面活性劑中之烷基三甲基氯化銨離子取代矽源中之鈉離子，藉此擴張層與層之間的距離進而使矽之骨架彎折形成六角堆積之排列，最後藉由鍛燒去除界面活性劑得到具有中孔結構之矽基材，其Fold Sheet Mechanism 機制圖如下圖2-3所示。隨後在1994年Tanev等學者<sup>[18]</sup>，利用十二胺(dodecylamine)作為界面活性劑製備出中孔洞材料HMS，Tanev利用胺類界面活性劑不帶電荷之特性，在酸性條件下與矽(或鈦)帶正電荷之矽(或鈦)氧原子形成氫鍵

之作用力，進一步組裝成六角堆積之排列，最後在經過923°K之高溫鍛燒得到具有中孔特性之矽或鈦基材。在1998年Stucky等人<sup>[19, 20]</sup>利用非離子型烷基聚氧乙烯(PEO)做為界面活性劑以及TEOS (Tetraethoxysilane)做為矽源，在酸性的條件中，氫離子會取代水分子與界面活性劑形成氫鍵( $S^0H^+$ )與帶正電荷的矽源( $XI^+, X^-$ : 鹵素陰離子,  $I^+$ : 質子化之Si-OH)利用足夠之靜電引力與氫鍵之作用力結合在一起形成( $S^0H^+$ )( $XI^+$ )之形式，合成出六角形堆積排列(space group Pm3n)的SBA-15，其SBA-15之孔洞比MCM-41大上許多，且孔壁也約厚較MCM-41大了三倍，因此SBA-15較MCM-41有著更加良好的水熱穩定性。然而近年亦有許多專家學者利用不同之官能基與界面活性劑合成上述MCM-41、HMS以及SBA-15等中孔特性之材料，界面活性劑與無機物基礎單元間的作用力是自組裝的關鍵，我們可以根據界面活性劑之離子型態以及矽在系統中之帶電性將作用力分為六種不同之型態如圖2-4所示，在酸性的系統中矽源帶正電形成質子化之 $Si-OH_2^+$ ，此時會必須添加調解之陰離子 $X^-$ 才能藉由靜電引力與陽離子型界面活劑性相接形成 $S^+XI^+$ (圖2-4(b))，而質子化 $Si-OH_2^+$ 可以直接與陰離子型界面活性劑藉著靜電引力相接形成 $S^+I^-$ (圖2-4(a))；相反的在鹼性之系統中矽源帶負電形成 $Si-O^-$ ，此時會必須添加調解之陽離子 $M^+$ 才能藉由靜電引力與陰離子型界面活劑性相接形成 $SM^+I^-$ (圖2-4(c))，而 $Si-O^-$ 可以直接與陽離子型界面活性劑藉著靜電引力相接形成 $SI^+I^-$ (圖2-4(d))，此外在中性的界面活性劑中，矽源與界面活性劑並非以靜電引力相接，而是藉由氫鍵之作用力相接形成 $S^0I^0$ 如(圖2-4(e,f))，其我們將使用不同界面活性劑與前趨物合成中孔材料之文獻統整於下表2-1。

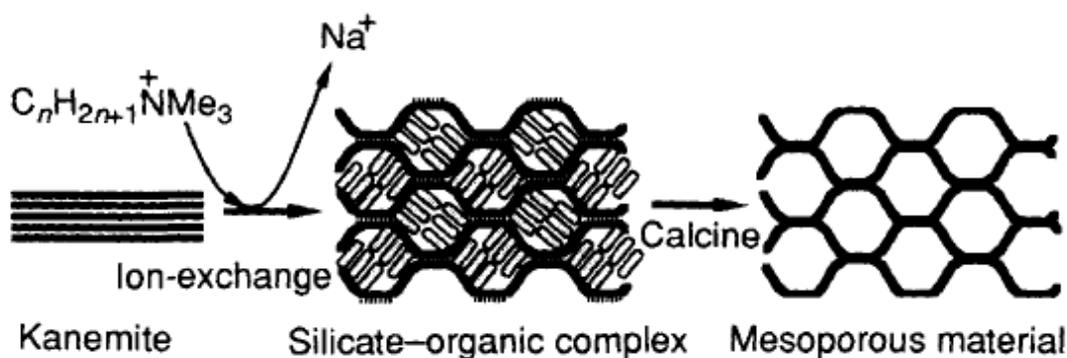


圖 2-3 . Fold Sheet Mechanism 之機制示意圖<sup>[17]</sup>

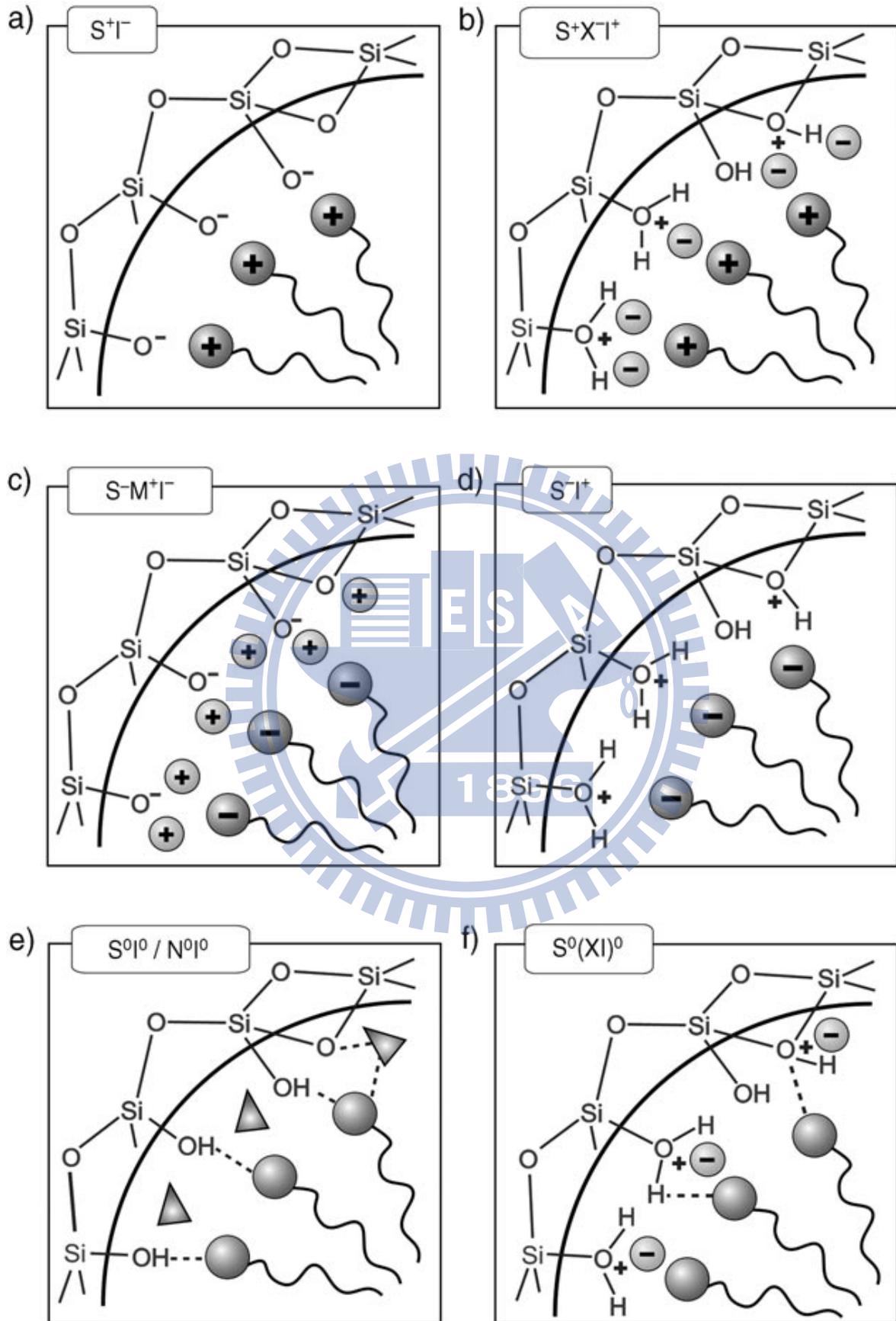


圖 2-4. 矽源與界面活性劑之不同作用力示意圖<sup>[16]</sup>

表 2-1 .不同界面活性劑與官能基合成中孔型態彙整表

界面活性劑	前趨物	作用力 型態	中孔型態	[文獻]
C <sub>16</sub> TMABr	3-aminopropyltriethoxysilane	S <sup>+</sup> I <sup>+</sup> S <sup>+</sup> XI <sup>+</sup>	MCM-41	[21]
n-dodecylamine	TEOS, γ-aminopropyl-(trimethoxy)silane	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	HMS	[22]
C <sub>16</sub> TMABr	3-chloropropyl-triethoxysilane	S <sup>+</sup> I <sup>+</sup> S <sup>+</sup> XI <sup>+</sup>	Ti-MCM-41	[23]
C <sub>16</sub> TMABr	3-mercaptopropyl-triethoxysilane	S <sup>-</sup> M <sup>+</sup> I <sup>+</sup>	thiol-MCM-41	[24]
n-dodecylamine	3-mercaptopropyl-triethoxysilane	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	HMS	[25]
C <sub>16</sub> TMABr	TMOS	S <sup>+</sup> I <sup>+</sup> S <sup>+</sup> XI <sup>+</sup>	Ti-MCM-41	[26]
n-hexadecylamine	Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	HMS	[27]
C <sub>16</sub> TMABr	TEOS and XTES (X=M, E, O, V or Ph)	S <sup>+</sup> XI <sup>+</sup>	SBA-3	[28]
P123	TEOS and APTES	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	SBA-15	[29, 30]
P123	TEOS	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	SBA-15	[31]
P123	TTIP	S <sup>0</sup> I <sup>0</sup>	SBA-15	[32]



## 2-2-2 中孔洞二氧化鈦

中孔洞結構之二氧化鈦具有高比表面積，因此有著更多的活性位置，進而增進了光催化之活性，近來，模版法是最常使用來製備多孔光觸媒的方法<sup>[7]</sup>，它藉由模版分子先在TiO<sub>2</sub>結構中佔據位置，繼而移除以留下空間的方式產生孔洞結構，界面活性劑與共聚物如CTAB、P123與P127為常使用的模版，在適切溶液條件調控下，這些模版能自組裝成不同型態微胞，結合金屬氧化物後形成具結晶特性的複合物，經移除模版後可得孔徑一致與排列整齊的多孔結構或是蟲孔之結構(worm-like)，而這些不同之孔洞結構可以藉由TEM之掃描來清楚判斷如圖2-6所示<sup>[33]</sup>。合成中孔二氧化鈦可以藉由Sol-gel法、水熱法(hydrothermal method)、微波輔助法(microwave-assisted method)、沉積法(deposition method)、磷酸輔助Sol-gel法以及離子液體輔助Sol-gel法，然而隨著不同的方法、前趨物與模版，製備之二氧化鈦會有呈現著不同之比表面積與孔洞半徑，其整理如下表2-2所示。鍛燒是常用來移除有機模版與增加樣品結晶度的方法，然而鍛燒所造成的元素重排，往往致使孔洞結構崩解而降低孔洞體積與比表面積，Choi等學者<sup>[34]</sup>在2006年利用了TTIP作為鈦源並以離子液體[Bmim][PF<sub>6</sub>]作為有機模版，並在合成樣品後利用鍛燒去除模版來得到中孔洞之二氧化鈦，其實驗結果發現隨著鍛燒溫度之不同樣品之比表面積與孔洞體積亦有所變化(見圖2-7)，在400 °C前由於有機模版的燒除使二氧化鈦之孔洞結構逐漸形成，因此鍛燒溫度由常溫提高至400 °C時，比表面積由60 m<sup>2</sup>/g逐漸提高至260 m<sup>2</sup>/g，而孔洞體積由0.6 cm<sup>3</sup>/g提高至3.4 cm<sup>3</sup>/g；在400 °C後由於鍛燒溫度之提高使二氧化鈦之孔洞結構隨著高溫開始崩解，因此鍛燒溫度由400 °C提高至1000 °C時，比表面積由260 m<sup>2</sup>/g逐漸降低至幾乎為0 m<sup>2</sup>/g，而孔洞體積由3.4 cm<sup>3</sup>/g降低至0.4 cm<sup>3</sup>/g。Yu等學者<sup>[5, 14]</sup>在利用了磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)合成二氧化鈦光觸媒，藉由P<sup>5+</sup>離子摻雜，克服了在高溫時孔洞容易崩塌之問題，使樣品在高溫鍛燒後仍維持維持孔洞之結構性，由Yu之結果可以發現，使用磷酸之樣品PMT，隨著鍛燒溫度由400 °C提高600 °C其比表面積由301降至168 m<sup>2</sup>/g，而未使用磷酸之樣品MT，隨著鍛燒溫度由400 °C提高600 °C其比表面積由137降至54 m<sup>2</sup>/g。而近年來亦有專家學者利用離子液體作為模版來合成中孔洞之二氧化鈦，在2003年Zhou 與 Antonietti<sup>[11]</sup>首次使用離子液體[BMIM][BF<sub>4</sub>]與四氯化鈦(TiCl<sub>4</sub>)

合成中孔TiO<sub>2</sub>，所的材料比表面積為554 m<sup>2</sup>/g，平均孔徑為6.3 nm， Yoo等人<sup>[35]</sup>並探討不同陰離子與陽離子基對TiO<sub>2</sub>孔洞結構的影響，結果發現PF<sub>6</sub><sup>-</sup>對中孔洞形成有最大的貢獻，其次為BF<sub>4</sub><sup>-</sup>與CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>，原因與這些陰離子產生的氫鍵能有關，PF<sub>6</sub><sup>-</sup>的氫鍵強度最弱，其次為BF<sub>4</sub><sup>-</sup>，CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的氫鍵最強，當陰離子氫鍵能越強時，陽離子基間π-π stack作用力則會因結構上的限制而降低，因此阻礙離子液體自組裝能力而無法形成孔洞結構。

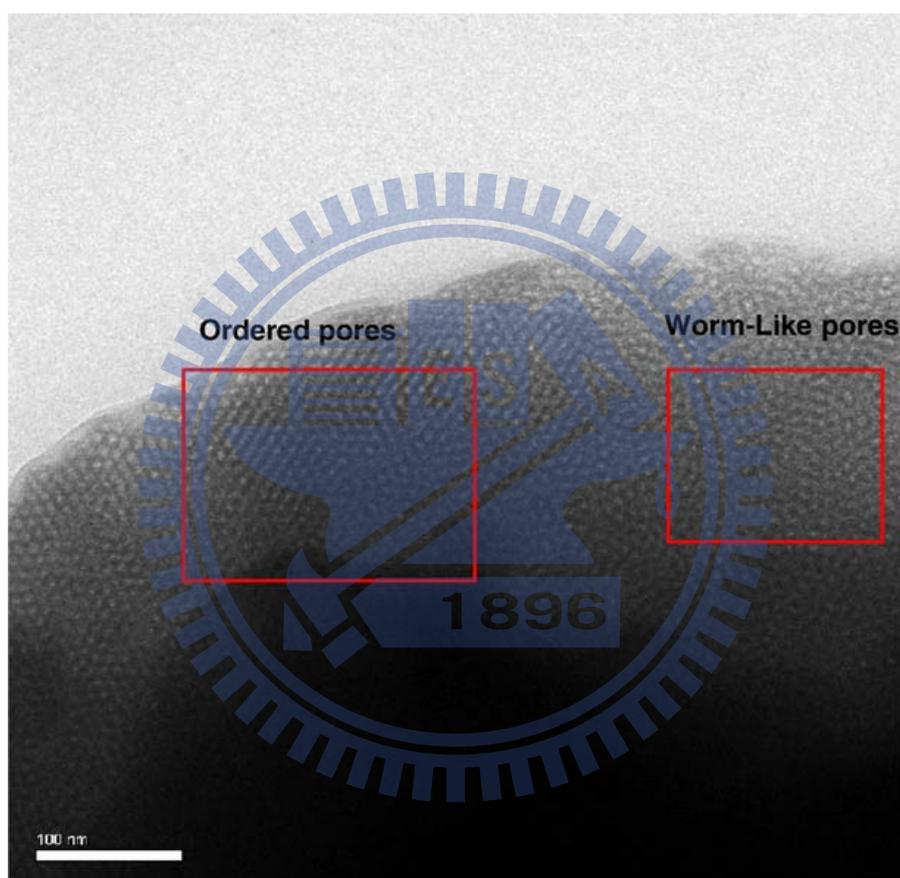


圖 2-6 整齊排列孔洞與蟲孔型態孔洞之 TEM 圖<sup>[33]</sup>。

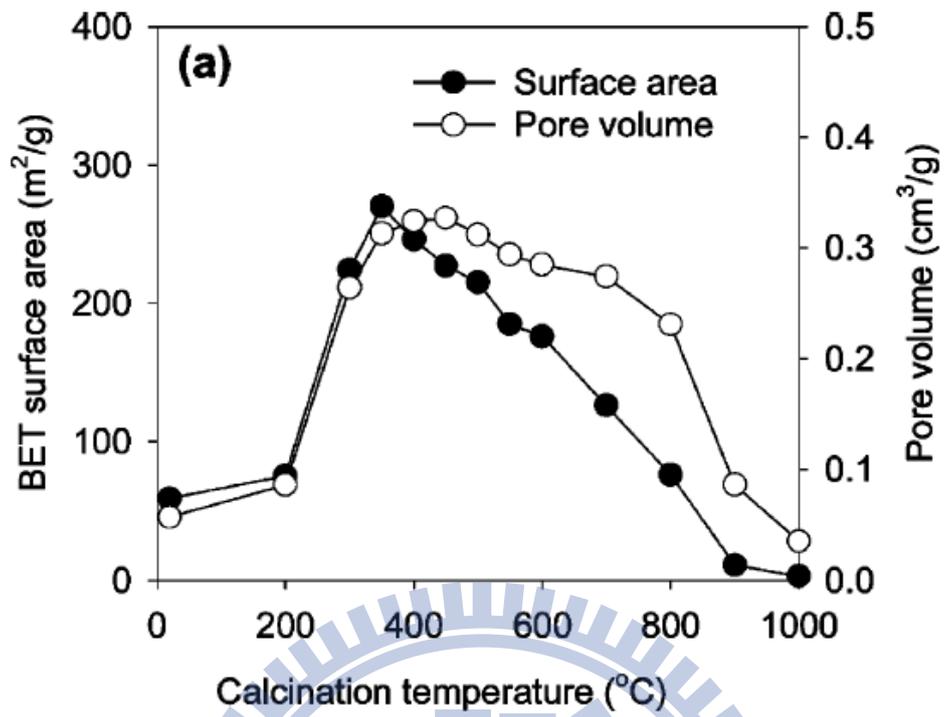


圖 2-7 不同煅燒溫度對比表面積與孔洞體積之影響<sup>[34]</sup>。

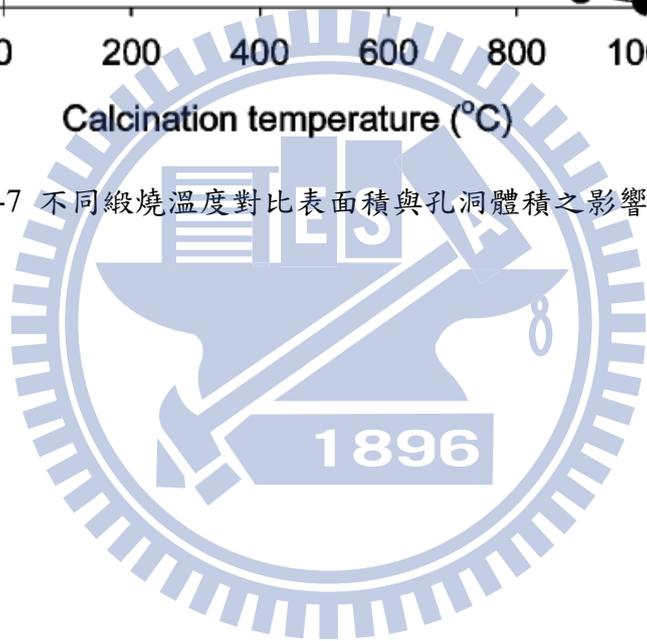


表 2-2 合成中孔洞二氧化鈦統整表。

合成方法	前趨物	模版	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	孔徑 (nm)	參考文獻
溶膠-凝膠(sol-gel)	TTIP	Tween 80	147	3.72	[36]
	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	P123	208	6.7	[37]
	TIPT	LAHC	51-101	6.3-7.8	[38]
	TTIP	Triton X-100	187-487	3.8-4.6	[39]
	TTIP	P123	137-582	2.0-4.2	[32]
水熱法 (hydrothermal)	TBOT	-	188-522	1.9-7.2	[40]
	TTIP	P123	87-395	5.7-10.1	[41]
	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PEG	172-234	6.3-9.9	[42]
	TBOT	CTAB	117-205	9.1-9.9	[43]
	微波輔助法	TiCl <sub>4</sub>	-	217-323	5.8-6.9
磷酸輔助Sol-gel	TiCl <sub>4</sub>	P123	111-208	5.1-8.4	[45]
	TTIP	P123	112-172	6.0-9.2	[40]
	TTIP	P123	168-301	3.4-7.4	[40]
IL輔助Sol-gel	TiCl <sub>4</sub>	BMIMBF <sub>4</sub>	554	6.3	[11]
	TTBO	AMIMCl	30-44	5.5-16	[46]
	TTIP	BMIMBF <sub>4</sub>	77-103	4.0	[47]
		OMIMBF <sub>4</sub>	96-89	4.0	[47]
	TBOT	BMIMBF <sub>4</sub>	146-198	3.4-4.3	[48]
	TTIP	BMIMPF <sub>6</sub>	263-570	-	[35]
	TTIP	BMIMPF <sub>6</sub>	134	7.1	[34]

## 2-3 離子液體合成金屬氧化物之研究

### 2-3-1 離子液體之介紹

離子液體 (ionic liquid) 顧名思義是由陰、陽對離子所組成的液體，而近年來為了方便與傳統高溫熔鹽加以區分，將熔點低於 100 °C 的離子液體稱為室溫離子液體，與典型熔融鹽類主要差異在於熔融鹽類是高熔點、高黏性和高腐蝕性的液體；相對的，室溫離子液體是指熔點在較低溫 (<100 °C) 時物理狀態為液體，且具有較低的黏度，表 2-3 列出一些無機和有機之氯化物融鹽，其熔點的範圍可達 803 °C (傳統的無機鹽類如：NaCl) 低至 -96 °C (有機離子液體如：[BMIM]Cl-AlCl<sub>3</sub>)。離子液體重要的特性包括有高熱穩定性、低熔點、高極性、高電導度、低蒸氣壓及可回收再利用之性質，因此離子液體又被稱為綠色溶劑。此外，由於離子液體具有不可燃、化學及溫度上的穩定性，目前在工業或研究方面主要的應用在於取代傳統常使用之有機溶液來進行反應，在環保上具有很高的實用價值。

表 2-3 各種氯化物的熔點<sup>[49]</sup>

鹽類成分	熔點(°C)
NaCl	803
LiCl	610
KCl	772
CsCl	646
[EMIM] Cl	87
[MMIM] Cl	125
[BMIM] Cl	65
[BMIM] Cl-AlCl <sub>3</sub>	-96

由於離子液體是由陽離子及陰離子所組合而成的有機熔鹽，因此不同組合方式，可超過一兆種，目前所發現的離子液體已超過 200 多種，常用的陰離子液如： $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 等，而常用的陽離子結構如下圖<sup>[50]</sup>所示

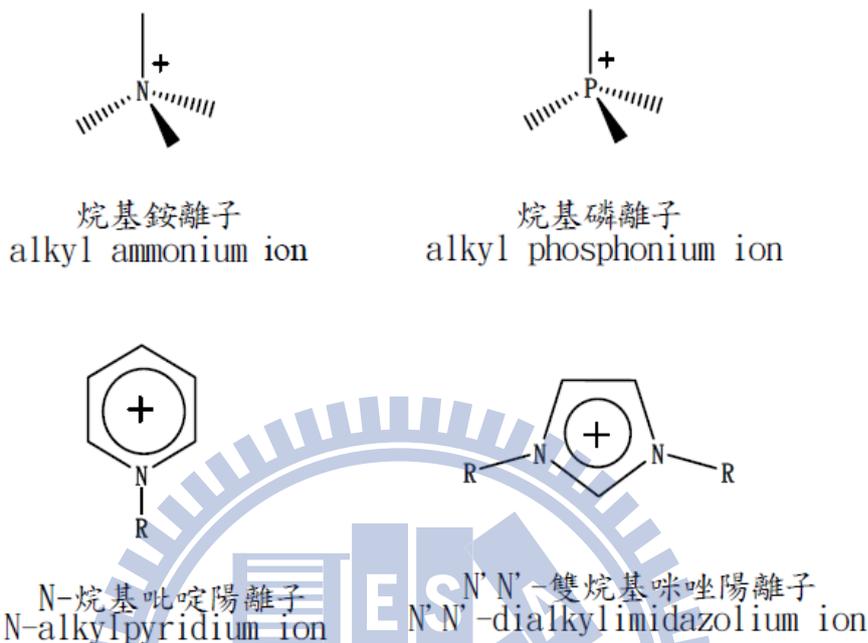


圖 2-8. 常見之 IL 陽離子結構<sup>[50]</sup>

離子液體在電化學應用、合成及分離化學應用上所引起高度的興趣以及研究風潮，可歸因於其特殊的物理性質：

1. 具有高沸點及在高的熱穩定性。
2. 離子液體本身即液態電解質，且具有高導電性。
3. 可藉由改變離子種類以及調整組成比例，可得到寬廣的可用電位範圍(electrochemical window)，最寬的電位範圍可達4.2V以上。
4. 可選擇所需的離子液體去溶解大部分的有機、無機以及有機金屬化合物，但離子液體與大部分的常用之有機溶劑，例如正己烷、乙醚、乙酸乙酯等並不互溶，容易形成兩相的反應系統。
5. 離子液體不具揮發性，在高度真空系統下仍不易損失，且易於保存。
6. 離子液體可以大量溶解氣體 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、及 $\text{O}_2$ 。
7. 低熔點、高極性、低蒸氣壓以及低毒性。

### 2-3-2. 離子液體應用於孔洞材料之研究

離子液體的研究最早是到 1914 年，而在 1929 年第一個離子液體 ethylammonium nitrate 被報導出來，但此離子液體中存在著少量的水；在 1951 年 Hurley 與 Wier 發展出 alkylpyridinium (RPy) chloroaluminate 的離子液體，一直到 70 年代後，離子液體才又重新被拿出來研究，在 1982 年 Wilkes 的研究團隊發表 1,3-dialkylimidazoliumchloroaluminate 的離子液體，大幅度的降低離子液體熔點溫度，也就是前述所說之室溫離子液體，至此離子液體的發展及應用開始蓬勃，因離子液體有許多特殊的物化性質，例如離子液體不具揮發性即便在高度真空中操作不易揮發，亦有不可燃性及及高溫下之熱穩定性，加上其液體範圍廣，可藉由改變陰陽離子之組成以調控其物化特性，來配合實驗之所需，並且可根據實驗所需與想要之無機和有機物質互溶，又與傳統使用之有機溶劑不互溶，可進一步形成兩相反應系統，在分離化學集成化學上都具有相當優勢，而其特點是反應與分離可同時進行，其應用統整如下表 2-4

表 2-4. 離子液體之應用統整

應用用途	利用特性	優點	文獻
有機合成的應用	低揮發性	提高產率及選擇性	[51]
萃取的應用	疏水特性	離子液體選擇性多	[52-54]
催化反應的應用	高穩定性	增加催化活性、選擇性以 及提升其穩定性	[55, 56]
電化學的應用	導電特性	低毒性以及可再利用性	[57-59]
雷射脫附基質的應用	低揮發性以及可溶解生 物樣品之特性	提升離子化以及再現性	[60]

### 2-3-3. 離子液體對孔洞結構以及光催化活性之影響

離子液體被運用在合成二氧化鈦光觸媒最早是在 2003 年 Yong and Markus<sup>[11]</sup>，首次使用離子液體(BMIMBF<sub>4</sub>)與鈦之前趨物四氯化鈦(TiCl<sub>4</sub>)合成具有良好銳鈦礦(anatase)晶相且具有自組裝特性成中孔結構(mesoporous)之二氧化鈦光觸媒，這種具有高比表面積以及孔洞特性的 TiO<sub>2</sub>，適合太陽能電池以及觸媒之利用，有相當具有前瞻性。隨後在 2004 年 Yoo 等學者<sup>[61]</sup>使用了另一種離子液體(BMIMPF<sub>6</sub>)與不同之鈦之前趨物(TTIP)合成出低溫時具有銳鈦礦(anatase)晶相且具有自組裝特性成中孔結構(mesoporous)之二氧化鈦光觸媒，在隔年 Yoo 學者<sup>[35]</sup>，更提升的鍛燒溫度來了解高溫下使用離子液體之樣品與未使用離子液體之樣品的差別，結果發現，使用離子液體之樣品具有較佳的熱穩定性，可以使 anatase 晶相維持至 800 °C，多孔性的二氧化鈦使用離子液體後，在高溫下孔洞較不易崩壞其比表面積以及孔洞體積也較未使用離子液體的樣品來的高，同樣的結果亦可在 2006 年 Hyeok Choi 等學者<sup>[34]</sup>的研究中發現，使用 BMIMPF<sub>6</sub> 與 TTIP 合成了具高熱穩定系以及多孔特性的 TiO<sub>2</sub>，並在 TGA 的結果發現離子液體在 200 °C 至 400 °C 會被燒除，進一步產生中孔特性之 TiO<sub>2</sub> 其比表面積以及孔洞體積相較於沒有使用離子液體的樣品在高溫下都具有高度之熱穩定性，在 600 °C 時使用離子液體之樣品的比表面積值為 80.1 m<sup>2</sup>/g 為未使用離子液體樣品(40.4 m<sup>2</sup>/g)的兩倍高，其 Hyeok 提出離子液體在系統中，與一般界面活性劑一樣作為孔洞模版的角色，但有別於一般界面活性劑，離子液體在低溫時可以合成出良好的晶體結構以及在高溫時可以得到良好的光催化活性，在 2007 年 Kunlun Ding 等學者<sup>[62]</sup>使用 BMIMBF<sub>4</sub> 與 TTIP 利用微波輔助來合成 TiO<sub>2</sub>，一樣得出了低溫含有 anatase 以及中孔特性之 TiO<sub>2</sub>，此外更發現離子液體不只作為反應物(模版)更可以幫助吸收微波之能量作為微波之吸收劑，在 2008 年 Eun Hyung Choi 等學者<sup>[63]</sup>嘗試著利用較低的離子液體莫耳比去合成二氧化鈦光觸媒，想觀察是否會有一樣的熱穩定性，該研究群用 BMIMPF<sub>6</sub> 以及 TiO<sub>2</sub> 經 Sol-gel 法合成，發現儘管使用 0.03 莫耳比之離子液體，在高溫下仍可維持孔洞之結構以及 anatase 之晶相，證實低莫耳比之離子液體 BMIMPF<sub>6</sub> 同樣能夠有效的在 Sol-gel 法中使 TiO<sub>2</sub> 具有高熱穩定性，在 2009 年 Liu 等學者<sup>[48]</sup>利用 BMIMPF<sub>6</sub> 以及 BMIMBF<sub>4</sub> 經水熱法在低溫使 TiO<sub>2</sub> 由非晶相轉換成

anatase 晶相，且經由不同的退火機制去比較其結晶特性與光催化活性，其發現到隨著離子液體使用量由 0.15 提高至 0.8 體積比  $\text{TiO}_2$  結晶結構會由結晶尺寸 0.8nm 提高至 10.9nm，其中  $\text{BMIMBF}_4$  又較  $\text{BMIMPF}_6$  來的佳，此外退火時間較長結晶結構也較佳，研究中亦發現在沒有使用離子液體時並不會有結晶型態出現，因此離子液體在系統中扮演了將無晶相轉變成 anatase 晶相之重要角色，2008 年 Yongai Zhai 等學者<sup>[64]</sup>利用  $\text{AMIMCl}$  與  $\text{TiCl}_4$  在低溫下合成 rutile 之結晶結構，並由 FT-IR 圖譜中發現  $\text{AMIMCl}$  與鈦之間的會互相螯合因此阻礙了奈米顆粒間的團聚，此外可以發現在未鍛燒的樣品相較於 P-25 有較高的光催化活性，在 2009 年 Hong Liu<sup>[48]</sup>等學者利用水熱法將  $\text{BMIMBF}_4$  與 TTIP 合成具有熱穩定之  $\text{TiO}_2$ ，這再一次證實離子液體對於  $\text{TiO}_2$  的晶相轉變以及熱穩定性都有一定程度的貢獻；而離子液體對於合成二氧化鈦光觸媒又可以分為在晶體結構、孔洞特性以及光催化特性上之助益。

#### A. 離子液體對晶型結構之影響

一般而言在使用 Sol-gel method 時，在常溫下(150°C)通常二氧化鈦皆呈現無晶相的結構，隨著溫度提高在 200-400 °C 時轉變成 Anatase 之晶相，在 600 °C 後轉變成 Rutile 之晶相，而由上述文獻回顧中發現，使用離子液體可以在常溫下(150 °C)得到良好的 Anatase 晶相，並因為離子液體的熱穩定性讓 Anatase 晶相可持續至 800 °C 以上如下圖 2-9 所示，此外在 Hydrothermal method 中使用離子液體，可藉由離子液體本身易吸收熱能之特性可以較沒使用離子液體之樣品在更短的操作時間中得到更良好的晶相，降低操作能源，節省操作成本，而使用  $\text{AMIMCl}$  離子液體會因  $\text{AMIMCl}$  與鈦之間的會互相螯合因此阻礙了奈米顆粒間的團聚，進而在常溫下生成 Rutile 之晶相如下圖 2-10 所示，因此我們可以利用不離子之不同特性來合成不同晶相之二氧化鈦光觸媒。

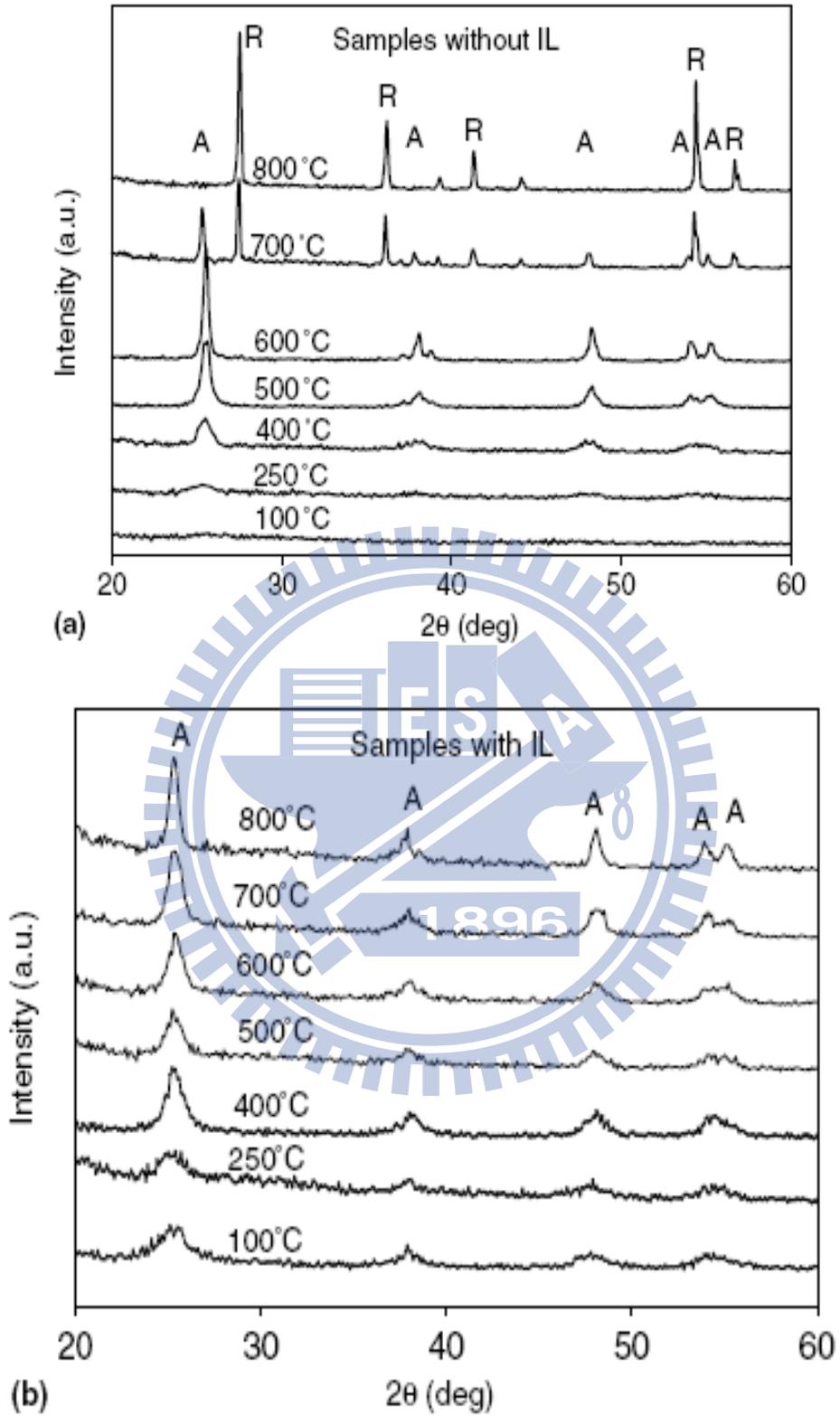


圖 2-9. 不同溫度下離子液體使用與否對二氧化鈦晶型之影響<sup>[65]</sup>

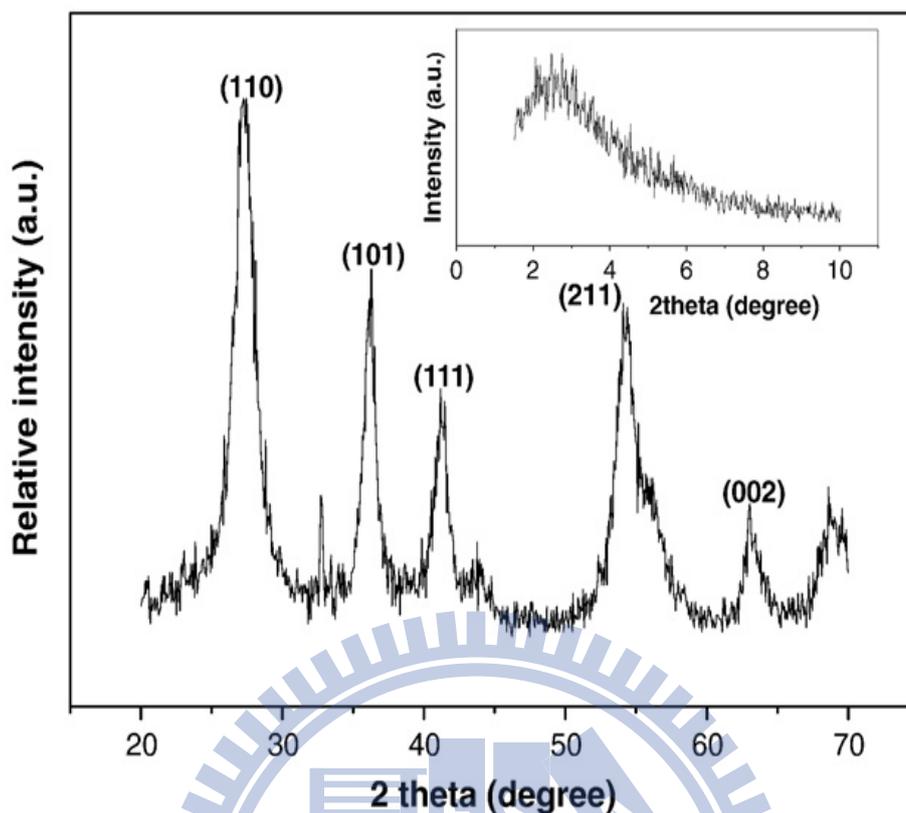


圖 2-10. 低溫使用離子液體之二氧化鈦晶型<sup>[64]</sup>

#### B. 離子液體對孔洞結構之影響

在上述文獻回顧中，許多學者發現可以藉由離子液體使二氧化鈦形成中孔洞的孔洞結構，其機制類似一般 Surfactant，在合成過程以模版的型式存在，在經過 200-400°C 鍛燒後離子液體模版被燒除，形成  $\text{TiO}_2$  之內孔洞其比表面積以及孔洞體積亦有明顯上升，其中離子液體又與一般界面活性劑有些許不同的地方，離子液體具有高度之熱穩定性，即使在更高溫度下內孔洞仍可維持住不易崩塌如下圖 2-11 所示，其比表面積以及孔洞體積亦較未使用離子液體之樣品有著更高的數值，其離子液體形成內孔之機制如圖 2-12 所示。

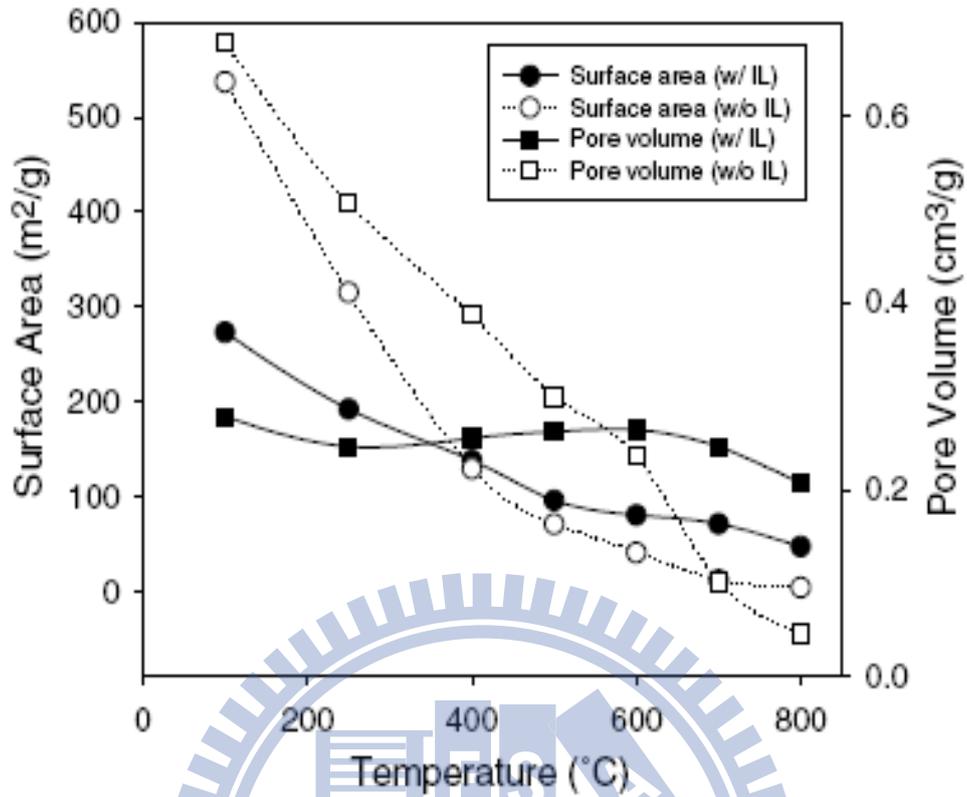


圖 2-11. 不同溫度下離子液體使用與否對二氧化鈦孔洞結構之影響<sup>[65]</sup>

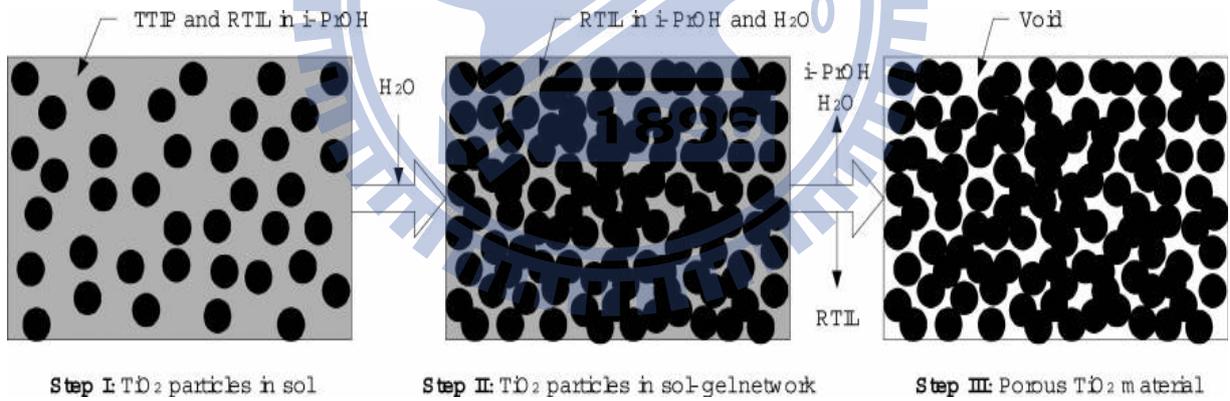


圖 2-12. 離子液體形成內孔之機制圖<sup>[34]</sup>

### C. 離子液體對光活性之影響

離子液體可以在低溫產生良好 Anatase 晶相，在高溫時維持著良好比高表積和孔洞體積，因此也被用在許多光催化實驗上，由實驗結果看來，雖然離子液體所產生的中孔洞若約在 10 nm 以下的尺寸，在進行水相處理污染物時效果仍有限，但已經可以與商用之二氧化鈦(P-25)相比較，我們可以由下圖發現，使用離子液體的樣品再降解水中四氯酚之效果已和 P-25 效果相近如下圖 2-13 所示，而在氣相的處理上，可以由下圖 2-14 發現使用離子液體的樣品在處理甲基橙的效果優於 P-25，此外在 2009 年 Liu 等學者<sup>[48]</sup>亦使用離子液體製備二氧化鈦光觸媒來處理四氯酚，如下圖 2-15，圖中 a 為未使用 TiO<sub>2</sub>、b 為 P-25、c 為未使用離子液體之樣品以及 d 為使用離子液體之樣品，由圖中我們可以發現光催化之活性大小依序為 a<b<c<d，因此我們可以明顯發現離子液體在對於二氧化鈦光觸媒的光催化能力是有所助益的，值得後續之研究。

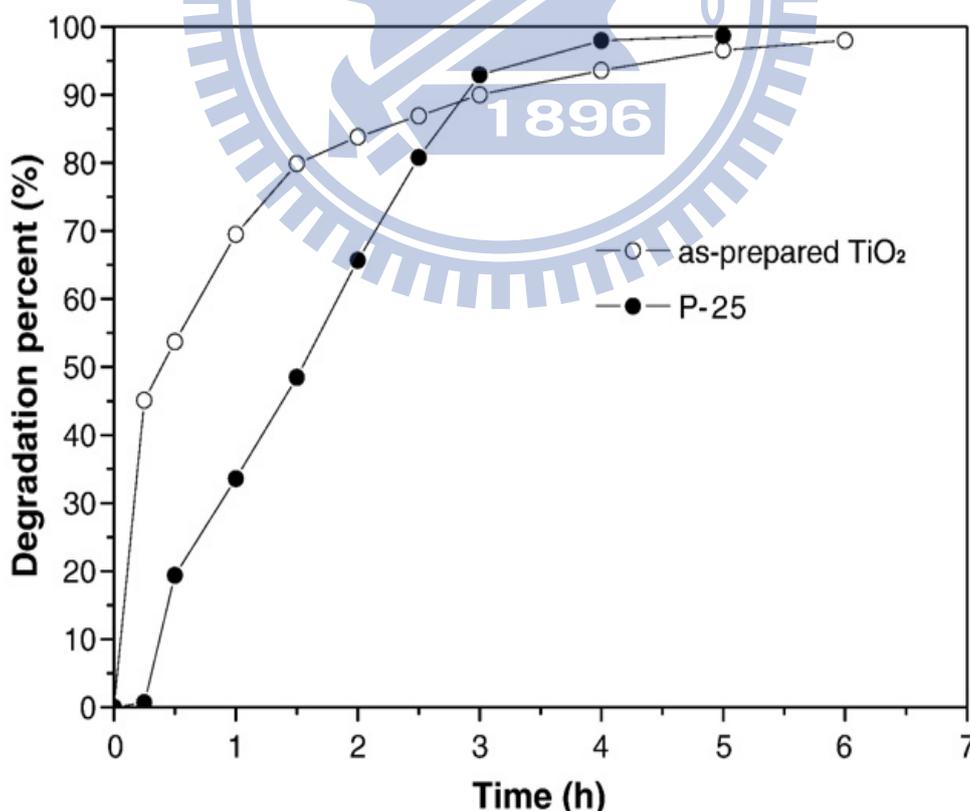


圖 2-13 離子液體製成二氧化鈦降解四氯酚之光催化活性之比較<sup>[34]</sup>

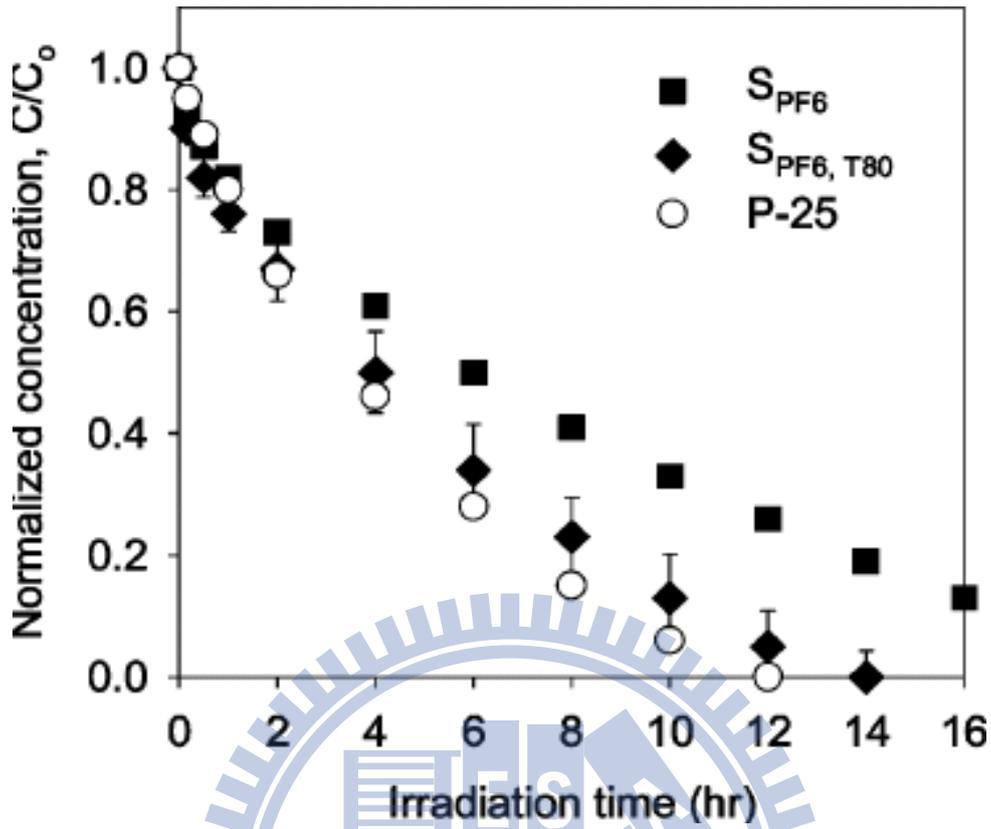


圖 2-14 .離子液體製成二氧化鈦降解甲基橙之光催化活性之比較<sup>[15]</sup>

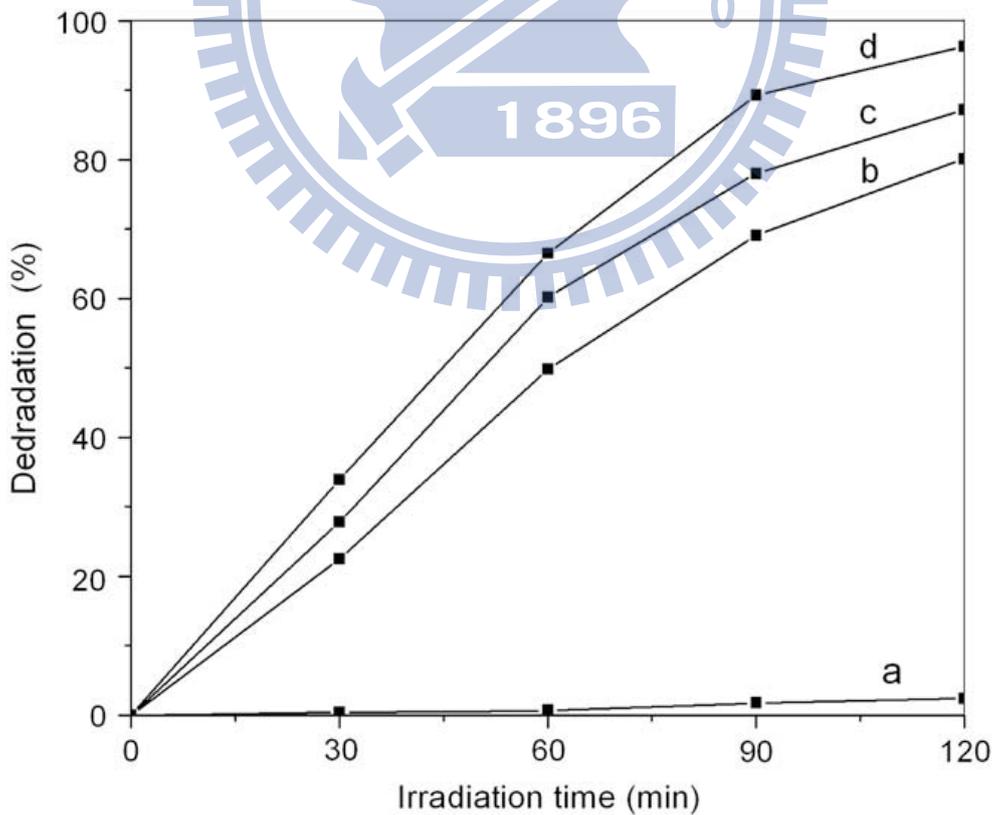


圖 2-15 .離子液體製成二氧化鈦降解四氯酚之光催化活性之比較<sup>[48]</sup>

## 2-4 孔徑大小的控制

### 2-4-1 孔徑擴張之方法

在孔洞材料的研究之中，專家學者常利用調整界面活性劑之碳鏈長度以及改變合成時之環境條件來製備出不同孔徑大小之材料，在 1997 年 Sonwane 與 Bhatia<sup>[66]</sup>使用不同長度之四級銨鹽經過自組裝後得到了不同大小之微胞，進一步經過移除模版後得到了不同大小之孔洞體積與孔壁之厚度，由 BET 之氮氣吸脫附曲線之結果(圖 2-16)可以發現，當碳鏈長度由 C<sub>8</sub> 增至 C<sub>18</sub> 時，樣品遲滯曲線起始之相對壓力值(P/P<sub>0</sub>)也逐漸上升，樣品之孔徑由 14.1 增加至 34.2 Å，孔洞體積由 0.36 提升至 0.99 cm<sup>3</sup>/g。1997 年 Prouzet 與 Pinnavaia<sup>[67]</sup>，利用非離子型烷基聚氧乙烯(PEO)作為界面活性劑，並調整 EO 鏈之長度 EO9 與 EO12 以及調整合成時之溫度來觀察孔洞結構之變化，實驗結果發現，EO12 樣品之孔徑大小在相同合成溫度下都較 EO9 高出 0.2 nm，此外合成溫度由 25 °C 提升至 55 °C 樣品之孔徑大小都由 2.0 nm 提升至 3.5 nm。Sierra 與 Guth 學者<sup>[68]</sup>利用 Triton X100 作為界面活性劑，並藉由調控不同之 pH 合成出不同孔徑大小之矽基材，進一步討論出矽源與界面活性劑在不同 pH 時的反應機制，其 pH 在 5-8 時孔徑尺寸由 1.5 提升至 2.5 nm，而 pH 在 8.5 與 10.5 之間時孔徑尺寸為 4-5 nm，而 Sierra 與 Guth 發現在 pH 為 2-3 時，聚矽酸(polysilicic acid)會與水分子以氫鍵結合而不與系統中的界面活性劑鍵結，當 pH 提高後，由於 OH<sup>-</sup>之催化形成了 SiO<sup>-</sup>，加快了縮聚(polycondensation)的速度並降低了與水分子間之氫鍵結合力，在 pH=6 時，由於界面活性劑之親水端會與水分子產生氫鍵，進而產生圖 2-17(a)虛線中之收縮現象，而隨著 pH 之提高在 pH=8 時界面活性劑之親水端與水分子之氫鍵力開始減弱，相對的界面活性劑與矽源之相互作用便開始增加，其結果如同圖 2-17(b)所示界面活性劑在與矽源之反應面積也開始增大，最後在 pH=10 時，由於氫鍵之減少與帶電性之變化(矽在 pH=8.5 後形成 SiO<sup>-</sup>)，使界面活性劑伸展，進而增加了微胞之半徑如圖 2-17(c)所示。在 2010 年 Yang 等學者<sup>[47]</sup>利用不同碳鏈長之離子液體([C<sub>4</sub>MIM][BF<sub>4</sub>]與[C<sub>8</sub>MIM][BF<sub>4</sub>])作為界面活性劑並調整 IL/TTIP 之莫爾比由 1 至 9 藉以控制孔徑大小與孔洞結構，由實驗發現隨著 IL/TTIP 之莫爾比劑量的提高，孔洞型態會因為 IL 之  $\pi$ - $\pi$  鍵結力逐漸形成蟲孔之結構使孔徑變小，而在 IL/TTIP 莫爾比

為 9 的時候， $[C_8MIM][BF_4]$ 之孔徑相較於 $[C_4MIM][BF_4]$ 高了 2.5 nm。Calleja 等學者<sup>[32]</sup>使用 P123 做為模版以 Sol-gel 法合成中孔性質之二氧化鈦，其在研究中討論水與鈦源之比例以及溶劑與模版之濃度對孔洞結構的影響，發現當水與鈦源之比大於 10 後，模版在溶液中便不易形成微胞，進而無法形成中孔洞之二氧化鈦，此外隨著界面活性劑之濃度由每 0.6 提升至 1.4 (g/0.01mol Ti)時，比表面積由 166 提升至 337  $m^2/g$ ，孔徑大小由 6.3 降至 2.4 nm。我們將不同的參數變動造成孔徑大小之變化統整於下表 2-5。

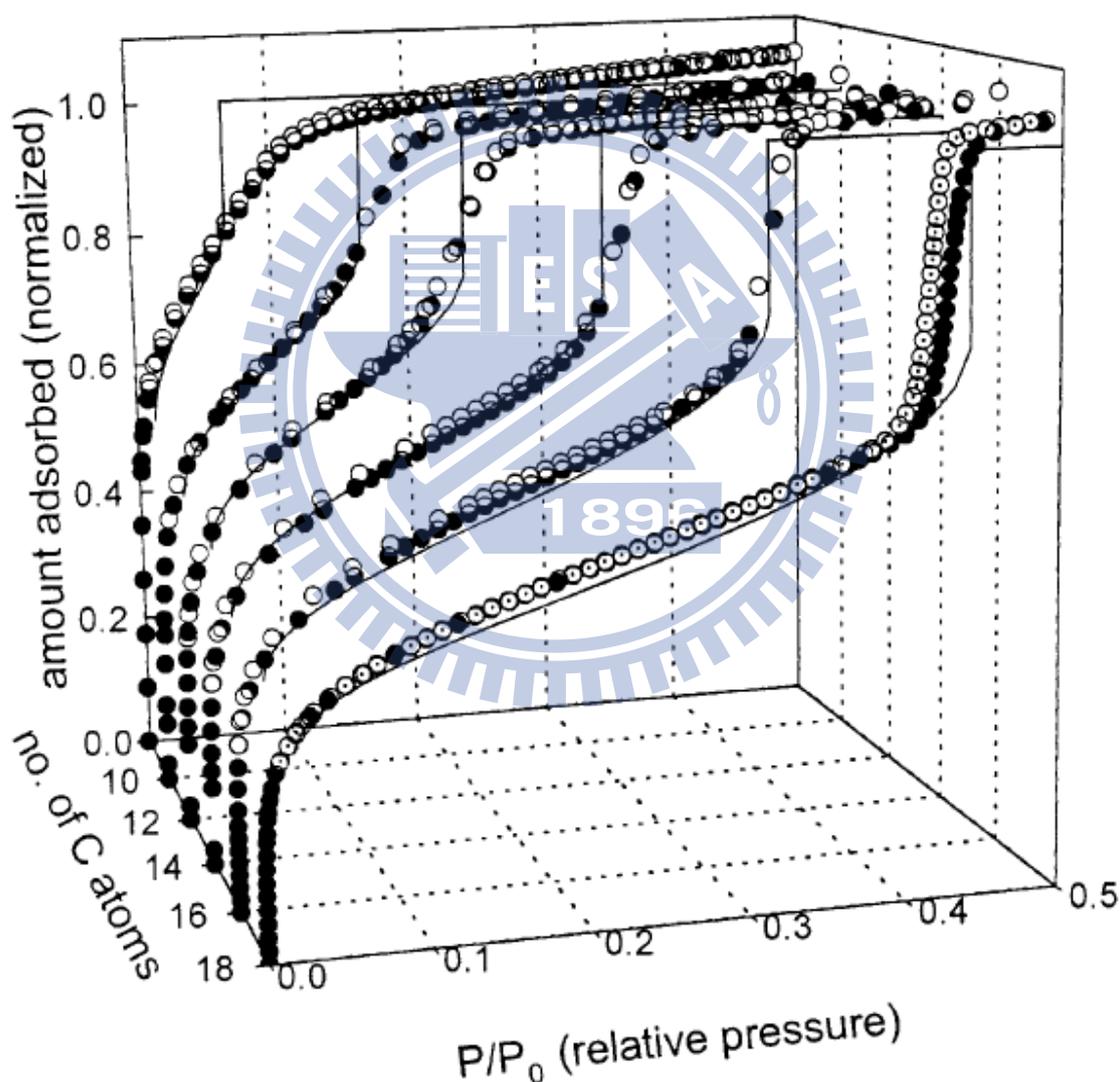


圖 2-16 不同 C 數目合成下樣品之氮氣吸脫附曲線圖<sup>[66]</sup>

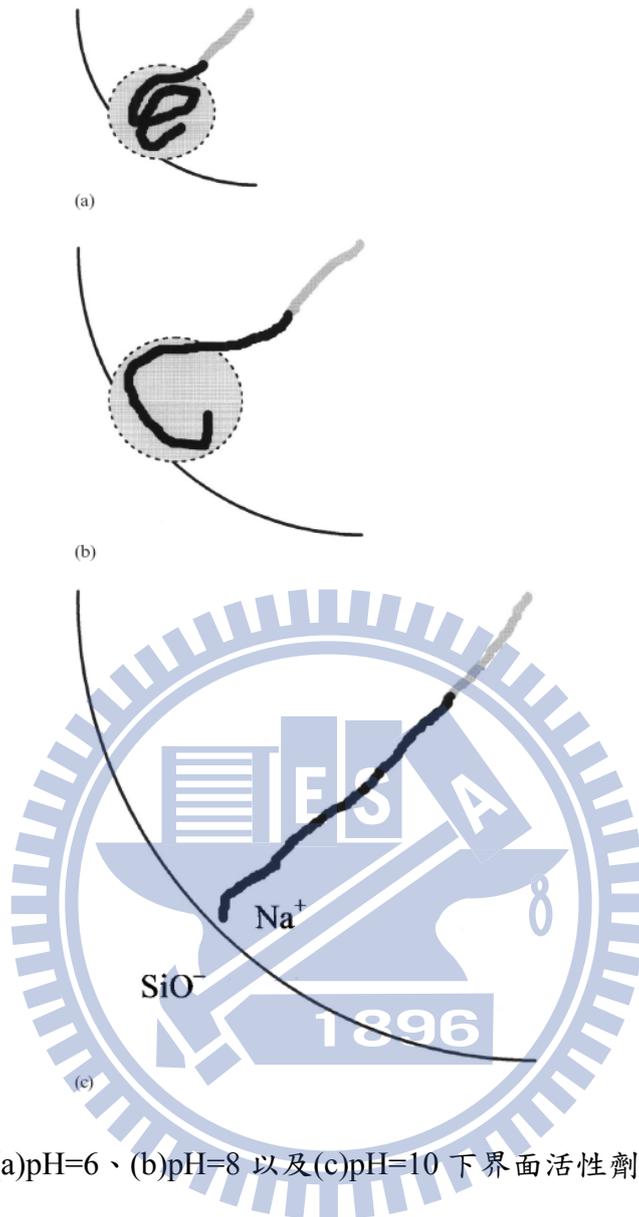


圖 2-17 不同 pH 值(a)pH=6、(b)pH=8 以及(c)pH=10 下界面活性劑與矽之關係示意圖<sup>[68]</sup>

表 2-5 不同參數造成之孔徑變化統整表

調整之參數與方法	孔徑控制之結果	文獻
調整界面活性劑之碳鏈長	改變碳鏈長度由 C <sub>8</sub> 至 C <sub>18</sub> 孔洞體積由 0.36 提升至 0.99 cm <sup>3</sup> /g 孔洞半徑逐漸變大	[66]
調整合成時之溫度	合成溫度由 25 °C 提升至 55 °C 樣品之孔徑大小都由 2.0 nm 提升至 3.5 nm	[67]
調整合成時之 pH	pH=5-8 時孔徑尺寸由 1.5 提升至 2.5 nm pH 在 8.5 與 10.5 之間時孔徑尺寸為 4-5 nm	[68]
調整界面活性劑之劑量	界面活性劑濃度由低至高 孔洞型態逐漸轉變成蟲孔型態 使孔洞半徑逐漸減少，比表面積逐漸升高 水與鈦源之比大於 10 時，系統不易形成微胞 隨著界面活性劑之濃度由每 0.6 提升至 1.4 (g/0.01mol Ti) 時，孔徑大小由 6.3 降至 2.4 nm	[47]
使用不同之模版去除法	使用鍛燒法時，孔徑半徑減少約 10-25% 使用鍛燒法+TMS 時，孔徑半徑減少約 10-25% 並 +9Å 使用溶劑萃取時，孔徑半徑減少約 10% 使用添加醋酸，孔徑半徑減少 0%	[69]

## 2-4-2 中孔二氧化鈦之光催活性探討

雖然中孔洞二氧化鈦有著較多之活性位置可以直接或間接降解污染物，進而提升光催化之活性，在表2-6中統整了中孔二氧化鈦之比表面積與其對於光催化活性之影響，油表中可以發現光催化活性之增易比都不及比表面積的提升。Wu等學者<sup>[70]</sup>利用TTIP與P123在不同的酸鹼條件下(pH=3、6以及9)合成了中孔特性之TiO<sub>2</sub>，發現到高比表面積之二氧化鈦具有較多之活性位置，因此有著較佳之光催效果，其所製備之中孔二氧化鈦與商用之P-25二氧化鈦相比，比表面積在pH=3、6以及9時分別為P-25(50 m<sup>2</sup>/g)之4.1倍(205 m<sup>2</sup>/g)、3.7倍(185 m<sup>2</sup>/g)以及2.3倍(116 m<sup>2</sup>/g)，而Wu等人進行了Mordant Yellow 10 (MY)之光催化降解實驗，在五小時內P-25、pH=3、6以及9時之樣品分別降解了27%、70%、62%以及51%。Alvaro等學者<sup>[71]</sup>利用Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>製備二氧化鈦奈米顆粒，再進一步與CTABr以及P123合成中孔二氧化鈦mp-TiO<sub>2</sub>以及TiO<sub>2</sub>SBA-15，mp-TiO<sub>2</sub>與SBA15-TiO<sub>2</sub>之比表面積分別為P25的2.2與2.6倍，然而，光催化活性卻僅為P25的0.26與0.09倍。Yu等學者<sup>[40]</sup>利用了TTIP與P123合成了中孔二氧化鈦，再藉以磷酸螯合Ti<sup>4+</sup>來維持孔洞結構，在高溫鍛燒400° C時，添加磷酸的樣品比表面積以及孔洞半徑分別為301 m<sup>2</sup>/g及3.4 nm，而未添加磷酸樣品之比表面積以及孔洞半徑分別為137 m<sup>2</sup>/g及7.4 nm，有磷酸存在下，二氧化鈦的比表面積提高2.2倍，然而，光催化活性卻僅增加1.2倍。這些研究結果顯示，製造孔洞結構與增進比表面積雖可以提高觸媒反應活性，但其增易比卻不及比表面積的提升，相關原因除了與製造孔洞時產生的微結構與化學組改變外，孔徑大小限制孔洞內部反應位址的利用也是造成反應活性低於預期的主因。

表 2-6 中孔二氧化鈦對光催化之影響統整表。

標的物	比表面積 $m^2/g$ (相較於P-25之倍數)	光催效率 (相較於P-25之倍數)	參考文獻
methylene blue	167 (3.34)	40min降解65%之2.0mg/L之MB (1.7)	[37]
Mordant Yellow	pH=3, 205 $m^2/g$ (4.1) pH=6, 185 $m^2/g$ (3.7) pH=9, 116 $m^2/g$ (2.3)	在五小時P-25降解了27% pH=3降解70% (2.6) pH=6降解62% (2.3) pH=9降解51% (1.9)	[70]
Phenol	mp-TiO <sub>2</sub> , 115(2.6) SBA15-TiO <sub>2</sub> , 99(2.2)	P-25之光催速率常數為4.01/min mp-TiO <sub>2</sub> 之光催速率常數為1.05/min (0.26) SBA15-TiO <sub>2</sub> 之光催速率常數為0.35/min(0.09) 水熱180°C樣品之k值為7*10 <sup>-3</sup>	[71]
acetone	203.8 (4.1)	P-25之k值為2.85*10 <sup>-3</sup> (2.5)	[40]
methylene blue	209 (4.2)	HTMT-500 樣品之 k 值為 0.042 min <sup>-1</sup> , P-25之k值為0.014 min <sup>-1</sup> (3)	[41]
n-pentane	128 (2.6)	SM-2樣品之降解速率為7.4/g.min P-25之降解速率為3.5/g.min (2.1)	[40]
n-pentane	224 (4.5)	PMT樣品之降解速率為8.5/g.min P-25之降解速率為3.5/g.min	[40]

---

		(2.4)	
methylene blue	樣品TB9 102.7 (2.1)	TB9與TO9其光降解MB之效率	[47]
	樣品TO9 89 (1.8)	與P-25效率幾乎相同	
p-chlorophenol	166.2	S3樣品在120分鐘降解97%	[48]
	(3.3)	P-25在120分鐘降解80%	
4-chlorophenol	215	S <sub>PF6, T80</sub> 在14小時完全降解污染物	[34]
	(4.3)	P-25在12小時完全降解污染物	
Phenol	117	120分鐘TiO <sub>2</sub> -EN-800可降解90%	[43]
	(2.34)	之污染物，P-25降解55%	

---



### 三、實驗方法及步驟

#### 3-1 實驗架構

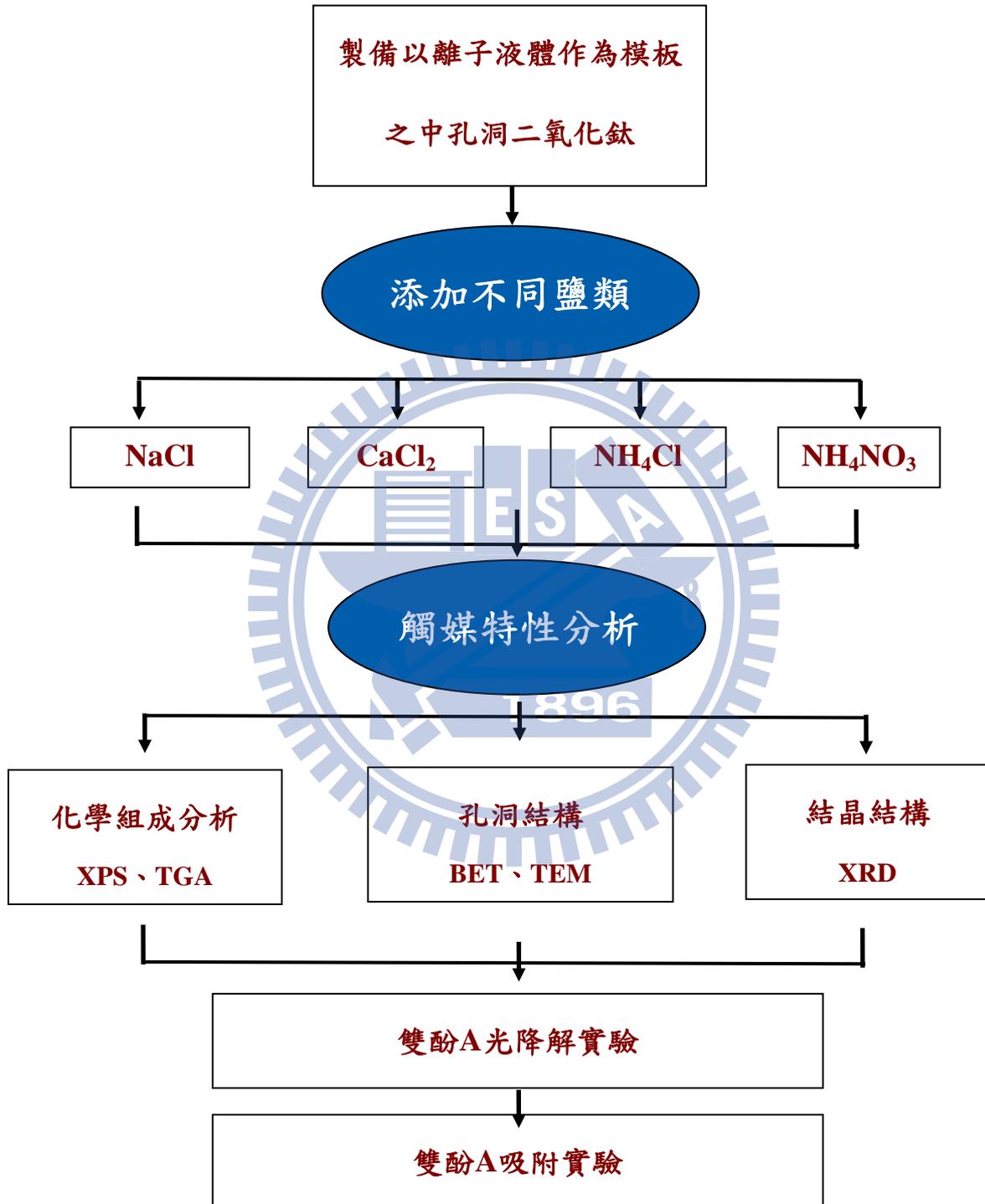


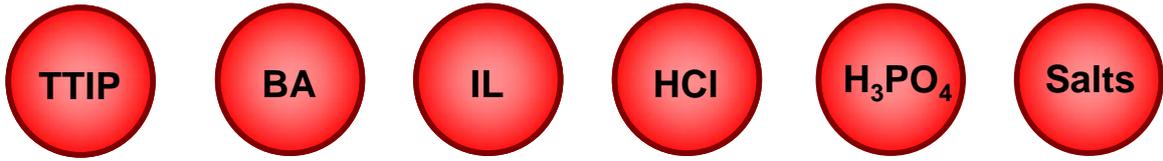
圖 3-1 本研究之實驗設計流程圖

### 3-2 實驗材料

本次實驗使用苯甲醇 (Benzyl alcohol,  $C_6H_5CH_2OH$ , Sigma-Aldrich, 99.0%) 作為合成之溶劑，使用四異丙氧基鈦(Titanium isopropoxide, TTIP,  $Ti(OC_3H_7)_4$ , Acros, 70.0%)作為鈦之前趨物，在離子液體部分是使用 1-丁基-3-甲基咪唑鎓氯酸 (1-butyl-3-methylimidazolium chloride, BMIMCl,  $C_8H_{15}ClN_2$ , Sigma-Aldrich, >95.0%)，此外本實驗使用磷酸(phosphoric acid,  $H_3PO_4$ , Sigma-Aldrich, 85.0%)作為孔洞之穩定劑，使用鹽酸(Hydrochloric acid, HCl, J. T. Baker, 36.5%)來調整系統中之 pH 值，最後我們使用四種不同的鹽類 NaCl (Sigma-Aldrich, 99.8%)、 $CaCl_2$  (J. T. Baker, 99.7%)、 $NH_4Cl$  (J. T. Baker, 99.9%)與  $NH_4NO_3$  (Riedel-de Haën, 98.0%)作為孔洞之擴張劑。

### 3-3 製備以離子液體作為模版之中孔二氧化鈦

本研究使用離子液體輔助 sol-gel 法製備多孔二氧化鈦光觸媒，其中以苯甲醇 (benzylalcohol, BA)為溶劑、四異丙氧基鈦(titanium isopropoxide, TTIP)為 $TiO_2$  前驅物、離子液體為結構引導物質，首先我們BMIMCl 溶於BA 中，而後加入HCl、磷酸( $H_3PO_4$ )與TTIP，使其莫爾比為TTIP : IL : Solvent : HCl :  $H_3PO_4$  : Salts = 1 : 1 : 30 : 25 : 0.3 : 1，此溶液在70 °C(面版溫度180 °C)下加熱攪拌使溶劑緩慢揮發24 hr 後，再提升溫度至150 °C(面版溫度250 °C)去除水分，所得樣品以甲醇清洗後，先於150 °C下乾燥，再送往高溫爐以升溫速率10 °C / min 的條件升至350–550 °C，並於最終溫度下停留5 hr，隨後以自然降溫方式降至室溫後，研磨成粉末，所得樣品以 $TiO_2$ -T與xP- $TiO_2$ -T命名，其中P與T分別表示磷酸與鍛燒溫度，x表示磷酸/TTIP之莫耳比。為擴大多孔 $TiO_2$ 的孔徑尺寸，我們使用鹽類包括 $NH_4Cl$ 、 $NH_4NO_3$ 、NaCl 與 $CaCl_2$  為孔洞擴張劑，將此鹽類與TTIP以不同莫爾比(鹽類/TTIP = 1.0-0.1)加入溶膠溶液中，所得的樣品以P- $TiO_2$ -ySalt-T命名，其中salt 表示鹽類種類，而y表示鹽類/TTIP之莫耳比。



**Molar ratio (based on the amount of TTIP )**

TTIP	BA	IL	HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Salts
1	30	1	25	0.3-0.1	1.0-0.1

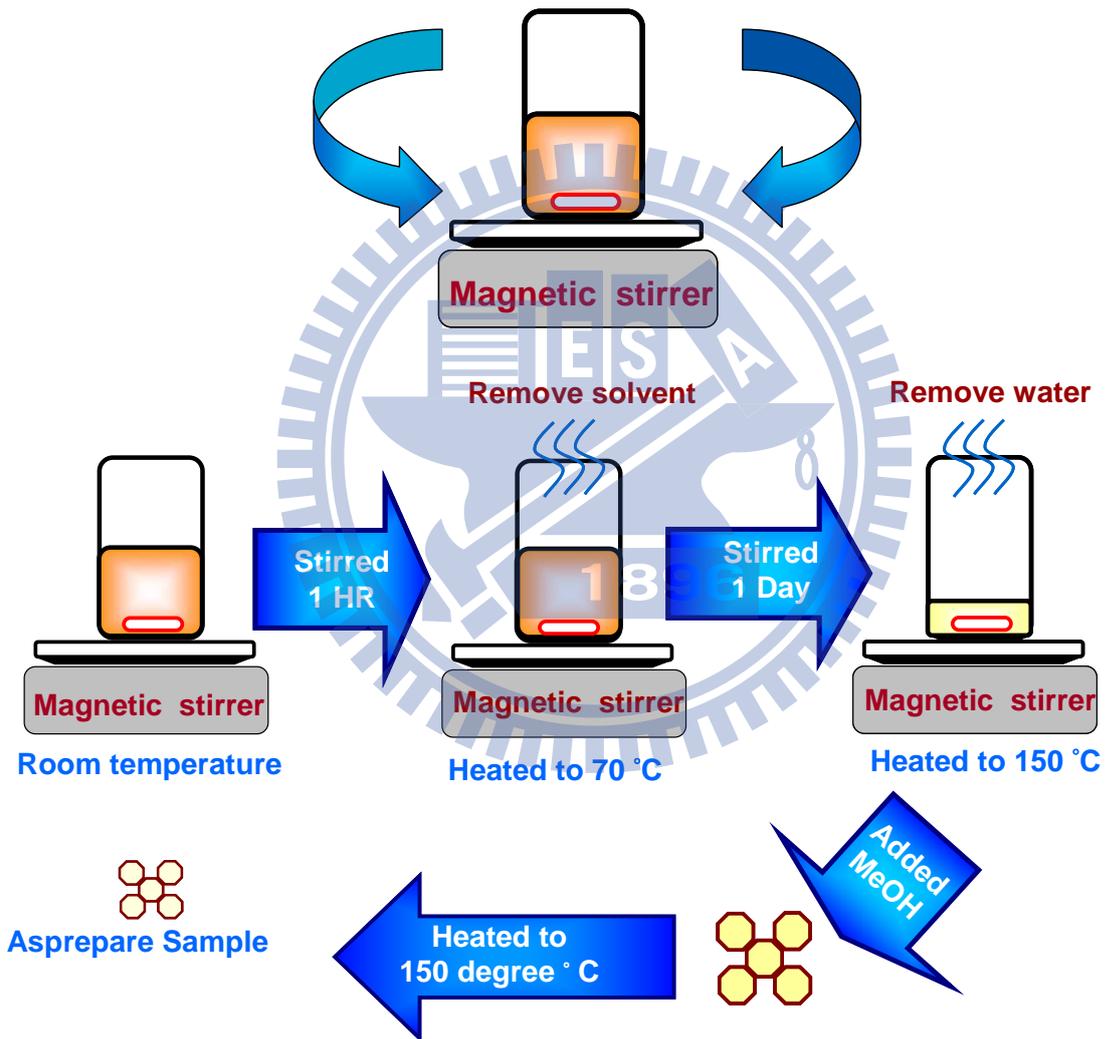


圖 3-2 .以離子液體作為模版之中孔洞二氧化鈦合成過程示意圖。

### 3-4 二氧化鈦特性分析

本研究中利用 TGA、BET、XRD、XPS 以及 TEM 來鑑定其樣品之物化特性，以便更進一步釐清使用鹽類與離子液體輔助 sol-gel 法中對生成 TiO<sub>2</sub> 孔洞結構影響，首先我們使用 TGA 分析熱重比，將乾燥後的粉末取樣 30mg，並以 10°C/min 的升溫速率進行 25°C ~900°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 可得知移除 IL 模版所需的鍛燒溫度。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 XPS 分析中，我們可得知樣品表面殘留之元素，進一步去證實與了解樣品合成之機制。

#### 3-4-1 熱重分析法 (Thermal Gravimetric Analysis ; TGA )

本研究之熱重分析儀是台灣大學貴重儀器室之(TG/DSC,STA-409CD,Netzsch)。其分析之升溫速度是在空氣中以10°C/min 的升溫速率由 30 °C 加熱至 900 °C，測量樣品隨溫度上升所造成的重量損失，以此判定樣品所含有之物質，進一步的了解樣品之特性。

#### 3-4-2 比表面積儀分析

本研究利用比表面積分析儀(TriStar 3000)，來測定樣品之比表面積、孔洞體積以及孔徑分布，其分析之過程首先取超過0.2g之樣品，放入抽氣真空裝置在溫度130°C 下 Degas 12hr去除表面水氣及雜質，隨後上架利用表面積分析儀進行分析，其中比表面積主要是利用氮氣等溫吸附曲線去估計之，而孔洞之部分藉由BJH理論在不同之 $P/P_0$ 值下經儀器計算可畫出中孔孔洞(2-50nm)之分佈以及計算出孔洞體積以及孔洞尺寸。

### 3-4-3 X 光粉末繞射 (Powder X-ray Diffraction ; XRD)

這本次實驗中，我們利用X光粉末繞射儀(XRD)來分析使用離子液體製備而成之二氧化鈦光觸媒之晶型結構，藉由XRD 繞射譜線來鑑定出樣品所組成之晶相。而XRD之原理為，當X光射線照射物質時，會以一角度 $\theta$ 撞擊在結晶面上，此時會有部分的X光光束被樣品表層結晶面所反射，而另一部份未被反射的X光光束則穿透至樣品內第二層原子，而在樣品內第二層原子與表層之情況相同，入射第二層之X光會反射一部份，而未被反射之X光又會再穿透至內部第三層原子，當樣品具有規則排列之結晶結構時，X光會產生反射光干涉，形成光束繞射之現象，其入射角符合布拉格定律(Eq(1))，藉由此原理可以偵測出樣品之晶型結構。

$$\text{Bragg's law : } n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

d：結晶平面間的距離

$\lambda$ ：入射光波長

$\theta$ ：X 光入射角度

由XRD得到之數據可藉由粉末繞射聯合委員會的資料庫 ( Joint Committee for Powder Diffraction Files, 簡稱為JCPDS )來比對，進一步得知樣品的晶形結構，由XRD圖波峰位置可得知樣品為何種晶相，由半高峰寬晶換算後可得到樣品之晶格尺寸大小。本研究中所使用之XRD儀器為清華大學貴重儀器室之粉末繞射儀(XRPD, MAC Science, MXP18)，以Cu-K $\alpha$  射線 ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) 為X-射線光源，操作電壓是30 KV，電流為20 mA。將研磨均勻的樣品粉末平鋪於玻璃試片上，用載玻片由上方將樣品輕壓抹平，放入儀器中進行掃描，掃描範圍為  $2\theta = 20-80^\circ$ 。

### 3-4-4 X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

本次研究中使用清華大學貴重儀器室 X 射線光電子能譜(XPS, ESCA PHI 1600)，分析時使用 Al K $\alpha$  之 X 光光源(1486.6 eV)，光電子之通行能(pass energy)為 23.5 eV，其全掃描與高解析圖譜之解析度分別為 1.0 與 0.1 eV，所有的分析過程都在超真空下進行( $1.4 \times 10^{-9}$  Torr)，在得到實驗數據後，我們利用 XPS Peak 來分峰 Ti 2p、O 1s、C 1s、P 2p、

Na 1s 及 Ca 2p 得到訊號的積分面積，並進一步與原子敏感係數(ASF：atomic sensitivity factor)利用(Eq(2))來估算原子比例。

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/ASF_1}{I_2/ASF_2} = \frac{A_1/ASF_1}{A_2/ASF_2} \quad (2)$$

n：原子數

I：XPS之訊號值

ASF：原子敏感係數

A：XPS之訊號積分面積

### 3-4-5 高解析度穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)

本研究利用高解析度穿透式電子顯微鏡 (HRTEM, Philips TECNAI 20) 來偵測 IL-TiO<sub>2</sub>之孔洞形狀與結構，其加速電壓為200 kV，其銅網製片過程為：將樣品磨成細粉，並放入丙酮中使用超音波震盪30分鐘，隨後立刻滴入銅網之中，最後放入烘箱中以70 °C乾燥一天，即可使用。

### 3-5 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 的光催化降解試驗，取製備之樣品粉末 20 mg 加入 20 mL 之 BPA 溶液中，其 BPA 之初始濃度為 20 mg/L，在光照開始前 60 分鐘，保持樣品持續攪拌以及系統持續曝氧氣，增進樣品之分散性以及系統之含氧量，60 分鐘後停止曝氧並打開紫外光，開始進行光催化降解 BPA 之反應，其反應器外圍設置了 8 支 8-W 紫外光燈管，此燈管之主要發射光主要波長在 305 nm 左右，在實驗採樣部分，每次採樣量為 1.0 mL，經過離心過濾 TiO<sub>2</sub> 樣品後，使用高效能液相層析儀(HPLC, Waters Alliance 2695)與光二極體陣列偵測器 (Photodiode Array Detector, PDA, Waters 2996, 190-400 nm)，搭配 C18 管柱(5µm, 4.6 mm ×

250 mm)，其中移動相使用甲醇與水之混合溶液(甲醇/水, 80/20, v/v)，流速為 1.0 mL/min，光二極體陣列偵測器之選擇波長為 280 nm，使用上述條件去進行 BPA 之分析並觀察其降解情形，

### 3-6 BPA 吸附實驗

本研究之雙酚 A 的吸附實驗，取製備之樣品粉末 10 mg 加入 10 mL 之 BPA 溶液中，其 BPA 之初始濃度為 20 mg/L，並將樣品粉末與 BPA 溶液置入棕色瓶中，在實驗中我們準備了 10 個棕色瓶，分別代表經過 5、10、15、20、25、30、60、90、120 及 240 分鐘的吸附情形，每一瓶採三點樣並平均其數值，每次採樣量為 1.0 mL，經過離心過濾 TiO<sub>2</sub> 樣品後，使用 HPLC 去進行 BPA 之分析，並觀察其吸附之情形。



## 四、結果與討論

### 4-1 孔洞結構

#### 4-1-1 利用離子液體作為模版之研究

本研究以IL為微結構引導物質控制TiO<sub>2</sub>光觸媒孔洞型態，並以鍛燒方式移除IL完成多孔TiO<sub>2</sub>的製備，圖4-1為IL與未鍛燒的TiO<sub>2</sub>-IL的TGA圖，由圖中可知離子液體BMIMCl在鍛燒溫度達300 °C後已完全被燒除，而TiO<sub>2</sub>-IL在鍛燒溫度達400 °C後可完全燒除觸媒中的殘留離子液體。為瞭解TiO<sub>2</sub>孔洞結構在IL移除過程中的變化，我們量測樣品在350-550 °C下的N<sub>2</sub>吸脫附曲線(附錄圖1)，圖中所示之樣品無論添加磷酸與否皆呈現Type IV吸附曲線與Type A之遲滯現象，而在圖4-2中顯示未添加IL以及添加IL之樣品於350-550 °C鍛燒後的孔徑分佈圖，由圖可發現隨著鍛燒溫度增加，TiO<sub>2</sub>晶粒成長致使小孔洞崩解，孔徑因而逐漸變大，且孔洞體積與比表面積逐漸變小，其未添加IL之樣品，鍛燒溫度由350提高至550 °C時主要孔徑尺寸由5.5提高至6.6 nm，孔洞體積由0.3 cm<sup>3</sup>/g降至0.11 cm<sup>3</sup>/g，比表面積由146 m<sup>2</sup>/g降至45 m<sup>2</sup>/g，其產生的孔洞多為顆粒顆粒間所產生之孔洞<sup>72</sup>；而添加IL之樣品，鍛燒溫度由350提高至550 °C時主要孔徑尺寸由9.0提高至12.6 nm，孔洞體積由0.37 cm<sup>3</sup>/g降至0.26<sup>3</sup>/g，比表面積由142 m<sup>2</sup>/g降至56 m<sup>2</sup>/g，顯示分散於TiO<sub>2</sub>間的IL熱解後留下的間隙(圖4-2)。在2004年Zhou等人<sup>73</sup>以BMIM-BF<sub>4</sub>為模版，製備出平均孔徑為2.5 nm，比表面積為801 m<sup>2</sup>/g中孔SiO<sub>2</sub>，Si-OH與BF<sub>4</sub>陰離子間的氫鍵與BMIM陽離子間的 $\pi$ - $\pi$ 作用力主導BMIM-BF<sub>4</sub>與SiO<sub>2</sub>形成蟲洞結構的自組裝過程，在本研究中，所使用的BMIM-Cl導引TiO<sub>2</sub>形成孔洞結構的過程除與Cl<sup>-</sup>與Ti-OH間的氫鍵有關外，BMIM陽離子與苯甲醇間的 $\pi$ - $\pi$ 作用力也使此IL自組裝形成類微胞結構，而主導TiO<sub>2</sub>的孔洞型態，此外，被包覆在IL類微胞結構內苯甲醇分子更扮演孔洞擴張劑的角色，使本研究中TiO<sub>2</sub>的孔徑較其他文獻中同樣以IL作為模版分子的氧化物孔徑大。鍛燒所引起的元素重組與結晶往往破壞孔洞結構，致使比表面積銳減，為增加孔洞結構的熱穩定性，本研究於合成過程添加磷酸，藉由導入P<sup>5+</sup>離子於TiO<sub>2</sub>結構內以抑制TiO<sub>2</sub>結晶，維持TiO<sub>2</sub>在高溫下的孔洞特性。

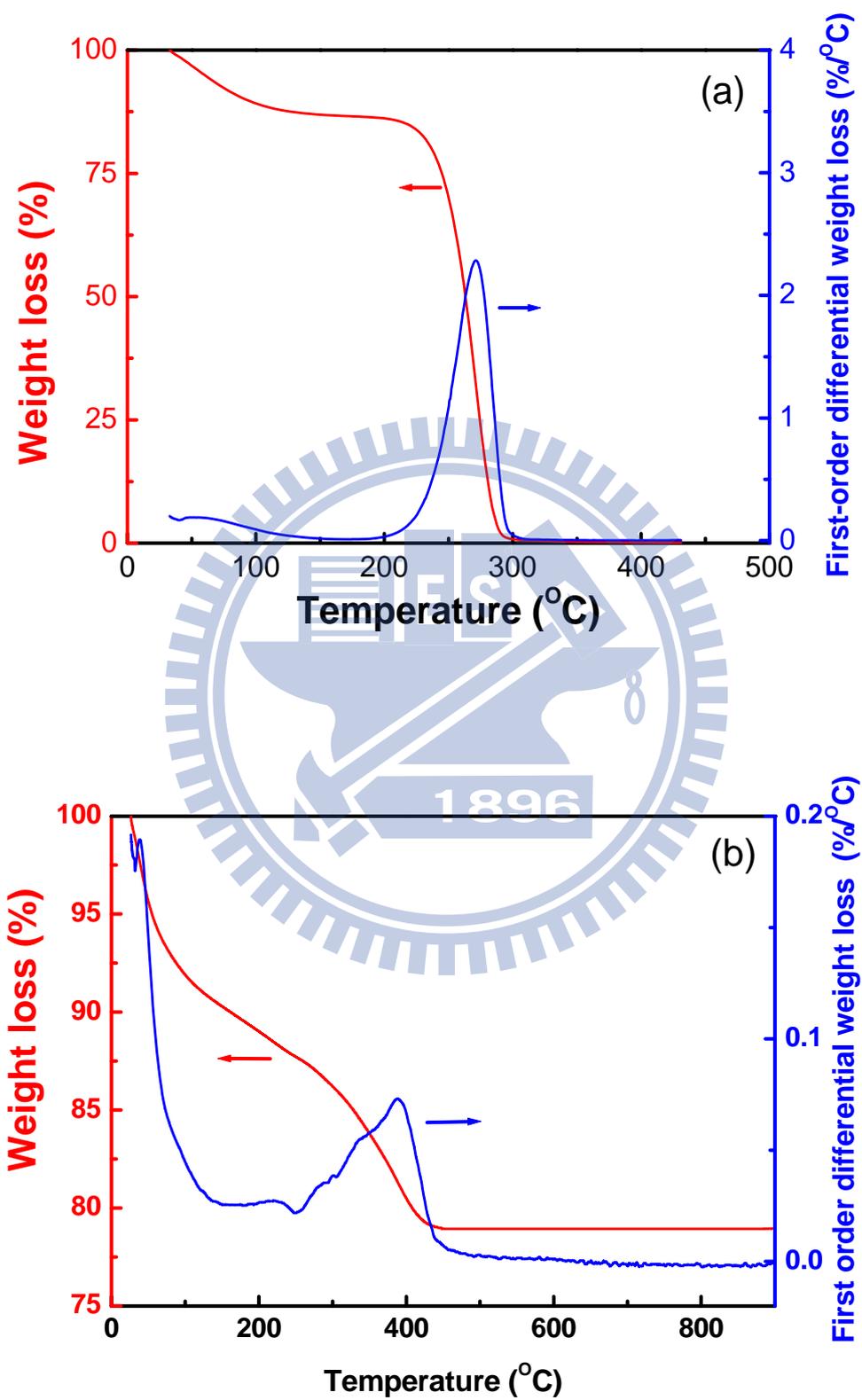


圖 4-1. (a) BMIMCl 以及 (b) TiO<sub>2</sub>-IL 之熱重分析圖

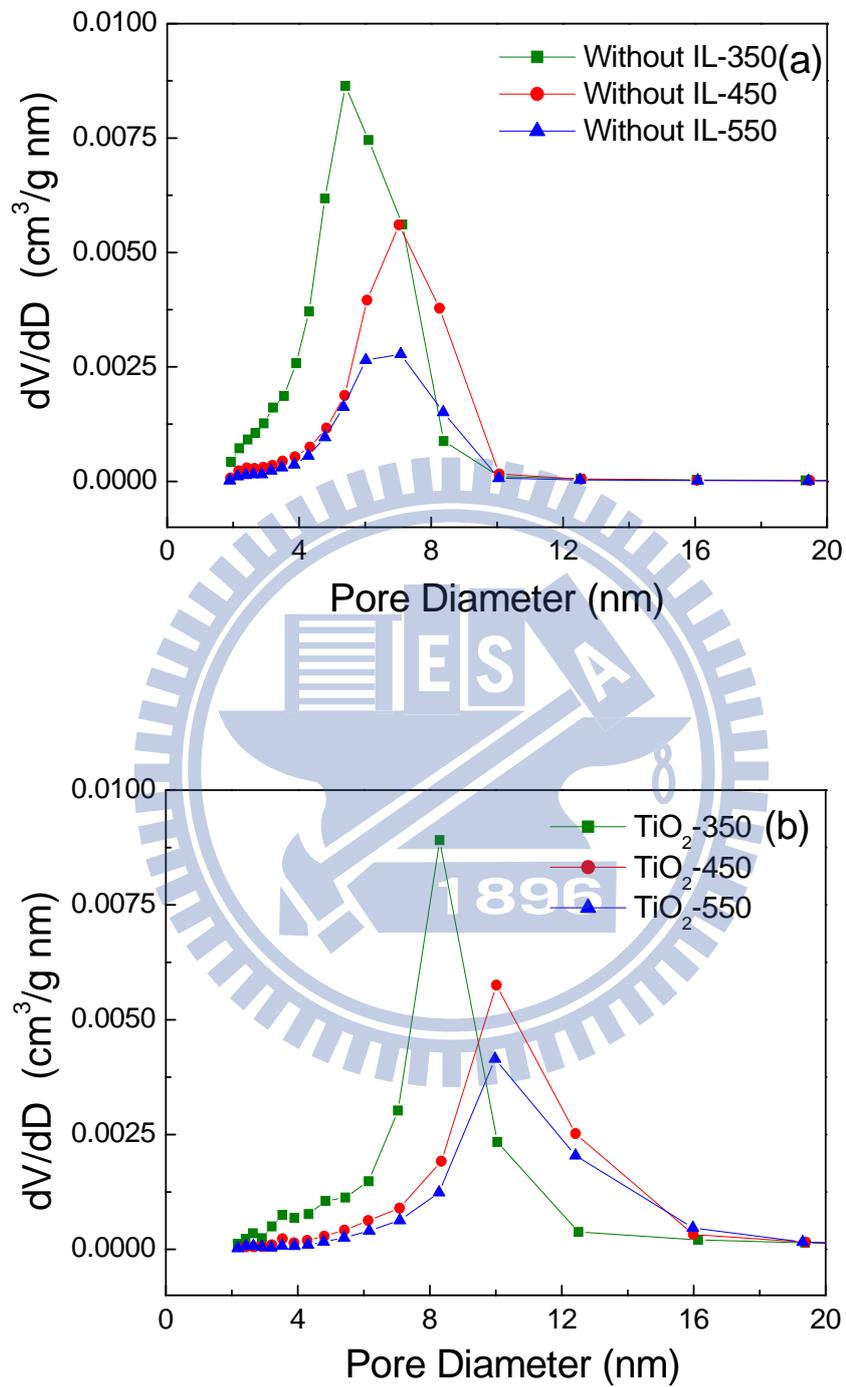


圖 4-2. (a) 未添加 IL 與 (b) 添加 IL 樣品之孔徑分佈圖

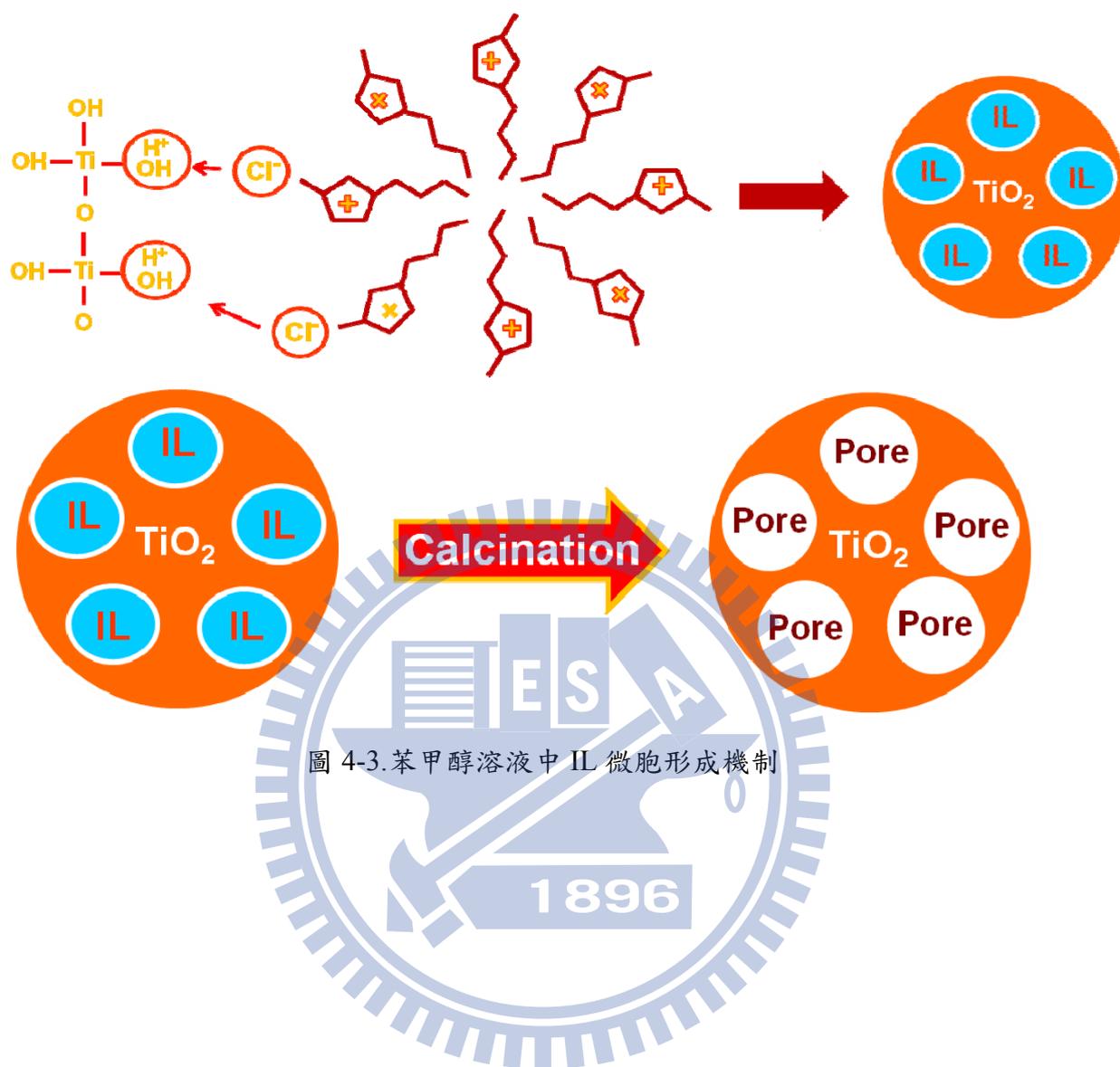


圖 4-3. 苯甲醇溶液中 IL 微胞形成機制

#### 4-1-2 添加磷酸之研究

圖4-4顯示添加磷酸之(0.3P-TiO<sub>2</sub>)樣品於350-550 °C鍛燒後的N<sub>2</sub>吸脫附曲線圖，圖中所示之0.3P-TiO<sub>2</sub>樣品呈現Type IV吸附曲線與Type A之遲滯現象，在溫度範圍350-550 °C之未添加磷酸樣品發現主要之遲滯迴圈是發生在相對壓力(P/P<sub>0</sub>)0.7-0.9之間(詳見附錄圖1)，隨著鍛燒溫度增高，遲滯迴圈的終點往高相對壓力偏移，意指孔徑隨溫度增加而變大<sup>[66]</sup>，在添加磷酸後，多孔TiO<sub>2</sub>的孔徑維持在較小尺寸，且增加孔洞結構在高溫鍛燒下的穩定性，因此可以發現在添加磷酸之樣品其遲滯主要發生在在相對壓力(P/P<sub>0</sub>)0.4-0.7之間，且鍛燒溫度對遲滯迴圈終點的偏移影響不大。在Yu 2003年<sup>[5, 14]</sup>所做的研究中可發現，在高溫鍛燒400 °C時，添加磷酸樣品之比表面積以及孔洞半徑分別為301 m<sup>2</sup>/g及3.4 nm，而未添加磷酸樣品之比表面積以及孔洞半徑分別為137 m<sup>2</sup>/g及7.4 nm，其中添加磷酸樣品400 °C時雖然比表面積為未添加磷酸樣品之3倍而光活性之卻只高了1.2倍，因此可以發現添加磷酸雖然維持了孔洞之結構在高溫鍛燒後有著高比表面積，在本研究中磷酸亦發揮相同之效能，由圖4-5添加磷酸之0.3P-TiO<sub>2</sub>樣品於不同溫度下鍛燒後的孔徑分佈圖得知，在添加磷酸後，孔徑縮小並集中在3.5-3.7 nm間(平均孔徑3.4-4.2 nm)，一般來說，鍛燒使TiO<sub>2</sub>分子重整，進而導致孔洞結構崩解，然而添加磷酸後，可一進步維持樣品的孔洞，因此在350 °C 樣品的比表面積高達341 m<sup>2</sup>/g，經550 °C 鍛燒後，比表面積仍有164 m<sup>2</sup>/g，添加磷酸的樣品不只有著較佳的熱穩定性，其孔洞體積以及比表面積皆遠大於未添加樣品。除增加孔洞結構的熱穩定性外，磷酸的添加提高反應溶液中的離子性，讓BMIMCl在苯甲醇疏水相與水解溶膠的極性相間更容易以water-in-oil乳化方式自組裝成類微胞型態，因此使孔徑分佈較為集中與孔徑尺寸較小。圖4-6為BMIMCl 與磷酸化TiO<sub>2</sub>在BA系統中自組裝結構圖，磷酸與Ti<sup>4+</sup>離子間高錯合能力會讓兩者先形成錯合物，在酸性環境中TiOH 與磷酸分子均會被質子化而帶正電，因此磷酸化TiO<sub>2</sub>與IL間的靜電作用關係為TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>/P-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>BMIM<sup>+</sup>，在疏水性的BA 環境

中，磷酸化TiO<sub>2</sub>與IL依乳化作用形成微胞而決定TiO<sub>2</sub>多孔結構。

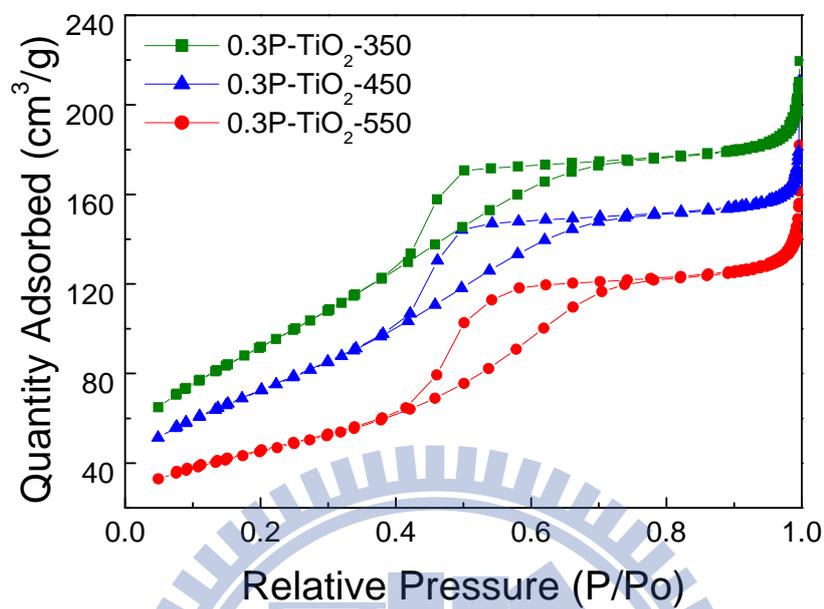


圖 4-4 .添加磷酸之 P-TiO<sub>2</sub> 樣品之 N<sub>2</sub> 吸脫附曲線圖。

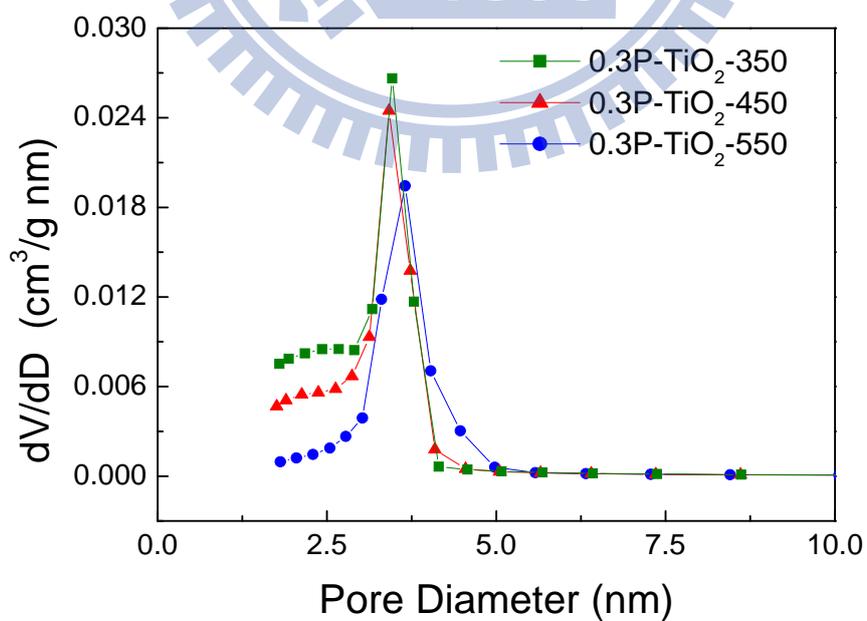


圖 4-5 .添加磷酸之 P-TiO<sub>2</sub> 樣品之孔徑分佈圖。

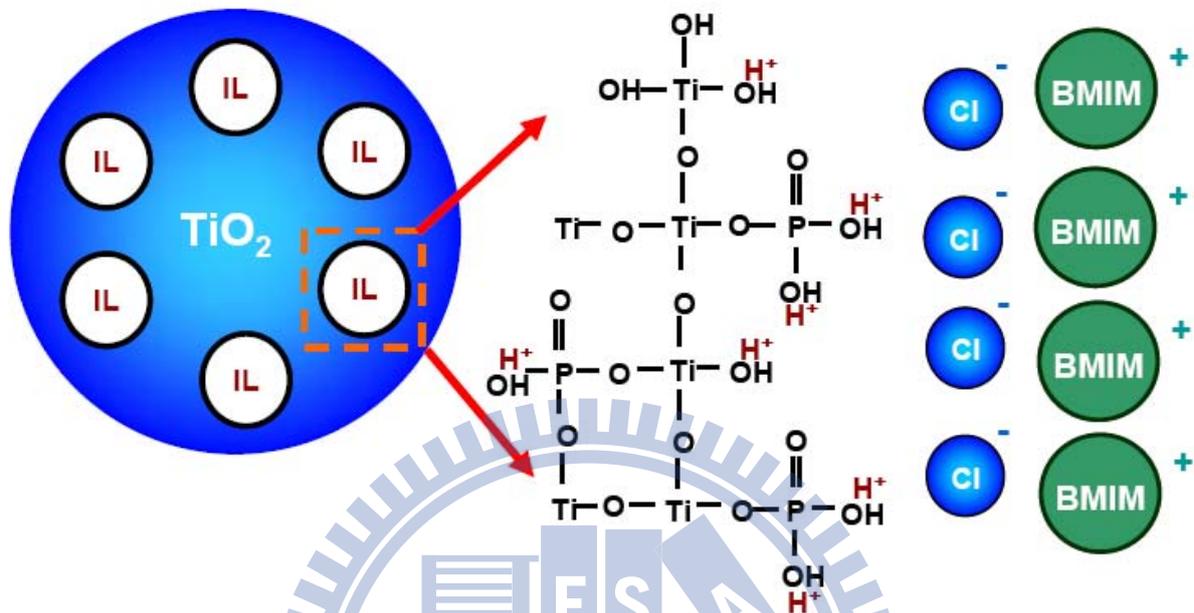


圖 4-6 . 磷酸維持孔洞之機制示意圖。

## 4-2 添加擴孔劑之影響

### 4-2-1 擴孔劑種類之影響

以模版法製備的孔洞材料其孔徑大小受控於微胞尺寸<sup>[47, 66]</sup>，在傳統使用非離子液體模版之研究中，經常以改變溫度、pH、模版之碳鏈長以及濃度等方法來改變微胞尺寸，進一步改變孔徑大小，其孔徑大小之極限都在10 nm以下<sup>[32, 47, 66, 67, 74]</sup>，而再使用離子液體作為模版的研究中，其離子液體燒除後主要集中之孔徑都約為 5 nm以下<sup>[12, 34, 35, 47, 48]</sup>，而在2006年Miao等學者<sup>46</sup>利用纖維素(cellulose)溶解在系統中，成功將孔徑尺寸提升16 nm至，但所產生之孔洞主要是由纖維素作為模版造成之孔洞，離子液體主要是作為溶劑來輔助溶解纖維素。而在本研究中，我們利用離子液體與無機鹽類間的離子靜電斥力，來增進離子液體微胞在疏水BA溶劑中的大小，並擴大多孔TiO<sub>2</sub>的孔徑尺寸，我們依離子價數與離子半徑大小選擇四種無機鹽類作為孔洞擴張劑，包括NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、CaCl<sub>2</sub>與 NaCl，並以莫爾比為鹽類/TTIP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>= 1/1/0.3的條件比較各鹽類對孔徑擴張的影響。圖4-7顯示多孔TiO<sub>2</sub>在不同鹽類作用下經350與550 °C 鍛燒後的孔徑分佈圖，結果發現經350 °C鍛燒裂解IL後，TiO<sub>2</sub>主要孔徑在鹽類作用下即由3.5 nm 擴張至5.4-10.3 nm，經550 °C 完全移除IL後，主要孔徑為8.2-10.1 nm，平均孔徑則擴大至8.7-16.8 nm（見表4-1），由孔徑分佈圖結果可以得知，各鹽類在550 °C對平均孔徑擴張的影響分別為NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (16.8nm) > NH<sub>4</sub>Cl (13.7 nm) > CaCl<sub>2</sub> (12.4 nm) > NaCl (8.7 nm)。圖4-8為鹽類決定多孔TiO<sub>2</sub>在離子液體溶膠-凝膠法中孔徑大小的機制圖，當IL與TiO<sub>2</sub>在BA系統中行自組裝反應時，鹽類的陰陽離子會摻雜在IL的陰陽離子間同時參與自組裝過程。相較於離子水合半徑，孔徑尺寸主要受控於脫水的離子半徑，雖然在溶液狀態下，離子主要以水合態參與自組裝過程，然而水分於加熱輔助的膠凝反應中逐漸被移除，因此最終留下脫水離子存在於IL的類微胞間隙中，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的離子半徑為140 pm，為添加陽離子中(Na<sup>+</sup>: 116 pm, Ca<sup>2+</sup>: 114 pm)離子半徑最大者，因此在空間上創造最大的孔洞大小，而Ca<sup>2+</sup>的離子半徑雖小於Na<sup>+</sup>離子，然而高價數的特性也增大離子間的斥力，因此

造就大孔洞的形成。表4-1整理多孔TiO<sub>2</sub>樣品在各鹽類作用下經550 °C 鍛燒後的主要孔洞大小、平均孔徑尺寸、孔洞體積與比表面積，隨著孔徑提升，TiO<sub>2</sub>的孔洞體積也增加至0.37-0.82 cm<sup>3</sup>/g，相較於未添加鹽類的樣品，鹽類將TiO<sub>2</sub>的孔洞體積增加1.6-3.6倍，此將有助於反應物於孔洞內的傳輸與孔洞內表面積的使用。另外，TiO<sub>2</sub>在各鹽類作用下的比表面積為154-199 m<sup>2</sup>/g，其中，以CaCl<sub>2</sub>作用下的比表面積最高，可知系統中的離子強度決定IL微胞與孔洞的生成，CaCl<sub>2</sub>在系統中產生的離子強度最強，最能輔助IL形成微胞，因此貢獻最大比表面積，此結果也呼應磷酸使TiO<sub>2</sub>在IL/苯甲醇系統中產生較小孔徑與較窄孔徑分佈的結果。

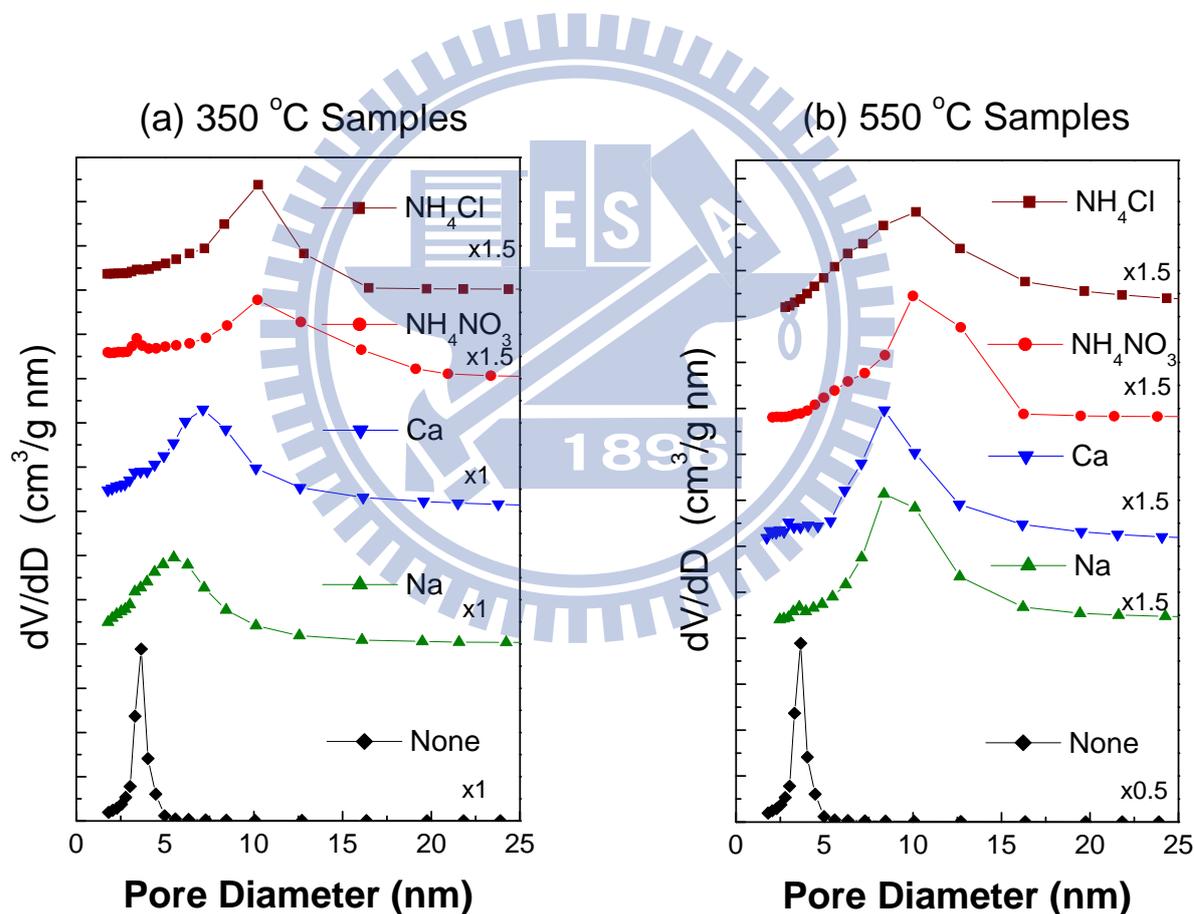


圖 4-7 . (a) 350 °C、(b) 550 °C 添加不同擴孔劑樣品之孔徑分佈圖。

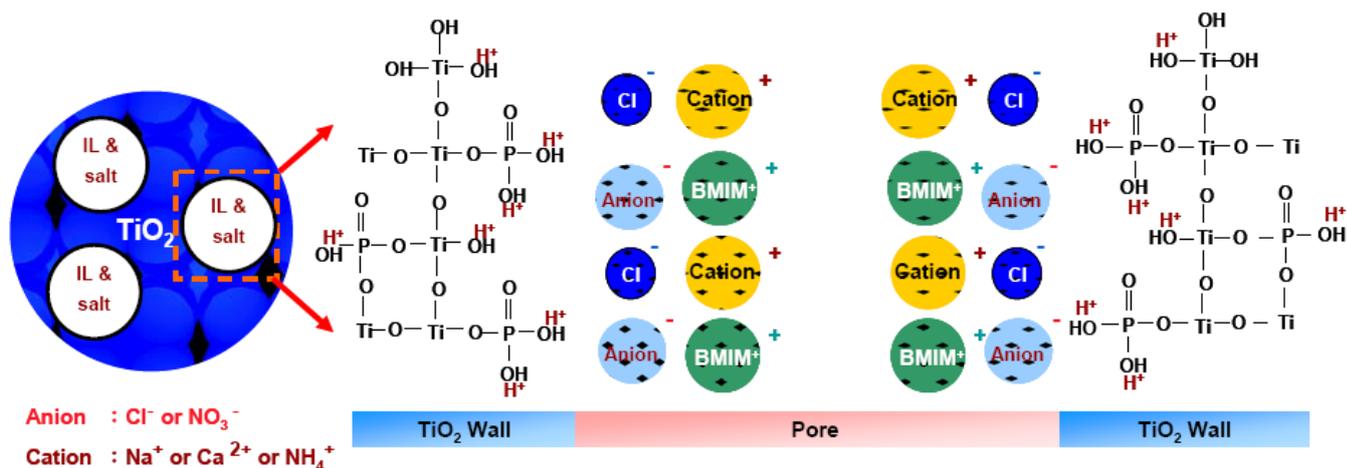


圖 4-8 .鹽類擴張孔洞之示意圖。

表 4-1 鍛燒 550 °C 後添加擴孔樣品之孔洞半徑及比表面積

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TTIP (莫爾比)	添加之鹽類	平均孔洞		孔洞體積 (cm <sup>3</sup> /g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
		主要孔洞 半徑 (nm)	半徑 (nm)		
0.3	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10.1	16.8	0.82	170
0.3	NH <sub>4</sub> Cl	10.1	13.7	0.79	183
0.3	CaCl <sub>2</sub>	8.4	12.4	0.60	199
0.3	NaCl	8.2	8.7	0.37	154
0.3	None	3.7	4.2	0.23	164
None	None	10.9	8.7	0.09	55

#### 4-2-2 擴孔劑劑量之影響

圖 4-9 顯示多孔 TiO<sub>2</sub> 在添加不同劑量 NH<sub>4</sub>Cl 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 擴孔劑作用下煅燒至 550 °C 之孔徑分佈圖，當鹽類/TTIP 莫爾比為 0.1 時，擴孔成效並不顯著，其主要孔徑與未有鹽類作用的樣品相似，均在 3.7 nm 左右，隨著鹽類/TTIP 莫爾比上升至 0.2，NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 已將主要集中孔徑尺寸些許擴張至 3.8 nm，而 NH<sub>4</sub>Cl 更使主要孔徑分佈延伸至 5.0-8.0 nm 範圍，當擴孔劑劑量提高至鹽類/TTIP 莫爾比為 0.5 時，NH<sub>4</sub>Cl 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 已明顯地將孔洞尺寸分別擴張至 4.8 nm 與 5.5 nm，最後當鹽類/TTIP 莫爾比為 1.0，高劑量的 NH<sub>4</sub>Cl 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 更大幅度將孔洞尺寸分別擴張至約 10.0-10.2 nm 左右。由表 4-2 擴孔劑劑量對孔洞半徑及比表面積之整理表中可以發現到，隨著鹽類/TTIP 莫爾比由 0.1 提升至 1.0，平均孔徑在 NH<sub>4</sub>Cl 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作用下分別由 3.6 與 3.9 nm 擴張至 13.7 與 16.8 nm，相對的，樣品孔洞體積也分別由 0.17 與 0.21 cm<sup>3</sup>/g 增加至 0.79 與 0.82 cm<sup>3</sup>/g，樣品的比表面積在鹽類/TTIP 莫爾比為 0.1-0.5 間，隨著 NH<sub>4</sub>Cl 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 劑量提升而分別由 147 與 170 m<sup>2</sup>/g 增加至 208 與 194m<sup>2</sup>/g，但在鹽類/TTIP 莫爾比為 1.0 時反降至 183 與 170 m<sup>2</sup>/g，比表面積的下降與孔洞數量有關，為估計在不同鹽類劑量下樣品的孔洞數，我們假設樣品孔洞型態為完美圓柱體，且柱長皆為 L，則單一圓柱孔洞體積為  $0.5\pi r^2 L$  (r 為平均孔徑直徑)，而孔洞數量可由總孔洞體積(儀器分析得)/單一孔洞體積所得，結果顯示以鹽類/TTIP 為 0.1 時的樣品為基準，樣品孔洞數在 NH<sub>4</sub>Cl/TTIP 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/TTIP 為 0.2、0.5 與 1.0 時分別為 1.02、0.91、0.32 與 1.05、0.93 與 0.21，可知高鹽類劑量造成較大孔徑的同時，也降低孔洞數，當鹽類/TTIP 比為 1.0 時，少量的孔洞致使比表面積降低。

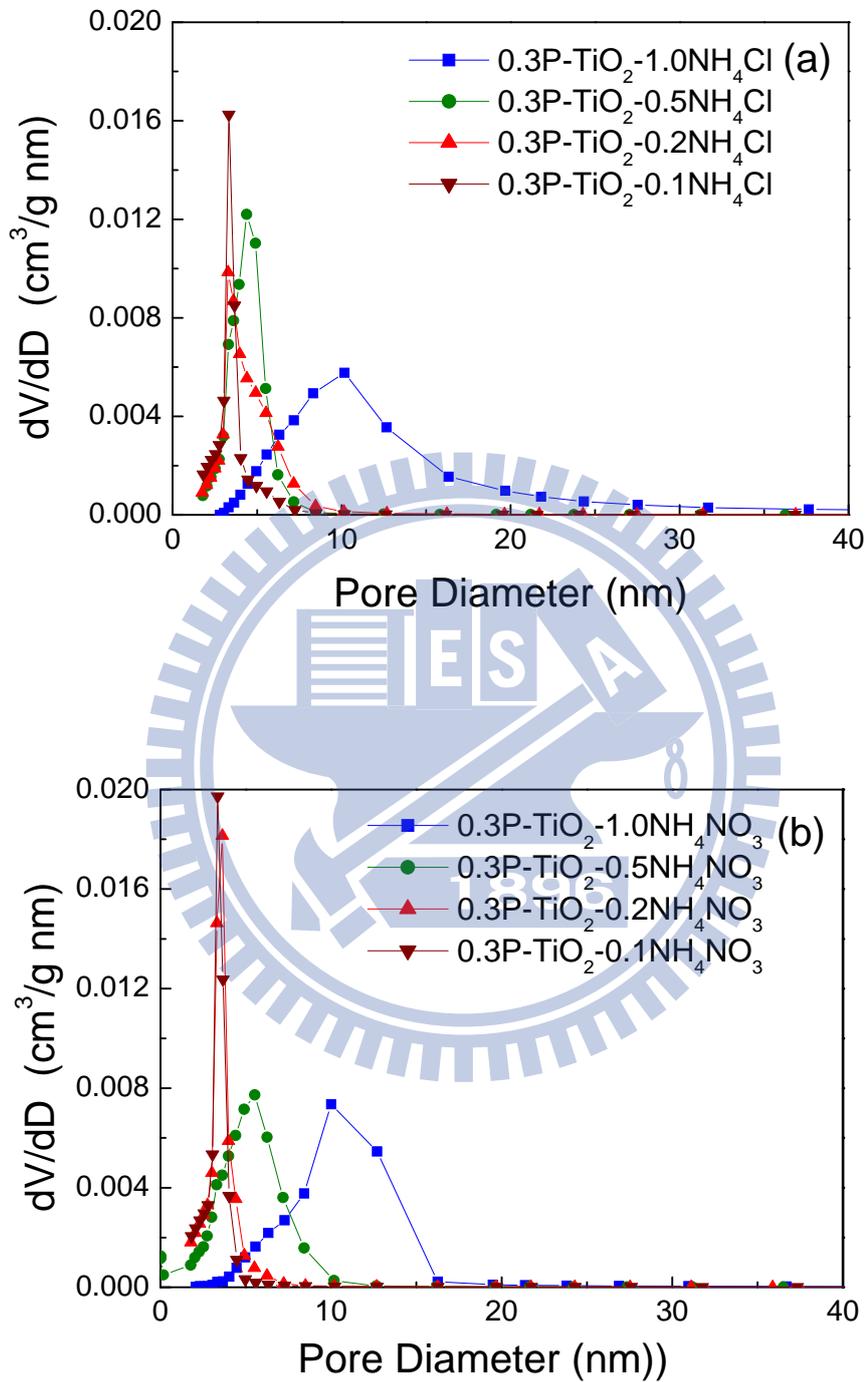


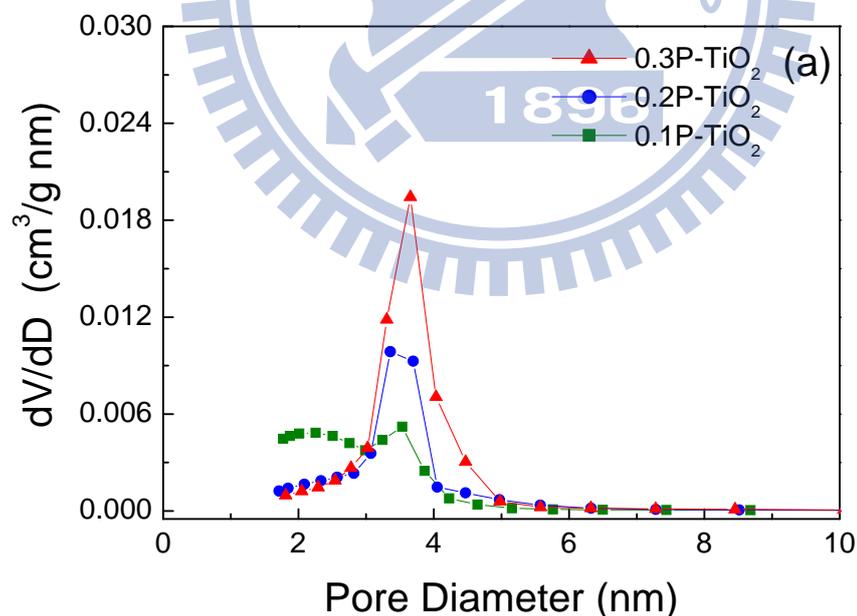
圖 4-9 .鍛燒 550 °C 後 (a) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl、(b) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 添加不同擴孔劑劑量之孔徑分佈圖。

表 4-2 鍛燒 550 °C 後擴孔劑劑量對孔洞半徑及比表面積之影響

添加之鹽類	鹽類/TTIP (莫爾比)	主要孔洞 半徑 (nm)	平均孔洞 半徑 ( nm)	孔洞體積 (cm <sup>3</sup> /g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
NH <sub>4</sub> Cl	1.0	10.1	13.7	0.79	183
	0.5	4.8	5.8	0.40	208
	0.2	3.7	4.4	0.26	177
	0.1	3.7	3.6	0.17	147
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.0	10.1	16.8	0.82	170
	0.5	5.8	5.0	0.32	194
	0.2	3.9	3.9	0.22	186
	0.1	3.7	3.6	0.21	170

### 4-3 改變磷酸量之影響

前述研究中我們發現磷酸能提高孔洞結構的熱穩定性，我們接續瞭解磷酸劑量對孔洞結構的影響，以最佳化磷酸添加量。圖 4-10 為不同磷酸劑量對  $\text{TiO}_2$  在  $\text{P-TiO}_2$  與  $\text{P-TiO}_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$  系統中的孔徑影響，我們將取未添加擴張劑樣品( $\text{P-TiO}_2$ )以及添加  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  之樣品( $\text{P-TiO}_2\text{-1.0NH}_4\text{NO}_3$ )，藉以改變不同之磷酸量來探討磷酸的多寡對孔壁之影響；由圖我們可以發現到，在 IL 系統中，當磷酸/TTIP 比例降低時，孔洞體積以及熱穩定性也隨之降低，在磷酸/TTIP 莫爾比為 0.1 時，磷酸幾乎無法有效地維持孔洞結構而使孔徑在 3.5 nm 的孔洞體積在經過 550 °C 鍛燒後大幅降低，另一方面，在  $\text{P-TiO}_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$  系統中，樣品主要孔徑隨磷酸/TTIP 比由 0.3 降至 0.1 而由 10.1nm 縮小至 8.3-8.5 nm，少量的磷酸不足以穩定  $\text{TiO}_2$  晶體結構，而使樣品經鍛燒後因 Ti-OH 間的縮合而產生孔徑收縮的現象。為進一步瞭解磷酸對微結構的影響，我們以 XRD 分析樣品在不同製備條件下的結晶狀態。



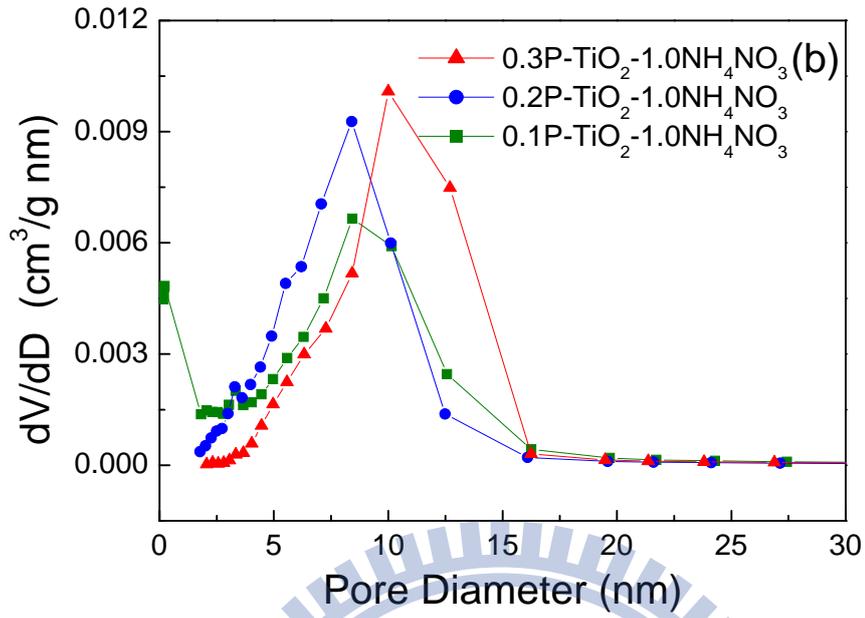


圖 4-10 . 鍛燒 550 °C 後(a)P-TiO<sub>2</sub>·(b) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 添加不同磷酸劑量之孔徑分佈圖。

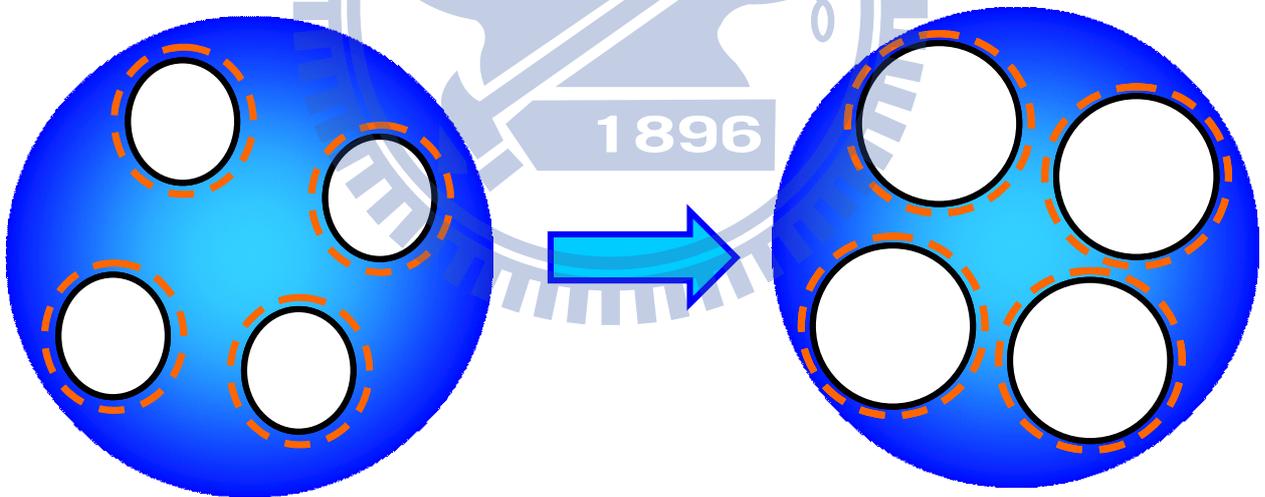


圖 4-11 . 磷酸劑量對孔徑大小影響示意圖。

#### 4-4 結晶結構之分析

圖 4-12 為未添加磷酸之樣品於不同鍛燒溫度之 XRD 圖譜，我們可以發現未添加磷酸之樣品在鍛燒溫度 350 °C 時為 anatase 結晶結構，隨著鍛燒溫度的提高在 450 °C 以及 550 °C 時轉換成為 anatase/rutile 之混晶狀態；而添加磷酸後，因與  $Ti^{4+}$  離子的螯合作用，也使  $P^{5+}$  在鍛燒時被摻雜至  $TiO_2$  結構內，而阻礙晶體結構成長，使  $TiO_2$  呈現低結晶度的 anatase 晶體。由於磷酸螯合住  $Ti^{4+}$  離子，阻礙了 anatase 晶相至 rutile 晶相的轉換，以及阻礙了晶體結構之成長<sup>5</sup>，因此由附錄圖 2 中可以發現，所有添加磷酸的樣品，其晶相皆呈現較差的 anatase 晶相。由圖 4-13 添加不同擴孔劑樣品之 XRD 圖中我們可以發現，鹽類對磷摻雜  $TiO_2$  樣品結晶影響不大，所有添加鹽類的樣品在 550 °C 仍都處於低結晶度 anatase 狀態，可見磷酸與各鹽類陽離子在酸性環境中的錯合能力不強，磷酸主要仍與  $Ti^{4+}$  鍵結，而鹽類的陽離子則主要與 IL 作用存在於微胞內，這樣陽離子鍛燒後將以氧化物型態沈積在  $TiO_2$  孔洞結構內，但由於含量低，因此在 XRD 中並未發現該氧化物的繞射訊號，亦由於磷酸螯合  $Ti^{4+}$  離子會阻礙  $TiO_2$  晶相之轉換及成長，所有添加擴孔劑之樣品都處於 anatase 晶相並沒有轉換成 rutile 晶相。由圖 4-14 添加不同磷酸劑量之 XRD 圖譜中，我們可以發現，當降低了磷酸之劑量後，磷酸對於阻礙  $TiO_2$  晶相之成長之阻礙力亦開始降低，由圖中我們可以發現當磷酸劑量為 0.3 莫爾濃度時，其樣品為一較差的 anatase 晶相，隨著降低了磷酸的劑量後，其樣品在莫爾濃度為 0.1 及 0.2 之樣品都呈現較佳的結晶度；此外我們相互比較圖 4-10 添加不同磷酸劑量之孔徑分佈圖與圖 4-14 添加不同磷酸劑量之 XRD 圖譜中可以發現，在磷酸劑量為 0.3 莫爾濃度時，磷酸能夠完整維持住孔洞的結構，但也阻礙了  $TiO_2$  晶相之成長；在磷酸劑量為 0.1 莫爾濃度時，雖有著最佳的結晶度，但因磷酸劑量不佳無法有效的維持孔洞之結構，導致孔洞崩塌使孔洞體積以及比表面積下降；在磷酸劑量為 0.2 莫爾濃度時，磷酸在  $TiO_2$  中能維持住一定量的孔洞結構，在結晶結構中亦有較明顯之結晶度，其孔洞及結晶特性介於磷酸劑量 0.1 與 0.3 之間。

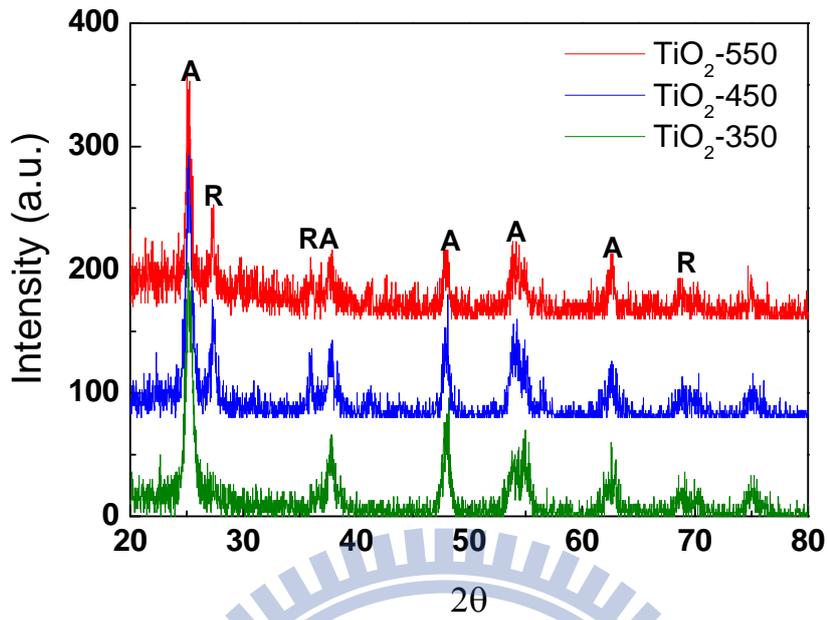


圖 4-12. 未添加磷酸之樣品於不同鍛燒溫度之 XRD 圖譜。

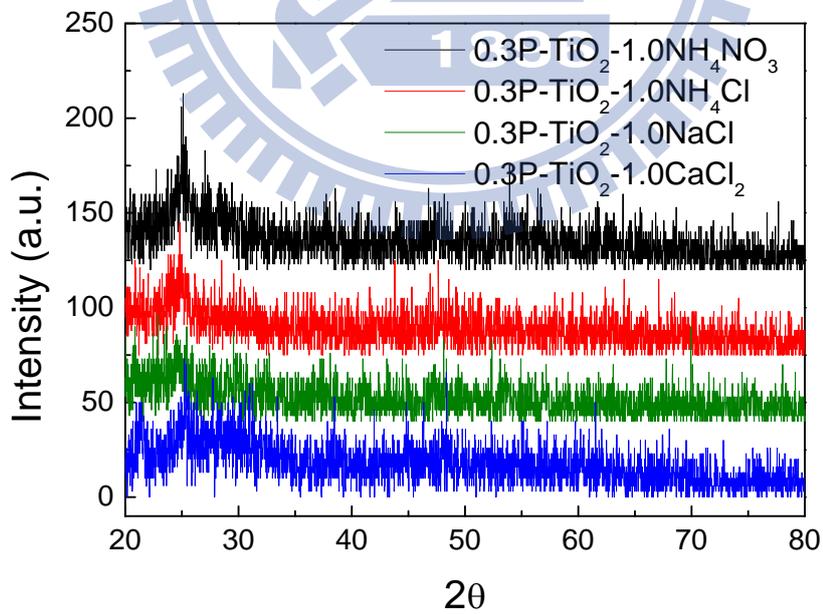


圖 4-13. 鍛燒溫度於 550 °C 添加不同擴孔劑樣品之 XRD 圖譜。

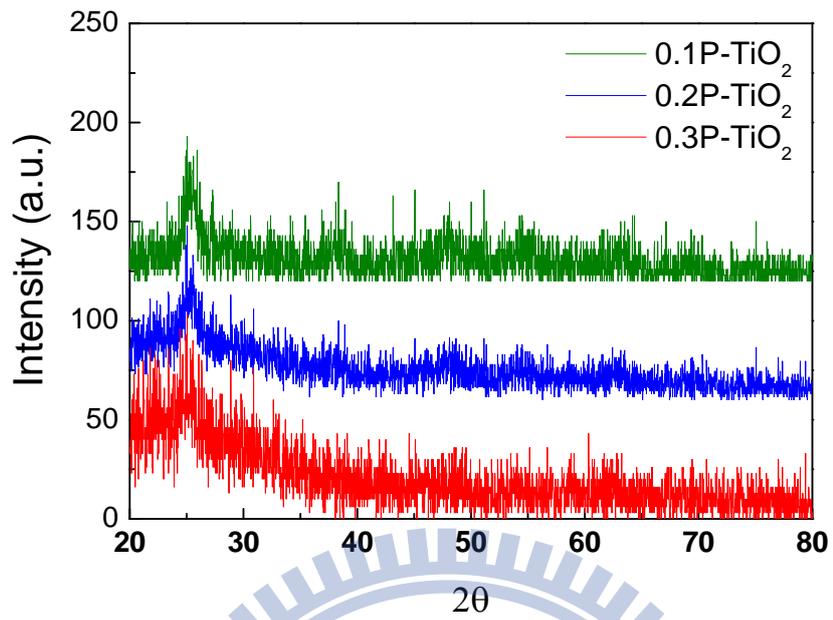
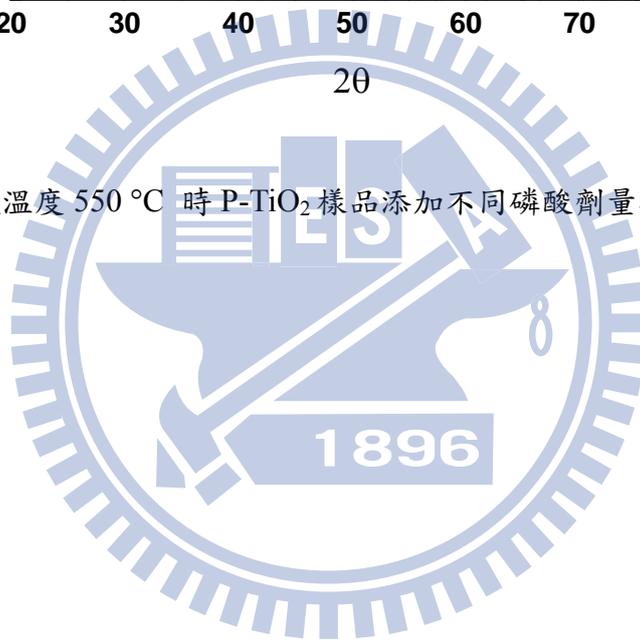
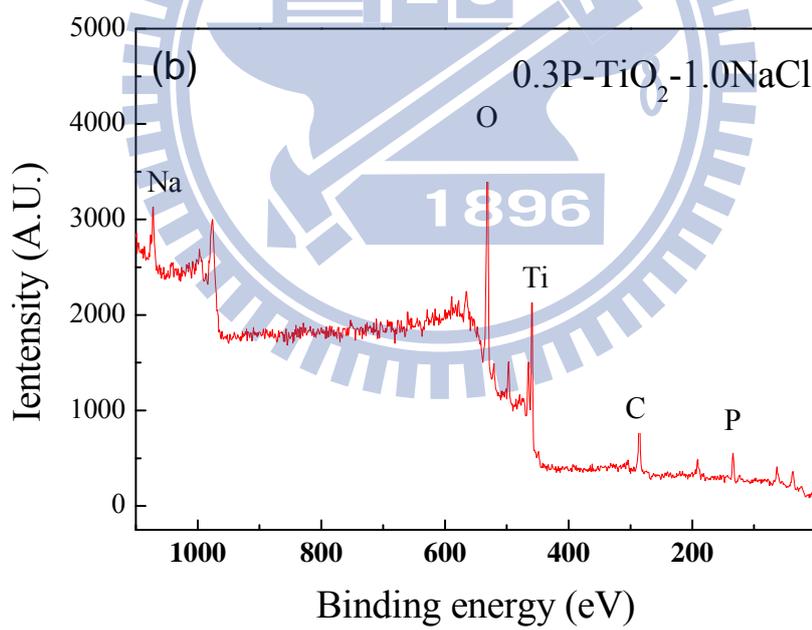
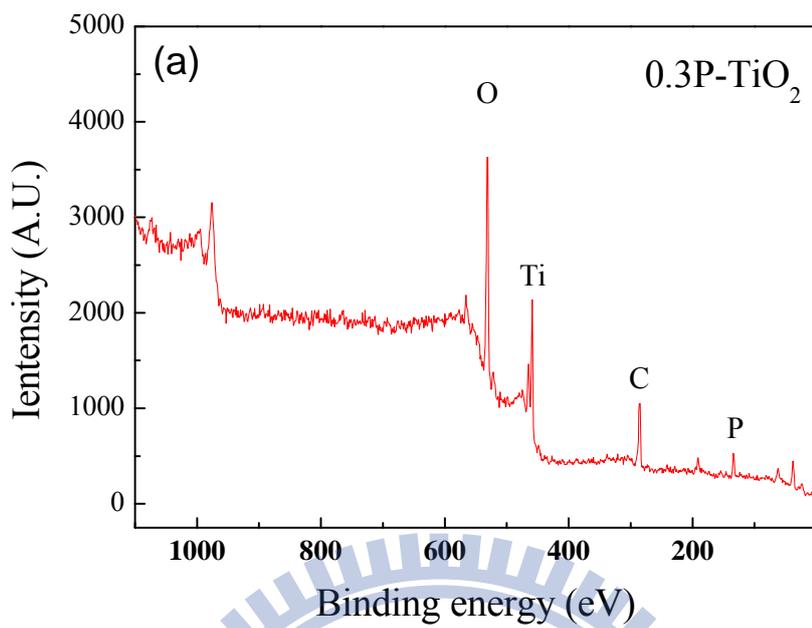


圖 4-14. 鍛燒溫度  $550^\circ C$  時  $P-TiO_2$  樣品添加不同磷酸劑量之 XRD 圖譜。



#### 4-5 樣品表面元素分析

圖4-15為在有無鹽類作用下磷摻雜TiO<sub>2</sub>樣品經550 °C 鍛燒後的XPS 圖譜，圖中明顯可見Ti與P光電子訊號，除此之外，在添加鹽類的樣品中，也可檢測到Na<sup>+</sup>與Ca<sup>2+</sup>離子的訊號，由附錄圖6(0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub>殘留之Ca 2p<sub>1/2</sub>及Ca 2p<sub>3/2</sub>高解析掃瞄圖譜)與附錄圖7(0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NaCl殘留之Na 1s高解析掃瞄圖譜)中，我們可知該含鈣與鈉之鹽類在鍛燒後是以氧化鈣與氧化鈉之型態殘留於TiO<sub>2</sub>樣品中。經過對光電子訊號的面積積分與元素相對應敏感因子(atomic sensitivity factor, ASF)歸一化後，我們得到磷酸摻雜樣品中表面P/Ti 元素比為0.59，各鹽類作用下，表面P/Ti 比例沒有太大變化，其值介於0.50-0.56 間，由於實際添加的P/Ti 劑量比為0.3，因此略高的P/Ti 測值說明P<sup>5+</sup>離子在TiO<sub>2</sub>結構中的不均勻分佈，且有較多的P<sup>5+</sup>被摻雜在TiO<sub>2</sub>的表面。而由附錄圖5中計算各樣品之Ti及P之積分面積在除以對應元素之R.S.F可以得到Ti及P的比例，見下表4-3，由表的結果我們可以發現，在磷酸濃度為0.3莫爾濃度時，各樣品Ti與P之比例差異不大，但P/Ti之比例皆超過實驗原本之添加比例Ti:P=1:0.3，這說明了有大部分磷酸是沉積在觸媒表面。由圖4-16不同磷酸劑量之O 1s分析圖譜中可以得知，在觸媒中的氧主要以Ti-O (530.3 eV)、P-O (531.5 eV)以及Ti-OH (532.5 eV)<sup>[75, 76]</sup>存在，其利用XPS之圖譜我們可算出氧鍵結之相對面積與比例(表4-4)，由表4-4之數據，我們可以清楚了解到，隨著磷酸劑量上升，Ti-OH之鍵結所佔之比例也隨之下降，而Ti-O鍵結以及P-O之鍵結所佔之比例都隨之上升。



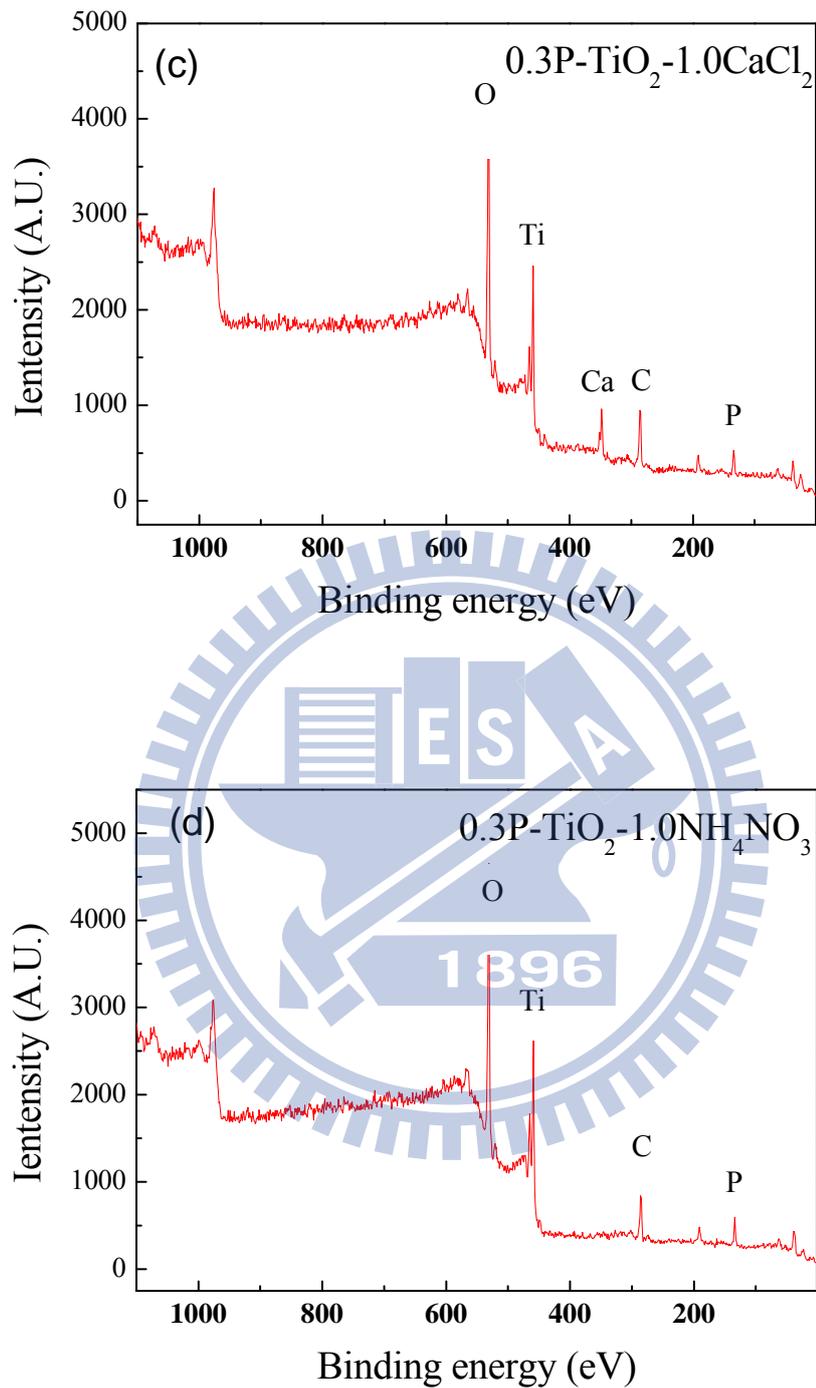


圖 4-15 . (a) P-TiO<sub>2</sub>、(b) P-TiO<sub>2</sub>-NaCl、(c) P-TiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 及(d) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 於 550° C 時之 XPS 全掃描圖譜。

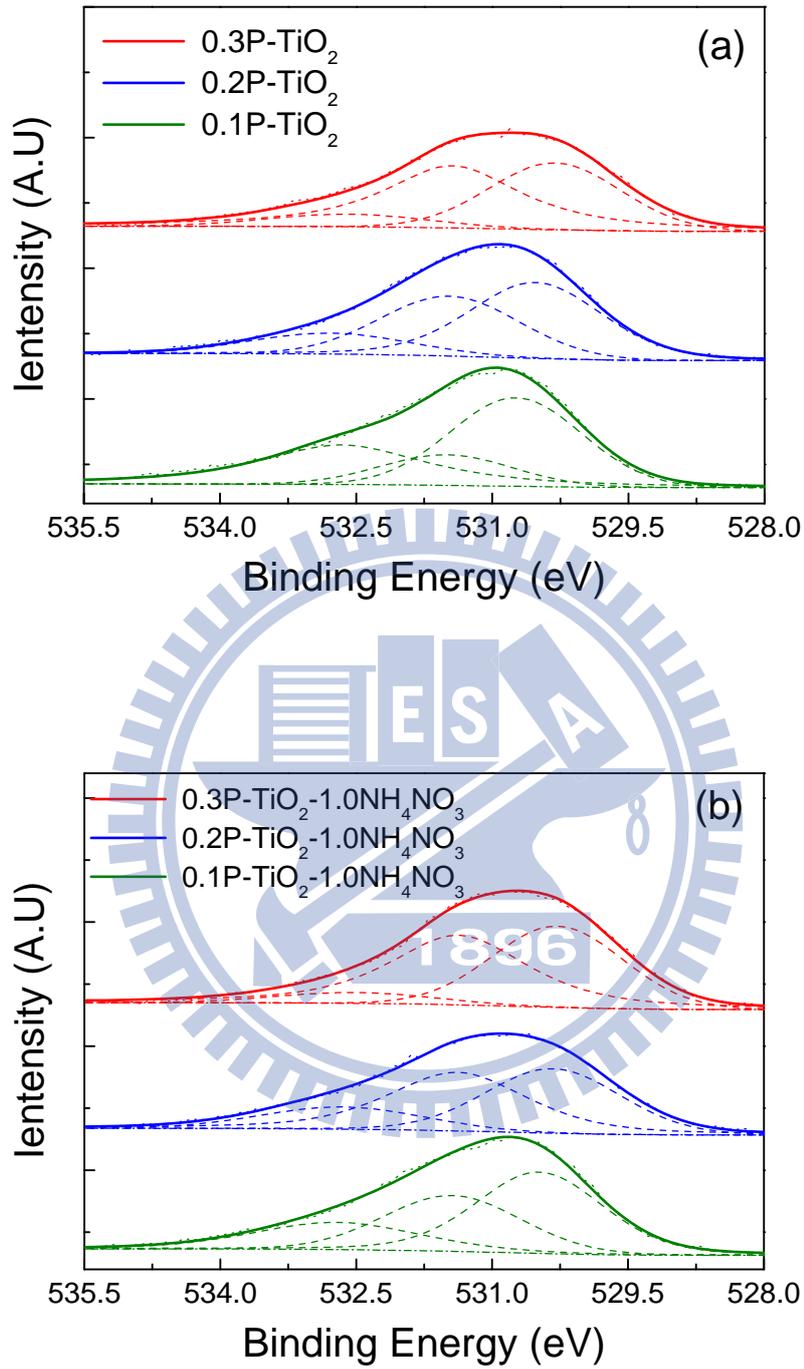


圖 4-16. 不同磷酸劑量(a) P-TiO<sub>2</sub>、(b) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 於 550° C 時之 O 1s XPS 分析圖譜。

表 4-3 各樣品 Ti 與 P 之積分面積與相對比例

添加之鹽類	Ti 2p 之積分面積	P 2p 之積分面積	P/Ti 之比例
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	8844	1146	0.55
NaCl	9033	1071	0.50
CaCl <sub>2</sub>	6902	911	0.56
None	6829	937	0.59

表 4-4 不同磷酸添加量觸媒於 550° C 時之氧鍵結比例統整表

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TTIP (莫爾比)	Ti-O (530.3 eV)	P-O (531.5 eV)	Ti-OH (532.5 eV)
P-TiO <sub>2</sub>			
0.1	6135 (47 %)	2128 (16 %)	4808 (37 %)
0.2	5853 (49 %)	4384 (37 %)	1769 (14 %)
0.3	4627 (38 %)	6422 (53 %)	1059 (9 %)
P-TiO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			
0.1	6365 (47 %)	4346 (32 %)	2851 (21 %)
0.2	5009 (45 %)	5664 (40 %)	2010 (15 %)
0.3	5957 (43 %)	7074 (50 %)	956 (7 %)

#### 4-6 BPA 光催化降解實驗

圖 4-17 為 TiO<sub>2</sub> 光觸媒在有無添加擴孔劑下對 BPA 光催化降解曲線，各樣品對 BPA 的降解遵循擬一階反應動力，樣品間的反應速率常數依序為 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl ( $6.43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )  $\approx$  0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ( $4.64 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) > 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NaCl ( $4.39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) > 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub> ( $2.57 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) > 0.3P-TiO<sub>2</sub> ( $6.90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )。光催化反應活性受控於光觸媒吸附能力，因此許多研究發展中孔 TiO<sub>2</sub>，期能提供大比表面積以增進反應效率，但活性增益程度卻與比表面積不成正比<sup>70-72</sup>，在本研究中我們可以發現未擴孔之樣品 0.3P-TiO<sub>2</sub> 在經過前 60 分鐘之暗平衡後並無明顯之吸附效果，這是因為 0.3P-TiO<sub>2</sub> 的小孔徑限制水溶液中的 BPA 進入孔洞內，因此大幅降低其在光催化反應中的有效表面積，因此 0.3P-TiO<sub>2</sub> 雖有大比表面積 ( $164 \text{ m}^2/\text{g}$ )，但反應活性卻為所有樣品中最小的其光催化效率，我們利用鹽類將孔徑擴大後，提高 BPA 進入孔洞以利用孔洞內部面積進行反應的機會，明顯地提高反應活性，而活性的提高成度與孔徑有關，0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl 與 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 樣品的大孔徑提供快速吸附速率與有效吸附量，因此表現最大活性。鹽類的選擇在本研究中除決定孔徑大小外，也影響樣品的化學組成，以 CaCl<sub>2</sub> 製備多孔 TiO<sub>2</sub> 會在樣品中殘留 Ca 的氧化物，因此，即便該樣品具有比 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl 樣品高的孔徑與吸附能力，但 CaO 抑制 TiO<sub>2</sub> 電荷利用率，0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub> 的光催化活性較 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NaCl 樣品低。

圖 4-18 是添加不同 NH<sub>4</sub>Cl 與 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 劑量下 TiO<sub>2</sub> 光觸媒對 BPA 光催化降解曲線，可以發現當 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/TTIP 莫爾比為 1.0、0.5、0.2 及 0.1 時，其光催化活性分別為  $4.64 \times 10^{-2}$ 、 $2.59 \times 10^{-2}$ 、 $8.70 \times 10^{-3}$  以及  $7.70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，光催化活性隨 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 劑量遞減而降低的趨勢，與其相對的孔徑大小成正相關 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/TTIP 莫爾比為 1.0、0.5、0.2 及 0.1 時的孔徑分別為 16.8、5.0、3.9 以及 3.6 nm)，同樣的現象也在 NH<sub>4</sub>Cl 系統中發現，當 NH<sub>4</sub>Cl/TTIP 為 1.0、0.5、0.2 及 0.1 時，光催化活性分別為  $6.43 \times 10^{-2}$ 、 $3.19 \times 10^{-2}$ 、 $1.52 \times 10^{-2}$  以及  $7.90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，而樣品孔徑則分別為 13.7、5.8、4.4 以及 3.6 nm，與 0.3P-TiO<sub>2</sub> 樣品相比，當鹽類添加量過少 (鹽類/TTIP = 0.1) 而無法有效擴張孔徑時，光催化反應仍因主要發生在孔洞外部外露的觸媒表面而大幅限制活性表現，但此限制隨孔洞擴張而得到

明顯的改善，當孔徑在  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{TTIP}$  為 0.2 作用下由 3.6 nm 擴張至 4.4 nm 時，光催化活性增加為原來兩倍，更則，當孔徑增加為 13.7 nm 時，活性可增加為 8 倍。

磷酸藉由抑制結晶而穩定  $\text{TiO}_2$  光觸媒孔洞結構，然而缺陷的多寡也為決定光催化活性的重要因子，為瞭解化學組成、結晶特性與孔洞結構對光催化活性的貢獻，我們針對  $\text{TiO}_2$  與在不同磷酸劑量作用下的光催化降解 BPA 進行分析。圖 4-19 為不同磷酸劑量對 P- $\text{TiO}_2$  與 P- $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$  的光催化降解 BPA 趨勢圖，P- $\text{TiO}_2$  樣品在磷酸劑量為 0.3、0.2 及 0.1 時，其光催化活性分別為  $5.40 \times 10^{-3}$ 、 $1.23 \times 10^{-2}$  以及  $1.34 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，其光催化活性是隨著磷酸劑量增加而降低，反觀 P- $\text{TiO}_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$  樣品在磷酸劑量為 0.3、0.2 及 0.1 時，其光催化活性分別為  $5.40 \times 10^{-3}$ 、 $1.23 \times 10^{-2}$  以及  $1.34 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，其光催化活性是隨著磷酸劑量增加而增加，這是因為隨著磷酸劑量的增加，其觸媒的結晶結構就會因為磷酸的阻礙而不易排列成較佳的結晶結構，而孔洞結構卻會因為磷酸摻雜觸媒而更加穩定，當主要孔徑約低於 4.0 nm 時，結晶特性主導光催化活性，低磷酸摻雜量雖造成孔洞崩解與低比表面積，但結晶性高可降低電荷於晶體內部再結合的機會，另一方面，當孔徑擴張至 4.0 nm 以上時，孔徑大小則為控制光催化活性的主因，雖然高磷酸劑量造成  $\text{TiO}_2$  低結晶性，但在孔洞內部增加的有效反應面積卻能大幅提高反應效率。

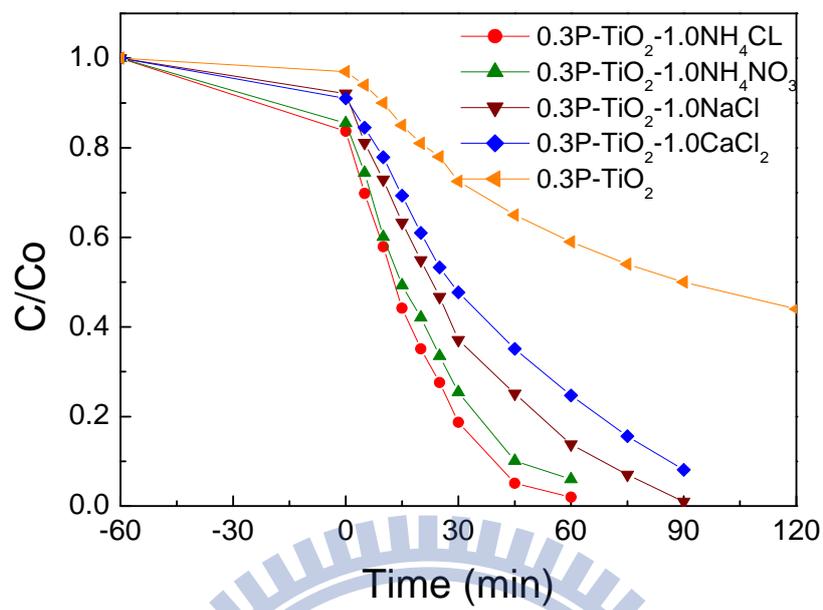
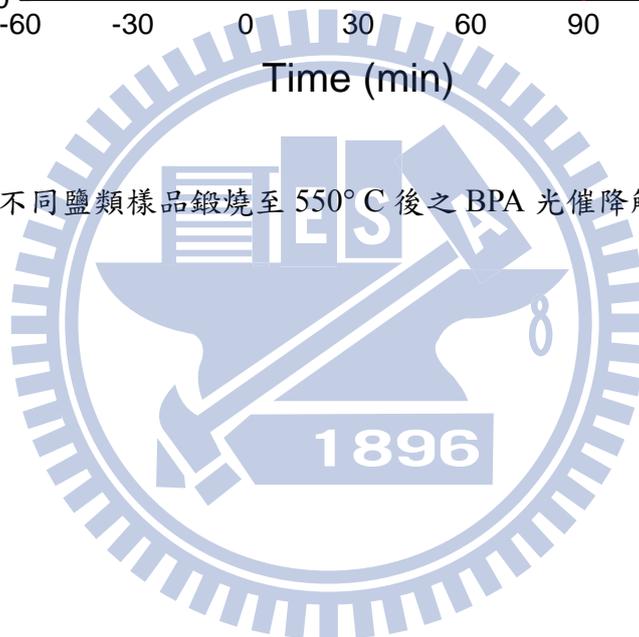


圖 4-17. 不同鹽類樣品鍛燒至 550°C 後之 BPA 光催降解曲線圖。



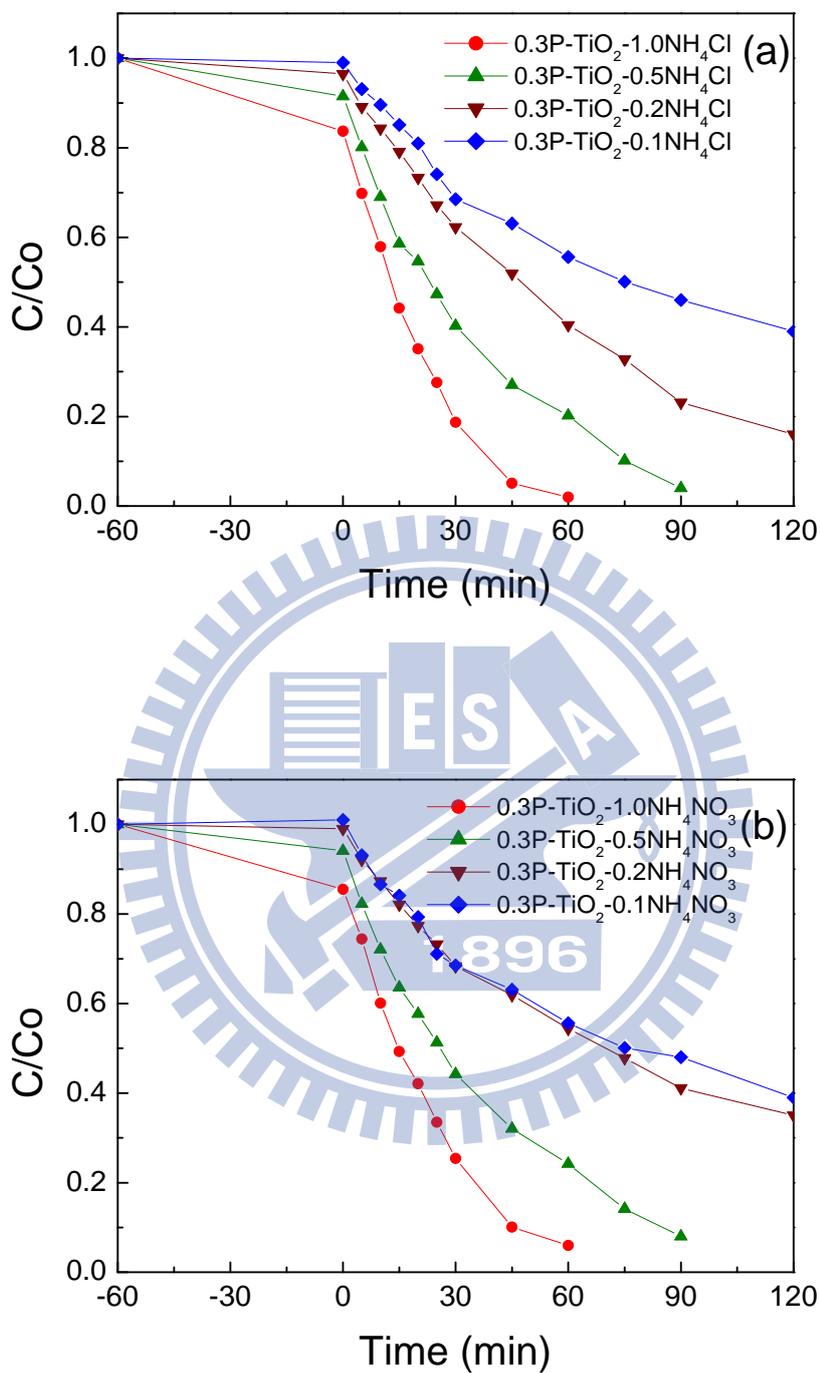


圖 4-18. 不同鹽類劑量作用下的 TiO<sub>2</sub> 經 550 °C 鍛燒後之 BPA 光催降解曲線圖。(a) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 及 (b) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>。

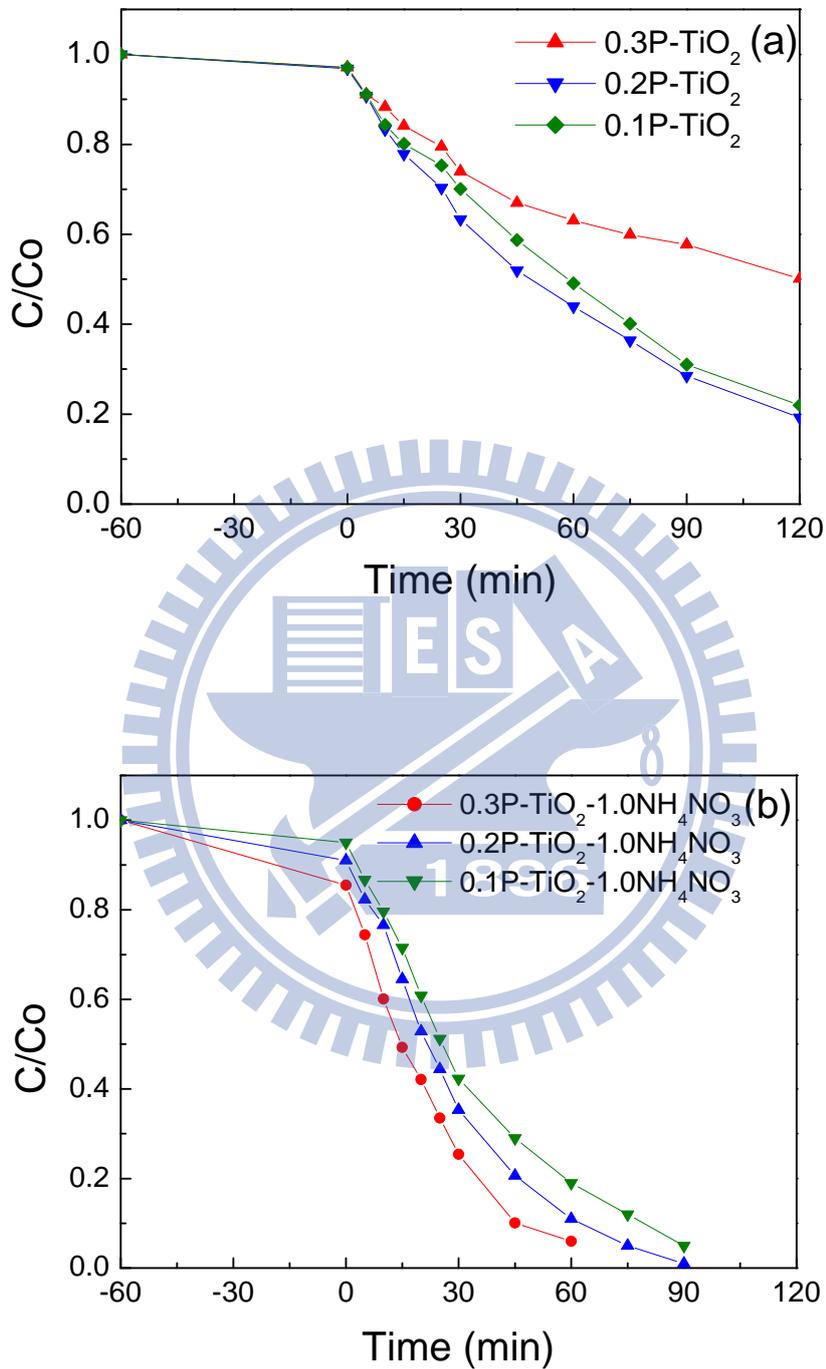


圖 4-19. 不同磷酸劑量對 (a) P- $\text{TiO}_2$  (b) P- $\text{TiO}_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$  樣品經  $550^\circ\text{C}$  鍛燒後的 BPA 光  
催降解曲線圖。

#### 4-7 BPA 吸附實驗

圖4-20 為TiO<sub>2</sub>經不同鹽類擴孔後對BPA吸附平衡曲線，由圖可知，多孔TiO<sub>2</sub>對BPA的吸附速率與吸附量與孔徑有關，除0.3P-TiO<sub>2</sub>的樣品對BPA的吸附不顯著外，其餘擴孔樣品飽和吸附量依大小排序分別為 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (3.4 mg/g) > 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl (3.2 mg/g) > 0.3 P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub> (2.0 mg/g) > 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NaCl (1.9 mg/g)，此結果說明在平均孔徑16.8 nm 以下的多孔TiO<sub>2</sub>，對BPA的吸附速率隨孔徑增加而變快，此原因與BPA在孔洞內的凝結效應有關，BPA分子長度約1.1 nm<sup>[77]</sup>，假設在BPA分子兩端的OH官能基各與兩個水分子因氫鍵關係作用而形成水合分子，則該水合分子的長度約為3.0 nm，當孔徑約介於1.0-2.0倍的BPA水合分子大小時，BPA在孔徑內的吸附僅受到單邊孔壁與BPA間的凡得瓦力作用，而當孔徑約為2.0-3.0倍的BPA水合分子大小時，BPA分子的吸附除了受到孔壁單邊作用力外，還受到BPA分子間的凝結作用力，因此較大的吸附能可增加吸附速率，孔洞內的凝結效應也說明了0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 與 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl 兩樣品對BPA較高的吸附量，雖然兩樣品的比表面積 (0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 170 m<sup>2</sup>/g; 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl : 183 m<sup>2</sup>/g)比0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub> (199m<sup>2</sup>/g)來得低，但0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub> (12.4 nm)較小的孔徑限制BPA在孔洞內的含容量，而造成較低的總吸附量，當平均孔徑小於4.0 nm 時，BPA 則無法克服表面張力影響進入孔洞，IL-P樣品的平均孔徑為4.2 nm，比表面積為164 m<sup>2</sup>/g，對BPA 的吸附量卻微乎其微。

我們繼而分析在不同鹽類與磷酸劑量作用下的多孔TiO<sub>2</sub>樣品對BPA的吸附行為(如附錄8與附錄9所示)，並整理各樣品孔徑、飽和吸附量與吸附速率的關係如圖4-21所示，由圖 4-21 可發現，在孔徑半徑小於4.0之樣品 0.3P-TiO<sub>2</sub>-0.1NH<sub>4</sub>Cl、0.3P-TiO<sub>2</sub>-0.1NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、0.3P-TiO<sub>2</sub>-0.2NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、0.1 P-TiO<sub>2</sub>、0.2 P-TiO<sub>2</sub>以及0.3 P-TiO<sub>2</sub>這些樣品由於無法克服表面張力之影響使得BPA飽和吸附量幾乎微乎其微(0.4 mg/g)，然而隨著樣品之孔洞半徑提升至4.0 nm後，對於BPA之吸附量逐漸開始提升，由 0.3P-TiO<sub>2</sub>-0.5NH<sub>4</sub>Cl (孔洞平均半徑為：5.8 nm) 與 0.3P-TiO<sub>2</sub>-0.5NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (孔洞平均半徑為：5.0 nm)可以發現其BPA吸附量以及提高至1.8 mg/g與1.4 mg/g，而當孔徑完全

擴張後，0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>Cl(孔洞平均半徑為：13.7 nm) 與 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (孔洞平均半徑為：16.8 nm)可以發現其BPA吸附量更提高至3.2 mg/g 與3.4 mg/g。此外在改變磷酸劑量的組別中，未添加擴孔劑之P-TiO<sub>2</sub>樣品由於孔徑半徑皆為3.7 nm因此對於BPA 幾乎無任何吸附能力，而 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、0.2P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 及 0.1P-TiO<sub>2</sub>-1.0NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>，也隨著孔徑擴張與孔容量增加使得更多的BPA可以被觸媒內部表面利用，進而增加了吸附的效率以及光催化的活性。

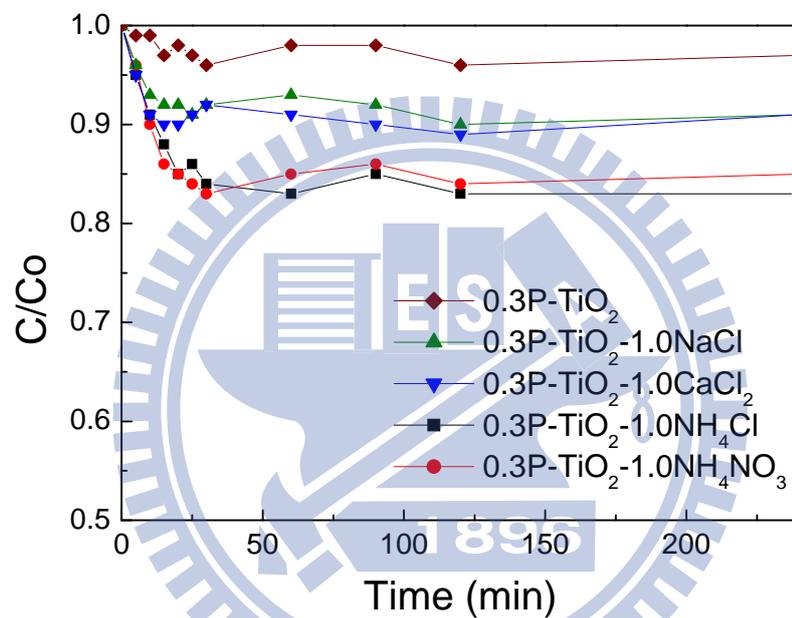


圖 4-20. 不同鹽類樣品鍛燒至 550°C 樣品後之 BPA 吸附曲線圖。

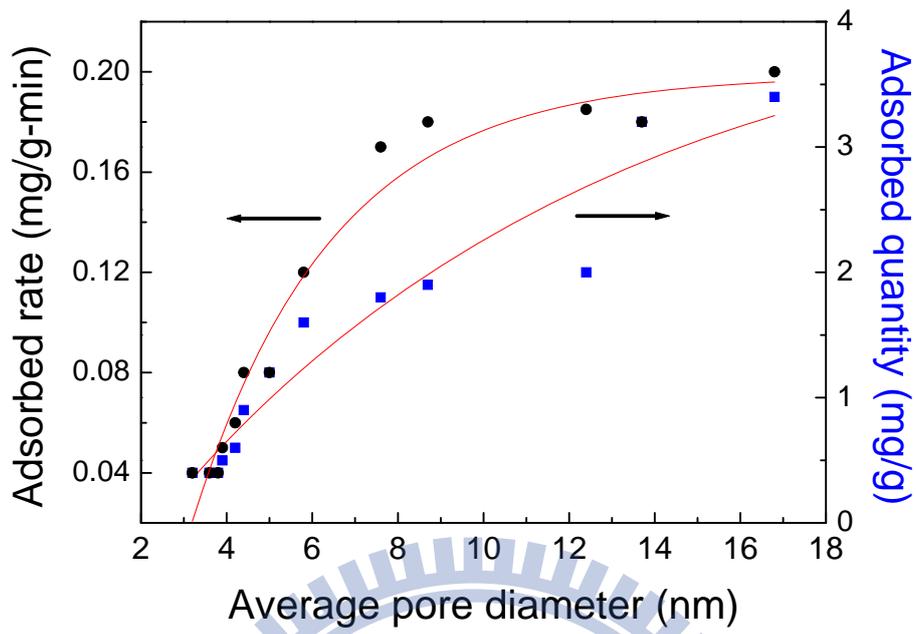


圖 4-21 孔洞平均尺寸與飽和吸附量及吸附速率關係圖



## 五、總結

我們在本研究中成功地利用極性IL在非極性BA溶劑中自組裝特性製備多孔TiO<sub>2</sub>光觸媒，並以磷酸與鹽類穩定孔洞結構及控制孔徑大小，磷酸在自組裝反應中提高系統離子性，而幫助IL在BA中微胞的形成，經鍛燒移除IL後，P<sup>5+</sup>離子同時導入TiO<sub>2</sub>結構內，抑制TiO<sub>2</sub>結晶而得以穩定孔洞結構，0.3P-TiO<sub>2</sub>的平均孔徑為4.2 nm，經鹽類擴孔後，孔徑可成長至8.7-16.8 nm，鹽類中的陽離子價態與離子半徑決定孔徑擴張成度，各鹽類對孔徑擴張的貢獻依序為NH<sub>4</sub>Cl ≅ NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> > CaCl<sub>2</sub> > NaCl，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>與Ca<sup>2+</sup>離子因分別具有大離子半徑與高電荷密度，因此能有效增加微胞尺寸，進而擴大孔洞。孔徑擴張後幫助多孔TiO<sub>2</sub>對BPA 吸附，進而增進光催化活性，在8.7-16.8 nm 孔徑範圍內，BPA 吸附能力因孔徑內凝結作用隨孔徑增加而提升，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>作用下的TiO<sub>2</sub>樣品因具有最大孔徑、最快吸附速率與吸附量，其光催化反應活性最高，Ca<sup>2+</sup>離子作用下的TiO<sub>2</sub> 因有CaO殘留，與Na<sup>+</sup>作用下的TiO<sub>2</sub>相比，雖然具有較高的吸附能力，光催化活性卻較差，總而言之，本研究克服傳統以模版法製備中孔材料在光催化反應中的限制，創新提出以鹽類控制TiO<sub>2</sub>孔徑的方法，並證明吸附與催化活性與孔徑相依的關係。

## 六、参考文献

1. Inoue, T.; Watanabe, T.; Fujishima, A.; Honda, K., Competitive Photosensitized Oxidation at TiO<sub>2</sub> Photoanode. *Chemistry Letters* **1977**, (9), 1073-1076.
2. Fujishima, A.; Inoue, T.; Watanabe, T.; Honda, K., Stabilization of Photoanodes in Electrochemical Photocells for Solar-Energy Conversion. *Chemistry Letters* **1978**, (4), 357-360.
3. Honda, H.; Ishizaki, A.; Soma, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., Application of photocatalytic reactions caused by TiO<sub>2</sub> film to improve the maintenance factor of lighting systems. *Journal of the Illuminating Engineering Society* **1998**, 27, (1), 42-+.
4. Tada, H.; Kawahara, T.; Konishi, Y.; Tohge, N.; Ito, S., Patterned TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer type photocatalyst. 2. Efficient dehydrogenation of methanol. *Langmuir* **2001**, 17, (23), 7442-7445.
5. Yu, J. C.; Zhang, L. Z.; Zheng, Z.; Zhao, J. C., Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (11), 2280-2286.
6. Zou, Z. G.; Fan, X. X.; Yu, T.; Wang, Y.; Zheng, J.; Gao, L.; Li, Z. S.; Ye, J. H., Role of phosphorus in synthesis of phosphated mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials by EISA method. *Applied Surface Science* **2008**, 254, (16), 5191-5198.
7. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, 359, (6397), 710-712.
8. Sun, I. W.; Huang, J. F., 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), 989-994.
9. Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E., Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature* **2004**, 430, (7003), 1012-1016.
10. Xie, Z. X.; Zhou, X.; Jiang, Z. Y.; Kuang, Q.; Zhang, S. H.; Xu, T.; Huang, R. B.; Zheng, L. S., 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), 5572-5574.
11. Zhou, Y.; Antonietti, M., Synthesis of very small TiO<sub>2</sub> nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (49), 14960-14961.
12. Dionysiou, D. D.; Yoo, K.; Choi, H., Ionic liquid assisted preparation of nanostructured

TiO<sub>2</sub> particles. *Chemical Communications* **2004**, (17), 2000-2001.

13. Davis, R. J.; Stone, V. F., Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of titania and niobia mesoporous molecular sieves. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (5), 1468-1474.

14. Yu, J. C.; Zhang, L. Z.; Yu, J. G., Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO<sub>2</sub> with a bicrystalline framework. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, (11), 4647-4653.

15. Corma, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews* **1997**, 97, (6), 2373-2419.

16. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45, (20), 3216-3251.

17. Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K., Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, (8), 680-682.

18. Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J., Titanium-Containing Mesoporous Molecular-Sieves for Catalytic-Oxidation of Aromatic-Compounds. *Nature* **1994**, 368, (6469), 321-323.

19. Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **1998**, 279, (5350), 548-552.

20. Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (24), 6024-6036.

21. Fowler, C. E.; Burkett, S. L.; Mann, S., Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture. *Chemical Communications* **1997**, (18), 1769-1770.

22. Macquarrie, D. J.; Jackson, D. B.; Mdoe, J. E. G.; Clark, J. H., Organomodified hexagonal mesoporous silicates. *New Journal of Chemistry* **1999**, 23, (5), 539-544.

23. Bhaumik, A.; Tatsumi, T., Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions. *Journal of Catalysis* **2000**, 189, (1), 31-39.

24. Lim, M. H.; Blanford, C. F.; Stein, A., Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (2), 467-+.

25. Van Rhijn, W. M.; De Vos, D. E.; Sels, B. F.; Bossaert, W. D.; Jacobs, P. A., Sulfonic acid functionalised ordered mesoporous materials as catalysts for condensation and esterification reactions. *Chemical Communications* **1998**, (3), 317-318.

26. Corma, A.; Jorda, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F., One step synthesis of highly active and selective epoxidation catalysts formed by organic-inorganic Ti containing mesoporous composites. *Chemical Communications* **1998**, (17), 1899-1900.
27. Corriu, R. J. P.; Mehdi, A.; Reye, C., Synthesis by neutral surfactant assembly of ordered mesoporous organic-inorganic hybrid materials incorporating phosphorus centres. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* **1999**, 2, (1), 35-39.
28. Babonneau, F.; Leite, L.; Fontlupt, S., Structural characterization of organically-modified porous silicates synthesized using CTA(+) surfactant and acidic conditions. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, (1), 175-178.
29. Wang, X. G.; Lin, K. S. K.; Chan, J. C. C.; Cheng, S. F., Direct synthesis and catalytic applications of ordered large pore aminopropyl-functionalized SBA-15 mesoporous materials. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (5), 1763-1769.
30. Chong, A. S. M.; Zhao, X. S., Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (46), 12650-12657.
31. Peng, C. Y.; Zhang, H. J.; Yu, J. B.; Meng, Q. G.; Fu, L. S.; Li, H. R.; Sun, L. N.; Guo, X. M., Synthesis, characterization, and luminescence properties of the ternary europium complex covalently bonded to mesoporous SBA-15. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (32), 15278-15287.
32. Calleja, G.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Pizarro, P.; Garcia, A., Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> in the presence of nonionic surfactants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, (10), 2485-2492.
33. Fung, K. Z.; Sung, C. C.; Hung, I. M.; Hon, M. H., Synthesis of highly ordered and worm-like mesoporous TiO<sub>2</sub> assisted by tri-block copolymer. *Solid State Ionics* **2008**, 179, (27-32), 1300-1304.
34. Choi, H.; Kim, Y. J.; Varma, R. S.; Dionysiou, D. D., Thermally stable nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized via sol-gel methods modified with ionic liquid and surfactant molecules. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (22), 5377-5384.
35. Yoo, K. S.; Lee, T. G.; Kim, J., Preparation and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> particles by modified sol-gel method using ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 84, (1-3), 211-217.
36. Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D. D., Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, 63, (1-2), 60-67.
37. Ding, K. L.; Miao, Z. J.; Liu, Z. M.; Zhang, Z. F.; Han, B. X.; An, G. M.; Miao, S. D.; Xie, Y., Facile synthesis of high quality TiO<sub>2</sub> nanocrystals in ionic liquid via a microwave-assisted process. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (20),

6362-+.

38. Sreethawong, T.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S., Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO<sub>2</sub> supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, 30, (10), 1053-1062.
39. Kluson, P.; Kacer, P.; Cajthaml, T.; Kalaji, M., Preparation of titania mesoporous materials using a surfactant-mediated sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, (2), 644-651.
40. Yu, N. Y.; Gong, L. M.; Song, H. J.; Liu, Y.; Yin, D. H., Ionic liquid of [Bmim](+) Cl- for the preparation of hierarchical nanostructured rutile titania. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180, (2), 799-803.
41. Kim, D. S.; Kwak, S. Y., The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis a-General* **2007**, 323, 110-118.
42. Tan, R. Q.; He, Y.; Zhu, Y. F.; Xu, B. Q.; Cao, L. L., Hydrothermal preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> powder from Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with poly(ethylene glycol) as template. *Journal of Materials Science* **2003**, 38, (19), 3973-3978.
43. Tian, G. H.; Fu, H. G.; Jing, L. Q.; Xin, B. F.; Pan, K., Preparation and characterization of stable biphasic TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (8), 3083-3089.
44. Huang, C. H.; Yang, Y. T.; Doong, R. A., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 142, (2-3), 473-480.
45. Fan, X. X.; Yu, T.; Wang, Y.; Zheng, J.; Gao, L.; Li, Z. S.; Ye, J. H.; Zou, Z. G., Role of phosphorus in synthesis of phosphated mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials by EISA method. *Applied Surface Science* **2008**, 254, (16), 5191-5198.
46. Liu, Z. M.; Miao, S. D.; Miao, Z. J.; Han, B. X.; Zhang, H.; Zhang, J., Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> films in ionic liquid dissolving cellulose. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 95, (1-3), 26-30.
47. Han, C. C.; Ho, S. Y.; Lin, Y. P.; Lai, Y. C.; Liang, W. C.; Chen-Yang, Y. W., Effect of pi-pi stacking of water miscible ionic liquid template with different cation chain length and content on morphology of mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared via sol-gel method and the applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 131, (1-3), 217-223.
48. Liu, H.; Liang, Y. G.; Hu, H. J.; Wang, M. Y., Hydrothermal synthesis of mesostructured nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in an ionic liquid-water mixture and its photocatalytic performance. *Solid State Sciences* **2009**, 11, (9), 1655-1660.
49. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, 357, 97-102.
50. Earle, M. J.; Seddon, K. R., Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and*

*Applied Chemistry* **2000**, 72, (7), 1391-1398.

51. Jaeger, D. A.; Tucker, C. E., Diels-Alder Reactions in Ethylammonium Nitrate, a Low-Melting Fused Salt. *Tetrahedron Letters* **1989**, 30, (14), 1785-1788.

52. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Rogers, R. D., pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids provides a link to traditional solvent extraction behavior. *Green Chemistry* **2000**, 2, (1), 1-4.

53. Zhu, H. P.; Yang, F.; Tang, J.; He, M. Y., Bronsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification. *Green Chemistry* **2003**, 5, (1), 38-39.

54. Stepnowski, P., Solid-phase extraction of room-temperature imidazolium ionic liquids from aqueous environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 381, (1), 189-193.

55. Kuntz, E. G., Homogeneous Catalysis ... In Water. *Chemtech* **1987**, 17, (9), 570-575.

56. Kaufmann, D. E.; Nouroozian, M.; Henze, H., Molten salts as an efficient medium for palladium catalyzed C-C coupling reactions. *Synlett* **1996**, (11), 1091-&.

57. MacFarlane, D. R.; Huang, J. H.; Forsyth, M., Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries. *Nature* **1999**, 402, (6763), 792-794.

58. Doyle, M.; Choi, S. K.; Proulx, G., High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147, (1), 34-37.

59. Kubo, W.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S., Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator. *Chemical Communications* **2002**, (4), 374-375.

60. Carda-Broch, S.; Berthod, A.; Armstrong, D. W., Ionic matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight detection of DNA oligomers. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2003**, 17, (6), 553-560.

61. Yoo, K.; Choi, H.; Dionysiou, D. D., Ionic liquid assisted preparation of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles. *Chemical Communications* **2004**, (17), 2000-2001.

62. Ding, K.; Zhao, M.; Wang, Q., Catalysis of the electrochemical oxygen reduction in room-temperature ionic liquids on a pyrolytic graphite electrode by iron-containing superoxide dismutase. *Russian Journal of Electrochemistry* **2007**, 43, (9), 1082-1090.

63. Choi, E. H.; Hong, S. I.; Moon, D. J., Preparation of thermally stable mesostructured nano-sized TiO<sub>2</sub> particles by modified sol-gel method using ionic liquid. *Catalysis Letters* **2008**, 123, (1-2), 84-89.

64. Zhai, Y. G.; Zhang, Q.; Liu, F. Q.; Gao, G., Synthesis of nanostructure rutile TiO<sub>2</sub> in a carboxyl-containing ionic liquid. *Materials Letters* **2008**, 62, (30), 4563-4565.

65. Yoo, K. S.; Choi, H.; Dionysiou, D. D., Synthesis of anatase nanostructured TiO<sub>2</sub> particles at low temperature using ionic liquid for photocatalysis. *Catalysis Communications*

**2005**, 6, (4), 259-262.

66. Sonwane, C. G.; Bhatia, S. K., Adsorption in mesopores: A molecular-continuum model with application to MCM-41. *Chemical Engineering Science* **1998**, 53, (17), 3143-3156.

67. Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: Control of pore size by synthesis temperature. *Angewandte Chemie-International Edition* **1997**, 36, (5), 516-518.

68. Sierra, L.; Guth, J. L., Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, (2-3), 243-253.

69. Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J., Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (8), 1682-1701.

70. Wu, L.; Yu, J. C.; Wang, X. C.; Zhang, L. Z.; Yu, J. G., Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized via a sol-solvothetical process at a low temperature. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178, (1), 321-328.

71. Alvaro, M.; Aprile, C.; Benitez, M.; Carbonell, E.; Garcia, H., Photocatalytic activity of structured mesoporous TiO<sub>2</sub> materials. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (13), 6661-6665.

72. Yu, J. G.; Wang, G. H.; Cheng, B.; Zhou, M. H., Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders. *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, 69, (3-4), 171-180.

73. Zhou, X.; Xie, Z. X.; Jiang, Z. Y.; Kuang, Q.; Zhang, S. H.; Xu, T.; Huang, R. B.; Zheng, L. S., 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), 5572-5574.

74. Guth, J. L.; Sierra, L., Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, (2-3), 243-253.

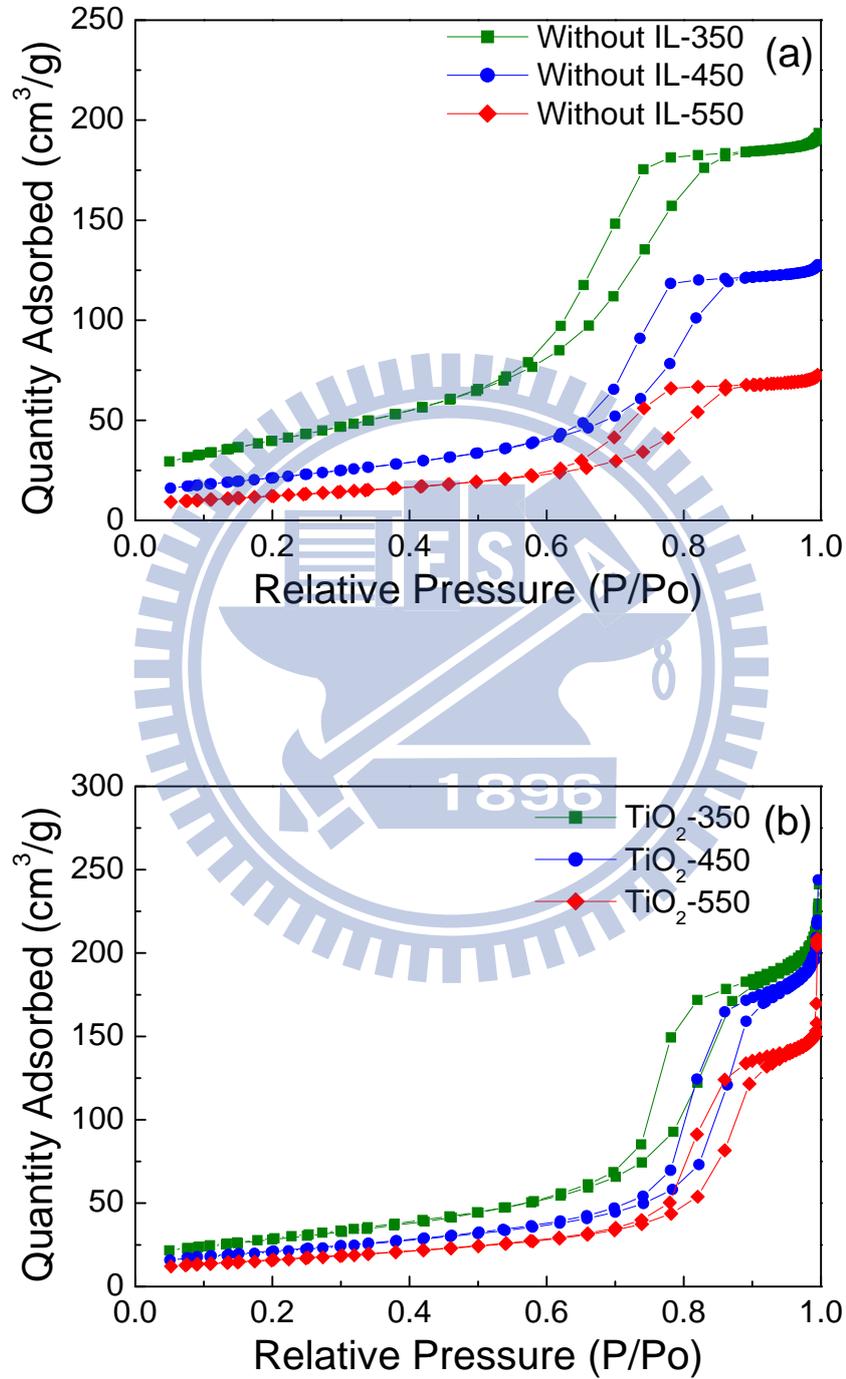
75. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. In.

76. Pan, T. M.; Liao, K. M., Comparison of structural and sensing characteristics of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PrTiO<sub>3</sub> sensing membrane for pH-ISFET application. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2008**, 133, (1), 97-104.

77. Agenson, K. O.; Oh, J. I.; Urase, T., Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *Journal of Membrane Science* **2003**, 225, (1-2), 91-103.

78. E. R. Nightingale, Jr., Phenomenological theory of ion solvation : effective radii of hydrated ions. *Received January 10*, **1959**, (63), 1381-1387

# 附錄



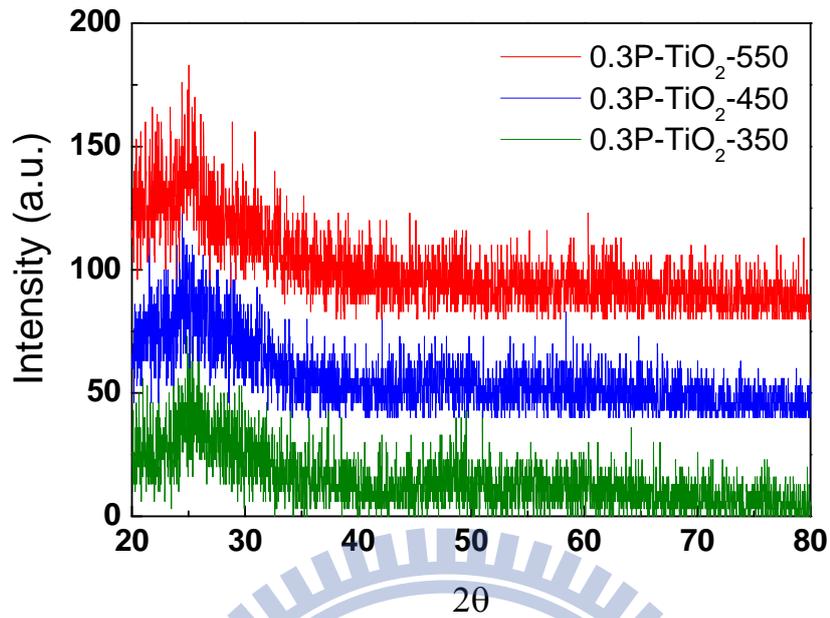
附錄圖 1.(a)未添加 IL、(b)添加 IL 樣品於不同鍛燒溫度之氮氣吸脫附曲線圖。

附錄表 1 鍛燒 350 °C 後添加擴孔樣品之孔洞半徑及比表面積

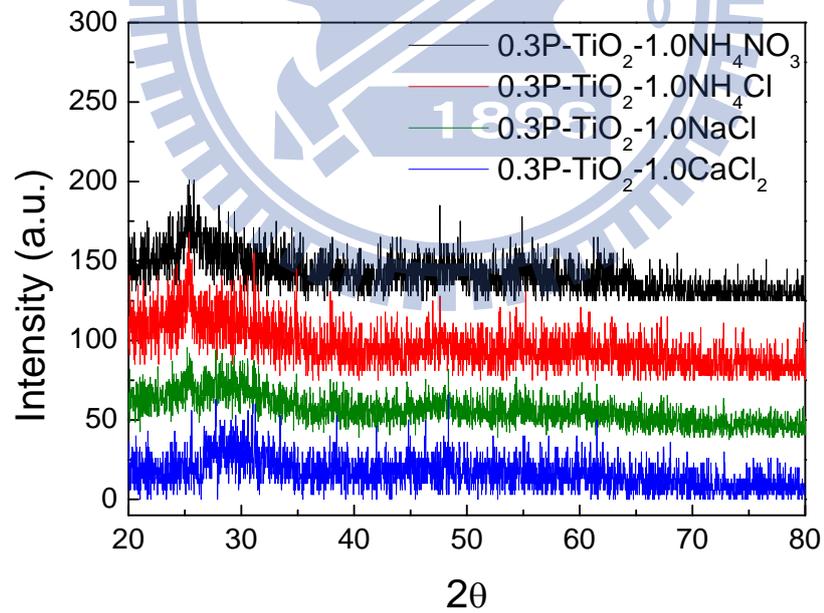
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TTIP (莫爾比)	添加之鹽類	主要孔洞 半徑( nm)	平均孔洞 半徑 ( nm)	孔洞體積 (cm <sup>3</sup> /g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
0.3	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10.1	12.9	0.97	261
0.3	NH <sub>4</sub> Cl	10.1	10.6	0.84	216
0.3	CaCl <sub>2</sub>	7.1	8.7	0.63	276
0.3	NaCl	5.2	4.3	0.40	342
0.3	None	3.7	4.2	0.32	341
None	None	8.2	4.8	0.17	102

附錄表 2 離子之水合半徑與離子半徑比較表<sup>[78]</sup>

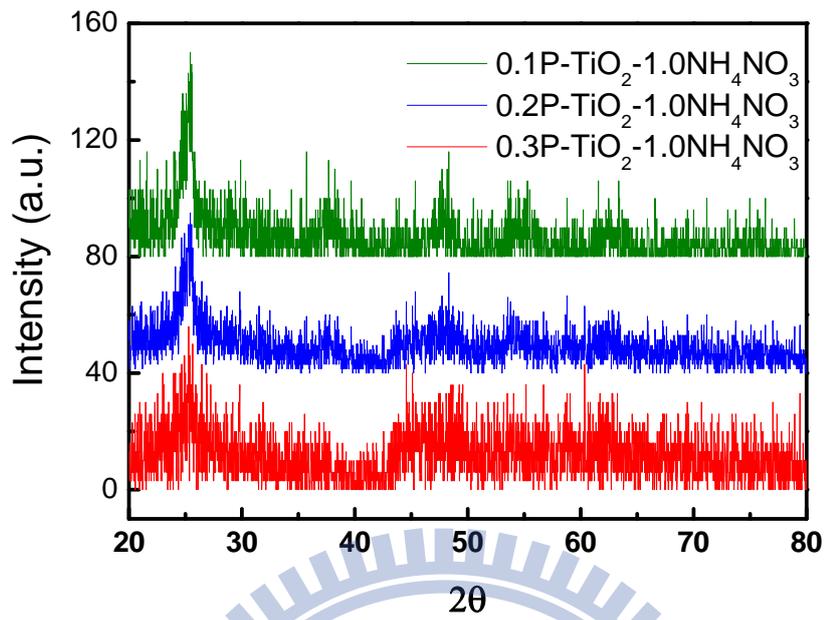
離子	水合半徑 (Å)	離子半徑 (Å)
Na <sup>+</sup>	3.58	1.16
Ca <sup>+2</sup>	4.12	1.14
NH <sup>+</sup>	3.31	1.40
Cl <sup>-</sup>	3.35	1.81
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.32	1.89



附錄圖 2. 添加磷酸之樣品於不同鍛燒溫度之 XRD 圖譜。

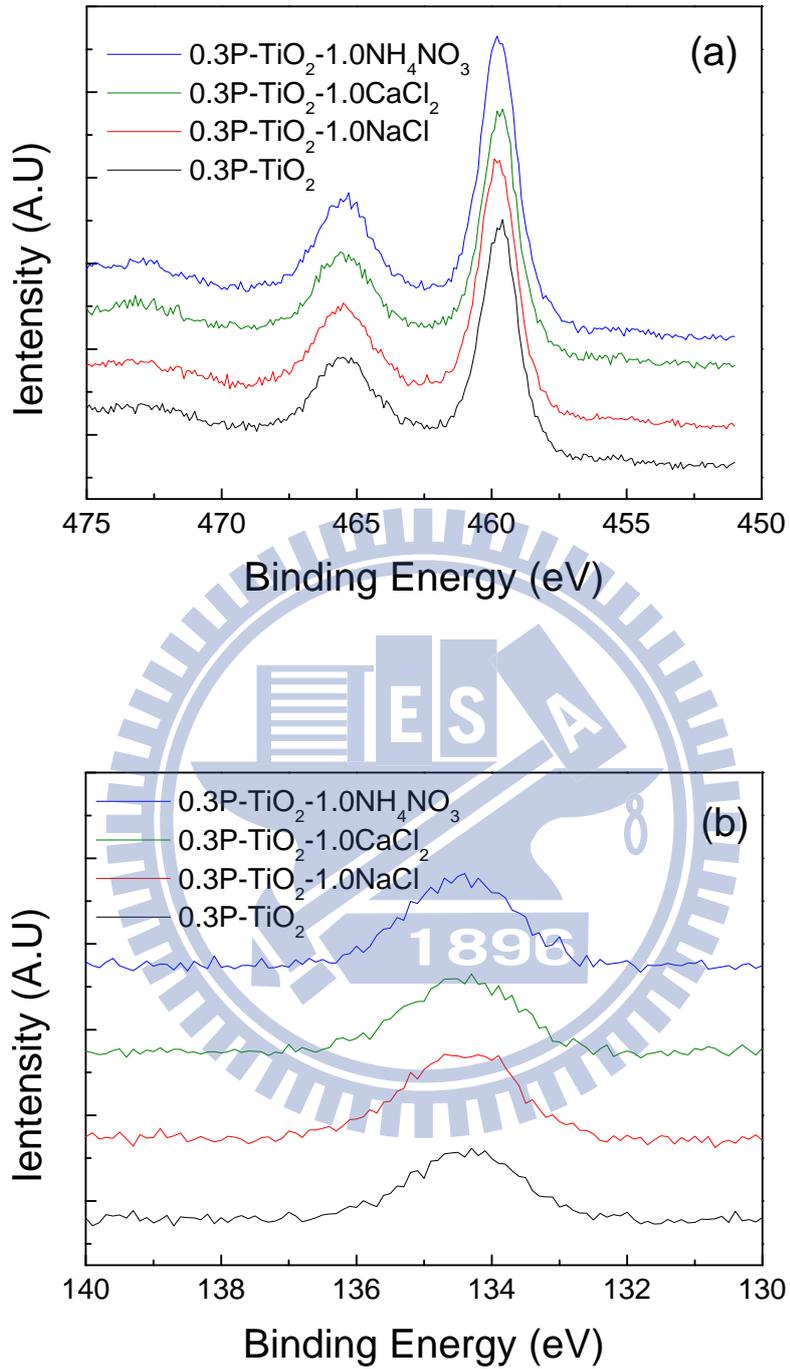


附錄圖 3. 鍛燒溫度於 350 °C 添加不同擴孔劑樣品之 XRD 圖譜。

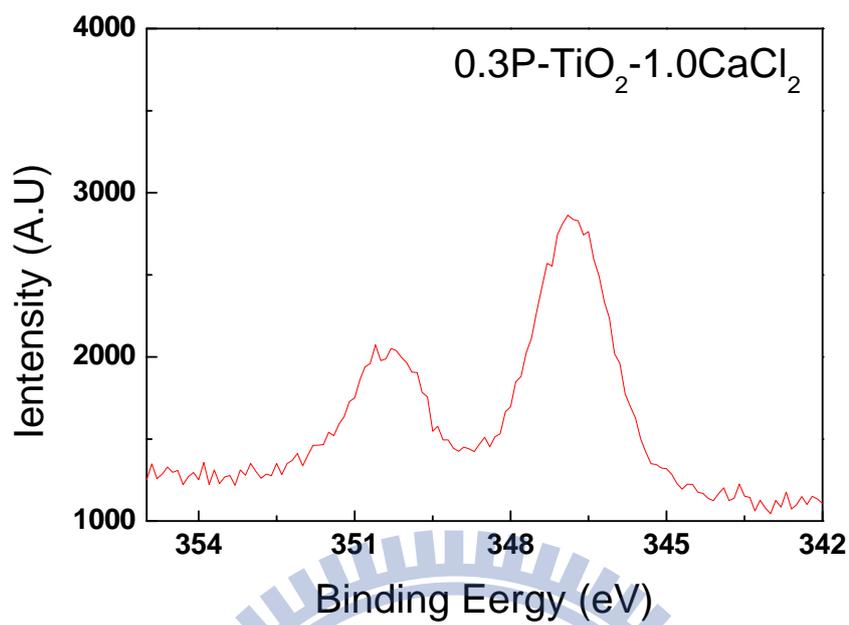


附錄圖 4. 鍛燒溫度 550 °C 時 P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 添加不同磷酸劑量樣品之 XRD 圖譜。

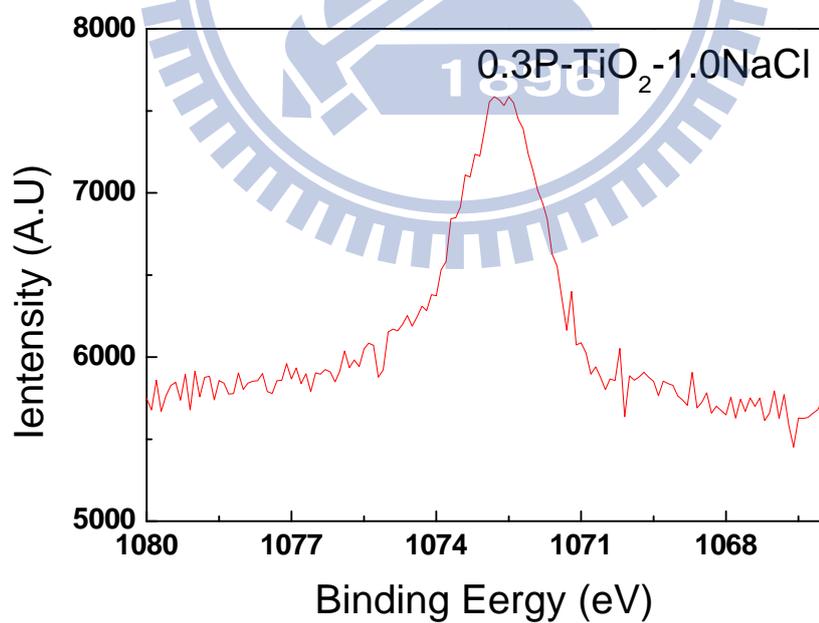




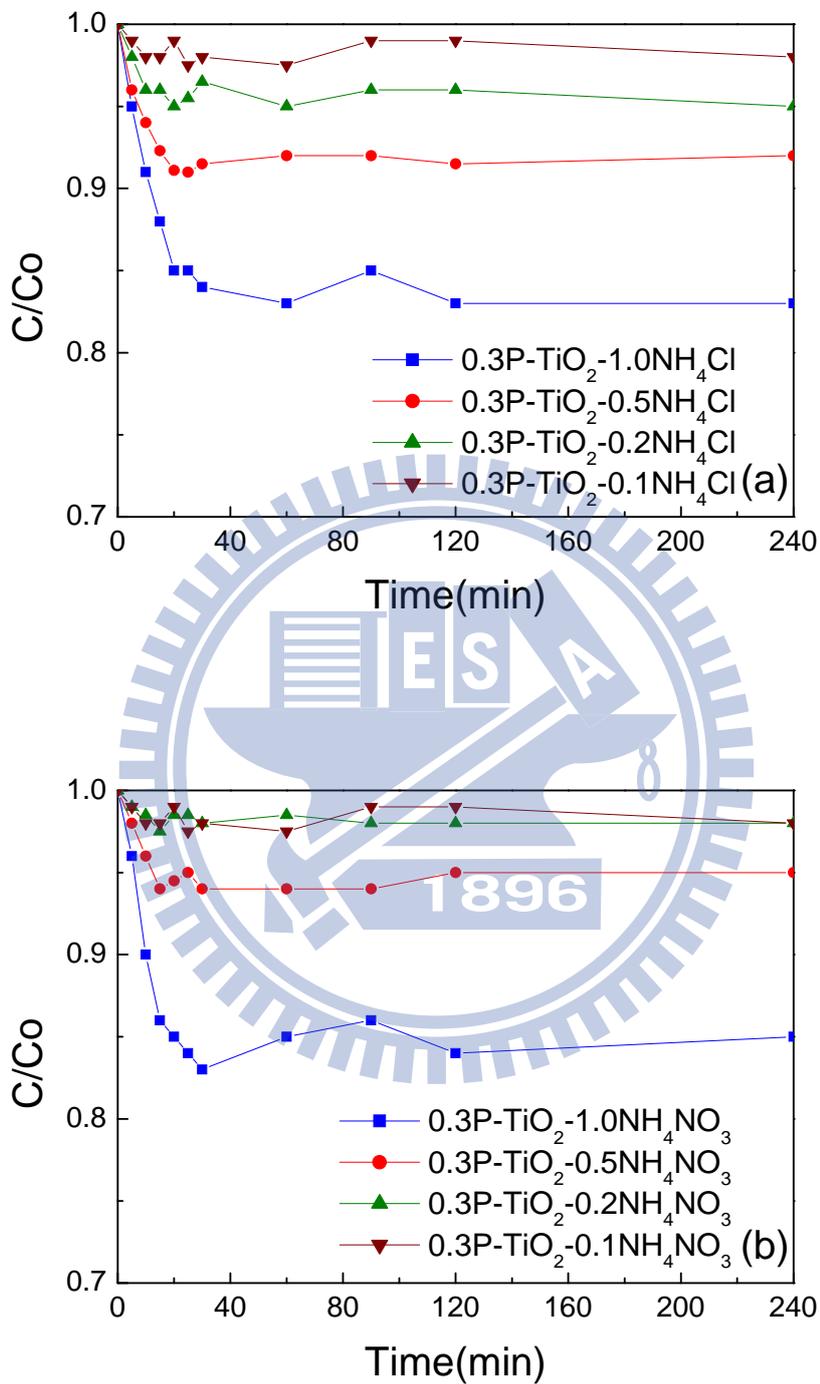
附錄圖 5. 各樣品之(a) Ti 2p<sub>1/2</sub> 及 Ti 2p<sub>3/2</sub>、(b) P 於 550° C 時之 XPS 高解析掃瞄圖譜。



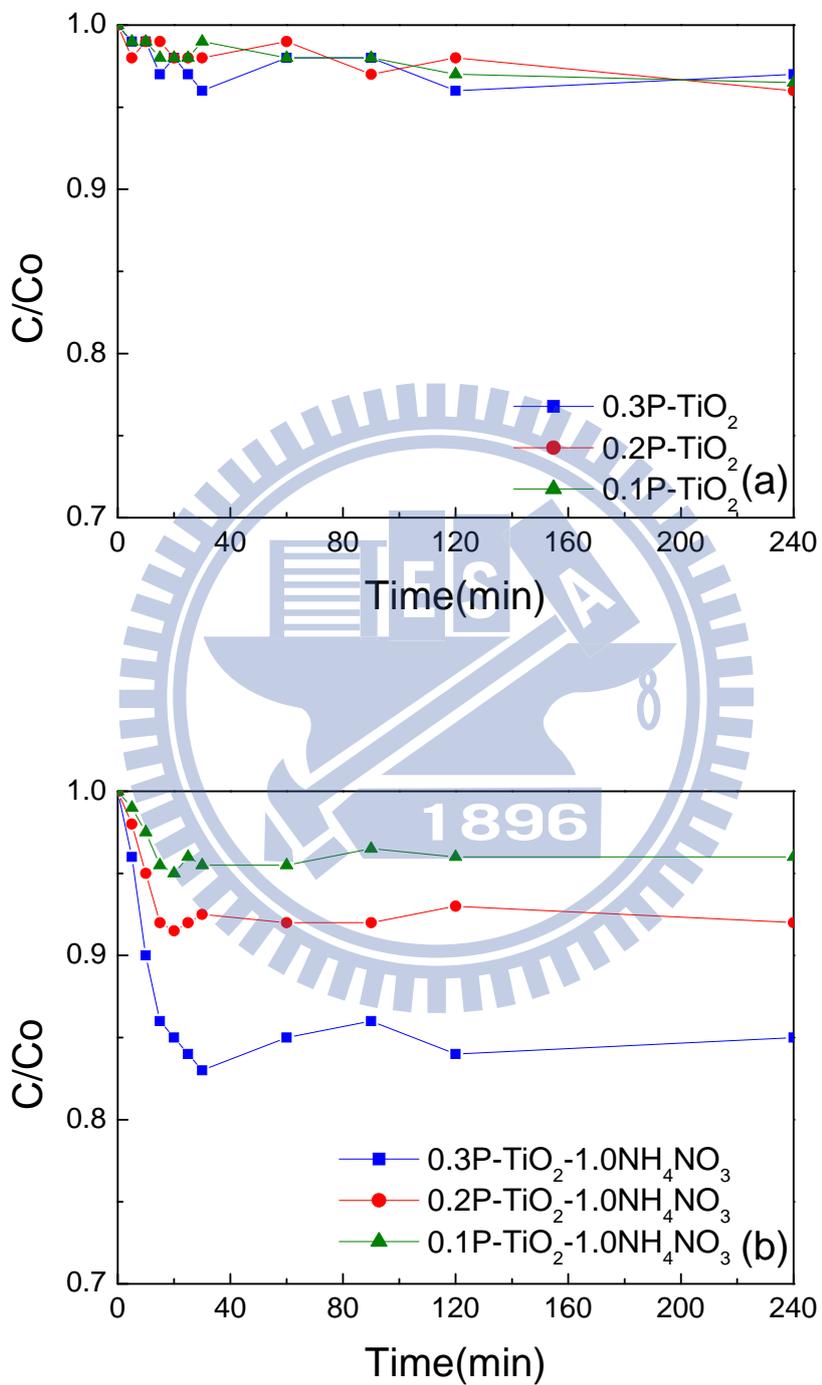
附錄圖 6. 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0CaCl<sub>2</sub> 殘留之 Ca 2p<sub>1/2</sub> 及 Ca 2p<sub>3/2</sub> 高解析掃描圖譜。



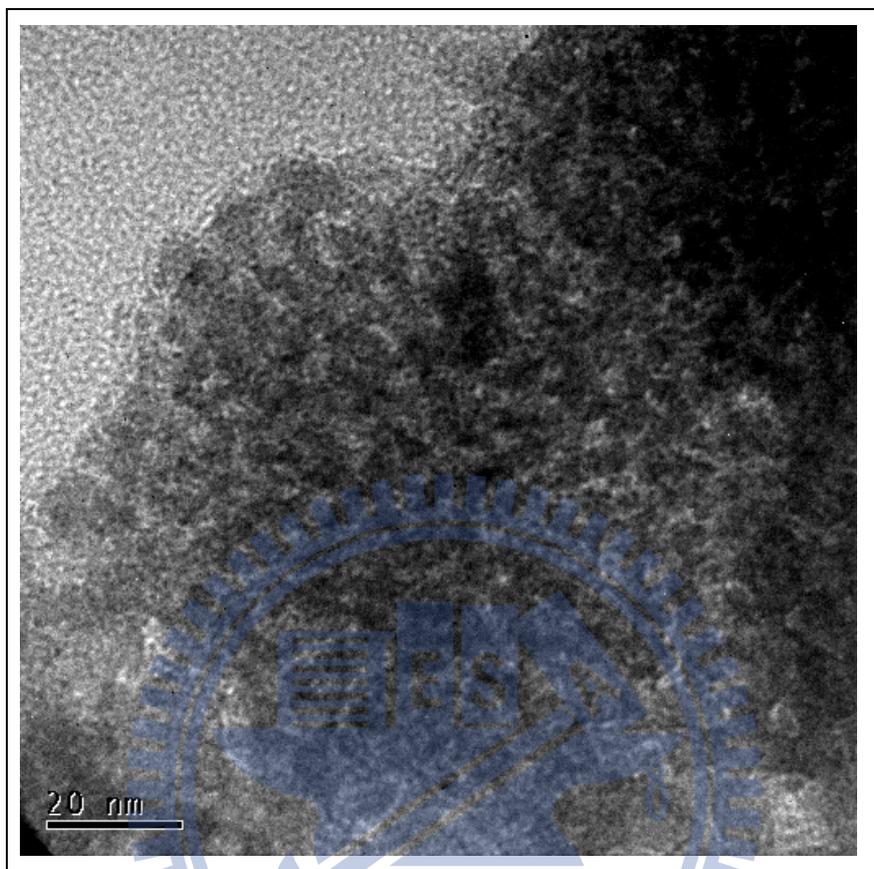
附錄圖 7. 0.3P-TiO<sub>2</sub>-1.0NaCl 殘留之 Na 1s 高解析掃描圖譜。

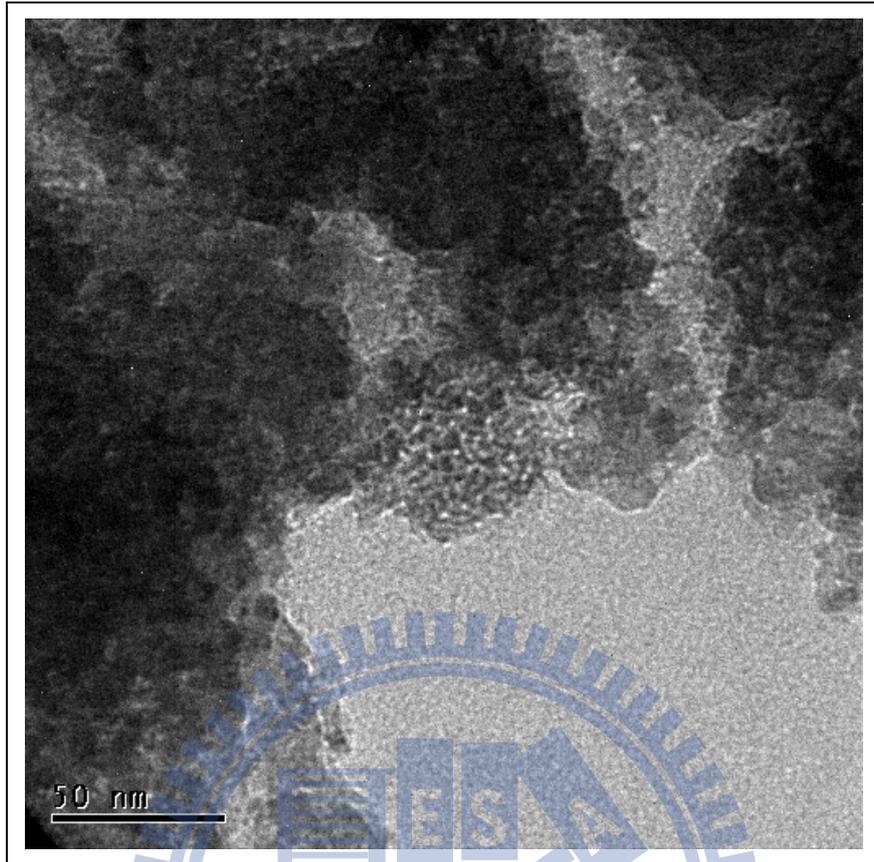


附錄圖 8. 不同鹽類劑量 (a) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 及(b) P-TiO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 鍛燒至 550° C 之 BPA 吸附曲線圖。

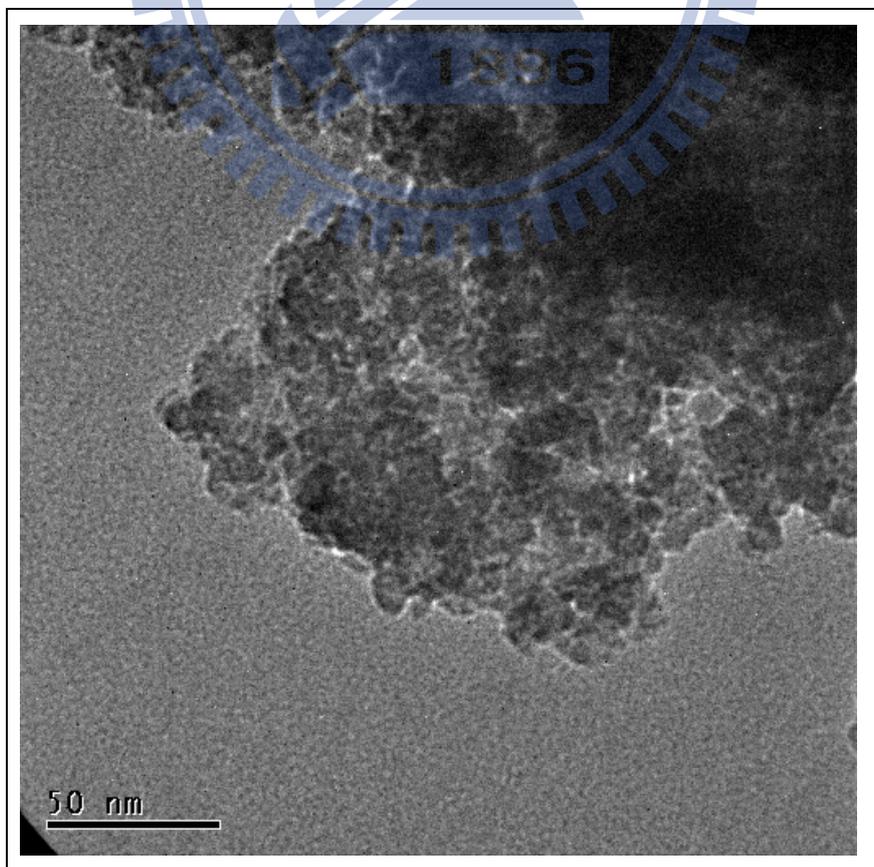


附錄圖 9. 不同磷酸劑量對 (a)  $P-TiO_2$  (b)  $P-TiO_2-NH_4NO_3$  樣品經  $550^\circ C$  鍛燒後的 BPA 吸附曲線圖。





附錄圖 10. P-TiO<sub>2</sub> 之穿透式電子顯微鏡圖。



附錄圖 11.  $0.3\text{P-TiO}_2\text{-}1.0\text{NH}_4\text{NO}_3$  之穿透式電子顯微鏡圖。

