

國立台灣大學工學院化學工程研究所

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

利用不同還原方法合成金奈米粒子於

中孔洞二氧化鈦之複合材料

Synthesis of Au Nanoparticles in Mesoporous Titania

Materials by Different Reduction Methods

梁智澎

Chih-Peng Liang

指導教授： 吳嘉文 博士

中華民國100年7月

July, 2011

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

利用不同還原方法合成金奈米粒子於
中孔洞二氧化鈦之複合材料

Synthesis of Au Nanoparticles in Mesoporous
Titania Materials by Different Reduction Methods

本論文係梁智澎君（學號 R98524035）在國立臺灣大學
化學工程研究所完成之碩士學位論文，於民國一〇〇年七月八
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

吳嘉文 (指導教授)

軒壽輝

楊家銘

李振宏

陳材福

系主任、所長

劉竹峰 (簽名)

誌謝

在這兩年的碩士時間裡，首先感謝指導教授吳嘉文老師的指導及指正，無論是在教學或是在研究上，老師認真與拼命的精神深深烙印在我心中，在研究的領域上為我樹立了良好的典範，感謝您這兩年來的教導，辛苦老師了。

感謝實驗室的所有同仁，厚升學長、泓原學長、祐德、永和、盈瑩、漢儀以及所有的專題生，因為有你們，實驗室因而熱鬧、因而溫馨，碩士班的回憶也因此而豐富且真實。

最後也是最重要的是感謝我的家人，你們的關心、鼓勵以及經濟上的支助，使我能夠心無旁騖的完成這兩年的學業，因為有你們，所以才會有現在的我，爸、媽以及我親愛的姊姊，謝謝你們，在此滿懷感恩的心，與你們共同分享畢業的這份感動與喜悅，謝謝。

中文摘要

此論文著重在探討將金奈米粒子分別合成於中孔洞二氧化鈦奈米粒子(MTNs)與薄膜(MTTF)之孔洞結構中的方法與結果。

中孔洞二氧化鈦材料一直受到廣泛的研究，其原因乃受惠於材料本身的獨特性，如高比表面積、高孔洞體積以及可調整的孔洞大小等。最重要的是，二氧化鈦是種常被使用在光電元件與光電技術上的半導體材料。近年來的研究發現，中孔洞二氧化鈦材料摻雜貴重金屬，如金、銀、鉑等，能夠有效提升以二氧化鈦為主體的光電元件效率，故近幾年來中孔洞二氧化鈦材料摻雜不同貴重金屬的研究開始被受到關注。

在這次的研究裡，我們嘗試使用四種不同還原方法，如熱處理、光處理、液相處理以及氣相處理，將金奈米粒子合成於 MTNs 與 MTTF 之孔洞結構中。合成好之金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦複合材料(Au@MTNs and Au@MTTF)則利用紫外光/可見光光譜儀(UV-VIS)、X 光繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)以及穿透式電子顯微鏡(TEM)，進行特性分析。

我們更進一步發現到金奈米粒子在 MTNs 與 MTTF 裡的成長方式。在 Au@MTNs 的實驗中，我們僅能利用熱還原法將金奈米粒子還原在 MTNs 的孔洞結構裡，且金奈米粒子的粒徑大小約為 6.7 nm 左右。在 Au@MTTF 的實驗中，我們則可以利用光還原法分別將分散性良好的金奈米粒子還原在 MTTF 的薄膜表面以及薄膜內部的孔洞結構中，其金奈米粒子的粒徑大小分別為 17.8 nm 以及 4.1 nm。

關鍵字：中孔洞材料、中孔洞二氧化鈦奈米粒子、中孔洞二氧化鈦薄膜、金奈米粒子、金奈米粒子還原法。

Abstract

This study focus on the synthesis of gold-embedded mesoporous titania nanoparticles and thin films (MTNs and MTTF, respectively). Mesoporous titania materials have been extensively studied because of their special characters, for example, high surface area, pore volume, and tunable pore size. Most importantly, titania is a semiconductor so has been widely used in photoelectronic devices and technologies. Recently, mesoporous titania materials doped with noble metals such as gold, silver and platinum have attracted considerable attention because the noble metals can enhance the efficiency of the titania-based devices. In this research, we attempted to use four different reduction methods (i.e., thermal treatment, photo treatment, liquid treatment and vapor treatment) to synthesize gold nanoparticles into MTNs and MTTF. The synthesized Au@MTNs and Au@MTTF were characterized with UV-Vis spectra, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). We further systematically investigated the formation mechanism of gold nanoparticles in MTNs and MTTF. In the case of Au@MTNs, gold nanoparticles could be reduced in MTNs only by thermal treatment, and the size of the gold nanoparticles is around 6.7 nm. In the case of Au@MTTF, well-dispersed gold nanoparticles could be obtained on and inside (the size is 17.8 and 4.1 nm, respectively) the MTTF by photo treatment.

Keywords: mesoporous materials, mesoporous titania nanoparticles (MTNs), mesoporous titania thin films (MTTF), gold nanoparticles, reduction.

目錄

第一章 緒論	1
1-1 中孔洞材料	1
1-1-1 中孔洞材料簡介	1
1-1-2 界面活性劑結構與分類	5
1-1-3 微胞行為	6
1-1-4 揮發誘導式自組裝法	7
1-2 金屬於中孔洞材料之複合物的簡介	10
第二章 文獻回顧	11
2-1 中孔洞二氧化鈦材料簡介	11
2-1-1 二氧化鈦物理特性	11
2-1-2 中孔洞二氧化鈦奈米粒子	14
2-1-3 中孔洞二氧化鈦薄膜	15
2-1-4 二氧化鈦薄膜前驅液的製備方法	15
2-1-5 薄膜製備種類	20
2-2 金奈米粒子簡介	24
2-2-1 金奈米材料的發展與沿革	24
2-2-2 金的物理及化學性質	24
2-2-3 奈米材料之特性	25
2-2-4 奈米材料之製備	27
2-2-5 金奈米粒子之合成	28
2-3 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料的製備	30
2-3-1 直接沉積法	30
2-3-2 還原沉積法	30
2-3-3 共沉積法	32
2-3-4 共生成法	32
2-4 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料的應用	33
2-4-1 光觸媒	33
2-4-2 表面增強式拉曼光譜	34
第三章 研究動機與目的	35
第四章 實驗方法	36
4-1 化學藥品	36
4-2 合成方法	37
4-2-1 實驗流程	37
4-2-2 中孔洞二氧化鈦奈米粒子的製備方法	38
4-2-3 中孔洞二氧化鈦薄膜的製備方法	39
4-2-4 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料的製備方法	40

4-2-5 金奈米粒子前驅液與中孔洞二氧化鈦材料的吸附方式	41
4-3 儀器檢定	43
4-3-1 紫外線／可見光光譜分析儀	43
4-3-2 比表面積分析儀	43
4-3-3 X 光繞射儀	43
4-3-4 掃描式電子顯微鏡	43
4-3-5 穿透式電子顯微鏡	44
4-3-6 能量分散光譜儀	44
第五章 結果與討論	45
5-1 中孔洞二氧化鈦材料	45
5-1-1 中孔洞二氧化鈦奈米粒子	45
5-1-2 中孔洞二氧化鈦薄膜	51
5-2 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料	54
5-2-1 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦奈米粒子之複合物	56
5-2-2 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦薄膜之複合物	62
第六章 結論	77
參考文獻	79



圖目錄

圖 1-1. M41S 系列。	2
圖 1-2. Beck 等人所提出之 MCM-41 的生成機制。	2
圖 1-3. Chmelka 等人所提出的共同自組裝機制。	3
圖 1-4. 中孔洞材料研究的四大範疇。	4
圖 1-5. 常見的微胞結構。	6
圖 1-6. 以浸漬塗佈法製膜之 EISA 機制。	8
圖 2-1. 二氧化鈦晶相結構。	12
圖 2-2. 二氧化鈦晶相結構之分子鍵表示方式。	12
圖 2-3. 二氧化鈦相圖。	13
圖 2-4. 浸漬塗佈法製膜五階段過程。	20
圖 2-5. 基板拉升時溶液的流動現象。	21
圖 2-6. 旋轉塗佈法製膜四階段過程。	22
圖 2-7. 光觸媒示意圖。	33
圖 2-8. 能階示意圖。	34
圖 4-1. 實驗流程示意圖。	37
圖 4-2. 中孔洞二氧化鈦奈米粒子合成方法流程圖。	38
圖 4-3. 中孔洞二氧化鈦薄膜合成方法流程圖。	39
圖 4-4. 金奈米粒子還原法示意圖。	40
圖 4-5. 正負電靜電吸引力示意圖。	41
圖 4-6. 化學鍵結示意圖。	42
圖 5-1. 水熱處理前後 MTNs SEM 影像。	47
圖 5-2. BJH 吸脫附孔洞分佈曲線圖。	48
圖 5-3. 等溫吸脫附曲線圖。(a)MTNs 水熱處理前 (b)MTNs 水熱處理後。	49
圖 5-4. XRD 分析圖。(a) MTNs 水熱處理前 (b) MTNs 水熱處理後。	50
圖 5-5. 不同結構 MTTF 的 SEM 影像圖。	52
圖 5-6. 3D-hexagonal 結構 MTTF 示意圖。	53
圖 5-7. Pillared 結構 MTTF 示意圖。	53
圖 5-8. Urea / AuCl ₄ ⁻ 混合水溶液加熱反應下 pH 值隨時間變化曲線圖。	55
圖 5-9. Au/MTNs。	58
圖 5-10. 不同還原法合成出的 Au/MTNs 的 UV-VIS 吸光光譜圖。	59
圖 5-11. 利用光還原法與氣相還原法還原 Au/MTNs 示意圖。	59
圖 5-12. Au/MTNs SEM 圖。	60
圖 5-13. 熱還原法合成 Au/MTNs TEM 圖。	61
圖 5-14. 熱還原法合成 Au/MTNs 粒徑分佈圖。	61
圖 5-15. 於 Au/MTTF 表面與內部結構合成金奈米粒子示意圖。	63
圖 5-16. 光還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。	64

圖 5-17. 熱處理還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	65
圖 5-18. 氣相(DMAB)還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	66
圖 5-19. 液相(SBH)還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	67
圖 5-20. 於 Au/MTTF 內部結構合成金奈米粒子示意圖。.....	68
圖 5-21. 光還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	71
圖 5-22. 氣相還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	72
圖 5-23. 熱還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	73
圖 5-24. 液相還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖。.....	74
圖 5-25. 光還原法合成 Au/MTTF 的 TEM 與粒徑分佈圖。.....	75
圖 5-26. 氣相還原法合成 Au/MTTF 的 TEM 圖與粒徑分佈圖。.....	75
圖 5-27. 熱還原法合成 Au/MTTF 的 TEM 圖與粒徑分佈圖。.....	76
圖 5-28. 液相還原法合成 Au/MTTF 的 TEM 圖與粒徑分佈圖。.....	76



表目錄

表 1-1. 孔洞材料的定義及其代表例子。	1
表 1-2. 界面活性劑堆積參數和微胞形狀關係表。	7
表 2-1. 二氧化鈦特性表。	11
表 4-1. 實驗所需之化學藥品。	36



第一章 緒論

1-1 中孔洞材料

1-1-1 中孔洞材料簡介

根據國際純粹與應用化學聯合會 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的定義，孔洞材料依其孔徑大小可分類為：(a)微孔，其孔徑小於 2 nm；(b)中孔，其孔徑介於 2~50 nm；(c)巨孔，其孔徑大於 50 nm，三種。對於孔徑的定義以及具代表性之孔洞材料如表 1-1 所示¹。

表 1-1. 孔洞材料的定義及其代表例子：

Pore-size regimes	Definition	Examples	Actual size range
Macroporous	> 50 nm	Glasses	> 50 nm
Mesoporous	2 nm – 50 nm	Aerogels	> 10 nm
		Pillared latered clays	1 nm, 10 nm
		M41S	1.6 nm – 100 nm
Microporous	< 2 nm	Zeolites, zeotypes	< 1.4 nm
		Activated carbon	0.6 nm

其中，具有規則性結構之中孔洞材料是此三類孔洞材料中最晚被研究的領域。巨孔材料如玻璃，是由本身的氣泡空隙所造成的孔洞。1960 年左右，處在自然界中屬於微孔材料的多孔隙矽酸鹽沸石，被廣泛應用在石化工業中，因而許多研究人員投入孔洞性材料的研發。由於沸石的孔徑分佈在微孔範圍，其應用程度受到孔洞的限制，只允許較小的化學分子的吸附與反應。直至 1992 年，新型中孔材料—M41S^{2,3} 由 Mobil Oil 公司的研究團隊所合成出來，M41S 係利用帶正電荷的四級銨鹽界面活性劑當模板與帶負電荷的矽鋁酸鹽結合生成。而於 M41S 系列中，常

見的三種孔洞結構如圖 1-1，分別為二維六角結構(MCM-41)、三維立方結構(MCM-48)以及平板結構(MCM-50)⁴。

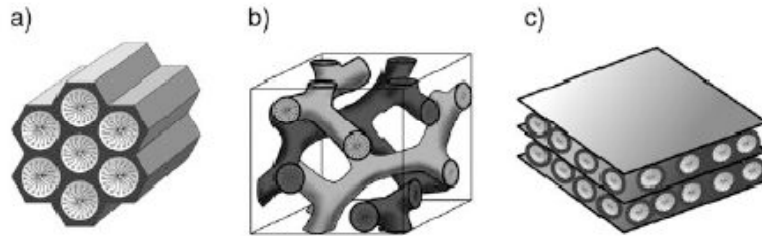


圖 1-1. M41S 系列：a)MCM-41 (二維六角孔洞結構), b)MCM-48 (立心孔洞結構), c)MCM-50 (平板孔洞結構)。

M41S 系列中又以二維六角結構最具代表性，在探討中孔洞材料的合成機制時，絕大多數的模型也是建立在二維六角結構類型，即是在鹼性溶液下以陽離子烷基鹵化銨作為孔洞模板的合成方式為前提下做假設，常見的合成機制有液晶模板 (Liquid-crystal templating, LCT)以及共同自組裝 (cooperative self-assembly pathway) 兩種假說。

液晶模板機制的假說最早由 Beck² 等人所提出，其團隊推測出兩類型的液晶膜板機制：(1)界面活性劑分子先聚集成柱狀微胞，柱狀微胞再自我堆積成六角型的液晶膜相，之後加入的矽酸鹽前驅物經庫倫作用力吸引，沿微胞膜板外圍水解成長。(2)矽酸鹽與界面活性劑分子經庫倫吸引力相互作用後而促使形成規則的六角型堆積結構。

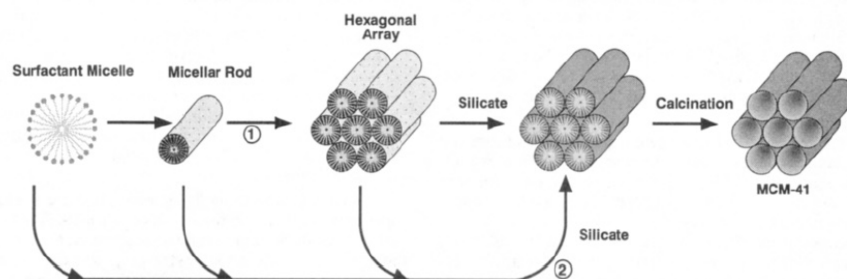


圖 1-2. Beck 等人所提出之 MCM-41 的生成機制。

而共同自組裝的假說則是由 Chmelka⁵ 團隊所提出，如圖 1-3 所示，該團隊證明矽酸鹽陰離子與界面活性劑的抗衡離子(Br⁻)進行離子交換，結果產生矽酸鹽所覆蓋的圓柱狀微胞。在合成過程中，界面活性劑扮演孔洞模板的來源，而矽酸鹽類在功能上與聚電解質相似，經由加熱加速二氧化矽沉澱後，最終可得具有 MCM-41 結構之二氧化矽所覆蓋的圓柱狀微胞。

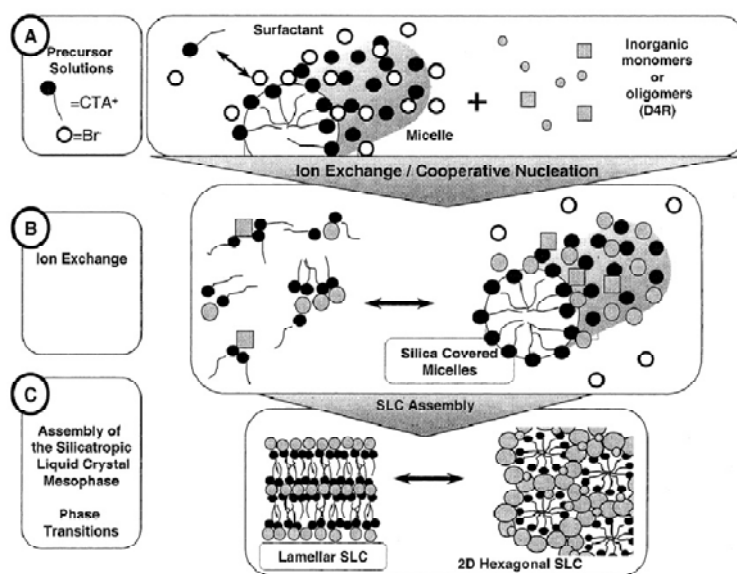


圖 1-3. Chmelka 等人所提出的共同自組裝機制。

而在 1998 年時 Zhao^{6,7} 等人發表了一系列成本低廉，且能在自然界中自然分解的區塊型共聚高分子為模板合成中孔洞材料，使用最多的區塊型共聚高分子為 $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ ：poly(ethylene oxide)_n-poly(propylene oxide)_m-poly(ethylene oxide)_n。其兩端的聚合物 PEO 具有 $-CH_2-CH_2-O-$ 基團，可視為親水性的部份；而中間的聚合物 PPO 具有 $-CH_3-CH(CH_3)-O-$ 基團，此端則可視為疏水性的部份。利用 m/n 比值改變其親水和疏水性質，可以合成出不同的中孔結構（其原理詳述於 1-1-3 節）。在酸性條件下， H_3O^+ 和共聚高分子結構中的氧形成氫鍵鍵結，並當作共聚高分子與矽酸鹽之間的架橋基。另外，利用共聚高分子合成的中孔洞材料由於親水端 PEO 的部分會插入矽酸鹽的架構中而造成微孔的產生，因此以此型中性界面活

性劑為模板所製作的中孔洞材料在未經過水熱反應下，會同時具有二種尺度的孔洞：一為中孔同；二為微孔洞⁸。

直至今日，許多的研究皆指出中孔洞材料具有不少優異的特性，如：高的比表面積 ($>1000\text{m}^2/\text{g}$)、好的熱穩定性，以及均勻且可調整的孔徑大小，相較於傳統沸石受限於孔徑大小，中孔洞材料提供了更多的應用空間與想象，關於中孔洞材料本身的研究，目前可以區分為四大類⁹，如圖 1-4 所示，分別為：孔洞內部構造、無機骨架構造、內部孔洞表面性質以及形貌的控制等，其中也不乏於材料的孔洞裡滲雜或合成隋性金屬粒子的研究，此篇論文即針對於中孔洞薄膜材料內合成金奈米粒子之應用進行探討。

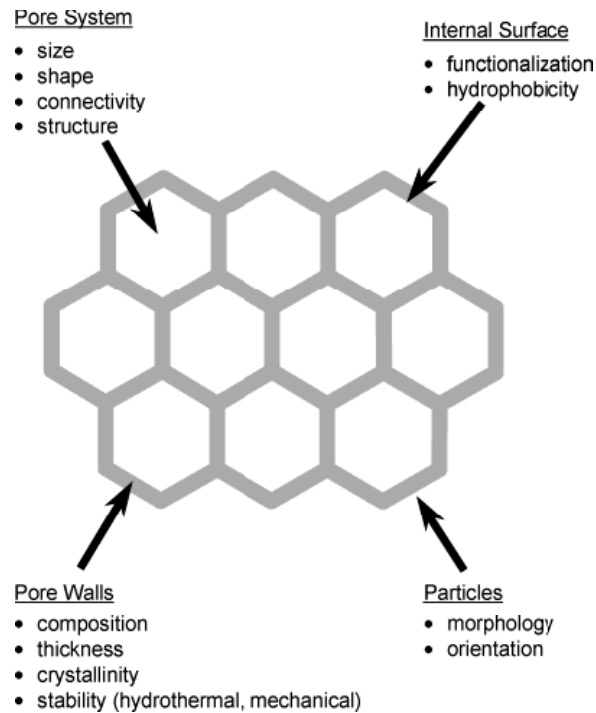


圖 1-4. 中孔洞材料研究的四大範疇。

1-1-2 界面活性劑結構與分類

界面活性劑為一種兩性分子，其分子同時具有親水性及疏水性的特徵，此兩性質分別由分子結構上兩部份所構成：(a)親水性頭端，通常為具有極性或離子性的原子團 (b)疏水性長鏈端，常源自於一條或數條的碳氫長鏈或疏水性高分子所構成，這些碳氫尾鏈或高分子可為直鏈或含支鏈。界面活性劑的種類繁多，分子結構大致相近，尾端部份大多只是單純的碳氫長鏈或支鏈，因此依據其親水性頭端的性質加以分類，可將界面活性劑大略分為四類。

(1) 陰離子型界面活性劑

此類界面活性劑在水中會解離形成帶負電的陰離子基團，其對離子則為陽離子。常見的陰離子型界面活性劑為十二烷基硫酸鈉(SDS)，其分子式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ 。

(2) 陽離子型界面活性劑

此類界面活性劑在水中會解離形成帶正電的陽離子基團，其對離子則為陰離子。常見的陽離子型界面活性劑有四級銨鹽界面活性劑，如：溴化十六烷三甲基銨($\text{C}_{16}\text{TMABr}$)，其分子式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 。

(3) 兩性離子型界面活性劑

此類界面活性劑係指分子同時具有陽離子型及陰離子型界面活性劑的特色。通常視其所處在的環境酸鹼值為何，若是處於鹼性的環境下則呈現陰離子型特性，反之處於酸性環境中則為陽離子型性質，若是處於等電點的環境，又呈現非離子型的狀態。常見的兩性離子型界面活性劑為月桂基甜菜鹼(Lauryl betaine)，其分子式為 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 。

(4) 非離子型界面活性劑

此類界面活性劑在水中並不解離，而是利用分子結構中所含的極性官能基，如：-OH 羥基、-O- 醚基、-CONH- 醯胺基等，與水分子形成氫鍵作用力，因而保有良好的水溶性。常見的非離子型界面活性劑有聚氧乙烯-

聚氧丙烯-聚氧乙烯三區塊共聚高分子，其分子式表示為： $\text{EO}_m\text{PO}_n\text{EO}_m$ 。

1-1-3 微胞行為

微胞是由數十至數百個界面活性劑分子所組成，其形成的原因主要是為了降低整個系統的能量，當界面活性劑在水中聚集的濃度高過臨界微胞濃度(CMC)時，其親水會朝外與水接觸，並將疏水基團包圍以減少水分子和碳氫鏈的接觸面積，此聚集體稱為微胞。形成微胞的主要機制是由兩大因素互相平衡，一是由於疏水端碳氫長鏈和水分子之間產生的疏水效應；另一則是由於親水性頭端所帶電荷所產生的靜電效應，當中以疏水效應為微胞形成的主要原因。在微胞形成時水中界面活性劑的頭端行為和尾端行為恰好相反，界面活性劑的頭端與頭端之間會產生靜電或偶極排斥力，而尾端則因碳氫長鏈不喜歡溶於水而盡量縮在一起，造成疏水基團之間的吸引力。形成微胞時為了要維持每個球狀微胞內部不會產生空洞區域，則每個微胞的體積必一定的上限，即有一定的聚集數目，因此微胞不會無限制的長大，目前已有許多微胞結構已經被發現，如圖 1-5 所示。

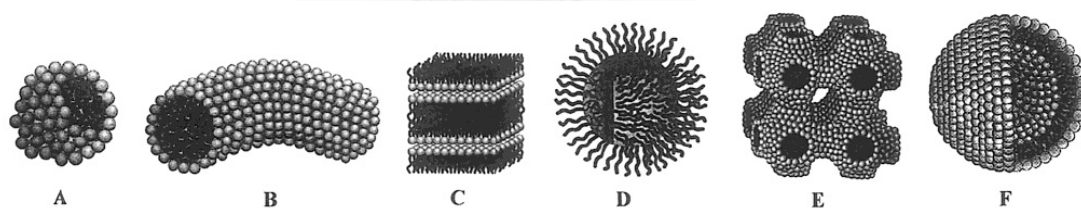


圖 1-5. 常見的微胞結構。(A=sphere, B=cylinder, C=planar bilayer, D=reverse micelles, E=bicontinuous phase, F=liposomes)

而在 1976 年 Mitchell 和 Ninham 等人建立了界面活性劑的大小和微胞形狀之間的關係。其基本構想為假設微胞界面活性劑分子長碳鏈疏水部份所佔的體積為 v ，長度為 l ，頭端親水基之有效表面積是 a_0 。於是定義出界面活性劑的堆積參數：

$$g = \frac{v}{a_0 l}$$

隨著環境中不同的離子強度、界面活性劑本身的濃度或反應系統溫度等，皆會影響到親水基的有效表面積 a_0 ，因而對應至不同的界面活性劑的堆積參數 g ，導致微胞形狀有所改變。表 1-2 為不同的堆參數下所對應的微胞形狀及結構。

表 1-2. 界面活性劑堆積參數和微胞形狀關係表：

堆積參數 (g)	微胞形狀
$0 < g < 1/3$	球狀
$1/3 < g < 1/2$	棍狀
$1/2 < g < 1$	層狀
$g \sim 1$	層狀與囊泡狀
$g > 1$	逆微胞

當界面活性劑分子濃度越來越高時，其微胞形狀會因此而改變以遠到排斥力和疏水效應之間的平衡，因平衡的特性，我們得以使用界面活性劑作為模板而合成中孔洞材料。

1-1-4 揮發誘導式自組裝法 (Evaporation-Induce Self-Assembly --- EISA)

揮發誘導式自組裝是由 Brinker 等人¹⁰在 1999 年所提出，透過此方法可快速製造出薄膜、粉末及纖維等各種形貌的中孔材料。以溶膠-凝膠浸漬塗佈法成膜為例，如圖 1-6 所示，初始時，矽酸鹽與界面活性劑均勻地溶於乙醇/水的溶劑系統中，此時界面活性劑的濃度 C_0 遠小於臨界微胞濃度 cmc ，在此系統下相較溶液中其他物質，乙醇具有高度揮發性，由於乙醇的揮發使非揮發性的界面活性劑與矽酸鹽物種濃度開始提高，隨著溶劑揮發濃度逐次增加趨使氧化矽—界面活性劑微

胞開始自組裝，直至形成液晶中孔結構相之濃度¹¹⁻¹³。此外，在揮發過程初始時的矽酸鹽與界面活性劑複合中孔結構，可供作核種使中孔結構有方向地發展¹⁴，通常存在於薄膜中固體/液體、液體/氣體的界面發生，在此區域下界面活性劑濃度仍小於臨界微胞濃度。隨著溶劑的揮發，中孔結構相的薄膜迅速地沿著基材成長，最終以高規則排列方式呈於基材表面。因此，利用揮發誘導式自組的方式，並透過改變初始反應狀態的組成，藉此可合成出不同形態的中孔結構材料。此法常適用於合成塊材或薄膜等不同形貌之材料，以及含過鍍金屬氧化矽及非氧化矽的中孔材料¹⁵。

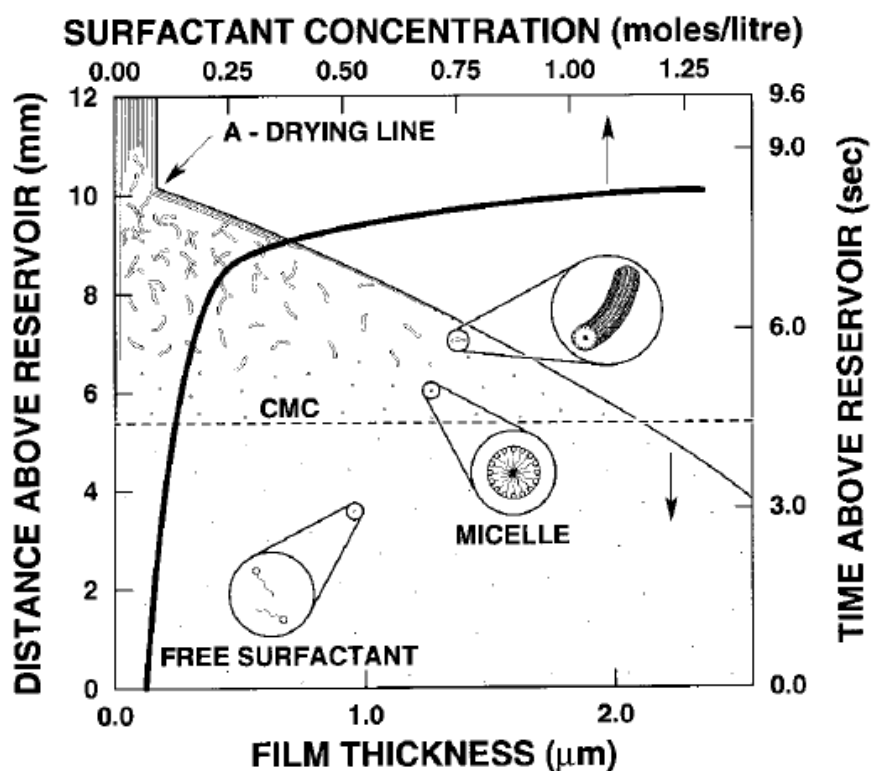


圖 1-6. 以浸漬塗佈法製膜之 EISA 機制。

以揮發誘導式自組裝所合成的中孔洞材料，主要是經過下列不同過程中的平衡在彼此競爭下結果：矽酸鹽的聚合、相分離或是界面活性劑模板的組裝。在理想情況下，我們可以利用速率常數來描述自組裝的行為。一般而言，涉及各個過

程的自組裝速率常數大小依序為： $k_{\text{inter}} > k_{\text{org}} > k_{\text{inorg}}$ ，(k_{inter} 為形成界面的速率常數， k_{org} 為界面活性劑的自組裝速率常數， k_{inorg} 為矽酸鹽的聚合速率常數)。由速率常數大小可知，中孔洞材料的孔壁通常藉由無機物經溶膠－凝膠法合成，必定也伴隨著微胞的自組裝和排列，以及與無機物種之間的界面形成，因而一般情形下提高矽酸鹽的反應性 (k_{inorg}) 會導致結構規則性降低。為了增加結構規則度，通常合成環境會控制在酸性條件下 ($\text{pH} \sim 2$)，使矽酸鹽的縮合速率會減緩使其在自組裝的過程足以有時間形成中孔結構相。



1-2 金屬於中孔洞材料之複合物的簡介

在過去幾十年的時間裡，因為金屬奈米粒子特有的表面效應與催化效果對某些產業或學術上有著不少的貢獻，故引起了大批學者的興趣，並且廣泛的開始著手於金屬奈米粒子的研究。在過程裡，學者們發現，若要探討金屬奈米粒子的催化效果，則金屬奈米粒子的分散性扮演了很重要角色，意即若想得到較佳的催化效果，製備高分散性的金屬奈米粒子是其必要的條件之一¹⁶⁻¹⁸。但有文獻證實並指出，要在高溫燒結的製備過程裡¹⁹，製備出具有高热穩定性的金屬奈米粒子是件非常困難的事情^{17,20}。因為在高溫的環境下，金屬奈米粒子的表面原子具有較高的動能與流動性，導致粒子間開始有了擴散現象產生，因此造成金屬奈米粒子的再結合，而形成較大的顆粒²¹⁻²³。很顯然的，金屬奈米粒子較差的熱穩定，限制了我們對於金屬奈米粒子的應用。

為了能夠更有效的利用金屬奈米粒子獨有的特性於各種應用上，學者們發現，利用具有穩固的結構、高的表面積並且不具反應活性的無機材料做為擔體(support)，將可以有效的提高金屬奈米粒子的分散性與其應用的彈性。而近幾年來藉由分子自組裝合成的中孔洞材料愈來愈多元，其恰好具有高的比表面積、好的熱穩定性，以及均勻且可調整的孔徑大小等特性，故適合用來做為分散金屬奈米粒子的擔體，因此，金屬／中孔洞材料複合物應用於半導體材料、光學、電學、感測元件等領域的研究，也漸漸引起了不少學者的興趣²⁴⁻²⁹。

第二章 文獻回顧

2-1 中孔洞二氧化鈦材料簡介

2-1-1 二氧化鈦物理特性

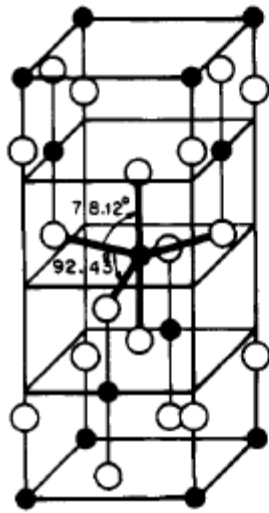
二氧化鈦有三種基本晶相：銳鈦礦相 (anatase)、金紅石相 (rutile)和板鈦礦相 (brookite)。其結構皆以 TiO_6 的八面體為單位所構成，但鏈與鏈間的結合方式不同，在表面科學技術方面最常被應用的有銳鈦礦與金紅石兩種晶相。銳鈦礦晶相皆以 edge-sharing 的方式構成網狀結構，其晶格常數為： $a=b=3.782 \text{ \AA}$ ， $c=9.502 \text{ \AA}$ ；而金紅石晶相則是主要以 corner-sharing 的方式構成三度空間結構，其晶格常數為： $a=b=4.587 \text{ \AA}$ ； $c=2.953 \text{ \AA}$ ，晶格排例如圖 2-1 及圖 2-2^{30,31} 所示；此外，鈦原子間和鈦氧原子間的距離不同，因此質量密度和能隙亦皆有些差異，其特性如表 2-1 所示：

表 2-1. 二氧化鈦特性表：

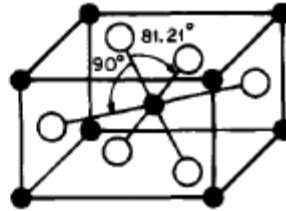
	銳鈦礦 Anatase	金紅石 Rutile
結晶系	正方晶系	正方晶系
晶格常數 a (\AA)	3.782	4.587
晶格常數 c (\AA)	9.502	2.953
鈦原子間距離 (\AA)	3.79 and 3.04	3.57 and 2.96
鈦氧原子間距離 (\AA)	1.937 and 1.966	1.946 and 1.983
質量密度 (g/cm^3)	3.893	4.250
能隙 (eV)	3.2	3.0
熔點 ($^{\circ}\text{C}$)	高溫轉至金紅石相	1830 - 1850
折射率	2.52	2.71
化學安定性 (NaOH)	不溶	不溶
介電常數	31	114

Anatase

Rutile



$$a = 3.784 \text{ \AA}$$
$$c = 9.515 \text{ \AA}$$



$$a = 4.593 \text{ \AA}$$
$$c = 2.959 \text{ \AA}$$

圖 2-1. 二氧化鈦晶相結構。

(A)

(B)

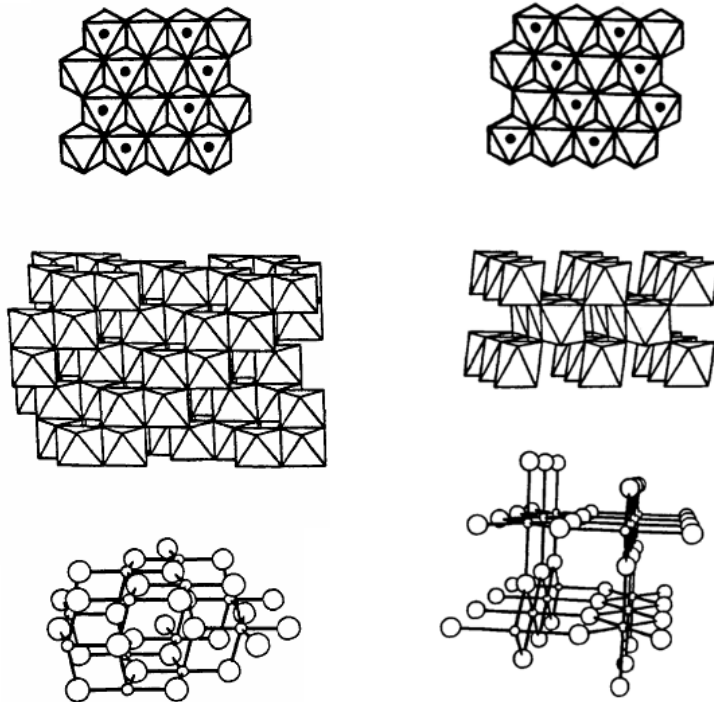


圖 2-2. 二氧化鈦晶相結構之分子鏈表示方式：(A)銳鈦礦晶相, (B)金紅石晶相。

在一大氣壓與常溫下，二氧化鈦以銳鈦礦晶相存在最為穩定，當加熱至高溫，銳鈦礦晶相將轉移為金紅石晶相，此時則以金紅石晶相穩定存在，兩相轉移之溫度約為 600°C，其相圖關係如圖 2-3 所示。在光催化反應上，銳鈦礦相和金紅石相最常被應用，其中以銳鈦礦晶相的光催化活性表現最佳。

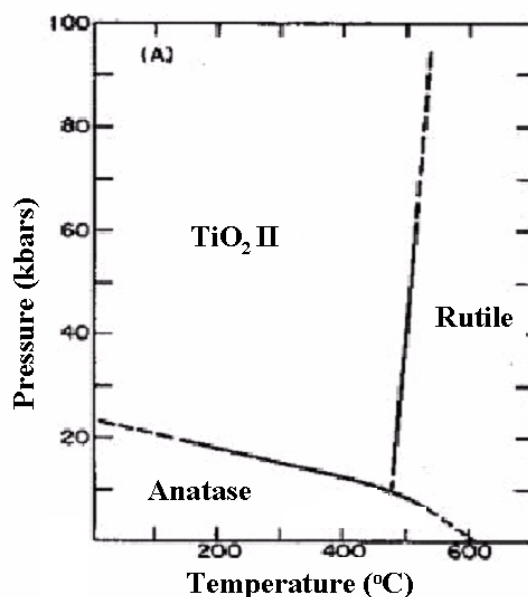


圖 2-3. 二氧化鈦相圖。

二氧化鈦屬於半導體的一種，其外層電子可分為兩個電子能帶，分別為 $Ti^{4+}3d$ 軌域的傳導帶，與 $O^{2-}2p$ 軌域的共價帶，兩能帶之間的能量差稱為能隙。當電子位於共價帶則無法移動，若電子位於傳導帶則可以在晶格中自由移動。將銳鈦礦和金紅石晶相的二氧化鈦材料照射紫外光波長範圍的光源後，可激發共價帶的電子躍升至傳導帶而產生電子—電洞對，藉此以引發一系列的異相光催化反應。一般而言，二氧化鈦的銳鈦礦晶相較金紅石晶相有較高的光催化活性，可能為下列兩個原因：(1) 銳鈦礦晶相有較大的能隙，當能隙增加時，傳導帶邊緣會移到更高能量，還原位能會移至更大的負值，而增加了光催化活性，而在金紅石晶相下的電子、電洞再結合速率則會加快。(2) 當溫度升高時會降低 TiO_2 表面上的 OH 基數目，而 OH 基數目與反應活性的表現有很大的關係。由此可知，在 TiO_2 光觸媒的應用上以銳鈦礦晶相為主。

2-1-2 中孔洞二氧化鈦奈米粒子

自從 M41S 系列在 1990 年代被發現之後，許多學者紛紛投入研究將此合成方法應用於過渡金屬元素上，常見的為利用 MCM-41 高表面積的特性，結合其合成方法，將二氧化鈦摻雜在 MCM-41 上，以提高二氧化鈦反應之活性點，但由於二氧化鈦摻雜在 MCM-41 上的比例太少，且摻雜後會將原有之孔洞堵塞造成表面積大幅下降，故學者們開始希望製備出單一過渡金屬元素之高表面積化合物，希望其整體結構為單一的過渡金屬元素，可將所有表面積運用於欲進行的反應裡。

在 1995 年由 Antonelli 等人³² 首次以離子型界面活性劑為模板合成出六角型的中孔二氧化鈦材料 (Ti-TMS1)，離子型界面活性劑具有明顯的兩性特徵，可提供較完整地微胞結構，並透過靜電作用力，使孔壁上二氧化鈦組裝完善。此研究中經由修正過的溶膠-凝膠法配合磷酸鹽界面活性劑而製成，其中控制氧化鈦水解與縮合速率為重要因素，作者以異丙基氧化鈦 (titanium isopropoxide) 為前驅物，如同其他過渡金屬烷氧化物一般，異丙基氧化鈦在含水的條件下具有高度的反應性並會快速形成氧化鈦沉澱，於此作者利用 acetylacetone 作為螯合劑使鈦的前驅物較為穩定，降低水解速率。所得到的二氧化鈦中孔洞材料可達 $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 之表面積與一致地孔徑大小，其孔洞分佈中心在 3.2 nm。

傳統上，利用磷酸鹽界面活性劑所製成的二氧化鈦中孔材料無法具有良好的光催化活性，其因為界面活性劑與氧化鈦間保有強作用力，以致於利用鍛燒及溶劑萃取的方式仍無法移除界面活性劑。另一方面，完整的晶形孔壁在經過高溫熱處理或水熱條件下較難達成。因此，非離子型界面活性劑提供另一種具潛在性的選擇，藉由氫鍵作用力的調節使金屬氧化物與界面活性劑複合物能有次序地進行組裝行為。由於此類界面活性劑與前驅物之間的作用力較弱，因而在合成材料過程中，可以透過溶劑萃取 (solvent extraction) 的方式將區塊型共聚高分子 (block copolymer) 的界面活性劑有效地移除。除此之外，利用酸性的合成條件也易於孔壁有奈米結晶性銳鈦礦晶相形成。

在 1998 年，Yang 等人³³ 利用區塊型共聚高分子作為模板以四氯化鈦 (TiCl_4) 為前驅物成功合成二氧化鈦中孔洞材料。利用共聚高分子所合成出的二氧化鈦中孔洞材料具有較厚的孔壁，相較於傳統的界面活性劑，此法經過鍛燒的處理可產生較小的銳鈦礦結晶相並且維持其中孔結構的規則性。

2-1-3 中孔洞二氧化鈦薄膜

利用不同方法搭配揮發誘導式自組裝 (EISA) 可製備出中孔型二氧化鈦薄膜，並藉由熱處理的方式可直接合成高規則性與結晶性的中孔型二氧化鈦薄膜。在 2002 年間，P.C.A. Alberius 與 G.D. Stucky³⁴ 以三共聚高分子 (P123) 為模板成功製備出立方堆積排列 (cubic)、六角型堆積排列 (hexagonal) 與層狀堆積排列 (lamellar) 的中孔型二氧化鈦薄膜，當中立方堆積排列的中孔薄膜經 400°C 鍛燒後孔壁具有銳鈦礦晶相。於 2004 年間，Smarsly 等人³⁵ 以 PHB-PEO

【poly(hydroxybutyrate)-poly(ethyleneoxide)】共聚高分子為模板合成中孔型二氧化鈦薄膜，在光催化及光電材料上皆有良好的應用發展。在 2005 年間，Boettcher 等人³⁶ 合成出具立方堆積排列及二維六角型堆積排列 (2D-hexagonal) 的中孔型二氧化鈦薄膜，作者利用 Trifluoroacetate, TFA 作為螯合劑修飾鈦的前驅物與 PEO-PPO-PEO 三區塊型共聚高分子為模板製備薄膜，由於 TFA 可與鈦中心進行共價配位鍵形成穩定的錯合物，降低水解縮合速率，透過親水端的部份 (PEO) 與氧化鈦進行自組裝而成規則中孔結構相，其所合成出高規則性二氧化鈦薄膜具有極佳的光學特性。

2-1-4 二氧化鈦薄膜前驅液的製備方法

製備二氧化鈦薄膜前驅液的方法有很多種，以下就幾種法做介紹：

(1) 溶膠－凝膠法

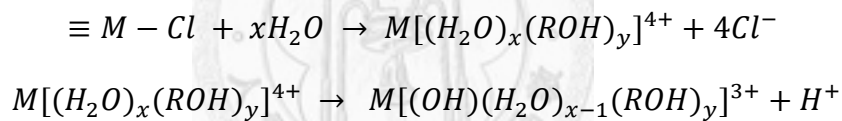
溶膠－凝膠法是一種經由水解與縮合反應的過程，而得到晶粒與孔隙度大

小有一致性的產物，常被用來製備陶瓷材料，因此法能製備出高品質的奈米級粉末，或應用於塗佈在各式幾何形狀的物體上，以製備均勻度高的薄膜，亦方便在溶凝過擊中嵌入或摻雜異種元素做為品質改良，利用反應條件的不同，也可以輕易地調整或改變產物的性質與結構，其製備的起始物可分為兩大類：

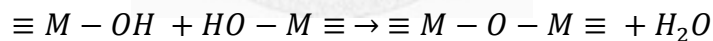
i. 無機鹽類

將易溶於水的無機鹽類，如硝酸鹽類或氯化鹽類，為起始物，製成含水溶液以進行水解反應，在加入含羥基或可釋出羥基的化合物，如 NH_4OH ，促使其進行聚縮合反應而產生溶凝膠，此時可進一步塗佈形成薄膜，或形成膠體以製備成粉末或塊材，然後乾燥、煅燒。就氯化鹽類為例，其水解與縮合反應如下所示：

Hydrolysis :



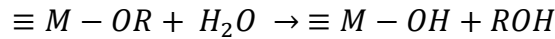
Condensation :



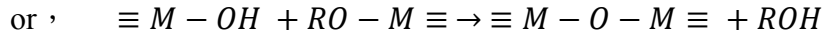
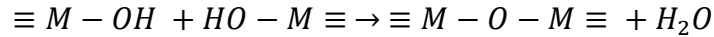
ii. 金屬烷氧化物

以金屬烷氧化物為起始物，溶於含有微量水分的溶液中進行水解與縮合反應，充分攪拌及反應作用下而形成溶凝膠，進而得到膠體或沉澱物。在過程中可進行薄膜塗佈，當進一步形成膠體或沉澱物時，便可製成粉末或塊材然後乾燥、煅燒。其水解與縮合反應如下所示，而金屬氧化物是一種有機金屬化合物，通式為 $M(\text{OR})_n$ ，其中 R 為烷基，n 為 1~6 的整數，由具 n 價的金屬元素(M)與烷基鍵結而成。

Hydrolysis :

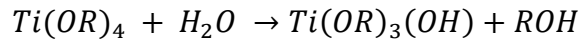


Condensation :

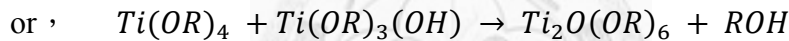
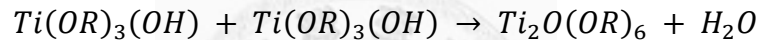


對烷氧化鈦而言，其水解與縮合反應式如下：

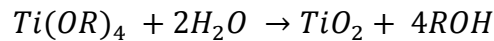
Hydrolysis :



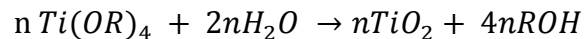
Condensation :



烷氧化鈦會以此方式進行聚縮合反應，若進行塗佈則會形成網狀薄膜結構或聚結沉澱再乾燥形成粉末，當反應中牽涉到兩個水分子時，則反應會停止³⁷：



所以可以將烷氧化鈦的網狀反應以下式表示：



金屬烷氧化物的水解速率依賴金屬離子的特性與烷基的多寡而決定，一般而言，金屬離子帶陽電性的多寡與水解速率成正比，週期表上由右至左、從上到下，其水解速率會遞增，就立體結構而言，正烷基鏈或烷基的支鏈增加會使水解速率遞減。就鈦而言，烷氧化鈦的水解速率非常快，若是直接將水加入，會快速水解而產生白色沉澱，所以通常不會直接加水使用。Yoldas³⁸

曾就二氧化鈦系統的凝膠化過程進行研究，探討其水解與縮合之情形。而文獻上利用烷氧化鈦為起始物進行溶膠－凝膠過程時，是先將烷氧化鈦溶入醇類中，加入適當的酸性物質，如鹽酸或硝酸，當觸媒，再以適當比例的去離子水和醇類混合，緩慢滴入烷氧化鈦與醇類的混合液中，以控制反應的水解速率。為了不使水解速率太快而瞬間產生白色的鈦氧化物凝塊，亦可將烷氧化鈦溶於醇類中，再加入酸觸媒後就長置於空氣中或可控制溼度的密閉箱中均勻攪拌，使烷氧化鈦與環境中的水汽分子進行水解反應。另有將醋酸作為酸觸媒，調製適當比例的烷氧化鈦、醇類、乙酸混合液，在隔離水汽的乾燥箱中均勻攪拌約八小時以上，進行水解、縮合反應，由於醇類與乙酸會進行酯化反應，緩慢地釋出水分子，可得到顆粒均勻且較小粒徑的二氧化鈦產物。由於經溶膠－凝膠法製得的前驅液本身並不具完好的晶相，故需要在覆膜或製成粉末後再經過高溫煅燒才可得到具備完好晶相的二氧化鈦產物，一般而言欲得到良好銳鈦礦晶相的結晶至少要煅燒至 400°C 以上較佳。

(2) 微結晶粒子懸浮液

微結晶粒子懸浮液，簡單的說，就是將具有結晶相的超微粒子均勻分散在溶劑中，便形在微結晶粒子懸浮液，可利用此懸浮液加以製做薄膜。常選用的超微結晶粒子是商用觸媒 Degussa P25³⁹ 二氧化鈦微粒，此種觸媒平均粒徑為 30 nm，由 70 % 銳鈦礦晶相和 30 % 金紅石晶相所組成的混合粉末，故所製作出來的薄膜雖可做為活性測試的指標，但因其具有金紅石晶相，所以其反應活性沒辦法達到最好，且薄膜與基材間的附著性並不佳，薄膜亦非透明的，故在應用上較受限制。若改用溶膠－凝膠先製備出具有完美銳鈦礦晶相的粉末再加入溶劑或分散劑配製成微結晶粒子懸浮液，雖可確保晶相的單一性，但還是有附著性和透光性的問題存在。主要原因是在於高溫煅燒時微粒子會聚集成長，形成較大的結晶，以此製成懸浮液後再塗佈，便會以此較大的結晶粒子附著，其

附著性與透光性便會大大降低。

故有不少學者致力於改良二氧化鈦溶膠—凝膠液和製備條件，尋求出在液相的製備過程中就使二氧化鈦轉變成銳鈦礦晶相，如此一來便能發展出不經由煅燒過程，就直接製備出具銳鈦礦晶相的微結晶粒子懸浮液。

(3) 熱水解法

熱水解法可以無機鹽類與金屬烷氧化物做為起始物，加入含水的溶液中進行水解，過程中伴隨著加熱處理，由於加熱處理會加快水解速率，並幫助聚縮合反應而產生白色沉澱物，以熱水解法可加速反應速率，也能夠透過反應溫度來控制粒子的成長，並使所得之二氧化鈦晶相呈現大部份的銳鈦礦相。

(4) 水熱法

水熱法是一種在高溫高壓下進行的一種製備技術，主要是將欲合成之金屬超始物加到水溶液中，在溫度大於 100°C 的高水蒸氣壓下進行反應。以此法處理的優點是利用高溫高壓的環境下，使聚集的粒子發生熱裂解而分散開成微小粒子，並可控制溫度同時完成晶體成長、乾燥、煅燒與晶相確立的動作，所得微粒之平均粒徑約在 10 nm 左右。

2-1-5 薄膜製備種類

製備二氧化鈦薄膜的方法有很多種，根據不同條件的前驅液、相異的相態要求、基材的材質和幾何形狀考量、薄膜形成的品質限制或覆膜的成本考量等，而需選用各種不同的覆膜方法，以下就幾種常用的薄膜製備技術做介紹。

(1) 浸漬覆膜法 (Dip-coating method)

製備覆膜液，以拉昇基材的方式使覆膜液附著在表面上，經過水解、聚縮合與溶劑的蒸乾後，便形成凝膠薄膜。對二氧化鈦薄膜而言，在形成凝膠薄膜後，通常需要再經過高溫煅燒的過程，以產生固定晶相並去除有機溶劑的殘留。此法對於不同幾何形狀或較大面積的基材皆能適用。

對於浸漬覆膜法的技術研究相當多，Scriven 就將其過程分為五個步驟，分別為浸入、拉昇、沉積、排液、蒸發，如圖 2-4 所示。

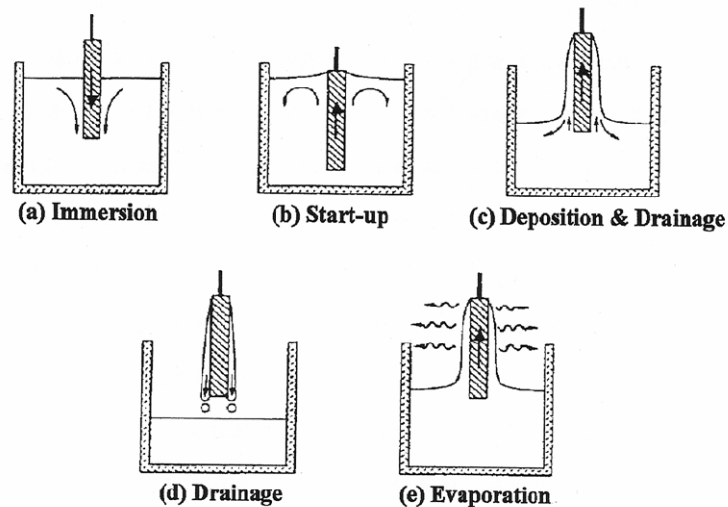


圖 2-4. 浸漬塗佈法製膜五階段過程。

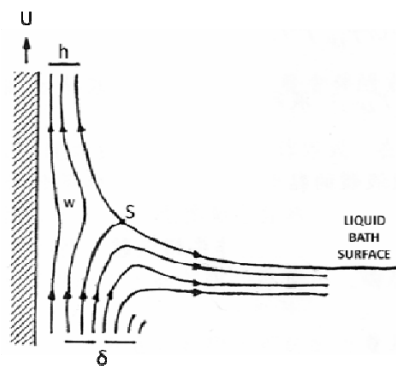


圖 2-5. 基板拉升時溶液的流動現象。

若是使用的溶劑為易揮發的物質，如醇類，溶液的蒸發會伴隨前面四個步驟一同發生。在拉昇和沉積的過程裡，基材上會有界面層產生，此界面層分為兩個部分，內層隨著基材而上升，外層則會下流回覆膜液中，而薄膜的厚度與此兩層的分界位置有很大的關係，因為此時會受到不同力量的影響，可能的力量為：黏滯力、重力、表面張力、表面張力梯度、界面層慣性力及分離—接合壓力等。對於拉升時流體在基材表面的流動現象，如圖 2-5 所示， U 為拉升速度、 S 為停滯點、 δ 為邊界層、 h 為薄膜厚度。當液體的黏度較高或基材上升的速度較快而足以降低附著面之曲率時，薄膜的厚度主要受到黏滯力和重力之影響，其厚度可用下式估計而得：

$$h = C_1(\eta U / \rho g)^{1/2}$$

其中， η ：液體黏度

U ：基材上升速度

ρ ：液體密度

g ：重力加速度

C_1 ：常數 (若膠體為牛頓流體時， C_1 約等於 0.8)

當液體的黏度不大或基材上升的速度較慢時，薄膜的厚度因黏滯力與液氣相表面張力的比例而定。Levich 及 Landau 曾推導出下列關係式以求薄膜的厚度：

$$h = 0.94(\eta U / \gamma_{LV})^{1/6} (\eta U / \rho g)^{1/2}$$

其中， γ_{LV} ：液氣相表面張力

以上兩式皆假設液體的黏度為固定，且忽略蒸發所造成的影響。若考慮蒸發，則液體黏度會增加，且形成非牛頓流體，則膜厚的影響因素會更趨複雜。

(2) 旋轉覆膜法 (Spin-coating method)

旋轉覆膜法是將基材放置在高速旋轉的基座上，將充分的溶液分散於基材表面，因旋轉所產生的離心力作用，朝徑向流動而均勻塗佈在基材上，多餘的溶液則飛離基材，當溶液揮發之後，便固化成均勻的薄膜。一般而言，旋轉覆膜法過程可分為四個階段，如圖 2-6 所示：

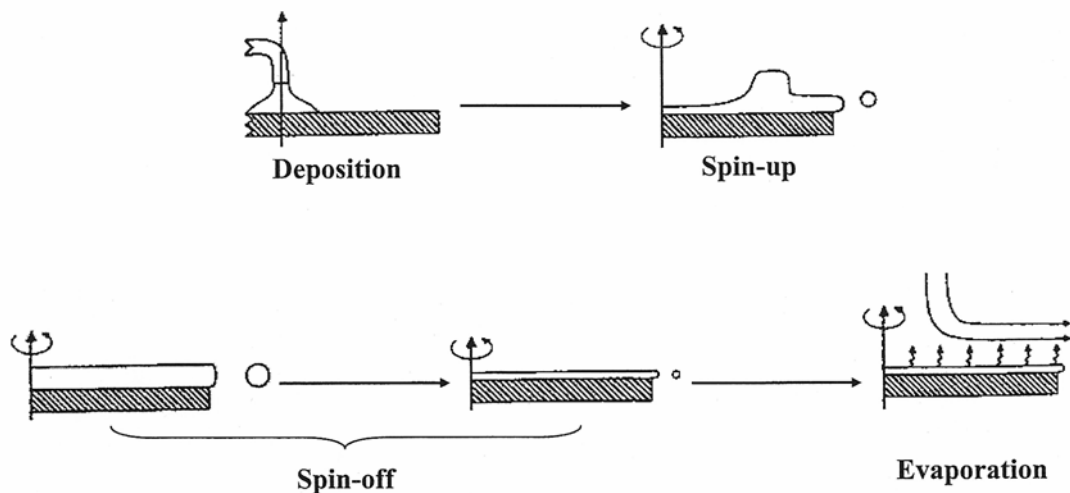


圖 2-6. 旋轉塗佈法製膜四階段過程。

- i. 沉積期：將欲塗佈的溶液滴在基材上。
- ii. 旋轉初期：旋開覆膜液至欲固定的旋轉轉速。
- iii. 旋轉末期：利用覆膜液之黏滯力性質於固定轉速下塗佈。
- iv. 蒸發期：薄膜中殘餘的溶劑揮發。

在沉積期，覆膜液常需具有完整地濕潤表面的性質，如此表面才得以完全覆蓋，而通常滴於基材上覆膜液的量比欲形成一特定厚度的膜所需之溶液量來得多，故此階段多以過量的溶液滴在基板表面上。在旋轉初期，藉由基台旋轉作用，隨機台轉速愈變愈快，接近基材的溶液部分會因滯力特性而與機台加速旋轉，而接近上層的多餘溶液，則因離心力作用而離開基材，直至設定之轉速時，下層液得以與基材完全地共旋轉，此時液體在基材上的厚度較為均一。在旋轉末期，基材上的液體在固定的轉速下使整個溶液愈來愈薄的趨勢，由於此階段做等角速度旋轉，邊緣溶液會以滴狀的方式甩離基材表面，進而使得均勻之溶液往邊緣擴散，邊緣液持續再甩離基材，隨之使溶液愈來愈薄，厚度漸減。而液體中非揮發物質濃度因溶劑蒸發而增加，使液體黏度上升，如此覆膜液移去之速度隨著膜厚減少而漸趨緩慢，覆膜厚度漸趨均勻。最後，離心力與黏滯力在旋轉末期未到平衡。在蒸發期階段，基材表面的溶劑會慢慢揮發，而完成覆膜的過程，此一階段可能與前三述階段同時發生，但就一般而言，接近早期的階段以液體覆膜的過程居多，接近晚期則以揮發的過程所主導。

(3) 噴霧覆膜法 (Spray-coating method)

噴霧覆膜法是將覆膜液由幫浦打入噴霧器中，然後對欲覆膜之基材以噴霧的方式覆膜。此法雖可大量塗佈，但因較難控制噴霧濃度的一致性，而無法精確地控制鍍膜的厚度及均勻度，且較適合用於水平面的基材上。

(4) 電泳沉積法 (Electrophoretic deposition method)

電泳沉積覆膜是對分散的溶膠液粒子施加電壓，而使粒子緩慢向電極移動。當溶膠液粒子帶負電荷時，粒子會向正電極移動；反之，則向負電極移動。當帶電粒子到達電極後便失去電荷而沉積於電極板上，故以此法覆膜時，需要將基材充作當極，以利覆膜液中的粒子可以附著於基材上。

2-2 金奈米粒子簡介

2-2-1 金奈米材料的發展與延革

在奈米科技尚未發展以前，金被應用在鑲填牙齒的材料上，後來又被研究出金具有化學醫療上的用途可以用來處理關節炎，且金具有高傳導性又很穩定，可被應用在電子電路上的材料，雖然比起過往除了裝飾作用外，金似乎有了較為廣泛的用途，但是能被應用的領域還是有限，直到奈米科技的發展後，金奈米顆粒才又引起了高度的重視。

金奈米粒子，又稱做金膠體粒子，Faraday 是早期研究金膠體粒子的製備方法及性質的化學家之一，Faraday 發現金膠體粒子對於溶液中之電解質非常敏感，加入膠體或是某些巨分子可保護金膠體粒子，於適當的條件下將可長期保專，而當時其所製備的金膠體粒子至今還保存於倫敦的皇家學院中，十九世紀初，金膠體粒子被併入其他粒子之學門中，粒子之電性排斥效應 (charge repulsion effect)、成核作用 (nucleation) 以及聚集反應 (condensation) 皆被廣泛地研究，其中在化學合成方面具最顯著之進步。

然而在這麼多的領域中，化學家比較感興趣的是在觸媒方面的應用，雖然早在 1906 年就被證實金奈米顆粒是一個具有催化活性的物質，不過一直到了 1980 年代，日本的 Masatake Haruta 博士才發表了一連串的論文⁴⁰⁻⁴³來證實只要經過一適當的製備方法，就可以展現奈米金顆粒在催化上高效能的活性。

2-2-2 金的物理及化學性質

要完全了解金的催化性質及化學吸附現象必須先知道其表面原子和分子之間的鍵結情形。金的原子序為 79，具有 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ 的電子組態，在週期表上和銀、銅屬於同一族(1B)；介於白金和水銀之間的位置上。在化學性質方面，1B 族元素的第二及第三游離能比鹼金屬元素的第二及第三游離能來得小，所以形成一價以上的氧化態是有可能的，銅可以氧化到三價；銀三價也是已知的氧化態，而金甚至

曾被指出有五價的化合物存在⁴⁴，因為電負度高，金也可以形成陰離子，例如 CsAu，由此看來金並非完全是惰性元性，早期被認為不適合做為催化劑即是因為無法製造出足夠小的金顆粒及找到適合的擔體。

2-2-3 奈米材料之特性

奈米材料具有一般巨觀傳統材料所不具備的特殊物理和化學性質，主要原因是因為奈米材料具有粒徑尺寸小、表面能態高、表面原子所佔比例大等特性而造成，以下將大略介紹奈米材料所具有的表面效應、小尺寸效應、微觀量子穿隧效應與量子侷限效應。

1. 表面效應

物質內部的原子或分子，會受到周圍原子或分子各方向相等的作用力，而處於一平衡狀態。但物質表面由於受到內部原子單方向的靜作用力，而使表面的原子具有更高的能量，此即稱為表面能量。

以奈米粒子為例，球形顆粒的表面積與半徑的平方成正比，體積與半徑的立方成正比，所以比表面積(表面積/體積)與半徑成反比。隨著顆粒變小，比表面積將會顯著增大，說明表面原子所佔的百分比將會顯著增加。

隨著粒徑縮小到奈米尺度，暴露於表面的原子數相對於粒子總原子數的比例大為增加，相較於內部原子，由於表面原子配位數低，化學鍵處於不飽和狀態，表面能量高於內部，而使得奈米粒子的活性大於塊狀材料。

2. 小尺寸效應

由於材料尺寸的變小所引起的宏觀物理性質的變化，稱為小尺寸效應。對於奈米粒子而言，尺寸變小使其比表面積增大，常進而產生以下幾種性質變化：

(1) 特殊光學性質

金屬奈米粒子對光的反射率很低(低於 1%)，大約幾微米的厚度就能完全消失。利用此特性可以作為高效率的光熱、光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉為熱能、電能，也可以應用於紅外線感測元件等。

(2) 特殊熱性質

固態物質在其形態為大尺寸時，熔點是固定的，隨著尺寸的縮小其表面原子愈趨不安定，具有較高的晶格振動幅度，使得粒子的熔點下降，利用此特性，若將奈米粒子摻雜於塊材中將可降低無機材料之燒結溫度。

(3) 特殊磁性質

奈米材料的磁性與塊狀材料有顯著不同，一般常見的磁性物質均屬於多磁區之集合體，磁化率與溫度之關係並不顯著，當縮小至奈米尺寸時，將形成單磁區之磁性物質，磁化率隨溫度降低而下降至零，成為磁絕緣體，且粒徑愈小，磁性降至零之溫度愈高。因奈米磁性物質之間的磁性干擾極弱，故可應用於高儲存密度之磁性薄膜。

(4) 特殊力學性質

陶瓷材料在一般狀況下呈脆性，而奈米級陶瓷材料卻具有良好的韌性。其原因為奈米粒子具有大的界面，而介面的原子排列相當混亂，原子在受外力的條件下很容易遷移，因此表現出較佳的韌性與延展性。

(5) 催化作用

當材料的尺寸縮小至奈米大小時，其表面原子占全體原子的比例增加並具有很大的表面積，使得表面能量占全體總能量的比例大幅增加，其原子排列與一般固體之晶相或非晶相結構不同，含有許多未飽和鍵結，因而增加奈米晶體表面原子之熱與化學不穩定性，使粒米材料具有極高的表面活性，除可進行催化反應，亦可與原本無法混合之金屬或聚合物形成合金。

3. 微觀量子穿隧效應

電子具有粒子性又具有波動性，因此存在穿隧效應。近年來，人們發現一些宏觀物理量，如：微顆粒的磁化強度、量子相關元件中的磁通量等均顯示出穿隧效應，亦指當材料尺寸隨奈米化，大小趨向奈米尺寸，一些材料的奈米粒子而具有貫穿能障的效應，統稱為量子穿隧效應。

4. 量子侷限效應

塊狀材料的能帶可以看成是連續的，而介於原子與塊狀材料之間的奈米材料，其能帶將分裂為分立能階，即能量的量子化。其能階間距會隨著尺寸縮小而增大。當能階間距大於熱能、光子能量、靜電能、磁能、靜磁能或超導態的凝聚能等的平均能階間距時，即會產生異於塊狀材料的特殊性質，稱為量子侷限效應。

2-2-4 奈米材料之製備

奈米材料之製備基本上可分成三種方式：

(1) 氣相凝結法 (gas-condensation method)

氣相凝結是最早用於製作奈米材料的方法，主要分成物理性凝結(physical vapor deposition, PVD)及化學性反應沈積(chemical vapor deposition, CVD)兩大類。

物理性凝結製程為以熱或電子束、電漿、電弧、雷射光束等高密度能量源，將原料於低壓環境中熔融蒸發，使其冷凝於低溫的基材上，若僅以奈米粒子之製作為目的，則此階段之產物即可加以利用，亦可再加一道表面處理步驟，以增加奈米粒子之穩定性。若欲進一步製造奈米結構化塊材，最好能直接於真空系統中進行壓結成形，如此將可避免其因暴露於大氣中而造成污染。

化學性反應沈積法和一般化學氣相沈積薄膜製程雷同，其乃藉由通入反應

性氣體至化學氣相沈積爐中，經過熱源、電漿區或光源等活化區，使氣體進行反應產生欲得之元素或化合物奈米粒子，此外，須將製程參數調整成較易氣相凝核反應之高過飽和度，以利製作奈米粒子，此方法在真空中製備，故其產率常不高。

(2) 機械合金法 (mechanical-alloying method)

機械合金法又稱研磨法，主要是以高能量球磨方式，利用磨球將較粗大之原料粉末施以塑性變形，而至逐漸擊碎，並經由重複地焊合、破裂、再焊合等過程達到次微米大小。故只要球磨之時間夠長，包括純金屬、合金或介金屬，甚至原本不互溶的合金等，皆能以高能球磨之方式獲得奈米尺寸的粒子。

(3) 化學溶液法 (chemical-solution method)

傳統上，濕式化學溶液製程係製備各式微粒之有效方法，其優點在於濕式化學方法能設計分子層次之化學反應，提供不同組成與結構之奈米粒子，因此可合成金屬、陶瓷、高分子以及各種複合粒子。包括沈澱法 (precipitation)、溶膠凝膠法 (sol-gel)、水熱法 (hydrothermal)、噴霧裂解法 (spray pyrolysis) 及電化學法 (electrochemical)。

2-2-5 金奈米粒子之合成

金奈米粒子之合成非常注重環境條件，須保持玻璃器皿之清潔、使用多次去離子水、過濾反應溶液之雜質、快速地添加還原劑和劇烈地攪拌，以避免污染反應而造成粒徑分布之不均、粒子之形狀不一致及聚集現象。其於水相之合成方法，主要使用不同之還原劑於不同條件下控制四氯金酸之還原反應，常用的還原劑有：檸檬酸 (citric acid)、丹寧酸 (tannic acid)、白磷 (white phosphorus)、硫氰化鈉 (sodium thiocyanate)、硼氫化鈉 (sodium borohydride)、抗壞血病酸 (ascorbic acid)、酒精 (alcohol) 等。

金奈米粒子之粒徑主要取決於反應最初所形成金二十面體 (icosahedral nuclei)

之晶種數目，即所謂成核反應，由於強還原劑一開始即用掉大部分金三價離子並產生大量之晶種，限制後續之粒子成長，故可得到較小粒徑之粒子。除了還原劑之強弱外，金奈米粒子粒徑之大小仍受到許多其他的因素控制，以縮小粒徑為例，有以下幾種方法：增加還原劑的用量、減少反應體積、增加攪拌劇烈程度、提高反應溫度等。

金粒子之組成，其核心由金所構成，外圍由 AuCl_2^- 離子包圍而帶負電，使得粒子藉由此負電排斥力而分散於溶液中。當溶液中之電解質增加時，於金粒子外之電雙層結構將被壓縮，使得粒子間之靜電排斥力減少，容易聚集而使溶液變色，然而經表面修飾過之金粒子由於已形成一保護層，故不會受到電解質濃度之影響。



2-3 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料的製備

將金奈米粒子摻雜入中孔洞二氧化鈦材料中的研究已經被廣泛的研究⁴⁵。因在二氧化鈦孔洞材料中摻雜金奈米粒子除了能防止具有高凡得力的金粒米粒子產生團聚的現象、增加其催化特性外，摻雜在二氧化鈦中的金奈米粒子也能有效的防止二氧化鈦材料因光激發反應而生成的電子—電洞對快速的發生再結合而降低二氧化鈦材料的光催化活性⁴⁶⁻⁴⁹。一般而言將奈米金粒子摻雜入二氧化鈦材料的方法有四種，以下將就這四種方法進行介紹：

2-3-1 直接沉積法

此方法為將合成好的金奈米粒子直接沉積於合成好的二氧化鈦基材上。此方法的好處是可以分別在各自的合成過程中調控其材料的特性，如：粒徑大小、形態或者是材料表面上所嫁接的官能基等。Astruc et al.⁵⁰ 等人即發表過利用此法合成出金／二氧化鈦複合物的相關回顧文獻，探討不同金奈米粒子大小的特性與製備方法，以及其所使用的穩定劑有何影響等。

2-3-2 還原沉積法

此方法為將含金離子的金奈米粒子前驅液沉積在二氧化鈦基材上後再進行還原，一般常見的有含浸法(impregnation)、沉積—沉澱法(deposition-precipitation)、光還原法(photoreduction)以及化學還原法(chemical reduction)。

(1) 含浸法 (Impregnation)

此方法是一種較簡單的方法，首先將金的化合物或金的鹽類先溶於溶劑中(如水或酒精)，常用的金化合物為四氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，再將欲沉積的二氧化鈦基材放入此金前驅液，接著將溶劑抽乾，之後再經過還原的步驟，即高溫鍛燒、通入氫氣鍛燒或加入還原劑等，即可得到金／二氧化鈦的複合物。但因為地心引力或二氧化鈦基材本身結構的不規則性，造成金的前驅液

填塞量較不均勻，所以利用此方法合成出來的金奈米粒子大小較不均勻、尺寸分佈較廣。

(2) 沉積－沉澱法 (Deposition-precipitation, DP)

沉積－沉澱法最早是由 Haruta⁴² 博士所建立的，也是至今成功利用濕式化學法合成出具有高度分散性金奈米粒子的學者之一。沉積－沉澱法的製備與含浸法相似，唯一的差別在於此法會在金的前驅液中加入適當的物質，如尿素，以改變溶劑的 pH 值，使金的金屬鹽類【 $\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}$, $n=1\sim3$ 】形成金的氧氧化物【 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 】後再緩慢的沉積在二氧化鈦基材上⁵¹。

利用此法合成出的金奈米粒子可以藉由以下方法調控其大小：(a)調整合成時溶液的 pH 值或金前驅液的起始濃度^{42,52}。(b)改變鍛燒時間或溫度^{51,53}。(c)改變基材浸泡在金前驅液的時間⁵⁴。而特別值得一提的是，經由沉積－沉澱法所合成出的金／二氧化鈦複合物，若在溫度低於 300°C 下鍛燒，其光催化活性會較佳。

(3) 光還原法 (Photo-reduction)

用光還原法做為在二氧化鈦基材上合成金奈米的方法已經被廣泛的研究^{48,55-58}，在光還原法裡，金的陽離子被二氧化鈦因光照而產生的電子所還原，且在過程中，因為氧是良好的電子受體(electron acceptor)所以需去除氧氣並曝入氮氣或氫氣等惰性氣體⁵⁹，以確保所有電子皆用於還原金離子。而利用此方法合成的金奈米粒子也可經由控制 (a)照光的時間長短 (b)溶液的 pH 值的不同，而得到顆粒大小不同的金奈米粒子。

(4) 化學還原法 (chemical reduction)

化學還原法則是先在二氧化鈦表面嫁接適當的官能基後，再進行反應，經由還原劑的作用，而得到鑲在二氧化鈦基材裡的金奈米粒子。檸檬酸鹽類常被用來作為嫁接的官能基⁶⁰。而藉由 (a)材料上檸檬酸鹽類官能化的量 (b)金奈米粒子前驅液的種類以及 (c)二氧化鈦基材浸泡前驅液的時間長短，可以

調控金奈米粒子的大小^{30,61}。

2-3-3 共沉積法

此方法需利用溶膠－凝膠法合成二氧化鈦材料，並在合成的過程裡加入事先合成好之金奈米粒子，製備出金／二氧化鈦複合材料。此方法因考量到金奈米粒子在合成二氧化鈦材料的過程中會先行產生團聚現象的可能性，故較不被廣泛研究。Pradhan 等人⁶²是第一個利用此方法並且不需經過熱處理即可合成出完美結晶相的金／二氧化鈦複合物的團隊。

2-3-4 共生成法

此方法為在合成的過程裡，同時生成二氧化鈦以及金奈米粒子。即是利用具有還原性質的鈦(III)氧化物做為基材，並且在合成的同一時間裡注入金離子前驅液，直接把金離子還原成金奈米粒子。藉由注入金離子前驅液量的不同，可以簡單調控合成出的金／二氧化鈦複合物裡金奈米粒子的大小與含量⁶³。

2-4 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料的應用

2-4-1 光觸媒

光觸媒的反應機制如圖 2-7 所示，半導體材料經照光後會形成電子—電洞對的分離，並經由擴散傳導到材料表面後，分別利用電子的還原能力與電洞的氧化能力，與材料表面的 O_2 或 H_2O 產生氧化還原能力極強的 $O_2^- \cdot$ 及 $OH \cdot$ 等自由基，此自由基即可與有機物質進行反應而將其分解，進而達到殺菌、除臭等功用。

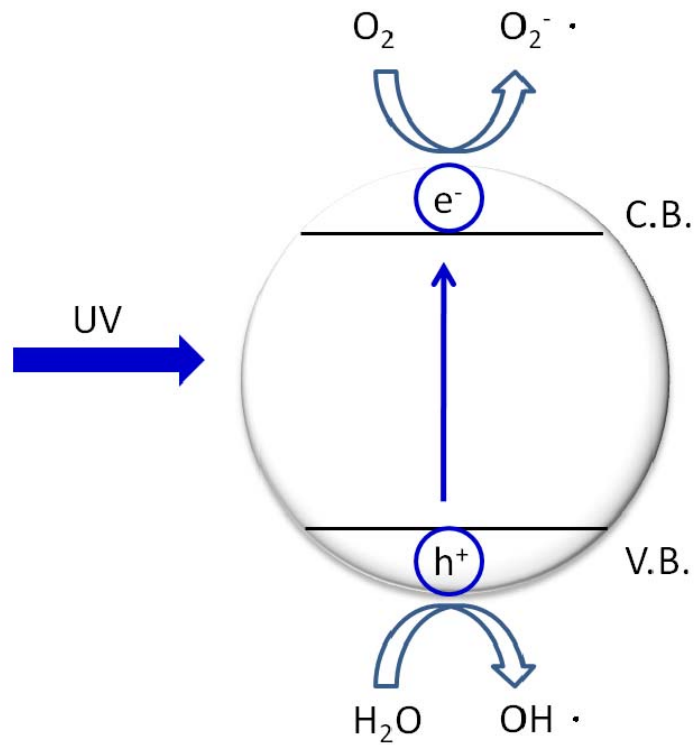


圖 2-7. 光觸媒示意圖。

2-4-2 表面增強式拉曼光譜

拉曼 (Raman) 光譜在光譜技術中具有其重要的角色，利用分子特定的振動頻率，可以確認分子的種類、結構與異構物等細微部份的不同，當以一高能量的雷射激發分子到虛擬態 (virtual states) 時，分子產生的散射一般有三種形式，分為 Rayleigh 散射、Brillouin 散射與 Raman 散射。其中 Raman 散射又可分為 Stokes 和 anti-Stokes 兩種途徑，其能量關係如圖 2-8 所示，由簡單的能階示意圖便可了解，利用拉曼散射的效應，可以測得分子的振動能階光譜，但拉曼散射的強度一般而言只有入射光的 0.001%，由於散射訊號微弱，也使得偵測分子的拉曼振動提高了困難度。

當分子吸附在貴重金屬的粗糙表面時，分子的拉曼散射訊號會有急遽上升的形象，一般而言，約可增強一百萬 (10^6) 倍，此形象就是所謂的表面增強拉曼散射效應 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)，此形象最早是由 Fleischmann 意外中發現，在陸續的研究中發現，包括 Cu、Ag、Au、Li、Na、K、In、Pt、Rh 等貴重金屬均可作為表面增強拉曼散射訊號的基材，目前一般認為造成表面增強拉曼散射效應的主要原因為電磁場增強效應與化學增強效應。

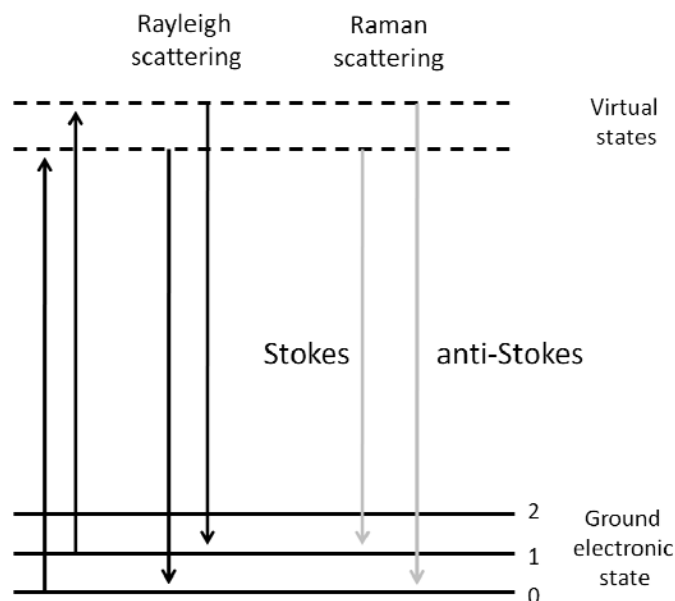


圖 2-8. 能階示意圖。

第三章 研究動機與目的

近幾年來，過鍍金屬半導體材料在科技的進步以及改善人類生活品質與行為模式上，扮演著極為重要的角色，其中又以二氧化鈦材料最為被廣泛使用。

常見的相關應用是將二氧化鈦做為擔體吸附染料，做為染料敏化太陽能電池的吸光層，或是利用二氧化鈦塗佈於玻璃表層做為光觸媒，進行自主清潔或殺菌等功用，但由於一般常見的市售二氧化鈦材料僅於紫外光波段才有較佳的吸光表現加上比表面積較低等因素，使得二氧化鈦在光學、電學以及催化反應的發展上仍受到許多限制。

是故，此研究將著重於合成具有較高比表面積的中孔洞二氧化鈦材料（包含奈米粒子與薄膜），達到擁有高的比表面積的目的，並且提供較多的空間進行反應以及吸附更多的反應物。除此之外，並在這類中孔洞二氧化鈦材料中摻雜金奈米粒子，形成金奈米粒子與中孔洞二氧化鈦的複合材料，以改變二氧化鈦在光學上的特性，使此複合材料能更廣泛的被應用在各種領域裡。

以下將就合成不同類型的中孔洞二氧化鈦材料，以及製備金奈米粒子與中孔洞二氧化鈦複合材料時，利用不同還原方法還原金奈米粒子後，對金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦材料上成長的影響進行研究與探討。

第四章 實驗方法

4-1 化學藥品

表 4-1. 實驗所需之化學藥品：

Chemicals	Molecular weight	Abbreviation	Provider
Borane dimethylamine complex, 97%	58.92	DMAB	Aldrich
Dichloromethane(ACS)	84.93		Mallinckrodt Chemicals
Ethanol absolute	46.07	EtOH	Aldrich
Gold(III) Chloride Hydrate	339.79		Aldrich
Hydrochloride Acid, 36.5-38%	36.46		J.T.Baker
Pluronic P123	5800	P123	Aldrich
Sodium borohydride, powder	37.83	SBH	Aldrich
Sodium Hydroxide Pellets	40		J.T.Baker
Titanium(IV) isopropoxide	284.26	TTIP	Aldrich
Urea , 98+%	60.06		Alfa

4-2 合成方法

4-2-1 實驗流程

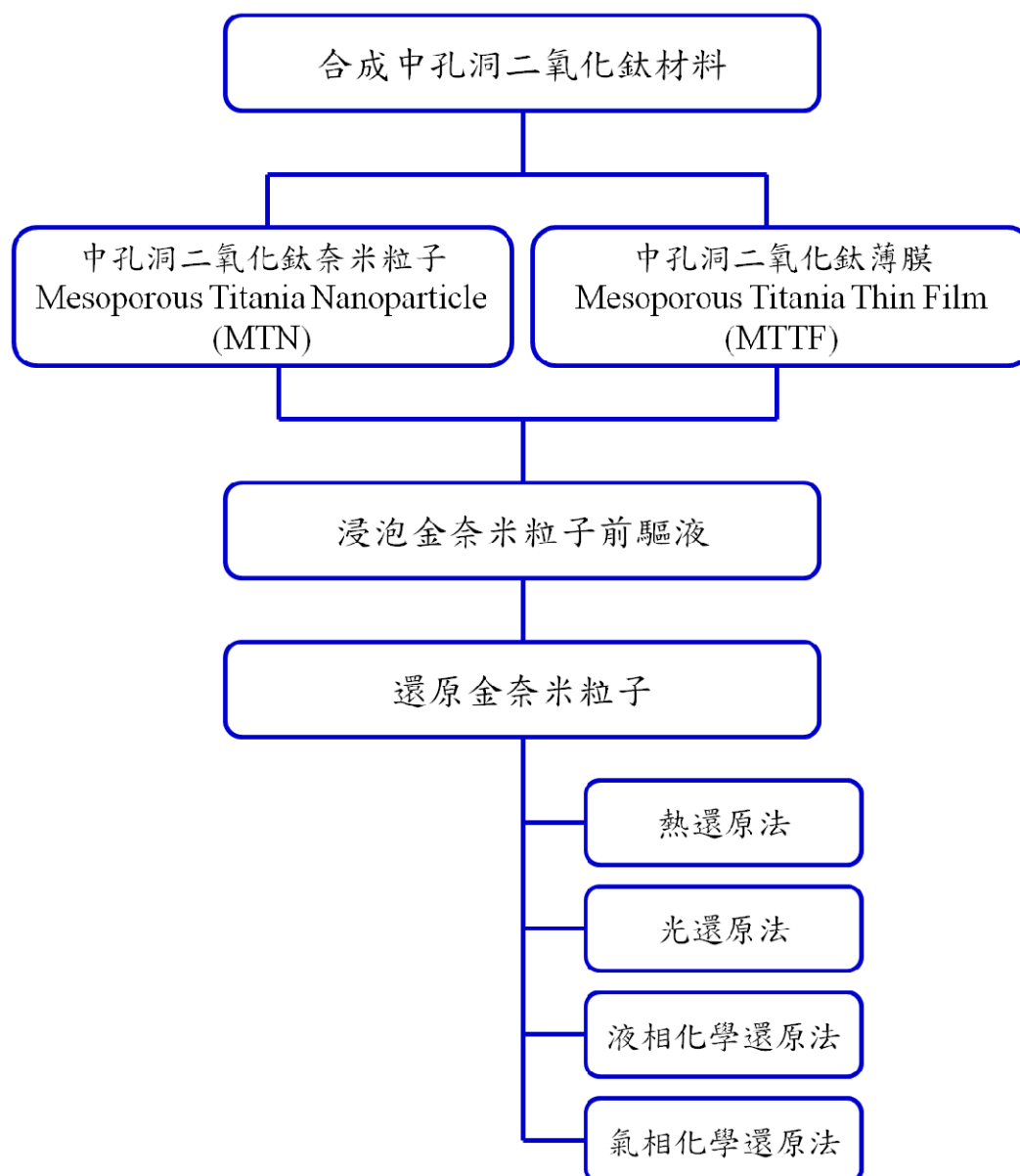


圖 4-1. 實驗流程示意圖。

4-2-2 中孔洞二氧化鈦奈米粒子的製備方法

1. 取 2.2 毫升的 TTIP 緩慢滴入 100 毫升攪拌中的乙醇中。
2. 攪拌十分鐘後，於室溫下靜置 12 個小時。
3. 靜置後，以離心方式取出下層白色沉澱物後乾燥處理，即可得無晶相的二氧化鈦奈米粒子。
4. 將無晶相的二氧化鈦奈米粒子放入水熱反應器中，於 180°C 下反應 12 個小時後，以離心方式取出下層白色沉澱物後乾燥處理，即可得銳鈦礦晶相的二氧化鈦奈米粒子。

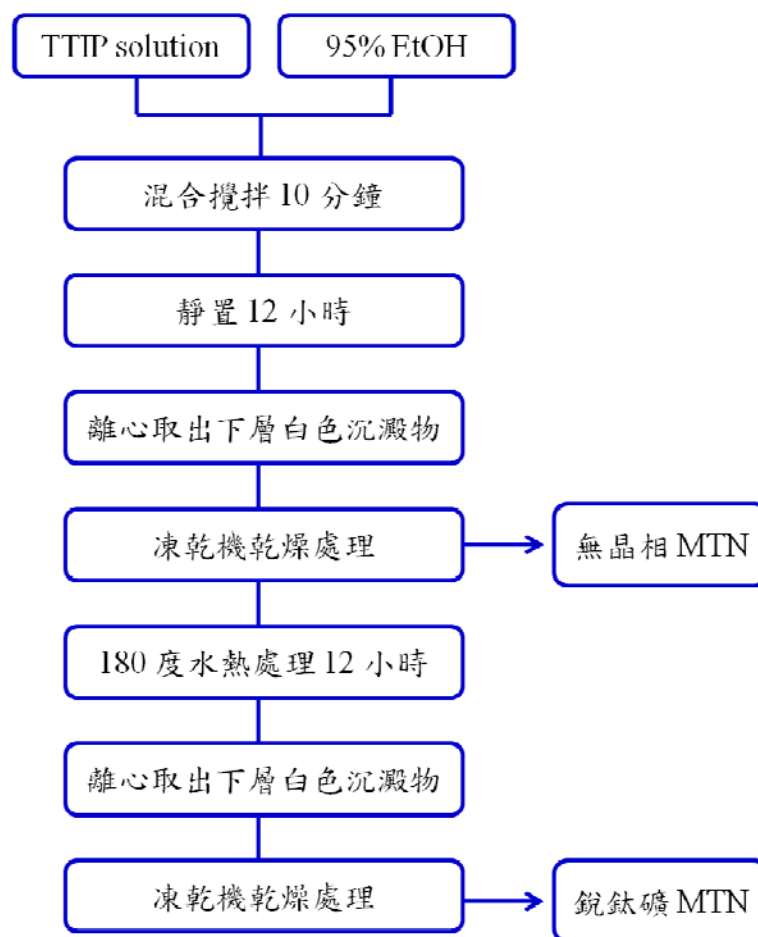


圖 4-2. 中孔洞二氧化鈦奈米粒子合成方法流程圖。

4-2-3 中孔洞二氧化鈦薄膜的製備方法

1. 取 0.2 公克的 P123 與 3 公克的乙醇混合攪拌 15 分鐘，即得 A 溶液。
2. 取 1.05 公克的 TTIP 加入 0.63 毫升的濃鹽酸混合攪拌 10 分鐘，即得 B 溶液。
3. 將 B 溶液緩慢滴入 A 溶液中後，混合攪拌 15 分鐘，即可得製備中孔洞二氧化鈦薄膜之前驅液。
4. 利用旋轉塗佈法將薄膜前驅液均勻塗佈在處理過之矽基板上。
5. 將塗佈後的基板置於零下 20 °C 熟化處理 24 小時。
6. 熟化完成後的基板經燒結處理後，即可得到中孔洞二氧化鈦薄膜。

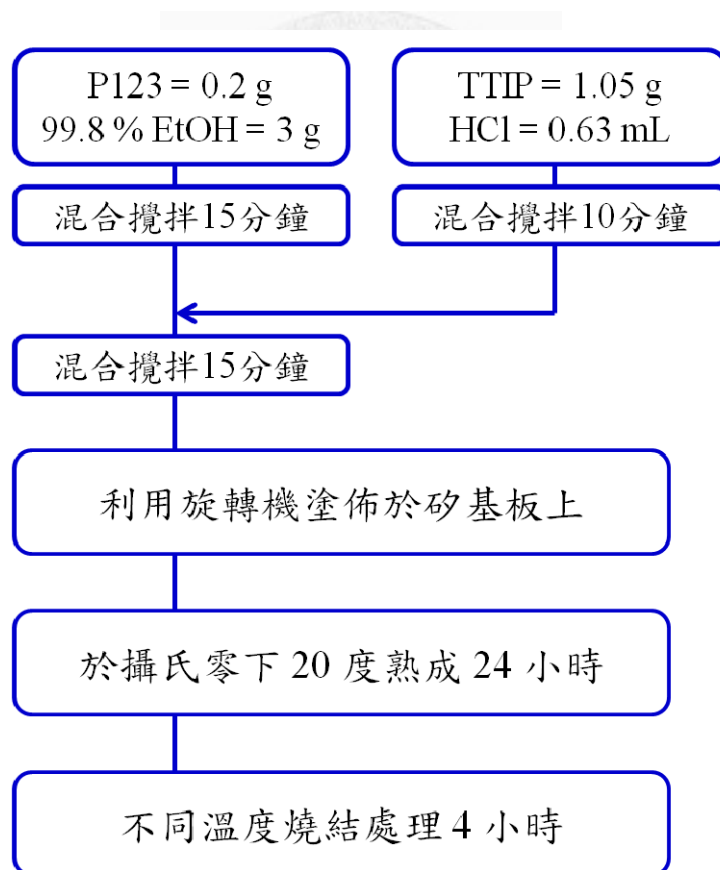


圖 4-3. 中孔洞二氧化鈦薄膜合成方法流程圖。

4-2-4 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料的製備方法

1. 取 5 毫升 5×10^{-3} M 的四氯金酸水溶液與 5 毫升 5×10^{-1} M 的尿素水溶液均勻混合，配成金奈米粒子前驅液。
2. 將合成好之中孔洞二氧化鈦材料浸泡在金奈米粒子前驅液中，於 80°C 下反應 2.5 個小時。
3. 反應完後，利用去離子水與二氯甲烷清洗三至五次。
4. 將清洗完之材料進行金的還原反應，還原方法如下所述：
 - i. 熱還原法：將浸泡完全奈米粒子前驅液之材料放入高溫爐中，溫度分別設定在 300°C 與 500°C 下進行燒結 1 小時，還原出金奈米粒子。
 - ii. 光還原法：將浸泡完全奈米粒子前驅液之材料利用紫外光光罩照射 5 分鐘後，還原出金奈米粒子。
 - iii. 液相化學還原法：將浸泡完全奈米粒子前驅液之材料浸入 1 wt% 的 SBH 水溶液中浸泡 10 分鐘，還原出金奈米粒子。
 - iv. 氣相化學還原法：將浸泡完全奈米粒子前驅液之材料放入 100 毫升的雙頸瓶中並與 20 毫升裝有固態還原劑 DMAB 的密封血清瓶相連接。再將雙頸瓶抽至低真空後，開始將 20 毫升內之固態 DMAB 加熱至 60°C 使 DMAB 汽化，再通入雙頸瓶中反應 1 小時，還原出金奈米粒子。

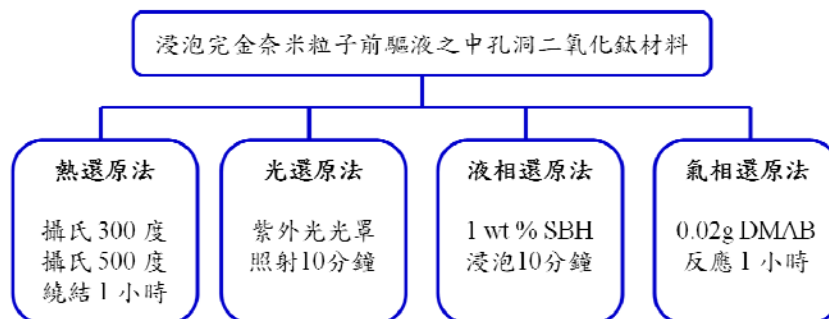


圖 4-4. 金奈米粒子還原法示意圖。

4-2-5 金奈米粒子前驅液與中孔洞二氧化鈦材料的吸附方式

金奈米粒子前驅液與中孔洞二氧化鈦材料吸附的方式主要分為正負電靜電吸引力與化學鍵結兩種方式。

1. 正負電靜電吸引力主要為利用二氧化鈦材料在酸鹼值低於 6.6 的環境中會帶正電的特性，吸引帶負電的 AuCl_4^- ，使其吸附在二氧化鈦材料的表面，如圖 4-5 所示。
2. 化學鍵結的方式主要如圖 4-6 所示，利用尿素水溶液在適當的溫度下會緩慢釋放出氫氧根離子的特性，使金奈米粒子前驅液中的 AuCl_4^- 離子與氫氧根離子反應，形成 $\text{AuCl}_x(\text{OH})_y^{(x+y-3)-}$ 離子，而 $\text{AuCl}_x(\text{OH})_y^{(x+y-3)-}$ 離子會與二氧化鈦表面之氫氧基結合，形成 TiOAuCl_2 的鍵結，而使其吸附在二氧化鈦材料的表面。

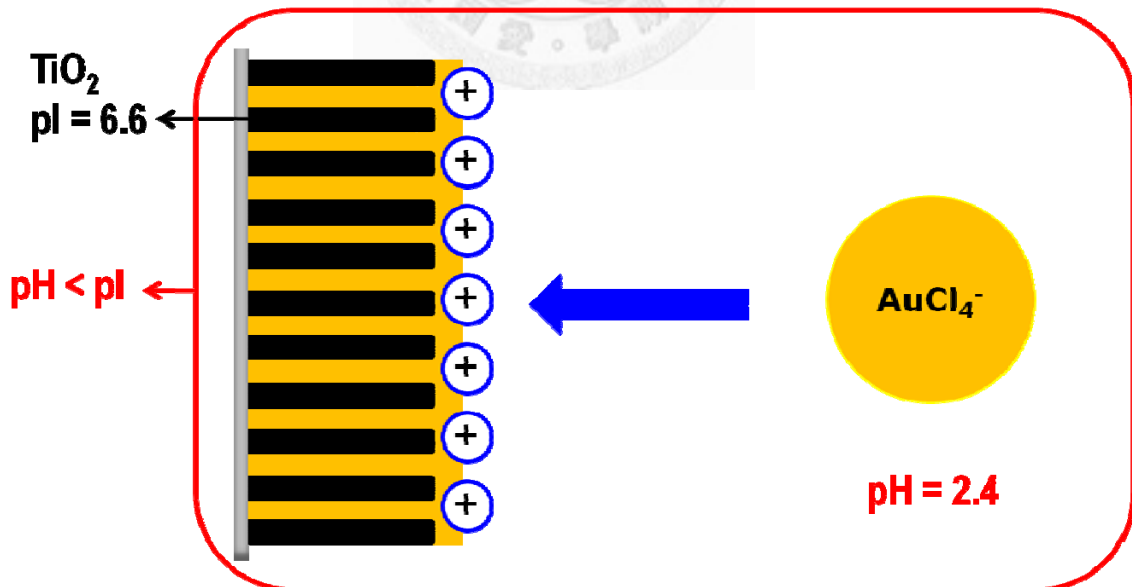


圖 4-5. 正負電靜電吸引力示意圖。

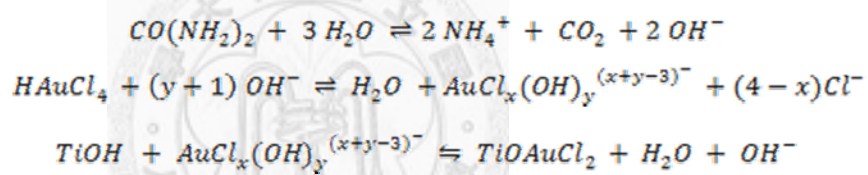
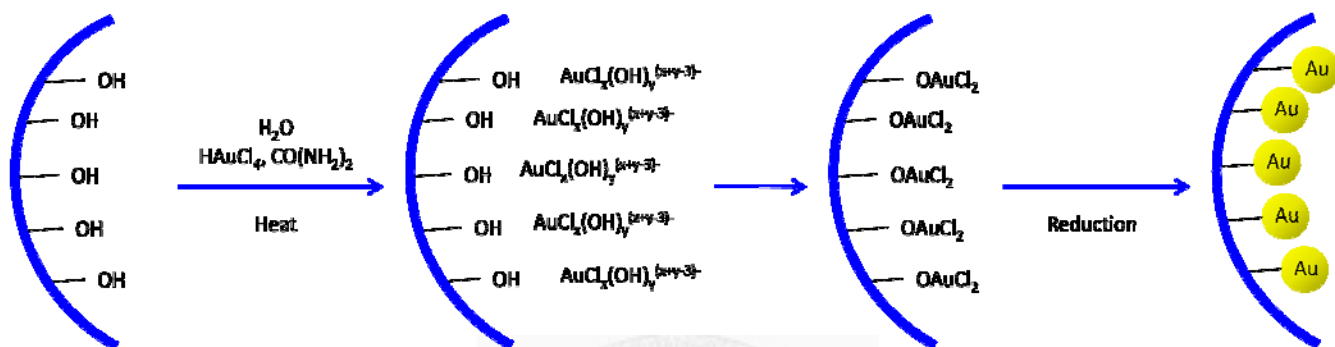


圖 4-6. 化學鍵結示意圖。

4-3 儀器檢定

4-3-1 紫外線／可見光光譜分析儀

以 JASCO V-670 光譜儀測量各種金奈米粒子與中孔洞二氧化鈦複合材料的吸收光譜。測量時樣品放置在塗黑的自製凹槽中，並以硫酸鋇做基準，加裝積分球後，測量樣品的吸收光譜。

4-3-2 比表面積分析儀

以 Micromeritics, ASAP2010 比表面積分析儀測量粉末狀的樣品。待測樣品須先經過 4-6 小時的除水預處理後，再裝置於儀器測量槽中，準備進行分析。可用以獲得氮氣等溫吸附-脫附曲線圖、BET (Brunaure-Emmett-Teller) 比表面積值及材料孔洞大小等資訊。

4-3-3 X 光繞射儀

以 Rigaku, UltimaIV 進行 X 光繞射分析，測量時若樣品為粉末狀，則將樣品壓平於樣品槽內；若樣品為薄膜狀，則直接放於樣品槽的凹槽內，將樣品槽固定在儀器上後，以連續掃描方式完成光譜掃描。XRD 光繞射儀之工作電壓為 40kV，電流為 40mA，用於判別中孔洞材料之孔洞排列方式與材料之晶體特性峰。

4-3-4 掃描式電子顯微鏡

以 NovaTM NanoSEM 230 進行分析，待測的樣品若為粉末狀，則直接利用碳膠帶沾黏後貼於分析載台上；若樣品為薄膜狀，則將樣品切割成適當大小後，再利用碳膠帶貼於分析載台上後即可進行觀測，用以觀測材料之微結構。

4-3-5 穿透式電子顯微鏡

待測樣品經過前處理後，滴於鍍有碳膜的銅網上，靜置乾燥後便能進行觀測。用以觀測奈米顆大小及在中孔洞材料上的實際情形，並能觀察孔洞之細微結構、形狀及大小等。

4-3-6 能量分散光譜儀

利用加裝在 TEM、SEM 上的 EDX 做分析，當樣品受到電子束撞擊後會產生特定波長的 X 光，利用所產生的 X 光能量大小做比對，可以得知樣品所含的元素與含量，做定性及半定量之分析，



第五章 結果與討論

此章分為二個部份進行探討，第一個部份為不同形態的中孔洞二氧化鈦材料的合成，主要有粒子與薄膜兩種形態。第二個部份為合成金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦的複合材料，使用兩種不同形態的中孔洞材料做為擔體，再利用四種不同還原方法，包含液相還原法、氣相還原法、熱還原法以及光還原法，在其表面及內部結構中合成出粒徑大小不同或形態相異的金奈米粒子。

5-1 中孔洞二氧化鈦材料

5-1-1 中孔洞二氧化鈦奈米粒子 (Mesoporous Titania Nanoparticles, MTNs)

此次合成出的中孔洞二氧化鈦奈米粒子(MTNs)主要有水熱處理(hydrothermal)前與具水熱處理後的兩種樣品，其最大的差別在於二氧化鈦晶相的轉換以及奈米粒子表面形態的改變。

由表 5-1 可以知道，MTNs 經水熱處理過後，BET 比表面積值下降而孔徑大小上升，如圖 5-1 的表面掃描電子顯微鏡(SEM)影像所示，水熱處理前的 MTNs 其表面較為平滑，而水熱處理後 MTNs 表面則變得較為粗糙。圖 5-2(a)為水熱處理前 MTNs 的孔洞分佈曲線圖，因為水熱處理前 MTNs 的表面較為平滑，故無明顯的孔洞分佈，而圖 5-2(b)則為水熱處理後 MTNs 的孔洞分佈曲線圖，可以看到水熱處理後的 MTNs 其孔洞分佈大約是在 10 nm 左右。

圖 5-3(a)為水熱處理前 MTNs 的等溫吸脫附曲線圖，由圖中吸、脫附曲線圖幾乎重疊的結果來看，可以得知水熱處理前的 MTNs 其表面幾乎沒有孔洞可言，且其比表面積值主要是由 MTNs 粒子與粒子間堆疊所產生的空隙所產生，故無遲滯現象產生；圖 5-3(b)為水熱處理後 MTNs 的等溫吸脫附曲線圖，如圖中所示，其吸、脫附曲線圖不會重疊，並在圖中相對壓力高地方有空腔產生，這表示有遲滯現象的發生，代表材料的表面及內部有瓶頸或不規則的孔洞存在，此結果可由 SEM 影

像得到印證。圖 5-4 為 MTNs 水熱處理前後的 XRD 分析圖，由圖中可以得知水熱處理前的 MTNs 不具有晶相，而水熱處理後的 MTNs 則具有高度的銳鈦礦晶相。

MTNs	水熱處理前	水熱處理後
BET surface area (m ² /g)	236.3	124.2
Pore diameter (nm)	2.8	11.0

表 5-1. 水熱處理前與水熱處理後，MTNs 的比表面積值與孔徑大小



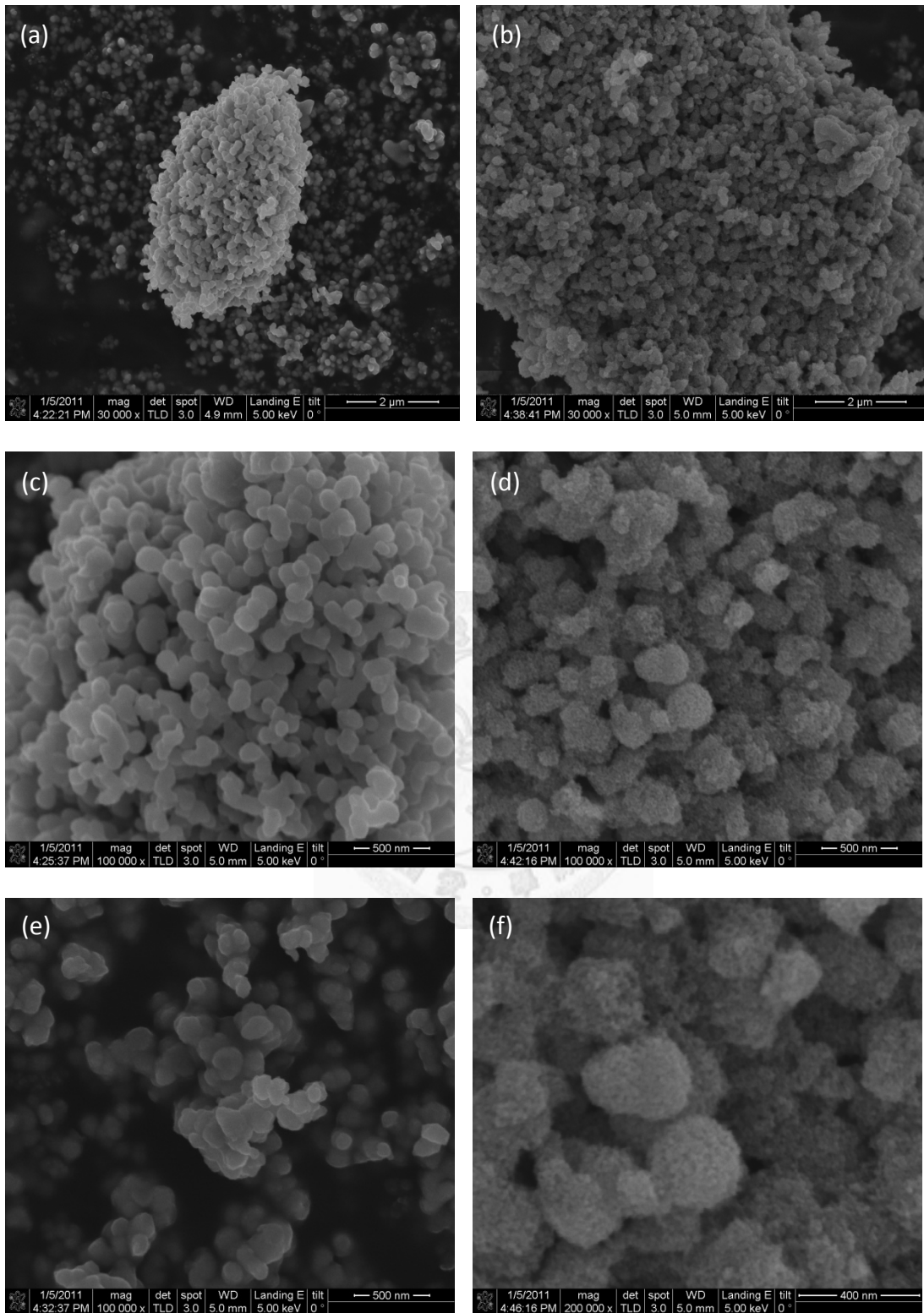
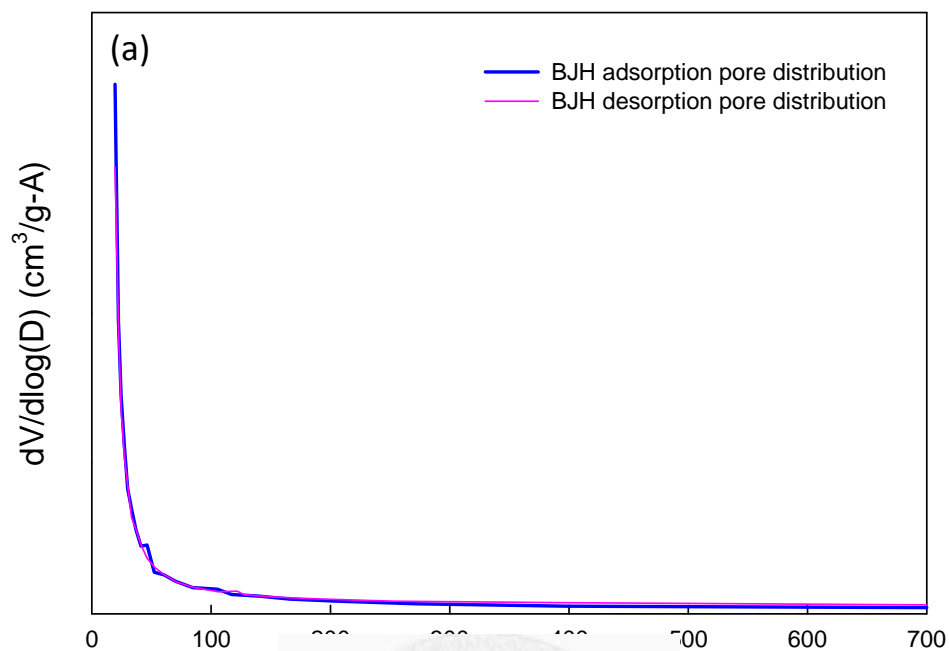


圖 5-1. 水熱處理前後 MTNs SEM 影像

(a), (c), and (e) 水熱處理前的 MTNs。 (b), (d), and (f) 水熱處理後的 MTNs。

Before hydrothermal



After hydrothermal

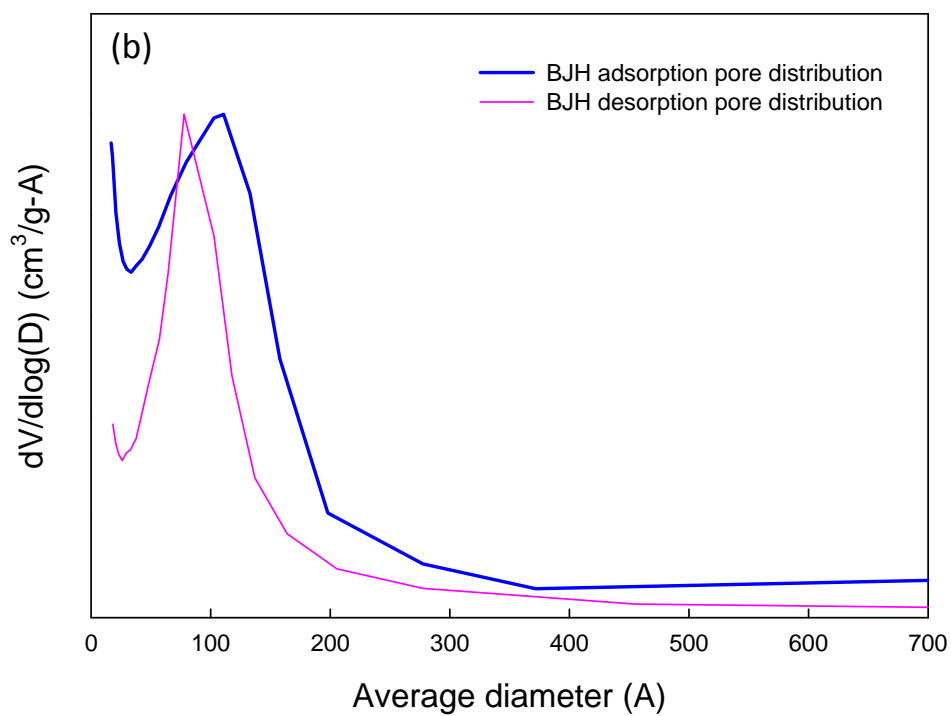
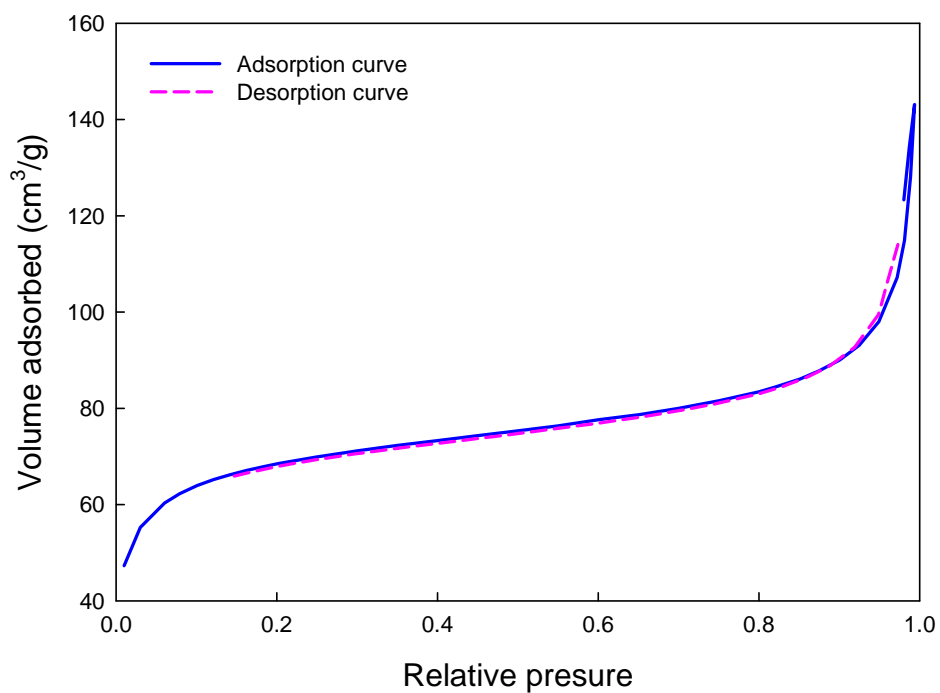


圖 5-2. BJH 吸脫附孔洞分佈曲線圖

(a)MTNs 水熱處理前。 (b)MTNs 水熱處理後。

(a) **Adsorption-desorption curve before hydrothermal**



(b) **Adsorption-desorption curve after hydrothermal**

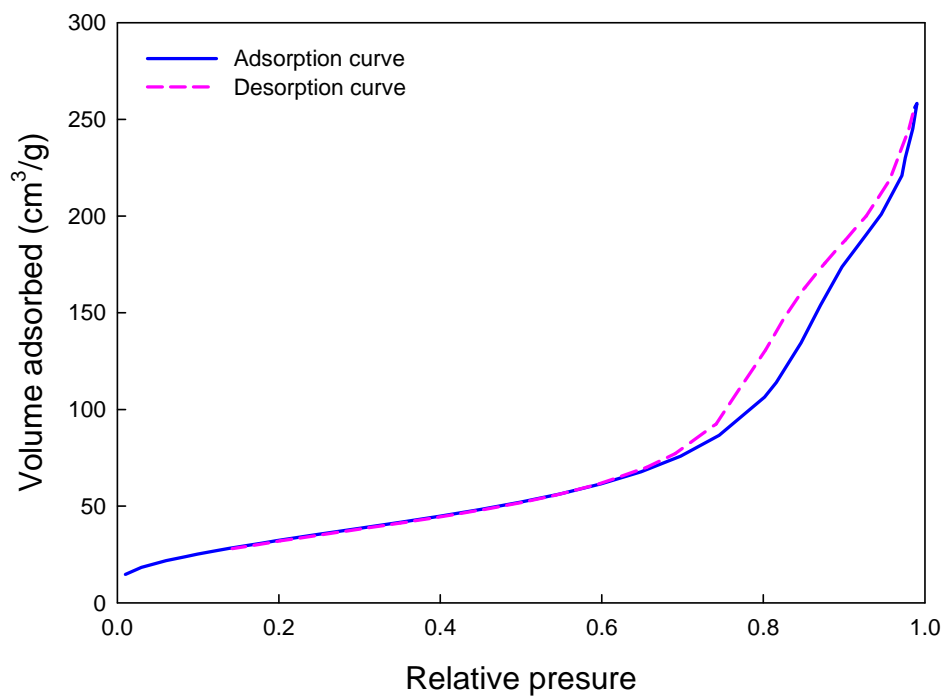


圖 5-3. 等溫吸脫附曲線圖。(a)MTNs 水熱處理前 (b)MTNs 水熱處理後。

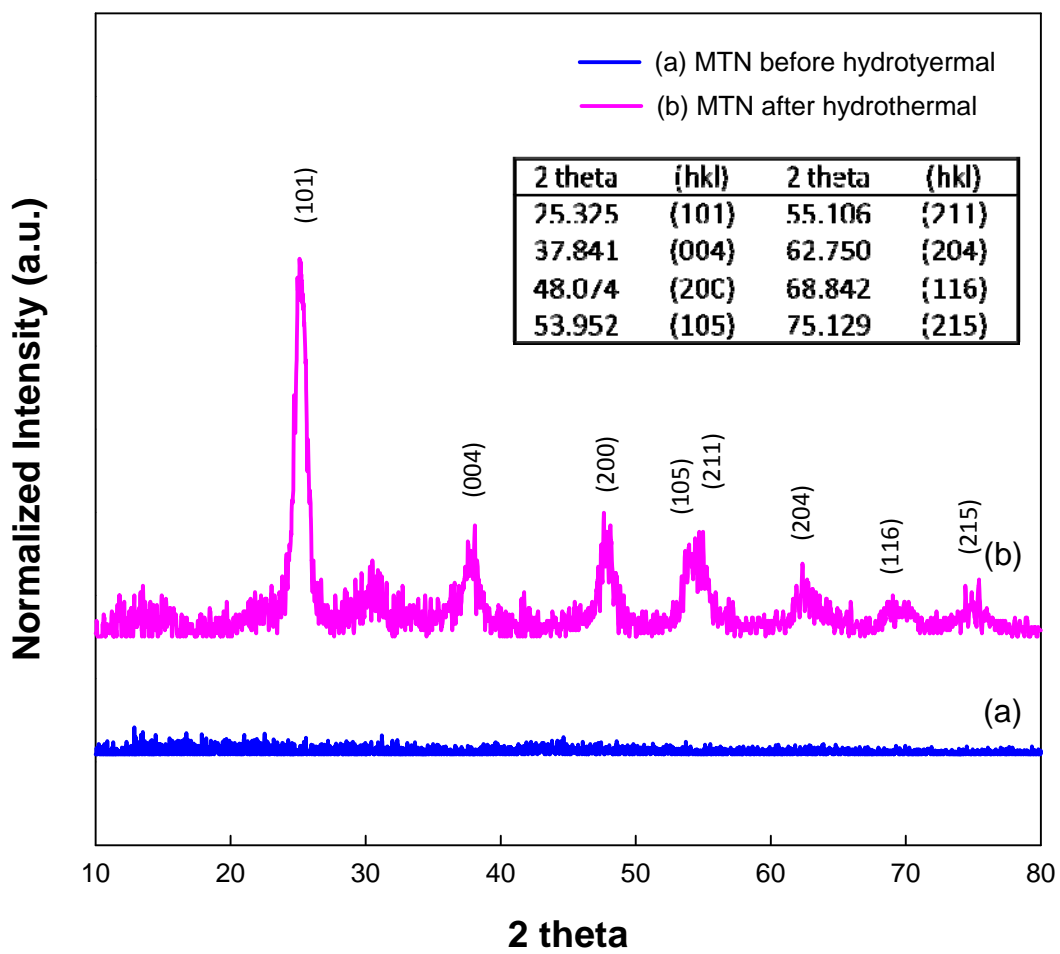


圖 5-4. XRD 分析圖。(a) MTNs 水熱處理前 (b) MTNs 水熱處理後。

5-1-2 中孔洞二氧化鈦薄膜 (Mesoporous Titania Thin Film, MTTF)

在中孔洞二氧化鈦薄膜(MTTF)的製備裡，我們合成出兩種不同結構的薄膜，圖 5-5(a)與(c)為 3D-hexagonal 結構 MTTF 的 SEM 上視圖影像，主要是由中空的孔洞形成六角形蜂窩狀的孔洞結構，圖 5-5(e)則為其橫截面圖，從圖中可看出其截面也為蜂窩狀的孔洞結構，且孔洞與孔洞之間具有互相連通的特性，其膜厚約為 200 nm 左右，圖 5-6 為其示意圖。

圖 5-5(b)與(d)為 pillared 結構 MTTF 的 SEM 上視圖影像，主要是由實心的二氧化鈦奈米柱形成六角形蜂窩狀的結構，每根二氧化鈦奈米柱的直徑約為 10 nm，而此薄膜的孔洞來自於柱與柱之間的空隙，其間距約為 10 nm 左右，圖 5-5(f)則為三層 pillared 結構 MTTF 的橫截面圖，由截面圖中可以清楚看見二氧化鈦奈米柱的影像，而每一層 pillared 結構 MTTF 的厚度約為 200 nm 左右，圖 5-7 為其示意圖。



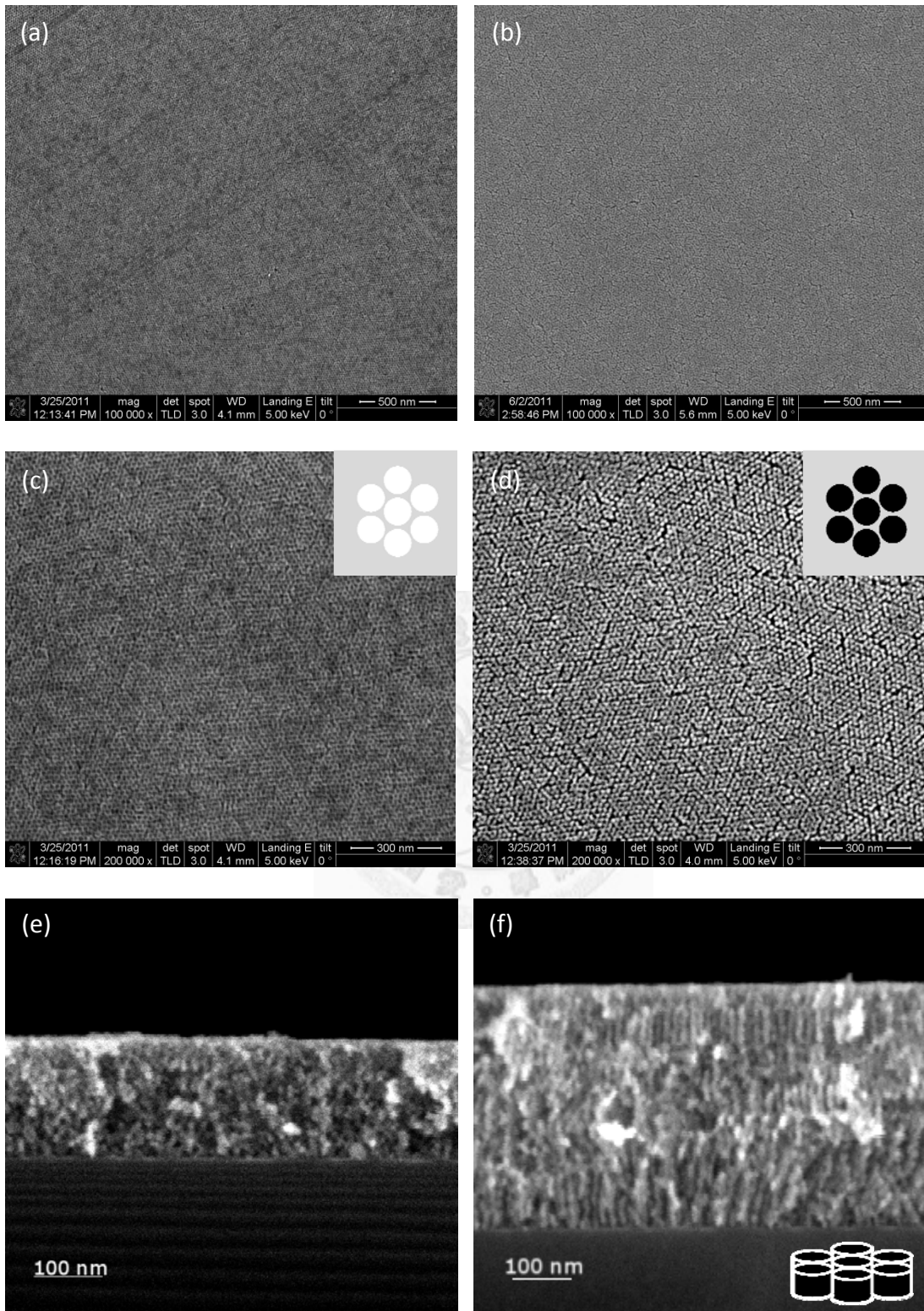


圖 5-5. 不同結構 MTFF 的 SEM 影像圖。

3D-hexagonal 結構 MTFF 的上視圖(a), (c)與橫截面圖(e)。

Pillared 結構 MTFF 的上視圖(b), (d)與橫截面圖(f)。

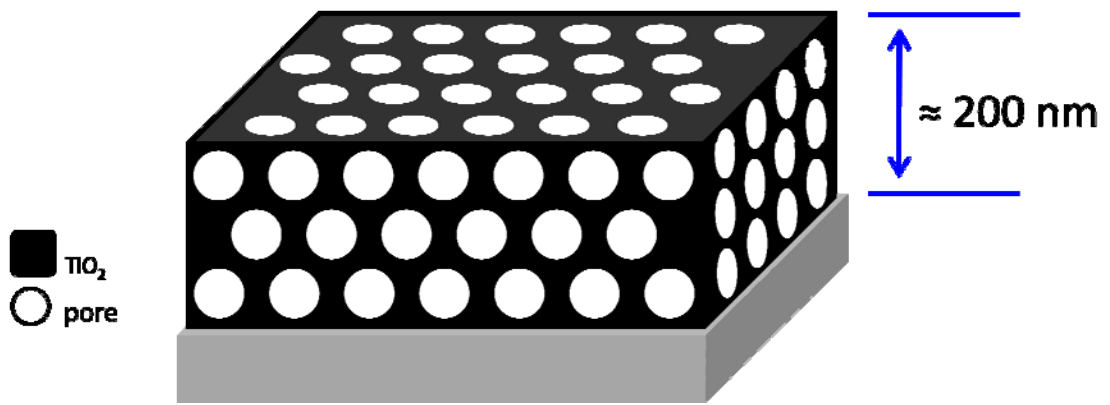


圖 5-6. 3D-hexagonal 結構 MTTF 示意圖。

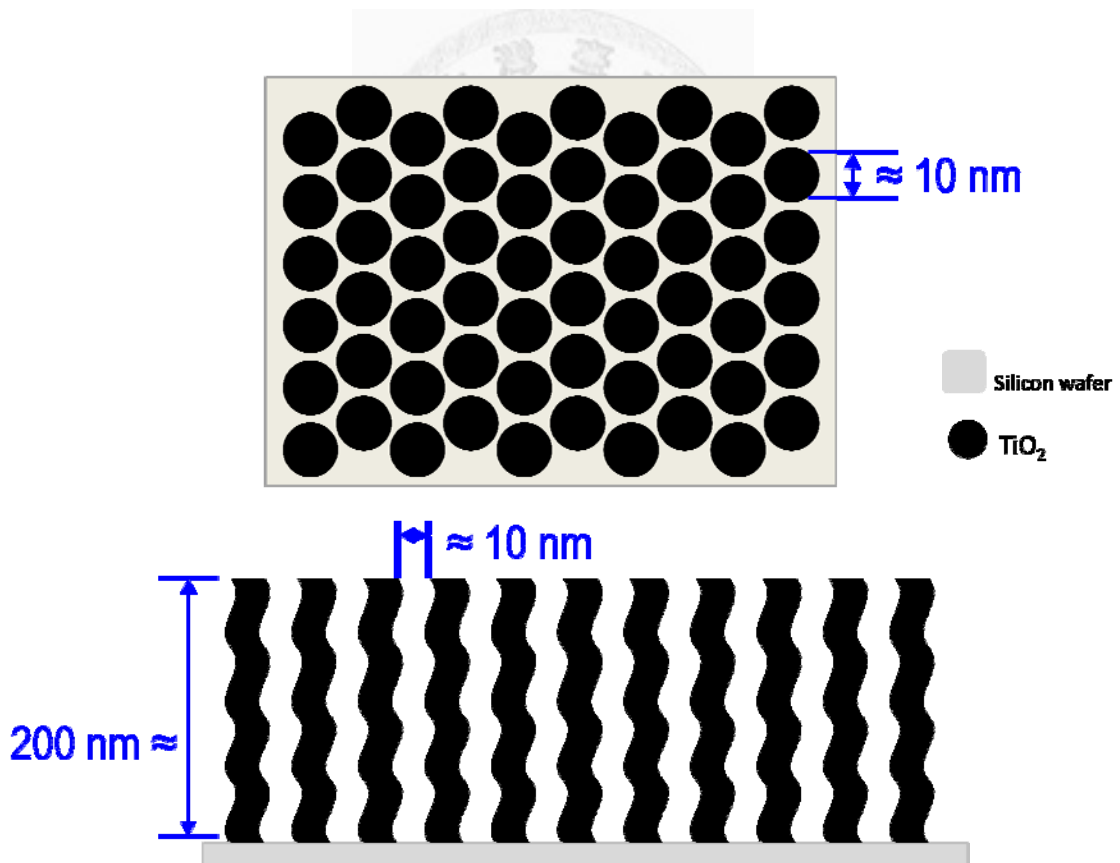


圖 5-7. Pillared 結構 MTTF 示意圖。

5-2 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料

Zanella^{64,65} 與 Cui⁶⁶ 等人曾提出且驗證利用尿素(Urea)並配合沉積-沉澱法 (deposition-precipitation, DP)，能夠在二氧化鈦材料表面合成出高含量的金奈米粒子。在此研究中，我們也利用此方法將金的前驅液吸附在中孔洞二氧化鈦材料的孔洞裡，期望合成出分散性好且高含金量的不同形態的金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦之複合材料。

本實驗中吸附金奈米粒子前驅液的主要吸附方式如 4-2-5 小節裡所提，是利用正負電靜電吸引力及化學鍵結兩種方式，將金的前驅液吸附在二氧化鈦材料的表面。而如圖 5-8(a)所示，加入尿素的四氯金酸混合水溶液，在 80 °C 下加熱反應，尿素會慢慢釋放出 OH⁻ 離子，使溶液由 pH=2 左右的酸性慢慢趨向 pH=7 的中性，並如圖 5-8(d)所示，在 80 °C 下加熱反應 3 個小時後會開始有大量的沉澱物 Au(OH)₃ 產生，而此沉澱物極易還原成金屬金，故為了避免清洗不易或是在離心收集樣品時，也同時將此 Au(OH)₃ 沉澱物一併蒐集下來而影響整體實驗的金含量或是金奈米粒子的成長，於是我們將浸泡金離子前驅液的反應時間固定在 2.5 個小時，使溶液 pH 值約與材料 pI 值相同，除了停止靜電吸引力的作用外，並可防止大量的沉澱物產生，進而影響實驗結果。

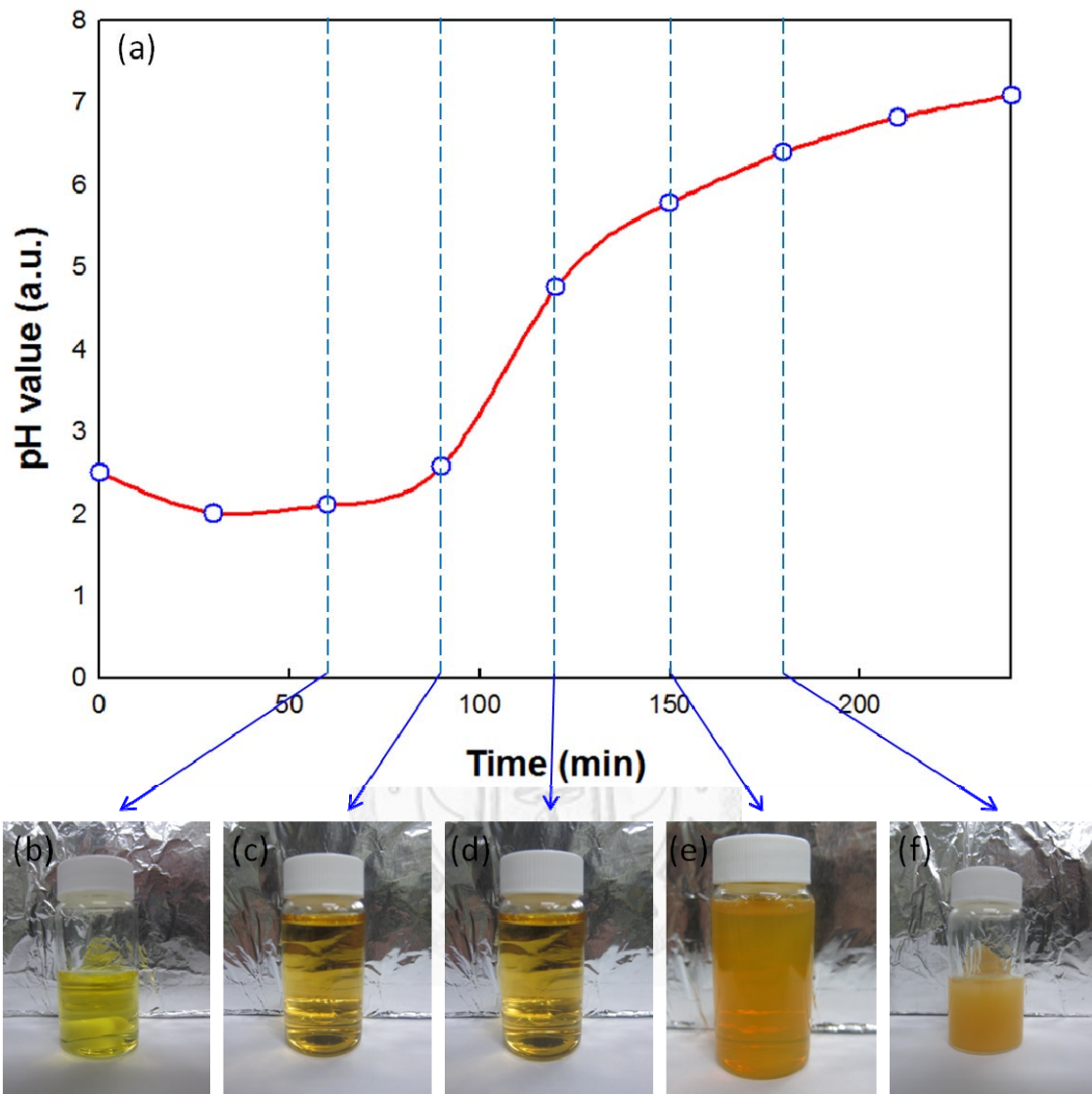


圖 5-8. (a) Urea / AuCl₄ 混合水溶液 80 °C 下加熱反應 pH 值隨時間變化曲線圖。
 (b) 反應 1 小時 (c) 反應 1.5 小時 (d) 反應 2 小時 (e) 反應 2.5 小時 (f) 反應 3 小時。

5-2-1 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦奈米粒子之複合物 (Au@MTNs)

在這部份的實驗裡，我們使用比表面積值較大且材料表面 OH 基含量較高的未水熱前不具晶相的 MTNs 做為擔體，合成出金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦奈米粒子複合物(Au@MTNs)。

圖 5-9 為利用各種方法做還原後 Au@MTNs 的影象，粗略用肉眼來判斷，僅有利用熱還原法以及液相還原法兩種方式所還原出的 Au@MTNs 在顏色上與還原前的 MTNs 有較大的差異，而經由 UV-VIS 光譜分析後，如圖 5-10 所示，利用光還原(UV)以及氣相還原(DMAB)法所合成的 Au@MTNs 與未還原(Non-reduced)的 MTNs 具有相同的吸光光譜圖，而利用液相還原(SBH)法合成的 Au@MTNs 雖比未還原前的 MTNs 在可見光光波段裡具有稍高的吸收值，但其差異並不明顯，這代表了利用此三種方法進行還原時，金奈米粒子未被還原出來或是還原出來的量極少，其主要的原因如圖 5-11 所示，因為吸附在 MTNs 最表層的金奈米粒子前驅液在清洗的過程中被洗去，含金離子的金離子複合物被包覆在 MTNs 的較裏層，而在利用光進行還原反應時，因為 MTNs 不具有良好的光穿透度，所以光線無法穿透至包含金離子複合物的 MTNs 裏層，故無法順利還原出金奈米粒子；同理，利用 DMAB 的蒸氣進行氣相還原以及 SBH 進行液相還原反應時，因為蒸氣與溶液無法順利擴散至 MTNs 的裏層，所以也無法將金奈米粒子還原出來。而圖 5-10 中，利用熱還原(Thermal)法所合成出來的 Au@MTNs 複合材料的 UV-VIS 吸光光譜圖與未還原的 MTNs 比較之後，可以發現利用熱還原法進行還原反應會較其他三種還原法能夠還原出金奈米粒子，其吸光光譜圖在可見光波段有明顯的上升，還原出來的粉末呈深紫色，並且在 600 nm 左右出現金奈米粒子的吸光特徵峰，一般而言文獻上記載的金奈米粒子吸光特徵峰約在 550 nm 左右，但會因為金奈米粒子粒徑大小的不同而產生偏移，在這裡則除了粒徑大小的不同外，也因為 TiO₂ 擔體而造成金奈米粒子吸光波段的偏移。

圖 5-12 為利用四種還原法合成出 Au@MTNs 的 SEM 圖，由圖中皆無法在 Au@MTNs 的表面看到明顯的顆粒狀起伏，Au@MTNs 的表面皆很平滑，這表示金奈米粒子並沒有在 MTNs 的表面被還原出來，但由圖 5-13 熱還原法合成 Au@MTNs 的 TEM 圖可以看出金奈米粒子的存在，這表示金奈米粒子的確有被還原出來，但因為被包覆在 MTNs 內部，所以無法在 Au@MTNs 的 SEM 圖中明顯看到金奈米粒子在 MTNs 的表面出現，利用熱還原法合成出的 Au@MTNs 其金奈米粒子粒徑分佈如圖 5-14 所示，其粒徑大小分佈很廣但分散性佳，平均粒徑大小約為 6.7 nm。



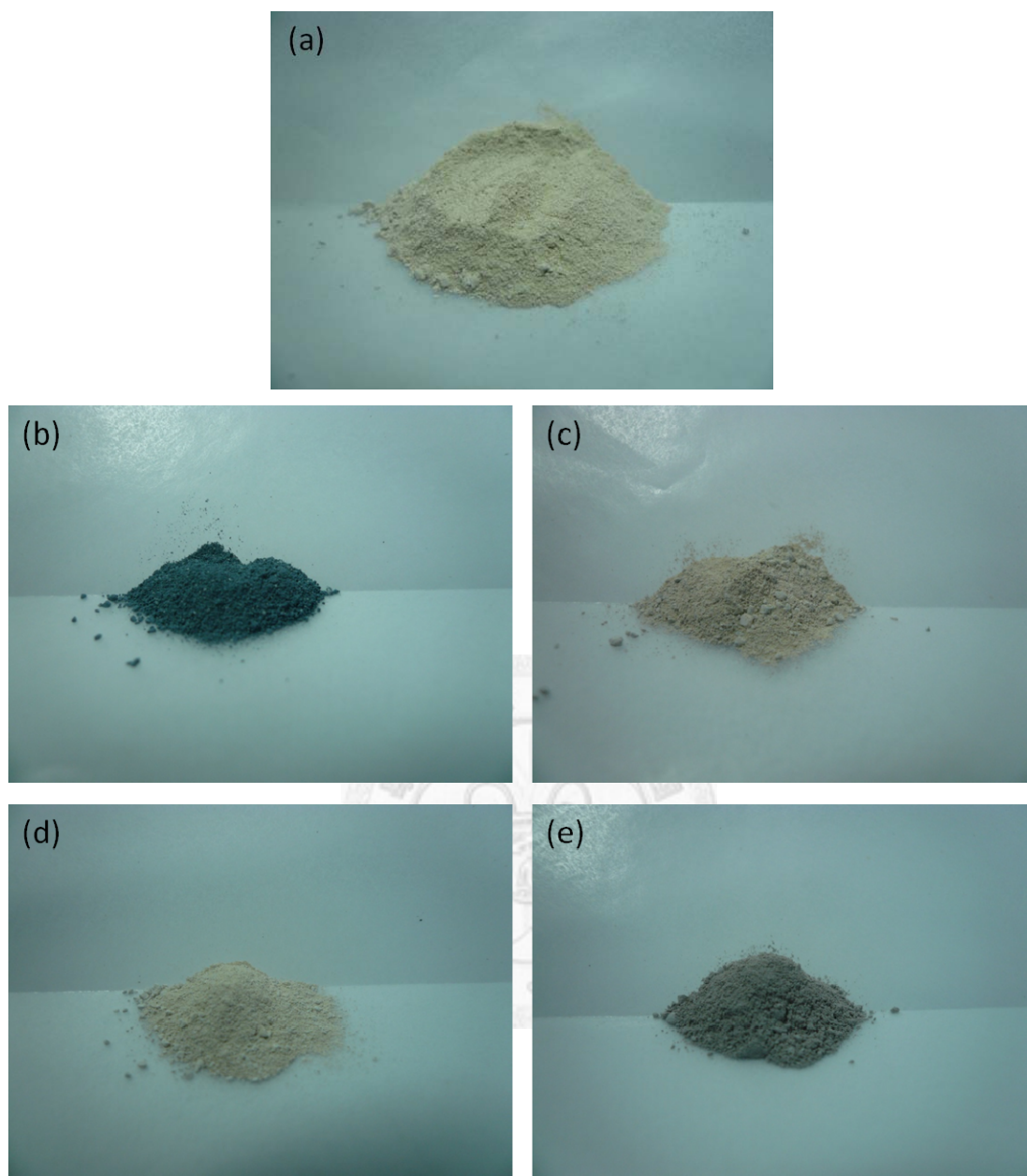


圖 5-9. Au@MTNs

(a)還原前 (b)熱還原法 (c)光還原法 (d)氣相還原法 (e)液相還原法

Au / MTN

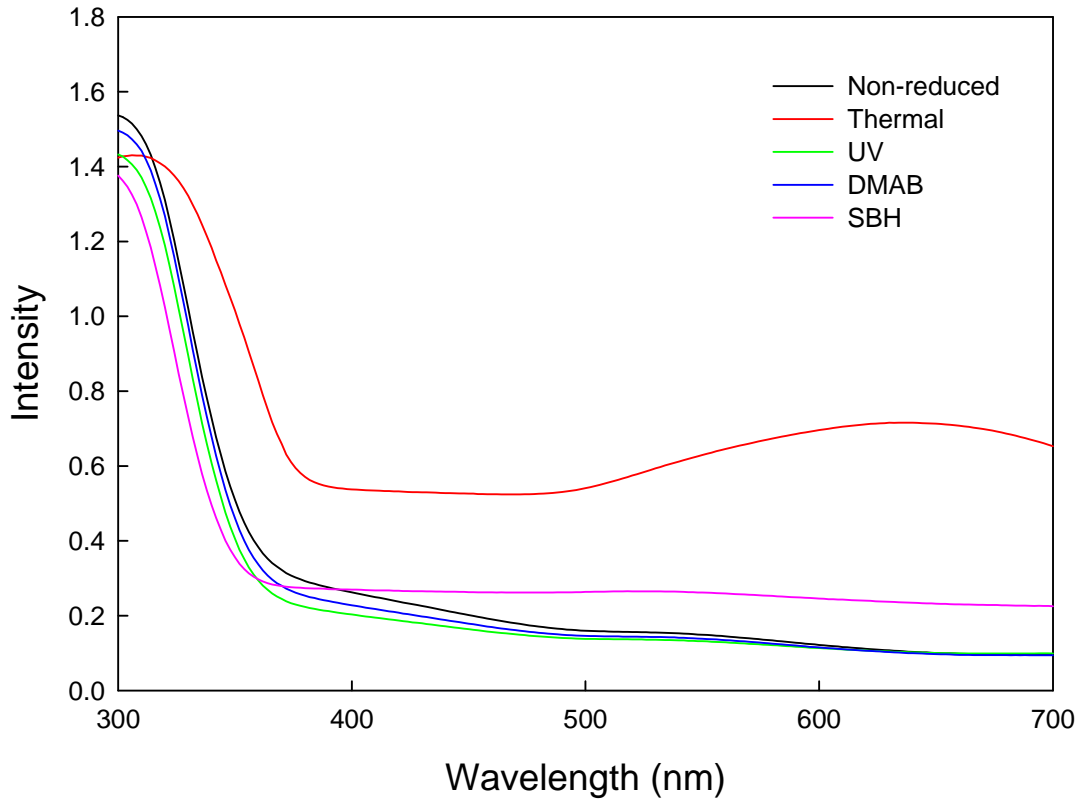


圖 5-10. 不同還原法合成出的 Au@MTNs 的 UV-VIS 吸光光譜圖。

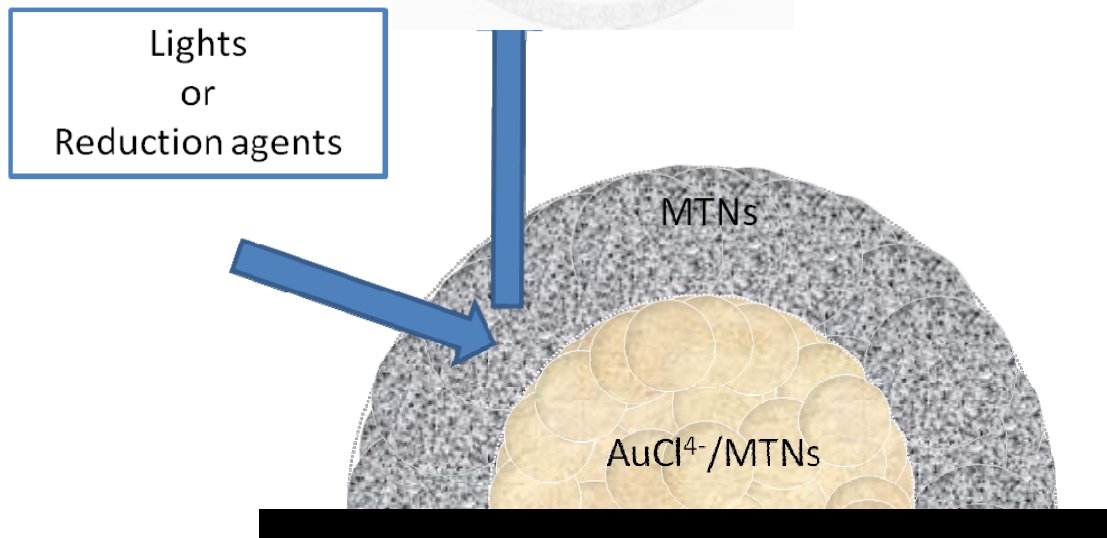


圖 5-11. 利用光還原法與氣相還原法還原 Au/MTNs 示意圖。

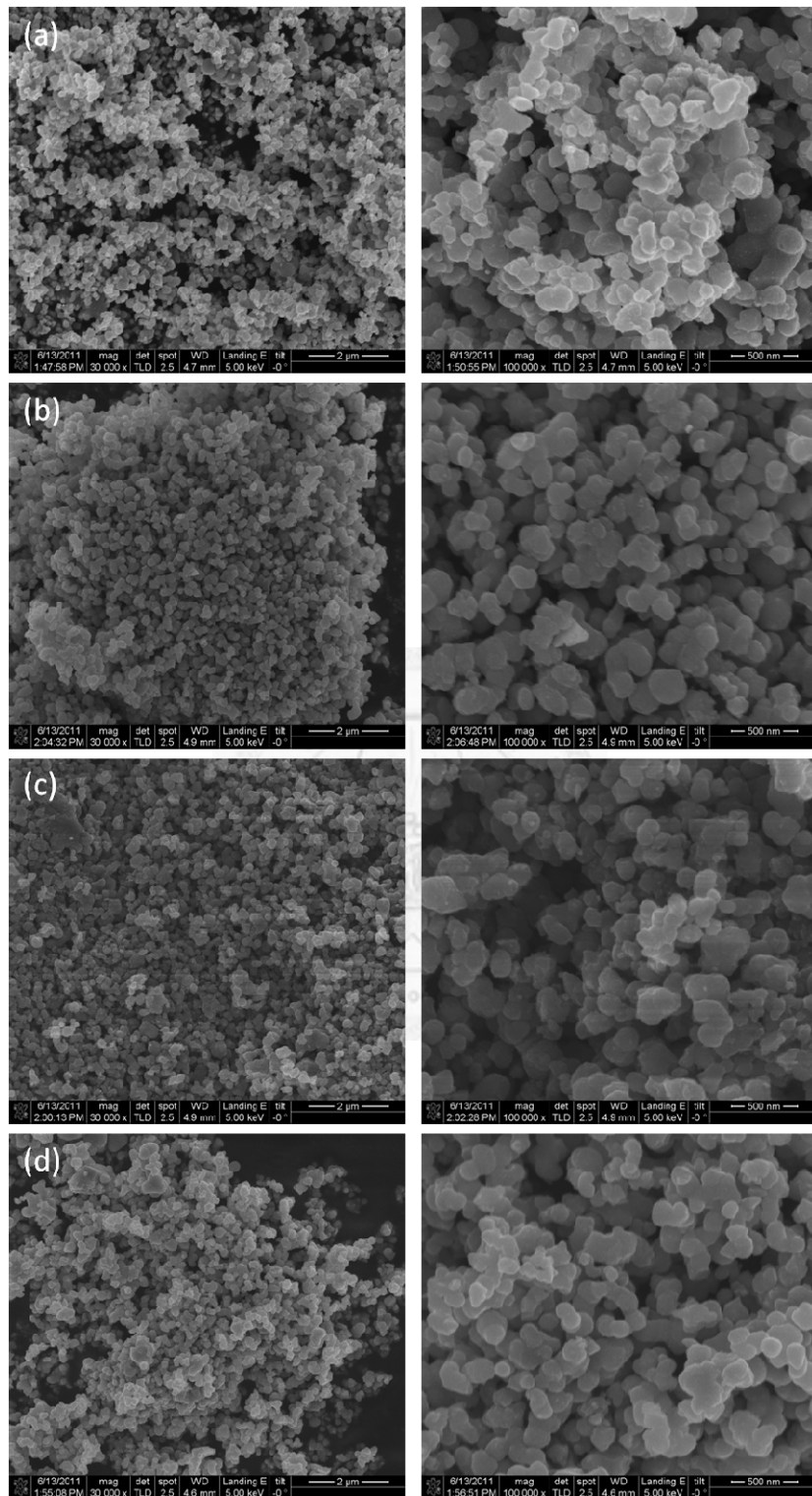


圖 5-12. Au@MTNs SEM 圖。

(a)熱還原法, (b) 光還原法, (c) 氣相還原法, (d) 液相還原法

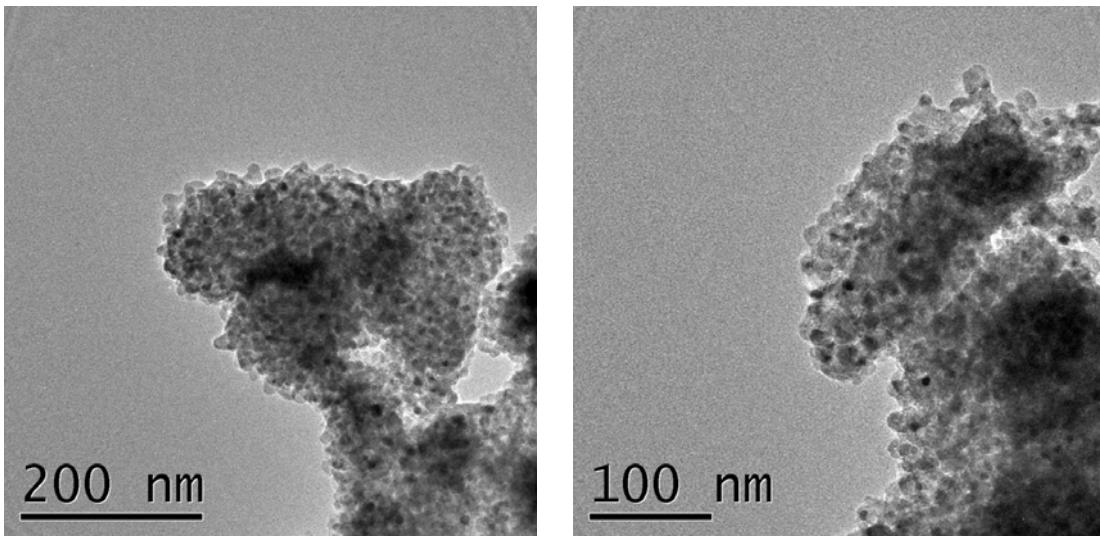


圖 5-13. 熱還原法合成 Au@MTNs TEM 圖。

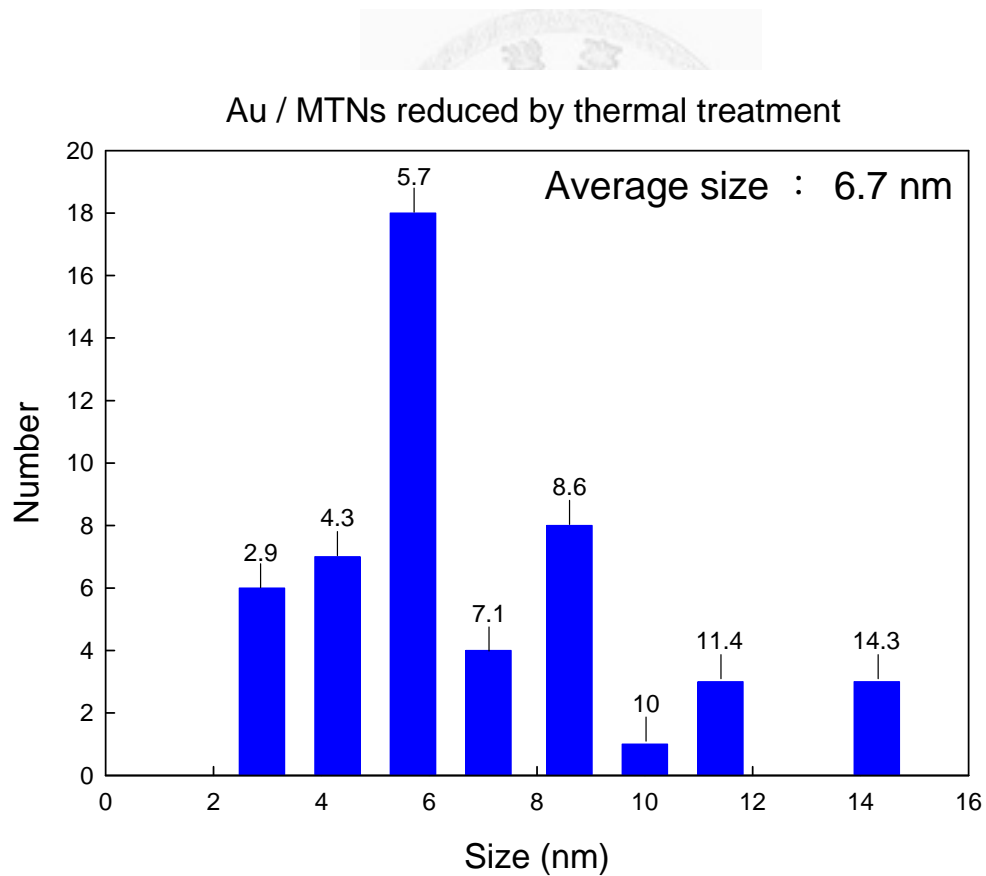


圖 5-14. 熱還原法合成 Au@MTNs 粒徑分佈圖。

5-2-2 金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦薄膜之複合物

此部份的實驗是以 Pillared 結構的 MTTF 做為擔體，並利用四種不同的還原方法，將金奈米粒子還原出來，主要可以分為兩個部份，第一部份的目標是在 MTTF 表面與內部結構裡長出大小均勻與緻密的金奈米粒子，第二部份的目標是僅在 MTTF 內部結構裡長出緻密的金奈米粒子。

I. 於中孔洞二氧化鈦薄膜之表面與內部結構合成金奈米粒子：

在這次的實驗裡，如圖 5-15 所示，我們先將合成好的 MTTF 浸泡至與尿素混合的金奈米粒子前驅液後在 80°C 下反應 2.5 個小時，反應完後，利用四種不同還原法進行還原，如圖 5-16(a)與(b)所示，是利用光還原法進行還原後 Au@MTTF 的 SEM 圖，其表面還原出的金奈米粒子大小分佈均勻，且無聚集的現象產生。圖 5-17(a)及(b)則為利用熱還原法進行還原後 Au@MTTF 的 SEM 圖，由圖中可以看出利用此方法還原出的金奈米粒子，其顆粒大小較不均勻，且粒徑較利用光還原法還原出的金奈米粒子大。圖 5-18 與圖 5-19 分別為利用氣相(DMAB)還原法與液相(SBH)還原法進行還原後 Au@MTTF 的 SEM 圖，圖中可以看出利用此兩種方法還原出的金奈米粒子極易聚集，無法形成單一的奈米顆粒，反而形成一塊塊島嶼狀的金奈米塊。

從此部份的實驗，我們發現，利用光還原法合成出的 Au@MTTF 因為光還原時反應時間相對較短，金奈米粒子迅速成核後即停止成長，故能合成出粒子較小，粒徑約為 17.8 nm，的 Au@MTTF 複合材料。而利用熱還原法合成出的 Au@MTTF 則因為熱還原的過程相對較為緩慢且耗時，金奈米粒子成核後可慢慢成長並聚集，而形成粒子較大，粒徑約為 44.6 nm 的金奈米顆粒。而利用 DMAB 以及 SBH 還原後的 Au@MTTF 表面則形成塊狀的奈米金，我們推論是因為此兩種還原劑還原能力較強，使金奈米粒子快速成核後又迅速成長，再加上沒有限制成長的孔壁結構，導致金奈米粒子還原後馬上聚集形成塊狀的金。

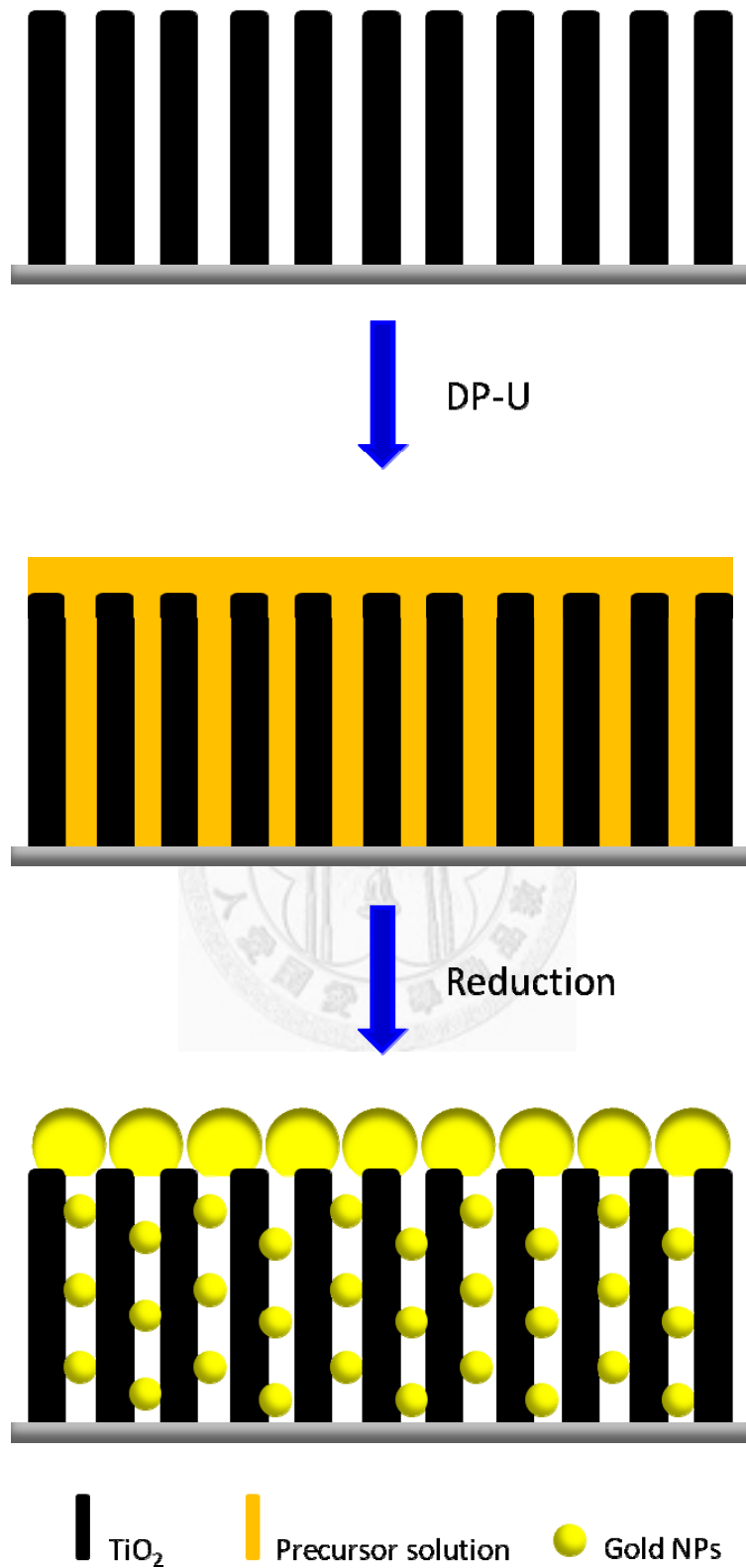


圖 5-15. 於 Au@MTTF 表面與內部結構合成金奈米粒子示意圖。

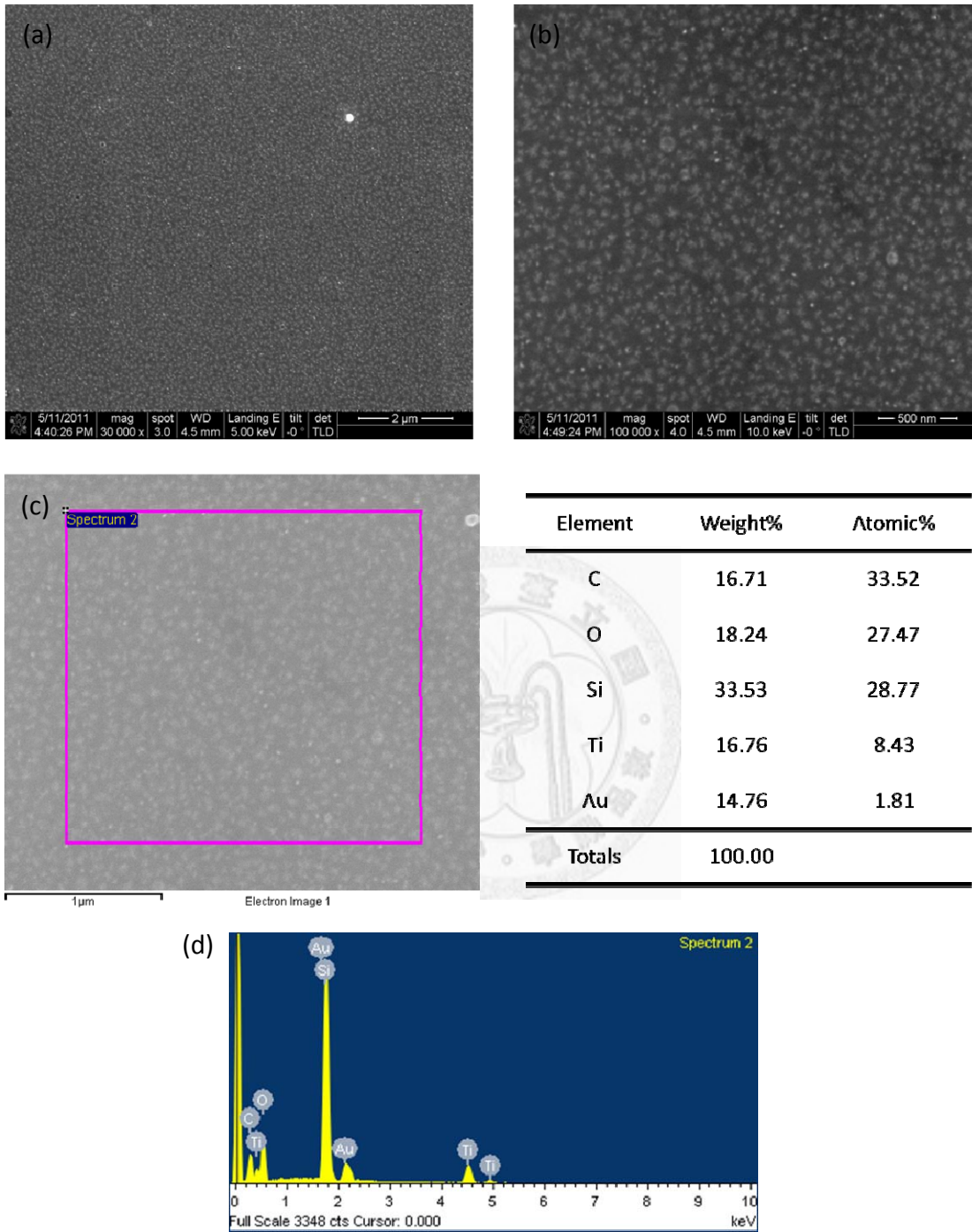


圖 5-16. 光還原法合成 Au@MTTF 的 SEM ((a), (b))與 EDX ((c), (d))分析圖。

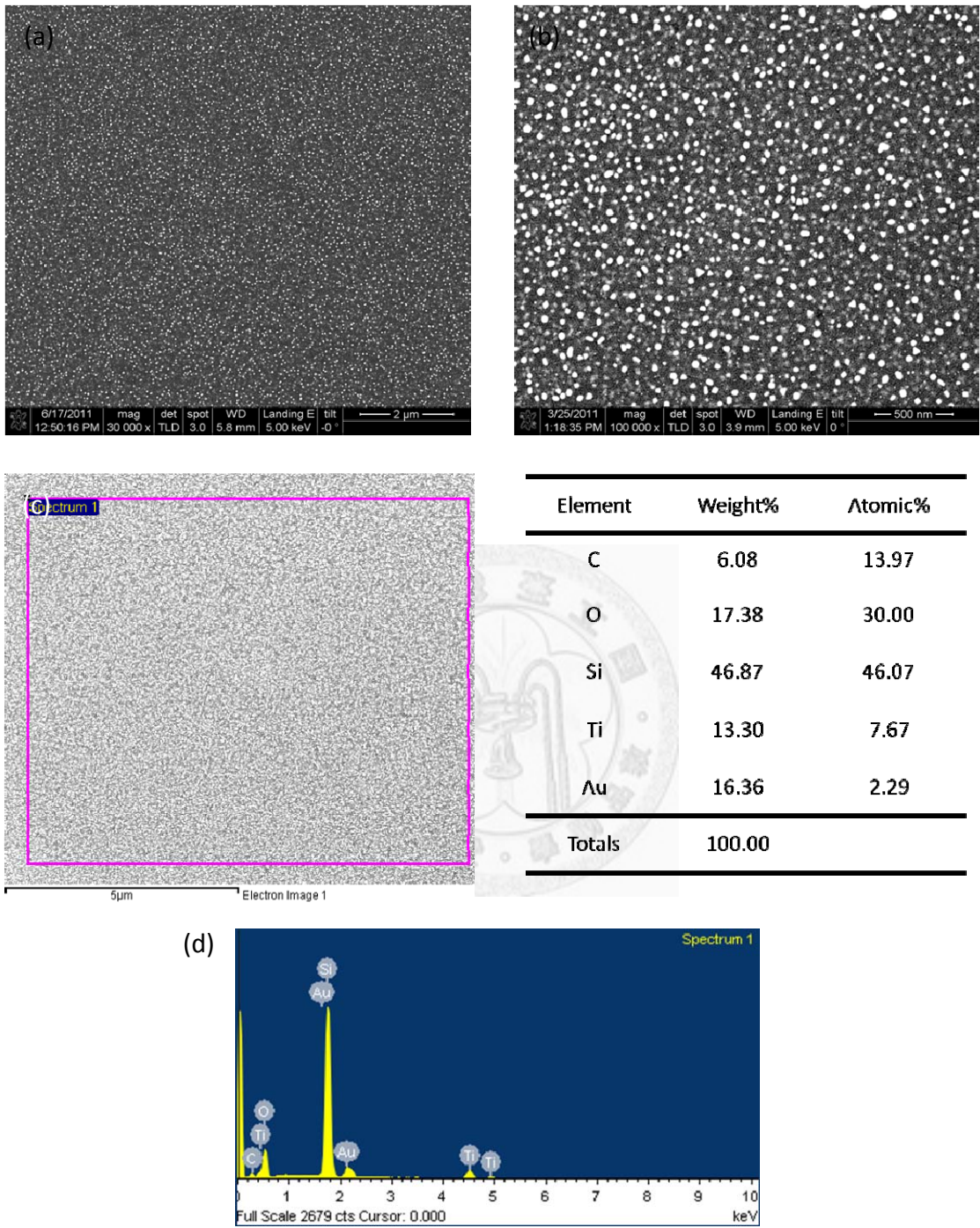


圖 5-17. 熱處理還原法合成 Au@MTTF 的 SEM ((a), (b))與 EDX ((c), (d))分析圖。

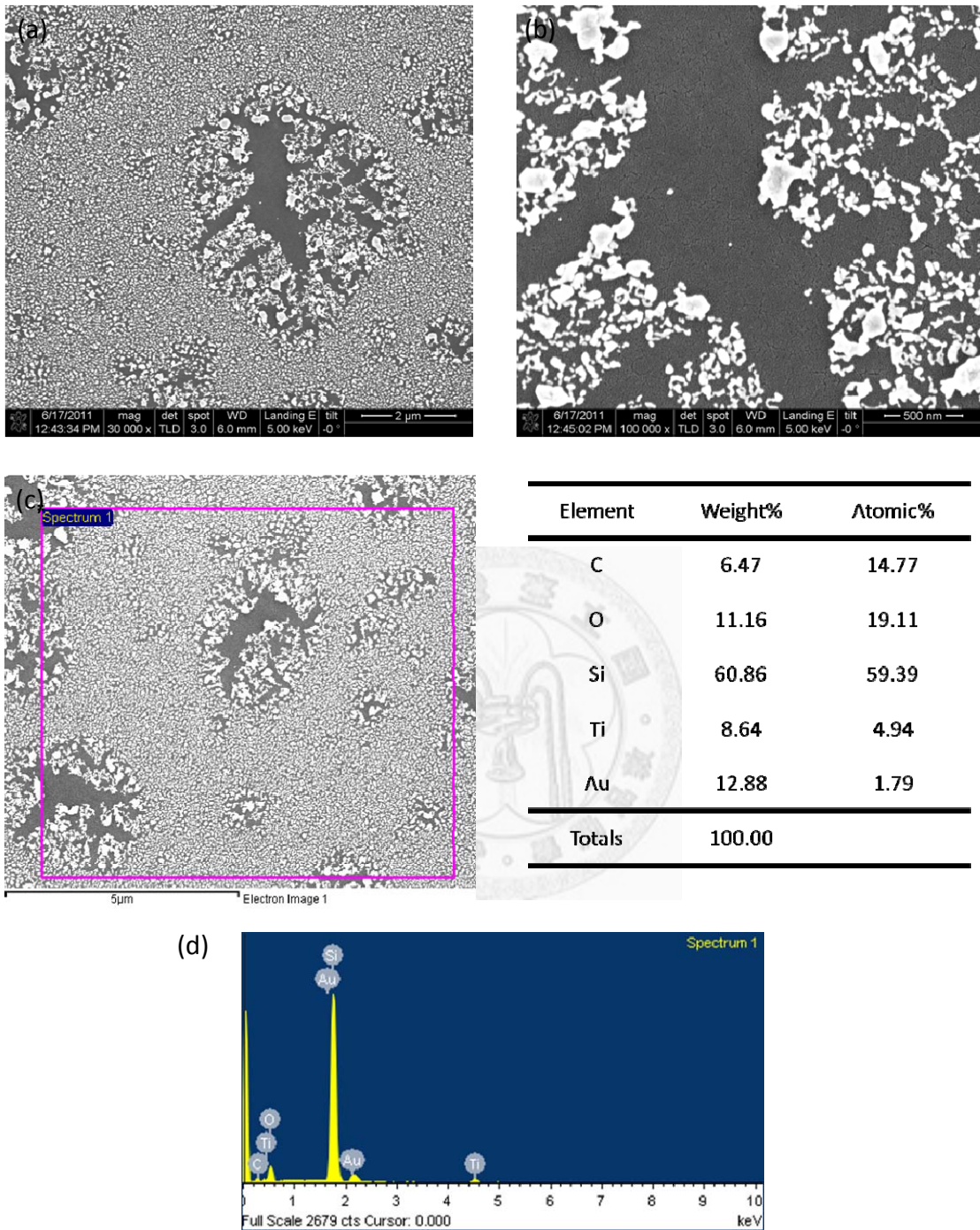


圖 5-18. 氣相(DMAB)還原法合成 Au@MTTF 的 SEM ((a), (b))與 EDX ((c), (d)) 分析圖。

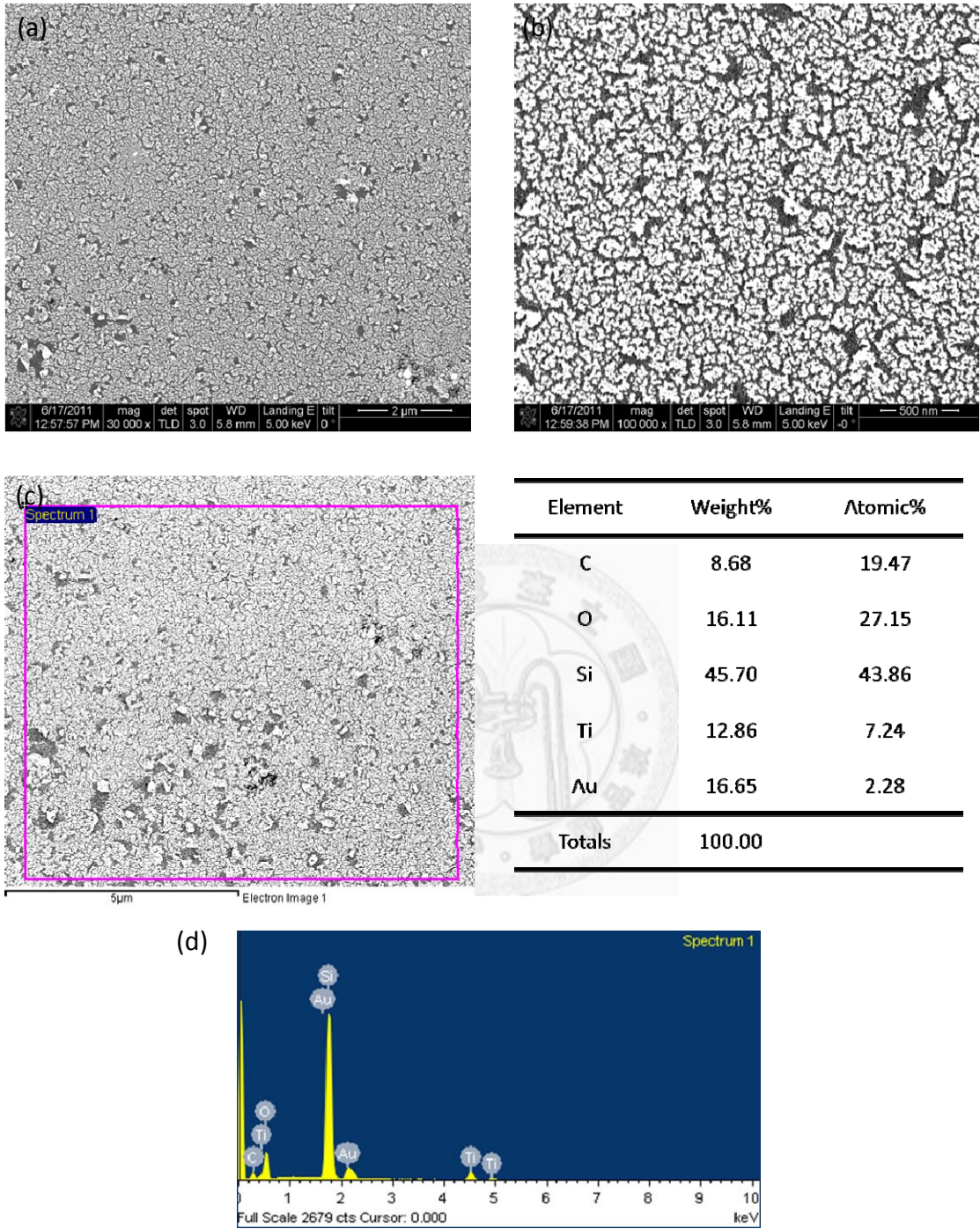


圖 5-19. 液相(SBH)還原法合成 Au@MTTF 的 SEM ((a), (b))與 EDX ((c), (d))分析圖。

II. 於中孔洞二氧化鈦薄膜之內部結構合成金奈米粒子：

如圖 5-20 所示，為了合成出表面乾淨且只在薄膜內部結構裡長金奈米粒子的 Au@MTTF，我們首先在 MTTF 表面塗佈一層 SiO₂，並利用 MTTF 具有可通透的側邊孔道的特性，使在浸泡金奈米粒子前驅液的時候只有內部結構會吸附金奈米粒子前驅液，接著再利用四種不同的還原法還原出金奈米粒子，最後藉由去除 SiO₂ 層，將可能殘留在薄膜表層的金奈米粒子一併去除，以確保得到乾淨表面的 Au@MTTF 複合材料。

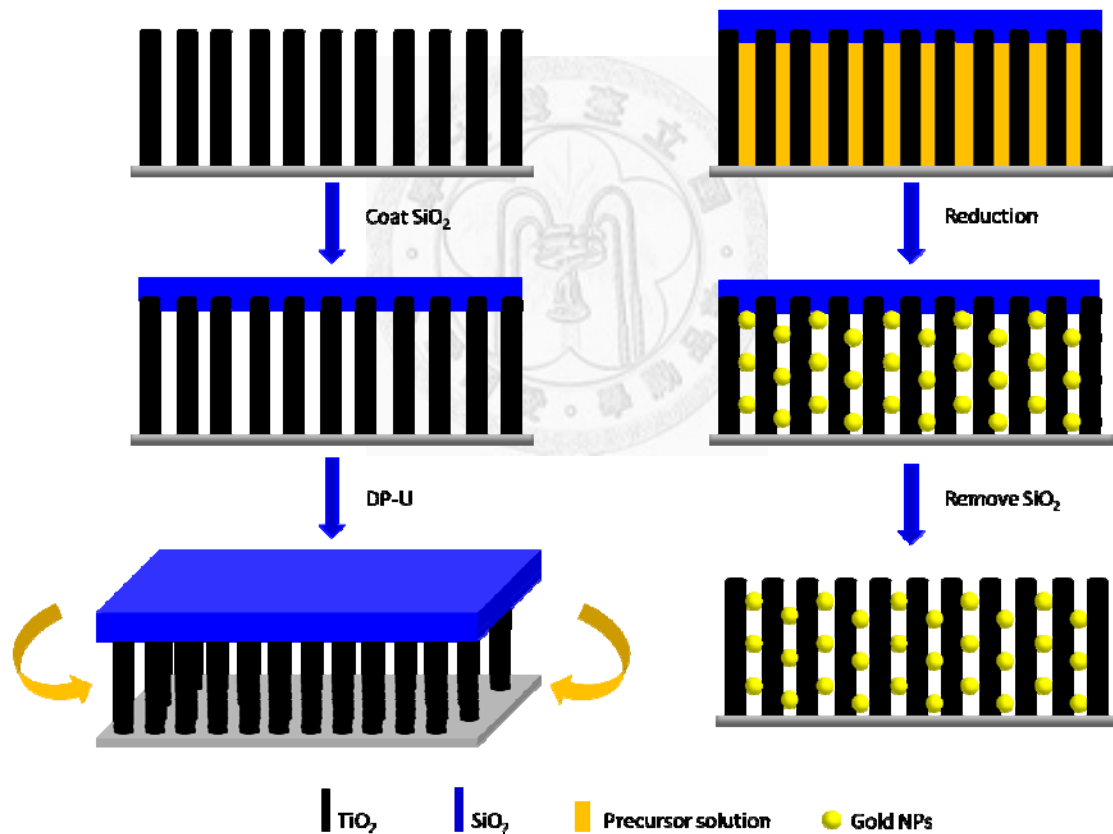


圖 5-20. 於 Au@MTTF 內部結構合成金奈米粒子示意圖。

圖 5-21 為利用光還原法合成 Au@MTTF 的 SEM 圖，由圖 5-21(a)與(b)中可以看出利用塗布 SiO₂ 於 MTTF 表面的方法，可以成功的合成出表面不含金奈米粒子的 Au@MTTF，並由圖 5-21(c)的 SEM 橫截面圖中可以到金奈米粒子成功的在 MTTF 內部結構裡被還原出來，而圖 5-21(d)的 EDX 分析中則無法分析出金原子的存在，主要原因是金的含量過少，而導致分析出來的量不足以顯示。同樣的，我們可以在圖 5-22 利用氣相還原法合成 Au@MTTF 的 SEM 圖裡看到同樣乾淨的表面，並也可以在圖 5-22(c)的 SEM 橫截面圖中看到金奈米粒子在其內部結構裡被還原出來。利用此兩種方法進行還原，能夠合成出表面乾淨且不會破壞 MTTF 表面結構的 Au@MTTF 複合材料，而兩者主要的差異在於其還原出的金奈米粒子粒徑大小以及粒徑分布，由圖 5-25 與圖 5-26 可看出利用光還原法還原出的 Au@MTTF，其金奈米粒子的粒徑較小(4.1 nm)且粒徑大小較一致，而利用氣相還原法還原出的 Au@MTTF，其金奈米粒子的粒徑較大(5.79 nm)且粒徑大小分布較廣且較不均勻。

而圖 5-23 為利用熱還原法合成 Au@MTTF 的 SEM 圖，由 SEM 上視圖中可以看到其表面仍有些許的粒子存在，藉由圖 5-23(e)的 EDX 分析裡可以得知，這些表面顆粒為金奈米粒子，其表面會有金奈米粒子產生的主要原因為熱還原的過程裡，金奈米粒子成核後有較長的時間可以成長，導致金奈米粒子粒徑成長至大於薄膜孔洞的空間(10 nm)，並掙脫且破壞孔洞空間的限制後在其表面析出。由圖 5-23(c)的 SEM 橫截面圖裡可以看到 MTTF 的結構比利用光與氣相還原法合成的 Au@MTTF SEM 截面圖的 MTTF 結構來得不規則，且在表面交界處可以看到許多金粒子的存在。而再由圖 5-27(b)的粒徑分佈圖裡可以得知，利用熱還原法所還原出的金奈米粒子的確可以成長至 10nm 以上，故利用熱還原法合成 Au@MTTF 複合材料時，會獲得表面不乾淨且金奈米粒子粒徑分布廣的 Au@MTTF。

圖 5-28 為利用液相還原法合成 Au@MTTF 的 TEM 圖以及粒徑分布圖，由圖可以得知利用液相還原法可以合成出粒徑最小(3.6 nm)且粒徑大小均一的金奈米粒子，但由圖 5-24 的 SEM 圖裡卻發現，利用些方法合成的 Au@MTTF，其表面

會被破壞的很嚴重，其造成的原因有兩個，一為 SBH 還原劑的水溶液極易產生氫氣，還原進行的過程裡會有許多的氫氣氣泡包圍並在 MTTF 的表面激烈反應，這些氣泡很有可能在反應的過程裡破壞 MTTF 的孔洞空間，而使得 MTTF 的孔洞結構被破壞；二為 SBH 水溶液在水揮發後會有結晶析出，而還原金的過程裡，殘留在 MTTF 內部結構裡的 SBH 水溶液在經過乾燥處理後即會有 SBH 的結晶析出，而析出的結晶會導致結晶析出後撐破原本規則的孔壁，使 MTTF 的結構被破壞，並由圖 5-24(e)的 EDX 分析圖譜裡所分析出的 Na 元素，我們可以證實此一現象。故利用液相還原法合成 Au@MTTF 複合材料時，雖可獲得顆粒最小(3.6 nm)且粒徑大小均一的金奈米粒子，但卻因為其還原劑的特性，而無法獲得乾淨且不遭破壞的表面。



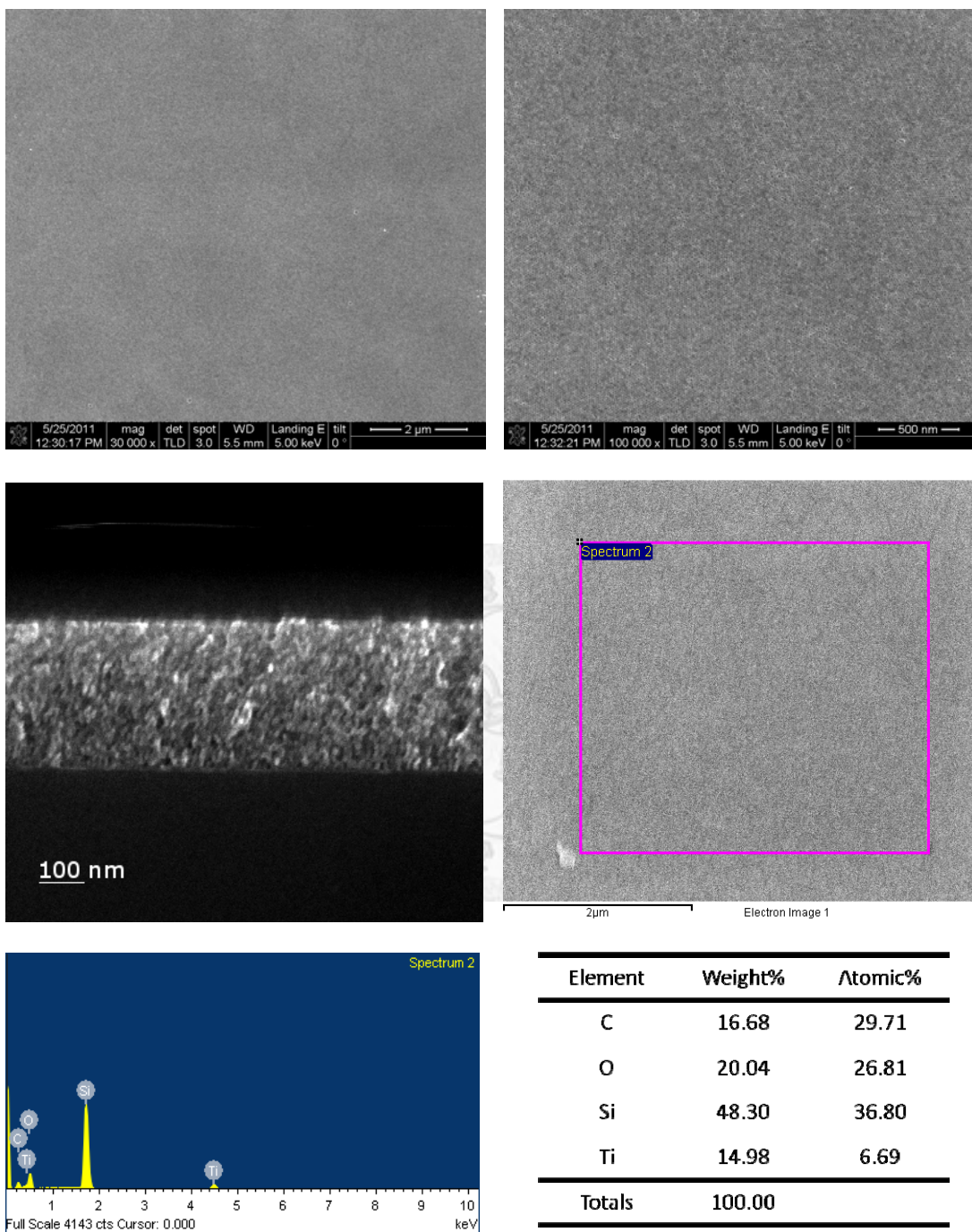


圖 5-21. 光還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖((a),(b),(c))與 EDX 分析((d),(e))。

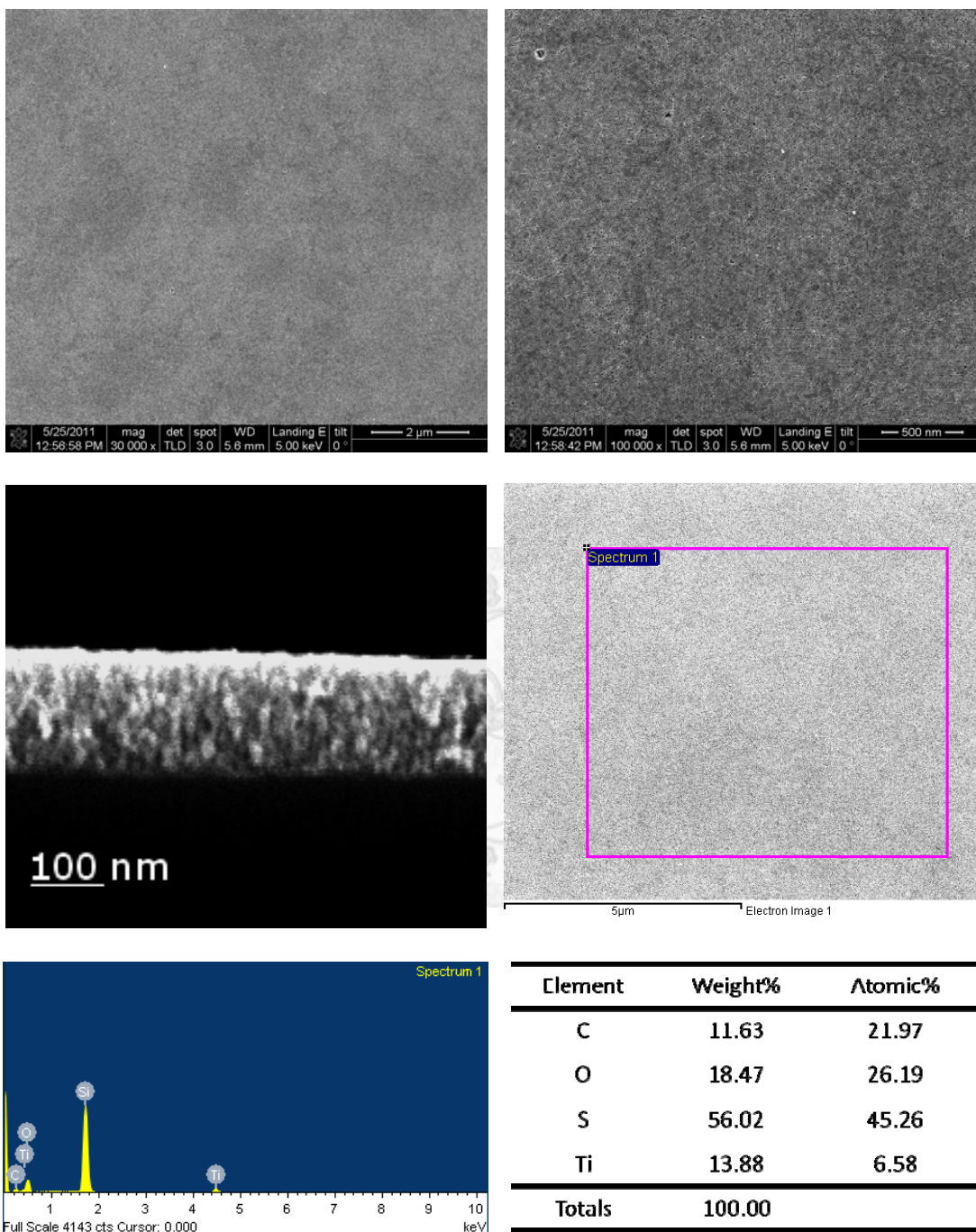


圖 5-22. 氣相還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖((a),(b),(c))與 EDX 分析((d),(e))。

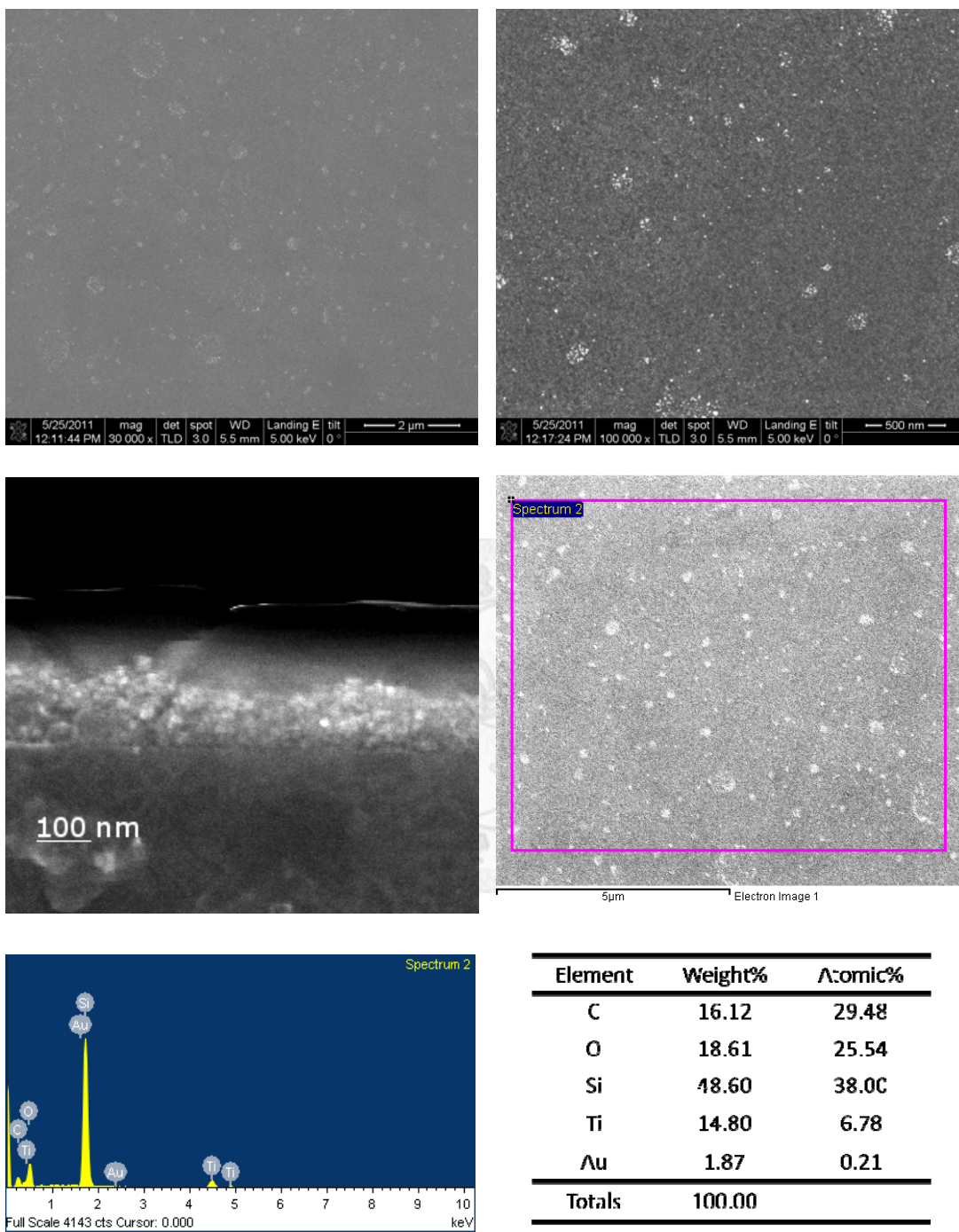


圖 5-23. 熱還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖((a),(b),(c))與 EDX 分析((d),(e))。

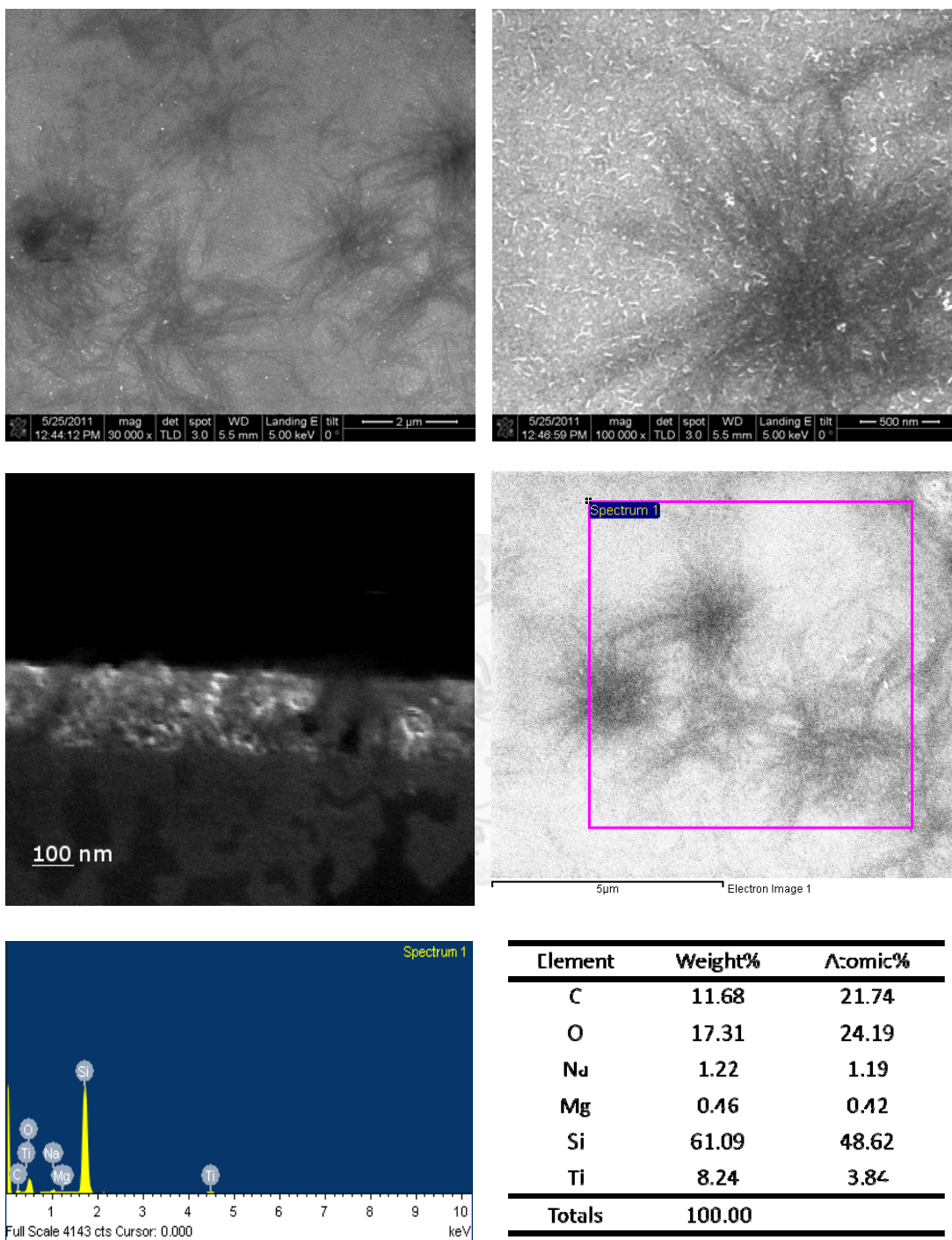


圖 5-24. 液相還原法合成 Au/MTTF 的 SEM 圖((a),(b),(c))與 EDX 分析((d),(e))。

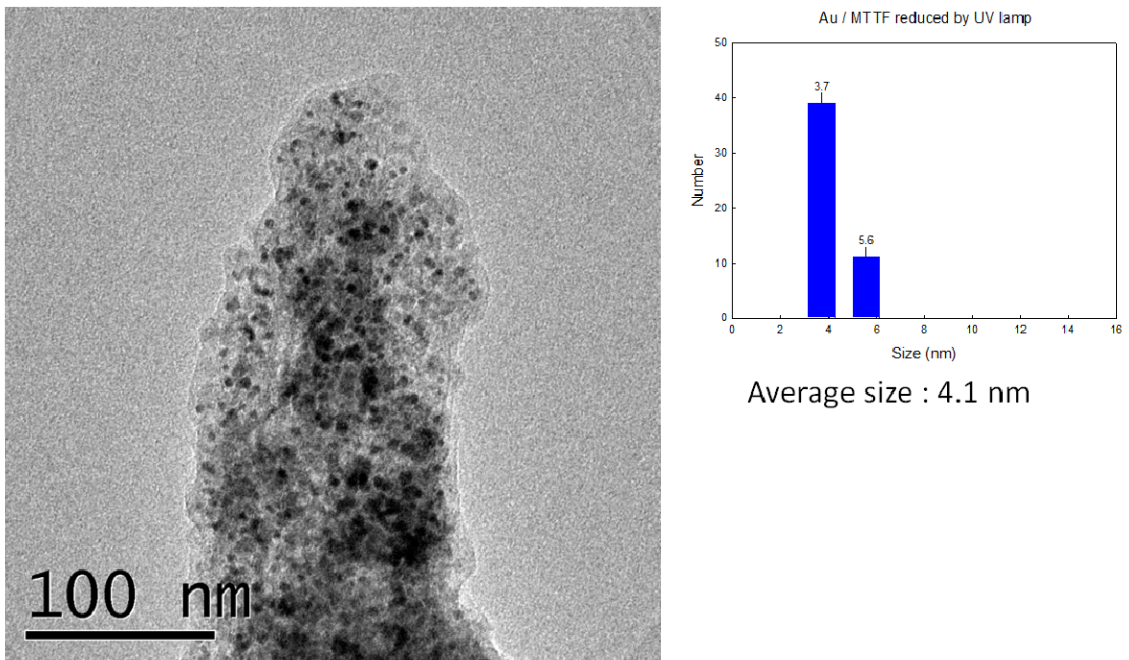


圖 5-25. 光還原法合成 Au@MTTF 的 TEM 圖(a)與粒徑分佈圖(b)。

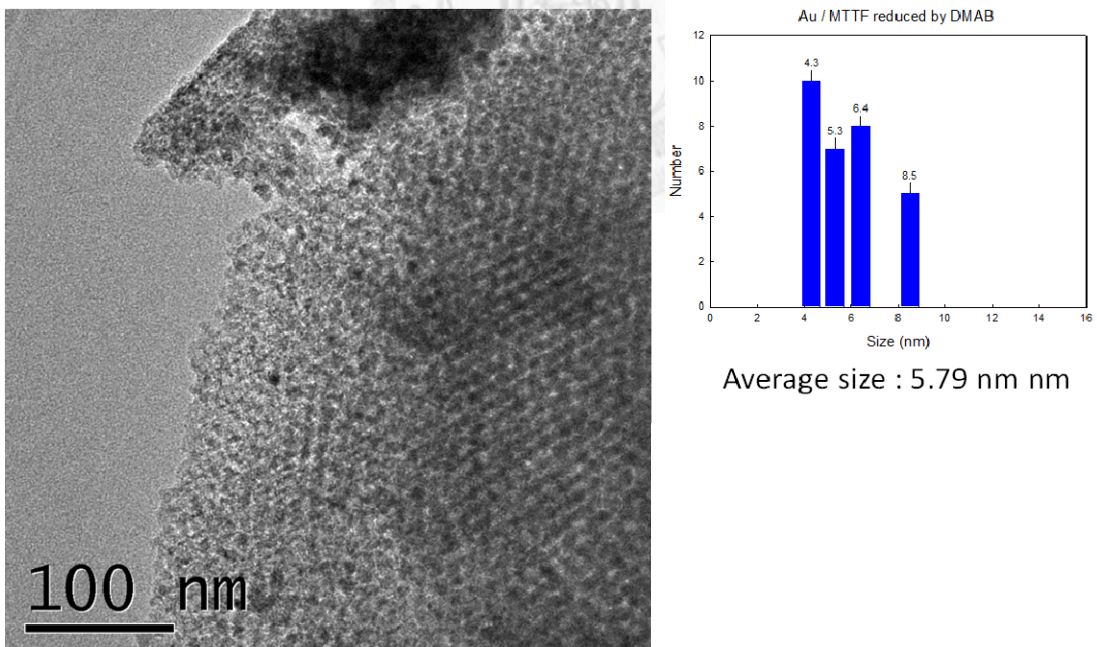


圖 5-26. 氣相還原法合成 Au@MTTF 的 TEM 圖(a)與粒徑分佈圖(b)。

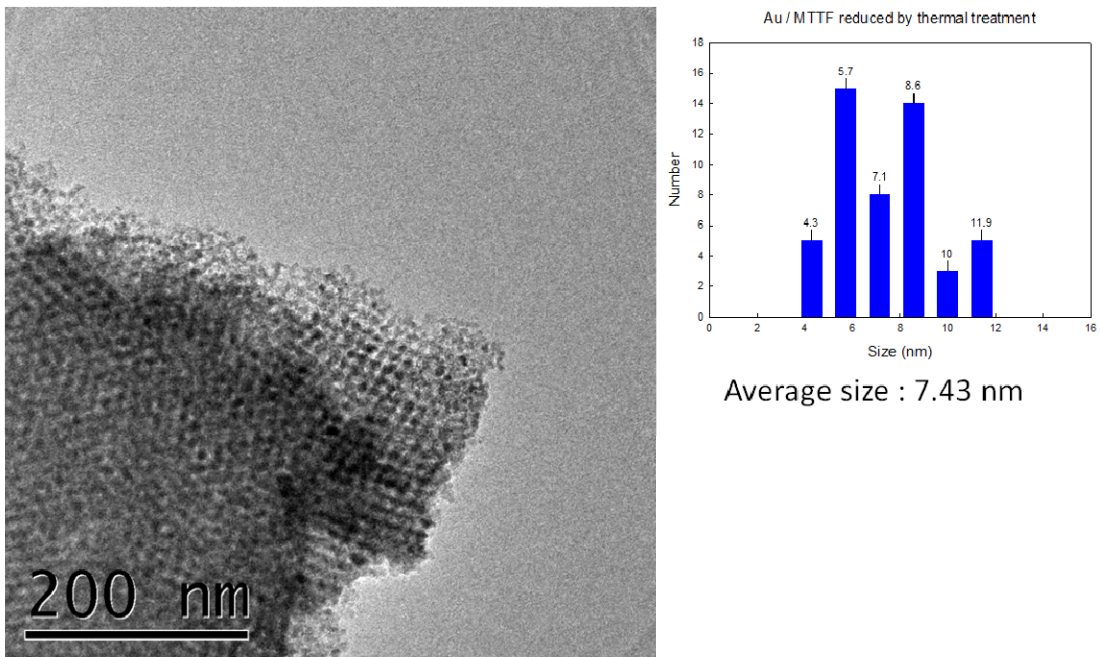


圖 5-27. 熱還原法合成 Au@MTTF 的 TEM 圖(a)與粒徑分佈圖(b)。

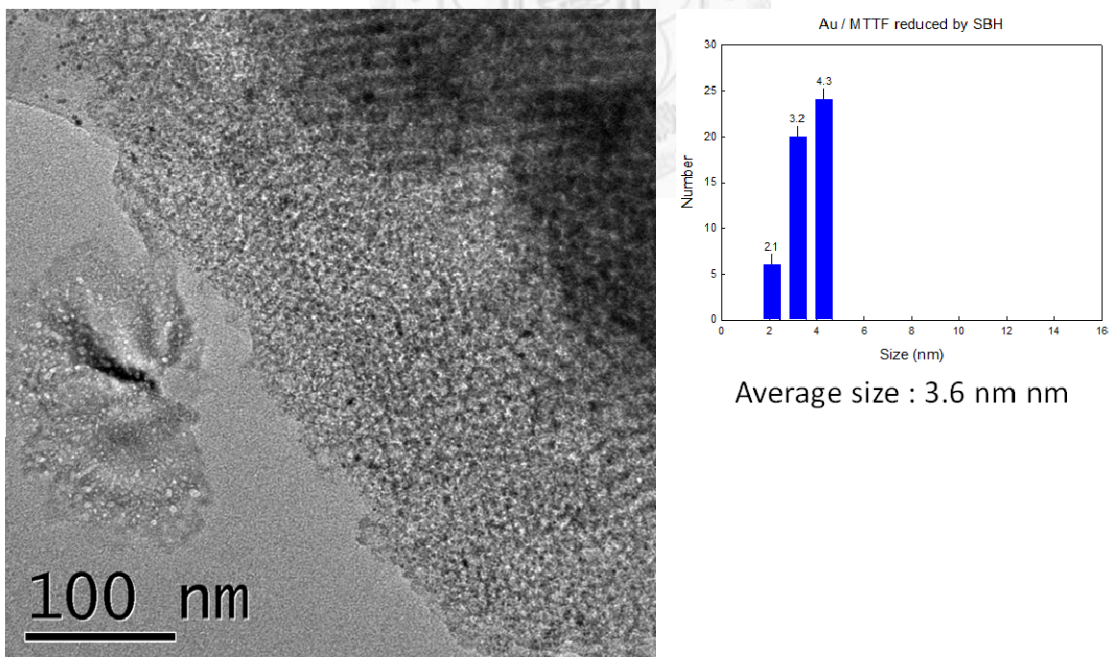


圖 5-28. 液相還原法合成 Au@MTTF 的 TEM 圖(a)與粒徑分佈圖(b)。

第六章 結論

此研究中，我們利用兩種不同型態的中孔洞二氧化鈦材料做為擔體吸附金奈米粒子前驅液，再分別利用光、熱、氣相以及液相四種不同的還原方法，對金進行還原反應，進而比較此二種不同型態、四種不同還原方法下，所合成出的金奈米粒子與中孔洞二氧化鈦複合材料的差異性。

在使用中孔洞二氧化鈦奈米粒子(MTN)做為擔體的部份，我們發現，只有利用熱還原做為金奈米粒子的還原方法可以成功合成出金奈米粒子與中孔洞二氧化鈦複合材料(Au@MTNs)，而其金奈米粒子的粒徑分布較廣，粒徑大小約為 6.7 nm 左右。

在使用中孔洞二氧化鈦薄膜(MTTF)做為擔體的部份，我們分別在 MTTF 表面以及內部孔洞結構裡合成出均勻的金奈米粒子。我們發現，不論是合成哪種形式的金奈米粒子於中孔洞二氧化鈦薄膜之複合材料(Au@MTTF)，利用光還原法進行合成 Au@MTTF 會得到最佳的結果。我們皆能得到薄膜結構完整且粒徑大小分布均勻、分散性好的金奈米粒子。其中在 MTTF 表面長金奈米粒子的部份，我們合成出的金奈米粒子粒徑大小約為 18 nm 左右；而在 MTTF 內部孔洞結構裡則合成出粒徑大小約 4.1 nm 的金奈米粒子。

合成 Au@MTNs :

Au / MTNs	Size distribution	Shape	Average size
Photo-reduction	---	---	---
Thermal-reduction	Broad	sphere	6.7 nm
Solution-reduction	---	---	---
Vapor-reduction	---	---	---

在 MTTF 表面合成 Au@MTTF :

Au / MTTF	Size distribution	Shape	Average size
Photo-reduction	Narrow	sphere	17.8 nm
Thermal-reduction	Broad	sphere	44.6 nm
Solution-reduction	---	bulk	---
Vapor-reduction	---	bulk	---

在 MTTF 內部孔洞結構合成 Au@MTTF :

Au / MTTF	Surface clearness	Size distribution	Shape	Average size
Photo-reduction	⊙	Narrow	sphere	4.10 nm
Thermal-reduction	○	Broad	sphere	7.43 nm
Solution-reduction	X	Narrow	sphere	3.60 nm
Vapor-reduction	⊙	Broad	sphere	5.79 nm

參考文獻

- 1 Vartuli, J. C. *et al.* SYNTHESIS OF MESOPOROUS MATERIALS - LIQUID-CRYSTAL TEMPLATING VERSUS INTERCALATION OF LAYERED SILICATES. *Chem. Mat.* **6**, 2070-2077 (1994).
- 2 Beck, J. S. *et al.* A NEW FAMILY OF MESOPOROUS MOLECULAR-SIEVES PREPARED WITH LIQUID-CRYSTAL TEMPLATES. *Journal of the American Chemical Society* **114**, 10834-10843 (1992).
- 3 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* **359**, 710-712 (1992).
- 4 Ying, J. Y., Mehnert, C. P., Wong, M. S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **38**, 56-77 (1999).
- 5 Firouzi, A. *et al.* COOPERATIVE ORGANIZATION OF INORGANIC-SURFACTANT AND BIOMIMETIC ASSEMBLIES. *Science* **267**, 1138-1143 (1995).
- 6 Zhao, D. Y. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **279**, 548-552 (1998).
- 7 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* **120**, 6024-6036 (1998).
- 8 Imperor-Clerc, M., Davidson, P. & Davidson, A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based SBA-15 materials templated by triblock copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 11925-11933 (2000).
- 9 Wang, W. H., Xie, S. H., Zhou, W. Z. & Sayari, A. Synthesis of periodic mesoporous ethylenesilica under acidic conditions. *Chem. Mat.* **16**, 1756-1762 (2004).
- 10 Brinker, C. J., Lu, Y. F., Sellinger, A. & Fan, H. Y. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. *Adv. Mater.* **11**, 579-+ (1999).
- 11 Ogawa, M. FORMATION OF NOVEL ORIENTED TRANSPARENT FILMS OF LAYERED SILICA-SURFACTANT NANOCOMPOSITES. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 7941-7942 (1994).
- 12 Bruinsma, P. J., Kim, A. Y., Liu, J. & Baskaran, S. Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: Spun fibers and spray-dried hollow spheres. *Chem. Mat.* **9**, 2507-2512 (1997).

- 13 Lu, Y. F. *et al.* Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating. *Nature* **389**, 364-368 (1997).
- 14 Yang, H., Coombs, N., Sokolov, I. & Ozin, G. A. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature* **381**, 589-592 (1996).
- 15 Yang, P. D., Zhao, D. Y., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. *Chem. Mat.* **11**, 2813-2826 (1999).
- 16 Bell, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* **299**, 1688-1691 (2003).
- 17 Schlogl, R. & Abd Hamid, S. B. Nanocatalysis: Mature science revisited or something really new? *Angewandte Chemie-International Edition* **43**, 1628-1637 (2004).
- 18 Rao, C. N. R., Kulkarni, G. U., Thomas, P. J. & Edwards, P. P. Size-dependent chemistry: Properties of nanocrystals. *Chemistry-a European Journal* **8**, 29-35 (2002).
- 19 Kizuka, T., Ichinose, H. & Ishida, Y. Structure and hardness of nanocrystalline silver. *J. Mater. Sci.* **32**, 1501-1507 (1997).
- 20 Gates, B. C. SUPPORTED METAL-CLUSTERS - SYNTHESIS, STRUCTURE, AND CATALYSIS. *Chem. Rev.* **95**, 511-522 (1995).
- 21 Moulign, J. A., van Diepen, A. E. & Kapteijn, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Appl. Catal. A-Gen.* **212**, 3-16 (2001).
- 22 Qi, W. H. Size effect on melting temperature of nanosolids. *Physica B* **368**, 46-50, (2005).
- 23 Buffat, P. & Borel, J. P. SIZE EFFECT ON MELTING TEMPERATURE OF GOLD PARTICLES. *Phys. Rev. A* **13**, 2287-2298 (1976).
- 24 Shi, J. L., Hua, Z. L. & Zhang, L. X. Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *J. Mater. Chem.* **14**, 795-806 (2004).
- 25 Lu, A. H. & Schuth, F. Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Adv. Mater.* **18**, 1793-1805 (2006).
- 26 Joo, S. H. *et al.* Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* **412**, 169-172 (2001).
- 27 Wang, X. D. & Caruso, R. A. Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **21**, 20-28 (2011).
- 28 Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. & Froba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-International Edition*

- 45**, 3216-3251 (2006).
- 29 Korzhak, A. V. *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **198**, 126-134 (2008).
- 30 Kafizas, A., Kellici, S., Darr, J. A. & Parkin, I. P. Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **204**, 183-190 (2009).
- 31 Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson, J. W. & Smith, J. V. STRUCTURAL ELECTRONIC RELATIONSHIPS IN INORGANIC SOLIDS - POWDER NEUTRON-DIFFRACTION STUDIES OF THE RUTILE AND ANATASE POLYMORPHS OF TITANIUM-DIOXIDE AT 15 AND 295-K. *Journal of the American Chemical Society* **109**, 3639-3646 (1987).
- 32 Antonelli, D. M. & Ying, J. Y. SYNTHESIS OF HEXAGONALLY PACKED MESOPOROUS TiO₂ BY A MODIFIED SOL-GEL METHOD. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **34**, 2014-2017 (1995).
- 33 Yang, P. D., Zhao, D. Y., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **396**, 152-155 (1998).
- 34 Alberius, P. C. A. *et al.* General predictive syntheses of cubic, hexagonal, and lamellar silica and titania mesostructured thin films. *Chem. Mat.* **14**, 3284-3294 (2002).
- 35 Smarsly, B. *et al.* Highly crystalline cubic mesoporous TiO₂ with 10-nm pore diameter made with a new block copolymer template. *Chem. Mat.* **16**, 2948-2952 (2004).
- 36 Boettcher, S. W., Bartl, M. H., Hu, J. G. & Stucky, G. D. Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 9721-9730 (2005).
- 37 Harizanov, O. & Harizanova, A. Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**, 185-195 (2000).
- 38 Yoldas, B. E. HYDROLYSIS OF TITANIUM ALKOXIDE AND EFFECTS OF HYDROLYTIC POLYCONDENSATION PARAMETERS. *J. Mater. Sci.* **21**, 1087-1092 (1986).
- 39 Houas, A. *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B-Environ.* **31**, 145-157 (2001).
- 40 Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T. & Iijima, S. GOLD CATALYSTS PREPARED BY COPRECIPITATION FOR LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF HYDROGEN AND OF CARBON-MONOXIDE. *J. Catal.* **115**, 301-309 (1989).
- 41 Haruta, M. *et al.* LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CO OVER GOLD

- SUPPORTED ON TiO₂, ALPHA-Fe₂O₃, AND CO₃O₄. *J. Catal.* **144**, 175-192 (1993).
- 42 Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* **36**, 153-166 (1997).
- 43 Haruta, M. & Date, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A-Gen.* **222**, 427-437 (2001).
- 44 Bartlett, N. Relativistic effects and the chemistry of gold. *Gold Bull.* **31**, 22-25 (1998).
- 45 Chen, X. & Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891-2959 (2007).
- 46 Carneiro, J. T., Savenije, T. J. & Mul, G. Experimental evidence for electron localization on Au upon photo-activation of Au/anatase catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2708-2714 (2009).
- 47 Mizukoshi, Y. *et al.* Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: Photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol. *Ultrason. Sonochem.* **14**, 387-392 (2007).
- 48 Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. & Tyuliev, G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **263**, 32-38 (2007).
- 49 Xu, J. *et al.* Photocatalytic inactivation effect of gold-doped TiO₂ (Au/TiO₂) nanocomposites on human colon carcinoma LoVo cells. *Int. J. Photoenergy*, **7** (2007).
- 50 Daniel, M. C. & Astruc, D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293-346 (2004).
- 51 Dozzi, M. V., Prati, L., Canton, P. & Selli, E. Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7171-7180 (2009).
- 52 Wang, X. D., Mitchell, D. R. G., Prince, K., Atanacio, A. J. & Caruso, R. A. Gold nanoparticle incorporation into porous titania networks using an agarose gel templating technique for photocatalytic applications. *Chem. Mat.* **20** (2008).
- 53 Kiyonaga, T., Fujii, M., Akita, T., Kobayashi, H. & Tada, H. Size-dependence of Fermi energy of gold nanoparticles loaded on titanium(IV) dioxide at photostationary state. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6553-656 (2008).
- 54 Elmoula, M. A. *et al.* Controlled attachment of gold nanoparticles on ordered titania nanotube arrays. *J. Mater. Chem.* **19**, 4483-4487 (2009).
- 55 Rupa, A. V., Divakar, D. & Sivakumar, T. Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazine. *Catal. Lett.* **132**, 259-267 (2009).

- 56 Soejima, T., Tada, H., Kawahara, T. & Ito, S. Formation of Au nanoclusters on TiO₂ surfaces by a two-step method consisting of Au(III)-complex chemisorption and its photoreduction. *Langmuir* **18**, 4191-4194 (2002).
- 57 Chan, S. C. & Barteau, M. A. Preparation of highly uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ supported nanoparticle catalysts by photodeposition. *Langmuir* **21**, 5588-5595 (2005).
- 58 Uddin, M. J. *et al.* Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **199**, 64-72 (2008).
- 59 Lee, S. L., Scott, J., Chiang, K. & Amal, R. Nanosized metal deposits on titanium dioxide for augmenting gas-phase toluene photooxidation. *J. Nanopart. Res.* **11**, 209-219 (2009).
- 60 Hidalgo, M. C., Maicu, M., Navio, J. A. & Colon, G. Effect of Sulfate Pretreatment on Gold-Modified TiO₂ for Photocatalytic Applications. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12840-12847 (2009).
- 61 Mendez, V., Caps, V. & Daniele, S. Design of hybrid titania nanocrystallites as supports for gold catalysts. *Chem. Commun.*, 3116-3118 (2009).
- 62 Pradhan, S., Ghosh, D. & Chen, S. W. Janus Nanostructures Based on Au-TiO₂ Heterodimers and Their Photocatalytic Activity in the Oxidation of Methanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2060-2065 (2009).
- 63 Xie, Y. *et al.* In Situ Controllable Loading of Ultrafine Noble Metal Particles on Titania. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 6648-+ (2009).
- 64 Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R. & Louis, C. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 7634-7642 (2002).
- 65 Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C. H., Henry, C. R. & Louis, C. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.* **222**, 357-367 (2004).
- 66 Cui, F. M. *et al.* Highly dispersed Au nanoparticles incorporated mesoporous TiO₂ thin films with ultrahigh Au content. *J. Mater. Chem.* **19**, 7632-7637 (2009).