

謝誌

碩士班生涯隨著畢業考試的結束即將進入尾聲，首先我要感謝指導教授賴英煌老師在研究上不厭其煩的指導以及日常生活上的關心，讓我每當遇到挫折有更多的動力得以向前邁進，解決困難，順利完成此篇論文。同時感謝國家同步輻射研究中心鄭有舜博士以及國立師範大學洪偉修教授於百忙之中撥空指導，對論文提出許多寶貴建議及實驗的改善方向，使本論文更佳的完整。另外也要感謝國家同步輻射中心的群仁學長、桂芬學姐、秋琿學姐於 GISAXS 量測上的幫忙，以及文彬學長、中興貴儀趙佩琪小姐於 TEM 上的指導與協助。

研究所這兩年期間，感謝哲瑋、翔瑋、志昌學長，怡君、薇婷學姐於實驗上的指導與照顧，系辦藍小姐於行政事務上的協助，同窗夥伴庭伊、宥辰、品柔、曉薇、瑞民、冠廷在研究及課業上一同砥礪成長，學弟校偉、厚亘在實驗上付出許多心力，感謝你們。回想這兩年的日子，中秋烤肉、宜蘭之旅、吃不完的聚餐、打羽球、保齡球，這些日子和你們相處的笑聲成為我永遠的回憶，也讓我的研究所生涯更加多采多姿。

最後，要感謝我的父母與家人，有你們精神上的鼓勵、經濟的支持，才能使我在求學階段能無憂無慮的專心於課業上，在此僅將本論文獻給我最敬愛的父母與家人，與你們分享此成果與喜悅。

目錄

摘要.....	V
Abstract.....	VI
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1-1 奈米材料.....	1
1-2 金屬奈米粒子.....	2
1-3 中孔洞二氧化矽材料.....	3
1-4 MCM-41 中孔洞薄膜.....	5
1-5 界面活性劑簡介.....	6
1-5-1 性質介紹.....	6
1-5-2 微胞化過程.....	7
1-5-3 界面活性劑堆積參數 (Surfactant Packing Parameter).....	9
1-6 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel).....	11
1-7 光催化合成法.....	14
1-8 多氧金屬酸化合物 (Polyoxometalates , POM).....	15
1-9 磷鎢酸 (Phosphotungstic acid , PTA).....	17
1-10 文獻回顧.....	19
1-11 動機與目的.....	22
第二章 實驗步驟與儀器.....	23
2-1 藥品.....	23
2-2 合成步驟.....	24
2-2-1 製備酸性溶液 (母液).....	24
2-2-2 製備 MCM-41 薄膜.....	24

2-2-3 製備磷鎢酸二氧化矽混合薄膜.....	25
2-2-4 製備金奈米粒子薄膜.....	25
2-2-5 樣品編號.....	26
2-3 實驗儀器與原理.....	28
2-3-1 紫外可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectroscopy).....	28
2-3-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	30
2-3-3 X 光小角度散射儀 (Small Angle X-ray scattering, SAXS).....	32
2-3-4 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR).....	36
2-3-5 X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffraction spectroscopy, XRD).....	38
2-3-6 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	41
2-3-7 氮氣等溫吸/脫附量測 (N ₂ Absorption / Desorption).....	42
2-3-8 弧光燈 (Arc Lamp Source).....	46
第三章 結果與討論.....	47
3-1 中孔洞二氧化矽薄膜結構分析.....	47
3-1-1 MCM-41 之 X-ray Diffraction 鑑定.....	47
3-1-2 FTIR 之結構鑑定.....	48
3-1-3 TGA 之結果.....	49
3-1-4 TEM 之結果.....	50
3-1-5 EDS 之元素鑑定.....	51
3-2 中孔洞二氧化矽與磷鎢酸之混和薄膜分析.....	52
3-2-1 FT-IR 之鑑定.....	53
3-2-2 XRD 之鑑定.....	55
3-2-3 氮氣等溫吸/脫附量測結果.....	56
3-2-4 穿透式電子顯微鏡之鑑定.....	57

3-2-5 EDS 之元素鑑定.....	58
3-3 於氣-液界面上不同條件探討薄膜成長.....	59
3-3-1 不同反應溫度下的影響.....	61
3-3-2 調控矽源濃度對薄膜的影響.....	64
3-3-3 調控磷鎢酸濃度對薄膜的影響.....	67
3-3-4 Domain Size 分析	70
3-3-5 綜合討論.....	75
3-4 光催化法製備金奈米粒.....	81
第四章 結論.....	86
參考文獻.....	87

摘要

中孔洞材料具有高表面積、奈米尺寸的孔徑與高穩定性等優點，因此眾多研究著重於表面的修飾，以提高材料之應用價值。本論文主要目標為合成具有多功能性的混合薄膜，其方法為製備中孔洞二氧化矽材料過程中，添加多氧金屬酸進行薄膜改質，使多氧金屬酸取代界面活性劑與二氧化矽間的鹵素陰離子，形成具有光催化活性之混合薄膜，再利用此混合薄膜照光還原特性，使不同濃度金離子於孔洞材料中還原成金原子，進而堆積成金奈米粒子。

利用掠角入射小角度散射 (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering、GISAXS) 探討不同溫度、矽源與多氧金屬酸濃度條件下，觀察混合薄膜成長動力學及相轉變過程，由實驗結果顯示速率常數 (k) 為 $1.80 \times 10^{-4} \sim 1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，反應級數約 1.30 至 1.45 之間，最後結構為二維六方相，相轉變路徑為等同性相 (Isotropic phase) 轉變為二維六方相 (2D-Hexagonal phase)。另以 X 光繞射光譜儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀、穿透式電子顯微鏡、熱重分析儀與紫外可見光吸收光譜儀等儀器進行薄膜之特性鑑定，結果顯示此混合薄膜的孔徑約為 1.8 nm，在不同金離子濃度條件進行光催化還原，可觀察到孔洞中金粒子之粒徑皆約為 1.7 nm，證實多氧金屬酸二氧化矽混合薄膜具有光催化還原特性。

Abstract

Most of the previous studies of mesoporous silica materials on surface modification have attracted much attention, due to its intrinsic properties, such as high surface areas, regular channels of uniform pore sizes and high stability. To synthesize a novel functional mesoporous hybrid material, modification of the mesoporous silica by adding polyoxometalates (POMs) in the sol-gel procedure was taken. The halide anions of surfactants are exchanged for POM anions, forming photocatalytic POM/silica hybrid films. Furthermore, the gold nanoparticles (NPs) embedded hybrid films were synthesized by utilizing the reduction property of POMs with variable gold precursor concentration.

In situ grazing incidence small angle X-ray scattering technique was used to study kinetics and growth mechanism of the hybrid films with variable temperature, silica precursor and POM concentration. The growth rate constants (k) are between 1.80×10^{-4} to $1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, and the reaction orders are between 1.30 to 1.45. In addition, the result indicates the mesostructure transformation from isotropic phase to 2D-hexagonal phase. The properties of hybrid films were characterized by X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, ultraviolet–visible spectroscopy. The results show that the pore size is about 2.3 nm, and containing reduced gold NPs with size about 1.7 nm, indicating the photocatalytic property of these POM/silica hybrid films.

圖目錄

圖 1-1 不同長寬比金奈米棒之 UV 吸收訊號	2
圖 1-2 中孔洞材料之應用示意圖	3
圖 1-3 中孔洞二氧化矽材料自組裝過程	4
圖 1-4 中孔洞薄膜材料成長方式	5
圖 1-5 氣-液界面中 CTAB / TEOS 薄膜生長路徑	6
圖 1-6 界面活性劑的總類 (a) 陽離子型 (b) 陰離子型 (c) 兩性離子型	7
圖 1-7 界面活性劑的微胞化過程	8
圖 1-8 界面活性劑堆積參數示意圖	9
圖 1-9 二氧化矽於不同 pH 下之聚合行為	13
圖 1-10 不同類型多氧金屬酸化合物之結構	15
圖 1-11 不同金屬與不同類型結構所形成的 POM	16
圖 1-12 Isopolyoxometalate 與 Heteropolyoxometalates 之分類	16
圖 1-13 Keggin 類型的 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 陰離子的結構	17
圖 1-14 $H_3PW_{12}O_{40}$ 鍛燒過程中重量及含有量之變化	18
圖 1-15 MCM-41 和修飾不同量 PWA / MCM-41 之 XRD 圖	19
圖 1-16 銀、金奈米粒子表面電漿吸收圖譜	20
圖 1-17 嫁接與被覆改質方法示意圖	21
圖 1-18 共聚合改質法示意圖	21
圖 2-1 製備母液流程圖	24
圖 2-2 MCM-41 薄膜製備流程圖	24
圖 2-3 製備 PTA-SiO ₂ 流程圖	25
圖 2-4 製備 PTA-SiO ₂ -AuNPs 流程圖	26
圖 2-5 紫外可見吸收光譜儀器架構圖	28

圖 2-6 GBC Cintra 202 UV-Vis Spectroscop.....	29
圖 2-7 穿透式電子顯微鏡基本構造圖.....	31
圖 2-8 穿透式電子顯微鏡，型號為 JEM-1400.....	31
圖 2-9 實驗站 BL23A 光束線示意圖.....	34
圖 2-10 國家同步輻射研究中心小角度 X 光散射儀.....	34
圖 2-11 掠角入射樣品槽外觀，左圖為 Teflon 樣品槽、右圖為加熱裝置.....	35
圖 2-12 傅立葉轉換紅外線光譜儀，型號：Perkin-Elmer 100.....	37
圖 2-13 布拉格繞射原理.....	38
圖 2-14 X 光繞射光譜儀.....	40
圖 2-15 熱重分析儀.....	41
圖 2-16 吸附等溫曲線示意圖.....	42
圖 2-17 不同型態遲滯曲線示意圖.....	43
圖 2-18 氮氣等溫吸/脫附儀.....	44
圖 3-1 MCM-41 之 XRD 圖譜.....	47
圖 3-2 MCM-41 鍛燒前後 FT-IR 光譜圖.....	48
圖 3-3 MCM-41 移除模板前與鍛燒 500 °C 後之 TGA 圖.....	49
圖 3-4 穿透式電子顯微鏡觀察鍛燒後的 MCM-41 薄膜.....	50
圖 3-5 MCM-41 薄膜樣品移除模板前之 EDS 圖譜.....	51
圖 3-6 MCM-41 薄膜樣品移除模板後之 EDS 圖譜.....	51
圖 3-7 含有 PTA 之薄膜 (a) 照光前 (b) 照光後的吸收光譜.....	52
圖 3-8 混合薄膜移除模板前 FTIR 圖譜.....	53
圖 3-9 混合薄膜鍛燒前後之 FTIR 圖.....	54
圖 3-10 PTA/MCM-41 混合薄膜之 XRD 圖譜.....	55
圖 3-11 MCM-41/PTA 混合薄膜的氮氣物理吸脫附曲線圖.....	56

圖 3-12 PTA/MCM-41 混合薄膜 TEM 影像.....	57
圖 3-13 PTA/MCM-41 混合薄膜 EDS 分析.....	58
圖 3-14 GISAXS 圖譜偵測 (01)、(02) 動力學變化情形。.....	59
圖 3-15 GISAXS 偵測各相位的變化及六角晶型各繞射點的定義.....	60
圖 3-16 GISAXS 圖譜，條件：溫度=25 °C.....	61
圖 3-17 GISAXS 圖譜，條件：溫度=35 °C.....	61
圖 3-18 GISAXS 圖譜，條件：溫度=45 °C.....	61
圖 3-19 GISAXS 圖譜，條件：溫度=55 °C.....	62
圖 3-20 不同溫度下，反應時間對應於路徑上的變化.....	62
圖 3-21 TEOS = 1600 μL 、PTA = 1.5×10^{-2} M、溫度=25 °C 訊號圖譜.....	63
圖 3-22 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 1600 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度=25 °C.....	65
圖 3-23 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 3200 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度=25 °C.....	65
圖 3-24 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度=25 °C.....	65
圖 3-25 不同 TEOS 濃度下，反應時間對應於路徑上的變化.....	66
圖 3-26 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 1600 μL 、溫度=25 °C.....	68
圖 3-27 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 1600 μL 、PTA = 3.0×10^{-2} M、溫度=25 °C.....	68
圖 3-28 TEOS \ PTA \ C ₁₆ TAB 交互作用示意圖.....	68
圖 3-29 不同 PTA 濃度下，反應時間對應於路徑上的變化.....	69
圖 3-30 GISAXS 圖譜取 (20) 訊號強度作動力學分析.....	71
圖 3-31 右圖為 (02) angle 60°、左圖為 vertical (02) 單一時間之強度對.....	72
圖 3-32 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度=25°C，(02) 與(20)繞射點之強度對 Q 值作圖.....	72
圖 3-33 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3×10^{-3} M、溫度=25 °C，vertical (02)，半高寬 (FWHM) 與計算 Domain Size 結果與時間作圖.....	73
圖 3-34 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3×10^{-3} M、溫度=25 °C，vertical	

(20)，半高寬 (FWHM) 與計算 Domain Size 結果與時間作圖.....	73
圖 3-35 GISAXS 改變溫度 (25 °C ~ 55 °C) ln k 對 1/T 做圖	79
圖 3-36 製備金奈米粒子過程薄膜顏色變化.....	81
圖 3-37 不同濃度四氯金酸水溶液顏色.....	82
圖 3-38 離心後不同濃度四氯金酸樣品上層液顏色.....	82
圖 3-39 紫外可見光吸收光譜.....	83
圖 3-40 以穿透式電子顯微鏡觀測混合薄膜.....	84
圖 3-41 以高解析度電子顯微鏡觀察混合薄膜.....	84
圖 3-42 合金離子混合薄膜照光還原後之 EDS 圖譜	85

表目錄

表 1-1 多孔材料孔洞大小的分類.....	3
表 1-2 四級銨鹽與臨界微胞濃度比較.....	8
表 1-3 堆積參數與相對應的微胞形狀及其代表性材料.....	10
表 1-4 不同 pH 值下 PTA 的型態	18
表 2-1 實驗藥品.....	23
表 2-2 樣品編號.....	27
表 2-3 紅外線光譜範圍.....	37
表 3-1 探討不同溫度下，反應級數與速率常數之關係.....	64
表 3-2 探討不同 TEOS 濃度下，反應級數與速率常數之關係.....	66
表 3-3 改變不同 PTA 濃度與反應級數與速率常數之關係	69
表 3-4 GISAXS 圖譜中各繞射點座標位置 (Q_{xy} , Q_z).....	76
表 3-5 不同條件下之 n、k 值與路徑整理.....	77
表 3-6 PTA/MCM-41 樣品之活化能與碰撞因子與文獻數值比較	80

第一章 緒論

1-1 奈米材料

材料是指由許多原子級的細小粒子所組成，傳統材料中粒子的大小為數百微米到數公分，當粒子大小介於 1~100 奈米 (nm) 之間的則稱為奈米材料。奈米材料是指在三維空間中至少有一維度是處於奈米尺度的範圍，在結構上可分為以下三類：(1) 零維 (顆粒狀，0D)、(2) 一維 (棒狀或線狀，1D)、(3) 二維 (層狀，2D)^[1]。

奈米材料大致可分為奈米粉末、奈米纖維、奈米薄膜、奈米塊體等四類。其中奈米粉末開發時間最長、較為成熟，是生產其他三類產品的基礎。

1. 奈米粉末 (Nano Powder)：

一般指大小在 100 奈米以下的粉末或顆粒，是一種介於原子、分子與宏觀物體之間，處於中間物態的固體顆粒材料。

2. 奈米纖維 (Nano Fiber)：

指直徑為奈米尺度而長度較大的線狀材料。如奈米絲、奈米柱等。

3. 奈米薄膜 (Nano Film)：

奈米膜分為顆粒膜與緻密膜。顆粒膜是奈米顆粒粘在一起。中間有極為細小間隙的薄膜。緻密膜是指膜層緻密但晶粒尺寸為奈米級的薄膜。

4. 奈米塊體 (Nano Bulk)：

將奈米粉末高壓成型或控制金屬液體結晶而得到的奈米晶粒材料。

1-2 金屬奈米粒子：

奈米科技在近年來蓬勃的發展，主要是因為許多材料在奈米尺寸時，其物性與化性和巨觀時皆有所改變甚至轉變成相反的特性。在眾多金屬奈米粒子中，又以金、銀、鉑的研究較為廣泛，其中又以金奈米粒子的文獻最為豐富，主要因其應用範圍極廣，目前已應用於生化感測器、醫藥、催化等方面。金、銀、銅等金屬奈米材料在光學吸收上有一重要的性質，此性質稱為表面電漿共振 (Surface Plasmon resonance)，不同金屬會產生不同共振吸收的結果，吸收波數及波形皆有明顯的差異，此性質因而成為研究者對金屬奈米材料之形態做初步鑑定的一大依據。以對稱的球型金銀奈米粒子為例，其溶液顏色分別為酒紅色及黃色，吸收波長分別為 520 及 420 nm，當粒徑變大時則會有紅位移的現象產生。溶液顏色上會有如此的差異，是因為表面電漿子共振所造成，金奈米粒子吸收及散射 520 nm 的綠光，使白光透過溶液時，僅紅光與藍光可穿透，讓人視覺上呈現酒紅色的效果；銀奈米粒子則是吸收 420 nm 的藍光，導致只有紅光和綠光可穿透，因此呈現黃色。若粒子形狀為棒狀時，則會有不同方向的共振頻率的吸收，此時吸收波長會隨著長短軸變化而改變，短波長的吸收代表短軸，長波長的吸收代表長軸，假設短軸大小相同，長軸越長會越往長波長方向移動（如圖 1-1）。

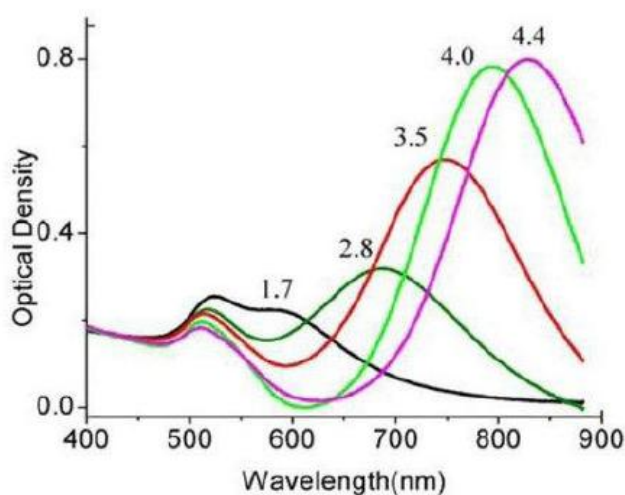


圖 1-1 不同長寬比金奈米棒之 UV 吸收訊號^[2]。

1-3 中孔洞二氧化矽材料：

根據國際純化學與應用化學聯盟（ International Union of Pure and Applied Chemistry、IUPAC ）定義中，孔洞材料依孔徑大小可分為微孔（ micropore ）、中孔（ mesopore ）、巨孔（ macropore ）三類，下表 1-1 為孔洞材料的定義。

表 1-1 多孔材料孔洞大小的分類

多孔材料	孔洞直徑 (nm)	範例
微孔 micro-pore	< 2 nm	沸石
中孔 meso-pore	2 nm ~ 50 nm	MCM41
巨孔 macro-pore	> 50 nm	玻璃

日本研究團隊^[3]及美國 Mobil 公司^[4]（ Mobil Corporation ）分別在 1990 年和 1992 年分別合成出新型式的二氧化矽中孔洞材料。這些新穎的材料，由於其獨特的三度空間規則排列的孔洞結構與單一孔徑，因此可提供穩定的物理、化學性質、極高的比表面積與孔隙率，並且可輕易經由反應物或反應條件的改變，製備出不同孔徑大小（ 2~30 nm ）及不同型態的孔洞材料（ 粉末、塊材、纖維及薄膜等 ）。吸引各研究領域的重視，例如：催化、載體、吸附、分離、模板、生物醫學、奈米反應器、電子元件（ 如圖 1-2 ）。

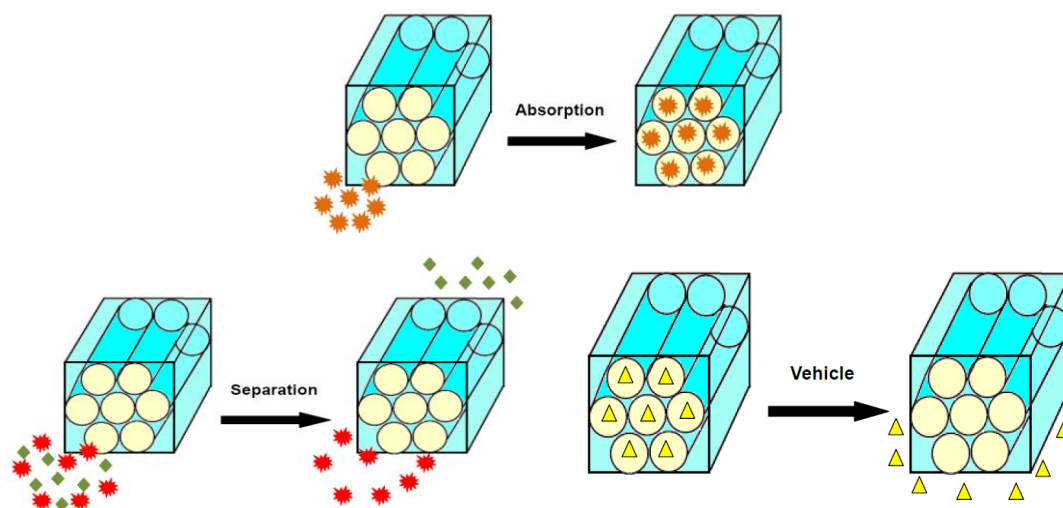


圖 1-2 中孔洞材料之應用示意圖。

中孔洞材料中又以 M41S 最具有代表性，反應過程是由帶正電的四級銨鹽與矽氧化物透過自組裝而形成產物，以四級銨鹽為界面活性劑，當其溶度高於臨界微胞濃度（Critical Micelle Concentration, CMC）時，於溶液中形成微胞，微胞會再以自組裝的方式形成棒狀微胞，以此棒狀微胞為模板，與加入的矽源反應，所添加的矽化物會在棒狀微胞外形成二氧化矽的殼層，組裝形成孔徑均一且規則排列的二維六角結構，乾燥及鍛燒後而得中孔洞二氧化矽材料（如圖 1-3）。

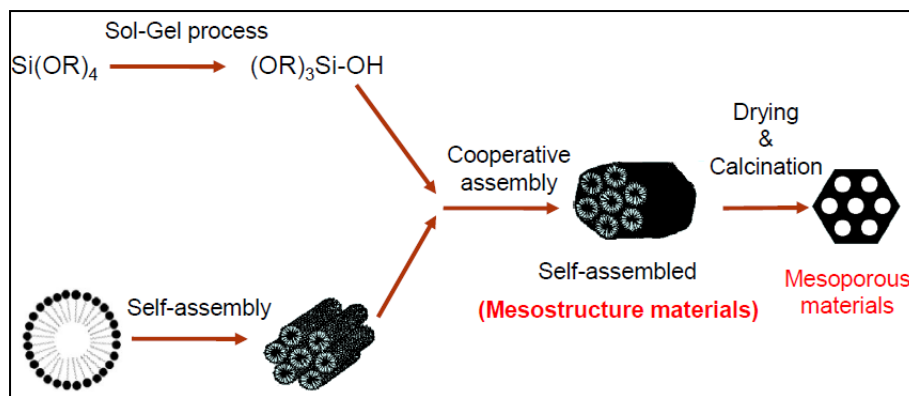


圖 1-3 中孔洞二氧化矽材料自組裝過程。

中孔洞材料的發展，時至今日大部分的研究著重於：

1. 孔洞的結構（調控大小、形狀、通透性等）。
2. 孔壁結構（以金屬氧化物置入材料的骨架中取代傳統以氧化矽聚合的孔壁）。
3. 孔洞內表面官能化（將 Si-OH 親水性基團改為疏水性基團），
4. 形成機制的探討。
5. 新型孔洞材料的合成及性質探討。

其中中孔洞薄膜應用潛力廣大，有眾多研究進行。此類薄膜的依其生長方式可分為兩大類：(1) 支撐物成長類型、(2) 無支撐物成長類型，下圖 1-4 為中孔洞薄膜材料的成長方式示意圖。

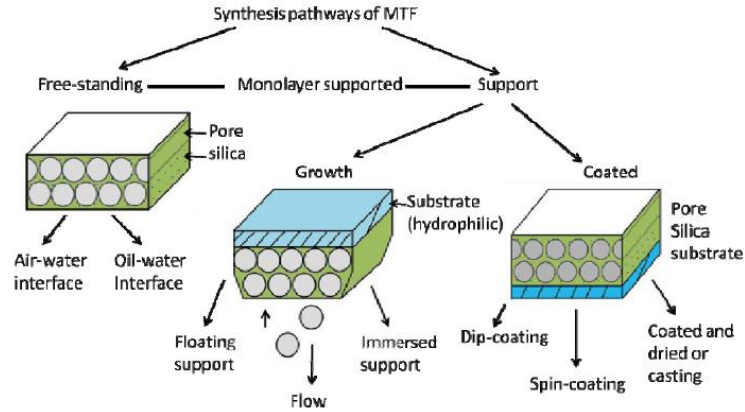


圖 1-4 中孔洞薄膜材料成長方式^[5]。

1-4 MCM-41 中孔洞薄膜：

MCM-41 為 M41S^[6-4] 家族中的一員，MCM 為 Mobil crystalline Material 的簡稱。具有高表面積（ca. 1000 m²/g）、高熱穩定性、吸附性強、孔洞大小一致且具調整性（1.5 ~ 10 nm）及高催化活性等性質。此外 MCM-41 材料的表面性質能藉由異原子的取代去作修飾，典型取代的原子如硼、鈦、鈳、鎳等產生裂解或氧化等活性部位，而表面矽氧基的存在能夠幫助有機配位或無機形式的化學鍵結。MCM-41 的表面容易被修飾，在觸媒領域中是非常有前瞻性的，具有很高的應用價值。

近年來，White 等人研究中^[7]，利用掠角入射 X 光繞射（Grazing incident X-ray diffraction, GIXD）技術，觀察氣-液界面中薄膜（C₁₈TAB/TEOS 與 C₁₈TAC / TEOS）成長機制，以 C₁₈TAB / TEOS（Octadecyltrimethylammonium bromide / Tetraethyl orthosilicate）薄膜來看，圖 1-5 觀察動力學反應在 10 ~ 66 分鐘為層狀結構（Lamellar），103 分鐘開始為二維六方相（2D Hexagonal），因此作者認為 C₁₈TAB / TEOS 薄膜生成路徑為層狀結構直接轉變為二維六方相結構，而 C₁₈TAC / TEOS 因與 C₁₈TAB / TEOS 結果路徑一樣，差別在生成時間差兩倍，因此沒有表示出來。作者在實驗偵測器使用 IP（Image Plate）影像板，因此無法即時觀察動力學部份，但可以了解不同界面活性劑在氣-液界面中薄膜生長路徑變化。

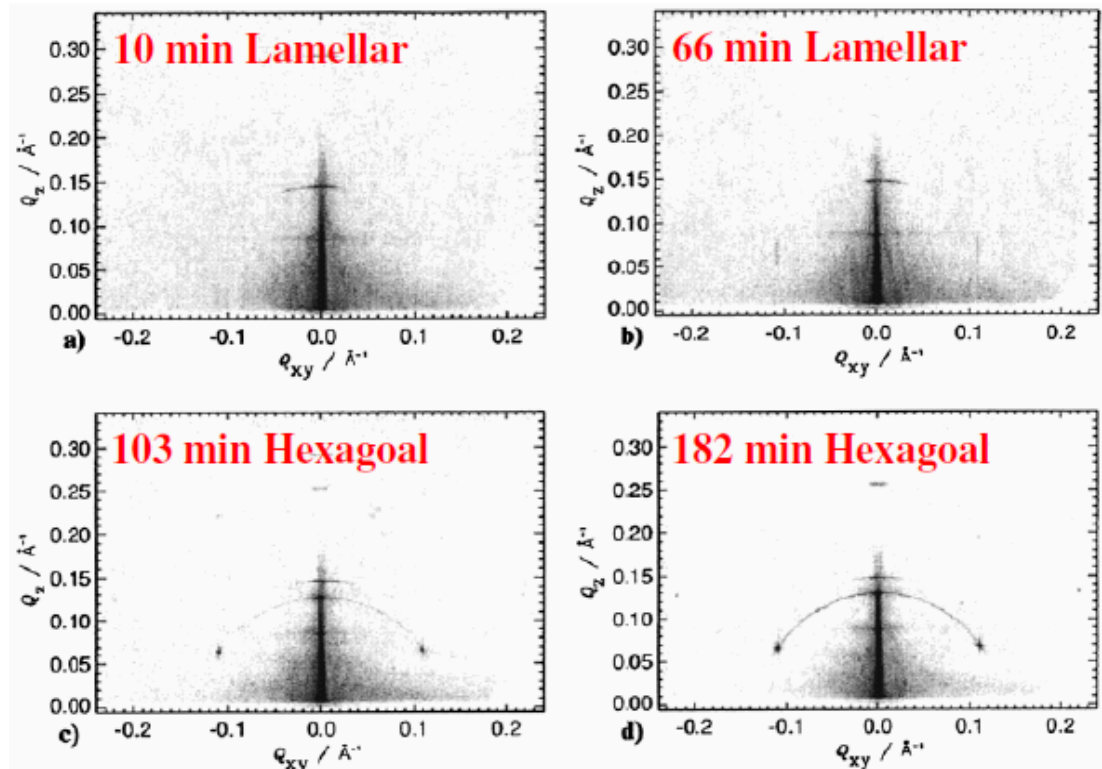


圖 1-5 氣-液界面中 CTAB / TEOS 薄膜生長路徑。

1-5 界面活性劑簡介：

界面活性劑在中孔洞材料中具有舉足輕重的影響，使用不同的界面活性劑，對最後所得到的孔洞結構具有一定程度的影響。

1-5-1 性質介紹：

界面活性劑是同時具有親水端與疏水端的雙性分子，親水端一般為極性或離子性的原子團，疏水端一般為一條或數條碳氫長鏈所構成。由於其總類繁多，依照界面活性劑親水端基團性質可分為陽離子型、陰離子型、兩性離子型及非離子型等四大類^[8]。

1. 陽離子型界面活性劑 (Cationic surfactant)：

此類界面活性劑在水中會解離成陽離子（親水基：大多為含氮化合物）及陰離子（疏水基：一個或兩個長鏈烷基）（如圖 1-6 a），具有良好的抗靜電、殺菌和柔軟的能力，常用於抗靜電及柔軟毛髮。

2. 陰離子型界面活性劑 (Anionic surfactant) :

此類界面活性劑在水中會解離成陽離子 (疏水基: $C_{10} \sim C_{20}$ 長鏈烷基) 及陰離子 (親水基: 磺酸、硫酸、磷酸等) 所組成 (如圖 1-6 b), 由於其具有較好的潤絲和去污能力, 為牙膏及清潔劑的主要成分。

3. 兩性離子型界面活性劑 (Zwitterionic surfactant) :

兩性界面活性劑在水溶液中, 同一分子上可分別帶有正負電荷兩個官能基 (如圖 1-6 c), 其表現出來的電荷與這兩個官能基的 pKa 相關, 常見帶正電荷的官能基為四級銨基, 帶負電荷的官能基則是磺酸鹽或磷酸基。

4. 非離子型界面活性劑 (Nonionic surfactant) :

水中不解離, 而是以極性官能基與水分子產生氫鍵, 故稱非離子型 (如圖 1-6 d)。由於不能解離成離子, 因此穩定性高, 具有乳化、分散等用途。

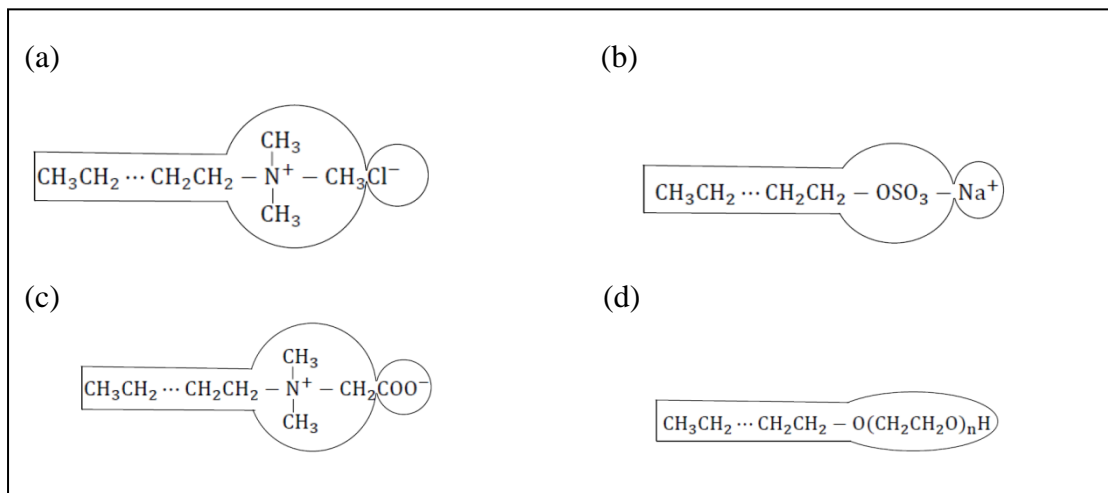


圖 1-6 界面活性劑的總類^[9] (a) 陽離子型 (b) 陰離子型 (c) 兩性離子型 (d) 非離子型。

1-5-2 微胞化過程 :

微量的界面活性劑分散於水中, 單體 (單個離子或分子) 疏水性的一端傾向離開水溶液, 造成單層 (Monolayer) 吸附於液面的現象, 若再持續增加

界面活性劑的濃度，會使單體聚集在一起形成微胞（如圖 1-7）。此時溶液中滲透壓、電導度、表面張力等性質會產生急遽的變化，而發生變化的濃度極為臨界微胞濃度（Critical Micelle Concentration，CMC）。

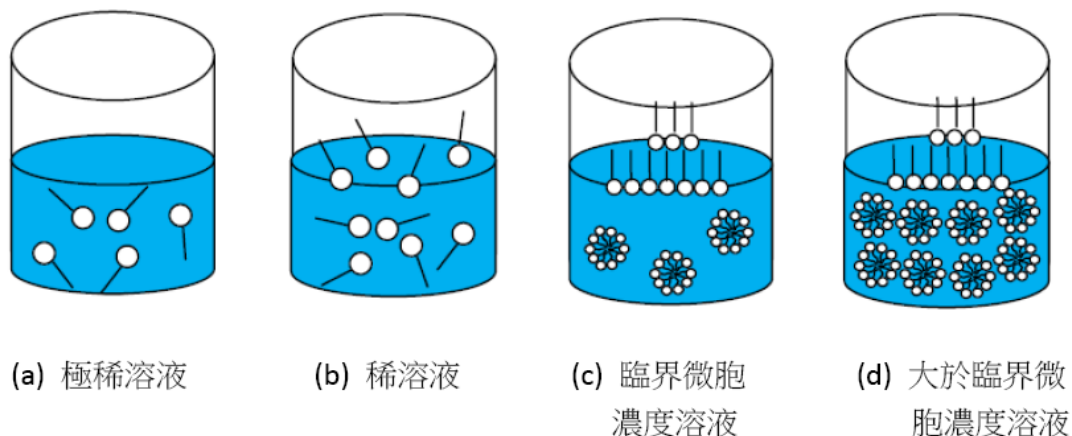


圖 1-7 界面活性劑的微胞化過程^[9]。

微胞形成的主要因素可分為兩大部分，一是由界面活性劑頭基所產生的靜電效應（Electrostatic effect）；另一個是由界面活性劑疏水端碳氫尾鏈所產生之疏水效應（Hydrophobic effect）。

界面活性劑十六烷基三甲基溴化銨（Cetyltrimethylammonium bromide、 $C_{16}TAB$ ）易形成微胞，是由於溴離子的水合作用較氯離子弱，因此有效地降低四級銨鹽頭基正電荷，減少靜電排斥力，降低臨界微胞濃度，較易形成微胞。

表 1-2 四級銨鹽與臨界微胞濃度比較^[10]

Surfactant	CMC (M)	Surfactant	CMC (M)
$C_{12}TABr$	1.6×10^{-2}	$C_{12}TACl$	2.0×10^{-2}
$C_{14}TABr$	3.5×10^{-3}	$C_{14}TACl$	4.5×10^{-3}
$C_{16}TABr$	9.2×10^{-4}	$C_{16}TACl$	1.3×10^{-4}
$C_{18}TABr$	4.0×10^{-5}	$C_{18}TACl$	8.1×10^{-5}

1-5-3 界面活性劑堆積參數 (Surfactant Packing

Parameter) :

1980 年 Mitchell 和 Ninham^[11-12] 等人以分子堆積模型來描述微胞形狀的理論，並以一簡單的數學式描述微胞的形成及可能的結構，其數學式表示如下：

$$g = \frac{v}{a_0 \times l_c} \quad (\text{式 1-1})$$

方程式中， g 為界面活性劑堆積參數 (Surfactant Packing Parameter)， v 為疏水端碳氫尾鏈所占據的體積， a_0 為親水頭基之有效表面積， l_c 為疏水端碳氫尾鏈的長度，如圖 1-8 所示。由界面堆積參數 g 值可歸納出微胞的幾何形狀，如表 1-3 。

界面活性劑堆積參數 g 值不但會受到界面活性劑分子本身疏水端的碳氫鏈長度 l 而改變，還會受到與親水端頭基的影響。由於疏水端尾鏈在溶液中的分布，會使整個系統中亂度降低，造成疏水端本身接近，進而聚集成棍狀微胞甚至層狀微胞。與頭基之有效表面積 a_0 比較可發現疏水端尾鏈 v 對微胞性質的影響較為單純，親水端頭基的有效表面積 a_0 會受到離子強度 (Ion strength)、界面活性劑濃度、反應系統溫度等影響，由於這些複雜的變因，導致只能以定性的方式而無法以定量的方式說明結構生成機制。

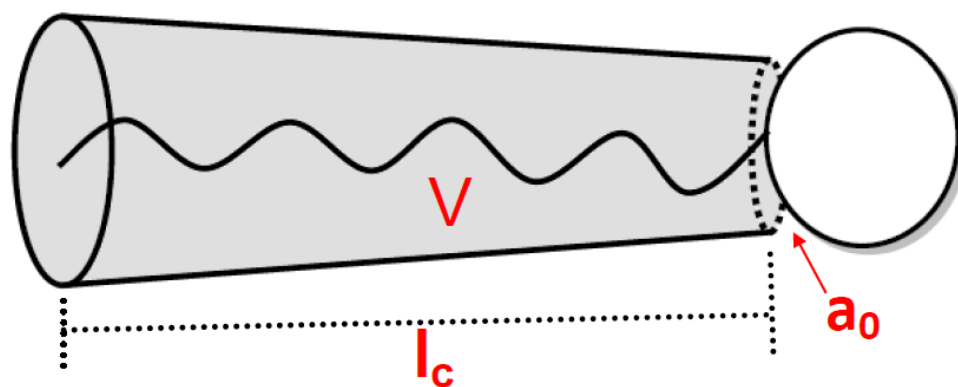

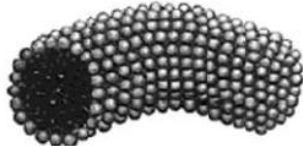







圖 1-8 界面活性劑堆積參數示意圖。

表 1-3 堆積參數與相對應的微胞形狀及其代表性材料^[13]

堆積參數 (g)	微胞形狀		代表性材料
$0 < g < \frac{1}{3}$	球狀		SBA-1 Cubic (<i>Pm3n</i>)
$\frac{1}{3} < g < \frac{1}{2}$	棍狀		MCM-41 Hexagonal (<i>P6mm</i>)
$\frac{1}{2} < g < 1$	雙連續結構 & 層狀	 	MCM-48 Cubic (<i>Ia3d</i>)
$g \sim 1$	層狀 & 囊泡狀	 	MCM-50 Lamellar
$g > 1$	反微胞		Hexagonal

1-6 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) :

所謂溶膠 (sol) 是指粒徑為 1~100 nm 的膠體粒子 (Colloidal particles) , 因凡得瓦爾力及表面電荷等作用下, 而受到布朗運動 (Brownian motion) 影響, 使膠體粒子均勻分散於溶液中。凝膠 (gel) 是指溶膠經過水解及縮合的反應, 形成內部為網狀結構的固體, 此固體包含著液態成分, 使得固體、液體都能同時存在高分散的狀態。溶膠-凝膠法簡單來說是將金屬烷氧化物從溶液狀態經由水解、縮和等反應, 逐漸聚合成網狀結構的膠體; 而在反應中, 溶膠與凝膠的反應是同步進行且相互競爭的。

溶凝膠法最早是由 Ebelmen^[14-15]以 SiCl_4 和乙醇製備出第一個金屬烷氧化物。西元 1939 年, Geffcken^[16]以溶凝膠法成功的將薄膜鍍於窗框上, 從此溶凝膠法廣泛被應用於製備材料上。

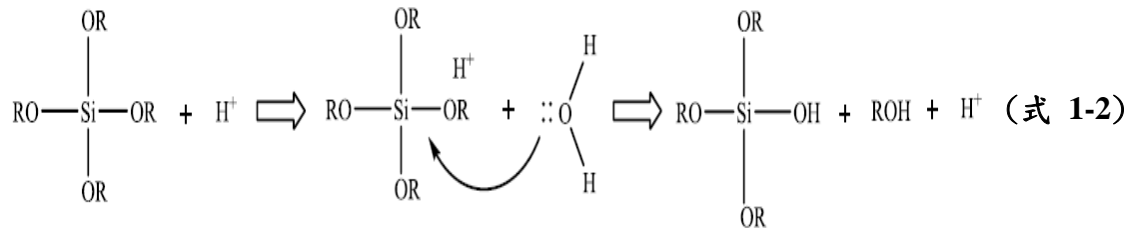
溶凝膠法製備材料的過程中, 膠體需有配位基參與反應, 配位基一般為烷氧基金屬或烷氧基甲矽烷; 將其溶於水或醇類溶劑中進行水解或醇解形成溶膠, 然後進行縮合反應形成凝膠, 進一步聚合成網狀結構。烷氧基甲矽烷中最常用的為四甲基矽烷 (Tetramethylsilane) 與四乙基矽烷 (Tetraethylsilane), 透過它們可以形成矽的凝膠, 除此, 烷氧基化物, 如鋁酸鹽與硼酸鹽等也常被應用於溶凝膠的反應中。

1-6-1 水解反應 :

水解反應須在有水的環境下才能進行, 其效應是將烷氧基族 (OR) 取代成氫氧根族 (OH), 以 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 做為二氧化矽前驅物為例, 當催化劑為酸性的條件下: 親電子性水解反應, 水解速度加快, 降低聚合速度, 形成低密度的網狀結構; 當鹼性條件下: 親電子性水解反應, 水解速度降低, 加快聚合速度, 形成高密度的網狀結構。

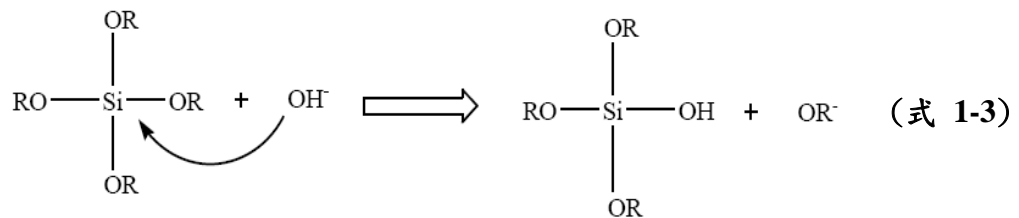
I. 親電性水解反應：

在酸性條件下，水解會將烷氧基族質子化，使矽原子電子密度下降，產生對水分子的親合，使水分子取代質子化的烷氧基族。



II. 親核性水解反應：

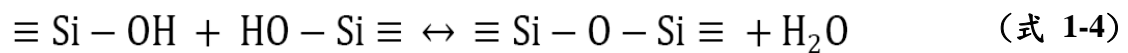
水解會先產生氫氧根離子，對矽原子親合，使帶負電荷的氫氧根離（OH⁻）轉換成烷氧基族（OR）。



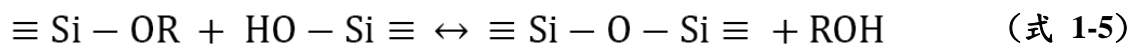
1-6-2 縮聚合反應：

水解發生的同時，縮合反應也伴隨發生，其主要可分成脫醇及脫水兩類，最後在彼此聚合成三度空間的網狀結構。

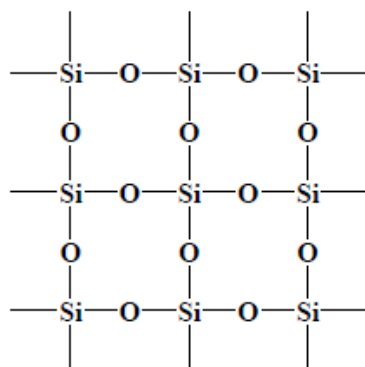
I. 脫水縮合反應：



II. 脫醇縮合反應：



III. 聚合反應：



溶凝膠法所製備的有機／無機孔洞材料，會受到下列因素影響使水解及縮合速度改變，如酸鹼值、反應的溫度與時間、催化劑的總類與濃度、水與矽的莫耳濃度比及試劑的濃度等，進而造成形態有所不同。酸性條件環境下，由於縮合反應較水解慢，且對二氧化矽溶解度較低，呈現鬆散團簇的產物，最後形成多孔性且高表面積的網狀結構；相反的，若在鹼性條件下，二氧化矽溶解度較高，易生成大粒徑的顆粒狀產物，不同 pH 值條件下之產物形態如下圖所示。

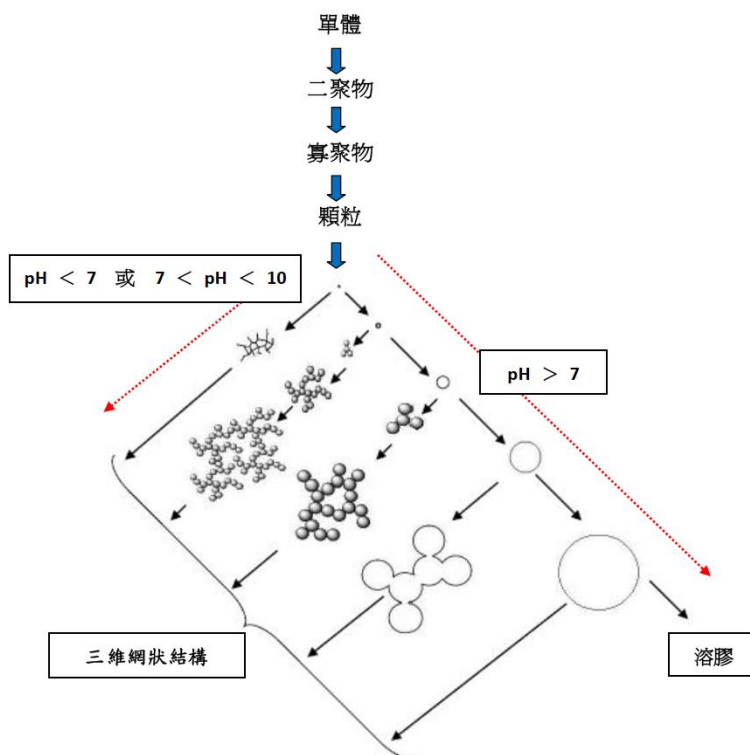
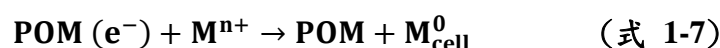
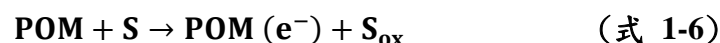


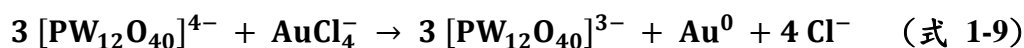
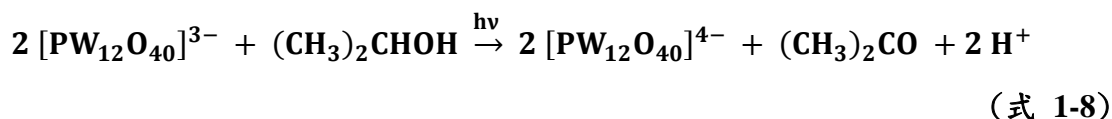
圖 1-9 二氧化矽於不同 pH 下之聚合行為^[17]。

1-7 光催化合成法：

光催化合成法其原理是將多氧金屬酸化合物照射特定波長範圍的紫外光，照光的過程中，多氧金屬酸化合物會從基質取得電子，形成具有還原能力的陰離子。將其加入至金屬溶液中，則電子會轉移至金屬離子上，使金屬離子還原成零價的金屬原子，進而堆積形成金屬奈米粒子^[18]，如式 1-6 與式 1-7。由於多氧金屬酸化合物分子本身帶有負電荷，可將金屬奈米粒子部分極化而吸附於外側，以自然形成的靜電作用力與立體障礙做為保護劑的功能。



本實驗所使用的多氧金屬酸化合物為磷鎢酸（Phosphotungstic acid），金屬離子前驅物為四氯金酸，基質為異丙醇，照射波長範圍 200 ~ 2400 奈米，功率為 350 瓦的高壓汞燈 3.5 小時。當磷鎢酸照射紫外光 3.5 小時後，溶液顏色會由澄清透明（ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ）轉變為深藍色（ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ），形成具有還原能力的 PTA^- 。將其加入到四氯金酸溶液中做為還原劑，使四氯金酸由正三價的金離子還原成零價的金原子，進而堆積成金奈米粒子，如式 1-8、1-9 與 1-10。



1-8 多氧金屬酸化合物 (Polyoxometalslates , POM) :

早在 1826 年由 Berzelius ^[19]發表第一個多氧金屬酸化合物，由於過渡金屬 (V、Mo、W 等) 具有高氧化態，易形成金屬氧化簇，稱為 Polyoxoanions 或 Polyoxometalslates (POM) 。直至今日，由於其獨特的分子結構、且具有強酸性、強氧化力及重複多次氧化還原依然保持穩定的結構等特性，因此在催化^[20]、材料、光化學^[21]、藥物^[22]及廢金屬處理等方面均有其應用價值。而目前也有多篇報導是將多氧金屬酸化合物嵌入至孔洞材料中，例如二氧化矽^[23]、沸石^[24]及 MCM-41^[25] 等，主要是因為孔洞材料具有大表面積，可使反應活性增加。

多氧金屬酸化合物^[26]是一種以無機酸 (如： SiO_4^- 、 PO_4^-) 與數個金屬氧化物 (如： Mo_3 、 Mo_6 ， $\text{M} = \text{W}$ 、 Mo) 為中心以共角 (corner - shared) 或是共邊 (edge-shared) 的方式，依不同比例聚合成的籠狀化合物，如 $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 、 $(\text{SiWO}_{40})^{4-}$ 、 $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 、 $(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{3-}$... 等。依照不同無機酸中心與不同金屬配位所形成的結構可分成三大類 (如圖 1-10、11) :

I. Lindqvist : $(\text{OM}_6\text{O}_{18})^{2-}$ ， $\text{M} = \text{Mo}$ 、 W

II. Keggin : $((\text{XO}_4)\text{M}_{12}\text{O}_{36})^{n-}$ ， $\text{M} = \text{Mo}$ 、 W ； $\text{X} = \text{P}$ 、 Si ； $n = 3$ 、 4

III. Dawson : $((\text{XO}_4)_2\text{M}_{18}\text{O}_{54})^{6-}$ ， $\text{M} = \text{Mo}$ 、 W ； $\text{X} = \text{P}$

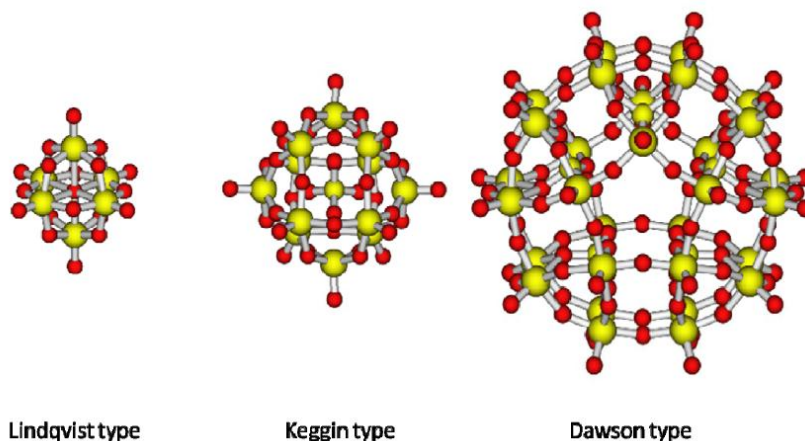


圖 1-10 不同類型多氧金屬酸化合物之結構^[27]，圖中紅色為氧原子、黃色為其他原子 (P、Si、W 或 Mo)。

上述不同結構的 POM 中，以 Keggin 類型的穩定性最好，且催化研究與應用也最為廣泛，其中 Lindqvist 的結構又可稱為 Isopolyoxometalate，另外二者結構也可稱為 Hetero-polyoxometalates (如圖 1-12)。

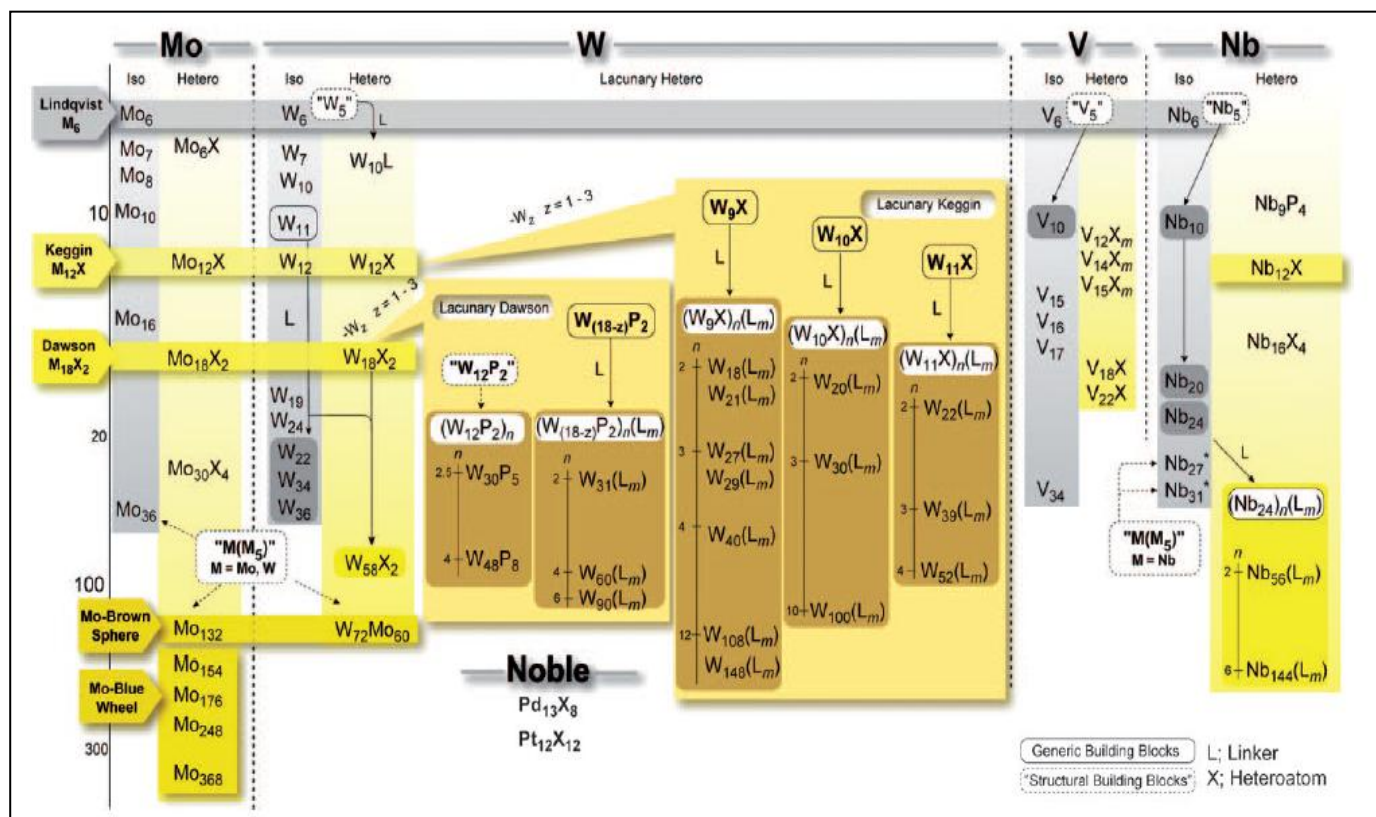


圖 1-11 不同金屬與不同類型結構所形成的 POM^[28]。

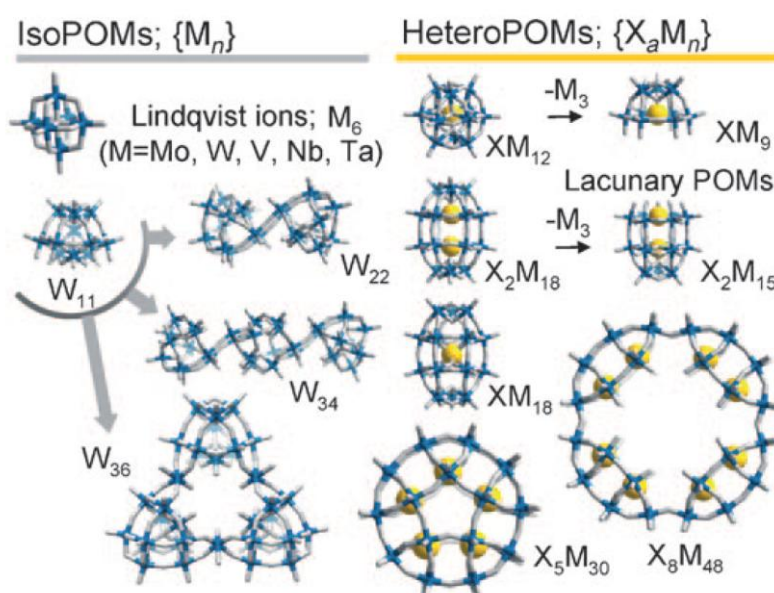


圖 1-12 Isopolyoxometalate 與 Heteropolyoxometalates 之分類^[28]。

1-9 磷鎢酸 (Phosphotungstic acid , PTA) :

磷鎢酸 (Phosphotungstic acid) 為本實驗所使用的多氧金屬酸化合物，其分子式為 $H_3PW_{12}O_{40}$ ，分子量為 2880.2 g/mol 。1933 年 J. F. Keggin^[29]發現磷鎢酸的結構，並於 1934 年將結構型式命名為 Keggin 的構造，此結構包括做為中心的四面體 PO_4 ，以及與四面體的每個面所結合的三個八面體結構 WO_12 (如圖 1-13)。由於 PTA 具有強酸性、穩定的結構^[30]及可重複氧化還原^[21]等特性，目前在工業、廢金屬回收^[27]及光催化反應^[31]等綠色化學應用相當廣泛。

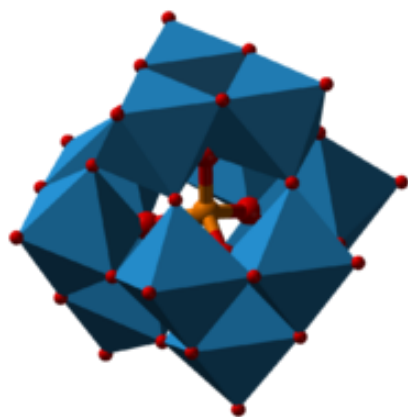


圖 1-13 Keggin 類型的 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 陰離子的結構^[32]。

1-9-1 PTA 的變色機制：

未還原的 PTA 在紫外光區存在吸收峰，這吸收峰是電子由配位基轉移至金屬 (Ligand-to-Metal Charge Transfer , LMCT) 所產生的。當外加電場作用時，外來電子進入金屬上的空軌域 ($d^0 \rightarrow d^1$)，而 d^1 電子在金屬內產生 d-d 電子轉移 (intervalence charge transfer)，使 PTA 產生顏色的變化 (由無色轉變成藍色)，在可見光區有較強吸收。當外界電場比 d^1 能階較正時，PTA 被氧化而失去 d^1 電子，恢復成原本的顏色。

1-9-2 PTA 於不同 pH 值下的型態：

$PW_{12}O_{40}^{3-}$ 在水溶液中，pH 值 2 以下時可安定地存在；持續增加 pH，則生成 $P_2W_{21}O_{71}^{8-}$ 和 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 離子；當增加 pH 至 7~8.5 時，則會生成 WO_4^{2-} 和 HPO_4^{2-} 離子 如表 1-4。

表 1-4 不同 pH 值下 PTA 的型態^[33]

pH	principal components
1.0	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$
2.2	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ 、 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$
3.5	$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ 、 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 、 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 、 $[P_2W_{19}O_{67}]^{10-}$
5.4	$[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$ 、 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ 、 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$
7.3	$[PW_9O_{34}]^{9-}$
8.3	PO_4^{3-} 、 WO_4^{2-}

1-9-3 鍛燒溫度與結構變化：

將 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ 於氦氣下鍛燒時，其結構上變化如下圖 1-14。在溫度上升的過程中，可發現其結構會由原先 24 個結晶水轉變為 5 水鹽；當溫度持續增加至 100 °C 時，大部分的 5 水鹽則會逐漸的消失，於 500 °C 下形成無水鹽的狀態。由圖也可發現當加熱至 500 °C 時 Keggin 的構造會開始崩毀，並且於 700 °C 時崩毀的程度到達一半以上。

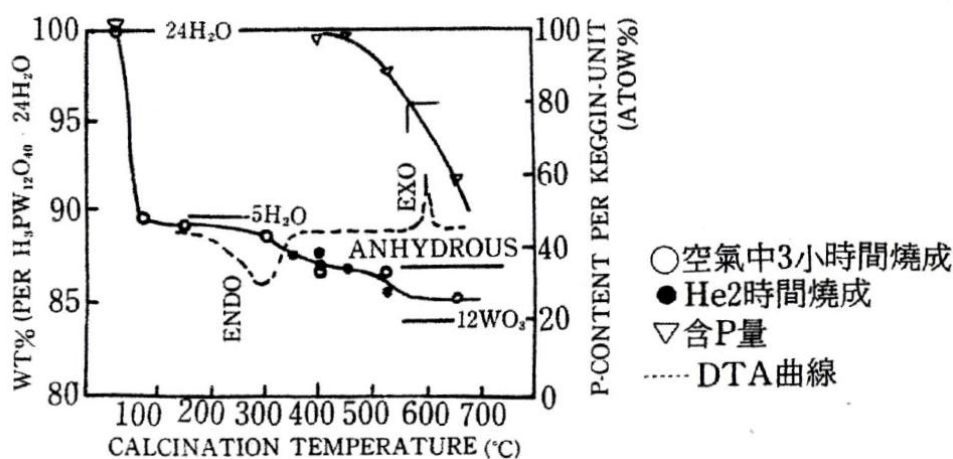


圖 1-14 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ 鍛燒過程中重量及含有量之變化^[34]。

1-10 文獻回顧：

2000 年 Afshin ^[35] 等人將不同比例的磷鎢酸修飾於 MCM-41 孔洞表面，並利用高表面積等特性，使磷鎢酸的催化活性提高。作者提到修飾量與催化活性成反比關係，其中修飾量為 23 wt.% 時催化活性最佳；修飾量為 33 wt.% 時，其催化活性與磷鎢酸水溶液相當，原因是含量為 23 wt.% 時在材料中的分布較均勻所致，如圖 1-15。

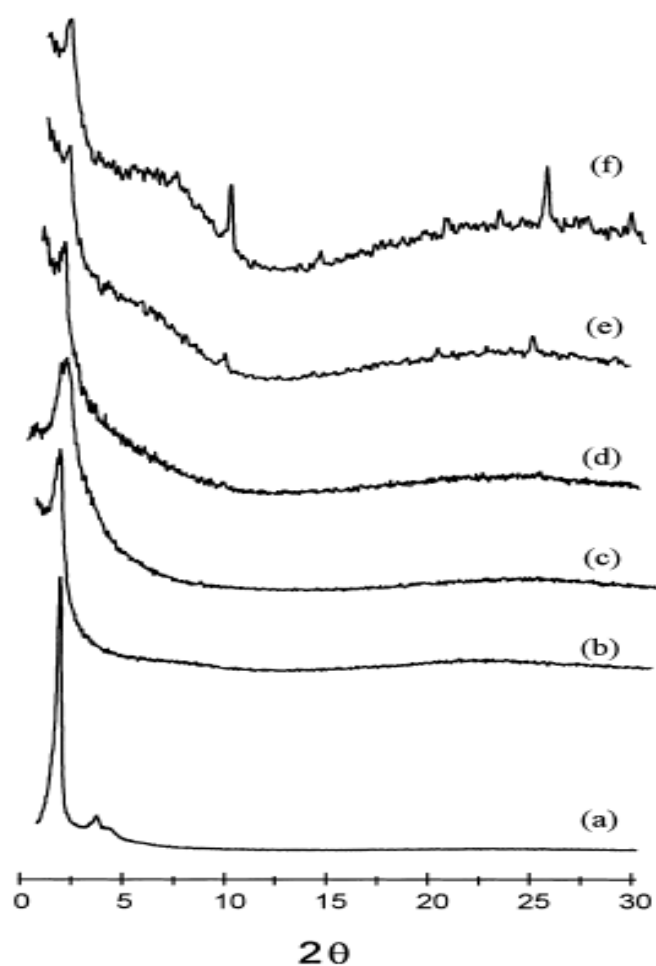


圖 1-15 MCM-41 和修飾不同量 PWA / MCM-41 之 XRD 圖

(a) MCM-41 (b) 9 wt.% (c) 17 wt.% (d) 23 wt.%
(e) 29 wt.% (f) 33 wt.% 。

2008 年 Wei [36] 等人發表以新穎的方式製備多氧金屬酸化合物 (POM) 二氧化矽混合膜，利用 POM 的光催化特性，將金屬離子以光催化法還原於混合薄膜中，作者提到當改變照光與吸附金屬離子的時間，紫外可見光吸收光譜圖中皆有紅位移的現象，金屬奈米粒子之粒徑有變大的趨勢，改變照光時間條件下，銀、金粒徑分別為 $5.0 \pm 1.5 \text{ nm}$ 、 $6.5 \pm 2.0 \text{ nm}$ ，如圖 1-16。

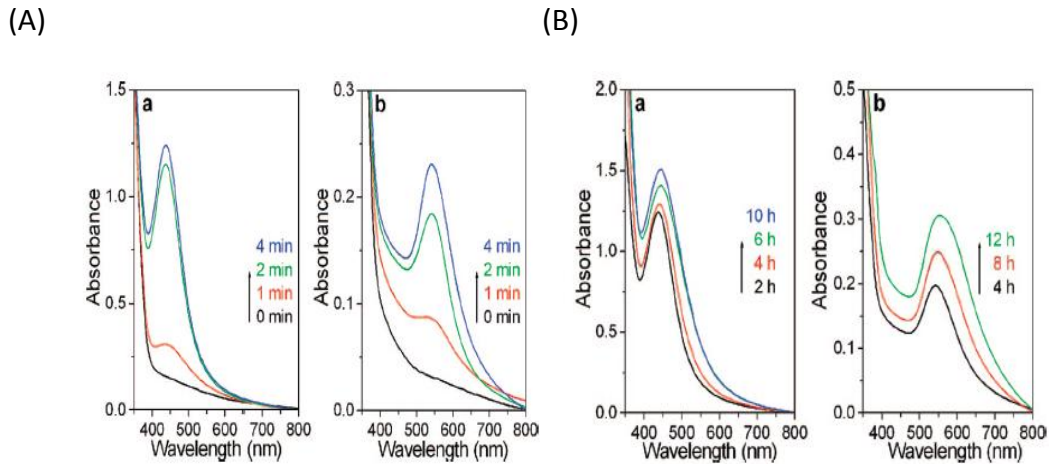


圖 1-16 銀、金奈米粒子表面電漿吸收圖譜。
 (A) 改變照光時間 (B) 改變吸附金屬離子的時間。
 (a) 金屬離子為銀離子 (b) 金屬離子為金離子。

2000 年 A. Stein 等人 [37] 發表的文獻中，可了解目前中孔洞二氧化矽材料之表面改值方法可分為以下三種：

(1) 嫁接法 (grafting)：

此法為合成孔洞材料後再進行改質，主要是藉由將模板移除後二氧化矽表面的 Si—OH 官能基做為嫁接點，再經由矽烷化 (silylation) 反應以進行有機物的官能化，如圖 1-17 (a)。

(2) 被覆法 (coating)：

進行矽烷化 (silylation) 反應前先利用水合 (hydration) 反應於孔洞內二氧化矽表面增加 Si—OH 基，以得到較高官能基團表面覆蓋率，如圖 1-17 (b)。

(3) 共聚合法 (co-condensation reactions) :

進行溶凝膠反應前，即加入矽烷類化合物改質劑進行水解、縮合形成有機-無機混合 (organic-inorganic hybrid) 的中孔洞二氧化矽材料，改質劑會均勻分佈於孔洞內部與孔洞表面，如圖 1-18。

由文獻中可了解到目前中孔洞二氧化矽材料主要應用為催化、環境上之應用 (如重金屬回收等)、光學 (如雷射、感測器及太陽能電池等)、生物醫學等方面。

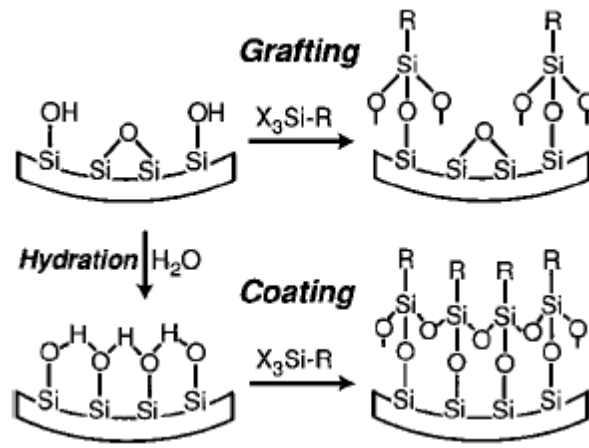


圖 1-17 嫁接與被覆改質方法示意圖。

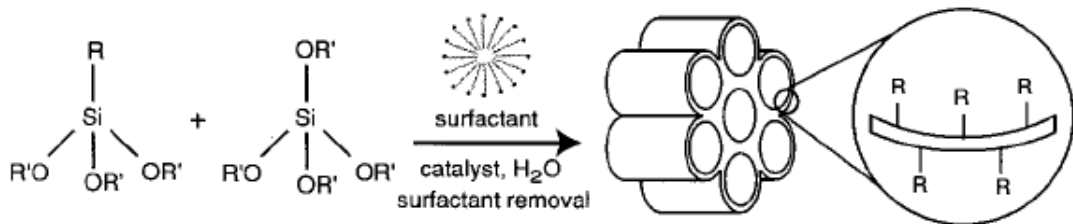


圖 1-18 共聚合改質法示意圖。

1-11 動機與目的：

文獻回顧發現 MCM-41 中孔洞二氧化矽薄膜擁有高表面積、單一孔徑與熱穩定性高等特色；多氧金屬酸化合物具有氧化還原性、光敏性，且重複的進行多次氧化還原反應仍能保持穩定的結構等特性，目前文獻中製備方法大多是將多氧金屬酸化合物嵌入至孔洞材料中，藉此將孔洞材料官能化，增加應用價值。由於以上優點，本實驗期望製備具有光催化活性的中孔洞二氧化矽薄膜，製備方法是在製備中孔洞薄膜過程中，添加多氧金屬酸化合物取代原先界面活性劑與二氧化矽間的鹵素陰離子，形成具有光催化能力的多氧金屬酸二氧化矽混合膜。確認混合薄膜摻雜有多氧金屬酸化合物後，亦會探討金屬離子的還原過程以及金屬奈米粒子的形貌與分佈。

第二章 實驗步驟與儀器

2-1 藥品：

本實驗所使用藥品如下表所示：

四乙基矽、十六烷基三甲機溴化胺製造廠商：Aldrich

鹽酸、磷鎢酸、異丙醇製造廠商：Merck

四氯金酸製造廠商：Sigma-Aldrich

氮氣製造廠商：東洋氣體

實驗用水均為純化後的二次去離子水，比阻抗值為 18.2 MΩ·cm

表 2-1 實驗藥品

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	濃度	CAS No.
四乙基矽	Tetraethyl orthosilicate	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ TEOS	98%	1978/10/4
十六烷基三 甲基溴化胺	Cetyltrimethylammooium bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ C ₁₆ TAB	98%	57-09-0
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	32%	7647-01-0
磷鎢酸	Phosphotungstic acid	$\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ PTA		12067-99-1
四氯金酸	Gold(III) chloride hydrate	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	≥99.9%	16961-25-4
異丙醇	2-Propanol	$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$	≥99.5%	67-63-0
氮氣	Nitrogen gas	N ₂		7727-37-9

2-2 合成步驟：

2-2-1 製備酸性溶液（母液）：

首先取 33 g 的去離子水置於樣本瓶中再加入 4.56 g 的 HCl，稍微攪拌使其混合後，再加入 0.8 g 的 C₁₆TAB，於室溫下攪拌一個小時，使白色粉末的 C₁₆TAB 完全溶解，此溶液稱為母液。

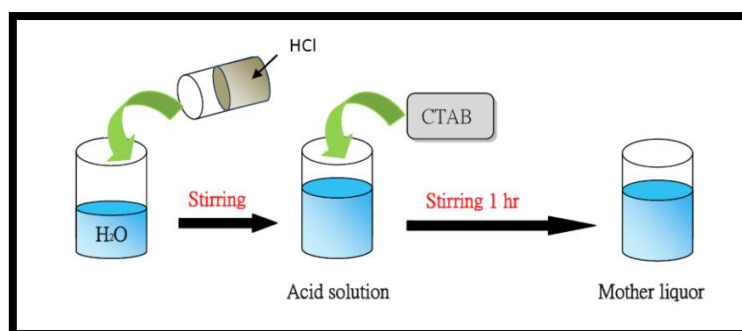


圖 2-1 製備母液流程圖。

2-2-2 製備 MCM-41 薄膜：

取上述溶液 38.36 g 後，加入不同比例的 TEOS，於室溫下均勻攪拌數分鐘，使油態的 TEOS 完全溶解於水中，之後將其倒入培養皿中於室溫下靜置 1 天，待液面上生成一層薄膜後，用高分子膜（Kapton）將液膜撈出後乾燥，即可得到 MCM-41 薄膜。

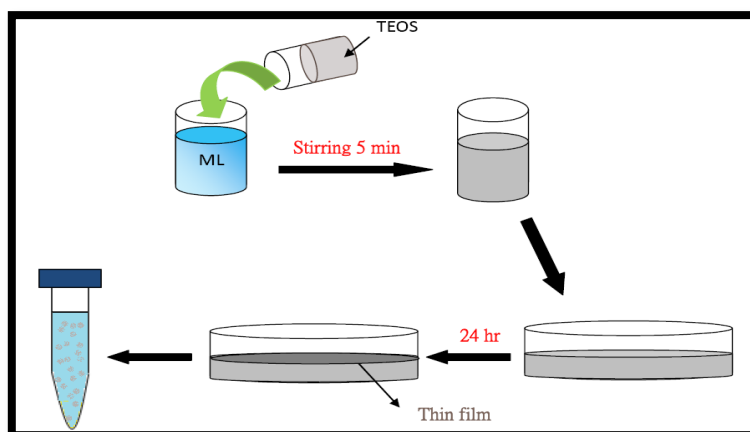


圖 2-2 MCM-41 薄膜製備流程圖。

2-2-3 製備磷鎢酸二氧化矽混合薄膜：

將 5.0 毫升不同濃度 PTA 溶液加入母液攪拌 2 分鐘後，再加入不同比例的 TEOS，於室溫下均勻攪拌數分鐘，使油態的 TEOS 完全溶解於水中，之後將其倒入培養皿中於室溫下靜置 1 天，待液面上生成一層薄膜後，用高分子膜（Kapton）將液膜撈起，離心並用除氧去離子水清洗數次。

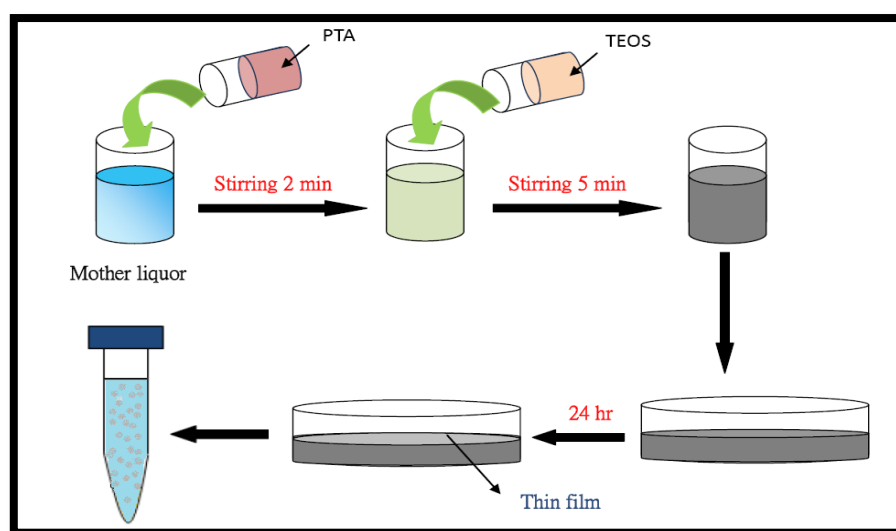


圖 2-3 製備 PTA-SiO₂ 流程圖。

2-2-4 製備金奈米粒子薄膜：

將上述混合薄膜浸泡於四氯金酸溶液中，使金離子進入至孔洞材料中。靜置 1 天後，以 6000 rpm 離心 5 分鐘，並以除氧去離子水清洗 2 次，此舉是為了把未吸附於薄膜中的金離子除去，確保照光還原反應只發生在孔洞的內部與薄膜的表面。將沉澱物取出浸泡於 20 毫升的除氧去離子水中，再加入 2 毫升的異丙醇，將其照射 300 瓦、波長範圍為 $2.0 \times 10^2 \sim 2.4 \times 10^3$ nm 的高壓汞燈 3.5 小時，溶液顏色會由黃棕色轉變為紫色。

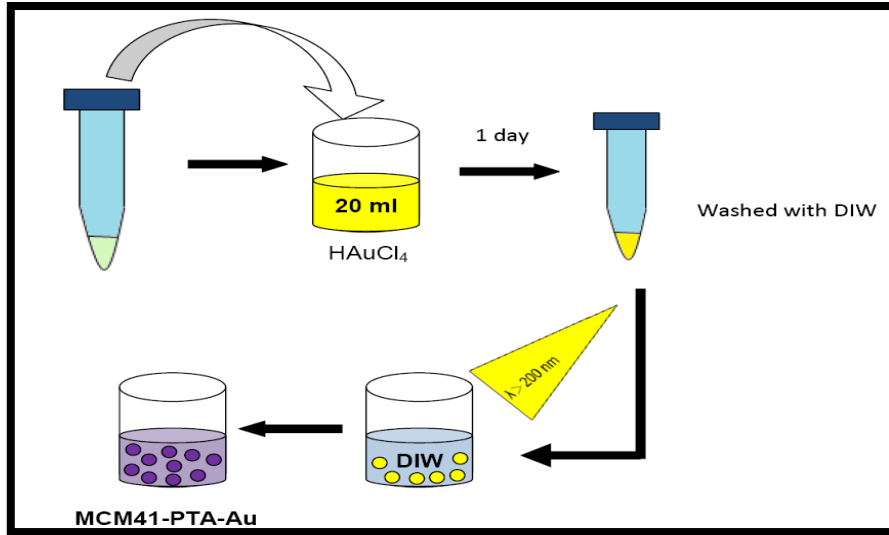


圖 2-4 製備 PTA-SiO₂-AuNPs 流程圖。

2-2-5 樣品編號：

- I. 分別以 M、P 與 A 代表 MCM-41、PTA/MCM-41 與 Au/PTA/MCM-41 混和薄膜的簡稱
- II. M_{a-b} 中 a 代表 TEOS 添加量，分別以 8、16 與 32 代表 800、1600 及 3200 μL；b 代表 25 °C。
- III. P_{a-b-c} 中 a 代表 TEOS 添加量；b 代表 PTA 的重量，分別以 10、5、1 及 0.1 代表 3×10^{-2} 、 1.5×10^{-2} 、 3×10^{-3} 與 3×10^{-4} M；c 代表溫度。
- IV. A_{a-b-c-d} 中 a 代表 TEOS 添加量；b 代表 PTA 的重量；c 代表溫度；d 代表四氯金酸重量，分別以 3、4 及 5 代表 3×10^{-3} 、 3×10^{-4} 與 3×10^{-5} M。

表 2-2 樣品編號

MCM-41	H ₂ O	C ₁₆ TAB	HCl	TEOS	Temperature	Molar ratio
	(g)	(g)	(g)	(μL)	(°C)	H ₂ O : C ₁₆ TAB : HCl : TEOS
M ₈₋₂₅	33	0.8	4.56	800	25	100 : 0.11 : 2.0 : 0.18
M ₁₆₋₂₅				1600	25	100 : 0.11 : 2.0 : 0.35
M ₃₂₋₂₅				3200	25	100 : 0.11 : 2.0 : 0.70

PTA/Silica Hybrid Films	H ₂ O	C ₁₆ TAB	HCl	TEOS	PTA	Temperature	Molar ratio
	(g)	(g)	(g)	(μL)	(g)	(°C)	H ₂ O : C ₁₆ TAB : HCl : TEOS : PTA
P ₁₆₋₁₀₋₂₅	43	0.8	4.56	1600	0.88	25	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.012
P ₁₆₋₅₋₂₅				1600	0.44	25	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0060
P ₁₆₋₅₋₃₅				1600	0.44	35	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0060
P ₁₆₋₅₋₄₅				1600	0.44	45	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0060
P ₁₆₋₅₋₅₅				1600	0.44	55	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0060
P ₁₆₋₁₋₂₅				1600	0.088	25	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0012
P _{16-0.1-25}				1600	0.0088	25	100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.00012
P ₃₂₋₁₋₂₅				3200	0.088	25	100 : 0.092 : 1.7 : 0.54 : 0.0012
P ₆₄₋₁₋₂₅				6400	0.088	25	100 : 0.092 : 1.7 : 1.08 : 0.0012

Photocatalysis	PTA/Silica Hybrid Films	AuCl ₄ ⁻ (g)
A _{16-0.1-25-3}	P _{16-0.1-25}	0.024
A _{16-0.1-25-4}	P _{16-0.1-25}	0.0024
A _{16-0.1-25-5}	P _{16-0.1-25}	0.00024
A ₁₆₋₁₋₂₅₋₄	P ₁₆₋₁₋₂₅	0.0024
A ₁₆₋₁₋₂₅₋₃	P ₁₆₋₁₋₂₅	0.024

2-3 實驗儀器與原理：

2-3-1 紫外可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectroscopy)：

紫外可見光吸收光譜儀為非破壞性的分析工具，具有無污染、分析快速等優點，因此近年在物理、光電及有機或無機物的鑑定與定量量測上有許多應用。吸收波長的測量範圍為 160 nm 到 1200 nm。其原理是利用氘燈與鎢燈分別做為紫外光與可見光的入射光源，連續光通過濾光鏡、稜鏡等裝置以達到分光的目的，再利用單光器 (Monochromators) 選擇波長，形成單一波長的入射光。經反射鏡分解成能量相等的兩光束，分別通過參考槽與樣品槽，最後再以偵檢器測量兩光束的強度，比值即為樣品的穿透度，經對數轉換可得波長的吸收值。當樣品為稀薄溶液時，吸收值與濃度之間關係符合比爾定律 (Beerr's law)^[38]，如式 2-1。式中 A 為吸收值；T 為穿透度 (Transmittance)；P₀、P 分別為入射光量與通過樣品後光量；ε 為吸收係數 (Absorptivity)，與物質本身性質有關；b 為光徑長，常使用光徑為 1 cm 的樣品槽；c 為樣品濃度。

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{式 2-1})$$

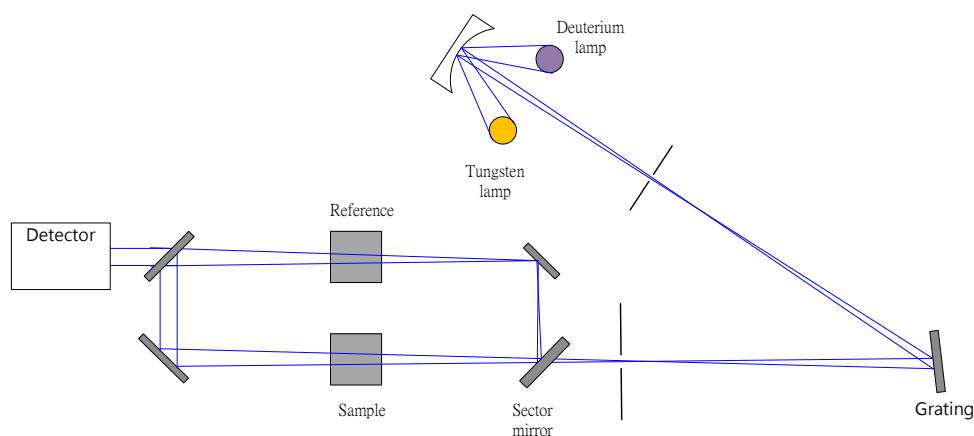


圖 2-5 紫外可見吸收光譜儀器架構圖^[39]。

在本篇論文中，利用紫外可見光光譜儀分別偵測 PTA、具還原性的 PTA⁻ 及金奈米粒子的表面電漿共振訊號。

- I. PTA 與具還原性的 PTA⁻：觀察 d 軌域與 f 軌域電子吸收與電荷轉移吸收。
- II. 金奈米粒子：金屬奈米粒子吸收特定波長的能量後，會使粒子表面的自由電子雲產生極化的現象，出現瞬間的誘導偶極，而產生表面電漿波，當入射光波長與表面電漿波來回震盪的頻率相近時，即會出現強烈的共振現象，稱為表面電漿共振（Surface Plasmon Resonance，SPR）。球狀金奈米粒子的最大吸收波長為 520 nm，但會因其形狀及粒徑大小不同而有所改變。

本實驗使用 GBC 廠牌的 Cintra 202 UV-Vis Spectroscopy（如圖 2-6），針對 200.00 ~ 1100.00 nm 範圍進行掃描，掃描速率為 800 nm/min。



圖 2-6 GBC Cintra 202 UV-Vis Spectroscop。

2-3-2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy,

TEM) :

半導體製程與奈米材料在近十年來迅速發展，而材料的機械、化學、光學、電子和磁性等性質，主要受其微結構、原子排列方式等影響較大，為了觀察如此微小的尺度，新的研究工具也陸續的發展，在這些工具當中，又以穿透式電子顯微鏡直接觀察材料的內部型態及晶體原子結構之研究最為廣泛。

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束（一般約在 100 keV ~ 1.25 MeV）穿透厚度小於 100 奈米以下之薄片樣品。電子束和試片內的各種原子晶格產生不同程度之散射和繞射現象，散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，再藉由螢光板或 CCD 呈現微結構影像。穿透式電子顯微鏡的解析能力與電子的加速電壓相關，當加速電壓越高，波長越短，解析度越佳，同時電子因為動能增高，電子束對試片的穿透力也增加。

穿透式電子顯微鏡的儀器系統主要可分為四大部份（如圖 2-7）：

- I. 電子槍：主要功能為產生電子束，常見的材料有鎢絲、六硼化鏷（LaB₆）、場發射式三種。
- II. 電磁透鏡系統：包括聚光鏡（Condenser lens）、物鏡（Objective Lens）、中間透鏡（Intermediate Lens）及投影透鏡（Projective Lens）。
- III. 試片室：主要為承載試片，使銅網具有平移和傾轉的功能。試片基座可分為側面置入（Side Entry）和上方置入（Top Entry）兩大類。
- IV. 影像偵測及記錄系統：較常以塗佈 ZnS/CdS 的螢光幕及電荷耦合裝置（Charged-coupled device；CCD）做為影像觀察。紀錄系統則以照相底片（Image plan；IP）或 CCD 為主。

本實驗使用中興大學貴儀中心的穿透式電子顯微鏡，型號為 JEM-1400（如圖 2-8），加速電壓為 40 kV ~ 120 kV。

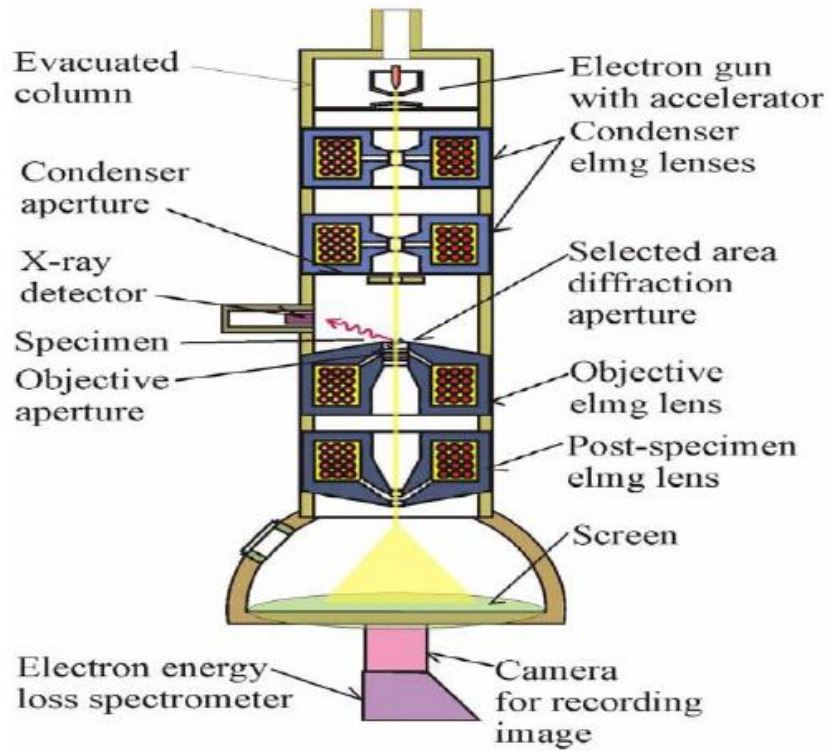


圖 2-7 穿透式電子顯微鏡基本構造圖。



圖 2-8 穿透式電子顯微鏡，型號為 JEM-1400。

2-3-3 X 光小角度散射儀 (Small Angle X-ray scattering , SAXS) :

A. 同步輻射光源 :

光是能量傳播的一種方式，也是人類觀察及研究科學重要的憑藉，廣義地說，所有的電磁波都可稱為光。同步加速光源是由一連續波長的電磁波所組成的區間，涵蓋的範圍包括紅外光、可見光、紫外光、軟 X 光、硬 X 光等波段。

同步輻射最早是在 1947 年由美國通用電氣公司 (General Electric Research Laboratory ; GE) 之電子同步加速器 (Synchrotron) 上意外被發現，因此命名為同步加速器輻射^[40-41]，又稱同步加速器光源 (Synchrotron Light Source)。

由於同步輻射具有以下優點，因此數據會比一般實驗室更具有說服力：

- I. 輻射強度比傳統 X 光強一百萬倍，且穩定性佳，物質內部的細微結構皆可清楚了解。
- II. 波長連續、能量可調，掃描範圍可在紅外光、可見光、紫外光及 X 光等波段，可分辨不同原子的種類。
- III. 光束截面積小及良好的準直性，故對面積小的樣品亦可量測。
- IV. 具有時間脈波性與高度偏振性，對於表面幾何結構的研究有極大的幫助。

B. X 光小角度散射儀^[42-43](Small Angle X-ray scattering , SAXS) :

小角度 X 光散射是利用物質與 X 光的電磁交互作用，而發展出的非破壞性分析技術，可用於觀察物質的微結構以及物理性質等應用。原理為電磁波與物質作用後，與被原子核束縛之電子發生彈性散射現象，其散射強度會因物質中電子的分布密度及 X 光散射截面積大小而有所不同，相較之下大原子序物質含有較多束縛電子，光的散射強度也越強。當材料內部的電子密度開始有不均勻的分佈，例如因相的分離而形成電子密度不同的兩相區域。此時物質對 X 光射會因這些局部電子密度變化，而出現相對的散射分佈特徵，若了解特徵 X 光散射方向的變化特性，可獲得材料內部電子的分佈情形，進一步分析物質的結構資訊。

小角度 X 光散射為一種高穿透力與高解析度的研究工具，並且能以非破壞性的方式研究物質表面與內部結構，可彌補其他分析工具的不足，如掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡及原子力顯微鏡等，常應用於奈米材料中。將小角度 X 光散射應用於材料科學中起源自 Guinier，他發現多種富含 Al 的合金，如 Al-Cu 和 Al-Ag 等⁴⁴。從此之後，有許多論文利用小角度 X 光散射做為研究材料之工具。

本實驗使用位於國家同步輻射研究中心小角度 X 光散射實驗站 (BL23A) 進行量測，如圖 2-9、2-10。以研究中心內 1.5 GeV 電子儲存環產生的同步輻射光為光源，經一系列的光學元件及狹縫準直校正、單頻與聚焦後，送抵鈹窗 (Be-window) 後方的小角度 X 光散射實驗站。X 光進入實驗站後，首先經過 19.6 公尺處的狹縫 (Slits) 或針孔 (Pinhold)；利用狹縫或針孔與前方 14.4 公尺處的狹縫來定義 X 光路徑與截面積大小。18.4 公尺處的 PM 改變 X 光行進角度，再以 20.1 公尺處的狹縫或針孔過濾雜光。接著入射 X 光經樣品散射後，散射 X 光與直射 X 光進入真空伸縮管 (Bellow) 到達底端的二維偵測器，在二維偵測器前有一光束阻擋器，以防止直射 X 光造成偵測器損傷。伸縮管可配合樣品的 q 值範圍而改變樣品至偵測器的距離。

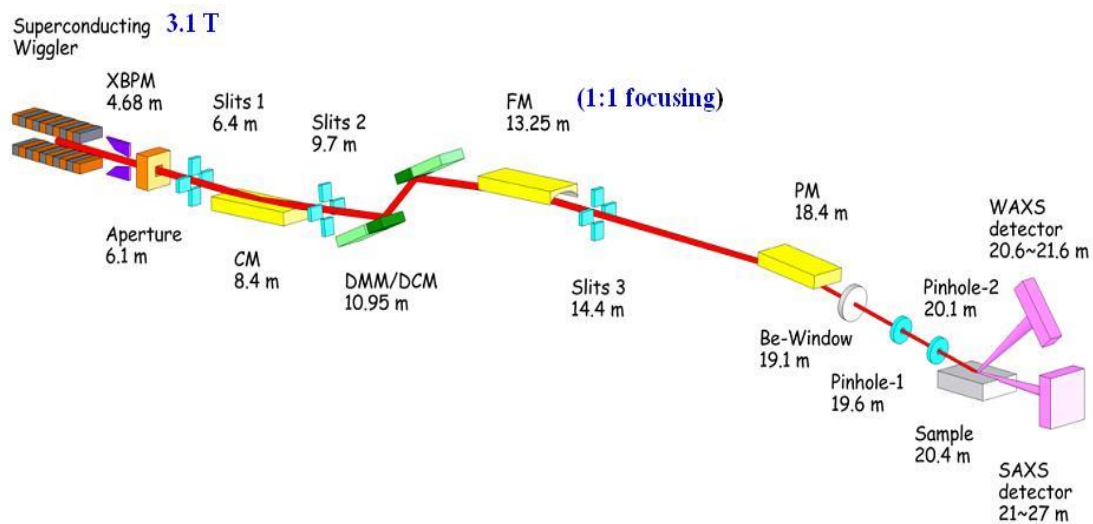


圖 2-9 實驗站 BL23A 光束線示意圖^[45]。

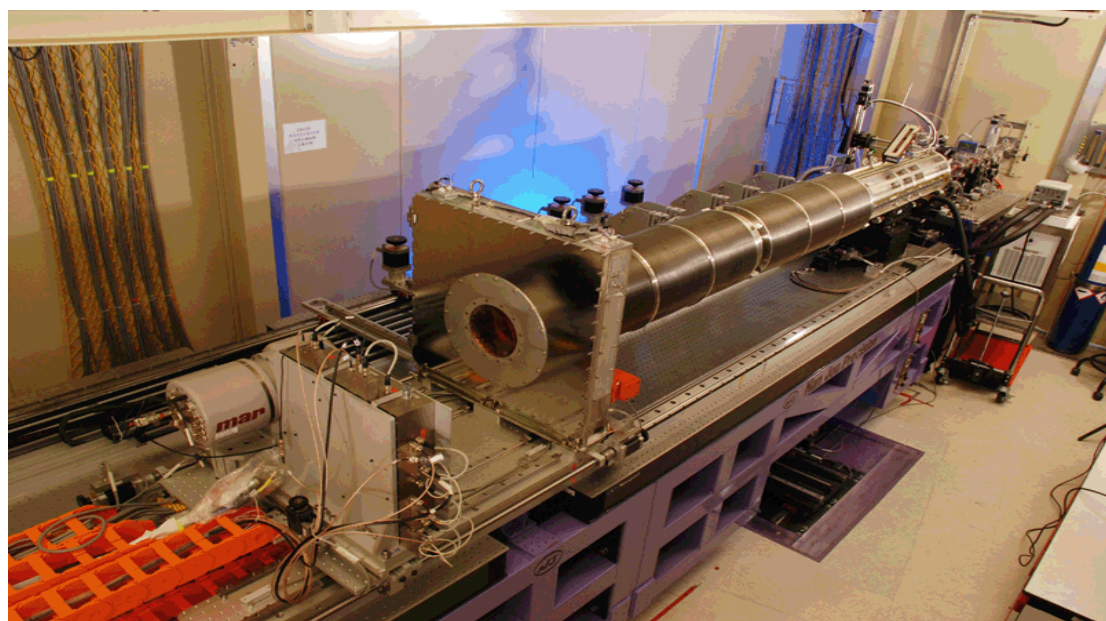


圖 2-10 國家同步輻射研究中心小角度 X 光散射儀。

B. 掠角入射 X 光小角度散射^[46] (Grazing Incidence Small Angle X-ray scattering , GISAXS) :

X 光繞射對於粉末樣品分析時，採用的為對稱性布拉格繞射法，即入射光與反射光和樣品表面的夾角相同，因 X 光對材料的穿透深度與 $\sin\theta/\mu$ 成正比， θ 為 X 光入射角， μ 為材料的線吸收係數。對多數樣品而言，薄膜厚度小於 $1/\mu$ 值，在此種情形下所量測到的繞射訊號中，薄膜占有比例相當低，亦或是被背景輻射所遮蔽而無法辨識。因此為了獲得更完整的訊息，必須採用掠角 X 光入射 (Grazing Incidence)，即入射 X 光以極小的角度進入薄膜樣品，如此可明顯增強薄膜繞射訊號。

將入射光固定一小角度入射到樣品，則相同的穿透距離，僅僅只到達薄膜表面，而不會穿透至基板，如此可偵測薄膜完整的繞射訊號。本實驗中的薄膜在氣-液界面成長，而此界面永遠呈現水平，無法透過調整樣品座角度，達成入射光與樣品間入射角的控制，所以藉由平面鏡 (PM) 調整 X 光行進的角度以達成目的，樣品槽如圖 2-11。

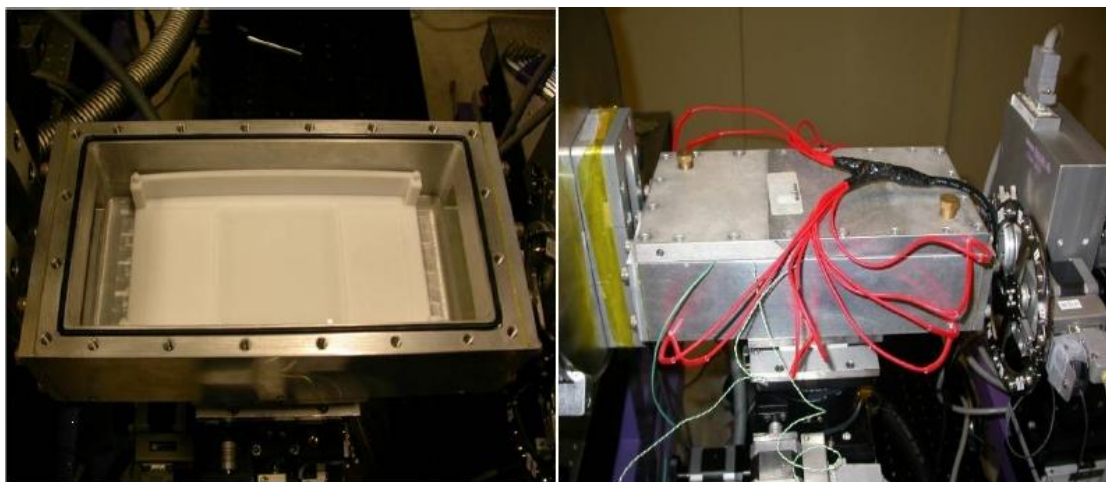


圖 2-11 掠角入射樣品槽外觀，左圖為 Teflon 樣品槽、右圖為加熱裝置。

2-3-4 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy , FT-IR)

紅外線光譜主要是研究分子結構及材料中化合物與官能基的鑑定，其主要原理為樣品吸收不同波長的紅外線輻射，使樣品中分子官能基產生振動或轉動，造成能量上有所變化，藉由紅外線光譜圖的分析，樣品中官能基的鑑別與含量可因此得知。因此近年來在生物醫學、化學及材料等領域上的應用相當普遍。此外，紅外光對於樣品的檢測而言，是屬於一種非破壞性的分析工具。

紅外線是由英國科學家 S. W. Herschel 在西元 1800 年所發現，其輻射所涵蓋之波數大約是 12800 至 10 cm^{-1} ，波長大約是 0.78 至 $100\ \mu\text{m}$ 。基於應用性與儀器架設等觀點，紅外線光譜可區分為近-，中-，及遠紅外線輻射，劃分界線如表 2-3。在近紅外線光譜區主要觀察分子振動模式的倍頻 (overtone) 與組合譜帶 (combination band) 的吸收；中紅外線光譜區為一般所指的紅外線光譜區，其包含分子特性頻率區 (characteristic-group frequency region) 與指紋區 (finger point region)；而遠紅外線光譜區主要觀察分子的伸縮與彎曲振動、晶格振動及分子轉動等能量變化。

傅立葉轉化光譜法最早於 1950 年代使用於太空觀測上，利用此方法可將星球之微弱訊號與地球環境之雜訊分離，並且於 1960 年代晚期，將遠紅外線區域及一般紅外線區域應用於化學研究之儀器上。傅立葉轉換光譜法與傳統光譜法之不同，在於前者較後者具有以下之優點：

1. 高解析度與波長再現性
2. 能量輸出大：需求的光學元件較少，且沒有狹縫來削減輻射的強度，故到達偵檢器的輻射功率遠高於分散型儀器。
3. 準確度高：訊號可經由多次掃描，使訊號-雜訊比增大。
4. 掃描時間短：所有光源可同時到達偵檢器，因此可在極短時間內獲得全光譜的數據。

本實驗使用東海化學系儀器，型號：Perkin-Elmer 100 (如圖 2-12)，設定條件：掃描次數 16 次，掃描範圍 $450 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$ ，以傅立葉轉換紅外線光譜儀進行穿透式分析，推斷出化合物所含官能基。

表 2-3 紅外線光譜範圍

範圍	波長(λ)範圍	波數($\tilde{\nu}$)範圍	頻率(ν)範圍
	μm	cm^{-1}	Hz
近紅外光	0.78~2.5	12,800~4000	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$
中紅外光	2.5~50	4000~200	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$
遠紅外光	50~1000	200~10	$6.2 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$
最常使用	2.5~15	4000~670	$1.2 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{13}$

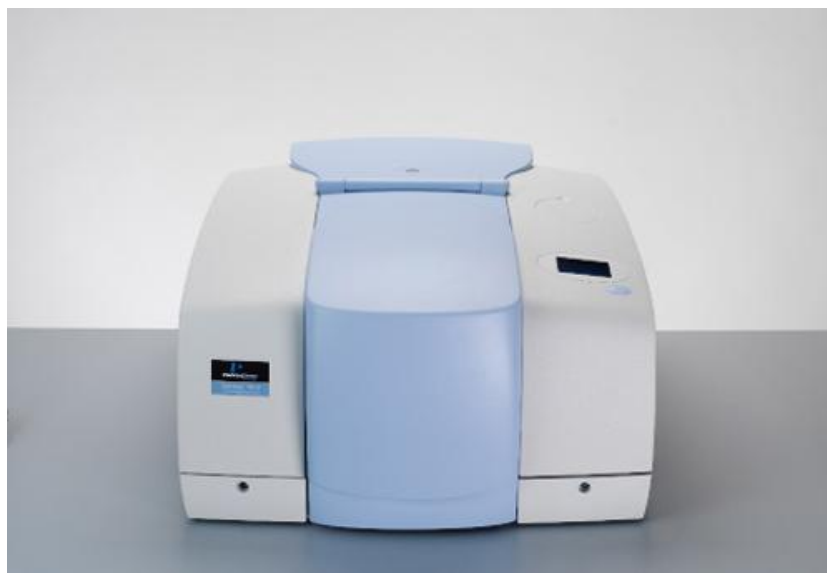


圖 2-12 傅立葉轉換紅外線光譜儀，型號：Perkin-Elmer 100。

2-3-5 X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffraction spectroscopy , XRD)

X 射線由於穿透力強、波長短及解析度高等特性，迄今已成為科技研究、工業發展及醫療上不可或缺的工具。目前的應用大致可分為兩大類，第一類為醫療健康檢查及物品內部型態之檢驗。第二類為 X 光繞射，主要用於固體物質之結晶構造分析、種類鑑定及化學成分分析。在本實驗中主要做為物質晶面的晶格常數與晶相之判斷。

X 光繞射光譜儀是利用布拉格繞射分析樣品晶面（如圖 2-13），其原理為入射 X 光進入到晶體表面時，X 光不僅會被表層的晶面 A 反射，也會被較深層的晶面 B 所反射。當兩晶面間距離為 d ，入射光與晶面夾角為 θ 時，入射光被兩晶面所反射，比較兩光波可知第二光波比第一光波多走 $\overline{mp} + \overline{np}$ 的距離，而 $\overline{mp} + \overline{np} = 2d \sin\theta$ ，當兩光波所走的路徑差 Δl 等於 X 光波長 λ 整數倍時，便產生建設性干涉，又稱繞射，也就是布拉格繞射（Bragg's diffraction），如式 2-2 所示。

$$\Delta l = 2d \sin \theta = n\lambda \quad , \quad n \text{ 為整數} \quad \text{(式 2-2)}$$

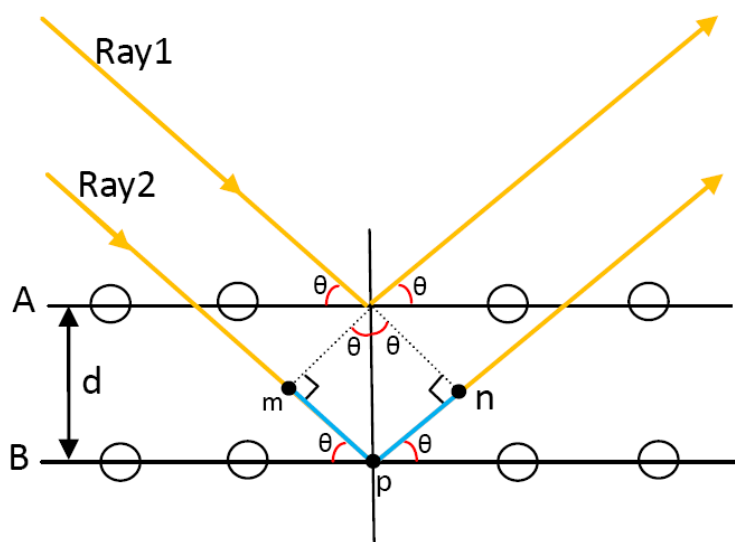


圖 2-13 布拉格繞射原理^[39]。

當一小晶片，其晶相僅有 p 個晶面時，如圖 3-8，若將晶面傾斜一小角度 ε ，則前式可改為^[47]：

$$\Delta l = 2d \sin(\theta + \varepsilon) \quad (\text{式 2-3})$$

$$= 2d(\sin \theta \cos \varepsilon + \cos \theta \sin \varepsilon) \quad (\text{式 2-4})$$

$$= n\lambda \cos \varepsilon + 2d \cos \theta \sin \varepsilon \quad (\text{式 2-5})$$

由於繞射僅發生於 ε 很小時，故上式可簡化成：

$$\Delta l = n\lambda + 2\varepsilon d \cos \theta \quad (\text{式 2-6})$$

其所造成之相差為：

$$\Delta \Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta l = 2\pi n + \frac{4\pi}{\lambda} \varepsilon d \cos \theta = \frac{4\pi \varepsilon d \cos \theta}{\lambda} \quad (\text{式 2-7})$$

因此所有晶面所造成之總像差為：

$$\Phi = \frac{4\pi p \varepsilon d \cos \theta}{\lambda} \quad (\text{式 2-8})$$

a 為入射光之振幅時，合成波則為：

$$A = ap = \sin \frac{\Phi}{2} / \frac{\Phi}{2} \quad (\text{式 2-9})$$

然而當 $\varepsilon = 0$ ，可得到尖峰波幅 A_0 ：

$$A_0 = ap \quad (\text{式 2-10})$$

在半高尖峰位置時：

$$A^2/A_0^2 = 1/2 = \sin^2(\Phi/2) / (\Phi/2)^2 \quad (\text{式 2-11})$$

可解出：

$$\Phi/2 = 1.40 \quad (\text{式 2-12})$$

因此繞射峰之半高寬 β 為：

$$\beta = \delta(2\theta) = 4\varepsilon_{1/2} \quad (\text{式 2-13})$$

將式 2-8 帶入式 2-13 中，可得到：

$$\beta = \frac{4 \times 1.40 \lambda}{2\pi d \cos \theta} \quad (\text{式 2-14})$$

$$= \frac{0.89 \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{式 2-15})$$

0.89 為常數以 K 表式，移項後：

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{式 2-16})$$

此方程式稱為 Scherrer Equation，其中 D 為晶體大小，由此方程式可推估晶體大小。



圖 2-14 X 光繞射光譜儀。

2-3-6 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis , TGA)

熱重分析儀是利用一個微天秤量測物質在程式控溫的環境下，測量物質與溫度的關係。其原理是將樣品置於加熱爐的微天秤上，利用程式控制升溫過程，當溫度升高至樣品中材料的蒸發、裂解及氧化等溫度時，樣品會發生蒸發、裂解及氧化的現象而造成重量上的損失，紀錄重量與溫度的變化，即可推斷樣品的裂解溫度、穩定性、純度、水分及揮發物的含量與分解速度等特性。藉由熱重分析所得到的曲線圖稱為熱重曲線 (TG 曲線)，縱座標為樣品的重量損失，由上往下代表增加；橫坐標一般為溫度，由左至右代表升溫。

本實驗使用東海化學系儀器，廠牌：Exstar 6000，型號：TG/DTA 6200 (如圖 2-15)，設定條件：將 10 ~ 20 mg 的樣品置入白金盤中，起始溫度設定為 30 °C，加熱速度設定為 10 °C/min，最後加熱至 900 °C，藉此觀察移除界面活性劑與磷鎢酸裂解所需的溫度。



圖 2-15 熱重分析儀。

2-3-7 氮氣等溫吸/脫附量測 (N₂ Adsorption / Desorption)

(a) 氮氣物理吸附曲線

由於吸附等溫曲線的形式會隨著材料的孔徑大小、成分、溫度及吸附分子的不同而有所差異，一般而言可分為下列五種形式，如圖 2-16。

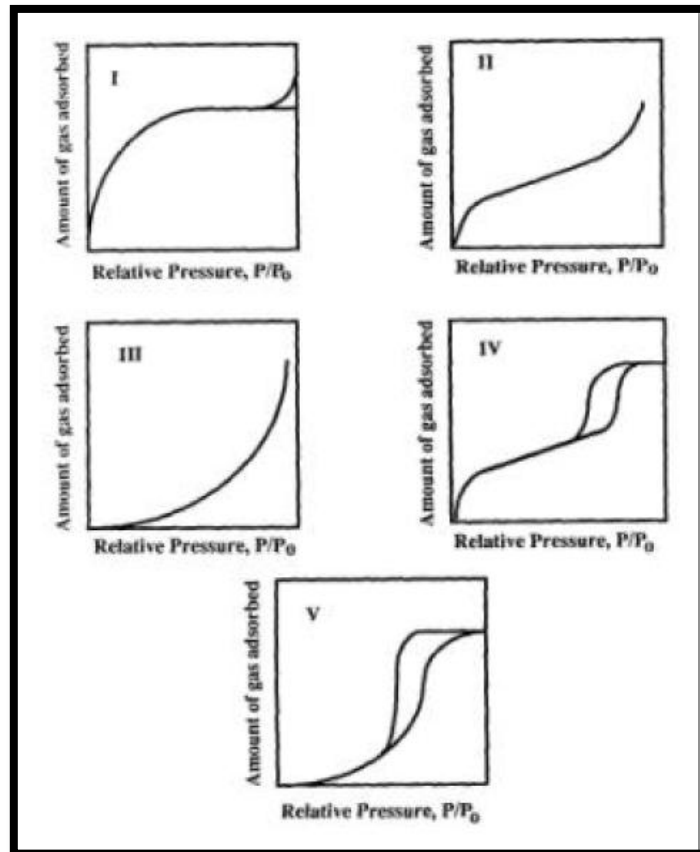


圖 2-16 吸附等溫曲線示意圖。

I. 典型微孔材料：

此類型又稱為蘭格米奧型 (Langmuir type)，其特點為具有穩定的吸附量，以漸進的方式達到飽和狀態，當吸附體為微孔洞時，隨著吸附氣體壓力增加，孔洞會逐漸的被填滿，當達到飽和狀態時此數值相當於微孔洞的體積。

II. 典型無孔材料：

吸附體可為無孔材料或孔徑大於吸附氣體的型態，此類型所計算出的表面積

通常與第 I 型相符合。

III. 無孔或巨孔材料：

此種類型較少發生，一般只有在吸附力非常弱的情形下才會出現。

IV. 典型中孔材料：

當相對壓力 P/P_0 增加時，毛細孔會出現凝聚現象，使吸附量大增進而產生遲滯迴圈（Hysteresis loops）。

V. 中孔或微孔材料：

此類型與類型 III 相似，兩者均為吸附氣體間的作用力大於與材料表面間的作用力時方可發生。除此之外亦有類型 IV 的毛細孔現象，因此會發生毛細孔凝聚的情形。

根據 IUPAC 分類，遲滯曲線的型態可分為四種，如下圖所示：

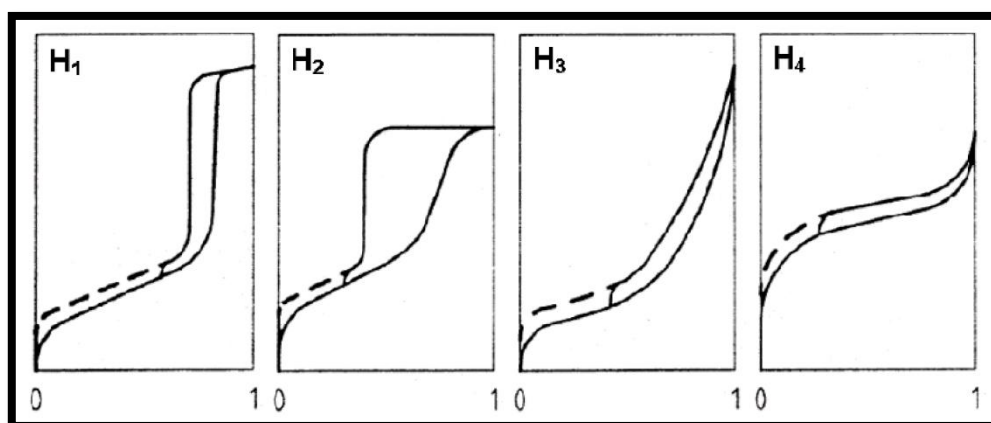


圖 2-17 不同型態遲滯曲線示意圖。

- (a) H₁-Type：一般為規則圓柱狀或球狀之孔洞材料
- (b) H₂-Type：通常表示孔洞大小較不規則，亦或為穴狀之孔洞材料
- (c) H₃-Type & H₄-Type：沒有出現平緩的水平直線，常出現於具有狹縫狀之孔洞材料

本實驗使用元智大學燃料電池中心儀器，廠牌：Micromeritics，型號：ASAP2020（如圖 2-18），主要量測樣品於液態氮溫度（77 K）下的氮氣吸/脫附情形，量測溫度：350 °C，壓力： 3×10^{-3} mmHg 狀態下，抽真空 20 小時以除去水分，再將樣品移至分析裝置上進行量測，最後將所得之吸脫附數據進一步分析，以獲得材料的表面積及孔洞大小分佈情形。



圖 2-18 氮氣等溫吸/脫附儀。

(b) 以 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程求表面積

在眾多的比表面積分析法中，BET 法因其與實際吸附過程接近、測定範圍廣泛及準確性高，最為被廣泛使用。此法於 1938 年由布蘭奈爾 (Brunauer)、艾曼 (Emmett) 及泰勒 (Teller) 所提出，基本上是以藍格米奧 (Langmuir) 的單層吸附模式為出發點，並將其推展至多層吸附上。

BET 表面積是利用以下等溫吸附方程式計算而得：

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (\text{式 2-17})$$

P = 吸附量氣體的平衡壓力

P_0 = 吸附氣體的飽和蒸氣壓

V = 平衡壓力下的吸附氣體體積

V_m = 單層完全吸附時的氣體體積

C = 氣體吸附熱與凝結熱相關的常數

將實驗結果以 $P/V \times (P_0-P)$ 對 P_0/P 作圖，所得曲線斜率 S 與截距 I ，即可計算出 V_m 值，進一步可求得表面積 S_{BET} 。

$$S = \frac{C-1}{V_m C} \quad (\text{式 2-18})$$

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (\text{式 2-19})$$

$$V_m = \frac{1}{(S+I)} \quad (\text{式 2-20})$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \times N_A \times A_m}{V_{\text{mol}}} \quad (\text{式 2-21})$$

N_A = 亞佛加厥常數 (6.0224×10^{23} molecules mol⁻¹)

A_m = 被吸附物分子的截面積 ($N_2 = 0.162$ nm²)

V_m = 單層吸附之氣體體積

V_{mol} = 氣體莫耳體積

(c) 以 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程求表面積

由上述等溫吸脫附曲線可求得樣品於相對壓力 (P/P_0) 下的氮氣吸附量，且由 BET 方程可了解材料的比表面積，並計算出孔隙總體積，進一步計算出孔隙分佈情形。計算孔洞大小時需假設孔洞為圓柱型，公式如下：

$$D_p = 4 \frac{V_t}{S_{BET}} \quad (\text{式 2-22})$$

D_p = 平均孔徑大小 (Å)

V_t = 孔體積 (cm³/g)

S_{BET} = 表面積 (m²/g)

2-3-8 弧光燈 (Arc Lamp Source) :

弧光燈，又稱為電弧燈，是一種人造燈具，以電弧產生光源，屬於氣體放電燈的一種。含有兩個電極，通常是以鎢製成，在電極之間，以氣體隔開。於燈泡中充填氣體，通常分成氖、氫、氬、氙、鈉、鹵化物及水銀等，當燈管被點燃後，兩端電極將會因電弧放電而產生光線。

本實驗所使用的弧光燈型式為 300 w，波長範圍：200~2500 nm 的高壓氬燈，樣品照射時間為 3.5 小時，燈源與樣品距離約 10 公分，如圖 2-19。圖中右側為操控面板，中間為燈源所在位置，左側為旋轉平台。



圖 2-19 高壓汞燈儀器之外觀。

第三章 結果與討論

3-1 中孔洞二氧化矽薄膜結構分析：

本實驗所合成的 MCM-41 是延續本實驗室在酸性條件下製備 MCM-41 的合成方法。首先取 38.36 g 含有界面活性劑及鹽酸的水溶液，接著加入適量的 TEOS，將其攪拌至油-液態均勻混合呈單一相，利用此方法即可在酸性條件下合成所需的 MCM-41 二氧化矽孔洞材料。

3-1-1 MCM-41 之 X-ray Diffraction 鑑定：

X-ray Diffraction 分析是利用國家同步輻射中心 BL23A 小角度 X 光散射儀進行量測，所得圖譜如圖 3-1。小角度 XRD 顯示 MCM-41 具有明顯的結構特性，繞射峰分別位於 $Q = 0.142$ 、 0.247 、 0.285 \AA^{-1} ，分別代表六角晶型結構 (Hexagonal) 中的 (10)、(11)、(20) 晶面的繞射訊號。本實驗所使用的界面活性劑為長碳鏈的 $C_{16}TAB$ ，在水溶液中疏水端對水的排斥力較強，形成較整齊的六角晶型排列結構。若單元晶格以中心矩形表示 (Centered Rectangular Lattice)，MCM-41 的 $a=7.6 \text{ nm}$ 、 $b=4.4 \text{ nm}$ ， $a/b = 1.73 = \sqrt{3}$ ，為標準的 $p6mm$ 結構。

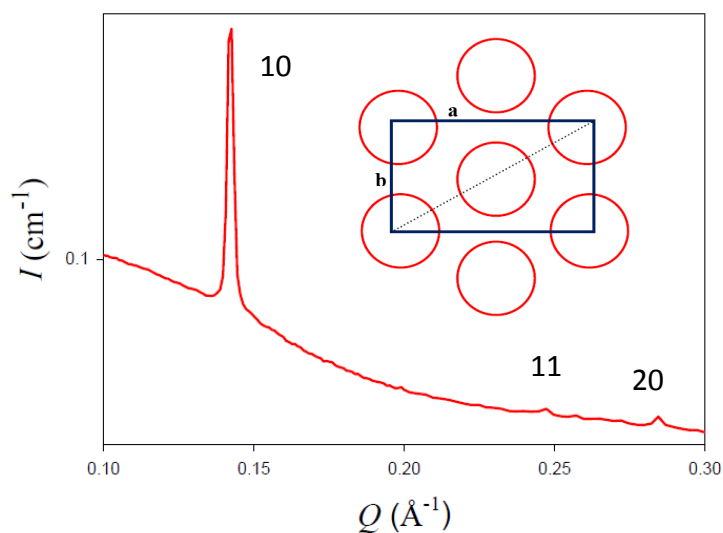


圖 3-1 MCM-41 之 XRD 圖譜。

3-1-2 FTIR 之結構鑑定：

圖 3-2 為 MCM-41 鍛燒前後 FT-IR 光譜圖， 798 cm^{-1} 、 1072 cm^{-1} 及 1230 cm^{-1} 訊號峰為 Si-O-Si 不對稱伸縮振動所引起； 1488 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 及 2921 cm^{-1} 為模板特徵吸收峰； 961 cm^{-1} 為 Si-OH 訊號峰。樣品經 500°C 鍛燒後， 1488 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 及 2921 cm^{-1} 訊號峰消失，而其他訊號峰並無改變，說明經鍛燒後可移除大部分的模板。

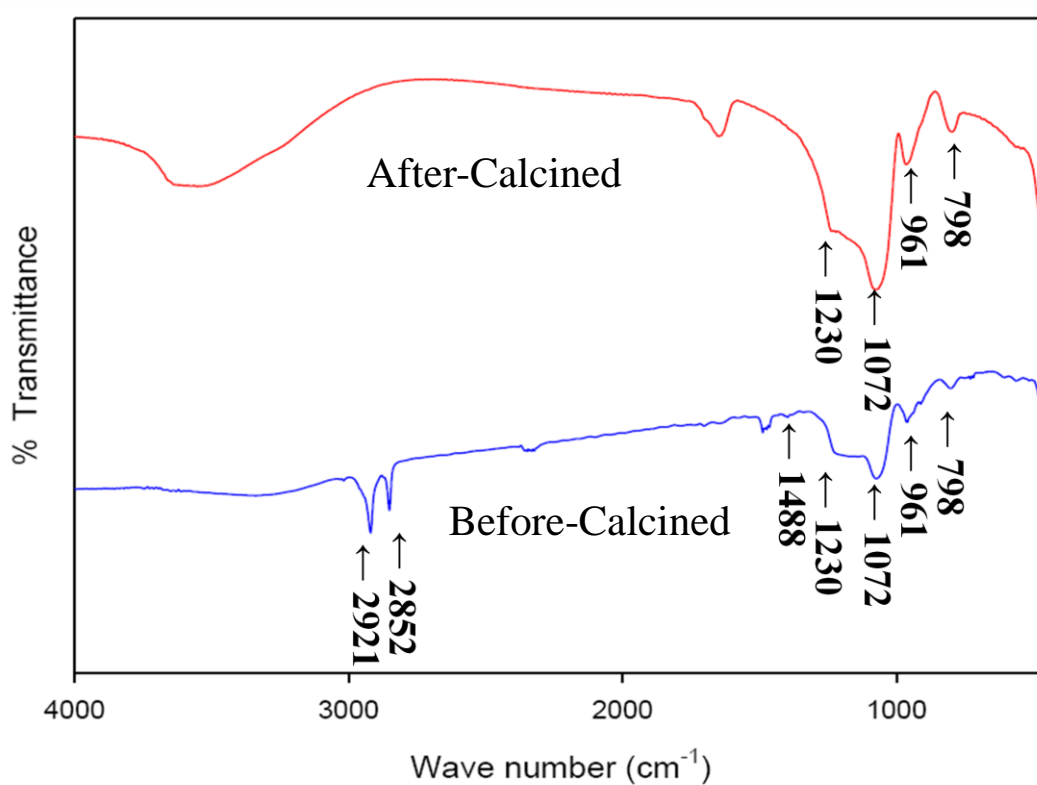


圖 3-2 MCM-41 鍛燒前後 FT-IR 光譜圖。

3-1-3 TGA 之結果：

為了確保鍛燒 500°C 能將模板移除乾淨，我們分別將移除模板前與鍛燒 500°C 後分別做 TGA 的量測。由圖 3-3 可知，移除模板前的樣品之重量損失可分為三部分：25~100 °C 約有 4~5 % 的重量損失，此部分為水分子的脫除；120~320 °C 約有 45 % 的重量損失，此部分為界面活性劑的脫除；而 320 °C 以上之損失為 MCM-41 孔洞表面的 Si-OH 彼此縮和水解的重量。而鍛燒 500°C 後的樣品在 120~320 °C 只有 4 % 的重量損失，表示鍛燒 500 °C 可移除絕大部分的界面活性劑。

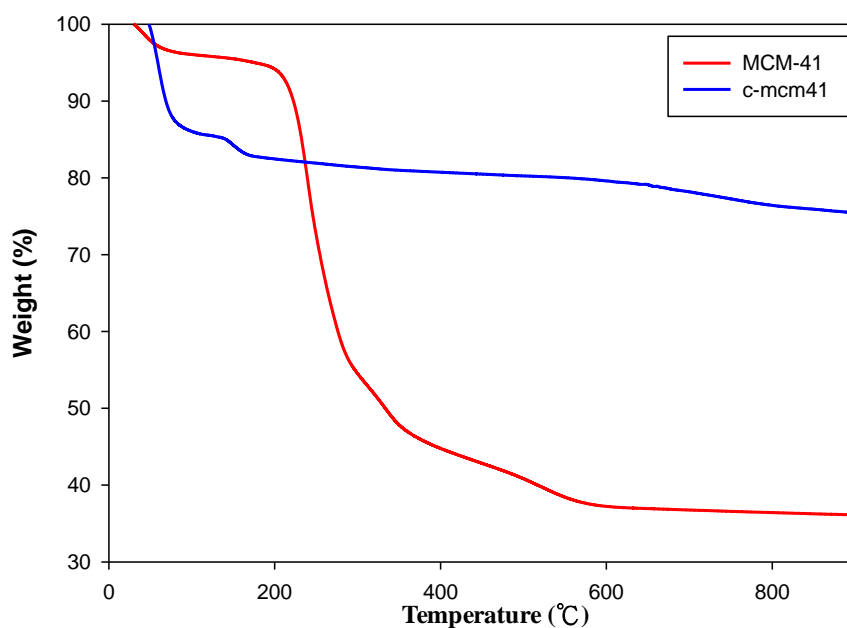


圖 3-3 MCM-41 移除模板前與鍛燒 500 °C 後之 TGA 圖。

3-1-4 TEM 之結果：

圖 3-4 為鍛燒後的 MCM-41 穿透式電子顯微鏡之圖像，可觀察到其中孔洞結構，為平行管柱的方式排列，顯示 MCM-41 結構保持完整，孔洞大小約為 1.9 nm，孔洞間的二氧化矽厚度約 2.2 nm，孔洞到孔洞的距離約 4.1 nm，由 TEM 所得之數值與 XRD 的結果相符。

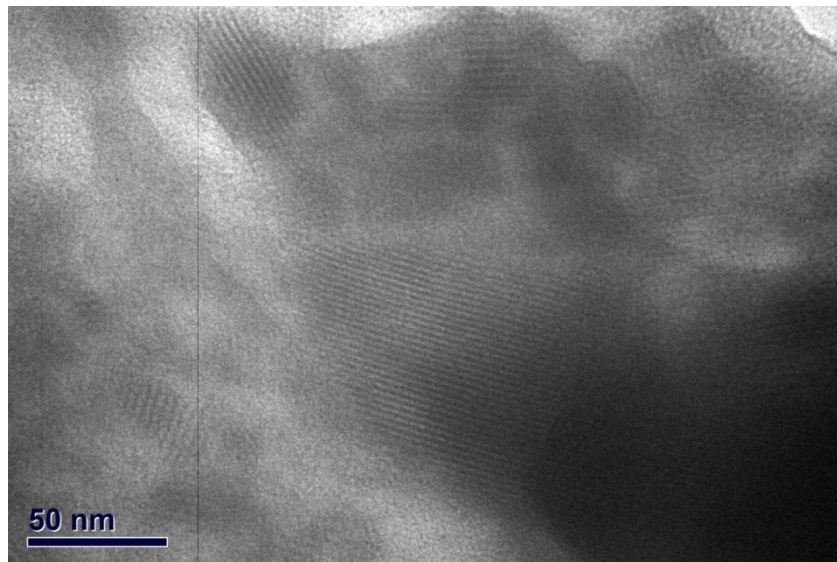


圖 3-4 穿透式電子顯微鏡觀察鍛燒後的 MCM-41 薄膜。

3-1-5 EDS 之元素鑑定：

圖 3-5、3-6 為 MCM-41 薄膜粉末以掃描式電子顯微鏡進行 EDS 分析，其組成成分有碳 (C)、矽 (Si)、氧 (O)、氯 (Cl) 與溴 (Br)。元素碳為界面活性劑所提供，元素氯為酸性合成條件中 HCl 所提供，元素矽與氧為四乙基矽 (TEOS) 所提供，元素鉑為樣品表面鍍膜所提供的。而將樣品經由 500 °C 鍛燒後，重量百分比如下，可觀察到元素碳訊號峰的強度降低，亦證明鍛燒可將界面活性劑移除。

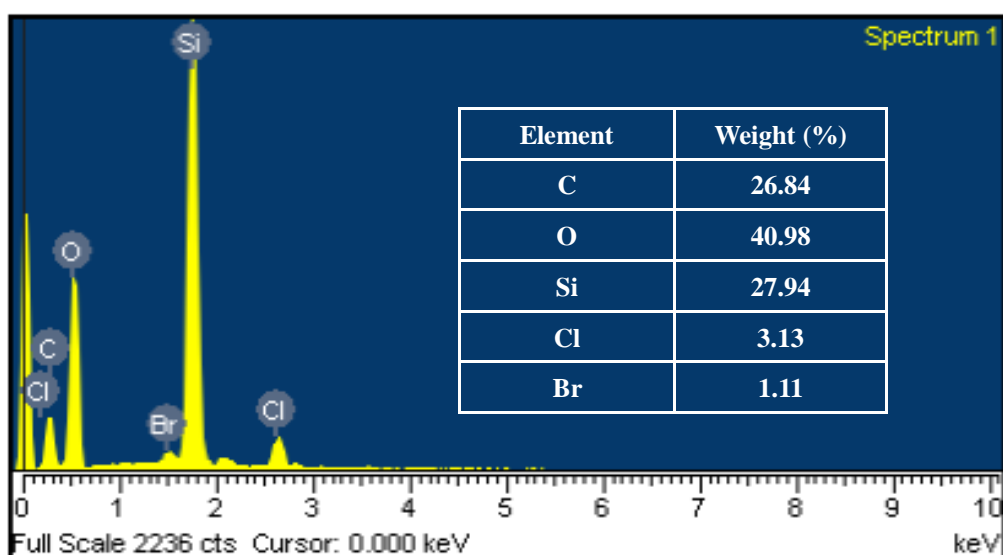


圖 3-5 MCM-41 薄膜樣品移除模板前之 EDS 圖譜。

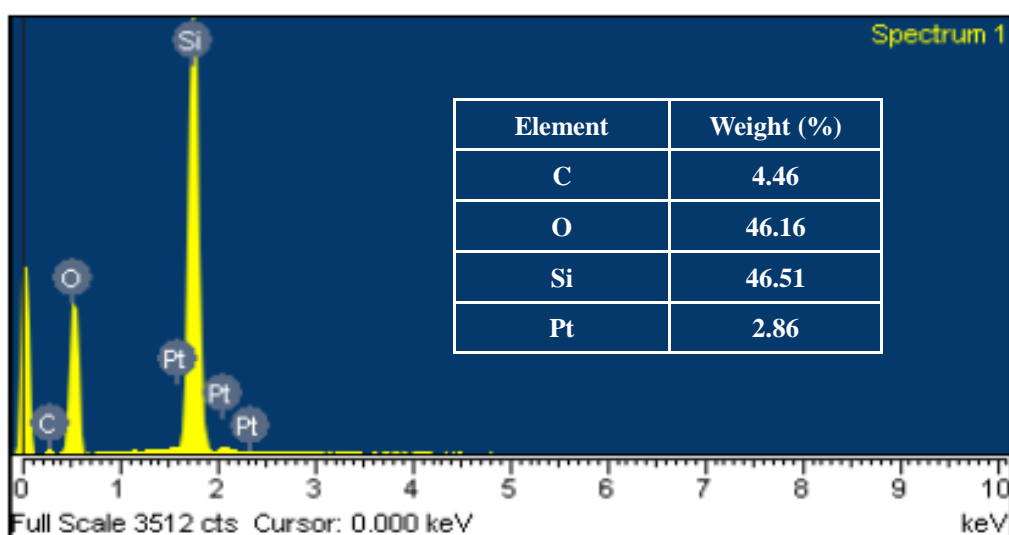


圖 3-6 MCM-41 薄膜樣品移除模板後之 EDS 圖譜。

3-2 中孔洞二氧化矽與磷鎢酸之混和薄膜分析:

本篇論文是利用 PTA 的光催化性質，將薄膜中的金屬離子還原成金屬奈米粒子，在此主要先探討混合薄膜照光前後的變化。首先將含有 PTA 之混合薄膜加入異丙醇，利用高壓汞燈提供能量，使異丙醇還原 PTA 形成具有還原性能力的 PTA⁻ 與丙酮，反應式如 3-1。



在此藉由紫外可見光吸收光譜儀觀測混合薄膜照光前後的變化，如圖3-7。圖 3-7 (a) 為加入異丙醇的混和薄膜未照光前的吸收光譜，最大吸收波長為 257 nm，此為 PTA 的吸收訊號，溶液為透明無色；將含有異丙醇之混合薄膜溶液照光後，薄膜中的 PTA 還原成 PTA⁻，溶液會呈現深藍色，在吸收光譜上呈現雙峰狀，最大吸收波長在 755 nm。根據文獻^[48]，當 PTA⁻ 溶液最大吸收波長在 750 nm 附近時，代表為提供一個電子轉移的還原劑。

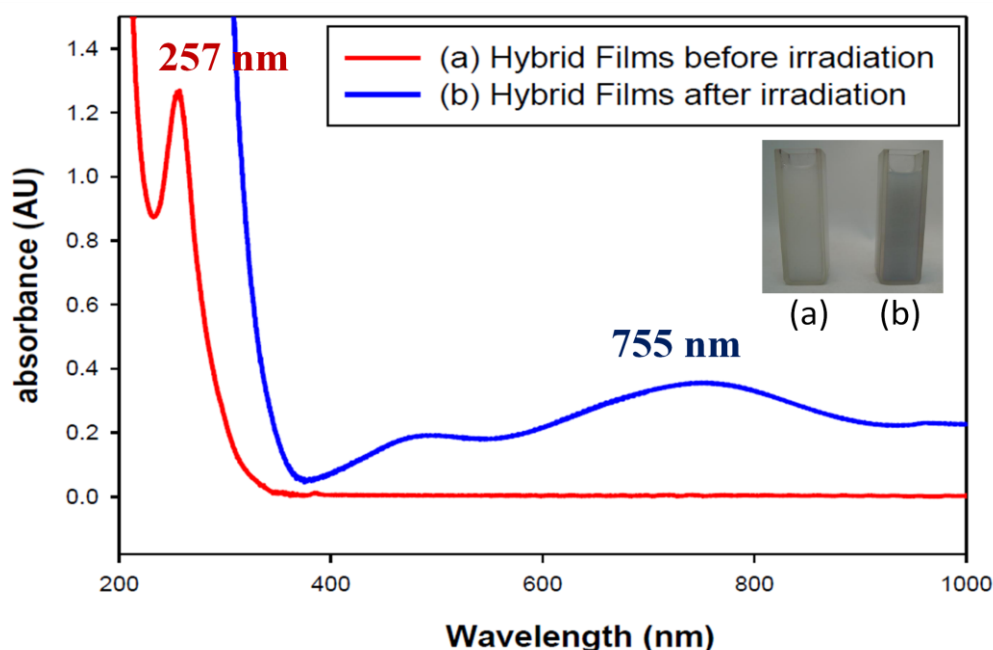


圖 3-7 含有 PTA 之薄膜 (a) 照光前 (b) 照光後的吸收光譜。

3-2-1 FT-IR 之鑑定：

圖 3-8 為 PTA 與 MCM-41 以及含有不同濃度 PTA 的 MCM-41 混合薄膜移除模板前 FTIR 圖譜。由圖可知，Keggin 結構的 PTA (如圖 3-8 A) 具有四個特徵峰，位置分別為 799 cm^{-1} 、 893 cm^{-1} 、 983 cm^{-1} 及 1081 cm^{-1} ，其鍵結形式分別為 $\text{W-O}_c\text{-W}$ 、 $\text{W-O}_b\text{-W}$ 、 W=O 及 P-O 。對照含有不同濃度 PTA 的薄膜，可明顯的觀察到 PTA 的特徵峰，由此可知道薄膜中具有 PTA 的存在，並且是以 Keggin 結構存在於薄膜中。由圖譜中可發現含有 PTA 的樣品，原 889 cm^{-1} ($\text{W-O}_b\text{-W}$) 位置特徵峰會位移至 911 cm^{-1} ，位移量高達 12 cm^{-1} ，表示 PTA 藉由 O_b 與 SiO_2 形成鍵結。另外也可觀察到，當 PTA 濃度提高，PTA 本身的 $\text{W-O}_c\text{-W}$ 、 $\text{W-O}_b\text{-W}$ 、 W=O 及 P-O 特徵峰之吸收強度也隨之增加，表示 PTA 在模板中的含量與所添加的量是成正比的關係。

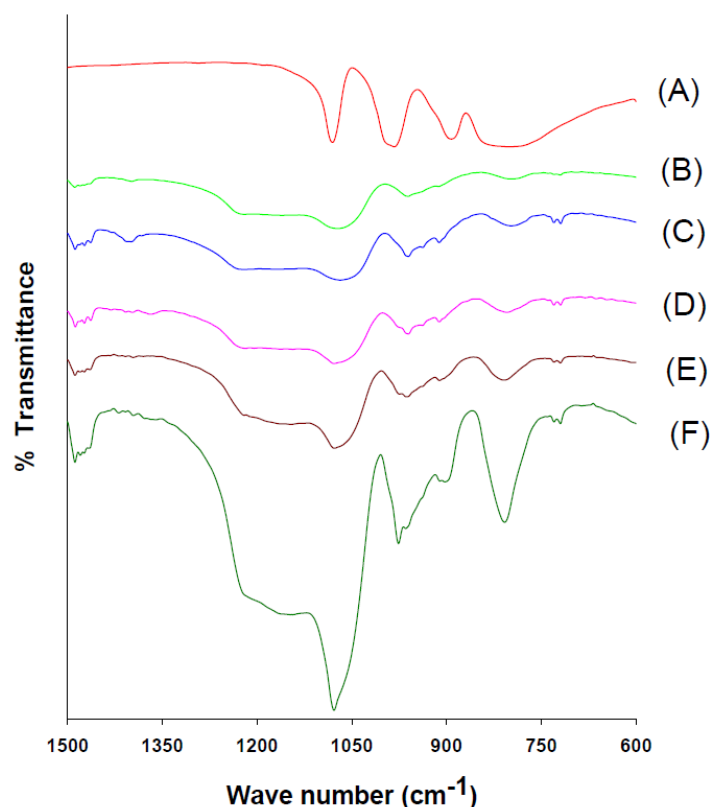


圖 3-8 混合薄膜移除模板前 FTIR 圖譜。

(A) PTA (B) MCM-41 (C) $3.0 \times 10^{-4}\text{ M}$

(D) $3.0 \times 10^{-3}\text{ M}$ (E) $1.5 \times 10^{-2}\text{ M}$ (F) $3.0 \times 10^{-2}\text{ M}$

圖 3-9 為混合薄膜樣品鍛燒前後之 FTIR 圖，條件為 TEOS = 1600 μL 、PTA = 3.0×10^{-4} M。經由 500 $^{\circ}\text{C}$ 鍛燒後，PTA 本身的 W-O-W、W=O 及 P-O 鍵結之吸收強度有降低的現象，由此可知鍛燒 500 $^{\circ}\text{C}$ 移除模板會有部分的 PTA 隨之脫去。樣品經 500 $^{\circ}\text{C}$ 鍛燒後，1488 cm^{-1} 、2852 cm^{-1} 及 2921 cm^{-1} 等模板特徵吸收峰消失，說明經鍛燒後模版已完全的去除了。

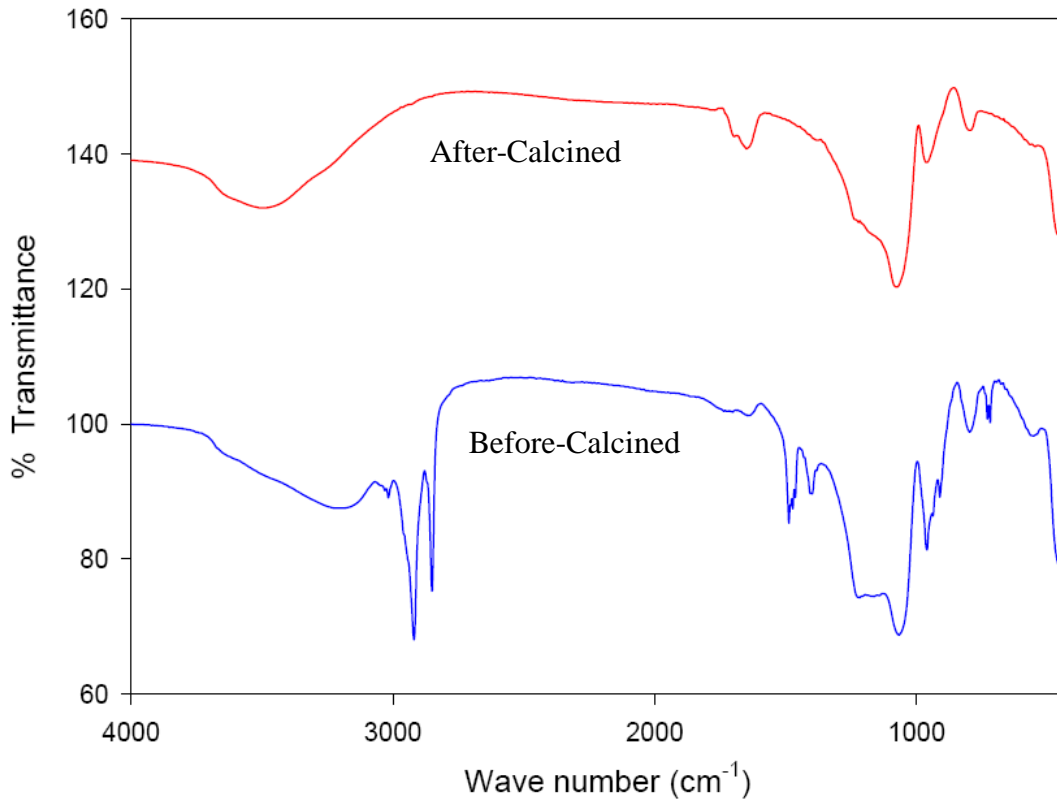


圖 3-9 混合薄膜鍛燒前後之 FTIR 圖。

3-2-2 XRD 之鑑定:

圖 3-10 是以 GISAXS 動力學數據分別做圓積分所得之 XRD 圖譜，樣品條件：PTA= 1.5×10^{-2} M、TEOS=1600 μ L、T=25 $^{\circ}$ C。一開始時即可觀察到 PTA 繞射訊號 ($Q = 0.175 \text{ \AA}^{-1}$)，證實 PTA 在形成六角堆積結構前已包覆於棒狀微胞外層，並於 1440 s 在 $Q = 0.145 \text{ \AA}^{-1}$ 可觀察到混合薄膜的 (10) 繞射峰，隨著時間的進行，陸續在 $Q = 0.245 \text{ \AA}^{-1}$ 、 0.290 \AA^{-1} 、 0.430 \AA^{-1} 可觀察到混合薄膜的 (20)、(11) 與 (30) 六角堆積排列特徵峰，根據這些繞射峰訊號的相對位置，可推測其為 $p6mm$ 對稱性的二維六角堆積結構。

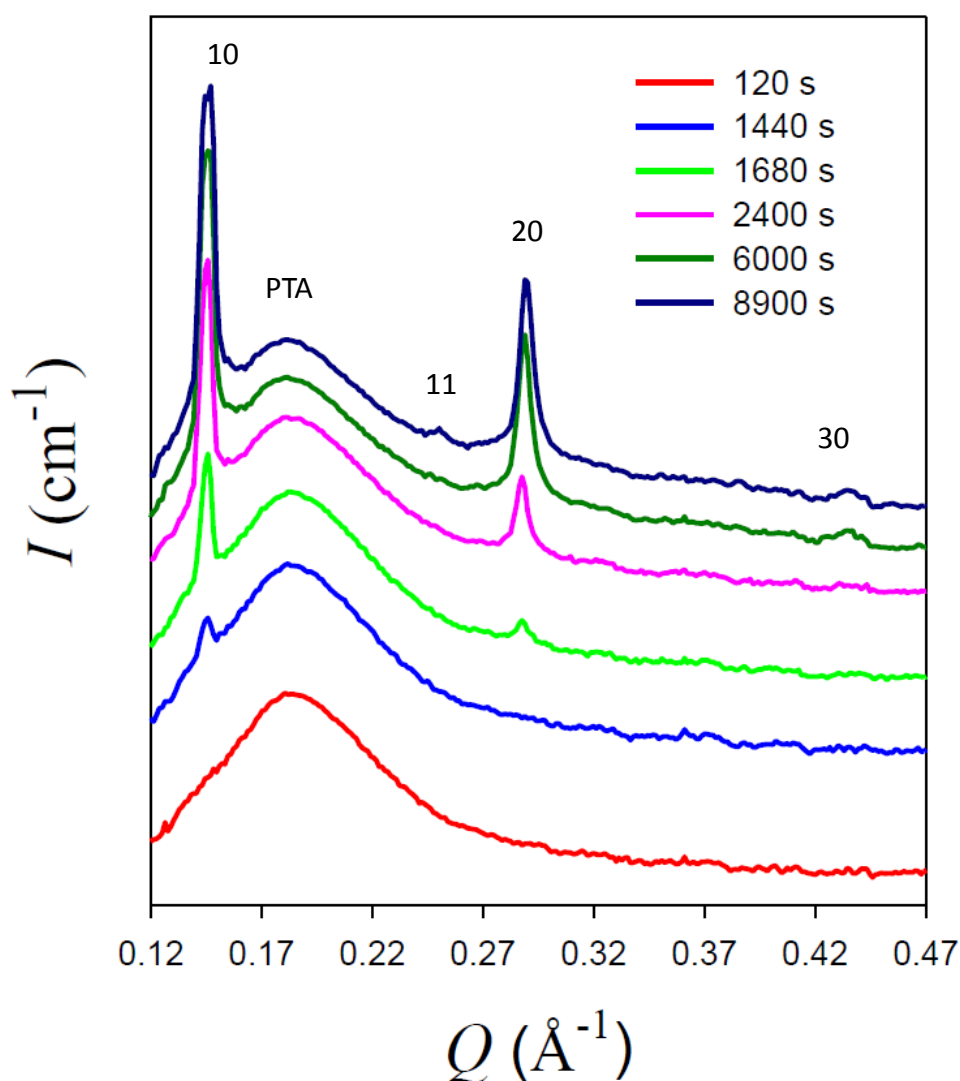


圖3-10 PTA / MCM-41 混合薄膜之 XRD 圖譜。

3-2-3 氮氣等溫吸/脫附量測結果：

藉由氮氣等溫吸脫附曲線，可以測量表面積、孔體積與孔徑分佈等特性。圖 3-11 為鍛燒前後 PTA/MCM-41 混合薄膜樣品之氮氣等溫吸/脫附曲線與孔徑分佈圖，所測得的氮氣等溫吸/脫附曲線，根據 IUPAC 的定義皆屬於第 IV 型，顯示孔洞排列相當規則。利用氮氣等溫吸/脫附量測結果，可計算出鍛燒 500 °C 後的混合薄膜樣品平均孔徑為 1.80 nm、表面積為 826.1 m²/g，MCM-41 孔洞材料表面積約 1124.1 m²/g，相較之下本實驗所得之混合薄膜表面積有降低的現象。

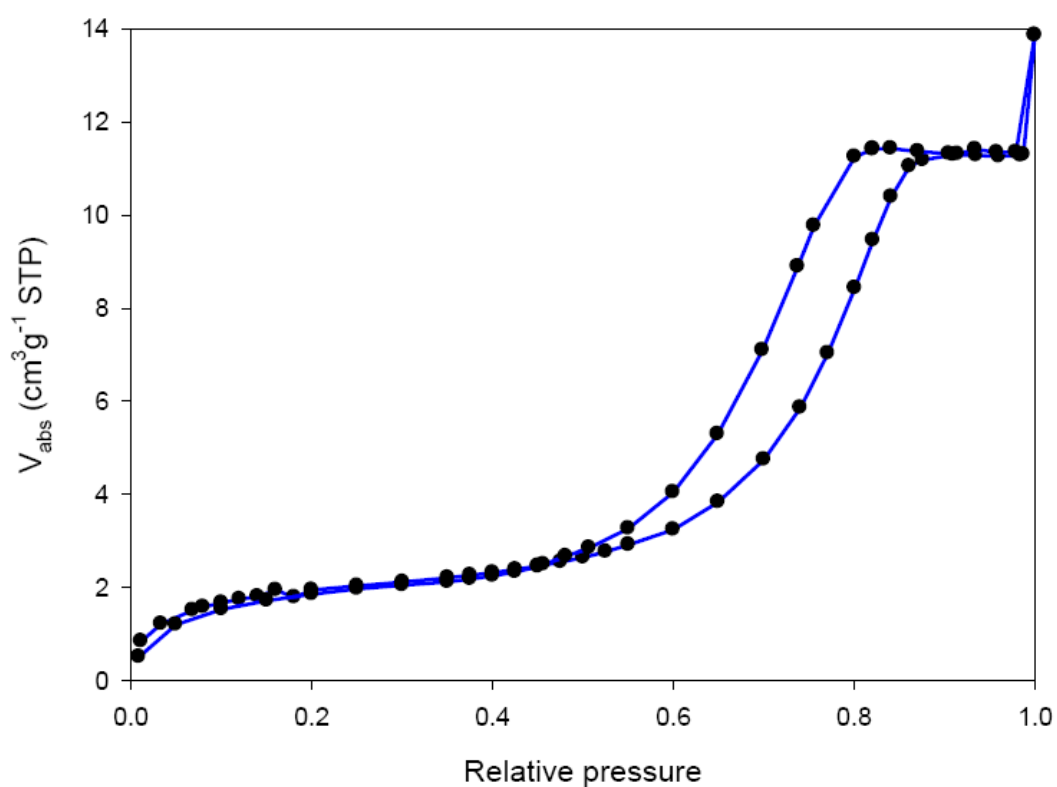


圖 3-11 MCM-41/PTA 混合薄膜的氮氣物理吸脫附曲線圖。

3-2-4 穿透式電子顯微鏡之鑑定：

圖 3-12 為 PTA/MCM-41 混合薄膜的 TEM 影像，從圖像可以看到樣品具有非常規則的孔道排列，表示加入 PTA 對於結構影響不大，一樣可合成出結構非常規則的中孔洞薄膜。其孔徑大小約 1.8 nm，與 MCM-41 之比較，孔徑大小並無明顯的差異。

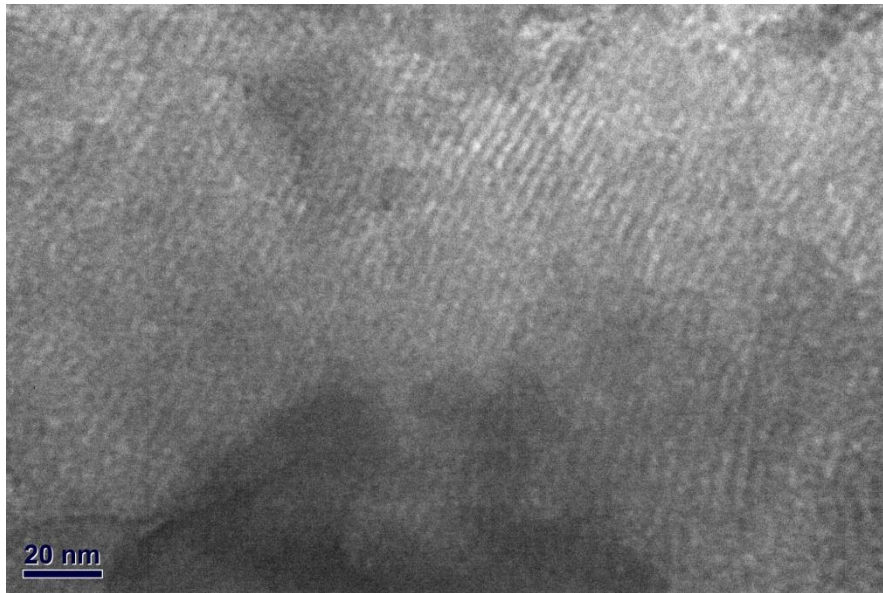


圖 3-12 PTA/MCM-41 混合薄膜 TEM 影像。

3-2-5 EDS 之元素鑑定:

圖 3-13 為 PTA/MCM-41 混合薄膜的 EDS 成分分析圖。由於製備過程中加入 CTAB、HCl、TEOS、PTA，因此具有碳 (C)、氯 (Cl)、矽 (Si)、氧 (O)、鎢 (W) 的訊號，重量百分比如下，由此可確認薄膜上摻雜有磷鎢酸陰離子團。

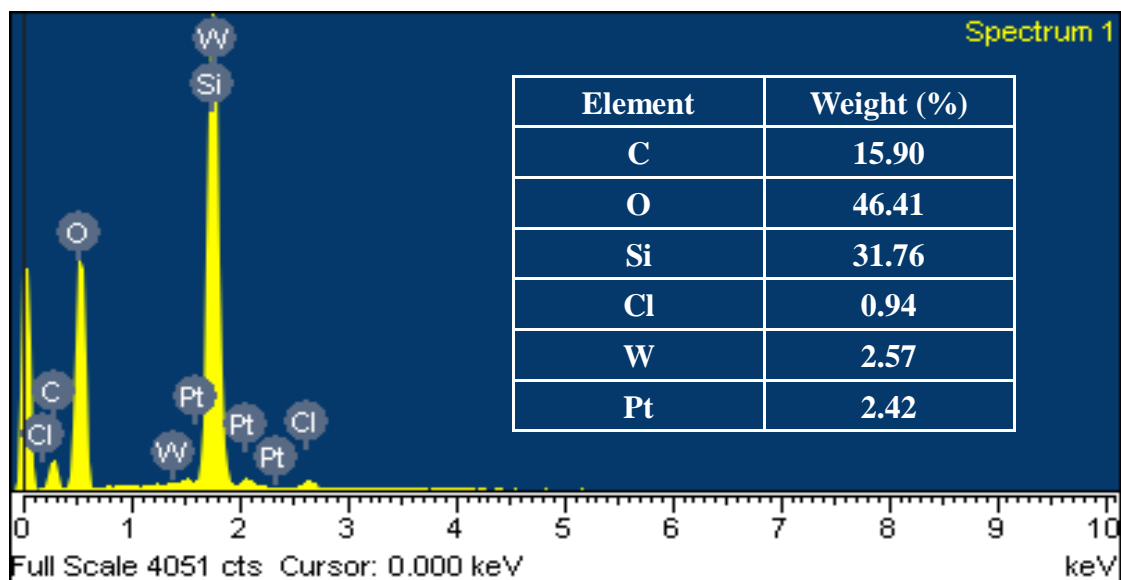


圖 3-13 PTA/MCM-41 混合薄膜 EDS 分析。

3-3 於氣-液界面上不同條件探討薄膜成長:

藉由掠角入射 X 光小角度散射 (GISAXS) 觀測 TEOS 水解至氣-液界面上形成混和薄膜之成長動力學，以 XRD 及 TEM 觀察混合薄膜的孔洞大小及排列情形，並且利用 IR 及 EDS 確認薄膜上摻雜有 PTA 陰離子團。在此分別改變樣品製備條件探討薄膜成長的變化：TEOS 濃度 (1600 μL ~ 6400 μL)、PTA 濃度 ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ~ $3 \times 10^{-2} \text{ M}$)、溫度 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ ~ $55 \text{ }^\circ\text{C}$)。H₂O : C₁₆TAB : HCl : TEOS : PTA 莫耳比範圍為 100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 ~ 1.08 : 0.00012 ~ 0.012 (如表 2-2)。

在 GISAXS 的量測中，樣品製備方式是將依比例調配好的母液，加入 5 ml 不同濃度的 PTA 溶液，攪拌 2 min 後，再加入適量的 TEOS，以磁石維持一定轉速使油-液態均勻混合，再利用移液管將溶液注入至樣品槽 (材質：Teflon，平台面積：100 × 100 mm²，深度：0.7 mm)，樣品槽架為鋁製中空盒子，使用測量儀器為新竹國家同步輻射中心 (National Synchrotron Radiation Research Center)，BL23A 實驗站之 GISAXS 系統，測量過程以 9.3 秒收一張圖，作動力學數據掃描觀察變化 (圖3-14)。

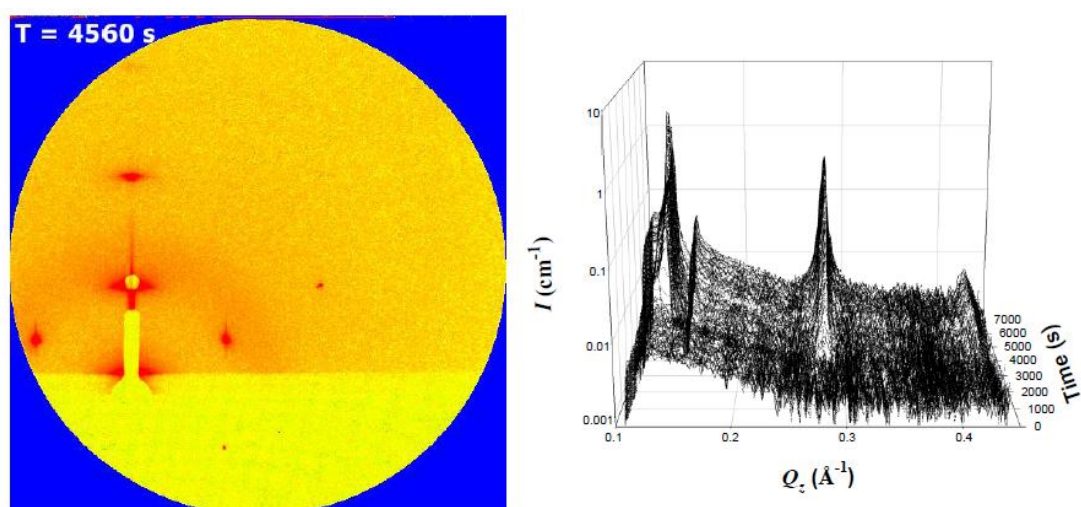


圖 3-14 左圖：GISAXS 圖譜，條件為 TEOS=1600 μL 、PTA= $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、溫度為 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ，偵測時間為 4560 s；右圖：偵測 (01)、(02) 動力學變化情形。

實驗所使用光源能量為 15 KeV、以直徑 0.2 mm 的針孔 (pinhole) 調整光點的大小、入射角度為 0.15° ，從樣品到偵檢器距離為 1.86 m，偵檢器為 CCD detector，偵測環境在氣-液界面下可以捕捉到中間相之變化，觀察誘導階段到最後形成 MCM-41 六角晶型薄膜。

本實驗 GISAXS 所偵測 2D 圖像 (圖 3-15) 所對應型態主要分為：(a) 開始誘導相 (Induction phase)、(b) 層狀結構成長 (Lamellar packing)、(c) 層狀到六角晶型相轉變 (Lamellar to Hexagonal phase)、(d) 穩定的六角晶型相與定義主要繞射點代號；在誘導相中，散射逐漸加強在低 Q 值區域 (紅色區域的附近光束)，沒有明顯的訊號峰出現，這結果可以說明是誘導 C₁₆TAB 微胞與 TEOS 濃度集中，在氣-液界面中無秩序包裝 (without ordering packing)。

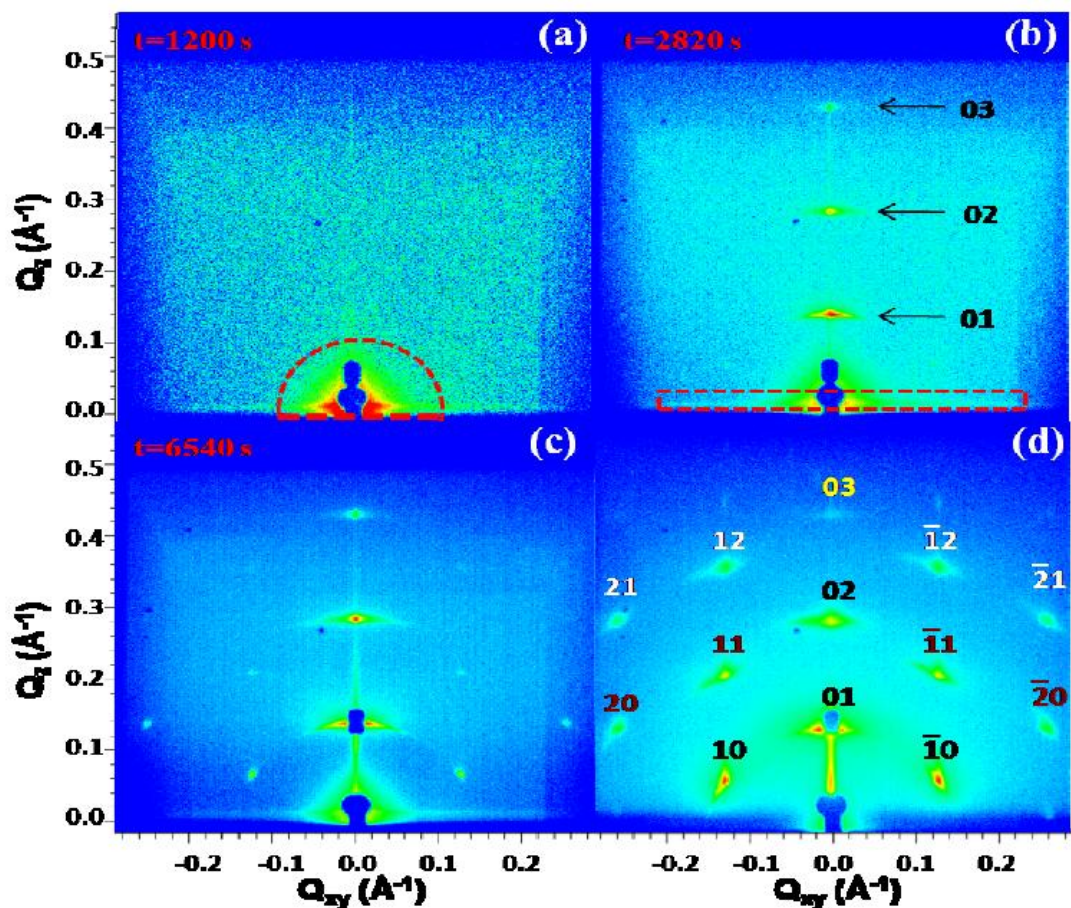


圖 3-15 GISAXS 偵測各相位的變化及六角晶型各繞射點的定義。

3-3-1 不同反應溫度下的影響：

反應為氣-液界面中 $C_{16}TAB$ / TEOS / PTA 混合薄膜之成長動力學， H_2O ：
 $C_{16}TAB$: HCl : TEOS : PTA 莫耳比為 100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0060，溫度為
25 ~ 55 °C。由下列 GISAXS 圖譜觀察到路徑直接轉變為六角晶型結構
(Isotropic phase to Hexagonal phase)。圖中紅色的帶為 PTA 的繞射訊號 (黑色虛
線)，其反應過程將於 3-3-4 進行探討。

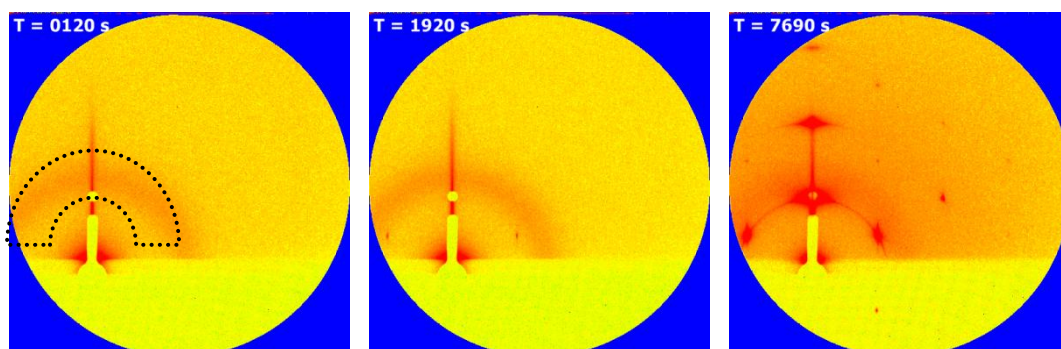


圖 3-16 GISAXS 圖譜，條件：溫度 = 25 °C。

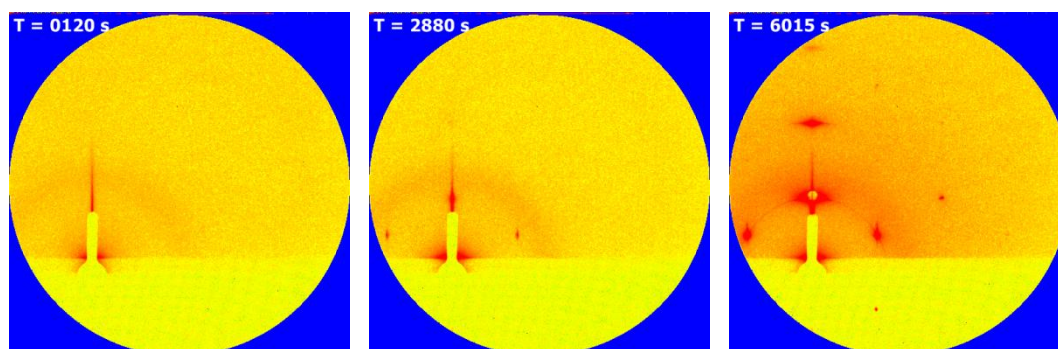


圖 3-17 GISAXS 圖譜，條件：溫度 = 35 °C。

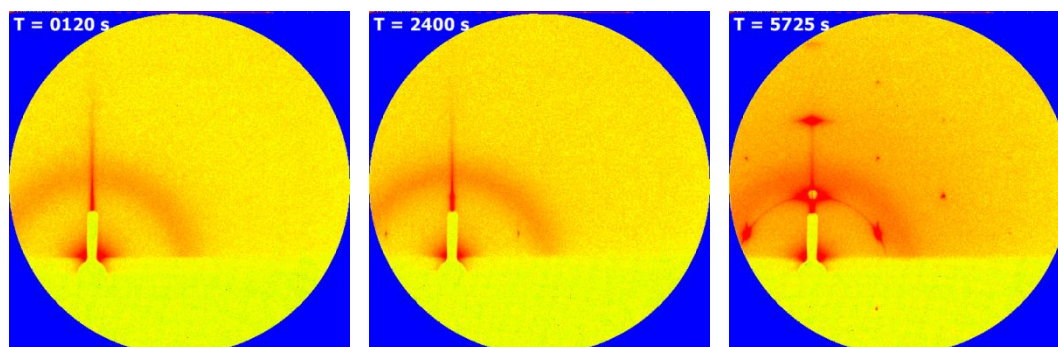


圖 3-18 GISAXS 圖譜，條件：溫度 = 45 °C。

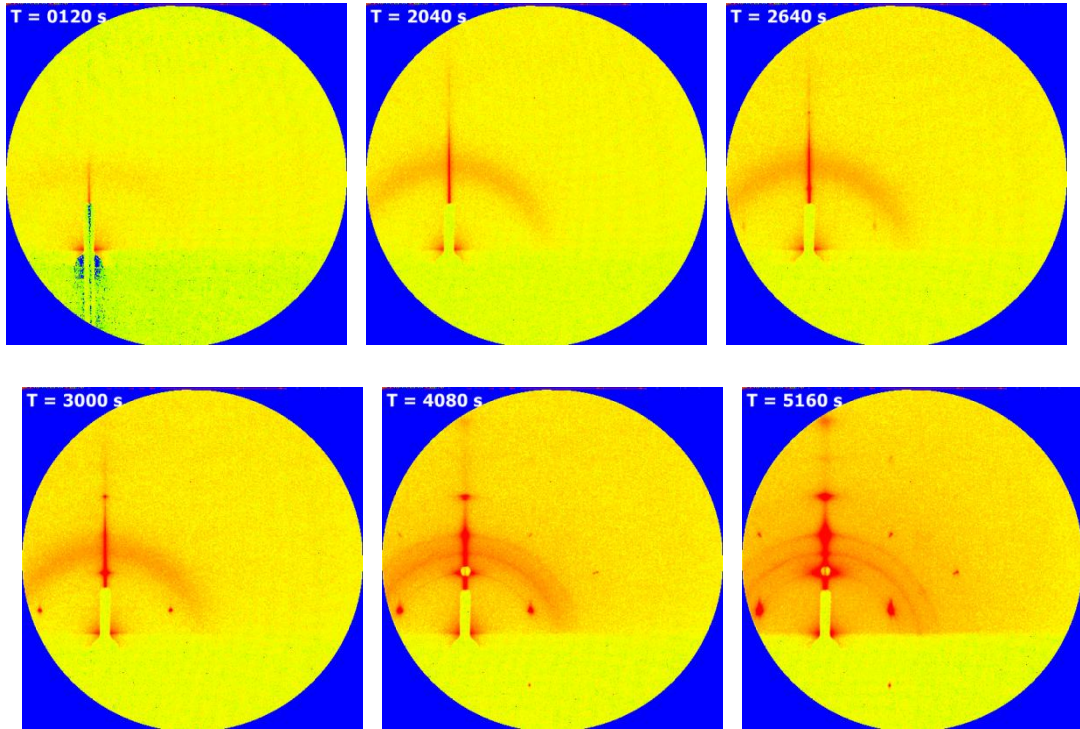


圖 3-19 GISAXS 圖譜，條件：溫度 = 55 °C。

觀察 GISAXS 圖譜可發現，溫度條件為 25 ~ 55 °C 時，反應路徑都直接生成六角晶型結構 (Isotropic phase to Hexagonal phase)，而 55 °C 樣品於 $Q=0.175 \text{ \AA}^{-1}$ ，產生繞射環現象，推測因為高溫、高 PTA 濃度環境下，PTA 吸附在微胞外層的量增加，電子密度較高產生的建設性干涉，如圖3-16~3-19。

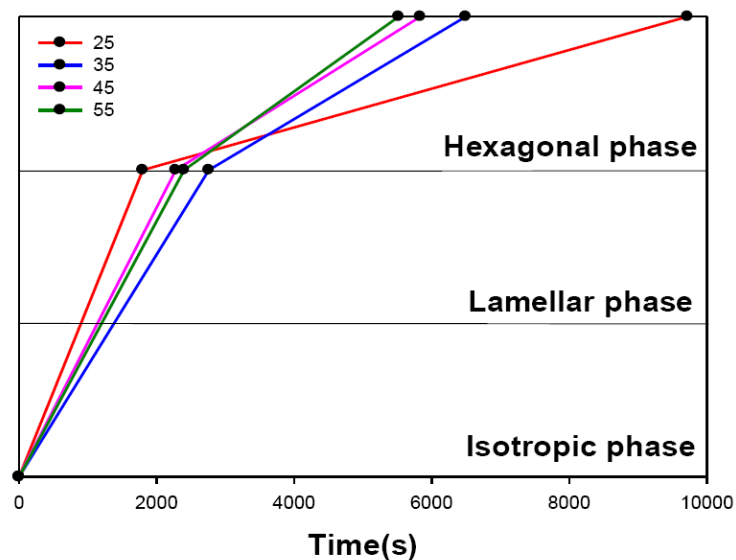


圖 3-20 不同溫度下，反應時間對應於路徑上的變化。

改變溫度所得的 GISAXS 繞射訊號中，(01)、(02) 及 (10) 皆為 Hexagonal 相，而 (01) 訊號因強度過強會使偵檢器產生壞點，因此使用光束擋片 (beam stop) 阻擋防止壞點產生，所以 (01) 訊號無法測得。因此以 (02) 及 (10) 繞射點分別做反應級數與速率常數的探討，利用 Avrami – Erofe'ev 方程式⁴⁹ (式 3-2) 求得 n 與 k 值。

Avrami – Erofe'ev 方程式：

$$\alpha(t) = \frac{I_{hkl}(t) - I_{hkl}(t_0)}{I_{hkl}(max) - I_{hkl}(t_0)} \quad (\text{式 3-1})$$

$$\alpha = 1 - \exp\{-[k(t - t_0)]^n\} \quad (\text{式 3-2})$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k + n \ln(t - t_0) \quad (\text{式 3-3})$$

公式 3-1 中參數 α 為反應進度、 $I_{hkl}(t)$ 為反應 t 時訊號峰面積、 $I_{hkl}(t_0)$ 為反應初始訊號峰面積、 $I_{hkl}(max)$ 為訊號峰最大面積；公式 3-2 參數 t 為時間變化量、 t_0 為開始反應變化之時間、 n 為反應級數、 k 為速率常數。將得到之數值使用 Sharp – Hancock (以 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 對 $\ln t$ 作圖) 圖表示法可得到一線性關係(圖 3-21)，利用此線性方程中的截距與斜率可分別求得反應級數 n 與速率常數 k 。

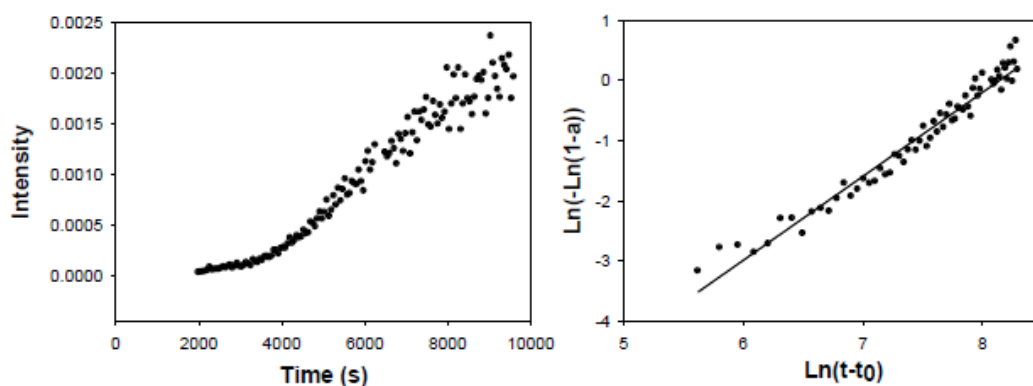


圖 3-21 條件為 TEOS = 1600 μ L、PTA = 1.5×10^{-2} M、溫度 = 25 $^{\circ}$ C 之 (10) 訊號圖譜，左圖為訊號峰面積與時間做圖，右圖為 Sharp – Hancock 表示法。

圖 3-21 以 P₁₆₋₅₋₂₅ 為例子，分析 (10) 繞射點，其 n 值為 1.40、k 值為 2.92×10⁻⁴，並將其餘溫度中 (02) 及 (10) 繞射訊號分別求其 n 值及 k 值，整理於表 3-1。

表 3-1 探討不同溫度下，反應級數與速率常數之關係

TEOS = 1600 μL PTA=0.22 g	(02)		(10)	
	n	k (s ⁻¹)	n	k (s ⁻¹)
P ₁₆₋₅₋₂₅	1.45	2.91×10 ⁻⁴	1.40	2.92×10 ⁻⁴
P ₁₆₋₅₋₃₅	1.43	4.44×10 ⁻⁴	1.36	3.76×10 ⁻⁴
P ₁₆₋₅₋₄₅	1.43	5.80×10 ⁻⁴	1.47	5.57×10 ⁻⁴
P ₁₆₋₅₋₅₅	1.50	7.94×10 ⁻⁴	1.46	1.13×10 ⁻³

表 3-1 清楚觀察反應級數 n 約為 1.35 ~ 1.50 之間，在速率常數變化中，當溫度升高時，(02) 及 (10) hexagonal 繞射訊號之速率常數 k 值也隨著溫度增加而增加，(02) 及 (10) 繞射訊號分別由 2.91×10⁻⁴ 增加至 7.94×10⁻⁴ 及 2.92×10⁻⁴ 增加至 1.13×10⁻³。

3-3-2 調控矽源濃度對薄膜的影響：

反應為氣-液界面中 C₁₆TAB / TEOS / PTA 混合薄膜之成長動力學，H₂O : C₁₆TAB : HCl : TEOS : PTA 莫耳比為 100 : 0.092 : 1.7 : 0.27~1.08 : 0.0012，固定溫度 25°C，樣品條件：P_{16-0.1-25}、P_{32-0.1-25}、P_{64-0.1-25}，探討 TEOS 濃度增加對於路徑、反應級數與速率常數之影響。

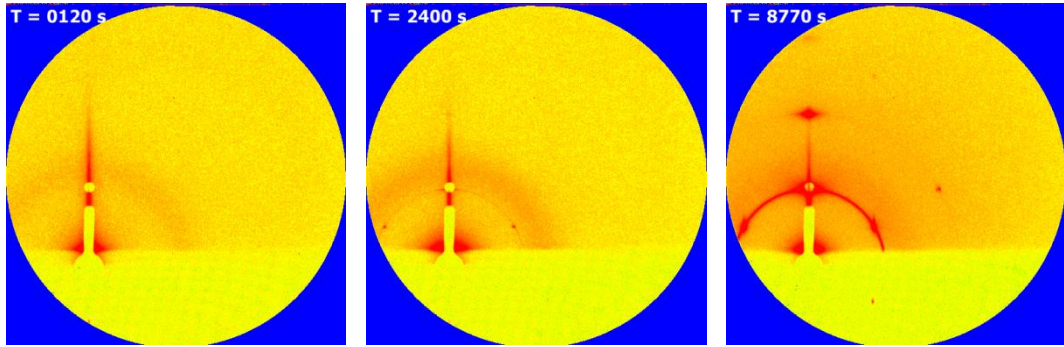


圖 3-22 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 1600 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

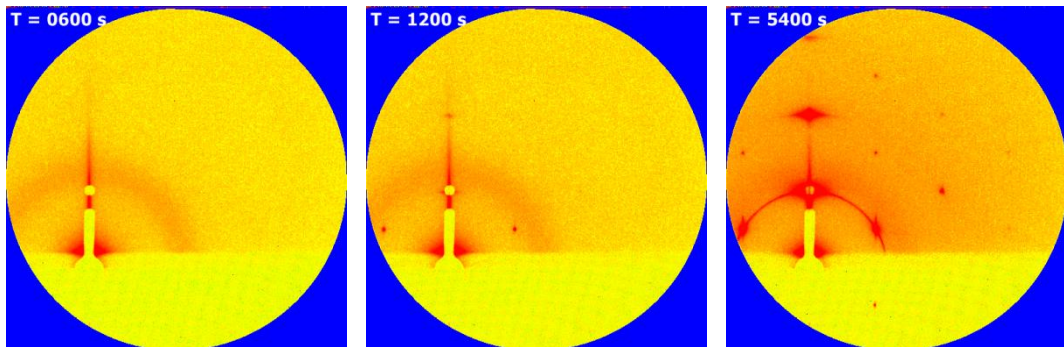


圖 3-23 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 3200 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

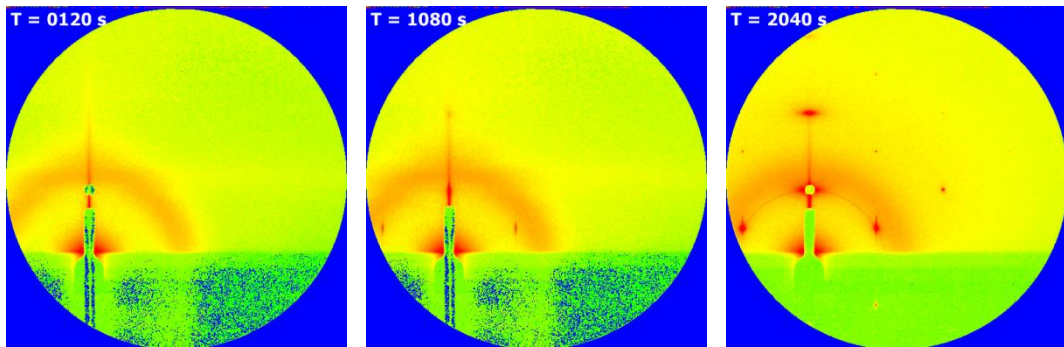


圖 3-24 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

以 TEOS = 1600 μL 為基準，當濃度增加 2 倍（3200 μL ）時，表面吸附率明顯提高，結果 Hexagonal 相出現在 1080 秒；當濃度繼續增加為 4 倍（6400 μL ）時，表面吸附率快速增加，840 秒即出現 Hexagonal 的繞射峰。由相轉變的過程，可知當 TEOS 濃度增加，對於反應路徑並無影響，如圖 3-22~3-24。

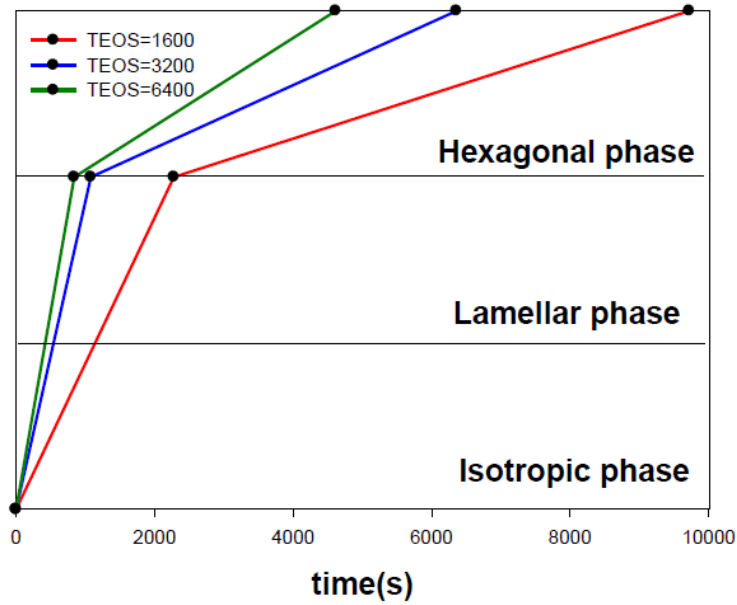


圖 3-25 不同 TEOS 濃度下，反應時間對應於路徑上的變化。

不同濃度與路徑時間比較（圖 3-25），路徑上由 Isotropic 相直接形成 Hexagonal 相，路徑沒有因濃度增加而改變，反應時間隨濃度增加而變快。

使用 Avrami – Erofe'ev 方程式(式 3-1 ~ 3-3)分別求 $P_{16-1-25}$ 、 $P_{32-1-25}$ 、 $P_{65-1-25}$ 之 (02) 與 (10) 繞射點反應速率與速率常數，統整於表 3-2。

表 3-2 探討不同 TEOS 濃度下，反應級數與速率常數之關係

PTA=0.044 g T=25 °C	(02)		(10)	
	n	k (s ⁻¹)	n	k (s ⁻¹)
$P_{16-1-25}$	1.45	1.93×10^{-4}	1.38	1.81×10^{-4}
$P_{32-1-25}$	1.40	3.81×10^{-4}	1.44	3.98×10^{-4}
$P_{64-1-25}$	1.39	7.75×10^{-4}	1.21	8.64×10^{-4}

表 3-2 清楚看到反應級數 n 約為 1.20 ~ 1.45 之間，在相轉變的速率常數變化中，當濃度增加時，(02) 及 (10) Hexagonal 繞射訊號之速率常數 k 值也隨著濃度增加而增加，(02) 繞射訊號由 1.93×10^{-4} 增加至 7.75×10^{-4} ，(10) 繞射訊號由 1.81×10^{-4} 增加至 8.64×10^{-4} 。在 TEOS 不同濃度中，其相轉變最後都生成 Hexagonal 相。

(02) 及 (10) 繞射點在固定 PTA 濃度、酸度及溫度的條件下，TEOS 加入越多，水解反應過程中的液晶相會提前進行縮聚合反應，因此速率常數隨濃度增加而變快。

3-3-3 調控磷鎢酸濃度對薄膜的影響：

實驗條件 $H_2O : C_{16}TAB : HCl : TEOS$ 莫耳比為 100 : 0.092 : 1.7 : 0.27 : 0.0012 ~ 0.012，溫度 25 °C，樣品條件： M_{16-25} 、 $P_{16-1-25} \sim P_{16-10-25}$ ，探討 PTA 濃度增加 ($3.0 \times 10^{-2} M \sim 3.0 \times 10^{-3} M$) 對於路徑、反應級數與速率常數之影響。

在含有 PTA 的樣品中，都可以在圖譜中觀察到紅色的帶，此為 PTA 的繞射訊號 (如圖 3-27 黑色虛線)，因此 PTA 在樣品中具有結構的特性，推測是因為多氧金屬酸 PTA 的陰離子，取代了原先界面活性劑與二氧化矽間的鹵素陰離子，形成 TEOS \ PTA \ $C_{16}TAB$ 由外向內包覆的型式，如圖 3-28。GISAXS 圖譜中也可以觀察到 PTA 的繞射訊號於開始偵測時就已出現，因此可以確定當加入 TEOS 後，攪拌至油-液態混合的同時，PTA 的陰離子早已取代了原先的鹵素陰離子，並且排列於界面活性劑與二氧化矽之間。

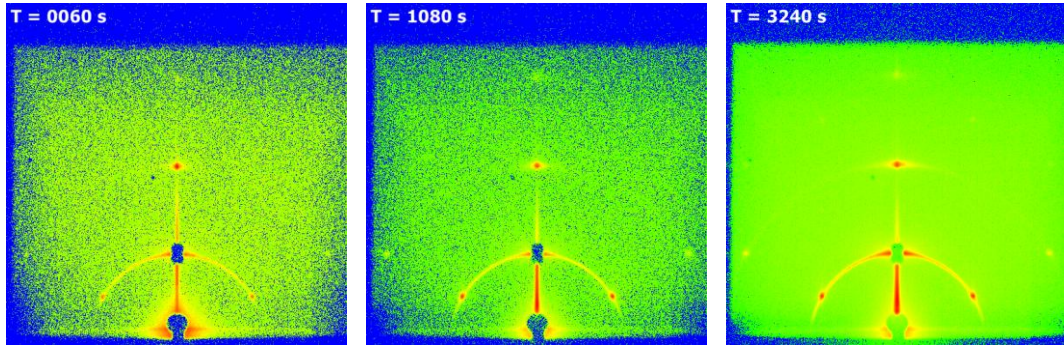


圖3-26 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 1600 μL 、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

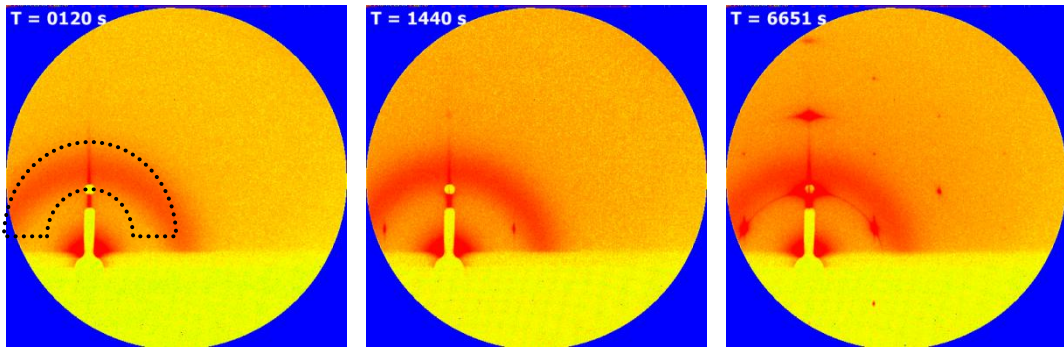


圖 3-27 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 1600 μL 、PTA = 3.0×10^{-2} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

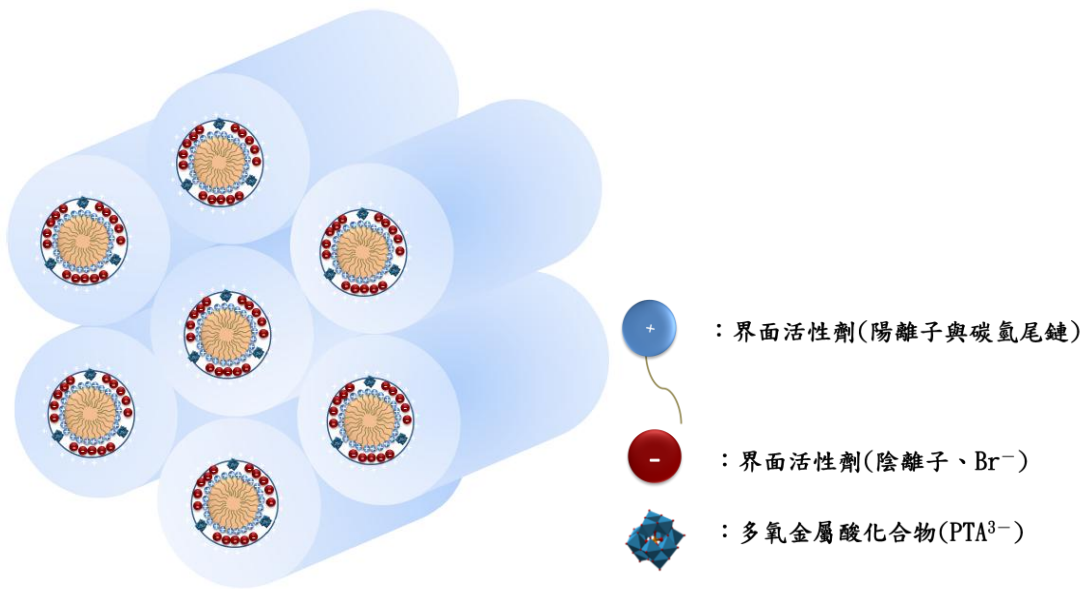


圖 3-28 TEOS \ PTA \ C_{16}TAB 交互作用示意圖。

圖 3-29 中，樣品 M_{16-25} 於偵測 60 秒後即出現 Lamellar 與 Hexagonal 相。而含有 PTA 的樣品（ $P_{16-1-25} \sim P_{16-10-25}$ ）中，分別在 1320 秒後陸續出現 Hexagonal 相，且反應時間隨濃度增加而變快，。

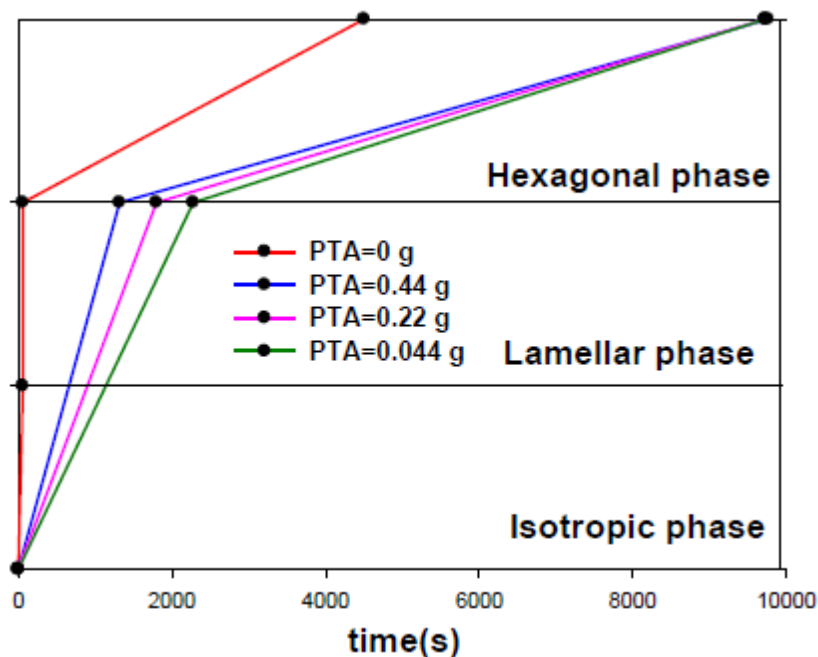


圖 3-29 不同 PTA 濃度下，反應時間對應於路徑上的變化。

使用 Avrami – Erofe'ev 方程式分別求 M_{16-25} 、 $P_{16-1-25} \sim P_{16-10-25}$ 之 (02)、(10) 繞射點反應速率與速率常數，統整於表 3-3。

表 3-3 改變不同 PTA 濃度與反應級數與速率常數之關係

TEOS = 1600 μ L T=25 $^{\circ}$ C	(02)		(10)	
	n	k (s^{-1})	n	k (s^{-1})
M_{16-25}	1.08	6.64×10^{-4}	1.29	1.38×10^{-4}
$P_{16-1-25}$	1.45	1.93×10^{-4}	1.38	1.81×10^{-4}
$P_{16-5-25}$	1.45	2.91×10^{-4}	1.40	2.92×10^{-4}
$P_{16-10-25}$	1.32	3.35×10^{-4}	1.30	3.72×10^{-4}

表 3-3 可清楚看到樣品 P₁₆₋₁₋₂₅ ~ P₁₆₋₁₀₋₂₅ 的反應級數約為 1.30 ~ 1.45 之間，在速率常數變化中，當 PTA 濃度增加時 (02)、(10) Hexagonal 繞射訊號 k 值隨著濃度增加，速率常數越大，(02) 繞射訊號由 1.93×10^{-4} 增加至 3.35×10^{-4} ，(10) 繞射訊號由 1.81×10^{-4} 增加至 3.72×10^{-4} 。

將上述樣品與 M₁₆₋₂₅ 比較可發現 (02)、(10) Hexagonal 繞射訊號 k 值較小，推測是因為 PTA 為帶負電的陰離子團，當取代了原先界面活性劑的鹵素陰離子後，由於電荷排斥關係造成界面活性劑所形成的柱狀微胞難以接近另一柱狀微胞，因此對於形成 Hexagonal 相產生了抑制的作用，所以速率常數均小於未加 PTA 的樣品。

3-3-4 Domain Size 分析：

使用 GISAXS 儀器偵測不同 C₁₆TAB \ PTA \ TEOS 條件的混合薄膜，將所得到的 2D 圖譜，利用 Debye-Scherrer equation 計算形成 Hexagonal 結構中各繞射點 Domain Size。一般而言，影響繞射峰寬的原因大致可分為三種：(1) 外在儀器因素造成的影響，意即繞射光路徑上之儀器元件干擾 (Faulting) 使其峰值寬化。內在材料的影響可分為兩大因素：(2) 材料中存在之應變 (Strain)、(3) 材料結晶之尺寸 (Crystal Domain size)。計算過程中，假設系統中沒有 Faulting、Strain 的干擾，因此訊號峰寬度影響因素主要來自於 Crystal Domain size。

Debye-Scherrer equation :

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{式 3-4})$$

公式 3-4 中 D : Domain size、 K : 常數(0.9)、 λ : X 光波長 (15 KeV)、 β : 繞射峰半高寬、 $\cos \theta$: 繞射角度。

圖 3-30 中可分別於 vertical 方向觀察到 (01)、(02) 及 (03)，angel 60° 觀察到 (10)、(20) 及 (30) 繞射點，這些繞射訊號皆為 Hexagonal 成長訊號。其中 (01) 訊號因為強度過強會使偵檢器產生壞點，因此使用光束擋片 (beam stop) 防止壞點，所以 (01) 訊號無法測得。而 (01) 訊號也因強度較強造成繞射點有暈散 (箭頭所示) 的現象，使半高寬及 Domain size 數值產生失真的可能性，因此取 (02) 及 (20) 訊號強度作動力學分析。

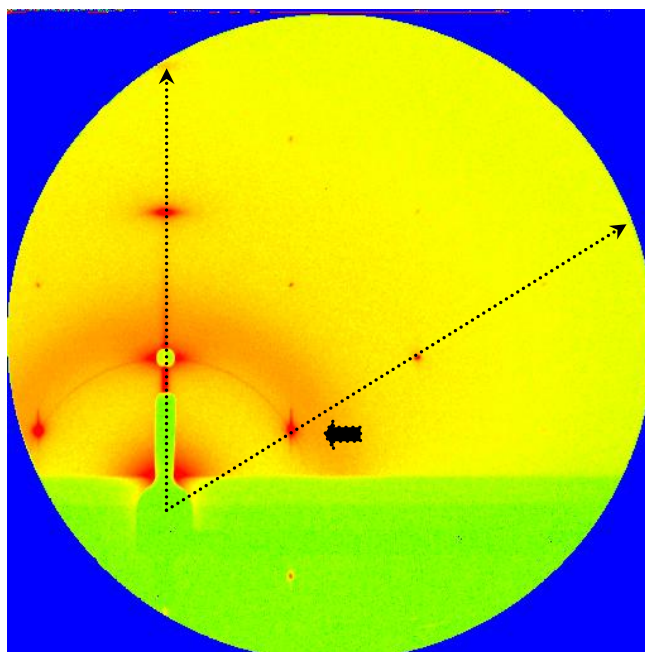


圖 3-30 GISAXS 圖譜取 (20) 訊號強度作動力學分析。

將各時間點所偵測訊號（圖 3-31）使用 Peak Fit 程式軟體分析半高寬（FWHM）值，再將得到的半高寬帶入 Debye-Scherrer 公式（式 3-4）求得 Domain Size 數值。

得到參數後把 FWHM 與 Domain Size 分別與時間作圖（圖 3-32~3-34），樣品條件為 TEOS = 6400 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

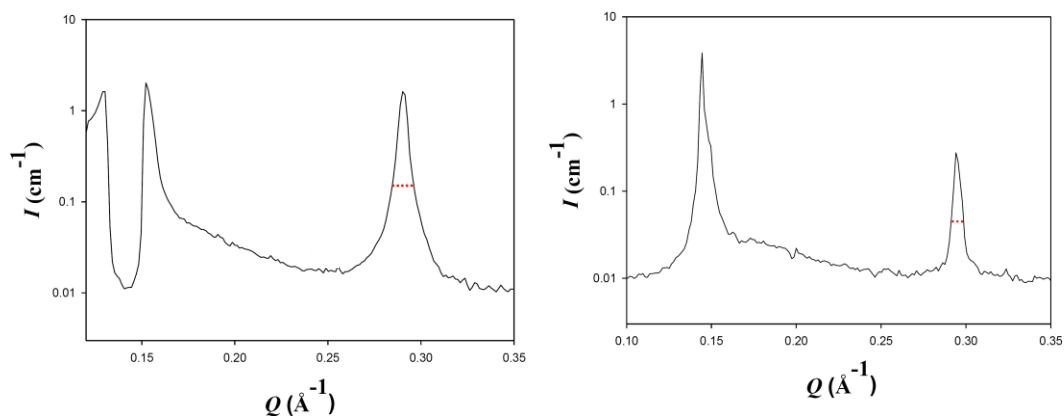


圖 3-31 右圖為 (02) angle 60° 、左圖為 vertical (02) 單一時間之強度對 Q 值作圖，紅色虛線為半高寬示意圖

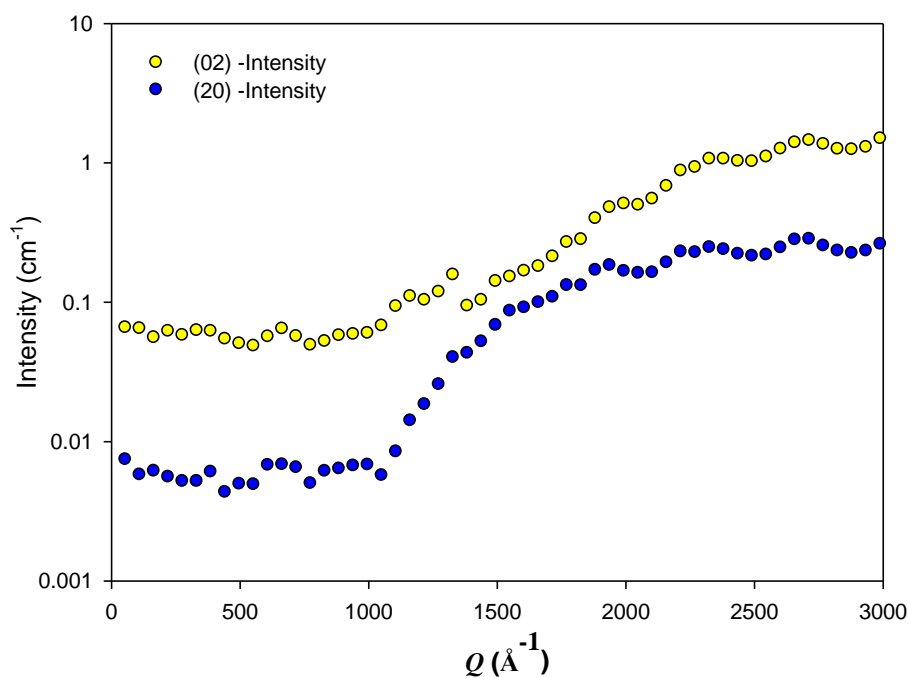


圖 3-32 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3.0×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ ，(02) 與 (20) 繞射點之強度對 Q 作圖。

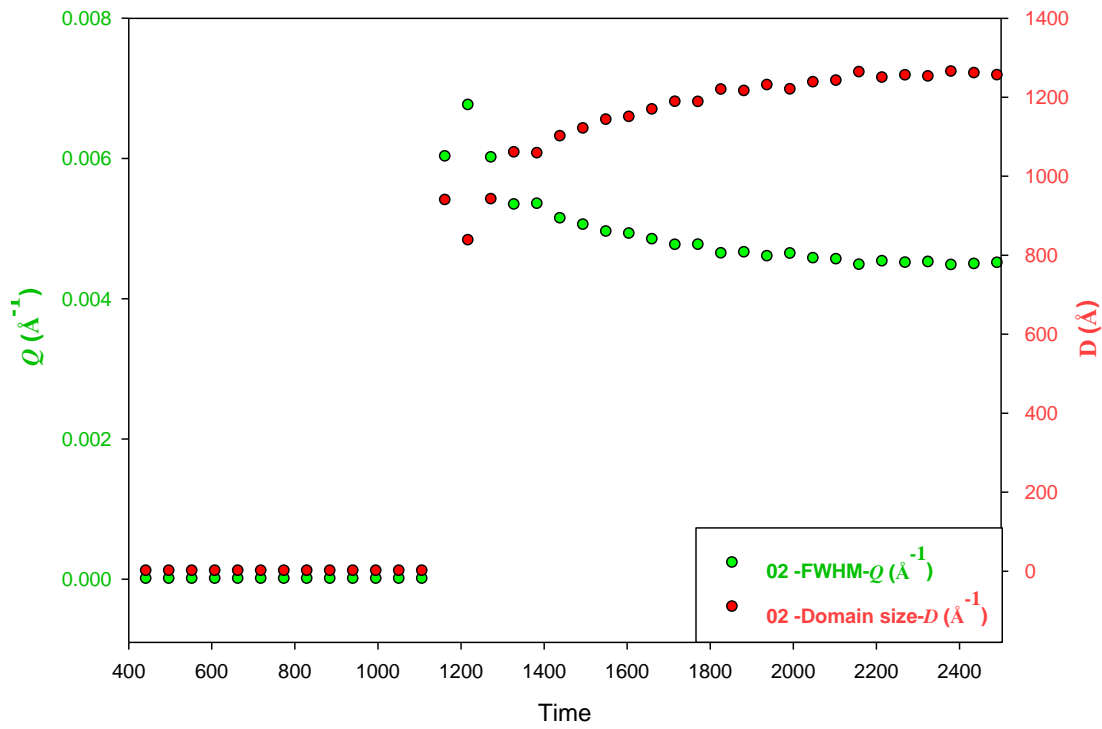


圖 3-33 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ ，vertical (02)，半高寬 (FWHM) 與計算 Domain Size 結果與時間作圖。

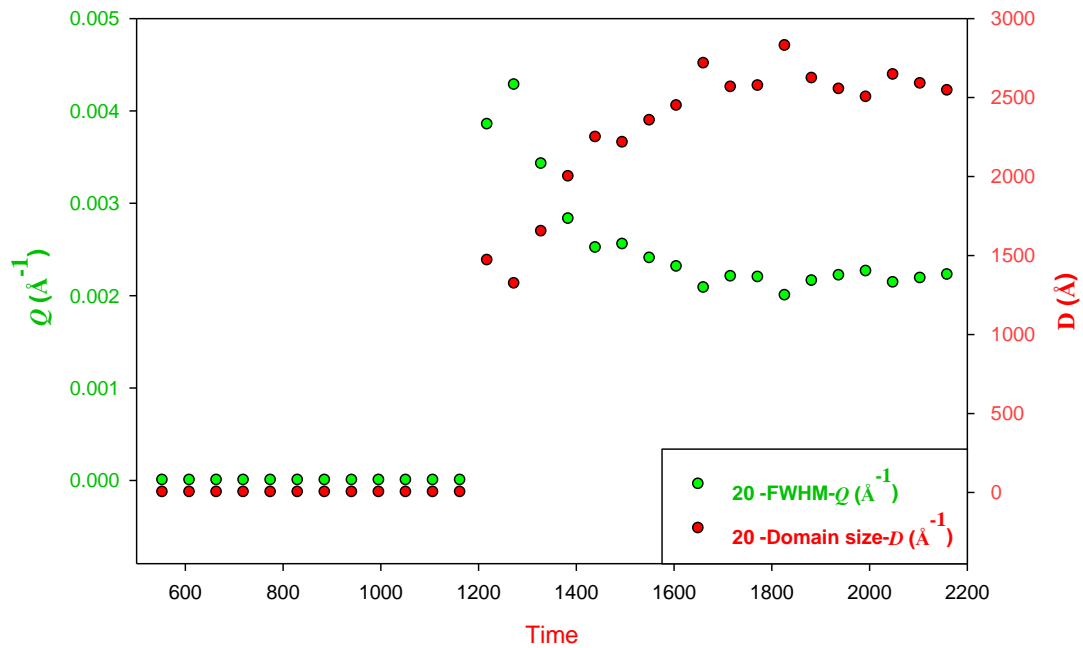


圖 3-34 GISAXS 圖譜，條件：TEOS = 6400 μL 、PTA = 3×10^{-3} M、溫度 = 25 $^{\circ}\text{C}$ ，vertical (20)，半高寬 (FWHM) 與計算 Domain Size 結果與時間作圖。

圖中可觀察到 (02) 與 (20) 在 1100 秒開始增加強度，(02) 之 FWHM 由 0.07 \AA^{-1} 縮小至 0.04 \AA^{-1} ，Domain Size 於 1250 \AA 趨於穩定。(20) 之 FWHM 從 0.04 \AA^{-1} 縮小至 0.02 \AA^{-1} ，而 Domain Size 則維持於 2600 \AA 。

強度增強、FWHM 縮小，即繞射點聚集越明顯，代表結構排列越穩定、越完整；圖中 2200 秒後沒有變化表示已經完整相轉變成六角晶型之 MCM-41 薄膜，將其餘條件計算 vertical (02) 與 (02) angle 60° 分別統計於表 3-4 中。

表 3-4 中可以看到繞射點 (02) Domain Size 範圍在 $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ 之間，樣品 M_{16-25} 成長路徑：Lamellar to Hexagonal，Domain Size 大小約 1000 \AA ；其餘樣品成長路徑：Isotropic to Hexagonal，Domain Size 範圍在 $1150 \sim 2000 \text{ \AA}$ 之間。由以上路徑歸類出繞射點 (20) Domain Size 大小差異分別為：Isotropic to Hexagonal > Lamellar to Hexagonal。

繞射點 (20) Domain Size 範圍在 $1000 \sim 2600 \text{ \AA}$ 之間，成長路徑與 (02) 相同，樣品 M_{16-25} 之 Domain Size 大小約 1050 \AA ；其餘樣品 Domain Size 範圍在 $1100 \sim 2600 \text{ \AA}$ 之間。由以上路徑歸類出繞射點 (20) Domain Size 大小差異分別為：Isotropic to Hexagonal > Lamellar to Hexagonal，結果與 (02) 相同。

表 3-4 繞射點 (02)、(20) 之強度、FWHM 與 Domain Size

Sample	(02)			(20)		
	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	Domain Size (\AA)	Intensity	FWHM (\AA^{-1})	Domain Size (\AA)
TEOS = 1600 μL、PTA = $0\sim 3.0\times 10^{-2}$ M、Temperature = 25 $^{\circ}\text{C}$						
M₁₆₋₂₅	148.40	5.64×10^{-3}	1004.0	5.54	5.22×10^{-3}	1083.1
P₁₆₋₁₋₂₅	0.365	3.58×10^{-3}	1582.0	0.0119	3.98×10^{-3}	1420.6
P₁₆₋₅₋₂₅	0.613	3.75×10^{-3}	1507.5	0.0242	5.17×10^{-3}	1093.6
P₁₆₋₁₀₋₂₅	0.635	4.92×10^{-3}	1149.0	0.0203	4.84×10^{-3}	1168.5
TEOS = 1600 μL、PTA = 1.5×10^{-2} M、Temperature = 25~55 $^{\circ}\text{C}$						
P₁₆₋₅₋₂₅	0.616	3.75×10^{-3}	1507.5	0.0243	5.17×10^{-3}	1093.6
P₁₆₋₅₋₃₅	0.392	4.37×10^{-3}	1293.5	0.00871	3.62×10^{-3}	1557.9
P₁₆₋₅₋₄₅	0.229	3.67×10^{-3}	1544.6	0.00768	4.09×10^{-3}	1381.7
P₁₆₋₅₋₅₅	0.208	2.89×10^{-3}	1961.3	0.00684	3.64×10^{-3}	1553.0
TEOS = 1600~6400 μL、PTA = 3.0×10^{-3} M、Temperature = 25 $^{\circ}\text{C}$						
P₁₆₋₁₋₂₅	0.365	3.58×10^{-3}	1582.0	0.0119	3.98×10^{-3}	1420.6
P₃₂₋₁₋₂₅	0.927	4.48×10^{-3}	1262.8	0.0176	5.27×10^{-3}	1072.9
P₆₄₋₁₋₂₅	1.62	4.65×10^{-3}	1229.3	0.277	3.64×10^{-3}	2573.0

3-3-5 綜合討論：

將不同條件 GISAXS 圖譜中各繞射點座標位置 (Q_{xy} , Q_z) 統計於表 3-5。由於 (01) 繞射點被 Beam stop 阻擋，無法統計；且繞射點位置是以 (01)、(02)、(03) 為軸心，其餘繞射點成對稱性分佈，因此另一方向並沒有統計於表中，

表 3-5 GISAXS 圖譜中各繞射點座標位置 (Q_{xy} , Q_z)

TEOS = 1600 μ L、PTA = $0\sim 3\times 10^{-2}$ M、Temperature = 25 $^{\circ}$ C							
PTA	02	03	10	11	12	20	21
M_{16-25}	(0,0.28)	(0,0.43)	(-0.12,0.07)	(-0.12,0.21)	(-0.12,0.35)	(-0.24,0.14)	(-0.24,0.28)
$P_{16-1-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.21)	(-0.13,0.36)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)
$P_{16-5-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.36)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)
$P_{16-10-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.36)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)

TEOS = 1600 μ L、PTA = 1.5×10^{-2} M、Temperature = 25~55 $^{\circ}$ C							
Temp	02	03	10	11	12	20	21
$P_{16-5-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.12,0.22)	(-0.13,0.36)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)
$P_{16-5-35}$	(0,0.29)	(0,0.43)	(-0.13,0.06)	(-0.13,0.21)	(-0.13,0.36)	(-0.26,0.13)	(-0.26,0.28)
$P_{16-5-45}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)
$P_{16-5-55}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)

TEOS = 1600~6400 μ L、PTA = 3×10^{-3} M、Temperature = 25 $^{\circ}$ C							
TEOS	02	03	10	11	12	20	21
$P_{16-1-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.07)	(-0.13,0.21)	(-0.13,0.36)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.28)
$P_{32-1-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.06)	(-0.13,0.22)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)
$P_{64-1-25}$	(0,0.29)	(0,0.44)	(-0.13,0.06)	(-0.13,0.21)	(-0.13,0.37)	(-0.26,0.14)	(-0.26,0.29)

表中 (02) 繞射點訊號範圍在 (0, 0.28 ~ 0.29); (03) 範圍在 (0, 0.43 ~ 0.44); (10) 範圍在 (-0.12 ~ -0.13, 0.06 ~ 0.07); (11) 範圍在 (-0.12 ~ -0.13, 0.21 ~ 0.22); (12) 範圍在 (-0.12 ~ -0.13, 0.36 ~ 0.37); (20) 範圍在 (-0.24 ~ -0.26, 0.13 ~ 0.14); (21) 範圍在 (-0.24 ~ -0.26, 0.28 ~ 0.29)。

表 3-6 不同條件下之 n、k 值與路徑整理

TEOS = 1600 μ L、PTA = $0\sim 3\times 10^{-2}$ M、Temperature = 25 $^{\circ}$ C					
PTA	(02)		(10)		Path
	n	k	n	k	
M ₁₆₋₂₅	1.08	6.64×10^{-4}	1.29	1.38×10^{-3}	Lamellar to Hexagonal
P ₁₆₋₁₋₂₅	1.45	1.93×10^{-4}	1.38	1.81×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₁₆₋₅₋₂₅	1.45	2.91×10^{-4}	1.40	2.92×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₁₆₋₁₀₋₂₅	1.32	3.35×10^{-4}	1.30	3.72×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal

TEOS = 1600 μ L、PTA = 1.5×10^{-2} M、Temperature = 25~55 $^{\circ}$ C					
Temp	(02)		(10)		Path
	n	k	n	k	
P ₁₆₋₅₋₂₅	1.45	2.91×10^{-4}	1.40	1.40×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₁₆₋₅₋₃₅	1.43	4.44×10^{-4}	1.36	1.36×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₁₆₋₅₋₄₅	1.43	5.80×10^{-4}	1.47	1.47×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₁₆₋₅₋₅₅	1.50	7.94×10^{-4}	1.46	1.46×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal

TEOS = 1600~6400 μ L、PTA = 3×10^{-3} M、Temperature = 25 $^{\circ}$ C					
TEOS	(02)		(10)		Path
	n	k	n	k	
P ₁₆₋₁₋₂₅	1.45	1.93×10^{-4}	1.38	1.81×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₃₂₋₁₋₂₅	1.40	3.81×10^{-4}	1.44	3.98×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal
P ₆₄₋₁₋₂₅	1.39	7.75×10^{-4}	1.21	8.64×10^{-4}	Isotropic to Hexagonal

將表 3-1、3-2 與 3-3 整理後與反應路徑比較，如表 3-6。MCM-41 樣品中，繞射點 (02) 與 (10) 分別代表 Lamellar 和 Hexagonal 訊號，反應路徑：Lamellar to Hexagonal；混合薄膜樣品，繞射點 (02) 與 (10) 代表 Hexagonal 訊號，反應路徑：Isotropic to Hexagonal。由於溫度影響反應速率，因此改變溫度中 k 值隨溫度增加而增加；TEOS 加入越多，水解反應過程中的液晶相會提前進行縮聚合反應，因此 k 值也隨濃度增加而增加。PTA 對 k 值影響已於上述中有提及 (3-2-4 章節)。

參考文獻^[50-51]中提到當 $n=1 \sim 2$ 為一維方向成長、 $n=2 \sim 3$ 為二維方向成長、 $n=3 \sim 4$ 為三維方向成長，而 n 值約為 1.5，可對應三種可能機制：1、固定成核速率以一維方向成長，2、由邊界控制一維方向成長，3、減少成核速率以二維方向成長。一般普遍認為 n 值大，晶核成長過程速率是增加的，而本實驗薄膜也不是由邊界控制成長，因此本實驗結果 n 值約 1.4 是固定成核速率以一維方向成長。

參考文獻^[52-53]分別於溶液中與氣-液界面條件下觀察 MCM-41 成長動力學，其中氣-液界面的速率常數遠大於溶液條件下，原因是受到氣-液界面的影響，加快了反應的速率，使速率常數遠大於在溶液中的條件。

反應速率方程： $\text{rate} = k[A]^\alpha[B]^\beta$ 指出影響反應速率因素為反應物濃度與速率常數，溫度與速率常數有關而與反應物濃度無關，因此使用阿瑞尼士方程式及 k 與 T 之間的關係，計算出活化能 E_a 。

阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation)：

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{式 3-5})$$

移項後可得：

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{式 3-6})$$

E_a 為活化能，單位： $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 R 為莫爾氣體常數 ($8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 k 為速率常數、 A 為碰撞因子。將 $\ln k$ 與 $1/T$ 作圖，可以得到一條斜率為 $-E_a/R$ ，截距為 $\ln k$ 的線性方程式。

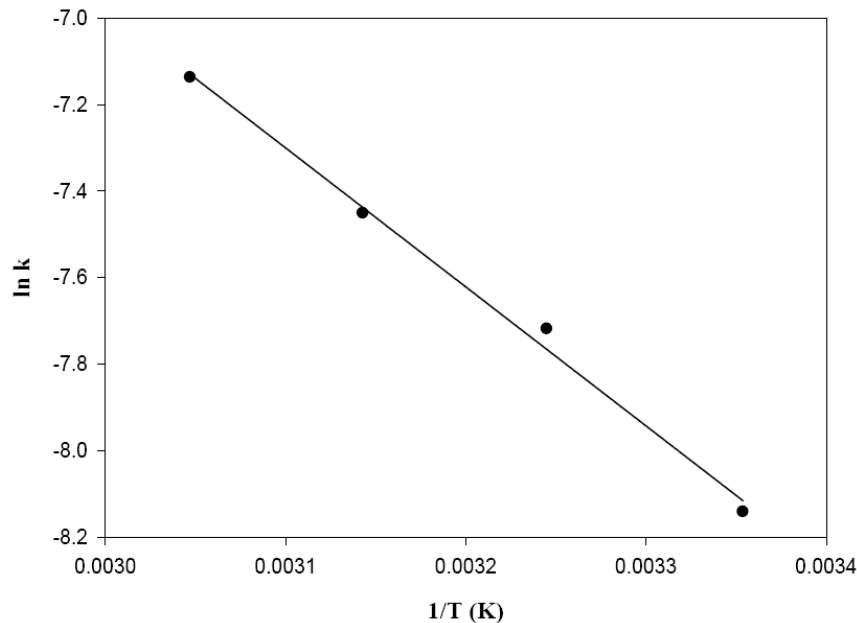


圖 3-35 GISAXS 改變溫度 ($25^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$) $\ln k$ 對 $1/T$ 做圖。

將表 3-6 中實驗條件為 25 ~ 55 °C 繞射點 (02) 之 k 值帶入方程式 3-6 中做圖 (圖 3-35)，即可求得活化能 $E_a=26.7 \text{ kJmol}^{-1}$ 、 $A=14.28 \text{ s}^{-1}$ 。將本實驗數值 C 與文獻 A^[52]、B^[53] 比較，發現活化能數值皆於 20~30 kJmol^{-1} 之間，由於實驗結果最後皆生成二維六方晶相 (Hexagonal phase)，所需能障大致相同，因此造成數值差異不大。另外碰撞因子的序列為： $B>C>A$ ，其中樣品 B、C 較樣品 A 數值大，是因為實驗條件以氣-液界面為平台，濃度集中在氣-液界面，碰撞因子較高，成膜速率也較快；而本實驗數值 C 小於文獻數值 B 推測可分為立體障礙與靜電作用力影響兩大原因，以下分別做探討：

立體障礙：由於 PTA^{3-} 體積較 Br^- 增大許多，且本身結構堅硬，其分解溫度達 450 °C 以上，因此造成空間上矽源排列過成的阻礙，亦即碰撞因子較小。

靜電作用力：藉由庫倫定律的計算，可得知 PTA^{3-} 取代 Br^- 離子後，靜電作用力較取代前增加，因此矽源較快與 PTA 鍵結，導致自由度降低，造成碰撞因子較小。

表 3-7 PTA/MCM-41 樣品之活化能與碰撞因子與文獻 A^[52]、B^[53] 數值比較

NO.	Sample	Condition	E_a (KJ mol^{-1})	A (s^{-1})
A	MCM-41	Bulk solution	20 ~ 30	0.012~0.28
B	MCM-41	Air-water interface	27.94	50.61
C	PTA / MCM-41	Air-water interface	26.7	14.28

3-4 以光催化法製備金奈米粒：

本篇論文利用磷鎢酸之光催化性質合成金奈米粒子，首先將製備好的 PTA / MCM-41 混合膜薄利用除氧去離子水清洗數次，可得到白色的混合薄膜（如圖 4-1A），加入至不同濃度四氯金酸（ HAuCl_4 ）溶液中，待其吸附一段時間後，離心並以除氧去離子水清洗，薄膜顏色呈黃色（如圖 4-1B），接著加入異丙醇，利用高壓氙燈（圖 2-19）提供能量，進行氧化還原反應，將金離子（ Au^{3+} ）還原形成金原子（ Au^0 ）進而堆積成金奈米粒子（如圖 3-36 C），如式 1-8~1-10。

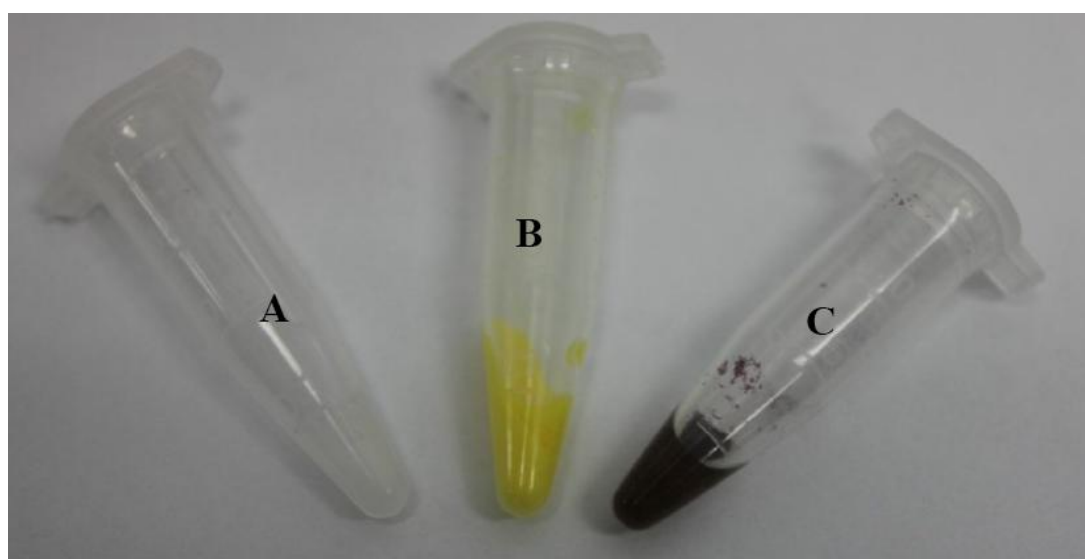


圖 3-36 製備金奈米粒子過程薄膜顏色變化。

(A) 混和薄膜 (B) 吸附金離子後的薄膜 (C) 含有金奈米粒子的薄膜

圖 3-37、3-38 分別為混合薄膜吸附四氯金酸溶液前後顏色變化，濃度介於 $3.0 \times 10^{-2} \text{ M} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 之間。由溶液顏色深淺之變化，證實金離子吸附於孔洞材料中，其中濃度 $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 及 $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 樣品可觀察到離心後上層液尚有明顯的淡黃色，推測此二樣品均已達到飽和吸附量，因此後續實驗濃度僅以 $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 為實驗條件。



圖 3-37 不同濃度四氯金酸水溶液顏色。

(A) 3.0×10^{-2} M (B) 3.0×10^{-3} M (C) 3.0×10^{-4} M (D) 3.0×10^{-5} M

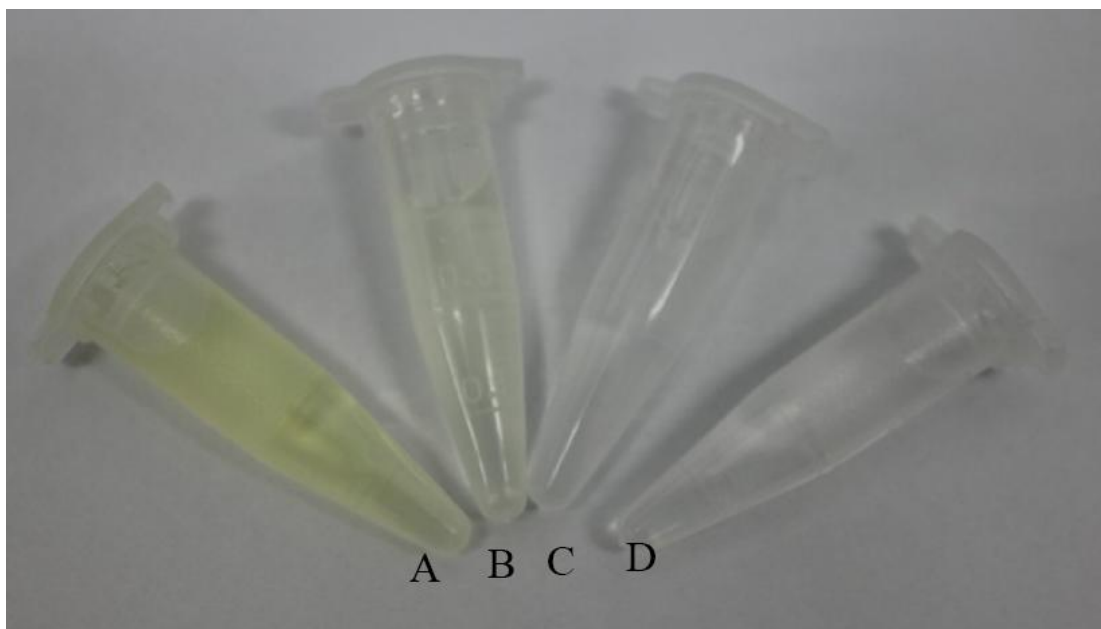


圖 3-38 離心後不同濃度四氯金酸樣品上層液顏色。

(A) 3.0×10^{-2} M (B) 3.0×10^{-3} M (C) 3.0×10^{-4} M (D) 3.0×10^{-5} M

在此我們藉由紫外可見光吸收光譜儀觀測反應過程，如圖 3-39。圖 3-39 (a) 為四氯金酸溶液，最大吸收波長於 215 nm。圖 3-39 (b) 為混合薄膜加入異丙醇

照光前吸收光譜，最大吸收波長於 258 nm。圖 3-39 (c) 為混合薄膜照光後的吸收光譜，圖譜為雙峰狀，最大吸收波長在 750 nm，為溶液中的 PTA 還原成 PTA^- ，文獻中提及當 PTA^- 溶液最大吸收波長在 750 nm，為一個電子轉移的反應。圖 3-39 (d) 為混合薄膜吸附四氯金酸離子後，照光前之吸收光譜，於 220 nm 與 260 nm 吸收峰代表四氯金酸及 PTA 訊號。圖 3-39 (e) 為混合薄膜吸附四氯金酸離子後，加入異丙醇，進行照光還原反應，當反應完成後於吸收光譜上可發現 550 nm 有明顯的吸收特徵峰生成，此為金奈米粒子的表面電漿共振吸收，而 PTA^- 也因電子轉移至 Au^{3+} 形成 PTA，吸收光譜上 480 nm 與 750 nm 吸收峰也因此消失。

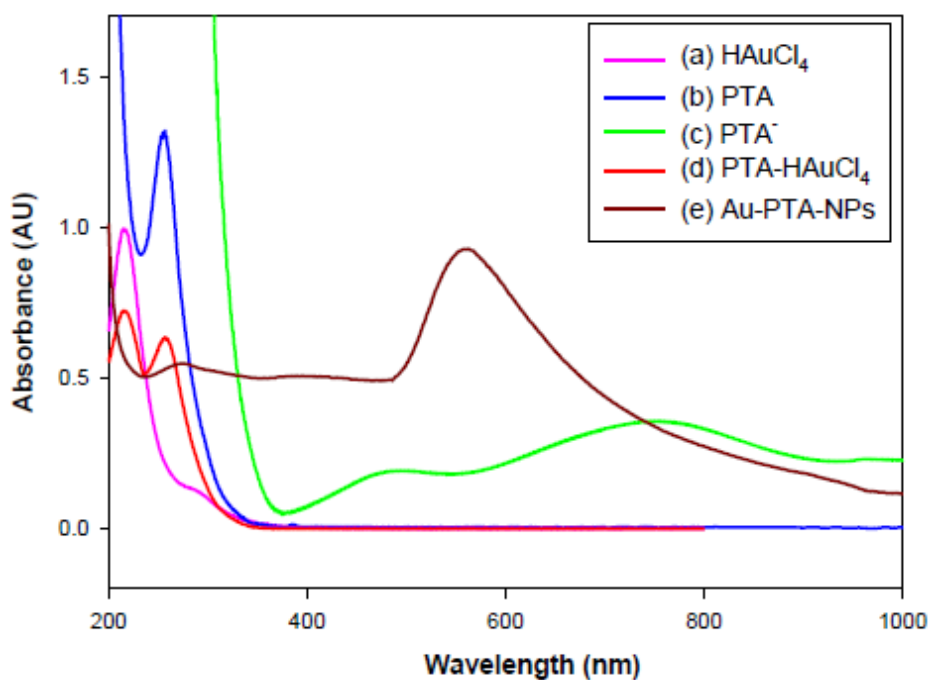


圖 3-39 紫外可見光吸收光譜。

(a) 四氯金酸 (b) 混合薄膜照光前 (c) 混合薄膜照光後

(d) 吸附金離子照光前的混合薄膜 (e) 吸附金離子照光後的混合薄膜

將上述反應合成之樣品滴在鍍碳銅網上，以電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡觀察金奈米粒子的形狀，大小、晶格排列與孔徑等資訊，如下圖所示；並且配合能量散佈分析儀量測元素的組成。

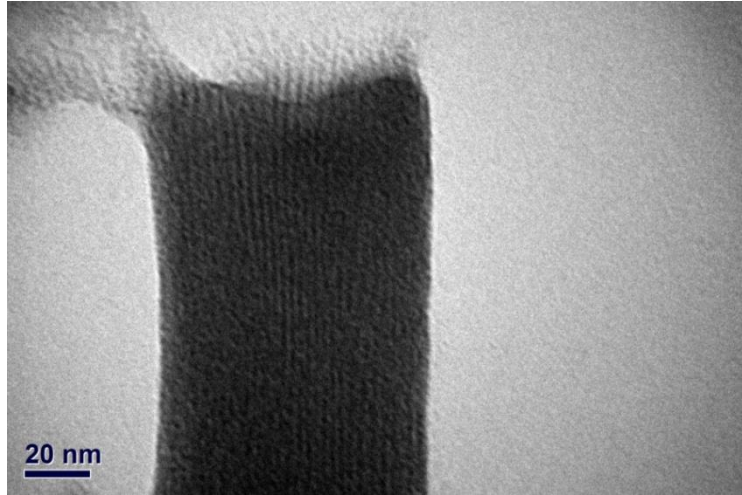


圖 3-40 以穿透式電子顯微鏡觀測混合薄膜。

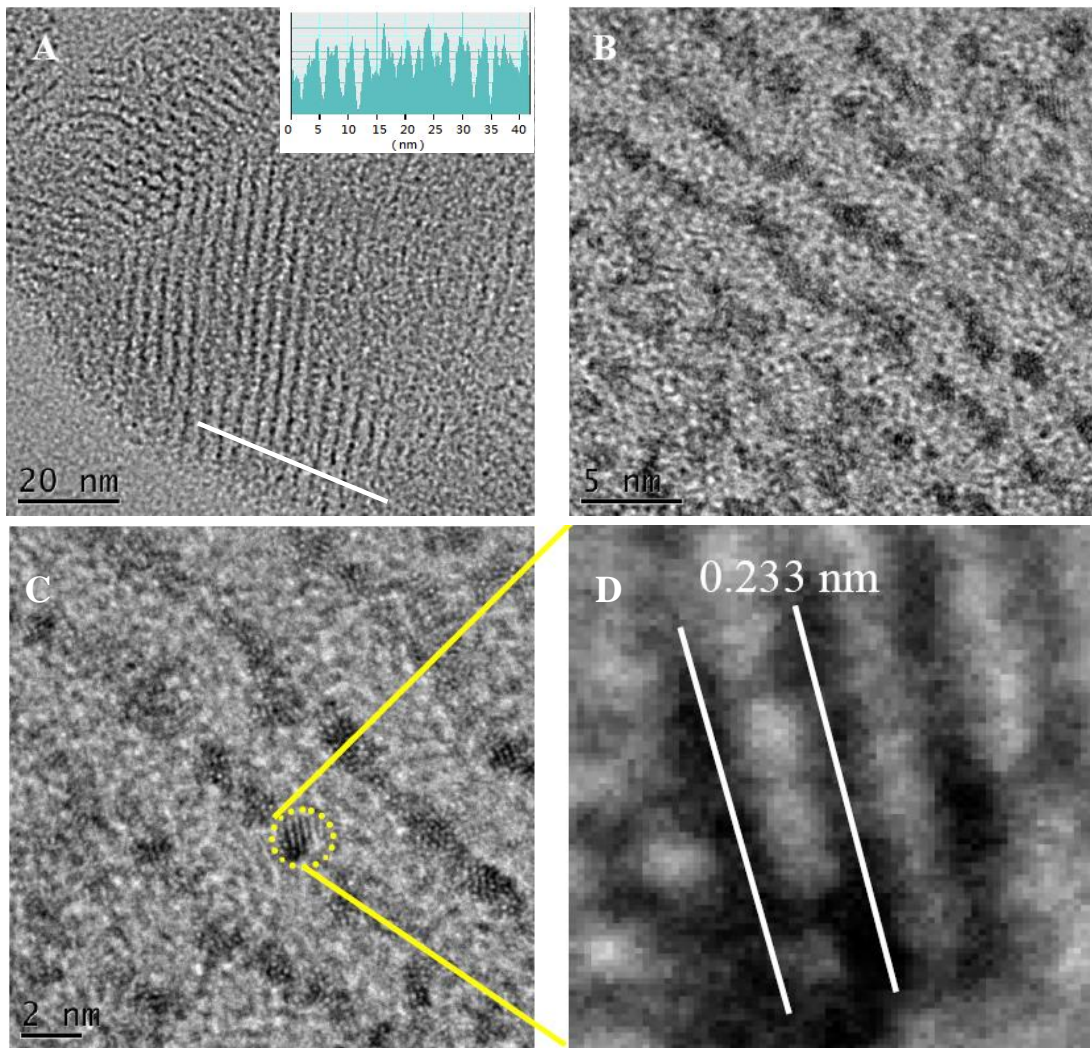


圖 3-41 以高解析度電子顯微鏡觀察混合薄膜。
(A)、(B) 孔洞形貌，(C) 金奈米粒子 (D) 局部放大圖

圖 3-41 (A)、(B) 為混合薄膜孔洞形貌之 TEM 圖，不僅可清楚看到平行整齊排列的孔道也可看到圓形孔洞截面，為 $p6mm$ 結構。原子序越大者 (Au)，對於入射電子束阻擋能力越強，因此深色的為金奈米粒子分佈所在，原子序小 (Si) 的其亮度高於原子序大的，故為二氧化矽孔壁。圖 3-41 (A) 右上角強度分佈圖中，凸起部分為 SiO_2 ，厚度約 2.2 nm；凹下部分為 Au NPs 所在位置，粒徑約 1.7 nm。

將上述樣品進行能量散佈分析儀觀測孔洞材料成分組成，如圖 3-42。由於樣品為磷鎢酸二氧化矽孔洞材料，故成分中含有 W、Si、O；材料模板為長碳鏈界面活性劑，因此成分含有 C；金則為金奈米粒子。藉由元素鑑定，可證實薄膜中含有金奈米粒子。

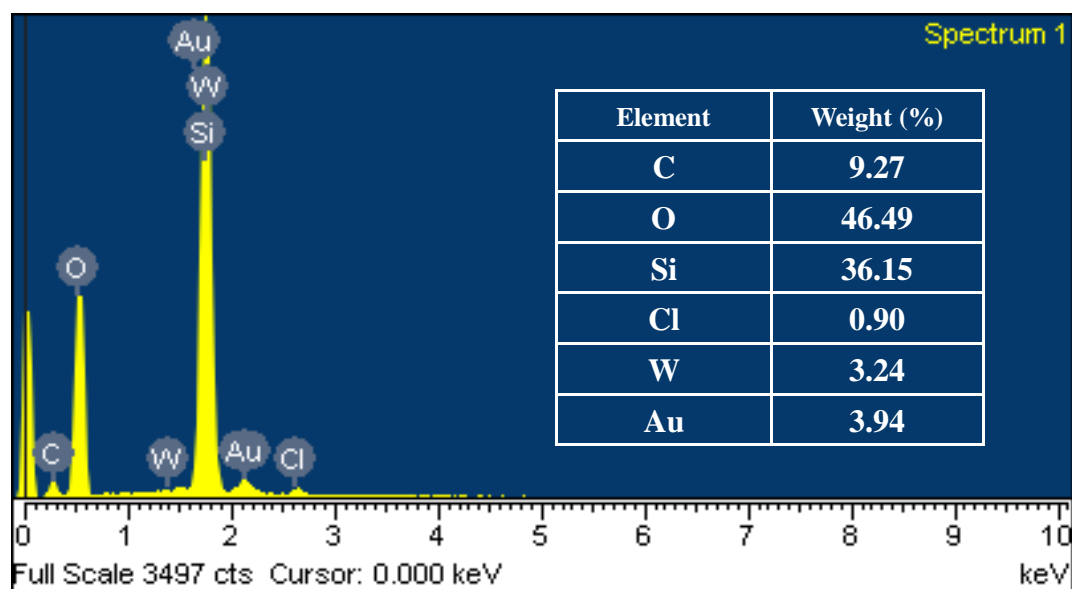


圖3-42 含金離子混合薄膜照光還原後之 EDS 圖譜。

由以上儀器的分析鑑定，可證實混合薄膜中含有磷鎢酸，將混合薄膜吸附金離子後照光，也證實可於孔洞材料中還原成金奈米粒子，且排列於孔洞內部。

第四章 結論

1. 本論文利用多氧金屬酸化合物進行中孔洞薄膜改質，使多氧金屬酸取代界面活性劑與二氧化矽間的鹵素陰離子，形成具有催化活性的多功能材料。
2. 藉由 TEM、XRD 與 BET 量測證實，MCM-41 二氧化矽薄膜改質後孔洞排列情形與孔洞約 1.8 nm 皆與 MCM-41 相似，顯示改質並不會破壞結構的完整性。
3. 混合薄膜合成過程中，微胞吸附/縮合會接近於氣-液界面上，且聚集成薄膜結構，透過控制溫度、TEOS 濃度、PTA 濃度，由 GISAXS 於氣-液界面環境上觀察成長路徑，結果顯示改質後的薄膜成長路徑皆為直接生成六方晶型相 (Isotropic phase to Hexagonal phase)，與 MCM-41 多種成長路徑有所差異。
4. GISAXS 圖譜中也可觀察到，多氧金屬酸於形成六方晶型結構前已進行陰離子的取代，並且包覆於棒狀微胞外層。
5. 四氯金酸離子的吸附行為是利用離子交換取代鹵素陰離子，使四氯金酸離子進入孔洞之中。
6. 利用孔洞材料中高表面積與孔洞均一性皆有利於四氯金酸離子的吸附行為，以及多氧金屬酸光催化等特性，我們成功將金離子於孔洞中還原成金奈米粒子。
7. 我們所製備的多功能性複合材料，只需利用簡單的照光還原反應，即可將金屬離子還原成奈米粒子，未來在催化反應、藥物醫學與光電材料等均有應用潛力。

參考文獻

- (1) 呂宗晰 圖解奈米科技與光觸媒; 商周出版社, 2003.
- (2) Huang, X. H.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Lasers Med. Sci.* **2008**, *23*, 217.
- (3) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988.
- (4) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- (5) Zhang, X. M.; Zhang, C.; Guo, H. Q.; Huang, W. L.; Polenova, T.; Francesconi, L. C.; Akins, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19156.
- (6) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
- (7) Holt, S. A.; Ruggles, J. L.; White, J. W.; Garrett, R. F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2330.
- (8) Stockholm, L. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley: New York, 1997.
- (9) 李玲 表面活性劑與奈米技術, 化學工業出版社, 2004.
- (10) Rosen, M. J. *Surfactant and Interfacial Phenomena*; Wiley: New York, 1989.
- (11) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. *Science* **1991**, *254*, 1312.
- (12) Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc.* **1981**, *77*, 1264.
- (13) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4009.
- (14) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; San Diego, 1990; Vol. 1st ed.
- (15) Ebelmen, J. J. *Ann.* **1846**, *57*, 331.
- (16) Geffcken, W.; Berger, E. *German Patent* **1939**, 736, 411.
- (17) Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; Framery, E. **2000**, *10*, 1617.
- (18) Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 1911.
- (19) Berzelius, J. J. *Poggendorffs Ann. Phys. Chem* **1826**, *6*, 380.
- (20) Ben-Daniel, R.; Weiner, L.; Neumann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8788.
- (21) Weinstock, I. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 113.
- (22) Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327.
- (23) Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. In *Advances in Catalysis, Vol 41*; Academic Press Inc: San Diego, 1996; Vol. 41, p 113.
- (24) Smith, J. V. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- (25) Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Jansen, R. J. J.; Pamin, K.; Vanbekkum, H. *Catal. Lett.* **1995**, *30*, 241.
- (26) Khan, M. I.; Meyer, L. M.; Haushalter, R. C.; Schweitzer, A. L.; Zubieta, J.; Dye, J. L. *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 43.
- (27) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. **2006**, *9*, 851.
- (28) Long, D. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2010**, *49*, 1736.
- (29) Keggins, J. F. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **1934**, *144*, 75.

- (30) Jalil, P. A.; Faiz, M.; Tabet, N.; Hamdan, N. M.; Hussain, Z. *J. Catal.* **2003**, *217*, 292.
- (31) Hori, H.; Hayakawa, E.; Koike, K.; Einaga, H.; Ibusuki, T. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, *211*, 35.
- (32) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry* Wiley: New York, 1966; Vol. 2nd Edn.
- (33) Zhu, Z. R.; Tain, R.; Rhodes, C. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2003**, *81*, 1044.
- (34) 張金海 *非均勻反應觸媒特性與實效應用*; 台灣復文興業: 台南市, 1994.
- (35) Ghanbari-Siahkali, A.; Philippou, A.; Dwyer, J.; Anderson, M. W. *Appl. Catal. A-Gen.* **2000**, *192*, 57.
- (36) Qi, W.; Li, H. L.; Wu, L. X. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8257.
- (37) Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403.
- (38) Strong, F. C. *Analytical Chemistry* **1952**, *24*, 338.
- (39) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of instrumental analysis*; Thomson Brooks/Cole: Hardcover, 1998.
- (40) <http://www.nsrrc.org.tw/chi/about/index.html>.
- (41) 陳錦明 *科儀新知*, 1994; Vol. 82.
- (42) 鄭有舜 *物理雙月刊* **2004**, *26*.
- (43) 莊瑋綜; 鄭有舜; 賴英煌; 孫亞賢 *化工技術* **2007**, *168*, 120.
- (44) 劉國雄 *科儀新知* **1992**, *1*, 56.
- (45) 鄭有舜 <http://www.nsrrc.org.tw/www/eng/endstation/17b3/saxs/BL23A%20status%20report.pdf>, Ed. **2006**.
- (46) 吳泰伯; 李信義 *科儀新知* **1997**, *2*, 110.
- (47) 許樹恩; 吳泰伯 *X光繞射原理與材料結構分析*; 中國材料科學學會, 1993.
- (48) Varga Jr, G.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. *Inorganic Chemistry* **1970**, *9*, 662.
- (49) Gianotti, E.; Berlier, G.; Costabello, K.; Coluccia, S.; Meneau, F. *Catal. Today* **2007**, *126*, 203.
- (50) Fogg, A. M.; Price, S. J.; Francis, R. J.; O'Brien, S.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2355.
- (51) Grandjean, D.; Beale, A. M.; Petukhov, A. V.; Weckhuysen, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14454.
- (52) Artaki, I.; Sinha, S.; Irwin, A. D.; Jonas, J. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *72*, 391.
- (53) 鄭翔瑋 *臨場拉曼光譜與掠角入射X光小角度散射研究氣-液界面下MCM-41的形成機制* **2010**, *61*.