

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

複合型光觸媒之製備與探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-032-007-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：余宣賦

計畫參與人員：許晉榮、李柏澍、劉佩琪、楊士德

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 94 年 9 月 16 日

複合型光觸媒之製備與探討

(Preparation and characterization of coupled photocatalysts)

計畫編號：NSC 93-2214-E-032-007-

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：余宣賦 (淡江大學 化材系)

計畫參與人員：許晉榮、李柏澍、劉佩琪、楊士德 (淡江大學 化材系)

摘要

本計畫以含浸化學濕式法將二氧化鈦奈米粉體與氧化鋅連接在一起以製得 ZnO/ TiO₂ 複合型光觸媒。製備過程，溶液濃度、酸鹼度、與熱處理溫度對製得粉體物理性質之影響及藉由 x-光繞射儀和 BET 比表面積儀等作其特性分析。光催化效能測試方面，製得之光觸媒分散於固定濃度之亞甲基藍水溶液中並以 365nm 之紫外光或螢光燈照射，藉由量測溶液中亞甲基藍濃度隨光照射時間之變化來瞭解其光催化效能。添加金屬氧化物後，在高熱處理溫度的行為表現，比起在低溫時有更良好的效率，且在可見光下也有不錯的分解效能。

關鍵詞：二氧化鈦、氧化鋅、光觸媒、含浸法、反應速率常數。

Abstract

A coupled photocatalyst, ZnO/ TiO₂, was prepared by impregnating Ti-1125 in an aqueous solution of zinc nitrate and citric acid, followed by calcination at different temperatures. Effects of solution concentration, pH, and calcination temperatures on the physical properties of the obtained particles were investigated using XRD and BET specific surface measurement. The photocatalytic abilities of the particles were studied by examining the ability to photodecompose methylene blue. The results showed that ZnO/ TiO₂ calcined at 700 °C possessed a high ability to decompose methylene blue under irradiation of visible light.

Keywords: titanium dioxide, zinc oxide, photocatalysts, impregnation, reaction rate constant.

1.前言

二氧化鈦在近幾年中的研究相當廣泛，由於優越的光催化能力和極佳的化學穩定性使其在光觸媒領域之應用受到高度的矚目。二氧化鈦相較於其他半導體是屬於寬能隙(3.0-3.2eV)的半導體材料，因此需較高激發能量來使其產生具有高氧化與還原能力之電子-電洞對來發揮其光催化能力。以銳鈦礦晶相之二氧化鈦而言，其金屬氧化物半導體能隙為 3.2 eV，因此要引發光催化反應的光源波長須在 388 nm 以下，如此二氧化鈦在使用上便有了諸多限制，如必須在有紫外光照射的環境下二氧化鈦才得以發揮光觸媒功效。近來有許多學者便開始研究將氧化鈦合成為可見光型光觸媒，經由添加金屬氧化物以達到縮小能隙的目的，促使氧化鈦的吸收波長紅移至可見光的範圍，如 ZnO、Fe₂O₃、SiO₂、WO₃ 等都有許多的研究[1]。另外，添加過渡金屬離子如 Fe³⁺、Mo⁶⁺、La³⁺ 對於光觸媒的光催化活性也有不錯的成效。而添加非金屬離子則是有日益增加的趨勢，像是 N、S、C 等對於光的吸收都有紅移的現象[2-5]。

光觸媒之所以能分解有機物質，是由於接受外界光子能量的激發後由價帶跳脫出一個電子移轉至傳導帶，形成電子-電洞對便能發生氧化還原反應，通常電子電洞的分離時間僅有幾個飛秒(femtosecond)，而光觸媒的活性也取決於電子-電洞對的分離時間，如能延長分離時間便能有效的提升光觸媒活性。近來有許多研究加入 Fe、Co、Cu、V[6, 7] 對於光觸媒活性有不錯的效果，另外在 1984 年 Serpone 提出 Interparticle electron transfer (IPET)理論，在結合型半導體(coupled semiconductor)中，外界光源只需激發能隙較小的半導體使其電子與電洞分離，藉由電位差電子將傳遞至傳導帶電位較高且能隙較大的半導體

上，如此將可使電子電洞有效的分離。而添加的半導體如 CdS、ZnO、CdSe[8, 9]，對於電子電洞的分離均有不錯的成效。

2. 實驗方法

2.1 粉體之製備與特性分析

本研究是將市售之二氧化鈦粉體(Ti-1125，含銳鈦礦與金紅石二種混合晶相)以含浸法來製備 ZnO/TiO₂ 結合型光觸媒。實驗中，首先配置 4 升 0.05M 的硝酸鋅水溶液並加入與金屬離子相等莫耳數的檸檬酸(99% purity, Showa)當作金屬螯合劑，二者均勻攪拌 24 小時備用。接著將此溶液分別稀釋成 0.025M、0.01M、0.001M、0.0001M 四種不同濃度再以氨水(28%, Tedia)調整 pH 至 5、7、或 9 並在室溫下均勻攪拌 3 小時以備得所需之含浸液。含浸過程中，每次將 10 克之 Ti-1125 加入含浸液中以超音波震盪 5 分鐘後繼續攪拌 3 小時，使二氧化鈦粉體表面可以充份的被含有鋅離子的水溶液濕潤，再以超音波震盪 1 小時使溶液中的二氧化鈦粒子聚集，方便後續離心分離的作業，最後以 90 °C 乾燥。乾燥所得之粉體分別以 500、600、700、或 800 °C 做熱處理。

熱處理後的粉體以 x-光繞射儀分析其結晶相態與結晶度，再以比表面積分析儀利用氮氣的吸附和脫附測定樣品的比表面積。另外在紫外光-可見光光譜儀上裝置積分球並在波長範圍為 200-800nm 之間對粉體作量測，可得知所製備的樣品對於不同波長的光線其吸收程度的高低以驗證是否為一可見光型光觸媒。

2.2 光催化反應

本實驗所製得之光觸媒其光催化能力之測試是藉由亞甲基藍的光降解實驗來測定。測試過程中，將一波長為 365nm 的紫外燈管(8w, Upland, UVLMS-38)或螢光燈管(PL-S 13w, Philips)置於一裝有 10 μM、250 毫升亞甲基藍水溶液的 Pyrex 平底燒杯上，量取 0.05 克觸媒粉體投入其中並以磁石攪拌，在未打開燈源前在一完全阻隔外界光源的黑箱中先行攪拌 10 分鐘，使其達到吸附平衡後再打開紫外光燈，便開始進行光催化反應，每十分鐘取樣一次並利用紫外光-可見光光譜儀來量測亞甲基藍特性峰(UV-Vis spectrum band at 664 nm)強度之變化，藉以瞭解亞甲基藍光降解反應之轉化率與反應時間之關係。

3. 結果與討論

3.1 二氧化鈦特性分析

二氧化鈦存有三種不同的相態結構，分別是銳鈦礦、金紅石、板鈦礦，而其中以銳鈦礦和金紅石最為常見。一般咸信二氧化鈦在光催化活性上的表現銳鈦礦優於金紅石結構。對於純銳鈦礦而言，當所處溫度達到 500 °C 後會逐漸相轉變為金紅石。圖 1 顯示 Ti-1125 為一銳鈦礦和金紅石混晶狀態的二氧化鈦粉體，當熱處理 800 °C 以上時，其銳鈦礦相態完全轉變為金紅石。圖 2 為 Ti-1125 含浸於 pH = 5 之 0.001M 硝酸鋅水溶液並經熱處理後所得粉體之 XRD 圖。Ti-1125 經含浸處理後其銳鈦礦相轉變溫度明顯下降，700 °C 時銳鈦礦已完全轉為金紅石相態。Ti-1125

Table 1 Ti-1125 經不同處理程序後之比表面積與粒徑大小

Specimens ^a	BET surface area (m ² /g)	Average size of crystallite(nm)
Ti-1125	49	18 (A ^b)
Ti-1125-500	47	19 (A)
Ti-1125-600	43	20 (A)
Ti-1125-700	32	36 (R ^c)
ZnO-5-0.001-Dry	55	20 (A)
ZnO-5-0.001-500	45	21 (A)
ZnO-5-0.001-600	41	21 (A)
ZnO-5-0.001-700	20	36 (R)
ZnO-7-0.0001-Dry	50	19 (A)
ZnO-7-0.0001-500	43	21 (A)
ZnO-7-0.0001-600	35	21 (A)
ZnO-7-0.0001-700	12	34 (R)

^aZnO-X-Y-Z ZnO:Ti-1125 添加氧化鋅 X:pH Y:濃度 Z:熱處理溫度

^bAnatase

^cRutile

經其他濃度與酸鹼度之硝酸鋅水溶液含浸後所得粉體之相態轉變與此樣品(ZnO-5-0.001)之變化相似。

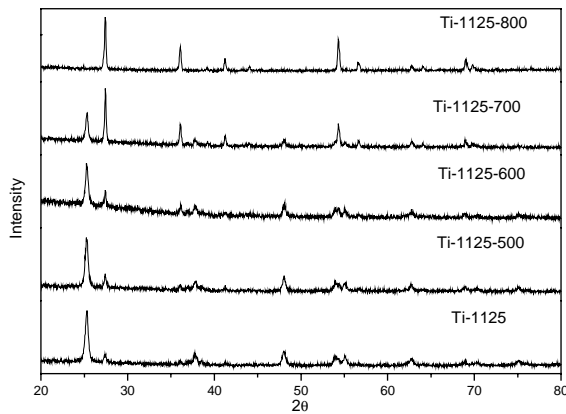


圖 1. Ti-1125 在各溫度之 XRD 圖

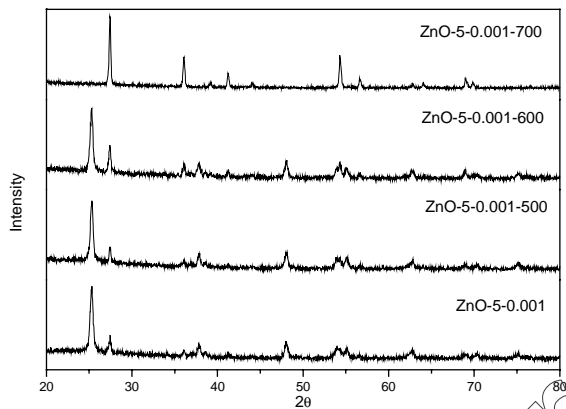


圖 2. ZnO-5-0.001 在各溫度下之 XRD 圖

從表 1 中可知不論是否經含浸處理，粉體中之銳鈦礦晶粒尺寸會隨著熱處理溫度的提升而有增大的趨勢，且粉體之比表面積也隨著溫度的上升而迅速的下降，如 Ti-1125 未經任何處置時其比表面積為 $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ，但經 700°C 熱處理後其比表面積降為 $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 。另一方面，從表 1 略可看出金紅石相態之生成是直接由扭曲銳鈦礦結構而成，所以金紅石相態之晶粒尺寸皆大於銳鈦礦晶粒尺寸。

3.2 光催化效率之比較

圖 3 為 Ti-1125 經不同處理狀態下所得粉體對亞甲基藍光降解所對應之反應速率常數值 (k_m , $\text{m}^2/(\text{kg}\cdot\text{min})$)。此 k_m 是以所使用觸媒之重量為計算基準。反應速率常數之計算是假設亞甲基藍光降解反應之顯現反應級數(apparent reaction order)為 1。圖中 Zn-5-0.001 和 Zn-7-0.0001 分別代表 Ti-1125 含浸於 $\text{pH}=5/0.001\text{M}$ 和 $\text{pH}=7/0.0001\text{M}$ 之硝酸鋅水溶液後所

得之粉體。含浸後之粉體不論熱處理溫度為何其 k_m 值皆小於未含浸之 Ti-1125；此變化似乎顯示在 Ti-1125 表面附著 ZnO 不但無助於提升粉體之光催化能力且導致其光催化能力下降。另外，提升熱處理溫度導致 k_m 值下降。過去之相關研究顯示 TiO_2 光觸媒的粒徑越小其光催化能力越佳。量子尺寸效應(Quantum size effect) [10]中亦指出當晶粒尺寸奈米化後，半導體型光觸媒因能隙的寬度變大，使得激發分離的電子和電洞再結合的機率減小，如此光催化活性自然也跟著提升。

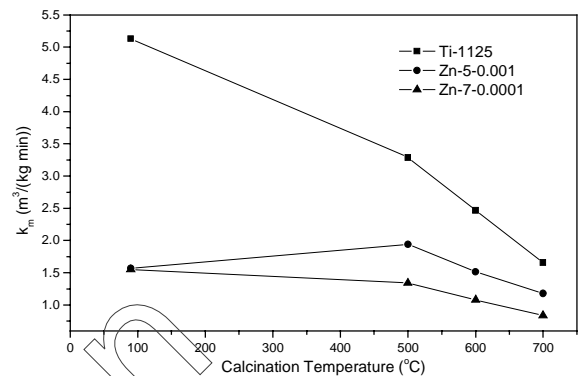


圖 3. Ti-1125 經不同處理程序後對亞甲基藍 UV 光降解反應之 k_m 變化

上述對於光觸媒催化活性的實驗結果與理論分析，是以相同單位質量下的觸媒粉體的觀點來進行光催化反應能力之比較。觸媒催化能力可能受到下列因素之影響：相態、結晶度、晶粒大小、比表面積...等等。在低熱處理溫度時若分子結構完整、晶粒尺寸小且比表面積較大，則銳鈦礦結構之二氧化鈦通常有著不錯的光催化能力，但隨著熱處理溫度的提高，相態的轉移、比表面積的下降，致使其光催化能力也就跟著衰退。但我們認為光觸媒在各個不同熱處理溫度下的比表面積並不盡相同，如果以相同質量的觸媒粉體做為光催化效率的依據，則無法真正瞭解光觸媒相態、結晶度(或晶粒大小)對光催化能力之影響。若以觸媒表面積為基準來估算反應速率常數則應可獲得此方面相關之訊息。圖 4 為以觸媒表面積為基準所估算出以不同製備狀態下所得粉體對亞甲基藍光降解反應的反應速率常數值(k_{BET})。Ti-1125 之 k_{BET} 值隨著熱處理溫度之提升而變小，但經含浸處理之粉體其 k_{BET} 值則隨著粉體處理溫度之提升而有增加之趨勢。當粉體熱處理溫度達 700°C 時，經含浸處理之 Ti-1125 所對應之 k_{BET} 值甚且大於未經含浸處理之粉

體 經含浸處理之粉體在 700 時所有銳鈦礦結構之 TiO_2 已完全相轉變為金紅石 (如圖 2 所示) 此結果顯示當所製備之 ZnO/TiO_2 複合型光觸媒中 TiO_2 若全為金紅石結構時, ZnO 確有大幅提升 TiO_2 光催化能力之效果, 但低於 700 時粉體中之 TiO_2 同時存在二種不同分子排列方式, 此時 ZnO 雖仍具提升粉體光催化能力之效果但影響程度有限。

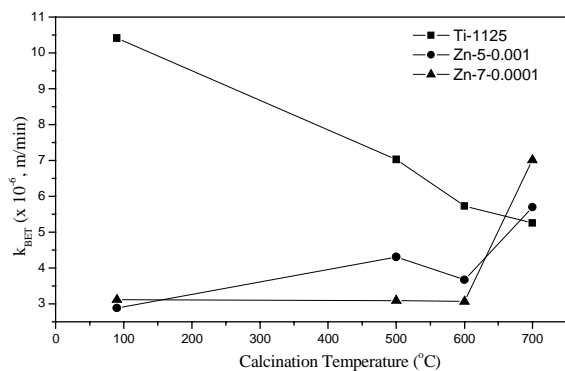


圖 4. Ti-1125 經不同處理程序後對亞甲基藍 UV 光降解反應之 k_{BET} 變化

3.3 可見光光催化反應

本研究製得之粉體在經 UV-Vis 吸收光譜儀檢測後發現 Ti-1125 在添加了氧化鋅後, 粉體對於光的吸收有紅移(Red shift)的現象產生(參閱圖 5)。此觀察結果顯示 ZnO/TiO_2 複合型光觸媒對可見光之吸收效率優於 TiO_2 , 圖 6 為利用螢光燈激發光觸媒來對亞甲基藍進行分解反應之實驗結果。Zn-N-0.0001-700 在亞甲基藍的光降解實驗中, 比起 Ti-1125-700 和使用光波長為 365nm 作為光源來進行實驗, 在轉化率上都更勝一籌, 顯示並非需要能量較高的紫外光, 才足以讓光觸媒進行氧化還原反應, 這對於應用在民生上是一個正面的訊息。再者 Zn-N-0.0001 在 700 時的相態, 皆以轉變為金紅石單獨存在的狀態, 更證明金紅石仍是具有光催化的能力。

4. 結論

此研究中, 我們將 Ti-1125 在與 ZnO 結合後, 發現在高熱處理溫度時雖然其相態皆為金紅石, 但在光催化速率常數上仍有不錯的表現, 且在可見光下對於亞甲基藍的分解效率不受其相態的影響, 並具有相當程度的光催化能力。 ZnO/TiO_2 在經高熱處理溫度後比起在較低溫時有更好的催化能力, 這對於光觸媒不管應用在何種環境下, 都是一個良好的表現, 必然能使光觸媒在工業或民生使用上, 所受到的限制將會大

大的降低。

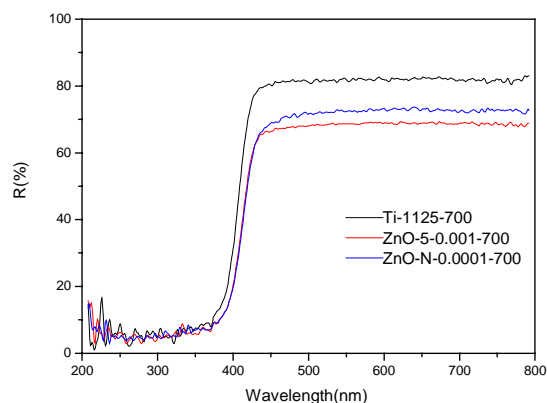


圖 5. ZnO-5-0.001-700 , ZnO-N-0.0001-700 和 Ti-1125 的 UV-Vis 吸收圖譜

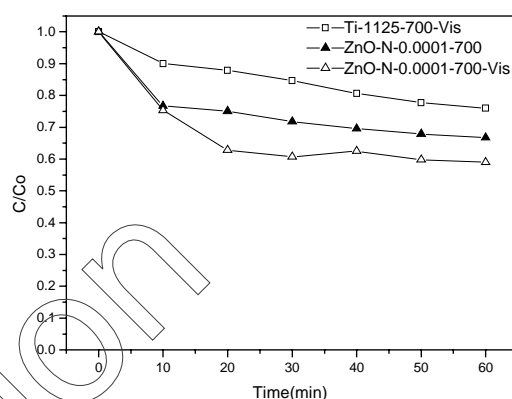


圖 6. ZnO-N-0.0001-700 和 Ti-1125 之亞甲基藍轉化率圖(空心符號為照射可見光, 實心符號為照射紫外光)

參考文獻

- [1] S. Liao, H. Donggen, D. Yu, Y. Su, G. Yuan, Photochem. Photobiol. A: Chem. (2004).
- [2] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Appl. Catal. A 265 (2004) 115-121.
- [3] Y. Aita, M. Komatsu, S. Yin, T. Sato, J. Solid State Chem. 177 (2004) 3235-3238.
- [4] Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, A.Y. Nosaka, Sci. Technol. Advan. Mater.6 (2005) 143-148.
- [5] Y. Sakatani, H. Ando, K.Okusako, H.Koike, J. Mater. Res. 19 (2004).
- [6] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, H. Yu, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 159-163.
- [7] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 637-645.
- [8] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichai, E. Pelizzetti, H. Hidaka, J. Photochem. Phtobiol. A: Chem. 85 (1995) 247-255.
- [9] Shih-Chen Lo, Cheng-Fang Lin, Chung-Hsin Wu, P. Hsieh, J. Hazar. Mater. B 114 (2004) 183-190.
- [10] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem. 1987, 91, 4305-4310.