

凝膠衍生二氧化鈦光觸媒之研究

(Study on Gel-derived TiO₂ Photocatalysts)

台北縣 淡江大學 化學工程與材料工程系

國科會計畫編號：NSC 91-2214-E-032-003

計畫主持人：余宣賦

研究生：張育綸、楊尚偉

摘要：

本研究以溶膠-凝膠法來製備奈米 TiO₂ 光觸媒粒子，另藉添加 V⁵⁺與 Fe³⁺於 TiO₂ 分子結構中來改變 TiO₂ 的光催化能力。XRD 分析指出添加的金屬離子可進入 TiO₂ 的結構中並改變了銳鈦礦結構之穩定溫度範圍，添加 V⁵⁺的 TiO₂ 可提升銳鈦礦的穩定溫度，而含 Fe³⁺的 TiO₂ 則會加速銳鈦礦轉化為金紅石結構。添加 V⁵⁺的 TiO₂ 有增進光催化能力的結果，含 0.3% V⁵⁺的 TiO₂ 在 600°C 熱處理過後的粉體擁有最佳的表現，至於 Fe³⁺的添加則降低了光催化能力。

關鍵字：光觸媒、二氧化鈦、溶膠-凝膠法、亞甲基藍、陶瓷粉體

前言

TiO₂ 光觸媒具有優越的分解能力，微粒二氧化鈦在經由紫外光照射後，可進行光分解反應，對於周圍環境有除污、抗菌、脫臭的作用，此外還具備了超親水性的功用。粗製的二氧化鈦俗稱鈦白粉，由於對光線的折射率較高，常用來做為遮蔽的材料，是一種具有優異遮蔽效果的白色顏料。直至 1972 年日本 Fujishima 及 Honda 由電極分解水的實驗發現了 TiO₂ 的光電效應[1]，隨後即開啟了光觸媒的研究方向，世界各國紛紛投入研究人力，從 1990 年代開始，光觸媒的研究著重於應用的部分，於是在空氣淨化、廢水處理、消毒抗菌方面也有相當的成果，1997 年 Fujishima 又發表了 TiO₂ 超親水性的研究成果[2]，隨即又開拓了 TiO₂ 另一方面的應用，2001 年，Fujishima 更再度發表了光觸媒於鋼鐵材料表面具有防鏽的功能[3]，可見 TiO₂ 特異的光電性質正逐漸被研究開發。

TiO₂ 屬於具備 n 型半導體性質的陶瓷材料，1 個鈦原子與 6 個氧原子配位成八面體的晶格結構，常見晶體結構有兩種，分別為低溫穩定相態的銳鈦礦(Anatase)和高溫穩定相態的金紅石(Rutile)結構，兩者的相轉移溫度約為 600°C[4]，由於銳鈦礦具有較良好的光催化反應的構造，故 TiO₂ 光觸媒材料均以銳鈦礦為主，由於 TiO₂ 具無毒性且化學穩定性高，故光觸媒大多以 TiO₂ 為主要材料。TiO₂ 的半導體性質是由於其外圍 Ti⁴⁺ 3d 軌域的傳導帶和 O²⁻ 2p 軌域的價電帶的能階接近，其價電帶上的電

子接受了紫外光照射的能量後，即跳躍至傳導帶，分別在價電帶和傳導帶上形成了電子-電洞對，而光誘發產生的電子-電洞對各自擁有強大的氧化還原能力，可對周圍的有害物質進行光催化分解而達到光淨化的效果，目前雖然 TiO₂ 光觸媒已漸漸廣泛地使用於各種消毒殺菌的設備中，但由於其仍需受限於紫外光激發的必要條件下，還有其他效能上仍有提升的空間下，使得其使用上及施工上造成不便，若能將 TiO₂ 進行改質，讓 TiO₂ 擁有更佳的光催化效率，便可使得光觸媒的應用更為多元化。

目前 TiO₂ 的改質方面的研究大致有兩個方向，一為有效的分離電子-電洞對，以增加光催化的效率，二為縮短其價電帶與傳導帶的能隙，而能使用能量較低的光源即能進行光催化反應。而進行改質的方法有很多種，例如 Hirano 等人[5]在 TiO₂ 中加入 Cu，而加入的金屬離子可於電子-電洞對產生的時候，捕捉電子而增加其分離的效率；另外，有些研究是以複合另一種半導體材料的方式，其目的也是將 TiO₂ 藉由光催化產生的電子-電洞對引入另一半導體材料，或是由另一半導體材料先光催化產生電子-電洞對，再引入 TiO₂ 中，使其有效分離或降低光催化所需的能量，如 CdS/TiO₂、ZnO/TiO₂、SnO₂/TiO₂ 等。Debabrata 等人[6]是利用染料分子在光觸媒表面進行敏化作用，使其能對低波長光源有較高的敏感度，至於添加金屬離子是否能在 TiO₂ 結構上產生缺憾，使 TiO₂ 的能帶結構彎曲，表面障礙(Schottky barrier)變高，促使其能隙變窄，而能

在可見光範圍反應，至今仍都還在研究的階段。Hiromi 等人[7]利用離子植入 V 的方式，從擴散反射式 UV 光譜中可明顯看見紅位移，且可見光分解丙醇測試中，植入 V 的 TiO₂ 較未植入的 TiO₂ 最高可有 25 倍的分解率。Dana 等人[8]利用 TiCl₄ 製作添加含 Cr、Mn 及 Co 等金屬離子，由其 UV 光譜圖中也可看出些微的變化，不過 Borgarello 等人[9]則實驗證明化學製程添加 Cr，使得 TiO₂ 在可見光及紫外光中都降低了光催化能力，至於其他的添加金屬如 Pt、Fe、La、Ag 等都有相關正面或負面的研究結果，不過均無明確的反應機制，但大都可以可見光範圍能否反應為判定標準。

目前製造微粒 TiO₂ 的方法有很多，但研究較多且使用較廣的方法有溶膠-凝膠法 (Sol-Gel method)、水熱法 (Hydrothermal method)、化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD) 等，其中以溶膠-凝膠法為實驗室最常採用的方法。溶膠-凝膠法以金屬烷氧化物或金屬鹽類進行水解縮合，而製備得均勻且細小的金屬氧化物，可以粉體、鍍膜或塊體的方式呈現，而一般來說，金屬烷氧化物會比金屬鹽類有較良好的均勻度。此外如果要摻入雜質形成固溶體，溶膠-凝膠法也可獲得較均勻分佈的金屬氧化物。Yongfa 等人[10]用 TiCl₄ 為起始原料摻雜了 Pt 及 Pd，且利用 XPS 及 AES 測定了固溶體的存在及均勻性，確定了可行性。本實驗是以金屬烷氧化物為起始原料，利用溶膠-凝膠法製備摻雜 V 或 Fe 的 TiO₂ 粉體，以期在結構上及光催化亞甲基藍方面能有所不同的表現。

研究方法

粉體製備-

起始原料選用四乙基氧鈦 (TEOT)、無水乙醇 (EtOH)、去離子水 (H₂O)、釩酸銨 (NH₄VO₃) 及硝酸鐵 (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)。首先配製 TEOT 之乙醇溶液。Yu 等人[11]研究中指出在低水量時，TEOT 中少量的官能基會水解縮合成為鏈狀結構的氫氧化物，所以配製 TEOT 之乙醇溶液先緩緩滴入 1/4 量的去離子水，藉此控制 TEOT 先與少量的水反應，接著在 pH = 7 的條件下室溫攪拌 1 個小時，然後再滴入含有大量水的釩酸銨或硝酸鐵溶液中，讓鏈狀結構的氫氧化鈦另外 3/4 未反應的乙基氧繼續水解縮合成立體結構，完全混合後 (添加釩酸銨 pH = 8，添加硝酸鐵 pH = 4) 在 90°C 下迴流操作 3 小

時，隨後以離心方式進行固液分離並將粉體以 90°C 乾燥，經過研磨後再進行 500°C、600°C 及 700°C 的熱處理。

光催化測試-

先配置 0.1 μM 的亞甲基藍溶液，測試方法為 0.01 g 粉體加入 50 mL 的亞甲基藍溶液裝於 250 mL 燒杯中，置於暗箱中分別以波長 365 nm 紫外光 (UVP, 8W, 16AMPS) 及日光燈 (PHILIPS PL-S, 13W) 照射，燈源距離液面距離為 10cm，照光時間為 1hr，並每 30min 取樣一次，取得的樣品於離心後利用 UV-Vis 光譜儀 (UNICAM UV500) 測定吸收度，分析過程中，以亞甲基藍在光譜中 664 nm 位置的特性峰之吸收強度大小來估算亞甲基藍因光催化分解的程度。

結構分析-

晶相以 XRD (Bruker D8A) 測試，再以 Scherrer's eqn 計算晶粒大小，粉體型態利用 SEM (LEO 1530) 觀測。

結果與討論

晶相分析-

由 Fig.1 的 XRD 圖可知，以同製程製備之未添加任何金屬離子的粉體於 500°C 得到結晶度良好之銳鈦礦 (Anatase) 相態，在 600°C 時開始相轉變，此時相態包含銳鈦礦及金紅石 (Rutile)，而 700°C 時的粉體則均為金紅石結構之 TiO₂。

添加 V⁵⁺ 的部分可由 Fig.2 看出，粉體於 500°C 時與未添加的相同，均為銳鈦礦，但在 600°C 時添加 0.3% V⁵⁺ 的 TiO₂ 仍可維持單一銳鈦礦的相態，其餘皆出現了金紅石的相態，在溫度 700°C 時，三種添加量的 TiO₂ 均為銳鈦礦與金紅石共存。由此顯示，添加的 V⁵⁺ 有效的進入了 TiO₂ 的結構中，阻礙了 TiO₂ 的相轉變，而維持了銳鈦礦相態於較高的溫度，此外，依據 Scherrer's eqn 計算得出，不論何種 V⁵⁺ 之添加量，500°C 之銳鈦礦晶粒約為 9 ± 1 nm，600°C 約為 19 ± 1 nm，而 700°C 熱處理後則成長為 27 ± 1 nm。

添加 Fe³⁺ 的方面則由 Fig.3 可知，0.3% Fe³⁺ 的添加同樣在 600°C 維持了單一銳鈦礦相態的存在，其他兩種添加也同為銳鈦礦與金紅石共存的情形，而在 700°C 的時候，三種添加只有 0.3% Fe³⁺ 之粉體仍然有銳鈦礦的存在，其餘的都已轉變為單一金紅石的相態，可見得 0.3%

Fe³⁺的添加可延緩銳鈦礦相變化，而以 0.5% 及 1% Fe³⁺的添加量來看，在 600°C 時金紅石的結晶度較未添加的來的好，可見在這個溫度上，0.5% 與 1% Fe³⁺的添加量似乎加速了金紅石的生成，這與 Litter 等人[12]在 0.5%~1% 的鐵量添加結果上相同。以 Sherrer's eqn 計算得知，熱處理溫度增加會導致 TiO₂ 晶粒成長。

光催化測試分析-

Fig. 4 為未添加任何陽離子之 TiO₂ 在照光下對亞甲基藍的分解情形。在紫外光之照射下，500°C 製得的粉體有最佳之亞甲基藍分解能力，經 365nm 紫外光 60 分鐘照射後，幾乎所有(~98%)之亞甲基藍可被分解。但在日光燈的照射下，600°C 之 TiO₂ 表現出較佳之亞甲基藍分解能力。

添加 V⁵⁺之 TiO₂ 經照光測試後，不論光源為 365nm 紫外光或日光燈管皆呈現 0.3% V⁵⁺ 添加之 TiO₂ 有較另兩各添加量為佳之表現。

Fig.5 為含 0.3% V⁵⁺之 TiO₂ 照光後對亞甲基藍分解能力之比較關係。明顯地，經 600°C 熱處理後之 0.3% V-TiO₂ 有最佳的亞甲基藍分解能力。600°C 熱處理後之粉體在 365nm UV 照射 30 分鐘後，92% 的亞甲基藍已被分解，而 60 分鐘後 UV-Vis 圖譜已偵測不到任何亞甲基藍於 664nm 之特性峰的存在。日光燈照射 60 分鐘後，此粉體亦將約 60% 之亞甲基藍分解；與未添加之 TiO₂ 比較可發現 0.3% V-TiO₂ 經 600°C 熱處理後可大幅提升 TiO₂ 之光催化能力。

至於添加 Fe³⁺的 TiO₂ 在亞甲基藍的光分解能力上，均不及添加 V⁵⁺或未添加的 TiO₂，反而明顯降低了原本 TiO₂ 的光催化能力。Jose 等人[13]的研究也獲得類似之結果，他們指出由溶膠-凝膠法製備添加 Fe³⁺的 TiO₂ 擁有較差的光催化能力，其原因是由於粉體中含有太多的 recombination sites，導致經光照後產生的電子-電洞對無法有效的分離，而降低了光催化的能力。我們的實驗結果顯示在 365nm UV 及可見光的照射下，0.5% Fe³⁺添加之 TiO₂ 有較其他兩個不同鐵離子添加之二氧化鈦有著較好的光催化能力。由 Fig.6 中可得知經過 600°C 熱處理下的 0.5%Fe-TiO₂ 粉體在日光燈照射下擁有較佳的光催化能力。

結論

添加 V⁵⁺和 Fe³⁺對於 TiO₂ 的結構造成了改變，由 XRD 發現 0.3% 的 V⁵⁺或 Fe³⁺的添加可

使得 TiO₂ 維持單一銳鈦礦相態於 600°C，而其他添加則因金屬離子種類不同而有遲緩或加速的作用。而添加物對 TiO₂ 光催化測試的結果也有不同的影響，V⁵⁺的添加有助於 TiO₂ 的光催化能力，0.3% 為 V⁵⁺的最佳添加，600°C 為最佳熱處理溫度。至於 Fe³⁺的添加則由於電子-電洞對容易再結合而降低了光催化的能力，其中添加 0.5% Fe³⁺的 TiO₂ 經由 600°C 熱處理後的粉體在日光燈照射下擁有相對最佳的光催化效果。

參考文獻

1. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature*, 238 (1972) 37-38.
2. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced amphiphilic surfaces." *Nature*, 338 (1997) 431-422.
3. Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma and A. Fujishima, "Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel." *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B24-B28.
4. Phase Diagrams for Ceramists Figure 4150~4999, The American Ceramic Society, Inc., 76 (1975).
5. K. Hirano, K. Inoue, and T. Yatsu, "Photocatalysed reduction of CO₂ in aqueous TiO₂ suspension mixed with copper powder" *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 64 (1992) 255-258.
6. D. Chatterjee, A. Mahata, "Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface" *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 153 (2002) 199-204.
7. H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo, "Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts" *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 148 (2002) 257-261.
8. D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. A. Malati, "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts" *J. Photochem. Photobiol. B:Environ.*, 37 (2002) 91-105.
9. E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grantzel, E. Pelizzetti, M. Visca, "Visible light induced water cleavage in colloidal solution of chromium-doped titanium dioxide particles" *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2996-3002.
10. Y. Zhu, L. Zhang, W. Tao, L. Cao, "The chemical states and properties of doped TiO₂ film photocatalyst prepared using Sol-Gel method with TiCl₄ as a precursor" *J. Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 32-37.
11. H. F. Yu, S. M. Wang, "Effects of water content and pH on gel-derived TiO₂-SiO₂" *J. Non-Crystal Solids* 261 (2000) 260-267.
12. M. I. Litter, J. A. Navio, "Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors" *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 98 (1996) 171-181.

13. J. A. Navio, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padron, D. Rodriguez, M. I. Litter, "Iron-doped titania powdres prepared by sol-gel method. Part

Photocatalytic properties, J. Appl Cat. A:General 178 (1999) 191-203.

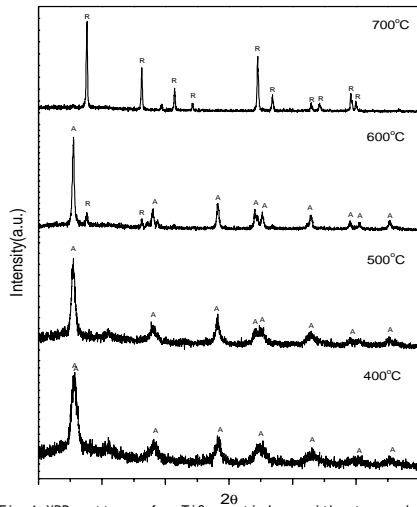


Fig.1 XRD patterns for TiO_2 particles, without any dopants, obtained at different calcination temperature

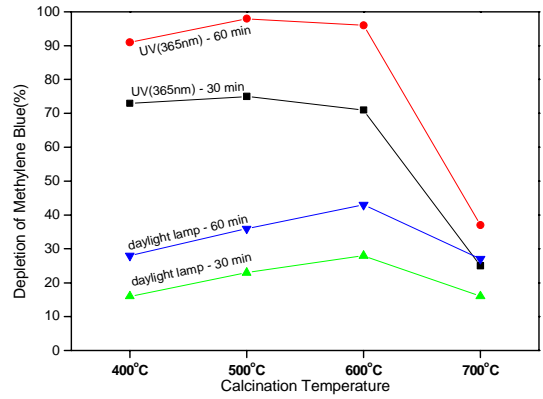


Fig.4 The depletion of methylene blue after being photocatalyzed by TiO_2 , without any dopants, under UV(365 nm) and a daylight lamp at different calcination temperature

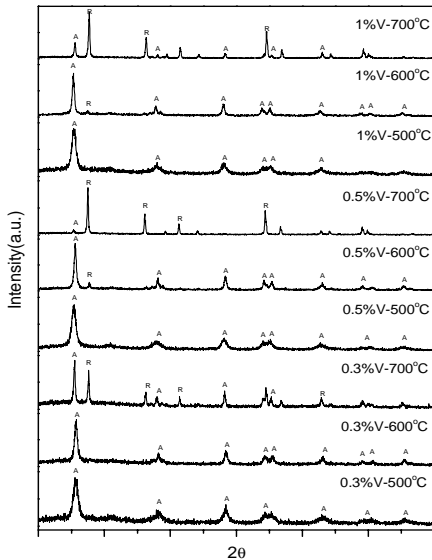


Fig.2 XRD patterns for TiO_2 particles, with three different amounts of V^{5+} additions, at different calcination temperature

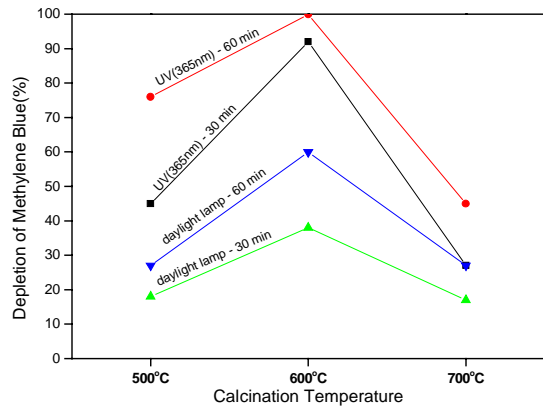


Fig.5 The depletion of methylene blue after being photocatalyzed by TiO_2 , with 0.3% V^{5+} doped, under UV(365 nm) and a daylight lamp at different calcination temperature

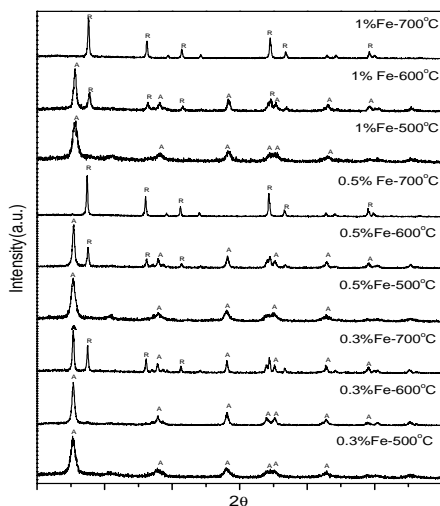


Fig.3 XRD patterns for TiO_2 particles, with three different amounts of Fe^{3+} additions, at different calcination temperature

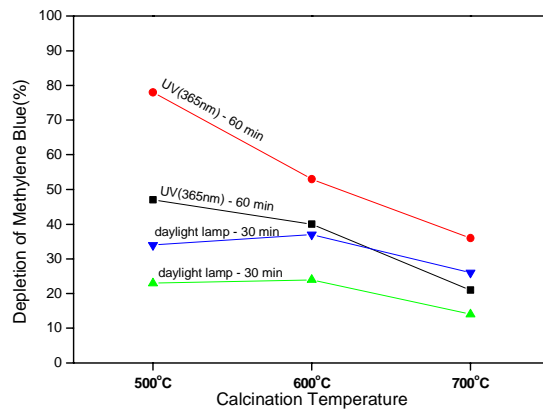


Fig.6 The depletion of methylene blue after being photocatalyzed by TiO_2 , with 0.5% Fe doped, under UV(365 nm) and a daylight lamp at different calcination temperature