

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

金屬-氧化鈦複合觸媒微結構之控制與改良(1/2)

Microstructural Engineering of metal-titania catalysts

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-039

執行期間：90/08/01~91/07/31

主持人：吳乃立

台灣大學化工系教授

摘要(關鍵字：二氧化鈦、溶膠凝膠法、光觸媒)
本計畫第一年工作重點包括利用溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Method) 來製備奈米二氧化鈦 (U-TiO₂)，並利用 Hexamethyldisilazane (HMDS) 的表面處理 (H-TiO₂) 使晶粒成長受限來提升觸媒的比表面積。另外，以三種不同方式來摻雜 Cu 於二氧化鈦中，分別是氣相反應法 (Vapor Phase Reaction, VPR)、溶膠中加入銅 (Sol+Cu) 與初濕含浸法 (Impregnation)。對於以上各式二氧化鈦樣品均完成微結構與吸收光譜分析。

Abstract (Keywords: Titania, sol-gel process, photocatalysis)

The research work completed in the first year included the synthesis of nanocrystalline TiO₂ via a sol-gel process. Surface modification by hexamethyldisilazane has been found to greatly inhibit grain growth upon calcination and to preserve large surface area. In addition, Cu catalyst has been introduced into the TiO₂ xerogel by three methods, including vapor phase deposition, gel-doping, and incipient wetness processes. Microstructural and optical characterization of all the above-mentioned samples have been completed.

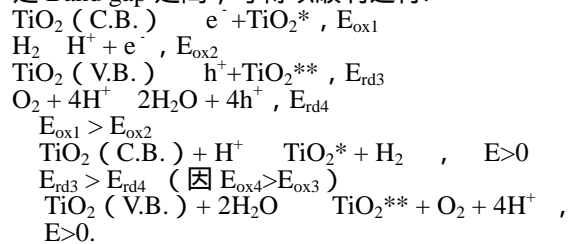
一、緒論

半導體材料已被研究發展了一段時間，尤其是在光催化反應中，將太陽能轉換為化學能的特性更值得探討，例如 TiO₂、ZnO、ZnS 及 SnO₂ 等半導體材料常被利用為光觸媒。其中以二氧化鈦最為被應用在光催化反應上，此乃由於二氧化鈦的理想能帶結構 (能隙太大，造成激發電子時所耗能源變大；能隙太小，被激發的電子-電洞對容易再結合而造成反應活性不佳) 以及不受光子激發後而活性衰退等特性。一般而言，由於二氧化鈦的低成本、高分解效率、低操作溫度、低能量消耗、高比表面積、合適的能隙以及其化學穩定性、熱穩定性等優點，使得二氧化鈦在光催化反應的應用上，不僅在污染物的分解 (NO_x、N₂+O₂) [1-3]、有機化合物的分解 (碳氫化合物、CO₂+H₂O+...etc) [4,5-11]、無機化合物的光氧化反應 (如 Hg、HgQ、CN⁻、CNO⁻) [12,13]、二氧化碳的去除 (CO₂+H₂O→CH₃OH) [14]，更在製造乾淨的能源上 (H₂O→H₂+O₂) 具有舉足輕重的影響性。

二氧化鈦的晶體結構有三種：Anatase、Rutile 與 Brookite。Anatase 晶相與 Rutile 晶相最常被應用於光催化分解反應上，其中又以 Anatase 晶相表現出更佳反應活性。一般而言，在低溫時，二氧化鈦以 Anatase 晶相存在，當加熱至高溫時，將由 Anatase 晶相轉移為 Rutile 晶相，兩相轉移時的溫度約為 600 左右，其相圖 (Phase diagram) 如圖 1 所示 [15]。Anatase 晶相與 Rutile 晶相皆是以 TiO₆ 的八面體結晶構造存在，而此兩種晶型在晶體結構上的差異性乃在於分子鏈結方式與鏈結彎曲度的不同。在 Anatase 晶相中，每個八面體與另八個八面體相鄰，其中四個為 edge-sharing，而另四個為 corner-sharing；在 Rutile 晶相中，每個八面體則是與另十個八面體相鄰，其中兩個為 edge-sharing，而另八個為 corner-sharing。在如此相異的晶體結構

下，Anatase 與 Rutile 具有不同的密度與能帶結構：就 Anatase 晶相而言，其密度為 3.89 g/cm³，能隙為 3.2eV；而以 Rutile 晶相而言，密度為 4.25 g/cm³，能隙為 3.0eV。

就 Band Structure 討論水分解為氫氣與氧氣的機制，如圖 2 所示，在氧化電位上，傳導帶的 Potential level 需大於 H₂O 被還原為 H₂ 的 Potential level，如此才有利於 H₂O 被還原成為氫氣的驅動力 (driving force)；相對的，H₂O 被氧化為 O₂ 之 Potential level 需大於價帶的 Potential level，才有利於 H₂O 被氧化為氧氣。換言之，H₂O 被氧化還原為氫氣、氧氣的 Energy level 必須在傳導帶與價帶之 Band gap 之間，才得以順利進行：



當傳導帶與水被還原為氫氣的氧化電位差越大時，越利於氫氣的生成，相似地，當價帶與水被氧化為氧氣的還原電位差越大時，越利於氧氣的生成。

影響光觸媒反應活性的因素很多，包括電子-電洞對再結合的機率大小、Quantum Size Effects、相 (Phase) 的差異性、觸媒的比表面積、觸媒負載等。此外亦可藉由加入不同反應物以增加反應活性，例如在水中加入醇類，觸媒在醇水溶液中大大增加其氫氣生成量 [16,17,18]。例如由能帶的觀點來探討，當觸媒與二氧化鈦半導體接觸時，二氧化鈦之能帶將產生彎曲 (Bend)，形成 depletion layer (Space charge) [18,19]。在 Depletion layer 中被 UV 光激發出來的電子-電洞對，在電子與電洞再結合 (Recombination) 之前，其電子將往低能階的 C.B. 移動，而電洞將往高能階的 V.B. 移動。換言之，電子-電洞對在再結合之前，就被有效分離了，進而增加反應的活性 [20,21-23]。

由溶膠-凝膠法製備出的二氧化鈦，通常具有廣大之表面積，但其基本上為具有大量羥基 (OH) 的非晶型物質 (Amorphous)，當遇熱時，非晶型物質將脫水以進行結晶反應，其微結構與物理、化學性質將隨結晶過程而作變化，因此在應用上，皆需先經過熱處理，使之結晶，以增加其應用性。但是結晶後的負面結果，將造成晶粒過度成長與比表面積劇烈減小。本實驗室在先前研究氧化物鍛燒過程中改善此缺點，研發出一種製程，可以經由事先在鍛燒過程前加入一些惰性官能基，例如無法進行縮合反應的矽氧基 (-OSiR)，來取代表面的羥基，而達到有效抑制晶粒成長的效果。因此在熱處理過程中，各晶粒單獨進行局部性的結晶過程，而避免全面性的過度結晶發生。以 hexamethyldisilazane (HMDS) 處理的反應式如下：

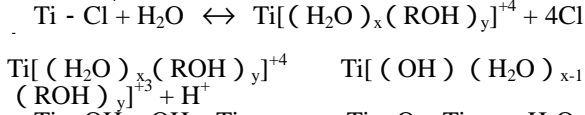
$$2 \cdot \text{OH} + [\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NH} \rightarrow 2 \cdot \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3$$

本計畫為二年計劃，主要研究動機在於利用溶膠-凝膠法製備出來的二氧化鈦進行光催化水分解反應相關技術的開發與探討。第一年之研究項目在於利用經 HMDS 處理製備具高比表面積的二

氧化鈦，並完成添加銅觸媒之製備。其次，完成各樣品之微結構與光吸收性質之分析。

二、實驗

本實驗在起始反應物的穩定性與成本考量之下，利用 $TiCl_4$ 無機金屬鹽類的溶膠-凝膠法來製備高純度的奈米二氧化鈦，就成本而言，比金屬烷氧化物的使用低很多，且操作條件在室溫及 1 大氣壓下，而製備出來的二氧化鈦，就其物理（粒徑大小、比表面積大小等）或光化學性質而言，卻不比金屬醇氧化物之溶膠-凝膠法差，因此決定以鈦的鹽類經溶膠-凝膠法製備奈米級的二氧化鈦。 $TiCl_4$ 在醇水溶液中的水解縮合反應如下：



實驗係以溶膠-凝膠法製備奈米級二氧化鈦，將 6 毫升的 $TiCl_4$ 緩緩加入於 400 毫升乙醇和 100 毫升去離子水之混合溶液中，均勻攪拌後，該溶液呈透明狀，而後為促進水解縮合反應，在 Sol 中加入 28% 氨水，並且為防止 TiO_2 團塊 (Agglomeration) 的產生導致後續的氯離子去除動作不易進行，以逐滴方式加入 28% 氨水，這當中不斷的攪拌，此時白色沈澱物產生，添加氨水過程，待溶液 pH 值上升至 7-8 時，即停止氨水的加入。之後以去離子水清洗白色沈澱物數次，以除去氯離子，接著將清洗過後的白色沈澱物置入烘箱中乾燥去水，在乾燥過程中，將烘箱溫度設定為 65。乾燥後經研磨，鍛燒之熱處理過後，即為我們要的各特定鍛燒溫度下的二氧化鈦粉末。

為瞭解二氧化鈦及表面改質後，二氧化鈦對反應活性之間的效應，我們嘗試了各種不同方法來增加觸媒的反應活性，例如以 HMDS 做表面改質處理（經 HMDS 處理過後之二氧化鈦以 $H-TiO_2$ 表示；而 $U-TiO_2$ 則表示未經 HMDS 處理之二氧化鈦）。二氧化鈦的表面處理，係將未鍛燒的二氧化鈦粉末 ($U-TiO_2$) 置於密閉容器中(圖 3)的鋼絲網架上，容器底部放入 HMDS，以每公克二氧化鈦配合 5 毫升 HMDS 的比例加入，然後將容器密閉抽真空，最後將容器置於油浴中緩緩升溫，在 150 下持溫加熱 1 小時即告完成，此時 HMDS 將揮發為氣體而與二氧化鈦表面的羥基進行反應，將經過 HMDS 處理的二氧化鈦經鍛燒程序的熱處理，即可得各特定鍛燒溫度下的 $H-TiO_2$ 。

此外利用三種方法製備銅觸媒，其中 Sol+Cu 觸媒係在溶膠-凝膠法過程中，可加入若干 $CuCl_2$ ，來製備特定重量比的 Cu/TiO_2 觸媒。初濕含浸法

(Impregnation) 的製備方法係先取一適量原始二氧化鈦粉末 ($U-TiO_2$)，以純水逐滴加入其中，每加入一滴純水便攪拌，待純水加至粉末達飽和濕潤狀態時，記錄加入水量。本實驗二氧化鈦的飽和水量為每公克 TiO_2 含有 0.21 mL 水；另外配製濃度為每一毫升 H_2O 含 15 毫克的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 水溶液，逐滴加入適量的二氧化鈦中，每加入一滴溶液便攪拌，重複此動作至二氧化鈦粉末達到濕潤飽和狀態，在室溫下乾燥研磨後，得到的二氧化鈦在高溫鍛燒後，經還原、研磨過程後，即為以

Impregnation 方式所製備出摻雜濃度為 0.1wt.% 的觸媒。最後，氣相反應法 (VPR) 的製備方法係將未鍛燒的二氧化鈦粉末 ($U-TiO_2$) 置於密閉容器中的鋼絲網架上，容器底部放入適量 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 粉末，然後將容器密閉抽真空，最後將容器置於油浴中緩緩升溫，在 150 下持溫加熱 2 小時即告完成。得到的二氧化鈦在高溫鍛燒後，經還原、研磨過程後，即為以氣相反應法方式所製備出的觸媒。

各 Cu/TiO_2 觸媒的還原係將鍛燒後的 Cu/TiO_2 放在氧化鋁坩鍋中，先通以氫氣-氮氣混合氣體（氫氣體積佔 3%）30 分鐘來 purge，之後以 100 /hr 升溫速率加熱至 400 並且持溫 3 小時，以確保能完全還原銅金屬。其中 Cu 的還原溫度以程溫規劃還原 (TPR, 見附錄) 決定。TPR 的操作條

件為：取 0.1 克樣品置於石英管中，通入 Ar/H_2 混合氣體 (H_2 佔 5%)，以 10 /min 升溫速率升溫至 600，TCD 之操作電流為 60mA，操作溫度為 100。

將製備完成的 $U-TiO_2$ 、 $H-TiO_2$ 、 Cu/TiO_2 各類粉體經各種不同溫度之下的鍛燒與還原後，測定其物理性質：以 X-ray 繞射法 (XRD) 分析粉體的結晶相與結晶度及結晶顆粒成長情形；以紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrum) 分析粉體吸收光波長範圍，並進而決定其能隙能量 (Band Gap Energy)；以氮氣吸附法 (BET) 分析粉體的孔徑分佈與比表面積；以 X 光電子能譜儀 (XPS) 分析表面成分元素：Cu 的還原狀態；以程溫規劃還原 (TPR) 決定 Cu 的還原溫度；以感應耦合電漿光譜 (ICP) 分析粉體中的含銅量。

光反應系統中的照光儀器為 The Rayonet Photochemical Reactor Model RPR-100。使用的照光源燈管為 RPR-3000Å，波長集中於 300nm，每一燈管功率為 10 12W，共有 16 根燈管成圓形環繞在反應器四周，儀器內並備有攪拌器，可使反應器內的非勻相系統充分混合。光化學反應為一 Batch reactor，反應器規格為外徑 3 公分，容量約為 264 毫升的圓柱型石英玻璃管，反應器並設有一熱井，以插入熱電偶，來測量光化學反應過程中的溫度變化情形。反應器並且連接 5 毫升樣品槽、真空幫浦。設備圖如圖 4 所示。光化學反應的反應物初始條件為 0.3 公克的觸媒與 120 毫升 0.1M 的氫氧化鉀水溶液混合，密閉反應器後，以真空幫浦將反應系統抽真空，經過 10 分鐘攪拌後開啟 UV 光源，反應開始。在整個反應過程中，開啟閥 G 並且持續利用真空幫浦將樣品槽抽真空，等待反應過一特定時間後，將閥 G 關閉並開啟閥 F，待反應器與樣品槽中的氣體均勻分佈後，從樣品槽抽取 10 毫升氣體，利用 GC 分析此 10 毫升的氣體組成與濃度分佈。

三、結果與討論

以每分鐘 10 的升溫速率升溫至 800，進行 TGA 熱重分析，藉由 TGA 分析以瞭解二氧化鈦在升溫過程中重量的變化情形。圖 5 為 Normalize 後之 TGA 圖，可以發現 $U-TiO_2$ 與 $H-TiO_2$ 分別在升溫到 500 與 650 左右後，重量幾乎不再變化，推論由於二氧化鈦表面上的不同官能基，造成二氧化鈦加熱時重量損失速率的差異。對 $U-TiO_2$ 而言，重量損失係由於表面上的羥基行縮合反應而釋出 H_2O 分子；而對 $H-TiO_2$ 而言，係由於表面上的矽烷基經鍛燒生成 CO_2 與 H_2O ，造成重量損失。

將不同溫度下結晶的二氧化鈦作 XRD 分析。大概在 300 時便有結晶出現。隨著鍛燒溫度的升高，晶粒逐漸成長。根據 Debye-Scherrer's equation 所計算出的晶粒大小如圖 6。經過 HMDS 處理後的二氧化鈦在鍛燒過程中，各溫度的晶粒大小相較之下，皆比 $U-TiO_2$ 的晶粒小。另外，根據 JCPDS 資料庫與 XRD 圖中的特徵繞射角可確定， $U-TiO_2$ 的鍛燒溫度 150 至 600 為 Anatase 晶相，在 700 時出現 Rutile 晶相的特徵性繞射角，到 800 時完全變為 Rutile 晶相； $H-TiO_2$ 的鍛燒溫度 150 至 800 為 Anatase 晶相，在 900 時出現 Rutile 晶相的特徵性繞射角。換言之， $U-TiO_2$ 相轉移溫度在 700，而 $H-TiO_2$ 相轉移溫度在 900。

經過 HMDS 的處理後，二氧化鈦表面鍵結著矽烷基 ($Ti-O-Si(CH_3)_3$)，在高溫環境之中，矽烷基被分解為 SiO_2 ，一般來說，高溫將促使晶粒的成長，而晶粒的成長必定伴隨著晶界 (Grain boundaries) 的成長，但此時位在晶界上的 SiO_2 便扮演著限制晶界成長的角色，亦即有釘紮 (Pinning) 效果，猶如釘紮限制了晶界的發展，從而抑制了晶粒的成長。也因為 HMDS 的處理使二氧化鈦在高溫鍛燒中延遲了晶粒成長，避免結晶不完全的情形發生，並且延緩了相轉移發生的溫度。G. Q. Lu 等人[24]提到將 SiO_2 摻雜在 TiO_2 中，

表面的矽氧鍵結 (Si-O-Ti) 將穩定 Anatase 相至 Rutile 相之相變化。

利用 BET 來分析 U-TiO₂ 與 H-TiO₂ 各溫度下的比表面積，如圖 7 所示。經 HMDS 處理過後之二氧化鈦比表面積明顯比未經 HMDS 處理的二氧化鈦高，且 U-TiO₂ 與 H-TiO₂ 之比表面積相對於商業用二氧化鈦之比表面積 (9.6m²/g) 高出許多。理論上來說，在完美球型晶粒上，比表面積與粒徑大小關係為： $A = 6/pd$ 其中 A 為比表面積； p 為顆粒密度； d 為顆粒直徑。將 $\log A$ 對 $\log d$ 作圖，理論上可以得到一條斜率為-1 的直線。然而由如圖 7 上卻得到一條斜率近似於-2 的直線，換句話說，比表面積與粒徑大小關係為： $A = \text{constant}/d^2$ ；亦即比表面積隨著鍛燒溫度的提升而快速減少，推論此乃在高溫時顆粒燒結所致。再者，也發現不論經過 HMDS 處理與否，顆粒成長與比表面積的關係不因為 HMDS 而受影響，亦即 U-TiO₂ 與 H-TiO₂ 燒結機制類似。差別僅在於 HMDS 處理過之樣品中 SiO₂ 的釘紮效應使燒結進行較慢些。另者，結果顯示 Cu 的摻雜不會改變二氧化鈦在 BET 上的表現。

將經過各種不同溫度鍛燒的 U-TiO₂ 及 H-TiO₂ 做紫外光 - 可見光吸收光譜分析，如圖 8,9 所示。由圖中可以清楚知道二氧化鈦在波長小於 400nm 後，其穿透度驟減，換言之，波長小於 400nm 的紫外光能量被二氧化鈦分子大量吸收，此時電子獲得足夠能量由價帶激發到傳導帶。而在吸收光波長範圍在 400nm - 600nm，U-TiO₂ 與 H-TiO₂ 的鍛燒溫度在 300 - 500 時出現光能量被吸收的現象，其原因在於缺陷的存在造成 Tail-state 現象，所謂的 Tail-state，乃指因為非晶相 (Amorphous) 的缺陷存在，形成能帶結構中能隙之間尚有其他能階存 (Energy level) 存在，而 U-TiO₂ 與 H-TiO₂ 表面上相異的官能基形成了彼此能帶結構上的相異，呈現出彼此相異的透光度。

文獻[25,26]中提及利用吸收係數與照光強度來求能隙 (Band gap energy)，如下所示：

$$A = (\ln 10) / d \cdot \ln(1/T)$$

A = log(1/T)
 $A = \ln(1/T) / \ln 10$ 代入
 $\ln(1/T) = d \cdot A \cdot \ln 10$
 即 正比於 $\ln(1/T)$
 $E = h \cdot \nu$

將 $(E)^2$ 對 E 做圖，在圖中利用外差法以求得能隙，如圖 10 所示。其中， k 為吸收係數 (absorption coefficient)；A 為吸收度 (absorbance)；T 為穿透率 (Transmittance)；E 為吸收光波長所對應之紫外光能量；h 為普朗克常數 (Planck Constant)； ν 為吸收光頻率。將各溫度鍛燒的 U-TiO₂ 與 H-TiO₂ 做 UV-Vis spectrum 分析，所得之能隙與溫度關係如表 1 所示。

將經過各種不同方式摻雜 Cu 的 Cu/TiO₂ 做紫外光 - 可見光吸收光譜分析，如圖 11 所示。在波長為 370nm 至 600nm 之間，Sol+Cu 呈現出比較不同在可見光區之吸收度，可能是在溶膠 - 凝膠法過程中 Cu 的加入改變二氧化鈦的微結構所致。

四、未來研究工作重點

第二年度之研究工作重點，在於進行以上已製備並分析完成之二氧化鈦樣品對水分解觸媒活性的探討，以期揭示觸媒微結構與活性之間之相關聯性。

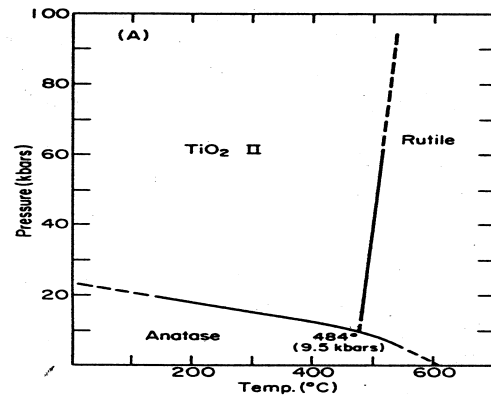


圖 1

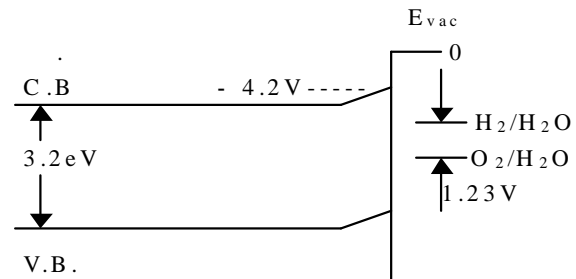


圖 2

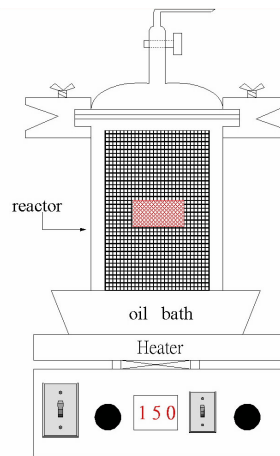


圖 3

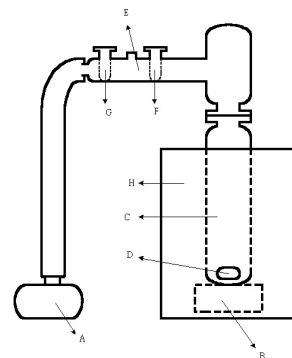


圖 4

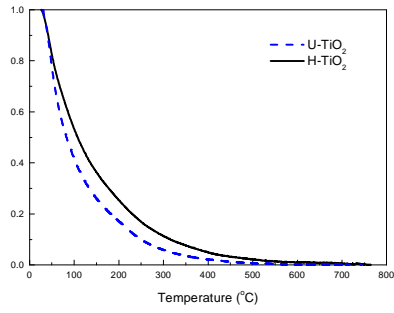


圖 5

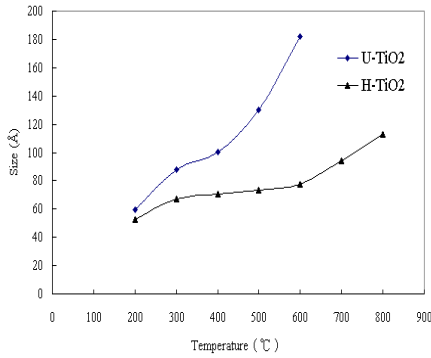


圖 6

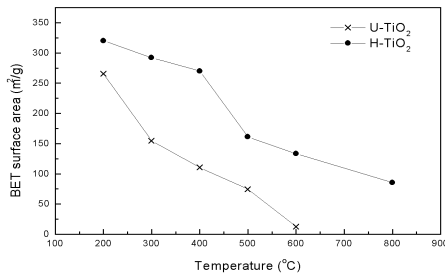


圖 7

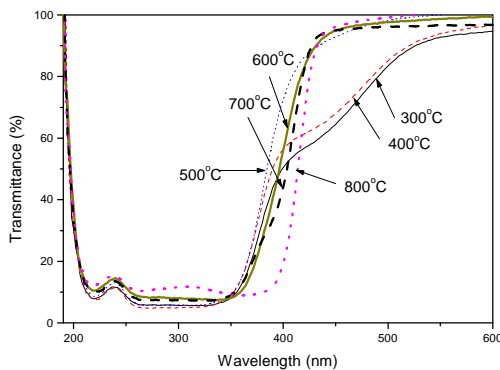


圖 8

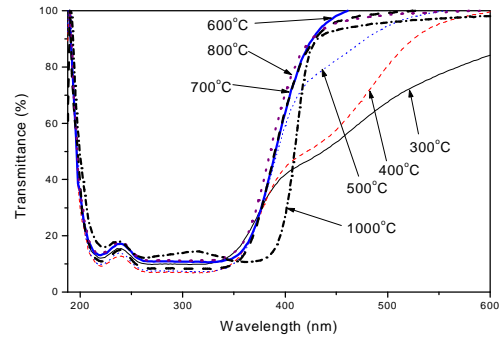


圖 9

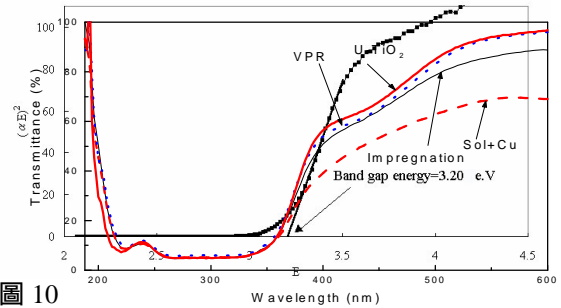


圖 10

圖 11

參考文獻

1. T. H. Lim, S. M. Jeong, S. D. Kim, and J. Gyenis, "Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles", *J. Photochem. Photobiol. A*, **134**, 209 (2000).
2. M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, and H. Yamashita, "Design of Unique Titanium Oxide Photocatalysis by An Advanced Metal Ion-Implantation Method and Photocatalytic Reactions Under Visible Light Irradiation", *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 143 (1998).
3. H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tatsumi, and M. Anpo, "Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxide catalysts anchored within zeolite cavities and framework", *Applied Surface Science*, **121/122**, 305 (1997).
4. Q. Zhang, L. Gao, and J. Guo, "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis", *Applied Catalysis B*, **26**, 207 (2000).
5. B. Kraeutler and Allen J. Bard, "Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO₂ Powder and Other Substrates", *J. Am. Chem. Soc.*, 4317 (1978).
6. H. Yoneyama and T. Torimoto, "Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysis for photodestruction of organic substances of dilute concentrations", *Catalysis Today*, **58**, 133 (2000).
7. Praphulla T. Suryawanshi and Vijaykumar V. Mahajani, "Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**, 154 (1997).
8. A. Kalantzopoulos, S. Birbatkyo, and F. Roubani-Kalantzopoulou, "Benzene and Toluene Influence With or Without Nitrogen Dioxide On Inorganic Pigments of Works of Art", *Atmospheric Environment*, **32**, 1816 (1998)