

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米新型結構光觸媒粉體製備與特性分析

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2622-E-002-008-CC3

執行期間：93年05月01日至94年04月30日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：呂宗昕

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 94 年 7 月 21 日

## 計畫名稱：奈米一維陶瓷粉體水熱合成與特性分析

計畫編號： NSC-93-2622-E002-008-CC3

執行期間：93/05-94/4/30

計畫主持人：呂宗昕 台大化工系教授

### 摘要

本研究利用固相法及溶膠凝膠法合成出具備單一晶相之複合鈣鈦礦相光觸媒粉體。本研究探討固相法跟溶液法之間的差異，比較何種製程可以合成出具有較佳光觸媒活性的複合鈣鈦礦相粉體。當退火溫度改變時，粉體的結晶性會有所改變，光觸媒性質也隨之變化。經由亞甲基藍的降解反應測試， $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  是具有最佳光催化活性的粉體。而從 UV - vis 光譜中，可看出該粉體具有吸收可見光的特性，而從光催化反應中，也證實了該粉體具有可見光光觸媒之特性。

**Abstract (key words : Barium Tantalum Cobalt Oxide, Powder, and Photocatalyst )**

Complex perovskite materials were successfully synthesized via the solid-state and sol-gel methods. The difference between the solid-state and sol-gel methods was investigated. It was found that the crystallinity of the powders varied with the annealing temperatures. When the annealing temperature was raised, the photocatalytic activity of the powders increased first, and decreased later. Barium tantalum cobalt oxide was found to have improved photocatalytic activity than the other materials based on the study on degradation of methyleneblue. The UV-Vis diffuse reflectance spectra showed that

the complex perovskite materials absorbed visible light. These powders were also found to be active for organic decomposition through the photocatalytic reaction under visible light irradiation.

### 計畫緣由與目的

日本 Fujishima 等人發現  $TiO_2$  在照射 UV 光後可分解水之後 [1]，有關  $TiO_2$  之光觸媒特性便受到廣泛的研究 [2 - 4]。 $TiO_2$  由於其能隙較大，所以必須吸收能量較強的 UV 光才能展現其光觸媒效果，但 UV 光其實只佔了太陽光很小一部份，所以發展可見光光觸媒是一個很重要的課題。近年來，許多具有  $ABO_3$  結構的鈣鈦礦相和複合鈣鈦礦相光觸媒的研究已被提出，包括研究用光觸媒分解水使產生氫氣和氧氣，或是用光觸媒來使染料產生降解反應，結果也顯示其在可見光照射下有優良的光觸媒特性 [5 - 12]。故本研究也著重在於合成出一個具良好光反應活性的複合鈣鈦礦相粉體，並找出最佳的溫度條件使其在可見光下擁有最好的光觸媒活性。

### 研究方法

本研究採用固相法及溶液法 - 檸檬酸乙二醇溶膠凝膠法分別合成  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體 使用 X 光繞射 (XRD) 來分析粉體的晶相，將所得到的 X 光繞射圖譜經 Debye-Scherrer 's equation 計算可得粉體之平均晶粒大小。由 UV-vis 光譜儀分析可得粉體的紫外光 - 可見光光譜，將結果經吸收

度的計算可得粉體能隙大小。而由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察可得粉體的形態與一次粒子大小。 $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  之光觸媒活性經由亞甲基藍之降解反應而得，根據比爾定律可推得亞甲基藍溶液的濃度變化，進而比較光觸媒活性之優劣。

## 結果與討論

圖一為分別在 800、1000 及 1200 下煅燒 2 小時所得 XRD 結果。其中圖一 (a) (b) 分別為以溶液法 - 溶膠凝膠法及固相法合成的  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體。從 XRD 結果發現，隨著退火溫度的提高，繞射強度有增強的趨勢，表示在高溫下其結晶性較佳。之後為了了解該粉體吸收光的波長範圍做了固態 UV 的實驗，見圖二，為以固相法合成之粉體之 UV - vis 結果，分別為 800、1000、1200 下退火之 (a)  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  (b)  $SrCo_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  (c)  $BaCo_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  粉體，由圖可發現各複合鈣鈦礦相粉體對於可見光 ( $> 400nm$ ) 波長有吸收，且隨著溫度增加，吸收度有遞減的趨勢，因此推斷複合鈣鈦礦相粉體在可見光照射之下，會具有光觸媒活性。

為了解該粉體表面的結構及型態，利用掃描式電子顯微鏡來觀察粉體的表面，圖三為以固相法合成之  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體之 SEM 結果，其中圖 (a) 為經過 800 退火 (b) 1000 (c) 1200 的粉體，發現在高溫下退火，粉體的一次粒子有成長的趨勢，尤其 1200 下有明顯的成長。

本研究中為了找出一個具最強光觸媒活性的複合鈣鈦礦相結構，對多種粉體進行亞甲基藍的降解反應實驗，如圖四為三種經過 1000 煅燒後所形成的複合鈣鈦礦相粉體，在可見光的照射下對亞甲基藍之光催化活性的比較。發現  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體具有較佳的光觸媒活性。之後對  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體分別在三個溫度下煅燒，探討溫度的效應，見圖五為以固相法合成之

$BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體分別在 800、1000、1200 煅燒 2 小時後，對亞甲基藍之光催化活性的比較。發現 1200 下煅燒的粉體具有最強的光觸媒活性，推測是由於該粉體在高溫下退火具有很強的結晶性，表示晶格結構排列較為規則，所以光觸媒活性也隨之提升。

圖六為溶液法合成並在不同溫度下退火之  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體對亞甲基藍之光催化活性，並與固相法做比較，可看出同為 800 下煅燒的固相法及溶液法粉體，以溶液法的活性較好，這是由於以溶膠凝膠法合成的粉體具有較小的粒徑，相對的有較大的比表面積而使得反應面積增加提升光觸媒效果。在溫度提升到 1000 之後，反應活性反而有明顯的下降，推測這是由於高溫的燒結現象導致粒子的凝團，使得比表面積下降，光觸媒活性也因此降低。

## 結論

本研究已成功利用固相法及溶膠凝膠法成功合成出  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體。在不同退火溫度下，會導致粉體有不同的結晶性，在本實驗中，結晶性愈佳的粉體會具有愈高的光觸媒活性，而 1200 的煅燒溫度所合成之粉體具有最佳的光觸媒效果。從 XRD 結果中，可看出其確實具有最強的結晶性，而從 SEM 結果也可看出 1200 下退火的粉體具有最佳的均勻性，此特性也有助於粉體對光觸媒活性的提升。

## 參考文獻

- [1] A. Fujishima and K. Honda, Nature 238, 37 (1972).
- [2] S. Klosek, D. Raftery, J. Phys. Chem. B 105, 2815 (2001).
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, K. Aoki, and Y. Taga, Science 293, 269 (2001).
- [4] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang,

and W.K. Ge, J. Photochem. Photobio. A141, 209 (2001).

[5] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, J. Phys. Chem. B 107 4936 (2003).

[6] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye, J. Phys. Chem. B 108 8888 (2004).

[7] H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 106 5029 (2002).

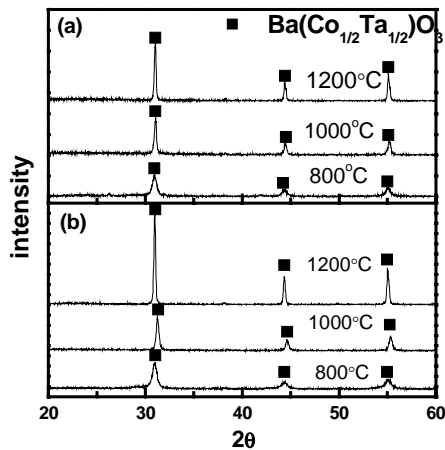
[8] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, J. Phys. Chem. A 106 6750 (2002).

[9] D.W. Hwang, H.G. Kim, J. Kim, J. Catal. 193 40 (2000).

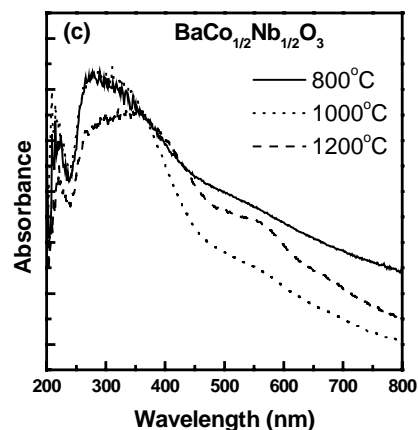
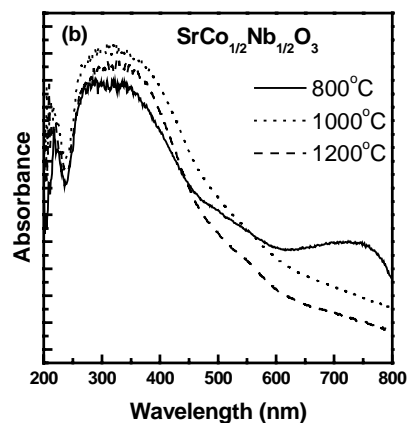
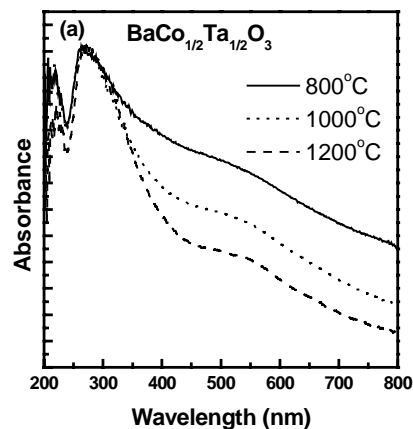
[10] H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 106 12441 (2002)

[11] H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 105 4285 (2001).

[12] J. Yin, Z.G. Zou, J.H. Ye J. Phys. Chem. B 107 61 (2003).



圖一 (a) 溶液法 (b) 固相法於不同退火溫度下所得之 XRD 結果。

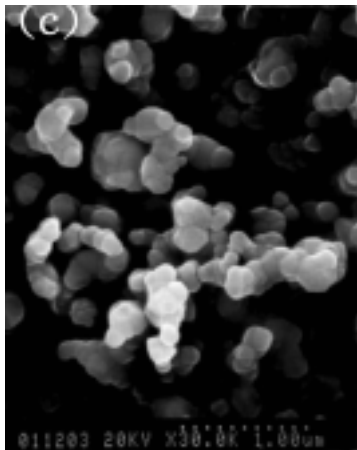
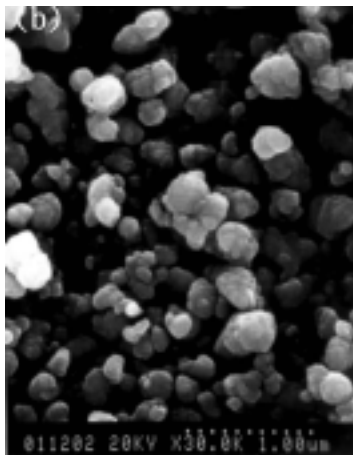
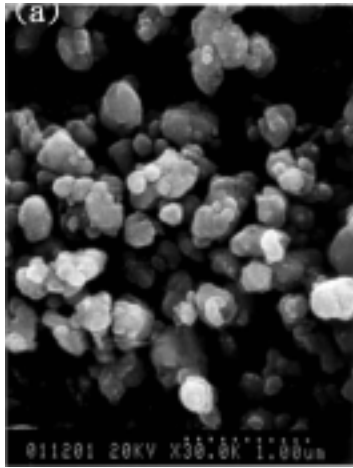


圖

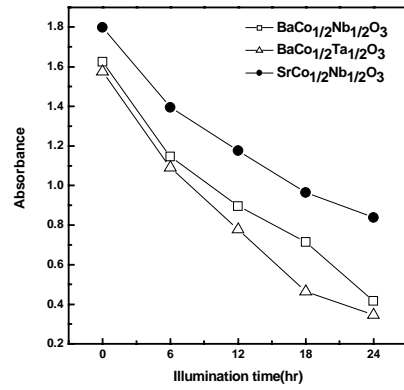
二 固相法合成粉體(a)

$\text{BaCo}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  (b)  $\text{SrCo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (c)

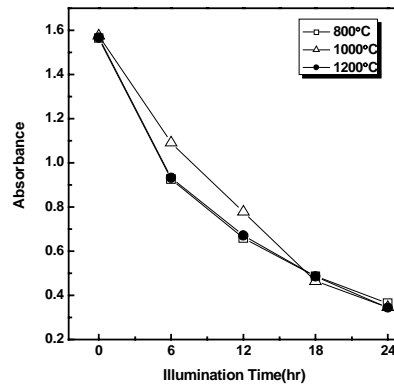
$\text{BaCo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  之 UV - Vis 結果



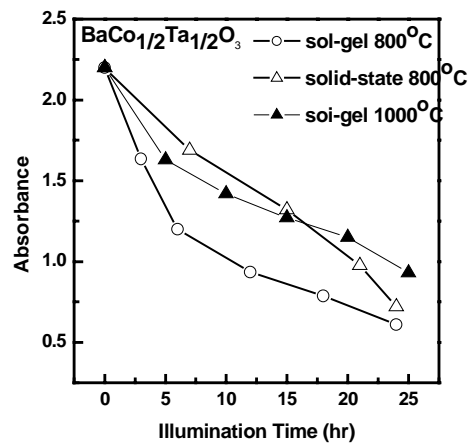
圖三 固相法合成  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體分別在(a)800 (b)1000 (c)1200 煅燒之SEM 結果



圖四 三種複合鈣鈦礦相粉體對亞甲基藍之光催化活性的比較



圖五  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體分別在三個煅燒溫度合成之光催化活性的比較



圖六 以固相法及溶液法合成  $BaCo_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  粉體對亞甲基藍之光催化活性的比較