

以溶膠-凝膠法製備介孔二氧化鈦及其特性研究

張莉毓¹ 陳雲芸¹ 梁竹君¹ 莊雅喬¹ 沈雅琦² 陳珀璋³

¹ 國立屏東科技大學機械工程系

91201 屏東縣內埔鄉老埤村學府路 1 號

² 南榮科技大學美容造型設計系

³ 南榮科技大學電子工程系

73746 台南縣鹽水鎮朝琴路 178 號

摘要

介孔材料由於具有高的比表面積及孔洞分佈均勻之特性，其應用相當廣泛，是近年來在奈米材料科學領域中引人瞩目的研究領域。本研究以溶膠-凝膠法，三嵌段兩性共聚物為模板， TiCl_4 為反應前驅物，摻雜Zn合成奈米結構介孔 TiO_2 。實驗是以XRD、SEM、TEM 和 N_2 氣吸附/脫附等溫曲線分析探討介孔 TiO_2 於不同合成條件下，對微結構與比表面積變化之情形，藉此瞭解摻雜物對介孔 TiO_2 合成之影響。實驗結果顯示，本研究所合成之介孔 TiO_2 經由 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煨燒，由XRD分析得知，摻雜Zn的介孔 TiO_2 晶相結構與純介孔 TiO_2 相同。利用XRD結果計算試樣的晶粒大小，得知摻雜Zn之介孔 TiO_2 ，其晶粒大小較純介孔 TiO_2 的還小，摻雜量愈多晶粒愈小，說明摻雜對試樣的結晶性影響甚大。由SEM觀察得知摻雜不同比例可控制顆粒大小及細密度。
關鍵詞：溶膠-凝膠法，介孔二氧化鈦，摻雜

Preparation and characterization of mesoporous titania by sol-gel method

LAY GAIK TEOH¹, YUN YUN CHEN¹, ZHU JUN LIANG¹, YA CIAO JHUANG¹, YA CHI SHEN² and PO CHANG CHEN³

¹ *Department of Mechanical Engineering, National Pingtung University of Science and Technology,
NO. 1, Shuefu Road, Neipu, Pingtung 912, Taiwan.*

² *Department of Styling & Fashion Design, Nan Jeon University of Technology,*

³ *Department of Electronic Engineering, Nan Jeon University of Technology,
No. 178, Chau-Chin Road, Yen-Shui, Tainan Hsien 73746, Taiwan.*

ABSTRACT

Recently, mesostructured materials with high surface areas and large pore sizes have attracted much attention because of their potential applications in the areas of adsorption and catalysis. In this study, mesoporous TiO_2 was prepared by sol-gel process and the synthesis was accomplished by using triblock copolymer as the template, and TiCl_4 as the inorganic precursor. Moreover, surface modification of mesoporous TiO_2 powders by ion dopant Zn is also investigated. The effects of additive on the structure, specific surface area of mesoporous TiO_2 were investigated by XRD, SEM,

TEM and N₂ adsorption-desorption isotherm analyses. From XRD studied, mesoporous TiO₂ and Zn-doped mesoporous TiO₂ with the anatase structure were obtained at 450°C. It is also seen that the addition of the Zn dopant significantly influences the grain size of the materials. SEM results showed that dopant controlled the particle size and density of powders.

Key Words: sol-gel method, mesoporous titania, doping

一、前言

奈米級材料的特性有異於一般塊材的特性，譬如在化妝品中添加一些如TiO₂、ZnO、PbO等奈米級微粒的金屬氧化物，會使其具有吸收紫外線的效果[1-4]。

二氧化鈦(TiO₂, titanium dioxide)為半導體材料中的一種，由於本身具有低溶解性、高穩定性、無毒性以及價格低廉等優點，使目前大部分的學者都著重於二氧化鈦的研究。工業上常被廣泛作為白色顏料，運用在陶瓷、抗UV、塗佈以及光催化方面，深具重要性。

具有多種晶相之二氧化鈦常扮演著重要角色。例如：單一銳鈦礦相(Anatase)的二氧化鈦是個良好的光催化材料，廣泛地運用在環境自潔方面；單一金紅石相(Rutile)具有很強的遮蓋力和著色力，可運用在油漆、造紙、陶瓷、橡膠以及化妝品上；調控銳鈦礦/金紅石晶相比例，能有效地促進電子與電洞的電荷分離，延長電子電洞對的再結合，進而提升光催化效率[5,6]。

溶膠-凝膠法具有製作成本低、化學成分調配精準且容易、製程溫度較低等優點。因為溶膠屬液狀，因此可充分的混合溶解，用此方式合成的粉末，內部組成均勻、比表面積高且合成之氧化物穩定性佳。

本研究以溶膠-凝膠法合成介孔二氧化鈦，使用三嵌段兩性共聚物(PEO-PPO-PEO triblock copolymer 非離子型界面活性劑)為模板，並摻雜ZnO於介孔二氧化鈦。利用材料分析研究介孔二氧化鈦於不同合成條件下，其結構與表面積變化之情形，藉此探討摻雜氧化物對合成介孔二氧化鈦特性的影響。

二、實驗方法

本實驗所使用的界面活性劑種類為非離子型界面活性劑，即三嵌段兩性共聚物 triblock copolymer (F127) 作為有機模板(organic template)，將其溶入乙醇中，於室溫下攪拌15分鐘。接著再加入TiCl₄ (inorganic precursor)，攪拌15~30分鐘，摻雜ZnO於二氧化鈦，並置於烘箱中以70 °C使其乾燥

後便可收集凝膠。再將乾燥後的凝膠以 5 °C/min 升溫，煨燒溫度為450 °C 進行煨燒。持溫時間 5 小時後，爐冷至室溫，即可得到奈米介孔二氧化鈦粉末。本研究主要以 ZnO 不同的添加比例來分析其對介孔二氧化鈦結構之影響。

三、結果與討論

3.1 XRD 分析

圖1為純TiO₂與摻雜氧化鋅0.032 mol%、0.065 mol% 及 0.1 mol%，經450 °C煨燒 5小時所合成的介孔二氧化鈦之XRD圖。晶相與晶粒大小計算結果整理於 表1。首先由圖中觀察純TiO₂ 的特徵峰，根據JCPDS卡比對後皆為銳鈦礦相，晶粒大小經 Scherrer's equation 計算後約為16.6 nm；其晶面主峰25° 與JCPDS卡比對後證實為銳鈦礦相(101)。再由圖中可以觀察到，在不同的氧化鋅添加量下其晶相皆呈現銳鈦礦相，晶面主峰25° 經JCPDS卡比對後亦為(101)，且摻雜氧化鋅的特徵峰稍有衰減的情形，可能原因是摻雜之鋅元素進入二氧化鈦的晶格中，部份鋅取代了鈦，以致於銳鈦礦晶相稍有衰減的情況。其晶粒大小於表1可觀察到，隨著氧化鋅摻雜量的增加晶粒有變小的趨勢。

由圖1與表1純TiO₂與氧化鋅的摻雜比較後發現，對於氧化鋅的摻雜並不會改變二氧化鈦的結晶相，但會影響晶粒大小以及特徵峰的強度，摻雜量越多晶粒有變小的趨勢。可能原因是摻雜之鋅元素進入二氧化鈦的晶格中，部份鋅取代了鈦，以致於銳鈦礦晶相稍有衰減的情況，並使晶粒變小。

另外，pH值亦會影響二氧化鈦的晶相[7]。由於當溶液在酸度較低時，水解狀態的[Ti(OH)_nCl_m]²⁻的OH基數量較多，在這樣的情況下共邊鍵結可能性較大，較可能產生銳鈦礦相。因此，摻雜氧化鋅並不會改變二氧化鈦的晶相的原因可能與溶液pH值有關。

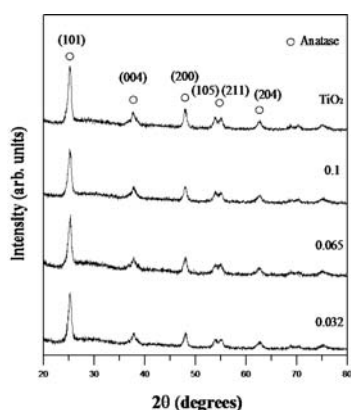


圖1. 純TiO₂與摻雜氧化鋅0.032、0.065及0.1 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之XRD圖

表1. 純TiO₂ 與摻雜氧化鋅各比例之晶相、晶粒大小比較

| 樣品 (mol%) | 晶粒大小 (nm) | 晶相 |
|------------------------------------|-----------|-----|
| TiO ₂ | 16.6 | 銳鈦礦 |
| TiO ₂ / ZnO = 1 : 0.032 | 15.4 | |
| TiO ₂ / ZnO = 1 : 0.065 | 13.6 | |
| TiO ₂ / ZnO = 1 : 0.1 | 13.3 | |

3.2 SEM 分析

本實驗利用掃描式電子顯微鏡觀察不同合成條件下材料的表面形態。圖2(a) ~ (d)為原始TiO₂與摻雜氧化鋅比例分別為0.032、0.065以及0.1，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之SEM圖。

由圖2(a)可觀察到純TiO₂的粉末顆粒大小均勻且容易聚集。再由圖2(b) ~ (d)摻雜氧化鋅，可觀察到三種比例合成的粉末顆粒大小均勻相似；但比例為0.1時，顆粒較0.032和0.065細密。

由圖2(a) ~ (d)比較得知，顆粒皆為大小均勻的粉末。且摻雜氧化鋅所合成的二氧化鈦與純TiO₂的粉末，顆粒大小相似。只有氧化鋅摻雜比例在0.1時的顆粒較細密。

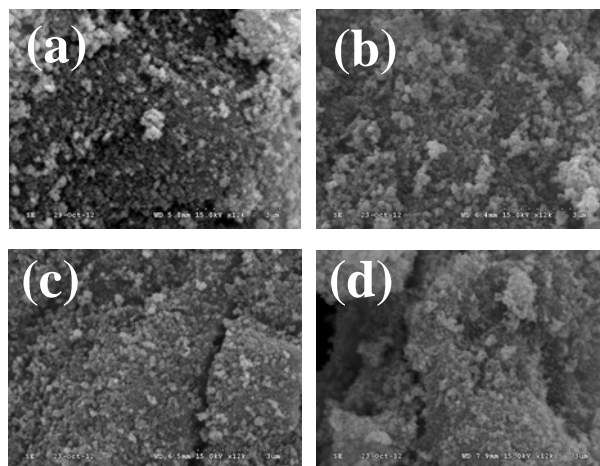


圖2. (a)純TiO₂、(b)摻雜氧化鋅比例0.032、(c) 0.065及(d) 0.1 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之SEM 圖

3.3 TEM 分析

穿透式電子顯微鏡可用於研究二氧化鈦的孔洞排列、分佈概況以及結晶型態。圖3為純TiO₂，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之明、暗視野。由明視野可發現二氧化鈦呈現網狀蜂巢結構之介孔材料，其結晶型態為奈米顆粒結晶，暗視野中可觀察到其結晶性良好；粒徑大小約為85 ± 15 nm。

圖4為摻雜氧化鋅0.032 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之明、暗視野。由明視野可發現二氧化鈦呈現網狀蜂巢結構之介孔材料，其結晶型態為奈米顆粒結晶；於暗視野中可觀察到其結晶性良好，粒徑大小約為70 ± 10 nm。

由圖3與圖4明視野中可觀察到純TiO₂ 與摻雜氧化鋅0.032 mol% 的結晶形貌相同，皆為奈米顆粒結晶且粒徑大小相似。由此可知摻雜氧化鋅 0.032 mol% 對合成的二氧化鈦粉末結晶形貌影響較小。

圖5為摻雜氧化鋅0.065 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之明、暗視野。由明視野圖中可觀察到二氧化鈦亦呈現網狀蜂巢結構之介孔材料，結晶型態亦為奈米顆粒結晶，暗視野中可觀察到其結晶性良好；粒徑大小約為80 ± 10 nm。

純TiO₂ 與摻雜氧化鋅0.032 mol% 和0.065 mol% 合成的二氧化鈦粉末，結晶形貌皆為奈米顆粒結晶、粒徑大小相似且結晶性好。因此，可以知道氧化鋅的摻雜對所合成二氧化鈦的結晶形貌影響較小。

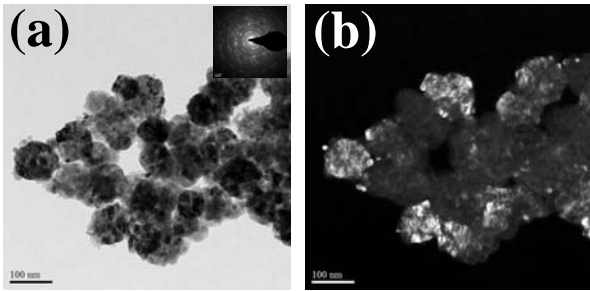


圖3. 純TiO₂，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之TEM圖(a)明視野、(b)暗視野

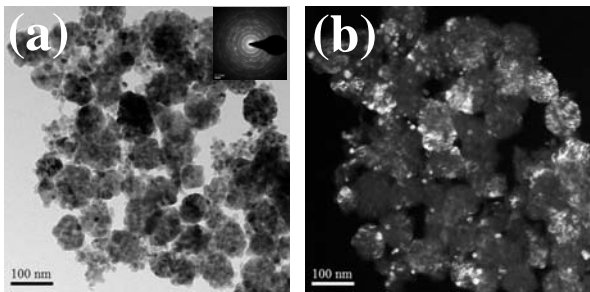


圖4. 摻雜氧化鋅0.032 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之TEM圖(a)明視野、(b)暗視野

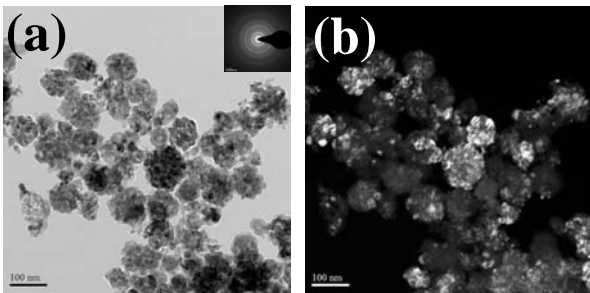


圖5. 摻雜氧化鋅0.065 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之TEM圖(a)明視野、(b)暗視野

3.4 氮氣吸附/脫附等溫曲線分析

圖6為純TiO₂，可觀察到在較低的相對壓力($P/P_0 = 0\sim 0.4$)已有氣體吸附，此為氮氣於孔洞之中單層吸附，當氮氣分壓逐漸上升($P/P_0 = 0.4\sim 0.1$)使孔洞中氣體吸附量逐漸增加時，是因為孔洞內的氣體產生了毛細凝結現象造成氮氣吸附量大幅增加，由這毛細凝結現象的陡峭程度可判斷出樣品孔洞大小的一致性，越陡峭代表孔洞大小越一致。比表面積為65.14 m²/g，平均孔徑大小為227 Å，氮氣吸附量可達0.316 cm³/g。

圖7及表2為氧化鋅不同摻雜量對於介孔二氧化鈦之比表面積及孔徑大小的影響。為了便於比較，將TiCl₄/ZnO = 1: 0.032、1: 0.065、1: 0.1 (mol%) 之氮氣吸附-脫附曲線圖型疊在一起，曲線型態皆為Type IV-H1。大圖中可看出三種比例的曲線型態及氮氣吸附量雖然都很相似；但小圖可明顯看出0.032mol% 的孔徑大小較為平均。隨著比例的增加，比表面積及氮氣吸附量有下降的趨勢；而平均孔徑有變大的情形。

將圖6、7與表2純TiO₂與摻雜氧化鋅所合成之介孔二氧化鈦互相比較。由表2可看出摻雜氧化鋅時會使介孔二氧化鈦的比表面積縮小，可能原因為在煨燒階段時，摻雜的金屬氧化物可能會使粉末表面的溫度改變，造成TiO₂表面之OH鍵會互相鍵結縮合，使表面積降低[8]。

當氧化鋅的摻雜量較少時0.032、0.065 mol%，平均孔徑大小有變小的情形，如表2。可能的原因為鈦的離子半徑(0.68Å)較鋅的離子半徑(0.74Å)小，當氧化鋅的摻雜比例較少時，部分二氧化鈦晶格進入鋅的晶格，使晶格畸變造成孔徑的變化。可是當氧化鋅摻雜量較多時0.1 mol%，平均孔徑卻變大了；可能的原因為，除了上述的離子半徑大小對孔徑的影響，還有摻雜較多的氧化鋅會促使TiO₂表面之OH鍵會互相鍵結縮合，煨燒時壁孔容易崩解使平均孔徑變大[9]。

由表2可觀察到，孔體積隨著氧化鋅比例的增加而減少。原因是比表面積縮小之故；吸附量愈少代表介孔二氧化鈦的比表面積愈小。前人研究指出，當煨燒溫度超過350°C時孔壁會開始瓦解，造成比表面積縮小，使氮氣吸附量減少，加上氧化鋅的摻雜經高溫煨燒，使介孔TiO₂的壁孔重新成核、長晶，使表面積降低，氮氣吸附量減少[9]。

就此項數據結果來看，摻雜氧化鋅所合成的介孔二氧化鈦，比表面積57.65 m²/g、平均孔徑215 Å及氮氣吸附量0.272 cm³/g，其數值並沒有比純TiO₂好，純TiO₂的比表面積65.14 m²/g，平均孔徑大小227 Å，氮氣吸附量0.316 cm³/g。但就摻雜氧化鋅比例間的相互比較，只添加少量的氧化鋅可得較大的比表面積 57.65 m²/g、平均孔徑 215 Å 及氮氣吸附量 0.272 cm³/g。

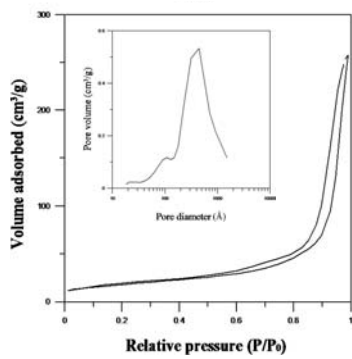


圖6. 純TiO₂，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之BET分析圖

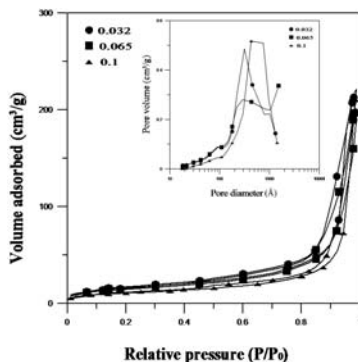


圖7. 摻雜氧化鋅0.032、0.065及0.1 mol%，經450 °C煨燒5小時所合成的介孔二氧化鈦之BET分析圖

表2. 氧化鋅不同摻雜量對於介孔二氧化鈦之比表面積、孔徑大小和孔體積

| ratio | Calcining Temperature (°C) | Surface area (m ² /g) | Average pore size (Å) | Pore Volume (cm ³ /g) |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| TiO ₂ | 450 | 65.14 | 227 | 0.316 |
| TiO ₂ /ZnO = 1:0.032 | | 57.65 | 215 | 0.272 |
| TiO ₂ /ZnO = 1:0.065 | | 52.87 | 215 | 0.229 |
| TiO ₂ /ZnO = 1:0.1 | | 39.33 | 309 | 0.240 |

四、結論

摻雜Zn所合成之介孔二氧化鈦粉末，由各實驗分析結果得知比例0.032 mol% 的比表面積約為57.65 m²/g 比純介孔TiO₂ 小，但顆粒和孔洞均勻性和純介孔TiO₂ 差不多，其晶粒大小約為15.4 nm較純介孔TiO₂小。雖然摻雜Zn所合成之介孔二氧化鈦特性未優於純介孔TiO₂，卻依然有抑制晶粒

成長的效果。由XRD分析得知，摻雜Zn的介孔二氧化鈦之晶相結構與純介孔TiO₂一樣為銳鈦礦相。

參考文獻

1. 張麗卿 (民91)，現代化妝品概論，高立圖書有限公司。
2. 洪偉章，陳榮秀 (民89)，化妝品科技概論，高麗圖書有限公司。
3. 張麗卿 (民89)，化粧品製造實務，台溫復文興業股份有限公司。
4. 垣原高志 (民88)，化妝品的實際知識，復文書局。
5. Linsebigler, A. L., G. Q. Lu, J. T. Yates (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces-Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, **95**, 735-758.
6. Beydoun, D., R. Amal, G. Low, and S. McEvoy (1999) Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanoparticle Res.*, **1**, 439-458.
7. 鄭智鴻 (民95)，量身訂做的二氧化鈦光觸媒之合成及應用，國立成功大學化學工程系碩士論文，頁3-16。
8. 王士瑋 (民98)，利用氮摻雜法製備二氧化鈦光觸媒及其特性分析，逢甲大學化學工程系碩士論文，頁50-64
9. 林明輝 (民95)，介孔二氧化鈦光觸媒之研發與改質，國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系碩士論文，頁57- 70。