

硫酸改質奈米級二氧化鈦光觸媒之研究

楊肇政¹ 許信儀² 陳明德³

¹國立雲林科技大學化學工程與材料工程系

雲林縣斗六市大學路3段123號

²僑光科技大學工業工程與管理系(通訊作者), ³僑光科技大學通識教育中心

台中市西屯區僑光路100號

摘要

本研究利用溶膠凝膠法製備奈米級二氧化鈦光觸媒粉體並以硫酸進行粉體之改質。探討不同的硫酸濃度、燒結溫度等操作變數對光觸媒特性的影響。溶液的組成為 $Ti(OC_4H_9)_4$:IPA:HCl:H₂O:acac=1:17:0.08:4:0.01 (molar ratio)於 $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ 下進行溶膠凝膠反應,並在室溫下熟化五天,熟成後的乾膠直接進行磺化處理。由XRD結果得知,燒結溫度於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下即可產生銳鈦礦之結晶構造,而燒結溫度提升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 時可觀察出已有部分之金紅石結晶構造產生。經由FT-IR分析光譜圖可知於 1040 cm^{-1} 處為=S=O振盪、 1140 cm^{-1} 處為=SO₂振盪。由TGA結果顯示未磺化之二氧化鈦燒結溫度於 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 時其重量變化已趨近穩態,反之經由磺化處理的粉體必須達 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 才達穩態。EA分析結果指出硫化物含量隨著燒結溫度升高而減少。

關鍵詞: 奈米級二氧化鈦、光觸媒、溶膠凝膠法、硫酸改質

Modification of Photocatalyst Titanium Dioxide Nano-material by Sulfuric acid

Chao-Chen Yang¹, Hsin-Yi Hsu², and Ming-Der Chen³

¹Department of Chemical and Materials Engineering, National Yunlin University of Science and Technology,
123 University Road, Sec. 3, Yunlin, Taiwan

²Department of Industrial Engineering and Management, Overseas Chinese University(corresponding author),

³General Education Center, Overseas Chinese University,
100 Chiao Kwang Road, Taichung, Taiwan

ABSTRACT

In this study, the titanium dioxide nano-material powder was prepared by using sol-gel method. In the preparation of titanium dioxide sol, the molar ratio of the reactants is: $Ti(OC_4H_9)_4$:IPA:HCl:H₂O:acac=1:17:0.08:4:0.01. The reaction was carried out at $30\text{ }^\circ\text{C}$ and the aging was accomplished at room temperature for five days. The dried powder was used for the modification of photocatalyst titanium dioxide by sulfonation, and the effect of different treating variables was also studied. In this work, the modified powder was characterized by X-ray diffraction, the results indicated that the annealed temperature reached $400\text{ }^\circ\text{C}$, high activated anatase form titanium dioxide

photocatalyst was obtained. When annealed temperature exceeded 800°C, the rutile form was produced. Besides, the FTIR analysis showed that the =S=O and =SO₂ bonding group existed on the surface of modified titanium dioxide. The results of TGA analysis proved that the modified titanium dioxide has higher decomposition temperature than the original, owing to the sulfide forming. EA (element analysis) was also discussed.

Key Words: Titanium dioxide nano-material, Photocatalyst, Sol-gel method, Sulfuric acid modification.

一、前言

由於光觸媒(Photocatalyst)對殺菌、除臭、防污、自淨、抗癌等，具有相當程度的效果，近年來為美日等國家積極研究發展的課題。此藉由光觸媒之半導體特性，利用光激發後產生電子電洞對，再經由一連串反應生成具高氧化能力的氫氧自由基分解有機污染物，將污染物轉化成不具危害性的化合物。因此空氣中的有害微生物與環境中的惡臭成分，都可以應用光觸媒來處理。我們知道光觸媒除了可以應用於室內環境空氣清淨之外，也可整合於冷氣機、汽車與浴室等空間，再加上其具有超親水性的現象、防霉抗菌性，使其潛在的市場規模與應用領域非常巨大[1,2]。

在眾多的光觸媒中，最具有商業潛力的首推二氧化鈦，因其具有強大的氧化還原能力、高化學穩定度及無毒的特性，因此為最常見之光觸媒材料。

二氧化鈦的結晶構造有屬於正方晶系的高溫金紅石(rutile)型、銳鈦礦(anatase)型、及屬於斜方晶系的板鈦礦(brookite)型三種。另外，依光的活性加以評估，則以銳鈦礦型具有較高之活性。

隨著材料技術的發展，奈米科學技術(nano-science technology)被視為是 21 世紀的新科技。當材料構成粒子粒徑若小至奈米級 (100nm 以下) 尺度大小，其物理性質及化學性質均會產生極大的變化，如表面積增大，活性、強度、磁性、韌性、導電性等性質增加。對於光觸媒材料而言，則可使其光吸收性及比表面積增加，使光觸媒之性能因而提升。因此材料之奈米化自然成為全球爭相研究之重要課題。

至於二氧化鈦製備之方法一般有氯化法(Chloride process)，溶膠凝膠法(Sol-gel method)[3-15]，水熱法(Hydrothermal method)，化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)等。其中溶膠凝膠法因具備操作溫度、成本、能源消耗低及結構控制、品質、均勻度及穩定性佳之因素，因而常被用以製備奈米級二氧化鈦。因此，本研究即先以溶膠凝膠法製備所需奈米級二氧化鈦，再做為後續處理之材料。

然而近幾年來研究指出，利用硫酸(H₂SO₄)進行二氧化鈦光觸媒改質，其 SO₄²⁻ 可被固定於二氧化鈦表面，並與二

氧化鈦表面形成 S=O 及 O-S-O 等鍵結，進而產生路易士酸性點[16-20]，這使二氧化鈦之光催化能力提高。本研究利用此特性進行改質實驗，期望獲得最佳磺化處理條件，透過適當之分析鑑定，以製備具更佳之光催化特性之光觸媒材料為主要目的。

二、實驗方法

一、溶膠凝膠法製作二氧化鈦粉體

以四丁基氧化鈦[Ti(OC₄H₉)₄]為起始物，異丙醇(IPA)為溶劑，乙醯丙酮(acac)是限制粒子的生長，鹽酸(HCl)是反應進行時所使用的酸觸媒。實驗使用的溶液成份為：Ti(OC₄H₉)₄: IPA : HCl : H₂O : acac = 1 : 17 : 0.08 : 4 : 0.01 (molar ratio)。

在 T=30 °C 下進行反應，主要操作過程簡述如下：於 250ml 的錐型瓶，放入流水式恆溫反應器中，加入異丙醇(IPA)、乙醯丙酮(acac)與 Ti(OC₄H₉)₄，並利用磁石攪拌約一小時直到完全均勻。再緩慢的加入鹽酸水溶液(HCl+H₂O) (0.6 ml/min)，使水解過程在酸性的環境下進行。

反應後形成二氧化鈦溶膠，將其靜置五天進行熟化，形成乳白色凝膠。再將凝膠置入 85 °C 烘箱中三天去除水份及溶劑。之後再對黃色乾膠進行磺化處理。

二、硫酸改質

將未經燒結的黃色乾膠取 1 g 與不同濃度(1 M、4 M)之 2ml 硫酸(H₂SO₄)進行改質處理，並利用磁石均勻攪拌 3 hr，於 110 °C 下烘乾 3 hr，之後再以不同溫度進行燒結，完成所需的樣品。

三、材料特性分析

1 X-Ray (X 光繞射分析儀)：

製備出的 TiO₂ 及 sulfated-TiO₂ 粉末，利用 X 光粉末繞射分析其結晶的型態。

2 TGA(熱重分析儀)：

分別以 TiO₂ 乾膠與 sulfated-TiO₂ 乾膠，進行樣品的

TGA 分析，藉以了解材料之分解溫度，以判斷材料對溫度之穩定性。

3 FT-IR (傅利葉轉換紅外線光譜分析儀):

將二氧化鈦粉末及硫化改質二氧化鈦粉末分別與 KBr 以 1:50 的比例研磨混合均勻後再進行壓片，完成後進行 FT-IR 分析。希望藉由分析圖譜鑑定觸媒表面之特定官能基，以了解材料是否達到磺化效果。

4 EA(元素分析儀)

探討不同硫酸濃度與不同燒結溫度條件下，其磺化後之樣品硫含量(%)。

三、結果與討論

二氧化鈦(TiO_2)在吸收太陽光或照明光源中的紫外線後，會產生一組各帶正負電的電洞與電子的載子，電洞具有強大的氧化能力，電子也具有超強的還原力，在與二氧化鈦(TiO_2)上的水氣反應後會製造出氧化威力強的氫氧自由基如 $\cdot\text{O}$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 等，氫氧自由基可針對細菌(有機物質)，臭味(有機氣體)進行分解作用。然而，為使光觸媒之光催化能力提昇，近來有利用硫酸改質，使表面具有拉電子之基團，這結果造成二氧化鈦表面電荷的不平衡，當二氧化鈦經由光照射激發後，其所產生的電子/電洞對因此可達到有效分離，延長電子/電洞對存在的時間提高光催化能力。依此研判經硫酸改質 TiO_2 粒子之光分解示意圖，如 Fig. 1。

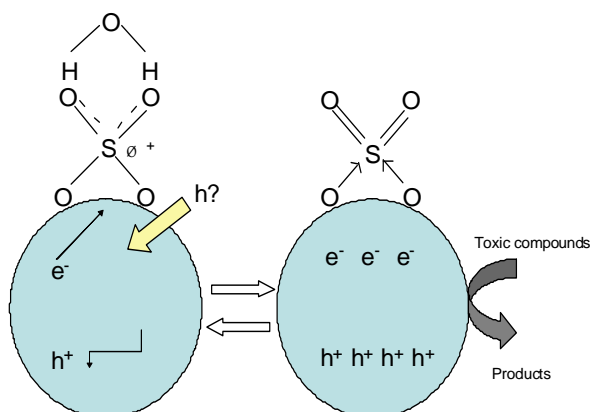


Fig. 1 經硫酸改質之 TiO_2 粒子之光分解示意圖

一、XRD 分析

由 Fig. 2 得知未經硫酸改質二氧化鈦光觸媒，當燒結溫

度達 600°C 時，已發生相的變化，其部分 anatase 晶型轉變為 rutile 晶型。反之 Fig. 3、Fig. 4 所示，不論以 1 M 或 4 M 硫酸進行改質實驗，燒結溫度達 700°C 時，依然為具光催化效果之 anatase 晶型。故藉由此方式進行光觸媒改質，可獲得較高之相轉換溫度及較好的介穩定狀態。

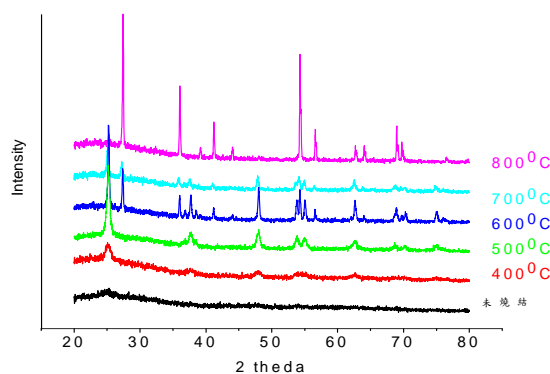


Fig. 2 TiO_2 於不同燒結溫度下之 XRD 圖

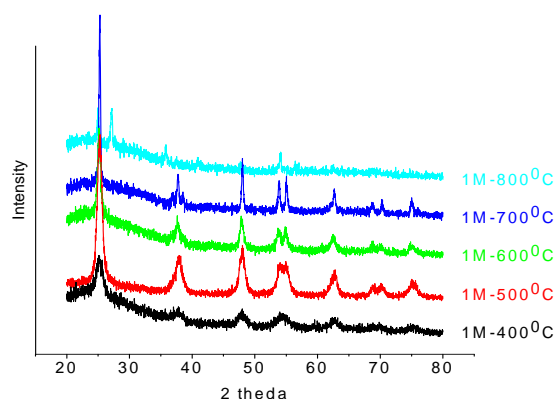


Fig. 3 TiO_2 以 (1 M, 2 ml) 硫酸改質並於不同燒結溫度下之 XRD 圖

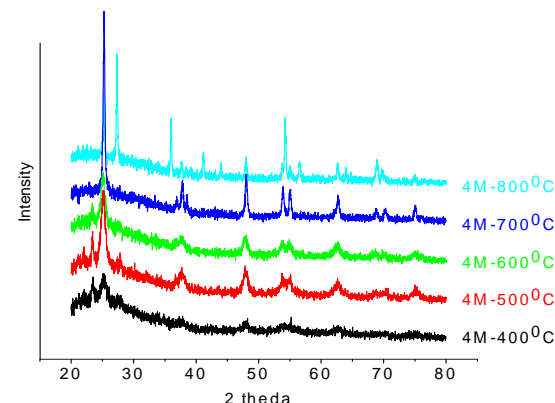


Fig. 4 TiO_2 以 (4 M, 2 ml) 硫酸改質並於不同燒結溫度下之 XRD 圖

二、TGA 分析

將溶膠凝膠法所製備出的淡黃色 TiO_2 與硫化後未經燒結的 sulfated- TiO_2 乾膠，以每分鐘 20°C 的升溫速度由室溫升高至 900°C 進行 TGA 分析。由 Fig. 5 發現，不論改質或未改質的 TiO_2 乾膠，均在 100°C 左右有一失重現象，此為殘餘的水或溶劑。在 250°C 左右，估計應為殘餘溶劑及有機物一次分解。400~500 $^\circ\text{C}$ 間為有機物的二次分解。然而其不同處只是以硫酸進行改質之二氧化鈦乾膠，圖中曲線包含了硫化物的分解，並且發現經由硫化處理的粉體必須達 700°C 時其重量損失才達一穩定狀態。

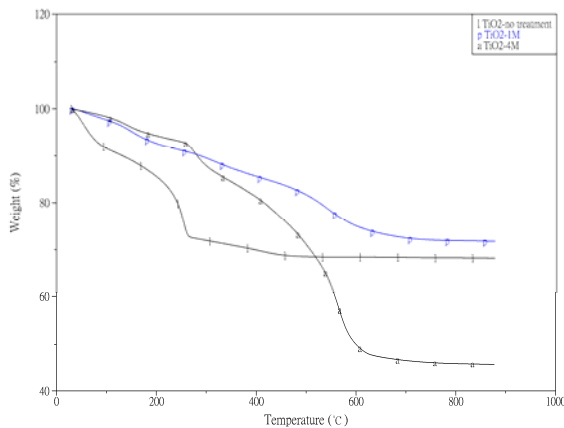


Fig. 5 TiO_2 與 sulfated- TiO_2 (1 M, 4 M) 之 TGA 圖

三、FT-IR 分析

Fig. 6 為二氧化鈦於不同燒結溫度下的 FT-IR 分析光譜圖，圖中顯示出二氧化鈦表面並無明顯的水氣或 OH 基產生。相對的由 Fig 7 得知，以 1M 硫酸進行改質，並於 500°C 下燒結，所獲得分析光譜圖，於 1040 cm^{-1} 處為 $\text{S}=\text{O}$ 振盪、 1140 cm^{-1} 處為 SO_2 振盪，並可看出在 1620 cm^{-1} 處有一強烈的吸收波峰，此吸收波峰推測應為表面水氣的 bending mode。然而在 3400 cm^{-1} 處，經文獻比對應為 OH 基的延伸震盪所致。但隨著燒結溫度升高，其所有官能基之特性波峰均有明顯減少或消失現象產生。此結果於 Fig. 8 中也可發現。進一步推測可能是因為固定在二氧化鈦上的磺化物，其隨燒結溫度上升而減少，而造成此一分析光譜圖的變化。

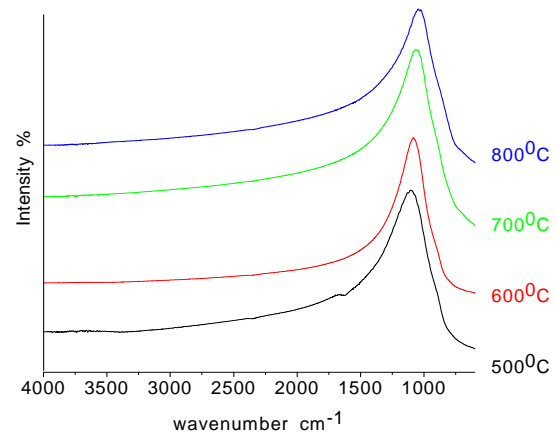


Fig. 6 TiO_2 於不同燒結溫度下之 FT-IR 分析光譜圖

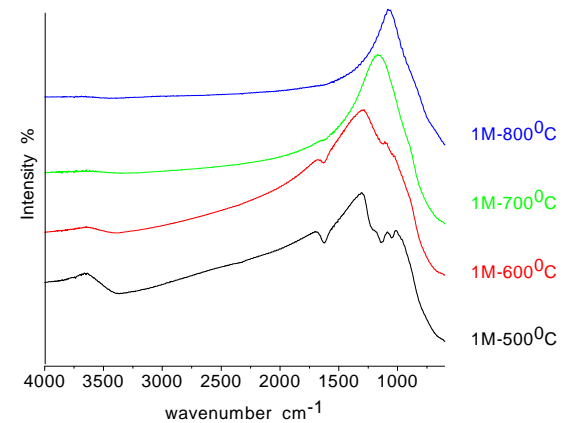


Fig. 7 TiO_2 以 (1 M, 2 ml) 硫酸改質並於不同燒結溫度下之 FT-IR 分析光譜圖

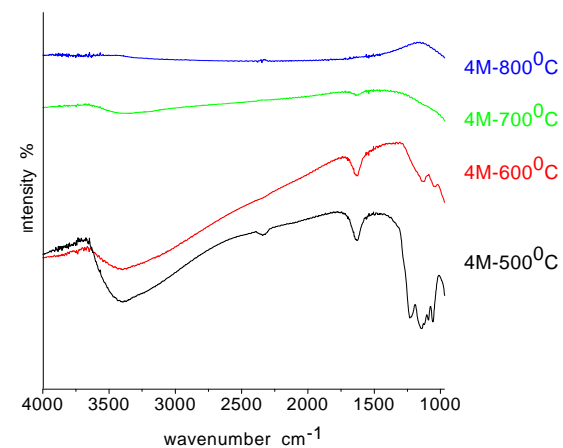


Fig. 8 TiO_2 以 (4 M, 2 ml) 硫酸改質並於不同燒結溫度下之 FT-IR 分析光譜圖

四、EA 分析

由表 1 得知，利用 1 M 與 4 M 硫酸進行二氧化鈦光觸媒改質實驗，結果發現當燒結溫度升高其硫化物含量亦隨之減少，此現象產生與上述 FT-IR 分析光譜圖中的推測相同。

表 1. 經硫酸改質後二氧化鈦於不同燒結溫度之硫含量(%)

燒結溫度 硫酸濃度	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
1 M	6.060	2.886	0.887	0.210	0.147
4 M	15.040	7.277	0.890	0.307	0.191

四、結論

綜合本研究結果顯示，有關二氧化鈦的改質研究實驗可歸納如下：

1. 經硫酸改質之二氧化鈦光觸媒，其燒結溫度達 700 °C 時，依然為具光催化效果之 anatase 晶型，此相較於未改質條件下之二氧化鈦，其結果顯示硫酸改質後具有較高之相轉換溫度及較好的介穩定狀態，有助於光催化效果的提升。
2. 由 TGA 圖配合 XRD 圖可得知，不論是否經過硫酸改質處理，其燒結溫度都必須達 500 °C，在此燒結條件下才能獲得較佳的二氧化鈦光觸媒。
3. 利用(1 M、4 M)硫酸進行改質實驗得知，當燒結溫度低於 700 °C 時所獲得分析光譜圖，於 1040 cm^{-1} 處為 =S=O 振盪、1140 cm^{-1} 處為 =SO₂ 振盪，並可看出在 1620 cm^{-1} 處有一強烈的吸收波峰，此吸收波峰推測應為表面水氣的 bending mode。然而在 3400 cm^{-1} 處，經文獻比對應為 OH 基的延伸震盪所致。結果顯示，此表面含大量水氣與 OH 基之光觸媒，推測有助於光催化效果提升。
4. 進行硫酸改質之二氧化鈦，其燒結溫度應低於 700 °C，推測在此燒結溫度條件下才可獲得較佳的光觸媒。

五、參考文獻

1. O'Regan, B., and M. Gratzel, (1998), A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **353**, 737.
2. 陳益國, (2003), 二氧化鈦光觸媒奈米粉末之製備及其光催化效果之研究，碩士論文。
3. La Serra, E. R., Y. Charbouillot, P. Baudry, and M. A., (1990), Preparation and characterization of thin films of TiO₂-PbO and TiO₂-Bi₂O₃ compositions, *J. Non-Crystal. Solids*, **121**, 323.
4. Birnie III, Dunbar P., Sharon M. Melpolder, Brian D. Fabes, Michael J. Hanrahan, and Brian J. Zelinski, (1993), Laser processing of chemically derived dichroic

filters, *Optical Eng.*, **32**, 2960.

5. Torruellas, W. E., L. A. Weller-Brophy, R. Zanoni, G. I. Stegeman, Z. Osborne and B. J. J. Zelinski, (1991), Third-harmonic generation measurement of nonlinearities in SiO₂-TiO₂ sol-gel films, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1128.
6. Avnir, D., Vered R. Kaufman, and Renata Reisfeld, (1985), Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties, *J. Non-Crystalline Solids*, **74**, 395.
7. Kuz'menko, V. M., V. A. shklovskij, and A. N. Vladychkin, (1990), Effect of crystalline inclusions on the explosive crystallization of amorphous films of pure metals, *J. Non-Crystalline Solids* **121**, 319.
8. Guglielmi, M., P. Colombo, L. Mancinelli Degli Esposti, G. C. Righini, S. Pelli, and V. Rigato, (1992), V.M. Kuz'menko, V. A. shklovskij, A. N. Vladychkin, *J. Non-Crystalline Solids*, **147**, 641.
9. Macêdo, M. A., L. H. Dall'Antonia, B. Valla, M.A. Aegerter, (1992), Electrochromic smart windows, *J. Non-Crystalline Solids*, **147**, 792.
10. Maddalena, A., R. Dal Maschio, S. Diré, and A. Raccanelli, (1990), Electrical conductivity of tin oxide films prepared by the sol-gel method, *J. Non-Crystalline Solids*, **121**, 365.
11. Yoldas, B. E., (1986), Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters, *J. Mater. Sci*, **21**, 1087.
12. K. Terabe, K. Kato, H. Miyazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, Y. Iguchi, (1994), *J. Mater. Sci.*, **29**, 1617.
13. Ding, Xing-Zhao, Zhen-Zhong Qi, and Yi-Zhen He, (1995), Effect of hydrolysis water on the preparation of nano-crystalline titania powders via a sol-gel process, *J. Mater. Sci. Letters*, **14**, 21.
14. Cot, F., A. Larbot, G. Nabias, L. Cot, (1998), Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 2175.

15. Livage, J. (1989), In: *Sol-Gel Science and Technology*, M. A. Aegeater, M.Jr. Jafelicci, D.F.Souza and E. D. Zanotto Eds., 103, World Scientific, Singapore.
16. Junge, S. M. and P. Grange (2000), Characterization and reactivity of pure $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ SCR catalyst: influence of SO_4^{2-} content, *Catal. Today* **59**, 305.
17. Yang, R. T., W. B. Li, and N. Chen (1998), Reversible chemisorption of nitric oxide in the presence of oxygen on titania and titania modified with surface sulfate, *Appl. Catal. A: Gen.* **169**, 215.
18. Dalai, A. K., R. Sethuraman, S. P. R. Katikanemi, and R. O. Idem, (1998), Synthesis and Characterization of Sulfated Titania Solid Acid Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 3869.
19. Lopez, T., F. Tzompantzi, J. Navarete, R. Gomez, J. L. Boldu, E. Munoz, and O. Novaro, (1999), Free Radical Formation in $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{Sol-Gel}$ Derived Catalysts, *J. Catal.* **181**, 285.
20. Gomez, R., T. Lopez, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sanchez, F.Tzompantzi, X. Bokhimi (2003), Effect of sulfation on the photoactivity of TiO_2 sol-gel derived catalysts, *J. Molecular Catal. A: Chemical* **193**, 217-226.