

以熱液法原位合成具光催化活性之氧化石墨烯/二氧化鈦觸媒特性分析

宋宇敏, 張博雅, 曾歡揚, 曾怡享*

逢甲大學化學工程學系

*Email: ihtseng@fcu.edu.tw

摘要

本研究選用四丁基醇氧化鈦為前驅物、正丁醇為溶劑、醋酸為螯合劑，且添加自製之氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作為基板，於高壓釜中以時間及溫度為製程參數，順利合成出一系列不同比例之二氧化鈦與氧化石墨烯的複合材料，且由 XRD 圖譜確認此熱液法(solvothermal)合成之二氧化鈦為 anatase 晶相，不需再經由後續之高溫處理；TEM 分析確認氧化石墨烯表面的二氧化鈦顆粒平均粒徑約為 6 nm，Raman 圖譜則顯示氧化石墨烯經過後還原程度提升，XPS 則顯示二氧化鈦粒子鍵結於氧化石墨烯表面。透過簡易之亞甲基藍染料之光降解測試發現，GO/Ti-05_24_180 之樣品有較佳之光催化效果。在室溫下，添加適當之自由基捕捉劑(spin trap)於觸媒懸浮液，在 UV 光激發下，藉由電子自旋共振光譜(electron paramagnetic resonance, EPR)可觀察到觸媒所產生之活性自由基(free radicals)種類與濃度變化，解析光催化機制並做為未來觸媒設計與提升催化反應性與選擇性之基準。

關鍵字: 氧化石墨烯、二氧化鈦、熱液法、自由基捕捉、電子自旋共振光譜。

1 介紹

1.1 二氧化鈦石墨烯複合材料

二氧化鈦為廣受歡迎之光觸媒材料，其具有光觸媒活性高、無毒害、高度物理與化學安定性、容易製備、耐酸鹼、來源豐富，故選用其作為光觸媒之基材[1]，且利用近年來相當受歡迎之奈米碳材其中之一的石墨烯(graphene)或表面官能化的氧化石墨烯(graphene oxide)，也被選用來對光觸媒做修飾，希望氧化石墨烯俱高電子傳輸率與高表面積，可以有效率的提升光活性中間體的壽命，進而得到有較佳光催化活性之光觸媒。

水熱法製備粉體具有製程簡單、易於控制粒子大小、不需鍛燒而結晶性好、可較大規模生產等優點[2]，由相關文獻[3~5]可知，將化學脫層之氧化石墨烯(graphene oxide, GO)添加於二氧化鈦光觸媒中透過熱

溶劑法(solvothermal method)能使氧化石墨烯之缺陷還原。圖 1 為 GO/TiO₂ 經 UV 光源照射後所產生之簡易光催化機制示意圖。

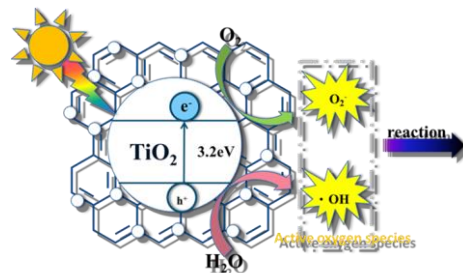


圖 1、GO/TiO₂ 經 UV 光源照射後所產生之簡易光催化機制示意圖。

1.2 電子自旋共振光譜(EPR)

電子順磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)，又稱電子自旋共振(electron spin resonance, ESR)，可以用來偵測光觸媒樣品照光後之自由基中間體。因為當樣品中擁有不成對電子存在時，自由電子卻能在磁場作用下，產生自旋能階分裂現象(Zeeman effect)，即所謂的磁共振現象[12]。因此將一個含有未成對電子之物質置於磁場中，其電子自旋與磁場作用後，會產生自旋能階的分裂，如果外加一個頻率為 ν 的電磁波源，若其能量恰好符合能階差 $\Delta E = h\nu = g\beta H$ ，那麼電磁波會和電子自旋作用產生共振吸收現象，稱為電子自旋共振吸收，而所得光譜即為電子自旋光譜，是探測未配對電子狀態及個數的好工具[13]，非零場分裂的電子順磁自旋能量分裂示意圖如圖二所示。因此本研究利用 EPR 探討石墨烯/二氧化鈦複合材料在不同條件下所釋出的自由基物種，將有助於了解其自由基生成的反應路徑及後續光催化機制變化。以(5,5-dimethyl-1-pyrroline-n-oxide, DMPO)做為自由基捕捉劑(spin trap agent) [6-8]，DMPO 能迅速捕捉自由基，形成相對於自由基穩定之自旋化合物[9-11]，而自旋化合物則可藉由 EPR 測得，不同自由基將與 DMPO 形成不同的加成物(spin adducts)，反應如圖三所示，且產生不同的 EPR 圖譜，藉由 EPR 圖譜的判讀與訊號強度分析，將可有效

檢測出自由基之種類與強度。

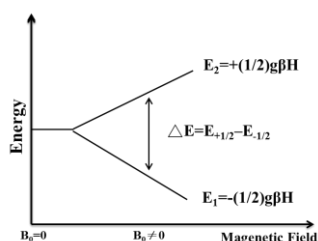


圖 2、非零場分裂的電子順磁自旋能量分裂示意圖。

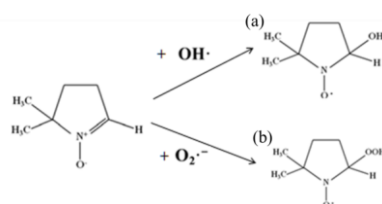


圖 3、自由基與 DMPO 反應生成自旋化合物 (spin adducts) 示意圖: (a) DMPO 與氫氧自由基 ($\text{OH}\cdot$) 反應生成 DMPO-OH; (b) DMPO 與超氧陰離子自由基反應生成 ($\text{O}_2\cdot^-$) DMPO-OOH。

2 實驗

本研究將觸媒材料製備分為三部分如下 (1) 氧化石墨烯製備, (2) 氧化石墨烯-二氧化鈦複合材料製備, (3) 複合材料特性分析, 實驗流程圖如圖四。

2.1 氧化石墨烯的製備:

將 3 g 石墨、3g 硝酸鈉 (NaNO_3) 和 50ml 濃硫酸 (H_2SO_4) 置於三頸燒瓶中, 在冰浴環境下混合攪拌。充分混合後, 分別將 15g 過錳酸鉀 (KMnO_4) 及 35ml 雙氧水 (H_2O_2) 緩慢加入, 待反應 48 h 後, 將完全氧化的懸浮物過濾。以 10% 的鹽酸 (HCl) 溶液洗滌前述固體, 再使用大量蒸餾水稀釋到 pH 值大於 6。將上述溶液取出, 平均分裝於高速離心管中, 以高速離心機將產物離心後, 置入真空烘箱 60°C 乾燥, 即可得氧化石墨烯 (GO) 粉體。

2.2 氧化石墨烯/二氧化鈦複合材料之製備

將第一部分所製得之氧化石墨烯分散於正丁醇溶液中, 並在穩定攪拌之條件下緩慢加入四丁基醇氧化鈦, 再加入醋酸。將上述溶液倒入鐵氟龍罐置於高壓釜內, 放入烘箱於 180°C 條件下以水熱法反應數小時。待反應結束後取出高壓釜使溶液冷卻, 冷卻後以去離子水清洗, 並在真空烘箱中以 60°C 乾燥 3 小時。可得氧化石墨烯/二氧化鈦複合材料, 依石墨烯與二氧化鈦的比例及其水熱時間, 將其依代號區分, GO/Ti-X_Y_Z, X 為

Ti 於 GO 中所佔之比例, Y 為水熱反應之時間, Z 為水熱反應之溫度, 實驗流程圖如圖四。

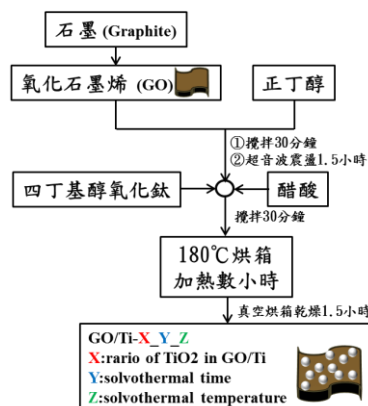


圖 4、實驗流程圖。

2.3 氧化石墨烯/二氧化鈦複合材料之特性分析

將合成之一系列 GO/TiO₂ 複合材料, 以 X 光電子能譜儀 (XPS) 來鑑定材料之表面組成、光繞射圖譜 (XRD) 鑑定複合材料中之二氧化鈦是否為具光催化特性之銳鈦礦 (anatase) 之晶形、穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察材料表面形貌與大小, 並透過簡易之光降解亞甲基藍初步探討其光催化活性且進一步於染料降解過程添加電洞清除劑 (hole scavenger) 觀察影響觸媒之主因是否為氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$), 此外結合使用電子自旋共振光譜 (EPR) 進行自由基捕捉劑 (spin trap) 實驗, 判定 GO/TiO₂ 光觸媒在 UV 光照射下產生之中間活性基團 ($\cdot\text{OH}$) 之反應途徑與壽命, 驗證且推斷主導反應機制的原因。

3 結果與討論

3.1 觸媒特性分析

圖 5 為三種 GO/TiO₂ 觸媒之 XPS 圖譜, 當 GO 表面存在 TiO₂ 時, 在 289.0 eV 束縛能出現 C-O-Ti 之 C_{1s} 光電子特性峰, XPSTi2p 圖譜 (圖 5b) 則顯示三種樣品表面皆存在 TiO₂ 之特徵峰; 表一則列出三種觸媒表面之元素含量, 可發現當添加的四丁基醇氧化鈦含量較多時, 在 GO 表面形成的 TiO₂ 將增厚, 因此相同熱溶液製程所得之 GO/Ti-05_6.0_180 之 Ti/C 比例增加為 0.58。

由不同倍率下之 GO/Ti 觸媒 TEM 影像 (圖 6) 可知 GO/Ti-01_1.5_170 和 GO/Ti-05_1.5_170 之表面形貌, 可發現石墨烯薄片上覆蓋 TiO₂ 粒子, 平均粒徑約為 6 nm; 另外, 在相同熱液溫度及時間下, 當 TiO₂ 比例提升, 氧化石墨烯表面所覆蓋的 TiO₂ 會變厚, 且由 EDS 分析證實觸媒表面確實有 Ti 的存在。

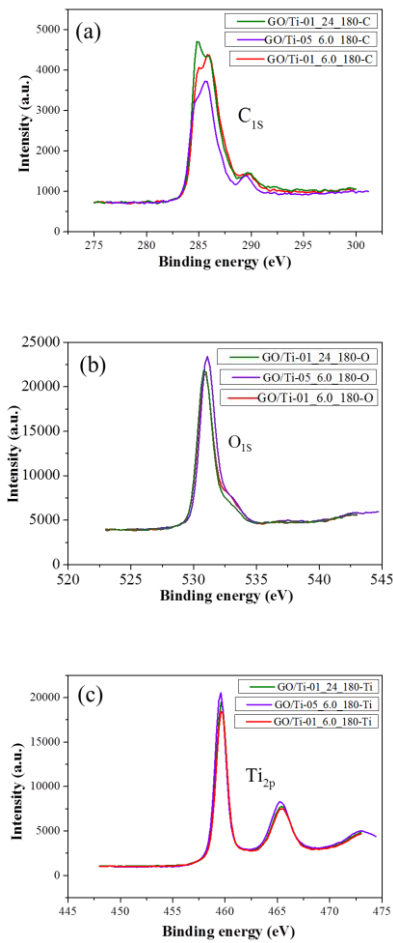


圖 5、GO/Ti-01_24_180、GO/Ti-05_6.0、GO/Ti-01_6.0 觸媒之(a)C_{1s}(b)O_{1s}(c)Ti_{2p}XPS 能譜。

表一、三種觸媒之 XPS 分析所得元素含量與 Raman 圖譜中 D band 與 G band 之比值(I_D/I_G)

	GO/Ti-01_24_180	GO/Ti-05_6.0_180	GO/Ti-01_6.0_180
C_{1s}	39.49%	31.57%	38.72%
O_{1s}	44.15%	50.05%	45.15%
Ti_{2p}	16.36%	18.38%	16.13%
Ti/C	0.41	0.58	0.42
I_D/I_G	1.44	1.41	1.51

圖 7 顯示三種 GO/TiO₂ 複合觸媒之 XRD 繞射圖譜，另外，製備之 GO 進行相同配方下(24h)的熱液法後之 XRD 圖譜也顯示於圖 7(c)；結果顯示，所合成之 GO/TiO₂ 不須經由鍛燒，皆已經呈現銳鈦礦(anatase)晶相；比較 GO/Ti-05_24_180 與 GO/Ti-05_6.0_180 之圖

譜發現，隨著熱液時間增加，TiO₂ 之 anatase 晶相也有成長之趨勢。由圖 8 之拉曼圖譜也再次證實本研究所合成之 TiO₂ 確實為銳鈦礦(anatase)晶相；且添加於複合材料中之氧化石墨烯結構在熱液法過程，原本化學脫層後產生之缺陷，隨著熱液時間之增加或是二氧化鈦之增加而有還原之趨勢，例如表一所列熱液時間由 6 h (GO/Ti-01_6_180)增加至 24 h 時(GO/Ti-01_24_180)，I_D/I_G比值可由 1.51 降至 1.44。

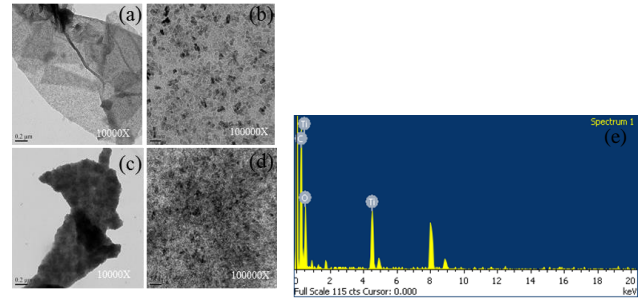


圖 6、TEM 影像：(a) (b) GO/Ti-01_1.5_170，(c) (d)GO/Ti-05_1.5_170 之形貌。圖(e)為圖(D)之 EDX 之分結果。

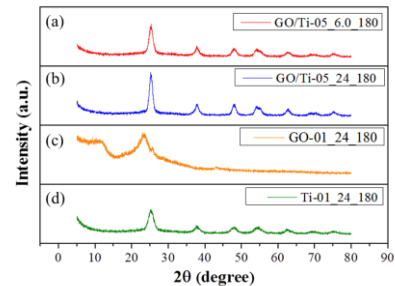


圖 7、純 GO、GO 經過熱液法(180°C、24h)，以及三種複合觸媒 GO/Ti-05_6.0_180、GO/Ti-05_24_180、GO-01_24_180、Ti-01_24_180 之 XRD 圖譜。

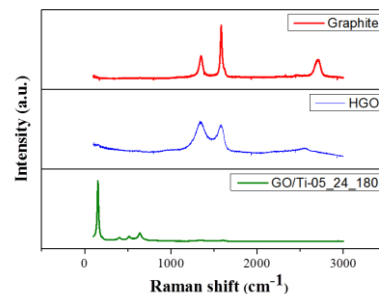


圖 8、石墨、氧化石墨烯及 GO/Ti-05_24_180 之 Raman 圖譜。

3.2 觸媒活性評估

圖9為MB染料與不同觸媒之光降解測試結果，圖中也列出相同熱液條件下，未添加GO製得之 TiO_2 (Ti-05_24_180及Ti-05_0.6_180)對MB的降解結果。由結果發現在固定比例與水熱溫度下，Ti/GO-05系列觸媒隨著水熱時數之增加(6h至24h)，其活性隨之提升，推測可能是隨著水熱時數之增加，Ti/GO觸媒生成具有較佳光催化活性之anatase晶相，此推測亦由XRD圖譜證實；在 TiO_2 /GO觸媒中，當 TiO_2 受UV光源照射時，GO的存在有助於電子-電洞對產生分離，進而促進光催化反應之進行，結果顯示Ti/GO-05_24_180的光催化活性優於指標性的商用 TiO_2 (P25)觸媒。

圖10為MB染料與觸媒添加電洞捕捉劑之捕捉測試，為了證實主導光催化性質之主因，我們使用與上述相同之亞甲基藍濃度及觸媒用量，並添加不同濃度之電洞清除劑(hole scavenger)，觀察電洞捕捉劑的多寡是否對光催化活性有無影響，由圖發現，隨著電洞捕捉劑濃度越高，其光催化性質愈好，推測足夠的電洞捕捉劑將可捕捉光激發電洞，進而降低電子與電洞的再結合機率，使得光激發電子可以有效擴散至MB進行降解反應。

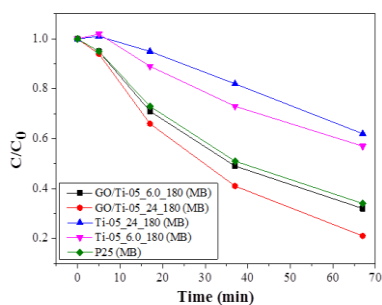


圖9、一系列觸媒對MB染料紫外光降解測試。

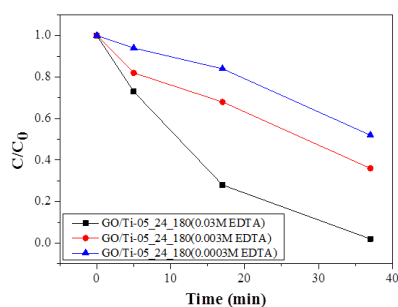


圖10、添加不同濃度電洞捕捉劑後，GO/Ti-05_24_180

觸媒對MB染料與之捕捉測試。

圖11為觸媒在UV光照射不同時間下DMPO-OH EPR訊號強度變化，由圖可發現，氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)在照射UV光30秒時有較強之訊號，但隨著照射UV光時間拉長，訊號有逐漸衰弱的趨勢。另外圖12比較一系列觸媒懸浮液在照射UV光後之電子自旋共振光譜隨時間變化，一系列測試觸媒在UV光源激發下，皆產生氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，也在照射UV光30秒後擁有最高之訊號(亦即最高之DMPO-OH濃度)，代表此時DMPO捕捉到較多的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)；其中GO/Ti-05_24_180觸媒擁有最強DMPO-OH EPR訊號，因此判斷其具有最高的光催化活性，此與MB降解實驗之結果相呼應。

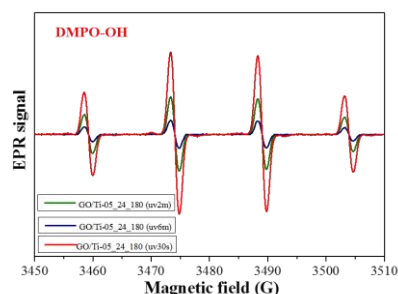


圖11、GO/Ti-05_24_180觸媒在UV光不同照射時間下DMPO-OH訊號(EPR)強度變化。

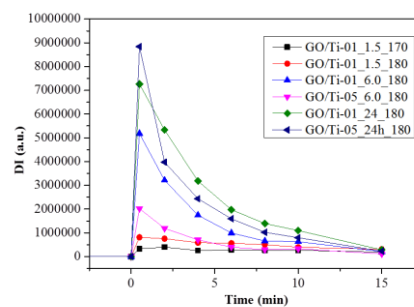


圖12、室溫下觸媒懸浮液之EPR訊號強度與時間之關係。

4 結論

本研究以熱液法成功製備出一系列具有光催化活性之GO/TiO₂複合材料，且複合材料中之TiO₂不需經由鍛燒即可獲得具有光催化性質之anatase晶相，透過光降解染料之實驗發現GO/Ti-05_24之樣品有較佳之光催化性質，進一步透過室溫下觸媒懸浮液之電子自旋共振(EPR)光譜，添加適當之自由基捕捉劑(spin trap)

DMPO，在UV光激發下觀察到GO/Ti-05_24與自由基捕捉劑所產生之DMPO-OH訊號最強，顯示產生較多氫氧自由基，此結果與MB染料光降解結果相符合，添加適量之電洞捕捉劑可有效抑制電子電洞之再結合，因此光催化活性提升。

致謝

The authors would like to thank the Ministry of Science and Technology (NSC 102-2218-E-035-005-MY2) for financially supporting this research. Special thanks to all the members in Micro-Nanocomposite Materials Laboratory in FCU.

參考文獻

- [1] 吳怡貞，利用真空濺鍍法製備可見光奈米光觸媒進行丙酮分解之研究，環境工程研究所，國立中山大學，(2006)。
- [2] 彭詠綺，製備固定式光觸媒分解水中二酚基丙烷之研究，環境與安全工程系碩士班，雲林科技大學，(2008)。
- [3] L. Liu, H. Bai, J. Liu, D.D. Sun, Multifunctional graphene oxide-TiO₂-Ag nanocomposites for high performance water disinfection and decontamination under solar irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 261 (2013) 214-223.
- [4] D. Zhang, X. Pu, G. Ding, X. Shao, Y. Gao, J. Liu, M. Gao, Y. Li, Two-phase hydrothermal synthesis of TiO₂-graphene hybrids with improved photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 572 (2013) 199-204.
- [5] M.S. Arif Sher Shah, K. Zhang, A.R. Park, K.S. Kim, N.-G. Park, J.H. Park, P.J. Yoo, Single-step solvothermal synthesis of mesoporous Ag-TiO₂-reduced graphene oxide ternary composites with enhanced photocatalytic activity, *Nanoscale*, 5 (2013) 5093-5101.
- [6] M.A. Grela, M.E.J. Coronel, A.J. Colussi, Quantitative Spin-Trapping Studies of Weakly Illuminated Titanium Dioxide Sols. Implications for the Mechanism of Photocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 16940-16946.
- [7] P.F. Schwarz, N.J. Turro, S.H. Bossmann, A.M. Braun, A.-M.A.A. Wahab, H. Dürr, A New Method To Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO₂ Suspensions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 7127-7134.
- [8] M. Yin, Z. Li, J. Kou, Z. Zou, Mechanism Investigation of Visible Light-Induced Degradation in a Heterogeneous TiO₂/Eosin Y/Rhodamine B System, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 8361-8366.
- [9] A. Molinari, A. Maldotti, A. Bratovic, G. Magnacca, Photocatalytic properties of sodium decatungstate supported on sol-gel silica in the oxidation of glycerol, *Catalysis Today*, 206 (2013) 46-52.
- [10] H. Fujiwara, M. Kanemoto, H. Ankyu, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, Visible-light induced photofixation of carbon dioxide into aromatic ketones and benzyl halides catalysed by CdS nanocrystallites, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2 (1997) 317-322.
- [11] H. Taniguchi, K.P. Madden, In situ radiolysis steady-state ESR study of carboxyalkyl radical trapping by 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide: spin adduct structure and stability, *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998) 6753-6759.
- [12] 林書丞，探討鐵鋁複合金屬氧化能力及應用於染整廢水處理之研究，土木與環境工程學系碩士班，國立高雄大學，(2012) 177.
- [13] 黃俊益，有機導電高分子/無機金屬氧化物複合材料的合成與性質探討，in: 化學研究所，國立中央大學，(2001) 113.