

中孔洞氧化鈦/氧化矽之光催化活性研究

劉宗宏*、洪立偉、蔡仲翔、朱良

明志科技大學 化學工程系

* Email: thliou@mail.mcut.edu.tw

摘要

中孔洞氧化矽具有高比表面積、高孔隙度和較大孔徑，可以用在電池電容、氫能儲存、天然氣汽車與生醫材料等。純氧化鈦光觸媒由於極性強、易團聚，無法充分發揮觸媒活性，導致嚴重影響光觸媒的活性。若將奈米氧化鈦擔載在中孔洞氧化矽擔體上，能提高觸媒之吸附與活性。實驗結果發現，減少氧化鈦含量可以增加光觸媒的吸附與光催化效率，而且奈米氧化鈦能夠均勻分散在氧化矽中，故利用本實驗方法製備之光觸媒複合材料能有效提升氧化鈦之光催化活性。

關鍵字: 中孔洞、氧化鈦、氧化矽、光觸媒、複合材料

NSC Project No. : NSC 101- 2221- E- 131-035- MY2

1. 簡介

光觸媒 (photocatalyst) 是利用特定波長之光源照射在觸媒上產生電子-電洞對 (e^-h^+)，觸媒表面如有氧氣和水分子存在將會產生 OH^\cdot 和 O_2^\cdot 等自由基，這些自由基具有很強的氧化能力，可以分解對環境有害之有機物或無機物等，所以常用於環保領域上。奈米氧化鈦 (TiO_2 , titania) 光觸媒是一種附加價值很高的功能性無機材料，尺寸約在 30 nm 左右。由於顆粒尺寸的細緻化，使得奈米 TiO_2 產生塊狀材料所不具備的量子尺寸效應，因而具備良好的耐候性、奈化學腐蝕性，且抗紫外線能力強、透明性優異。但在實際的應用中由於其極性強、易團聚，致使奈米 TiO_2 優異性無法充分發揮，嚴重影響奈米 TiO_2 的應用[1]。中孔洞氧化矽具有高比表面積、高孔隙度和較大孔徑，若將奈米氧化鈦擔載在中孔洞氧化矽擔體上，能提高觸媒之吸附與光活性[2]。

中孔洞氧化矽分子篩 (silica molecular sieves) 材料的製備最早是 1992 年由 Mobil Oil 公司在 Nature 期刊

上所發表，它是藉由利用帶正電的四級銨鹽界面活性劑在水溶液中形成模板與帶負電的矽酸鹽結合，所開發出來新型的中孔洞沸石。中孔洞氧化矽分子篩依照所排列的結構形式，常見的有 MCM 與 SBA 兩大系列。SBA 分子篩的結構形式主要有六角 (hexagonal) 堆積蜂巢狀孔洞 (SBA-15) 與立方 (cubic) 堆積瓶頸型孔洞 (SBA-16) 結構。MCM 分子篩的結構形式主要有六角堆積隧道型孔洞 (MCM-41)、立方堆積球型孔洞 (MCM-48) 與層狀 (lamellar) 結構 (MCM-50)。

Marugan et al. [3] 將配好之 titanium tetraisopropoxide 溶液含浸在多孔結構之氧化矽載體上，實驗結果發現 TiO_2 載量、觸媒濃度及光的密度對光觸媒的特性皆有影響，其中以 40% TiO_2 /SBA 有最大之光催化活性。Wang, et al. [4] 以 10 g 的矽膠 (silica gel) 放入 50 ml 的乙醇中，再將已知濃度的 $Ti(OC_4H_9)_4$ 以逐滴方式加入矽膠溶液中，可獲得 TiO_2 - SiO_2 奈米光觸媒複合材料。結果發現當增加 TiO_2 的載量能提高觸媒的光催化活性。Wang and Song [5] 將含有 Ti 化合物之溶液利用含浸法固定於 SBA-15，再用 400 °C 進行煅燒 4 小時，經過多次含浸程序，可獲得較高載量的 TiO_2 。發現觸媒的活性隨 TiO_2 載量增加而增加，而且能有效分解 phenol 或 salicylic acid 達 90%。

將中孔洞氧化矽應用於觸媒擔體，用來發展甲醇氧化反應製備氫氣，可應用於一般電動汽機車之燃料電池及家用發電的燃料電池。而氧化鈦/氧化矽奈米光觸媒複合材料是結合中孔洞與光觸媒材料，兼具觸媒及吸附作用，可用以處理水相中較難分解的有機污染物 (如環境荷爾蒙、腐植酸等)，及氣相中之 VOCs、 NO_x 、 CO_2 等，故引起許多學者致力於這種中孔材料之研究開發。

2. 實驗方法

將 P123 界面活性劑和鹽酸均勻攪拌溶解，溶解完的混合液放到 30~35 °C 的攪拌式電熱板攪拌。將矽酸鈉和去離子水攪拌溶解混入上述溶液中，劇烈攪拌，然後

靜置 24 小時。將樣品放置高壓鋼瓶裡後以水熱反應 24 小時。溶液經過離心、水洗、乾燥等步驟，將乾燥後的樣品在 560℃ 煅燒 6 小時以去除有機模板。

將 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 利用 isopropanol 和 acetylacetone 混合，進行水解與縮合反應，然後進行水洗、過濾、乾燥等程序，最後在空氣中煅燒可得氧化鈦/氧化矽成材料[6]。

觸媒樣品的特性是利用 XRD、FE-SEM、FTIR 和 BET analyzer 進行分析。並且使用甲基藍(Methylene blue, MB)評估觸媒之光催化活性(photoactivity)。

3. 結果與討論

3.1 觸媒樣品之孔洞與表面積分析

圖 1 與圖 2 為樣品之氮氣吸脫附實驗結果。圖 1 為純氧化鈦的吸脫附曲線，吸附曲線隨相對壓力(P/P_0)增加其吸附量增加不大，此現象乃因樣品含有許多較大的孔洞結構；當相對壓力超過 0.9 時有輕微的遲滯迴路效應，屬於典型的 Type V 多孔洞分佈曲線。

圖 2 為氧化矽的吸脫附曲線，發現相對壓力超過 0.7 時有遲滯迴路效應，屬於典型的 Type IV 中孔洞分佈曲線。

表 1 是氧化矽和矽膠之比表面積、孔體積和平均孔徑分析結果。結果發現矽膠的孔體積只有 $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，而 SBA-15 的孔體積高達 $1.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，屬於中孔洞結構[7]。

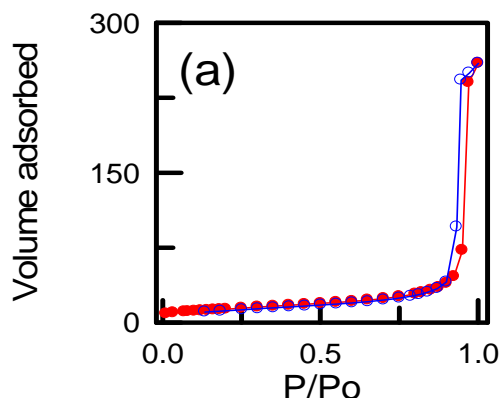


Figure 1. N_2 adsorption-desorption isotherm of pure titania.

Table 1 Surface area, pore volume, and pore size of mesoporous silica samples.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	D_p (nm)
SBA-15	601	1.28	8.5
Silica	617	0.36	2.3

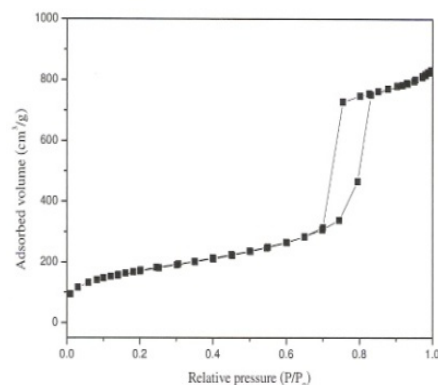


Figure 2. N_2 adsorption-desorption isotherm of SBA-15 silica.

3.2 純氧化鈦與氧化鈦/氧化矽觸媒活性比較

圖 3 是利用甲基藍當作吸附質，探討純氧化鈦與氧化鈦/氧化矽觸媒之光催化活性比較。結果發現純氧化鈦對甲基藍只有輕微降解，但是氧化鈦/氧化矽觸媒能有效分解甲基藍，故能有效提升光催化活性。

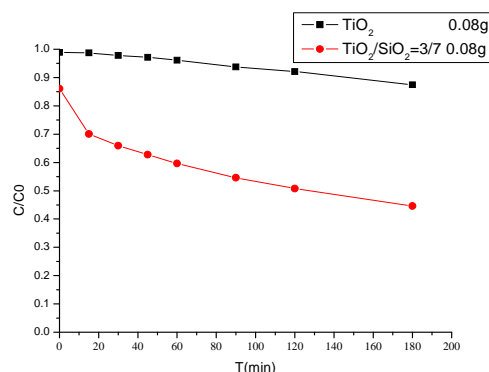


Figure 3. Photodegradation of MB on photocatalyst samples.

3.3 氧化鈦比例對觸媒之光活性的影響

圖 4 為樣品在不同氧化鈦/氧化矽比例下，探討對甲基藍吸附與光降解性質的影響。由實驗可知，甲基藍的光降解效果會隨氧化鈦/氧化矽比例減少而增加。其中以比例在 3:7 時之反應性最佳，顯示添加較高比例的氧化矽對光催化反應的效果越明顯。此現象可能是因為當使用較高比例的氧化矽時，樣品的表面積與孔體積明顯提高，能同時捕捉較多的吸附質，進而有利於光催化反應的進行[8]。實驗之結果，與 Marugan 等人[9]利用氧化鈦/SBA-15 光觸媒材料之研究結果趨勢相似。

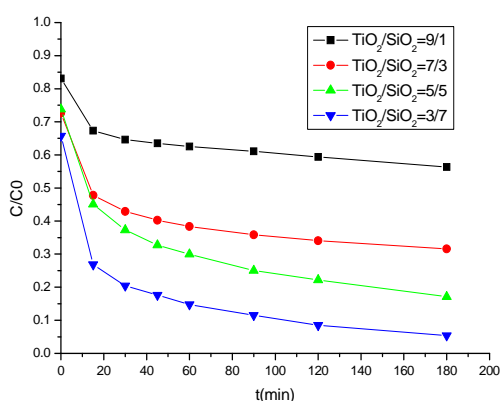


Figure 4. Photodegradation of MB for various titania loadings.

4. 結論

純氧化鈦樣品對光化學反應較不敏感，故對甲基藍的光降解效果並不明顯。但添加中孔洞氧化矽後，可同時增加吸附質的吸附與光催化反應效果。樣品的光催化反應性隨氧化矽/氧化鈦比例增加而減少。本研究製備之中孔洞氧化鈦/氧化矽光觸媒複合材料，具有吸附與光催化雙功能效果。研究成果除了可以有效解決環境污染問題外，使用過的光觸媒可以回收達到自清潔效果。

致謝

本研究的執行要特別感謝行政院國家科學研究委員會所提供的經費贊助，NSC 101- 2221- E- 131-035- MY2。

參考文獻

[1] Y. Segura, L. Chmielarz, P. Kustrowski, et al., *Appl.*

Catal. B: Environ. 2005, 61, 69.

[2] K. Czechura, A. Sayari, *Chem. Mater.* 2006, 18, 4147.

[3] Marugan, J., Hufschmidt, D., Sagawe, G., Selzer, V., Bahnemann, D., *Waste Research*, 40, 833(2006).

[4] Wang, Y. M., Liu, S. W., Xiu, Z., Jiao, X. B., Cui, X. P., Pan, J., *Materials Letters*, 60, 974(2006).

[5] Wang and Song, *Micro Meso Mater*, 96, 255(2006).

[6] T. H. Liou, *Appl. Catal. B: Environ.* 2012, 115–116, 138.

[7] T. H. Liou, *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 1458.

[8] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, *Water Res.* 2006, 40, 1119.

[9] Marugan, J., Hufschmidt, D., Sagawe, G., Selzer, V., Bahnemann, D., *Waste Research*, 40, 833 (2006).