

行政院國家科學委員會補助
大專學生參與專題研究計畫研究成果報告

* ***** *
* 計畫：評估 Pt/Si-Ti 光觸媒於可見光下對室內空氣污染物甲 *
* 名稱：醛之去除反應 *
* ***** *

執行計畫學生：張佑任
學生計畫編號：NSC 100-2815-C-040-007-E
研究期間：100 年 07 月 01 日至 101 年 02 月 28 日止，計 8 個月
指導教授：盧啟元

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2 年後可公開查詢

執行單位：中山醫學大學公共衛生學系（所）

中華民國 101 年 03 月 30 日

目錄

摘要	3
一、 前言	4
1-1 研究動機與研究問題	4
1-2 研究架構	4
二、文獻回顧與探討	6
2-1 甲醛(HCOH)的污染來源與危害性	6
2-2 光觸媒的催化原理	6
2-2-1 二氧化鈦的晶型結構	6
2-2-2 二氧化鈦光觸媒反應的原理	7
2-3 影響光觸媒氧化還原反應因素	8
2-4 光觸媒之改質相關文獻	9
2-4-1 添加貴重金屬	9
2-4-2 摻雜過渡金屬	10
2-4-3 添加 SiO ₂	12
2-4-4 沸石 SBA-15 的介紹	12
2-4-5 Pt (金屬) 的介紹	13
2-5 文獻總結及研究方向	14
三、研究方法	15
3-1 Ti-Si 擔體製備	15
3-2 Pt/ Ti-Si 光觸媒製備	15
3-3 觸媒特性分析	17
3-3-1 表面分析-場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)	17
3-3-2 微結構分析-穿透式電子顯微鏡 (TEM)	17
3-3-3 晶體結構分析-X 射線繞射儀 (XRD)	17
3-4 光觸媒去除甲醛活性測試	18
3-5 實驗試程規劃	20
四、結果與討論	22
4-1 不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 光觸媒之物化特性	22
4-1-1 FESEM 與 BET 分析	22
4-1-2 TEM 與 EDS 分析	25
4-1-3 XRD 分析	28
4-2 活性測試	30

4-2-1 探討於 UV 及可見光下商業化 P25 與自製 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率.....	30
4-2-2 探討於可見光下 10% Ti-Si 光觸媒於不同空間速度下對甲醛之去除效率.....	31
4-2-3 探討於可見光下不同比例的 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率	33
4-2-4 探討於可見光下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率	34
4-2-5 探討於可見光下 Pt/10%Ti-Si 長時間對甲醛之去除效率	35
五、結論與建議	37
5-1 結論	37
5-2 建議	37
參考文獻	39

表目錄

表 2.1 根據 IUPAC 將多孔性材料依照孔徑大小分成三類	12
表 2.2 SBA-15 之物性介紹	12
表 3.1 不同組成比例的 Ti-Si 光觸媒去除甲醛之試程規劃	21
表 4.1 不同 Ti-Si 光觸媒比表面積結構分析	22

圖目錄

圖 1.1 研究流程圖	5
圖 3.1 不同比例 Si-Ti 光觸媒製備流程圖	16
圖 3.2 Pt/Ti-Si 光觸媒製備流程圖	16
圖 3.3 實驗設備圖	20
圖 4.1 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si	23
圖 4.1(續) 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si	24
圖 4.2 不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖: (a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si	25
圖 4.2 (續) 不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖: (a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si	26
圖 4.3 Pt/10%Ti-Si 光觸媒 EDS 分析圖	27
圖 4.4 不同 Si-Ti 比例的 Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖	28
圖 4.5 不同 Si-Ti 比例的 Pt/Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖	29
圖 4.6 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於紫外光照射下對甲醛之光催化去除反應	30
圖 4.7 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下對甲醛之光催化去除反應	31

摘要

光觸媒為目前能去除污染物且具有潛力的新興產物，其材料具有氧化能力強、化學性安定、無毒性更可利用光能作為能量的來源，去驅動或誘導光敏材料表面進行反應，反應後所產生的氫氧自由基(OH·)具備強大的氧化力，能將對人體有害之污染物轉換為對健康無害的CO₂和H₂O。目前在光觸媒光催化的研究中，主要是將擔體增加其表面積、附載金屬(Pt, Cu, Fe, Ni, Si)增加其晶相、能隙、降低電子電洞對再結合速率，促使光吸收範圍能從紫外光紅移成可見光範圍，讓反應能夠直接利用可見光進行，以此充分應用奈米觸媒的特點，增加其催化能力，進而去除空氣污染物，改善環境品質。

本研究以水熱法製備不同比例的Ti-Si光觸媒，再利用微波法附載金屬，製備Pt/Si-Ti光觸媒，希望藉由不同的製備方式及金屬的添加，來增加光觸媒之比表面積及光催化反應效率，以常見之室內空氣污染物甲醛為反應氣體進行光催化反應，探討不同Ti-Si比例、金屬Pt的影響，以不同光源的影響下反應的結果，而製備所得的觸媒以電子顯微鏡FESEM、TEM觀察觸媒顆粒大小及擔體表面上金屬顆粒分布情形，以XRD分析結晶物種，以供探討其物、化學結構性質對光催化活性影響之佐證。

實驗結果顯示，以水熱法改質製備之Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率較P25佳，其結構、形態會因不同的Ti-Si比例而有所不同，當含Ti比例高於10%時，光觸媒之結晶相除了anatase外，也可觀察到rutile，10%、30%、50%及70%等四種不同比例的Ti-Si光觸媒以10%Ti-Si具有較佳的甲醛去除效率，當反應時空間速度操作在15727 h⁻¹以下時可獲得較佳的去除效率；以微波法進行Ti-Si光觸媒之改質研究，結果顯示以微波法將金屬Pt粒子均勻分散於光觸媒上，進而有效提升催化反應電子-電洞之分離時間，有助於甲醛去除效率之提升，因此Pt/Ti-Si觸媒可以有效應用室內甲醛之光催化去除反應

關鍵字：甲醛、二氧化鈦、觸媒、微波法、光催化反應

一、前言

1-1 研究動機與研究問題

目前光觸媒催化反應的發展，主要是利用擔體增加表面積、添加金屬改質增加其晶相、能隙、降低電子電洞對再結合速率，及讓吸收範圍在紫外光的光觸媒可以紅移至可見光波長範圍，促使可見光的直接利用，以充分發揮奈米觸媒的優點，提高催化能力，進而針對空氣污染物採行最佳可行控制技術，以改善我們的環境。空氣污染防治法定義最佳可行控制技術（Best Available Control Technology, BACT）為「指考量能源、環境、經濟之衝擊後，污染源應採取已商業化並可行污染排放最大減量技術」。實施此管制的精神即是藉由法令強制的手段，使新增或變更污染源能使用最佳的污染控制技術，來儘可能減少於空氣品質不良區域污染物排放量，並配合其他相關的管制措施，如排放交易制度，來逐年改善該地區的空氣品質。在實施此種嚴格管制措施的同時，也將依個案考慮其能源、環境、經濟衝擊及其他方面的成本，來採用低污染性原(物)料及燃料、低污染製程、裝置空氣污染排放控制設備及其他經主管機關或中央主管機關委託之政府其他機關認定之空氣污染減量技術等。而應用於污染物氣相催化反應之二氧化鈦光觸媒，以往多附載於玻璃基材上以增加光源穿透性，因玻璃為緻密性低孔隙率材料，無法提高表面積以達較佳分散性，而使光催化反應有所限制，本實驗希望善用光觸媒乾淨、簡單操作等優點，將其缺點改善以提升光催化反應效率，本研究目的如下：

- (1) 探討不同Ti-Si比例所合成之光觸媒對甲醛的去除效果，並利用儀器分析不同改質情況之光觸媒其物化特性表面結構、孔洞結構及晶型等。
- (2) 比較不同光源，分別以紫外光與可見光進行光催化反應，探討Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率。
- (3) 選擇較佳的光觸媒進行較長時間之測試，探討去除甲醛時之穩定度。

1-2 研究架構

本研究為以SBA-15製備流程為基礎，於水熱法製備過程中添加四異丙氧鈦 (TTIP)進行Ti-Si光觸媒之製備，製備出不同比例的Ti-Si光觸媒，探討Ti-Si光觸媒於不同Ti-Si比例、不同空間速度下對甲醛之光催化活性，同時比較分別以紫外光及可見光為光源時其催化效率，接著於Ti-Si觸媒上添加金屬Pt進行改質，最後擇最佳反應之觸媒，進行4小時之光催化反應測試，於觸媒製備過程中輔以XRD、FESEM及TEM進行物化特性分析。圖1.1為本研究之流程圖。

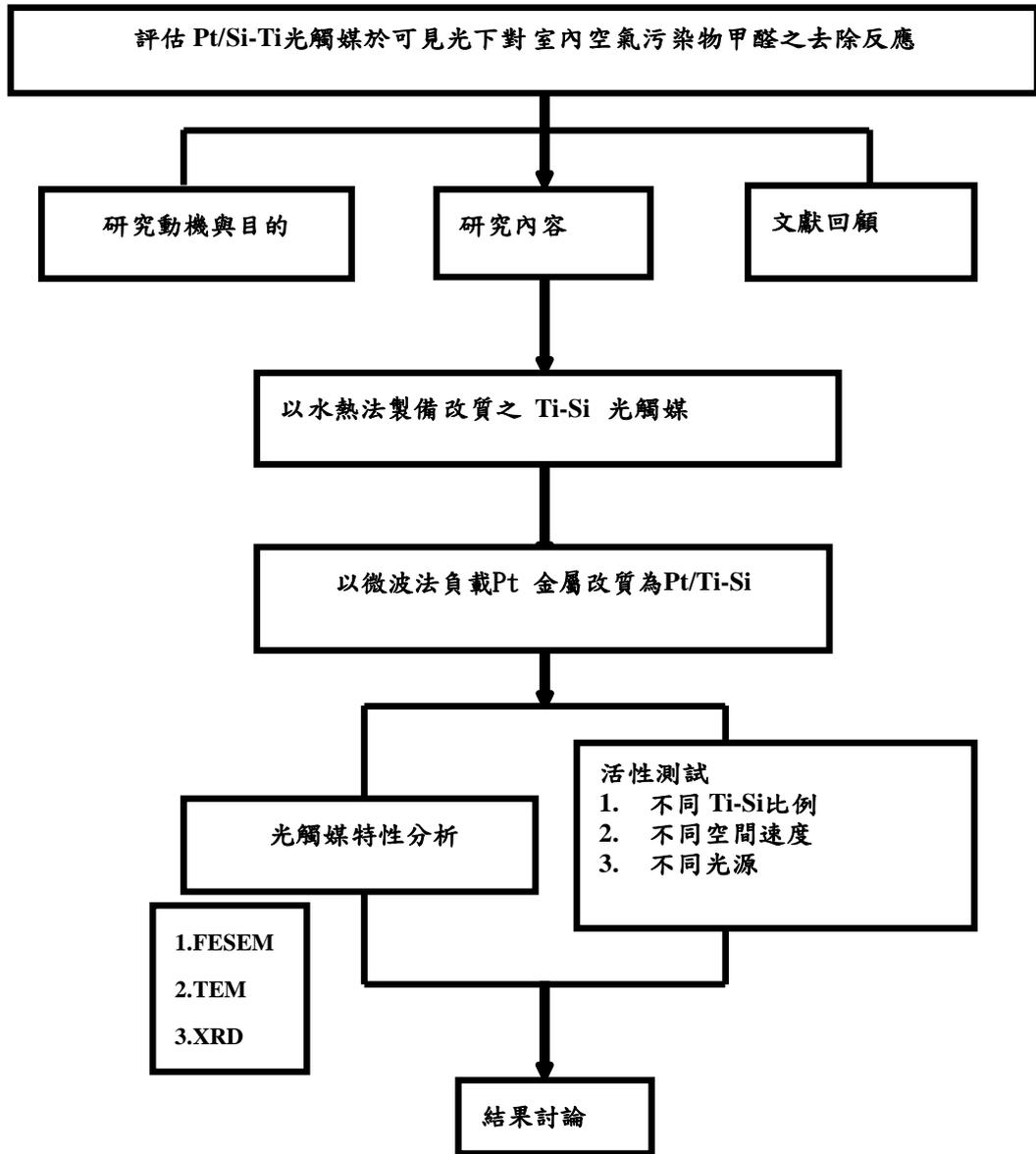


圖 1.1 研究流程圖

二、文獻回顧與探討

2-1 甲醛(HCOH)的污染來源與危害性

現今我們所生活得社會中，因為隨著人們生活水準提升，導致建築裝修度提高，製造建材的工廠所排放的廢氣，以及住家中擺放的家具、裝潢、建築材料都會含有揮發性有機化學成分，間接釋放有機汙染氣體，導致室內的空氣品質下降會對人體健康造成影響，並且人類有80%的時間處於室內[1]，包括辦公室，實驗室，家中，因此改善室內的空氣品質儼然成為本世紀最重要的議題之一。室內甲醛污染來源可分為燃燒和游離兩方面，燃燒方面:主要是抽菸與室內燃燒源等，游離甲醛方面：主要來源是是使用尿素甲醛樹脂為黏著劑的木製產品，如:粒片板”三夾板等...而醫院之甲醛逸散，主要是由於福馬林的使用，因此在病理組織切片室與手術室常有甲醛濃度過高之情形[2]。

甲醛是一種揮發性的有機化合物，在長期處存以及高濃度下擁有高聚合性，並且因為有較強的黏合性，而去合成樹脂，包括尿素甲醛、酚甲醛、三聚氰胺甲醛[3]，常廣泛被用於裝潢材料中的合板的接著劑中，以及建材中的膠著劑中，並且台灣又屬於海島型氣候，炎熱濕度高，甲醛會長期且持續揮發，藉由人體直接吸入以及食物、水的間接攝取，導致對人體健康造成危害，甲醛濃度在0.5-1ppm之間會使眼睛感到刺激,高於1ppm則會使喉嚨及鼻子感到疼痛[3]，在長期接觸甲醛下會引起慢性呼吸道疾病，女性月經紊亂，新生兒體質差，染色體異常，少年兒童智力下降，以及致癌，雖然甲醛是人體身上正常的代謝產物，但是如果劑量過高，則會增加中毒的危險。

甲醛進入人體途徑可分為直接接觸及經由呼吸道兩種，在低濃度甲醛曝露下會有打噴嚏及上呼吸道的過敏而高濃度的甲醛曝露會引起頭痛、呼吸困難、肺水腫甚至致死，直接接觸高濃度甲醛蒸氣或溶液，會引起皮膚變白、變硬甚至壞死，直接攝入會造成口腔、食道、胃腸的表面黏膜嚴重的刺激與疼痛循環、腎臟發生受損，且影響中樞神經系統，造成與酒精中毒相同症狀，暈眩、昏迷，甚至引發呼吸衰竭而死亡[2]。

2-2 光觸媒的催化原理

2-2-1 二氧化鈦的晶型結構

光觸媒即是以光源為能量，進行催化反應，使周圍氧氣或水分子受到激發轉換成極具活性自由基（Free radicals），藉由其高氧化能力來氧化對環境與人體有害物質。此外，光觸媒為一種半導體材料，其類別可分為本質半導體（intrinsic semiconductor）為鑽石晶格結構及外質半導體（extrinsic semiconductor）為閃鋅晶格結構，最常見的半導體材料為矽和鍺，每個原子利用四個價電子與相鄰原子

產生共價性鍵結。並為提升其本質導電係數於材料中摻雜 (doping) 適量雜質，而摻雜不同如元素週期表中第VA欄的N型元素磷(P)、砷(As)和銻(Sb)等。產生多餘帶負電荷電子提供傳導的半導體，則稱為N型半導體；反之，為元素週期表中第III A欄的P型元素如硼(B)，形成正電荷電洞之半導體，則稱為P型半導體。[4]

1. N型半導體

當反應界面受光能大於能隙時，價帶的電子受激發至傳導帶，形成電子-電洞對，在半導體內負責傳遞電荷的物質稱為載體(Carrier)，有電子和電洞兩種，以五價元素為雜質摻雜，使八隅體能多出一個自由電子作為導電用，而此五價元素被稱為施體(Donor)，常見如TiO₂、ZnO、Fe₂O₃、V₂O₅、CrO₃、CuO等。

2. P型半導體

受光激發大致與N型相同，以三價元素為雜質摻雜，使外層電子無法滿足八隅體規則而產生電洞，添加的元素為電子接受者(Acceptor)，常見如SnO、PbO、Cr₂O₃、NiO、CoO、Cu₂O等。

目前光觸媒之研究以二氧化鈦為主，二氧化鈦有三種結晶構造，分別為銳鈦礦型(anatase)，金紅石型(rutile)及板鈦礦型(brookite) [5,6]。不同的結晶構造，主要原因在於鈦原子及氧原子排列上的差異，具有不同的應用特性。銳鈦礦型(俗稱A-type)與金紅石型(俗稱B-type)的結構比較常見，板鈦礦型的結構則較少。溫度低時，二氧化鈦一般以銳鈦礦存在，當加熱提高溫度時，晶相將由銳鈦礦轉變成金紅石，而銳鈦型的二氧化鈦具有較金紅石型更高的光觸媒活性。銳鈦礦型與金紅石型都只能吸收紫外光，但是銳鈦礦型具有更高的光觸媒活性，就價電帶的位置而言，兩者皆位於極深之處，產生的電洞皆具有相當強的氧化力，是光觸媒氧化力的來源，但研究指出，並非全部銳鈦礦型二氧化鈦，就具有較好的氧化能力，而是銳鈦礦型與金紅石型兩者以一定比例存在後，才會使觸媒發揮最大效率[6]。

2-2-2 二氧化鈦光觸媒反應的原理

目前許多研究皆使用光觸媒去除污染物[7,8]，而TiO₂因有強氧化、還原能力、高穩定性、低溶解性、無毒性且價廉之優點，以及氧化污染物的能力佳[9,10]，故為目前最受重視的光觸媒材料，在光照射後獲得能量，能夠使電子躍遷產生電子-電洞對[11,12]。電洞可以產生氧分子或OH自由基(radical)，具強氧化能力。電子在氧的存在時生成雙氧水H₂O₂或超氧分子(super oxygen, O²⁻)，也具有很強的氧化能力，因此TiO₂產生的強氧化能力，可用於分解具毒性的有機物質，將環境中污染物的去除淨化。

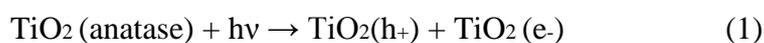
利用光子能量公式 $E = h\nu$ ， h 是普朗克常數， ν 是頻率，又頻率=光速/波長，因此光子的能量 $E = 1240/\lambda$ ，當光子提供能量高於能隙，光激發產生電子-電洞對，促使反應發生，由上述公式可推估出激發二氧化鈦所需臨界波長至少為

387.5nm，屬紫外光波長範圍。

太陽光中可見光約佔45%，其中紫外光大部份已在大氣層中被過濾掉，真正能到達地表約佔太陽光光譜的3-4%，而室內光線多為可見光，若能使二氧化鈦吸收可見光光源(波長範圍400-700 nm)的能量，將可以大幅提升其應用性。而TiO₂表面光催化反應步驟如次[13]：

- (1) 有機物、氧分子與水分子吸附在TiO₂表面。
- (2) 大於能隙能量的光照射到TiO₂表面，光激發產生電子和電洞對。
- (3) 電子和電洞對與被傳遞到表面的吸附分子(H₂O/O₂)分別存在於TiO₂表面。
- (4) 電子和電洞對分別與氧氣及水分子產生氧化還原反應，形成O₂⁻· 自由基（超氧離子自由基）以及·OH自由基（羥基自由基）。
- (5) 欲分解的有機物與羥基自由基及超氧離子自由基進行氧化還原反應。
- (6) 產物自TiO₂表面脫離。

其機制如下[14]：



2-3 影響光觸媒氧化還原反應因素

探討光觸媒之影響因子包含光強度、溫度、溼度、反應物初始濃度、氣體含氧量、滯留時間、光觸媒改質與否、光觸媒劑量及反應氣體流量效應，本研究將針對反應氣體流量、光觸媒劑量、比表面積等進行探討。

1. 反應氣體流量效應

在異相光催化反應其控制速率的因子主要為擴散控制與表面反應控制。於固定光反應器大小及光強度條件下，氣體流量變化將會影響光觸媒反應，原因在於氣體流量改變除影響滯留時間外，同時也會影響反應氣體流動情形，在氣體流量較低的情形下因流動緩慢，使得在反應器中流動接近於層流，反應氣體與光觸媒接觸不易，會導致反應氣體擴散至光觸媒表面的能力受限，此時反應由反應氣體的擴散主導；反之當氣體流量逐漸加大時，其流動逐漸開始混亂等於具有攪拌功能，因此反應氣體與光觸媒接觸機會增加亦加快擴散。在低流量時，反應速率受到質量傳送影響，提高流量有助於反應速率之提高；而在高流量時，反應速率不受質量傳送限制其受到表面反應控制[15]。

2. 比表面積及量子效應

當光觸媒粒徑縮小時，表面積會隨之增加。而5奈米的二氧化鈦較53奈米的粉體其比表面積大約40倍[16]。因光觸媒表面接受光的照射，產生電子-電洞對，

當比面積增大其接受光照射的機會提高，且被反應物與光觸媒表面接觸機會增加，可提高光觸媒反應效率。然而，當光觸媒粒徑為奈米級時，所產生的電子-電洞對將迅速傳送到觸媒表面與水分子或氧分子反應產生自由基，可避免電子-電洞對再結合，又隨粒徑變小，能隙有變大趨勢，產生所謂量子效應(quantum effect)。當價電子還原電位越正，傳導帶氧化電位越負時，所產生的電子-電洞對的氧化還原能力則越強，可促進光觸媒反應[17]。

3.反應溫度

根據反應動力學，反應溫度提升於分子碰撞機率會增加，亦會增加反應速率。在Fu等[18]研究在以Pt/TiO₂為光催化劑來分解乙烯，當反應溫度的增加，會提昇乙烯的轉化率，當溫度由32°C提昇至90°C時，乙烯轉化率由9%提昇接近100%。由於Pt本身即是一種熱觸媒(thermal catalyst)，所以Pt除可增進TiO₂光觸媒的活性外，同時也利用本身的熱觸媒特性，加強有機污染物的破壞率。亦即會有所謂的「協同作用(synergistic effect)」，對整體反應速率提昇，往往會高於個別的Pt或TiO₂之催化能力。

2-4 光觸媒之改質相關文獻

目前市售二氧化鈦光觸媒使用波長254 nm、365 nm等UV光源有明顯的效果，但缺點就是電子電洞短時間內就會重組，電子躍遷的時間無法長時間維持，以及在可見光下的活性較低，以至於為了要使TiO₂能夠產生反應，大多都須以紫外光照射，紫外光在太陽光譜中所佔比率尚不及5%，若能研發可見光觸媒材料，可擴大應用於室內及相關用途上。目前研究方向對其表面改質/摻雜目的如次：

- (1) 改變吸收波長，使吸收範圍在紫外光的光觸媒紅移至可見光波長範圍。
- (2) 有效分離電子-電洞對方式。
- (3) 改變反應產生的選擇率，減少中間產物增加最終產物的生成。

TiO₂為具有無毒、不易光溶解反應、強穩定性等優點，但能隙過大(3.2eV)，僅在紫外光具有光催化能力，而使用能隙較小的半導體材料，如硫化鎘(CdS)、硒化鎘(CdSe) 激發所需之能量較小($E_g = 2.4\text{eV}$)，可直接利用可見光光源激發，但性質卻不甚穩定，會有光腐蝕(photo corrosion)的現象，導致Cd²⁺溶出的材料毒性問題，對環境造成二次污染[19]這些缺點，常見的改質方法包含：

- (1) 添加貴重金屬(Pt, Pd, Au, Ag)
- (2) 複合半導體光觸媒(CdS, ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃/TiO₂)
- (3) 摻雜過渡金屬
- (4) 添加SiO₂
- (5) 表面敏化

2-4-1 添加貴重金屬

在光觸媒中添加貴重金屬(如Pt、Pd、Au、Ag)，主要目的是為了分離激

發所生成之電子及電洞，抑制電子-電洞對再結合，增加光催化反應過程的效率。貴金屬具有良好的帶電性容易吸引電子，當光觸媒被激發，所生成之電子因為電位差而快速轉移至金屬顆粒上，促使電子和電洞有效地分離。而光觸媒中添加貴重金屬造成表面特性的改變，能使光催化機制產生改變及增加其反應速率並加強特定產物的產率。

Wold[20]在二氧化鈦光觸媒中添加Au、Ag、Mo和Pd等物質，發現添加後皆增加反應速率。分析改質後之添加之金屬，發現Au、Ag、Pd以金屬元素狀態存在於二氧化鈦表面，而Mo以氧化物之狀態存在。

He等人[21]利用溶膠-凝膠法將Ag摻雜於二氧化鈦光觸媒中，以進行亞甲基藍之光催化實驗，結果顯示Ag摻雜量為2~4mol%之TiO₂對其分解有較高效率，其會增加二氧化鈦光觸媒比表面積，進而增進電荷轉移及光催化效率，也會改變能隙有效吸引電子移動產生電荷作用及降低電子電洞再結合的機率。

Mizukoshi等人[22]利用超音波化學法將Pt、Au及Pd奈米顆粒製備於二氧化鈦光觸媒上，以乙醇還原產氫的速率，做為評估觸媒之光催化效率。其發現超音波化學法製備貴重金屬改質二氧化鈦光觸媒，比利用含浸法製備為佳，可製備出細小的貴重金屬顆粒，且平均分佈於二氧化鈦觸媒表面，使得光觸媒具有更佳的光催化效率。研究指出，所製得之Pt/TiO₂光觸媒由於在表面沈積較小之Pt顆粒（2.0 nm）並且具有較大之功函數（Pt; 5.65 eV, Pd; 5.12 eV, Au; 5.10 eV），因此Pt奈米顆粒能更有效地抑制電子和電洞再結合，使得Pt/TiO₂光觸媒具有較佳的催化活性。

Xian-Jun等人[23]將1.0wt.%的Pt參雜於二氧化鈦光觸媒中，以乙酸還原產氫，發現適當Pt的量參雜於二氧化鈦中能夠增加產氫的效率，因此將有機毒性物質降解的同時也能夠產氫。

2-4-2 摻雜過渡金屬

在光觸媒中添加過渡金屬進行改質，能促進激發電子捕捉效率，抑止電子和電洞再結合的發生，而過渡金屬的添加量有一最適值，過多金屬添加量反而會增加電子和電洞再結合的機率。另外，添加過渡金屬會在光觸媒的傳導帶和價帶之間形成新的獨立能階，可以較低的能量使電子激發，進而激發光源的使用。摻雜的金屬價數對於光觸媒的活性也有很大的影響。Reddy 等人研究[24]，將過渡金屬（包括Cr、V、Fe、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、La）添加於MCM-41中，結果顯示這些過渡金屬於MCM-41中之分佈狀況並不理想；其研究進一步將TM(過渡金屬)-MCM-41與TiO₂以溶膠凝膠法混合，結果顯示其分佈受到TiO₂存在量的影響；另外，根據紫外-可見光譜儀的量測結果，部份TM-MCM-41/TiO₂在可見光範圍的光源吸收程度增加；惟TM-MCM-41/TiO₂對4-氯酚的降解顯示，在所有過渡金屬中，僅Cr-MCM-41/TiO₂對可見光有顯著的反應，但其他金屬在紫外光光源的光催化範圍中，效果有極顯著的差異，其他相關文獻如下：

(1) 金屬Co

Kowakae[25]研究指出，利用不同價數的Co 金屬離子來改質二氧化鈦，並以乙醛為降解的汙染物，分別以紫外光($320 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$)與可見光($420 \leq \lambda \leq 485 \text{ nm}$)進行光催化實驗，結果顯示，添加Co(II)的離子比添加Co(III)離子來的有效果，顯示所添加的金屬離子價數對光觸媒有影響。

(2) 金屬Fe

Vamathevan 等人[26]利用含浸法的方式，配製含 Fe^{3+} 或 Ag^+ 的改質二氧化鈦，並將蔗糖進行光催化分解成二氧化碳進行活性評估。結果顯示，添加 Fe^{3+} 和 Ag^+ 皆有最適劑量，分別為銀(2.0 atom %)和鐵(1.0 atom %)。而非最佳的金屬添加量比例，銀改質二氧化鈦催化活性會略為降低；而在鐵改質二氧化鈦，添加5 atom % Fe^{3+} 之改質催化活性將會比未經改質之純二氧化鈦觸媒還低。推論經由適量添加改質金屬會捕捉二氧化鈦光激發所生成之電子，降低電子和電洞再結合，使其有效分離，進而提升二氧化鈦觸媒之催化活性；但是過量的金屬添加，會使金屬沈積在觸媒表面而成為電子-電洞再結合中心，造成觸媒之催化活性降低。

Zhu等人[27]利用溶膠凝膠法結合水浴加熱，將 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 添加到二氧化鈦，結果改質後的光觸媒具有較高的比表面積($140.1\text{-}159.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)，在UV/Vis 光譜也具有可見光吸收，使光觸媒有更好的光催化效果。利用火焰原子吸收光譜儀分析 Fe^{3+} 的總含量，結合電子能譜儀(XPS)所測得的表面含量分析，發現 Fe^{3+} 主要分布於二氧化鈦表面，而 Fe^{3+} 同時也會捕捉激發態電子，利用 Fe^{3+} 的傳導帶將電子轉移，減少電子-電洞對再結合產生。

(3) 金屬銅

Tseng等人[28]研究利用溶膠凝膠法，添加銅來改質二氧化鈦光觸媒，以 CO_2 作為反應物在紫外光下催化，並以產生的甲醇來評估改質前後之光催化效率。結果銅改質光觸媒的催化效率比未改質的觸媒較佳。以能量分散光譜儀(EDS)及電子能譜儀(XPS)來分析改質觸媒上的銅含量，發現添加的銅主要存在於二氧化鈦表面，其扮演電子捕捉者，將產生的電子轉移至反應物，減少電子電洞對再結合。

(4) 金屬Cr

Pan 等人[29]利用改良式溶膠凝膠法，使用 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作為鉻離子之來源，添加鉻改質之二氧化鈦光觸媒；相較於未經改質之二氧化鈦以及商用觸媒P25，經鉻改質之二氧化鈦具備吸收波長小於550 nm 之可見光能力，並且能夠有效地催化亞甲基藍染料水溶液脫色反應，以及異丙醇水溶液之氧化分解反應。研究指出，在二氧化鈦中摻入鉻元素的改質，傳導帶與價帶間形成其他的獨立能階並縮小能隙，降低電子-電洞對分離所需之激發能量，達到改質後可以可見光催化的目的。摻雜鉻之量具有一最適值，過量摻雜鉻會因局部聚集，而影響 TiO_2 本質結構，造成二氧化鈦原本之良好光催化效益降低。

2-4-3 添加 SiO₂

添加適量的SiO₂得以提高TiO₂光觸媒薄膜其光催化特性，主要是添加SiO₂會增加了TiO₂薄膜的表面酸度。而SiO₂改性的TiO₂具有最高的表面酸度的提高，除可以在TiO₂薄膜表面增加對有機物的吸附外，而且表面亦形成較強的OH基團成為電洞的捕獲位，降低電子-電洞對的合併機率，生成強氧化性活性OH基，提升光催化特性。TiO₂為八面體配位結構，即一個Ti離子和六個O離子相連，而SiO₂為四面體配位結構，即一個Si離子與四個O離子相連（SiO₂中Si-O鍵結具有離子與共價鍵結雙重特性）。由於Ti⁴⁺與Si⁴⁺均為四價態，對於四面配位的Si⁴⁺，每一個Si-O鍵中的O均分Si提供之4個電子；而八面配位的Ti⁴⁺，對一個Ti-O鍵的O只能提供4/6個電子。當TiO₂複合SiO₂形成奈米結構後，產生大面積TiO₂/SiO₂介面。而形成Ti-O-Si 鍵，除O兩端電子親合力有差異外，Ti-O-Si鍵中之O接近Si⁴⁺端獲得1個電子，接近Ti⁴⁺端只獲得4/6個電子，當電子供給不足且分佈不對稱，即在此介面區域有較高的電子親合能，成為強的受體表面態或Lewis酸[30]。

2-4-4 沸石 SBA-15 的介紹

沸石 (Zeolite) 因其具有獨特的微小孔洞結構和極佳的吸水性，所以也稱為分子篩 (molecular sieve)。早期所使用的沸石大多屬於微孔徑沸石，其大部分的使用為應用在石油的異構化、加氫、脫氫、裂解與小分子的催化等方面，但因其常常受限於它的孔徑太小，所以應用性受到限制。因此，為了增加分子篩的應用性，由微孔洞分子篩邁入中孔洞分子篩的研究，微、中、巨三類型孔洞比較如表2-1。其中孔洞分子篩SBA-15之介紹如表2-2。[31]

表2.1 根據IUPAC將多孔性材料依照孔徑大小分成三類

多孔性材料孔洞大小分類	
名稱	孔洞直徑
微孔洞(microporous)	<2nm
中孔洞(mesoporous)	2~50nm
巨孔洞(macropores)	>50nm

表2.2 SBA-15之物性介紹

SBA-15	
孔徑大小	46 ~ 300 Å
管壁厚度	31 ~ 64 Å
孔洞排列方式	Hexagonal
表面積	800 m ² /g

SBA-15 則是在1998 年，由Stucky 等人以三區塊共聚(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)的兩性界面活性劑做為合成SBA-15的模板，利用此共聚合物中的PEO、PPO鏈之相對親水及疏水的特性，在pH<1的環境下，以自身堆聚的方式，在水溶液中形成六角柱狀的堆疊，再與無機矽化物(ex：TEOS) 藉由靜電作用力以及氫鍵作用力形成有機-無機中孔洞結構的物質，之後再藉由鍛燒的方式或有機溶劑萃取將有機模板除去，即可得到以二氧化矽為骨架結構的中孔洞分子篩SBA-15，此為全矽之中孔洞材料。

界面活性劑是一種雙性分子，它大致可分為親水性與疏水性兩大部分。一般來說，親水性基團通常是一個具有極性或離子性的原子團，而疏水性基團則通常由一條或數條的碳氫長鏈所構成。

微胞是由數十至數百個界面活性劑分子所組成的，當界面活性劑溶於水中且界面活性劑在水中聚集的濃度超過臨界微胞濃度(親水基會朝外與水分子接觸並將疏水部分包圍以減少和碳氫尾鏈的接觸面積，這樣的聚集體稱為微胞)，微胞生成初期為球狀，隨濃度增加，由球狀轉為棍狀轉為六角堆積的液晶相。

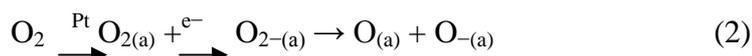
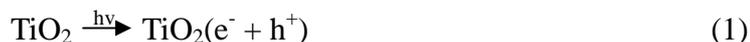
SBA-15具有下列幾種特點，首先SBA-15具有獨特的孔洞結構，類似蜂巢狀的結構，而孔洞能因不同的合成條件做調整，且範圍極廣，極具方便性，另一項特點就是SBA-15具有許多出色的物理性質，例如具有很高的表面積與孔洞體積，且孔洞的結構一致性高，具有很高的熱穩定性[32]。

2-4-5 Pt (金屬) 的介紹

鉑是一種過渡金屬，密度大，可延展，化學性質極為穩定，不溶於強酸強鹼，空氣中不氧化，具有銀白色光澤。密度為21.45g/cm²，溶點高達1773°C。廣泛用於珠寶首飾及化學工業中，在觸媒方面，鉑觸媒傳統用於煉鈾工業、車輛觸媒轉化器與工業廢水VOCS。

光觸媒TiO₂加入Pt改質後，照光激發的電子轉移至Pt上，而電洞仍留在TiO₂表面，增加電子-電洞分離。進而提升光觸媒的催化效果。

Pt本身具有相當好的氧化還原能力，批復於後TiO₂對CO之光催化氧化反應機制如下：[22,23]



2-5 文獻總結及研究方向

目前對於有機氣體之去除，多採用一般氧化鋁擔持過渡金屬觸媒之觸媒焚化方式，使用條件受限且耗能，光觸媒相較傳統熱觸媒，不需加熱即可進行催化反應，除了節能外亦提高其應用性。鑒於二氧化鈦光觸媒，多為附載於玻璃基材上來增加其光源透光性，但玻璃為低孔隙率材料，無法提供高表面積使二氧化鈦光觸媒有較佳光催化活性。因此本研究中將自製多孔性具高表面積、高熱穩定性及孔洞大小均一的中孔洞光觸媒材料，提高其活性相的分散性，並配合Pt金屬進行觸媒改質提高光催化效果，以期在可見光下就可達到甲醛的良好去除效應。

三、研究方法

本研究為以矽為基礎材料，於水熱法製備過程中添加四異丙氧化鈦(TTIP)進行 Ti-Si 光觸媒之製備，製備出 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比例為 10%，30%，50% 及 70% 等三種比例之光觸媒，接著於 Ti-Si 觸媒上添加金屬 Pt 進行改質，探討 Pt/Ti-Si 光觸媒於不同 Ti-Si 比例、不同空間速度下對甲醛之光催化活性，同時比較分別以紫外光及可見光為光源時其催化效率，最後擇最佳反應之觸媒，進行 4 小時之光催化反應測試，於觸媒製備過程中輔以 XRD、FESEM 及 TEM 進行物化特性分析。

3-1 Ti-Si 擔體製備

Ti-Si 光觸媒之製備方式為水熱合成法，以三區塊聚合物 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) 為模板，將 P123 加入鹽酸溶液中並放置於室溫，利用磁石攪拌溶解後，按照 Ti/Si 為 10%，30%，50% 及 70% 等三種比例將 TEOS 與 TTIP 加入溶液中，充分混合後置於烘箱反應時間為 24 小時，以水浴法冷卻，接著以二次水過濾清洗，所得產物最後經 500°C 高溫煅燒以移除 P123，Ti-Si 光觸媒的製備步驟如下所示：

- (1) 將高分子之 poly(ethylene glycol)-block poly(-propylene glycol)-block poly(ethylene glycol) 與 HCl 混合並攪拌均勻
- (2) 攪拌均勻後加入鈦前驅物 TTIP 與矽源並加以攪拌
- (3) 攪拌後稀釋並過濾，放入高壓反應器裡反應
- (4) 煅燒

製備流程如圖 3.1 所示

3-2 Pt/ Ti-Si 光觸媒製備

Pt/Ti-Si 光觸媒的製備乃以微波法合成，將 Pt 的前驅物加入乙二醇充分攪拌均勻，再加入自製的 Ti-Si 光觸媒攪拌，充分攪拌後再以微波處理，微波後以酒精沖洗，放入烘箱烘乾。之後以高溫煅燒。Pt/Ti-Si 光觸媒製備流程圖如圖 3.2。

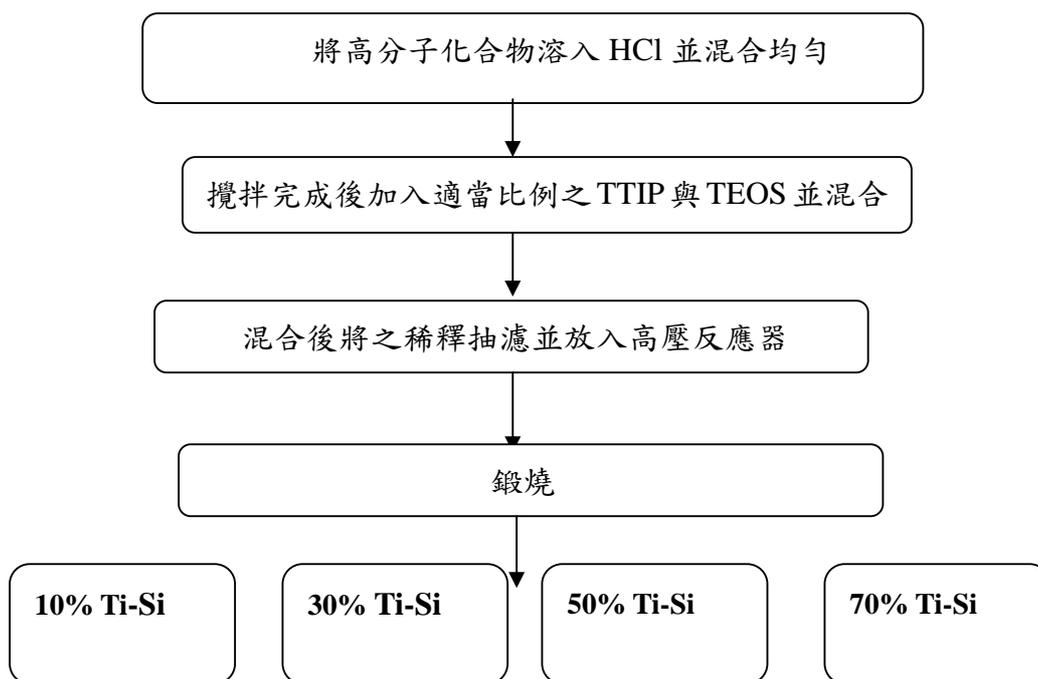


圖 3.1 不同比例 Si-Ti 光觸媒製備流程圖

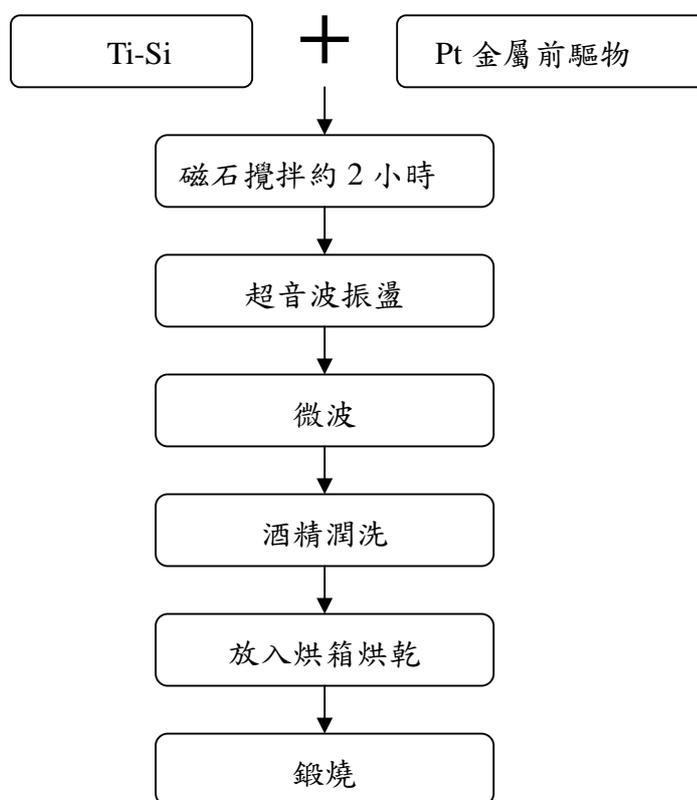


圖 3.2 Pt/Ti-Si 光觸媒製備流程圖

3-3 觸媒特性分析

3-3-1 表面分析-場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)

掃描式電子顯微鏡，是利用電子束撞擊試片，激發出各種電子訊號，以分析材料表面之影像及組成，放大倍率可從 10 倍至 10 萬倍，解析能力在最佳條件下約可達 3nm。由於 SEM 一般的試片架及基座均為接地的，這使得具有導電性的材料，不會因產生電荷充電現象，而造成影像變形，但是，非導電性標本會因電荷累積於試片表面無法去除，產生排斥力，使電子束受到干擾無法進行觀察，同時為了避免標本在電子束掃描時因高溫而遭破壞及增加二次電子的產生來得到更清晰的影像，必須在標本的表面上覆蓋一層金屬或碳的導電材料。為避免電子束在照射到標本表面之前與殘留的氣體分子相撞，掃描式電子顯微鏡必須保持在一定高真空環境下。掃描式電子顯微鏡應用範圍非常之廣泛，也往很普遍的使用在非導電性樣品的觀察上，如生物、醫學、材料、化學、物理、礦物、污泥及導電性樣品等。本儀器解像能力為 1nm(15V)、2.2(1KV);加速電壓為 0.5~30KV;放大倍率為 25 倍~650,000 倍，可用於固體材料分析，為日本 JEOL 公司生產製造的 JSM-6700F 型掃描式電子顯微鏡，並附設 EDS 分析系統。

3-3-2 微結構分析-穿透式電子顯微鏡 (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscope) 之倍率及解析度皆大於 SEM，常應用於深層分析，本實驗所製備擔體或金屬可藉由 TEM 觀察其活性相結晶大小、金屬顆粒形狀、粒徑大小及其分散情形。首先將少量觸媒粉末置於乙醇溶液中，經超音波震盪器分散均勻後，滴在帶有碳膜之電鏡用銅網上，待乙醇揮發後，放入電鏡樣品台觀察。該儀器之電子穿透電能約為 200kv，電子經電子槍發射後，經電場加速通過一個聚光器、樣品觸媒及磁鏡系統，係利用電子成像之繞射對比(Diffraction Contrast)，作為明視野(Bright Field, BF)即用物鏡孔徑(Objective Aperature)遮擋繞射電子束，或暗視野(Dark Field, DF)即用物鏡孔徑遮擋直射電子束僅讓繞射電子束通過成像，並配合繞射圖樣進行觀察。

TEM 於材料科學研究領域中，已被廣泛而充分地發揮其多功能特性，舉凡金屬材料、陶瓷材料、電磁材料、複合材料及高溫超導材料等，皆有利用實例，其主要功用歸類為：一、形象 (Morphology) 觀察方面，對材料結構有敏銳分辨力；二、微細結構之觀察 (晶格影像)；三、可進行結構性缺陷的特性分析。

3-3-3 晶體結構分析-X 射線繞射儀 (XRD)

XRD (X-ray Diffraction) 對單一原子散射時，由於原子在空間佔有一定的體積，故散射光之間有路線差，即相位差的產生，晶體為原子在三度空間裡的週

期性排列組合，最小單位即為單位晶胞 (unit cell)，由不同晶胞的組成稱晶格 (lattice)，當看散射的方向改變時，晶格可由另一組原子面來表示，並以密勒指數 (hkl) 來區別不同方向的原子面。

利用 X 光繞射儀來分析樣品結構，使用高能量電子撞擊銅鉍，放射出 X-ray，當 X-ray 通過一物質，會產生散射，散射波之間所產生建設性與破壞性的干涉及構成繞射光。

Bragg's law : $n \lambda = 2 d \sin\theta$ (λ : 光波長; d : 晶格間距離; θ : 入射光角度)。掃描後利用粉末繞射標準聯合委員會資料庫之圖譜，進行觸媒晶型結構之鑑定。由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，利用 Scherrer formula 來估算觸媒粉末之粒徑大小。

Scherrer formula : $D = 0.94 \lambda / B \cos\theta$ (3-1)

D : 平均粒徑大小(A)

B : 特徵性繞射峰之半高寬(radian)

θ : 布拉格繞射角(Bragg angle)

λ : X-ray 之波長(1.54056 A)

3-4 光觸媒去除甲醛活性測試

由於欲進行等溫研究，在反應器之選擇上以等溫型為佳，因此本研究選用微量反應器為研究光觸媒催化甲醛反應特性的測定設備。本實驗裝置之主要設備分為下列幾個部分：(1)氣體調配系統；(2)觸媒反應器；(3)線上即時氣體分析系統。進行活性測試時，首先由氣體系統配製所需的反應氣體種類及濃度，調配完成之氣體經由氣體混合槽均勻混合後送入觸媒反應器進行活性測試，經觸媒反應完之出口氣體再經由氣體分析儀進行線上即時分析並記錄於電腦上。完整的反應系統如圖 3.3 所示，各設備分敘如下：

1. 氣體調配系統

本研究需要配製不同的模擬反應環境，進行金屬觸媒的催化反應之探討，其主要設備為：

- (1)氣體鋼瓶：因實驗需要用到兩種氣體—氮氣和空氣。氮氣是用來曝氣甲醛有機溶劑及調配甲醛的濃度；空氣則是用來調整含氧量的。
- (2)冷卻裝置及氣體揮發瓶：控制在低溫的環境下，以氮氣進行曝氣，帶出氣體揮發瓶中的有機物。
- (3)氣體用質量流量控制器：此系統分為氣體流量計和可控制氣體流量的電源供應器。本實驗設備是利用電流的變化控制電磁閥的開關系統，調節所通過的氣體流量，達到所設定的氣體流量，設定所需之濃度及流量，以進行觸媒催化反應。
- (4)氣體混合室：經氣體鋼瓶與曝氣槽調配之氣體再送入氣體混合室進行均勻

混合。

2. 觸媒反應器

將配製完成的模擬氣體送至觸媒反應器進行光觸媒催化反應。所採用的觸媒反應器其內徑為 20mm、外徑 22mm、長度 310mm。採用垂直式擺置以避免觸媒的沉澱而產生旁流現象的發生，以提供一種濃度梯度和溫度梯度引起的外在干擾影響最小的情況下，表現真實觸媒活性特徵的方法。在石英反應管中鑲一石英濾板，其用途於盛裝欲進行光催化反應之觸媒，且濾板之孔隙則足以讓氣體分子通過，反應後氣體濃則由攜帶式氣體分析儀及線上氣體層析儀(Agilent GC)偵測反應前後濃度變化，再經由個人電腦做數據線上即時截取。

3. 線上即時氣體分析系統

(1) 攜帶式氣體分析儀

在進行光觸媒催化反應之前，必需先調配甲醛氣體濃度，催化反應進行時，也需藉由此儀器來分析催化反應後的甲醛氣體濃度之變化。所採用的氣體分析儀為 MIC-800，偵測甲醛之濃度範圍為 0~500 ppm。

(2) 氣相層析儀(gas chromatography)

氣相層析儀主要是分析反應後產生之一氧化碳與二氧化碳氣體的濃度。模擬氣體經由光觸媒反應器與觸媒反應，反應生成的氣體輸送至氣體分析儀進行分析，再將分析所得數據傳輸至電腦紀錄之。此氣相層析儀型號為 HP-7890，使用 TCD 熱導偵測器分析 CO 及 CO₂ 氣體，分析管柱為 Carboxen-1000。其設定參數如下：

單元	設定溫度
注射口(Inject temp)	120°C
烘箱溫度(Oven temp)	80°C
偵測器溫度(Detector temp)	200°C
六方閥	120°C

升溫程式

升溫程式	時間(min)	設定溫度/加溫速率
STEP 1	8	80°C
STEP 2	8	15°C/min 至 200°C
STEP 3	3	200°C

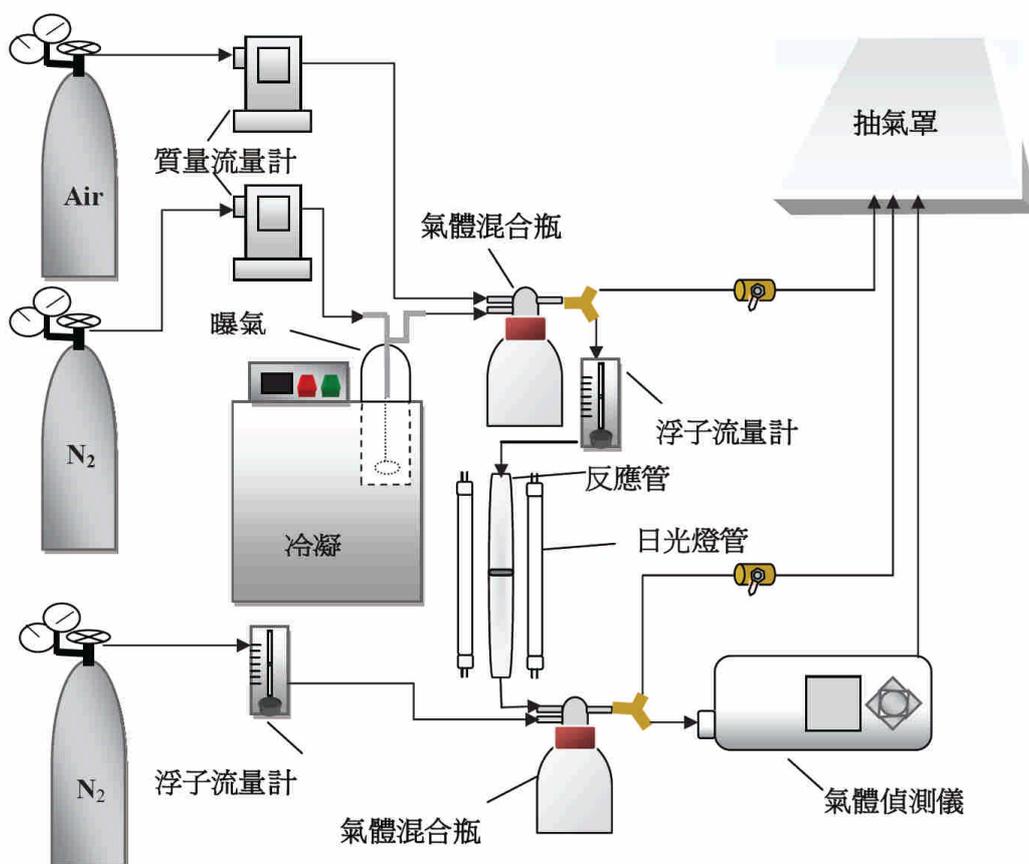


圖 3.3 實驗設備圖

3-5 實驗試程規劃

本研究主要是利用水熱法製備不同 Ti-Si 比例之 Ti-Si 光觸媒及 Pt/Ti-Si 光觸媒，探討於可見光與紫外光的光源照射下對甲醛常溫光催化反應之影響。本實驗可以分為以下階段，第一階段為水熱方式製備不同 Ti-Si 比例之光觸媒。第二階段則是以甲醛為反應物，探討不同 Ti-Si 比例之 Ti-Si 光觸媒之催化活性。第三階段以微波方式將金屬 1wt.% Pt 附載於 Pt/Ti-Si 光觸媒。最後則是較佳反應之觸媒於可見光條件下，探討較長時間 4 小時對對甲醛的去除效率。詳細實驗試程規劃如下表 3.1。

表3.1不同組成比例的Ti-Si光觸媒去除甲醛之試程規劃

試程	觸媒	甲 ppm	醛氣體流量 (mL)	觸媒重量 (g)	光源	反應時間 (min)
1	P25	40	100	0.07	紫外光	60
2	10%Ti-Si					
3	P25	40	200	0.1	可見光	60
4	10%Ti-Si					
5	10%Ti-Si	40	50	0.2	可見光	60
6	10%Ti-Si		100	0.1		
7	10%Ti-Si		200	0.1		
8	10%Ti-Si		500	0.1		
9	10%Ti-Si	40	200	0.1	可見光	60
10	30%Ti-Si					
11	50%Ti-Si					
12	70%Ti-Si					
13	Pt/10%Ti-Si	40	200	0.1	可見光	60
14	Pt/30%Ti-Si					
15	Pt/10%Ti-Si	10	300	0.3	可見光	240

四、結果與討論

4-1 不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 光觸媒之物化特性

4-1-1 FESEM 與 BET 分析

本研究利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察不同比例 Ti-Si 光觸媒表面型態及粒徑大小。圖 4.1 為水熱法製備不同比例 Ti-Si 光觸媒放大 100,000 倍後的 SEM 圖片，與傳統的 SBA-15 [31,32] 比較可發現，於水熱法製備過程中將 TTIP 鈦前驅物添加進去後，會造成形狀的改變，已非六角孔洞的材料。可發現以水熱法製備之 10%Ti-Si 光觸媒其形狀呈不規則，於表面上可發現有大量孔洞分布，如圖 4.1(a) 所示。圖 4.1(b) 為 30%Ti-Si 光觸媒其形狀為球狀聚合體，如珊瑚狀，由長條狀的圓柱體組合而成，聚合體尺寸約 $0.8\ \mu\text{m}$ 。比較圖 4.1(c) 與 (d)，可觀察到與 30%Ti-Si 光觸媒相比較，當 Ti/Si 比值大於 1 時，其比形狀為單一球狀結構，雖然 50%Ti-Si 與 70%Ti-Si 皆由無數長條狀圓柱體構成圓球體，其大小尺寸卻有所不同，50%Ti-Si 尺寸約為 $0.5\ \mu\text{m}$ ，70%Ti-Si 尺寸約為 $0.4\ \mu\text{m}$ ，同時 70%Ti-Si 光觸媒之長條圓柱體尺寸也較 50%Ti-Si 為小。進一步的以比表面積分析儀進行分析(如表 4.1 所示)，可發現在與商業化光觸媒 P25 比較，自製四種不同比例之光觸媒其比表面積與孔隙體積皆大於 P25，比表面積大小依序為 10%Ti-Si ($792\ \text{m}^2/\text{g}$) > 30%Ti-Si ($536\ \text{m}^2/\text{g}$) > 50%Ti-Si ($382\ \text{m}^2/\text{g}$) > 70%Ti-Si ($213\ \text{m}^2/\text{g}$) > P25 ($50\ \text{m}^2/\text{g}$); 孔隙體積大小依序為 10%Ti-Si ($792\ \text{cm}^3/\text{g}$) > 30%Ti-Si ($536\ \text{cm}^3/\text{g}$) > 50%Ti-Si ($382\ \text{cm}^3/\text{g}$) > 70%Ti-Si ($213\ \text{cm}^3/\text{g}$) > P25 ($50\ \text{cm}^3/\text{g}$)。於製備不同 Ti-Si 光觸媒時，當增加 Ti 金屬之添加比例時，其比表面積與孔隙體積會隨之減少，此一結果可與圖 4.1 相印證。

表4.1 不同Ti-Si光觸媒比表面積結構分析

Catalyst	Specific surface area (m^2/g)	Pore Volume(cm^3/g)
10%Ti-Si	792	1.00
30% Ti-Si	536	0.76
50% Ti-Si	382	0.64
70% Ti-Si	213	0.42
P25	50	0.25

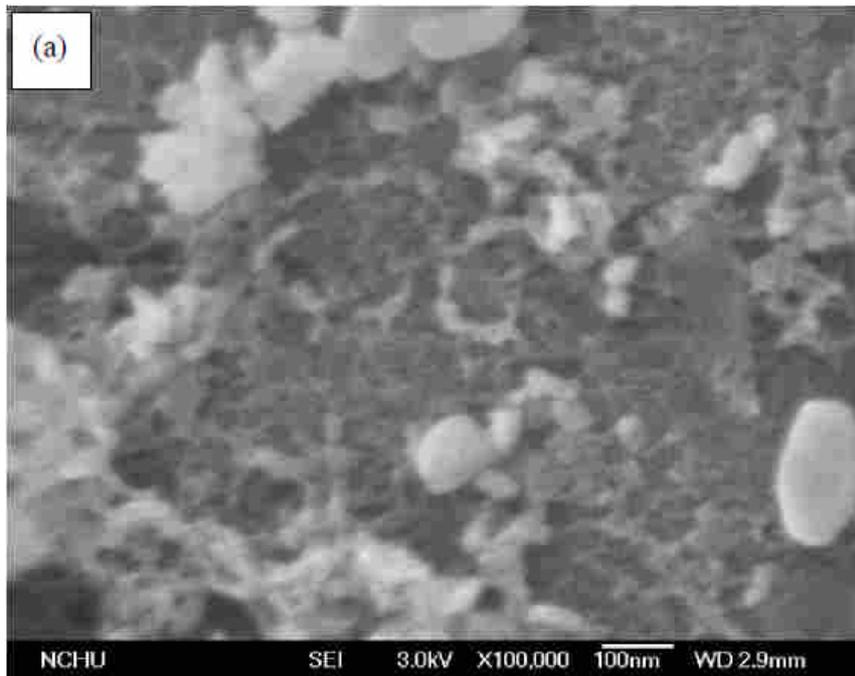


圖 4.1 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10% Ti-Si (b) 30% Ti-Si (c) 50% Ti-Si (d) 70% Ti-Si

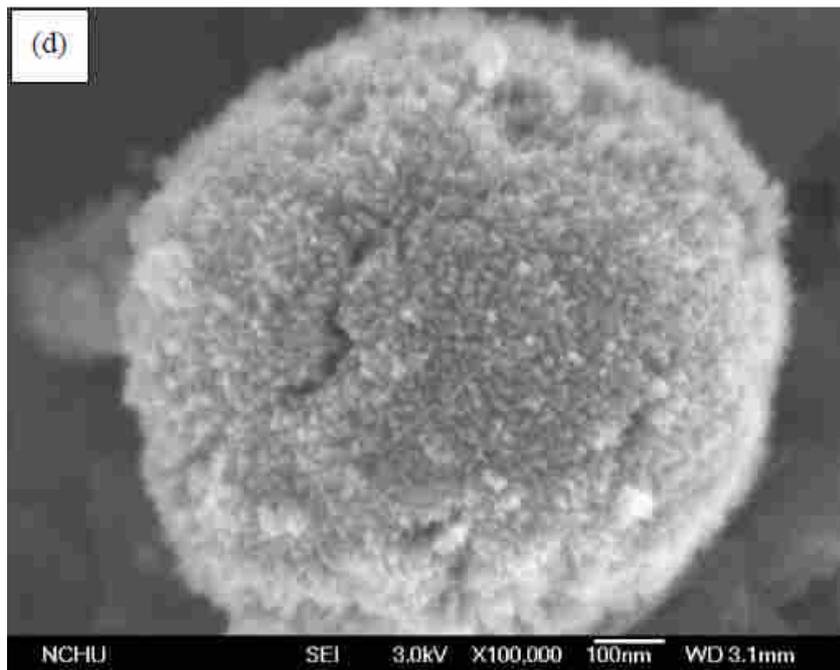
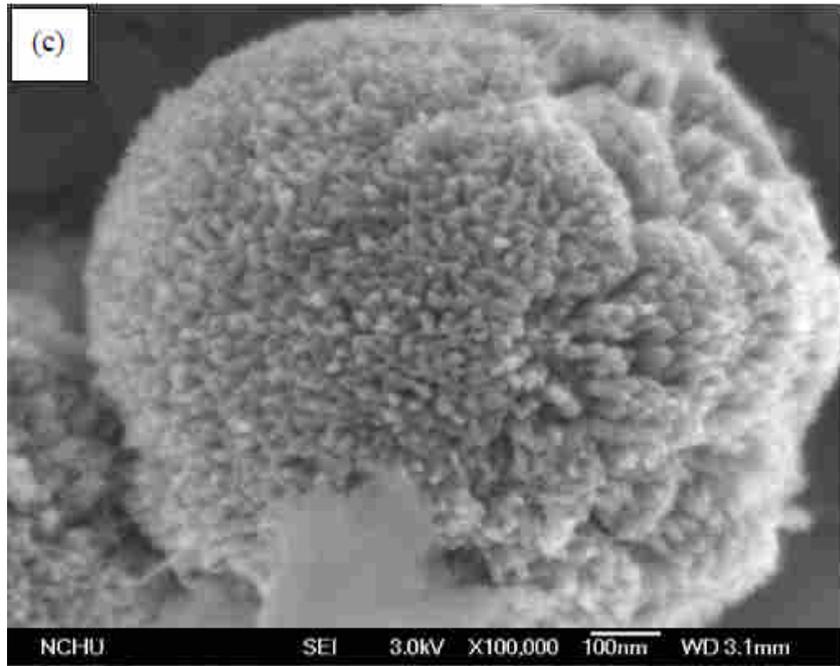


圖 4.1(續) 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖：(a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si

4-1-2 TEM 與 EDS 分析

由 FESEM 分析，可了解以水熱方式製備的不同比例 Ti-Si 光觸媒，其外形會因不同比例的 Ti 含量而有所不同，分別為不規則體、球聚體及單一圓球體，其在外觀上皆與傳統的 SBA-15 有所不同，因此，為了明瞭其內部結構為何種形態將進行 TEM 分析，同時藉由 TEM 分析，也期望能對負載之金屬 Pt 粒子於 Ti-SBA-15 光觸媒上之分布情形有更清楚之了解。

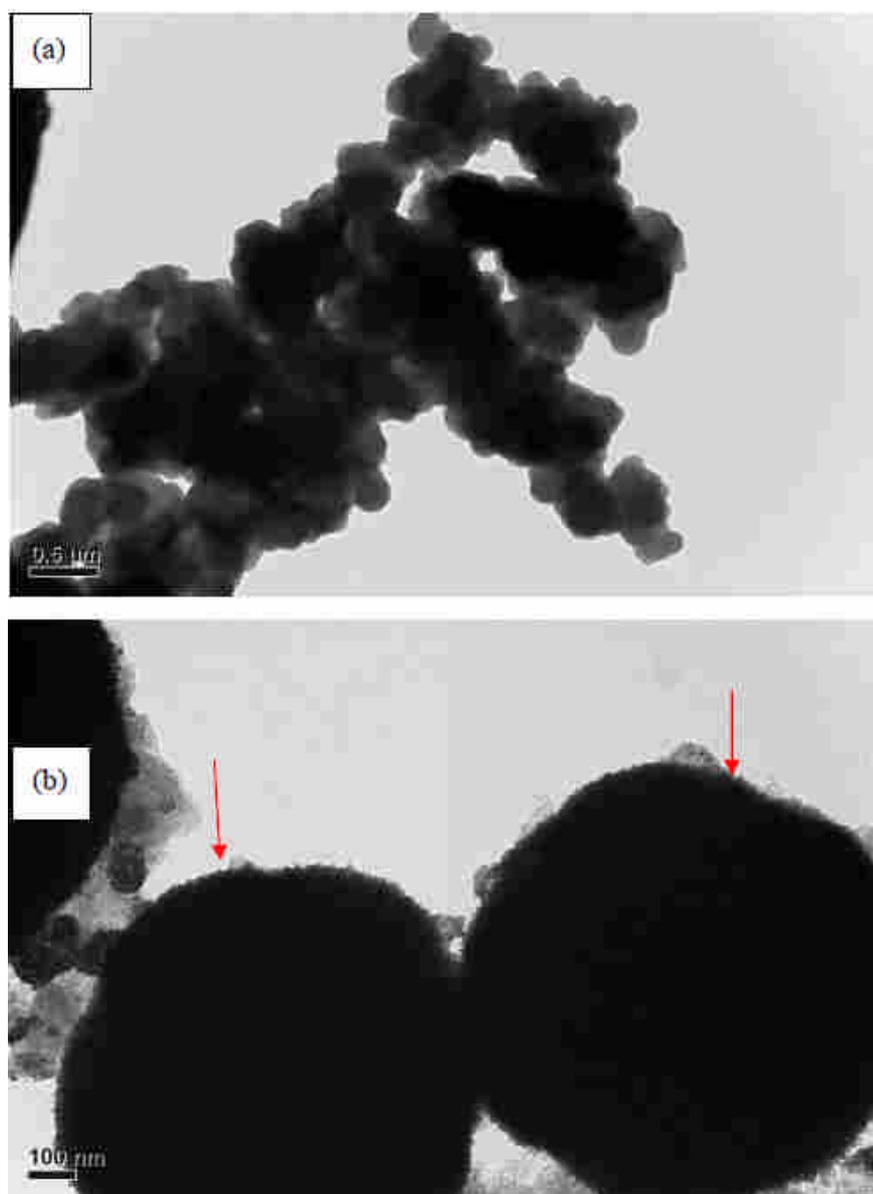


圖 4.2 不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖: (a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si

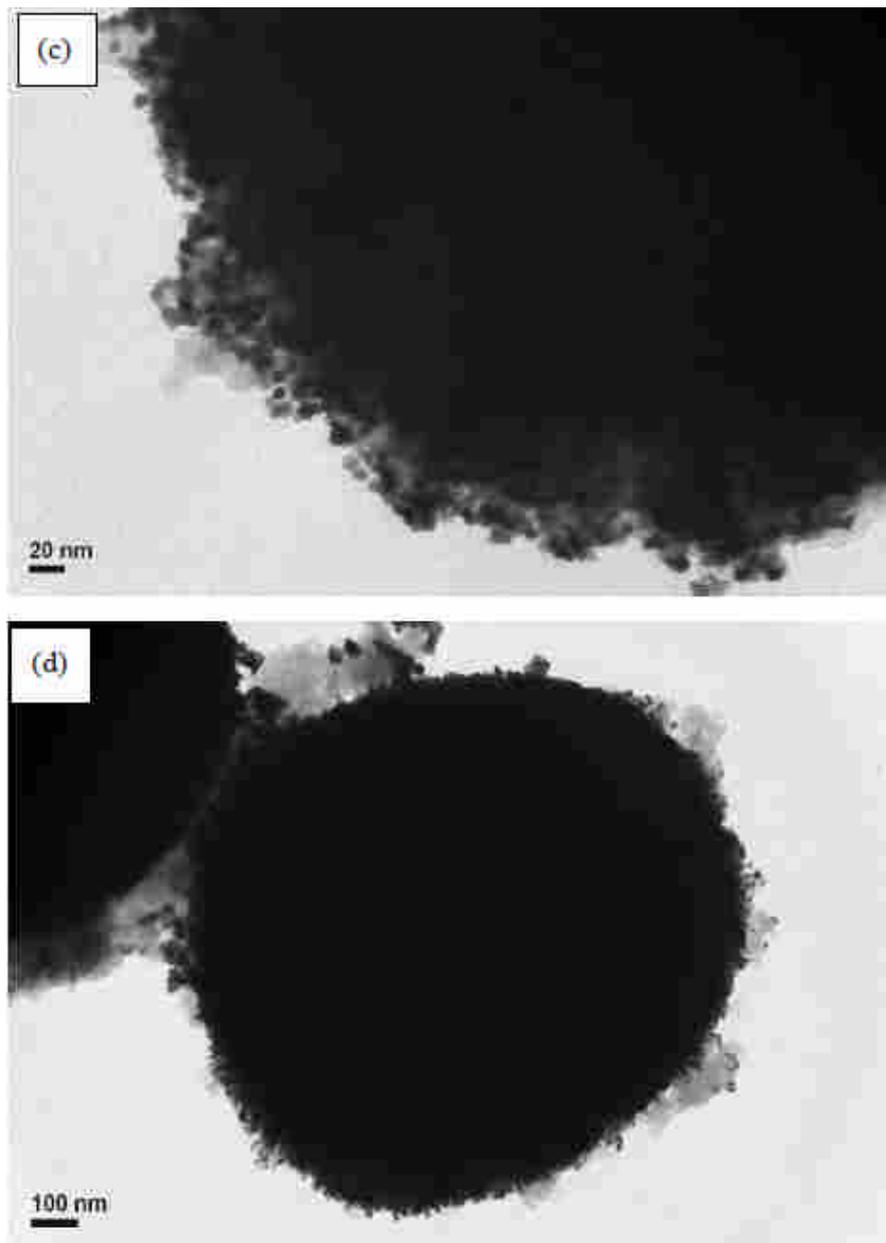


圖 4.2 (續)不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖: (a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si

圖 4.2 為 10%、30%、50%、70% 等四種比例之 Pt/Ti-Si 光觸媒之 TEM 圖，比較其結構上之差異，可發現四種不同比例之 Ti-SBA-15 光觸媒其內部結構上，無法觀察到明顯的孔洞通道，顯示於水熱法製備過程中將不同比例的 Ti 金屬添加改質之材料，屬於緻密厚實型材料，雖然此一結果不同於傳統之 SBA-15 中孔洞材料，然卻可發現相較於 30%Ti-Si 光觸媒，10%、50%、70% 的 Ti-Si 光觸媒

於觀察過程中，有較佳的電子穿透性;而於金屬 Pt 添加改質後之 Pt/Ti-SBA-15 光觸媒的 TEM 觀察，可明顯分辨金屬 Pt 粒子於光觸媒上的分散情形，以微波法使光觸媒其上的 Pt 粒子大小與分散情形較佳，金屬 Pt 粒子約為 5-10nm(如圖 4.2(c) 所示)，惟於 Pt/10%Ti-Si 光觸媒上無法觀察到 Pt 金屬粒子，因此，進一步的利用 X-RAY 進行能量分散光譜儀 EDS 分析，如圖 4.3 所示，圖譜中發現偵測到 Pt、Ti 金屬的波峰訊號，顯示負載金屬 Pt 後，10%Ti-Si 光觸媒表面雖然無法觀察到負載的金屬 Pt 粒子，但由 EDS 分析可確認 Pt 粒子確實負載於 10%Ti-Si 光觸媒上，顯示以此微波方式，可有效的將 Pt 粒子分散於觸媒上。進一步與圖 4.1 相比較，將 1wt.%Pt 負載於不同比例之 Ti-Si 光觸媒時，可發現光觸媒的外觀形狀並無太大的變化，經過鍛燒後的觸媒無結構上的改變，顯示 Ti-Si 觸媒具有良好的熱穩定性。

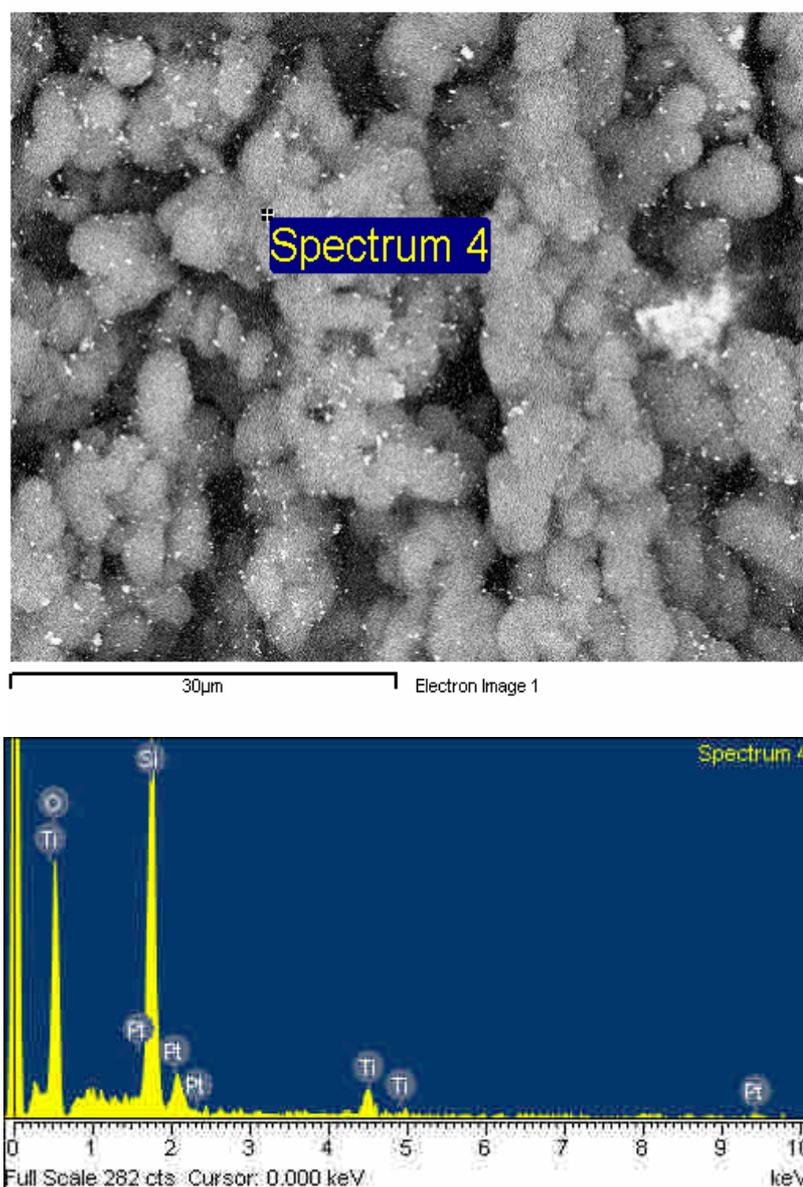


圖 4.3 Pt/10%Ti-Si 光觸媒 EDS 分析圖

4-1-3 XRD 分析

為了瞭解添加不同比例的 Ti 所製備的 Ti-Si 光觸媒上之結晶物種為何，以 XRD 進行結晶相之分析，圖 4.4 為 10%、30%、50% 及 70% 四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒經 X-RAY 繞射分析之圖譜，比較圖中的繞射圖譜，可發現於水熱法製備過程中添加不同比例的 Ti 金屬，於鍛燒完成後，其上之結晶物種會有所不同，當添加 Ti 的比例為 10% 時，Ti-Si 光觸媒之結晶物種為 anatase 結晶相($2\theta=25.2^\circ, 36.9^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ$)，當添加 Ti 的比例為增加至 30% 時，Ti-Si 光觸媒之結晶物種包含 anatase 與 rutile 等二種結晶相，隨著 Ti 添加至 70% 時，Ti-Si 光觸媒上仍然同時包含 anatase 與 rutile 等二種結晶相，然而不同的是 rutile 的結晶相繞射峰較 anatase 結晶相有明顯的增加($2\theta=27.5^\circ, 36.0^\circ, 41.2^\circ, 44.0^\circ, 54.3^\circ, 56.6^\circ, 64.0^\circ, 69.0^\circ$)。

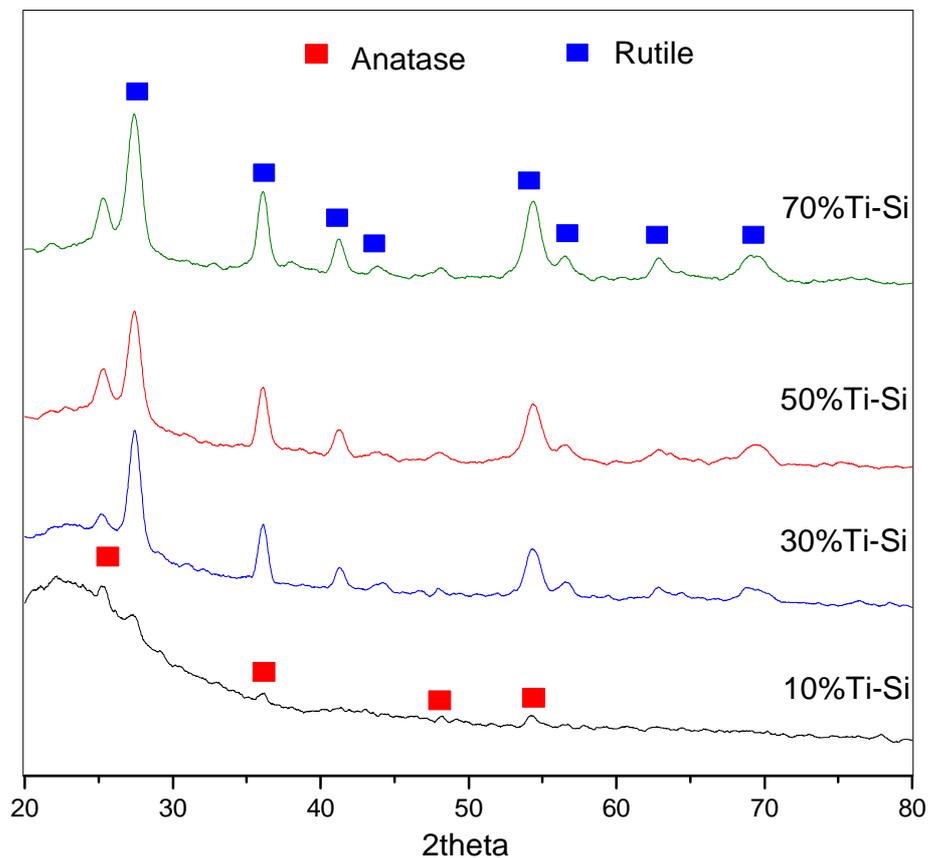


圖 4.4 不同 Si-Ti 比例的 Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖

同樣的，將微波法負載之 Pt/Ti-Si 光觸媒進行 XRD 繞射分析如圖 4.5 所示，與圖 4.4 比較可發現，將 Ti-Si 以微波法擔持 Pt 金屬經鍛燒處理後，其上金屬鈦之結晶相，於 10% 及 30% 之 Ti-Si 光觸媒上無明顯的結晶相改變；而經負載金屬 Pt 粒子後，於光觸媒上可發現金屬 Pt 之結晶相($2\theta=39.7^\circ, 46.2^\circ, 67.4^\circ$)，比較二種不同例的金屬 Pt 繞射峰強度，可發現 Pt/30%Ti-Si 光觸媒相較於 Pt/10%Ti-Si 有相同的繞射峰強度，可推論 Pt/30%Ti-Si 光觸媒負載之 Pt 粒子顆粒大小及分散情形與 Pt/10%Ti-Si 相似，顯示當以微波進行金屬 Pt 粒子之負載時，其可以控制粒子尺寸與分散性。

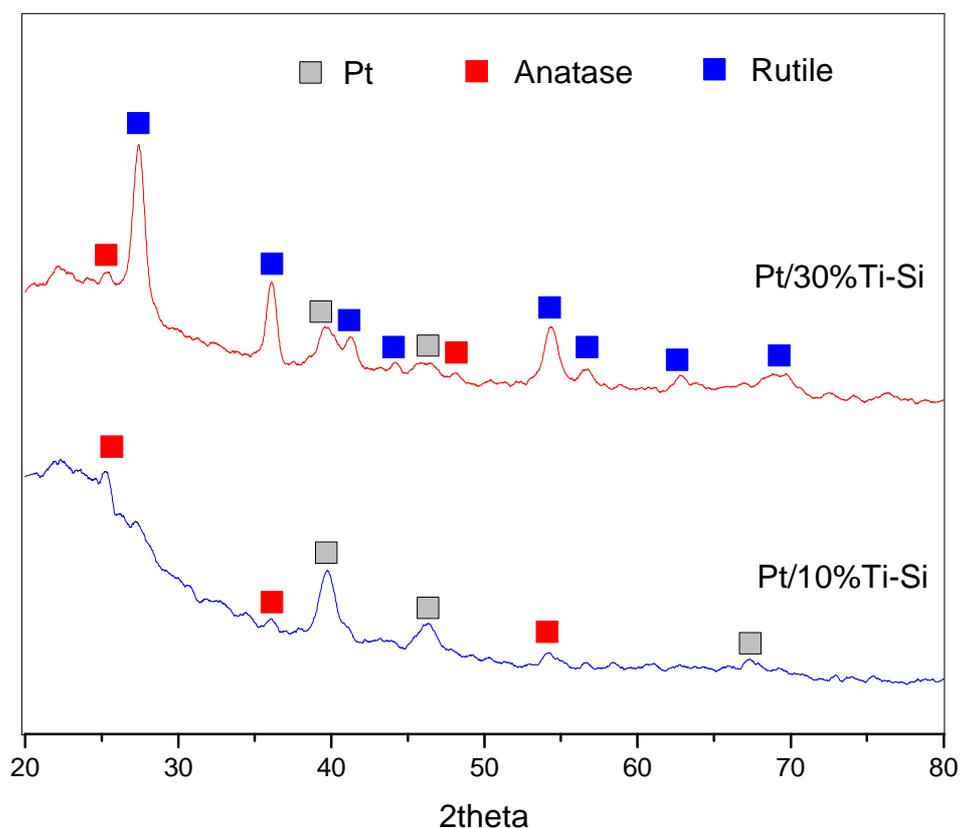


圖 4.5 不同 Si-Ti 比例的 Pt/Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖

4-2 活性測試

4-2-1 探討於 UV 及可見光下商業化 P25 與自製 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率

本研究選擇以甲醛為反應氣體，探討光觸媒於常溫下對甲醛之去除效率，圖 4.6 為商業化光觸媒 P25 及 10%Ti-Si 光觸媒於紫外光照射下對甲醛之去除效率，反應條件為:40 ppm CH₂O，20%O₂，氣體流量 100mL，觸媒量 0.07g，實驗結果顯示，以 10%Ti-Si 光觸媒較 P25 具有較佳的甲醛光催化去除效率，於 20min 內去除率可達 99%，而 P25 僅有 20-30%之去除效率，推測 10%Ti-Si 光觸媒由於具有較大的比表面積與孔隙體積，使得在進行光催化反應時，10%Ti-Si 光觸媒具有較強的吸附能力，因而較 P25 有較佳的光催化能力。

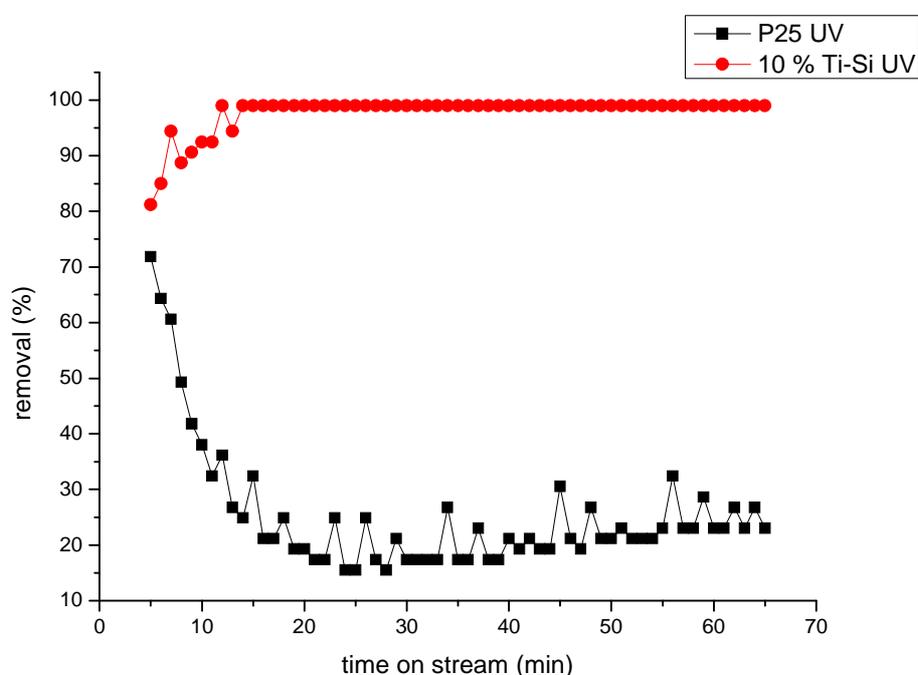


圖 4.6 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於紫外光照射下對甲醛之光催化去除反應

進一步的將光源改為一般的日燈光燈管以可見光為光源，進行光催化效率之比較如圖4.7所示，反應條件為:40 ppm CH₂O，20%O₂，氣體流量200mL，觸媒量0.1g，可發現當光源為可見光時，P25與10%Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率皆有所下降的趨勢，P25對甲醛之去除率降為20%，10%Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率為40%，整體而言，10%Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率不論是以可見光或紫外光為光源時皆較商業化之P25有較佳的光催化效率，顯示Ti-Si光觸媒是具有

發展潛力之光觸媒材料。

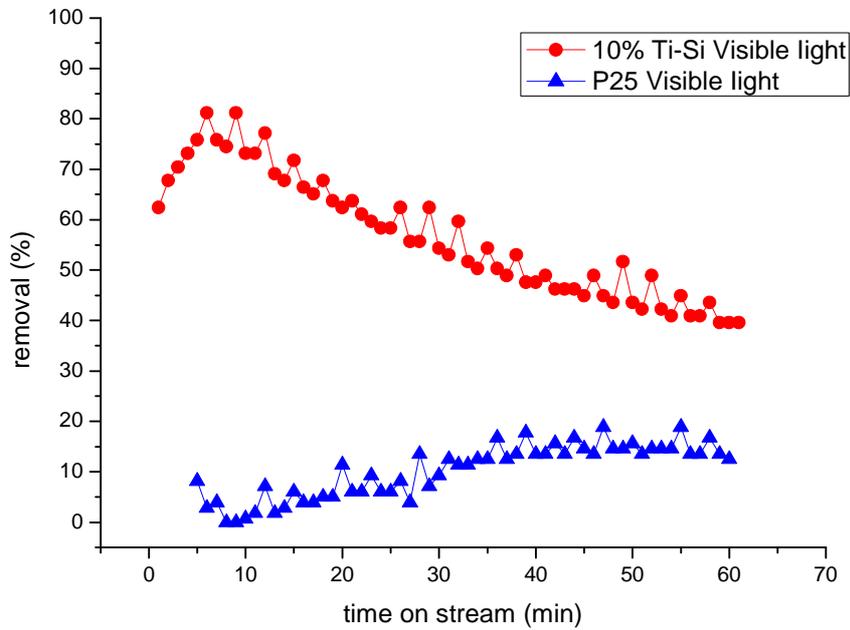


圖 4.7 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下對甲醛之光催化去除反應

4-2-2 探討於可見光下 10% Ti-Si 光觸媒於不同空間速度下對甲醛之去除效率

為了確定本研究中的連續式反應器中是否存質傳梯度對化學反應所引起的影響，本研究選擇 10% Ti-Si 光觸媒進行實驗實際量測觸媒反應重量與氣體流速的對光催化反應的影響，在對於改變實驗參數，決定往後實驗所需要的空間速度(接觸時間)、氣體流率等設定條件。其反應計算式如下表示：

$$S = \frac{v_0}{V} = \frac{1}{\tau}$$

其中，S = 空間速度

τ = 接觸時間

v_0 =體積流率

V =反應觸媒床體積

圖 4.8 為於可見光下,10% Ti-Si 光觸媒於四種不同空間速度下對甲醛之光催化去除效率,反應條件為:40 ppm CH_2O , 20% O_2 , 實驗結果顯示,隨著反應時空間速度的增加,光催化反應效率也隨之下降,空間速度於 3932 h^{-1} 與 15727 h^{-1} 時有較佳的反應去除效率,可達 99% 以上,當空間速度高於 31454 h^{-1} 時,光觸媒對甲醛之去除效率開始下,於 78635 h^{-1} 時達最低值,不過仍具有 30% 之去除效率,與圖 4.7 比較,顯示此一高空間速率仍較商業化光觸媒 P25 佳,而為了使往後的試程可以進行比較,本研究選擇 31454 h^{-1} 為日後試程之空間速度進行甲醛光催化反應測試。

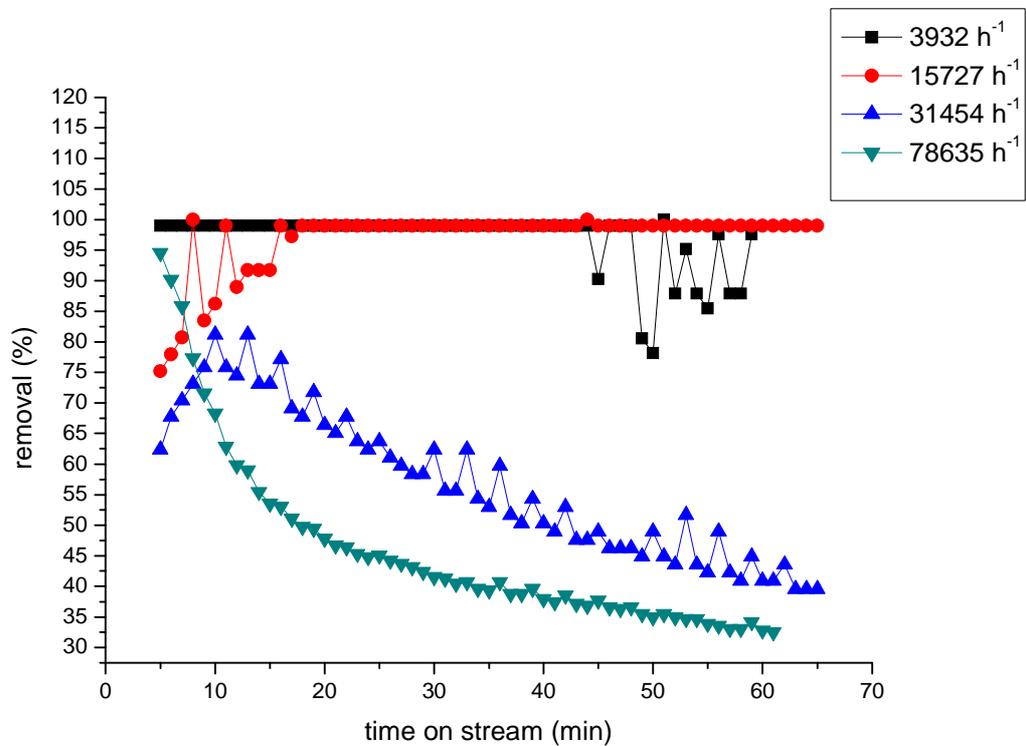


圖 4.8 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下在不同空間速度下對甲醛之光催化去除反應測試

4-2-3 探討於可見光下不同比例的 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率

圖 4.9 為四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化去除效率比較，反應條件為:40 ppm CH₂O，20%O₂，氣體流量 200mL，觸媒量 0.1g，空間速度為 31454 h⁻¹，實驗結果顯示，對甲醛之光催化去除效率依序為 10 % Ti-Si > 30 % Ti-Si > 50 % Ti-Si > 70 % Ti-Si，在此反應條件下 10 % Ti-Si 對甲醛之去除效率可達 42%，比較圖 4.4 與表 4.1，可推測 Ti-Si 光觸媒進行甲醛可見光催化反應時與比表面積及孔隙體積有相關係，大的比表面積與孔隙體積會促進光催化反應效率，其次，雖然 XRD 繞射分析顯示 30% Ti-Si、50% Ti-Si 及 70% Ti-Si 光觸媒上存有 Rutile 結晶相，然而在進行光催化反應時，對甲醛之去除效率並沒有因為 Rutile 之存在而有所提升，顯示雖然 Rutile 由價電躍遷到導帶的能隙較 Anatase 低，容易在照射可見光後使電子-電洞分離，但是由於分離時間過短而無法提升對甲醛之去除效率[11,12]。因此在 Pt/Ti-Si 光觸媒對甲醛之催化探討上，本研究將選 10% Ti-Si 及 30% Ti-Si 負載金屬 Pt 粒子之光觸媒進行比較探討。

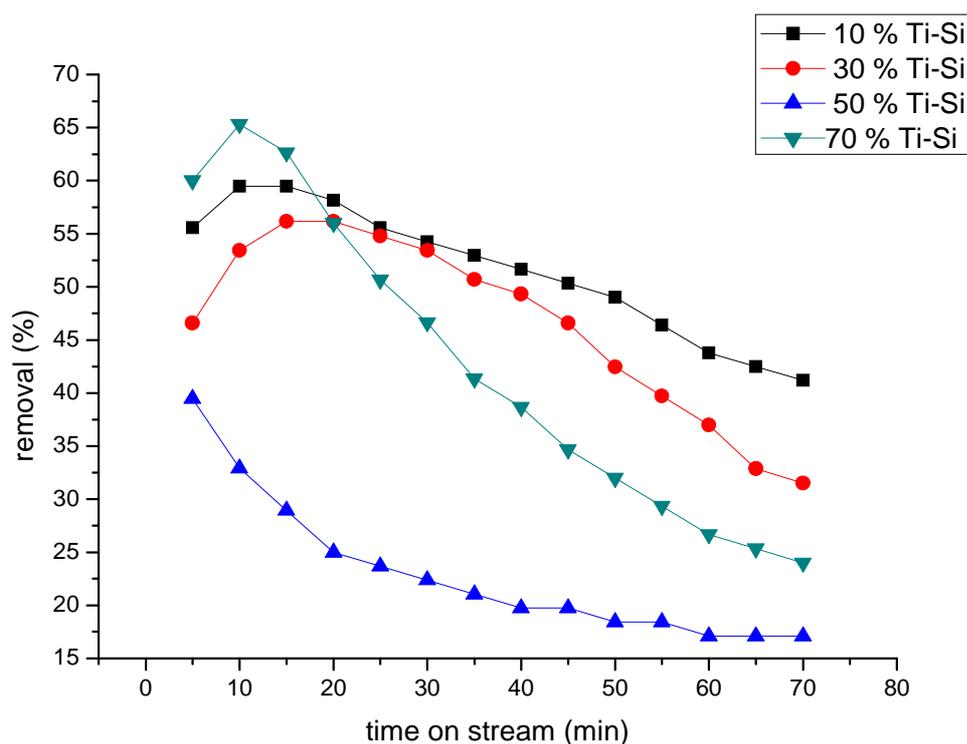


圖 4.9 為四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化反應

4-2-4 探討於可見光下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率

於前面的實驗可發現 10% Ti-Si 及 30% Ti-Si 光觸媒具有較佳的光催化能力，因此將探討二種光觸媒以微波法將 Pt 金屬粒子負載之後經改質的 Pt/Ti-Si 光觸媒對甲醛的去除效率，圖 4.10 為 Pt/10% Ti-Si 及 Pt/30% Ti-Si 光觸媒於可見光下對甲醛之光催化反應，反應條件為:40 ppm CH₂O, 20% O₂, 氣體流量 200mL, 觸媒量 0.1g, 空間速度為 31454 h⁻¹, 與圖 4.9 比較, 可發現將 Pt 負載於 Ti-Si 光觸媒上可有效提升對甲醛之光催化效率, Pt/10% Ti-Si 及 Pt/30% Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率分別為 87%與 76%, 推測光催化效率提升之原因包含: (1)以微波法製備 Pt/Ti-Si 時, 可以提升 Pt 粒子之分散效果、控制粒子尺寸, 如圖 4.2 所示, 因而使得當電子-電洞分離時, 分散均勻且粒徑小的 Pt 粒子可以有效提取電子, 進而延長電子-電洞之分離時間, 最終而使得對甲醛之光催化去效率因而提升。

為了進一步確認 Pt/Ti-Si 光觸媒照射可見光時對甲醛之去除反應, 本研究將 Pt/10%Ti-Si 光觸媒去除甲醛反應後之氣體導入線上氣體層析儀進行反應物之判定, 經分析後顯示甲醛經光催化反應後之氣體以二氧化碳為主, 如圖 4.11 所示, 幾乎無一氧化碳之生成, 研究結果顯示 Pt/Ti-Si 光觸媒對於甲醛之去除反應上是具有發展潛力, 可進一步研究之。

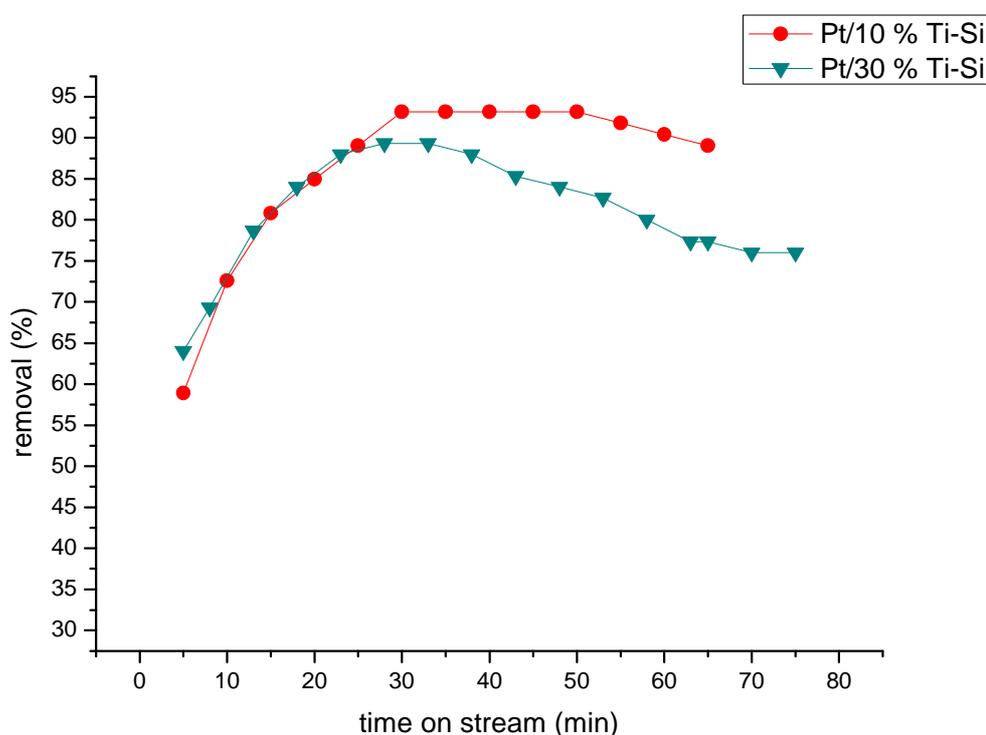


圖 4.10 Pt/Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化反應

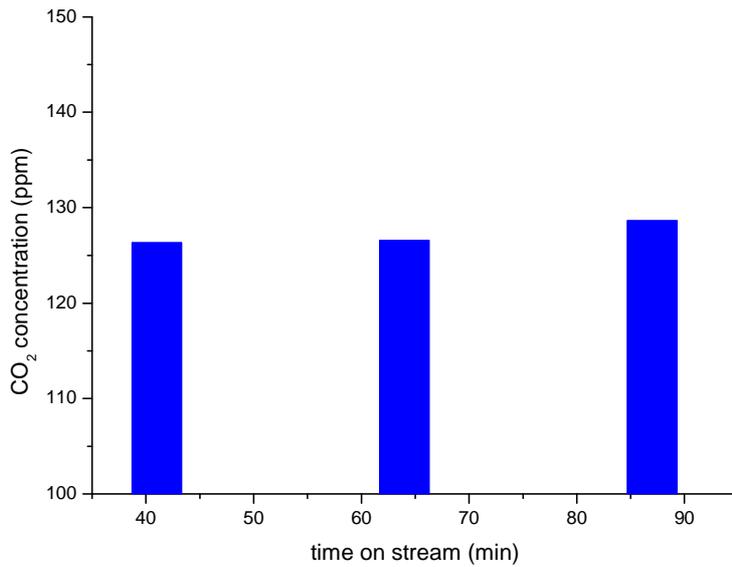


圖4.11 Pt/10%Ti-Si光觸媒於可見光光催化甲醛時CO₂之生成量

4-2-5 探討於可見光下 Pt/10%Ti-Si 長時間對甲醛之去除效率

為了瞭解下 Pt/10%Ti-Si 光觸媒於可見光下對甲醛之去除效率是否具有應用於室內環境之可行性、是否具有穩定性、是否會隨著反應時間之增加而失活，本研究增加反應時間至 4 小時，提高了氣體流量，觀察在可見光下 Pt/10%Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率，如圖 4.12 所示，反應條件為:10 ppm CO，20% O₂，氣體流量 300mL，觸媒量 0.3g 空間速度為 15727 h⁻¹，常溫，實驗結果顯示，當反應時間由 100min 增加至 240min 時，於可見光條件，Pt/10%Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率有緩慢下降之趨勢，去除效率由 83% 下降至 71%，顯示在進行甲醛之光催化時可能因其他副產物的生成累積於反應管中而造成失活的現象，整體而言，在 240min 的反應時間下，Pt/10%Ti-Si 光觸媒對甲醛之催化效率仍可維持在 70% 以上。

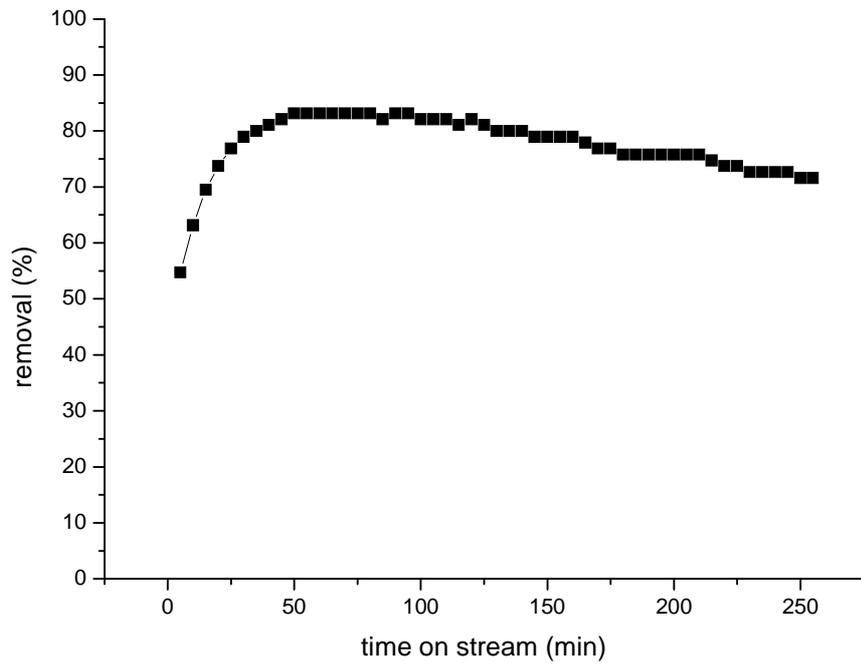


圖4.12 Pt/10%Ti-Si光觸媒於可見光下長時間對甲醛之光催化去除反應

五、結論與建議

5-1 結論

應用光觸媒去除空氣污染以然是目前主要的研究趨勢之一，藉由光催化反應可將經由室內環境、工廠及汽機車排放出來的碳氫化合物、CO 氧化成 CO₂ 及 H₂O，降低對環境及人類健康的傷害。二氧化鈦為常見的光觸媒，常用於波長低於 380nm 之紫外光下進行光催化反應，而為了擴大光觸媒之應用範圍及減少對健康之傷害，本研究以水熱法製備 Ti-Si 光觸媒，並於其上負載金屬 Pt 粒子，期望此光觸媒具較傳統 P25 光觸媒擁有較佳的光催化活性，使其於可見光下也可以進行光催化反應，由實驗之結果可歸納出下列之結論：

(1)以水熱法製備之不同比例 Ti-Si 觸媒，其形態、結構，已與傳統 SBA-15 中孔洞材料不同，隨著 Ti-Si 比例的改變，其結構亦隨之變化，於 TEM 分析，顯示不同比例 Ti-Si 觸媒無明顯之孔洞結構；經微波法將金屬 Pt 粒子負載於不同比例而成的 Pt/Ti-Si 觸媒，顯示此方法可有效的將 Pt 均勻分散於 Pt/Ti-Si 觸媒上，Pt 粒子大小約為 5-10nm。

(2)以 X-RAY 繞射分析之結果，顯示隨著 Ti-Si 比例的增加，Ti-Si 觸媒之結晶相以 rutile 為主要物種；而於不同 Ti-Si 比例製備的 Pt/Ti-Si 觸媒顯示，負載 Pt 粒子經鍛燒處理後，顯示 Ti-Si 觸媒之結構與 Ti 的結晶相並無明顯之改變與破壞，Ti-Si 具有相當之穩定性。

(3)活性測試結果，當以甲醛為反應物進行光催化應時，Ti-Si 光觸媒不論是在紫外光或可見光下進行光催化反應，皆較商業化之光觸媒 P25 有較佳之去除效率，四種不同比例的 Ti-Si 光觸媒中以 10%Ti-Si 因具有較大的比表面積與孔隙體積，使其在進行光催化反應對甲醛有較高之去除效率。而經微波法將金屬 Pt 粒子負載後之 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率，實驗結果顯示，Pt 粒子可增加電子-電洞對的分離時間，有效提升光觸媒之催化效率。

5-2 建議

(1)本研究主要以 SBA-15 水熱法製備方式為基礎，於水熱過程中添加金屬 Ti 進行製備，結果顯示不同比例會生成不同形態之材料，後續在此部份之研究，可以進一步的探討，以明瞭結構變化的成因。

(2)承上，本研究製備之觸媒材料，可以進行比表面積/孔隙、NMR、XPS 及 UV-VIS

能階等分析，使能對此光觸媒之物化特性及有更清楚的了解。

(3)活性測試之反應物種為甲醛，為來可嘗試以 NO、CO 物種為反應物，探討此光觸媒應用於室內環境中去除氣狀污染物之可行性

(4)為了擴大光觸媒之應用，可再延長光催化活性測試時間，探討失活之時機，及可能再生之方式。

參考文獻

- 1 Ohura T, Amagai T, Shen X, Li S, Zhang P, Zhu L, Atmospheric Environment 43 (2009) 6352–6359.
- 2 郭百嬋，可見光奈米光觸媒應用於甲醛消退之研究，國立台灣科技大學碩士論文，2005。
- 3 Tang X, Bai Y, Duong A, Smith MT, Li L, Zhang L, Environ Int 35 (2009) 1210–1224.
- 4 蕭宏，半導體製程技術導論，台灣培生教育出版，2002。
- 5 Zhao J, Yang XD, Building and Environment 38 (2003) 645–654.
- 6 張志玲，行政院國家科學委員會，科學發展第 373 期，(2004)。
- 7 Bougheloum C, Messalhi A, Physics Procedia 2 (2009) 1055–1058.
- 8 Oancea P, Oncescu T, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 199 (2008) 8–13.
- 9 Zhang Z, Yuan Y, Fang Y, Liang L, Ding H, Jin L, Talanta 73 (2007) 523–528.
- 10 Chin S, Park E, Kim M, Jeong J, Bae G-N, Jurng J, Powder Technology 206 (2011) 306–311.
- 11 Mirabedini A, Mirabedini SM, Babalou AA, Pazokifard S, Progress in Organic Coatings 72 (2011) 453–460.
- 12 Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R, Atmospheric Environment 43 (2009) 2229–2246.
- 13 Eqling GA, Lin C, Chemosphere 46 (2002) 561–570.
- 14 Grätzel M, Nature 409 (2001) 575–576.
- 15 Alberici RM, Jardim WF, Applied Catalysis B: Environmental, 14 (1997) 55–68.
- 16 Anpo M, Shima T, Kodama S, Kubokawa Y, The Journal of Physical Chemistry, 91(1987) 4305–4311.
- 17 Yoneyama H, Torimoto T, Catalysis. Today, 58 (2000) 133–140.
- 18 Fu XF, Zeltner WA, Anderson MA, Applied Catalysis B: Environmental, 6 (1995)209–224.
- 19 Davis AP, Hung CP, Water Research, 25 (1991) 1273–1278.
- 20 Wold A, Chemistry of Materials, 5 (1993) 280–283.
- 21 Ho W, Yu JC, Lee S, Journal of Solid State Chemistry, 179 (2002) 1171–1176.
- 22 Mizukoshi Y, Makise Y, Shuto T, Hu J, Tominaga A, Shironita S, Tanabe S, Ultrasonics Sonochemistry, 14 (2007) 387–392.
- 23 Zheng XJ, Wei LF, Zhang ZH, Jiang QJ, Wei YJ, Xie B, Wei MB, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9033–9041.

24. Reddy EP, Sun B, Smirniotis PG, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17198–17205.
25. Iwasaki M, Hara M, Kawada H, Tada H, Ito S, *Journal of colloid and Interface Science*, 224 (2000) 202–204.
26. Vamathevan V, Tse H, Amal R, Low G, McEvoy S, *Catalysis Today*, 68 (2002) 201–208.
27. Zhu J, Chen F, Zhang J, Chen H, Aupo M, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180 (2006) 196–204.
28. Tseng IH, Wu, JCS, Chou HY, *Journal of catalysis*, 221 (2004) 432–440.
29. Pan, CC, Wu, JCS, *Materials Chemistry and Physics*, 100 (2006) 102–107.
30. Kotz JC, Treichel P, *Chemistry & Chemical Reactivity*, Jr., ed., 4th Ed. (Orlando, Florida: Harcourt Brace & Company, 1999), pp. 828–831.
31. 王達興，中孔洞分子篩晶體研究，國立成功大學碩士論文，(2004)。
32. 楊淑雯，中孔洞分子篩SBA-15之表面修飾，國立中央大學碩士論文，(2004)。