

專題名稱：Ce 摻雜之 TiO₂ 中空球於可見光下的光觸媒效果研究

指導教授：陳詩芸教授

學生：盧鈺翔 B10931020 林榆勝 B10931016

系所名稱：國立臺灣科技大學材料科學與工程系

一、摘要

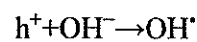
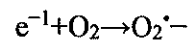
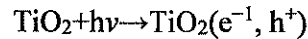
本篇研究先以二氧化矽 (Silicon dioxide, SiO₂) 球為基板，利用溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Method) 在表面包覆二氧化鈦 (Titanium dioxide, TiO₂) 層，接著透過濕蝕刻法去除 SiO₂ 後利用離子交換法去除殘留的 Na 離子並同時摻入 Ce 離子，最後經過退火 (Annealing) 後，得到 Ce 摻雜的 TiO₂ 中空球。以 D2 PHASER 粉末 X 光繞射儀 (D2 PHASER X-ray Powder Diffractometer, XRD)、顯微拉曼光譜儀 (HORIBA iHR550 Micro-Raman spectrometer) 及高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 7900F (Field Emission Scanning Electron Microscope 7900F, FESEM) 分析樣品的結構及形貌變化，接著利用 Jasco (V-670) 紫外光-可見光/近紅外光分析儀 (UV-Vis/NIR spectrophotometer) 對樣品進行光學性質量測，最後以甲基橙 (Methylene orange, MO) 為待降解物進行光觸媒效果的檢測，結果顯示在 Ce 摻雜濃度為 0.4 at% 的中空球具有最佳的效果，其原因可能為具有較大的孔隙可以使可見光穿透，使內外殼層同時可以進行降解作用，能隙大小也因為 Ce 的摻入後縮小，此兩種因素有效提升 TiO₂ 中空球在可見光下的光觸媒性質表現。

二、前言

光觸媒的研究可以追溯到 1967 年，日本東京大學的藤嶋昭在攻讀博士學位期間與導師本多健一觀察到 TiO₂ 電極表面在紫外光照射下，會使水分子發生分解，此現象後來被稱為本多-藤嶋效應。

像 TiO₂ 這樣的半導體材料，因為價帶跟導帶之間有能隙使得電子-電洞不容易直接複合 (Recombination)，使得光激發在導帶產生的電子和在價帶產生的電洞有更長的生命週期可以參與介面電子轉移，電子和電洞通過介面轉移給表面吸附的物質，在液態的情況下，可以透過介面電子轉移

產生氫氧自由基 (OH[•]) 和超氧化自由基 (O₂^{•-})，這些自由基數目的增加同時代表降解污染物的反應增加，例如染料分子、重金屬等等。



從上述研究之後，因為 TiO₂ 有穩定的物理性質和化學性質、相較其他材料更高的光觸媒活性、無毒性、低成本等等特性被進行很多研究，例如 Shen 等人通過控制退火溫度 [1] 影響 TiO₂ 的微結構和結晶性來達到最好的光觸媒活性；Kanjana 等人透過改變合成溶液的酸鹼值 [2] 合成不同尺寸的 TiO₂，了解 TiO₂ 本身的尺寸大小對光觸媒活性的影響。

即便有著上述可利用的特性及優點，但 TiO₂ 有著兩項不能忽略的缺點，一是單相的 TiO₂ 受光激發後產生的電子-電洞對複合速度過快，使能形成的自由基數目下降，二是銳鈦礦相 (anatase) 的純 TiO₂ 只能被紫外光 (<385nm) 激發，但紫外光在日光中的能量含量很低，這兩項缺點限制了 TiO₂ 光觸媒的應用價值。

三、研究動機與目的

光觸媒是一種由光觸發的催化劑，在光照的刺激下，會將光能轉成化學能，再將化學能轉移至反應物，形成光催化反應，近年來，光觸媒在各個領域都受到廣泛的研究，尤其在環境、能源相關領域，例如有機污染物的分解、太陽能電池等。

伴隨著光觸媒的發展，可以用來作為光催化劑的材料也受到廣泛的研究，本篇研究選擇的 TiO₂ 在奈米尺度下，因為有著穩定的物理性質和化學性質、相較其他材料更高的光觸媒活性、無毒性、低成本等特性被進行很多研究，以這樣的特性為基

礎。本篇研究期望在透過摻入Ce離子後改變能帶結構，使TiO₂具備可見光的吸收能力，同時利用表面具有多孔隙的中空球提高光捕捉效能，以提高TiO₂在可見光下的光觸媒應用價值。

四、實驗方法

(一) SiO₂球製備

首先使用典型的Stöber法製備SiO₂，將無水酒精、四乙氧基矽烷(Tetraethoxysilane, TEOS)的混合溶液均勻攪拌後緩緩加入無水酒精、氨水、去離子水的混合溶液，以500 rpm在室溫下攪拌24小時後，接著進行離心清洗並烘乾，得到尺寸約450 nm的SiO₂。

(二) TiO₂奈米中空球製備

將製備完成的SiO₂粉末樣品加入無水酒精及氨水中，進行超音波震盪後放上攪拌台進行加熱並拌，同時緩緩滴入四異丙醇鈦(Titanium Isopropoxide, TTIP)，反應完成後透過酒精及去離子水進行離心並乾燥，得到TiO₂@SiO₂粉末。接著以濕蝕刻法(Wet Etching)去除內部SiO₂，反應後再透過酒精及去離子水進行離心清洗並乾燥，得到中空球狀的TiO₂粉末。

(三)離子交換

得到中空球狀的TiO₂粉末後，以離子交換法去除濕蝕刻時殘留的鈉離子，將中空球狀的TiO₂粉末樣品和氯化氫(HCl)水溶液均勻混合，靜置於室溫下，得到的溶液再透過酒精及去離子水進行離心並乾燥，得到以氫離子取代鈉離子的Sample A粉末。

Ce摻雜的純TiO₂中空球是透過將蝕刻後的粉末分散至混合不同比例的三氯化鈰(CeCl₃)水溶液和HCl溶液中，以500 rpm攪拌一小時，反應完成後再透過酒精及去離子水進行離心並乾燥，即可得到摻雜Ce的TiO₂中空球。

所有樣品皆在700度退火兩小時，依加入CeCl₃溶液量多寡依序命名為Sample B、Sample C、Sample D、Sample E，純TiO₂中空球則為Sample A。

五、結果與討論

利用XRD分析樣品結晶相，所有樣品皆對應於銳鈦礦(anatase)TiO₂ (JCPDS 21-

1272)，而在圖譜中也沒有發現其他特徵峰，代表沒有產生第二相，但值得注意的是在(101)面的特徵峰略微向較低角度移動，透過布拉格繞射定律 $n\lambda=2d\sin\theta$ ，說明Ce摻雜進TiO₂時，因離子半徑差異使結構內部形成應力使平面間距改變，進而讓(101)特徵峰向低角度略為偏移。另外，隨著摻雜濃度的提高，在(101)面特徵峰有寬化的現象發生，說明Ce的摻雜會影響其結晶性。利用Scherrer's formula $d=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ ，可以計算出晶粒尺寸，其中d為晶粒尺寸、 λ 為X-Ray的波長、 β 為半高寬，而 θ 為繞射角度，最後計算出0.4 at%、2.1 at%、2.9 at%和4.4 at%的摻雜濃度樣品的晶粒尺寸分別為7.7 nm、7.3 nm、6.9 nm、7.6 nm。

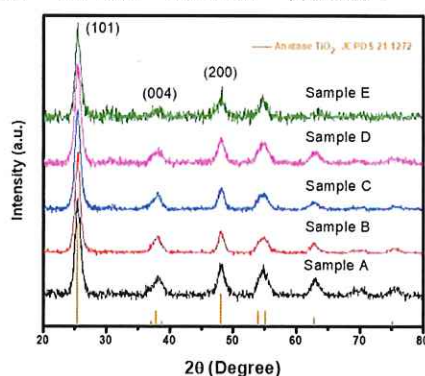


圖1 不同摻雜濃度下的XRD圖

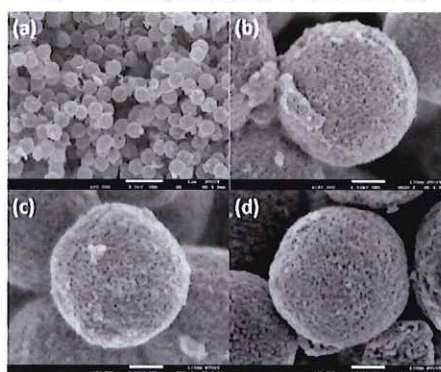


圖2 (a) 均勻球狀 Sample A、(b) Sample A、(c) Sample B、(d) Sample C 之表面形貌

透過FESEM觀察其形貌，可以發現樣品呈均勻球狀，且球型尺寸相當均勻，約為450 nm，透過觀察破裂的球體，可以確認球體為中空結構。使用場發射電子微探儀(Field Emission Electron Probe Microanalyzer, EMPA, JEOL JXA-8530F Plus)對各樣品進行定量分析，摻雜濃度可

以利用不同比例的 CeCl_3 與 HCl 的混和溶液所得，隨著 CeCl_3 溶液使用量的增加， Ce 的原子百分比也逐漸提高，分別對應到 0.4 at%、2.1 at%、2.9 at% 和 4.4 at% 濃度的樣品。比較不同摻雜濃度的樣品之 SEM 圖中，發現所有樣品都表面皆為多孔結構，隨著 Ce 摻雜濃度上升，表面孔洞密度隨之下降，緻密程度逐漸提高。

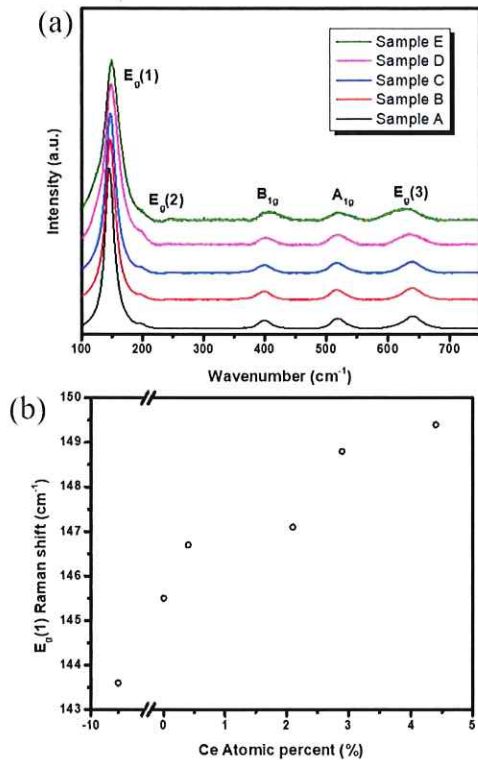


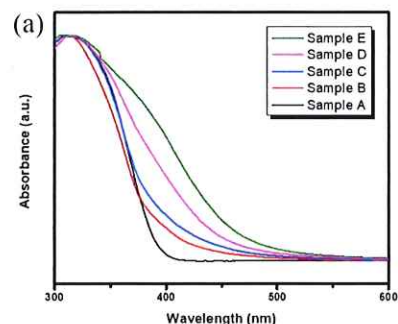
圖 3 (a) 不同摻雜濃度下的拉曼光譜圖、(b) 不同摻雜濃度下的 $E_g(1)$ 峰位置

接著透過拉曼光譜儀分析不同 Ce 摻雜濃度下中空球的結構改變，如圖 3 (a) 所示，不同摻雜濃度的樣品的拉曼特徵峰與標準品比較後可以判定是 anatase TiO_2 ，震動模式為 $3E_g + B_{1g} + A_{1g}$ ，沒有出現其他相的特徵峰，此結果與 XRD 分析一致。隨著 Ce 摻雜濃度的上升，雖然仍維持著 anatase 特徵， $E_g(1)$ 特徵峰的半高寬出現寬化，這是來自於結構由於 Ce 的摻入，使結晶性下降產生的影響，此外在 Ce 的摻入後 $E_g(1)$ 出現明顯偏移，根據圖 3 (b)，隨 Ce 摻雜量的提升， $E_g(1)$ 特徵峰逐漸往高波數偏移，根據文獻指出產生偏移的可能性有兩種[3, 4]，一種為聲子侷限效應 (Phonon confinement effect)，因粒徑大小改變所引

起的偏移，另一種為形成氧空缺後的結構改變引起的偏移。首先，根據海森堡提出的測不準原理來解釋，方程式如下： $\Delta X \Delta P = h/2$ ， h ：普朗克常數， ΔX ：粒徑大小， ΔP ：聲子動量分布，從 XRD 計算結果可以得知，不同 Ce 摻雜濃度下，粒徑大小沒有明顯差別，由此得知此種效應的影響較小。第二種可能為 Ce^{3+} 離子摻入後的影響，三價離子摻入後會破壞原有的 $\text{Ti}-\text{O}$ 鍵結同時產生氧空缺，根據虎克定律 $\nu = 1/2\pi \cdot C \cdot \sqrt{K} / \mu$ ，其力學常數 K (Force Constant) 正比於 ν ，形成氧空缺後， $\text{Ti}-\text{O}$ 及 $\text{Ce}-\text{O}$ 的鍵結數量下降，會使晶格產生收縮，使力學常數 K 上升，最後使 $E_g(1)$ 特徵峰向高波數偏移。

圖 4 (a) 是透過 UV-vis 光譜分析樣品光性質的改變，從圖中可以明顯看到與 Sample A 相比，在 Ce 摻雜後會使樣品的吸收邊緣 (Absorption edge) 延伸至可見光區域，根據文獻，可見光波段吸收提高的原因是因為引入摻雜的時候會在原本 anatase TiO_2 的能隙間引入摻雜能階，進而使樣品能夠吸收更高波長的光。圖 4 (b) 為樣品的間接能隙 (Band gap, E_g)，以 Tauc-plot 法透過 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 與光子能量 $h\nu$ 做圖得到，其中 α 為吸收係數， h 為普朗克常數， ν 為頻率，得出能隙分別為 3.17 eV、2.91 eV、2.79 eV、2.62 eV、2.49 eV，分別對應 Sample A、Sample B、Sample C、Sample D、Sample E 的樣品。

圖 5 (a) 為以 10^{-5}M 之 MO 為待降解物在模擬太陽光下進行光觸媒性質量測之結果，結果顯示 Sample B 具有最佳的降解效果，而隨著摻雜濃度的上升效果反而逐漸下降，Sample D 與 Sample E 甚至比 Sample A 的降解效果還差。



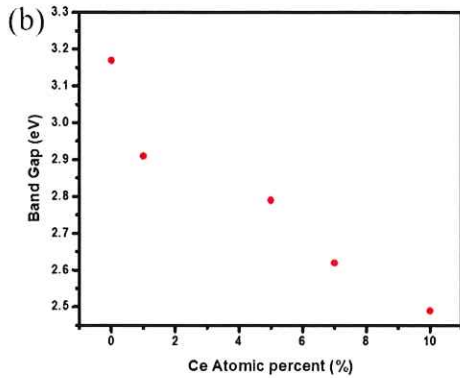


圖 4 (a) 不同摻雜濃度的樣品之紫外光/可見光光譜圖、(b) 不同摻雜濃度的樣品之 Band gap

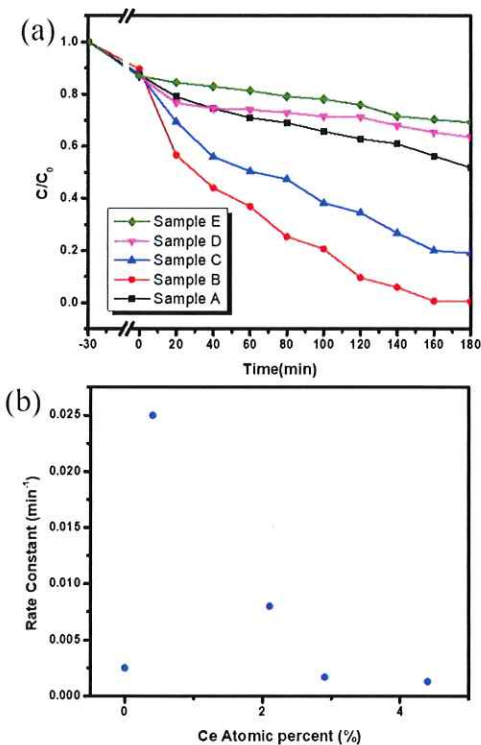


圖 5 (a) 不同摻雜濃度的樣品之在模擬太陽光底下降解 MO 之結果圖、(b) 不同摻雜濃度的樣品之速率常數

圖 5 (b) 以一級反應方程式 $-\ln(C/C_0) = kt$ 計算光觸媒反應的速率常數， C 為當前濃度， C_0 為初始濃度，得到速率常數分別為 0.0025 min^{-1} 、 0.025 min^{-1} 、 0.008 min^{-1} 、 0.0017 min^{-1} 、 0.0013 min^{-1} ，分別對應 Sample A、Sample B、Sample C、Sample D、Sample E 的樣品。

從紫外光/可見光光譜中，Ce 摻雜的樣品相較 Sample A 在 $400 \text{ nm} - 600 \text{ nm}$ 間的吸收度都有明顯提高，且吸收度隨摻雜

濃度提高而逐漸上升，因此預期高濃度的摻雜樣品會具有較佳的光觸媒效果，然而由 FESEM 結果中發現，當 Ce 摻雜濃度上升時，中空球的表面孔隙逐漸縮小，而表面孔隙有助於可見光穿過殼層並在球體內進行多重反射，有效提高光捕捉效能，使球體內表面也能進行光降解反應，雖然 Sample B 具有較差的可見光吸收能力，但表面孔隙較多，有效的使中空球的內外表面同時參與光觸媒反應，使效果明顯提升，相反的，高濃度摻雜的樣品雖然對可見光吸收度較好，但由於孔隙明顯減少，可參與反應的面積較少，因此使觸媒效果較差，從上述結果可以推測參與反應的總面積大小的效應應大於對可見光的吸收能力。

六、結論

本次實驗成功製備出摻雜不同濃度 Ce 的 TiO_2 中空球，由於 Sample B 的樣品具有較佳的結晶性，利用 SEM 也觀察到其擁有較多的孔隙，同時紫外光-可見光光譜也顯示該樣品對可見光具有一定程度的吸收能力，在綜合因素的影響下，Ce 摻雜濃度 0.4 at% 的樣品具有最好的光觸媒效果。

七、參考文獻

- [1] H. Shen, H. Hu, D. Liang, H. Meng, P. Li, W. Tang, C. Cui, Effect of calcination temperature on the microstructure, crystallinity and photocatalytic activity of TiO_2 hollow spheres, *Journal of alloys and compounds* 542 (2012) 32-36.
- [2] N. Kanjana, W. Maiaugree, P. Poolcharuansin, P. Laokul, Size controllable synthesis and photocatalytic performance of mesoporous TiO_2 hollow spheres, *Journal of Materials Science & Technology* 48 (2020) 105-113.
- [3] B. Choudhury, A. Choudhury, Dopant induced changes in structural and optical properties of Cr^{3+} doped TiO_2 nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 132(2-3) (2012) 1112-1118.
- [4] B. Choudhury, B. Borah, A. Choudhury, Ce-Nd codoping effect on the structural and optical properties of TiO_2 nanoparticles, *Materials Science and Engineering: B* 178(4) (2013) 239-247.