

逢甲大學學生報告 ePaper

Pt/Bi₂WO₆: 具有高可見光光催化性易回收之複合微孔
花狀光觸媒材料

Pt/Bi₂WO₆ composite microflowers: High visible light
photocatalytic performance and easy recycle

作者：李彥陞

系級：材料三甲

學號：D0455034

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：106 學年度 第 2 學期



中文摘要

隨著工業的發展與環保意識的抬頭，為了處理廢水造成的水汙染，光觸媒是具有潛力的環保材料，是近十年來的主要研究之一，本研究透過水熱法及光化學沉積法合成 1.5~2 μm 的 Pt/Bi₂WO₆ 微孔花狀複合材料（沉積濃度：0.5%Pt、1%Pt、2%Pt、4%Pt），在掃描式電子顯微鏡(SEM)中顯示 Bi₂WO₆ 為數個奈米片所組成的花狀結構，透過穿透式電子顯微鏡(TEM)證實 Pt 納米顆粒成功的沉積於 Bi₂WO₆ 表面上。此外，沉積的 Pt 納米顆粒在可見光照射下在促進酸橙 7 降解中的光催化性能中起了重要作用，以 1%Pt 的沉積有最佳的光催化活性，相較於純的 Bi₂WO₆ 光催化活性增加 2.8 倍，而光催化活性的提升是由於沉積 Pt 納米粒子增強了可見光吸收，降低了電子電洞對的複合速率並促進了 OH 自由基的產生。此外，Pt/Bi₂WO₆ 微孔花狀結構具有獨特分層結構有助於在水性光催化反應中的循環及再利用，是非常有潛力的光觸媒材料。

關鍵字：水熱法、光觸媒、鎢酸鉍

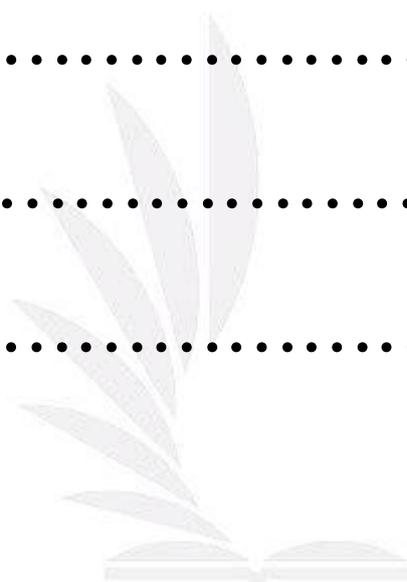
Abstract

With the rise of industrial development and awareness of environmental protection, photocatalysts are potential environmental protection materials for the treatment of water pollution caused by wastewater, and are one of the major researches in the past decade. In this work, 1.5–2 μm Pt/Bi₂WO₆ composites microflowers were synthesized by hydrothermal synthesis and photo-deposition method (mass concentration: 0.5% Pt, 1% Pt, 2% Pt, 4% Pt). Scanning electron microscopy (SEM) showed that Bi₂WO₆ was a flower-like structure composed of several nanosquares. It was confirmed by transmission electron microscopy (TEM) that Pt nanoparticles were successfully deposited on the surface of Bi₂WO₆. In addition, the deposited Pt nanoparticles play an important role in promoting photocatalytic degradation of acid orange II under visible light irradiation, with the best photocatalytic activity for deposition of 1% Pt, compared to pure Bi₂WO₆ photocatalysis. The increase in activity was 2.8-fold, and the increase in photocatalytic activity was due to the enhanced absorption of visible light by the deposition of Pt nanoparticles, which reduced the recombination rate of electron hole pairs and promoted the generation of OH[·]. In addition, the Pt/Bi₂WO₆ composite microflowers have hierarchical structures and they are easy to settle, which benefits their recycling in photocatalytic reactions. We believe that material is a promising photocatalyst material.

Keyword : Bi₂WO₆、hydrothermal、photocatalyst

目 次

| | |
|------|----|
| 前言 | 4 |
| 實驗 | 5 |
| 結果討論 | 7 |
| 結論 | 15 |
| Q&A | 16 |
| 參考文獻 | 18 |



前言

十九世以來，隨著工業革命帶動城市及文明的發展，但同時卻也造成許多環境的汙染，其中水汙染為嚴重的環境汙染之一，因此利用低耗能且高效率的方法去除或分解這些汙染物成了當務之急，所以利用太陽光的光觸媒半導體材料成為研究焦點，是因為光觸媒具有很強的分解有機汙染物的能力，而且沒有選擇性，甚至可以產生無毒的CO₂和H₂O的最終產物。

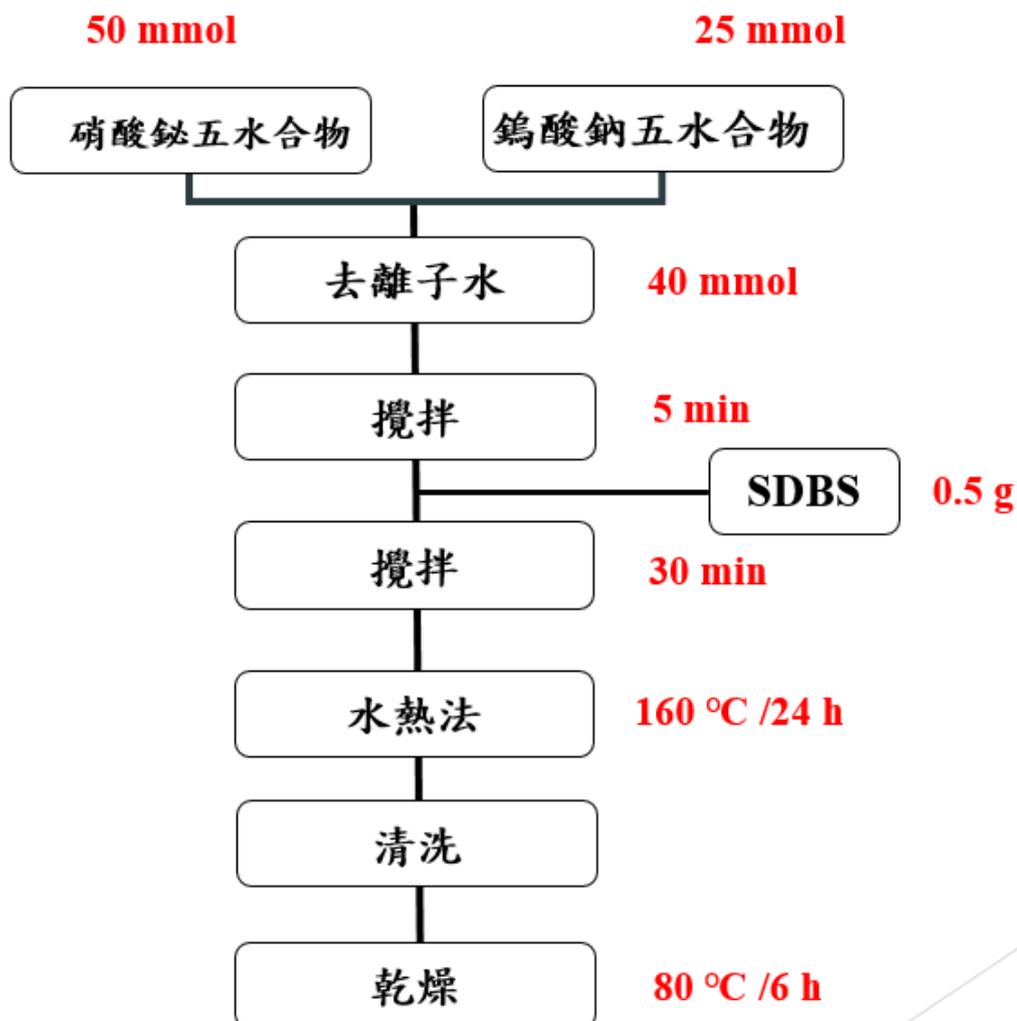
鎢酸鉍(Bi₂WO₆) 因為有合適的能隙(band gap)(2.6 eV)，被視為一種有潛力的光催化劑，此外具有良好化學穩定性和對環境良好等優點。而在半導體材料上沉積貴金屬(noble metal)奈米粒子可以大幅的提升光催化活性，其主要是歸原於貴金屬可捕捉電子，促進電子電洞對分離，並降低再結合率。

在本次研究中，透過水熱法(Hydrothermal method)合成 Bi₂WO₆花狀結構，再以光化學沉積法(Photo-deposition method)沉積不同濃度的鉑(Pt)於 Bi₂WO₆表面，並研究 Pt 沉積對提高光催化活性的作用和機制。

實驗

一、製備 Bi₂WO₆

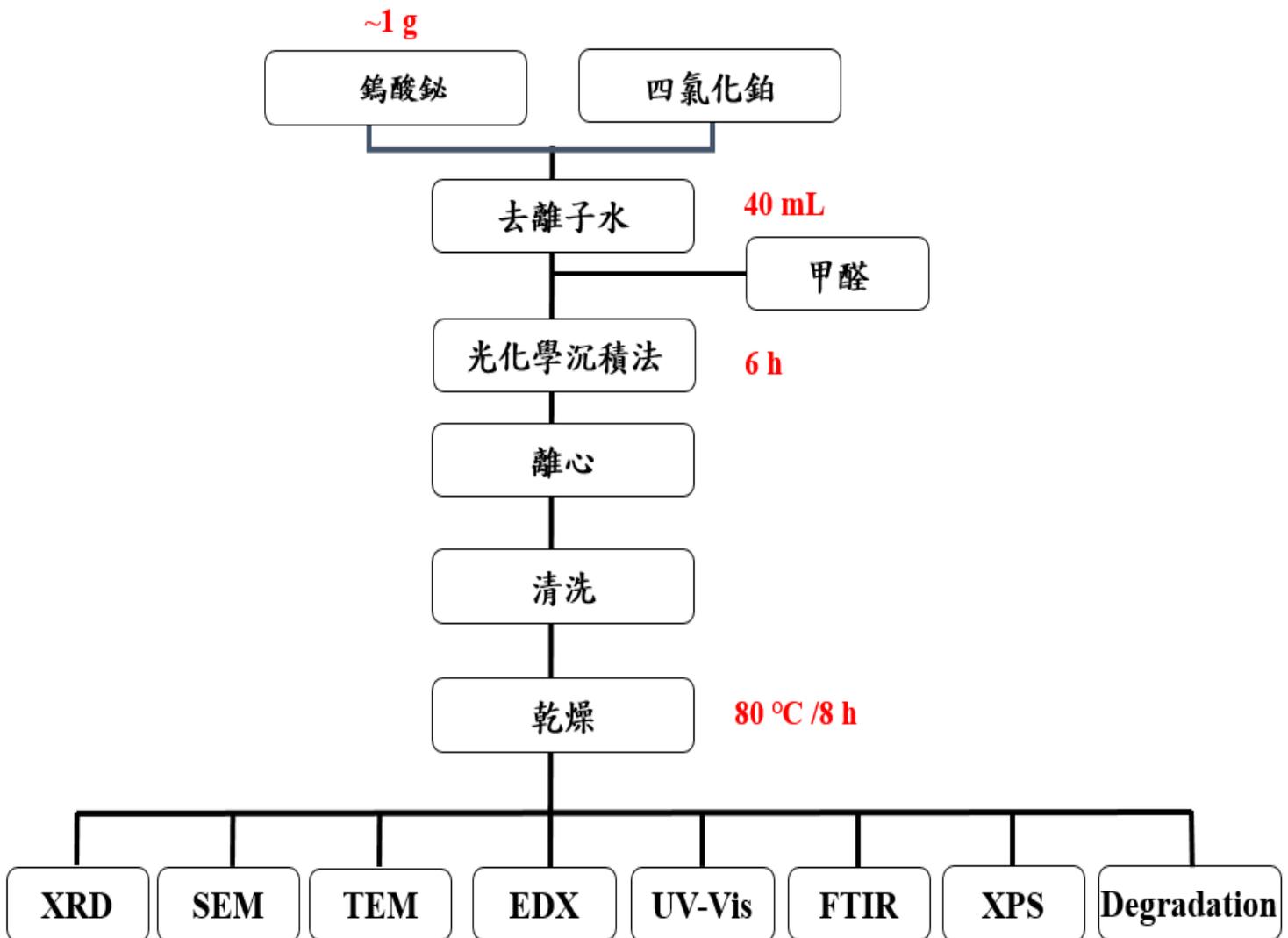
首先將硝酸鉍五水合物 50 mmol 與鎢酸鈉五水合物 25 mmol 混合，接著加入去離子水 40 mmol，攪拌 5 分鐘後加入 0.5 g 的 SDBS(十二烷基苯磺酸鈉)，之後攪拌 30 分鐘後，放入壓力釜中進行 160°C 進行水熱法 24 小時，接著以去離子水與酒精清洗數次後，以 80°C 乾燥 6 小時。



Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

二、製備 Pt/Bi₂WO₆ 花狀複合物

先將製備好的鎢酸鉍至少 1 g 與四氯化鉑混合後加入去離子水 40 mL，接著加入甲醛後進行 6 小時的光化學沉積法，之後離心數次，再以去離子水與酒精清洗，最後在 80°C 乾燥 8 小時，接著再進行 XRD、SEM、TEM、EDX、UV-vis、FTIR、XPS 以及光催化活性的分析。



結果與討論

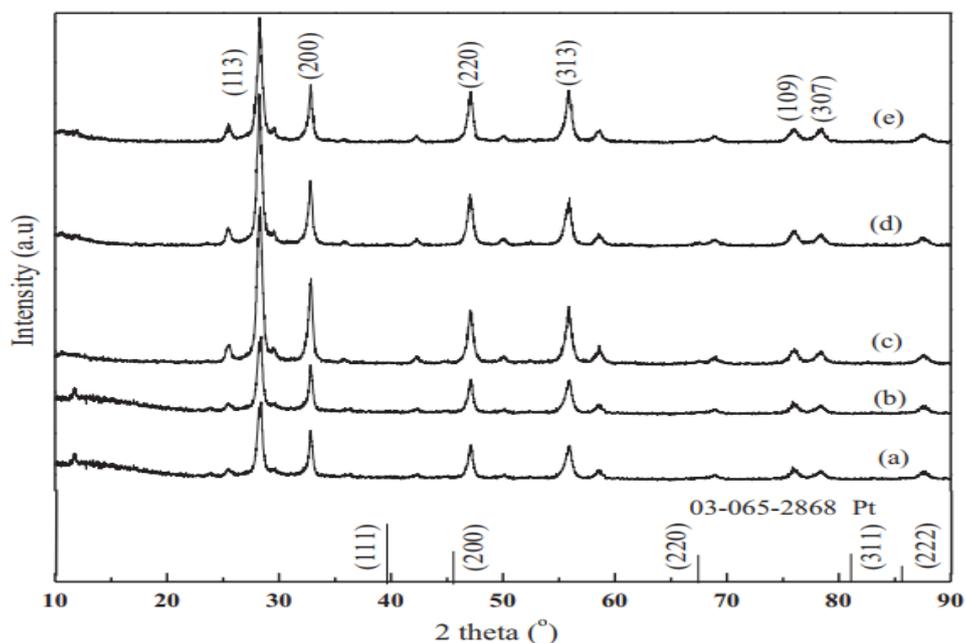


圖 1 Pt/Bi₂WO₆ 之 XRD 分析圖 (a) Pt/Bi₂WO₆ (b) 0.5%Pt/Bi₂WO₆ (c) 1%Pt/Bi₂WO₆ (d) 2%Pt/Bi₂WO₆ (e) 4%Pt/Bi₂WO₆

利用 XRD 分析發現 Bi₂WO₆ 的峰直接與 JCPDS 73-1126 相符，證實 Bi₂WO₆ 被成功的製備，而對照 JCPDS 03-065-2868 後未發現 Pt 的峰值，可能是由於 Pt 奈米粒子的結晶太小或沉積濃度較低所至。

表 1 Pt/Bi₂WO₆ 光催化劑之比表面

| Samples | Surface area (m ² g ⁻¹) |
|--|--|
| Bi ₂ WO ₆ | 23.6 |
| 0.5%Pt/Bi ₂ WO ₆ | 25.6 |
| 1%Pt/Bi ₂ WO ₆ | 27.6 |
| 2%Pt/Bi ₂ WO ₆ | 28.8 |
| 4%Pt/Bi ₂ WO ₆ | 24.0 |

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

從表 1 可以觀察到隨著 Pt 奈米粒子的沉積濃度增加，比表面積也會隨之增加，在沉積 2% 的 Pt 時有最大的比表面積，28.8 m²g⁻¹，但當沉積濃度升至 4% 時比表面積又略微下降，可能是由於較高濃度的 Pt 奈米粒子沉積會堵塞 Bi₂WO₆ 的表面微孔，導致比表面積下降。

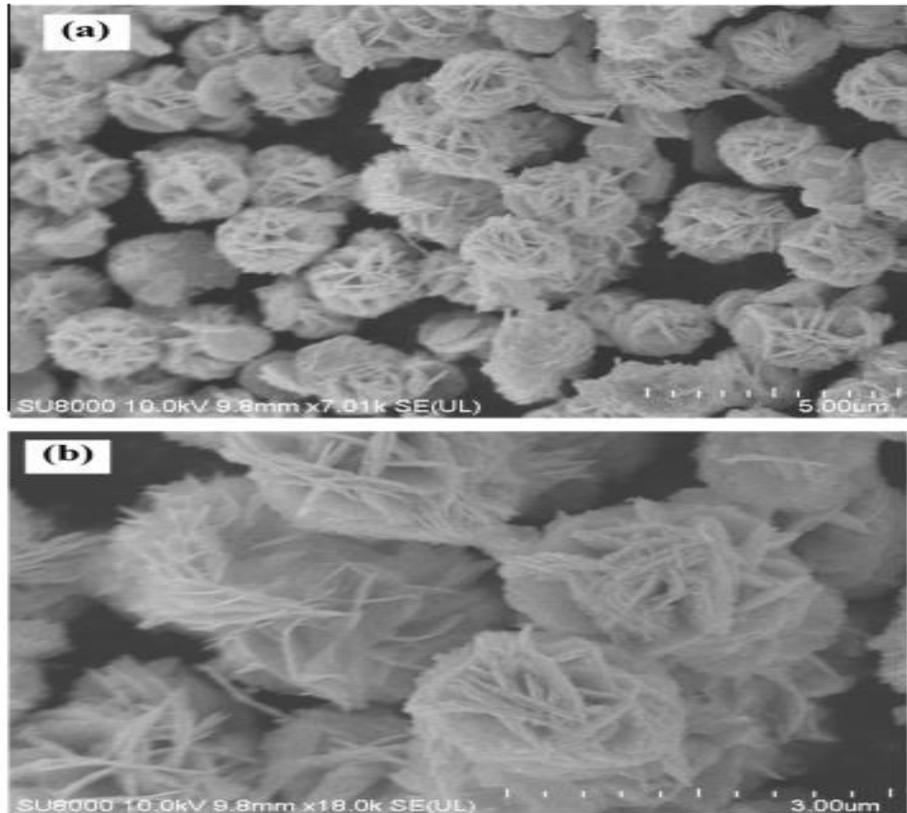


圖 2 Bi₂WO₆ 樣品 (a)低倍率(b)高倍率之 SEM 分析圖。

從 SEM 圖中可以觀察到 Bi₂WO₆ 為數個二維奈米片所聚合而成的花狀結構，顆粒直徑大約為 1.5~2 µm。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

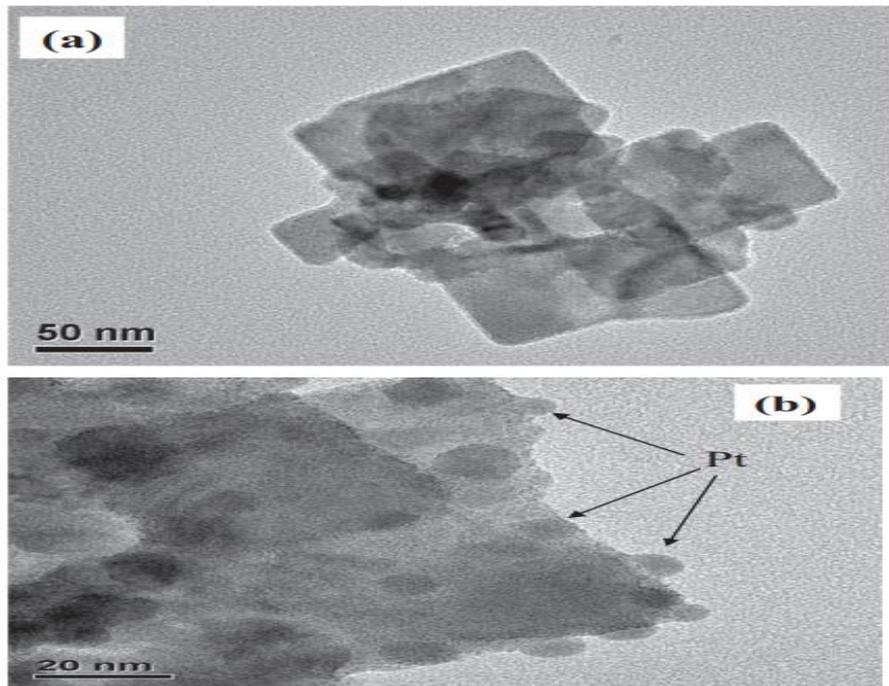


圖 3 (a) Bi₂WO₆ 和 (b) 1%Pt/Bi₂WO₆ 之 TEM 分析圖

從圖(a)可看到 Bi₂WO₆為表面平滑的納米方塊，大小約為 50~100 nm 的納米方塊，而圖(b)中可以很清楚的看到 Pt 奈米粒子成功的均勻沉積於 Bi₂WO₆ 表面，顆粒尺寸大約為 3~5 nm。

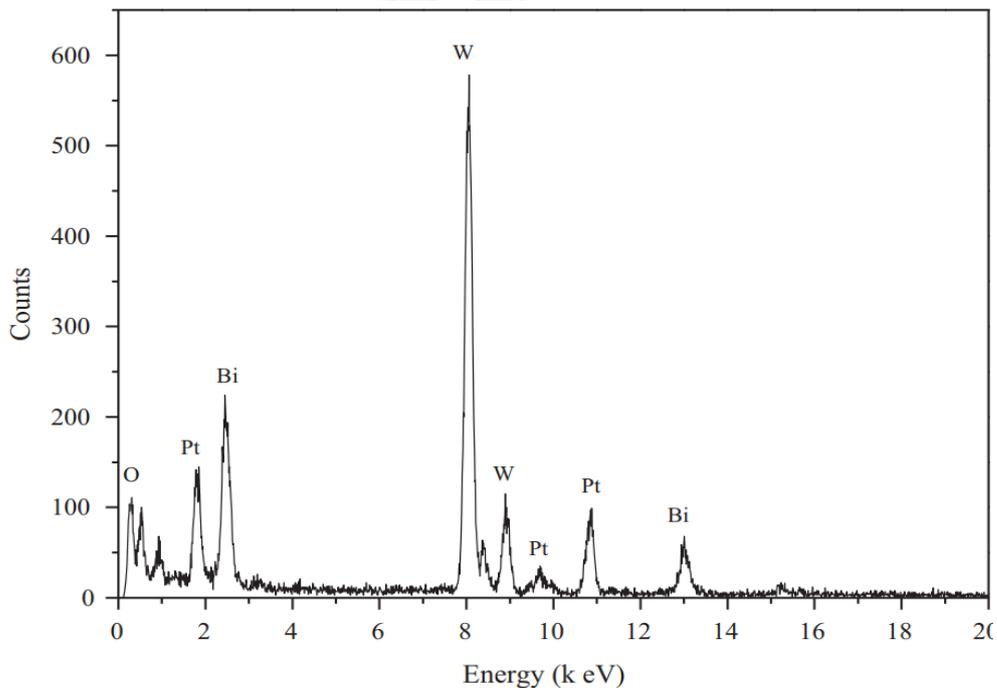


圖 4 1%Pt/Bi₂WO₆ 樣品之 EDX 分析圖。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

從 EDX 圖中可以發現 1%Pt/Bi₂WO₆ 中含有氧(O)、鎢(W)、鉍(Bi)、鉑(Pt)等元素，進一步的證實了 Pt 奈米粒子成功的沉積於 Bi₂WO₆ 表面。

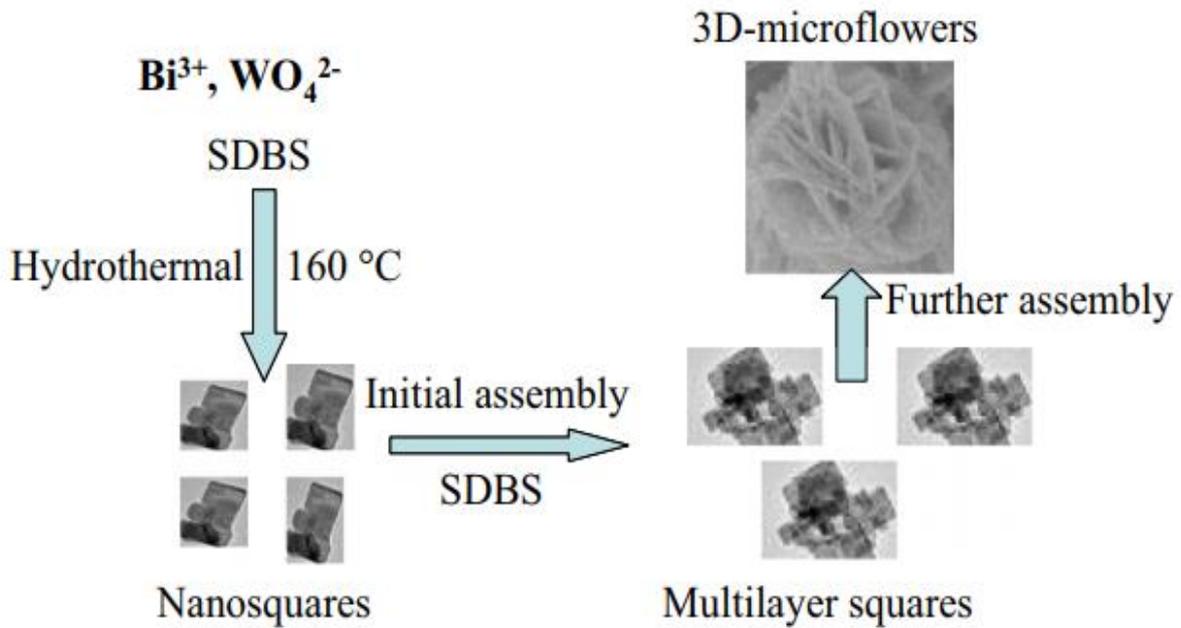


圖 5 Bi₂WO₆ 分層花狀複合體組裝過程

圖 5 為本次樣品分層結構的組裝過程，Bi₂WO₆ 奈米方塊首先在早期的階段形成，之後這些方塊會連接成多層正方形，隨後在排列成三維的花狀分層結構，其中 SDBS 在整合奈米方塊和多層結構中發揮了重要的作用。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

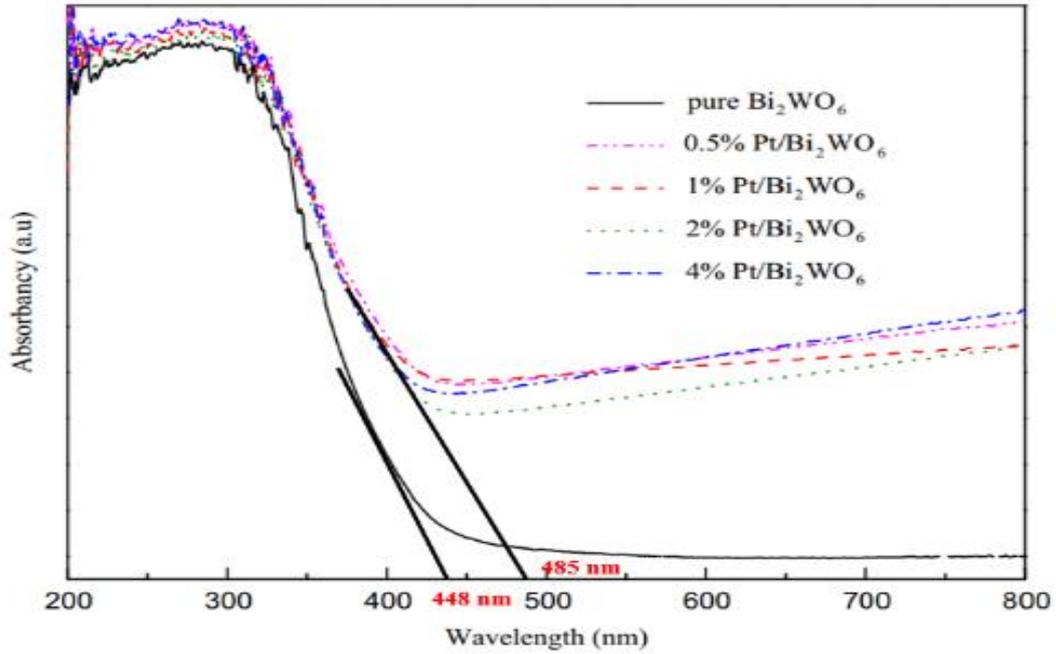


圖 6 Bi₂WO₆ 和 Pt/Bi₂WO₆ 之 UV-Vis 分析圖。

從圖中可觀察到純的 Bi₂WO₆ 吸收邊緣約在 448 nm 處，而在沉積 Pt 奈米粒子後，其吸收邊緣會右移至 485 nm 處，可以證實添加 Pt 奈

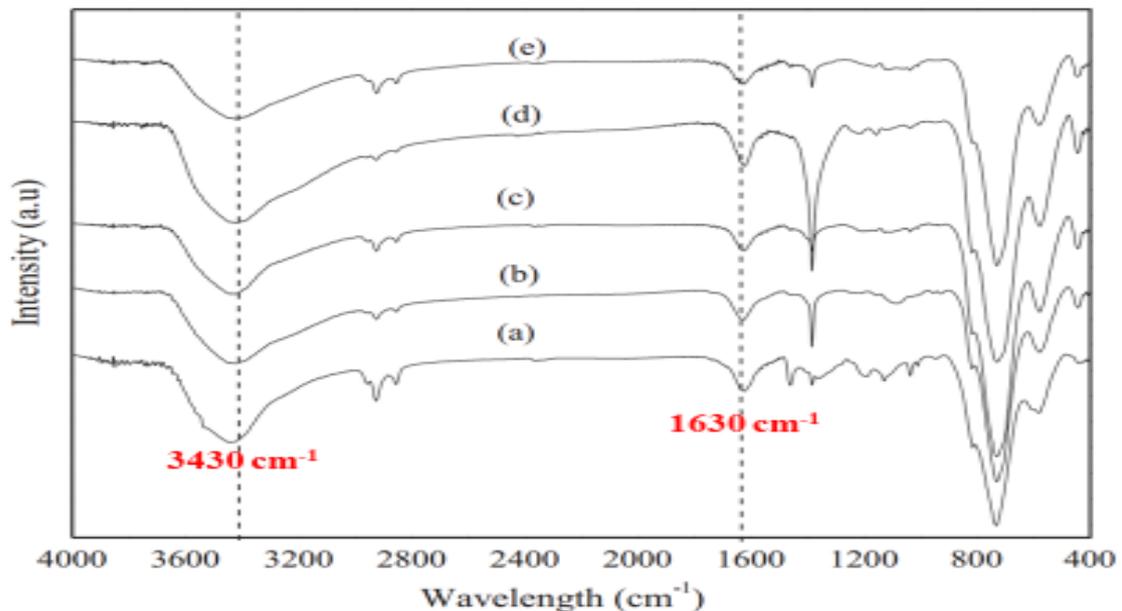


圖 7 Bi₂WO₆ 和 Pt/Bi₂WO₆ 之 FTIR 分析圖 (a) Bi₂WO₆ (b) 0.5%Pt/ Bi₂WO₆ (c) 1%Pt/ Bi₂WO₆ (d) 2%Pt/ Bi₂WO₆ (e) 4%Pt/ Bi₂WO₆。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

米粒子可以有效地促進 Bi₂WO₆ 在可見光區域的光吸收。

圖中可看到在 813cm⁻¹ 處的峰是屬於 W-O-W 鍵，在 731 cm⁻¹ 是 Bi-O 鍵結，而在 3430cm⁻¹ 和 1630⁻¹ 處有兩個突出的峰，是由於 OH 基團(OH)與水分子的彎曲震動所造成，可以明顯看出在沉積 Pt 奈米粒子可以產生更多的 OH 基團(OH)，而在光催化過程中，表面的 OH 基團(OH)可以與光生電洞反應，產生氫氧自由基(•OH)，進一步分解有機分子。

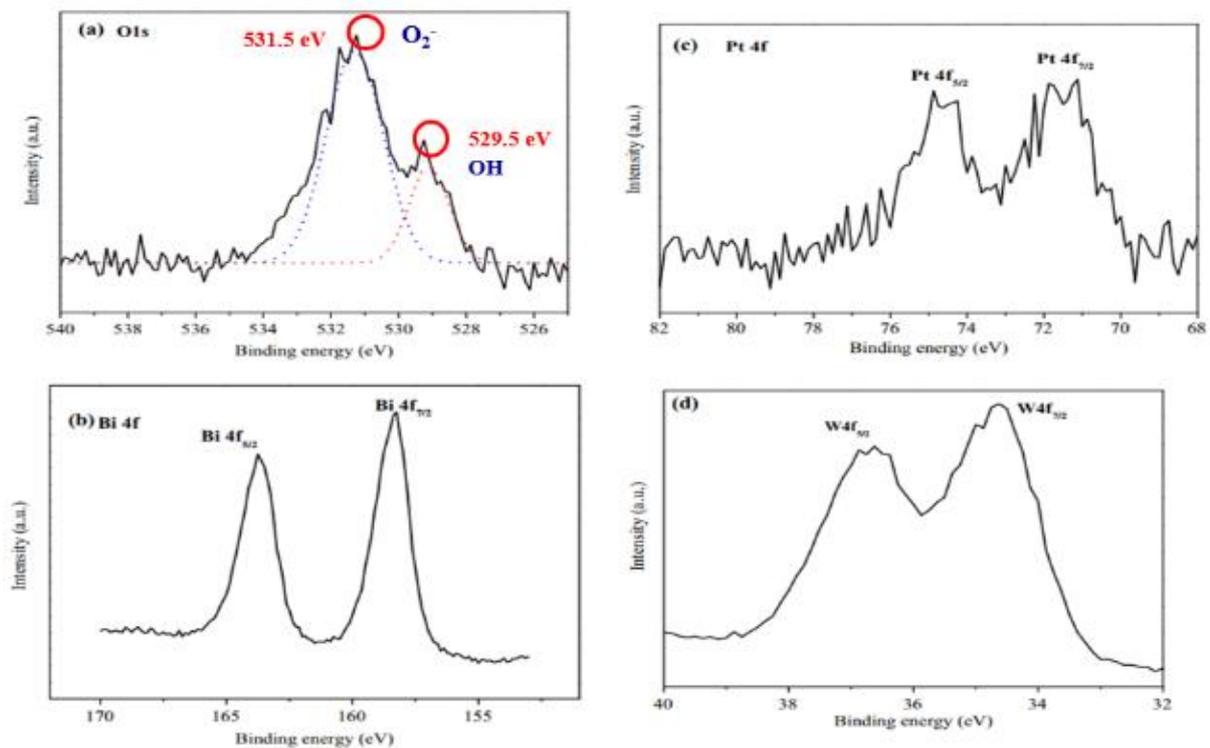


圖 8 1%Pt/Bi₂WO₆ 樣品之 XPS 光譜 (a) O 1s (b) Bi 4f (c) Pt 4f (d) W 4f。

圖(a)中 529.5 eV 和 531.5 eV 分別屬於 OH 基團和 O²⁻，而綜合(b)、(c)、(d)中可確認 Bi₂WO₆ 中的 Bi 為 3⁺離子，而 Pt 為 0 價的金屬 Pt。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

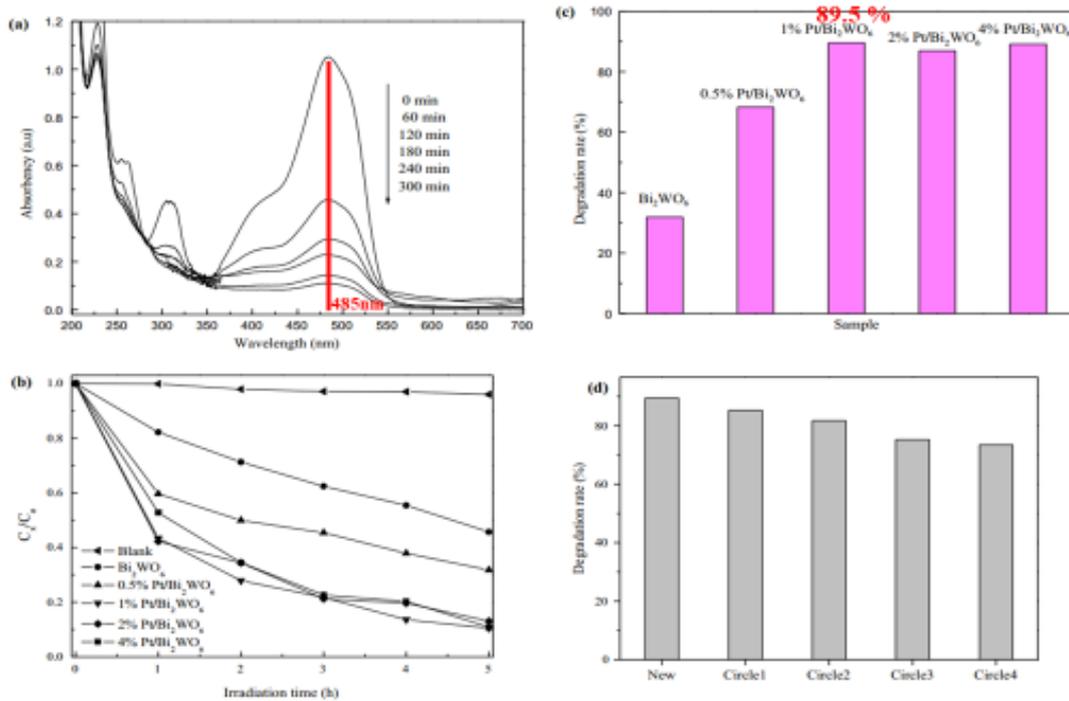


圖 9 Bi₂WO₆ 和 Pt/ Bi₂WO₆ 降解酸橙 7 之光催化活性:(a) 隨照射時間增加，1%Pt/Bi₂WO₆ 對於酸橙 7 在 UV-Vis 光譜之變化；(b)酸橙 7 濃度變化；(c)酸橙 7 對 Bi₂WO₆ 和 Pt/ Bi₂WO₆ 之降解速率比較 (d) 1%Pt/ Bi₂WO₆ 在循環測試中之降解率。

圖(a)觀察到 1%Pt/Bi₂WO₆ 的吸收峰在 484 nm 處，隨照射時增加，峰值的強度會越來越小。圖(b)將酸橙 7 進行空白測試，在經過可見光照射 5 小時後，幾乎沒有降解的產生，表明了酸橙 7 為很穩定的分子，適合作為光降解的有機染劑，而綜合圖(b)、(C)可以觀察到 1%Pt/Bi₂WO₆ 具有最佳的降解效果，在經過可見光照射 5 小時後約降解了 89.5%。最後由圖(d)的循環測試中可看到在經過 5 個循環後，其活性只有些微下降，表明本次所製備的樣品具有良好的穩定性，利於降解有機物的實際應用。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

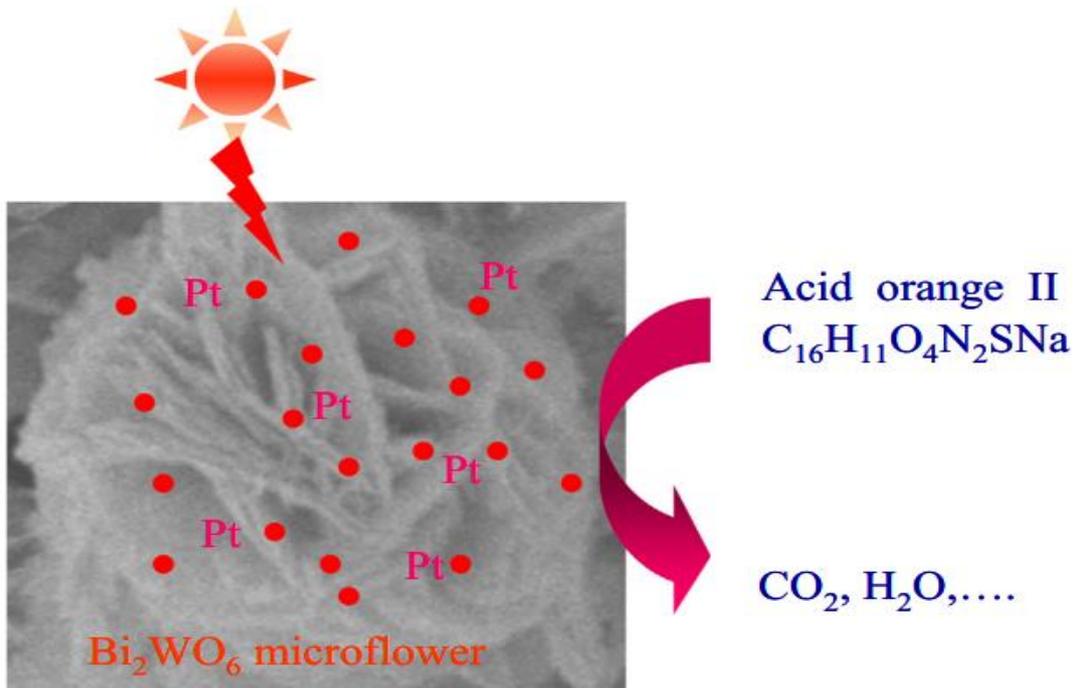


圖 10 Pt/Bi₂WO₆ 之光催化降解機制

當可見光照射至 Bi₂WO₆ 表面時，半導體內較低能量價帶中的電子會躍遷至能量較高的導帶，並留下電洞於價帶，而在 Bi₂WO₆ 表面的 Pt 奈米粒子會捕捉電子，促使電子電洞對的分離，並降低電子電洞對的再結合，並且 Pt 奈米粒子會使電子與氧離子(O²⁻)反應形成超氧自由基(•O²⁻)，另一方面價帶的電洞會與 OH 基團(OH⁻)結和形成氫氧自由基(•OH)，而超氧自由基(•O²⁻)與氫氧自由基(•OH)會進一步與有機分子反應，形成最終產物 CO₂ 與 H₂O。

結論

本研究透過水熱法 (Hydrothermal method) 以及光化學沉積法 (Photo-deposition method) 成功合成顆粒尺寸為 1.5~2 μm Pt/Bi₂WO₆ 分層花狀複合體，透過 UV-vis 分析證實添加 Pt 奈米粒子可以有效的促使 Bi₂WO₆ 在可見光區域的光吸收，而 Pt/Bi₂WO₆ 擁有良好的光催化活性，主要是由於沉積 Pt 奈米粒子可以有效捕捉電子，促進電子電洞對分離，並降低再結合率，其中又以 1%Pt/Bi₂WO₆ 顯示最好的光催化活性，在經過可見光照射 5 小時後約降解了 89.5%。此外 Pt/Bi₂WO₆ 花狀複合體擁有分層結構，利於沉降，且有利於在含水光催化反應中循環再利用。

而對於本篇論文提出 Pt 奈米粒子提升 Bi₂WO₆ 光催化活性的原因是「Pt 奈米粒子可以有效捕捉電子，促進電子電洞對分離，並降低再結合率」，本人覺得有些許瑕疵，因為作者在文中並未提到或進行 PL 螢光光譜的分析，而 PL 螢光光譜分析為利用特定波長光線激發樣品，使其中電子從價帶要遷至導帶，而從電子從導帶掉回至價帶時會發出不同強度的螢光，透過測量螢光強度，測量其電子電洞對複合率，若作者有進行相關分析，才能使此論點更穩固。

Q & A

1. 加入 SDBS 的用途為何？

Ans: 為一種陰離子型表面活性劑，具有優良的乳化性能，在本次研究主要的功能為將奈米方塊組裝成排列有序的多層三維結構。

2. 加入甲醛的目的何？

Ans: 甲醛在本次研究中作為犧牲試劑。犧牲試劑是強氧化劑或強還原劑，分別接收光激發所形成的電子或電洞，進行不可逆的氧化還原反應，使半導體材料分別僅進行產生氫氣或氧氣的反應，進而提升反應效率。

3. 何謂 FTIR？

Ans: FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) 傅里葉轉換紅外光譜: 照射一束一次含有許多種頻率的光並測量有多少的光是被樣本所吸收的。此束光被修改成另一組的頻率，提供第二個數據。過程重複進行多次。電腦將所有的數據整合分析並推斷出在每個光波長下的吸光值。

4. 何謂酸橙 7？

Ans: 酸橙 7 (acid orange 7) 又稱 2-萘酚橙或橙 II，作為本次光降解有機染劑，具有良好的穩定性，在光線照射下不會自降解等特性，常利用於光催化分解有機物之實驗中。

Pt/Bi₂WO₆：具有高可見光光催化性易回收之複合微孔花狀光觸媒材料

5. 為何 UV-vis 光譜吸收峰只取一個？

Ans:在 UV-vis 光譜中有峰值最強處會有最強處顯示最強的吸收值，所以會取此處的數值，在經由公式轉換後可將吸收值轉變為降解值。



參考文獻

1. C.Yu, Y.Baia, J.Chen, W.Zhou, H.He , J.C.Yu, L.Zhu, S.Xu, "Pt/Bi₂WO₆ composite microflowers: High visible light photocatalytic performance and easy recycle" Separation and Purification Technology 154 (2015) 115–122.
2. R.Vinoth¹, S.G.Babu¹, R.Ramachandran, B.Neppolian, "Bismuth oxyiodide incorporated reduced graphene oxidenanocomposite material as an efficient photocatalyst for visible lightassisted degradation of organic pollutants" APSUSC-35073; No. of Pages 8.

