

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

半導體應用於氣態之有機光解催化反應的探討(II)

計畫類別： 個別型計畫     整合型計畫

計畫編號：NSC - 90-2113-M-041-009

執行期間： 90 年 08 月 01 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：王東亮

共同主持人：林維炤 李淵博

計畫參與人員：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學化粧品應用與管理系

中華民國 92 年 3 月 26 日

半導體應用於氣態有機光解催化反應的探討(II)  
執行單位：嘉南藥理科技大學  
化粧品應用與管理系  
主持人：王詠騰

摘要

TiO<sub>2</sub> 應用於化粧品對人類皮膚進行美化與保護，有三大重要的課題包括：一、降低 TiO<sub>2</sub> 粒子的光化學活性。二、TiO<sub>2</sub> 粒子在有機溶劑的懸浮性。三、防止 TiO<sub>2</sub> 粒子的聚集作用(aggregation)，以維持其透明性。本實驗針對上述課題進行探討，以 CV scan、IR 觀查有機化合物於 TiO<sub>2</sub> 粒子表面進行光催化反應，並經與一般 TiO<sub>2</sub> 粒子進行對照射紫外光與不照光的探討。由 CV scan 的結果顯示有 modified 的 TiO<sub>2</sub> 粒子之圖譜於有照射與不照光時，其於-1.3V 及 0.6V 的電位之氧化電位的大小並無明顯變化。但是一般 TiO<sub>2</sub> 粒子於酒精溶液中，經 CV scan 於-1.3V 及 0.6V 的電位之氧化電位的大小則有較明顯變化。而且經 modified 的 TiO<sub>2</sub> 所製成的薄膜，於密閉容器進行照光反應時，對三氯乙烯的光分解催化效果比一般 TiO<sub>2</sub> 好。

Abstract

There are three important things about the uses of TiO<sub>2</sub> in the Cosmetic products for protecting and beautified human skin which include (a) preventing the aggregation of TiO<sub>2</sub> particles to keep it in transparent, (b) reducing the Photochemical activity of TiO<sub>2</sub> particles in organic solvent, and (c) the capacity of TiO<sub>2</sub> particles for suspending in organic solvent. In this project, the surface of TiO<sub>2</sub> particle was modified with organic segment, a phenyl group on amine, which is combined on the surface of TiO<sub>2</sub> to form a organic layer with the amine. We expected the particles could keeping transparency and inert on human skin. The modified TiO<sub>2</sub> particle and the original TiO<sub>2</sub> were determined with CV scan and IR spectroscopy to understand the phenomenon on the surface of TiO<sub>2</sub> particles. While the reactions were performed, we used the CV scan to monitor the changes of ethyl alcohol on the surface of TiO<sub>2</sub>. In the original TiO<sub>2</sub> cases, the CV data showed that while -1.3V and 0.6V were applied, the apparent different oxidation amperages were happened between UV photo and dark reactions. However the modified TiO<sub>2</sub> particle in the same conditions, we fortunately found that there was no apparent different oxidation amperage to occur. And the capacity of modified TiO<sub>2</sub> particles for suspending in ethyl alcohol is also better than the original particles. Furthermore, the film of TiO<sub>2</sub> which was coated on stand-less steel plate from the modified particle was reacted with trichloroethene under atmosphere air in a closed chamber. Due to the more small particle size of the modified TiO<sub>2</sub>, the results of gaseous photoreaction indicated that it has better efficient of degradation of trichloroethene than the original TiO<sub>2</sub>.

## 導言

$\text{TiO}_2$  是一種常使用於化粧品的金屬氧化物，當其粒子大小於 150nm 以上，它是化粧品物理性防曬劑的主要成份。 $\text{TiO}_2$  具有半導體性質，一般可作為光催化劑。當其粒子小於 10nm 以下，會呈透明狀。經實驗結果發現儲存越久， $\text{TiO}_2$  的活性會降低。經照光反應實驗，經放置越久的  $\text{TiO}_2$ ，活性越低。經 SEM 測量，結果放置越久的  $\text{TiO}_2$ ，其粒子大小就越大。根據 XRD 的結果顯示，經長期的放置，其結晶形態會由 anatas 轉變為 rutile。此結果與就化粧品而言，光催化作用並非其所需要的作用，此作用反而對皮膚或許會產生傷害。因此如何降低其活性，反倒成為  $\text{TiO}_2$  應用於化粧品的重要課題。此外應用粒子越大的  $\text{TiO}_2$  於防晒的用途，會使使用者的皮膚看起來太蒼白。因此透明的  $\text{TiO}_2$  的應用於化粧品，也是另一重要的課題。本實驗即針對此兩重要課題，探討  $\text{TiO}_2$  於化粧品用途的三大課題：一、降低其光化學活性。二、增加其於有機溶劑的懸浮性。三、防止  $\text{TiO}_2$  粒子的聚集作用(aggregation)，以維持其透明性。因此於本計畫由於活性的因素，我們合成 rutile 結晶態的  $\text{TiO}_2$  粒子，rutile 結晶態的  $\text{TiO}_2$  粒子的活性是 anatas 的七分之一，並進一步的於  $\text{TiO}_2$  粒子的表面進行有機層的合成，並成功的接上 2-ethylphenylamine，並經以紅外線測定確定其存在於  $\text{TiO}_2$  粒子的表面→且經電化學的 CV 掃瞄，發現表面有經改良的  $\text{TiO}_2$  粒子，其於酒精溶液之 CV 掃瞄的結果於照射紫外光下，其氧化或還原的電流大小與不照射紫外線時的電流比較幾乎不變。而一般的

$\text{TiO}_2$  粒子於酒精溶液則經照射紫外線時的電流有較明顯增加與不照光時的電流比較，則有較明顯增加。於有機溶劑的懸浮性，經改良的  $\text{TiO}_2$  粒子也明顯在酒精溶液中可維持較久的懸浮狀況。此外經 modified 的  $\text{TiO}_2$  所製成的薄膜，於密閉容器進行照光反應時，對三氯乙烯的光分解催化效果比一般  $\text{TiO}_2$  好。

## 實驗部份

### 一、 $\text{TiO}_2$ 粒子的合成

將 TTIP, cyclohexane, H<sub>2</sub>O, AOT, 及 alcohol, 以莫耳數比為 10 : 1 : 40 : 4 : 12 混合經激烈攪拌 → W/O emulsion + 1M HCl solution → 油水 分離  $\xrightarrow{\text{過濾}}$  殘渣 + isopropanol → suspension → 減壓濃縮得白色粉末 → XRD 測定 於 2. = (rutile)

※ AOT : Sodium bis(2-ethylhexylsulfosuccinate), Aldrich.

### 二、 $\text{TiO}_2$ 粒子表面的 modification

將 0.1 克  $\text{TiO}_2$  粒子置於 250mL 的圓底燒瓶，加入 100mL 5M 的 NaOH 水溶液，於 100°C 水浴中迴流 20 小時後，過濾之，再置於內有 50mL 水的 100mL 圓底燒瓶，加入 0.1 克的 BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl，於 100°C 水浴中迴流 20 小時後，過濾之。再置於內有 10mL aniline 的 100mL 圓底燒瓶，於 100°C 水浴中迴流 20 小時後，過濾之。

### 電化學 CV 掃瞄

BAS 100B electro stat 以白金電級為工作電極，另以白金線為輔助電極，參考電極為 Ag/AgCl sat. sol.，以四丁基銨的過氯酸鹽為電解質。先對含四丁基銨的過氯酸鹽的 0.1M 95% 酒精溶液

進行掃瞄，再對加有  $TiO_2$  粒子的 95% 酒精溶液分別於照紫外光與不照紫外光進行掃瞄，以進行比對。此外含  $TiO_2$  粒子與不含  $TiO_2$  於醋酸鈉水溶液的進行掃瞄，並進行照紫外光與不照紫外光的比較探討。

三、 $TiO_2$  粒子表面的 IR 及 UV 鑑定  
有 modification 的粒子表面與一般的  $TiO_2$  粒子以 KBr 均勻混合打片，直接進行 IR 測定。也進行把有 modification 的粒子表面與一般的  $TiO_2$  粒子置於水及酒精中進行 UV 光譜的探討。

四、將不鏽鋼薄片浸泡於經 modified 的  $TiO_2$  的酒精懸浮液，陰乾後，於高溫爐以低於 100. C 的溫度鍛燒一小時，得  $TiO_2$  薄膜。所製成的薄膜，於密閉容器進行照光反應時，對三氯乙烯的光分解催化效果比一般  $TiO_2$  好。

### 結果與討論

一、UV 光譜無論是否於水中或酒精中，加入  $TiO_2$  粒子與不加入  $TiO_2$  粒子的結果無明顯差異。

二、有 modification 的粒子的 IR 光譜於於  $2950\text{cm}^{-1}$ ~ $2980\text{ cm}^{-1}$  有碳-氫的 streaching vibration 的吸收，此外於  $2000\text{ cm}^{-1}$ ~ $2500\text{ cm}^{-1}$  有芳香環的 finger print，顯示確實於  $TiO_2$  粒子表面可觀察到有機化合物的證據。

三、經電化學的 CV 掃瞄(如附圖)，發現表面有經 modify 的  $TiO_2$  粒子，其於酒精溶液之 CV 掃瞄的結果於照射紫外光下，其氧化或還原的電流值與不照射紫外線時的電流比較幾乎不變。而一般的  $TiO_2$  粒子於酒精溶液則經照射紫外線時的電流有較明顯增加。而且比較兩者，經 modify 的  $TiO_2$  粒子於酒精溶液中的 CV 掃瞄的結果顯示於

一般  $TiO_2$  粒子酒精溶液的 CV 掃瞄圖可觀查到在 -1300mV 的氧化還原偶已消失，顯示一般的  $TiO_2$  粒子於酒精溶液於照紫外光與不照紫外光的 CV 掃瞄結果，於 -1300mV 的氧化波及 600mV 的氧化波的電流有明顯變大的證據，其 -1300mV 的氧化波 shift 到 -1100mV 的並且電流由  $-4 \cdot 10^{-5}$  安培增加為  $-1.5 \cdot 10^{-5}$  安培；於 600mV 的氧化波的電流 shift 到 400mV，其電流並由  $2 \cdot 10^{-5}$  安培放大為  $3 \cdot 10^{-5}$  安培。而經 modify 的  $TiO_2$  粒子於酒精溶液中的 CV 掃瞄的電流則無明顯變化。顯然  $TiO_2$  粒子的表面已經有機物遮蔽。此外於醋酸鈉的實驗，比較照紫外光與不照紫外光的 CV 掃瞄結果顯示於 400mV，的氧化波之電流有照紫外光時為  $1.7 \cdot 10^{-5}$  安培不照光時為  $1.35 \cdot 10^{-5}$  安培。

四、我們也觀察到有 modification 的粒子比一般的  $TiO_2$  粒子於酒精中有兩倍以上的懸浮時間。

五、對三氯乙烯的光分解催化效果比一般  $TiO_2$  的薄膜好。

### 參考資料

1. Hattori, A.; Shimoda, K.; Tada, H.; Ito, S. *Langmuir* 1999, 15, 5422~5425.
2. Sirisuk, A.; Hill Jr, C. G.; Anderson, M. A. *Catalysis Today* 1999, 54, 159~164.
3. Paz, Y.; Rabenberg, L.; Heller, A. *J. Mater. Res.* 1995, 10, 2842.
4. Ikeda, J. A. S.; Ching, Y. M.; Garratt-Reed, A. J.; Sande, J. B. *V. J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 2447.

5. Muggli, D. S.; McCue, J. T.; Falconer, J. L. *J. Catal.* **1998**, *173*, 470.
6. Bard, A. J.; Frank, S. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4667.
7. Bard, A. J.; Laser, D. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 459
8. Bard, A. J.; Frank, S. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7427.
9. Mikula, M.; Blecha, J.; Ceppon, M. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3470.

