

東海大學
環境科學與工程學系碩士班

碩士學位論文

奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒之合成與鑑定

**Synthesis and Characterization of
Visible-Light-Active Titania Photocatalysts of
Magnetic Core-shell Type**



研究生：莊富鈞 撰

Fu-Chun Chuang

指導教授：張瓊芬 博士

Dr. Chiung-Fen Chang

中華民國九十九年七月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系莊富鈞君所提之論文

題目：奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒之合成與鑑定

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 莊富鈞 (簽章)

99 年 7 月 12 日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班莊富鈞君所提之論文

題目：奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒之合成與鑑定

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 張祖恩 (簽章)

委員 張懷源

官文忠

柯明賢

張漢亭

中華民國 99 年 7 月 12 日

致謝

在短短的碩士生涯當中，首先我要感謝我的指導老師 張瓊芬 教授在學業上以及人生上都給予很大的幫助及指引，尤其在師生的相處上皆保持亦師亦友的關係，不只在研究上給予指導，更在人生觀上給予正確的觀念，讓我在這兩年當中學到了許多寶貴經驗，讓學生受益匪淺，您所教導的，我會銘記在心。同時也感謝 張慶源 教授、張祖恩 教授、官文惠 教授以及 柯明賢 教授給予論文上的建議與指教，讓學生的論文可以更加的完美，與此僅致萬分謝意。

求學期間，感謝東海環工系各位教授給予學生在學業上之協助，書旗、義鵬及政顛學長，亭挺、盈孜、宛瑩、玫華學妹以及華慶同學在研究上以及生活上的支持與陪伴，沒有你們的協助，學生也無法順利的完成學業。

最後，將此論文獻給我最親愛的家人，感謝爸媽、姐姐及林立多年來的支持與包容，讓我可以無後顧之憂的專心在課業上之研究，並在未來的路上給我勇於挑戰的信心與勇氣。

回首在東海學碩士求學的六年當中，得到了太多人的幫助，我要感謝曾經幫助我的每一個人，是讓我持續前進的原動力。

摘要

由於光催化反應直接在接收光照之觸媒表面上進行，因此具大外表面積之材料在選擇上佔較高的優勢。因奈米材料具新穎之物化特性及高反應面積，近年來學者致力於奈米材料之開發，尤其是光觸媒材料二氧化鈦。在光觸媒材料方面，較常使用在固液反應的方法不外乎是將光觸媒批覆於穩定之基材上的固定床式及泥漿式兩種系統，固定床式簡單易操作但是受限於受光面積而侷限其處理效率；而利用泥漿式系統雖可完全的在液相中均勻分散並有較大的受光面積及降解效果，但奈米尺寸顆粒之固液分離卻是個必須考量的任務，若對於奈米光觸媒賦於磁性，簡單的磁性分離技術對於所使用之奈米光觸媒進行固液分離乃是一可行之方法。另，未經改質之奈米材料，於可見光下並無良好的活性，因此利用改質技術使其增加在可見光下之活性，將可使奈米光觸媒之應用更加具實用性。因此，本研究之標的為合成與鑑定奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒，並將其應用於環境荷爾蒙鄰苯二甲酸二甲酯（DMP）之光催化降解。

本實驗室先前利用溶膠凝膠法成功的合成其磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, M)，接著利用改質技術將硫摻雜至二氧化鈦中並批覆於磁性載體上，合成硫改質之可見光光觸媒($\text{S-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, SM-TiO₂)。此外亦利用穿透式電子顯微鏡(TEM)、超導量子干涉儀(SQUID)、化學分析電子能譜儀(ESCA)、傅氏轉換紅外線光譜儀(FTIR)、X-ray繞射(XRD)、螢光光譜(PL)、紫外光可見光吸收光譜儀(UV-VIS-NIR spectrometer)及電泳(Electrophoresis)等，以得知合成之觸媒物化特性。

研究結果顯示，SM-TiO₂之摻雜量及鍛燒溫度之最佳條件範圍區域分別在1.3-1.88 at.%及514-550°C之間；改質過後之材料粒徑皆小於20 nm且分散性較良好，晶相主要為銳鈦礦相，而鍛燒溫度提升至750°C時，才會產生金紅石相；隨著硫摻雜量的增加，其 pH_{pzc} 值也隨之下降；摻雜量在1.6 at.%時，其電子電洞對結合速率較慢，其SQUID測量之飽和磁化度為6.88 emu g⁻¹；由FTIR圖譜可發現在波長1050及1131 cm⁻¹有SO₄²⁻的產生，而由XPS可得之SM-TiO₂只發現硫替換鈦的情形，且在529.6、530.4及531.6的地方有明顯之波峰，分別為Ti-O-Ti、Ti-O-S及S-O-S之鍵結。SM-TiO₂在催化系統當中，最佳投入劑量為1.2 g L⁻¹，其等溫吸附及光催化動力皆可成功的使用Langmuir與Freundlich等溫吸附方程式及Langmuir-Hinshelwood動力模式進行良好之模擬。SM-TiO₂之回收再利用之探討，經過六次重複實驗後，其反應速率皆保持在0.0185至0.0147 mg L⁻¹ min⁻¹ g⁻¹之間，其物化特性相當穩定。故本研究成功的合成奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒並有效的降解水中污染物DMP。

關鍵詞：磁性、光降解、可見光、二氧化硫、Langmuir-Hinshelwood動力式模擬、鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)、二氧化鈦

Abstract

Photocatalysts of high surface area (S_A) possess superiority for photocatalytic reaction. Therefore, nano-size materials of high S_A have been attracting extensive attention for decades due to the novel characteristics and high activity. Nano-sized photocatalysts are mostly used in slurry or immobilized systems, in which the latter does need the further separation equipments. Although the slurry system demands special separation process, the high photocatalytic ability makes it popularly adapted. However, the simple separation of nano-particles from liquid phases is still a difficult task up to now. Another task for traditional photocatalysts is to broaden the application of photocatalysts and make them effective under the visible-light irradiation. In order to overcome these two tasks, this study, therefore, investigated the synthesis of magnetically visible-light-active photocatalysts and their applications on the degradation of the endocrine disrupting chemical of dimethyl phthalate (DMP).

A series of magnetic S-doped (sulfide doped) TiO_2 photocatalysts were synthesized by means of TTIP and thiourea with sol-gel routes. The synthetic parameters (e.g., water concentration of admixture and calcination temperature) were designed with response surface methodology (RSM). Prior to synthesis of S- TiO_2 , the magnetic carrier (SiO_2/Fe_3O_4 , M) was firstly prepared by precipitation (Fe_3O_4) and sol-gel (SiO_2) routes. Sequentially, S-doped TiO_2 was coated on magnetic carrier to obtain magnetic visible-light-active photocatalysts (SM- TiO_2). The obtained photocatalysts have been characterized by TEM, SQUID, ESCA, FTIR, XRD, PL, UV-VIS-NIR spectrometer and Electrophoresis.

The results showed that the optimal condition for SM- TiO_2 synthesis is at sulfide loading ratio of 1.3-1.88 at.% and calcination temperature of 514-550°C, judged by the photocatalytic degradation of DMP. The obtained SM- TiO_2 was at an average diameter smaller than 20 nm. The UV-VIS-NIR spectrometry showed that the red shift existed in the samples of SM- TiO_2 . The PL indicated that recombination rates of electron-hole pairs were the slowest for the SM- TiO_2 synthesized at the optimal condition. The peaks at around 529.6, 530.4 and 531.6 eV of XPS spectra can be attributed to the oxygen in Ti-O-Ti, Ti-O-S and S-O-S linkages, respectively. The peaks corresponding to 1050 and 1131 cm^{-1} of FITR spectra confirmed the existence of SO_4^{2-} . XRD spectra showed that the main crystal of SM- TiO_2 was anatase phase. However, as the calcination temperature was as high as 750°C, the rutile phase occurred and was inhibited by the existence of sulfide. With respect to the

adsorption and photodegradation of DMP with SM-TiO₂, Langmuir and Freundlich isotherms and Langmuir-Hinshelwood model can well describe adsorption and photocatalytic behavior, respectively. In addition, the SM-TiO₂ of 6.88 emu g⁻¹ can be easily recovered from the heterogeneous system. After 6 run experiments (e.g., photo-degradation and then recovery for one run), the reaction rate of k was between 0.0185 to 0.0147 mg L⁻¹ min⁻¹ g⁻¹, indicating that the stable physicochemical property. This study demonstrated that novel visible-light-active titania photocatalysts of magnetic core-shell type were successfully synthesized and applied on the degradation of DMP.

Keywords: magnetic, photodegradation, visible-light-active, sulfide, Langmuir-Hinshelwood model, Dimethyl phthalate, Titania

目錄

中英文摘要	-----	I
目錄	-----	II
表目錄	-----	VIII
圖目錄	-----	IX
第一章 緒論	-----	1
1.1 研究背景	-----	1
1.2 研究目的	-----	2
1.3 研究流程	-----	3
第二章 文獻回顧	-----	4
2.1 高級氧化程序(AOPs)	-----	4
2.1.1 光化學程序	-----	4
2.1.1.1 光氧化反應	-----	4
2.1.1.2 光誘導氧化反應	-----	4
2.1.1.3 光起始氧化反應	-----	5
2.4.1.4 光加氧反應	-----	5
2.1.2 光催化程序	-----	6
2.1.3 半導體光觸媒	-----	6
2.1.3.1 二氧化鈦	-----	8
2.2 可見光光觸媒	-----	12
2.2.1 摻雜改質之可見光光觸媒	-----	12
2.3 磁性觸媒材料介紹及合成	-----	14
2.3.1 磁性分離技術	-----	14

2.3.2	超順磁性	18
2.3.3	磁核	19
2.3.4	磁性載體	19
2.3.5	磁性材料	20
2.3.5.1	磁性二氧化鈦觸媒	20
第三章	實驗材料與方法	22
3.1	實驗藥品	22
3.2	實驗設備	23
3.2.1	鑑定儀器	23
3.2.2	觸媒合成之設備	23
3.2.3	光催化之定量分析儀器與設備	24
3.3	實驗步驟	24
3.3.1	磁性材料製備	24
3.3.1.1	磁核 (Fe_3O_4) 之製備	24
3.3.1.2	載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) 之製備	24
3.3.1.3	磁性光觸媒($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)之製備	26
3.3.1.4	硫改質之磁性光觸媒製備	26
3.3.2	磁性載體之氟離子吸附實驗	26
3.3.3	光催化實驗	26
3.3.3.1	DMP 儲備溶液配製	27
3.3.3.2	DMP 檢量線配製	27
3.3.3.3	光譜檢測實驗	27
3.3.3.4	磁性光觸媒光催化實驗	27
3.3.3.5	磁性可見光光觸媒光催化實驗	33

3.4	實驗設計方法-反應曲面法 -----	33
3.5	磁性材料之物化鑑定 -----	33
3.5.1	飽和磁化度 -----	33
3.5.2	化學結構之分析 -----	33
3.5.3	晶相結構 -----	35
3.5.4	粒徑大小 -----	38
3.5.5	吸收波長 -----	38
3.5.6	螢光光譜(PL)-----	38
3.5.7	表面官能基 -----	38
3.5.8	表面電位 -----	38
3.6	動力式模擬 -----	38
3.6.1	吸附平衡 -----	38
3.6.1.1	Langmuir isotherm 方程式探討-----	39
3.6.1.2	Freundlich isotherm 方程式探討-----	39
3.6.2	光催化動力式 -----	40
第四章 結果與討論 -----		42
4.1	磁性奈米光觸媒(M-TiO ₂)之物化鑑定-----	42
4.1.1	飽和磁化度 -----	42
4.1.2	表面結構之 XPS 分析 -----	42
4.1.3	表面鍵結之 FTIR 分析 -----	47
4.1.4	晶相結構 -----	54
4.2	磁性奈米硫摻雜光觸媒(SM-TiO ₂)-----	56
4.2.1	實驗設計法:反應曲面法-----	56
4.2.2	表面結構觀察 -----	61

4.2.3	晶相結構-----	61
4.2.4	吸收波長及能隙計算-----	66
4.2.5	螢光光譜-----	71
4.2.6	磁化曲線-----	71
4.2.7	表面鍵結-----	75
4.2.8	表面組織形態及結構分析-----	75
4.2.9	界達電位-----	82
4.3	磁性複合材料對 DMP 之降解行為探討 -----	84
4.3.1	不同複合觸媒投入劑量及其光譜之關係 -----	84
4.3.2	SM-TiO ₂ 吸附行為探討-----	87
4.3.3	SM-TiO ₂ 光催化動力模式建立-----	87
4.3.4	回收再利用-----	95
第五章 結論與建議		
5.1	結論 -----	98
5.2	建議 -----	99
參考文獻-----		100

表目錄

Chapter 2

Table 2.1 以硫改質製備 S-TiO ₂ 之方法整理表 -----	15
Table 2.2 懸浮系統與固定系統之優缺點比較 -----	17

Chapter 3

Table 3.1 HPLC 之分析條件 -----	28
Table 3.2 M-TiO ₂ 降解 DMP 之反應參數設定 -----	30
Table 3.3 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之反應參數設定 -----	34

Chapter 4

Table 4.1 不同水濃度之合成條件之 M-TiO ₂ 之飽和磁化度 -----	45
Table 4.2 中央合成設計模型建構因數 -----	58
Table 4.3 適合度檢定 -----	59
Table 4.4 不同硫摻雜量之 SM-TiO ₂ 之飽和磁化度 -----	74
Table 4.5 DMP 於 SM-TiO ₂ 之等溫吸附之參數及相關係數 -----	91

圖目錄

Chapter 1

Figure 1.1 本研究之流程圖 -----	3
--------------------------	---

Chapter 2

Figure 2.1 半導體顆粒之光催化機制(Oppenländer, 2002)-----	7
Figure 2.2 金紅石型及銳鈦礦型之原子排列構造-----	9
Figure 2.3 半導體在 pH 7 下之電位高低(Serppone et al., 1995) -----	10
Figure 2.4 二氧化鈦受光源激發之反應機制 -----	11
Figure 2.5 二氧化鈦、摻雜金屬、摻雜非金屬及敏化染劑之基本機制圖 (Ho et al., 2006) -----	13

Chapter 3

Figure 3.1 磁性光觸媒(M-TiO ₂)及磁性可見光光觸媒(SM-TiO ₂)合成之 合成概念 -----	25
Figure 3.2 光源偵測實驗架構 -----	29
Figure 3.3 本實驗之儀器設備 -----	31
Figure 3.4 光催化 DMP 實驗流程圖 -----	32
Figure 3.5 原子能階及光電子躍升示意圖 -----	36
Figure 3.6 各電子軌域之能隙大小 -----	37

Chapter 4

Figure 4.1 不同合成水濃度之 M-TiO ₂ 降解 DMP 之降解圖-----	43
Figure 4.2 不同水濃度之合成條件下所得之 M-TiO ₂ 之磁滯曲線-----	44
Figure 4.3 SM-TiO ₂ 之聚合作用示意圖 -----	46

Figure 4.4 不同水濃度之 M-TiO ₂ 全能譜分析圖	48
Figure 4.5 不同水濃度之 M-TiO ₂ 單元素能譜圖 O1s	49
Figure 4.6 不同水濃度之 M-TiO ₂ 單元素能譜圖 Ti2p	50
Figure 4.7 不同水濃度之 M-TiO ₂ 單元素能譜圖 Si2p	51
Figure 4.8 不同水濃度之 M-TiO ₂ 單元素能譜圖 Fe2p	52
Figure 4.9 不同鍛燒停留時間之 M-TiO ₂ FTIR 圖譜	53
Figure 4.10 不同乾燥方式之 M-TiO ₂ XRD 圖譜	55
Figure 4.11 不同摻雜劑量之 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之降解圖	57
Figure 4.12 SM-TiO ₂ 之鍛燒溫度與摻雜量對於降解率之反應曲面圖	60
Figure 4.13 SM-TiO ₂ 之摻雜量與鍛燒溫度對於降解率之等高線圖	62
Figure 4.14 最佳值範圍之 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之降解圖	63
Figure 4.15 SM-TiO ₂ 於不同條件下之 TEM 照片	64
Figure 4.16 TEM 聚集示意圖	65
Figure 4.17 不同硫摻雜量之 SM-TiO ₂ XRD 圖譜	67
Figure 4.18 不同鍛燒溫度之 SM-TiO ₂ XRD 圖譜	68
Figure 4.19 不同硫摻雜劑量鍛燒溫度 550°C 之 SM-TiO ₂ UV/VIS/NIR	69
Figure 4.20 不同硫摻雜劑量鍛燒溫度 550°C 之 SM-TiO ₂ 之 E.G.	70
Figure 4.21 不同硫摻雜劑量鍛燒溫度 550°C 之螢光光譜(PL)	72
Figure 4.22 不同硫摻雜量鍛燒溫度 500°C 之 SM-TiO ₂ 之磁滯曲線	73
Figure 4.23 不同合成條件之 SM-TiO ₂ 之 FTIR 圖譜	76
Figure 4.24 不同條件之 SM-TiO ₂ 全能譜分析圖	77
Figure 4.25 硫摻雜固定為 1.6 at.% 所製備的不同鍛燒溫度 SM-TiO ₂ 之 單元素能譜圖 O1s	78
Figure 4.26 硫摻雜固定為 1.6 at.% 所製備的不同鍛燒溫度 SM-TiO ₂ 之單 元素能譜圖 S2p	79

Figure 4.27 固定鍛燒溫度 500°C 所製備不同摻雜量 SM-TiO ₂ 之單元素 能譜圖 O1s -----	80
Figure 4.28 固定鍛燒溫度 500°C 所製備不同摻雜量 SM-TiO ₂ 之單元素 能譜圖 S2p-----	81
Figure 4.29 固定鍛燒溫度 500°C 所製備不同摻雜劑量 SM-TiO ₂ 之界達 電位測量 -----	83
Figure 4.30 不同投入劑量之 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之 C/C ₀ -----	85
Figure 4.31 不同投入劑量之 SM-TiO ₂ 系統之穿透圖譜-----	86
Figure 4.32 DMP 吸附於 SM-TiO ₂ 之等溫吸附行為。◇為實驗數據及 (—)為 Freundlich 等溫吸附方程式之模擬線 -----	88
Figure 4.33 DMP 吸附於 SM-TiO ₂ 之等溫吸附行為。◇為實驗數據及 (—)為 Langmuir 等溫吸附方程式之模擬線 -----	89
Figure 4.34 DMP 吸附於 SM-TiO ₂ 之等溫吸附行為。◇為實驗數據及 (—)為 Langmuir 等溫吸附方程式之模擬線 -----	90
Figure 4.35 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之 -ln (C/C ₀) 對時間做圖 -----	92
Figure 4.36 Langmuir-Hinshelwood 模式之 1/r ₀ 對 1/r ₀ 做圖。◇為 Langmuir-Hinshelwood 光催化動力方程式之模擬數據點 -----	93
Figure 4.37 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之 Langmuir-Hinshelwood 模式模擬。◇ 為實驗數據及(—)為 Langmuir-Hinshelwood 之模擬-----	94
Figure 4.38 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之反應速率圖 -----	96
Figure 4.39 SM-TiO ₂ 降解 DMP 之重複使用降解圖 -----	97

第一章 緒論

1.1 研究背景

高級氧化處理(Advanced Oxidation Process, AOPs)具操作簡單、反應快速及礦化率佳等特性，因此廣泛的運用於水體及空氣等污染物之去除，而逐漸成為廢水處理之新興科技。光催化程序為 AOPs 中常用之處理程序之一，主要是利用適當的激發光源，照射於光觸媒材料上，使價帶上之電子躍升至傳導帶形成電子電洞對，進而形成自由基與污染物進行氧化及還原反應以達到破壞污染物之目的。常使用光觸媒材料為二氧化鈦(titanium)、氧化鋅(zinc oxide)及硫化鎘(cadmium sulfide)等，由於二氧化鈦成本低廉及無毒之優點，因此二氧化鈦為光觸媒當中最常使用之觸媒材料。由於傳統之光觸媒受限於使用 UV 光源，才可使其產生活性，而使其利用性受到拘限，因此發展於可見光範圍下可產生活性之光觸媒，為現今研究之重要方向。

雖奈米尺寸之半導體擁有較大比表面積、較強光吸收度及量子尺寸效應等特性，但奈米尺寸之光觸媒顆粒在泥漿式系統中會衍生回收之問題。較常使用的方式為將其固定於無機塊材或足以支撐光觸媒之擔體上，皆使受光面積遭到限制。磁性分離技術可用來解決泥漿式系統分離回收問題，在適當的磁場之下，即可將磁性材料從液相中分離出來，具有高分離效率、速率及操作簡單等優點，而被廣泛的運用在分離技術上。磁性奈米顆粒技術，乃使用磁性顆粒做為核心以提供磁性，並在其核心外層批覆上無機物或與官能基鍵結作為保護層及反應層，以製備功能性磁性奈米顆粒，使功能性磁性奈米顆粒在處理水體污染物時能發揮其功能及保護其磁性特性。

為解決一般奈米光觸媒面臨泥漿式系統中之固液分離回收與觸媒受限於使用 UV 光源才可產生活性等兩大問題，本研究探討合成奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒之可行性。首先合成磁性載體($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)，並在其上批覆光活性層 TiO_2 ，形成磁性光觸媒(M- TiO_2)，並改變水濃度與鍛燒停留時間之合成參數，探討其物化特性與光催化行為之相關性。其後利用硫改質之方法合成奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒(SM- TiO_2)，首先利用反應曲面法設計實驗之鍛燒溫度及硫摻雜劑量，並以目標污染物 DMP 之材料之光降解效率為目標函數，尋找 SM- TiO_2 之最佳合成條件；爾後並將進行物化特性鑑定以探討可見光光觸媒之物化特性與光催化行為之相關性；最後改變觸媒投入劑量及污染物濃度之操作條件，進行等溫吸附及光催化動力模式之探討。

1.2 研究目的

本研究將進行奈米磁性二氧化鈦光觸媒(M-TiO₂)及奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒(SM-TiO₂)之合成、及探討運用於目標污染物鄰苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, DMP)之光催化降解行為，並進行其物化特性鑑定以瞭解所合成材料之物化特性與光催化行為之相關性。本研究之目的條列如下：

1. 利用溶膠-凝膠法合成 M-TiO₂ 及 SM-TiO₂ 光觸媒顆粒；
2. 鑑定 M-TiO₂ 及 SM-TiO₂ 光觸媒之物化特性；
3. 探討 M-TiO₂ 及 SM-TiO₂ 光觸媒的光催化效率與物化特性之相關性；
4. 利用反應曲面法尋找出 SM-TiO₂ 光觸媒之合成最佳條件；
5. 建立 SM-TiO₂ 光觸媒之吸附與光降解動力模式；
6. 評估奈米磁性二氧化鈦可見光光觸媒回收再利用之可行性。

1.3 研究流程

本研究之整體流程圖，如 Figure 1.1 所示。

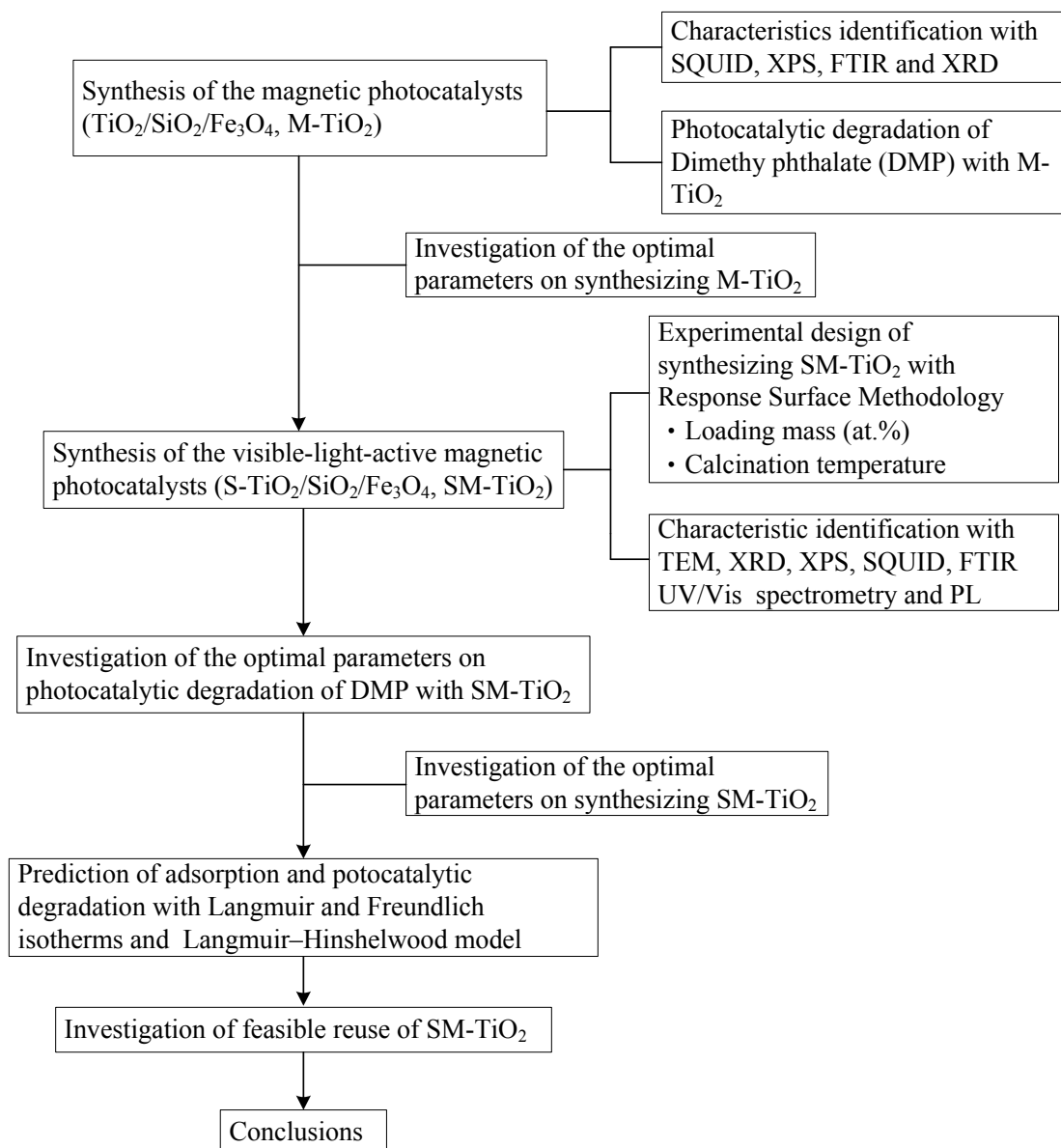


Figure 1.1. 本研究之流程圖

第二章 文獻回顧

本研究旨於研發磁性二氧化鈦可見光光觸媒材料；利用摻雜改質技術摻入非金屬硫離子以增加材料在可見光下之吸收能力，並利用降解目標污染物 DMP 進行所合成材料之性能測試。本章節就高級氧化程序、可見光光觸媒改質技術及磁性分離技術與製備等三大部分，分別進行說明。

2.1 高級氧化程序(AOP)

高級氧化程序(advanced oxidation processes, AOPs)，具有反應快速、不受污染物濃度限制及操作設備小等優點，主要是利用程序中所產生的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)將廢水中之污染物進行氧化或還原反應進而降解目標污染物。一般而言，較常被使用的處理程序包括 Fenton 法、光化學程序、臭氧氧化法、高效率電解氧化法、濕式氧化法等，這些處理程序在適當的操作條件下，都可將有機物降解及礦化成二氧化碳及水。光催化程序是近年來最被重視的 AOPs 之一，也是本研究的重點，因此以下就本程序進行說明。

2.1.1 光化學程序

在水處理中的光化學程序，可依其性質不同分成三個主要部份，分別為光氧化反應 (photo-oxidation reaction)、光還原反應 (photo-reduction reaction) 以及直接光降解反應 (direct photo-degradation) (曾氏，2009)。

2.1.1.1 光氧化反應

需藉由 UV/VIS 照射後而產生之氧化處理程序稱之為光氧化反應，而此根據學者 Verhoeven (1996) 之研究，可細分為光誘導氧化反應 (photo-induced oxidation reactions)、光起始氧化反應 (photo-initiated oxidations) 以及光加氧反應 (photo-oxygenation reactions)。

2.1.1.2 光誘導氧化反應

一反應物分子 M 經由電磁輻射照射後所進行的光離子化反應，而進行反應有以下三種形式：

1. 反應物分子 (M) 接受適當光源後，成為激發態 (excited state) 反應物分子 (M^*)，而 M^* 釋放電子後形成陽離子自由基 ($M\cdot^+$)。



2. 反應物分子接受適當光源後，成為激態反應物分子，而當此分子伴隨著氧氣一同反應生成產物，如式 2-2 所示。而在此環境下，光誘導氧化反應主要建構於激態反應物分子。一般而言，該反應是由激態反應物分子將電子轉移至基態氧分子。

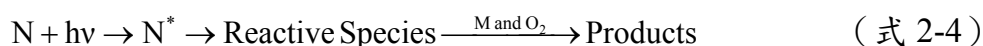


3. 氧吸收 VUV (Vacuum UV) 之能量後，形成激態氧爾後形成氧原子，並利用程序中產生的氧原子與反應物分子生成產物的行為，同樣被歸類為光誘導氧化反應。



2.1.1.3 光起始氧化反應

光起始氧化反應之反應機制如式 2-4 所示：

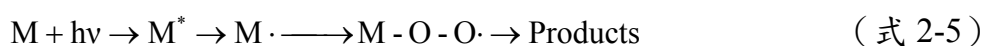


光起始氧化反應中，所利用的是吸收能量而激發的輔助氧化劑分子 N，而不是一般光化學反應中的反應物 M 或氧分子。輔助氧化劑分子 N 吸收能量後進而形成反應性之過渡物種 (reactive species) 如氫氧自由基等，並在有氧氣環境下藉由該反應性物種與反應物 M 進行氧化還原反應，如式 2-2-4。高級氧化程序一般都是利用此形式之光氧化反應，常見的氧化輔助劑 N 如過氧化氫 (H₂O₂) 或臭氧 (O₃) 等。

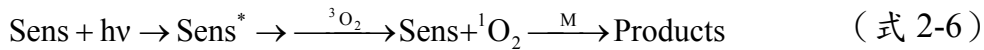
2.1.1.4 光加氧反應

光加氧反應是在光照環境中將氧分子中的一個或兩個氧原子引入化合物中，此種反應通常較為複雜並有互相競爭之反應途徑，不同反應途徑所產生之光加氧產物也不相同，主要分為三種類型，分別說明如下。

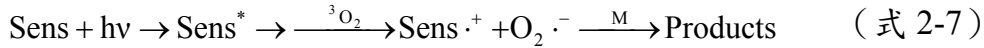
1. 產物的形成是藉由來自於光化反應產生之自由基或自由基離子與基態分子氧 (ground-state oxygen, ³O₂) 反應所產生之中間超氧自由基 (M-O-O·) 為主。



2. 指敏化光氧化劑 (photosensitizer) 藉由其所產生的單態氧 (singlet state oxygen, ¹O₂)，進行光加氧反應如式 2-6；與三態氧比較，單態氧可能因空軌域較多，其他電子較易填進去，本身具親電子特性。而三態氧為典型的雙自由基，因此合式 2-5 與 2-7 所產生的產物大不同。很多光敏化劑都可以用來產生單態氧，最常用的是有機染料分子 (organic dye)，該分子在反應中僅做為電子或能量的轉移介質，通常不會在光反應中消耗。



3. 指超氧陰離子 (superoxide radical anions, $\text{O}_2 \cdot^-$) 與反應物分子之反應；其中過氧陰離子自由基之化學反應性視其鹼度、氧化/還原性質、及親核性質而定。



一般條件下，高級氧化處理程序主要機制在於產生高氧化性氫氧自由基，而符合此項條件的反應為依據式 2-4 所定義之光起始氧化反應。

2.1.2 光催化程序

光催化程序被廣泛的運用於廢水處理中，因其能有效的處理有機及微生物之污染物(Kubacka et al., 2008; Li and Song, 2009)。半導體經適當光源的照射後，吸收能量使價帶(valence band, VB) 電子躍升至傳導帶(conduction band, CB)，形成具高氧化還原力之電子電洞對，這即是光催化反應之基本機制，乃屬於光化學程序中的光起始氧化反應。當電子與氧分子(O_2)反應時，會產生活性強的超氧陰離子($\cdot\text{O}_2^-$)；而當電洞與水反應時，會搶奪氫氧基的電子，而導致失去電子的氫氧基轉為不安定的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，而 $\cdot\text{OH}$ 碰到半導體表面上吸附之有機物時，會搶奪有機物上之電子，而在半導體表面產生氧化還原的反應進而達到有機物之降解，如Figure 2.1所示。

在不同介質中進行光催化作用稱做為非均相光催化(heterogeneous photocatalysis)，整個過程可分為五個獨立步驟：(1)在流體相中反應物遷移到表面；(2)反應物吸附；(3)在吸附相中的反應；(4)產物的脫附；(5)產物離開界面區。而光催化主要發生在第三步驟的吸附相內。本研究採用的系統為液固相之非均相光催化系統，當有機物被吸附至半導體光觸媒上時，在光源的照射下，固體表面上產生的電子電洞分別遷移到電子的施體(donor)及受體(acceptor)上，進而產生還原反應。

2.1.3 半導體光觸媒

半導體是指其導電性介於導體與絕緣體之間，重要的是半導體只有特殊的能帶結構，上層為傳導帶而下層稱為價帶，其中間的高度稱為能隙。當接受到外界的能量時，而此能量必須大於能隙，此時價帶當中之電子就可躍升至傳導帶形成自由電子，進而產生導電的作用。

主要常用的半導體光觸媒有 ZnO 、 ZnS 、 SnO_2 、 CdS 、 TiO_2 等，均屬於 n 型半導體，其中 TiO_2 、 CdS 及 ZnO 光觸媒具較高活性，但 CdS 及 ZnO

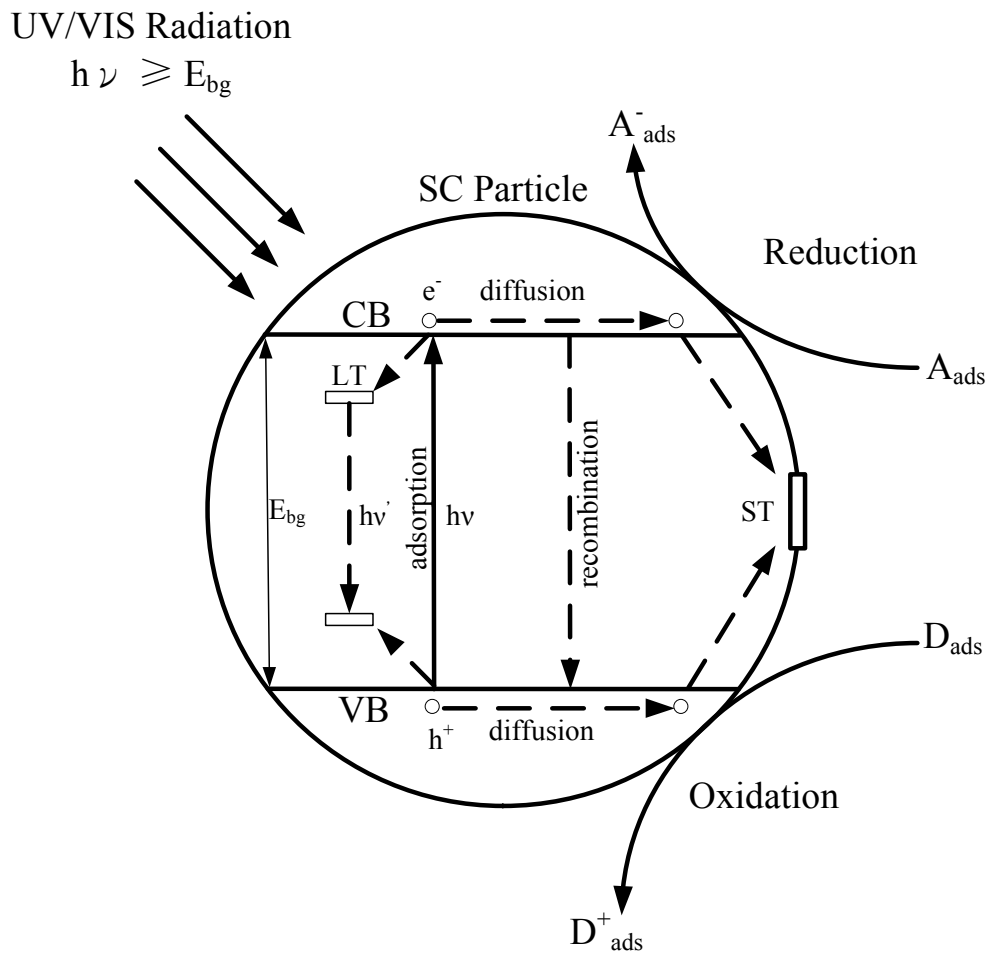


Figure 2.1. 半導體顆粒之光催化機制。(Oppenländer, 2002)

光觸媒經過強光源照射後結構容易崩解，而二氧化鈦相對的較穩定，再者，因二氧化鈦具有高化學穩定度、製造容易及價格便宜等優點(Xu et al., 2005; Kryulova et al., 2007)，所以為當前最被廣泛應用之良好光觸媒半導體(Melghit et al., 2009)。

2.1.3.1 二氧化鈦

二氧化鈦為白色粉末，在工業上俗稱鈦白粉，因具有高化學穩定性，故廣泛的運用在塗料、紙張、陶磁及合成纖維等工業上。依照鈦原子及氧原子排列構造而具有三種晶型結構，分別為銳鈦礦相(anatase)、金紅石相(rutile)及板鈦礦相(brookite)，銳鈦礦及金紅石屬於正方晶系，板鈦礦為斜方晶系，如 Figure 2.2 所示。較常見的晶相為銳鈦礦及金紅石，雖均相同為正方晶系但因連接方法不同而具有不同的物化特性。

銳鈦礦及金紅石相之電位高低，如 Figure 2.3 所示。當價電子帶電位越高時，代表當光觸媒經過適當光源照射後，產生的電洞具有強氧化能力；當傳導帶電位越低時，代表具有強還原能力，如想兼具強氧化力及強還原力，必須同時價電子帶電位高，而傳導帶電位低，但卻會導致能隙增大。銳鈦礦為二氧化鈦主要的晶相，同時具有強氧化還原能力，但能隙高達 3.2 eV，依光吸收閾值 λ 與能隙 E 的關係式(見式 2-8)

$$\lambda \text{ (nm)} = 1240/E \text{ (eV)} \quad (\text{式 2-8})$$

可計算出二氧化鈦可吸收的最大波長約在 387 nm，可推得當光吸收閾值越小時表示能隙越大，也代表著可能同時具有強氧化還原能力。

高於 3.2eV 之能量照射至二氧化鈦表面後，產生的電洞與水分子結合會形成具有強氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 及 H^+ ，還原反應產生之 $\cdot\text{OOH}$ 同時會和 H^+ 反應形成 $\cdot\text{OH}$ ；而產生的電子移動至二氧化鈦表面會與吸附於表面的溶氧結合，發生還原反應產生 $\cdot\text{O}_2^-$ 進而產生 $\cdot\text{OOH}$ 及 OH^- ；另外， $\cdot\text{OOH}$ 會自發性形成 O_2 及 H_2O_2 ， $\cdot\text{OOH}$ 和水及電洞對產生反應同樣會形成 H_2O_2 ，產生之 H_2O_2 和電子或超氧陰離子結合同樣會形成 $\cdot\text{OH}$ ，如 Figure 2.4 所示。電子電洞對再重新結合之前，與氧氣與水接觸所形成的氫氧自由基及超氧陰離子的氧化能力都足夠將各個有機污染物完全礦化成二氧化碳及水等無機小分子。在常溫下，氫氧自由基非常不穩定，在很短的時間內不容易發現，不過 Anpo et al. (1987)在二氧化鈦光催化降解丙炔的系統當中利用電子順磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR)，證明了系統當中氫氧自由基的存在，但通常波峰較弱，很難觀察到。

二氧化鈦需其吸收波長屬紫外光範圍，而太陽光的紫外光區域只佔了 3-5%，再加上本身的電子電洞對結合時間很快，而導致量子產率較低(Wu et al, 2009)，這樣的特性大大的限制了二氧化鈦在環境中使用的可行性。

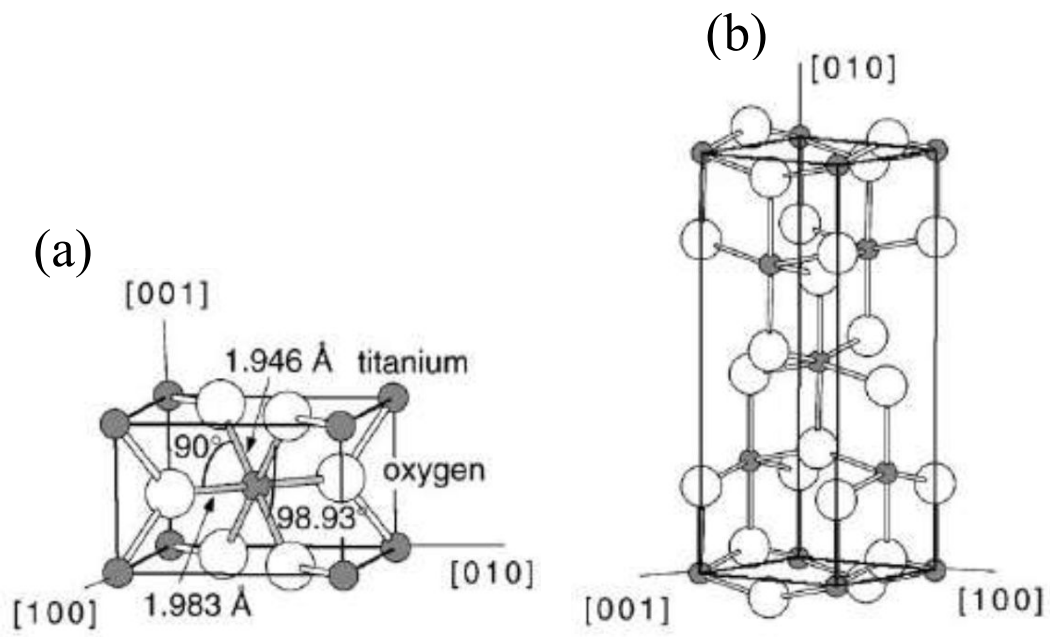


Figure 2.2. 金紅石型及銳鈦礦型之原子排列構造。(a) 金紅石型及(b)銳鈦礦型

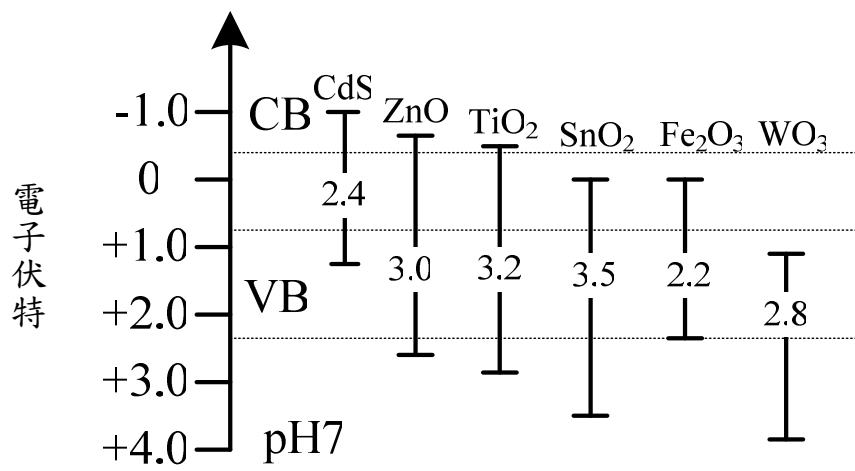


Figure 2.3. 半導體在容易 pH = 7 下之電位(Serpone et al., 1995)。

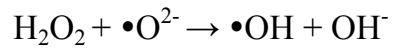
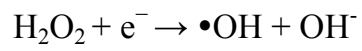
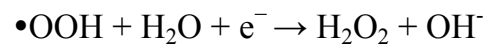
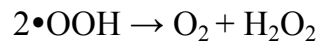
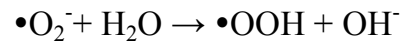
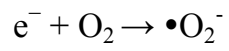
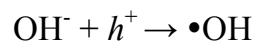
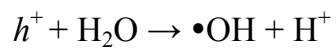
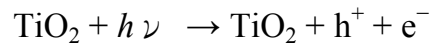


Figure 2.4. 二氧化鈦受光源激發之反應機制。

而利用摻雜金屬、非金屬或敏化染劑的方式能夠有效的修飾二氧化鈦之光催化效果，其機制圖如 Figure 2.5 所示。使其能將吸收波長延長至可見光範圍，並延長電子電洞對結合時間，使可見光光觸媒不需要額外的 UV 能量，在可見光下即可激發電子，而達到降解污染物之效果。

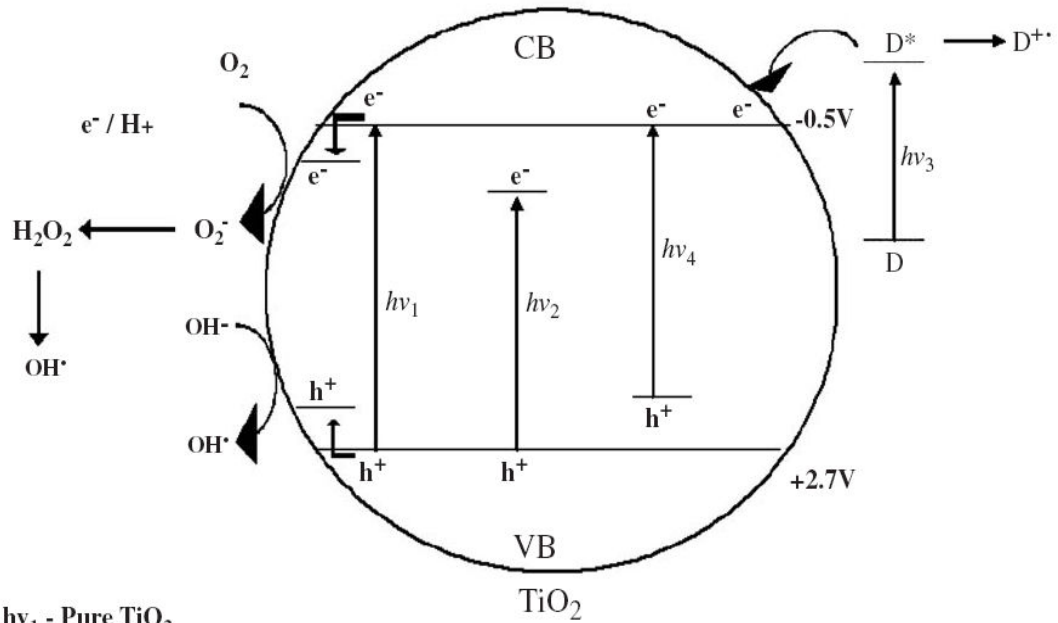
奈米二氧化鈦雖然在廢水處理程序擁有相當好的效率，但在使用後卻會因顆粒為奈米尺寸，而導致回收困難，限制了二氧化鈦在環境上的使用性，故如何回收奈米二氧化鈦光觸媒顆粒為近年來主要之研究。整合以上，當前必須解決兩個問題，第一為增加其吸收波長成為可見光激發 (visible-light-active) 之光觸媒，其次為奈米光觸媒之回收。

2.2 可見光光觸媒

2.2.1 摻雜改質之可見光光觸媒

近年來，有許多文獻指出利用非金屬離子可有效的修飾二氧化鈦，而能隙較小的主要為 N、C、S、P 及 F 五種，皆有研究指出摻雜此五種元素離子至二氧化鈦結構當中皆可成功的提高二氧化鈦在可見光下降解污染物之效率，其中 Ohno et al. (2004) 指出，摻雜硫之二氧化鈦吸收之效果比摻雜 N 及 C 還要有效。Umebayashi et al. (2002) 及 Liu et al., (2009) 指出將硫摻雜至二氧化鈦中可成功的增加吸收之波長，也可以增強其在可見光下之感光性，而合成 S-doping 之二氧化鈦主要為水熱法及溶膠凝膠法，其中溶膠凝膠法由於具操作簡單及反應快速等優點而廣泛的被運用。Wu et al. (2009) 成功的利用從溶膠凝膠法製備 S-doping TiO₂，然而觸媒經熱處理後，其比表面積降低且會改變礦相，相較之下礦相的轉換會影響觸媒的特性較大 (Ao et al., 2008)，並且可取代氧及鈦的位置，而隨著摻雜硫的比例越高不僅是會增加紅移之現象，也會增大二氧化鈦之銳鈦礦相之比例 (Wu et al., 2009)、觸媒顆粒之分散性、增大其比表面積及抑制晶紅石相的轉換 (Liu and Chen, 2008)。以下簡述運用溶膠凝膠法摻雜硫之程序。

Liu and Chen (2008) 成功的利用溶膠凝膠法合成 S-TiO₂。其合成方式為：首先將 25 mL 鈦的前驅物 (TTIP) 慢慢滴入 250 mL 水當中，並在 5 °C 下攪拌 1 小時，另外將硫酸銨和鹽酸混合攪拌 30 分鐘，然後與前面步驟之溶液混合，以升溫速率 5 K/min 升溫至 98 °C，攪拌 1 小時，可得二氧化鈦膠體，接著在室溫下老化 10 小時，並利用去離子水清洗去除氯，再利用乙醇沖洗。最後將硫尿及乙醇和二氧化鈦特定比例混合，攪拌一小時並老化 12 小時，然後在 85 °C 真空乾燥 6 小時，最後在不同的浸留溫度下鍛燒，並停留兩小時，可得到 S-TiO₂ 顆粒。Wu et al. (2009) 將硫尿及鈦的前驅物比例控制在 1:5 及 1:1 之間，然後利用蒸餾水均勻混合，室溫下攪拌 24 小時，得到 S-TiO₂ 膠體，然後在無氧的狀態下鍛燒 500 °C 並持續 3 小時。Znad and Kawase (2009) 將 P25 二氧化鈦慢慢的加入硫尿中並均勻的混合並攪拌 4 小時，將會得到白色膠體。後再 85 °C 乾燥 15 小時，即可得到白色粉末，



- $h\nu_1$ - Pure TiO₂
- $h\nu_2$ - Metal doping
- $h\nu_3$ - Dye-sensitization
- $h\nu_4$ - Non-metal doping

Figure 2.5. 二氧化鈦、摻雜金屬、摻雜非金屬及敏化染劑之基本機制圖 (Ho et al., 2006)。

最後再利用不同溫度鍛燒 4 小時，得到所需之 S-P25 的顆粒。Liu *et al.* (2009) 先將鈦的前驅物緩慢滴入蒸餾水當中，在冰水浴中攪拌，然後加入硫化鈉後快速加熱至沸騰持續攪拌，反應 5 小時後沉澱過濾並取出沉澱物，後將沉澱物清洗，並利用 60°C 乾燥 12 小時，即可得到所需之顆粒。以上研究皆成功的合成 S-TiO₂，表列於 Table 2.1。歸納整理可得所使用之化學藥劑分別為前驅物硫脲、溶劑為無水乙醇以及鍛燒溫度落在 500-600°C 之間為最佳值。

利用硫脲當作硫的前驅物可以有效的控制觸媒顆粒大小在 10-13nm 之間(Liu and Chen, 2008)，這樣的情形可以穩定的控制其物化特性並可以維持高的比表面積，而增進光催化效果，研究(Ohno *et al.*, 2004)指出利用硫脲當作前驅物來改質二氧化鈦，可取代氧及鈦的活性位置，但 S⁶⁺和 Ti⁴⁺交換率高於 S²⁺交換 O²⁺，隨著鑲嵌量的增加 S 取代 Ti 的位置也會隨之增加，而會形成 S-Ti 或 S-O 的形式，而 Ho *et al.* (2006)發現利用二硫化鈦合成在水解過程 S²⁻交換 O²⁻之交換率高於 S⁶⁻和 Ti⁴⁺。硫摻雜比例小於 3.8 at.% 時在可見光下有良好的吸收效果(Ho *et al.*, 2006; Hamal and Klabunde, 2007)，但比例超過了 5.2 at.% 時就會減少其光催化活性(Crişan *et al.*, 2008)，而主要控制改質過後之觸媒顆粒之最大因素也就是金屬或非金屬離子之鑲嵌量，二氧化鈦經過金屬改質之後雖然可增加其光活性及阻止電子電洞對之結合，但是一但鑲嵌量過多，可能導致金屬沉澱於觸媒顆粒上亦或過多的離子佔據了二氧化鈦之活性位置，而抑制了光催化之活性(Vorontsov A. V., 1999; Blount and Falconer ., 2002)，故在摻雜之比例上會有一個最佳值，使得改質後之觸媒顆粒在可見光下保持最大之光活性。

2.3 磁性觸媒材料介紹及合成

2.3.1 磁性分離技術

以往泥漿式系統的觸媒處理程序上通常是利用離心的方式來回收分離，但此種的回收方式會產生額外的成本，所以近年來研究觸媒的回收方式成為一項挑戰。固定式系統為將光觸媒顆粒批覆於不同之基材上，例如玻璃珠、沙、矽膠、石英光學纖維及玻璃纖維等(Beydoun *et al.*, 2000)，但利用這種方式來解決回收的問題，卻也限制了光催化處理的效果。因將觸媒材料批覆在固定基材的同時，觸媒與光接觸到的面積會減少，導致降解污染物的效果降低(Chen *et al.*, 2001)，泥漿式與固定式之比較如Table 2.2 所示。磁性分離技術程序是利用磁場的作用，將磁性材料簡單的從非磁性混合液中分離出來，此種技術擁有高分離效率、高分離速率及操作簡單等優點(Peng *et al.*, 2004; Lin P.S., 2004)，因此在固液分離上具有相當高的潛力。目前針對標的功能進行磁性觸媒與吸附劑在材料上之合成與應用之設計，引起學者相當大的注意。本研究設計之理念為將磁性材料(如Fe₃O₄)作為材料之磁性來源，即磁核；並在其磁核外層加入無機物或與官能基鍵結

Table 2.1 以硫改質製備 S-TiO₂ 之方法整理表

Author	Objectives of study	Preparation of catalyst
Liu and Chen (2008)	A visible light response TiO ₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation	<ul style="list-style-type: none"> • Method : sol-gel • Precursor : (NH₄)₂SO₄ • Solvent : anhydrous ethanol • Aged for 12h, vacuum-dried at 85°C for 6 h • Reaction temperature : 5 °C • Calcination temperature: 600 °C at a heating rate of (20°C/min) for 2 h
Wu <i>et al.</i> (2009)	Optical investigation on sulfur-doping effects in titanium dioxide nanoparticles	<ul style="list-style-type: none"> • Method : sol-gel • Precursor : thiourea • Solvent : anhydrous ethanol • Reaction temperature : room temperature • Calcination temperature: 500 °C for 3h under anaerobic condition

Table 2.1 以硫改質製備S-TiO₂之方法整理表

Author	Objectives of study	Preparation of catalyst
Znad and Kawase (2009)	Synthesis and characterization of S-doped Degussa P25 with application in decolorization of Orange II dye as a model substrate	<ul style="list-style-type: none"> • Method : sol-gel • Precursor : thiourea • Solvent : anhydrous ethanol • Dried at 85°C for 15 h • Calcination temperature : 550°C at a heating rate of (2°C/min) for 4h
Liu <i>et al.</i> (2009)	Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO ₂ under low power LED visible light irradiation	<ul style="list-style-type: none"> • Method : sol-gel • Precursor : Na₂SO₄ • Solvent : distilled water • Dried at 60 °C for 12hr • Reaction temperature : heated to boiling • Calcination temperature: non

Table 2.2 懸浮系統與固定系統之優缺點比較

	懸浮系統	固定系統
優點	<ul style="list-style-type: none"> · 在水中具有良好的分散性 · 光照射之表面積比例較大 · 質量傳送速率較快 · 在反應器中壓力較低 · 由於連續產生反應並會替換催化劑而使催化劑不易遭受汙染 	<ul style="list-style-type: none"> · 可連續使用 · 不需額外分離催化劑
缺點	<ul style="list-style-type: none"> · 處理過之水樣需過濾 · 照射之光源需放置在懸浮顆粒中間 	<ul style="list-style-type: none"> · 光照射之效率較低 · 受到質量傳送之限制，吸附容量會受影響 · 清洗的過程中會導致催化劑脫落

作為保護層，保護磁性奈米顆粒在處理水體污染物時的功能及其特性，即磁性載體；最後在磁性載體上批覆上光反應層，使其能在光源下產生活性，而使得本研究合成之磁性材料兼具磁性及光活性之觸媒材料。

2.3.2 超順磁性

根據材料在磁場作用中的順反特性，可分為五種類型：反磁性、順磁性、鐵磁性、反鐵性、陶鐵磁性。鐵磁性及陶鐵磁性物質具有較高的磁化作用，所以在外部磁場下會產生較大的作用力，而使其較其它材料適合運用在磁性吸附劑及催化劑上。而常用的鐵磁性及陶鐵磁性材料有鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、釷(Gd)、 $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4)、 $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等(Sorensen, 2001)，其中以鐵氧化物最常被利用，如氧化鐵($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)更廣泛的被運用在音響及電腦當中(Cornell and Schwermann, 2003)。比較氧化鐵($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)及磁鐵礦(Fe_3O_4)之磁化強度，結果顯示磁鐵礦磁化作用高於氧化鐵，這代表著磁鐵礦具有較高的潛能作為磁性顆粒之磁核。

一般的磁性顆粒包含了多種磁區，其中主要磁力決定於靜磁力及磁力壁能量的組成(Sorensen, 2001)，如果鐵磁性及陶鐵磁性材料之大小尺寸小於單磁域大小(D_s)，就稱為單磁域顆粒。典型的 D_s 大小約在 10~100 nm 之間，像是鐵、鈷、鎳、磁鐵礦、氧化鐵，分別為 12、70、55、128、166 nm(Sorensen, 2001; Leslie-Pelecky and Rieke, 1996)。對於單磁域，各向異性能及熱能決定材料之磁性，當顆粒尺寸減小，各向異性能隨之下降，使得熱能將變為主要控制因子，直到熱能高於各向異性能而打破顆粒磁力間的鍵能。在這樣的環境下，顆粒當中之磁向量將不在固定一個易磁化方向，並做無規律的變化，即可自由的移動並指向任意之方向，此現象稱作超順磁性，對應的顆粒直徑稱作超順磁性大小(D_{sp})，而在這系統中之顆粒稱為超順磁性顆粒，而不同種類的磁性顆粒之超順磁的臨界尺寸是不相同的。

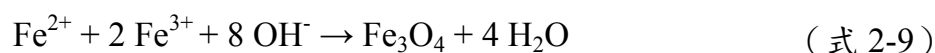
此外，有鑑於磁化曲線，單磁域顆粒中磁矯頑力高於多磁域顆粒(Sorensen, 2001)，不過當單磁域顆粒尺寸減小，磁矯頑力也會隨之變小。總而言之，顆粒直徑為 D_s 時擁有最大之磁矯頑力；當單磁域顆粒尺寸小到某種程度時，而磁矯頑力趨近於零，稱作為 D_{sp} ，例如： $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 、 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒徑分別為 5 nm、16 nm、20 nm 時皆變成超順磁性。此時磁化率(magnetic susceptibility) χ 再遵守居理-懷士定律(Curie-Weiss law)。

單磁域及超順磁性顆粒的優勢在於擁有較高的外表面積，由於同為奈米顆粒而使得內部質量傳送膜及阻力皆較小，區別兩者的重要判斷為顆粒在無磁場下是否具有磁矯頑力。單磁域顆粒擁有殘磁量或磁矯頑力，所以當分散在異相系統當中，顆粒如果沒有給予適當的攪拌使其混合均勻，顆粒間會相互吸引產生團聚的現象。而對超順磁性顆粒而言，在低強度混合的系統當中，超順磁性顆粒仍然可以分散地很均勻，並完全地分散在異相系統當中。因此，儘管超順磁性顆粒之飽和磁力小於單磁域顆粒，但超順磁顆粒具有較高應用潛能。

2.3.3 磁核

傳統製備奈米顆粒都是將較大的顆粒在適當器皿中慢慢磨，直到預期之大小為止(Rosensweig and Kaiser, 1967)。另外，許多化學方法也可以製備超順磁性顆粒，如溶膠凝膠法(Albornoz and Jacobo, 2006)、水熱法(Wan et al., 2005)、流動注入法(Salazar-Alvarez et al., 2006)及化學共沉澱法(Bruce et al., 2004; Woo et al., 2005; Ma et al., 2006)等。化學共沉澱法是在眾多製備方法中最普遍也最有效的方法，常被應用在工業製造的程序當中。無論如何，選擇哪種方法才是最好的取決於合成時主要的顆粒原料。本研究乃利用化學沉澱法進行簡單的製備，因此就此方法的應用進行介紹。利用鐵二價(Fe(II))及鐵三價(Fe(III))之鹽類一起加入溶劑當中，而合成材料之特性通常決定於 Fe(II)及 Fe(III)之比例、合成溶液 pH 值、試劑濃度、溶劑種類、加熱時間及反應溫度(Khalafalla and Reimers, 1980; Tominaga et al., 2006; Itoh and Sugimoto, 2003; Babes et al., 1999; Jiang et al., 2004)。此外，反應時攪拌程度也可幫助控制勻相的顆粒大小。

根據化學劑量方程式(式 2-9)，理論上要產生一莫耳之磁鐵礦需要 Fe(II) 及 Fe(III)之比值為 1/2。



然而在反應過程當中可能有些 Fe(II)會氧化變成 Fe(III)，而不利於磁鐵礦的生成導致產率減少，而要解決以上問題有兩種方法，第一種為增加 Fe(II)之化學劑量總莫耳數；第二種是在過程當中通入氮氣，避免氧氣溶於溶液中使 Fe(II)與溶液中氧氣產生氧化作用。關於鹼之提供者溶劑對材料磁性產率的影響 Gribanov et al. (1990)文中提到利用各種不同的溶劑來進行沉澱作用，最理想溶劑為氫氧化銨(ammonium hydroxide, NH_4OH)，可將 pH 控制在 8-10 範圍間，具有較高的緩衝容量，使得合成之顆粒具有較高的飽和磁力。而就化學共沉澱之反應時間操作參數來說，反應時間並不是反應中主要的操作參數，在非常短的反應時間內晶相就會成形，且為相同大小之顆粒。此外，研究中指出溶液若具較高的離子強度(Jolivet, 2000)及反應溫度(Sun and Zeng, 2002)，則反應中所產生的顆粒粒徑較小。綜合來說，在適當合成條件之下，利用此方法可以合成 10 nm 以下之球型顆粒(Chang et al., 2006; Chang et al., 2008; Chang et al., 2009)。

2.3.4 磁性載體

將一些官能基及化學混合物覆蓋在裸露的磁性顆粒上以穩定磁性顆粒之分散性，文獻中已有詳細介紹(Laurent et al., 2008)，基本上乃利用化學分子或是化學膜覆蓋在磁性顆粒上，形成殼核結構。關於超順磁性顆粒在吸附劑及催化劑上的應用，被用來覆蓋在磁性顆粒上的是無機的二氧化矽(silica, SiO_2)。二氧化矽於催化劑中常被當作與金屬之間之媒介、修飾金屬化合物及運用在奈米複合材料上(Jehng et al., 1996)，再加上二氧化矽於環境中相當穩定，除了氟化物和氫氟酸以外不易與其它物質發生氧化還原作

用。因此可作為一種耐腐蝕的膜，以增加磁性殼核材料的應用性。此外並擁有許多優點，例如在鍛燒磁性顆粒時磁核不會燒結、增加磁性顆粒分散性、在溶液當中之持久性及膠體穩定性(Katz et al., 2003)。這類的超順磁性顆粒的殼/核($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)結構亦可當作進一步官能機化之基材，將其它化合物覆蓋在其上面。簡言之，覆蓋二氧化矽之磁性顆粒可以保護磁核、使磁性顆粒較穩定、增加物理化學之穩定性及提供後續的基材等優點。

Silica 主要的合成方式大多使用溶膠凝膠法，顆於大小混合時水解及縮合的相對速率(Watton et al., 2003)，如當使用高濃度的氨水會使得水解縮合反應增快，而會導致大顆粒生成(Matosukas and Gulari, 1998);加入較高濃度的醇化物同樣會得到相對較大的顆粒(Satoh et al., 1997)。而較高的反應溫度可提升成核速率及避免核的成長，因此可得到較小的顆粒(Kim and Kim, 2002)。而因溶膠凝膠法的化學反應相當複雜，無法很準確的預測材料當中微小的結構，但在它的混合程序當中仍然可以經由適當的設計得到所想要的磁性載體。根據 Philipse 等人(1994)研究指出，可以結合酸化法及溶膠凝膠法等一連串系統來控制所需之顆粒大小及分布情形。此外，利用超音波的方式也可讓水溶液中的磁性顆粒均勻分散，以便調整磁性載體中磁核的總莫耳數(Yang et al., 2005)。

2.3.5 磁性材料

針對磁性光觸媒材料來說，學者(Beydoun and Amal, 2002)利用氧化鐵(Fe_3O_4)為磁性核心，並於外層直接批覆上二氧化鈦作為磁性光觸媒材料。另一學者(Xu et al., 2005)文中指出，若僅以二氧化鈦批覆於氧化鐵載體上，在光催化降解時光照產生之電子會由激發的二氧化鈦上轉移到價帶高且傳導帶低之氧化鐵上，而間接提高了二氧化鈦的能隙，抑制了光催化降解效果。因此，可在基材外層批覆上無機物做為磁核之保護層，確保磁性顆粒在處理污染物時不會影響其顆粒特性，許多學者也開始朝著研究開發磁性奈米材料。學者(Chang et al., 2006)利用二氧化矽包覆氧化鐵核心形成核-殼之磁性載體，並於最外層包覆鋁鹽製成超順磁吸附劑(MASG)對氟離子進行吸附去除。其後更研發出超順磁性鋁鹽吸附劑(SPMZ) (Chang et al., 2008)及超順磁性鋁矽酸鹽吸附劑(SPAMs) (Chang et al., 2009)等新穎磁性材料，顯示超順磁性複合材料中之磁核可有效的被 SiO_2 保護而提升其應用性。

2.3.5.1 磁性二氧化鈦觸媒

在磁性載體上批覆二氧化鈦時，其操作參數如水濃度、鍛燒溫度及鍛燒停留時間，會影響二氧化鈦在載體上之批覆率(Beydoun, 2000)，Look and Zukoski (1992)研究結果顯示，當水濃度由0.2 M提高至0.54 M時，二氧化鈦覆蓋於磁性顆粒上之厚度會隨著水濃度增加而增厚；但水濃度再往上提高至1 M 以上時，載體上之二氧化鈦覆蓋率會減少，磁性顆粒外層 TiO_2 覆蓋會變少並產生大量 TiO_2 沉澱。另外，二氧化鈦之沉降速率也會隨水濃度的增加而增加，在低水濃度時反應動力學當中提供較長之誘導期使得 TiO_2 的沉降速率減慢(Look and Zukoski, 1992; Anders et al., 1997; Barringer and

Bowen, 1982), 使得水解物質可移動至磁性顆粒表面, 相對的高水濃度時則會產生瞬間的沉澱, 故水濃度為合成磁性二氧化鈦觸媒的重要因子。

當光觸媒材料無明顯的晶相 (amorphous) 時, 是幾乎觀察不到有任何活性的產生(Ohtani *et al.*, 1997; Macyk and Kisch, 2001), 因此需要將光觸媒材料經過晶相的轉換後才能使得其材料產生高活性之觸媒材料, 而晶相的轉換會隨著鍛燒溫度的改變而產生(Beydoun, 2000), 因此我們可以利用鍛燒溫度及其鍛燒停留時間的控制來控制成品之晶相。而二氧化鈦之晶相多數以混晶相呈現, 主要含有銳鈦礦相 (Anatase)、金紅石相 (Rutilus) 及板鈦礦相 (Brookite) 三種晶相, 而對光的活性大小順序為: 銳鈦礦相 > 金紅石相 > 板鈦礦相。Lin (2007)研究發現當溫度上升時, 金紅石相所佔之比例也會隨之增加, 而良好的觸媒材料所需加熱溫度皆需高於400°C(Zhang *et al.*, 1999; Reddy *et al.*, 2001), 且當加熱溫度範圍由400°C 增加至600°C 時可發現銳鈦礦相之比例也會隨之增加, 而在500°C -600°C時亦可發現板鈦礦晶相的產生(Yu *et al.*, 2007)。Beydoun(2000)研究鍛燒停留時間(Heat Treatment Duration)20分鐘、40分鐘、60分鐘及120分鐘對顆粒大小的影響, 結果顯示鍛燒停留時間20分鐘顆粒較大, 相對的比表面積較小; 停留40分鐘時顆粒最小, 並擁有最大之比表面積, 停留時間持續升高至60分鐘及120分鐘可觀察到顆粒逐漸變大; 另外, 由先前研究(曾義鵬, 2007)顯示, 可藉由鍛燒停留時間控制顆粒之物化穩定性, 綜合以上, 可知道水濃度、鍛燒溫度及鍛燒停留時間都是在合成磁性二氧化鈦觸媒之重要控制因子。

第三章 實驗材料與方法

3.1 實驗藥品

1. 鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate, DMP, $C_6H_4(COOCH_3)_2$)
99.5 % , reagent grade , Hayashi Pure Chemical Industries Ltd. , Osaka , Japan .
2. 商用二氧化鈦 P-25 (Titanium dioxide, TiO_2)
99.5 % TiO_2 , 75 % anatase +25 % rutile , Evonik Industries Degussa , Essen , Germany .
3. 乙腈 (Acetonitrile, CH_3CN)
99.9% , Merck , Darmstadt , Germany .
4. 鹽酸 (hydrochloric acid)
32% , reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .
5. 氫氧化鈉 (sodium hydroxide)
99% , reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .
6. 氯化鐵 (Iron(III) chloride hexahydrate, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)
reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .
7. 氯化亞鐵 (Iron(II) chloride tetrahydrate, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$)
reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .
8. 四乙基氧矽 (Tetraethyl orthosilicate, $C_8H_{20}O_4Si$)
99% , reagent grade , Fluka , Buchs SG , Switzerland .
9. 氨水 (Ammonia hydroxide, NH_4OH)
25% , reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .
10. 異丙醇 (Isopropyl alcohol, $CH_3CH(OH)CH_3$)
99% , reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .
11. 無水乙醇 (Ethyl Alcohol, C_2H_5OH)
99.5% , reagent grade , Shimakyu's pure chemicals , Osaka , Japan .
12. 異丙氧基鈦 (Titanium (IV) isopropoxide, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)
97% , reagent grade , Aldrich , St. Louis , USA .
13. 氟化鈉 (Natriumfluorid, NaF)
99% , reagent grade , Riedel-de Haën , Seelze , Germany .
14. 氟離子標準溶液 (Fluoride standard, NaF solution)
100 ppm F , Thermo electron corporation , Surrey , UK .
15. 硫脲 (Thiourea)
98% , reagent grade , Merck , Darmstadt , Germany .

3.2 實驗儀器設備

3.2.1 鑑定儀器

1. Scanning electron microscopy, SEM
S-800, Hitachi, Tokyo, Japan.
2. Transmission Electron Microscope , TEM
JEM-2100F, JEOL, Tokyo, Japan.
3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR
FT/IR-460 Plus, Jasco, Tokyo, Japan.
4. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA
PHI 5000 VersaProbe / Scanning ESCA Microprobe, ULVAC, Tokyo, Japan.
5. Miniature Fiber Optic Spectrometer
EPP2000, StellarNet, Florida, USA。
6. UV-Vis Spectrophotometer
S-3150, Scinco, Seoul, Korea。
7. Superconducting Quantum Interference Device, SQUID
MPMs SQUID, Quantum Design, San Diego, USA。
8. X-Ray Diffraction, XRD
DMX-2200, Rigaku, Tokyo, Japan.
9. High Resolution Confocal Raman Microscope, HR-CRM
Lab RAM HR , Horiba , Les Ulis , France。

3.2.2 觸媒合成之設備

1. 數位攪拌器 (digital Magnetic stirrer)
型號為 G-150ROM-T , Shin Kwang , Taipei , Taiwan。
2. 精密天平
型號為 BT 224S , Sartorius , Göttingen , Germany。
10. 蠕動幫浦 (pump)
型號為 Master Flex model NO:7553-70 , Cole-Parmer , Illinois , USA。
11. 超音波震盪器
型號為 104H , Ney Ultra Sonik , New York , USA。
12. 超純水製造機
型號為 D4641 , Barnstead , Worcester , USA。
13. N₂ 鋼瓶
高純度 99.99% 氮氣 , 大統氧氣行 , Taichung , Taiwan。
14. 高溫爐
型號為 DF-40 , Macro Fortunate Co., LTD , Taipei , Taiwan。
15. 導電度計 (conductivity)
型號為 SC-120 , Suntex , Taipei , Taiwan。
16. 酸鹼/ORP 控制器 (pH/ORP controller)
型號為 PC-300 , Suntex , Taipei , Taiwan。

3.2.3 光催化之定量分析儀器與設備

1. 光催化反應器
Macro Fortunate Co., LTD, Taipei, Taiwan。
2. 質量流量控制器 (Mass flow controller)
型號為 KD-4000, Kao Duen Technology Corporation, Taipei, Taiwan。
3. 紫外線燈管-白 (UV₂₁₃₋₄₆₈)
型號為 TUV 16W, 波長範圍為 213-468 nm, Philips, Eindhoven, Holland。
4. 可見光燈管-白 (Vis_{400~600})
型號為 H3-12V, 波長主要範圍為 400-600 nm, Osram, Munich, Germany。
5. 針筒過濾器
孔徑 0.45 及 0.22 μ m, Millipore, Billerica, USA。
6. O₂ 鋼瓶
高純度 99.99% 氧氣, 大統氧氣行, Taichung, Taiwan。
7. N₂ 鋼瓶
高純度 99.99% 氮氣, 大統氧氣行, Taichung, Taiwan。
8. 高效能液相層析儀 (high performance liquid chromatography, HPLC):
幫浦型號為 PC680A, UV-vis detector 型號為 UVD 170U, Dionex Corporation, Sunnyvale, USA。

3.3 實驗步驟

3.3.1 磁性材料製備

首先先利用共沉澱法合成磁性光觸媒磁核 (Fe₃O₄), 接著為了保護及穩定光觸媒磁核之特性, 所以利用溶膠凝膠法在磁核外層批覆上二氧化矽 (SiO₂) 之保護層而形成超順磁性載體 (SiO₂/Fe₃O₄), 最後在第三層當中批覆上光活性層二氧化鈦 (TiO₂) 及改質之 S-TiO₂, 進而完成我們的超順磁性光觸媒 (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄) 及 (S-TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄), 簡單的示意圖如 Figure 3.1 所示。

3.3.1.1 磁核 (Fe₃O₄) 之製備

先取適量莫耳比之二氯化鐵 (FeCl₂) 及三氯化鐵 (FeCl₃) 溶於 100 mL 去離子水當中, 並攪拌使其完全溶解並形成均勻之混合液, 將其之混合液倒入裝有 400 mL 去離子水之三角錐形反應器中並利用 300-400 rpm 均勻攪拌, 並升溫至 85°C, 於 85°C 時快速加入 28 mL 氨水並調整轉速至 500-550 rpm 持續攪拌 3 分鐘, 反應完後將強力磁鐵至於反應器下, 進行固液分離。後將分離過後之上澄液倒除, 並利用曝過氮氣之去離子水清洗三次, 即可得到磁性核心。

3.3.1.2 載體 (SiO₂/Fe₃O₄) 之製備

先將去離子水及氨水以特定比例混和後, 並以異丙醇定量至 2 L 形成

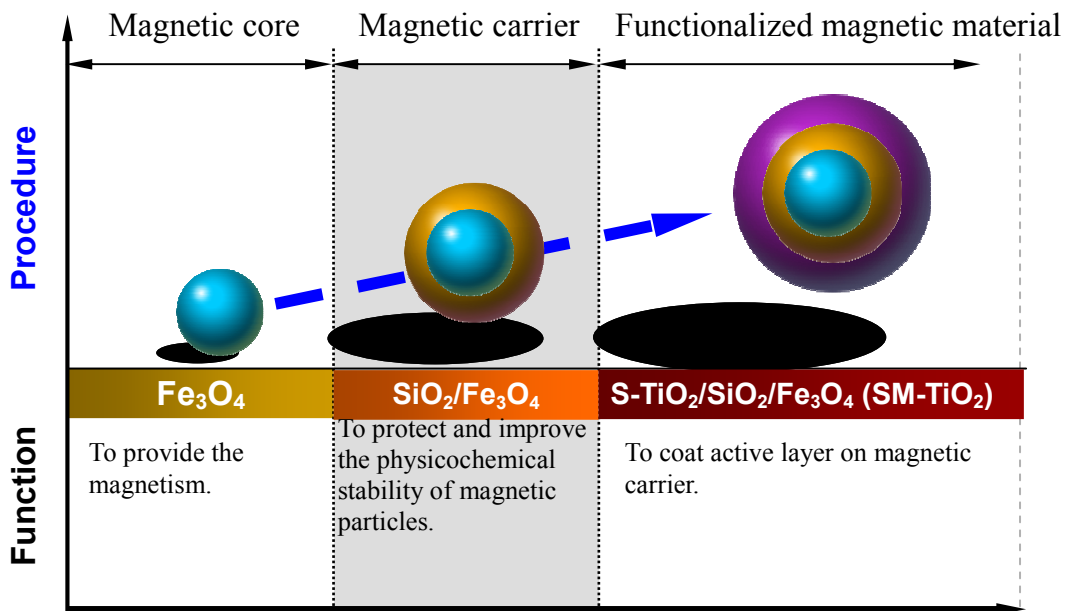
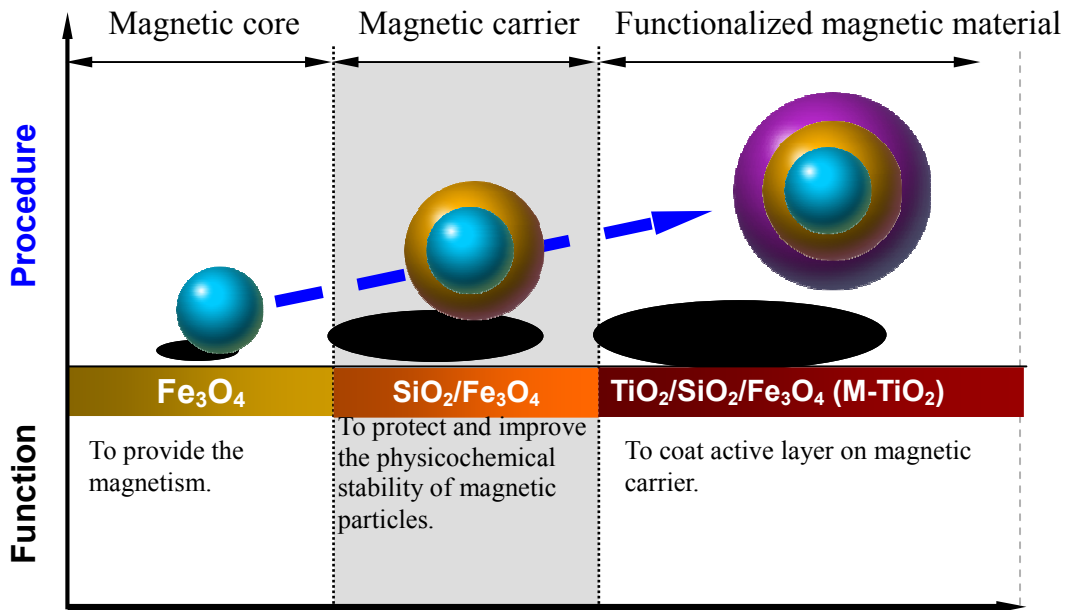


Figure 3.1 磁性光觸媒(M-TiO₂)及磁性可見光光觸媒(SM-TiO₂)合成之合成概念。

混合溶液。將其混合溶液倒入含有磁性核心之反應槽中並密封。將其反應槽放至超音波水槽中震盪 30 分鐘後並恆溫再 40°C 下保持 500 rpm 之轉速進行恆溫攪拌，並利用蠕動幫浦將 60 ml 之 TEOS 以每分鐘 2 mL 之速率緩緩滴入反應槽當中。TEOS 滴入反應槽後保持恆溫攪拌 5 小時，反應結束後利用強力磁鐵進行固液分離並將上澄液體倒除，分離完之膠體放置於紅外線燈罩下進行隔夜乾燥。乾燥完之固體粉末放至高溫爐中，在氮氣條件下以 400°C 鍛燒，即可得到其超順磁性載體。

3.3.1.3 磁性光觸媒($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)之製備

取適量之磁性載體分散於定量之無水乙醇當中，並以超音波震盪 30 分鐘使其均勻分散，此為溶液 A。將實驗所需之去離子水及無水乙醇(去離子水與無水乙醇之比稱水濃度)混合後加入溶液 A 中，再以超音波震盪 30 分鐘。取適量之 TTIP 溶入無水乙醇當中，震盪過後之反應槽中，加入後放入低於 20°C 水當中並以超音波震盪，維持 20°C 以下熟化 5 小時。熟化結束後利用強力磁鐵進行固液分離並倒除其上澄液體，分離後之膠體利用紅外線燈罩進行隔夜乾燥，乾燥完後放入高溫爐中利用 550°C 鍛燒 2 小時。鍛燒完後利用去離子水清洗觸媒顆粒，直至導電度值與去離子水相同為止，所獲得之材料表示為 M- TiO_2 。

3.3.1.4 硫改質之磁性光觸媒(SM- TiO_2)之製備

取適量之 TTIP 溶入無水乙醇當中，再將所需之硫脲溶入乙醇及去離子水當中，並將含有硫脲之混合液放入 20°C 以下之超音波水槽當中，並同時利用蠕動幫浦將含有 TTIP 之混合液以每分鐘 3 mL 的速率加入硫脲之混合液反應 5 小時，使其完全反應得到 S- TiO_2 。取適量之磁性顆粒($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)溶入 50 mL 乙醇並以超音波震盪 30 分鐘，後倒入減壓濃縮瓶當中，再將反應完後之 S- TiO_2 混合液一起倒入濃縮瓶中，並以每分鐘 400 rpm 持續攪拌 30 分鐘，再利用減壓濃縮機使其完全乾燥，後放入設定好之高溫爐中鍛燒，即可得到實驗所需之 SM- TiO_2 。

3.3.2 磁性載體之氟離子吸附實驗

先利用氟離子標準溶液及 TISAB 進行 F 電極之校正，在秤取 NaF 配製濃度為 10 ppm F 之溶液。秤取 0.1 g 之超順磁性載體 ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) 之樣品，並倒入濃度為 10 ppm F 之 100 mL 錐形瓶中，放置於恆溫震盪水槽振盪 240 分鐘，震盪結束後進行磁性分離，取出上澄液體並利用 0.45 μm 過濾，最後利用 F 電極分析。

3.3.3 光催化實驗

本研究先製備完成改質過後之超順磁性奈米光觸媒顆粒，進而進行鄰苯二甲酸二甲酯之降解，來進一步的了解改質之光觸媒顆粒在可見光下降解有機污染物的可行性之應用。

3.3.3.1 DMP 儲備溶液配製

精取 841 μL 之 DMP 標準溶液加入含有 800 mL 之去離子水之 1000 mL 定量瓶中，並利用電磁加熱攪拌器在 450 rpm 均勻攪拌，可看到該混合溶液呈現分層之油狀液滴，持續攪拌至分層現象消失，可視為攪拌均勻，後定量至 1000 mL 並到入 1000 mL 之褐色血清瓶中，避免受到日光照射產生光解。此製備好之儲備溶液為 1000 g m^{-3} 。

3.3.3.2 DMP 檢量線配製

檢量線需配製至少 5 個不同濃度之標準品，並由低濃度到高濃度的順序注入高效能液相層析儀進行分析。HPLC 之移動相為 65% 乙腈及 35% 去離子水之混合液，固定相為 ODP-50 HPLC Column，流速為 0.75 mL min^{-1} ，注入量為 10 μL ，分析波長為 275nm，此條件下 DMP 之滯留時間(Retention time)為 2.5 到 2.8 分鐘。分析完後記錄各個濃度之面積繪製成檢量線圖表，其相關係數 (correlation coefficient, r^2) 須為 0.995 以上。分析結果如 Table 3.1 所示。

3.3.3.3 光譜檢測實驗

將實驗所需之 UV 燈管及可見光燈利用光偵測系統測定其光源波長，測驗方法如 Figure 3.2 所示。實驗進行前先將光偵測系統在暗室進行校正，校正結束後將感應器對準架設好之光催化反應器，後將開啟待測光源並進行光源偵測，最後紀錄其光譜數據並進行彙整。

3.3.3.4 磁性光觸媒光催化實驗

先配製 100 g m^{-3} 之反應溶液，置入光催化反應器當中，並設定流量為 500 mL min^{-1} 之氧氣進行曝氣，入精秤好之 1.2 g L^{-1} 光觸媒顆粒於反應器中進行等溫吸附實驗，30 分鐘先置於暗處進行吸附。所需之光源放入光催化反應器當中，並在特定時間採樣，而採樣總體積以不超過總體積之 5% 為原則，總反應時間為 210 分鐘，最後利用高效能液相層析儀分析。光催化反應實驗及樣品分析條件如 Table 3.2 所示，Figure 3.3 為實驗裝置，Figure 3.4 反應流程圖，詳細步驟如下。

首先先將 3.3.3.1 小節之儲備溶液製備為所需之濃度，反應體積為 800 mL，並將反應溶液置入光催化反應器中，後將氣體鋼瓶 (O_2) 接於反應器上，設定好質量流量控制器 (MFC) 於 500 mL min^{-1} 進行曝氣。將實驗所需之觸媒顆粒加入上述光催化反應器當中並同時置於暗室進行吸附，此時將所要使用的光源浸進行預熱。30 分鐘吸附飽合後進行採樣；將先前預熱完之燈管置入反應器中之石英護套中，開始進行光催化實驗。實驗總時間為 3 小時，採樣時間分別為 0、10、20、30、40、60、80、100、120、150 和 180 分鐘。為了避免在分析時造成液相層析儀管柱堵塞及液體中含有顆粒而產生誤差，故每次採樣後皆必須通過 0.45 及 0.22 μm 之濾碟，並利用高效能液相層析儀(HPLC)進行主要污染物降解分析。

Table 3.1 HPLC 之分析條件

Compound	Wavelength, nm	Range of concentration, g m ⁻³	Standard calibration curve	Correlation coefficient, r ²
DMP	275	0-100	$y = 14.703x - 5E^{-05}$	0.9991

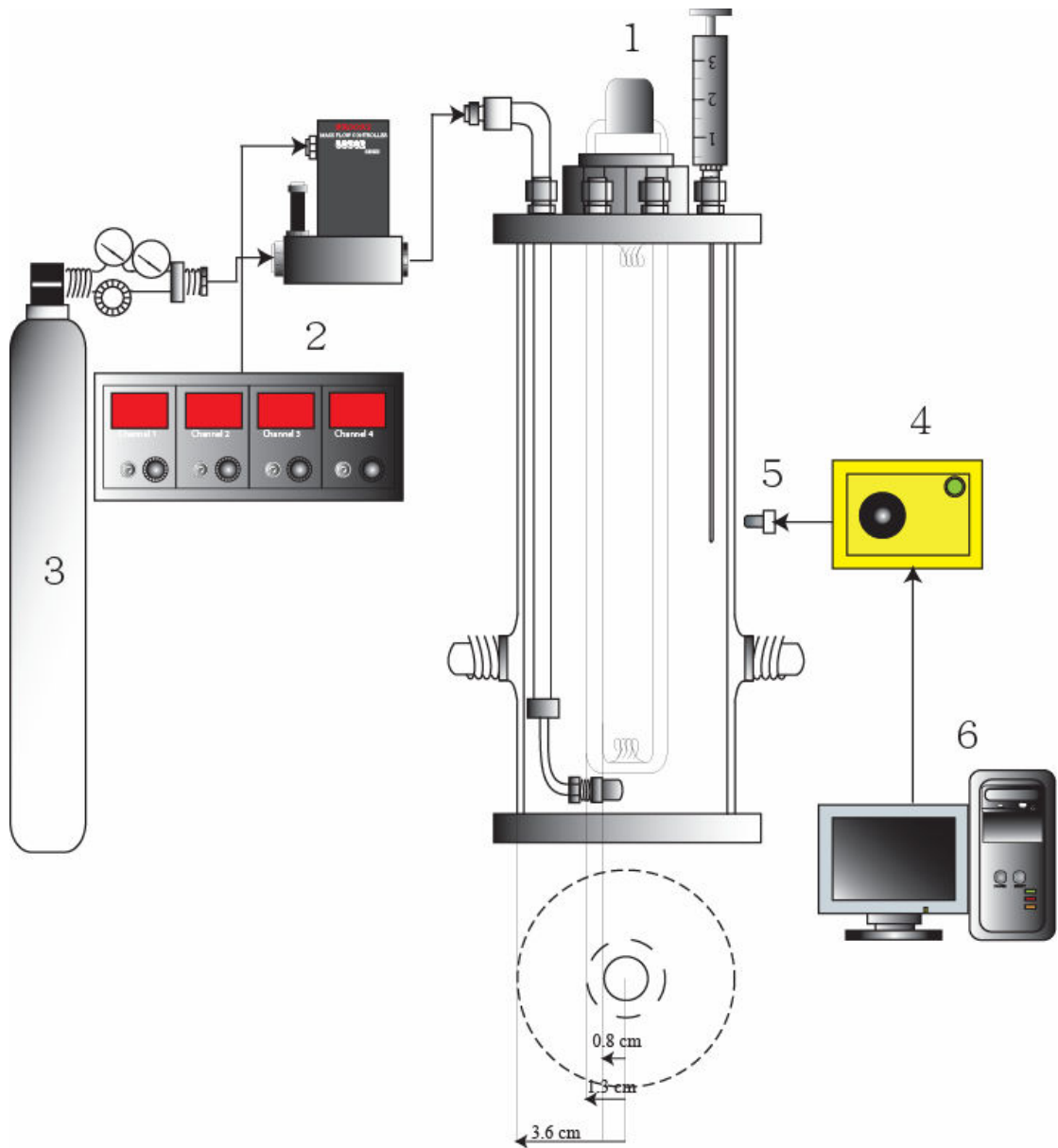


Figure 3.2. 光源偵測實驗架構：1. UV 燈管；2. 質量控制器；3. 氣體鋼瓶；4. 光偵測系統；5. 纖維偵測器；6. 數位擷取系統。

Table 3.2. M-TiO₂ 降解 DMP 之反應參數設定

Experimental conditions	Photocatalysis system
Initial concentration (C ₀) of phenol, g m ⁻³	100
Gaseous flow rate, cm ³ min ⁻¹	500
Species of atmosphere,	O ₂
Dose of photocatalysts, g L ⁻¹	1.2
Wavelength of irradiation lamp (λ), nm	213-468
Temperature, °C	Room temperature

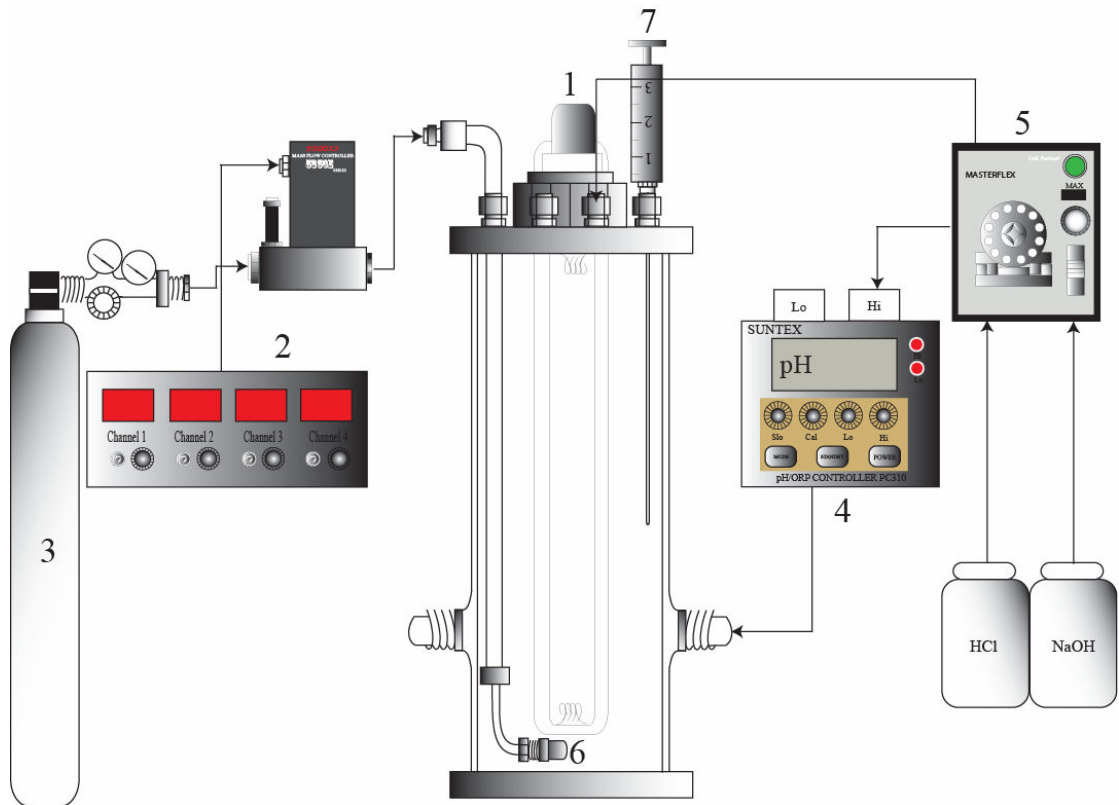


Figure 3.3. 本實驗之儀器設備：1. UV 燈管；2. 質量控制器；3. 氣體鋼瓶；4. pH/ORP 測量；5. 蠕動幫浦；6. 空氣曝氣頭；7. 取樣針筒。

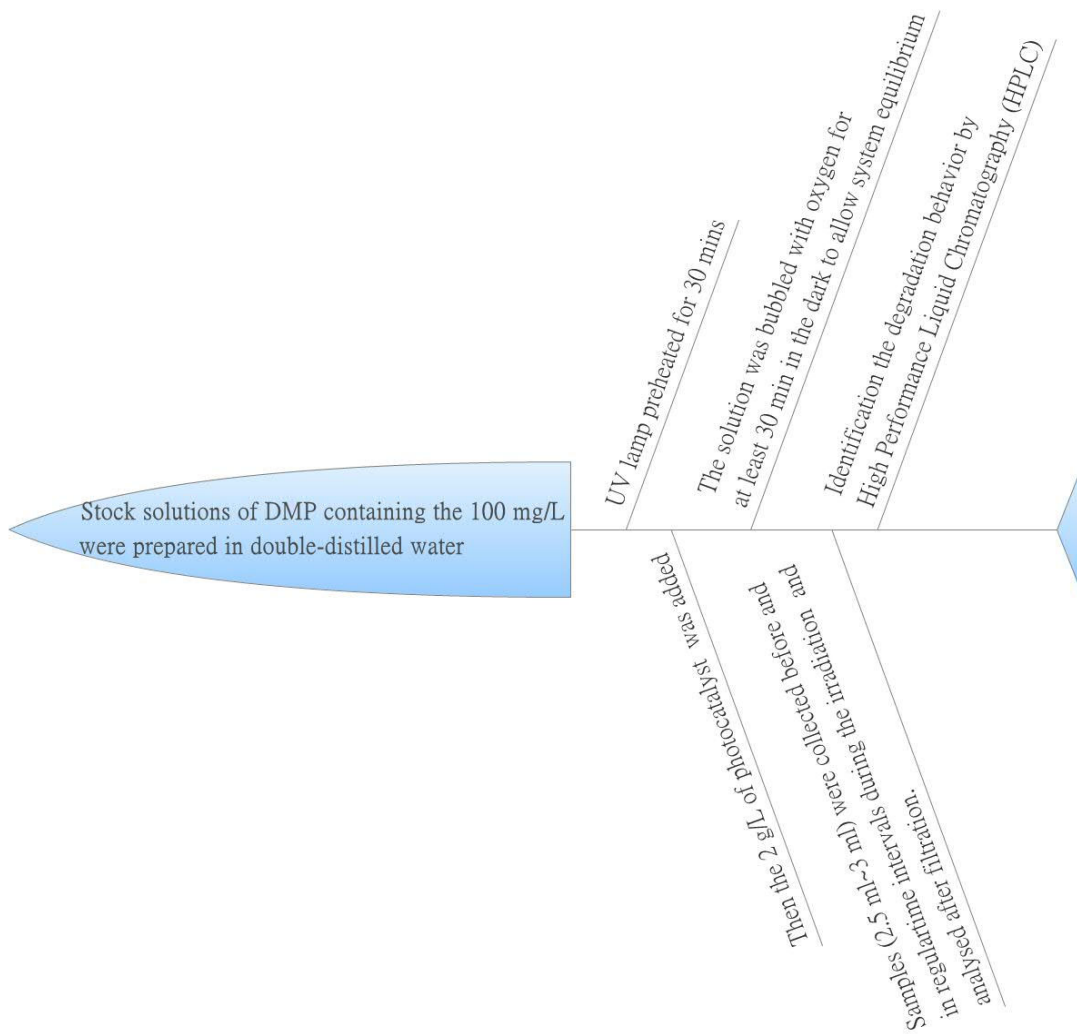


Figure 3.4. 光催化 DMP 實驗流程圖。

3.3.3.5 磁性可見光光觸媒光催化實驗

先配製 10 g m^{-3} 之反應溶液，置入光催化反應器當中，並設定流量為 500 mL min^{-1} 之氧氣進行曝氣，入精秤好之 1.2 g L^{-1} 可見光光觸媒顆粒於反應器中進行吸附實驗，30 分鐘先置於暗處進行吸附。所需之可見光光源放入光催化反應器當中，並在特定時間採樣，而採樣總體積以不超過總體積之 5% 為原則，總反應時間為 630 分鐘，最後利用高效能液相層析儀分析。光催化反應實驗及樣品分析條件如 Table 3.3 所示，Figure 3.3 為實驗裝置，Figure 3.4 為反應流程圖，詳細說明如 3.3.3.4 小節所示。

3.4 實驗設計方法-反應曲面法

Box and Wilson (1951) 在 1951 年提出了反應曲面法(Response Surface Methodology, RSM) 的概念，為一種結合應用、設計及統計分析的方法，並可測定各因子與因子間的交互關係及尋找實驗當中之最佳條件(陳氏，2003)，可藉由輸入之參數設計出可由最少的實驗次數而找到其最適當之最佳條件。傳統上是利用格子點搜尋法(Grid Search)，故名思義就是將輸入參數的空間分成許多相同大小之格子點，並在各個格子點中找出一組輸入參數組合進行實驗，接著在實驗之結果當中找到極值，但此方法的缺點是需要大量的電腦運算及實驗之時間，由其是在高維度的空間內更是如此，在考量成本之下，此方法通常無法實行。反觀反應曲面法可有效率的處理兩個或兩個以上之參數與變數間之關係，相較於傳統的方式在操作上要來的省時(蘇氏，2005)。當實驗區域遠離反應曲面的極值點時，此時無法模擬出顯著之曲面曲率，故要先利用最陡上升法尋找其最高值當做新的中心點，並再重新規畫實驗，需一直重複規畫並進行實驗到曲面明顯為止。

3.5 磁性材料之物化鑑定

3.5.1 飽和磁化度

以超導量子干涉儀(Supercconducting Quantum Interference Device, SQUID)量測磁性材料之磁滯曲線，是利用超導量子干涉元件(SQUID)結合了電子、機械、低溫、真空等技術來量測磁化率的精密儀器。實驗條件:外加磁場為 0 至 $\pm 10 \text{ K Gauss}$ ，磁場強度為 $\pm 10.0 \text{ Tesla}$ ($\pm 10000 \text{ Gauss}$)，磁矩範圍 5×10^{-8} -300 emu。

3.5.2 化學結構之分析

化學分析電子能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)，又名 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，可針對材料表面進行組織形態及化學結構之分析，其基本功能為全能譜分析(survey analysis)、單元素能譜圖、元素線掃描(line scan)、化學成像(chemical imaging)與成分縱深分佈(depth profiling)，而成分縱深分佈包括離子濺擊縱深分佈與適用於超薄薄膜之角度解析(angle-resolved)縱深分佈兩種，適用於薄膜、材料、電子、化學、化工、機械、電機等研究領域。本實驗依照適用性而利用全能譜分析及單元素能

Table 3.3. SM-TiO₂ 降解 DMP 之反應參數設定

Experimental conditions	Photocatalysis system
Initial concentration (C ₀) of phenol, g m ⁻³	10
Gaseous flow rate, cm ³ min ⁻¹	500
Species of atmosphere,	O ₂
Dose of photocatalysts, g L ⁻¹	1.2
wavelength of irradiation lamp (λ), nm	400-600
Temperature, °C	Room temperature

譜圖兩種功能來測定本實驗之光觸媒材料。

XPS 利用光電效應，當材料表面被 X-ray 照射後，原子內之電子吸收其能量後而產生電子游離，此電子稱為光電子，其光電子動能為入射 X-ray 之動能減去光電子在原子中之束縛能，而不同之元素之光電子具有特定之電子動能，因而可由此判斷材料表面之元素成分，光電子動能如下列公式所式(Verma, 2007; 杜氏, 2009):

$$E_k = hv - E_b \quad (\text{式 3-1})$$

E_k = kinetic energy

hv = energy of the X-ray

E_b = electron binding energy

然而在固體中之 binding energy (E_b)之能階是依照費米能階(Fermi-level)的定律而不是依照 vacuum level，而必須將方程式 3-1 做些修正，如下列公式所示(Liu et al., 2009):

$$E_k = hv - E_b - E_w \quad (\text{式 3-2})$$

E_w = work function

由 Figure 3.5 可知下列四點:

1. 當 $hv < E_w$ 時，無光電發射。
2. 在固相 $E_b + E_w > hv$ 時，無光電發射。
3. 隨著電子動能(E_k)的增加，電子束縛能(E_b)會隨之減小。
4. 如價帶變寬，就可產生電子動能區。

而不同階層之束縛能(E_b)大小如 Figure 3.6 所示:

1. 對同一個元素而言， $E_b(1s) > E_b(2s) > E_b(2p) > E_b(3s) \dots$
2. 對同一個軌域而言， $E_b(\text{Na } 1s) < E_b(\text{Mg } 1s) < E_b(\text{Al } 1s) \dots$
3. 對於同位素而言，束縛能不會改變， $E_b(^7\text{Li } 1s) = E_b(^6\text{Li } 1s)$

以化學分析電子能譜儀進行磁性材料之全能譜分析(survey analysis)及單元素能譜圖分析。粉體樣品只需先壓片，樣品高度不得超過 5 mm，單次委託所有樣本總面積不得超過 25x25 mm。

3.5.3 晶相結構

磁性材料之晶相結構鑑定以 X 光繞射儀量測分析。使用日製 Rigaku / DMX-2200 X 光繞射分析儀進行樣品結晶相之鑑定，銅靶作為靶材 ($\text{CuK } \alpha$ ， $\lambda = 1.5418 \times 10^{-10} \text{ m}$)、電壓為 40 以及電流為 30 mA。需先將樣品研磨至小於 200 mesh，再將小於 200 mesh 之粉末樣品置於載台上，以玻璃片

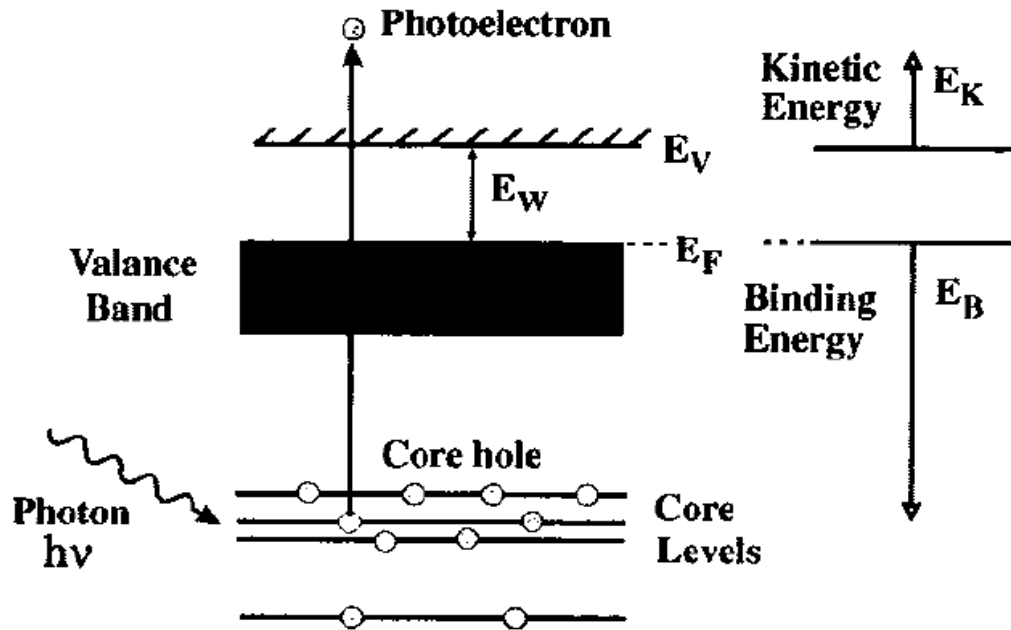


Figure 3.5. 原子能階及光電子躍升示意圖。

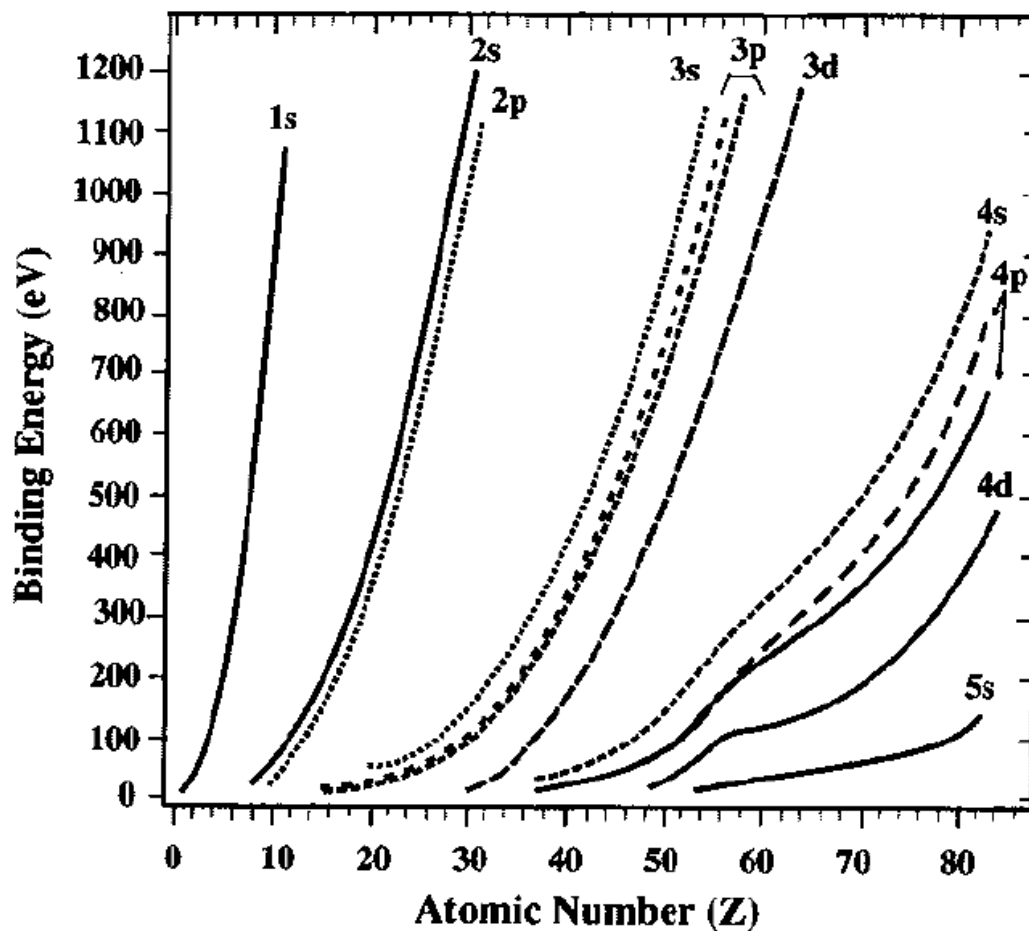


Figure 3.6. 各電子軌域之能隙大小。

壓至表面平整。本研究使用之繞射範圍為 $2\theta=10^{\circ}-70^{\circ}$ ，掃描速率為 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

3.5.4 粒徑大小

磁性材料之粒徑可利用穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)來觀察磁性材料之粒徑大小及團聚現象，並可由其深淺度初步判斷為磁性核心亦或光活性層。

3.5.5 吸收波長

藉由 UV/VIS/NIR 光譜儀檢視其光觸媒材料之全波長 (300-800 nm) 吸收情況，判斷改質之觸媒材料吸收波長之變化。

3.5.6 螢光光譜(PL)

為測定合成之觸媒材料電子電洞對結合之速率，可利用解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀(High Resolution Confocal Raman Microscope, HR-CRM)測量其螢光光譜(Photoluminescence, PL)。

3.5.7 表面官能基

磁性材料表面上之官能基可利用傅氏轉換紅外線光譜儀(Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FTIR)來做其鑑定。美國物理學家 Abraham Michelson 在 1880 年發明一套干涉架構，進而配合 Fourier 轉換(Fast Fourier Transform, FFT)使得在 1970 年已發明出初步的干涉式光譜儀，也就是我們所稱的傅氏轉換紅外線光譜儀，而因此而使得光譜分析延升至中遠紅外光波段(Smith B.C., 1996; 陳氏, 2006)。FTIR 之應用在化學有機分析上已有良好的發展，其相關的儀器技術也相當的成熟，但在環境方面上相較下較不普遍。美國 EPA 公告之分析方法中有三項採用 FTIR，分別為 8410、8420 以及 8430，為利用 GC/FTIR 及 IR 檢測數種石油氣(TPH)、半揮發性有機物及醚類。隨著科技的進步於儀器的更新，FTIR 運用在環境分析上已有一定的重要性。

3.5.8 表面電位

表面電位直接以界達電位計測定。先配製 NaCl 之溶液，利用鹽酸及氫氧化鈉調整所需之 pH 值並放入所合成之材料，恆溫震盪直至 pH 值穩定後量測其界達電位值，利用在不同之 pH 值溶液當中之界達電位之關係來求出吸附劑之等電位點。

3.6 動力式模擬

3.6.1 吸附平衡

學者(Jin *et al.*, 2008)提出污染物之吸附行為，會影響其光降解速率，故需在進行光催化降解實驗之前，進行吸附實驗並直至吸附平衡，即濃度變化小於 5%可視為系統中固、液相污染物濃度達成平衡，而由先前研究(曾氏, 2009; 滿氏, 2010)可知 30 分鐘即可達到吸附平衡。

Langmuir isotherm 及 Freundlich isotherm 兩種等溫吸附方程式已被公認可以成功的模擬其異相之吸附行為，並廣泛的用來描述其吸附行為，故本實驗選用此兩種等溫方程式來模擬其吸附行為。於固定觸媒劑量與反應體積比之條件下，配製不同初始濃度之目標污染物，進行等溫吸附實驗；此外，未添加商用觸媒前之反應溶液 pH 約為 7 左右，添加固定劑量後，溶液之 pH 值則為 4 左右；在吸附 30 分鐘之後，其 pH 值仍維持在 4 左右，顯示該等溫吸附方程式之 pH 值為 4。

3.6.1.1 Langmuir isotherm 方程式探討

針對觸媒吸附污染物之吸附行為，常利用 Langmuir isotherm 方程式加以模擬。等溫吸附方程式之假設如下：

1. 於平衡時，可提供吸附位置之數量為固定；
2. 每個吸附位置僅容許吸附一個分子；
3. 每個位置對吸附分子之親和力相等且與吸附質覆蓋率無關；
4. 每個鄰近之吸附分子不會互相作用；

經由上述假設推導出之方程式為：

$$q_e = \frac{Q_L \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{式 3-3})$$

其中 q_e 為吸附平衡固相濃度 (g kg^{-1})； C_e 為吸附平衡液相濃度 (g m^{-3})； Q_L 為單層飽和吸附容量 (g kg^{-1})； K_L 為 Langmuir 等溫吸附方程式之常數 ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)。

依線性化方式可分為兩式，如下列所示：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{式 3-4})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{1}{Q_L} \times C_e \quad (\text{式 3-5})$$

以方程式 (式 3-4) 而言，以 $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 作圖並進行線性迴歸，利用所得迴歸線斜率 (Slope)、截距 (Int) 可求出 $Q_L = 1/\text{Int}$ 及 $K_L = \text{Int}/\text{Slope}$ ，並以決斷係數 (determination coefficients R^2) 來判斷模擬數據之有效程度，其方程式如下：

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum (y_e - y_c)^2}{\sum (y_e - y_m)^2} \right] \quad (\text{式 3-6})$$

其中 y_e 為實驗值 (mg g^{-1})
 y_c 為模式預測值 (mg g^{-1})
 y_m 為實驗之平均值 (mg g^{-1})

3.3.6.2 Freundlich isotherm 方程式探討

另外一種常用表示固液吸附等溫方程式為 Freundlich isotherm，當滿足

吸附熱隨吸附劑表面覆蓋率增加而成對數遞減，表面吸附劑表面之吸附位置呈現能量上的異質性，則可以此等溫吸附方程式表示：

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{式 3-7})$$

其中 q_e 為吸附平衡固相濃度 (g kg^{-1})； C_e 為吸附平衡液相濃度 (g m^{-3})； K_F 為 Freundlich 等溫吸附方程式之常數 ($(\text{g kg}^{-1})/(\text{mg dm}^{-3})n_F^{-1}$)； n_F 為異質性 (heterogeneity factor)。

而 Freundlich 參數中之 $n_F > 1$ 則代表有利於吸附， $n_F = 1$ 則表示吸附行為呈線性關係， $n_F < 1$ 則代表不利於吸附。

將 (式 3-7) 雙邊同取對數後，可得

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \times \ln C_e \quad (\text{式 3-8})$$

以 $\ln q_e$ 對 $\ln C_e$ 作圖並進行線性迴歸，利用所得迴歸線斜率 (Slope)、截距 (Int) 可求出 $n_F=1/\text{Slope}$ 及 $K_F=\exp(\text{Int})$ 。

3.6.2 光催化動力式

先以擬一階反應式 (pseudo first-order rate reaction) 模擬降解之濃度與時間之關係來求得擬一階反應速率常數 (pseudo first-order rate reaction constant, K_{obs})。其方程式如下：

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K_{\text{obs}} \times C \quad (\text{式 3-9})$$

將式子 (式 3-9) 積分可得 (式 3-10)

$$-\ln \frac{C}{C_0} = K_{\text{obs}} \times t \quad (\text{式 3-10})$$

C_0 為目標污染物之初始濃度 (g m^{-3})； C 為單位時間之污染物濃度 (g m^{-3})； t 為反應時間 (min)； K_{obs} 為擬一階方程式常數 (min^{-1})； r_0 為初始反應速率 ($\text{g m}^{-3} \text{min}^{-1}$)。而利用 (式 3-10) 進行繪圖及線性迴歸，所得之線性斜率即為擬一階反應速率常數 (K_{obs})。將迴歸計算出之 K_{obs} 與初始濃度相乘即可得到其初始反應速率 r_0 。

所得之初始反應速率 (r_0) 即可進行 L-H model 之模擬，其 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模式之基本假設如下：

1. 於平衡時，可供吸附位置之數量為固定；
2. 每個吸附位置僅可吸附一個分子 (即單層覆蓋)；
3. 每個位置對吸附分子之親和力相等且與吸附質覆蓋率無關；
4. 每個鄰近之吸附分子不會互相作用；
5. 吸附質之表面吸附速率大於之後產生之化學反應速率。

利用假設所導出之方程式如 (式 3-11) 所示

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K_{\text{obs}} \times C_0 = \frac{k \times K_L \times C_0}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{式 3-11})$$

其中， C_0 為目標污染物之初始濃度 (g m^{-3})； r_0 為初始反應速率 ($\text{g m}^{-3} \text{min}^{-1}$)； t 為反應時間 (min)； K_{obs} 為擬一階方程式常數 (pseudo first-order rate reaction constant, min^{-1})； k 為反應速率常數 (reaction rate constant) ($\text{g m}^{-3} \text{min}^{-1}$)； K_L 為吸附平衡常數 (adsorption coefficient, min^{-1})。

將 (式 3-11) 取倒數後可轉寫為 (式 3-12)

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{\text{obs}} \times C_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k \times K_L} \times \frac{1}{C_0} \quad (\text{式 3-12})$$

利用 $1/r_0$ 對 $1/C_0$ 作圖並進行線性迴歸。利用所得回歸線斜率 (Slope)、截距 (Int) 可求出 $k=1/\text{Int}$ 、 $K_L = \text{Int} / \text{Slope}$ 。

第四章 結果與討論

4.1 磁性奈米光觸媒(M-TiO₂)之物化特性

本研究為尋求醇鈦前驅物水解縮合之最佳水濃度，由本實驗室先前研究(滿氏，2010)嘗試了 0.2、0.4、0.6 及 0.8 M 之不同水濃度並固定鍛燒溫度為 450°C 及停留時間為 20 min 之條件降解 DMP 之光催化實驗，結果顯示水濃度在 0.4 M 時所獲得之 M-TiO₂ 具有最佳之降解能力，由此可以推斷水濃度 0.4 M 時為最佳合成條件。為了更準確的估計最佳之水濃度，而將水濃度縮小至 0.4M 附近之範圍，因此將水濃度設定在 0.3、0.4 以及 0.5 M 進行 M-TiO₂ 之製備，其光降解 DMP 之實驗結果如 Figure 4.1.所示。比較 0.3、0.4 及 0.5M 三種水濃度所製備之 M-TiO₂ 對 DMP 之光降解效率，結果顯示三種之降解效率近似，因此在合成條件上三種之選擇皆在最佳之範圍以內。本實驗選擇 0.4 M 之水濃度為合成 M-TiO₂ 光觸媒之水濃度最佳值，並進行其他參數之探討。

4.1.1 飽和磁化度

為了解利用溶膠凝膠法製備 M-TiO₂ 中改變水濃度之合成參數，對於所獲得磁性材料飽和磁化度之影響，使用 SQUID 進行飽和磁化度之量測實驗結果如 Figure 4.2 及 Table 1 所示。可觀察到水濃度 0.4 M 時之飽和磁化度最低；水濃度 0.3、0.5 及 0.6 M 時之飽和磁化度大約相等；0.2 及 0.8 M 之飽和磁化度較高。合成條件水濃度為 0.4M，飽和磁化度最低，可得知在此條件下合成之磁性材料披覆上之二氧化鈦最多，再者，磁性材料對於 DMP 之降解效率依序為 0.4 M > 0.6 M > 0.2 M > 0.8 M(滿氏，2010)，其中最佳降解效率為合成條件水濃度為 0.4 M，由此可證實在該條件下其較高之降解效率是來自於有較多 TiO₂ 覆載量。較多的 TiO₂ 覆載量會導致飽和磁化度降低，相對的也可能使得對 DMP 之降解效率提高，但合成條件水濃度 0.2 M 時之降解效率大於 0.8 M，飽和磁化度卻小於 0.8 M，判斷其原因是水濃度較高時 TiO₂ 成核速率較快，而導致在反應過程當中可能產生成長(growth)的現象(如 Figure 4.3 所示)，使其在進行光催化降解時受光面積降低。另外，由 Figure 4.2 可判斷本研究所製備之 M-TiO₂ 無論其水濃度參數之變化如何，其皆為超順磁性材料(superparamagnetic)，顯示在各合成條件之下，對於磁核物化特性的影響不顯著。

4.1.2 表面結構之 XPS 分析

為瞭解所獲得之材料表面形態、結構及是否存在氧、鐵、鈦及矽等元素之，故利用 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)及結合 Portable XPS peak 4.1 之軟體進行繪製與鑑定。本實驗所要進行鑑定之材料條件為各個不同水之濃度，分別為：(a)0.2、(b)0.3、(c)0.4、(d)0.5、(e)0.6、(f)0.8 M。由全能譜分析可觀察到確實有氧、鐵、鈦及矽等元素之存在，而可另外的觀察到有碳的產生，原因是可能受到了有機碳的污染(Liu and Chen, 2008)，以及利用單元素能譜分析其官能基，實驗結果如 Figure

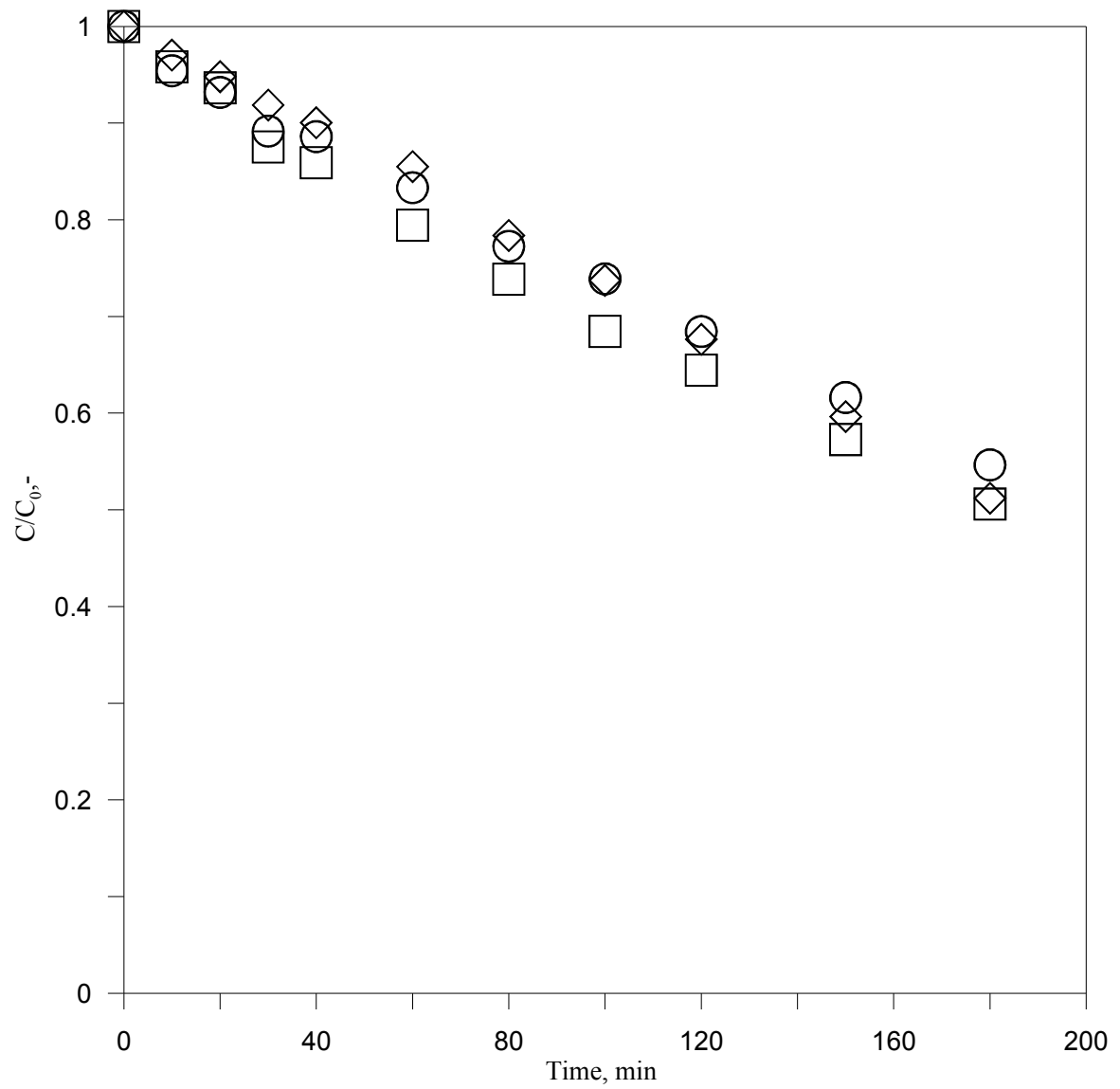


Figure 4.1 不同合成水濃度之 M-TiO₂ 於 UV 光下降解 DMP 之降解圖。◇、□及○分別為:0.3、0.4 及 0.5 M。

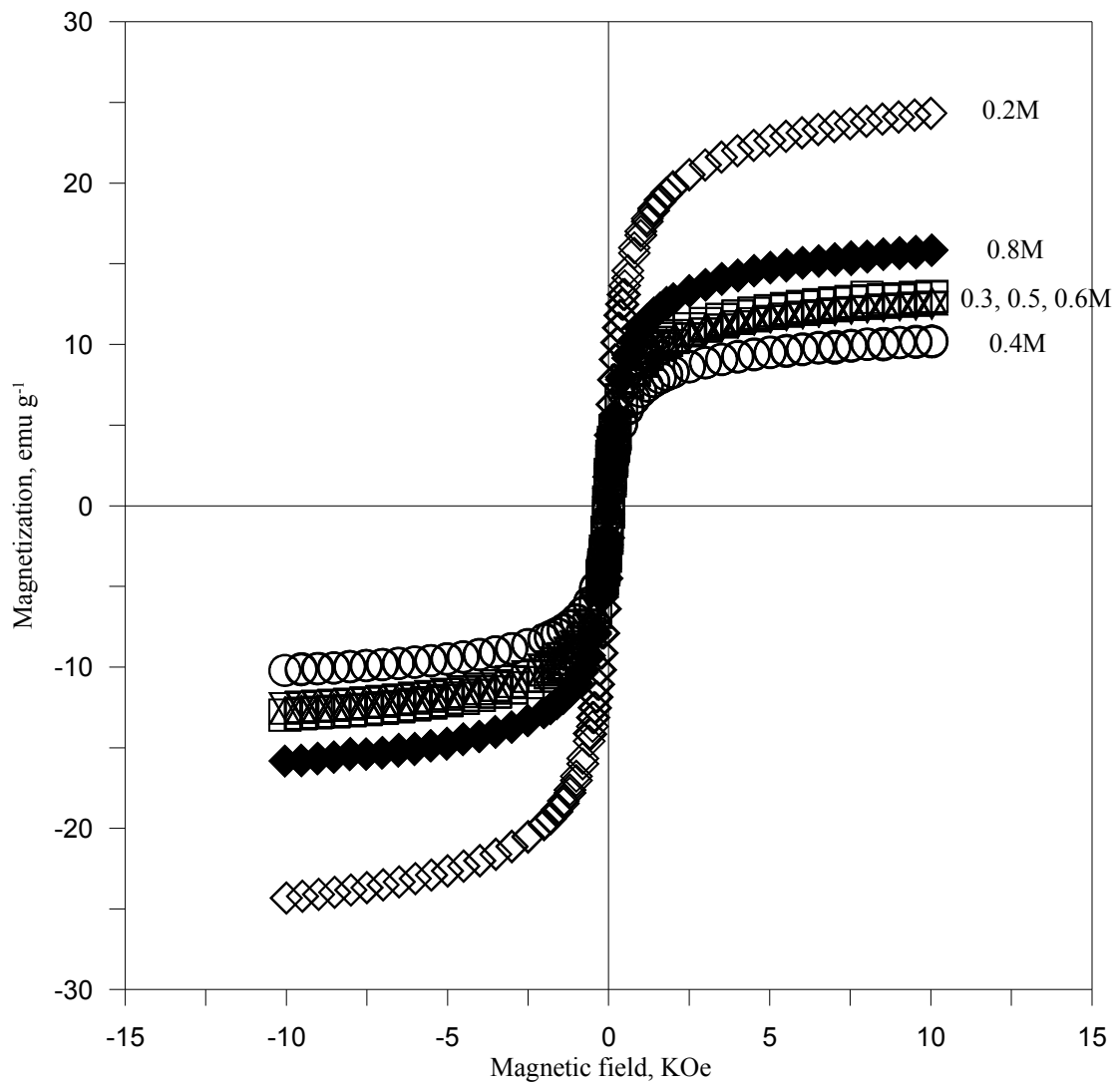


Figure 4.2 不同水濃度之合成條件下所得之 M-TiO₂ 之磁滯曲線。◇、□、○、△、▽及◆:分別為 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 及 0.8 M。

Table 4.1 不同水濃度之合成條件之M-TiO₂之飽和磁化度

Water conc., M	Saturation magnetization (Ms), emu g ⁻¹	%
0.2	16.12	100
0.3	8.57	53
0.4	6.75	42
0.5	8.41	52
0.6	8.25	51
0.8	10.51	65

SiO₂/Fe₃O₄之 Ms 值為 17.8 emu g⁻¹

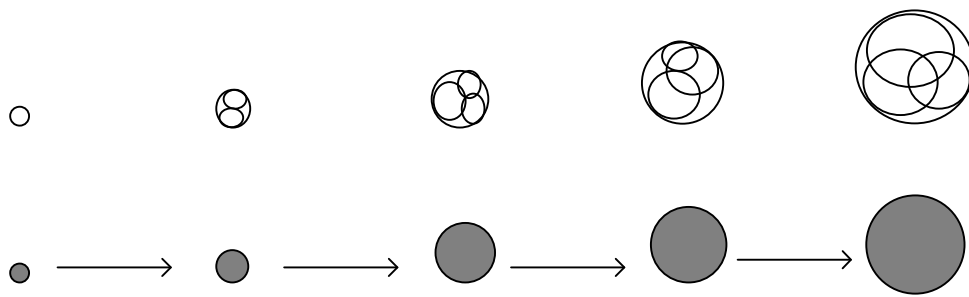


Figure 4.3 隨水濃度增加之 SM-TiO₂ 聚合作用示意圖。

4.4-4.8 所示。可觀察到鐵元素在其中的比例較低，可能的原因是本實驗合成之磁性材料合成相當穩定，不易使鐵曝露出來。由氧之元素線掃描可看出在 529.6 eV 及 532.6 eV 的波峰為 Ti-O-Ti 及 Si-O-Si 之鍵結，但 0.2 M 之氧元素掃描圖譜可明顯的看出 Si-O-Si 之鍵結強度遠大於 0.3 M 至 0.8 M 之鍵結，可能的原因是因水濃度太低使得成核速率較慢，而導致二氧化鈦批覆率較低，在分析時會偵測到較多的 Si-O-Si 之鍵結；鈦之元素線掃描當中純 TiO₂ 之 Ti2p 之波峰約在 464.5 eV 及 458.7 eV 的位置(Liu and Chen, 2008)，而本實驗分析時各條件之波峰皆偏移了約 0.5-0.8 eV，分別為 463.7 eV 及 458.2 eV，而兩波峰皆為 Ti-O-Ti 之鍵結，可能是因為和材料之保護層矽有所鍵結，而導致能量有偏移的現象，與 Liu et al. (2009)之研究結果類似；矽之元素線掃描可觀察到約在 102.9 eV 有波峰的產生，於文獻中之 Si2p 之二氧化矽波峰 103.3 eV(Verma H.R., 2007; Moulder et al.,1992)，而也在 101.3eV 的地方發現存在 Si-O-Ti 之波峰(Molina et al., 2006)，兩種波峰相較下皆偏移了約 0.4 eV，此結果可能為實驗條件有所不同而有所誤差，所以我們將實驗的結果相對的使其偏移 0.4 eV，偏移後發現與實驗之結果波峰完全相符，而在 FTIR 之鑑定下(如 Figure 4.9 所示)，同樣也可發現些許之 Si-O-Ti 鍵結之存在；鐵之元素線掃描可看到有兩個波峰，約在 710.9 以及 709.4 的地方皆為 Fe2p，分別為 Fe³⁺ 及 Fe²⁺ 各為 Fe₂O₃ 以及 FeO，兩種鍵結之比例為 1 比 1，而同樣有產生波峰偏移之現象，顯示出之鍵結和本研究所合成之 Fe₃O₄ 相符合。由 XPS 之分析後我們可知道本實驗中合成之磁性光觸媒顆粒確實有氧、鐵、鈦及矽之元素存在，並與 SEM/EDS 之分析結果相符合。

4.1.3 表面鍵結之 FTIR 分析

為了尋求 M-TiO₂ 光觸媒之最佳光降解效率及穩定性的合成條件，本實驗室分別改變鍛燒溫度及鍛燒停留時間以合成 M-TiO₂，先前研究結果顯示(曾氏，2009; 滿氏，2010)鍛燒溫度在 550°C 及鍛燒停留時間 120 分鐘時為效率較好及擁有較佳之物化穩定性。鍛燒溫度高低會因晶相的變化而影響降解率，但在鍛燒停留時間的部分主要是影響其顆粒之物化穩定性。為了瞭解鍛燒停留溫度當中之元素鍵結對材料穩定度之影響故利用 FTIR 進行所製備材料在不同鍛燒停留溫度之物化鑑定，本實驗所要進行鑑定之材料為在鍛燒溫度 550°C 下不同停留時間(分別為：0、20、60、120、180 分鐘)所製備而得以及當作背景值之未鍛燒 M-TiO₂、二氧化矽及二氧化鈦等材料，分析範圍界於紅外光 400-1200 cm⁻¹ 之間，結果如 Figure 4.9 所示。可觀察看到波峰在 472、798、947 以及 1104 cm⁻¹ 皆有波峰的產生。波峰 472 及 798 cm⁻¹ 代表 Si-O-Si 的鍵而 1104 cm⁻¹ 為 Si-O-Si asymmetric(Chang et al., 2009; Socrates G., 2001)，Ti-O-Si 鍵結的位置在 947 cm⁻¹，可看到未鍛燒以及停留 0 分鐘之 Ti-O-Si 的鍵結均較不明顯，而有較長停留時間之材料具有較明顯的 Ti-O-Si 鍵結，另由 XPS 之實驗結果做交叉比對也可看到有 Ti-O-Si 的鍵結存在，這就說明了殼核材料的最外面兩層(SiO₂ 及 TiO₂)形成共價鍵結使材料殼層相當穩定，在重覆回收使用時，不易有 TiO₂ 層的崩解

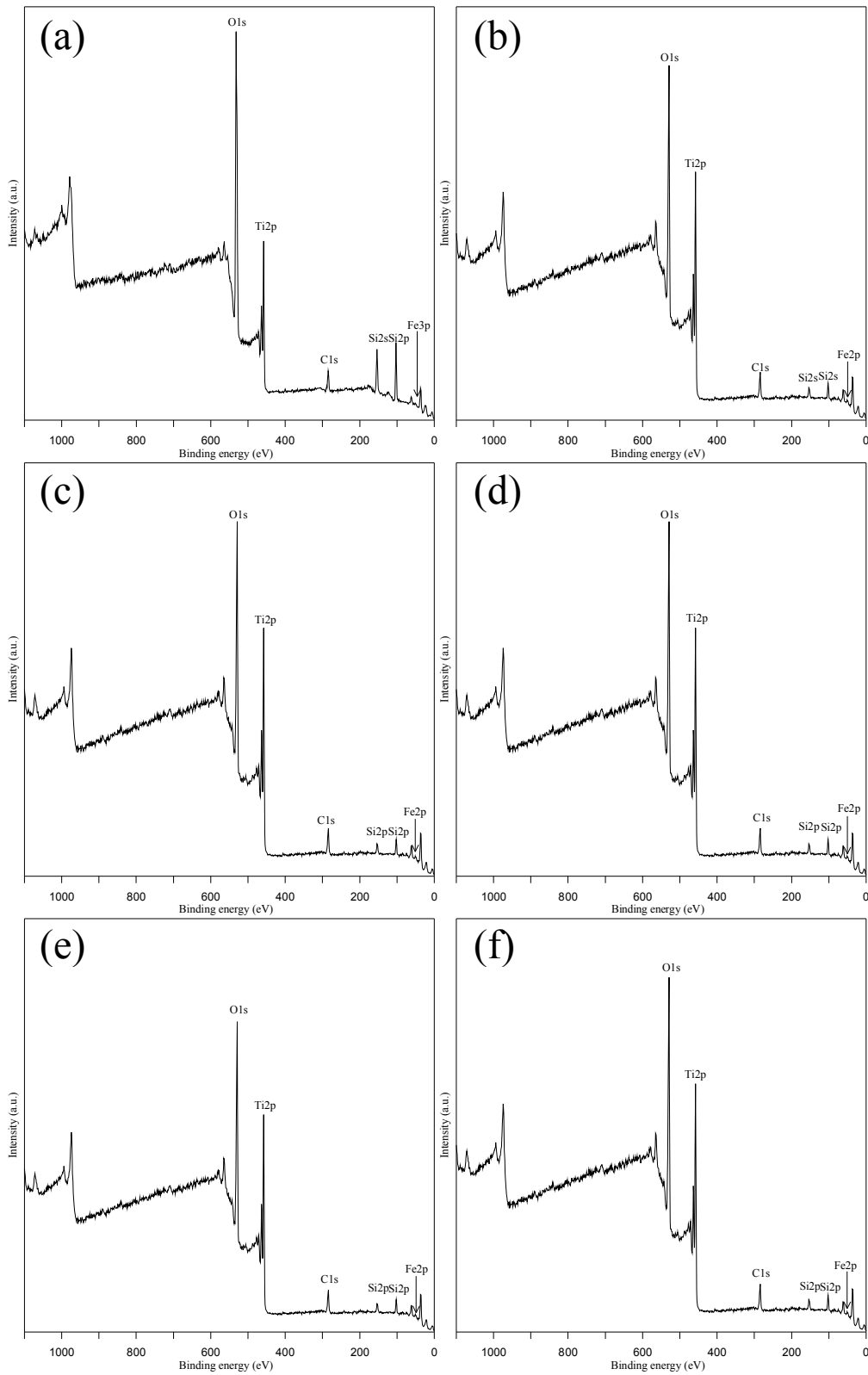


Figure 4.4. 不同水濃度之 M-TiO₂ 全能譜分析圖。(a) 0.2M(b) 0.3M(c) 0.4M(d) 0.5M(e) 0.6M(f) 0.8M。

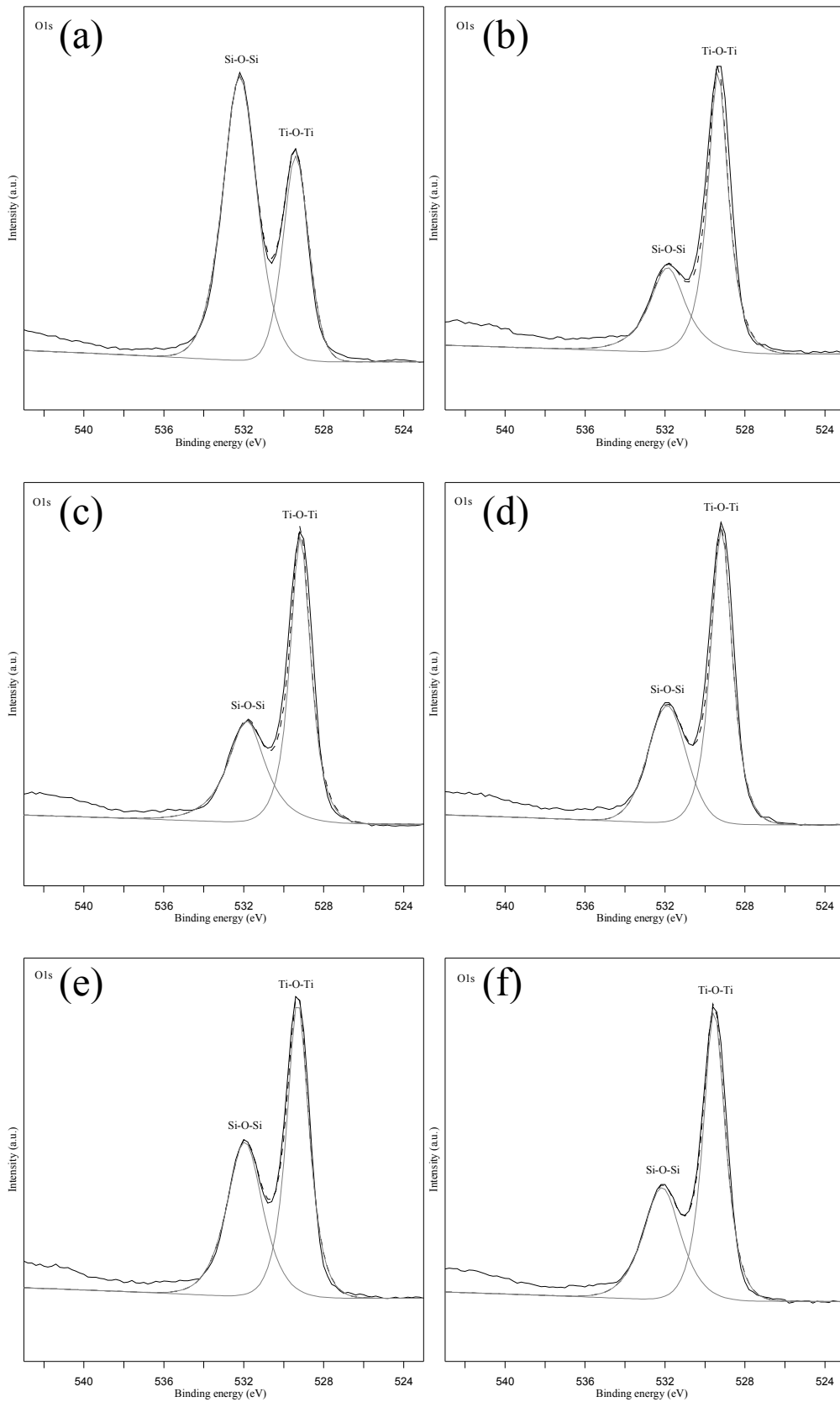


Figure 4.5. 不同水濃度之 M-TiO₂ 單元素能譜圖 O1s。 (a) 0.2M (b) 0.3M (c) 0.4M (d) 0.5M (e) 0.6M (f) 0.8M。

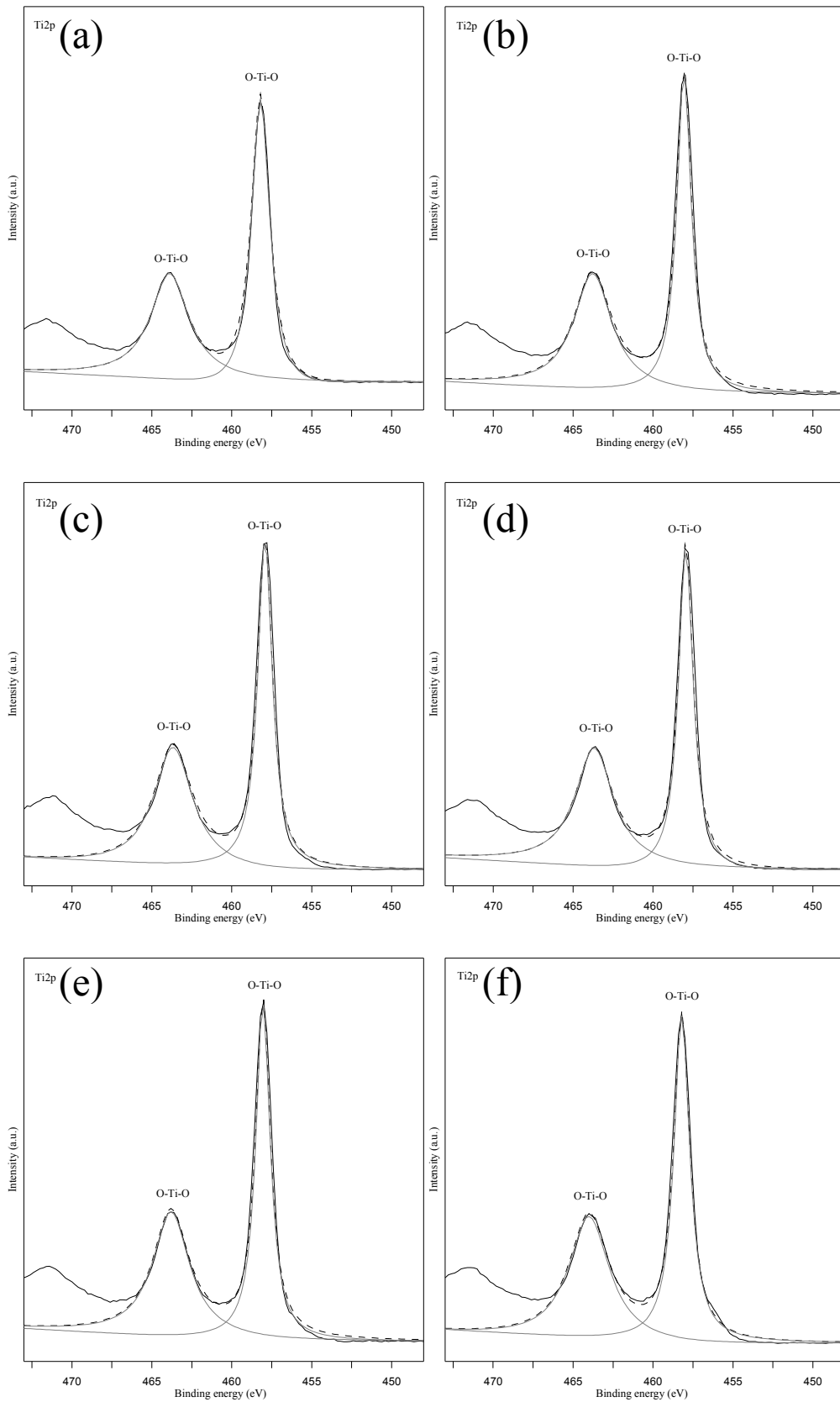


Figure 4.6. 不同水濃度之 M-TiO₂ 單元素能譜圖 Ti2p。 (a) 0.2M (b) 0.3M (c) 0.4M (d) 0.5M (e) 0.6M (f) 0.8M。

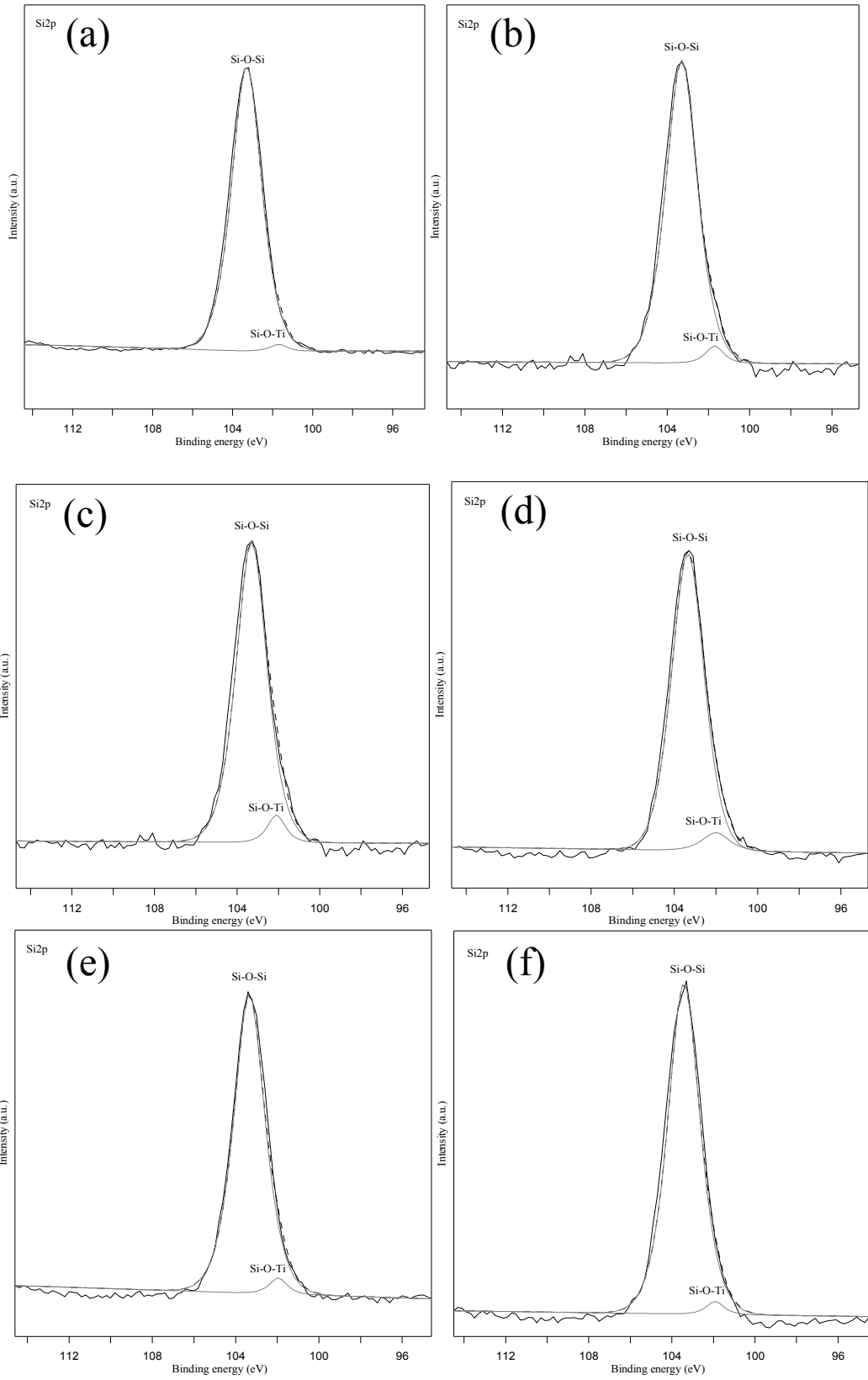


Figure 4.7. 不同水濃度之 M-TiO₂ 單元素能譜圖 Si2p。 (a) 0.2M (b) 0.3M (c) 0.4M (d) 0.5M (e) 0.6M (f) 0.8M。

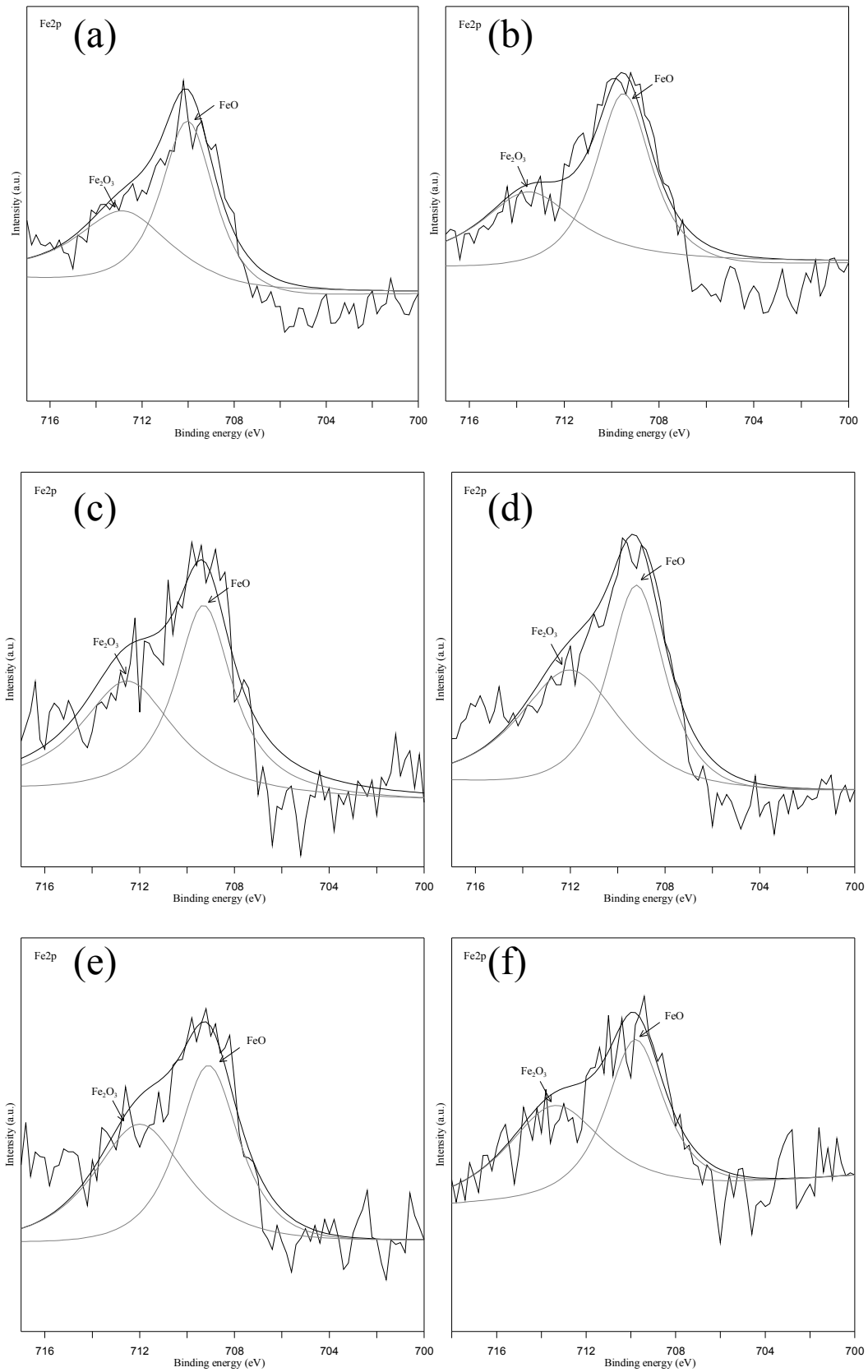


Figure 4.8. 不同水濃度之 M-TiO₂ 單元素能譜圖 Fe2p。 (a) 0.2M (b) 0.3M (c) 0.4M (d) 0.5M (e) 0.6M (f) 0.8M。

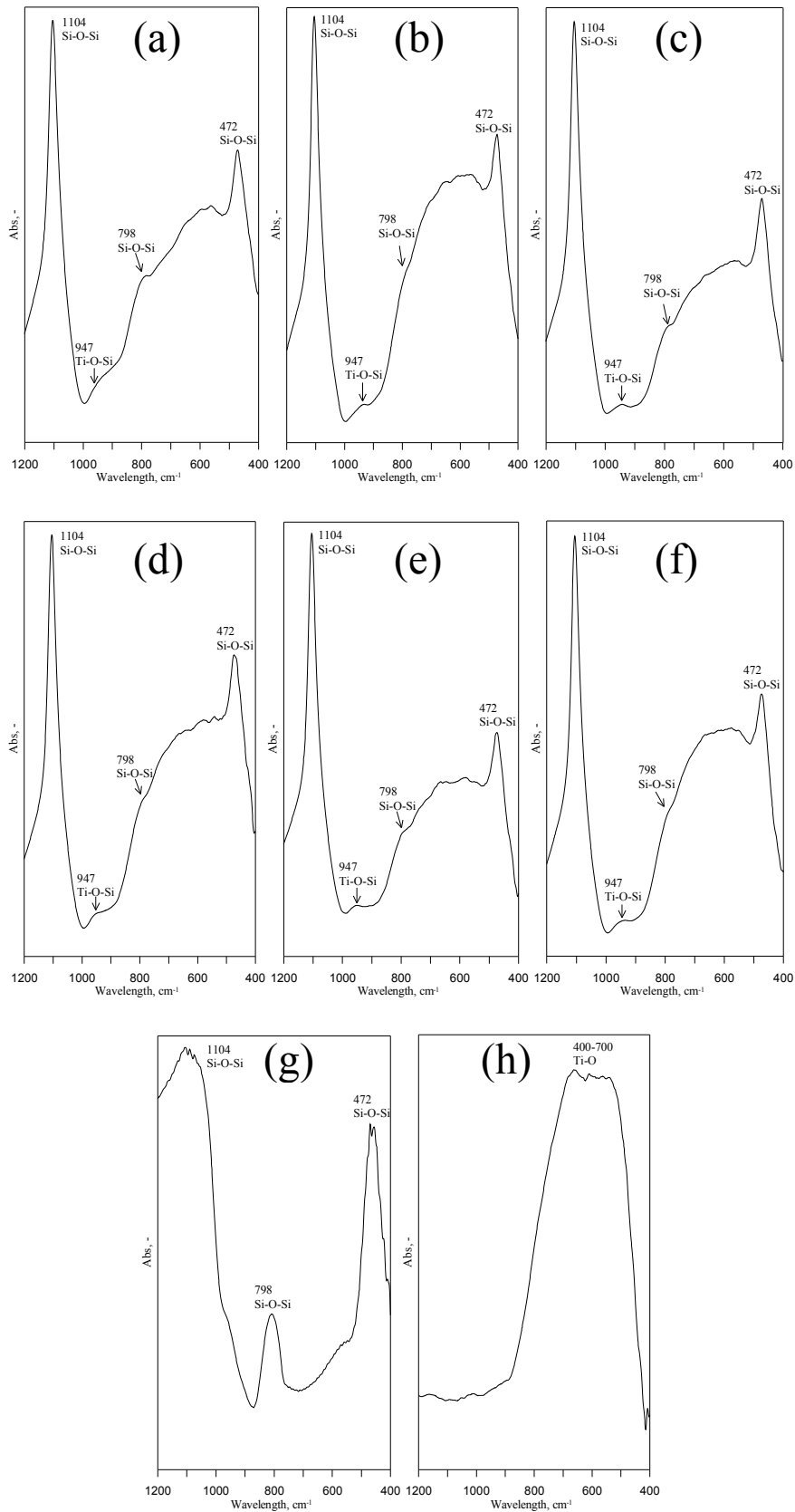


Figure 4.9. 不同鍛燒停留時間之 M-TiO₂ FTIR 圖譜。(a)未鍛燒(b) 0 min(c) 20 min (d) 60 min (e) 120 min (f) 180 min (g)純 SiO₂(h)純 TiO₂。

現象，使材料能達到回收再利用之標的。

4.1.4 晶相結構

本實驗室先前合成之 M-TiO₂ 光觸媒之晶相結構在未鍛燒時，即可看到晶相的產生(曾氏，2009)，故本小節將其做深入之探討，分別鑑定不同乾燥方式之 M-TiO₂ 光觸媒之晶相結構，分別以自然乾燥、冷凍乾燥、真空乾燥以及紅外線乾燥以觀察其晶相結構。實驗結果如 Figure 4.10 所示。可觀察利用自然乾燥、冷凍乾燥及真空乾燥時之晶相皆為磁鐵礦相(M)，並未觀察到有其他晶相的生成，反觀利用紅外線乾燥法乾燥時有銳鈦礦相的生成，而本實驗合成之 M-TiO₂ 光觸媒皆利用紅外線乾燥法乾燥，滿氏(滿氏，2010)利用乾燥完未鍛燒之 M-TiO₂ 光觸媒在 UV 光下進行 DMP 降解實驗，可發現約有 10% 之去除率，故本實驗合成之 M-TiO₂ 光觸媒雖未鍛燒但卻有銳鈦礦相及降解能力，而隨著鍛燒溫度提高至 550°C 時擁有最佳降解效率。此研究結果說明，若單獨是以合成 TiO₂ 為標的而非殼層材料，則以紅外線乾燥法即可進行晶相的轉換，取代傳統的鍛燒法。

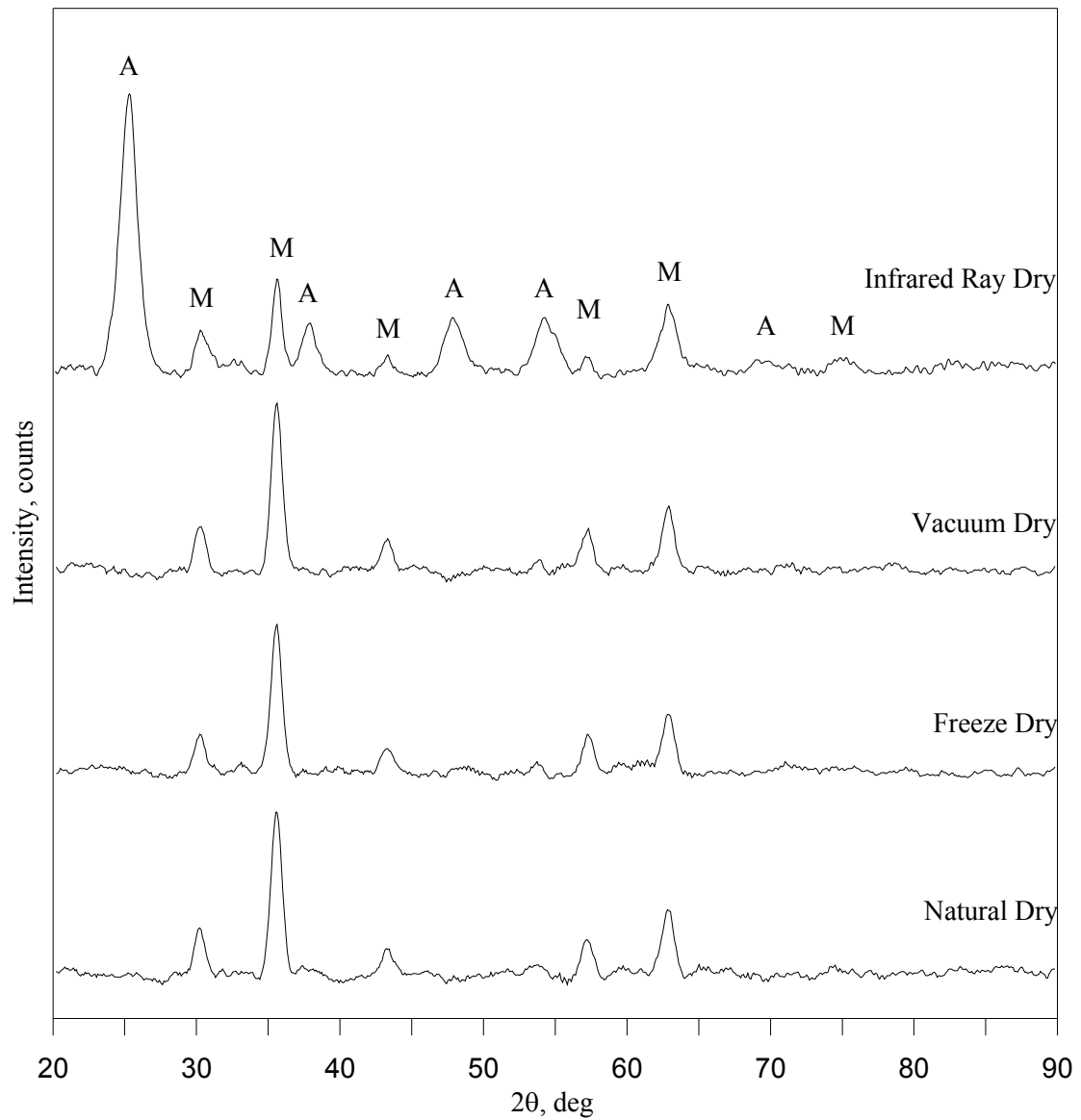


Figure 4.10 不同乾燥方式之 M-TiO₂ XRD 圖譜。A：銳鈦礦相 M：磁鐵礦相

4.2 磁性奈米硫摻雜光觸媒(SM-TiO₂)

本研究嘗試將硫摻雜至磁性奈米光觸媒(M-TiO₂)當中，製備出磁性奈米可見光光觸媒(SM-TiO₂)，期使磁性奈米光觸媒之吸收光譜產生紅移之現象，並能在可見光下激發其電子進而達到降解污染物之標的。以下各小節分別說明 SM-TiO₂ 之最佳摻雜劑量與鍛燒溫度之實驗設計、製備及材料鑑定以及光催化最佳投入劑量之探討。

4.2.1 實驗設計法:反應曲面法

本實驗為了尋找 SM-TiO₂ 之硫摻雜濃度、鍛燒溫度與 DMP 降解率之相互關係，故利用最佳化軟體 MINITAB 當中之反應曲面法來尋找其最佳 SM-TiO₂ 之合成條件。設定參數為硫摻雜濃度及鍛燒溫度，並以 DMP 之降解率為目標函數進行模式之計算，以獲得最佳之合成參數。為了防止設計之實驗落在不顯著之曲面曲率當中，而導致需一直重複實驗，故先設定摻雜條件為 1、1.5、2 及 2.5 at.% 而鍛燒條件為 550 度進行觸媒之合成，並進行降解 DMP 之實驗，結果如 Figure 4.11 所示。可看到最佳值落在 1.5 at.%，故預估其中心點約在 1.5 at.% 左右，而在 MINITAB 中設定摻雜量為 0.35-2 at.% 及鍛燒溫度設定為 350-750°C，由程式設計出八個的實驗點進行 SM-TiO₂ 之製備，其光催化降解之實驗結果再輸入程式當中並進行反應曲面之繪製。

觀察可發現中心點之曲率顯著，可初步判斷此模型應適用於二階模型。因此可接著使用中央合成設計(Central Composite Design, CCD)來配適一個更好的二階模型來找到最佳的操作條件，其中(C1, C2)代表其編碼值，在本實驗中指的是摻雜量與鍛燒溫度，D 代表是其實驗結果，其數據如 Table 4.2 所示。其中，利用(C1, C2, D)中之數據配適一個二階模型，然後對此模型進行適合度檢定(goodness-of-fit)，其結果如 Table 4.3 及 Figure 4.12 所示。由 Figure 4.12 所獲得之最佳實驗參數為一個曲面範圍，而使我們不能準確的判斷其曲面頂點之最佳條件參數，因此利用統計的原理進一步進行最佳條件參數之計算。由 Table 4.3 可知二次項($\beta_{11} + \beta_{22}$)部分顯著，表示此二項模型適用(蘇聖凱, 2005)。因此可利用設計得到之實驗數據(C1, C2, D)計算其曲面頂點:

$$D = \beta_0 + \beta_1 C_1 + \beta_2 C_2 + \beta_{12} C_1 C_2 + \beta_{11} C_1^2 + \beta_{22} C_2^2 \quad (\text{式 4-1})$$

$$\hat{D} = 0.146 + 0.004980 C_1 + -0.013146 C_2 + 0.005 C_1 C_2 - 0.004813 C_1^2 - 0.070563 C_2^2$$

(式 4-2)

$$\hat{D} = \hat{\beta}_0 + x^T b + x^T B x \quad (\text{式 4-3})$$

其中 $x = (C_1, C_2)^T$ ， $b = (0.004980, -0.013146)^T$

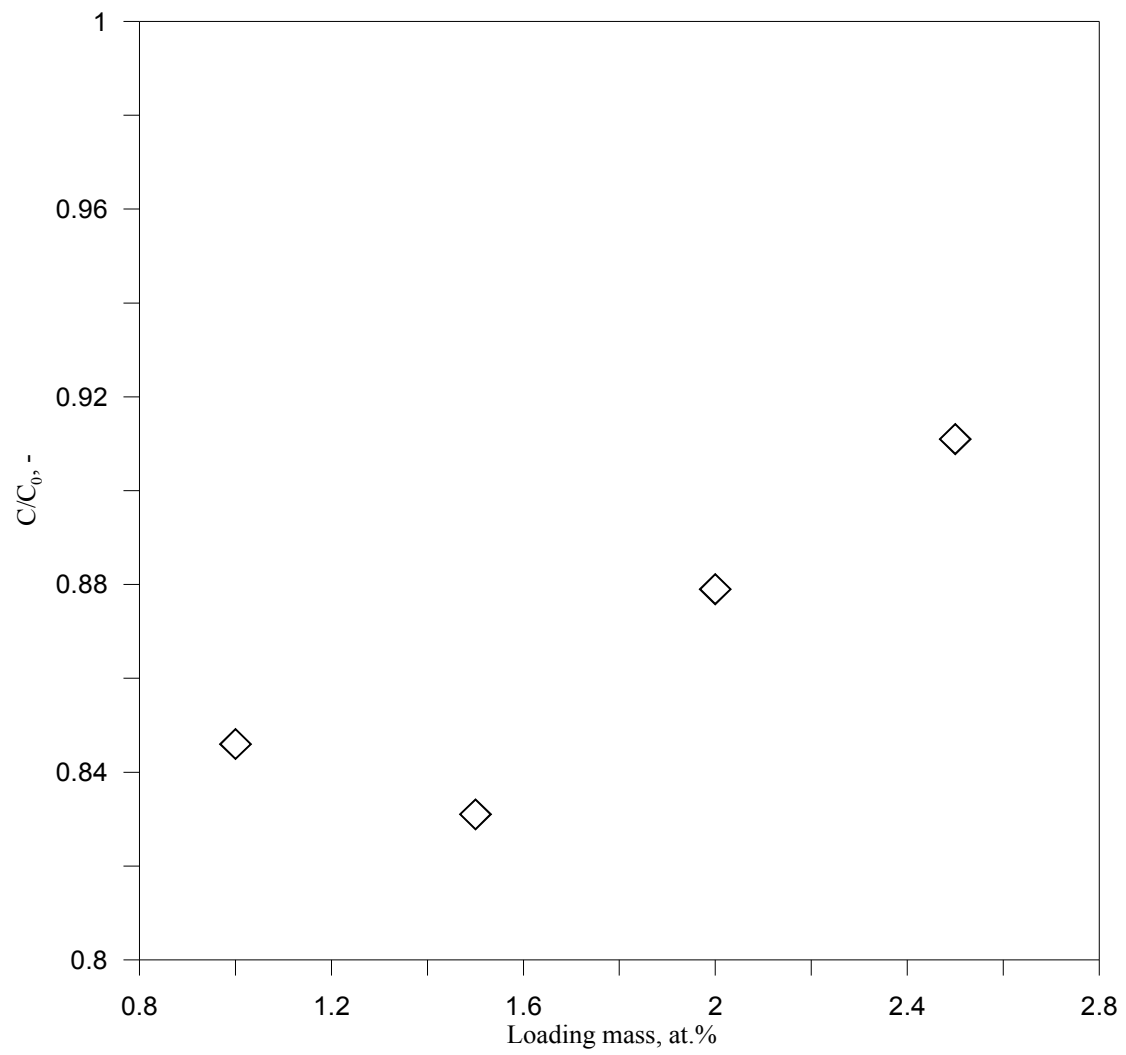


Figure 4.11. 不同摻雜劑量之 SM-TiO₂ 降解 DMP 之降解圖。

Table 4.2. 中央合成設計模型建構因數

Run	Loading mass, at. %	Calcination, °C	C1	C2	D
1	0.35	750	1	1	0.045
2	0.00827	550	-1.41421	0	0.120
3	2	350	1	-1	0.097
4	1.175	550	0	0	0.146
5	1.175	550	0	0	0.146
6	2.342	550	1.41421	1	0.151
7	1.175	832.8	0	1.41421	0.005
8	1.175	267.2	0	-1.41421	0.003
9	2	750	1	1	0.044
10	1.175	550	0	0	0.146
11	0.35	350	-1	-1	0.100

Table 4.3. 適合度検定

Effect	Estimate	Standard Error
Intercept	0.146	0.011038
β_1	0.00498	0.006759
β_{11}	-0.004813	0.008045
β_2	-0.013146	0.006759
β_{22}	-0.070563	0.008045
β_{12}	0.0005	0.009559
$\beta_{11}+\beta_{22}=-0.075376$		

鍛燒溫度與摻雜量對於降解率之反應曲面圖

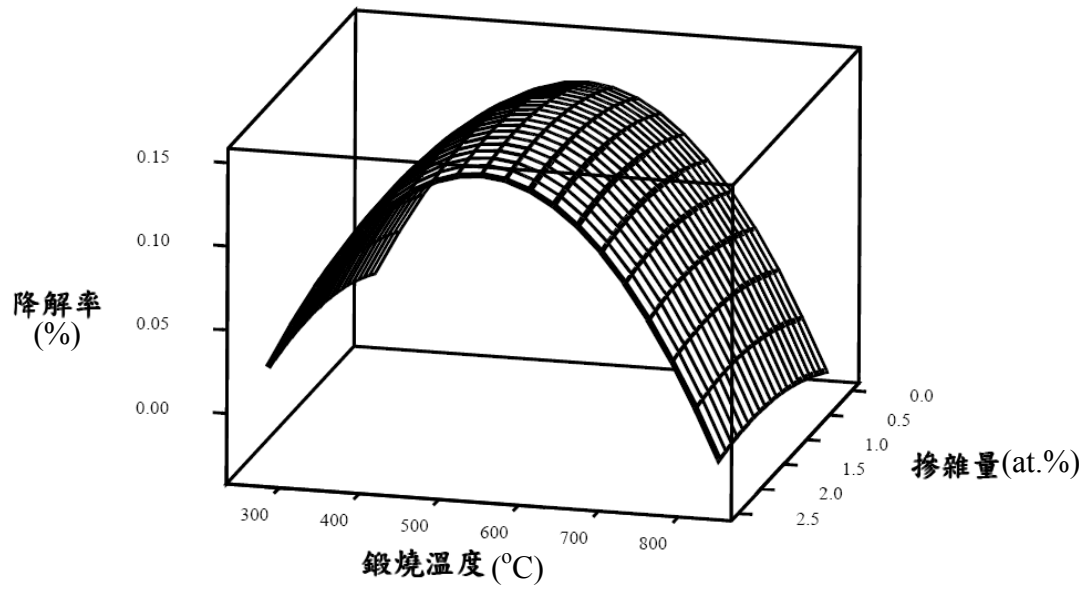


Figure 4.12. SM-TiO₂ 之鍛燒溫度與摻雜量對於降解率之反應曲面圖。

且 $B = \begin{bmatrix} -0.004813 & 0.00025 \\ 0.00025 & -0.070563 \end{bmatrix}$ ，經過適當之運算過後可得到極值點

$$x_s = -\frac{1}{2}B^{-1}b = (C1, C2) = (0.512604677, -0.091334677) \quad (\text{式 4-4})$$

將式 1-4 換成原始的輸入參數形態，得到：

$$\hat{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2) = (1.60, 532)$$

經由計算過後得到之 (λ_1, λ_2) 為 $(1.60, 532)$ ，再回去對照 Figure 4.13 之圖形可看出值在 $(1.60, 532)$ 的附近曲面屬於極大值範圍，可判斷所計算出的 $\hat{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2) = (1.60, 532)$ 為極大值。因此推斷 S-M-TiO₂ 之最佳實驗參數硫之摻雜量及鍛燒溫度分別為 1.60 at.% 及 532°C。

由 Figure 4.13 可知最佳參數區域之摻雜量在 1.3-1.88%；鍛燒溫度則是在 514-550 °C，表示說在此區間條件下之催化效果應是相同的，本研究為了證明此推論故設定了三種條件進行實驗，分別為上段計算出之最佳實驗參數頂點之摻雜量及鍛燒溫度分別為 1.60 at.% 及 532°C；以及在最佳條件範圍之內的 $(1.74 \text{ at.}\%, 540 \text{ }^\circ\text{C})$ 以及 $(1.45 \text{ at.}\%, 523 \text{ }^\circ\text{C})$ 等三種條件進行光催化之實驗，結果如 Figure 4.14 所示。結果顯示這三種條件下在可見光下降解 DMP 之效率幾乎相同，表示本研究成功的利用實驗設計當中之反應曲面法找出 SM-TiO₂ 之摻雜量及鍛燒溫度之最佳條件範圍。

4.2.2 SM-TiO₂ 表面結構觀察之物化鑑定

利用 TEM 來觀察合成之磁性複合光觸媒材料 SM-TiO₂ 之粒徑大小與分散性，結果如 Figure 4.15 所示。由 (a)、(b)、(c) 及 (d) 圖可觀察到其摻雜過後之 SM-TiO₂ 之粒徑皆小於 20 nm，學者 (Liu et al. 2009) 研究指出硫之摻雜量越多時，其顆粒分散性較高並可增加其比表面積，而本研究合成之 SM-TiO₂ 摻雜量高於 1.6 at.% 時亦可發現其分散性較摻雜量低的較良好，但由 Figure 4.15 之 TEM 圖並未明顯的觀察到其粒徑大小是否隨著摻雜量而降低。另外由 (c)、(e) 及 (f) 圖可發現鍛燒溫度由 350°C 提升至 550°C 時其聚集的情況也會降低，與學者 Zand and Kavas (2009) 研究有相似之結果，但鍛燒溫度繼續提升至 750°C 時，由於鍛燒溫度過高，而導致其磁性複合材料產生燒結的現象，使其顆粒粒徑變大並聚集更嚴重，其示意圖如 Figure 4.16 所示。

綜合以上可得知，隨著摻雜量的提升，可提高磁性複合材料之分散性且適當的鍛燒溫度同樣也可以降低其聚集之情況。

4.2.3 晶相結構

以 XRD 量測所合成之不同鍛燒溫度及不同摻雜劑量之 SM-TiO₂ 可見光觸媒之晶相構造，其操作原理為依據 Bragg's Law，方程式如式 4-5 所示。

鍛燒溫度與摻雜劑量之關係圖

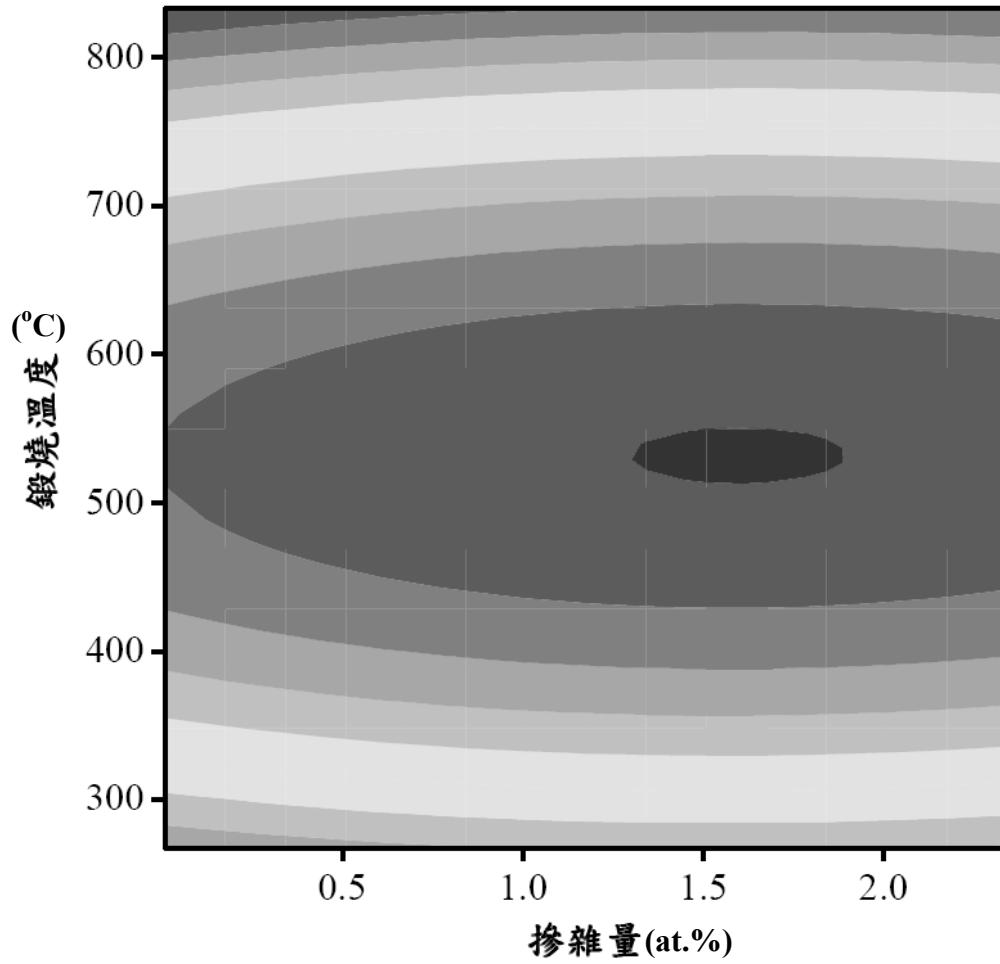


Figure 4.13. SM-TiO₂ 之摻雜量與鍛燒溫度對於降解率之等高線圖。

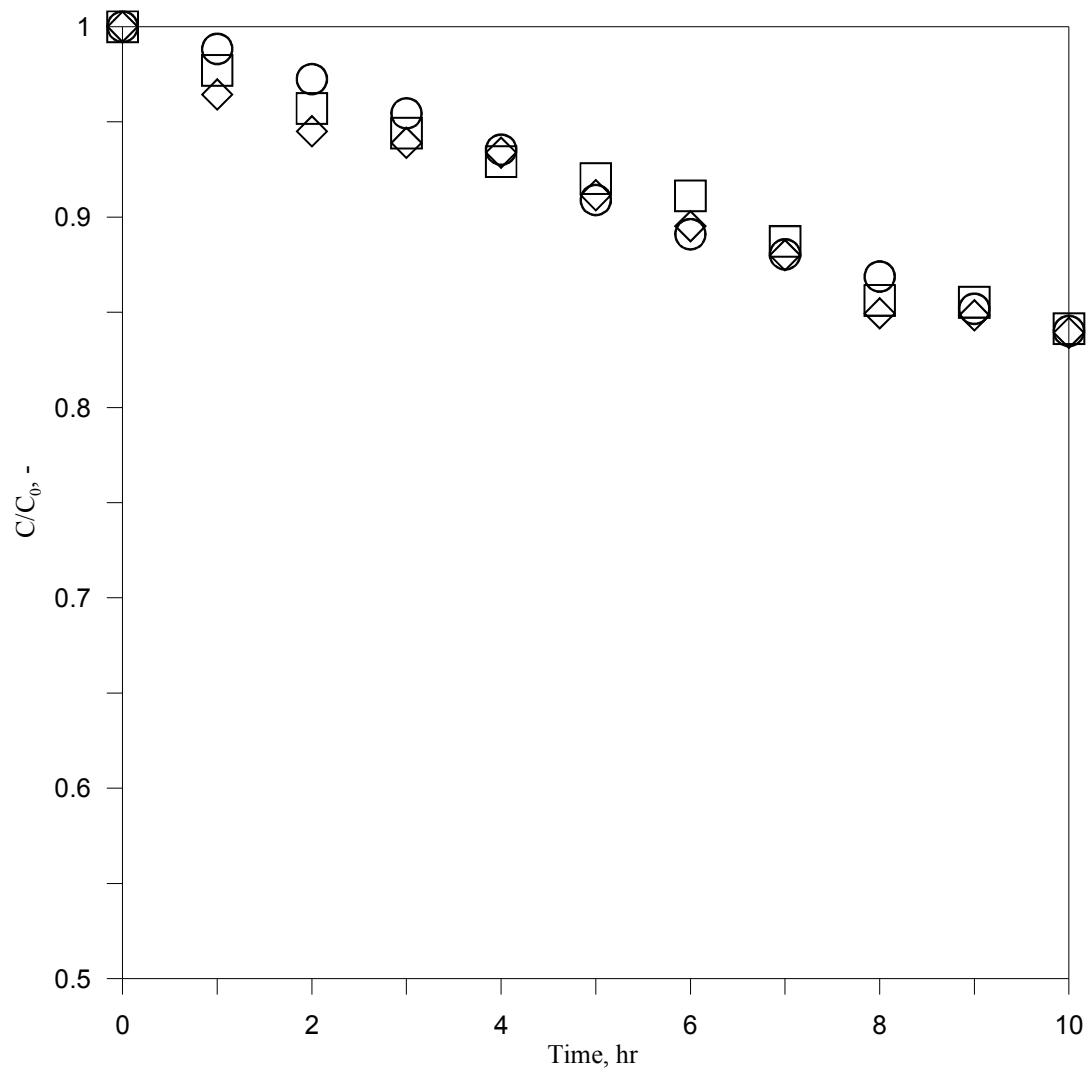


Figure 4.14. 最佳值範圍所合成之 SM-TiO₂ 降解 DMP 之圖。◇, □及○: 製備材料之硫參雜量與鍛燒溫度之條件分別為 1.74 at%與 540 °C、1.45 at%與 523 °C 以及 1.60at.%與 532 °C。

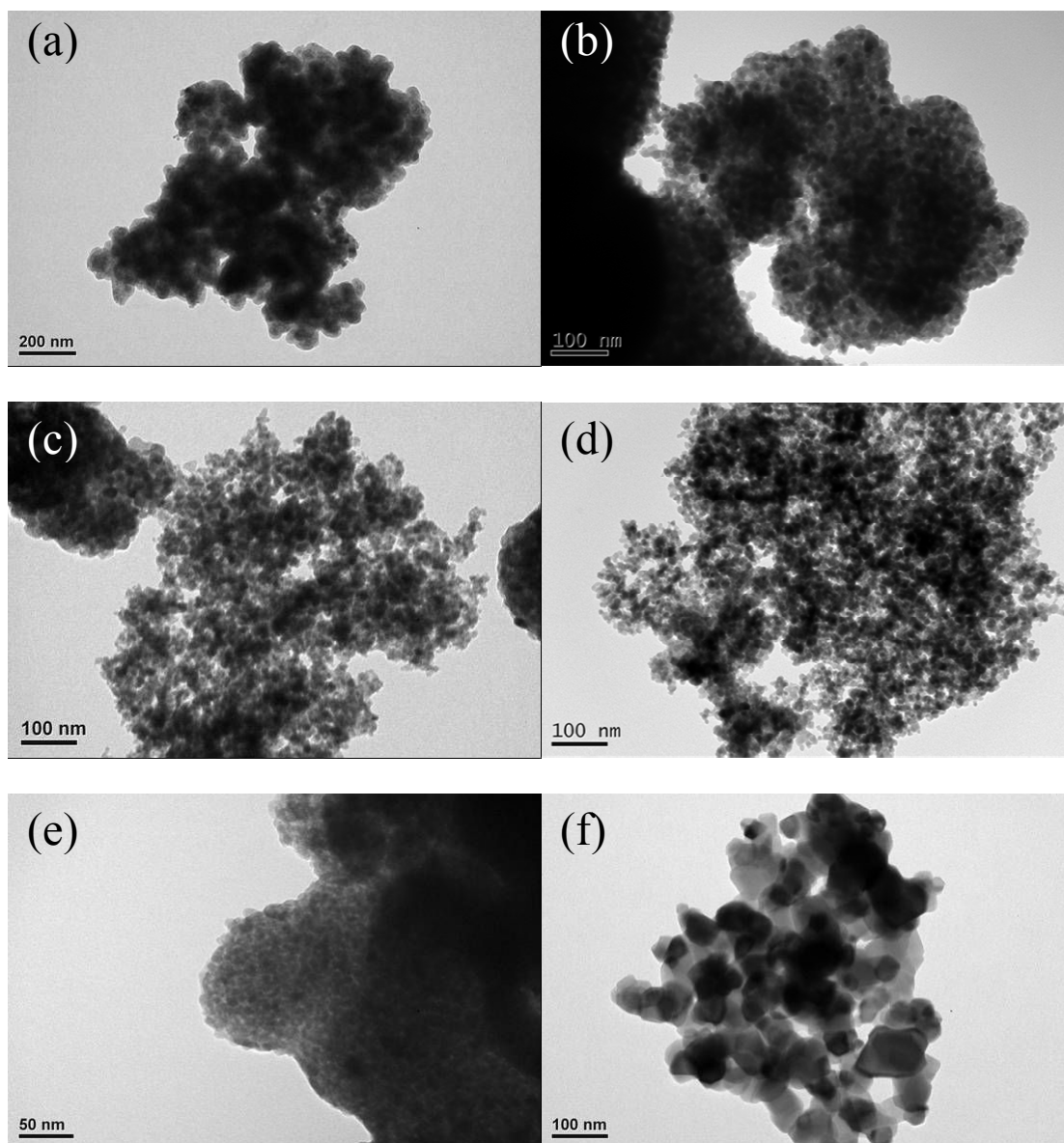


Figure 4.15. SM-TiO₂ 於不同合成條件下之 TEM 照片。(a) 0.0083 at.%, 550 °C; (b) 1 at.%, 550 °C; (c) 1.6%, 550 °C; (d) 2.5%, 550 °C; (e) 1.6% 350 °C; (f) 1.6%, 750 °C。

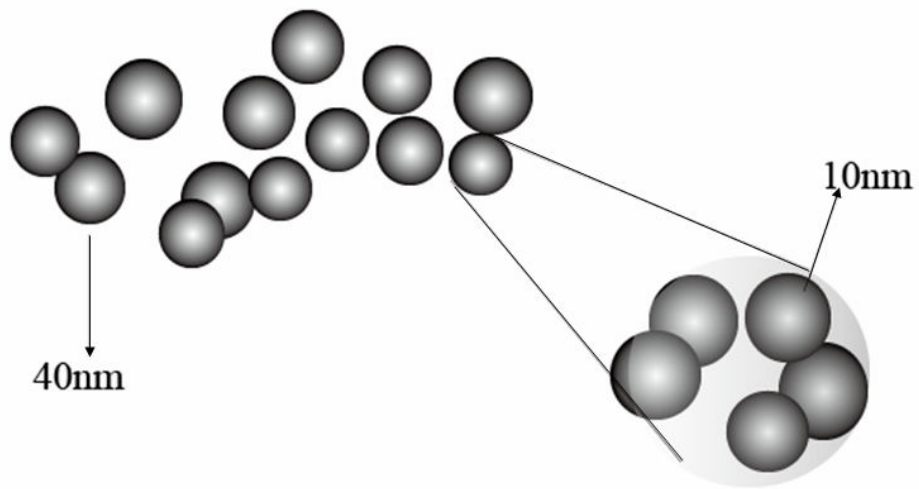


Figure 4.16. SM-TiO₂ 聚集之示意圖。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{式 4-5})$$

其 n 為繞射系數(order of diffraction)， λ 為光源之波長(CuK α $\lambda=1.5418\times 10^{-10}\text{m}$)， d 為晶體之兩層介面間距離， θ 為繞射角度。由其繞射光強度與繞射角角度(2θ)之關係，並與 JCPDS 資料庫之各結晶物種資料庫圖譜比對，即可鑑定其晶相結構，結果如 Figure 4.17.-4.18.所示。

Figure 4.17.為合成SM-TiO₂在不同摻雜劑量之XRD圖譜，其比對JCPDS 資料庫後顯示三種不同摻雜劑量皆可看到銳鈦礦及磁鐵礦的存在，並可發現隨著硫摻雜劑量的增加，並不會改變其晶相，故量測不同摻雜劑量SM-TiO₂之XRD並不能證明所合成之顆粒有硫的存在。

Figure 4.18.為合成SM-TiO₂在不同鍛燒溫度之XRD圖譜，結果顯示隨著鍛燒溫度的增加，其銳鈦礦之晶型越顯著，當溫度增加至750°C時會生成金紅石相，而依照文獻指出，以硫改質後之光觸媒，其硫會抑制金紅石之晶相成長，不會使金紅石相大量的生成而減少銳鈦礦相之產生(Liu and Chen, 2008)，而本研究合成之SM-TiO₂光觸媒亦可觀察到此現象。

學者 (Chen, 2006) 提出使用經驗法則解釋銳鈦礦相與金紅石相之相對比例關係，其經驗關係式如下：

$$R_r = 0.679 \frac{I_R}{I_R + I_A} + 0.312 \left(\frac{I_R}{I_R + I_A} \right)^2 \quad (\text{式 4-6})$$

$$A_r = 1 - R_r$$

R_r 為金紅石相之比例 (The percentage of rutile)， A_r 為銳鈦礦相之比例 (The percentage of anatase)， I_R 為金紅石相之主要訊號(The intensity for the main rutile reflection) 且特徵角度 2θ 為 27.28、35.42、74.97 及 82.63， I_A 為銳鈦礦相之主要訊號 (The intensity for the main anatase reflection) 且特徵角度 2θ 為 25.22、37.76、47.96、53.85、54.97 及 68.86。

本研究合成之SM-TiO₂光觸媒鍛燒溫度350°C及550°C皆為銳鈦礦相，並無明顯其他礦相，而溫度提升至750°C時則產生金紅石相，而經過 (式 4-6) 計算後可得知金紅石相之比例(R_r)約為19%，而銳鈦礦相之比例(A_r)為81%。依照先前文獻指出，混晶相之二氧化鈦可能具較高的催化效率，但在本研究當中並無發現此現象。而對照其4.2.2小節TEM圖可得知當鍛燒溫度提升至750°C時，觸媒顆粒皆會發生燒結現象，而導致顆粒變大而比表面積降低，減少了其觸媒受光面積，而使得其光催化效果降低。

4.2.4 吸收波長及能隙計算

藉由 UV/VIS/NIR 光譜儀檢測其不同摻雜劑量之 SM-TiO₂ 在全波長 (300-800nm) 下之吸收情形以及計算其能隙，實驗結果如 Figure 4.19-4.20 所示。由 Figure 4.19 可觀察出隨著硫摻雜量的提升，其全吸收波長之吸收

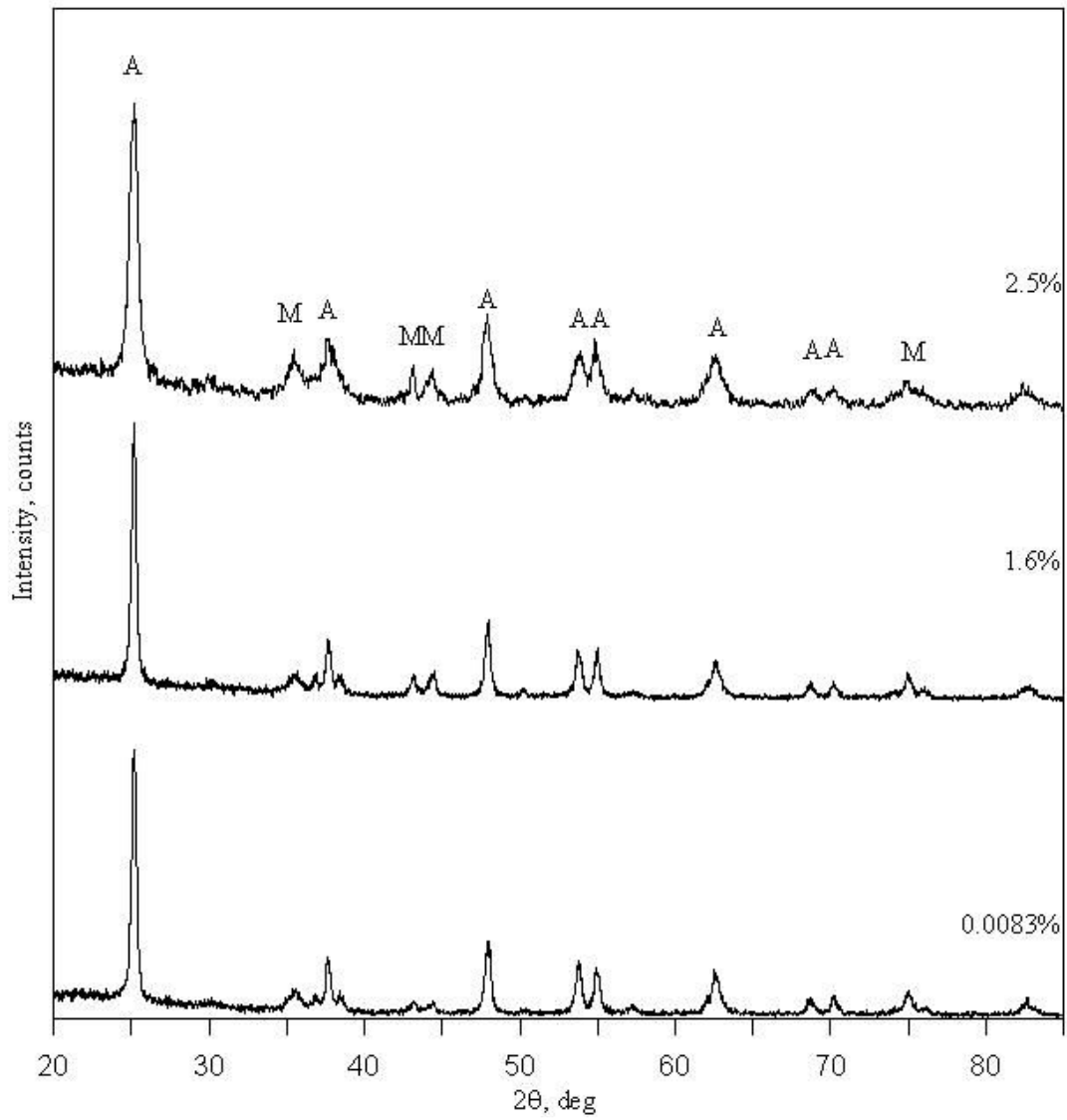


Figure 4.17. 鍛燒溫度固定為 550°C 不同硫摻雜量所製備的 SM-TiO₂ 之 XRD 圖譜。A：銳鈦礦相 M：磁鐵礦相

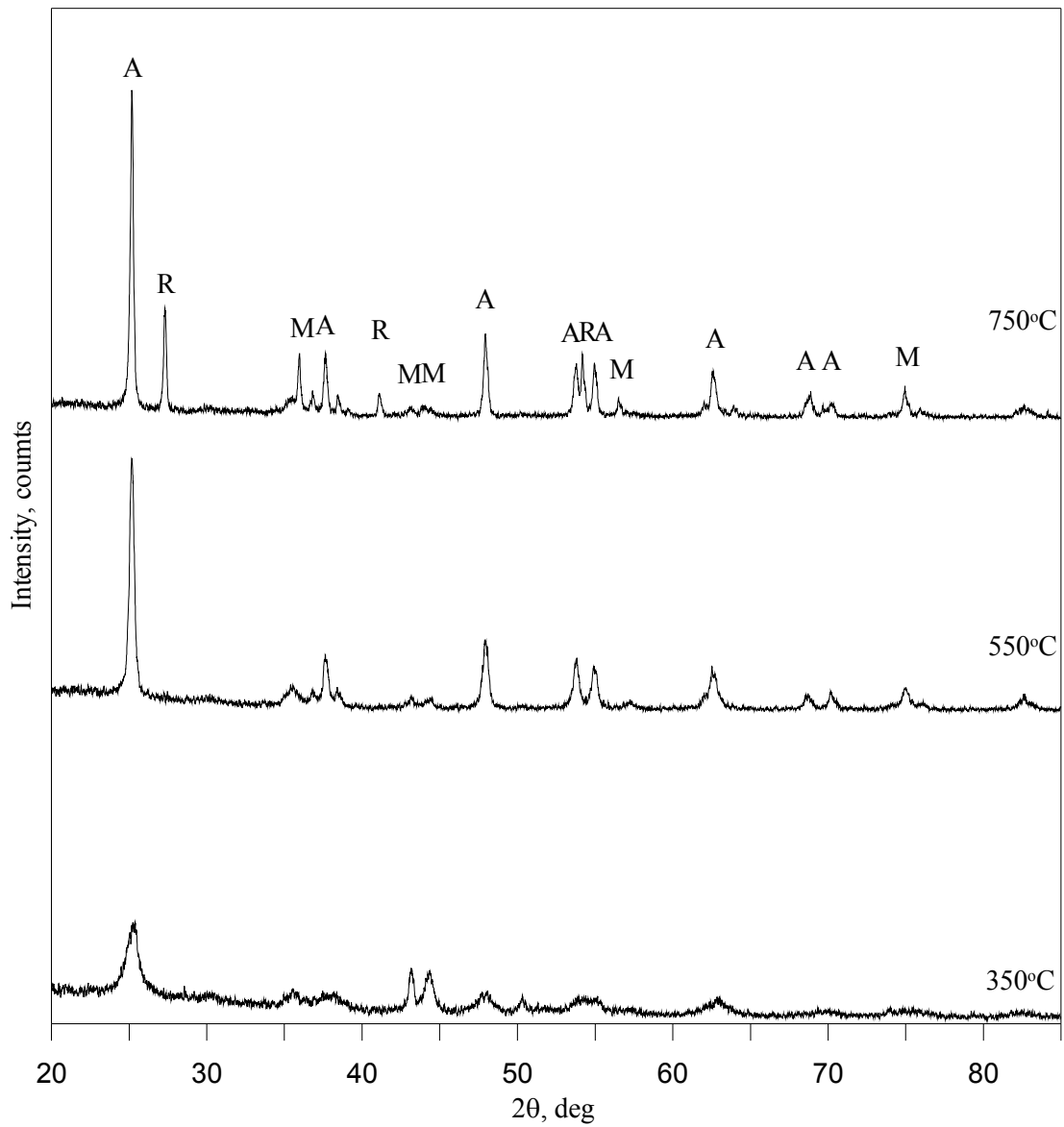


Figure 4.18. 硫摻雜量固定為 1.6 at.% 改變不同鍛燒溫度所製備的 SM-TiO₂ 之 XRD 圖譜。A: 銳鈦礦相 M: 磁鐵礦相 R: 金紅石相

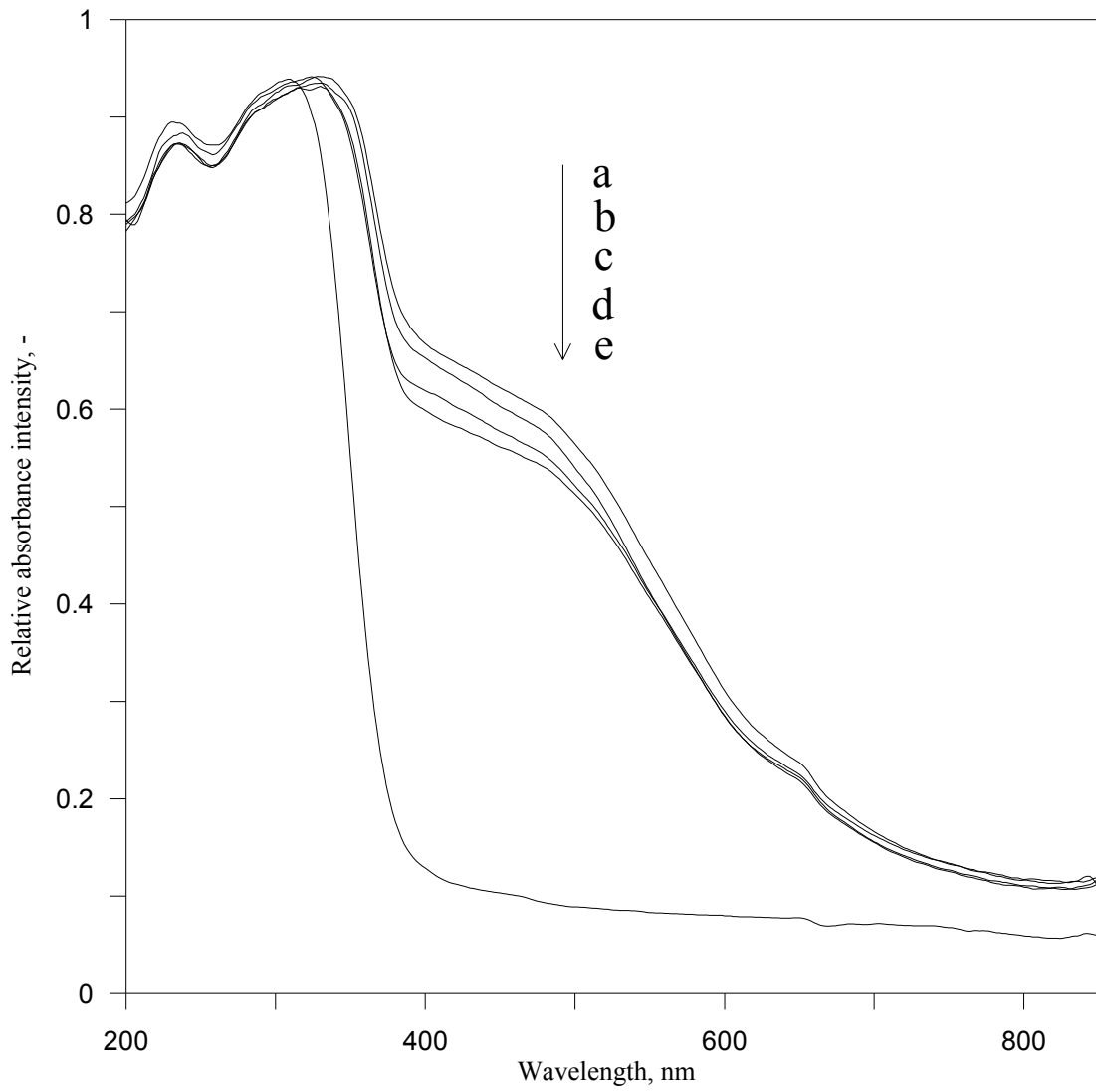


Figure 4.19 不同硫摻雜劑量鍛燒溫度 550°C 之 SM-TiO₂ 之 UV/VIS/NIR。
 (a)2.5 at.% (b)2 at.% (c)1.6 at.% (d)0.0083 at.% (e)S-TiO₂。

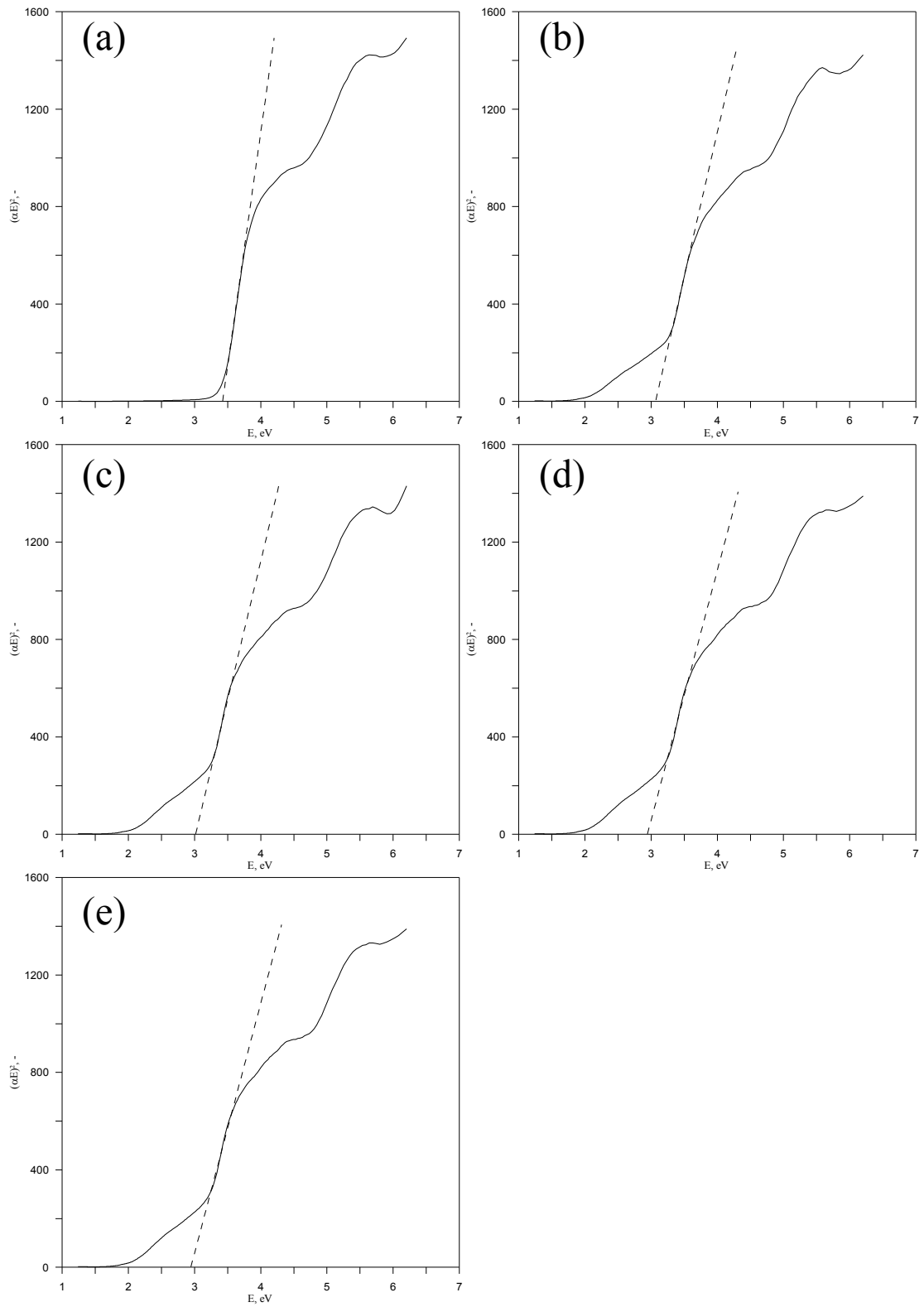


Figure 4.20. 鍛燒溫度固定為 550°C 不同硫摻雜劑量製備的 SM-TiO₂ 之能隙圖。 (a)S-TiO₂ (b)0.0083 at.% (c)1.6 at.% (d)2 at.% (e)2.5 at.%.

強度也隨之增加，意即所產生紅移之現象越顯著。

由文獻回顧當中可得知其能隙與價帶及傳導帶之關係，後將其全吸收光譜代入式 4-7 及 4-8 進行運算可得到其能隙大小，其公式如下：

$$\alpha = \frac{A_b \times \ln 10}{d} \quad (\text{式 4-7})$$

$$E = h \times \nu = \frac{h \times C_0}{\lambda} \quad (\text{式 4-8})$$

α 為吸收係數 (Absorbance coefficient, -)， A_b 為吸收度 (Measured values of absorbance, abs)， E 為吸收光波長所對應之能量 (Energy band gap, eV)， h 為普朗克常數 (Planck's constant, 6.626×10^{-34} J or 4.135×10^{-15} eVs)， ν 為吸收光頻率 (Absorbance frequency, Hz)， d 為進行吸收值檢測之樣品填充厚度 (Thickness of sample, 0.3 cm)， λ 為入射光波長 (Wavelength, nm)。

求得 α 值之後，再利用 $(\alpha E)^2$ 對 E 做圖，並在圖中使用外差法求得能隙。Figure 4.20 為繪圖得到材料之能隙，其計算結果可知磁性複合材料之硫複合量越高，其在所得之能隙越低。S-TiO₂ (即使用同樣方式製備硫摻雜之 TiO₂，但不加入磁性載體)、0.0083 at.%、1.6 at.%、2 at.% 及 2.5 at.% 之能隙分別為：3.4、3.2、3、2.9 及 2.8 eV，由以上可得知經硫之磁性複合材料能成功的使其產生紅移現象以及降低其能隙。

4.2.5 螢光光譜

以高解析共焦拉曼顯微鏡光譜儀測其螢光光譜(PL)，分析條件:光源強度 50 mW、光源波長 488nm 固態 laser、積分時間:10 毫秒及 Objectives 10X NA 0.25。測量其不同硫摻雜量之 SM-TiO₂ 之螢光光譜，實驗結果如 Figure 4.21.所示。可發現摻雜過後之 SM-TiO₂ 皆可延長電子電洞對再結合之時間，摻雜劑量由 0 at.% 提升至 1.6 at.% 時，其漸漸延長再結合之時間；由 1.6 at.% 再提升至 2.5 at.% 時，卻又再增快其再結合速率。對照其 4.2.3 小節之吸收波長，可發現隨著硫摻雜量之增加，紅移現象也越明顯，但這不代表催化效果會越好，因當摻雜過量時，顆粒表面之摻雜物與摻雜物之間太過於靠近，而使當電子被激發時，其電子會很快的和鄰近摻雜物之電洞結合，而導致其電子電洞對結合速率增快，而降低了其催化效果。

4.2.6 磁化曲線

以超導量子干涉儀(SQUID)測量經過改質過後 SM-TiO₂ 可見光光觸媒在相同鍛燒溫度 500°C 但不同硫摻雜量之條件下之磁滯曲線，摻雜量分別為 0.0083、1.6 及 2.5 at.%，實驗結果如 Figure 4.22 及 Table 4.4 所示。可發現經過改質過後之 SM-TiO₂ 之磁化曲線皆無磁滯現象，觸媒顆粒皆屬超順磁性，其飽和磁化度分別為 8.41、6.88 及 8.73 emu g⁻¹。由先前研究(滿氏，2010)可知本研究合成之超順磁性顆粒 M-TiO₂ 大小平均粒徑約在 20 nm，

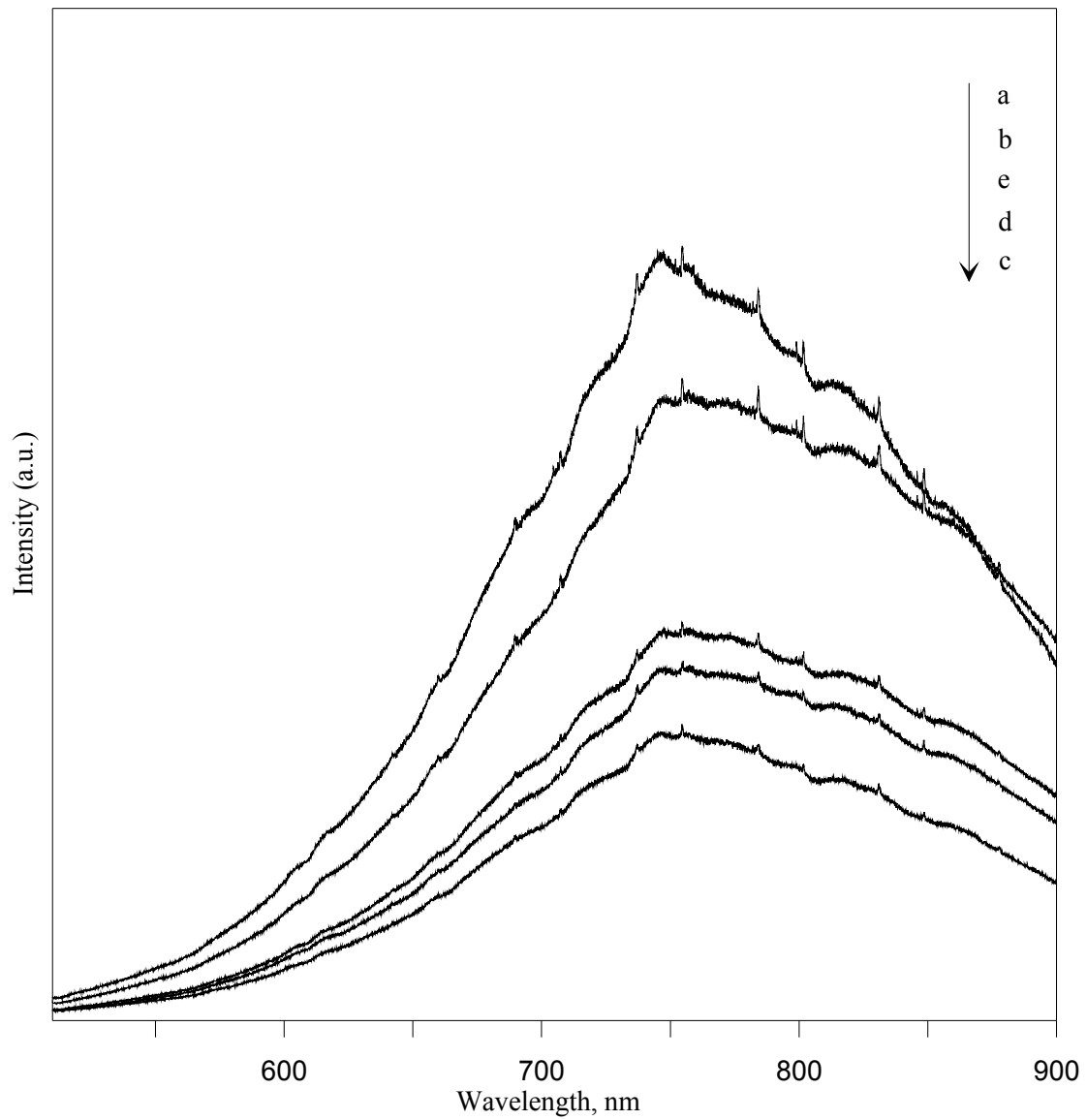


Figure 4.21. 鍛燒溫度固定為 550°C 不同硫摻雜劑量所製備的 SM-TiO₂ 之螢光光譜(PL)。(a)未摻雜 (b)0.0083 at.% (c)1.6 at.% (d)2 at.% (e)2.5 at.%

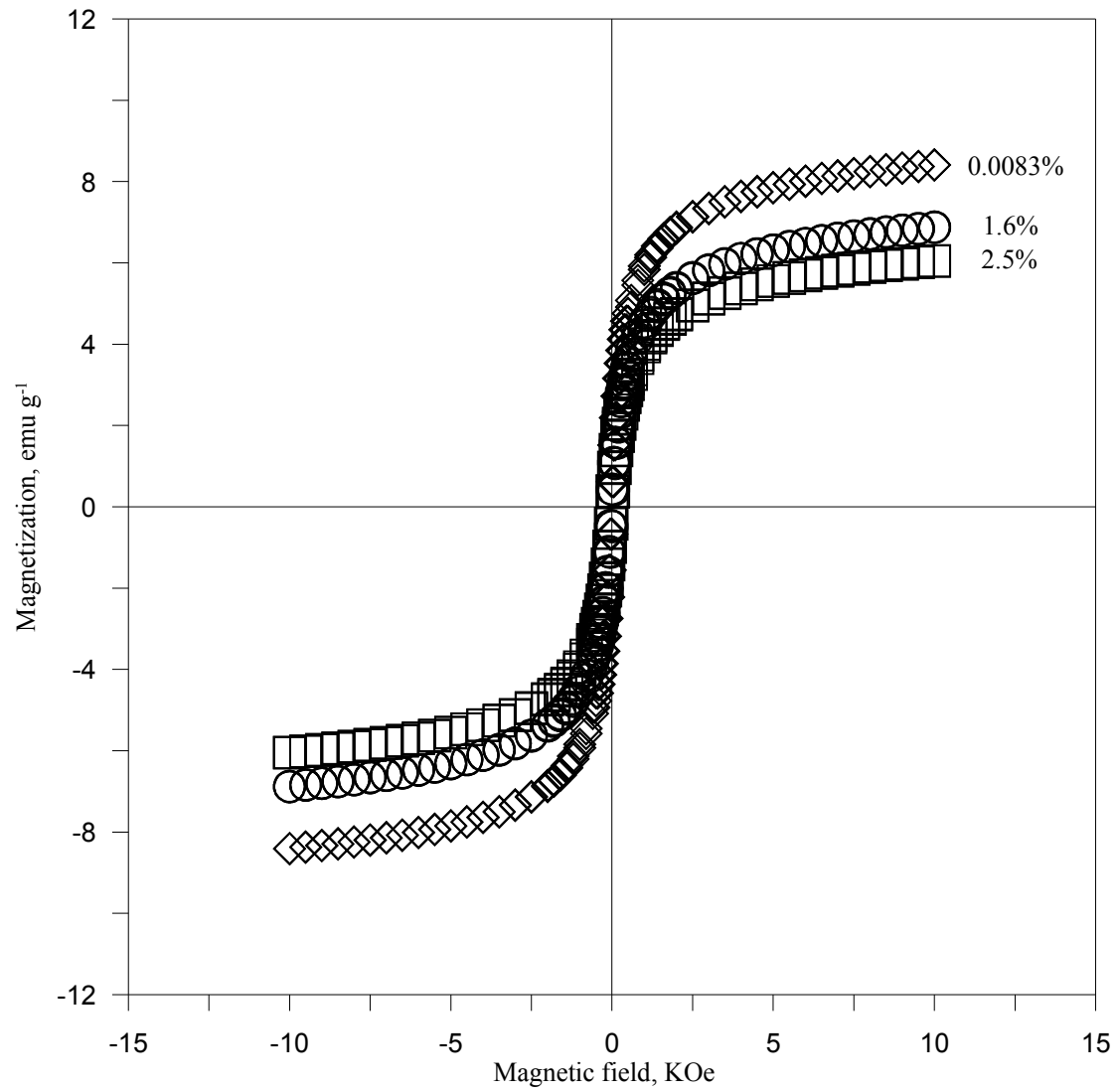


Figure 4.22. 鍛燒溫度固定為 500°C 不同硫摻雜量製備的 SM-TiO₂ 之磁滯曲線。◇、○、□ 分別為: 0.0083、1.6 及 2.5 at.%。

Table 4.4. 不同硫摻雜量之SM-TiO₂之飽和磁化度

Loading mass, at. %	Saturation magnetization, emu g ⁻¹	%
0.0083	8.41	100
1.6	6.88	81.80
2.5	6.04	71.82

4.2.2 小節之 TEM 結果可得知本研究合成之 SM-TiO₂ 之粒徑皆小於 20 nm，且皆小於 Fe₃O₄ 理論之超順磁臨界粒徑(D_p = 24 nm)(林氏，2004)，故亦可由此驗證其具超順磁性特性，而經硫改質過後之 M-TiO₂ 並不影響其磁特性，觸媒顆粒仍為超順磁性，然而隨著硫摻雜量的增加，其飽和磁化強度隨著降低，判斷以硫改質之合成程式合成之 SM-TiO₂ 之觸媒顆粒表面之單位 TiO₂ 顆粒密度會隨著摻雜量的增加而增加。綜合以上可知，SM-TiO₂ 之摻雜量越多，顆粒越小，但覆蓋量越大。

4.2.7 表面鍵結

以 FTIR 量測鑑定以硫改質之合成程式合成之 SM-TiO₂ 光觸媒之表面鍵結，分別以不同鍛燒溫度之 SM-TiO₂ 1.6 at.% 及不同摻雜劑量之 SM-TiO₂ 550°C 進行探討，其鍛燒溫分別為 350°C、550°C 及 750°C；摻雜劑量分別為 1、1.6、2.5 at.% 以及無磁性載體之 S-TiO₂，實驗結果如 Figure 4.23 所示。可觀察到其鍵結與先前 4.1.2 小節之鍵結相同。在不同鍛燒溫度之條件下，可發現溫度升高至 750°C 時之 Ti-O-Si 之鍵結已不明顯，會導致其 SM-TiO₂ 光觸媒其結構不穩定；而在不同摻雜劑量之條件下，可觀察到改變硫摻雜劑量並不會改變其表面結構，而在未有磁性載體之 S-TiO₂ 之條件下，可發現在波長 1050 及 1131 cm⁻¹(Liu *et al.*, 2009) 有 SO₄²⁻ 的產生，可知其為硫替換鈦後之鍵結，對照其 SQUID 同樣可印證硫改質之觸媒有 SO₄²⁻ 的生成，使得其飽和磁化強度隨著摻雜量的增加而降低。

4.2.8 表面組織形態及結構分析

利用 X 射線光電子能譜儀(XPS)鑑定其不同摻雜劑量及鍛燒溫度之對 SM-TiO₂ 表面形態及結構之影響，並結合 Portable XPS peak 4.1 之軟體進行繪製與鑑定。鑑定之材料條件為，分別為：(a) 1.6 at.% 350°C (b) 1.6 at.% 550°C (c) 1.6 at.% 750°C (d) 1.0 at.% 550°C (e) 2.5 at.% 550°C。實驗結果如 Figure 4.24-4.28 所示。由 Figure 4.24 可顯示出，其合成之材料含有氧、鈦、矽、鐵及硫。進而由單元素能譜分析其氧及硫元素之結構。

Figure 4.25 為不同鍛燒溫度之氧元素能譜圖，可發現約在 529.6、530.4、531.6 及 532.6 eV 的地方有明顯之波峰，分別為 Ti-O-Ti、Ti-O-S、S-O-S 及 Si-O-Si 之鍵結，而觀察出在鍛燒溫度為 550°C 時擁有最高之硫替換鈦之比例。Figure 4.26 為不同鍛燒溫度之硫元素能譜圖，主要波峰皆在 167.5、168.2、168.8 及 169.5 eV，分別為 S⁴⁺、S⁶⁺、S⁴⁺ 及 S⁶⁺，其主要皆為 S⁶⁺，而同樣可觀察到鍛燒溫度落在為 550°C 時其硫之比例為最高，鍛燒溫度提升至 750°C 時其觸媒材料發生燒結，使硫無法有效的存在於觸媒表面結構當中。

Figure 4.27 為不同摻雜劑量之氧元素能譜圖，其波峰出現位置與 Figure 4.15 相同，可觀察到摻雜量為 0.0083 at.% 時之硫鍵結量也相對較低，而摻雜量提升至 1.6 at.% 及 2.5 at.% 時，可發現摻雜量增加後 Ti-O-S 之鍵結已減少，可能已轉換為 S-O-S 之鍵結，由此可以得知硫摻雜較多時硫替換鈦之可能性會提高。Figure 4.28 為不同摻雜劑量之硫元素能譜圖，可發現隨著

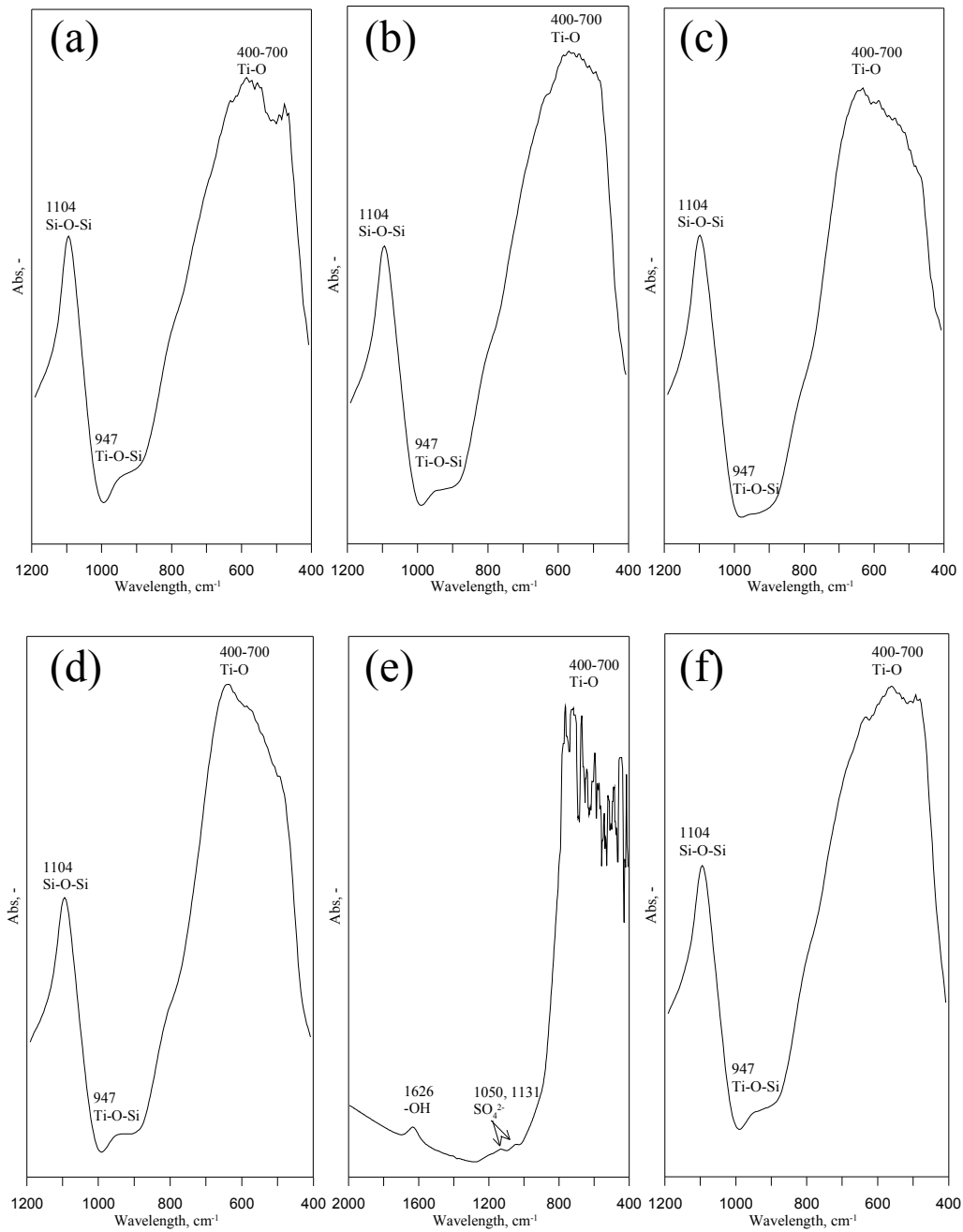


Figure 4.23. 不同合成條件之 SM-TiO₂ 之 FTIR 圖譜。(a) 1.6 at.% 350°C (b) 1.6 at.% 550°C (c) 1.6 at.% 750°C (d) 0.0083 at.% 550°C (e) 1.6 at.% 550°C 無載體 (f) 2.5 at.% 550°C。

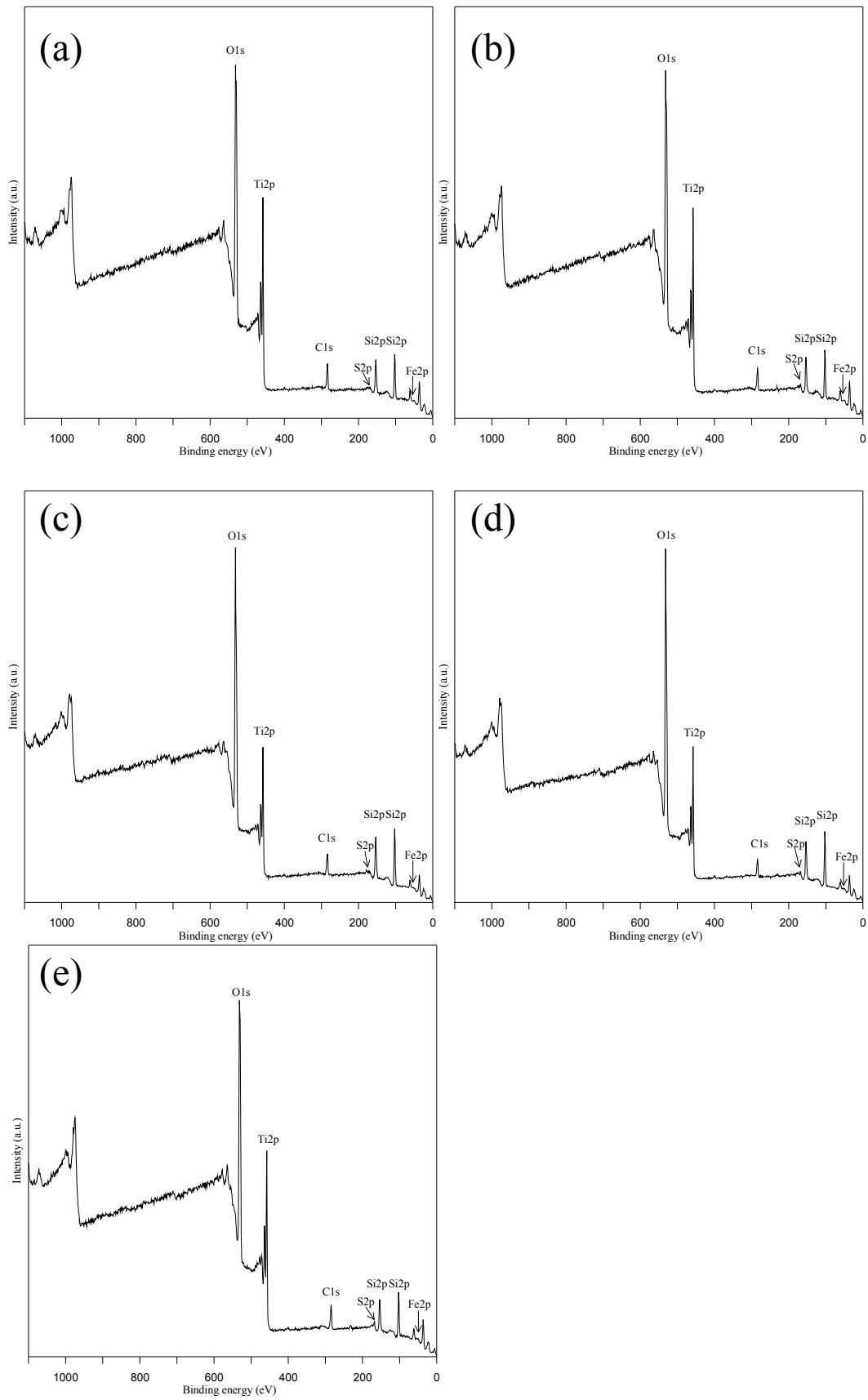


Figure 4.24.不同條件之 SM-TiO₂ 全能譜分析圖。(a) 1.6 at.% 350°C (b) 1.6 at.% 550°C (c) 1.6 at.% 750°C (d) 1.0 at.% 550°C (e) 2.5 at.% 550°C。

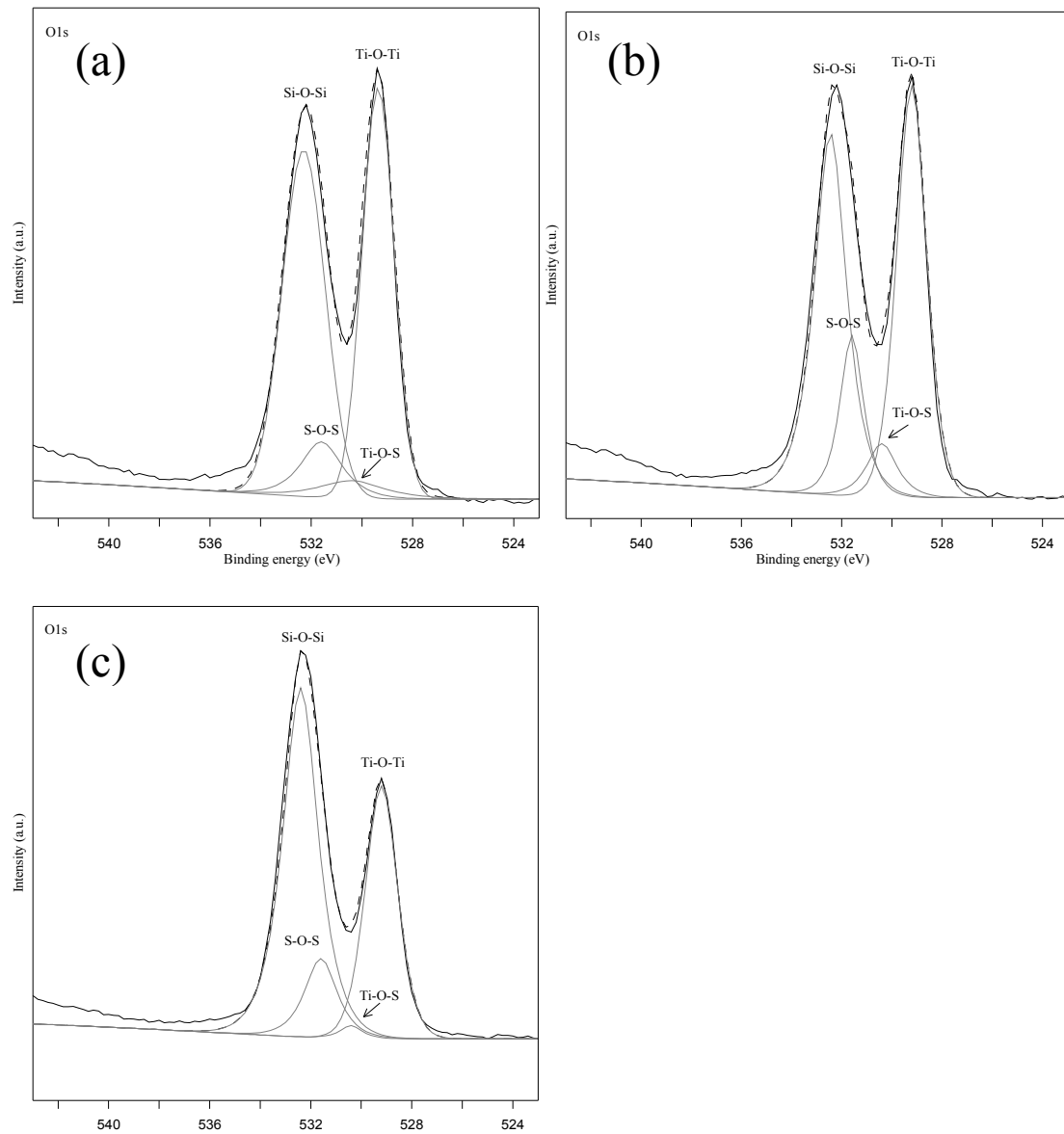


Figure 4.25. 硫摻雜固定為 1.6 at.% 所製備的不同鍛燒溫度 SM-TiO₂ 之單元素能譜圖 O1s。 (a) 1.6 at.% 350°C (b) 1.6 at.% 550°C (c) 1.6 at.% 750°C。

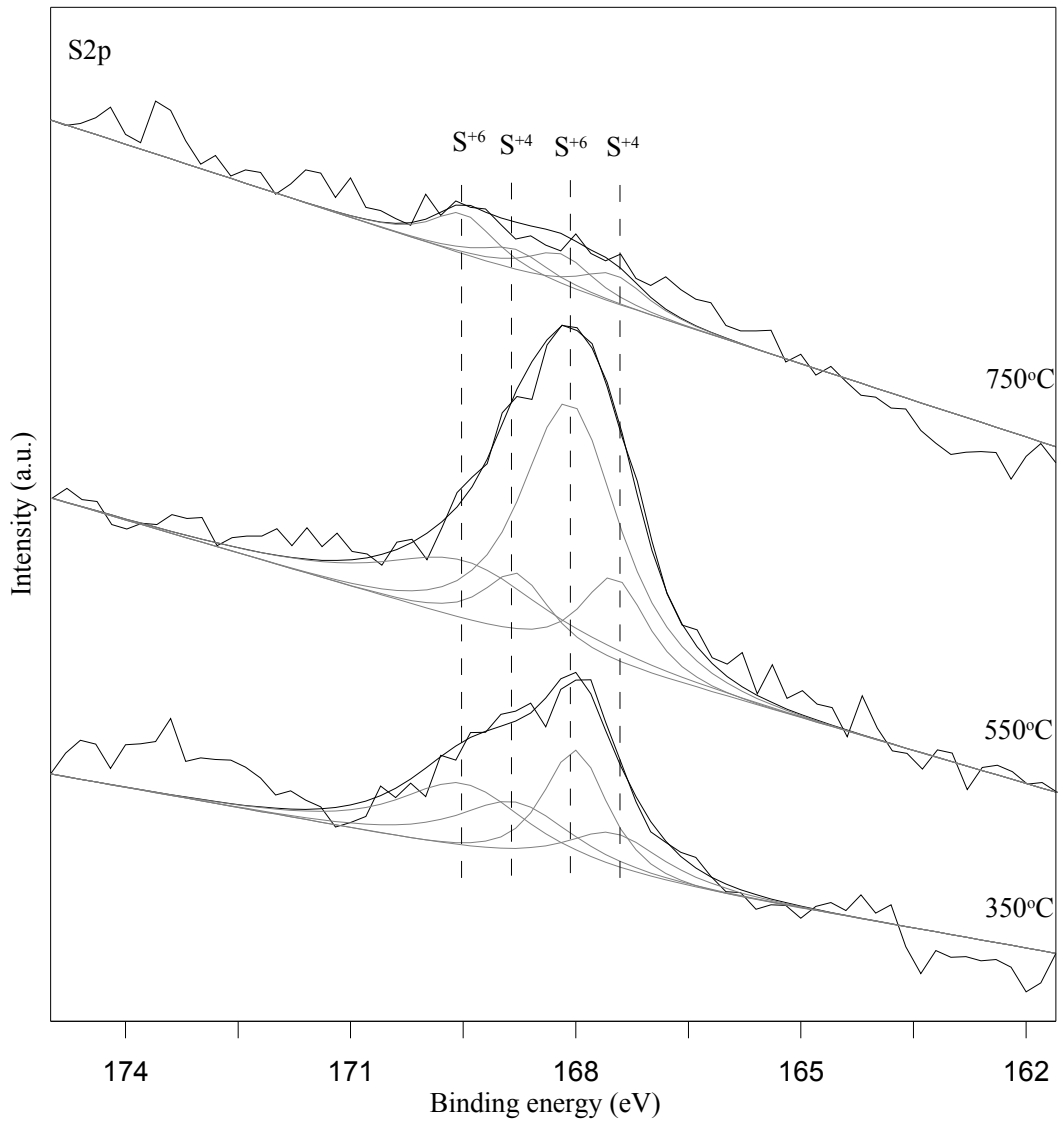


Figure 4.26. 硫摻雜固定為 1.6 at.% 所製備的不同鍛燒溫度 SM-TiO₂ 之單元素能譜圖 S2p。

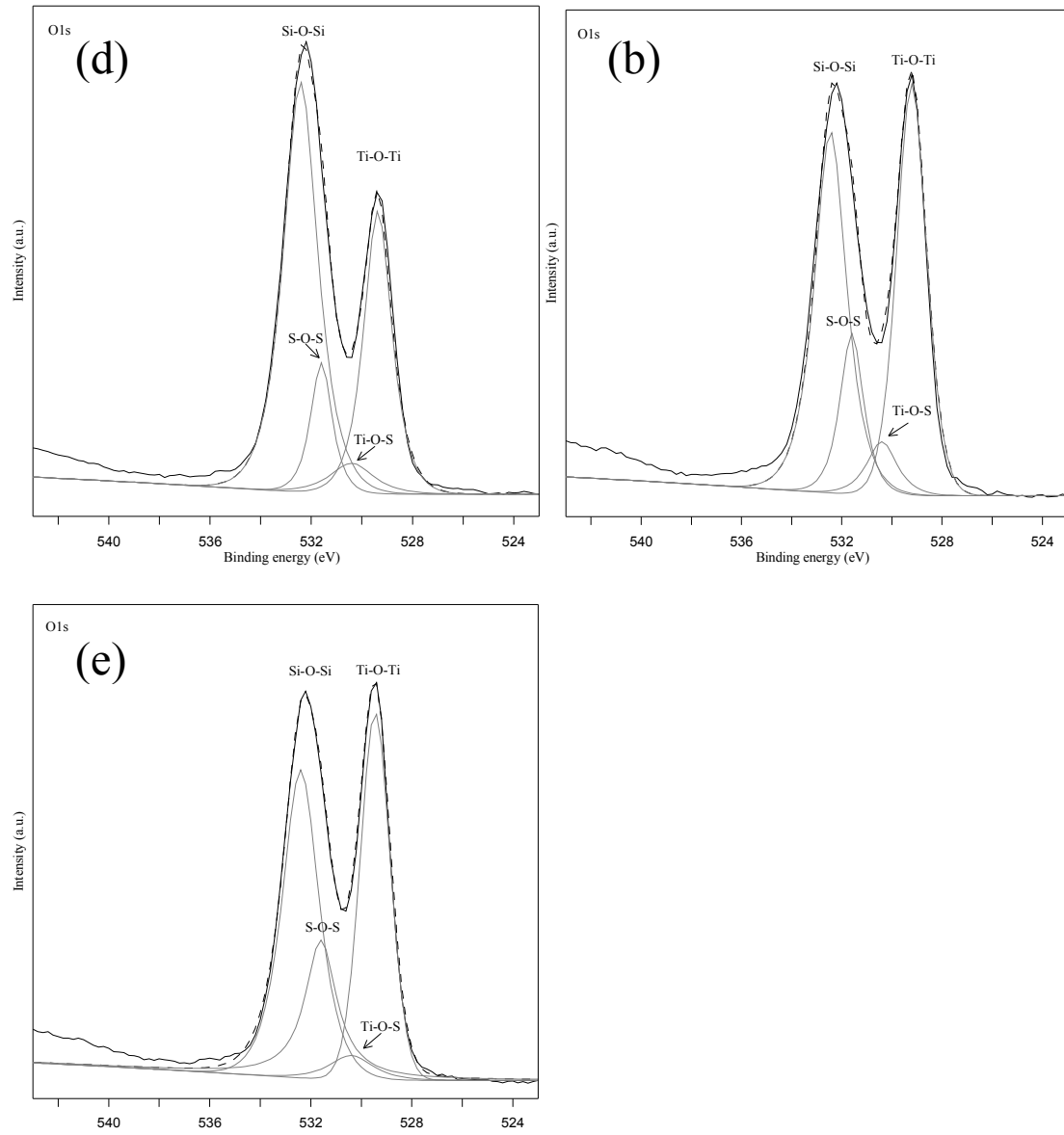


Figure 4.27. 固定鍛燒溫度 500°C 所製備不同摻雜量 SM-TiO₂ 之單元素能譜圖 O1s。 (d) 1.0 at.% 550°C (b) 1.6 at.% 550°C (e) 2.5 at.% 550°C。

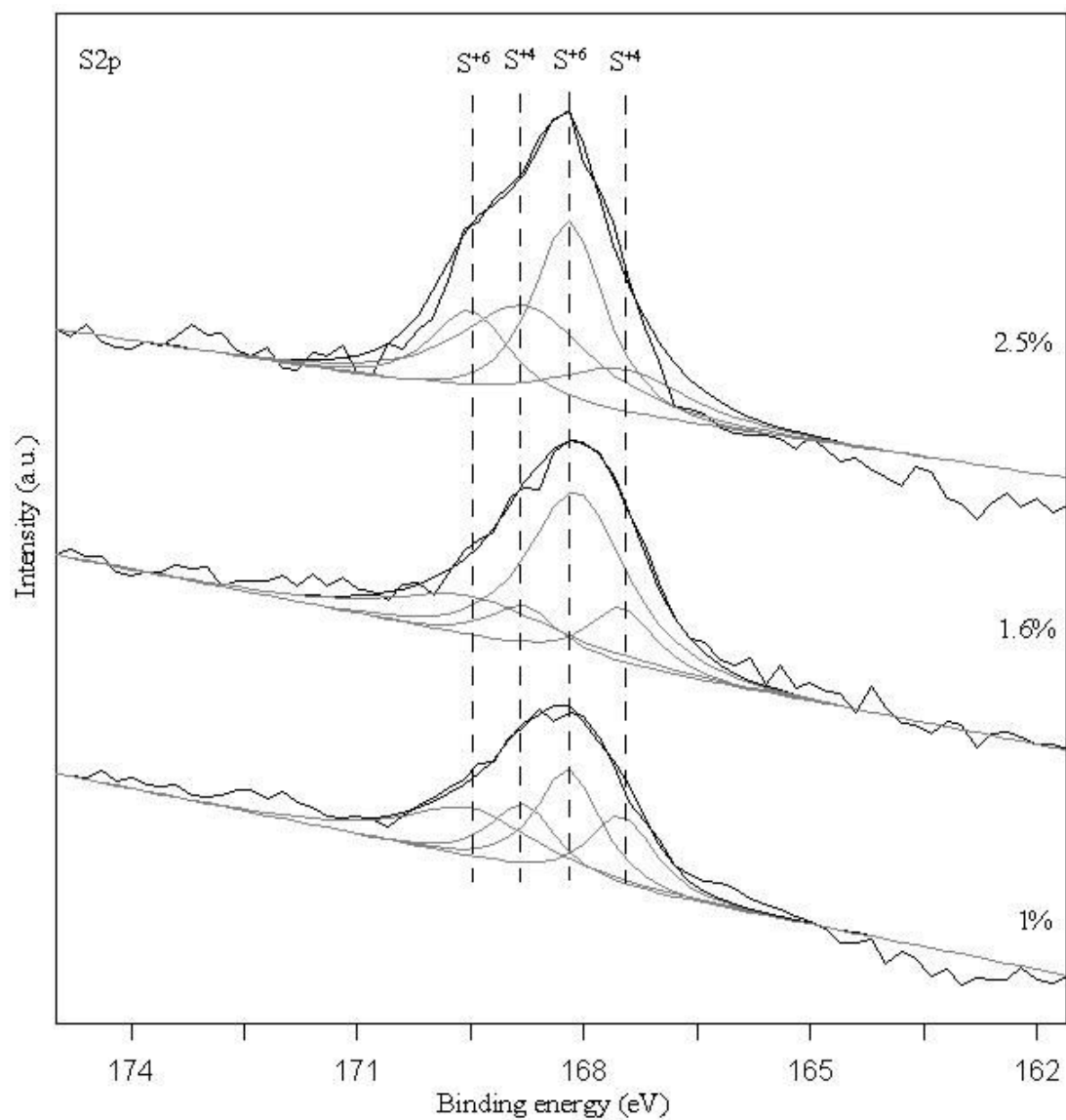


Figure 4.28. 固定鍛燒溫度 500°C 所製備不同摻雜量 SM-TiO₂ 之單元素能譜圖 S2p。

摻雜劑量的增加，其硫元素能譜圖之波峰強度也隨之增強，更可印證摻雜量之增加，硫替換鈦之比例也隨之增加。本研究合成之 SM-TiO₂ 並無硫替換氧的情形發生，和 Liu 學者(Liu and Chen, 2008)研究結果相同。

4.2.9 界達電位

利用界達電位計來量測不同硫摻雜劑量對等材料電位點之影響，分別利用硫參雜量為 0.0083、1.6 及 2.5 at.%(固定鍛燒溫度 550°C)，其結果如 Figure 29 所示。可得知隨著摻雜量的增加，其 pH_{pzc} 值也隨之下降，pH_{pzc} 由低至高分別約為 5.1、4.7 及 4.3，代表其不同摻雜劑量在 pH_{pzc} 值下，顆粒呈現極不穩定之狀態。會造成 pH_{pzc} 值下降之情況，是因為摻雜量越多，其表面之 SO₄²⁻ 也越多，而使得 pH_{pzc} 隨之下降。其次，可得知最佳條件之 1.6 at.% SM-TiO₂ 之 pH_{pzc} 值為 4.7，表示其顆粒在 pH 值大於 4.7 的環境當中，顆粒表面皆呈負電性。

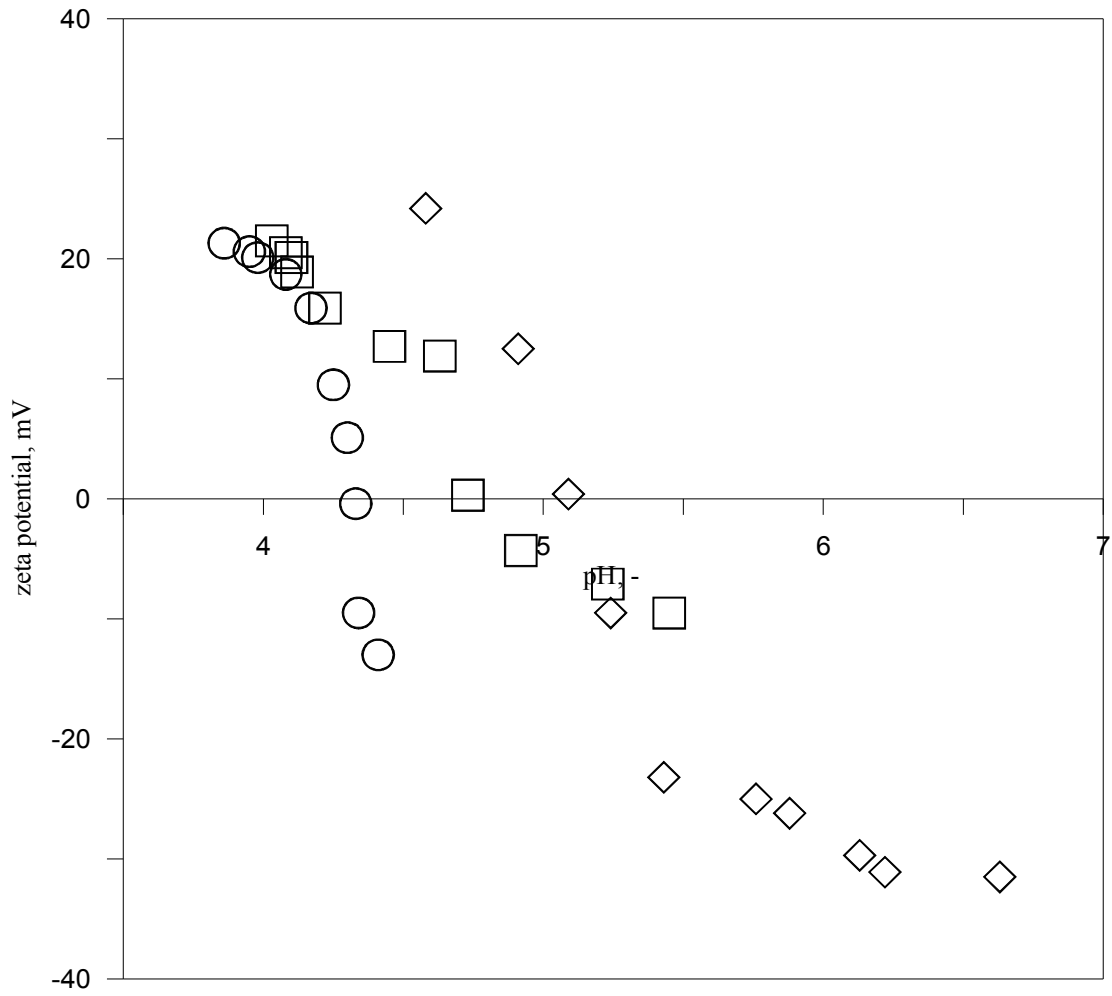


Figure 4.29. 固定鍛燒溫度 500°C 所製備不同摻雜劑量 SM-TiO₂ 之界達電位測量，離子強度設定為 0.1N NaCl。◇、□、○ 分別為：0.0083、1.6 及 2.5 at.%。

4.3 磁性複合材料對 DMP 之降解行為探討

4.3.1 不同複合觸媒投入劑量及其光譜之關係

學者 Barakat et al.(2005)指出觸媒之添加量過高相對的伴隨著濁度的升高，導致降低了光源之穿透率，而使光催化效果逐漸降低；Chiou et al.(2008)指出適當的觸媒投入劑量可增加觸媒電子-電洞對產生之速率，但過於多的投入劑量卻會產生遮蔽效應(shielding effect)，因此其遮蔽了光源的穿透率而導致其光催化效果降低，而使得過多的觸媒劑量並不會幫助其催化作用，反而是抑制了其降解效果。故本小節實驗目的為找尋本研究中 SM-TiO₂ 之最佳投入劑量，選用 1.6% 532°C 之最佳條件觸媒並分別投入不同之觸媒劑量，分別為：0、0.4、0.8、1.2、1.6 及 2 g L⁻¹，實驗條件 DMP 之初始濃度為 10 mg L⁻¹、氧氣流量設為 500 cm³ min⁻¹ 以及反應溶液為 800 mL，其結果如 Figure 4.30.所示。在不同之觸媒投入劑量之催化當中可觀察到投入劑量 0.4 g L⁻¹ 提升到 1.2 g L⁻¹ 時，降解量逐漸的增加至 16%，而投入劑量持續增加至 2 g L⁻¹ 時，可發現其催化效果逐漸降低至 13%，而會有這樣的結果可能是因為過多的觸媒投入劑量造成遮蔽效應之影響，進而降低觸媒材料可受光源之活性面積及催化效能，此實驗結果和(曾氏，2009; 滿氏，2010)相同，因此，在磁性複合材料 SM-TiO₂ 光催化系統當中，最佳投入劑量設定為 1.2 g L⁻¹。

接著為了解投入劑量及其光源之關係，而利用光源偵測系統(Fiber optic spectrometer)測定各觸媒投入劑量之穿透光譜，結果如 Figure 4.31.所示。實驗結果可觀察到投入劑量由 0.4 g L⁻¹ 提升到 1.2 g L⁻¹ 時之穿透光譜大量的減少，代表觸媒吸收光源大量的增加，而隨著投入劑量由 1.2 g L⁻¹ 提升到 2 g L⁻¹ 時之穿透光譜卻幾乎不再降低，可能的原因是過量的投入劑量導致觸媒在溶液當中產生較多的碰撞及聚集，致使光源具較多的散射、反射及折射與遮蔽效應，而光偵測系統在反應溶液當中無法測量其穿透光譜為光源之折射、散射亦或是反射之數據，故只能由實驗之結果去判斷其關係。而本小節之結果進而比較其先前實驗室所測得之 M-TiO₂ 以及披覆敏化染劑之 CM-TiO₂ 之投入劑量與吸收光譜之結果(曾氏，2009; 滿氏，2010)，無論光源是否相同，皆可發現有相似的情況發生，其所實驗的結果之最佳投入劑量皆為 1.2 g L⁻¹，而其吸收光譜同樣是觸媒投入劑量為 1.2 g L⁻¹ 以上之後其吸收光譜皆趨於平緩。由以上比較結果可推斷本實驗室所合成之磁性光觸媒顆粒(M-TiO₂)亦或是經改質過後之複合觸媒其最佳觸媒投入劑量皆為 1.2 g L⁻¹，或是可利用簡單的測量其光穿透度而求得其最佳投入劑量。

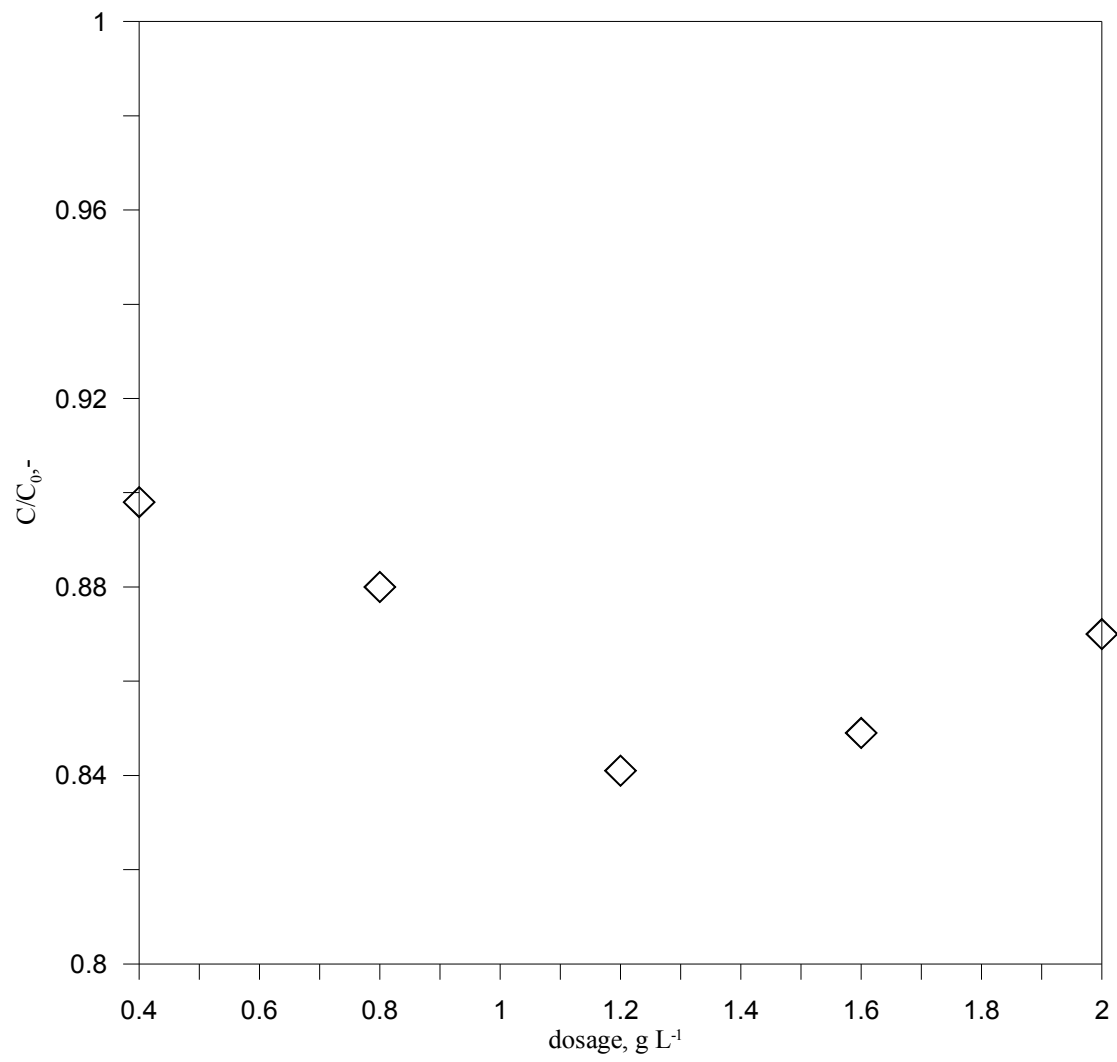


Figure 4.30. 不同投入劑量之 SM-TiO₂ 降解 DMP 之 C/C₀。

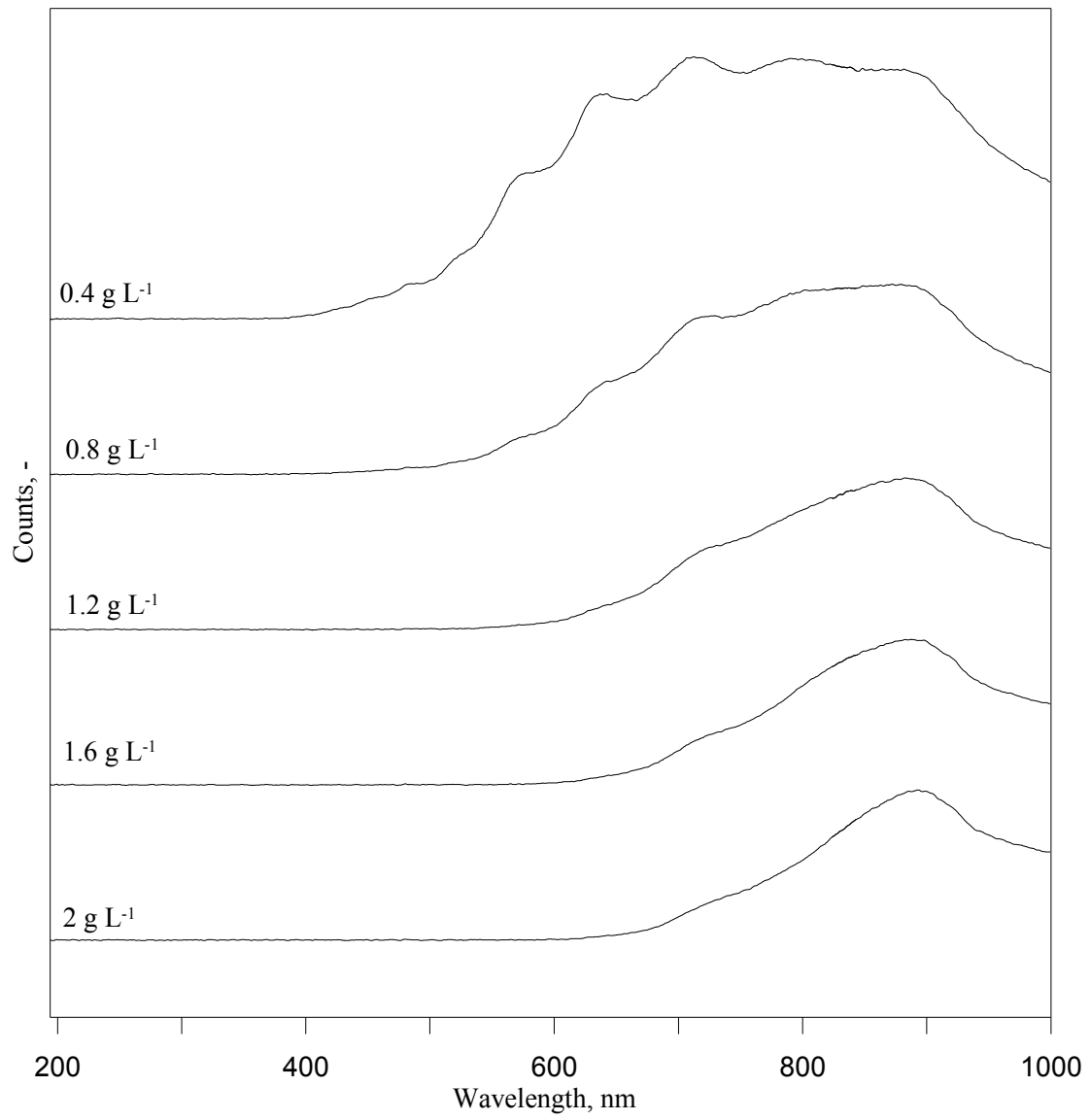


Figure 4.31. 不同投入劑量之 SM-TiO₂ 系統之穿透圖譜。

4.3.2 SM-TiO₂ 吸附行為探討

學者(Jin *et al.*, 2008)提出污染物之吸附行為，會影響其光降解速率，故需在進行光催化降解實驗之前，進行吸附實驗並直至吸附平衡，即濃度變化小於 5% 可視為系統中固、液相污染物濃度達成平衡，而由先前研究(曾氏，2009; 滿氏，2010)可知 30 分鐘即可達到吸附平衡。

Langmuir isotherm 及 Freundlich isotherm 兩種等溫吸附方程式已被公認可以成功的模擬其液相之吸附行為，並廣泛的用來描述其吸附行為，故本實驗選用此兩種等溫方程式來模擬其吸附行為。於固定觸媒劑量與反應體積比之條件下，配製不同初始濃度之目標污染物，進行等溫吸附實驗。實驗結果如 Figure 4.32.-4.34. 及 Table 4.5. 所示。Figure 4.32 為 Freundlich 等溫吸附方程式之模擬，將 $\ln q_e$ 對 $\ln C_e$ 作圖並進行線性迴歸，可得斜率為 0.626 及截距為 -1.229，經計算後可得 n_F 值及 K_F 值分別為 1.597 與 0.0589 ($(\text{g kg}^{-1})/(\text{mg dm}^{-3})n_F^{-1}$)，後將所得代回其 Freundlich 等溫吸附方程式原式中進行模擬，將所模擬之數值與實驗數據點計算其決斷系數(R^2)可得其 $R^2 = 0.903$ ，表示 Freundlich 等溫吸附方程式符合本研究吸附行為。Figure 4.33-4.34 為 Langmuir 等溫吸附方程式之模擬， $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 作圖並進行線性迴歸，斜率為 36.551 及截距為 0.4869，經計算後可得 Q_L 值及 K_L 值分別為 2.053 (g kg^{-1}) 與 0.0133 ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)，其參數代回 Langmuir 等溫吸附方程式原式中進行模擬，將所模擬之數值與實驗數據點計算其決斷系數(R^2)可得其 $R^2 = 0.721$ ；此外，利用 C_e/q_e 對 C_e 作圖並進行線性迴歸，斜率為 0.8024 及截距為 29.878，經計算後可得 Q_L 值及 K_L 值分別為 1.246 (g kg^{-1}) 與 0.0269 ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)，將所模擬之數值與實驗數據點計算其決斷系數(R^2)可得其 $R^2 = 0.989$ 。綜合以上，可得知 C_e/q_e 對 C_e 作圖並進行線性迴歸之 Langmuir 等溫吸附方程式及 Freundlich 等溫吸附方程式皆符合本研究之 SM-TiO₂ 吸附行為。

4.3.3 SM-TiO₂ 光催化動力模式建立

為了解不同初始濃度之 DMP 對於降解速率之影響，故利用 Langmuir-Hinshelwood 模式 (L-H model) 來模擬 SM-TiO₂ 之光催化降解行為，而 L-H model 已被公認可以成功的模擬異相光催化降解之行為。由 4.3.1 小節(不同複合觸媒投入劑量)可得知 SM-TiO₂ 最佳投入劑量落於 1.2 g L⁻¹，於是本實驗投入劑量為 1.2 g L⁻¹，使用之複合觸媒為 SM-TiO₂ 摻雜劑量 1.6 at.% 鍛燒溫度 532°C，並固定其氣態環境(O₂)、氣態流量(500 cm³ m⁻¹) 以及光源(Vis₄₀₀₋₆₀₀)等參數，並配製不同初始濃度之 DMP 反應溶液以進行光催化降解實驗，初始濃度分別為: 5、10、25、40、100 mg L⁻¹，其結果如 Figure 4.35.-4.37. 所示。

使 $-\ln C/C_0$ 對 t 作圖並進行線性迴歸，所得之線性斜率即為假一階反應速率常數 (K_{obs})；結果如 Figure 4.35 所示，此反應速率與初始設定濃度之乘積為初始反應速率；在取得不同初始濃度下之反應速率後，建立 Langmuir-Hinshelwood 模式 (L-H model) 進行光催化動力參數之探討。首先使 $1/r_0$ 對 $1/C_0$ 作圖並進行線性迴歸，利用所得迴歸線斜率 (Slope)、截

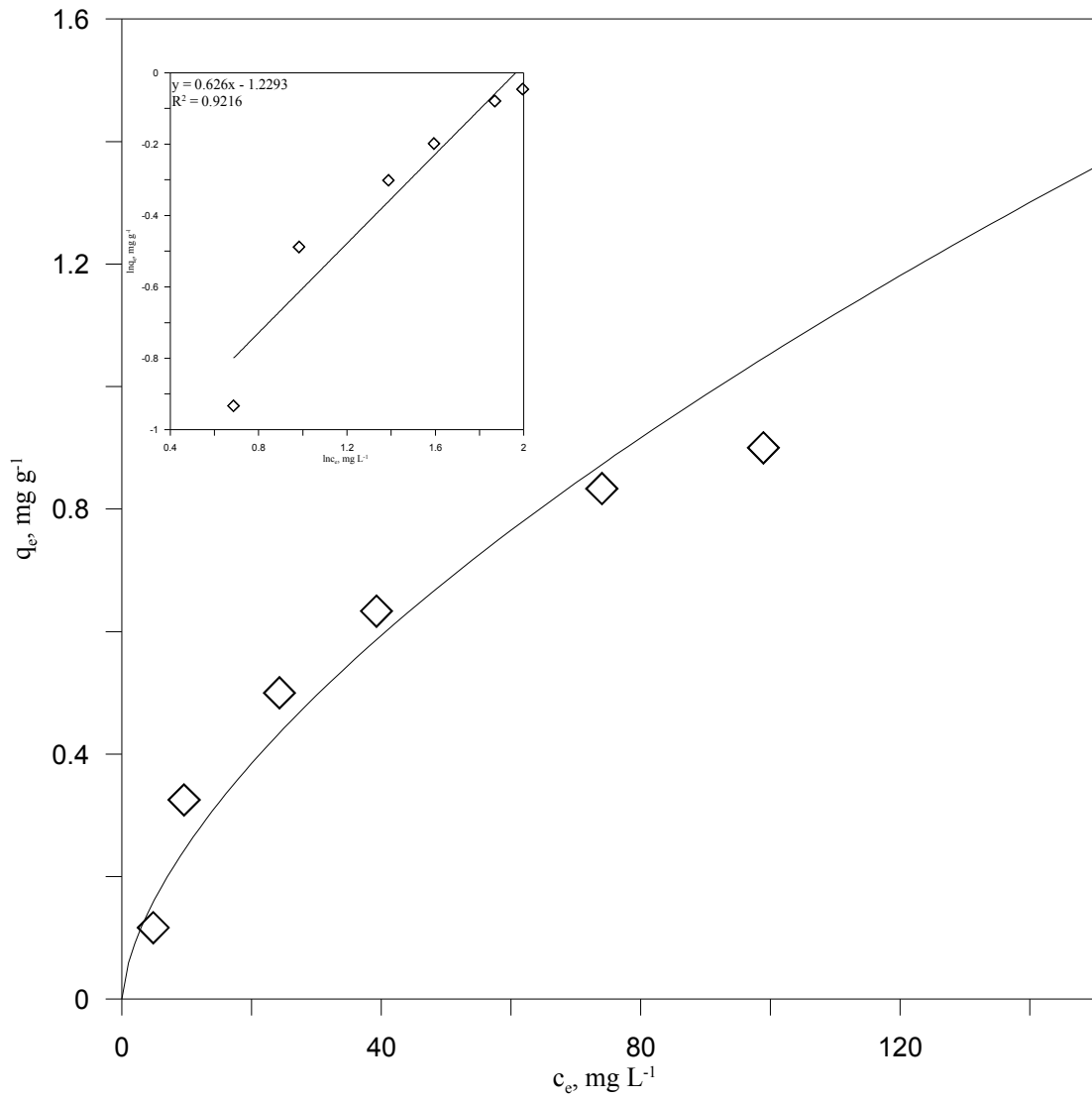


Figure 4.32. DMP 吸附於 SM-TiO₂ 之等溫吸附行為。◇為實驗數據及(—) 為 Freundlich 等溫吸附方程式之模擬線。

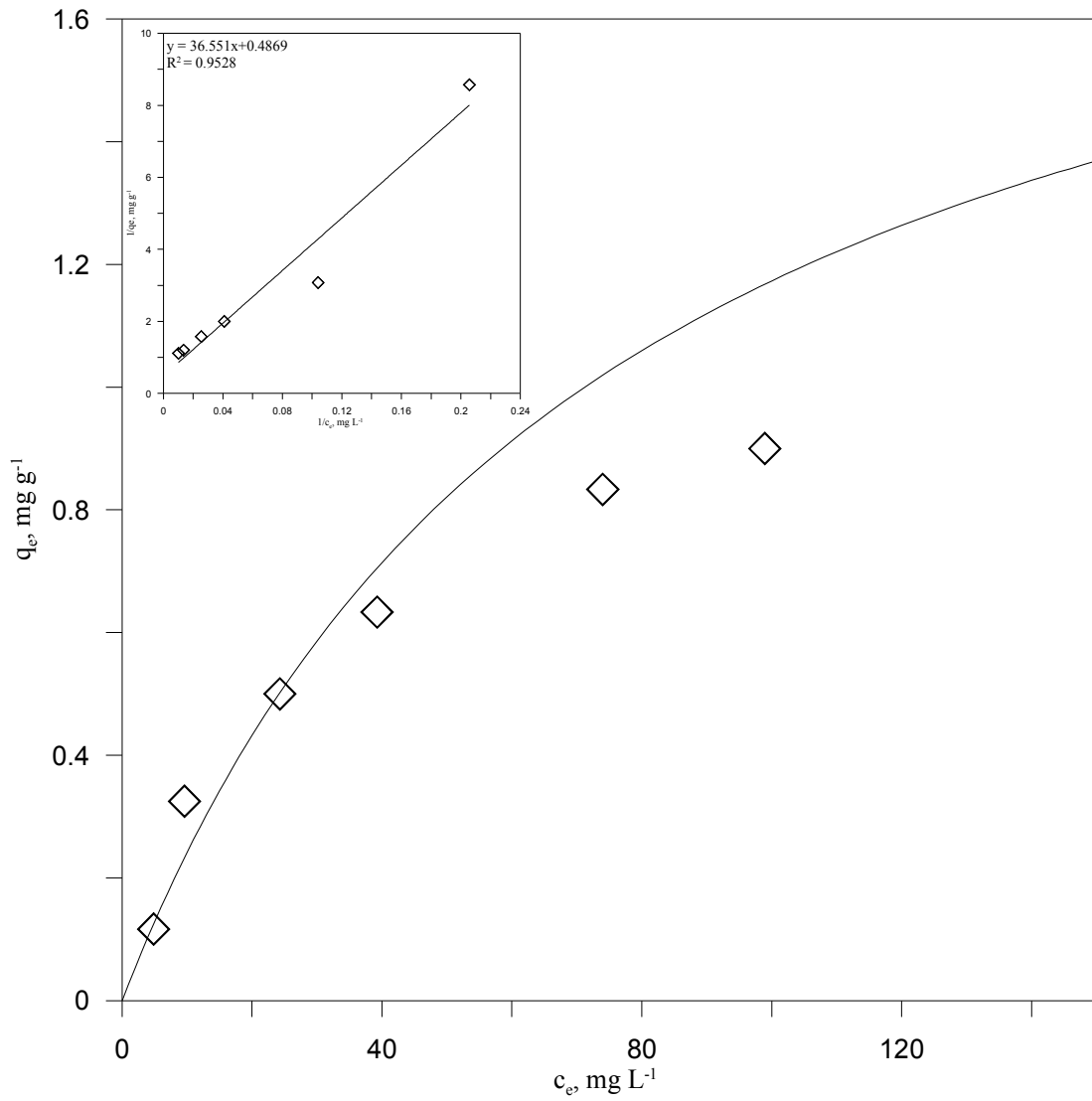


Figure 4.33. DMP 吸附於 SM-TiO₂ 之等溫吸附行為。◇為實驗數據及(—) 為 Langmuir 等溫吸附方程式之模擬線。

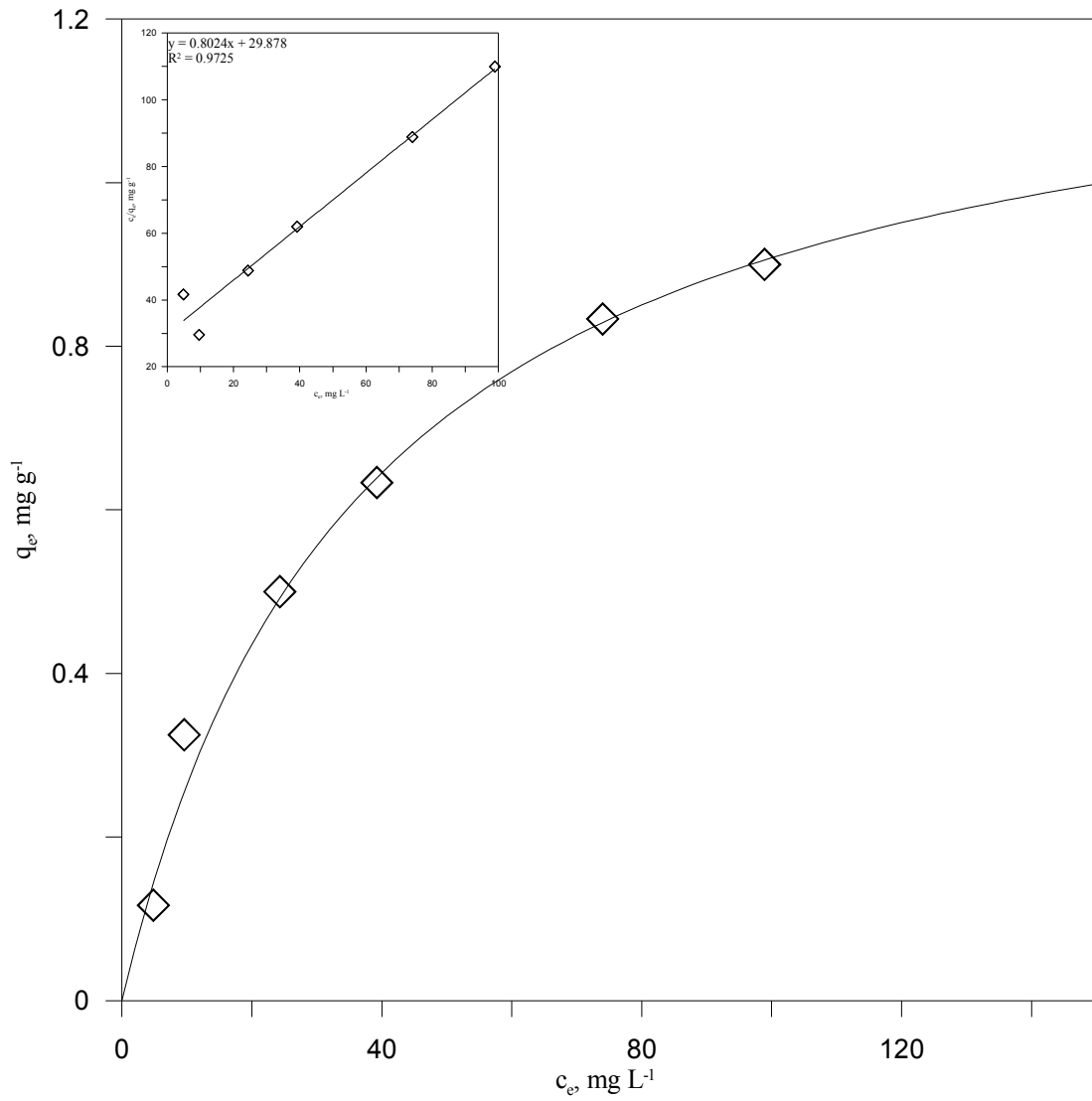


Figure 4.34. DMP 吸附於 SM-TiO₂ 之等溫吸附行為。◇為實驗數據及(—) 為 Langmuir 等溫吸附方程式之模擬線。

Table 4.5 DMP 於 SM-TiO₂ 之等溫吸附之參數及相關係數

Equations	Freundlich isotherm			aLangmuir isotherm				
	n_F , -	K_F , ((g kg ⁻¹)/(mg dm ⁻³)n _F ⁻¹)	r^{2a} , -	r^{2b} , -	Q_L , (g kg ⁻¹)	K_L , (m ³ g ⁻¹)	r^{2a} , -	r^{2b} , -
Equation 3-4	-	-	-	-	2.053	0.0133	0.953	0.721
Equation 3-5	-	-	-	-	1.246	0.0269	0.9725	0.989
Equation 3-8	1.597	0.0589	0.921	0.903	-	-	-	-

r^{2a} : Correlation coefficients for linear regressions.

r^{2b} : Determination coefficients.

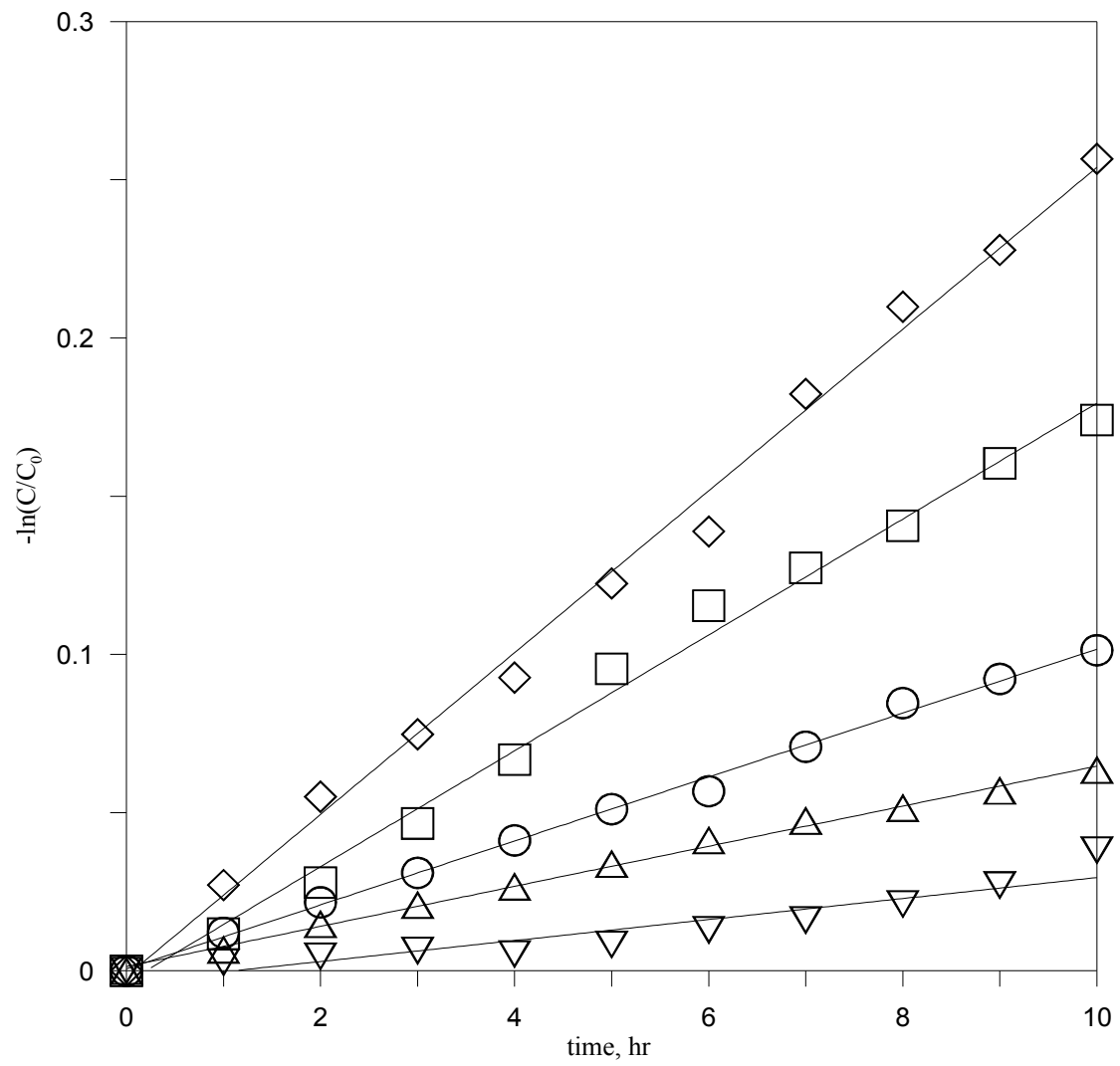


Figure 4.35. SM-TiO₂ 降解 DMP 之 $-\ln(C/C_0)$ 對時間做圖。◇、□、○、△及▽: 5、10、25、40 及 100 mg L⁻¹

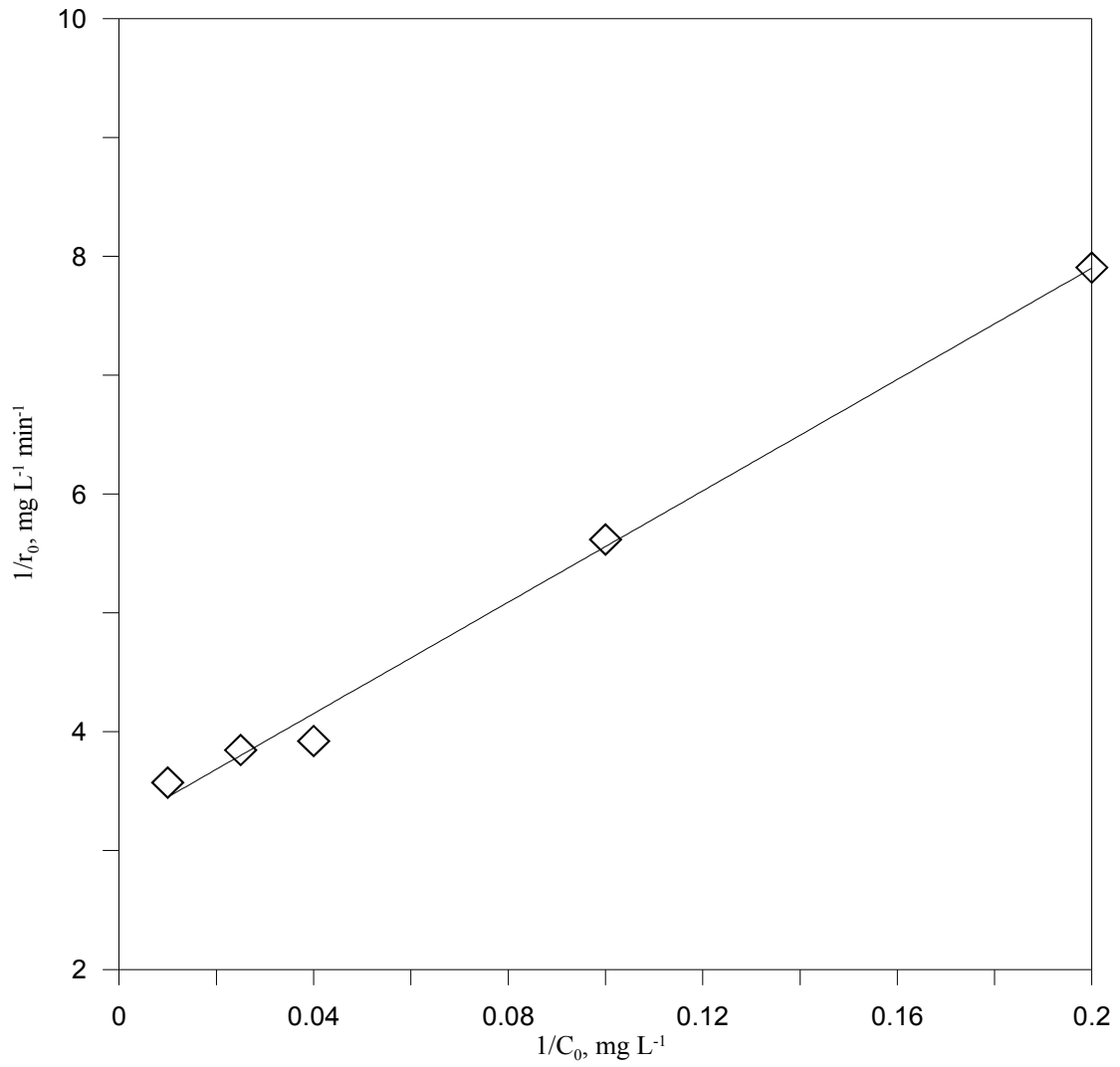


Figure 4.36. Langmuir-Hinshelwood 模式之 $1/r_0$ 對 $1/r_0$ 做圖。◇為 Langmuir-Hinshelwood 光催化動力方程式之模擬數據點。

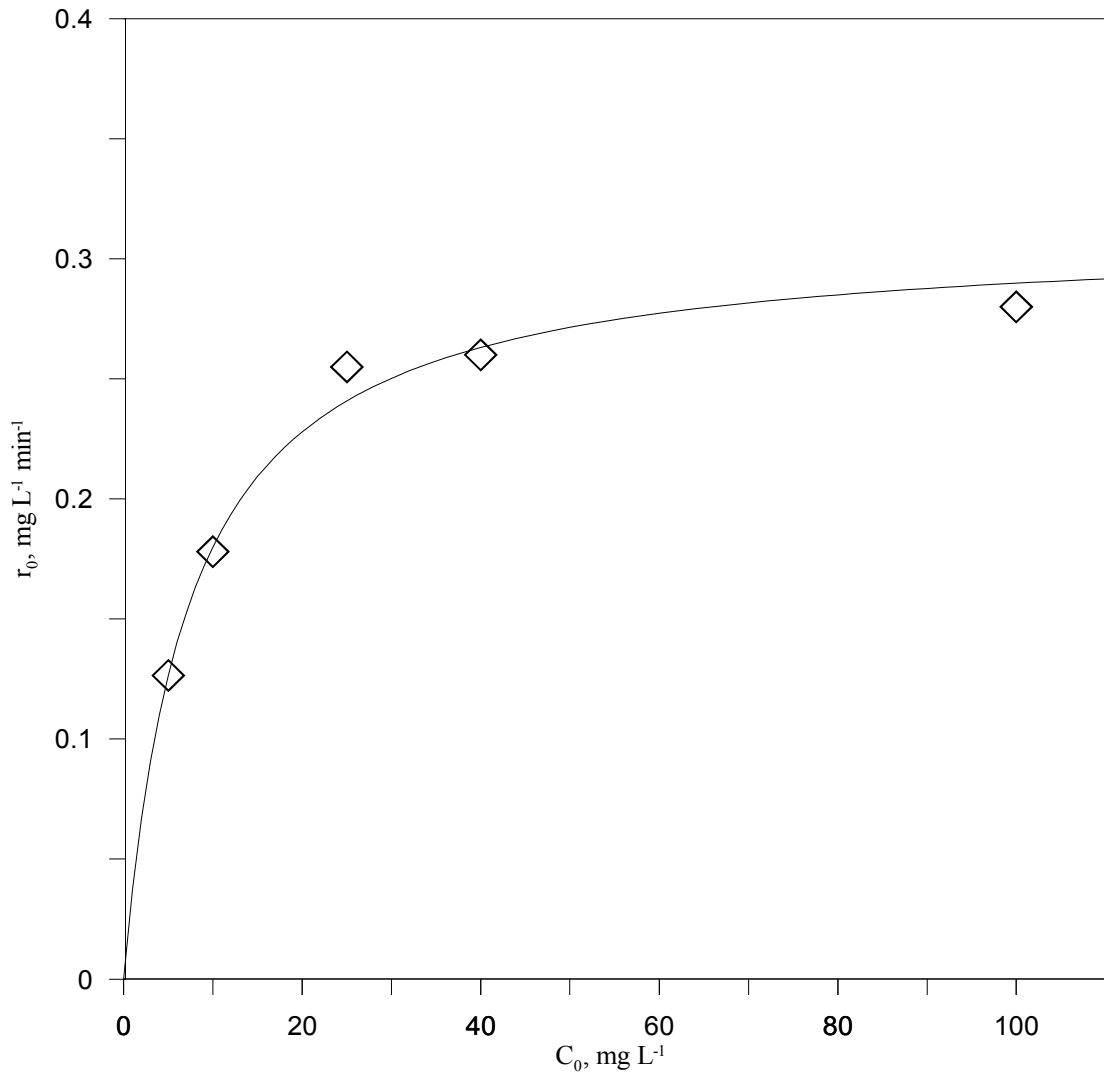


Figure 4.37. SM-TiO₂ 降解 DMP 之 Langmuir-Hinshelwood 模式模擬。◇為實驗數據及(—)為 Langmuir-Hinshelwood 之模擬。

距 (Int) 可求出 $k=1/\text{Int}$ 、 $K_L = \text{Int} / \text{Slope}$ ；結果如 Figure 4.36.所示，斜率為 23.947、截距為 3.138，經計算後 k 及 K_L 分別為 $0.319 \text{ g m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 與 0.131 min^{-1} ，其有良好之相關係數 $r^2=0.995$ 。將其計算後之 k 及 K_L 分別帶回 L-H model 進行光催化動力式模擬，並將式子之模擬結果與實驗數據進行比較，模擬結果如 Figure 4.37.所示。經過決斷係數之計算，其值 $R^2=0.985$ 。結果顯是利用 SM-TiO₂ 降解目標污染物 DMP 之降解行為，可使用 Langmuir-Hinshelwood 模式進行模擬。

4.3.4 回收再利用

本研究合成之 SM-TiO₂ 為一帶有磁性之可見光光觸媒，由先前小節已知本材料具有磁性及在可見光下擁有降解汙染物之能力。在本小節便利用其磁性特性，利用簡單的磁性分離來進行其固液分離，將其觸媒顆粒回收再利用，並評估其再使用之可能性。回收實驗採批次(Batch)之方式進行，待每次實驗完成後，將其光反應器置於強力磁鐵之上，進行固液分離，分離後將其反應過後之溶液到出，並置入新的反應溶液，其反應濃度設定為 10 mg L^{-1} ，並重複實驗。其實驗結果如 Figure 4.38.-4.39.所示。可發現觸媒顆粒經過多次實驗後，其反應速率逐漸降低，而使得降解效率隨之下降，由原本的 $0.0185(k, \text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1})$ 下降至 $0.0147(k, \text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1})$ ，可能的原因是經過重複實驗後，其觸媒表面遭受毒化或是觸媒中之活性層脫落，而導致其降解效率下降。

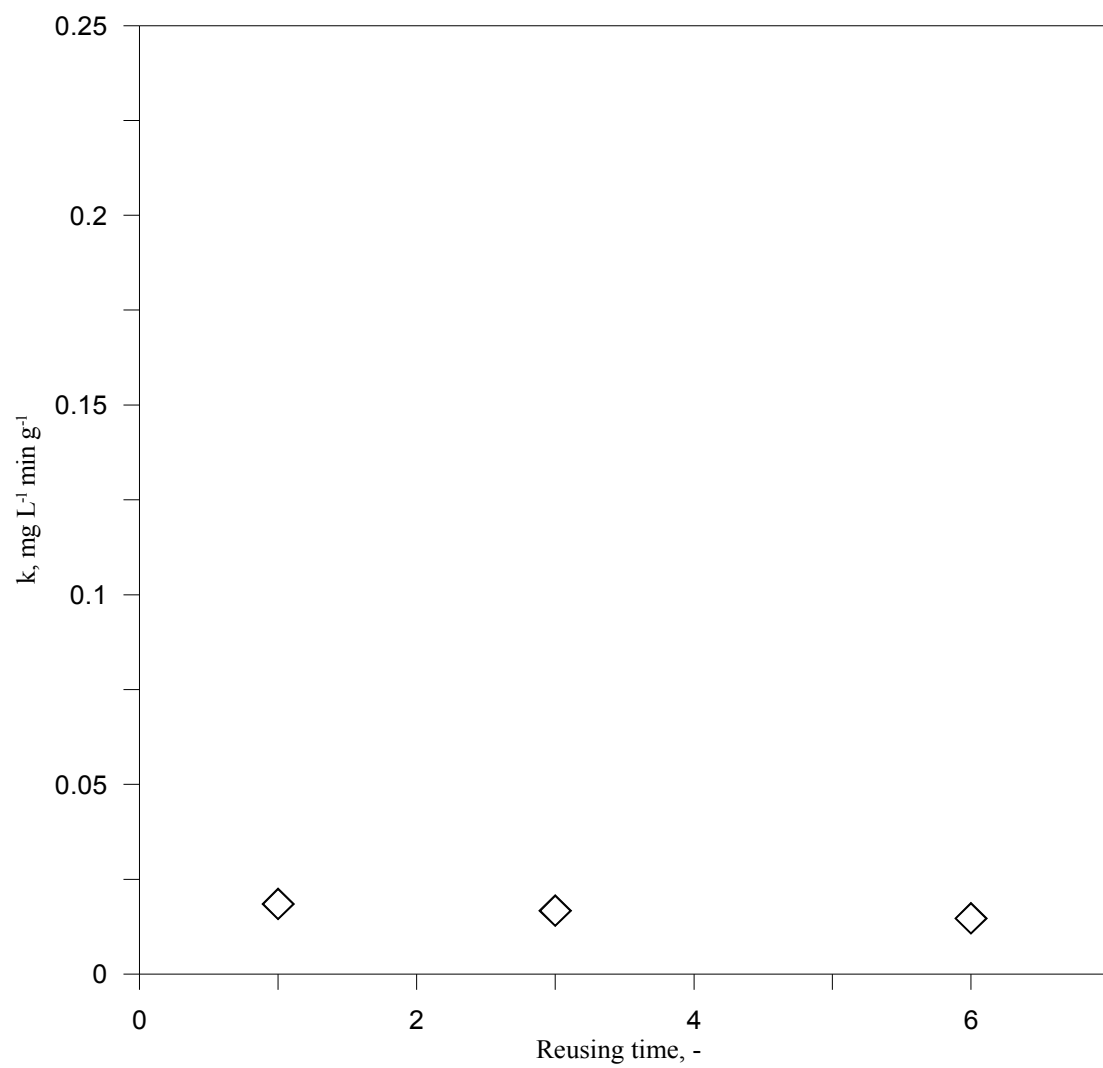


Figure 4.38. SM-TiO₂ 降解 DMP 之反應速率圖。

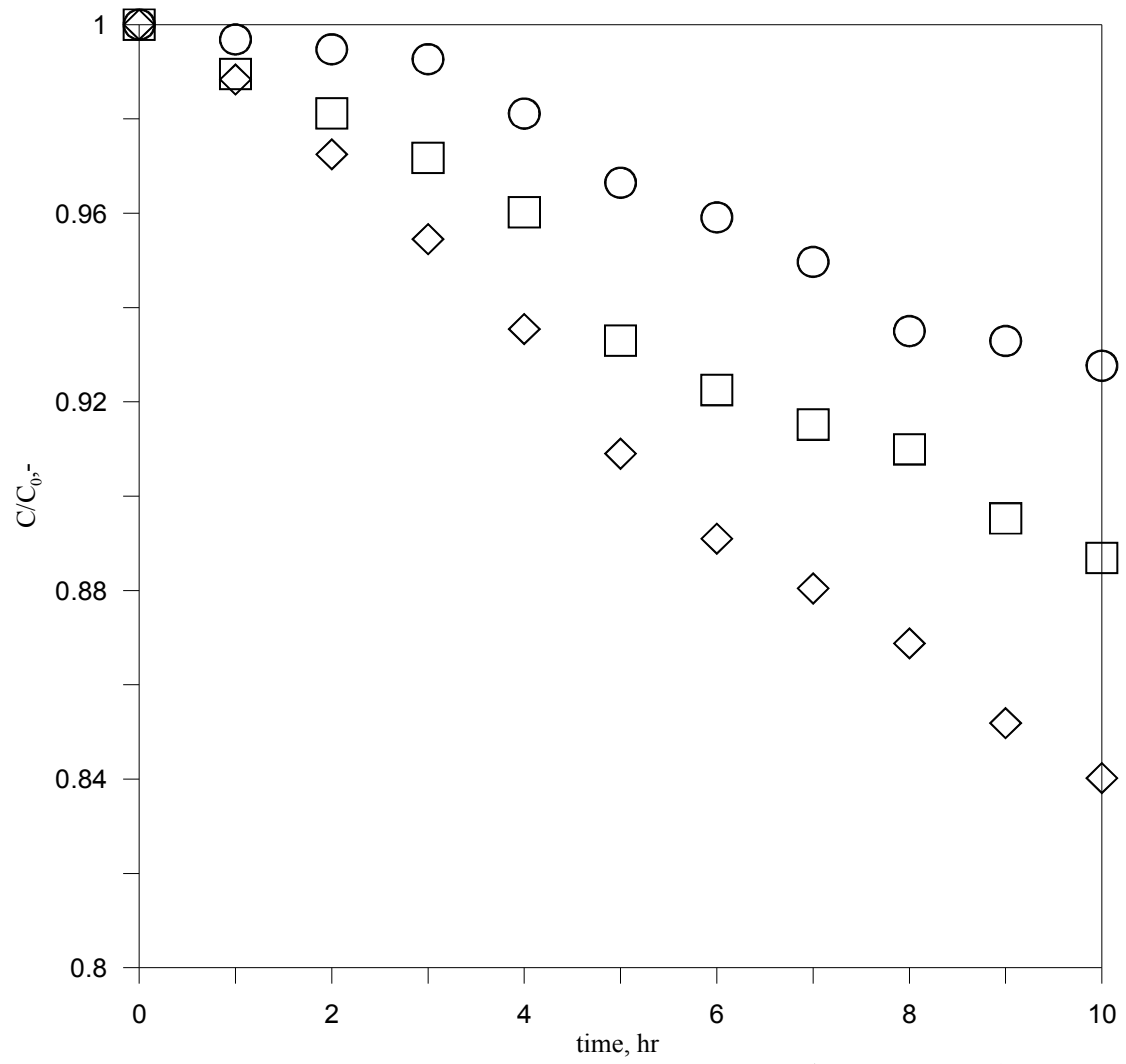


Figure 4.39. SM-TiO₂ 降解 DMP 之重複使用降解圖。◇、□及○:第一次使用、第三次使用及第六次使用。

第五章 結論與建議

5.1 結論

依本研究針對磁性光觸媒合成之鑑定及針對目標污染物 DMP 降解測試結論如下：

1. 水濃度在 0.4M 之條件下合成之 M-TiO₂ 降解 DMP 具有較佳之降解能力。
2. 在 0.4M 條件下其較高之降解效率是來自於有較多 TiO₂ 覆載量；另外本研究所製備之 M-TiO₂ 無論其水濃度參數之變化如何，其皆為超順磁性材料
3. 由 XPS 及 FTIR 圖譜皆可分別在 101.3eV 與 947 cm⁻¹ 的地方發現有 Si-O-Ti 鍵結之存在，代表其合成之顆粒較穩固。
4. 利用紅外線乾燥法乾燥時即可產生銳鈦礦相。
5. SM-TiO₂ 之摻雜量及鍛燒溫度之最佳條件範圍區域之摻雜量在 1.3-1.88%；鍛燒溫度則是在 514-550°C。
6. 摻雜過後之 SM-TiO₂ 之粒徑皆小於 20nm；摻雜量高於 1.6 at.% 時亦可發現其分散性較摻雜量低的較良好。
7. SM-TiO₂ 鍛燒溫度繼續提升至 750°C 時，會使其顆粒粒徑變大並聚集更嚴重。
8. 合成之 SM-TiO₂ 光觸媒皆為銳鈦礦相，並無明顯其他礦相；硫改質之光觸媒，其會抑制金紅石之晶相成長，不會使金紅石相大量的生成而減少銳鈦礦相之產生。
9. 隨著硫摻雜量的提升，其全吸收波長之吸收強度也隨之增加，意即產生紅移之現象。
10. 磁性複合材料之硫複合量越高，其在所得之能隙越低。
11. SM-TiO₂ 皆可延長電子電洞對再結合之時間，摻雜劑量由 0 at.% 提升至 1.6 at.% 時，其漸漸延長再結合之時間；由 1.6 at.% 再提升至 2.5 at.% 時，卻又再增快其再結合速率。
12. SM-TiO₂ 之磁化曲線皆無磁滯現象，觸媒顆粒皆屬超順磁性，最佳條件 1.6 at.% 下之 SM-TiO₂ 飽和磁化度為 6.88 emu g⁻¹。
13. 利用 SQUID 可觀察到硫改質之觸媒波峰在 1050 及 1131 cm⁻¹ 的地方有 SO₄²⁻ 的產生，使得其飽和磁化強度隨著摻雜量的增加而降低。
14. 利用 XPS 鑑定可發現本實驗合成之 SM-TiO₂ 只有硫替換鈦的情形；在 529.6、530.4、531.6 及 532.6 eV 的地方有明顯之波峰，分別為 Ti-O-Ti、Ti-O-S、S-O-S 及 Si-O-Si 之鍵結。
15. SM-TiO₂ 之觸媒隨著摻雜量的增加，其 pH_{pzc} 值也隨之下降，pH_{pzc} 由低至高分別約為 5.1、4.7 及 4.3。
16. 磁性複合材料 SM-TiO₂ 催化系統當中，最佳投入劑量為 1.2 g L⁻¹。
17. SM-TiO₂ 之等溫吸附及光催化動力皆可成功的使用 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式及 Langmuir-Hinshelwood 動力模式進行良好之模擬。
18. 經過六次重複實驗後，其反應速率皆保持在 0.0185(k, mg L⁻¹ min⁻¹ g⁻¹)

至 0.0147 之間，表回收後降解率穩定。

5.2 建議

1. 可利用不同之半導體光催化材料並進行改質，比較各不同之半導體材料降解目標污染物之情形。
2. 監測利用 SM-TiO₂ 於可見光下降解污染物所產生之副產物及降解路徑及機製。
3. 嘗試不同的合成方式合成 SM-TiO₂，使其成為更穩定且更有效果之光觸媒材料。
4. 可針對本研究合成之 SM-TiO₂ 進行礦化機製之探討。
5. 可嘗試摻雜不同種類之金屬與非金屬離子來改質 M-TiO₂，並在可見光之下有良好的降解污染物之效果。
6. 在光催化系統當中，可改變其環境參數，如燈源、反應溫度與酸鹼值等等，以確保達到最佳之降解效果，而降低其操作成本。

參考文獻

Abazovic, N. D.; Mirengi, L.; Jankovic, I. A.; Bibic, N.; Sojic, D. V.; Abramovic, B. F.; Comor, M. I., Synthesis and Characterization of Rutile TiO₂ Nanopowders Doped with Iron Ions. *Nanoscale Research Letters* 2009, 4, (6), 518-525.

Albornoz, C.; Jacobo, S. E., Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2006, 305, (1), 12-15.

Anders, T.; Kjell, J.; Lars, L., *Doktosavhandlingar Vid Chalmers Tekniska Hogskola* (1997) Issue 1300: 55.

Anpo, M.; Sima, T.; Kodama S.; Kubokawa, Y., Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-particle TiO₂- size quantization effects and reaction intermediates. *Journal of physical chemistry*, 1987, 94, (16), 4305-4301.

Ao, Y. H.; Xu, J. J.; Fu, D. G.; Shen, X. W.; Yuan, C. W., A novel magnetically separable composite photocatalyst: Titania-coated magnetic activated carbon. *Separation and Purification Technology* 2008, 61, (3), 436-441.

Babes, L.; Denizot, B.; Tanguy, G.; Le Jeune, J. J.; Jallet, P., Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, 212, (2), 474-482.

Barakat, M. A.; Tseng, J. M.; Huang, C. P., Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B-Environmental* 2005, 59, (1-2), 99-104.

Barringer, E.; Bowen, H.K., *Communications of the American Ceramic Society* (December 1982): C-199- C-201

Beydoun, D.; Amal, R., Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 2002, 94, (1), 71-81.

Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G. K. C.; McEvoy, S., Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution. *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, (18), 4387-4396.

Blount, M. C.; Falconer, J. L., Steady-state surface species during toluene photocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental* 2002, 39, (1), 39-50.

Box, G.E.D.; Wilson, K.B., On the experimental attainment optimum condition. *Journal of the Royal Statistical Society Series B-Statistical Methodology*, 1951, 13, 1-45.

Bruce, I. J.; Taylor, J.; Todd, M.; Davies, M. J.; Borioni, E.; Sangregorio, C.; Sen, T., Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004, 284, 145-160.

Chang, C. F.; Chang, C. Y.; Hsu, T. L., Preparation and adsorptive application of novel superparamagnetic zirconia material. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2008, 327, (1-3), 64-70.

Chang, C. F.; Lin, P. H.; Holl, W., Aluminum-type superparamagnetic adsorbents: Synthesis and application on fluoride removal. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2006, 280, (1-3), 194-202.

Chang, C. F.; Wu, Y. L.; Hou, S. S., Preparation and characterization of superparamagnetic nanocomposites of aluminosilicate/silica/magnetite. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2009, 336, (1-3), 159-166.

Chen D., Yang D., Wang Q. and Jiang Z.Y., Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4110-4116 (2006).

Chen, F.; Xie, Y. D.; Zhao, J. C.; Lu, G. X., Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. *Chemosphere* 2001, 44, (5), 1159-1168.

Chiou, C. H.; Wu, C. Y.; Juang, R. S., Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal* 2008, 139, (2), 322-329.

Crisan, M.; Braileanu, A.; Raileanu, M.; Zaharescu, M.; Crisan, D.; Dragan, N.; Anastasescu, M.; Ianculescu, A.; Nitoi, I.; Marinescu, V. E.; Hodorogea, S. M., Sol-gel S-doped TiO₂ materials for environmental protection. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, (2-9), 705-711.

Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*; 2nd Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

Gribanov, N. M.; Bibik, E. E.; Buzunov, O. V.; Naumov, V. N., physicochemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation. *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials 1990, 85, (1-3), 7-10.

Hamal, D. B.; Klabunde, K. J., Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂. Journal of Colloid and Interface Science 2007, 311, (2), 514-522.

Hirano, K.; Okamura, J.; Taira, T.; Sano, K.; Toyoda, A.; Ikeda, M. In An efficient treatment technique for TMAH wastewater by catalytic oxidation, 2001; 2001; pp 202-206.

Ho, W. K.; Yu, J. C.; Lee, S. C., Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity. Journal of Solid State Chemistry 2006, 179, (4), 1171-1176.

Itoh, H.; Sugimoto, T., Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles. Journal of Colloid and Interface Science 2003, 265, (2), 283-295.

Jehng, J. M.; Hu, H. C.; Gao, X. T.; Wachs, I. E., The dynamic states of silica-supported metal oxide catalysts during methanol oxidation. Catalysis Today 1996, 28, (4), 335-350.

Jiang, W. Q.; Yang, H. C.; Yang, S. Y.; Horng, H. E.; Hung, J. C.; Chen, Y. C.; Hong, C. Y., Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2004, 283, (2-3), 210-214.

Jin, M.; Nagaoka, Y.; Nishi, K.; Ogawa, K.; Nagahata, S.; Horikawa, T.; Katoh, M.; Tomida, T.; Hayashi, J., Adsorption properties and photocatalytic activity of TiO₂ and La-doped TiO₂. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2008, 14, 257-263.

Jolivet, J.P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State; Wiley: Chichester, U.K., 2000.

Katz, E.; Shipway, A.N.; Willner, I. In Nanoscale Materials; Liz-Marzán, L.M.; Kamat, P.V.; Eds.; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 2003; pp 5-78.

Kim, K.D.; Kim, H.T., Formation of silica nanoparticles by hydrolysis of TEOS using a mixed semi-batch/batch method. Journal of sol-gel science and technology, 2002, 25, (3), 183-183.

Khalafalla, S. E.; Reimers, G. W., Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. IEEE Transactions on Magnetics 1980, 16, (2), 178-183.

Kryukova, G. N.; Zenkovets, G. A.; Shutilov, A. A.; Wilde, M.; Gunther, K.; Fassler, D.; Richter, K., Structural peculiarities of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of Acid Orange 7 Dye upon ultraviolet light. *Applied Catalysis B-Environmental* 2007, 71, (3-4), 169-176.

Kubacka, A.; Ferrer, M.; Martinez-Arias, A.; Fernandez-Garcia, M., Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation. *Applied Catalysis B-Environmental* 2008, 84, (1-2), 87-93.

Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N., Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews* 2008, 108, (6), 2064-2110.

LesliePelecky, D. L.; Rieke, R. D., Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of Materials* 1996, 8, (8), 1770-1783.

Li, C. F.; Song, G. W., Photocatalytic degradation of organic pollutants and detection of chemical oxygen demand by fluorescence methods. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2009, 137, (2), 432-436.

Li, Y. J.; Li, J.; Ma, M. Y.; Ouyang, Y. Z.; Yan, W. B., Preparation of TiO₂/activated carbon with Fe ions doping photocatalyst and its application to photocatalytic degradation of reactive brilliant red K2G. *Science in China Series B-Chemistry* 2009, 52, (8), 1113-1119.

Lin, C. H.; Lin, Y. C.; Chang, C. L.; Chen, W. C.; Cheng, S. Y.; Wang, Y. H.; Lin, S. C.; Lee, S. H., Photodecomposition of methylene-blue by highly-dispersed nano TiO₂/Ag catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2007, 90, (2), 267-273.

Lin, P.S. Adsorption of fluoride onto commercial activated alumina and novel magnetic fluoride selective nano-adsorbents from aqueous solutions. 2004, Master thesis, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

Liu, S. X.; Chen, X. Y., A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, (1), 48-55.

Liu, Y. M.; Liu, J. Z.; Lin, Y. L.; Zhang, Y. F.; Wei, Y., Simple fabrication and photocatalytic activity of S-doped TiO₂ under low power LED visible light irradiation. *Ceramics International* 2009, 35, (8), 3061-3065.

Look, J. L.; Zukoski, C. F., alkoxide-derived titania particles - use of

electrolytes to control size and agglomeration levels. *Journal of the American Ceramic Society* 1992, 75, (6), 1587-1595.

Ma, D. L.; Guan, J. W.; Normandin, F.; Denomme, S.; Enright, G.; Veres, T.; Simard, B., Multifunctional nano-architecture for biomedical applications. *Chemistry of Materials* 2006, 18, (7), 1920-1927.

Macyk, W.; Kisch, H., Photosensitization of crystalline and amorphous titanium dioxide by platinum(IV) chloride surface complexes. *Chemistry-a European Journal* 2001, 7, (9), 1862-1867.

Matosukas, T.; Gulari, E., Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, 124, (1), 252-261.

Melghit, K.; Al-Shukeili, O. S.; Ai-Amri, I., Effect of M-doping (M = Fe, V) on the photocatalytic activity of nanorod rutile TiO₂ for Congo red degradation under the sunlight. *Ceramics International* 2009, 35, (1), 433-439.

Moulder, J.F. ; Stickle, W.F. ; Sobol, P.E., ; Bomben, K.D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.1992

Molina, C.; Dahmouche, K.; Hammer, P.; Bermudez, V. D. Z.; Carlos, L. D.; Ferrari, M.; Montagna, M.; Goncalves, R. R.; de Oliveira, L. F. C.; Edwards, H. G. M.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L., Structure and properties of Ti⁴⁺-ureasil organic-inorganic hybrids. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2006, 17, (3), 443-452.

Ohno, T.; Akiyoshi, M.; Umebayashi, T.; Asai, K.; Mitsui, T.; Matsumura, M., Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Applied Catalysis a-General* 2004, 265, (1), 115-121.

Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S., Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B* 1997, 101, (19), 3746-3752.

Oppenländer T., "Photochemical Purification of water and air, (2002).

Peng, Z. G.; Hidajat, K.; Uddin, M. S., Adsorption of bovine serum albumin on nanosized magnetic particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 271, (2), 277-283.

Philipse, A. P.; Vanbruggen, M. P. B.; Pathmamanoharan, C., Magnetic silica dispersions - preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir* 1994, 10, (1), 92-99.

Reddy, K. M.; Reddy, C. V. G.; Manorama, S. V., Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* 2001, 158, (2), 180-186.

Rosensweig, R.E.; Kaiser, R. Study of Ferromagnetic liquid. Cont#. ASA-1219, AVCO Corp., Space Systems Div., Wilmington, Mass., March 1967.

Salazar-Alvarez, G.; Muhammed, M.; Zagorodni, A. A., Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution. *Chemical Engineering Science* 2006, 61, (14), 4625-4633.

Serpone, N. ; Maruthamuth, P.; Pichat, P.; Pellizzetti, E.; Hidaka, H., Exploiting the interparticle electron-transfer process in the photocatalyzed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol-chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *Journal of photochemistry and photobiology A-chemistry*, 1995, 83, (3), 247-255.

Smith, B.C., *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy*. (1996)CRC Press, Inc., Boca Raton.

Socrates, G. "Infrared and Raman characteristic group frequencies :tables and charts /George Socrates." 2001, Chichester, Wiley, New York

Sorensen, C.M. In *Nanoscale Materials in Chemistry*, Inc.: New York, NJ, 2001, pp 169-221.

Staples, C. A.; Peterson, D. R.; Parkerton, T. F.; Adams, W. J., The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* 1997, 35, (4), 667-749.

Sun, S. H.; Zeng, H., Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, (28), 8204-8205.

Tominaga, M.; Matsumoto, M.; Soejima, K.; Taniguchi, I., Size control for two-dimensional iron oxide nanodots derived from biological molecules. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 299, (2), 761-765.

Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K., Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters* 2002, 81, (3), 454-456.

Verma H.R., *Atomic and nuclear analytical methods :XRF, Mossbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques*. 2007, pringer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.

Verhoeven J.W., *Glossary of Terms Used in Photochemistry*, 2nd ed., Pure and

Applied Chemistry, 68, NO. 12 : 2223-2286 (1996).

Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Jin, Z. S., Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 1999, 125, (1-3), 113-117.

Wan, J. X.; Chen, X. Y.; Wang, Z. H.; Yang, X. G.; Qian, Y. T., A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe₃O₄ nanorods. *Journal of Crystal Growth* 2005, 276, (3-4), 571-576.

Watton, S.P.; Taylor, C.M.; Kloster, G.M.; Bowman, S.C. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K.D.; Ed.; Volume 51; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2003; pp 333-420.

Woo, K.; Hong, J.; Ahn, J. P., Synthesis and surface modification of hydrophobic magnetite to processible magnetite@silica-propylamine. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005, 293, (1), 177-181.

Wu, X. W.; Wu, D. J.; Liu, X. J., Optical investigation on sulfur-doping effects in titanium dioxide nanoparticles. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 2009, 97, (1), 243-248.

Wu, Y. M.; Zhang, J. L.; Xiao, L.; Chen, F., Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants. *Applied Catalysis B-Environmental* 2009, 88, (3-4), 525-532.

Xu, M. W.; Bao, S. J.; Zhang, X. G., Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO₂ photocatalyst by silver deposition. *Materials Letters* 2005, 59, (17), 2194-2198.

Yang, C. Q.; Wang, G.; Lu, Z. Y.; Sun, J.; Zhuang, J. Q.; Yang, W. S., Effect of ultrasonic treatment on dispersibility of Fe₃O₄ nanoparticles and synthesis of multi-core Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, (39), 4252-4257.

Yu, H. G.; Yu, J. G.; Cheng, B., Photocatalytic activity of the calcined H-titanate nanowires for photocatalytic oxidation of acetone in air. *Chemosphere* 2007, 66, (11), 2050-2057.

Zhang, Q. H.; Gao, L.; Guo, J. K., Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution. *Nanostructured Materials* 1999, 11, (8), 1293-1300.

Znad, H.; Kawase, Y., Synthesis and characterization of S-doped Degussa P25

with application in decolorization of Orange II dye as a model substrate. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 2009, 314, (1-2), 55-62.

陳玉清，酵母發酵木糖生產木糖醇-培養基組成之最適化，碩士論文，朝陽科技大學應用化學系，2003 年。

林佩萱，以商業用及新穎奈米磁性氧化鋁吸附處理含氟水溶液，碩士論文，國立台灣大學環境工程研究所，2004 年。

蘇聖凱，反應曲面法在複雜網路上的應用，碩士論文，國立中央大學統計研究所，2005 年。

陳育聖，”用麥克森干涉儀做氦氖雷射光譜之研究” 碩士論文，逢甲大學光電學系，2006 年。

劉仰哲，以 Sr、Cu 改質 TiO₂ 光觸媒處理廚餘堆肥場臭味氣體三甲基胺之研究，碩士論文，國立成功大學環境工程學系，2006 年。

杜修豪，”以溶膠凝膠法製備氮氟共同摻雜二氧化鈦奈米可見光光觸媒之特性研究”，國立東華大學，應用物理研究所，2009 年。

曾義鵬，磁性殼核二氧化鈦光觸媒之製備與應用於酚之光降解，碩士論文，私立東海大學環境科學與工程學系，台中，2009 年。

滿政顛，有機無機可見光奈米磁性光觸媒材料之製備與應用，碩士論文，私立東海大學環境科學與工程學系，2010 年。