

東海大學
環境科學與工程學系碩士班
碩士論文

綠色技術合成摻附鈀二氧化鈦奈米管陣列電極
之鑑定與應用

Characterizations and Applications of Green Synthesized
Palladium Coated Titanium Dioxide Nanotube Arrays

研究生：王瑋晨

Wei-Chen Wang

指導教授：彭彥彬 博士

Dr. Yen-Ping Peng

中華民國一百零六年七月

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王瑋晨君所提之論文

題目：綠色技術合成摻附鈀二氧化鈦奈米管陣列電極之鑑定與應用

Characterizations and Applications of Green Synthesized
Palladium Coated Titanium Dioxide Nanotube Arrays

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 王瑋晨 (簽章)

106年7月24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王瑋晨君所提之論文

題目：綠色技術合成摻附鈀二氧化鈦奈米管陣列電極之鑑定與應用

Characterizations and Applications of Green Synthesized Palladium Coated Titanium Dioxide Nanotube Arrays

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 陳谷淑 (簽章)

委員 宇子浩
郭秀彬

中華民國 106 年 7 月 24 日

致謝

在這兩年研究生的生涯即將結束，雖然有點短暫，但極為充實。非常感謝彭彥彬老師，在他的細心指導下讓我受益良多，彭老師並不會以嚴肅的架子帶領我，而是待我如朋友般那樣的親和及關心，在教學上不僅會盡其所能的幫助我，還會叮嚀一些研究中的小細節，可說是在提攜我們這些學生們極為盡心盡力。另外，我還要感謝倩囡學姊以及揚能學長，在他們的指導下，讓我從一開始什麼都不懂的情況下，循序漸進地學習，像是在研究方面會教導我一些實驗技術及操作手法；在上台報告方面也會與彭老師適時提醒我一些上台報告的要點以及作報告上的缺失，在報告方面的指教，讓我的報告內容更為謹慎、有條理；在上台報告方面，讓我的報告功力從一個生疏緊張的初學者，成長為較冷靜、從容有自信的報告者。

此外我要感謝兩位口試委員宋孟浩老師以及陳谷汎老師，不管是口試論文上的指導還是在研究上的建議，讓我的研究成果上皆大有斬獲，最後得以順利完成我的研究及論文。

在研究所的這段期間也要感謝易靜、智禎、琬淳和亭好，在我有困難或者疑惑時會與我討論以及給予我協助，同時也感謝各研究室同學們及學長姐們在學業上跟研究的幫忙，讓我可以完成這兩年研究。

最後，我要感謝栽培我的父母，從小不會強迫我要去學東西，而是我想學什麼，皆會全力支持讓我去學習，所以在研究所生涯中也是如此，不管是經濟上的供給還是精神上的支持，讓我在研究的過程中，無後顧之憂可以專心攻讀碩士學位。



王瑋晨 謹致

中華民國 106 年 7 月

摘要

本研究以陽極氧化蝕刻法製作二氧化鈦奈米管陣列電極(Titanium nanotube arrays, TNAs)，再利用綠色還原劑 - 茶和咖啡，還原氯化鈦成金屬鈦，再以微波水熱法合成摻附鈦的二氧化鈦奈米管陣列電極(Palladium Titanium Dioxide Nanotube Arrays, Pd/TNAs)。

對 TNAs 及 Pd/TNAs 材料進行物理特性分析，採用 SEM、UV-vis、XRD、XPS 等技術來鑑定 TNAs 表面結構、對光吸收度以及元素組成型態；在電化學方面以 I-T、EIS、EPR 等方法去測試 TNAs 光電流密度、電子阻抗能力、自由基種類。以光電化學(Photoelectrochemical, PEC)、電化學(Electrochemical, EC)、光催化化學(Photocatalytic, PC)與直接光照(Photolysis, P)等方式降解甲基橙。探討其脫色能力、總有機碳去除率以及產氫效率，結果顯示，以光電化學方式降解甲基橙去色度能力、總有機碳去除率以及產氫效率皆為最高。另外也比較了 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 四種材料的電化學特性，在實驗結果顯示在 1V 電壓下(vs. Ag/AgCl) Pd/TNAs 的光電流(4.0 mA/cm^2)較未摻雜的 TNAs(1.4 mA/cm^2)高，顯示摻入 Pd 後能有效分離光生電子與電洞，提升光電化學氧化作用，研究結果證明，以光電化學方式催化降解污水中的有機污染物具有良好的成效。

關鍵字: 鈦摻附二氧化鈦奈米管陣列、光電化學、綠色合成、甲基橙降解、產氫

Abstract

In this study, titanium dioxide nanotube arrays (TNAs) electrode was successfully synthesized by anodic oxidation etching method. As well as the use of green synthetic technology to add reducing agent tea or coffee to reduce metal palladium from palladium chloride. Synthesis of Palladium Titanium Dioxide Nanotube Arrays (Pd/TNAs) was conducted by Microwave Hydrothermal Method after the metal palladium was reduced.

In order to identify the surface structure, the light absorption and elemental composition, TNAs and Pd/TNAs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). On the other hand, test the photocurrent density, electron resistance, and hydroxyl radicals by I-t plot, Electrochemistry Impedance Spectroscopy (EIS), and electron paramagnetic resonance (EPR) was investigated.

Four methods, Photoelectrochemical (PEC), Photocatalytic (PC), Electrochemical (EC), and Photolysis (P) were employed to test the methyl orange degradation efficiency, the total organic carbon (TOC) removal efficiency and hydrogen production efficiency. The results show that the Pd /TNAs-C performed the best efficiency.

The photocurrent ($4.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$) of Pd /TNAs-C at 1 V (vs. Ag / AgCl) was higher than that of the uncoated TNAs ($1.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$), indicating that Pd /TNAs-C can effectively separate photogenerated electrons and holes. Pd/TNAs is a material for promising for PEC degradation of organic pollutants

in wastewater.

Keywords: Pd/TNAs, photoelectrochemical, degradation of Methyl orange, hydrogen generation



目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2-1 二氧化鈦簡介.....	4
2-1.1 二氧化鈦.....	4
2-1.2 二氧化鈦晶相.....	5
2-1.3 二氧化鈦光催化機制.....	6
2-2 二氧化鈦奈米管陣列.....	6
2-2.1 二氧化鈦奈米管陣列介紹.....	6
2-2.2.1 板模法.....	6
2-2.2.2 陽極氧化蝕刻法.....	7
2-3 綠色合成技術.....	8
2-3.1 綠色合成技術-二氧化鈦奈米管陣列改質.....	9
2-4 綠色合成技術-微波水熱法.....	9

2-4.1 微波原理.....	9
2-4.2 微波水熱法.....	10
2-5 光電化學產氫.....	10
2-5.1 燃料能源- 氫氣.....	10
2-5.2 光電化學產氫機制.....	11
2-6 偶氮染料.....	12
第 三 章 實 驗 步 驟 及 方 法.....	13
3-1 實驗藥品與設備.....	13
3-2 實驗步驟流程圖.....	15
3-3 二氧化鈦奈米管陣列製備.....	16
3-3.1 鈦片表面清洗.....	16
3-3.2 鈦片陽極氧化蝕刻.....	16
3-3.2.1 蝕刻液配製.....	16
3-3.2.2 蝕刻鈦片.....	16
3-3.2.3 鍛燒二氧化鈦奈米管.....	17
3-4 摻雜氧化鈮二氧化鈦奈米管陣列電極製備.....	18
3-4.1 綠色合成奈米鈮顆粒.....	18
3-4.1.1 摻附鈮之二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs).....	18
3-4.1.2 使用咖啡摻附鈮之二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs-C).....	18
3-4.1.3 使用綠茶摻附鈮之二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs-G).....	18
3-4.2 微波水熱法.....	18
3-5 材料物理化學特性分析.....	19

3-5.1 紫外可見光分光光譜儀 (Ultraviolet–visible spectroscopy, UV-vis)	19
3-5.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)	20
3-5.3 X 光射線繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)	21
3-5.4 X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	21
3-6 光電化學特性分析	22
3-6.1 光電流測試 (I-t)	23
3-6.2 電化學阻抗頻譜法 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)	23
3-7 光電化學降解實驗	24
3-7.1 模擬污染物-甲基橙配置	24
3-7.2 甲基橙降解同時產氫	24
3-7.3 總有機碳量 (Total Organic Carbon, TOC)	25
3-7.4 電子順磁共振 (EPR)	25
3-7.4.1 原理	25
3-7.4.2 自旋捕捉技術 (spin trapping)	25
3-7.4.3 DMPO 溶液配製	26
第四章 實驗結果與討論	27
4-1 材料物理化學特性分析結果	27
4-1.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)	27
4-1.2 X 光繞射分析(XRD)	29
4-1.3 X 光電子能譜分析(XPS)	31
4-1.4 紫外-可見吸收光譜分析(UV-vis)	36

4-2 光電化學特性分析.....	38
4-2.1 光電流特性.....	38
4-2.2 光電化學交流電阻抗能譜.....	40
4-2.2.1 電子壽命.....	43
4-3 光電化學降解甲基橙.....	44
4-3.1 比較光電化學、電化學、光催化與直接光照降解甲基橙.....	44
4-3.2 比較各材料以光電化學、光催化、電化學降解甲基橙.....	46
4-3.3 光電化學降解甲基橙並同時產氫.....	51
4-4 光電化學降解總有機碳 (TOC).....	56
4-4.1 比較光電化學、電化學、光催化與直接光照降解甲基橙之 TOC.....	56
4-5 Pd/TNAs 光電極穩定性分析.....	59
4-6 氫氧自由基機制與探討- EPR.....	61
第五章 結論與建議.....	63
5-1 結論.....	63
5-2 建議.....	64
參考文獻.....	65

表目錄

表 2-1 自由基之氧化還原電位	4
表 3-1 主要儀器設備	14
表 4-1 Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 之 XPS 分析各元素原子百分比.....	32
表 4-2 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 擬合結果.....	41
表 4-3 Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 之電子壽命.....	43
表 4-4 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下降解甲基橙之一階降解動力常數.....	47
表 4-5 與 BiOI-TNAs (邱陽能 2017)材料整理比較圖	50
表 4-6 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下產氫之一階降解動力常數.....	52
表 4-7 與 Cu ₂ O/TNAs (孫倩囡 2016)材料整理比較圖	55
表 4-8 與 BiOI-TNAs (邱陽能 2017)材料整理比較圖	57
表 4-9 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下降解總有機碳之一階降解動力常數.....	57

圖目錄

圖 2-1 為二氧化鈦晶相隨溫度壓力變化圖	5
圖 2-2 光電化學產氫示意圖	11
圖 2-3 甲基橙分子結構式	12
圖 3-1 實驗架構圖	15
圖 3-2 陽極氧化蝕刻裝置圖	17
圖 3-3 鍛燒裝置圖	17
圖 3-4 合成 Pd/TNAs 於微波管示意圖	18
圖 3-5 光電化學系統架設示意圖	23
圖 4-1 TNAs 與 Pd/TNAs 掃描式電子顯微鏡影像	28
圖 4-2 TNAs, Pd/TNAs, Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 的 X 光繞射分析圖	30
圖 4-3 Pd/TNAs-C 之各元素 XPS 檢測圖	33
圖 4-4 Pd/TNAs-G 之各元素 XPS 檢測圖	34
圖 4-5 Pd/TNAs 之各元素 XPS 檢測圖	35
圖 4-6 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 之材料紫外可見光 譜圖	37
圖 4-7 在 100W 汞燈照射下進行各材料開關燈測試 I-t 圖	39
圖 4-8 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 以 100W 汞燈照射 下分析之 Nyquist 圖	42
圖 4-9 Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 分別在 100W 汞燈照射下分析之 Bode plot	43
圖 4-10 (a) TNAs、(b) Pd/TNAs、(c) Pd/TNAs-C 以及(d) Pd/TNAs-G 降解甲 基橙之效率	45
圖 4-11 使用光電化學法降解甲基橙之比較圖	46

圖 4-12 使用光催化法降解甲基橙之比較圖	48
圖 4-13 使用電化學法來降解甲基橙之比較圖	49
圖 4-14 以光電化學法比較各材料產氫量	52
圖 4-15 使用(a) TNAs、(b) Pd/TNAs、(c) Pd/TNAs-C 以及(d) Pd/TNAs-G 降解甲基橙之產氫量.....	54
圖 4-16 (a) TNAs、(b) Pd/TNAs、(c) Pd/TNAs-C 以及(d) Pd/TNAs-G 降解甲 基橙之總有機碳去除率.....	58
圖 4-17 Pd/TNAs-C 裡用 PEC 系統(a)降解甲基橙、(b)總有機碳去除及(c) 同時作產氫重複實驗.....	60
圖 4-18 DMPO-OH 化合物在暗反應和紫外線照射下之 EPR 訊號	62



第一章 緒論

1-1 前言

近年來，隨著人類科技和工業的發達，大幅提升了人們生活上的品質，帶來經濟上的優渥還有便利的生活機能，但由於科技的發展，隨之而來的是環境上日益嚴重的污染問題，因此對於環境問題的相關議題已受到各界的重視。

對於有機化合物質大量被使用下，環境受到相當大的危害，而大部分的化合物是對環境及生物有毒性傷害，一旦被排入自然水體中將會造成嚴重的危害風險，其中，工業染整廢水如果未經處理直接排放至河川中，由於其高色度的特性會造成河川溝渠明顯染色，另外，這些廢水一旦進入人體內也會有致癌的風險，如 2015 年嘉義縣東石鄉港乾村大量鮮紅污水排進排水溝渠，而溝渠旁就是農田；2016 年五股觀音坑溪遭染紅，業者違法將作業的紅色染料廢水直接倒至工廠後方溪流，造成觀音坑溪嚴重變色...等等水污染事件，因此，處理這些污染物是當前重要的議題。

針對水體的污染，大致上可分成三種處理法，有吸附法、化學氧化還原法以及生物處理法，這些方法有應用上都有一些限制和缺點。吸附法有多樣的吸附劑，一般常見的為活性碳，活性碳吸附雖然可以吸附的有機化合物質範圍廣泛，但是其吸附量小，在物理吸附方面存在吸附飽和問題，且隨著長時間使用下，活性炭的吸附能力也會慢慢下降，可能會出現吸附量變小甚至失去吸附功能；另外，吸附時活性碳存在吸附的專一性特性，在吸附處理混合氣體活性碳的吸附性會減弱，同時也存在活性炭孔徑大小不適合化合物分子的直徑而造成脫附現象；重要的是這種活性炭吸附法，只是將有毒性質的化合物轉移出

來，並沒有直接分解，所以若沒有加以妥善處理可能會帶來二次污染。化學氧化法常見的有 Fenton 氧化法、 O_3 、 H_2O_2 和 Cl_2 ... 等等，雖然說大多可以用來氧化有機化合物，但因為化學氧化法對於污染物具有選擇性分解的特性，用於處理含有苯環的化合物時，可能難以達到完全降解，所以若要達到完全降解需要持續投以大量的氧化劑；例如 Fenton 法是以 Fe^{2+} 為催化劑，使 H_2O_2 產生成 $\cdot OH$ 及 OH^- ，但同時也伴隨著大量污泥的產生，而且 COD 達一定的去除率後，無法再繼續去除有機物，進而造成 H_2O_2 投藥大量消耗；倘若使用氯為氧化劑，還有可能產生有毒的副產物。(李信佳 2012)

選用生物處理法來處理有機化合物時，要提供營養源像是氮、磷... 等等，同時還要將環境控制在微生物適合生長的條件。像是有研究發現 *S. decolorationis* NTOU 菌株可有效對多種偶氮染劑: 進行脫色剛果紅(congo red)、蘇丹黑(sudan black)、酸性橙(acid orange)、橘 G (orange G)、甲基橙(methyl orange)及甲基紅(methyl red) (陳智宏 2008)。

光催化處理法是為新興的技術，是屬於高級氧化處理程序，光催化處理是利用紫外光或可見光照射光催化材料進而激發材料的光解能力；在本實驗所研究的光催化材料為二氧化鈦，其被廣泛的應用在水的裂解、太陽能電池以及降解污染物上，因為 TiO_2 有光催化活性、無毒、價格上相對低廉的優點(Peng, Yassitepe et al. 2012)。但 TiO_2 在應用上有著三項缺陷，第一點為 TiO_2 有較大的能階障礙 ($E_g = 3.0\sim 3.2eV$)，代表只會被波長小於 387 nm 的紫外線所激發，波段範圍僅占太陽光的 5%；第二點，如 TiO_2 為粉體在使用上會有回收上的困難；第三點為 TiO_2 在光照產生的電子-電洞對容易再次結合，導致其效率不佳。針對以上三點，可以將 TiO_2 進行改質，透過複合一些金屬

或非金屬物質來降低能階障礙；將 TiO_2 製成排列有序的二氧化鈦奈米管陣列(Titanium dioxide nanotube arrays, TNAs)由於其優良的物理化學特性，其比表面積大、易於回收循環利用等優異特性(Lee et al., 2007)；在電子-電洞在結合率高的方面，可以添加電子去除劑(Li et al., 2010)或者直接改良實驗裝置，來降低在結合率，提升實驗效率。

1-2 研究目的

研究使用綠色技術合成摻附鈀的二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs) 作為光催化材料，並探討 Pd/TNAs 的表面特性、光電化學特性以及電子壽命，在降解甲基橙的實驗中同時作產氫實驗，並研究光電化學、電化學、光催化以及直接光照方法的降解效率。



第二章 文獻回顧

2-1 二氧化鈦簡介

2-1.1 二氧化鈦

二氧化鈦在光照射下會產生電子與電洞對，利用其光生電洞來還原水分子，使水分子分解生成·OH，·OH 為一種強氧化劑，表 2-1 為高級氧化法中常見氧化劑及其衍生自由基之氧化還原電位 (ITRC,2005)。

表 2-1 自由基之氧化還原電位

種類	標準氧化電位 E^0 (V)	相對強度(CI=1.0)
氫氧自由基	2.8	2.0
硫酸根自由基	2.6	1.8
臭氧	2.1	1.5
過硫酸根	2.0	1.5
過氧化氫	1.8	1.3
高錳酸根	1.7	1.2
氯	1.4	1.0
氧氣	1.2	0.9
超氧離子	-2.4	-1.8

材料依導電性可細分為超導體、導體、半導體、及絕緣體，而二氧化鈦是一種金屬氧化物，為一種 n 型半導體，能階為 3.0 ~ 3.2 eV。一般半導體材料的能隙約為 1~3 電子伏特，介於導體和絕緣體之間。半導體的電子能夠移動是因為電子-電洞效應，價電帶(Valence band, VB)與傳導帶(Conduction band, CB)而 VB 和 CB 間的能量差值為半導體的能階(Band gap)，因此只要給予適當條件的能量激發，或者改變其能階間距，半導體就能導電。

2-1.2 二氧化鈦晶相

二氧化鈦有三種晶型結構，分別為銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)與板鈦礦(Brookite) (Diebold 2003)。自然界中低溫低壓的環境下能形成板鈦礦，隨著溫度與壓力的增加，晶相變化為銳鈦礦及金紅石。

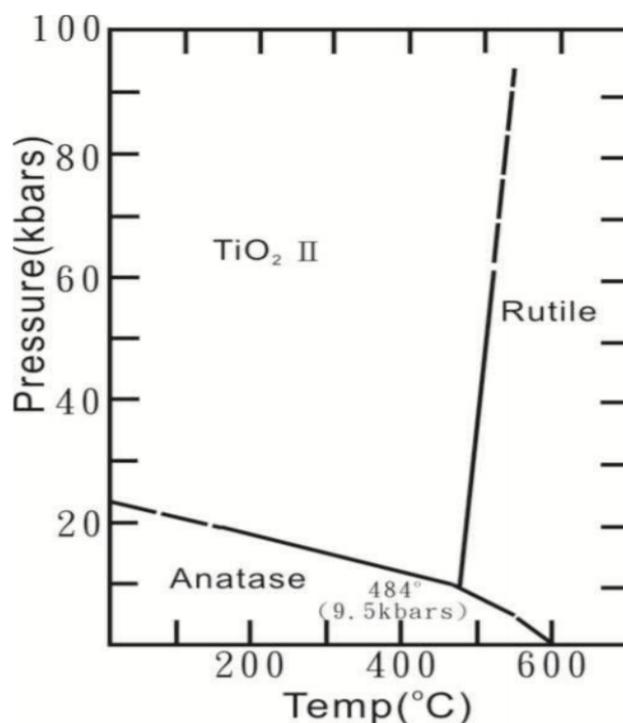


圖 2-1 為二氧化鈦晶相隨溫度壓力變化圖 (Nord 1992)

而銳鈦礦相以及金紅石相最常被選為光催化材料的晶相，其中銳鈦礦相催化能力又比金紅石相佳，因為銳鈦礦相的能階為 3.2 eV，金紅石相為 3.0 eV，因銳鈦礦相的能階高出 0.2 eV，所以電子與電洞對再結合率較低。(Scanlon, Dunnill et al. 2013)

2-1.3 二氧化鈦光催化機制

二氧化鈦受到大於二氧化鈦能階光能激發後會使價電帶上的電子躍遷至傳導帶上，因而產生電子-電洞對，形成自由電子(e^-)具還原性，價電帶上因電子躍遷而留下的電子空位就形成具氧化性電洞(h^+)，電洞(h^+)會和二氧化鈦表面上的 OH^- 反應生成氧化性很高的自由基 $\cdot OH$ ，可以把有機化合物礦化為二氧化碳和水，進而達到淨化效果。(Matsuoka, Kitano et al. 2007)

2-2 二氧化鈦奈米管陣列

2-2.1 二氧化鈦奈米管陣列介紹

TiO_2 的物理與化學穩定性佳、氧化能力強、成本相對低廉及無毒性等等優點，最主要的是 TiO_2 擁有光催化活性，可以利用其特性來作水的裂解、太陽能電池以及降解污染物上。(Mohapatra, Misra et al. 2007)

將二氧化鈦製作成奈米管的方式，可提升實驗反應面積，用來做光催化二氧化鈦奈米管有粉體也有片狀固體，粉狀 TiO_2 奈米管和片狀 TiO_2 奈米管陣列相通的特點是皆可應用於降解污染物實驗中，但相較於粉狀 TiO_2 ，片狀 TiO_2 奈米管陣列可以藉於沾黏上導線，製作成電極，在使用過後也相當容易回收，這樣的設計一方面可以有效的降解有機污染物，另一方面也可以解決粉體回收的問題，達到再次使用於實驗之中。

2-2.2 二氧化鈦奈米管陣列製備

將二氧化鈦製作成二氧化鈦奈米管陣列方法大致上可分成兩類，分別是板模法以及電化學法陽極氧化蝕刻。

2-2.2.1 板模法

1996 年有研究提出以有機聚合物 PMMA (Polymethyl Methacrylate) 多孔陽極氧化鋁模之孔槽，使其成為高分子模板，再使用氫氧化鈉將板模上的氧化鋁去除，之後利用電化學沉積法及稀鹽酸沖洗孔槽內部表面之鈦沉積，再用丙酮將 PMMA 溶解出，即可得到氧化鈦奈米管，因此時的氧化鈦奈米管為非晶相型態，所以需將氧化鈦奈米管經 450°C 鍛燒把其晶相固定為 anatase 相，最後所得之氧化鈦奈米管其管內徑範圍約 50~70 nm，管柱長度約為 8 μm，厚度為 25 nm。(Hoyer, 1996)

2-2.2.2 陽極氧化蝕刻法

陽極處理是指是利用化學或電化學處理，使金屬表面生成一種含有該金屬成份的緻密皮膜層，而像是鈦金屬表面會生成二氧化鈦層，再一邊藉由氟離子以及電場的反應下侵蝕二氧化鈦層，由於孔隙底部電荷密度大於孔壁造成空隙底部的氧化層侵蝕速率較快，進而導致孔洞不斷加寬、加深，最後形成高度排列有序的二氧化鈦奈米管陣列。

2001 年有研究首次提出了以氟化氫做電解液，鈦金屬為陽極電極、鉑金屬為陰極電極，做恆定電壓陽極氧化蝕刻，就製備出高度排列整齊之二氧化鈦奈米管陣列。(Gong, Grimes et al. 2001)

陽極氧化蝕刻法在長時間研究不斷改良下，大致可分為三個時期，以 2001 年首次發表以氟化氫為酸性電解液為第一時期，實驗雖可得高度排列整齊之二氧化鈦奈米管陣列，但由於氟化氫侵蝕性強導致溶解 TiO₂ 過快，最後製備出之 TNAs 管長僅約 500 nm)；第二時期，陽極氧化蝕刻法所使用的電解液改以弱酸性氟化物為主，在溶液的改變下，其奈米管長可增長至微米等級(Macak, Tsuchiya et al. 2005)；第三時期為添加非水相的極性有機電解液，調整有機溶劑與氟化物組成配比、氧化電位和氧化時間，有機溶劑例如：乙二醇(Ethylene Glycol)

(Paulose, Shankar et al. 2006) (Paulose, Prakasam et al. 2007) 分別可製作出奈米管長 134 μm 及 1000 μm 、二甘醇(Diethylene glycol)(Yoriya and Grimes 2010) 製作出奈米管長範圍為 1~15 μm ...等。

下列式 2-1~2-4 為陽極氧化法的反應機制:



2-3 綠色合成技術

19 世紀以來，隨著分析化學的發展、電化學的興起以及光譜學的進步，到 1869 年已發現了 63 種元素，關於各種元素物理及化學性質的研究資料也已積累得相當豐富。倚著龐大的化學基礎，大量的化工技術被研發出來，應用在實驗分析、工廠製程、日用品、食品與醫藥、能源與材料...等等，化學創造了大量的物質財富，但同時也對環境造成了相當大的潛在風險，這樣的環境不僅僅威脅到人類的健康安全也威脅到整個生物界。

使用綠色合成技術主要目的是要降低傳統化學法所造成的環境負擔，儘量利用天然、無毒或可容易降解的溶劑，綠色技術在目前研究界來說是需要不斷創新的一環，要使反應更直接、更有效、更環保、更具經濟化。綠色合成技術是使用天然存在的試劑，如維生素、糖、植物萃取物、可生物降解聚合物和微生物作為還原劑或封端劑來製備納米顆粒，這樣的綠色奈米技術被公認為有絕對的吸引力 (Kharissova, Dias et al. 2013)

在實驗中有三個地方可以用這樣的綠色合成技術來替代原本的化學藥劑:

- (1) 溶劑上的選用
- (2) 還原劑的替代
- (3) 作為封端劑或分散劑

(Nadagouda and Varma 2008)

2-3.1 綠色合成技術-二氧化鈦奈米管陣列改質

二氧化鈦因為其能階(3.0 eV~3.2 eV) 特性，在應用上受到相當大的阻礙，因此許多研究嘗試添加一些能隙較低的材料來改質二氧化鈦。

研究指出添加貴金屬，像是 Pt、Au、Pd、Rh、Ni、Cu 和 Ag 對於增強二氧化鈦光催化活性非常有效，降低了二氧化鈦的能階間隙而降低了電子空穴複合率的可能性，進而提升了其對吸收光的範圍，紅移至可見光區。(Molinari, Lavorato et al. 2015)

綠色合成技術可以在室溫下不使用一些特殊化學封端藥劑，而是用茶和咖啡萃取物來還原出相應的金屬溶液，合成出該貴金屬奈米顆粒，如 Ag 和 Pd 的環保一步驟方法。(Nadagouda and Varma 2008)。

2-4 綠色合成技術-微波水熱法

2-4.1 微波原理

微波輻射是電磁波的一種，其波長在 1 mm 到 1 m 之間，頻率從 900 到 2450 MHz 的電磁頻譜區域。這種類型的輻射位於紅外輻射和無線電波之間。由於水分子 (H₂O) 是極性的，也就是分子上的電荷不對稱。在原子和電荷方面使得分呈現氫原子帶有正電荷，而氧原子帶有負電荷。另外，電磁輻射也具有電荷，電磁波的”波”實際上

就是電荷在正向和負向之間翻轉造成的。(Simon, Dupuy et al. 2005)

2-4.2 微波水熱法

微波水熱法相較於傳統水熱法比較省能和花費時間較短，用來加熱有絕對的優勢；傳統水熱法是利用熱能藉由熱傳導，先把熱能從容器慢慢加熱到溶液中，再利用對流的方式把整個溶液均勻加熱；微波水熱法是將具有極性物質(例如水、脂肪、蛋白質...等)置於磁場之中，分子會隨著磁場的震盪而來回碰撞，互相摩擦產生熱能，因為微波加熱是屬於局部加熱的方式，所以大大減少了加熱的時間。這樣的微波技術因其加熱快速的特性，被廣泛的應用在實驗中，像是萃取、脫附、熱解和樣品的前處理等等。

2-5 光電化學產氫

2-5.1 燃料能源- 氫氣

在近年來隨著使用化石燃料任意開採使用下造成許多環境問題，燃燒石油可能會導致酸雨生成、空氣中懸浮粒子增加以及產生溫室氣體等等。在目前全球環境劇烈變遷下，像這樣的不環保能源與其脫不了干係，因此，找出能替代的環保能源更是迫在眉睫。

氫在地球上分布廣泛，海洋、湖泊、河川、其他的石油、天然氣和動植物體也含有氫；氫有一個很特別的特點，是幾乎能與所有元素產生化合物，所以可經由化學作用從中製備出氫，根據研究指出氫的燃燒熱值高，每 1000 克氫燃燒後產生的熱量約為汽油 3 倍、焦炭的 4.5 倍，而且氫燃燒後產生的產物只有水，對環境可謂零污染，因此氫已被視為取之不盡的新興環保能源。(吳晟 2004)

2-5.2 光電化學產氫機制

利用奈米技術製備材料將太陽光轉變為電能，再藉由光生電能來分解水產生氫氣。在本研究中就是以鈦片做成光催化奈米管材料，如下圖 2-2，以一邊降解目標污染物，一邊利用光生電子來裂解水分子產氫。

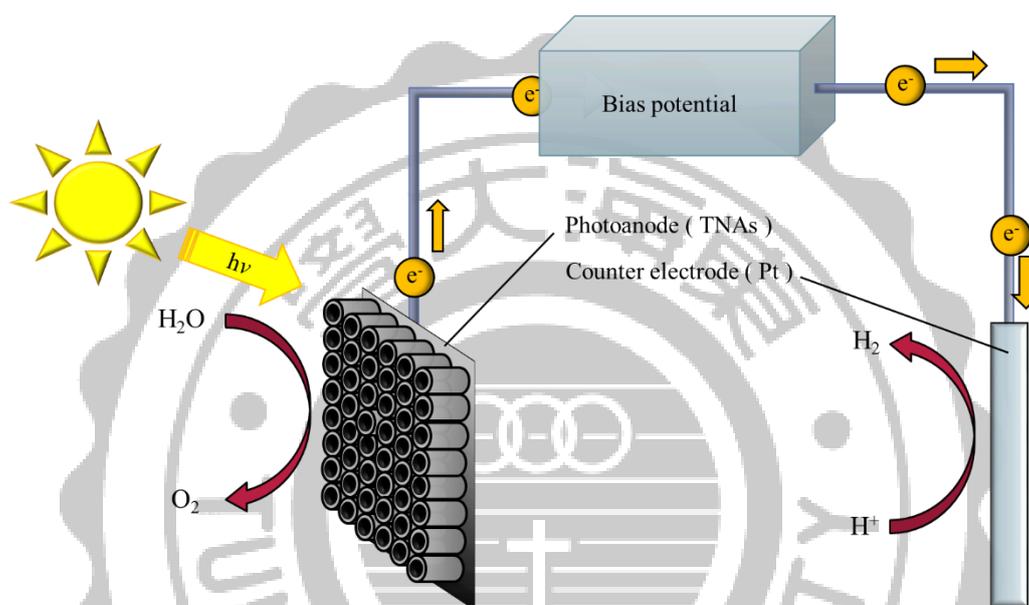


圖 2-2 光電化學產氫示意圖

光電陽極 TNAs 反應原理如下列式 2-5~2-7:



陰極端電子與 H^+ 反應原理機制如下:



2-6 偶氮染料

偶氮染料廣泛被適用在紡織業、皮革製品、油漆業、製紙業和化工業等等的染色及印花上，目前印染廠使用的偶氮染料品種多達600以上。偶氮染料具有很廣的色譜範圍，包括紅、橙、黃、藍、紫、黑...等，因此廣泛地應用於各類纖維的染色。

在染料的分子結構中，凡是含有偶氮基(-N=N-)的染料則統稱為偶氮染料，其中偶氮基常與一個或多個芳香環系統相連構成一個共軛型態而作為染料的發色體，如下圖 2-3 甲基橙分子結構式。

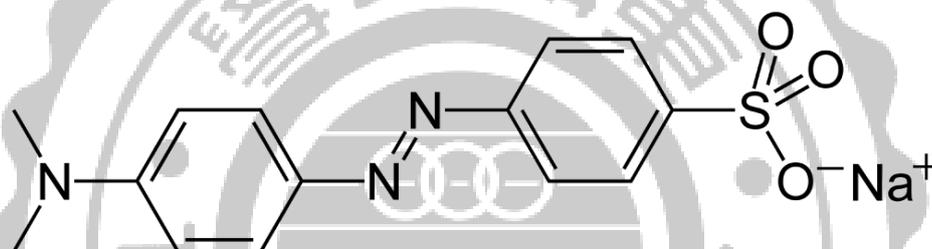


圖 2-3 甲基橙分子結構式

第三章 實驗步驟及方法

3-1 實驗藥品與設備

- (1) 鈦板 (Titanium foil) 99.5%, 0.25mm thick Alfa Aesar.
- (2) 氯化鈀 (Palladium(II) chloride, PdCl₂) Purity \geq 99.9%, Sigma-Aldrich.
- (3) 氟化銨 (Ammonium fluoride, NH₄F) Purity 98.0%, Alfa Aesar.
- (4) 乙醇 (Ethanol alcohol) Purity >99.5 %, 景明化工股份有限公司。
- (5) 丙酮 (Actone) Purity 99.9%, 景明化工股份有限公司。
- (6) 乙二醇 (Ethylene glycol) Extra pure, 景明化工股份有限公司。
- (7) 導電銀膠 (Silver paste) High purity, Structure Probe, Inc.
- (8) 氮氣 (Nitrogen) Purity 99.9%
- (9) 氯化鈉 (Sodium chloride, NaCl) Purity 99.5 %, Sigma-Aldrich.
- (10) 甲基橙 (Methyl orange) Purity 85%, Sigma-Aldrich.
- (11) 綠茶 (Green tea) 天仁茶業股份有限公司。
- (12) 咖啡 (coffee) G7 Trung Nguyen.

表 3-1 主要儀器設備

儀器名稱	型號	生產公司
電子天平	ATY224	日本島津公司
數字是超音波清洗機	410	韓國 Hwashin
磁力加熱攪拌器	C-MAG HS7	IKA
高溫鍛燒爐	D-55	DENG YNG
烘箱	DOS-45	DENG YNG
電源供應器	GPR-11H30D	GWINST
低溫循環系統	BL701D-20	YIHDER
電化學工作站	PGSTAT204	Metrohm Autolab
高壓汞燈	GGZ100	上海季光特種照明 電企業
紫外-可見光吸收光譜儀	T-60	PG Instruments
紫外-可見光吸收光譜儀	V-630	JASCO
氣相層析儀-熱導偵測器	7890B	Agilent
冷場掃描式電子顯微鏡	S-4800	Hitachi
高解析 X 光射線繞射分析儀	D8 Discover SSS	德國 BRUKER
電子順磁共振儀	PHI 5000 VersaProbe	ULVAC-PHI
微波爐	MHD-08	立盈科技 Hts
高壓反應瓶組	HP-500 Plus	CEM

3-2 實驗步驟流程圖

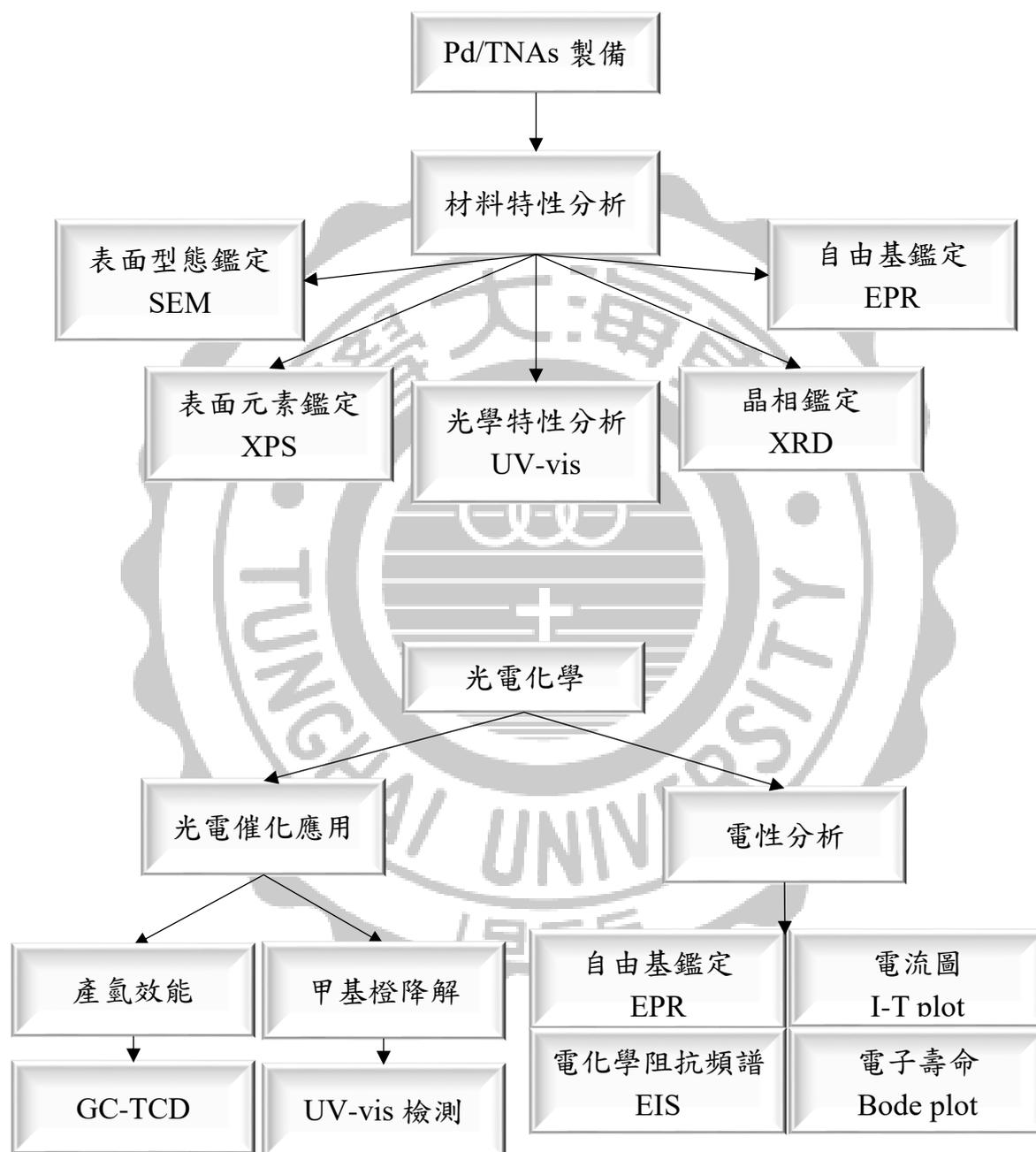


圖 3-1 實驗架構圖

3-3 二氧化鈦奈米管陣列製備

在製備二氧化鈦奈米管陣列實驗中，大致上可以分成三個步驟，首先是鈦片的清洗、再來是陽極氧化蝕刻最後是鍛燒奈米鈦管固定晶型。

3-3.1 鈦片表面清洗

裁切一片大小為 2×2.5 公分的鈦片，分別以丙酮 (Acetone)、乙醇 (Ethanol) 和去離子水 (DI) 各 15 分鐘超音波震盪清洗，清洗之後放置於烘箱中烘乾。

3-3.2 鈦片陽極氧化蝕刻

3-3.2.1 蝕刻液配製

實驗中配製含 0.5wt% 氟化銨的蝕刻液，以氟化銨以及 DI 水為溶質，乙二醇為溶劑，混和而成的溶液即為蝕刻液，精秤 2.775 克氟化銨以及量取 6 vt% DI 水，先以 DI 水混和氟化銨再倒入 500 毫升定量瓶，最後以乙二醇定量至 500 毫升攪拌均勻。

3-3.2.2 蝕刻鈦片

將清洗烘乾完的鈦片從烘箱取出，放入蝕刻反應器系統如下圖 3-2，以鈦片為陽極電極、白金為陰極電極進行陽極氧化蝕刻，實驗中所供應的電壓為 40 伏特。經一小時氧化蝕刻法後形成二氧化鈦奈米管陣列，清洗後再放到烘箱乾燥。

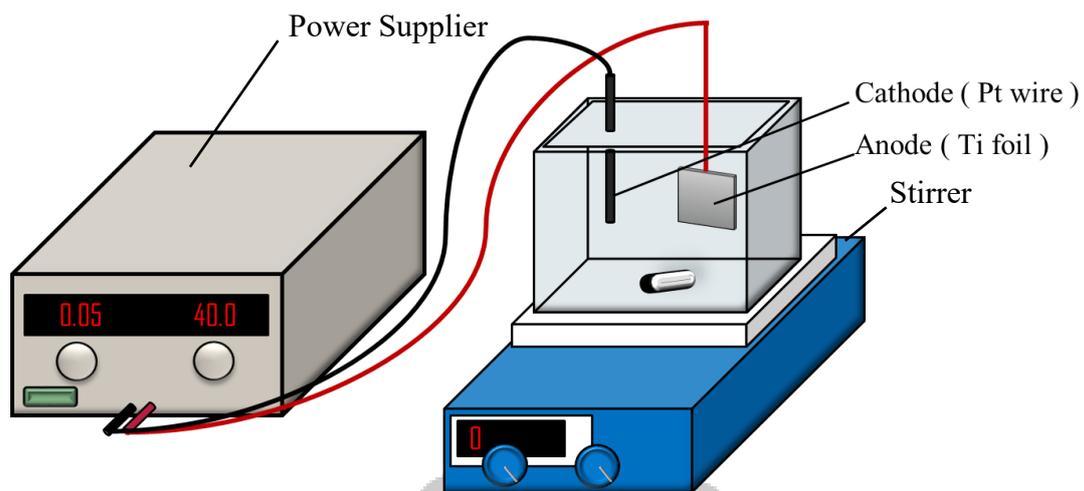


圖 3-2 陽極氧化蝕刻裝置圖

3-3.2.3 鍛燒二氧化鈦奈米管

將蝕刻完之鈦片從烘箱取出，置於石英舟內放到高溫鍛燒爐中，如下圖 3-3，以每分鐘 2°C 升溫梯度，加熱約 3 小時至 430°C，再以 430°C 穩定溫度加熱 3 小時，最後自然降溫至室溫。

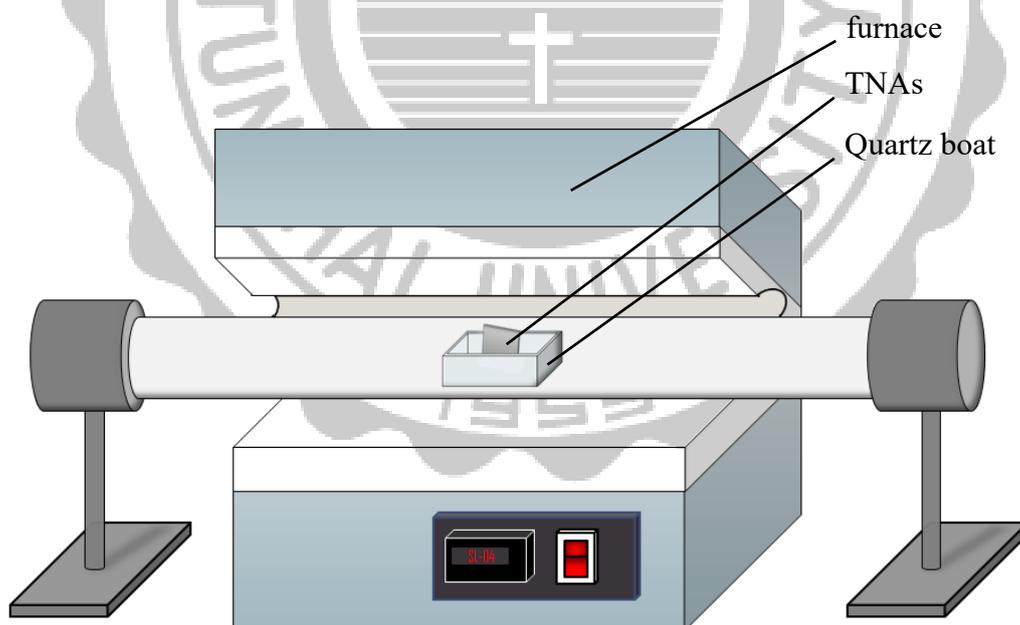


圖 3-3 鍛燒裝置圖

3-4 摻雜氯化鈀二氧化鈦奈米管陣列電極製備

3-4.1 綠色合成奈米鈀顆粒

3-4.1.1 摻附鈀之二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs)

將 100 毫升之沸騰 DI 水取其中 50 毫升過濾萃取，之後加入 0.1M 氯化鈀溶液，充分混和均勻後放入二氧化鈦奈米管陣列靜置 10 分鐘。

3-4.1.2 使用咖啡摻附鈀之二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs-C)

以咖啡為還原劑，將 100 毫升之沸騰 DI 水沖泡 2 公克咖啡粉，混合成咖啡溶液，再取其中 50 毫升過濾萃取，之後加入 0.1M 氯化鈀溶液，充分混和均勻後放入二氧化鈦奈米管陣列靜置 10 分鐘。

3-4.1.3 使用綠茶摻附鈀之二氧化鈦奈米管陣列(Pd/TNAs-G)

以綠茶為還原劑，將 100 毫升之沸騰 DI 水沖泡 2 公克茶葉，混合成綠茶溶液，再取其中 50 毫升過濾萃取，之後加入 0.1M 氯化鈀溶液，充分混和均勻後放入二氧化鈦奈米管陣列靜置 10 分鐘。

3-4.2 微波水熱法

將混和好的咖啡/綠茶溶液和二氧化鈦奈米管陣列一同放到微波管中如圖 3-4 所示，之後放置於微波爐中，以功率 400W、保持加熱 90°C 5 分鐘，自然降溫至室溫。

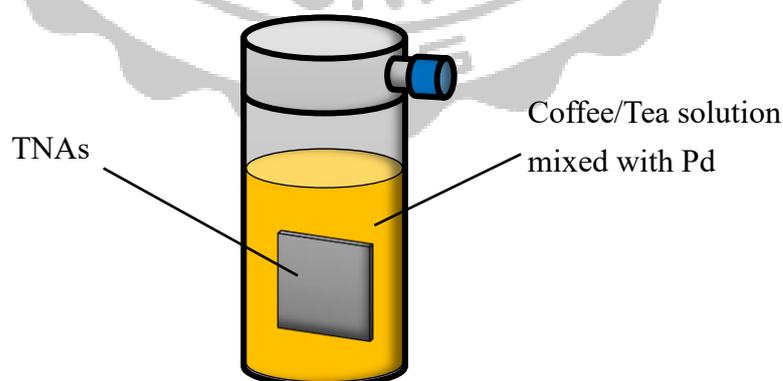


圖 3-4 合成 Pd/TNAs 於微波管示意圖

3-5 材料物理化學特性分析

3-5.1 紫外可見光分光光譜儀 (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)

紫外線/可見光分光光譜儀是一種常見的鑑定材料透光率及反射率的儀器，其基本原理根據光電效應。紫外線及可見光分別照射材料表面時可獲得材料之吸收起始波長，所檢測材料之能隙(energy gap)可利用下列公式計算。

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (\text{式 3-1})$$

其中

ΔE : 能隙

h : 普朗克常數 ($6.62607004 \times 10^{-34}$ Js)

c : 光速

ν : 入射光頻率

λ : 波長

當受到光線的照射下，使分子中電子間接受到特定的能量造成電子躍遷，在紫外光/可見光的範圍，即形成 UV/VIS 光譜。

在分光光度計中，將不同波長的光連續地照射到樣品上，便可得到在不同波長中相對應的吸收強度。將所得的數據以波長 (λ) 為橫座標，吸收強度 (A) 為縱座標，就可以畫出該樣品的吸收光曲線。利用吸收光曲線進行物質作定性和定量。本研究所檢測的樣品有固態也有液態的，在固態方面是以合成的二氧化鈦奈米管陣列為固態樣品，所用的基線 (Baseline) 為硫酸鋇，波長範圍設定在 200 ~ 800 nm 之間。

3-5.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡是透過聚焦電子束掃描樣品的表面，藉由電子與樣品的原子交互作用，產生樣品表面的組成信號，再將其信號收集，構成的圖像可以呈現三維空間，用來鑑定樣品表面的結構。

電子束系統可分成兩個部分，分別是電子槍及電磁透鏡，其功用在於產生一束窄能量範圍的電子能量；掃描式電子顯微鏡可依電子槍的形式分為冷場致發射式(FE-SEM)和熱場發射式(TF-SEM)，冷場致發射式的優點為電子束直徑小、亮度高，因此影像解析度優，但其電子槍需在 10^{-10} torr 的高真空度下操作；熱發射式又可分為鎢槍以及六硼化鎢槍兩種，熱發射式是利用熱游離來發射電子，能在較差的真空程度下操作也能維持較佳的發射電流程度，但其電子能量散佈的比冷場致式大，解析度差。

掃描式電子顯微鏡被應用在一般金屬、陶瓷、半導體及高分子等等材料的微觀結構、成分特性研究。因此本研究，利用了掃描式電子顯微鏡來觀察 TNAs 以及摻附金屬奈米鈹之 Pd/TNAs，在檢測前須將 TNAs 做預處理，先將 TNAs 裁切成約 0.2×0.5 公分，再以碳膠將其沾黏至載台上，因二氧化鈦為半導體在正常情況下並沒有導電特性，所以需在 TNAs 的表面上鍍一層白金以利增加導電度。

3-5.3 X 光射線繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)

X 光射線繞射分析儀主要用於鑑定各種材料的晶向型態，觀察材料的結晶型態、結晶度及平均晶粒大小...等等，其運作原理為將 X 射線照射到材料上，當散射的 X 射線波長相等於入射線波長會產生互相干涉，在不同相位時會有加成性干涉、在相同相位時會抵銷性干涉更甚至完全抵消。因此，在某些散射角度下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍而產生建設性干涉。滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律。

本研究係以 XRD 來鑑定 TNAs 的晶體結構型態，透過 X 射線照射在 TNAs 表面，因 TNAs 排列平整有序且重複的分子形式，會有繞射現象產生，根據 X 光繞射圖譜呈現的繞射峰的位置(2θ)與繞射峰的強度來辨別晶向結構，在研究中鑑定的範圍從 10° 到 90° ，掃描速率為 $1^\circ/\text{min}$ ，最後以得到的 XRD 圖譜來判定 TNAs 是否呈現銳鈦礦相，以及是否有金屬鈮的晶向產生。

3-5.4 X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X 射線光電子能譜儀也被稱為化學分析電子能譜 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) 主要是用於測定材料中的元素組成、實驗式，以及其中所含元素化學態和電子態的定量能譜技術。

XPS 其原理是用 X 射線去照射材料，當原子或分子的內層電子或價電子吸收 X 射線光子時，使其受激發射出來。被光子激發出來的電子稱為光電子。可以測量光電子的能量，電子的動能 (kinetic energy) 取決於光子能量 ($h\nu$) 和電子的束縛能 (binding energy)，以光電子的動能為橫座標，相對強度為縱座標可做出光電子能譜圖即可用來鑑定材料中元素組成分。

3-6 光電化學特性分析

光電化學分析法是利用材料樣品間的電化學特性不同，檢測樣品的電位、電流和電阻(或導電度)，以分析樣品中待測物組成及濃度的方法。在本實驗中，會測定 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 之間的光生電流對時間圖 (I-t)、電化學阻抗頻譜圖 (EIS)、電子壽命 (Bode plot) 和自由基鑑定 (EPR) 來判別 TNAs 是否經過鈀的摻雜進而提升其光電化學能力。

實驗中，光電化學系統採用自製的雙槽三電極系統中分別以 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 作為光陽極置於陽極槽，以白金電極為對電極置於陰極槽，而參考電極使用的是 Ag/AgCl。

圖 3-5 為光電化學系統圖，採用的條件如下：

- (1) 實驗環境: 為阻隔自然環境中的光源，以確保因為實驗外自然光而產生一些誤差，所以實驗是在一個自製的黑布幕鐵架裡進行操作。
- (2) 光源: 實驗中是以 100W 之汞燈為光催化的燈源
- (3) 反應器: 為一個自製 H 型反應槽體，在接口燒上法蘭口，在光源照射處為透光率佳之石英材質。
- (4) 電極: 為三電極系統，光電陽極為 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G，對電極為鉑絲，參考電極是 Ag/AgCl。
- (5) 電解液: 0.1M 氯化鈉
- (6) 陽離子交換膜: Nafion 212

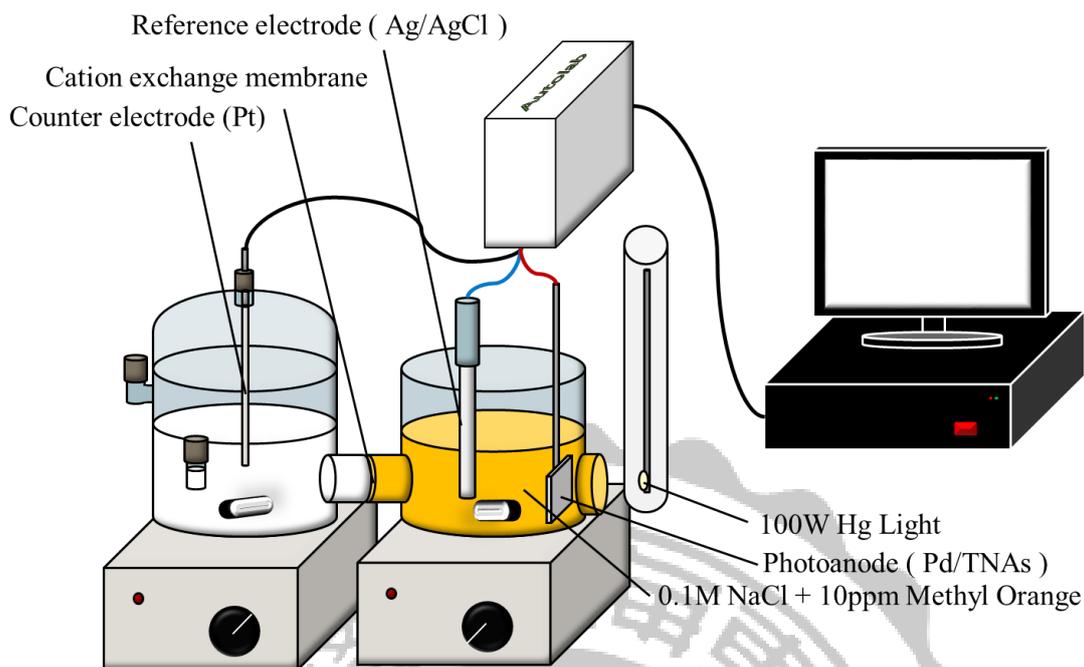


圖 3-5 光電化學系統架設示意圖

3-6.1 光電流測試 (I-t)

電流密度在實驗中佔有重要的指標，因為其數值通常越高的情況下會有越好的降解效果，所以在操作實驗的時候，通常會先測試合成的材料之電流密度，操作條件為電壓 1 伏特，光源為 100W 汞燈，以 50 秒各開關燈 5 次，總計 250 秒。

3-6.2 電化學阻抗頻譜法 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)

電化學阻抗頻譜法又稱交流阻抗法，是一種以小振幅的正弦波電位（或電流）為擾動信號的電化學測量方法，對於電化學系統的特性探討為一個有效的分析技術。實驗中採用阻抗頻譜法來檢測光電化學系統內部電阻數值，另外，可以利用 Bode plot 數值的對應最大尖峰相位角之頻率值，將此值代入公式即可換算成電子壽命。

$$\tau_t = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (\text{式 3-2})$$

3-7 光電化學降解實驗

3-7.1 模擬污染物-甲基橙配置

研究中為了瞭解 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 的降解效果，所以選用了可被光催化降解的有機化合物-甲基橙。在實驗裡要降解甲基橙的濃度為 10 ppm，一開始先秤量 0.1 克的甲基橙粉體至 100 ml 定量瓶，此時的甲基橙為 1000 ppm，再取 5 ml 1000 ppm 甲基橙至含有 2.922 克 NaCl 之 500 ml 定量瓶，用 DI 水定量至 500 毫升，最後配置成含有 0.1M NaCl 及 10 ppm 甲基橙 500 ml 之水溶液。

3-7.2 甲基橙降解同時產氫

在使用 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 降解甲基橙的時候，其基本原理為利用光生電洞來和二氧化鈦表面上的 OH⁻反應生成氧化性很高的·OH 自由基，但與此同時，光生電子容易與光生電洞又再次複合，因此需要藉由外加電壓下將多餘的電子導引至陰極槽，而在陰極槽的電子進而與水產生還原反應產生氫氣。如果光催化能力越強的鈦片，其產生的光生電子與電洞就越多，被導引的光生電子越多，發生水還原產氫反應越大，從而產生的氫氣量也就越多，所以當氫氣量愈大代表著鈦片的光催化降解能力愈強。

3-7.3 總有機碳量 (Total Organic Carbon, TOC)

總有機碳量是一種水質分析技術，其代表意義即水中有機物的碳元素濃度，常用來評估水體中有機污染物的指標，TOC 分析主要是透過水溶液中的總有機碳被氧化為二氧化碳，並且測定其含量。再依二氧化碳與總有機碳間的碳含量對應關係，進而定量水溶液的總有機碳。

在實驗中，以光能激發二氧化鈦形成自由電子，價電帶上因電子躍遷而留下的電子空位就形成具氧化性電洞會和二氧化鈦表面上的 OH⁻ 反應生成氧化性很高的 ·OH 自由基，理想狀況下可以把有機化合物礦化為二氧化碳和水，所以我們可以藉由 TOC 檢測來得知甲基橙是否有被礦化為二氧化碳。

3-7.4 電子順磁共振 (EPR)

3-7.4.1 原理

電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR)，又稱電子自旋共振 (electron spin resonance, ESR)，在靜磁場中自旋 1/2 粒子的電子會發生磁共振現象，在分子中電子通常以成對方式存在，而成對的電子必為一個自旋向上，另一個向下，導致磁性會相互抵消；而擁有不成對的電子之粒子像是自由基，可產生磁共振現象。

3-7.4.2 自旋捕捉技術 (spin trapping)

自旋捕捉技術的發展是為了檢測低濃度或是存在時間短的自由基，利用自旋捕捉劑來捕捉自由基，與其反應生成可被順磁共振儀偵測且存在時間變長的自旋化合物，在本研究中使用的是 DMPO 自旋捕捉劑，將溶液中的 ·OH 自由基捕捉反應生成較為穩定的 DMPO-OH 化合物以利檢測。

3-7.4.3 DMPO 溶液配製

本研究中配製的 DMPO 溶液濃度為 100 mM，需精秤 0.11132g DMPO 結晶，以去離子水量至 10mL，完全混和後，再以濾徑 0.45 μ m 過濾器逐次過濾，最後將過濾完的 DMPO 溶液以棕色樣品瓶保存再 4 $^{\circ}$ C 冰箱中備用，在配製 DMPO 溶液的全程需在暗室中進行，避免光照而造成 DMPO 溶液光解反應。



第四章 實驗結果與討論

4-1 材料物理化學特性分析結果

4-1.1 掃描式電子顯微鏡(SEM)

本研究是利用掃描式電子顯微鏡觀察材料表面微觀結構，探討鈦金屬薄片在經過陽極蝕刻法是否成功氧化成二氧化鈦並侵蝕二氧化鈦層生成二氧化鈦奈米管陣列，鈦奈米金屬顆粒是否有藉由茶或咖啡被還原，以及有無成功經微波水熱法摻附在二氧化鈦奈米管陣列上。另外，二氧化鈦奈米管陣列在鈦金屬顆粒的摻附下是否會改變其管柱陣列結構。奈米鈦金屬顆粒成形的情况主要以圓形奈米顆粒沉積，根據氯化鈦的濃度、劑量以及反應時間不同的條件皆會影響其沉積效果。

由圖 4-1(a) 可以得知鈦片成功地透過陽極氧化法製作做出高度排列有序的二氧化鈦奈米管柱陣列結構，其奈米管柱之管徑平均為 3~400 nm 之間，由圖 4-1(b) 剖面圖觀察得知其奈米管長為 2~3 μm ，圖 4-1(c)(d)(e) 二氧化鈦奈米管陣列可成功經由微波水熱法將氯化鈦摻附至其表面上，可觀察到表面有因摻附而產生顆粒狀的奈米鈦沉積現象，而作為基板的二氧化鈦奈米管陣列其基本排列結構未因此而產生改變，從此結果得知摻附過的金屬奈米顆粒鈦之 TNAs 並不會影響其排列型態。

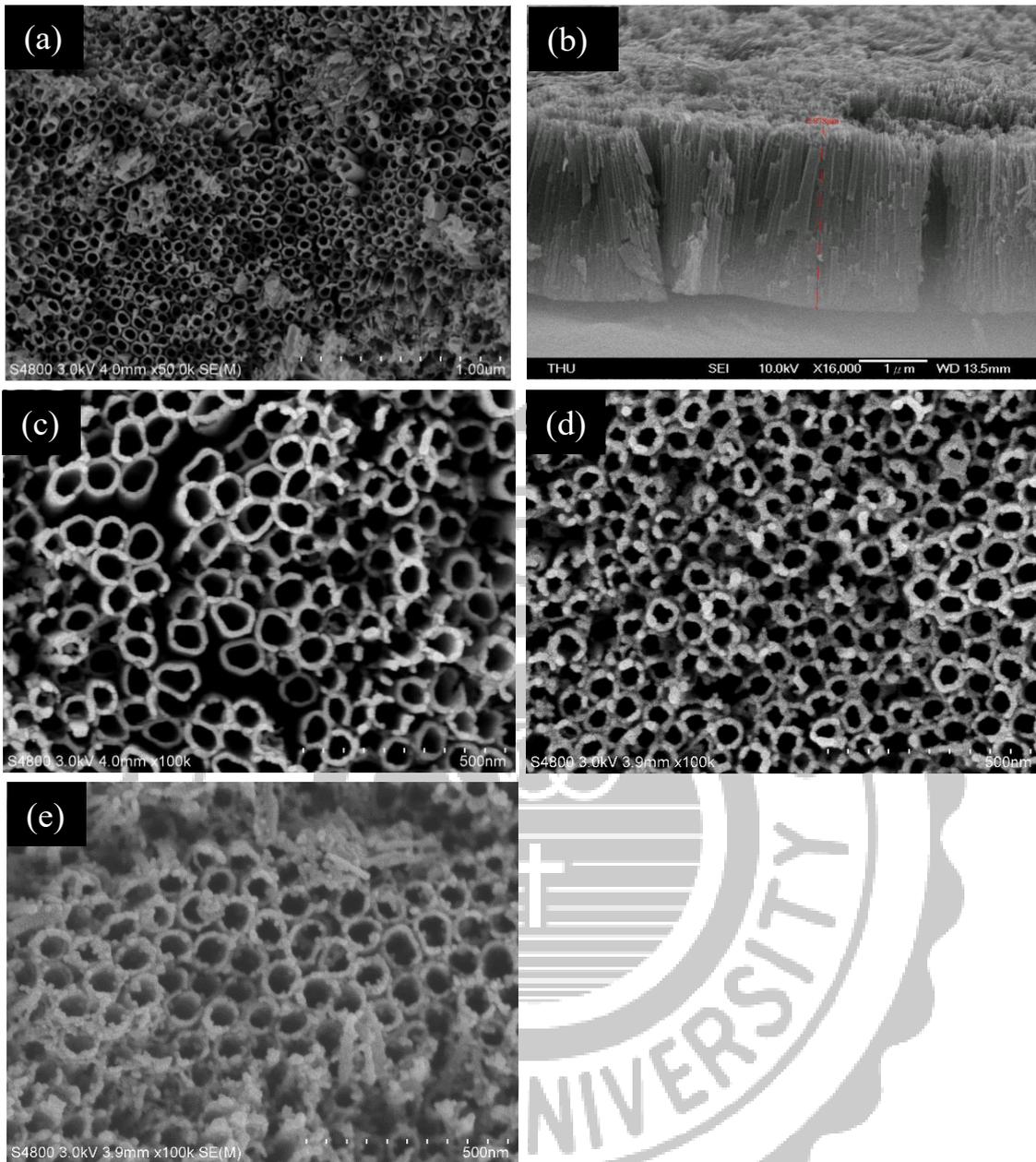


圖 4-1 TNAs 與 Pd/TNAs 掃描式電子顯微鏡影像: (a) TNAs (5000 倍率), (b) TNAs 剖面圖, (d) Pd/TNAs (10000 倍率), (d) Pd/TNAs-C (10000 倍率) 以及 (e) Pd/TNAs (10000 倍率)

4-1.2 X 光繞射分析(XRD)

圖 4-2 為 TNAs, Pd/TNAs, Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 之 X 光繞射分析圖。可以根據顯示的圖像比對粉末繞射聯合委員資料庫(Joint Committee for Powder Diffraction Files, JCPDS)所提供的標準卡，藉由比對下可以得知本實驗中 TNAs 主要擁有 TiO_2 銳鈦礦特徵峰值(2θ : 25.3° 、 37.8° 、 54.0° ；其對應晶面為(101)、(004)、(105))。由數據結果可得知經陽極氧化蝕刻後之二氧化鈦奈米管陣列在 450°C 高溫爐鍛燒主要形成的晶向結構為銳鈦礦相。

在本研究中，利用綠色合成法摻附鈀的 TNAs 在其他實驗結果皆可判斷出金屬鈀摻附的成效，但在 XRD 方面的檢測結果尚無法推斷其摻附的影響，根據 JCPDS 46-1043 標準卡對照，理想狀況下為 2θ 在 40° 、 46.7° 、 68° 、 82° 以及 86.5° 會出現 Pd 的特徵峰，此實驗結果相似於 El-Rady 等人研究結果(El-Rady, El-Sadek et al. 2013)摻雜 Pd/ TiO_2 的結果，推測鈀離子被均勻地分散在二氧化鈦基板中，又或者可能是因為有些 Ti、 TiO_2 特徵峰與鈀的特徵峰值相近產生了干擾。

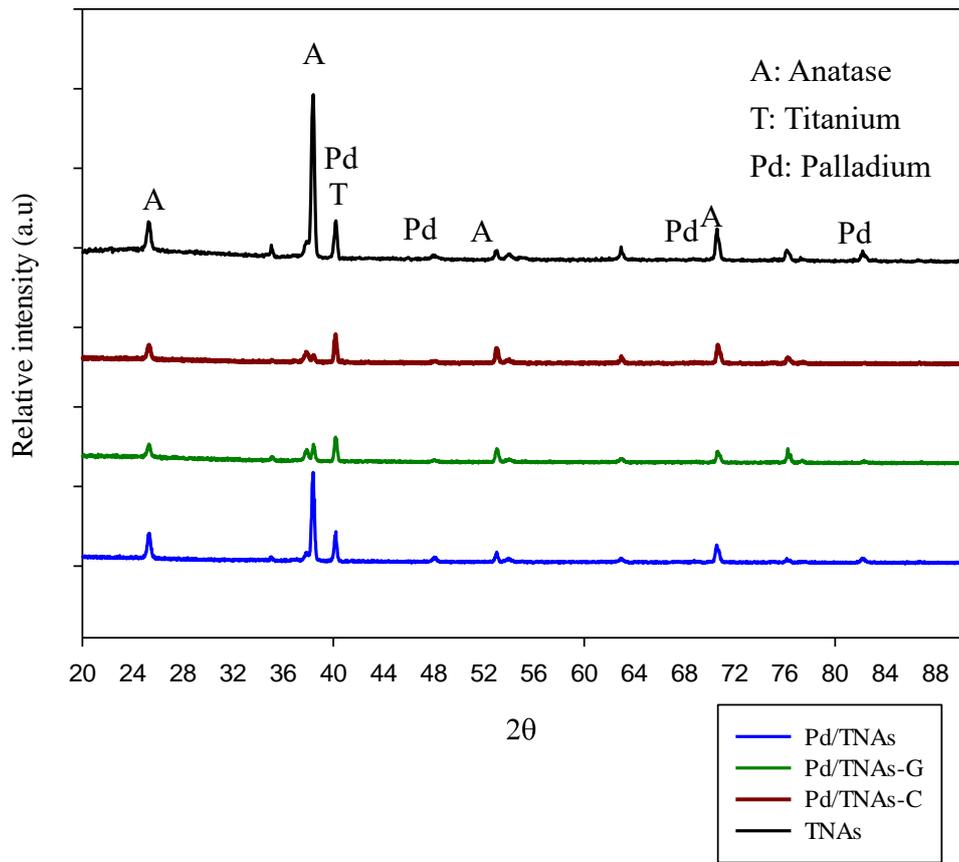


圖 4-2 TNAs, Pd/TNAs, Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 的 X 光繞射分析圖

4-1.3 X 光電子能譜分析(XPS)

在研究中為了瞭解 TNAs 之各個元素組成成分含量，使用了 X 光電子能譜分析來鑑定 TNAs。圖 4-3 為 Pd/TNAs 各元素 XPS 檢測訊號圖，圖 4-3、4-4、4-5 的(a)圖分別為 Pd/TNAs-C、Pd/TNAs-G 及 Pd/TNAs 之全譜掃描圖，在分析的過程主要選了 4 種元素分別有 C、O、Ti 以及 Pd。表 4-1 為 Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 的 XPS 分析結果，其中在樣品中 C 元素來源為檢測儀器自身 C 源。由其檢測結果可以得知氯化鈦可藉由微波水熱法摻附至 TNAs 表面上，圖 4-3(b)、(c)和(d)為各元素放大圖譜，從圖 4-3(c) 可以觀察到 Ti 分別有 458.8 eV 以及 464.3 eV 兩個特徵峰值，其對應的元素態為 Ti 2p_{3/2} 與 Ti 2p_{1/2}，說明 Ti 主要是以 Ti⁴⁺ 形態存在，代表著 Ti 成功藉由陽極氧化法氧化為 TiO₂；圖 4-3(d)為 O 1s 元素放大圖譜，由圖可知其對應的特徵峰值為 530.0 eV 以及 532.8 eV 兩個特徵峰值，推測來源為 TiO₂ 的 Ti-O 鍵結(Hanawa 2011)。

圖 4-3(e) 為 Pd 元素圖譜，在此結果中 Pd 具有兩種 Pd 化學組態。分別在 335.1 eV、337.8 eV、340.5 eV 以及 342.7 eV 處，與自旋軌道分裂相對應的 Pd 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 組態的特徵峰。每個峰各分為 Pd 0 和 Pd 2+ 的兩種不同的 Pd 組態。約 335.1 eV 處的 Pd 3d_{5/2} 峰和 340.5 eV 附近的 Pd 3d_{3/2} 峰值表示為零價 Pd，而在 337.8 eV 附近的 Pd 3d_{5/2} 峰值和 342.7 eV 附近的 Pd 3d_{3/2} 峰值其組態代表為 PdO (Park, Won et al. 2010)。而下圖 4-4(e)及圖 4-5(e)也呈現相同兩對 Pd 峰值，代表著也同樣存在 Pd 0 和 Pd 2+ 的兩種不同的 Pd 組態。

由 XPS 其分析結果可證明 Pd 成功地藉由微波水熱法合成為 Pd/TNAs。表 4-1 為 Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 各元素原子百分比，可以看到有添加還原劑(茶、咖啡)下，其元素所佔原子百分比均高於未添加還原劑的 Pd/TNAs，其證明了添加茶、咖啡能有效地還原出奈米金屬鈀並沉積在 TNAs 上。

表 4-1 Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 之 XPS 分析各元素原子百分比

Elements Sample	C (Atomic %)	O (Atomic %)	Ti (Atomic %)	Pd (Atomic %)	Total
Pd/TNAs	59.75	34.18	5.25	0.82	100.00
Pd/TNAs-C	58.30	34.60	5.97	1.13	100.00
Pd/TNAs-G	66.21	29.42	3.28	1.08	100.00

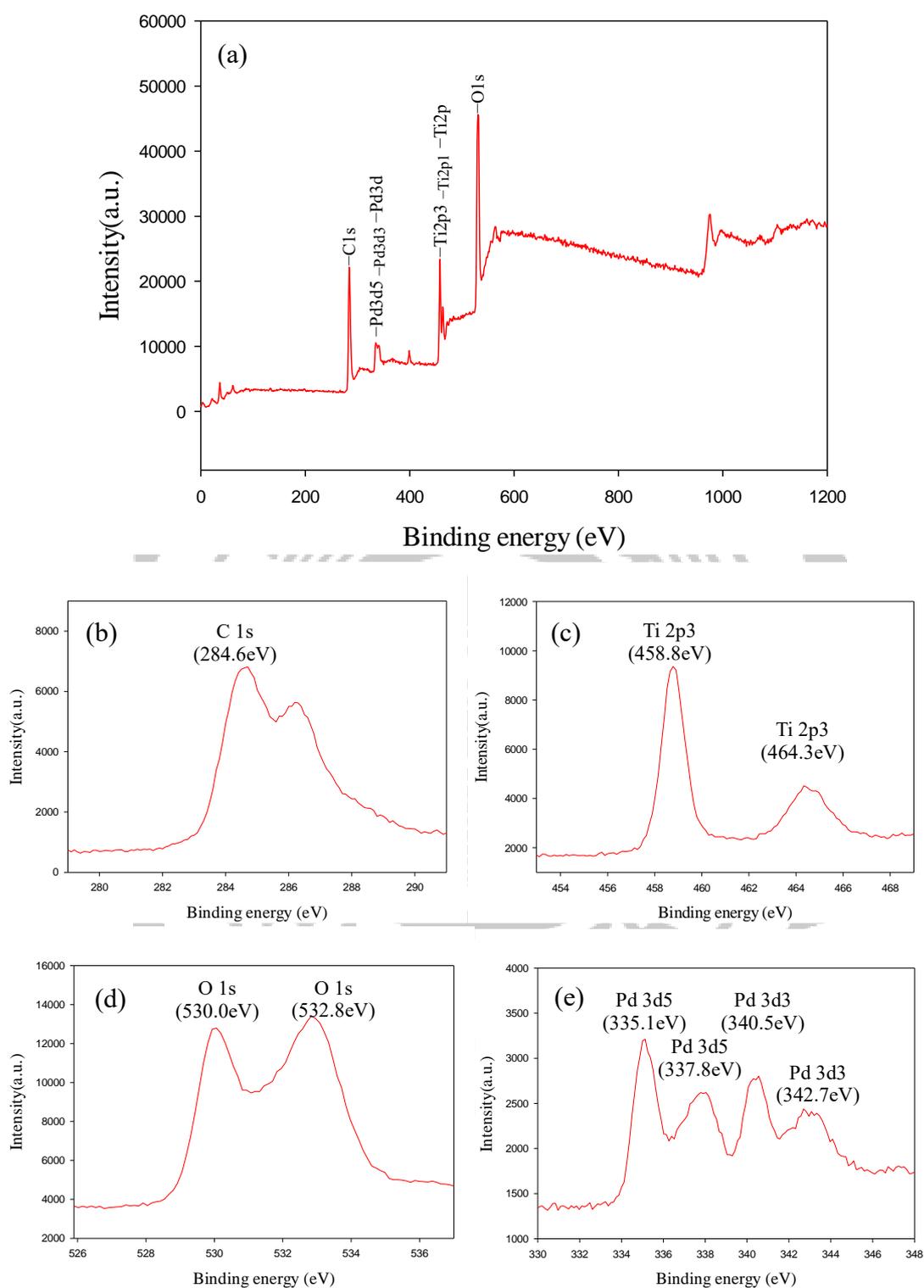


圖 4-3 Pd/TNAs-C 之各元素 XPS 檢測圖(a)全圖譜、(b) C 1s、(c) Ti 2p、(d) O 1s 以及(e) Pd 3d5 3d3

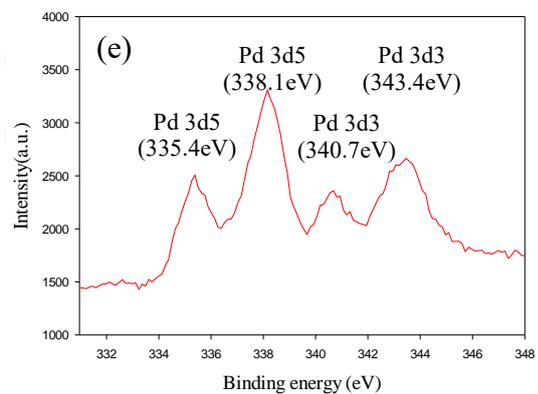
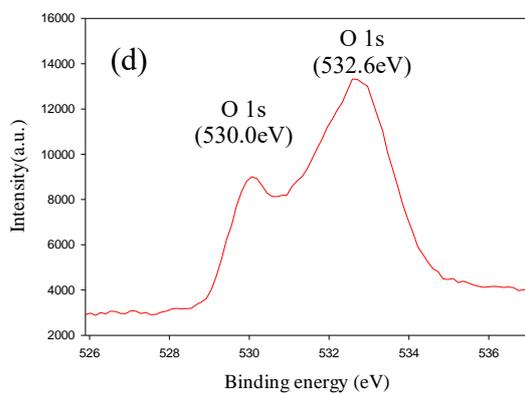
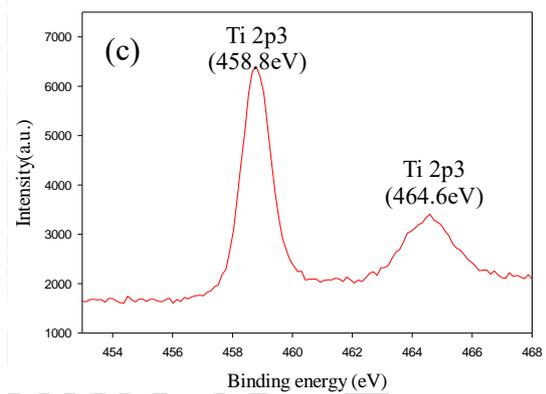
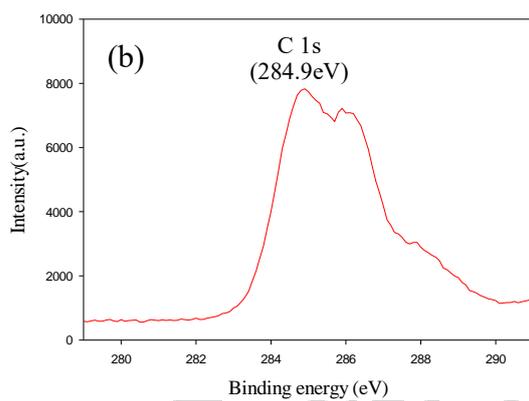
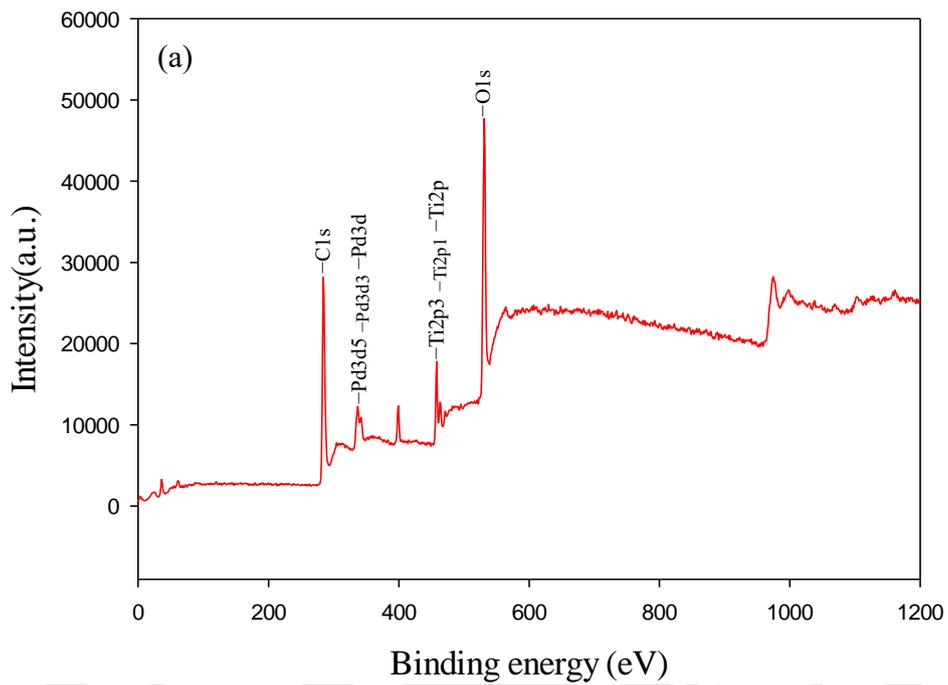


圖 4-4 Pd/TNAs-G 之各元素 XPS 檢測圖(a)全圖譜、(b) C 1s、(c) Ti 2p、(d) O 1s 以及(e) Pd 3d5 3d3

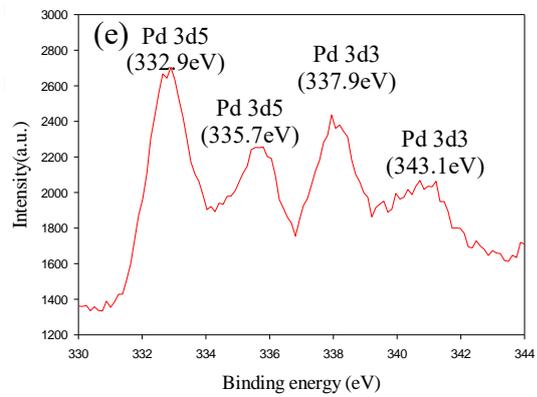
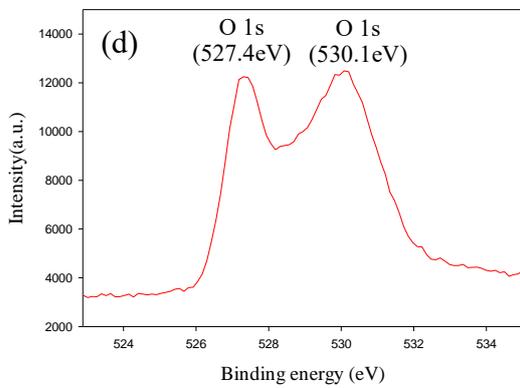
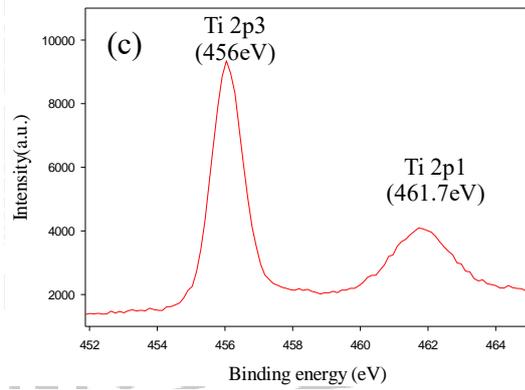
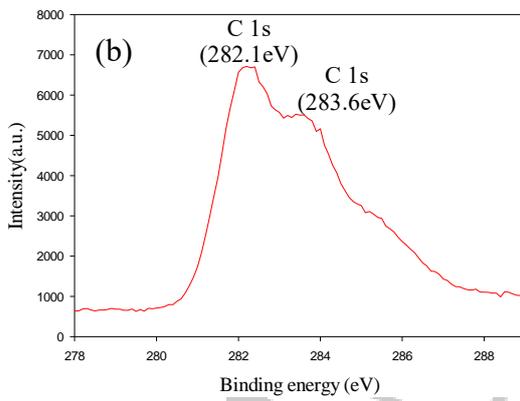
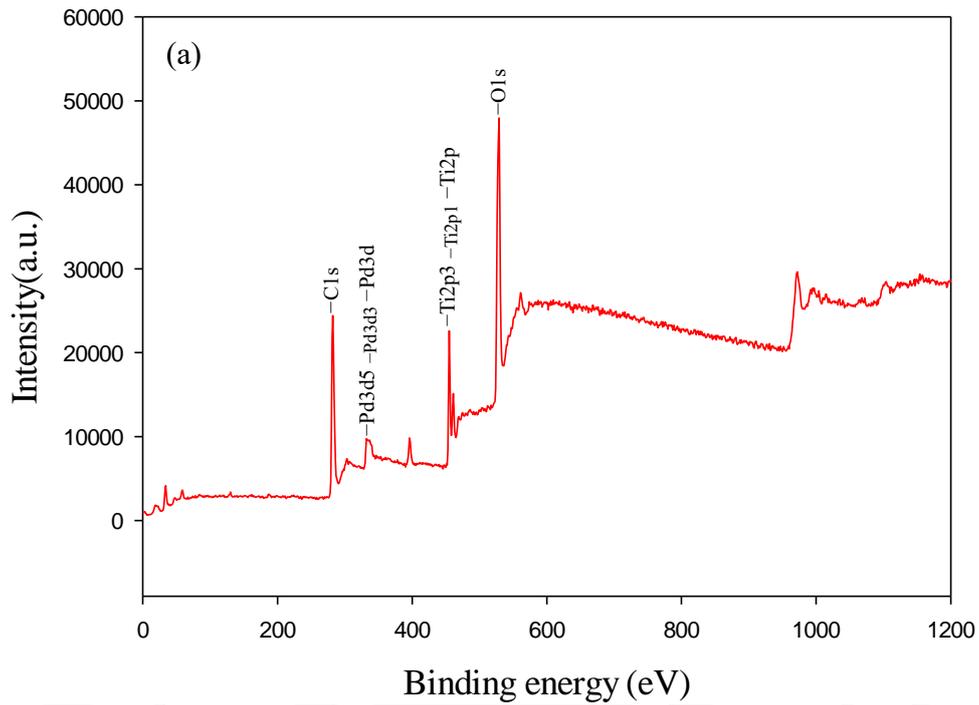


圖 4-5 Pd/TNAs 之各元素 XPS 檢測圖(a)全圖譜、(b) C 1s、(c) Ti 2p、(d) O 1s 以及(e) Pd 3d5 3d3

4-1.4 紫外-可見吸收光譜分析(UV-vis)

研究中使用了紫外可見吸收光譜分析來探討 TNAs 對於光線的吸收度，主要是雖然 TiO_2 具有光催化活性，但對於是波長較長、能量較低的光源，其能量不足以有效激發 TiO_2 來產生光生電子與電洞，其光催化的能力就大打折扣了。所以在此研究中為了提升 TNAs 對光源的吸收度添加了貴金屬鈀，藉由能隙較低的鈀來改變 TNAs 吸收度。

圖 4-6 為 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 紫外-可見吸收光譜分析圖，來同時比較 4 種材料的光吸收度，可以看到在未摻雜金屬鈀的 TNAs 其吸收度主要落在 383 nm ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) 的區間，與 TiO_2 的銳鈦礦相吸收波長 387 nm 相近；TNAs 經由微波水熱法將 Pd 的摻雜後合成出 Pd/TNAs 成功的讓吸收度紅移至可見光波段 (390 nm~700 nm)，其吸收度為 414 nm ($E_g = 2.95 \text{ eV}$)；然而在微波水熱法摻雜 Pd 過程中加入還原劑(茶、咖啡)，分別製作成的 Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G，兩者的光吸收度均高於 TNAs 及 Pd/TNAs，分別紅移至 474 nm ($E_g = 2.37 \text{ eV}$) 和 441 nm ($E_g = 2.75 \text{ eV}$)；這個結果證明了，TNAs 經過在添加茶或咖啡當還原劑的情況下作微波水熱法摻附鈀可以大幅提升 TNAs 對光的吸收度，以利提升其之後在光催化降解污染物的效率。

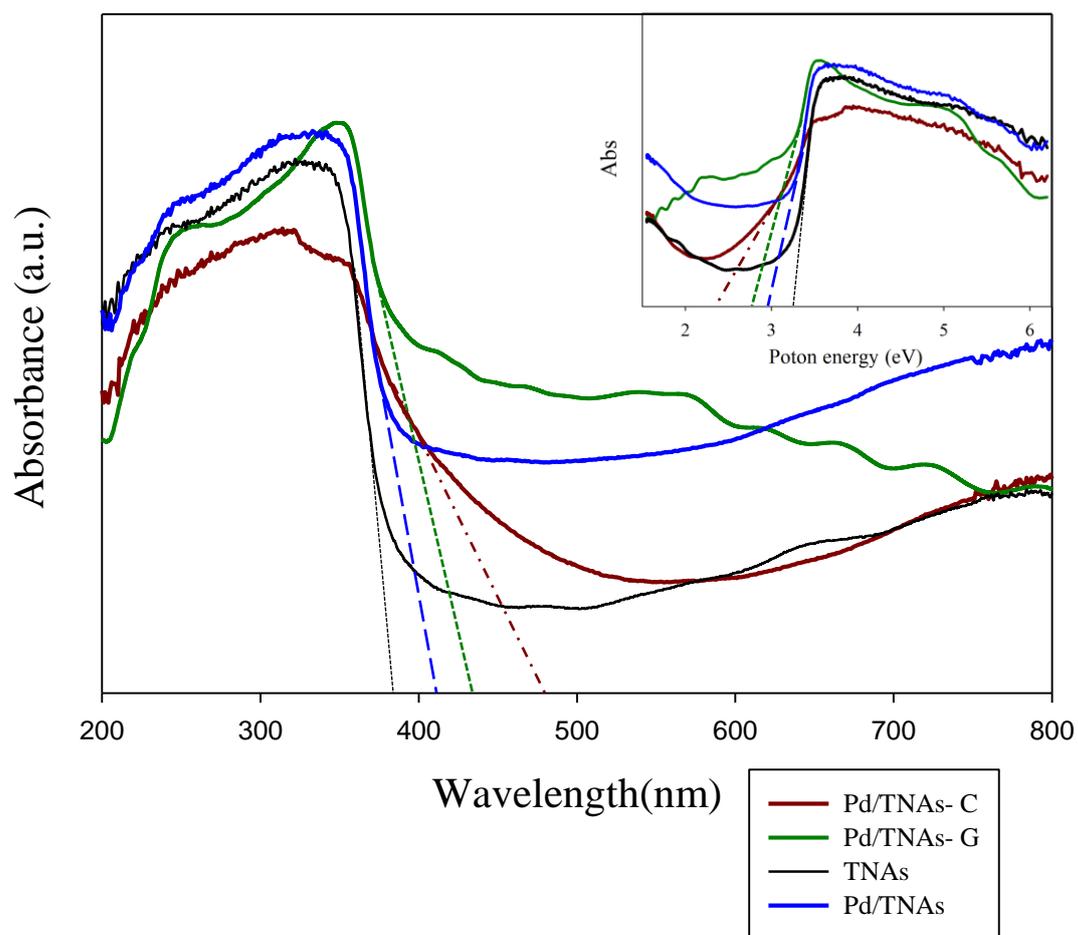


圖 4-6 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 之材料紫外可見光譜圖

4-2 光電化學特性分析

4-2.1 光電流特性

在光源激發下 TNAs 會產生光生電子與電洞，藉由施加外部電壓下將光生電子導引至陰極槽，所以當被導引的電子越多其光電流密度會越高，進而影響到陰極槽的產氫效率，另一方面，因為陽極槽的越多的光生電子跑去陰極槽，所以留下越多的電洞可以更有效率的生成氫氧自由基來降解污染物。

圖 4-5 為 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 材料在電壓 1V、100W 汞燈照射下進行各 50 秒開燈(Light on) 關燈(Light off) 時間對電流圖測試；從 4-7 圖中可以看到在關燈情況下 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 的光生電流，分別為 $4.5 \times 10^{-3} \text{mA/m}^2$ 、 $2.0 \times 10^{-3} \text{mA/m}^2$ 、 $1.8 \times 10^{-3} \text{mA/m}^2$ 以及 $1.5 \times 10^{-3} \text{mA/m}^2$ ，皆是近乎於零的電流密度，然而在開燈的情況下 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 的光生電流皆有明顯的提升現象；TNAs 的光生電流密度平均落在 1.5mA/m^2 左右，可以看出 TNAs 經由汞燈的照射下激發出光生電子與電洞，因而產生了較大的光生電流；再來可以看到，經摻雜之 Pd/TNAs 所提升的電流量整整高出 TNAs 一倍，其電流量為 3.1mA/m^2 ，說明了 TNAs 經摻雜後確實能降低電子與電洞的再結合率；在 Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 方面，其電流密度分別為 4.0mA/m^2 以及 3.7mA/m^2 ，所增加的電流更是高達 TNAs 2.5 倍。因此，可以證實利用綠色合成法的 Pd/TNAs 在光電流特性大幅優於 TNAs。

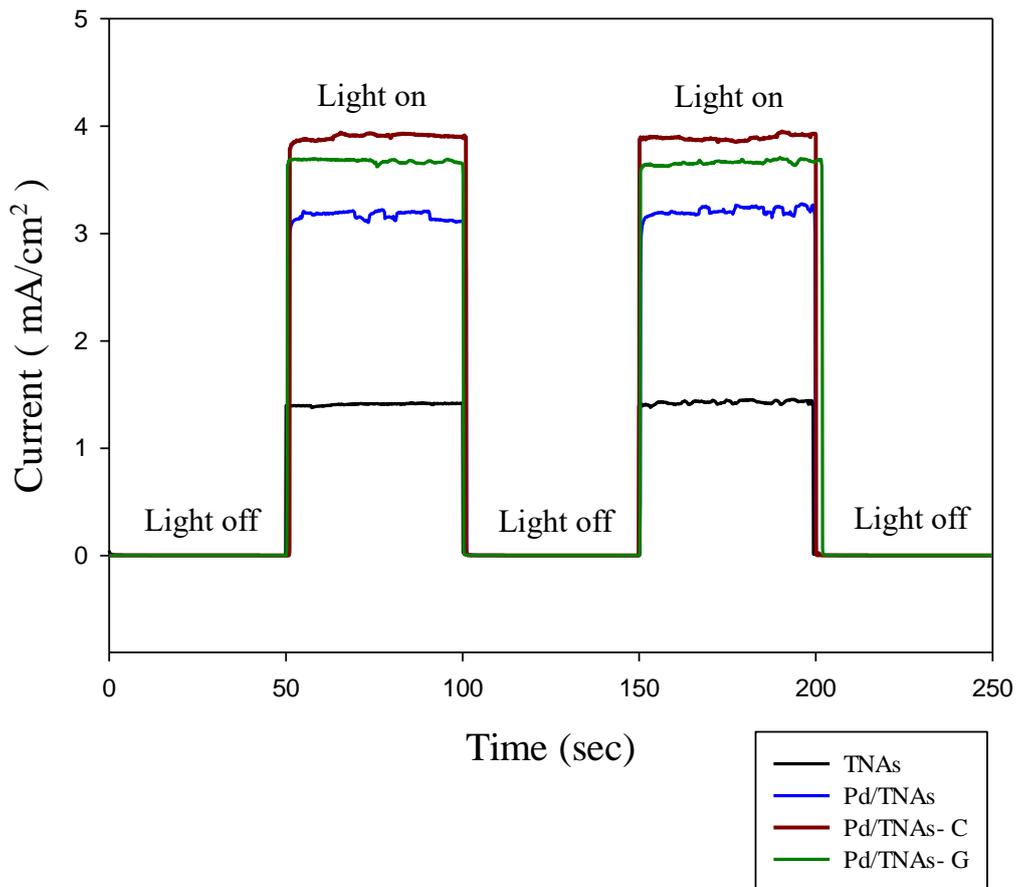


圖 4-7 在 100W 汞燈照射下進行各材料開關燈測試 I-t 圖

實驗條件:

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

4-2.2 光電化學交流電阻抗能譜

在研究中利用了電化學交流電阻抗能譜來分析 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 電極的光電化學特性，主要是探討實驗中 4 種光電極材料，其在光源的照射下被激發所產生的光生電子與電洞的分離能力以及其傳輸特性，以利更加了解在光電化學系統中 TNAs 與電解液介質間電荷移動的趨勢。

由電化學交流電阻抗能譜可以整理出 Nyquist 圖，可從 Nyquist 圖之圓半徑訊號來分析出電極其電子與電洞分離率及電荷轉移電阻，當訊號半圓弧半徑越小，代表有越好的電子與電洞的分離率，使其有更好的光電催化特性。

實驗中所使用的系統為雙槽三電極系統、光源為 100W 汞燈、電壓為 0V、電解液為 0.1M NaCl、Ag/AgCl 作參考電極、光電陽極分別有 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 電極，圖 4-8 為光電化學交流電阻抗能譜測試結果，可以由 Nyquist 圖結果大概推估出 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 電極其半徑分別約為 189.5 Ω 、169.5 Ω 、54.4 Ω 及 56.3 Ω ，這樣的電性圓半徑測試結果可以清楚地證明相較於 TNAs 電極，Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 電極有更小的電荷轉移電阻，代表著在電子與電洞分離率能力方面皆獲得提升，尤其是有加入還原劑茶和咖啡的 Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 電極，其 Nyquist 圖之圓半徑訊號一口氣縮短為原本 TNAs 的 3.5 倍左右。

表 4-2 中 R_s 代表著溶液的電阻、 R_p 是 TNAs 與電解質界面間電荷轉移的電阻、以及 CPE 為恆定相位元素，由於電解液皆為 0.1M NaCl 因此 R_s 間差異不大皆座落於 20~30 多 Ω 範圍內；而 R_p 分別為 384.25 Ω 、340.96 Ω 、112.72 Ω 以及 108.93 Ω ，其大小排序為 TNAs > Pd/TNAs > Pd/TNAs-C > Pd/TNAs-G，顯示 Pd/TNAs-C 與 Pd/TNAs-G 在電解質間的電阻較小，其表明 Pd/TNAs-C 與 Pd/TNAs-G 電子在 PEC 系統中比 TNAs 有更好的電子轉移效率。

表 4-2 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 擬合結果

	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (Ω)
TNAs	28.12	384.25	0.0048
Pd/TNAs	37.79	340.96	0.0034
Pd/TNAs-C	24.64	112.72	0.0035
Pd/TNAs-G	25.80	108.93	0.0057

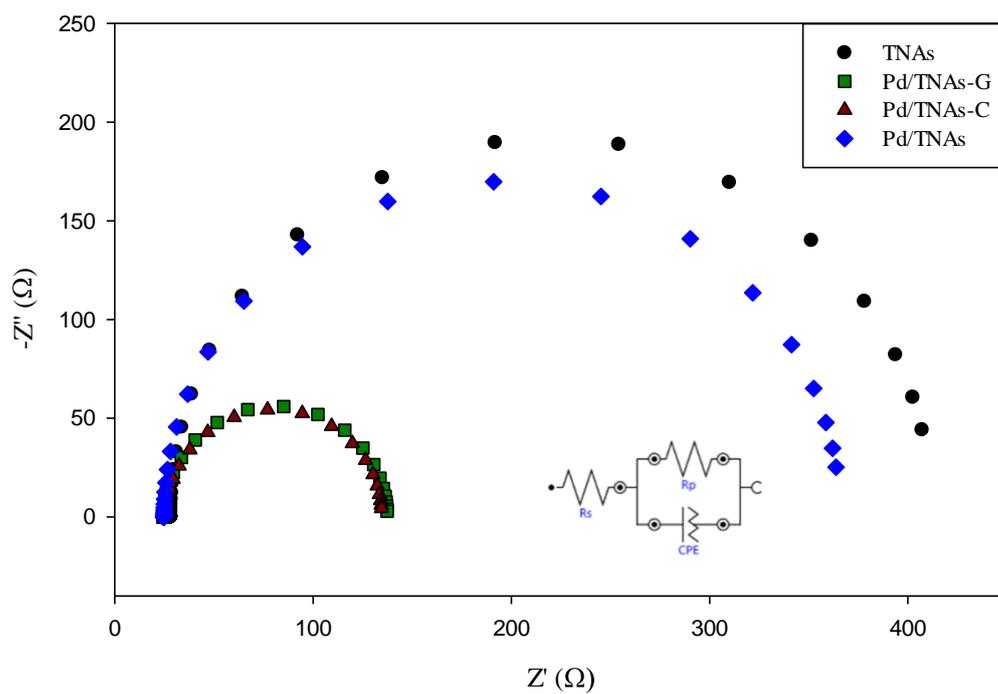


圖 4-8 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 以 100W 汞燈照射下分析之 Nyquist 圖

4-2.2.1 電子壽命

在實驗中，可從交流電阻抗能譜數據擬合下整理出的 Bode plot 來計算 Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 之電子壽命，對應下圖 4-9 Bode plot 數值的最大尖峰相位角之頻率值分別為 0.72 Hz 以及 0.96 Hz，再分別經由式 3-2 計算出下表 4-3 電子壽命數值分別為 221.2 ms 以及 165.9 ms。

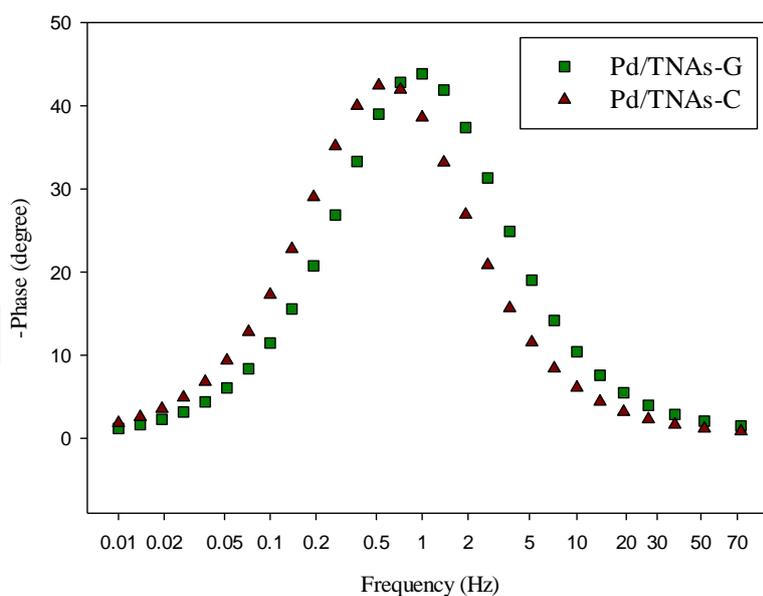


圖 4-9 Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 分別在 100W 汞燈照射下分析之 Bode plot

表 4-3 Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 之電子壽命

	f_{\max} (Hz)	τ_t (ms)
Pd/TNAs-C	0.72	221.2
Pd/TNAs-G	0.96	165.9

4-3 光電化學降解甲基橙

4-3.1 比較光電化學、電化學、光催化與直接光照降解甲基橙

在研究中以甲基橙為目標廢水污染物，來測試 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 這 4 種材料的降解能力，分別以光電化學法、光催化法、直接光照和電化學法來檢測，其去除效率是以 UV-vis 分析儀測得其吸收色度。

實驗條件為 100W 汞燈、10 ppm 甲基橙、0.1M NaCl 之電解液、電壓 1V、參考電極為 Ag/AgCl、對電極為 Pt 以及分別用 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 為光電陽極，從圖 4-10 (a) 可以看到 TNAs 以光電化學法降解甲基橙的話，約莫在 2 小時的時間方可降解完畢，如果是以光催化法其降解時間約為 4 小時；圖 4-10 (b) 為 Pd/TNAs 降解甲基橙，其光電化學法降解甲基橙的時間為 1 小時，明顯短於 TNAs 降解時間，如果是以光催化法其降解時間為 2 小時，仍短於 TNAs 降解時間；圖 4-10 (c) 為 Pd/TNAs-C 降解甲基橙，其光電化學法降解甲基橙的時間為 30 分鐘，其與 TNAs 降解 2 小時相較之下，完全突顯了 Pd/TNAs-C 的降解效率，其在光催化的降解時間也是縮短至 1 小時；圖 4-10 (d) 為 Pd/TNAs-G 降解甲基橙，其光電化學法降解甲基橙的時間約為 1 小時，光催化降解的時間也降至 1 小時。從圖 4-10 的結果顯示，本研究所合成出來的 Pd/TNAs-C、Pd/TNAs-G 皆在降解能力上有顯著的提升。

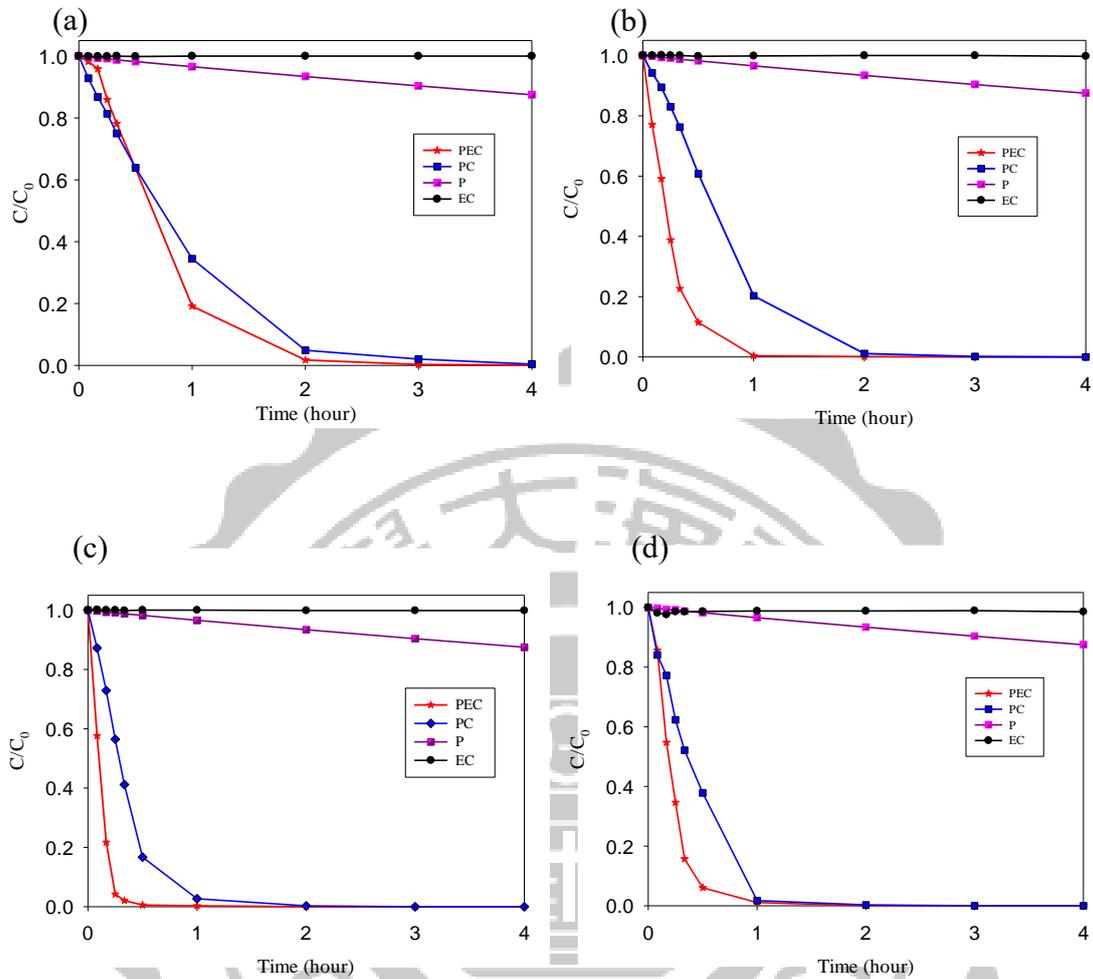


圖 4-10 (a) TNAs、(b) Pd/TNAs、(c) Pd/TNAs-C 以及 (d) Pd/TNAs-G 降解甲基橙之效率

實驗條件:

目標汙染物: 10 ppm 甲基橙

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

4-3.2 比較各材料以光電化學、光催化、電化學降解甲基橙

從圖 4-11 光電化學法可以比較出各材料電極之降解效率，條件為 100W 汞燈、外加電壓 1V、電解液為 0.1M NaCl 以及 10 ppm 甲基橙，使用光電陽極為 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G，其各自降解完畢時間分別為 2 小時、30 分鐘、20 分鐘以及 30 分鐘，其降解時間由短至長排列依序為 Pd/TNAs-C > Pd/TNAs-G > Pd/TNAs > TNAs，可以由降解的時間結果清楚地看到有摻附 Pd 的 TNAs 降解效率皆大於 TNAs，Pd/TNAs 降解時間相較於 TNAs 降解甲基橙時間直接從原本的 2 小時縮減為 1/4，尤其在有添加咖啡當還原劑之 Pd/TNAs-C 降解甲基橙時間更是縮短為 20 分鐘。

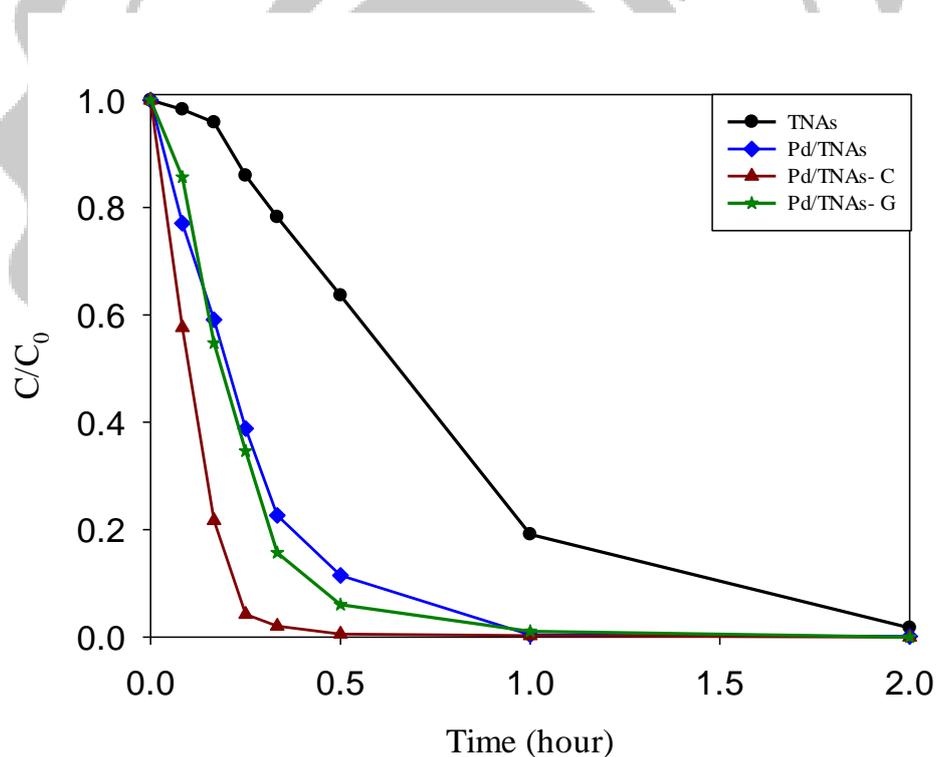


圖 4-11 使用光電化學法降解甲基橙之比較圖

表 4-4 為 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下降解 10 ppm 甲基橙的一階降解動力常數，從表中整理出來的一階降解動力常數可以更進一步比較 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 電極之間的降解效率，其一階降解動力常數分別為 0.2156、0.7582、1.0495 以及 0.7912 hour⁻¹，在一階降解動力常數方面下可以更清楚的得知有摻附鈀之 Pd/TNAs 的降解能力約原本 TNAs 的 3.5 倍，在添加還原劑為咖啡的情況下 Pd/TNAs-C 的降解能力提升至 4.9 倍。

表 4-4 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下降解甲基橙之一階降解動力常數

Samples	Rate constant (k_{obs} , hour ⁻¹)	R ²
TNAs	2.16×10^{-1}	0.7764
Pd/TNAs	7.58×10^{-1}	0.7537
Pd/TNAs-C	1.05	0.9882
Pd/TNAs-G	7.91×10^{-1}	0.9033

圖 4-12 為光催化法降解甲基橙，條件為 100W 汞燈、無外加電壓、電解液為 0.1M NaCl 以及 10 ppm 甲基橙，使用 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 電極各自降解完畢時間分別為 4 小時、2 小時、1 小時以及 1 小時，其降解結果雖然慢於光電化學法，但各材料電極之間的降解效率關係大致與使用光電化學法降解甲基橙時間相同，其降解時間由短至長排列依序為 Pd/TNAs-C = Pd/TNAs-G > Pd/TNAs > TNAs，由此可見有摻附 Pd 的 Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G 既使在沒有外加 1V 電壓下，其降解反應仍因光催化能力增強而擁有相當不錯的效率。

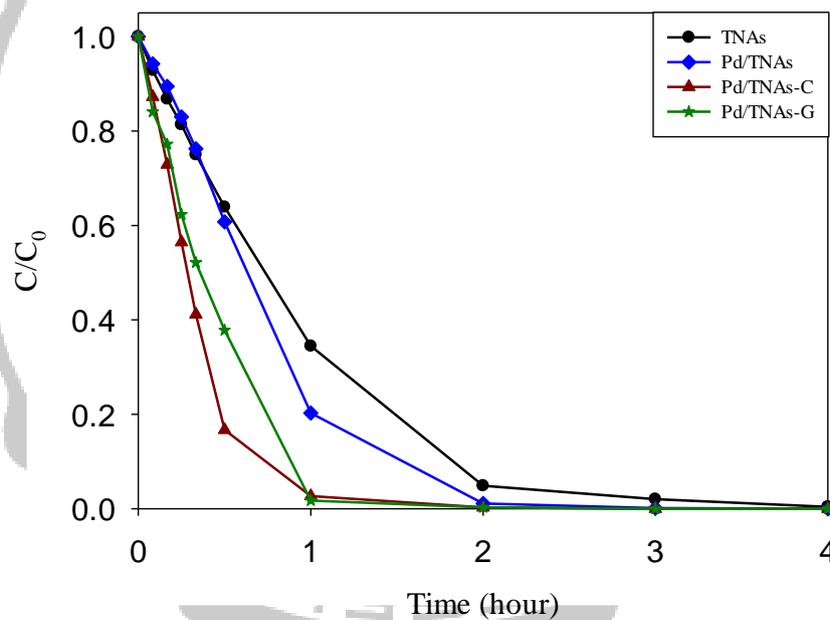


圖 4-12 使用光催化法降解甲基橙之比較圖

實驗條件:

目標污染物: 10 ppm 甲基橙

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

圖 4-13 為電化學法降解甲基橙，條件為沒有照射任何光源、外加電壓 1V、電解液為 0.1M NaCl 以及 10 ppm 甲基橙，分別使用 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 作光電陽極，由其結果可以觀察到光源確實會影響 TNAs 其降解能力，不管是 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 還是 Pd/TNAs-G 電極，由此可見在沒有光源的情況下，4 種材料對於降解甲基橙的能力是十分有限的，致使甲基橙幾乎都維持著相同的濃度。

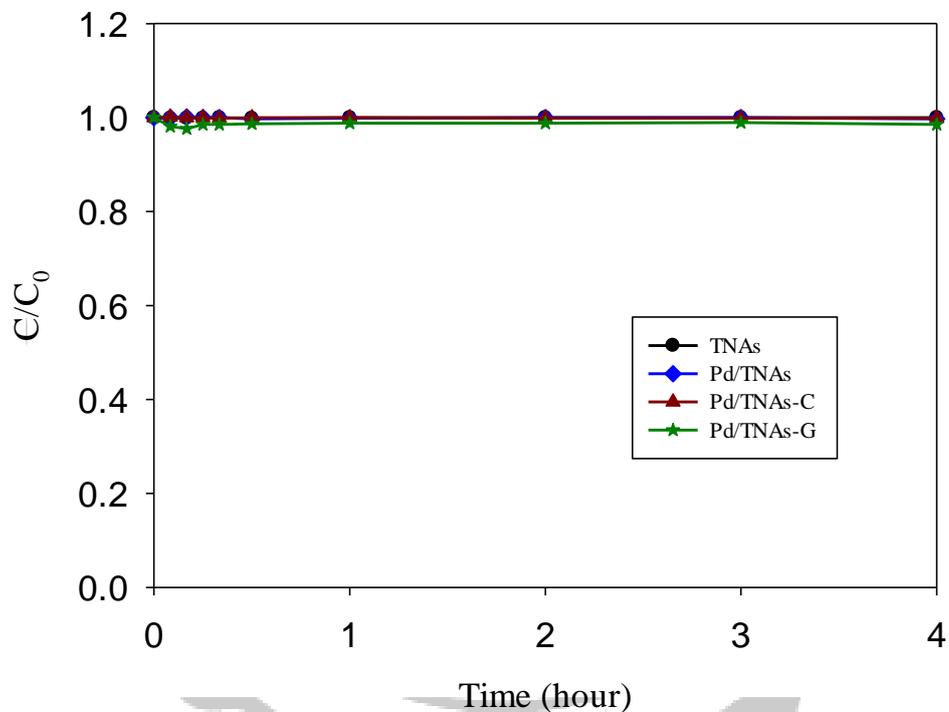


圖 4-13 使用電化學法來降解甲基橙之比較圖

實驗條件：

目標污染物: 10 ppm 甲基橙

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

相較於先前的 TNAs 研究是以碘氧化鈹複合二氧化鈦奈米管陣列 (BiOI-TNAs) 降解甲基橙(邱陽能 2017)，在 100W 汞燈、電壓 1V 下及電極為 TNAs 在 30 分鐘時脫色完成，雖然本實驗 TNAs 降解脫色需用約 120 分鐘，但經摻雜改質後之 TNAs 在本實驗中能有效的提升其降解的效率；BiOI-TNA 要在 100W 汞燈、電壓 1V 下將甲基橙脫色需 90 分鐘，而本實驗中之 Pd/TNAs-C 成功地將降解時間從 120 分鐘縮減至 20 分鐘。由下表 4-5 整理圖可以得知，從摻附的成效來說 Pd/TNAs 脫色時間縮短至 60 分鐘，Pd/TNAs-G 降解脫色時間縮短至 30 分鐘，而效果最好的 Pd/TNAs-C 更是縮短為 1/6。

表 4-5 與 BiOI-TNAs (邱陽能 2017) 材料整理比較圖

材料	項目	降解甲基橙脫色時間	脫色效率之提升倍率
	Pd/TNAs	60 分鐘	2
	Pd/TNAs-C	20 分鐘	6
	Pd/TNAs-G	30 分鐘	4
	BiOI-TNAs	90 分鐘	0.3

4-3.3 光電化學降解甲基橙並同時產氫

在使用 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 降解甲基橙的時候，受到光的激發有光生電洞來和二氧化鈦表面上的 OH 生成氧化性很高的·OH 自由基，然而光生電子易與光生電洞又再次複合，需藉由外加電壓下將光生電子導引至陰極槽，造成在陰極槽的水與電子產生還原反應產生氫氣。

實驗條件為 100W 汞燈、10 ppm 甲基橙、0.1M NaCl 之電解液、電壓 1V、參考電極為 Ag/AgCl、對電極為 Pt 以及分別用 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 為光電陽極。以氣相層析儀 (GC-TCD) 來檢測氫氣，使用的管柱為 Packed Column (PartNbr: 19808, 管長 2m, 外徑 1/16 OD, 篩目範圍 100/120)，檢測條件為 Oven: 40 °C, 進樣口溫度 120°C, 偵測器溫度 140°C。

圖 4-14 為使用光電化學法比較各材料產氫量，在降解甲基橙反應的第 30 分鐘 Pd/TNAs-C 已經有些許的產氫量為 238.6 mM/cm²，而 TNAs、Pd/TNAs 和 Pd/TNAs-G 尚未產生足夠的氫氣濃度可以被氣相層析儀偵測到，在降解甲基橙反應的第 1 個小時，可以看到 Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 的產氫濃度分別為 246.5、365.2 以及 275.6 mM/cm²，而 TNAs 產氫量濃度能未被偵測出，直到第 2 小時才有濃度為 284.9 mM/cm² 的出現，在實驗進行至第 4 個小時，可以看到 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 的產氫量分別為 560.1、838.8、1677.9 以及 1273.3mM/cm²，其產氫量依濃度大小排列為 Pd/TNAs-C > Pd/TNAs-G > Pd/TNAs > TNAs，由此可見，摻附 Pd 之 Pd/TNAs 在產氫的方面也有正向提升的效果，在有利用還原劑咖啡之 Pd/TNAs-C 方面更可以看到其產氫效率遠大於 TNAs 的產氫效率。

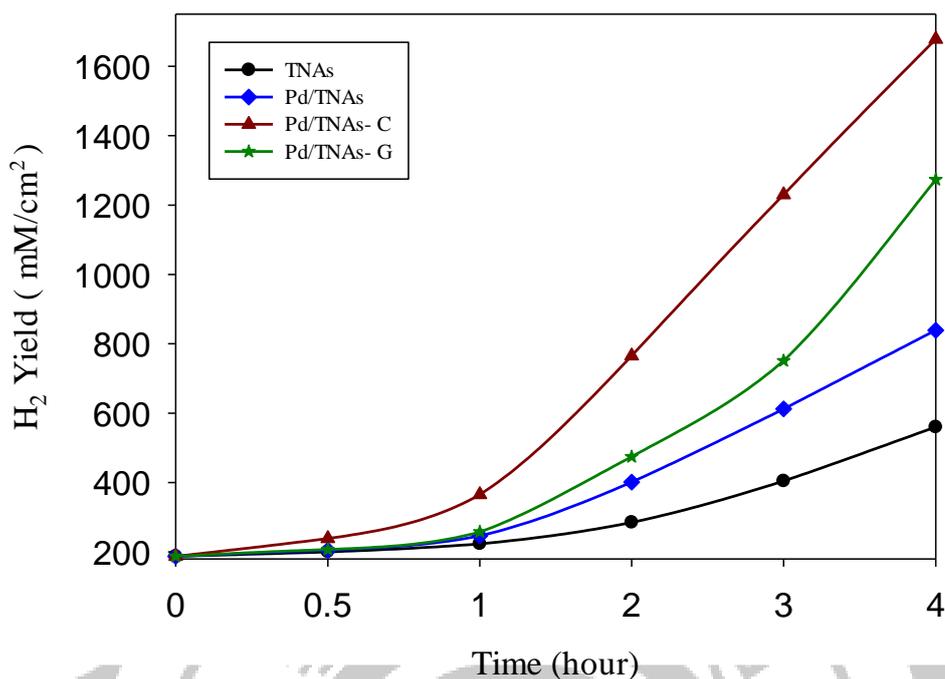


圖 4-14 以光電化學法比較各材料產氫量

實驗條件:

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

表 4-6 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下產氫之一階降解動力常數

Samples	Rate constant (k_{obs} , hour ⁻¹)	R ²
TNAs	2.79×10^{-1}	0.9859
Pd/TNAs	3.98×10^{-1}	0.9924
Pd/TNAs-C	5.75×10^{-1}	0.9956
Pd/TNAs-G	4.98×10^{-1}	0.9931

圖 4-15 (a)為 TNAs 降解甲基橙時，在陰極槽所產生的氫氣量，其使用光電化學法 4 小時所產生的氫氣量為 560 mM/cm^2 ，光催化法 4 小時的產氫量 340 mM/cm^2 ；圖 4-15 (b)為 Pd/TNAs 降解甲基橙產氫量，在使用光電化學法的情況下陰極槽 4 小時產氫量為 838 mM/cm^2 高於 TNAs 產氫量，其光催化法的 4 小時產氫量為 543 mM/cm^2 ；圖 4-15 (c) 為 Pd/TNAs-C 降解甲基橙產氫量，在使用光電化學法的情況下陰極槽 4 小時產氫量為 1678 mM/cm^2 ，其光催化法的 4 小時產氫量為 601 mM/cm^2 ；圖 4-15 (d) 為 Pd/TNAs-G 降解甲基橙產氫量，在使用光電化學法的情況下陰極槽 4 小時產氫量為 1273 mM/cm^2 ，其光催化法的 4 小時產氫量為 702 mM/cm^2 。綜合以 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 四種材料進行產氫之比較實驗，可知道光電化學法、光催化法、直接光照以及電化學法中，其各自方法產氫濃度皆為光電化學法>光催化法>>直接光照以及電化學法，其原因為被導引至陰極槽之電子數量的多寡。

以上的結果證明了光電催化能力越強 TNAs 及方法，產生的光生電子與電洞越多，被導引的光生電子就越多，發生水還原反應產生的氫氣量也就越多，所以當光催化降解能力愈強所產的氫氣量就愈大。

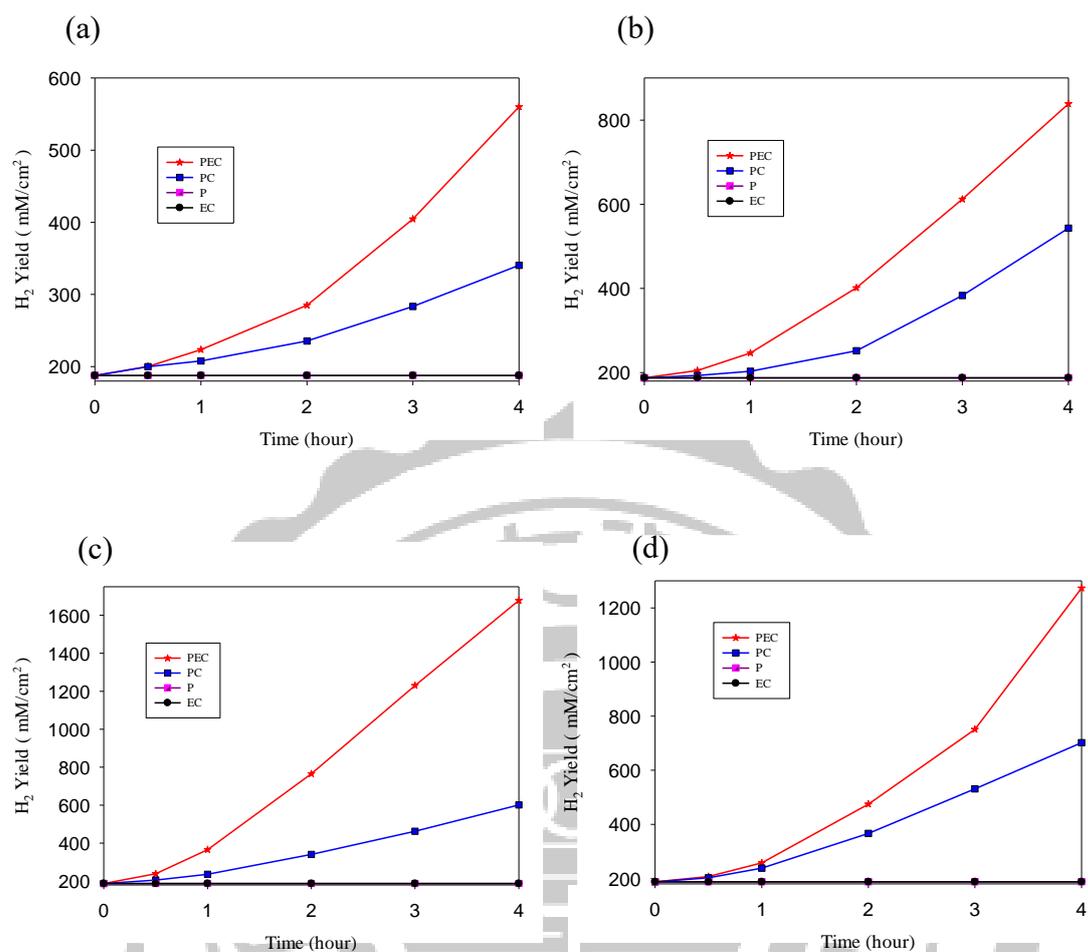


圖 4-15 使用(a) TNAs、(b) Pd/TNAs、(c) Pd/TNAs-C 以及(d) Pd/TNAs-G 降解甲基橙之產氫量

實驗條件:

目標污染物: 10 ppm 甲基橙

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

相較於先前之 TNAs 研究以負載氧化亞銅的二氧化鈦奈米管陣列 (Cu₂O/TNAs) 降解布洛芬(孫倩因 2016)，在 100W 汞燈、電壓 0.5V 下作產氫實驗，雖然本實驗 Pd/TNAs-C 作產氫之電壓條件 1V，但仍可以摻雜改質下產氫量之成長倍數去作粗略的比較；如下表 4-7 在電極為 TNAs 在 4 小時產氫量經由 Cu₂O 改質後成長了約 1.95 倍，而在本實驗中 TNAs 經摻附改質為 Pd/TNAs-C 之產氫量成長了約 3.0 倍。從 Pd/TNAs-C 產氫實驗證明了 TNAs 能經由摻附 Pd 也能大大提升產氫能力。

表 4-7 與 Cu₂O/TNAs (孫倩因 2016) 材料整理比較圖

材料	項目	產氫能力所提升的倍率
Pd/TNAs		1.49
Pd/TNAs-C		2.27
Pd/TNAs-G		2.99
Cu ₂ O/TNAs		1.95

4-4 光電化學降解總有機碳 (TOC)

4-4.1 比較光電化學、電化學、光催化與直接光照降解甲基橙之 TOC

在作 TNAs 降解實驗中，在理想狀況下可以把有機化合物礦化為二氧化碳和水，所以我們可以藉由 TOC 檢測來得知甲基橙是否有被礦化為二氧化碳。

圖 4-16 (a) 為 TNAs 降解甲基橙之總有機碳去除率，其使用光電化學法 4 小時總有機碳去除率為 32 %，其光催化法 4 小時總有機碳去除率為 29 %；圖 4-16 (b) 為 Pd/TNAs 降解甲基橙之總有機碳去除率，其使用光電化學法 4 小時總有機碳去除率為 39 %，其光催化法 4 小時總有機碳去除率為 26 %；圖 4-16 (c) 為 Pd/TNAs-C 降解甲基橙之總有機碳去除率，其使用光電化學法 4 小時總有機碳去除率為 55 %，其光催化法 4 小時總有機碳去除率為 43 %；圖 4-16 (d) 為 Pd/TNAs-G 降解甲基橙之總有機碳去除率，其使用光電化學法 4 小時總有機碳去除率為 51 %，其光催化法 4 小時總有機碳去除率為 32 %。

在去除總有機碳的能力方面，從實驗結果可以得知，TNAs 在經過摻附鈀後，其所提升的光催化特性也反映至去除總有機碳試驗中，TNAs 從原本的 4 小時 32 % TOC 去除率，增強至 4 小時 55% TOC 去除率的 Pd/TNAs。

相較於先前之 TNAs 研究以碘氧化鈹複合二氧化鈦奈米管陣列 (BiOI-TNAs)降解甲基橙(邱陽能 2017)，在 100W 汞燈、電壓 1V 下及電極為 TNAs 在 3 小時去除 TOC 含量約 48%，雖然本實驗 TNAs 在 3 小時去除率約為 30%，但經摻雜改質後之 TNAs 在本實驗中有更好的去除率；BiOI-TNA 要在 100W 汞燈、電壓 1V 下，3 小時去除 TOC 含量約 22%，而本實驗中之 Pd/TNAs-C 成功地將 TOC 去除率從 30%提升至 50%。從 Pd/TNAs-C 總有機碳去除實驗證明了 TNAs 能經由摻附 Pd 提升其去除污染物的能力。

表 4-8 與 BiOI-TNAs (邱陽能 2017)材料整理比較圖

材料	項目	TOC/TOC ₀ (TOC 去除率)	去除率所提升的倍率
	Pd/TNAs	35%	1.06
	Pd/TNAs-C	51%	1.39
	Pd/TNAs-G	42%	1.17
	BiOI-TNAs	22%	0.67

表 4-9 TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 和 Pd/TNAs-G 以 PEC 方法在外加電壓 1V、100W 汞燈照射下降解總有機碳之一階降解動力常數

Samples	Rate constant (k_{obs} , hour ⁻¹)	R ²
TNAs	7.17×10^{-2}	0.7259
Pd/TNAs	1.20×10^{-1}	0.9550
Pd/TNAs-C	2.06×10^{-1}	0.9820
Pd/TNAs-G	1.42×10^{-1}	0.9387

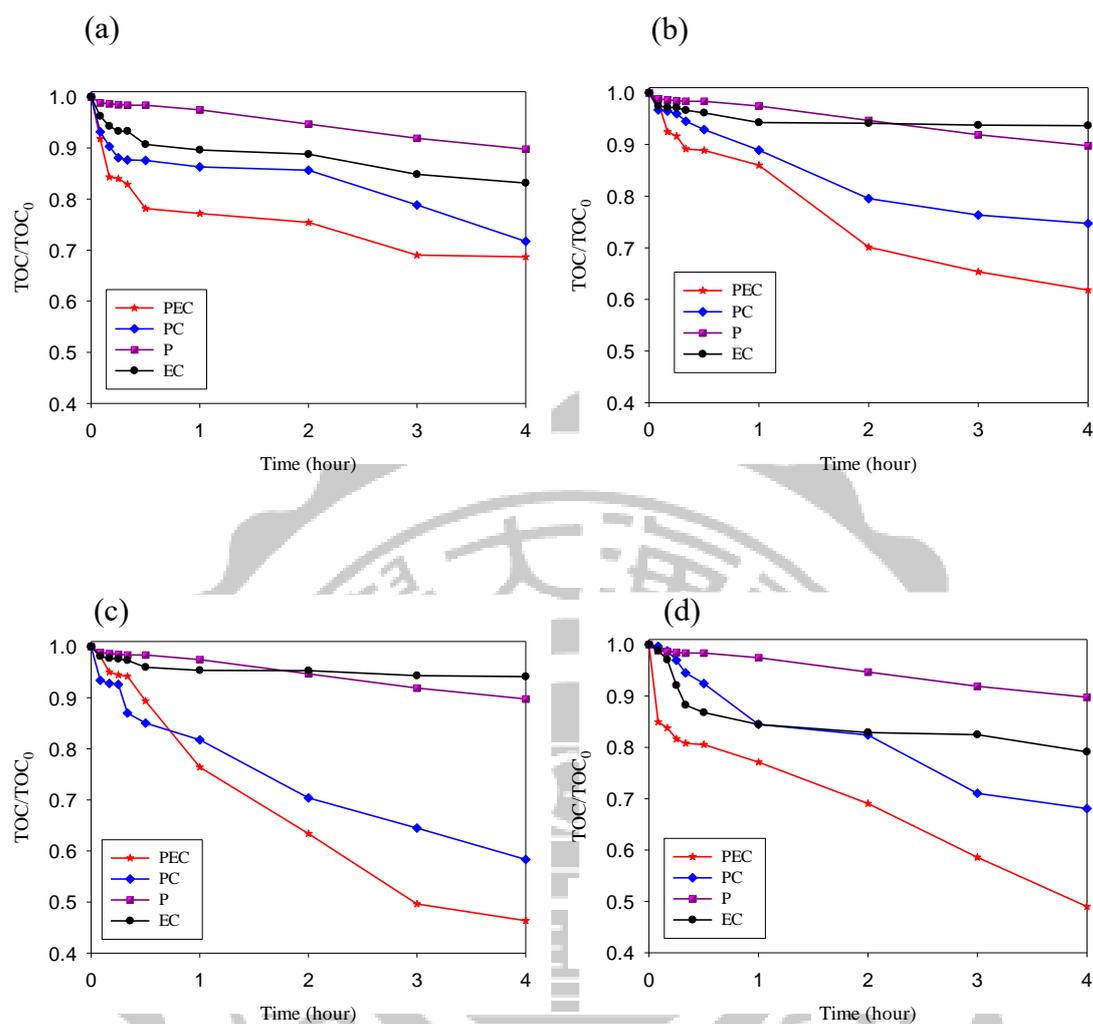


圖 4-16 (a) TNAs、(b) Pd/TNAs、(c) Pd/TNAs-C 以及 (d) Pd/TNAs-G 降解甲基橙之總有機碳去除率

實驗條件:

目標汙染物: 10 ppm 甲基橙

光電陽極: TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 及 Pd/TNAs-G

參考電極: Ag/AgCl

外加電壓: 1V

對電極: Pt wire

電解液: 0.1M NaCl

光源: 100W Hg light

4-5 Pd/TNAs 光電極穩定性分析

圖 4-17 為 Pd /TNAs-C 以光電化學系統作降解甲基橙實驗，分別檢測甲基橙光吸收度、總有機碳去除率以及同時產氫之三重複實驗。其實驗條件為 100W 汞燈、10 ppm 甲基橙、0.1M NaCl 之電解液、電壓 1V、參考電極為 Ag/AgCl、對電極為 Pt 以及 Pd/TNAs-C 為光電陽極。

圖 4-17 (a)為降解甲基橙色度去除率之三重複實驗，經實驗結果顯示可以觀察到 Pd/TNAs-C 為光電陽極情況下，其降解時間皆在 1 小時之內可以達到完全降解，其降解速率常數分別為 0.0174、0.0165 以及 0.0152 min^{-1} ；圖 4-17 (b) 為降解甲基橙總有機碳去除率，其在第 4 個小時皆可達 50%以上去除率，其去除速率常數分別為 0.00344、0.00324 以及 0.00265 min^{-1} ；圖 4-17 (c) 為降解甲基橙同時作產氫三重複實驗，其第 4 小時氫氣分別為 1677、1605、1593 mM/cm^2 ，其產氫速率常數分別為 0.00959、0.00924 以及 0.00891 min^{-1} 。由三重複實驗可以得知 Pd/TNAs-C 在作降解甲基橙實驗中，Pd/TNAs-C 擁有良好的穩定性及可再實驗的重複利用性能。

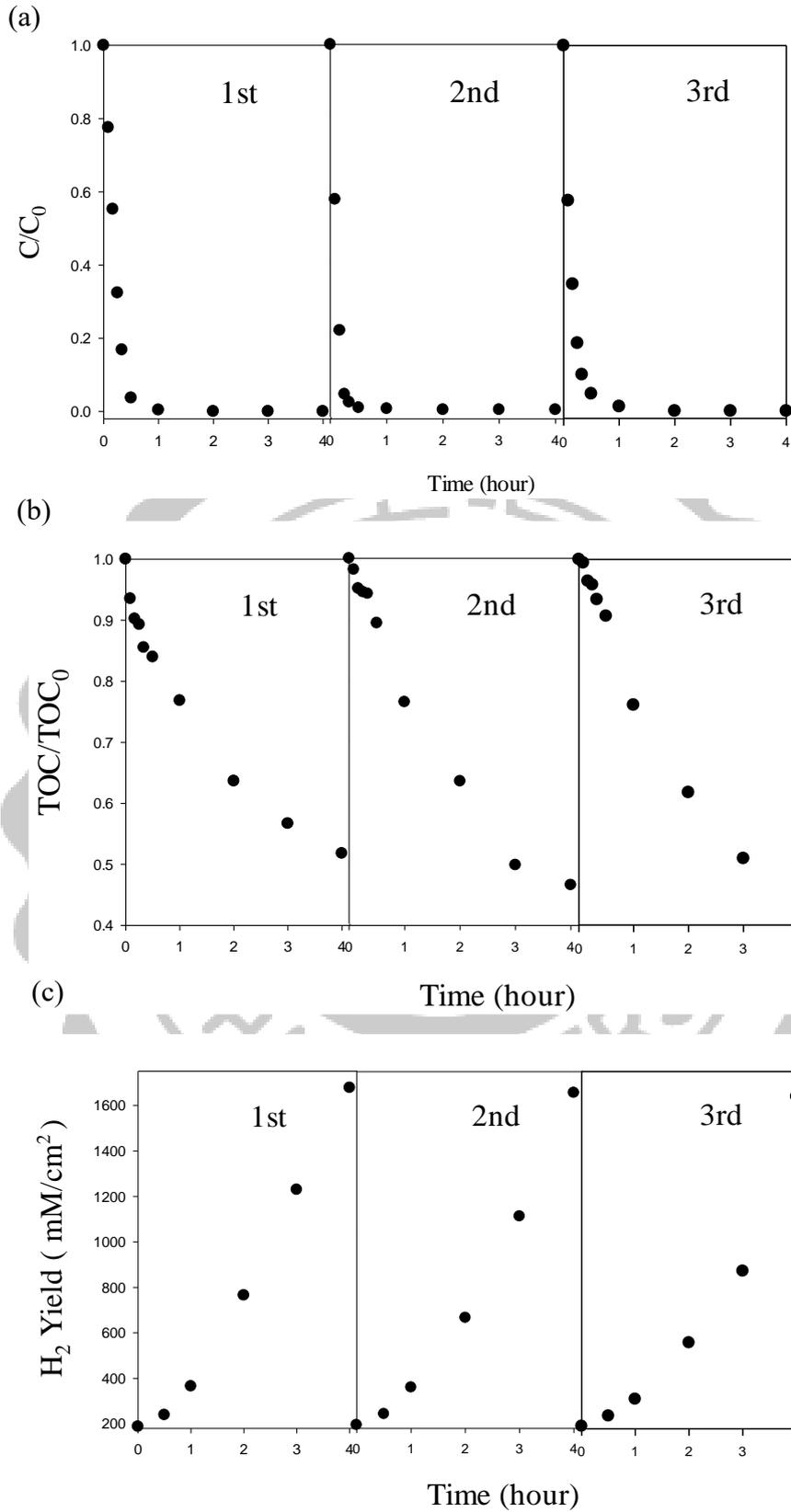


圖 4-17 Pd/TNAs-C 裡用 PEC 系統(a)降解甲基橙、(b)總有機碳去除及(c)同時作產氫重複實驗

4-6 氫氧自由基機制與探討- EPR

在研究中作光電化學降解甲基橙實驗中最主要的降解原理是利用 $\cdot\text{OH}$ 自由基來進行氧化降解污染物反應，實驗中為了瞭解是否有 $\cdot\text{OH}$ 自由基的存在，使用了 EPR 來偵測其訊號，但受限於 $\cdot\text{OH}$ 自由基存在時間短，所以無法直接偵測到，因此需要添加自旋捕捉劑 DMPO 跟 $\cdot\text{OH}$ 自由基產生結合反應，形成存在時間較長的自旋化合物。

從圖 4-18 (a) 得知 TNAs 在沒有照射紫外光下並不會產生任何自由基訊號，而在紫外光的照射 30 秒及 2 分鐘下，產生了一股 1:2:2:1 的訊號特徵峰，此訊號為 $\cdot\text{OH}$ 自由基之特徵峰 (Farmer et al., 2003)，其強度會隨照射時間越長而越弱，但未有其他雜訊產生，且持續產生訊號，其代表著在持續反應下 $\cdot\text{OH}$ 自由基仍是反應中主要的產。圖 4-18 (b) 為 Pd/TNAs 之 EPR 檢測訊號圖，可觀察到其產生的訊號特徵峰相似於 TNAs 也是有 1:2:2:1 的訊號特徵峰，其強度也會隨照射時間越長而越弱，由此可得知，Pd/TNAs 進行光電化學降解反應也是利用 $\cdot\text{OH}$ 自由基來作主要反應物質。

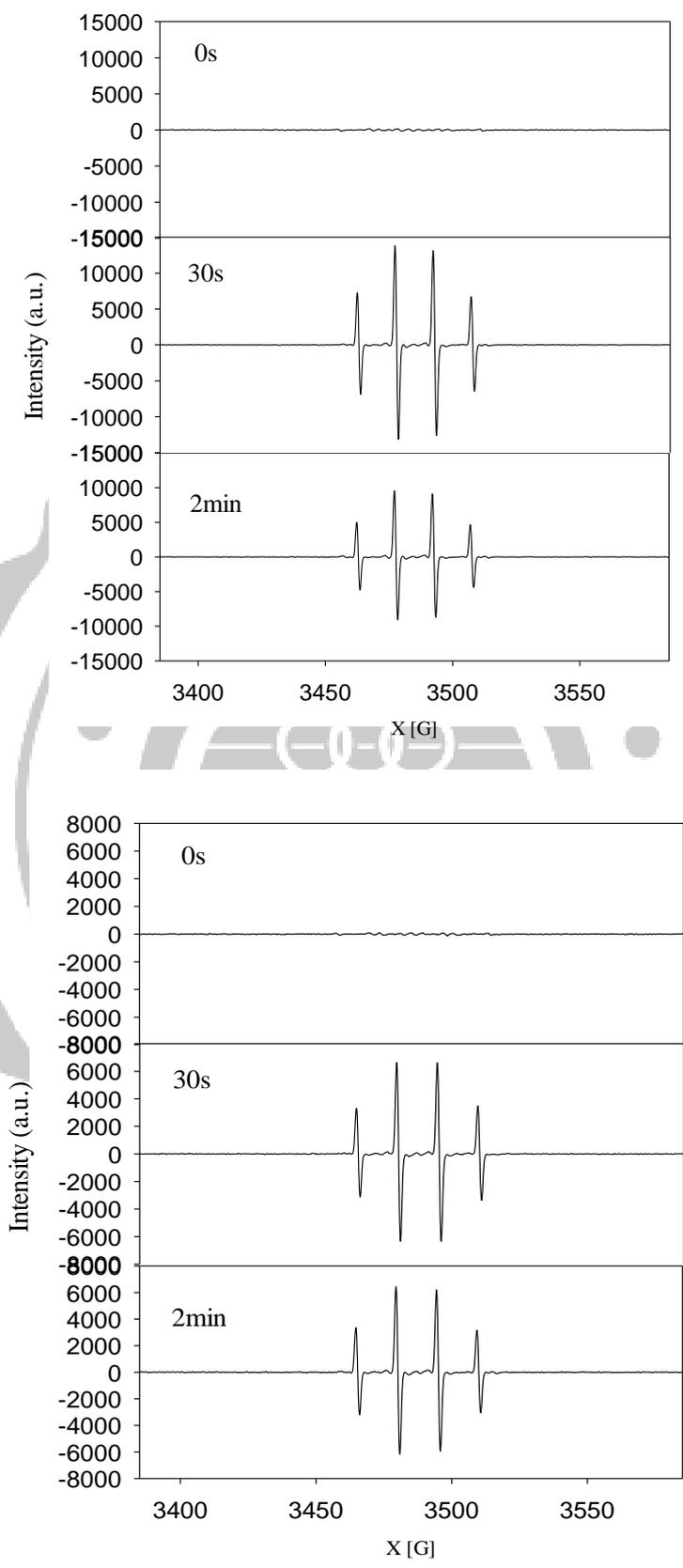


圖 4-18 DMPO-OH 化合物在暗反應和紫外線照射下之 EPR 訊號
(a) TNAs、(b) Pd/TNAs

第五章 結論與建議

5-1 結論

- (1) 本研究成功的利用陽極氧化蝕刻法製作出二氧化鈦奈米管陣列。
- (2) 本研究成功以綠色合成技術-微波水熱法及添加茶或咖啡合成出含有鈀的二氧化鈦奈米管陣列。
- (3) 由掃描式電子顯微鏡鑑定結果得知，實驗中所製造出來的二氧化鈦奈米管陣列有高度排列有序的管柱結構，管柱之管徑平均為 3~400 nm 之間，其奈米管長為 2~3 μm 之間，並在經摻附鈀之 TNAs 管柱表面有奈米顆粒的沉積現象。
- (4) 在 XRD 分析結果顯示， TiO_2 是以銳鈦礦相的形態存在。而 Pd 在 XRD 分析下因沒有其對應的特徵峰出現而無法判定其對 TNAs 影響，推測無特徵峰原因可能是因為鈀離子被均勻地分散在二氧化鈦基板上，又或者可能是 Ti、 TiO_2 特徵峰與鈀的特徵峰值相近產生了干擾。
- (5) XPS 結果指出，Pd/TNAs 中的 Ti 是以+4 價形態存在而 Pd 有 0 價以及+2 價，其所含的原子百分比會因為還原劑的有無或不同而有不一樣的數據結果。
- (6) 根據 UV-vis 結果得知，經摻雜金屬鈀的 TNAs 之吸收光範圍會從原本 383 nm 紅移至可見光波段，實驗中 Pd/TNAs 吸收度為 414 nm、Pd/TNAs-C 為 474 nm 以及 Pd/TNAs-G 為 441 nm。
- (7) 從光電流特性分析可以確認在 100W 汞燈的照射下，TNAs、Pd/TNAs、Pd/TNAs-C 以及 Pd/TNAs-G 皆會有光激發催化現象，然而經摻雜之 Pd/TNAs 的光電流會大幅提升，會比 TNAs 高出將近 2.5 倍的電流
- (8) 在降解甲基橙的同時作產氫實驗可以瞭解到其光催化效應越好，產

氫的效率會越好，四種材料中 Pd/TNAs-C 與 Pd/TNAs-G 因為光催化活性較好，所以水還原產氫效果皆遠大於 TNAs。

- (9) 經由總有機碳的檢測得知，甲基橙在光電化學降解下可以成功的被礦化為二氧化碳，Pd/TNAs-C 與 Pd/TNAs-G 的礦化能力經由摻附後皆有提升，去除率皆可達 50% 以上。
- (10) 在甲基橙色度降解、總有機碳去除以及產氫之三重複實驗中可以知道 Pd/TNAs 在作降解甲基橙實驗中，擁有良好的穩定性及可再實驗的重複利用性。
- (11) 藉由 EPR 以 DMPO 自旋捕捉劑來捕捉存在時間短之氫氧自由基，來證明實驗中 TNAs 及 Pd/TNAs 在照光後皆有形成電子與電洞與表面水分子生成氫氧自由基。

5-2 建議

- (1) 本研究以綠色合成法成功合成 Pd/TNAs，已有嘗試透過控制微波水熱法反應時間及氯化鈮添加劑量，雖然得知這兩個條件皆會影響其在 TNAs 上的含量，但尚未得出最佳參數。
- (2) 在目前研究中，還沒調整過合成時咖啡/茶混和氯化鈮混和液的 pH 值，是否能藉由調整 pH 值來達到含量更佳的 Pd/TNAs。
- (3) Pd/TNAs 在實驗中雖然可以成功藉由其他儀器得知含有 Pd 這個元素成分，但在 XRD 鑑定方面一直無法成功得出其特徵峰圖且也有文獻指出相同結果，這是在這個實驗中可再繼續探討的一部分。

參考文獻

- Yan, C., et al. (2014). "Photocatalytic degradation of Rhodamine B by microwave-assisted hydrothermal synthesized N-doped titanate nanotubes." *J Environ Sci (China)* 26(7): 1505-1512.
- Chen, C.-H. (2011). "Feasibility Study of UV Activated Persulfate Oxidation of Phenol."
- Chen, H.-Y., et al. (2013). "Catalytic hydrogenation of nitrate on Cu-Pd supported on titanate nanotube and the experiment after aging, sulfide fouling and regeneration procedures." *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143: 65-71.
- Shahwan, T., et al. (2011). "Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes." *Chemical Engineering Journal* 172(1): 258-266.
- Varma, R. S. (2012). "Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications." *Current Opinion in Chemical Engineering* 1(2): 123-128.
- Faisal, M., et al. (2015). "SnO₂ doped ZnO nanostructures for highly efficient photocatalyst." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 397: 19-25.
- Fujishima, A., et al. (2008). "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena." *Surface Science Reports* 63(12): 515-582.
- Lu, F., et al. (2014). "Plant-Mediated Synthesis of Ag-Pd Alloy Nanoparticles and Their Application as Catalyst toward Selective Hydrogenation." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2(5): 1212-1218.

- Mohapatra, S. K., et al. (2008). "Functionalization of self-organized TiO₂ nanotubes with Pd nanoparticles for photocatalytic decomposition of dyes under solar light illumination." *Langmuir* 24(19): 11276-11281.
- Moulton, M. C., et al. (2010). "Synthesis, characterization and biocompatibility of "green" synthesized silver nanoparticles using tea polyphenols." *Nanoscale* 2(5): 763-770.
- Rayalu, S. S., et al. (2013). "Photocatalytic water splitting on Au/TiO₂ nanocomposites synthesized through various routes: Enhancement in photocatalytic activity due to SPR effect." *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143: 684-693.
- Tauseef, S. M., et al. (2013). "Methane capture from livestock manure." *J Environ Manage* 117: 187-207.
- Wang, X., et al. (2012). "Synthesis of long TiO₂ nanowire arrays with high surface areas via synergistic assembly route for highly efficient dye-sensitized solar cells." *Journal of Materials Chemistry* 22(34): 17531.
- Wang, Y., et al. (2011). "Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites." *ACS Appl Mater Interfaces* 3(4): 1127-1133.
- Wen, Y., et al. (2011). "Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag/TiO₂/graphene nanocomposite." *Nanoscale* 3(10): 4411-4417.
- Ye, M., et al. (2012). "High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays." *J Am Chem Soc* 134(38): 15720-15723.

- Zhan, G., et al. (2011). "Green synthesis of Au–Pd bimetallic nanoparticles: Single-step bioreduction method with plant extract." *Materials Letters* 65(19-20): 2989-2991.
- Bennedsen, L. R., et al. (2012). "Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate." *Chemosphere* 86(11): 1092-1097.
- Zhou, W., et al. (2014). "PdO/TiO₂ and Pd/TiO₂ heterostructured nanobelts with enhanced photocatalytic activity." *Chem Asian J* 9(6): 1648-1654.
- Diebold, U. (2003). "The surface science of titanium dioxide." *Surface Science Reports* 48(5): 53-229.
- El-Rady., et al. (2013). "Characterization and photocatalytic efficiency of palladium doped-TiO₂ nanoparticles." *Advances in Nanoparticles* 2(04): 372.
- Gong, D., et al. (2001). "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation." *Journal of Materials Research* 16(12): 3331-3334.
- Hanawa, T. (2011). "A comprehensive review of techniques for biofunctionalization of titanium." *Journal of periodontal & implant science* 41(6): 263-272.
- Kharissova, O. V., et al. (2013). "The greener synthesis of nanoparticles." *Trends Biotechnol* 31(4): 240-248.
- Macak, J. M., et al. (2005). "High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium." *Angew Chem Int Ed Engl* 44(14): 2100-2102.
- Matsuoka, M., et al. (2007). "Photocatalysis for new energy production: recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production." *Catalysis Today* 122(1): 51-61.

- Mohapatra, S. K., et al. (2007). "Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: Application of $\text{TiO}_2\text{-x C x}$ nanotubes as a photoanode and Pt/ TiO_2 nanotubes as a cathode." *The Journal of Physical Chemistry C* 111(24): 8677-8685.
- Molinari, R., et al. (2015). "Photocatalytic reduction of acetophenone in membrane reactors under UV and visible light using TiO_2 and Pd/ TiO_2 catalysts." *Chemical Engineering Journal* 274: 307-316.
- Nadagouda, M. N. and R. S. Varma (2008). "Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract." *Green Chemistry* 10(8): 859.
- Nord, G. L. (1992). "Imaging transformation-induced microstructures." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 27(1): 455-508.
- Park, J., et al. (2010). "Recovery of Pd (II) from hydrochloric solution using polyallylamine hydrochloride-modified *Escherichia coli* biomass." *Journal of hazardous materials* 181(1): 794-800.
- Paulose, M., et al. (2007). " TiO_2 Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion." *The Journal of Physical Chemistry C* 111(41): 14992-14997.
- Paulose, M., et al. (2006). "Anodic Growth of Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays to 134 μm in Length." *The Journal of Physical Chemistry B* 110(33): 16179-16184.
- Peng, Y.-P., et al. (2012). "Photoelectrochemical degradation of azo dye over pulsed laser deposited nitrogen-doped TiO_2 thin film." *Applied Catalysis B: Environmental* 125: 465-472.
- Scanlon, D. O., et al. (2013). "Band alignment of rutile and anatase TiO_2 ." *Nature materials* 12(9): 798-801.

Simon, C. J., et al. (2005). "Microwave Ablation: Principles and Applications." *RadioGraphics* 25(suppl_1): S69-S83.

Yoriya, S. and C. A. Grimes (2010). "Self-Assembled TiO₂ Nanotube Arrays by Anodization of Titanium in Diethylene Glycol: Approach to Extended Pore Widening." *Langmuir* 26(1): 417-420.

歐信宏(2008)，微波水熱法合成氧化鈦奈米管特性鑑定與光催化潛勢之研究，國立台灣大學環境工程學研究所博士論文，1-106。

陳婉貞(2009)，二氧化鈦擔載碳材用於甲基橙光降解之效能，國立成功大學化學工程學系碩士論文，1-126。

商維庭(2010)，以硼摻雜氧化鈦奈米管陣列光催化甲基橙之研究，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文，1-102。

孫倩因(2016)，負載氧化亞銅的二氧化鈦納米管陣列光電化學降解布洛芬同時氫氣，華南理工大學環境與能源學院碩士學位論文，1-72。

邱陽能(2017)，以碘氧化鈹複合二氧化鈦奈米管陣列同時進行光電化學降解甲基橙與產氫之研究，東海大學環境科學與工程學系碩士論文，1-73。

陳智宏(2008)，硫酸還原菌與鐵還原菌生理生化鑑定及其生物復育之應用研究，國立臺灣海洋大學海洋生物研究所博士學位論文，1-209

李信佳(2012)，含環烷酸煉油廢水之化學氧化處理研究，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，1-71。

吳晟(2004)，明日綠色能源之星——氫能源，能源報導，2004年02月，33。