

東海大學

環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

以綠色技術合成二氧化鈦奈米管陣列摻雜氧化亞銅電

極光電化學降解布洛芬同時產氫

Photoelectrochemical Degradation of Ibuprofen and

Hydrogen Generation via Green Synthesized

Cu₂O/ TiO₂ nanotube arrays

研究生：林易靜

Yi-Ching Lin

指導教授：彭彥彬 博士

Dr. Yen-Ping Peng

中華民國一百零七年七月

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林易靜君所提之論文

題目：以綠色技術合成二氧化鈦奈米管陣列摻雜氧化亞銅電極光電化學降解布洛芬同時產氫

Photoelectrochemical Degradation of Ibuprofen and Hydrogen Generation via Green Synthesized $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 林易靜 (簽章)

107年8月10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林易靜君所提之論文

題目：以綠色技術合成二氧化鈦奈米管陣列摻雜氧化亞銅電極光
電化學降解布洛芬同時產氫

Photoelectrochemical Degradation of Ibuprofen and Hydrogen
Generation via Green Synthesized $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 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 陳谷汎 (簽章)

委員 彭嘉彬
陳印傑

中華民國 107 年 7 月 4 日

致謝

研究生的生涯一晃眼就過了，在彭彥彬老師悉心指導下完成碩士學位，感謝師長們總是能帶領我們站在至高點觀看自己身之所處，感受自己的渺小，在塗塗改改的人生中，更能接受錯誤並從中成長，更感謝父母在這段期間給予的支持與關心，永遠做我堅強的後盾。研究的過程中有喜歡的部分也有不喜歡的地方，但幸運的是，在就讀東海大學的期間所有和我相遇的人，願意給予我指導、鼓勵、幫助，甚至與我分享自己的快樂與經驗，這段時光太好所以也讓人覺得過得很快，想起的每一幕都是感謝，謝謝你們陪伴我走過研究的生活，也期許自己能把未來的每一天都是為一個學習。

林易靜 謹致 於

東海大學環境科學與工程學系

中華民國 107 年 8 月

中文摘要

本研究在光電化學催化系統中，利用 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ (Cu_2O loaded TiO_2 Nanotube Arrays) 作為光電極，於陽極降解布洛芬 (Ibuprofen IBP) 並同時在陰極還原水產氫氣。以方波伏安電化學沉積法 (Square wave voltammetry electrochemical deposition method SWVE) 將 Cu_2O 負載於 TNAs 上，過程中利用茶、咖啡、乳酸作為還原劑合成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ，探討綠色合成材料之效能。藉由冷場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 可以觀察到少量的 Cu_2O 沉積於管口且並未破壞 TNAs 之結構，能量散佈光譜儀 (EDS) 顯示樣品中 Cu_2O 摻附比與 XPS 相似；X 光繞射儀 (XRD) 結果顯示在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48° 、 54° 出現銳鈦礦之特徵峰，並於 $2\theta = 36.52^\circ$ 出現較弱的 Cu_2O 特徵峰；X 射線光電子能譜儀 (XPS) 分析顯示 932.5 eV、952.3 eV 兩個峰值分別對應 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ ，皆為 Cu_2O 的特徵峰；UV-vis 結果表明透過金屬的改質可以有效增強光催化活性及可見光的利用率 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的吸收波長明顯紅移至 550 - 600 nm 之間。光電化學分析結果顯示綠色合成的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 之光電流均達 $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上，是 TNAs 的光電流 ($1.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 之 2.4 倍，降解布洛芬及產氫效果也較 TNAs 佳，藉由 EIS 的分析研究，外加電壓為開路電壓下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - t 的電子壽命是 TNAs 電子壽命的 1.2 倍，證明 Cu_2O 負載後，提高

電子-電洞的分離率及電子的轉移，進而改善光電化學催化的性能，

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 光電化學系統具有良好的應用前景。

關鍵字：光電化學、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 、布洛芬、產氫



Abstract

A green method was developed to synthesize Cu₂O/TNAs for the applications of ibuprofen oxidation and hydrogen generation. Cu₂O/TNAs heterojunction was synthesized through square wave voltammetry electrochemical (SWVE) deposition method by using coffee and tea as reducing agent. SEM results illustrated that the highly ordered TNAs with an average inner diameter of 100 nm. Compared with pure TNAs and Cu₂O nanoparticles were successfully depositing on the interface of TNAs, the structure of sample with no significant change after Cu₂O doping. XRD analyses indicated samples were dominated by anatase phase after sintering at 450°C. In addition, the characteristic peak of Cu₂O was observed at $2\theta = 36.52^\circ$. XPS showed that the spectra consist of two clear peaks at 932.5 eV, 952.3 eV attributing to characteristic peaks of Cu₂O. Moreover, results of UV-vis diffusion reflection spectra indicated that the absorbance edge of Cu₂O/TNAs extended to the visible spectrum at approximately 600 nm examined by. The bandgap reduced to 2.1 eV after Cu₂O depositing, which is lower than that of TNAs. The photocurrent of Cu₂O/TNAs was 2.4 times higher than that of TNAs under irradiation. The Cu₂O/TNAs was applied as a working electrode in photoelectrochemical

(PEC) system for ibuprofen degradation. After 60min under 100 W Hg light irradiation, ibuprofen was complete removed in the anodic chamber and the yield amount of hydrogen was 2132 $\mu\text{M}/\text{cm}^2$ in the cathodic chamber after 4 h reaction time.

Keywords: photoelectrochemical ; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$; ibuprofen ; hydrogen generation



目錄

| | |
|------------------------------|----|
| 致謝 | I |
| 中文摘要..... | II |
| Abstract | IV |
| 第一章 前言與目的 | 1 |
| 1.1 研究緣起..... | 1 |
| 1.2 目的..... | 3 |
| 第二章 文獻回顧 | 5 |
| 2.1 新興污染物概述..... | 5 |
| 2.2.1 來源及分布..... | 6 |
| 2.2.2 PPCPs 對環境的危害 | 11 |
| 2.2.3 去除方法..... | 13 |
| 2.2 光催化半導體材料..... | 15 |
| 2.2.1 二氧化鈦光觸媒..... | 15 |
| 2.2.2 二氧化鈦奈米管陣列..... | 17 |
| 2.2.3 二氧化鈦奈米管陣列形成機制..... | 19 |
| 2.3 二氧化鈦奈米管異質結構..... | 21 |
| 2.3.1 二氧化鈦奈米管陣列的改質 | 21 |
| 2.3.2 氧化亞銅負載二氧化鈦奈米管陣列電極..... | 27 |
| 2.4 綠色化學及奈米材料合成..... | 29 |

| | | |
|-------------------|--------------------------|----|
| 2.4.1 | 綠色化學概述..... | 29 |
| 2.4.2 | 綠色方法合成奈米材料及應用..... | 31 |
| 2.5 | 光電化學概述..... | 31 |
| 2.5.1 | 光電化學產氫研究..... | 31 |
| 第三章 實驗設備與方法 | | 36 |
| 3.1 | 研究架構、實驗藥品與設備介紹..... | 36 |
| 3.2 | 材料製備..... | 39 |
| 3.2.1 | 二氧化鈦奈米管陣列製備..... | 39 |
| 3.2.2 | 氧化亞銅負載二氧化鈦奈米管陣列製備..... | 39 |
| 3.3 | 材料之表面特性分析..... | 40 |
| 3.4 | 材料之光電化學特性分析..... | 41 |
| 3.4.1 | 光電流特性..... | 42 |
| 3.4.2 | 電化學阻抗頻譜..... | 43 |
| 3.4.3 | 電子自旋共振..... | 43 |
| 3.5 | 光電化學降解布洛芬同時產氫..... | 44 |
| 3.5.1 | 降解布洛芬同時產氫實驗及分析..... | 45 |
| 第四章 結果與討論 | | 47 |
| 4.1 | 材料表面特性分析..... | 47 |
| 4.1.1 | 冷場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀(FE- | |

| | |
|--|----|
| SEM) | 47 |
| 4.1.2 X 光繞射儀 (XRD) | 49 |
| 4.1.3 X 射線光電子能譜儀 (XPS) | 50 |
| 4.1.4 紫外-可見光分光光譜儀 (UV-vis spectrophotometer) | 52 |
| 4.2 光電化學降解布洛芬同時產氫 | 53 |
| 4.2.1 光電化學降解布洛芬同時產氫 | 53 |
| 4.2.2 光電極穩定性測試 | 54 |
| 4.2.3 光電化學、電化學、光催化、光解降解布洛芬測試 | 55 |
| 4.3 電化學特性分析結果 | 56 |
| 4.3.1 光電流特性 | 56 |
| 4.3.2 電化學阻抗頻譜 | 57 |
| 4.4 光電化學反應機制探討 | 59 |
| 4.4.1 電子自旋共振分析 | 59 |
| 4.4.2 光電化學系統反應機制 | 60 |
| 第五章 結論與建議 | 62 |
| 5.1 結論 | 62 |
| 5.2 建議 | 64 |
| 參考文獻 | 65 |

圖目錄

| | | |
|--------|---|----|
| 圖 2-1 | 新興污染物 (資料修改自: 環保署)..... | 5 |
| 圖 2-2 | 環境中 PPCPs 的主要來源及途徑 | 7 |
| 圖 2-3 | 常見半導體能帶結構..... | 16 |
| 圖 2-4 | 二氧化鈦改質前後能及示意圖 | 16 |
| 圖 2-5 | HF 溶液中 TNAs 陽極氧化過程電流時間曲線..... | 20 |
| 圖 2-6 | 陽極氧化過程二氧化鈦奈米管生成示意圖 | 21 |
| 圖 2-8 | 半導體複合材料能級示意圖 | 28 |
| 圖 2-9 | 氫能生產途徑及方法 | 32 |
| 圖 2-10 | 光電化學產氫反應機制 | 34 |
| 圖 3-1 | 實驗架構與流程圖 | 36 |
| 圖 3-2 | 光電化學測試系統, (1)工作電極; (2)對電極; (3) 參考電極; (4) 電化學工作站; (5) 石英窗; (6) 陽離子交換膜; (7) 磁石 | 42 |
| 圖 4-1 | TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 的冷場發射掃描式電子顯微鏡影像, (a) TNAs; (b) Cu ₂ O/TNAs - L; (c) Cu ₂ O/TNAs - t; (d) Cu ₂ O/TNAs - c | 48 |
| 圖 4-2 | TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 經過 450°C 鍛燒後 XRD 分析結果..... | 50 |
| 圖 4-3 | Cu ₂ O/TNAs 各元素 XPS 分析圖譜, (a)全掃描; (b) Ti 2p; (c) Cu 2p; (d) Cu-LMM | 51 |

| | | |
|--------|--|----|
| 圖 4-4 | TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 的紫外-可見光譜 | 52 |
| 圖 4-5 | TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 外加電壓 1V 下光電化學降解 5ppm 布洛芬同時產氫，(a) TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 降解過程中電流變化曲線；(b) TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 降解過程中氫氣產量；(c) TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 在光電化學系統之降解曲線；(d) TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 在光電化學系統之 TOC 去除率 | 54 |
| 圖 4-6 | Cu ₂ O/TNAs - t PEC 降解布洛芬同時產氫的重覆實驗，(a)降解布洛芬三重覆結果；(b)產氫氣三重覆結果 | 55 |
| 圖 4-7 | Cu ₂ O/TNAs - t 以光電化學(PEC)、光催化(PC)、電化學(EC)、光解(P)方式降解 5 ppm 布洛芬，(a) 布洛芬的降解率；(b) TOC 的降解率 | 56 |
| 圖 4-8 | TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 的光電流測試結果 (外加電壓 1V、光源為 100 W 汞燈、電解液為 0.1 M NaCl) | 57 |
| 圖 4-9 | TNAs 和 Cu ₂ O/TNAs 外加電壓為 OCP 時的電化學阻抗譜，(a) Nyquist 圖；(b) Bode 圖 (電解液為 0.1M NaCl 溶液、頻率為 10 ⁴ Hz ~ 10 ⁻² Hz、振幅為 5 mV) | 58 |
| 圖 4-10 | TNAs，(a)和 Cu ₂ O/TNAs；(b)加入 DMPO 在暗室及紫外光照射下的訊號 (實驗條件: DMPO 100 mM、UV λ=365 nm).... | 60 |
| 圖 4-11 | Cu ₂ O/TNAs 光電化學降解污染物並同時產氫之機制圖，(1)光 | |

陽極- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$; (2)對電極 - 鉑棒 ; (3)參考電極 - Ag/AgCl ;
 (4)電化學工作站 ; (5)石英窗 ; (6)陽離子交換膜 ; (7)氫氣取樣
 口61

表目錄

表 3-1 實驗藥品與材料37
 表 3-2 主要儀器設備38
 表 4-1 不同還原劑製備之材料的 EDS 分析結果 (unit: Atomict.%)..49
 表 4-2 XPS 分析 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 中各元素含量 (Atomict.%).....51
 表 4-3 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的 EIS 擬合結果59

第一章 前言與目的

1.1 研究緣起

自工業革命以來，化石燃料的過度使用不僅影響到能源供應問題，同時也造成氣候變遷及生態環境的破壞，隨著煤礦、石油、天然氣等不可再生能源的消耗與匱乏，建立潔淨的可再生能源體系已成為各國所重視的議題。而氫能為一種環保綠色能源，具有高燃燒值、來源豐富、高效及持續性等優點，且生產與使用時幾乎零污染，因此日益受到國際社會的關注。目前產氫的主要方式包含化石燃料重組、水電解、光電化學、熱化學、太陽能產氫等方式，為符合永續發展之目標，許多研究致力於發展再生能源產氫。其中，光電化學方法產氫主要利用半導體材料經過光源照射後，價帶電子被激發至導帶並於價帶留下電洞，利用被激發至導電帶的電子將水分解產生氫氣，留在價帶的電洞可對有機物質進行氧化降解反應，而反應中無污染、安全且能降低製氫成本，兼具生產潔淨能源同時處理環境中危害性有機物質之潛力，因此成為近年來研究焦點。

光電化學的光能利用率及水分解產氫速率主要受到半導體材料特性的影響，二氧化鈦 (TiO_2) 因光穩定性佳、氧化活性高、無二次污染等優點，因此常被應用作為光電催化材料，但其具有較寬的能階 ($E_g = 3.0\text{-}3.2\text{ eV}$) 及較低的電導率兩大缺陷阻礙它的應用。能階較大只

能被波長小於等於 387 nm 的紫外光激發，且紫外光僅占太陽光譜中的 5 %，因此可知 TiO_2 的可見光利用率低。另外 TiO_2 無法有效傳遞光生電子，易使電子-電洞再結合，降低其氧化還原效率。研究顯示，藉由尺寸奈米化、材料的改質能提升光轉換效率與產氫速率，和窄能階半導體形成異質結構為克服 TiO_2 缺陷及提高光催化性能的有效方法之一。微量金屬的負載能縮短能階，使吸收波長紅移至可見光區並有效提升光電流及光催化活性。

氧化亞銅(Cu_2O)是一種性能優異的 p 型半導體材料，具有 1.9~2.2 eV 的直接帶隙及很高的可見光吸收特性，具有無毒性、低成本、獨特的光學和電學性質等特點，在太陽能轉化與利用研究領域受到重視，當 p 型 Cu_2O 與 n 型 TiO_2 結合成為 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 異質結構時，能有效克服彼此的缺點，因為 Cu_2O 具有較窄的能帶隙，與 TiO_2 複合後，電子經轉移作用延長其存活時間，降低電子-電洞再結合率，能增強對太陽光的利用率，有效將吸收光波長由紫外光區紅移至可見光範圍，提高光觸媒之活性以利光電化學催化反應進行。

利用化學還原製備金屬奈米顆粒需加入穩定劑(Liz-Marzán and Lado-Touriño, 1996)、熱裂解(Esumi et al., 1990)、輻射化學還原(Henglein, 1993)等方式，這些途徑不僅高成本、消耗能源、產能低、過程中所使用的化學試劑也會對環境造成危害。近年來許多研究發展

趨向開發綠色化學技術，不同於污染防治而是從源頭消除污染以達到零污染目標。近年來綠色化學合成方法受到矚目，綠色化學意指防止廢棄物產生、使用再生的原料、避免產生化合物的副產物、降低化學合成的危險等，將綠色化學原則與奈米材料製備方法相結合以發展綠色奈米科技，已成為許多研究人員的目標。

近年來隨著醫療技術的發展與人類生活品質的提升，同時也延伸出許多污染問題，新興污染物 (Emerging Contaminants) 如藥物、個人保健用品已經被發現已低濃度 (ppt~ppb) 普遍存在於環境水體當中，布洛芬為一種非類固醇消炎止痛藥，在醫療方面常用於緩解經痛、關節消炎等症狀，布洛芬因物理性質穩定、半衰期長、較不易分解及生物累積性等特點，具有較高的污染風險，因此處理此類污染物為當前重要的課題之一。

1.2 目的

本研究選擇 Cu_2O 作為 p 型半導體與整齊排列的 TiO_2 奈米管陣列 (TiO_2 Nanotube Arrays, TNAs) 結合形成異質結構，TNAs 具有好回收、比表面積大等優點。 Cu_2O 能階較窄 ($E_g = 2.0 \sim 2.2 \text{ eV}$)，負載後受到光激發的電子躍升至導帶，可轉移到 TiO_2 的導帶上，降低電子-電洞的再結合。採用方波伏安電化學沉積法 (Square wave voltammetry electrochemical deposition methods, SWVE) 合成過程中，

本研究以茶、咖啡或乳酸作為還原劑相互比較，目的以天然物質或廢棄物再利用替代化學藥品，設計環境友善的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 合成與製備程序。製備完成的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 並利用冷場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀 (FE-SEM)、X 光繞射儀 (XRD)、X 射線光電子能譜儀 (XPS)、紫外-可見光分光光譜儀 (UV-vis spectrophotometer) 進行樣品的表面特徵分析，光電化學系統的反應機制分析利用電子自旋共振 (ESR) 分析。最後以光電化學催化的方法，同時降解布洛芬及產氫。

第二章 文獻回顧

2.1 新興污染物概述

新興污染物 (Emerging Contaminants)自 2000 年以來受到科學界的關注，被認為為「法規尚未規範或規範不全」、「傳統污水處理場無法處理」以及「對人體健康與生態具潛在危害性」的化學污染物質，包括持久性有機污染物(Persistent organic pollutants, POPs)、藥物與個人保健用品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、環境內分泌干擾物質(Endocrine disrupting chemicals, EDCs)、全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs) 及工業用化學物質等，如圖 2-1 所示。

PPCPs 首先由 Daughton and Ternes (1999)提出，隨後 PPCPs 就作為藥物和個人保健用品的專有名詞而被廣泛使用，其中主要包括人用

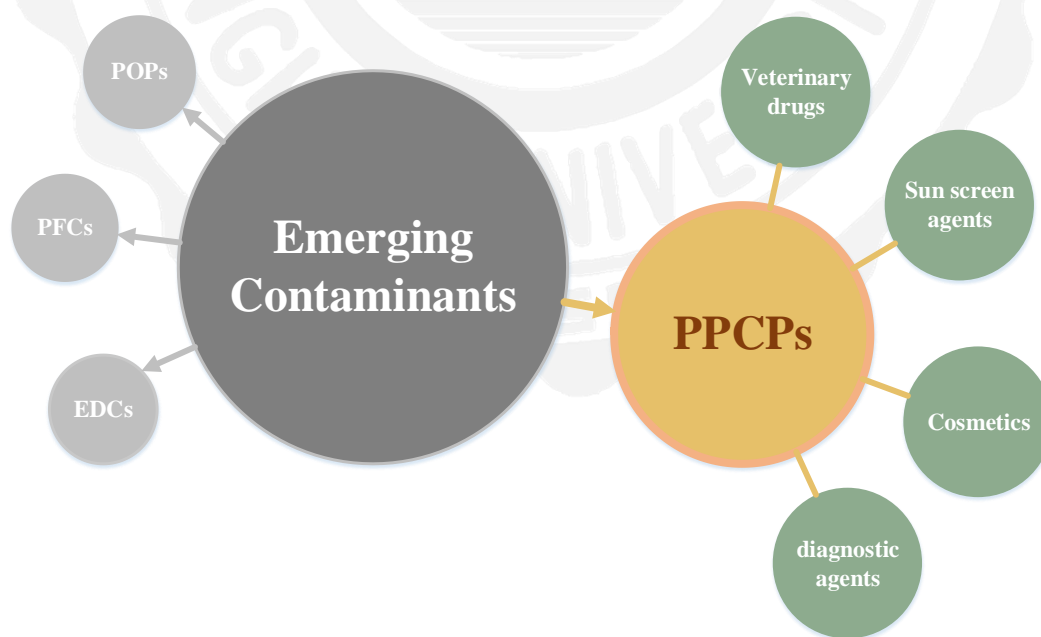


圖 2-1 新興污染物 (資料修改自: 環保署)

與獸用的所有醫藥品，例如非類固醇抗發炎藥物(nonsteroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs)、抗生素(Antibiotics)、類固醇(Steroid)、鎮定劑(tranquilizer)、抗癲癇 (antiepileptic)、降血壓劑、人工合成荷爾蒙與避孕藥如(17 β -ethinylestradiol)等等藥品，以及個人護理用品，如香料、化妝品、染髮劑、香皂、洗髮精等等。隨著醫藥用品及個人日用品使用量的增加，根據統計，在 2000 年至 2006 年之間全球個人護理品的年生產量超過 1×10^6 噸，藥物與個人保健用品與人類生活息息相關，藥物的主要功能為保護人類與牲畜的健康、預防或治療疾病及延長壽命，經由人或牲畜使用後之藥物，大部份會由尿液與糞便排泄出來，經由已處理或未處理之民生廢水排放至環境中，此外這些 PPCPs 未經使用被丟棄於垃圾場進入環境中，可能會以原始型態、代謝物或其他降解等各種形式存在，成為環境新興污染物(emerging contaminants)，使環境生態受到影響進而威脅到人類健康。

2.2.1 來源及分布

由於新興污染物之環境檢測技術和分析方法的發展，逐漸於地表水、地下水層、生活污水與污泥、土壤及飲用水中檢測或分析出微量濃度之 PPCPs (Halling-Sorensen et al., 1998; Boyd et al., 2003; Carballa et al., 2004; Scheytt et al., 2006)，引起學者開始探究環境介質中 PPCPs 殘留物的污染分布、特徵以及對環境生態和人體健康的不良效應。

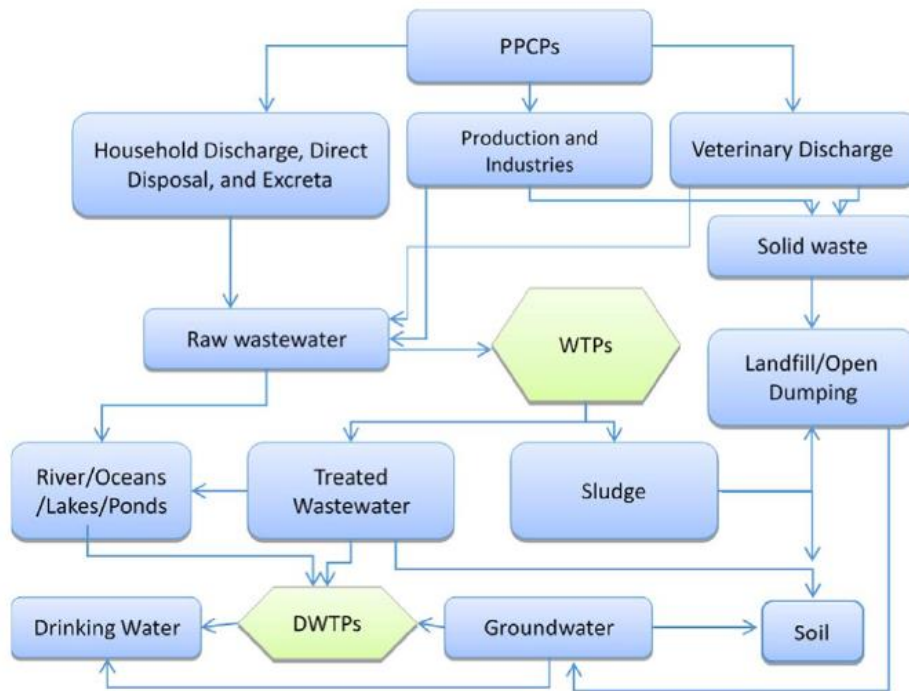


圖 2-2 環境中 PPCPs 的主要來源及途徑(Balakrishna et al., 2017)

環境中的 PPCPs 來源主要來自生活污水、畜牧和水產養殖、製藥工廠廢水、醫療廢水及垃圾掩埋場滲出水...等區域，如圖 2-2 所示。這些化學污染物因結構穩定不易於廢水處理廠中之生物單元分解，其穿透污水處理防線進入自然環境中，故放流水中必定存在種類複雜之新興污染物。而水環境(例如：河川、湖泊)為 PPCPs 最主要的受體之一。人類及獸用藥物經由攝入後少部分被吸收，其餘經由身體代謝排出體外，這些家庭廢水、養殖廢水及個人清潔與護理等日用品使用所產生的污水，進入污水管網後匯集於城市生活污水，為 PPCPs 的重要來源。大型的畜牧及水產養殖場所使用的藥物種類多、使用劑量高，Ebele et al.(2017) 指出，獸用藥物中 50% 以上會以母體藥物形式經由

代謝排出體外，經由滲透污染土壤及地下水或排放至河川。垃圾掩埋場滲出水是導致 PPCPs 被引入環境的途徑之一，包括被人類任意丟棄的廢棄藥品和過期藥物、農耕業使用的糞肥中所殘留藥物及廢污水廠產生的污泥。Holm et al. (1995) 採集了丹麥一個垃圾掩埋場附近的滲出液，檢測出含有一定濃度的 PPCPs 殘留物。此外，製藥廠生產過程中產生的廢水與醫療廢水排放，也會導致大量的 PPCPs 進入自然水體中。Thomas et al. (2007) 對挪威首都兩間城市醫院的放流水中 20 種醫院用藥進行研究，結果指出有 17 種藥物於醫院放流水及污水處理廠放流水中被檢出，其中以 NSAIDs 和抗生素以高濃度存在於放流水中。

近幾十年來，許多先進國家相繼投入於調查水體環境中 PPCPs 的殘留濃度，調查結果顯示，PPCPs 殘留於地表水中的濃度範圍大多落在 10~100 ng/L，嚴重污染水域甚至可達 $\mu\text{g/L}$ 數量級(Ternes, 1998; Barnes et al., 2008)。Ferguson et al. (2013)對美國密西根湖進行採樣分析，檢測出多種 PPCPs 類物質，其中以咖啡因 (Caffeine)、副黃嘌呤 (Paraxanthine)、磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole)的濃度為最高，分別為 31.0、46.2 及 26.0 ng/L；Wiegel et al. (2004)發現歐洲地區的主要航運河道及其支流含有雙氯芬酸、布洛芬、卡馬西平、脂質調節劑及多種抗生素，其濃度範圍落在 20 ~ 140 ng/L 之間；Managaki et al. (2007)

於越南湄公河三角洲地區普遍檢出污染濃度為 7-360 ng/L 的獸用抗生素殘留，其中包括磺胺類藥物 (Sulfonamides)、大環內酯類 (Macrolides)及甲氧苄啶 (Trimethoprim)；Xu et al. (2007)對珠江三角洲一帶四座污水處理廠中 8 種常用抗生素的去除與殘留濃度進行調查，研究結果顯示污水處理廠最終放流水中含有氧氟沙星 (Ofloxacin)、諾氟沙星 (Norfloxacin)、羅紅黴素 (Roxithromycin)及磺胺甲噁唑等常用抗生素，殘留濃度範圍為 9~2054 ng/L。不斷的有文獻證實 PPCPs 通過不同途徑進入環境中，其殘留物以不同濃度存在於各國河流湖泊，對水環境的污染是一個世界性的問題。

我國近幾年也開始積極研究 PPCPs 的環境流佈情形、濃度檢測分析、生態危害性，並了解其污染特性及處理方法。中央健保局於 2002 年委託工研院產經中心(2006)之研究中，2000 年至 2002 年 1~3 月間國內一般門診對 NASIDs 耗用劑量統計資料顯示，三年中最大用量者皆為雙氯芬酸(Diclofenac)，其次分別為甲芬那酸(Mefenamic acid)、布洛芬(Ibuprofen)、萘普生(Naproxen)等，這當中雙氯芬酸、布洛芬、萘普生、凱妥普洛芬(Ketoprofen)、艾美斯特錠(Acemetacin)都曾在環境中檢出 (林正芳等人，2008)。Hung et al. (2007)研究結果顯示，有多種殺蟲劑殘留於八里污水處理廠的海水排放點周邊之海底底泥中，包含四氯苯(Tetrachlorobenzene)、氯丹(Chlordane)、阿特靈(Aldrin)、

DDD_s、DDE_s 及 DDT_s，總殘留濃度從 N.D. ~23 (ng/g)。馮惠敏等 (2010) 針對八里污水處理廠進流水、放流水及淡水河海域中的四種醫藥殘留物進行分析，研究結果顯示些藥物殘留於八里汙水廠進流水的濃度範圍分別為安妥明(Clofibric acid)，95.1-101.68 ng/L; 二克氯吩鈉 (Diclofenac)，100-184.55 ng/L；異布洛芬(Ibuprofen)，552.01 ~ 2200 ng/L; 與凱妥普洛芬(Ketoprofen)，68.03 ~ 183.6 ng/L，並藉由計算風險熵數的結果發現，為布洛芬的風險熵數大於 1，對環境有潛在性的影響存在。Lin and Tsai (2009) 根據衛生署數據統計 2004 年各類藥品的使用量，顯示在此年份後使用大量非類固醇抗發炎類藥物，尤其以撲熱息痛的耗用劑量最大，其研究中對台灣地區醫院和製藥廠集中區域的三條河段進行調查，撲熱息痛在所有樣品中皆被檢測出，且以高濃度存在於新店溪(3350 ng/L)、大漢溪(15700 ng/L)、高屏溪 (85 ng/L)，醫療廢水(186500 ng/L)及製藥廠廢水(417500 ng/L)，此外，非類固醇抗發炎藥物(如布洛芬、雙氯芬酸、萘普生)也以顯著濃度存在於 60% 以上的樣品中。陳玉旻等 (2014) 為了解新興污染物在環境水體中的分佈現況，於台灣中部地區筏子溪與烏溪下游流域進行四大類新興污染物(包括 29 種 PPCPs、12 種 EDCs、6 種 PFC 和 7 種 PAEs)的流佈調查，研究結果顯示 29 種 PPCPs 中有 20 種被檢出，四大類新興污染物中分別以咖啡因、壬基酚 (Nonylphenol)、全氟辛酸

(Perfluorooctanoic acid) 及鄰苯二甲酸二異壬酯 (Di-iso-nonyl phthalate) 的濃度最高。

布洛芬(Ibuprofen, IBP)為一種非類固醇抗發炎藥物，又名異丁苯丙酸，主要用於治療類風濕關節炎、頭痛、發燒，具有消炎止痛的功能，在生活中使用層面廣且用量龐大，也常作為醫生處方用藥，因此在都市污水處理廠放流水、醫療廢水、製藥廠廢水、畜牧業廢水及水產養殖業廢水中皆有很高的檢出率，殘留濃度為 ng/L ~ μg/L 程度，長期以微量存在於環境中可能造成生態及人體健康的不良影響，因此發展有效去除環境中布洛芬的技術為當前的重要課題。

2.2.2 PPCPs 對環境的危害

儘管 PPCPs 大多以微量濃度 (ng/L~μg/L 之間)存在於環境介質中，但其性質結構穩定且具有很強的持久性和潛在的生物累積性，因此持續被引入環境中的 PPCPs 可能對生物產生內分泌干擾效應和生態毒性(Ishibashi et al., 2004)。Han et al. (2007)研究發現長時間暴露於含有低劑量(0.3 g/L)咖啡因的水體中，會抑制海馬的神經系統，導致海馬的學習能力減弱、反應緩慢並影響長期記憶；有研究指出低劑量(4 ng/L) 的人工合成雌激素就會導致魚類正常的內分泌受到干擾，並使雄性魚的卵黃蛋白原增加或雄性魚出現雌性化特徵 (Zha et al., 2008)；目前許多文獻也證實水生生物對雌激素類的藥物具有較高的敏感性，

對生物的繁殖系統、產卵量、胚胎發育與雌性化等皆有一定程度的影響(Metcalf et al., 2001; Tabata et al., 2001; Giusti et al., 2013; Liu and Wong, 2013)。此外，PPCPs 進入水環境後隨著水流遷移，有些被動植物吸收並在體內累積，最後經由食物鏈的傳遞進入人體，或是污染飲用水，也會對人體具有累積性，造成人類多種病原菌的高抗藥性，甚至引起慢性中毒(Wilson et al., 2003; Boxall et al., 2012)。根據 Zhang et al. (2009)研究顯示，長時間暴露於抗生素環境中，可能會促進多種抗生素抗性基因的持續存在或形成，對人體健康及生態系統帶來潛在危害。而在複雜的水體環境中，極有可能因多種物質共同存在而產生協同、拮抗或相加作用的毒理效應，進而改變了 PPCPs 的毒性。Petersen et al. (2014)測試了 PPCPs、烷基酚、多環芳烴、消毒劑的聯合毒性，發現二元混和物的毒性效應為相加作用；Schnell et al. (2009)測試 11 種不同診療類別的藥物和合成麝香之間的毒性效應，研究結果表示在複合條件下大部分混和物對肝臟細胞表現為協同作用，即增加了彼此的毒性。PPCPs 通過各種途徑進入環境並造成不良的生態效應，因此，加強污水處理單元的去除效能及發展有效去除藥物殘留的污水處理技術具有重要意義。

2.2.3 去除方法

目前對於 PPCPs 的污水處理技術主要包含物理方法、生物處理方法和高級化學氧化法(Advanced Oxidation Process, AOPs)。吸附和過濾是普遍用來去除水中有機污染物的物理方法，如活性炭吸附法、膜分離法皆能去除部分 PPCPs 污染物，但吸附的效果主要受到污染物疏水性和電荷的影響，而且存在吸附劑再生的問題(Mailler et al., 2015)；膜分離法則因其成本高、薄膜易阻塞及高濃度污染物處置等問題限制其應用(Ek et al., 2014)。另外，污水處理廠的生物處理單元多為活性污泥法，利用微生物將水中有機物轉化成無害物質，具有低成本、對環境友善、操作溫和等優點，然而，生物處理法受到時間和效率的限制，有機污染物的分解速度在很大程度上取決於生物的降解酶特性，廢水中成分複雜的污染物也可能使酶失去活性而影響降解能力，在降解過程中甚至可能產生毒性更高的副產物(Carballa et al., 2004; De Gusseme et al., 2011)。

與上述方法相較之下，高級化學氧化法以產生具有強氧化能力的羥基自由基(Hydroxyl radical, $\text{OH}\cdot$)將難降解有機物氧化成無毒性的小分子為特點，在新興污染物處理技術的研究中受到很大的重視，常見的高級化學氧化技術包括臭氧氧化法、Fenton 氧化法、UV、電化學氧化法、光催化氧化法、光電化學氧化等通過不同方式產生羥基自

由基，Esplugas et al. (2007)研究整理臭氧氧化法用於處理 PPCPs 的效能，結果發現通過臭氧直接或間接與有機物反應可達到 90% 以上的去除率，如殺蟲劑、抗生素、合成雌激素、抗消炎藥等，但此方法對部分有機物的氧化具有選擇性且分解生成的副產物可能具有毒性，對於其發展有很大的阻礙。Fenton 氧化法為在酸性條件下利用亞鐵離子和 H_2O_2 催化生成 $\text{OH}\cdot$ 以達到去除污染物的目的，Xu and Wang (2012) 以磁性奈米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 作為催化劑，採用 Fenton 氧化法降解 4-氯苯酚，然而催化劑的不穩定和再利用的問題使其在應用上仍受到限制。

在眾多化學處理方法中，光電化學氧化法在去除有機污染物方面已成為當前的研究熱點，結合光催化氧化和電化學氧化技術，以半導體奈米材料作為電極，當半導體吸收光子產生電子電洞對後，電洞留在電極表面與電解液反應產生氧氣及氫離子，電子在小額外加電壓作用下傳遞至對電極，與電洞有效分離，增加其光電轉換效率，具有極大的應用潛力。Yin et al. (2016) 以 $\text{CdS}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ 作為光觸媒材料，在氬燈照射 90 分鐘下成功去除 2,4-二氯苯氧乙酸；Su et al. (2016) 以 TiO_2/Ti 為光陽極，採用光電化學氧化法降解 SMZ，並對比電化學氧化和光催化的降解效果，結果顯示電化學氧化對 SMZ 無顯著的降解效果，光催化反應達 90 分鐘時，SMZ 的降解率僅達 10%，相較之下光電化學氧化在 70 分鐘後能夠完全將污染物去除，通過施加一偏置

電位使磺胺甲噁唑的降解速率常數增加了 30 倍。許多研究表明光電化學氧化法的光電化學特性增強來自於光催化電化學的協同作用，有助於環境中難分解有機污染物的去除，自 2001 年以來更不斷有研究探討光電化學氧化技術用於污水整治(Daghrir et al., 2012; Cao et al., 2017)。

2.2 光催化半導體材料

2.2.1 二氧化鈦光觸媒

現今，光觸媒材料廣泛應用於環境污染的控制，常用的半導體光觸媒材料如 TiO_2 (Li et al., 2014)、 ZnO (Kargar et al., 2013)、 WO_3 (Coridan et al., 2013)、 Fe_2O_3 (Mahadik et al., 2013)、 SnO_2 (Fan et al., 2009)、 MnO (Yu et al., 2010)等，其中 WO_3 及 Fe_2O_3 等部分半導體材料的光催化活性不如 TiO_2 ，且 WO_3 為具有毒性的金屬氧化物； SnO_2 的能帶為 3.5 eV，需要吸收較強的能量以進行光催化降解； ZnO 則因容易發生腐蝕而降低活性，因此不適用於污染物處理(Garcia-Segura and Brillas, 2017)。

TiO_2 為一種具有較大能隙 (3.0~3.2 eV) 的 N 型半導體，如圖 2-3，當受到高於或等於能隙的光能量時，電子從價帶 (Valance band) 被激發進入傳導帶，與 O_2 反應生成具有強還原能力之超氧自由基 ($\text{O}_2^{\bullet-}$)，或還原水產氫，電子被激發之後會產生相應的電洞，價帶上的

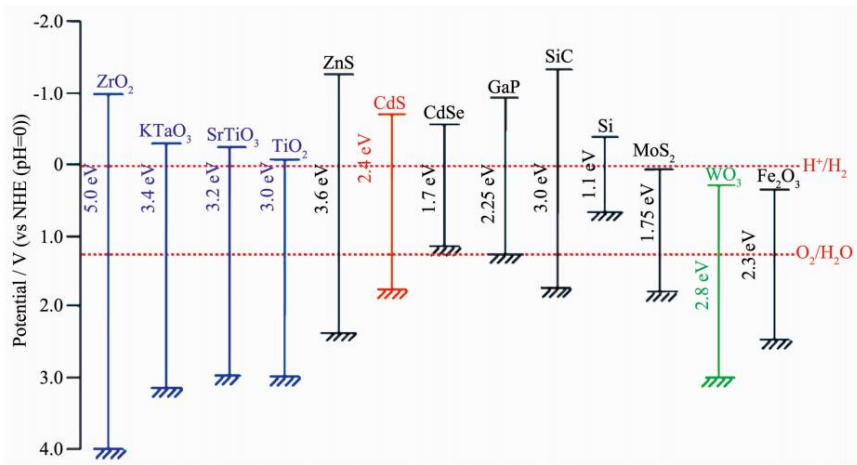


圖 2-3 常見半導體能帶結構(Kudo and Miseki, 2009)

電洞可與二氧化鈦表面的氫氧根離子和水分子生成具強氧化性之羥基自由基，氧化活性高的羥基自由基能將有機物分解成無害物質，而達到淨化效果，因此可應用在環境污染處理上。二氧化鈦光觸媒具有光穩定性佳、氧化活性高、低成本、耐腐蝕性及反應條件溫和等優點，除此之外，在紫外光或可見光照射下即會產生自由基進行氧化還原反應，耗能較低，對有機污染物不具選擇性且反應速度快，應用範圍較廣，因此成為光電化學系統研究常用的材料，其光催化反應機制如圖 2-4。

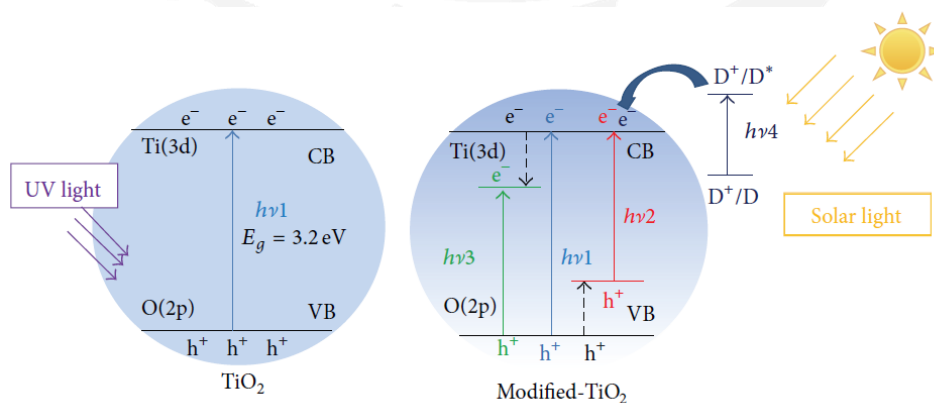


圖 2-4 二氧化鈦改質前後能及示意圖(Huang et al., 2013)

2.2.2 二氧化鈦奈米管陣列

TiO₂ 的應用型式包括奈米顆粒、奈米線(Shankar et al., 2009)、奈米棒(Feng et al., 2005)、奈米薄膜、奈米管陣列(Mor et al., 2006)等，在光電化學催化反應中，半導體光觸媒的結構形式也會影響光催化活性，高度有序的二氧化鈦奈米管陣列(TiO₂ Nanotube Arrays, TNAs)具備良好的物化特性，相較於其他型式有較大的比表面積、良好的光吸收能力及更高的有效反應活性位點等特點，經常應用於水分解(Fujishima and Honda, 1972)、燃料敏化太陽能電池(Choi et al., 2013)、光催化(Shankar et al., 2009)和傳感器等，與傳統使用的奈米顆粒相比，TNAs 結構提供了更有效的電子傳導途徑，降低了電荷復合率，在應用方面也易於回收循環再利用，為光電化學應用的理想選擇，許多文獻將研究重點著重於探討 TNAs 製備條件的優化，並探討製備參數變化對 TNAs 特性的影響(Likodimos et al., 2008)。

常用的 TNAs 製備方法有許多，包括模板法(Template method)、陽極氧化法(Electrochemical anodization method)、溶膠凝膠法(sol-gel method)、水熱法(Hydrothermal method)、氣相化學沉積法(chemical vapor deposition, CVD)及濺鍍法(sputtering)等(Waldner et al., 2003; Christensen et al., 2005; Li Puma et al., 2008)，其中，模板法及陽極氧化法為主要製備 TNAs 的方式。模板法多使用陽極生長的氧化鋁多孔

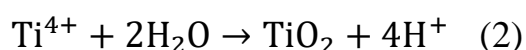
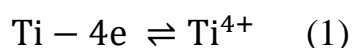
膜作為製備納米級材料的模板，將金屬、非金屬、碳、半導體等材料填充入模板中，去除模板後即可得固定形狀的奈米結構陣列，能製備出精確尺寸的奈米材料為模板法的一大優勢，但材料與模板的分離仍存在問題，其實驗操作也較複雜導致材料製備的再現性較低(Imai et al., 1999; Liu et al., 2013)。

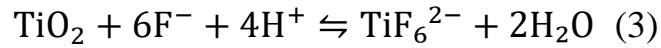
另一方面，1999年 Zwillig et al. (1999)採用陽極氧化法在低電壓下成功製備 TiO₂ 多孔膜，為 TNAs 製備技術提供新的研究思路。陽極氧化法為鈦金屬的電化學氧化，在雙電極反應槽中以鉑金作為陰極，在含氟的電解液中施加穩定電壓或電流以產生緊密的 TiO₂ 氧化層，存在於電解液的氟離子負責輔助溶解形成 TiO₂，所製備出的 TiO₂ 奈米管排列整齊且均勻分布，與金屬鈦基板牢固接合使其不易脫落，在光電化學作用下，電子快速傳遞至導電基體，降低電子電洞複合率。此外，調整不同的電解液、電壓、反應時間、pH 等參數能控制奈米管的孔徑及長度(Quan et al., 2005; Adán et al., 2016)。氫氟酸 (Hydrofluoric acid, HF) 為最早被研究用於 TNAs 製備的電解液，文獻指出以 H₂O/HF 做為陽極氧化反應之電解液，由於二氧化鈦在溶液中具有較強的化學溶解特性，所製備出的 TiO₂ 奈米管長受限制為 500 nm (Gong et al., 2001)，此後許多比較不同成分電解液對奈米管長形成的研究陸續被提出，Paulose et al. (2006) 首次研究結合弱酸性氟化物

(如 NH_4F 、 NaF 、 KF 等)和非水相有機電解液(如二甲基亞砜(DMSO), 甲酰胺 (FA), 乙二醇 (EG) 和 甲基甲酰胺 (NMF)), 製備得管長達 134 微米的納米管陣列; Prakasam et al. (2007)透過由水、 NH_4F 和 乙二醇組成的電解液, 陽極氧化獲得六邊形緊密排列之奈米管, 在乙二醇電解液中, 奈米管的生成速率約為 $15 \mu\text{m}/\text{h}$ 顯著高於在其他有機物中, 其中, 含水比例也是影響管長的關鍵, 存在較高比例的水時, 羧基離子被注入到氧化物層的主體中阻擋離子的傳輸; 2007 年, Paulose et al. (2007) 以含有水和 NH_4F 的乙二醇電解液採陽極氧化法製備 TNAs, 在固定電壓 60 V 下, 通過調整水和 NH_4F 的組成比例比較所獲得的奈米管長度, 在最佳參數條件下(0.6 wt% NH_4F 、3.5% water) 奈米管長度甚至可達 $1000 \mu\text{m}$ 以上。與其他方法相比, 陽極氧化的製備方式簡單、成本低, 對於奈米管陣列的管徑與管長也較易於控制, 因此做為一個高效的方法, 其形成機制已有許多研究探討。

2.2.3 二氧化鈦奈米管陣列形成機制

關於陽極氧化法製備 TNAs 的機制, 一般認為在含氟的酸性電解液中, TNAs 形成過程中發生的主要化學反應如下:





在陽極氧化過程中電流-時間曲線圖中(如圖 2-5),反映了 TNAs 的形成變化大致分為三個階段(Mor et al., 2003; Zhao et al., 2005)。第 I 階段氧化中,當鈦金屬在含有氟的電解液中並暴露於足夠的陽極電壓時,鈦金屬迅速溶解,產生大量電流,並產生許多 Ti^{4+} 離子(1),接著 Ti^{4+} 離子與電解液中水電解產生的含氧離子快速反應,在陽極 Ti 表面形成 TiO_2 致密氧化層(2) (圖 2-6 (a)),電流因阻擋層的生成而急遽降低。第 II 階段,因 Ti 表面氧化層承受的電場強度增大,在氟離子及電場的作用下,開始發生局部蝕刻,逐漸形成不規則形狀的微孔凹痕(3) (圖 2-6 (b)),此階段電流呈輕微上升趨勢。在氧化的第 III 階段,微孔底部相較於微孔壁有較大的電流密度,使微孔向鈦金屬基底進一步溶解(圖 2-6 (c)),隨著微孔不斷加深加寬,孔與孔之間因電荷密度

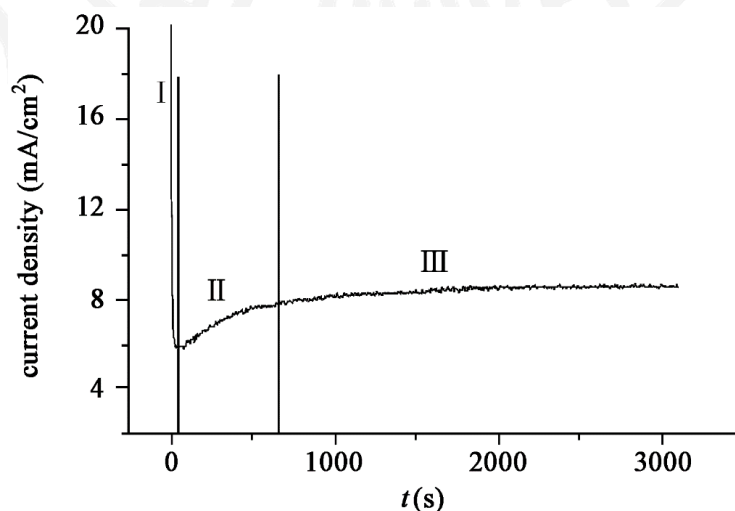


圖 2-5 HF 溶液中 TNAs 陽極氧化過程電流時間曲線(Mor et al., 2003)

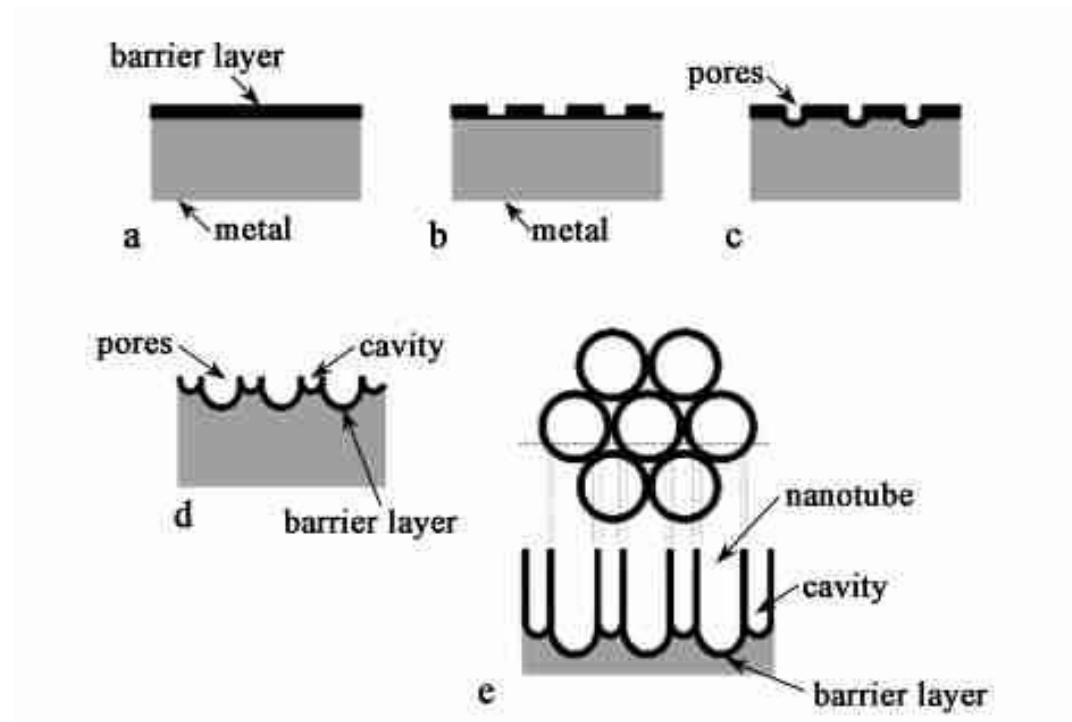


圖 2-6 陽極氧化過程二氧化鈦奈米管生成示意圖(Mor et al., 2003)

增加促進氧化物的生長與溶解形成小空腔(圖 2-6 (d))，當微孔與小空腔不斷向下生長，即成為奈米管陣列結構(圖 2-6 (e))，此階段電流相對平穩，當氧化物生成與溶解達動態平衡，TiO₂ 奈米管長即不再增加。

2.3 二氧化鈦奈米管異質結構

2.3.1 二氧化鈦奈米管陣列的改質

二氧化鈦具有較寬的能隙($E_g = 3.0\sim 3.2$ eV)及電導率較低兩大缺點限制其應用，較寬的能階使其只能在波長小於 387 nm 的紫外光下被激發，而紫外光僅占太陽光譜的 5 % (如圖 2-7)，因此可知 TiO₂ 對於可見光的利用率低；另一方面，TiO₂ 對於光生電子的傳導率低，易

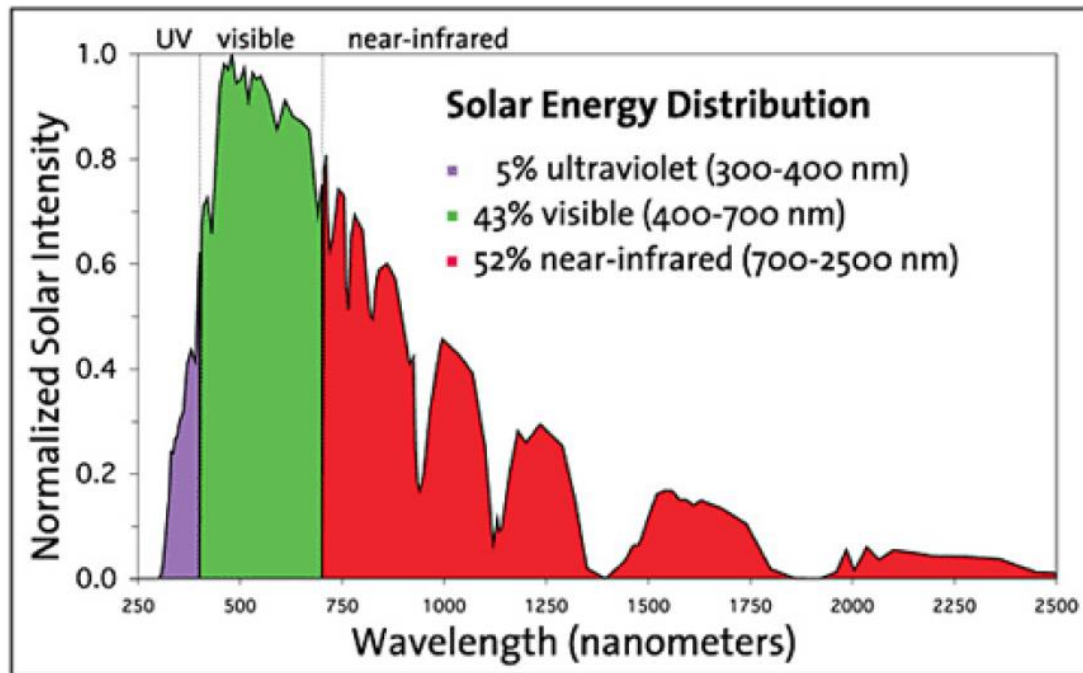


圖 2-7 太陽光譜能量分布圖譜

使電子電洞再結合，降低其氧化還原效率。為了能將 TiO_2 的光吸收擴展至可見光範圍並降低光生電荷的再復合率，許多文獻提出對 TiO_2 改質的方法，包括將金屬或非金屬元素摻入 TiO_2 晶格(Zhang and Lei, 2008; Sun et al., 2013)、貴金屬改質(Niu et al., 2015)、染料敏化(Wang and Lin, 2010)或與不同半導體材料耦合(Ying Yang et al., 2009)等，其中與窄能階半導體形成異質結構能提高光催化效能克服其缺陷，金屬的負載能縮短能階，使吸收波長紅移至可見光區有效提高光催化活性。

2.3.1.1 金屬摻雜

至今，已有許多研究證明於 TiO_2 上微量負載過渡金屬如 Fe、V、Cr、Mn、Co、Ni 等，通過表面修飾或摻雜入 TiO_2 晶格中，能改變

TiO₂ 的帶隙能量，增強可見光範圍的利用率，同時保持良好的電荷轉移效能和光穩定性(Di Paola et al., 2002)。Dholam et al. (2009)以兩種不同方法製備 Cr-TiO₂ 和 Fe-TiO₂，並探討在可見光下光催化水解產氫的效能，研究發現通過濺鍍法比通過溶膠-凝膠技術製備的 Cr/TiO₂ 具有更寬的可見光利用範圍，而 Fe-TiO₂ 比 Cr-TiO₂ 的產氫率更高，因 Fe 離子具有捕獲電子和電洞的能力而 Cr 只能捕獲其中一種；Pan et al. (2010)採用溶膠凝膠法製備 TiO₂ 奈米顆粒，並以 Fe、V、Cr、Ce、Cu 對 TiO₂ 進行改質，表面特徵分析結果發現 V 和 Fe 離子結合於 TiO₂ 晶格的取代位點中，形成 M-O-Ti 的結構，Ce 離子沉積於間隙位置而 Cr 和 Cu 主要聚集於 TiO₂ 表面，活性順序為 Fe-TiO₂ > V-TiO₂ > Cr-TiO₂ > Ce-TiO₂ > TiO₂ > Cu-TiO₂，這表明摻雜物的結構和型態的重要性，進一步增加負載的金屬含量後發現，V-TiO₂ 的活性隨著 V 含量的變化而改變，最佳 Ti / V 比為 15，Fe 的摻雜主要作為電荷捕獲和轉移中心，有效增強 Fe-O-Ti 結構的電荷轉移和分離，明顯展現高活性。

2.3.1.2 非金屬摻雜

通過非金屬的摻雜也是縮短 TiO₂ 帶隙的一種有效方法，非金屬摻雜 TiO₂ 的可見光吸收能力和光電化學活性不僅受到摻雜物的分布型態影響，也可能因費米能階的位置和帶隙能量而改變，陸續有實驗研

究嘗試將非金屬如 C、F、P、S、B、N 等) 摻雜入 TiO₂，其中，用 C 或 N 作為摻雜物獲得較多的關注及研究 (Yu et al., 2013; Zhou et al., 2013)。Asahi et al. (2001) 首先發表在含氮氣體混和物中以濺鍍法製備之氮摻雜 TiO₂，與其他非金屬摻雜物如 C、F、P、N 相比，N 摻雜後的光催化性能最佳，因為電子組態的混合導致能帶隙變窄，在可見光下(波長<500 nm)，薄膜或粉末型態的 TiO₂-XNX 都具有更高的光電化學反應性；Chen et al. (2015) 採用化學水浴法製備碳氮共摻雜的 TiO₂ 奈米管陣列(C-N-TNTAs)，通過表徵分析得知在 450 °C 鍛燒後 C-N-TNTAs 主要由銳鈦礦相組成，N 的摻雜含量為 0.82%，並以 Ti-O-N and N-Ti-O 的鍵結方式摻雜入 TiO₂ 奈米管陣列結構中，顯著增強了光催化活性，將 C-N-TNTAs 作為光陽極以光電化學方法降解甲基橙，在外加電壓 1.0 V (vs.SCE) 的條件下降解速率為 $2.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ，光電化學轉換效率可達 30.02%。

2.3.1.3 貴金屬改質

金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)等貴金屬因具有很強的表面等離子體共振效應，而對很寬的太陽光譜波段展現出強烈的吸收作用，利用貴金屬的修飾 TNAs 能擴展其吸收光範圍，優化利用太陽光的能量以及提高電荷分離的效率(吳世康，2018；Chen et al., 2010)。Lai et al. (2012) 採用電化學及簡易的光還原方法將貴金屬 Pt 奈米顆粒均勻摻附於 TiO₂

奈米管陣列上，奈米顆粒平均直徑約為 8 nm，Pt/TNTAs 明顯增強了光電流密度(24.2 mA/cm²)和入射光電流轉換效率(87.9%)，約為原始 TNTAs 的 1.5 倍在太陽能水分解過程中也展現優異的光電化學活性；Xie et al. (2010)採用陽極氧化法製備 TiO₂ 奈米管陣列，再利用脈衝電流沉積技術將 Ag 奈米顆粒均勻分散負載於 TiO₂NTs 上，發現隨著沉積電荷密度的增加，吸收光波長由 385 nm 紅移至約 500 nm，在光電化學催化降解甲基橙實驗中，以紫外光照射下 Ag/TiO₂NTs 的光電催化活性比純 TiO₂NTs 提高了 1.6 倍。貴金屬奈米顆粒的沉積不僅能有效利用太陽能，同時作為電子捕獲劑抑制光生電荷的分離，從而提高 TiO₂ 的量子效率。

2.3.1.4 染料敏化

利用染料對可見光的吸收特性，與二氧化鈦半導體奈米晶粒結合，能夠幫助 TiO₂ 提高吸收太陽光的能力，而多孔性奈米半導體薄膜可以提供非常大的表面積，從而可以吸附充足的染料分子，TiO₂ 與染料鍵結(通常為染料之酸根)，當受到光照激發後電子由染劑注入半導體傳導帶，使 TiO₂ 表面產生還原作用，而染劑本身也同時進行氧化及還原作用，目前最有效的染料是具羧基的聯比啉鈦錯合物(Zhu et al., 2007)。

Mor et al. (2006)將製備好的 TiO₂(管長 360 nm，管徑 46 nm)以 TiCl₄

作處理以增強其光生電流，然後結合鈎基染料敏化而製備成染料敏化太陽能電池，在 AM1.5 光照下，光電流可達 7.87 mA/cm^2 ，光電轉換效率為 2.9%，實驗結果表明，藉由增長 TiO_2 奈米管至微米級，可達 DSCs 的理想光轉換效率約為 31%；Wang and Lin (2010) 通過電化學陽極氧化製備的高度有序的陽極 TiO_2 納米管陣列並通過鈎染料 N-719 將其敏化，以產生染料敏化太陽能電池，厚度 $14 \mu\text{m}$ 的 TiO_2 奈米管經過浸泡於 TiCl_4 同時暴露於 O_2 等離子體的處理後，在 100 mW/cm^2 的 AM 1.5 G 照射下，光電轉換效率從 4.34 % 提高至 7.37%。

2.3.1.5 半導體耦合

許多研究致力於延長 TNA 的光吸收範圍並縮短光生電荷的復合率，利用窄帶隙半導體形成半導體異質結構如 CdS 、 Cu_2O 、 PbS 、 BiOI 、 CdSe 和 CdTe 等，在可見光激發下，窄能帶半導體將其電子傳遞至 TiO_2 導帶上，電洞累積在窄能帶半導體的價帶上，有效使電子電洞的再復合率降低(Shin et al., 2010)。Dai et al. (2011) 通過在 TiO_2 NTs 的管壁上塗佈 BiOI ，採用浸漬羥基化方法製備 p-n 型 $\text{BiOI} / \text{TiO}_2$ 奈米管陣列(NTs)，結果表明 $\text{BiOI} / \text{TiO}_2$ NTs 在波長 400~650 nm 展現良好的吸收效能，相較於純 BiOI 和 TiO_2 ，對於甲基橙水溶液的光催化脫色實驗 $\text{BiOI} / \text{TiO}_2$ NTs 也顯示出較高的光電催化活性及光電流效應；Gao et al. (2009) 以近距離昇華技術將 CdS 奈米晶體沉積到 TiO_2 NT

光電極中，製備完成的 CdS / TiO₂ 異質結電極具有更好的太陽光利用率，在光電化學太陽能電池中測得 5.6 mA/cm² 的光電流，與純 TiO₂NT 電極相比提高了 36 倍。

2.3.2 氧化亞銅負載二氧化鈦奈米管陣列電極

半導體光觸媒可以依照金屬價數、結晶形成不同或光化學反應中電荷傳遞方式而區分為 p 型和 n 型兩種。受光激發反應中，若電荷傳遞是以半導體導帶電子傳遞者稱為 n 型，若以價帶電洞傳遞者稱為 p 型，依據不同半導體材料所復合的異質結構光催化劑可分為 p-n 型、p-p 型和 n-n 型。氧化亞銅(Cu₂O)是一種窄帶隙 (E_g=1.9~2.2 eV) 的 p 型半導體，具有無毒性、低成本、獨特的光學和電學性質等特點，常被應用於產氫、傳感器(Deng et al., 2012)、超導體、太陽能電池(Tsai et al., 2015)和光催化(Zhang et al., 2010)等。目前氧化亞銅的製備方法包括電化學沉積法(Electro-deposition)、化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition)、噴霧熱解法(Spray Pyrolysis Technique)、熱氧化法(Thermal Oxidation)等(Liu et al., 2005)。

但 Cu₂O 也存在著光生電子-電洞高複合率的缺陷，當 p 型 Cu₂O 與 n 型 TiO₂ 結合成為 Cu₂O/ TiO₂ 異質結構時，能有效克服彼此的缺點，因為 Cu₂O 具有較窄的能帶隙，與 TiO₂ 復合後能增強對太陽光的利用率，有效將吸收光波長由紫外光區紅移至可見光範圍，此外，

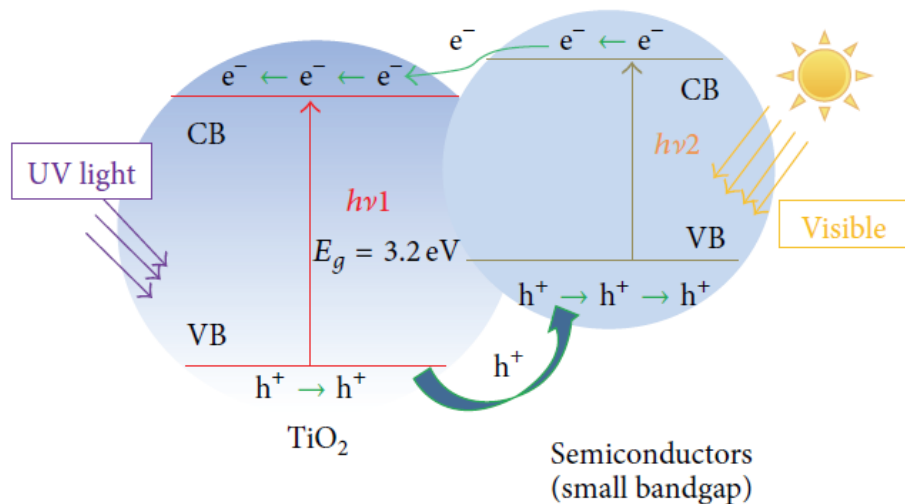


圖 2-8 半導體複合材料能級示意圖 (Huang et al., 2013)

Cu_2O 的導帶(CB)和價帶(VB)位 TiO_2 的導帶(CB)和價帶(VB)之上，受光激發時躍遷至 Cu_2O 導帶的自由電子，會迅速轉移至 TiO_2 的導帶上(如圖 2-8)，有效降低電子電洞的再結合率且使光生載流電荷的壽命延長，進而提高半導體材料的光催化活性。Wang et al. (2013) 通過超聲波輔助化學水浴沉積法製備 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 異質結構光電極，在光電流測試中表現出比純 TiO_2 奈米管具有更有效的光轉換能力，以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 作為光電極降解羅丹明 B 過程中也發現 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 具有優異的光電催化活性和穩定性；Hou et al. (2009)通過光還原方法將 Cu^{+2} 還原成 Cu^{+1} 並負載於 TiO_2 奈米管陣列上，摻雜後的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 在紫外光與可見光下的光轉換效率分別為 17.2%和 0.82%， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 電極用於光催化分解 4-氯苯酚，比未負載的複合陣列電極具有更高的效率，在 120 分鐘內，4-氯苯酚幾乎全部被除去，礦化率達 56%；Zhang

et al. (2007) 採用簡單的電化學方法製備 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 複合材料，並通過噴塗方法塗覆在玻璃基體上，並研究在波長大於 400nm 的光照下 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 對可見光的吸收和對水中亞甲基藍的降解效果；Siripala et al. (2003)證明利用電化學沉積法結合 p-n 型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ，能克服 Cu_2O 的光腐蝕缺陷同時保持高穩定性的光電化學性能；Tsui et al. (2012)分別以 CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作為前驅物，採用恆電位電化學沉積法和脈衝電沉積技術將 p 型及 n 型氧化銅奈米顆粒嵌入到二氧化鈦納米管表面，並研究其表面型態及光電化學性能，其光電轉換效率比 TNAs 提高了四倍。

2.4 綠色化學及奈米材料合成

2.4.1 綠色化學概述

迄今為止，由於奈米顆粒的物理化學性質和許多應用，科學界致力於開發合適的奈米顆粒合成技術，然而，用於合成金屬奈米顆粒的各種化學及物理方法易所使用的有害化學物質不僅成本高、產能低、反應過程中也易引起環境污染，近年來，已經有相關研究採用環保綠色方法來合成，將綠色化學原則與奈米材料製備方法相結合以發展綠色奈米科技，是許多研究人員的目標。綠色化學被定義為減少或消除有害物質的使用和產生的化學物質，1998 年 Anastar 和 Waner 提出綠色化學的 12 條原則如下：

- (1) Prevent waste : 避免產生廢棄物，從源頭防治。
- (2) Atom economy : 儘量將所有反應物轉變成生成物。
- (3) Less hazardous synthetic methodologies :
降低合成方法對人類及環境的毒性。
- (4) Designing safer chemical products :
設計具有高性能及更安全的產品。
- (5) Avoid using auxiliaries if possible :
儘量避免使用溶劑、分離試劑等輔助品。
- (6) Design for energy efficiency :
有效利用能量，反應因以常溫常壓狀態為主。
- (7) Use of renewable feedstock : 儘量使用可再生材料。
- (8) Reduce derivatives : 避免產生不要的衍生物。
- (9) Catalysis : 儘量使用觸媒及高選擇性的催化劑。
- (10) Design degradable products :
使產品能分解成無毒無害的物質。
- (11) Analysis for in-processing monitoring :
能即時偵測污染及防範方法。
- (12) Accident prevention in a chemical process :
使用安全的化學品，避免災害發生。

2.4.2 綠色方法合成奈米材料及應用

許多研究指出微生物、植物組織、水果、植物萃取物和海洋藻類等天然材料都曾被用來製備奈米顆粒 (Singaravelu et al., 2007; Sathiyamoorthy et al., 2012; Singh et al., 2016)。特別是微生物和植物已被證明在合成穩定奈米顆粒具有相當大的潛力，利用微生物和植物合成金屬奈米顆粒已被廣泛研究，被認為是進一步開發合成奈米材料的綠色有效途徑。Shankar et al. (2004)用印度苦煉葉成功合成雙金屬 Ag/Au 奈米顆粒；Ramesh et al. (2011)等人以農業廢棄物花生葉萃取物作為還原劑，製備 Cu_2O 奈米顆粒。本研究以茶、咖啡或乳酸作為還原劑相互比較，目的以天然物質替代化學藥品，設計環境友善的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 合成與製備程序。

2.5 光電化學概述

2.5.1 光電化學產氫研究

許多國家都相當仰賴像石油和煤這些不可再生的能源，但同時也造成環境污染，且這些不可再生能源已逐漸匱乏，因此尋找可再生的替代能源顯得越來越重要，氫能屬於清潔能源，本身無毒且在空氣中擴散能力強，當洩漏或燃燒時能在空氣中迅速擴散不會產生毒害，相較於太陽能、電能和熱能，氫氣具有可大規模儲存利用的優勢，與傳統石化燃料相比，其能量密度高、來源相當多元化，能克服現今能源

分布不均的問題，其能源使用過程中不會產生污染物且具有循環再生性，近年來氫能源備受國際矚目，具環球時報報導，美國計劃到 2040 年，每天使用氫能可取代 1100 萬桶石油，台灣能源局也跟著推動氫能與燃料電池產業與技術，發展氫能經濟成為許多國家的長期目標。

目前氫氣的製備方法有化石燃料產氫、電解水產氫(Jaramillo et al., 2007)、太陽能產氫、生質能產氫、熱分解產氫(Ramachandran and Gagare, 2007)、光催化產氫(Xiang et al., 2012)及光電化學產氫氣等，其生產途徑及方法如圖 2-9。從煤、石油、天然氣等化石燃料中製氫氣為目前主要大規模工業製氫方式，但其過程會釋放大量二氧化碳造成污染及溫室效應加劇，從長遠來看已不符合永續發展的需要；電解水製氫具備較成熟技術的方法，但其存在著產氫效率低、耗能大及價格昂貴的缺點；生質能產氫以特殊生物菌種與生質原料反應，目前研

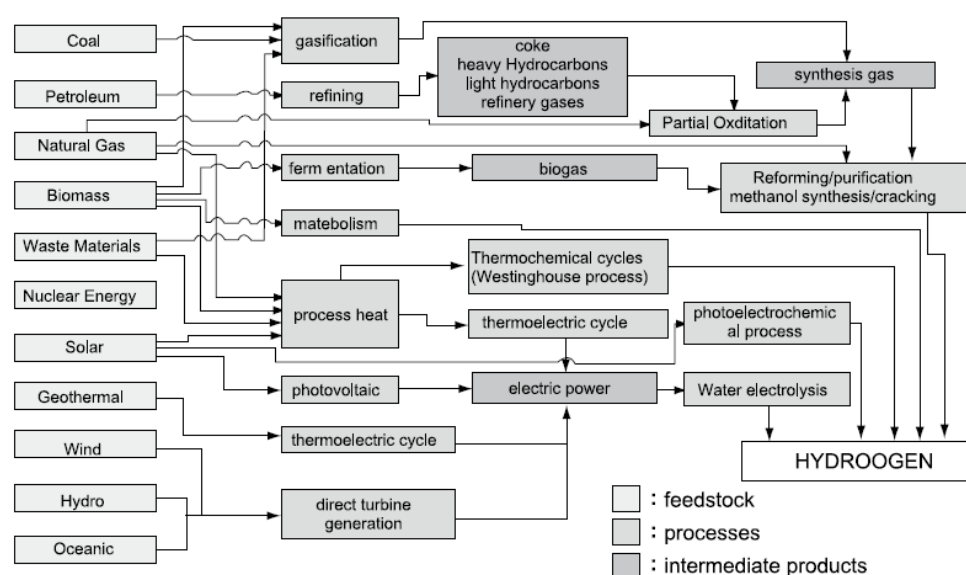


圖 2-9 氫能生產途徑及方法 (Alain Bugat et al, 2006)

究方向仍著重於提高效率及克服厭氧下副產物的分離去除；熱分解產氫主要通過化學反應將水或水蒸氣分解為氫氣和氧氣，再將氫氣分離出來，隨著溫度升高反應速率增強，此方法除耗能高外，也面臨到氫氣和氧氣分離技術的問題；隨著光催化的研究不斷發展，以半導體光觸媒在太陽光反應下，利用產生的光生電子將水分解產生氫氣，且反應過程綠色無污染，目前為了解決太陽能轉換效率低、電子電洞在複合率高的問題，許多研究朝向改質半導體材料以提高可見光利用率的方向發展。自從 1972 年 Fujishima and Honda (1972) 提出使用 n 型 TiO_2 作為陽極，Pt 作為陰極，進行光電化學催化分解水產氫的開創性研究以來，引發全世界高度關注於應用各種半導體進行光電化學分解水的研究，並探討反應過程中的光電化學轉換效率、產氫效率、及化學反應動力學等。在各種產氫方法中，光電化學催化(PEC)在氧化有機污染物及產氫方面越來越受到重視，它表現出比單獨的光催化和電化學氧化過程更大的潛力，在光電化學催化降解水中有機物中，一般採用光催化活性的半導體作為光陽極，通過在光陽極上施加外部偏壓電位，光生電子電洞對的再結合受到抑制，光生電洞的壽命增加，有更多機會直接氧化吸附在光電陽極表面的有機污染物，或者通過 $\cdot\text{OH}$ 形成間接破壞它們，這增加了光陽極的光催化活性，大幅增強對廢水中有機污染物的礦化作用，此外，電子在小額外加電壓作用下從陽極傳導

至陰極表面，將水還原產生氫氣，其反應機制如圖 2-10， Zhang et al. (2013)利用化學水浴法製備 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{TNAs}$ ，其在模擬太陽光照射下之產氫氣量為純 TNAs 的 20.3 倍，此外，氫氣生產的光催化效率在五個週期反應後僅下降了 5.8%。Liu et al. (2011) 通過超聲電化學陽極氧化和超聲電化學沉積法製備 CdS/TiO_2 奈米管陣列並用於光電化學產氫， CdS/TiO_2 在 AM1.5 光照射下，以 $30.3 \mu\text{molh}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 的比率產生氫氣，比純二氧化鈦奈米管電極高出近 13 倍；Yang et al. (2009) 以氮摻雜氧化鋅奈米線陣列，通過燒結時間控制 N 沉積比例高達 4%，作為光電化學 (PEC) 電池中光陽極用於從水分解產生氫氣，與沒有 N

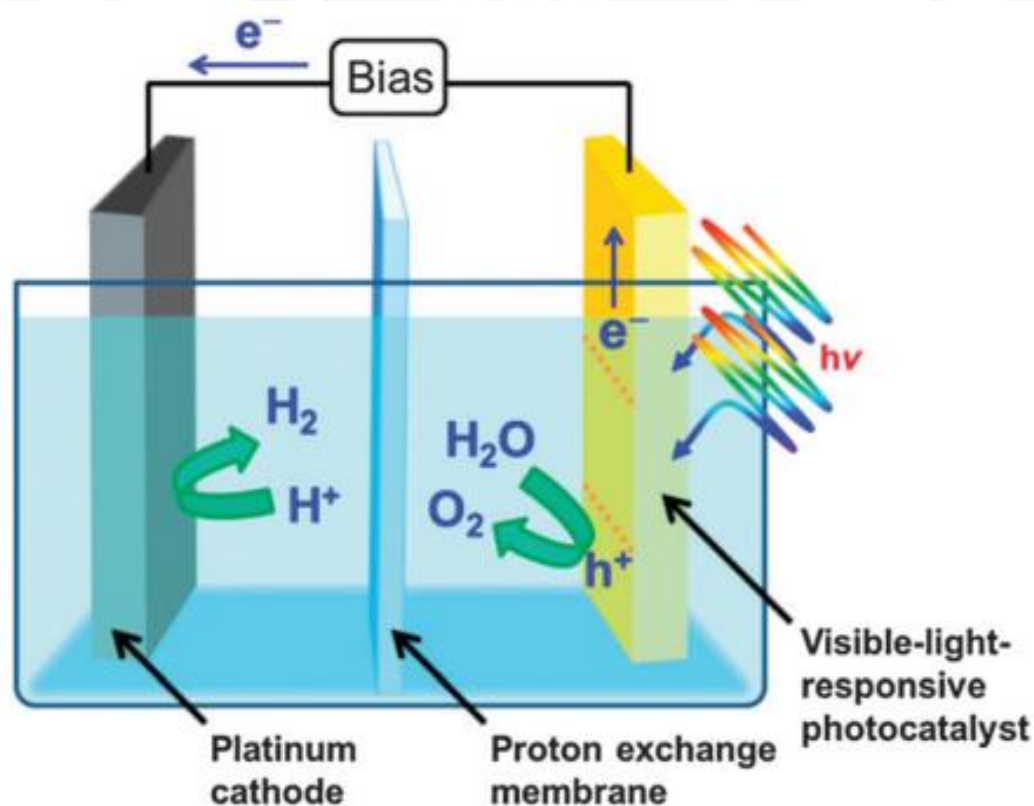


圖 2-10 光電化學產氫反應機制 (Horiuchi et al., 2013)

摻雜的 ZnO 奈米線相比，在施加電位 0.5 V (v.s. Ag/AgCl) 下，N 摻雜 ZnO 奈米線在光電流密度上顯著增加，光-氫轉換效率為 0.15%；Ye et al. (2012) 發現通過鈀敏化的 TNAs，在 320 mW/cm² 輻照下表現出 592 μmolh⁻¹cm⁻² 的高效光催化產氫速率。光催化與電化學氧化的協同作用已被證實有助於提高光電轉換效率，提升產氫效能及氧化有機物的能力，且 PEC 系統的效率可能受光陽極材料、操作條件和污染物性質等多種因素的影響。

第三章 實驗設備與方法

3.1 研究架構、實驗藥品與設備介紹

為了達此目的，本研究利用綠色合成的方式進行降解布洛芬，並透過降解污染物的同時，產生氫氣，其研究架構與流程如圖 3-1。本研究將使用的材料與設備，列表如表 3-1 與表 3-2。

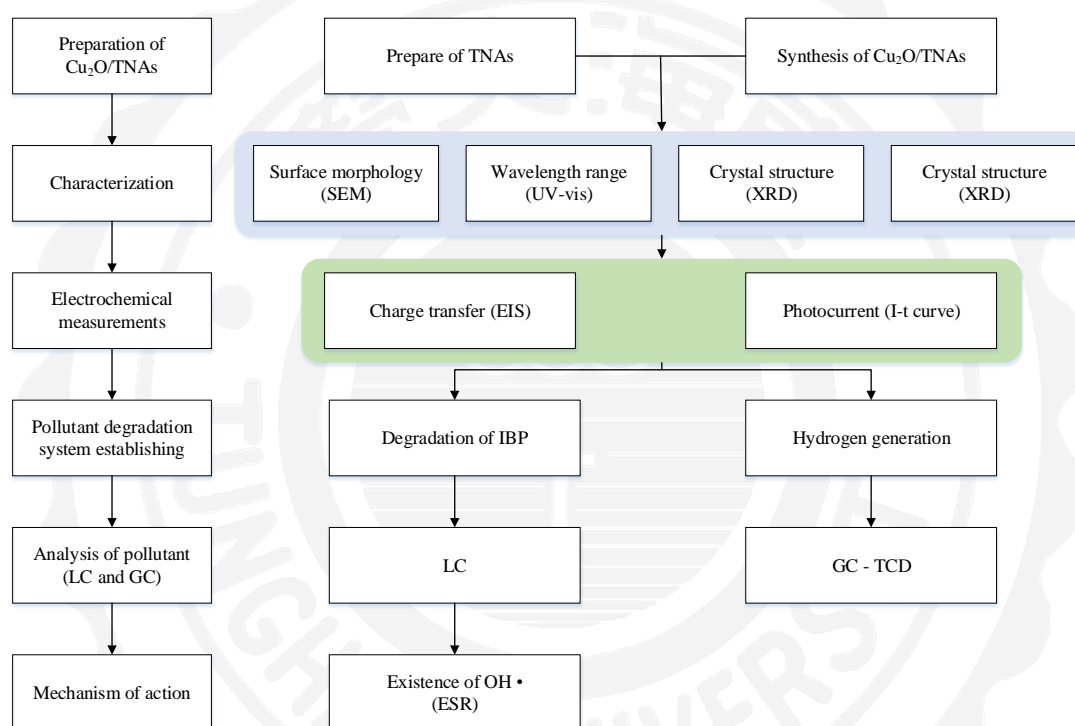


圖 3-1 實驗架構與流程圖

表 3-1 實驗藥品與材料

| 程序 | 材料及藥品 | 廠牌 |
|---------------------------|-------------------------|---------------|
| 鈦片前處理 | 鈦板 (Titanium foil) | Sigma-Aldrich |
| | 純度 99.5% | |
| | 厚度 0.25mm | |
| | 乙醇 (Ethanol alcohol) | 關東化學株式會社 |
| | 純度 99.5% | |
| | 丙酮 (Acetone) | 關東化學株式會社 |
| | 純度 99.5% | |
| TNAs 製備 | 氟化銨 (NH ₄ F) | Alfa Aesar |
| 陽極蝕刻 | 純度 98.0% | Scharlan |
| | 乙二醇 (Ethylene glycol) | |
| Cu ₂ O/TNAs 製備 | 純度 99.5% | Sigma-Aldrich |
| | 硫酸銅 (Cuprous oxide) | |
| | 純度 99.99% | Alfa Aesar |
| | 乳酸 (Lactic acid) | |
| pH 值調整 | 純度 90.0% | 關東化學株式會社 |
| | 綠茶粉 | |
| | 咖啡 | |
| | 氫氧化鈉(NaOH) | 關東化學株式會社 |
| | 純度 97% | |
| | 鹽酸 (HCl) | 關東化學株式會社 |
| | 純度 37% | |
| 電解液配置 | 氯化鈉 (NaCl) | Sigma-Aldrich |
| | 純度 99.5% | |
| 目標污染物 | 布洛芬 (Ibuprofen, IBP) | Sigma-Aldrich |
| 電極製備 | 導電銀膠 (Silver paste) | 北京中鏡科儀技術有限公司 |

表 3-2 主要儀器設備

| 儀器名稱 | 型號 | 生產公司 |
|------------------|------------|-----------------|
| 烘箱 | DOS-45 | DENG YNG |
| 電子天平 | ATY224 | 日本島津公司 |
| 數字式超音波洗淨器 | 410 | 韓國 Hwashin |
| 磁石加熱攪拌器 | C-MAG HS7 | IKA |
| 管狀高溫爐 | D-55 | DENG YNG |
| 恆電位儀 | GPR-11H30D | GWINSTEK |
| 低溫循環水箱 | 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 器廠 |
| 紫外-可見吸收光譜儀 | T-60 | PG Instruments |
| 氣相層析儀 | 7890B | Agilent |
| 總有機碳分析儀 | TOC-L | 日本島津公司 |
| 冷場發射掃描式 電子顯微鏡 | S-4800 | Hitachi |
| 高解析 X 光繞射儀 | D8 SSS | 德國 Bruker 公司 |
| X 射線光電子能譜儀 | PHI 5000 | ULVAC-PHI |
| 電子順磁共振儀 | EMX-10/12 | 德國 Bruker 公司 |
| LC 液相層析儀 | 6AD | 日本島津公司 |

3.2 材料製備

本研究利用陽極蝕刻法製備二氧化鈦奈米管陣列 (TiO₂ Nanotubes arrays, TNAs)後，採用方波伏安電化學沉積法(Square wave voltammetry electrochemical deposition methods, SWVE) 將 Cu₂O 奈米顆粒負載於 TNAs 上，並選擇茶、咖啡及乳酸作為合成過程中之還原劑，探討綠色合成方法中天然物質是否能替代化學藥品作為還原劑，並比較兩者效果。

3.2.1 二氧化鈦奈米管陣列製備

TNAs 的製備採用陽極氧化法，在雙電極系統中進行。首先將裁切好的鈦片 (2 cm × 2.5 cm) 依序用丙酮、乙醇、去離子水超音波震盪 15 分鐘，並置於烘箱乾燥。接著在自製的反應槽進行陽極氧化，鈦片作為陽極，Pt 為陰極，電解液為含有 0.5 wt% NH₄F 與 6 vol% 去離子水之乙二醇水溶液，在以恆電位儀 (DC Power Supply) 外加 40 V 穩定電壓，持續 1 hr 陽極氧化。完成後將鈦片浸置於乙二醇溶液中以超音波震盪 1 min，然後用去離子水清洗並置於烘箱烘乾。最後將鈦片放入高溫爐以 450 °C 鍛燒 3hr，得到排列整齊的 TNAs。

3.2.2 氧化亞銅負載二氧化鈦奈米管陣列製備

Cu₂O/TNAs 採用方波伏安電化學沉積法(Square wave voltammetry

electrochemical deposition methods, SWVE)合成。電解液為不同還原劑(100 °C, 20 mL 去離子水沖泡茶葉/咖啡之澄清液或 3 M 乳酸) 和 30 mL、0.03 M CuSO₄ 水溶液，並以 5 M NaOH 調整 pH 至 10，將製備好的 TNAs 浸置於電解液中，在磁石攪拌下持續 20 min，在三電極系統中，TNAs 為陽極，Pt 為陰極，Ag/AgCl 為參考電極，實驗條件：初始電壓為 -1.0 V、末電壓為 0 V、振幅為 5 mV、頻率為 5 Hz，電解液中不同還原劑(乳酸、茶、咖啡)所製備之樣品分別命名為 Cu₂O/TNAs - L、Cu₂O/TNAs - t、Cu₂O/TNAs - c。

3.3 材料之表面特性分析

製備完成之 TNAs 及負載氧化亞銅之 Cu₂O/TNAs 樣品採用冷場發射掃描式電子顯微鏡 (Cold Field Emission Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectrometer, FESEM)觀察其表面型態，並利用能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析材料表面元素組成。樣品晶型結構採用高解析 X 光繞射儀 (High Resolution X-ray Diffractometer, XRD) 分析，以 CuK α 為放射源，操作電壓為 40 kV，掃描速率為 2°/min，量測角度範圍(2 θ) 20°~80°。材料之光吸收特性採用紫外-可見分光光譜儀(Ultraviolet - visible spectroscopy, UV-Vis)分析，掃描範圍 200 nm ~ 800 nm，掃描速率 200 nm/min。材料表面之化學組成型態採用化學分析電子能譜儀

(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, XPS)分析。

3.4 材料之光電化學特性分析

電化學分析 (Electrochemical analysis, EC) 為一種重要的儀器分析方式，其分析方法的基礎建立於電化學電池中所發生的電化學反應，根據溶液中物質的電化學性質不同，觀察其電流、電阻與氧化還原反應等現象，並研究其電能及化學能的相互轉換。

光電化學分析 (Photoelectrochemical analysis, PEC) 與電化學有相同的氧化還原反應特性，與電化學反應不同的是，光電化學反應中由太陽代替電能提供所需能量，光觸媒材料吸收光線後，受到激發產生的電子電洞對與環境發生氧化還原作用，完整結合光催化與電化學反應。本研究利用三電極系統進行電化學性能測試，材料作為工作電極，對電極為 Pt，參考電極為 Ag/AgCl，主要測試內容為光電流測試 (I-t) 與電化學阻抗頻譜測試 (Electrochemical impedance spectrum, EIS)。

本研究中材料之光電化學測試系統如圖 3-2，在自製的 H 型玻璃材質反應器中，採用三電極系統，製備完成之 TNAs 及 Cu₂O/TNAs 材料利用導電銀膠及防水密封膠黏接銅導線後作為工作電極，與光源之間距為 7 cm，Pt 為對電極，參考電極為 Ag/AgCl；透光部分材質為石英玻璃，採用 100 W 汞燈作為光源，為保持實驗過程溫度恆定，將

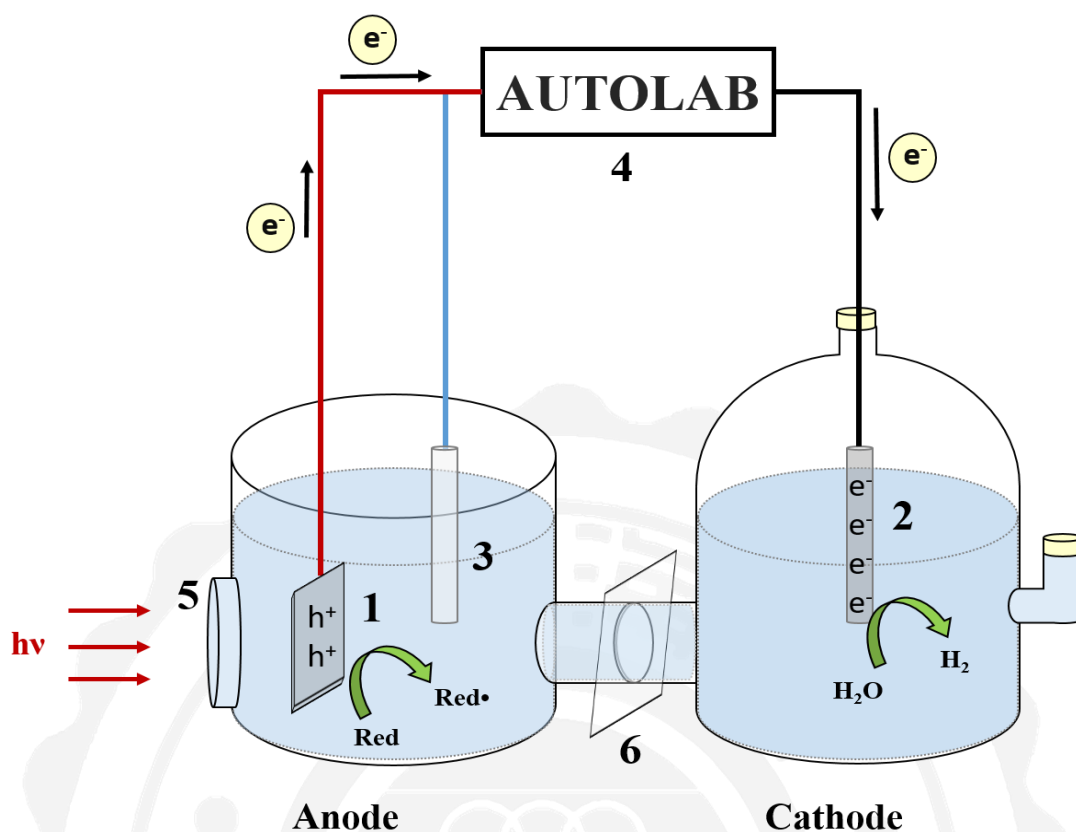


圖 3-2 光電化學測試系統，(1)工作電極；(2)對電極；(3) 參考電極；(4) 電化學工作站；(5) 石英窗；(6) 陽離子交換膜；(7) 磁石

汞燈放置於石英冷卻槽中搭配冷卻循環水箱使用；測試系統中所使用的電解液為 0.1M NaCl，兩槽容量均為 600 mL，反應器陽極槽與陰極槽之間利用陽離子交換膜分隔，最後利用電化學工作站進行光電化學特性測試。

3.4.1 光電流特性

光電流測試主要為測量材料在進行光催化反應時之電流密度，在光電化學系統中半導體材料吸收光後因光激發產生電子及電洞，在施加 1V 外加電壓下有助於將光催化產生之電子經由外電路傳到至陰極，

降低電子及電洞的複合率，本實驗設定之電流測試時間為 250 秒，其中開關燈時間之間隔為 50 秒。

3.4.2 電化學阻抗頻譜

本實驗利用電化學阻抗法，針對光化學催化反應時分析電極之電化學反應特性，並研究半導體與電解質介面間電荷轉移情形，藉由實部與虛部阻抗所繪製的奈式圖(Nyquist plot)中半圓弧半徑大小，可說明光生電子電洞的分離效率，利用波德圖(Bode plot)中所獲得最大相位角之頻率峰值，可帶入公式換算其電子壽命。測試系統時以開路電壓為外加電壓值，掃描頻率為 $10^4 \sim 10^{-2}$ Hz，擾動電位為 5 mV。

3.4.3 電子自旋共振

本研究利用 EPR 技術測定 PEC 系統反應中是否有 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成，電子自旋共振(Electron spin resonance, ESR)亦稱為電子順磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)，是一種有效測定自由基等順磁性物質的方法之一，目前廣泛應用於生物、醫學及化學領域。由於分子中的電子大部分是成對存在，每對電子必為一個自旋向上，一個自旋向下，而磁性互相抵消，因此必須有不成對電子存在，才能在靜磁場下產生磁共振現象但只有少數自由基是穩定的，大部分自由基反應性強，存在週期短，因此需通過自旋捕集技術來檢測低濃度及短

壽命的自由基，DMPO (5,5-二甲基 1-吡咯琳 N-氧化物, 5,5-dimethyl-1-pyrroline-1-oxide) 為一種不飽和抗磁性物質，在 EPR 技術中常被使用作為自旋捕集劑，能有效的與反應系統中的·OH 自由基生成相對穩定的 DMPO-OH 物質，通過測定此自旋加合物的信號來判定自由基的生成。

實驗中所使用的 DMPO 溶液濃度為 100 mM，為避免 DMPO 光照導致光解，配置過程於暗室中進行。首先經秤 0.1132 g DMPO 結晶，以去離子水定量至 10 mL，並用磁石攪拌使其混和均勻。接著用針筒抽取溶液搭配使用濾孔 0.45 μm 之過濾器逐次過濾，過濾後的 DMPO 溶液以棕色樣品瓶盛裝，並於 4 °C 下密封保存。

檢測所使用的自旋共振儀配置有紫外光作為光源(MORITEX MUV-250U-L UV Light Source)，光源主波長為 $\lambda = 365 \text{ nm}$ ，每個檢測樣品所加入 DMPO 溶液的量為 1 mL，將裝有樣品與 DMPO 溶液之石英毛細管置於儀器樣品槽中，利用紫外光照射產生光催化反應，分別對無光照及光照 30 s、2 min 和 5 min 進行測定。電子自旋共振儀的參數設置：中心磁場 3458 G，掃描寬度 200 G，微波頻率 9.777 GHz，微波功率 5.066 Mw，調製頻率 100 kHz。

3.5 光電化學降解布洛芬同時產氫

本研究採用自製 H 型反應槽，以光催化半導體材料作為光電化學

反應裝置之電極，同時降解水中布洛芬和利用電子還原水產氫。實驗分別以光電化學(Photoelectrochemical, PEC)、電化學(Electrochemical, EC)、光催化(Photocatalytic, PC)和光解(Photodegradation, P)的方式降解布洛芬，進一步了解光電化學與電化學反應之間的關係。

3.5.1 降解布洛芬同時產氫實驗及分析

實驗中以布洛芬(Ibuprofen, IBP)作為目標污染物，為了增加其導電性，首先以 500 mL 去離子水溶解 5.85 g NaCl 於 1000 mL 棕色定量瓶中，再秤取 0.005 g 布洛芬溶於 NaCl 溶液中，最後以去離子水定量至標線，以磁石攪拌器攪拌在常溫下溶解 5 天。

布洛芬降解同時產氫的實驗在自製 H 型反應器中進行，光源採用 100 W 汞燈，在光電化學降解反應中，採用三電極系統，陽極溶液為 0.1 M NaCl 和 5 ppm 布洛芬溶液，陰極溶液為 0.1 M NaCl，外加電壓為 1 V，陽極槽中放置 TNAs 或 Cu₂O/TNAs 電極為工作電極，Ag/AgCl 為參考電極，陰極槽中放置 Pt 為對電極，降解反應進行 4 小時。經過濾孔 0.22 μm 的濾膜 (Durapore PVDF Millipore) 過濾後的布洛芬樣品採用 LC 液相層析儀及 TOC 總有機碳分析儀檢測。LC 液相層析儀所使用的管柱為 Agilent ZORBAX SB-C18 (4.6 ×150 mm, 5 μm)，於室溫使用，分析波長為 254 nm，移動相之流洗液組成：水相為 20 mM 甲酸銨，流速 0.3 mL/min，有機相為乙晴，流速為 0.7

mL/min。氫氣分析採用氣象層析儀 (Gas chromatography – Thermal Conductivity Detectors, GC - TCD)，所使用的管柱為 Packed Column (Part Nbr: 19808 長 2m，外徑 1/16 OD，篩目範圍 100/120)，檢測條件為烘箱溫度 40 °C，進樣口溫度 120 °C，偵測器溫度為 140 °C。



第四章 結果與討論

4.1 材料表面特性分析

4.1.1 冷場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀(FE-SEM)

圖 1 為 TNAs 和利用三種還原劑分別製備 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的 FE-SEM 影像。由圖 4-1 (a) 觀察到經過陽極氧化並以 450°C 鍛燒後，形成直徑約 100 nm 排列整齊的二氧化鈦奈米管陣列 (TNAs)，管長約為 2.83 nm。圖 4-1 (b, c, d) 為利用不同還原劑經方波伏安電化學沉積後之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ， Cu_2O 的負載並未改變 TNAs 原有的結構。以乳酸做為還原劑之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - L (圖 4-1 b) 的 Cu_2O 奈米顆粒以球型分佈於管口表面，也有些鑲嵌於奈米鈦管內部。Feng et al. (2012) 採用電化學沉積法還原 $\text{Cu}(\text{EDA})_2^{2+}$ 製備出八面體與球狀晶粒之 Cu_2O 奈米顆粒，其 SEM 結果與圖 4-1 (b) 類似。以茶為還原劑製備的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - t (圖 4-1 c)，可以觀察到 Cu_2O 奈米顆粒均勻地分散於管口，使管口比 TNAs 加厚了一層。Zhang et al. (2014) 利用乳酸及硫酸銅做為電解液，採用 SWVE 方法成功合成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ，其結果與圖 4-1 (c)。圖 4-1 (d) 以咖啡為還原劑合成之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - c，其表面型態與 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - L (圖 4-1 b) 相似，證明咖啡能替代乳酸，成功將 Cu^{2+} 還原成 Cu^{1+} 均勻負載於二氧化鈦奈米管陣列上。表 4-1 為 EDS 分析三種還原劑分別製備之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$

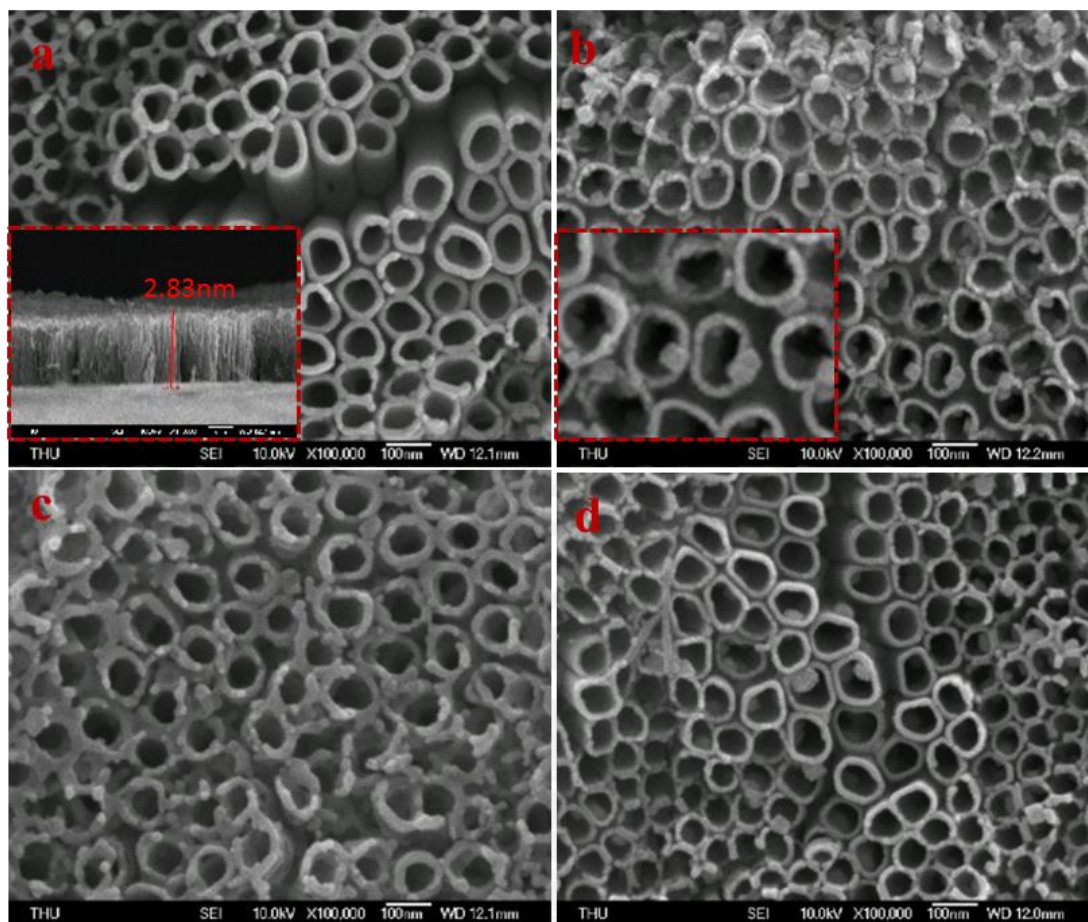


圖 4-1 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的冷場發射掃描式電子顯微鏡影像，(a) TNAs；(b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{L}$ ；(c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{t}$ ；(d) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{c}$ 的元素組成，樣品主要由 Ti、O、C、Cu 四種元素組成， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{L}$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{c}$ 的結果中，O 的原子含量皆為 Ti 的兩倍以上，顯示部分的 O 是來自於 Cu_2O 。與 SEM 結果相對應， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{L}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{t}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{c}$ 樣品中 Cu 原子含量分別為 14.68 %、1.68 %、2.79 %，顯示茶或咖啡可以替代乳酸作為還原劑，將 Cu_2O 負載於 TNAs 上。

表 4-1 不同還原劑製備之材料的 EDS 分析結果 (unit: Atomict.%)

| Sample \ Element | C | O | Ti | Cu | Total |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Cu ₂ O/TNAs - L | 6.36 | 56.97 | 24.19 | 12.48 | 100.00 |
| Cu ₂ O/TNAs - t | 4.07 | 59.04 | 35.21 | 1.68 | 100.00 |
| Cu ₂ O/TNAs - c | 11.72 | 64.14 | 21.35 | 2.79 | 100.00 |

4.1.2 X 光繞射儀 (XRD)

TNAs 和 Cu₂O/TNAs 的 XRD 分析結果如圖 4-2 所示，比對 JCPDS 資料庫 TiO₂(JCPDS no. 21-1272)、Ti(JCPDS no. 44-1294)、Cu₂O (JCPDS no. 05-0667)結果可知，銳鈦礦相之特徵峰出現在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48° 、 54° 且無金紅石相出現，分別對應 (101)，(004)，(200)，(105) 晶面，與 Sun et al. (2016) 採用陽極氧化法製備 TNAs，並在 450°C 鍛燒後的結果一致，表示 TNAs 之晶相在經過 450°C 鍛燒後主要以銳鈦礦相存在。由三種還原劑所合成之 Cu₂O/TNAs 皆可觀察到 TiO₂ 及 Cu₂O 的特徵峰，在 $2\theta = 36.52^\circ$ 時出現 Cu₂O 之特徵峰，對應 Cu₂O (111) 晶面，Cu₂O/TNAs - L、Cu₂O/TNAs - t 及 Cu₂O/TNAs - c 皆出現較微弱的 Cu₂O 特徵峰，證明以茶或咖啡替代乳酸作為還原劑也能將 Cu₂O 成功負載於 Cu₂O/TNAs 上。在分析結果中沒有 CuO 或 Cu 的特徵峰出現，證明以方波伏安電化學沉積法製備的 Cu₂O/TNAs 中，Cu 元素是 Cu₂O 的形式負載於 TNAs 上，Ju et al. (2012) 採用電化學沉積將 Cu₂O 奈米棒沉積於氧化鋁上，在 XRD 分析結果有相同的峰值。

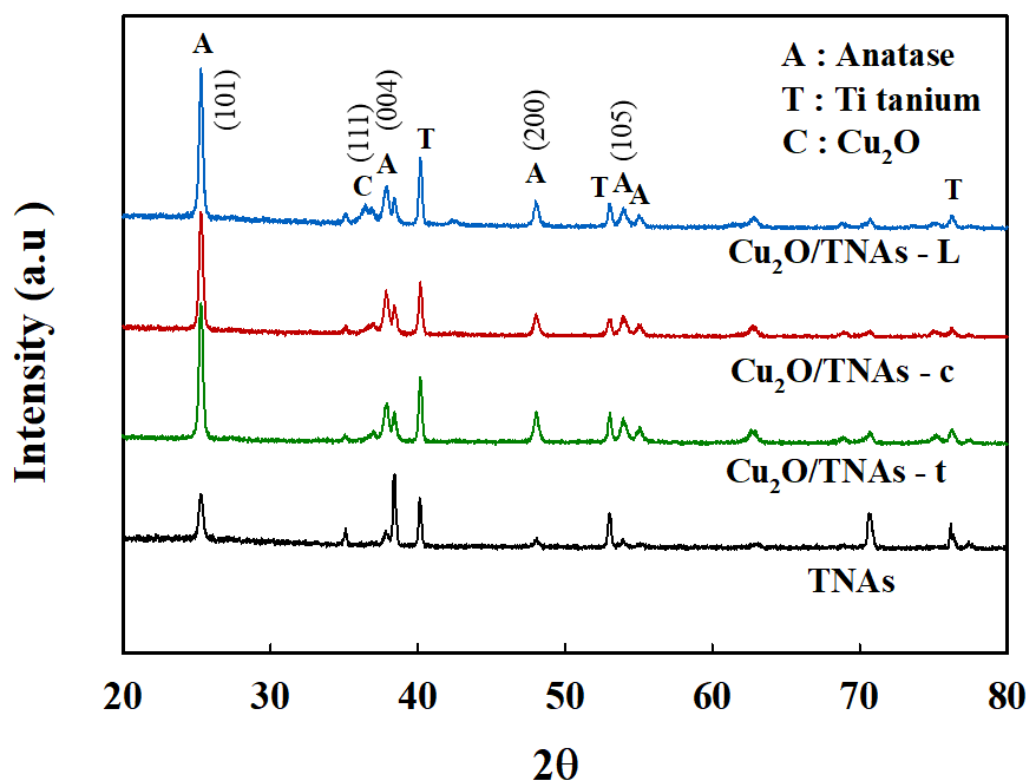


圖 4-2 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 經過 450°C 鍛燒後 XRD 分析結果

4.1.3 X 射線光電子能譜儀 (XPS)

藉由 XPS 掃描分析我們能進一步確定 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 中化學組成及 Cu 存在之型態，掃描結果如圖 4-3 所示。由圖 4-3 (a) 全掃描可知 Ti、O、Cu、C 為樣品中主要存在的四種元素，表 4-2 為各元素含量比例， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{L}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{t}$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{c}$ 的銅原子含量分別為 14.9、2.6 及 5.4 %，Cu 元素的比例及規律與 EDS 分析結果一致，證明利用茶或咖啡作為還原劑，也能有效製備 Cu_2O 奈米顆粒，並負載於 TNAs 上。圖 4-3 (b) Ti 2p 的圖譜中 458.5 eV、464.7 eV 兩個峰分別對應 Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2}，說明 Ti 是以 Ti^{4+} 型式存在。圖 4-3 (c)

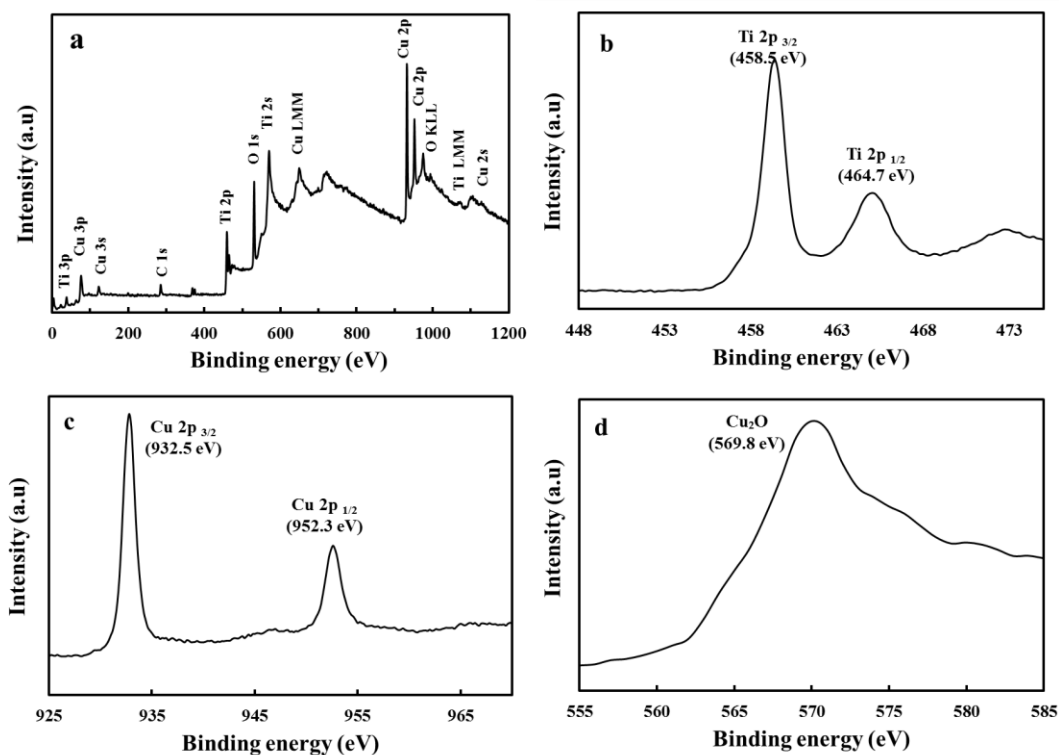


圖 4-3 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 各元素 XPS 分析圖譜，(a)全掃描；(b) Ti 2p；(c) Cu 2p；(d) Cu-LMM

為 Cu 2p 的 XPS 掃描出現 932.5 eV、952.3 eV 兩個峰值，分別對應 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ ，兩者都是 Cu_2O 的特徵峰，Hou et al. (2014) 合成 carbon- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TaON}$ 成功增強光電化學催化氧化水之性能包括更高的光電流及吸收波長範圍，其 XPS 結果有相同的 Cu_2O 特徵峰。結合 XRD 結果證明 Cu_2O 成功負載到二氧化鈦奈米管陣列上並做 Cu LMM 掃描，結果顯示確實只在 569.8 eV 處有 Cu^+ 的特徵峰。

表 4-2 XPS 分析 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 中各元素含量 (Atomict.%)

| Sample | Element | C | O | Ti | Cu | Total |
|---------------------------------------|---------|------|-------|-------|------|--------|
| $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - L | | 19.7 | 65.52 | 10.41 | 14.9 | 100.00 |
| $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - t | | 28.9 | 54.2 | 14.3 | 2.6 | 100.00 |
| $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ - c | | 24.9 | 55.2 | 14.5 | 5.4 | 100.00 |

4.1.4 紫外-可見光分光光譜儀 (UV-vis spectrophotometer)

TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的 UV-vis 結果如圖 4-4 所示，TNAs 的能階較寬 ($E_g = 3.0 \text{ eV}$)，可見光的吸收受到限制，僅能利用小於 400 nm 之波長，金屬的改質可以有效增強光催化活性及可見光的利用率，Ou et al. (2008) 以微波水熱法製備二氧化鈦奈米管 (TNTs) 並負載 Pt，用以光催化氧化水中氨氮，其 UV-vis 分析結果明顯有較寬的吸收波長，能階由 2.79 eV 縮小至 2.12 eV。合成後的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 相較於 TNAs 均有明顯紅移至 550 - 600 nm 之間， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{L}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{t}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - \text{c}$ 樣品之能階分別為 2.2 eV、1.8 eV、2.1 eV，結果顯示 Cu_2O 的負載使其在可見光下被激發，提高材料對太陽光的利用率和轉換率。

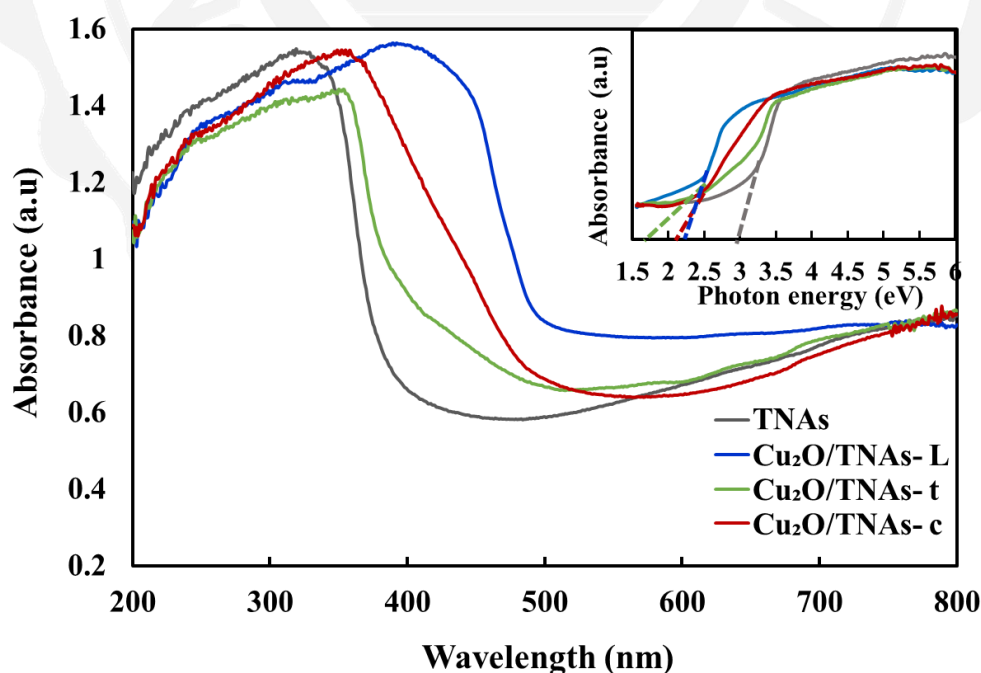


圖 4-4 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的紫外-可見光譜

4.2 光電化學降解布洛芬同時產氫

4.2.1 光電化學降解布洛芬同時產氫

本實驗在一自製的 H 型雙槽反應器中進行，陽極電解液為 5 ppm 布洛芬和 0.1 M NaCl，陰極電解液為 0.1 M NaCl，光源為 100 W 汞燈。由圖 4-5 (a) 可以看出在降解過程中 Cu₂O/TNAs 電流均為 TNAs 的 2 倍多，和 I-t 測試結果一致。布洛芬的降解結果如圖 4-5 (c) Cu₂O/TNAs 實驗中的布洛芬在 1 h 內完全降解，而 TNAs 則在 2h 完全降解，在這期間系統電流如圖 4-5 (a) 皆呈現先下降而後上升，推測為降解過程中可能有中間產物影響電子的傳導。圖 4-5 (b) 為 PEC 系統陰極產氫氣的結果，4hr 的降解過程中 TNAs 和 Cu₂O/TNAs - L、Cu₂O/TNAs - t、Cu₂O/TNAs - c 的產氫氣量分別為 1095、1531、2608 及 2132 $\mu\text{M}/\text{cm}^2$ ，Cu₂O/TNAs 的產氫量為 TNAs 的 1.5 - 2 倍。TNAs 和 Cu₂O/TNAs 四小時降解過程中 TOC 的降解率如圖 4-5 (d) 所示，4h 時 TNAs 和 Cu₂O/TNAs - L、Cu₂O/TNAs - t、Cu₂O/TNAs - c 的降解率分別為 13.42、27.94、32.48、31.76 %，比較布洛芬及 TOC 降解結果，因為 Cu₂O 的負載，不僅使材料對光的吸收波長範圍達到可見光區，更容易受到激發產生電子，也降低了電子-電洞的再結合率，Cu₂O/TNAs 降解布洛芬的效果明顯優於 TNAs。

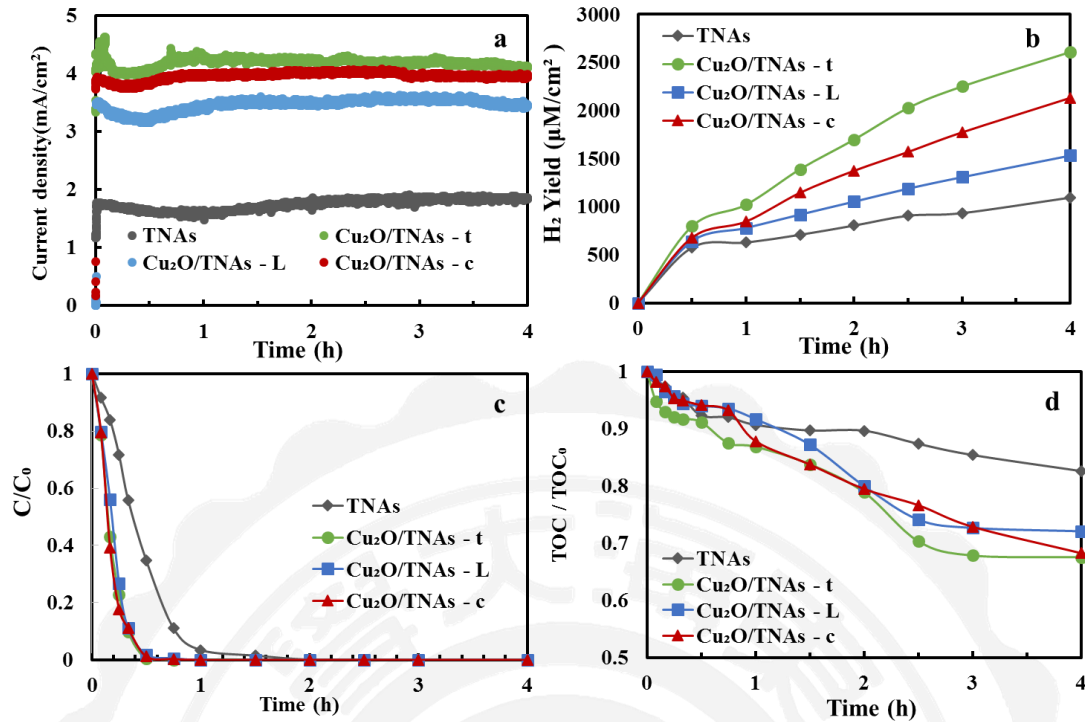


圖 4-5 TNAs 和 Cu₂O/TNAs 外加電壓 1V 下光電化學降解 5ppm 布洛芬同時產氫，(a) TNAs 和 Cu₂O/TNAs 降解過程中電流變化曲線；(b) TNAs 和 Cu₂O/TNAs 降解過程中氫氣產量；(c) TNAs 和 Cu₂O/TNAs 在光電化學系統之降解曲線；(d) TNAs 和 Cu₂O/TNAs 在光電化學系統之 TOC 去除率

4.2.2 光電極穩定性測試

圖 4-6 為 Cu₂O/TNAs -t PEC 降解布洛芬同時產氫的重覆三次的實驗結果，產氫量於 4 h 分別為 2608.3、2583.3 及 2625.3 μM/cm²，布洛芬在 1h 內均降解完，降解之一級動力學常數 k_{obs} 分別為 0.1965、0.14749、0.1496 min⁻¹，產氫氣量與布洛芬降解速率沒有因重覆實驗而明顯改變，表示 Cu₂O/TNAs -t 在 PEC 系統中有良好的穩定性。

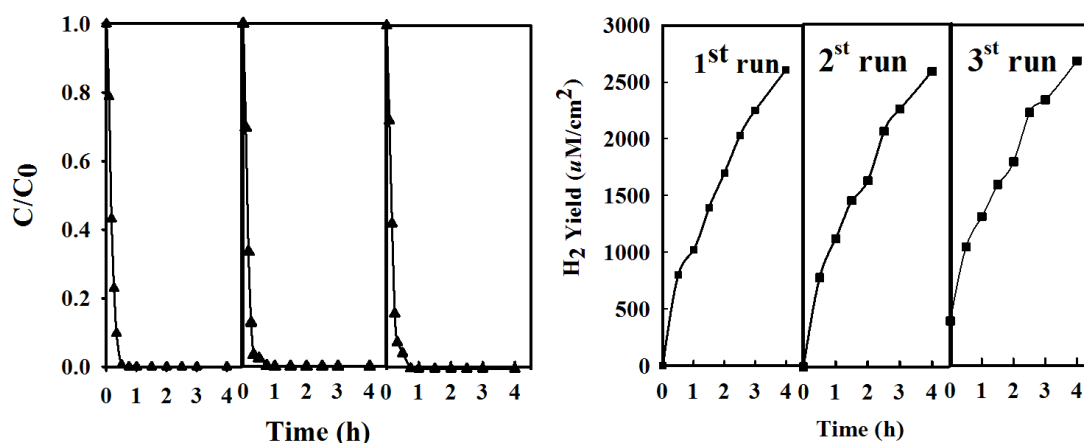


圖 4-6 Cu₂O/TNAs - t PEC 降解布洛芬同時產氫的重覆實驗，(a)降解布洛芬三重覆結果；(b)產氫氣三重覆結果

4.2.3 光電化學、電化學、光催化、光解降解布洛芬測試

本研究將 Cu₂O/TNAs - t 以光電化學 (PEC)、光催化 (PC)、光解 (P)、電化學 (EC) 方式降解 5 ppm 布洛芬，進一步了解四種降解方式之效率，結果如圖 4-6 所示。圖 4-6(a) 顯示 PEC 和 PC 分別在 1 h、1.5 h 達 100%，P 和 EC 於 4 h 之降解率達 98.6%，唯 EC 之降解只達 6.4%。相對應 TOC 的降解率(圖 4-7(b))分別為 32.48、24.32、23.98 及 8.36%。PEC 的降解率高於 PC 和 EC，因為光電化學催化結合了光催化及電化學的技術，Cu₂O/TNAs - t 受到光激發產生電子-電洞，在外加電壓 1 V (v.s Ag/AgCl) 下，電子通過外電路傳送至陰極，減少與電洞的再結合。

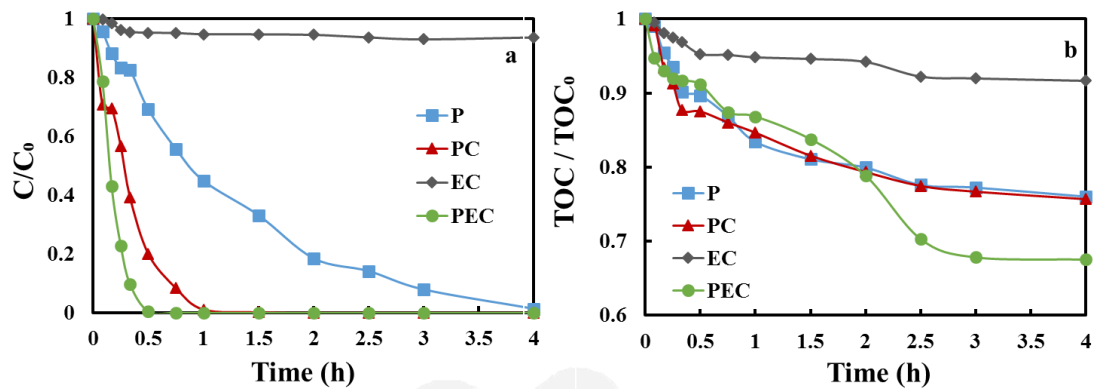


圖 4-7 $Cu_2O/TNAs-t$ 以光電化學(PEC)、光催化(PC)、電化學(EC)、光解(P)方式降解 5 ppm 布洛芬，(a) 布洛芬的降解率；(b) TOC 的降解率

4.3 電化學特性分析結果

4.3.1 光電流特性

$TNAs$ 和 $Cu_2O/TNAs$ 的光電流測試結果如圖 4-8，在外加電壓 1 V (v.s Ag/AgCl)、電解液為 0.1 M NaCl、光源為 100 W 汞燈照射條件下，開燈時 (light on) $TNAs$ 的光電流為 1.7 mA/cm^2 ，負載 Cu_2O 後的樣品，光電流均明顯增強， $Cu_2O/TNAs-L$ 、 $Cu_2O/TNAs-t$ 、 $Cu_2O/TNAs-c$ 的光電流分別為 3.78 、 4.23 及 4.12 mA/cm^2 ，Wang et al. (2013) 利用超音波輔助化學水浴沉積法將 Cu_2O 摻雜在 TiO_2 奈米管陣列，其光電流由 1.78 mA/cm^2 增高至 3.98 mA/cm^2 ，在紫外-可見光均有較大電流，提高光轉換效率。 Cu 奈米顆粒沉積後， $Cu_2O/TNAs$ 的光電流皆高於 $TNAs$ 的 2 倍以上，證明金屬的改質有效增強光電流，降低了電子-電洞的再結合率。 $Cu_2O/TNAs-t$ 、 $Cu_2O/TNAs-c$ 都高

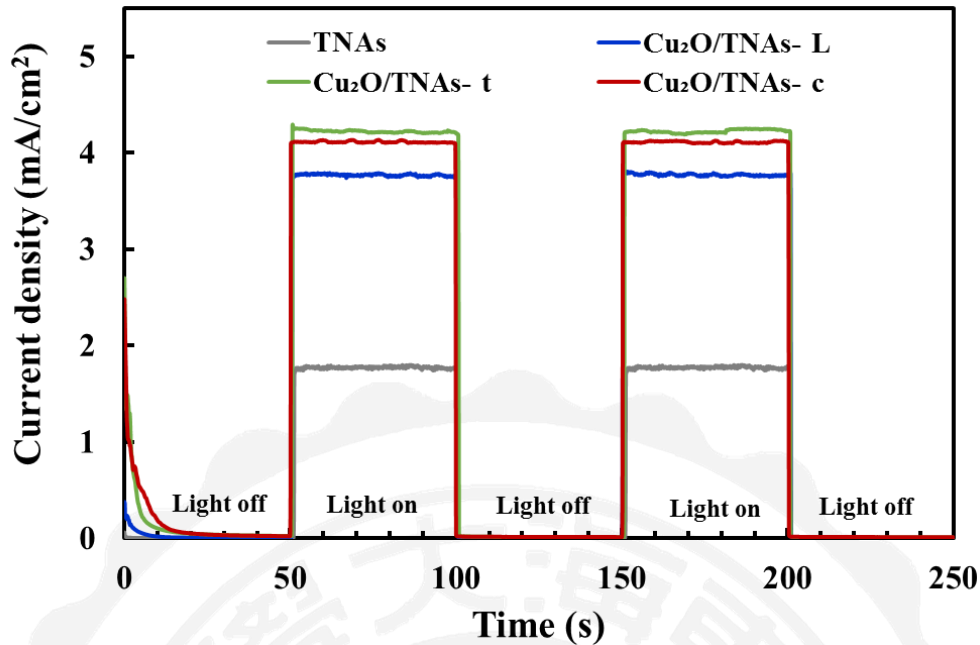


圖 4-8 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的光電流測試結果 (外加電壓 1V、光源為 100 W 汞燈、電解液為 0.1 M NaCl)

於 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs-L}$ ，表示利用茶、咖啡可以取代乳酸作為合成電解液中的還原劑而不影響材料的光催化性能。

4.3.2 電化學阻抗頻譜

藉由 EIS 的分析研究電極表面光生電子-電洞的轉換與傳輸特性，並了解電極與電解質間電荷轉移情況，Zhang et al. (2014) 用 SWV 方法在不同外加電壓條件下合成之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ，Nyquist 圖中半圓半徑皆小於 TNAs，半圓半徑大小對應電荷轉移電阻，半徑越小表示光生電子-電洞分離效率越高。本研究針對以不同還原劑之材料進行實驗與分析，結果如圖 4-9。圖 4-9 (a) 為 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 測得之 Nyquist 圖，在實驗條件:三電極系統測試、光源為 100 W 汞燈、0.1 M

NaCl 及外加電壓為開路電壓 (OCP) 下, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的半圓皆明顯小於 TNAs。表 4-3 為等效電路擬合結果, R_S 與 R_P 分別為陰極和電解液之電阻、陽極與電解液間介面電荷轉移電阻, TNAs、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - t$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - L$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - c$ 之 R_S (Ω) 分別為 22.1、22.4、18.8 及 22.8 Ω , R_P (Ω) 分別為 457、359、568 及 317 Ω , 利用茶和咖啡作為還原劑所合成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的 R_P 均小於 TNAs。圖 4-9 (b) 根據 Bode 圖配合下方公式可以計算出各樣品之電子壽命, f_{\max} 為最大峰值頻率, 其中 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - t$ 的電子壽命是 TNAs 電子壽命的 1.2 倍, 證明 Cu_2O 負載後, 提高電子-電洞的分離率及電子的轉移, 進而改善光電化學催化的性能。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - t$ 的電子壽命是 TNAs 電子壽命的 1.2 倍, 證明 Cu_2O 負載後, 提高電子-電洞的分離率及電子的轉移, 進而改善光電化學催化的性能。

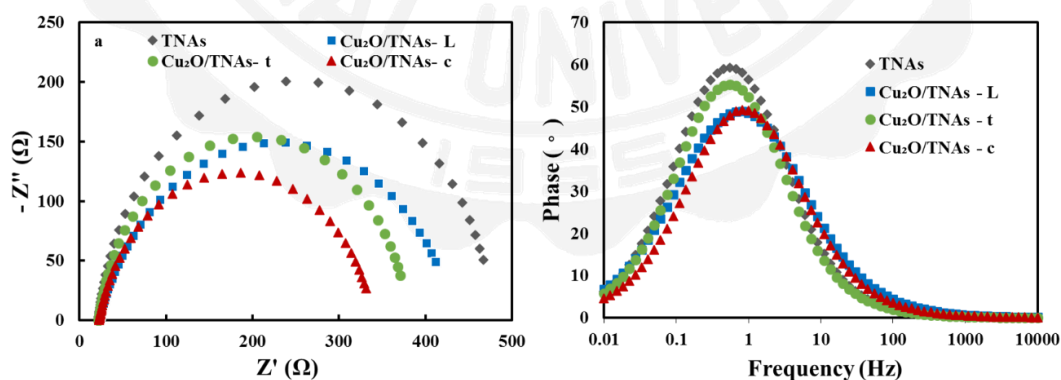


圖 4-9 TNAs 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 外加電壓為 OCP 時的電化學阻抗譜, (a) Nyquist 圖; (b) Bode 圖 (電解液為 0.1M NaCl 溶液、頻率為 10^4 Hz $\sim 10^{-2}$ Hz、振幅為 5 mV)

表 4-3 TNAs 和 Cu₂O/TNAs 的 EIS 擬合結果

| Samples | R _s (Ω) | R _p (Ω) | f _{max} (Hz) | τ (ms) |
|--------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|----------|
| TNAs | 22.1 | 457 | 0.54840 | 290 |
| Cu ₂ O/TNAs-t | 22.4 | 359 | 0.54844 | 290 |
| Cu ₂ O/TNAs-L | 18.8 | 568 | 0.44893 | 355 |
| Cu ₂ O/TNAs-c | 22.8 | 317 | 0.44893 | 355 |

4.4 光電化學反應機制探討

4.4.1 電子自旋共振分析

為了驗證 PEC 系統中有•OH 自由基存在，我們透過 ESR 測試結果如圖 4-10，ESR 技術是一種測試低濃度自由基的有效方法，利用自旋捕集劑 (DMPO) 加入 TNAs 和 Cu₂O/TNAs 水溶液中，在暗反應及紫外光照射下可以測得 DMPO-•OH 的波峰訊號。圖 4-10 (a) 結果顯示 TNAs 在暗反應時沒有自由基的訊號，在紫外光照射下 30 s 有明顯的波峰訊號產生，強度為 1:2:2:1，此為 DMPO-•OH 的波峰訊號，光照 2 min 及 5 min 仍然有訊號但有些微減弱，證明 TNAs 在光催化反應時有•OH 生成，且有持續性。圖 4-10 (b) 中 Cu₂O/TNAs 在暗反應下有強度相等的六個重複的峰，此訊號表示 Cu₂O/TNAs 系統中有 DMPO-•CH₃ (甲基自由基) 產生(Chang et al., 2016)，因為在 SWV 方法合成過程中，有使用到乳酸、茶、咖啡溶液，其中甲基因未清洗乾淨而殘留，在紫外光照射下 (30 s、2 min、5 min)，同時出現 DMPO-•OH 的波峰訊號，隨著光照時間強度有沒有減弱並且持續產生。

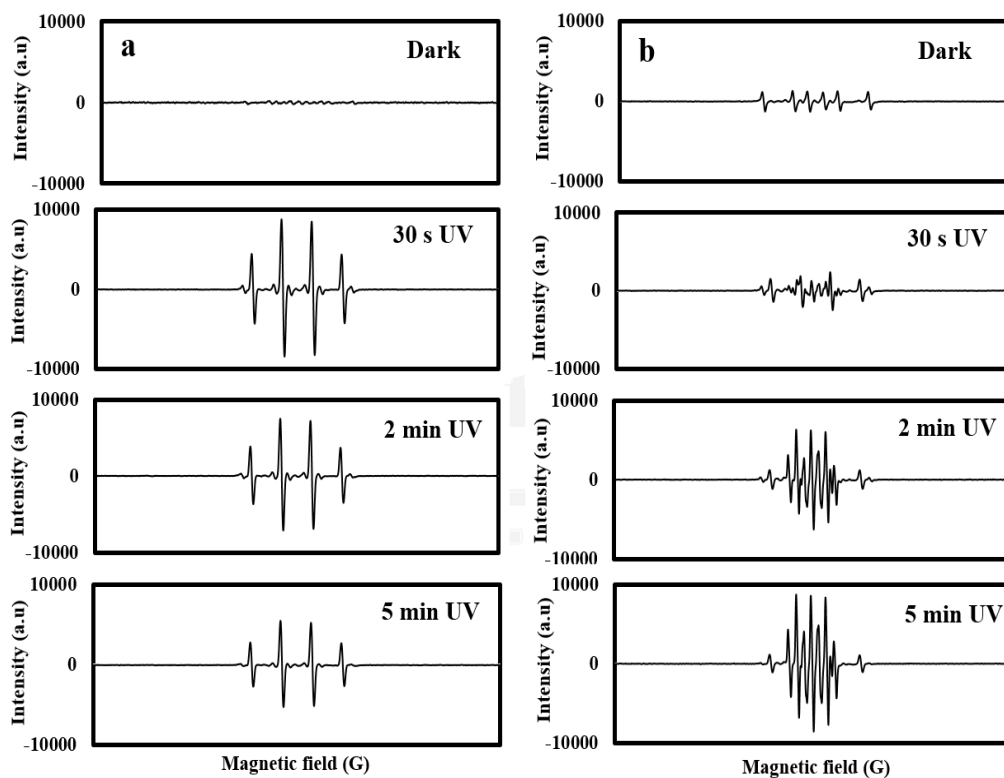


圖 4-10 TNAs，(a)和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ；(b)加入 DMPO 在暗室及紫外光照射下的訊號（實驗條件: DMPO 100 mM、UV $\lambda=365$ nm）

4.4.2 光電化學系統反應機制

本實驗的光電化學測試系統如圖 4-11 所示。光源採用 100 W 汞燈作為光源，並使用石英冷凝裝置和低溫循環水箱，保持反應器內溫度恆定。光源與陽極之間距離約為 7 cm。本研究採用自制的 H 型雙槽反應器，透光部分材質為石英玻璃。反應器陰極和陽極槽的容積均為 600 mL，兩槽之間用陽離子交換膜隔開。光電化學測試系統中的電解液採用 0.1 M 的 NaCl 溶液。光電化學測試系統採用三電極系統，陰極為鉑棒，參考電極為銀/氯化銀電極，陽極為 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 和 TNAs 電極。

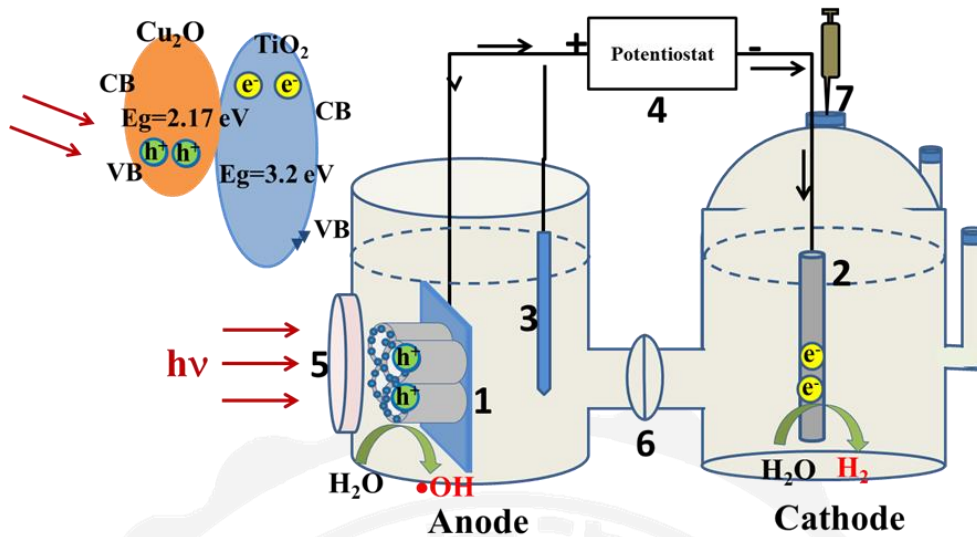


圖 4-11 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 光電化學降解污染物並同時產氫之機制圖，(1)光陽極- $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ；(2)對電極 - 鉑棒；(3)參考電極 - Ag/AgCl ；(4)電化學工作站；(5)石英窗；(6)陽離子交換膜；(7)氫氣取樣口

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 為 p 型與 n 型半導體結合形成異質結構，在複合材料介面會形成阻擋層，產生電子-電洞傳遞的隧道效應，在外加電壓下加速電子-電洞的分離，在光源照射下 Cu_2O 被激發產生電子-電動對，電子從 Cu_2O 的導帶傳遞至 TiO_2 的導帶上，電洞被留在 Cu_2O 的價帶，在外部電場作用下， TiO_2 上的電子被傳導到 Ti 片上並通過外電路導引至陰極，電子和電洞因此被有效的分離，累積於陽極 Cu_2O 的價帶上的電洞將污染物氧化，同時，被導引至陰極的電子具還原性能還原水產生氫氣。

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 本研究通過陽極氧化和方波伏安電化學沉積法成功將氧化亞銅奈米顆粒負載於二氧化鈦奈米管陣列上，製備出具有良好光化學性能的 p-n 型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 半導體異質結構。
2. 藉由 SEM 結果可以發現，本研究採用茶、咖啡取代乳酸作為氧化亞銅奈米顆粒製備過程中的還原劑成功以簡單有效的綠色合成技術將 Cu_2O 奈米顆粒沉積於 TNAs 上。
3. XRD 結果顯示 TNAs 為銳鈦礦晶相，以不同還原劑合成之 p-n 型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 皆有 Cu_2O 特徵峰的出現，證明以天然物質替代有害化學藥品作為還原劑，能成功應用於奈米材料的合成。
4. 透過 XPS 分析進一步確定 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 中 Cu 以 Cu_2O 的型態存在，元素含量的比例與 EDX 所測得結果一致。
5. 根據光吸收特性分析以不同還原劑合成之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ，結果發現吸收波長均明顯紅移至可見光區，證明 Cu_2O 的摻雜能有效增強其光吸收特性。
6. 利用光電化學系統測試不同樣品之光電流的結果顯示， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的光電流皆高於 TNAs 的 2 倍以上，證明金屬的改質有效降低電子-電洞的再結合及增強光電流，此外，以茶、咖啡取

代乳酸合成的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 皆表現出更良好的光電流特性。

7. EIS 的分析結果表明，利用茶和咖啡作為還原劑所合成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的電阻均小於 TNAs 的，相較於 TNAs，更能有效使光生電子的壽命 290 ms 延長至 355 ms，增強光電化學性能。
8. 在光電化學降解布洛芬同時產氫的實驗中，以不同還原劑製備的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 在布洛芬降解及產氫皆有良好的表現，布洛芬能在 1 h 內完全降解， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的產氫量為 TNAs 的 1.5 ~ 2 倍。
9. 以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - t$ 為電極光電化學系統降解布洛芬同時產氫的重複性實驗中，三重覆實驗的產氫量及布洛芬降解能力結果證明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 具有高重複利用性及良好的穩定性。
10. 利用光催化、電化學、光電化學及直接光解降解布洛芬對比實驗中，證明光電化學微光催化與電化學的協同作用。
11. 經由 ESR 分析證明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 和 TNAs 的光電化學系統反應過程中，在光照射下有氫氧自由基存在，並發現 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 系統中氫氧自由基的產生是持續性的。
12. 以三種不同還原劑合成之 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 中， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs} - t$ 在光電流特性、布洛芬降解效率及產氫方面都呈現比其他兩者更佳的结果。

5.2 建議

1. 光電化學實驗中雖然布洛芬能在 1 小時內完全被降解，但 TOC 分析結果顯示 4 個小時仍無法達到完全礦化，降解過程中所產生的中間產物及其毒性尚待確認。
2. 本研究嘗試以茶、咖啡作為還原劑配合方波伏安法成功製備 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ，其中調整綠色合成過程的條件(茶葉或咖啡的種類、劑量、溫度、時間)對光觸媒特性的影響仍需進一步研究與實驗。
3. 從實驗階段至實現真正實場應用還需增加對提高光能利用率及氫氣轉換率的研究，深入探討反應系統中自由基生成及反應因素。
4. 比較不同材料或方法降解布洛芬的實驗中，計算布洛芬的降解率時應注意取樣後，總反應溶液體積減少，可能使降解速率增加而影響計算結果準確性。

參考文獻

- Adán, C., Marugán, J., Sánchez, E., Pablos, C., van Grieken, R., 2016. Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube array electrodes. *Electrochimica Acta* 191, 521-529.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 293, 269.
- Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K.S., Subedi, B., 2017. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotox Environ Safe* 137, 113-120.
- Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Sci Total Environ* 402, 192-200.
- Boxall, A.B.A., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., Ankley, G.T., Beazley, K.F., Belanger, S.E., Berninger, J.P., Carriquiriborde, P., Coors, A., DeLeo, P.C., Dyer, S.D., Ericson, J.F., Gagné, F., Giesy, J.P., Gouin, T., Hallstrom, L., Karlsson, M.V., Larsson, D.G.J., Lazorchak, J.M., Mastrocco, F., McLaughlin, A., McMaster, M.E., Meyerhoff, R.D., Moore, R., Parrott, J.L., Snape, J.R., Murray-Smith, R., Servos, M.R., Sibley, P.K., Straub, J.O., Szabo, N.D., Topp, E., Tetreault, G.R., Trudeau, V.L., Van Der Kraak, G., 2012. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: What Are the Big Questions? *Environmental Health Perspectives* 120, 1221-1229.
- Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A., Mitra, S., 2003. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci Total Environ* 311, 135-149.
- Cao, D., Wang, Y., Zhao, X., 2017. Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 6, 78-84.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompert, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant.

- Water Res 38, 2918-2926.
- Chang, K.-L., Sun, Q., Peng, Y.-P., Lai, S.-W., Sung, M., Huang, C.-Y., Kuo, H.-W., Sun, J., Lin, Y.-C., 2016. Cu₂O loaded titanate nanotube arrays for simultaneously photoelectrochemical ibuprofen oxidation and hydrogen generation. *Chemosphere* 150, 605-614.
- Chen, H., Chen, K.-F., Lai, S.-W., Dang, Z., Peng, Y.-P., 2015. Photoelectrochemical oxidation of azo dye and generation of hydrogen via CN co-doped TiO₂ nanotube arrays. *Separation and Purification Technology* 146, 143-153.
- Chen, X., Zheng, Z., Ke, X., Jaatinen, E., Xie, T., Wang, D., Guo, C., Zhao, J., Zhu, H., 2010. Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry* 12, 414-419.
- Choi, H., Nahm, C., Kim, J., Kim, C., Kang, S., Hwang, T., Park, B., 2013. Review paper: Toward highly efficient quantum-dot- and dye-sensitized solar cells. *Current Applied Physics* 13, S2-S13.
- Christensen, P.A., Egerton, T.A., Kosa, S.A.M., Tinlin, J.R., Scott, K., 2005. The photoelectrocatalytic oxidation of aqueous nitrophenol using a novel reactor. *Journal of Applied Electrochemistry* 35, 683-692.
- Coridan, R.H., Shaner, M., Wiggernhorn, C., Brunshwig, B.S., Lewis, N.S., 2013. Electrical and Photoelectrochemical Properties of WO₃/Si Tandem Photoelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 6949-6957.
- Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., 2012. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *J Photoch Photobio A* 238, 41-52.
- Dai, G., Yu, J., Liu, G., 2011. Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p-n Junction BiOI/TiO₂ Nanotube Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 7339-7346.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907-944.
- De Gusseme, B., Vanhaecke, L., Verstraete, W., Boon, N., 2011. Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a membrane bioreactor. *Water Res* 45, 1829-1837.
- Deng, S., Tjoa, V., Fan, H.M., Tan, H.R., Sayle, D.C., Olivo, M., Mhaisalkar, S., Wei, J., Sow, C.H., 2012. Reduced Graphene Oxide

- Conjugated Cu₂O Nanowire Mesocrystals for High-Performance NO₂ Gas Sensor. *Journal of the American Chemical Society* 134, 4905-4917.
- Dholam, R., Patel, N., Adami, M., Miotello, A., 2009. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 5337-5346.
- Di Paola, A., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Uosaki, K., Ikeda, S., Ohtani, B., 2002. Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 637-645.
- Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* 3, 1-16.
- Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater* 149, 631-642.
- Esumi, K., Tano, T., Torigoe, K., Meguro, K., 1990. Preparation and characterization of bimetallic palladium-copper colloids by thermal decomposition of their acetate compounds in organic solvents. *Chemistry of Materials* 2, 564-567.
- Fan, C.M., Hua, B., Wang, Y., Liang, Z.H., Hao, X.G., Liu, S.B., Sun, Y.P., 2009. Preparation of Ti/SnO₂-Sb₂O₄ photoanode by electrodeposition and dip coating for PEC oxidations. *Desalination* 249, 736-741.
- Feng, L., Zhang, C., Gao, G., Cui, D., 2012. Facile synthesis of hollow Cu₂O octahedral and spherical nanocrystals and their morphology-dependent photocatalytic properties. *Nanoscale Res Lett* 7, 276.
- Feng, X., Zhai, J., Jiang, L., 2005. The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films. *Angewandte Chemie International Edition* 44, 5115-5118.
- Ferguson, P.J., Bernot, M.J., Doll, J.C., Lauer, T.E., 2013. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. *Sci Total Environ* 458, 187-196.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37-38.
- Gao, X.-F., Sun, W.-T., Hu, Z.-D., Ai, G., Zhang, Y.-L., Feng, S., Li, F.,

- Peng, L.-M., 2009. An Efficient Method To Form Heterojunction CdS/TiO₂ Photoelectrodes Using Highly Ordered TiO₂ Nanotube Array Films. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 20481-20485.
- Garcia-Segura, S., Brillas, E., 2017. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J Photoch Photobio C* 31, 1-35.
- Giusti, A., Ducrot, V., Joaquim-Justo, C., Lagadic, L., 2013. Testosterone levels and fecundity in the hermaphroditic aquatic snail *Lymnaea stagnalis* exposed to testosterone and endocrine disruptors. *Environ Toxicol Chem* 32, 1740-1745.
- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W., Singh, R.S., Chen, Z., Dickey, E.C., 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research* 16, 3331-3334.
- Halling-Sorensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lutzhoft, H.C.H., Jorgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere* 36, 357-394.
- Han, M.E., Park, K.H., Baek, S.Y., Kim, B.S., Kim, J.B., Kim, H.J., Oh, S.O., 2007. Inhibitory effects of caffeine on hippocampal neurogenesis and function. *Biochem Bioph Res Co* 356, 976-980.
- Henglein, A., 1993. Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *The Journal of Physical Chemistry* 97, 5457-5471.
- Holm, J.V., Rugge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1995. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic-Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). *Environ Sci Technol* 29, 1415-1420.
- Horiuchi, Y., Toyao, T., Takeuchi, M., Matsuoka, M., Anpo, M., 2013. Recent advances in visible-light-responsive photocatalysts for hydrogen production and solar energy conversion - from semiconducting TiO₂ to MOF/PCP photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 13243-13253.
- Hou, J., Yang, C., Cheng, H., Jiao, S., Takeda, O., Zhu, H., 2014. High-performance p-Cu₂O/n-TaON heterojunction nanorod photoanodes passivated with an ultrathin carbon sheath for photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science* 7, 3758-3768.
- Hou, Y., Li, X., Zou, X., Quan, X., Chen, G., 2009. Photoelectrocatalytic

- Activity of a Cu₂O-Loaded Self-Organized Highly Oriented TiO₂ Nanotube Array Electrode for 4-Chlorophenol Degradation. *Environ Sci Technol* 43, 858-863.
- Huang, J.Y., Zhang, K.Q., Lai, Y.K., 2013. Fabrication, Modification, and Emerging Applications of TiO₂ Nanotube Arrays by Electrochemical Synthesis: A Review. *Int J Photoenergy*.
- Hung, C.C., Gong, G.C., Chen, H.Y., Hsieh, H.L., Santschi, P.H., Wade, T.L., Sericano, J.L., 2007. Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan. *Environ Pollut* 148, 546-554.
- Imai, H., Takei, Y., Shimizu, K., Matsuda, M., Hirashima, H., 1999. Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes in porous alumina membranes. *Journal of Materials Chemistry* 9, 2971-2972.
- Ishibashi, H., Matsumura, N., Hirano, M., Matsuoka, M., Shiratsuchi, H., Ishibashi, Y., Takao, Y., Arizono, K., 2004. Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin. *Aquat Toxicol* 67, 167-179.
- Jaramillo, T.F., Jørgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Horch, S., Chorkendorff, I., 2007. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science* 317, 100.
- Ju, H., Lee, J.K., Lee, J., Lee, J., 2012. Fast and selective Cu₂O nanorod growth into anodic alumina templates via electrodeposition. *Current Applied Physics* 12, 60-64.
- Kargar, A., Jing, Y., Kim, S.J., Riley, C.T., Pan, X., Wang, D., 2013. ZnO/CuO Heterojunction Branched Nanowires for Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *ACS Nano* 7, 11112-11120.
- Kudo, A., Miseki, Y., 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* 38, 253-278.
- Lai, Y., Jiaojiao, G., Lin, C., 2012. Self-organized TiO₂ nanotube arrays with uniform platinum nanoparticles for highly efficient water splitting.
- Li, J., Cushing, S.K., Zheng, P., Senty, T., Meng, F., Bristow, A.D., Manivannan, A., Wu, N., 2014. Solar Hydrogen Generation by a CdS-Au-TiO₂ Sandwich Nanorod Array Enhanced with Au Nanoparticle as Electron Relay and Plasmonic Photosensitizer. *Journal of the American Chemical Society* 136, 8438-8449.

- Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G., 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J Hazard Mater* 157, 209-219.
- Likodimos, V., Stergiopoulos, T., Falaras, P., Kunze, J., Schmuki, P., 2008. Phase Composition, Size, Orientation, and Antenna Effects of Self-Assembled Anodized Titania Nanotube Arrays: A Polarized Micro-Raman Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 12687-12696.
- Lin, A.Y.C., Tsai, Y.T., 2009. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Sci Total Environ* 407, 3793-3802.
- Liu, J.L., Wong, M.H., 2013. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. *Environ Int* 59, 208-224.
- Liu, Y., Goebel, J., Yin, Y., 2013. Templated synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews* 42, 2610-2653.
- Liu, Y., Zhou, H., Zhou, B., Li, J., Chen, H., Wang, J., Bai, J., Shanguan, W., Cai, W., 2011. Highly stable CdS-modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible-light hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 167-174.
- Liu, Y.L., Liu, Y.C., Mu, R., Yang, H., Shao, C.L., Zhang, J.Y., Lu, Y.M., Shen, D.Z., Fan, X.W., 2005. The structural and optical properties of Cu₂O films electrodeposited on different substrates. *Semiconductor Science and Technology* 20, 44.
- Liz-Marzán, L.M., Lado-Touriño, I., 1996. Reduction and Stabilization of Silver Nanoparticles in Ethanol by Nonionic Surfactants. *Langmuir* 12, 3585-3589.
- Mahadik, M., Shinde, S., Mohite, V., Kumbhar, S., Rajpure, K., Moholkar, A., Kim, J., Bhosale, C., 2013. Photoelectrocatalytic oxidation of Rhodamine B with sprayed α -Fe₂O₃ photocatalyst.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Deshayes, S., Zedek, S., Cren-Olive, C., Cartiser, N., Eudes, V., Bressy, A., Caupos, E., Moilleron, R., Chebbo, G., Rocher, V., 2015. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res* 72, 315-330.

- Managaki, S., Murata, A., Takada, H., Tuyen, B.C., Chiem, N.H., 2007. Distribution of Macrolides, Sulfonamides, and Trimethoprim in Tropical Waters: Ubiquitous Occurrence of Veterinary Antibiotics in the Mekong Delta. *Environ Sci Technol* 41, 8004-8010.
- Metcalf, C.D., Metcalfe, T.L., Kiparissis, Y., Koenig, B.G., Khan, C., Hughes, R.J., Croley, T.R., March, R.E., Potter, T., 2001. Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environ Toxicol Chem* 20, 297-308.
- Mor, G.K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K., Grimes, C.A., 2006. Use of Highly-Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* 6, 215-218.
- Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Mukherjee, N., Grimes, C.A., 2003. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *Journal of Materials Research* 18, 2588-2593.
- Niu, J., Dai, Y., Yin, L., Shang, J., Crittenden, J.C., 2015. Photocatalytic reduction of triclosan on Au-Cu₂O nanowire arrays as plasmonic photocatalysts under visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 17421-17428.
- Ou, H.-H., Liao, C.-H., Liou, Y.-H., Hong, J.-H., Lo, S.-L., 2008. Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia over Microwave-Induced Titanate Nanotubes. *Environ Sci Technol* 42, 4507-4512.
- Pan, L., Zou, J.-J., Zhang, X., Wang, L., 2010. Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Transition Metal Doped TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 8526-8531.
- Paulose, M., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Peng, L., Popat, K.C., Mor, G.K., Desai, T.A., Grimes, C.A., 2007. TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 14992-14997.
- Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Mor, G.K., Latempa, T.A., Fitzgerald, A., Grimes, C.A., 2006. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 16179-16184.
- Petersen, K., Heiaas, H.H., Tollefsen, K.E., 2014. Combined effects of pharmaceuticals, personal care products, biocides and organic contaminants on the growth of *Skeletonema pseudocostatum*. *Aquat Toxicol* 150, 45-54.
- Prakasam, H.E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K., Grimes, C.A.,

2007. A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 7235-7241.
- Quan, X., Yang, S., Ruan, X., Zhao, H., 2005. Preparation of Titania Nanotubes and Their Environmental Applications as Electrode. *Environ Sci Technol* 39, 3770-3775.
- Ramachandran, P.V., Gagare, P.D., 2007. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration. *Inorganic Chemistry* 46, 7810-7817.
- Ramesh, C., Hariprasad, M., Ragunathan, V., 2011. Effect of *Arachis hypogaea* L. Leaf Extract on Barfoed's Solution; Green Synthesis of Cu₂O Nanoparticles and its Antibacterial Effect.
- Sathiyamoorthy, R., Patric Raja, D., Rathi, J.M., Sahayaraj, K., 2012. Biosynthesis of Ag nanoparticles using *Ulva fasciata* (Delile) ethyl acetate extract and its activity against *Xanthomonas campestris* pv. *Malvacearum*.
- Scheytt, T.J., Mersmann, P., Heberer, T., 2006. Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *J Contam Hydrol* 83, 53-69.
- Schnell, S., Bols, N.C., Barata, C., Porte, C., 2009. Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1. *Aquat Toxicol* 93, 244-252.
- Shankar, K., Basham, J.I., Allam, N.K., Varghese, O.K., Mor, G.K., Feng, X., Paulose, M., Seabold, J.A., Choi, K.-S., Grimes, C.A., 2009. Recent Advances in the Use of TiO₂ Nanotube and Nanowire Arrays for Oxidative Photoelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 6327-6359.
- Shankar, S.S., Rai, A., Ahmad, A., Sastry, M., 2004. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using *Neem* (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 496-502.
- Shin, K., Seok, S.i., Im, S.H., Park, J.H., 2010. CdS or CdSe decorated TiO₂ nanotube arrays from spray pyrolysis deposition: use in photoelectrochemical cells. *Chemical Communications* 46, 2385-2387.
- Singaravelu, G., Arockiamary, J.S., Kumar, V.G., Govindaraju, K., 2007. A novel extracellular synthesis of monodisperse gold nanoparticles using marine alga, *Sargassum wightii* Greville. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 57, 97-101.

- Singh, P., Kim, Y.-J., Zhang, D., Yang, D.-C., 2016. Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms. *Trends in Biotechnology* 34, 588-599.
- Siripala, W., Ivanovskaya, A., Jaramillo, T.F., Baeck, S.-H., McFarland, E.W., 2003. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77, 229-237.
- Su, Y.F., Wang, G.B., Kuo, D.T.F., Chang, M.L., Shih, Y.H., 2016. Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO₂/Ti photoanode. *Appl Catal B-Environ* 186, 184-192.
- Sun, L., Cai, J., Wu, Q., Huang, P., Su, Y., Lin, C., 2013. N-doped TiO₂ nanotube array photoelectrode for visible-light-induced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. *Electrochimica Acta* 108, 525-531.
- Sun, Q.N., Peng, Y.P., Chen, H.L., Chang, K.L., Qiu, Y.N., Lai, S.W., 2016. Photoelectrochemical oxidation of ibuprofen via Cu₂O-doped TiO₂ nanotube arrays. *J Hazard Mater* 319, 121-129.
- Tabata, A., Kashiwada, S., Ohnishi, Y., Ishikawa, H., Miyamoto, N., Itoh, M., Magara, Y., 2001. Estrogenic influences of estradiol-17 beta, p-nonylphenol and bis-phenol-A on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res* 32, 3245-3260.
- Tsai, C.-H., Fei, P.-H., Chen, C.-H., 2015. Investigation of Coral-Like Cu₂O Nano/Microstructures as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials* 8.
- Tsui, L.K., Wu, L.L., Swami, N., Zangari, G., 2012. Photoelectrochemical Performance of Electrodeposited Cu₂O on TiO₂ Nanotubes. *Ecs Electrochem Lett* 1, D15-D19.
- Waldner, G., Pourmodjib, M., Bauer, R., Neumann-Spallart, M., 2003. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes. *Chemosphere* 50, 989-998.
- Wang, J., Lin, Z., 2010. Dye-Sensitized TiO₂ Nanotube Solar Cells with Markedly Enhanced Performance via Rational Surface Engineering. *Chemistry of Materials* 22, 579-584.
- Wang, M., Sun, L., Lin, Z., Cai, J., Xie, K., Lin, C., 2013. p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu₂O-loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and

- photoelectrocatalytic activities. *Energy & Environmental Science* 6, 1211-1220.
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., von Tumpling, W., Wanke, A., 2004. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere* 57, 107-126.
- Wilson, B.A., Smith, V.H., deNoyelles, F., Larive, C.K., 2003. Effects of Three Pharmaceutical and Personal Care Products on Natural Freshwater Algal Assemblages. *Environ Sci Technol* 37, 1713-1719.
- Xiang, Q., Yu, J., Jaroniec, M., 2012. Synergetic Effect of MoS₂ and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H₂ Production Activity of TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 134, 6575-6578.
- Xie, K., Sun, L., Wang, C., Lai, Y., Wang, M., Chen, H., Lin, C., 2010. Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition. *Electrochimica Acta* 55, 7211-7218.
- Xu, W.H., Zhang, G., Li, X.D., Zou, S.C., Li, P., Hu, Z.H., Li, J., 2007. Occurrence and elimination of antibiotics at four sewage treatment plants in the Pearl River Delta (PRD), South China. *Water Res* 41, 4526-4534.
- Yang, X., Wolcott, A., Wang, G., Sobo, A., Fitzmorris, R.C., Qian, F., Zhang, J.Z., Li, Y., 2009. Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Letters* 9, 2331-2336.
- Ye, M., Gong, J., Lai, Y., Lin, C., Lin, Z., 2012. High-Efficiency Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation Enabled by Palladium Quantum Dots-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays. *Journal of the American Chemical Society* 134, 15720-15723.
- Yin, X.H., Sheng, P.T., Zhong, F.F., Nguyen, V., Cai, Q.Y., Grimes, C., 2016. CdS/ZnIn₂S₄/TiO₂ 3D-heterostructures and their photoelectrochemical properties. *New J Chem* 40, 6675-6685.
- Ying Yang, H., Yu, S., Ping Lau, S., Zhang, X., Sun, D., Jun, G., 2009. Direct Growth of ZnO Nanocrystals onto the Surface of Porous TiO₂ Nanotube Arrays for Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts.
- Yu, J., Zhou, P., Li, Q., 2013. New insight into the enhanced visible-light photocatalytic activities of B-, C- and B/C-doped anatase TiO₂ by first-principles. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15, 12040-12047.

- Yu, S., Xi, M., Han, K., Wang, Z., Yang, W., Zhu, H., 2010. Preparation and photoelectrocatalytic properties of polyaniline/layered manganese oxide self-assembled film. *Thin Solid Films* 519, 357-361.
- Zha, J.M., Sun, L.W., Spear, P.A., Wang, Z.J., 2008. Comparison of ethinylestradiol and nonylphenol effects on reproduction of Chinese rare minnows (*Gobiocypris rarus*). *Ecotox Environ Safe* 71, 390-399.
- Zhang, J., Wang, Y., Yu, C., Shu, X., Jiang, L., Cui, J., Chen, Z., Xie, T., Wu, Y., 2014. Enhanced visible-light photoelectrochemical behaviour of heterojunction composite with Cu₂O nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays. *New J Chem* 38, 4975-4984.
- Zhang, S., Wang, H., Yeung, M., Fang, Y., Yu, H., Peng, F., 2013. Cu(OH)₂-modified TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 7241-7245.
- Zhang, X.-X., Zhang, T., Fang, H.H.P., 2009. Antibiotic resistance genes in water environment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 82, 397-414.
- Zhang, X., Lei, L., 2008. Preparation of photocatalytic Fe₂O₃-TiO₂ coatings in one step by metal organic chemical vapor deposition. *Applied Surface Science* 254, 2406-2412.
- Zhang, Y.-G., Ma, L.-L., Li, J.-L., Yu, Y., 2007. In Situ Fenton Reagent Generated from TiO₂/Cu₂O Composite Film: a New Way to Utilize TiO₂ under Visible Light Irradiation. *Environ Sci Technol* 41, 6264-6269.
- Zhang, Y., Deng, B., Zhang, T., Gao, D., Xu, A.-W., 2010. Shape Effects of Cu₂O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 5073-5079.
- Zhao, J., Wang, X., Chen, R., Li, L., 2005. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Communications* 134, 705-710.
- Zhou, P., Yu, J., Wang, Y., 2013. The new understanding on photocatalytic mechanism of visible-light response NS codoped anatase TiO₂ by first-principles. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, 45-53.
- Zhu, K., Neale, N.R., Miedaner, A., Frank, A.J., 2007. Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays. *Nano Letters* 7, 69-74.
- Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y., Aucouturier, M., 1999. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface*

Analysis 27, 629-637.

馮慧敏 (2010) 醫療藥物在淡水河附近海域之分佈與其對生態影響

風險評估, 國立臺灣海洋大學海洋環境資訊系碩士學位論文。

陳玉旻與張瓊芬 (2014) 筏子溪與烏溪流域之新興污染物的環境流

佈與風險評估, 東海大學環境科學與工程學系碩士學位論文。

吳世康 (2018) 光催化中表面等離子體與半導體間的電子轉移與能

量轉移, 北京:中國科學院理化技術研究所, 影像科學與光化學,

Vol. 36, No.1。

