



東海大學

環境科學與工程研究所

碩 士 論 文

綠色合成氧化亞銅修飾二氧化鈦光電化學降  
解布洛芬、雙氯芬酸和磺胺甲噁唑

**Green Synthesized  $\text{Cu}_2\text{O}$  Coated Titanium Nanotube  
Arrays for Photoelectrochemical Degradation of  
Ibuprofen, Diclofenac and Sulfamethoxazole**

研究生：林琬淳 撰

指導教授：彭彥彬 博士

中 華 民 國 一 百 零 八 年 一 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琬淳君所提之論文

題目：綠色合成氧化亞銅修飾二氧化鈦光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸和磺胺甲噁唑

Green Synthesized  $\text{Cu}_2\text{O}$  Coated Titanium Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Degradation of Ibuprofen, Diclofenac and Sulfamethoxazole

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 林琬淳 (簽章)

108年1月25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琬淳君所提之論文

題目：綠色合成氧化亞銅修飾二氧化鈦光電化學降解布洛芬、雙  
氯芬酸和磺胺甲噁唑

Green Synthesized Cu<sub>2</sub>O Coated Titanium Nanotube Arrays for  
Photoelectrochemical Degradation of Ibuprofen, Diclofenac and  
Sulfamethoxazole

---

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 \_\_\_\_\_

張耿峻 ✓

林富驊 ✓

彭嘉彬

中華民國 108 年 1 月 17 日

## 摘 要

本研究利用氧化亞銅修飾二氧化鈦奈米管陣列(Cuprous Oxide Coated Titanium Dioxide Nanotube Array, Cu<sub>2</sub>O/TNAs)光電化學系統降解藥物和個人護理產品(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCP)布洛芬(Ibuprofen, IBU)、雙氯芬酸(Diclofenac, DLC)和磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)。藉由方法方波伏安電化學沉積法(Square Wave Voltammetry Electrochemical Deposition Method, SWVE)結合綠色方法合成 Cu<sub>2</sub>O/TNAs。光電化學(Photoelectrochemical, PEC)系統中應用三電極(工作電極、參考電極及對電極)，它結合光能、電能和化學能，相較光催化和電化學較為優勢。Cu<sub>2</sub>O/TNAs 為 p-n 型半導體，光照會產生氫氧自由基可有效降解污染物。SEM 顯示，Cu<sub>2</sub>O/TNAs 管徑及管長分別約為 100 nm 和 1.4 μm。TNAs 經過 Cu<sub>2</sub>O 修飾後，TNAs 的吸收波長紅移至 537 nm 且光電流效率為 3.87 mA/cm<sup>2</sup>，遠高於 TNAs (1.73 mA/cm<sup>2</sup>)。XRD 分析證明在 430°C 鍛燒後，Cu<sub>2</sub>O/TNAs 以銳鈦礦相為主。XPS 化學組成成分分析結果證明 Cu<sub>2</sub>O 成功地摻附在 TNA 上。EIS 和 Bode 圖在外加電位 1V 100W 汞燈照射下，TNAs 和 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 的電子壽命 τ<sub>t</sub> 分別為 579.962 和 921.57 ms，證明修飾過後 TNAs 可以增加電子壽命。布洛芬，雙氯芬酸和磺胺甲噁唑

經四小時 PEC 降解實驗分別在 0.5、0.25 和 0.25 小時後完全被降解； TOC 去除率分別為 42、49 和 51%；此時，陰極槽產氫量為分別為 1241.7、1159.68 和 1295.09  $\mu\text{M}/\text{cm}^2$ 。Cu<sub>2</sub>O/TNAs 作為電極光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸和磺胺甲噁唑利用液相層析-質譜 (liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS) 分析，並提出了布洛芬，雙氯芬酸和磺胺甲噁唑可能的降解途徑，同時提出了轉化產物的化學結構。

關鍵字：二氧化鈦奈米管陣列、氧化亞銅、布洛芬、雙氯芬酸、磺胺甲噁唑

## ABSTRACT

This study employed Cuprous Oxide Coated Titanium Nanotube Arrays ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ ) for Photoelectrochemical degradation of the Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) ibuprofen (IBU), diclofenac (DLC) and sulfamethoxazole (SMX).  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  were green synthesized by square wave voltammetry electrochemical deposition method (SWVE).  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  produced the OH radical, which could in turn oxidize pollutants effectively. Photoelectrochemical (PEC) system combined photocatalysis and electrochemical, could overcome the recombination electron-hole pair. SEM images illustrated that the diameter and the length of the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  was approximately 100 nm and 1.4  $\mu\text{m}$ , respectively. The absorption wavelength of TNAs red shifted to 537 nm after  $\text{Cu}_2\text{O}$  coating. The photocurrent of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  (3.87  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) was higher than that of TNAs (1.73  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). XRD analysis showed that the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  was dominated by anatase phase after sintering at 430°C. Results of XPS indicated that the  $\text{Cu}_2\text{O}$  was successfully coated on TNAs. The EIS and Bode plot revealed that the estimated electron lifetimes,  $\tau_t$ , of TNAs and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  were 57.6979 and 92.1596 ms, respectively. The complete removal of ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole after 4 h reaction time was observed at 0.5, 0.25 and

0.25 h, respectively, under 100 W Hg light illumination at 1 V(v.s AgCl) bias potential. The TOC removal rate of ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole were 42, 49 and 51 %, respectively, by employed Cu<sub>2</sub>O/TNAs PEC system. The amount of hydrogen yield was 1241.7, 1159.68 and 1295.09 μM/cm<sup>2</sup> for ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole. LC/MS analysis the pathways by which Cu<sub>2</sub>O/TNAs removed ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole. The chemical structures of transformation products were proposed based on using liquid chromatography mass spectrometry (LC/MS). By-products and possible degradation pathways of ibuprofen, diclofenac and sulfamethoxazole were proposed in this study.

Keywords: Titanium dioxide nanotube arrays; Cu<sub>2</sub>O; Ibuprofen; Diclofenac; Sulfamethoxazole

# 目 錄

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
圖 目 錄.....	IX
表 目 錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	1
1.3 研究目的.....	5
第二章 文獻回顧.....	7
2.1 綠色合成.....	7
2.1.1 綠色合成.....	7
2.1.2 綠茶.....	7
2.2 一維奈米管材料介紹.....	9
2.2.1 一維半導體.....	10
2.3 二氧化鈦(Titanium Dioxide).....	11
2.3.1 二氧化鈦特性.....	11
2.3.2 二氧化鈦光催化機制.....	11
2.4 一維結構二氧化鈦奈米管陣列.....	12

2.4.1 電化學陽極氧化法.....	12
2.5 二氧化鈦奈米管陣列改質.....	14
2.5.1 氧化亞銅.....	14
2.5.2 氧化亞銅摻附二氧化鈦奈米管陣列.....	15
2.6 光電化學產氫.....	16
2.6.1 二氧化鈦光觸媒.....	16
2.7 環境中藥物及個人藥品.....	18
2.7.1 環境中藥物及個人藥品來源.....	18
2.7.2 環境中藥物及個人藥品對人體及生物影響.....	21
2.7.3 布洛芬(Ibuprofen, IBU).....	22
2.7.4 雙氯芬酸(Diclofenac, DLC).....	23
2.7.5 磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX).....	24
<b>第三章 實驗材料與方法.....</b>	<b>26</b>
3.1 實驗藥品.....	26
3.2 實驗儀器設備.....	27
3.3 實驗方法.....	28
3.3.1 實驗架構.....	28
3.3.2 二氧化鈦奈米管陣列之製備.....	29
3.3.3 合成氧化亞銅二氧化鈦奈米管陣列之製備.....	29

3.4 材料表面鑑定方法.....	30
3.4.1 表面特性分析.....	30
3.4.1.1 冷場發射掃描式電子顯微鏡.....	30
3.4.1.2 元素表面組成及能量散佈光譜儀.....	30
3.4.1.3 紫外-可見吸收光譜.....	31
3.4.1.4 高解析 X 光繞射儀.....	31
3.4.1.5 X 射線光電子能譜儀.....	32
3.4.2 光電化學特性分析.....	33
3.4.3 電子自旋共振檢測.....	34
3.4.3.1 DMPO 溶液配置.....	34
3.4.3.2 電子自旋共振原理.....	35
3.4.3.3 電子自旋共振分析.....	35
3.5 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解及產氫分析.....	36
<b>第四章 結果與討論.....</b>	<b>38</b>
4.1 表面特性分析.....	38
4.1.1 冷場發射掃描式電子顯微鏡及能量散佈光譜儀.....	38
4.1.2 紫外-可見吸收光譜.....	40
4.1.3 X-ray 繞射分析儀.....	41
4.1.4 X 射線光電子能譜.....	42

4.2 光電化學特性分析.....	43
4.2.1 光電流效率測定.....	43
4.2.2 電化學阻抗譜.....	45
4.3 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑光電化學降解分析 .....	46
4.3.1 光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解產氫 .....	46
4.3.2 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑礦化效率 .....	48
4.3.3 光電化學系統降解布洛芬中間產物鑑定.....	49
4.3.4 光電化學系統降解雙氯芬酸中間產物鑑定 .....	51
4.3.5 光電化學系統降解磺胺甲噁唑中間產物鑑定 .....	55
4.4 電子自旋共振分析.....	58
4.5 光電化學系統機制探討.....	60
<b>第五章 結論與建議.....</b>	<b>63</b>
5.1 結論.....	63
5.2 建議.....	66
<b>參考文獻.....</b>	<b>67</b>

## 圖目錄

圖 2-1 等電場強度模型中使用電場輔助氧化及溶解平衡的陽極金屬氧化物過程的示意圖(A)均勻厚度的平面氧化物層(B)具有腐蝕坑的表面層(C)在電解質及氧化物界面處腐蝕坑的表面在進行氧化物及金屬界面處複製(D)形成半球形孔基和單孔的圓柱(E)兩孔分離擴大它們的直徑最後孔自我調節以增加壁厚。.....	14
圖 2-2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 異質結構複合材料的光電化學催化機制示意圖。(SUN ET AL., 2016) .....	15
圖 2-3 (A)光觸媒水分解系統 (B) N型 (C) P型半導體光電化學水分解系統(陳彥智與陳志良, 2015).....	17
圖 2-4 $\text{Cu}_2\text{O}$ NPs 和 $\text{TiO}_2$ NTs 之間光生電荷分離和轉移的示意圖。(BAI ET AL., 2018) .....	18
圖 2-5 PPCPS 進入環境中之路徑( <a href="https://goo.gl/6WYCYE">HTTPS://GOO.GL/6WYCYE</a> ) .....	21
圖 2-6 布洛芬副產物分解圖 .....	23
圖 3-1 實驗架構.....	28
圖 4-1 冷場發射掃描式電子顯微鏡(A) TNA (B) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ .....	39
圖 4-2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 元素表面組成 MAPPING 分析 .....	39
圖 4-3 TNAs 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 紫外-可見光光譜分析圖 .....	40
圖 4-4 TNAs 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 晶相分析圖譜 .....	41
圖 4-5 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ XPS (A)全能掃描圖譜(B) Ti 2P (C) Cu 2P (D) C 1s .....	43
圖 4-6 TNAs 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 光電化學系統電流開關燈測定分析 .....	44
圖 4-7 TNAs 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ 的電化學阻抗圖譜(A)NIQUIST PLOT (B)BODE .....	46
圖 4-8 光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解及產氫曲線(陽極槽初始濃度：5 PPM 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑和 0.1M 氯化鈉；陰極槽：0.1M 氯化鈉；光源：100 W 汞燈；實驗時間：四小時).....	47

圖 4-9 光電化學系統降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑礦化效率(陽極槽初 始濃度:5 PPM 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑和 0.1M 氯化鈉;陰極槽: 0.1M 氯化鈉;光源:100 W 汞燈;實驗時間:四小時).....	48
圖 4-10 光電化學系統降解布洛芬中間產物鑑定.....	51
圖 4-11 光電化學系統降解雙氯芬酸中間產物鑑定.....	54
圖 4-12 光電化學系統降解雙氯芬酸中間產物鑑定(續).....	55
圖 4-13 電子自旋共振氫氧自由基分析(A)TNAs (B)Cu <sub>2</sub> O/TNAs.....	60
圖 4-14 光電化學系統機制示意圖.....	62

## 表目錄

表 3-1 實驗儀器設備.....	27
表 4-1 Cu <sub>2</sub> O/TNAs 能量分散 X 射線光譜分析 (UNIT:ATOM.C [AT%]).....	39
表 4-2 Cu <sub>2</sub> O/TNAs XPS 分析結果.....	43
表 4-2 TNAs 與 Cu <sub>2</sub> O/TNAs 在 EIS 電路擬和之結果.....	46

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

目前，二氧化鈦奈米材料已廣泛被利用，二氧化鈦能階較大，大部分文獻皆利用摻附或摻雜貴金屬以達到改質材料之目的，使材料減少電子與電洞負荷率及吸收波長紅移至可見光，材料經過光照射激發形成的電洞可生成氫氧自由基具有強力氧化能力，能有效的降解有機物，然而當去除有機物化合物時，會生成其中間副產物，造成水體中更具毒性，因此，本實驗探討有機物降解中間副產物降解途徑。

## 1.2 研究動機

最近一百餘年，十八世紀中葉工業革命以後，工業的進步帶動了經濟的繁榮，改善人類的生活水準，也加速人口的成長。人口成長使得環境污染日益嚴重人口快速增加、資源利用量大、產量大增、合成化學品大量使用，造成污染量大增，超過了環境負荷能力(涵容能力)，最後環境污染、破壞及生態平衡失調。人口成長快速，地球資源有限，人類為了追求經濟的發展，不得不過度開發地球天然資源，於是大規模砍伐森林，以取得耕地；大量開採煤、石油和天然氣等化石燃料，取得能源，這些人類大量開發工業中使大氣中的二氧化碳含量增加，而二氧化碳含量增加，造

成大氣的溫室效應加強，溫度上升。為了因應全球氣候變遷的問題，開發出許多綠色能源，例如太陽能、風能、地熱和氫能源等，進而達到能源永續。其中，太陽能可視為無窮盡的資源，如果能有效地應用地球表面接受到的太陽能，提升能源的使用效率，建構低碳家園與國家永續發展的願景可向前邁進一大步。氫能源是一種潔淨能源，產氫的方法及技術非常多樣，從傳統煉鋼廠、煉油廠生產過程中之煤炭和石油中的烴(碳氫化合物)會產生氫氣，通常會被工廠排放掉，目前全球都已對於製氫有積極的開發。近年來，利用半導體(如二氧化鈦)光觸媒將太陽能轉換的技術已成為重要的研究方向，舉凡分解水產氫、二氧化碳還原、有機污染物降解、生質能轉化，都是為環境議題尋找一個可靠又穩定的解決方案而努力。光電化學系統透過施加外加電壓可以穩定至理想恆定的電位，並抑制光生電子-電洞對再結合，提升分離及傳輸的效率，電洞可對有機物進行氧化降解，電子可將水分解成氫氣，光陽極與陰極的產物可以分開收集，省去分離產物的成本，光電化學藉由不同的界面設計可更加提升產氫效率，目前可達成的效率也較光催化系統高，是具有前瞻性的研究焦點。

TiO<sub>2</sub> 本身是一種催化劑，具備很強的氧化能力，穩定性高。

二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )光觸媒具有強力分解力，例如用於水處理之氯氣或過氧化氫，甚至比臭氧分解力更強等，幾乎可分解任何物質，而且極為安全。二氧化鈦吸收紫外線後，吸收波長約 380 nm，氧化鈦內部生成電子與電洞，擴散到表面的電子與電洞參與光觸媒反應，因此表面獲得較多的電子與電洞，就能更進一步提高反應的效果，形成的電洞，有強力氧化能力，附在二氧化鈦表面的水起氧化反應後，生成氫氧自由基。

氧化亞銅(Cuprous Oxide,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )為 p 型的直接能隙半導體材料，其能隙(Band Gap)約為 2.17eV，因具有低成本、無毒性、自然界含量豐富，在可見光有很好的光吸收特性且可利用各種鍍膜法來沉積薄膜，製程簡單且成本低廉等優點。氧化亞銅能和 n 型半導體材料(如:二氧化鈦、氧化鋅等)結合形成異質結構半導體，在光電設備與化學催化劑的應用上引起相當大的注意。目前已廣泛應用在太陽能電池、光偵測器、氣體感測器等領域。 $\text{Cu}_2\text{O}$  受光激發產生電子-電洞對，電洞直接氧化分解污物，與  $\text{TiO}_2$  複合後，有效吸收波長可紅移至可見光波長，能增加對太陽光的使用率，提升光觸媒活性並以利應用。

隨著醫療科技進步且社會醫療福利完善的社會中，雖然改善了許多生活上以及疾病等的問題，卻衍生了一些新的問題。新興

污染物(Emerging Contaminants) 」又稱為「新興關切污染物(Contaminant of Emerging Concern, CEC)」，泛指尚未被各種管制標準所列管、在天然水體中已被發現，且當其在環境中達到一定濃度時，有潛在可能危害環境生態及水生生物之化學品和其他物質，這些物質並未被例行監測，並且在考量其毒性、對健康的潛在影響、公眾的態度、以及在環境介質中發生的頻率後可能被列管的物質，CECs不一定是新的化學品，它們包括已存在於環境中，但其存在和重要性直到近期才被發現。其中藥品及個人保健用品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)已經是達到隨處可得的地步，不管是處方藥和非處方藥正在污染世界各地的河流系統，許多藥物在環境中的濃度甚至已經達到對野生動物有害的程度，其中內分泌受污染物干擾會引發魚類和兩棲動物的性別變化。

全球許多地區可測得逾 630 種藥物成分及其分解後產物，並普遍存在於水、土壤、污泥與生物中，其中止痛與抗發炎藥雙氯酚酸(diclofenac)的出現率尤其高，其餘包括抗癲癇藥腦癲寧錠(carbamazepine)、止痛藥布洛芬(buprofen)、避孕荷爾蒙炔雌醇(ethinylestradiol)及抗生素磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole)。布洛芬是一種非甾體抗發炎藥(Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug, NSAID)，

用來止痛，退燒和消炎等；雙氯芬酸，是一種衍生於苯乙酸類的非甾體抗炎藥(Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug, NSAID)，主要用於治療骨關節炎、類風濕關節炎以及偏頭痛、牙痛、膽結石和腎結石等需要急性止痛的情況；磺胺甲噁唑是一種抗生素，對大多數革蘭氏陽性和革蘭氏陰性菌都有抑制作用，在污水系統中，發現為國人排出的生活污水普遍皆含有。布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑結構較穩定且不易生物降解，因此具有相當的累積性，處理技術為當前主要關心議題。

### 1.3 研究目的

本研究利用氧化亞銅與二氧化鈦奈米管陣列進行異質結構的 p-n 型半導體材料，二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)相較於粉體二氧化鈦好回收，同時價格低廉且對環境是友善的。氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )是一個相對較窄的能階帶隙(例如  $E_g=2.17\text{ eV}$ )p 型半導體，其中導帶和價帶均高於  $\text{TiO}_2$  的導電帶， $\text{Cu}_2\text{O}$  可透過光激發的電子轉移到  $\text{TiO}_2$  導帶上，同時降低電子-電洞再複合率。本實驗採用綠色技術搭配方波伏安電化學沉積法 (Square wave voltammetry electrochemical deposition method, SWVE)合成氧化亞銅二氧化鈦奈米管陣列( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ )。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  經由冷場發射掃描式電子顯微鏡、元素表面組成及能量散佈光譜儀、紫外可見光光譜儀、X

光繞射儀、X 射線光電子能譜儀及光電化學系統的光電流效率測定及電化學阻抗譜進行材料表面特性分析。光電化學反應機制利用電子自旋共振進行分析。最後以光電化學系統降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑及產氫試驗，並進行礦化效率及中間產物鑑定進行探討。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 綠色合成

#### 2.1.1 綠色合成

大量的化學和物理方法可用於合成各種類型的金屬奈米顆粒，奈米粒子透過化學方法合成時會產生一些問題，包括使用有毒化學物質，而且產品很危險。然而，綠色途徑合成金屬奈米粒子是一種生態友好和成本有效的方法，不使用具有毒性的化學品。

植物萃取物含有多酚、類黃酮和其他還原物質，可以有效地防止金屬奈米粒子發生聚集。而目前能夠提取生物活性還原劑的天然植物包括：綠茶、高粱麩、桉樹葉、藤葉和石榴葉(Zhu et al., 2018)。當合成奈米顆粒時，這些植物萃取物當中，綠茶是綠色合成中最合適的還原劑，因為它們含有大量的多酚和咖啡因物質(Rolim et al., 2019)。

#### 2.1.2 綠茶

綠茶是全球數百萬人每天消費的一種受歡迎的飲料。茶是用茶樹(*Camellia sinensis* L.)的葉子和水沸水的提取物。綠茶可預防疾病，因為它具有抗增殖、抗菌、抗氧化、抗病毒和預防化學的特性。有機化合物的氧化由金屬催化，並且由於多酚分子中存在兒茶素部分，其對金屬離子具有高親和力，因此綠茶能夠在體內

和體外通過金屬微用作為抗氧化劑(Senthilkumar and Thirumal, 2014)。綠茶有兩種主要的生物活性成分：多酚(也稱為多羥基酚)和類黃酮。綠茶還含有單寧和生物鹼，如三脯氨酸、咖啡因和茶鹼。綠茶中主要有四種的多酚被歸類為兒茶素類：表兒茶素(Epicatechin, EC)、表沒食子兒茶素(Epigallocatechin, EGC)、表兒茶素-3-沒食子酸酯(Epicatechin gallate, ECG)和表沒食子兒茶素-3-沒食子酸酯(Epigallocatechin gallate, EGCG)。兒茶素是綠茶中的主要成分，佔水溶性固形物的 30-40%(Roychoudhury et al., 2017)。

綠茶被氧化是因為綠茶中的氨基酸和茶多酚等易和空氣中的氧發生生化反應，導致茶葉的口感變差。綠茶具有抗氧化的作用指的茶葉中的茶多酚具有抗氧化作用：茶多酚結構中具有活潑的酚羥基，可作為氫供體，將單線態氧還原成活性較低的三線態氧，從而減少氧自由基的產生，並能終止自由基的連鎖反應，捕獲過量的自由基，因此常作為一種理想的食品抗氧化劑。其次，在中性、酸性條件下，茶多酚的酚羥基極易與金屬離子螯合，從而阻止金屬離子對自由基連鎖反應的催化作用(Shahwan et al., 2011)。茶多酚與自由基反應生成較為穩定的酚氧自由基，從而達到直接清除自由基的目的，同時能抑制脂質過氧化作用。茶多酚富含酚

經基，可提供活潑氫使自由基滅活，本身被氧化成含鄰苯二酚結構的自由基而具有較高的穩定性，因此茶多酚可直接作為自由基清除劑。茶多酚作為一種優良的質子或中子給予體，增強生物體內強抗氧化酶的活性，並與蛋白質進行沉澱或和多種金屬離子錯和，從而抑制氧化酶的活性，對自由基進行間接清除。茶多酚中兒茶素的結構中具有連或鄰苯酚基，抗氧化活性高於一般非自由酚性或單酚經基類抗氧化劑(Dreosti, 1996)。

## 2.2 一維奈米管材料介紹

奈米材料是指在 1-100 奈米之間的微小物體。一維奈米材料是指長、寬、高三維中的寬與高二維都是奈米尺度，形狀是長條狀，例如：奈米絲、奈米棒、奈米管、奈米袋等。奈米管管壁依結構亦可分為三種，包括單層、雙層及多層，管壁構造不同性質相對不同，有可能為半導體，也可能較偏金屬性。

一維奈米線、奈米棒或是奈米管，具有良好的外型與完整的晶體結構，沒有雜質或是缺陷，但有差排存在。一維奈米結構因其不僅可作為材料的光、電、磁及機械等特性；並具有很大潛力作為奈米光電元件及功能性奈米元件等等，因此一維奈米結構才漸漸受到重視。一維奈米結構它們具有特殊的形狀、成分、摻雜狀態、化學和物理性質，一維奈米結構可以合成單晶形式合成，

所有關鍵參數皆可控制(Xia et al., 2003)，如化學成分，形態，摻雜狀態，直徑，長度等。它們代表了可以有效傳輸電子載體的最小尺寸結構，因此非常適合製造奈米級電子和光電子，一維奈米結構的電子特性受到表面處理的強烈影響，因此比薄膜具有更高的靈敏度(Yuan and Cademartiri, 2015)。

### 2.2.1 一維半導體

一維半導體是目前具有潛力的材料，亦可以減少活性材料用量(Han et al., 2016)。半導體抗反射、增加光吸收較不易擴散，半導體光催化是應用於環境有機污染物和有毒化合物光降解的先進物理化學技術，然而，用於環境光催化的二氧化鈦奈米管陣列具有兩個主要缺點，導致太陽能的低利用效率。一是由於其寬帶隙，在可見光區域不能有效被利用；二是電子-電洞容易再結合。為此，已經開發了多種方法來改善可見光吸收，例如摻雜金屬和非金屬，使窄帶隙半導體充當敏化劑並促進電子轉移到窄帶隙半導體和TiO<sub>2</sub>異質結構奈米複合材料中，有效地分離光生電荷載流體(Wang et al., 2013)，使其二氧化鈦奈米管陣列的可見光吸收和光生電子電洞對的分離速率顯著增加。

## 2.3 二氧化鈦(Titanium Dioxide)

### 2.3.1 二氧化鈦特性

二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )是最廣泛認可的半導體光催化劑之一，引發各種有機基質的氧化破壞和礦化(Ioannidou et al., 2017)。在各種氧化物半導體光催化劑中， $\text{TiO}_2$ 由於其強大的光致活性，耐光腐蝕性，無毒性，成本低和對環境友善， $\text{TiO}_2$ 特別受到最多關注。 $\text{TiO}_2$  NTs已被開發用於實際應用，Fujishima and Honda (1972)發現  $\text{TiO}_2$  電極可以水解，其餘還有藥物輸送、產  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  減少、傳感器應用和太陽能電池等(Bai and Zhou, 2014; Schneider et al., 2014)， $\text{TiO}_2$  光催化技術被認為是廢水處理、空氣淨化和太陽能轉換的未來展望有希望的替代品(Kim et al., 2009)。但是研究顯示二氧化鈦粉體顆粒釋放治水體會造成水體生物系統是相當不利的，尤其經過光照後會產生有毒性的活性氧(Reactive Oxygen Species, ROS)(Adams et al., 2006)。因此本實驗使用二氧化鈦奈米管陣列基板，使得二氧化鈦相較於粉末好回收。

### 2.3.2 二氧化鈦光催化機制

二氧化鈦常見的晶體結構有金紅石(rutile)與銳鈦礦相(anatase)兩種，其中以銳鈦礦相二氧化鈦有較良好的光催化活性，所以目前大部分作為光觸媒的二氧化鈦皆以銳鈦礦為主要晶相。由於二

氧化鈦能階為 3.2 eV(銳鈦礦)的寬帶隙，TiO<sub>2</sub> 只能被紫外線或近紫外線輻射激發，紫外線或近紫外線輻射佔地球上太陽光譜的 5%左右，且光致電子和電洞(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>)載體有相對高的複合率阻礙了實際應用。為了克服帶隙較寬半導體的這些嚴重缺點，已採用各種策略來提高 TiO<sub>2</sub> 的利用效率，例如金屬離子摻雜、非金屬離子摻附成合適的半導體複合材料。此外，亦可以進行形態修改，提高電荷分離效率(Pelaez et al., 2012)。TiO<sub>2</sub> 的有機化合物氧化經由半導體暴露於 UV 輻射時產生的 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>產生羥基自由基來形成光催化機制。

## 2.4 一維結構二氧化鈦奈米管陣列

### 2.4.1 電化學陽極氧化法

陽極氧化是一種電化學過程，可以使用不同的電解質增加金屬基板表面上的天然氧化物層的厚度(Su and Zhou, 2011)。當含氧離子(O<sup>2+</sup> / OH<sup>-</sup>)沿著孔生長方向從溶液轉移到氧化物層時，在孔底附近的金屬及氧化物界面處發生場增強氧化。大多數氧化物離子來自水的解離(當使用含水電解質時)和氧化物的場輔助溶解。因此，電解質和氧化物界面反應式如下：





在過程有助於形成陽極氧化過程中的奈米管結構是鈦離子從孔間區域到氧化物及溶液界面的遷移。當使用相對強的含氟的電解質時，部分氧化物離子將作為水溶液到溶液中，或在陽極處形成氧氣泡，通過高陽極氧化電壓下，電場將足夠強以移動這些離子，並且它們的遷移在孔間區域中留下空隙，最終將孔彼此分離，形成離散的管狀結構，而且多孔氧化物膜的最終厚度不隨陽極氧化時間而增加，因此陽極氧化方法能夠以低成本在大面積上形成多孔形狀和應用性(Gong et al., 2001)。

經過氧化陽極蝕刻法，如圖 2-1 孔基部均勻電場分佈行程半球形孔底，並且孔隙趨向於擴大(圖 2A 和 B)，具有均勻的孔壁和厚度(圖 2C 和 D)，有助於兩個孔相互移動，使其孔底處達到平衡(圖 2-E)。依照等效強度模型，陽極氧化層在經典場增強的溶解和氧化過程中生長，並且自我排序由這兩個過程之間的競爭固有地驅動。另一方面，當兩個孔彼此太靠近時，它們往往會移開，直到它們形成最佳距離，最終一維二氧化鈦奈米管陣列(Su and Zhou, 2011)。

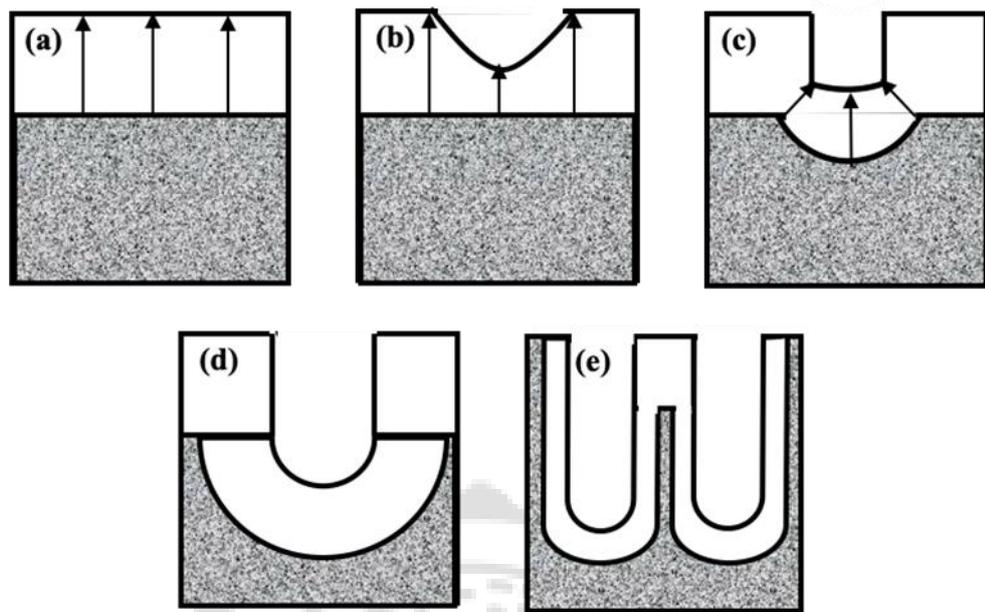


圖 2-1 等電場強度模型中使用電場輔助氧化及溶解平衡的陽極金屬氧化物過程的示意圖 (A) 均勻厚度的平面氧化物層 (B) 具有腐蝕坑的表面層 (C) 在電解質及氧化物界面處腐蝕坑的表面在進行氧化物及金屬界面處複製 (D) 形成半球形孔基和單孔的圓柱 (E) 兩孔分離擴大它們的直徑最後孔自我調節以增加壁厚。

## 2.5 二氧化鈦奈米管陣列改質

### 2.5.1 氧化亞銅

氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )代表一種重要的金屬氧化物半導體，一種極具吸引力的 p 型氧化物(Li et al., 2013)。它具有許多的特性，如無毒、低成本、獨特的光學和電學性能，用於製氫、超導體、太陽能電池和光催化，在用於光電化學產氫，根據 AM1.5 光譜，直接帶隙為 2.0eV，光-氫轉換效率為 18%。(Sakthivel et al., 2002)。

## 2.5.2 氧化亞銅摻附二氧化鈦奈米管陣列

$\text{Cu}_2\text{O}$  是一個相對較窄的能階帶隙(例如  $E_g=2.17\text{ eV}$ )p 型半導體，其中導帶和價帶均高於  $\text{TiO}_2$  的導電帶，因此，當  $\text{TiO}_2$  與  $\text{Cu}_2\text{O}$  結合時，光子電子從  $\text{Cu}_2\text{O}$  的導帶轉移到  $\text{TiO}_2$  形成  $\text{Ti}^{3+}$  中心，延長了光子載流電子的壽命。此外， $\text{Cu}_2\text{O}$  結合  $\text{TiO}_2$  吸收光譜可延伸到可見光區域(Wang et al., 2013)。如圖 2-2 n 型 TNAs 上摻附 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  奈米顆粒，TNA 的異質結構與  $\text{Cu}_2\text{O}$  結合是光電轉換以及光催化效率的最顯著增強(Chang et al., 2016)。

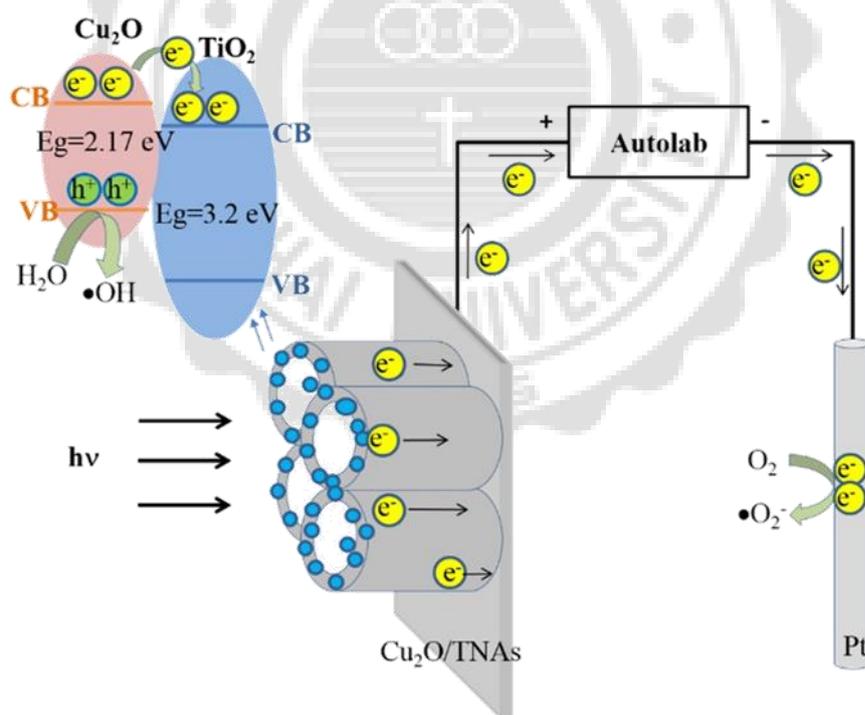


圖 2-2  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  異質結構複合材料的光電化學催化機制示意圖。  
(Sun et al., 2016)

## 2.6 光電化學產氫

目前已經開發出各種替代能源，氫能是最受關注且有潛力的綠色能源。氫氣具有相當高的熱值(143kJ/g)，約為汽油的 3 倍，酒精的 3.9 倍，焦炭的 4.5 倍，且燃燒後產物只有水，相當具有再循環之利用特性，因此成為燃料電池及電動氫能車等主要燃料。在現在研究中，產氫的方法大致分為四種：(1)熱化學法 (2)水電解法 (3)光電化學系統或光觸媒 (4)生物法，其中光電化學系統與光觸媒分解水主要利用太陽能來進行產氫，反應過程中不會對環境造成污染。

### 2.6.1 二氧化鈦光觸媒

光觸媒與光電化學最大不同在於光觸媒系統是以半導體奈米材料分散於水中，當受到太陽光子能後，容易在傳遞至表面過程中產生的電子-電洞，因半導體內部或是表面缺陷再結合(recombination)反應，如圖 2-3 所示，因此在產氫試驗中會遇到阻礙。

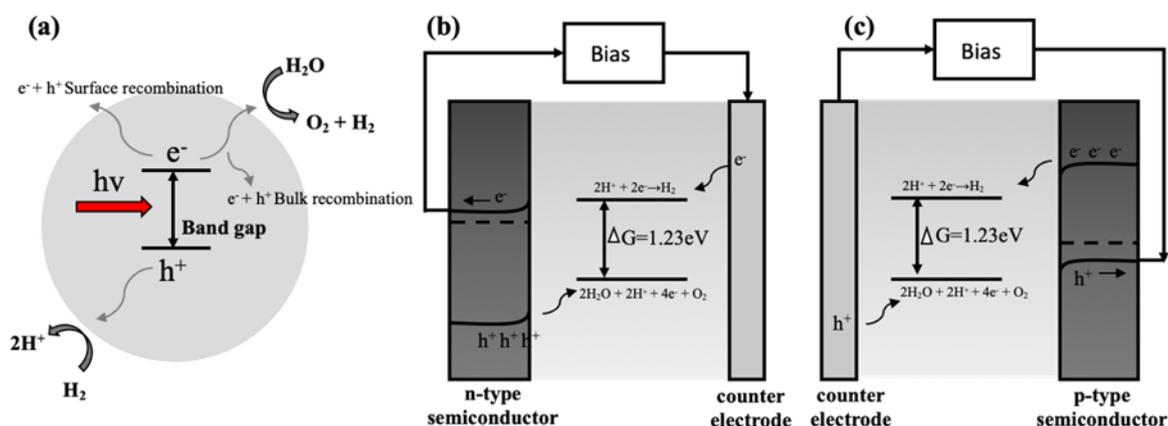


圖 2-3 (a)光觸媒水分解系統 (b) n 型 (c) p 型半導體光電化學水分解系統(陳彥智與陳志良, 2015)

光生電洞和電子再結合是  $TiO_2$  光催化劑應用的障礙。通過在陽極和陰極之間施加外加電壓，應用光電化學(PEC)方法，PEC 系統已經得到了廣泛的研究，通過施加額外的電壓來分離電子和電洞能應用於太陽能電池、氫氣產生、和水處理，組合的電化學和光催化氧化。PEC 施加電壓，光生電洞是氧化劑，光生電子是還原劑，如圖 2-4 轉移的電子與在對電極表面上吸收的氧分子反應，從而產生超氧自由基( $\cdot O^{2-}$ )， $\cdot O^{2-}$  基團可與溶液中的  $H^+$  反應形成  $\cdot OH$  自由基，可分解有機污染物，並在反應中產生氫氣，反應式如下：



不僅可以增強污染物的去除並抑制環境污染物，還可以提高光催化作用，以分離電子和空穴(Chang et al., 2016)，光吸收得到改善，並且誘導了光生電子-電洞對的分離如圖 2-4，改善了 PEC 性能，目前 PEC 系統中電化學和光催化氧化的協同效應，並且已經對反應機制進行了良好的定性分析(Sun et al., 2016)。

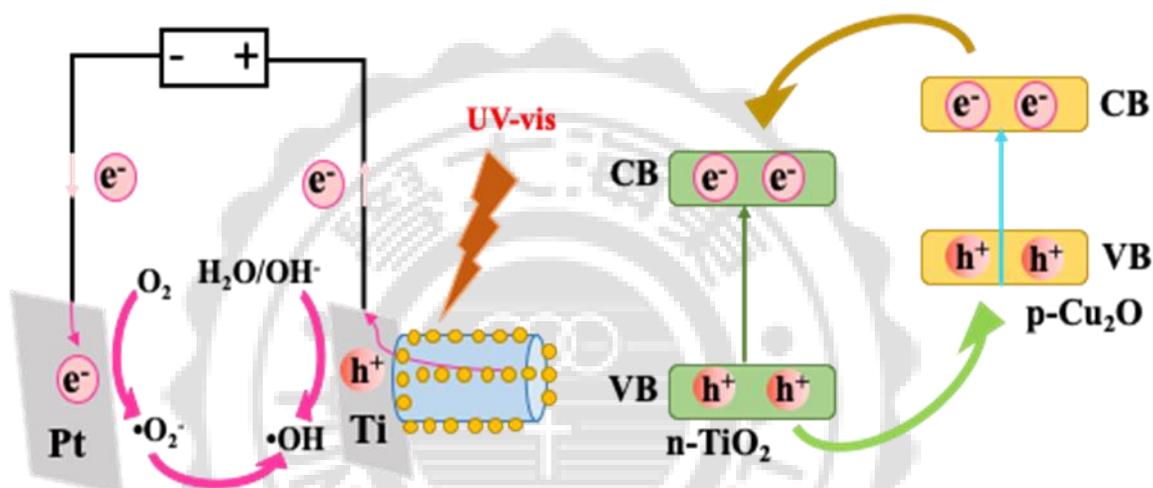


圖 2-4  $\text{Cu}_2\text{O}$  NPs 和  $\text{TiO}_2$  NTs 之間光生電荷分離和轉移的示意圖。  
(Bai et al., 2018)

## 2.7 環境中藥物及個人藥品

### 2.7.1 環境中藥物及個人藥品來源

全世界每年消耗數千噸藥物，同時也發展出不同類別的新興污染物，主要有表面活性劑、藥物及個人藥品(Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs)、化妝品及農藥，用於人類、獸醫、農業和生活用品，如圖 2-5 這些化合物大部分是從藥物生產工廠、人類及動物排洩、家庭中處理過量藥物以及動、植物養殖場經由

污水處理系統進入環境水體(Brillas et al., 2010)。在過去的二十年中，已經在許多類型的環境基質中發現了藥物化合物，在水生環境中發現的藥物殘留物通常以混合物形式存在，包括廢水，地表水和地下水，甚至飲用水(Matongo et al., 2015)。Sim et al. (2011) 這些化合物可能通過醫院和房屋中產生的廢水(其中含有人和動物排泄物及代謝物)，特別是製藥工業正在生產越來越穩定的分子以實現所需的藥理學效果，甚至會將未使用之藥物的排洩進入水資源。

然而，對於大多數新出現的污染物，並沒有風險評估和生態毒理學數據，難以預測它們在水生環境中的威脅，也缺乏用於微量濃度測定的標準分析方法。對於新出現的污染物進行分析是一項真正的挑戰，不僅因為這些化合物的化學性質多樣化，濃度普遍較低(通常為十億分之一(ppb)或萬億分之一(ppt))也較為複雜(Petrovic et al., 2003)。

水體中存在的 PPCPs 相較於其他化合物是穩定的，能憑藉許多不同的途徑進入到環境之中，雖然 PPCPs 可以藉由廢污水處理系統中的生物處理進行生物降解或生物吸附來去除，但受限於藥品的物化特性，使得生物處理對於某些藥品的去除能力有限；這些不易被生物處理程序去除的 PPCPs 一旦進入消毒程序可能會與

消毒劑反應形成對人體有害的消毒副產物(Disinfection byproducts, DBPs), 因此對人類健康和水生生態系統的潛在威脅, 抗生素及其在各種水生系統中的殘留物的出現引起了廣泛關注。抗生素被認為是新興污染物也是新出現的持久型污染物, 多年來由於它們是化學品項中最為高消耗率使用於治療人類、動物和農業等用途 (Levy, 1998), 抗生素在水生環境中的殘留物濃度通常較低, 它們實際上是不可生物降解的, 傳統的污水處理廠通常不完全能去除, 因此在廢水處理過程中會殘留 (Jakimska et al., 2014), 也導致抗生素排放到水生環境中, 因此抗生素耐藥性上升被認為與抗生素的廣泛使用和排放密切相關。微生物在長期抗生素作用下會促進微生物對抗生素產生抗性, 而抗生素抗性基因 (Antibiotic Resistance Genes, ARGs) 的繁衍被認為是一種嚴重的威脅, 因為它篩選出對病原體的基因, 長時間會提高微生物的抗生素耐藥性導致去除微生物會更加困難 (Sefton, 2002)。然而, 化合物在環境中會發生自然降解, 如生物降解, 光降解和水解, 皆可能會發生, 取決於它們的化學結構和天氣條件。這些方法顯著降低了化合物誘導藥理作用的潛力; 然而, 形成的轉化產物可能表現出類似的活性, 並且比母體化合物更穩定 (Halling-Sørensen et al., 2002)。PPCPs 已被視為全球關注的環境問題。

## 2.7.2 環境中藥物及個人藥品對人體及生物影響

藥物及其代謝物和轉化產物在環境中的出現正成為一個嚴重關注的問題，因為它們廣泛且越來越多地用於人類和獸醫學中並且不斷釋放到環境中(Dlugosz et al., 2015)。抗生素是一組新興的持久性污染物，由於其生物活性而對環境和社會構成巨大威脅，抗生素污染最重要的負面後果之一是微生物抗性增加(Martinez, 2009)。該問題尤其嚴重，因為微生物群體能夠進行有利於存活的基因的水平基因轉移(Cattoir et al., 2008)。即使在沒有抗生素壓力的情況下，這些具有抗藥性基因通常是持久的並且不被消除。

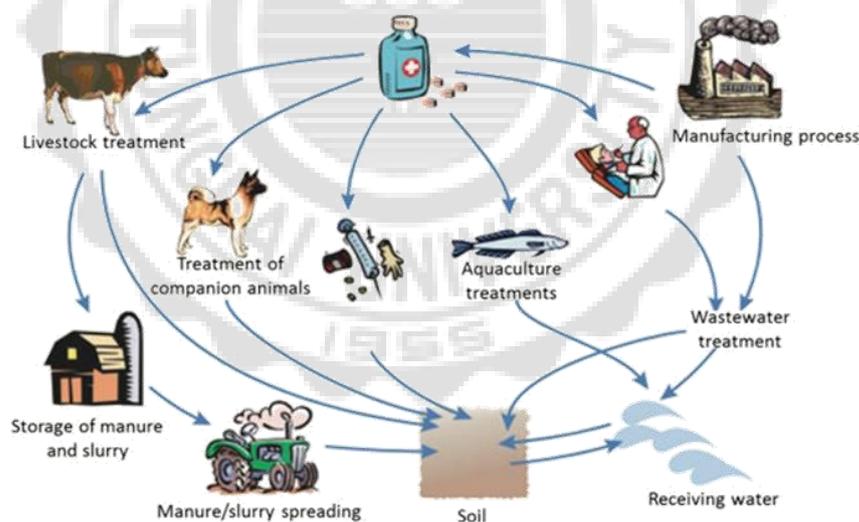


圖 2-5 PPCPs 進入環境中之路徑(<https://goo.gl/6WYCYE>)

### 2.7.3 布洛芬(Ibuprofen, IBU)

布洛芬，為非甾體抗炎藥 (Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs, NSAID) 是世界上最常用的活性藥物成分之一，也是世界上使用最廣泛的止痛藥之一，特別是用於治療發燒的處方藥，偏頭痛、肌肉痠痛、關節炎和牙齒疼痛(Jallouli et al., 2018)。由於其穩定性和無法生物降解(Sun et al., 2016)，IBP 呈弱酸性，已在天然水系統中可以被檢測到，濃度大約在 ppb(nM)(Skoumal et al., 2009)。

布洛芬僅微溶於水，在 1 mL 的水中溶解的布洛芬質量少於 1mg(< 1 mg/mL)，但相對較溶於水與酒精的混合物中。一旦用藥，如圖 2-6 所示，布洛芬並不會百分之百被完全利用，布洛芬經由降解分解成羥基-IBP 和羧基-IBP 排出。Skoumal et al. (2009) 研究證明，布洛芬可以改變兩棲類物種的胚後發育，是一種持久性或海洋性污染物。Carballa et al. (2004) 表示若不斷將布洛芬以這些濃度引入環境中，加上許多其他藥物及其人體代謝物，以及污水處理廠生產的中間產物，可能對人類健康和水生生態系統產生有害影響(da Silva et al., 2014; Alawi, 2016)。

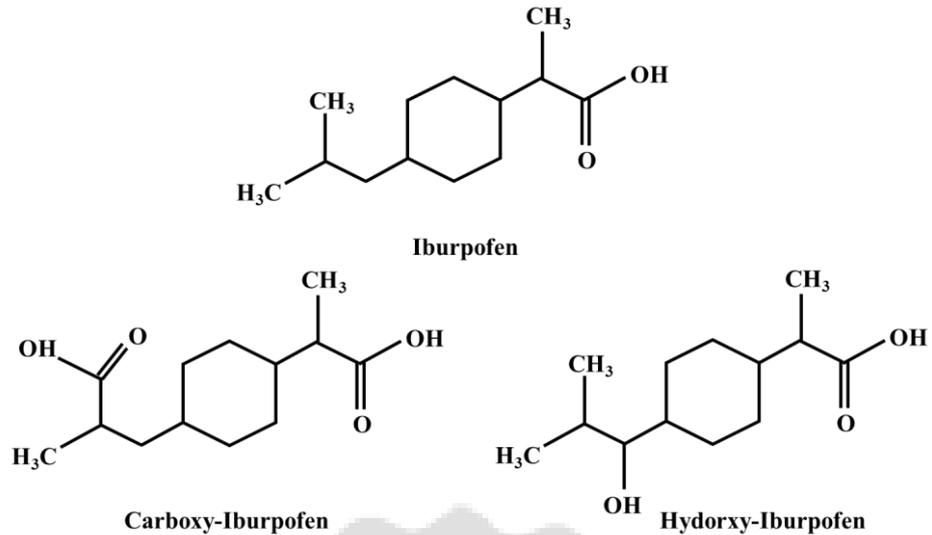


圖 2-6 布洛芬副產物分解圖

#### 2.7.4 雙氯芬酸(Diclofenac, DLC)

全球雙氯芬酸消耗量每年達 2400 噸，雙氯芬酸(DLC)是一種抗炎非甾體藥物，不溶於水，通常以鹽的形式使胃可以吸收，用於全球(每年 940 噸)治療人類和獸醫中類風濕性、關節炎疼痛(Zhang et al., 2011)、骨關節炎和僵直性脊髓炎(Bhattacharya et al., 2013)。歐盟和美國環境保護局都將雙氯芬酸判定為環境威脅。過去曾有過案例，雙氯芬酸大量用於獸醫臨床，導致印度次大陸上的兀鷲亞種瀕臨滅絕。全球有超過 1 萬公里的河流，測量到超出歐盟「觀察清單」上限-每公升 100 奈克(1 奈克等於 10 億分之一克)的雙氯芬酸濃度。因此，雙氯芬酸是污水和地表水中最常檢測到的藥物之一，其中有數百噸殘留在人類糞便中，經由尿液排到污水處理設施，只有一小部分(約 7%)被處理廠過濾掉，另有 20

%被生態系統吸收，其餘的則進入海洋。而在污水處理設施中生物降解效果差(Andreozzi et al., 2003)。但雙氯芬酸的急性效應在環境中條件下可迅速直接光解降解 (Buser et al., 1998)。

在健康風險評估中，人體短期暴露在濃度很低之雙氯芬酸環境中是不會對人體產生危害，但當長期暴露於  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  雙氯芬酸環境下，會使肝臟、腎臟病變以及腎細胞功能損害，人們將有不可預期的長期影響。但相較於魚類受到雙氯芬酸的嚴重，鰓的濃度為  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Schwaiger et al., 2004)將影響魚類的健康。此外，在  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  雙氯芬酸時，微生物的生物膜生長會被抑制(L F Paje et al., 2002)。雙氯芬酸在地表水中證明出與水樣中其他 PPCPs 同時存在組合，即使只有單獨存在或是分解後只有非常輕微的濃度時，毒性效應會相對一直累積增加(Cleuvers, 2004)。

### 2.7.5 磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole, SMX)

磺胺類藥物是合成的抗微生物劑，亦是人類和獸醫學中使用最古老的一類抗生素(Dlugosz et al., 2015)，最常用的是磺胺甲噁唑(SMX)，它特別常用於支氣管炎和尿道感染的治療。磺胺甲噁唑高穩定性、抗菌特性也具有極性、兩性、光穩定和熱穩定的物質，且易溶於水(Baran et al., 2011)，因此，它們在環境中具有很高的遷移能力，由於過去的控制不良，每年有將近 2000 噸的磺胺類抗生

素進入環境。近年來，污水處理廠方面，發現國人排出的生活污水普遍含磺胺甲基噁唑，排放抗生素及其副產物的污染控制越來越受到政府和研究人員的關注，目前環境水體中，雖然磺胺類是可生物降解的，但生物降解過程通常很慢且同時產生其他副產物，因此，傳統的廢水處理廠(Wastewater Treatment Plant, WWTPs)對磺胺類藥物的去除能力有限，Liu et al. (2012)證明磺胺甲噁唑去除率低至 20%至 30%，因此，污水處理廠和地表水中可偵測到數百 ppb 之濃度(Göbel et al., 2004; Hu et al., 2007a)。大量未經處理的磺胺甲噁唑殘留物多年來對地表水和地下含水層造成嚴重污染，抗生素殘留物可導致動物和人類進化抗性基因。Poirier-Larabie et al. (2016)等人目前已經研究出磺胺甲噁唑在環境水體中如富含多樣的環境水基質中磺胺甲噁唑會利用光進行轉化，並探討磺胺甲噁唑對水體中的影響。

## 第三章 實驗材料與方法

### 3.1 實驗藥品

實驗的主要材料和試劑有去離子水(電阻 $\geq 18.2$  mega ohm-cm)；鈦片 (Titanium foil, Ti) 購於章嘉企業股份有限公司；綠茶(Green tea)來自台灣魚池鄉茉莉綠茶；乙醇(Ethanol,  $C_2H_5OH$ ，95%)、丙酮(Acetone,  $CH_3COCH_3$ ，95%)、乙二醇(Ethylene glycol,  $HOCH_2$ ，99.5%)購於 ECHO；氟化銨 (Ammonium fluoride,  $NH_4F$ ，98%)購於 Alfa Aesar；硫酸銅(Copper(II) sulfate,  $CuSO_4$ ， $\geq 99.99\%$ )、布洛芬 (Ibuprofen,  $C_{13}H_{18}O_2$ ，98%)、雙氯芬酸 (Diclofenac,  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ ，Analytical Standard)、磺胺甲噁唑(Sulfamethoxazole,  $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ ，Analytical Standard)、甲酸銨(Ammonium format,  $HCOONH_4$ ，99%)、乙腈 (Acetonitrile,  $CH_3CN$ ，98%)、陽離子交換膜(Nafion membrane) 購於 Sigma；氫氧化鈉 (Sodium hydroxide,  $NaOH$ ，97%)、鹽酸 (Hydrochloric acid，37%)購於關東化成株式會社；氯化鈉(Sodium chloride,  $NaCl$ ， $\geq 99\%$ )購於 Aventor；氮氣(Nitrogen，99.9%)購於霓霓氣體有限公司；導電銀膠(Silver paste)購於北京中鏡科儀技術有限公司。

### 3.2 實驗儀器設備

表 3-1 實驗儀器設備

儀器名稱	型號	廠牌
音波震盪槽	Powersonic410	Hawashin
電子天平	AB104	Mettler Toledo
直流式恆電位儀	GPR-11H30D	GWINSTEK
管狀高溫爐	D-55	DENG YNG
紫外線高壓汞燈	GGZ100	上海季光特種照明電器 公司
加熱攪拌器	C-MAG HS7	IKA
電子天平	AB104	Mettler Toledo
電化學分析儀	PGSTAT204	Metrohm Autolab
紫外-可見光光譜儀	V-630	JASCO
氣相層析儀	7890B	Aglient Technologies
液相層析儀	RID-10A	Shimadzu
總有機碳分析儀	TOCCSH/CSN	Shimadzu
冷場發射掃描式電子顯 微鏡	PISC019	Hitachi
電子順磁共振儀	EMX-10/12	Shimadzu
高解析 X 光繞射儀	D8 SSS	Bruker
X 射線光電子能譜儀	PHI 5000 VersaProb	ULVAC-PHI
	DIONEX UltiMate	
液相層析串聯式質譜儀	3000 Bruker	Bruker
	micrOTOF Q-II	

### 3.3 實驗方法

#### 3.3.1 實驗架構

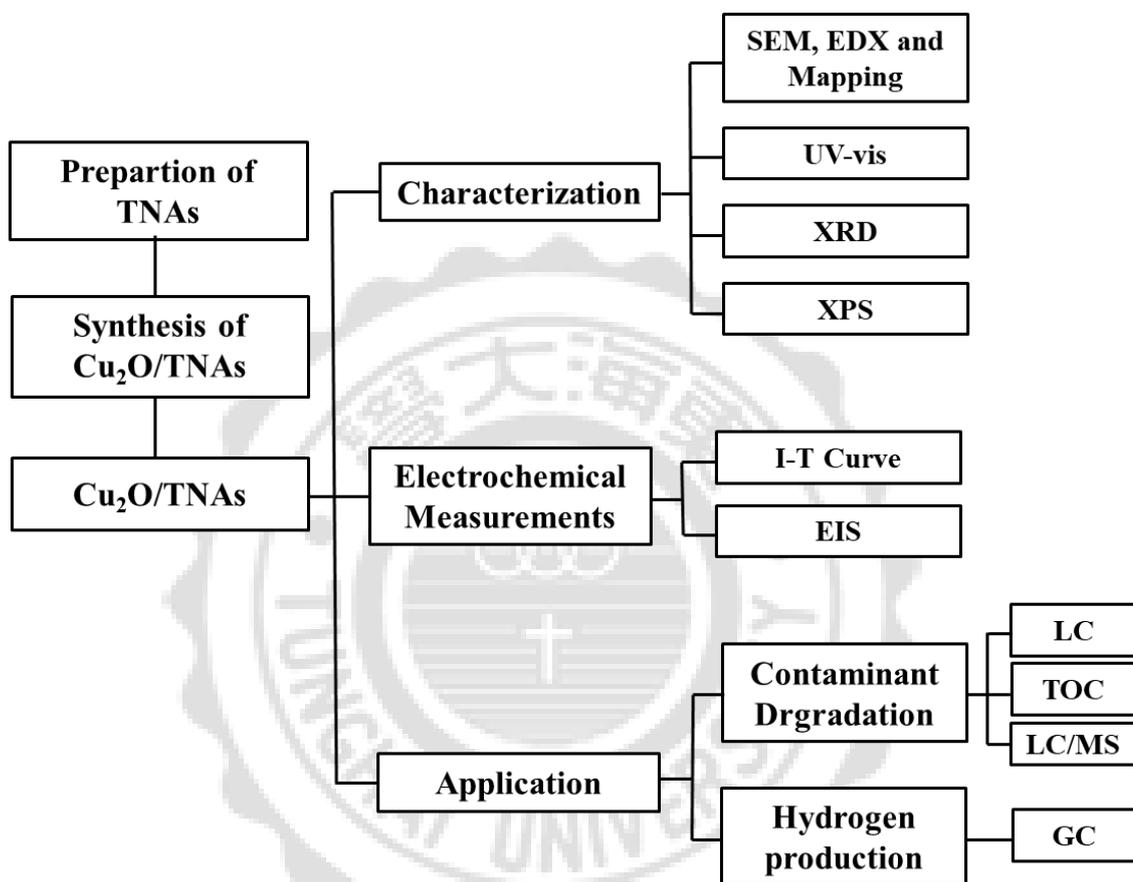


圖 3-1 實驗架構

### 3.3.2 二氧化鈦奈米管陣列之製備

本研究使用陽極蝕刻法。鈦片裁切(2 x 2.5 公分)成最適大小，依序加入丙酮、乙醇及去離子水分別放入超音波震盪 15 分鐘，置入烘箱乾燥。配置電解蝕刻液，含有 0.5 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  與 6 vol% 去離子水之乙二醇水溶液。陽極氧化過程採用鈦片作為陽極，Pt 棒作為陰極，兩電極間距為 3 cm，使用直流式恆電位儀(DC Power Supply)提供外加 40 V 陽極氧化 1 h。陽極氧化完之後置於乙二醇溶液中超聲清洗 1 min，再用去離子水清洗，置於烘箱乾燥。最後，將陽極氧化後的  $\text{TiO}_2$  置於管狀高溫爐中，430 °C 高溫鍛燒 3 hours (溫速率為 2 °C/min，降溫速率為 5 °C/min)，以得到晶型良好的二氧化鈦奈米管陣列。

### 3.3.3 合成氧化亞銅二氧化鈦奈米管陣列之製備

製備氧化亞銅負載的二氧化鈦奈米管陣列( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNA}$ s)採用方波伏安電化學沉積法(Square wave voltammetry electrochemical deposition method, SWVE)製備。配置溶液為 1g 綠茶使用 40mL 100°C 沖泡冷卻至室溫，配置 30 mL 0.03M 氧化亞銅水溶液，並利用冷卻後綠茶定量至 50 mL 作為溶液。再使用電化學沉積法合成之前，將 TNAs 置於溶液中搭配磁石攪拌浸置 20 min。採用電化學工作站三電極系統，純二氧化鈦奈米管陣列作為陽極，鉑電

極為陰極，參考電極為 Ag/AgCl。方波伏安電沉積的初始電壓為 -1.0 V，終止電壓為 0 V，振幅為 5 mV，頻率為 5 Hz。

### 3.4 材料表面鑑定方法

#### 3.4.1 表面特性分析

##### 3.4.1.1 冷場發射掃描式電子顯微鏡

TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 材料的表面特性分析使用冷場發射掃描式電子顯微鏡(Cold Field Emission Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectrometer, FESEM)，FESEM 鑑定微區域結構、微細結構、化學成份、化學鍵結和電子結構的電子光學裝置，觀察物體的表面型態，解析度可達奈米尺度，是適合觀察材料表面特性分析。

##### 3.4.1.2 元素表面組成及能量散佈光譜儀

TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 材料表面元素組成定量及元素分析使用能量散佈光譜儀(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX)，元素成分分析是瞭解異物、塗層成分、小組成材料、快速合金識別、評估腐蝕，以及相位識別和分布的關鍵所在。Gatan 公司出產的 EDX 工具可進行定性和定量分析，還可以繪制元素圖，幫助在這些類型的材料研究過程中確定顯微結構。

### 3.4.1.3 紫外-可見吸收光譜

TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 材料表面吸收波長使用紫外-可見吸收光譜(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)。紫外線/可見光分光光譜儀(UV/VIS/NIR spectrometers)是一種分析材料透光率及反射率的儀器，可適用於電子、光電、化工、材料等研究領域。紫外線/可見光分光光譜儀的基本原理乃根據光電效應。UV-vis 光譜當分子中的電子間遭受到光線的照射時，會吸收特定的能量，一般而言，不同的光線能量會造成不同的電子躍遷，在紫外光/可見光的範圍，即形成 UV-vis 光譜。由於每一特定的官能基，均會有特定波長的吸收，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，其之能帶隙(energy gap)可利用下列公式計算( $E_g$ ：能帶隙、 $\lambda_{\text{onset}}$ ：UV-vis 光譜中的最長波長吸收峰起始波長(單位為 nm))。此研究掃描範圍為 200-800 nm，掃描速率 200 nm/min。

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}}}$$

### 3.4.1.4 高解析 X 光繞射儀

TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 材料表面晶相分析使用高解析 X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)，分析方法大致上可分為繞射圖譜、繞射位置、繞射強度及繞射峰型分析等，X 光繞射不僅是一種非破壞性之分析方法，甚至可以在不同的分析條件下，如高溫、低溫、

高壓、真空等特殊條件下進行分析研究。藉由高解析 X 光繞射儀可證明材料的晶體結構並加以探討材料性質的變化。此研究以 CuK $\alpha$  為放射源( $\lambda=0.15418$  nm)，其操作條件為：40 kV，30 mA，30 MPa，掃描速度 2°/min，掃描範圍 20°~80°。

### 3.4.1.5 X 射線光電子能譜儀

TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 材料表面元素組成及性質採用 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)，是一種用於分析材料中元素構成、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。這種技術用 X 射線照射所要分析的材料，同時測量從材料表面以下 1 奈米到 10 奈米範圍內躍出電子的動能和數量，從而得到 X 射線光電子能譜。X 射線光電子能譜技術需要在超高真空環境下進行。XPS 是一種表面化學分析技術，可以用來分析材料在特定狀態下或在一些加工處理後的表面化學。由於對特定波長的 X 射線，其能量是已知的，對於每一個出無線電子所具有的電子結合能可以由下面公式求出：

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{kinetic}} + \psi)$$

其中  $E_{\text{binding}}$  是電子結合能， $E_{\text{photon}}$  所用的 X 射線的光子的能量， $E_{\text{kinetic}}$  是被測量到的電子的動能， $\psi$  是能譜儀(而不是材料)的功函數。

### 3.4.2 光電化學特性分析

電化學反應是一種伴隨電荷(通常是電子)轉移的化學反應，其中一相是靠離子的移動達到導電的目的，另一相則由電極所構成，電極可是金屬、氧化物或是半導體等，此外亦可能以固態或液態方式存在。在電極上導電主要是靠電子移動來完成，由於金屬本身擁有極多的自由電子，所以常當作電極使用。電化學反應亦可觀察其電流，電阻與氧化還原等現象，並探討電能及化學能的相互轉換。

本研究使用電化學工作站，電化學工作站是以電化學方法進行研究之儀器，將恆電位儀和電化學交流阻抗分析儀有機的結合。實驗中，使用三電極系統進行電化學性能測試，三電極組成兩個回路，一個用來測電位，另一個用來測電流，TNA 或  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  作為工作電極，Pt 為對電極，Ag/AgCl 做為參考電極，參考電極在測量過程中提供一個穩定的電極電位，對於一個三電極的測試系統，之所以要有一個參考電極，是因為有時工作電極和對電極的電極電位在測試過程中會發生變化的，為了確切的知道其中某一個電極的電位，我們就必須有一個在測試過程中電極電位恆定的電極作為參考來進行測量。主要測試內容為光電流測試(I-T)及電化學阻抗頻譜測試(Electrochemical impedance spectrum, EIS)

光電流測試實驗條件為光源以 100 W 汞燈，為維持汞燈不過熱及溫度恆定，將汞燈搭配冷卻循環水箱進行；兩槽均以 0.1 M 氯化鈉溶液做為電解液。並以自製的 H 型雙電解槽分開陽極與陰極；以陽離子交換膜連接陰極槽與陽極槽，保持兩槽體的離子平衡；透光材質為石英玻璃，本研究設定外加電壓 1V(v.s Ag/AgCl)，以每 50 秒開關燈測量光電流密度與穩定度，測試總時間為 250 秒。

電化學阻抗頻譜測試可做出奈奎斯特圖(Nyquist plot)與波德圖(Bode plot)，奈奎斯特圖是實部阻抗( $Z_{Re}$ )與虛部阻抗 ( $Z_{im}$ )在不同角頻率下( $\omega$ )作圖，藉由 Nyquist plot 中半圓弧半徑大小，證明電子電洞分離效率；Bode plot 所得最大頻率峰值，帶入公式換算出電子壽命。研究主要利用於開路電壓下進行測試，頻率測試範圍在 0.01-10000 Hz，擾動電位 5 mV。

### 3.4.3 電子自旋共振檢測

#### 3.4.3.1 DMPO 溶液配置

經過光催化在低濃度所產生的短壽命自由基，通常藉由自由基捕捉劑將其變為穩定的自由，本研究實驗中利用電子自旋共振(Electron spin resonance, ESR)光譜測定瞬間所產生的自由基結構，其中以 DMPO(5,5-dimethyl-pyrroline N-oxide) 最常被用來作為捕捉劑，DMPO 是一種對氧自由基捕捉率很高的試劑，且常被用來

使檢驗 $\cdot\text{OH}$ 。能夠形成穩定旋加合物，本研究利用此特性捕捉 $\cdot\text{OH}$ 形成 DMPO-OH。

本實驗所使用的 DMPO 含量為 100 mM 10 mL，為避免 DMPO 照射光導致光解，配置過程需在暗室中。秤 0.1132 g DMPO，以去離子水定量至 10 mL，再用 0.45  $\mu\text{m}$  針筒過濾器過濾，最後利用棕褐色樣品瓶盛裝，並密封維持 4°C 冷藏。

### 3.4.3.2 電子自旋共振原理

電子自旋共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)，又稱電子順磁共振(Electron Spin Resonance, ESR)，屬於自旋 1/2 粒子的電子在靜磁場下發生的磁共振現象。由於分子中的電子多數是成對存在，根據包立不相容原理，每個電子對中的兩個電子必為一個自旋向上，另一個自旋向下，所以磁性互相抵消。因此只有擁有不成對電子存在的粒子(例如過渡元素中重金屬原子或自由基)，才能表現磁共振。

### 3.4.3.3 電子自旋共振分析

首先，先進行材料表面刮除，加入上述的 100 mM, 10 mL DMPO 中取 1 mL，搭配波長 470 nm 作為主光源，並利用可見光照射進行光催化反應，分別在無照光、光照 30 s、2 mins 及 5mins

進行測定。搭配參數設定為中心磁場為 3480 G，掃描寬度 200 G，微波頻率 9.78GHz，微波功率 5.066 Mw，調節頻率 100 kHz。

### 3.5 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解及產氫分析

本實驗中以 5ppm 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑作為污染物實驗對象，為增加導電性加入 0.1 M 氯化鈉，以自製的 H 型雙電解槽分開陽極與陰極，陽極槽放入污染物溶液、Cu<sub>2</sub>O/TNAs 作為工作電極、Pt 電極作為對電極和 Ag/AgCl 參考電極；陰極槽為 0.1 M 氯化鈉溶液，兩槽需等高避免兩體壓力不均；光源以 100 W(波長=384 nm)汞燈，為維持汞燈不過熱及溫度恆定，將汞燈搭配冷卻循環水箱進行；陽離子交換膜連接陰極槽與陽極槽，保持兩槽體的離子平衡；透光材質為石英玻璃，實驗進行將進行 4 小時。設定外加電壓 1V (v.s Ag/AgCl)使用光電化學 (PEC)進行污染物降解測試與產氫實驗。

樣品經由濾孔 0.22 μm 過濾，並採用液相層析儀(LC)及總有機碳分析儀(TOC)鑑測。LC 管柱使用 Agilent ZORBOX SB-C18，布洛芬分析波長為 254 nm，移動相流洗液之組成：水相為 0.02 M 甲酸銨，有機相為乙腈，流速為 0.3 及 0.7 mL/min；雙氯芬酸分析波長為 280 nm，移動相流洗液之組成：水相為 0.001 M 甲酸銨，有機相為乙腈，流速均為 0.5 mL/min；

氣相層析儀分氫產量，採用 Packcolumn (Part Nbr: 19808 長=2 m，外徑 1/16 OD，篩目範圍 100/120)，檢測條件 oven 40 °C，進樣口溫度 120°C，檢測器溫度 140°C。

液相層析質譜儀(Liquid chromatography–mass spectrometry, LC/MS) 以正負模式鑑定中間體的結構分佈，以鑑定光電化學系統降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑的礦化機制。憑藉 M/Z 推測中間體的元素組成及其碎片離子，完成中間體產生及降解途徑。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 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

二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)與二氧化鈦奈米管陣列經由綠茶還原氧化亞銅顆粒摻附改質二氧化鈦奈米管陣列( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$ )的掃描式電子顯微鏡影像圖如圖 4-1 所示。由圖 4-1(a) 發現二氧化鈦基板利用陽極蝕刻法經過  $430^\circ\text{C}$  鍛燒製備出排列整齊且結構緊密二氧化鈦奈米管陣列，管徑約為  $80\text{-}100\text{ nm}$ ，管長約為  $2.5\mu\text{m}$ ，與 Li et al. (2013)結果相似。圖 4-1(b)為經由綠茶作為還原劑，還原氧化亞銅形成奈米銅顆粒，奈米顆粒均勻摻附至二氧化鈦奈米管陣列管口上，且摻附前後二氧化鈦奈米管陣列結構並未改變，證明改質前後並未影響奈米管陣列外型。

透過表 4-1 EDX 的元素分析結果顯示  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  的銅含量分別 2.42 %，證明有成功摻附至 TNAs 上。然而，為了進一步了解銅奈米顆粒分布於 TNAs，透過元素分布分析，由 EDX 元素分布圖 4-2 也證實 TNAs 上出現銅顆粒均勻分布在 TNAs 表面上，證明出銅顆粒確實成功摻附。

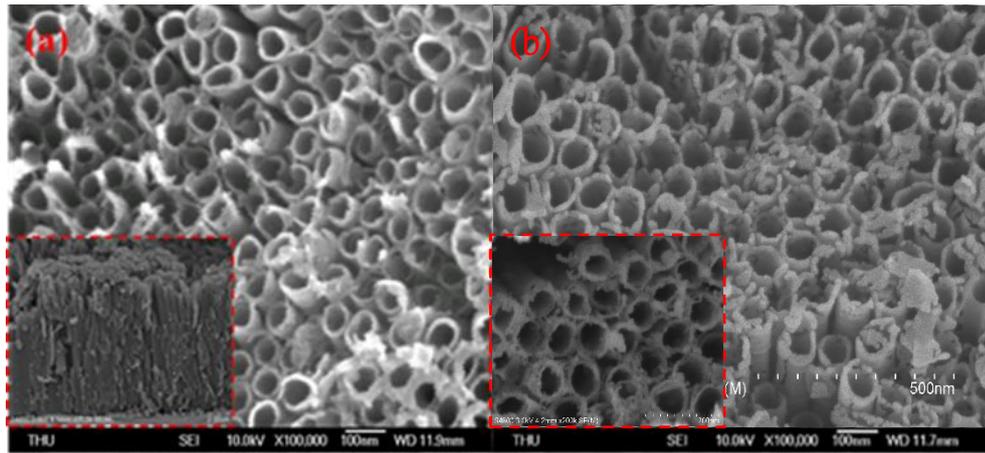


圖 4-1 冷場發射掃描式電子顯微鏡(a) TNA (b)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$

表 4-1  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  能量分散 X 射線光譜分析 (unit :Atom.C [at%])

Element	C	O	Ti	Cu	Total
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$	4.16	56.31	37.11	2.42	100

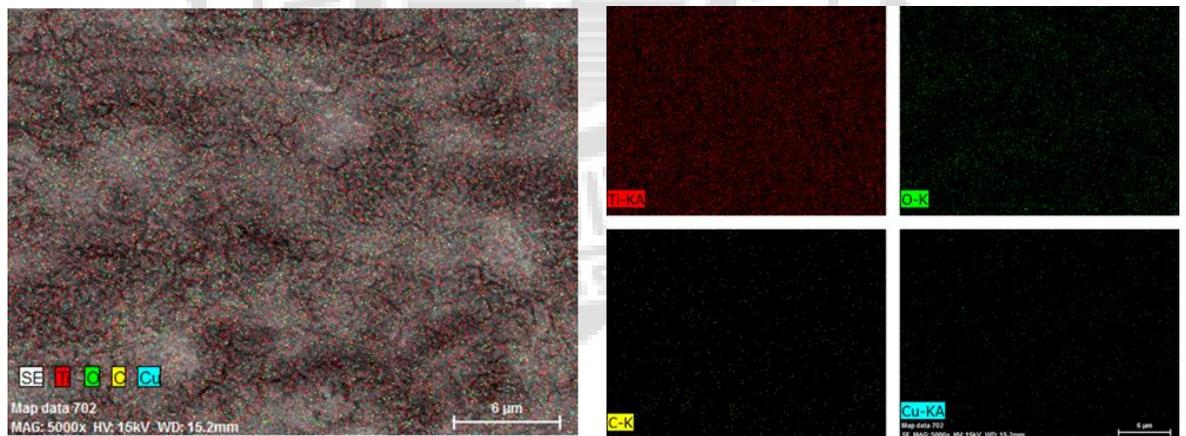


圖 4-2  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  元素表面組成 mapping 分析

### 4.1.2 紫外-可見吸收光譜

圖 4-3 為純 TNAs 和改質後  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  的紫外-可見吸收光譜，由圖中利用切線法證明 TNAs 吸收波長約為 390-400 nm，相當於  $E_g=3.1-3.2$  eV，相較  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  吸收波長落在 490-510 nm 區間，相當於  $E_g=2.4-2.5$  eV，顯示吸收波長有大幅提升，吸收波長提升可以歸因於  $\text{Cu}_2\text{O}$  摻附於 TNA 上之後，降低能階使得可見光區域有明顯增強的吸收，吸收波長紅移至更長的波長區域。由以上結果證明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  可在可見光區域有相當寬的光譜範圍內吸收光，在可見光照射下具有良好的光化學和光催化活性。

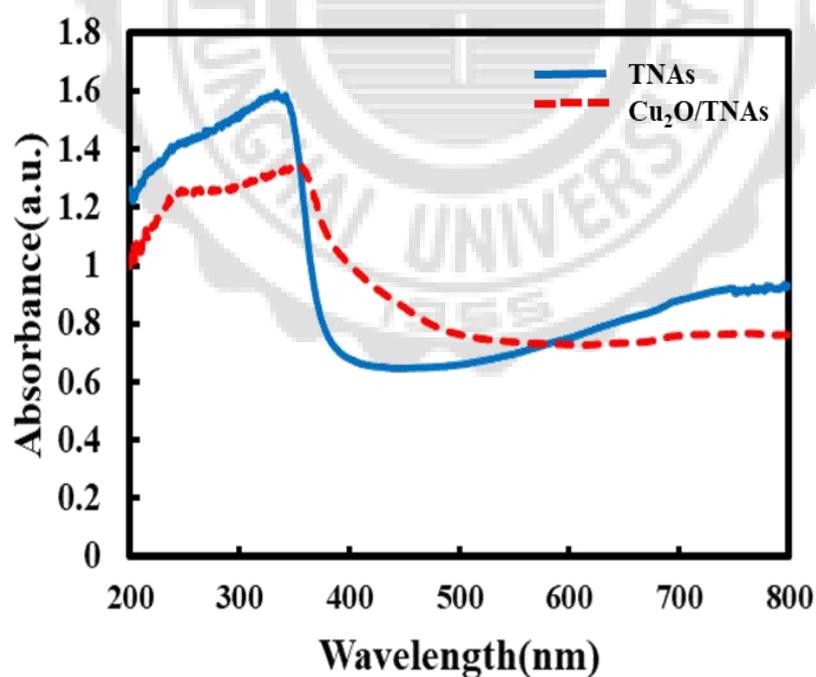


圖 4-3 TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  紫外-可見光光譜分析圖

### 4.1.3 X-ray 繞射分析儀

製備出的樣品利用 X-ray 繞射分析儀(X-ray diffraction, XRD) 進行組成與晶相分析，比較前後摻附金屬表面特徵有無改變。圖 4-4 TNAs 及 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 的晶相分析，經由 430°C 鍛燒後，TNAs 在 25.3°、37.8°、48.0°和 54.0°下出現銳鈦礦晶相對應峰值，經由 JCPDS-21-1272 比對出晶體結構。在 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 樣品中，在 2θ = 36.52°、42.29° 及 61.34° 觀察到特徵峰，其對應於 Cu<sub>2</sub>O(111)，Cu<sub>2</sub>O(200)和 Cu<sub>2</sub>O(220)(Chang et al., 2016)。在此晶項分析發現，在 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 樣品中沒有觀察到 Cu 或 CuO(即 Cu(II))峰，證明 Cu 元素處於 Cu(I)狀態。由此可以發現摻附過後並未改變晶相結構且成功摻附銅奈米顆粒。

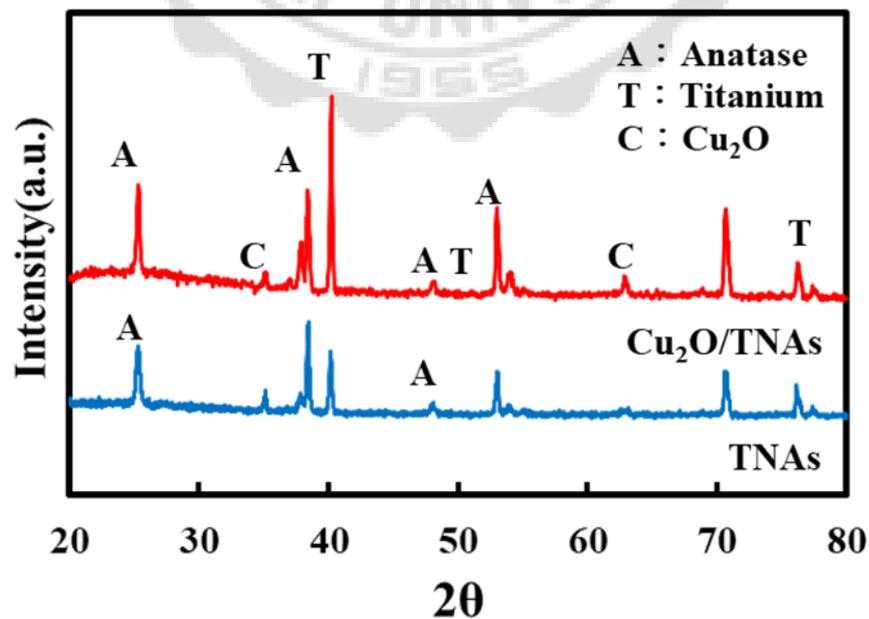


圖 4-4 TNAs 及 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 晶相分析圖譜

#### 4.1.4 X 射線光電子能譜

為了確定 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 化學組成並確定樣品中 Cu 元素的化學狀態，進行 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析如圖 4-5，圖 4-5(a)為全掃描觀察到 Ti，O，C 和 Cu 元素存在於 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 材料中，沒有發現其他雜質元素，這證明圖 4-5(b) Ti 2p 光譜中可以觀察到，在 458.5 eV 與 464.7 eV 所對應的波峰分別為 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>，說明 TiO<sub>2</sub> 是以 Ti<sup>4+</sup> 的形式存在。圖 4-5(c) Cu 2p 圖譜中，發現 Cu 2p<sub>3/2</sub> 和 Cu 2p<sub>1/2</sub> 自旋軌道熱電子分別位於 932.5 eV 和 952.3 eV 結合能，這與 Cu<sub>2</sub>O 的特徵峰相同(Wang et al., 2013)。證明出摻附上奈米顆粒是 Cu<sub>2</sub>O 而不是 Cu 或 CuO。圖 4-5(d) C 元素的出現可歸因於來自樣品製造或來自儀器本身的碳來源，使得分析出碳元素。由以上 XPS 結果對應 EDX 的結果可以確定銅顆粒成功的摻附在 TNAs 表面。

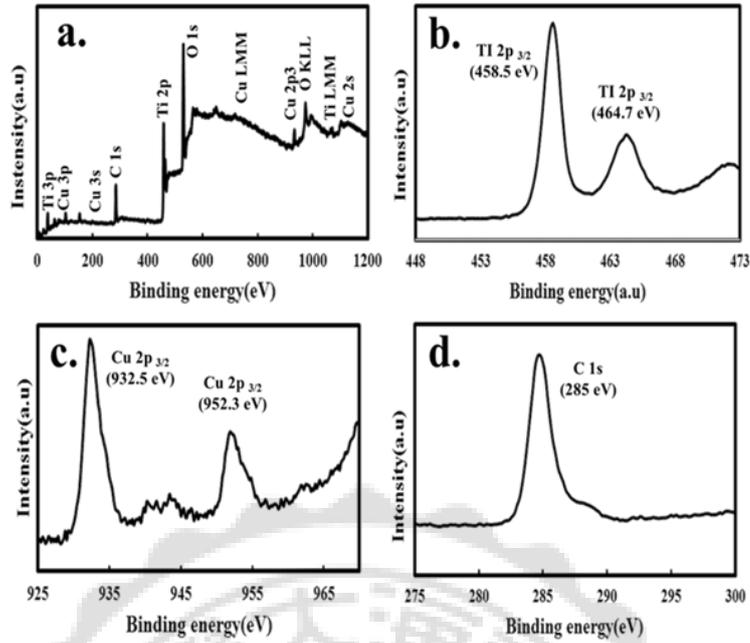


圖 4-5 Cu<sub>2</sub>O/TNAs XPS (a)全能掃描圖譜(b) Ti 2p (c) Cu 2p (d) C 1s

表 4-2 Cu<sub>2</sub>O/TNAs XPS 分析結果

Element	Ti	O	C	Cu	Total
Cu <sub>2</sub> O/TNAs	15.08	49.78	31.2	3.93	100

## 4.2 光電化學特性分析

### 4.2.1 光電流效率測定

經由測量光電流效應，探討Cu<sub>2</sub>O奈米顆粒摻附在TNAs上光電化學效應。TNAs及Cu<sub>2</sub>O/TNAs在光電化學系統中外加電壓1V(v.s Ag/AgCl)，光源為100W汞燈(波長=384 nm)下，250秒實驗中每50秒開關燈的光電流測試圖為圖4-6。TNAs及Cu<sub>2</sub>O/TNAs樣品在沒有光照下(light off)觀察到顯著的光電流密度，在固定光源100W汞燈照射下(light on)，電流呈現平穩的直線，發現不論是TNAs還是摻

附銅顆粒之後的Cu<sub>2</sub>O /TNAs光催化活性皆為穩定。TNAs及Cu<sub>2</sub>O /TNAs的光電流密度分別為1.73及3.49 mA/cm<sup>2</sup>，Cu<sub>2</sub>O/TNAs光電流比TNAs的光電流密度高出2倍之多，證明摻附銅顆粒光電吸收能力越強且能夠減少TNAs的電子-電洞複合率，增加電子的流動性。摻附在半導體上的銅顆粒，能階遠低於二氧化鈦，可作為一個電子捕捉劑，吸引被激發至導帶的電子，避免電子與電洞再次結合，因此，電子被激發的瞬間從價帶躍遷至導帶，克服與電洞再次結合，使得整體二氧化鈦的光催化活性的主要因子，證明即便光能量很強，電子-電洞的再結合率才是光催化活性的主要因子。

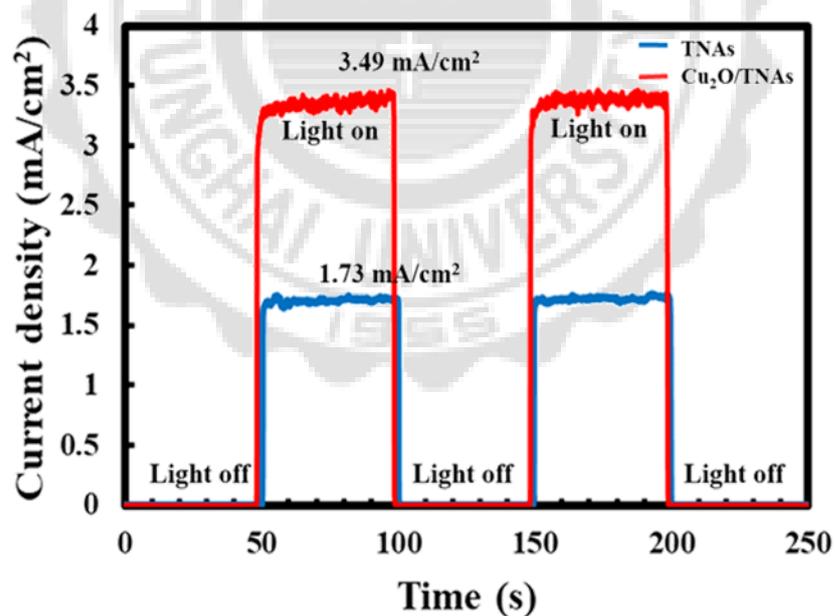


圖 4-6 TNAs 及 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 光電化學系統電流開關燈測定分析

## 4.2.2 電化學阻抗譜

透過電化學阻抗譜(Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)分析研究電極電解質介面處的電荷轉移及重組過程，並了解電子-電洞轉移及傳輸特性。圖 4-7 (a)為 TNAs 及 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 的電化學阻抗圖譜 Niquist plot，實驗條件：三電極系統測試、光源 100W 汞燈、0.1M NaCl 及外加電壓開路電壓(OCP)下，Cu<sub>2</sub>O/TNAs 半圓皆明顯小於 TNAs，這與 Zhang et al. (2014)結果相符合。Zhang et al. (2014)使用方波伏安法，施加不用外加電壓進行合成 Cu<sub>2</sub>O/TNAs，Niquist plot 圓中半徑越小表示電子-電洞再複合率低。Rs 為電極跟溶液的阻力；Rp 為電極和電解質之間的介面電荷轉移的阻力。

表 4-2 顯示了 TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNA 的 EIS 的擬合結果。在施加的 1V 外加電壓下，TNA 和 Cu<sub>2</sub>O/TNA 的 Rp 值分別為 280.296 和 82.5815 Ω，證明電子在 Cu<sub>2</sub>O/TNAs PEC 系統中比在 TNAs PEC 系統中更快地轉移。研究指出頻率之間的 Bode 圖得到的光電子在光電極中的壽命，掃描頻率它與峰值頻率 fp 成反比。掃描頻率範圍在 10<sup>-2</sup>和 10<sup>3</sup>，依據下面的式子：

$$\tau_t = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

TNA 和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNA}$  的電子壽命分別為 57.6979 和 92.1596 ms，證明摻附  $\text{Cu}_2\text{O}$  後可延長電子壽命。當光照射電極會產生電子，藉由外加電壓可讓電子從陽極導向陰極，電子的轉移效率稱為光電流效率，光電流效率在 PEC 系統中測試時，會因電解質濃度、電線類型及電子-電洞對複合率等影響。因此，電子轉移會有電子損失、電子-電洞對重組和陽極槽中氧化反應。

表 4-2 TNAs 與  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  在 EIS 電路擬和之結果

Sample	$R_s(\Omega)$	$R_p(\Omega)$	$f_{\max}(\text{Hz})$	$\tau_t(\text{ms})$
TNAs	35.19	280.296	2.7585	57.6979
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$	30.8184	82.5815	1.727	92.1596

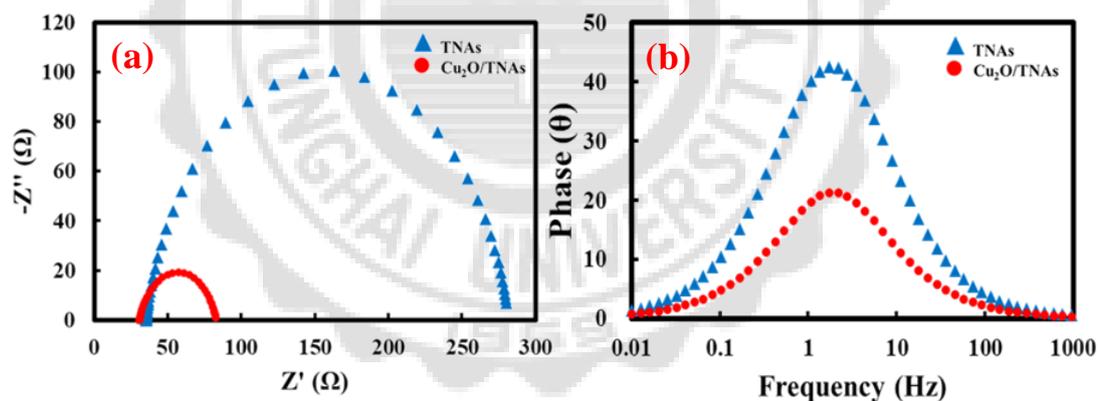


圖 4-7 TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  的電化學阻抗圖譜(a)Nquist plot (b)Bode

### 4.3 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑光電化學降解分析

#### 4.3.1 光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解產氫

對於  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  作為電極在光電化學系統中降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解，從圖 4-8(a)中可以發現到布洛芬、雙氯

芬酸及磺胺甲噁唑在四小時實驗降解中，目標污染物分別在 0.5、0.25 及 0.25 小時已被完全去除，證明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  是可有效去除水中目標污染物。在光電化學陰極系統中，降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑同時產氫結果如圖 4-8 (b)，四小時降解產氫氣量分別為 1241.7、1159.68 及 1295.09  $\mu\text{M}/\text{cm}^2$ ，布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑產氫數值皆相當接近，落在 1150-1300  $\mu\text{M}/\text{cm}^2$  之間，由此推測陰極槽產氫主要是因電極的電子電洞分離效率高低所影響，而非降解之污染物。由降解及產氫結果得到在光電化學系統中是可有效去除布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑及同時產氫。

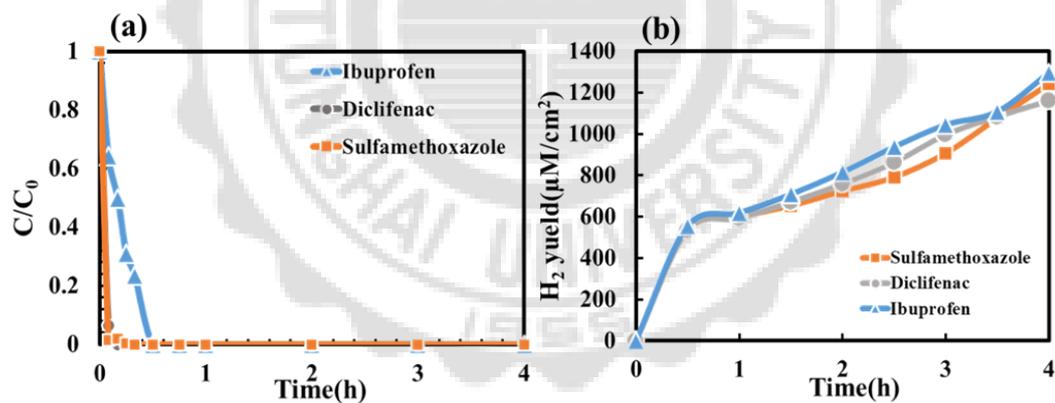


圖 4-8 光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解及產氫曲線(陽極槽初始濃度:5 ppm 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑和 0.1M 氯化鈉；陰極槽:0.1M 氯化鈉；光源:100 w 汞燈；實驗時間:四小時)

### 4.3.2 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑礦化效率

圖 4-9 為總有機碳礦化曲線，藉由圖中曲線得到布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑礦化率分別為 42.2、51.7 及 49.1%。由上述數據得知布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑礦化率礦化效率皆未達 100%。在光電化學降解過程中會發生還原及氧化反應(Hu et al. (2007b); Li et al. (2014); Boukhatem et al. (2017))，因此，光電化學系統中三種目標物皆轉換成其他副產物，使其礦化效率未完全。

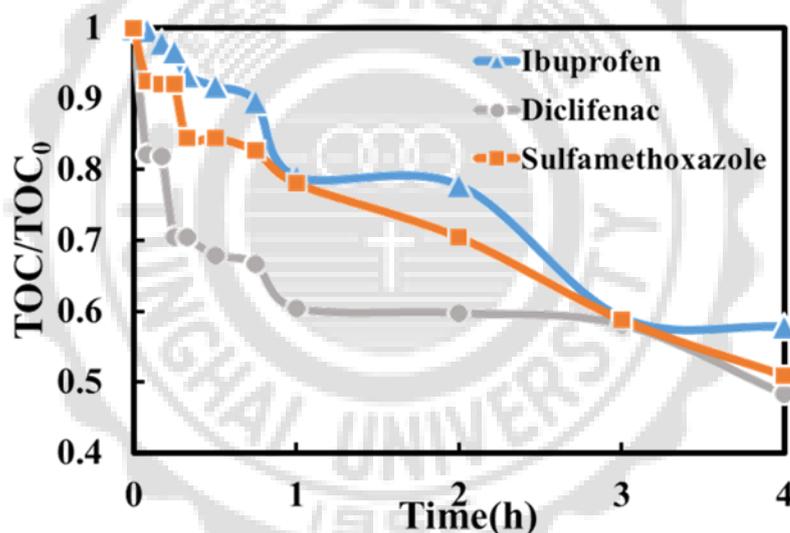


圖 4-9 光電化學系統降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑礦化效率 (陽極槽初始濃度：5 ppm 布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑和 0.1M 氯化鈉；陰極槽：0.1M 氯化鈉；光源：100 w 汞燈；實驗時間：四小時)

### 4.3.3 光電化學系統降解布洛芬中間產物鑑定

研究證明，布洛芬其中一些氧化中間體(如 1,3-二羥基布洛芬和 1-(4-異丁基苯基)乙酮)的毒性高於布洛芬本體(Illés et al. (2013); Quero-Pastor et al. (2014))。在光電化學系統中去除布洛芬實驗中，雖以去除所有的布洛芬，但還是有許多中間轉換產物(Transportation By Products, TBP)的形成。本實驗鑑定出 8 種芳香族的中間體，布洛芬在礦化過程中 OH 在不同位置攻擊布洛芬，產生羥基化的布洛芬異構體(Choina et al. (2013); Wang et al. (2016))。羥基化的布洛芬經歷一系列反應，例如脫羧，去甲基化和羥基化，形成較小的芳香中間體，有主要四種發生途徑(i)羥基化(ii)脫羧(iii)去甲基化(iv)芳香環裂解。布洛芬在暴露於光源照射前已經產生  $m/z$  296 結構為  $C_{13}H_{18}O_2$ ，因本實驗加入氯化鈉，其中  $Na^+$  離子取代一氫離子形成第一副產物 TBP1 ( $C_{12}H_{15}NaO_2$  :  $m/z$  215)。羥基化在布洛芬中間產物鑑定中是最常出現，最容易受攻擊分子部位，TBP3( $C_{12}H_{18}$  :  $m/z$  163)由布洛芬自體脫一二氧化鈦分子所形成之化合物，然而，再繼續脫去乙基形成 TBP5( $C_{10}H_{12}$  :  $m/z$  133)， $m/z$  223 質譜即在兩個苄基位置之一，在叔碳原子位置或在芳環上，如前所述，可以預期異構體四種分子衍生物在質譜 TBP2 ( $C_{13}H_{18}O_3$  :  $m/z$  223)及 TBP4 ( $C_{13}H_{18}O_2$  M/Z :  $m/z$  179)可以發現到為

羥基化及去羥基化(Jakimska et al., 2014), 其中 TBP4 繼續脫羧形成 TBP4( $C_{12}H_{16}$ :  $m/z$  161), TBP2 脫去丙基亦與 TBP3 形成相同化合物 TBP5。基於上述的證明, 由於大量的中間產物及複雜的反應機制, 同時, 電子-電洞對的增加, 帶正電的電子-電洞具有高氧化電位 (Choina et al., 2013; Li et al., 2014)。



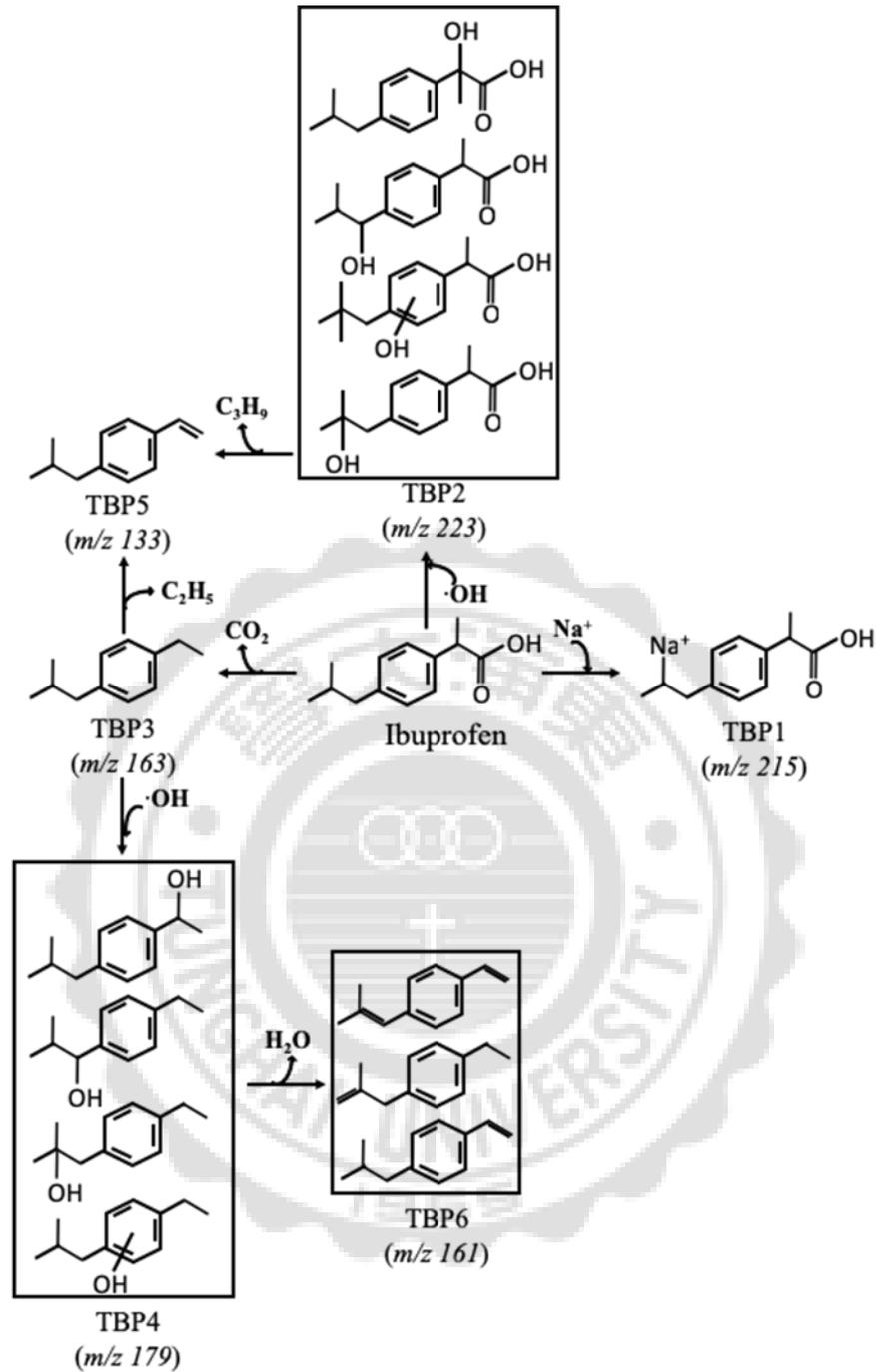


圖 4-10 光電化學系統降解布洛芬中間產物鑑定

#### 4.3.4 光電化學系統降解雙氯芬酸中間產物鑑定

$m/z$  296 處的峰對應於雙氯芬酸( $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ )，轉換產物 TBP(Transportation By Products)1 是雙氯芬酸單一脫氯產物，氯的損失和環化形成具有氮的五元環，其結構為  $C_{14}H_{10}ClNO_2$ ： $m/z$  260，

接著為 TBP2( $C_{14}H_{11}NO_2$  :  $m/z$  226)產生，兩個氯原子脫離苯環，TBP3( $C_{13}H_{11}NO$  :  $m/z$  197)為雙氯芬酸經由 TBP1 和 TBP2 的脫氯、脫羧和單氧化衍生物。脫氯的苯環上氧原子攻擊形成 TBP4( $C_{14}H_9NO_4$  :  $m/z$  256)，而 TBP4 進一步脫羧形成 TBP7( $C_{13}H_9NO_2$  :  $m/z$  212)(Brillas et al., 2010)，TBP6( $C_7H_7NO_3$  :  $m/z$  153)和 TBP 9( $C_7H_6O_4$  :  $m/z$  154)為 TBP3 N-C 裂解及氫氧自由基攻擊所形成兩種不同分子，其中 TBP 9 因氫氧自由基攻擊造成脫氨基反應。TBP2 原本兩個苯環之間形成的環脫氯形成 TBP5( $C_{14}H_{13}NO_2$  :  $m/z$  228)(Boukhatem et al., 2017)，TBP5 N-C 裂解及脫一氫氧自由基形成 TBP8( $C_8H_9NO$  :  $m/z$  136)。

TBP10 是雙氯芬酸羥基化，在  $m/z$  312 處產生峰，對應於羥基雙氯芬酸結構為  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_3$ ，Poirier-Larabie et al. (2016)及 Poirier-Larabie et al. (2016)文獻中皆有提到  $m/z$  312 特徵峰，從分子離子 TBP10 中失去-COOH 導致在  $m/z$  267 處形成另一個片段 TBP11( $C_{13}H_{10}Cl_2NO$ )。TBP11 的化合物氫基化和再次除去其氯原子以形成 TBP12( $C_{13}H_{10}Cl_2NO_2$  :  $m/z$  284)(Poirier-Larabie et al., 2016)和 TBP14( $C_{12}H_{11}N$  :  $m/z$  169)的兩種化合物，TBP13( $m/z$  250)為 TBP12 再次脫去一氯原子而形成，結構為  $C_{13}H_{12}ClNO_2$ 。

本實驗中有加入氯化鈉作為電解液，鈉離子取代一氫原子形成 TBP15 ( $C_{14}H_{10}Cl_2NaNO_2$  :  $m/z$  318)，脫羧導致產生 TBP16( $C_{13}H_{10}Cl_2NO_2$  :  $m/z$  252)的化合物(E et al., 2018)，TBP20( $C_8H_9N_2$  :  $m/z$  151)和 TBP21( $C_6H_9Cl_2O$  :  $m/z$  163)為雙氯芬酸 N-C 裂解形成兩種化合物，雙氯芬酸分子脫水形成 TBP22 ( $C_{14}H_9Cl_2NO$  :  $m/z$  278)，兩氫氧基攻擊形成 TBP17( $C_{14}H_{11}Cl_2NO_4$  :  $m/z$  328)，Gou et al. (2017)也提到  $m/z$  328 化合物，TBP17 進而 N-C 裂解及氫氧自由基取代氫原子，分別形成 TBP18( $C_6H_5Cl_2N$  :  $m/z$  162)(Brillas et al., 2010)和 TBP19( $C_6H_5Cl_2NO$  :  $m/z$  179)(Ziylan et al., 2014; Banaschik et al., 2018)。在光電化學降解中由以上中間產物推測可以發現雙氯芬酸主要有五種降解途徑：(i)氯原子的損失或羥基自由基的加成氯氣的損失(ii)脫羧(iii)羥基化或脫羥基(iv)脫水分子和(v)N-C 裂解(Mugunthan et al., 2017)。

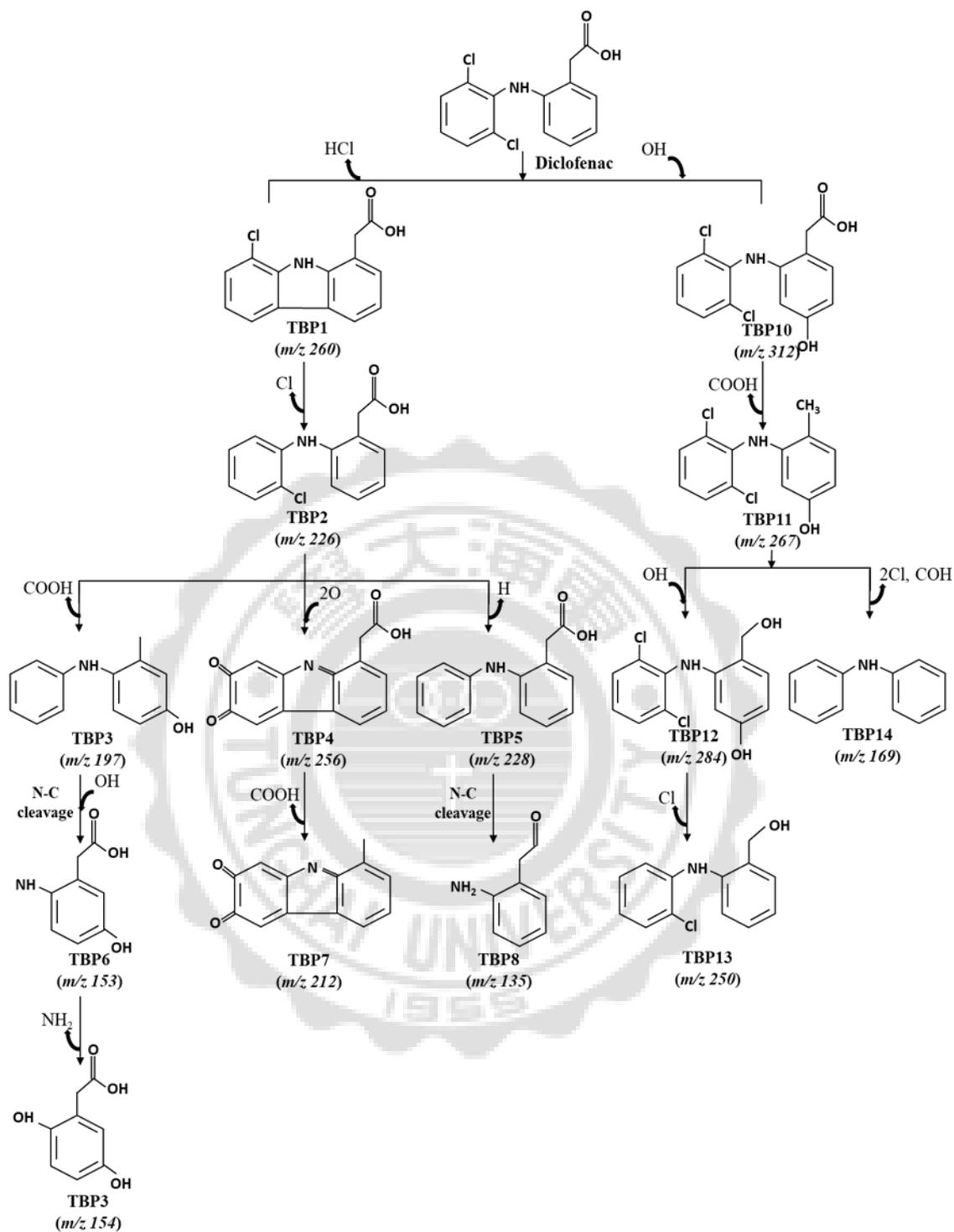


圖 4-11 光電化學系統降解雙氯芬酸中間產物鑑定

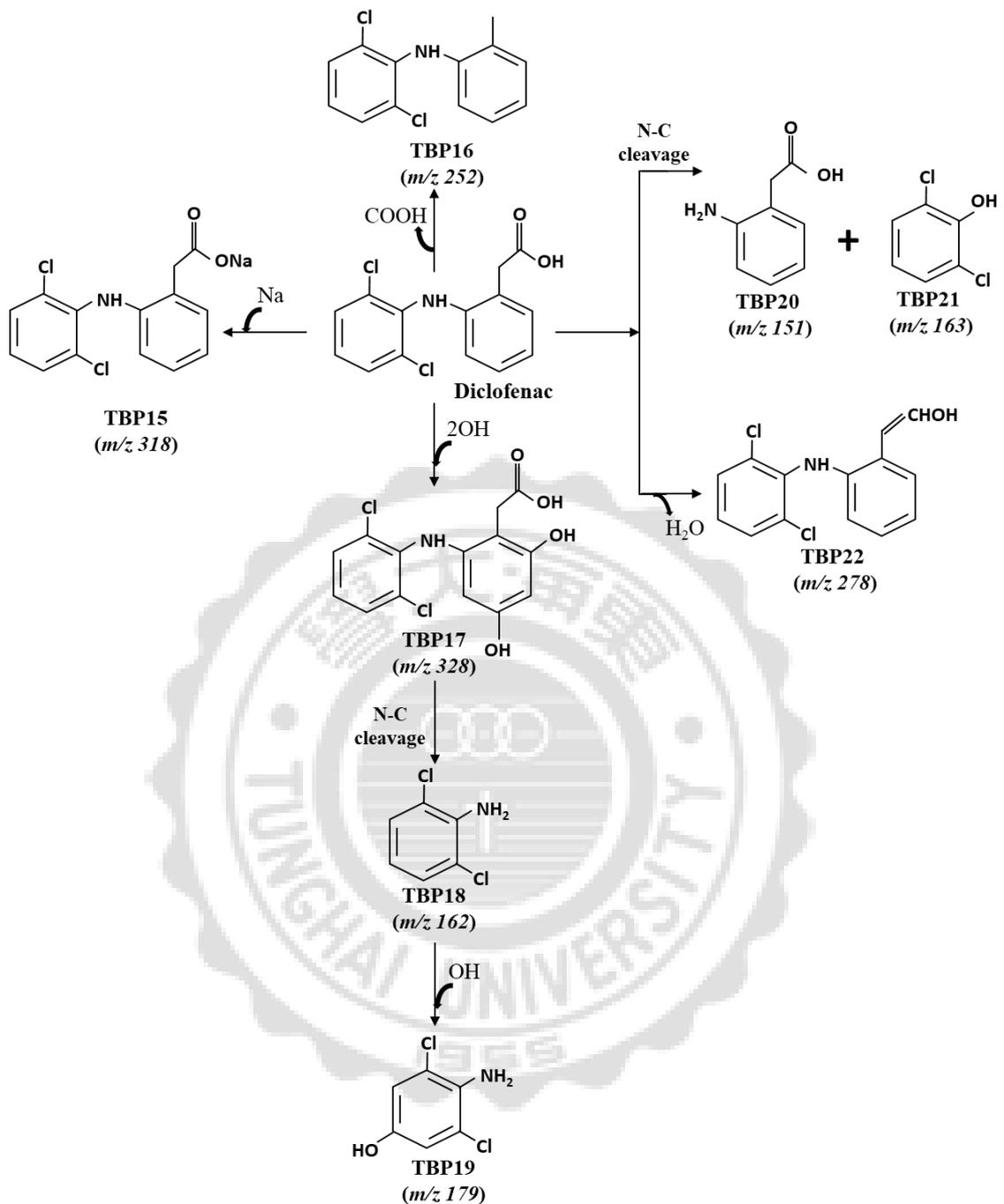


圖 4-12 光電化學系統降解雙氯芬酸中間產物鑑定(續)

#### 4.3.5 光電化學系統降解磺胺甲噁唑中間產物鑑定

透過 LC-TOF-MS 在正電離子模式條件下進行分析，以濃度 5 ppm SMX 進行 4 小時實驗期間，鑑定出總共 13 個轉換產物 (Transportation By Products, TBP)，主要分為主要產物及次要產物，

主要產物為非氮碳裂解之產物，次要產物為氮碳裂解之產物。SMX 光電化學降解途徑推測出五個途徑，即(i)苯環和異噁唑環的 $\cdot\text{OH}$  攻擊形成單羥基化或二羥基副產物(ii)氨基的氧化以產生硝基-TBP(iii)甲基的氧化(iv)取代羥基的氨基 (v) 異噁唑開環和磺酰胺 (SAN)S-N 鍵的裂解。 $m/z$  254 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ )的峰是 SMX 的去質子化離子，主要副產物經由 H 的損失和 O 的添加而使副產物碎裂，因此第一種途徑為羥基自由基攻擊苯基環或異噁唑環上的分別形成 TBP1 和 2，皆為  $m/z$  270，其對應於  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  結構，證明苯環上的羥基化。根據等 Hu et al. (2007a)人提出的降解途徑，TBP3 ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  :  $m/z$  267)及 7 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$  :  $m/z$ 287)為 $\cdot\text{OH}$  攻擊異噁唑環的雙鍵形成的雙羥基化產物。羥基化在 Ioannidou et al. (2017) 等人及 Dlugosz et al. (2015)二氧化鈦光催化、Guo et al. (2015)等人臭氧氧化及 Cai and Hu (2017)二氧化鈦紫外光催化進行 SMX 降解文獻中也提出羥基化的降解途徑。第二種途徑包括苯環氨基的氧化和 SMX 的硝基衍生物 TBP4 ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$  :  $m/z$  284) 的形成，根據 Guo et al. (2015)等人及 Cai and Hu (2017)文獻中也提出此途徑出現的中間體。第三種途徑由 $\cdot\text{OH}$  攻擊形成甲基氧化反應產生 TBP3 (Ioannidou et al., 2017)。第四種途徑涉及用苯環中的羥基取代氨基並形成 TBP5 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$  :  $m/z$  254) 和 6 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$  :

$m/z$  270)。Zhu et al. (2017) 等人在可見光光催化降解中也發現了類似的中間體。第五種途徑中，自由基攻擊發生異噁唑開環和磺酰胺 (S-N) 鍵斷裂，產生次要產物 TBP8( $C_6H_5NO_5S$  :  $m/z$  202)、9( $C_6H_7NO_2S$  :  $m/z$  157)、10 ( $C_6H_7NO_3S$  :  $m/z$  173)和 11 ( $C_7H_5N_3O_4S$  :  $m/z$  226)，苯環的羥基化和氨基氧化成硝基，已經被認為是主要的中間產物降解途徑。其中，TBP13 ( $C_7H_7N_3O_2S$  :  $m/z$  196)為 TBP7 轉化形成的產物，TBP13 進而轉變形成 TBP12 ( $C_7H_7N_3O_2S$  :  $m/z$  212)。斷鍵後產生的中間產物 Zanella et al. (2017)及 Hu et al. (2007a) 在文獻中也提及過。由於光電化學催化劑產生強氧化性羥基自由基，因此即使在不易發生該反應的這些 SMX 位置也可能發生親電取代，導致在光催化降解過程中形成另外的氧化產物。

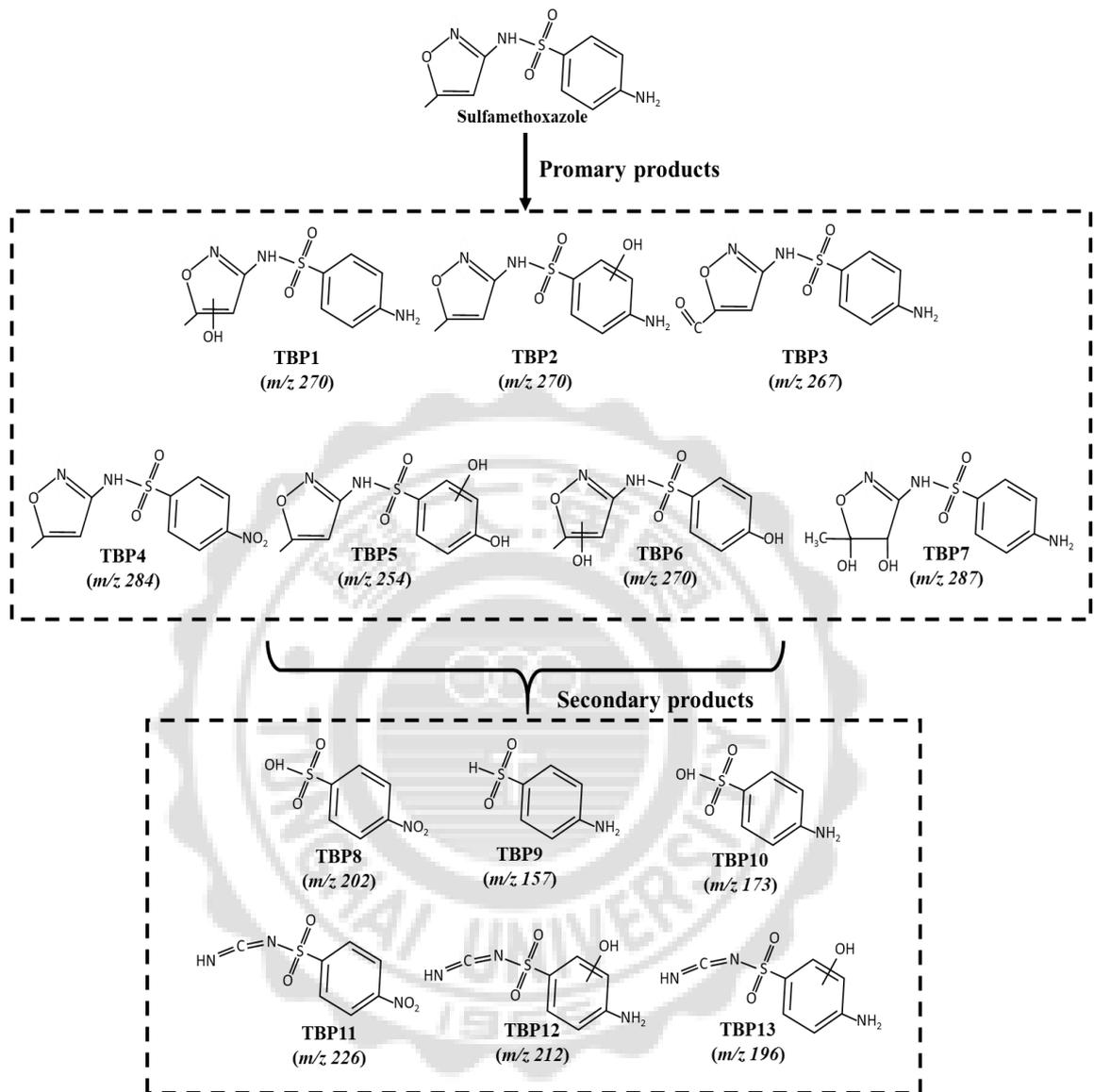


圖 4-12 光電化學系統降解磺胺甲噁唑中間產物鑑定

#### 4.4 電子自旋共振分析

PEC 過程中產生的 $\cdot\text{OH}$  自由基用 DMPO 自旋捕獲順磁物質，通過電子自旋共振儀來檢測獲得電子自旋共振 ESR 波譜信號，為了驗證在 PEC 反應過程中有 $\cdot\text{OH}$  自由基生成透過 EPR 測試，如圖 4-13，EPR 對於不成對電子的 $\cdot\text{OH}$  自由基有高靈敏性，刮除 TNAs

及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  表面得粉末，將粉末加入自旋捕捉劑(DMPO)在黑暗條件及可見光照射下測得 DMPO- $\cdot\text{OH}$  波峰訊號。圖 4-13 中，可以觀察到 TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  在黑暗條件時有些微的訊號，為 DMPO 開環訊號峰而不是  $\cdot\text{OH}$  自由基訊號峰，相對的，在可見光照射 30s 下 TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  皆有明顯的訊號峰產生，為 DMPO- $\cdot\text{OH}$  訊號強度 1:2:2:1(Pan et al., 2015)。而可見光照射 2 及 5 mins 下  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  在 DMPO 進行  $\cdot\text{OH}$  捕捉時，可以捕捉到的 DMPO- $\cdot\text{OH}$  更多，因此相對 TNAs 強度較強。EPR 結果得到，可見光照射對於生成  $\cdot\text{OH}$  自由基是有反應，並證實 TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  表面均產生  $\cdot\text{OH}$ ，TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  電極具有強氧化能力的物質是促成 PEC 反應中的主要物種， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNA}$  相較 TNAs 有更多的  $\cdot\text{OH}$  自由基產生。

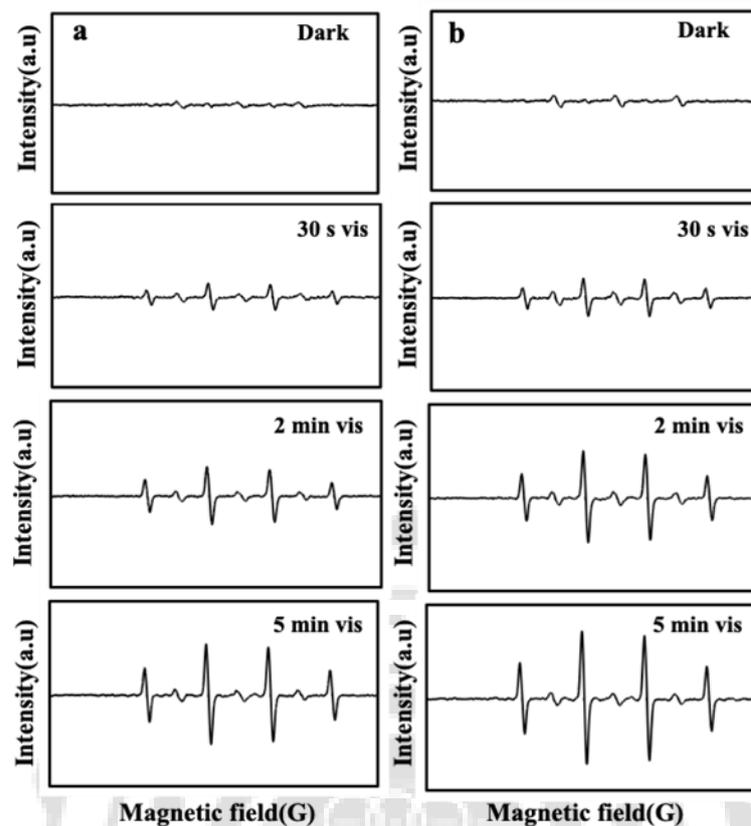


圖 4-13 電子自旋共振氫氧自由基分析(a)TNAs (b)Cu<sub>2</sub>O/TNAs

#### 4.5 光電化學系統機制探討

本實驗中光電化學系統如圖 4-14 所示。採用本實驗室自製 H 型雙槽反應器，透光材質為石英玻璃，兩槽容積體積均為 500 mL，並利用陽離子交換膜隔開，100 W 汞燈做為光源，汞燈搭配使用石英冷凝裝置和低溫循環水位系統的作為冷卻系統以維持反應器溫度穩定。光電化學系統中兩槽皆使用 0.1M 的氯化鈉作為電解液，並採用三電極系統，陰極為鉑絲，工作電極(即為陽極)為 TNAs 及 Cu<sub>2</sub>O/TNAs 電極，參考電極為銀氯化銀電極。

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  為半導體異質結構，為 p 型及 n 形所組合成的複合型材料。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  在水溶液中有兩種降解污染物的方式。第一種是基於從電子激發的有機分子到  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  的導帶的電子轉移。在陽極中，在  $\text{Cu}_2\text{O}$  的價帶中累積的電洞參與氧化反應，一維高度有序的 TNAs 促進光生電荷的有效轉移，第二種涉及光生羥基自由基，它是半導體孔與水相互作用的產物，可以使有機化合物完全礦化，光生電子沿著  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  轉移到材料底部，最終在外部電位下通過外加電壓(v.s Ag/AgCl)到達對電極(Pt)，轉移的電子與電極表面上吸收的氧分子反應，從而產生超氧陰離子( $\cdot\text{O}^{2-}$ )， $\cdot\text{O}^{2-}$  基團可與溶液中的  $\text{H}^+$  反應形成  $\cdot\text{OH}$  自由基，可分解有機污染物，外部電位過程延長了光生電子-電洞對的壽命並形成了反應。同時，被導引至陰極得電子具有還原性能還原產生氫氣。因此，光吸收得到改善，並且誘導了光生電子-電洞對的分離，從而改善了 PEC 性能。

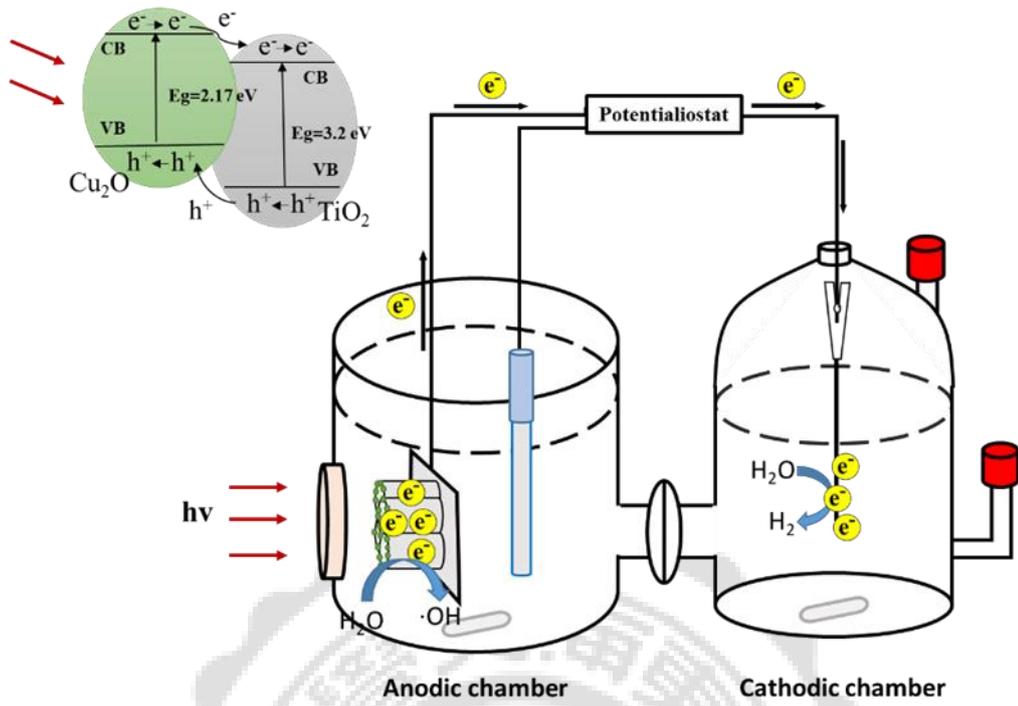


圖 4-14 光電化學系統機制示意圖

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 經由綠茶作為還原劑，SEM 結果發現氧化亞銅形成奈米銅顆粒摻附至二氧化鈦米管陣列管口上，且摻附前後二氧化鈦奈米管陣列結構並未改變，證明改質前後並未影響奈米管陣列外型。
2. EDX 的元素分布圖結果顯示  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  的奈米銅顆粒均勻分佈在 TNAs 上，證明有成功摻附至 TNAs 上，證明出銅顆粒確實成功摻附。
3. 利用 XRD 進行晶相分析，經由  $430^\circ\text{C}$  鍛燒後，TNAs 在相對應峰值下出現銳鈦礦晶相，合成後  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  有  $\text{Cu}_2\text{O}$  特徵峰出現，摻附過後並未改變晶相結構且成功摻附銅奈米顆粒。
4. XPS 分析確定  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  中元素的化學狀態，觀察到 Ti、O、C 和 Cu 元素存在於  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  材料中，且沒有發現其他雜質元素，這證明  $\text{TiO}_2$  是以  $\text{Ti}^{4+}$  的形式存在，奈米銅顆粒是  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，結果對應 EDX 的結果可以確定銅顆粒成功的摻附。
5. 根據紫外-可見光光譜分析，吸收波長有大幅提升，歸因於  $\text{Cu}_2\text{O}$  摻附於 TNA 上之後，吸收波長紅移至更長的波長區域，

證明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  可在可見光區域有相當寬的光譜範圍內吸收光，在可見光照射下具有良好的光化學和光催化活性。

6. 藉由光電化學系統， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  光電流比 TNAs 的光電流密度高出 2 倍之多，摻附銅顆粒能夠減少 TNAs 的電子-電洞複合率，增加電子的流動性，避免電子與電洞再次結合，摻附在半導體上的銅顆粒，能階遠低於二氧化鈦，可作為一個電子捕捉劑，證明即便光能量很強，電子-電洞的再結合率才是光催化活性的主要因子。
7. 透過 EIS 分析研究電極電解質介面處的電荷轉移及重組過程，並了解，TNA 和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNA}$  的 EIS 的擬合結果，外加電位下 TNA 和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNA}$  的  $R_p$  值分別為 246.81 和 56.308 $\Omega$ ，證明電子-電洞轉移及傳輸特性在  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  PEC 系統中比在 TNAs PEC 系統中更快地轉移。
8. 本實驗利用陽極氧化法和方波伏安電化學沉積成功使氧化亞銅奈米銅顆粒摻附於二氧化鈦奈米管陣列上，電子-電洞轉移及傳輸特性都較純 TNAs 為快速且具備良好的光化學特性。
9.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  作為電極在陽極光電化學系統中降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑降解及產氫試驗，目標污染物已被完全去除，證明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  是可有效去除水中目標污染物；電子-電洞有

效快速轉移使陰極槽在處理目標污染物同時得以產氫，結果證明  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  在光電化學系統中是有能力去除布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑及同時產氫。

10. LC-MS 分析證實在光電化學降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑過程中形成會形成中間體。然而，布洛芬主要降解途徑為羧基化、脫羧、去甲基化和芳香環裂解；雙氯芬酸主要降解途徑為原子的損失或羧基自由基的加成氯氣的損失、脫羧、羧基化或脫羧基、脫水分子或 N-C 裂解；磺胺甲噁唑主要降解途徑為羧基化、氨基的氧化、甲基的氧化；異噁唑開環和磺酰胺（SAN）S-N 鍵的裂解。
11. EPR 結果證明 TNAs 及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNAs}$  電極具有強氧化能力的物質是促成 PEC 反應中的主要物種， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TNA}$  相較 TNAs 有更多的  $\cdot\text{OH}$  自由基產生。
12. 光電化學系統可分解有機污染物亦可產氫，光生電子-電洞形成了反應，同時，被導引至陰極得電子具有還原性能還原產生氫氣。因此，光吸收得到改善，並且誘導了光生電子-電洞對的分離，光電化學系統對於未來處理有機物是相當具有前瞻性。

## 5.2 建議

1. 本研究已證明可利用氧化亞銅改質二氧化鈦使吸收波長紅移至可見光，未來可使用可見光或太陽光做為光源進行比較。
2. 利用光電化學系統進行四小時降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑未能礦化完全，未來可進行長時間實驗是否可使礦化達到90%。
3. LC-MS 分析在光電化學系統中降解布洛芬、雙氯芬酸及磺胺甲噁唑初步中間產物鑑定，未來可利用 LC-MS-MS 分析出更精確的化合物分子及其探討中間產物之毒性。

## 參考文獻

- Adams, L.K., Lyon, D.Y., Alvarez, P.J.J., 2006. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Research* 40, 3527-3532.
- Alawi, D.M., 2016. Photocatalytic Degradation of Diclofenac and Ibuprofen from Simulated Wasterwater using SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-(Ru, N ) by Aritifical Light.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- Bai, J., Zhou, B., 2014. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chemical Reviews* 114, 10131-10176.
- Bai, X., Ma, L., Dai, Z., Shi, H., 2018. Electrochemical synthesis of p-Cu<sub>2</sub>O/n-TiO<sub>2</sub> heterojunction electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing* 74, 319-328.
- Banaschik, R., Jablonowski, H., Bednarski, P.J., Kolb, J.F., 2018. Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water. *Journal of Hazardous Materials* 342, 651-660.
- Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska, J., Sobczak, A., 2011. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. *Journal of Hazardous Materials* 196, 1-15.

- Bhattacharya, S.S., Banerjee, S., Ghosh, A.K., Chattopadhyay, P., Verma, A., Ghosh, A., 2013. A RP-HPLC method for quantification of diclofenac sodium released from biological macromolecules. *International Journal of Biological Macromolecules* 58, 354-359.
- Boukhatem, H., Khalaf, H., Djouadi, L., Marin, Z., Navarro, R.M., Santaballa, J.A., Canle, M., 2017. Diclofenac degradation using mont-La (6%)-Cu<sub>0.6</sub>Cd<sub>0.4</sub>S as photocatalyst under NUV–Vis irradiation. Operational parameters, kinetics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 5636-5644.
- Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M., Arias, C., 2010. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 79, 605-612.
- Buser, H.-R., Müller, M.D., Theobald, N., 1998. Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science & Technology* 32, 188-192.
- Cai, Q., Hu, J., 2017. Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity. *J Hazard Mater* 323, 527-536.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M.a., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment

- plant. *Water Research* 38, 2918-2926.
- Cattoir, V., Poirel, L., Aubert, C., Soussy, C.-J., Nordmann, P., 2008. Unexpected occurrence of plasmid-mediated quinolone resistance determinants in environmental *Aeromonas* spp. *Emerging infectious diseases* 14, 231-237.
- 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. Cu<sub>2</sub>O loaded titanate nanotube arrays for simultaneously photoelectrochemical ibuprofen oxidation and hydrogen generation. *Chemosphere* 150, 605-614.
- Choina, J., Kosslick, H., Fischer, C., Flechsig, G.U., Frunza, L., Schulz, A., 2013. Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 129, 589-598.
- Cleuvers, M., 2004. Mixture Toxicity of the Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, and Acetylsalicylic Acid.
- da Silva, J.C., Teodoro, J.A., Afonso, R.J., Aquino, S.F., Augusti, R., 2014. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia salina*. *J Mass Spectrom* 49, 145-153.
- Długosz, M., Zmudzki, P., Kwiecien, A., Szczubialka, K., Krzek, J., Nowakowska, M., 2015. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating

- TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst. *J Hazard Mater* 298, 146-153.
- Dreosti, I.E., 1996. Bioactive Ingredients: Antioxidants and Polyphenols in Tea. *Nutrition Reviews* 54, S51-S58.
- E, M., M.B, S., P.E, J., 2018. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> mixed oxide catalysts. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 10, 322-330.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37.
- Göbel, A., McArdell, C., Suter, M., Giger, W., 2004. Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry.
- 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.
- Gou, J., Ma, Q., Cui, Y., Deng, X., Zhang, H., Cheng, X., Li, X., Xie, M., Cheng, Q., Liu, H., 2017. Visible light photocatalytic removal performance and mechanism of diclofenac degradation by Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sub-microcrystals through response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 49, 112-121.

- Guo, W.Q., Yin, R.L., Zhou, X.J., Du, J.S., Cao, H.O., Yang, S.S., Ren, N.Q., 2015. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: kinetics, mechanisms, and pathways. *Ultrason Sonochem* 22, 182-187.
- Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G., Tjørnelund, J., 2002. Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline Degradation Products to Environmentally Relevant Bacteria, Including Selected Tetracycline-Resistant Bacteria.
- Han, N., Yang, Z., Shen, L., Lin, H., Wang, Y., Pun, E.Y.B., Chen, Y., Ho, J.C., 2016. Design and fabrication of 1-D semiconductor nanomaterials for high-performance photovoltaics. *Science Bulletin* 61, 357-367.
- Hu, L., Flanders, P.M., Miller, P.L., Strathmann, T.J., 2007a. *Water Research* 41, 2612-2626.
- Hu, L., Flanders, P.M., Miller, P.L., Strathmann, T.J., 2007b. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research* 41, 2612-2626.
- Illés, E., Takács, E., Dombi, A., Gajda-Schranz, K., Rácz, G., Gonter, K., Wojnárovits, L., 2013. Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen. *Science of The Total Environment* 447, 286-292.
- Ioannidou, E., Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., Kondarides, D.I., Mantzavinos, D., 2017. Solar photocatalytic degradation of sulfamethoxazole over tungsten – Modified TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal* 318, 143-152.
- Jakimska, A., Śliwka-Kaszyńska, M., Reszczyńska, J., Namieśnik, J.,

- Kot-Wasik, A., 2014. Elucidation of transformation pathway of ketoprofen, ibuprofen, and furosemide in surface water and their occurrence in the aqueous environment using UHPLC-QTOF-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 3667-3680.
- Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L.M., Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Faria, J.L., Hentati, O., Silva, A.M.T., Ksibi, M., 2018. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV - LED system. *Chemical Engineering Journal* 334, 976-984.
- Kim, W., Tachikawa, T., Majima, T., Choi, W., 2009. Photocatalysis of Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Thin Overcoat of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Enhanced Activity for H<sub>2</sub> Production and Dechlorination of CCl<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 10603-10609.
- L F Paje, M., U, K., M, W., R Neu, T., 2002. Inhibition of lotic biofilms by Diclofenac.
- Levy, S.B., 1998. The challenge of antibiotic resistance. *Scientific American* 278, 46-53.
- Li, J., Lv, S., Liu, Y., Bai, J., Zhou, B., Hu, X., 2013. Photoelectrocatalytic activity of an n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O/n-TNA ternary heterojunction electrode for tetracycline degradation. *Journal of Hazardous Materials* 262, 482-488.
- Li, X., Wang, Y., Yuan, S., Li, Z., Wang, B., Huang, J., Deng, S., Yu, G., 2014. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen

- by electro-peroxone process. *Water Research* 63, 81-93.
- Liu, X., Garoma, T., Chen, Z., Wang, L., Wu, Y., 2012. SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study. *Chemosphere* 87, 1134-1140.
- Martinez, J.L., 2009. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution* 157, 2893-2902.
- Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., Ndungu, P., 2015. Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere* 134, 133-140.
- Mugunthan, E., Saidutta, M.B., Jagadeeshbabu, P.E., 2017. Photocatalytic degradation of diclofenac using TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. *Environ Technol*, 1-13.
- Pan, J., Li, X., Zhao, Q., Li, T., Tade, M., Liu, S., 2015. Construction of Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanotube array nanocomposite electrodes and their photoelectrocatalytic performance in the degradation of 2,4-DCP. *Journal of Materials Chemistry C* 3, 6025-6034.
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331-349.
- Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D., 2003. Analysis and Removal

- of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water.
- Poirier-Larabie, S., Segura, P.A., Gagnon, C., 2016. Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. *Sci Total Environ* 557-558, 257-267.
- Quero-Pastor, M.J., Garrido-Perez, M.C., Acevedo, A., Quiroga, J.M., 2014. Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. *Science of The Total Environment* 466-467, 957-964.
- Rolim, W.R., Pelegrino, M.T., de Araújo Lima, B., Ferraz, L.S., Costa, F.N., Bernardes, J.S., Rodrigues, T., Brocchi, M., Seabra, A.B., 2019. Green tea extract mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles: Characterization, cytotoxicity evaluation and antibacterial activity. *Applied Surface Science* 463, 66-74.
- Roychoudhury, S., Agarwal, A., Virk, G., Cho, C.L., 2017. Potential role of green tea catechins in the management of oxidative stress-associated infertility.
- Sakthivel, S., Geissen, S.U., Bahnemann, D.W., Murugesan, V., Vogelpohl, A., 2002. Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> and CdS deposited on ZnO. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148, 283-293.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W., 2014. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews* 114, 9919-9986.

- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R.D., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* 68, 141-150.
- Sefton, A., 2002. Mechanisms of antimicrobial resistance: Their clinical relevance in the new millennium.
- Senthilkumar, S.R., Thirumal, S., 2014. Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities.
- Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyacı, E., Eroğlu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R., 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, 258-266.
- Sim, W.-J., Lee, J.-W., Lee, E.-S., Shin, S.-K., Hwang, S.-R., Oh, J.-E., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere* 82, 179-186.
- Skoumal, M., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Arias, C., Brillas, E., 2009. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta* 54, 2077-2085.

- Su, Z., Zhou, W., 2011. Formation, morphology control and applications of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Journal of Materials Chemistry* 21, 8955-8970.
- Sun, Q., Peng, Y.-P., Chen, H., Chang, K.-L., Qiu, Y.-N., Lai, S.-W., 2016. Photoelectrochemical oxidation of ibuprofen via Cu<sub>2</sub>O-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Journal of Hazardous Materials* 319, 121-129.
- Wang, C., Yu, Y., Yin, L., Niu, J., Hou, L.-A., 2016. Insights of ibuprofen electro-oxidation on metal-oxide-coated Ti anodes: Kinetics, energy consumption and reaction mechanisms. *Chemosphere* 163, 584-591.
- Wang, M., Sun, L., Lin, Z., Cai, J., Xie, K., Lin, C., 2013. p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectrocatalytic activities. *Energy & Environmental Science* 6, 1211-1220.
- Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan, H., 2003. *One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications*.
- Yuan, B., Cademartiri, L., 2015. Flexible One-Dimensional Nanostructures: A Review. *Journal of Materials Science & Technology* 31, 607-615.
- Zanella, R., Avella, E., Ramirez-Zamora, R.M., Castillon-Barraza, F., Duran-Alvarez, J.C., 2017. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by deposition of Au, Ag and Cu metallic

- nanoparticles on TiO<sub>2</sub>. *Environ Technol*, 1-12.
- 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 Cu<sub>2</sub>O nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *New Journal of Chemistry* 38, 4975-4984.
- Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z., Wang, G., 2011. Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 192, 411-418.
- Zhu, F., Ma, S., Liu, T., Deng, X., 2018. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater. *Journal of Cleaner Production* 174, 184-190.
- Zhu, W., Sun, F., Goei, R., Zhou, Y., 2017. Facile fabrication of RGO-WO<sub>3</sub> composites for effective visible light photocatalytic degradation of sulfamethoxazole. *Applied Catalysis B: Environmental* 207, 93-102.
- Ziylan, A., Dogan, S., Agopcan, S., Kidak, R., Aviyente, V., Ince, N.H., 2014. Sonochemical degradation of diclofenac: byproduct assessment, reaction mechanisms and environmental considerations. *Environ Sci Pollut Res Int* 21, 5929-5939.
- 陳彥志與陳良益 (2015) 以鈦摻雜赤鐵礦奈米結構光陽極進行太陽光電化學水分解研究, *化工*; 62 卷 4 期, P40 - 54