

前言

1-1 研究緣起

隨著科技進步，生活品質的提升，大家對綠色能源日益重視。過去十年來，光觸媒材料被認為具有環境淨化環境之潛力，可分解環境中之污染物、殺菌、防霉、除臭等功能。光觸媒的材料眾多，包括二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、二氧化錫 (SnO_2)、二氧化鋯 (ZrO_2) 等氧化物及硫化鎘 (CdS)、硫化鋅 (ZnS) 等硫化物，其中 TiO_2 因為具強氧化性、高穩定性、無毒且價格便宜等優點，廣泛應用於顏料、填充劑等方面，隨著科技的發展，應用範圍更延伸至家電用品、太陽能電池、感測器等。

奈米碳管(carbon nanotube)最初是在是 1991 年由 Iijima 【Iijima *et al.*, 1991】在富勒希實驗中所發現的。它是由碳原子以 sp^2 軌域鍵結的石墨層(graphite layer)所捲曲而成。奈米碳管具有非凡的性質，比起其他的材料更有質輕、高強度、高耐熱性、可撓曲、高表面積、表面曲度大、高導熱度與特異的電性質等等。許多研究便利用奈米碳管的特殊性質與其他材料做結合形成複合材料，以加強原材料的特性【Andrews *et al.*, 1999】【Vigolo *et al.*, 2000】【Ma *et al.*, 1998】。因此本研究欲製備碳管與 TiO_2 一維結構之複合材料，進行深入研究與探討。



1-2 研究日地與內容

1-2-1 研究目的

隨著環保意識的抬頭，人們對環境保護及綠色能源的利用日益關切，奈米光觸媒具有表面積大與量子化的特性，照光後產生電子電洞對，光催化的效果非常值得利用，目前所使用的半導體觸媒，如：二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、硫化鋅 (ZnS)、氧化鎢 (WO_3)、三氧化二鐵 (Fe_2O_3)。其中 TiO_2 因為具有成本低、反應性強、無毒性、化學穩定性高等優點，為最普遍被用來作為光觸媒應用及研究之化合物；其應用包括空氣清靜、防霧、建築物防蝕及表面處理、抗菌/殺菌、醫療及環境水體中污染物的分解等【Nair *et al.*, 1993；Yu *et al.*, 2003；Blake *et al.*, 1999；Choi *et al.*, 2000】，在生活及環境品質改善上有很多的發揮空間，故成為最近的重要研究課題。目前多數學者利用水熱方法改變二氧化鈦奈米顆粒之型態，接著添加各類金屬化合物藉由沉降法 (deposition-precipitation method) 或離子交換法合成金屬改質型二氧化鈦奈米管，然而其金屬顆粒往往較為粗大且分散不均勻，甚至可能阻塞中空管徑而影響其光催化降解效果。

有鑑於此，本研究利用微波輔助水熱法，在短時間內製備得到二氧化鈦奈米柱與 $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (multi-wall carbon nanotube) 複合光觸媒，由於奈米碳管具有導電之特性，期望 TiO_2 在經光照產生之電子可轉移到碳管上，減少電子-電洞對在結合之現象，進而增進光催化之效率。

1-2-2 研究內容

本研究利用微波輔助水熱法，在短時間內製備得到二氧化鈦奈米柱與 TiO₂/MWCNT (multi-wall carbon nanotube) 複合光觸媒，並進行 SEM、TEM、XRD、BET surface area、UV-Vis spectrophotometer、XPS、XAS 等方法分析複合觸媒之物化特性。

在光催化實驗方面，選用亞甲基藍作為污染物，光源選擇紫外光燈管(350 nm) 進行光催化反應，評估純 TiO₂ 光觸媒及添加碳管後之 TiO₂/MWCNT 複合光觸媒對亞甲基藍的催化效率。

第二章 文獻回顧

2-1 不同型態 TiO₂ 之特性與製備方式

2-1-1 二氧化鈦顆粒、薄膜

二氧化鈦顆粒製備方式有很多種，研究中較常使用的方法為溶膠-凝膠法 (Sol-Gel method)、化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、液相沈積法 (Liquid Phase Deposition, LPD)。

1971 年 Dislich【Dislich *et al.*, 1971】首先發展以溶膠凝膠法，將金屬烷氧化物轉變成無機玻璃，使得溶膠凝膠法廣泛的被學者所研究。溶膠凝膠法是將金屬烷氧化物或金屬鹽類溶於水或醇類等溶劑，經由添加適當比例之催化劑，進行水解及聚縮合反應後會形成三度空間的網狀分子結構，其步驟包括 (1) 混合與水解 (Mixing and Hydrolysis)；(2) 膠化與縮合 (Gelation and Condensation)；(3) 陳置 (Aging)；(4) 乾燥 (Drying)，再經熱處理後形成顆粒。最終產物的結構和性質，與起始原料的種類【Yoldas *et al.*, 1986】、溶劑【Terabe *et al.*, 1994】、催化劑【Cot *et al.*, 1998】、控制溫度【林氏等人, 2005】、pH 值【Su *et al.*, 2004】與水的含量【Ding *et al.*, 1995】等反應條件皆有密切的關係。

溶膠凝膠法優點包括：

- (1) 樣品純度、均勻性高。
- (2) 可在常溫下進行合成製備。
- (3) 低成本。

化學氣相沈積法是利用載流氣體將前驅物 (precursor) 傳輸擴散，或經由前驅物本身的蒸發擴散至固相基材 (substrate) 表面上，經表面吸附及分子擴散作用，再受到能量的驅動進行反應，而於基材上形成二氧化鈦薄膜，反應過程中所形成的一些揮發性副產物，則從基材表面脫附而被排出。整個反應過程會受到所使用的前驅物種類、基材種類、提供反應之能量方式、反應系統之壓力、載流氣體之流速及添加的反應物種類等因素之影響，造成所沈積的薄膜狀態改變 (如：薄膜厚度、結晶狀態、薄膜之反射率及薄膜表結構)【Nolan *et al.*, 2006】【陳氏, 2003；蕭氏, 2005】。

化學氣相沈積法製備觸媒的優點包括：

- (1) 可應用在許多不同的材質上。
- (2) 可控制觸媒的組成、結構及純度。
- (3) 適用於不同形狀的反應器
- (4) 易固定於基材上。

其缺點則為成本較高。

液相沈積法通常是利用金屬氟化物作為起始物質，經由緩慢的水解過程產生過飽和水溶液，再沈積於基材上形成金屬氧化物薄膜。此法最早用於製備 SiO_2 ，後來廣泛地應用於金屬氧化物的製備，如 TiO_2 、 SnO_2 、 FeOOH 、 V_2O_5 等【Shi *et al.*, 2002；Hamaguchi *et al.*, 2005；Tsukuma *et al.*, 1997；Deki *et al.*, 1997^a；Deki *et al.*, 1997^b】。

液相沈積法的優點為：

- (1) 簡單，不需要複雜昂貴的設備。
- (2) 可覆膜於大面積或表面複雜的基材之上。

2-1-2 一維結構之 TiO₂ (奈米柱、奈米管)

1991 年日本學者 Iijima【Iijima *et al.*, 1991】發現了奈米碳管 (carbon nanotube) 後，引發各方學者針對 TiO₂ 的一維結構 (One-dimensional) 深入探討與研究。近年來有關二氧化鈦奈米柱及奈米管之研究受各方學者廣大興趣，是由於具備了以下特點：(1) 較高的比表面積；(2) 較大的長寬比；(3) 較大光催化活性等【Kukovecz *et al.*, 2005；呂氏，2006】，可應用於太陽能電池、感測器、分解污染物、觸媒載體等【Qu *et al.*, 2009；Mor *et al.*, 2004；Hodos *et al.*, 2004】，而目前最常被使用來製備一維結構之 TiO₂ 有以下三種方法：

一、模版製造法 (Template Replica Process)

模版製造法是使用多孔陽極氧化鋁片當成其基材，在UV光照射下使benzoyl peroxide 產生自由基，可使methyl methacrylate在多孔鋁片內發生聚合反應，接著使用10% NaOH將氧化鋁去除，再以電化學沈降法將二氧化鈦沈積於polymethyl methacrylate (PMMA)，並以稀鹽酸沖洗表面，最後使用丙酮將PMMA溶解，即得到非晶相之二氧化鈦奈米管陣列，經450℃鍛燒程序後，轉變為anatase相【Hoyer, 1996】。

二、陽極氧化法 (Anodic oxidation)

陽極氧化法與模版製造法相似之處為皆可獲得高整齊度的二氧化鈦奈米管陣列，而陽極氧化法反應過程大致上可分成三個階段：1. 氧化層的形成 2. 氧化層的溶解 3. 多孔層的穩定成長【顧氏，2009】。Zhao等人【Zhao *et al.*, 2005】利用高純度的鈦金屬薄片當成陽極，輔助電極(陰極)則使用白金(Pt)，在電解槽內使用1 wt % HF當成反應之電解液；在電解電壓為20 V，反應時間為30分鐘的條件下，可成功合成管徑約為100 nm 的二氧化鈦奈米管陣列。

三、水熱合成法 (Hydrothermal Method)

水熱法是在密閉系統中，以水做為溶劑，在一定的溫度和壓力之下進行反應，通常使用高壓釜【Cheng *et al.*, 1995】或微波【Komarneni *et al.*, 1999】。

水熱合成法具有以下的優點：

- (1) 原料價廉可連續生產。
- (2) 粒徑小且分佈均勻，團聚輕。
- (3) 利用不同前驅物可合成型態粒子。
- (4) 過程中結晶成長後，不需再鍛燒。

四、微乳液法 (Microemulsion)

微乳液法系統主要包括油相 (Oil phase)、水相 (aqueous phase) 兩個不互溶的相，利用雙親性物質穩定後得到油包水或水包油型分散。當雙親性物質通過油與水形成界面吸附後，會降低油-水的界面張力 (interfacial tension)，且有助於降低油-水界面形成後之自由能增加。選擇合適之界面活性劑 (surfactant) 加入，通過油、水和界面活性劑的組成來達到熱力學的平衡，得到穩定之微乳。

微乳液法具有以下的優點：

- (1) 易控制晶粒大小與分布。
- (2) 可避免鍛燒過程中晶粒快速成長。

其缺點為界面活性劑不容易和奈米粒子分離。

2-2 奈米碳管之結構特性與製備方式

2-2-1 奈米碳管之結構特性

1991年日本學者 Iijima 【Iijima *et al.*, 1991】以電弧放電蒸發法合成 C_{60} 時，意外的發現了奈米碳管，是首位製備出奈米碳管的學者，引發各方學者針對奈米碳管的基本物理性質及化學性質作研究。他們發現奈米碳管具有特殊的性質，有導電性、高強度、高的長寬比、高比表面積等。因此吸引許多學者開始研究奈米碳管的應用，使得奈米碳管成為新興熱門材料。

奈米碳管是由碳原子以 sp^2 軌域鍵結的石墨層 (graphite layer) 所捲曲而成，而其兩端可視為一個碳六十剖半所構成之封閉結構。碳管是一個具有奈米直徑及高長寬比的石墨管，其內徑尺寸範圍從 0.4 nm 至數十 nm 之間，外徑尺寸範圍則在 1 nm 至數百 nm 之間，長度則在數 μm 到數十 μm 之間。奈米碳管一般依組成結構分為單層碳管(single-wall carbon nanotube, SWNT)和多層碳管(multil-wall carbon nanotube, MWNT)。

碳管具有獨特之特性，如：機械、化學穩定性、熱性和電性等等。1993年Overney等人以理論模擬估算出奈米碳管的楊氏係數高達5TPa，這也是碳纖維在複合材料的強化材料發展之後，前景更被看好的一種強化材料。

Terrones 【Terrones *et al.*, 1998】以熱重分析法研究在空氣中奈米碳管及 C_{60} 之熱穩定性發現，奈米碳管在 $700^\circ C$ 時由應力較大的五圓環開始失去重量， $800^\circ C$ 時碳管則完全地與氧反應生成CO與 CO_2 ；但 C_{60} 則只能維持到 $660^\circ C$ 即完全反應。說明了 C_{60} 在其邊角或轉折部份為五圓環或七圓環所組成，較易遭破壞；反之奈米碳管是由 sp^2 的碳-碳雙鍵鍵結成的六圓環所組成，表面並沒有未鍵結電子，所以具有高度的化學穩定性。

Hone 【Hone *et al.*, 2002】以奈米碳管與工業用樹脂合成複合材料，並與氣相成長碳纖維(VGCF)與樹脂合成之複合材料比較其熱傳導性，得知以碳管作填充材料之複合材料的熱傳導性較佳，當碳管添加量只有1%時熱傳導性已提昇120%。

不同的石墨捲曲方式，可得到不同之電性，如金屬、半金屬、半導體之性質。而由於奈米碳管可看成由石墨平面捲曲而成，故其導電性質則依其螺旋性而異，可呈導體或半導體。1998年Odom 【Odom *et al.*, 1998】以顯微鏡觀察到單壁碳管之結構。如圖2-3、圖2-4，碳管石墨化的二維晶格結構可分為 a_1 與 a_2 兩向量。而又以向量 $C_h = na_1 + ma_2$ 表示；當 $(n, 0)$ 方向為軸之碳管結構稱為鋸齒狀(zigzag)結構；當 (n, n) 方向為軸的結構稱之為椅狀(armchair)結構；其餘為六圓環旋轉排列之結構稱之為對掌型(chiral)結構。椅狀奈米碳管具有金屬性，鋸齒狀奈米碳管在 m 為3之倍數時亦為金屬性，其餘為半導體性，而對掌型奈米碳管均為半導體性；另外，除了對掌型性外，奈米碳管的直徑也會輕微的影響奈米碳管的電性。

2-2-2 奈米碳管之製備方式

2-2-2-1 電弧放電法 (Arc-discharge)

電弧氣化法為最早使用於合成奈米碳管的技術。在不鏽鋼製的真空室內，使用石墨碳棒為陰極與陽極，實驗時，首先在陽極碳棒中心加金屬催化劑(如：Fe、Co、Ni、等)，並將反應腔抽真空，再通入流動的惰性氣體 (如：氬氣或氫氣等)，啟動直流電壓源，然後以緩慢地將陽極石墨棒往固定的陰極石墨棒端移動，當兩電極距離足夠小時，兩電極間產生穩定的電弧；這時，陽極石墨棒尖端會因瞬間電弧放電所產生的高溫而氣化，然後在陰極石墨端沉積組合成奈米碳管。

此方法製程容易、碳管直且結構性良好，且可同時製造單壁與多壁碳管。然而，放電過程劇烈，很難控制製程和產物；碳管雜亂分佈，無定向性又很難分散；碳管易燒結且混合其它奈米粒子和非結晶形碳，需進行純化處理，重要的是目前尚無有效方法連續式量產。反應時的環境、電極材料、電壓大小與電極距離等為電弧放電法製備碳管重要因子。

2-2-2-2 雷射蒸發法 (Laser Vaporization)

其主要原理和電弧法相似，最大的不同是以高能雷射取代電弧放電。利用金屬(如鈷與鎳)與石墨合成靶材，再以高能雷射聚焦之，使靶材的碳蒸發，並保持反應管之溫度約在1200 °C，此時隨著爐體中通入的惰性氣體會將蒸發的碳帶往爐體外末端的銅收集器沉積，沉積物再經萃取精鍊後可得奈米碳管。

雷射法的優點是較不會產生電弧放電法常會生成的非晶質碳或其他結構碳材，其生成物較一般電弧法純度高、雜質少，適合製造單壁奈米碳。然而，缺點為設備昂貴，產率低，成本高，且碳管中存在大量金屬催化劑顆粒。

2-2-2-3 化學氣相沈積法 (chemical vapor deposition)

主要製程為將裝有金屬觸媒前驅物之載具(石英或陶瓷舟)，至於高溫爐體中加熱，並通入惰性氣體，在溫度上升同時觸媒前驅物將反應成奈米級之顆粒，當溫度上升至1000~1200°C後再通入碳氫化合物，通常為甲烷、乙炔、乙烯等，此時碳氫化合物會裂解並和金屬觸媒發生反應後生成奈米碳管。

此反應過程易於控制，適用於大量生產，所用裝置易於設計且原料成本低為其優點。然而，碳管石墨化程度低，碳管表面往往包覆一層非結晶形碳，缺陷多；碳管中易夾雜一些金屬催化劑顆粒，其所製造出之碳管尺寸變化大亦為主要缺點。

2-3 二氧化鈦複合材料相關文獻

Fu 等人【Fu *et al.*, 2004】成功的利用分子吸附沉澱法(molecular adsorption-deposition, MAD)將 TiO₂ 披覆在活性碳纖維(ACFs)表面。Fu 指出 TiO₂ film 密實的披覆在活性碳纖維表面上可在高溫 900 °C 鍛燒時抑制 anatase 轉變為 rutile 晶相，因此得到高結晶相的 anatase 晶型。此外，TiO₂/ ACF 複合觸媒之高濃度的亞甲基藍光催化實驗顯示：ACF 可增進 TiO₂ 的光催化效率，並且具有可重複再使用的特性。

Hsien 等人【Hsien *et al.*, 2001】以沸石和多孔性分子篩為基材，以 TiO₂ 披覆製備成複合光觸媒；並以不同性質之有機污染物做光催化之研究。研究中指出，將 TiO₂ 披覆在基材上可有效的減小 TiO₂ 的顆粒大小，並指出降解芳香族污染物之主要影響因素為污染物本身之性質和基材之性質；而針對揮發性有機污染物(如苯和克氯苯)之光催化而言當複合材料有高的吸附面積，會更利於揮發性污染物的降解；另外，對於親水性之有機污染物(如：酚)，研究指出將 TiO₂ 披覆在基材並沒有明顯的貢獻。

Yu【Yu *et al.*, 2005】等人以 P25 為光觸媒，分別添加奈米碳管、活性碳和無添加狀況下光降解 Red MX-5B、Yellow HE3B、Red HE3B 三種染料，探討三種情況之光觸媒的染料吸附效率和光觸媒處理染料的機制作用。結果顯示，添加奈米碳管之光觸媒對染料有較大的吸附容量，可增加染料與 TiO₂ 之間的氧化還原作用。其作用機制為 TiO₂ 照光後會激發電子到傳導帶，而當有添加碳管時，激發態的電子就可從 TiO₂ 轉移到碳管上，一方面可減少 TiO₂ 電子電洞再結合的機率，另一方面碳管吸附的染料或氧氣可與 TiO₂ 傳導過來的電子產生還原作用或生成超氧自由氧，因此整個系統保有較多的自由基存在，使染料有較快的降解速率。

Li 等人【Li *et al.*, 2006】將 TiO₂ 披覆在活性碳上，以 TiO₂/AC 複合觸媒在液相反應中光催化甲基橙，研究其光催化效率。Li 提出以活性碳作為載體具有三項優勢：(1)因為活性碳具有高吸附能力，可處理環境中高濃度之有機污染物，並且改善光催化氧化速率。(2)當光觸媒氧化有機物污染物時，活性碳可有效的吸附反應中的中間產物，並且待之後更進一步的礦化。另外，當中間產物為有毒物質時，也可避免再次釋放到環境中造成二次污染。(3)因為被吸附在活性碳的有機物最終會被礦化成 CO₂，故 TiO₂/AC 複合觸媒可重複使用多次。

Huang 等人【Huang *et al.*, 2003】發展出以簡單的濕式化學法將具有 Rutile 晶型之 TiO_2 固定在多壁奈米碳管上，將其分為 3 個階段：1. 碳管經硝酸改質後，碳管邊壁分佈羧酸官能基，當 TiCl_4 溶液與與硝酸結合會形成 Ti(IV) 複合離子 $[\text{TiOH}(\text{OH}_2)_5]^{3+}$ 及透過酯化作用在碳管壁上成核，同時複合離子透過氧橋 (oxolation) 在附近反應，因此 TiO_2 核心藉由 C-O-Ti 鍵與 Ti-O-Ti 互連，黏附在碳管表面。2. TiO_2 顆粒成核完全在較高的反應溫度與在成熟過程形成較大的群集，當柱狀的 TiO_2 在溶液中形成，群集的大小會受到碳管邊壁的限制。3. 當再增加反應溫度時， TiO_2 成長率會比成核率快速，Rutile TiO_2 晶面與碳管晶格中之最接近的兩個碳，有最低之鍵能，因此，藉由晶格界面減少系統能，可提升 TiO_2 奈米柱固定在碳管的表面。

Xia 等人【Xia *et al.*, 2007】以溶膠凝膠法與水熱法製備 TiO_2 與碳管之複合觸媒，並將 CO_2 光催化還原。使用 TiCl_4 當前驅物，以溶膠凝膠法製備的複合觸媒為 Anatase 晶型，光催化 CO_2 主要產物為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ；而以水熱法製備得複合觸媒為 Rutile 晶型，光催化 CO_2 主要產物為 HCOOH 。研究中指出添加碳管可防止 TiO_2 顆粒之聚集，且在 UV 光照射後生電子電洞對，沿著管子傳遞可減少電子電洞對的再結合率，因此增進 TiO_2 之光催化活性。此外，研究中也指出，相較於碳管與活性碳， TiO_2 披覆在碳管上有較好的光催化活性。

第三章 研究方法

3-1 藥品與實驗設備及儀器

3-1-1 實驗藥品

- (1) 二氯甲烷 (Dichloromethane) : CH_2Cl_2 , 99 % , Merck , Germany 。
- (2) 四氯化鈦 (Titanium (IV) chloride) : TiCl_4 , 98% , Aldrich 。
- (3) 無水酒精 (Ethanol absolute) : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9% , Merck , Germany 。
- (4) 去離子水 (de-ionized water) : 導電度 $< 10^{-6}$ mho/cm 。
- (5) 多壁奈米碳管 (Multi-wall carbon nanotubes) ; MWCNT , Main range of diameter : 20-40nm , Length : 5-15 μm , Conyuan Biochemical Technology Co.,Ltd.,Taiwan 。
- (6) 硝酸 (Nitric acid) : HNO_3 , 69.0~70.0 % , G.R.級 , J. T. Baker , U.S.A 。
- (7) 亞甲基藍 (Methylene blue hydrate) : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 96% , Riedel-de Haën , Germany 。

3-1-2 實驗設備及儀器

- (1) 高溫灰化爐：程式控制器 N4440，WEST Co.，UK；max. temperature 1,450 °C，China Union Kiln Co. Ltd.，Taiwan。
- (2) 離心機 (Centrifuge)：KN-70，Table-Top RS-4 Swing Rotor，max. speed 5,000 rpm，KUBOTA，Tokyo，Japan。
- (3) 恆溫烘箱 (Hot Air Rapid Drying Oven)：RHD-120L，max. temperature 200°C，RISEN，USA。
- (4) 微波消化器 (Microwave oven)：MWS-2，Berghof Laborprodukte GmbH，Germany。
- (5) 熱分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer，TGA)：Seiko SSC 5000，Japan。
- (6) X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer，XRPD)：MXP18，MAC Science，Japan。
- (7) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope，FE-SEM)：JSM-6700F，JEOL，Japan。
- (8) 分析型電子顯微鏡 (Analytical Electron Microscope，AEM)：JEM-1200CX II，JEOL，Japan。
- (9) 比表面積測定儀 (BET Surface Analyzer)：COULTER，SA3100，USA。
- (10) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)：UV-2450，Shimadzu Corporation，Japan。
- (11) 積分球 (Integration sphere)：ISR-2200，Shimadzu Corporation，Japan。
- (12) X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy，XAS)：Wiggler C (BL-17C)，National Synchrotron Radiation Research Center，Hsinchu，Taiwan。
- (13) 分光光度計 (Spectrophotometer)：U2000，Hitachi，Japan。
- (14) X-ray 光電子能譜分析儀 (XPS)：Fison (VG) ESCA 210。

3-2 光觸媒之製備方法

3-2-1 純 TiO₂ 奈米柱之製備

3-2-1-1 比較不同微波溫度之 TiO₂ 製備

- (1) 4 mL 二氯甲烷 (99 % , Merck) 溶液置入微波處理專用之鐵氟龍瓶中，加入 1 mL 的 TiCl₄ (98% , Aldrich) 混合均勻。
- (2) 將 10 mL 去離子水緩慢逐滴地加入(1)之混合溶液中。
- (3) 利用微波消化器以室溫分別加熱至 150、180、210 °C、230 °C 30 分鐘，並持溫 90 分鐘。
- (4) 接著利用 40 mL 無水酒精在離心管中進行清洗樣品程序，並利用離心機 (4500 rpm , 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄。
- (5) 接著利用 40 mL 去離子水在離心管中進行水洗程序，並利用離心機 (4500 rpm , 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄，此步驟共重覆進行兩次。
- (6) 將其固體沉澱物置於 105 °C 烘箱中乾燥 24 小時，研磨後即可得到純 TiO₂ 奈米柱，以 Mw (150 °C)、Mw (180 °C)、Mw (210 °C)、Mw (230 °C) 表示。

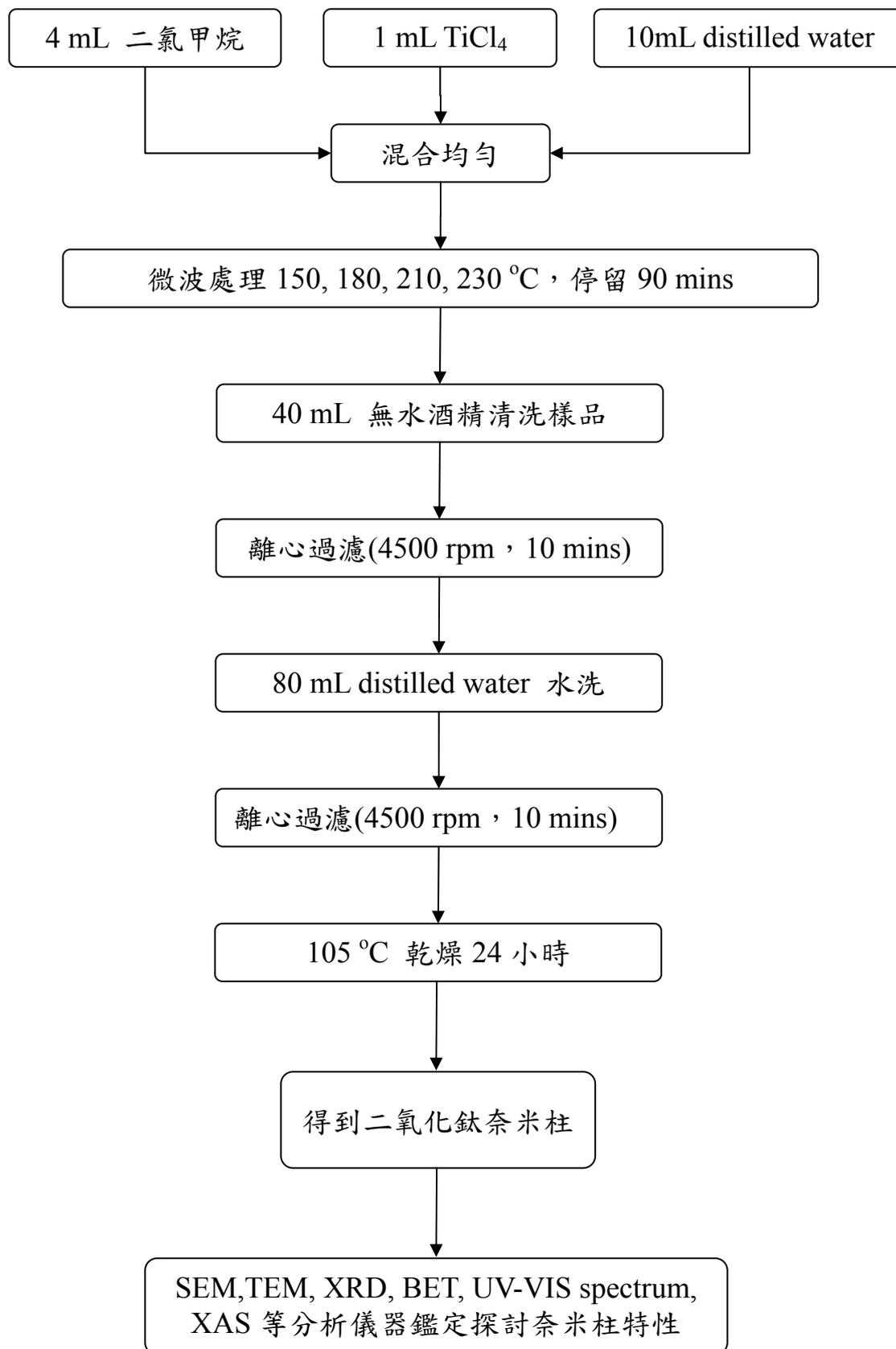


圖 3-1 不同微波溫度之 TiO₂ 製備流程圖

3-2-1-2 比較添加不同水量之 TiO₂ 製備

- (1) 4 mL 二氯甲烷 (99 % , Merck) 溶液置入微波處理專用之鐵氟龍瓶中，加入 1 mL 的 TiCl₄ (98% , Aldrich) 混合均勻。
- (2) 分別將 5 mL 、10 mL 、15 mL 、20 mL 去離子水緩慢逐滴地加入(1)之混合溶液中。
- (3) 利用微波消化器以室溫加熱至 210 °C 30 分鐘，並 210 °C 持溫 90 分鐘。
- (4) 接著利用 40 mL 無水酒精在離心管中進行清洗樣品程序，並利用離心機 (4500 rpm , 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄。
- (5) 接著利用 40 mL 去離子水在離心管中進行水洗程序，並利用離心機 (4500 rpm , 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄，此步驟共重覆進行兩次。
- (6) 將其固體沉澱物置於 105 °C 烘箱中乾燥 24 小時，研磨後即可得到純 TiO₂ 奈米柱，以 5 mL H₂O 、10 mL H₂O 、15 mL H₂O 、20 mL H₂O 表示。

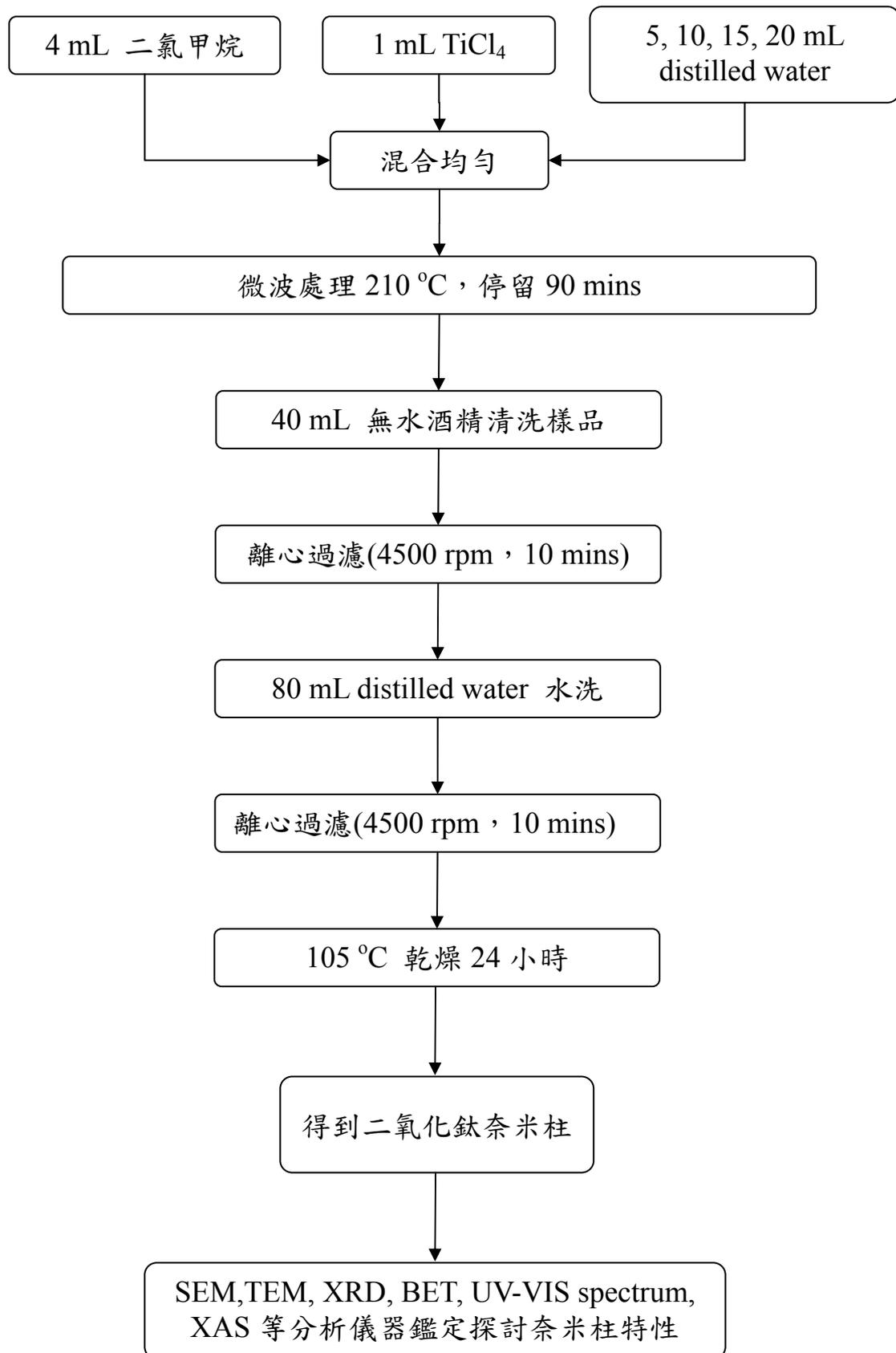


圖 3-2 添加不同水量之 TiO₂ 製備流程圖

3-2-1-3 比較微波不同時間之 TiO₂ 製備

- (1) 4 mL 二氯甲烷 (99 % , Merck) 溶液置入微波處理專用之鐵氟龍瓶中，加入 1 mL 的 TiCl₄ (98% , Aldrich) 混合均勻。
- (2) 將 10 mL 去離子水緩慢逐滴地加入(1)之混合溶液中。
- (3) 利用微波消化器以室溫加熱至 230 °C 30 分鐘，並 210 °C 分別持溫 30、60、90 分鐘。
- (4) 接著利用 40 mL 無水酒精在離心管中進行清洗樣品程序，並利用離心機 (4500 rpm , 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄。
- (5) 接著利用 40 mL 去離子水在離心管中進行水洗程序，並利用離心機 (4500 rpm , 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄，此步驟共重覆進行兩次。
- (6) 將其固體沉澱物置於 105 °C 烘箱中乾燥 24 小時，研磨後即可得到純 TiO₂ 奈米柱，以 Mw(230 °C,30 min)、Mw(230 °C,60 min)、Mw(230 °C,90 min) 表示。

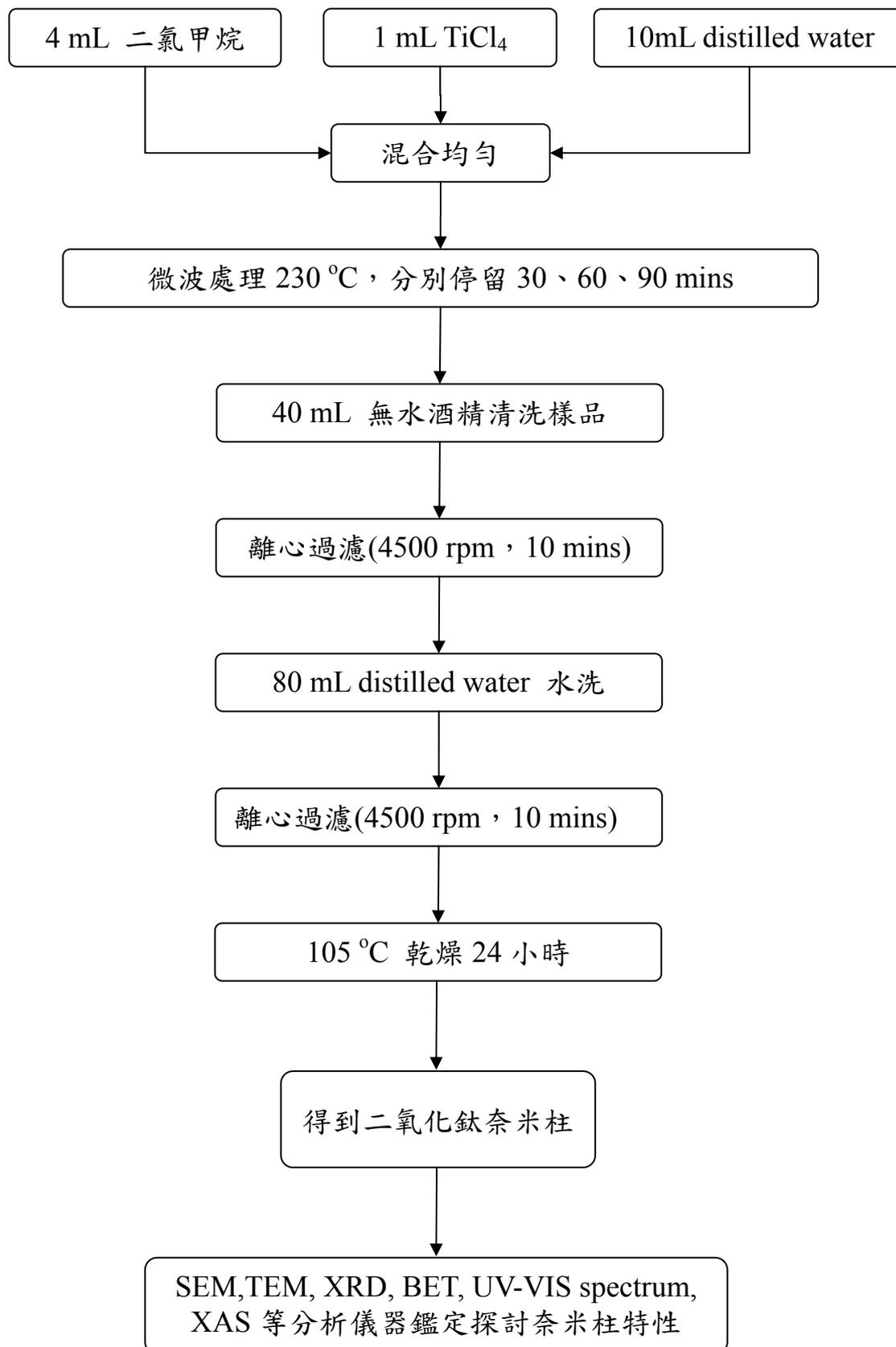


圖 3-3 不同微波時間之 TiO₂ 製備流程圖

3-2-2 奈米碳管/二氧化鈦奈米柱複合光觸媒之製備

3-2-2-1 多壁奈米碳管之酸處理

- (1) 稱取 0.20 g 之原始碳管(raw MWCNT)放置於鐵氟龍管。
- (2) 加入 20 ml 之 10M 的硝酸溶液。
- (3) 將裝有碳管之鐵氟龍管置入微波消化器中，從室溫至 200 °C，20 分鐘，並在 200 °C 持溫 30 分鐘。
- (4) 微波後之碳管以 600 ml 之去離子水水洗，水洗後以離心機 3000 rpm) 離心，上層澄清液丟棄，將下層的固體物以 105 °C 烘乾 24 小時。
- (5) 烘乾後之碳管以研鉢研磨分散，即得到酸改質之碳管以 MWCNT-HNO₃ 表示。

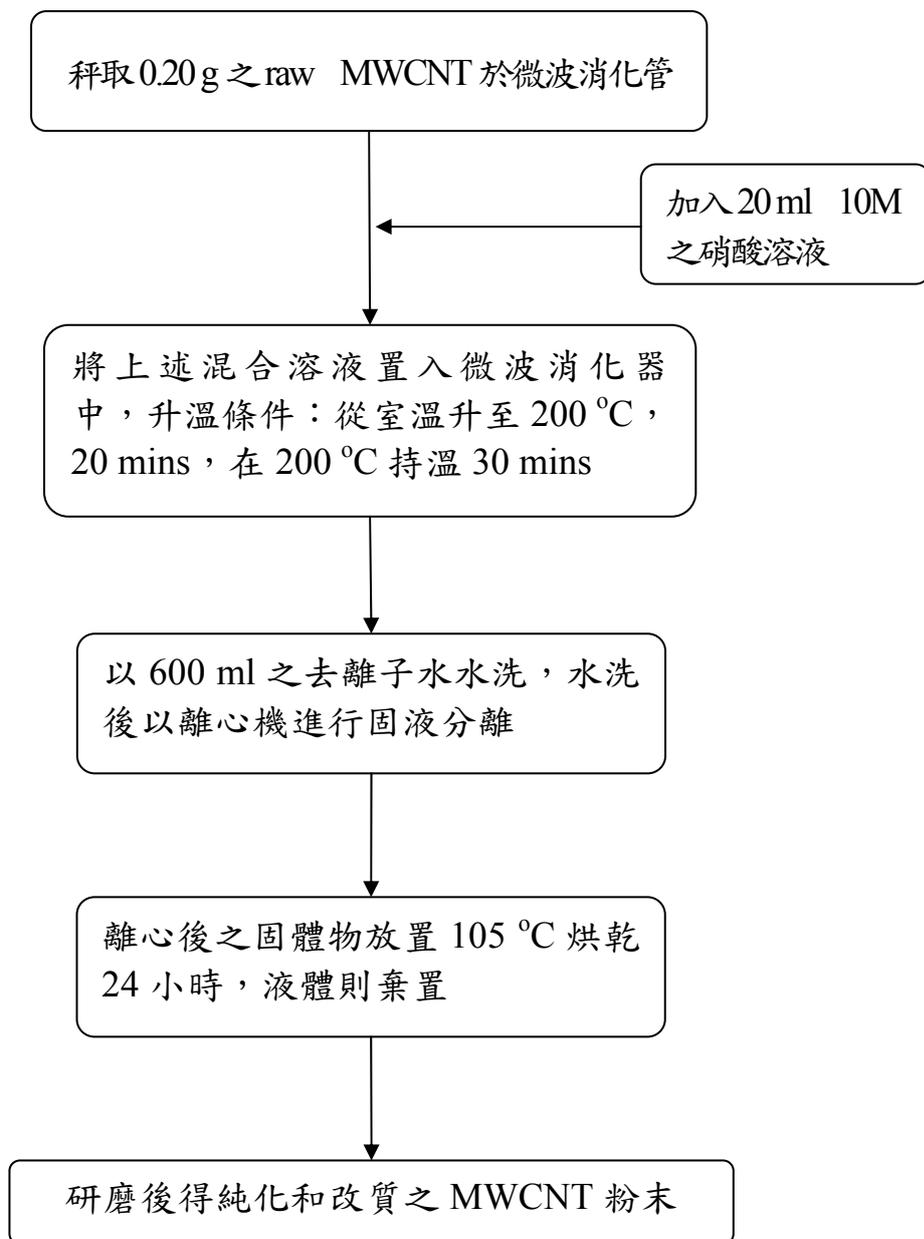


圖 3-4 多壁奈米碳管酸改質之流程圖

3-2-2-2 奈米碳管/二氧化鈦奈米柱複合光觸媒之製備

- (1) 分別秤取酸改質之奈米碳管 (C/Ti=0.01/1、0.1/1、0.5/1、1/1, mole ratio) 置入微波處理專用之鐵氟龍瓶中，加入 4 mL 二氯甲烷 (99%，Merck) 及 1 mL 的 TiCl_4 (98%，Aldrich) 混合均勻。
- (2) 將 10 mL 去離子水緩慢逐滴地加入(1)之混合溶液中。
- (3) 利用微波消化器以室溫加熱至 210 °C 30 分鐘，並在 210 °C 持溫 90 分鐘。
- (4) 接著利用 40 mL 無水酒精在離心管中進行清洗樣品程序，並利用離心機 (4500 rpm, 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄。
- (5) 接著利用 40 mL 去離子水在離心管中進行水洗程序，並利用離心機 (4500 rpm, 10 分鐘) 使其固液分離，上層液則丟棄，此步驟共重覆進行兩次。
- (6) 將其固體沉澱物置於 105 °C 烘箱中乾燥 24 小時，研磨後即可得到奈米碳管/二氧化鈦奈米柱複合光觸媒 ($\text{MWCNT}/\text{TiO}_2$)，分別以 $\text{C}_{0.01}\text{Ti}_1$ 、 $\text{C}_{0.1}\text{Ti}_1$ 、 $\text{C}_{0.5}\text{Ti}_1$ 、 C_1Ti_1 表示。
- (7) 本實驗並以上述之製備方式合成不加碳管之純二氧化鈦光觸媒，以 TiO_2 表示。

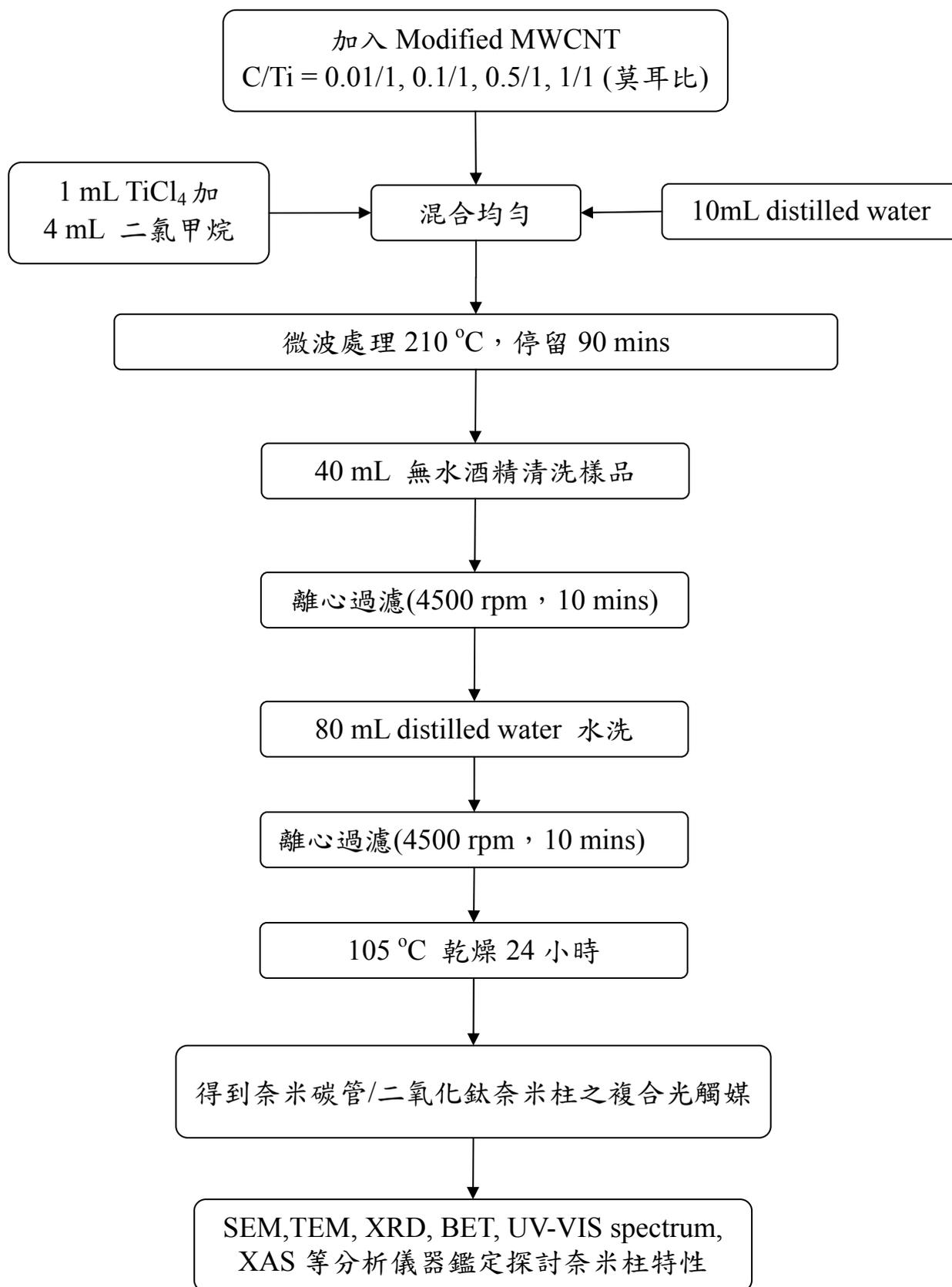


圖 3-5 MWCNT/TiO₂ 複合光觸媒之製備流程圖

3-3 實驗分析方法

3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS)

SEM 原理是以一電子束掃描試片的表面，利用表面產生的二次電子訊號，可以對應出樣品表面的形狀。場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，它由於高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.0 nm (15 kV)、2.2 nm (1 kV)，另可在低電壓(可低至 0.5 kV)下操作，具直接觀察非導體之功能。樣品製備的方法是將觸媒粉末塗佈在基台上，在接近真空之條件下進行鍍鉑處理，以增加樣品之導電性，再進行 SEM 的觀察，同時可利用 EDS 對觸媒粉末做微區元素定性及半定量分析。

3-3-2 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

TEM 原理是自陰極發射電子，經聚光鏡系統集束與陽極加速後，電子以平行同調波入射厚度小於 100 Å、直徑約 3 mm 的銅網，穿透銅網後，電子被物鏡放大成像，此像經中間鏡的調準，最後再經由投影鏡投射到螢光幕上。TEM 不管在解析度及放大倍率上皆比 SEM 突出，可以觀察觸媒粒徑大小及表面形貌。

3-3-3 X-ray 繞射分析 (XRD)

X-ray 是一種短波長之電磁波，由高能量電子撞擊金屬銅靶，將其靶材中 K 層 (1s) 電子撞出，電子游離後形成之電洞隨即由 L 層 (2p) 電子填補並伴隨 X-ray 的釋出，此時，從銅靶可產生 $K_{\alpha 1}$ 與 $K_{\alpha 2}$ 兩種射線，波長分別是 1.5406 Å 與 1.5444 Å。當 X-ray 通過一物質有長程有序排列 (long-range order) 時，特定一組 (hkl) [(hkl) 為米勒指數] 平面上之各個原子，將對此光進行散射，散射波之間的建設性與破壞性干涉即構成繞射光束。由 Bragg's law：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3-1)$$

λ ：光波長；d：晶格間距離； θ ：入射光角度

為建設性干涉生成的條件，藉此可以偵測出物質表面的特殊晶格面，進而判定物質種類及晶型結構。本實驗中 XRD 的操作電壓為 30 kV，電流為 20 mA，靶的材質為銅，產生的 X-ray 波長 λ 為 1.54056 Å，掃描角度 2θ 為 20~80°，掃描速率為 3 deg/min，掃描完畢後，利用粉末繞射標準聯合委員會 (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 資料庫之圖譜，鑑定觸媒之晶型結構。此外，可由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，利用 Scherrer formula 來估算觸媒粉末的晶粒大小。

Scherrer formula :

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta} \quad (3-2)$$

D ：平均粒徑大小 (\AA)
 B ：特徵性繞射峰之半高寬 (radian)
 θ ：布拉格繞射角 (Bragg angle)
 λ ：X-ray 之波長 (1.54056\AA)

Spurr 等人提出使用 X-光繞射圖譜之繞射峰之高度之比例，可計算出 anatase 與 rutile 兩者所占之比例【Spurr *et al.*, 1957】。

$$\text{Content of anatase (\%)} = \left\{ \frac{I_A}{I_A + 1.265 I_R} \right\} \times 100 \quad (3-3)$$

I_A , I_R 分別為 X-光繞射圖譜之 Anatase 和 Rutile 主要繞射強度。

3-3-4 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)

利用氮吸附儀來進行比表面積的測試。樣品先行加熱（以不破壞樣品原性質的溫度為前提），將水分移除，藉抽真空或以惰性氣體烘烤的方式，清潔樣品表面，再將含待測粉末樣品之試管浸於液態氮中，調整溫度至可吸附的溫度點，此時，調整氮氣及液態氮混流至一特定分壓比，求取粉末表面的氣體吸附量與分壓間的關係，進而求得比表面積值。

3-3-5 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

分子對輻射能的吸收性質決定於分子的構造，而分子對輻射能的吸收量決定於作用在此輻射能的分子數目。一般 UV-Vis Spectrophotometer 有分反射式及穿透式，反射式一般用來測量固體粉末，操作時以 BaSO_4 為校正白板，並以 300 nm/min 的掃描速率，自 800 nm 掃描至 200 nm，來觀察觸媒粉末對紫外-可見光的吸收值。

3-3-6 X-ray 光電子能譜分析儀 (XPS)

XPS 原理是利用光電效應，當其有足夠能量的電磁波 (X-ray) 照射在材料表面上，原子內的電子吸收了 X-ray 的能量，將可自原子內游離出來，此電子稱為光電子。其動能為入射電磁波的能量，減去該電子在原子中的束縛能，不同元素的光電子，具有特定的動能，因而判定材料表面的元素成份與鍵結型態。

3-3-7 X 光吸收光譜 (XAS)

X 光吸收光譜是一種非破壞性的物理方法。XAS 可分為兩部份：X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) 用於分析原子的電子性質，如氧化價數及 d-軌域電子佔有率；延伸 X 光吸收精細結構 (Extended X-ray

Absorption Fine Structure, EXAFS) 配合傅立葉轉換 (Fourier Transformation, FT) 分析原子周圍之局部幾何結構, 如周圍原子種類、配位數 (N)、原子間距離 (R) 及排列雜亂度 (σ^2)。

XAS 圖譜由 NSRRC 的 Wiggler C (BL-17C) 光束線測得, 電子儲存環能量為 1.5 GeV、電流為 360 mA, 其單光器調整之能量範圍為 4-15 keV。鈦之吸收邊緣能量為 4.966 keV, XANES 及 EXAFS 之數據, 主要使用 WinXAS 3.1、Feff 7.0 等軟體來進行解析。

3-4 亞甲基藍光催化活性測試

利用亞甲基藍 (methylene blue) 作為反應物，各別進行二氧化鈦奈米柱與多壁奈米碳管/二氧化鈦奈米柱複合光觸媒之光催化活性測定。以自製的光化學反應器 (圖 3-6) 分別進行紫外光與藍光光催化實驗，其光化學反應器裝配有八根各 10 W 的燈管，光源發光波長範圍如圖 3-7 所示，實驗步驟如下：

(1) 吸附實驗

先配製濃度 10 mg/L 之亞甲基藍溶液 500±0.25 mL，加入 0.100 g 的樣品量後，測試各樣品對亞甲基藍之吸附量與其達到吸附平衡時所需時間，此結果可做為光催化實驗前所需配製之亞甲基藍濃度與吸附平衡所需時間之依據。

(2) 光催化活性測試

進行亞甲基藍光催化實驗時，依吸附實驗所獲得之結果配製不同濃度之亞甲基藍溶液 500±0.25 mL，使其加入 0.100 g 樣品量後，經吸附平衡之濃度約為 10 mg/L，接著分別使用發光波長主要為 350 nm (350±50 nm) 的紫外光燈管(光照強度約 1300±100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)，依不同時間點取樣以離心機 (3000 rpm) 將溶液離心取上層澄清液，並利用分光光度計測量亞甲基藍溶液在 664 nm 波長的吸光值而求得其濃度之變化，此外，並改變亞甲基藍光降解之反應溫度，進而求其樣品之活化能；亞甲基藍的紫外-可見光吸收圖譜如圖 3-8 所示。

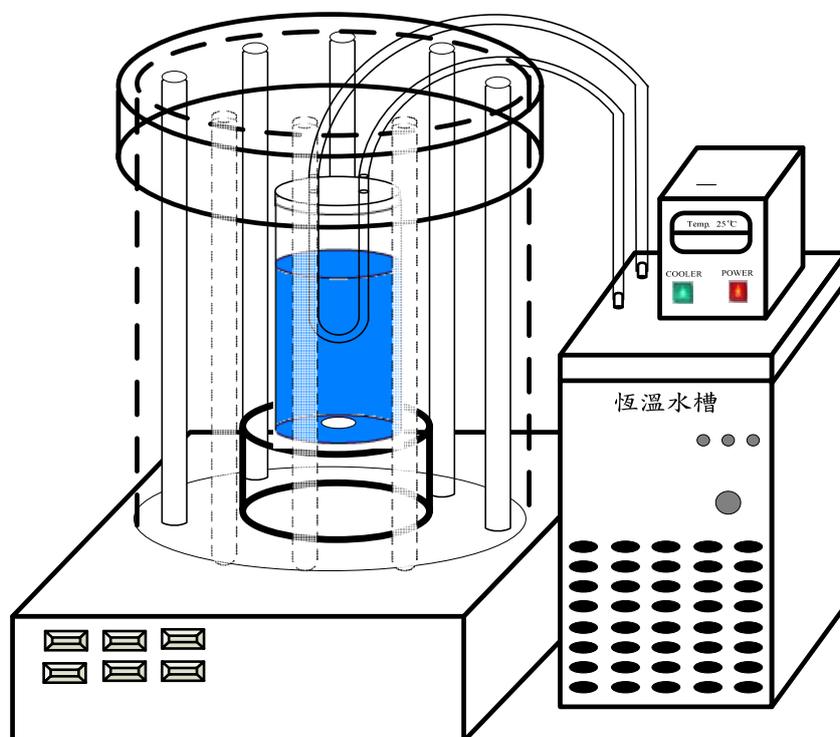


圖 3-6 光催化化學反應器【許氏，2010】

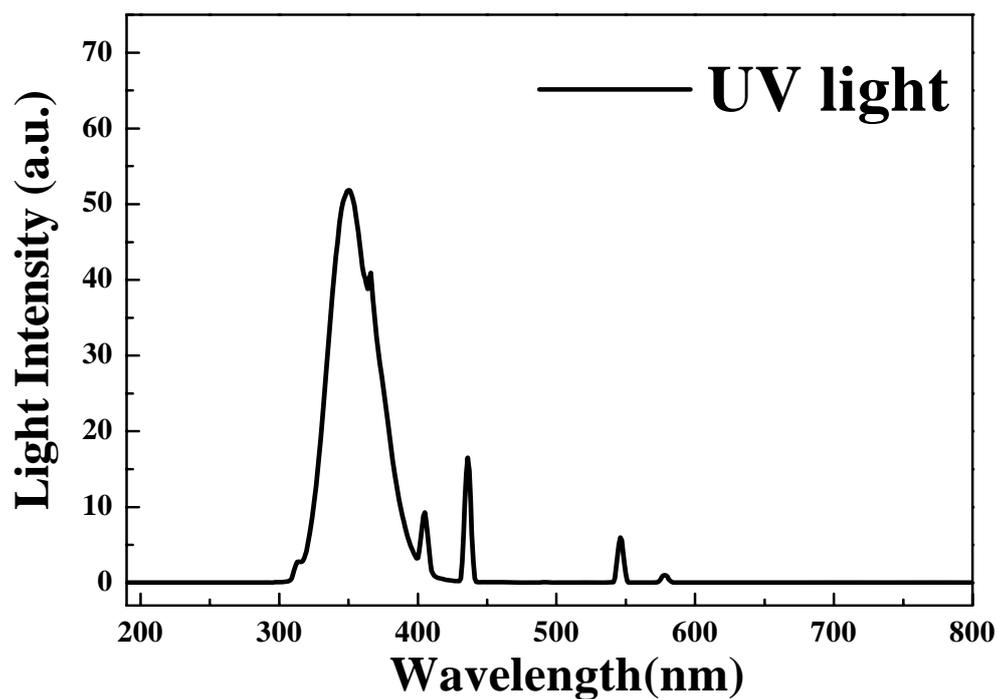


圖 3-7 紫外光與藍光燈管發光波長範圍

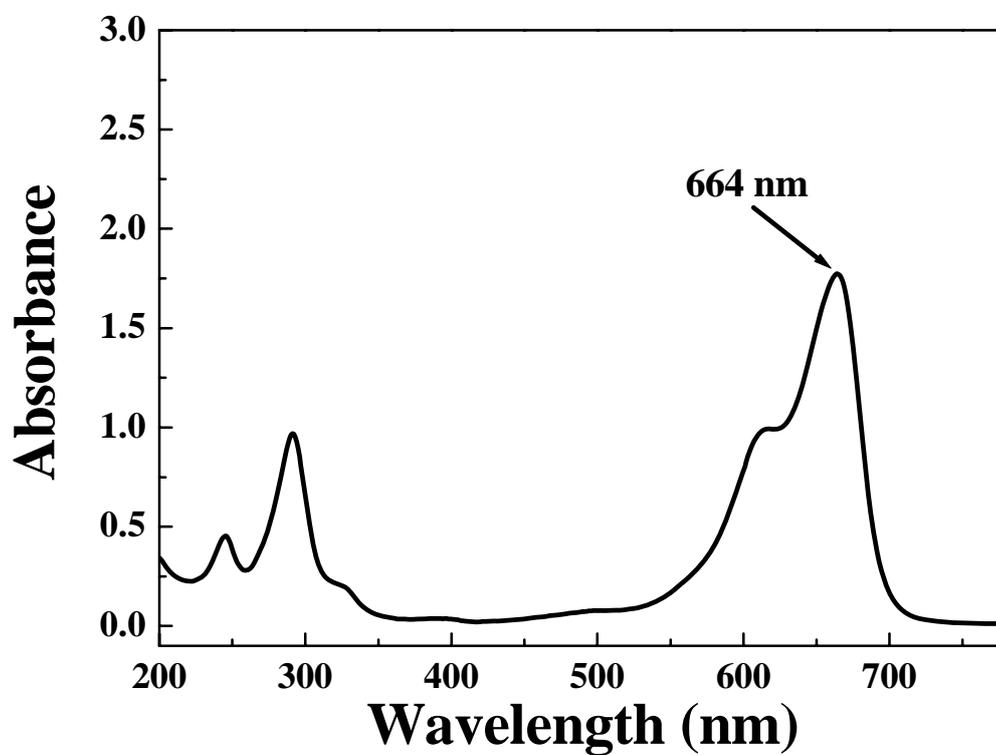


圖 3-8 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜

第四章 結果

本章節共分為二部份：

- (4-1)：以微波方法合成之二氧化鈦奈米柱（不同微波溫度、時間及水量）之特性及在紫外光（主要波長：350 nm）燈源下，於 25 °C 進行亞甲基藍（10 mg/L）光催化分解實驗，探討各種二氧化鈦奈米柱光催化之影響。
- (4-2)：以水熱法所合成之二氧化鈦奈米柱/奈米碳管之複合光觸媒（MWCNT/TiO₂，其 C/Ti 原子莫耳比 0.01/1、0.1/1、0.5/1、1/1）之特性及在紫外光（主要波長：350 nm）燈源下，於 25°C 進行亞甲基藍（10 mg/L）光催化分解實驗結果。

4-1 微波方法合成之二氧化鈦奈米柱性質

4-1-1 FE-SEM 分析

圖 4-1 (a)、(b)、(c) 為經微波不同溫度 (150、180、210 °C) 合成二氧化鈦奈米柱放大 100,000 倍之 SEM 圖片，由圖可觀察到，在 180 °C 合成者，其形態多為棒狀，長達 300 奈米，直徑 30 奈米；圖 4-2 (a)、(b)、(c)、(d) 為添加不同水量 (5、10、15、20 mL) 在微波 210 °C 90 分鐘合成二氧化鈦奈米柱放大 100,000 倍之 SEM 圖片，由圖中可發現，二氧化鈦的型態會隨著水量增加而形成顆粒狀；圖 4-3 (a)、(b)、(c) 為不同微波時間 (30、60、90 min) 合成二氧化鈦奈米柱放大 100,000 倍之 SEM 圖片，由圖可觀察出隨著微波時間的增加，二氧化鈦的顆粒形態會逐漸消失。而 Pol 等人【Pol *et al.*, 2007】也使用微波水熱法合成二氧化鈦奈米柱，結果指出隨著微波時間的增長，柱的管徑及長度會增加，其柱直徑 400 奈米，柱長 5.5 微米。則 Kakiuchi 等人【Kakiuchi *et al.*, 2006】使用水熱法 (高壓釜) 製備出 Rutile 奈米柱 (控制不同溫度及時間)，其 SEM 結果顯示其柱長 500 奈米，直徑 50 奈米，由此可推測合成溫度及時間會影響二氧化鈦之形態，與本實驗相符。

此外，從 SEM 影像中還可以觀察到，除了單一個體的二氧化鈦奈米柱外，也發現聚集的奈米柱束存在，而由於 SEM 影像僅能提供對奈米柱的外觀進行初步之觀察，並無法真正了解奈米柱的結構，所以後續以解析度更好的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察二氧化鈦奈米柱之結構。

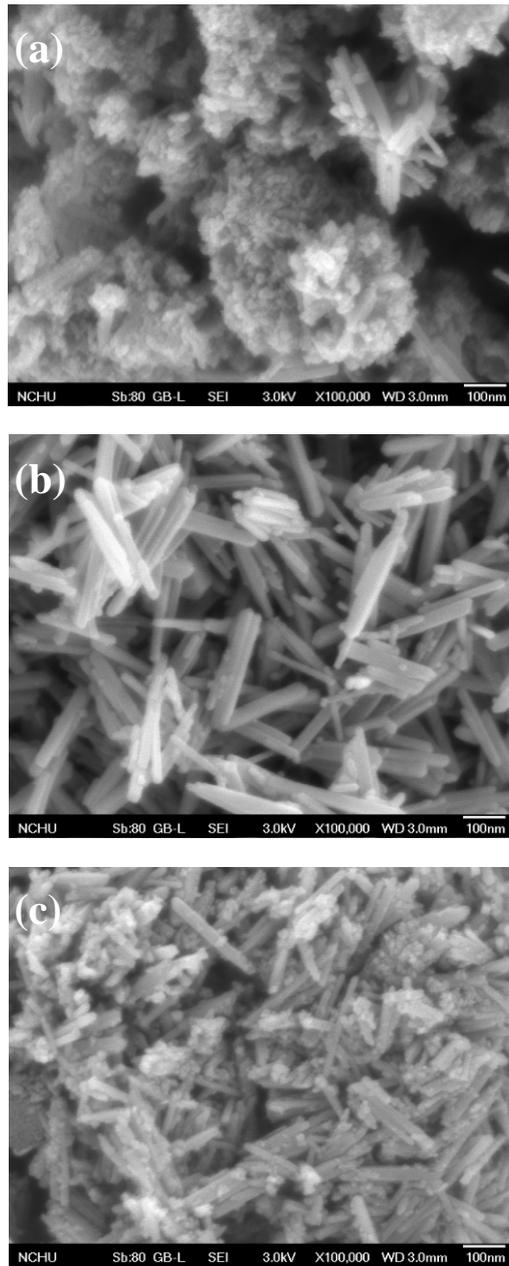


圖 4-1 不同微波溫度 (時間=90 min 水量=10 mL) 之二氧化鈦奈米柱

SEM 影像：

(a) Mw (150 °C) (b) Mw (180 °C) (c) Mw (210 °C)

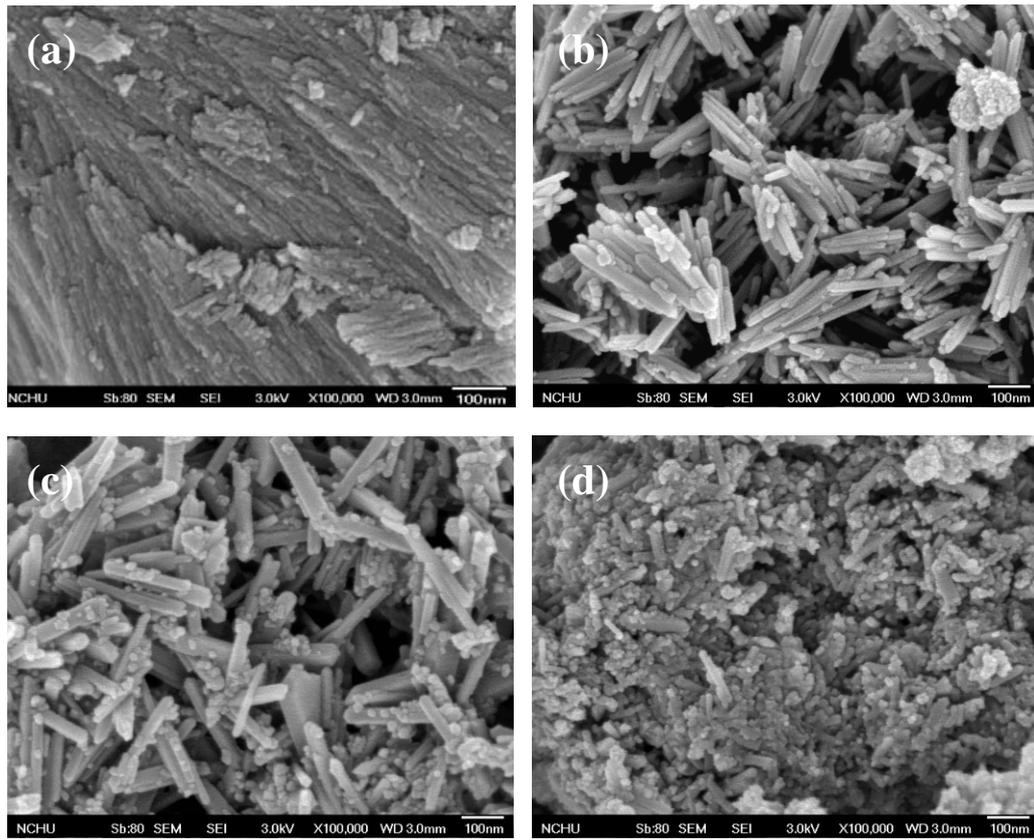


圖 4-2 使用不同水量合成 (時間=90 min 溫度=210 °C) 之二氧化鈦

奈米柱 SEM 影像：

(a) 5 mL H₂O (b) 10 mL H₂O

(c) 15 mL H₂O (d) 20 mL H₂O

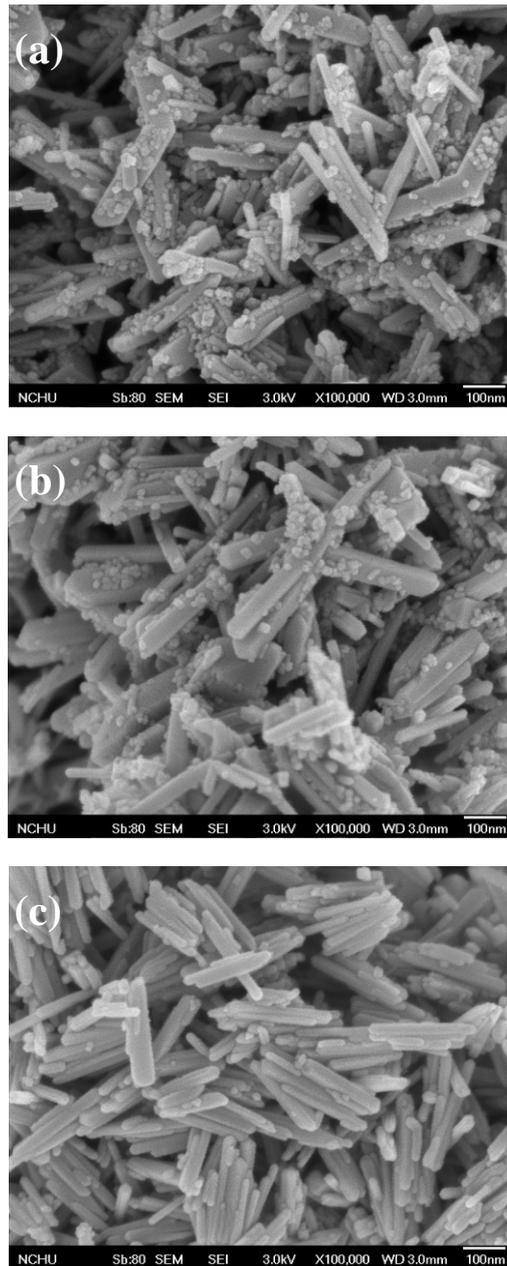


圖 4-3 比較不同微波時間合成(水量=15 mL)之二氧化鈦奈米柱 SEM

影像：

(a) Mw (230 °C, 30 min) (b) Mw (230 °C, 60 min)

(c) Mw (230 °C, 90 min)

4-1-2 TEM 分析

利用穿透式電子顯微鏡，觀察以微波合成之二氧化鈦奈米柱，在不同微波溫度、時間及不同水量的結構形態變化。圖4-4(a)、(b)、(c)分別為微波溫度150、180、210 °C之二氧化鈦奈米柱放大400,000倍的TEM影像，藉由穿透式電子顯微鏡的影像可觀察到微波合成之二氧化鈦奈米柱為實心且封閉端之構造，而其直徑約為10-30 nm，此結果與傳統水熱合成方法所製備之二氧化鈦奈米柱(直徑約6-25 nm)並無太大差異【Koo *et al.*, 2006；Liu *et al.*, 2008】。

圖4-5(a)、(b)、(c)、(d)分別為添加不同水量（5、10、15、20 mL）合成二氧化鈦奈米柱放大400,000倍之TEM影像，由影像可以觀察到，隨著水添加的含量增加，二氧化鈦顆粒型態會增加；圖4-6(a)、(b)、(c)分別為微波時間30、60、90 min之二氧化鈦奈米柱放大400,000倍的TEM影像，隨著微波時間的增長，二氧化鈦顆粒也逐漸消失；以上TEM結果與本實驗SEM相符。

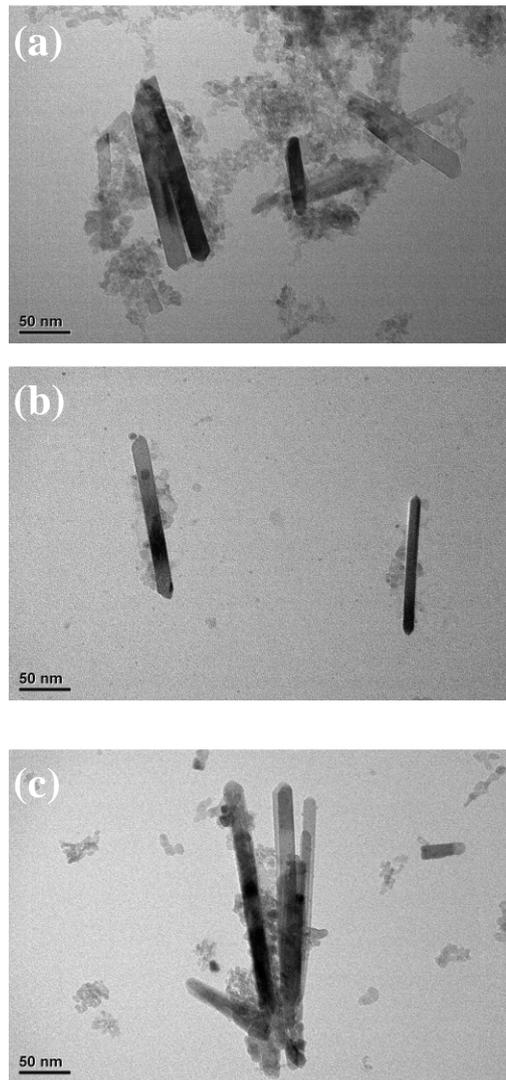


圖 4-4 不同微波溫度 (時間=90 min 水量=10 mL) 之二氧化鈦奈米柱

TEM 影像：

(a) Mw (150 °C) (b) Mw (180 °C) (c) Mw (210 °C)

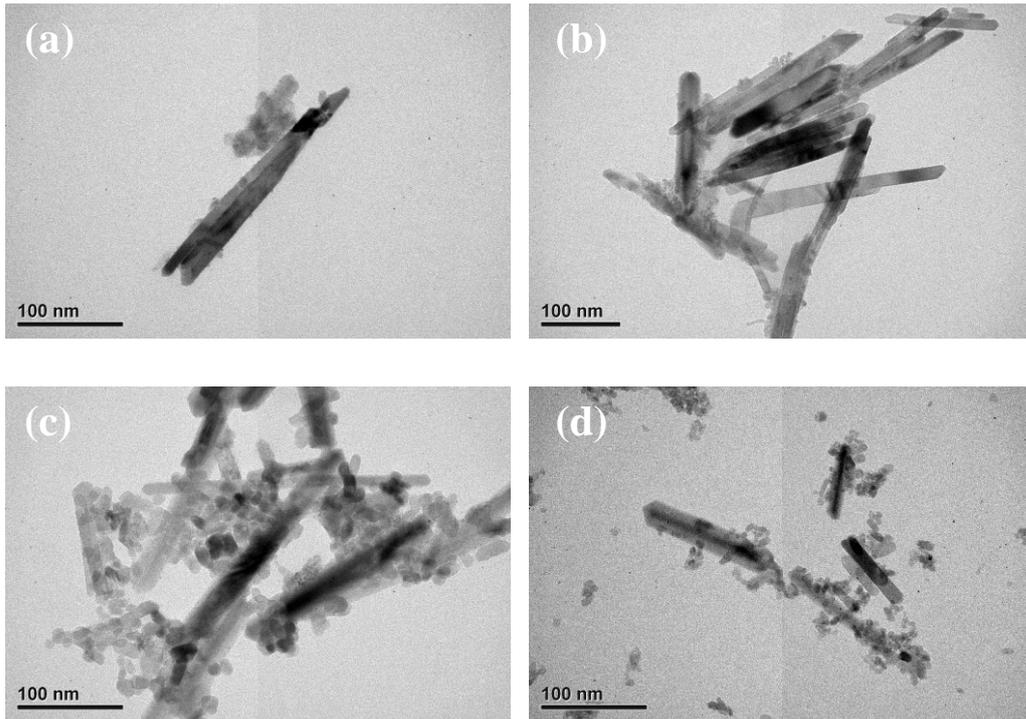


圖 4-5 比較不同水量合成（時間=90 min 溫度=210 °C）之二氧化鈦

奈米柱 TEM 影像：

(a) 5 mL H₂O (b) 10 mL H₂O

(c) 15 mL H₂O (d) 20 mL H₂O

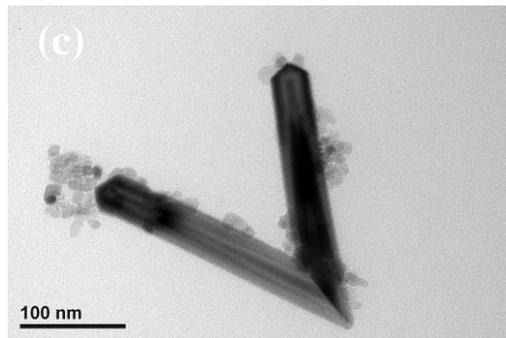
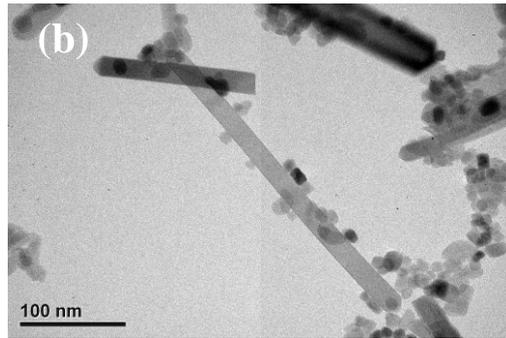
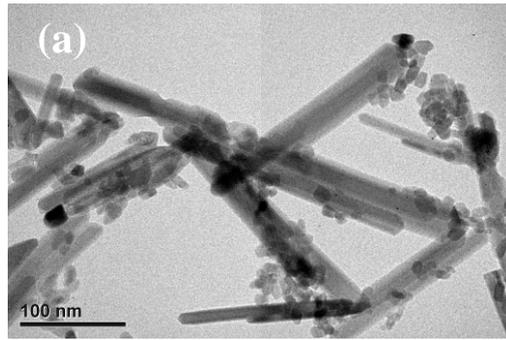


圖 4-6 比較不同微波時間合成(水量=15 mL)之二氧化鈦奈米柱 TEM

影像：

(a) Mw (230 °C, 30 min) (b) Mw (230 °C, 60 min)

(c) Mw (230 °C, 90 min)

4-1-3 X 射線繞射 (XRD) 晶格結構分析

TiO₂ 的結晶相分為 Anatase (銳鈦礦)、Rutile (金紅石)、Brookite (板鈦礦) 三種，其中又以 Anatase 及 Rutile 最常被研究。圖 4-7 為利用微波所合成之二氧化鈦奈米柱 XRD 圖譜，由圖譜中可發現其同時具有 Anatase 與 Rutile 的結晶相，且隨著微波合成溫度的提升，Rutile 含量也增加。在 Kakiuchi 等人【Kakiuchi *et al.*, 2006】利用 TiCl₃ 以水熱合成 (高壓釜) Rutile 奈米柱研究中指出，比較水熱溫度在 200°C 與 80°C 時，200°C 會促進 Rutile 的快速生長，與本實驗相符。文獻中 Pol 等人【Pol *et al.*, 2007】使用四異丙基化鈦 (TTIP) 以微波水熱法合成二氧化鈦奈米柱，其乾膠並無晶相，經 500°C 鍛燒後形成 Anatase，900°C 鍛燒形成 Rutile。

圖 4-8 及圖 4-9 分別為改變水量及微波時間之二氧化鈦 XRD 圖譜，由圖 4-8 可看出添加 5-15 mL 的水量，Rutile 結晶相的強度會隨著水量增加而增強，而當水量添加至 20 mL 時，則變為非結晶相 (Amorphous) 之 TiO₂；而圖 4-9 可發現隨著微波時間的增加，會由 Amorphous 轉變為 Anatase 及 Rutile 的結晶相。

進一步以 XRD 圖譜 Scherrer equation 計算式估算其二氧化鈦奈米柱 Anatase 與 Rutile 含量，及晶粒大小，如表 4-1~4-2 所示。

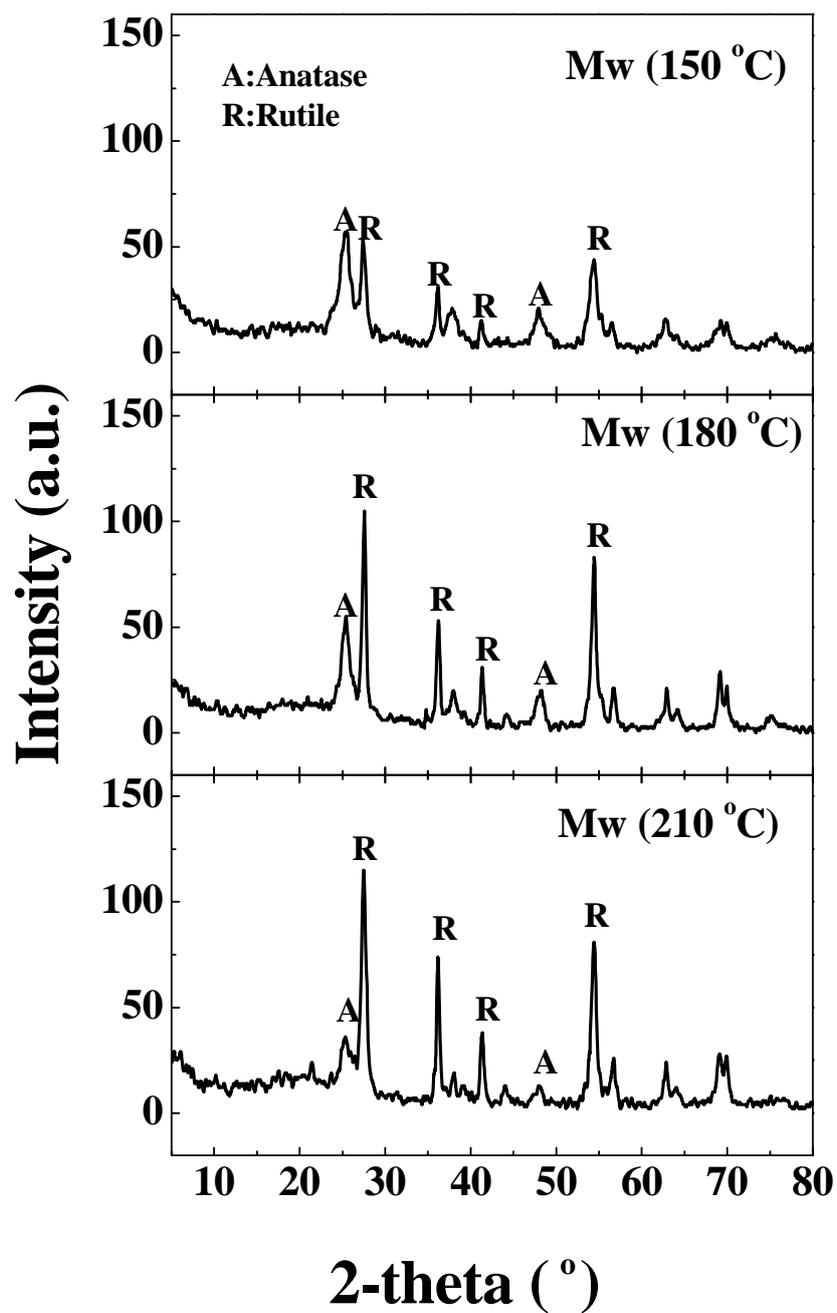


圖 4-7 不同微波溫度 (時間=90 min 水量=10 mL) 之二氧化鈦奈米柱

XRD 圖譜

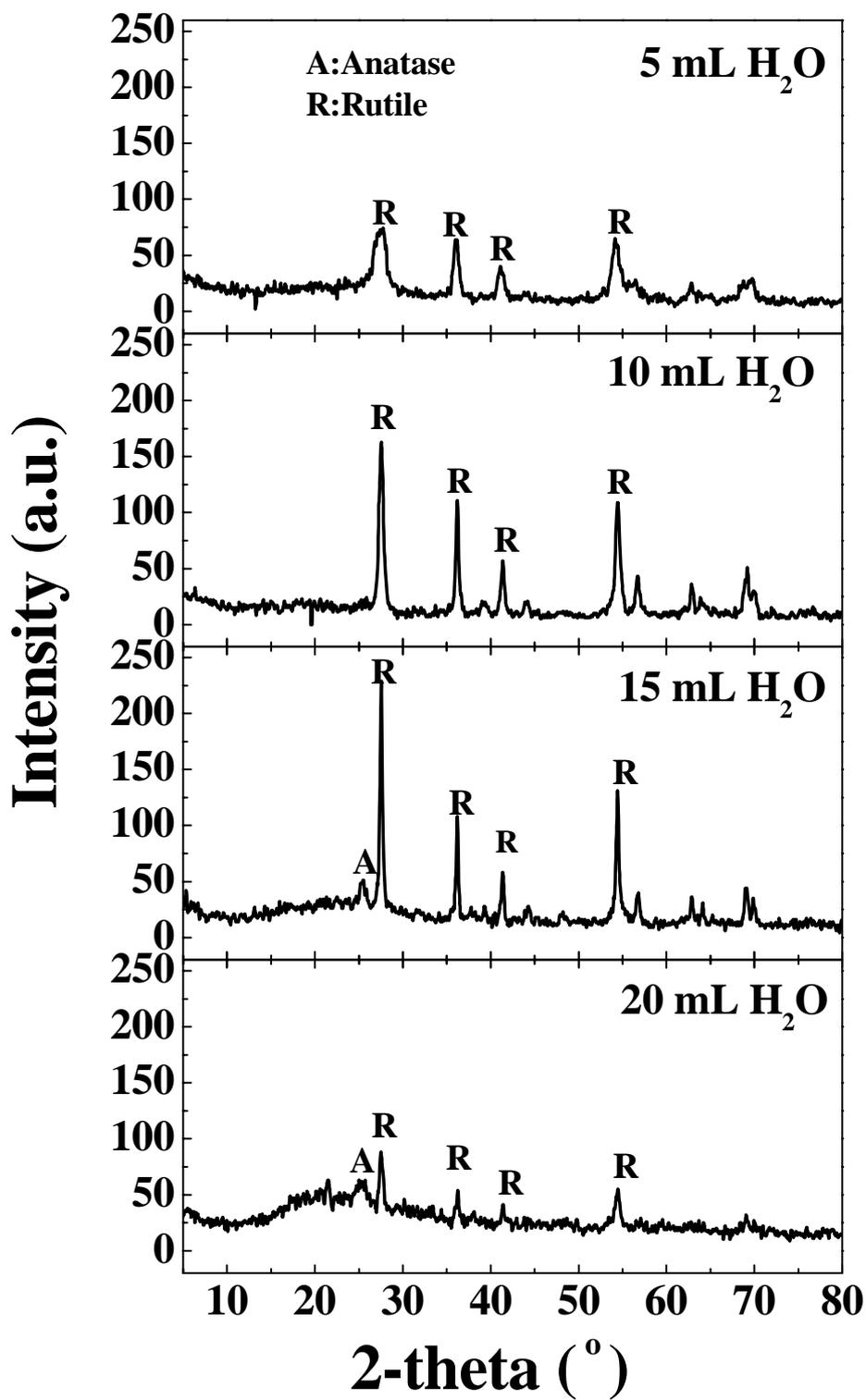


圖 4-8 不同水量合成 (時間=90 min 溫度=210 °C) 之二氧化鈦 XRD

圖譜

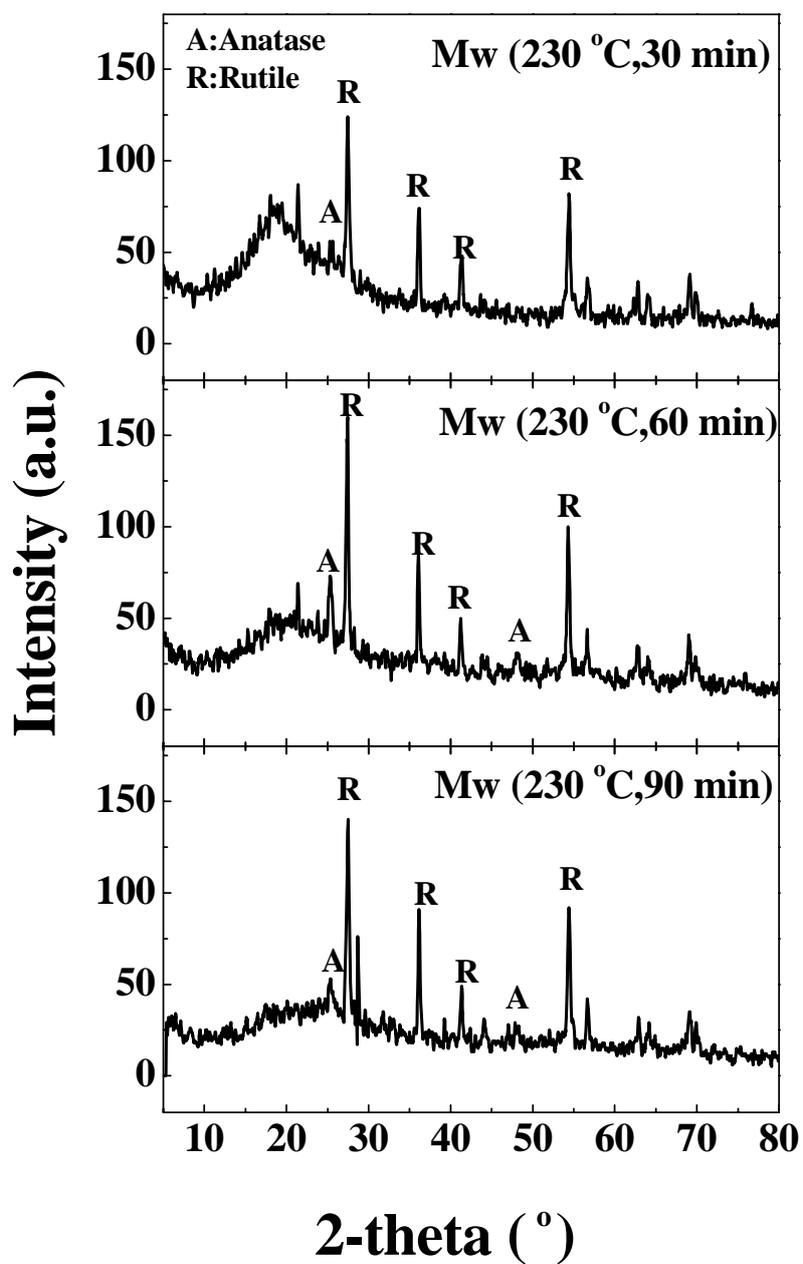


圖 4-9 不同微波時間合成 (水量=15 mL) 之二氧化鈦奈米柱 XRD 圖

譜

表 4-1 由 XRD 圖譜計算奈米柱之 Anatase 與 Rutile 含量及晶粒大小

| 名稱 | Anatase (%) | Rutile (%) |
|-------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Mw (150 °C) | 44 ^a (6.2) ^b | 56 ^a (10.3) ^b |
| Mw (180 °C) | 29 ^a (7.7) ^b | 71 ^a (15.5) ^b |
| Mw (210 °C) | 20 ^a (8.4) ^b | 80 ^a (15.5) ^b |

^a 見 p. 25 公式 3-3 計算

^b 表示 Scherrer equation 估算之晶粒大小 (nm)

表 4-2 由 XRD 圖譜計算奈米柱之 Anatase 與 Rutile 含量及晶粒大小

| 名稱 | Anatase (%) | Rutile (%) |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 5 mL H ₂ O | 0 | 100 ^a (6.2) ^b |
| 10 mL H ₂ O | 0 | 100 ^a (12.4) ^b |
| 15 mL H ₂ O | 15 ^a (8.2) ^b | 85 ^a (24.8) ^b |
| 20 mL H ₂ O | — ^c | — ^c |

^a 見 p. 25 公式 3-3 計算

^b 表示 Scherrer equation 估算之晶粒大小 (nm)

^c 表示無法估算

4-1-4 BET 比表面積分析

一般來說，提高光觸媒的比表面積，可增加觸媒與污染物之接觸面積，進而提升光催化效率，所以本研究進行比表面積之測定。利用比表面積分析儀（BET Surface Analyzer）量測經微波處理程序所合成之二氧化鈦奈米柱，量測結果如表 4-3~4-5 所示。由表 4-3 可得知經微波處理程序，隨著微波溫度增高，其比表面積隨之下降，Lu 等人【Lu *et al.*, 2008】同樣以水熱法（高壓釜）製備二氧化鈦奈米柱，其結果指出隨著水熱溫度的增加，比表面積會下降，與本實驗相符；本實驗所合成之奈米柱，其比表面積最高達 $197 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最低 $53 \text{ m}^2/\text{g}$ ，此結果與文獻相比，其比表面積大於 Pol 等人【Pol *et al.*, 2007】同樣利用 TTIP 以微波處理程序所獲得之奈米柱比表面積（ $6、51 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。

圖 4-10~4-12 為不同微波溫度、不同水量及微波時間之氮氣等溫吸附/脫附曲線，對照 IUPAC 定義將等溫吸附/脫附曲線分為六大類（Type I~VI），本實驗所製備得 TiO_2 等溫吸附/脫附曲線為 Type II 或 Type IV，證實本實驗所合成之樣品皆為巨孔或中孔【Sing *et al.*, 1985】，且在低壓時吸附曲線向上隆起（具 B 點）表示樣品和吸附物有很強的作用；Type IV 發生於多孔性的固體上，當相對壓力（ P/P_0 ）很小時其圖形和 Type II 相似，但是隨著壓力增加，氣體分子於孔洞中開始凝聚而發生毛細現象（capillary condensation），造成吸附驟增，其吸附/脫附曲線長有遲滯現象（hysteresis loop），即吸附曲線與脫附曲線為不可逆，因此常利用氮氣等溫吸附/脫附曲線的型態判斷是否有介孔結構存在，而遲滯現象的脫附曲線吸附量比吸附曲線來的高是受孔洞結構影響所致。

表 4-3 微波不同溫度之二氧化鈦奈米柱比表面積

| 名稱 | BET Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_{pore} (mL g^{-1}) |
|-------------|---|--|
| Mw (150 °C) | 197 | 0.24 |
| Mw (180 °C) | 120 | 0.21 |
| Mw (210 °C) | 66 | 0.22 |
| Mw (230 °C) | 64 | 0.21 |

表 4-4 比較不同水量合成之二氧化鈦奈米柱比表面積

| 名稱 | BET Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_{pore} (mL g^{-1}) |
|------------------------|---|--|
| 5 mL H ₂ O | 68 | 0.05 |
| 10 mL H ₂ O | 66 | 0.22 |
| 15 mL H ₂ O | 69 | 0.19 |
| 20 mL H ₂ O | 140 | 0.26 |

表 4-5 比較不同微波時間合成之二氧化鈦奈米柱比表面積

| 名稱 | BET Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_{pore} (mL g^{-1}) |
|---------------------|---|--|
| Mw (230 °C, 30 min) | 58 | 0.16 |
| Mw (230 °C, 60 min) | 65 | 0.17 |
| Mw (230 °C, 90 min) | 53 | 0.17 |

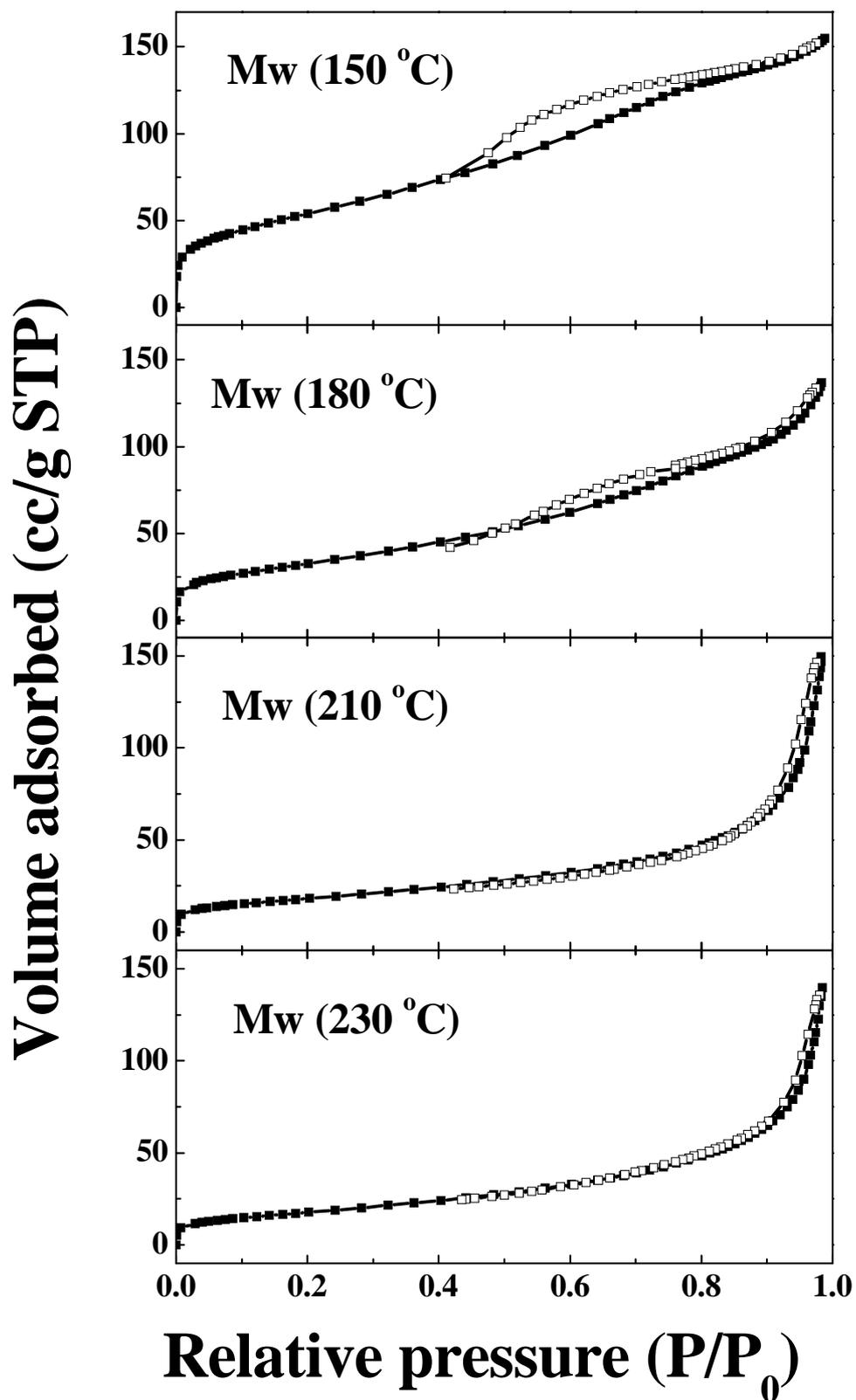


圖 4-10 微波不同溫度之二氧化鈦奈米柱氮氣等溫吸附/脫附曲線

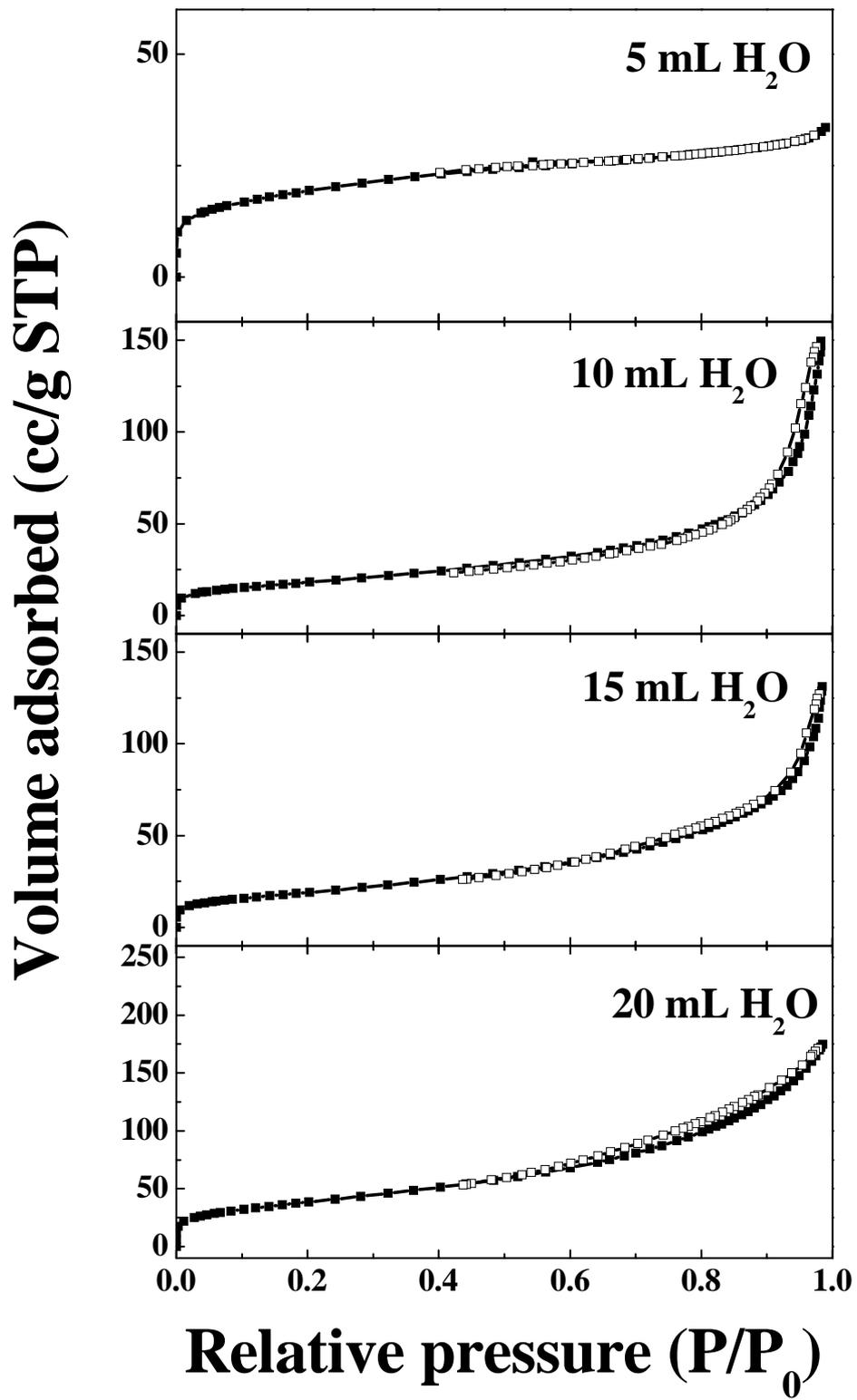


圖 4-11 比較不同水量合成之二氧化鈦奈米柱氮氣等溫吸附/脫附曲

線

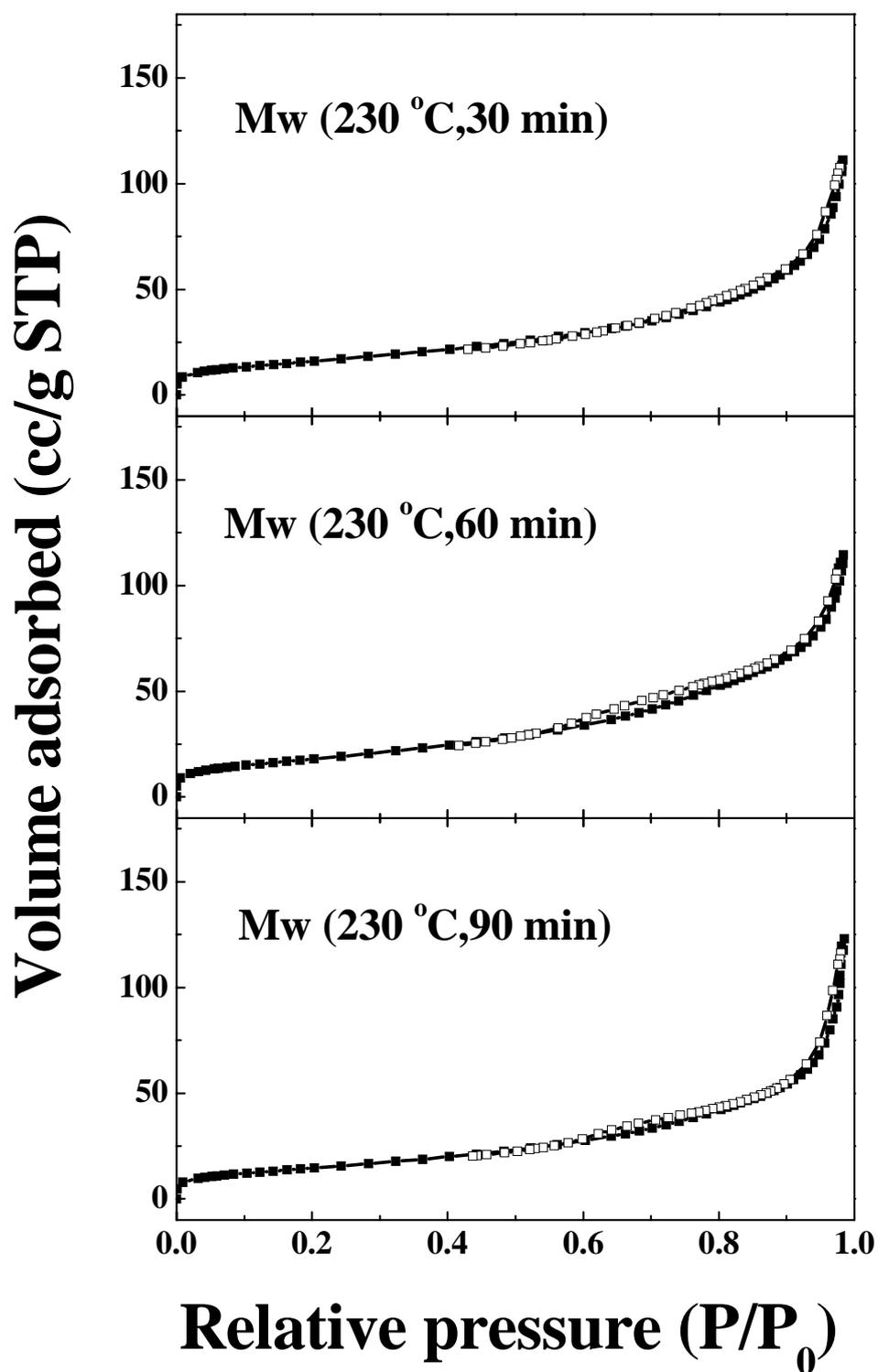


圖 4-12 比較不同微波時間合成之二氧化鈦奈米柱氮氣等溫吸附

/脫附曲線

4-1-5 UV-VIS 漫反射分析

圖 4-13~4-15 分別為比較不同微波溫度、水含量及微波時間之二氧化鈦的紫外光-可見光吸收圖譜。由圖 4-13~4-15 圖譜中發現，本實驗所合成二氧化鈦奈米柱之紫外光-可見光吸收圖譜並無明顯的差別，但相較於 Anatase 及 Rutile 顆粒的能隙(band gap)分別為 3.2 eV 及 3.0~3.1 eV，吸收波長分別在 388 nm 及 400~414 nm 【Christy *et al.*, 2010】【Liu *et al.*, 2009】，本實驗所製備的奈米柱吸收波長在 416 nm，與 Anatase 及 Rutile 顆粒相比較，發現二氧化鈦奈米柱在 UV-Vis 圖譜上的吸收位置會偏向較長波長區域。

而圖 4-14 與圖 4-15 還可發現隨著添加的水量不同及微波時間的不同，在短波長部份之吸收值略有差別，Qu 等人【Qu *et al.*, 2009】之研究指出，二氧化鈦奈米柱相較於奈米顆粒，其存在較多的表面缺陷結構 (surface defects)，結晶強度較弱，因此造成短波長部份之吸收值增加。

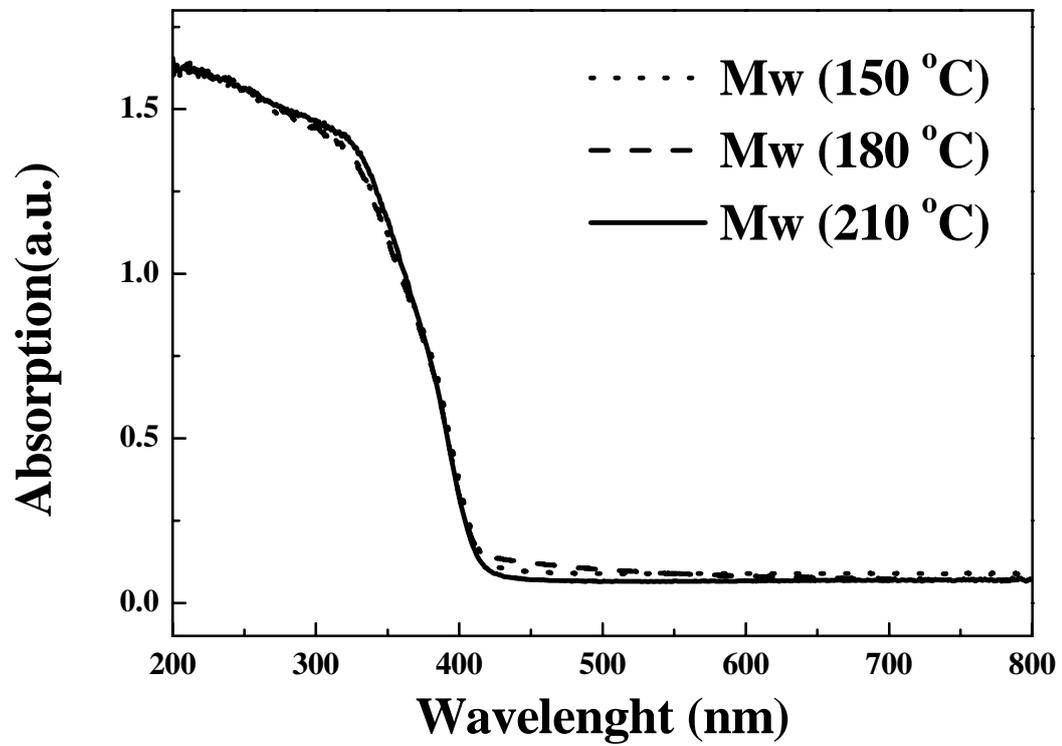


圖 4-13 微波不同溫度之二氧化鈦奈米柱的紫外光-可見光吸收圖譜

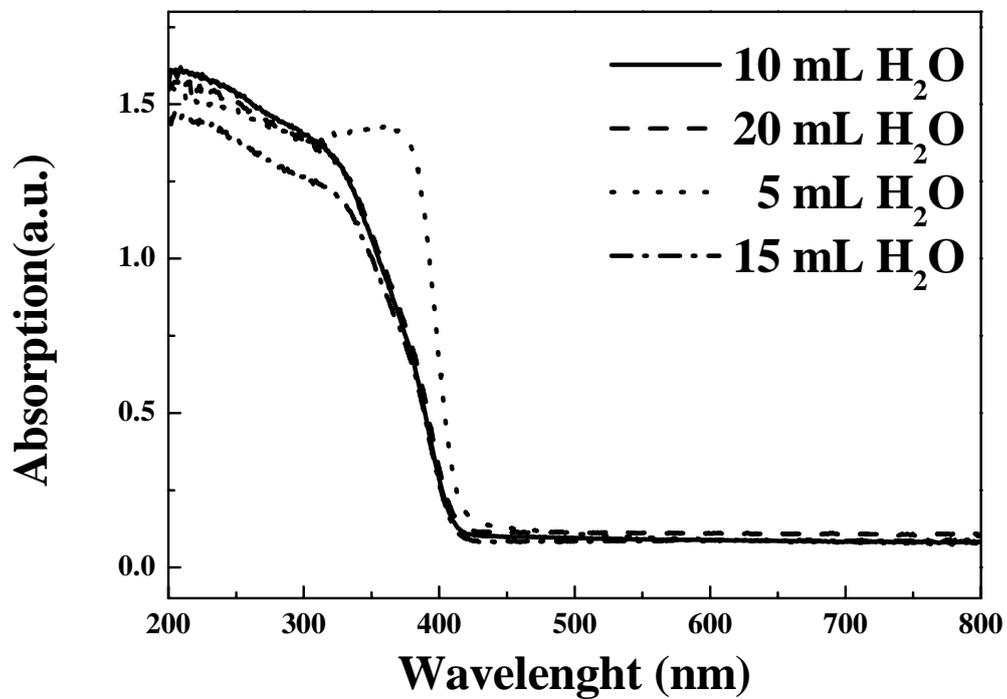


圖 4-14 比較不同水量合成之二氧化鈦奈米柱的紫外光-可見光吸收

圖譜

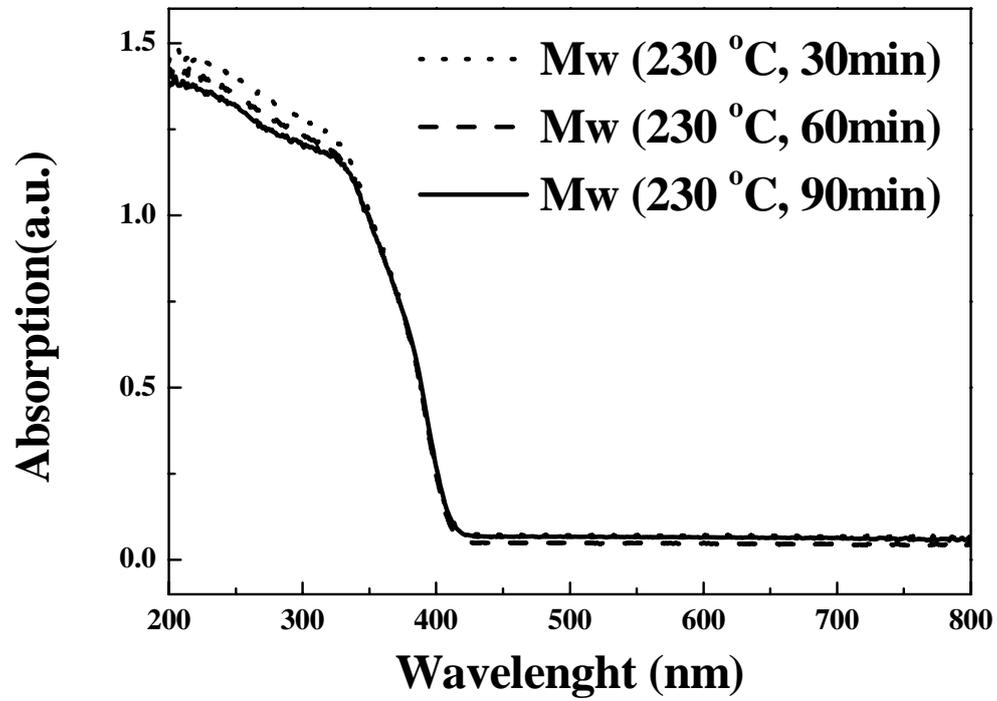


圖 4-15 比較不同微波時間合成之二氧化鈦奈米柱的紫外光-可見光
吸收圖譜

4-1-6 亞甲基藍之紫外光降解及揮發實驗（無觸媒）

本實驗室之前針對亞甲基藍（methylene blue）進行測試，並未發現亞甲基藍會因照射紫外光而產生光分解現象，並且在不照光、不添加觸媒的條件下進行揮發實驗，亞甲基藍濃度也無變化，因此在評估光催化效率時，亞甲基藍之光分解及揮發因素可忽略【陳凱文，2007】。

4-1-6-1 亞甲基藍吸附實驗（不照光）

首先配製濃度 10 mg/L 之亞甲基藍溶液 500±0.25 mL，加入 0.100 g 的觸媒樣品量，在不照光環境與 25°C 的條件下，測試各觸媒樣品對於亞甲基藍之吸附量及其到達吸附平衡所需的時間。結果發現本研究所製備的 TiO₂ 對於亞甲基藍不會吸附（附錄圖 1~圖 3）。

4-1-6-2 亞甲基藍之紫外光光催化降解實驗

為排除觸媒因吸附量而造成光催化效果之高估，所以在進行光催化實驗時，會先進行吸附亞甲基藍溶液一小時，使其加入 0.100g 樣品量後，達吸附平衡其濃度恰為 10 mg/L 左右，接著使用主要發光波長為 350 nm 的紫外光燈管進行亞甲基藍之光催化降解實驗。

圖 4-16 為不同溫度合成之二氧化鈦的紫外光光催化降解亞甲基藍 C/C₀ 對 Time 圖，結果顯示，會隨著微波溫度的增加，增加其亞甲基藍之降解效率；圖 4-17 為添加不同水量合成之 TiO₂ 的紫外光光催化降解亞甲基藍 C/C₀ 對 Time 圖，由圖可發現 TiCl₄ 與水量最佳的比例為 Ti/H₂O=1/15 v/v，過多或過少的水量皆會造成光催化效率變差，Wang 等人【Wang *et al.*, 2009】使用水熱法（高壓釜）合成 TiO₂ 研究中指出，添加較多的水量（TiCl₄/H₂O 約 1/7、1/14 v/v）顆粒會較小，晶粒小會增加其氧化還原能力是由於晶粒小會有較大的能隙，使得電子電洞的再結合率變慢，而增加光降解效率。圖 4-18 為比較不同微波時間之 TiO₂ 的紫外光光催化降解亞甲基藍 C/C₀ 對 Time 圖，由圖可得知微波的時間長短對亞甲基藍的降解率並無一致性的影響。Lu 等人【Lu *et al.*, 2008】提出柱狀的 TiO₂ 光催化降解亞甲基藍效果比顆粒的 TiO₂ 佳，歸因於柱狀的 TiO₂ 提供更多與亞甲基藍的反應面積，也增加產生氫氧自由基及過氧化物陰離子自由基的可能性。

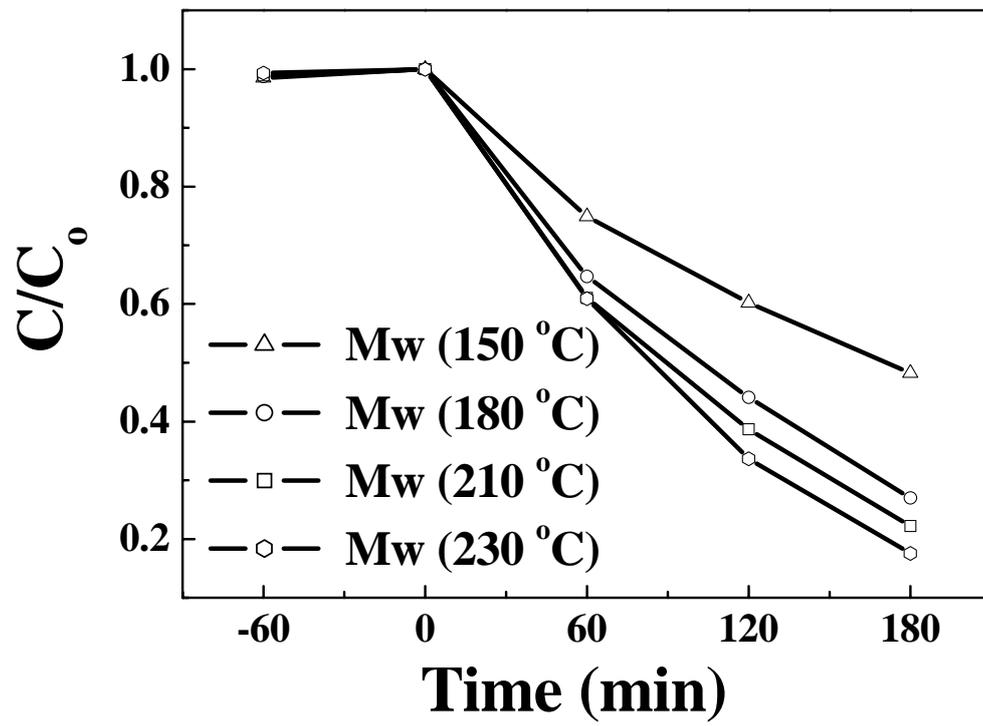


圖 4-16 微波不同溫度之二氧化鈦奈米柱之紫外光光催化亞甲基藍

C/C_0 與 Time 圖

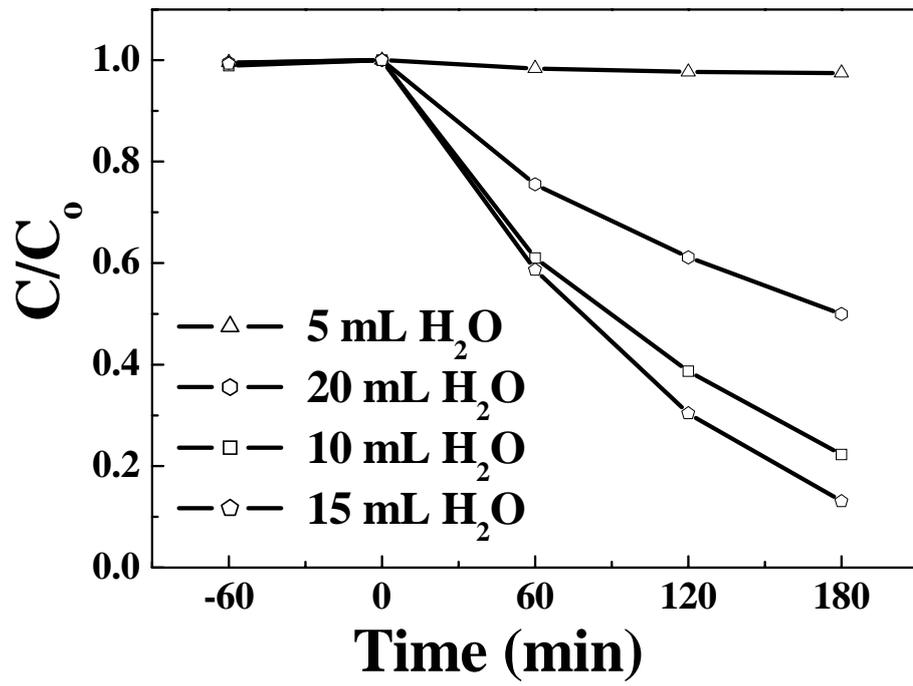


圖 4-17 不同水量合成之二氧化鈦奈米柱紫外光光催化亞甲基藍 C/C_0 與 Time 圖

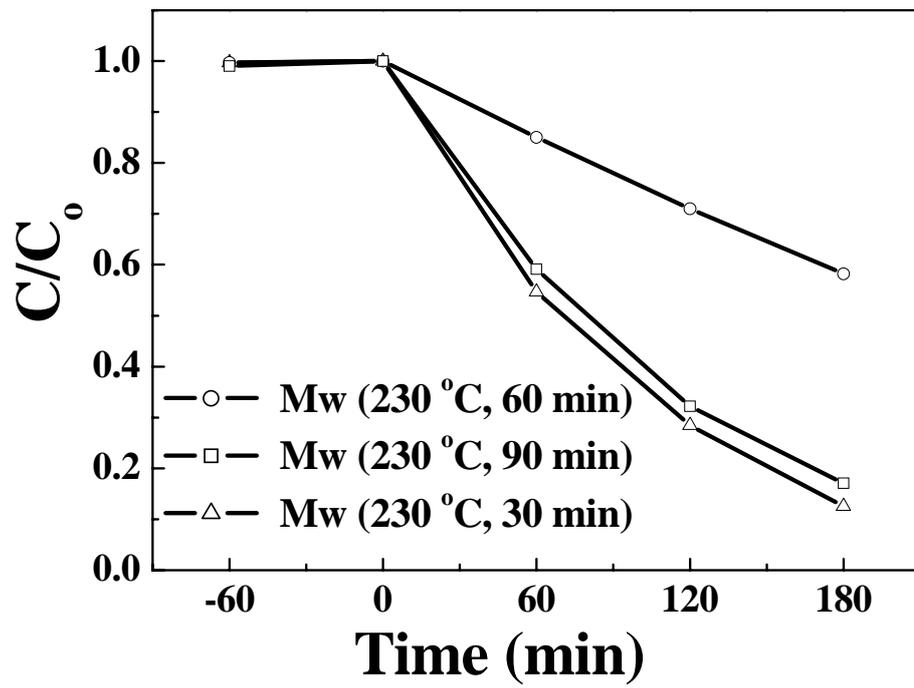


圖 4-18 不同微波時間合成之二氧化鈦奈米柱紫外光光催化亞甲基藍

C/C_0 與 Time 圖

4-1-7 討論

綜合以上 XRD、BET、及光催化降解亞甲基藍結果，歸納成表 4-6，由表中可看出本實驗經由微波方法所製備得 TiO₂，其光降解亞甲基藍之效率與 BET、XRD 有著密切的關係。隨著微波溫度的提高，樣品之比表面積降低、Rutile 含量增加且晶粒成長，其光催化效率隨之增進；然而比較添加不同水量合成之 TiO₂，本研究最佳的比例為 Ti/H₂O=1/15 (v/v)，添加過多或過少的水，皆會影響觸媒光催化活性，文獻中多數學者選用 Ti/H₂O=1/10(v/v)之比例，在此可察覺添加 15mL H₂O 相較於添加 10mL H₂O，光催化效率會隨著樣品的比表面積、Rutile 含量及晶粒增加而增加；此外，微波時間對光催化降解亞甲基藍似乎無明顯的影響。

表 4-6 各樣品之 XRD、BET、亞甲基藍降解數據表

| Sample | Crystal phase distribution | | Crystalite size | | S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) | V_{pore} ($mL \cdot g^{-1}$) | MB Removal rate ($mg \cdot MB/g \cdot TiO_2 \cdot 3h$) | | |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|---|------|------|
| | <u>XRD</u> A | <u>XANES fitting</u> R | A | R | | | | | |
| Mw (150 °C) | 44 | 56 | 49 | 51 | 6.2 | 10.3 | 197 | 0.24 | 26.0 |
| Mw (180 °C) | 29 | 71 | 35 | 65 | 7.7 | 15.5 | 120 | 0.21 | 37.0 |
| Mw (210 °C) | 20 | 80 | 18 | 82 | 8.4 | 15.5 | 66 | 0.22 | 42.2 |
| 5 mL H ₂ O | 0 | 100 | 0 | 100 | | 6.2 | 68 | 0.05 | 1.5 |
| 10 mL H ₂ O | 0 | 100 | 1 | 99 | | 12.4 | 66 | 0.22 | 39.0 |
| 15 mL H ₂ O | 15 | 85 | 8 | 92 | 8.2 | 24.8 | 69 | 0.19 | 43.5 |
| 20 mL H ₂ O | 36 | 64 | 30 | 70 | - | - | 140 | 0.26 | 44.9 |
| Mw (230 °C, 30 min) | 27 | 73 | 11 | 89 | - | - | 58 | 0.16 | 44.0 |
| Mw (230 °C, 60 min) | 27 | 73 | 19 | 81 | - | - | 65 | 0.17 | 47.0 |
| Mw (230 °C, 90 min) | 23 | 77 | 62 | 38 | - | - | 53 | 0.17 | 41.5 |

-表示無法估算

4-2 MWCNT/ TiO₂ 複合光觸媒性質之鑑定

4-2-1 FE-SEM 分析

本研究利用高解析度的場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察多壁奈米碳管與二氧化鈦奈米柱之複合光觸媒 (MWCNT/ TiO₂) 型態。圖 4-19 (a) 為原始碳管放大 50,000 倍之 SEM 影像，由圖可看到原始碳管中含有一些不純物，為非定形的碳或是碳管合成時所需之金屬觸媒；此外圖中也可看出原始碳管之末端大部分皆為封閉狀態，而這封閉端可能包覆著金屬觸媒，導致碳管的純度降低影響其特性。而圖 4-19 (b) 為硝酸處理後之奈米碳管的 50,000 倍 SEM 影像，由圖可看出酸處理後之碳管並無不純物，且封閉的兩端大部份皆被打開，形成開環的結構，因此經由硝酸處理的程序，碳管之比表面積可增加、純度也提升，此結果與 Gao 等人之研究相符【Gao *et al.*, 2009】。

圖 4-19 (c)、(d)、(e)、(f)、(g) 分別為純 TiO₂ 奈米柱及添加奈米碳管 C/Ti=0.01/1、0.1/1、0.5/1、1/1 之 MWCNT/ TiO₂ 複合光觸媒放大 100,000 倍 SEM 影像。由圖 4-19 (d) - (g) 可觀察出碳管均勻混合在二氧化鈦奈米柱中。

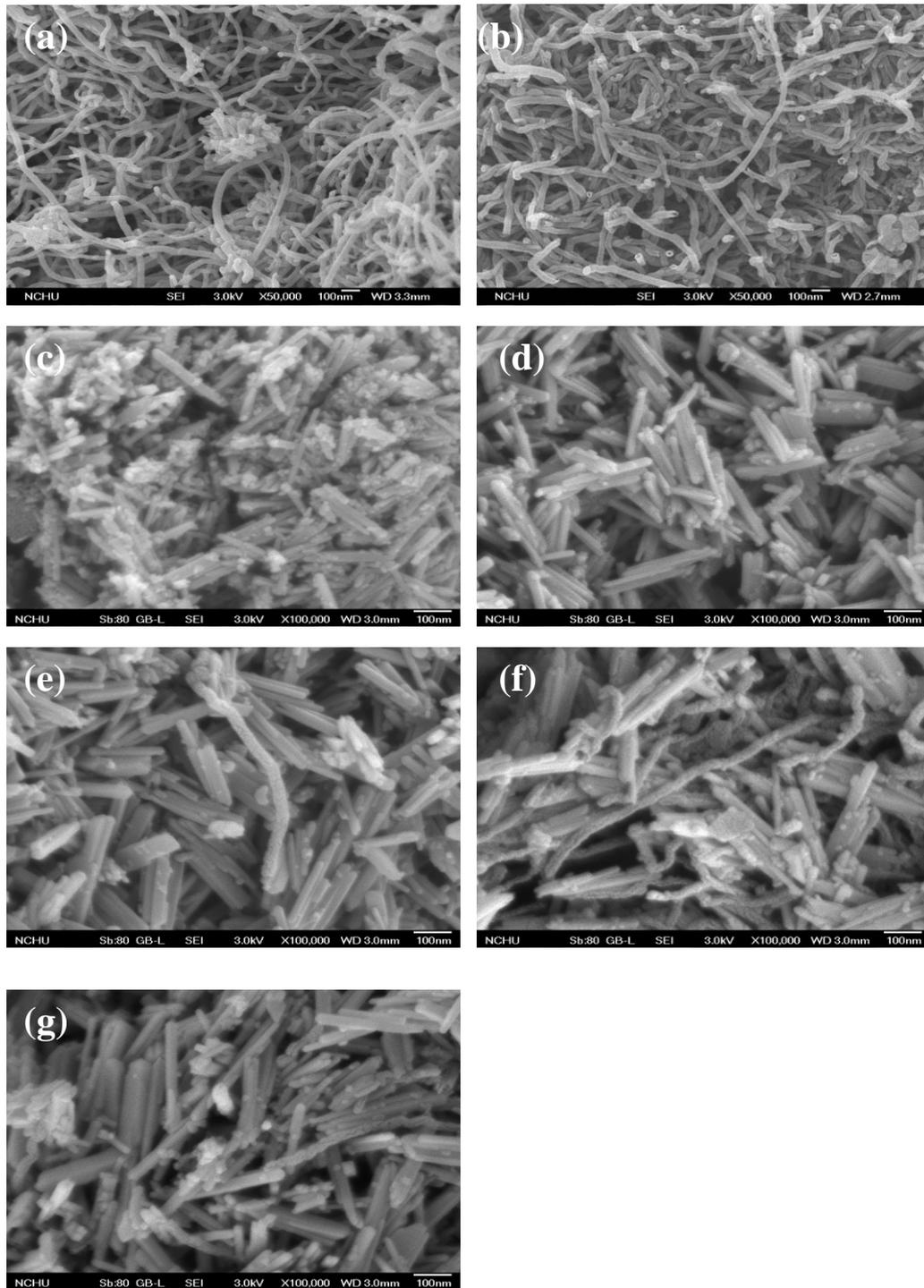


圖 4-19 複合光觸媒之 SEM 影像：(a) raw MWCNT
 (b) MWCNT-HNO₃ (c) 純 TiO₂ (d) C_{0.01}Ti₁ (e) C_{0.1}Ti₁
 (f) C_{0.5}Ti₁ (g) C₁Ti₁

4-2-2 TEM 分析

利用穿透式電子顯微鏡，觀察以微波合成多壁奈米碳管與二氧化鈦之複合光觸媒 (MWCNT/ TiO₂)，圖 4-20 (a)、(b) 分別為多壁奈米碳管與硝酸處理後之奈米碳管的放大 400,000 萬倍 TEM 影像圖，在圖 4-20 (a) 中可看到原始奈米碳管的末端為封閉且有金屬觸媒存在 (顏色較深暗的顆粒)；然而圖 4-20 (b) 經過硝酸處理後之奈米碳管，可發現奈米碳管之金屬觸媒經酸處理後已消失，且奈米碳管管口被打開了，因此，經過硝酸處理後奈米碳管的非碳管不純物可被去除，這與 SEM 觀察到之影像相符合。

圖 4-20 (c)、(d)、(e)、(f)、(g) 分別為純 TiO₂ 奈米柱及添加奈米碳管 C/Ti=0.01/1、0.1/1、0.5/1、1/1 之複合光觸媒之放大 400,000 萬倍 TEM 影像，由圖中可觀察到，隨著奈米碳管的添加量越多，奈米碳管可更均勻的分散在二氧化鈦奈米柱中。

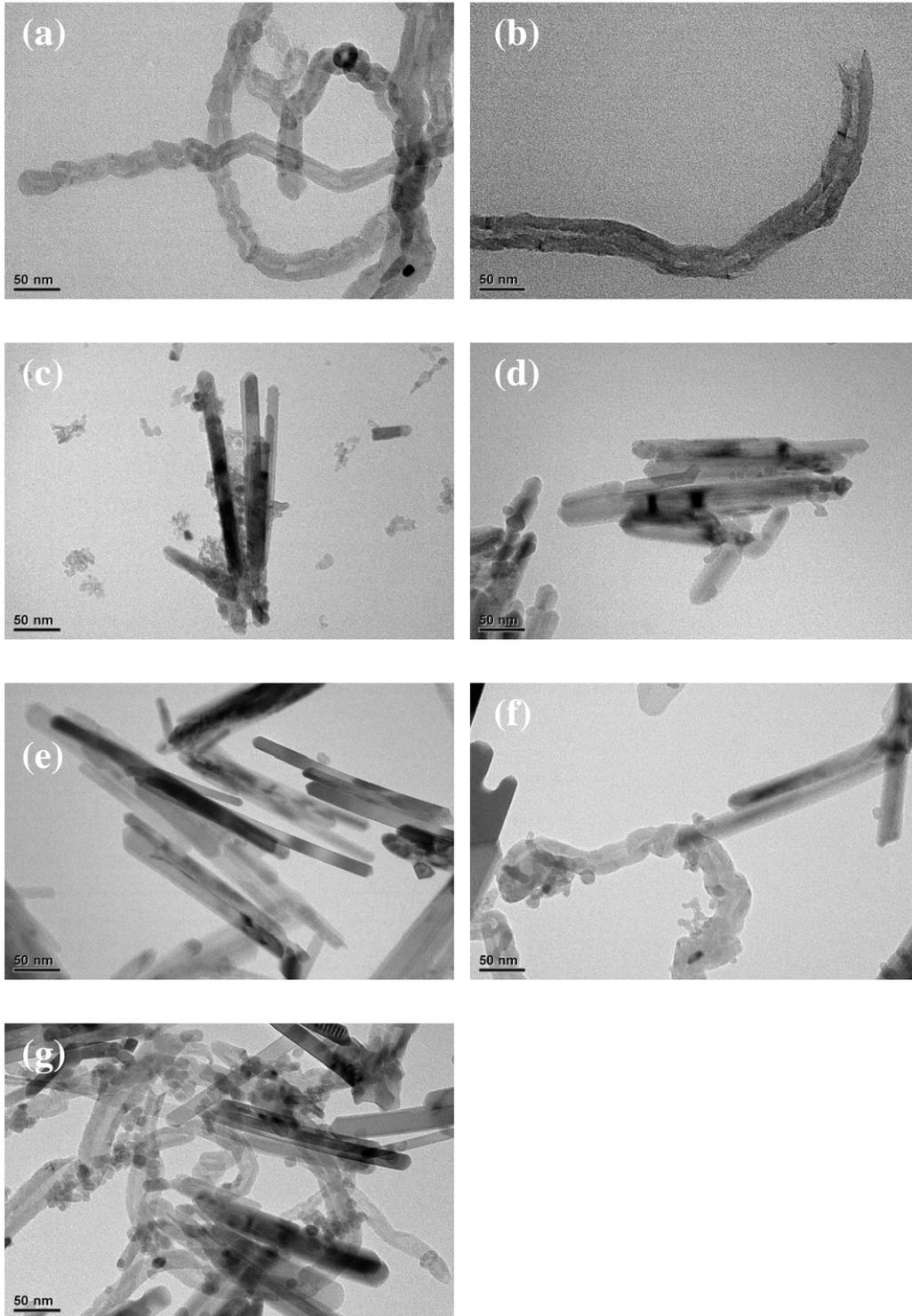


圖 4-20 複合光觸媒之 TEM 影像：(a) raw MWCNT
 (b) MWCNT-HNO₃ (c) 純 TiO₂ (d) C_{0.01}Ti₁ (e) C_{0.1}Ti₁
 (f) C_{0.5}Ti₁ (g) C₁Ti₁

4-2-3 X 射線繞射 (XRD) 晶格結構分析

圖 4-21 為本實驗利用微波處理所合成之多壁奈米碳管與二氧化鈦奈米柱複合光觸媒 XRD 圖譜，由圖譜中可發現 TiO_2 同時具有 Anatase 與 Rutile 的結晶相，添加了奈米碳管後之複合光觸媒以 Rutile 佔大多數，推測其原因為酸處理後的奈米碳管具有 $-\text{COOH}$ 官能基，會促進 Rutile 的生成【Liu *et al.*, 2008】。進一步以 XRD 圖譜計算其二氧化鈦奈米柱 Anatase 與 Rutile 含量，及晶粒大小，如表 4-7 所示。

文獻中複合光觸媒之 XRD 圖譜指出，碳管之特徵 peak 會與 TiO_2 的 Anatase 重疊【Wang *et al.*, 2005】【Gao *et al.*, 2009】，Yu 等人也指出奈米碳管在 26.2° 和 43.0° 左右有 Graphite 特徵 peak【Yu *et al.*, 2005】，然而，在 XRD 圖中添加低比例碳管複合光觸媒之 Graphite 特徵波峰在此並不顯著，其中一原因為 X 光強度在經過物質時會逐漸減小，而 X 光強度衰減的程度與各元素的質量吸收係數有關，當質量吸收係數越大，X 光強度衰減就越大。以銅靶產生之輻射 ($K\alpha$) 而言，Ti 的質量吸收係數為 $208 \text{ m}^2/\text{g}$ 、C 的質量吸收係數為 $4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ，因此碳管添加在二氧化鈦奈米柱上會導致石墨的特徵 peak 不明顯【Wang *et al.*, 2005】【Lohse *et al.*, 2005】。而另一原因為，添加低比例之碳管，因為大量的二氧化鈦奈米柱稀釋，造成儀器無法偵測出 Graphite 特徵波峰【Gao *et al.*, 2009】。

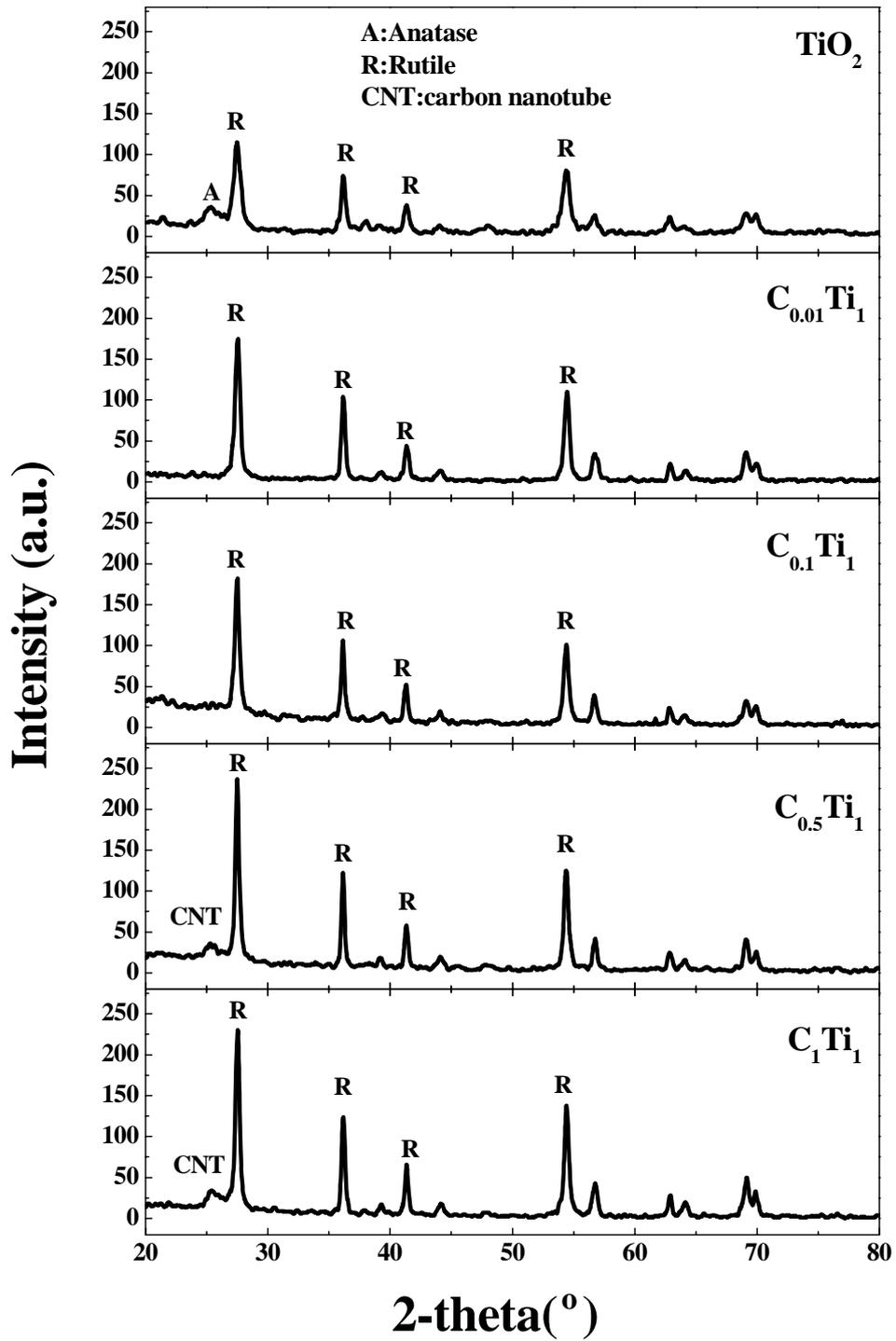


圖 4-21 複合光觸媒之 X-ray 繞射分析圖譜

表 4-7 由 XRD 圖譜計算奈米柱之 Anatase 與 Rutile 含量

| 名稱 | Anatase (%) | Rutile (%) |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| TiO ₂ | 20 ^a (8.4) ^b | 80 ^a (15.5) ^b |
| C _{0.01} Ti ₁ | 0 | 100 (35.3) ^b |
| C _{0.1} Ti ₁ | 0 | 100 (35.3) ^b |
| C _{0.5} Ti ₁ | 0 | 100 (76.4) ^b |
| C ₁ Ti ₁ | 0 | 100 (76.4) ^b |

^a 見 p. 25 公式 3-3 計算

^b 表示 Scherrer equation 估算之晶粒大小 (nm)

4-2-4 BET 比表面積分析

利用比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer) 量測經微波所合成之複合光觸媒比表面積，量測結果如表 4-8 所示，可得知隨著奈米碳管添加的比例越高，比表面積有增加的現象，Wang 等人提出添加碳管到 TiO_2 基質，可避免 TiO_2 聚集，且比表面積會隨著碳管添加量的增加而增加【Wang *et al.*, 2008】【Chen *et al.*, 2008】；複合光觸媒之比表面積相較於酸洗後碳管低，其原因為 TiO_2 與碳管的表面複合，會導致碳管表面上的孔被阻塞，使比表面積不被測得，故比表面積降低【Chen *et al.*, 2007】【Oh *et al.*, 2008】【Oh *et al.*, 2009】。



表 4-8 奈米碳管與二氧化鈦奈米柱複合光觸媒之比表面積

| 名稱 | BET Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_{pore} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|-----------------------------------|---|--|
| raw MWCNT | 89 | 0.22 |
| MWCNT-HNO ₃ | 154 | 0.36 |
| TiO ₂ | 66 | 0.22 |
| C _{0.01} Ti ₁ | 44 | 0.17 |
| C _{0.1} Ti ₁ | 54 | 0.19 |
| C _{0.5} Ti ₁ | 60 | 0.19 |
| C ₁ Ti ₁ | 63 | 0.20 |

4-2-5 UV-VIS 漫反射分析

圖 4-22 為複合光觸媒之紫外光－可見光吸收光譜圖。將添加多壁奈米碳管之複合光觸媒與純二氧化鈦奈米柱相比較，發現有添加碳管之複合光觸媒的吸收涵蓋整個紫外光－可見光波長範圍，而純的二氧化鈦吸收波長主要為紫外光的範圍，由此可知可見光的吸收主要來自於碳管。而各比例之複合光觸媒吸收波長隨著碳管添加量的增加，其在波長 416nm 左右之斜率（絕對值）有逐漸變小的現象，與二氧化鈦在波長 416nm 左右的吸收斜率不相似，因此研判本實驗所製之複合光觸媒，其二氧化鈦和碳管之間可能有相互作用的存在【An *et al.*, 2007】。

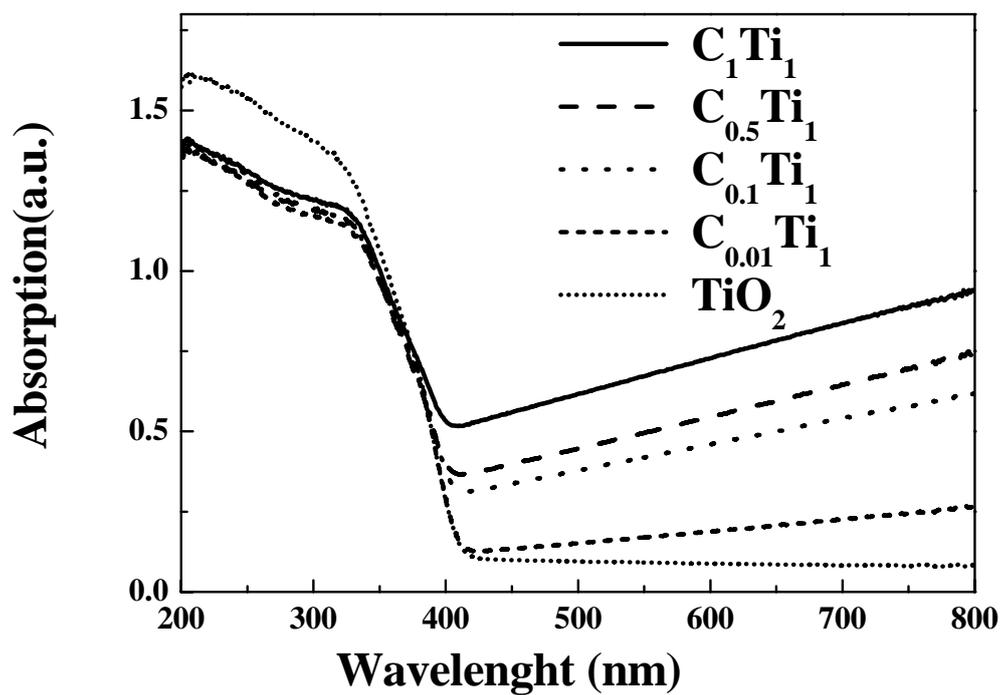


圖 4-22 奈米碳管與二氧化鈦奈米柱複合光觸媒之紫外光-可見光吸收圖譜

4-2-6 XPS 表面分析

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 為研究奈米材料的重要分析工具，因此本實驗對複合光觸媒之樣品進行表面的 XPS 分析。圖 4-23 為各複合光觸媒之 C 1s 圖譜，能量範圍從 280~291 eV，其結果顯示，經高斯函數分析後分別在 282.1、284.8、286.5、288.4 eV 處有特徵 peak 出現。Wu 等人指出【Wu *et al.*, 2009】在 284.8 eV 處之特徵 peak 為元素碳 (C-C)，282.1 eV 處之特徵 peak 可視為碳取代 TiO₂ 晶格中之氧原子，導致 Ti-C 之形成【Gu *et al.*, 2008】，286.4 eV 處之特徵 peak 為 Ti-C-O，當碳原子被結合到 TiO₂ 晶格中空隙的位置，碳酸鹽物種因此形成【Ren *et al.*, 2007】。Jitianu 等人提出在 285.8、286.8、289.3 eV 處之特徵 peak 分別為 C-O、C=O、COO，在 sol-gel 過程中，碳管表面輕微氧化 C-O、C=O 產生，而水熱過程中，會使得碳管表面激烈氧化 COO 產生，而 C-O、C=O peak 強度也會增加，導致 TiO₂ coating【Jitianu *et al.*, 2004】。

圖 4-24 為各複合光觸媒樣品之 Ti 2p 圖譜，能量範圍從 454~468 eV，顯示出 TiO₂ 在 458.54 eV 及 464.34 eV 處有特徵 peak 出現，隨著碳管的添加量增加，C₁Ti₁ 的特徵 peak 則位移到 459.70 eV 及 465.30 eV 處，Chen 等人研究中指出添加碳管之 TiO₂/ITO 樣品的鍵結能量會高於未添加碳管之 TiO₂/ITO 樣品【Chen *et al.*, 2009】。由文獻指出 Ti 2p 之 XPS 圖譜在 457.4~458.7 eV 及 463.3~464.5 eV 分別為 Ti⁴⁺ 之 2p_{3/2} 與 2p_{1/2} 之特徵 peak 位置，在 455.9 eV 及 461.8 eV 為 Ti³⁺ 之 2p_{3/2} 與 2p_{1/2} 之特徵 peak 位置，由此可得知，本實驗製備之各複合光觸媒樣品為 Ti⁴⁺【Ge *et al.*, 2006；Chen *et al.*, 2009；Huo *et al.*, 2010】。

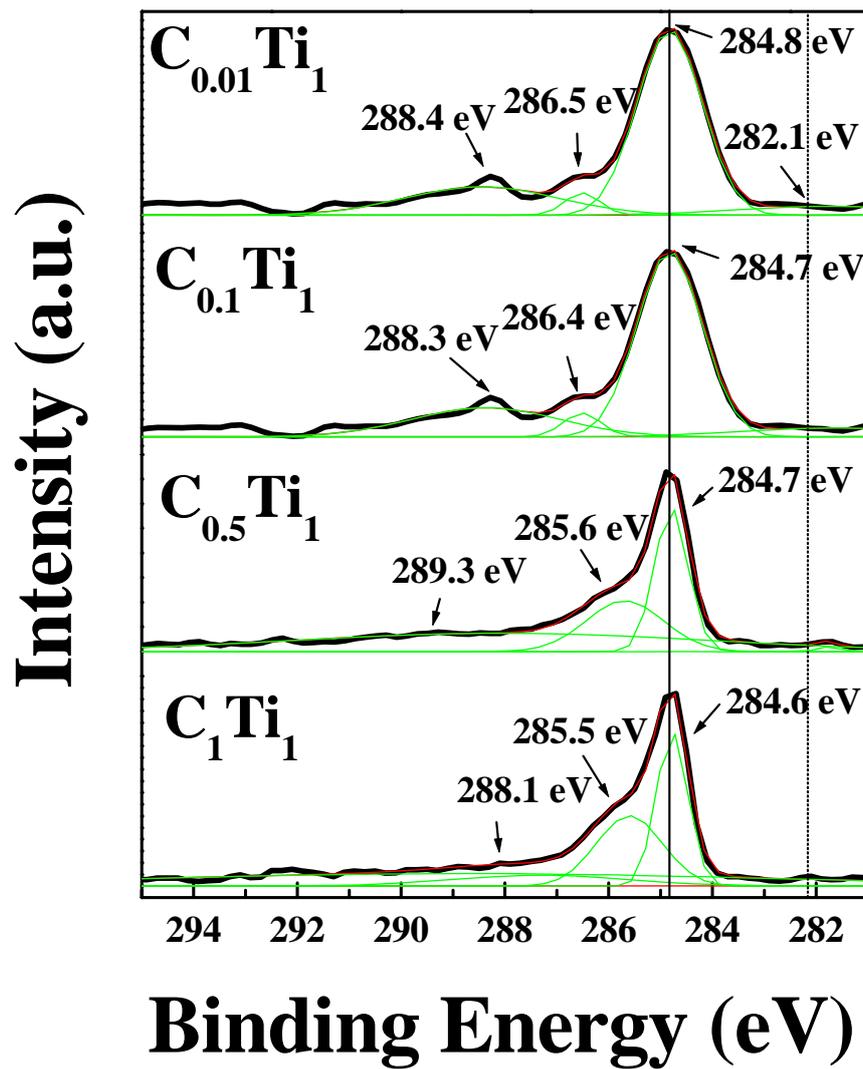


圖 4-23 複合光觸媒之 XPS C1s 圖譜

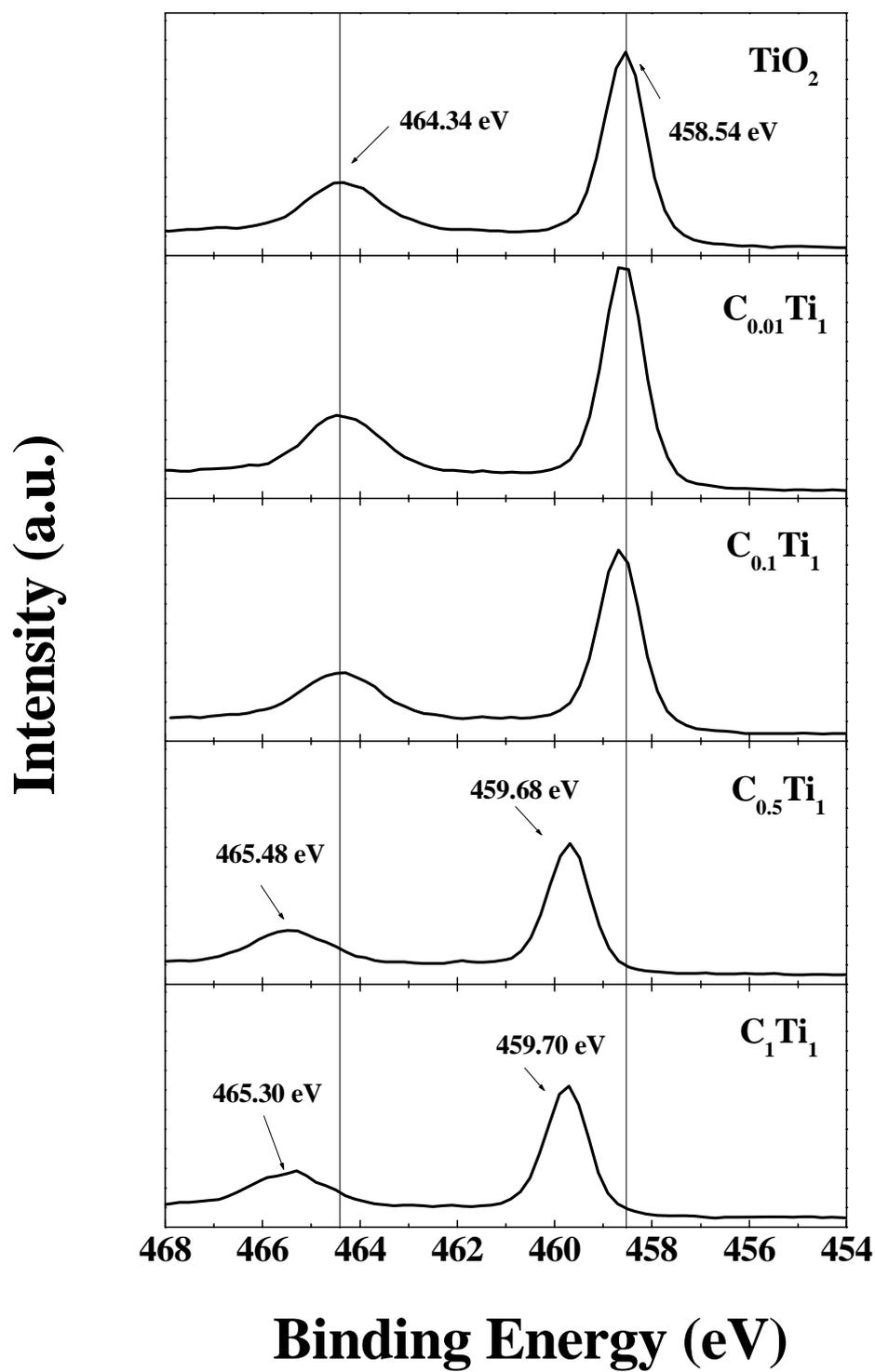


圖 4-24 複合光觸媒之 XPS Ti 2p 圖譜

4-2-7 亞甲基藍之紫外光降解及揮發實驗（無觸媒）

本實驗室之前針對亞甲基藍（methylene blue）進行測試，並未發現亞甲基藍會因照射紫外光而產生光分解現象，並且在不照光、不添加觸媒的條件下進行揮發實驗，亞甲基藍濃度也無變化，因此在評估光催化效率時，亞甲基藍之光分解及揮發因素可忽略【陳凱文，2007】。

4-2-7-1 亞甲基藍吸附實驗（不照光）

為了確認亞甲基藍（methylene blue）非因光催化因素而造成濃度降低，所以進行亞甲基藍之吸附實驗，首先配製濃度 10 mg/L 之亞甲基藍溶液 500±0.25 mL，在不照光環境與在 25°C 的條件下，測試各觸媒樣品對於亞甲基藍之吸附量及其到達吸附平衡所需的時間；使用的觸媒樣品重量為：0.100 g 的二氧化鈦，而 MWCNT/ TiO₂ 量則依不同之 C/Ti 比例，秤取含有 TiO₂ 為 0.100 g 之重量，此作法是為了確保比較光催化活性時，所有樣品均含有等量（0.100 g）之 TiO₂。圖 4-25 為複合觸媒樣品吸附實驗圖，由圖中可發現，本研究的複合觸媒對亞甲基藍有吸附的效果，且在 60 分鐘後皆可達吸附平衡，並且亞甲基藍的濃度會隨著奈米碳管的添加量增多而減少，因此本研究在評估光催化效率時，必須考量亞甲基藍被吸附所造成之濃度減少的因素。

4-2-7-2 亞甲基藍之紫外光光催化降解實驗

為排除觸媒因吸附量而造成光催化效果之高估，所以在進行光催化實驗時，會依照不同樣品之不同吸附量配製不同濃度之亞甲基藍溶液，使其加入適當樣品量（含 TiO₂ 0.100 g）後，使達吸附平衡（本實驗取 60 min）後，其濃度恰為 10 mg/L 左右，接著使用主要發光波長為 350 nm 的紫外光燈管進行亞甲基藍之光催化降解實驗。圖 4-26 為各種複合光觸媒之紫外光光催化降解圖；結果顯示，C/Ti=1/1 複合觸媒之光催化效果最好。

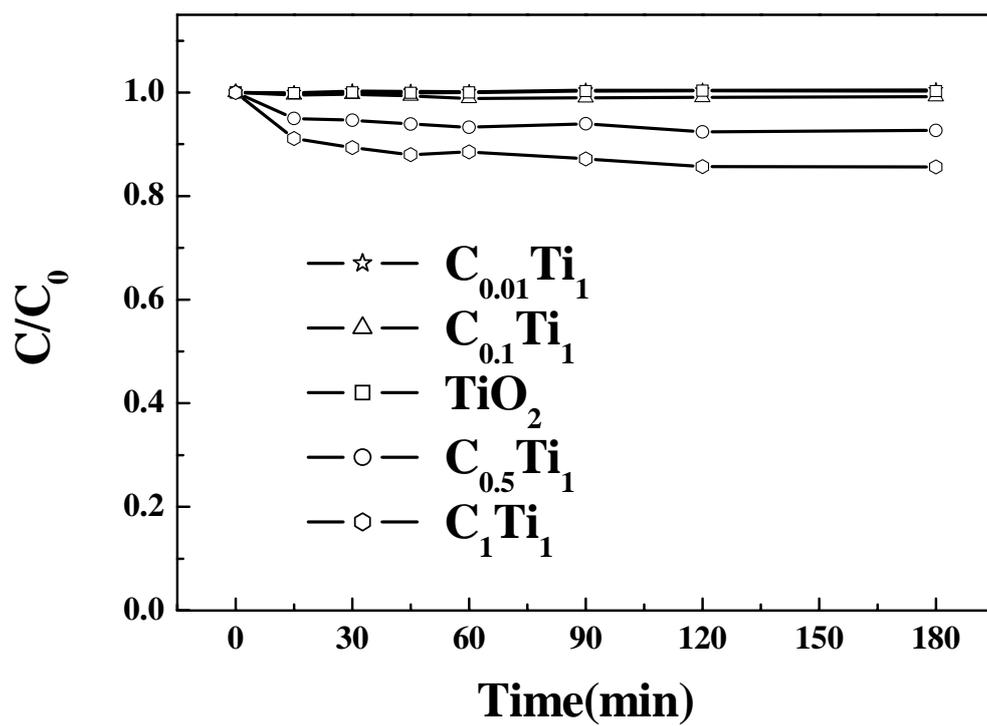


圖 4-25 多壁奈米碳管與二氧化鈦奈米柱對亞甲基藍吸附實驗

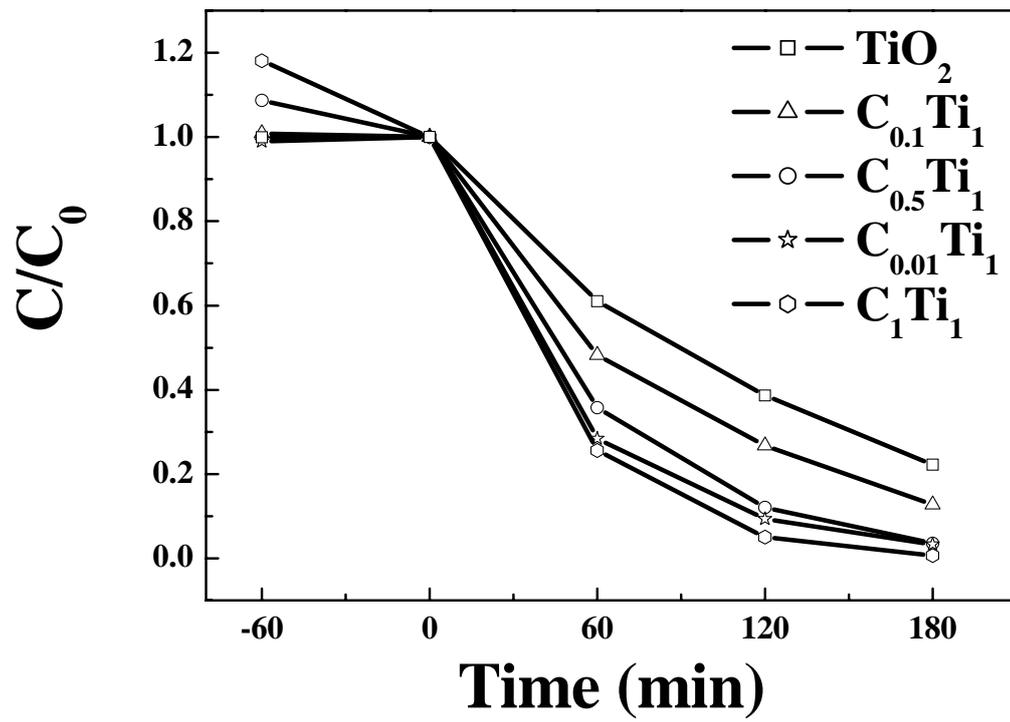


圖 4-26 碳管與二氧化鈦之紫外光光催化亞甲基藍 C/C_0 與 Time 圖

第五章 結論與建議

5-1 結論

利用微波輔助水熱法，在短時間內製備得到二氧化鈦奈米柱及 TiO₂/MWCNT，並進行 SEM、TEM、XRD、BET surface area、UV-Vis Spectrophotometer、XPS、XAS 等量測來分析 TiO₂ 及複合觸媒之物化特性，並將合成之觸媒進行光催化降解亞甲基藍試驗，得到以下結論：

1. 本實驗發展出以低成本且簡單之微波方法可控制 TiO₂ 材料型態，由 SEM 及 TEM 證實隨著微波時間長短或水量的改變，可使 TiO₂ 呈現為柱狀或顆粒狀，即可針對不同型態之 TiO₂ 材料，進行更廣泛的應用。
2. 所合成之奈米柱呈現均勻分散狀，柱長可達 300 nm，柱徑約為 30 nm，其比表面積為 53~197 m²/g。由 XRD 及 XAS 圖譜得知，純 TiO₂ 之晶相同時具有 Anatase 及 Rutile，而複合觸媒之晶相為 Rutile。
3. 複合光觸媒之 TEM 影像顯示出 TiO₂ 成功的披覆在碳管上，且分散性佳；由 XPS 分析得知，複合光觸媒有 Ti-C-O 形成，證實碳管與 TiO₂ 存在化學鍵結，並非物理混合。
4. 二氧化鈦奈米柱在 UV-Vis 圖譜上的吸收位置會偏向較長波長區域（紅移現象），此外，UV-Vis 漫反射吸收光譜可間接證實本實驗製備之複合光觸媒，Ti 和碳管之間有相互作用力存在，且隨著碳管添加的量越多，在可見光區域的吸收值越高。
5. 亞甲基藍之光降解實驗結果顯示，添加碳管可提升 TiO₂ 的光催化活性。

5-2 建議

- 1.初步研究成果指出，觸媒之合成時微波溫度越高，其具有較好之光催化降解效率，未來可嘗試再提升微波溫度，使 TiO_2 達到更好光催化降解效率。
- 2.為了增加 TiO_2 及複合光觸媒對於光催化污染物之實用性，可將觸媒披覆於固定基材上，如：濾網、玻璃及塑膠基材等，可利於光催化後觸媒之回收及重覆使用性。
- 3.可改變光降解污染物之選擇，可使用高科技業廢水或酚等污染物，增進其觸媒在生活之實用性。

參考文獻

- Ajayan, P. M. and Ebbesen, T. W., “Nanometre-size tubes of carbon”, Reports on progress in physics, 60, 1025-1062, 1997.
- An, G., Ma, W., Sun, Z., Liu, Z., Han, B., Miao, S., Miao, Z., Ding, K., “Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation”, Carbon, 45, 1795-1801, 2007.
- Andrews, R., Jacques, D., Rao, A. M., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J. and Haddon, R.C., “Nanotube composite carbon fibers”, Applied physics letters, 75, 1329-31, 1999.
- Blacke, D. M., Maness, P. C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J. and Jacoby, W. A., “Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells”, Sep. and Purif. Meth., 28, 1-50, 1999.
- Chen, M.L., Ko, Y.S., Oh, W.C., “Carbon/TiO₂ Prepared from Pitch and their Photocatalytic Activity”, Carbon Science, 8, 6-11, 2007.
- Chen, M.L., Zhang, F.J., Oh, W.C., “Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by CNT/TiO₂ Composites Prepared from MWCNT and Titanium n-butoxide with Benzene”, Journal of the Korean Ceramic Society, 45, 651-657, 2008.
- Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., Qi, L., “Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles”, Chemistry of Materials, 7, 663-671, 1995.
- Choi, W., Hong, S. J., Chang, Y. S. and Cho, Y., “Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins on TiO₂ film under UV or solar light irradiation”, Environment Science & Technology, 34, 4810-4815, 2000.
- Christy, P.D., Melikechi, N., Nirmala Jothi, N.S., Baby Suganthi, A.R., Sagayaraj, P., “Synthesis of TiO₂ nanorods by oriented attachment using EDTA modifier: a novel approach towards 1D nanostructure development”, Journal of nanoparticle Research, 12, 2875-2882, 2010.
- Cot, F., Larbot, A., Nabias, G., Cot, L., “Preparation and Characterization of Colloidal Solution Derived Crystallized Titania Powder”, Journal of European Ceramic Society, 18, 2175-2181, 1998.
- Deki, S., Aoi, Y., Kajinami A., “A novel wet process for the preparation of vanadium dioxide thin film”, Journal of Materials Science, 32, 4269-4273, 1997.
- Deki, S., Aoi, Y., Okibe, J., Yanagimoto, H., Kajinami A. and Mizuhata, M., “Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and iron oxide thin films by liquid-phase deposition”, Journal of Materials Chemistry, 7, 1769-1772, 1997.

- Ding, X. Z., Qi, Z. Z. and He, Y. Z., "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of nano-crystalline titania powder via a sol-gel process", *Journal of Materials Science Letters*, 14, 21-22, 1995.
- Fu, P., Luan, Y., and Dai, X., "Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 221, 81–88, 2004.
- Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode" *Nature*, 238, 37, 1972.
- Hamaguchi, T., Uno, M. and Yamanaka, S., "Photocatalytic activity of titania nanohole arrays", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 173, 99-105, 2005.
- Hodos, M., Horvath, E., Haspel, H., Kukovecz, A., Konya, Z., Kiricsi, I., "Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, 399, 512–515, 2004.
- Hone, J., Llaguno, M. C., Biercuk, M. J., Johnson, A. T., Batlogg, B., Benes, Z. and Fischer, J. E., "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials", *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 74, 339, 2002.
- Hoyer, P., "Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array", *Langmuir*, 12, 1411-1413, 1996.
- Hsien, Y. H., Chang, C. F., Chen, Y. H. and Cheng, S., "Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves", *Applied Catalysis B- Environment*, 31, 241–249, 2001.
- Huang, Q., Gao, L., "Immobilization of rutile TiO₂ on multiwalled carbon nanotubes", *Journal of Materials Communication Chemistry*, 13, 1517-1519, 2003.
- Suna, A.H., Guob, P.J., Li, Z.X., Li, Y., Cuia, P., "Low temperature synthesis of anatase and rutile titania nanopowders by hydrolysis of TiCl₄ using ammonia gas", *Alloys and Compounds*, 481, 605-609, 2009.
- Gao, B., Chen, G., Puma, G.L., "Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity", *Applied Catalysis B :Environmental*, 89, 503-509, 2009.
- Gu, D.E., Lu, Y., Yang, B.C., Hu, Y.D., "Facile preparation of micro-mesoporous carbon-doped TiO₂ photocatalysts with anatase crystalline walls under template-free condition", *Chemical Communication*, 21, 2453-2455, 2008.
- Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 56, 1991.
- Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpeux, S., Béguin, F., Bonnamy, S., "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites", *Carbon*, 42, 1147-1151, 2004.

- Kakiuchi, k., Hosono, E., Imai, H., Kimura, T., Fujihara, S., “{1 1 1}-faceting of low-temperature processed rutile TiO₂ rods”, *Journal of Crystal Growth*, 293, 541-545, 2006.
- Komarneni, S., Rajha, R.K., Katsuki, H., “Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide”, *Materials Chemistry and Physics*, 61, 50-54, 1999.
- Koo, B., Park, J., Kim, Y., Choi, S.H., Sung, Y.E., Hyeon, T., “Simultaneous Phase- and Size-Controlled Synthesis of TiO₂ Nanorods via Non-Hydrolytic Sol-Gel Reaction of Syringe Pump Delivered Precursors”, *American Chemical Society*, 110, 24318-24323, 2006.
- Kukovecz, A., Hodos, M., Horvath, E., Radnoczi, G., Konya, Z., Kiricsi, I., “Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 17781-17783, 2005.
- Li, Y., Li, X., Li, J., Yin, J., “Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study”, *Water Research*, 40, 1119-1126, 2006.
- Liu, B., Aydil, E.S., “Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells”, *American Chemical Society*, 131, 3985-3990, 2009.
- Liu, Y., Liu, C.Y., Zhang, Z.Y., “Effects of carboxylic acids on the microstructure and performance of titania nanocrystals”, *Chemical Engineering Journal*, 138, 596-601, 2008.
- Liuxue, Z., Xiulian, W., Peng, L., Zhixing, S., “Photocatalytic activity of anatase thin films coated cotton fibers prepared via a microwave assisted liquid phase deposition process”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 7607-7614, 2007.
- Lohse, B.H., Calka, A., Wexler, D., “Effect of starting composition on the synthesis of nanocrystalline TiC during milling of titanium and carbon”, *Journal of Alloys and Compounds*, 394, 148-151, 2005.
- Lu, C.H., Wu, W.H., Kale, R.B., “Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of photocatalytic TiO₂ powders”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 649-654, 2008.
- Ma, R. Z., Wu, J., Wei, B. Q., Liang, J. and Wu, D. H., “Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic”, *Journal of Materials Science*, 33, 5243-6, 1998.
- Mor, G. K., Carvalho, M., A., Varghese, O., K., Pishko, M. V., Grimes, C. A., “A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination”, *Journal of Materials Research*, 19, 628-634, 2004.

- Nair, M., Luo, Z., Heller, A., "Rates of Photocatalytic Oxidation of Crude Oil on Salt Water on Buoyant, Cenosphere-Attached Titanium Dioxide", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 2318-2323, 1993.
- Nolan, M. G., Pemble, M. E., Sheel, D. W. and Yates, H. M., "One step process for chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films incorporating controlled structure nanoparticle", *Thin Solid Films* 515, 1956, 2006.
- Odom, T. W., Huang, J. L. and Kim, P., "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes.", *Nature*, 391, 62-64, 1998.
- Oh, W.C., "Preparation and Photonic Properties of CNT/TiO₂ Composites Derived from MWCNT and Organic Titanium Compounds", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 46, 3, 234-241, 2009.
- Oh, W.C., "Synthesis and Characterization of Fe-containing AC/TiO₂ Composites and their Photodegradation Effect for the Piggery Waste", *Environment Engineering Research.*, 13, 86-92, 2008.
- Pol, V.G., Langzam, Y., Zaban, A., "Application of Microwave Superheating for the Synthesis of TiO₂ Rods", *American Chemical Society*, 23, 11211-11216, 2007.
- Popov, V. N., "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science & Engineering R-Reports*, 43, 61-102, 2004.
- Qu, J., Gao, X.P., Li, G.R., Jiang, Q.W., Yan, T.Y., "Structure Transformation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanomaterials Calcined from Titanate Nanotubes", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 3359-3363, 2009.
- Ren, W.J., Ai, Z.H., Jia, F.L., Zhang, L.Z., Fan, X.X., Zou, Z.G., "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂", *Applied Catalysis B-Environmental*, 69, 138-144, 2007.
- Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., "Physical properties of carbon nanotubes", *Imperial College Press*, 75, 1998.
- Shi, Y. L., Zhang, X. G. and Li, H. L., "Liquid phase deposition templates synthesis of nanostructures of anatase titania", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 333, 239-242, 2002.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- Spurr, R.A., Myers, H., "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer", *Analytical Chemistry*, 29, 5, 1957.

- Terabe, K., Kato, K., Miyazaki, H., Yamaguchi, S., Imai, A. and Iguchi, Y., "Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide", *Journal of Material Science*, 29, 1617-1622, 1994.
- Terrones, M., Hsu, K. W., Kroto, H. W. and Walton, R. M., "Nanotubes: A revolution in materials science and electronics", *Fullerenes and Related Structures*, 199, 1, 1999.
- Tsukuma, K., Akiyama, T., Imai, H., "Liquid Phase Deposition Film of Tin Oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210, 48-54, 1997.
- Vigolo, B., Pe'nicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Paillet, R., Journet, C., "Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes", *Science*, 290, 1331-4, 2000.
- Wang, C., Shao, C., Liu, Y., Li, X., "Water-Dichloromethane Interface Controlled Synthesis of Hierarchical Rutile TiO₂ Superstructures and Their Photocatalytic Properties", *Inorganic Chemistry*, 45, 1105-1113, 2009.
- Wang, H., Quan, X., Yu, H., Chen, S., "Fabrication of a TiO₂/Carbon nanowall heterojunction and its photocatalytic ability", *Carbon*, 46, 1126-1132, 2008.
- Wang, W., Serp, P., Kalck, P., Faria, J.L., "Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method", *Applied Catalysis B : Environmental*, 56, 305-312, 2005.
- Worsley, M.A., Kuntz, J.D., Pauzaskie, P.J., Cervantes, O., Zaug, J.M., Gash, A.E., Satcher, J.H., Baumann, F.B., "High surface area carbon nanotube-supported titanium carbonitride aerogels", *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5503-5506, 2009.
- Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., Wang, H., Liu, Y., Guan, B., "The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO₂ nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity", *Nanotechnology*, 20, 235701, 2009.
- Xia, X.H., Jia, Z.J., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z., Ma, L.L., "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O", *Carbon*, 45, 717-721, 2007.
- Yoldas, B.E., "Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters", *Journal of Materials Science*, 21, 1087-1092, 1986.
- Yu, J.C., Ho, W., Lin, J., Yip, H., Wong, P.K., "Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO₂ Films Coated on a Stainless Steel Substrate", *Environmental Science and Technology*, 37, 2296-2301, 2003.

- Yu, Y., Yu, J.C., Chan, C.Y., Che, Y.K., Zhao, J.C., Ding, L., Ge, W.K., Wong, P.K., “Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye”, *Applied Catalysis B :Environmental*, 61, 2005.
- Zhang, F.J., Chen, M.L., Oh, W.C., “Fabrication and Electro-photolysis Property of Carbon Nanotubes/Titanium Composite Photocatalysts for Methylene Blue”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30, 1798-1804, 2009.
- Zhao, J., Wang, X., Chen, R., Li, L., “Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation”, *Solid State Communications*, 134, 705-710, 2005.
- 李元堯，”21 世紀的尖端材料-奈米碳管”，*化工技術*，第 11 卷，第 3 期，2003。
- 呂怡萱，”二氧化鈦奈米管於染料敏化太陽能電池之探討”，*國立中央大學化學系研究所碩士論文*，2006。
- 林錕松，郭昱清，楊立群，羅兆鈞，”奈米銳鈦礦二氧化鈦光觸媒之合成及結構分析之研究”，*界面科學會誌*，卷 27，43-54，2005。
- 陳永芳，”以四異丙醇鈦為前驅物利用化學氣相沉積法和水解法製備二氧化鈦”，*國立交通大學應用化學所博士論文*，2003。
- 許家傑，”金屬改質 TiO₂ 奈米管之製備及其光催化降解染整廢水”，*東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文*，2010。
- 陳凱文，”具可見光吸收之金屬改質型 TiO₂ 奈米光觸媒”，*東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文*，2007。
- 楊靜怡，”二氧化鈦/多壁奈米碳管複合光觸媒材料之研究”，*東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文*，2008。
- 蕭梨蘋，”以高頻電漿製備與改質 TiO₂ 光觸媒之研究”，*東海大學環境科學所碩士論文*，2005。
- 顧洋，范展榮，王文裕，”不同表面型態之陣列式二氧化鈦奈米管對光電流的影響”，*第六屆環境保護與奈米科技學術研討會*，36-41，2009。

附 錄

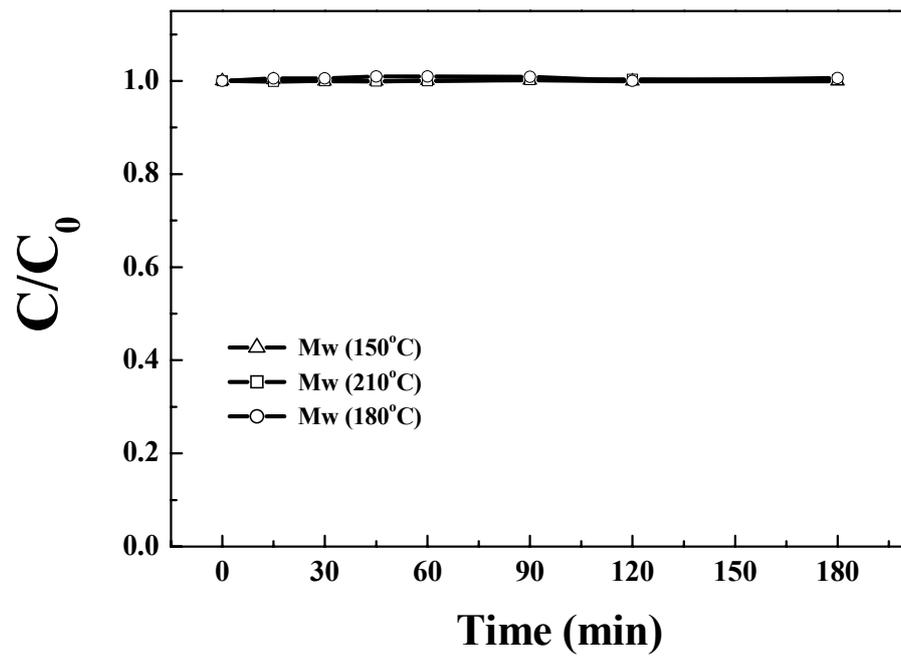


圖 1 微波不同溫度之二氧化鈦奈米柱對亞甲基藍吸附實驗圖

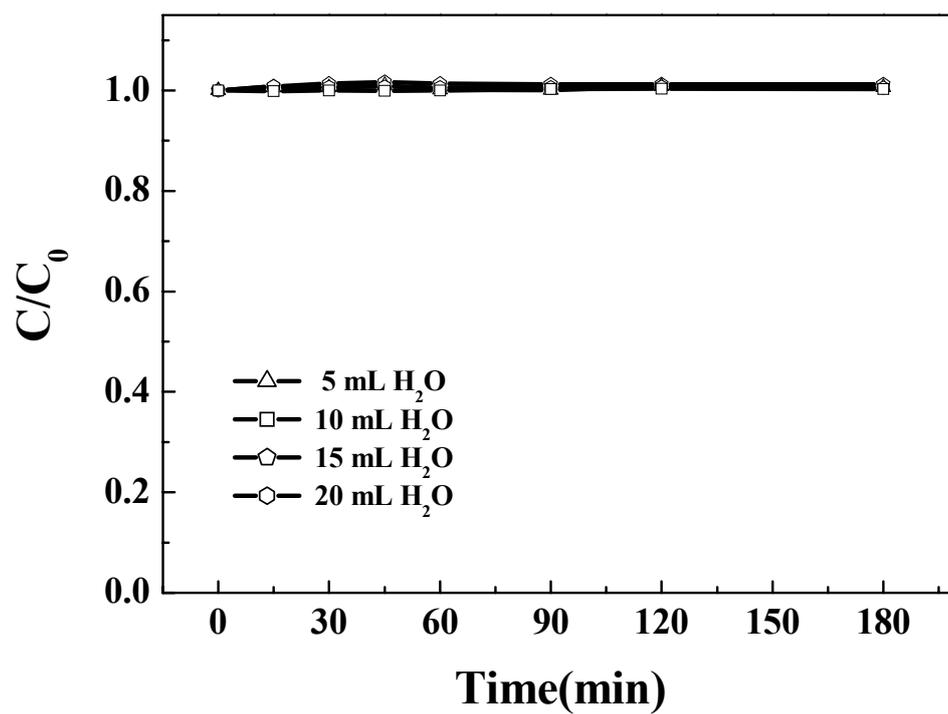


圖 2 比較不同水量合成之二氧化鈦奈米柱對亞甲基藍吸附實驗圖

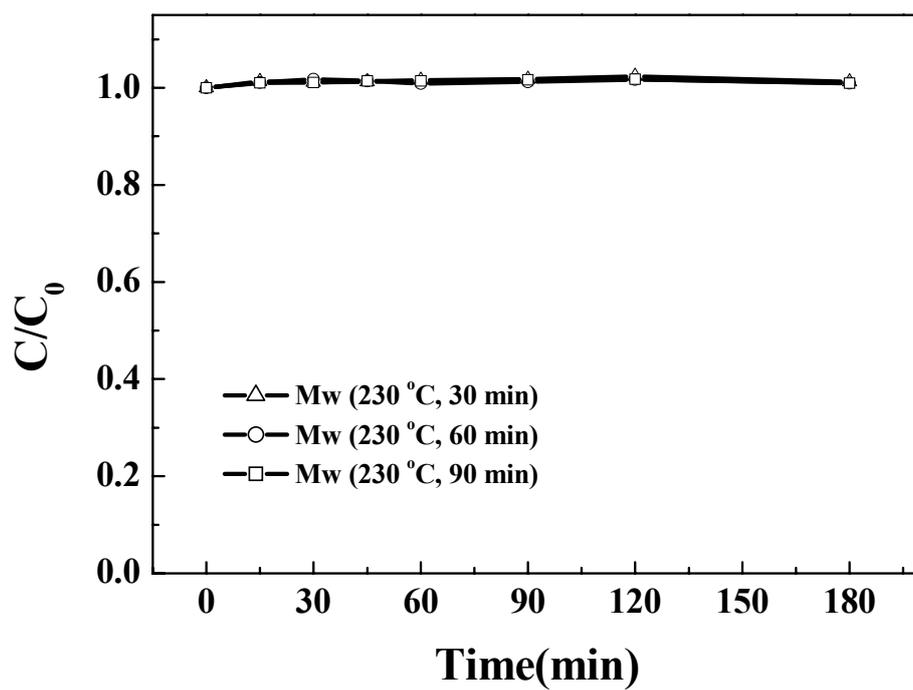


圖 3 比較不同微波時間合成之二氧化鈦奈米柱對亞甲基藍吸附實驗

X 光吸收光譜 (XAS) 分析

圖 4 為本研究不同微波溫度合成奈米柱樣品和兩種二氧化鈦標準品 (Anatase 晶相及 Rutile 晶相) 之 Ti *K*-edge XANES 及其一次微分圖譜，由 XANES 圖譜中可看出 Anatase 晶相標準品，在 pre-edge 部分 4969 eV、4972 eV、4974 eV 的位置會有三個特徵 peak，而 Rutile 晶相標準品 pre-edge 部分的特徵 peak 在 4971 eV、4974 eV 的位置，且在 4985~4995 eV 處有分裂 (splitting) 之現象。經由本研究製備出的二氧化鈦奈米柱 XANES 圖譜，可看出同時具有 Anatase 及 Rutile 的晶相；且在圖譜中發現隨著微波處理程序的溫度提高，pre-edge 會由 3 個 peak 轉變成 2 個，由此可得知提高微波溫度，會促進 Rutile 的生長，與 Kakiuchi 等人之研究結果相符【Kakiuchi *et al.*, 2006】。為了確實了解本實驗製備的二氧化鈦奈米柱 Anatase 及 Rutile 晶相所佔之比例，進一步以二氧化鈦標準品 (Anatase 晶相及 Rutile 晶相) 對本實驗樣品做 XANES Fitting 分析，結果顯示於圖 5~7 及表 1。

為了進一步了解本研究製備得到的二氧化鈦奈米柱之原子結構，將 EXAFS 圖譜進行傅立葉轉換 (Fourier transformation)。圖 8 為二氧化鈦奈米柱樣品的 Ti *K*-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜 (使用 Rutile 晶相之二氧化鈦的 FEEF 檔進行 fitting)，表 2 為二氧化鈦奈米柱樣品之鍵長 (R)、配位數 (N) 及亂度 (σ^2) 的結構參數。結果顯示，本實驗利用微波所合成二氧化鈦奈米柱的第一層 (Ti-O) 之鍵長為 1.96~1.98Å，配位數為 4.98~5.89，亂度為 0.0044~0.0074，可發現微波處理的溫度越高其二氧化鈦奈米柱之鍵長、配位數亂度皆會增加。

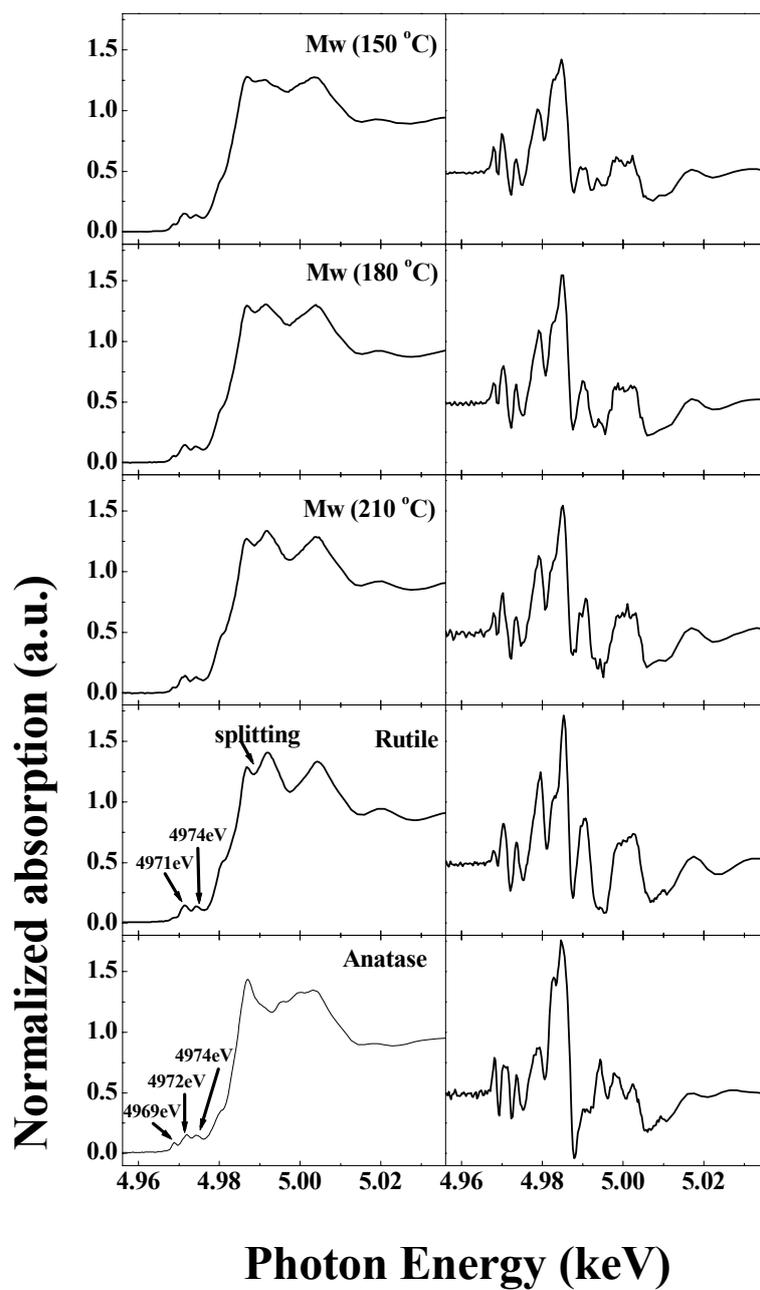


圖 4 二氧化鈦奈米柱和鈦標準品之 Ti K-edge XANES 及其一次微

分圖譜

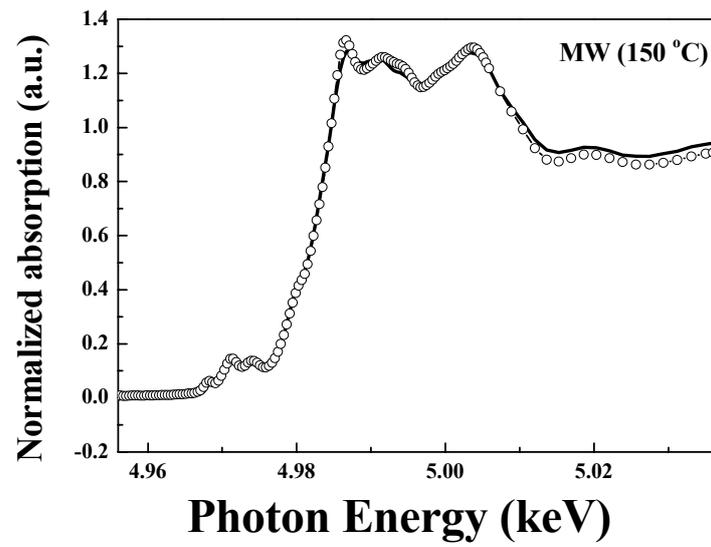


圖 5 微波 150°C 之 XANES fitting 圖譜

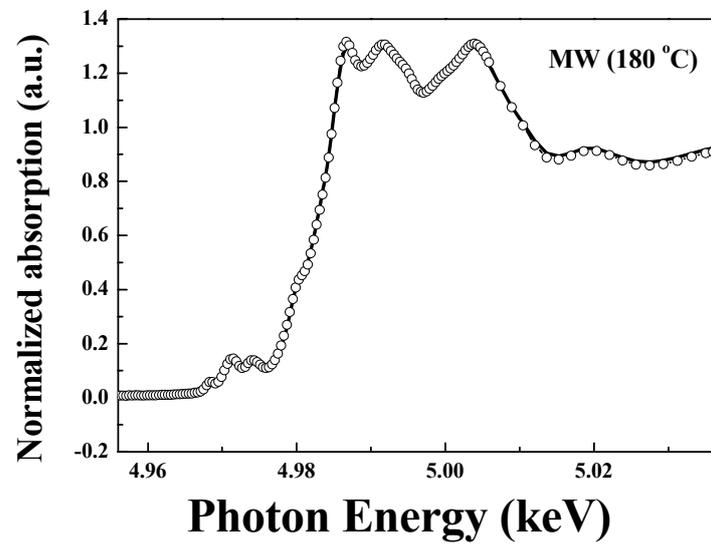


圖 6 微波 180°C 之 XANES fitting 圖譜

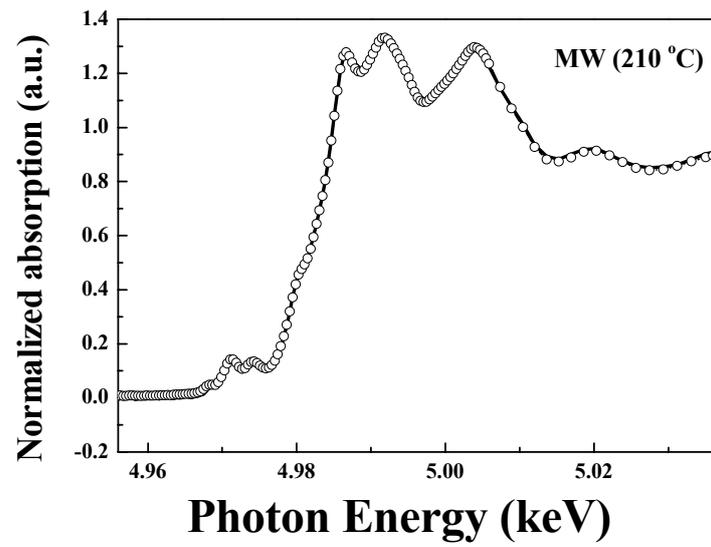


圖 7 微波 210°C 之 XANES fitting 圖譜

表 1 XANES 圖譜 Fitting 奈米柱之 Anatase 與 Rutile 含量

| 名稱 | Anatase (%) | Rutile (%) |
|-------------|-------------|------------|
| Mw (150 °C) | 49 | 51 |
| Mw (180 °C) | 35 | 65 |
| Mw (210 °C) | 18 | 82 |

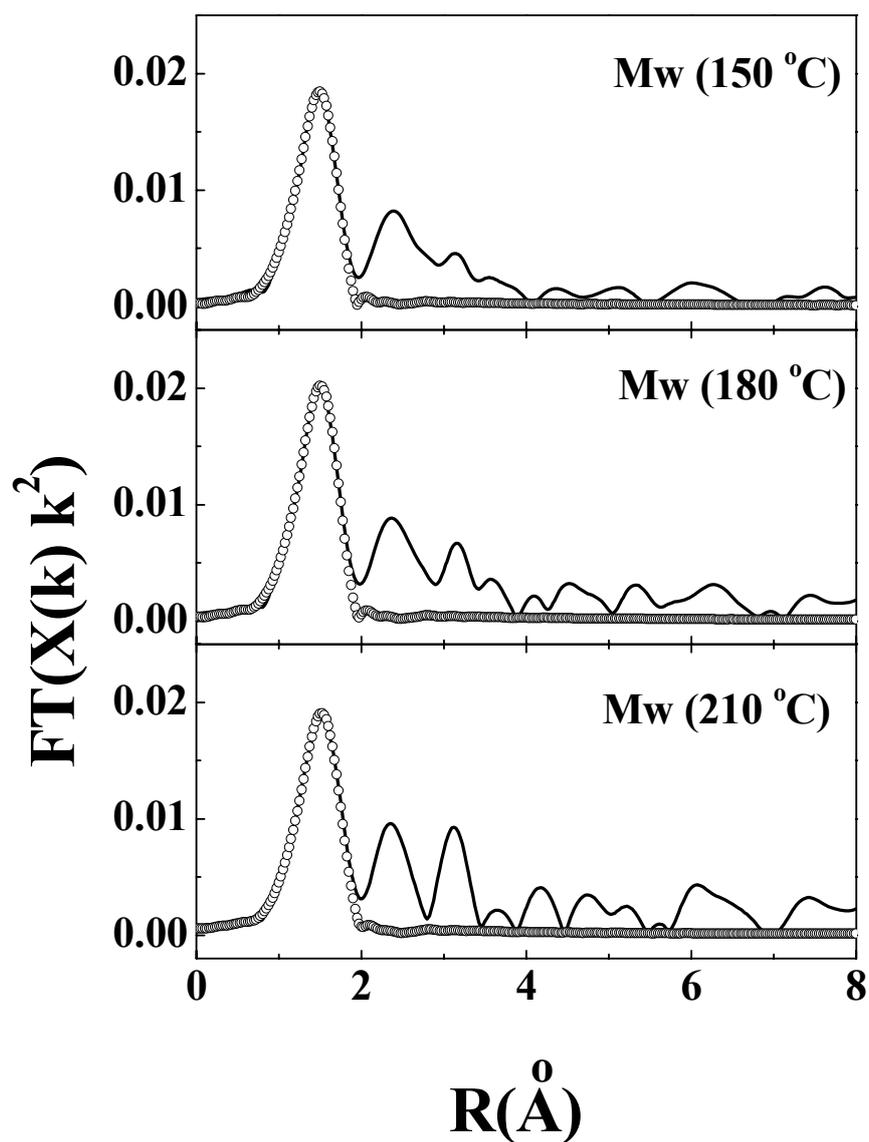


圖 8 二氧化鈦奈米柱樣品的 Ti *K*-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖

表 2 二氧化鈦奈米柱的結構參數

| 樣品名稱 | 鍵長 $R(\text{\AA})$ | 配位數 N | 亂度 $\sigma^2(\text{\AA}^2)$ |
|-------------|--------------------|---------|-----------------------------|
| Mw (150 °C) | 1.96 | 4.98 | 0.0056 |
| Mw (180 °C) | 1.97 | 5.57 | 0.0059 |
| Mw (210 °C) | 1.98 | 5.89 | 0.0074 |

圖 9 為本研究添加奈米碳管不同比例之複合光觸媒樣品和兩種二氧化鈦標準品（Anatase 晶相及 Rutile 晶相）之 Ti K-edge XANES 及其一次微分圖譜，由 XANES 圖譜中可看出，本研究製備得到複合觸媒圖譜與 Rutile 標準品圖譜相似，在 pre-edge 的部分出現兩個特徵 peak，其吸收能量分別為 4971 、4974 eV ，及主要吸收 peak 有分裂（splitting）的特徵，與 pre-edge 吸收能量分別為 4969 、4972 、4974 eV 的 Anatase 標準品圖譜有所差別；顯示本實驗製備得到的複合光觸媒以 Rutile 晶相為主。

為了更確實了解本實驗製備的二氧化鈦奈米柱 Anatase 及 Rutile 晶相所佔之比例，進一步以二氧化鈦標準品（Anatase 晶相及 Rutile 晶相）對本實驗樣品做 XANES Fitting 分析，結果顯示於圖 10~14 及表 3。

為了進一步了解本研究製備得到的複合光觸媒之原子結構，將 EXAFS 圖譜進行傅立葉轉換（Fourier transformation）。圖 15 為複合光觸媒樣品的 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜（使用 Rutile 晶相之二氧化鈦的 FEEF 檔進行 fitting），表 4 為複合光觸媒樣品之鍵長（R）、配位數（N）及亂度（ σ^2 ）的結構參數。結果顯示，本實驗利用微波所合成複合光觸媒的第一層（Ti-O）之鍵長為 1.96~1.98Å，配位數為 5.83~6.43，亂度為 0.0072。

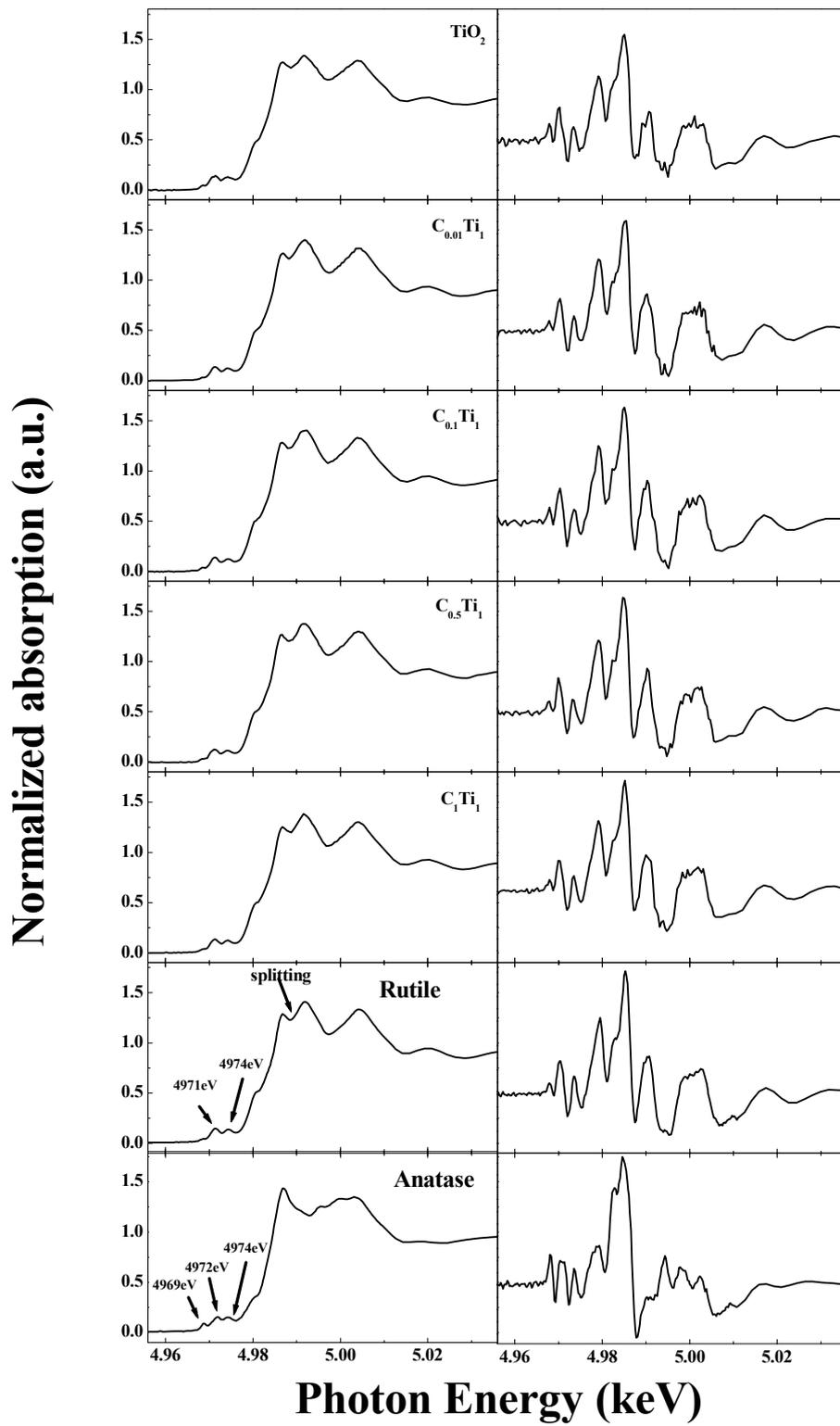


圖 9 多壁奈米碳管與二氧化鈦奈米柱複合光觸媒和鈦標準品之 Ti

K-edge XANES 及其一次微分圖譜

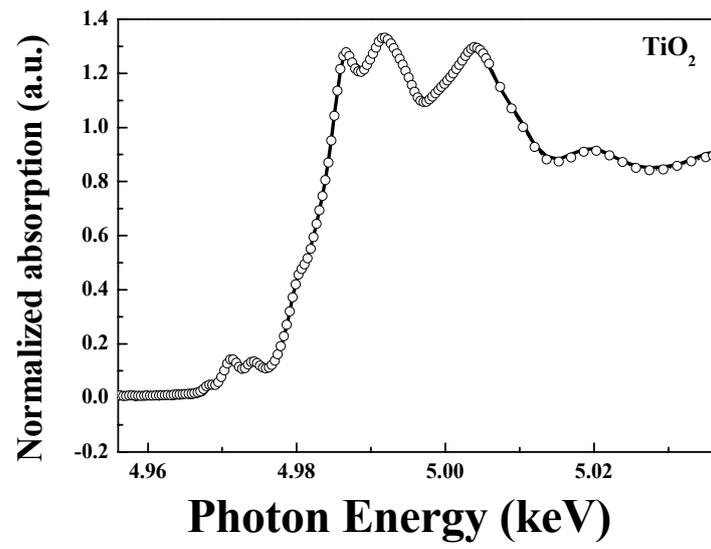


圖 10 TiO₂ 之 XANES fitting 圖譜

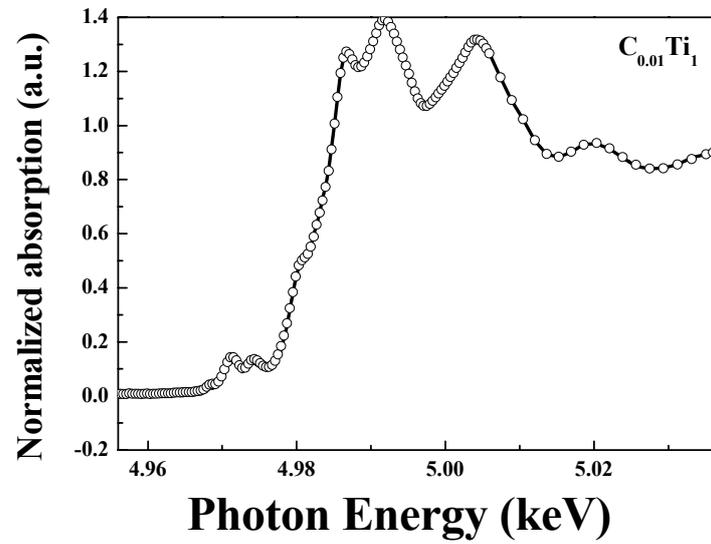


圖 11 C_{0.01}Ti₁ 之 XANES fitting 圖譜

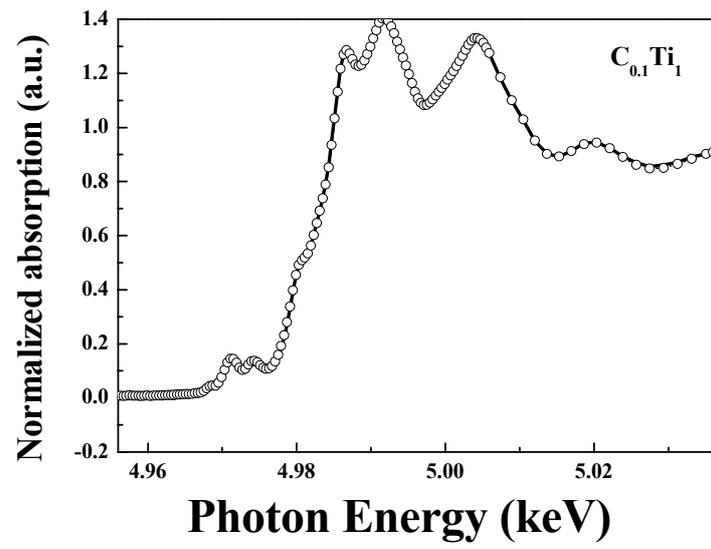


圖 12 $C_{0.1}Ti_1$ 之 XANES fitting 圖譜

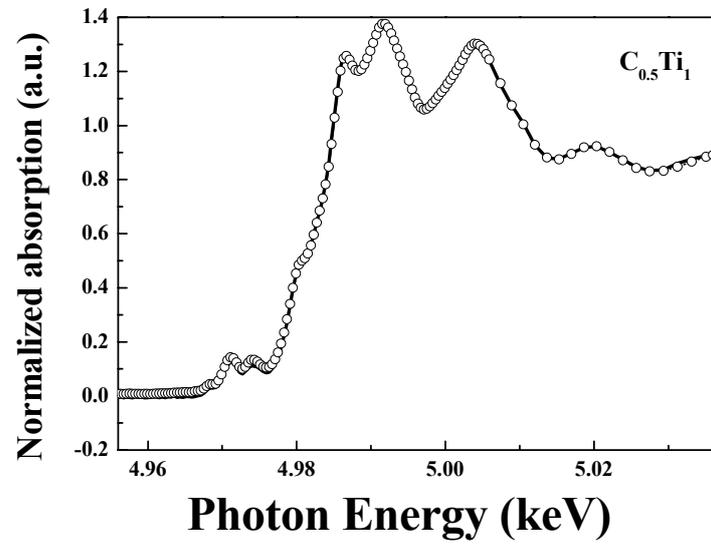


圖 13 $C_{0.5}Ti_1$ 之 XANES fitting 圖譜

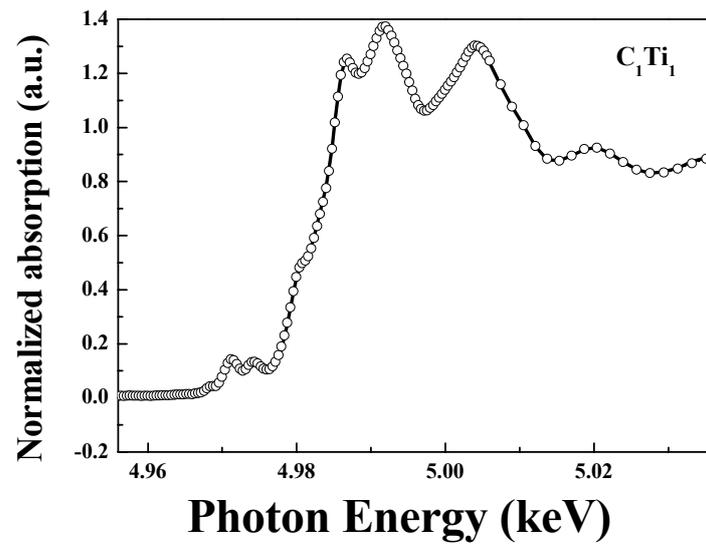


圖 14 C_1Ti_1 之 XANES fitting 圖譜

表 3 XANES 圖譜 Fitting 複合光觸媒 Anatase 與 Rutile 含量

| 名稱 | Anatase (%) | Rutile (%) |
|----------------|-------------|------------|
| TiO_2 | 18 | 82 |
| $C_{0.01}Ti_1$ | 0 | 100 |
| $C_{0.1}Ti_1$ | 0 | 100 |
| $C_{0.5}Ti_1$ | 0 | 100 |
| C_1Ti_1 | 0 | 100 |

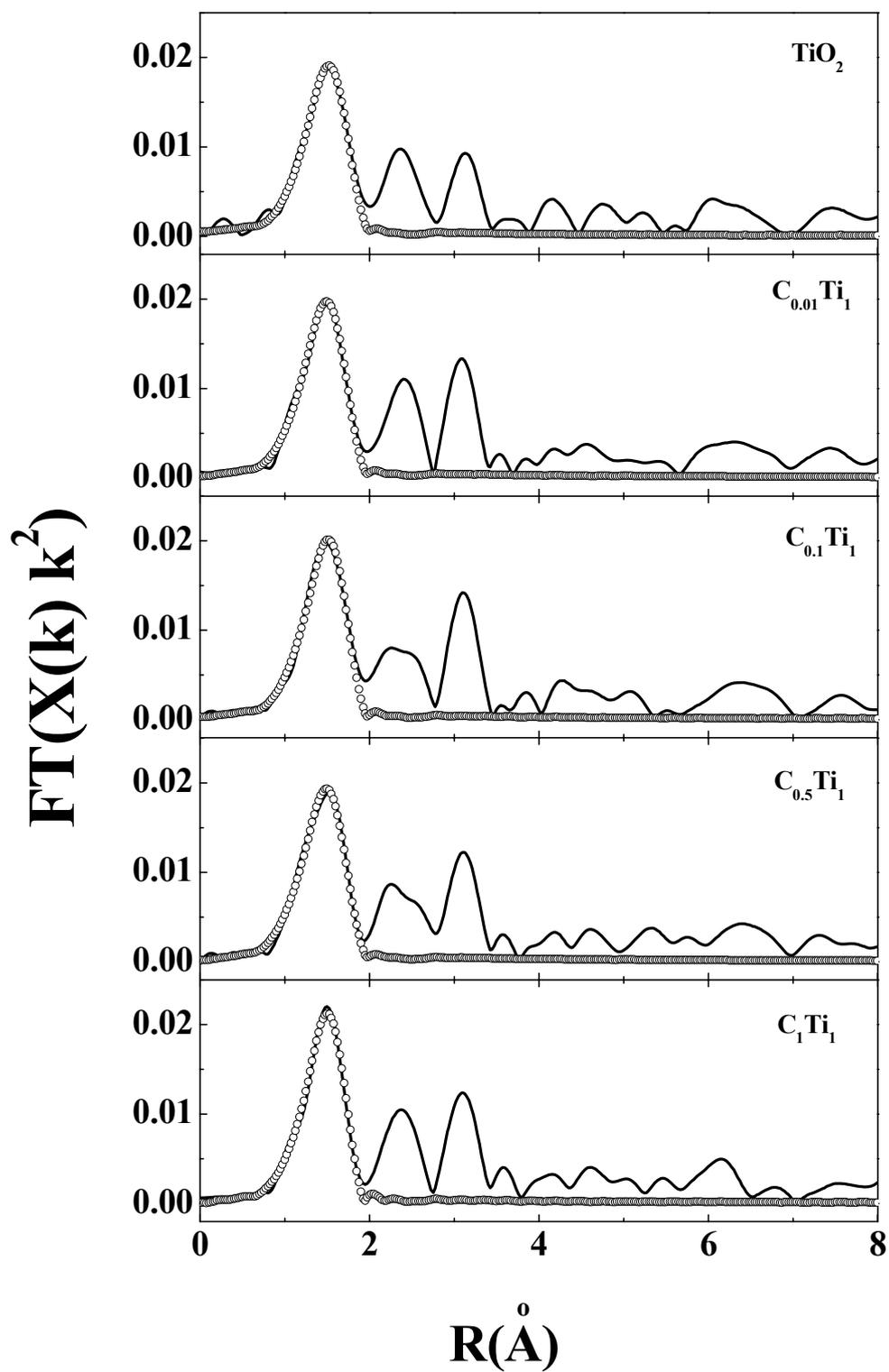


圖 15 複合光觸媒樣品的 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖

表 4 複合光觸媒樣品的結構參數

| 樣品名稱 | 鍵長 R(Å) | 配位數 N | 亂度 $\sigma^2(\text{Å}^2)$ |
|-----------------------------------|---------|-------|---------------------------|
| TiO ₂ | 1.983 | 5.83 | 0.0072 |
| C _{0.01} Ti ₁ | 1.966 | 6.19 | 0.0072 |
| C _{0.1} Ti ₁ | 1.977 | 6.17 | 0.0072 |
| C _{0.5} Ti ₁ | 1.967 | 6.13 | 0.0072 |
| C ₁ Ti ₁ | 1.967 | 6.43 | 0.0072 |

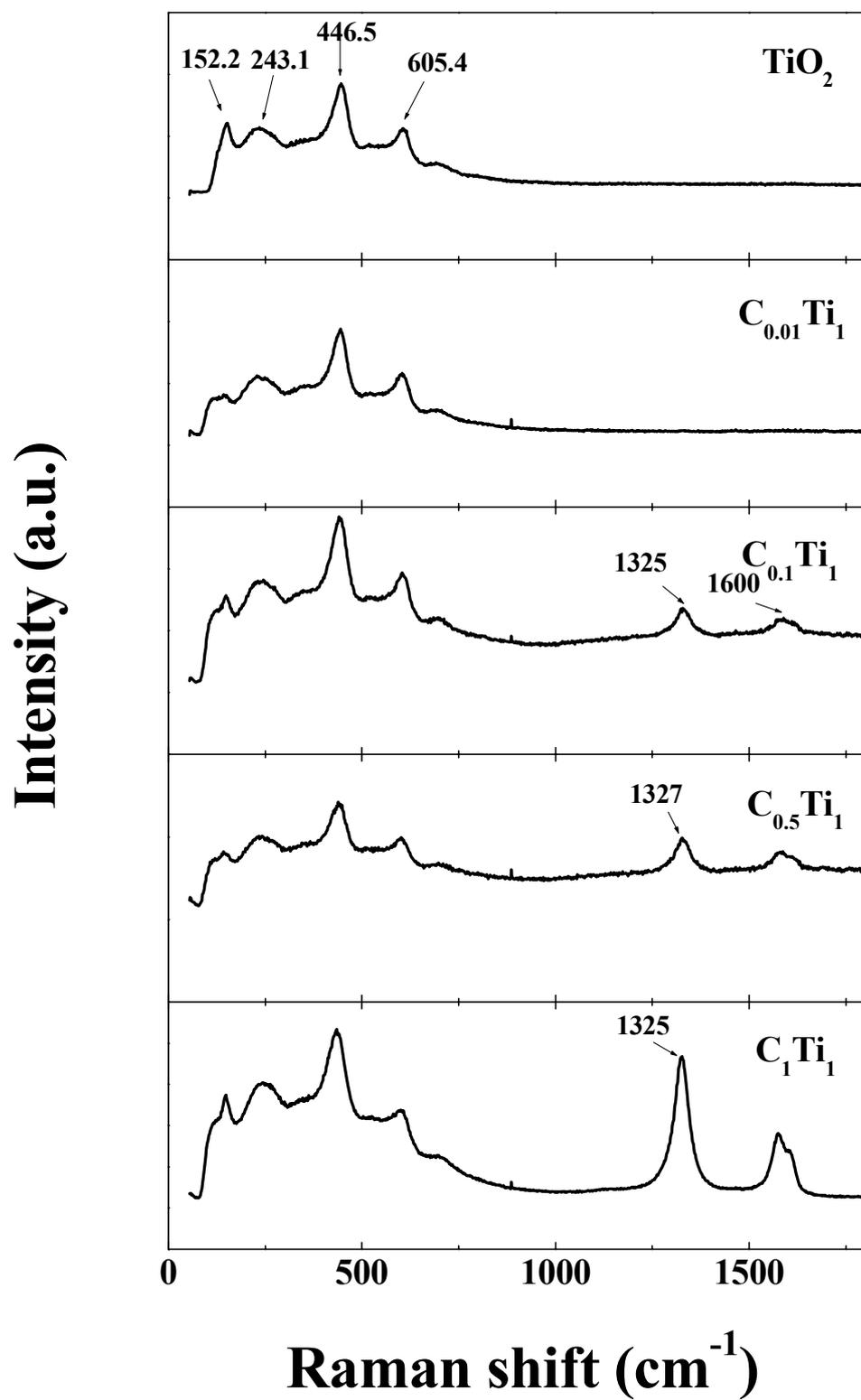


圖 16 複合光觸媒樣品的拉曼圖譜

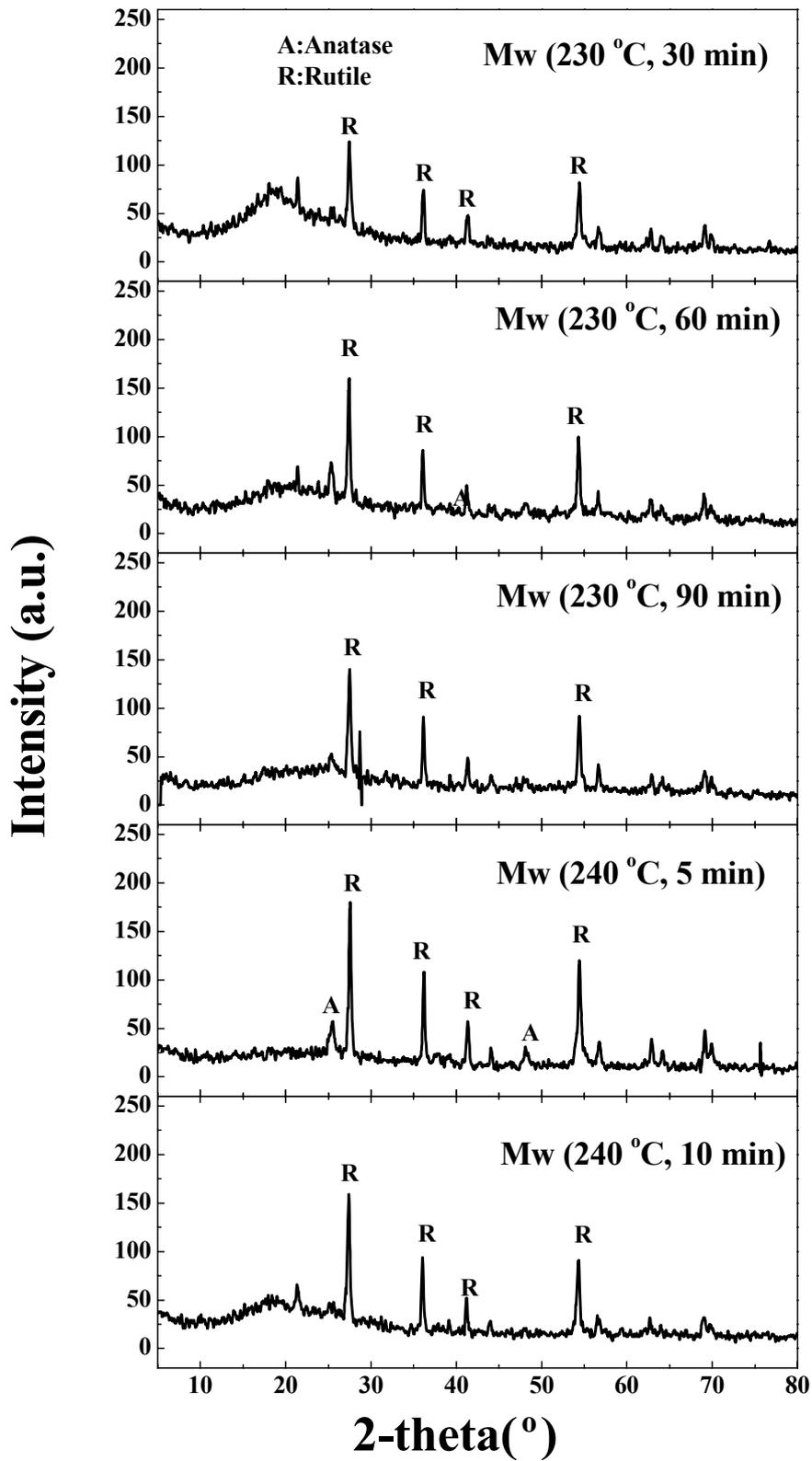


圖 17 不同微波時間合成之 XRD 圖譜

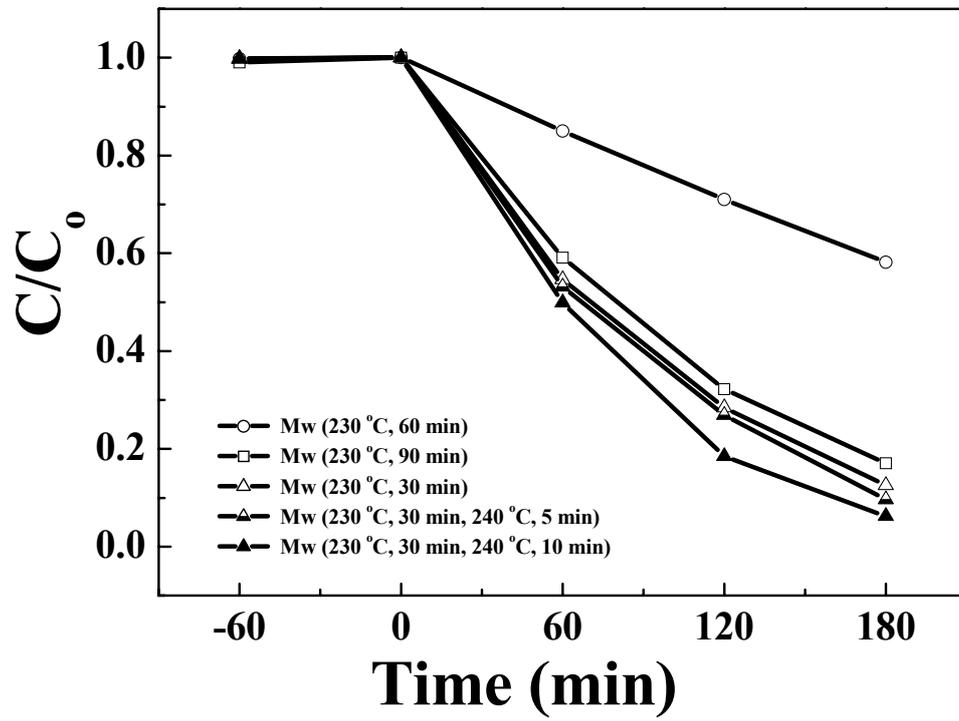


圖 18 比較不同微波時間合成之二氧化鈦奈米柱對亞甲基藍吸附實驗