

東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文

奈米二氧化鈦光催化還原六價鉻之研究

Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on Nanosize TiO₂

研究生：彭彥勳

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國一百年七月

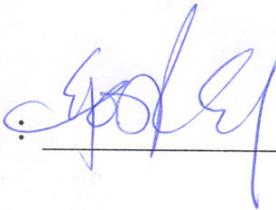
東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系彭彥勳君所提之論文

題目：奈米二氧化鈦光催化還原六價鉻之研究

Photocatalytic Reduction of Cr(VI) on Nanosize TiO₂

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： (簽章)

100 年 7 月 27 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彭彥勳君所提之論文

題目：奈米二氧化鈦光催化還原六價鉻之研究

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 王鴻博 (簽章)

委員 李志甫

劉守恆

林銀松

魏玉麟

中華民國 100 年 7 月 27 日

摘要

本實驗利用商用二氧化鈦光觸媒(P25)，光催化還原不同 pH 值溶液之六價鉻，反應後將溶液和固體(二氧化鈦)分離，利用 XAS、UV-Vis、XRD、SEM 和 BET 研究鉻和二氧化鈦的相互變化。結果顯示，光催化還原溶液之六價鉻，在 pH 值為 4 的時候，有最佳的還原效果。光催化還原反應後，溶液之六價鉻以三價鉻形式存在，而二氧化鈦上之鉻也為三價鉻之型態。Ti 周圍結構之亂度和配位數與反應前之 P25 差不多，推測鉻未嵌入二氧化鈦的分子環境中。利用 P25 光催化還原工業含六價鉻實廠廢水(pH 值約為 7.67、含有 1.28 mg/L 之 TOC)，其光催化還原之效果比本實驗室自配(pH = 7、不含 TOC)的效果還要好。實廠廢水含有 1.28 mg/L 之 TOC，可以幫助其光催化還原反應。

關鍵字： 二氧化鈦、光催化還原、六價鉻

Abstract

Photocatalytic reduction of Cr(VI) were performed at different solution pH on nanosize TiO₂(Degussa P25), then residual hexavalent chromium in liquid phase and P25 solid were separated and each was studied using X-ray absorption spectroscopy, UV-Vis spectrophotometry, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and BET surface analyzer. The results indicated that the highest photocatalytic reduction activity was obtained at pH 4. XAS results showed that the chromium in both liquid phase and solid phase was trivalent. The coordination structure around Ti (Debye-Waller factor σ^2 and coordination number N) after photocatalytic reduction were unchanged. No incorporation of chromium into TiO₂ lattice was observed.

Photocatalytic reduction of an industrial wastewater (pH 7.67) containing hexavalent chromium and 1.28 mg L⁻¹ TOC on P25 was more effective than that of the Cr(VI)-containing water (pH 7) synthesized in our laboratory. This was because the 1.28 mg/L TOC in the industrial wastewater could promote photocatalytic reduction of Cr(VI).

Keywords: TiO₂, photocatalytic reduction, hexavalent chromium

目錄

第一章 前言.....	1
1-1 研究起源.....	1
1-2 研究目的與內容.....	1
1-2-1 研究目的.....	1
1-2-2 研究內容.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 六價鉻(CrO_3)之介紹.....	3
2-1-1 物理化學特性.....	3
2-2 工業排放之六價鉻.....	4
2-3 一般六價鉻之去除.....	5
2-4 光觸媒相關文獻.....	7
2-5 還原金屬相關文獻.....	8
2-5-1 TiO_2 光催化還原金屬.....	8
2-5-2 商用 TiO_2 光觸媒光催化還原文獻.....	10
2-5-3 其他觸媒還原六價鉻.....	10
第三章 研究設備與方法.....	12
3-1 實驗材料與設備.....	12
3-1-1 實驗藥品.....	12
3-1-2 實驗設備及儀器.....	13
3-2 二氧化鈦光催化還原六價鉻.....	14

3-3 實驗分析方法	16
3-3-1 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	16
3-3-2 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)	16
3-3-3 X 光吸收光譜 (XAS)	16
3-3-4 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)	17
3-3-5 X-ray 繞射分析 (XRD)	17
3-3-6 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)	18
3-3-7 水中六價鉻檢測方法—比色法【NIEA, 2009】	19
第四章 結果與討論	20
4-1 六價鉻光還原試驗	20
4-1-2 揮發實驗	20
4-1-3 光還原實驗	20
4-1-4 吸附實驗	21
4-1-5 六價鉻之紫外光光催化還原實驗	21
4-2 XAS 分析	26
4-2-1 鈦之 XANES 分析	26
4-2-2 鉻之 XANES 分析	28
4-2-2 鉻之 XANES 分析	28
4-2-2-1 附著在 P25 樣品(固相)之鉻 XANES 分析	28
4-2-2-2 殘存在液相之鉻 XANES 分析	31
4-2-3 鈦之 XAFS 分析	33
4-3 UV-Vis 分析	35

4-4 BET 分析	37
4-5 XRD 分析	39
4-6 SEM 分析	42
5-1 結論	45

圖目錄

圖 3-1 光催化反應器與水循環裝置.....	14
圖 3-2 二氧化鈦光催化還原六價鉻實驗流程圖.....	15
圖 3-3 六價鉻顯色之 UV-Vis 吸收圖譜.....	19
圖 4-1 六價鉻之揮發圖.....	23
圖 4-3. P25 對六價鉻之吸附圖.....	24
圖 4-4. P25 光催化還原六價鉻圖.....	25
圖 4-5. P25 光催化還原六價鉻(60 mg/L)圖.....	25
圖 4-6. P25 光催化還原六價鉻之後之 Ti K-edge XANES fitting 圖.....	27
圖 4-7. ADS1Cr-on-TiO ₂ 、CrO ₃ 、Cr 和 Cr(OH) ₃ 之 Ti K-edge XANES 圖譜.....	29
圖 4-8. UV7Cr-on-TiO ₂ 、CrO ₃ 、Cr 和 Cr(OH) ₃ 之 Ti K-edge XANES 圖譜.....	29
圖 4-9. UV24Cr-on-TiO ₂ 、CrO ₃ 、Cr 和 Cr(OH) ₃ 之 Ti K-edge XANES 圖譜.....	30
圖 4-10.光催化還原六價鉻後殘存在液相之鉻 XANES fitting 圖譜.....	32
圖 4-11. P25 光催化還原六價鉻之後，固相樣品之 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉圖譜 fitting	34
圖 4-12 為 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之吸收圖譜.....	36
圖 4-13 為 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之 XRD 圖譜.....	40
圖 4-14 P25 和不同 pH 值光催化還原後殘留固體之 SEM 圖(10 萬倍).....	43
圖 4-15 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之 SEM 圖(10 萬倍).....	44

表目錄

表 2-1 六價鉻之介紹.....	3
表 4-1. P25 光催化還原六價鉻後，固相樣品之 Ti 原子結構參數.....	34
表 4-2 光催化還原六價鉻殘留固體和 P25 之比表面積.....	38
表 4-3 為 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之晶粒大小和晶相比.....	41

第一章 前言

1-1 研究起源

半導體光觸媒已經被用來解決環境中各種有機和無機的污染物，經由電子和電洞的還原及氧化反應【Chen, 2001】。在所有半導體中，應用最廣的就是二氧化鈦，像是染料敏化太陽能電池【Huang, 2006】、感應器或是光電材料，而在 1970 年代 Fujishima & K. Honda【Fujishima & Honda, 1972】兩位日本學者，發現水中之二氧化鈦照光後，可以分解其表面的水分子。而後，二氧化鈦光觸媒被廣泛的研究。

近代工業發展快速，許多污染物隨之而生，而傳統的處理方法有些可能會造成二次污染。所以許多學者便利用二氧化鈦光觸媒之特性來分解污染物，並且希望發明出更有光催化活性的二氧化鈦光觸媒。大致研究方向可分為：提升二氧化鈦光催化活性【Jian, 2010】、增加二氧化鈦長波長的吸收能力【Ho, 2008】、提高或降低二氧化鈦 anatase 晶相的溫度【(Nakaruk, 2010; Ao, 2008)】和複合材料的應用【(Peng, 2010)】等，並且研究二氧化鈦之物理和化學特性，有許多學者更深入研究光觸媒和污染物的反應機制【(Beata, 2006)】，增進光催化降解污染物之效果，並且可以確保光催化降解後之副產物有無二次污染的問題。

1-2 研究目的與內容

1-2-1 研究目的

近幾年的文獻，有不少增對二氧化鈦光催化還原金屬的文章，其中也有許多文章針對其光環原機制做出探討，其中有許多不同的見解【Vinu, 2007; Marta, 1999; Testa, 2001】。眾多金屬污染物中，六價鉻算是其中較具毒性的金屬離子，

大於 0.05 mg/L 之六價鉻對大多的生物有毒性、致癌性，而且對動物之皮膚有刺激性 and 腐蝕性。六價鉻在自然界會流動，且其毒性比三價鉻大一百倍【Yang, 2009】。所以本實驗希望利用目前較具公信力之 X 光吸收光譜(XAS)來研究二氧化鈦光催化還原六價鉻之反應機制。

1-2-2 研究內容

本研究利用商用二氧化鈦光觸媒(P25)來光催化還原六價鉻，並且利用 XAS、UV-VIS 和 BET 來分析光環原之二氧化鈦和六價鉻之變化、反應機制和相互關係。並且用 P25 光催化還原實廠六價鉻廢水，並且根據上述的分析調整實驗參數，達到最佳光還原效率。

第二章 文獻回顧

2-1 六價鉻(CrO_3)之介紹

2-1-1 物理化學特性

【物質安全資料表；Xu *et al.*, 2006；Rengaraj *et al.*, 2007；Sajjad *et al.*, 2010】

表 2-1 六價鉻之介紹

物質狀態	固體
顏色	暗紅色
型狀	薄片狀
密度	2.7(水=1)
溶解度	63g/100g(水)

危害性 六價鉻會滲透皮膚並且被吸收，
會造成皮膚潰瘍，並且有致癌性，
美國環保局將其歸類為致癌物質。

容許濃度 8 小時平均容許濃度為 0.1 mg/m³

2-2 工業排放之六價鉻

排放六價鉻之廢水的工廠大致上為：

- (1) 木頭保存【Patterson, 1985】
- (2) 金屬加工【Patterson, 1985】
- (3) 皮革業【浦氏, 2009】
- (4) 汽車材料製造【王氏等, 2007】。

(1) 木頭保存：防腐劑

早期許多的木頭防腐劑，其中使用最廣的為鉻化砷酸銅【周氏, 1989；張氏, 1995】，能夠防止黴菌和昆蟲等危害，然而鉻化砷酸銅會經由雨水淋洗或土壤中水分沖洗而流失，人或是動物若接觸，皆會造成健康上的危害【蔡氏, 2008】，目前許多國家都已禁制使用，而台灣已於民國 96 年公告有關鉻化砷酸銅的應用與限制【環保署, 2007】。至於目前使用中的老舊廟宇或是古蹟，其木製建材需注意碰觸後之清潔。

(2) 金屬加工：電鍍工廠

電鍍技術至今已相當成熟，主要用來提高產品之防蝕防磨和其光澤以增加產品價值【徐氏, 2000】。而其中鉻金屬或各化合物具有高熔點、高硬度、高耐磨和高防蝕等特性，且具有銀白色外觀，因此被電鍍業者廣泛運用【黃氏, 2000】。但在電鍍過程中會產生有毒之六價鉻，因此在台灣電鍍業的員工中，有不少員工患有鼻中膈穿孔或潰瘍，甚至對肺功能有很大的傷害【郭氏等, 1996】。

(3) 皮革業

皮革的在製造過程和後序的使用都會有危害產生，而為了增加皮革強度和耐濕熱之穩定性，會利用鉻鞣制來製造，在製造過程中會產生六價鉻，因此後序使用時，由於人體汗水具弱酸性，若接觸到皮革，可能會和皮革中之六價鉻反應而傷害人體皮膚【浦氏, 2009】。

(4) 汽車材料製造

汽車零件之塑膠電鍍製程，在前處理時，會用到鉻酸鹽與硫酸之混合物來做表面蝕刻，以增加其親水性，而後進行化學鍍鎳及銅和電鍍銅、鎳及鉻等，在這些過程當中，都會有六價鉻之排放，對人體危害相當大【王氏等, 2007】。

2-3 一般六價鉻之去除

目前處理六價鉻的方法包刮：化學沈澱法、離子交換法、蒸發廢水回收鉻法、電化學法、逆滲透法和混凝過濾法等技術去除【吳氏, 2009；Khalil et al., 1998】。

(1) 電化學沈澱法：

利用陽極的鐵產生的亞鐵離子還原六價鉻，產生鐵離子與三價鉻離子，最後在中性pH值下沉澱鐵與鉻氫氧化物【Fu, 2008】。

Bozzini等人【Bozzini et al., 2011】利用光電掃描顯微鏡來研究Pt電極電化學還原六價鉻之初始階段。六價鉻還原下產生兩種型態的三價鉻，一種包含了零價鉻，另一種包含了40%的六價鉻。

(2) 離子交換法：

含鉻廢水在酸性環境下，經由陰離子樹脂產生交換反應而去除之。例如鉻酸根(CrO_4^{+2})即可與陰離子樹脂產生交換【Dong, 2004】。

(3) 蒸發廢水回收鉻法：

以高溫蒸發電鍍清洗液廢水中的水以濃縮鉻酸【許氏, 2006】。

(4) 逆滲透法：

利用逆滲透膜系統處理電鍍廢水，藉由高壓迫使水溶液經半透膜將水與大分子化合物分離【王氏, 2004】。

(5) 混凝過濾法：

先加入還原劑將六價鉻還原，使鉻離子沉澱，然後通過微孔濾膜過濾去除【許氏, 2006】。

(7) 熱安定化六價鉻

將重金屬污泥加熱處裡【黃氏, 2000】，或是利用土壤【謝氏, 2001】、焚化飛灰【黃氏, 2004】等加入重金屬污染物混合後加熱處裡，以達到安定化之效果。

2-4 光觸媒相關文獻

Fujishima 等人【Fujishima *et al.*, 1972】在研究替代能源中發現，藉由二氧化鈦半導體電極進行光電化學反應時，以短於 415 nm 波長的光源照射二氧化鈦電極，發現二氧化鈦電極吸收光後，會因水分解產生氧氣，而在白金電極則發生還原反應，生成氫氣。其原因為二氧化鈦會被光激發而產生電子-電洞對，二氧化鈦表面的電洞會進行氧化反應，而電子則會傳遞至白金電極處進行還原作用。由於氫能源為具有潛力之替代能源，而引起相關領域學者的重視，近三十年來紛紛致力於研究半導體光觸媒之機制原理及應用方面。

觸媒之特性在於催化化學反應，但不改變其本身之性質；但光觸媒則須藉由光源等能量來源，激發使其產生電子躍遷之現象而產生電子-電洞對，進而使其具有光催化及反應性強等特質。目前在光觸媒市場上所使用之種類包括 TiO₂、ZnO、Nb₂O₅、WO₃、SnO₂、ZrO₂、CdS、ZnS、CdSe、GaP 及 CdTe 等，其中 TiO₂ 因為具有成本低、反應性強、無毒性及化學穩定性高等性質，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；Tatsuma *et al.*, 2001；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。

Yamashita 等人【Yamashita *et al.*, 1998】指出，奈米級之光觸媒，因其反應面積大，且其粒徑極小化，在經光源激發形成電子-電洞對後，不易再回復到原來的狀態，故奈米化的程序對其催化反應能力大為提升。

2-5 還原金屬相關文獻

2-5-1 TiO₂ 光催化還原金屬

Jeon 等人【Jeon *et al.*, 1999】利用溶膠凝膠法製備二氧化鈦光觸媒，並添加氧化物(Nb₂O₅ 和 Li₂O)來提升氧化還原反應。分別選用 dichloroacetic acid(DCA) 和 K₂Cr₂O₇ 當作氧化跟還原的污染物，結果顯示 Nb₂O₅/TiO₂ 對 DCA 有降解的效果，而添加 Nb₂O₅ 之 TiO₂ 會有過量的電洞，可以促進六價鉻的還原。添加 Li₂O(1 wt%)對 DCA 有最好的降解效果。

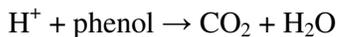
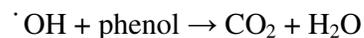
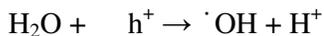
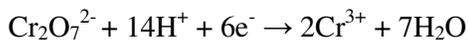
Young 等人【Young *et al.*, 1999】利用 TiO₂ 在紫外光照射下，光還原六價鉻，並且調整不同參數(pH 值、劑量、光強度、溶氧量等)，達到最佳效果。結果顯示，在酸的情況下，會有較多的光誘導電洞，因此有較佳的光還原率，增加光強度和 TiO₂ 的量都會提升光還原效率，而溶氧量對於光還原效率，沒有太大的影響。經由光還原之六價鉻產物為三價鉻。

Madras 等人【Madras *et al.*, 2008】利用自製的 TiO₂ 光觸媒(CS)來光還原二價銅和六價鉻，並且跟 Degussa P25 做比較。結果顯示，CS- TiO₂ 和 Degussa P25 對二價銅還原的一階速率常數分別為 0.018 和 0.003 min⁻¹，而對六價鉻的速率常數分別為 0.247 和 0.007，因此，針對二價銅和六價鉻的光還原，CS- TiO₂ 明顯的比 Degussa P25 還要好。其他金屬像是二價鋅、二價鎘、二價鉛和二價錳在此還原系統中，並沒有效果，其原因歸咎於光誘導電洞的熱不可行性。

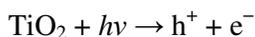
Madras 等人【Madras *et al.*, 2008】利用自製的 TiO₂ 光觸媒(CS)來光還原二價銅和六價鉻，其中添加了 phenol 和 4-nitrophenol，並且跟 Degussa P25 做比較。結果顯示，在 phenol 的環境下，會增進二價銅和六價鉻的還原，而 CS-TiO₂ 的光還原效率為 Degussa P25 的兩倍。phenol 和 4-nitrophenol 會被光催化形成中間產物，最後會被氧化成二氧化碳和水。

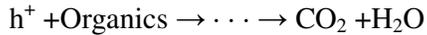
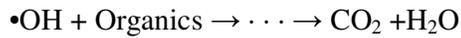
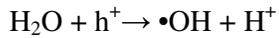
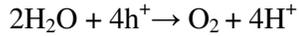
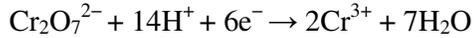
Wang 等人【Wang *et al.*, 2010】添加小分子的有機酸 (SOAs)在 TiO₂ 光催化環原反應中，TiO₂ 會和 SOAs 形成 charge-transfer- complex (CTC)，使 TiO₂ 能夠在可見光下，光催化還原六價鉻，而 SOAs 會形成有機自由基，能夠幫助光環原價鉻，同時 SOAs 也會光催化氧化為二氧化碳和水，六價鉻則環原為三價鉻。

Sajjad 等人【Sajjad *et al.*, 2010】利用鈹改質序列中孔之二氧化鈦，並且利用可見光光降解酚和鉻，顯示能夠改進同時光催化氧化酚和光催化還原六價鉻，比商用之二氧化鈦(P25)和傳統鈹改質之二氧化鈦還要好。並且提出六價鉻之還原機制：



Wang等人【Wang, *et al.*, 2008】研究不同的二氧化鈦光觸媒光催化還原六價鉻，並且添加不同可溶有機物。BET比表面積對六價鉻的光還原有較大的正相關，相對二氧化鈦的晶形就有比較小的影響。添加有機物質可以幫助六價鉻的光還原效果比商用P25還要好。六價鉻光還原為三價鉻的機制：





2-5-2 商用 TiO₂ 光觸媒光催化還原文獻

Chen 等人【Chen *et al.*, 2001】利用商用 TiO₂ 光觸媒(Degussa P25 & Hombikat UV100)，來光還原多種水中有毒金屬污染物(Fe(III)、Hg(II)、Ag(I)、Cr(VI))，結果顯示 Degussa P25 比 Hombikat UV100 效果還要好。經由光還原後，汞和銀會沉澱在 TiO₂ 上，而鐵和鉻會以 Fe(II)和 Cr(III)的形式存在水溶液中。此文獻指出，添加有機還原劑會增加光催化還原力，因此添加 EDTA 當作有機還原劑，結果顯示，添加 0.2 mM EDTA 有最佳的光催化還原效果。

Colon 等人【Colon *et al.*, 2001】利用商用二氧化鈦光觸媒(Degussa P25 & Hombikat UV100)，來研究六價鉻的還原和水楊酸的氧化，結果發現，兩種污染物的混合光催化，效果比單一物種的還原(六價鉻)或氧化(水楊酸)還要來的好。而 P25 的效果比 Hombikat UV100 還要好。

2-5-3 其他觸媒還原六價鉻

Yang 等人【Yang *et al.*, 2009】利用共沉降法製備奈米 ZnO，並且以染料(Alizarin Red S dye)敏化奈米 ZnO，最後在可見光下，測試光還原六價鉻。結果顯示，染料敏化奈米 ZnO 在家用螢光燈源的照射下，6 小時跟 17 小時分別有 68%

和 90% 的還原率。接著以可見光光源照射，光還原率為 50% 和 75%，最後以太陽光照射，光還原率提升至 90%，而六價鉻的還原產物為三價鉻。

Yoon 等人【Yoon et al., 2011】研究在 Fe/H₂O 系統，不同 pH 值和溶氧量來移除六價鉻。結果顯示，pH 值在 5 的時候有最好的六價鉻移除率，並且溶氧量扮演非常重要的角色。而六價鉻完全還原為三價鉻，並且吸附在零價鐵上 (Cr(III)/Fe(III))，在含氧跟缺氧的情形下，最終產物之 BET 和 SEM 有所不同。

Qamar 等人【Qamar et al., 2011】利用溶膠凝膠法製備奈米氧化鎳，並且應用於光催化還原六價鉻，在 335 nm 波長的雷射光源下 (Nd: YAG laser)。研究顯示大約 90 % 的六價鉻在短時間下 (75 min) 被移除。

第三章 研究設備與方法

3-1 實驗材料與設備

3-1-1 實驗藥品

1. 氧化鉻 (chrom(VI) oxide) : CrO_3 , 99% , G.R.級 , Merck , Germany 。
2. 商用二氧化鈦 (Titanium oxide P25) : TiO_2 , degussa , Germany 。
3. 鹽酸 (Hydrochloric acid, HCl) : 37 % , G.R.級 , Rideld-de Haën , Germany 。
4. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide solution) : NaOH , 1N , Merck , Germany 。
5. 丙酮 (Acetone) : CH_3COCH_3 , 99 % , Merck , Germany 。
6. 1,5-二苯基二氮脒 (1, 5-Diphenylcarbazide) : $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, Merck , Germany 。
7. 緩衝溶液 pH = 4 (Buffer solution pH = 4) : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{NaOH}/\text{NaCl}$, Fluka ,
Germany 。
8. 緩衝溶液 pH = 7 (Buffer solution pH = 7) : $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, Fluka , Germany 。
9. 工業電鍍含六價鉻廢液 , 六價鉻溶度為 14.85 mg/L , pH 值為 7.67 。

3-1-2 實驗設備及儀器

- (1) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer) : UV-2450 , Shimadzu Corporation , Japan 。
- (2) 積分球 (Integration sphere) : ISR-2200 , Shimadzu Corporation , Japan 。
- (3) 分光光度計 (Spectrophotometer) : U2000 , Hitachi , Japan 。
- (4) 離心機 (Centrifuge) : KN-70 , Table-Top RS-4 Swing Rotor , max. speed 5,000 rpm , KUBOTA , Tokyo , Japan 。
- (5) X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy , XAS) : Wiggler C (BL-17C) , National Synchrotron Radiation Research Center , Hsinchu , Taiwan 。
- (6) 比表面積測定儀 (BET Surface Analyzer) : COULTER , SA3100 , USA 。
- (7) 火焰式原子吸收光譜儀 (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS) : Z-6100 , Hitachi , Japan 。
- (8) pH 測定儀 (pH meter) : SP-701 , SUNTEX Co. , Taipei , Taiwan 。
- (9) High Temperature TOC/TN Analyzer : liqui TOCII , Hanau , Germany 。

3-2 二氧化鈦光催化還原六價鉻

本實驗利用商用二氧化鈦光觸媒(P25)光催化還原六價鉻溶液，並且研究反應中，二氧化鈦和六價鉻的相互關係，以及研究六價鉻之最終產物，並且探討其還原機制。

- (1) 配製不同 pH 值之 15ppm 六價鉻溶液 500 mL 於石英燒杯，並放入光催化反應器(圖 3-1)。
- (2) 添加 0.5g 之二氧化鈦光觸媒於六價鉻溶液，磁石均勻攪拌(250 rpm)。
- (3) 分別做吸附和光催化還原實驗，光催化光源為八根 10 W 之紫外燈燈管，並且安裝水冷裝置。
- (4) 吸附和光還原之六價鉻液體均添加顯色劑，並用分光光度計定量其濃度。
- (5) 針對二氧化鈦之固體做特性分析，必且探討二氧化鈦和六價鉻之間的

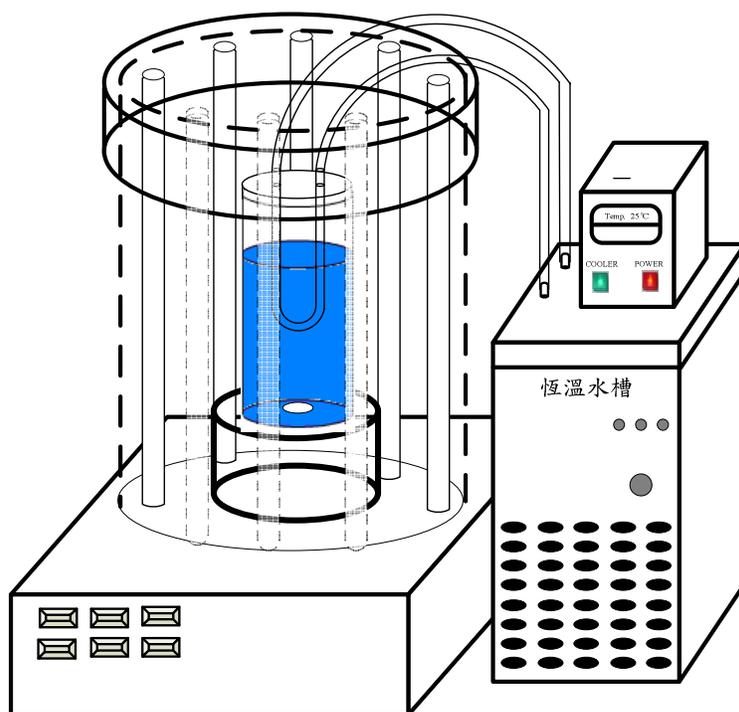


圖 3-1 光催化反應器與水循環裝置

(許氏, 2010)

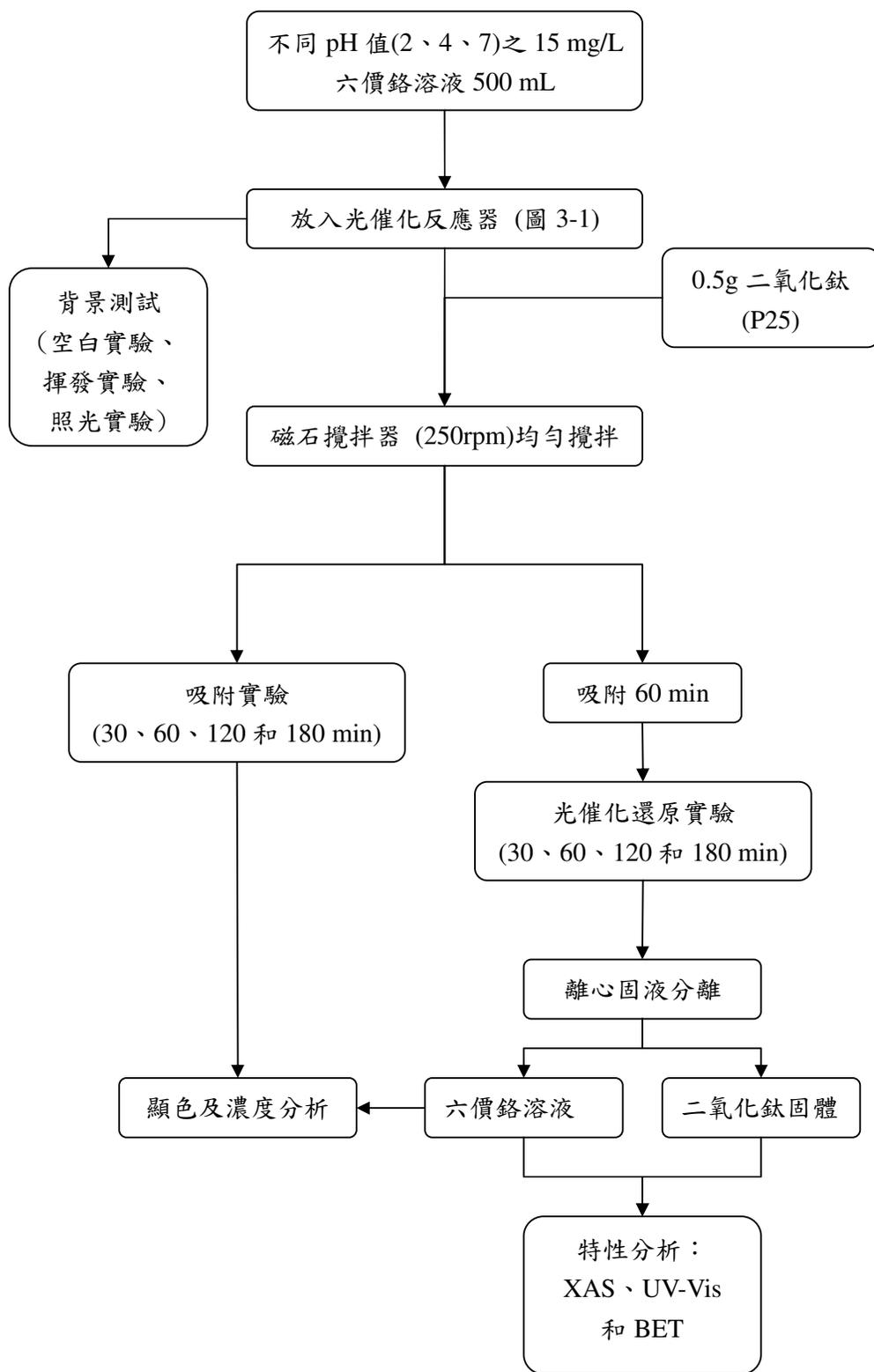


圖 3-2 二氧化鈦光催化還原六價鉻實驗流程圖

3-3 實驗分析方法

3-3-1 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 BaSO₄ 為校正白板，並以 300 nm/min 的掃描速率，自 780 nm 掃描至 200 nm，來觀察觸媒粉末對紫外-可見光的吸收值。

3-3-2 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，調整氮氣及氬氣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。

3-3-3 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。

3-3-4 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 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。

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

D : 平均粒徑大小 (Å)

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 Å)

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。

3-3-6 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

3-3-7 水中六價鉻檢測方法—比色法【NIEA, 2009】

在酸性溶液中，六價鉻與二苯基二氮脲（1,5-Diphenylcarbazide）反應生成紫紅色物質，以分光光度計在波長540 nm 處，量測其吸光度並定量之。當鐵離子之濃度大於 1 mg/L 時，會形成黃色 Fe^{+3} ，雖然在某些波長下會有吸光值，惟干擾程度不大。六價鉬或汞鹽濃度大於200 mg/L、釩鹽濃度大於六價鉻濃度10 倍時，會形成干擾；不過六價鉬或汞鹽在本方法指定的pH 範圍內干擾程度不高。另若有上述干擾的六價鉬、釩鹽、鐵離子、銅離子等水樣，可藉氯仿萃取出這些金屬生成的銅鐵化合物（Cupferrates）而去除之，惟殘留在水樣的氯仿和銅鐵混合物（Cupferron）可用酸分解。

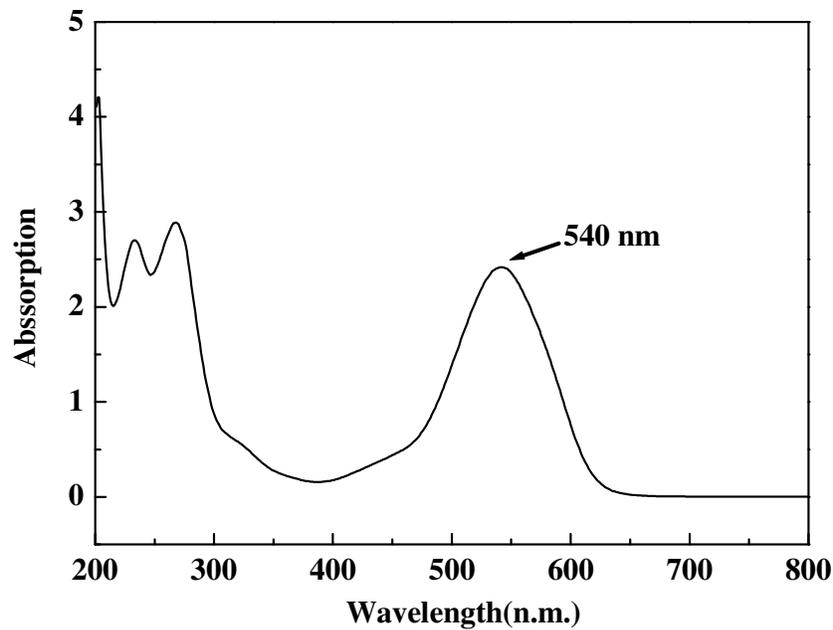


圖 3-3 六價鉻顯色之 UV-Vis 吸收圖譜

第四章 結果與討論

4-1 六價鉻光還原試驗

本研究以 Dagussa P25 在不同 pH 值探討六價鉻光催化還原。為了確認六價鉻(CrO_3)因非光催化還原因素而造成濃度之降低，所以進行六價鉻揮發實驗、觸媒之吸附試驗及紫外光照射之光還原實驗，以確定這些因素對光還原評估的影響程度。

4-1-2 揮發實驗

揮發實驗是檢驗六價鉻之揮發程度，配製濃度 10 mg/L，500 mL 之六價鉻溶液於石英燒杯中，在不照光且不添加觸媒之條件下，進行揮發實驗。圖 4-1 為六價鉻濃度隨時間變化之圖，由圖得知，經 24 小時，六價鉻濃度幾乎沒有變化，因此在評估光催化效率時，六價鉻之揮發因素可以忽略。

4-1-3 光還原實驗

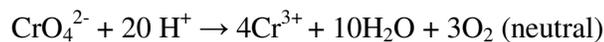
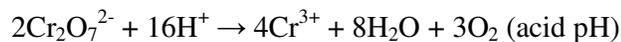
光還原實驗是檢驗六價鉻在紫外光光源照射下之還原程度。配製濃度 10 mg/L，500 mL 之六價鉻溶液於石英燒杯中，不添加觸媒，僅以紫外光照射之條件下，進行光還原實驗。圖 4-2 為六價鉻濃度隨時間變化圖，由圖得知，在紫外光光源的照射下，六價鉻未還原，濃度不變，因此在評估光催化效率時，六價鉻之光分解因素可以忽略。

4-1-4 吸附實驗

配製濃度 10 mg/L，500 mL 之六價鉻溶液於石英燒杯中，觸媒使用量為 0.5g，在不照光的條件下，以各種二氧化鈦光觸媒進行吸附實驗。圖 4-3 商用 P25 TiO₂ 光觸媒的吸收實驗圖譜，由圖中可以發現，確實有吸附效果。

4-1-5 六價鉻之紫外光光催化還原實驗

配製濃度 15 mg/L，500 mL，不同 pH(2、4、7)之六價鉻溶液於石英燒杯中，觸媒添加量為 0.5g，以發光強度 350 nm 波長為主的紫外光光源照射下，進行光觸媒對六價鉻的光催化還原實驗，並於照光前，在暗處吸附 1 小時，達吸附平衡。圖 4-4 為光觸媒光催化還原六價鉻之 C/C₀-Time 圖，由圖中可得知，pH = 4 的六價鉻溶液有最好得光催化效果，Young 和 Jung【Young & Jung, 2001】研究二氧化鈦光觸媒對不同 pH 值之六價鉻溶液光催化還原之效果，結果顯示 pH = 2 時有最好的光催化還原效果，與本實驗不太相同。六價鉻在 pH < 2 時，六價鉻是以 H₂CrO₄ 存在。在 2 < pH < 6 時，六價鉻是以 HCrO₄⁻、CrO₄²⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 存在【Vinu & Madras, 2008】。而不 pH 有不同光催化還原反應，Litter【Litter, 1999】指出其中的反應式：



針對工業實廠廢水來做六價鉻光催化還原，工業廢水之 pH 值為 7.67，但其光催化還原效果卻比 pH = 7 還要來的好。Wang 等人【Wnag *et al.*, 2010】添加小分子的有機酸 (SOAs) 在 TiO₂ 光催化還原反應中，TiO₂ 會和 SOAs 形成 charge-transfer- complex (CTC)，使 TiO₂ 能夠在可見光下，光催化還原六價鉻，而 SOAs 會形成有機自由基，能夠幫助光還原價鉻，同時 SOAs 也會被光催化氧化為二氧化碳和水。因此做 TOC 分析，發現有 1.28 之 TOC，而提升六價鉻光

催化還原反應。

另外為了做 XAS 的實驗，所以配置高濃度的六價鉻(60 mg/L)，500 mL 於石英燒杯中，觸媒添加量為 0.5g，以發光強度 350 nm 波長為主的紫外光光源照射下，進行光觸媒對六價鉻的光還原實驗，並於照光前，在暗處吸附 1 小時，達吸附平衡。圖 4-5 為光觸媒光還原六價鉻(60 mg/L)之 C/C_0 -Time 圖譜。其中吸附一小時、照光 7 小時和照光 24 小時，殘留六價鉻溶液濃度(C/C_0)分別為：95 %、62 %和

54 %。

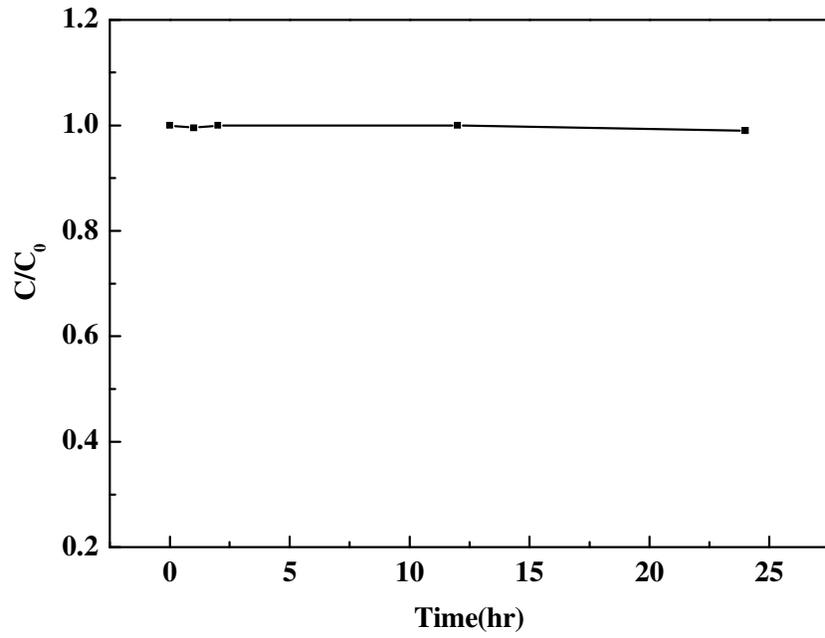


圖 4-1 六價鉻之揮發圖

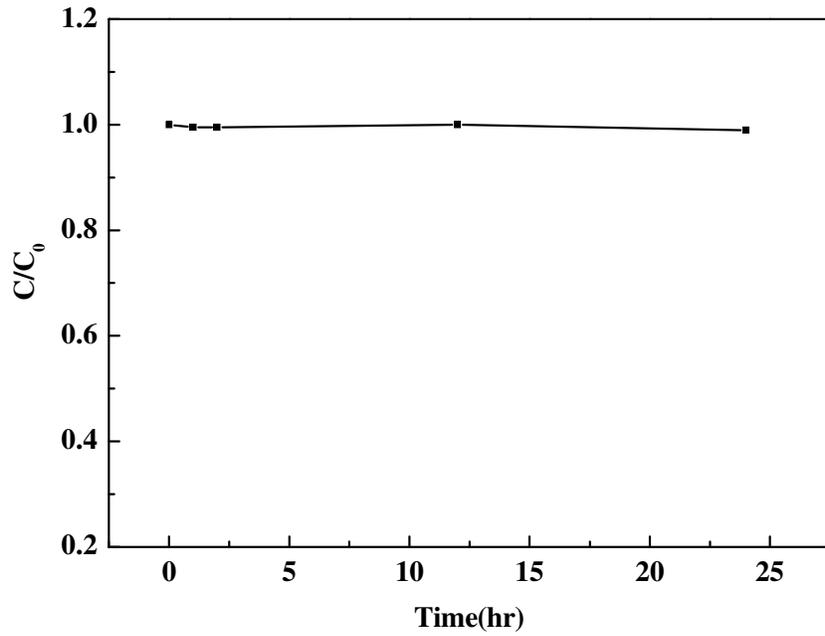


圖 4-2 六價鉻紫外光照射分解圖

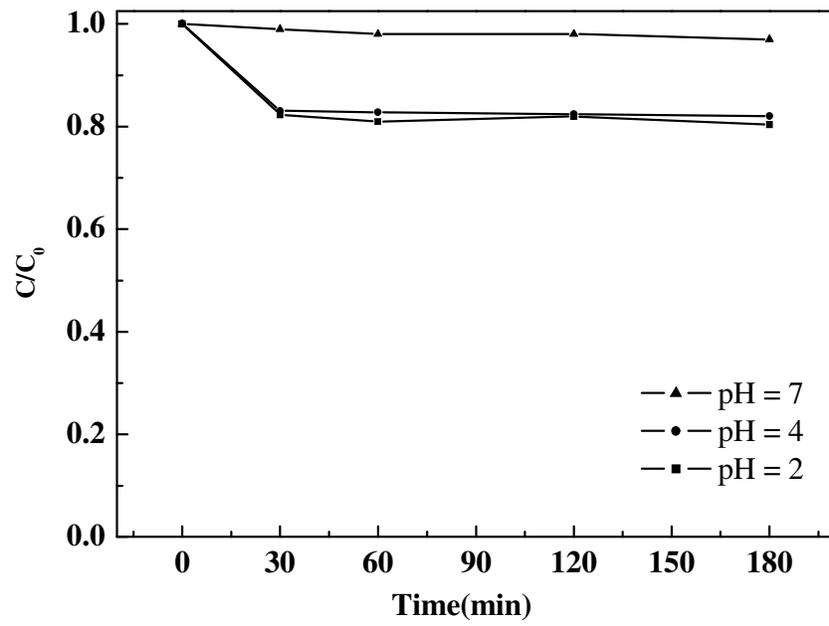


圖 4-3. P25 對六價鉻之吸附圖

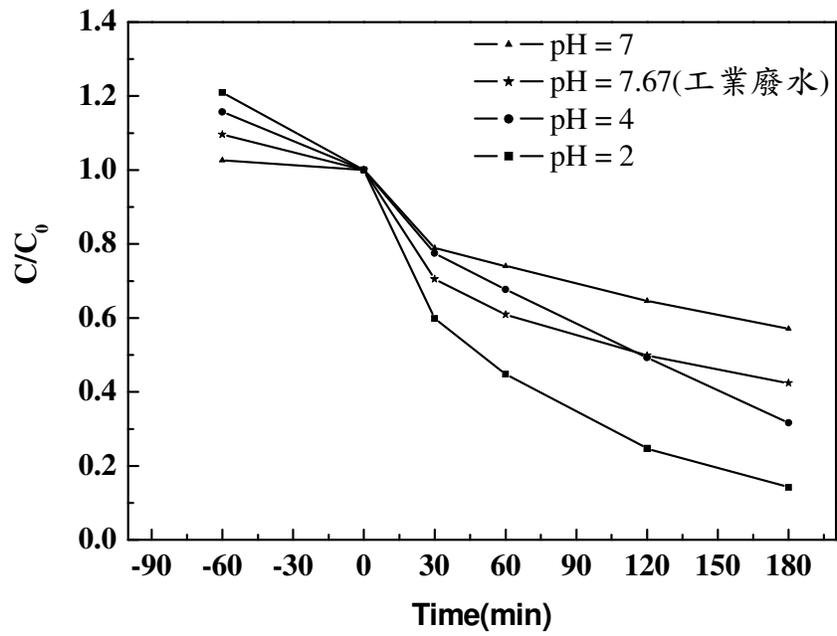


圖 4-4. P25 光催化還原六價鉻圖

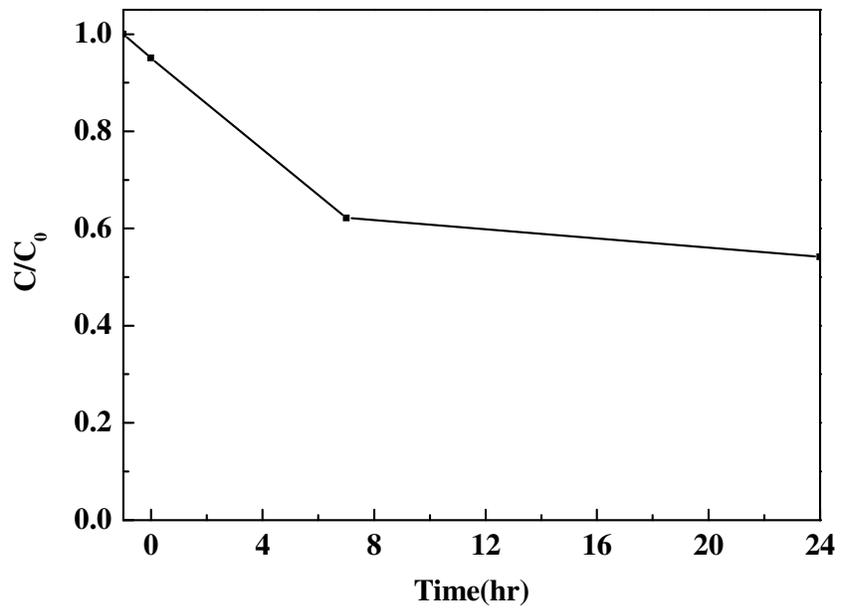


圖 4-5. P25 光催化還原六價鉻(60 mg/L)圖

4-2 XAS 分析

4-2-1 鈦之 XANES 分析

圖 4-6 為 P25 經吸附 1 小時後(Ti-abs-1hr) 、光催化還原六價鉻 7 小時 (Ti-UV-7hr)及 24 小時(Ti-UV-24hr)後，經由離心分離出之粉末和原始的 P25 (as purchased)的 Ti *K*-edge XANES fitting 圖譜。由圖譜可以看出，原始的 P25 之 anatase : rutile 的比例為 72 : 28，而經由吸附和光催化後，其 anatase 和 rutile 的比例均為 81 : 19。Trenczek-Zajac 等人【Trenczek-Zajac *et al*, 2009】利用火燄噴發合成鉻改質二氧化鈦光觸媒，發現增加鉻的濃度，二氧化鈦的晶相會轉變為 rutile 相，大約 15 at.%，而改質後二氧化鈦上之鉻為三價鉻。Venezia (Venezia, 1995) 利用雙沉降法製備含鉻之二氧化鈦，並且指出鉻可以使 Rutile 和 Anatase 的比率增加，並且在二氧化鈦上之鉻為三價鉻。上述文獻之鉻對於二氧化鈦晶型之影響，都為由 Anatase 轉換為 Rutile (Trenczek-Zajac *et al*, 2009 ; Venezia, 1995)，然而本研究之結果恰與之相反。

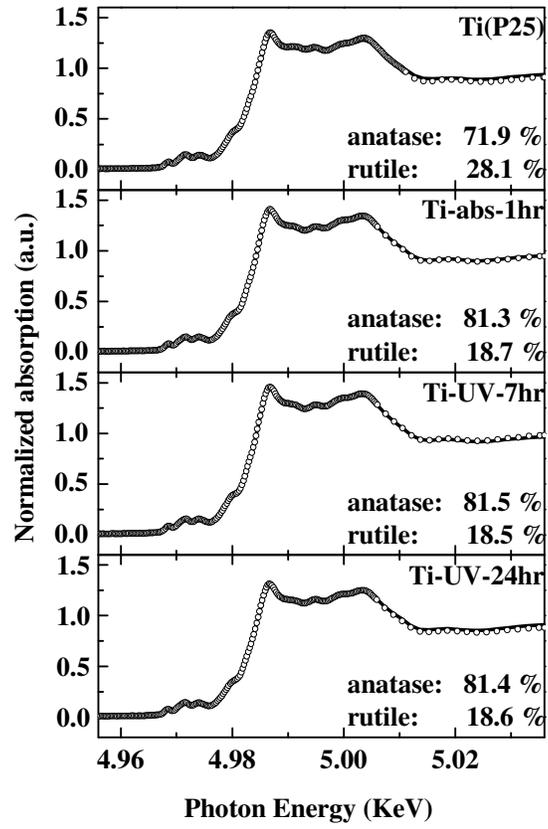


圖 4-6. P25 光催化還原六價鉻之後之 Ti K-edge XANES fitting 圖

4-2-2 鉻之 XANES 分析

4-2-2-1 附著在 P25 樣品(固相)之鉻 XANES 分析

上述三個 P25 樣品(固相：分別改名為 ADS1Cr-on-TiO₂、UV7Cr-on-TiO₂ 和 UV24Cr-on-TiO₂)所附著之鉻的 XANES 與鉻標準圖譜比較(圖 4-7~ 4-9 分別為 ADS1Cr-on-TiO₂、UV7Cr-on-TiO₂ 和 UV24Cr-on-TiO₂ 與鉻之標準品(CrO₃、Cr(OH)₃ 和 Cr) 比較圖)。因為這三個樣品之含鉻量太低(約 1000 ppm)，所以無法將 XANES 圖標準化到 0 跟 1 之間，也無法進行 XANES fitting，所以僅將此三個樣品跟鉻標準品 XANES 做比較。本實驗三樣品之鉻均在六價鉻(CrO₃)和零價鉻(Cr)之間，差不多與三價鉻(Cr(OH)₃)的位置相同，所以可以推測，在光催化還原期間，二氧化鈦上之鉻為三價的鉻。

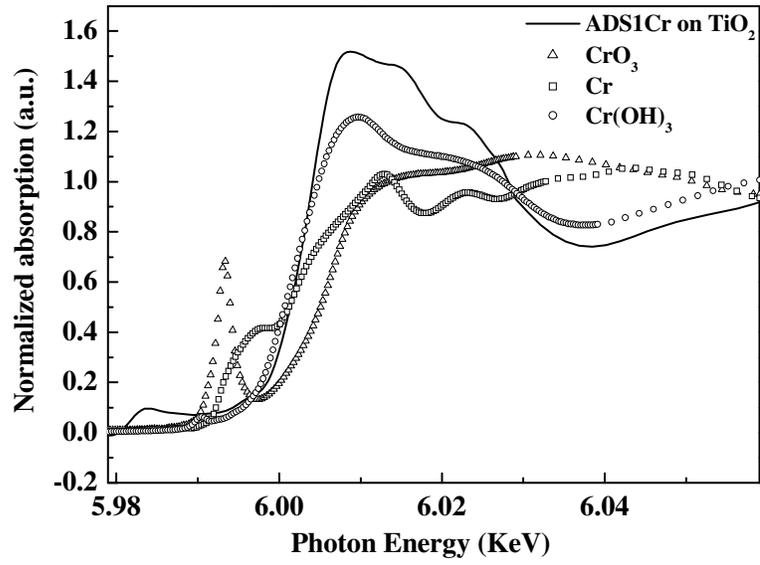


圖 4-7. ADS1Cr-on-TiO₂、CrO₃、Cr 和 Cr(OH)₃ 之 Ti K-edge XANES 圖譜

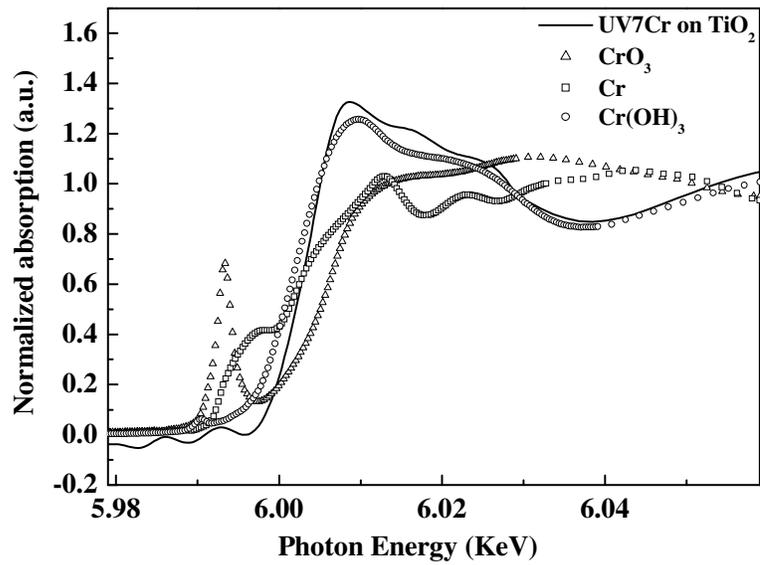


圖 4-8. UV7Cr-on-TiO₂、CrO₃、Cr 和 Cr(OH)₃ 之 Ti K-edge XANES 圖譜

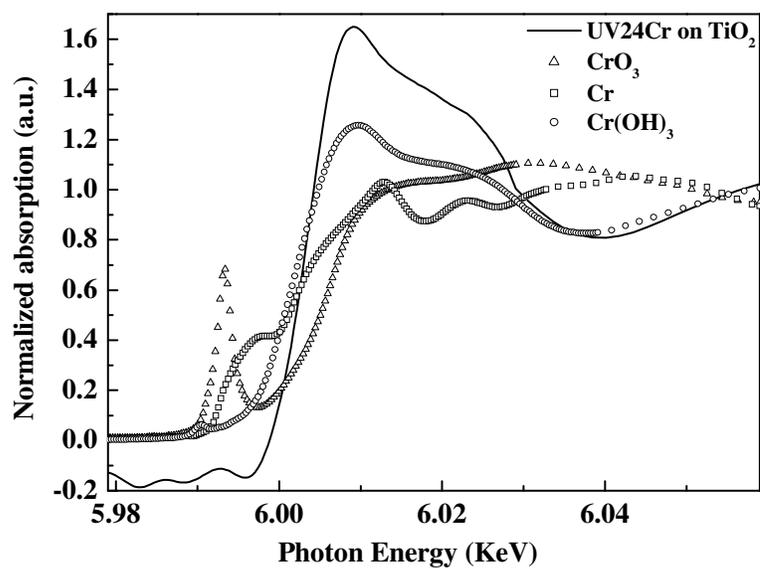


圖 4-9. UV24Cr-on-TiO₂、CrO₃、Cr 和 Cr(OH)₃ 之 Ti K-edge XANES 圖譜

4-2-2-2 殘存在液相之鉻 XANES 分析

圖 4-10 為經 P25 吸附 1 小時(Cr-ads-1hr)、或光催化還原 7 小時(Cr-UV-7hr) 和 24 小時(Cr-UV-24hr)後，殘存在液相(固液分離後)之 Cr K-edge XANES fitting 圖譜。在吸附一小時，發現也有些許的三價鉻形成(15%)。接著在 7 小時和 24 小時之光催化還原後，三價鉻明顯增加，但是此兩樣品的三價鉻含量相近似，而其零價鉻有些許的增加(6% → 10%)。目前文獻指出六價的還原幾乎都是三價鉻【Wang et al., 2008】。而其中 Cappelletti 等人【Cappelletti et al., 2008】研究六價鉻還原，他們添加一些犧牲分子(腐植酸、異丙醇和亞硫酸鈉)來幫助還原反應。他們利用 XPS 分析發現光催化還原後有零價鉻之產生，但熱力學分析顯示二氧化鈦不可能將三價鉻還原成零價鉻，其原因可能是因為異丙醇自由基的還原反應所導致。本研究在光催化還原六價鉻溶液時，並未添加其他犧牲分子，但卻也發現有零價鉻的產生。

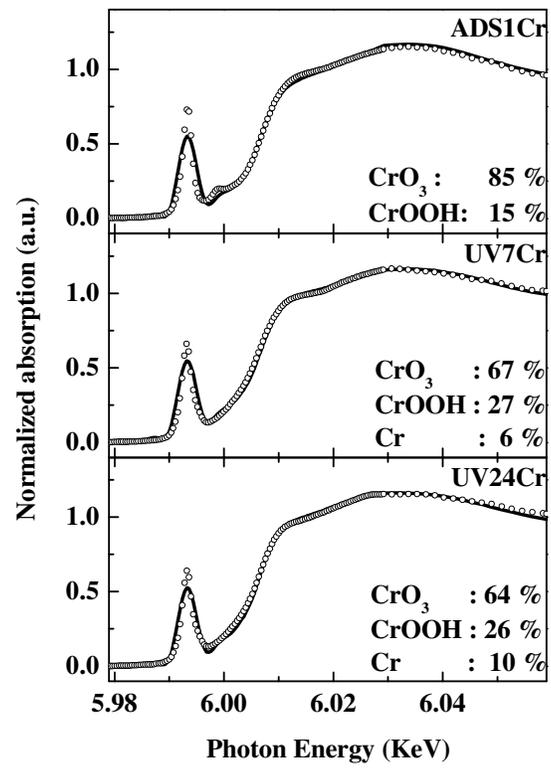


圖 4-10.光催化還原六價鉻後殘存在液相之鉻 XANES fitting 圖譜

4-2-3 鈦之 EXAFS 分析

進一步探討 P25 光催化還原六價鉻期間 Ti 的原子周圍結構，將 EXAFS 圖譜進行傅立葉轉換(Fourier transformation)。圖 4-11 為 P25 光催化還原六價鉻後，固相樣品(即：Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25)的 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜，使用 anatase 二氧化鈦的 FEFF 檔進行 fitting，並且固定亂度(第一層為 0.0013，第二層為 0.0108)。表 4-1 為固相樣品 Ti 之鍵長(R)、配位數(N)及亂度(σ^2)等結構參數。結果顯示，經過光催化還原之 TiO_2 光觸媒第一層(Ti-O)之鍵長均為 1.95 Å，配位數為 4.42~4.73，而第二層(Ti-Ti)之鍵長為 2.99~3.01 Å，配位數為 5.31~5.90，其值與 P25 差不多(第一層：配位數為 4.99；第二層：配位數為 5.96)，而陳氏【陳氏，2007】研究 Cu 改質型 TiO_2 奈米光觸媒，發現經改質後之 TiO_2 之原子周圍結構，其配位數、亂度都比改質前的 TiO_2 還要大，推測是因為 Cu 嵌入 TiO_2 之結構中，造成原子排列的雜亂程度增加所導致。本研究並無此現象。

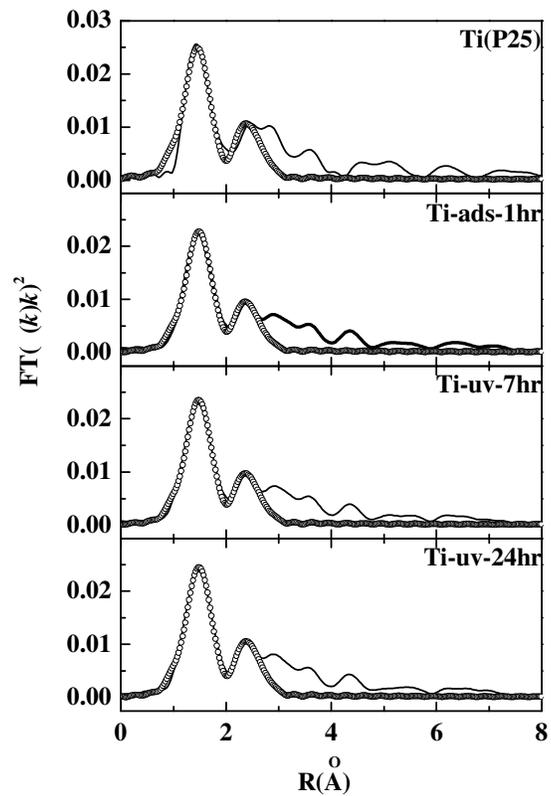


圖 4-11. P25 光催化還原六價鉻之後，固相樣品之 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉圖
譜 fitting

表 4-1. P25 光催化還原六價鉻後，固相樣品之 Ti 原子結構參數

樣品	第一層 1 st shell			第二層 2 nd shell		
	鍵長 R (Å)	配位數 N	σ^2 (Å ²)	鍵長 R(Å)	配位數 N	σ^2 (Å ²)
原始 P25	1.94	4.99	0.0013	3.01	5.96	0.0108
Ti-ads-1hr	1.95	4.42	0.0013	2.99	5.31	0.0108
Ti-UV-7hr	1.95	4.56	0.0013	2.99	5.44	0.0108
Ti-UV-24hr	1.95	4.73	0.0013	3.01	5.90	0.0108

4-3 UV-Vis 分析

圖 4-12 為光催化還原六價鉻後之固相樣品(Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr)和 P25 標準品比較圖，圖中可以發現，隨著光催化環原的時間越長，殘留固體在可見光波長的吸收值越高。Fan 等人【Fan *et al.*, 2008】二氧化鈦添加的鉻濃度越高，在可見光波長的範圍吸收值會越高。吸收值在 450 nm 時，是因為價數的轉換從 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 或是三價鉻的 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ 在八面體的環境下，而有一個寬的吸收範圍從 620 nm 到 800 nm，是因為三價鉻 ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ d-d 的轉換。【Zhu *et al.*, 2006 ; Kato *et al.*, 2002】。本實驗在 520 nm 到 750 nm 也有寬的吸收波段，但與文獻範圍有些許差異。

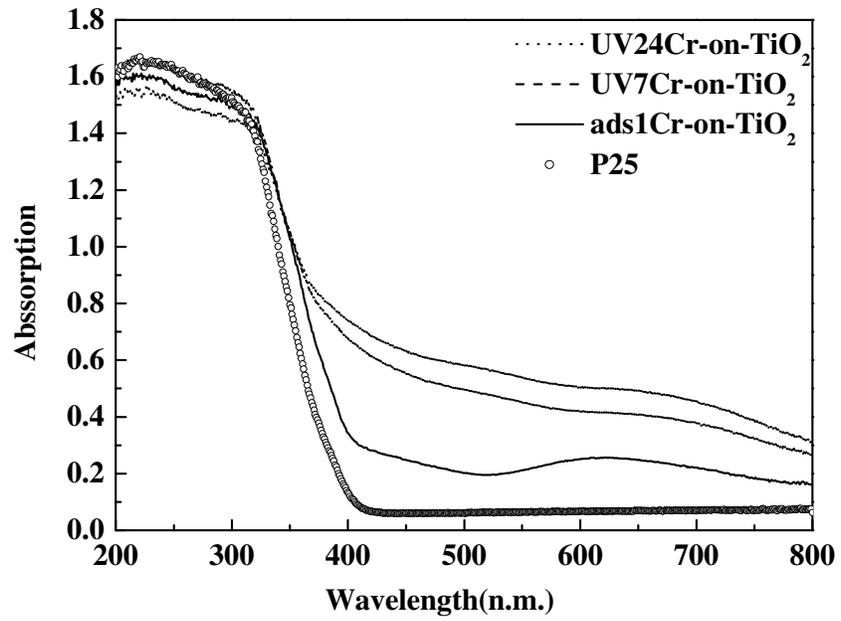


圖 4-12 為 Ti-ads-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之吸收圖譜

4-4 BET 分析

表 4-2 為六價鉻光催化還原之殘留固體，可以發現，二氧化鈦吸附六價鉻後其比表面積都有變大的趨勢。而 Ti-ads-1hr、Ti-UV-7hr 和 Ti-UV-24hr 三個樣品可以發現比表面積隨著光催化時間的增加而比表面積也增加。Yin 等人【Yin et al., 2006】研究鉻改質二氧化鈦，其比表面積結果顯示，純的二氧化鈦其比表面積為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而經由鉻改質之二氧化鈦其比表面積為 $42 \text{ m}^2/\text{g}$ 。本實驗之比表面積也有相同的情況。

表 4-2 光催化還原六價鉻殘留固體和 P25 之比表面積

名稱	BET 表面積 (m ² /g)
P25	32.98
pH = 2	53.40
pH = 4	51.95
pH = 7	54.78
Ti-ads-1hr(pH = 4)	51.96
Ti-UV-7hr(pH = 4)	52.89
Ti-UV-24hr(pH = 4)	58.34
pH = 7.67(工業廢水)	65.27

4-5 XRD 分析

圖 4-13 為 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之 XRD 圖譜，圖中可以發現經過吸附一小時、光催化 7 小時和光催化 24 小時後，其晶形強度變得很低。表 4-3 為利用 Scherrer equation 估算之 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之晶粒大小和 Anatase 及 Rutile 的比例，可以發現經由吸附和照光後，Anatase 會轉換為 Rutile，而晶粒大小隨著照光時間增加，晶粒也越變越大。

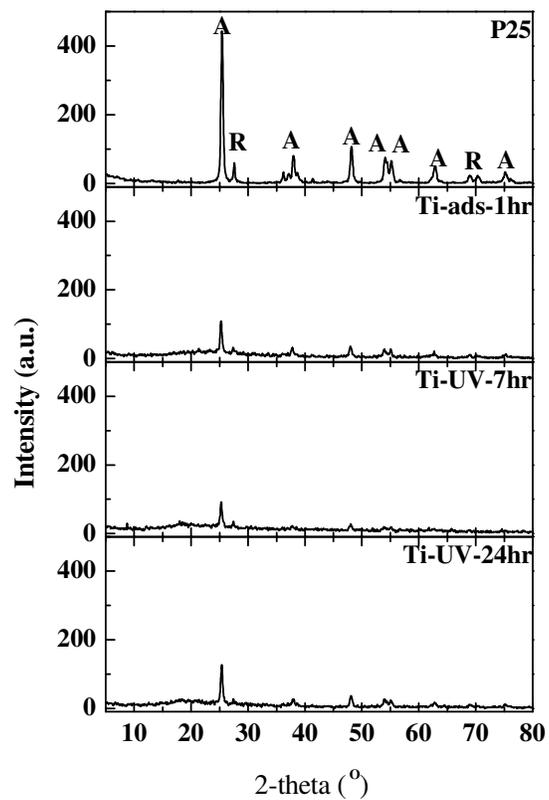


圖 4-13 為 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之 XRD 圖譜

表 4-3 為 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之晶粒大小和晶相比

	晶粒大小(nm)	Anatase(%)	Rutile(%)
P25	19 ^(a)	85	15
	17 ^(b)		
Ti-ads-1hr	18 ^(a)	73	27
	22 ^(b)		
Ti-UV-7hr	17 ^(a)	68	32
	21 ^(b)		
Ti-UV-24hr	20 ^(a)	79	21
	38 ^(b)		

^(a) 估算 Anatase 最高繞射峰之晶粒大小

^(b) 估算 Rutile 最高繞射峰之晶粒大小

4-6 SEM 分析

利用高解析度的場放射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察光催化還原六價鉻之殘留二氧化鈦。圖 4-14 為不同 pH 值光催化還原殘留固體和 P25 粉末之 SEM 圖。圖 4-15 為高濃度(60ppm)六價鉻溶液吸附一小時(Ti-ads-1hr)、照光 7 小時(Ti-UV-7hr)、照光 24 小時(Ti-UV-24hr)殘留固體和 P25 粉末之 SEM 圖。圖 4-15 可以看出 pH = 2 光催化之殘留固體其粒徑大小與 P25 差不多，而 pH 為 4 和 7 以及工業廢水(pH = 7.67)光催化殘留固體之粒徑大小皆比 P25 還要大。而圖 4.16 吸附一小時、光催化還原 7 小時和 24 小時，其粒徑大小皆比 P25 還要大許多。

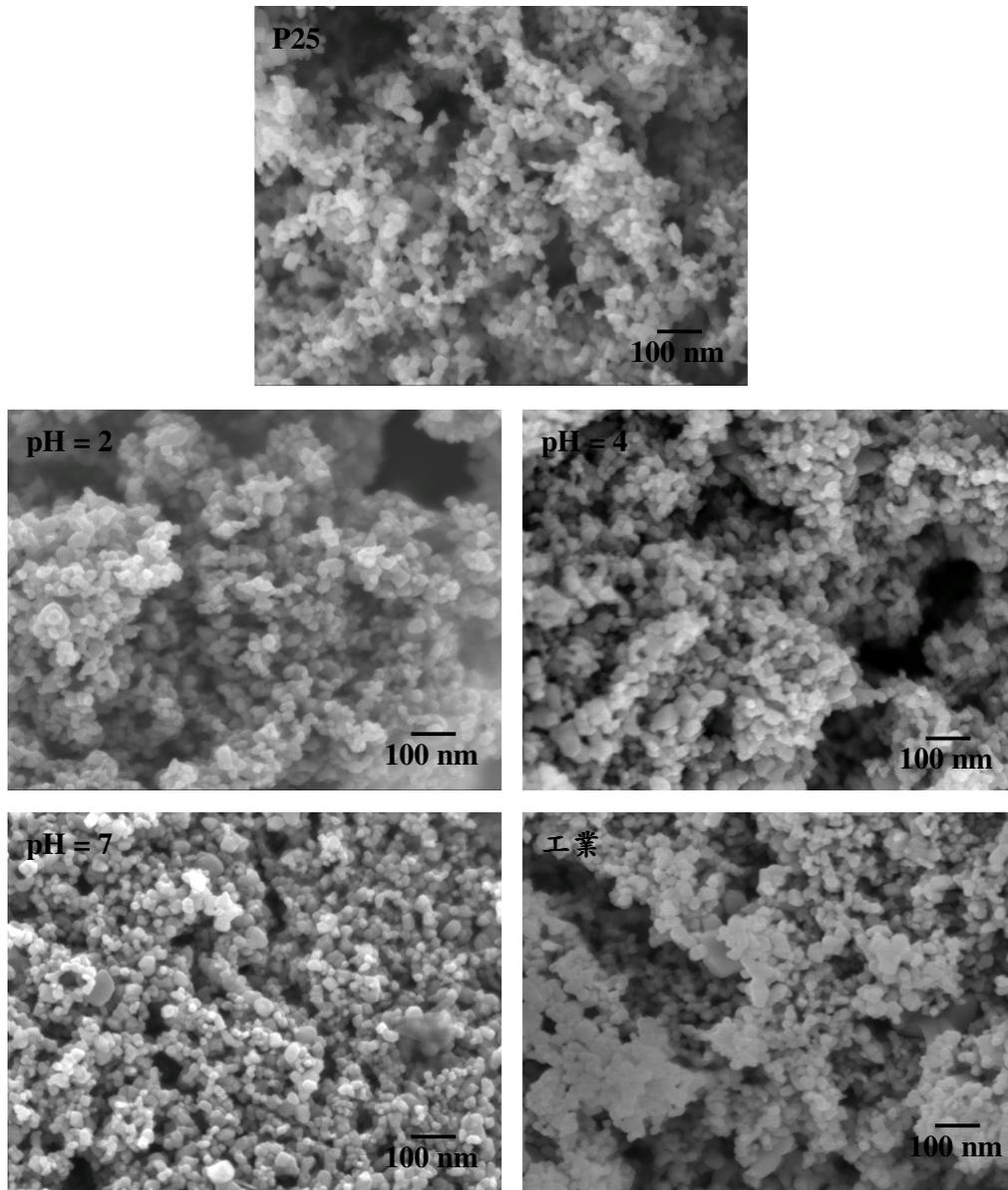


圖 4-14 P25 和不同 pH 值光催化還原後殘留固體之 SEM 圖(10 萬倍)

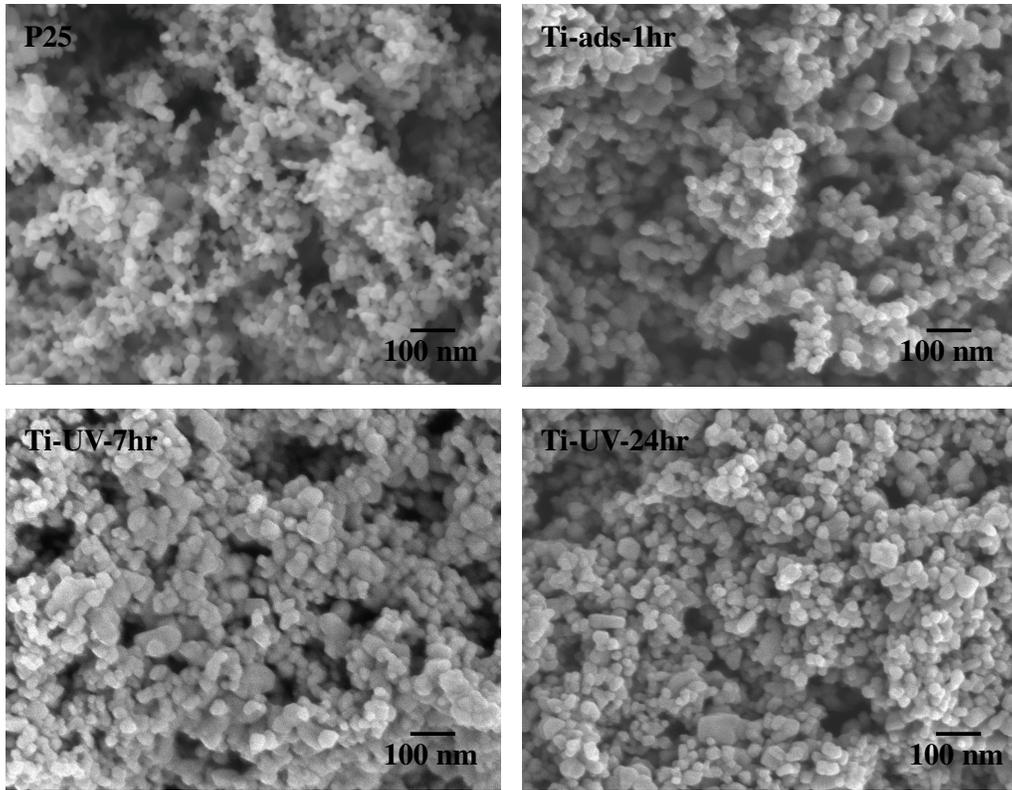


圖 4-15 Ti-abs-1hr、Ti-UV-7hr、Ti-UV-24hr 和原始 P25 之 SEM 圖(10 萬倍)

第五章 結論與建議

5-1 結論

本實驗利用商用二氧化鈦光觸媒(P25)光催化還原六價鉻，並且用 XAS、UV-Vis 和 BET 來分析結果顯示：

- (1) 光催化還原不同酸鹼值之六價鉻溶液，較果最好的微 pH 值= 4 的六價鉻溶液，而工業廢水光催化還原效果卻比 pH 值相近的 7 效果還要好，其原因為工業廢水還有 1.28 mg/L 之 TOC，而這可以促進六價鉻的光還原反應。
- (2) XANES 分析六價鉻光催化還原殘留之二氧化鈦固體，從 XANES-Fitting 可以發現其 anatase 和 rutile 的比率明顯比 P25 還要大，此結果跟一般鉻改質二氧化鈦之文獻，有所出入。接著分析殘留固體上之鉻，可以發現都以三價鉻存在。而光催化還原殘留之溶液也已三價鉻存在，而吸附一小時、照光 7 小時、和照光 24 小時的 XANES-Fitting 其六價鉻殘留值為 85 %、67 %和 64 %，與比色法所做出來之六價鉻殘留濃度(95 %、62 %和 54 %)不太相同，是需要釐清的地方。
- (3) EXAFS 分析光催化還原六價鉻殘留二氧化鈦，從傅立葉圖譜 Fitting 可以發現，其亂度和配位數皆比原始 P25 還要大，推測是因為鉻的嵌入所導致晶格的變化。
- (4) UV-vis 可以發現，光催化還原六價鉻之殘留二氧化鈦，隨著照光時間的不同在可見光之吸收能力越高，證實鉻確實對二氧化鈦有所影響。
- (5) BET 分析可以發現，光催化還原六價鉻之殘留固體之比表面積，皆比原始 P25 還要來的大，與文獻的結果相符合，因此可以推斷鉻真的有嵌入二氧化鈦之晶格。

參考文獻

- Ao Y., Xu J., Fu D., Shen X., Yuan C., “Low temperature preparation of anatase TiO₂-coated activated carbon”, *Colloids Surf., A* 312 (2008) 125–130.
- Benedetto B., Matteo A., Majid K. A., Luca G., Maya K., “Scanning photoelectron microscopy investigation of the initial stages of the electrochemical reduction of Cr(VI) at Pt(1 1 1) electrode”, *J. Electroanal. Chem.* 657 (2011) 113–116.
- Black, D. M., Maness, P. C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J., Jacoby, W. A., “Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells”, *Separ. Purif. Meth.* 28 (1999.) 1-50.
- Beata T., Antoni W. M., Michio I., Masahiro T., “Mechanism of phenol decomposition on Fe—C—TiO₂ and Fe—TiO₂ photocatalysts via photo-Fenton process”, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 179 (2006) 224–228
- Chen D., Ray A. K., “Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis”, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1561–1570.
- Colón G., Hidalgo M. C., Navío J. A., “Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid”, *J. Photochem. Photobiol., A* 138 (2001) 79–85.

Dong Y., Gu P., Chen W., Liu Y., “Coagulation-microfiltration process for the treatment of wastewater containing chromium”, *Membrane Science and Technology* 24 (2004) 17-20.

Fu H., Zhang R., Li Q. W., *Ossing and recovery of Cr(VI) wastewater, Electroplating and pollution control.* 1999.

Fan X., Chen X., Zhu S., Li Z., Yu T., Ye J., Zou Z., “The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂”, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 284 (2008) 155–160.

Fujishima A., Honda K., “Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238 (1972) 37.

Gordon C. C., Yang A., Chan S. W., “Photocatalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation”, *J Nanopart Res* 11 (2009) 221–230.

Huang C. Y., Hsu Y. C., Chen J. G., Suryanarayanan V., Lee K. M., Ho K.C., “The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO₂ film on the performance of a dye-sensitized solar cell[☆]”, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 90 (2006) 2391–2397

- H. Kato, A. Kudo., Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium”, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 5029–5034.
- Ho W. Y., Chan M. H., Yao K. S., Chang C. L., Wang D. Y., Hsu C. H., “Characteristics of chromium-doped titanium oxide coatings synthesized by cathodic arc deposition”, Thin Solid Films 516 (2008) 8530–8536.
- Jian B. Y., Xiao P. Z., “Enhanced Electrorheological Activity of Mesoporous Cr-Doped TiO₂ from Activated Pore Wall and High Surface Area”, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 12916-12925
- Juan J. T., Mari´a A. G., Marta I. L., “Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂”, Langmuir 17.(2001) 12
- Khalil L.B., Mourad W.E., Rophael M.W., “Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination”, Appl. Catal. B. Environ. 17 (1998) 267–273
- Ku Y., Jung I. L., “Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions by UV Irradiation With The Presence of Titanium Dioxide”, Wat. Res. 35 (2001) 135-142, 2001.
- Kim T. G., Lee H. S., Lin C. C., Kim T., Liu R.S., Chan T. S., Im S. J., “Effects of

additional Ce^{3+} doping on the luminescence of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ yellow phosphor”,
Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 061904.

Marta I. L., “Review : Heterogeneous photocatalysis-Transition metal ions in photocatalytic systems”, Appl. Catal. B. Environ. 23 (1999) 89–114.

Marta I. L., “Review : Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems” Appl. Catal. B Environ. 23 (1999) 89–114

Nakaruk, D. R., Sorrell C.C., “Anatase–rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis”, Thin Solid Films 518 (2010) 3735–3742

Nair M., Luo Z. H., Heller A., “Rates of Photocatalytic Oxidation of Crude Oil on Salt Water on Buoyant, Cenosphere-Attached Titanium Dioxide”, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1999) 2318-2323.

Qamar M., Gondal M.A., Yamani Z.H., “Synthesis of nanostructured NiO and its application in laser-induced photocatalytic reduction of Cr(VI) from water”, J. Mol. Catal. A: Chem. 341 (2011) 83–88.

Rengaraj S., Venkataraj S., Yeon J. W., Kim Y., Li X. Z., Pang G. K. H., “Preparation, characterization and application of Nd–TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination” , Applied Catalysis B: Environmental 77 (2007) 157–165

- Sun P., Liu H., Yang H., Fu W., Liu S., Li M., Sui Y. M., Zhang Y. M., Li Y.,
“Synthesis and characterization of TiO₂ thin films coated on metal substrate”,
Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3170–3173.
- Sajjad S., Leghari A. K., Chen F., Zhang J., “Bismuth-Doped Ordered Mesoporous
TiO₂: Visible-Light Catalyst for Simultaneous Degradation of Phenol and
Chromium”, Chem. Eur. J. 16 (2010) 13795 – 13804.
- Spurr R. A. and Myers M., “Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an
X-Ray Diffractometer”, Anal. Chem. 29 (1957) 760-762.
- Tsukuma K., Akiyama T., Imai H., “Liquid Phase Deposition Film of Tin Oxide”, J.
Non-Cryst. Solids. 210 (1997) 48-54.
- Vinu R., Madras, G, “Kinetics of Simultaneous Photocatalytic Degradation of
Phenolic Compounds and Reduction of Metal Ions with Nano-TiO₂”, Environ. Sci.
Technol. 42 (2008) 913–919
- Venezia M., “Structural Changes of Titanium Oxide Induced by Chromium Addition
as Determined by an X-Ray Diffraction Study”, J. Sol-Gel Sci. Technol. 114
(1995) 364-368.
- Wang L. M., Wang N., Zhu L. H., Yu H. W., Tang H. Q., “Photocatalytic reduction of
Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic
species”, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 93–99

Xu X. R., Li H. B., Gu J. D., “Simultaneous decontamination of hexavalent chromium and methyl tert-butyl ether by UV/TiO₂ process” *Chemosphere* 63 (2006) 254–260.

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”, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2296-2301.

Yamashita H., Fujii Y., Ichihashi I., Zhang S. G., Ikeue K., Park D. R., Tatsuma T., Saitoh S., Ohko Y., Fujishima A., “TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability”, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2838-2842.

Yoon I. H., Bang S., Chang J. S., Kim M. G., Kim K. W., “Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems”, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 855–862.

Zhu J., Deng Z., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M., Huang J., Zhang L., Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺”, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 329–335.

Zou J., Gao Jiacheng, Fengyu Xie, “An amorphous TiO₂ sol sensitized with H₂O₂ with the enhancement of photocatalytic activity”, *J. Alloy. Comp.* 497 (2010) 420–427

NIEA W320.52A，水中六價鉻檢測方法—比色法，中華民國98年2月24日環署檢

字第0980016109號公告

許雅雯，以鐵負載銅及貴金屬微粒還原水中鉻酸鹽之研究，台灣大學環境工程學研究所碩士論文，2006。

王姮娟、蔡士昌(2004)，重金屬廢水處理技術，台灣環保產業雙月刊，26期，16-18頁。

蔡浩文，“零價鐵提升電動力技術復育六架鉻污染高嶺土之小型模廠研究”，義守大學材料科學與工程學系碩士論文，2005。

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學系碩士論文，2010。

陳凱文，據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學系碩士論文，2007。

物質安全資料表，財團法人工業技術研究院工業安全衛生技術發展中心

浦婉華，漫談皮革中的有害物質「六價鉻」，台灣鞋訊，2009。

王正全、李文錦、周雅靜、吳冠霖、許靜宜，綠色環保表面處理-六價鉻替代技術之近況發展，工研院材化所，2007

環保署，土污防治跨入工業廠區，環保政策月刊，2007

周慧明，木材防腐，中國林業出版社，1989。

張上鎮、王昇陽，鉻化砷酸銅(CCA)在木材耐燃性能與強度性能的影響，國立台灣大學森林學研究所博士論文。

陳舒潔，清潔生產對環境改善之研究-以鋁表面處理業為例，國立中央大學，2008。

黃心亮，鉻鋅污泥熱處理之研究，東海大學環境科學與工程學系，2000。

謝惠芳，含鉻土壤熱安定化機制研究，東海大學環境科學與工程學系，2001。

黃慧秦，焚化飛灰吸附鉻、銅重金屬熱安定化資源化之研究，2004。

徐立豪，熱處理對特定電鍍廠污泥中鉻之影響，東海大學環境科學與工程學系，2000。

郭憲文、賴俊雄、葉文裕、陳友剛，我國鉻電鍍作業員工健康危害之研究，勞工安全衛生所，1996。