

東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文

以四氯化鈦前驅物經水解製備光觸媒

二氧化鈦之研究

Preparation of titania from TiCl_4 precursor

via hydrolysis process

研究生：陳怡如

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陳怡如君所提之論文

題目：以四氯化鈦前驅物經水解製備光觸媒二氧化鈦之研究

Preparation of titania from TiCl_4 precursor via
hydrolysis process

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 魏玉麟 (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陳怡如君所提之論文

題目：以四氯化鈦前驅物經水解製備光觸媒二氧化鈦之研究
Preparation of titania from $TiCl_4$ precursor via
hydrolysis process

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 李志甫 (簽章)

委員 魏玉麟

林銀松

劉守恆

王鴻博

中華民國 100 年 7 月 27 日

摘要

本實驗使用四氯化鈦為前驅物經由水解製備二氧化鈦光觸媒。分別添加檸檬酸、氨水或同時添加兩者進行改質，以不同溫度進行鍛燒後，使用 SEM, TEM, XRD, BET surface area, UV-Vis spectrophotometer 與 XAS 對各樣品進行特性鑑定。

此外，選用 10 mg/L 亞甲基藍溶液作為污染物，在紫外光照射下對各光觸媒樣品進行光催化降解效率評估，並與商用 Degussa P25 比較。

由 SEM 及 TEM 可觀察到，除了添加 NH_4OH 光觸媒外，其餘樣品皆有嚴重的團聚現象。而 XRD 與 XAS 證實檸檬酸的添加可促使 anatase 晶型的成長。經過 800°C 鍛燒後，除了添加檸檬酸與氨水形成之光觸媒 (WCA- 800°C) 具有 anatase 與 rutile 混相外，其餘光觸媒皆為 rutile 晶型。

光降解實驗結果顯示，WCA- 800°C 觸媒有較好之光降解效果，即使比表面積只有 $13.35 \text{ m}^2/\text{g}$ ，推論此乃因其晶型為 anatase 與 rutile 以 83% : 17% 混相存在與 Degussa P25 最為相似。

關鍵字：光觸媒、二氧化鈦、亞甲基藍降解

Abstract

Titania photocatalysts were synthesized from TiCl_4 precursor via hydrolysis process with addition of citric acid, ammonia or mixtures of both. The calcination temperature was 450°C . The catalysts were characterized using SEM, TEM, XRD, BET surface area, UV-Vis spectrophotometer and XAS.

Photocatalytic activity of the catalysts was evaluated by degrading 10 mg/L methylene blue contaminant under UV irradiation and the results were compared with Degussa P25 activity.

SEM and TEM micrographs show that all catalysts are highly aggregated except the catalysts prepared by adding NH_4OH . XRD and XAS results corroborate that addition of citric acid can promote the growth of anatase crystallinity. After calcination at 800°C , only the catalysts prepared with addition of citric acid and ammonia (namely, WCA- 800°C) consist of anatase and rutile mixed phase, the other catalysts are all in rutile form.

The results of photodegradation show that the highest photocatalytic activity was observed for WCA- 800°C catalyst even though its BET surface area was only $13.35\text{ m}^2/\text{g}$. WCA- 800°C catalyst shows a comparable photocatalytic activity to Degussa P25 due to its similarity in anatase to rutile phase ratio 83:17 to Degussa P25.

Keyword: Photocatalyst, Titania, Methylene blue degradation

目錄

第一章 前言.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-2 研究目的與內容.....	2
1-2-2 研究內容.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 光觸媒介紹.....	3
2-2 光觸媒製備方法.....	4
2-2-1 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel method)	4
2-2-2 水熱法 (Hydrothermal method)	5
2-2-3 微乳液法 (Microemulsion)	5
2-2-4 化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)	6
2-2-5 液相沈積法 (Liquid Phase Deposition, LPD)	7
2-3 光觸媒改質.....	8
2-3-1 添加貴重金屬.....	8
2-3-2 複合半導體光觸媒.....	8
2-3-3 摻雜過渡金屬.....	9
2-3-4 添加非金屬離子.....	9
2-3-5 表面敏化.....	9
2-4 二氧化鈦文獻.....	10
2-5 亞甲基藍介紹.....	12
2-6 亞甲基藍廢水處理.....	12
第三章 研究方法.....	13
3-1 藥品與實驗設備及儀器.....	13
3-1-1 實驗藥品.....	13
3-1-2 實驗設備及儀器.....	13
3-2 觸媒之製備方法.....	15
3-2-1 純 TiO ₂ 光觸媒(W-TiO ₂)之製備.....	15
3-2-2 改質 TiO ₂ 光觸媒之製備.....	17
3-3 實驗分析方法.....	19
3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS) ...	19
3-3-2 穿透式電子顯微鏡 (TEM)	19
3-3-3 X-ray 繞射分析 (XRD)	19

3-3-4 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)	22
3-3-5 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	23
3-3-6 X 光吸收光譜 (XAS)	24
3-4 亞甲基藍光催化活性測試.....	25
3-4-1 吸附實驗.....	25
3-4-2 光催化活性測試.....	25
第四章 結果與討論.....	28
4-1 光觸媒之性質鑑定與分析.....	29
4-1-1 FE-SEM	29
4-1-2 TEM 分析	32
4-1-3 XRD.....	35
4-1-4 BET 分析	40
4-1-5 UV-Vis 分析.....	44
4-2 亞甲基藍之紫外光降解及揮發實驗	47
4-2-1 亞甲基藍吸附實驗.....	47
4-2-2 亞甲基藍之紫外光光催化降解實驗	47
第五章 結論與建議.....	51
5-1 結論	51
5-2 建議.....	52
第六章 參考文獻.....	53

圖目錄

圖 3-1 純 TiO ₂ 光觸媒(W)之製備流程圖	16
圖 3-2 改質 TiO ₂ 光觸媒之製備流程圖	18
圖 3-3 光催化化學反應器	26
圖 3-4 紫外光燈管發光波長範圍	26
圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜	27
圖 4-1 不同添加物之光觸媒 SEM 影像	30
圖 4-2 P25 及不同鍛燒溫度之 WCA 光觸媒 SEM 影像	31
圖 4-3 不同添加物製備之光觸媒 TEM 影像	33
圖 4-4 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒 TEM 影像	34
圖 4-5 不同添加物之光觸媒 X-ray 繞射分析圖譜	36
圖 4-6 P25 及不同溫度之 WCA 觸媒之 X-ray 繞射分析圖譜	37
圖 4-7 不同添加物之光觸媒氮氣等溫吸附/脫附曲線	42
圖 4-8 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒氮氣等溫吸附/脫附曲線	43
圖 4-9 各光觸媒經 450°C 鍛燒後紫外光-可見光吸收圖譜	45
圖 4-10 各光觸媒經 800°C 鍛燒後之紫外光-可見光吸收圖譜	45
圖 4-11 不同鍛燒溫度之 WCA 光觸媒之紫外光-可見光吸收圖譜	46
圖 4-12 不同添加物之光觸媒紫外光光催化亞甲基藍 C/C ₀ vs. reaction Time 圖 ..	49
圖 4-13 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒之紫外光光催化亞甲基藍 C/C ₀ vs. reaction time 圖	49

表目錄

表 4-1 由 XRD 圖譜計算各光觸媒樣品之晶粒大小	38
表 4-2 由 XRD 圖譜計算各光觸媒之 anatase 與 rutile 含量.....	39
表 4-3 各光觸媒之比表面積與孔徑.....	41
表 4-4 由紫外光-可見光吸收圖譜計算各光觸媒樣品之能隙.....	46
表 4-5 各光觸媒樣品之 XRD 、XAS、 BET、及光催化數據	50

第一章 前言

1-1 研究緣起

隨著工業與資訊的蓬勃發展，帶給人們便利生活的同時也對環境造成不可抹滅的傷害。近年來，環保意識提升，許多學者積極的研究與開發，希望將環境的污染降低。其中以二氧化鈦光觸媒最受期待，因為其具強氧化性、高穩定性、無毒且價格便宜等優點，除了應用於醫療、太陽能電池、感應器、顏料、化妝品方面等等，更可分解水中有機污染物、殺菌、除臭，及空氣中、土壤中的污染物。

二氧化鈦有三種不同的形式：anatase，rutile，brookite，通常 anatase 被認為有較佳之光催化效果，但一經高溫（500-700°C）鍛燒後晶型將轉變為 rutile。若要將二氧化鈦披覆於須經高溫鍛燒之基材上，其光催化活性可能會因為晶型轉換而降低，因此本研究欲製備經高溫鍛燒下（850°C）仍具有 anatase 晶型與好的光催化降解效果之二氧化鈦。

1-2 研究目的與內容

1-2-1 研究目的

通常 anatase 被認為比 rutile 具有更佳之光催化效果，但其熱穩定性差，一般而言，anatase 相轉移至 rutile 的鍛燒溫度約為 500-700°C，若要將二氧化鈦披覆於須經高溫鍛燒之基材上，其光催化活性可能會因為晶型轉換而降低，因此本研究欲製備經高溫鍛燒下（850°C）仍具有 anatase 晶型及在紫外光下對污染物有好的光催化降解效果之改質二氧化鈦光觸媒。

1-2-2 研究內容

本研究以四氯化鈦為前驅物，並分別添加檸檬酸與氨水，對光觸媒進行改質，再將其於不同溫度下進行鍛燒。使用 SEM、TEM、XRD、BET surface area、UV-Vis spectrophotomete、XAS 等方法分析各光觸媒樣品之物化特性。

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，評估對亞甲基藍降解反應的催化效率。

第二章 文獻回顧

2-1 光觸媒介紹

在 1972 年，日本東京大學 Fujishima Akira 教授發現白金與二氧化鈦電極在 415nm 的光源照射下，二氧化鈦電極會吸收光分解水產生氧氣，而白金電極則產生氫氣，其原因為二氧化鈦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【Fujishima *et al.*, 1972】。

光觸媒必須藉由吸收特定波長之光源，激發使其產生電子躍遷之現象而產生電子-電洞對，電洞具有強氧化能力，電子則有強還原能力，進而使其具有光催化及反應性強等特質。目前常見的光觸媒有：TiO₂、ZnO、Nb₂O₅、WO₃、SnO₂、ZrO₂、CdS、ZnS、CdSe 等，其中 TiO₂ 因為具有成本低、無毒性及化學穩定性高等特性【Arami *et al.*, 2007】，最常被使用，其應用包括空氣清靜、建築物防蝕及表面處理、抗菌/殺菌、醫療、染料敏化電池【Park *et al.*, 2010；Sandquist *et al.*, 2011】、感測器及環境水體中污染物的分解等。

二氧化鈦為 n 型半導體一種，以鈦原子為中心，周圍有六個氧原子形成八面體結構，依結晶組態不同可分為 anatase、rutile、brookite 三種，製備二氧化鈦的前驅物主要有無機鈦鹽與烷氧化鈦兩種，而無機鈦鹽的價錢較為便宜，工業上也常使用，故本實驗選用四氯化鈦作為起始反應物。

2-2 光觸媒製備方法

二氧化鈦光觸媒的製備方式有很多，研究較常使用的方法有溶膠-凝膠法 (Sol-Gel method)、水熱法 (Hydrothermal method)、微乳液法 (Microemulsion)、化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)、液相沈積法 (Liquid Phase Deposition, LPD) 等。

2-2-1 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel method)

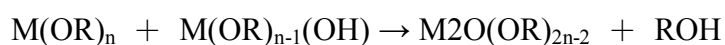
一般而言，溶膠凝膠法是將金屬烷氧化物或金屬鹽類溶於水或醇類等溶劑，添加催化劑，進行水解及聚縮合反應，步驟包括 (1) 混合與水解 (Mixing and Hydrolysis)；(2) 膠化與縮合 (Gelation and Condensation)；(3) 陳置 (Aging)；(4) 乾燥 (Drying)，再依各自需求進行熱處理 (Heat Treatment)【陳氏，2007】。一般反應方程式如下：【張氏，2008】

(1) 水解反應：

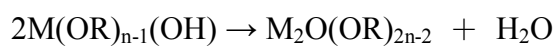


(2) 聚縮合反應：

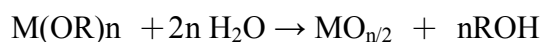
(a) 脫水反應：



(b) 脫醇反應：



全反應式：



溶膠凝膠法的優點包括：

- (1) 純度、均勻性佳。
- (2) 可製成任何形狀，如粉末、纖維、薄膜等。
- (3) 可在常溫下進行合成製備。

2-2-2 水熱法 (Hydrothermal method)

水熱法是在密閉系統中，利用水溶液或蒸氣做為溶劑，在一定的溫度和壓力之下進行反應，促使水溶液中溶解度低的物質溶解，通常使用高壓釜或微波。所得之產物會依前驅物種類【Stengl *et al.*, 2008；Seok *et al.*, 2010】、溶劑【Paola *et al.*, 2008】、反應溫度【Yanagisawa *et al.*, 1999】、pH 值【Zou *et al.*, 2010】與水的含量【Addamo *et al.*, 2005】等反應條件導致結構和性質有所差別。

水熱合成法具有以下的優點：

- (1) 成本低
- (2) 粒徑小且分佈均勻，團聚輕。
- (3) 利用不同參數改變粒子型態，例如：顆粒狀、柱狀等。

2-2-3 微乳液法 (Microemulsion)

微乳液法主要包括油相 (Oil phase)、水相 (aqueous phase) 兩種不會互溶的相，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。【楊氏，2010】

微乳液法具有以下優點：

- (1) 易控制晶粒大小與分布。
- (2) 顆粒間不易團聚
- (3) 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。

2-2-4 化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)

化學氣相沈積法是利用載流氣體將前驅物傳輸擴散，或是經由前驅物本身的蒸發擴散至固相基材表面上，經表面吸附及分子擴散作用，於基材上形成二氧化鈦薄膜。反應過程中沈積的薄膜狀態會受到前驅物與基材種類、提供反應之能量方式、反應系統之參數及添加的反應物種類等因素之影響，造成改變【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。

2-2-5 液相沈積法 (Liquid Phase Deposition, LPD)

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。如 TiO_2 、 SnO_2 、 FeOOH 、 V_2O_5 等【Shi et al., 2002】。

液相沈積法法的優點為：

- (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。

2-3 光觸媒改質

在異相光催化中，觸媒為重要的關鍵。若選擇能隙較小的光觸媒，所需激發之能量較小，便可以直接利用可見光光源使之激發，但缺點為性質不穩定，甚至可能會導致光腐蝕（photocorrosion）發生，並對環境造成二次污染【Davis *et al.*, 1991】；如選擇能隙較大之觸媒，雖然性質穩定，但必須藉由紫外光光源才能使其激發。而太陽光中只含有 4~5% 的紫外光，故進行光觸媒之改質，促進電荷分離，減少電子電洞再結合，增加光觸媒吸收波長範圍等，以增加光觸媒活性。目前常見的改質方法有：添加貴重金屬、複合半導體光觸媒、摻雜過渡金屬、添加非金屬離子及表面敏化等【陳氏，2007】。

2-3-1 添加貴重金屬

光觸媒中若是添加貴重金屬（如 Pt、Au、Ag 等...）會導致表面特性的改變，抑制電子-電洞對再結合的發生。因為當光觸媒被激發後，所生成之電子會因為電位差而快速的轉移到金屬顆粒上，促使電子和電洞有效地分離，增加光催化降解反應的效率。

2-3-2 複合半導體光觸媒

為結合兩種不同能隙大小及能帶位置的光觸媒，使得光激電子和電洞分離效率提高、增加激發態電子的存活時間（lifetime），及增加界面電子傳送到吸附物質的效率【Serpone *et al.*, 1995】。Serpone 等人提出，在複合半導體中，當光源只激發能隙較小的半導體時會使其電子和電洞產生分離，電子將由傳導帶還原電位較負（more cathodic）之半導體傳遞至傳導帶還原電位相對較正且能隙較大之半導體上，達到提升半導體光化學活性之目的；當光源足以激發兩種半導體時，電子

將由傳導帶還原電位較負之半導體並累積在傳導帶還原電位相對較正之半導體上，而產生的電洞將從價帶還原電位較正 (more anodic) 之半導體傳遞至價帶還原電位相對較負之半導體上，使得電子和電洞分離【陳氏，2007】。

2-3-3 摻雜過渡金屬

在光觸媒中添加過渡金屬進行改質，能促進對激態電子的捕捉效率，進而抑止電子和電洞再結合，但添加量過多時會使顆粒聚集反而會增加電子和電洞再結合的機率。此外，添加之過渡金屬亦會在光觸媒的傳導帶和價帶之間形成新的獨立能階，因此可以降低電子激發所需的能量。

2-3-4 添加非金屬離子

在光觸媒中添加非離子金屬 (如 N、C、S、F) 等，可使 TiO₂ 光觸媒能隙變小，以增加其在可見光之吸收度，增加光觸媒降解效率。Chekini 等人使用 TiCl₄ 為前驅物分別製備純 TiO₂ 薄膜及 N-TiO₂ 薄膜，在 UV 光照射下降解亞甲基藍，實驗結果指出，N 的添加可延緩相轉移 (anatase 至 rutile) 及降低 TiO₂ 能隙，而 N-TiO₂ 薄膜之光降解效果也明顯優於純 TiO₂ 薄膜【Chekini *et al.*, 2011】。

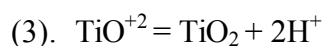
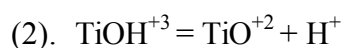
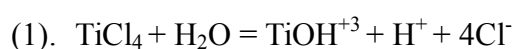
2-3-5 表面敏化

Cho 等人【Cho *et al.*, 2002】使用腐質酸當作敏化劑 (sensitizer)，在可見光照射下以 TiO₂ 光觸媒來測試腐質酸的光敏化降解效果。實驗結果指出，當腐質酸被可見光激發後會形成激發態，此時電子會被傳遞至半導體光觸媒之傳導帶，進行氧化還原作用【陳氏，2007】。

2-4 二氧化鈦文獻

Arbuj 等人使用 TiCl_4 與 NH_4OH 為前驅物，利用簡單的水解合成出 TiO_2 ，將其在不同溫度下進行鍛燒 ($400\sim 900^\circ\text{C}$)，並使用亞甲基藍作為汙染物進行光催化測試。實驗結果顯示， 700°C 時晶型會從 anatase 會逐漸轉變成 rutile，結晶度會隨著鍛燒溫度增加而增加，比表面積則反之。當 TiO_2 經 750°C 鍛燒後，比表面積為 $10.2 (\text{m}^2/\text{g})$ ，此時具有最佳的光催化效果，降解速率與 P25 相似，推論是因為其晶型比例與 P25 (80:20) 相同，且混相之降解速率大於純相。【Arbuj, *et al.*, 2010】

Zhang 等人成功以 TiCl_4 為前驅物，添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 與 NH_4OH 控制水解及調整 pH 值，在經 400°C 鍛燒 2 小時下，製備出粒徑約 7nm 單一 anatase 相觸媒。並提出 TiCl_4 在強酸與冰水浴中可能之水解步驟。【Zhang, *et al.*, 2000】



Li 等人以 TiCl_4 和 NH_4F 為前驅物，以水解合成 N、F 共摻雜之 TiO_2 對苯酚進行光降解，其實驗結果顯示，N、F 共摻雜因協同效應有較佳之光催化效果，尤其是經 700°C 鍛燒後，並且 N、F 共摻雜可改變觸媒的分散性及延緩晶相轉移的溫度。【Li, *et al.*, 2008】

Yin 等人成功使用水熱法以 TiCl_4 與檸檬酸製備出單一相的 anatase 光觸媒，作者提出檸檬酸會與 TiCl_4 中的 Ti^{+4} 產生鑿結，可穩定 TiCl_4 溶液，促進 anatase 晶型成長，若在溶液中添加 KCl 、 NaCl 則有助於 rutile 晶相成長【Yin, *et al.*, 2002】。

Yin 等人以非晶型 TiO_2 為前驅物，以水熱法進行反應，其結果指出當溶液同時存在 HF、HCl、 HNO_3 時，因協同效應會形成長條狀之 anatase TiO_2 。若溶液中只有 HF、 HNO_3 ，也會形成 anatase TiO_2 ，但外型呈不規則狀【Yin, *et al.*, 2001】。

2-5 亞甲基藍介紹

亞甲基藍 (Methylene blue, $C_{16}H_{18}N_3ClS$) 是一種芳香雜環化合物，常被用於為紡織染整、印刷、塑膠、塗料製程、化學指示劑、染料、生物染色劑和藥物使用【Gong, *et al.*, 2008】，若長時間暴露於高濃度亞甲基藍下則會導致心跳加快，嘔吐，休克等現象出現【Oladoja, *et al.*, 2011】。

2-6 亞甲基藍廢水處理

一般來說，含染料之廢水大多有高色度、高鹼度、成分複雜且生物難以降解等問題，對環境造成嚴重污染。當含染料之廢水排入水體最常使用的處理方法為凝固和絮凝【Wang, *et al.*, 2009】、薄膜分離【Ciardelli, *et al.*, 2000】、生物處理【Ma, *et al.*, 2011】、活性炭吸附【Kannan, *et al.*, 2001】及光催化降解【Kim, *et al.*, 2007；Jin, *et al.*, 2009；Li, *et al.*, 2010】。

而活性炭具有微孔結構、高比表面積及高吸附能力，目前已被普遍使用作為染料吸附劑之一，但其成本較高，許多學者對此進行了研究，像是油棕【Foo, *et al.*, 2011】、香蕉和柑橘類果皮【Annadurai, *et al.*, 2002；Dutta, *et al.*, 2011】、污泥【Li, *et al.*, 2011】、核桃殼【Yang, *et al.*, 2010】、小麥桿和棉桿【Batzias, *et al.*, 2009；Deng, *et al.*, 2010】、稻殼【Vadivelan, *et al.*, 2005；Fierro, *et al.*, 2010】、椰殼【Tan, *et al.*, 2008】、荷葉【Han, *et al.*, 2011】等，希望可以利用天然、農業和工業廢棄物等材料開發出廉價而有效的吸附劑，代替商用活性炭。但是，大多數吸附劑經常承擔一些缺點，如低吸附能力、二次污染等【Wang, *et al.*, 2009】。

近年來，光催化降解被認為是一種替代方案，而二氧化鈦也被證實可以分解及礦化有機和無機污染物，不需再處理吸附於吸附劑上的亞甲基藍，減少成本且可避免二次污染。

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) 四氯化鈦 (Titanium (IV) chloride, TiCl_4): $\geq 98.0\%$, Fluka, Switzerland。
- (2) 檸檬酸 (Citric Acid, $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$): $\geq 99.5\%$, J.T. Baker, USA。
- (3) 氨水 (Ammonia, NH_4OH): 33% , G.R.級, ALDRICH, USA。
- (4) 去離子水 (de-ionized water): 導電度 $< 10^{-6}$ mho/cm。
- (5) 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。
- (6) 商用二氧化鈦 (Titanium oxide P25): Nano grade, degussa, Germany。

3-1-2 實驗設備及儀器

- (1) 高溫灰化爐: 程式控制器 TB900; max. temperature 1450°C , 中聯高熱工業有限公司, 台北縣, 台灣。
- (2) 天平: 可精秤至 10^{-2} 克, GF-3000, A&D Company, Limited, Japan。
- (3) 恆溫烘箱 (Hot Air Rapid Drying Oven): RHD-120L, max. temperature 200°C , RISEN, USA。
- (4) 離心機 (Centrifuge): KN-70, Table-Top RS-4 Swing Rotor, max. speed 5,000 rpm, KUBOTA, Tokyo, Japan。
- (5) 場發射掃描式電子顯微鏡 / X 光能量散譜儀 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM / X-ray energy dispersive spectrometer, EDS):

JSM-6700F, JEOL, Japan。

(6) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) :

JEM-1200CX II, JEOL, Japan。

(7) X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer, XRD) : RIGAKU

Geigerflex, Japan。

(8) 比表面積測定儀 (BET Surface Analyzer) : COULTER, SA3100, USA。

(9) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer) : UV-2450 Shimadzu

Corporation, Japan。

(10) 積分球 (Integration sphere) : ISR-2200, Shimadzu Corporation, Japan。

(11) 分光光度計 (Spectrophotometer) : U2000, Hitachi, Japan。

(12) X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) : Wiggler C (BL-17C),

National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu, Taiwan。

3-2 觸媒之製備方法

3-2-1 純 TiO₂ 光觸媒(W-TiO₂)之製備

實驗流程如圖 3-1 所示。

- (1) 量取 30mL 去離子水將其浸泡於冰水浴中，在磁石攪拌中維持 10~20°C 1 小時並同時緩慢加入 10mL TiCl₄ (≥98.0 %，Fluka)。
- (2) 置於室溫以磁石攪拌 22 小時後加熱至 60~65°C 1 小時。
- (3) 升溫至 90~95°C 加熱至溶液乾燥後置於 105°C 烘箱烘乾。
- (4) 將得到的乾膠研磨後，使用高溫爐以 5°C/min 的升溫速率從室溫分別加熱至 450 或 800°C，持溫 1 小時。
- (5) 以去離子水清洗鍛燒後之粉末，再置於 105°C 烘箱烘乾 24 小時，研磨後即可得到純二氧化鈦觸媒粉末，以 W 表示。

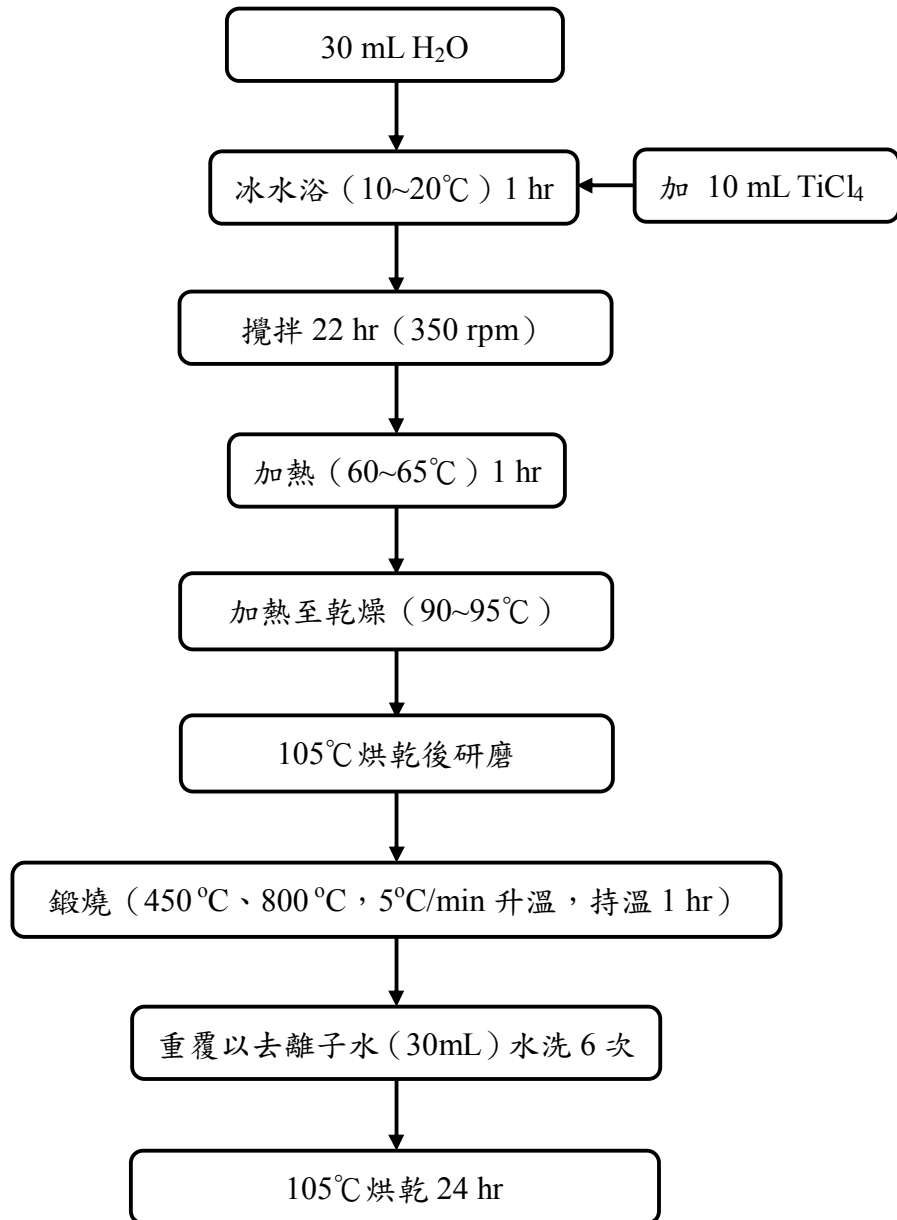


圖 3-1 純 TiO₂ 光觸媒(W)之製備流程圖

3-2-2 改質 TiO₂ 光觸媒之製備

實驗流程如圖 3-2 所示。

- (1) 秤取 2.5g 檸檬酸 (≥ 99.5 , J.T. Baker) 添加至 30mL 去離子水中均勻混合後將其浸泡於冰水浴中, 在磁石攪拌中維持 10~20°C 1 小時並緩慢加入 10mL TiCl₄ (≥ 98.0 %, Fluka)。
- (2) 置於室溫以磁石攪拌 22 小時後加熱至 60~65°C 1 小時並緩慢加入 15mL 氨水 (33 %, ALDRICH)。
- (3) 升溫至 90~95°C 加熱至溶液乾燥後置於 105°C 烘箱烘乾。
- (4) 將得到的乾膠研磨後, 使用高溫爐以 5°C/min 的升溫速率從室溫分別加熱至 450、800°C, 持溫 1 小時。
- (5) 以去離子水清洗鍛燒後之粉末, 再置於 105°C 烘箱烘乾 24 小時, 研磨後即可得到改質二氧化鈦觸媒粉末, 以 WCA 稱之。
- (6) 並分別製備添加檸檬酸未添加氨水 (WC) 及未添加檸檬酸添加氨水 (WA) 之改質二氧化鈦觸媒粉末。

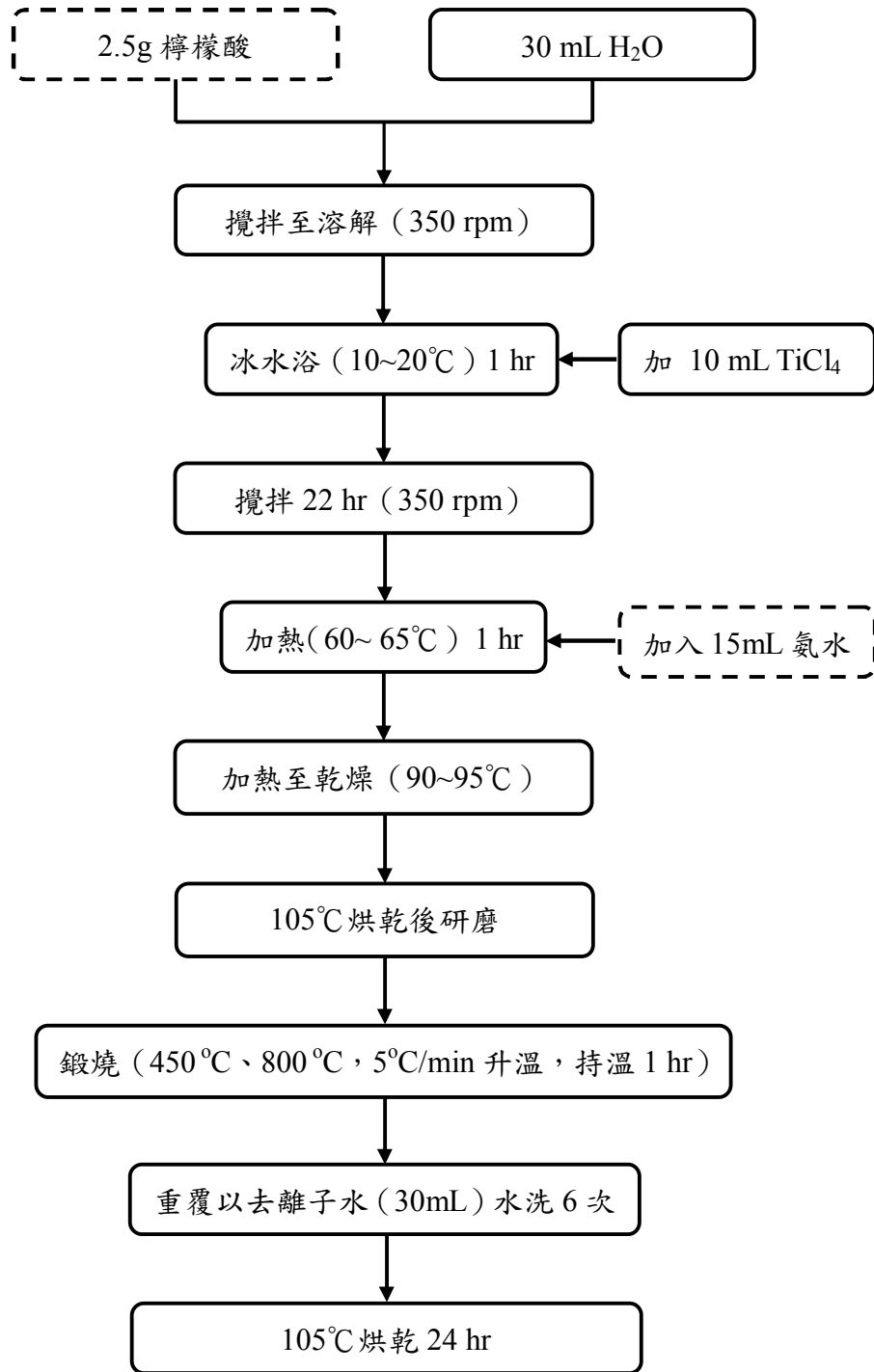


圖 3-2 改質 TiO₂ 光觸媒之製備流程圖

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 原理是利用電壓使電子槍產生電子束，電子束在經過由三個電磁透鏡所組成之電子聚集系統後會照射至試片表面，利用表面產生的二次電子與漫射電子訊號，對應出樣品表面的微觀結構及型態。由於場發射掃描式電子顯微鏡之高電場所發射的電子束徑小，亮度高，故相較下比傳統掃描式電子顯微鏡更具高解析度，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）下觀察非導體之功能。樣品製備方法則以碳膠作為黏著劑將觸媒粉末塗佈於基台上，加熱去除水氣後利用真空蒸鍍機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。EDS 原理是利用加速的電子撞擊樣品使其原子內層軌域之電子激發造成電子空缺後，外層軌域之電子便會躍遷至空缺，釋放出兩軌域能量差之 X 光形成可鑑別原子種類的特徵光譜，解析度 133eV。EDS 即是利用此光譜對試片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 是利用高能電子束穿透樣品時與各種組織產生不同程度之散射，通過透鏡組合和透鏡光圈，形成不同之明暗對比影像，最後再經由投影鏡投射到螢光板上。TEM 樣品之製備方法為將適量樣品放入無水酒精中，以超音波震盪將樣品分散後，滴數滴至鍍碳銅網上後放置於乾燥箱使其乾燥後進行分析。

3-3-3 X-ray 繞射分析 (XRD)

X-ray 是一種短波長之電磁波，當高壓加速之電子撞擊金屬銅靶時，將能量傳

遞給原子中的電子，使其原子離子化。當靶材中的原子內層軌域K層（1s）電子被激發後，形成之電洞隨即由外層L層（2p）電子的躍入填滿，在這躍遷過程中即高能階轉變成低能階時將伴隨著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通過一具有長程有序性（long-range order）物質時，特定一組(hkl)[(hkl)為米勒指標(Miller indices)]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：

Bragg's law：

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

(式 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。

XRD 實驗主要提供之數據為（1）繞射峰 2θ 之位置（2）繞射峰之強度，可藉此得知物質種類、晶型結構及晶粒大小。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）所出版之粉末繞射（Powder Diffraction File, PDF）之圖譜，鑑定觸媒之晶型結構。並利用 XRD 圖譜中的特徵性波峰，使用 Scherrer formula (式 3-2)來估算觸媒粉末的晶粒大小，而 Spurr 等人則提出依照 XRD 圖譜之繞射峰之高度之比例，計算出 TiO₂ 中 anatase 與 rutile 比例 (式 3-3)【Spurr *et al.*, 1957】。

Scherrer formula：

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos\theta}$$

(式3-2)

D : 平均粒徑大小 (Å)

β : 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)

anatase 與 rutile 比例:

$$\text{Content of anatase (\%)} = \left(\frac{I_A}{I_A + 1.265I_R} \right)$$

(式 3-3)

I_A : 為XRD圖譜之anatase主要繞射峰強度

I_R : 為 XRD 圖譜之 rutile 主要繞射峰強度

3-3-4 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)

採用“氣體吸附”的方法。使用氮氣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），去除試樣表面的吸附氣體和濕氣，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，使用從多分子層吸附原理計算所獲得之 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方程式計算表面積(式 3-4)，BJH (Barrett-Joner-Hale) 及 Kelvin 公式(式 3-5) 計算孔徑分佈結果。

以 (m²/g) 計算的 BET 表面積可由下列運算式得出：

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_M \times N_A \times A_M}{M_V} \quad (\text{式 3-4})$$

S_{BET}: 比表面積

N_A: 6.02×10²³

A_M: N₂ 的分子截面積 (0.162 nm²)

M_V: 每克分子體積 (22414 mL)

孔徑分析公式:

$$RT \ln \frac{P_s}{P_0} = -2\gamma \frac{V_M}{R_K} \quad (\text{式 3-5})$$

R: 氣體常數

T: 液態氮的沸點 (77.3 K)

γ: 液態氮的表面張力 (8.855mN/m)

R_K: Kelvin 半徑

V_M: 液態氮的莫爾體積 (34.6 cm³/mol)

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，操作時先以 BaSO₄ 為校正白板進行校正，以 300 nm/min 的掃描速率，自 780 nm 掃描至 200 nm，利用 Kubelka-Munk 方程式（式 3-6）將反射值 R 轉為吸收值，得到紫外光-可見光吸收圖譜，使用（式 3-7）算出各光觸媒之能隙。

穿透式則是利用單一且特定波長之光線照射石英液槽中之樣品，藉由樣品與空白水樣之吸收光能量差，與檢量線比較，便可得知樣品之濃度。

$$Abs = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (式 3-6)$$

$$E_g (eV) = \frac{1240}{\lambda (nm)} \quad (式 3-7)$$

3-3-6 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，當原子吸收到光子後，電子便會產生躍遷現象，而每個分子皆有特定之吸收邊緣，故可藉由 XAS 數據進行多種分析。XAS 可分為兩部份：為 X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) 其可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，另一為延伸 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)。

本實驗之 XAS 圖譜是由 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

使用 10 ppm 亞甲基藍 (methylene blue) 作為汙染物，對各光觸媒之光催化活性進行測試。實驗所使用之光反應器如圖 3-3 所示，反應器內裝配八根各 10 W 的紫外光燈管，光源發光波長範圍如圖 3-4，實驗步驟如下：

3-4-1 吸附實驗

先配製濃度 10 mg/L 之亞甲基藍溶液 1000 ± 0.4 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。

3-4-2 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 1000 ± 0.4 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 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)作為激發光源，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 3-5 所示。

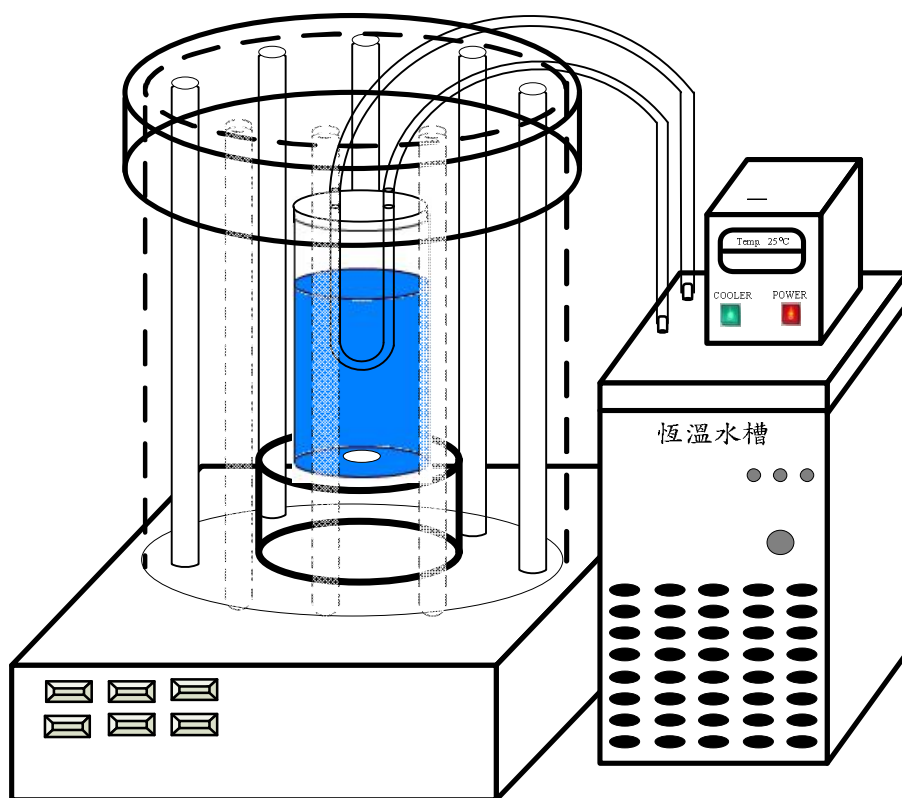


圖 3-3 光催化化學反應器【許氏，2010】

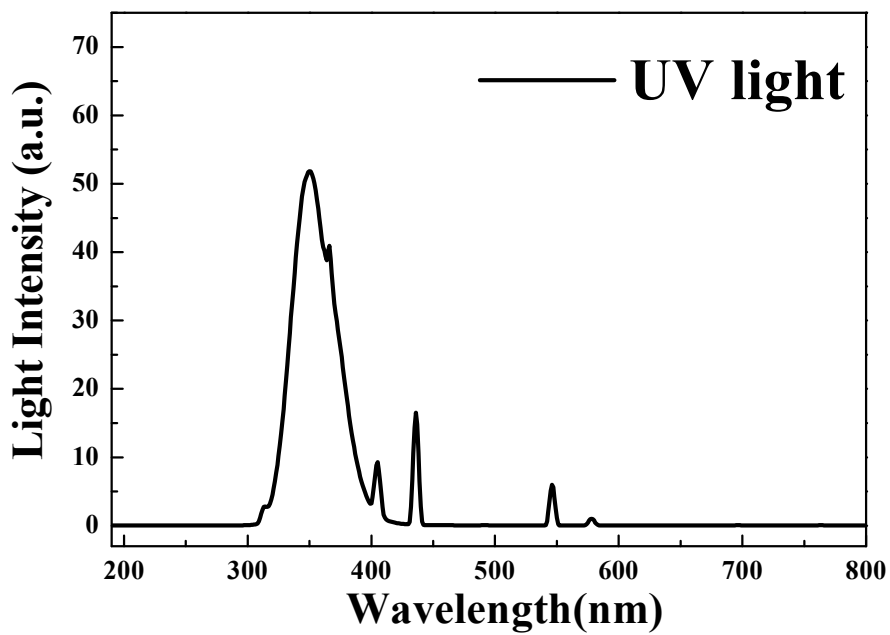


圖 3-4 紫外光燈管發光波長範圍

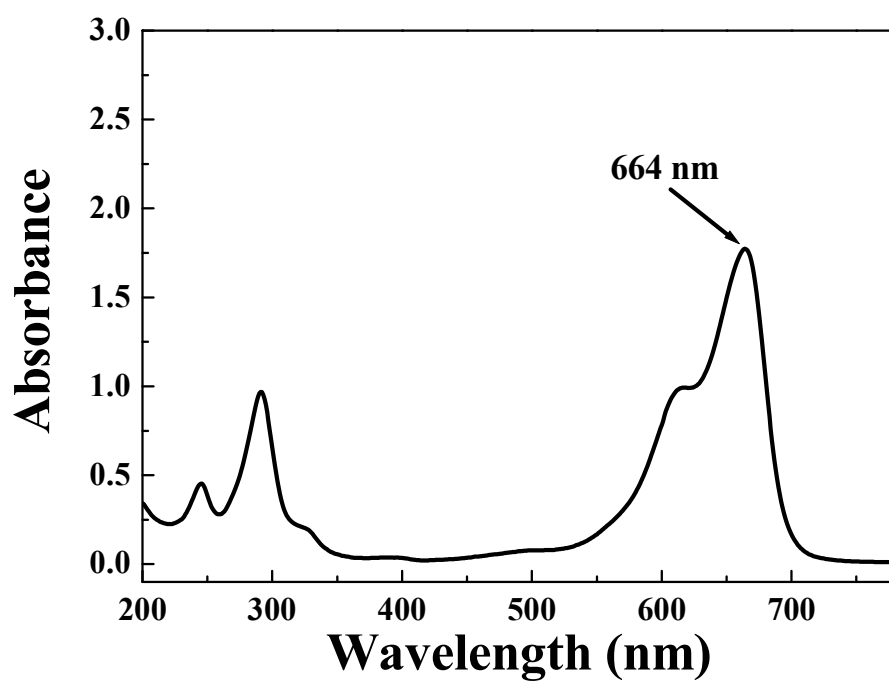


圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜

第四章 結果與討論

本章共分為兩節，第一節針對不同溫度製備之 W、WC（添加檸檬酸）、WA（添加 NH_4OH ）、WCA（添加檸檬酸與 NH_4OH ）等各光觸媒進行探討，使用 FE-SEM/EDS 與 TEM 觀察光觸媒型態及顆粒大小、XRD 鑑定晶相，並利用 Scherrer formula 計算晶粒大小、BET Surface Analyzer 量測比表面積孔徑及氮氣等溫吸附/脫附曲線、UV-Vis Spectrophotometer 分析光觸媒對於不同波長之光源的吸收能力、XAS 分析光觸媒的原子環境。

第二節則為各光觸媒在紫外光（主要波長：350 nm）燈源下，於 25°C 進行光催化降解亞甲基藍（10 mg/L）實驗結果。

4-1 光觸媒之性質鑑定與分析

4-1-1 FE-SEM

圖 4-1 為 450°C 及 800°C 鍛燒後之 W、WA、WC 光觸媒之 SEM 圖，由圖可觀察到，經 450°C 鍛燒後，各樣品皆有團聚現象。W 光觸媒形態多為長條米粒狀，粒徑大小不一，而 WA、WC 光觸媒外觀則各為大小相似之顆粒狀。當鍛燒溫度提升至 800°C，三種樣品團聚程度更為明顯甚至形成燒結塊狀物，又以添加 C 之光觸媒團聚程度最為嚴重。

圖 4-2 為 P25 及不同鍛燒溫度之 WCA 光觸媒 SEM 圖片，由圖中可觀察到 WCA 光觸媒同樣有團聚現象，隨著溫度增加燒結現象越趨明顯。

Li 等人以 TiCl_4 為前驅物使用水熱法合成之 TiO_2 經 500 °C 鍛燒後團聚大小為 50-1,000 nm，而 700°C 鍛燒後團聚現象更為明顯【Li *et al.*, 2008】。

在 SEM 圖相較下得知，經 450 °C 鍛燒後之 W、WA、WC 光觸媒之顆粒尺寸皆小於 WCA 光觸媒，但鍛燒溫度增加至 800°C 時則反之。

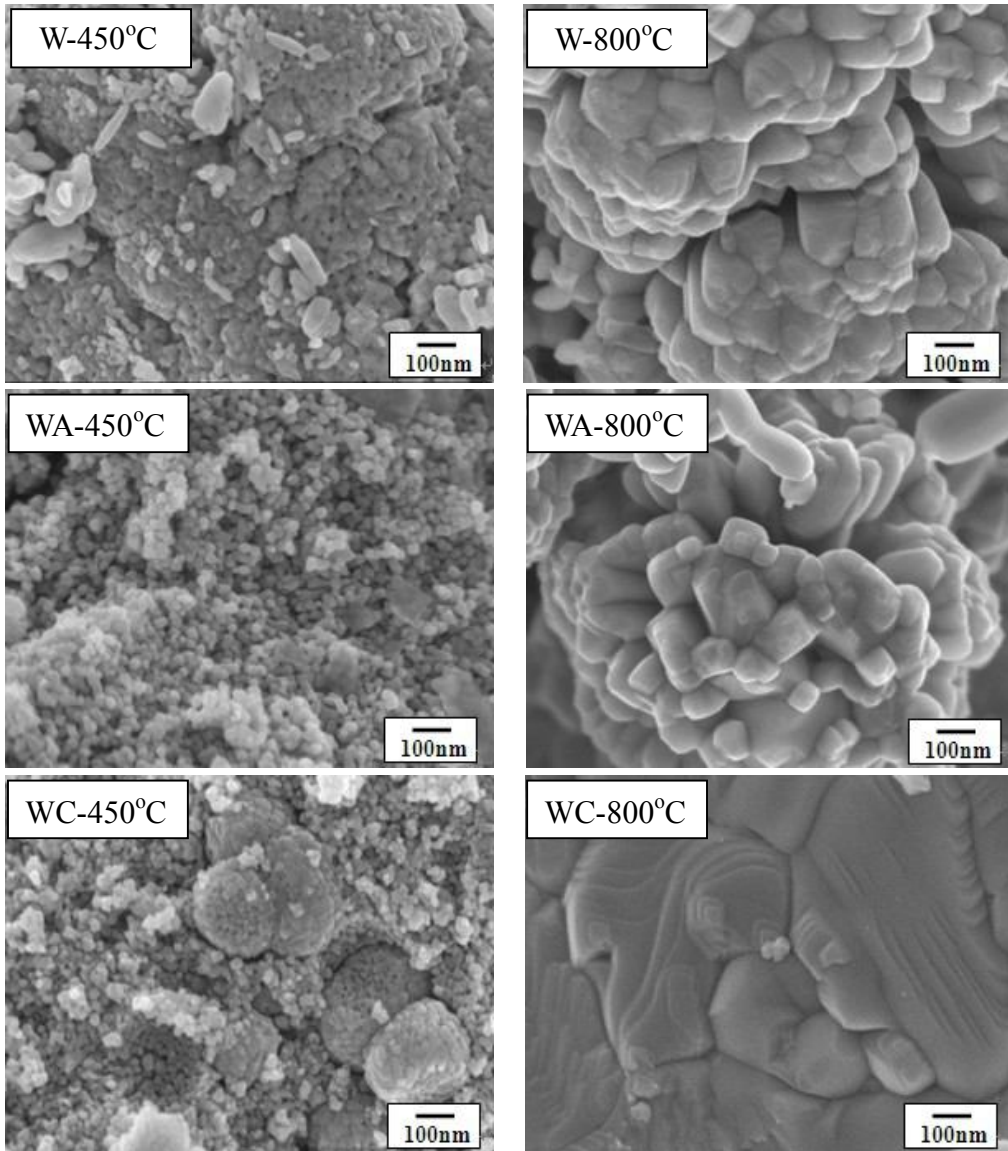


圖 4-1 不同添加物之光觸媒 SEM 影像

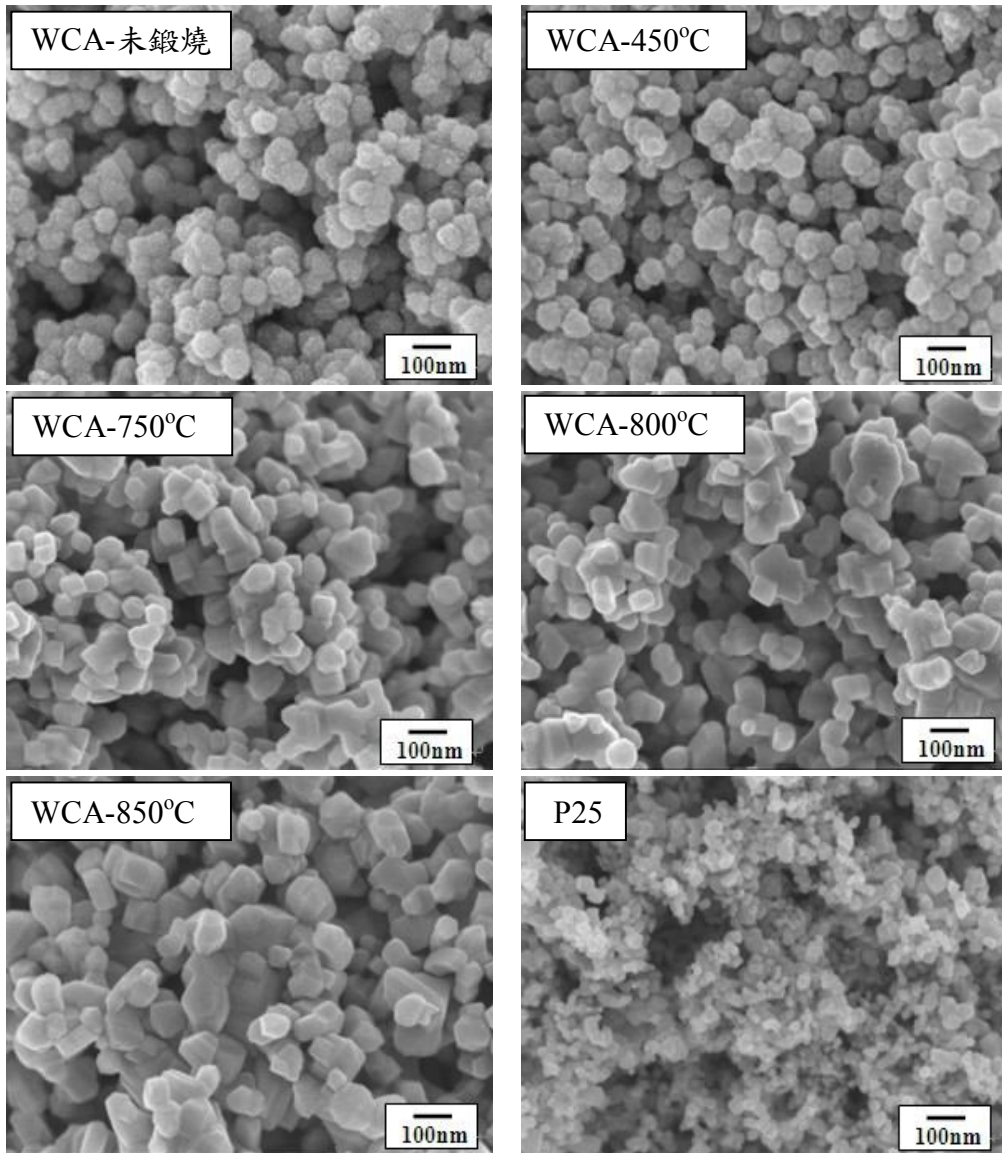


圖 4-2 P25 及不同鍛燒溫度之 WCA 光觸媒 SEM 影像

4-1-2 TEM 分析

圖 4-3 為 450°C 及 800°C 之 W、WA、WC 光觸媒放大 400,000 倍之 TEM 圖片，樣品經 450°C 鍛燒後，W 光觸媒形態為長條狀，WA 為顆粒狀、WC 則顆粒團聚為塊狀。當鍛燒溫度提升至 800°C，三種樣品顆粒尺寸皆變大，且外型皆無一致性。

圖 4-3 為 P25 及不同鍛燒溫度之 WCA 光觸媒之 TEM 圖片，WCA 經鍛燒後外觀為大小不一之顆粒狀，經 750°C 以上之高溫鍛燒後顆粒與顆粒之間連結形成塊狀，尺寸變大，且大小隨著溫度增加而增加，與 SEM 結果相符。反觀 P25 之顆粒尺寸較均勻。TEM 影像較深暗的部份，表示本實驗所製備的觸媒顆粒會有聚集、堆積等團聚現象發生。

根據以上 TEM 圖發現，在 450°C 時 WA 及 WCA 有較好的分散性，其共同點為添加了 NH₄OH。而文獻指出 TiCl₄ 在水解過程中，TiO₂ 會快速的形成與團聚，若溶液中存在弱電解質則可避免 pH 值迅速改變，藉此控制 TiO₂ 成長速度並減少聚集【Asahi *et al.*, 2001；Xu *et al.*, 2008】。Zhang 等人又提出若添加 NH₄OH，可藉由 NH⁺的緩沖作用，避免溶液的 pH 值快速改變導致 TiO₂ 顆粒快速沉澱【Zhang *et al.*, 2000】，故推論 NH₄OH 的添加可以增加觸媒之分散性。

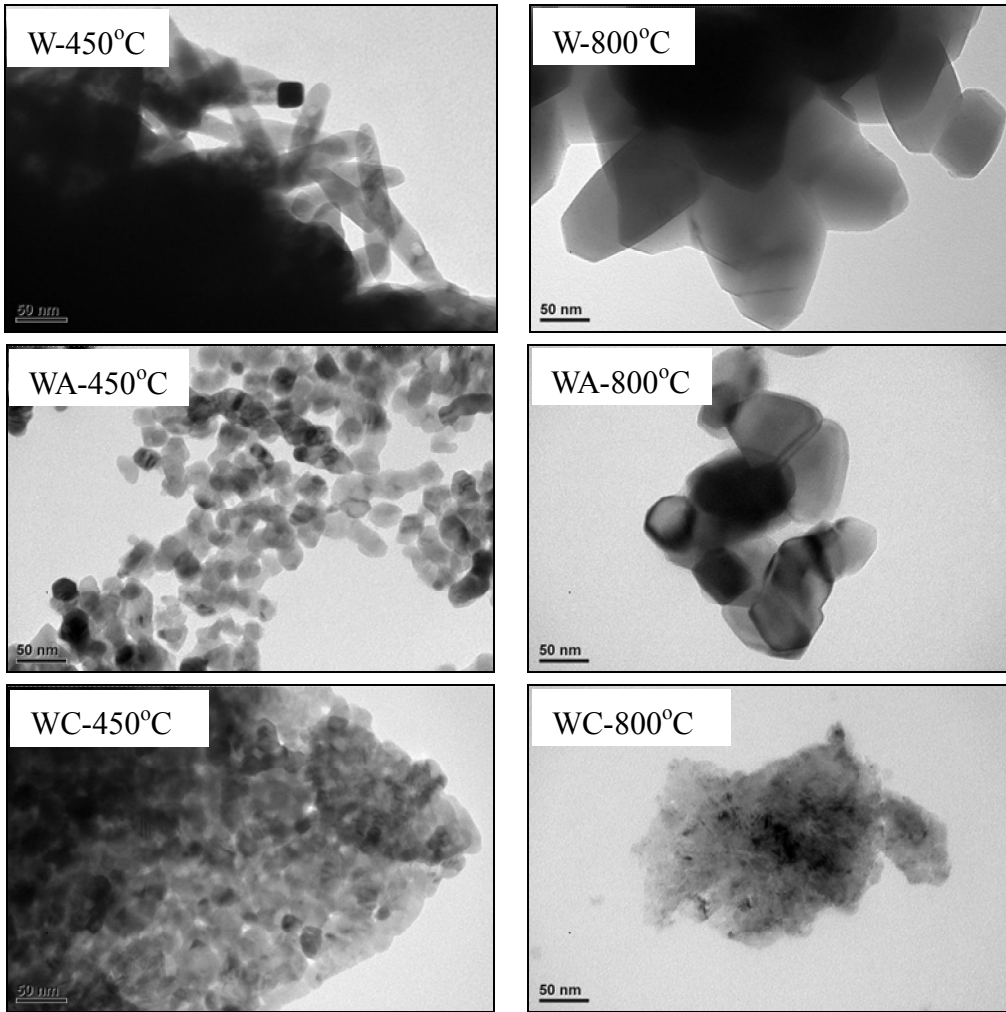


圖 4-3 不同添加物製備之光觸媒 TEM 影像

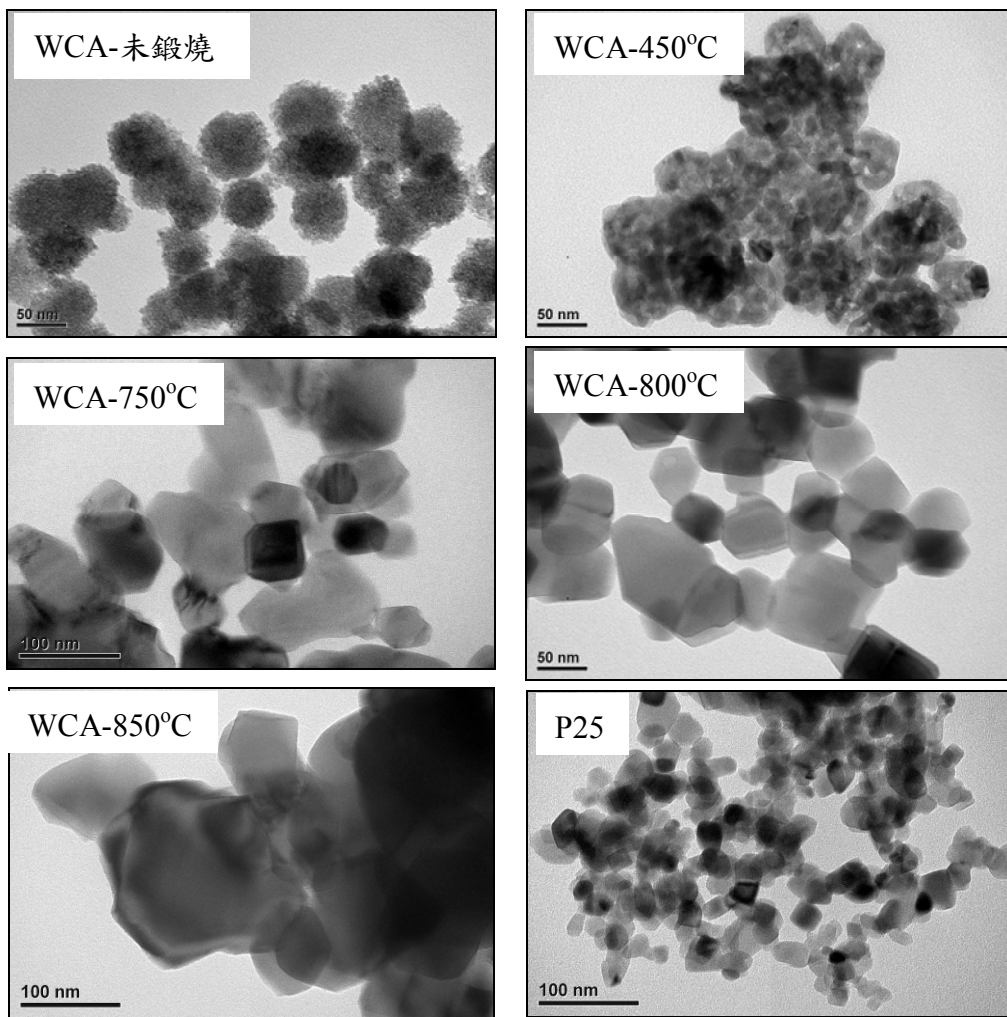


圖 4-4 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒 TEM 影像

4-1-3 XRD

圖 4-5 為經 450°C 及 800°C 鍛燒之 W、WA、WC 光觸媒之 XRD 圖譜，由圖譜可看出，W、WA 無論是經 450°C 或 800°C 鍛燒皆為 Rutile，且結晶強度與鍛燒溫度成正相關，文獻中曾指出在酸性條件下或含高濃度 Cl⁻ 溶液中製備 TiO₂ 皆會得到 rutile 晶相【Kittaka *et al.*, 1997；Testino *et al.*, 2007】。而 WC 經 450°C 鍛燒雖為低強度之 anatase 晶相，但經 800°C 鍛燒已轉變為 rutile 晶相。

圖 4-6 為 P25 及經不同鍛燒溫度之 WCA 之 XRD 圖譜，由圖中可觀察到 WCA 經不同溫度鍛燒後之晶相變化，鍛燒前為無結晶相 (amorphous)，750°C 以下皆為 anatase，當鍛燒溫度為 800°C 時，出現微弱的 rutile peak，而 850°C 則以 rutile 為主。使用 Scherrer formula (式 3-2) 估算各光觸媒之晶粒大小及晶相比例 (式 3-3)【Spurr *et al.*, 1957】，結果如表 4-1、4-2。

根據以上圖譜發現，當添加檸檬酸時，450°C 皆會得到單一之 anatase 相，晶粒大小分別為 16nm 及 12nm，Haneda 等人提出 anatase 晶相轉變為 rutile 是由 Ti⁴⁺ 配位控制【Haneda *et al.*, 2005】，Yin 等人提出檸檬酸對 TiCl₄ 中的 Ti⁴⁺ 具有螯合或配位能力，而 Constable 等人先前曾對數個配位基之配位能力進行研究 (發現配位能力: Cl⁻ < OH⁻ < C₂O₄²⁻ < H₂O)【Constable *et al.*, 1996】，而此可知草酸的配位能力大於 Cl⁻ 和 OH⁻ 而檸檬酸離子的配位能力與草酸相似，故檸檬酸離子會取代 Cl⁻ 形成較穩定之 (Ti(OH)_x(citrate)_yCl_z)ⁿ⁻ 複合物 (4 ≤ x+y+z ≤ 6, 0 ≤ n ≤ 2)，進而導致形成 anatase 晶型【Yin *et al.*, 2001】，但 800°C 以上只有同時添加檸檬酸與 NH₄OH 才能維持 anatase 故推斷低溫時之晶相，主要是藉由檸檬酸的添加與否決定，但到高溫則由檸檬酸與 NH₄OH 共同決定，而 WCA-800°C 跟 P25 的晶型比例最為相似。

曾有學者以 TiCl₄ 製備 TiO₂，當鍛燒溫度到達 700°C 時晶型開始從 anatase 轉變為 rutile，900°C 時已有 99% 的 rutile，若在相同製備條件下添加氮化合物，生成 N-doped TiO₂，其晶相轉變溫度一樣為 700°C，但經 900°C 鍛燒後則為 anatase 與 rutile (61%) 混合相，可見 N 摻雜可減緩 TiO₂ 晶相轉變【Liu *et al.*, 2006；Li *et al.*, 2007】。

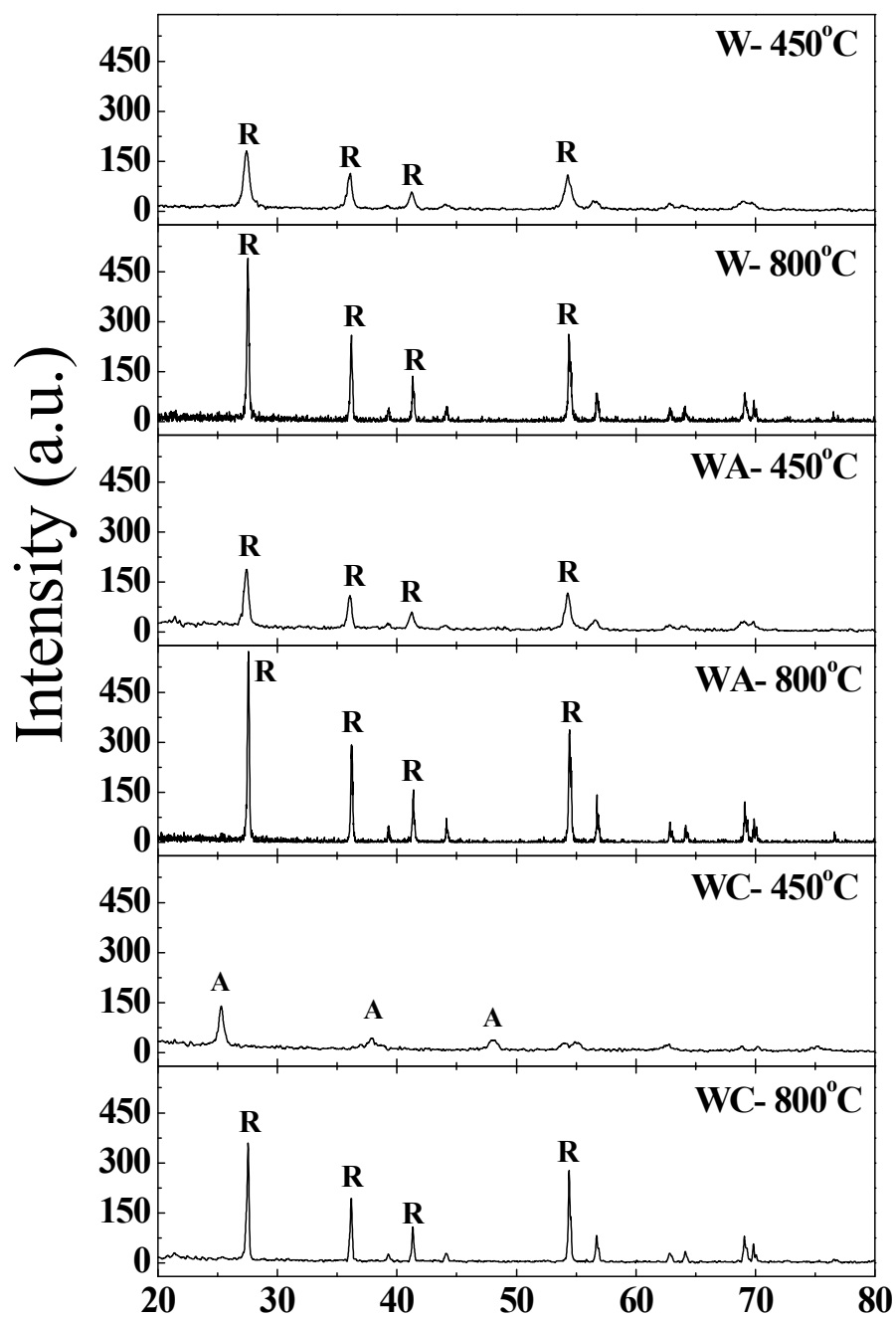


圖 4-5 不同添加物之光觸媒 X-ray 繞射分析圖譜

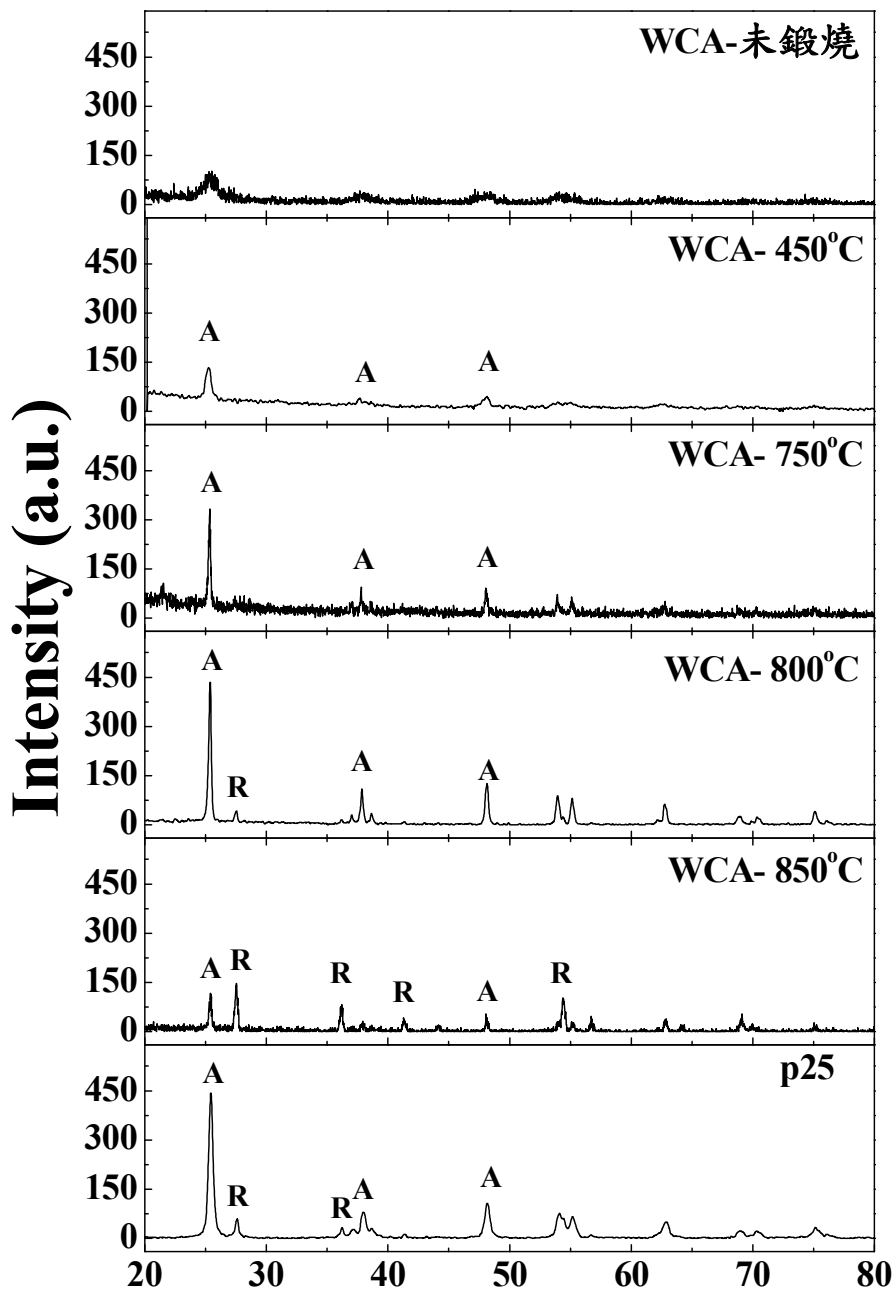


圖 4-6 P25 及不同溫度之 WCA 觸媒之 X-ray 繞射分析圖譜

表 4-1 由 XRD 圖譜計算各光觸媒樣品之晶粒大小

樣品名稱	繞射角(2θ)	繞射角之半高寬(radian)	晶粒大小(nm)
W- 450°C	27.40 ^R	0.00995	15.0
W- 800°C	27.52 ^R	0.00401	37.1
WA- 450°C	27.42 ^R	0.00925	16.1
WA- 800°C	27.58 ^R	0.00332	45.0
WC- 450°C	25.29 ^A	0.00942	15.7
WC- 800°C	27.54 ^R	0.00367	40.68
WCA-未鍛燒	—	—	—
WCA- 450°C	25.23 ^A	0.01222	12.1
WCA- 750°C	25.34 ^A	0.00384	38.7
WCA- 800°C	25.37 ^A	0.00471	31.5
	27.54 ^R	0.00559	26.7
WCA- 850°C	25.38 ^A	0.00524	28.3
	27.40 ^R	0.00454	32.8
P25	25.42 ^A	0.00768	19.3
	27.60 ^R	0.00576	25.9

^A 表示 anatase 晶型

^R 表示 rutile 晶型

— 表表示晶型強度低無法估算

表 4-2 由 XRD 圖譜計算各光觸媒之 anatase 與 rutile 含量

樣品名稱	anatase (%)	rutile (%)
W- 450°C	0.0	100.0
W- 800°C	0.0	100.0
WA- 450°C	0.0	100.0
WA- 800°C	0.0	100.0
WC- 450°C	100.0	0.0
WC- 800°C	0.0	100.0
WCA-未鍛燒	—	—
WCA- 450°C	100.0	0.0
WCA- 750°C	100.0	0.0
WCA- 800°C	88.9	11.1
WCA- 850°C	38.6	61.4
P25	85.4	14.6

—表示晶型強度低無法估算

4-1-4 BET 分析

表 4-3 比較各光觸媒之比表面積與孔徑，從表可得知比表面積與孔徑隨溫度增加而減少，Zheng 等人【Zheng *et al.*, 2010】以水熱法製備 TiO₂，其結果指出隨著鍛燒溫度的增加，比表面積會下降，與本實驗相符，而 Arbuji 等人同樣以水熱法製備 TiO₂，並添加 NH₄OH，其觸媒經 750°C 鍛燒後比表面積為 10.2(m²/g)，800°C 鍛燒為 4.1(m²/g)【Arbuji *et al.*, 2010】，皆略小於本實驗之 WA 與 WCA 之 BET。

圖 4-7、4-8 為不同溫度鍛燒後之 W、WA、WC、WCA 之氮氣等溫吸附/脫附曲線。IUPAC 將等溫吸附/脫附曲線分為六大類 (Type I ~VI，附錄圖 9)【Sing *et al.*, 1985；洪氏，2007】：

Type I：又稱為 Langmuir 型吸附，通常發生在具有微孔(microporous，孔徑 < 2 nm) 之材料。

Type II：為多層分子吸附，又稱 S 型等溫吸附曲線，通常發生在非孔隙(nonporous) 或巨孔(macroporous，孔徑 > 50 nm)

Type III：為當氣體分子與固體間的吸附能力小於氣體分子間之作用力時，主要發生在無孔或巨孔之材料。

Type IV：通常發生在中孔(mesoporous，孔徑 2-50 nm)，通常會導致遲滯現象(hysteresis loops)。

Type V：類似 Type III，伴隨遲滯現象出現。

Type VI：為階段式之等溫吸附曲線，通常發生在無孔材料。

根據圖 4-7、4-8，本研究製備之 TiO₂ 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無孔、巨孔或中孔。

表 4-3 各光觸媒之比表面積與孔徑

樣品名稱	BET (m ² /g)	V _{pore} (mL/g)
W- 450°C	23.36	0.0844
W- 800°C	2.19	0.0123
WA- 450°C	43.21	0.2663
WA- 800°C	4.34	0.0195
WC- 450°C	55.09	0.1517
WC- 800°C	2.13	0.0116
WCA-未鍛燒	143.44	0.2044
WCA- 450°C	66.01	0.1917
WCA- 750°C	14.99	0.0750
WCA- 800°C	13.35	0.0553
WCA- 850°C	6.80	0.0235
P25	49.81	0.1276

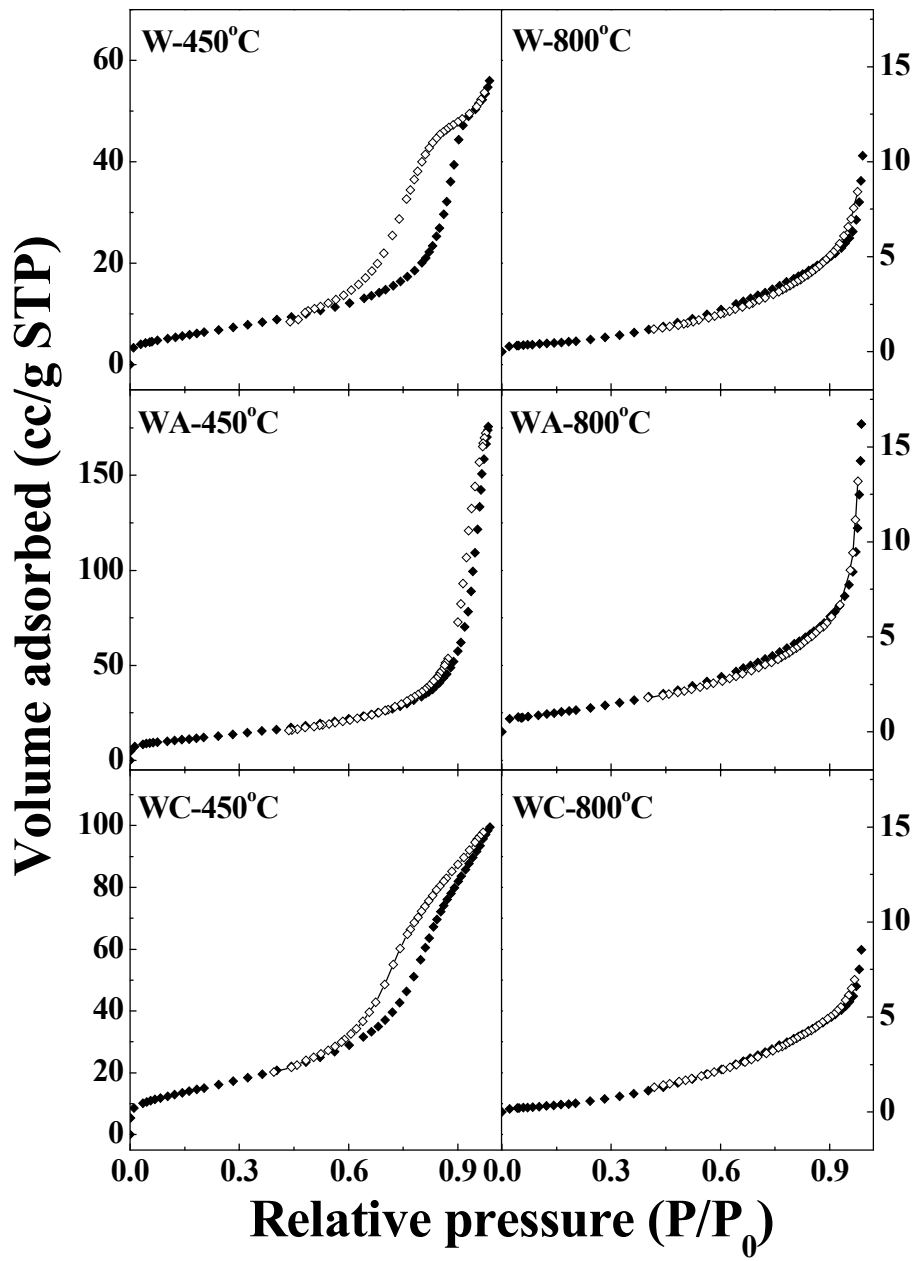


圖 4-7 不同添加物之光觸媒氮氣等溫吸附/脫附曲線

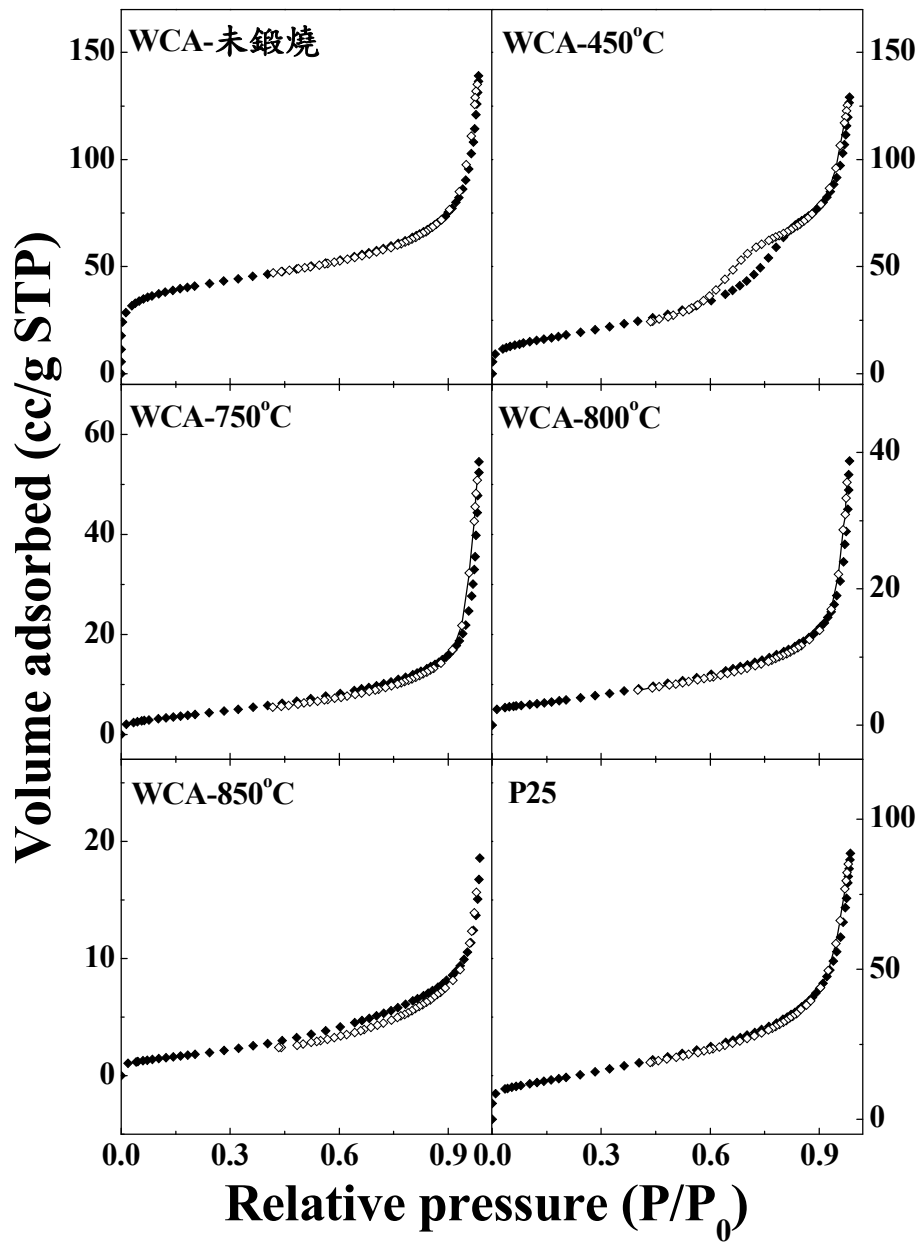


圖 4-8 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒氮氣等溫吸附/脫附曲線

4-1-5 UV-Vis 分析

圖 4-9、4-10、4-11 為各光觸媒之吸收圖譜，從圖 4-9 可看出經 450°C 鍛燒後 W 與 WA 有明顯之紅移現象，而 WC 則介於前者與 P25 間，推論是由於晶型不同造成。而圖 4-9 中的 WA- 450°C 在 400~500 nm 有一個小吸收峰出現，推估是由於 NH₄OH 的添加導致少量 N 參雜至 TiO₂ 所導致【Liu *et al.*, 2009】，但經 800°C 鍛燒後 400~500 nm 並無吸收峰出現，文獻中曾提到 TiO₂ 中 NO_x 含量會隨著鍛燒溫度升高而減少【Sathish *et al.*, 2005；Sun *et al.*, 2008】。

圖 4-11 觀察到 WCA 會隨著鍛燒溫度增加而紅移程度漸增，在此分別取波長（約 400~800 nm 部分）與吸收強度的中點切線，延長後之相交點並垂直對應相對波長帶入（公式 3-7）【Bellardita *et al.*, 2009】計算各光觸媒之能隙（公式 3-7）如表 4-4。文獻指出 rutile(3.0 eV)有較高的熱穩定性，其能隙小於 anatase(3.2eV)【Sclafani *et al.*, 1996；Yin *et al.*, 2001】。結果顯示 WCA 能隙計算結果與 XRD 晶型相符。

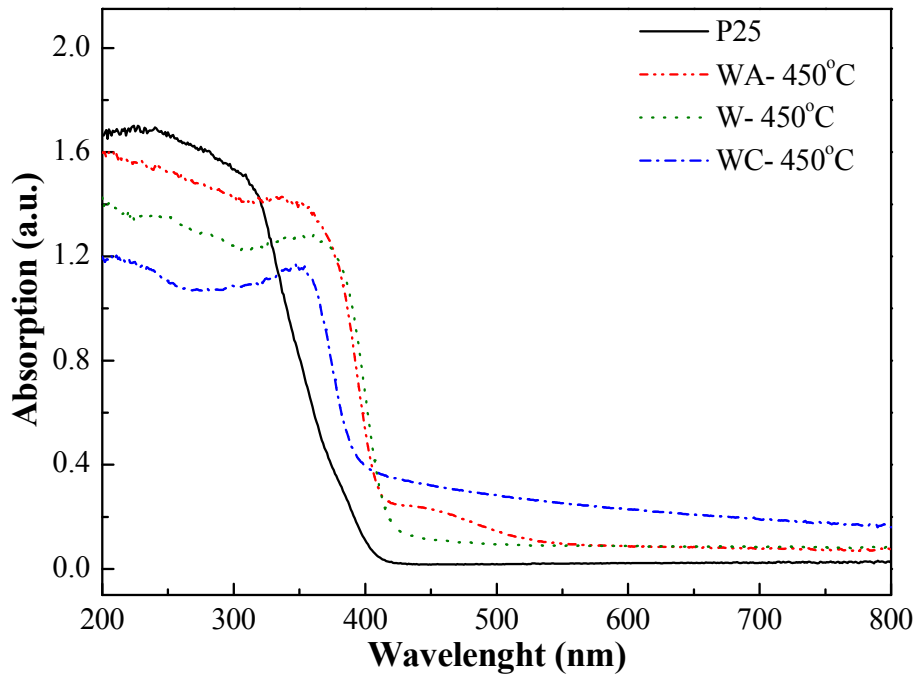


圖 4-9 各光觸媒經 450°C 鍛燒後紫外光-可見光吸收圖譜

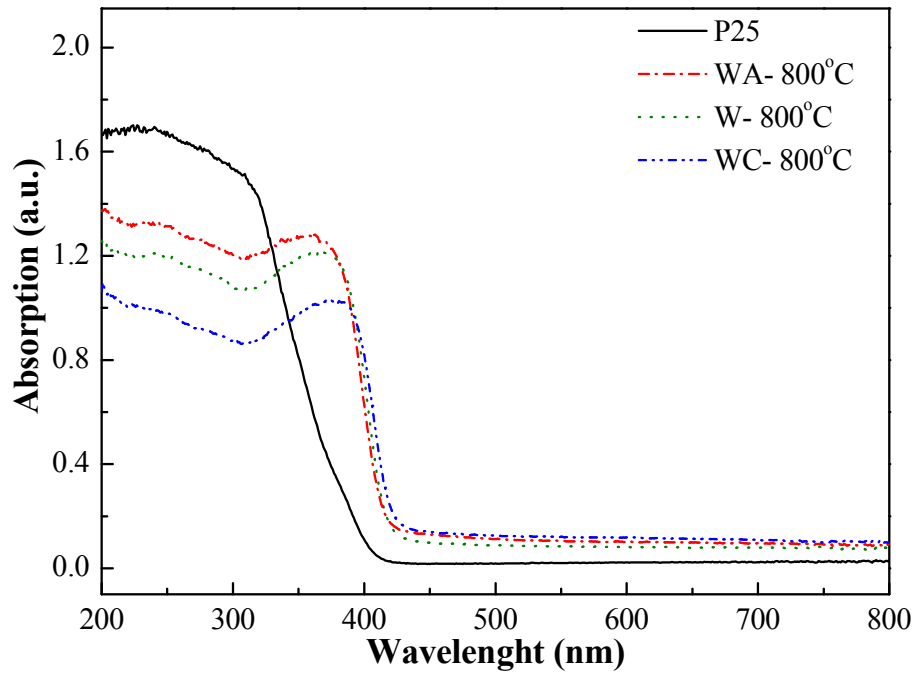


圖 4-10 各光觸媒經 800°C 鍛燒後之紫外光-可見光吸收圖譜

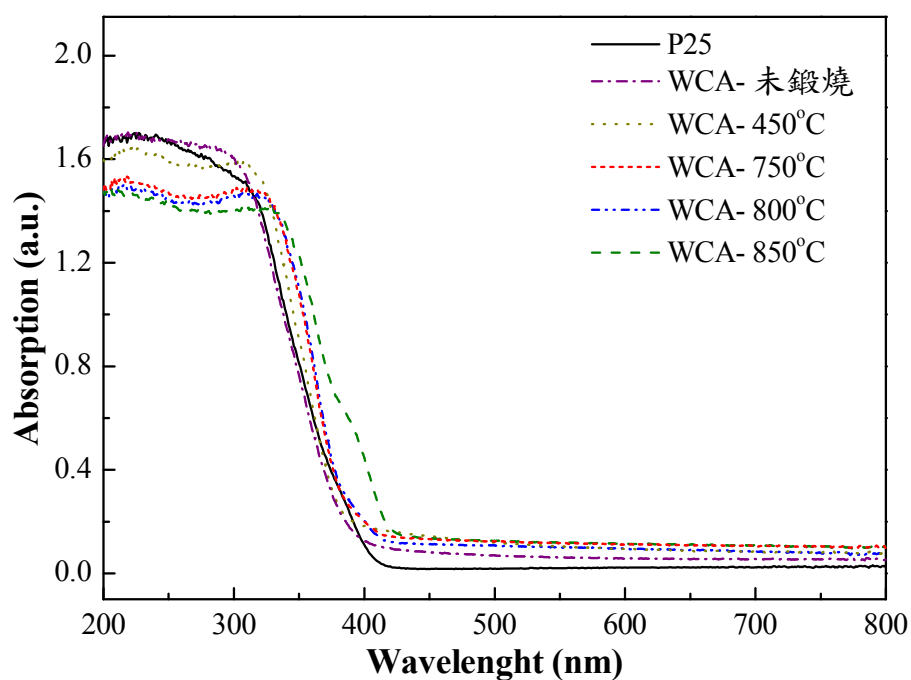


圖 4-11 不同鍛燒溫度之 WCA 光觸媒之紫外光-可見光吸收圖譜

表 4-4 由紫外光-可見光吸收圖譜計算各光觸媒樣品之能隙

樣品名稱	能隙 (eV)
W- 450°C	3.0
W- 800°C	3.0
WA- 450°C	3.0
WA- 800°C	3.0
WC- 450°C	3.2
WC- 800°C	3.0
WCA-未鍛燒	3.2
WCA- 450°C	3.2
WCA- 750°C	3.2
WCA- 800°C	3.2
WCA- 850°C	3.1
P25	3.2

4-2 亞甲基藍之紫外光降解及揮發實驗

本實驗室先前曾針對亞甲基藍 (methylene blue) 進行測試，其結果顯示亞甲基藍不會因紫外光照射而產生光分解現象。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，故在評估光催化效率時，亞甲基藍的光分解及揮發可忽略【陳氏，2007】。

4-2-1 亞甲基藍吸附實驗

為避免觸媒之吸附量高估光催化效果，故先進行吸附實驗。首先配製濃度 10 mg/L 之亞甲基藍溶液 1000±0.4 mL，並加入 0.100 g 的光觸媒，在 25°C 不照光，測試各光觸媒對於亞甲基藍之吸附量，及其到達吸附平衡所需的時間（附錄圖 7、圖 8）。

4-2-2 亞甲基藍之紫外光光催化降解實驗

圖 4-12 為不同添加物合成之 TiO₂ 的光催化降解亞甲基藍圖(C/C₀ vs. reaction time 圖)，結果顯示，WC、W 會隨著鍛燒溫度的增加，對亞甲基藍之降解效率降低；圖 4-13 為 P25 及不同溫度鍛燒之 WCA 之光催化亞甲基藍圖(C/C₀ vs. reaction time)，發現隨溫度的增加，光催化降解效果也增加，當鍛燒溫度為 800°C 時，光催化效果最佳，若超過 800°C 時則反之。

一般而言 anatase 被認為比 rutile、brookite 更具有光催化效果【Linsebigler *et al.*, 1995；He *et al.*, 2010】，但在本研究中 100% anatase 晶型的 WC- 450°C 之光催化效果較差。而許多學者認為 anatase 與 rutile 混合相因協同效應 (synergistic effect) 導致其光催化效率會大於純相【Mills *et al.*, 2003；Yan *et al.*, 2005；Bakardjieva *et al.*, 2005】，也有學者提出當三相 (anatase、rutile 與 brookite) 共存

時，光催化效果最佳【Lopez *et al.*, 2001；Bakardjieva *et al.*, 2006；Paola *et al.*, 2008；Luis *et al.*, 2011】。

Arbuj 等人以水熱法合成之 TiO₂ 樣品以 750°C 鍛燒後其比表面積 (10.2 m²/g) 小於 P25，但光催化效果卻與 P25 相仿，乃因兩者晶型比例與結晶度相似【Arbuj *et al.*, 2010】。

雖然 WCA- 750°C、WCA- 800°C、WCA- 850°C，皆為 anatase 和 rutile 混合相，但 WCA- 800°C 光催化效果明顯較佳，從 XRD 可知其晶型比例及強度近似 P25。許多文獻都指出，結晶程度影響光催化的效果【Toyoda *et al.*, 2004；Wong *et al.*, 2008；Jin *et al.*, 2009】，而本研究也證實其結果。

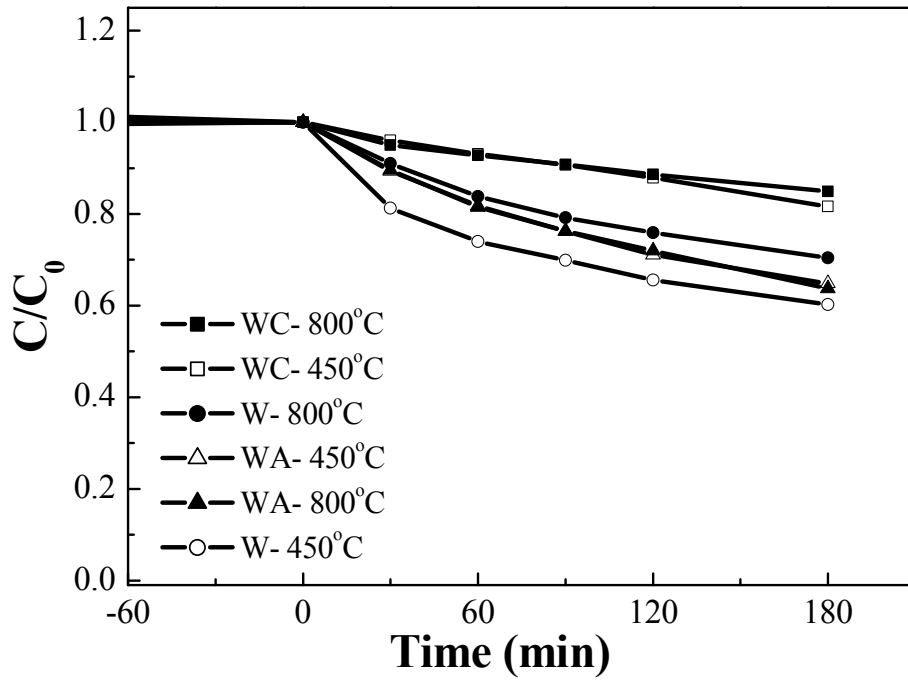


圖 4-12 不同添加物之光觸媒紫外光光催化亞甲基藍 C/C_0 vs. reaction Time 圖

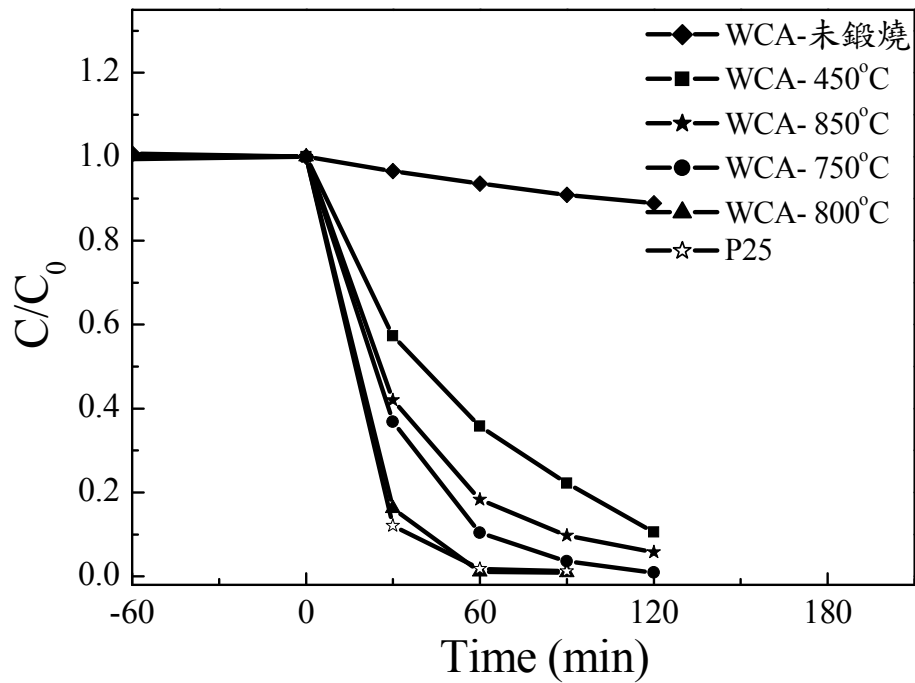


圖 4-13 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒之紫外光光催化亞甲基藍 C/C_0 vs. reaction time 圖

表 4-5 各光觸媒樣品之 XRD、XAS、BET、及光催化數據

樣品名稱	XRD				XAS					BET (m ² /g)	MB 降解率 (mgMB/g 觸媒) (60 min)
	晶粒大小 (nm)		晶型比例 (%)		XANES fitting (%)		結構參數				
	anatase	rutile	anatase	rutile	anatase	rutile	鍵長 R(Å)	配位數 N	亂度 $\sigma^2(\text{Å}^2)$		
W- 450°C	—	15.0	0.0	100.0	0.0	100.0	1.964	5.143	0.0050	23.36	26.00
W- 800°C	—	37.1	0.0	100.0	0.0	100.0	1.966	4.527	0.0030	2.19	16.18
WA- 450°C	—	16.1	0.0	100.0	0.0	100.0	1.963	5.259	0.0059	43.21	16.10
WA- 800°C	—	45.0	0.0	100.0	0.0	100.0	1.958	6.400	0.0070	4.34	19.30
WC- 450°C	15.7	—	100.0	0.0	100.0	0.0	1.964	5.143	0.0040	55.09	6.90
WC- 800°C	—	40.7	0.0	100.0	0.0	100.0	1.963	3.918	0.0030	2.13	7.20
WCA-未鍛燒	—	—	—	—	51.9	48.1	1.965	4.783	0.0045	143.44	6.42
WCA- 450°C	12.1	—	100.0	0.0	94.0	6.0	1.971	5.278	0.0050	66.01	64.20
WCA-750°C	38.7	—	100.0	0.0	88.7	11.3	1.976	4.545	0.0044	14.99	89.58
WCA- 800°C	31.5	26.7	88.9	11.1	82.9	17.1	1.969	4.798	0.0033	13.35	98.70
WCA- 850°C	28.3	32.8	38.6	61.4	33.5	66.6	1.962	5.387	0.0050	6.80	81.70
P25	19.3	25.9	85.4	14.6	74.0	26.0	1.964	4.660	0.0019	49.8	97.91

— 表示晶型強度低無法估算

第五章 結論與建議

5-1 結論

利用水熱法以四氯化鈦為前驅物，添加檸檬酸、 NH_4OH 等化合物製備 TiO_2 光觸媒，並使用 SEM、TEM、XRD、BET surface area、UV-Vis Spectrophotometer、XAS 等儀器分析各 TiO_2 光觸媒特性，並將合成之光觸媒在紫外光($350\pm 50\text{ nm}$) 下進行光催化降解亞甲基藍試驗，得到以下結論：

- (1) 由 SEM 與 TEM 得知在 450°C 鍛燒下 W、WC 光觸媒有明顯的團聚現象，但 WA 卻具有好的分散性，故推論在 NH_4OH 的添加可提高觸媒之分散性。
- (2) 由 XRD 可證實檸檬酸的添加可抑制 rutile 晶型形成並促使 anatase 晶型的成長，在 800°C 鍛燒後除 WCA 具有 anatase 與 rutile 混相外，其餘樣品皆為 rutile 晶型，結果顯示同時添加檸檬酸與 NH_4OH 可減緩晶相轉移。
- (3) 光降解實驗結果顯示，添加檸檬酸與 NH_4OH 之光觸媒有較好之光降解效果，尤其是經 800°C 鍛燒後，其晶型為 anatase 與 rutile (83% : 17%) 混相具有最佳的光催化活性。

5-2 建議

- (1) 可將觸媒披覆於基材如：輕質骨材、濾網、不織布等基材上，可利於回收及重覆使用。
- (2) 可嘗試改變不同之 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 比或添加其他有機酸如：草酸等，對觸媒進行改質，增加光降解效果。
- (3) 在本研究中，光觸媒合成時間長，可嘗試縮短合成時間或簡化步驟，以符合經濟成本。
- (4) 改變污染物種類，如：高科技業廢水、酚等污染物，增進其實用性。

第六章 參考文獻

- Addamo, M., Augugliaro, V., Paola, A.D., Lopez, E.G., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., "Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 23-31, 2005.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., "Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 92, 263-274, 2002.
- Arami, H., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R., Sadrnezhad, S.K., "Sonochemical preparation of TiO₂ nanoparticles", *Materials Letters*, 61, 4559-4561, 2007.
- Arbuj, S.S., Hawaldar, R.R., Mulik, U.P., Wani, B.N., Amalnerkar, D.P., Waghmode, S.B., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation", *Materials Science and Engineering B*, 168, 90-94, 2010.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., "Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science*, 293, 269-271, 2001.
- Batzias, F., Sidiras, D., Schroeder, E., Weber, C., "Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems", *Chemical Engineering Journal*, 148, 459-472, 2009.
- Bellardita, M., Addamo, M., Paola, A.D., Palmisano, L., Venezia A. M., "Preparation of N-doped TiO₂: characterization and photocatalytic performance under UV and visible light", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 4084-4093, 2009.
- Bakardjieva, S., Subrta, J., Stengla, V., Dianezb, M.J., Sayaguesb, M.J., "Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat

- treatment of homogeneously precipitated anatase”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 193-202, 2005.
- Bakardjieva, S., Stengl, V., Szatmary, L., Subrt, J., Lukac, J., Murafa, N., Niznansky, D., Cizek, K., Jrkovsky, J., Petrova, N., “Transformation of brookitetype TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity”, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1709-1716, 2006.
- Chekini, M., Mohammadizadeh, M.R., Vaez Allaei, S.M., “Photocatalytic and superhydrophilicity properties of N-doped TiO₂ nanothin films”, *Applied Surface Science*, 257, 7179-7183, 2011.
- Cho, Y., Choi, W., “Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 129-135, 2002.
- Ciardelli, G., Corsi, L., Marucci, M., “Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry”, *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 189-197, 2000.
- Constable, E.C., “Metals and Ligand Reactivity: An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes”, VCH Publishers, New York, p.7, 1996.
- Davis, A. P., Huang C. P., “The photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds using cadmium sulfide and the effect on CdS photocorrosion”, *Water Research*, 25, 10, 1273-1278, 1991.
- Deng, H., Zhang, G., Xu, X., Tao, G., Dai, J., “Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation”, *Journal of Hazardous Materials*, 182, 217-224, 2010.
- Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., Basu S., “Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue”, *Desalination*, 275, 26-36, 2011.
- Fierro, V., Muñiz, G., Basta, A.H., El-Saied, H., Celzard, A., “Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid”, *Journal of Hazardous*

- Materials, 181, 27-34, 2010.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., "Preparation of oil palm (Elaeis) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue" Desalination, 275, 302-305, 2011.
- Fujishima, A., Honda K., "Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode", Nature, 238, 37, 1972.
- Gong, R., Zhu, S., Zhang, D., Chen, J., Ni, S., Guan, R., "Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile", Desalination, 230, 220-228, 2008.
- He, C., Tian, B., Zhang, J., "Thermally stable SiO₂-doped mesoporous anatase TiO₂ with large surface area and excellent photocatalytic activity", Journal of Colloid and Interface Science, 344, 382-389, 2010.
- Jin C., Zheng R.Y., Guo Y., Xie J.L., Zhu Y.X., Xie Y.C., "Hydrothermal synthesis and characterization of phosphorous-doped TiO₂ with high photocatalytic activity for methylene blue degradation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 313, 44-48, 2009.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study", Dyes Pigments, 51, 25-40, 2001.
- Kim, S.Y., Lim, T.H., Chang, T.S., Shin, C.K., "Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl₄", Catalysis Letters, 117, 112-118, 2007.
- Kittaka, S., Matsuno, K., Takahara, S., "Transformation of ultrafine titanium dioxide particles from rutile to anatase at negatively charged colloid surfaces", Journal of Solid State Chemistry, 132, 447-450, 1997.
- Li, D., Haneda, H., Labhsetwar, N.K., Hishita, S., Ohashi, N., "Visible-light-driven

- photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies”, *Chemical Physics Letters*, 401, 579-584, 2005.
- Li, W.H., Yue, Q.Y., Gao, B.Y., Wang, X.J., Qi, Y.F., Zhao, Y.Q., Li, Y.J., “Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment”, *Desalination*, In Press, Corrected Proof, 2011.
- Li, X. H., Chen, X. Y., Liu, S. X., Chen, X., Wang, H. L., Liu, Z. F., “Preparation and characterization of nanosize TiO₂ photocatalyst obtained via acid catalyzed hydrolysis method”, *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 24(11), 1279-1283, 2007.
- Li, X.H., Liu, S.X., ”Characterization of visible light response N-F codoped TiO₂ photocatalyst prepared by acid catalyzed hydrolysis”, *Acta Physico - Chimica Sinica*, 24 (11), 2019-2024, 2008.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J.T.J., ” Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chemical Reviews*. 95, 735-758, 1995 .
- Liu, H.J., Bai, Y., Sun, H.Q., Jin, W.Q., “Mechanism of the doping species controlling the UV photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂”, *Journal of Inorganic Materials*, 24, 3, 443-447, 2009.
- Liu, S.X., Chen, X.Y., Chen, X., “Preparation of N-Doped Visible-Light response nanosize TiO₂ photocatalyst using the acid-catalyzed hydrolysis method”, *Chinese Journal of Catalysis*, 27(8), 697-702, 2006.
- Li, Y., Li, H., Li, T., Li, G., Cao, R., “Facile synthesis of mesoporous titanium dioxide nanocomposites with controllable phase compositions by microwave-assisted esterification”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 444-449, 2009.
- Lopez, T., Gomez, R., Sanchez, E., Tzompantzi, F., Vera, L., “ Photocatalytic activity

- in the 2,4-dinitroaniline decomposition over TiO₂ sol-gel derived catalysts”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 99-107, 2001.
- Luisa, A.M., Neves, M.C., Mendonca, M.H., Monteiro, O.C., “Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties”, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 20-25, 2011.
- Ma, D.Y., Wang, X.H., Song, C., Wang, S.G., Fan, M.H., Li, X.M., “Aerobic granulation for methylene blue biodegradation in a sequencing batch reactor”, *Desalination*, 276, 233-238, 2011.
- Mill, A., Lee, S.K., Lepre, A., ” Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 155, 199-205, 2003.
- Oladoja, N.A., Raji, I.O., Olaseni, S.E., Onimisi, T.D., “In situ hybridization of waste dyes into growing particles of calcium derivatives synthesized from a Gastropod shell”, *Chemical Engineering Journal* 171, 941-950, 2011.
- Paola, A. D., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R., Palmisano, L., “Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 317, 366-376, 2008.
- Park, J.H., Kim, J. Y., Kim, J.H., Choi, C.J., Kim, H., Sung, Y.E., Ahn, K.S., “Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells through TiCl₄-treated, nanoporous-layer-covered TiO₂ nanotube arrays”, *Journal of Power Sources*, 1-20, 2010.
- Sandquist, C., McHale, J.L., “Improved efficiency of betanin-based dye-sensitized solar cells”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 221, 90-97, 2011.

- Sathish, M., Viswanathan, B., Viswanath, R.P., Gopinath, C.S., "Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst", *Chemistry of Materials*, 17, 6349-6353, 2005.
- Sclafani, A., Herrman, J.M., " Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of Titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions", *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 32, 13655-13661, 1996.
- Seok, S., Vithal, M., Chang, J.A., "Colloidal TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanium complex solutions: Phase evolution from different precursors", *Journal of Colloid and Interface Science*, 346, 66-71, 2010.
- Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E., Hidaka, H., "Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: Chemical evidence forelectron and hole transfer between coupled semiconductors", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 85, 247-255, 1995.
- Shi, Y. L., Zhang, X. G., Li, H. L., "Liquid phase deposition templates synthesis of nanostructures aanatase titania", *Materials Science and Engineering A*, 333, 239-242, 2002.
- Spurr, R.A., Myers, H., "Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray Diffractometer", *Analytical Chemistry*, 29, 5, 760-762, 1957.
- Stenal, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., Houskova, V., "Hydrothermal synthesis of titania powers and their photocatalytic properties", *Original Papers*, 52, 278-290, 2008.
- Sudarjanto, G., Lehmann, B. K., Keller, J., "Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology", *Journal of Hazardous materials*. 138 , 160-168, 2006.

- Sun, H., Bai, Y., Jin W., Xu, N., “Visible-light-driven TiO₂ catalysts doped with low-concentration nitrogen species”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 76-83, 2008.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., “Reporting physisorption data for Gas/Solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 4, 603-619, 1985.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., “Adsorption of basic dye on high-surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346, 2008.
- Testino, A., Bellobono, I.R., Buscaglia, V., Canevali, C., D’Arienzo, M., Polizzi, S., Scotti, R., Morazzoni, F., “Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach”, *Journal of the American Chemical. Society*, 129, 3564-3575, 2007.
- Toyoda, M., Nanbu, Y., Nakazawa, Y., Hirano, M., Inagaki, M., “Effect of crystallinity of anatase on photoactivity for methyleneblue decomposition in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 227-232, 2004.
- Vadivelan, V., Kumar, K.V., ”Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90-100,2005.
- Wang, H.Y., Gao. H.W., ”Preparation of calcium oxalate–bromopyrogallol red inclusion sorbent and application to treatment of cationic dye and heavy metal wastewaters”, *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 339-347, 2009.
- Wong, M.S., Hsu, S.W., Rao, K.K., Kumar, C.P., “Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films”,

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 279, 20-26, 2008.
- Han, X., Wang, W., Ma, X., "Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf", Chemical Engineering Journal, 171, 1-8, 2011.
- Xu, J.H., Dai, W.L., Li, J., Cao, Y., Li, H., He, H., Fan, K., "Simple fabrication of thermally stable apertured N-doped TiO₂ microtubes as a highly efficient photocatalyst under visible light irradiation", Catalysis Communications, 9, 146-152, 2008.
- Yang, J., Keqiang Qiu, K., "Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal", Chemical Engineering Journal, 165, 209-217, 2010.
- Yan, M., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., "Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties", Journal of Physical Chemistry B, 109, 8673-8678, 2005.
- Yanagisawa, K., Owenstone, J., "Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature", The Journal of Physical Chemistry B, 103, 7781-7787, 1999.
- Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., Sakata, T., Yanagida S., "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂", Journal of Materials Chemistry, 11, 1694-1703, 2001.
- Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T., Sumida, T., Hasegawa, Y., Yanagida S., "Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions", Journal of Materials Chemistry, 12, 378-383, 2002.
- Zhang, Q.H., Gao, L., Guo, J.K., "Preparation of nanosized TiO₂ powers from hydrolysis of TiCl₄", Journal of Inorganic Materials, 15 (1), 21-25, 2000.
- Zheng, R., Guo, Y., Jin, C., Xie, J., Zhu, Y., Xie, Y., "Novel thermally stable phosphorus-doped TiO₂ photocatalyst synthesized by hydrolysis of TiCl₄" Journal

- of Molecular Catalysis A: Chemical, 319, 46-51, 2010.
- Zou, J., Gao, J., Xie, F., “An amorphous TiO₂ sol sensitized with H₂O₂ with the enhancement of photocatalytic activity”, Journal of Alloys and Compounds, 497, 420-427, 2010.
- 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。
- 張碩修, ”具可見光吸收之銅、鉻、鐵改質型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, 2008。
- 洪玲雅, ”奈米二氧化鈦粒子嵌入中孔洞氧化矽材之合成與分析及性質之探討”, 國立成功大學材料科學與工程學系研究所碩士論文, 2007。
- 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。
- 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。
- 楊佳珍, ”二氧化鈦奈米柱/奈米碳管複合光觸媒之研究”, 東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文, 2011。

附 錄

XAS分析

圖 1、2 為本實驗各樣品和兩種 TiO_2 (anatase 晶相及 rutile 晶相) 與 Ti_2O_3 標準品之 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峰；rutile 晶相標準品 pre-edge 部分的特徵峰在 4971 eV、4974 eV 的位置，且在 4985~4995 eV 處有分裂 (splitting) 之現象，而 Ti_2O_3 在 pre-edge 部分則無明顯之特徵峰。

從圖 1 中可得知本實驗製備出的光觸媒，除 WC-450°C 與 anatase 晶相標準品類似外其餘皆與 rutile 晶相標準品相似，而從圖 2 可觀察到 WCA 光觸媒隨著鍛燒溫度增加 pre-edge 會由 3 個特徵峰逐漸轉變成 2 個，由此可得知提鍛燒溫度，會促進 rutile 的生長，此結果與圖 4-5、4-6 之 XRD 圖譜相符。為了確實了解本實驗製備的光觸媒 anatase 及 rutile 晶相所佔之比例，進一步以 TiO_2 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、6 及表 1。

圖 3、4 為樣品的 Ti *K*-edge EXAFS 之傅立葉轉換 (Fourier transformation) 圖譜，表 2 為樣品之鍵長 (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 1.958~1.976 Å，配位數為 3.918~6.400，亂度為 0.0030~0.0059 Å²。

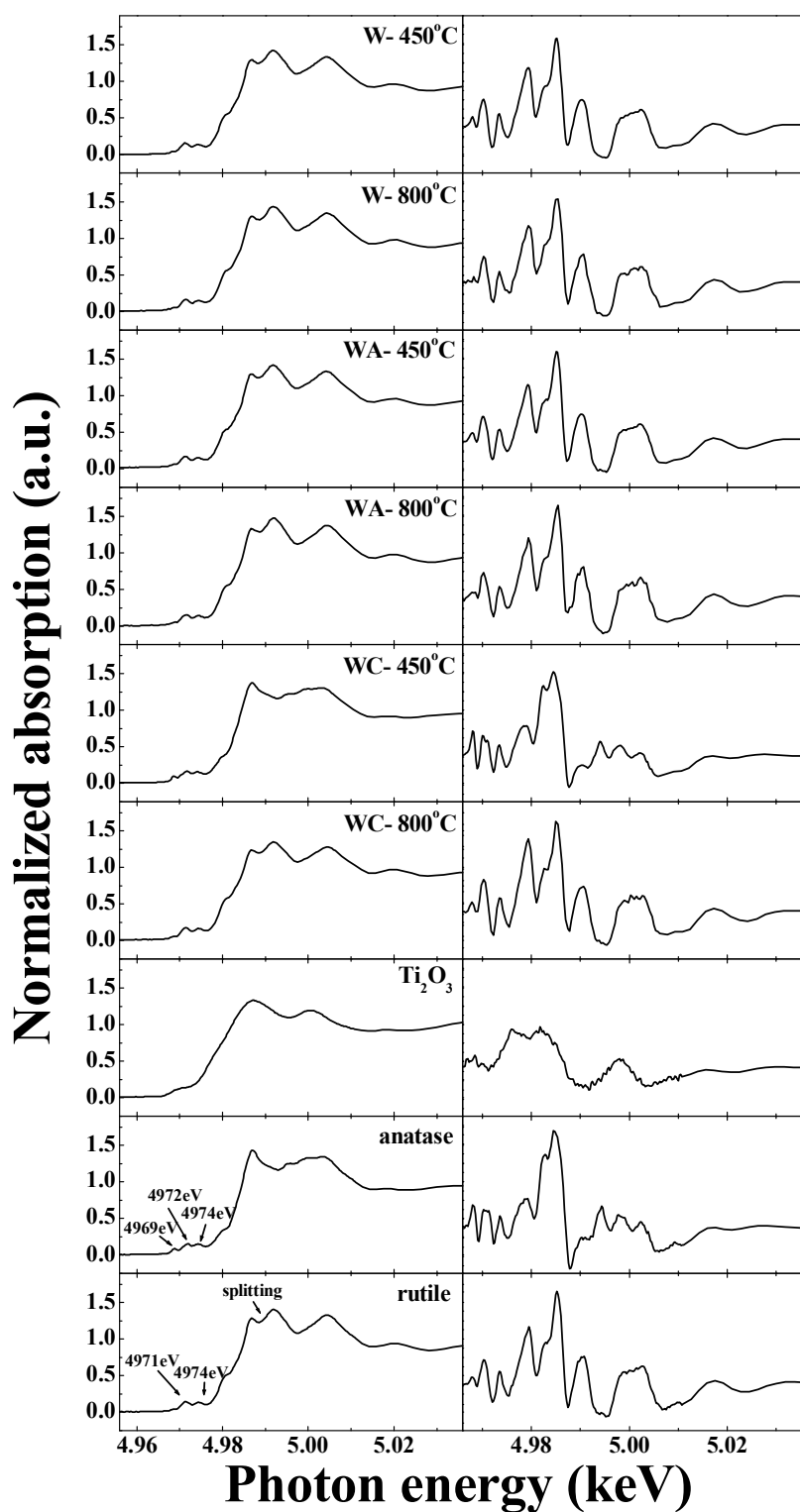


圖 1 不同添加物之光觸媒和鈦標準品之 Ti K-edge XANES 及其一次微分圖譜

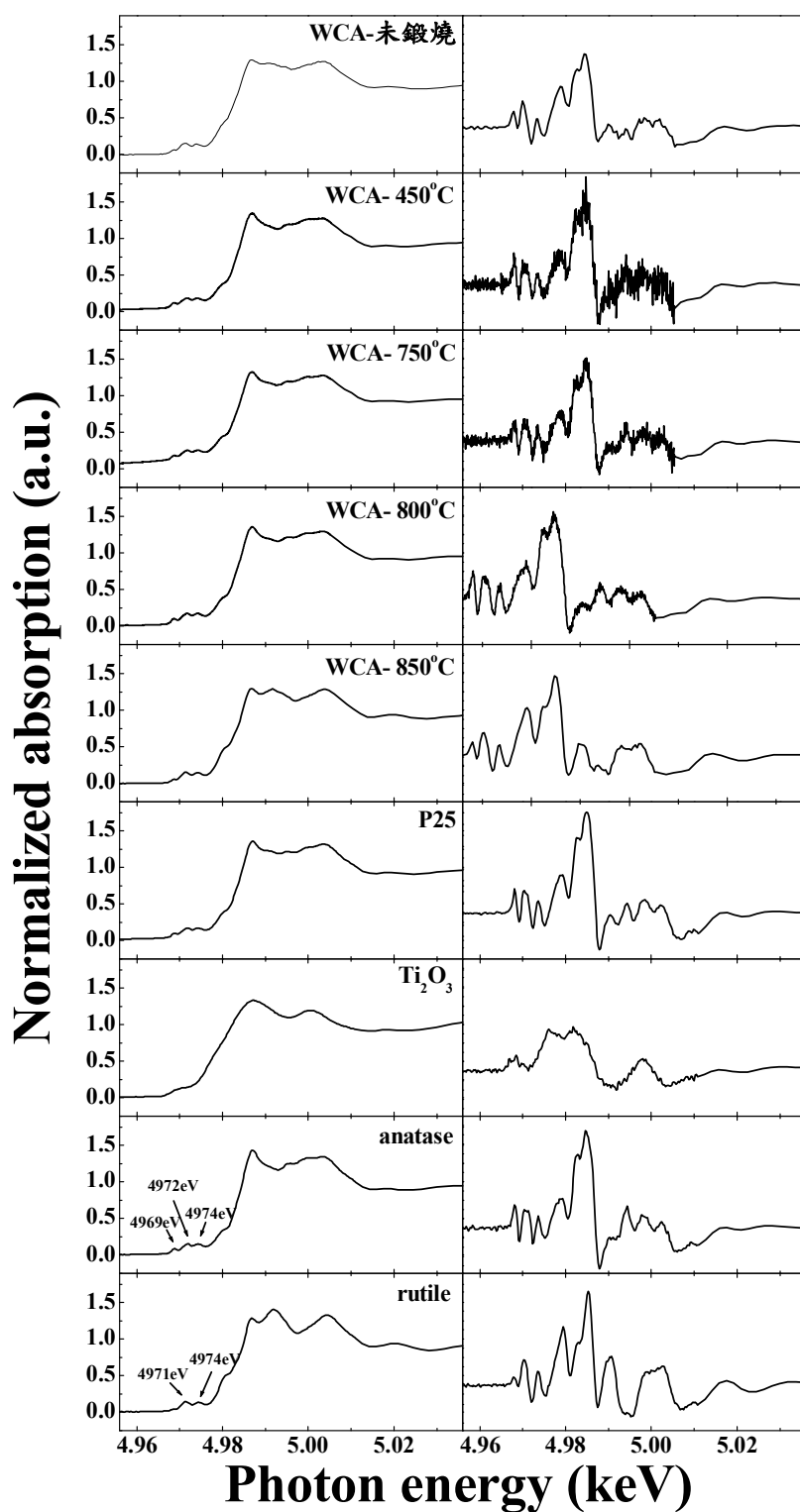


圖 2 不同鍛燒溫度之 WCA 樣品和鈦標準品之 Ti K-edge XANES 及其一次微分圖譜

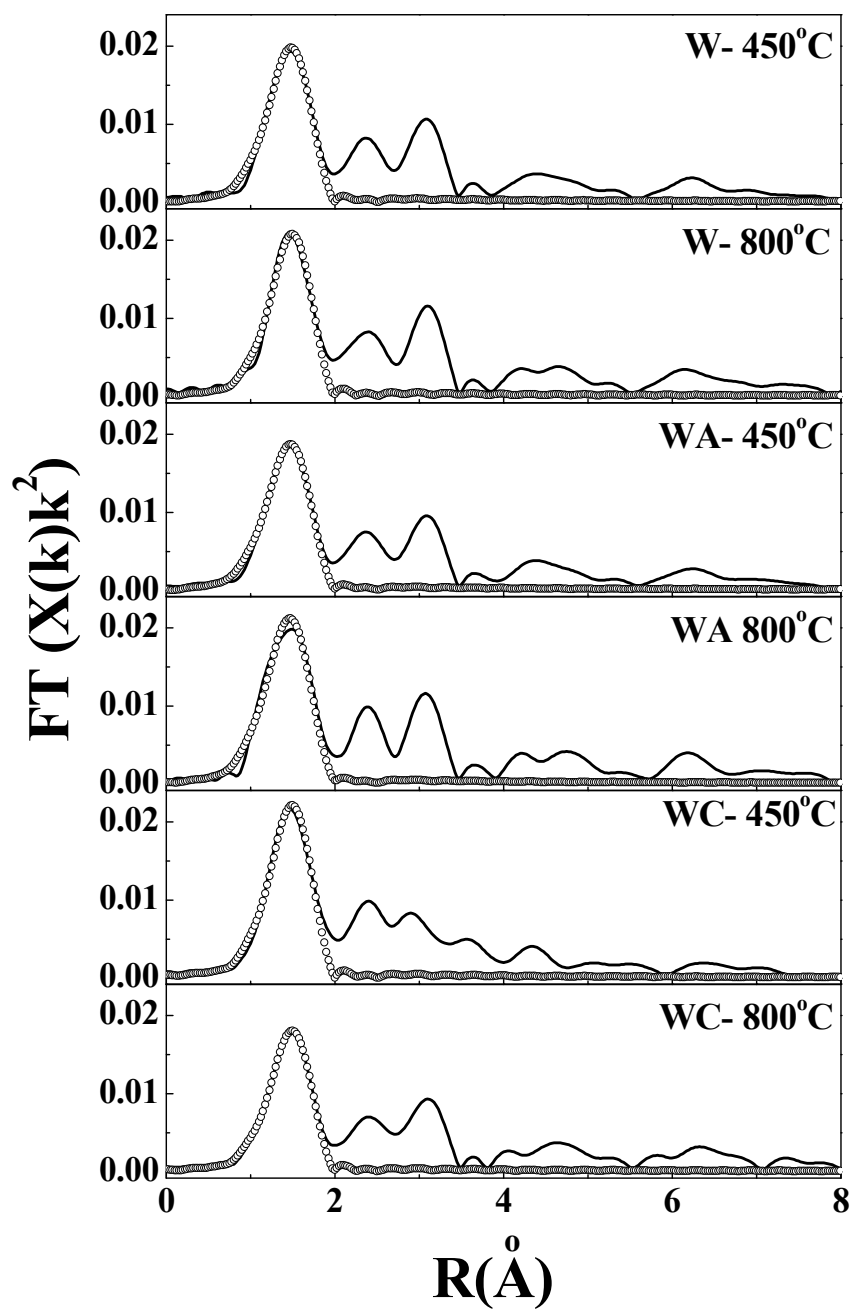


圖 3 不同添加物之光觸媒 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖

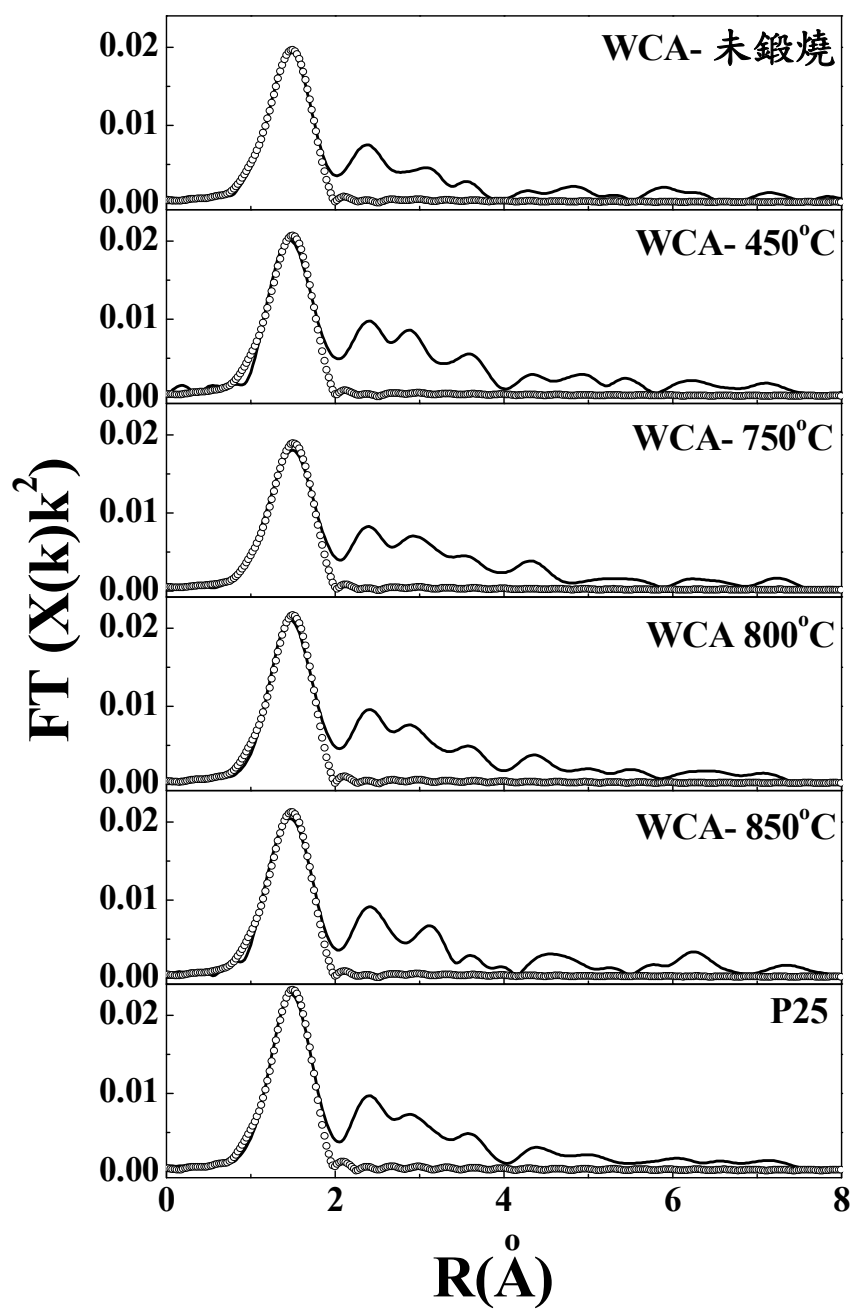


圖 4 不同鍛燒溫度之 WCA 樣品其 Ti *K*-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖

表 1 各觸媒之結構參數

樣品名稱	鍵長 R(Å)	配位數 N	亂度 $\sigma^2(\text{Å}^2)$
W- 450°C	1.964	5.143	0.0050
W- 800°C	1.966	4.527	0.0030
WA- 450°C	1.963	5.259	0.0059
WA- 800°C	1.958	6.400	0.0070
WC- 450°C	1.964	5.143	0.0040
WC- 800°C	1.963	3.918	0.0030
WCA- 未鍛燒	1.965	4.783	0.0045
WCA- 450°C	1.971	5.278	0.0050
WCA- 750°C	1.976	4.545	0.0044
WCA- 800°C	1.969	4.798	0.0033
WCA- 850°C	1.962	5.387	0.0050
P25	1.964	4.660	0.0019

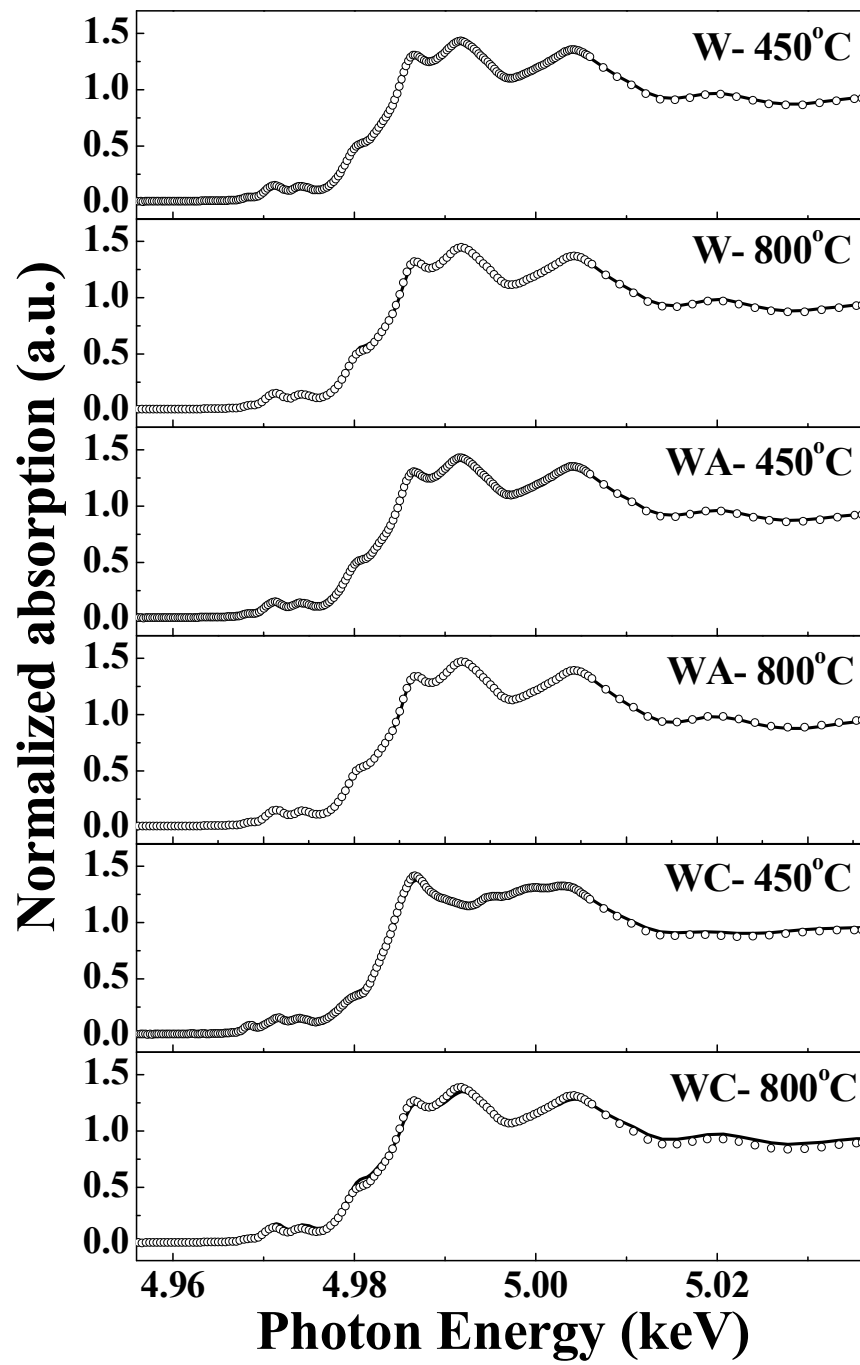


圖 5 不同添加物之光觸媒之 XANES Fitting

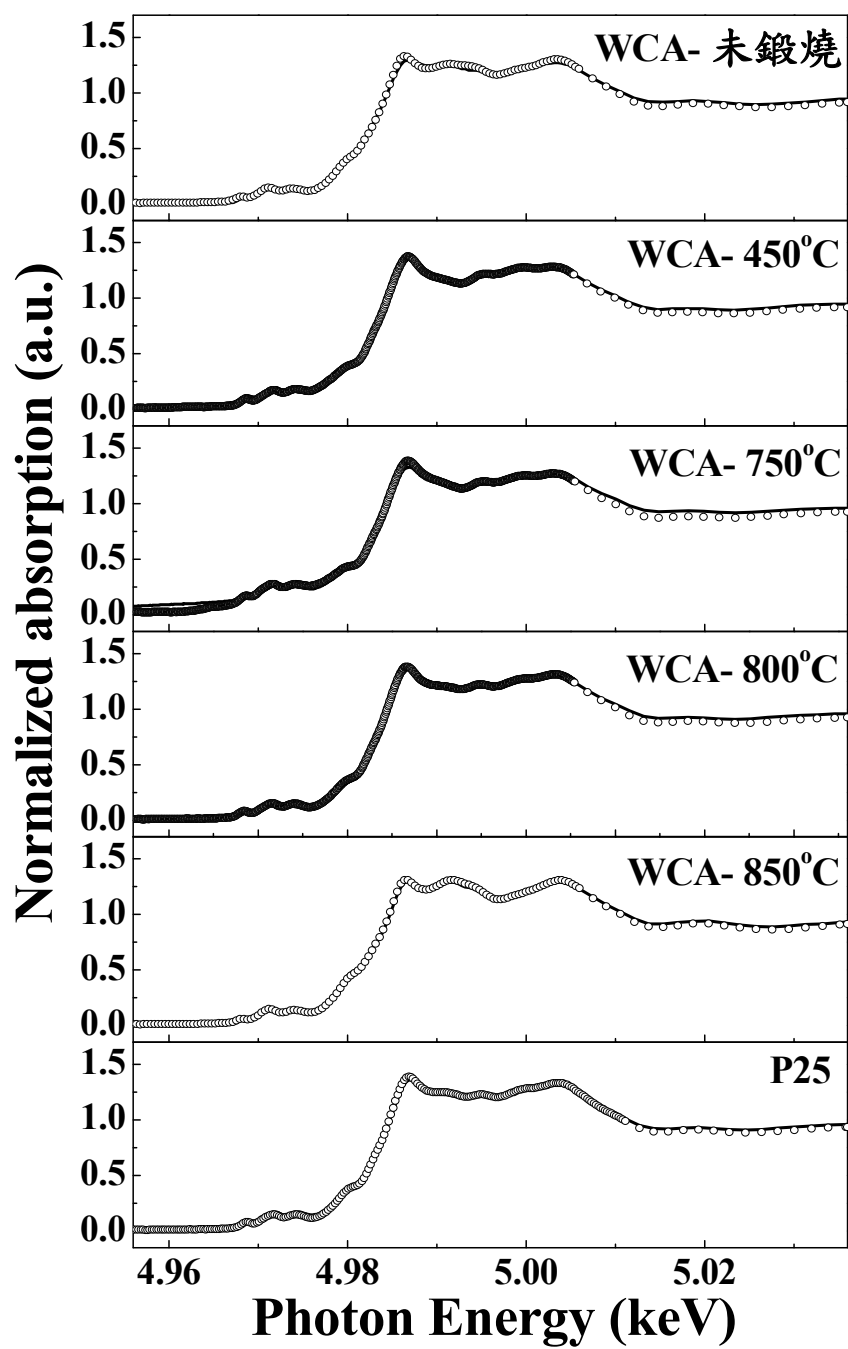


圖 6 不同鍛燒溫度之 WCA 樣品之 XANES Fitting

表 2 各樣品之 XANES Fitting

樣品名稱	anatase (%)	rutile (%)	R 值
W- 450°C	0.0	100.0	1.04
W- 800°C	0.0	100.0	1.62
WA- 450°C	0.0	100.0	1.76
WA- 800°C	0.0	100.0	0.94
WC- 450°C	100.0	0.0	1.28
WC- 800°C	0.0	100.0	3.40
WCA- 未鍛燒	51.9	48.1	2.20
WCA- 450°C	94.0	6.0	2.39
WCA- 750°C	88.7	11.3	4.08
WCA- 800°C	82.9	17.1	2.18
WCA- 850°C	33.5	66.6	1.69
P25	74.0	26.0	2.27

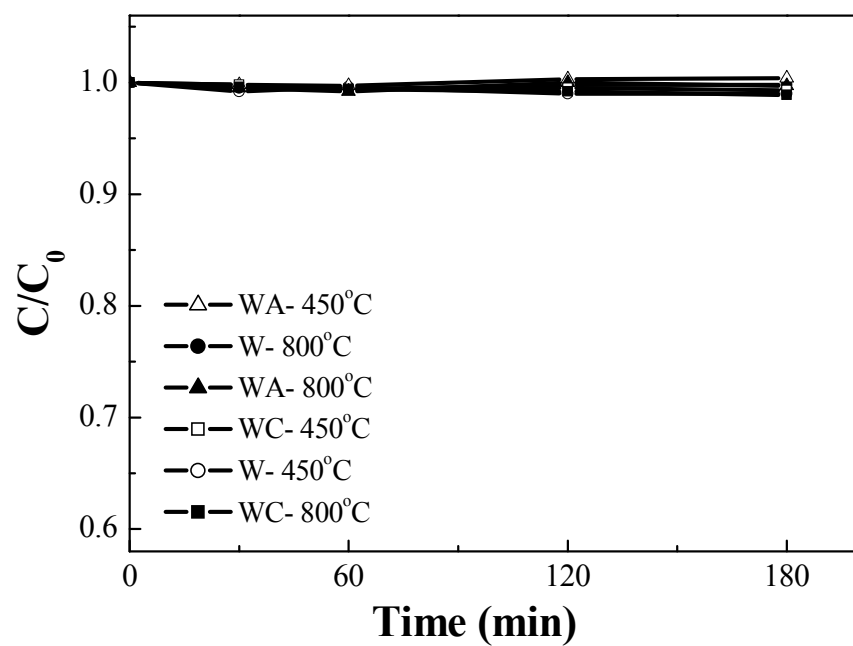


圖 7 不同添加物之光觸媒吸附亞甲基藍 C/C_0 vs. C/C_0 vs. reaction Time 圖

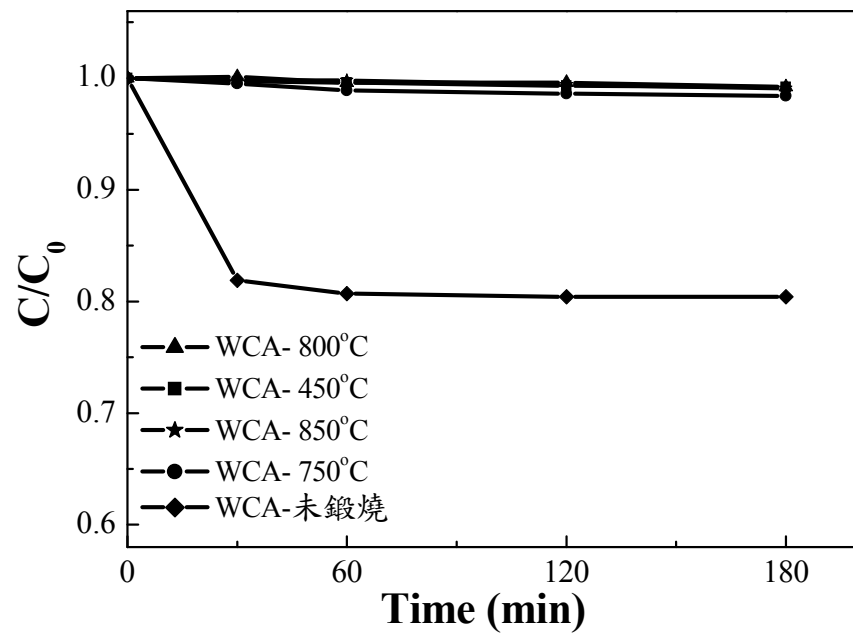


圖 8 P25 及不同溫度之 WCA 光觸媒吸附亞甲基藍 C/C_0 vs. reaction time 圖

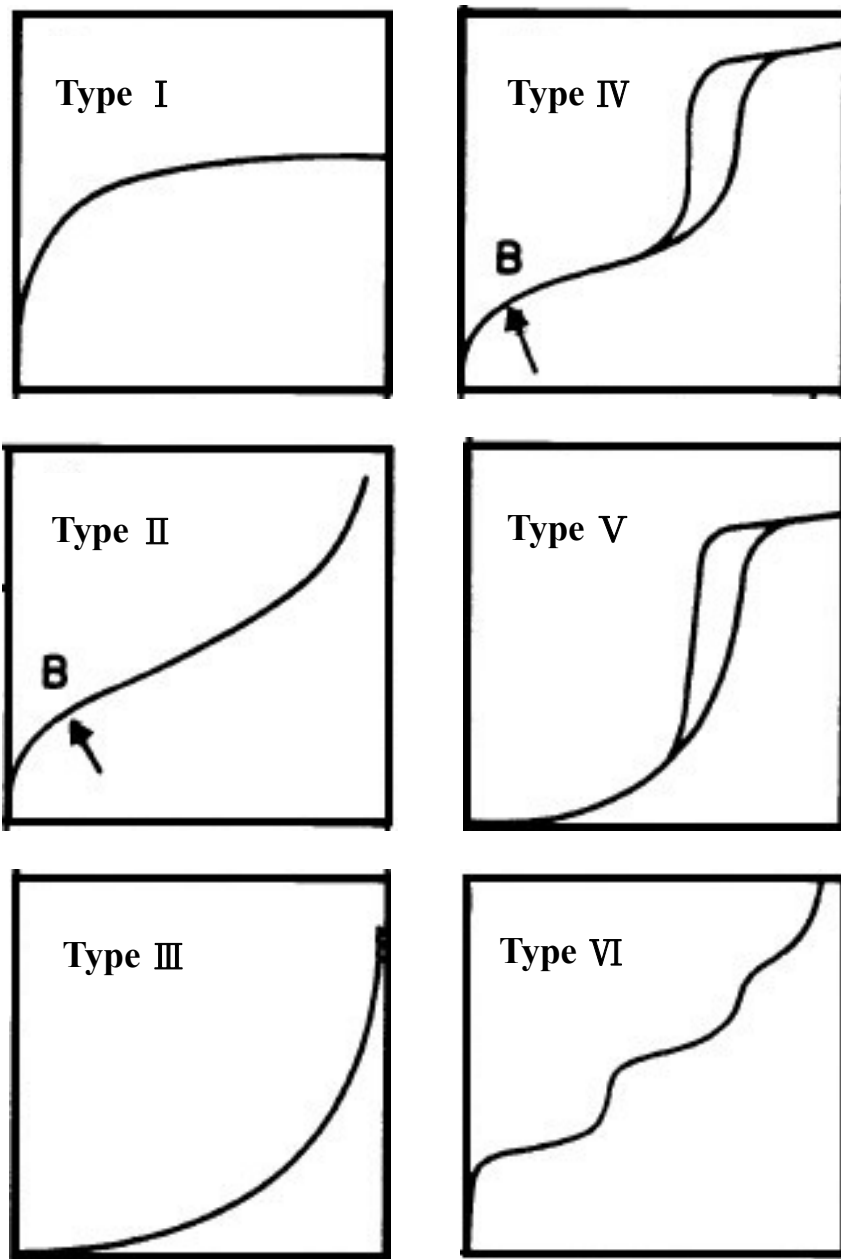


圖 9 等溫吸附/脫附曲線-六大類【Sing *et al.*, 1985】

21-1272

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Rad. = 1.54056 Quality: *

		2-theta	Int.	h k l
TiO ₂				
Titanium Oxide				
Anatase, syn				
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	
Cutoff:	Int:	I/Icor: 3.3		
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1969)				
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)				
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 3.89	Dm:	SS/FCM: F30=74(.012,35)		
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
Color: Colorless				
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2Ti type. PSC: L112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.				

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
108.959	4	4 0 0	120.099	2	2 2 8	137.384	4	4 1 5
112.836	<2	3 0 7	121.720	<2	4 1 3	143.878	2	3 0 9
113.857	2	3 2 5	122.331	2	4 0 4	150.028	4	4 2 4
114.904	2	4 1 1	131.029	2	4 2 0	152.622	2	0 0 12
118.434	4	2 1 9	135.991	<2	3 2 7			

Strong lines: 3.52/X 1.89/4 2.38/2 1.70/2 1.67/2 1.48/1 2.43/1 2.33/1

圖 10 JCPDS 粉末繞射圖譜

				2-theta	Int.	h k l			
TiO									
2									
Titanium Oxide				27.446	100	1	1	0	
				36.085	50	1	0	1	
				39.187	8	2	0	0	
Rutile, syn				41.225	25	1	1	1	
				44.050	10	2	1	0	
Rad: CuK α Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp:									
Cutoff: Int: Diffractometer I/I α : 3.40				54.322	60	2	1	1	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1969)				56.640	20	2	2	0	
				62.740	10	0	0	2	
				64.038	10	3	1	0	
Sys: Tetragonal S.G.: P4 2_1 /mmm (136)				65.478	2	2	2	1	
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: .6442									
A: B: C: Z: 2 mp:				69.008	20	3	0	1	
Ref: Ibid.				69.788	12	1	1	2	
				72.408	2	3	1	1	
Dx: 4.25 Dm: 4.23 SS/FOM: F30=107(.009,32)				[74.409]	1	[3	2	0]
				76.508	4	2	0	2	
ea: 2.9467 n ω B: 2.6505 ey: Sign: + 2V:									
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 575				79.819	2	2	1	2	
				82.333	6	3	2	1	
				84.258	4	4	0	0	
Color: Reddish brown				87.461	2	4	1	0	
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std., VHN100=1132-1187, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. O 2 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania. W used as internal standard. PSC: tP6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.				89.555	8	2	2	2	
				90.705	4	3	3	0	
				95.272	6	4	1	1	
				96.014	6	3	1	2	
				97.173	4	4	2	0	
				[98.511]	<1	[3	3	1]

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
105.095	2	4 2 1	120.054	8	2 1 3	140.044	12	5 2 1
106.015	2	1 0 3	122.783	8	4 3 1	143.107	2	4 4 0
109.402	2	1 1 3	123.655	8	3 3 2	155.856	2	5 3 0
116.222	4	4 0 2	131.841	6	4 2 2			
117.522	4	5 1 0	136.541	6	3 0 3			

Strong lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 1.35/1 0.82/1

圖 11 JCPDS 粉末繞射圖譜