

東海大學環境科學與工程學系研究所碩士論文

超音波輔助合成二氧化鈦之研究

Study of Titania Prepared with Ultrasonic Assistance

研究生：林佳靜

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國一百零一年七月

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系林佳靜君所提之論文

題目：超音波輔助合成二氧化鈦之研究

Study of Titania Prepared with Ultrasonic Assistance

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 魏玉麟 (簽章)

101 年 7 月 23 日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班林佳靜君所提之論文

題目：超音波輔助合成二氧化鈦之研究

Study of Titania Prepared with Ultrasonic Assistance

---

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 林 錕 松 (簽章)

委員 魏 玉 麟  
張 瓊 芬  
劉 守 恆

中華民國 101 年 7 月 23 日

# 摘要

本研究利用超音波輔助水熱法在短時間且低溫內製備二氧化鈦光觸媒，並以 FE- Scanning Electron Microscope (SEM)、Transmission Electron Microscopy (TEM)、X-ray Powder Diffractometer (XRD)、BET surface area、Diffuse Reflectance、UV-visible Spectrophotometer (UV-VIS spectrophotometer)、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)、Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) 等方法分析  $\text{TiO}_2$  光觸媒之物化特性，並選用亞甲基藍溶液作為污染物，進行觸媒光催化降解試驗。

XRD 證實二氧化鈦光觸媒以銳鈦礦晶相 (Anatase) 為主，BET 量測比表面積約為  $190\text{-}274\text{ m}^2/\text{g}$ ，UV-VIS 圖譜上的吸收位置會偏向較長波長區域 (紅移現象)，且隨著過氧化氫添加量越多，在可見光區域的吸收值越多，藉由 XPS 證實 Ti 和 OH 存在化學鍵結。

關鍵字：二氧化鈦光觸媒、超音波、過氧化氫、亞甲基藍

# Abstract

Nanosized titania photocatalysts were prepared via ultrasound-assisted hydrothermal method in relatively short times and at low temperatures. Characterization of titania was carried out by different techniques such as FE-scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), x-ray powder diffractometer (XRD), BET surface area, diffuse reflectance UV-visible spectrophotometer (UV-vis spectrophotometer), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Titania photocatalytic activities were investigated with photo-degradation of methyl blue in water.

XRD result indicated anatase as main titania phase. The surface area of titania determined by nitrogen-based adsorption was 190-274 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Greater H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition led to more red shift. XPS spectra indicated the existence of Ti-OH bond. The best photocatalytic activity was obtained by using certain amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition during titania synthesis.

Keyword : Photocatalytic, ultrasonic, hydrogen peroxide, methylene blue.

# 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
1-2-1 研究目的.....	2
1-2-2 研究內容.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 半導體光觸媒.....	3
2-2 光觸媒製備合成方法.....	5
2-2-1 溶膠凝膠法 (Sol-gel method).....	5
2-2-2 化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD).....	6
2-2-3 液相沉積法 (Liquid phase deposition, LPD).....	7
2-2-4 水熱法 (Hydrothermal method).....	8
2-2-5 超音波合成法 (Ultrasonic method).....	9
2-3 二氧化鈦相關文獻.....	11
2-4 亞甲基藍介紹.....	18
第三章 研究方法.....	21
3-1 藥品與實驗設備及儀器.....	21
3-1-1 實驗藥品.....	21
3-1-2 實驗設備及儀器.....	22
3-2 光觸媒之製備方法.....	24
3-2-1 添加不同雙氧水量合成 TiO <sub>2</sub> 方法 (未敏化之 TiO <sub>2</sub> 製備方法).....	24
3-2-2 表面敏化之 TiO <sub>2</sub> 製備方法.....	26
3-3 實驗分析方法.....	28
3-3-1 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS).....	28
3-3-2 穿透式電子顯微鏡 (TEM).....	28
3-3-3 X-ray 繞射分析 (XRD).....	29
3-3-4 比表面積分析儀 (BET).....	30
3-3-5 紫外-可見光光譜儀 (UV-VIS Spectrophotometer).....	32
3-3-6 X-ray 光電子能譜分析儀 (XPS).....	32
3-3-7 界達電位量測 (ZPC).....	32
3-3-8 傅立葉轉換光外光譜 (FT-IR).....	33
3-4 亞甲基藍光催化活性測試.....	35
3-4-1 吸附實驗.....	35
3-4-2 光催化活性實驗.....	35

第四章 結果與討論.....	38
4-1 未敏化及表面敏化之二氧化鈦特性分析 .....	39
4-1-1 FE-SEM 分析.....	39
4-1-2 TEM 分析.....	42
4-1-3 X 射線繞射 (XRD) 晶格結構分析.....	45
4-1-4 BET 比表面積分析 .....	49
4-1-5 UV-VIS 漫反射分析.....	54
4-1-6 FT-IR 分析 .....	57
4-1-7 界達電位分析.....	60
4-1-8 XPS 分析.....	62
4-2 亞甲基藍之紫外光與藍光下光降解及揮發實驗 .....	67
4-2-1 亞甲基藍之紫外光及藍光降解及揮發實驗(無觸媒).....	67
4-2-2 亞甲基藍之吸附實驗(無照光).....	67
4-2-3 亞甲基藍於光照光催化降解實驗.....	69
第五章 結論與建議.....	74
5-1 結論 .....	74
5-2 建議 .....	76
參考文獻.....	77

# 圖目錄

圖 2-1 光誘導電子轉移機制圖 .....	14
圖 3-1 未敏化之 TiO <sub>2</sub> 製備流程圖 .....	25
圖 3-2 表面敏化之 TiO <sub>2</sub> 製備流程圖 .....	27
圖 3-3 光催化化學反應器 .....	36
圖 3-4 紫外光與藍光燈管發光波長範圍 .....	36
圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜 .....	37
圖 4-1 未敏化之二氧化鈦光觸媒之 SEM 圖 (5 萬倍) .....	40
圖 4-2 表面敏化之二氧化鈦之 SEM 圖譜 (5 萬倍) .....	41
圖 4-3 未敏化之二氧化鈦光觸媒之 TEM 圖 (40 萬倍) .....	43
圖 4-4 表面敏化之二氧化鈦之 TEM 圖譜 (40 萬倍) .....	44
圖 4-5 未敏化之二氧化鈦 XRD 圖譜 .....	46
圖 4-6 表面敏化之二氧化鈦 XRD 圖譜 .....	47
圖 4-7 未敏化之二氧化鈦等溫吸附/脫附曲線 .....	52
圖 4-8 表面敏化之二氧化鈦等溫吸附/脫附曲線 .....	53
圖 4-9 未敏化之二氧化鈦 UV-VIS 圖譜 .....	55
圖 4-10 表面敏化之二氧化鈦 UV-VIS 圖譜 .....	55
圖 4-11 未敏化之二氧化鈦 FT-IR 圖譜 .....	58
圖 4-12 表面敏化之二氧化鈦 FT-IR 圖譜 .....	59
圖 4-13 未敏化與表面敏化之二氧化鈦界達電位圖 .....	61
圖 4-14 各光觸媒之 XPS Ti 2p 圖譜 .....	64
圖 4-15 各光觸媒之 XPS O1s 圖譜 .....	65
圖 4-16 各光觸媒之 XPS C1s 圖譜 .....	66
圖 4-17 各光觸媒樣品吸附亞甲基藍實驗圖 .....	68
圖 4-18 未敏化及表面敏化 TiO <sub>2</sub> 於紫外光下催化亞甲基藍效果圖 .....	72



# 表目錄

表 2-1 二氧化鈦不同晶相之性質 .....	4
表 2-2 近年來添加過氧化氫製備的二氧化鈦相關文獻整理 .....	15
表 2-3 亞甲基藍之物化特性 .....	18
表 3-1 不同波長下官能基分布表 .....	34
表 4-1 由 XRD 圖譜計算各光觸媒之 Anatase 與 Brookite 含量及晶粒大小 .....	48
表 4-2 未敏化與敏化後二氧化鈦之比表面積與孔體積 .....	51
表 4-3 由紫外光-可見光吸收圖譜計算各 TiO <sub>2</sub> 之能隙.....	56
表 4-4 各光觸媒之官能基 .....	57
表 4-5 各樣品之 XRD、BET、Zeta potential、能隙、亞甲基藍降解率表 .....	73

# 第一章 前言

## 1-1 研究緣起

紡織業為大量用水的工業，全球每年所產生的染料量超過700,000噸【Tang et al., 2008】，而染料約有10-15 %於加工製程中成為染整廢水【Ge et al., 2003】，隨著人類使用化學染料替代天然染料後，染整廢水的環境議題受到重視，因為化學染料產生的廢水具有高COD、高色度、生物難分解性且生物會累積毒性。傳統廢水的處理方式大致分為化學氧化、活性污泥和活性碳吸附，但在處理的過程中，須再次處理二次污染物，造成成本的提高。因此光觸媒分解水中有機污染物已成為近年來熱門的研究課題之一，然而半導體光觸媒的材料種類繁多，分為二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化鋅 ( $\text{ZnO}$ )、二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、二氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ ) 和三氧化鎢 ( $\text{WO}_3$ ) 等金屬氧化物及硫化鎘 ( $\text{CdS}$ ) 和硫化鋅 ( $\text{ZnS}$ ) 等硫化物，其中二氧化鈦具有強氧化性、高穩定性、無毒且價格便宜等優點，所以受到廣泛的應用【Fujishima et al., 1999】。光觸媒一般應用於醫療、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，及空氣和土壤中的污染物。

有關 $\text{TiO}_2$ 大致研究方向為：提升二氧化鈦光催化活性【Jian et al., 2006; Sasirekha et al., 2009】、增加二氧化鈦長波長的吸收能力【Ho et al., 2008; Guo et al., 2011】、提高或降低二氧化鈦anatase晶相的溫度【Aoet al., 2008; Nakaruket al., 2010】和複合材料的應用【Maroneze et al., 2008; Sun et al., 2010】等。也有許多學者深入研究光觸媒和污染物的反應機制【Beata et al., 2006; Panayotov et al., 2012】，增進光催化降解污染物之效果，並且確保光催化降解後之副產物有無二次污染的問題。

本研究利用亞甲基藍作為目標污染物，進行二氧化鈦異相光催化反應，藉由半導體受光照射激發後，產生電子電洞對分離，接著經由一連串的反應機制，產生具有高氧化能力的自由基來分解有機污染物。

## 1-2 研究目的與內容

### 1-2-1 研究目的

一般而言，製備二氧化鈦，需要經過長時間高溫鍛燒，才能得到具有結晶相的二氧化鈦，若要將二氧化鈦披覆於低溫的基材上，則必須降低其產生結晶相的溫度，因此利用超音波輔助水熱法，於低溫製備具有晶相的二氧化鈦光觸媒，具有簡化合成的優勢，能在短時間且低溫形成晶相，並且能抑制顆粒成長、避免比表面積減少。

### 1-2-2 研究內容

本研究利用超音波輔助水熱法，於低溫且短時間內製備二氧化鈦光觸媒，並進行 SEM、TEM、XRD、BET surface area、UV-VIS spectrophotometer、XPS、FT-IR 和 ZPC 等分析觸媒的物化特性，此外，本研究選擇亞甲基藍作為水中有機污染物，評估經  $\text{H}_2\text{O}_2$  表面敏化及未敏化之  $\text{TiO}_2$  觸媒對污染物的光催化降解效率。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 半導體光觸媒

1972年，日本學者Fujishima和Honda發現，藉由二氧化鈦半導體電極進行光電化學反應時，以415nm波長之紫外光燈源照射下，二氧化鈦電極會因水分解產生氧氣，而白金電極會發生還原反應，產生氫氣，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【Fujishima et al., 1972】。此項研究使得後續學者紛紛投入研究異相光催化作用及發展氫能源為替代能源，研究半導體光觸媒之機制原理及應用方面。

TiO<sub>2</sub> 主要分成三種晶型，分別為 anatase (銳鈦礦)、rutile (金紅石)和 brookite (板鈦礦)，三種晶型皆為同質異形體，以 TiO<sub>2</sub> 八面體為基本構造單位，區別在於 TiO<sub>6</sub> 八面體通過共用頂點及共用邊來組成骨架的數目，分別是 anatase 的每個 TiO<sub>6</sub> 八面體有 4 個共用頂點和 4 個共用邊；brookite 的每個 TiO<sub>6</sub> 八面體有 6 個共用頂點和 3 個共用邊；rutile 的每個 TiO<sub>6</sub> 八面體有 8 個共用頂點和 2 個共用邊，因為排列方式的不同，造成有不同的密度和能隙等，其差異使得於應用上具備不同的功能，整理如表 2-1 所見。其中 brookite 性質較不穩定且難以人工方法合成，但近年來有不少學者研究之【Wang et al., 2006；Deng et al., 2008；Zhao et al., 2009；Jiao et al., 2011；Lin et al., 2012；Zhang et al., 2012】。

然而目前光觸媒大多都是應用在異相光催化的反應中，所以改變光觸媒的活性也是很重要的議題，目前常見的改質方法有：添加貴重金屬【Mizukoshi et al., 2007】、複合半導體光觸媒【Chen et al., 2005；Li et al., 2006】、摻雜過度金屬【Reddy et al., 2001】和表面敏化【Cho et al., 2006；Zou et al., 2009】等。

表 2-1 二氧化鈦不同晶相之性質

【Diebold et al., 2003 ; Jiao et al., 2012 , 廖氏 , 2009】

Physical composition	Anatase	Rutile	Brookite
Molecular weight (g/mol)	79.866	79.866	79.866
Density (cm <sup>3</sup> /g)	3.9	4.27	4.13
Units of the lattice coordination number	8	10	8
Structures of crystals	tetragonal	tetragonal	orthorhombic
Band gap (eV)	3.2	3.0	3.2 <sup>a</sup> >3.2 <sup>b</sup>
Permittivity (powder)	5.5-6	6-7	7.5-8.6
Zeta potential	6.1	5.6	4.7
Specific heat	0.7	0.7	0.7
Melting point	Converts to rutile	---	Converts to rutile
Average bond length(Å)	1.96	1.946	1.959

<sup>a</sup> : 【Diebold et al., 2003】

<sup>b</sup> : 【Jiao et al., 2012】

## 2-2 光觸媒製備合成方法

二氧化鈦製備方式有許多種類，而研究中較為廣泛使用的方法為溶膠凝膠法( Sol-gel method )、水熱法( Hydrothermal method )、化學氣相沉積法( Chemical vapor deposition, CVD )、氣相沉積法( Liquid phase deposition, LPD )等。

### 2-2-1 溶膠凝膠法 (Sol-gel method)

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，經由添加適量之催化劑，進行水解及聚縮合反應，且能夠於常溫及常壓下進行合成。其步驟包括(1)混合與水解( Mixing and Hydrolysis )；(2)膠化與縮合( Gelation and Condensation )；(3)靜置( Aging )；(4)乾燥( Drying )，再經不同溫度之熱處理( Heat Treatment )。

一般反應方程式如下【張氏，2008】：

(1) 水解反應：

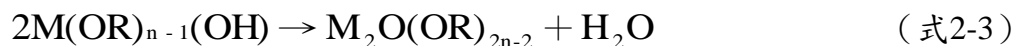


(2) 聚縮合反應：

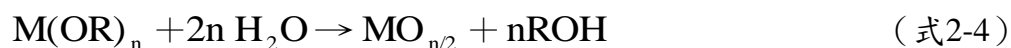
A. 脫醇反應：



B. 脫水反應：



全反應式：



溶膠凝膠法具有以下的優點：

- (1) 樣品純度高。
- (2) 能於常溫常壓進行合成。
- (3) 低成本。

Yuan等人【Yuan et al., 2007】使用改良之溶膠凝膠法後將不同濃度之 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 摻雜浸漬於過氧鈦酸溶膠(PTA)薄膜。實驗結果顯示，添加0.05 %的Fe和Cr分別有較好的光催化效果，其降解率為79.6 %和48.6 %。研究指出 $\text{Fe}^{3+}$ 與 $\text{Ti}^{4+}$ 有相似的半徑且易於摻雜到 $\text{TiO}_2$ 晶格裡。 $\text{Fe}^{3+}$ 的置換是有利於光誘導表面氧的產生。而電子被 $\text{Fe}^{3+}$ 捕捉後能夠快速的轉移到 $\text{Ti}^{4+}$ 的側面並且促進光誘導電子電洞對的分離。

Gómez-Solís等人【Gómez-Solís et al., 2012】利用溶膠凝膠法製備出添加商業用碳化矽之 $\text{TiO}_2$ 光觸媒，並加入水和乙酸來促進水解縮合反應，因 $\text{TiO}_2$ 分散於SiC表面，而電子電荷於 $\text{TiO}_2$ 和SiC之間傳遞，導致在光催化過程中減緩了電子電洞再結合。

### 2-2-2 化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD)

化學氣相沉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。反應過程中沉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有所改變【陳氏，2003；蕭氏，2005】。根據化學反應形式的不同，化學氣相沉積法可分為兩類，分別為：

- (1) 熱裂解反應沉積，此法是利用化合物加熱分解，在基材的表面上得到固態膜層，為化學氣相沉積法中最簡單形式。
- (2) 由兩種或兩種以上的氣體物質再加熱的基材表面發生化學反應，而沉積成固態膜。

化學氣相沉積法具有以下的優點：

- (1) 可應用於不同基材上且不易鬆脫。
- (2) 可控制觸媒之組成、結構及純度。
- (3) 適用於不同形狀之反應器。

Goossens 等人【Goossens et al., 1988】混合 TTIP、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  通入氮氣，沉積  $\text{TiO}_2$  薄膜於  $\text{SnO}_2$  基材上，製備出具有 Anatase 相之  $\text{TiO}_2$ ，應用於光電太陽能電池上。

### 2-2-3 液相沉積法 (Liquid phase deposition, LPD)

液相沉積法最初用來製備  $\text{SiO}_2$  薄膜，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  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{FeOOH}$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  等【Shi et al., 2002】。

液相沉積法具有以下的優點：

- (1) 不需要複雜昂貴之設備。
- (2) 可覆膜於大面積或表面複雜之基材上。
- (3) 可於室溫下製備。



Kim 【Kim et al., 2005】 等人利用四異丙基化鈦 (TTIP) 緩慢滴入0.4%的硝酸中，在室溫攪拌2小時，並加熱80°C和24小時，在將溶液冷卻到室溫，再加入膠狀的SiO<sub>2</sub>與TEOS，攪拌5小時。經由液相沉積法，添加Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>到改質之TiO<sub>2</sub>觸媒，可增加光觸媒活性。實驗結果顯示，添加Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改質之觸媒效果比添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的較好。文獻中也指出學者自行改質之光觸媒效果比商用P25佳。

## 2-2-4 水熱法 (Hydrothermal method)

水熱法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化學反應，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。
- (3) 利用不同參數改變粒子型態，例如：顆粒狀、柱狀、棒狀、花瓣狀等。

Jiao 等人【Jiao et al., 2011】利用鈦酸四丁酯(TBOT)和氨水(NH<sub>4</sub>OH)攪拌至產生白色沉澱後添加氯化鈉 (NaCl)，接著放入高壓釜，條件為 180°C 和 0-72 小時，製備出 Anatase 和 Brookite 的混相，並指出 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>會促進羥基縮合反應發生，不完全水解之 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>會誘導 brookite 形成。

## 2-2-5 超音波合成法 (Ultrasonic method)

為一連續聲空化學效應，其機制是液體中有強度超過該液體的空化閾的超聲傳播時，液體內會產生大量的氣泡，小氣泡將會隨著吸收超音波震盪所產生之聲音能量而逐漸生長和增大，而過度成長使其無法繼續吸收能量，且氣泡內外之壓力無法達到平衡，導致氣泡劇烈崩解倒塌，崩解後的氣泡又連續生長和倒塌，然而從氣泡形成到崩解的過程，稱之為空洞現象 (cavitation) 於  $\text{TiO}_2$  形成時，因介面區會得到很高的溫度且產生許多熱點在溶液中，能夠促進水解和縮合反應。

所得之產物會依不同水量/醇類比【Ghows et al., 2010; Yu, et al., 2001】、溶劑【Tian et al., 2006】、反應溫度【Haung et al., 2000】及反應時間【Zhu et al., 2009】等反應條件導致結構和性質有所差別。而超音波合成法已被用於製備各種氧化物、非晶態金屬粉末【Yu et al., 2001】和複合材料【Perkas et al., 2003; Neppolian et al., 2012】。超音波所引起的空化作用，其物化影響分為三個部分 (1) 空化作用所產生氣泡之氣相區域，可達溫度 5000K 和幾百到幾千大氣壓力；(2) 界面間的氣相和溶液，溫度可達 1900K；(3) 溶液中的區域【Yang et al., 2003; Tian et al., 2006】。於高溫高壓下，化學反應發生在氣相和氣液交界處，水分子能在氣泡內進行熱裂解，產生強氧化力的氫氧自由基。

超聲合成法具有以下優點：

- (1) 較好的混合性
- (2) 顆粒尺寸較小
- (3) 高化學一致性
- (4) 高比表面積

Guo 等人【Guo et al., 2009】以鈦粉作為前驅物，並加入 10M NaOH，利用溫和無模板之超聲化學方法合成，再浸泡於硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）中，製備出不規則橄欖狀之 Rutile 中孔光觸媒。並提出一種機制解釋其晶相之生長，分別是：

- (1) 氧化(Oxidation)：大部分表面鈦粉經由 NaOH 氧化成二氧化鈦鈉鹽。
- (2) 擺脫(Shaking Off)：經由超聲波震盪擺脫分解成不同形狀之奈米片。
- (3) 捲起(Rolling up)：浸酸後， $\text{Na}^+$ 取代  $\text{H}^+$ ，導致奈米片捲起形成奈米管。
- (4) 收縮(Shrinkage)：樣品經過鍛燒後失去水分子，因而收縮形成中孔奈米棒。

Ghows 等人【Ghows et al., 2010】添加去離子水、醋酸、四異丙基鈦酸鹽（TTIP）和乙醇於室溫下經由超音波振盪合成，結果顯示隨著振盪時間越久晶型也愈趨明顯；隨著水/TTIP 愈高，奈米粒徑則愈小；且添加酒精使得於空化作用中較易擴散。

Osorio-Vargas 等人【Osorio-Vargas et al., 2012】將商用 P25 和去離子水於低頻率超聲振盪 6 小時，實驗結果顯示，由 UV-VIS 圖譜發現，經由超聲波振盪後，有明顯紅移現象，且依低溫電子自旋共振（ESR）測量顯示，經由超聲震盪所產生之衝擊波或是粒子間碰撞導致氧空位的產生，進而其吸收可見光。

Zou 等人利用  $\text{TiCl}_4$  作為前驅物於冰浴下加入去離子水和  $\text{NH}_4\text{OH}$  進行反應產生白色沉澱（ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ）後置入超音波震盪，另一方面將振盪完的溶液再經由高壓釜（160°C）處理，兩種溶液分別浸泡於  $\text{H}_2\text{O}_2$  進行表面敏化，實驗結果顯示，未經高壓釜處理的樣品其光催化效率較好，不論是照射紫外光還是可見光，其原因為高壓釜處理後，會使  $\text{TiO}_2$  增加物理吸附水，造成表面形成較少的 OH 基複合物，進而減少高壓釜所合成樣品的光催化活性。

## 2-3 二氧化鈦相關文獻

Wang 等人【Wang et al., 2012】利用鈦粉、氫氟酸 (HF) 和  $H_2O_2$  經由高壓釜製備出中空微球之二氧化鈦光觸媒，研究其光催化效率。Wang 提出一種形成中空微球之機制並且證實添加適量之 HF (1.2mL) 和  $H_2O_2$  (6mL) 有助於中空微球的形成，若只添加  $H_2O_2$  則會形成多孔狀，且適量的  $H_2O_2$  會加速鈦前驅物的水解。而  $Ti^{4+}$  會和  $H_2O_2$  反應形成黃色之過氧鈦酸，如： $Ti_2O_5(OH)_x^{(x-2)}$  ( $x > 2$ ) 【Yada et al., 2006；Ichinose et al., 1996；Ichinose et al, 2004】。

Huo 等人【Huo et al., 2010】針對  $TiO_2$ /fly-ash 微球表面添加  $H_2O_2$  於超音波震盪下進行表面改質，與商業用 P25 比較，其光催化效果較優 36%，實驗結果顯示，進行表面敏化後之樣品，具有紅移現象，推測為樣品表面顏色改變成淡黃色且表面吸收其他官能基改善光的吸收。於可見光下，因能隙變小，電子電洞較易被激發，導致光催化效率提高。並指出利用  $H_2O_2$  改質其表面並未產生二次污染，因  $H_2O_2$  會分解成  $H_2O$  和  $O_2$ 。

Pulišová 等人【Pulišová et al., 2010】利用  $TiOSO_4$  和去離子水溶解（控制溫度於  $35^\circ C$ ）加入  $NH_4OH$ ，其目的在於產生白色沉澱之  $Ti(OH)_4$ ，並調整至不同 pH 值 (3,6,8)，而後添加  $H_2O_2$ ，接著加入異丙醇，置於  $35^\circ C$  乾燥。將 4-chlorophenol 作為光催化污染物，其濃度為 12ppm，燈源為高壓汞燈 (125W)，於 90min 降解至 0，其效果與 P25 相比較佳。

Wang 等人【Wang et al., 2010】將鈦粉加到 10M NaOH，接著超音波攪拌分散後加入  $H_2O_2$ ，再均勻振盪，針對不同加熱時間 (10、20、30、50、60 和 90 min) 於  $150^\circ C$  高壓釜合成，得到之產物經酸洗和水洗後鍛燒 ( $550^\circ C$ 、2h)。

為了瞭解  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaOH}$  於  $\text{TiO}_2$  結構的形成影響，針對  $\text{Ti} + \text{NaOH}$ 、 $\text{Ti} + \text{H}_2\text{O}_2$  及  $\text{P25} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  作為比較。由 SEM 圖所示，若單獨只添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  時，並未有分層奈米結構形成，反而糾結團聚在一塊；若只添加  $\text{NaOH}$  時，形成毫無次序之分層奈米結構。結果顯示，添加  $\text{NaOH}$  時分層奈米結構的形成於  $\text{Ti}$  顆粒的表面，推測為有關  $\text{OH}$  和  $\text{Ti}$  原子之間的反應，其液固表面的擴散形成可溶性的  $\text{TiO}_3^{2-}$ 。而  $\text{Ti}$  粉和  $\text{H}_2\text{O}_2$  之間的反應可經由 Kirkendall 【Kirkendall et al., 1939；Kirkendall, 1942】解釋其形成分層奈米結構。 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Ti}$  原子於界面中反應，會導致鈦氧化物層 ( $\text{TiO}_x$ ) 的形成，接著內部會繼續向外擴散到  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$  表面與  $\text{H}_2\text{O}_2$  反應。

Sasirekha 等人 【Sasirekha et al., 2009】利用  $\text{TiCl}_4$  作為前驅物與  $\text{NH}_4\text{OH}$  進行反應，形成凝膠 ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ )，接著加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，其目的在於氧化凝膠 ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) 形成  $\text{TiO}_2$  後，接著以不同加熱溫度 ( $70\sim 97^\circ\text{C}$ ) 和不同加熱時間 ( $10\text{ min}\sim 6\text{ days}$ )。此外也控制 ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) 的 pH 值 ( $3\sim 10$ ) 及  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  的重量比 ( $1\sim 6$ ) 進行測試。接著 coating 於玻璃基材上。實驗結果顯示於溫度達  $97^\circ\text{C}$  時， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  重量比為 2，會形成 anatase 晶相；若其重量比為 4 時，則無法形成晶體，由上述結果顯示添加過量  $\text{H}_2\text{O}_2$  會延緩形成  $\text{TiO}_2$  的晶體。若  $\text{pH} < 4$  時，則凝膠的形成將受到限制；而  $\text{pH} < 6$  時，即形成  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{4+}$ ；於中性或鹼性 pH 值時，會形成穩定的  $\text{TiO}_2$  顆粒，其原因為  $\text{TiO}_2$  顆粒表面的負電荷會維持其顆粒大小。

Wu 等人 【Wu et al., 2006】成功製備出高活性  $\text{TiO}_2$  薄膜，他們於超音波振盪條件下以  $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$  和去離子水混合溶液（體積比為 1:3:6）將鈦板蝕刻後，浸泡於 50mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、100mg 四氮六甲環和 1mL  $\text{HNO}_3$  的混合溶液中，條件為  $80^\circ\text{C}$  和 72 小時，接著再鍛燒 ( $450^\circ\text{C}$ 、1h)。而 P25 也同樣沉積於鈦板

上作為比較，選用 Rhodamine B 為光降解之污染物，其效率較 P25 佳。研究中指出  $\text{H}_2\text{O}_2$  於  $80^\circ\text{C}$  雖不易分解，然而  $\text{Ti}^{4+}$  的存在會使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率加快，歸因於過渡金屬離子的催化效應，其產生強氧化自由基，導致無晶型二氧化鈦凝膠在 Ti 板表面上形成，隨著反應時間的增加，逐漸團聚生長出花瓣狀之結晶。

Gao 等人【Gao et al., 2003】於冰浴中，將 3g  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  加到含有 25mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 5mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  的混和溶液裡均勻攪拌 90min 後，得到黃綠色溶液後，以去離子水稀釋之，並以  $\text{HNO}_3$  調整 pH 值至 2.4，接著再浸泡於玻璃基材上形成薄膜後鍛燒 ( $500^\circ\text{C}$ 、1h)。由 XPS、FT-IR 和 TG-DTA 的結果證實，得到其化學組成為  $\text{TiO}_{1.4}(\text{O}_2)_{0.5}(\text{OH})_{0.2} \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}$ 。

Ichinose 等人經實驗分析證實，將  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  溶液中會產生劇烈反應，產生過氧鈦酸 (peroxo titanate) 溶液【Ichinose et al., 1996; Ichinose et al., 2001】。而過氧鈦酸的顏色會隨著 pH 值不同而有所變化。當  $\text{pH} < 2$  時，為橘色； $\text{pH} 3-6$  時，為亮黃色； $\text{pH} 7-9$ ，呈現淡黃色； $\text{pH} > 9$ ，為無色【Mori et al., 1956】。Mühlebach 等人提出當  $\text{pH} < 1$  時，生成的物質為單核的化合物，其化學式為  $\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})_{n-2}^{4-n+}$ ；當  $\text{pH} > 1$  時，生成的物質為雙核的化合物，其化學式為  $\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_x^{(2-x)}$ 。當  $\text{pH} < 3$  時，溶液會進行陽離子縮合反應  $\text{pH} > 3$  時，則進行陰離子縮合反應【Mühlebach et al., 1969】。

Li 等人【Li et al., 2001】提出於可見光照射下， $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附於  $\text{TiO}_2$  表面光分解之機制，其機制如圖 2-1。當表面複合物 ( $\text{Ti-OOH}$ ) 受到光照射，電子從基態激發到激發態，轉移到導帶上，而  $\text{H}_2\text{O}_2$  和電子反應產生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{OH}^-$ ，另一方面， $\text{Ti-OOH}$  失去電子後形成  $\text{Ti}^+\text{OOH}$  電洞，並與水中  $\text{OH}^-$  反應形成

$\text{Ti-OH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ，因此廣泛被使用作為電子捕捉者於有機污染物反應之光催化降解。 $\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{O}^{2-}$ 的中心有電洞，於水溶液的 $\text{TiO}_2$ 表面， $\text{Ti}^{4+}$ 會產生鹼性的 $\equiv\text{TiOH}$ ，而 $\text{O}^{2-}$ 會產生酸性的 $-\text{OH}$ ，而 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的存在，會使得 $-\text{OOH}$ 基取代了 $-\text{OH}$ 形成了黃色表面之複合物【Regazzoni et al., 1998】。

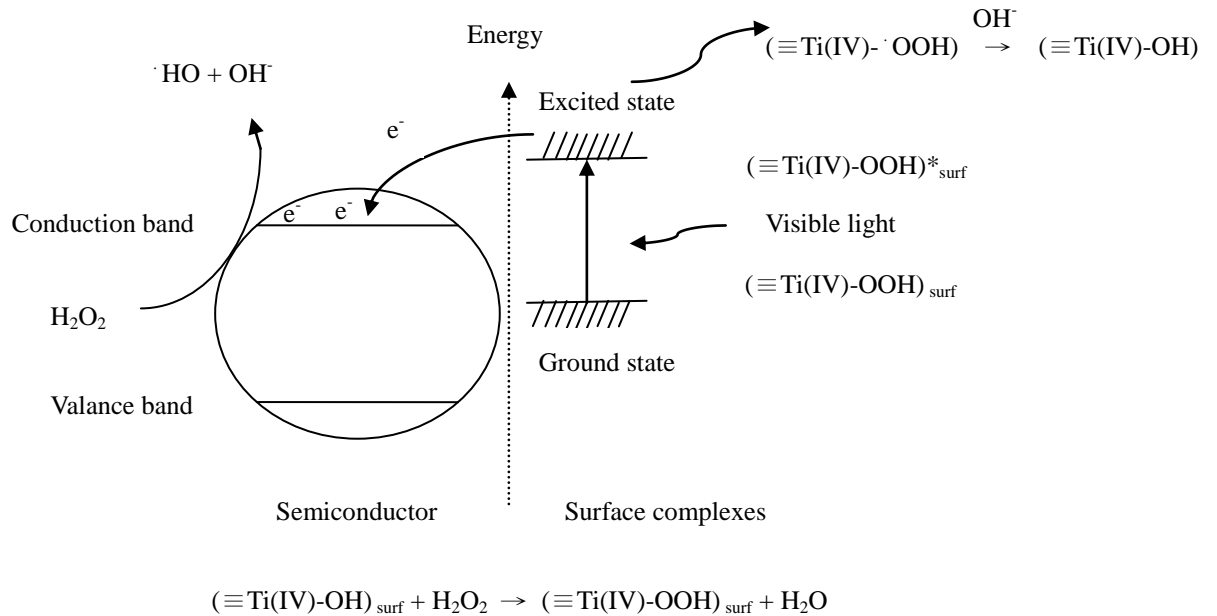


圖 2-1 光誘導電子轉移機制圖【Li et al., 2001】

表 2-2 近年來添加過氧化氫製備的二氧化鈦相關文獻整理

文獻	製備方法	前驅物	雙氧水添加量及目的	其他添加物	pH	鍛燒溫度 (°C)	結晶組成	形狀	顆粒尺寸 (nm)	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	污染物	應用方向
Zou, J et al., 2010	先 Ultrasonic 後 Autoclave (160 °C)	TiCl <sub>4</sub>	0.3 wt% 表面敏化	10 wt% NH <sub>4</sub> OH	7-8	未鍛燒	Amorphous Anatase	顆粒	3-6	---	亞甲基藍 (MB)	光催化 (可見光 及紫外光)
Ge, L et al., 2006	Autoclaved (80-90 °C)	TiOSO <sub>4</sub>	(30%) 合成	3M NH <sub>4</sub> OH	未調整	100, 300, 500	Anatase	針狀	長 50-100 寬 10-20	---	---	Coating on glass substrate
Yuan, Z et al., 2007	Sol-gel (doping Cr <sup>3+</sup> 和 Fe <sup>3+</sup> )	TiCl <sub>4</sub>	80 mL (30%) 合成	200 mL 乙醇, 氨水 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O, Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	8	500	Anatase	薄膜	10	---	甲基橙 (MO)	光催化
Gao, Y et al., 2003	Dissolved in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and NH <sub>4</sub> OH,Stirring	H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	25 mL (30%) 合成	5 mL NH <sub>4</sub> OH	2.4	300-900	Anatase Rutile	薄膜	10-15	---	---	Coating on glass substrate
Kim, D.H et al., 2006	Refluxing, Ultrasonic	TTIP	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Ti 12:1 合成	100 mL 乙醇	未調整	400	Anatase	顆粒 棒狀	5-10 5*20	---	---	電化學
Huo, P et al., 2010	Sol-gel	tetrabutyl titanate	10mL (30%) 表面敏化	HCl, 無水酒精, 18mL 酒精	未調整	500	Anatase	---	---	---	亞甲基藍 (MB)	Coating on cenospheres
Zou, J et al., 2010	Refluxing, Ultrasonic	TiCl <sub>4</sub>	10mL (30%) 表面敏化	4 mL 98% 硫酸	6	350-450	Anatase	顆粒	8-13	55-68	甲基橙 (MO)	光催化 (可見光)



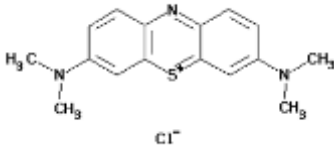
文獻	製備方法	前驅物	雙氧水添加 量及目的	其他添加物	pH	鍛燒溫度 (°C)	結晶組成	形狀	顆粒尺寸 (nm)	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	污染物	應用方向
Wang, X et al., 2012	Autoclave (180°C)	Ti 粉 20mg	3mL (30%) 合成	0.1mL HF (40wt%)	未調整	600	Anatase	中空 微球	1-3µm	43.2	亞甲基藍 (MB)	光催化 (紫外光)
Wang, C et al., 2010	Sonication with stirring and autoclave (150°C)	鈦粉 60mg	0.5mL (30%) 合成	10M NaOH 60mL (水洗 0.2M HCl 和去離子水)	未調整	550	Anatase	花瓣 奈米片	10-13	64.8	---	Gas sensors
Wu, J.M et al., 2007	先蝕刻後浸泡	鈦板	50 mL (30%) 合成	(HF+HNO <sub>3</sub> +水=1:3:6) (50mLH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +100mg HMT+1mL 濃 HNO <sub>3</sub> )	未調整	450	Anatase Rutile Ti	花狀 棒狀	長 60-180 寬 580-700	77.8	Rhodamine B (Rh B)	光催化 (紫外光)
Sasirekha, N et al., 2009	Sol-gel	TiCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> 1:6 合成	NH <sub>4</sub> OH	3-10	70-97	Anatase	菱形狀	長 8-12 寬 3-5 (90°C) 長 15-25 寬 5-10 (97°C)	---	利用親水性 試驗測試具 有強親水性 之薄膜	Coating on glass substrate, 光催化 (紫外光)
Pulišová, P et al., 2010	Sol-gel	TiOSO <sub>4</sub>	(30%) 合成	NH <sub>4</sub> OH 異丙醇	3,6,8	未鍛燒	Anatase Rutile	顆粒	10	---	四氯苯酚 (4-CP)	光催化 (紫外光 及可見光)

文獻	製備方法	前驅物	雙氧水添加 量及目的	其他添加物	pH	鍛燒溫度 (°C)	結晶組成	形狀	顆粒尺寸 (nm)	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	污染物	應用方向
Peng, W.Q et al., 2011	Sol-gel Autoclave (150°C)	TiCl <sub>4</sub>	(30%) 合成	NH <sub>4</sub> OH 10M NaOH (水洗 0.1M HCl 和去離子水)	7	550	Anatase Titanate	片狀	---	215	甲基橙 (MO)	光催化 (紫外光)
								球形	30	100		
								管狀	長 7-15 寬數微米	359		
								棒狀	長 7-15 寬 200	106		
Ichinose, H et al., 1996	Autoclave (100 °C)	TiCl <sub>4</sub>	(30%) 合成	NH <sub>4</sub> OH	6.5	60-500	Anatase	顆粒	9-16	---	---	---
Seok, S.I et al., 2002	Hydrolysis	TiCl <sub>4</sub>	(30%) 合成	NH <sub>4</sub> OH	未調整	100	Anatase	---	---	---	---	利用螢光光 譜來探究其 TiO <sub>2</sub> sols 形成 過氧鈦酸
Ichinose, H et al., 2001	Hydrolysis	TiCl <sub>4</sub>	(30%) 合成	NH <sub>4</sub> OH	10	100	Anatase	箭頭狀	20	---	---	探討其過氧 鈦酸的形成
Wang, X et al., 2009	先 Stirring 後 Autoclave (180°C)	H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	40mL (30%) 合成	9mL NH <sub>4</sub> OH (28%) activated carbons	未調整	600	Anatase	顆粒	7.4-15.1	---	甲基橙 (MO)	光催化 (紫外光)
本研究 2012	Ultrasonic	TTIP	0-10mL (30%) 合成	1.2mL NH <sub>4</sub> OH 30mL 無水酒精 (99.9%)	未調整	---	Anatase Brookite	顆粒	4-7	190 至 274	亞甲基藍 (MB)	光催化 (紫外光 及可見光)

## 2-4 亞甲基藍介紹

亞甲基藍 ( Methylene blue ) 為雜環芳香族，是一種普遍的藍色染料，低濃度之亞甲基藍多應用於化學指示劑，易於許多物質表面產生吸附作用，且不易因照光而分解，被日本的光觸媒產品技術協議會( Society of Industrial Technology for Photocatalytic Articles, SITPA ) 選定為測試光觸媒能力的試驗劑【光觸媒製品技術協議會會則，2003】，因此適合作為光觸媒測試之研究，其基本特性整理至表2-3。

表2-3 亞甲基藍之物化特性【Merck】

化學式	分子量 (g/mol)	最大吸收波長 (nm)	熔點	化學結構式
$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ ( $x=2-3$ )	319.86 (無水的)	663-667	100°C	

而濃度量測的原理為利用物質於某個特定波長下吸收度的變化而求得濃度的變化，其理論為Beer-Lambert Law。當單色光穿過可吸收輻射的溶液時，當一單色光穿過可吸收光源的溶液時，有一部分光會被吸收，而另一部分則會穿透溶液，假設入射於此溶液的光強度為 $I_{in}$ ，穿過溶液後光強度為 $I_{out}$ ，則定義其比值為穿透度 ( Transmittance )，其公式如下所述：

$$T = \frac{I_{out}}{I_{in}} \quad (\text{式 2-5})$$

而吸收度 ( Absorbance ) 則定義為：

$$A = -\log T = -\log \frac{I_{out}}{I_{in}} = \log \frac{I_{in}}{I_{out}} \quad (\text{式 2-6})$$

而Beer-Lambert Law指出溶液的吸光度與溶液濃度及光線貫穿的長度成正比，其中 $l$ 為光線貫穿長度， $c$ 為溶液濃度， $\epsilon$ 為比例常數，稱之為莫耳吸收率（Molar absorptivity），因此光線貫穿長度固定，且溶質溶液相同，則溶液濃度與吸光度成正比，如公式2-7：

$$A = \epsilon lc \quad (\text{式 2-7})$$

當Beer-Lambert Law於低濃度時，可以準確的得知吸光度與濃度間的關係，但當濃度提高後，溶質分子間的作用力趨於複雜，導致影響其單色光的吸收能力，所以吸光度與濃度間的線性關係將發生偏移，因此Beer-Lambert Law不適用於高濃度的量測。

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。當含有染料之廢水排入水體中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】。目前吸附於活性炭上是最廣泛研究之，但因成本較高。故後續許多學者研究替代之吸附劑，如油棕【Foo, et al., 2011】、污泥【Li, et al., 2011】、核桃殼【Yang, et al., 2010】、稻殼【Vadivelan, et al., 2005； Fierro, et al., 2010】、椰殼【Tan, et al., 2008】、麥桿和棉桿【Batziias, et al., 2009； Deng, et al., 2010】等，希望能利用天然農作物和工業廢棄物等材料研發出符合經濟效應而有效之吸附劑，代替商用活性炭。

然而近年來，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。除了單純使用光觸媒進行降解之外，也有許多學者研究亞甲基藍於不同pH值【Acosta et al., 2011】、添加雙氧水【Quici et al., 2007】、使用超音波輔助【Min et al., 2012】及微波輔助【Chen et al., 2011】等方法來輔助加速光催化降解效率。

# 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) 四異丙基鈦 (Tetraisopropyl orthotitanate) :  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  , 98% , Merck , Germany 。
- (2) 無水酒精 (Ethanol absolute) :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  , 99.9% , Merck , Germany 。
- (3) 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-deHaën , Germany 。
- (4) 氨水 (Ammonium hydroxide solution) :  $\text{NH}_4\text{OH}$  , 33% , Merck , Germany 。
- (5) 去離子水 (De-ionized water) : electric conductivity  $<10^{-6}$  mho/cm 。
- (6) 過氧化氫 (Hydrogen peroxide solution) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  , 30% , Riedel-deHaën , Germany 。
- (7) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide solution) :  $\text{NaOH}$  , Merck , Germany 。
- (8) 鹽酸 (Hydrochloric acid) :  $\text{HCl}$  , 37% , G.R.級 , Merck , Germany 。
- (9) 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 。
- (10) 緩衝溶液 pH=7 (Buffer solution pH=7) :  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  , Fluka , Germany 。

### 3-1-2 實驗設備及儀器

- (1) 天平：可精秤至 $10^{-2}$ 克，GF-3000，A&D Company，Limited，Japan。
- (2) 恆溫烘箱（Hot Air Rapid Drying Oven）：RHD-120L，max. temperature 200°C，RISEN，USA。
- (3) 離心機（Centrifuge）：KN-70，Table-Top RS-4 Swing Rotor，max. speed 5,000rpm，KUBOTA，Tokyo，Japan。
- (4) pH測定儀（pH meter）：SP-701，SUNTEX Co.，Taipei，Taiwan。
- (5) 超音波振盪洗淨器（Ultrasonic Cleaner）：LEO-3002，QUOTATION，Taiwan。
- (6) 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。
- (7) 穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）：JEM-1200CX II，JEOL，Japan。
- (8) X 光粉末繞射儀（X-Ray Powder Diffractometer, XRD）：RIGAKU Geigerflex，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) 分光光度計（Spectrophotometer）：U2000，Hitachi，Japan。
- (13) 奈米粒徑及界達電位分析儀（Zeta Potential & Submicron Particle Size Analyzer，ZPC）：BECKMAN COULTER，Delsa Nano C，America。
- (14) X-ray光電子能譜分析儀（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）：Fison

(VG) ESCA 210。

(15) 傅立葉轉換式紅外光譜儀 (FT-IR) : FTIR-8300, SHIMADZU, UK。



## 3-2 光觸媒之製備方法

### 3-2-1 添加不同雙氧水量合成 $\text{TiO}_2$ 方法（未敏化之 $\text{TiO}_2$ 製備方法）

本實驗利用超聲合成法製備二氧化鈦，期許得到純度高、分散性均勻且顆粒小之奈米級二氧化鈦，實驗步驟如下，流程圖如圖 3-1 所示。

- (1) 先取 1500mL 水於超音波振盪器。
- (2) 量取 60mL 去離子水於 600 毫升之燒杯裡，加入 1.2 mL 1N 之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，於超音波振盪器中進行振盪微混合使其均勻混合。
- (3) 接著振盪於一小時內緩慢加入 12 mL TTIP 及 30 mL 無水酒精，振盪期間不控制溫度，但溫度變化範圍為  $25\pm 5\sim 65^\circ\text{C}$ 。
- (4) 分別加入 0、0.05、0.2、2、5、10 mL 之  $\text{H}_2\text{O}_2$  於燒杯中（30%，Merck），再繼續震盪一小時進行反應合成。
- (5) 振盪結束後之混合溶液，取出超音波振盪器，放置  $70^\circ\text{C}$  之烘箱烘乾 24 小時，將二氧化鈦之粉末研磨後，即得二氧化鈦之光觸媒。
- (6) 本實驗以上述方法製備之二氧化鈦光觸媒，以 0- $\text{H}_2\text{O}_2$ 、0.05- $\text{H}_2\text{O}_2$ 、0.2- $\text{H}_2\text{O}_2$ 、2- $\text{H}_2\text{O}_2$ 、5- $\text{H}_2\text{O}_2$  和 10- $\text{H}_2\text{O}_2$  表示之（註：以 0.05- $\text{H}_2\text{O}_2$  為例，此符號表示在合成  $\text{TiO}_2$  之過程中，添加 0.05 mL 之  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，並非  $\text{TiO}_2$  合成後才以 0.05 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  進行表面敏化）。

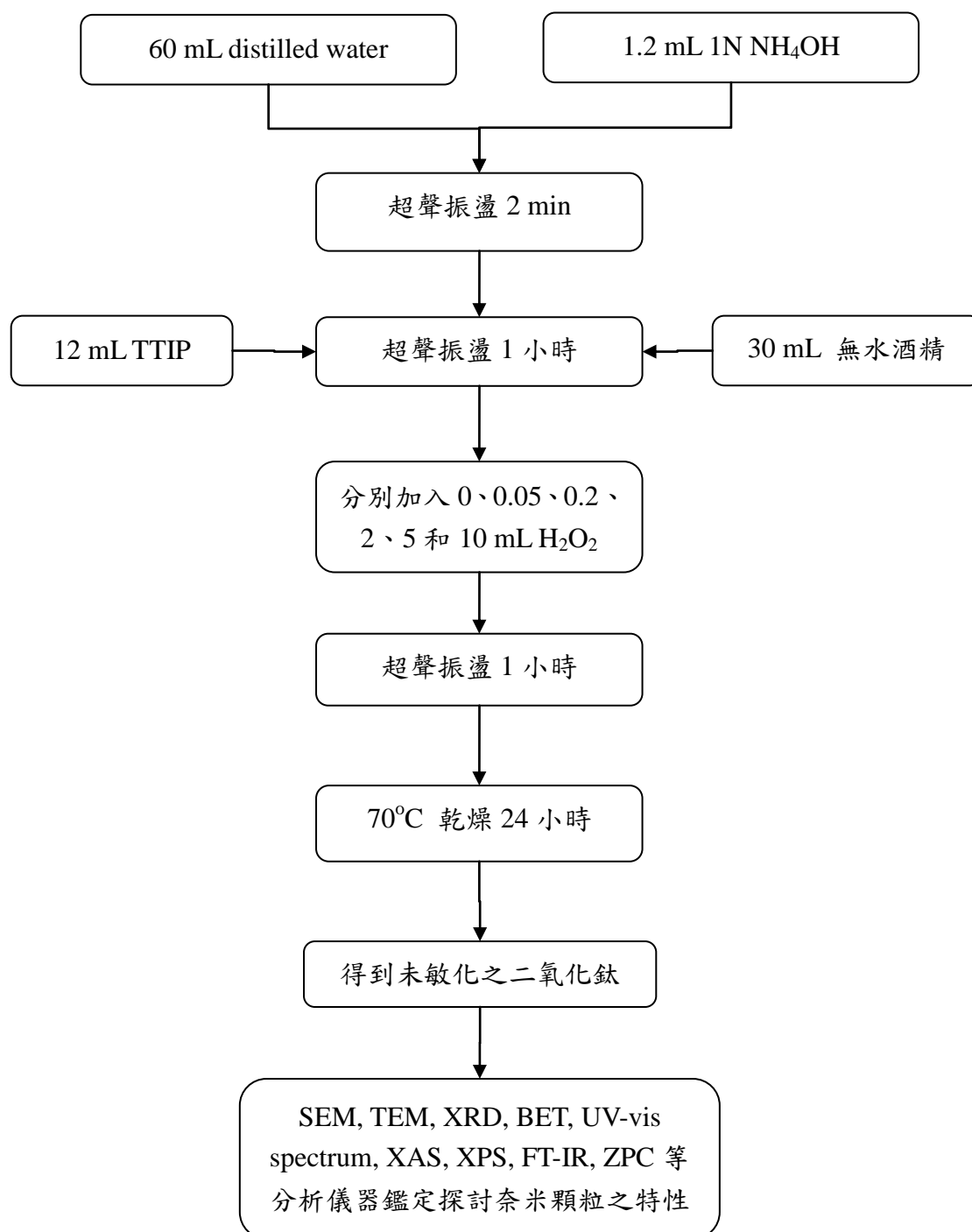


圖 3-1 未敏化之 TiO<sub>2</sub> 製備流程圖

### 3-2-2 表面敏化之 TiO<sub>2</sub> 製備方法

本實驗利用超聲合成法製備二氧化鈦，期許得到純度高、分散均勻且顆粒小之奈米級二氧化鈦光觸媒，實驗步驟如下，實驗流程圖如圖 3-2 所示。

- (1) 先取 1500 mL 水於超音波震盪器。
- (2) 量取 60 mL 去離子水於 600 毫升之燒杯裡，加入 1.2 mL 1N 之 NH<sub>4</sub>OH，於超音波振盪器中進行振盪微混合使其均勻混合。
- (3) 接著振盪於二小時內緩慢加入 12 mL TTIP 及 30 mL 無水酒精，振盪期間不控制溫度。
- (4) 振盪結束後之混合溶液，自超音波振盪器取出，放置 70°C 之烘箱烘乾 24 小時，將二氧化鈦之粉末研磨。
- (5) 將(4)所得之 TiO<sub>2</sub> 粉末分別加入 2、5、10 mL 之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%，Merck) 和 60 mL 水（於燒杯中），再繼續超音波振盪半小時，進行表面敏化反應。
- (6) 振盪結束之混合溶液，自超音波振盪器取出，於 70°C 之烘箱烘乾 24 小時，將乾燥之粉末研磨後，即得到經由 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表面敏化之 TiO<sub>2</sub> 光觸媒。
- (7) 本實驗以上述之方法製備之 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表面敏化二氧化鈦光觸媒，分別以 2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S、5-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S 和 10-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S 表示之（註：以代號 2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S 為例，2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 代表以 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行表面敏化，S 為敏化之意）。

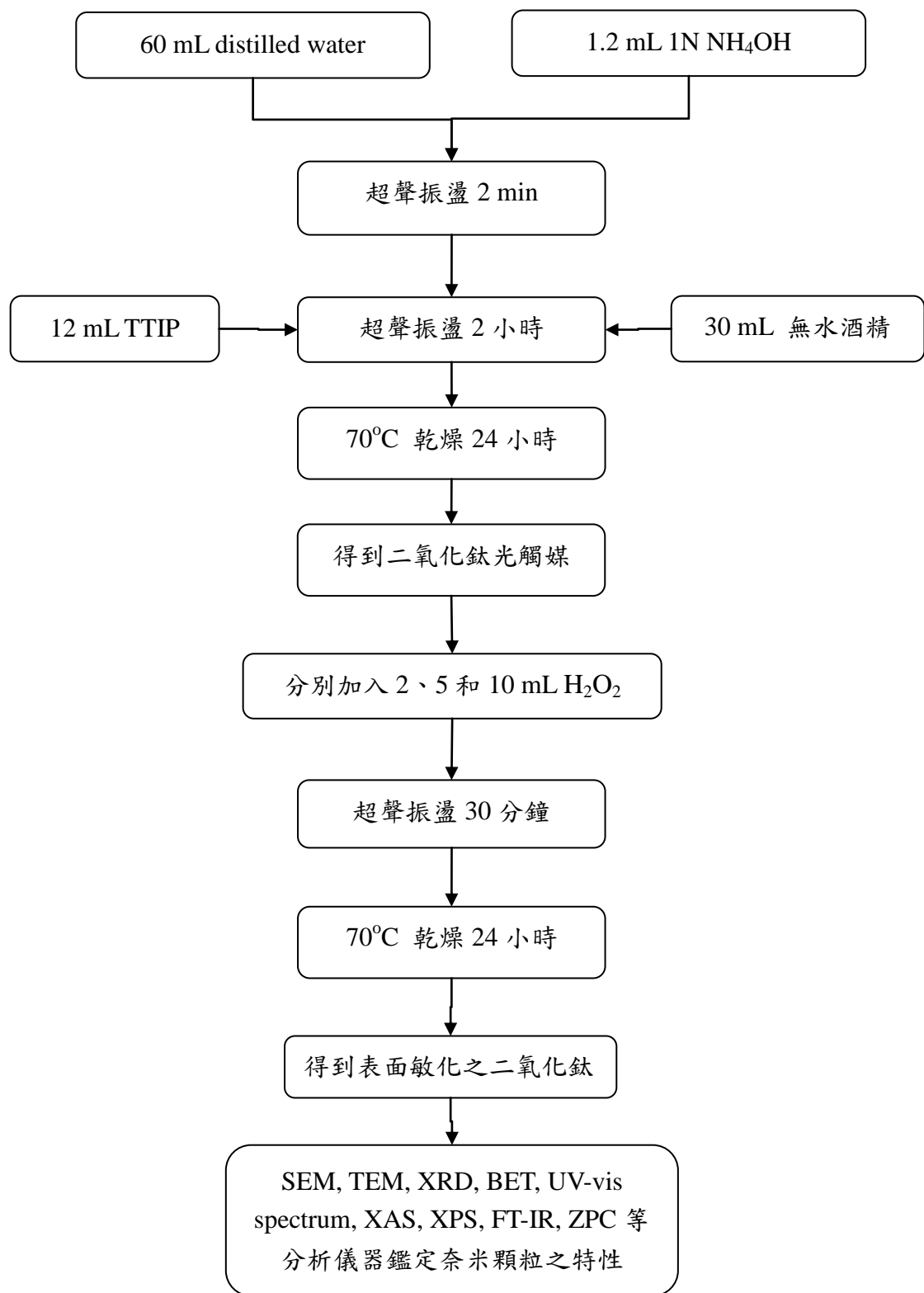


圖 3-2 表面敏化之 TiO<sub>2</sub> 製備流程圖

### 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。其製備方法為取少許樣品於無水酒精中，放入超音波震盪器振盪，以求樣品分散均勻，將拭鏡紙置於培養皿上，銅網放在拭鏡紙上，滴入 3-4 滴已分散均勻之樣品，待乾燥後即可進行 TEM 試驗。

### 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 :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{式 3-1})$$

$\lambda$ : 光波長;  $d$ : 晶格間距離;  $\theta$ : 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  $\lambda$  為 1.54056 Å，掃描角度  $2\theta$  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 : 
$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{式 3-2})$$

$D$ : 平均粒徑大小 (Å)

$B$ : 特徵性繞射峰之半高寬 (radian)

$\theta$  : 布拉格繞射角 (Bragg angle)

$\lambda$  : X-ray 之波長 (1.54056 Å)

利用公式 3-3 可得各晶相的含量比例：

$$W_a = \frac{(0.886 \times I_a)}{0.886 \times I_a + (2.721 \times I_b + I_r)}$$
$$W_b = \frac{(2.721 \times I_b)}{0.886 \times I_a + (2.721 \times I_b + I_r)} \quad (\text{式 3-3})$$
$$W_r = \frac{I_r}{0.886 \times I_a + (2.721 \times I_b + I_r)}$$

$W_a$  : anatase 的含量

$W_b$  : brookite 的含量

$W_r$  : rutile 的含量

$I_a$  : anatase (101) 繞射峰的強度

$I_r$  : brookite (121) 繞射峰的強度

$I_a$  : rutile (110) 繞射峰的強度

### 3-3-4 比表面積分析儀 (BET)

觸媒的表面積愈大，能發生催化反應的可能性就愈大，故使用比表面積分析儀，利用氮氣吸附來進行比表面積的測試，進而得知觸媒之表面積大小。首先樣品將outgas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，而使用多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)，同時由BJH (Barrett-Joner-Hale) 及Kelvin公式 (式3-5) 計算孔徑分佈結果。以 (m<sup>2</sup>/g) 計算的 BET 表面積可由下列運算式得出：

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

S<sub>BET</sub>: 比表面積

N<sub>A</sub>: 6.02×10<sup>23</sup>

A<sub>M</sub>: N<sub>2</sub> 的分子截面積 (0.162 nm<sup>2</sup>)

M<sub>V</sub>: 每克分子體積 (22414 mL)

孔徑分析公式：

$$RT \ln \frac{P_s}{P_0} = -2r \frac{V_m}{R_k} \quad (\text{式 3-5})$$

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<sub>K</sub>: Kelvin 半徑

V<sub>M</sub>: 液態氮的莫耳體積 (34.6 cm<sup>3</sup>/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 分成反射式及穿透式，反射式一般用來測量固體粉末，操作時以 BaSO<sub>4</sub> 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 又稱 ESCA (化學分析影像能譜儀, Electron spectroscopy for chemical analysis system)，其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，經由不同穿越能窗分析電子動態，形成光譜波峰，而失去部分能量的電子則形成背景值，因而判定材料表面的元素成份、化學價態。

### 3-3-7 界達電位量測 (ZPC)

奈米粒子溶於水溶液中，其表面電荷情況會影響外部懸浮離子於粒子周圍分布情況，故為了瞭解其表面帶電情形，由粒子表面靜電力與不同 pH 值之變化，可得到其等電位點。

### 3-3-8 傅立葉轉換光外光譜 (FT-IR)

為了瞭解表面官能基，以樣品分子震動頻率與紅外光源產生共振吸收原理，分子振動吸收能量的頻率與被吸收之紅外線輻射頻率相同，利用干涉光譜轉換成紅外光譜件定樣品之分子結構。使光譜呈現特定吸收峰，主要運用於有機化合物官能基之鑑定。操作參數：掃描範圍 $400-4000\text{ cm}^{-1}$ 。表面官能基分布狀態如表3-1所示。其製備方法為取適量樣品與KBr均勻混合後，施以壓力壓成盤片。

表 3-1 不同波長下官能基分布表

【Davis et al., 1999 ; Gao et al., 2003 ; Ge et al., 2006】

cm <sup>-1</sup>	官能基
3000-3600	吸附水的 OH 基的氫鍵結的伸縮振盪
3200-3400	-OH ( -COOH 和-COH )
2800-3100	-CH ( -CH、-CH <sub>2</sub> 和-CH <sub>3</sub> )
2400-2700	-OH ( 氫鍵-COOH )
1700	-C=O ( -COOH )
1600-1650	芳香族-C=C 振盪
	-C=O( H 鍵結合酮 )
	-COO-( 不對稱伸縮 )
	水分子的彎曲振動
1400	-OH 和-CO ( 酒精和酚-OH 的變形 )
	-COO-( 對稱伸縮 )
1200-1220	N-H
	-CO
	-OH ( -COOH 的彎曲 )
1020-1050	-CO ( 多糖 )
	SiO ( 矽酸鹽的雜質 )
925	OH 彎曲
	羧基酸二聚體
900	O-O
690	Ti-O-O
500&430	Ti-O ( TiO <sub>2</sub> 的晶格振盪 )

### 3-4 亞甲基藍光催化活性測試

利用亞甲基藍作為反應污染物，各別進行二氧化鈦光觸媒之光催化活性測試，以自製之光化學反應器，如圖 3-2 所示，分別進行紫外光和藍光光催化實驗，其光化學反應器裝配八根各十瓦的紫外光燈管，光源發光波長範圍如圖 3-3 所示，實驗步驟如下：

#### 3-4-1 吸附實驗

先配製濃度 15 mg/L 之亞甲基藍溶液  $500 \pm 0.25$  mL，加入  $0.1000 \pm 0.0002$  g 的觸媒量後，測試各觸媒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 光催化活性實驗

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 (12 mg/L~19 mg/L) 之亞甲基藍溶液  $500 \pm 0.25$  mL，並加入  $0.1000 \pm 0.0002$  g 觸媒量後，經吸附平衡之濃度約為 10mg/L，接著分別使用發光波長主要為 350 nm ( $350 \pm 50$  nm) 的紫外線燈管 (光照強度約  $1300 \pm 100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) 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，亞甲基藍的紫外-可見光吸收圖譜如圖 3-4 所示。

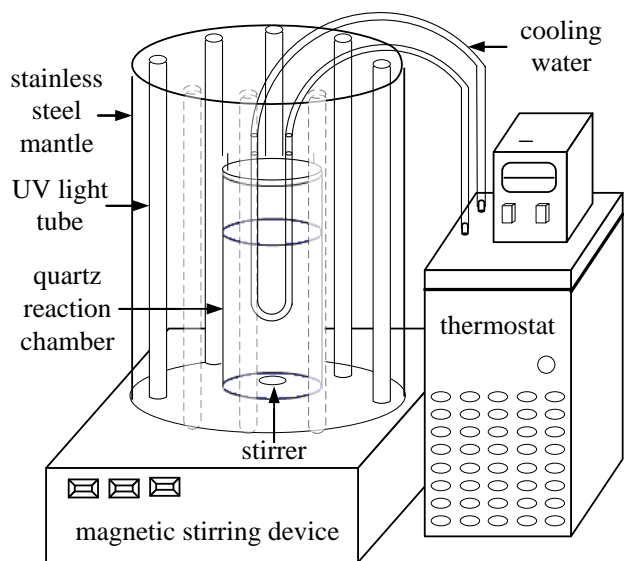


圖 3-3 光催化化學反應器

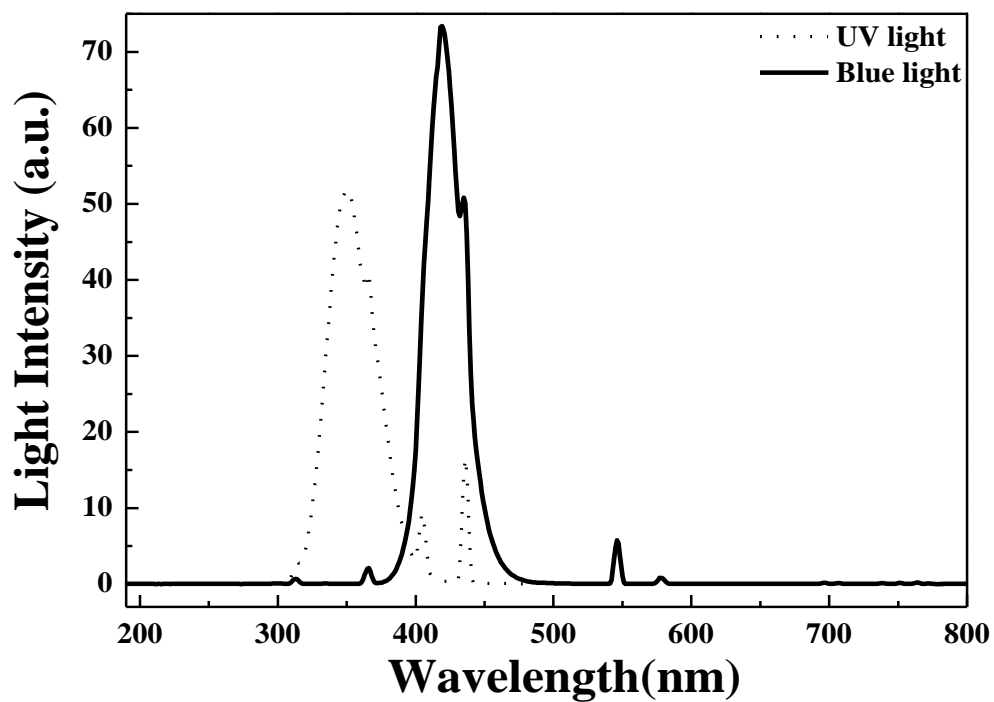


圖 3-4 紫外光與藍光燈管發光波長範圍

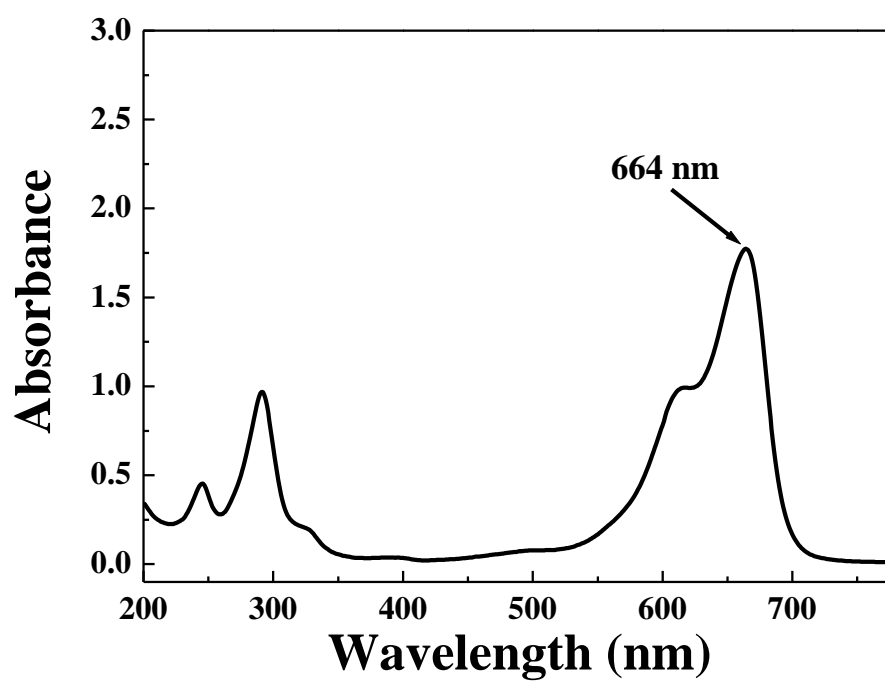


圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜

## 第四章 結果與討論

本章節共分為兩節，第一節針對未敏化之二氧化鈦和表面敏化之二氧化鈦進行探討，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、孔徑大小及氮氣等溫吸/脫附曲線、UV-VIS spectrophotometer 分析光觸媒對於不同波長下之光源的吸收能力、界達電位觀察其等電位點、FT-IR 鑑定有機化合物官能基、XPS 判定材料表面之元素成份。第二節則為各光觸媒於紫外光（主要波長為 350 nm），於  $25\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  進行光催化降解亞甲基藍之實驗結果。

## 4-1 未敏化及表面敏化之二氧化鈦特性分析

### 4-1-1 FE-SEM 分析

圖 4-1 為未敏化二氧化鈦之 SEM 圖，放大倍率為 5 萬倍。從圖中可以看出有些許的團聚現象，此外，粒徑大小無法從圖中得知，因此後續將以解析度更好的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察其結構。圖 4-2 為表面敏化之二氧化鈦 SEM 圖，與圖 4-1 相比，團聚現象更嚴重。



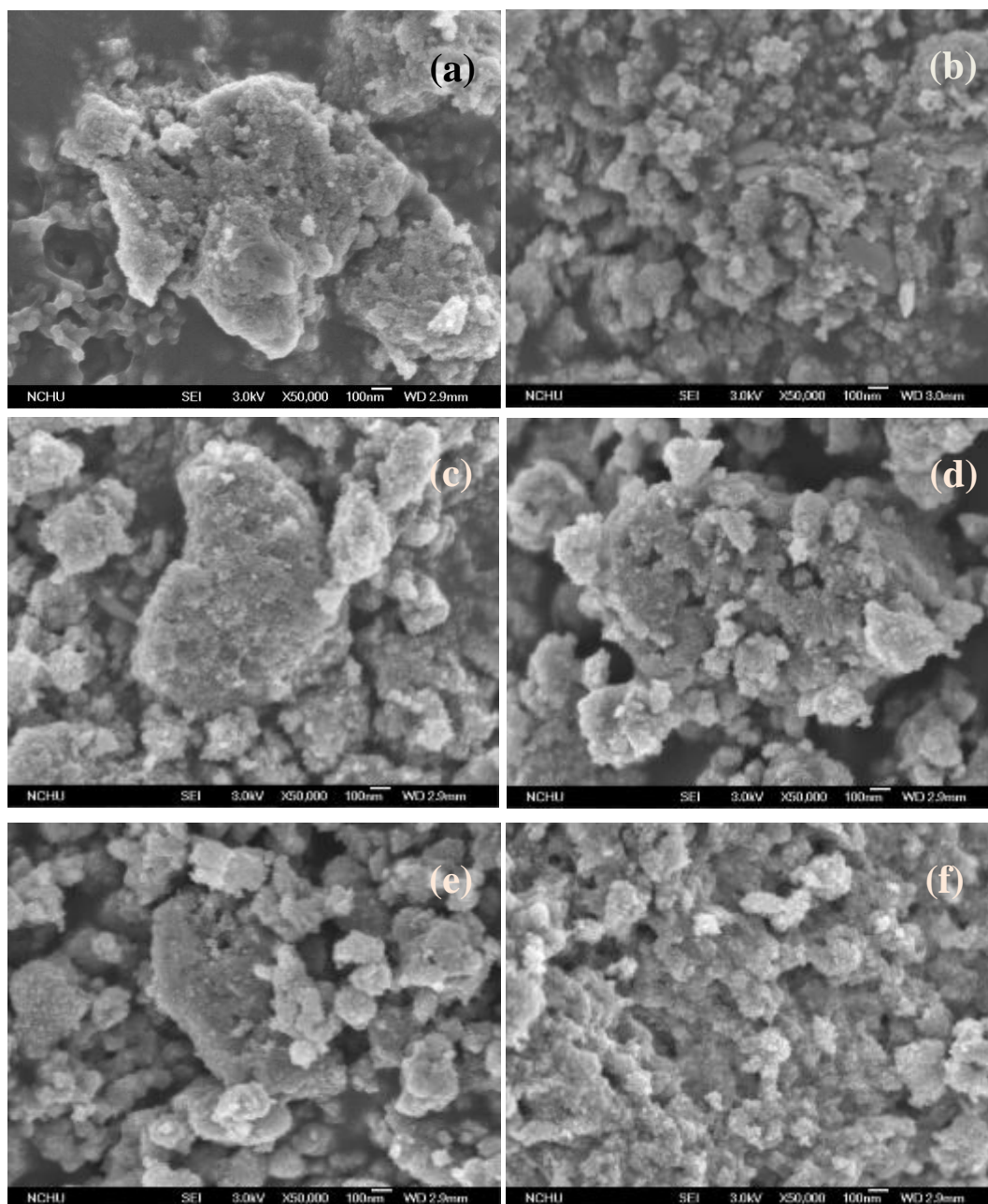


圖 4-1 未敏化之二氧化鈦光觸媒之 SEM 圖 (5 萬倍)

(a)0-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (b) 0.05-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (c) 0.2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (d) 2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (e) 5-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 (f) 10-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

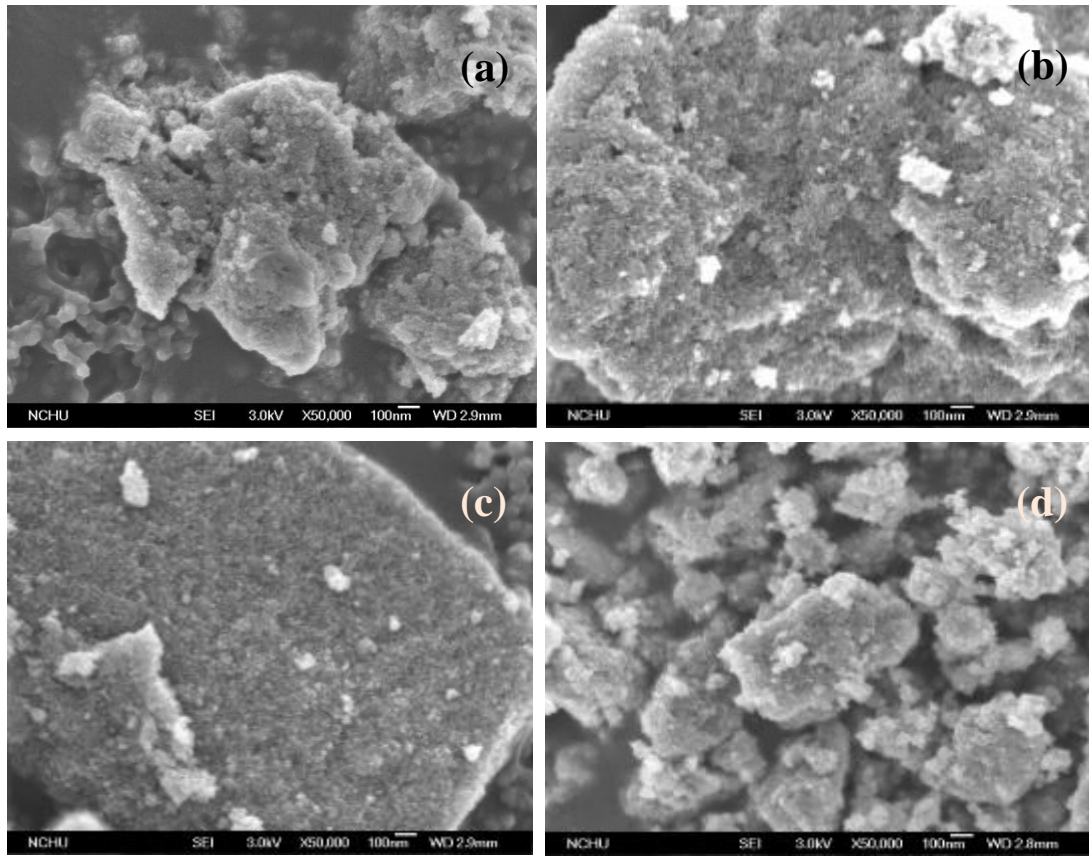


圖 4-2 表面敏化之二氧化鈦之 SEM 圖譜 (5 萬倍)  
(a)0-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (b) 2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S ; (c) 5-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S 和(d) 10-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S

## 4-1-2 TEM 分析

利用穿透式電子顯微鏡，觀察不同雙氧水量合成及表面敏化二氧化鈦光觸媒之型態，圖 4-3 和圖 4-4 為未敏化及表面敏化二氧化鈦之 TEM 圖，其放大倍率為 40 萬倍，從圖中雖未能精準估算出顆粒大小，但可觀察到粒徑約小於 10 nm，形狀為不規則顆粒，而 TEM 影像中顏色較深暗的部分，表示本實驗所製備的  $\text{TiO}_2$  光觸媒會有聚集、堆積的情形。

Tian 等人利用超音波振盪製備  $\text{TiO}_2$ ，所得到的樣品經由 TEM 觀察其型態，發現多為不規則形狀且粒徑小於 10 nm，並有團聚現象產生【Tian et al., 2006】，與本實驗所得到的 TEM 圖相似。而 Yu 等人提出利用超音波振盪合成  $\text{TiO}_2$  時，因為空化作用在水溶液及凝膠內產生許多局部熱點，因此增強  $\equiv\text{Ti-OR}$  的水解以及促進  $\equiv\text{Ti-OH}$  的縮合反應，更進一步的導致形成較小的顆粒尺寸【Yu et al., 2001】。

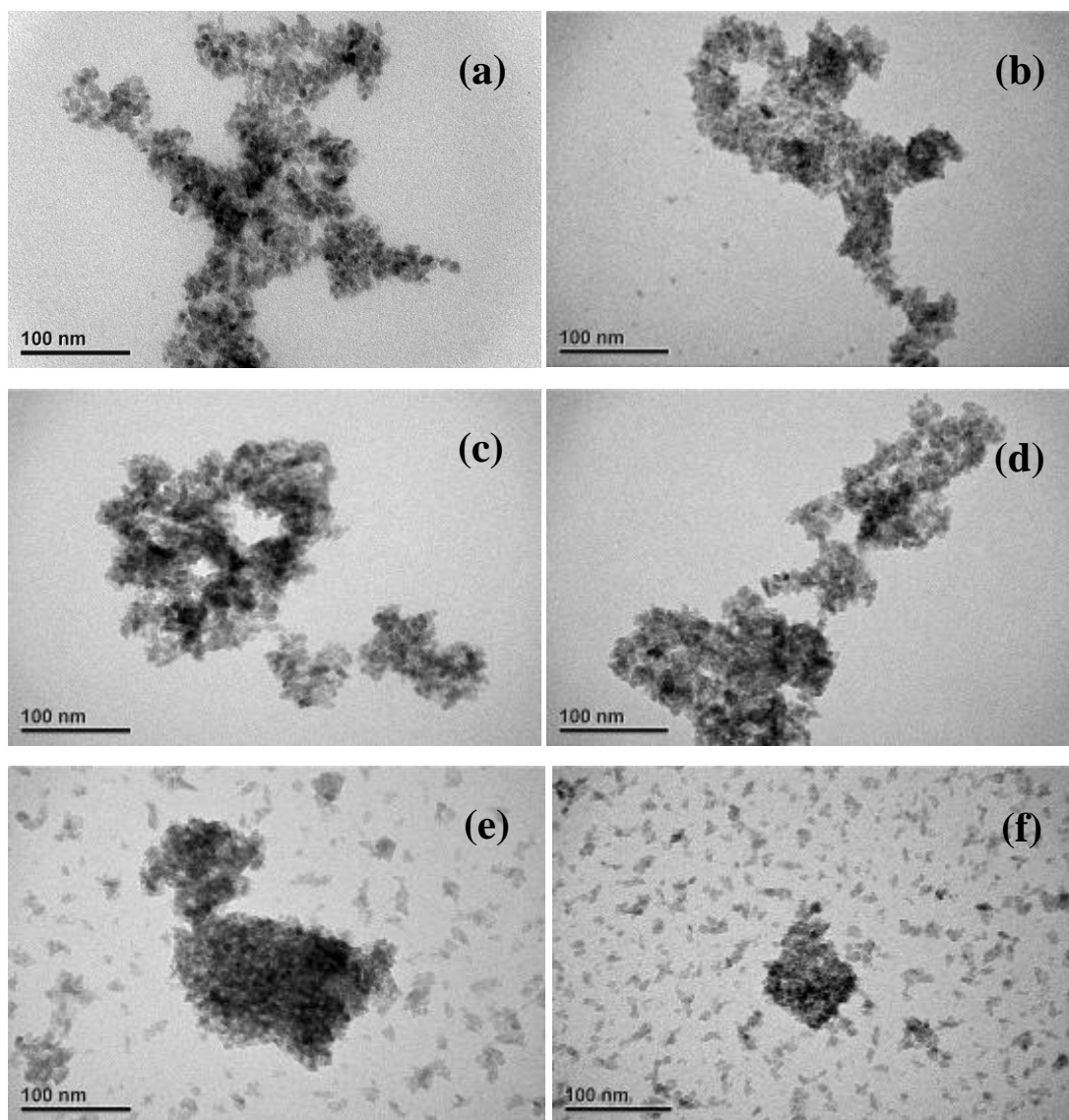


圖 4-3 未敏化之二氧化鈦光觸媒之 TEM 圖 (40 萬倍)  
(a)0-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (b) 0.05-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (c) 0.2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (d) 2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (e) 5-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 (f) 10-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

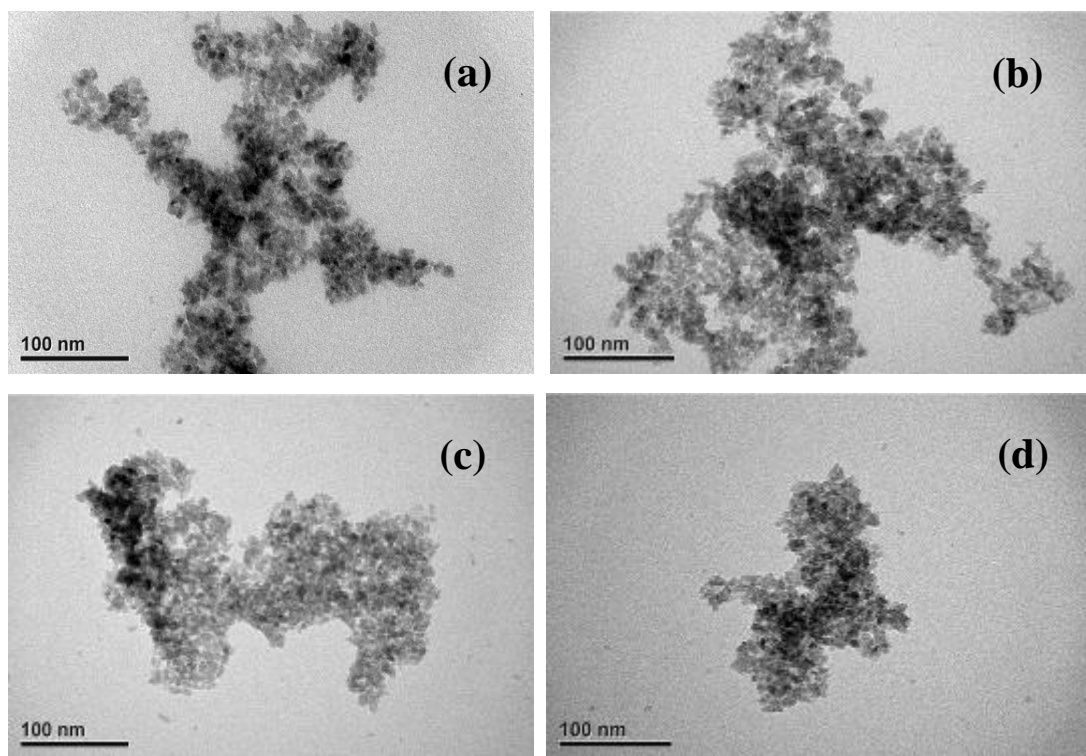


圖 4-4 表面敏化之二氧化鈦之 TEM 圖譜 (40 萬倍)  
(a)0-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; (b) 2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S ; (c) 5-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S 和 (d) 10-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S

### 4-1-3 X 射線繞射 (XRD) 晶格結構分析

圖 4-5 為未敏化二氧化鈦之 XRD 圖譜，由圖譜中可發現光觸媒同時具有 anatase 和 brookite 之混相存在。Jiao 等人提出於水熱條件下，不完全水解的  $\text{NH}_4^+$  會誘導 brookite 相的形成，於  $30.8^\circ$  (121) 會有一個小 peak 存在【Jiao et al., 2011】。許多學者合成  $\text{TiO}_2$  的晶相多為混相（如：anatase + brookite、rutile + brookite 和 anatase + brookite + rutile），其中因為 brookite ( $25.3^\circ$ ) (120 晶面)、( $25.6^\circ$ ) (111 晶面) 的 peak 與 anatase (101 晶面) ( $25.2^\circ$ ) 的 peak 重疊，因此要快速分辨 brookite 的存在，就以  $30.8^\circ$  來判斷【Xu et al., 2009】，並使用 brookite ( $30.8^\circ$ ) 的 peak 來計算其含量及粒徑大小【Huang et al., 2000; Yu et al., 2001; Shibata et al., 2004; Tian et al., 2007】，因此本實驗使用 brookite (121 晶面) ( $2\theta=30.8^\circ$ ) 此 peak 來判斷 brookite 的存在及計算其含量及粒徑大小，

從圖 4-6 可以發現，表面敏化與未添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  敏化的  $\text{TiO}_2$  peak 相似，Huo 等人比較經由表面敏化樣品與未敏化  $\text{TiO}_2$  的 XRD 圖譜並未有差異，提出  $\text{H}_2\text{O}_2$  僅於表面改性增加其活性【Huo et al., 2010】，本實驗與文獻所述相符合。

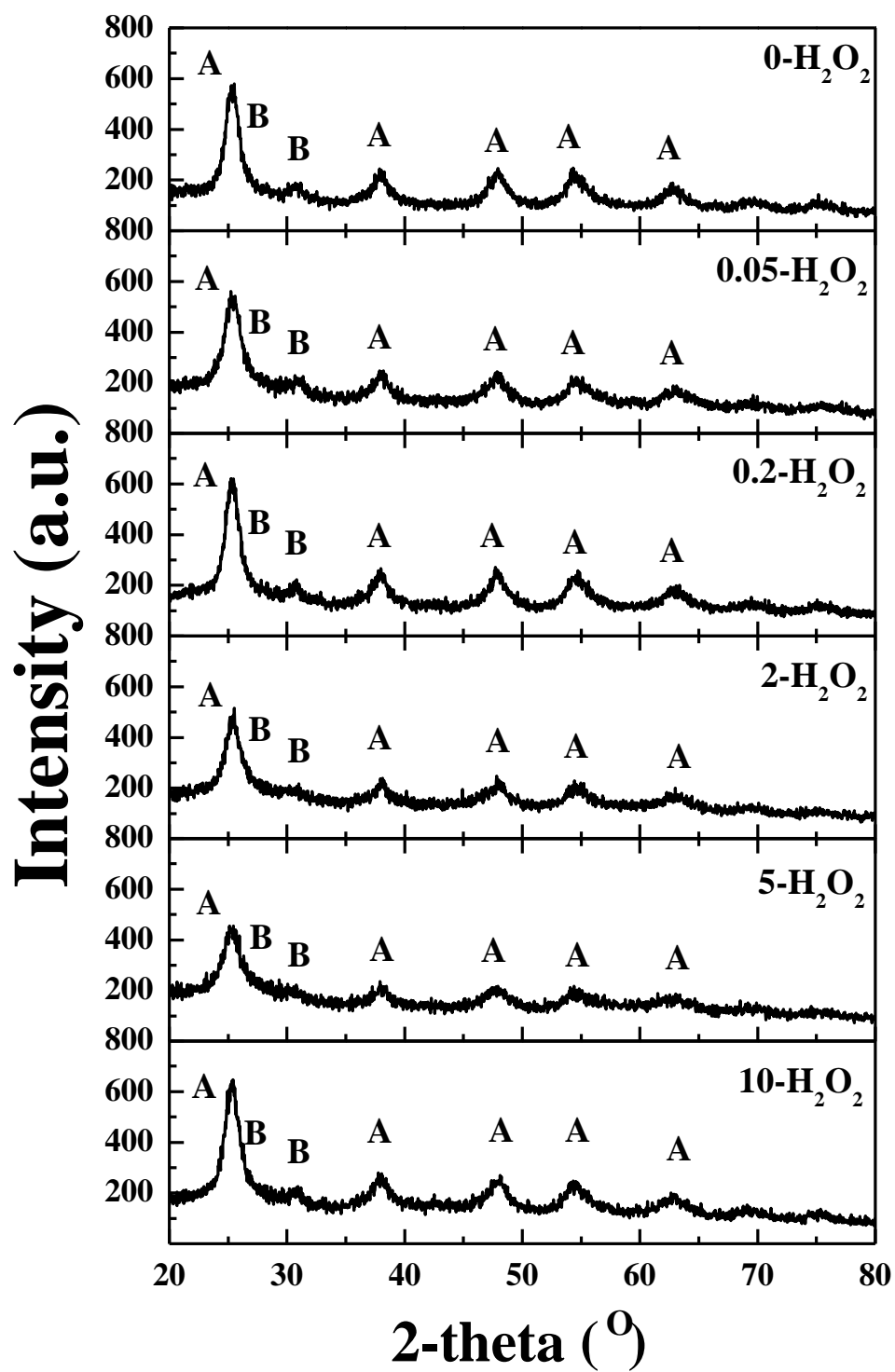


圖 4-5 未敏化之二氧化鈦 XRD 圖譜

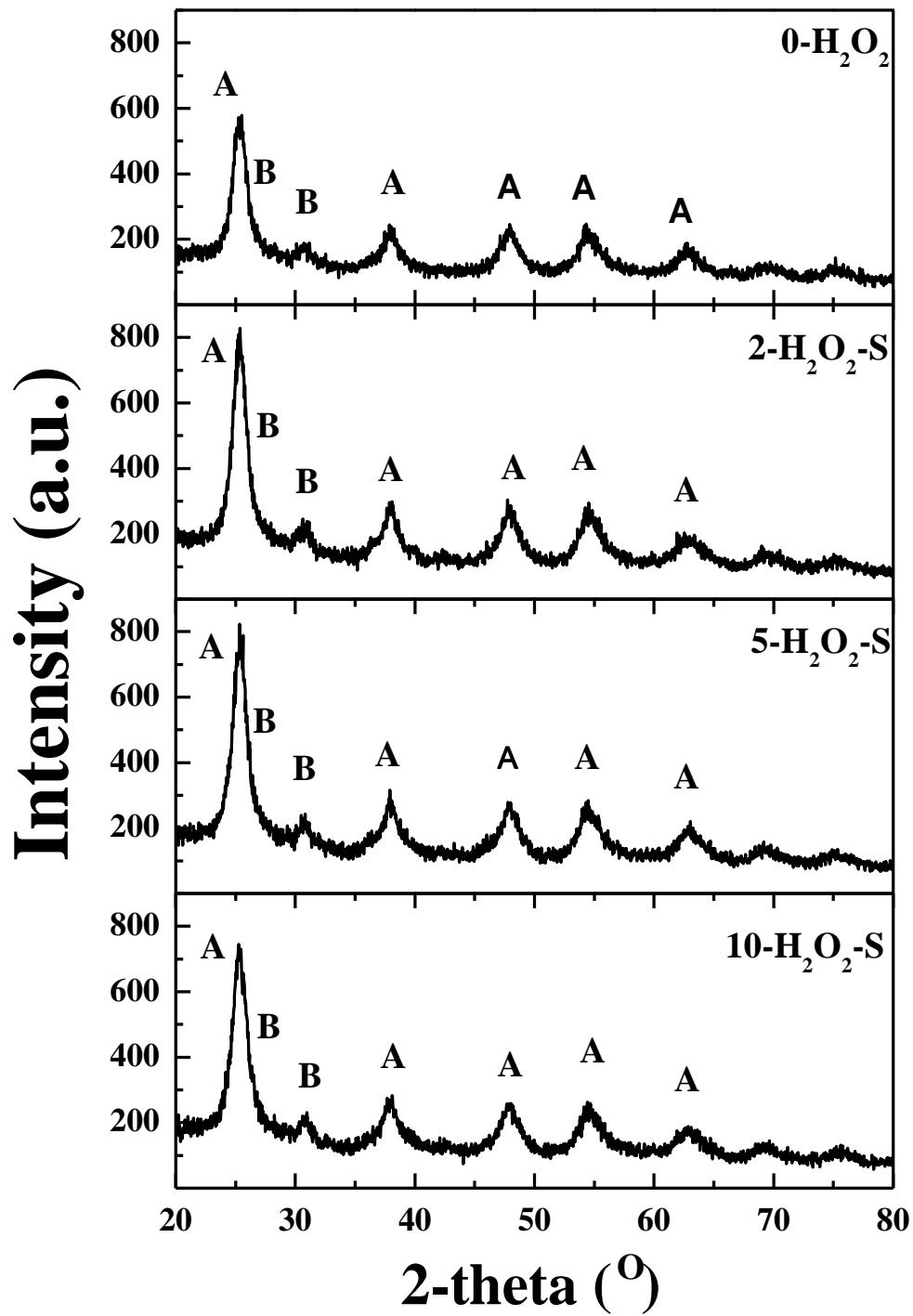


圖 4-6 表面敏化之二氧化鈦 XRD 圖譜



表 4-1 由 XRD 圖譜計算各光觸媒之 Anatase 與 Brookite 含量及晶粒大小

名稱	Anatase		Brookite	
	含量(%)	晶粒大小(nm)	含量(%)	晶粒大小(nm)
0-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77.7	6.71	22.3	-
0.05-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75.6	5.79	24.4	-
0.2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63.4	5.61	36.6	-
2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	62.5	5.19	37.5	-
5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56.8	3.23	43.2	-
10-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73.6	6.43	26.4	-
2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	79.8	5.64	20.2	-
5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	74.2	5.68	25.8	-
10-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	77.2	6.26	22.8	-

-：表示晶型強度太低而無法估算其晶粒大小。

#### 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的接觸面積，進而提升光催化活性。圖4-7和圖4-8分別為未敏化及表面敏化的二氧化鈦光觸媒吸附/脫附曲線圖，IUPAC 將等溫吸附/脫附曲線分為六大類（Type I ~VI，附錄圖1）【Sing et al., 1985】：

Type I：又稱為Langmuir 型吸附，當壓力高於一定值後，其吸附體積量呈現飽和平緩的固定值，為單分子層吸附。通常發生在具有微孔（microporous，孔徑 < 2 nm）或化學吸附之材料。

Type II：為多層分子吸附，又稱S 型等溫吸附曲線，由毛細凝結（capillary condensation）的物理吸附現象所產生，通常發生在非孔隙（nonporous）或巨孔（macroporous，孔徑 > 50 nm），而圖中B點代表單層飽和吸附點。

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），因中孔發生毛細凝結現象，因此其等溫吸附/脫附曲線會有遲滯環（hysteresis loop）。

Type V：類似Type III，此類型為多孔性物質，伴隨遲滯環出現，其吸附媒和吸附質的交互反應是弱的，但可以從特定孔洞的吸附媒得到。

Type VI：為階段式之等溫吸附曲線，每一階段為每一層的單層吸附量，此現象發生，大部分與系統的溫度有關，代表在均一非孔洞表面的梯狀多分子層吸附，通常發生在無孔材料。

其中，遲滯現象發生於吸附溫度低於被吸附物質的臨界溫度時，氣體分子於孔洞中開始凝聚而發生毛細現象（capillary condensation），造成多層吸附產生，脫附曲線於吸附曲線的上右方，產生一個密閉的迴路，會顯示出不

同的形狀。其密閉迴路為遲滯環，而遲滯環的種類，IUPAC 分為四種類型（H1~4，附錄圖 2）【Sing et al., 1985】。雖然影響遲滯環的因素尚未完全了解，但遲滯環的形狀通常代表特定的孔洞結構。

Type H1：其顆粒大小均勻且排列為規則的凝聚或擠壓的球狀粒孔洞，擁有較窄的孔徑分佈。

Type H2：孔徑大小和形狀不易判斷及定義，在過去通常被認為是墨水瓶狀（細頸大體積）的孔，是因為凝聚和汽化的結構不同所致，但現在，則考慮到網狀效應（network effect）。

Type H3：於高相對壓力時仍呈現飽和吸附量，會發生平板狀顆粒所凝聚造成裂縫狀（slit shaped）孔洞。

Type H4：吸附媒具有類似窄裂縫狀孔洞。

由圖4-7和圖4-8可以發現，在較高的相對壓力（ $P/P_0$ ）介於0.45到1.0之間，有遲滯現象發生，代表具有中孔的存在。而根據IUPAC分類，本研究製備之 $TiO_2$ 等溫吸附/脫附曲線為Type IV。通常在Type IV，孔體積吸附會逐漸向上隆起（具B點），顯示出中孔的毛細凝結現象，表示樣品與吸附物有很強的作用。從圖中發現，未添加 $H_2O_2$ 的光觸媒，其遲滯現象發生在相對壓力0.5之後，Liu等人指出此現象代表在顆粒與顆粒間有團聚的顆粒存在【Liu et al., 2008】，隨著添加量越多，遲滯現象越往相對低壓力發生，推測添加 $H_2O_2$ 可以減少團聚現象。因為加熱後，溶膠內剩餘的 $H_2O_2$ 會加速逸散，導致氫離子濃度減少，則過氧鈦酸溶液的pH值會快速的通過等電位點，因此不易團聚【Aegerter et al., 1989】。由圖4-7及圖4-8可以發現，0- $H_2O_2$ 、0.2- $H_2O_2$ 和2- $H_2O_2$ 的二氧化鈦光觸媒吸附/脫附曲線的遲滯現象介於H2和H4之間，其他樣品則為Type H4。

表 4-2 未敏化與敏化後二氧化鈦之比表面積與孔體積

名稱	BET Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>pore</sub> (mLg <sup>-1</sup> )
0-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	199.03	0.3262
0.05-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	274.85	0.2997
0.2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	220.59	0.3265
2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	246.54	0.2833
5- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	245.41	0.2342
10- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	190.39	0.1948
2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	222.97	0.3014
5- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	204.20	0.2484
10- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	230.06	0.2403

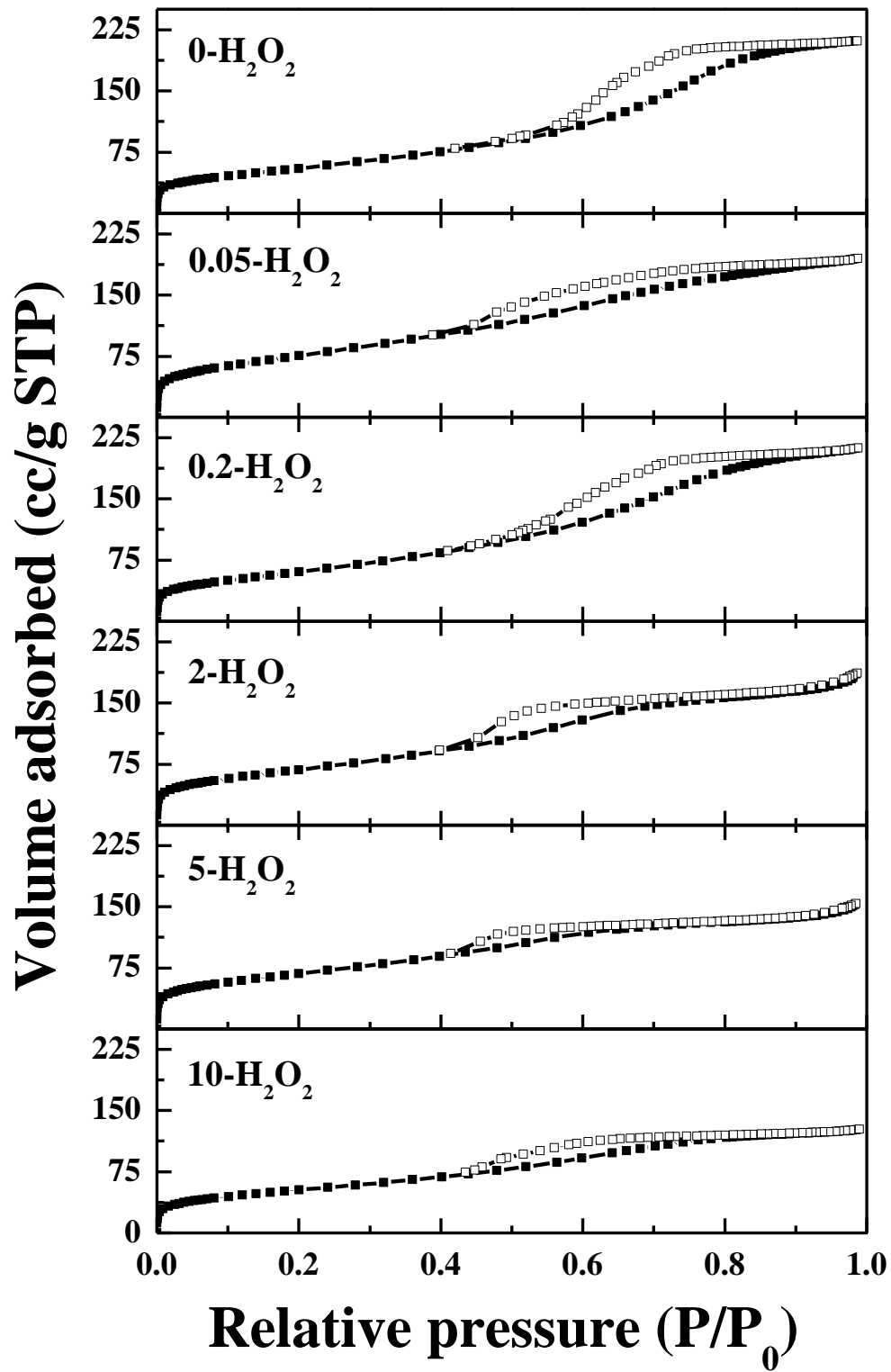


圖 4-7 未敏化之二氧化鈦等溫吸附/脫附曲線

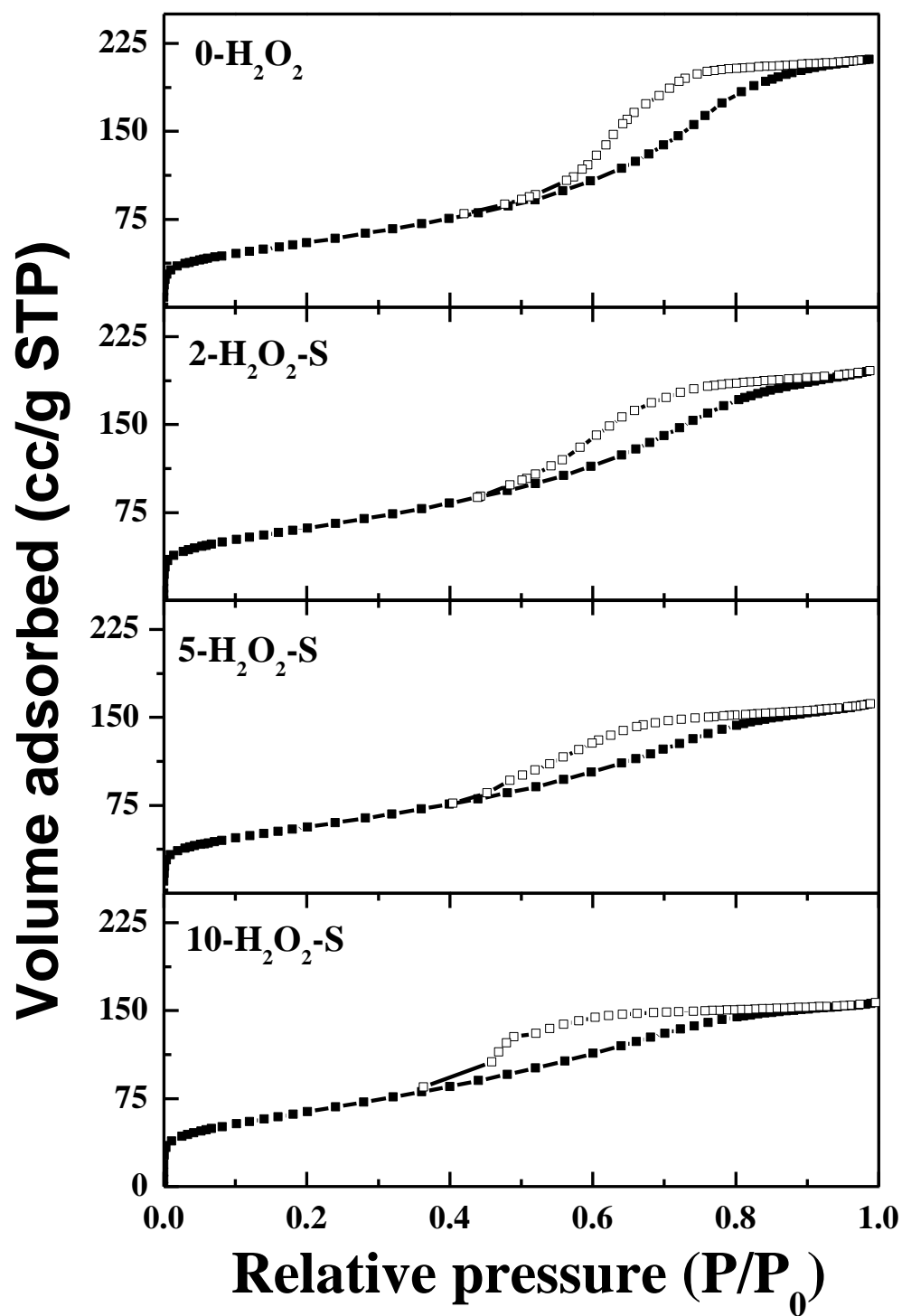


圖 4-8 表面敏化之二氧化鈦等溫吸附/脫附曲線

#### 4-1-5 UV-VIS 漫反射分析

圖 4-9 及 4-10 分別為各光觸媒之吸收圖譜，發現添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的二氧化鈦光觸媒於 UV-VIS 圖譜上的吸收位置會偏向較長波長區域（紅移現象），且隨著添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量越多，紅移的程度也越多。Huo 等人實驗結果顯示，進行表面敏化後之樣品，具有紅移現象，原因為敏化後的樣品表面顏色改變成淡黃色且表面吸收其他官能基改善光的吸收【Huo et al., 2010】，而本實驗使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  所合成之光觸媒粉末帶有淡黃色，因此產生紅移現象，與文獻相符合。而未添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  之樣品也具有紅移現象。

Osorio-Vargas 等人研究商用  $\text{TiO}_2$ (P25) 添加去離子水後於超音波振盪，UV-VIS 圖譜顯示有明顯的紅移現象，其原因為經由超音波振盪所產生之衝擊波或是粒子間碰撞導致氧空位的產生，進而能吸收可見光【Osorio-Vargas et al., 2012】。另外本實驗分別將 P25 添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  和未添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  於超音波振盪作為對照，如附錄圖 3，證實經由超音波振盪之樣品會產生紅移現象，且添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  會使得紅移程度增加。

藉由 UV-VIS 圖譜可得知各樣品之吸收光波長 ( $\lambda_g$ )，並利用下列公式 4-1 求得能隙 ( $E_g$ ) 大小，由表 4-3 所示，可得知添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  及利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  進行表面敏化之二氧化鈦光觸媒的能隙皆小於未添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  之二氧化鈦光觸媒，且隨著添加量越多，其能隙有下降之趨勢。

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240 \text{ (nm} \cdot \text{eV)} / E_g \text{ (eV)} \quad (\text{式 4-1})$$

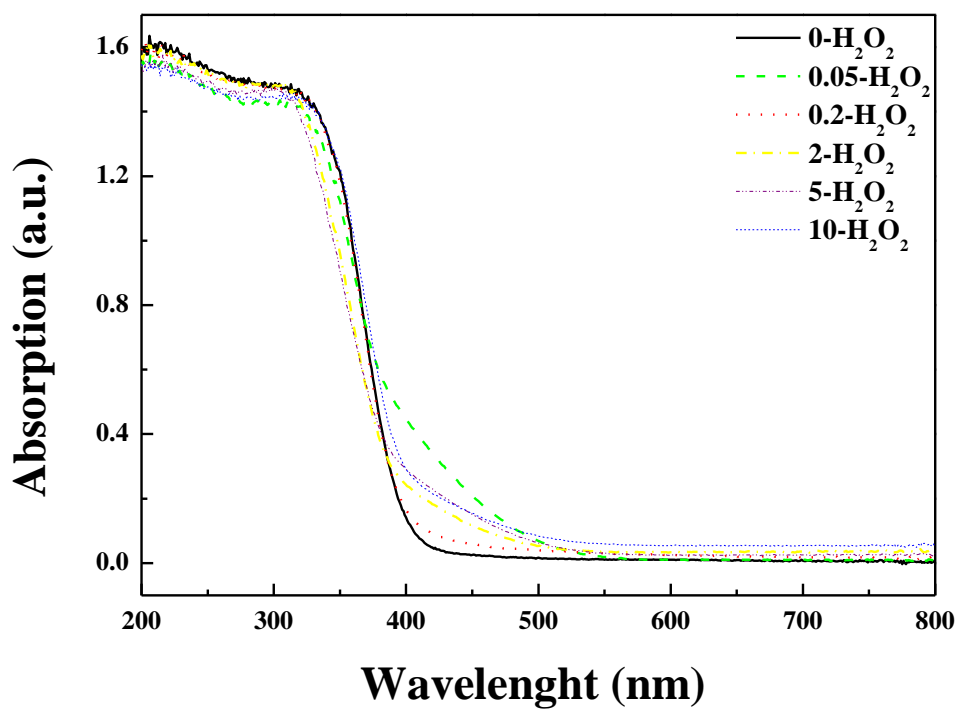


圖 4-9 未敏化之二氧化鈦 UV-VIS 圖譜

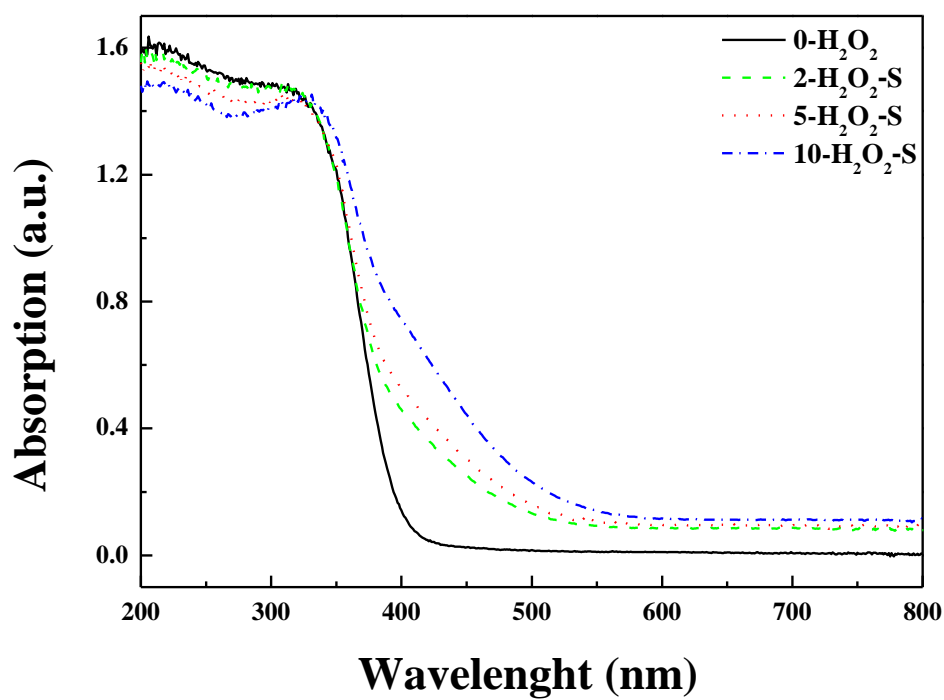


圖 4-10 表面敏化之二氧化鈦 UV-VIS 圖譜



表 4-3 由紫外光-可見光吸收圖譜計算各 TiO<sub>2</sub> 之能隙

樣品名稱	能隙大小 (eV)
0-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.12
0.05- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.53
0.2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.11
2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.10
5- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.64
10- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.43
2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	2.53
5- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	2.48
10- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	2.43
P25	3.20
P25+U.S.	3.02
P25+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +U.S.	2.95

#### 4-1-6 FT-IR 分析

FT-IR 利用吸收或穿透紅外線輻射得知化學分子或化學物種，產生振動或轉動的能量變化，而造成分子內部的偶極矩變化，其分子振動模式分為伸縮 (stretching) 和彎曲 (bending)，藉由特定吸收峰的位置。可以觀察到表面官能基的鍵結。

圖 4-11 和圖 4-12 顯示，隨著添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量增加，在  $1400\text{cm}^{-1}$  和  $1620\text{cm}^{-1}$  的 peak 也隨之變大，前者為  $\text{NH}_4^+$  的 N-H 伸縮振動；後者為化學吸附的水分子 O-H 的彎曲振動【Pap et al., 2012；Pulišová et al., 2010；Ge et al., 2006】， $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  為吸附水 OH 基的氫鍵結之伸縮振盪，另外 Kumar 等人提出表面 OH 基與表面鈦原子的配位鍵結的相互關係，分別在  $3400\text{ cm}^{-1}$  有一寬廣 OH 基吸收峰，為八面體結構的  $6\text{Ti}^{4+}\text{-OH}$ ；而  $3635\text{-}3680\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰為四面體排列的空位 (vacancy) 所造成，以  $4\text{Ti}^{4+}\text{-OH}$  表示之【Kumar et al., 2000】，在分析表面官能基時，受到各試片的背景值干擾，因此特徵峰呈現上下浮動的吸收峰，雖然由圖 4-11 和 4-12 看的不是很清楚，但仍可以看到於  $3500\text{ cm}^{-1}$  後有上下浮動的吸收峰，可推測為  $4\text{Ti}^{4+}\text{-OH}$ 。

添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  所合成或表面敏化的二氧化鈦光觸媒，在  $900\text{cm}^{-1}$  的 peak 會出現 O-O (peroxo groups)，但圖 4-12 和圖 4-13 此 peak 卻不明顯，據文獻所述，隨著加熱溫度【Ge et al., 2006】及時間【Sasirekha et al., 2009】增加，其  $900\text{cm}^{-1}$  的 peak 會逐漸消失，推測本實驗於超音波振盪時，並未設置恆溫裝置，而振盪所產生的溫度，導致  $900\text{cm}^{-1}$  peak 消失 (O-O 被分解)，或者可能是因為合成後放入烘箱乾燥所導致。而  $2300\text{cm}^{-1}$  為大氣中  $\text{CO}_2$  干擾。

表 4-4 各光觸媒之官能基

吸收峰	$3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$	$1620\text{ cm}^{-1}$	$1400\text{ cm}^{-1}$	$900\text{ cm}^{-1}$
官能基	吸附水 OH 基的 氫鍵結之伸縮振盪	O-H 的彎曲振動	N-H 伸縮振動	O-O

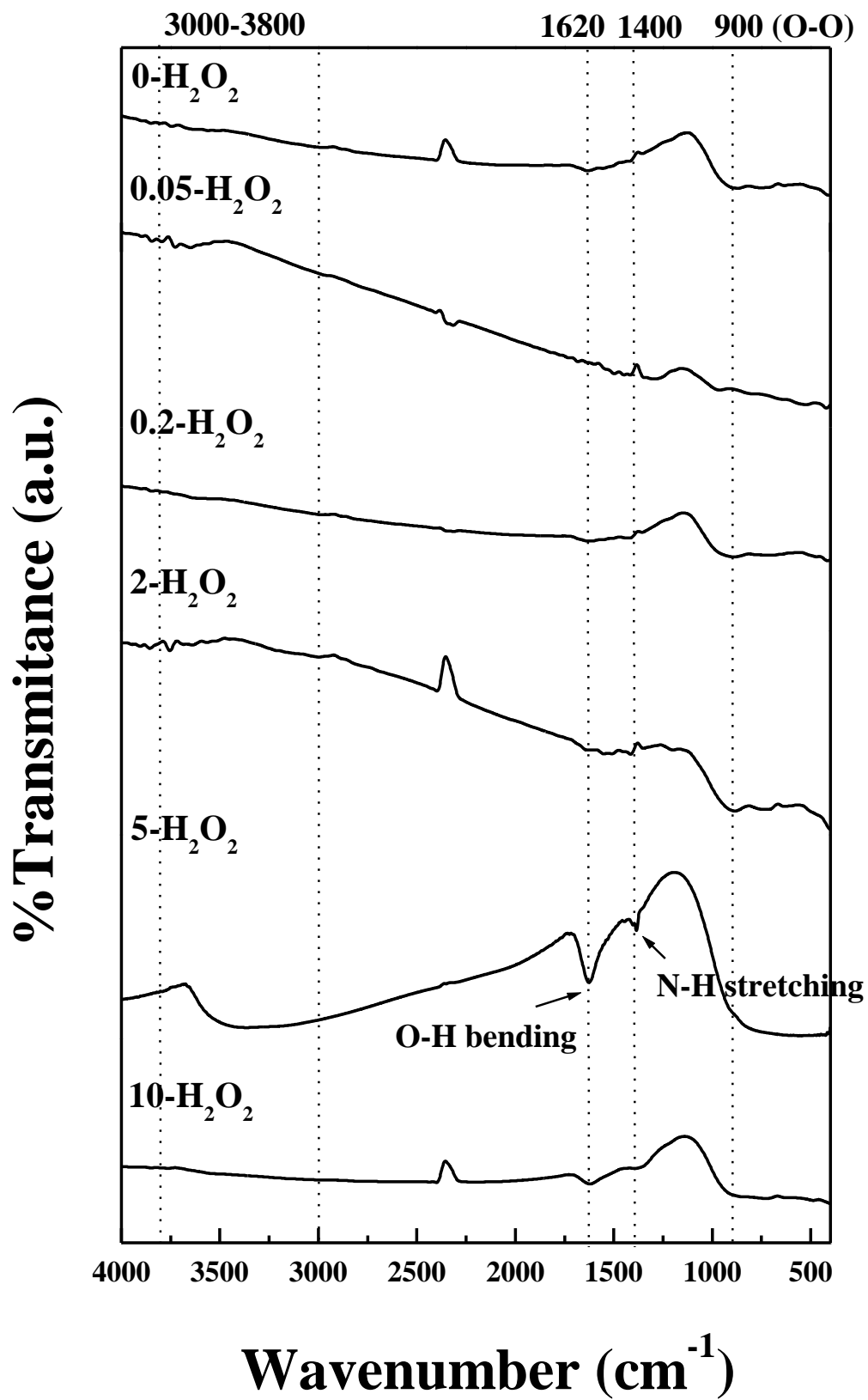


圖 4-11 未敏化之二氧化鈦 FT-IR 圖譜

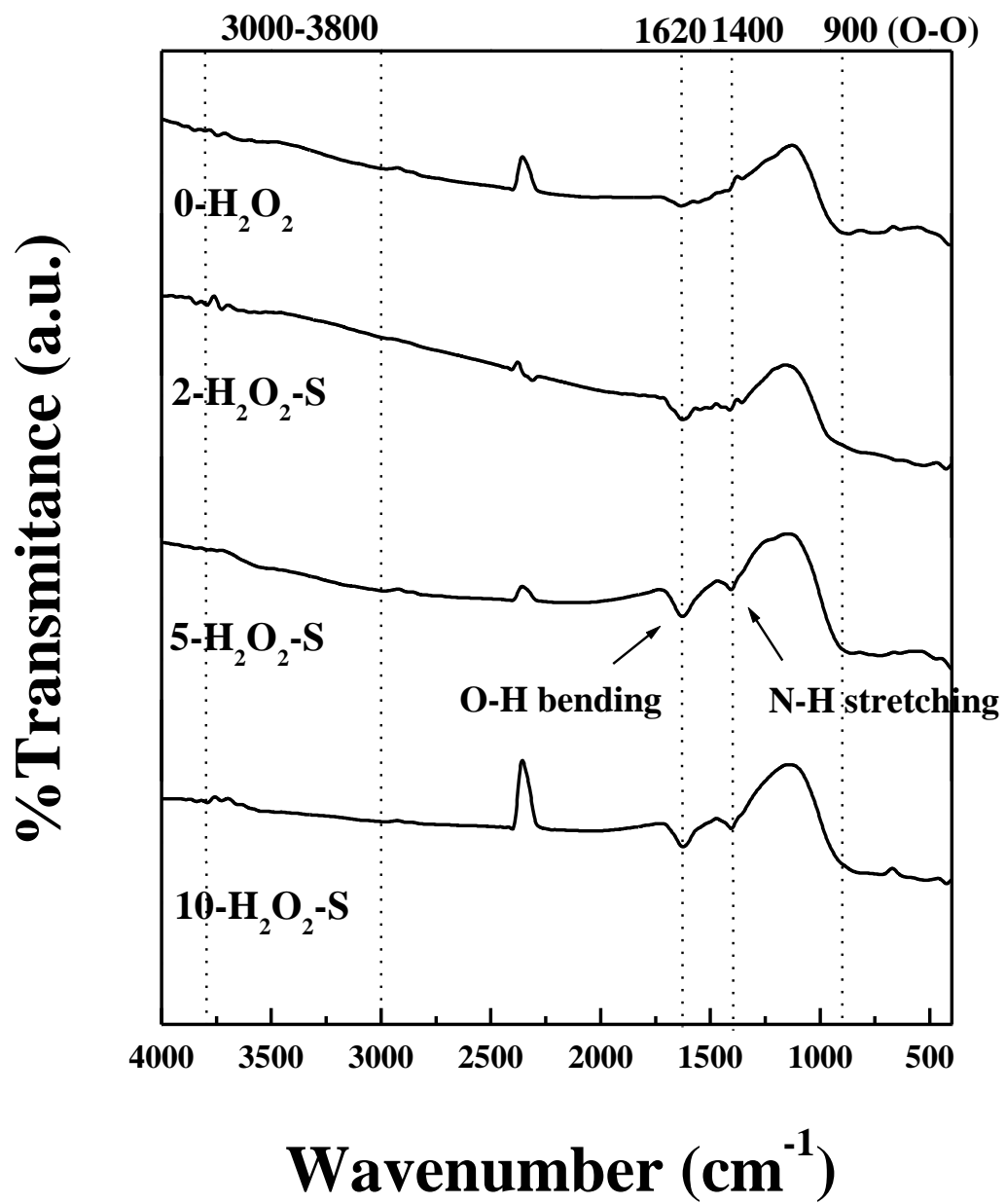


圖 4-12 表面敏化之二氧化鈦 FT-IR 圖譜

#### 4-1-7 界達電位分析

由於進行光觸媒光催化時，污染物中顆粒的表面電性對於顆粒的穩定、吸附及分散性有相當密切的關係，因此為了瞭解二氧化鈦光觸媒於不同 pH 值環境下表面帶電性的影響，進行界達電位試驗，進一步得到等電位點的 pH 值。表面帶電性會吸引溶液中異性離子在顆粒表面形成電雙層，同時電雙層會吸引溶液中相反電性的離子，當溶液中含有顆粒時，其顆粒表面的帶電性有三種方式，分別為自身解離、晶格取代或缺失和吸附作用【高氏等人，2005】。

由圖 4-13 可以看出各二氧化鈦光觸媒於不同 pH 值（3、5、7 和 9）的表面帶電性，而等電位點可由表 4-3 清楚得知。本實驗的污染物為亞甲基藍，其 pH 值約為 5.7-5.8 之間。經由本實驗所合成的光觸媒之等電位點皆比 5.7 還小（2.36-5.60），由於亞甲基藍為陽離子染料，溶於水中帶正電，因此污染物（帶正電）較為容易吸附在觸媒（帶負電）表面。Lazar 等人製備不同帶電性的觸媒，進行陽離子染料（亞甲基藍）及陰離子（甲基橙）染料進行選擇性吸附實驗，實驗結果顯示帶有負電性的觸媒吸附亞甲基藍達 96%，而吸附甲基橙只有 3% 【Lazar et al., 2012】。

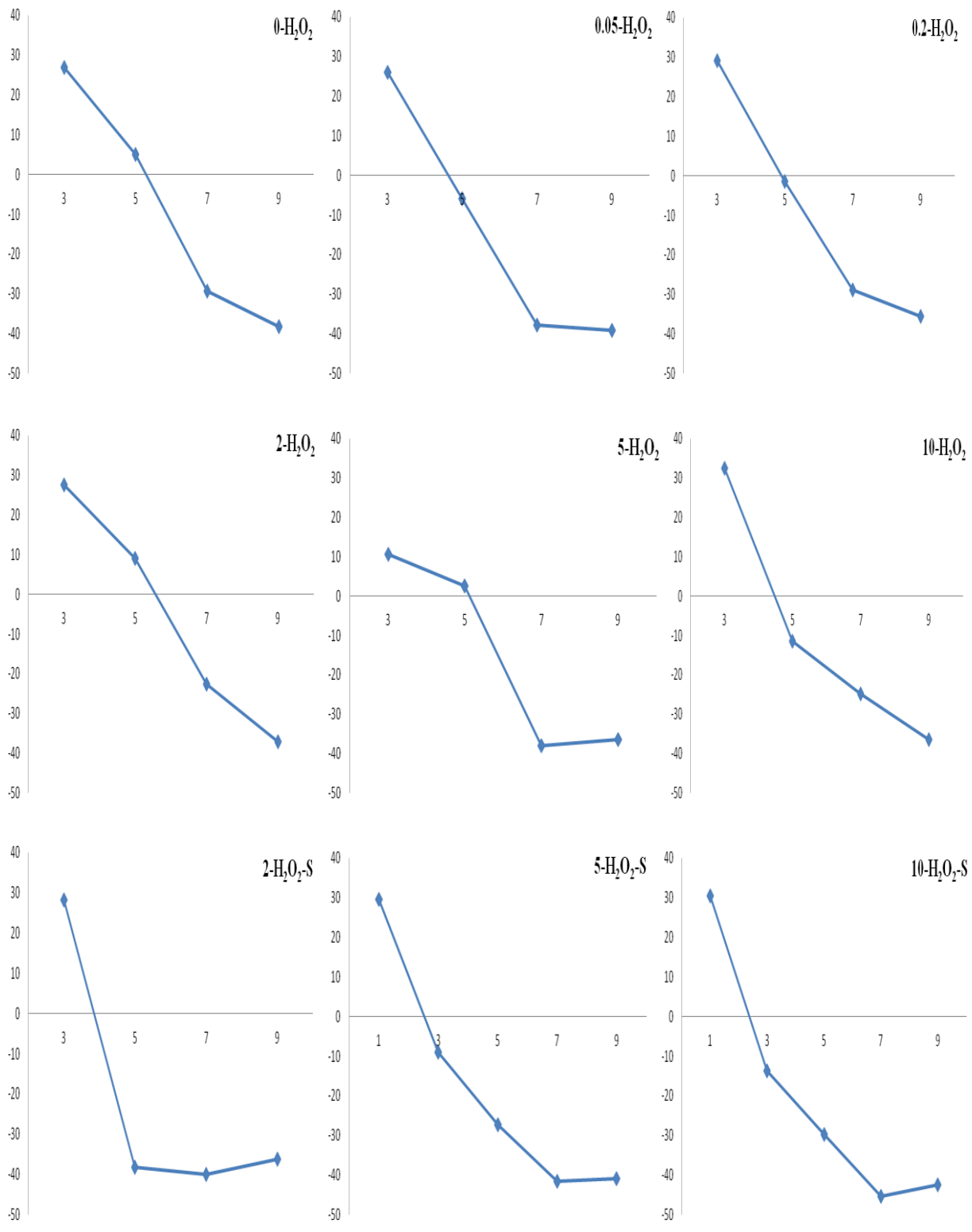


圖 4-13 未敏化與表面敏化之二氧化鈦界達電位圖  
(X 軸單位：pH 值；Y 軸單位：mV)

#### 4-1-8 XPS 分析

由文獻指出Ti的XPS 圖譜分別在454、455和456.7 eV之特徵峰位置代表Ti金屬、TiO和Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，另外TiO<sub>2</sub>的2p<sub>3/2</sub> 與2p<sub>1/2</sub> 之特徵峰位置為457.4~458.7 eV及463.3~464.5 eV【Gao et al., 2003；Masuda et al., 2002】。圖4-14為各複合光觸媒樣品之Ti 2p 圖譜，能量範圍從455-469 eV，特徵峰顯示於458.7~459.1 eV和464.48~464.89 eV處有特徵峰出現，隨著不同的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量，其特徵峰位置也隨之變化。Zou等人指出當過氧複合物形成時，可能會導致部分電子從Ti轉移到過氧基，並且減少Ti的電子密度，造成部分Ti的陽離子Binding energy增加，代表更多的TiO<sub>2</sub>被H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>影響【Zou et al., 2009】。由於圖4-14在454 (Ti金屬)、455 (TiO) 和456.7 (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eV並無特徵峰，故推測本實驗製備的各光觸媒樣品為Ti<sup>4+</sup>型。

圖 4-15 為各光觸媒樣品之 O1s 圖譜，能量範圍從 526-539 eV，經高斯函數分析後，顯示分別在 530 和 532eV 附近有特徵峰出現，一般文獻指出 529.7-530.4 eV 代表 Ti-O；而 531 eV 為 Ti-OH【Ge et al., 2006】，亦有學者指出此特徵峰往更高能量位移也視為 Ti-OH【Kumar et al., 2000；Ohno et al., 2001；Yu et al., 2003；Zou et al., 2010】。因此推斷本實驗 530 eV 的特徵峰為 Ti-O，而 532 eV 特徵峰為 Ti-OH。

圖4-16為為各光觸媒樣品之C1s 圖譜，能量範圍從281~295 eV，其結果顯示，經高斯函數分析後分別在284.7、286.5和288.4eV附近有特徵峰出現。Wu 等人指出在284.8 eV 處之特徵峰為元素碳 (C-C)【Wu et al., 2009】，286.4 eV 處之特徵峰為Ti-C-O，是因為碳原子被結合到TiO<sub>2</sub> 晶格中空隙的位置，碳酸鹽物種因此形成【Ren et al., 2007】，但是Jitianu 等人提出在285.8、286.8、289.3 eV 處的特徵峰分別為C-O、C=O、COO【Jitianu et al., 2004】。

從上述文獻得知，本實驗284.7 eV為特徵峰C-C，288.4 eV特徵峰較接近

Jitianu 等人提出之COO位置，而286.5 eV有兩種可能（C=O【Jitianu et al., 2004】、Ti-C-O【Ren et al., 2007】），但本實驗之樣品未經過高溫鍛燒，因此為Ti-C-O的可能性不大。另外將 Ti : O 的莫耳比整理至表4-5。

由於先前FT-IR的實驗結果，發現具有N-H的鍵結，XPS全圖譜如附錄圖4顯示，N的特徵峰並不明顯，而Shang等人提出在955~985 eV有OKLL Auger band，此結果顯示於製作過程中，不但保留原有的少量氧，且未受到雜質或污染物干擾，如氟、氮、磷等【Shang et al., 2012】，因此推測樣品未經水洗，氮只是殘存於表面。



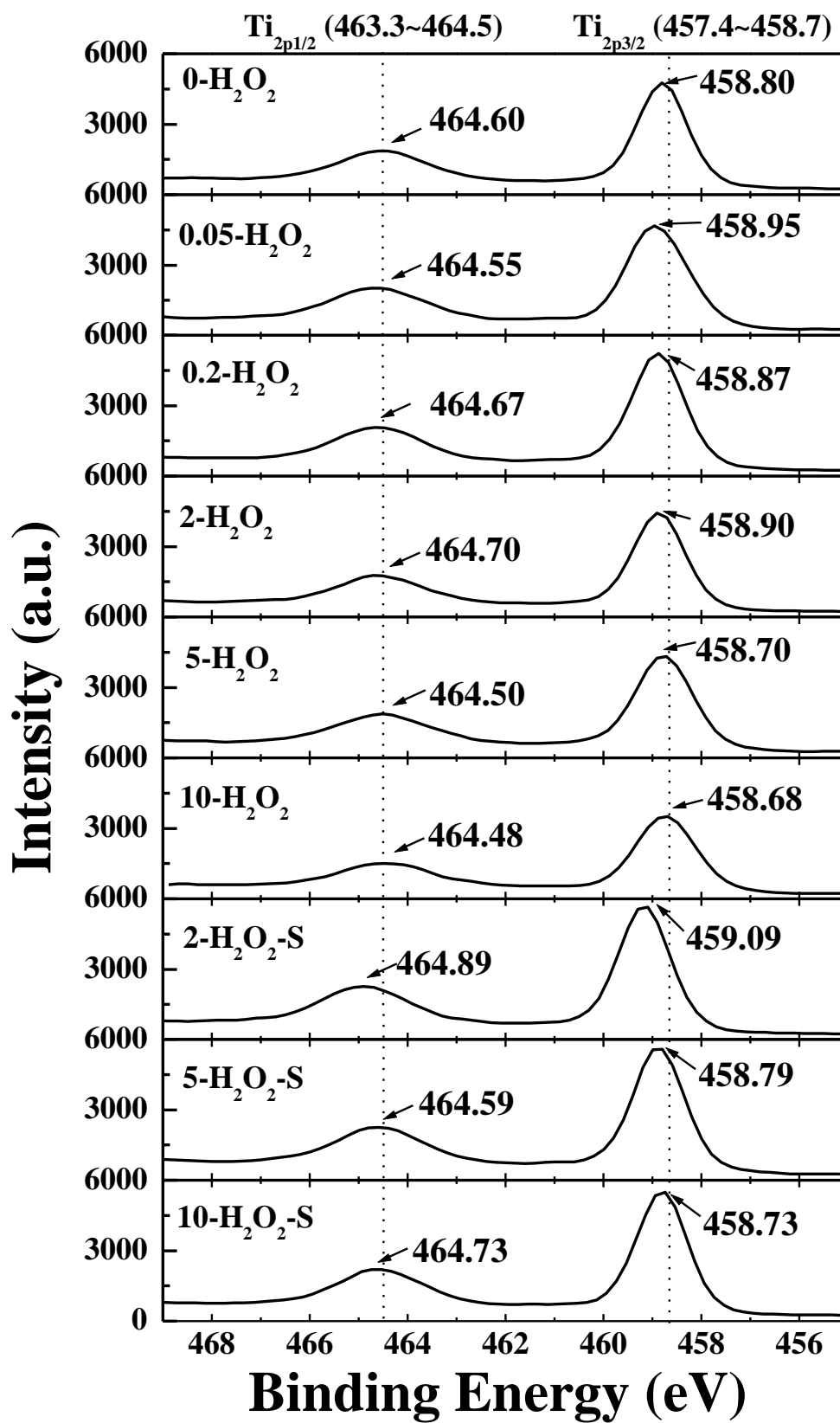


圖 4-14 各光觸媒之 XPS Ti 2p 圖譜

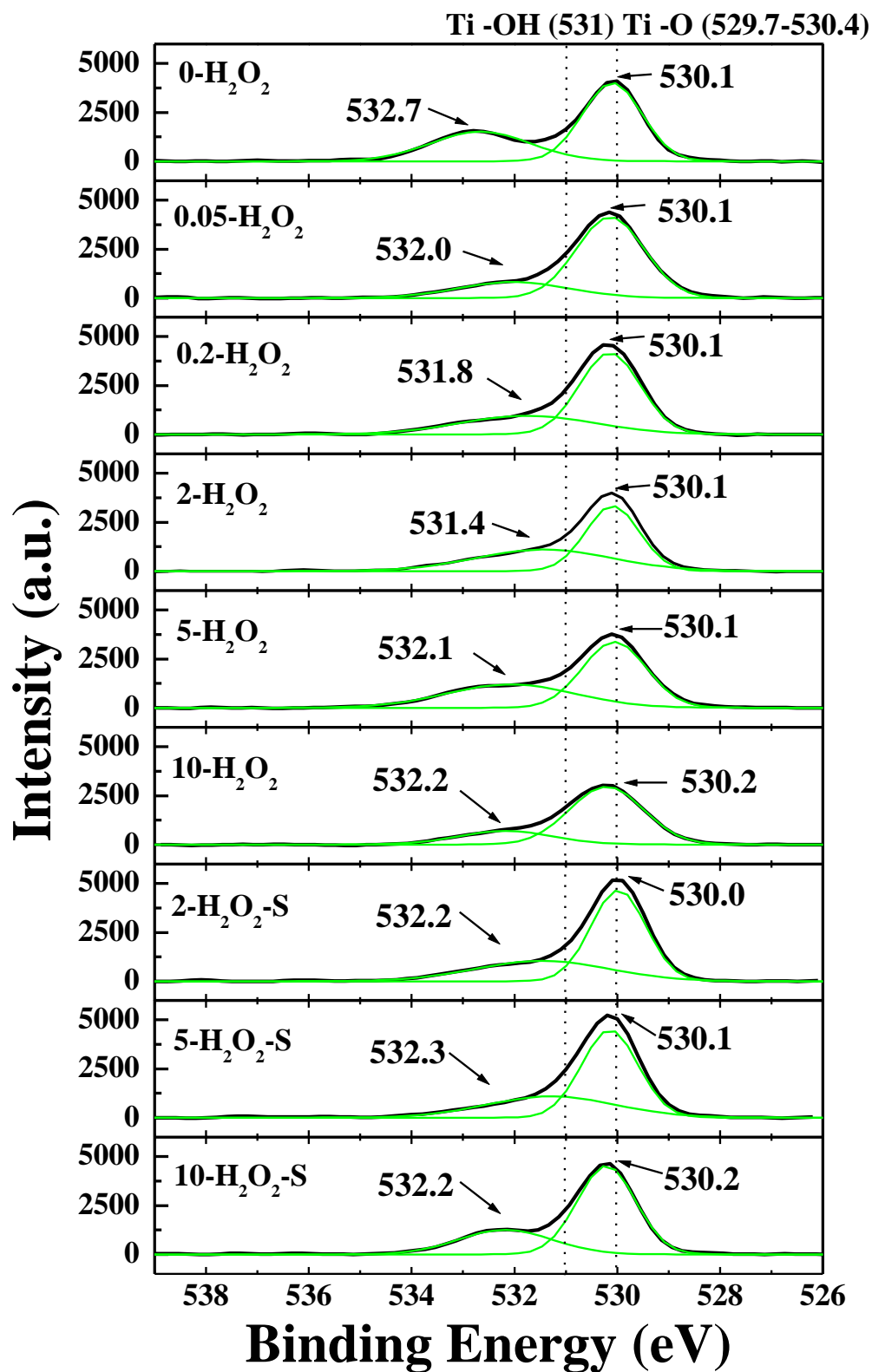


圖 4-15 各光觸媒之 XPS O1s 圖譜

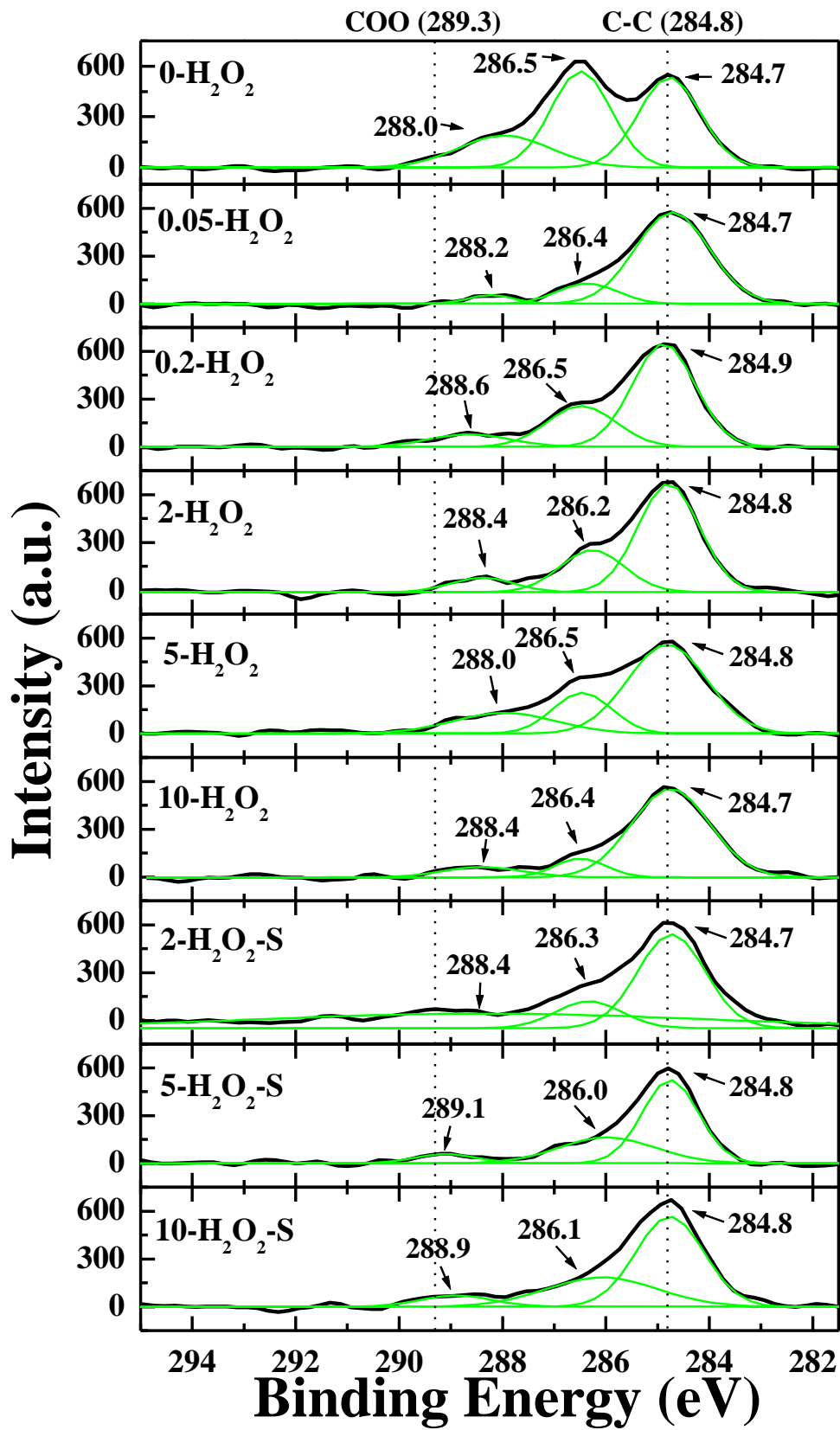


圖 4-16 各光觸媒之 XPS C1s 圖譜

## 4-2 亞甲基藍之紫外光下光降解及揮發實驗

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，對環境造成嚴重汙染。而光觸媒為一種於光的照射下，可以促進其化學反應的物質，亦為利用自然界所存在的光能轉換成化學反應來產生催化作用，其化學反應能夠光分解有色染料。故在此進行光觸媒光催化實驗，探討其效率。

### 4-2-1 亞甲基藍之紫外光降解及揮發實驗(無觸媒)

本實驗室曾針對亞甲基藍進行測試，其實驗結果顯示亞甲基藍並未因紫外光照射下而產生光分解現象。於不照光且不添加觸媒的條件下進行揮發實驗，如附錄圖 5，亞甲基藍也並未產生變化，因此於評估光催化效率時，亞甲基藍的光分解及揮發因素可忽略【陳氏，2007】。

### 4-2-2 亞甲基藍之吸附實驗(無照光)

為避免觸媒之吸附量而影響評估其光催化效果，故先進行吸附實驗。首先配置 15 mg/L 的亞甲基藍溶液 500±0.25 mL，隨後加入 0.1 g 的二氧化鈦光觸媒，於 25°C 暗室且不照光的環境下，進行各二氧化鈦光觸媒對於亞甲基藍的吸附量及其達吸附平衡所需的時間。圖 4-17 為各光觸媒樣品吸附亞甲基藍實驗圖，由圖中可以發現，經過 36 小時的平衡吸附，本實驗所製備得到的光觸媒皆會對亞甲基藍具有吸附效果，其濃度隨著時間有所變化，故於評估光催化效率時，需考量其吸附能力所造成之濃度減少的因素。由前面界達電位分析和吸附圖可以發現，等電位點較低的光觸媒，其吸附量較大，雖 0.05-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的等電位點並不如表面敏化的觸媒來的小，但因為較大的比表面積造成觸媒與污染物所接觸的面積較多，導致吸附量增加。

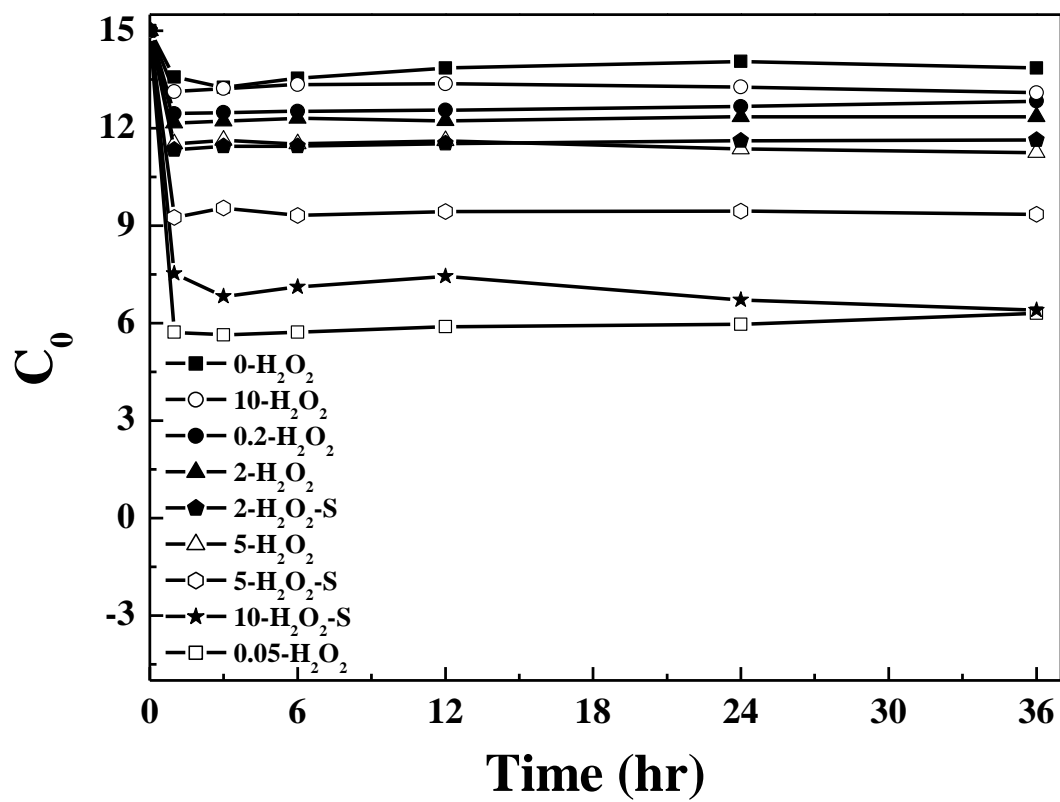


圖 4-17 各光觸媒樣品吸附亞甲基藍實驗圖

### 4-2-3 亞甲基藍於光照光催化降解實驗

Anatase 通常被認為比 rutile 和 brookite 更具有光催化效果，近年來也有學者認為當 anatase 和 brookite 為混相時，會提升其光催化效率【Shen et al., 2012；Jiao et al., 2012；Zhao et al., 2009】。Jiao 等人提出在彼此不同晶相（anatase 和 brookite）耦合界面會形成一個異質半導體，而光產生的電子更容易從 Brookite 轉移到 Anatase，因此抑制電子電洞再結合【Jiao et al., 2012】。

異相光催化反應通常遵循一階動力模式，以 Langmuir-Hinshelwood equation 來計算光催化的反應速率【Xu et al., 2000；Kim et al., 2007】，並利用 Langmuir 等溫吸附方程式為基礎理論推導，公式如下所示：

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K \times C_0 = \frac{K \times K_L \times C}{1 + K_L \times C} \quad (\text{式 4-2})$$

C：反應物濃度

$r_0$ ：光催化反應之反應速率

t：反應時間

K：光催化反應之速率常數

$K_L$ ：反應物的吸附速率常數

當反應物的濃度很低時，則  $K_L C \ll 1$ ，由式 4-2 可得到  $r_0 = -\frac{dC}{dt} = K K_L C$ ，此時反應速率與反應物的濃度有關，積分後，並帶入初始條件（ $t=0$ ， $C=C_0$ ），可得到  $\ln \frac{C_0}{C} = K K_L t = k't$ 。

以  $\ln \frac{C_0}{C}$  對 t 做圖後，得到擬一階反應速率常數與初始濃度相乘，即為光催化反應之反應速率。其反應速率分別如表 4-5 所示，而反應速率大小為

0.2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 2- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S > 2- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 5- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S > 0- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 0.05- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 10- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S > 5- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > 10- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成之 TiO<sub>2</sub>，光催化效果隨著添加量減少而增加，但添加過少的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.05- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 也會抑制其光催化效果；而經由 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表面敏化之 TiO<sub>2</sub>，同樣地，光催化效果也隨著添加量減少而增加。

Sasirekha 等人提出 pH < 4 添加過量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 時，凝膠的形成會受到限制，而 pH > 6 時，會形成穩定的 TiO<sub>2</sub> 顆粒，是因為表面負電荷互相排斥的情況會維持穩定顆粒大小【Sasirekha et al., 2009】，因此添加過量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反而會抑制形成。另外根據 Li 等人所提出的機制（如 p.13-14），當表面複合物 (Ti-OOH) 受到光照射，電子從基態激發到激發態，轉移到導帶上，Ti-OOH 失去電子後形成 Ti<sup>+</sup>OOH 電洞，並與水中 OH<sup>-</sup> 反應形成 Ti-OH + ½ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub>，【Li et al., 2001】，此外，當電子與表面吸附的氧分子反應，結合成超氧離子 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)，阻止電子電洞再結合現象產生。而所形成之 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 將進行如下所示之反應【Okamoto et al., 1985】：



而超氧離子存在光催化反應中，其可能發生的反應為：



由此得知，反應中產生了 2 種自由基，分別為  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ ，皆為氧化性極佳的自由基，因此能促進分解污染物。



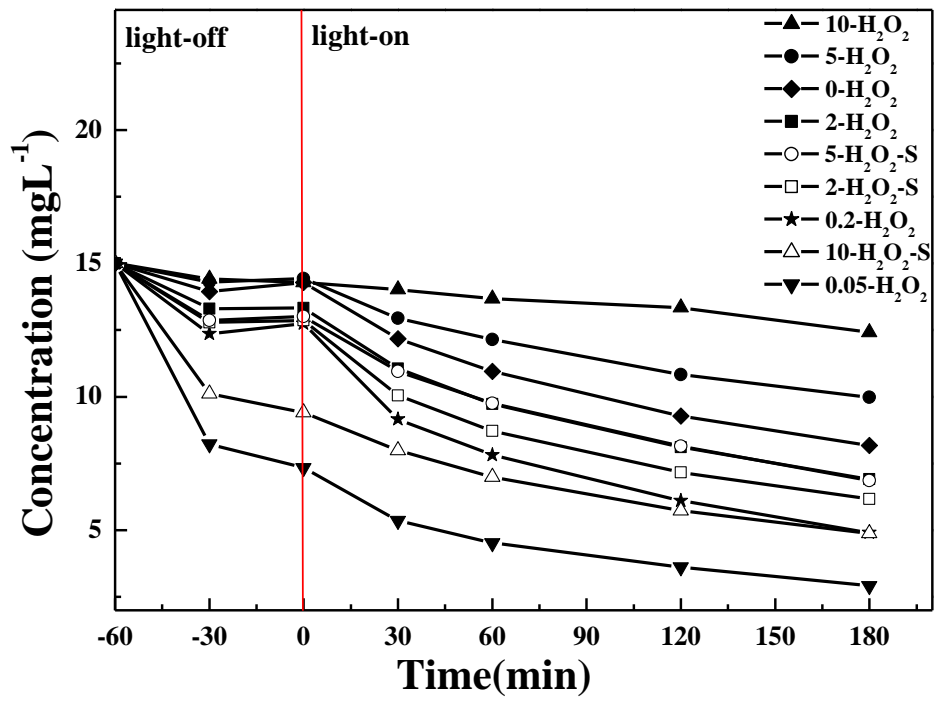


圖 4-18 未敏化及表面敏化 TiO<sub>2</sub> 於紫外光下催化亞甲基藍效果圖

表 4-5 各樣品之 XRD、BET、Zeta potential、能隙、反應速率表

Sample	Crystal phase distribution (%)		Crystalite size (nm)		BET Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vpore (mLg <sup>-1</sup> )	Band gap (eV)	Zeta potential (mV)	Ti : O	Reaction rate
	Anatase	Brookite	Anatase	Brookite						
	0-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77.7	22.3	6.71						
0.05-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75.6	24.4	5.79	-	274.85	0.2997	2.53	4.63	1:1.69	0.035
0.2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63.4	36.6	5.61	-	220.59	0.3265	3.11	4.91	1:1.96	0.063
2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	62.5	37.5	5.19	-	246.54	0.2833	3.10	5.6	1:1.87	0.046
5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56.8	43.2	3.23	-	245.41	0.2342	2.64	5.19	1:2.07	0.028
10-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73.6	26.4	6.43	-	190.39	0.1948	2.43	4.5	1:1.89	0.009
2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	79.8	20.2	5.64	-	222.97	0.3014	2.53	3.86	1:1.67	0.050
5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	74.2	25.8	5.68	-	204.20	0.2484	2.48	2.48	1:1.70	0.044
10-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -S	77.2	22.8	6.26	-	230.06	0.2403	2.43	2.36	1:1.81	0.033

-：表示晶型強度太低，而無法估算其晶粒大小。

# 第五章 結論與建議

## 5-1 結論

利用超音波輔助水熱法，在短時間且未經鍛燒製備得到二氧化鈦光觸媒，並進行 SEM、TEM、XRD、BET surface area、UV-VIS Spectrophotometer、FT-IR、XPS、ZPC 等量測來分析二氧化鈦光觸媒之物化特性，並將合成及表面敏化之二氧化鈦光觸媒進行光催化降解亞甲基藍試驗，得到以下結果：

1. 本實驗以超音波輔助水熱法未經鍛燒即可擁有晶相，其晶相為 Anatase 和 Brookite。
2. 由 TEM 和 XRD 估算出粒徑尺寸約小於 10 nm，但是觸媒本身有團聚性，可能導致觸媒與亞甲基藍接觸面積減少，影響光催化效果。
3. 以過氧化氫合成和表面敏化的二氧化鈦在 UV-VIS 圖譜上的吸收有紅移現象。而表面敏化的二氧化鈦，隨著過氧化氫添加量越多，其紅移程度也增加。
4. 從 XPS 圖譜中發現，隨著添加過氧化氫的量減少，其 Ti 2p<sub>3/2</sub> 位移越多，此乃因過氧複合物形成時，會導致部分電子從 Ti 轉移到過氧基，使 Ti 的電子密度減少，造成 Ti 2p<sub>3/2</sub> Binding energy 增加。
5. 由 XPS 所估算 Ti:O 的莫耳比顯示，代號為 0.2-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (合成時添加 0.2 mL 過氧化氫且未表面敏化之二氧化鈦) 為 1:1.96，最接近 TiO<sub>2</sub>，且在 UV 照射下，其光催化效果最佳。
6. 一般來說，TiO<sub>2</sub> 具有較大的比表面積和吸附能力，可以增加其光催化效果，但此研究所製備之 TiO<sub>2</sub> 卻無此現象。Wang 等人提到，過度的吸附染料分子可能會抑制隨後的光催化反應【Wang et al., 2010】，依實驗數

據吸附量在 2 mg/L 左右時，皆有較好的光催化效果，然而過多或過少的吸附量，其光催化效果較差。因此本實驗光催化活性取決於吸附量之多寡，與晶相、比表面積、能隙等較無明顯關係存在。

## 5-2 建議

1. 在超音波輔助合成  $\text{TiO}_2$  時，因未控制溫度，可能導致過氧化氫快速逸散，因此可藉由控制不同溫度，探討其形成。
2. 為了增加  $\text{TiO}_2$  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、不織布、活性碳纖維布，不銹鋼網或其他需低溫披覆的基材上，可利於光催化後觸媒的回收及重覆使用性。
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，增加其觸媒在生活的實用性。
4. 因 SEM 和 TEM 無法看出其粒徑大小，未來需經由 HR-TEM 量測粒徑大小。

## 參考文獻

- Acosta, L.L., Prado, A.G.S., “TiO<sub>2</sub> nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 45-49, 2009.
- Addamo, M., Augugliaro, V., Paola, A.D., Lopez, E.G., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., ” Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 23-31, 2005.
- Aegerter M.A., Jafelicci M., Souza D.F., Zanotto E.D., “Sol-Gel sciences and technology”, *World Scientific*, 106-152, 1989
- Ao Y., Xu J., Fu D., Shen X., Yuan C., “Low temperature preparation of anatase TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312, 125–130, 2008.
- Arbuj, S.S., Hawaldar, R.R., Mulik, U.P., Wani, B.N., Amalnerkar, D.P., Waghmode, S.B., “Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation”, *Materials Science and Engineering B*, 168, 90-94, 2010.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., “Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction”, *Transactions of the Faraday Society*, 47, 591-616, 1951.
- 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.
- Beata T., Antoni W. M., Michio I., Masahiro T., “Mechanism of phenol decomposition on Fe—C—TiO<sub>2</sub> and Fe—TiO<sub>2</sub> photocatalysts via photo-Fenton process”, *Journal of photochemistry*, 179, 224–228, 2006.
- Chen, H., Bramanti, E., Longo, I., Onor, M., Ferrari, C., “Oxidative decomposition

of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor”, *Journal of Hazardous materials*, 186, 1808-1815, 2011.

Chen, S., Chen, L., Gao, S., Gao, G., “The preparation of coupled  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  photocatalyst by ball milling”, *Powder Technology*, 160, 198-202, 2005.

Chen, Y. F., Lee, C. Y., Yeng, M. Y., Chiu, H. T., “Preparing titanium oxide with various morphologies”, *Materials Chemistry and Physics*, 81, 39-44, 2003.

Cho, Y., Choi, W., “Visible light-induced reactions of humic acids on  $\text{TiO}_2$ ”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 148, 129-135, 2002.

David, W.M., Erickson, C.L., Johnston, C.T., Delfino, J.J., Porter, J.E., “Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition”, *Chemosphere*, 38, 2913-2928, 1999.

Deng, Q., Wei, M., Ding, X., Jiang, L., Ye, B., Wei, K., “Brookite-type  $\text{TiO}_2$  nanotubes”, *Chemical Communications*, 3657-3659, 2008.

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.

Dislich, H., *Glastechn. Ber.*, 44, 1, 1971.

Diebold, U., “The surface science of titanium dioxide”, *Surface Science Reports*, 48, 53-229, 2003.

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 and Honda, K., “Electrochemical Photolysis of Water at

Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238, 37, 1972.

Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., “TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Fundamentals and Applications” Bkc: Tokyo, 1999.

Gao, Y., Masuda, Y., Peng, Z., Yonezawa, T., Koumoto, K., “Room temperature deposition of a TiO<sub>2</sub> thin film from aqueous peroxotitanate solution”, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 608-613, 2003.

Gao, Y., Masuda, Y., Koumoto, K., “Light-excited superhydrophilicity of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films deposited in an aqueous peroxotitanate solution”, *Langmuir*, 20, 3188-3194, 2004.

Ge. L., Xu, M., Fang, H., Sun, M., “Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films from autoclaved sol containing needle-like anatase crystals”, *Applied Surface Science*, 253, 720-725, 2006.

Ge, J., Qu, J., “Degradation of azo dye acid red B on manganese dioxide in the absence and presence of ultrasonic irradiation,” *Journal of Hazardous Materials*, 100, 197-207, 2003.

Gómez-Solís, C., Juárez-Ramírez, I., Moctezuma, S., Torres-Martínez, L.M., “Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC–TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol–gel”, 217-218, 194-199, 2012.

Guo, C., Xu, J., He, Y., Zhang, Y., Wang, Y., ”Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO<sub>2</sub> catalysts under simulated solar irradiation”, *Applied Surface Science*, 257, 3798–3803, 2011.

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, 530–536, 2008.

Huang, W., Tang, X., Wang, Y., Kolytyn, Y., Gedanken, A., “Selective synthesis of anatase and rutile via ultrasound irradiation”, *Chemical Communication*, 1415-1416, 2000.

Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., Chen, S., Zhang, X., “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified



surface of TiO<sub>2</sub>/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue”, *Desalination*, 263, 258-263, 2010.

Ichinose, H., Terasaki, M., Katsuki, H., “Synthesis of peroxommodified anatase sol from peroxy titanate acid solution”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 104, 715-718, 1996.

Ichinose, H., “Development and application of the microstructure controlled photocatalyst materials”, *Annual Report of Saga Ceramics Research Laboratory*, 67-70, 2004.

Jian B. Y., Xiao P. Z., “Enhanced Electrorheological Activity of Mesoporous Cr-Doped TiO<sub>2</sub> from Activated Pore Wall and High Surface Area”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 12916-12925, 2006.

Jiao, Y., Zhao, B., Chen, F., Zhang, J., “Insight into the crystal lattice formation of brookite in aqueous ammonia media: the electrolyte effect”, *CrystEngComm*, 13, 4167, 2011.

Jiao, Y., Chen, F., Zhao, B., Yang, H., Zhang, J., “Anatase grain loaded brookite nanoflower hybrid with superior photocatalytic activity for organic degradation”, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects.*, 402, 66-71, 2012.

Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpeux, S., Béguin, F., Bonnamy, S., “Synthesis and characterization of carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> nanocomposites”, *Carbon*, 42, 1147-1151, 2004.

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., “Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing”, *Advanced Materials*, 11, No. 15, 1999.

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., “Formation of Titanium Oxide Nanotube”, *Langmuir*, 14, 3160-3163, 1998.

Kim, D.H., Ryu, H.W., Moon, J.H., Kim, J., “Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>”, *Journal of Power Sources*, 163, 196-200, 2006.

Kim, S.Y., Chang, T.S., Shin, C.H., “Enhancing effects of ultrasound treatment on the preparation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts”, *Catalysis Letters*, 118, 224-230, 2007.

Kim T.K., Lee M.N., Lee S.H., Park Y.C., Jung C.K., Boo J.-h., “Development of surface coating technology of TiO<sub>2</sub> powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification”, 475, 171-177, 2005.

Kirkendall, E., Thomassen, L., Upthegrove, C., *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 133, 186-203, 1939.

Kirkendall, E.O., *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 147, 104-110, 1942.

Kumar, P.M., Badrinarayanan, S., Sastry, M., “Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy : correlation to presence of surface states”, *Thin Solid Films*, 358, 122-130, 2000.

Lazar, M.A., Daoud, W.A., “Selective adsorption and photocatalysis of low-temperature base-modified anatase nanocrystals”, *RSC Advances*, 2, 447-452, 2012.

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., Chen, C., Zhao, J., “Mechanism of photodecomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces under visible light irradiation”, *Langmuir*, 17, 4118-4122, 2001.

Li, Y., Li, X., Li, J., Yin, J., “Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO<sub>2</sub>-coated activated carbon and kinetic study”, *Water Research*, 40, 1119-1126, 2006.

Lin, H., Li, L., Zhao, M., Huang, X., Chen, X., Li, G., Yu, R., “Synthesis of high-quality brookite TiO<sub>2</sub> single-crystalline nanosheets with specific facets exposed : tuning catalysts from inert to highly reactive”, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 8328-8331, 2012.

Liu, Y., Li, Y., Wang, Y., Xie, L., Zhang, J., Li, X., “Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO<sub>2</sub> for oxidation of toluene”, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 153-157, 2008.

Maroneze, C.M., Arenas, L.T., Luz, R.C.S., Benvenuti, E.V., Landers, R., Gushikem, Y., “Meldola blue immobilized on a new SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH”, *Electrochimica Acta*, 53, 4167–4175, 2008.

Matthews, R.W., “Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions”, 80, 457-471, 1984.

Min, Y.L., Zhang, K., Chen, Y.C., Zhang, Y.G., “Sonodegradation and photodegradation of methyl orange by InVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanojunction composites under ultrasonic and visible light irradiation”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 883-889, 2012.

Mizukoshi, Y., Makise, Y., Shuto, T., Hu, J., Tominaga, A., Shironita, S., Tanabe, S., “Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO<sub>2</sub> by the sonochemical method : photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 387-392, 2007.

Mori, M., Shibata, M., Kyuno, E., Ito, S., “Reaction of hydrogen peroxide with titanium (IV) at different pH values”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29, 904-907, 1956.

Mühlebach, J., Müller, K., Schwarzenbach, g., “The peroxo complexes of titanium”, *Inorganic Chemistry*, 9, 2381-2390, 1970.

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, 3735–3742, 2010.

Neppolian, B., Bruno, A., Bianchi, C., Ashokkumar, M., “Graphene oxide based Pt-TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Ultrasound assisted synthesis, characterization and catalytic efficiency”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 9-15, 2012.

Ohno, T., Masaki, Y., Hirayama, S., Matsumura, M., “TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed

epoxidation of 1-decene by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible light”., *Journal of Catalysis*, 204, 163-168, 2001.

Osorio-Vargas, P.A., Pulgarin, C., Sienkiewicz, A., Pizzio, L.R., Blanco, M.N., Torres-Palma, R.A., Pétrier, C., Rengifo-Herrera, R., “Low-frequency ultrasound induces oxygen vacancies formation and visible light absorption in TiO<sub>2</sub> P-25 nanoparticles”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 383-386, 2012.

Panayotov, D.A., Burrows, S.P., Morris, J.R., “Photooxidation Mechanism of Methanol on Rutile TiO<sub>2</sub> Nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 6623–6663, 2012.

Paola, A. D., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R., Palmisano, L., “Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>(brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in aqueous chloride solutions”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 317, 366-376, 2008.

Pap, Zs., Baia, L., Mogyorósi, K., Dombi, A., Oszkó, A., Danciu., “Correlating the visible light photoactivity of N-doped TiO<sub>2</sub> with brookite particle size and bridged-nitro surface species”, *Catalysis Communications*, 17, 1-7, 2012.

Peng, W.Q., Liu, Y.J., Aizawa, M., Wang, Z.M., Hatori, H., Hirotsu., “Porous TiO<sub>2</sub> nanostructures synthesized from peroxotitanic acid-derived anatase”, *Journal of Porous Material*, 18, 435-441, 2011.

Pulišová, P., Boháček, J., Šubrt, J., Szatmáry, L., Bezdička, P., Večerníková, E., Balek, V., “Thermal behavior of titanium dioxide nanoparticles prepared by precipitation from aqueous solutions”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 607-613, 2010.

Quici, N., Morgada, M.E., Gettar, R.T., Bolte, M., Litter, M.I., “Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 117-124, 2007.

Reddy, K.M., Reddy, C.V.G., Manorama, S.V., “Preparation characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase”, *Journal of Solid State Chemistry*, 158,

180-186, 2001.

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 TiO<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B-Environmental*, 69, 138-144, 2007.

Sasirekha, N., Rajesh, B., Chen, Y.W., “Synthesis of TiO<sub>2</sub> sol in a neutral solution using TiCl<sub>4</sub> as a precursor and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidizing agent”, *Thin Solid Films*, 518, 43-48, 2009.

Seok, S., Vithal, M., Chang, J.A., “Colloidal TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared from peroxotitanium complex solutions: Phase evolution from different precursors”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 346, 66-71, 2010.

Shang, N. G., Papakonstantinou, P., Sharma, S., Lubarsky, G., Li, M., McNeill, D.W., Quinn, A.J., Zhou, W., Blackley, R., “Controllable selective exfoliation of high-quality graphene nanosheets and nanodots by ionic liquid assisted grinding”, *Chemical Communications*, 48, 1877-1879, 2012.

Shen, X., Zhang, J., Tian, B., Anpo, M., “Tartaric acid-assisted preparation and photocatalytic performance of titania nanoparticles with controllable phase of anatase and brookite”, 47, 5743-57 51, 2012.

Shi, Y. L., Zhang, X. G., Li, H. L., “Liquid phase deposition templates synthesis of nanostructures anatase titania”, *Materials Science and Engineering A*, 333, 239-242, 2002.

Shibata, T., Irie, H., Ohmori, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., “Comparison of photochemical properties of brookite and anatase TiO<sub>2</sub> films”, 6, 1359-1362, 2004.

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.

Suh, M., Bagus, P.S., Pak, S., Rosynek, M.P., Lunsford, J.H., “Reactions of

hydroxyl radicals on titania, silica, alumina, and gold surfaces”, 104, 2736-2742, 2000.

Sun, P., Liu, H., Yang, H., Fu, W., Liu, S., Li, M., Sui, Y., Zhang, Y., Li, Y., “Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films coated on metal substrate”, Applied Surface Science, 256, 3170–3173, 2010.

Stenal, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., Houskova, V., “Hydrothermal synthesis of titania powders and their photocatalytic properties”, Original Papers, 52, 278-290, 2008.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., “Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, Journal of Hazardous Materials, 154, 337-346, 2008.

Tang, A., Xiao, Y., Ouyang, J., Nie, S.,” Preparation, photo-catalytic activity of cuprous oxide nano-crystallites with different sizes”, Journal of Alloys and Compounds, 457, 447-451, 2008.

Tian, G., Fu, H., Jing, L., Xin, B., Pan, K., “Preparation and characterization of stable biphasic TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity”, Journal of Physical Chemistry C, 112, 3083-3089, 2008.

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, C., Yin, L., Zhang, L., Qi, Y., Lun, N., Liu, N., “Large scale synthesis and gas-sensing properties of anatase TiO<sub>2</sub> three-dimensional hierarchical nanostructures”, Langmuir, 26, 12841-12848, 2010.

Wang, J., Li, C., Luan, X., Li, J., Wang, B., Zhang, L., Xu, R., Zhang, X., “Investigation on solar photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> loaded composite : TiO<sub>2</sub>/Skeleton, TiO<sub>2</sub>/Dens and TiO<sub>2</sub>/HAP”, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 320, 62-67, 2010.

Wang, Q., Wen, Z., Li, J., “A hybrid supercapacitor fabricated with a carbon

nanotube cathode and a TiO<sub>2</sub>-B nanowire anode”, *Advanced Functional Materials*, 16, 2141-2146, 2006.

Wang, X., He, H., Chen, Y., Zhao, J., Zhang, X., “Anatase TiO<sub>2</sub> hollow microspheres with exposed {0 0 1} facets : facile synthesis and enhanced photocatalysis”, *Applied Surface Science*, 258, 5863-5868, 2012.

Wang, X., Liu, Y., Hu, Z., Chen, Y., Liu, W., Zgao, G., “Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO<sub>2</sub> immobilizes on activates carbons of different porosities”, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1061-1067, 2009.

Wu, J.M., Qi, B., “Low-temperature growth of nitrogen-doped titania nanoflower film and ability to assist photodegradation of rhodamine B in water”, 111, 666-673, 2007.

Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., Wang, H., Liu, Y., Guan, B., “The fabrication and characterization of novel carbon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes, nanowires and nanorods with high visible light photocatalytic activity”, *Nanotechnology*, 20, 235701, 2009.

Xu, H., Zhang, L., “Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios”, 113, 1785-1790, 2009.

Xu, Y., Langdord, C.H., “Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 133, 67-71, 2000.

Yada, M., Goto, Y., Uota, M., Torikai, T., Watari, T., “Layerded sodium titanate nanofiber and microsphere synthesized from peroxotitanic acid solution”, *Journal of European Ceramic Society*, 26, 673-678, 2006.

Yan, M.C., Chen, F., Zhang, L., Anpo, M., “Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 8673-8678.

Yanagisawa, K., Ovenstone, 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.

Yang, K., Zhu, J., Zhu, J., Huang, S., Zhu, X., Ma, G., “Sonochemical synthesis and microstructure investigation of rod-like nanocrystalline rutile titania”, *Materials Letters*, 57, 4639-4642, 2003.

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.

Yu, J.C., Yu, J., Ho, W., Zhang, L., “Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation”, *Chemical Communication*, 1942-1943, 2001.

Yu, J.C., Zhang, L., Zhang, Z., Zhao, J., “Synthesis and characterization of phosphate mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity”, *Chemistry of Materials*, 15, 2280-2286, 2003.

Yuan, Z., Zhang, J., Li, B., Li, J., “Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO<sub>2</sub> films synthesized by a modified sol-gel method”, *Thin Solid Films*, 515, 7091-7095, 2007.

Zhang, L., Menendez-Flores, V.M., Murakami, N., Ohno, T., “Improvement of photocatalytic activity of brookite titanium dioxide nanorods by surface modification using chemical etching”, *Applied Surface Science*, 258, 5803-5809, 2012.

Zhao, B., Chen, F., Huang, Q., Zhang, J., “Brookite TiO<sub>2</sub> nanoflowers”, *Chemical Communications*, 5115-5117, 2009.

Zhu, S., Zhang, D., Zhang, X., Ma, X., Zhang, Y., Cai, Min., “Sonochemical incorporation of nanosized TiO<sub>2</sub> inside mesoporous silica with high photocatalytic performance”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 126, 20-25, 2009.

Zou, J., Gao, J., Wang, Y., “Synthesis of highly active H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sensitized sulfated titania nanoparticles with a response to visible light”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 202, 128-135, 2009.



Zou, J., Gao, J., Xie, F., “An amorphous TiO<sub>2</sub> sol sensitized with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with the enhancement of photocatalytic activity”, Journal of Alloys and Compounds, 497, 420-427, 2010.

陳凱文，“具可見光吸收之金屬改質型TiO<sub>2</sub>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。

張碩修，“具可見光吸收之銅、鉻、鐵改質型TiO<sub>2</sub>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。

廖怡婷，“摻雜金屬離子之二氧化鈦奈米顆粒及二氧化鈦/二氧化錫奈米複合材料的合成與鑑定”，國立清華大學化學系碩士論文，2009。

「光觸媒製品技術協議會會則・諸規定および試験法」，光觸媒製品技術協議會，46 頁，2003。

高濂、孫靜、劉陽橋，“奈米粉體的分散及表面改性”，P.10-20，五南圖書出版股份有限公司，2005。

# 附錄

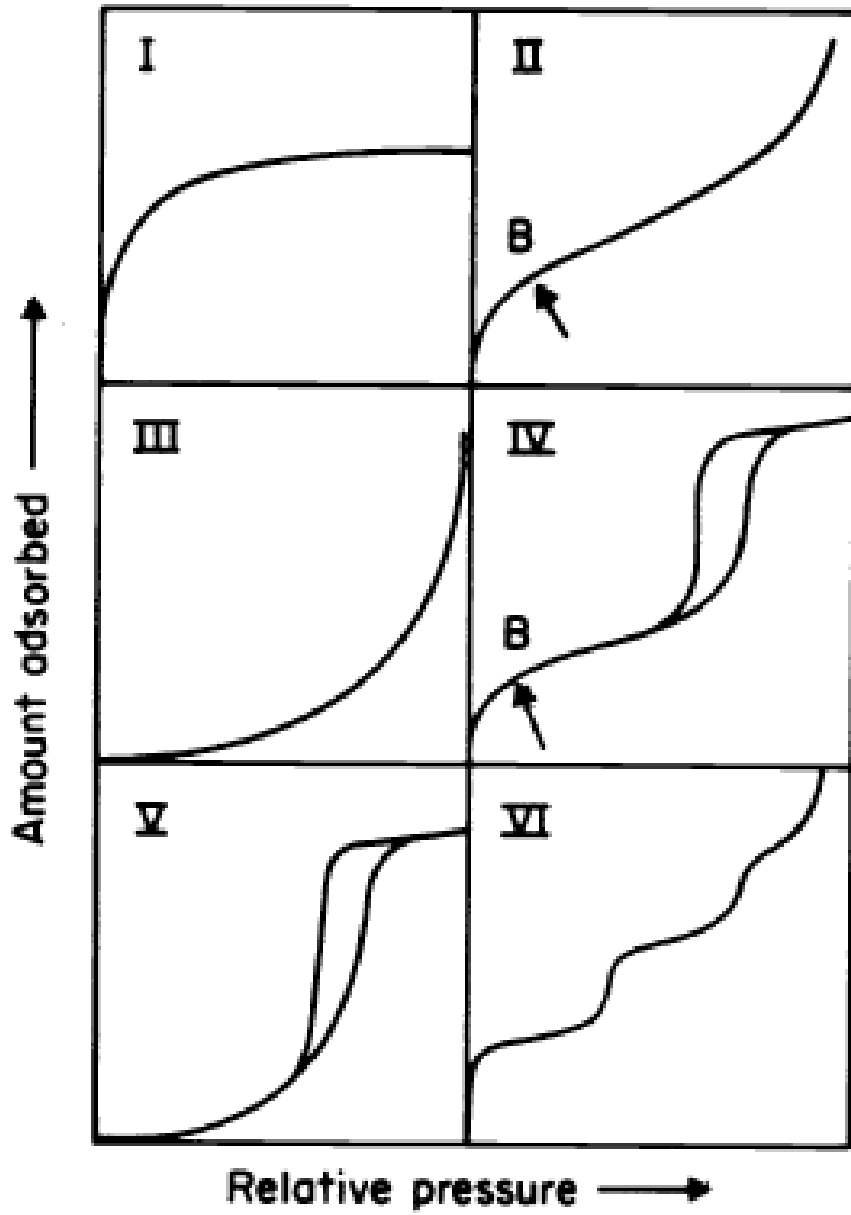


圖 1 等溫吸/脫附曲線圖【Sing et al., 1985】

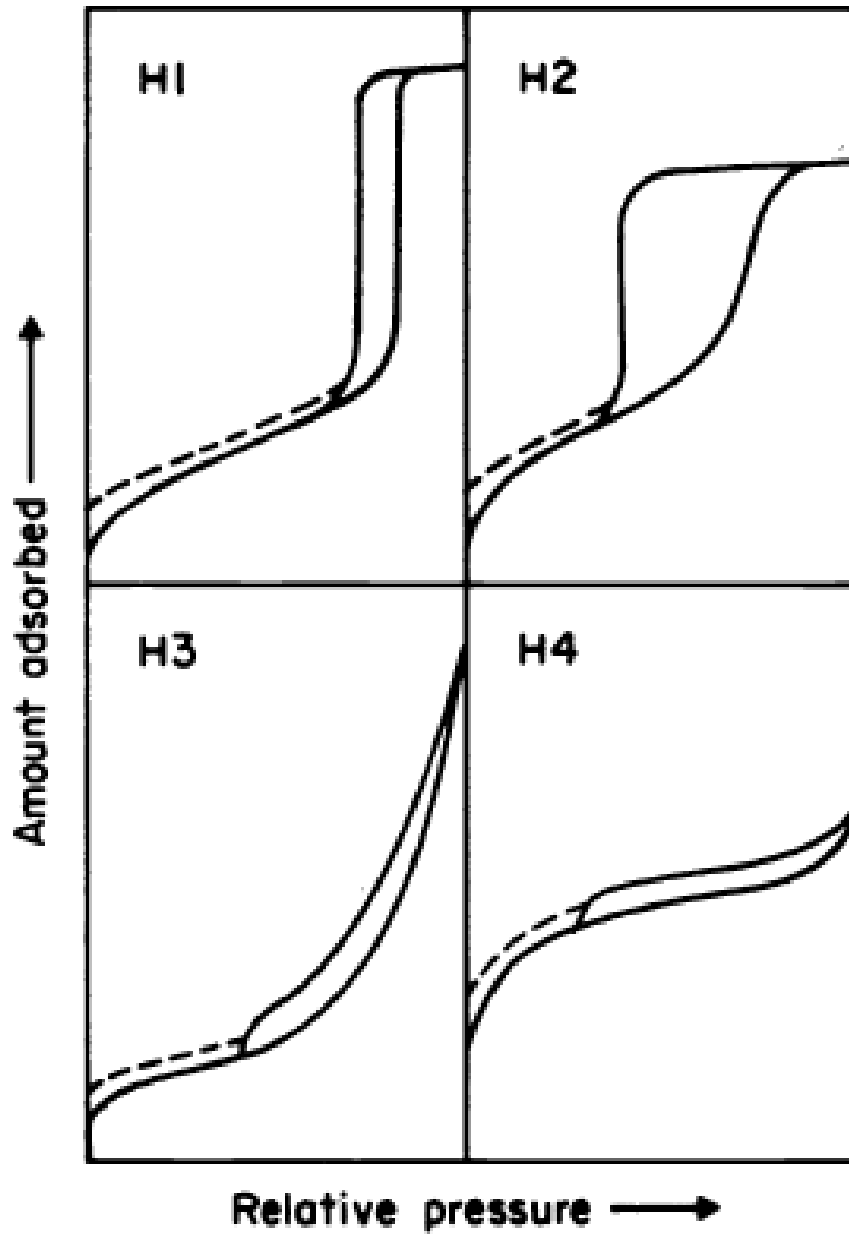


圖 2 遲滯環的類型【Sing et al., 1985】

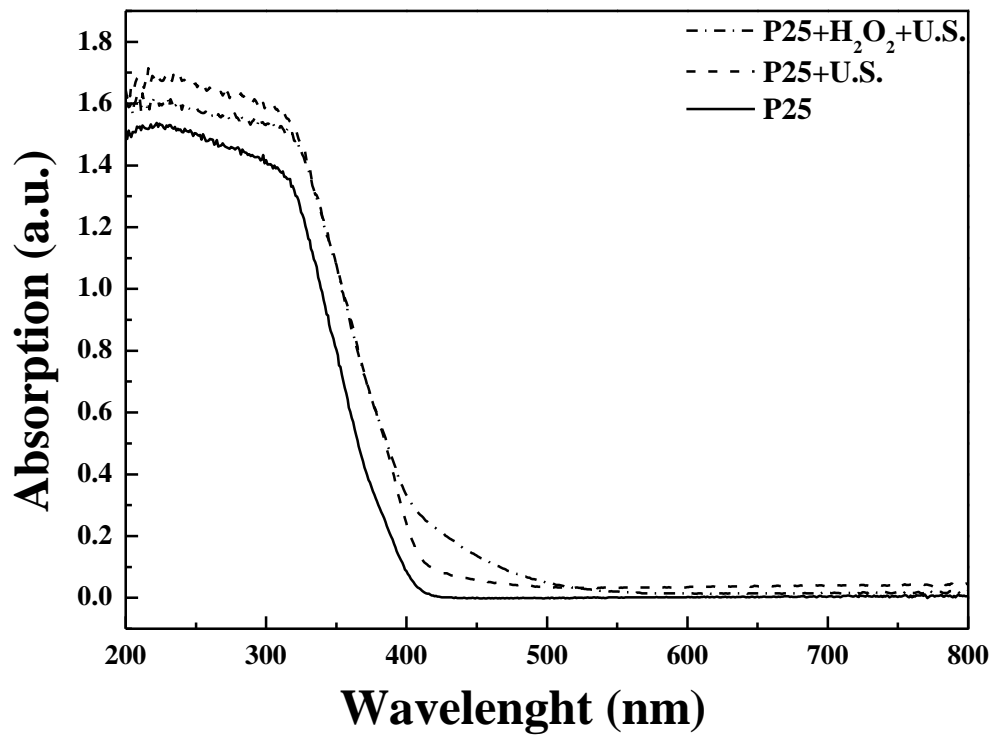


圖 3 P25 以及 P25 經由超音波和超音波/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之 UV-VIS 圖譜

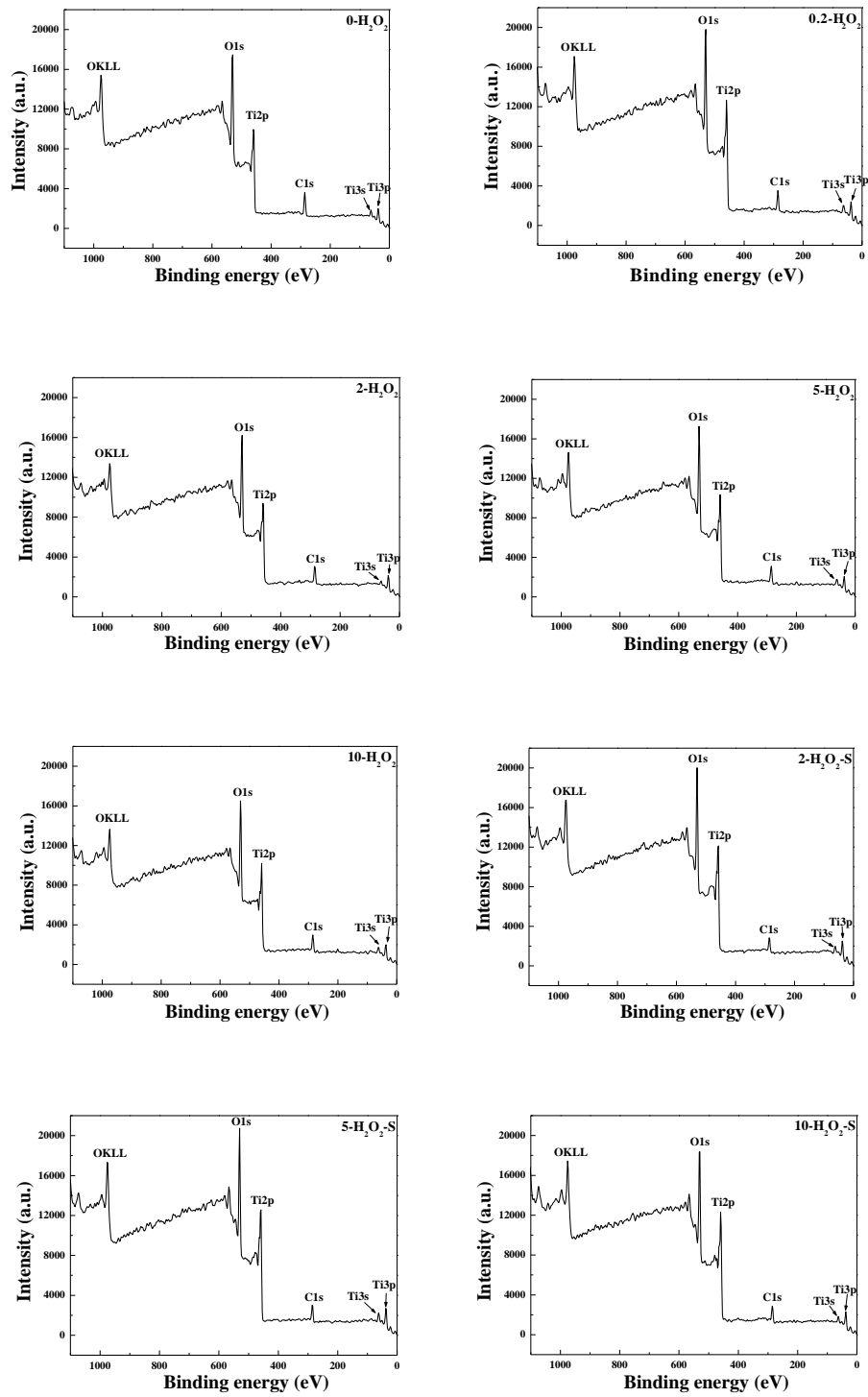


圖 4 各光觸媒之 XPS 全圖譜

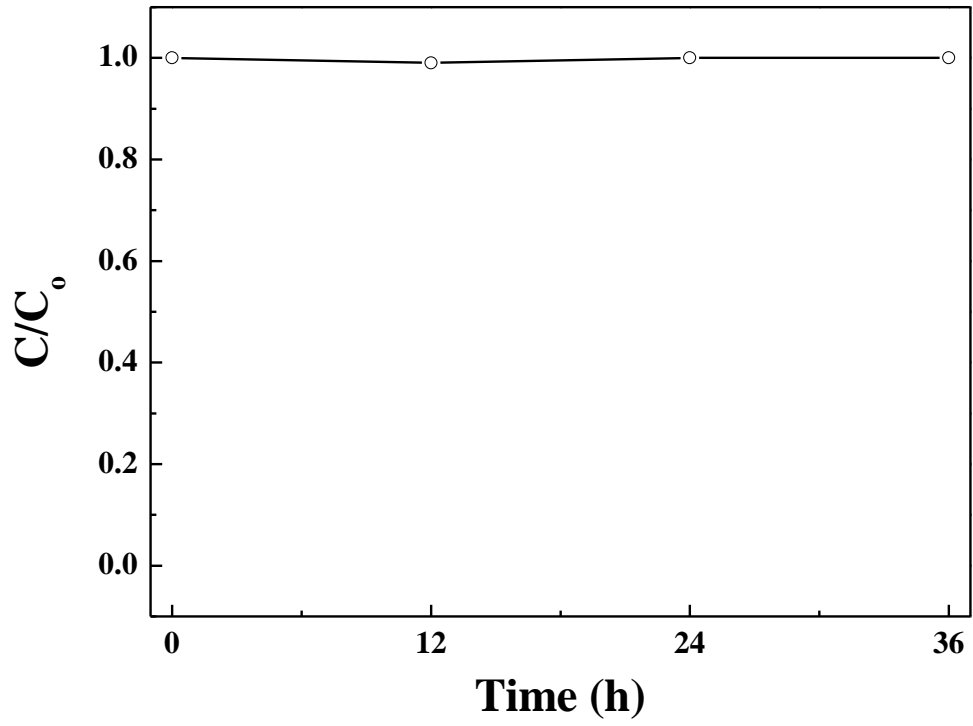


圖 5 亞甲基藍之揮發實驗圖