

東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文

利用金改質型二氧化鈦奈米光觸媒降解亞甲基藍之研究

Study of photodegradation of methylene blue by Au-modified titania

研究生：黃麗名

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國一百零二年七月

摘要

本研究利用氯化金化經由溶膠凝膠法，分別製備金改質型二氧化碳觸媒，並探討金屬的不同添加比例、不同濃度、不同 pH、不同溫度及不同反應時間下光降解亞甲基藍的效率，並以 SEM、TEM、BET、XRD、UV-Vis、TOC 分析儀等，分析金屬改質觸媒之物化特性。

由實驗結果得知，改質前後之觸媒經由 500°C 鍛燒後，均為 anatase 晶相；SEM 和 TEM 影像顯示粒徑大小約為 20nm，UV-Vis 圖譜顯示，改質型光觸媒皆有紅移的現象，且添加金屬比例越高，吸收質越高。降解亞甲基藍實驗顯示，添加金屬的比例會影響光催化的降解效率，而亞甲基藍的濃度越高，在 180 分鐘時的降解莫爾數較佳；pH 3、pH 9、pH 11 之光催化降解效果皆未比 pH 5.7 佳。

關鍵字：溶膠凝膠、金屬改質型二氧化鈦、亞甲基藍

Abstract

Gold-modified TiO₂ nano photocatalysts were prepared by sol-gel process using Au chloride trihydrate as a main component. Parameters include dosage of Au, methylene blue concentrations, reaction time, reaction temperature, and pH. The catalysts were characterized using SEM, TEM, XRD, BET surface area, UV-Vis spectrophotometer and TOC analyzer.

The results show that titania exists as anatase phase after 500°C calcination. The SEM and TEM images show that the catalysts particle size is approximately 20 nm. The UV/Vis absorption spectra indicate that the Au-modified TiO₂ can absorb more visible light in blue region. The results of photo-degradation show that the photocatalytic activity is very dependent on Au dosage. Higher concentration of methylene blue is associated with more degradation in terms of mole MB. The greatest photocatalytic destruction of methylene blue is observed at a water solution pH 5.7.

Keywords: so-gel, Au-modified titania, 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 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).....	4
2-2-2 水熱法 (Hydrothermal method).....	4
2-2-3 化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD).....	5
2-2-4 液相沈積法 (Liquid Phase Deposition, LPD).....	6
2-3 光觸媒改質.....	7
2-3-1 添加貴重金屬.....	7
2-3-2 複合半導體光觸媒.....	7
2-3-3 摻雜過渡金屬.....	7
2-3-4 添加非金屬離子.....	8
2-3-5 表面敏化.....	8
2-4 二氧化鈦相關文獻.....	9
2-5 亞甲基藍.....	11
2-6 Degussa P 25.....	13
第三章 研究方法.....	14
3-1 藥品與實驗設備及儀器.....	14
3-1-1 實驗藥品.....	14

3-1-2 實驗設備及儀器	15
3-2 觸媒之製備方法	16
3-2-1 純 TiO ₂ 光觸媒之製備	16
3-2-2 金屬改質型 TiO ₂ 光觸媒之製備	18
3-3 實驗分析方法	20
3-3-1 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)	20
3-3-2 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	20
3-3-3 X-ray 繞射分析 (XRD)	20
3-3-4 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS)	21
3-3-5 高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM)	22
3-3-6 總有機碳分析儀 (Total Organic Carbon Analyzer)	22
3-4 亞甲基藍光催化活性測試	23
3-4-1 吸附實驗	23
3-4-2 光催化活性實驗	23
第四章 結果與討論	26
4-1 光觸媒性質之鑑定	27
4-1-1 FE-SEM 分析	27
4-1-2 TEM 分析	30
4-1-3 BET 分析	33
4-1-4 XRD 分析	36
4-1-5 UV-Vis spectrum	39
4-2 亞甲基藍光催化實驗	41
4-2-1 揮發實驗	41
4-2-2 光分解實驗	41

4-2-3 吸附實驗.....	41
4-2-4 亞甲基藍之光催化降解實驗.....	43
4-3 活化能之評估.....	49
第五章 結論與建議.....	52
5-1 結論.....	52
5-2 建議.....	53
參考文獻.....	54

圖目錄

圖 2-1 OH 自由基的形成機制	10
圖 3-1 純 TiO ₂ 光觸媒奈米粉末之製備流程圖	17
圖 3-2 金屬改質型 TiO ₂ 光觸媒之製備流程圖	19
圖 3-3 光催化反應器	24
圖 3-4 紫外光及藍光燈管波長範圍	24
圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜	25
圖 4-1 純 TiO ₂ 觸媒及不同比例之 Au/TiO ₂ 觸媒 SEM 圖(5 萬倍) (a) 1% Au/TiO ₂ ; (b) 0.5% Au/TiO ₂ ; (c) 0.1% Au/TiO ₂ ; (d) 純 TiO ₂	28
圖 4-2 純 TiO ₂ 觸媒及不同比例之 Au/TiO ₂ 觸媒 SEM 圖(10 萬倍) (a) 1% Au/TiO ₂ ; (b) 0.5% Au/TiO ₂ ; (c) 0.1% Au/TiO ₂ ; (d) 純 TiO ₂	29
圖 4-3 純 TiO ₂ 觸媒及不同比例之 Au/TiO ₂ 觸媒 TEM 圖(5 萬倍) (a) 1% Au/TiO ₂ ; (b) 0.5% Au/TiO ₂ ; (c) 0.1% Au/TiO ₂ ; (d) 純 TiO ₂	31
圖 4-4 純 TiO ₂ 觸媒及不同比例之 Au/TiO ₂ 觸媒 TEM 圖(10 萬倍) (a) 1% Au/TiO ₂ ; (b) 0.5% Au/TiO ₂ ; (c) 0.1% Au/TiO ₂ ; (d) 純 TiO ₂	32
圖 4-5 金屬改質前後 TiO ₂ 等溫吸附/脫附曲線	35
圖 4-6 添加不同比例之改質 TiO ₂ 光觸媒 XRD 圖譜	37
圖 4-7 純 TiO ₂ 及不同添加金屬比例之紫外光-可見光吸收圖譜	40
圖 4-8 純 TiO ₂ 及各比例 Au/TiO ₂ 光觸媒樣品吸附亞甲基藍實驗圖	42
圖 4-9 純 TiO ₂ 及各比例 Au/TiO ₂ 光觸媒於紫外光催化亞甲基藍效果圖	45
圖 4-10 0.1 % 與 0.05% Au/TiO ₂ 紫外光催化之比較圖	45
圖 4-11 0.1% Au/TiO ₂ 光觸媒於紫外光下光催化不同濃度之亞甲基藍效果圖	46
圖 4-12 0.1% Au/TiO ₂ 光觸媒於紫外光下光催化不同 pH 之亞甲基藍效果圖 ...	46
圖 4-13 亞甲基藍於水中隨時間鹼水解圖	47
圖 4-14 0.1 % Au/TiO ₂ 光觸媒於紫外光下催化不同 pH 之亞甲基藍效果圖	47

圖 4-15	0.1% Au/TiO ₂ 光觸媒於紫外光下催化降解與 TOC 濃度之比較圖.....	48
圖 4-16	純 TiO ₂ 與 0.1% Au/TiO ₂ 之藍光催化亞甲基藍 C/C ₀ Time 圖.....	48
圖 4-17	紫外光降解 0.1% Au/TiO ₂ 在不同反應溫度之 C/C ₀ 與 Time 圖.....	50
圖 4-18	0.1% Au/TiO ₂ 反應速率常數與溫度之相對關係圖.....	51

表目錄

表 2-1 亞甲基藍之基本特性	11
表 2-2 亞甲基藍和其他有關衍生物的結構	12
表 2-3 Degussa P25 介紹	13
表 4-1 金屬改質前後 TiO ₂ 的比表面積及孔體積	34
表 4-2 由 BET 表面積換算出之觸媒粒徑大小	34
表 4-3 Scherrer formula 估算之 TiO ₂ 觸媒晶粒大小	38
表 4-4 Scherrer formula 估算之 Au 晶粒大小	38
表 4-5 0.1 % Au/TiO ₂ 在不同溫度之反應速率常數及其活化能	51

第一章 前言

1-1 研究緣起

工業的蓬勃發展，許多行業，如紡織，塑料，紙張和紙漿所產生的廢水均含有大量的有機染料。當這些有機化合物被排放到主要水體，會造成嚴重破壞環境的生態平衡，對水生生物有致癌和致突變特性，從而對人的生命構成威脅。許多染料具有水溶性高、色度高的特性，以滿足深染的顏色要求。因此，傳統的廢水處理方法，如絮凝，活性炭吸附，生物處理也越來越難處理。因此許多學者開始研究以高級氧化程序輔助傳統方法，來分解水中的有機污染物。被廣泛使用的高級氧化程序包括光解，芬頓法，臭氧分解，超聲波降解，光催化處理。然而，光催化可以使用來自太陽光的紫外線輻射，在合適的催化劑（例如半導體）的存在下，進行化學反應，從而降低廢水中的有機污染物。

二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、二氧化錫 (SnO_2)、二氧化鋯 (ZrO_2) 等氧化物及硫化鎘 (CdS)、硫化鋅 (ZnS) 等硫化物皆為半導體型光觸媒的材料，其中二氧化鈦因 UV 照射下具有強氧化性、高穩定性、無毒且價格便宜等優點，被廣泛應用於醫療、太陽能電池、感測器等，更可以分解水中的有機污染物、殺菌、除臭、空氣及土壤中的污染物。

1-2 研究目的與內容

1-2-1 研究目的

為了提昇光觸媒降解污染物的效率，本研究利用溶膠凝膠法，經由分子級的混合及水解縮合反應，以製備出顆粒較小且均勻性佳 TiO_2 的觸媒粉末。由於二氧化鈦只能經由紫外光的激發而產生光催化反應，對於到達地表太陽光中所含的 95 % 可見光及紅外線卻沒有吸收利用的能力，使得能源的利用受到限制。本研究試著以添加貴重金屬的方式，進行光觸媒之改質，期許能夠縮小光觸媒的能隙，使其具有吸收可見光的能力，進而藉著可見光光源激發產生電子-電洞對的分離，來催化降解污染物。

1-2-2 研究內容

本研究針對以溶膠凝膠法製備的金改質型 TiO_2 ，使用 BET、XRD、SEM、TEM、UV-Vis、TOC 分析儀等，進行觸媒物化特性分析。

在光催化實驗方面，選擇亞甲基藍作為目標污染物，針對溶膠凝膠製備得到之純 TiO_2 及添加金之改質型 TiO_2 ，進行光催化反應比較。並且探討改質型觸媒在不同濃度、溫度及 pH 的水溶液中降解亞甲基藍的反應。

第二章 文獻回顧

2-1 光觸媒介紹

1972 年，日本學者 Fujishima 等人在研究中發現，以 415nm 波長的紫外光照射二氧化鈦電極和白金，可以將水分解成氫氣和氧氣。其原因是二氧化鈦被光激發而產生電子-電洞對，二氧化鈦表面產生的電洞可以進行氧化反應，而產生的電子則傳送至白金電極進行還原反應生成氫氣【Fujishima et al., 1972】。

光觸媒需要藉由光源照射，吸收特定波長使其激發產生電子躍遷而分離電子-電洞對，電洞具有氧化能力，電子則有還原能力，使其具有光催化及反應活性之特性。目前光觸媒使用的種類有：TiO₂、ZnO、Nb₂O₅、WO₃、ZrO₂、CdS、ZnS、CdSe 等，其中 TiO₂ 最常被使用，因其具有低成本、無毒性、高化學穩定性，為主要的光觸媒研究化合物【Wang et al., 2009】，其應用包括空氣清淨、水中污染物分解、抗菌/殺菌、醫療、染料敏化太陽能電池、光催化及光電應用等【Macwan et al., 2011；Cui et al., 2012】。

二氧化鈦為一個八面體，以鈦原子為中心，周圍圍繞著六個氧原子，依其晶型組態的不同可分為三種晶相，分別為 anatase (銳鈦礦)、rutile (金紅石)、brookite (板鈦礦)。一些研究結果表示，anataes 晶型的 TiO₂ 有較佳的催化效果，另外也有學者提出擁有多種晶相(銳鈦礦和金紅石)的 TiO₂ 在光催化和光電特性的表現，比單一相的二氧化鈦粒子更好【Jho et al., 2008；Lui, 2012】。

2-2 光觸媒製備方法

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)。

溶膠凝膠法舉有以下優點：

- (1) 樣品純度高
- (2) 反應過程為液相狀態，可提高樣品組成之均勻性
- (3) 可製成任何形狀
- (4) 可在常溫下進行合成
- (5) 低成本

Valverde-Aguilar 等人 【Valverde-Aguilar et al., 2011】，透過溶膠凝膠法得到高光學品質結晶的 Au/TiO₂ 薄膜，其主要結晶相為銳鈦礦，表現出強的光電效應。銳鈦礦晶相的 TiO₂ 對於電子電洞分離與結合上的作用，比非晶相更好。

2-2-2 水熱法 (Hydrothermal method)

水熱法是在密閉的系統中，以水作為溶劑，給予一定的溫度和壓力使之作反應，通常是使用高壓釜 【Cheng et al., 1995】 或是微波 【Komarneniet al., 1999】。

水熱合成法具有以下優點：

- (1) 原料便宜且可以連續生產

- (2) 粒徑小且分布均勻，團聚較輕
- (3) 利用不同的前驅物，可合成型態粒子
- (4) 在很短的時間內即可長出晶型，不需要再進行鍛燒

Yang 等人【Yang et al., 2000】的研究中，用水熱微波補助法成功的合成出銳鈦礦型的奈米二氧化鈦粉末，得到的顆粒為球形，粒徑集中於 60-100 nm 之間，顆粒分布均勻、團聚少、分散性好。

2-3-3 化學氣相沉積法 (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。

Lee 等人【Lee et al., 2011】利用 CVD 將 TiO₂ 光觸媒披覆在玻璃珠的表面降解乙醛，結果顯示，使用此方法可以縮短浸塗的時間，減少觸媒的批覆量，即可得到高的光催化活性，而浸塗時間為 60 分鐘的樣品擁有最好的光催化效果。

2-2-4 液相沉積法 (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。

LPD 法亦可用於製備粉末型 TiO_2 ，在反應過程中不放入基材，只需在反應完成後，直接過濾、洗淨、乾燥、鍛燒即可【陳氏，2007】。

2-3 光觸媒改質

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。

Chan 等人【Chan et al., 2011】以微波補助水熱法製備了二氧化鈦奈米管，再通過浸漬法其表面負載銀奈米顆粒，得到的 Ag/TiO₂ 增加了二氧化鈦的光吸收範圍，使吸收邊紅移至可見光區，並且能有效抑制電子電洞的複合，與 P25 相比，具有更高的可見光催化活性。

2-3-2 複合半導體光觸媒

將不同能隙及不同能帶位置的兩種半導體光觸媒結合，使光激發電子和電洞的分離可以有更好的效率，並延長激發態電子的存活時間(lifetime)，以及增加界面電子傳送到吸附物質的效率【Serpone et al., 1995】。

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，進而抑制電子和電洞再結合，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。

Jaimy 等人【Jaimy et al., 2011】利用溶膠凝膠法合成三價鉻改質之二氧化鈦光觸媒，結果顯示添加鉻改質之二氧化鈦可以抑制晶相從 anatase 轉換為 rutile，

使的鍛燒溫度可以達到 800 °C 還維持 anatase 晶相，並且提高了 anatase 得晶形強度。由於添加鉻改質，會使二氧化鈦吸收光譜產生紅移現象，有利於利用可見光光催化污染物，實驗證實添加 0.025 mole % Cr 之改質 TiO₂ 鍛燒 800 °C 後，利用可見光對亞甲基藍作光催化降解，發現改質後之二氧化鈦光觸媒比未改質之光觸媒有更好的光催化活性。

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。

Du 等人【Du et al., 2013】成功的製備了 N-TiO₂ 的八面體、奈米顆粒及奈米球體，在紫外-可見光照射下進行光降解甲基橙（MO），實驗結果顯示，有紅移的現象，且添加 N 的 TiO₂ 八面體有 anatase 結晶相，光催化性能較好。

2-3-5 表面敏化

Huo 等人【Huo et al., 2010】利用溶膠凝膠法製備 TiO₂/fly-ash 微球，並於表面添加 H₂O₂ 於超音波震盪下進行表面敏化的改質。實驗結果顯示，表面敏化後的樣品比商業用 P25 光催化效果較優 36 %，且具有紅移現象。在可見光下，因能隙變小，電子電洞較易被激發，使光催化效率提高。

2-4 二氧化鈦相關文獻

Li 等人【Li et al., 2002】利用溶膠凝膠法製備 Au/TiO₂ 觸媒降解亞甲基藍 (MB)，實驗結果顯示，金離子在 TiO₂ 晶格或金在 TiO₂ 表面的存在提高了光催化活性，而金離子摻雜的最佳莫爾含量為 0.5 %。經由金改質後的 TiO₂ 降低了電子電洞再復合的率，且光吸收波長轉移到較長的波長區域，這是因為 Au/TiO₂ 的能階低於 TiO₂ 的能隙。

Li 等人【Li et al., 2005】透過光沉積和浸塗的方式製備 Au-TiO₂/ITO 薄膜，金與 TiO₂ 之莫爾比為 0.196、0.392、0.588、0.784%，進行光催化和光電催化(PEC) 降解雙酚 A。結果表示在 UV 光催化和 PEC 的反應中使用 Au-TiO₂/ITO 薄膜降解雙分 A 的效果明顯高於 TiO₂/ITO 薄膜，且在光催化的反應中，雙酚 A 的降解效率會隨著金沉積在 TiO₂ 表面的含量增加而上升。在 PEC 的過程中，外加的上照式 Au-TiO₂/ITO 膜的陽極偏壓可進一步趕走累積在金上的光電子和促進界面電荷轉移。以光沉降方式配製 Au-TiO₂ (P25)/ITO，摻雜效率恐不佳，浪費 Au。

Liu 等人【Liu et al., 2012】成功合成 Au/N-TiO₂ 複合材料通過溶膠凝膠法(在醋酸中)並光催化還原 Cr (VI)。實驗結果表明 (I) Au/N-TiO₂ 複合材料具有比純 TiO₂ 和 N-TiO₂ 更好的光催化性能；(II) 三種 Au 添加量 (0.039、0.117、0.196 %mole)以 0.117 % (莫爾)的 Au 添加量，Cr(VI)的還原率最高達到 90 %；(III) 主要歸因於可見光的吸收強度和範圍的增加以及添加 N 和 Au 的 TiO₂ 可減少光電子電洞對的再結合。

Wang 等人【Wang et al., 2012】研究發現，Au 在 TiO₂ 表面會形成蕭特基結 (Schottky junction)，被激發至 TiO₂ conduction band 的電子將被轉移到 Au 奈米顆粒，是由於 TiO₂ 的能隙高於 Au/TiO₂ 新形成的 Fermi 能階。且 Au 附在 TiO₂ 作為電子的受體，可以很容易的捕獲光誘發電子，產生具有高氧化性的自由基，提高 TiO₂ 的光催化活性。該文獻使用 Au 的添加比例為 0.25、0.5、1.0%，鍛燒溫度為 400°C，並未說明添加比例為 wt% 或 mole%。

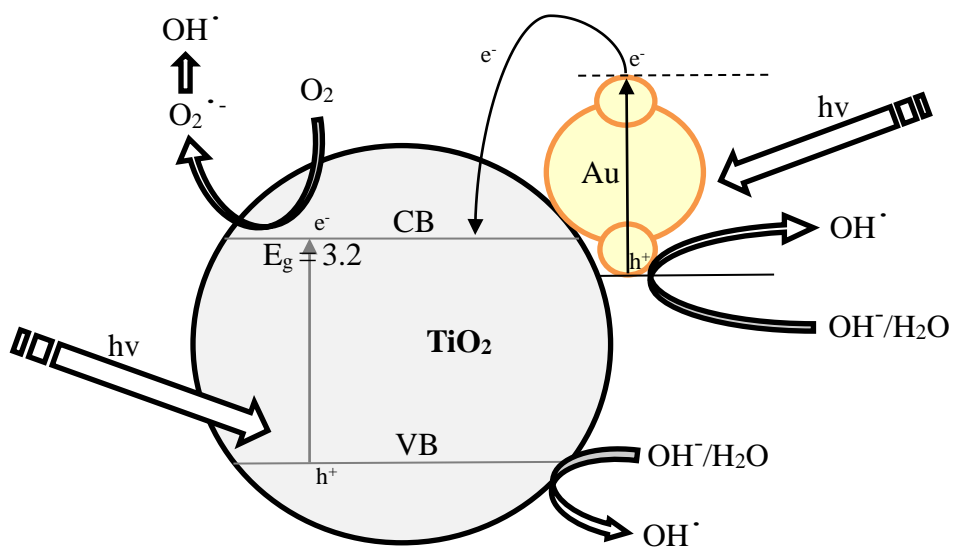


圖 2-1 OH 自由基的形成機制【Gautam et al., 2013】

2-5 亞甲基藍

亞甲基藍 (Methylene blue)，又稱亞甲藍、次甲基藍、次甲藍、美藍、品藍、甲烯藍、瑞士藍 (Swiss blue)，是一種芳香雜環化合物。常被用作化學指示劑、染料、生物染色劑和藥物使用。亞甲基藍易吸附於大多數物質的表面，且水溶液在氧化性環境中呈現藍色，但遇鋅、氫水等還原劑會被還原成無色形態。表 2-1 為亞甲基藍之基本特性。

表 2-1 亞甲基藍之基本特性【Muhammad et al., 2010】

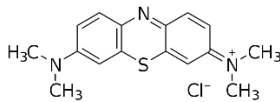
名稱	亞甲基藍(Methylene blue)
分子式	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
分子量(g/mol)	319.5
分子體積(cm^3/mol)	241.9
分子直徑(nm)	0.80
最大吸收波長(nm)	668
結構式	

表 2-2 亞甲基藍和其他有關衍生物的結構【Andrew et al., 2011】

名稱	結構式
Methylene blue (MB)	
MB-OH	
Leuco-MB	
Methylene violet (MVB)	
Azure B (AB)	
Azure A (AA)	
Azure C (AC)	
Thionine (TH)	

2-6 Degussa P 25

P25 為最廣泛應用於商業上的二氧化鈦光觸媒，P25 為其型號，全名為 AEROXIDE® TiO₂ P25。P25 TiO₂ 屬於混晶型觸媒，anatase 和 rutile 的比例約為 80：20。其比表面積為 50m²/g，平均粒徑為 20nm。常應用於功能性塗料、催化劑載體、化妝品、電池及水處理，也具有抗菌、防霉、防霧、除臭等功能。

表 2-3 為 P25 TiO₂ 之物理特性。

表 2-3 P25 TiO₂ 之物理特性【AEROSIL】

名稱	P25
分子量	79.9
比表面積(m ² /g)	50±15
平均粒徑(nm)	21
水分 ^(a) (wt.%)	≤1.5
燒失重 ^{(a)(b)} (wt.%)	≤2.0
pH 值 ^(c)	3.5-4.5
純度(wt.%)	≥99.5

註：(a)105°C 乾燥 2 小時

(b)1000°C 乾燥 2 小時

(c) 4%水溶液

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) 氯化金 (Gold(III) chloride trihydrate) : $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9 % , G.R.級
Sigma-Aldrich , Germany 。
- (2) 四異丙基化鈦 (Tetraisopropyl orthotitanate) : $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 98 % , E.P.級
Merck , Germany 。
- (3) 正丙醇 (1-propanol) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5 % , Merck , G.R.級 , Germany 。
- (4) 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 % , G.R.級 ,
Riedel-deHaën , Germany 。
- (5) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide solution) : NaOH , 1N , Merck , G.R.級 , Germany 。
- (6) 硝酸 (Nitric acid) : HNO_3 , 65 % , G.R.級 , Merck , Germany 。
- (7) 去離子水 (de-ionized water) : 導電度 $< 10^{-16}$ mho/cm 。

3-1-2 實驗設備及儀器

- (1) 高溫灰化爐：程式控制器 N4440 ，WEST Co. ，UK ；max. temperature 1,450 °C ，China Union Kiln Co. Ltd. ，Taiwan 。
- (2) 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 5,000 rpm ，Kubota ，Tokyo ，Japan 。
- (4) 高速離心機 (High-Speed Centrifuge)：Allegra 21 Centrifuge ，F0630 Rotor ，max. speed 14,500 rpm ，Beckman Coulter ，USA 。
- (5) pH 測定儀 (pH meter)：SP-701 ，Suntex Co. ，Taipei ，Taiwan 。
- (6) 天平：可精秤至 10^{-2} 克 ，GF-3000 ，A&D Company Limited ，Japan 。
- (7) 比表面積測定儀 (BET Surface Analyzer)：SA3100 ，Coulter ，USA 。
- (8) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)：UV-2450 ，Shimadzu Corporation ，Japan 。
- (9) X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer ，XRPD)：TTRAX (III) ，Rigaku ，Japan 。
- (10) 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 。
- (11) 高解析穿透式電子顯微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscope)：JEM-2100 ，JEOL ，Japan 。
- (12) 總有機碳分析儀 (Total Organic Carbon Analyzer)：Elementar ，TOC ，liquiTOC II ，Germany 。

3-2 觸媒之製備方法

3-2-1 純 TiO₂ 光觸媒之製備

本實驗利用溶膠凝膠法製備純度高、分散均勻的二氧化鈦光觸媒，實驗步驟如下：實驗流程如圖 3-1 所示。

- (1) 量取 15 mL 的 Ti(OC₃H₇)₄ (98 % , Merck)加入 75mL 的 1-propanol (99.5 % , Merck)溶液中，均勻混合。
- (2) 將 5mL 氫氧化鈉 (1N , Merck)緩慢逐滴地加入(1)之混合溶液中，持續攪拌 24 小時。
- (3) 混合後持續攪拌 24 小時，於室溫下 (~25 °C)靜置 5 天。
- (4) 將靜置形成之凝膠置於 70 °C 烘箱中乾燥 24 小時。
- (5) 得到的乾膠研磨後，利用高溫爐以 5 °C/min 的升溫速率從 30 °C 加熱至 250 °C，並在 250 °C 持溫 30 分鐘，再以相同的升溫速率從 250 °C 加熱至 500 °C 後，於 500 °C 再持溫鍛燒 30 分鐘。
- (6) 經研磨後即可得到純二氧化鈦觸媒粉末。

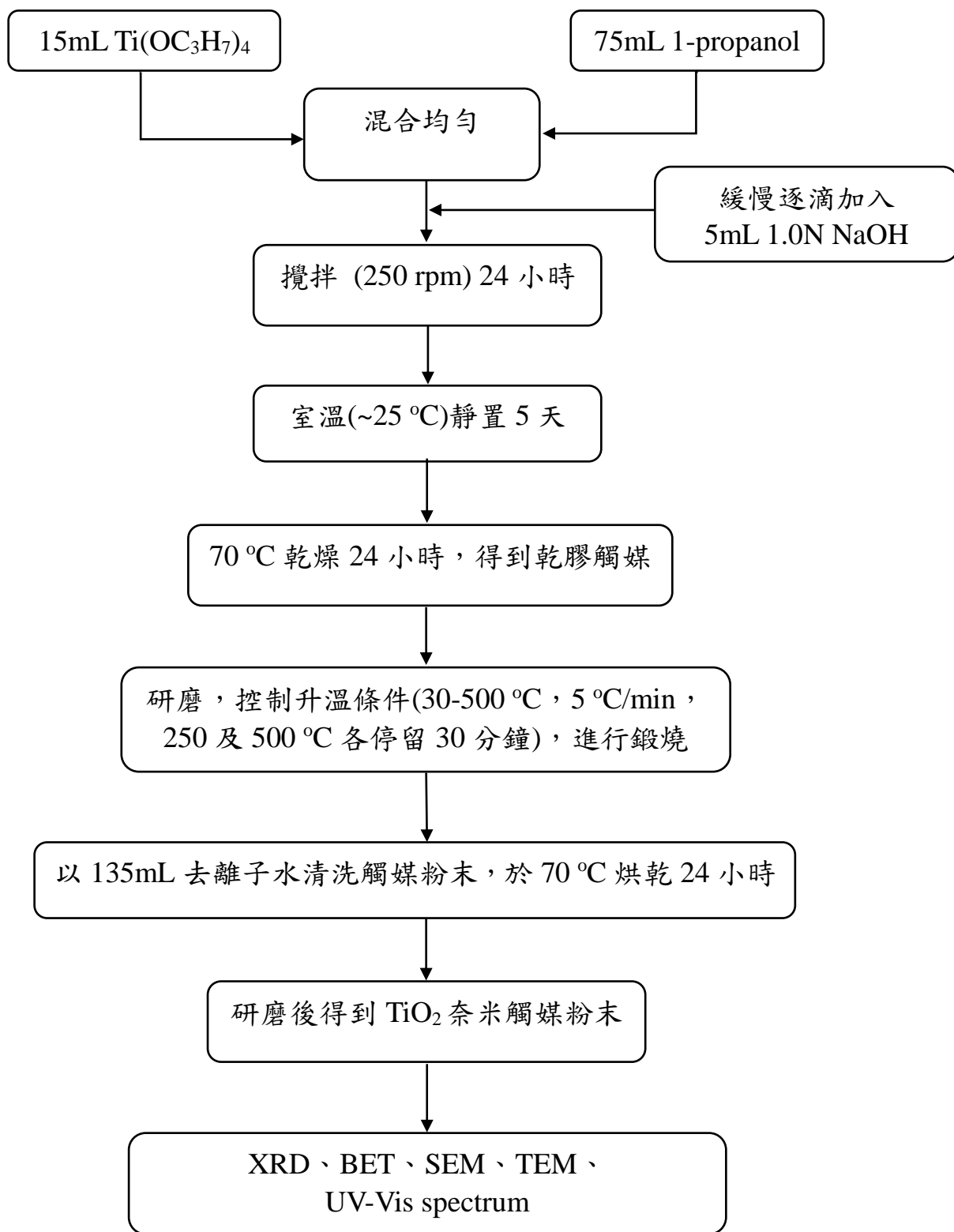


圖 3-1 純 TiO₂ 光觸媒奈米粉末之製備流程圖

3-2-2 金屬改質型 TiO₂ 光觸媒之製備

Au/TiO₂ 光觸媒之製備

- (1) 量取 15 mL 的 Ti(OC₃H₇)₄ (98 % , Merck)加入 75 mL 的 1-propanol (99.5 % , Merck)溶液中，並依據欲配置的 0.1、0.5、1 % Au/Ti mole 比例，稱取適量的 H₂AuCl₄ · 3H₂O 加入，均勻混合。
- (2) 將 5 mL 氫氧化鈉 (1N, Merck)緩慢逐滴地加入(1)之混合溶液中，持續攪拌 24 小時。
- (3) 混合後持續攪拌 24 小時，於室溫下(~25 °C)靜置 5 天。
- (4) 將靜置形成之凝膠置於 70 °C 烘箱中乾燥 24 小時。
- (5) 得到的乾膠研磨後，利用高溫爐以 5 °C/min 的升溫速率從 30 °C 加熱至 250 °C，並在 250 °C 持溫 30 分鐘，再以相同的升溫速率從 250 °C 加熱至 500 °C 後，於 500 °C 再持溫鍛燒 30 分鐘。
- (6) 經研磨後即可得到以金改質的二氧化鈦觸媒粉末。

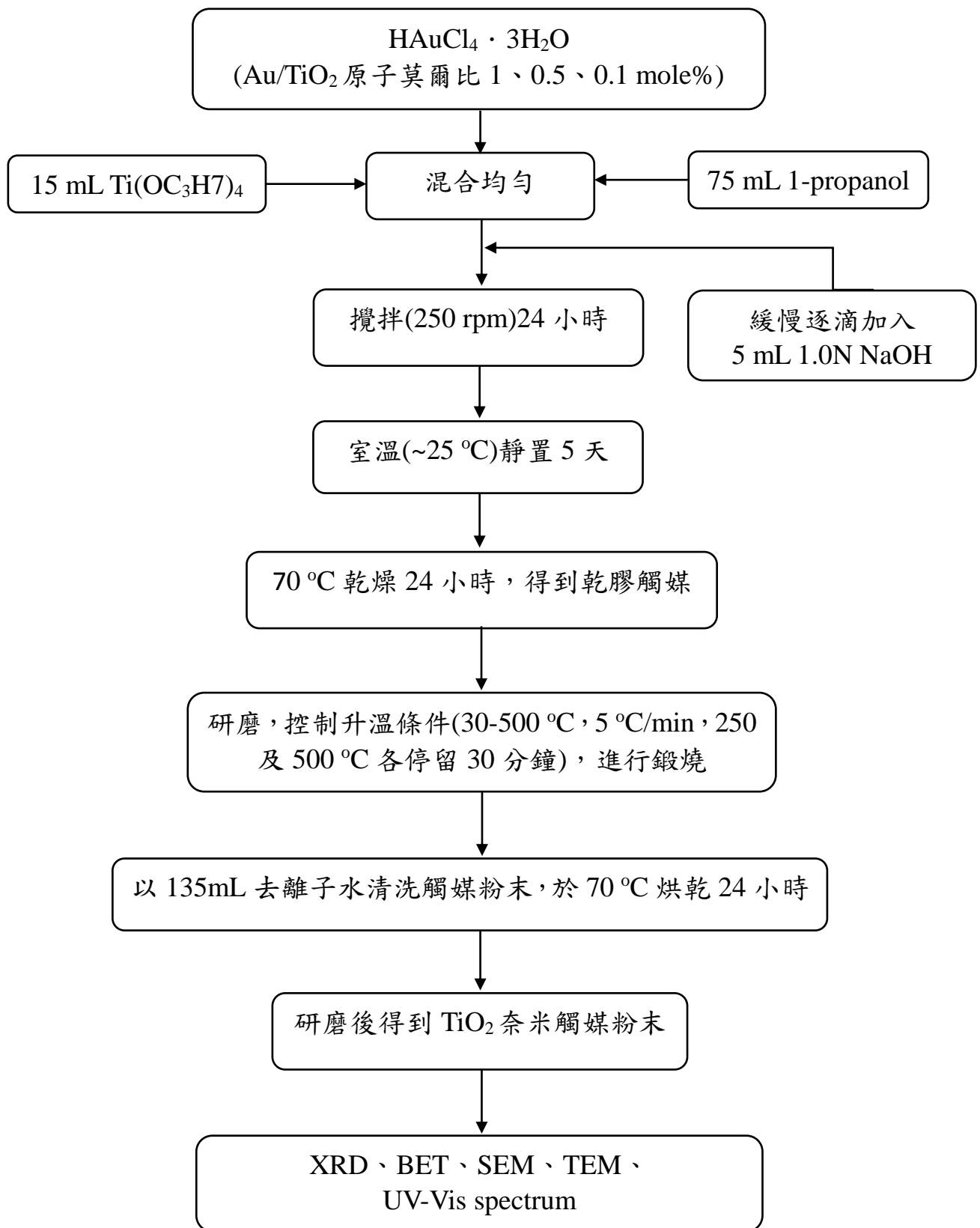


圖 3-2 金屬改質型 TiO₂ 光觸媒之製備流程圖

3-3 實驗分析方法

3-3-1 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)

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

3-3-2 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

分子對輻射能的吸收性質決定於分子的構造，而分子對輻射能的吸收量決定於作用在此輻射能的分子數目。一般 UV-Vis Spectrophotometer 有分反射式及穿透式，反射式一般用來測量固體粉末，操作時以 BaSO₄ 為校正白板，並以 300 nm/min 的掃描速率，自 800 nm 掃描至 200 nm，來觀察觸媒粉末對紫外-可見光的吸收值。

3-3-3 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_{α1} 與 K_{α2} 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。

$$\text{由 Bragg's law: } n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3-1)$$

λ : 光波長; d : 晶格間距離; θ : 入射光角度

為建設性干涉生成的條件，藉此可以偵測出物質表面的特殊晶格面，進而判定物質種類及晶型結構。本實驗中 XRD 的操作電壓為 30 kV，電流為 20 mA，靶的材質為銅 ($K\alpha_1$)，產生的 X-ray 波長 λ 為 1.54056 Å，掃描角度 2θ 為 20~80°，掃描速率為 3 deg/min，掃描完畢後，利用粉末繞射標準聯合委員會 (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 資料庫之圖譜，鑑定觸媒之晶型結構。此外，可由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，利用 Scherrer formula 來估算觸媒粉末的晶粒大小。

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

D : 平均粒徑大小 (Å)

B : 特徵性繞射峰之半高寬 (radian)

θ : 布拉格繞射角 (Bragg angle)

λ : X-ray 之波長 (1.54056 Å)

3-3-4 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。

3-3-5 高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-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。

3-3-6 總有機碳分析儀(Total Organic Carbon Analyzer)

儀器在測定水中的碳化物時，以鉑、三氧化鈷或三氧化二鈷作觸媒，在 900-950 °C 的條件下燃燒，燃燒時產生的 CO₂，用非分散型紅外線氣體分析儀器進行測定。測定方法有兩種：

1. 先將水樣做酸化的預處理，通入氮氣曝氣，驅除碳酸鹽分解生成的 CO₂ 後再注入儀器測定。曝氣的過程中會因為揮發性有機物的損失而造成誤差，故測定得結果為不可被曝氣吹出之有機物碳值。
2. 將等量之相同水樣分別注入高溫爐(900°C)和低溫爐(150°C)燃燒，高溫爐中水樣的有機碳和無機碳均轉化為 CO₂，而低溫爐中水樣的有機物不能被分解氧化，將高、低溫爐中測得的總碳和無機碳相減之差，即為總有機碳(TOC)。

3-4 亞甲基藍紫光及藍光催化活性測試

使用 10 mg/L 亞甲基藍(methylene blue)當作目標汙染物，進行 TiO₂ 觸媒之光催化活性測試。實驗所使用之光反應器如圖 3-3 所示，反應器內配置八根 10W 的紫外光或藍光燈管，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 500±0.25 mL，加入 0.100 g 的觸媒量後，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（約 1 或 3 小時），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之亞甲基藍溶液 500±0.24 mL，加入 0.100 g 樣品量，經吸附平衡後，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 1200±100 μ W/cm²，8×10 w) 作為激發光源(藍光主要波長 425±50 nm、8×10 w)，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。

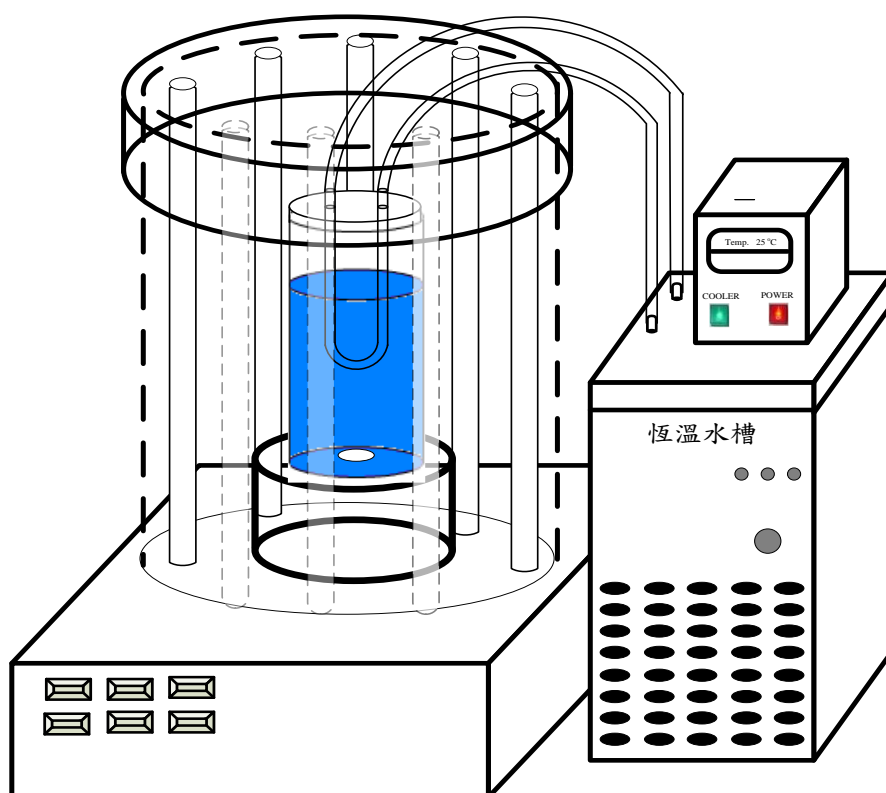


圖 3-3 光催化化學反應器【許氏，2010】

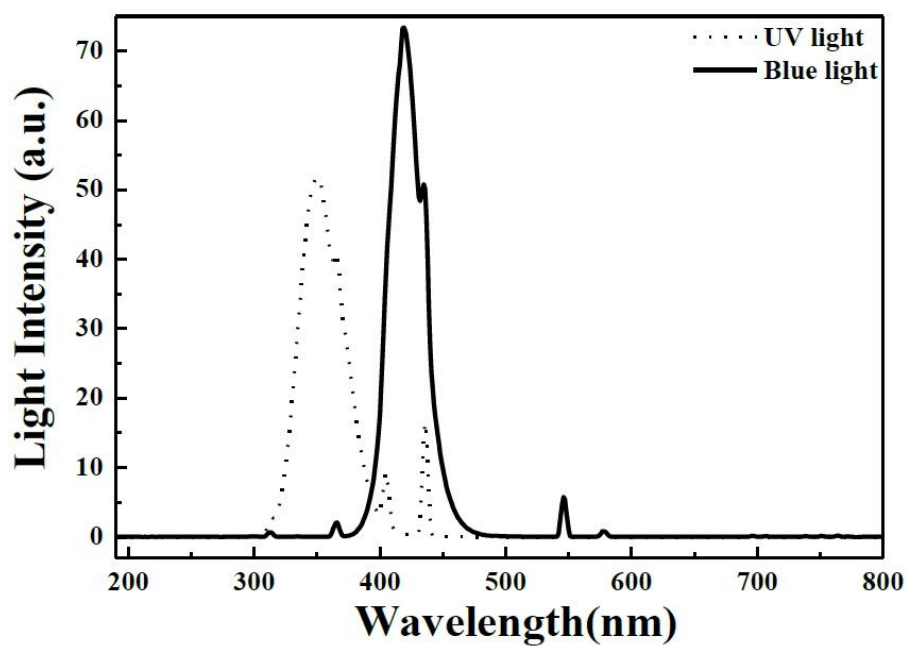


圖 3-4 紫外光燈管發光波長範圍【林氏，2011】

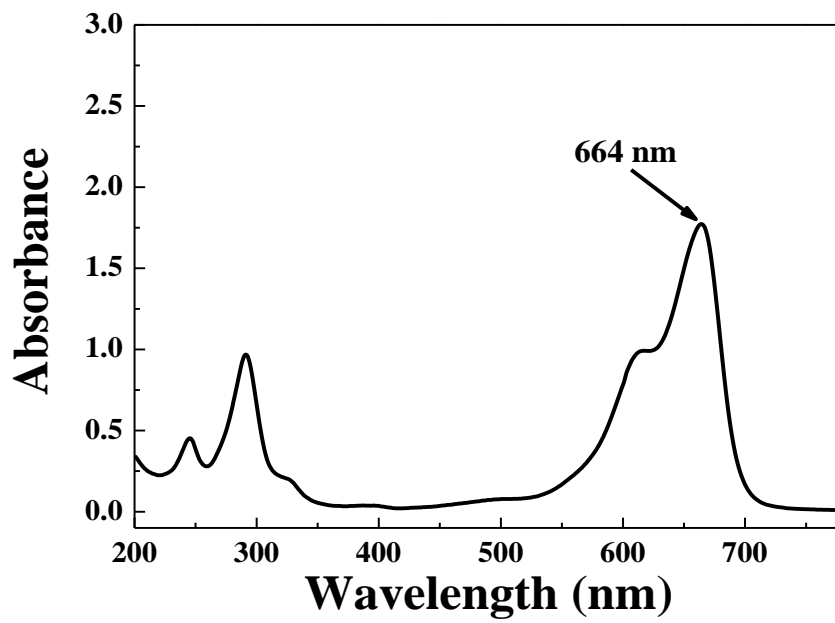


圖 3-5 亞甲基藍之紫外光-可見光吸收圖譜【林氏，2011】

第四章 結果與討論

本章結共分為三部分：

- 4-1 將實驗製備得到的二氧化鈦光觸媒利用各種分析儀器進行鑑定探討，以了解觸媒的結構特性。BET 量測觸媒的比表面積及估算粒徑大小；XRD 鑑定觸媒的晶體結構；SEM 和 TEM 觀察觸媒的表面形貌及顆粒大小；UV-Vis 光譜分析觸媒對於入射激發光源的吸收能力。
- 4-2 使用經過 500 °C 鍛燒之不同比例觸媒在紫外光與藍光燈源照射下，進行亞甲基藍光催化分解實驗，探討摻雜 Au 之二氧化鈦在不同濃度，不同 Au 添加比例對光催化之影響。
- 4-3 挑選 0.1% Au/TiO₂ 在紫外光燈源下進行不同溫度之亞甲基藍光催化降解實驗，並求得各樣品之活化能。同時，以 0.1% Au/TiO₂ 在 25°C 藍光催化反應。

4-1 光觸媒性質之鑑定

4-1-1 FE-SEM 分析

利用高解析度的場放射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察添加 1 %、0.5 %、0.1 % 及未改質之 TiO_2 光觸媒表面型態及粒徑大小。圖 4-1 為改質前後之光觸媒放大 50,000 倍後之 SEM 圖片；圖 4-2 為改質前後之光觸媒放大 100,000 倍之 SEM 圖片。由圖 4-1 及圖 4-2 可以觀察出，利用溶膠凝膠法製備之純 TiO_2 光觸媒經由 500 °C 鍛燒程序後，其顆粒大小約為 20 nm 左右，顆粒大小均勻，顆粒形狀近似圓球狀，同時觀察到純 TiO_2 光觸媒顆粒會有聚集的現象發生，其聚集物的大小約在數百奈米之間。圖 4-1 (a)、(b)、(c) 及圖 4-2 (a)、(b)、(c) 分別為添加 1 %、0.5 % 及 0.1 % 之金改質後 TiO_2 觸媒，可以觀察到觸媒的顆粒大小約為 20-50 nm，顆粒大小近似圓球狀，與未添加金屬改質之 TiO_2 光觸媒相比較並沒有明顯的差異；經由 Au 改質後之 TiO_2 觸媒顆粒同樣有團聚的現象發生，其聚集物約有數百奈米的顆粒大小。然而在 SEM 影像中並未觀察到改質後添加的 Au 金屬形貌，後續將以解析度更好的穿透式顯微鏡 (TEM) 觀察 TiO_2 光觸媒之顆粒大小、外觀、分散狀態及添加金屬之分布情形。

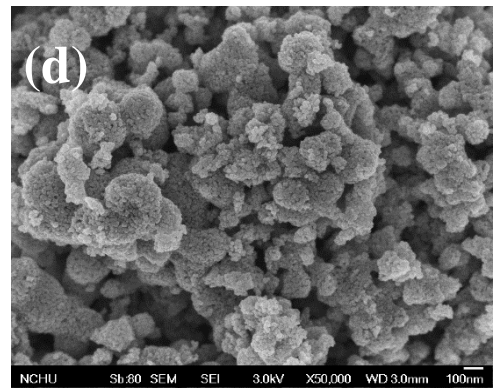
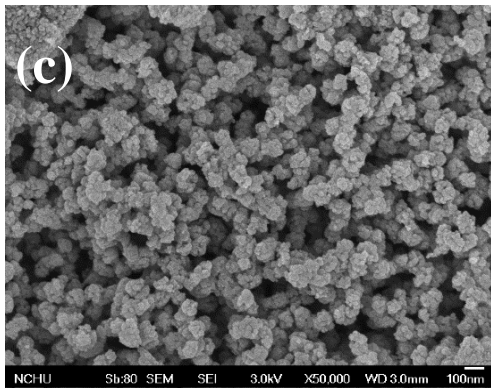
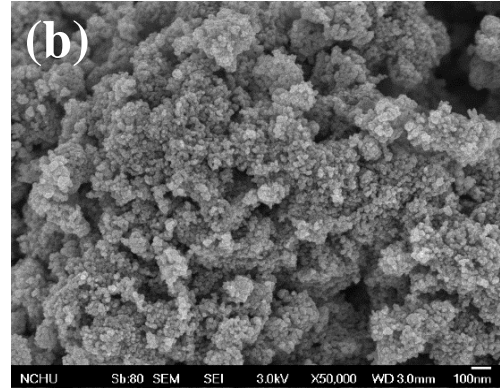
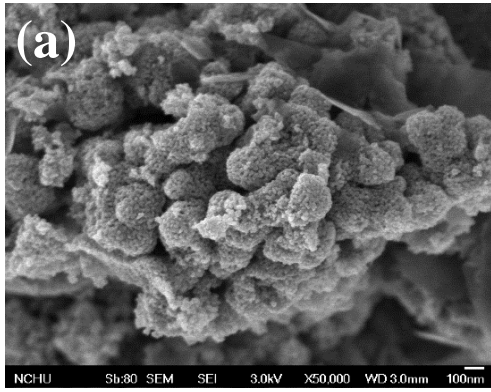


圖 4-1 純 TiO₂ 觸媒及不同比例之 Au/TiO₂ 觸媒 SEM 圖(5 萬倍)
(a) 1% Au/TiO₂ ; (b) 0.5 % Au/TiO₂ ; (c) 0.1% Au/TiO₂ ; (d) 純 TiO₂

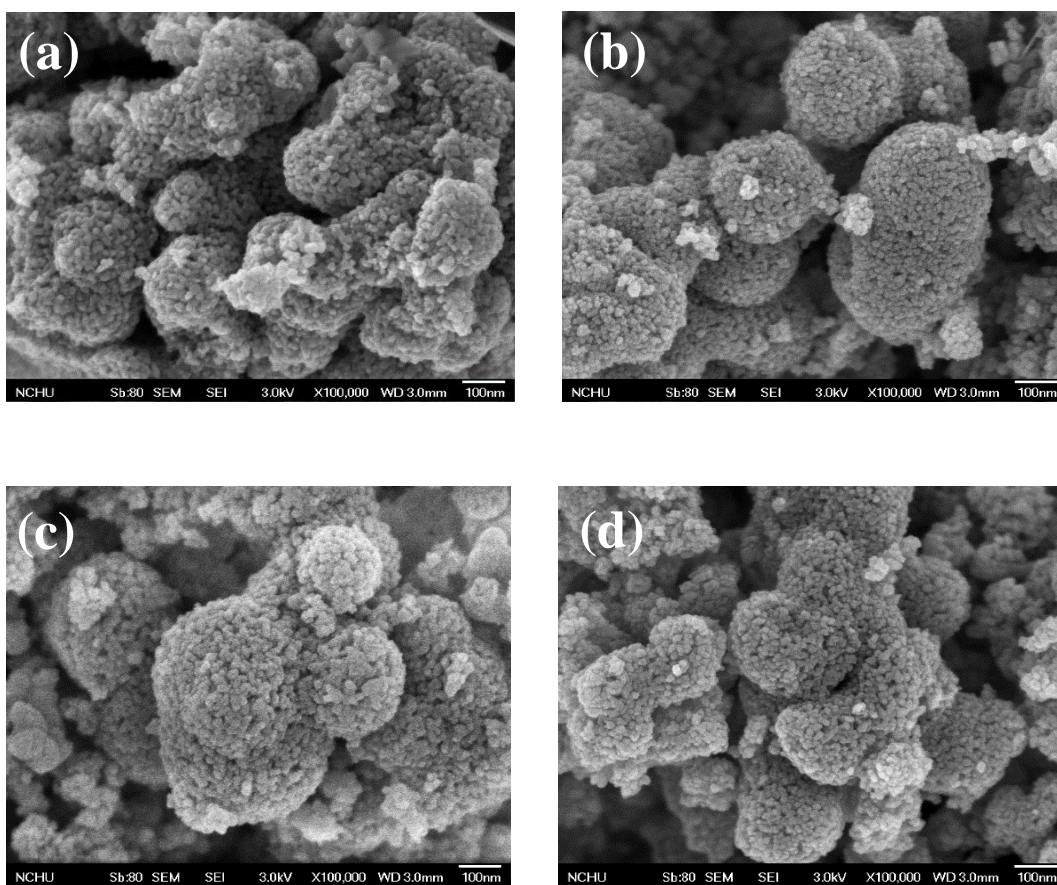


圖 4-2 純 TiO_2 觸媒及不同比例之 Au/TiO_2 觸媒 SEM 圖(10 萬倍)
(a) 1 % Au/TiO_2 ; (b) 0.5 % Au/TiO_2 ; (c) 0.1 % Au/TiO_2 ; (d) 純 TiO_2

4-1-2 TEM 分析

圖 4-3 和圖 4-4 分別是不同的添加比例之金屬改質 TiO₂ 光觸媒 5 萬倍及 10 萬倍的 TEM 影像。從圖中可以觀察到，添加 Au 金屬之改質 TiO₂ 光觸媒的顆粒大小約為 20 nm 左右，顆粒大小均勻，形狀近似圓球狀。Gautam 等人【Gautam et al., 2013】在研究中發現可找到約 8-20 nm 的 Au 奈米顆粒依附在二氧化鈦表面，而圖 4-4 (c) 可觀查到有約 10 nm 的顆粒存在，推估有可能是 Au 的奈米粒子。Au 粒徑大幅增加的原因可能是由於半導體表面的金納米粒子的凝聚，而 TEM 影像中顏色較深暗的部份，表示本實驗所製備的觸媒粉末會有聚集、堆積的情形。

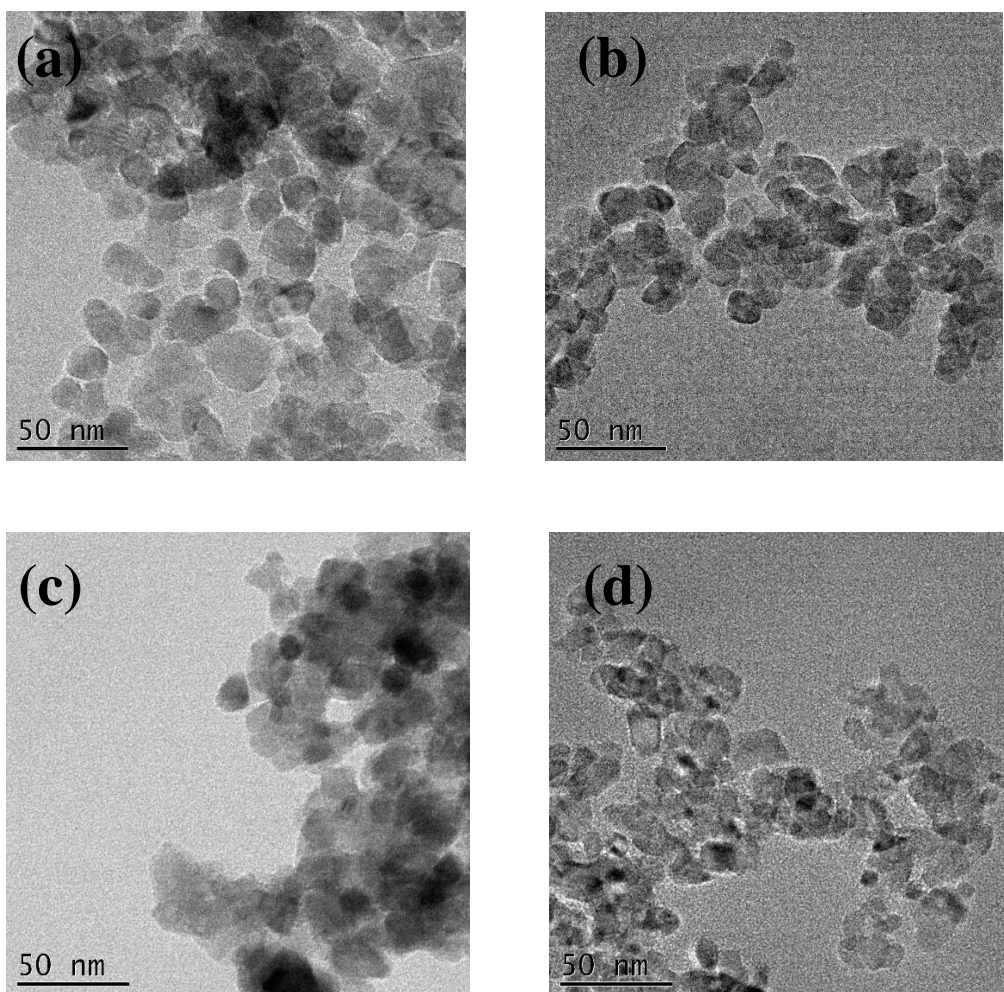


圖 4-3 純 TiO₂ 觸媒及不同比例之 Au/TiO₂ 觸媒 TEM 圖(5 萬倍)
(a) 1 % Au/TiO₂ ; (b) 0.5 % Au/TiO₂ ; (c) 0.1 % Au/TiO₂ ; (d) 純 TiO₂

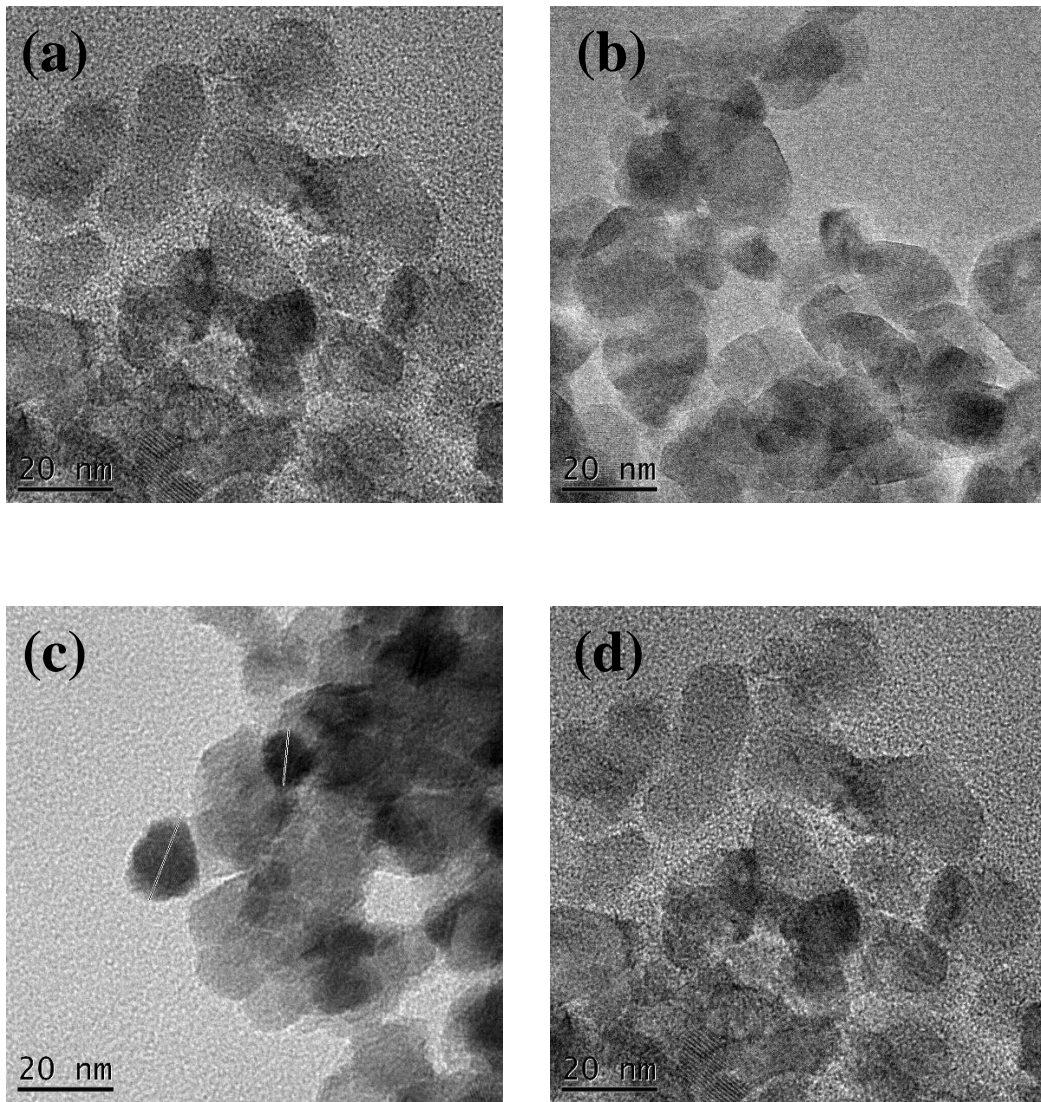


圖 4-4 純 TiO_2 觸媒及不同比例之 Au/TiO_2 觸媒 TEM 圖(10 萬倍)
(a) 1 % Au/TiO_2 ; (b) 0.5 % Au/TiO_2 ; (c) 0.1 % Au/TiO_2 ; (d) 純 TiO_2

4-1-3 BET 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，表 4-1 為金屬改質前後 TiO_2 的比表面積及孔體積，可發現純的二氧化鈦具有較大的比表面積，而經由 Au 改質後之觸媒比表面積隨著 Au 的添加量增加而減少。表 4-2 為經由 BET 換換之觸媒粒徑，可看出隨著 Au 的添加量增加粒徑有越大的趨勢。圖 4-5 為各觸媒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【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 $< 2 \text{ nm}$) 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 $> 50 \text{ nm}$)，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 $2\text{-}50 \text{ nm}$)，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。

根據圖 4-5，本研究製備之 TiO_2 等溫吸附/曲線皆為 Type IV，證實本實驗所合成之樣品皆為中孔。

表 4-1 金屬改質前後 TiO₂ 的比表面積及孔體積

名稱	BET Surface area (m ² /g)	V _{pore} (mL/g)
純-TiO ₂	93.883	0.2325
0.1 % Au/TiO ₂	68.656	0.1868
0.5 % Au/TiO ₂	65.844	0.2322
1 % Au/TiO ₂	65.518	0.2641

表 4-2 由 BET 表面積換算出之觸媒粒徑大小

名稱	粒徑大小(nm)
純-TiO ₂	16.64
0.1 % Au/TiO ₂	22.76
0.5 % Au/TiO ₂	23.73
1 % Au/TiO ₂	23.85

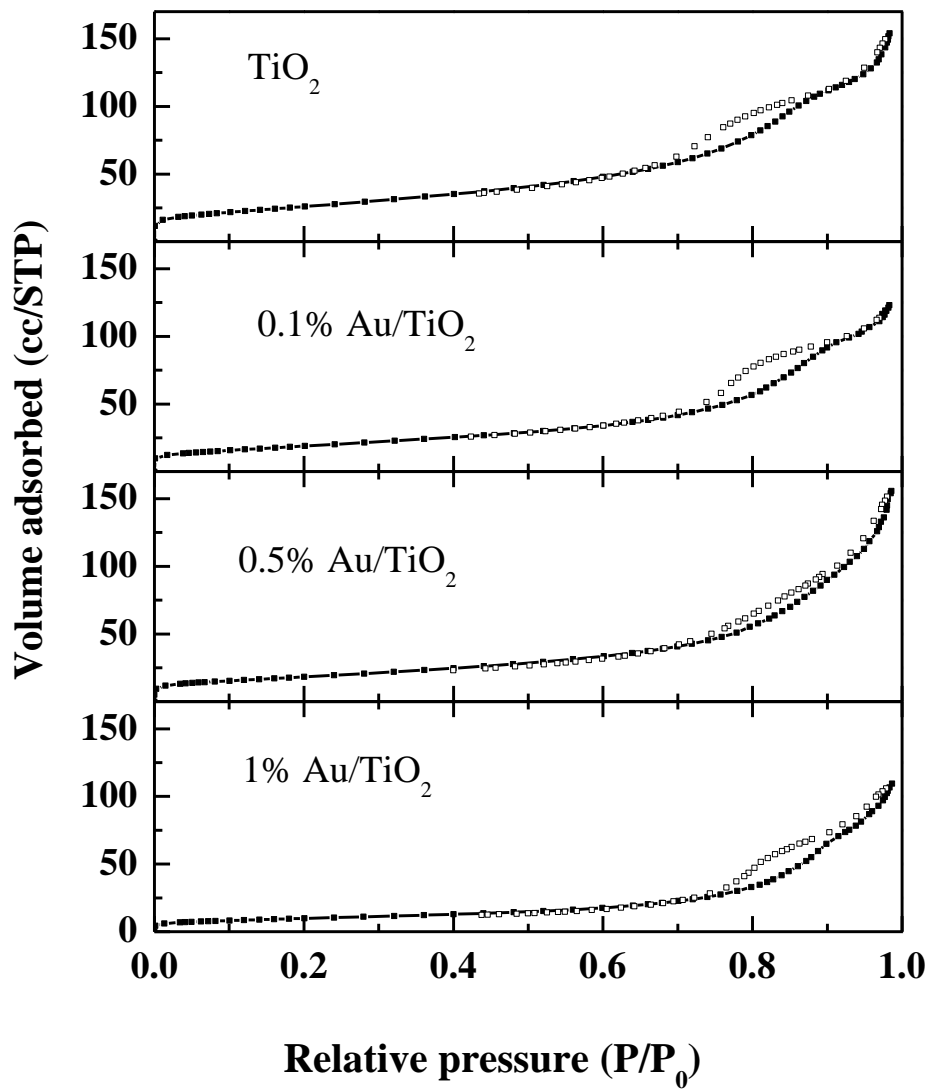


圖 4-5 金屬改質前後 TiO₂ 等溫吸附/脫附曲線

4-1-4 XRD 分析

利用溶膠凝膠法所製備得到之 TiO₂ 光觸媒通常為 amorphous 晶相，而為了得到光學活性較好的 TiO₂ 光觸媒，會將溶膠凝膠法所製得的 TiO₂ 乾膠再進行高溫鍛燒處理來改變晶相及結晶度的大小，但隨著製備程序的不同，晶相轉變的溫度亦會有所差異，圖 4-6 為經過 500 °C 鍛燒程序後之 TiO₂ 光觸媒 XRD 圖譜。由圖可以發現，經過鍛燒的觸媒粉末，其結晶度低，具有 anatase 的晶相，且在 $2\theta = 44^\circ$ 的位置有 Au 的繞射峰存在【Li et al., 2005】。

藉由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，可以利用 Scherrer formula (3-1 式) 來估算各觸媒粉末的晶粒大小。估算結果如表 4-3 所示，晶粒大小約為 15.20 nm 至 21.81 nm 左右，並且隨著添加的量越多，粒徑有越大的趨勢。由表 4-4 整理出經 Scherrer formula 估算之 Au 晶粒大小，約為 12nm 左右，與 TEM 影像所觀察到的 Au 顆粒大小接近。

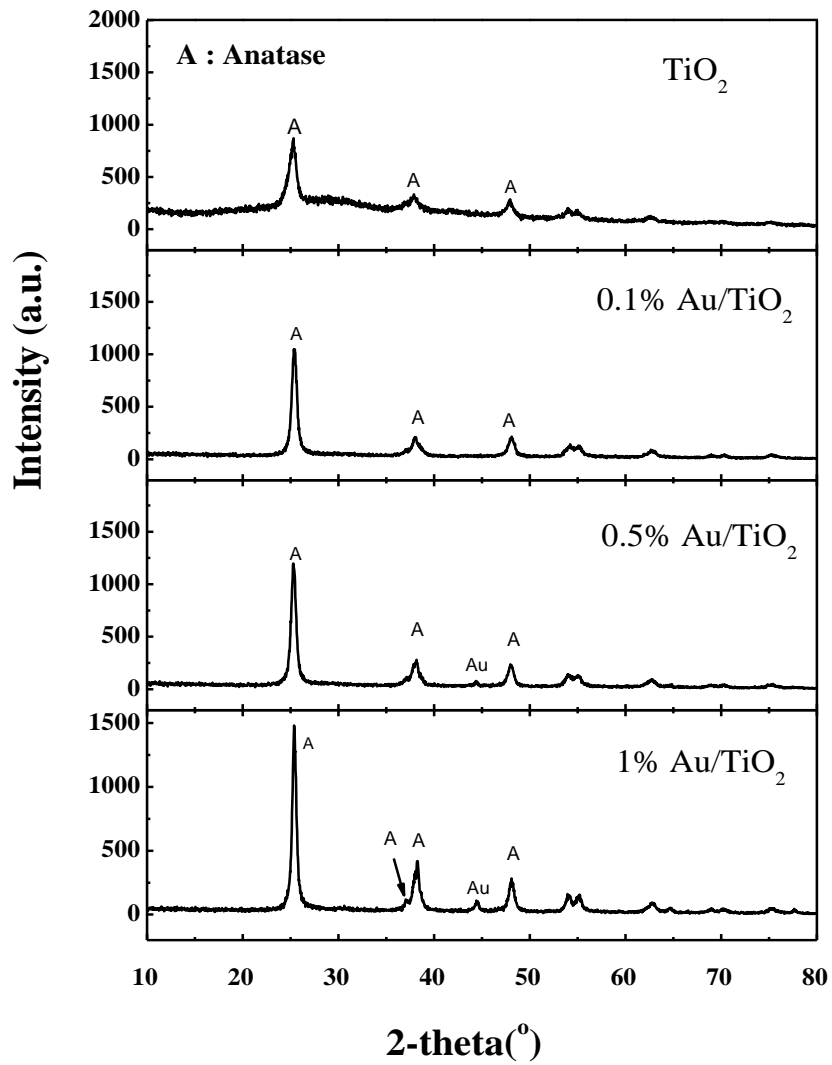


圖 4-6 添加不同比例之改質 TiO_2 光觸媒 XRD 圖譜

表 4-3 Scherrer formula 估算之 TiO₂ 觸媒晶粒大小

樣品名稱	繞射角(2 θ)	繞射角之半寬高(radian)	晶粒大小(nm)
1 % Au/TiO ₂	25.37	0.00681	21.81
0.5 % Au/TiO ₂	25.26	0.00698	21.26
0.1 % Au/TiO ₂	25.37	0.00873	17.01
純 TiO ₂	25.48	0.00977	15.20

表 4-4 Scherrer formula 估算之 Au 晶粒大小

樣品名稱	繞射角(2 θ)	繞射角之半寬高(radian)	晶粒大小(nm)
1 % Au	44.48	0.01283	12.20
0.5 % Au	44.36	0.01210	12.93

4-1-5 UV-Vis spectrum

圖 4-7 為不同比例金屬之改質 TiO₂ 光觸媒的紫外光-可見光吸收光譜圖。將添加不同比例金屬之改質 TiO₂ 光觸媒與純 TiO₂ 光觸媒相比較，發現金屬改質觸媒在 UV-Vis 圖譜上的吸收位置會偏向較長波長區域，且隨著添加過渡金屬的量越多，其在可見光區域的吸收值越高。Pan 等人【Pan, et al., 2004】之研究指出，因為過渡金屬的 3d orbital 在二氧化鈦的價帶與傳導帶之間，形成其它的獨立能階 (isolated energy state)，改變了二氧化鈦之整體能隙，進而降低電子-電洞分離時所需要的激發光子能量，造就觸媒具有吸收可見光光源的能力。另外，在 550 nm 附近可以看到有一個小的吸收波峰出現，是因為經由光激發後 Au 表面電子產生表面等離子共振反應 (Surface plasmon resonance, SPR)【Sonawane et al., 2006；S. Oros-Ruiz et al.,2012】。

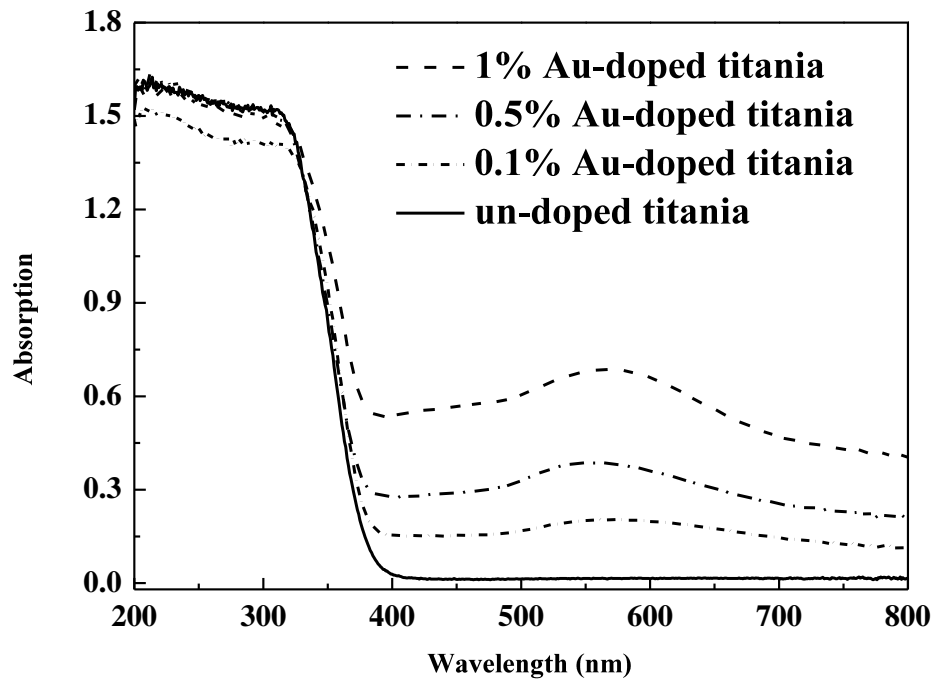


圖 4-7 純 TiO₂ 及不同添加金屬比例之紫外光-可見光吸收圖譜

4-2 亞甲基藍光催化實驗

4-2-1 亞甲基藍之紫外光光降解及揮發實驗

本實驗室曾針對亞甲基藍進行照光測試，實驗結果顯示亞甲基藍並未因紫外光照射而產生光分解現象。於不照光且不添加觸媒的條件下進行揮發實驗，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 亞甲基藍吸附實驗

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 10 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(不照光)的環境下，進行改質後二氧化鈦光觸媒對於亞甲基藍的吸附量測試及其達吸附平衡所需的時間。圖 4-8 為各光觸媒樣品吸附亞甲基藍實驗圖，由圖中可以發現，純 TiO₂ 觸媒具有較大的吸附量，而隨著 Au 添加量的增加，吸附量減少，與 BET 的結果對照，比表面積越大吸附量越大，比表面積越小吸附量越小的結果相符。在經過 36 小時的平衡吸附，本實驗所製備得到的光觸媒皆對亞甲基藍具有吸附效果，其吸附量隨著時間有所變化，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。

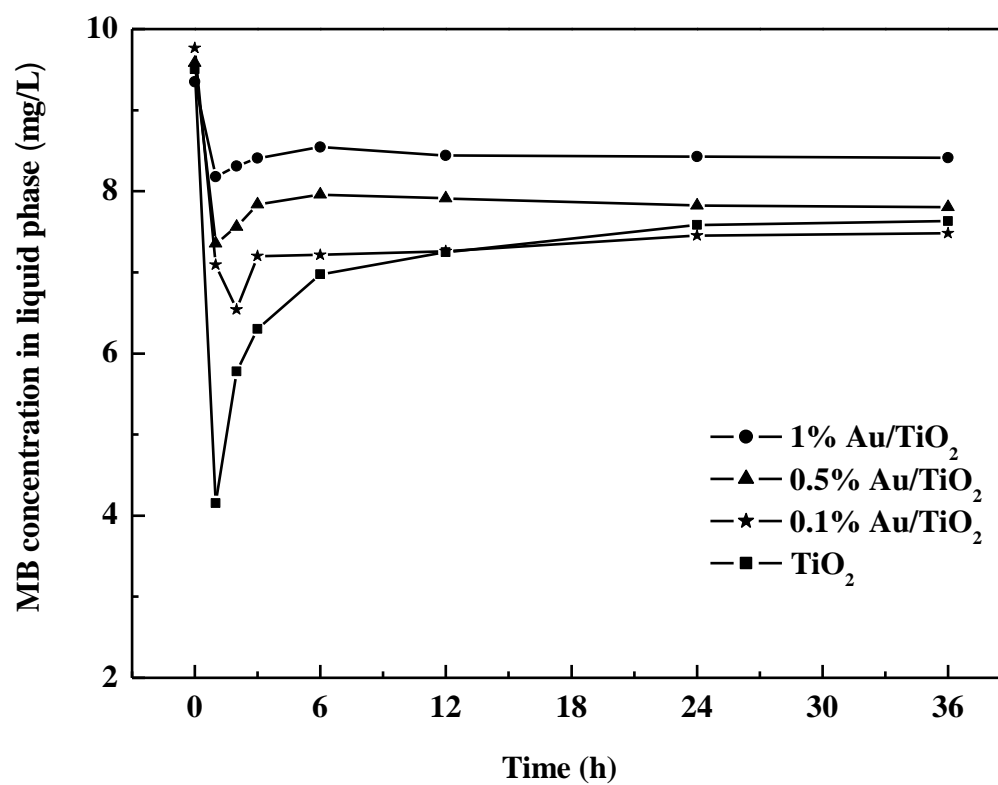


圖 4-8 純 TiO₂ 及 Au/TiO₂ 光觸媒對亞甲基藍之吸附

4-2-3 亞甲基藍之紫外光光催化降解實驗

首先配製濃度 10 mg/L, 500 mL 之亞甲基藍溶液於石英燒杯中，觸媒添加量為 0.1 g，以在 350 nm 波長為主的紫外光照射下，進行各種光觸媒對亞甲基藍的光催化降解實驗。

圖 4-9 為純 TiO₂ 及金屬改質 TiO₂ 光催化降解亞甲基藍之 C/C₀ 對 Time 圖，結果顯示，雖然純 TiO₂ 具有較大的比表面積，但 Au 改質之觸媒對亞甲基藍的降解效率皆比的純 TiO₂ 觸媒好，此現象是由於附著於 TiO₂ 表面的金，可以使電子沉積，促進電子-電洞對有效的分離，產生更多的自由基，提高觸媒的光催化活性。且添加 0.1 % Au 之二氧化鈦光觸媒在 25 °C 下，降解 10ppm 的亞甲基藍溶液，具有最佳的光降解效果，其原因可能 0.1 % Au/TiO₂ 的表面擁有較高的羥基含量【Wang et al., 2012】。降解效率為 0.1 % Au/TiO₂ > 1 % Au/TiO₂ > 0.5 % Au/TiO₂ > 純 TiO₂。改質金屬有一最佳添加量，過多的添加金屬會造成電子-電洞再結合中心增加，造成光催化活性的降低。

圖 4-10 為 0.1 % 與 0.05% Au/TiO₂ 紫外光光催化之比較圖，可看出在紫外光照射下，0.5 % Au/TiO₂ 的光催化效果並沒有 0.1% Au/TiO₂ 的好，故本實驗選用 0.1% Au/TiO₂ 光觸媒來做後續的探討。

圖 4-11 為 0.1 % Au/TiO₂ 在紫外光下降解不同濃度亞甲基藍 C/C₀ 對 Time 圖，由圖可看出，降解 10 ppm 的濃度時，可表現出最佳的降解效果，而 80 ppm 的降解效果則最差，Rauf 等人【Rauf et al., 2010】也指出，隨著污染物濃度的提高，降解效果則會跟著降低。

圖 4-12 為 0.1 % Au/TiO₂ 光降解不同 pH 亞甲基藍 C/C₀ 對 Time 圖，在未調整酸鹼值(pH~5.7)的環境中，擁有良好的降解效果，而在 pH 3、pH 9、pH 11 及 pH 13 的亞甲基藍溶液中，光催化的效果並沒有 pH 5.7 好。圖 4-13 中可看到，僅只是調整 pH 值即可使亞甲基藍的濃度下降，是由於亞甲基藍在鹼性中具有鹼水解的作用。Aspland 提到，在理想的情況下，pH 值的範圍應在 4.5-5.5 之間，以盡量減少染料水解的可能性【Aspland, 1992】。Basu 等人【Basu et al., 2007】

指出，在鹼性的環境中，亞甲基藍會被水解成 MB-OH，且在 pH 13 時，亞甲基藍會迅速被分解，與本實驗的結果相符。Andrew 等人【Andrew et al., 2011】則指出，亞甲基藍在鹼水解會直接產生 Methylene violet 中間產物，而沒有出 MB-OH。圖 4-14 為 0.1% Au/TiO₂ 在不同 pH 值中光催化降解後扣除鹼水解之效果圖。

圖 4-15 為 0.1 % Au/TiO₂ 在紫外光下光催化 3 小時及 TOC 去除 36 小時之比較圖，從圖中可看出亞甲基藍在 100 分鐘時 C/C₀ 值已趨近完全降解，然而 TOC 濃度明顯上升至第 6 小時後才開始下降，至第 36 小時之去除率約為 60 %。此曲線上升再下降的現象，推測為亞甲基藍被迅速的分解，且原先被吸附的亞甲基藍被分解成中間產物，促使 TOC 值異常增加，但 MB 急速下降的現象，在 6 小時候，有機碳逐漸礦化為水及二氧化碳。

圖 4-16 為純 TiO₂ 及 0.1% Au/TiO₂ 於波長 450nm 藍光照射下之光催化比較圖，結果顯示，改質後之 Au/TiO₂ 具有較佳的光降解效果。與 UV-Vis 吸收圖譜比較，添加 Au 的 TiO₂ 吸收波長會偏向較長的可見光區，對降解亞甲基藍的效果較好，證實本實驗製備之 Au/TiO₂ 具可見光光催化的能力。

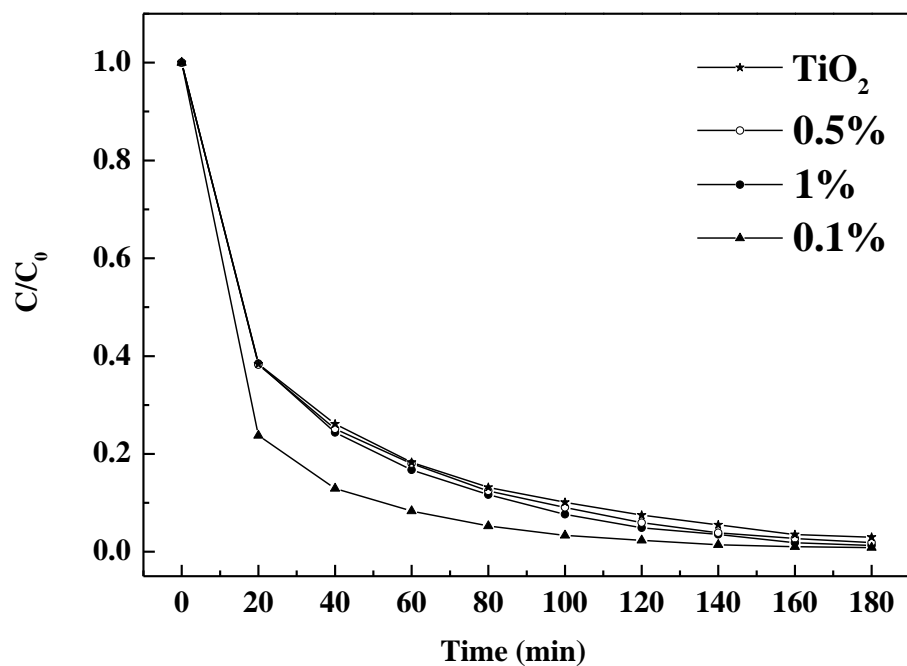


圖 4-9 純 TiO₂ 及各比例 Au/TiO₂ 光觸媒於紫外光光催化亞甲基藍效果圖

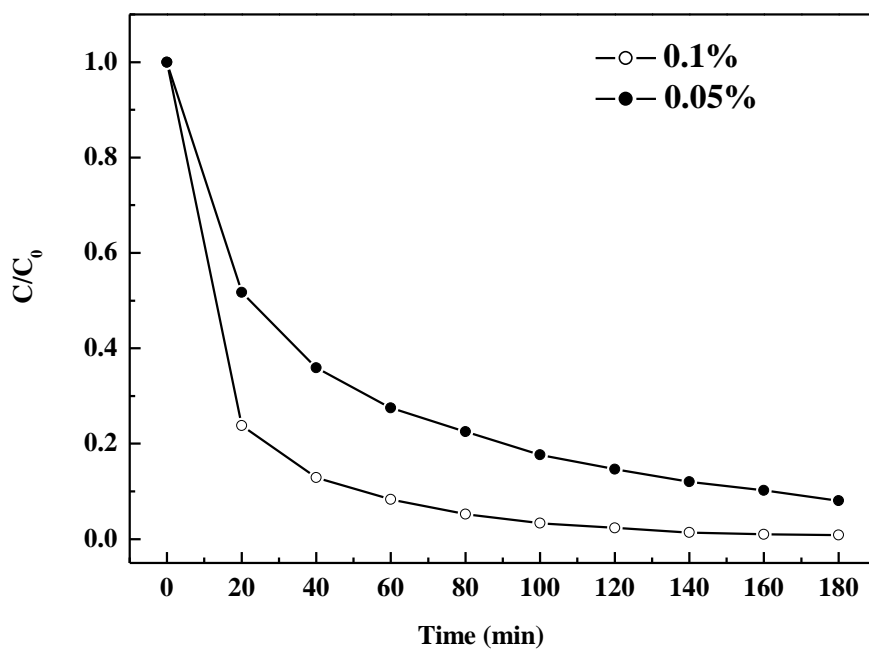
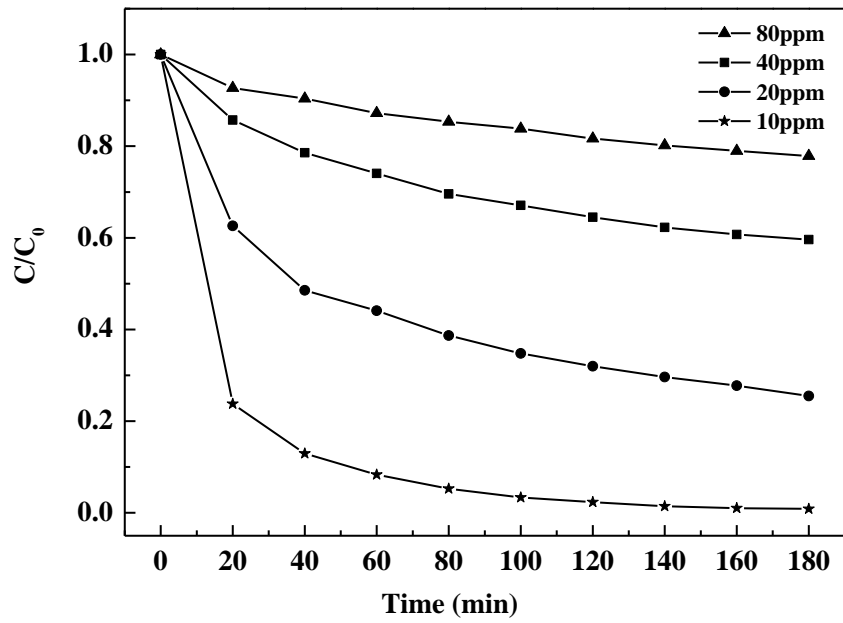


圖 4-10 0.1 % 與 0.05% Au/TiO₂ 紫外光光催化之比較圖



4-11 0.1 % Au/TiO₂ 光觸媒於紫外光下光催化不同濃度之亞甲基藍效果圖

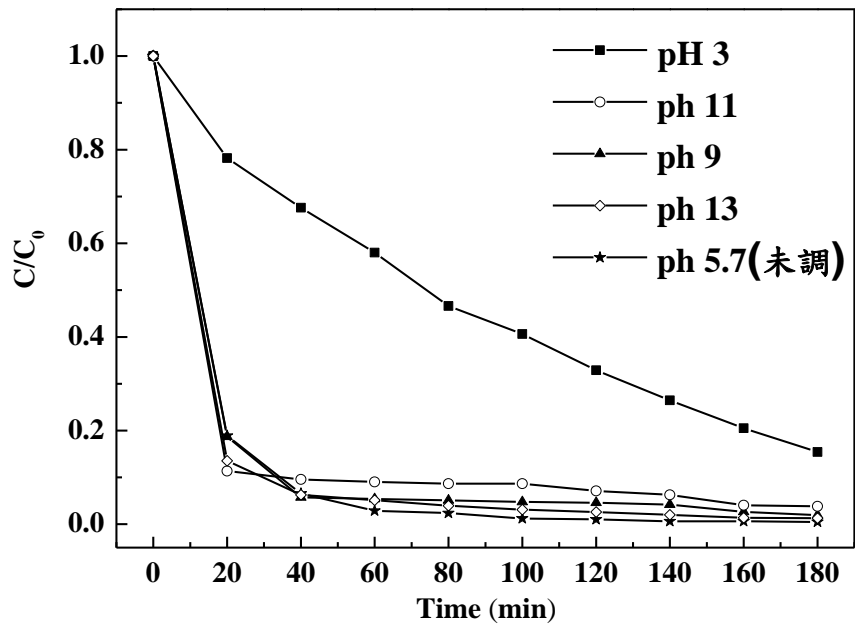


圖 4-12 0.1 % Au/TiO₂ 光觸媒於紫外光下催化不同 pH 之亞甲基藍效果圖

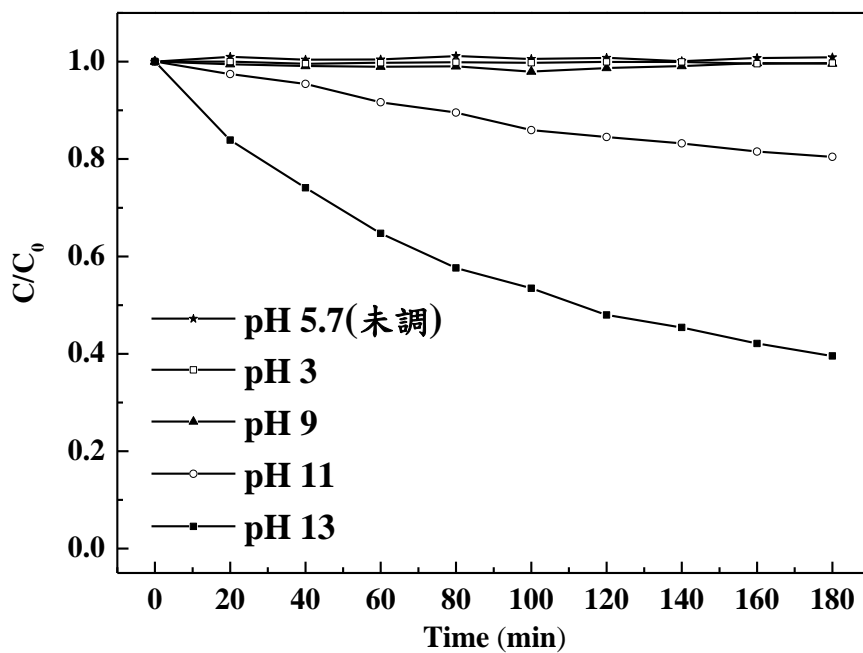


圖 4-13 亞甲基藍於水中隨時間鹼水解圖（無觸媒、無光照）

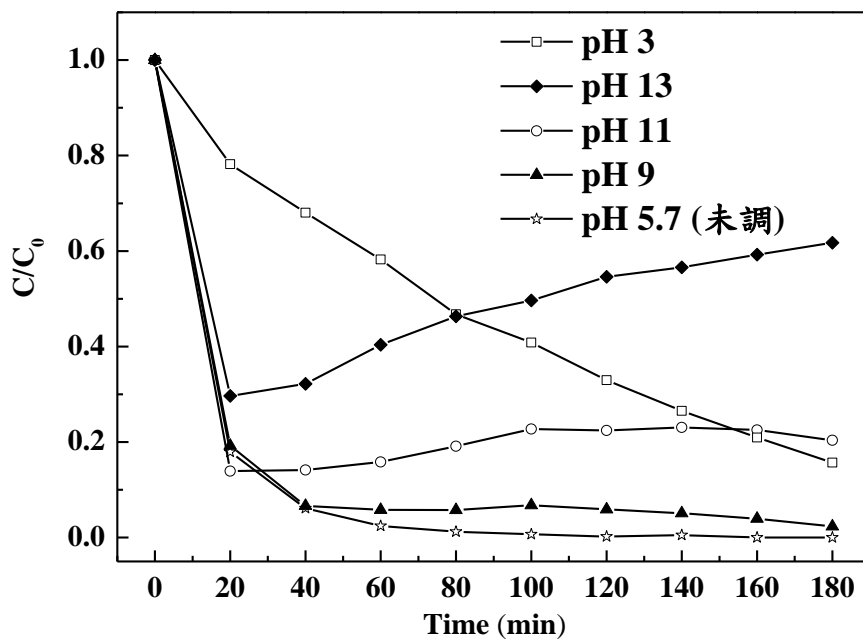


圖 4-14 0.1% Au/TiO₂ 在不同 pH 值中光催化降解亞甲基藍後扣除鹼水解之效果圖

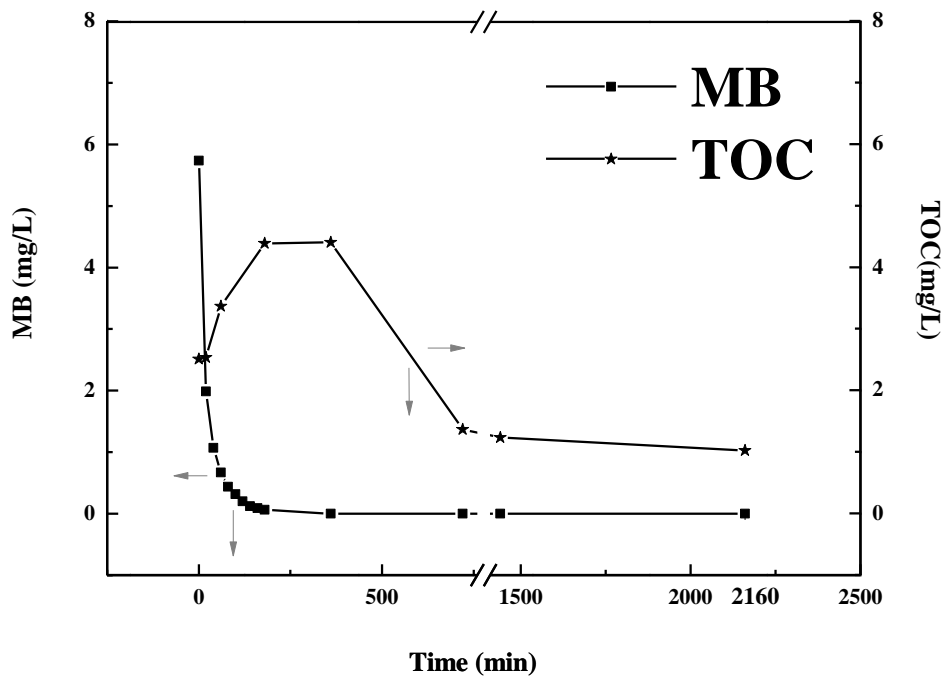


圖 4-15 0.1 % Au/TiO₂ 光觸媒於紫外光降解 MB 與 TOC 濃度之比較圖

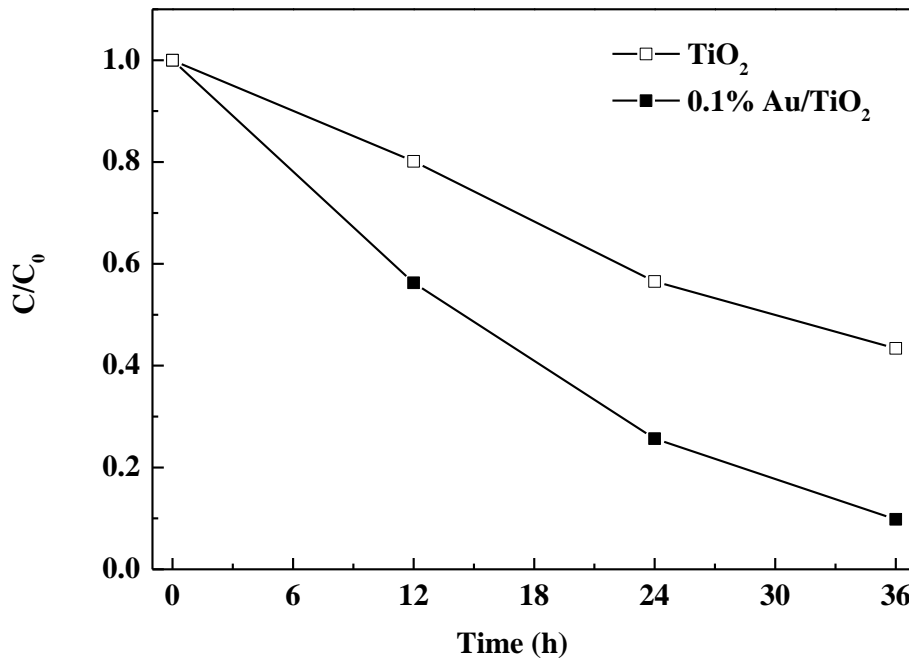


圖 4-16 純 TiO₂ 與 0.1% Au/TiO₂ 之藍光催化亞甲基藍 C/C₀Time 圖

4-3 活化能之評估

為了知道污染物在觸媒表面之交互作用與反應機制，本實驗使用反應動力學分析，而一般在異相光催化反應系統中，通常是利用擬一階反應之 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式來探討其反應之速率，如下列公式 4-1 所示所示：

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (4-2)$$

C : 經反應時間 t 後之殘存污染物濃度(mg/L), C_0 : 是污染物初始濃度(15 mg/L), k : 速率常數(h^{-1}), t : 反應時間(h) 。本研究藉由阿瑞尼氏公式(Arrhenius Law)描述速率常數與溫度之間的關係，求其樣品之活化能，如下列公式 4-2 所示：

$$\ln k = \ln A - E_a / R T \quad (4-3)$$

E_a : 活化能(k J/mol), R : 理想氣體常數(0.008314 kJ/mol K), k : 速率常數(h^{-1}), T : 絕對溫度(K), A : 前指數(pre-exponential)因子或頻率因子。

本催化實驗挑選 0.1 % Au/TiO₂，以紫外光燈源照射，進行不同溫度下之亞甲基藍光催化降解實驗。在不同溫度下，光催化的結果如圖 4-17 所示，隨著溫度的增加，光降解效率有些微增加之趨勢。本研究利用公式 4-2 求得各觸媒在不同溫度之速率常數，並配合公式 4-3 繪製成反應速率常數與溫度之相對關係圖(圖 4-18)，得知其活化能為 15.07 kJ/mol， $r^2=0.9682$ 於表 4-3。

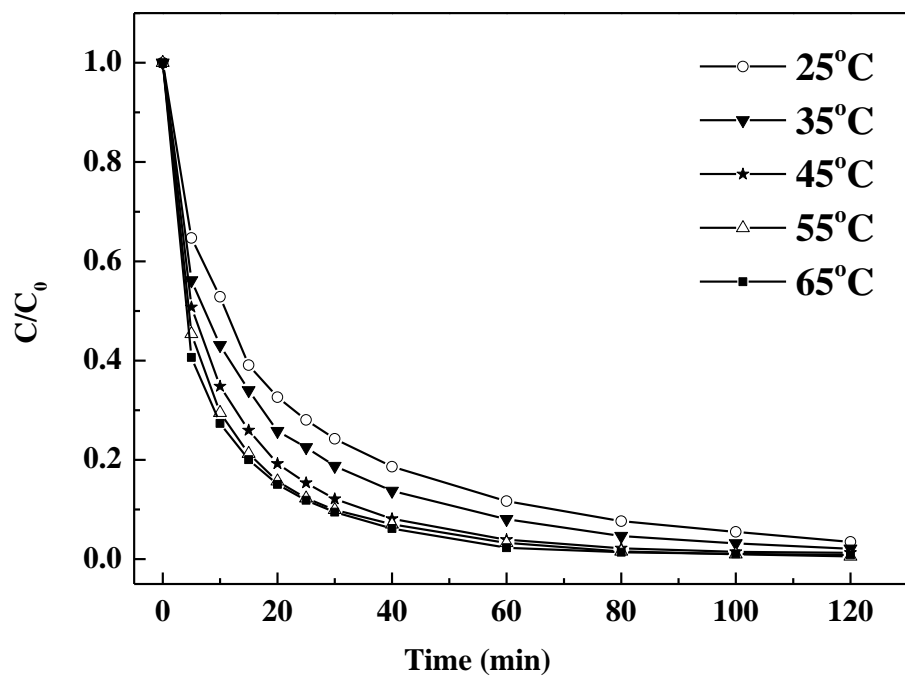


圖 4-17 0.1 % Au/TiO₂ 在不同反應溫度光催化降解 MB 之 C/C_0 vs. Time 圖

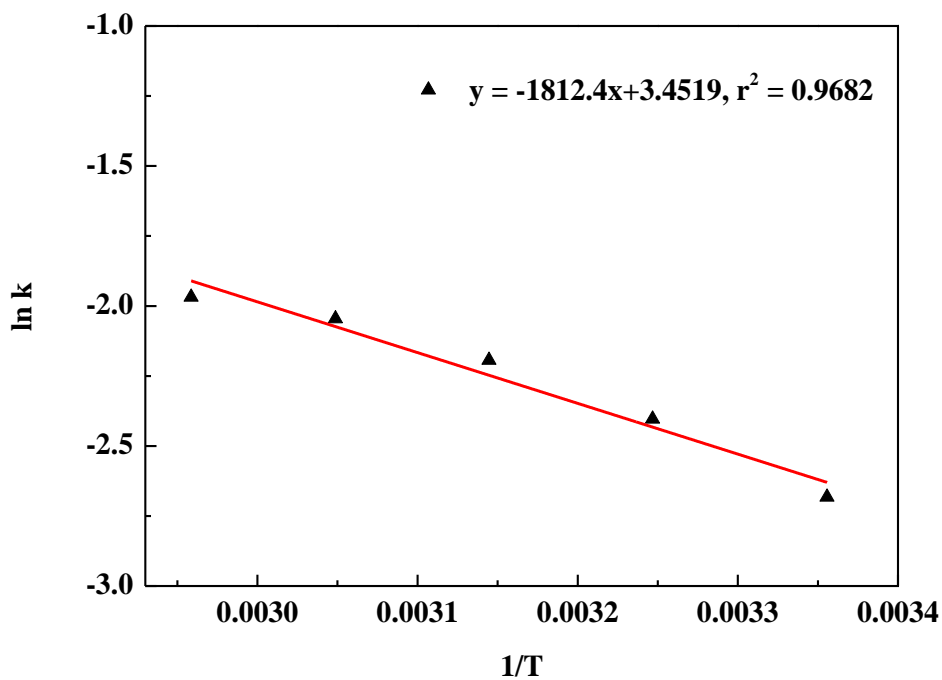


圖 4-18 0.1 % Au/TiO₂ 降解 10ppmMB 之反應速率常數與溫度之關係圖

表 4-5 0.1% Au/TiO₂ 在不同溫度降解 10ppm MB 之反應速率常數及其活化能

Material	Rate constants (min ⁻¹)					Ea (kJ/mol)
	298 (K)	308 (K)	318 (K)	328 (K)	338 (K)	
0.1 % Au/TiO ₂	0.0684	0.0904	0.1115	0.1293	0.1397	15.07,

$r^2=0.9682$

第五章 結論與建議

5-1 結論

利用溶膠凝膠法且經過 500 °C 鍛燒製得二氧化鈦，並添加不同比例的 Au 製備金改質二氧化鈦，進行 SEM、TEM、XRD、BET、UV-Vis、TOC 等儀器，對所製備之光觸媒進行基本性質的鑑定與探討，並將合成之觸媒進行光催化降解亞甲基藍試驗，得到以下結果：

1. 純 TiO₂ 和改質後之 TiO₂ 的比表面積別為 93.883 m²/g 與 35.55 至 68.656 m²/g；從 XRD 圖譜中顯示，改質前後的二氧化鈦皆為 anatase 相，且在 2θ=44° 可看到 Au 的繞射波峰。
2. 由 TEM 和 XRD 估算出觸媒的粒徑尺寸隨著 Au 添加量越多粒徑越大，約為 15.20 nm 至 21.81 nm，且有團聚的現象；UV-Vis 光譜顯示可知，金屬改質型二氧化鈦光觸媒有紅移的現象，且隨著添加的比例越高在可見光區之吸收程度越高。
3. 在亞甲基藍光催化降解實驗中，0.1 % Au/TiO₂ 擁有最佳的降解效果；不同亞甲基藍 pH 的光催化實驗中，未調整 pH 值的降解最快，在 20 分鐘時，對 10ppmMB (水溶液中) 即有約 80 % 的降解率。
4. 曲線上升再下降的現象，推測為亞甲基藍被迅速的分解，且原先被吸附的亞甲基藍被分解成中間產物，促使 TOC 值異常增加，但 MB 急速下降的現象，在 6 小時後，有機碳逐漸礦化為水及二氧化碳。

5-2 建議

1. 本實驗所製備之 Au/TiO₂ 經 XRD 圖譜顯示，有紅移現象，建議後續可用藍光做光催化降解實驗，找出在藍光光催化降解的最佳條件，與紫外光催化的效果做比較。
2. 使用 GC/MS 鑑定於 pH 值高時，鹼水解所分解出的中間產物物種，探討鹼水解與觸媒光催化之間作用的關係。
3. 改變目標污染物，例如酚類或其他科技業廢水，使觸媒效果能夠更廣泛的被應用。
4. 嘗試著以不同的方式製備光觸媒，如微波、超聲波等，以減少合成所需時間，使其符合經濟效益。

參考文獻

AEROSIL, <http://www.novochem.ro/letoltes/aeroxide%20tio2%20p25%20en.pdf>

Akın Karci, Idil Arslan-Alaton, Tugba Olmez-Hanci, Miray Bekbölet, “Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 230, 65-73, 2012.

Andrew Mills, David Hazafy, John Parkinson, Tell Tuttle, Michael G. Hutchings, “Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes”, *Dyes and Pigments*, 88, 149-155, 2011.

Aspland, R., “Disperse Dyes and Their Application to Polyester”, *Clemson University*, 1992.

Basu S., Panigrahi S., Praharaj S., Ghosh S.K., Pande S., Jana S., Pal A., Pal T., “Solvent Effect on the Electronic Spectra of Azine Dyes under Alkaline Condition”, *J. Phys. Chem. A*, 111, 578-583, 2007.

Chan Shu-Hai, XU Yao , LÜ Bao-Liang, WU Dong, “Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ag-Loaded Titania Nanotubes and Their Photocatalytic Performance”, *Acta Physico-Chimica Sinica* , 27(12), 2933-2938, 2011.

Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., Qi, L., “Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles”, *Chemistry of Materials*, 7, 663-671, 1995.

Cui, L., Hui, K.N., Hui, K.S., Lee, S.K., Zhou, W., Wan, Z.P., Chi-Nhan Ha Thuc, “Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes”, *Materials Letters*, 75, 175-178, 2012.

Curras-Collazo, M.C., “Nitric oxide signaling as a common target of organohalogen and other neuroendocrine disruptors”, *Journal of Toxicology and Environmental Health., Part B: Critical Reviews*, 14, 495-536, 2011.

Daskalaki V.M., Frontistis Zacharias, Mantzavinos Dionissios, Katsaounis Dionissios,

“Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on Ti”, *Catalysis Today*, 161, 110-114, 2011.

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

Doherty, L.F., Bromer, J.G., Zhou, Y., Aldad, T.S., Taylor, H.S., “In utero exposure to diethylstilbestrol (DES) or bisphenol-A (BPA) increases EZH2 expression in the mammary gland: an epigenetic mechanism linking endocrine disruptors to breast cancer”, *Hormones and Cancer*, 1, 146-155, 2010.

Du Jimin, Zhao Guoyan, Shi Yunfeng, Yang Hao, Li Yaxiao, Zhu Gaigai, Mao Yanjun, Sa Rongjian, Wang Weiming, “A facile method for synthesis of N-doped TiO₂ nanooctahedra”, *Applied Surface Science*, 273, 278- 286, 2013.

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

Gautam Kumar Naik, Pravat Manjari Mishra, Kulamani Parida, “Green synthesis of Au/TiO₂ for effective dye degradation in aqueous system”, *Chemical Engineering Journal*, 229, 492-497, 2013.

Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., Chen, S., Zhang, X., “H₂O₂ modified surface of TiO₂/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue”, *Desalination*, 263, 258-263, 2010.

Jaimy, K. B., Ghosh S., Sankar S., Warriar K.G.K., “An aqueous sol-gel synthesis of chromium(III) doped mesoporous titanium dioxide for visible light photocatalysis”, *Materials Research Bulletin* 46, 914-921, 2011.

Jho J.H., Kima, D.H., Kim, S.J., Lee, K.B., “Synthesis and photocatalytic property of a mixture of anatase and rutile TiO₂ doped with Fe by mechanical alloying process”, *Journal of Alloys and Compounds*, 459, 386-389, 2008.

Jiao Qu, Qiao Cong, Chunqiu Luo, Xing Yuan, “Adsorption and photocatalytic degradation of bisphenol A by low-cost carbon nanotubes synthesized using fallen leaves of poplar”, *RSC Advances*, 3, 961-965, 2013.

Komarneni, S., Rajha, R.K., Katsuki, H., “Microwave-hydrothermal processing of

titanium dioxide”, *Materials Chemistry and Physics*, 61, 50-54, 1999.

Li, F.B., Li, X.Z., “Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment”, *Applied Catalysis A: General*, 2281, 5-27, 2002.

Li, X.Z., He, C., Graham Nigel, Xiong Y., “Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a Au-TiO₂/ITO film”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 741-750, 2005.

Liu Xiangchun, “Preparation and characterization of pure anatase nanocrystals by sol-gel method”, *Powder Technology*, 224, 287290, 2012.

Macwan, D.P., Dave, P.N., Chaturvedi, S., “A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications”, *Journal of Materials Science*, 46, 3669-3686, 2011.

Manabe, I., “Chronic inflammation links cardiovascular, metabolic and renal Diseases”, *Circulation Journal*, 75, 2739-2748, 2011.

Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., “Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge-Fate of bisphenol A”, *Chemosphere*, 78, 923-941, 2010.

Muhammad A. Rauf, Mohammed A. Meetani, A. Khaleel, Amal Ahmed, “Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS”, *Chemical Engineering Journal*, 157, 373-378, 2010.

Ohko, Y., Ando, S., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A., “Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst”, *Environ. Sci. Technol*, 35, 2365-2368, 2001.

Pan, C. C. Wu, J. C. S., “Visible-light Response Cr-doped TiO₂ Nano Photocatalysts”, *Journal of Chinese Colloid and Interface Society*, 26, 175-182, 2004.

Rauf, M.A., Meetani, M.A., Khaleel, A., Amal Ahmed, “Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS”, *Chemical Engineering Journal*, 157, 373-378, 2010.

Salazar, K.D., Miller, M.R., Barnett, J.B., Schafer, R., “Evidence for a novel

endocrine disruptor: the pesticide propanil requires the ovaries and steroid synthesis to enhance humoral immunity” ,*Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 93, 62-74, 2006.

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 for Electron 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 anatase titania”, *Materials Science and Engineering A*, 333, 239-242, 2002.

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.

Sonawane, R.S., Dongare, M.K., “Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243, 68-76, 2006.

S. Oros-Ruiz, R. Gómez, R. López, A. Hernández-Gordillo, J.A. Pedraza-Avella, E. Moctezuma, E. Pérez, “Photocatalytic reduction of methyl orange on Au/TiO₂ semiconductors”, *Catalysis Communications*, 21, 72-76, 2012.

Valverde-Aguilar, G., García-Macedo, J.A., Renteria-Tapia, V., “Photoconductivity studies of gold nanoparticles supported on amorphous and crystalline TiO₂ matrix prepared by sol-gel method”, *Revista Mexicana De Física*, 57(2), 13-18, 2011.

Wang Huihu, Faria Joaquim Luís, Dong Shijie, Chang Ying, “Mesoporous Au/TiO₂ composites preparation, characterization, and photocatalytic properties”, *Materials Science and Engineering B*, 177, 913-919, 2012.

Wang Rongchang, Ren Dianjun, Xia Siqing, Zhang Yalei, Zhao Jianfu, “Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR)”, *Journal*

of Hazardous Materials, 169, 926-932, 2009.

Yang Shenghong, Zhang Xiaoming , Zhang Tingjie, Wang Keg uang, Zhu Yubin, "TiO₂ Nano-Powders Prepared by Means of Microwave Radiation" Rare Metal Materials and Engineering, Vol. 29, No. 5, 2000.

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。

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學系碩士論文，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學系碩士論文，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。

林佳靜，"超音波輔助合成二氧化鈦之研究"，東海大學環境科學所碩士論文，2011。

附錄

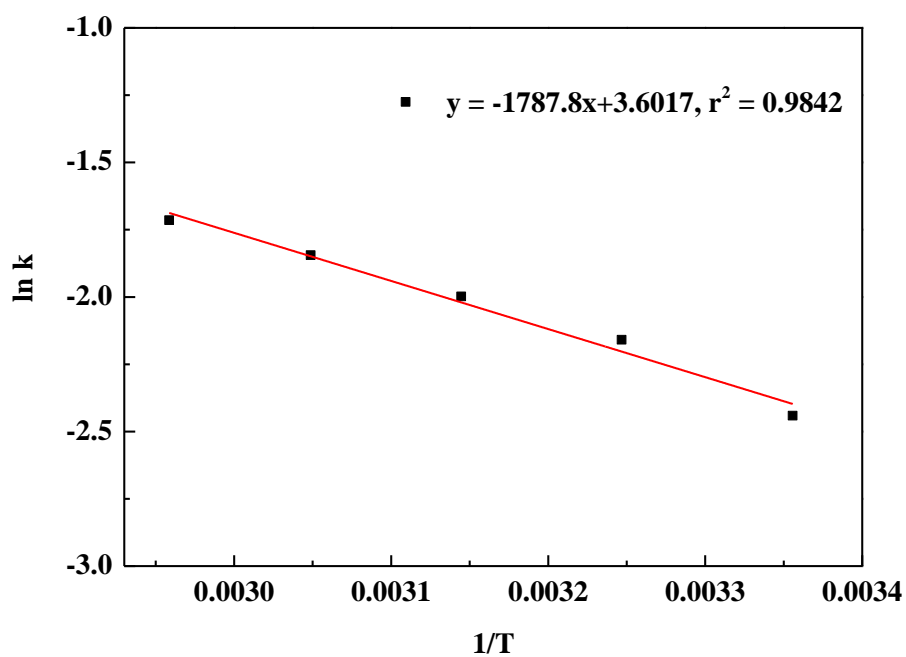


圖 1 以五分鐘計算 0.1 % Au/TiO₂ 降解 MB 之反應速率常數與溫度之關係圖

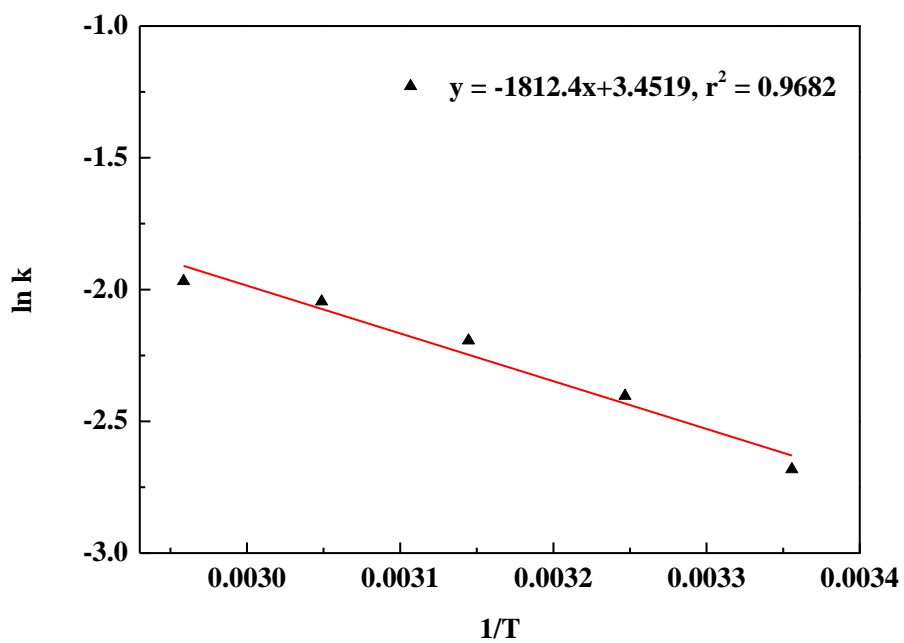


圖 2 以十分鐘計算 0.1 % Au/TiO₂ 降解 MB 之反應速率常數與溫度之關係圖