

東海大學環境科學與工程系研究所碩士論文

具可見光吸收之銅、鉻、鐵改質型 TiO_2 奈米光觸媒
Cu, Cr, and Fe Modified TiO_2 Nano Photocatalysts with
Visible Light Response



研究生：張碩修

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國九十七年一月

摘要

本研究使用溶膠凝膠法製備金屬改質之二氧化鈦光觸媒，在酸性條件下(pH 1.25 - 1.28)，添加 0.1、0.2、1.0、2.0 mole % 的硝酸銅、硝酸鉻、硝酸鐵，來製備金屬改質之二氧化鈦光觸媒，使改質二氧化鈦具有吸收可見光的特性，本研究藉此特性進行藍光 (450 nm) 照射下催化亞甲基藍降解反應。本研究使用 BET 比表面積儀、XRD、SEM、TEM、UV-Vis 漫反射光譜儀及 XAS 等，鑑定金屬改質光觸媒之物化特性。

由實驗結果可知，BET 比表面積約為 77.7~100.5 m²/g；XRD 顯示改質前後之光觸媒經過 500 °C 煅燒皆為 anatase 晶相；SEM 與 TEM 影像顯示粒徑大小約為 10~15 nm；UV-Vis 漫反射吸收光譜顯示，改質型光觸媒在可見光波長範圍確實具有吸收能力，且若添加的金屬量越多則可見光吸收值越高；XAS 發現銅改質型觸媒之 Cu 物種以 Cu(II) 存在，鐵改質型觸媒之 Fe 物種以 Fe(III) 存在。在經過 36 小時藍光照射下，進行降解亞甲基藍之實驗，其結果顯示添加 0.1 mole % Cu 的光觸媒具有 20 % 的分解效率，改質光觸媒皆比未改質光觸媒分解效率佳。

關鍵字：溶膠凝膠、金屬改質型二氧化鈦、藍光吸收、亞甲基藍降解

Abstract

Metal modified TiO₂ catalysts nano-photocatalysts were prepared by sol-gel process using inorganic copper nitrate 2.5 hydrate, chrom nitrate nonahydrate, and iron nitrate nonahydrate, under acidic condition. This modification results in catalysts with enhanced visible light absorbance in blue light region. These catalysts were characterized by the use of UV-vis spectroscopy, BET surface area analyzer, TEM, SEM, and XAS.

The SEM and TEM images show that the catalysts particle size is approximately 10–15 nm. The BET surface area of the catalysts is in 77.7–100.5 m²/g range. From XRD results, the pure and modified TiO₂ calcined at 500 °C are in anatase form. The UV/Vis absorption spectra indicate that the metal modified TiO₂ can absorb more visible light in blue region. The XAS results from the metal modified catalysts indicate that the prevailing copper species is Cu²⁺ and the iron species is Fe³⁺. Photocatalytic activity of modified TiO₂ catalysts was higher than that of non-modified TiO₂ under blue light irradiation. After photocatalytic reaction for 36 hours, the greatest photocatalytic activity in this study is obtained by using 0.1% Cu/TiO₂ under blue light illumination.

Keywords: Sol-gel method, Photodegradation of methylene blue, Blue light absorption, Metal modified TiO₂.

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	3
第二章 文獻回顧	3
2-1 光觸媒相關文獻	3
2-2 光觸媒之製備相關文獻	4
2-2-1 溶膠凝膠法 (Sol-Gel)	4
2-2-2 化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)	7
2-2-3 液相沈積法 (Liquid Phase Deposition, LPD)	8
2-3 光觸媒之改質相關文獻	8
2-3-1 複合半導體光觸媒	9
2-3-2 添加貴重金屬	12
2-3-3 摻雜過渡金屬	13
第三章 研究方法	18
3-1 藥品與實驗設備及儀器	18
3-1-1 實驗藥品	18

3-1-2 實驗設備及儀器	20
3-2 觸媒之製備方法	22
3-2-1 純 TiO ₂ 光觸媒之製備	22
3-2-2 金屬改質型 TiO ₂ 光觸媒之製備	24
3-3 實驗分析方法	26
3-3-1 感應耦合電漿原子放射光譜儀 (ICP-AES)	26
3-3-2 X-ray 繞射分析 (XRD)	26
3-3-3 比表面積分析儀 (BET Surface Analyzer)	27
3-3-4 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS)	27
3-3-5 穿透式電子顯微鏡 (TEM)	28
3-3-6 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	28
3-3-7 X 光吸收光譜 (XAS)	28
3-4 光催化活性測試	29
第四章 結果與討論	32
4-1 光觸媒性質之鑑定	32
4-1-1 ICP 分析	32
4-1-1 XRD 分析	33
4-1-2 BET 分析	38

4-1-3 FE-SEM/EDS 分析	41
4-1-4 TEM 分析	48
4-1-5 UV-Vis spectrum 分析	52
4-1-6 XAS 分析	55
4-2 亞甲基藍光催化實驗	64
4-2-1 揮發實驗	64
4-2-2 光分解實驗	65
4-2-3 吸附實驗	66
4-2-4 亞甲基藍之可見光光催化降解實驗	68
第五章 結論與建議	72
5-1 結論	72
5-2 建議	73
參考文獻	75
附錄	

圖目錄

圖 2-1 複合半導體光觸媒激發後之電子轉移圖：(A)電子由受激發之半體體傳遞至未受激發之半導體，(B)兩種半導體皆被激發之電子傳遞圖.....	11
圖 2-2 銅改質之 TiO ₂ 觸媒光催化反應 CO ₂ 示意圖	15
圖 3-1 純 TiO ₂ 光觸媒之製備流程圖	23
圖 3-2 金屬改質型 TiO ₂ 光觸媒之製備流程圖	25
圖 3-3 可見光光化學反應器	30
圖 3-4 藍光燈管發光波長範圍	30
圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜.....	31
圖 4-1 添加銅改質 TiO ₂ 光觸媒 XRD 圖譜：(a) 2.0 mole % Cu-TiO ₂ (b) 1.0 mole % Cu-TiO ₂ (c) 0.2 mole % Cu-TiO ₂ (d) 0.1 mole % Cu-TiO ₂ (e) in-house TiO ₂ (f) Dagussa-TiO ₂	34
圖 4-2 添加鉻改質 TiO ₂ 光觸媒 XRD 圖譜：(a) 2.0 mole % Cr-TiO ₂ (b) 1.0 mole % Cr-TiO ₂ (c) 0.2 mole % Cr-TiO ₂ (d) 0.1 mole % Cr-TiO ₂ (e) in-house TiO ₂ (f) Dagussa-TiO ₂	35
圖 4-3 添加鐵改質 TiO ₂ 光觸媒 XRD 圖譜：(a) 2.0 mole % Fe-TiO ₂ (b) 1.0 mole % Fe-TiO ₂ (c) 0.2 mole % Fe-TiO ₂ (d) 0.1 mole % Fe-TiO ₂ (e) in-house TiO ₂ (f) Dagussa-TiO ₂	36
圖 4-4 Sol-Gel 法製備之純 TiO ₂ 觸媒（改質前）SEM 圖 (a) 放大倍率為 50,000 倍 (b) 放大倍率為 100,000 倍.....	43

圖 4-5 添加 Cu 改質之 TiO_2 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (b) 0.2 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍)(c) 1.0 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 50,000)(d) 2.0 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) 44

圖 4-6 添加 Cr 改質之 TiO_2 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (b) 0.2 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) (c) 1.0 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (d) 2.0 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) 45

圖 4-7 添加 Fe 改質之 TiO_2 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (b) 0.2 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) (c) 1.0 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (d) 2.0 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) 46

圖 4-8 添加 Cu、Cr 及 Fe 之改質後 TiO_2 光觸媒 EDS 圖譜：(a) 2.0 mole % Cu- TiO_2 (b) 2.0 mole % Cr- TiO_2 (c) 2.0 mole % Fe- TiO_2 47

圖 4-9 添加 Cu 改質之 TiO_2 光觸媒 TEM 影像：(a) 0.1 mole % Cu- TiO_2 (b) 0.2 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率皆為 200,000 倍) 49

圖 4-10 添加 Cr 改質之 TiO_2 光觸媒 TEM 影像：(a) 0.1 mole % Cr- TiO_2 (b) 0.2 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率皆為 200,000 倍) 50

圖 4-11 添加 Fe 改質之 TiO ₂ 光觸媒 TEM 影像:(a)0.1 mole % Fe-TiO ₂ (b) 0.2 mole % Fe-TiO ₂ (放大倍率皆為 200,000 倍)	51
圖 4-12 Cu 改質 TiO ₂ 觸媒之 UV-vis 圖譜：- · -2.0 % Cu-TiO ₂ ; - · · 1.0 % Cu-TiO ₂ ; ...0.2 % Cu-TiO ₂ ; ---0.1 % Cu-TiO ₂ ; — In-house-TiO ₂	53
圖 4-13 Cr 改質 TiO ₂ 觸媒之 UV-vis 圖譜：- · -2.0 % Cr-TiO ₂ ; - · · 1.0 % Cr-TiO ₂ ; ...0.2 % Cr-TiO ₂ ; ---0.1 % Cr-TiO ₂ ; — In-house-TiO ₂	53
圖 4-14 Fe 改質 TiO ₂ 觸媒之 UV-vis 圖譜：- · -2.0 % Fe-TiO ₂ ; - · · 1.0 % Fe-TiO ₂ ; ...0.2 % Fe-TiO ₂ ; ---0.1 % Fe-TiO ₂ ; — In-house-TiO ₂	54
圖 4-15 摻雜 0.1 % Cu 之 TiO ₂ 與 Cu、CuO、Cu ₂ O、Cu(OH) ₂ 之 XANES 圖譜.....	56
圖 4-16 摻雜 0.2 % Cu 之 TiO ₂ 與 Cu、CuO、Cu ₂ O、Cu(OH) ₂ 之 XANES 圖譜.....	56
圖 4-17 摻雜 1 % Cu 之 TiO ₂ 與 Cu、CuO、Cu ₂ O、Cu(OH) ₂ 之 XANES	57
圖 4-18 摻雜 2 % Cu 之 TiO ₂ 與 Cu、CuO、Cu ₂ O、Cu(OH) ₂ 之 XANES 圖譜.....	57

圖 4-19 在 1 N NaOH 條件下製備摻雜 0.1 % Cu 之 TiO ₂ 與 Cu、CuO、Cu ₂ O、Cu(OH) ₂ 之 XANES 圖譜	58
圖 4-20 以溶膠凝膠法合成各種不同比例摻雜 Cu/TiO ₂ 觸媒之 EXAFS 傅立葉轉換圖譜.....	59
圖 4-21 摻雜 0.1 % Fe 之 TiO ₂ 與 FeO、Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄ 之 XANES 圖譜	61
圖 4-22 摻雜 0.2 % Fe 之 TiO ₂ 與 FeO、Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄ 之 XANES 圖譜	61
圖 4-23 摻雜 1 % Fe 之 TiO ₂ 與 FeO、Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄ 之 XANES 圖譜	62
圖 4-24 摻雜 2 % Fe 之 TiO ₂ 與 FeO、Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄ 之 XANES 圖譜	62
圖 4-25 以溶膠凝膠法合成各種不同比例摻雜 Fe/TiO ₂ 觸媒之 EXAFS 傅立葉轉換圖譜.....	63
圖 4-26 亞甲基藍之揮發實驗圖	64
圖 4-27 亞甲基藍之藍光光分解實驗圖	65
圖 4-28 添加銅金屬之改質 TiO ₂ 觸媒吸附實驗圖	66
圖 4-29 添加鉻金屬之改質 TiO ₂ 觸媒吸附實驗圖	67
圖 4-30 添加鐵金屬之改質 TiO ₂ 觸媒吸附實驗圖	67

圖 4-31 Cu 金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/Co vs. Time 圖	
.....	69
圖 4-32 Cr 金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/Co vs. Time 圖	
.....	70
圖 4-33 Fe 金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/Co vs. Time 圖	
.....	71

表目錄

表 4-1 經金屬改質之 TiO_2 光觸媒所含的金屬濃度及比例.....	33
表 4-2 Scherrer equation 估算之 TiO_2 觸媒晶粒大小	37
表 4-3 金屬改質前後 TiO_2 的比表面積及粒徑大小.....	40
表 4-4 摻雜銅之 TiO_2 光觸媒之結構參數.....	59
表 4-5 摻雜鐵光觸媒之結構參數	63
表 4-6 鹼性條件與酸性條件之 0.1 % Cu TiO_2 分析數據比較.....	70

一、前言

1-1 研究源起

在早期二氧化鈦主要是工業用原料，而從70年代開始，由於日本學者Fujishima和 Honda發現使用波長小於415 nm的光源來照射TiO₂可以在其表面分解水分子，因而被廣泛的研究。到了80年代中期，隨著環保意識的抬頭，大家對環境保護及綠色能源的利用日益關切，於是將TiO₂應用在生活環境中降解有機污染物【Kisch and Prakt, 1994】的研究。近幾年光觸媒迅速發展，選擇利用照光來反應降解污染物是一種新的處理方式。

為了有效利用觸媒來處理環境中的污染物，必須要開發具有更高效能的光觸媒，目前光觸媒的應用主要是靠UV光的照射才能產生催化效能，將污染物氧化還原，為了使光催化反應的應用範圍更廣，除了增加觸媒的比表面積，還要增加可見光光源的應用性，如此才可以有效推廣至日常生活中，有研究指出能將二氧化碳光催化反應生成甲醇【Tseng *et al.*, 2004】，若能有效提升觸媒活性，使用太陽能來激發光觸媒，將來可以同時解決溫室效應及能源問題。

1-2 研究目的與內容

1-2-1 研究目的

為了提昇光觸媒光催化降解污染物的效率，本研究利用溶膠凝膠法的方式來製備奈米級二氧化鈦光觸媒，透過分子級的溶液混合及水解縮合反應過程，得以製備出顆粒較小且均勻性佳的奈米級觸媒粉末，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，使得光源的利用受到限制。為此，本研究試著以添加過渡金屬離子的方式，進行光觸媒之改質，期許能夠降低光觸媒的能隙，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

本研究針對利用溶膠凝膠法製備所得之金屬改質型光觸媒，進行 BET surface area、XRD、SEM/EDS、TEM、UV-Vis spectrum、XAS 等分析方法來分析觸媒物化特性。

在光觸媒催化活性實驗中，選擇亞甲基藍作為污染物，光源選擇藍光燈管(450 nm)進行光催化反應，評估溶膠凝膠製備得到之純 TiO₂ 光觸媒及添加過渡金屬之改質型 TiO₂ 光觸媒對亞甲基藍的催化效率。

第二章 文獻回顧

2-1 光觸媒相關文獻

1972年，日本學者 Fujishima 等人【Fujishima *et al.*, 1972】在研究中發現，以光源波長 $< 415\text{nm}$ 照射 TiO_2 單晶電極，可以將水分解成氫氣與氧氣。其原因是二氧化鈦被光源激發後會產生之電子-電洞對，二氧化鈦表面所產生之電洞可以進行氧化反應，而產生之電子則傳送至白金電極進行還原反應生成氫氣，但是因為產量太低還沒有實際應用的價值。氫氣是具有發展潛的替代能源，於是相關領域的科學家致力於光觸媒之原理研究與應用開發。

一般觸媒主要的特性是可以進行催化化學反應，而本身性質不變，但是光觸媒需要藉由光源來激發，使其產生電子躍遷而分離出電子-電洞對，此時才會具有光催化及反應活性等特性。光觸媒大部分是半導體化合物，如 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 CdS 等。其中 TiO_2 具有成本低，高光化學活性以及物化性質穩定，且沒有毒性，為主要的光觸媒研究化合物，目前普遍應用在醫療用的殺菌【Blake *et al.*, 1999】、空氣淨化【Choi *et al.*, 2000】、水質淨化【Kumbhar and Chumanov, 2005】。

2-2光觸媒之製備相關文獻

二氧化鈦光觸媒的製備方法有很多，研究常用的合成方法有溶膠-凝膠法（Sol-gel method）、化學氣相沉積法（Chemical Vapor Deposition, CVD）、液相沉積法（Liquid Phase Deposition, LPD）等。

2-2-1 溶膠凝膠法（Sol-Gel）

溶膠凝膠法主要是用來製備陶瓷材料之方法，1971 年 Dislich【Dislich, 1971】首先發展以溶膠凝法，將金屬烷氧化物轉變成無機玻璃，使得溶膠凝膠法逐漸被學者所研究。溶膠（sol）指的是膠體粒子分散在液體中，膠體是一種直徑 1~100 nm 之固體粒子，而凝膠（gel）是由平均鏈長大於 1 μm 之高分子鏈與次微米大小孔洞之網路相互連接而成。而溶膠-凝膠（Sol-Gel）是指將矽氧化物或金屬氧化物從溶液狀態（solution）中經過水解、縮合、聚合等反應後，逐漸形成膠體（gel）的狀態，凝固後成為具多孔性、高表面積的網狀結構。

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，經由添加適量比例之催化劑，通常為鹽酸或硝酸，進行水解及聚縮合反應後會形成三度空間的網狀分子結構，其步驟包括(1)混合與水解（Mixing and Hydrolysis）；(2)膠化與縮合（Gelation and Condensation）；(3)陳置（Aging）；(4)乾燥（Drying），經熱處理後可

以得到觸媒塊材再磨成粉末或鍍在基材上形成薄膜。

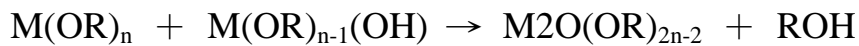
一般反應方程式如下：

(1) 水解反應：

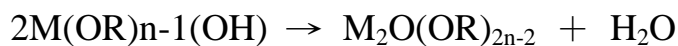


(2) 聚縮合反應：

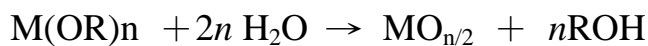
(a) 脫水反應：



(b) 脫醇反應：



全反應式：



此法能有效製備出濃度高、均勻度高，而且具有良好再現性的塊材、粉末、薄膜，而且在常溫下即可進行製備，不需要昂貴的設備，而且以不同起始原料、溶劑、催化劑、控制溫度、pH 值與水的含量等，可以改變最終產物的結構和性質，製備合適的觸媒。

Yoldas【Yoldas, 1986】在研究中探討起始物對水解縮和反應的影響，水解速度會影響產生之觸媒顆粒，他發現起始物上之烷基愈大時，水解反應及擴散速率愈慢，相對地所含之氧化物濃度愈小，所產生之聚合物愈小。

Terabe 等人【Terabe *et al.*, 1994】使用純鈦烷氧化合物來製備二氧化鈦溶凝膠時，先將純鈦烷氧化合物溶在乙醇，加入適量的酸（如 HCl、HNO₃）當觸媒，再將適量比例之蒸餾水與醇類（乙醇）預先混合後，將此混合液緩慢地滴入鈦烷氧化物與乙醇的混合液中，以此來控制鈦之烷氧化物的水解速度。

Cot 等人【Cot *et al.*, 1998】發現溶膠凝膠反應中若添加酸性觸媒（如 HCl、HNO₃ 等），有助於水解反應，而不利縮合反應，使得凝膠發生的時間延長。加酸之凝膠乾燥後，整體密度較大，孔隙較小，比表面積較大，所需之鍛燒溫度較低。同樣的情況 Su 等人【Su *et al.*, 2004】的研究中發現添加 HNO₃ 調整至 pH < 2 的情況下，溶膠可以達到穩定態，不會快速凝膠。而林氏等人【林氏等人，2005】以溶膠凝膠法製備二氧化鈦，針對 pH 值、操作溫度等參數進行分析研究，結果指出 pH 值為 1.5、反應溫度為 358 K 的實驗條件為最佳，得到的二氧化鈦顆粒大小約為 10 ~ 20 nm，即使經過一個月，也不會沉降。所以利用 pH 值來調整溶膠可以得到顆粒較小的觸媒，而且比表面積也可以獲得提升。

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

化學氣相沈積法是利用載流氣體將前驅物 (precursor) 傳輸擴散，或是經由前驅物本身的蒸發擴散至固相基材 (substrate) 表面上，經表面吸附及分子擴散作用，再受到能量的驅動進行反應，而於基材上形成二氧化鈦薄膜，反應過程所產生的揮發性副產物，則從基材表面排出。反應過程中以不同的前驅物種類、基材種類、提供能量的方式、系統之壓力、載流氣體之流速及添加的反應物，可以改變觸媒薄膜不同特性 (如：薄膜厚度、結晶狀態、薄膜之反射率及薄膜表結構) 【陳氏，2003；蕭氏，2005】。

化學氣相沈積法製備觸媒的優點包括：

- (1) 可以在不同材質上應用。
- (2) 觸媒的組成、結構及純度。
- (3) 用途廣泛，不受反應槽形狀限制。
- (4) 溶液將薄膜固定在基材上，不易被脫附。

其缺點則為成本較高。

Hung【Hung *et al.*, 1997】等人研究中，採用化學蒸氣沈積法，其步驟是將 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 溶液先加熱後與水蒸氣接觸，利用氮氣將此含二氧化鈦氣流導入反應器中，反應器外部保持 300°C 加熱，最後再以 550°C 燒結，進行處理三氯乙烯氣體。

蕭氏【蕭氏, 2005】使用高頻電漿輔助化學氣相沈積(RF-PECVD)技術，以四異丙基鈦酸鹽 (TTIP) 做為前驅物，通入氮氣作為電漿源以及載流氣體，摻雜氮於 TiO_2 薄膜之上；並以紫外光及可見光降解氣相異丙醇，評估氮摻雜前後之改質型二氧化鈦薄膜的光催化活性。

2-2-3 液相沈積法 (Liquid phase deposition, LPD)

液相沈積法最早用於製備 SiO_2 ，後來廣泛地應用於金屬氧化物的製備，如 TiO_2 、 SnO_2 、 FeOOH 、 V_2O_5 等【Tsukuma *et al.*, 1997；Deki *et al.*, 1997^a；Deki *et al.*, 1997^b；Shi *et al.*, 2002；Hamaguchi *et al.*, 2005】。此法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。

LPD 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。

Hamaguchi 等人【Hamaguchi *et al.*, 2005】利用液相沈積法製備 TiO_2 ，其製備方法為：將 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 H_3BO_3 溶解於蒸餾水中，混合

均勻後置入鈉鈣玻璃 (soda lime glass) 基材，在 20 °C 下進行反應 24 小時，最後再以去離子水和丙酮清洗乾淨，於室溫下乾燥，即可得到薄膜形態的二氧化鈦。

2-3 光觸媒之改質相關文獻

目前光催化反應之系統，主要的反應缺點在於光源的利用性低與電子-電洞對的再結合，一般的光觸媒使用波長 254 nm、365 nm 等 UV 光源，光催化反應可以有明顯的效果，而一般太陽光的 UV 光比例約有 5%，可見光的部份有 95%，所以未改質光觸媒對於太陽光的利用性太低。為了讓合成之觸媒具有吸收可見光的能力，通常會添加金屬來改變觸媒的特性，目前常見的改質方法有：複合式半導體光觸媒，添加貴重金屬，摻雜過渡金屬等。

2-3-1 複合式半導體光觸媒

將兩種不同能階大小及能帶位置的半導體光觸媒結合後，可以使光激發電子和電洞分離更有效率，還可以增加激發態電子的存活時間，並且加強介面電子傳送到吸附物質的效率【Serpone *et al.*, 1995】。Serpone 等人提出，在複合半導體系統中，當光源只激發其中能隙較小的半導體而使其電子和電洞分離，電子將由傳導帶還原電位較負 (more cathodic) 之半導體傳遞至傳導帶還原電位相對較正且能隙較

大之半導體上，使得電子和電洞有效地分離，達到提升半導體光化學活性之目的，其電子轉移示意圖如圖2-1(A)；而當光源足以激發兩種半導體時，電子將由傳導帶還原電位較負之半導體傳遞並累積在傳導帶還原電位相對較正之半導體上，而產生的電洞將從價帶還原電位較正（more anodic）之半導體傳遞至價帶還原電位相對較負之半導體上，使得電子和電洞有效分離，如圖2-1(B)所示。

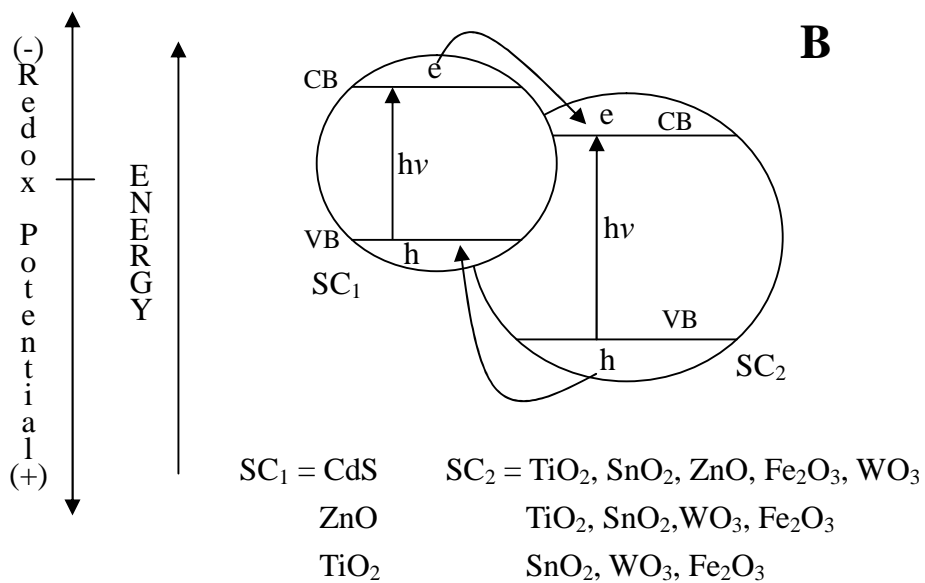
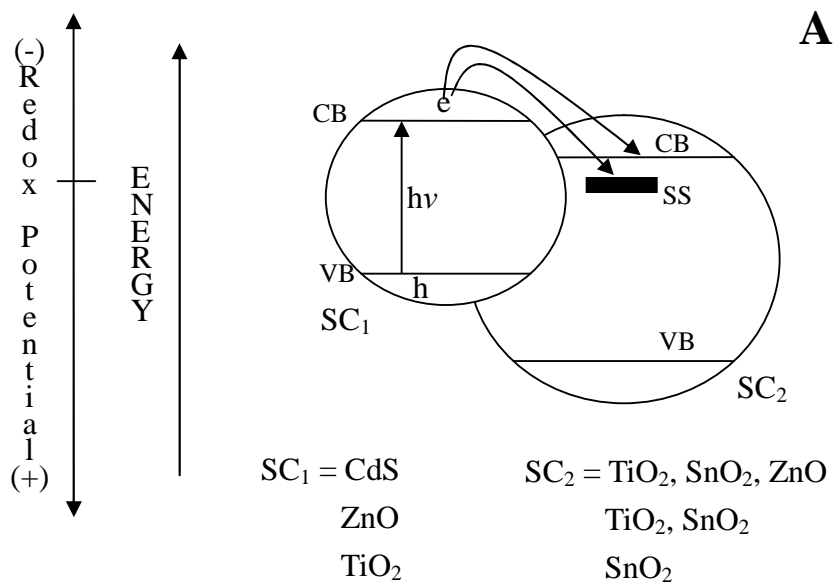


圖 2-1 複合半導體光觸媒激發後之電子轉移圖：(A)電子由受激發之半體體傳遞至未受激發之半導體，(B)兩種半導體皆被激發之電子傳遞圖【Serpone *et al.*, 1995】

2-3-2 添加貴重金屬

在光觸媒中添加貴重金屬（如Pt、Au、Ag），主要目的是為了分離激發所生成之電子-電洞對，抑制電子-電洞對再結合的發生。貴重金屬具有良好的帶電性容易吸引電子，當光觸媒被激發後，所生成之電子因為電位差而快速轉移至金屬顆粒上，促使電子和電洞有效地分離，增加光催化降解反應的效率。光觸媒中添加貴重金屬因為表面特性的改變，而使光催化機制產生改變，故能增加光催化之反應速率、加強特定產物的產率。Wold【Wold, 1993】在二氧化鈦觸媒中添加Au、Ag、Mo和Pd等物質，結果發現這些添加物質皆有增進反應速率之效應。分析改質後添加之金屬狀態時，發現Au、Ag、Pd以金屬元素存在於二氧化鈦表面，而Mo以氧化物之狀態存在。

Mizukoshi等人【Mizukoshi *et al.*, 2007】利用超音波化學法將Pt、Au及Pd奈米顆粒製備於二氧化鈦上，以乙醇還原產氫的速率，做為觸媒之光催化效率評估。結果發現，超音波化學法製備貴重金屬改質二氧化鈦觸媒，可以製備出細小且均勻的貴重金屬顆粒，平均分佈於二氧化鈦觸媒表面，比利用含浸法製備為佳，促使光觸媒具有更佳的光催化效率。研究中指出，所製得之Pt/TiO₂光觸媒由於在表面沈積較小之Pt顆粒(2.0 nm)並且具有較大之功函數(Pt; 5.65 eV, Pd; 5.12 eV, Au; 5.10 eV)，因此Pt奈米顆粒能更有效地抑制電子和電洞再結合，使得

Pt/TiO₂光觸媒具有較佳的催化活性。

2-3-3 摻雜過渡金屬

於合成實驗中添加過渡金屬進行改質光觸媒，能促進激發後的電子捕捉效率，抑止電子和電洞再結合的發生，而過渡金屬之添加量有一最適值，過多的金屬添加量反而會增加電子和電洞再結合的機率【潘氏和吳氏，2004】。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，因此可以較低的能量使電子激發，進而擴大了激發光源的使用。摻雜的金屬價數對於光觸媒的活性也有很大的影響，Kowakae【Kowakae, 2000】於研究指出，利用不同價數的 Co 金屬離子來改質二氧化鈦，以乙醛做為降解的汙染物，分別於 UV 光 ($320 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) 與可見光 ($420 \leq \lambda \leq 485 \text{ nm}$) 進行照光催化實驗，結果顯示，添加 Co(II)的離子比添加 Co(III)離子來的有效，顯示所添加的金屬離子價數對光觸媒有影響。

Vamathevan 等人【Vamathevan *et al.*, 2001】利用含浸法的方式，配製含 Fe³⁺ 或 Ag⁺之改質二氧化鈦，以蔗糖之光氧化分解成二氧化碳來進行光觸媒催化活性評估。結果顯示，添加之銀離子和鐵離子皆有一最適劑量，分別為銀 (2.0 atom %) 和鐵 (1.0 atom %)。在最佳的金屬添加量比例之外，銀改質型觸媒的催化活性會略為降低；而在鐵改質型觸媒方面，添加 5 atom % Fe³⁺之改質觸媒的催化活性將會比未

經改質之純二氧化鈦觸媒還低。推論是因為適量添加之改質金屬會捕捉二氧化鈦照光激發所生成之電子，降低電子和電洞再結合的機率，使其有效分離，進而提升二氧化鈦觸媒之催化活性；但是過量的金屬添加，會使金屬沈積在觸媒表面而成為電子電洞再結合中心，造成觸媒之催化活性降低。

Zhu 【Zhu *et al.*, 2006】 等人利用溶膠凝膠法結合水浴加熱，將 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 添加到二氧化鈦製程中，結果發現，改質後的光觸媒具有較高的比表面積 ($140.1 - 159.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)，在 UV/Vis 光譜也具有可見光吸收，使觸媒具有更好的光催化效果。利用火焰是原子吸收光譜儀分析 Fe^{3+} 的總含量，結合電子能譜儀 (XPS) 所測得的表面含量比較，發現 Fe^{3+} 主要分布於二氧化鈦表面，而 Fe^{3+} 同時也具有捕捉激發態電子，利用 Fe^{3+} 的傳導帶將電子轉移，減少電子-電洞對再結合產生。

Tseng 【Tseng *et al.*, 2002】 等人利用溶膠凝膠法，添加銅來改質二氧化鈦光觸媒，以 CO_2 作為反應物在 UV 光照下催化，以產生的甲醇來評估改質前後之光催化效率。結果顯示，銅改質型光觸媒的催化效率比未改質的觸媒較佳。以能量分散光譜儀 (EDS) 及電子能譜儀 (XPS) 來分析改質觸媒上的銅含量，發現添加的銅主要存在於二氧化鈦表面，銅在觸媒的表面是扮演電子捕捉者，將產生的電子轉移至反應物，減少電子電洞對再結合的效應，水中 CO_2 與銅改質觸媒光催

化反應機制如圖 2-2。

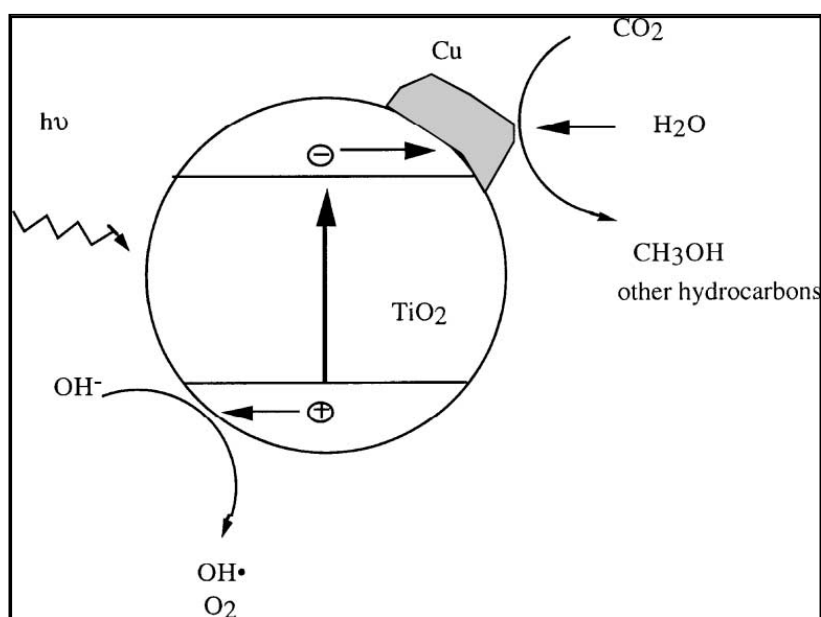


圖 2-2 銅改質之 TiO₂ 觸媒光催化反應 CO₂ 示意圖

Pan 等人【Pan *et al.*, 2004】利用改良式溶膠凝膠法，使用 CrCl₃ · 6 H₂O 作為鉻離子之來源，合成摻雜鉻之二氧化鈦光觸媒；相較於未經改質之二氧化鈦以及商用觸媒 P25，經鉻改質後之二氧化鈦成功地具備吸收波長小於 550 nm 之可見光的能力，並且能夠有效地催化亞甲基藍染料水溶液脫色反應，以及異丙醇水溶液之氧化分解反應。該研究指出，在二氧化鈦中摻入鉻元素的改質製程，價帶與傳導帶間形成其他的獨立能階，進而縮小能隙，降低電子-電洞對分離所需之激發能量，達到改質可見光應答目的。摻雜鉻之量具有一最適值，過量摻雜鉻會因局部聚集，而扭曲 TiO₂ 本質結構，造成二氧化鈦原本之良

好光量子效益降低。

Li 等人【Li *et al.*, 2003】利用有機金屬化學氣相沈積法 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)，以四異丙基鈦酸鹽 (TTIP) 和 $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3\text{Nd} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 作為前驅物，來製備摻雜 Nd^{3+} 之改質二氧化鈦。結果顯示，隨著 Nd^{3+} 摻雜量之增加，改質後之二氧化鈦觸媒在可見光波長範圍的吸收能力亦隨之增加；在 1.5 at. % Nd^{3+} 的添加量比例時，改質型觸媒對 2-氯酚會有最佳之可見光光降解速率，推論是因為 Nd^{3+} 離子的能階介於二氧化鈦的傳導帶與價帶之間，而形成一個新的較低未共用分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，使得二氧化鈦的能隙為之縮小，因此可利用能量較低的可見光光源激發 Nd^{3+} 改質之二氧化鈦光觸媒，進行可見光的光催化反應。

Reddy 等人【Reddy *et al.*, 2004】之研究中，將過渡金屬 (包括 Cr、V、Fe、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、La) 添加於 MCM-41 中，結果顯示這些過渡金屬於 MCM-41 中之分佈狀況並不理想；其研究進一步將 TM(過渡金屬)-MCM-41 與 TiO_2 以溶膠凝膠法混合，結果顯示其分佈的情形受到 TiO_2 存在量的影響很大；此外，根據紫外-可見光譜儀的量測結果顯示，部份 TM-MCM-41/ TiO_2 在可見光範圍的光源吸收程度增加；惟 TM-MCM-41/ TiO_2 對 4-氯酚的降解研究顯示，在所

有過渡金屬中，僅 Cr-MCM-41/TiO₂ 對可見光有強烈的反應性，但其他金屬在紫外光光源的光催化範圍中，效果有極顯著的差異。

Yu 等人【Yu *et al.*, 2002】在 TiO₂ 薄膜上添加氟離子 (F⁻)，研究其對丙酮的催化反應，結果顯示，F 的存在促進了光催化的反應速率，此為 F 提升 TiO₂ 的催化活性，同時也因電荷平衡的原理，使得 TiO₂ 上所形成的電子-電洞對再結合的機率降低。

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) 硝酸銅 (Copper(II) nitrate 2.5 hydrate) : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, 99 % , G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany 。
- (2) 硝酸鉻 (Chrom(III) nitrate nonahydrate) : $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 98 % , G.R.級 , Merck , Germany 。
- (3) 硝酸鐵 (Iron(III) nitrate nonahydrate) : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 98 % , G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany 。
- (4) 四異丙基化鈦 (Tetraisopropyl orthotitanate) : $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 98 % , Merck , Germany 。
- (5) 正丙醇 (1-propanol) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 99.5 % , G.R.級 , Merck , Germany 。
- (6) 亞甲基藍 (Methylene blue hydrate) : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 96 % , Riedel-de Haën , Germany 。
- (7) 硝酸 (Nitric acid) : HNO_3 , 65 % , G.R.級 , Merck , Germany 。
- (8) 鹽酸 (Hydrochloric acid) : HCl , 37 % , G.R.級 , Merck , Germany 。
- (9) 氫氟酸 (Hydrofluoric acid) : HF , 40 % , G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany 。

- (10) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide solution) : NaOH , 1N , Merck ,
Germany .
- (11) 過氧化氫 (Hydrogen peroxide solution) : H₂O₂ , 30 % , Riedel-de
Haën , Germany .
- (12) 去離子水 (de-ionized water) : 導電度 < 10⁻⁶ 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) 旋轉裝置（Mixing devices， 30 ± 2 rpm）：Type 34R4BFCI-5R，Associated Design，Gearmotor，Chicago，USA。
- (4) 離心機（Centrifuge）：KN-70，Table-Top RS-4 Swing Rotor，max. speed 5,000 rpm，KUBOTA，Tokyo，Japan。
- (5) 微波消化器（Microwave oven）：MWS-2，Berghof Laborprodukte GmbH，Germany。
- (6) 感應耦合電漿原子放射光譜儀（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer，ICP-AES）：Profile ICP，Leemanlabs，INC.，Hudson，New Hampshire。
- (7) 比表面積測定儀（BET Surface Analyzer）：COULTER，SA3100，USA。
- (8) X光粉末繞射儀（X-Ray Powder Diffractometer，XRPD）：MXP18，MAC Science，Japan。
- (9) 場發射掃描式電子顯微鏡（Field Emission Scanning Electron

Microscope , FE-SEM) : JSM-6700F , JEOL , Japan .

(10) 能量分散光譜儀 (X-ray energy dispersive spectrometer , EDS) :

OXFORD INCA ENERGY 400 , Britain .

(11) 分析型電子顯微鏡 (Analytical Electron Microscope , AEM) :

JEM-1200CX II , JEOL , Japan .

(12) 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer) : UV-2450 ,

Shimadzu Corporation , Japan .

(13) 積分球 (Integration sphere) : ISR-2200 , Shimadzu Corporation ,

Japan .

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

(BL-17C) , National Synchrotron Radiation Research Center ,

Hsinchu , Taiwan .

3-2 觸媒之製備方法

3-2-1 純 TiO₂ 光觸媒之製備

本實驗為了得到純度高、分散均勻的奈米級二氧化鈦觸媒，利用溶膠凝膠法製備改質二氧化鈦，利用配製之 0.1 N 硝酸溶液來改變溶膠凝膠程序的進行，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 75 mL 正丙醇 (99.5 % , Merck) 溶液中，使其混合均勻。
- (2) 將 50 mL 0.1 N 硝酸溶液緩慢逐滴加入上述混合溶液中，攪拌速率固定 300 rpm，持續攪拌 24 小時。
- (3) 待混合液持續攪拌 24 小時後，於室溫下靜置 5 天。
- (4) 將靜置形成的凝膠置於 105 °C 烘箱中乾燥 24 小時。
- (5) 將得到的乾膠研磨後，利用高溫爐煅燒之，升溫條件以 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 再持溫煅燒 30 分鐘，總共的煅燒程序時間為 154 分鐘。
- (6) 最後以 3D 水清洗煅燒後的粉末，再置於 105 °C 烘箱烘乾 24 小時，研磨後即可得到純二氧化鈦觸媒粉末，以 In-house TiO₂ 表示之。

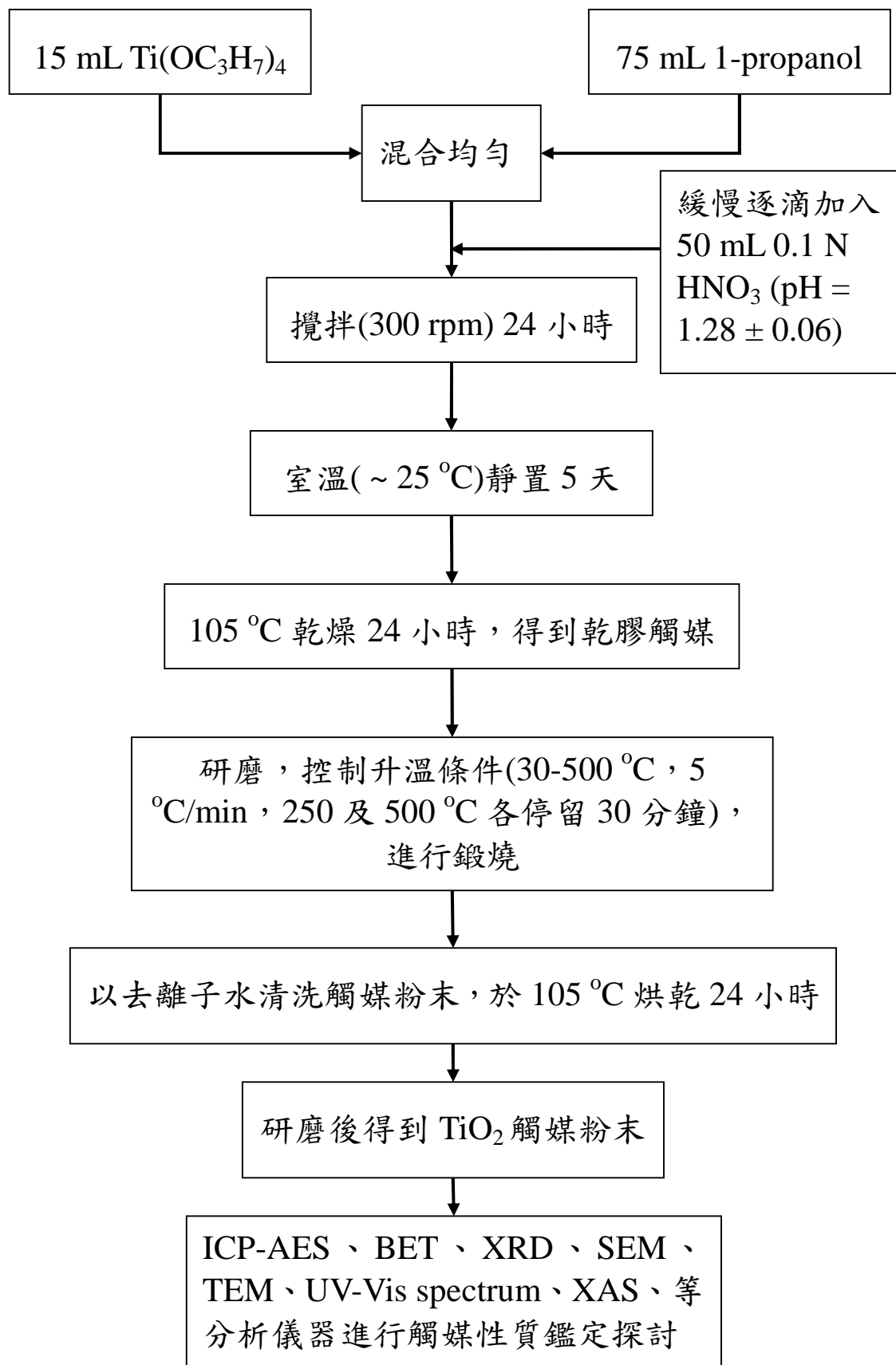


圖 3-1 純 TiO₂ 光觸媒之製備流程圖

3-2-2 金屬改質型 TiO₂ 光觸媒之製備

(1) Cu/TiO₂ 光觸媒之製備

依據欲配製的 0.1 %、0.2 %、1.0 % 及 2.0 % Cu/Ti mole percentage 比例，稱取適量的 Cu(NO₃)₂ · 2.5 H₂O，加入 3-2-1 節步驟(1)的混合液中，均勻混合，後續之步驟依照 3-2-1 節步驟(2)~(6)進行，得到的觸媒以 0.1 mole % Cu-TiO₂、0.2 mole % Cu-TiO₂、1.0 mole % Cu-TiO₂ 及 2.0 mole % Cu-TiO₂ 表示之。

(2) Cr/TiO₂ 光觸媒之製備

依據欲配製的 0.1 %、0.2 %、1.0 % 及 2.0 % Cr/Ti mole percentage 比例，稱取適量的 Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O，加入 3-2-1 節步驟(1)的混合液中，均勻混合，後續之步驟依照 3-2-1 節步驟(2)~(6)進行，得到的觸媒以 0.1 % Cr-TiO₂、0.2 % Cr-TiO₂、1.0 % Cr-TiO₂ 及 2.0 % Cr-TiO₂ 表示之。

(3) Fe/TiO₂ 光觸媒之製備

依據欲配製的 0.1 %、0.2 %、1.0 % 及 2.0 % Fe/Ti mole percentage 比例，稱取適量的 Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O，加入 3-2-1 節步驟(1)的混合液中，均勻混合，後續之步驟依照 3-2-1 節步驟(2)~(6)進行，得到的觸媒以 0.1 % Fe-TiO₂、0.2 % Fe-TiO₂、1.0 % Fe-TiO₂ 及 2.0 % Fe-TiO₂ 表示之，實驗流程如圖 3-2 所示。

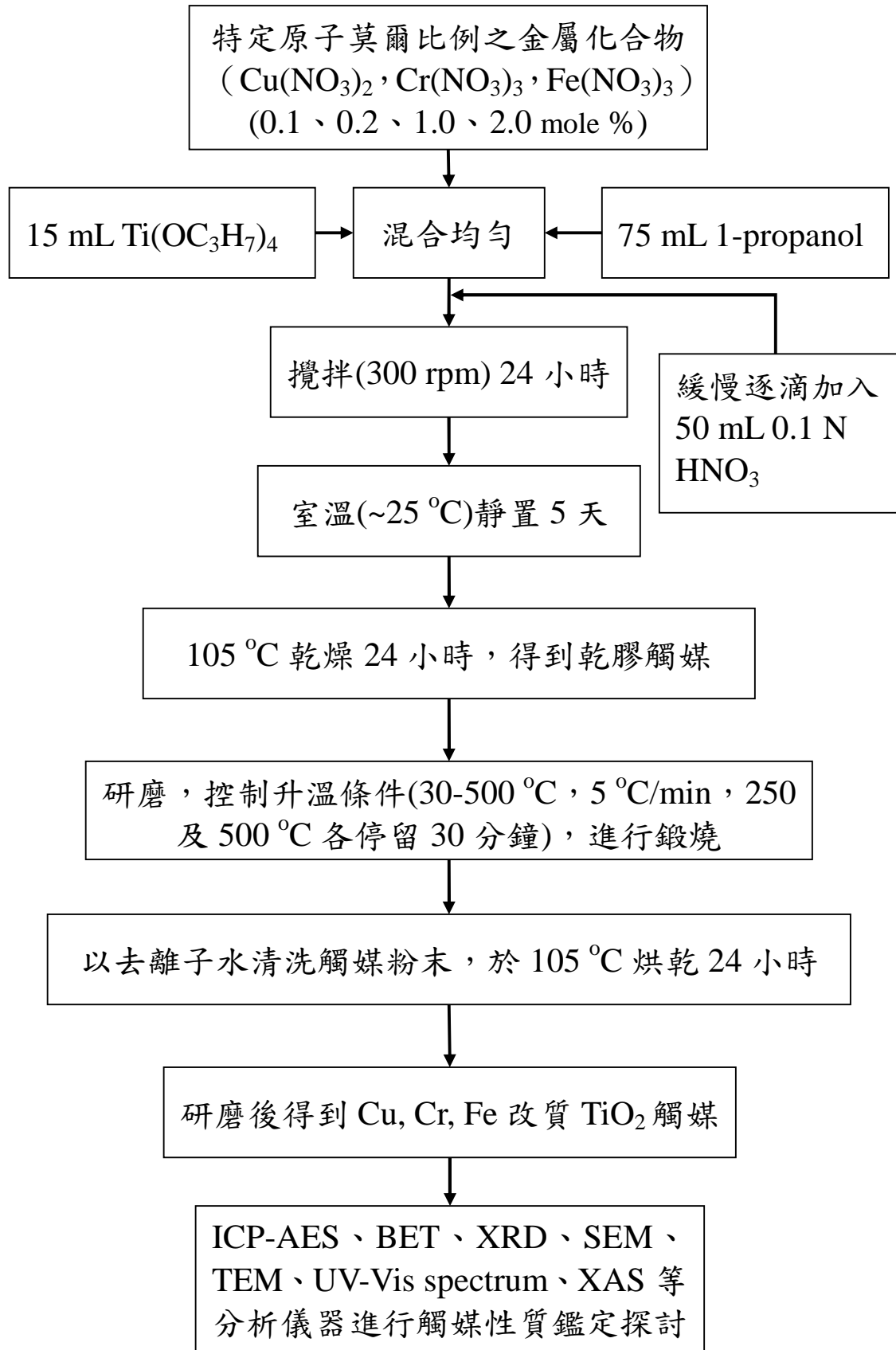


圖 3-2 金屬改質型 TiO₂ 光觸媒之製備流程圖

3-3 實驗分析方法

3-3-1 感應耦合電漿原子放射光譜儀 (ICP-AES)

ICP 原理為通入氬氣後，利用高功率射頻所產生之強力電場使氬氣電離並產生高熱，元素由化合物中解離，並激發各原子之特定波長，利用單色分光器或多頻道分光器以及光電管檢測放射之光譜強度，以確定元素種類及含量。

3-3-2 X-ray 繞射分析 (XRD)

利用 X 光繞射儀來分析樣品結構，使用高能量電子撞擊銅鈹，放射出 X-ray，當 X-ray 通過一物質，會產生散射，散射波之間所產生建設性與破壞性的干涉及構成繞射光。Bragg's law： $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (λ ：光波長； d ：晶格間距離； θ ：入射光角度)。本研究之 XRD 操作條件為電壓 30 kV，電流 20mA X-ray，產生之 X-ray 波長 $\lambda = 0.154$ nm，掃描角度 2θ 為 $5 \sim 80^\circ$ ，掃描速率為 3 degree/min，掃描後利用粉末繞射標準聯合委員會資料庫之圖譜，進行觸媒晶型結構之鑑定。由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，利用 Scherrer formula 來估算觸媒粉末之粒徑大小。

$$\text{Scherrer formula: } D = 0.94 \lambda / B \cos \theta \quad (3-1)$$

D ：平均粒徑大小(\AA)

B ：特徵性繞射峰之半高寬(radian)

θ ：布拉格繞射角(Bragg angle)

λ ：X-ray 之波長(1.54056 Å)

3-3-3 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。先將樣品置入樣品管進行 outgas，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，再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。

3-3-4 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 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

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

3-3-6 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

分子對輻射能的吸收性質決定於分子的構造，而分子對輻射能的吸收量決定於作用在此輻射能的分子數目。一般 UV-Vis Spectrophotometer 有分反射式及穿透式，反射式一般用來測量固體粉末，操作時以 BaSO₄ 為校正白板，並以 300 nm/min 的掃描速率，自 780 nm 掃描至 200 nm，來觀察觸媒粉末對紫外-可見光的吸收值。

3-3-7 X 光吸收光譜 (XAS)

X 光吸收光譜是一種非破壞性的物理方法。XAS 可分為兩部份：X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) 用於分析原子的電子性質，如氧化價數及 d-軌域電子佔有率；延伸 X 光吸收精細結構 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) 配合傅立葉轉換 (Fourier Transformation, FT) 分析原子周圍之局部幾何結構，如周圍原子種類、配位數 (N)、原子間距離 (R) 及排列

雜亂度 (σ^2)。

XAS 圖譜由 NSRRC 的 Wiggler C (BL-17C) 光束線測得，電子儲存環能量為 1.5 GeV、電流為 200 mA，其單光器調整之能量範圍為 4-15 keV。鈦之吸收邊緣能量為 4.966 keV，XANES 及 EXAFS 之數據，主要使用 WinXAS 3.1、Feff 7.0 等軟體來進行解析。

3-4 光催化活性測試

利用亞甲基藍 (methylene blue) 作為反應物，進行 TiO_2 觸媒之光催化活性檢測。以自製的可見光光化學反應器 (圖 3-3) 來進行可見光光催化實驗，光化學反應器裝配有八根各 10 W 的藍光燈管(加隔熱紙阻擋 UV 光)，光源發光波長範圍如圖 3-4 所示。

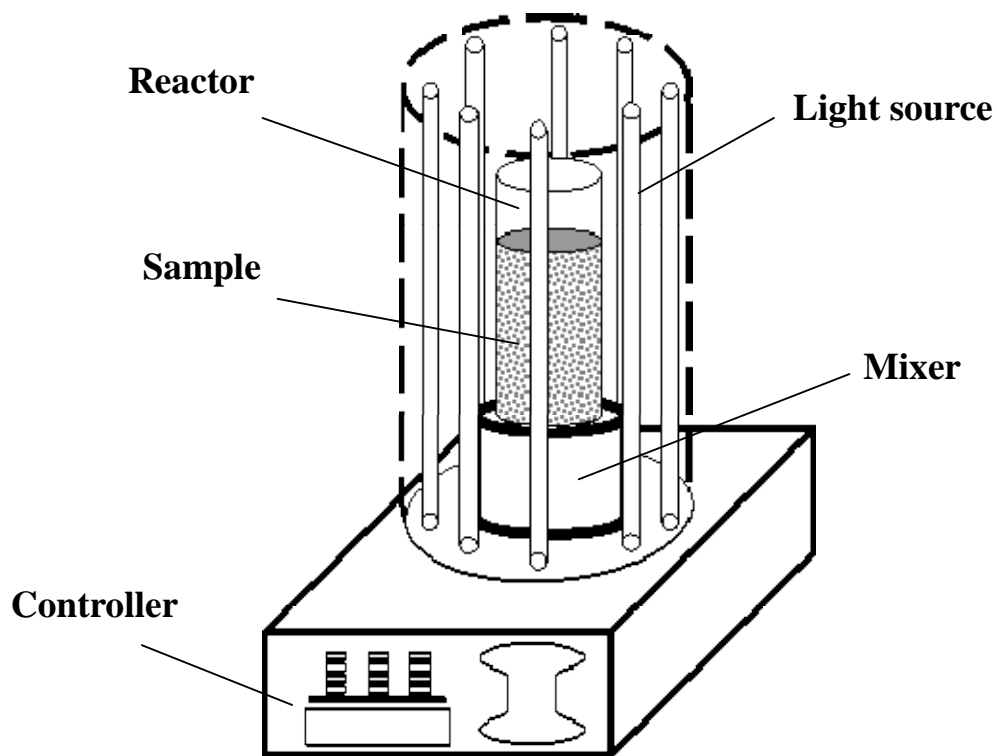


圖 3-3 可見光光化學反應器

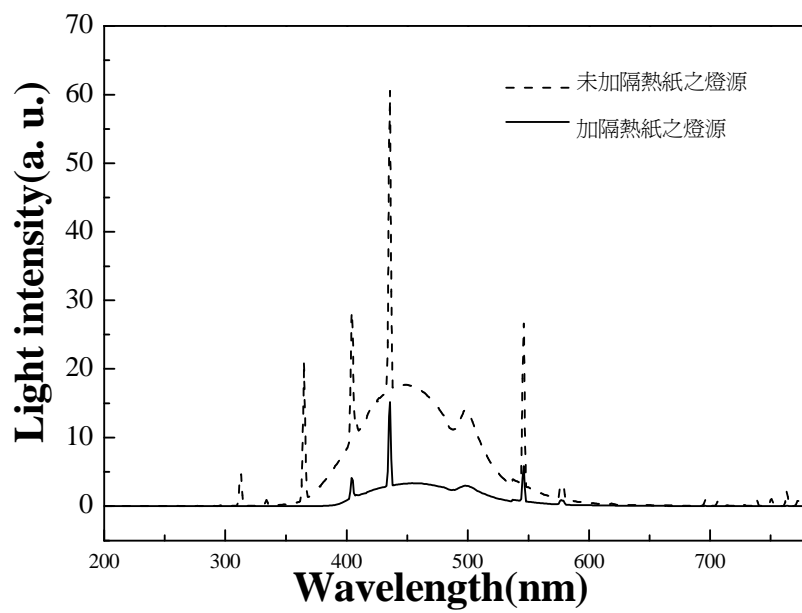


圖 3-4 藍光燈管發光波長範圍

光催化實驗進行時，配製 15 mg/L 的亞甲基藍液 1,000 mL，加入 0.1 g 的光觸媒粉末，使用主要發光波長為 450 nm 的藍光燈管作為激發光源，光照結束後以離心機（3,000 rpm）將溶液離心 10 分鐘，利用分光光度計測量亞甲基藍在 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 3-5 所示。

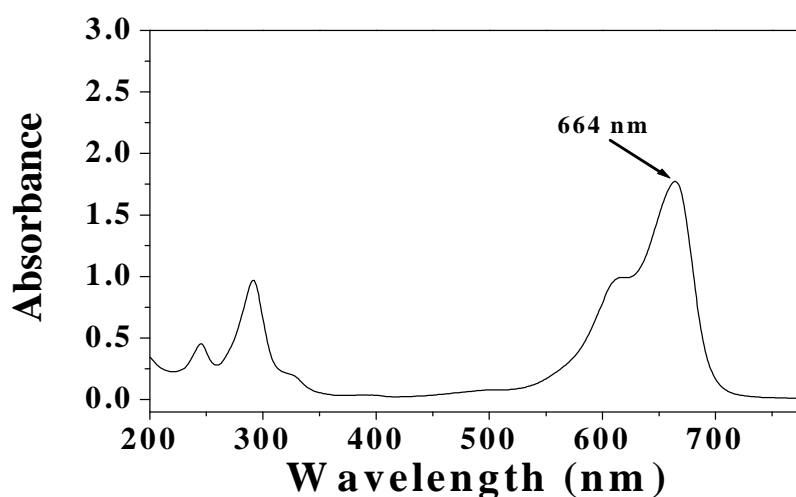


圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜

第四章 結果與討論

本章共分為二部份：(4-1) 以三種金屬銅、鉻、鐵摻雜之改質二氧化鈦光觸媒性質分析，(4-2) 以上述三種不同金屬分別摻雜於 TiO_2 之光觸媒進行亞甲基藍在藍光照射下，其降解效果比較。

4.1 改質光觸媒性質之鑑定與分析

取本實驗合成之改質二氧化鈦光觸媒，利用各種分析儀器進行特性探討，包括儀器如下：利用 ICP-AES 進行觸媒的元素定性與定量；以 BET 測量觸媒之比表面積（及估算粒徑大小）；以 XRD 鑑定觸媒之晶體結構，並利用 Scherrer formula 計算顆粒大小；以 SEM 和 TEM 觀察觸媒表面形貌與顆粒大小；以 EDS 進行觸媒成分定性與半定量；以 UV/vis 光譜儀分析觸媒對於入射光源之吸收能力；以 XAS 分析觸媒之分子環境。

4.1.1 ICP-AES 分析

利用感應耦合電漿原子發射光譜分析儀（ICP-AES）來定量分析以溶膠凝膠法添加金屬改質之光觸媒所含的元素濃度，以了解改質之金屬原子百分比，表 4-1 為添加金屬改質後之 TiO_2 光觸媒的元素分析結果。從表 4-1 可得知，在改質 TiO_2 光觸媒時所添加之各種金屬對 Ti 元素的莫爾百分比，與化學計量添加的改質金屬比例比較，發現化學計量添加 Cu 或 Fe 的比例與 ICP-AES 數據所換算的莫爾百分比

例相當，添加低濃度的值略有偏高；而添加濃度越高原子百分比比例越低。其中 2 % Cr 的比例最低，比例只有劑量的 1.26 %。

表 4-1 經金屬改質之 TiO₂ 光觸媒所含的金屬濃度及比例

名稱	mg/kg	wt. %	Mole %
0.1 % Cu-TiO ₂	955	0.10	0.12
0.2 % Cu-TiO ₂	1686	0.17	0.21
1.0 % Cu-TiO ₂	6570	0.66	0.83
2.0 % Cu-TiO ₂	14125	1.41	1.80
0.1 % Cr-TiO ₂	627	0.06	0.10
0.2 % Cr-TiO ₂	1064	0.11	0.16
1.0 % Cr-TiO ₂	4799	0.48	0.74
2.0 % Cr-TiO ₂	8145	0.81	1.26
0.1 % Fe-TiO ₂	974	0.10	0.14
0.2 % Fe-TiO ₂	1511	0.15	0.22
1.0 % Fe-TiO ₂	5810	0.58	0.84
2.0 % Fe-TiO ₂	10779	1.08	1.55

4.1.2 X 射線繞射 (XRD) 晶格結構分析

經由溶膠凝膠法製得之 TiO₂ 光觸媒，通常為 amorphous 晶相，為了得到具有光催化活性之光觸媒，通常會將製備所得之乾膠進行高溫煅燒，以改變觸媒之晶相。圖 4-1、4-2、4-3 為經過 500°C 煅燒程序後之改質前後 TiO₂ 光觸媒 XRD 圖譜，由圖可以發現，經過煅燒的觸媒粉末，其結晶度很低，並且只呈現 anatase 的單一晶相。Courtine 等人【Courtine *et al.*, 1997】指出摻雜過渡金屬離子於二氧化鈦中，容易使晶格扭曲，使 anatase 相轉變成較高熱穩定性的 rutile 晶相。但

從本研究的 XRD 圖譜中，並未發現任何過渡金屬氧化物的繞射峰出現，推測結果，本實驗所添加之過渡金屬離子是高度均勻分散在觸媒之中，沒有在觸媒表面聚集造成金屬氧化物的晶粒。

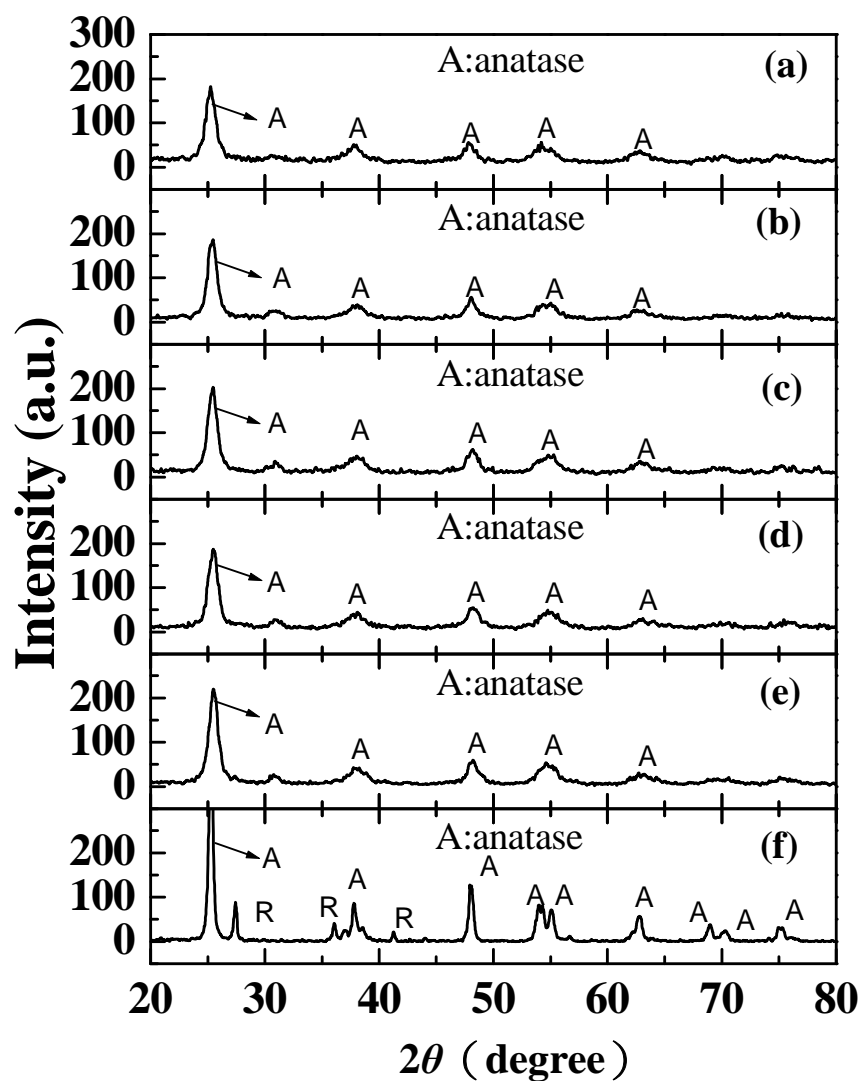


圖 4-1 添加銅改質 TiO₂ 光觸媒 XRD 圖譜：(a) 2.0 mole % Cu-TiO₂ (b) 1.0 mole % Cu-TiO₂ (c) 0.2 mole % Cu-TiO₂ (d) 0.1 mole % Cu-TiO₂ (e) in-house TiO₂ (f) Dagussa-TiO₂

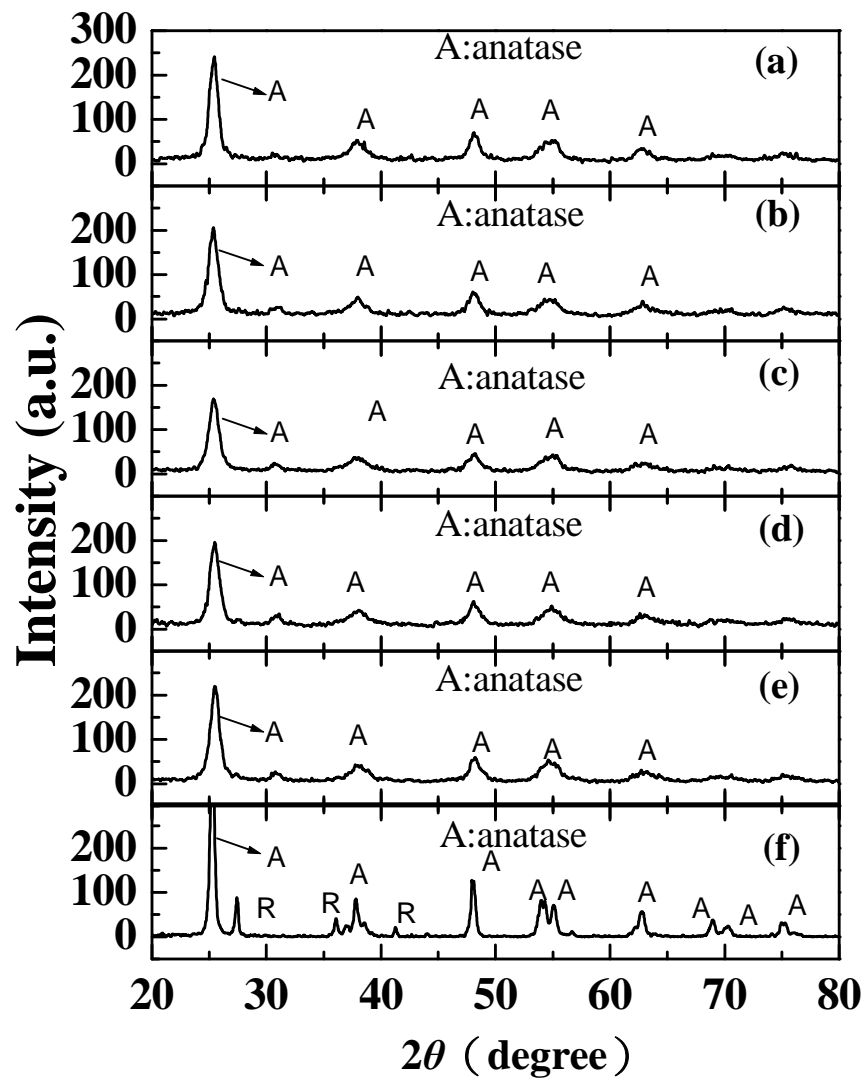


圖 4-2 添加鉻改質 TiO_2 光觸媒 XRD 圖譜：(a) 2.0 mole % Cr- TiO_2 (b) 1.0 mole % Cr- TiO_2 (c) 0.2 mole % Cr- TiO_2 (d) 0.1 mole % Cr- TiO_2 (e) in-house TiO_2 (f) Dagussa- TiO_2

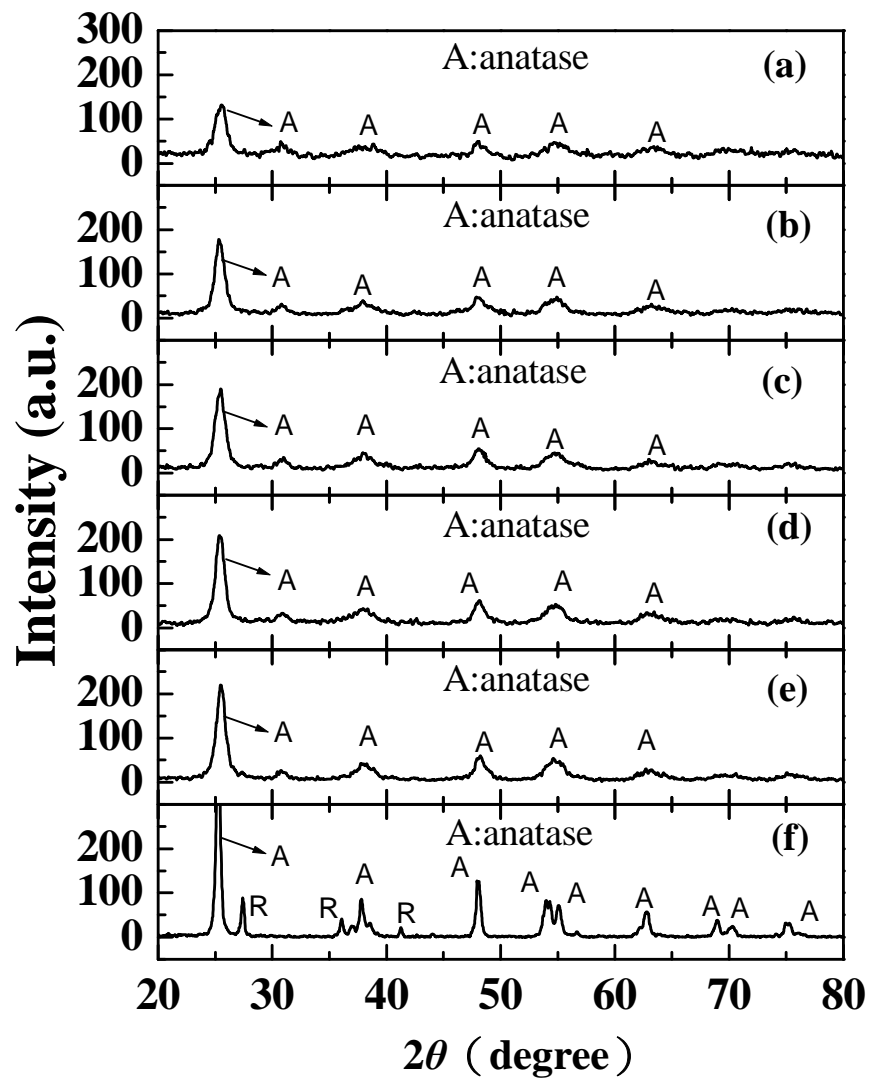


圖 4-3 添加鐵改質 TiO₂ 光觸媒 XRD 圖譜：(a) 2.0 mole % Fe-TiO₂ (b) 1.0 mole % Fe-TiO₂ (c) 0.2 mole % Fe-TiO₂ (d) 0.1 mole % Fe-TiO₂ (e) in-house TiO₂ (f) Dagussa-TiO₂

經由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，可以利用 Scherrer formula (3-2 式) 來計算改質前後觸媒粉末的顆粒大小。結果如表 4-2 所示，顆粒大小約為 5.7 nm 至 8.9 nm 左右，與利用比表面積換算求出的粒徑大小相比較，結果略為較小，但由於這些數據為計算的結果，並非真正觸媒的顆粒大小，因此後續將利用 SEM 與 TEM 來觀測其顆粒大小及外觀形狀。

表 4-2 Scherrer equation 估算之 TiO₂ 觸媒晶粒大小

樣品名稱	繞射角(2 θ)	繞射角之半高寬(radian)	晶粒大小 (nm)
In-house TiO ₂	25.48	0.01675	8.9
TCu 0.1	25.5	0.01989	7.5
TCu 0.2	25.46	0.01884	7.9
TCu 1.0	25.46	0.01850	8.0
TCu 2.0	25.24	0.02094	7.1
TCr 0.1	25.49	0.01815	8.2
TCr 0.2	25.36	0.01989	7.5
TCr 1.0	25.37	0.01780	8.3
TCr 2.0	25.46	0.01675	8.9
TFe 0.1	25.38	0.01780	8.3
TFe 0.2	25.5	0.01989	7.5
TFe 1.0	25.32	0.01884	7.9
TFe 2.0	25.52	0.02617	5.7

4.1.3 BET 比表面積分析與粒徑估算

若提高光觸媒的比表面積，則可以增加觸媒與污染物之接觸面，進而提升光觸媒的活性，對污染物的催化效能有很大的幫助，所以利用比表面積分析儀（BET surface analyzer）進行改質光觸媒之比表面積測定，比較改質前後光觸媒的比表面積變化。本實驗所製備之觸媒之 BET 值如表 4-2 所示，利用溶膠凝膠法製備所得之純 TiO_2 光觸媒的比表面積為 $92.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ，添加不同比例的 Cu、Cr、Fe 改質 TiO_2 光觸媒的比表面積約為 $77.7 \sim 100.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ；添加金屬改質後的 TiO_2 光觸媒比表面積除了 2.0 mole % Cu- TiO_2 和 0.2 mole % Fe- TiO_2 有提高，其餘改質觸媒的比表面積皆比純 TiO_2 低，與商用的 Dagussa- TiO_2 ($50.9 \text{ m}^2/\text{g}$) 及其它相同鍛燒溫度製備出的研究結果比較 ($26 \sim 63 \text{ m}^2/\text{g}$)【Tseng *et al.*, 2002】，本研究所製備的光觸媒其比表面積較佳。【陳氏，1998】和【呂氏，2003】研究中利用比表面積分析儀測量每克觸媒的總表面積，假設觸媒顆粒皆為球形，則可藉由下列公式運算得到平均粒徑大小：

設每克觸媒含有 N 個球形粒子，半徑 R (μm)，直徑 D (μm)，密度 ρ (g/cm^3)， N 個球形粒子的總表面積 A (m^2/g)

$$N \cdot 4\pi R^2 = A \quad \dots\dots\text{公式 (4-1)}$$

$$\Theta \quad N = \frac{\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad \dots\dots\text{公式 (4-2)}$$

$$\therefore A = \frac{3}{\rho R} \quad \dots\dots\text{公式 (4-3)}$$

$$\text{亦即 } D = \frac{6}{\rho A} \quad \dots\dots\text{公式 (4-4)}$$

Zywitzki 等人【Zywitzki *et al.*, 2004】指出，不同的晶格造成其原子間間距不同，所以不同晶相之 TiO₂ 會具有不一樣的質量密度；以 anatase 而言，其密度為 3.84 g/cm³；而 rutile 而言，其密度為 4.25 g/cm³。由 XRD 的結果可知，本實驗中所製備得到的 TiO₂ 光觸媒在經過鍛燒程序後均為單一晶相的 anatase 晶格結構，因此選用 anatase 晶體的密度，利用公式 4-4 式，將密度與所測量出的各觸媒比表面積代入，換算出各觸媒的粒徑大小，計算結果如表 4-3 所示。

表 4-3 金屬改質前後 TiO₂ 的比表面積及粒徑大小

名稱	BET 表面積 (m ² g ⁻¹)	粒徑大小 ^a (nm)
In-house TiO ₂	92.9	16.8
TCu 0.1	83.0	18.8
TCu 0.2	89.0	17.6
TCu 1.0	77.7	20.1
TCu 2.0	100.5	15.6
TCr 0.1	83.3	18.8
TCr 0.2	86.6	18.1
TCr 1.0	89.8	17.4
TCr 2.0	72.9	21.4
TFe 0.1	82.3	19.0
TFe 0.2	95.5	16.4
TFe 1.0	88.0	17.8
TFe 2.0	91.7	17.0

^a：由 BET 表面積換算出觸媒粒徑大小

4.1.3 Fe-SEM/EDS 分析

本研究利用場放射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察添加 Cu、Cr、Fe 等過渡金屬改質前後之 TiO_2 光觸媒表面型態及粒徑大小。圖 4-4 為溶膠凝膠法製備之純 TiO_2 (改質前) 光觸媒放大 50,000、100,000 倍後之 SEM 圖片，由圖 4-4 之可以觀察到，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 10 ~ 15 nm 左右，顆粒大小均勻，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 1 微米左右，顯示聚合物頗大。

圖 4-5、4-6、4-7 為添加銅、鉻、鐵的改質的 TiO_2 光觸媒 SEM 影像，由影像中觀察出改質後的光觸媒，粒徑大小與未改質的 TiO_2 觸媒相同，大約是 10~15 nm 左右，顆粒近似圓球狀；經由金屬改質之觸媒也會有聚集現象，聚集的大小約為數百奈米。

直接從 SEM 影像無法觀察到添加的過渡金屬型態，而為了進行添加金屬之成分分析，所以利用能量分散光譜儀(EDS)來分析金屬改質的觸媒。圖 4-8 (a)(b)(c)分別為添加 2 mole % Cu、2 mole % Cr、2 mole % Fe 金屬改質 TiO_2 光觸媒之 EDS 能圖譜。由 EDS 圖譜中發現並未偵測到所添加之金屬的波峰訊號，原因是觸媒表面之過渡金屬含量很少。但是 EDS 屬於半定量的分析儀器，所以利用 EDS 無法直接判定分析過渡金屬是否為沉積在 TiO_2 觸媒表面，或是添加過渡金屬

會取代部份 Ti 的位置而進入 TiO_2 的晶格中，此部分本研究尚無法釐清。

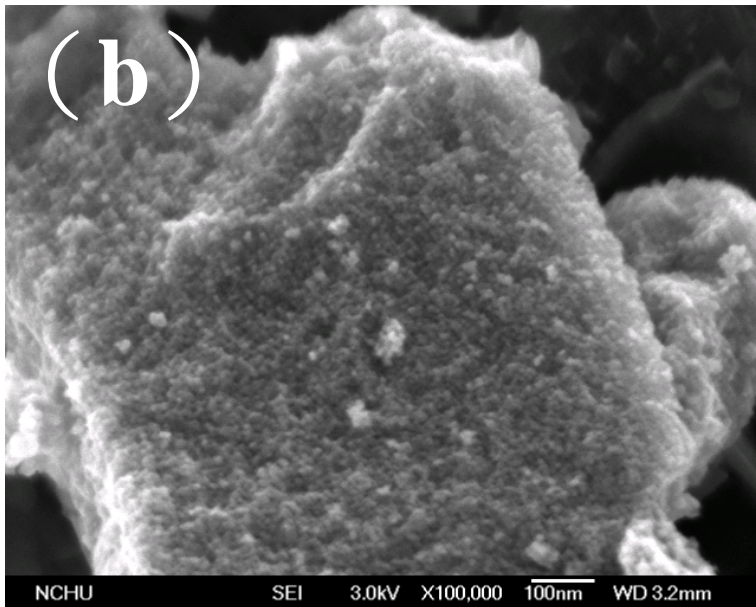
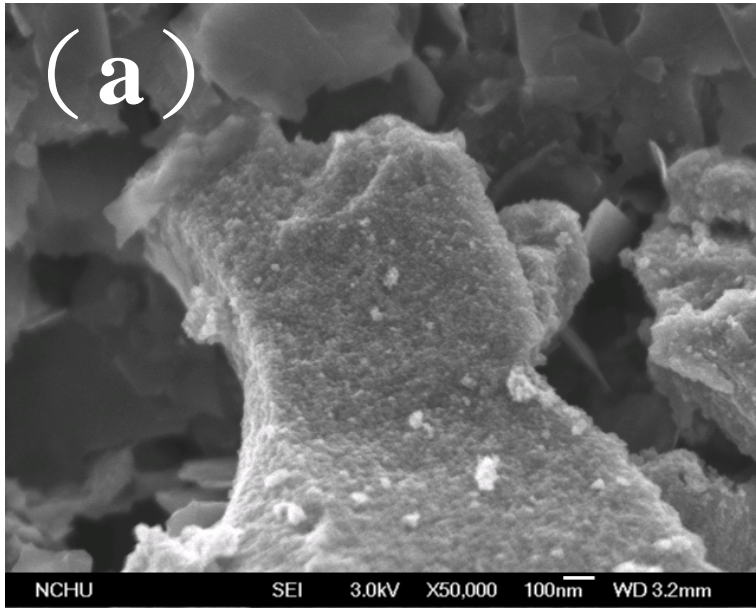


圖 4-4 Sol-Gel 法製備之純 TiO_2 觸媒 (改質前) SEM 圖 (a) 放大倍率為 50,000 倍 (b) 放大倍率為 100,000 倍

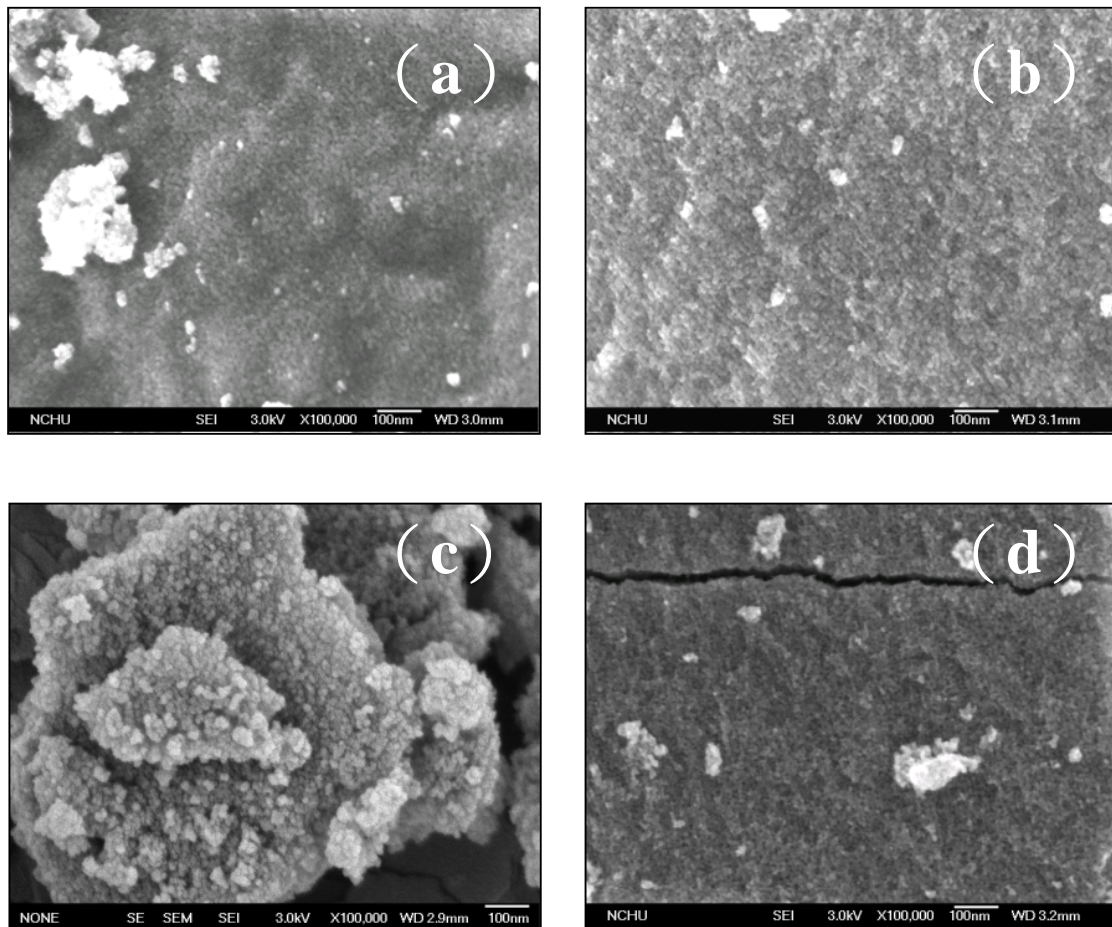


圖 4-5 添加 Cu 改質之 TiO_2 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (b) 0.2 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍)(c) 1.0 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 50,000)(d) 2.0 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍)

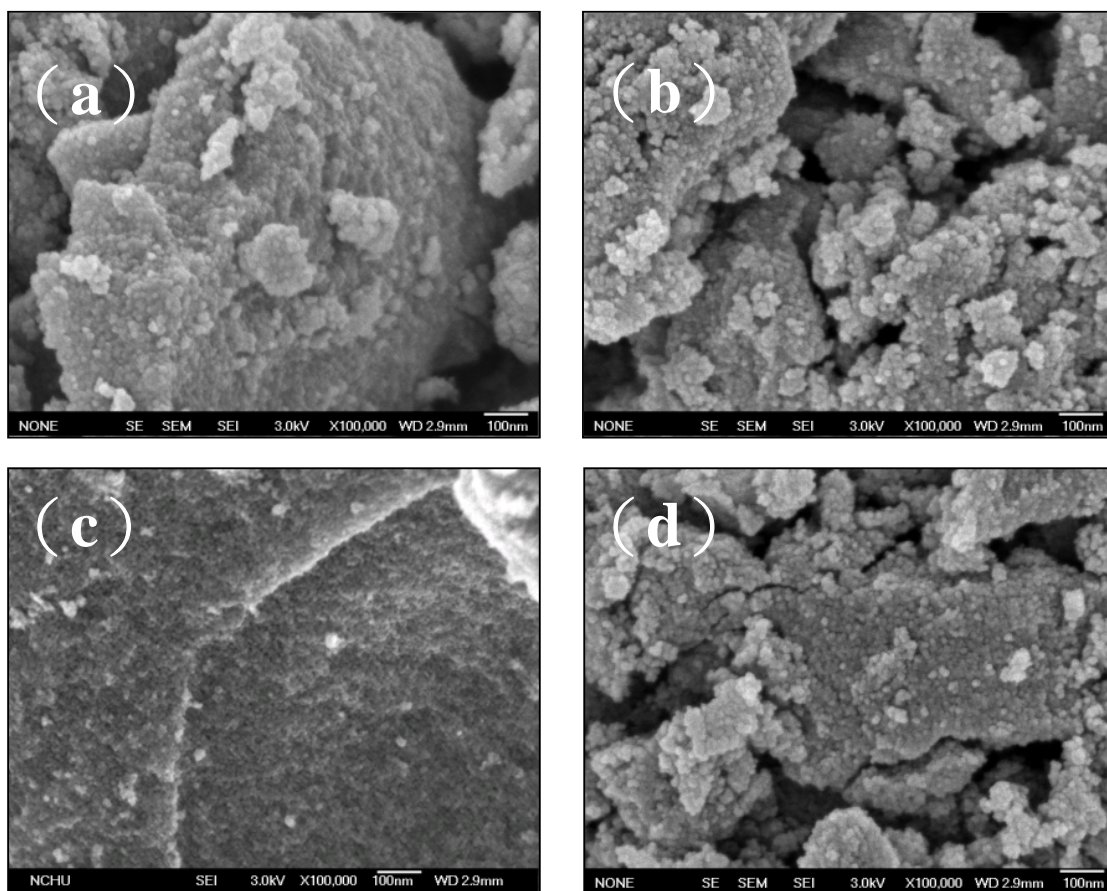


圖 4-6 添加 Cr 改質之 TiO_2 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (b) 0.2 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) (c) 1.0 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (d) 2.0 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍)

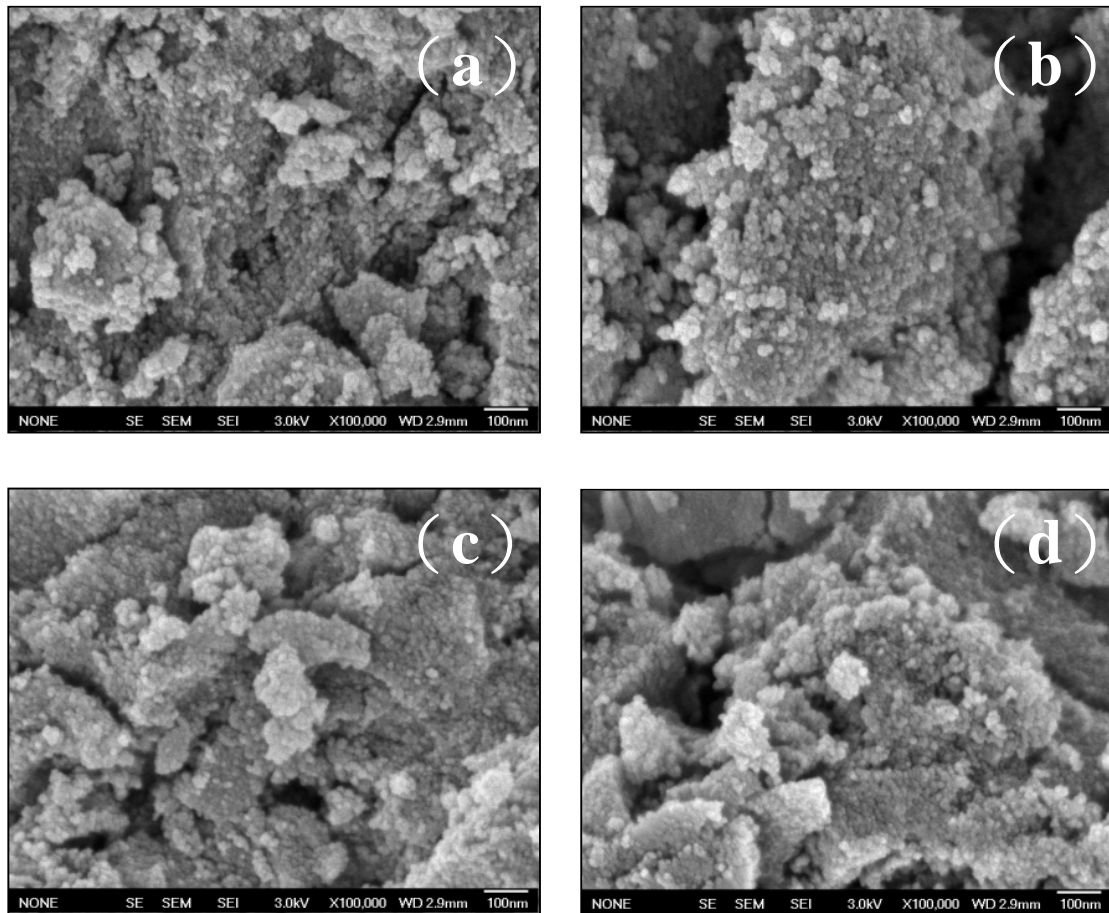


圖 4-7 添加 Fe 改質之 TiO_2 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (b) 0.2 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍) (c) 1.0 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 50,000) (d) 2.0 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率為 100,000 倍)

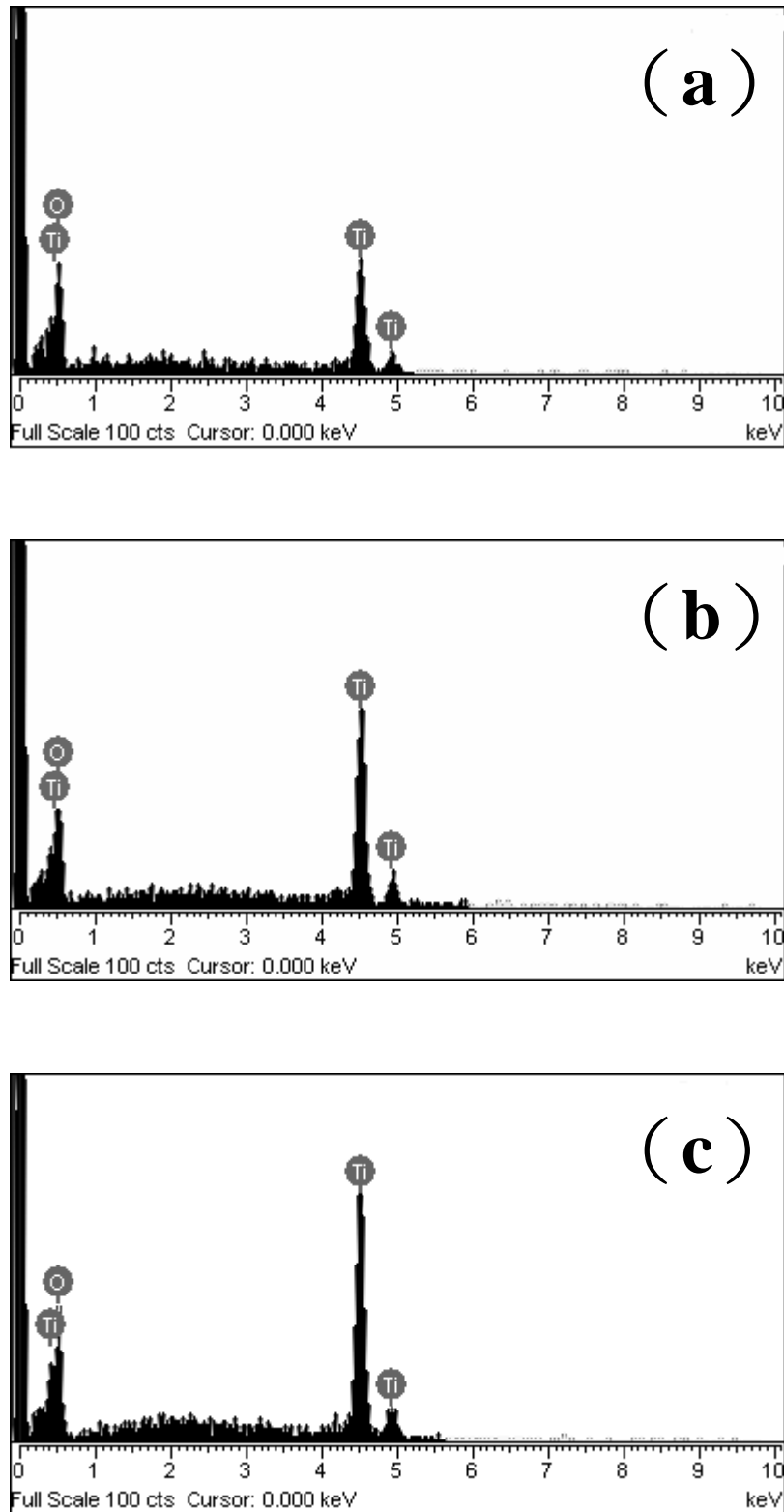


圖 4-8 添加 Cu、Cr 及 Fe 之改質後 TiO_2 光觸媒 EDS 圖譜：(a) 2.0 mole % Cu- TiO_2 (b) 2.0 mole % Cr- TiO_2 (c) 2.0 mole % Fe- TiO_2

4-1-4 TEM 分析

圖 4-9、圖 4-10 和圖 4-11 分別是添加 Cu、Cr 和 Fe 改質之 TiO₂ 光觸媒的穿透式電子顯微鏡(TEM)影像。從圖中可以觀察到，添加過渡金屬之改質 TiO₂ 光觸媒的顆粒大小約為 10-15 nm 左右，形狀近似圓球狀，在照片中也沒有發現類似 Cu、Cr、Fe 晶粒；而 TEM 影像中顏色較深暗的部份，顯示本實驗所製備的觸媒粉末會有聚集、堆疊的情形，此堆疊情況與 SEM 觀察到的結果一致，由於本研究在製備過程中，未添加任何分散劑，故造成觸媒顆粒有團聚現象，未來可以考慮添加分散劑，以幫助粒子分散。將 TEM 影像觀察到的觸媒顆粒大小，與利用 BET surface area 和 XRD 數據所計算求得之粒徑大小相比較，結果發現粒徑大小相符合，其中利用 XRD 所求得之顆粒尺寸略為小一點。

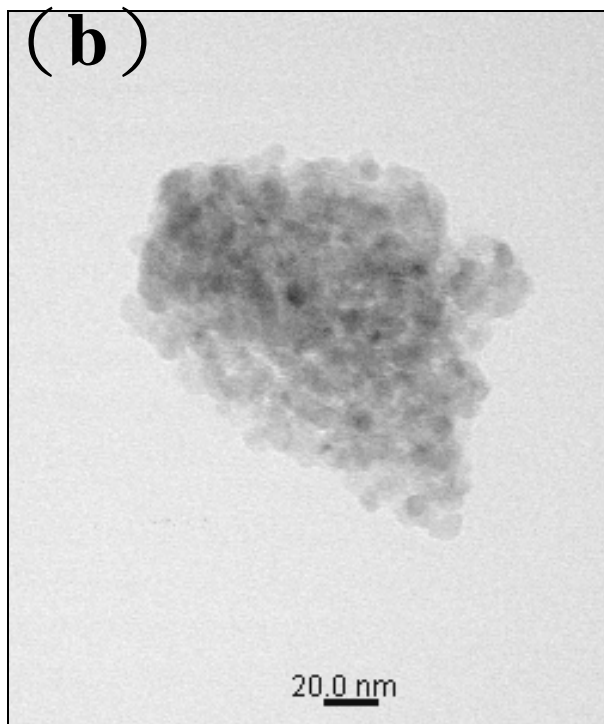
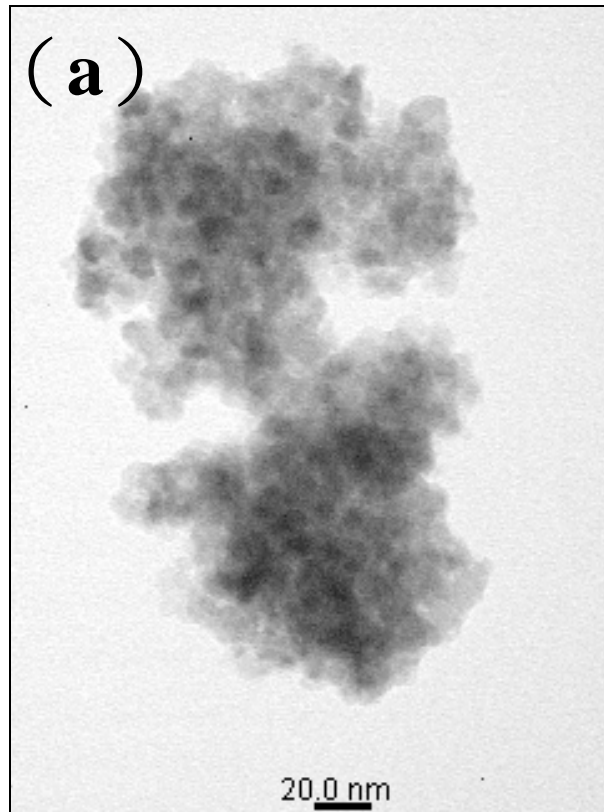


圖 4-9 添加 Cu 改質之 TiO_2 光觸媒 TEM 影像:(a)0.1 mole % Cu- TiO_2

(b) 0.2 mole % Cu- TiO_2 (放大倍率皆為 200,000 倍)

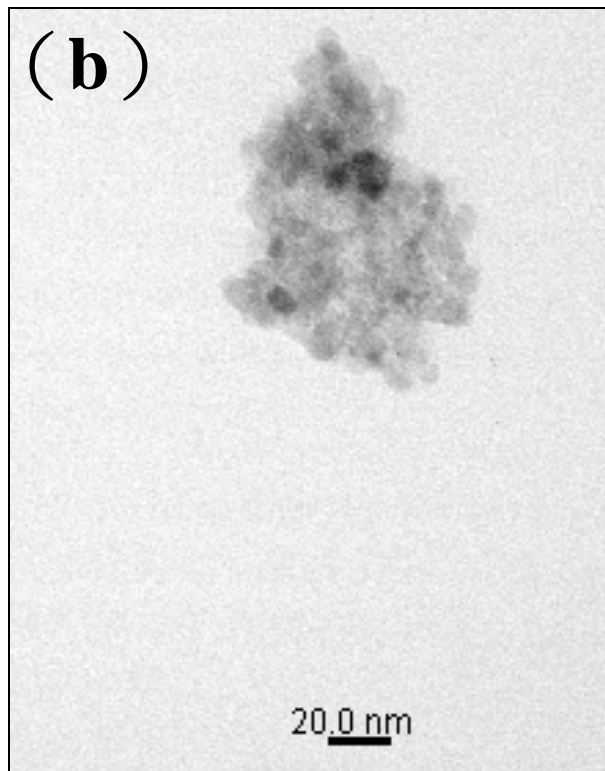
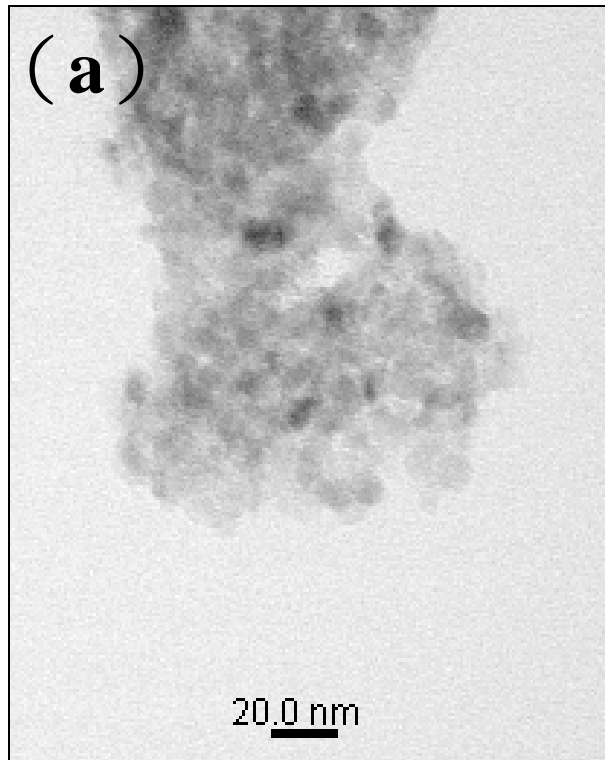


圖 4-10 添加 Cr 改質之 TiO_2 光觸媒 TEM 影像:(a) 0.1 mole % Cr- TiO_2
(b) 0.2 mole % Cr- TiO_2 (放大倍率皆為 200,000 倍)

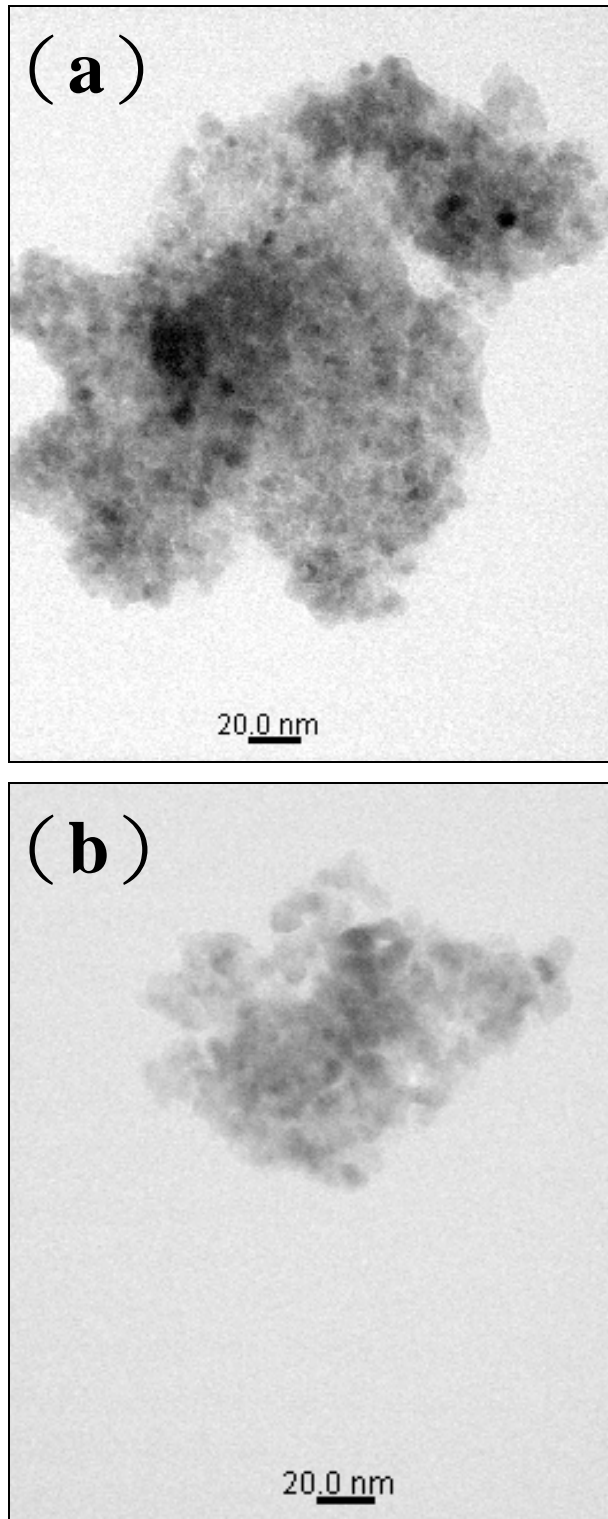


圖 4-11 添加 Fe 改質之 TiO_2 光觸媒 TEM 影像:(a) 0.1 mole % Fe- TiO_2
(b) 0.2 mole % Fe- TiO_2 (放大倍率皆為 200,000 倍)

4.1.5 UV/vis 漫反射儀分析

圖 4-12、圖 4-13 和圖 4-14 分別是添加 Cu、Cr 和 Fe 改質之 TiO₂ 光觸媒的紫外光—可見光吸收光譜圖。將添加各種金屬之改質型 TiO₂ 光觸媒與純 TiO₂ 光觸媒相比較，發現金屬改質型觸媒在 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。本研究亦利用此吸收可見光的特性來進行亞甲基藍溶液在藍光(波長 450 nm)照射下的光催化反應，評估改質前後之光降解效率。Pan 等人【Pan, *et al.*, 2004】的研究中指出，因為過渡金屬的 3d orbital 在二氧化鈦的價帶與傳導帶之間會形成其它的獨立能階 (isolated energy state)，因此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，使電子-電洞容易分離，也使得觸媒能具有吸收可見光光源的能力。

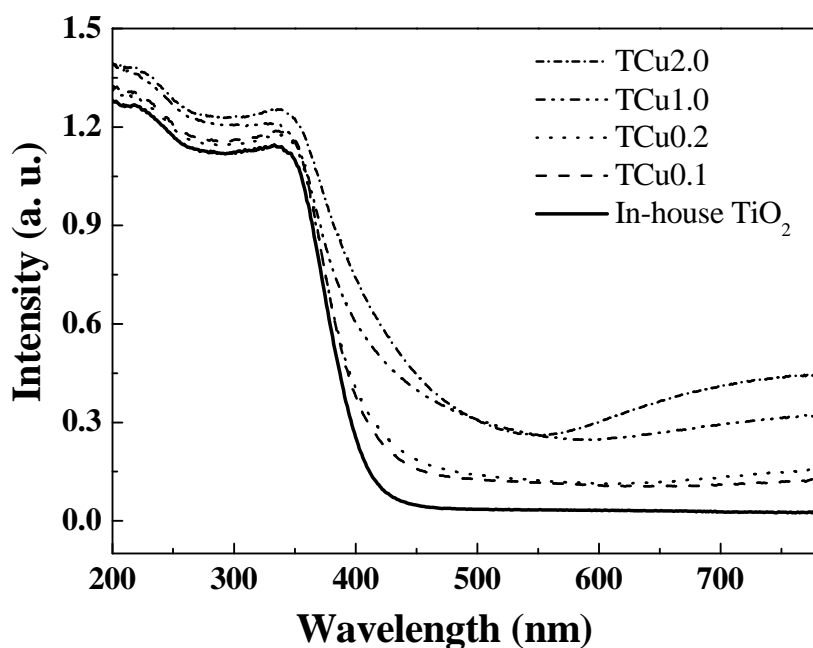


圖 4-12 Cu 改質 TiO_2 觸媒之 UV-vis 圖譜：- · - 2.0 % Cu- TiO_2 ；
 - · · 1.0 % Cu- TiO_2 ；... 0.2 % Cu- TiO_2 ；--- 0.1 % Cu- TiO_2 ；— In-house- TiO_2

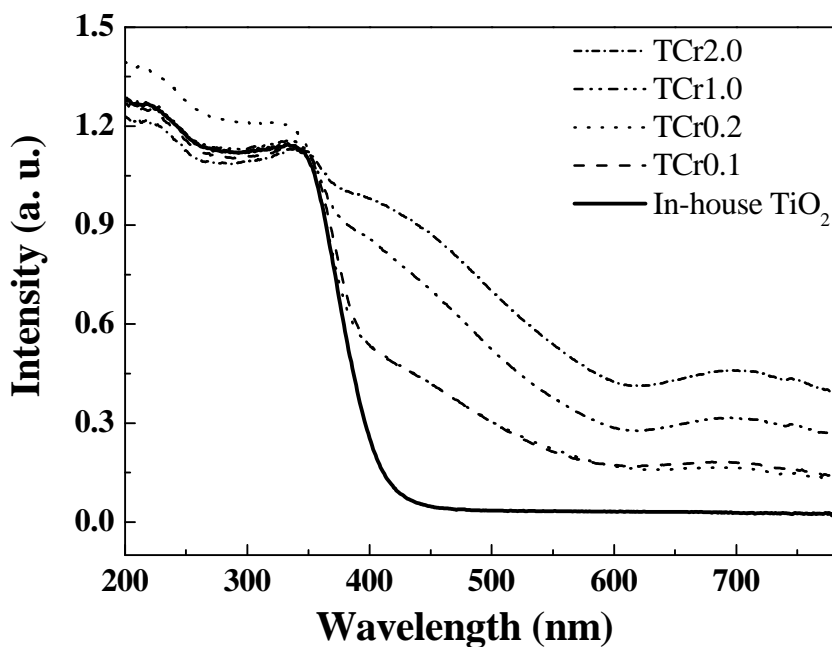


圖 4-13 Cr 改質 TiO_2 觸媒之 UV-vis 圖譜：- · - 2.0 % Cr- TiO_2 ；
 - · · 1.0 % Cr- TiO_2 ；... 0.2 % Cr- TiO_2 ；--- 0.1 % Cr- TiO_2 ；— In-house- TiO_2

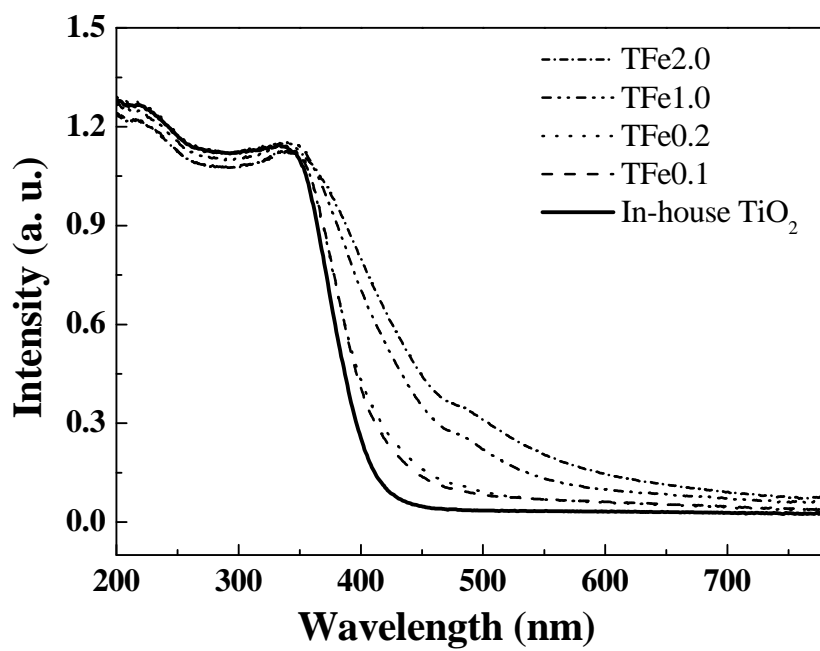


圖 4-14 Fe 改質 TiO₂ 觸媒之 UV-vis 圖譜：-·-2.0 % Fe-TiO₂；

-··1.0 % Fe-TiO₂；...0.2 % Fe-TiO₂；---0.1 % Fe-TiO₂；—In-house-TiO₂

4.1.6 XAS 分析

圖 4-15、4-16、4-17、4-18 為添加 0.1 %、0.2 %、1.0 %、2.0 % 銅改質之 TiO₂ 觸媒樣品與標準品 Cu、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂ 之 Cu K-edge XANES。由圖譜可以看出，本實驗製備得到銅改質型 TiO₂ 觸媒圖譜與 Cu(OH)₂ 圖譜相似，圖譜中樣品的 pre-edge 的 photo energy 介於 CuO 與 Cu(OH)₂ 之間，表示觸媒所含之 Cu 價數約為 +2 價，而沒有 0 或 +1 價 Cu。但在本實驗室之前的研究中發現，利用 0.1 N NaOH 所合成得到的銅改質型 TiO₂ 光觸媒，如圖 4-19，其 0.1 % Cu 的 Cu K-edge XANES 圖譜會有 0 價銅的存在【陳凱文，2007】。

為了進一步了解本實驗製備得到的銅改質型 TiO₂ 觸媒的原子周圍結構，將 EXAFS 圖譜進行傅立葉轉換 (Fourier transformation)。圖 4-20 為 TiO₂ 觸媒樣品的 Cu K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜，由於 XRD 圖中並未發現 Cu 物種的特徵波峰，而 XANES 圖譜中，發現樣品之價數為 +2 價，因此使用 CuO 的 FEFF 檔 fitting 銅改質 TiO₂ 觸媒樣品，表 4-4 為銅改質型 TiO₂ 觸媒樣品之鍵長 (R)、配位數 (N) 及亂度 (σ^2) 的原子結構參數。結果顯示，銅改質型觸媒的第一層 (Cu-O) 之鍵長為 1.94 ~ 1.96 Å，配位數為 3.46 ~ 4.80，亂度為 0.0034 ~ 0.00739。

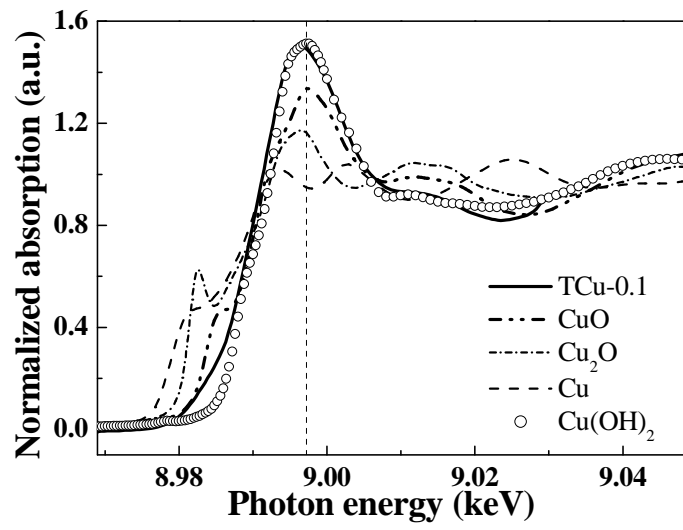


圖 4-15 摻雜 0.1 % Cu 之 TiO₂ 與 Cu、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂ 之 XANES

圖譜

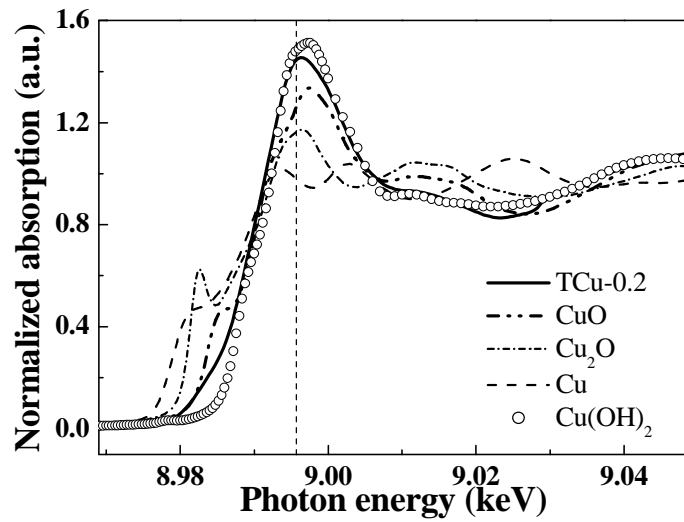


圖 4-16 摻雜 0.2 % Cu 之 TiO₂ 與 Cu、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂ 之 XANES

圖譜

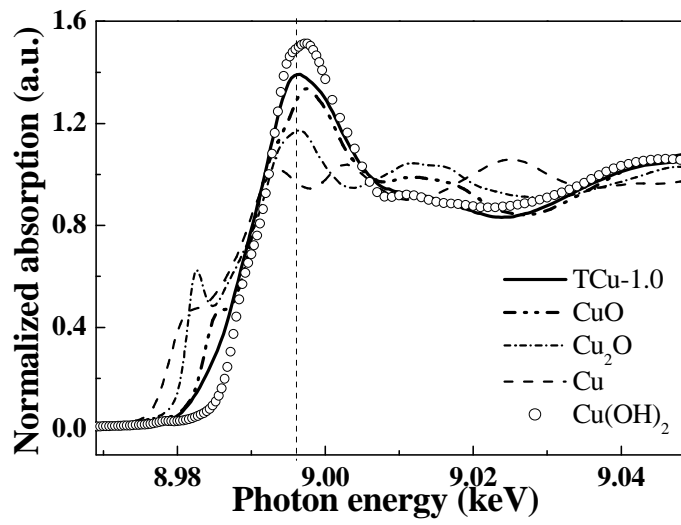


圖 4-17 摻雜 1 % Cu 之 TiO_2 與 Cu、CuO、 Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 之 XANES

圖譜

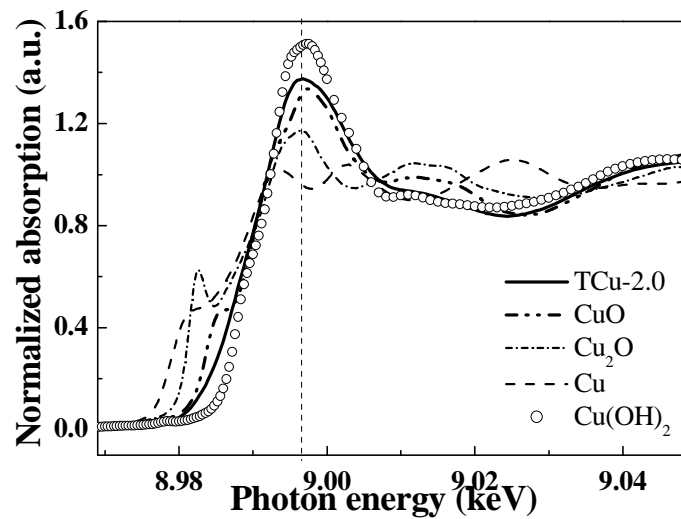


圖 4-18 摻雜 2 % Cu 之 TiO_2 與 Cu、CuO、 Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 之 XANES

圖譜

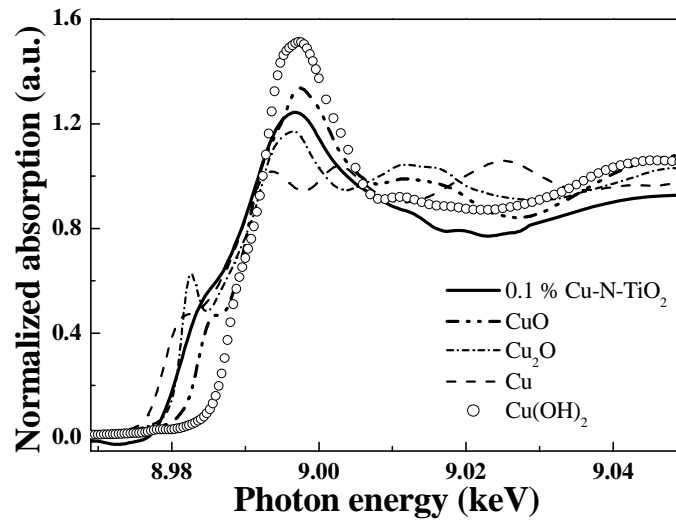


圖 4-19 在 1 N NaOH 條件下製備摻雜 0.1 % Cu 之 TiO₂ 與 Cu、CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂ 之 XANES 圖譜【陳凱文，2007】

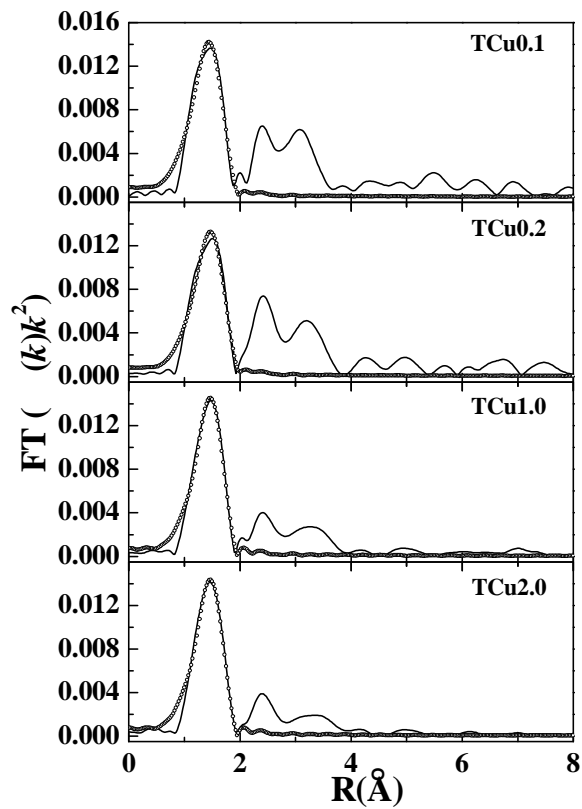


圖 4-20 以溶膠凝膠法合成各種不同比例摻雜 Cu/TiO₂ 觸媒之 EXAFS

傅立葉轉換圖譜

表 4-4 摻雜銅之 TiO₂ 光觸媒之結構參數

樣品名稱	σ^2	N type at R (Å)
TCu0.1-CuO	0.00729	4.80 Cu-O at 1.95
TCu0.2-CuO	0.00739	4.39 Cu-O at 1.96
TCu1.0-CuO	0.00373	3.46 Cu-O at 1.94
TCu2.0-CuO	0.00405	3.47 Cu-O at 1.94

圖 4-21、4-22、4-23、4-24 為添加 0.1 %、0.2 %、1.0 %、2.0 % 鐵改質之 TiO₂ 觸媒樣品與標準品 FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 之 Fe K-edge XANES。由圖譜得知，本實驗製備得到鐵改質型 TiO₂ 觸媒圖譜與 Fe₃O₄ 圖譜相似，而且也沒有 Fe (0) 的發現。

為了分析本實驗製備得到的鐵改質型 TiO₂ 觸媒的原子周圍結構，將 EXAFS 圖譜進行傅立葉轉換。圖 4-25 為 TiO₂ 觸媒樣品的 Fe K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜，由於 XRD 圖中並未發現 Fe 物種的特徵波峰，而且從 XANES 圖譜中比較發現，含鐵 TiO₂ 觸媒中 Fe 的價數接近+ 3 價，所以選用 Fe₃O₄ 的 FEFF 檔 fitting 鐵改質型 TiO₂ 觸媒樣品，表 4-5 為鐵改質型 TiO₂ 觸媒樣品之鍵長 (R)、配位數 (N) 及亂度 (σ^2) 的原子結構參數。結果顯示，鐵改質型觸媒的第一層 (Fe-O) 之鍵長為 1.96 ~ 1.98 Å，配位數為 4.88 ~ 6.58，亂度為 0.00216 ~ 0.00545，而 0.1 % Fe-TiO₂ 因為 fitting 後其亂度為負值，所以為無效之傅立葉 fitting。

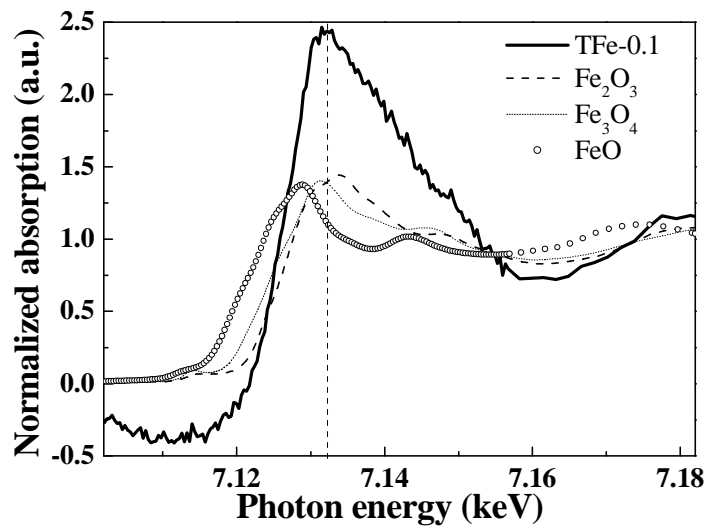


圖 4-21 摻雜 0.1 % Fe 之 TiO_2 與 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 之 XANES 圖譜

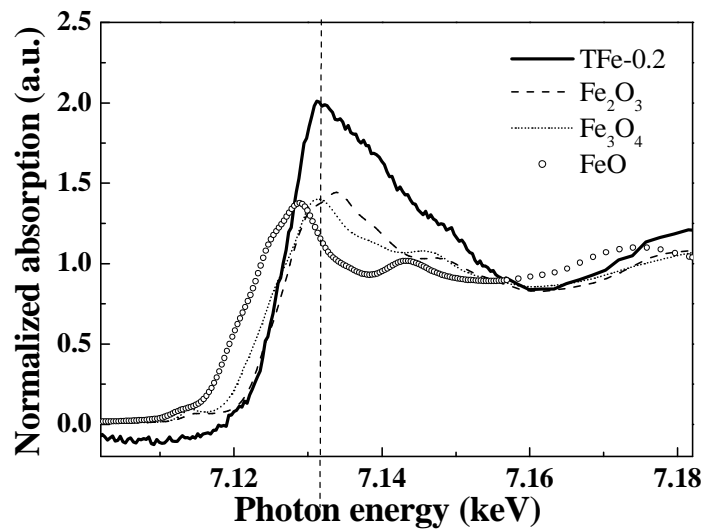


圖 4-22 摻雜 0.2 % Fe 之 TiO_2 與 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 之 XANES 圖譜

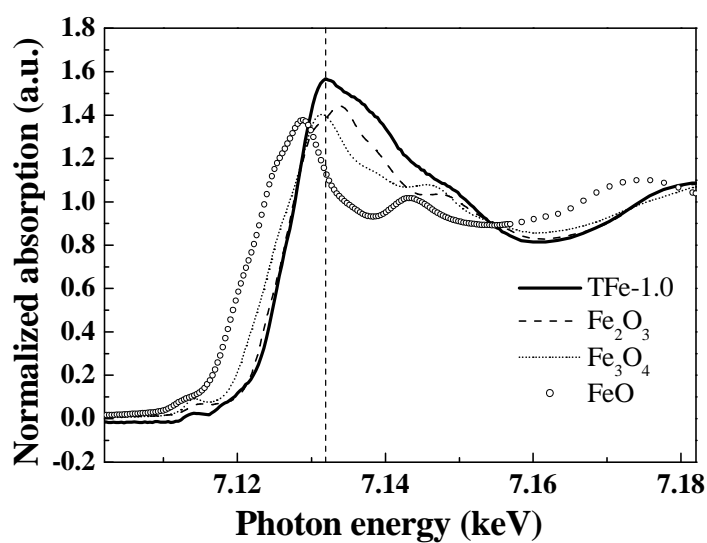


圖 4-23 摻雜 1 % Fe 之 TiO_2 與 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 之 XANES 圖譜

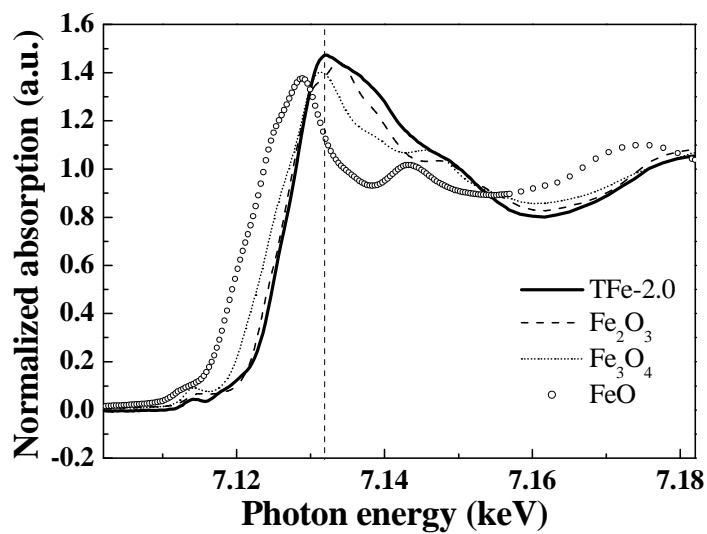


圖 4-24 摻雜 2 % Fe 之 TiO_2 與 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 之 XANES 圖譜

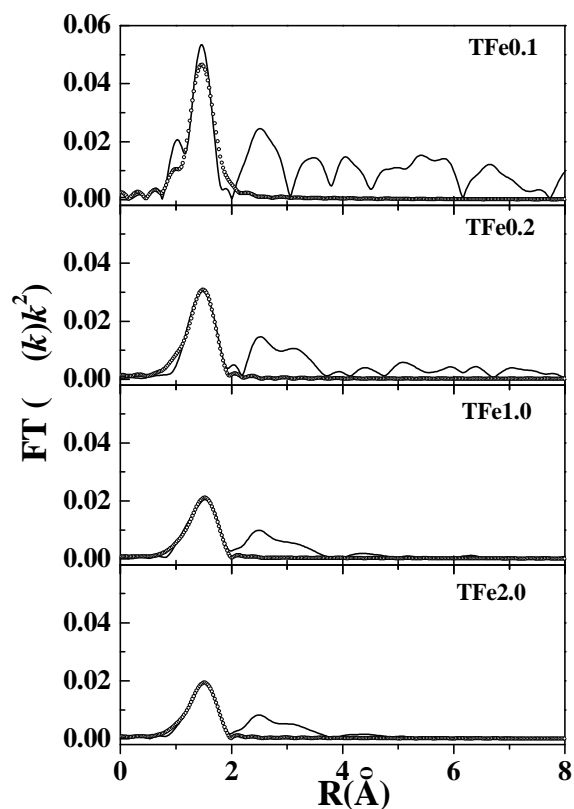


圖 4-25 以溶膠凝膠法合成各種不同比例摻雜 Fe/TiO₂ 觸媒之 EXAFS

傅立葉轉換圖譜

表 4-5 摻雜鐵光觸媒之結構參數

樣品名稱	σ^2	N type at R (Å)
TFe0.1-Fe ₃ O ₄	-	-
TFe0.2-Fe ₃ O ₄	0.00216	6.58 Fe-O at 1.96
TFe1.0-Fe ₃ O ₄	0.00545	5.87 Fe-O at 1.99
TFe2.0-Fe ₃ O ₄	0.00428	4.88 Fe-O at 1.98

-: unsuccessful fitting

4-2 亞甲基藍光催化實驗

4-2-1 揮發實驗

揮發實驗是檢驗亞甲基藍之揮發程度，由本實驗室之前的實驗中可知【陳凱文，2007】，先配製濃度 15 mg/L，1000 mL 之亞甲基藍溶液置入石英燒杯中，在不照光且不添加觸媒之條件下，進行揮發實驗。圖 4-26 為亞甲基藍濃度隨時間變化之關係圖，由圖中可以得知，在 36 小時中，亞甲基藍濃度沒有變化，因此在評估光催化效率時可以忽略亞甲基藍之揮發因素【陳凱文，2007】。

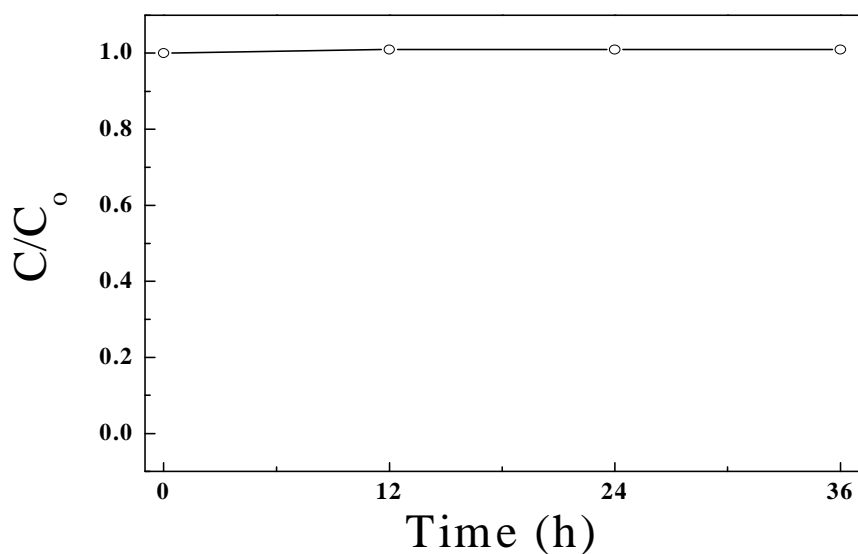


圖 4-26 亞甲基藍之揮發實驗圖【陳凱文，2007】

4-2-2 無觸媒光分解實驗

同樣也是參考本實驗室的資料【陳凱文，2007】，經由配製濃度 15 mg/L，1000 mL 之亞甲基藍溶液於石英燒杯中，在不添加觸媒，僅以可見光光源照射之條件下，進行光分解實驗，如圖 4-27 所示，單純在可見光光源照射下之亞甲基藍（未添加觸媒），其濃度沒有變化，亞甲基藍並不會因為可見光光源的照射而分解，因此在評估光催化效率時可以忽略亞甲基藍之光分解因素【陳凱文，2007】。

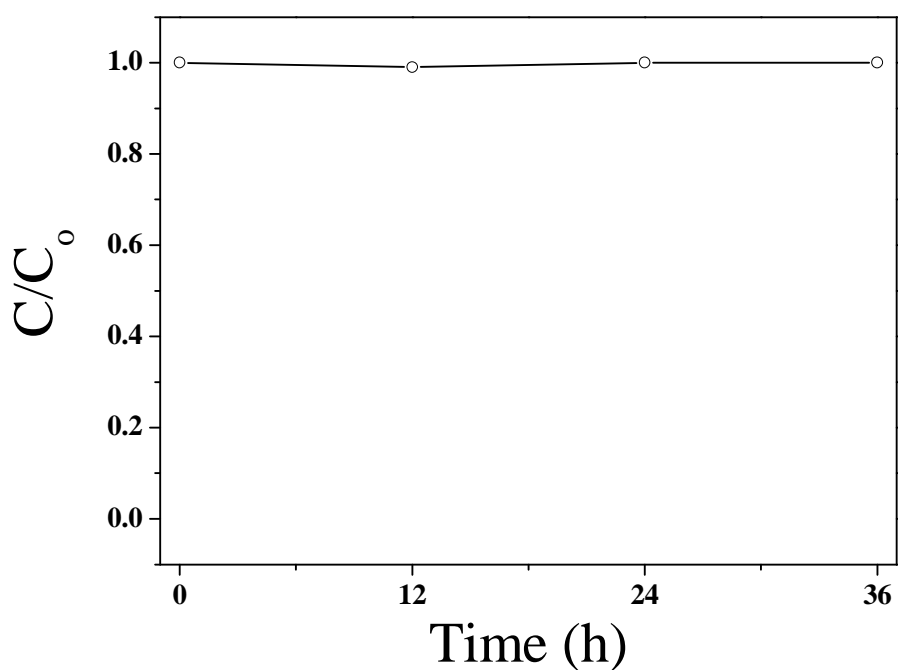


圖 4-27 亞甲基藍之藍光光分解實驗圖【陳凱文，2007】

4-2-3 吸附實驗

配製濃度 15 mg/L，1000 mL 之亞甲基藍溶液於石英燒杯中，觸媒添加量為 0.1 g/L，在不照光的條件下，以改質前後之光觸媒進行吸附實驗。圖 4-28、圖 4-29、圖 4-30 分別為添加 Cu、Cr、Fe 金屬之改質 TiO₂ 光觸媒的吸附實驗圖，由圖中可以發現，本實驗所製備得到的光觸媒皆會對亞甲基藍無吸附的效果；經過 36 小時的平衡吸附，其濃度降低率約 0.1 % 左右，因此在評估光催化效率時，無需考量亞甲基藍因觸媒吸附而造成濃度減少的因素。其中 Dagussa TiO₂ 之吸附在 36 小時會有小幅度上升，原因是離心後的濾液中會有部分 Dagussa TiO₂ 的懸浮。

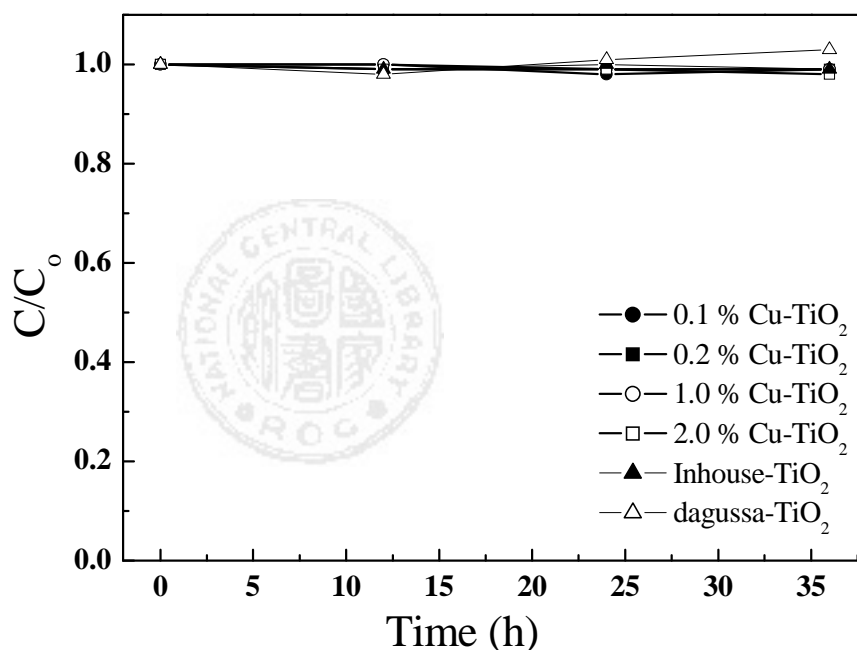


圖 4-28 添加銅金屬之改質 TiO₂ 觸媒吸附實驗圖

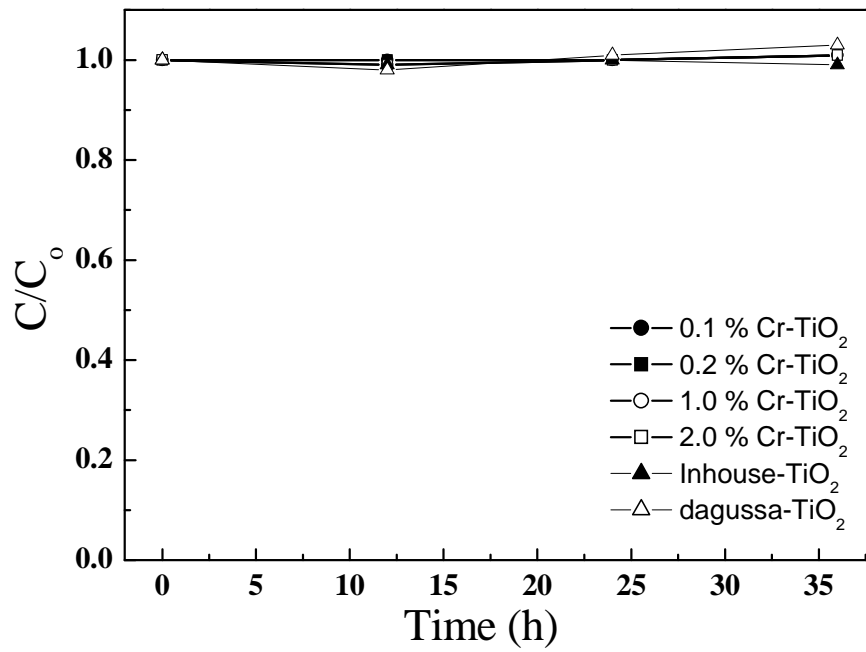


圖 4-29 添加鉻金屬之改質 TiO₂ 觸媒吸附實驗圖

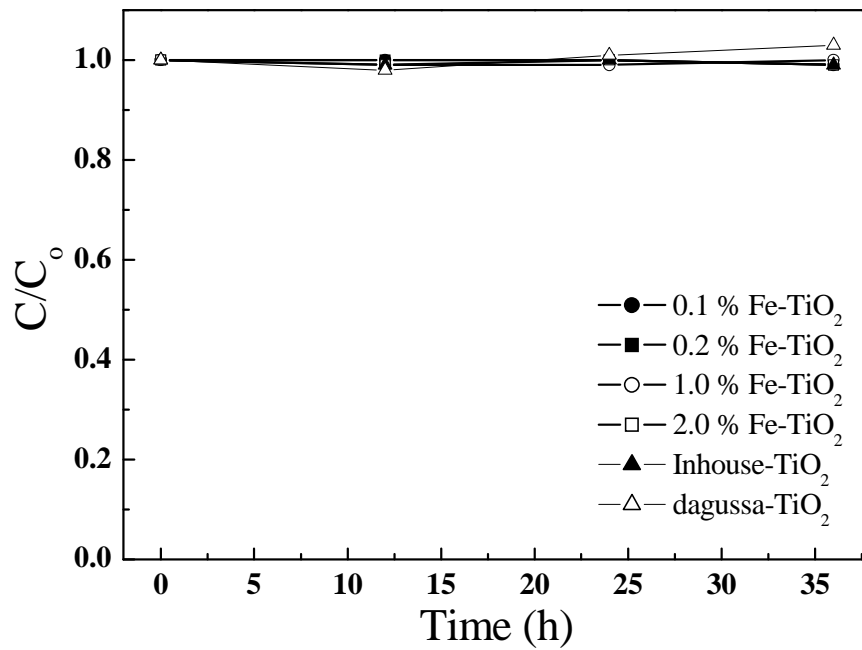


圖 4-30 添加鐵金屬之改質 TiO₂ 觸媒吸附實驗圖

4-2-4 亞甲基藍之可見光光催化降解實驗

配製濃度 15 mg/L，1000 mL 之亞甲基藍溶液於石英燒杯中，觸媒添加量為 0.1 g/L，以發光功率為 10 W(實驗中每隻燈管照度 238.25 ± 12.26 Lumen)的燈管八隻(包覆隔熱紙)，在強度集中在 450 nm 波長為主的藍光光源照射下，進行各種光觸媒對亞甲基藍的光催化降解實驗。圖 4-31、4-32、4-33 分別為 Cu、Cr、Fe 改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/C_0 vs. Time 圖，由圖中可以得知，添加金屬改質之觸媒對亞甲基藍的降解效率皆比未改質的純 TiO_2 觸媒較佳。

圖 4-31 的樣品包含本實驗室已發表的數據【陳凱文，2007】，0.1 % Cu-N- TiO_2 為添加 0.1 % Cu 之改質 TiO_2 觸媒，該樣品的製備方法是添加 1 N NaOH 溶液 5 mL 作為溶膠凝膠反應的溶液條件，而本研究是以 0.1 N HNO_3 50 mL 取代 NaOH。由兩者的催化效果比較，在 NaOH 狀況下改質之觸媒的光催化降解效果(36 小時的亞甲基藍催化率 20 %)，比使用 HNO_3 的狀況下的降解效果(36 小時的亞甲基藍催化率 19 %)來的好。比較利用酸或鹼合成 0.1 % Cu TiO_2 光觸媒之 Cu K-edge XANES 圖譜可知，鹼性溶液會使銅改質型觸媒中部分 Cu 的價數還原成 0 價，而酸性條件下則無此發現，由於 Cu (0) 具有拉電子效應使得電子電洞容易分離，能有效提升 TiO_2 觸媒進行光催化降解亞甲基藍的效率。比較本實驗室已發表的數據 0.1 % Cu N- TiO_2 與

本研究之數據 0.1 % Cu-TiO₂，發現在鹼性條件下製備的觸媒，會有較好的亞甲基藍降解效果，由表 4-5 可以看出 Cu(0)可能會影響改質光觸媒的活性。其中 2 % Cu 的催化效果比純 TiO₂ 低，原因可能是因為摻雜金屬濃度太高，導致電子-電洞對再結合之現象容易發生。

由圖 4-32 可知，摻雜 Cr 的改質光觸媒效果比 Cu 低，比較 ICP 數據發現，原因可能是 Cr 的劑量比例百分比較低，造成亞甲基藍催化效果不如添加 Cu 的觸媒來的明顯。

由圖 4-33 可知，0.2 % Fe 的亞甲基藍催化效果比 0.1 % Fe 的較高，顯示摻雜鐵的改質型光觸媒隨著添加量提高有提升催化效果的趨勢，而且相較於添加 0.2 % Cu、0.2 % Cr 的觸媒有少量的提升。

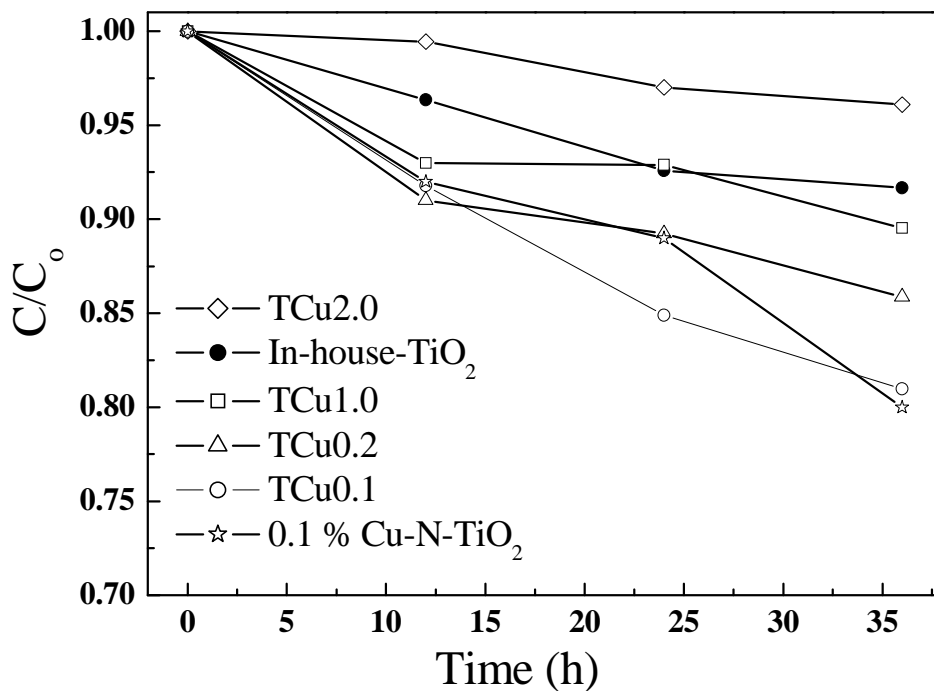


圖 4-31 Cu 金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/Co vs. Time 圖

表 4-6 鹼性條件與酸性條件之 0.1 % Cu TiO ₂ 分析數據比較		
製備條件	0.1 % Cu N-TiO ₂ (鹼性)	0.1 % Cu-TiO ₂ (酸性)
比表面積	80.2 m ² /g	83.0 m ² /g
TEM 觀察粒徑	20 nm	15 nm
XAS 銅物種鑑定	Cu(0)	Cu(II)

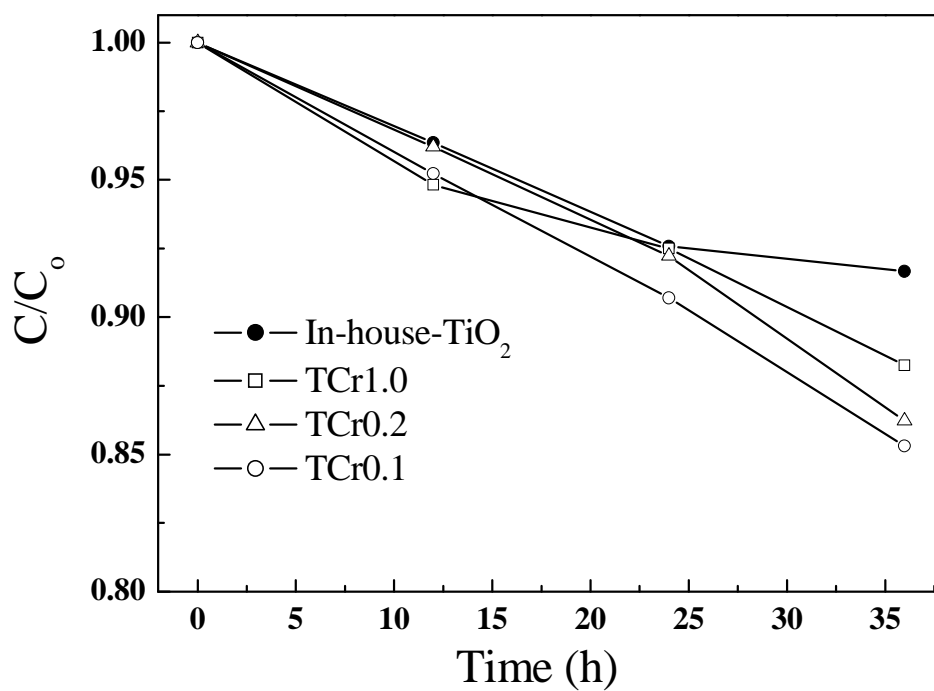


圖 4-32 Cr 金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/C_0 vs. Time 圖

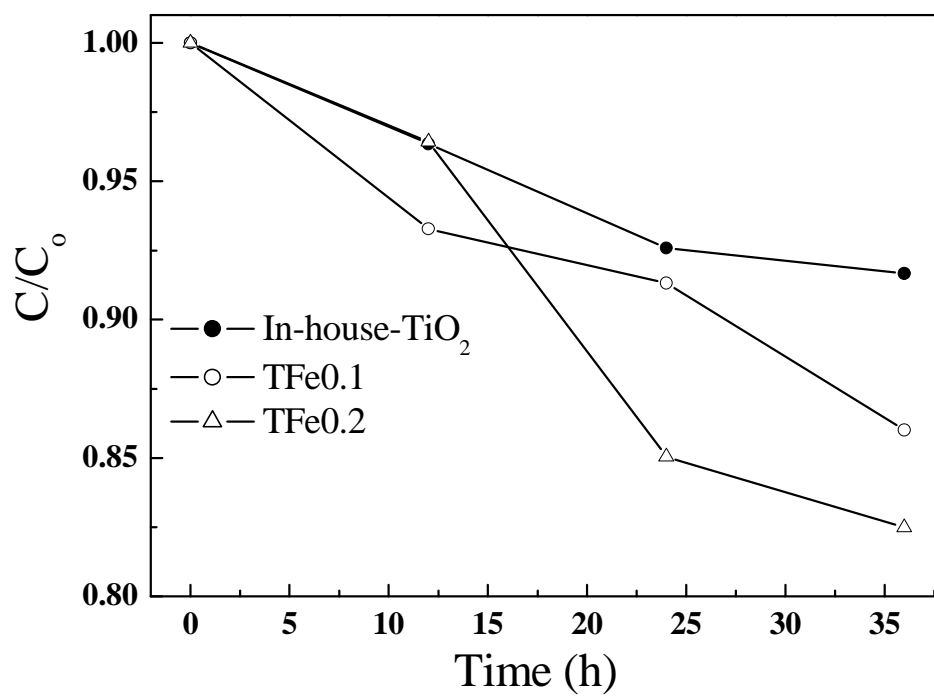


圖 4-33 Fe 金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之 C/C_0 vs. Time 圖

第五章 結論與建議

5-1 結論

本研究利用溶膠凝膠法，同時添加莫耳比例 0.1 %、0.2 %、1.0 % 及 2.0 % 之 Cu、Cr、Fe 過渡金屬，於酸性條件下製備金屬改質二氧化鈦光觸媒，並以 ICP-AES、BET、XRD、SEM/EDS、TEM、UV-Vis、XAS 等儀器，分析鑑定改質前後觸媒的基本性質。將合成之改質型光觸媒利用波長 450 nm 的藍光光源照射，進行亞甲基藍的光分解反應，得到以下結論。

1. 觸媒改質前後的比表面積差異不大，約在 77.7 ~ 100.5 m²/g，而 XRD 的圖譜中顯示改質前後均為 anatase 相，表示本實驗所使用之升溫程序，可以煅燒出具有單一晶相的 TiO₂。
2. 由 UV/Vis 漫反射吸收光譜圖中可知，改質後的光觸媒具有吸附可見光之特性，添加的比例越高吸收度越高，有少量的紅移現象。從 SEM 與 TEM 的影像中估算出粒徑尺寸約為 10 - 15 nm，但是觸媒本身的團聚性很高，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. 藍光光催化降解亞甲基藍的結果顯示，0.1 % Cu 改質型光觸媒的亞甲基藍降解效果較高，且與本實驗室已發表的數據比較發現，Cu

的價數會影響催化效果，具有 0 價 Cu 會比+2 價 Cu 來的好，而且 2 % Cu 的亞甲基藍降解效果大幅下降，可能是電子-電洞對再結合發生。添加 Cr 改質型觸媒效果比 Cu 改質型觸媒來的差，比較 ICP 的結果顯示，Cr 改質型觸媒的莫爾比例較 Cu、Fe 之觸媒低，可能使亞甲基藍降解效果不明顯。0.1 %、0.2 % Fe 改質型觸媒催化效果與同濃度的前兩種金屬改質型觸媒不同，Fe 改質型觸媒隨著添加金屬的比例增加，光催化效果隨之增加。

5-2 建議

1. 本研究合成之光觸媒顆粒聚集很嚴重，建議可以將製程改為薄膜觸媒，可以減少因為粉末聚集而降低觸媒的催化活性，反而可以利用此製備方法來進行薄膜的合成加以改質，或者是將觸媒吸附於載體上，增加觸媒的接觸面積，以提高催化效率。
2. 由實驗的 XRD 圖譜發現，觸媒結晶的晶格強度不高，可以改變煅燒的時間或提高溫度，來增加晶格強度。
3. 以添加金屬的方式改質光觸媒，可以增加觸媒對可見光的吸收值，未來可以針對金屬的種類與添加量進行深入的討論，可以嘗試利用不同價數的金屬與不同添加時間，找到最好的添加比例。

4. 由同步輻射的數據可知，銅改質型 TiO_2 會有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 存在，推測可能是煅燒時間或溫度不夠，建議可以增加煅燒溫度，使其還原成+1或0價 Cu。

參考文獻

- Black, D. M., Maness, P. C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J., Jacoby, W. A., “Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells”, *Separation and Purification Methods*, 28, 1-50, 1999.
- Courtine, P., Bordes, E., “Mode of arrangement of components in mixed vanadia catalyst and its bearing for oxidation catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, 157, 45-65, 1997.
- Cho, Y., Choi, W., “Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 129-135, 2002.
- Choi, W., Hong, S. J., Chang, Y. S., Cho, Y., “Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins on TiO₂ film under UV or solar light irradiation”, *Environmental Science and Technology*, 34, 4810-4815, 2000.
- Dislich, H., “Preparation of multicomponent glasses without fluid melts” *Glastechn. Ber.*, 44(1), 1-8, 1971.
- Deki, S., Aoi, Y., Kajinami A., “A novel wet process for the preparation

- of vanadium dioxide thin film” Journal of materials science, 32, 4269-4273, 1997.
- Deki, S., Aoi, Y., Okibe, J., Yanagimoto, H., Kajinami A., Mizuhata, M., “Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and iron oxide thin films by liquid-phase deposition”, Journal of Material Chemistry, 7, 1769-1772, 1997.
- Fujishima, A., Honda K., “Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode”, Nature, 238, 37, 1972.
- Hung, C. H. and B. J. Marinas, “Role of chlorine and oxygen in the photocatalytic degradation of trichloroethylene vapor on TiO₂ films”, Environ. Sci. & Technol., 31, 562, 1997.
- Hamaguchi, T., Uno, M., Yamanaka, S., “Photocatalytic activity of titania nanohole arrays”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 173, 99-105, 2005.
- Kowakae, Higashi-Osaka “Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light”, Journal of Colloid and Interface Science, 224, 202–204, 2000.
- Kisch, H., “Preparative photoreactions catalyzed by semiconductor powders”, Journal fuer Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung,

336(8), 635-48, 1994.

Li, W., Wang, Y., Lin, H., Shah S. I., Huang, C. P., Doren, D. J., Rykov, S. A., Chen, J. G., Barteau, M. A., “Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles”, Applied Physic Letters, 83, 20, 2003.

Mizukoshi, Y., Makise, Y., Shuto, T., Hu, J., Tominaga A., Shironita, S., Tanabe, S., “Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol”, Ultrasonics Sonochemistry, 14, 387-392, 2007.

Pan, C. C., Wu, C. S. J., “Visible-light response Cr-doped TiO₂ nano photocatalysts”, Journal of Chinese Colloid and Interface Society, 26, 175-182, 2004.

Reddy, E. P., Sun, B., Smirniotis P. G., “Transition metal modified TiO₂-loaded MCM-41 catalysts for visible- and UV-light driven photodegradation of aqueous organic pollutants”, Journal of Physical Chemistry B, 108, 17198-17205, 2004.

Yu, J. C., Ho, W., Lin, J., Yip, H., Wong, P. K., “Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films

- coated on a stainless steel substrate”, *Environmental Science and Technology*, 37, 2296-2301, 2003.
- Su, C., Hong, B. Y., Tseng, C. M., “Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide”, *Catalysis Today*, 96, 119-126, 2004.
- Shi, Y. L., Zhang, X. G., Li, H. L., “Liquid phase deposition templates synthesis of nanostructures of anatase titania”, *Materials Science and Engineering A*, 333, 239-242, 2002.
- 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.
- Tseng, I. H., Chang, W. C., Wu, C. S. J., “Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts” *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 37-48, 2002
- Tseng, I. H., Wu, C. S. J., Chou, H. Y., “Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction” *Journal of*

Catalysis, 221, 432-440, 2004.

Tsukuma, K., Akiyama, T., Imai, H., “Liquid phase deposition film of titania oxide”, Journal of Non-Crystalline Solids, 210, 48-54, 1997.

Terabe, K., Kato, K., Miyazaki, H., Yamaguchi, S., Imai, A., Iguchi, Y., “Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide”, Journal of Materials Science, 29, 1617-1622, 1994.

Vamathevan, V., Tse, H., Amala, R., Lowb, G., McEvoy, S., “Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water”, Catalysis Today, 68, 201-208, 2002.

Wold, A., “Photocatalytic properties of TiO₂” Chem. Mater., 5, 280, 1993.

Yoldas, B. E., “Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters”, Journal of Materials Science, 21, 1087-1092, 1986.

Zywitzki, O., Modes, T., Sahm, H., Frach, P., Goedicke, K., Glöß, D., “Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering”, Surface and Coatings Technology, 180, 538-543, 2004.

Zhu, Jiefang, Feng Chen, Jinlong Zhang, Haijun Chen, Masakazu Anpo,

“Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol–gel method with hydrothermal treatment and their characterization” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 180, 196–204, 2006.

呂婉華，”以沉澱法製備氧化鋅及合成步驟對結晶粒徑的影響”，國

立交通大學材料科學與工程所碩士論文，2003。

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。

陳長義，”15 vol% ZrO₂-氧化鋁微粒陶瓷緻密化過程”，國立成功大學

資源工程所碩士論文，1998。

陳凱文，”具可見光吸收之金屬改質型 TiO₂ 奈米光觸媒”，東海大學

環境科學與工程系研究所碩士論文，2007。

林錕松，郭昱清，楊立群，羅兆鈞，”奈米銳鈦礦二氧化鈦光觸媒之

合成及結構分析之研究”，界面科學會誌，卷 27，43-54，2005。

潘建呈，吳紀聖 “具可見光應答之 Cr/TiO₂ 奈米光觸媒” J. Chin.

Colloid & Interface Soc., 2004, 26, 175-182

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。