

# 第一章 前言

## 1-1 研究緣起

陽光、空氣和水為地球上維持大部分生物生存的三個要素，也是大自然的最主要資源。但隨著工業革命、資訊蓬勃發展，對自然環境傷害、資源破壞日益嚴重。近年來隨著環保意識抬頭，科學家與工程師開始積極開發可與自然資源結合的材料，來降低對環境的衝擊及污染，提高生活品質。在眾多研究中，半導體光觸媒為目前重要的發展方向。從 1970 年代第一篇光觸媒文章發表後，各國研究學者也投入此領域，1990 年日本發展光觸媒產品後，更是掀起光觸媒開發及應用的風潮。

二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化鋅 ( $\text{ZnO}$ )、二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、二氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ ) 等氧化物及硫化鎘 ( $\text{CdS}$ )、硫化鋅 ( $\text{ZnS}$ ) 等硫化物皆為光觸媒的材料，其中  $\text{TiO}_2$  因為具強氧化性、高穩定性、無毒且價格便宜等優點，所以受到廣泛的應用。光觸媒一般應用於分解水中有機污染物、殺菌、除臭，亦可分解空氣中、土壤中的污染物。

傳統廢水之處理方式大致包括化學氧化、活性污泥及活性碳吸附等方式，上述方法均可達到良好的處理效果，惟在處理的同時亦形成污泥等須再處理之二次污染物，影響處理的成本。光觸媒被利用來分

解水中的有機污染物已成為近年來的重要研究主題【Doong *et al.*, 2001 ; Antonaraki *et al.*, 2002 ; Hong *et al.*, 2003 ; Nagaveni *et al.*, 2004】，且配合奈米技術的逐漸成熟，奈米光觸媒在多種有機污染物的分解上亦有良好的處理成效；針對此處理技術，仍有多方對其處理原料及程序等再進行改良之研究。

## 1-2 研究目的與內容

### 1-2-1 研究目的

為了提昇光觸媒催化污染物的效率，針對光觸媒的改良為最直接，亦為最有效的方法。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，藉由分子級的混合及水解縮合反應，以求製備出顆粒較小且均勻性佳的觸媒粉末。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。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，期許能夠縮短光觸媒的能隙，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得到的金屬改質型光觸媒，使用 TGA/DSC、ICP-AES、BET surface area、XRD、SEM/EDS、TEM、UV-Vis spectrum、XAS 等分析方法，進行觸媒物化特性分析。

在光催化實驗方面，選擇亞甲基藍作為污染物，針對溶膠凝膠製備得到之純  $\text{TiO}_2$  光觸媒及添加過渡金屬之改質型  $\text{TiO}_2$  光觸媒，進行光催化反應比較，評估觸媒在藍光光源激發下對污染物之光催化降解效率。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 光觸媒相關文獻

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

觸媒之特性在於催化化學反應，但不改變其本身之性質；但光觸媒則須藉由光源等能量來源，激發使其產生電子躍遷之現象而產生電子-電洞對，進而使其具有光催化及反應性強等特質。目前在光觸媒市場上所使用之種類包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{GaP}$  及  $\text{CdTe}$  等，其中  $\text{TiO}_2$  因為具有成本低、反應性強、無毒性及化學穩定性高等性質，為最普遍被用來作為光觸媒應用及研究之化合物；其應用包括空氣清靜、防霧、建築物防蝕及表面處理、抗菌/殺菌、醫療及環境水體中污染物的分解等【Nair *et al.*,

1993 ; Tatsuma *et al.*, 2001 ; Yu *et al.*, 2003 ; Blake *et al.*, 1999 ; Choi *et al.*, 2000】，在生活及環境品質改善上有很多的發揮空間，故成為最近的重要研究課題。

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

## 2-2 光觸媒之製備相關文獻

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

### 2-2-1 溶膠凝膠法 ( Sol-Gel )

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。簡單來說，溶膠-凝膠 ( Sol-Gel ) 即是指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，sol-gel 一詞為

取其兩個狀態的合併。溶膠 (sol) 是指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  $\mu$ m 之高分子鏈與次微米大小孔洞之網路相互連接而成。

一般而言，溶膠凝膠法是將金屬烷氧化物或金屬鹽類溶於水或醇類等溶劑，進行水解及聚縮合反應形成三度空間的網狀分子，其步驟包括(1)混合與反應 (Mixing and Reaction)；(2)膠化 (Gelation)；(3)陳置 (Aging)；(4)乾燥 (Drying)，再經熱處理後形成顆粒或鍍在基材上形成薄膜的方法。最終產物的結構和性質，與起始原料的種類、溶劑、觸媒、溫度、pH 值、水的含量等反應條件皆有著密切關係。

溶膠凝膠法的優點包括：

- (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，如粉末、塊材、薄膜等。
- (4) 可在常溫下進行合成製備。
- (5) 成本低。

Yoldas【Yoldas, 1986】曾針對二氧化鈦系統之溶膠凝膠反應過程進行研究，探討前趨物對水解縮合反應的影響。結果發現當前趨物之烷基愈大，水解反應及擴散速率愈慢，所以產生之聚合物愈小。所以文獻多會以控制反應條件來達到所需的實驗目的。

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、HNO<sub>3</sub>）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。

Ding 等人【Ding *et al.*, 1995】探討不同 H<sub>2</sub>O/Ti(OBu)<sub>4</sub> 莫耳比對二氧化鈦溶膠凝膠反應及產物之影響，結果發現 Ti(OBu)<sub>4</sub> 水解的程度會影響溶膠凝膠反應時生成產物的結構。研究中指出在低水量莫耳比時，會形成線性的聚合物，使得有機物較容易排除，使得在相同的鍛燒溫度時，會有較小的顆粒粒徑，並且 anatase 相之二氧化鈦轉變成 rutile 相的晶相轉變溫度點也較低。

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、HNO<sub>3</sub> 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，使得最後所需之鍛燒溫度較低。

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，結果顯示 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。

## 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 ( presursor ) 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，反應過程中所形成的一些揮發性副產物，則從基材表面脫附而被排出。整個反應過程會受到所使用的前驅物種類、基材種類、提供反應之能量方式、反應系統之壓力、載流氣體之流速及添加的反應物種類等因素之影響，造成所沈積的薄膜狀態改變 ( 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) 生成之薄膜牢固。

其缺點則為成本較高。

蕭氏【蕭氏，2005】利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，並以氮氣分別作為電漿源以及載流氣體，將其沈積生長為  $\text{TiO}_2$  薄膜；並利用氣相異丙醇



搭配紫外光及可見光的光源方式，評估氮摻雜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  $\text{SiO}_2$ ，後來廣泛地應用於金屬氧化物的製備，如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等【Shi *et al.*, 2002 ; Hamaguchi *et al.*, 2005 ; Tsukuma *et al.*, 1997 ; Deki *et al.*, 1997<sup>a</sup> ; Deki *et al.*, 1997<sup>b</sup>】。此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。

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  $\text{TiO}_2$ ，其製備方法為：將  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  溶解於蒸餾水中，混合均勻後置入鈉鈣玻璃 ( soda lime glass ) 基材，在  $20^\circ\text{C}$  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。

LPD 法亦可用於製備粉末形態之  $\text{TiO}_2$ ，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。

## 2-3 光觸媒之改質相關文獻

在異相光催化中，半導體觸媒的選擇扮演很重要的關鍵。如果選擇能隙較小的半導體，如 CdS，雖然激發所需之能量較小 ( $E_g = 2.4$  eV)，可直接利用可見光光源使之激發，但其性質卻不甚穩定，會有光腐蝕 (photocorrosion) 之現象發生，導致  $Cd^{2+}$  的溶出，對環境造成二次染污【Davis *et al.*, 1991】；但如果選擇性質穩定的  $TiO_2$  半導體，則因為其能隙較大 ( $E_g = 3.2$  eV)，必須藉由紫外光光源才能使其激發，需要較多之能量，對環境來說，亦非良好之選擇。由於大部分半導體光觸媒具有吸收紫外光的特質，在可見光條件下應用不佳，故進行光觸媒之改質，增加光觸媒對可見光吸收的效率，使得光觸媒可應用的光波長範圍更廣。目前光觸媒都是應用在異相光催化的反應中，所以改變光觸媒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、複合半導體光觸媒、摻雜過渡金屬、表面敏化等。

### 2-3-1 添加貴重金屬

在光觸媒中添加貴重金屬 (如 Pt、Pd、Au、Ag)，其目的是為了分離激發所生成之電子和電洞，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。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，亦可改變反應的產物等。

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，以乙醇還原產氫的速率，做為 Pt/TiO<sub>2</sub>、Au/TiO<sub>2</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub> 等觸媒之光催化效率評估。該研究指出，以超音波化學法製備含貴重金屬之二氧化鈦觸媒比利用含浸法的製備方式為優，因為超音波化學法能製得細小的貴重金屬顆粒，並且均勻地分佈於二氧化鈦觸媒，使得光觸媒具有更佳的光催化效率。結果顯示，光觸媒的催化效速取決於所添加之貴重金屬的功函數 (work function) 和顆粒大小，所製得之 Pt/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 光觸媒具有較佳的催化活性。

### 2-3-2 複合半導體光觸媒

結合兩種不同能隙大小及能帶位置的半導體光觸媒，將使得光激電子和電洞分離的更有效率，同時增加激發態電子的存活時間 (lifetime)，以及加強界面電子傳送到吸附物質的效率【Serpone *et al.*,

1995】 Serpone 等人提出，在複合半導體系統中，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。

Chen 等人【Chen *et al.*, 2005】利用球磨（ball milling）的方式製備  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  複合半導體光觸媒，同時以  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  進行農藥亞素靈（monocrotophos）之光催化降解效率評估。結果顯示，在 3 wt.% 的  $\text{WO}_3$  添加量所製得之  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  複合光觸媒，其對於亞素靈之光催化效率遠比單一的  $\text{TiO}_2$  或  $\text{WO}_3$  光觸媒為優，推論是因為所製得之複合光觸媒，能增進電子和電洞分離的效率，並且擴大了激發光源的波長範圍。

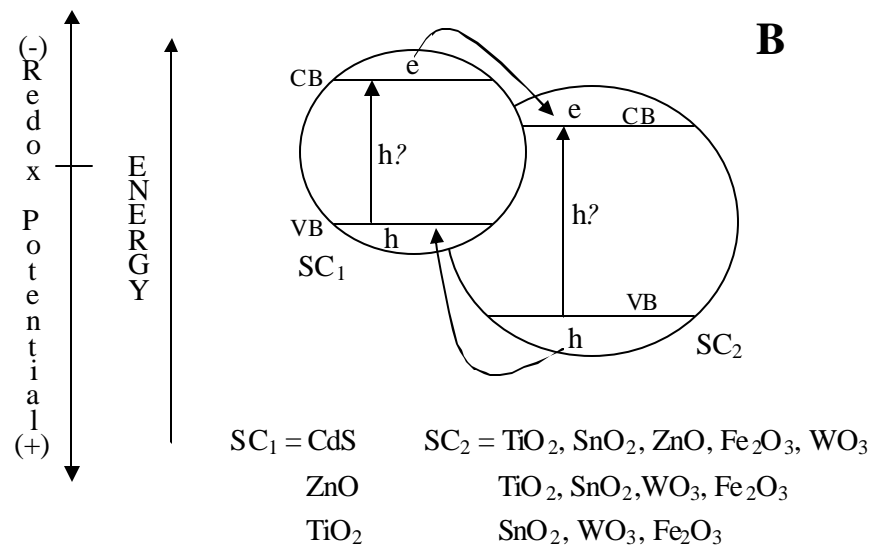
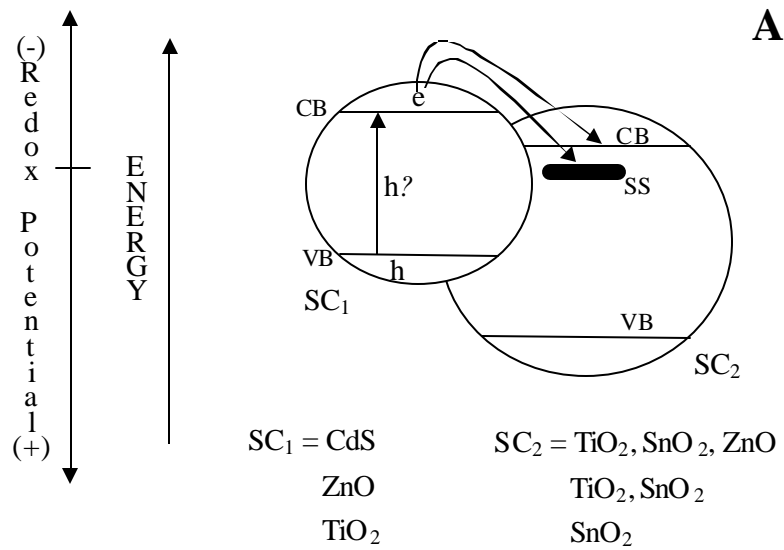


圖 2-1 複合半導體光觸媒激發後之電子轉移圖：(A)電子由受激發之半體體傳遞至未受激發之半導體，(B)兩種半導體皆被激發之電子傳遞圖【Serpone *et al.*, 1995】

### 2-3-3 摻雜過渡金屬

在光觸媒中添加過渡金屬進行改質，能促進對激態電子的捕捉效率，進而抑止電子和電洞再結合的發生，但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。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。

Vamathevan 等人【Vamathevan *et al.*, 2001】利用含浸法的方式，配製含  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Ag}^+$  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 %  $\text{Fe}^{3+}$  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。

Pan 等人【Pan, *et al.*, 2004】利用改良式溶膠凝膠法, 使用  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Nd}^{3+}$  之改質二氧化鈦。結果顯示, 隨著  $\text{Nd}^{3+}$  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. %  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  改質之二氧化鈦光觸媒，進行可見光的光催化反應。

Barakat 等人【Barakat *et al.*, 2005】之研究中，使用溶膠凝膠的製備方法，以  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{Co}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3$  為前驅物質，藉由添加過渡金屬 Co ( ) 的方式，進行  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  光觸媒的合成，並以 100W 之 UV 燈為光源，研究其對 2-氯酚之降解；研究結果指出在經過 3 小時的光源照射時間、使用 10 mg/L 的  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.036$ ) 的條件下，對 2-氯酚有最佳的降解效果，且 Co 離子的存在使得  $\text{TiO}_2$  的光催化作用趨向於可見光之範圍；在 pH 9 和 12 時，其降解效率分別為 93.4 % 和 96.4 %，而未添加 Co 離子之  $\text{TiO}_2$  光觸媒，其降解效率僅 20 % 左右。

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  $\text{TiO}_2$  以溶膠凝膠法混合，結果顯示其分佈的情形受到  $\text{TiO}_2$  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/ $\text{TiO}_2$  在可見光範圍的光源吸收程度增加；惟 TM-MCM-41/ $\text{TiO}_2$  對 4-氯酚的降解研究顯示，在所有過渡金屬中，僅 Cr-MCM-41/ $\text{TiO}_2$  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】針對丙酮有機溶劑，在  $\text{TiO}_2$  薄膜上添加氟離子 ( $\text{F}^-$ )，研究其對丙酮的催化反應。研究結果顯示  $\text{F}^-$  的存在促進了光催化的反應速率，此係因為  $\text{F}^-$  提升  $\text{TiO}_2$  的催化活性，同時也因電荷平衡的原理，使得  $\text{TiO}_2$  上所形成的電子-電洞對再結合的機率降低。

#### 2-3-4 表面敏化

Cho 等人【Cho *et al.*, 2006】利用腐質酸作為敏化劑 (sensitizer)，以可見光光源照射激發  $\text{TiO}_2$  光觸媒進行腐質酸的光敏化降解實驗。該研究中指出，腐質酸吸收可見光成為激發態後，會將電子傳遞至半導體光觸媒之傳導帶後，再進行氧化還原作用。其優點為以較低能量的可見光激發敏化劑，擴大了光源的使用限制；而由於在反應過程中半導體光觸媒並未被激發，因此不會有電子和電洞再結合之問題。

# 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( ) 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( ) 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( ) 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 ):  $\text{HNO}_3$  , 65 % , G.R.級 , Merck , Germany。
- (8) 鹽酸 ( Hydrochloric acid ):  $\text{HCl}$  , 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 ) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , 30 % , Riedel-de Haën , Germany。
- (12) 去離子水 ( de-ionized water ) : 導電度 < 10<sup>-6</sup> 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) 熱分析儀( Thermalgravimetric analyzers , TGA ): Seiko SSC 5000 ,  
Japan。
- (7) 示差掃描熱量儀( Differential Scanning Calorimetry , DSC ): Setaram  
Labsys-TGDSC, DSC131 , France。
- (8) 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。
- (9) 比表面積測定儀( BET Surface Analyzer ) : COULTER , SA3100 ,  
USA。
- (10) X 光粉末繞射儀( X-Ray Powder Diffractometer , XRPD ): MXP18 ,  
MAC Sience , Japan。
- (11) 場發射掃描式電子顯微鏡 ( Field Emission Scanning Electron  
Microscope , FE-SEM ) : JSM-6700F , JEOL , Japan。
- (12) 能量分散光譜儀 ( X-ray energy dispersive spectrometer , EDS ) :  
OXFORD INCA ENERGY 400 , Britain。
- (13) 分析型電子顯微鏡 ( Analytical Electron Microscope , AEM ) :  
JEM-1200CX , JEOL , Japan。
- (14) 紫外-可見光光譜儀 ( UV-Vis Spectrophotometer ) : UV-2450 ,  
Shimadzu Corporation , Japan。

- (15) 積分球 ( Integration sphere ): ISR-2200 , Shimadzu Corporation ,  
Japan.
- (16) X 光吸收光譜 ( X-ray Absorption Spectroscopy , XAS ): Wiggler C  
( BL-17C ) , National Synchrotron Radiation Research Center ,  
Hsinchu , Taiwan.
- (17) 分光光度計 ( Spectrophotometer ) : U2000 , Hitachi , Japan.

## 3-2 觸媒之製備方法

### 3-2-1 純 TiO<sub>2</sub> 光觸媒之製備

本實驗利用溶膠凝膠法製備二氧化鈦，期許得到純度高、分散均勻的奈米級二氧化鈦觸媒，實驗步驟如下：實驗流程如圖 3-1 所示。

- (1) 量取 15 mL 的 Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (98 % , Merck ) 加入 75 mL 正丙醇 (99.5 % , Merck ) 溶液中，混合均勻。
- (2) 將 5 mL 氫氧化鈉 (1 N , Merck ) 緩慢逐滴地加入上述混合溶液中，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 70°C 烘箱中乾燥 24 小時。
- (5) 將得到的乾膠研磨後，參考 TGA/DSC 分析結果，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，總共的鍛燒程序時間為 154 分鐘。
- (6) 最後以 3D 水清洗鍛燒後的粉末，再置於 70°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 SG-TiO<sub>2</sub> 表示之。

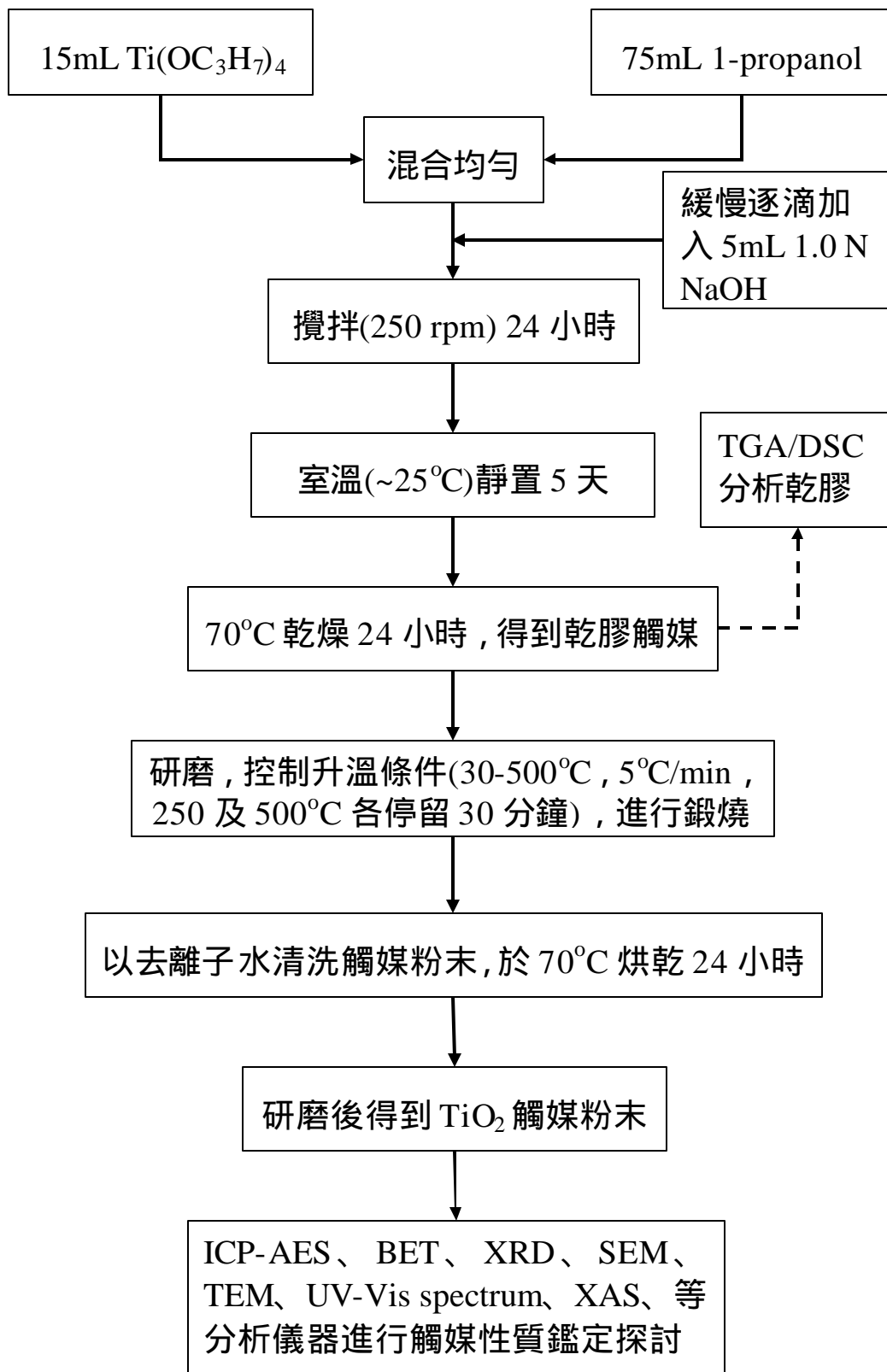


圖 3-1 純 TiO<sub>2</sub> 光觸媒之製備流程圖

### 3-2-2 金屬改質型 TiO<sub>2</sub> 光觸媒之製備

#### (1) Cu/TiO<sub>2</sub> 光觸媒之製備

依據欲配製的 0.1 % 及 0.5 % Cu/Ti atomic percentage 比例，稱取適量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O，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 % Cu-TiO<sub>2</sub> 及 0.5 % Cu-TiO<sub>2</sub> 表示之。

#### (2) Cr/TiO<sub>2</sub> 光觸媒之製備

依據欲配製的 0.1 % 及 0.5 % Cr/Ti atomic percentage 比例，稱取適量的 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O，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-TiO<sub>2</sub> 及 0.5 % Cr-TiO<sub>2</sub> 表示之。

#### (3) Fe/TiO<sub>2</sub> 光觸媒之製備

依據欲配製的 0.1 % 及 0.5 % Fe/Ti atomic percentage 比例，稱取適量的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O，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-TiO<sub>2</sub> 及 0.5 % Fe-TiO<sub>2</sub> 表示之，實驗流程如圖 3-2 所示。



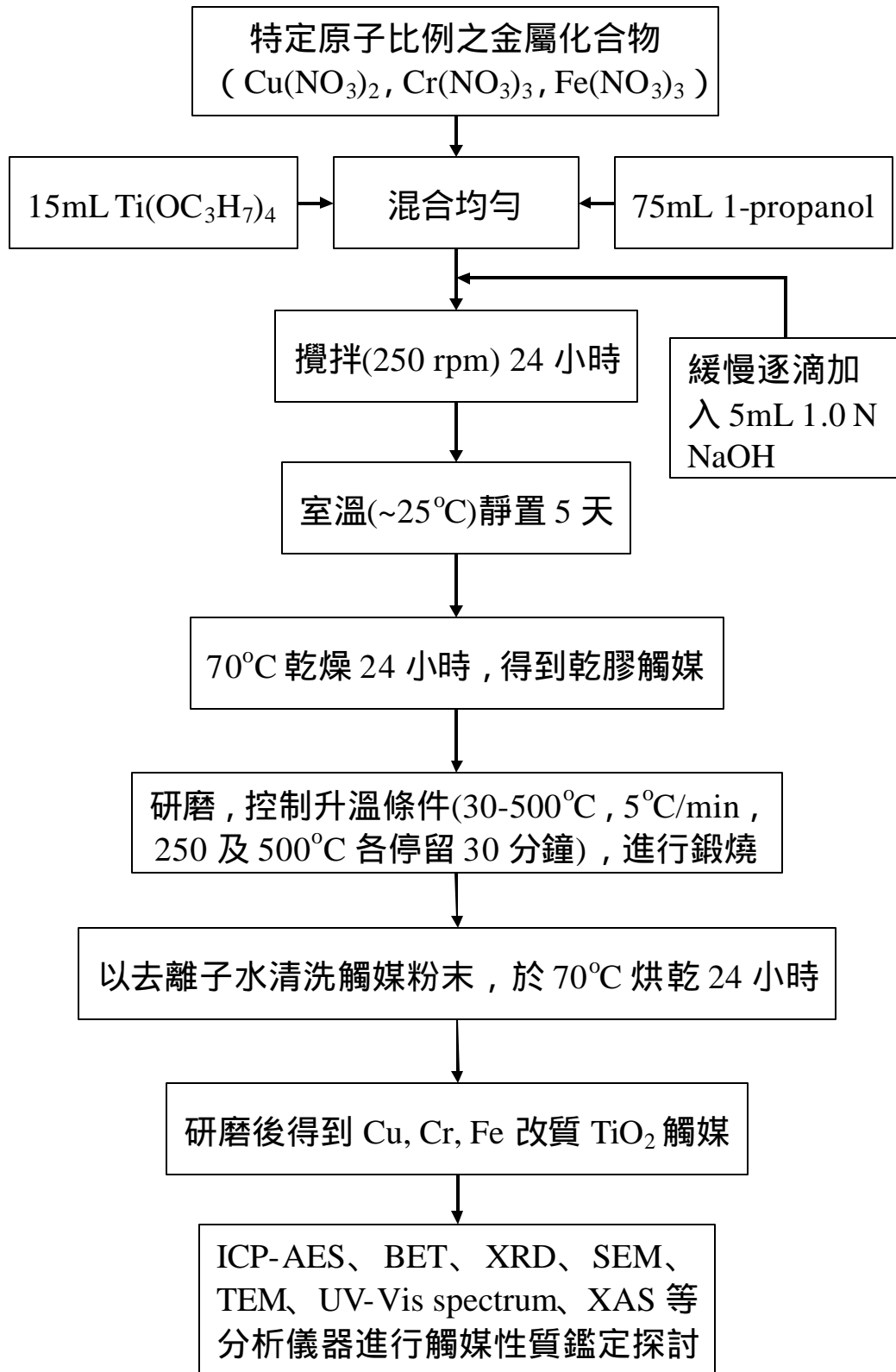


圖 3-2 金屬改質型  $\text{TiO}_2$  光觸媒之製備流程圖

### 3-3 實驗分析方法

#### 3-3-1 熱分析儀 ( TGA/DSC )

將乾燥後尚未鍛燒之純  $\text{TiO}_2$  乾膠以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率加熱，並通入空氣，進行熱分析，藉由 DSC 分析得知觸媒在升溫過程中的熱量變化情形，來了解在鍛燒過程中觸媒之物理化學的變化，進而決定溶膠凝膠法製備之光觸媒所需要的鍛燒溫度。TGA 原理為物質受熱時，發生化學反應或分解，重量亦隨之改變，藉由測定物質重量的變化，來分析物質的分解溫度、分解速率和熱穩定性等。DSC 原理為將樣品置於一個可透過程式控制升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入預設定之環境氣體，當樣品發生蒸發、融熔、結晶等相變化時，會伴隨能量的吸放熱變化，藉由能量隨溫度或時間的變化情形，即可判定樣品的反應熱、熔點、結晶溫度、相轉變等反應。

#### 3-3-2 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。

### 3-3-3 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。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。

### 3-3-4 X-ray 繞射分析 ( XRD )

X-ray 是一種短波長之電磁波，由高能量電子撞擊金屬銅靶，將其靶材中 K 層 ( 1s ) 電子撞出，電子游離後形成之電洞隨即由 L 層 ( 2p ) 電子填補並伴隨 X-ray 的釋出，此時，從銅靶可產生  $K_{\alpha 1}$  與  $K_{\alpha 2}$  兩種射線，波長分別是 1.5406 Å 與 1.5444 Å。當 X-ray 通過一物質有長程有序排列 ( long-range order ) 時，特定一組 ( hkl ) [ ( hkl ) 為米勒指數 ] 平面上之各個原子，將對此光進行散射，散射波之間的建設性與破壞性干涉即構成繞射光束。由 Bragg's law :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

$\lambda$  : 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。

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

$D$  : 平均粒徑大小 (Å)

$B$  : 特徵性繞射峰之半高寬 (radian)

$\theta$  : 布拉格繞射角 (Bragg angle)

$\lambda$  : X-ray 之波長 (1.54056 Å)

### 3-3-5 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  $1.0\text{ nm}$  ( $15\text{ kV}$ )  $2.2\text{ nm}$  ( $1\text{ kV}$ )，另可在低電壓(可低至  $0.5\text{ kV}$ )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。

### 3-3-6 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  $100\text{ \AA}$ 、直徑約  $3\text{ mm}$  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。

### 3-3-7 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  $\text{BaSO}_4$  為校正白板，並以  $300\text{ nm/min}$  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。

### 3-3-8 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 (  $s^2$  )。

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  $\text{TiO}_2$  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，光源發光波長範圍如圖 3-4 所示。

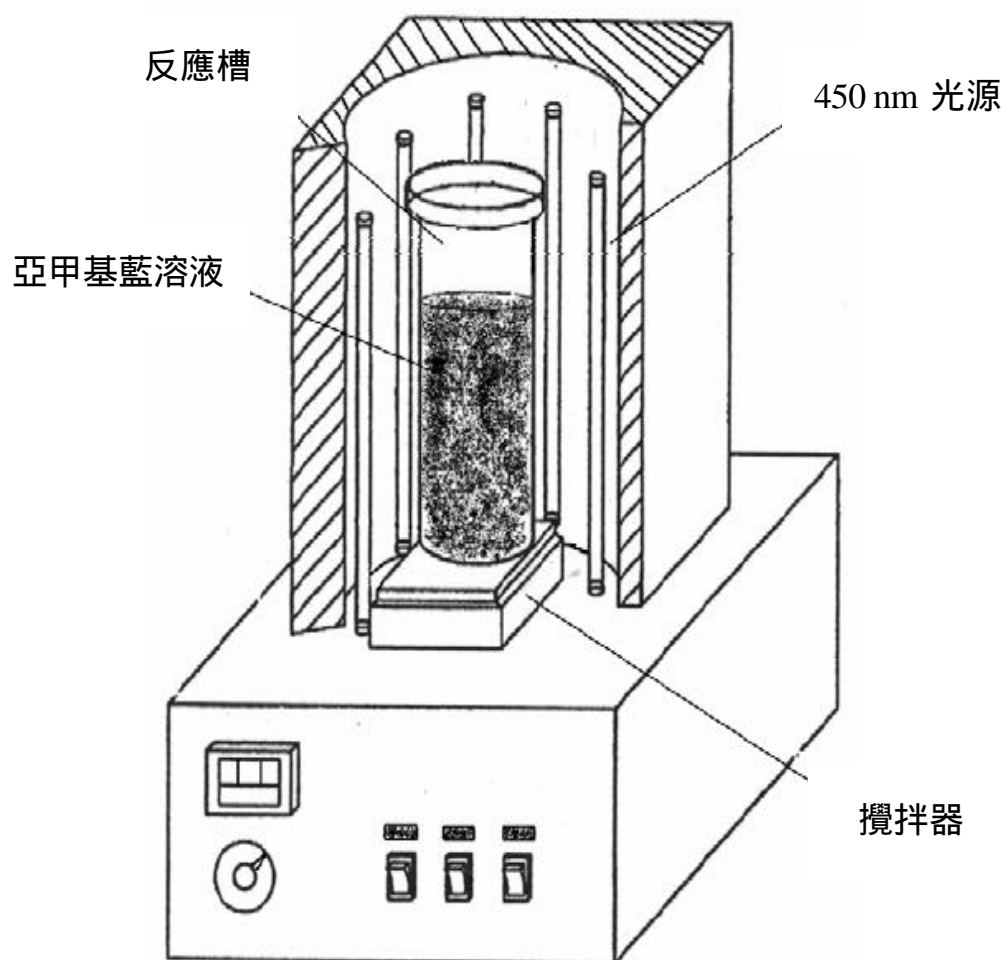


圖 3-3 可見光光化學反應器

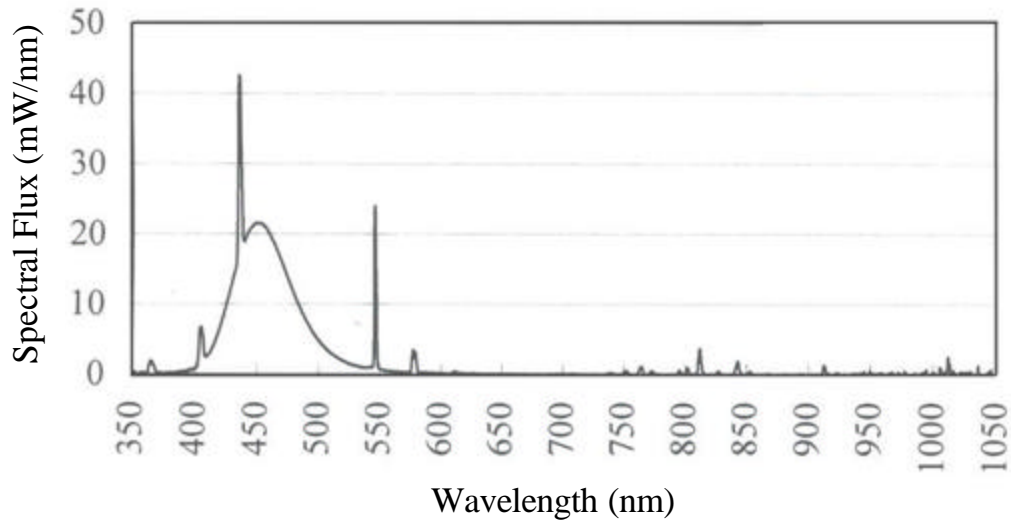


圖 3-4 藍光燈管發光波長範圍

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。

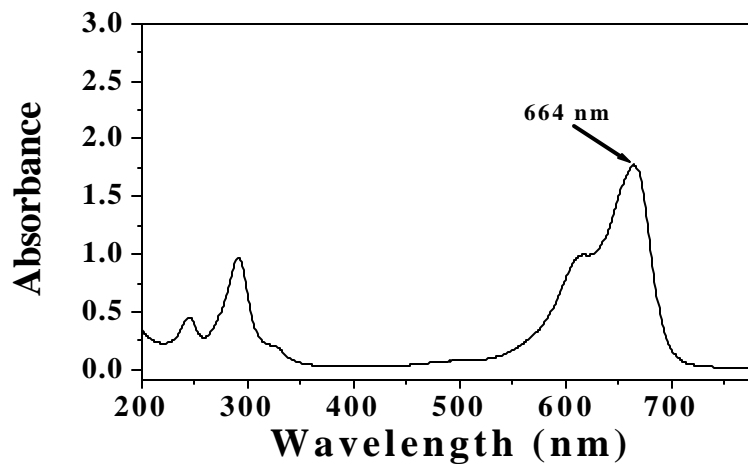


圖 3-5 亞甲基藍之紫外-可見光吸收圖譜



## 第四章 結果與討論

### 4-1 光觸媒性質之鑑定

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。使用 TGA/DSC 分析觸媒的物理化學變化；ICP-AES 分析觸媒的組成成份和元素定量；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，並利用 Scherrer formula 計算晶粒大小；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；XAS 分析觸媒的原子幾何結構。

#### 4-1-1 TGA/DSC 分析

稱取約 12 mg 的溶膠凝膠法製備之純  $\text{TiO}_2$  乾膠，通入 100 mL/min 的空氣，並以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率進行熱重分析，經由熱分析儀以了解在鍛燒過程中光觸媒之物理化學的變化，進而決定以溶膠凝膠法製備之光觸媒所需要的鍛燒溫度，圖 4-1 為利用溶膠凝膠法所製得之純  $\text{TiO}_2$  乾膠的 TGA/DSC 圖譜。由熱重分析 (TGA) 圖譜中觀察到，在  $25^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$  有一劇烈的重量損失，從  $150^\circ\text{C}$  開始到  $400^\circ\text{C}$  之間，此重量損失的速率開始減緩，在  $400^\circ\text{C}$  以後就沒有明顯的重量減少，

其總共的重量損失約為 35%。同時從示差掃描熱量儀 (DSC) 分析圖譜觀察發現，在約 116°C 有一明顯的吸熱波谷，推測為水及醇類物質揮發所產生的吸熱現象，Zhao 等人【Zhao *et al.*, 2005】在熱重分析部份亦發現有相同之吸熱現象；從 DSC 圖中也發現，分別在 250°C、396°C、474°C 及 779°C 各出現一個放熱波峰，與熱重分析圖譜互相觀察比較，在 150°C 至 400°C 有一段重量損失，同時在 250°C 伴隨出現一放熱波峰，推測為有機物氧化所造成的放熱反應；從 400°C 之後就沒有觀察到明顯的重量減少，在 396°C 出現的放熱波峰推測是原本為 amorphous 相的 TiO<sub>2</sub> 開始轉變為 anatase 晶相；而在 474°C 的放熱波峰則為 amorphous 相的 TiO<sub>2</sub> 完全轉變為 anatase 晶相所致；最後在 779°C 出現的放熱波峰，推測為 anatase 晶相的 TiO<sub>2</sub> 轉變成 rutile 晶相所造成，在【Harizanov *et al.*, 2001】、【Reddy *et al.*, 2001】和【Zhao *et al.*, 2005】等文獻研究中也發現有相同的現象及相似的溫度點。

依據 TGA 的分析數據，為了製備出僅 anatase 單一晶相且無殘存有機物的 TiO<sub>2</sub> 光觸媒，所以實驗以 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，總共的鍛燒程序時間為 154 分鐘。

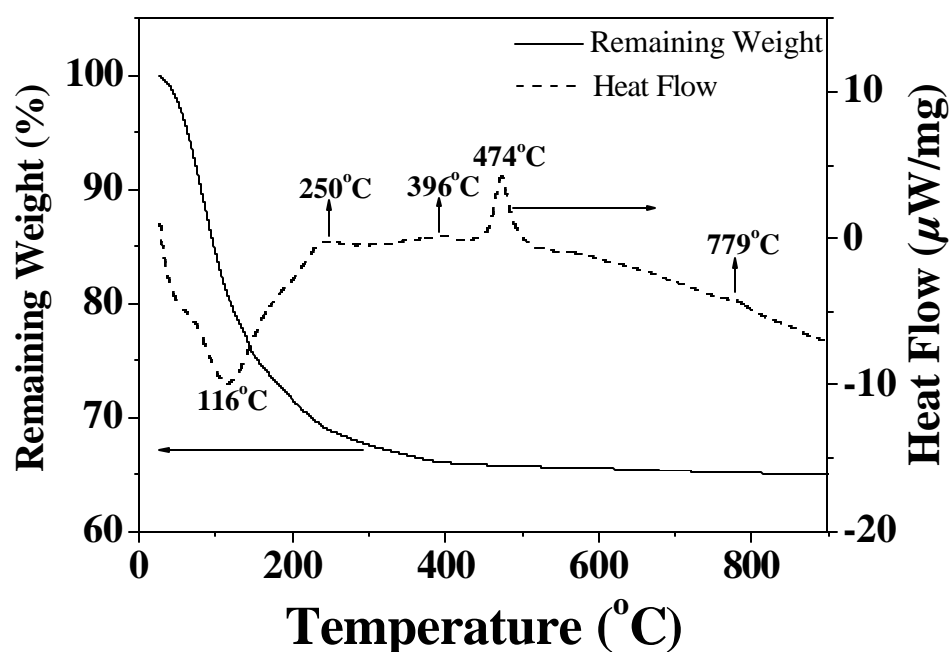


圖 4-1 Sol-Gel 法製備之純 TiO<sub>2</sub> 乾膠的 TGA/DSC 圖

#### 4-1-2 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製備之純  $\text{TiO}_2$  及添加金屬改質之光觸媒所含的元素濃度，以了解其成份含量及改質所添加之金屬確定的原子百分比例，表 4-1 及表 4-2 為添加金屬改質前後之  $\text{TiO}_2$  光觸媒的元素分析結果。從表 4-2 可得知，在改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒時所添加之各種金屬對 Ti 元素的原子百分比例 ( atomic percentage , at.% )，與化學計量添加的改質金屬比例比較，發現化學計量添加 0.1%、0.5% Cu 或 Fe 的比例與 ICP-AES 數據所換算的原子百分比例，兩者相差不多，但在添加 0.1%、0.5% Cr 的比例時，卻只有化學計量比例的 1/5 左右而已，其原子百分比例分別為 0.03% 及 0.11%。改質所添加的各種金屬元素在  $\text{TiO}_2$  觸媒中所佔的重量百分比例約 0.02% ~ 0.35%，觸媒中的金屬含量皆不高。

表 4-1 Sol-Gel 法製備之純 TiO<sub>2</sub> 及經金屬改質之光觸媒所含的元素濃度 ( mg/kg )

名稱	Ti	Cu	Cr	Fe
SG-TiO <sub>2</sub>	521,000±9,000	223±1	23±0	129±1
0.1%Cu-TiO <sub>2</sub>	527,000±4,000	1,080±16	-	-
0.5%Cu-TiO <sub>2</sub>	544,000±8,000	3,720±28	-	-
0.1%Cr-TiO <sub>2</sub>	544,000±0	-	190±4	-
0.5%Cr-TiO <sub>2</sub>	539,000±4,000	-	688±16	-
0.1%Fe-TiO <sub>2</sub>	554,000±4,000	-	-	818±14
0.5%Fe-TiO <sub>2</sub>	537,000±11,000	-	-	3,210±38

表 4-2 經金屬改質之 TiO<sub>2</sub> 光觸媒所含的金屬濃度及比例

名稱	mg/kg	wt. %	at. %
0.1%Cu-TiO <sub>2</sub>	857	0.09	0.12
0.5%Cu-TiO <sub>2</sub>	3,497	0.35	0.48
0.1%Cr-TiO <sub>2</sub>	167	0.02	0.03
0.5%Cr-TiO <sub>2</sub>	665	0.07	0.11
0.1%Fe-TiO <sub>2</sub>	689	0.07	0.11
0.5%Fe-TiO <sub>2</sub>	3,081	0.31	0.49

### 4-1-3 BET 分析

由於光觸媒的表面積愈高，將會增加光觸媒與污染物的接觸面積，進而提高光觸媒的活性，影響對污染物的催化效能，所以實驗中利用比表面積分析儀 ( BET Surface Analyzer ) 量測添加金屬改質前後之  $\text{TiO}_2$  光觸媒的比表面積大小。量測結果如表 4-3 所示，利用溶膠凝膠法製備所得之純  $\text{TiO}_2$  光觸媒的比表面積為  $77.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，添加不同比例的 Cu Cr Fe 等金屬之改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒的比表面積約為  $69.0 \sim 83.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ；添加金屬改質前後的  $\text{TiO}_2$  光觸媒比表面積差異並不大，與其它相同鍛燒溫度製備出的研究結果比較，本研究所製備的光觸媒其比表面積亦較高。【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  $R$  ( $\mu\text{m}$ )，直徑  $D$  ( $\mu\text{m}$ )，密度  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )， $N$  個球形粒子的總表面積  $A$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$$N \cdot 4\pi R^2 = A \quad \text{又 } N = \frac{\left(\frac{1}{\rho}\right)}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$
$$\therefore A = \frac{3}{\rho R} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{6}{\rho A} \quad (4-1)$$

Zywitzki 等人【Zywitzki *et al.*, 2004】指出，由於晶體結構的不同，導致 anatase 晶相和 rutile 晶相的原子間間距有所不同，因此兩種晶相的 TiO<sub>2</sub> 會具有不同的質量密度；就 anatase 而言，其密度為 3.84 g/cm<sup>3</sup>；以 rutile 而言，其密度為 4.25 g/cm<sup>3</sup>。從 XRD 的結果發現，本實驗中所製備出的 TiO<sub>2</sub> 光觸媒在經過鍛燒程序後均為單一晶相的 anatase 晶體結構，因此選用 anatase 晶體的密度，利用 4-1 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 經金屬改質前後之 TiO<sub>2</sub> 光觸媒的比表面積及粒徑大小

名稱	BET 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	粒徑大小 <sup>a</sup> (nm)
SG-TiO <sub>2</sub>	77.8	20.1
0.1%Cu-TiO <sub>2</sub>	80.2	19.5
0.5%Cu-TiO <sub>2</sub>	69.0	22.6
0.1%Cr-TiO <sub>2</sub>	72.4	21.6
0.5%Cr-TiO <sub>2</sub>	75.9	20.6
0.1%Fe-TiO <sub>2</sub>	83.7	18.7
0.5%Fe-TiO <sub>2</sub>	79.0	19.8

<sup>a</sup>：由 BET 表面積換算出之觸媒粒徑大小

#### 4-1-4 XRD 分析

一般而言，利用溶膠凝膠法所製備得到的  $\text{TiO}_2$  光觸媒常為 amorphous 晶相，為了得到光學活性較好的  $\text{TiO}_2$  光觸媒，通常會將溶膠凝膠法所製得的  $\text{TiO}_2$  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 4-2 為經過  $500^\circ\text{C}$  鍛燒程序後之純  $\text{TiO}_2$  光觸媒 XRD 圖譜。由圖可以發現，經過鍛燒的觸媒粉末，其結晶度很低，並且只呈現 anatase 的單一晶相；與 TGA 數據相比較，相當符合所推測之結果，觸媒在本實驗所設定的升溫條件下進行鍛燒，僅出現單一晶形的 anatase 晶相。圖 4-3 為添加各種金屬之改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒 XRD 圖譜，從圖中可以得知，不論是添加何種過渡金屬，各種金屬改質的觸媒粉末仍只呈現 anatase 的單一晶相；文獻【Courtine *et al.*, 1997】中指出二氧化鈦摻入了過渡金屬離子，容易造成原本 anatase 相的晶格扭曲，使其變成具有較高熱穩定性的 rutile 晶相。但從 XRD 圖譜中並沒有發現所添加的任何過渡金屬氧化物繞射峰出現，由此推測，本實驗所添加之 0.1、0.5 at.% 的過渡金屬離子是高度均勻分散在觸媒之中，並不會在觸媒表面聚集造成金屬氧化物的晶粒產生；添加這些少量的金屬離子亦不會造成 anatase 相的晶格扭曲，使觸媒在鍛燒後轉變為光學活性較差的 rutile 晶相。



藉由 XRD 圖譜中的特徵性波峰，可以利用 Scherrer formula (3-2 式) 來估算各觸媒粉末的晶粒大小。估算結果如表 4-4 所示，晶粒大小約為 13.3 nm 至 16.4 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，因此後續將利用電子顯微鏡來觀測其顆粒大小及外觀形狀。

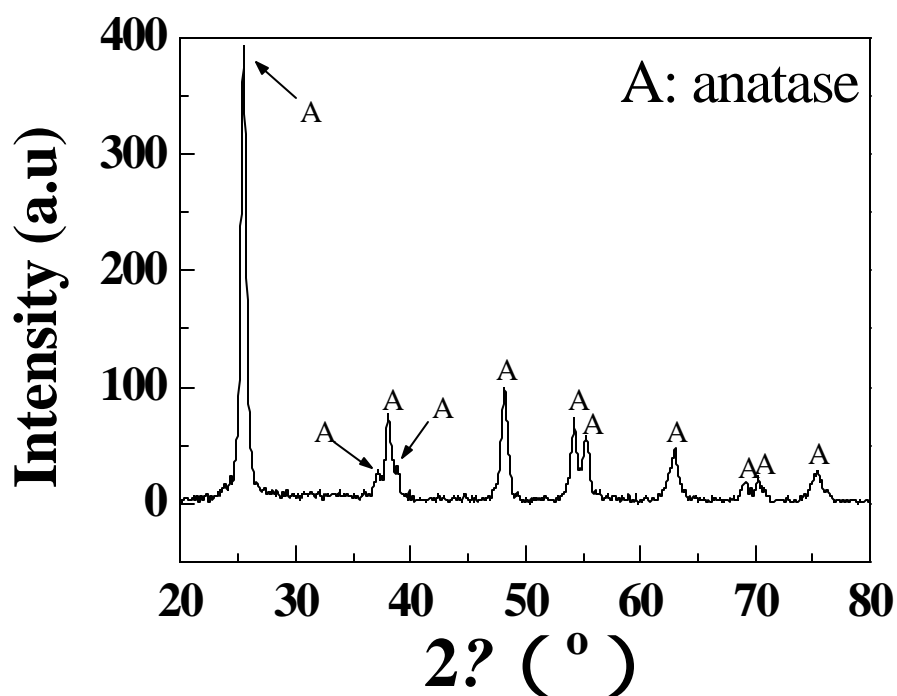


圖 4-2 Sol-Gel 法製備之純 TiO<sub>2</sub> 觸媒 XRD 圖

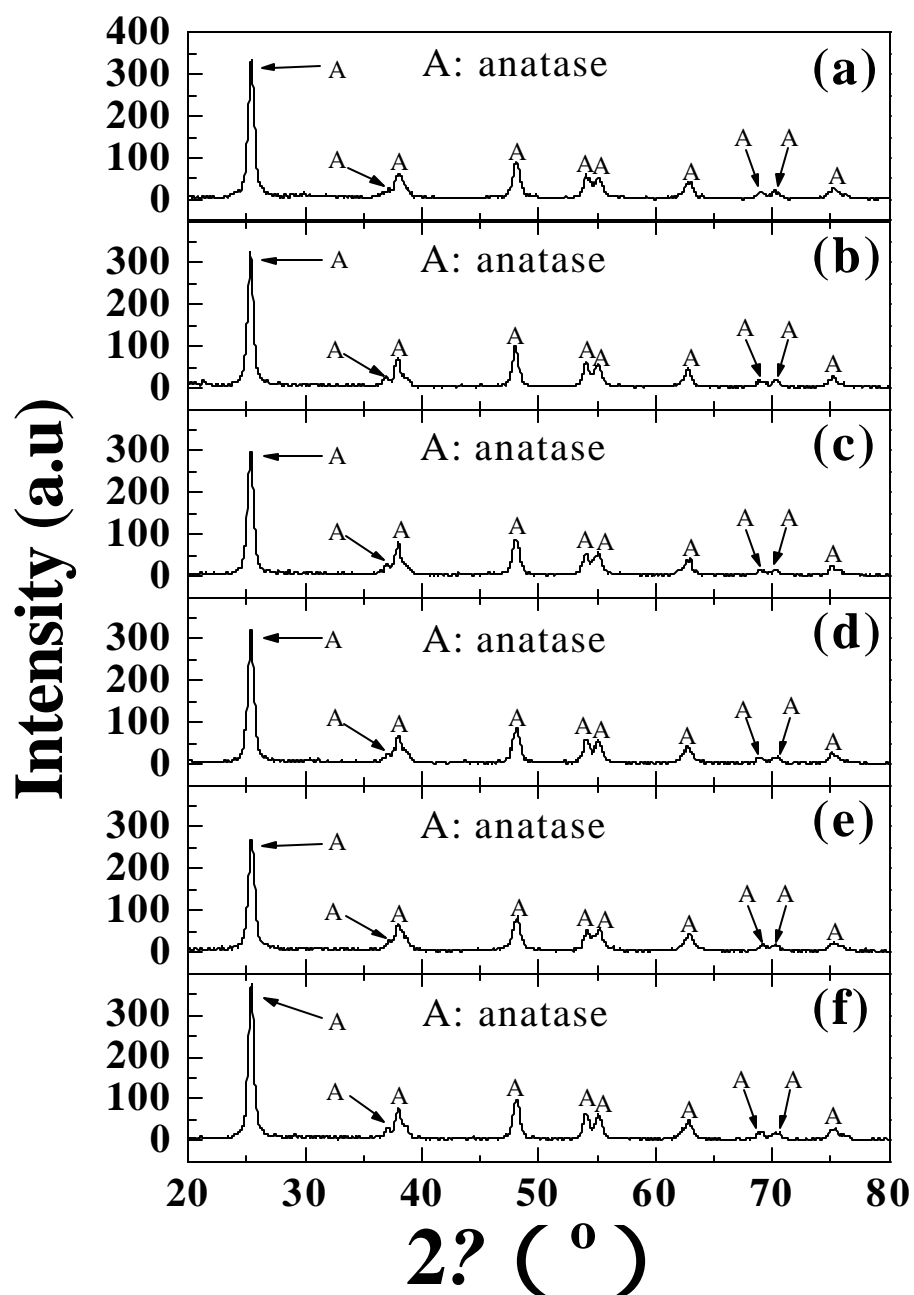


圖 4-3 添加各種金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒 XRD 圖譜:(a) 0.1% Cu-TiO<sub>2</sub>  
 (b) 0.5% Cu-TiO<sub>2</sub>(c) 0.1% Cr-TiO<sub>2</sub>(d) 0.5% Cr-TiO<sub>2</sub>(e) 0.1% Fe-TiO<sub>2</sub>  
 (f) 0.5% Fe-TiO<sub>2</sub>

表 4-4 Scherrer formula 估算之 TiO<sub>2</sub> 觸媒晶粒大小

名稱	繞射角(2 $\theta$ )	繞射角之半高寬(radian)	晶粒大小(nm)
SG-TiO <sub>2</sub>	25.48	0.00977	15.2
0.1%Cu-TiO <sub>2</sub>	25.38	0.01082	13.7
0.5%Cu-TiO <sub>2</sub>	25.28	0.00908	16.4
0.1%Cr-TiO <sub>2</sub>	25.36	0.01047	14.2
0.5%Cr-TiO <sub>2</sub>	25.34	0.01030	14.4
0.1%Fe-TiO <sub>2</sub>	25.36	0.01117	13.3
0.5%Fe-TiO <sub>2</sub>	25.40	0.00925	16.0

#### 4-1-5 FE-SEM/EDS 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 Cu、Cr、Fe 等過渡金屬改質前後之光觸媒表面型態及粒徑大小。圖 4-2 為溶膠凝膠法製備之純 TiO<sub>2</sub> 光觸媒放大 50,000 倍後之 SEM 圖片；圖 4-3 為純 TiO<sub>2</sub> 光觸媒放大 100,000 倍之 SEM 圖片。由圖 4-2 及圖 4-3 可以觀察出，利用溶膠凝膠法製備之純 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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。

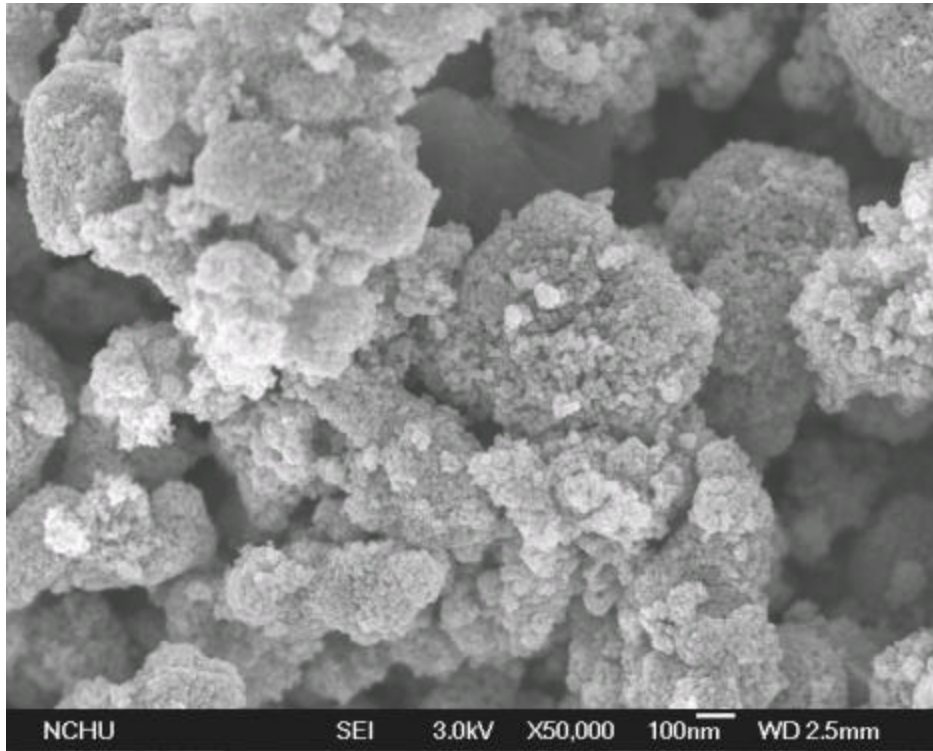


圖 4-4 Sol-Gel 法製備之純 TiO<sub>2</sub> 觸媒 SEM 圖 (放大倍率為 50,000 倍)

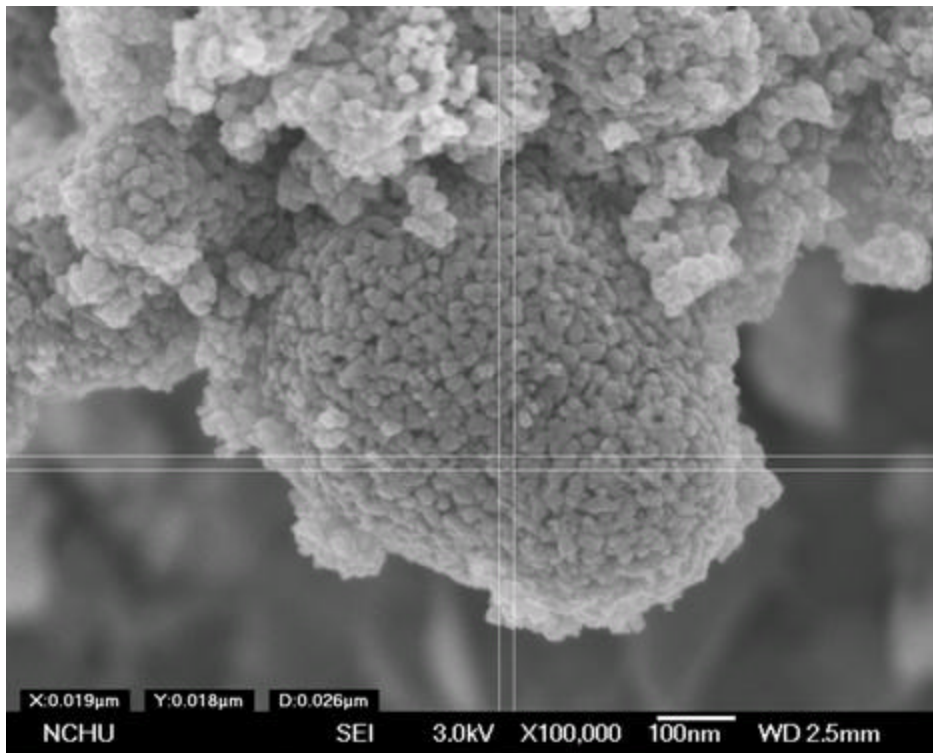


圖 4-5 Sol-Gel 法製備之純 TiO<sub>2</sub> 觸媒 SEM 圖 (放大倍率為 100,000 倍)

圖 4-6、圖 4-7 和圖 4-8 分別是添加 Cu、Cr 和 Fe 等過渡金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒的 SEM 影像。由圖中可以觀察到，添加 Cu、Cr 和 Fe 等金屬改質後之 TiO<sub>2</sub> 光觸媒顆粒大小同樣約為 20 nm 左右，顆粒大小均勻，形狀近似圓球狀，與未添加金屬改質之純 TiO<sub>2</sub> 光觸媒相比較並無太大差異；經 Cu、Cr 和 Fe 等金屬改質後之 TiO<sub>2</sub> 光觸媒顆粒同樣會有聚集的現象發生，其聚集物亦約為數百奈米之大小。但是從 SEM 影像中並未觀察到進行 TiO<sub>2</sub> 光觸媒改質時所添加的 Cu、Cr 和 Fe 等金屬之形貌，因此利用能量分散光譜儀 (EDS) 對金屬改質光觸媒進行成分分析。圖 4-9 (a) (b) (c) 分別為添加 0.5% Cu、0.5% Cr、0.5% Fe 金屬改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒之 EDS 能譜圖。從 EDS 圖譜中並未偵測到改質時所添加金屬的波峰訊號，與 ICP-AES 的數據結果相互比較，由於在改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒上所添加的金屬含量都很少，因此未能在 EDS 圖譜中觀察出 TiO<sub>2</sub> 光觸媒改質時所添加之金屬訊號。但由於 EDS 屬於一種半定量的分析儀器，並無法提供充分證據判斷改質時所添加之金屬是否真的沈積在 TiO<sub>2</sub> 光觸媒顆粒表面上，或者所添加之改質金屬是否取代部份 Ti 的位置進入到 TiO<sub>2</sub> 的晶格結構，而造成在觸媒顆粒表面上並沒有觀察到改質金屬顆粒，所以後續以解析度更好的穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察經金屬改質後的 TiO<sub>2</sub> 光觸媒顆粒大小、外觀形貌、分散狀態及所添加改質金屬之分佈情形。

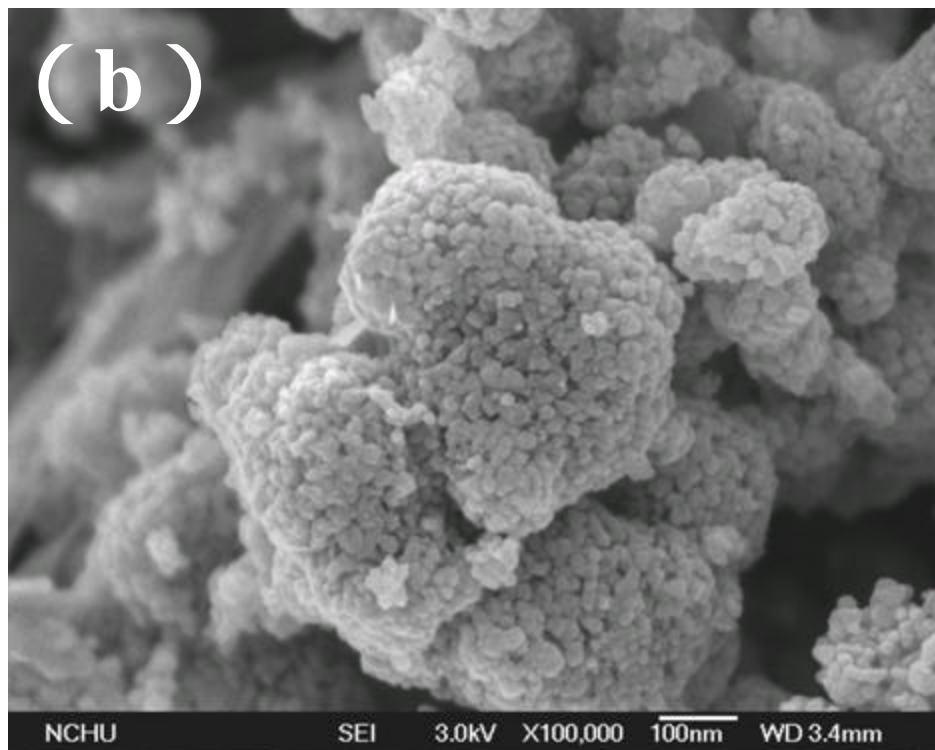
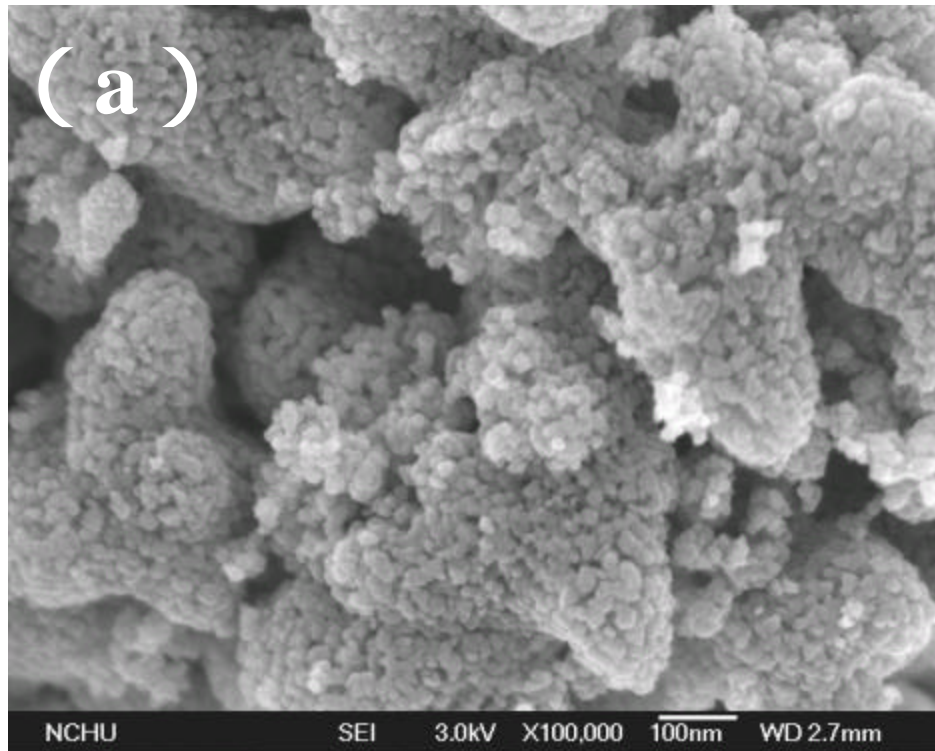


圖 4-6 添加金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1% Cu-TiO<sub>2</sub> (b) 0.5% Cu-TiO<sub>2</sub> (放大倍率皆為 100,000 倍)



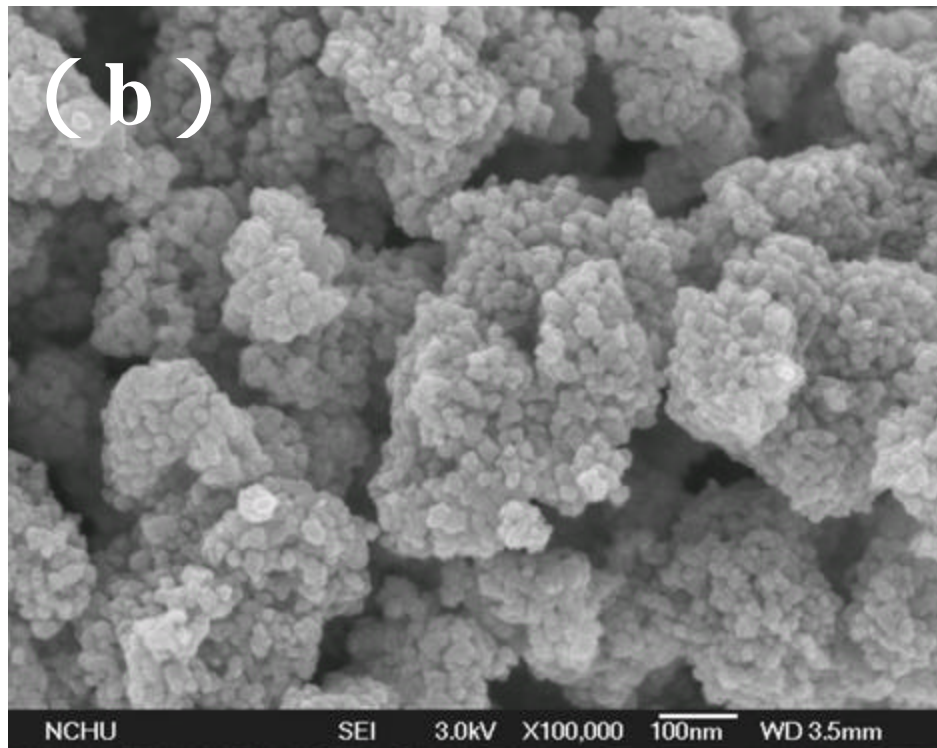
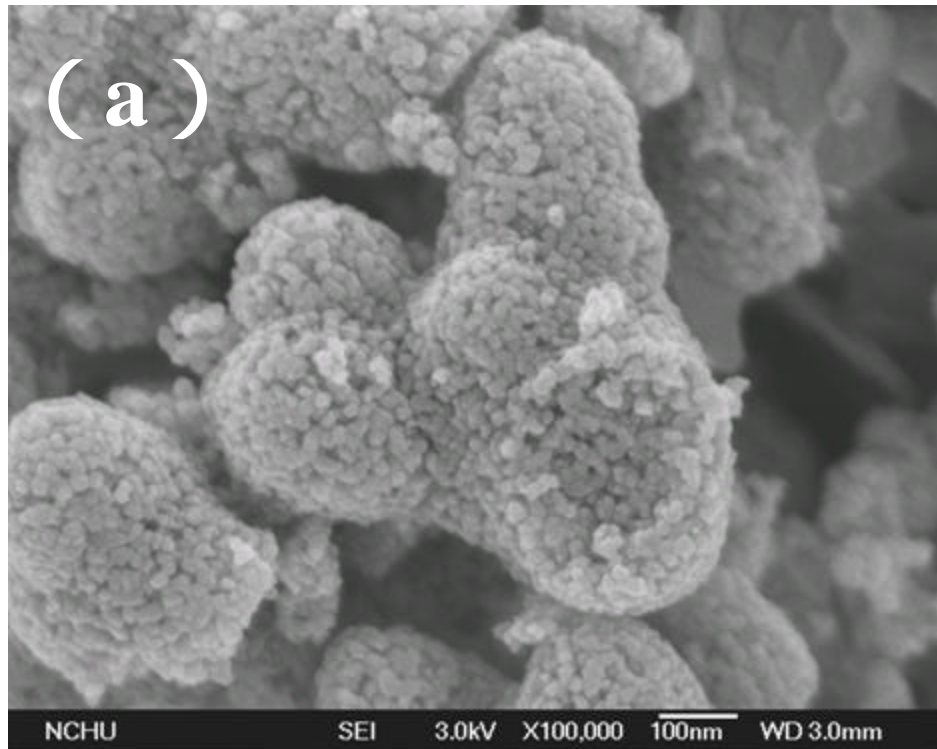


圖 4-7 添加金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1% Cr-TiO<sub>2</sub> (b) 0.5% Cr-TiO<sub>2</sub> (放大倍率皆為 100,000 倍)

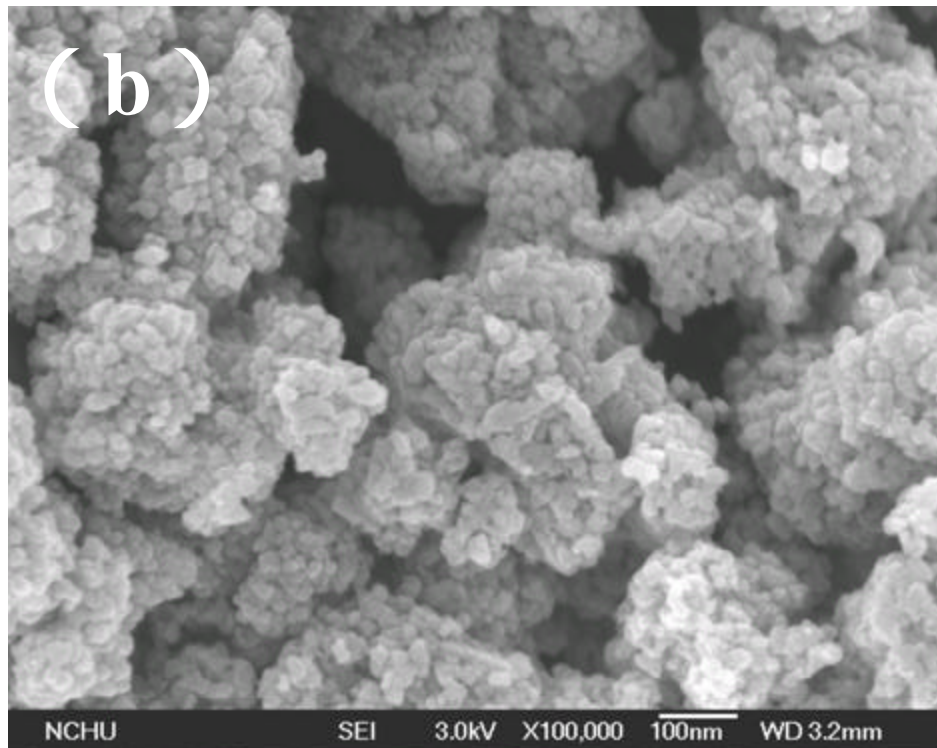
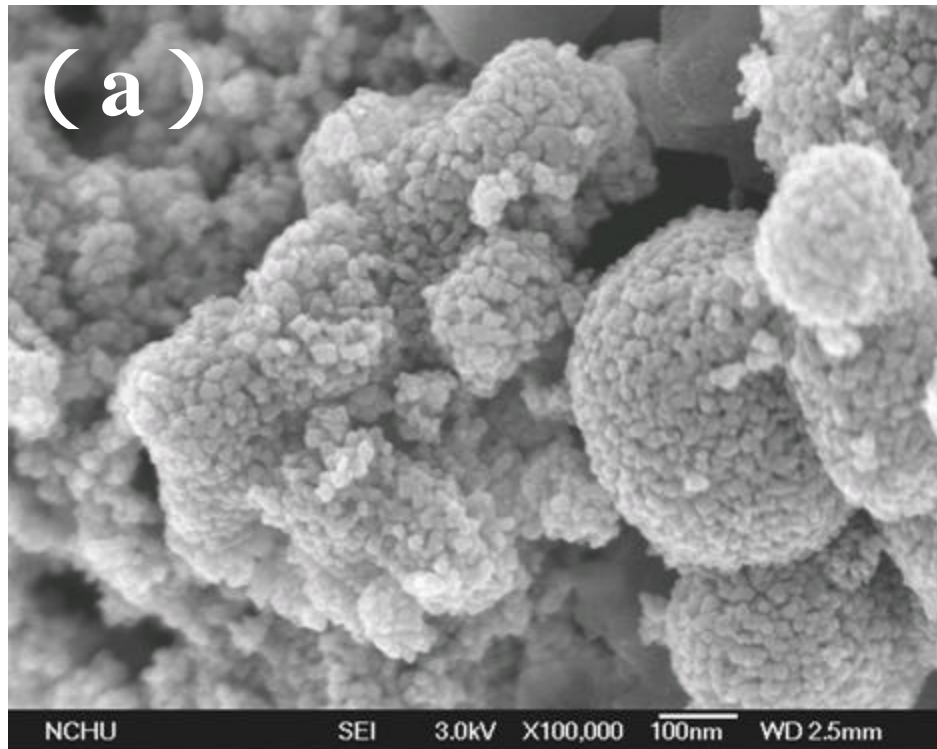


圖 4-8 添加金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒 SEM 影像：(a) 0.1% Fe-TiO<sub>2</sub> (b) 0.5% Fe-TiO<sub>2</sub> (放大倍率皆為 100,000 倍)



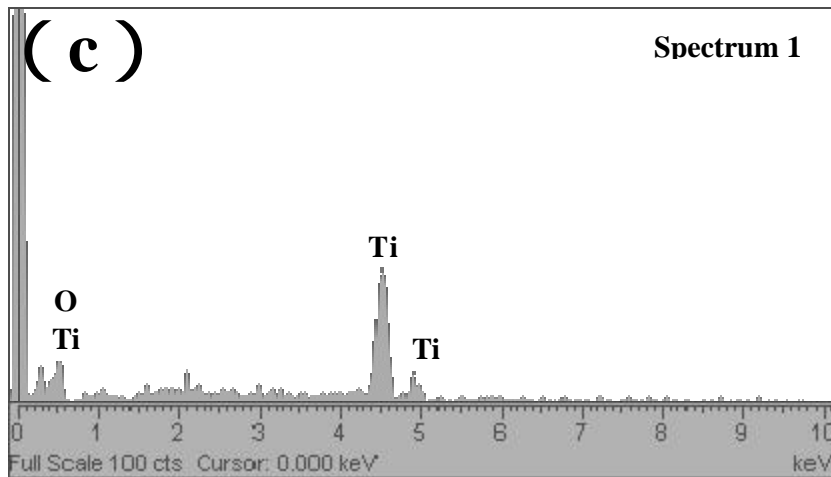
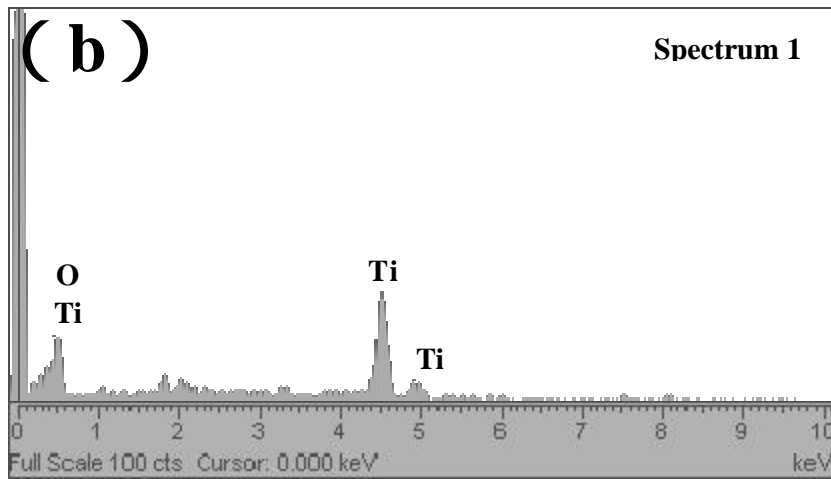
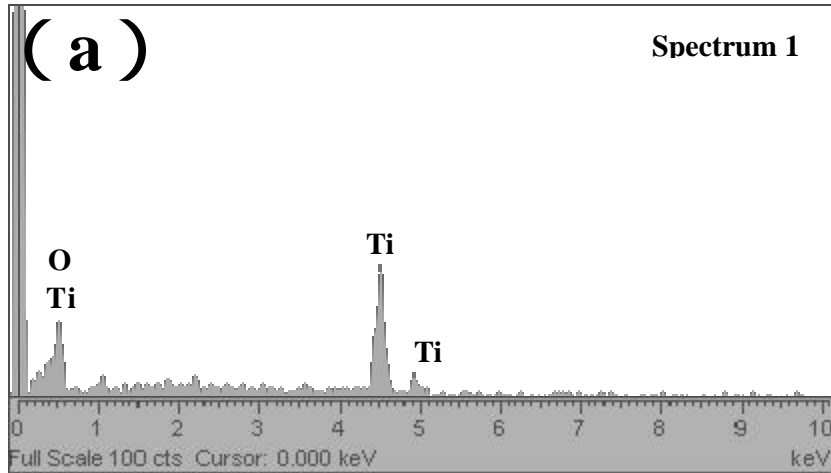


圖 4-9 添加金屬之改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒 EDS 圖譜 : ( a ) 0.5% Cu- $\text{TiO}_2$  ( b ) 0.5% Cr- $\text{TiO}_2$  ( c ) 0.5% Fe- $\text{TiO}_2$

#### 4-1-6 TEM 分析

圖 4-10、圖 4-11 和圖 4-12 分別是添加 Cu、Cr 和 Fe 等金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒的 TEM 影像。從圖中可以觀察到，添加過渡金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 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，在照片中也沒有發現有類似的添加金屬晶粒出現，與 SEM 影像的觀察相符合；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，推測可能是因為在本實驗的製備方法中並無加入任何分散劑，而造成觸媒顆粒有團聚現象發生。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，結果發現相差不多，唯獨利用 XRD 所求得之顆粒大小略為小一點。

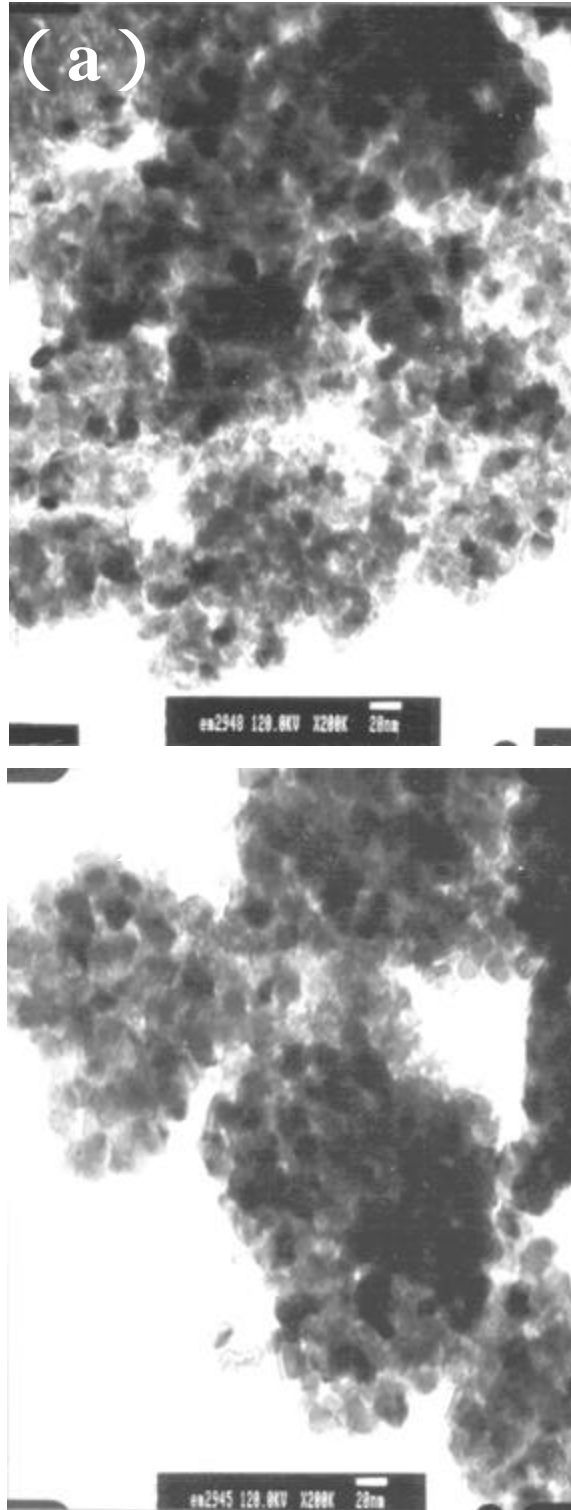


圖 4-10 添加金屬之改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒 TEM 影像：( a ) 0.1% Cu- $\text{TiO}_2$   
( b ) 0.5% Cu- $\text{TiO}_2$  ( 放大倍率皆為 200,000 倍 )

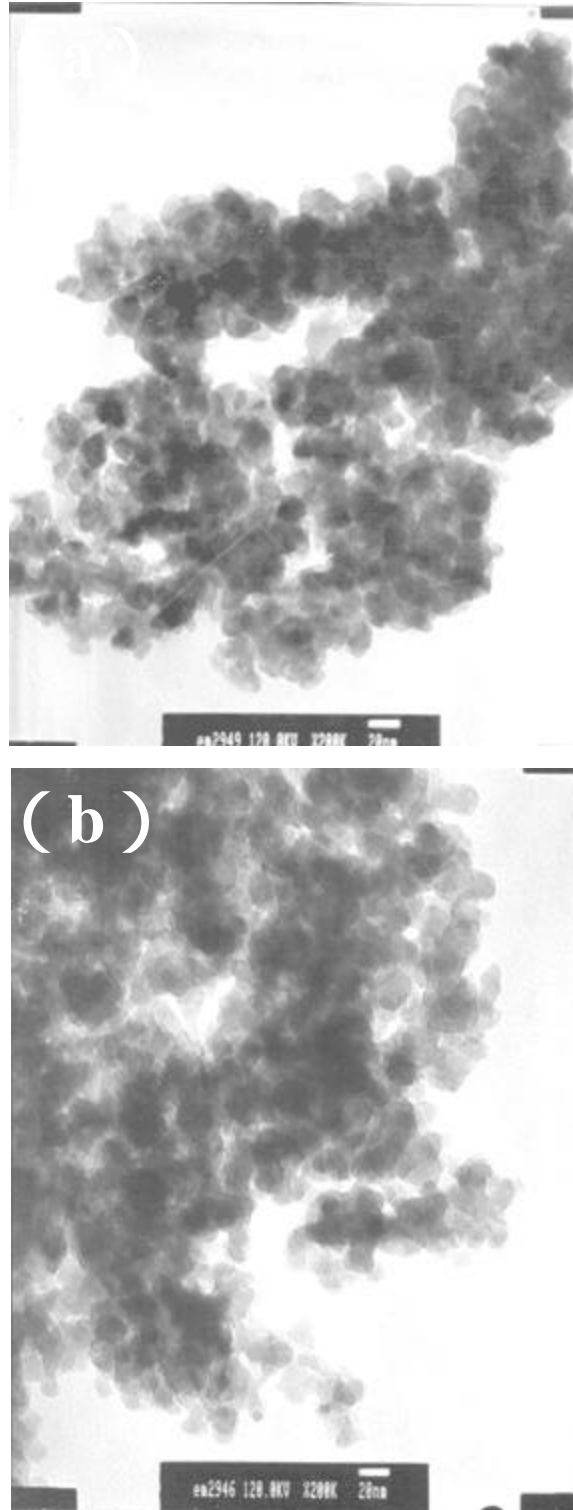


圖 4-11 添加金屬之改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒 TEM 影像:(a)0.1% Cr- $\text{TiO}_2$ (b) 0.5% Cr- $\text{TiO}_2$  (放大倍率皆為 200,000 倍)

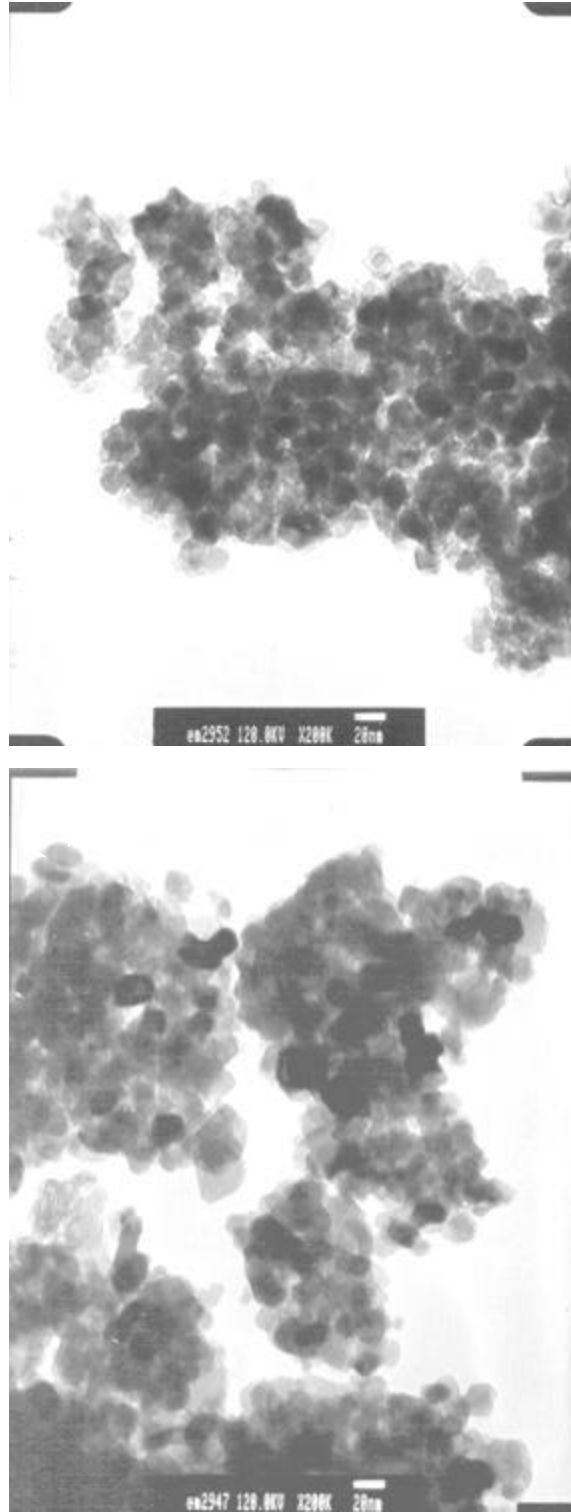


圖 4-12 添加金屬之改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒 TEM 影像 : ( a ) 0.1% Fe- $\text{TiO}_2$  ( b ) 0.5% Fe- $\text{TiO}_2$  ( 放大倍率皆為 200,000 倍 )

#### 4-1-7 UV-Vis spectrum 分析

圖 4-13、圖 4-14 和圖 4-15 分別是添加 Cu、Cr 和 Fe 等金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒的紫外光 - 可見光吸收光譜圖。將添加各種過渡金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 光觸媒與純 TiO<sub>2</sub> 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。



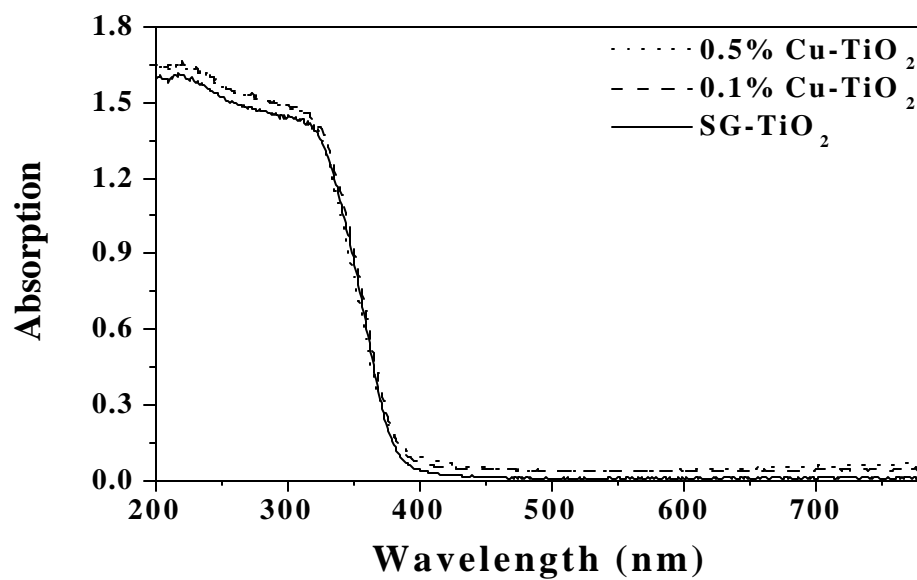


圖 4-13 TiO<sub>2</sub> 觸媒之 UV-Vis 圖譜： 0.5% Cu-TiO<sub>2</sub> ; ---0.1% Cu-TiO<sub>2</sub> ;  
- SG-TiO<sub>2</sub>

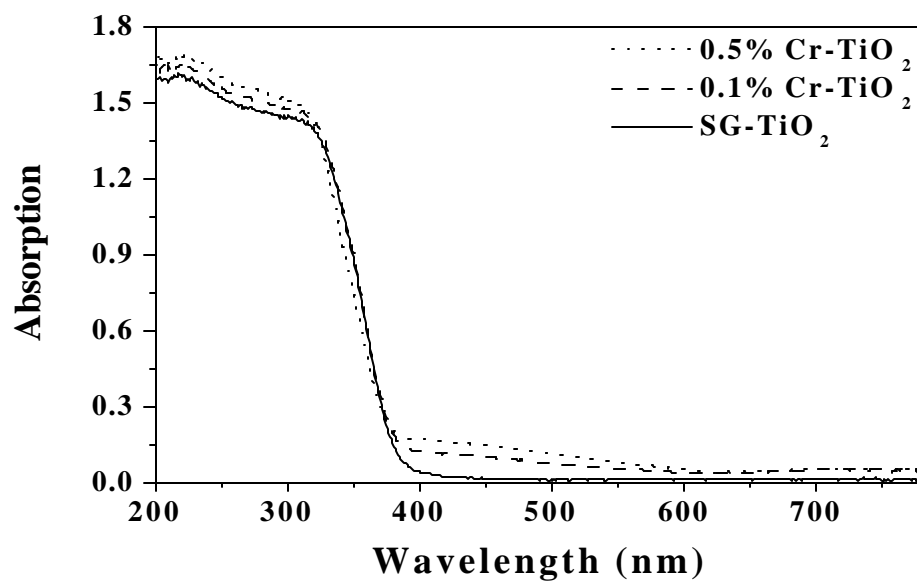


圖 4-14 TiO<sub>2</sub> 觸媒之 UV-Vis 圖譜： 0.5% Cr-TiO<sub>2</sub> ; ---0.1% Cr-TiO<sub>2</sub> ;  
- SG-TiO<sub>2</sub>

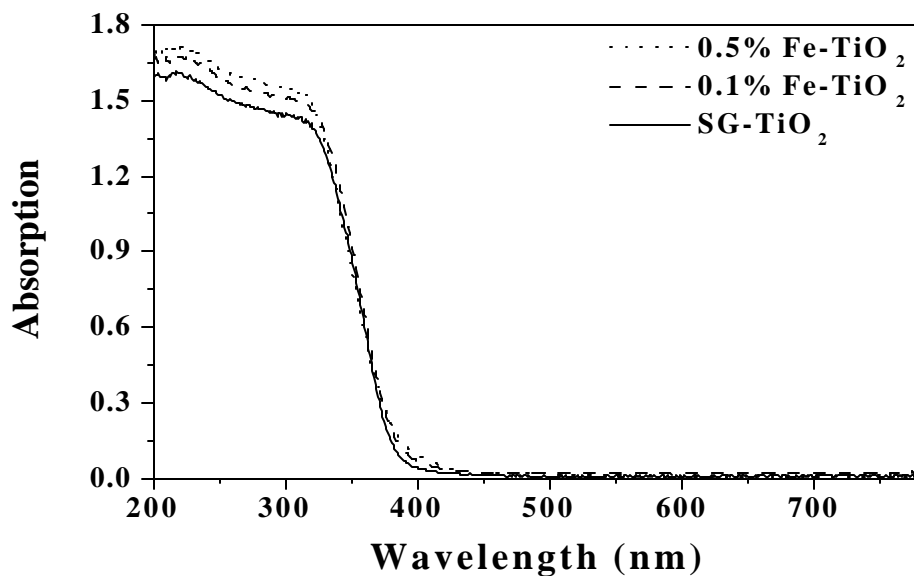


圖 4-15 TiO<sub>2</sub> 觸媒之 UV-Vis 圖譜： 0.5% Fe-TiO<sub>2</sub>；---0.1% Fe-TiO<sub>2</sub>；  
- SG-TiO<sub>2</sub>

#### 4-1-8 XAS 分析

圖4-16 為金屬改質前後之 TiO<sub>2</sub> 觸媒樣品和兩種鈦標準品( anatase 晶相及 rutile 晶相的 TiO<sub>2</sub>) 之 Ti K-edge XANES 及其一次微分圖譜，由圖譜可以看出，本實驗製備得到 TiO<sub>2</sub> 觸媒圖譜與 anatase 標準品圖譜相似，在 pre-edge 的部份出現三個特徵 peak，其吸收能量分別為 4969 eV、4972 eV、4974 eV，與 pre-edge 吸收能量分別為 4971 eV、4974 eV 的 rutile 標準品圖譜有所差別；且在 XANES 圖譜中發現，rutile 標準品的主要吸收 peak 會有分裂的特徵，在本實驗製得的 TiO<sub>2</sub> 觸媒皆未有此特徵。觀察 XANES 之一次微分圖譜，亦發現 TiO<sub>2</sub> 觸媒圖譜



與 anatase 標準品圖譜極為相似，證明本實驗製備得到的 TiO<sub>2</sub> 觸媒確實為 anatase 單一晶相，與 XRD 的鑑定結果相符合。

為了進一步了解本實驗製備得到的 TiO<sub>2</sub> 觸媒的原子周圍結構，將 EXAFS 圖譜進行傅立葉轉換 (Fourier transformation)。圖 4-17 為 TiO<sub>2</sub> 觸媒樣品的 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜，由於 XANES 及 XRD 證實本實驗合成之觸媒皆以 anatase 單一晶相為主，因此使用 anatase 晶相之二氧化鈦的 FEFF 檔 fitting TiO<sub>2</sub> 觸媒樣品，表 4-5 為 TiO<sub>2</sub> 觸媒樣品之鍵長 (R)、配位數 (N) 及亂度 ( $s^2$ ) 的原子結構參數。結果顯示，TiO<sub>2</sub> 觸媒的第一層 (Ti-O) 之鍵長為 1.97~1.98 Å，配位數為 4.75~5.88，亂度為 0.0041~0.0054，添加 Cu、Cr、Fe 等金屬改質之 TiO<sub>2</sub> 觸媒的亂度皆較未添加金屬改質之純 TiO<sub>2</sub> 觸媒為大，推測是因為所添加之過渡金屬進入二氧化鈦結構中，造成原子排列的雜亂程度增加所導致；第二層 (Ti-Ti) 之鍵長為 3.04~3.06 Å，配位數為 2.38~2.47，亂度為 0.0013~0.0017，則無明顯之影響。

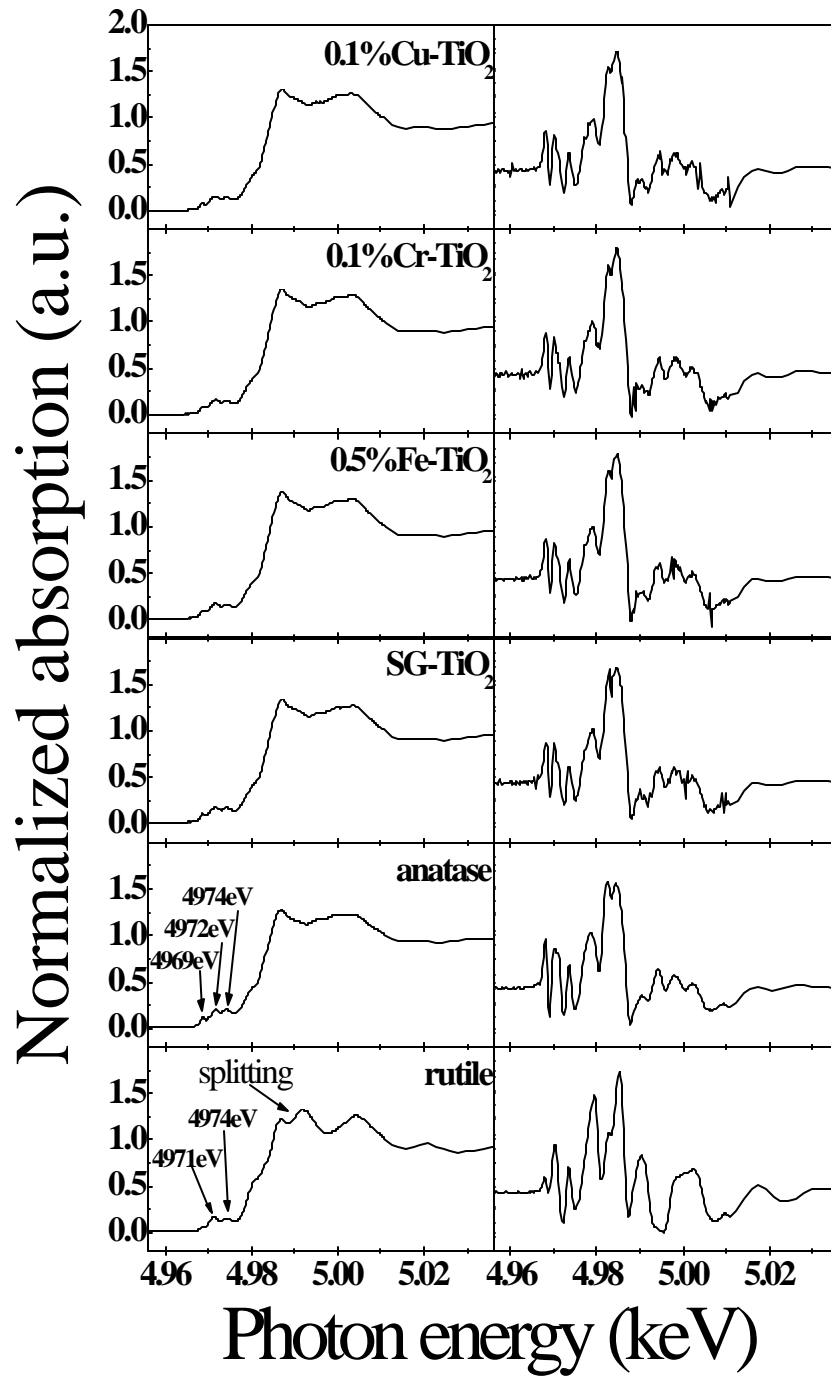


圖 4-16 TiO<sub>2</sub> 觸媒樣品和鈦標準品之 Ti K-edge XANES 及其一次微分

圖譜

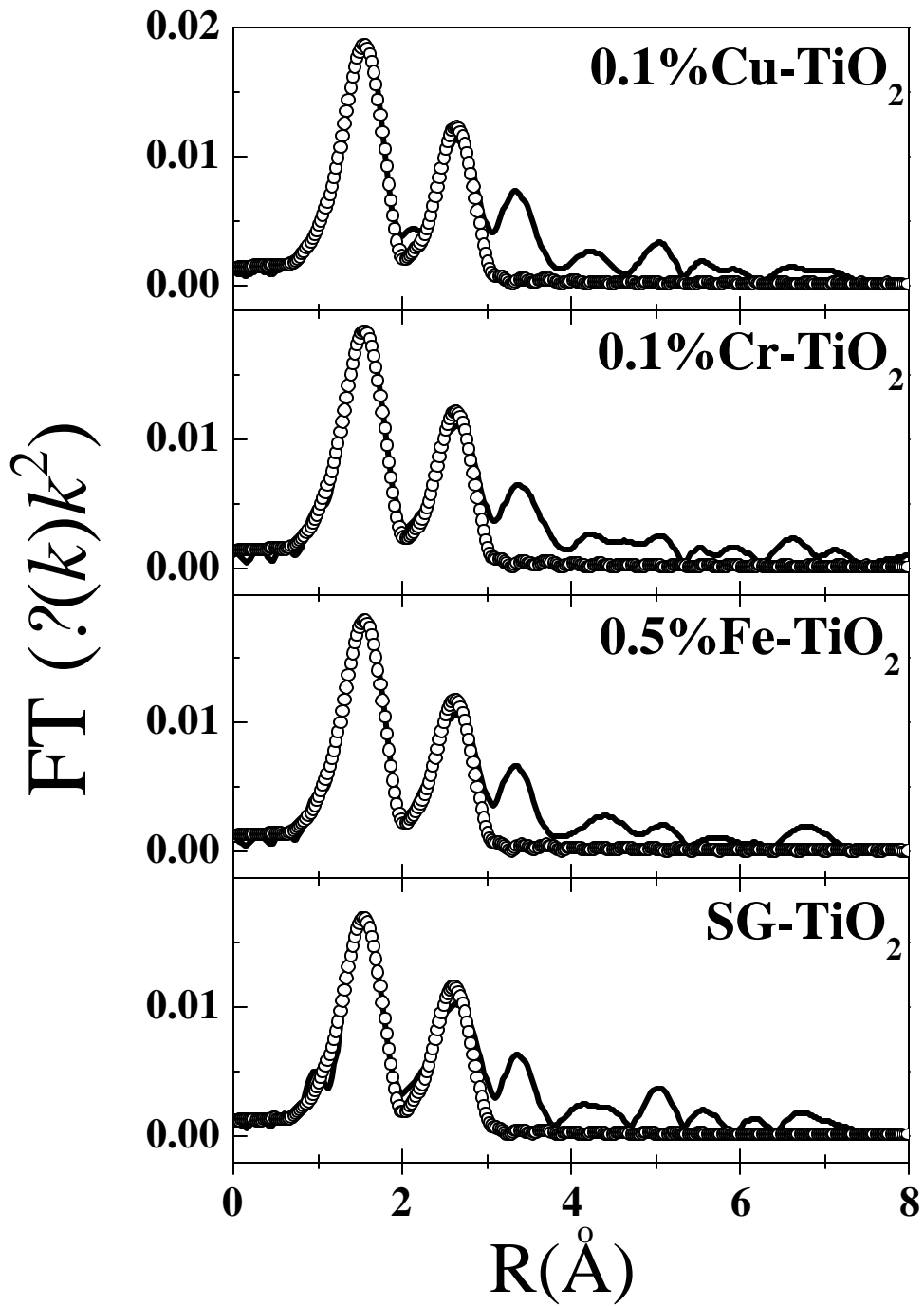


圖 4-17 TiO<sub>2</sub> 觸媒樣品的 Ti K-edge EXAFS 之傅立葉轉換圖譜

表 4-5 TiO<sub>2</sub> 觸媒的原子結構參數

名稱	第一層 1 <sup>st</sup> shell			第二層 2 <sup>nd</sup> shell		
	鍵長 R (Å)	配位數 N	亂度 s <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )	鍵長 R (Å)	配位數 N	亂度 s <sup>2</sup> (Å <sup>2</sup> )
0.1%Cu-TiO <sub>2</sub>	1.98	5.62	0.0048	3.06	2.39	0.0013
0.1%Cr-TiO <sub>2</sub>	1.98	5.88	0.0054	3.05	2.47	0.0016
0.5%Fe-TiO <sub>2</sub>	1.98	5.47	0.0049	3.05	2.43	0.0017
SG-TiO <sub>2</sub>	1.97	4.75	0.0041	3.04	2.38	0.0017

## 4-2 亞甲基藍光催化實驗

為了確認亞甲基藍 (methylene blue) 因非光催化因素而造成濃度之降低，所以進行亞甲基藍揮發實驗 觸媒之吸附實驗及可見光光源照射之光分解實驗，以確定這些因素對光催化評估的影響程度。

### 4-2-1 揮發實驗

揮發實驗是檢驗亞甲基藍之揮發程度。配製濃度 15 mg/L，1000 mL 之亞甲基藍溶液於石英燒杯中，在不照光且不添加觸媒之條件下，進行揮發實驗。圖 4-18 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，亞甲基藍濃度幾乎沒有變化，因此在評估光催化效率時，亞甲基藍之揮發因素可以忽略。

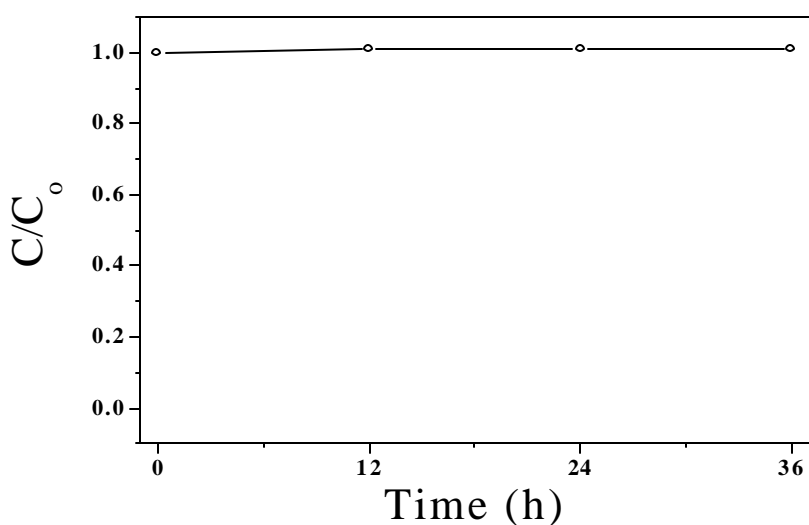


圖 4-18 亞甲基藍之揮發實驗圖

#### 4-2-2 光分解實驗

光分解實驗是檢驗亞甲基藍在可見光光源照射下之自行分解程度。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。圖 4-19 為亞甲基藍濃度隨時間變化之關係圖，由圖中可以得知，單純在可見光光源照射下之亞甲基藍，其濃度幾乎沒有變化，並不會因為可見光光源的照射下使亞甲基藍分解，而造成濃度降低，因此在評估光催化效率時，亞甲基藍之光分解因素可以忽略。

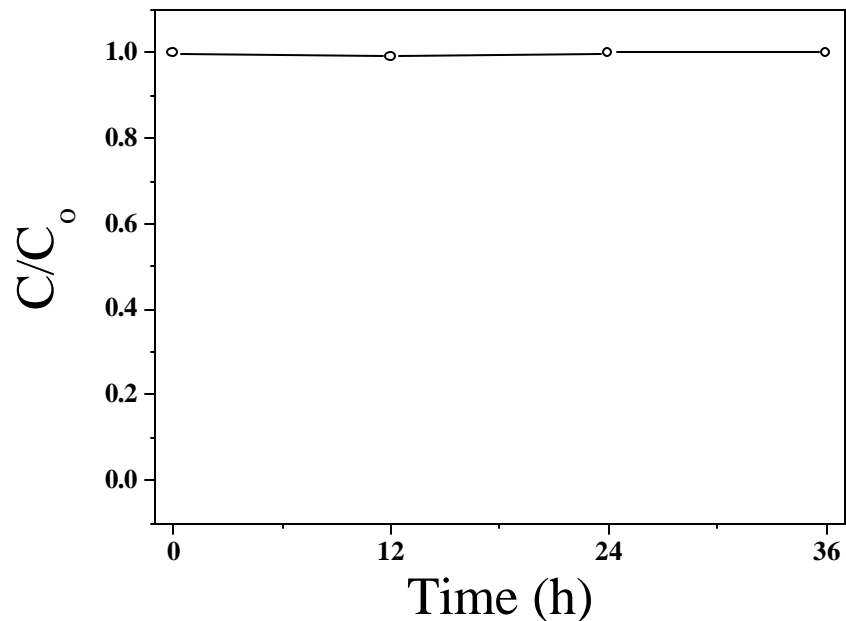


圖 4-19 亞甲基藍之藍光光分解實驗圖

### 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，以各種光觸媒進行吸附實驗。圖 4-20、圖 4-21、圖 4-22 分別為添加 Cu、Cr、Fe 金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 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具有吸附的效果，亞甲基藍的濃度會隨著時間有所改變；經過 36 小時的平衡吸附，其濃度降低率約 8~19 % 左右，因此在評估光催化效率時，必需考量亞甲基藍因觸媒吸附所造成濃度減少因素。

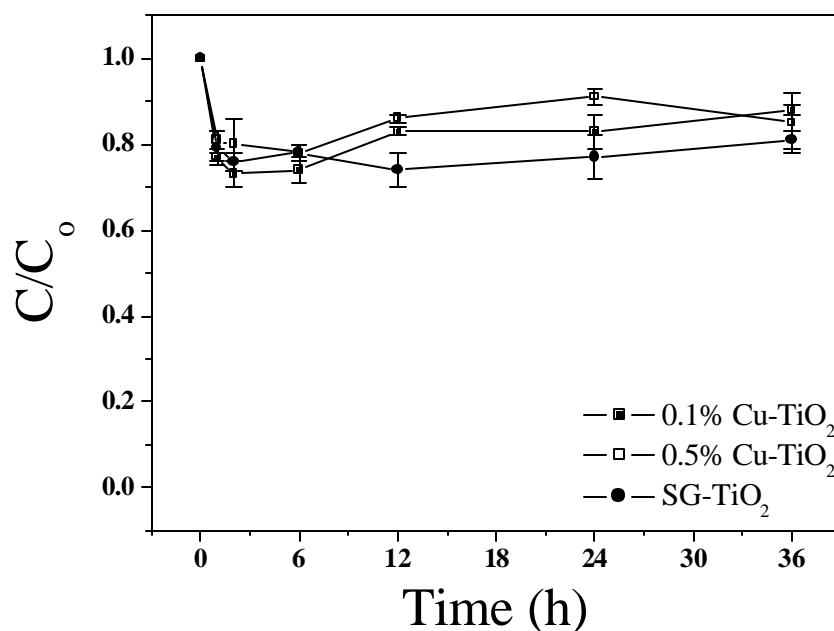


圖 4-20 添加銅金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 觸媒吸附實驗圖

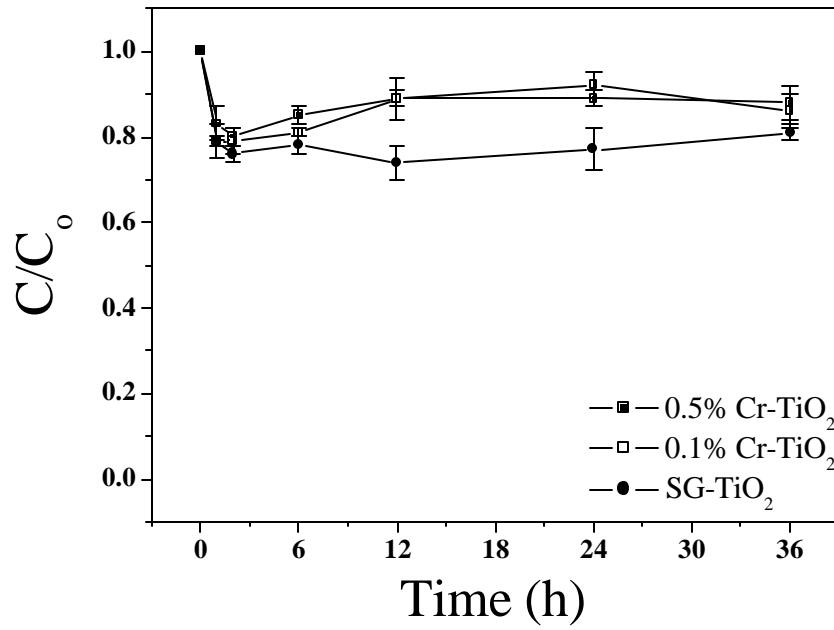


圖 4-21 添加鉻金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 觸媒吸附實驗圖

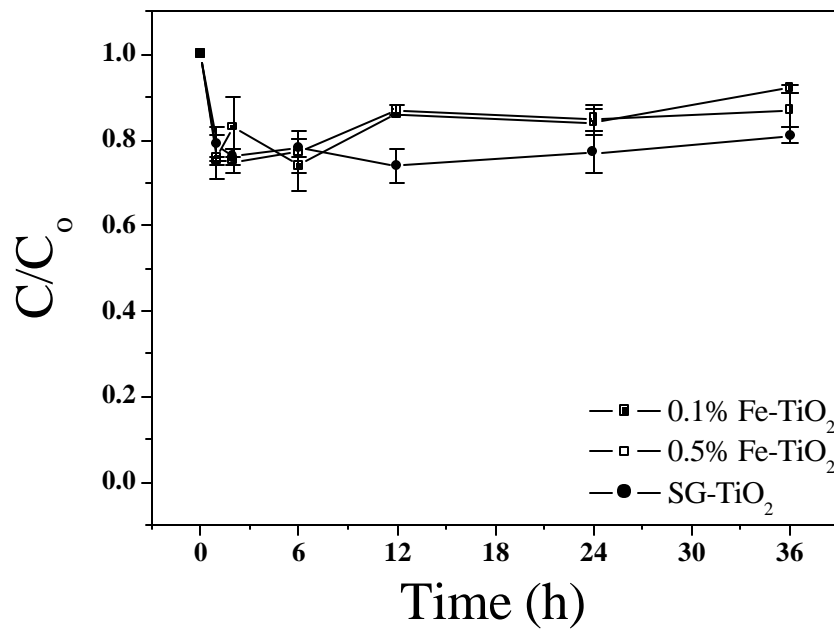


圖 4-22 添加鐵金屬之改質 TiO<sub>2</sub> 觸媒吸附實驗圖



#### 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 , 以發光強度在 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 4-23 為各種金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之  $C/C_0$  - Time 圖，由圖中可以得知，添加過渡金屬之改質觸媒對亞甲基藍的降解效率皆比未改質的純  $TiO_2$  觸媒好；結果顯示，降解效率最好的前三者分別為 0.1%  $Cu-TiO_2$ 、0.1%  $Cr-TiO_2$ 、0.5%  $Fe-TiO_2$ ，在經過 36 小時的照光時間下，分別具有 43%、39%、36% 的亞甲基藍降解效率。與 UV-Vis 吸收圖譜相比較，添加過渡金屬離子的改質  $TiO_2$  觸媒在可見光的波長區域具有吸收能力，且隨者添加金屬量越多，其吸收值越高，但在亞甲基藍光催化降解實驗中發現，添加金屬之改質  $TiO_2$  觸媒在可見光區域的吸收值越高，卻不表示觸媒就具有較佳的可見光光催化活性，各種改質金屬皆有一最佳添加量，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。結果顯示，本實驗製備出具可見光光催化能力的金屬改質型  $TiO_2$  光觸媒。

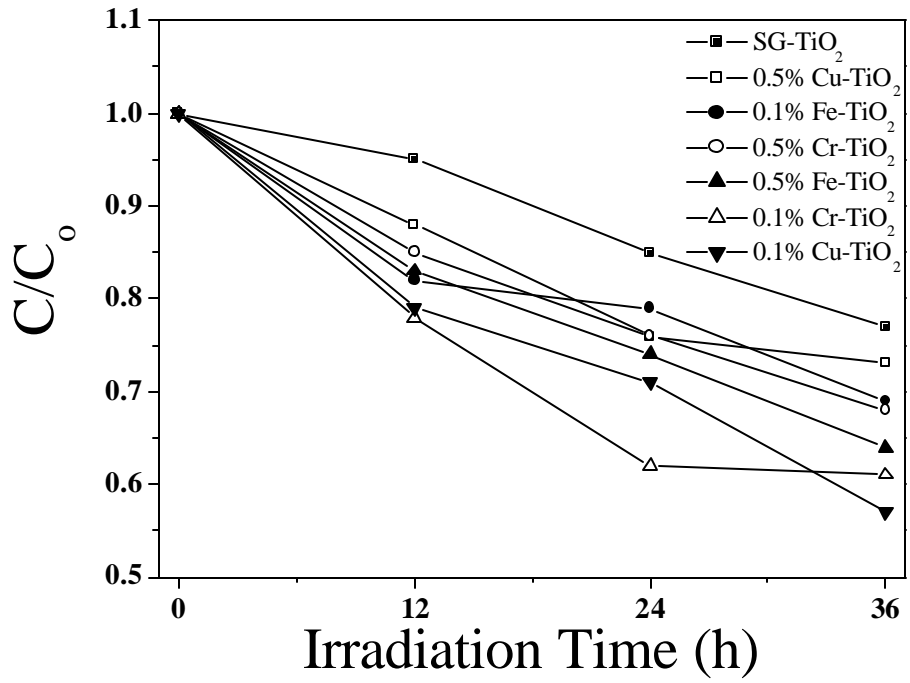


圖 4-23 各種金屬改質觸媒光催化降解亞甲基藍之  $C/C_0$  - Time 圖

# 第五章 結論與建議

## 5-1 結論

本研究利用溶膠凝膠法合成二氧化鈦，同時藉由添加特定原子比例之 Cu、Cr、Fe 過渡金屬的方式來製備金屬改質型二氧化鈦光觸媒，並以 TGA/DSC、ICP-AES、BET、XRD、SEM/EDS、TEM、UV-Vis、XAS 等儀器對所製備之光觸媒進行基本性質的鑑定和探討。針對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，得到下列結論。

1. 由 TGA/DSC 分析得知，以溶膠凝膠法製備的  $\text{TiO}_2$  在  $474^\circ\text{C}$  鍛燒時，其晶型會由 amorphous 相轉變為 anatase 晶相，且由 XRD 及 XAS 圖譜得知，所合成之各種光觸媒， $\text{TiO}_2$  皆以 anatase 晶相存在，因此本實驗以  $500^\circ\text{C}$  的控制升溫程序鍛燒，可製備出僅 anatase 單一晶相且無殘存有機物的  $\text{TiO}_2$  光觸媒。
2. 純  $\text{TiO}_2$  及各種改質型  $\text{TiO}_2$  光觸媒的比表面積約為 69.0 至 83.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ，顆粒大小約為 20 nm 左右；經 UV-Vis 光譜分析可知，金屬改質型二氧化鈦光觸媒在可見光區之吸收皆有增加的現象，且隨著添加之過渡金屬量越多，吸收程度越高。

3. 本實驗製備之金屬改質型光觸媒，在亞甲基藍之藍光光催化降解實驗中，其降解效率依序為  $0.1\% \text{Cu-TiO}_2 > 0.1\% \text{Cr-TiO}_2 > 0.5\% \text{Fe-TiO}_2 > 0.5\% \text{Cr-TiO}_2 > 0.1\% \text{Fe-TiO}_2 > 0.5\% \text{Cu-TiO}_2 > \text{SG-TiO}_2$ ，在經過 36 小時的照光時間下，分別具有 43 %、39 %、36 %、32 %、31 %、27 %、23 % 的亞甲基藍降解效率，改質型  $\text{TiO}_2$  光觸媒對亞甲基藍的降解效率皆較未經改質之  $\text{TiO}_2$  光觸媒為優。

## 5-2 建議

1. 由於本實驗所合成之光觸媒顆粒皆有聚集的情形發生，建議在實驗製程中可加入界面活性劑，以製備出均勻分散的觸媒顆粒，或改以製備薄膜形態之觸媒，增進光觸媒與污染物的接觸面積，以提高催化效率。
2. 觸媒顆粒的界達電位 (zeta potential) 可判定觸媒顆粒在溶液中的帶電情形，如污染物與觸媒顆粒具有互相吸引之帶電性，將增加污染物與觸媒顆粒的接觸面積，進而提升光催化效率。由於本實驗中亞甲基藍溶液的 pH 值為 5.6，恰好接近  $\text{TiO}_2$  顆粒的等電位點 (pH 6.2)，使得合成之  $\text{TiO}_2$  光觸媒在亞甲基藍水溶液中的帶電荷較少，降低與亞甲基藍的接觸面積，建議後續的研究中，可針對改變 pH 值、溫度、觸媒用量等反應條件，找出亞甲基藍光催化降

解之最佳化條件，以增加降解效率，縮短反應時間。

3. 未來可綜合其他的光觸媒改質方式，如複合半導體光觸媒、染料敏化等，探討綜合多種的改質方式是否能使光觸媒更加增進對污染物的光催化效率。

## 參考文獻

Antonaraki, S., Androulaki, E., Dimotikali, D., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., “Photocatalytic Degradation of all Chlorolhenols with Polyoxometallates and  $H_2O_2$ ”, Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 148, 191-197, 2002.

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.

Barakat, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G., Ismat-Shah, S., “Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol by Co-Doped  $TiO_2$  Nanoparticles”, Applied Catalysis B: Environment, 57, 23-30, 2005.

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.

Chen, S., Chen, L., Gao, S., Gao, G., “The Preparation of Coupled  $WO_3/TiO_2$  Photocatalyst by Ball Milling”, Powder Technology, 160, 198-202, 2005.

Cho, Y., Choi, W., “Visible Light-induced Reactions of Humic Acids on  $TiO_2$ ”, 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  $TiO_2$  Film under UV or Solar Light Irradiation”, Environmental Science and Technology, 34, 4810-4815, 2000.

Cot, F., Larbot, A., Nabias, G., Cot, L. “Preparation and Characterization of Colloidal Solution Derived Crystallized Titania Powder”, Journal of European Ceramic Society, 18, 2175-2181, 1998.

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.

Doong, R. A., Chen, C. H., Maithreela, R. A., Chang, S. M., "The Influence of pH and Cadmium Sulfide on the Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in Titanium Dioxide Suspensions", Water Research, 35, 2873-2880, 2001.

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

Davis, A. P., Huang C. P., "The Photocatalytic Oxidation of Sulfur-containing Organic Compounds Using Cadmium Sulfide and the Effect on CdS Photocorrosion", Water Research, 25, 10, 1273-1278, 1991.

Ding, X. Z., Qi, Z. Z., He, Y. Z., "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-Crytalline Titania Powder via a Sol-Gel Process", Journal of Materials Science Letters, 14, 21-22, 1995.

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

Harizanov, O., Ivanova, T., Harizanov, A., "Study of sol-gel TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-MnO Obtained from a Peptized Solution", Materials Letters, 49, 165-171, 2001.

Hong, S. S., Lee, M. S., Park, S. S., Lee, G. D., "Synthesis of Nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Particles in the Microemulsion and their Photocatalytic Activity on the Decomposition of *p*-Nitrophenol", Catalysis Today, 87, 99-105, 2003.

Hamaguchi, T., Uno, M., Yamanaka, S., "Photocatalytic Activity of

Titania Nanohole Arrays”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 99-105, 2005.

Koyano, K., Tatsumi, T., Anpo, M., “Selective Formation of CH<sub>3</sub>OH in the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Titanium Oxides Highly Dispersed within Zeolites and Mesoporous Molecular Sieves”, *Catalysis Today*, 45, 221-227, 1998.

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 Nd<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> by the Sonochemical Method: Photocatalytic Production of Hydrogen from an Aqueous Solution of Ethanol”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 387-392, 2007.

Nair, M., Luo, Z., Heller, A., “Rates of Photocatalytic Oxidation of Crude Oil on Salt Water on Buoyant, Cenosphere-Attached Titanium Dioxide” *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 2318-2323, 1993

Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S., Madras, G., “Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano-TiO<sub>2</sub>”, *Environ. Environmental Science and Technology*, 38, 1600-1604, 2004.

Pan, C. C. Wu, J. C. S., “Visible -light Response Cr-doped TiO<sub>2</sub> Nano Photocatalysts”, *Journal of Chinese Colloid and Interface Society*, 26, 175-182, 2004.

Tsukuma, K., Akiyama, T., Imai, H., “Liquid Phase Deposition Film of Tin Oxide”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210, 48-54, 1997.

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.



Reddy, E. P., Sun, B., Smirniotis P. G., “Transition Metal Modified TiO<sub>2</sub>-Loaded MCM-41 Catalysts for Visible- and UV-Light Driven Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants”, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 17198-17205, 2004.

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 of Anatase Titania”, *Materials Science and Engineering A*, 333, 239-242, 2002.

Terabe, K., Kato, K., Miyazaki, H., Yamaguchi, S., Imai, A., Iguchi, Y., “Microstructure and Crystallization Behaviour of TiO<sub>2</sub> 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 Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> Ions on the Photocatalytic Degradation of Sucrose in Water”, *Catalysis Today*, 68, 201-208, 2002.

Yoldas, B. E., “Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters”, *Journal of Materials Science*, 21, 1087-1092, 1986.

Yamashita, H., Fujii, Y., Ichihashi, I., Zhang, S. G., Ikeue, K., Park, D. R., Tatsuma, T., Saitoh, S., Ohko, Y., Fujishima, A., “TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability”, *Chemical Material*, 13, 2838-2842, 2001.

Yu, J. C., Ho, W., Lin, J., Yip, H., Wong, P. K., “Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> Films Coated on a Stainless Steel Substrate”, *Environmental Science and Technology*, 37, 2296-2301, 2003.

Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z., Zhang, L., “Effect of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powers”, Chemistry of Materials, 14, 3808-3816, 2002.

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, 180-181, 538-543, 2004.

Zhao, L., Yu, Y., Song L., Hu, X., Larbot A., “Synthesis and Characterization of Nanostructured Titania Film for Photocatalysis”, Applied Surface Science, 239, 285-291, 2005.

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。

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。

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% ZrO<sub>2</sub>-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。

翁暢健，”壓克力/二氧化鈦複合材料的製備與性質研究”，中原大學化學所碩士論文，2002。

蕭梨蘋，”以高頻電漿製備與改質  $\text{TiO}_2$  光觸媒之研究”，東海大學環境科學所碩士論文，2005。