

中華民國第四十四屆中小學科學展覽會

作者說明書

高中組化學科

040217

國立臺南女子高級中學

指導老師姓名

陳隆安

作者姓名

林佩瑩

中華民國第 44 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中-化學科

科別：化學科

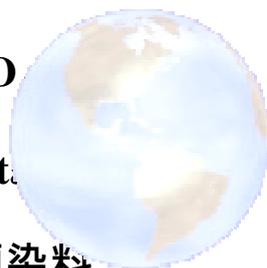
組別：高中組

作品名稱：神奇的奈米光觸媒(TiO₂)

Magical Nano-Photocatalyst

關鍵詞：紫外光、光觸媒、偶氮類染料

編號：



神奇的奈米光觸媒(TiO₂)

壹、摘要：

近十幾年因為工業化後，河川及海洋常遭受工廠排放的廢水所污染，因此本實驗擬將奈米光觸媒照射紫外光後會產生氫氧自由基(OH[·])攻擊(氧化)有機物的特性應用於染整業廢水之脫色及曠化處理上。研究中採用染整業者常用的黑色偶氮性染料(Reactive Black 5)作為模擬染整業的廢水；光觸媒反應器中的奈米二氧化鈦(TiO₂)光觸媒則採用台灣光觸媒公司所生產的光觸媒水溶液；照光方面則選用波長最接近可見光的 UV-A(365nm)的燈管來模擬太陽光。實驗結果顯示在酸性環境下的處理效果較中性及鹼性佳，在 pH=3 時，總有機碳(TOC)移除率可達到 80%，且色度移除率接近 100%。

貳、研究動機：

升上高中後，每天在坐公車回家的途中，看到到海邊遊玩的人越來越少，而垃圾卻越來越多，沿岸的海水也越來越渾濁，這不禁讓我回想起小時候父親帶我到海邊追螃蟹及雙腳站在清澈見底的海水中撿貝殼的畫面，如果海水可以回到小時候的清澈那該有多好！這個願望一直埋藏在我心中。直到最近打開電視常常可以電視廣告出現光觸媒的產品，例如聲寶公司推出的「殺菌光冷氣」及「殺菌光空氣清淨機」；總統府在去年嚴重呼吸道症候群(SARS)流行期間曾大規模噴灑無機性材料的奈米二氧化鈦(TiO₂)光觸媒來殺菌。似乎光觸媒已經悄悄地融入在你我的生活之中，這也引發我想去了解光觸媒到底是如何殺菌，其殺菌原理是甚麼？這也讓我聯想到如果光觸媒對於細菌(有機物)具有破壞能力，那麼光觸媒是否可以應用在水處理方面？如果可以證明光觸媒對於水中有機物同樣具有破壞能力，那麼受到有機物污染的海洋沿岸之復育將可露出一道曙光。

註(一)：光觸媒發展歷史

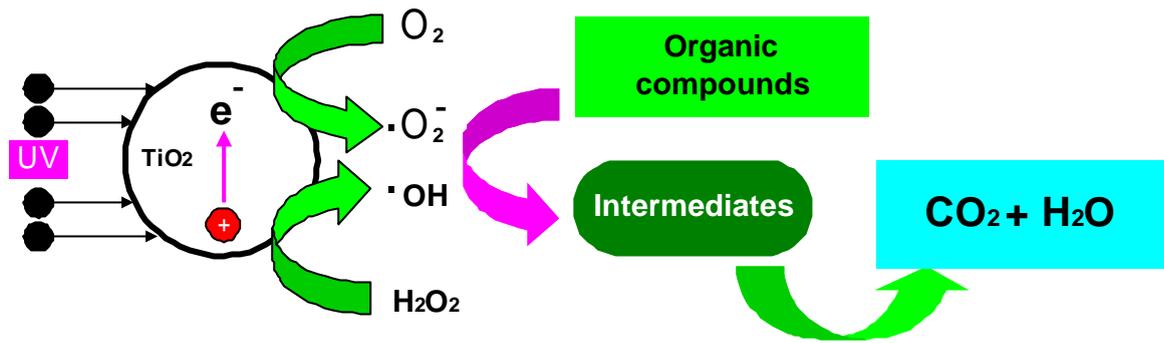
光觸媒技術自 1972 年由日本學者 A. Fujishima 與 K. Honda 博士於著名權威雜誌 Nature 發表 TiO₂ 光觸媒將水分解成氫與氧後，1994 年 TOTO 公司與 A. Fujishima 等首先應用於建材商品上，並揭示其具有去污、抗菌等功能。進十幾年來此類研究更加蓬勃，因為工業化後，全球空氣、湖泊、大型河川遭受明顯污染，人類居住建築材料的自潔、防污、抗菌與空氣品質等要求日益提高。

註(二)：光觸媒基礎理論

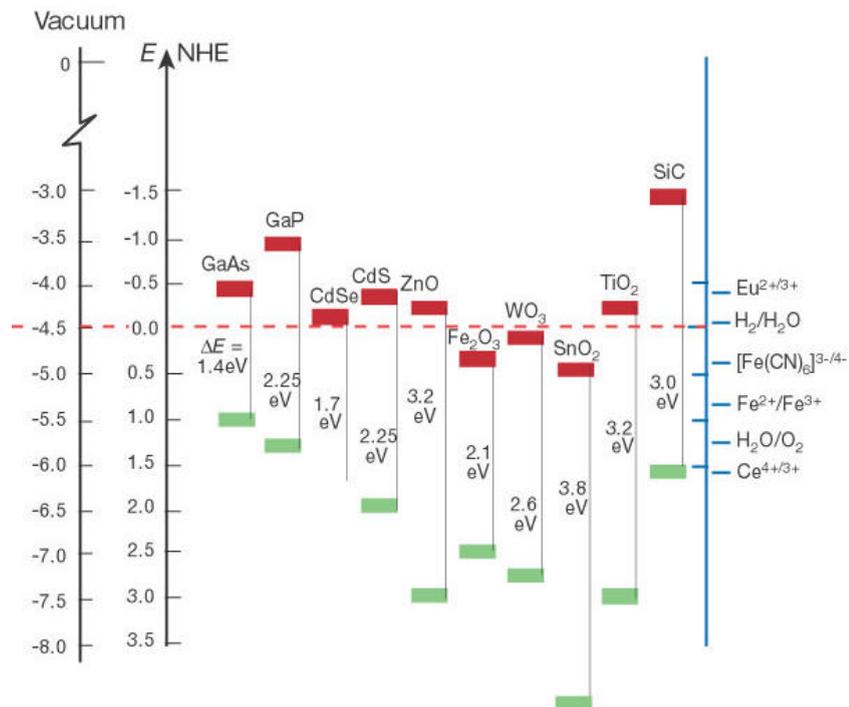
一種半導體材料的能帶結構，其價電帶 (Valence Band) 與導電帶 (Conduction Band) 被一能隙 (Band Gap) 所分開，例如 TiO₂ 半導體材料其能隙為 3.0~3.2 eV，若是轉換成光能的波長約為 388 nm，所以當光能量大於此光能量，即光波長小於此波長(如紫外光 256~390 nm) 就可將電子從基態價帶激發到導態，形成電子-電洞對 (Electric-hole Pair)，如此，上述半導體材料即可扮演光觸媒的角色：電子-電洞在具有足夠生命週期的情況下，電子就可以擴散至光觸媒的表面，和光觸媒表面吸附分子的電子接受者氧氣 (O₂) 結合而將其還原成超氧離子 $\cdot O_2^-$ ，此超氧自由基會在與水中離子等作用產生強氧化力的氫氧自由基 ($\cdot OH$)；另一方面當電洞擴散至光觸媒的表面，就會和光觸媒表面吸附分子的電洞接受者[水 (H₂O)] 結合而將其氧化成氫氧自由基 ($\cdot OH$)，由於氫氧自由基的氧化能力相當強，在所有氧化劑中排名第二 (如表 1)^[2]，僅次於氟；可針對細菌 (有機物質)、臭味 (有機氣體) 做氧化分解處理^[3-4]。圖一表示簡單地二氧化鈦光觸媒反應機構的模式圖。許多半導體光電陶瓷皆可做為光觸媒，如圖二^[5]所示之 TiO₂、ZnO、CdS、WO₃。

表 1 各種氧化劑之氧化電位^[2]

Oxidant	Oxidation potential (volt)
F ₂	3.06
$\cdot OH$	2.80
$\cdot O$	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
MnO ₄	1.49
Cl ₂	1.36
O ₂	0.40



圖一、二氧化鈦光觸媒的反應機構模式



圖二、各類半導體材料之能隙分佈與關鍵性氧化還原電位^[5]

參、研究目的：

- 一、過去光觸媒應用於廢水處理方面時常常直接將光觸媒直接添加在廢水中，並在反應器外部照射紫外光，此一處理方式在處理完廢水後須以離心方法將光觸媒回收，如不加以回收將會造成二次污染。因此本研究擬設計一個可避免對處理對象造成二次污染之光觸媒反應器。
- 二、利用光觸媒照射紫外光後會產生氫氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的特性來評估對染料廢水進行脫色及礦化處理(將有機物氧化成二氧化碳和水)的可行性。
- 三、探討影響脫色及礦化效果的原因。

肆、研究設備及器材：

- 一、光觸媒反應器：實驗設備設計如圖三所示，各部份名稱說明如下：



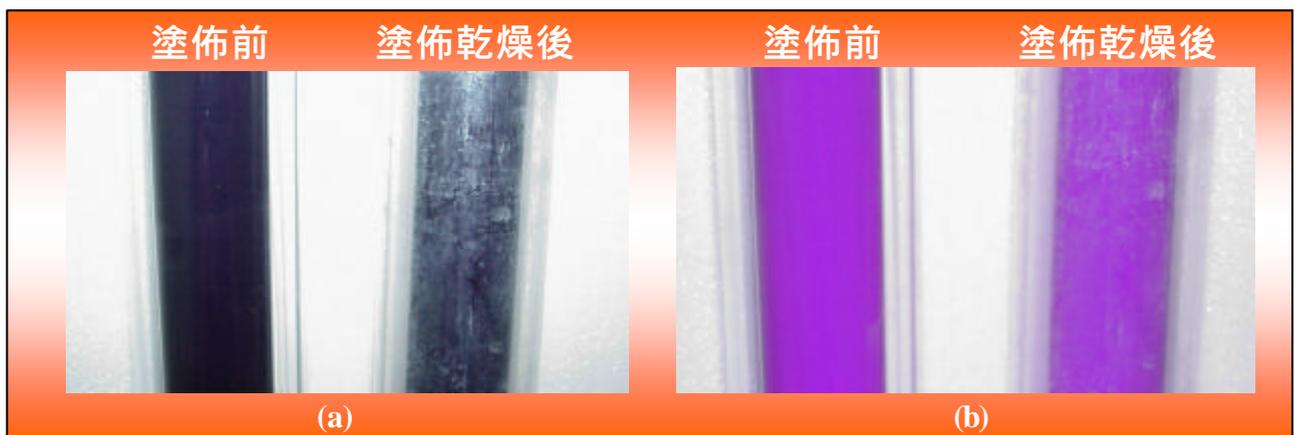
圖三 光觸媒反應器裝置圖

- (一)、**pH meter**：pH meter (台灣Suntex公司所生產，型號TS-1，產品編號020727596)；用來量測反應系統中的pH值，每次實驗前均須以標準液 (pH = 4、7、10) 予以校正。
- (二)、**計時器**：用來量測反應的時間。

(三)、20 ml 塑膠針筒：取樣（染料）分析用。

(四)、迴流馬達：回流攪拌使用，讓染料在反應器中混合均勻，避免取樣時因取樣位置產生誤差。

(五)、15W 波長365nm紫外光燈管：由美商UVP(Ultra-Violet Products)公司所生產的波長365nm的紫外光燈管(型號BL-15,產品編號34-0017-01,長508 mm,寬40.8 mm),燈管外部由 Pyrex[®]玻璃包圍，除具有保護燈管作用外並阻斷波長300nm以下的紫外光，避免實驗過程中傷害眼睛。圖四為燈管塗佈TiO₂光觸媒前後的比較圖。其中(a)為開燈前 (b)為開燈後。



圖四 燈管塗佈 TiO₂光觸媒前後的比較圖

二、分析儀器

(一)、紫外光/可見光光譜儀(UV/VIS Spectrophotometer)：由Jasco儀器公司所生產的紫外光/可見光光譜儀(型號7850)，如圖五所示；用來掃描染料在可見光波長下的吸收值(Abs.)，並藉此換算染料的濃度，鑑定染料的脫色效果。



圖五 紫外光/可見光光譜儀

(二)、**高效能粒徑分佈儀(High Performance Particle Size)**：由 Malvern 儀器公司所生產的高效能粒徑分佈儀，如圖六所示；用來鑑定廠商所生產的奈米光觸媒噴劑中光觸媒粒徑是否為奈米級。



圖六 高效能粒徑分佈儀

(三)、**掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)**：由 HITACHI 儀器公司所生產的掃描式電子顯微鏡(SEM，型號S4100)，如圖七所示；用來鑑定廠商所生產的奈米光觸媒噴劑中光觸媒粒子乾燥後粒徑是否為奈米級。



圖七 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope)

(四)、原子吸收光譜儀(Atomic Absorption Spectrometer)：由 HITACHI 儀器公司所生產的原子吸收光譜儀(型號Z-6100)，用來檢查反應結束後，廢水中是否有TiO₂粒子存在。

(五)、總有機碳分析儀(TOC Analyer)：由Shimadzu公司所生產的總有機碳分析儀(型號TOC-500, Version TOCAT 4)，用來分析染料廢水經光觸媒反應器處理後是否可將有機碳氧化成無機碳(CO₂)。

三、實驗藥品

(一)、奈米光觸媒溶液(Titanium Oxide Solution)：本實驗所使用的奈米光觸媒噴劑是由台灣光觸媒科技公司(Taiwan Photocatalysis Technology Co., Ltd)所生產的鈦晶靈，如圖八所示；



圖八 奈米光觸媒溶液(鈦晶靈)

(二)、鹽酸(Hydrochloric acid)：由Riedel-de Haën化學公司所生產的37%試藥級(ACS)鹽酸(HCl, 產品編號：30721)，在本實驗中主要做為調整pH值使用，其產品包裝外觀如圖九所示。

(三)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide)：由Riedel-de Haën化學公司所生產的試藥級(ACS) 氫氧化鈉(NaOH, 產品編號：30620)，在本實驗中主要做為調整pH值使用，其產品包裝外觀如圖十所示。

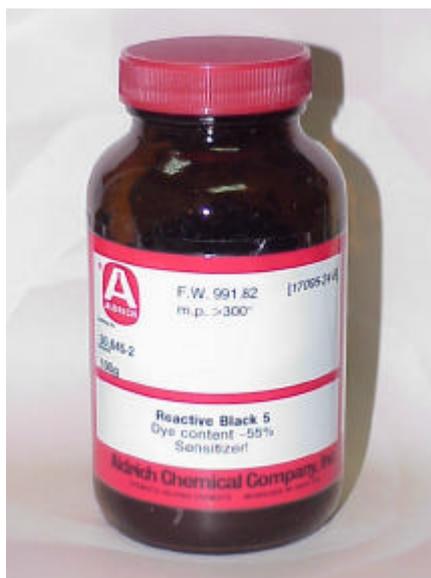


圖九 鹽酸(HCl)產品包裝外觀

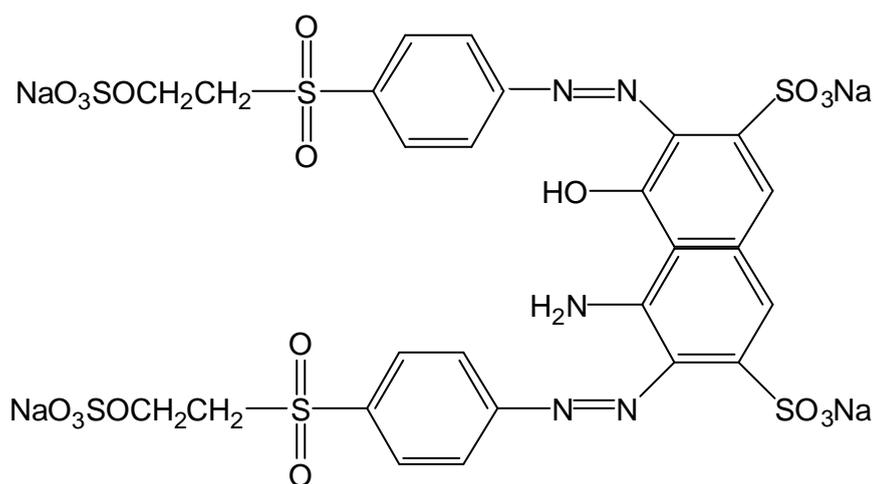


圖十 氫氧化鈉(NaOH)產品包裝外觀

(四)、染料：一般而言；染整廠目前所使用的染料大多為偶氮類染料，偶氮類染料又可大致分為兩類，一為反應性染料；另一為酸性染料，其中酸性染料的顏色會因pH值而改變；因本實驗需調整pH值，為避免顏色因pH值干擾，故本次科展實驗所選用的染料是由Aldrich化學公司所生產的偶氮類反應性黑色染料(Reactive Black 5；產品編號為17095-24-8)，其顏色比較不受pH值干擾，如圖十一(a)所示，其分子量為991.82；其結構式如圖十一(b)所示。



(a)



(b)

圖十一 反應性黑色染料和其結構式

伍、研究方法：

一、 鑑定台灣光觸媒科技公司(Taiwan Photocatalysis Technology Co., Ltd)所生產的鈦晶靈中二氧化鈦(TiO_2) 粒子大小是否真的達到奈米級。

二、 尋找染料圖譜最大吸收波長(I_{\max})及製作濃度校正曲線

1. 取 0.4g Reactive Black 5 染料加純水稀釋成 20 升，即可配成濃度為 20 mg/l (ppm)的染料 20 升，供本實驗研究。
2. 取 20 ppm 的染料 3 ml 放入石英 cell 中,再將石英 cell 放入紫外光/可見光光譜儀中,由波長 200nm 掃描到 900nm，並在可見光(400nm~700nm)的範圍下尋找 Reactive Black 5 染料的最大吸收波長(I_{\max})。
3. 將 20 ppm 的染料分別以體積比稀釋成 2、4、6、8、10、12、14、16、18 ppm。
4. 將紫外光/可見光光譜儀的波長設定在上述步驟三所找到的最大吸收波長(I_{\max})下，分別將純水及 2、4、6、8、10、12、14、16、18 ppm 放入光譜儀中的石英 cell 中量在此最大吸收波長下的吸收值(Abs.)，並完成下表的紀錄。

日期：		Reactive Black 5 染料 $I_{\max} =$ nm									
染料濃度 (ppm)	0 (純水)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
吸收值(Abs.)											
$I_{\max} =$ nm											

5. 將上列數據整理以染料濃度對吸收值做圖，即可得到一條校正曲線，並迴歸成一條過原點的直線方程式 ($y = m x$)，如此一來，未來做實驗時只需以紫外光/可見光光譜儀在最大吸收波長下量測染料的吸收值，並代入直線方程式即可換算出染料的濃度。

三、 利用自行設計的奈米光觸媒反應器對染料進行脫色實驗

1. 將奈米光觸媒溶液塗佈在紫外光燈管外的 Pyrex[®]玻璃上，放在空氣中讓其自然風乾，此時即可在玻璃上形成一 TiO_2 薄膜。

2. 取 20ppm 的染料 2000 ml 倒入反應器中。
3. 啟動回流馬達(recycle pump)。
4. 以 HCl 或 NaOH 調整溶液的 pH 值到所需的範圍，且在實驗過程中必須隨時控制其 pH 值。
5. 啟動紫外光照射，並開始計時。
6. 在不同的時間下取樣並拍照。
7. 用紫外光/可見光(UV/VIS)光譜儀設定在最大吸收波長下測取樣染料之吸收值並換算其濃度紀錄之(下表)，並由染料的殘餘濃度求出其色度移除率(color removal; %)，計算公式如下，

$$\text{色度移除率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{染料殘餘濃度}}{\text{染料起始濃度}}\right) \times 100\%$$

8. 用總有機碳分析儀(TOC Analyer)測取樣染料之 TOC 值，並由染料的起始 TOC 值求出其 TOC 移除率(TOC removal; %)，計算公式如下，並紀錄在下表中，

$$\text{總有機碳移除率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{染料殘餘 TOC 值}}{\text{染料起始 TOC 值}}\right) \times 100\%$$

9. 實驗結束後已原子吸收光譜儀(Atomic Absorption Spectrometer)檢查廢水中是否有 TiO₂ 粒子存在，結果顯示在每次反應結束後水溶液中 Ti⁴⁺的溶度都在 0.2 ppm 以下，這也顯示在本實驗中光觸媒溶出量不大，故光觸媒的固定化效果良好。

10. 改變溶液的 pH 值並重複步驟 2~7。

日期：		pH =				
時間 (hr)	0	0.5	1	2	4	6
吸收值(Abs.) $I_{\max} = \text{nm}$						
染料濃度 (mg/l)						
色度移除率 (%)						
TOC (mg/l)						
TOC 移除率(%)						

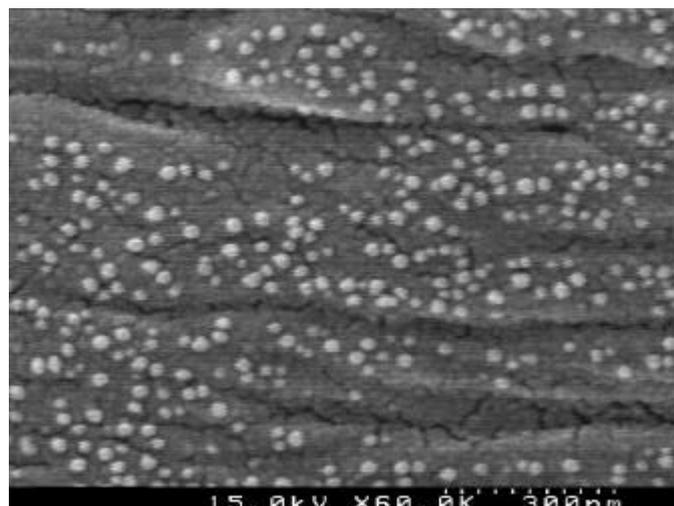
陸、研究結果：

一、 鑑定台灣光觸媒科技公司所生產的鈦晶靈中二氧化鈦(TiO_2) 粒子大小

由於廠商標示此溶液的粒子粒徑為18 nm，為了解廠商所標示的光觸媒粒徑是否真的達到奈米級，所以對溶液做粒徑分析，其分析結果如圖十二所示，結果測出此溶液的粒子平均粒徑為24.5 nm，此結果和廠商所標示的粒徑相當接近，證實台灣光觸媒科技公司所生產的鈦晶靈光觸媒確實為奈米級，又為了了解噴霧乾燥後的表面粒子的粒徑是否能維持奈米等級且分散良好，故直接將噴劑塗佈在製作 SEM 標本的載台(貼有碳膠帶)上，等其乾燥後以 SEM 鑑定其粒徑和分佈狀況，其結果如圖十三所示，由圖可看出其分佈狀況不錯，且粒徑大小約為 20 ~ 40 nm，此和粒徑分析結果相吻合。



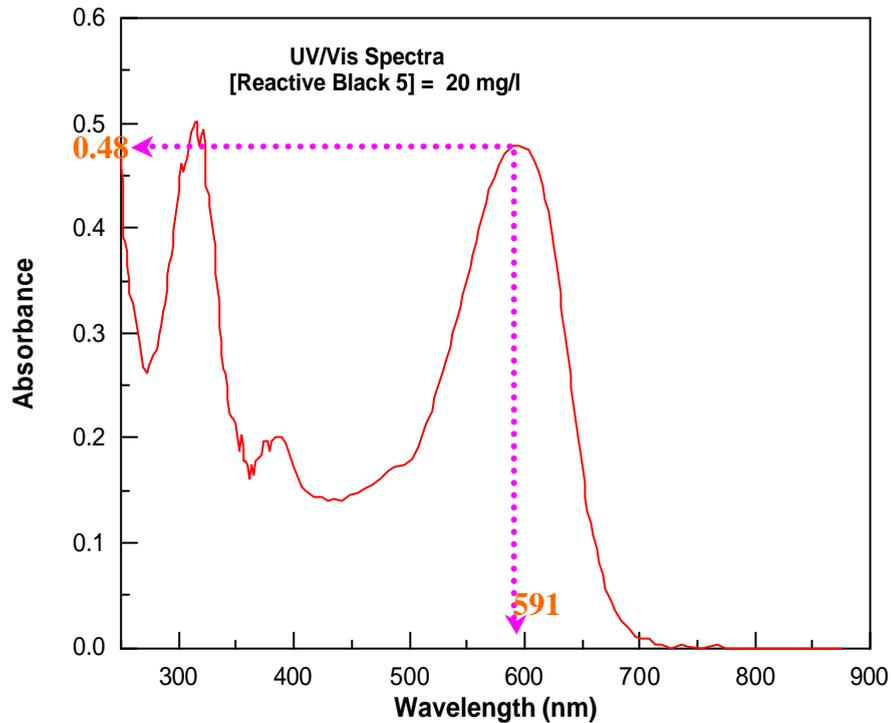
圖十二 奈米光觸媒粒徑分佈(詳細數據附於下頁)



圖十三 奈米光觸媒 SEM 圖

二、尋找染料圖譜最大吸收波長(I_{\max})及製作濃度校正曲線

圖十四為濃度20 mg/l的Reactive Black 5染料在紫外光/可見光光譜儀中，由波長200nm掃描到900nm的圖譜，由圖中可發現此染料在可見光範圍的最大吸收波長(I_{\max})在591nm，其吸收值為0.480。表2為不同染料濃度在最大吸收波長591nm下所測到的吸收值紀錄表。

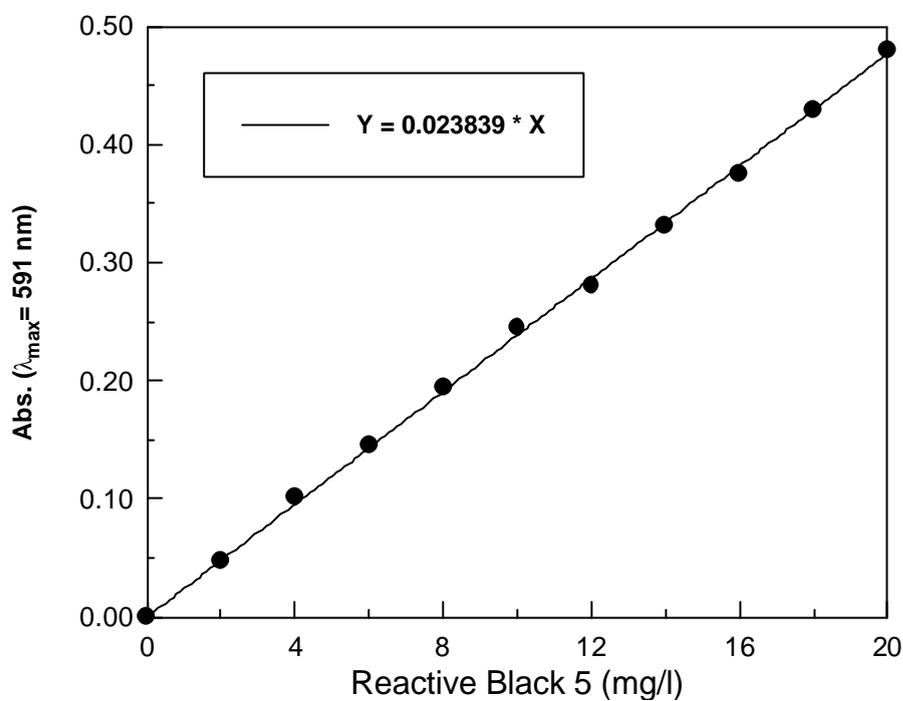


圖十四 Reactive Black 5 的光譜圖

表 2 各種不同濃度之染料吸收值

日期: 2003/9/27		Reactive Black 5 染料 $I_{\max} = 591 \text{ nm}$									
染料濃度 (mg/l)	0 (純水)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
吸收值(Abs.) $I_{\max} = 591 \text{ nm}$	0	0.047	0.101	0.145	0.194	0.245	0.281	0.332	0.375	0.429	0.48

圖十五為根據表二的數據所作的校正取線圖，圖線性迴歸可得到一條 $Y(\text{Abs})=0.023839 \cdot X(\text{Reactive Black 5 染料的濃度})$ 的方程式，未來只要將所測得的吸收值 (Abs.) 帶入公式的Y項，即可求出X項(Reactive Black 5染料的濃度)。



圖十五 Reactive Black 5 染料的校正曲線

三、 利用自行設計的奈米光觸媒反應器對染料進行脫色實驗

在本次科展以奈米光觸媒對染料進行脫色及曠化實驗，但由於時間的關係，故將把探討的重點著重在染料溶液的pH值對脫色的影響上。操作條件如下：

(1)在酸性環境下(pH=3) + UV燈 + 塗佈奈米光觸媒

表3為pH值控制在3時的染料濃度隨時間的變化的實驗紀錄表，圖十六則是在實驗過程中以數位相機拍攝的圖片。

表 3 在 pH= 3 + 開 UV 光 + 塗佈奈米光觸媒的實驗紀錄表

日期：2003/10/4	pH = 3					
時間(hr)	0	0.5	1	2	4	6
吸收值(Abs.) $I_{\max} = 591 \text{ nm}$	0.480	0.330	0.253	0.127	0.030	0.001
染料濃度(mg/l)	20	13.84	10.61	5.32	1.25	0.04
色度去除率(%)	0	30.78	46.93	73.36	93.70	99.79
TOC (mg/l)	5.12	4.28	3.86	2.85	2.05	0.98
TOC 去除率(%)	0	16.40	24.61	44.33	59.96	80.85



(a) Time = 0 hr



(b) Time = 2 hr



(c) Time = 4 hr



(d) Time = 6 hr

圖十六 實驗過程中(pH= 3)拍照觀察顏色變化

(2)在中性環境下(pH=7) + 開UV光 + 塗佈奈米光觸媒

表4為pH值控制在7時的染料濃度隨時間的變化的實驗紀錄表，圖十七則是在實驗過程中以數位相機拍攝的

表 4 在 pH= 7 + 開 UV 光 + 塗佈奈米光觸媒的實驗紀錄表

日期：2003/10/11		pH = 7				
時間(hr)	0	0.5	1	2	4	6
吸收值(Abs.) $I_{\max} = 591 \text{ nm}$	0.480	0.452	0.448	0.431	0.397	0.363
染料濃度(mg/l)	20	18.96	18.83	18.09	16.66	15.23
色度移除率(%)	0	5.19	5.84	9.52	16.68	23.84
TOC (mg/l)	5.12	5.01	4.89	4.82	4.68	4.52
TOC 移除率(%)	0	2.14	4.49	5.85	8.59	11.71



(a) Time = 0 hr



(b) Time = 2 hr



(c) Time = 4 hr



(d) Time = 6 hr

圖十七 實驗過程中(pH= 7)拍照觀察顏色變化

(3)在鹼性環境下(pH=10) + 開UV光 + 塗佈奈米光觸媒

表5為pH值控制在10時的染料濃度隨時間的變化的實驗紀錄表，圖十八則是在實驗過程中以數位相機拍攝的圖片。

表 5 在 pH= 10 + 開 UV 光 + 塗佈奈米光觸媒的實驗紀錄表

日期：2003/10/18	pH = 10					
時間(hr)	0	0.5	1	2	4	6
吸收值(Abs.) $I_{\max} = 591 \text{ nm}$	0.480	0.462	0.453	0.449	0.442	0.437
染料濃度(mg/l)	20	19.39	19.00	18.87	18.57	18.35
色度去除率(%)	0	3.02	4.97	5.62	7.14	8.22
TOC (mg/l)	5.12	5.07	5.04	5.01	4.98	4.95
TOC 去除率(%)	0	0.8	1.56	2.14	2.73	3.32



(a) Time = 0 hr



(b) Time = 2 hr



(c) Time = 4 hr



(d) Time = 6 hr

圖十八 實驗過程中(pH= 10)拍照觀察顏色變化

(4)在酸性環境下(pH=3) + 不開UV光 + 塗佈奈米光觸媒

表6為pH值控制在3，但不開UV光時的染料濃度隨時間的變化的實驗紀錄表，圖十九則是在實驗過程中以數位相機拍攝的圖片。

表 6 在 pH= 3 + 不開 UV 光 + 塗佈奈米光觸媒的實驗紀錄表

日期：2003/10/25	pH = 3					
時間(hr)	0	0.5	1	2	4	6
吸收值(Abs.) $I_{\max} = 591 \text{ nm}$	0.480	0.475	0.47	0.468	0.467	0.467
染料濃度 (mg/l)	20	19.92	19.71	19.63	19.58	19.58
色度移除率 (%)	0	0.37	1.42	1.84	2.05	2.05



(a) Time = 0 hr



(b) Time = 2 hr



(c) Time = 4 hr



(d) Time = 6 hr

圖十九 實驗過程中(不開UV光)拍照觀察顏色變化

(5)在酸性環境下(pH=3) + 開UV光 + 不塗佈奈米光觸媒

表7為pH值控制在3，但不塗佈奈米光觸媒時的染料濃度隨時間的變化的實驗紀錄表，圖二十則是在實驗過程中以數位相機拍攝的圖片。

表 7 在 pH= 3 + 開 UV 光 + 不塗佈奈米光觸媒的實驗紀錄表

日期：2003/11/1		pH = 3				
時間(hr)	0	0.5	1	2	4	6
吸收值(Abs.) $I_{\max} = 591 \text{ nm}$	0.480	0.476	0.476	0.476	0.475	0.475
染料濃度 (mg/l)	20	19.96	19.96	19.96	19.92	19.92
色度去除率 (%)	0	0.16	0.16	0.16	0.37	0.37



(a) Time = 0 hr



(b) Time = 2 hr



(c) Time = 4 hr



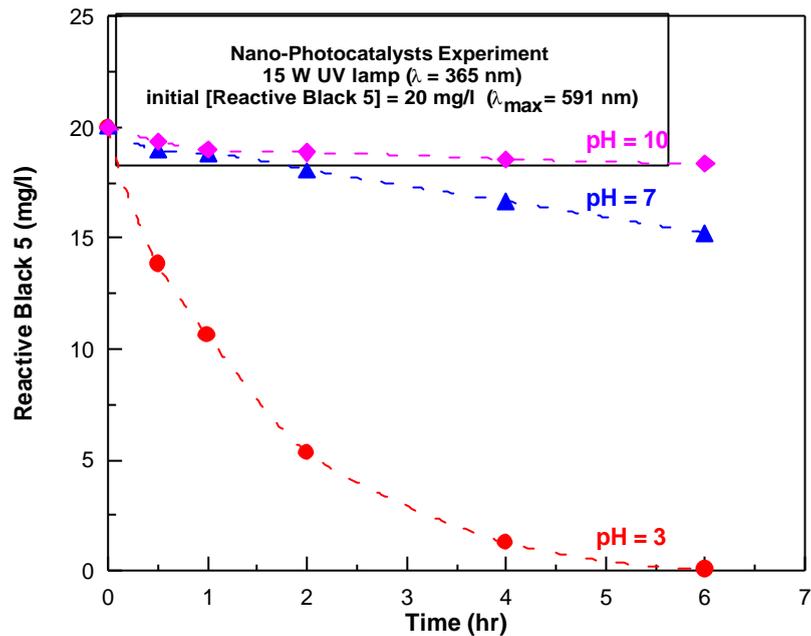
(d) Time = 6 hr

圖二十 實驗過程中(不塗佈奈米光觸媒)拍照觀察顏色變化

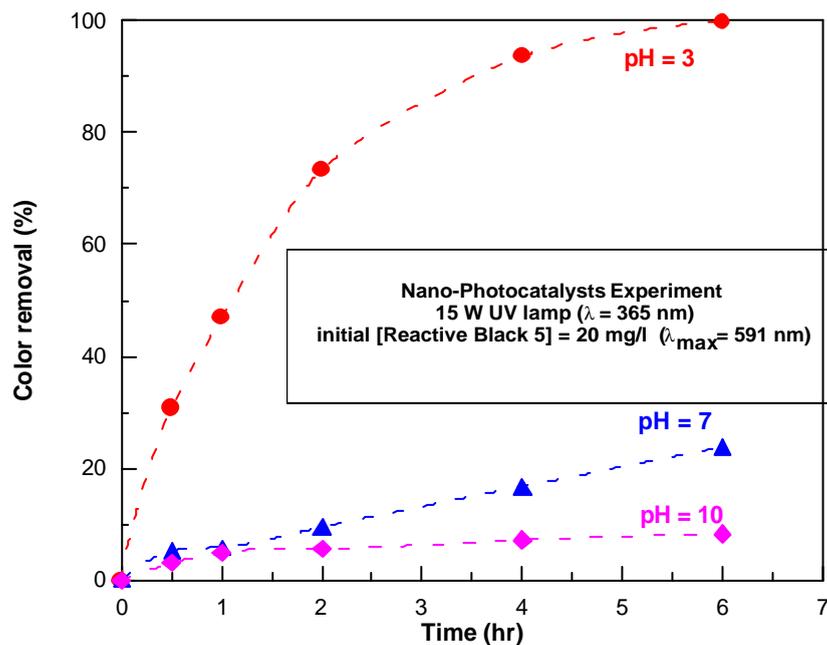
柒、討論：

一、 探討pH值的改變對染料脫色的影響

圖二十一是在不同的pH值(3、7、10)下，染料濃度隨時間的變化，由圖中可明顯發現在酸性條件(pH = 3)下，染料濃度隨時間的變化要比在中性條件(pH = 7)及鹼性條件(pH = 10)下來得明顯；圖二十二則是色度移除率(color removal)隨時間的變化，由圖中可看出在反應6個小時後，在酸性條件(pH = 3)下的色度移除率可高達99.79%，幾乎完全將染料的顏色脫除，而中性和鹼性下，色度雖然也有去除，但色度去除率不高，僅只有23.84和8.22%。



圖二十一 在不同 pH 值下染料濃度隨時間的變化



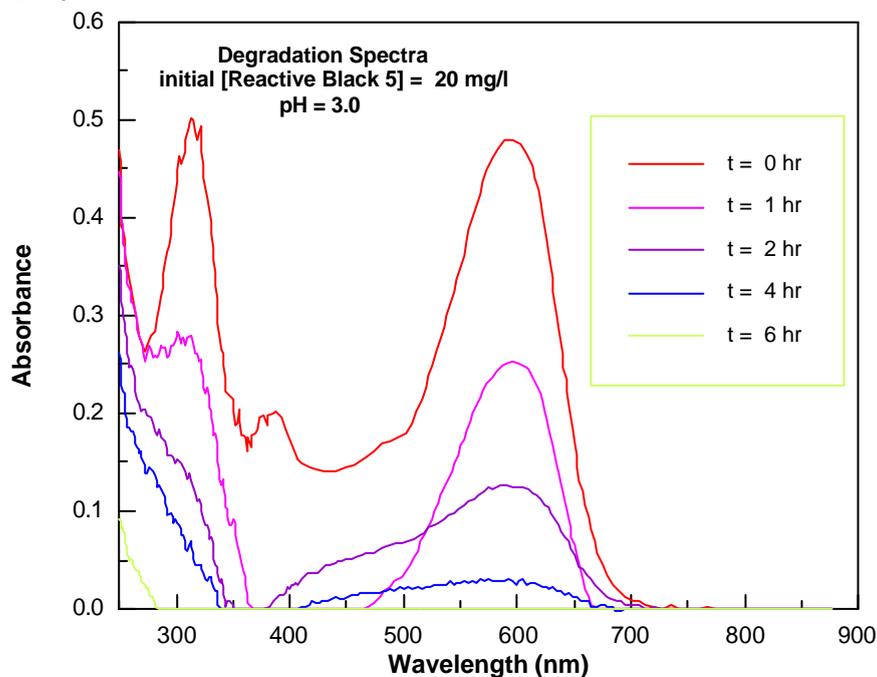
圖二十二 在不同 pH 值下色度移除率隨時間的變化

圖二十三是以數位相機拍下在酸性條件(pH = 3)下，Reactive Black 5染料顏色隨時間的變化，由圖中可清楚地看出在反應4hr後染料溶液的顏色已接近透明，等到反應至6hr後，外觀已和一般純水無異，這和圖二十二的結果相吻合。



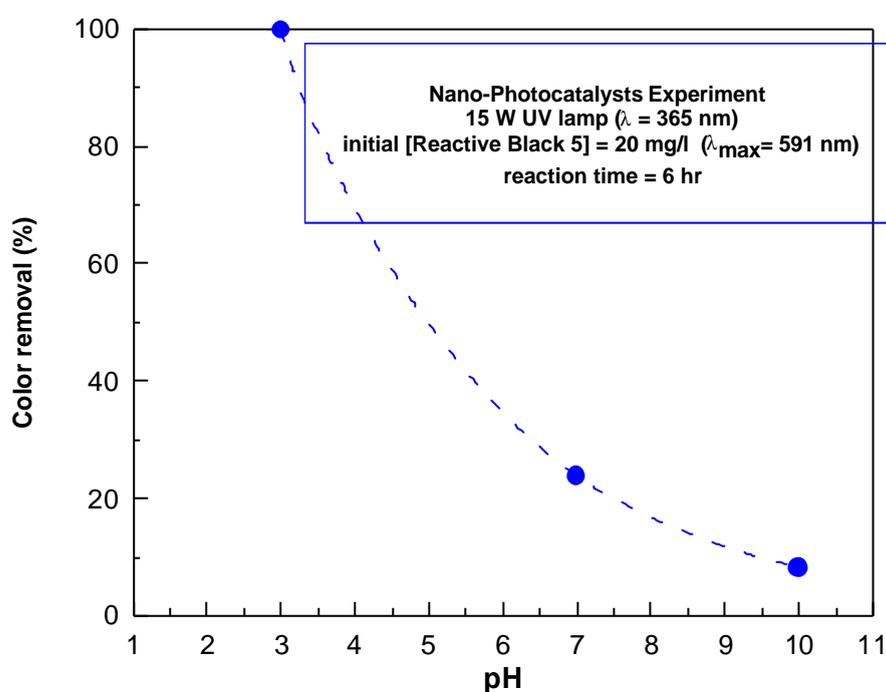
圖二十三 Reactive Black 5 染料顏色隨時間的變化

為了更加確定Reactive Black 5染料在酸性條件(pH = 3)下，反應至6hr後，顏色是否真如眼睛所見消失不見，故以紫外光/可見光光譜儀對採樣作全波長的掃描，結果如圖二十四所示，在波長591nm的波峰隨反應的進行而降低，在反應時間達6 hr時，由圖中可發現在可見光波長範圍(400nm~700nm)的吸收值十分接近 0, 由此可證實奈米光觸媒對於Reactive Black 5染料確實能將其顏色脫除。



圖二十四 紫外光/可見光光譜隨反應時間的變化

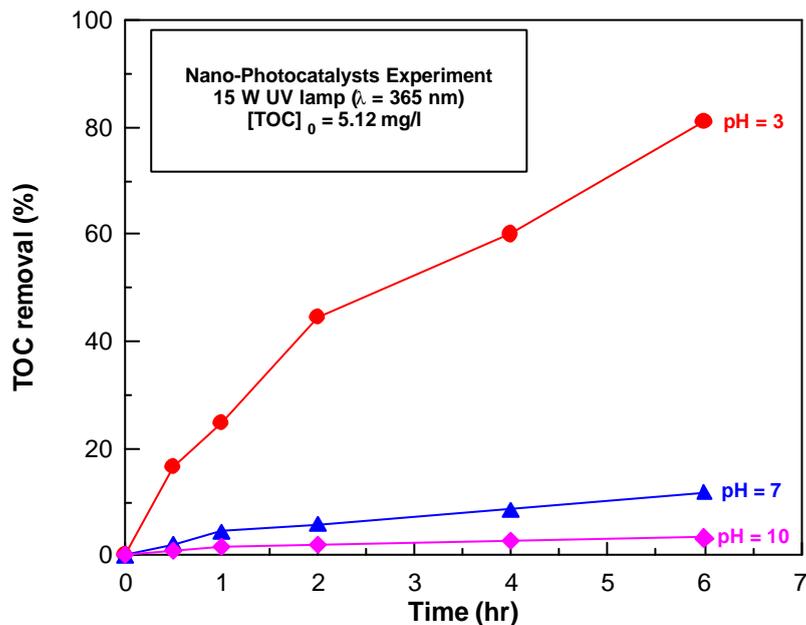
圖二十五則是在反應時間6 hr下，色度去除率隨pH值的變化，由圖中可發現色度的去除率隨pH值的下降而上升，換句話說也就是在越酸性的情況下，去色效果越好，這是一個很有趣的現象，因為在本實驗中主要是藉由紫外光照射奈米光觸媒使其電子和電洞分離，和水反應後產生氧化力極強的氫氧自由基(OH[•])來攻擊染料分子的鍵結，並達到破壞發光基團使其脫色的效果，所以氫氧自由基(OH[•])在本實驗中扮演很重要的一個角色，過去曾有學者去探討OH[•]在各種條件下的發生量，例如康世芳教授^[6]在第27屆廢水研討會中發表了一篇有關Fenton程序中氫氧自由基發生量之研究，其在研究中指出在酸性條件(pH=3、4)下的OH[•]濃度較中性條件(pH=7)下高；由此亦可推論本實驗在酸性條件對染料脫色效果較佳的原因是因為產生較多量的氫氧自由基(OH[•])所致。



圖二十五 反應時間 6 hr 下，色度去除率隨 pH 值的變化

二、 探討pH值的改變對染料曠化的影響

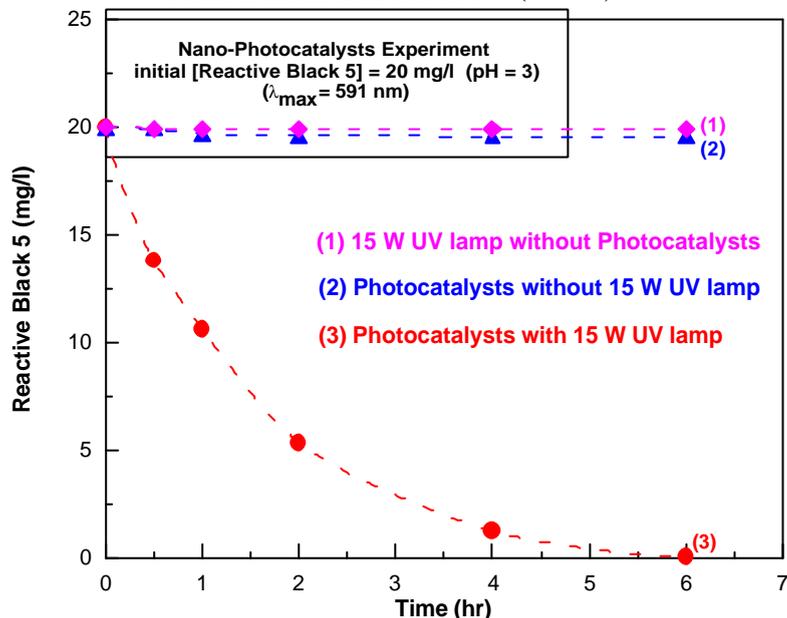
由上述結果可知光觸媒對於染料的色度去除具有很好的效果，由於沒有去鑑定染料分子被氫氧自由基(OH[•])斷鍵後的中間產物是甚麼，不過根據光觸媒的反應機制可知光觸媒可將有機物曠化成沒有毒性的二氧化碳和水，其中二氧化碳中的碳是屬於無機碳，故本實驗改採分析有機碳的變化來判斷染料分子被曠化的程度，圖二十六是在不同pH值下 (3、7、10)下，染料TOC去除率隨時間的變化，由圖中可看出在反應6個小時後，在酸性條件(pH = 3)下的TOC去除率可高達80.85%，這顯示光觸媒反應器不僅對於色度地去除有著顯著的效果外，對於有機物的曠化能力也有明顯的效果，且比較圖二十二和圖二十六發現在相同反應時間下色度去除率比TOC移除率高，推測其反應機制是染料分子的發光色團首先因為斷鍵而被破壞，所以顏色先消失，緊接著有機碳再被氧化成二氧化碳(無機碳)。



圖二十六 在不同 pH 值下 TOC 移除率隨時間的變化

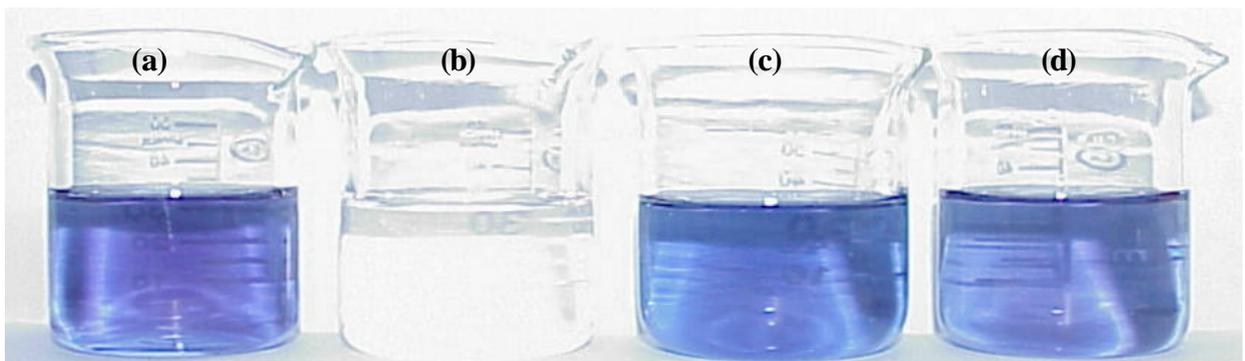
三、 在pH =3 下比較 (1)奈米光觸媒 + UV光 (2)只有奈米光觸媒 (3)只有UV光 三種情況下，對染料脫色的效果

為了更加的確認在pH =3的情況下，染料的脫色效果確實來自於紫外光照射奈米光觸媒使其產生氧化力極強的氫氧自由基(OH[•])所致；故作了兩組空白實驗加以比對，其中一組只有奈米光觸媒，但是不開UV光；另一組則另外使用一隻未塗佈過奈米光觸媒的燈管，只開UV光做為比對。如圖二十七所示，實驗結果顯示單獨只開UV光的情況下，對染料的色度去除率幾乎為0，若單獨只有奈米光觸媒存在的的情況下，對染料的色度去除率只有2%左右，推測色度去除原因來自於觸媒表面的吸附所致；由以上結果可證實染料的脫色效果確實來自於紫外光照射奈米光觸媒使其產生氧化力極強的氫氧自由基(OH[•])所致。



圖二十七 在不同操作條件下染料濃度隨時間的變化

圖二十八是以數位相機拍下在酸性條件(pH = 3)下，比較(a)起始染料顏色 及反應6hr後(b)奈米光觸媒 + UV光 (c)只有奈米光觸媒 (d)只有UV光 的顏色，由圖中可清楚地看出在反應6hr後(a)和(d)顏色相當接近，這和圖二十六的結果相吻合。



圖二十八 在不同操作條件下染料顏色比較圖

捌、結論：

由以上結果討論證實染料的脫色效果確實來自於紫外光照射奈米光觸媒使其產生氧化力極強的氫氧自由基 (OH[·]) 所致，而非單獨紫外光照射或單獨只有奈米光觸媒存在。實驗結果亦顯示在酸性條件(pH=3)下的脫色及曠化效果最佳，色度及 TOC 去除率可以分別高達 99.79% 及 80.85%，然而在中性和鹼性條件下色度去除率不高的原因是和氫氧自由基(OH[·]) 產生量不高有關。

另外在本實驗中，反應器的設計是一個很大的突破，改善以往的反應器直接將奈米光觸媒加入反應物中，因為光受反應物影響而無法穿透照射在光觸媒上，因而大大的降低處理效果的缺點，更避免反應結束後需將產物與光觸媒再次分離的困擾。此外，此技術比起其它廢水處理技術而言，其擁有在反應過程中不必添加任何氧化劑或催化劑的優點，可大大的降低工業上處理廢水的成本，未來極具發展潛力。

玖、參考資料：

- [1] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxide, *Science* 203, 269-271.
- [2] 邱浚祐，張賀傑，梁桂禎，2002，臭氧及其技術介紹，*化工*，49(2)：43-60.
- [3] 周淑金，葉信宏，1999，光觸媒技術應用簡介，*工業材料*，150：168-172.
- [4] 王勝民，2000，新世代的綠色產品-光催化觸媒，*化工資訊*，34-45.
- [5] Michael Grätzel, 2001. Photoelectrochemical cells, *Nature* 414, 338-344.
- [6] 康世芳，廖志祥，游非庸，賴來彬，2002，Fenton程序氫氧自由基發生量之研究，第27屆廢水研討會。

040217 高中組化學科

第二名

神奇的奈米光觸媒

取材、內容及應用上的說明相當不錯。