

中華民國第四十六屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 化學科

第三名

040219

甲基藍之光催化分解動力學研究

學校名稱：嘉義縣私立協同高級中學

作者： 高二 黃健祐 高二 吳珮如 高二 鄭廷芳 高二 林貝珊	指導老師： 張財福
---	--------------

關鍵詞：反應速率、光催化

## 壹、 摘要

在實驗中，我們利用光催化分解有機污染物，並探討其中的反應速率。以紫外光、氧氣及觸媒-二氧化鈦，對甲基藍進行一連串的光催化反應，並設計了四種變因，分別探討反應時間、甲基藍初濃度、二氧化鈦表面積和紫外光波長對反應速率的影響。最後再利用分光光度儀，測量反應後的吸收度，用比爾定律換算出反應後甲基藍的濃度，進行實驗的討論分析。

由實驗得知，隨著反應時間的增加，甲基藍的濃度逐漸減少，但反應的速率卻也逐漸減緩。若反應物的濃度增加，造成碰撞的頻率增加，導致反應速率亦增加。因此反應為非勻相催化，甲基藍需吸附於光觸媒表面較容易進行光催化反應，因此觸媒表面積大小會影響光催化反應速率。若照射光子能量超越能帶差，光粒子數增加，反應速率亦會增加。

綜合實驗結果及數據，因而推導出甲基藍的反應速率定律式：

$$r = k [\text{MB}]^{0.15-0.30} (A_{\text{TiO}_2})^{1.7-1.9}$$

## 壹、 研究動機

隨著奈米時代的來臨，許多科學家致力於發展奈米科技產業，其中在光觸媒的應用上，更是獨樹一格。二氧化鈦在其中的發展，更是獨具特色。雖然二氧化鈦的發展已走入商品化階段，但是大眾似乎對其仍是一知半解。在先前的化學課中，老師介紹了化學反應的反應速率，由於二氧化鈦的相關應用是最近的熱門話題，老師特地介紹了利用二氧化鈦行光催化的反應，有鑑於二氧化鈦做為光觸媒的產業現在正炒得沸沸揚揚，激起我們做其相關研究的動力，探討光催化反應的基礎機構，不僅能對這樣的新興產業有更深入的认识，另一方面也可以藉由這個實驗的機會，培養我們對科學精神與方法的進一步認識。

## 貳、 研究目的

- 一、利用基本的儀器操作，了解光催化化學反應的流程
- 二、以各種變因多方探討光催化分解反應之效率
- 三、由實驗學習並了解比爾定律(Beer's Law)的原理
- 四、藉實驗數據試著推算二氧化鈦光催化分解反應速率定律式

## 參、藥品與器材

### (一) 藥品：

二氧化鈦  $\text{TiO}_2$  粉末 (奈米級) (見圖一)

甲基藍  $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3\text{Na}_2$

### (二) 器材：

自製反應箱 一組

磁石攪拌器 一臺

石英瓶 一個 (見圖一)

紫外燈 一個

氧氣筒 一筒

分光光度儀 一臺 (見圖二)

電子天平 一臺 (見圖三)

試管 數隻

試管架 數個

滴管 數隻

量筒 數隻



圖一、左側為石英瓶，右側為奈米級二氧化鈦



圖二、分光光度儀

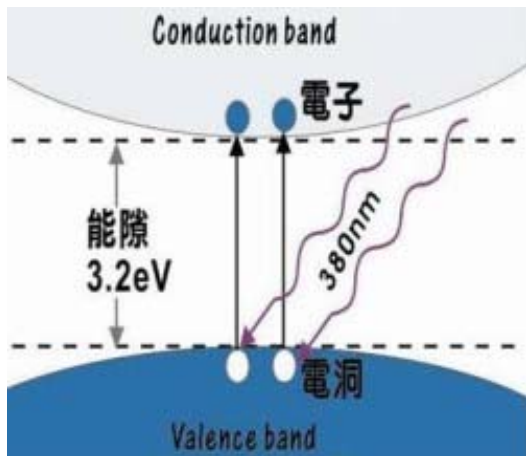


圖三、電子天平

## 肆、文獻探討

### 一、光觸媒——二氧化鈦光催化分解原理探討

二氧化鈦光觸媒，在紫外光照射下，具有極強之氧化還原能力。光觸媒是一種半導體結晶材料，被光照射以後，材料中的電子會跳出來，並留下一個具有強大氧化能力的帶正電孔洞，這些電子與電洞在化學上稱為「電子-電洞對」，如圖四。

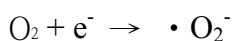
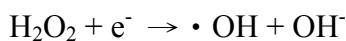
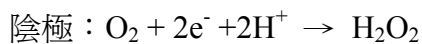
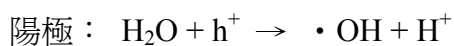
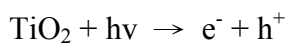


圖四 二氧化鈦電子受激躍遷示意圖



圖五 光觸媒之催化反應機制圖

當電子與空氣中的氧分子 ( $O_2$ ) 相遇時，即生成反應性很強的超氧分子 ( $\cdot O_2^-$ )；當電洞與空氣中的水氣 ( $H_2O$ ) 相遇時，會透過光化學反應搶奪水中氫氧基的電子，此時，失去電子的氫氧基立刻變成不安定的氫氧自由基 ( $\cdot OH$ )。一旦不安定的氫氧自由基遇到外來的、附在物體表面上的有機物時，又會藉由搶奪對方電子的方式使自己趨於穩定。如此一來，有機物即被氧化，變成水和二氧化碳，消散在空氣中，如圖五。



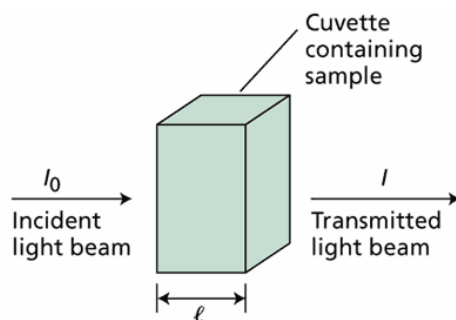
產生的活性氧成分具有很強的反應性，能夠輕易破壞碳氫化合物內之共價鍵，使有機化合物分解。

### 二、比爾定律

物質對光的吸收遵循比爾定律。當單色光通過一定厚度吸收層的物質時，吸光度與物質的濃度成正比，稱為比爾定律，如圖六，用下式表示：

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon c l$$

式中 $A$ 表示吸光度； $I_0$ 表示進入吸收層的入射光強度； $I$ 表示透過吸收層的光強度； $l$ 表示吸收層的厚度； $c$ 表示吸收物質的濃度； $\epsilon$ 表示摩爾吸光係數。



圖六 比爾定律

## 伍、 實驗步驟

標準流程：

1. 取濃度為 $3 \times 10^{-5} \text{M}$ 的甲基藍溶液 100 ml，置入石英瓶內，並加入二氧化鈦 0.01g，充分攪拌至均勻。紀錄下當時溶液的吸光度，換算濃度並紀錄之。
2. 將石英瓶放入反應箱內（見圖七），將石英瓶利用橡皮管連接氧氣，持續通氧氣進入石英瓶中並攪拌之，開啓紫外線光源(312nm)，關閉紙箱並蓋上阻絕紫外線屏簾。
3. 反應一段時間後關閉紫外線光源，使用滴管取出反應後甲基藍溶液數毫升，藉由分光光度計測定波長650nm的光線下的吸光度，換算濃度並紀錄之。

本研究依照所要探討的變因將實驗設計為四項探討，如下所述：

實驗一

(一) 操縱變因：光催化反應時間

(二) 目的：比較二氧化鈦在紫外光的照射下，反應時間與甲基藍濃度的關係。

(三) 步驟：

1. 在標準流程(1)中甲基藍溶液改取250ml

2.在標準流程(3)中改反應90分鐘。每十分鐘即紀錄一次。



圖七、光催化反應系統

## 實驗二

(一) 操縱變因：甲基藍的初濃度

(二) 目的：比較二氧化鈦在相同的反應時間中，對於不同初濃度的甲基藍溶液進行光催化分解反應的速率差異。

(三) 步驟：在標準流程(1)中甲基藍溶液初濃度改取 $1.5 \times 10^{-5} \text{M}$ 、 $3 \times 10^{-5} \text{M}$ 、 $6 \times 10^{-5} \text{M}$

## 實驗三

(一) 操縱變因：催化劑(二氧化鈦)的表面積

(二) 目的：比較在相同的環境下，催化劑的總表面積對於光催化分解速率的差異。

(三) 步驟：在標準流程(1)中二氧化鈦改使用0.005克、0.01克、0.015克、0.02克。

## 實驗四

(一) 操縱變因：光催化反應時照射的紫外光波長

(二) 目的：比較在相同的環境下，光催化反應於不同波長的紫外光照射下，對於光催化分解反應速率的影響。

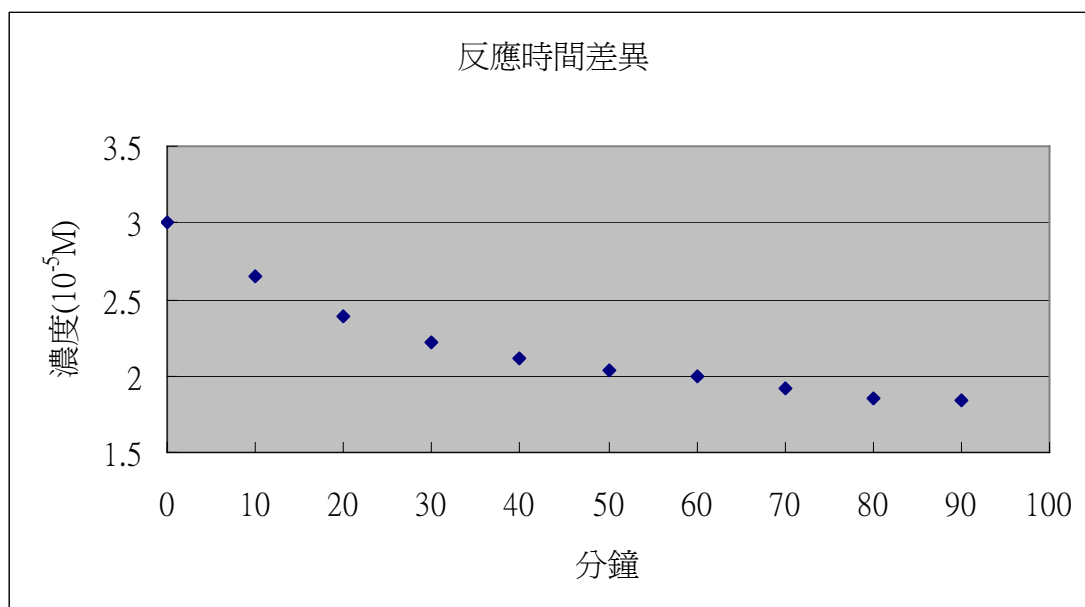
(三) 步驟：1.在標準流程(2)中紫外光分別使用波長265nm、312nm以及日光燈管進行反應。

2.在標準流程(3)中改反應90分鐘。每十分鐘即紀錄一次。

## 陸、 研究結果與討論

實驗一：

(一) 結果：



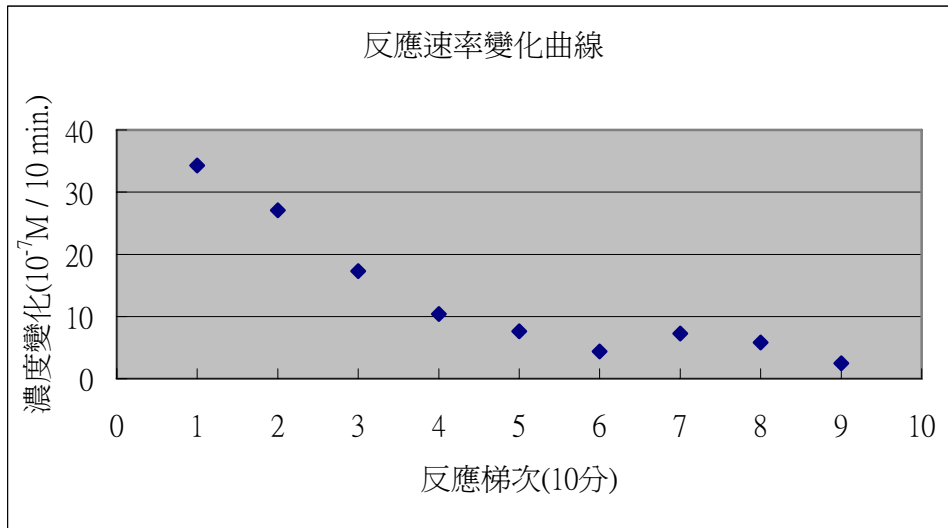
圖八 光催化反應時間與甲基藍濃度關係圖

表一 光催化反應時間與甲基藍濃度

時間 (分)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
濃度 (10 <sup>-5</sup> M)	3.00	2.66	2.39	2.21	2.11	2.03	1.99	1.92	1.86	1.83

(二) 討論：

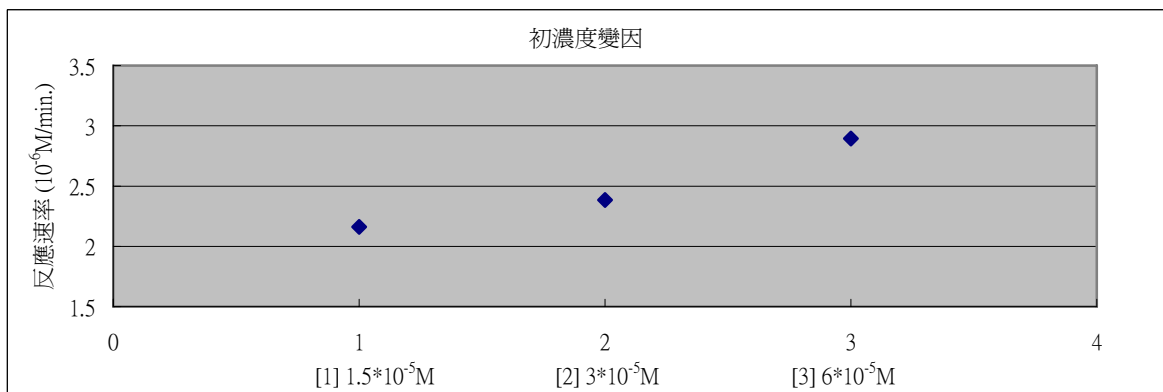
在實驗結果中(如圖八)，甲基藍濃度隨反應時間增加而濃度明顯下降，其中，一開始濃度明顯下降較大，之後趨向平緩。爲了直接進行比較，把吸收度資料以相鄰兩筆作一區間進行相減，可得到反應速率變化情況曲線 (圖九)。其中 X 軸代表第幾份區間，第一份區間指甲基藍溶液的吸光度在 0 分到 10 分間的濃度差，同理得第二區間指溶液在 10 分到 20 分間的濃度差，以此類推。從圖表中可以直接看出反應速率在全段反應中傾向越來越慢。



圖九 甲基藍濃度變化圖

實驗二：

(一) 結果：



圖十 甲基藍初濃度與反應速率關係圖

甲基藍溶液初濃度	1.5*10 <sup>-5</sup> M	3*10 <sup>-5</sup> M	6*10 <sup>-5</sup> M
反應速率(10 <sup>-6</sup> M / min.)	2.1613	2.3839	2.8943

表二 甲基藍初濃度與反應速率關係

(二) 討論：

這一部分的實驗中發現，在控制溫度、觸媒的量...相同條件，但甲基藍初濃度不同的情況下，反應速率的確有所改變，從表二中可以明顯直接看出此結果，因此我們可以假設光催化分解甲基藍的反應速率定律式如下：

$$r = k_1 [\text{MB}]^a$$

其中 r 為反應速率

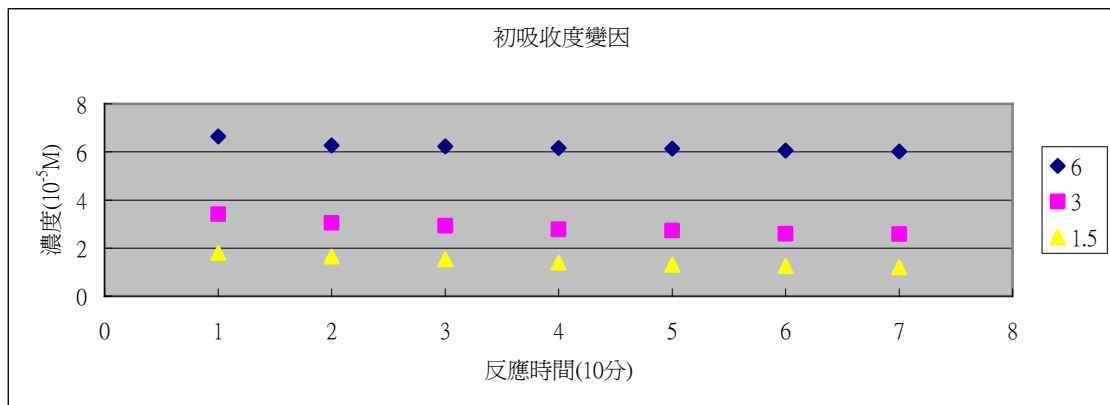


$k_1$ 為速率常數

[MB]為甲基藍溶液濃度

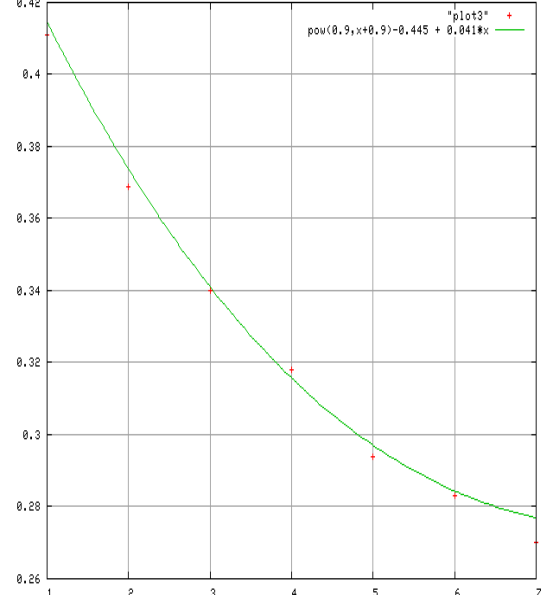
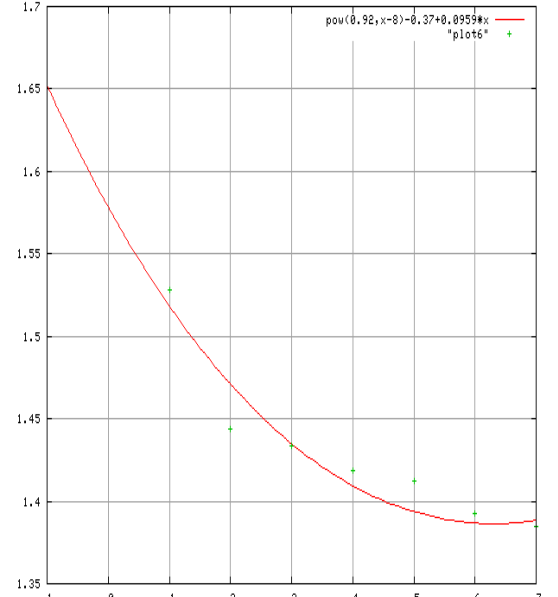
a 反應級數

為了計算反應級數 a 值，我們得求出初反應的瞬時速率，因此我們把實驗紀錄繪成圖表如下圖（圖十一），在把各個濃度進行分析，求出最逼近的直線方程式。在直線方程式進行微分求得該式的導函數，帶入點  $x=0$  求得反應初期的瞬時速率，這段過程經整理如下表。



圖十一 不同甲基藍初濃度反應時間與反應速率關係圖

圖形	計算
	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 方程式 <math>y=0.91^x+0.0446x-0.54</math></li><li>2. 導函數 <math>y'=0.91^x*\ln 0.91+0.0446</math></li><li>3. 帶入 <math>X=0</math> 得 <math>y=-0.04971</math></li><li>4. 吸收度資料還原濃度資料 <math>y'=ABS(-0.04971)/23000</math> <math>=2.1613*10^{-6}M/min.</math></li></ol>

二		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 方程式  <math>y=0.9^{X+9}+0.041X-0.445</math></li> <li>2. 導函數  <math>y'=0.9^{X+0.9}*\text{Ln}0.9+0.041</math></li> <li>3.帶入 X=0 得  <math>y'=-0.054829</math></li> <li>4.吸收度資料還原濃度資料  <math>y'=\text{ABS}(-0.054829)/23000</math>  <math>=2.3839*10^{-6}\text{M}/\text{min}.</math></li> </ol>
三		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 方程式  <math>y=0.92^{X-8}+0.0959X-0.37</math></li> <li>2. 導函數  <math>y'=0.92^{X-8}*\text{Ln}0.92+0.0959</math></li> <li>3.帶入 X=0 得  <math>y'=-0.066568</math></li> <li>4.吸收度資料還原濃度資料  <math>y'=\text{ABS}(-0.066568)/23000</math>  <math>=2.8943*10^{-6}\text{M}/\text{min}.</math></li> </ol>

爲了計算反應級數 a 值，我們截取實驗二的數據代入至假設的反應速率定律式中，得到

$$r_1=k_1[\text{MB}_1]^a$$

$$r_2=k_1[\text{MB}_2]^a$$

可運算結果

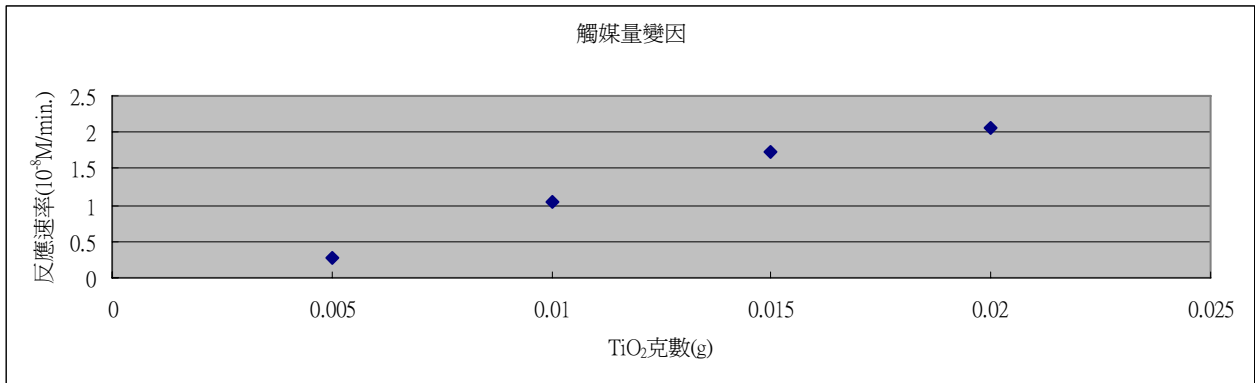
$$\log(r_1/r_2)=a*\log([\text{MB}_1]/[\text{MB}_2])$$

帶入數字後可得 a 約略介於 0.15~0.30 之間。

現在再把原本完整的式子寫出並填入 a 項得  $r = k_1 [\text{MB}]^{0.15-0.30}$

### 實驗三：

#### (一) 結果：



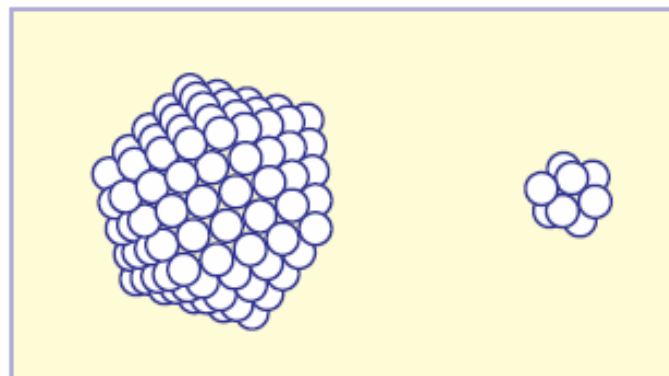
圖十二 二氧化鈦添加量與反應速率的關係圖

表三 二氧化鈦添加量與反應速率的關係

二氧化鈦(克)	0.005	0.01	0.015	0.02
反應速率 (10 <sup>-8</sup> M/min.)	0.275	1.043	1.725	2.072

#### (二) 討論：

我們知道，許多的材料的性質與裸露在材料表面上的原子數有直接的關係，例如非均相催化性質，要求反應物有效地吸附在催化劑的表面上，以利催化反應的進行，以及化學感測器的靈敏度經常與感測體的總表面積有關等等。當奈米材料的表面積對體積的比例大增時，自然造成奈米材料吸引注目的特點。粒子越小，裡面的原子數越少，暴露在表面上的原子所佔的比率越高。當奈米粒子的粒徑小到 1 nm 時，其中的原子，幾乎全部是暴露在粒子的表面上，如下圖：

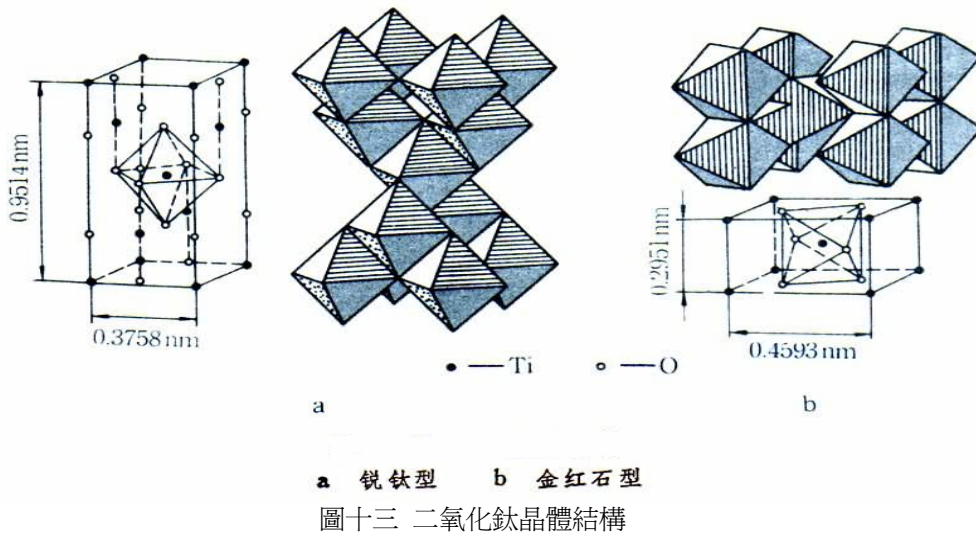


奈米粒子越小，其中原子數越少，在表面上的原子比率就越高。

表四 奈米銅粒子中所含的原子數以及表面原子所占的比率與粒徑的關係

粒子粒徑	一顆粒子的重量 (g)	一顆粒子內的原子數	1克銅量中的粒子數	1克銅的總表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	1克銅的總表面能量 (erg)	表面能量與體積總能量之比(%)
100 μm	8.93 x 10 <sup>-6</sup>	8.46 x 10 <sup>16</sup>	7.12 x 10 <sup>6</sup>	4.27 x 10 <sup>3</sup>	9.40 x 10 <sup>6</sup>	0.000275
10 μm	8.93 x 10 <sup>-9</sup>	8.46 x 10 <sup>13</sup>	7.12 x 10 <sup>9</sup>	4.27 x 10 <sup>4</sup>	9.40 x 10 <sup>7</sup>	0.00275
1 μm	8.93 x 10 <sup>-12</sup>	8.46 x 10 <sup>10</sup>	7.12 x 10 <sup>12</sup>	4.27 x 10 <sup>5</sup>	9.40 x 10 <sup>8</sup>	0.0275
100 nm	8.93 x 10 <sup>-15</sup>	8.46 x 10 <sup>7</sup>	7.12 x 10 <sup>15</sup>	4.27 x 10 <sup>6</sup>	9.40 x 10 <sup>9</sup>	0.275
10 nm	8.93 x 10 <sup>-18</sup>	8.46 x 10 <sup>4</sup>	7.12 x 10 <sup>18</sup>	4.27 x 10 <sup>7</sup>	9.40 x 10 <sup>10</sup>	2.75
5 nm	1.12 x 10 <sup>-19</sup>	1.06 x 10 <sup>4</sup>	5.69 x 10 <sup>19</sup>	8.54 x 10 <sup>7</sup>	1.88 x 10 <sup>11</sup>	5.51

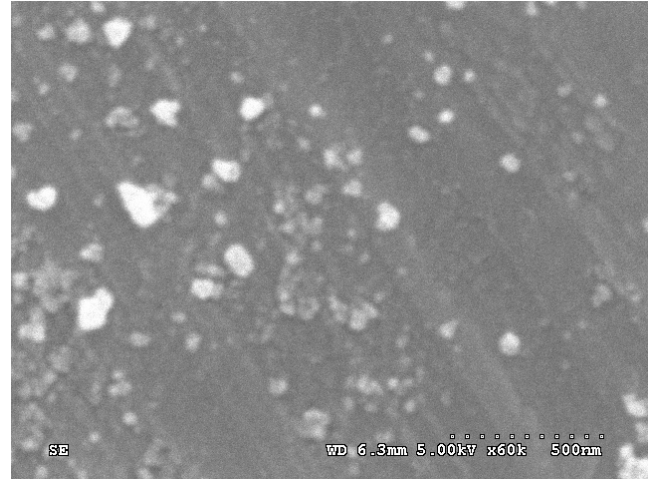
二氧化鈦是由鈦原子與氧原子所組成，其中Ti<sup>4+</sup>陽離子半徑為0.68Å，O<sup>2-</sup>陰離子半徑為1.40Å，以金紅石(Rutile)結構為例，O<sup>2-</sup>近似有六方最密堆積的結構，Ti<sup>4+</sup>填入其中一半的八面體空穴，如圖十三。



銅原子的金屬半徑1.28Å，若忽略堆積晶形不同因素，利用銅原子模型來推估二氧化鈦表面積，如表四數據資料。由SEM圖形預測二氧化鈦奈米粒子直徑約為50-60 nm，我們以球形的奈米粒子為例，若是其半徑為r，所含的原子總數為n，那麼奈米粒子的表面積為 $S = 4\pi \cdot r_0^2 \cdot n^{2/3}$ ，其中 $r_0$ 為其組成單元原子的半徑，帶入公式推估二氧化鈦奈米粒子直徑為50-60 nm之表面積約為每克 $10^7 \text{ cm}^2$ 。



圖十四 奈米尺寸二氧化鈦SEM圖



圖十五 奈米尺寸二氧化鈦SEM圖

這部分的實驗中，反應速率確實隨觸媒添加量(表面積)增加而增加，當加入參與反應的觸媒量增加 2 倍時(由 0.005g 增為 0.01g)，甲基藍分解量增加 3.8 倍；而當增加觸媒量達 3 倍時(由 0.005g 增為 0.015g)，甲基藍分解量增為 6.26 倍；當增加觸媒量達 4 倍時(由 0.005g 增為 0.02g)，甲基藍分解量增為 7.52 倍。其中  $6.26/3.8=1.64$  約略等於  $3/2=1.5$ ；而  $7.52/3.8=1.98$  幾乎等於  $4/2=2$ 。

我們加入觸媒表面積因素來討論光催化分解甲基藍的反應速率定律式如下：

$$r = k_2 [MB]^{0.15-0.30} (A_{TiO_2})^b$$

其中 r 為反應速率

$k_2$  為速率常數

[MB] 為甲基藍溶液濃度

$A_{TiO_2}$  為二氧化鈦表面積

為了計算反應級數 b 值，我們截取實驗三的數據代入至假設的反應速率定律式中，得到

$$r_1 = k_2 [MB]^{0.15-0.30} (A_{TiO_2})^b$$

$$r_2 = k_2 [MB]^{0.15-0.30} (A_{TiO_2})^b$$

可運算結果

$$\log(r_1/r_2) = b * \log(A_1/A_2)$$

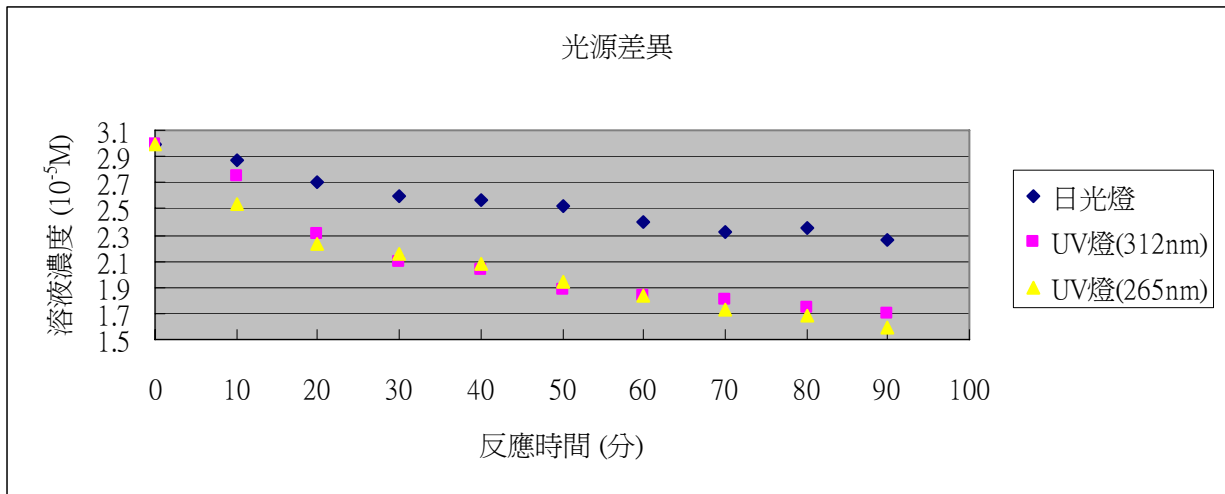
帶入數字後可得 b 約略介於 1.7~1.9 之間。

現在再把原本完整的式子寫出並填入 b 項得

$$r = k_2 [MB]^{0.15-0.30} (A_{TiO_2})^{1.7-1.9}$$

實驗四：

(一) 結果：



圖十六 照射光波長與甲基藍濃度關係圖

時間 (分)	一般日光燈	312nm UV 燈	265nm UV 燈
0	3	3	3
10	2.876	2.742	2.531
20	2.7	2.307	2.234
30	2.604	2.092	2.158
40	2.571	2.031	2.081
50	2.525	1.877	1.947
60	2.405	1.84	1.837
70	2.327	1.804	1.722
80	2.355	1.736	1.689
90	2.258	1.706	1.598

表五 照射光波長與甲基藍濃度關係

數值資料單位：10<sup>-5</sup>M

(二) 討論：

文獻探討中， 要使二氧化鈦的電子由價帶(valence band)躍遷至導帶(conduction band)並

脫離材料，外來的光源必須提供電子足夠的能量以跨越能隙(band gap)。光源的能量 E 與波長之間具有反比關係：

$$E = h C / \lambda$$

其中 h 是普朗克常數(Planck constant)，C是光速。二氧化鈦能隙的寬度為3.2 eV，對應的波長為380 nm，正是紫外光波段。換言之，波長超過380 nm(即能量低於3.2 eV)的光源是無法使二氧化鈦發揮光觸媒功能的。

反應中使用的光源能量超過3.2eV，也就足以推動光催化反應，從圖十六實驗結果來看，因波長265 nm、312 nm的能量均可以電子躍遷至傳導帶，產生電子洞對，故反應速率差異實際上並不大，所以可以直接推測該反應只和光子能量是否越過激發電子能階門檻有關，而與實際光子帶有能量多寡關係不大。相較之下對照由一般日光燈作為光源的實驗，經過日光光源分析，95%的光源分佈於可見光區，僅5%分佈於紫外光區，很明顯的一般日光燈管主要波長是位在可見光範圍內，而不足以有效推動光催化反應。如果通過反應能量門檻即可啟動光催化反應，能量未通過反應門檻反應應該不會發生，故由實驗結果得知，日光燈照射下的反應速率遠不如使用紫外光照射。

## 柒、 結論

1. 動力學碰撞理論得知，反應物濃度增加，造成碰撞頻率增加，導致反應速率亦增加。由實驗結果發現甲基藍濃度影響二氧化鈦光催化分解之反應速率，推估甲基藍濃度影響反應速率之反應級數為0.15~0.30。
2. 二氧化鈦光催化為非勻相催化反應，甲基藍需吸附於光觸媒表面較容易進行光催化反應，因此觸媒表面積大小影響光催化反應速率，實驗結果推估觸媒表面積影響反應速率之影響程度為1.7~1.9。
3. 二氧化鈦是能帶差 3.2 eV的半導體，如果它被大於 3.2 eV，相當於波長小於 380 nm的光子照射，電子就會從共價帶躍遷到傳導帶，因此，光照射最基本的程序就是產生電子—電洞對。由實驗結果得知，若照射光子能量超越能帶差，根據光電效應原理，一個光子激發一個電子，則光強度(光粒子數)增加，反應速率亦增加。

## 捌、 參考資料

1. 高濂、鄭珊、張青紅（民93）。奈米光觸媒。台北市：五南。
2. 周文釗、曹淇峰（民94）。物質科學化學篇(上)自學手冊。台北市：三民。
3. 王崇人（民91）。神奇的奈米科學。科學發展月刊，354，48-51。
4. 張志玲（民93）。原來光觸媒是這麼回事。科學發展月刊，373，38-43。
5. 周公度、段連運 (86) 結構化學基礎。淑馨出版社
6. *Beer's law*. Sheffield Hallam University

<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>

註：感謝中正大學物理系 湯兆侖教授 協助拍攝二氧化鈦SEM圖



## 評 語

040219 甲基藍之光催化分解動力學研究

利用簡易的儀器設備，進行  $\text{TiO}_2$  光觸媒降解有機物的反應動力學研究，對二氧化鈦非均勻相光催化反應的了解有幫助。