

中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高中組 化學科

佳作

040206

以太陽光誘發水溶液中光觸媒與 Cr(VI)間之光
化學反應及其可能機制

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者： 高二 余寧 高二 黃捷思 高二 陳立然 高二 史峰	指導老師： 陳立偉 黃先明
---	-----------------------------

關鍵詞：光觸媒、光催化、六價鉻

摘要

近年來，光化學的技術廣泛的運用在我們的日常生活當中，但針對無機物方面的去除效果以及進一步的機制研判似乎較少被探討，因此本研究挑了課本中常見的“重金屬汙染物”鉻”做為我們去除／探討的對象。

一般光催化反應主要依賴耗能的紫外光提供能量來激發光觸媒產生光生電子電洞。本研究主要係利用太陽光，在控制水溶液不同起始 pH 值、光照強度及添加不同電洞捕捉劑下，討論比較誘發兩種光觸媒(ZnO, TiO₂)與 Cr(VI)間之光催化反應之效果及其可能之反應機制，再以固相及液相分析推論出其中可能機制。

結果顯示，pH 值的變化影響 TiO₂ 比較顯著，太陽光強度越強效果越好，電洞捕捉劑以 Na₂-EDTA 幫助效果最顯著，ZnO 可吸附之 Cr 多於 TiO₂，ZnO 於反應過程中會酸腐蝕溶出升高水溶液 pH 值。

壹、研究動機

有許多研究文獻進行探討常被提及光催化劑為 TiO₂。在我們蒐集資料中發現光催化劑之種類繁多，其中過渡金屬氧化物大多為半導體材質而具有能隙，但在水溶液中並非都具有光催化效果。這些「光催化劑」在光催化機制下，應該尚有其他作用機制，這似乎似乎很少人去探討。

另外，近來大部分研究多聚焦在有機汙染物的去除，但無機汙染物之危害，也是不容忽略，我們選定 K₂Cr₂O₇，因其毒性高，水溶性大，中心 Cr 之氧化數為 +6 (Cr(VI))，但若經光催化使其轉為氧化數為 +3 之 Cr(III)，毒性降低且水溶性也可因而降低。光催化劑方面，我們選用 TiO₂，ZnO，一來因為兩種為市售常見金屬氧化物，二來我們希望提出一方法，可以有效降低光催化無機汙染物成本。本實驗中探討其可能機制，尋求兩種光催化劑在作用時的最佳條件。

貳、觀念模式

我們將複雜之可能牽涉之反應形成我們進行本研究之基本觀念模式(I)，如圖 2-1 所示：

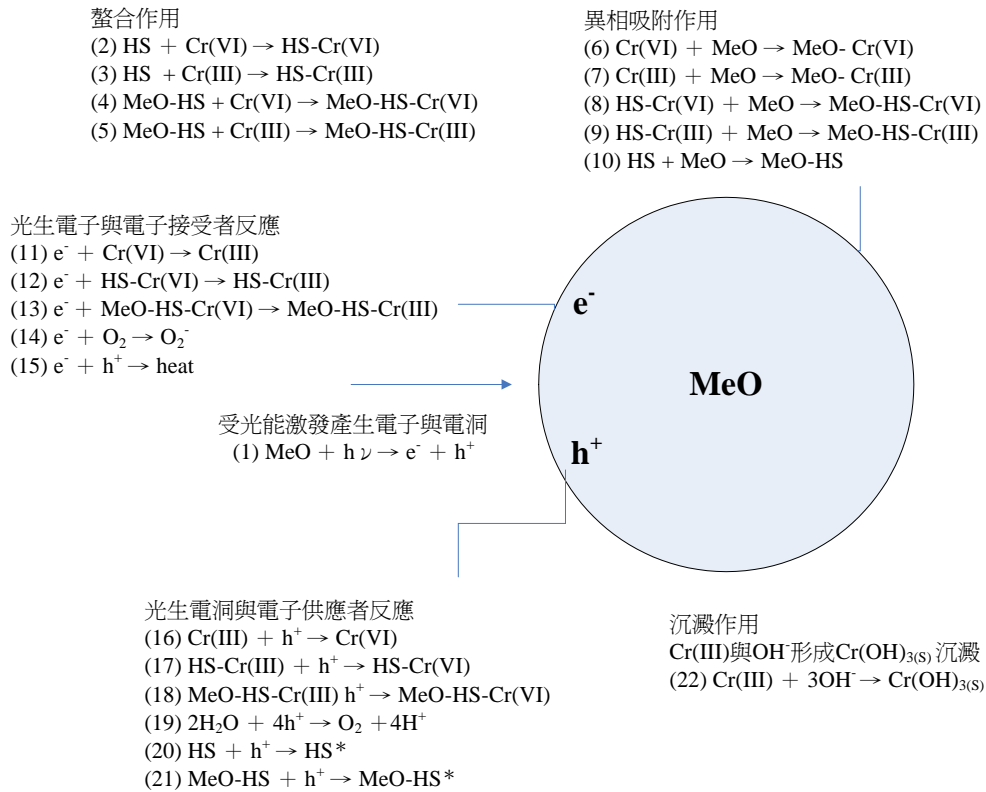


圖 2-1 水溶液中光觸媒與 Cr(VI)可能反應之觀念模式(I)
(MeO：光觸媒；HS：電洞補捉劑(hole scavenger))

反應機制之推論可由觀念模式(II)(如圖 1-2)來說明，反應前後水溶液中總 Cr 減少量(ΔX)代表有 Cr 自水中移出(被吸附或析出)。反應後水溶液中總 Cr 與 Cr(VI)之差量(ΔY)代表 Cr(III)之剩餘量，因為 Cr 元素雖然在其化合物中的氧化數有 +6、+5、+4、+3 及 +2 五種，也就是 Cr 在水溶液中可能存在 Cr(VI)、Cr(V)、Cr(IV)、Cr(III)、Cr(II)五種型態，但是 Cr(V)、Cr(IV)、Cr(II)是不穩定物種，僅非常短暫存在，所以總 Cr 與 Cr(VI)之差量即為 Cr(III)。各種可能反應情況說明如下：

1. 光照下

- (1) ΔX 小， ΔY 大：Cr(VI)被光催化還原效果好，但 Cr 被吸附或析出效果差。
- (2) ΔX 小， ΔY 小：Cr(VI)被光催化還原效果差，Cr 被吸附或析出效果也差。

- (3) ΔX 大, ΔY 小, 最終 pH 值 < 6.5 : Cr 被吸附效果好, 但 Cr(VI) 被光催化還原效果難判斷。若暗室下 ΔX 也大: Cr(VI) 被吸附效果好, Cr(VI) 被光催化還原效果差。反之若暗室下 ΔX 小: Cr(III) 被吸附效果好, Cr(VI) 被光催化還原效果好。
- (4) ΔX 大, ΔY 小, 最終 pH 值 > 6.5 : Cr 被吸附或析出效果好, 但 Cr(VI) 被光催化還原效果難判斷。若暗室下 ΔX 也大: Cr(VI) 被吸附效果好, Cr(VI) 被光催化還原效果差。反之若暗室下 ΔX 小: Cr(III) 被吸附或析出效果好, Cr(VI) 被光催化還原效果好。

2. 暗室下

- (1) ΔX 小: Cr(VI) 被吸附效果差。
- (2) ΔX 大: Cr(VI) 被吸附效果好。

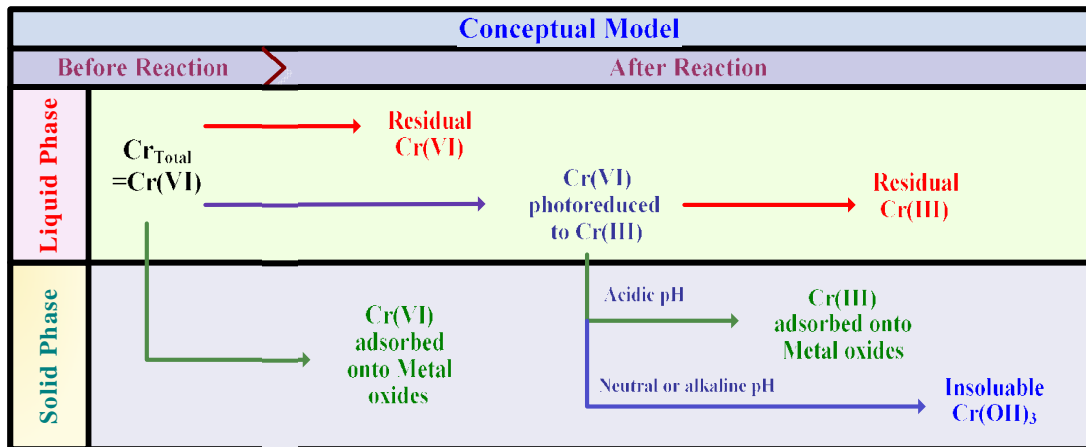


圖 2-2 水溶液中光觸媒與 Cr(VI) 反應機制推論之觀念模式(II)

參、文獻回顧

鉻的氧化數有+2、+3、+4、+5、+6，其中以+3及+6價形態最常見[16]。Cr(VI)的特性為水溶性高、在環境中移動性強、毒性高，Cr(III)的特性為水溶性較低、在環境中移動性弱、毒性也較Cr(VI)低[17]，Cr(VI)的毒性約為Cr(III)的100倍[18]。鉻本身也是人類生活之基本需求元素之一，需求量約為0.05-0.2 mg/day [19]。Cr(III)可幫助動植物新陳代謝，Cr(VI)則僅具有毒性，可引發呼吸、皮膚、遺傳方面疾病，嚴重時進而發展成癌症[20]。

環境中鉻的污染來源主要為皮革廠、染料、顏料、鋼鐵廠、礦場等所排出之廢水。我國飲用水標準中總鉻含量應低於0.05 mg/L；放流水標準總鉻含量應低於2 mg/L，Cr(VI)含量應低於0.5 mg/L [21]。

常見Cr(VI)處理方法有化學沉澱、逆滲透、離子交換、浮除、電透析、吸附及光催化還原等方法。其中光催化程序較具節能及節省化學藥劑之特點，以及新興高科技等優勢，備受期待與青睞[22]。

一些半導體物質如TiO₂、CdS、WO₃等具有光催化能力，主要來自其吸收可跨越其能隙之能量後，所誘發出之電子與電洞可與一些物質進行氧化還原反應。因此，這些半導體物質可應用在太陽能利用、產氫、殺菌及環保等用途[2]。

TiO₂是最常應用之半導體物質，具有穩定、耐光腐蝕、可重複使用等優點[2、3]，但需紫外光才能激發出之電子與電洞，則為其缺點。因此，也有一些光敏化的改進方法可降低TiO₂跨越能隙所需之光能[3]。TiO₂應用在Cr(VI)之還原處理，文獻中也有一些探討[4-14]。Ku and Jung [4]曾探討pH、TiO₂劑量、光強度等條件對TiO₂還原Cr(VI)之影響，發現低pH、高TiO₂劑量及高UV光強度可提高Cr(VI)之還原效率。Chenthamarakshan and Rajeshwar[5]曾探討水中質子、銨離子等物種對TiO₂還原Cr(VI)之影響，發現銨離子可與電洞反應產生質子，進而促進Cr(VI)之還原。Testa等[6]、Meichtry等[7]、Colon等[8]均曾探討有機物或鹽類如草酸鹽、檸檬酸鹽、水楊酸對TiO₂還原Cr(VI)之影響，發現可促進Cr(VI)之還原。Tzou等[9]發現若有Fe(III)存在，檸檬酸鹽促進TiO₂還原Cr(VI)之效果更好。此外，藉助於TiO₂受激發產生出之電子與電洞可進行氧化還原反應，Horvath等[10]、Papadam等[11]、Schrank等[12]、Xu等[13]、Kyung等[14]及Fu等[15]，曾探討TiO₂同步光催化氧化還原Cr(VI)及一些有機污染物包括界面活性劑、染料、甲基第三丁基醚(MTBE)、氯酚等。

肆、研究目的

由文獻回顧可知，目前有關以半導體物質對 Cr(VI)進行光催化反應，主要仍以 TiO₂ 為探討對象，光源幾乎以紫外光為主，較少探討太陽光之效能。此外，有關半導體物質對 Cr(VI)進行光催化反應之可能機制之研究不多且零碎，還沒有清楚輪廓。本研究欲針對上述目前全世界有關以半導體物質對 Cr(VI)進行光催化反應研究上不足的進行探討，包括瞭解其他半導體物質(如 ZnO)與 Cr(VI)作用之情形，不同種類電洞捕捉劑之輔助角色，太陽光之促進效能以及最重要的可能反應機制。希望透過本研究能夠讓我們多瞭解光觸媒材料之應用以及牽涉之化學觀念，並透過實驗過程讓我們體會研究確實得來不易，需要藉助前人之研究成果，也需要有同伴及與老師間之腦力激盪才能完成。因此，我們規畫下列探討事項作為我們研究目的：

1. 光觸媒之物化特性比較
2. 不添加電洞捕捉劑時，不同太陽光強度對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI)之影響
3. 有添加電洞捕捉劑時，不同起始 pH 值下，太陽光對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI)之比較
4. 有添加電洞捕捉劑時，不同起始 pH 值對太陽光誘發光觸媒降低 Cr(VI)之影響
5. 不同電洞捕捉劑對太陽光誘發光觸媒降低 Cr(VI)之影響
6. 照光條件及添加電洞捕捉劑與否對光觸媒降低 Cr(VI)之影響
7. 不同太陽光強度對光觸媒降低 Cr(VI)之影響
8. 反應過程 Cr(VI)與總 Cr 含量變化之關係
9. 以 EDS 分析觀察反應後顆粒中金屬含量比之變化
10. 光催化過程中金屬溶出及 pH 值之觀察

伍、研究架構

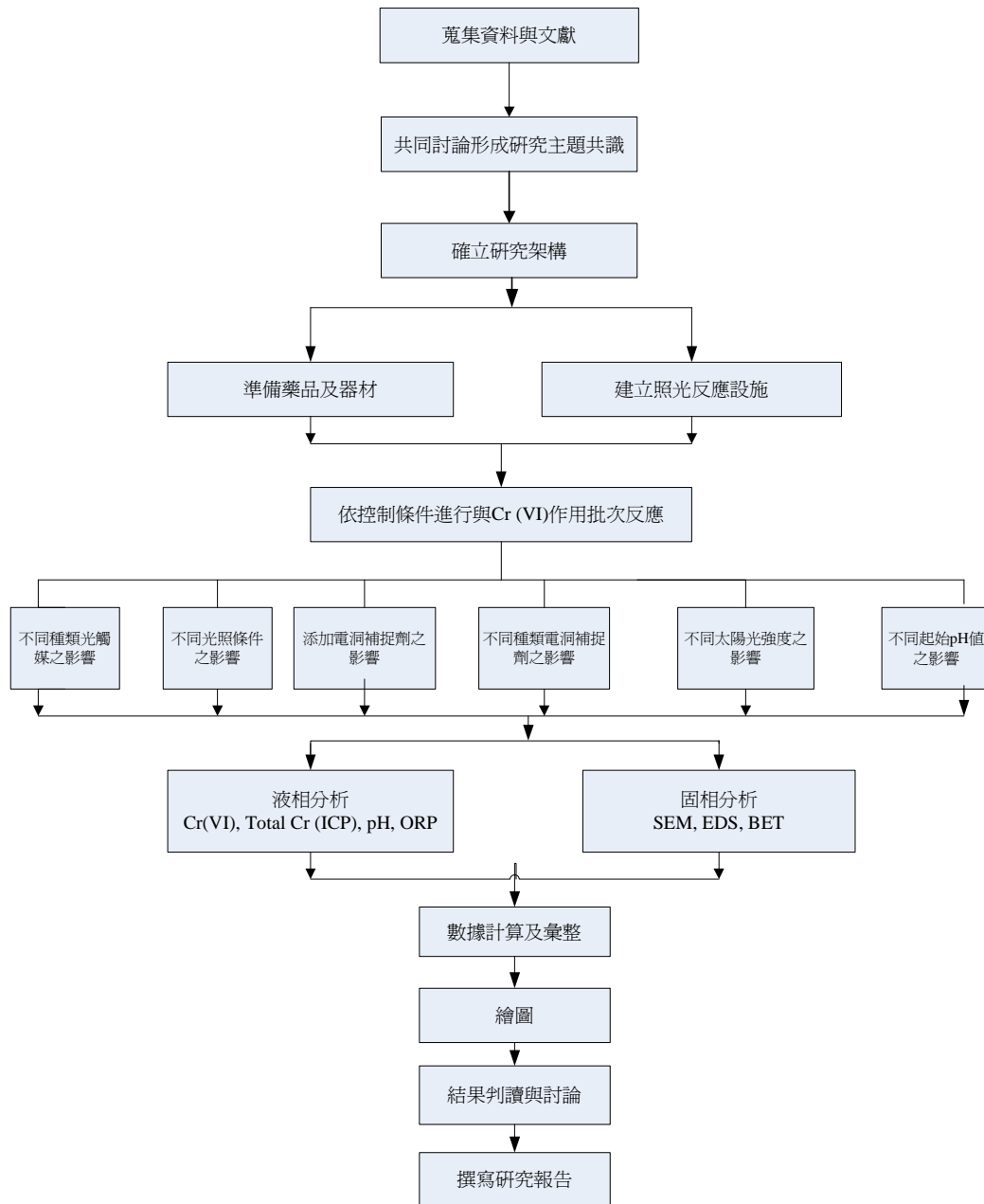


圖 5-1 本研究架構

陸、研究器材與方法

(一) 研究設備

1. 酸鹼測定器：ISTEK (740P)
2. 分光光度計：Thermo (GENESYS 10UV)
3. 電子天平：Adventurer (AR2140)
4. 磁石加熱攪拌器：Corning (PC-320)
5. 去離子水製造機
6. 超音波震盪機：Ultrasonic-H
7. 自製光反應器
8. UV 燈管 (20W/支)：Sankyo Denki, GL 20.
9. 比表面積分析儀(BET)：測定光觸媒之比表面積(在成大環境資源中心分析)
10. 掃描式電子顯微鏡(SEM)：測定光觸媒之約略粒徑及觀察其外觀 (在成大環境資源中心分析)
11. 能量分散分析儀(EDS)：觀察光觸媒之金屬成份比例(在成大環境資源中心分析)
12. 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES)：Perkin Elmer, Optima 2100DV, 分析總鉻含量(在嘉南藥理科大溫泉研究發展中心分析)
13. 紫外線光強度計：Lutron UVM-340

(二) 研究器皿

1. 可調式微量吸管 + 吸管尖
2. 安全吸球
3. 玻璃漏斗
4. 夾子
5. 玻璃燒杯
6. 玻璃定量瓶
7. 血清瓶(附藍蓋)
8. 洗滌瓶
9. 玻璃刻度吸管
10. 藥勺

(三) 研究耗材

1. 封口膜
2. 乳頭滴管
3. 濾頭：0.22 μ m

(四) 化學藥品

1. ZnO：Sigma, 純度 99.90%
2. TiO₂：Sigma, Anatase, 純度 99.0%。

3. $K_2Cr_2O_7$: Merck, 純度 99.9%。
4. Formic acid : $HCOOH$, Merck, 純度 98%。
5. Sodium salicylate : $C_7H_5NaO_3$, Alfa Aesar, 純度 99%。
6. Disodium EDTA : $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, Riedel-deHaen, 純度 99+%。
7. Sodium citrate : $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, Merck, 純度 99.5+%。
8. Glucose : Merck, 純度 99.9%。
9. H_2SO_4 : Merck, 純度 95-97%。
10. $NaOH$: Merck, 純度 99%。

(五) 實驗方法：

1. 商用金屬氧化物之準備：

選取兩種商用金屬氧化物分別為氧化鋅，二氧化鈦。以比表面積分析儀分析兩種商用金屬氧化物之。

2. 電洞捕捉劑之準備：

分別配製五種電洞捕捉劑(甲酸(Formic acid, FA)、水楊酸鈉(Sodium salicylate, Na-SA)、EDTA 二鈉鹽(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, Na_2 -EDTA)、檸檬酸鈉(Sodium citrate, Na_3 -CA)、葡萄糖(Glucose)之儲備溶液。

3. 批次試驗

稱取控制量(0.075mmol)之重鉻酸鉀($K_2Cr_2O_7$)溶於去離子水中製備六價鉻溶液後倒入燒杯中，依控制條件以 0.1 N 之 H_2SO_4 及 $NaOH$ 調整 pH 值(2.0, 3.0, 4.0)、加入 0.2 mmol 電洞捕捉劑，再加入事先稱取好的金屬氧化物 20 mmol，反應溶液共 600mL。將燒杯放入自製的光反應裝置之磁石攪拌器上並依設定之光照條件(太陽光(Solar)或暗室(Dark))進行試驗，並以光強度計測定光強度。反應開始後，於固定時間進行採樣，採樣時間分別為 10 min、20 min、30 min、40 min、50min、60 min。採樣時約取 2.5mL 之水樣進行過濾(0.22 μ m)後，以比色法進行六價鉻分析，以及以 ICP-OES 進行總鉻分析，以探討其反應機制。

反應前後並測定溶液 pH 值以觀察其變化。反應 60 min 後也以 ICP-OES 測定金屬氧化物所含金屬成份是否溶出，以探討金屬氧化物之光腐蝕性與穩定性。

暗室分析可對照觀察非光催化之吸附或沉澱可能反作用。

4. 「水中六價鉻檢測方法 比色法」分析(環署檢字第 0910083647 號公告)[23]

取 0.5mL 水樣，加入 0.125 mL 的濃磷酸，再以 0.2 N 硫酸溶液定量至 50mL 後，加入 1.0 mL 二苯基二氨脲溶液，混合均勻，靜置 5~10 分鐘後，以分光光度計於波長 540 nm 處讀取吸光度，並由檢量線求得六價鉻濃度 (mg/L)。



圖 6-1 太陽光反應情形 (左)；六價鉻分析用之分光光度計(右)

柒、結果與討論

(一)

◎ 探討主題：

光觸媒之物化特性比較

◎ 探討因子說明：

* 比表面積：自行分析

* 等電位點：查閱文獻

* 能隙：查閱文獻

* 激發所需臨界波長()：自行計算

◎ 觀察重點：光觸媒本身影響反應之因子分析

光觸媒本身具半導體特性，與 Cr(VI)間的反應可能有吸附或光催化作用。因此，在整個實驗開始，先行瞭解一些物化特性(如表 7-1 所示)。比表面積一般與反應接觸的機會有關，比表面積愈大，代表可提供較多反應位址，與目標反應物接觸之機會較多。由表 7-1 可看出，本研究所使用之光觸媒之比表面積，以 TiO₂ 較大。但比表面積只是反應參數之一，反應速率及反應效果也要視其他因素而定。

表 7-1 金屬氧化物之物化特性

	比表面積 (BET, m ² /g)	等電位點 (pH _{ZPC}) [3]	能隙(E _g) (eV) [2、3]	激發所需臨界波 長() (nm) [2、3]
ZnO	6.612	8.7-9.5	3.2	<387
TiO ₂	10.938	6.5-7.5	3.2	<387

一般來說，pH 值是影響水溶液中之重要因子，特別是與吸附作用有關之反應。而等電位點(pH_{ZPC})代表著水溶液中之顆粒於此 pH 值下，表面正負電荷量相等，小於此 pH 值，水中有更多質子(H⁺)可以吸附至顆粒表面，使得顆粒帶正電荷。當水溶液中 pH 值大於等電位點時，水中有更多(OH⁻)可以吸附至顆粒表面，使得顆粒帶負電荷。由表 7-1 可看出，本研究所使用之光觸媒之等電位點，大約在中性至弱鹼之 pH 值範圍。

能隙是光觸媒被光激發時，電子所需跨越之能量間隙。簡單地說，電子需由光照獲得足以跨間隙之能量，才得以進行接續之化學反應。能隙愈大，所需獲得之光能愈大，TiO₂, ZnO 之能隙約在 3.2-3.3 eV 之間(如表 7-1 所示)。能隙較大時需由較低波長之紫外光獲得較大能量。激發所需波長，可以 $\lambda = 1242/E_g$ 求出。

(二)

◎ 探討主題：

不添加電洞補捉劑時，不同光照條件對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 之影響

◎ 試驗操作條件說明：

* 不添加電洞補捉劑

* 起始 pH 值 2.0

* 兩種太陽光強度：0.03-0.1 mW/cm²；0.3-0.4 mW/cm²

* 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂

* 觀察重點：不同太陽光強度對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 能力之差異

◎ 結果

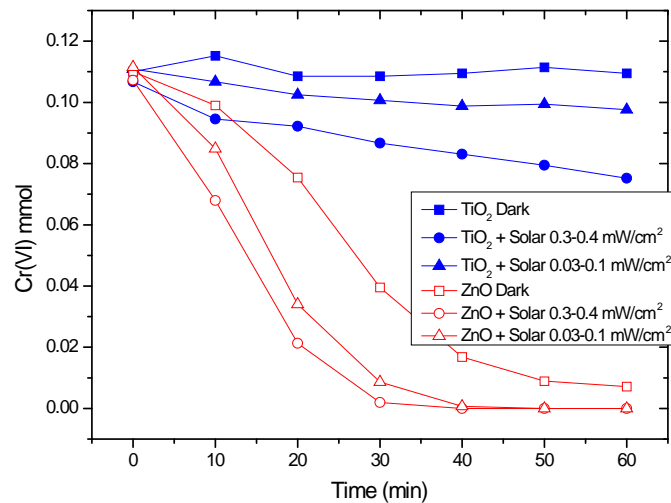


圖 7-1 不添加電洞補捉劑時，不同光照條件對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 之影響

- (1) 在不添加電洞補捉劑及起始 pH 值 2.0 時，不管有無照光，ZnO 降低 Cr(VI) 含量之效果顯著地比 TiO₂ 好。
- (2) 增加太陽光強度可提升 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 含量之效果。

◎ 討論

- (1) 不添加電洞補捉劑時，以太陽光照射 TiO₂，所引發降低 Cr(VI) 含量之效果差。
- (2) 暗室不照光且不添加電洞補捉劑時，TiO₂ 完全沒有降低 Cr(VI) 含量之效果，顯示其不具吸附 Cr(VI) 之能力。
- (3) 暗室不照光且不添加電洞補捉劑時，ZnO 降低 Cr(VI) 含量之效果不錯，顯示其能吸附 Cr(VI)。
- (4) 不添加電洞補捉劑時，以太陽光照射 ZnO，所引發降低 Cr(VI) 含量之效果更好，到底是光催化還原為 Cr(III) 或吸附作用或形成不溶物所造成之降低，將進一步探討。

(三)

◎ 探討主題：

有添加電洞補捉劑時，不同起始 pH 值下，太陽光誘發 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 之比較

◎ 試驗操作條件說明：

* 電洞補捉劑：0.2 mmol Na₂-EDTA

* 兩種起始 pH 值：2.0；4.0

* 太陽光強度：0.3-0.4 mW/cm²

* 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂

* 觀察重點：不同起始 pH 值下，ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 能力之比較

◎ 結果

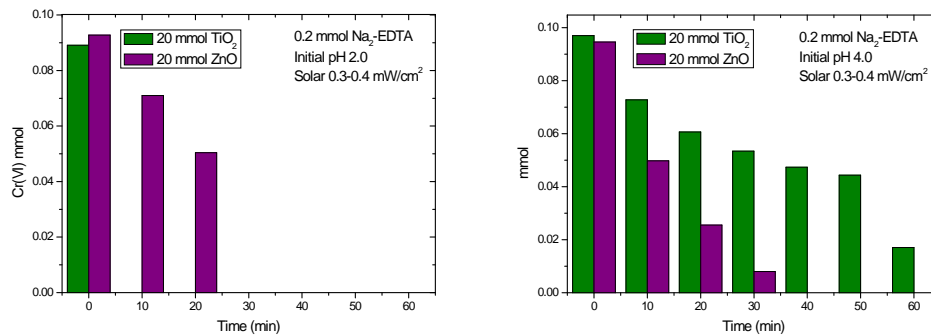


圖 7-2 有添加電洞補捉劑時，於不同起始 pH 值下(圖左：pH 2.0；圖右：pH 4.0)，ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 之比較

- (1) 於起始 pH 值 2.0 下，有添加 0.2 mmol Na₂-EDTA 作為電洞補捉劑時，以太陽光照射 TiO₂，所引發降低 Cr(VI) 含量之效果明顯比 ZnO 高。
- (2) 但於起始 pH 值 4.0 下，有添加 0.2 mmol Na₂-EDTA 作為電洞補捉劑時，以太陽光照射 ZnO，所引發降低 Cr(VI) 含量之效果反而比 TiO₂ 高。

◎ 討論

- (1) 與圖 7-1 比較，可觀察出有添加電洞補捉劑對 TiO₂ 降低 Cr(VI) 含量之效果影響很大。
- (2) 由圖 7-2 也可看出起始 pH 值對 TiO₂ 降低 Cr(VI) 含量之效果影響也很大。

(四)

◎ 探討主題：

有添加電洞捕捉劑時，不同起始 pH 值對太陽光誘發光觸媒降低 Cr(VI)之影響

◎ 試驗操作條件說明：

* 電洞捕捉劑：0.2 mmol Na₂-EDTA

* 三種起始 pH 值：2.0；3.0；4.0

* 太陽光強度：0.03-0.1 mW/cm²

* 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂

* 觀察重點：不同起始 pH 值對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI)能力之影響程度

◎ 結果

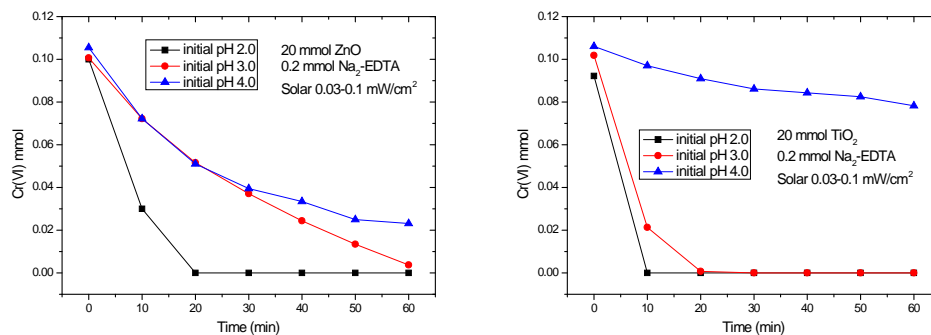


圖 7-3 有添加電洞捕捉劑時，不同起始 pH 值對光觸媒降低 Cr(VI)之影響

- (1) 於 pH 值 2.0-4.0 範圍內，不同起始 pH 值對 TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果差異比 ZnO 大。
- (2) ZnO 於起始 pH 值 3.0 及 4.0 時，降低 Cr(VI)含量之效果差不多；TiO₂ 則於起始 pH 值 2.0 及 3.0 時，降低 Cr(VI)含量之效果很接近。

◎ 討論

- (1) TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果受起始 pH 值影響比 ZnO 大，特別於 pH 值 3.0 至 4.0 間有很大差異，推測可能其光催化機制對 pH 值有較高敏感度。

(五)

◎ 探討主題：

不同電洞補捉劑對太陽光誘發光觸媒降低 Cr(VI)之影響

◎ 試驗操作條件說明：

* 電洞補捉劑添加劑量：0.2 mmol

* 起始 pH 值：2.0

* 太陽光強度：0.03-0.1 mW/cm²

* 兩種光觸媒：20 mmol TiO₂

* 觀察重點：不同電洞補捉劑對 TiO₂ 降低 Cr(VI)之程度及推測其可能原因

◎ 結果

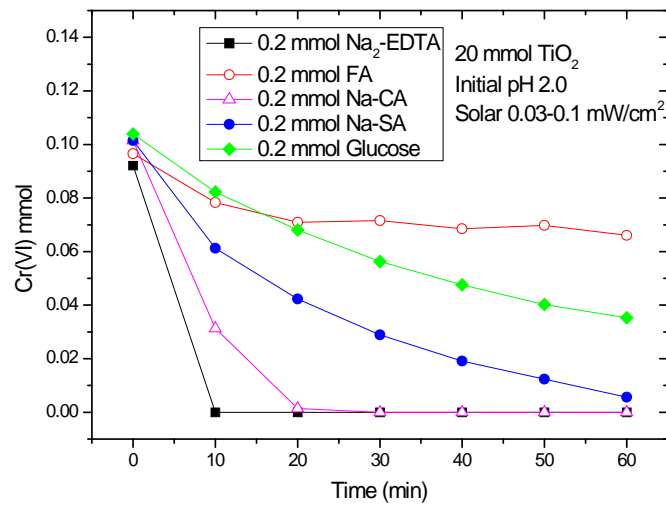


圖 7-4 不同電洞補捉劑對光觸媒降低 Cr(VI)之影響

(1) 測試五種不同電洞補捉劑，發現對 TiO₂ 降低 Cr(VI)之效果影響大小依序為：

Na₂-EDTA, Na₃-CA, Na-SA, Glucose, FA。

(2) 僅 Na₂-EDTA, Na-CA 可分別於較短時間(10min, 20min)將 Cr(VI)含量完全去除。

◎ 討論

(1) 這五種有機物被本研究視為電洞補捉劑，乃是期待其可與光生電子競爭光生電洞，減少光生電子與光生電洞重新結合量，以利光生電子被 Cr(VI)接收。

(2) 這五種有機物扮演電洞補捉劑之效果為何有如此差異，初步推測可能與有機物所含 carboxylic acid 官能基數量有關，因為 Na₂-EDTA, Na-CA, Na-SA, FA 所含 carboxylic acid 官能基數量依序為 4, 3, 1, 1(如圖 7-5)，與降低 Cr(VI)之效果影響之大小順序近似，為何 carboxylic acid 官能基多，效果就會提升，有待進一步探究。

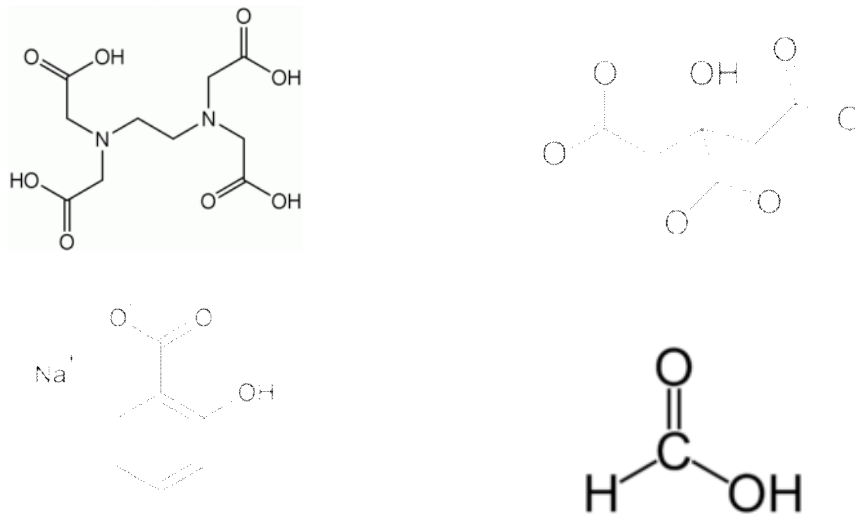


圖 7-5 四種電洞補捉劑之 carboxylic acid 官能基結構(Na₂-EDTA(左上), Na₃-CA(右上), Na-SA(左下), FA(右下))

(六)

◎ 探討主題：

照光條件及添加電洞補捉劑與否對光觸媒降低 Cr(VI)之影響

◎ 試驗操作條件說明：

* 電洞補捉劑：0.2 mmol Na₂-EDTA

* 起始 pH 值：2.0

* 照光條件：暗室；太陽光 0.3 mW/cm²

* 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂

* 觀察重點：照光條件及添加電洞補捉劑與否對光觸媒降低 Cr(VI)含量變化情形

◎ 結果

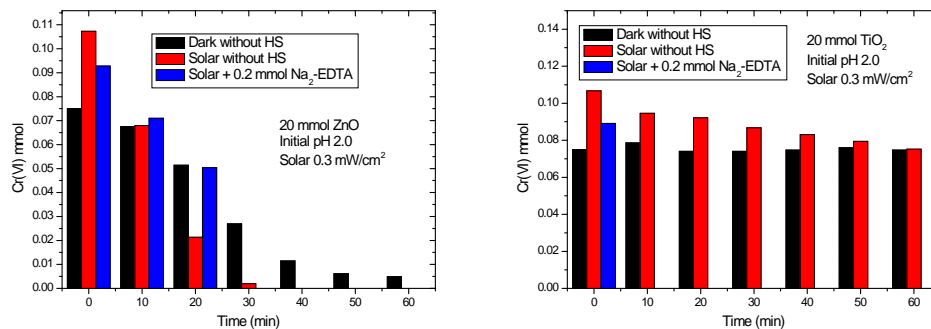


圖 7-6 照光條件及添加電洞補捉劑與否對光觸媒降低 Cr(VI)之影響

- (1) 暗室下，ZnO 仍可降低 Cr(VI) 含量，但 TiO₂ 則沒有效果，推測 ZnO 在無照光下，可吸附 Cr(VI)。
- (2) 不論照光或添加電洞補捉劑與否，似乎 ZnO 都可降低 Cr(VI) 含量。但 TiO₂ 僅在有照光且添加電洞補捉劑時，效果較顯著。

◎ 討論

- (1) 似乎愈來愈明顯可證明 ZnO 不只是能光催化還原 Cr(VI)，還能有其他方式降低 Cr(VI) 含量，例如吸附 Cr(VI)。
- (2) TiO₂ 似乎僅能單純依靠光催化還原來降低 Cr(VI) 含量。

(七)

◎ 探討主題：

不同太陽光強度對光觸媒降低 Cr(VI) 之影響

◎ 試驗操作條件說明：

- * 電洞補捉劑：0.2 mmol Na₂-EDTA
- * 起始 pH 值：4.0
- * 兩種太陽光強度：0.03-0.1；0.3-0.4 mW/cm²
- * 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂
- * 觀察重點：不同太陽光強度對光觸媒效率之影響

◎ 結果

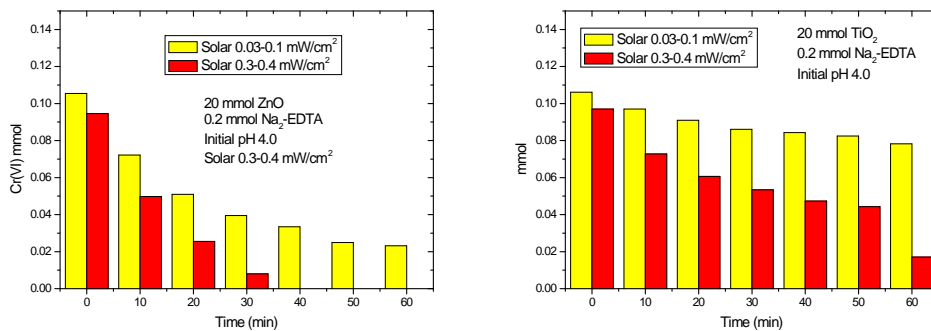


圖 7-7 不同太陽光強度對光觸媒降低 Cr(VI) 之影響

- (1) 增加太陽光強度對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI) 含量之效果均有明顯提升。

◎ 討論

- (1) 增加太陽光強度對 ZnO 降低 Cr(VI)含量之效果有明顯提升，可證明在起始 pH 值 4.0 之下，ZnO 對 Cr(VI)仍具顯著光催化還原效果。
- (2) 在起始 pH 值 4.0 之下，TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果可藉由增加太陽光強度來促進，可推測起始 pH 值愈大，可能會加大 TiO₂之能隙，需要愈多之能量來激發出電子。

(八)

◎ 探討主題：

反應過程 Cr(VI)與總 Cr 含量變化之關係

◎ 試驗操作條件說明：

- * 電洞補捉劑：0.2 mmol Na₂-EDTA
- * 起始 pH 值：4.0
- * 太陽光強度：0.3-0.4 mW/cm²
- * 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂
- * 觀察重點：(1) 反應前後水溶液中總 Cr 減少情形
(2) 反應後水溶液中總 Cr 與 Cr(VI)之差量

◎ 結果

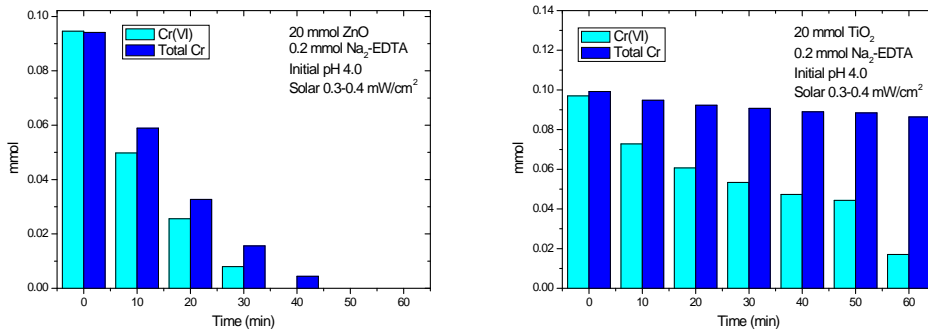


圖 7-8 反應過程 Cr(VI)與總 Cr 含量變化之關係

- (1) 添加 ZnO 之反應過程，水溶液中 Cr(VI)與總 Cr 含量均隨時間而遞減。
- (2) 添加 TiO₂ 之反應過程，水溶液中 Cr(VI)隨時間而遞減，但總 Cr 含量僅有微量的減少。

◎ 討論

- (1) 反應前後水溶液中總 Cr 減少量代表有 Cr 自水中移出(被吸附或析出)。可見添加 ZnO 之反應過程，有 Cr 自水中移出，但添加 TiO₂ 之反應過程則幾乎沒有。
- (2) 反應後水溶液中總 Cr 與 Cr(VI) 之差量代表 Cr (III) 之剩餘量。可見添加 TiO₂ 之反應過程水溶液中 Cr (III) 之剩餘量逐漸增加。但添加 ZnO 之反應過程水溶液中 Cr (III) 之剩餘量不多，並未隨時間而增加。
- (3) 上述討論可推測，TiO₂ 僅能將 Cr(VI) 光催化還原為 Cr (III)，無法進一步吸附或析出。但 ZnO 除可將 Cr(VI) 光催化還原為 Cr (III)，其間也夾雜一些吸附或析出等自水中移出 Cr 之反應。

(九)

◎ 探討主題：

以 EDS 分析觀察反應後顆粒中金屬含量比值之變化

◎ 試驗操作條件說明：

- * 電洞補捉劑：無添加
- * 起始 pH 值：2.0
- * 光照條件：0.03-0.1 mW/cm²
- * 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂
- * 觀察重點：反應後 ZnO 顆粒中金屬含量之變化

◎ 結果

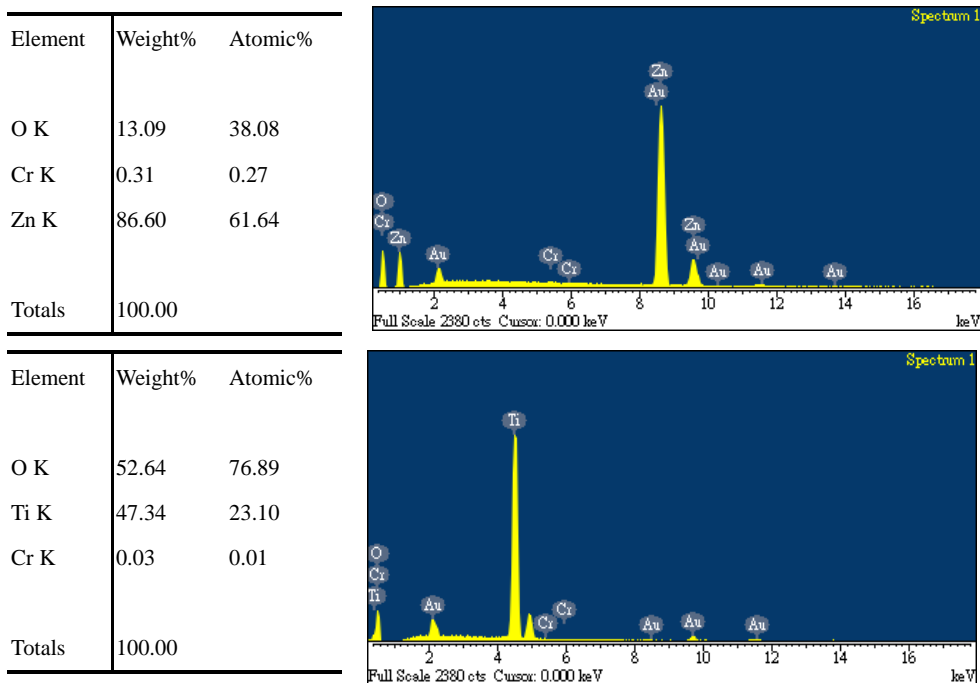


圖 7-8 以 EDS 分析觀察反應後顆粒中金屬含量比值之變化(上圖:ZnO; 下圖:TiO₂)

- (1) 由 EDS 分析觀察出顆粒上 Cr/Zn 原子數比值(0.27%/61.64%)為 0.00438。
 (2) Cr/Ti 原子數比值(0.01/23.10)為 0.00043。

◎ 討論

- (1) 由 EDS 分析可知 Cr 在添加 ZnO 反應時之吸附或析出而移出之可能性遠高於與 TiO₂ 之反應(約為 10 倍)，也證實 Cr 與 ZnO 反應時較易被吸附或析出。
 (2) 目前仍無法定量出有多少量以 Cr(VI)或 Cr(III)形態被吸附，或多少量形成不溶性 Cr(OH)_{3(S)} 析出。

(十)

◎ 探討主題：

11. 光催化過程中金屬溶出及 pH 值之觀察

◎ 試驗操作條件說明：

* 電洞補捉劑：無添加

* 起始 pH 值：2.0

* 光照條件：0.03-0.1 mW/cm²；暗室

* 兩種光觸媒：20 mmol ZnO；20 mmol TiO₂

* 觀察重點：(1)反應後 ZnO 及 TiO₂ 顆粒中 Zn 或 Ti 之溶出情形
 (2) 反應後水溶液 pH 值變化情形

◎ 結果

表 7-2 不添加電洞補捉劑時，Cr(VI)與不同種類金屬氧化物進行光化反應 60min 後，金屬氧化物中金屬溶出及水溶液 pH 值變化情形

金屬氧化物	起始 pH	光照強度 mW/cm ²	最終 pH	溶出金屬	溶出量 (mmol)	起始金屬含量(mmol)	溶出率 (%)
ZnO	2.0	0.03-0.1	6.69	Zn	6.794	20	33.97
TiO ₂	2.0	0.03-0.1	2.06	Ti	0.003	20	0.02

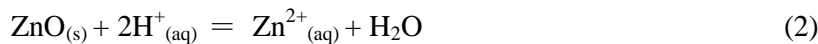
表 7-3 不添加電洞補捉劑時，Cr(VI)與不同種類金屬氧化物在暗室進行反應 60min 後，金屬氧化物中金屬溶出及水溶液 pH 值變化情形

金屬氧化物	起始 pH	光照條件	最終 pH	溶出金屬	溶出量 (mmol)	起始含量 (mmol)	溶出率 (%)
ZnO	2.0	Dark	6.41	Zn	6.205	20	31.03
TiO ₂	2.0	Dark	2.09	Ti	0.003	20	0.02

- (1) ZnO 不論在紫外光光照條件及暗室下皆分別有 33.9%及 31.03%之溶出率，遠遠較 TiO₂ 為高。
- (2) 添加 ZnO 反應時，水溶液中 pH 值會上升，但添加 TiO₂ 之反應過程水溶液中 pH 值則沒有變化。

◎ 討論

- (1) ZnO 不論在紫外光光照條件及暗室下皆會溶出 Zn 離子，代表應不是光腐蝕現象(如式(1))，而係單純之水中耗酸溶出反應(如式(2))，此結果與文獻[2]之論點不同。



- (2) 添加 ZnO 反應時，水溶液中 pH 值會上升，會有助於 Cr(III)被 ZnO 吸附，或 Cr(III)形成 Cr(OH)_{3(s)}析出。

捌、結論

- (1) 添加電洞補捉劑對 TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果影響很大。
- (2) 起始 pH 值對 TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果影響比 ZnO 大。
- (3) 起始 pH 值為 4.0 時，有添加 0.2 mmol Na₂-EDTA 作為電洞補捉劑時，以太陽光照射 ZnO，所引發降低 Cr(VI)含量之效果比 TiO₂ 高。但於起始 pH 值 2.0 時，TiO₂ 所引發降低 Cr(VI)含量之效果則明顯比 ZnO 高。
- (4) 五種不同電洞補捉劑對 TiO₂ 降低 Cr(VI)之效果影響大小依序為：Na₂-EDTA, Na-CA, Na-SA, Glucose, FA，初步推測可能與有機物所含 carboxylic acid 官能基數量有關。
- (5) 不論照光或添加電洞補捉劑與否，似乎 ZnO 都可降低 Cr(VI)含量。但 TiO₂ 僅在有照光且添加電洞補捉劑時，效果較顯著。
- (6) 增加太陽光強度對 ZnO 及 TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果均有明顯提升。
- (7) 在起始 pH 值 4.0 之下，TiO₂ 降低 Cr(VI)含量之效果可藉由增加太陽光強度來促進，可推測起始 pH 值愈大，可能會加大 TiO₂ 之能隙，需要愈多之能量來激發出電子。
- (8) TiO₂ 僅能將 Cr(VI) 光催化還原為 Cr (III)，無法進一步吸附或析出。但 ZnO 除可將 Cr(VI) 光催化還原為 Cr (III)，其間也夾雜一些吸附或析出等自水中移出 Cr 之反應。
- (9) 以 EDS 分析觀察可證實 Cr 在添加 ZnO 反應時之吸附或析出等形成異相或與異相結合而移出之可能性遠高於與 TiO₂ 之反應(約為 10 倍)。
- (10) ZnO 不論在紫外光光照條件及暗室下皆會溶出，代表應不是光腐蝕現象，而係單純之水中耗酸溶出反應。
- (11) 添加 ZnO 反應時，水溶液中 pH 值會上升，會有助於 Cr(III)被 ZnO 吸附，或 Cr(III)形成 Cr(OH)_{3(s)}析出。

玖、未來研究建議

受限於高中課業壓力，仍有很多想法未能進行探討，以下是我們對此研究未來持續進行之建議：

- (1) 電洞補捉劑反應後形成何種產物值得進一步探討。
- (2) 反應過程電子流動情形有待進一步釐清。
- (3) 其他有還原態物質或有機物(鹽)作為電洞補捉劑之輔助效果有待進一步探討。
- (4) 可進一步探討水中溶氧競爭光生電子之程度。
- (5) 針對照射太陽光之效能如何再提升(例如光敏化)進一步探討。
- (6) 受限於有限的時間，本研究大部份試程皆於 60min 內完成，希望未來有機會能長時間觀察其反應過程與成效。
- (7) 本研究皆以起始 pH 值來控制酸鹼值，希望未來有機會能以緩衝系統來控制 pH 值恆定，以觀察其反應成效有否差異。

拾、誌謝

感謝嘉南藥理科技大學及成功大學環境資源中心提供實驗過程中儀器分析檢測方面之協助。

拾壹、參考文獻

- [1] 「科學月刊」光碟。
- [2] 高濂、鄭珊、張青紅(2004)，奈米光觸媒技術，五南圖書出版公司，台北市。
- [3] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney (2004), Ind. Eng. Chem. Res. 43, 7683.
- [4] Y. Ku, I.L. Jung (2001), Wat. Res. 35, 135.
- [5] C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar (2000), Langmuir 16, 2715.
- [6] J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter (2001), Langmuir 17, 3515.
- [7] J.M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M.A. Grela, M.I. Litter (2007), Appl. Catal. B 71, 101.
- [8] G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio (2001), J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 138, 79.
- [9] Y.M. Tzou, S.L. Wang, M.K. Wang (2005), Colloid Surf. A 253, 15.
- [10] O. Horvath, E. Bodnar, J. Hegyi (2005), Colloid Surf. A 265, 135.
- [11] T. Papadam, N.P. Xekoukoulotakis, I. Poul ios, D. Mantzavinos (2007), J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 186, 308.
- [12] S.G. Schrank, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira (2002), J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 147, 71.

- [13] X.R. Xu, H.B. Li, J.D. Gu (2006), *Chemosphere* 63, 254.
- [14] H. Kyung, J. Lee, W. Choi (2005), *Environ. Sci. Technol.* 39, 2376.
- [15] H. Fu, G. Lu, S. Li (1998), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 114, 81.
- [16] 方嘉德、李得響、林文雄、姜仁章、黃炳章、蘇金豆(2003)，普通化學，麥格羅希爾公司，台北市。
- [17] J.Kotas, Z. Stasicka (2000), *Environ. Pollut.* 107, 263.
- [18] C. Francoise, A. Richard, C.M. Bourq (1991), *Wat. Res.* 25, 807.
- [19] National Academy of Science (1980), Recommended dietary allowances, NAS, Washington.
- [20] R. Hayes (1992), Carcinogenic effects of chromium, biological and environmental aspects of chromium, Elsevier, Amsterdam.
- [21] 中華民國環保法規。
- [22] P. Mohapatra, S.K. Samantaray, K. Parida (2005), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 170, 189.
- [23] 環保署公告水質檢驗方法。
- [24] J.J. Testa, M.A. Grela, I. Litter (2001), *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 3515.
- [25] W. Stumm, J.J. Morgan (1996), *Aquatic chemistry*, John Wiley & Son, Inc., New York.
- [26] G. Cappelletti, C.L. Bianchi, S. Ardizzone (2008), *Appl. Catal. B* 78, 193.

【評語】 040206

本件作品探討 ZnO 與 TiO_2 在太陽光照射下，控制不同的 PH 值、光度及電洞捕捉劑以瞭解光催化反應，探討方式系統化且有結構。如果能說明或探討為什麼使用光觸媒，則更可突出本件作品的價值。