

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 工程學(二)科

052403

藍已去除 - 探討二氧化鈦奈米線在不同製程下  
對亞甲藍的降解效果

學校名稱：國立中興大學附屬高級中學

作者：  高二 尤子維  高二 李冠霆  高二 葉明軒	指導老師：  陸原  游宗憲
---	----------------------------

關鍵詞：二氧化鈦奈米線、可見光降解、亞甲藍

## 摘要

本研究是探討將 P25 二氧化鈦改質成奈米線，其製程在可見光照射下對亞甲藍的光降解效果(10mg 奈米線降解 20ppm、15mL 亞甲藍溶液)。首先我們在五種不同水熱溫度中找出最佳製程溫度，接著以不同的水熱時間找出最佳製程時間，最後發現以  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  為最佳二氧化鈦奈米線製程條件，在可見光照射下降解率達 41.7%。接著以此二氧化鈦奈米線作為載體，添加 1.0%的銅、銀、鐵，發現添加銀可提高其降解率。最後以銀作為添加金屬，改變濃度製作觸媒，發現以 1.0%的銀為最佳製程條件，降解率為 60.4%。另外我們對觸媒進行 XRD、SEM、PL、氫氧自由基檢測、BET、DRS 分析、觸媒回收率、二次降解及日光降解之效果。我們發現觸媒回收率可達 94.2%，二次降解效率可達 99.0%與 94.0%。

## 壹、研究動機

『總務處廣播:週四週五學校停水，請同學先做好儲水準備』、『外婆，我明後天可以去你家洗澡嗎?』這是我們在 2021 年遇到的窘境—20 年來最大的缺水危機，身處中部的我們面臨「供五停二」。且最近幾年，各種異常天氣愈發頻繁，似乎逐漸變成了常態，我們才深深明白缺水有多麼不方便，身處在台灣這個多雨的國家，我們實在沒想過會有缺水的情況，因此，為了減少我們無水可用的情況發生，我們必須開源節流，增加可利用的水資源。

自工業革命以來，人口飛速成長，人們對時尚的需求日益遽增，快時尚因而誕生，染料工廠各處林立，每日大約使用 10000 種染料，各種染料被排放進河川，我們的時尚使得河川汙染變得日益嚴重，紡織業目前已然成為第二大汙染源。

根據聯合國 SDGS 第六條—為所有人提供水資源衛生及進行永續管理，身處其害得我們也想要為這項目標盡一份力，首先我們想到的便是處理工業廢水，使其變成可利用的再生水，上網查尋後我們找到許多種處理法，可以分為化學混凝土法、生物法、吸附法……等，而在其中最著名的便是 Fenton 法和光觸媒法，但因為 Fenton 法有個缺點，便是會產生大量氫氧化鐵—鐵汙泥沉澱，而光觸媒法只要把顆粒去除掉即可，後續處理較為方便，我們便以此作為研究對象。光觸媒降解法是最具經濟效性的方法，且有著反應速率快、價格低廉、氧化力強、操作簡單等優點，因此參考各類相關文獻後，我們決定探討不同製程條件對二氧化鈦奈米線降解能力之影響。

## 貳、研究目的

- 一、探討不同水熱溫度下二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果
- 二、探討不同水熱時間下二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果
- 三、探討不同金屬種類添加在二氧化鈦奈米線上降解亞甲藍之效果
- 四、探討不同金屬濃度附著在二氧化鈦奈米線上降解亞甲藍之效果
- 五、利用動力學的討論找出二氧化鈦奈米線之活化能
- 六、探討觸媒回收率及二次降解效果
- 七、探討日光降解之效果

## 參、藥品與器材

### 一、藥品

中文名稱	學名	功能
二氧化鈦粉末	P25 TiO <sub>2</sub> Titanium	合成奈米線材料
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	製作奈米線材料
硝酸銅	Cupric nitrate	前驅物
硝酸銀	Silver nitrate	前驅物
硝酸鐵	Ferric nitrate	前驅物
鹽酸	Hydrochloric acid	酸洗材料
20ppm 亞甲藍溶液	Methylene blue	降解用染料

### 二、實驗器材：

燒杯（100ml）、量筒（10ml、25ml）、刮勺、擦拭紙、磁石、水熱罐、水熱釜、微量離心機、研鉢、杵、秤量紙、樣品瓶、離心管、離心管架、微量滴管、微量滴管尖、微量比色槽、烘箱、電子天平、磁石攪拌機、鋁箔紙、陶瓷碗

三、實驗儀器：

		
<p>圖 3-1 可程式高溫爐</p>	<p>圖 3-2 抽氣過濾幫浦</p>	<p>圖 3-3 水熱釜</p>
		
<p>圖 3-4 電子天平</p>	<p>圖 3-5 磁石攪拌器</p>	<p>圖 3-6 離心機</p>
		
<p>圖 3-7 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction, XRD)</p>	<p>圖 3-8 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)</p>	<p>圖 3-9 熱風烘箱</p>
		
<p>圖 3-10 漫反射光譜 (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)</p>	<p>圖 3-11 螢光分光光譜儀 (Photoluminescence Spectroscopy, PL)</p>	<p>圖 3-12 比表面積與孔隙度分析儀 (Specific Surface Area and Porosimetry Analyzer, BET)</p>

## 肆、研究過程與方法

### 一、實驗流程圖

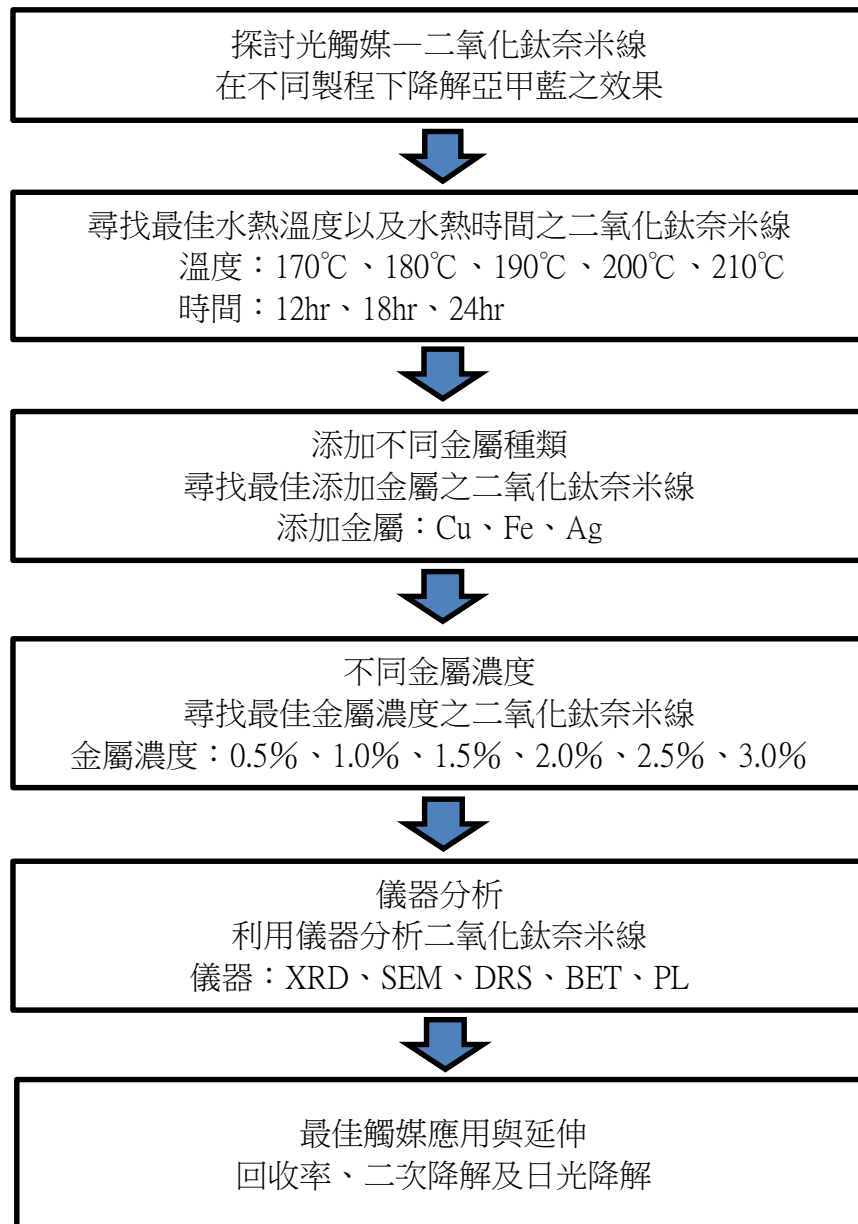


圖 4-1 實驗流程圖

### 二、光觸媒原理

#### (一) 光觸媒介紹

光觸媒利用光能來推動催化反應，如果無法得到光能，則不能進行反應，材料上可使用金屬離子，非金屬離子或是金屬錯合物，目前使用最廣的是半導體，因半導體具有光催特性，故目前最常使用之光觸媒為 n 型半導體，如：TiO<sub>2</sub>、

ZnO、WO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等等，其中 TiO<sub>2</sub>和 ZnO 的反應活性最高，且具有無毒害性、化學穩定性及氧化能力較佳。

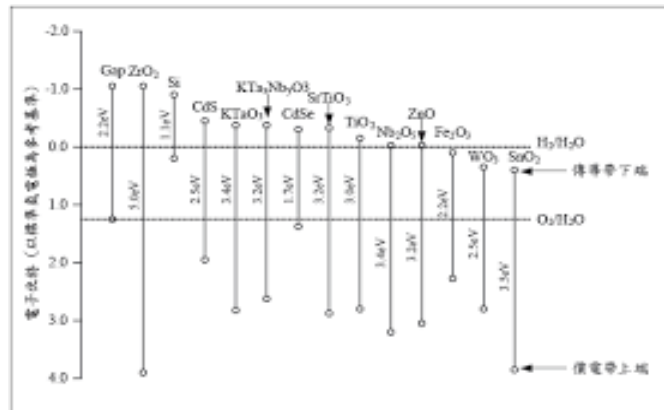


圖 4-2 能階差

觸媒表面電子在接受外來光源提供的能量後，會由價電帶（Valence band）躍遷至傳導帶（Conduction band），電子躍遷後會留下帶正電的電洞，此電子電洞對分別具有極強的還原性及氧化性，在與水接觸後，電洞會和二氧化鈦表面上的 OH<sup>-</sup>反應生成氧化性很高的·OH 自由基，電子則會和氧分子結合形成超氧陰離子（·O<sub>2</sub><sup>-</sup>），活性極高的氫氧自由基及超氧陰離子會將有機物分解為二氧化碳和水，達到分解污染物的效果。

現在普遍認為光催化反應有四大步驟：

1. 光觸媒表面受光激發，形成電子電洞對（electron - holepair）
2. 於光觸媒表面之電子電洞對與被吸附物發生氧化還原反應
3. 電子電洞對再結合
4. 光觸媒表面之產物脫附並再吸附

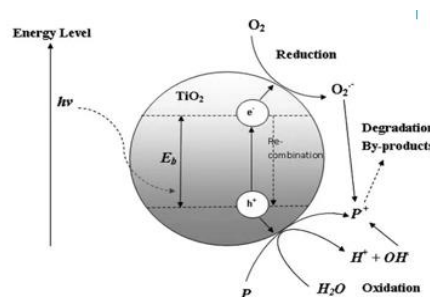


圖 4-3 光降解原理

（參考自黎貞吟 2018）

### 三、儀器原理

#### (一) SEM (Scanning Electron Microscope)

SEM 將一個高能電子束聚焦在樣本表面上，使樣本表面產生的二次電子被檢測並轉換為電信號，進而生成影像。SEM 中的電子源通常是熱電子發射器 (Thermionic Emitter) 或場發射型電子槍 (Field Emission Gun)，用於發射高能電子束。電子束在經過樣本表面時，會與樣本表面的原子和分子發生相互作用。這些相互作用產生的信號 (二次電子) 檢測器接收並轉換為影像。本次實驗檢測的樣本有  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/24\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$ 。

#### (二) XRD (X-ray Diffractometer)

當一束 X 射線入射一個晶體時，X 射線將與晶體的原子相互作用，將其散射成多個次級的 X 射線。這些次級 X 射線將會以一定的角度被發射出來，並被一個探測器檢測到。當入射 X 射線角度或能量發生變化時，繞射的角度和強度也會隨之變化。通過測量這些繞射角度和強度，可以使用布拉格方程式 ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ， $d$  晶面間距， $\theta$  入射線， $n$  反射級數) 計算出晶格常數和晶體結構信息，因此，XRD 可以確定材料的晶體結構、結晶度、晶體尺寸和晶體方向等特性。本次實驗中檢測的樣品有  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/24\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 。

#### (三) DRS (Diffuse Reflectance Spectra)

是一種將光譜技術應用於表徵和分析材料的技術。它利用一系列的光學元件、光纖束和探測器，將光源的光聚焦到樣品上，測量每個波長的光強度，將轉換光信號為電信號，並將其輸出給電腦進行處理。從樣品散射的光中獲得信息，並通過數據處理生成光譜圖和其他相關數據。本次實驗中檢測的樣品有  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$ 。

#### (四) BET (Brunauer Emmett Teller)

將待測試的固體樣品置於一定溫度下，並通過氮氣吸附蓋住樣品表面。隨著壓力的增加，氮氣逐漸被吸附到樣品表面上，形成一層厚度較薄的氮氣層。透過測量在不同壓力下之氮氣吸附量，就可以得到氮氣與樣品表面的相互作用情況，再根據 BET 理論計算比表面積。當分子層厚度達到一定程度時，吸附平衡便會達到。通過分析不同厚度下的氮氣吸附量，即可利用 BET 理論計算出比表面積。本次實驗中檢測了  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 。

## (五) PL (Photoluminescence)

當一束入射光照射到材料上時，一部分光子會被吸收，激發材料中的電子至激發態。當這些激發態的電子回到基態時，會釋放出能量，這些能量被轉換為光子發射出來。發射出來的光子波長和能量會與材料的結構和化學成分有關。該儀器可以測量光子的波長和強度。通過分析發光光譜，可以了解材料的能帶結構、缺陷和雜質、晶體缺陷和光學性質等信息。本次實驗中檢測了  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ 。

## 四、實驗步驟

### (一) 製作載體—二氧化鈦奈米線

1. 在燒杯中加入 80 毫升去離子水並加入磁石攪拌。
2. 加入 32 公克氫氧化鈉及 2 公克二氧化鈦並維持轉速在 1900rpm 攪拌 30 分鐘。
3. 倒入水熱釜放進高溫爐設定水熱溫度 ( $170^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$ 、 $190^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C}$ ) 以及時間 (12 小時、18 小時、24 小時) 進行水熱。
4. 水熱完成後放到水槽中進行降溫。
5. 用 1 公升 0.1M 鹽酸對觸媒進行抽氣過濾，濾至中性後過濾 400 毫升去離子水。
6. 過濾完成後將觸媒放入陶瓷碗，包上鋁箔紙並在鋁箔紙上戳小洞方便水氣蒸發，最後放入烘箱。
7. 經過 12 小時後，取出陶瓷碗，丟掉鋁箔紙後將其放入高溫爐中以  $400^\circ\text{C}$  攝氏度鍛燒 30 分鐘，取出磨成粉末狀，完成載體二氧化鈦奈米線之製備。

### (二) 在 $\text{TiO}_2$ 奈米線中附著銀金屬之製備 (以硝酸銀作為先驅鹽)

1. 秤取 32 克重氫氧化鈉、1 克二氧化鈦、80 毫升的去離子水、0.015 克硝酸銀，將其放入燒杯中以 1900rpm 轉速攪拌 30 分鐘。
2. 將其以水熱溫度  $180^\circ\text{C}$  放入高溫爐水熱 18 小時。
3. 水熱後以抽氣過濾的方式進行過濾，同時酸洗二氧化鈦至中性，並沖走不必要的離子，放入烘箱中烘乾。
4. 最後將其放入高溫爐中以  $400^\circ\text{C}$  鍛燒 30 分鐘後，取出磨成粉末狀，合成出附著銀的二氧化鈦奈米線。



(三) 在 TiO<sub>2</sub> 奈米線中附著鐵金屬之製備 (以硝酸鐵作為先驅鹽)

1. 秤取 32 克重氫氧化鈉、1 克二氧化鈦、80 毫升的去離子水、0.072 克硝酸鐵，將其放入燒杯中以 1900rpm 轉速攪拌 30 分鐘。
2. 將其以水熱溫度 180°C 放入高溫爐水熱 18 小時。
3. 水熱後以抽氣過濾的方式進行過濾，同時酸洗二氧化鈦至中性，並沖走不必要的離子，放入烘箱中烘乾。
4. 最後將其放入高溫爐中以 400°C 鍛燒 30 分鐘後，取出磨成粉末狀，合成出附著鐵的二氧化鈦奈米線。

(四) 在 TiO<sub>2</sub> 奈米線中附著銅金屬之製備 (以硝酸銅作為先驅鹽)

1. 秤取 32 克重氫氧化鈉、1 克二氧化鈦、80 毫升的去離子水、0.038 克硝酸銅，將其放入燒杯中以 1900rpm 轉速攪拌 30 分鐘。
2. 將其以水熱溫度 180°C 放入高溫爐水熱 18 小時。
3. 水熱後以抽氣過濾的方式進行過濾，同時酸洗二氧化鈦至中性，並沖走不必要的離子，放入烘箱中烘乾。
4. 最後將其放入高溫爐中以 400°C 鍛燒 30 分鐘後，取出磨成粉末狀，合成出附著銅的二氧化鈦奈米線。

(五) 以自製光反應裝置降解亞甲藍 (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) 實驗步驟

1. 分別秤取 10 毫克的 P25 二氧化鈦、各種製程二氧化鈦奈米線和 15 毫升 20ppm 的亞甲藍溶液。
2. 將 10 毫克觸媒分別倒入亞甲藍溶液中並放入降解盒中並進行 30 分鐘暗吸附。
3. 暗吸附完後，進行可見光降解，分別在 15、30、45、60 分鐘量取 2 毫升溶液。
4. 將溶液進行 10 分鐘 10000rpm 的離心。
5. 將離心後之溶液放入光譜儀中測量其吸光度。

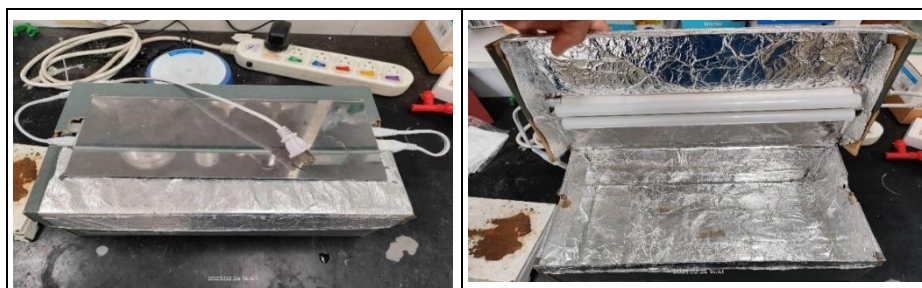


圖 4-5 以鞋盒自製光降解容器

## (六) 活化能計算

1. 在燒杯中裝入 15 毫升 20ppm 的亞甲藍溶液，放入照光容器中，將照光容器放上加熱板，並在燒杯中放入溫度計。
2. 緩緩調升溫度，觀察溫度計測量溫度調整供給溫度，使溫度停留在攝氏 35 度。
3. 倒入 10 毫克觸媒，蓋上盒蓋，打開光源，開始進行光降解。
4. 各在 7.5、15、22.5、30 分鐘時，取出一杯燒杯，裝 2 毫升到離心管。
5. 放入離心機以 10000rpm 離心 10 分鐘。
6. 吸取適量溶液至石英試管並放入光譜儀中測量吸光度。

## (七) 觸媒回收

1. 秤取 0.1 克觸媒放入 150 毫升之 20ppm 亞甲藍溶液中進行 30 分鐘暗吸附以及 60 分鐘光降解反應。
2. 將反應後溶液以抽氣過濾的方式過濾出降解後的觸媒。
3. 將濾出之觸媒放入燒杯倒入丙酮至 8 分滿，並封上保鮮膜靜置一天，第二天將丙酮以抽氣過濾之方式去除，重新倒入丙酮，重複 3 次。
4. 將過濾 3 次之觸媒倒入無水酒精之 8 分滿，封上鋁箔放入烘箱 12 小時。
5. 將燒杯中剩餘觸媒刮下並秤取刮下之觸媒。
6. 重複步驟 1~5 十次。

## (八) 二次降解







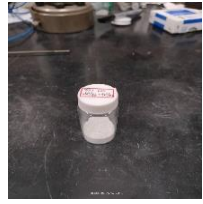





1. 秤取 10 毫克觸媒放入 15 毫升 20ppm 的亞甲藍溶液中，進行 30 分鐘暗吸附及 60 分鐘光降解反應，並量取吸光度，計算第一次降解率。
2. 將降解後的觸媒及反應後的溶液以抽氣過濾的方式濾出。
3. 將濾出之觸媒放入丙酮至 8 分滿，並封上保鮮膜靜置一天，第二天將丙酮以抽氣過濾的方式去除，重新倒入丙酮至 8 分滿，重複三次。
4. 將過濾 3 次後之觸媒倒入無水酒精至 8 分滿，封上鋁箔放入烘箱 12 小時。
5. 將燒杯中剩下的觸媒刮下，秤取刮下之觸媒 10 毫克，將秤取之觸媒放入 15 毫升 20ppm 的亞甲藍溶液中，進行 30 分鐘暗吸附及 60 分鐘光降解反應，並量取吸光度，計算二次降解率。

### (九) 日光降解





1. 秤取 10 毫克觸媒放入 15 毫升 20ppm 的燒杯，進行 30 分鐘暗吸附。
2. 將觸媒放置室外有陽光照射處進行光降解反應 60 分鐘。
3. 量取 2 毫升放入離心管並放入離心機以 10000rpm 離心 10 分鐘。
4. 吸取適量溶液放入石英試管中並放入光譜儀中測量吸光度。

## 伍、研究結果與討論

### 一、各觸媒照片

二氧化鈦奈米線觸媒			添加不同 Ag 濃度的二氧化鈦奈米線		
					
180°C/18hr	190°C/18hr	200°C/18hr	TiO <sub>2</sub> +0.5%Ag	TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag	TiO <sub>2</sub> +1.5%Ag
					
210°C/18hr	180°C/12hr	180°C/24hr	TiO <sub>2</sub> +2.0%Ag	TiO <sub>2</sub> +2.5%Ag	TiO <sub>2</sub> +3.0%Ag

### 二、探討二氧化鈦奈米線在不同製程下催化亞甲藍之降解效果

			
20ppm 亞甲藍原液	180°C/18hr 降解後	1.0%Ag 降解後	2.0%Ag 降解後

#### (一)、P25 二氧化鈦降解亞甲藍之效果

金屬濃度		0 分鐘	60 分鐘
P25 二氧化鈦	吸收度	0.419	0.366
	降解率	0.000	0.126

實驗討論：

在降解 P25 二氧化鈦的實驗中可以知道，P25 在可見光的催化下對亞甲藍的降解率僅 12.6%（標準差 0.009），我們發現 P25 二氧化鈦在可見光催化下，其降解效率不佳。

(二) 探討不同水熱溫度對降解效果之影響

以固定水熱時間下改變水熱溫度（170°C、180°C、190°C、200°C、210°C），進行暗吸附反應，分別取光反應時間 15 分、30 分、45 分、60 分下的樣本進行分析，觀察吸光度變化並找出最佳的水熱溫度。

表 5-3 不同水熱溫度下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

水熱條件		0 分	15 分	30 分	45 分	60 分
170°C/18hr	吸收度	0.378	0.358	0.347	0.314	0.306
	降解率	0.000	0.053	0.082	0.169	0.192
180°C/18hr	吸收度	0.310	0.241	0.211	0.188	0.180
	降解率	<i>0.000</i>	<i>0.223</i>	<i>0.319</i>	<i>0.394</i>	<i>0.417</i>
190°C/18hr	吸收度	0.299	0.253	0.225	0.222	0.192
	降解率	0.000	0.154	0.247	0.258	0.358
200°C/18hr	吸收度	0.311	0.260	0.259	0.232	0.209
	降解率	0.000	0.164	0.167	0.254	0.328
210°C/18hr	吸收度	0.272	0.248	0.224	0.211	0.207
	降解率	0.000	0.088	0.176	0.224	0.239

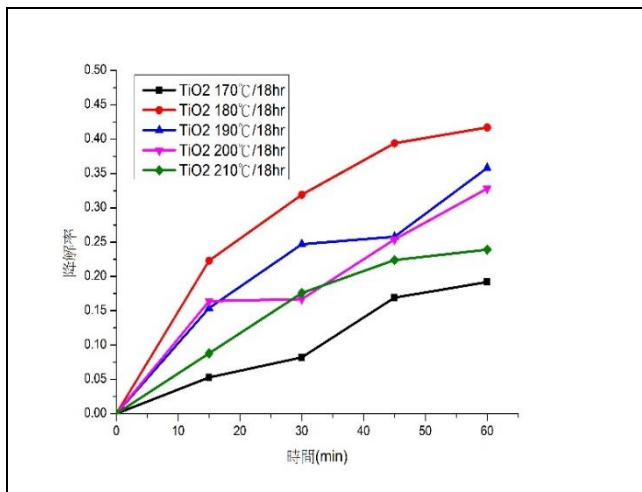


圖 5-1 不同水熱溫度下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

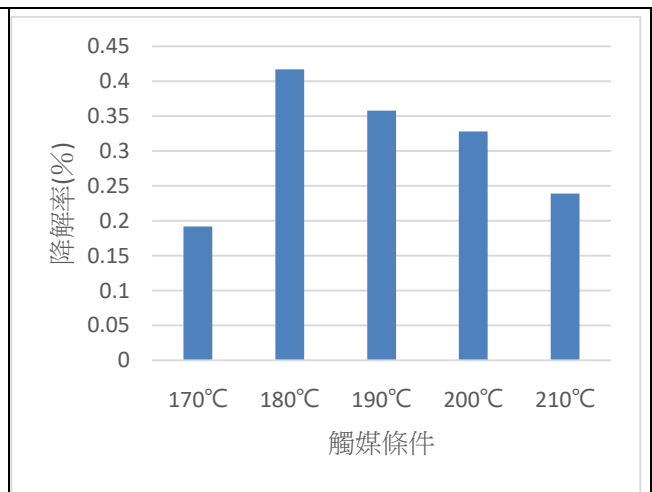


圖 5-2 不同水熱溫度下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之降解率

實驗討論：

在圖 5-1 中，我們可以發現當水熱溫度以 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 的降解率最高，當降解時間達 60 分時，降解率為 41.7%（標準差 0.0185），而水熱溫度 TiO<sub>2</sub>/190°C/18hr、TiO<sub>2</sub>/200°C/18hr 雖然在 60 分鐘內的降解率低於 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr，但其後的降解能力變動較大，當時間在 45 分鐘到 60 分鐘之間時降解率反而大幅上升，和 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 間差值變小。雖然 TiO<sub>2</sub>/170°C/18hr、TiO<sub>2</sub>/210°C/18hr 降解能力變動較小，但其降解能力明顯低於 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr。另外由圖 5-2 中，我們可以發現當水熱溫度高於 180°C 時，降解率開始出現下降的趨勢，我們推測當水熱溫度較高時會對二氧化鈦奈米線的比表面積大小造成改變，使降解效果變差。

(三) 探討不同種類水熱時間對降解效果之影響

以固定水熱溫度下改變水熱時間（12hr、18hr、24hr），進行暗吸附反應，分別取光反應時間 15 分、30 分、45 分、60 分下的樣本進行分析，觀察吸光度變化找出最佳的水熱時間。

表 5-4 不同水熱時間下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

水熱條件		0 分	15 分	30 分	45 分	60 分
180°C/18hr	吸收度	0.310	0.241	0.211	0.188	0.180
	降解率	<i>0.000</i>	<i>0.223</i>	<i>0.319</i>	<i>0.394</i>	<i>0.417</i>
180°C/12hr	吸收度	0.405	0.380	0.363	0.348	0.328
	降解率	0.000	0.062	0.104	0.141	0.190
180°C/24hr	吸收度	0.324	0.285	0.265	0.251	0.243
	降解率	0.000	0.120	0.182	0.225	0.250

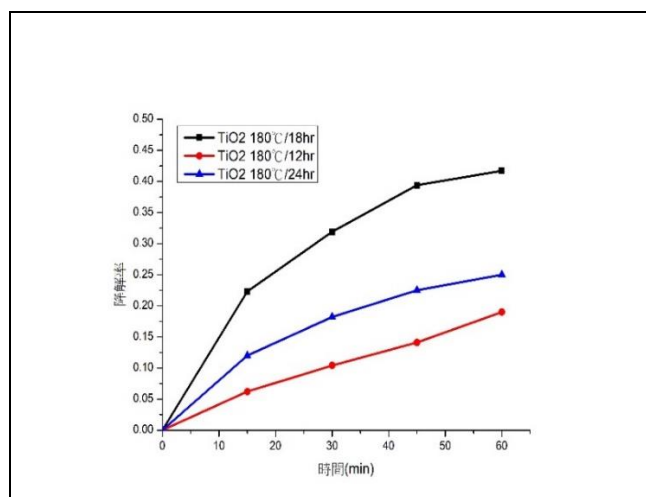


圖 5-3 不同水熱時間下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

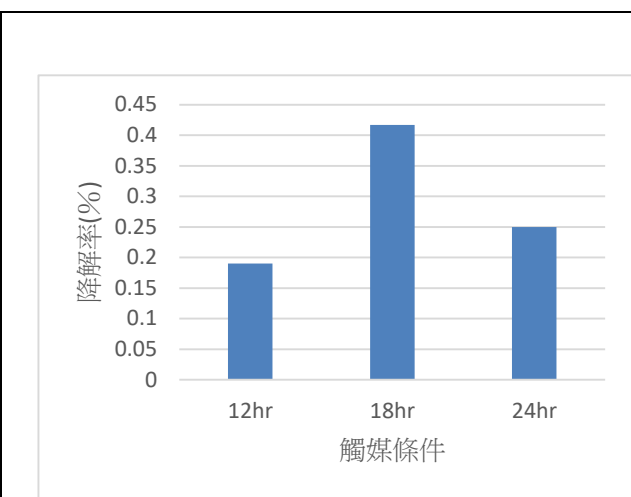


圖 5-4 不同水熱時間下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之降解率

實驗討論：

在圖 5-3 中，我們可以發現當水熱時間以 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 的降解率最高，當降解時間達 60 分時，降解率為 41.7%，而水熱時間 TiO<sub>2</sub>/180°C/24hr 及 TiO<sub>2</sub>/210°C/18hr 降解能力較為穩定，但兩者之降解能力明顯低於 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr，且無論在任何時間點，降解能力皆未大於 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr。另外由圖 5-4 中，我們可以發現當水熱時間為 18hr 時，降解率可達到最高約為 41.7%，而降解率在水熱時間低於或高於 18hr 皆有下降的趨勢，我們推測當水熱時間較短或長時皆會使二氧化鈦奈米線比表面積和孔徑發生改變，造成降解效果變差，因此本實驗測得 18hr 為最佳水熱時間。

(四) 探討添加不同種類金屬對降解效果之影響

以  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的二氧化鈦奈米線為載體添加不同金屬 (Cu、Ag、Fe)，進行暗吸附反應，分別取光反應時間 15 分、30 分、45 分、60 分下的樣本進行分析，觀察吸光度變化並找出最佳的添加金屬。

表 5-5  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  添加不同種類金屬下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

金屬種類		0 分	15 分	30 分	45 分	60 分
無添加	吸收度	0.270	0.241	0.211	0.188	0.169
	降解率	<i>0.000</i>	<i>0.107</i>	<i>0.219</i>	<i>0.304</i>	<i>0.417</i>
1.0%Cu	吸收度	0.344	0.330	0.317	0.268	0.249
	降解率	0.000	0.041	0.078	0.221	0.276
1.0%Fe	吸收度	0.376	0.348	0.328	0.307	0.277
	降解率	0.000	0.076	0.128	0.185	0.263
1.0%Ag	吸收度	0.275	0.241	0.183	0.146	0.109
	降解率	<i>0.000</i>	<i>0.124</i>	<i>0.335</i>	<i>0.469</i>	<i>0.604</i>

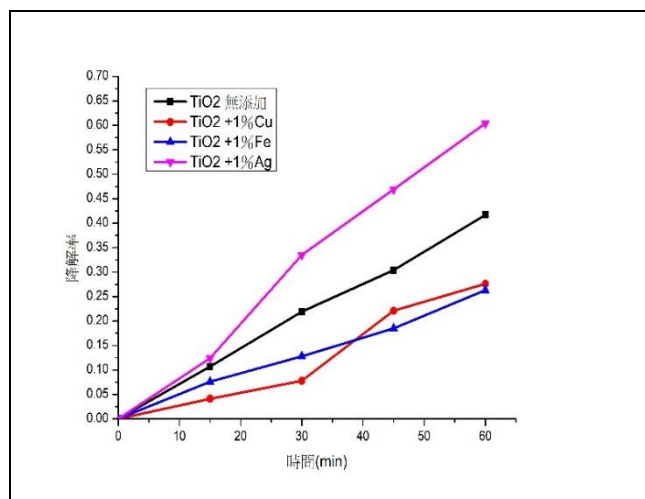


圖 5-5  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  添加不同種類金屬下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

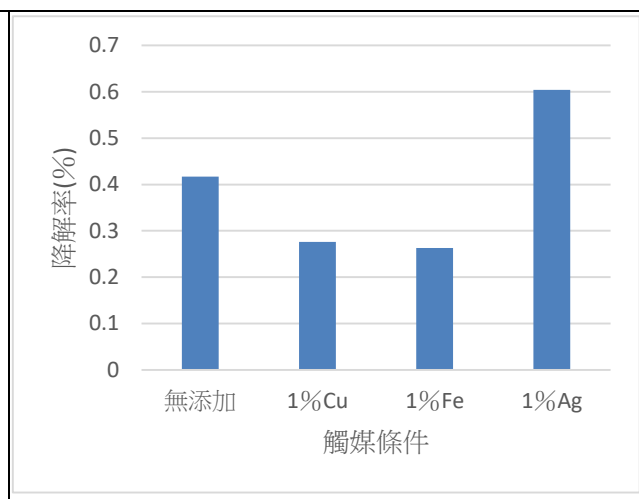


圖 5-6  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  添加不同種類金屬下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之降解率

實驗討論：

圖 5-5 為不同添加種類金屬對降解效率的影響，由圖中我們可以發現，在二氧化鈦奈米線載體上添加 1.0%Cu 時，雖其一開始的降解率低於添加 1.0%Fe，但當降解時間為 45 分鐘時降解率反而大於 1.0%Fe，而 1.0%Cu、1.0%Fe 在 60 分鐘的降解率差異不大，分別達到 27.6%及 26.3%，1.0%Cu、1.0%Fe 均低於作為載體的  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  之 60 分鐘降解率 41.7%；另外我們發現添加 1.0%Ag 在各個時間段降解率均優於無添加以及添加 1.0%Cu 或 1.0%Fe 之觸媒。

我們由圖 5-6 中可發現 1.0%Cu 和 1.0%Fe 降解率皆低於二氧化鈦奈米線載體，經過上網查詢文獻後，我們推測是添加 Cu 和 Fe 金屬時破壞二氧化鈦奈米線的表層結構，抑或是添加時有其他雜質並未完成去除，而是留在二氧化鈦奈米線管壁表面上，造成奈米線可照到光的比表面積下降，進而使其降解能力下降，而添加 1.0%Ag 時，並沒破壞表面結構也沒有殘留其他雜質，成功添加後使其 60 分鐘降解率達到 60.4%（標準差 0.0325），遠大於作為載體的 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 之 60 分鐘降解率 41.7%以及 TiO<sub>2</sub>+1.0%Cu 之 60 分鐘降解率 27.6%、TiO<sub>2</sub>+1.0%Fe 之 60 分鐘降解率 26.3%，因此我們選用 Ag 金屬作為之後金屬濃度的變因。

### 三、探討添加不同金屬濃度對降解效果之影響

以 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 的二氧化鈦奈米線為載體添加不同濃度的 Ag（0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%），進行暗吸附反應，分別取光反應 15 分、30 分、45 分、60 分下的樣本進行分析，觀察吸光度變化並找出最佳的添加金屬濃度。

金屬濃度		0 分	15 分	30 分	45 分	60 分
無添加	吸收度	0.270	0.241	0.211	0.188	0.169
	降解率	0.000	0.107	0.219	0.304	0.417
0.5%Ag	吸收度	0.240	0.212	0.172	0.164	0.141
	降解率	0.000	0.117	0.283	0.317	0.413
1.0%Ag	吸收度	<i>0.275</i>	<i>0.241</i>	<i>0.183</i>	<i>0.146</i>	<i>0.109</i>
	降解率	<b><i>0.000</i></b>	<b><i>0.124</i></b>	<b><i>0.335</i></b>	<b><i>0.469</i></b>	<b><i>0.604</i></b>
1.5%Ag	吸收度	0.276	0.262	0.253	0.238	0.208
	降解率	0.000	0.051	0.083	0.138	0.246
2.0%Ag	吸收度	0.255	0.249	0.230	0.216	0.201
	降解率	0.000	0.024	0.098	0.152	0.211
2.5%Ag	吸收度	0.201	0.193	0.182	0.158	0.136
	降解率	0.000	0.040	0.095	0.214	0.323
3.0%Ag	吸收度	0.331	0.318	0.295	0.276	0.243
	降解率	0.000	0.039	0.109	0.166	0.266



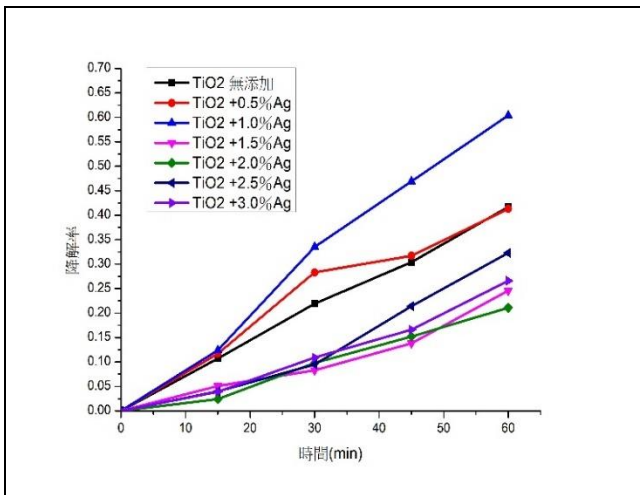


圖 5-7 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 添加不同金屬濃度下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果

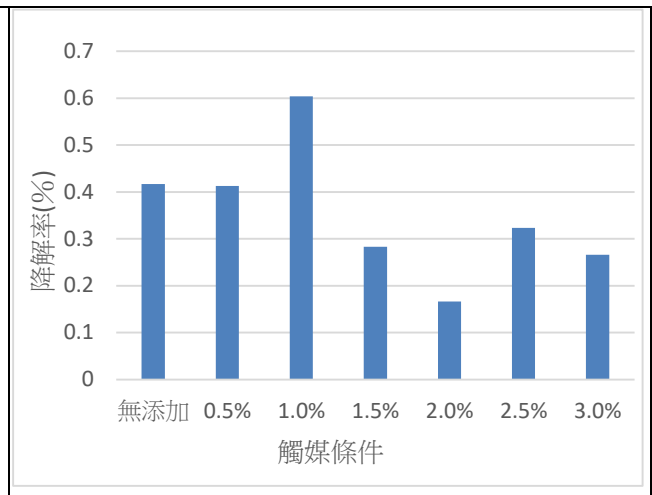


圖 5-8 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 添加不同金屬濃度下合成之二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之降解率

實驗討論：

圖 5-7 為添加不同濃度的 Ag 對降解效率的影響，由圖中我們可以發現，在二氧化鈦奈米線載體上添加 1.5%Ag 至 3.0%Ag 時，從 15 分到 60 分，降解率都低於無添加 Ag 之二氧化鈦奈米線載體。而添加 0.5%Ag，從 15 分到 45 分，降解率都些微高於無添加 Ag 之二氧化鈦奈米線載體，但到了 60 分時，略低於無添加 Ag 之觸媒，添加 1.0%Ag 則隨時間越長，降解率遠遠超過無添加 Ag 之二氧化鈦奈米線載體。

我們由圖 5-8 中可發現當添加 1.5%Ag 至 3.0%Ag 並沒有明顯的趨勢可以看出濃度的改變對降解率造成影響，同時降解率皆低於無添加 Ag 之二氧化鈦奈米線，但從無添加 Ag 之二氧化鈦奈米線和添加 1.0%Ag 之二氧化鈦奈米線的降解率中，可發現當 Ag 濃度為 0.5%時，降解效果與無添加之觸媒相差不大，而當 Ag 濃度為 1.0%時，降解效果遠大於其他所有觸媒。但金屬濃度超過 1.0%Ag 時，降解效果明顯下降，我們推測當金屬濃度超過 1.0%Ag 時就會開始發生團聚的現象，造成 Ag 金屬並非附著於二氧化鈦奈米線載體上，而是團聚在一起，當二氧化鈦奈米線中出現團聚的 Ag 會使光線受到阻擋，反而使降解效果低於無添加 Ag 之二氧化鈦奈米線。故我們可知 1.0%Ag 為最佳添加之金屬濃度。

#### 四、降解反應之動力學探討

(一) 我們查詢文獻得知光催化反應屬於一級反應，其濃度與時間的關係遵守

$\ln C_0/C = kt$ ，因此我們將降解過程中濃度與時間代入一級反應的公式中，發現其相關係數 ( $R^2$ ) 幾乎都大於 0.98，證實光降解的過程遵守化學動力學中的一級反應。

而表 5-7 是  $k$  速率常數 ( $\text{min}^{-1}$ ) 為  $\ln C_0/C$  對時間作圖所得到之趨勢線斜率，透過控制不同溫度進行實驗我們可以得到不同溫度的降解數據，接著再透過阿瑞尼斯方程式  $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$ ，其中  $k$  為速率常數 ( $\text{min}^{-1}$ )、 $R$  為常數 ( $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{-1}$ )、 $A$  為本性常數、 $E_a$  活化能 ( $\text{J/mol}$ )、 $e$  為尤拉數 (約為 2.71848)、 $T$  為溫度 (單位為  $\text{K}$ )，計算後即可求得我們反應之活化能。

表 5-7 各觸媒反應速率與相關係數之結果

比較	觸媒種類	反應速率常數 $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	一級反應 $R^2$ 值
不同水熱溫度	TiO <sub>2</sub> /170°C/18hr	0.0037	0.9677
	TiO <sub>2</sub> /180°C/18hr	0.0079	0.9987
	TiO <sub>2</sub> /190°C/18hr	0.0068	0.9447
	TiO <sub>2</sub> /200°C/18hr	0.0061	0.9406
	TiO <sub>2</sub> /210°C/18hr	0.0047	0.9466
不同水熱時間	TiO <sub>2</sub> /180°C/12hr	0.0034	0.9949
	TiO <sub>2</sub> /180°C/18hr	0.0079	0.9987
	TiO <sub>2</sub> /180°C/24hr	0.0047	0.9374
不同添加金屬	TiO <sub>2</sub> +1.0%Cu	0.0057	0.9329
	TiO <sub>2</sub> +1.0%Fe	0.0049	0.9907
	TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag	0.0157	0.9871
不同金屬濃度	TiO <sub>2</sub> /180°C/18hr	0.0079	0.9987
	TiO <sub>2</sub> +0.5%Ag	0.0088	0.9743
	TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag	0.0157	0.9871
	TiO <sub>2</sub> +1.5%Ag	0.0044	0.9271
	TiO <sub>2</sub> +2.0%Ag	0.0041	0.9812
	TiO <sub>2</sub> +2.5%Ag	0.0093	0.9988
	TiO <sub>2</sub> +3.0%Ag	0.0051	0.9630
不同反應溫度	25°C	0.0157	0.9871
	35°C	0.0223	0.9855

(二) 利用不同溫度之降解求出活化能:

表 5-8 不同溫度對亞甲藍之降解效果

TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag/25°C							
時間	0 分	15 分	30 分	45 分	60 分	反應速率 k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
吸收度	0.275	0.241	0.183	0.146	0.109	0.0157	0.9871
降解率	0.000	0.124	0.335	0.469	0.604		
TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag/35°C							
時間	0 分	7.5 分	15 分	22.5 分	30 分	反應速率 k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
吸收度	0.338	0.297	0.261	0.213	0.173	0.0223	0.9855
降解率	0.000	0.121	0.228	0.370	0.479		

實驗討論：

將表 5-8 中 25°C (298K) 的 k 值代入作為 1 式，

$$25^{\circ}\text{C} (298\text{K}) \rightarrow 0.0157 = A \cdot e^{\frac{-Ea}{8.314 \times 298}}$$

再將表 5-8 中 35°C (308K) 的 k 值代入作為 2 式，

$$35^{\circ}\text{C} (308\text{K}) \rightarrow 0.0223 = A \cdot e^{\frac{-Ea}{8.314 \times 308}}$$

將 1 式除以 2 式再取 ln 值，可以得到：

$$-0.35092 = \frac{-Ea \times 10}{8.314 \times 308 \times 298}$$

$$\rightarrow Ea = \frac{8.314 \cdot 308 \cdot 298 \cdot 0.35092}{10} = 26.778 \text{ (KJ/mol)}$$

## 五、回收率及二次降解效果之探討

### (一) 觸媒回收率

	第一次	第二次	回收率
TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag 所秤之重(g)	1.000	0.9420	94.2%

實驗討論：

在觸媒回收率的實驗中，可以得知我們的觸媒在經過 60 分鐘光降解以及 3 次丙酮和 1 次無水酒精清洗中，殘餘之觸媒有 0.9420 公克，回收達 94.2%。

### (二) 二次降解

觸媒種類		0 分鐘	60 分鐘
無添加 第一次	吸收度	0.310	0.168
	降解率	0.000	0.417
無添加 第二次	吸收度	0.270	0.150
	降解率	0.000	0.413
TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag 第一次	吸收度	0.275	0.109
	降解率	0.000	0.604
TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag 第二次	吸收度	0.376	0.163
	降解率	0.000	0.568

實驗討論：

在二次降解的實驗中可以知道，無添加 Ag 之觸媒在第一次降解中降解率達到 41.7%，而在第二次降解中降解率達到 41.3%（標準差 0.0315），二次降解效率可高達 99.0%。而在添加 1.0%Ag 之觸媒中，其第一次降解率達到 60.4%（標準差 0.0325），第二次降解率 56.8%（標準差 0.0227），二次降解效率率可高達 94.0%。由此可以知道我們所製造的觸媒有二次使用的能力

## 六、日光降解

觸媒種類		0 分鐘	60 分鐘
TiO <sub>2</sub> /180°C/18hr	吸收度	0.419	0.098
	降解率	0.000	0.675

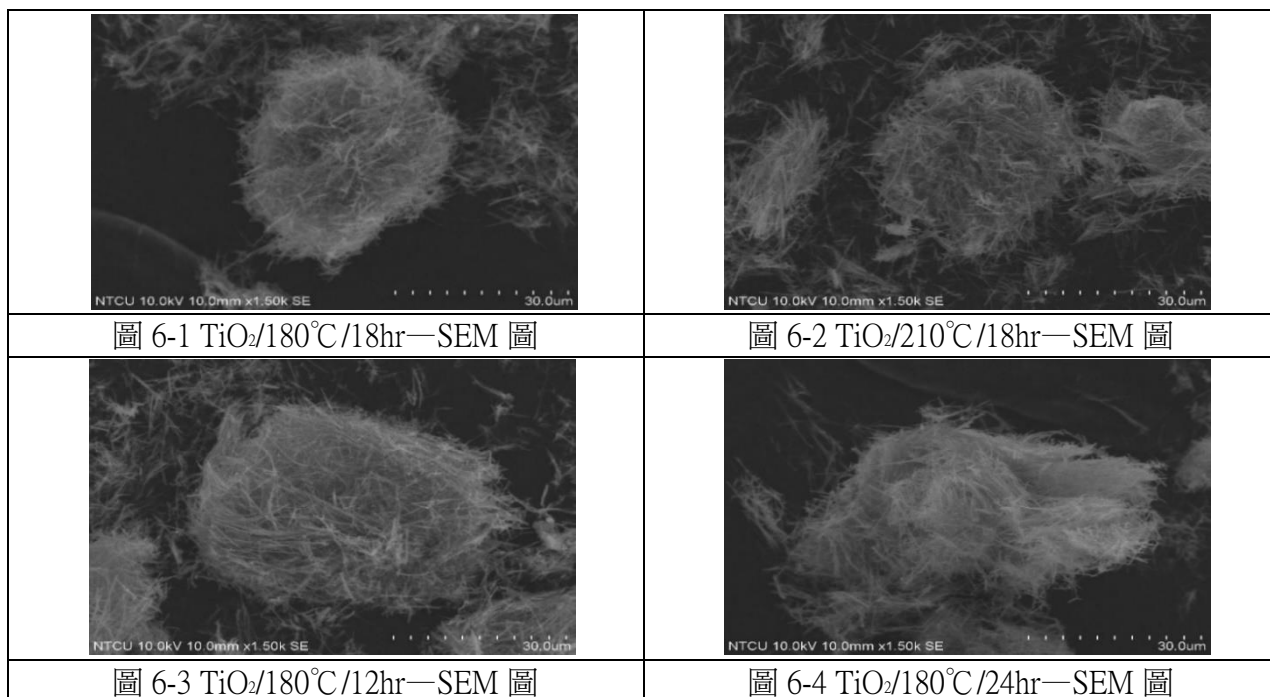
實驗討論：

在以日光降解的實驗中可以知道，TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 在日光的催化下對亞甲藍的降解率為 67.5%（標準差 0.008）大於 TiO<sub>2</sub>+1.0%Ag 的 60.4%，而遠大於 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr 的 41.7%，由此可以知道我們的觸媒在日光催化下，降解效果較在可見光燈管的照射下更好。

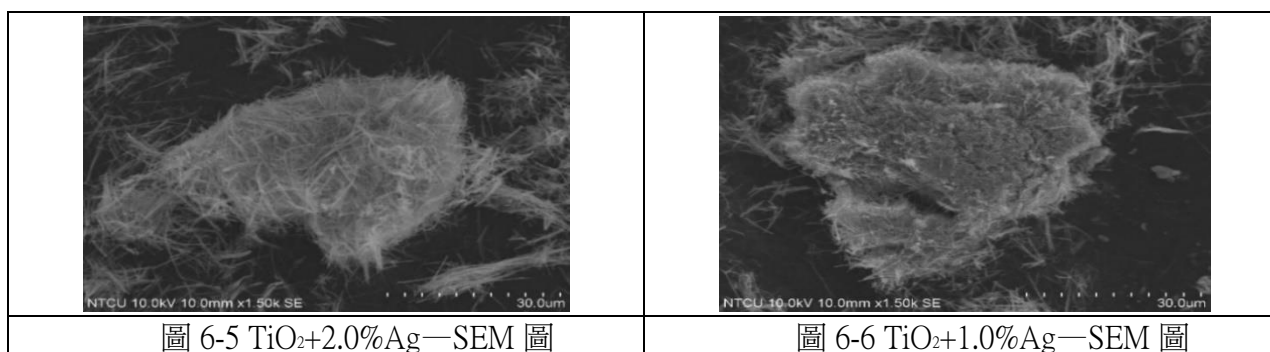
## 陸、儀器分析

### 一、SEM—觀察觸媒表面構造及分布

#### (一) 不同水熱溫度與水熱時間之二氧化鈦奈米線

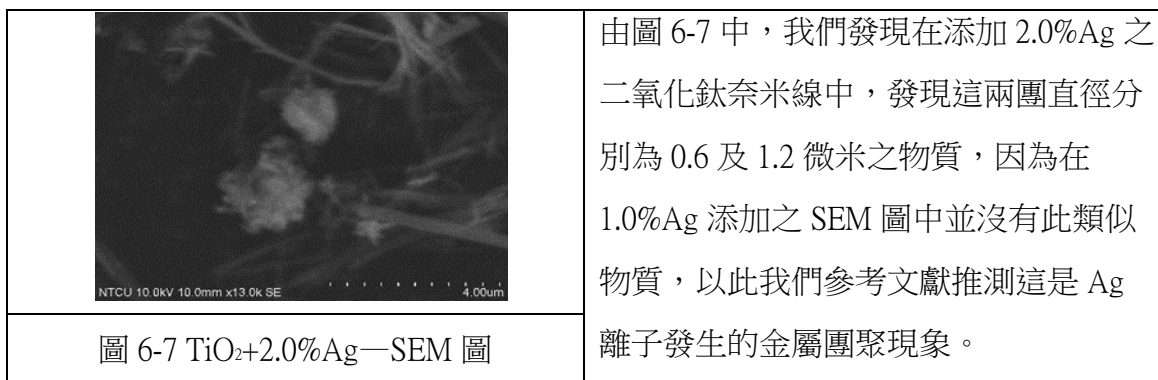


#### (二) 添加金屬銀之二氧化鈦奈米線



實驗討論：由圖 6-1 到 6-6 可看出，無論是何種水熱時間或水熱溫度，我們皆成功合成出二氧化鈦奈米線；奈米線之長度約為 10 至 50 微米，其結構與長度差異不大。

### (三) 添加金屬銀二氧化鈦奈米線之團聚



## 二、氫氧自由基捕捉

本實驗配製濃度為 0.0005M 的對苯二甲酸溶液。將 15 毫升含有對苯二甲酸溶液中，分別加入 10 毫克的二氧化鈦奈米線（180°C/18hr）後，進行光降解，將樣品以 325nm 的激發光進行量測，藉由 2-羥基對苯二甲酸之濃度變化來驗證氫氧自由基的產生。

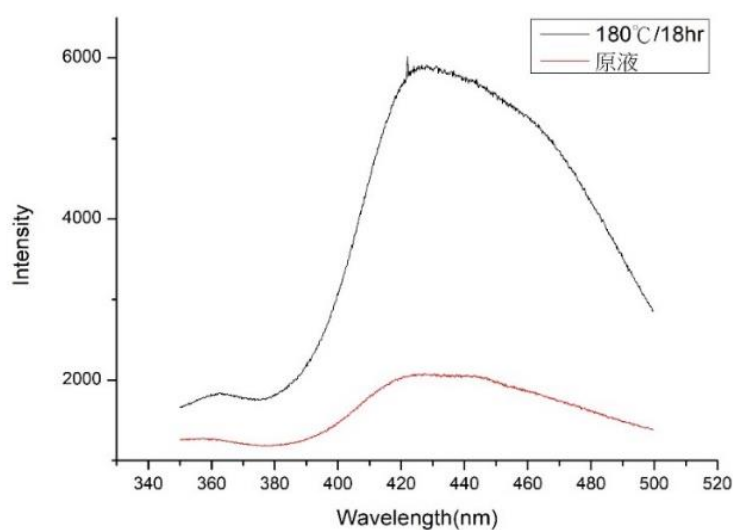


圖 6-8 氫氧自由基捕捉結果

### 實驗討論：

由圖 6-8 中，我們可以發現添加觸媒之對苯二甲酸溶液，在可見光照射下其 2-羥基對苯二甲酸濃度遠大於未添加觸媒之對苯二甲酸溶液，證明我們觸媒在可見光照射下可產生氫氧自由基。

### 三、XRD—X 光繞射儀分析

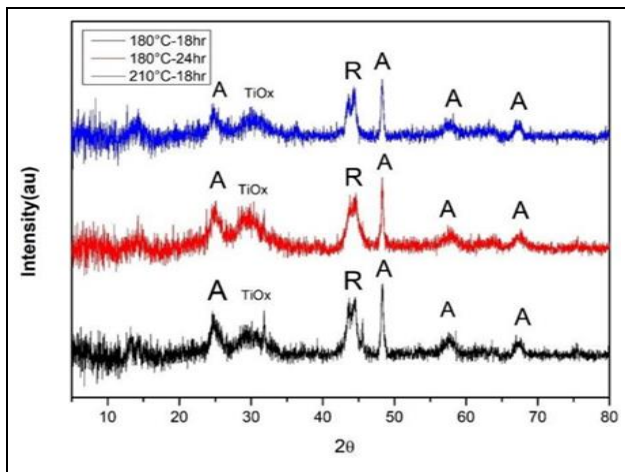


圖 6-9 X 光繞射儀分析  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/24\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$

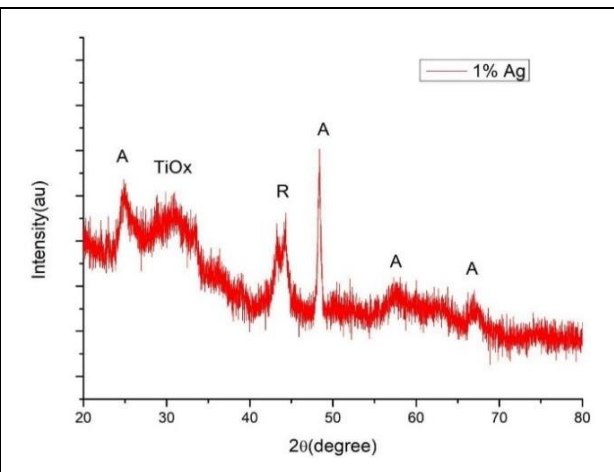


圖 6-10 X 光繞射儀分析  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$

由 XRD 分析：

由圖 6-9 中和圖 6-10 中的繞射峰中，將下列三組：同水熱溫度（ $180^\circ\text{C}$ ）但不同時間（18hr、24hr）、同水熱時間（18hr）但不同溫度（ $180^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C}$ ）、最佳載體和最佳載體添加 1.0%Ag，分別比較數據後，我們發現不論是哪組數據皆在  $2\theta$  約等於 25、48、57.5、67.5 時出現有利於光催化的銳鈦礦相（A）、 $2\theta$  約等於 44 時出現不利於光催化的金紅石相（R）還有  $2\theta$  約等於 30 時出現非晶型的二氧化鈦（ $\text{TiO}_x$ ），晶體結構相差不大，但其降解率如表 5-3（ $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  為 41.7%和  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  為 23.9%）、表 5-4（ $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/24\text{hr}$  為 25.0%）和表 5-5（ $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  為 60.4%）中所示，降解率相差 10%以上，因此我們推測晶體結構並不是主要造成降解效果差異之處。

#### 四、DRS—漫反射光譜分析

為了透過各觸媒的波長求得其能階差，運用  $eV = \frac{1240 (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)}$ ，並從能階差判斷觸媒降解效果，選用 TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr、TiO<sub>2</sub>+1.0%Ag、TiO<sub>2</sub>+2.0%Ag 的二氧化鈦奈米線進行 DRS 分析

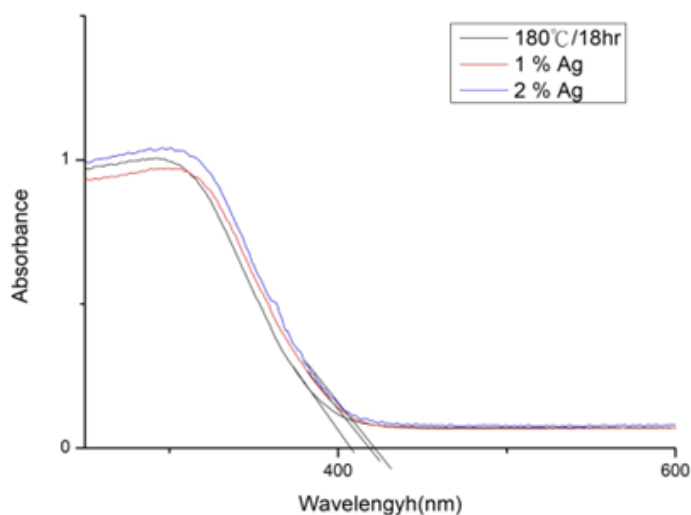


圖 6-11 DRS 分析

由 DRS 分析：

表 6-1 觸媒波長與能階差比較		
觸媒種類	波長 (nm)	能階差 (eV)
TiO <sub>2</sub> /180°C/18hr	406.0	3.05
TiO <sub>2</sub> +1.0%Ag	418.1	2.95
TiO <sub>2</sub> +2.0%Ag	422.2	2.93

將圖 6-11 中的數據經由  $eV = \frac{1240 (eV \cdot nm)}{\lambda (nm)}$  計算後可得到表 6-1 的結果，比對數據後可以發現，180°C/18hr 能階差 (3.05eV) 大於添加 1.0%銀 (2.95eV) 以及添加 2.0%銀 (2.93eV)，由此數據可證實添加銀能夠降低能階差，更利於電子電洞對產生。



## 五、PL—螢光分光光譜儀分析

選用  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的觸媒進行 PL 分析，比較其電子電洞強度。

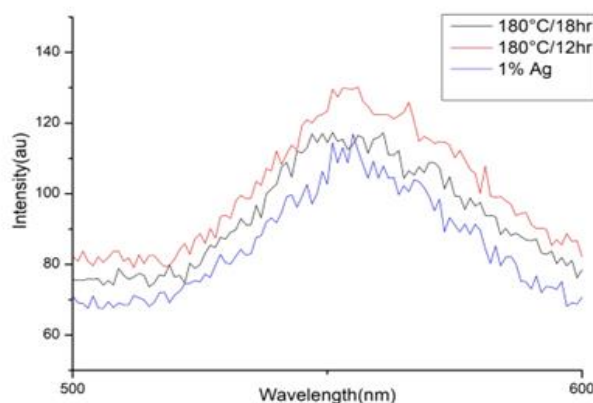


圖 6-12 PL—螢光分光光譜儀分析

由 PL 分析：

在圖 6-12 中我們發現在波長約 550 (nm) 處有著強度最高的電子電洞對，其中電子電洞對強度最強的為  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$  的觸媒，而  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的觸媒電子電洞對強度又以  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的觸媒較弱，而電子電洞對強度越高，電子及電洞結合速率越快，即電子電洞對存在時間越短，不利於反應的產生，因此可證實  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  之觸媒降解反應優於其他兩者。

## 六、BET—孔徑分析儀分析：

利用各觸媒的比表面積以及孔徑大小進行比較，判斷降解效果差異，選用  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  進行 BET 分析。

觸媒條件	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	average pore diameter (Å)	降解率 (%)
$\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$	28.9889	157.899	60.4
$\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$	25.2616	183.119	16.5
$\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$	32.8959	142.680	19.2
$\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$	33.9796	160.954	41.7
$\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$	23.4838	163.862	22.4

(一) 由 BET 分析：

將  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  與  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$  的觸媒比較， $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的孔徑以及比表面積皆大於  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ ，因此我們得知  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  降解效果優於  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$  的載體觸媒。接著將  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  與  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的觸媒進行比較，雖然  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的孔徑半徑小於  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的觸媒但其比表面積遠大於  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的觸媒，因此得知  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  優於  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的載體觸媒。最後進行  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的觸媒和  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$  的觸媒比較， $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  比表面積略大於  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$  的觸媒，而其孔徑遠小於  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$  的觸媒，但  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的觸媒降解率遠高於  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$  的觸媒，我們推測原因為金屬濃度增高時發生了金屬團聚現象使得尺度增加，光降解效果因此降低。

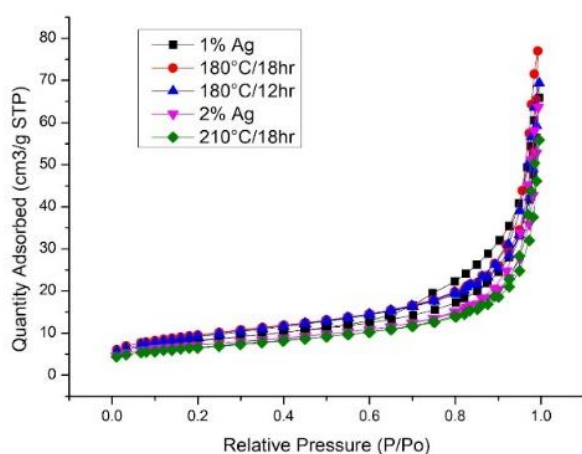


圖 6-13 吸脫附曲線圖

(二) 由吸脫附曲線可看出：

在圖 6-13 中我們可以發現，五種觸媒在比壓趨近於 1.0 的時候吸附量大幅提升，其圖形趨近於 TYPE III 之吸脫附曲線圖，此圖形代表其吸附分子間親和力較固體材料表面間作用力大，且我們認為其遲滯迴圈為 H3 型迴圈，代表觸媒內有狹縫狀之孔洞存在，而從未添加金屬之觸媒 ( $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ 、 $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$ )，可看出吸脫附曲線之峰值差距較為明顯，代表觸媒在不同的水熱時間以及溫度較添加金屬影響較大，同時也可看出比表面積為影響為添加金屬之二氧化鈦奈米線載體之原因 (觸媒降解能力  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr} > \text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr} > \text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$ )。但從添加金屬之觸媒 ( $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ 、 $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$ ) 以及最佳之二氧化鈦奈米線載體 ( $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$ )，可看出兩不同金屬濃度之吸脫附曲線峰值差距較不明顯，且添加金屬後之觸媒比表面積較二氧化鈦奈米線載體小，因此我們推測觸媒在添加金屬時，比表面積並非影響添加金屬觸媒之效果的主因。

## 柒、結論

### 一、P25 二氧化鈦降解

- (一) P25 在可見光的催化下對亞甲藍的降解率僅為 12.6%遠小於  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的 60.4% 以及  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的 41.7%。
- (二) 因此我們可以知道經過改質後的二氧化鈦奈米線能夠有效提升其可見光降解之效果。

### 二、水熱溫度以 $180^\circ\text{C}$ 擁有最佳效果

- (一) 由 BET 與吸脫附曲線圖檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的比表面積大於  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$ ，造成  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  光降解速率較快。
- (二) 由 XRD 與 SEM 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  與  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  結構差異不大，因此我們推測結構並非造成水熱時間影響降解效果之原因。
- (三) 造成水熱溫度以  $180^\circ\text{C}$  擁有最佳效果之原因我們認為因其比表面積較大。

### 三、水熱時間以 18hr 擁有最佳效果

- (一) 由 PL 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的電子電洞對強度優於  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ ，造成  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  光降解速率較快。
- (二) 由 BET 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的孔徑大於  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/12\text{hr}$ ，造成  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  光降解速率較快。
- (三) 由 XRD 與 SEM 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  與  $\text{TiO}_2/210^\circ\text{C}/18\text{hr}$  結構差異不大，因此我們推測結構並非造成水熱時間影響降解效果之原因。
- (四) 造成水熱時間以 18hr 擁有最佳效果之原因為電子電洞強度以及孔徑大小。

### 四、添加銀金屬有利於光降解反應

- (一) 由 DRS 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的能階差高於  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ ，造成  $\text{TiO}_2$  添加 Ag 金屬光降解速率較無添加快。
- (二) 由 PL 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的電子電洞對強度劣於  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ ，造成  $\text{TiO}_2$  添加 Ag 金屬光降解速率較無添加快。
- (三) 由 BET 與吸脫附曲線圖檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  的比表面積大於  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$ ，因此我們推測添加金屬會造成比表面積大小下降。
- (四) 由 XRD 與 SEM 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  與  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  結構差異不大，因此我們推測結構並非造成添加 Ag 金屬影響水熱效果之原因。
- (五) 造成添加 Ag 擁有最佳效果之原因為能階差以及電子電洞強度大小。

## 五、添加 1.0%Ag 為最佳添加金屬濃度

- (一) 由 DRS 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  與  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$  能階差差異不大，因此我們推測能階差並非造成添加不同 Ag 濃度對降解效果差異之原因。
- (二) 由 SEM 檢測中，可發現  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$  有出現金屬團聚的現象，而  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  則未出現，因此我們推測金屬團聚是造成添加 1.0%Ag 為最佳添加金屬濃度之原因。
- (三) 由 BET 與吸脫附曲線圖中，可發現  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  之比表面積大於  $\text{TiO}_2+2.0\%\text{Ag}$ ，因此我們推測當金屬發生團聚現象時，會對二氧化鈦奈米線造成擠壓，導致比表面積下降，而使反應能力下滑。

## 六、利用動力學的討論找出二氧化鈦奈米線之活化能

- (一) 由於光催化反應屬於一級反應，因此我們將數據代入  $\ln C_0/C=kT$  公式，得出 k 值即為反應速率常數。
- (二) 我們在溫度為 25 度與 35 度時使用  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  觸媒降解亞甲藍，並使用得出之 k 值帶入阿瑞尼斯方程式，最後得出活化能約為 26.778 (KJ/mol)。

七、由氫氧自由基分析中可以證實二氧化鈦奈米線觸媒確實可以產生高活性的氫氧自由基，代表我們的觸媒與 Fenton 法相同，皆利用氫氧自由基使染料產生化學鍵的斷裂使其濃度下降，而非單純觸媒的吸附作用。

## 八、回收率及二次降解效果之探討

- (一) 在回收率的實驗結果中可以知道我們的觸媒在經過 60 分鐘光降解以及 3 次丙酮和 1 次無水酒精清洗中，我們可以知道我們殘餘處有 0.9420 公克，回收達 94.2%。
- (二) 在二次降解的實驗中我們可以知道  $180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  之觸媒第一次降解率為 41.7%，而第二次降解率達到 41.3%，二次使用效率為 99.0%。而在  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  中第一次降解率為 60.4%，第二次降解率為 56.8%，二次使用效率為 94.0%，可證明我們所合成之觸媒具有重複使用之能力，符合綠色化學之理念。

## 九、日光降解

- (一)  $\text{TiO}_2/180^\circ\text{C}/18\text{hr}$  在日光催化下的降解率 67.5% 大於其在可見光燈管下的 41.7%，以及  $\text{TiO}_2+1.0\%\text{Ag}$  的 60.4%。
- (二) 因此我們可以得知我們的觸媒在日光下降解效果較使用可見光燈管降解效果好，而我們推測的原因為日光中含有紫外光，使光觸媒更容易激發電子產生電子電洞，進而提升光降解之效果。

## 捌、未來展望

- 一、我們由實驗數據發現，添加銀雖然可以降低能階差與電子電洞結合速率，提高降解效果。但同時也會降低比表面積，我們經過資料查詢後，發現可以利用加入酸鹼提高表面積，我們希望繼續改善製程，提高降解效率，讓我們的觸媒發揮更大的效益。
- 二、經過文獻查詢，二氧化鈦奈米線除了可以降解染料保護環境外，還有以下應用空間：  
改善太陽能電池效率、製造醫療設備等用途，我們想繼續進行奈米線製程的研究，希望我們的奈米線除了能降解染料外，在改善太陽能電池效率、製造醫療設備應用皆有不錯的效果。
- 三、經由日光降解實驗我們發現二氧化鈦奈米線觸媒在取之不盡用之不竭的日光照射下，具有良好的降解效果，又具有可重複使用且降解時不會產生廢棄物之特性。未來我們期望可以推廣我們的觸媒實際應用於工業廢水的處理，為環境盡一份心力。

## 玖、參考資料及其他

- 一、國立中興大學化學工程學系碩士學位論文—2017（黃）—水熱法製備二氧化鈦奈米管及鐵改質後之光降解應用
- 二、國立中山大學環境工程研究所碩士論文—2014（吳）—改質奈米二氧化鈦光觸媒結合塗料降解亞甲基藍之研究
- 三、中華民國第 52 屆中小學科學展覽會—2012（林）—鈦神奇-二氧化鈦光觸媒的製備及應用
- 四、中華民國第 44 屆中小學科學展覽會—2004（林）—神奇的奈米光觸媒（TiO<sub>2</sub>）Magical-Nano - Photocatalysts
- 五、中華民國第 61 屆中小學科學展覽會—2021（吳）—別「碳」氣!讓稻穀「銀」你變「醇」!——奈米光觸媒還原 CO<sub>2</sub> 為 CH<sub>3</sub>OH 與 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
- 六、國立中興大學化學工程學研究所碩士學位論文—2018（黎）—水熱法製備釩酸銀於二氧化鈦奈米線 Z-scheme 觸媒系統及其光催化二氧化碳還原成甲醇之應用

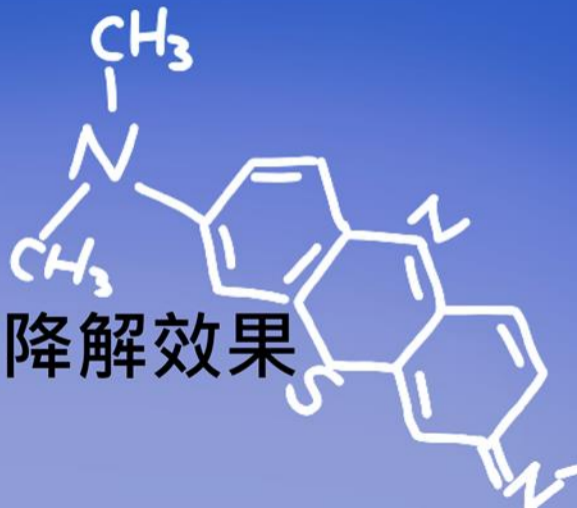
## 【評語】 052403

此作品提出水熱法改質 P25 二氧化鈦光觸媒材料形成奈米線觸媒，並透過摻雜銀提升其可見光應答光觸媒材料降解污染物效能，實驗透過亞甲基藍作為水中污染物模擬物質，並予以進行光催化降解實驗。由於光觸媒材料針對廢水、廢氣或 V O C 降解處理已有廣泛研究文獻，而金屬改質 P25 亦有許多研究提出，但主要議題在於奈米材料實際應用時，其觸媒材料需固定化、或利用磁性材料、亦或是透過塗布於基板上，以利回收或連續性使用，該研究應可朝向製備之材料可以固定技術開發，同時朝向實際廢水處理應用為方針。歷屆科展作品亦有許多研究發想，建議可以搜尋了解，以利光觸媒材料更能落實發展於現實中廢水處理。此外，活化能數據僅有兩個實驗溫度所獲得，此將不具其可信度，需進行多點溫度之降解效能實驗。

## 作品海報

# 藍已去除—

探討二氧化鈦奈米線在不同製程下對亞甲藍的降解效果





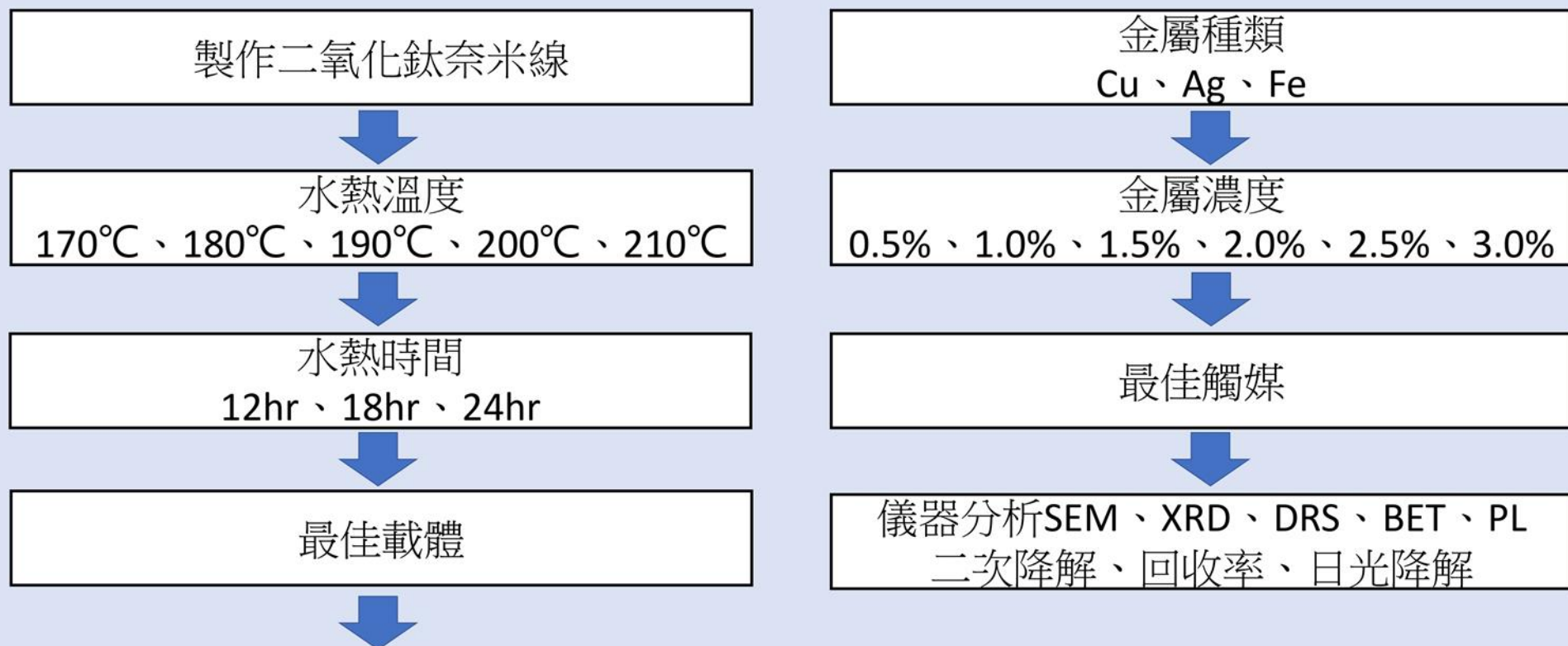
# 壹、摘要與實驗動機

在2021年冬天，台灣面臨20年來最大的缺水危機，身處中部的我們面臨「供五停二」的情況。本研究是探討將P25二氧化鈦改質成二氧化鈦奈米線。首先我們在五種不同水熱溫度和三種水熱時間中，發現以180°C/18hr為最佳二氧化鈦奈米線載體製程條件，在可見光照射下降解率達41.7%。接著我們在最佳二氧化鈦奈米線載體添加三種不同金屬和六種金屬濃度中，找出最佳二氧化鈦奈米線觸媒之製程為二氧化鈦奈米線載體添加1.0%Ag，降解率為60.4%。最後再進行觸媒之XRD、SEM、PL、氫氧自由基檢測、BET、DRS分析、觸媒回收率、二次降解及日光降解之效果。本實驗異於一般二氧化鈦奈米線降解之處為我們光源是使用可見光，不同於往常研究使用的紫外光。

# 貳、研究目的

- 一、探討不同水熱溫度下二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果
- 二、探討不同水熱時間下二氧化鈦奈米線降解亞甲藍之效果
- 三、探討不同金屬種類添加在二氧化鈦奈米線上降解亞甲藍之效果
- 四、探討不同金屬濃度附著在二氧化鈦奈米線上降解亞甲藍之效果
- 五、利用動力學的討論找出二氧化鈦奈米線之活化能
- 六、探討觸媒二次降解效率與回收率

# 參、實驗流程圖



# 肆、研究結果

## 一、P25二氧化鈦於可見光的降解效果

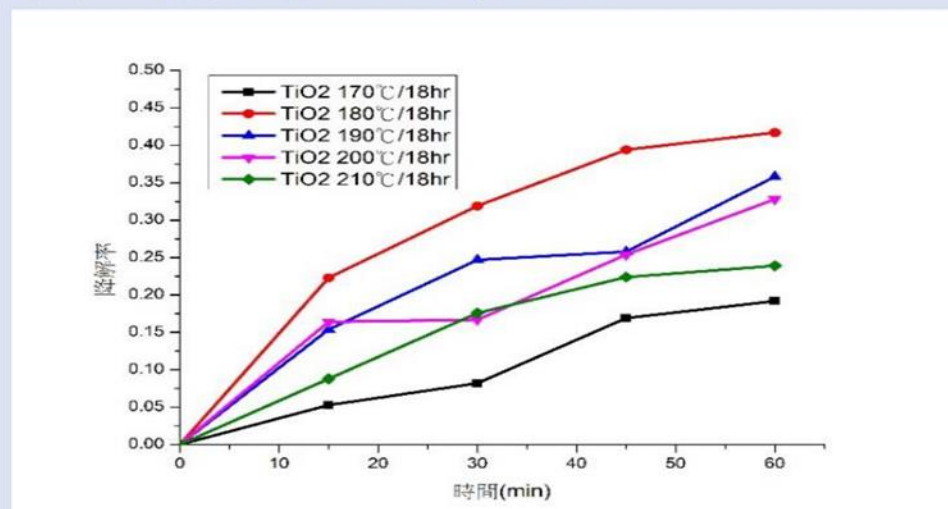
表4-1 P25二氧化鈦降解之數據

金屬濃度		0分鐘	60分鐘
P25 二氧化鈦	吸收度	0.419	0.366
	降解率	0.000	0.126

P25二氧化鈦之降解率：12.6 %

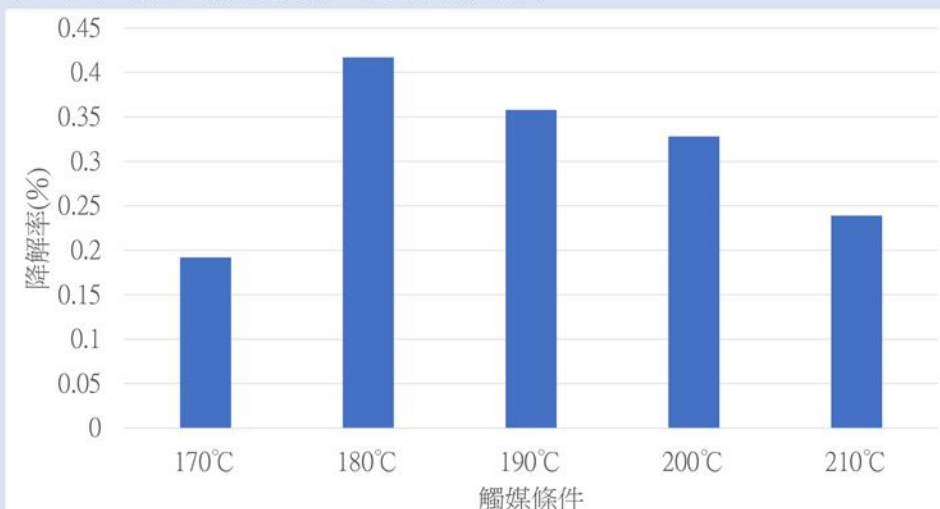
## 二、不同水熱溫度對亞甲藍降解效果之影響

### (一)不同水熱溫度下之觸媒降解效果



降解率為：180°C > 190°C > 200°C > 210°C > 170°C

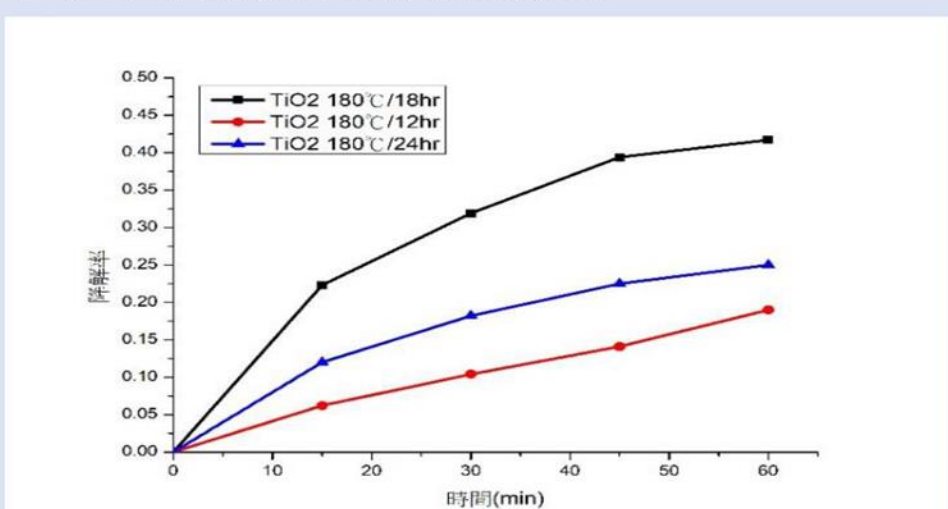
### (二)不同水熱溫度下之觸媒降解率



以水熱溫度180°C為最佳製程，降解率達41.7%

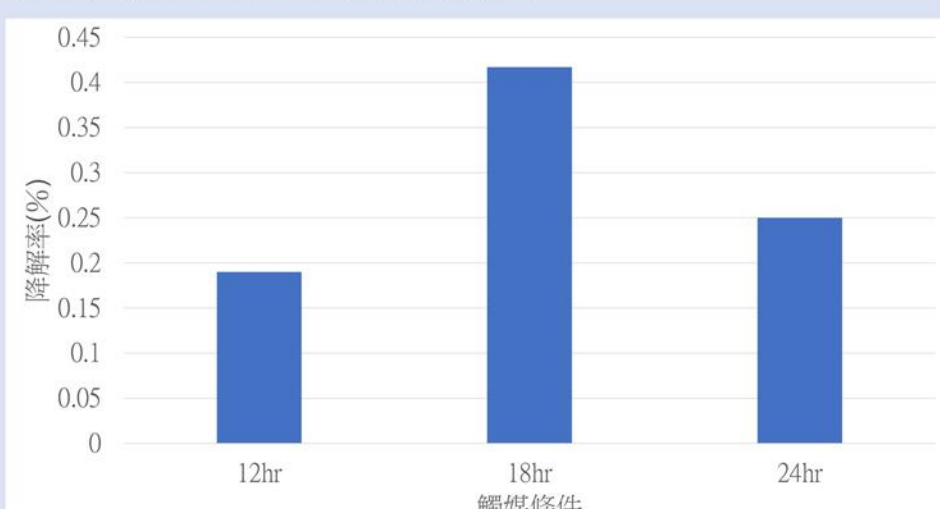
## 三、不同水熱時間對亞甲藍降解效果之影響

### (一)不同水熱時間下之觸媒降解效果



降解率為：18hr > 24hr > 12hr

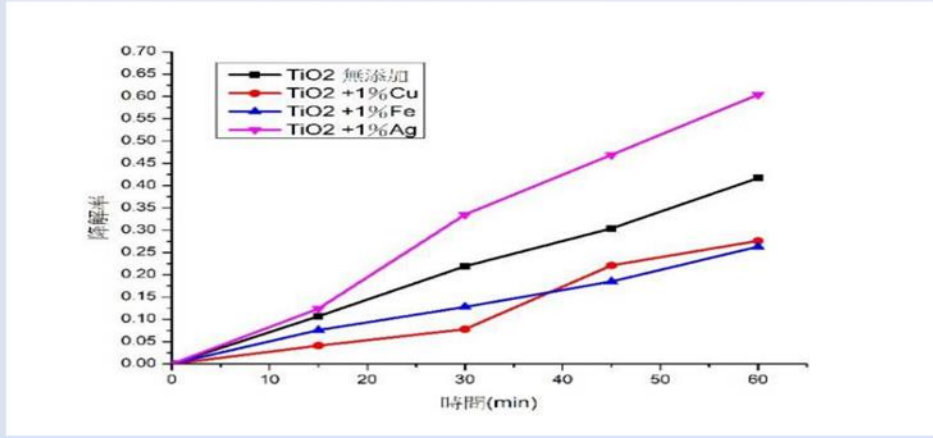
### (二)不同水熱時間下之觸媒降解率



以水熱時間18hr為最佳製程，降解率達41.7%

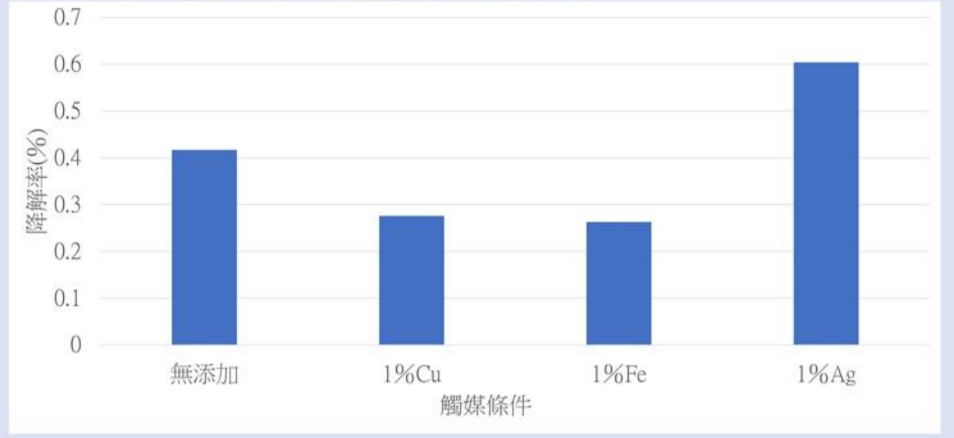
#### 四、不同金屬種類和濃度之製程對亞甲藍降解效果之影響

(一) 180°C/18hr 添加不同金屬下降解之效果



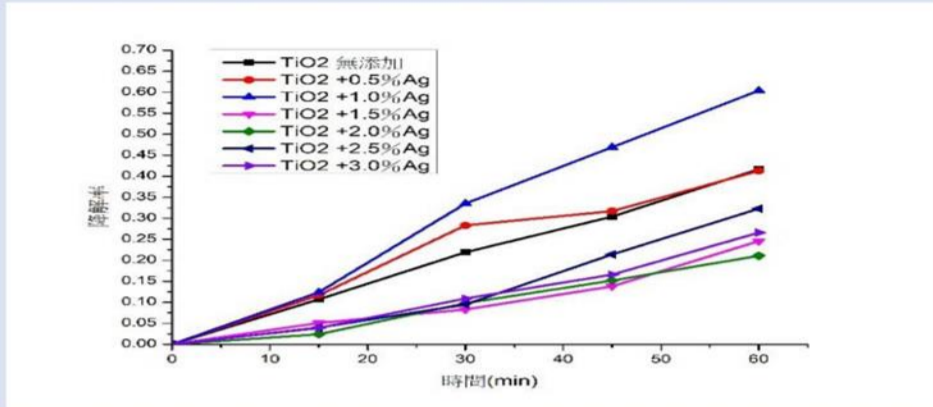
降解率為：1.0%Ag > 無添加 > 1.0%Cu > 1.0%Fe

(二) 180°C/18hr 添加不同金屬之觸媒降解率



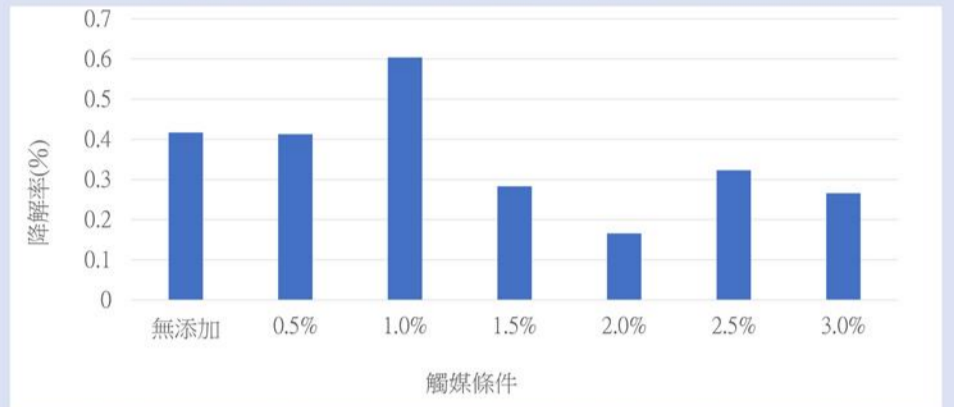
添加1.0%Ag為最佳，降解率達60.4%

(三) 180°C/18hr 添加不同金屬濃度下之觸媒降解效果



降解率為：1.0% > 無 > 0.5% > 2.5% > 3.0% > 1.5% > 2.0%

(四) 180°C/18hr 添加不同金屬濃度下之觸媒降解率



添加1.0%Ag為最佳，降解率達60.4%

#### 五、二次降解、回收率、日光降解

表4-2 降解後觸媒之回收

	第一次	第二次	回收率
TiO2+1.0%Ag 所秤之重(g)	1.000	0.9420	94.2%

回收率為：94.2%

表4-4 180°C/18hr 在日光催化下之降解效果

觸媒種類	0分鐘	60分鐘
180°C/18hr	降解率 0.000	0.675

降解率：日光催化180°C/18hr > 1.0%Ag > 180°C/18hr

表4-3 180°C/18hr 和添加1.0%Ag 之再現率

觸媒種類	0分鐘	60分鐘
180°C/18hr 第一次	降解率 0.000	0.417
180°C/18hr 第二次	降解率 0.000	0.413
TiO2+1.0%Ag 第一次	降解率 0.000	0.604
TiO2+1.0%Ag 第二次	降解率 0.000	0.568

180°C/18hr 之再現率：99.0%、添加1.0%Ag 再現率：94.0%

#### 伍、降解反應之動力學探討

表5-1 TiO2+1.0%Ag 在不同溫度對亞甲藍之降解效果

溫度	0分	15分	30分	45分	60分	反應速率k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
25°C	0.000	0.124	0.335	0.469	0.604	0.0157	0.9871
35°C	0.000	7.5分	15分	22.5分	30分	0.0223	0.9855

活化能

$$E_a = \frac{8.314 \cdot 308 \cdot 298 \cdot 0.35092}{10} = 26.778 \text{ (KJ/mol)}$$

#### 陸、儀器分析

(一) 掃描式電子顯微鏡(SEM)

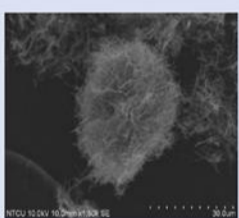


圖6-1-1  
180°C/18hr

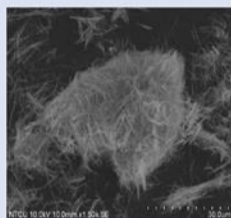


圖6-1-2  
180°C/12hr

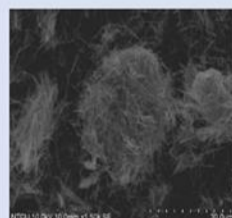


圖6-1-3  
210°C/18hr

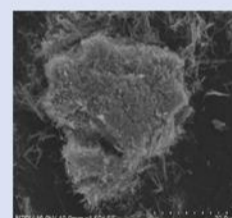


圖6-1-4  
180°C/18hr+1.0%Ag

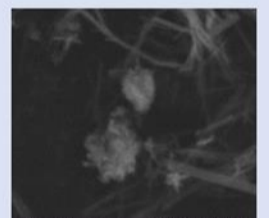


圖6-1-5  
180°C/18hr+2.0%Ag

圖6-1-1~圖6-1-4皆成功合成出二氧化鈦奈米線載體、圖6-1-5中180°C/18hr+2.0%Ag 出現團聚現象

(二) 氫氧自由基捕捉

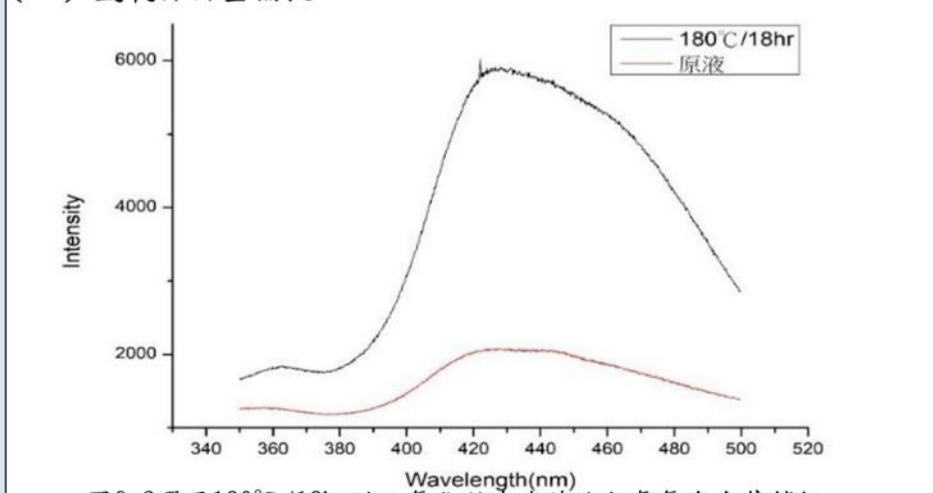


圖6-2 選用180°C/18hr 的二氧化鈦奈米線進行氫氧自由基捕捉

觸媒在可見光照射下可產生氫氧自由基

(三) 螢光分光光譜儀(PL)

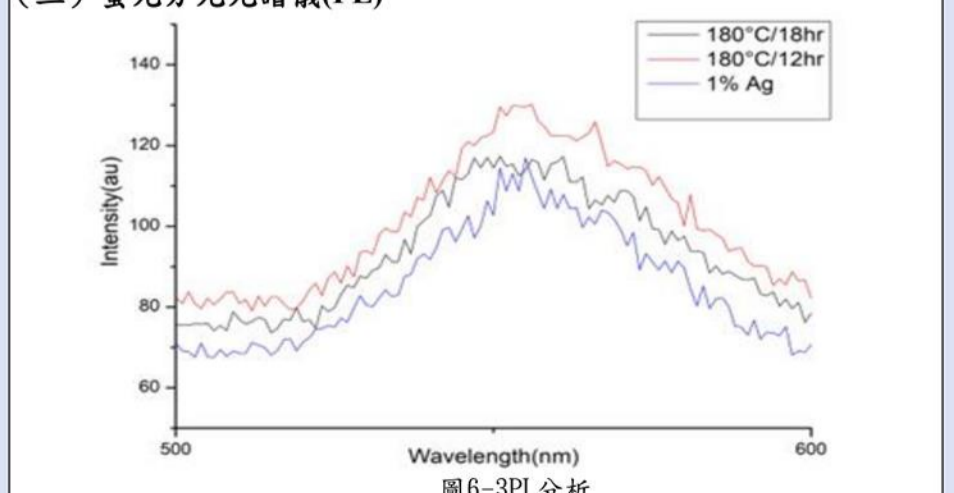


圖6-3 PL 分析

強度：180°C/12hr > 180°C/18hr > 180°C/18hr+1.0%Ag

#### (四) X光繞射儀(XRD)

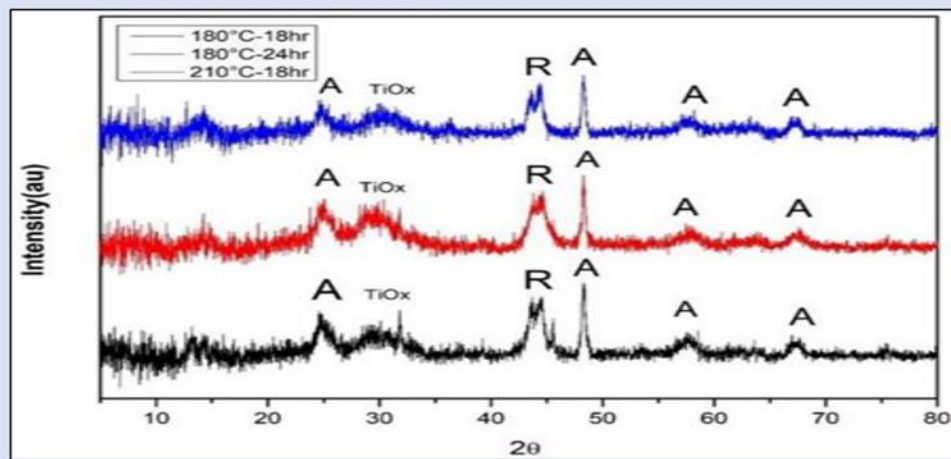


圖6-4-1選用180°C/18hr、180°C/24hr、210°C/18hrXRD分析

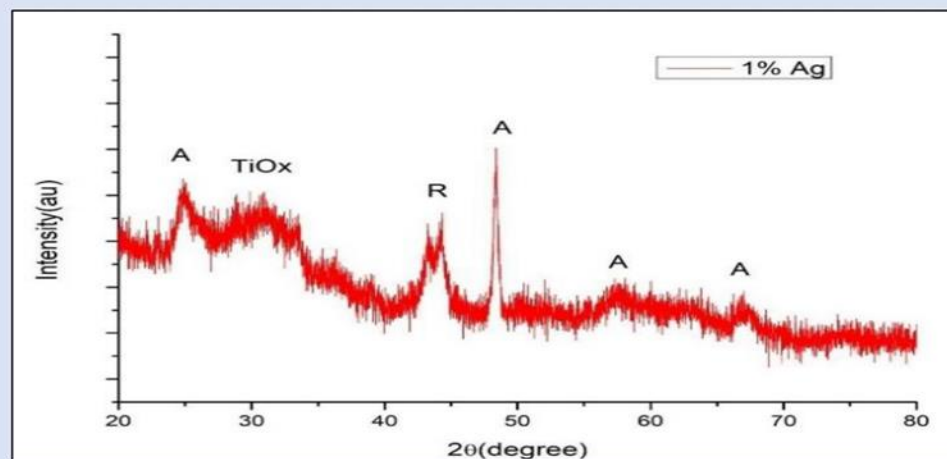
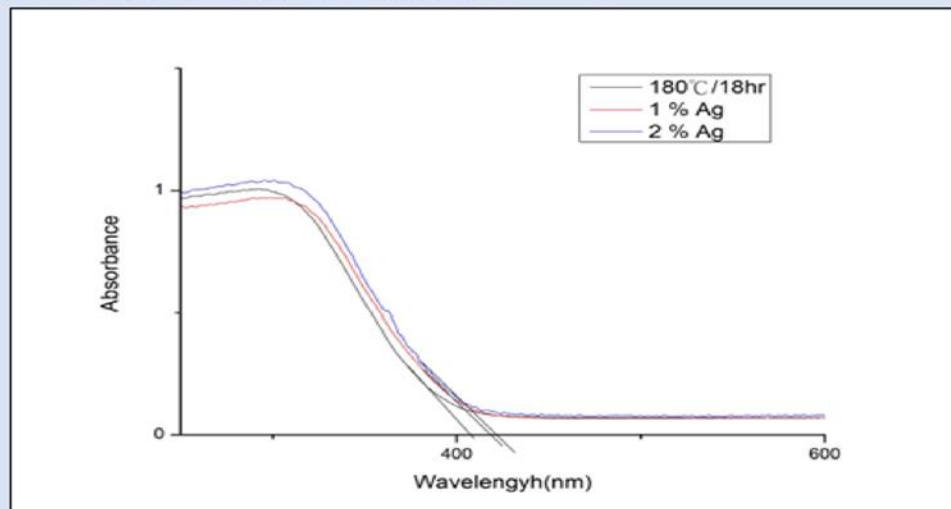


圖6-4-2選用TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr+1.0%AgXRD分析

我們推測晶體結構並不是主要造成降解效果差異之處

#### (五) 紫外光分光光度計(DRS)



添加銀能夠降低能階差，更利於電子電洞對產生

表6-5-1觸媒波長與能階差比較

觸媒種類	波長 (nm)	能階差 (eV)
180°C/18hr	406.0	3.05
180°C/18hr+1.0%Ag	418.1	2.95
180°C/18hr+2.0%Ag	422.2	2.93

圖6-5為TiO<sub>2</sub>/180°C/18hr、TiO<sub>2</sub>+1.0%Ag、TiO<sub>2</sub>+2.0%Ag的二氧化鈦奈米線進行DRS分析

能階差大小依序為：180°C/18hr > 1.0%Ag > 2.0%Ag

#### (六) 孔徑分析儀(BET)分析

表6-6-1孔徑分析儀 (BET) 分析

觸媒條件	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	average pore diameter (Å)	降解率 (%)
180°C/18hr+1.0%Ag	28.9889	157.899	60.4
180°C/18hr+2.0%Ag	25.2616	183.119	16.5
180°C/12hr	32.8959	142.680	19.2
180°C/18hr	33.9796	160.954	41.7
210°C/18hr	23.4838	163.862	22.4

1. 水熱時間18hr的觸媒孔徑以及表面積皆大於水熱時間12hr的觸媒
2. 水熱溫度180°C的觸媒表面積遠大於水熱溫度210°C的觸媒
3. 添加1.0%Ag觸媒之表面積略大於添加2.0%Ag的觸媒，但添加1.0%Ag的觸媒降解率遠高於添加2.0%Ag的觸媒

#### 柒、結論與未來展望

##### 一、結論

- (一) P25二氧化鈦降解率僅12.6%，但製成奈米線後可大幅提升降解率，最高達到41.7%
- (二) 不同水熱條件下之二氧化鈦觸媒對亞甲藍之光降解效果：
  1. 不同水熱溫度下光降解效果依序為：180°C > 190°C > 200°C > 210°C > 170°C
  2. 不同水熱時間下光降解效果依序為：18hr > 24hr > 12hr
- (三) 比較二氧化鈦觸媒添加不同金屬種類與濃度時對亞甲藍之光降解效果：
  1. 不同金屬種類時光降解效果依序為：1.0%Ag > 無添加 > 1.0%Cu > 1.0%Fe
  2. 不同銀金屬濃度光降解效果依序為：1.0% > 無添加 > 0.5% > 2.5% > 3.0% > 1.5% > 2.0%
- (四) 本實驗確認最佳觸媒條件為180°C、18hr並添加1.0%Ag時可達到最佳降解效果，降解率為60.4%
- (五) 將不同條件的觸媒進行儀器檢測 (SEM、XRD、DRS、PL、BET、氫氧自由基)
  1. 由SEM圖分析可確認本實驗成功合成出二氧化鈦奈米線載體，確認此光觸媒為奈米級
  2. 由SEM與BET圖分析可發現添加金屬濃度較高時可能造成觸媒表面積下降以及金屬團聚現象
  3. 由XRD圖可推測出晶體結構並不是造成光降解效果差異之主要原因
  4. 由氫氧自由基分析圖可確認本觸媒在可見光照射下可產生高活性的氫氧自由基
  5. 由DRS圖可得知能階差大小依序為：180°C/18hr > 1.0%Ag > 2.0%Ag
  6. 由PL圖可得知電子電洞結合率：180°C/12hr > 180°C/18hr+1.0%Ag
  7. 由BET圖可發現觸媒表面積大小依序為：180°C/18hr > 180°C/12hr > 210°C/18hr
- (六) 本實驗之180°C/18hr+1.0%Ag回收率94.2%
- (七) 本實驗之觸媒180°C/18hr二次降解再現率為99.0%、180°C/18hr+1.0%Ag二次降解再現率為94.0%
- (八) 在日光催化下之180°C/18hr觸媒之降解率達到67.5%大於180°C/18hr+1.0%Ag
- (九) 本研究利用阿瑞尼斯方程式成功計算出此光降解反應的活化能約為26.78 (KJ/mol)

##### 二、未來展望

- (一) 我們由實驗數據發現，添加銀雖然可以降低能階差與電子電洞結合速率，提高降解效果。但同時會降低比表面積，我們經過資料查詢後，發現可以利用加入酸鹼提高表面積，我們希望繼續改善製程，提高降解效率，讓我們的觸媒發揮更大的效益。
- (二) 經由日光降解實驗我們發現二氧化鈦奈米線觸媒在取之不盡用之不竭的日光照射下，具有良好的降解效果，又具有可重複使用之特性。我們期望可以推廣我們的觸媒用於工業廢水的處理，為環境盡一份心力。

#### 捌、參考文獻

- 一、國立中興大學化學工程學系碩士學位論文—2017 (黃) —水熱法製備二氧化鈦奈米管及鐵改質後之光降解應用
- 二、國立中山大學環境工程研究所碩士論文—2014 (吳) —改質奈米二氧化鈦光觸媒結合塗料降解亞甲基藍之研究
- 三、中華民國第 52 屆中小學科學展覽會—2012 (林) —鈦神奇—二氧化鈦光觸媒的製備及應用
- 四、國立中興大學化學工程學研究所碩士學位論文—2018 (黎) —水熱法製備鈎酸銀於二氧化鈦奈米線 Z-scheme觸媒系統及其光催化二氧化碳還原成甲醇之應用