

2010年臺灣國際科學展覽會
優勝作品專輯

編號：030019-10

作品名稱

光觸媒結合分子篩—去團聚及光催化效果探討
**Photocatalyst Supported on Zeolite—Control of
Dispersion and Catalytic Activity**

得獎獎項

化學科大會獎三等獎

學校名稱：國立台南第一高級中學

作者姓名：許晉嘉、鄭守恩

指導老師：鄭淑君

關鍵詞：光觸媒、幾丁質、高矽分子篩

作者簡介



我叫許晉嘉，喜歡唱歌，在國高中皆參加合唱團。國小開始參與國內外數理競賽。曾在 2007 年就讀國二時獲邀參加美國數學聯盟(ARML)競賽，得到全隊最高分獎，98 學年度全國數學科能力競賽三等獎。

我對於自然科學有極大的興趣，喜歡了解事物的本質和原理。自從國一開始接觸科展，在一次次的實驗中，找尋方法克服遇到的困難，統合數據歸納出結果，在過程中學習到研究的精神，也更加深我對研究的熱忱。

我喜歡探索未知的過程，不再一味接受課本的知識，而是發現問題、解決問題，更愛完成一份報告的成就感和滿足感，那是難以言喻的一種喜悅。今年參加國際科展，磨練自己，也希望開闊自己的視野。

My name is Chin-chia Hsu. I love singing and join the choir both in junior and senior high school. Since elementary school, I have participated in math competitions home and abroad. I have been invited to attend American Regions Mathematics League and was awarded the Team Winner Prize. I have also acquired the third Award in the 2009 National Mathematics Proficiency Competition.

I have a great interest in natural science. I love understanding the basic characteristics and theorem of everything. I began to do research in 8th grade. During the experiments, I tried to find solutions to difficulties and draw conclusions based on the figures gained from the experiments. My enthusiasm for scientific research deepened as I learned the essence of doing research.

I enjoy exploring the unknown. I don't like to simply accept all knowledge from books. I enjoy discovering and solving problems. I love the satisfaction of completing a report. That is happiness beyond words. I hope to improve myself and broaden my horizons by participating in this International Science Fair. Thank you.

作者簡介



我叫鄭守恩，目前是高二學生，同時於台大「物理高中人才培訓班」進修。

雖然我是「五跳七」的跳級生，年紀雖較小但卻是一個明理懂事、積極進取、人際關係良好、抗壓性強、做事情負責到底的人。喜歡籃球、棒球、羽球、游泳及聲樂等活動，目前是學校合唱團的成員，主唱男高音，也在教會聖歌隊服事。

我樂在學習，願意付出時間與精神追求自我實現，期待透過參加這個有意義的活動，培養正確的求知求真態度，奠立扎實的科學研究根基。

My name is SHOU-EN CHENG. I am a now 11th grader. I am also in the class of gifted youth in Physics of National Taiwan University.

Although I skipped a grade from 5th to 7th, younger than all the classmates, I am rational, aggressive, and responsible, and I can get along well with people around and deal with pressure. My hobbies are playing sports and singing; at present, I am a choir member both in my school and in church.

I enjoy learning. I am devoted to pursuing self-fulfillment and hope not only to cultivate an attitude of seeking truth and knowledge but also to establish a solid foundation of scientific research. Thank you.

摘要

二氧化鈦是光觸媒中最常被使用的，雖然合成方法很多，但如何提升其產量及分解效果，一直是學界及業界的熱門議題。

在此篇報告中，我們發展出一種新的方法來製造二氧化鈦，利用控制合成時溶液的 pH 值、使用幾丁質當作新的保護劑，並且改變加熱的溫度和時間來得到二氧化鈦奈米顆粒。在降解實驗中亞甲藍光的分解反應速率級數為一級，降解亞甲藍液的半生期在 2.9~7.0 分鐘，比一般文獻的數十分至數小時以上的速度高出許多。

另外，在幾丁質未燒去的實驗中，我們發現亞甲藍分子會被吸附在幾丁質的表面上但不被分解，燒去幾丁質時奈米粒子又無法完全分散，為解決這一個問題，我們使用了分子篩，分子篩可以吸附許多有機物質，再加上其為具有許多中/微孔構造的鋁矽酸鹽礦物，奈米粒子可以分散在其表面而不生團聚；在光降解的實驗中發現光觸媒結合分子篩後可大幅提高染料的分解效果，在短短一分鐘之內便將亞甲藍分解掉一半以上！

這個實驗提供了很好的方法，可以快速有效的合成二氧化鈦奈米顆粒，作為光觸媒使用。我們相信這個方法可以推廣到其他有機汙染物質，以降低工業進步後對地球環境所造成之污染危害。

Abstract

Titanium dioxide is the commonest photocatalyst. Although there are many ways to synthesize photocatalyst, how to enhance the amount and improve the decomposition efficiency of dyes remains a popular topic both in academic community and business field.

In this study, an easy and rapid method for the preparation of TiO₂ nanoparticles was created; by using chitin as a new protecting agent was proposed, by controlling the pH of the solution at 7 and by optimizing the experimental parameters. The reaction order methylene blue decomposition is first order. The half lifetime of methylene blue solution is between 2.9-7.0 minutes, much faster than most paper reported.

Besides, in the experiments which chitin is not calcinated, we found that methylene blue molecules can be adsorbed on the particles, but the dyes are not decomposed. However, nanoparticles can't completely disperse during calcinating. To solve this problem, we use zeolite as the crystal seeds when precipitation occur. Zeolite can adsorb many organic materials, and it is a aluminosilicate minerals containing many microporous/mesoporous structures which contributes to the result that nanoparticles can easily disperse on its surface instead of gathering in groups. In the decomposition experiment, we discover that TiO₂/SnO₂ combines with zeolite can dramatically enhance the efficiency—decompose half of methylene blue in just one minute.

The experiment provided an easy and rapid method for the preparation of TiO₂ nanoparticles. We believe that this method can be extended to the treatment of other pollution residues. Thus the problem of the environmental pollution can be feasibly solved.

壹、研究動機

在注重環境保護且水資源日益缺乏的現今社會，尋求經濟有效的廢水、廢氣處理技術及殺菌技術是非常重要的課題，利用光觸媒為催化劑，以光催化法處理染料廢水、NO_x廢氣處理技術及大腸桿菌之去除的相關研究，在國內外均受到相當之重視。光觸媒具有殺菌等功能，在 SARS 期間成為消毒殺菌的首選物質，也是自 H1N1 盛行以來的熱門話題，因此被選擇做為此實驗研究的主軸。

我們藉由自製二氧化鈦奈米粒子，探討不同因子對降解效果的影響：不同含量的保護劑製備二氧化鈦以及燒結時間的不同是否會導致產生不同的晶型，而影響光分解效率；並且針對不同因子作動力分析，以期能提升二氧化鈦的分解效率。

貳、研究目的

- 一、以幾丁質溶膠為保護劑、醋酸銨當緩衝劑，製備奈米級 TiO₂+SnO₂，並進行特性分析。
- 二、製備 TiO₂+SnO₂，和市售 P25 一同進行光分解實驗，比較其光分解效果。

參、研究原理和文獻探討

在注重環境保護且水資源日益缺乏的現今社會，尋求經濟有效的廢水、廢氣處理技術及殺菌技術是非常重要的課題，利用光觸媒為催化劑，以光催化法處理染料廢水、NO_x廢氣處理技術及大腸桿菌之去除的相關研究，在國內外均受到相當之重視^{[5]-[8][22]-[24]}。

光觸媒的材料眾多，包括TiO₂、ZnO、SnO₂、ZrO₂等氧化物及CdS、ZnS等硫化物。其中以TiO₂（Titanium Dioxide，二氧化鈦）具氧化能力強、化學性安定、無毒之特性而受到廣泛之應用。

近幾年來因為奈米科技的發展，奈米粒子的大表面積性質，使得二氧化鈦光

觸媒的光催化特性得到進一步的提升。另一方面，由於奈米粒子的量子限量效應，其尺寸越小，價帶與導電帶間的能隙越寬，奈米級二氧化鈦光觸媒會具有更強的氧化力，奈米科技的發達將對光觸媒的發展產生決定性的影響。

一、光觸媒照光分解有機物的原理

二氧化鈦是一種半導體，分別具有銳鈦礦（Anatase）、金紅石（Rutile）及板鈦礦（Brookite）三種結晶結構。只有銳鈦礦結構具有光觸媒特性^{[4][10][11]}。

1972年由 A. Fujishima 及 K. Honda 發表於 Nature 雜誌中^[1]，其發現 TiO₂ 半導體在光照下會出現和植物光合作用類似之反應。其先是應用於光能之轉換儲存，然後於環境觸媒中發揚光大，成為現今最熱門之科技話題之一。

1. 銳鈦礦型二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特^{[10][11]}，相當於波長約為 380 奈米的光波所攜帶的能量，二氧化鈦經過光照射、吸收光子以後，電子會從價電帶躍遷至導電帶，因而產生電子—電洞對（圖 1）。其中電子具還原性，電洞具氧化性，這些電子和電洞（電子穴），如果能在重新結合以前移動到晶體表面，電洞（電子穴）會將附近水分子游離出的氫氧基（OH⁻）氧化（即奪取其電子），使其成為活性極大的氫氧自由基（OH radical）（圖 2）；這些氧化力極強的氫氧自由基幾乎可分解所有對人體或環境有害的有機物質及部份無機物質。TiO₂ 照光產生電子與電洞，電洞碰上 OH⁻ 產生氫氧自由基 OH· 分解有機物。

反應式：

光觸媒經照光後被激發形成之電子電洞對 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$

電子與電洞跟附近分子(H_2O 、 O_2)形成正、負離子或自由基 $\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$

$\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH} \cdot$

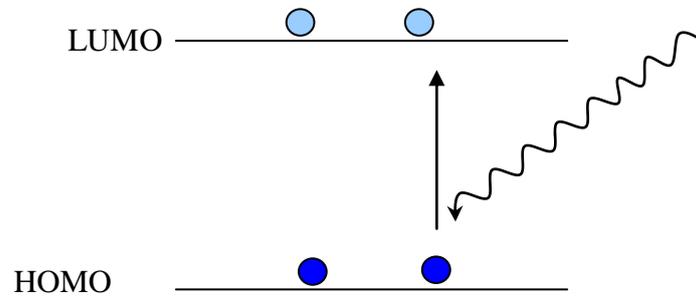


圖 1 TiO_2 能階示意圖

(改繪自 <http://www.photocatalyst.co.jp>)

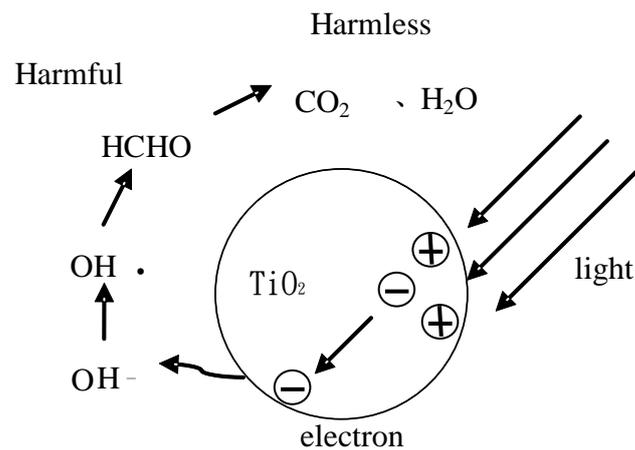


圖 2 TiO_2 光分解示意圖

(改繪自 <http://www.photocatalyst.co.jp>)

污染物質遇上氫氧自由基即被分解，形成中間產物，或是無害的水及二氧化碳，因此可以達到除污及滅菌的目標 $\text{OH} \cdot + \text{pollutant} + \text{O}_2 \rightarrow \text{products} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots)$

2. 光觸媒的五大效能^[11]

(1) 分解氮氧化物

利用 TiO_2 光觸媒將 NO_x 氧化形成 HNO_3 ，或是還原形成 N_2 與 O_2 。

(2) 殺菌

文獻指出經一小時光照後可以將大腸桿菌殺光，若隔著 PTFE 薄膜 (50 μm 厚，0.4 μm 孔隙)，則 4 小時後可以殺光大腸桿菌。

(3) 除臭

光觸媒已經被證實可以分解室內外常見具臭味之有機空氣污染物如甲醛、甲苯、三氯乙烯、苯等^{[6][7]}。

(4) 防污

光觸媒與 SiO_2 混合製造時，在光照與否會影響水在接觸面上的鍵角^[16]，物質與水滴之接觸角越小，親水性越高，由此可知以照光可改變光觸媒的疏水/親水性，因此可以利用此性質即達到除污、除霧的功效^[16]。

(5) 水處理

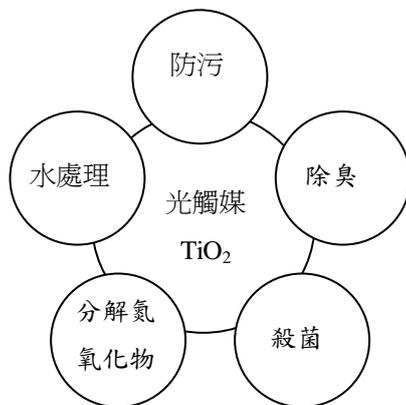


圖 3 光觸媒的五大效能

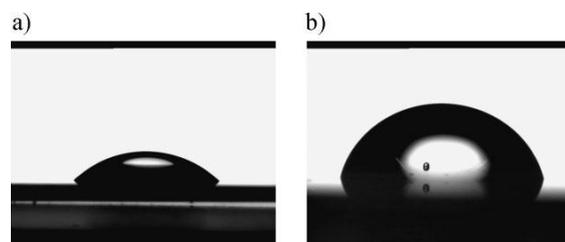


圖 4 水滴於光觸媒混合 SiO_2 的表面的情形
(a) 未照光 (b) 以 532 nm 的雷射光照射
(圖片引用自：Massimo F. Bertino .2009)

3. 光觸媒應用之必要條件-奈米尺寸

TiO₂ 半導體即可藉由照光控制，使在價帶的電子吸收能量而激發到能量較高的導帶。電子-電洞的氧化還原能力增強，因而增加了光催化氧化有機物之效果。

(1)量子效應與藍移現象^[29]

Yoneyama (1993) 的研究發現當粒徑減小時，粒子電子結構的能量分佈出現逐漸分散的能階態，而非群聚式的能帶，亦即當光觸媒尺寸下降到奈米尺寸時（如<10nm）其電荷載體就會顯示出量子行為，亦即能量間隙將變大。因此粒徑越小的粒子，能隙越大，需要越大的能量，亦即波長越短的光（如紫外光），此稱為藍移（blue shift）現象。

(2)光電子擴散效應與表面積效應^[29]

Rothenberger (1985) 的研究則指出，對奈米半導體微粒而言，粒徑愈小其光生載子（carrier）從體內擴散到表面所需時間愈短，光電效應電荷分離率愈高，則電子-電洞再結合率就愈小，從而導致光催化活性提高。觸媒顆粒之尺寸變小時，其比表面積將變大，其吸附位置亦隨之大幅增加，此結果亦使得光催化之效率增強。

(3)紅移現象^[37]

Ball et al 於 1992 年提出，粒徑減小同時，內部的內應力增大導致能帶結構變化，電子波函數重疊加大，使得能帶間隙變窄，吸收帶向長波長（可見光）偏移，此即為紅移（red shift）現象。

Almquist and Biswas (2002) ^[38]指出利用火焰法所合成的 TiO₂ 光觸媒微粒時，對水中有機物氧化去除的最佳粒徑範圍為 25nm~40nm 間。但粒徑應小於多少 nm 才有效？目前尚未有定論，但是光觸媒要在 100nm 以下才有較好的效果，則已是不爭的事實。

(4) 摻雜的功能與效果

為了避免產生效率較低的金紅石晶相、增進奈米粒子的光分解效率以及將外加光源由紫外光區移至太陽光區(圖 5)，許多學者改用 ZnO、SnO₂、ZrO₂ 等材料或是將這些材料用採用摻雜、表面披覆等方法將奈米粒子改質，林志遠(2007)^[6]利用平板式常壓電漿反應器製備含氮摻雜二氧化鈦奈米微粒，並進行對異丙醇降解效率之研究，得到氮摻雜二氧化鈦在可見光可有效降解異丙醇氣體污染物的結果。陳禹鈞(2005)^[7]以摻雜 Fe 與 V 改質後之 TiO₂ 光觸媒處理 1,2-二氯乙烷，得到轉化率約 85% 較商用光觸媒 P-25 的 57% 高出許多，Fang Lu 等人(2008)^[14]使用 ZnO 來分解甲基橙，得到比商用光觸媒 P-25 更好的分解效果，這些文獻都顯示摻雜、表面披覆等方法可能使光觸媒的效能增加。

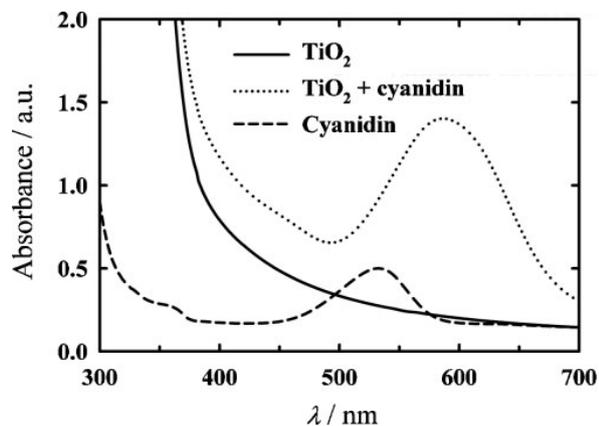


圖 5 摻雜對吸光區域的影響

(圖片引用自：Massimo F. Bertino et al.2009)

本實驗以 SnCl₄ 作為添加劑，希望合成的 TiO₂+SnO₂ 奈米顆粒。選擇的原因有二：SnO₂ 也具光催化效能，其吸光的效能在半導體材料中屬一屬二，可以彌補 TiO₂ 吸光效能較差的缺點；此外 TiO₂ 的能隙大小約為 3.2 電子伏特，電子由 TiO₂ 的 HOMO 跳升至 TiO₂ 的 LUMO 能階時需吸收約 388nm 的紫外光，因 SnO₂ 的 LUMO 能階較的 TiO₂ LUMO 能階低 0.4V (圖 6)^[15]，若兩者混合生成時的能階狀態不變，電子由 TiO₂ 的 HOMO 跳升至 SnO₂ 的 LUMO 能階時需要吸收的光線約為

443 奈米的藍紫色光源，就能使二氧化鈦產生光觸媒反應，太陽光光譜（圖 7）中便可提供多量此範圍的光線，因此 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒有機會成為在太陽光下可使用的光觸媒。

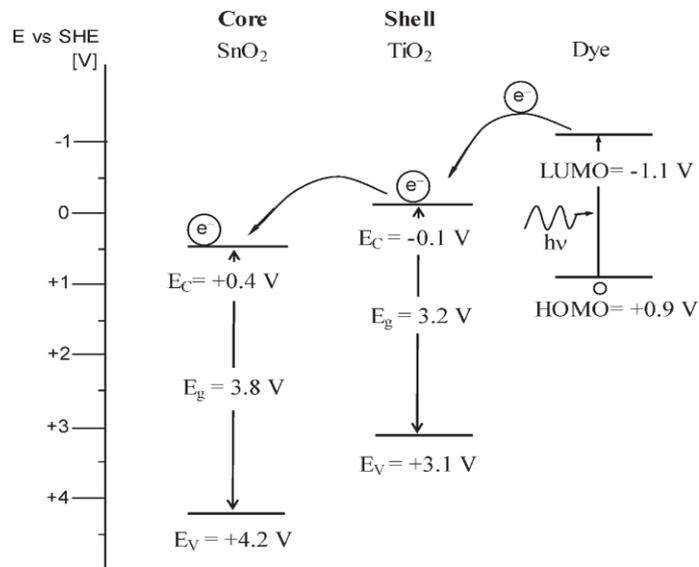


圖 6 TiO_2 與 SnO_2 的 HOMO、LUMO 能階圖
 （圖片引用自：Suresh Gubbala.2009）

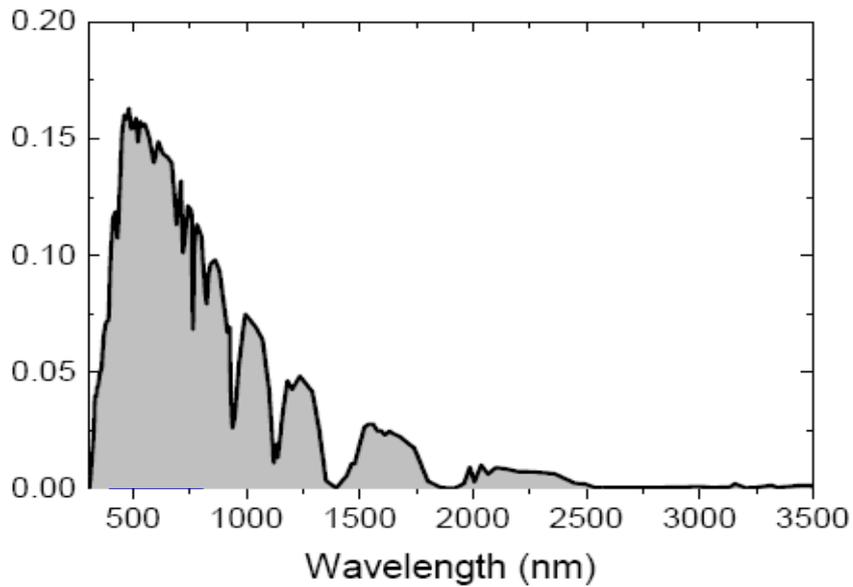


圖 7 太陽光光譜圖

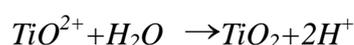
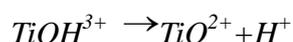
二、粉體奈米 TiO₂ 光催化劑的製備

	優點	缺點
溶膠-凝膠法 ^[19]	粒徑小，分佈窄，晶型為銳鈦礦型，純度高，熱穩定性好	前驅體為鈦醇鹽，成本高
水熱合成法	晶粒完整，粒徑小，分佈均勻，原料要求不高，成本相對較低	反應條件為高溫、高壓，材質要求高
化學氣相沉積法 (CVD)	粒徑小，分散性好，分佈窄，化學活性高，可連續生產	技術和材質要求高，工藝複雜，投資大
微乳液法	可有效控制TiO ₂ 奈米粉末的尺寸	易團聚

1. 濕式法

最常見者為 Sol-Gel Method，以 TiCl_{4(l)}、Ti (i-C₃H₇)_{4(l)} 或 Ti (C₂H₅)_{4(l)} 水解製作，其優點為容易大量製造，但是尺寸控制較不易，考量反應器的填充需要較多量的奈米粒子，故實驗設計以濕式法加以發展。

(1) 由 TiCl_{4(l)} 的水解製作 TiO₂



由方程式可知 pH 值會影響 TiO₂ 的生成，實驗設計以含有醋酸 (K_a=1.8×10⁻⁵) 的溶液加入 NH₃ (K_b=1.8×10⁻⁵) 後溶液成醋酸銨緩衝液，控制 pH 值在 7 左右，使 TiO₂+SnO₂ 的生成環境不至於有太大變動，希望可藉此使奈米粒子的粒徑分佈範圍較窄。

(2)保護劑的選取

以往使用硬脂酸 ($C_{17}H_{35}COOH$) 做為保護劑^{[26][27]}，但研究顯示分子量較大其做為保護劑的效果較好，因幾丁質為聚合物，分子量較大且具有網狀結構，且在醋酸中溶解形成凝膠狀溶液，可以降低質傳速率，有效分散所形成的 TiO_2 並防止其聚集，形成有光降解效果的奈米顆粒，而且幾丁質為有機物質，對一般有機染料的吸附性高，且無毒性，所以實驗設計改用幾丁質作為保護劑。

幾丁質 (chitin) 又稱甲殼素或甲殼質 (圖 8)，甲殼類動物外殼的重要結構物質，在自然界中儲量僅次於纖維素，是第二大天然多糖。它是通過 β -1, 4 糖苷鍵將 N-乙酰- β -D-葡萄糖胺 (N-acetylglucosamine, ANG) 單元連接起來的長的直鏈聚合物，幾丁聚醣 (Chitosan) 是幾丁質去乙酰基產物，通常將幾丁質去乙酰基程度達 70% 以上即可變成可溶於酸性的幾丁胺糖產物，稱為幾丁聚醣。

幾丁質與幾丁聚醣的分子結構間存在很多強固的氫鍵，因此幾丁質多很堅硬，難溶於水及一般溶劑，但可溶於高濃度醋酸溶液，幾丁質與幾丁聚醣可用於水和廢水淨化^[28]，由其在吸附分解有機物與殺菌方面；幾丁質與幾丁聚醣作為穩定食物的食品添加劑和藥品，還可以作為染料、織物、黏合劑、工業的分離薄膜與離子交換樹脂。因具有良好的生物相容性、無生物毒性、價格低廉、容易改質、機械強度較好...等優點，極具發展的潛力。

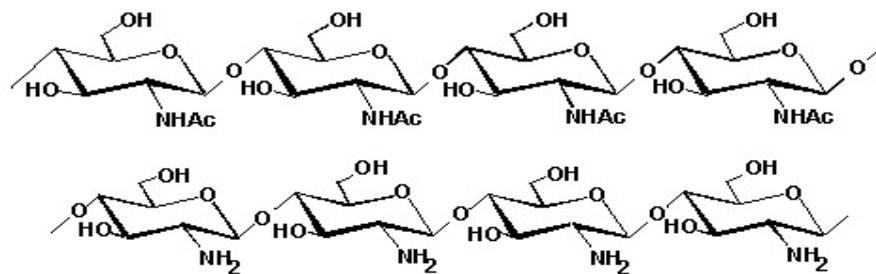


圖 8 幾丁質與幾丁聚醣的結構

(圖片引用自：

http://www.cingulate.ibms.sinica.edu.tw/ftpshare/Lab_Seminar/angel/carb.doc)

三、光分解實驗的動力探討

1. 培養皿光分解反應

一般文獻中提到有關光觸媒的光分解反應，大多都是將光觸媒的奈米顆粒黏著或燒結在固體基材表面，然後在培養皿中倒入適量且濃度適當的染料溶液，再加入黏有奈米光觸媒的固體基材放入靜置（如圖 9），以紫外光燈管照射，之後每隔一段時間將染料溶液取出，以 UV 分析染料溶液的濃度。實驗如此設計的原因如下：

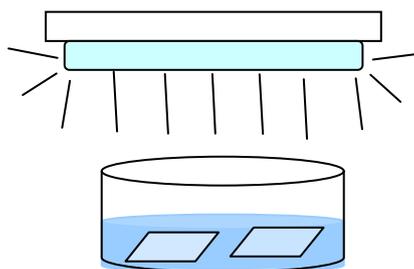


圖 9 培養皿光分解實驗裝置

- (1) 培養皿的表面積大，能使光觸媒都能接受到紫外光的照射。
- (2) 奈米顆粒黏著或燒結在固體基材表面，以 UV 分析染料溶液的濃度時不需特別分離除去奈米顆粒。

然而培養皿實驗可能存在下列缺點：

- (1) 因培養皿的溶液狀態非完全一致，濃度可能不均勻，導致染料濃度隨時間的變化曲線不平順，易造成動力分析時的誤差。
- (2) 奈米顆粒黏著或燒結在固體基材表面，曝露於溶液中的面積只有靠近溶液的那一側，接觸面積較小，可能使分解效果降低。
- (3) 光觸媒為固體，靜置時在兩相間會產生一邊界層，生成之自由基移動範圍僅一奈米 (nm) 而反應時間僅短至一奈秒 (ns) ^[36]。因自由基的移動範圍短，也造成其分解效率受限於質傳因素而無法大幅提昇。

培養皿光分解實驗簡單易做，因此在初步試驗所合成的奈米光觸媒時，仍是第一選擇。

Free Radical Half-Life at 37°C		
Radical	Symbol	Half-Life Time
Hydroxyl	·OH	one nanosecond
Singlet Oxygen	O ₂	one microsecond
Superoxide	·O ₂ ⁻	one microsecond
Alkoxy	OL	one microsecond
Peroxy	LOO·	ten milliseconds
Nitric Oxide	NO	few seconds
Free Radical Half-Life at 37°C		
Radical	Symbol	Half-Life Time
Hydroxyl	·OH	one nanosecond
Singlet Oxygen	O ₂	one microsecond
Superoxide	·O ₂ ⁻	one microsecond
Alkoxy	OL	one microsecond
Peroxy	LOO·	ten milliseconds
Nitric Oxide	NO	few seconds

(表格引用自 <http://www.benbest.com/lifeext/aging.html#define>.)

2. 批次反應器

為了改善前述的缺點，以培養皿光分解實驗確認所合成的奈米光觸媒有不錯的分解效果時，將進一步採用批次反應器（圖 10）。

由流體力學可知，流體流速愈快，固體與液體間的邊界層厚度愈小，在批次反應中藉由攪拌來改變邊界層厚度，再搭配分解速率的測量，將可推知質傳因素是否為分解速率的限制因素，實驗中可進一步計算反應速率常數及質傳係數，可供進一步設計連續式反應器（如傳統連續流攪拌反應器或填充床反應器）使用。

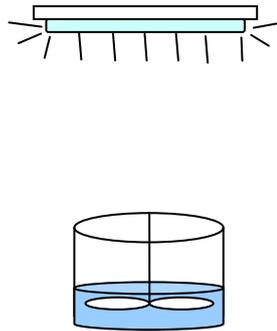


圖 10 批次反應器裝置

3. 沸石（分子篩，Sieves）的添加

沸石在 1756 年首先為瑞典礦冶學家克朗斯提（B. Cronstedt）發現，它是一種低密度軟性的礦石，由氧化矽、氧化鋁與鹼在水汽壓力下作用所形成的結晶性矽鋁酸鹽。沸石的結構是以矽或鋁氧化物的四面體（ SiO_4^{4-} 或 AlO_4^{5-} ）為基本單元，以氧原子連接矽、鋁的四面體而成的三度空間骨架結構。因鋁原子為三價，呈 AlO_4 四面體時，鋁帶負電荷，須仰賴陽離子來中和其電性。沸石骨架結構中含有四、五、六、八、十或十二個四面體構成的環面，形成一定大小的孔洞及管道，使得加熱脫水處理過的沸石能選擇性的吸附大小適當的分子，因此沸石又稱為「分子篩」^{[20][21]}（圖 11）。

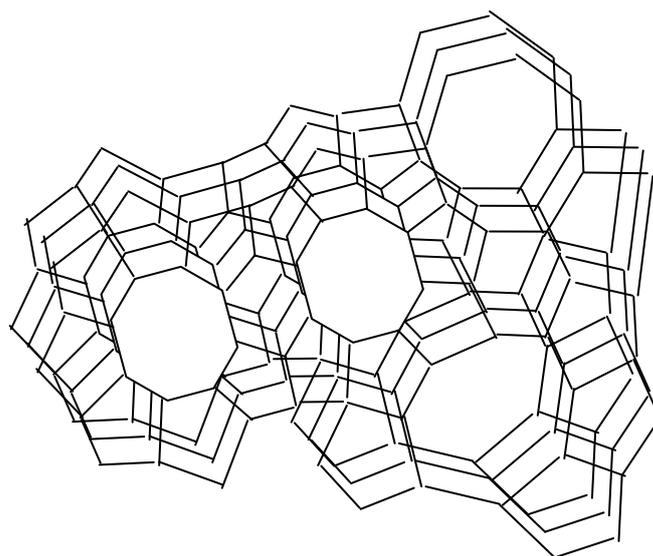


圖 11 分子篩示意圖

沸石依其矽、鋁含量來分可分成三類：一、低矽含量的；即 Si/Al 原子數比在 1~1.5 之間，如 A 及 X 沸石，多用於離子交換。二、中等矽含量的；即 Si/Al 比在 1.5~5.0 之間，如 Y 及絲光沸石，用於石油煉製及石化工業的觸媒作用。三、高矽含量的；Si/Al 比大於 5，其中最著名的為 H-ZSM-5（H 代表質子），目前用於重油脫蠟、觸媒重組等煉油工業，及由甲醇製造汽油、二甲苯異構化及甲苯不均化等石化工業。一般而言，沸石的熱穩定性及酸性強度因矽含量增加而增高，但是離子交換能力及酸性則隨矽含量增加而減少。沸石因為具有極高的表面積，因而被廣泛應用在吸附劑、觸媒與觸媒載體上，自 1970 年開始陸續有不少相關的研究發表。在 1992 年 Mobil 石油公司以帶正電性的四級銨鹽界面活性劑來當作有機模板，與帶負電荷的矽鋁酸鹽結合，成功合成出 M41S 系列的中孔分子篩後，即吸引廣泛的興趣。有關納米級沸石結晶的合成，有許多相關的文獻發表，如：1994 年 Schoeman 嘗試控制鈉離子在模板及矽酸鹽中的濃度，可以合成約 150nm 大小分佈平均的沸石結晶懸浮液（Y 及 A 型沸石）。到目前為止，應用最廣的是矽鋁分子篩沸石，主要用於吸附劑。

本實驗基於高矽分子篩對有機物的吸附力較強，希望合成各種不同矽鋁比的高矽分子篩，試驗其對有機物的吸附力及和光催化分解反應的關係，希望利用高矽分子篩對有機物的吸附力強，促使光觸媒產生的自由基可以快速將吸附之有機物進行分解，進而提升光分解效率。

4. 殺菌實驗

Zainal^[5]等人(1994)以 Pt/TiO₂ 作催化劑，在金屬鹵化物燈照射 60–120min 的情況下完全殺死 *Escherichia coli*、*Saccharomyces cerevisiae* 及 *Lactobacillus acidophilus* 等細菌。Sierka(1995)^[25]則發現 TiO₂ 光催化可使 90% 的 Phage MS₂ 病毒樣品喪失活性，加入 2×10^{-6} mol/L 的 FeSO₄·7H₂O 溶液後失活率增至 99%，顯見光觸媒有很好的殺菌效果。因此光觸媒反應器除了可進行染料溶液的光分解之外，在殺菌、除臭、分解有機溶劑及空氣污染物等功效方面，也值得一探究竟。

三、樣品性質的分析

1. SEM 分析：

取少量鍛燒後的樣品使其附著於樣品座上，然後在樣品表面鍍金以利於掃描式電子顯微鏡的觀察。在 SEM 的結果中，我們只能觀察到非晶態的結構，沒有 MFI 結晶的存在。

2. BET 分析：

將鍛燒過的樣品做氮氣恆溫吸附測試，以瞭解樣品中的孔洞分佈情形。所採用的儀器規格為：Micromeritics ASAP2010，並在 200°C 下抽氣一日後再進行分析。

伍、研究器材及藥品

【器材】：



高溫爐
HAMADA PHA4-S03-K0000



分光光度計
HITACHI U-2900



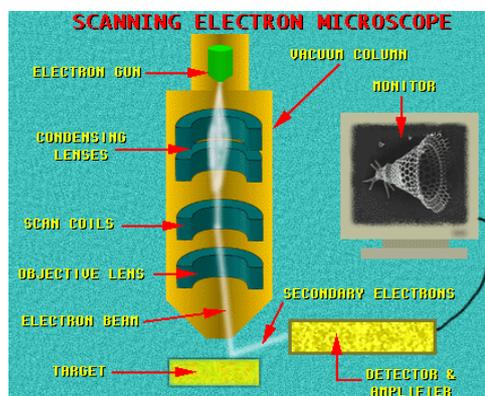
烘箱
協德興業有限公司



超音波震盪器
ST-45 再偉企業有限公司 DC300H



成大 SEM 儀器



SEM 內部構造

SEM 高解析熱電子型場發射掃描式電子顯微鏡

High Resolution Field-Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6700

(圖片引用自：成大微奈米中心網頁 <http://cmnst.ncku.edu.tw/bin/home.php>)



鐵氟龍壓力鍋（水熱合成裝置）



滲透壓裝置

UV 燈管（照度 312.0 流明）

培養皿

加熱攪拌器及攪拌子

燒杯

離心機

離心管

微量吸量管

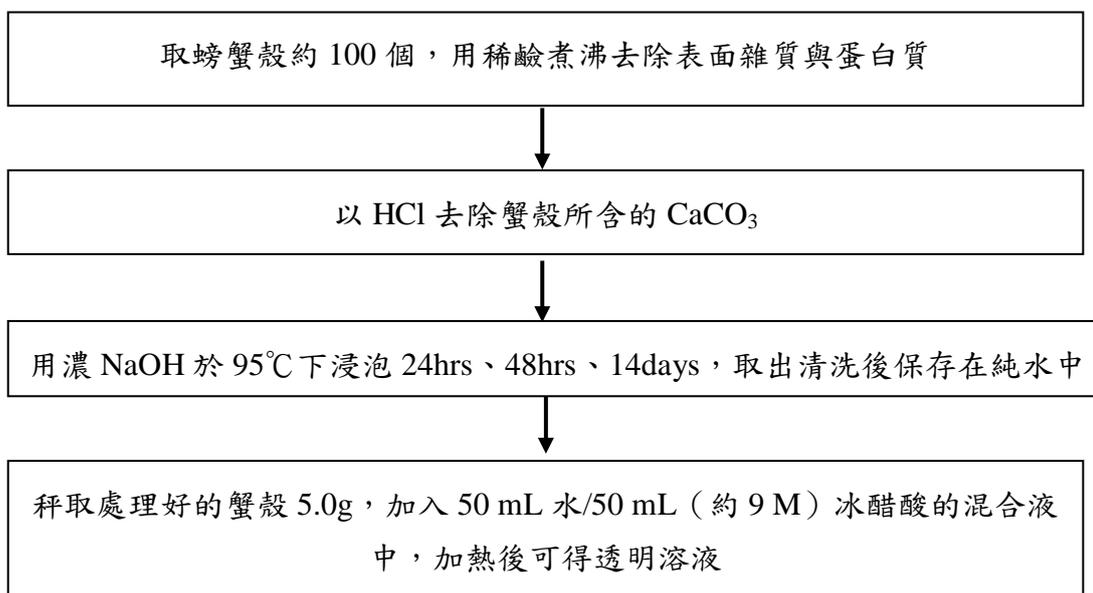
【藥品】：

藥品名稱	製造商	等級
P25	島久藥品株式會社	試藥一級
Na ₂ SiO ₃ (powder)	片山試藥株式會社	試藥級
NaOH	片山試藥株式會社	試藥一級
Na ₂ Al ₂ O ₄	Alfa.Aesar	試藥級
SiO ₂	片山試藥株式會社	試藥一級
(NH ₄) ₂ SO ₄	片山試藥株式會社	試藥一級
HCl	NIHON.SHIYAKU BIO,LTD	試藥一級
SnCl ₄ · 5H ₂ O	昭和化學株式會社	特級
NH ₃	片山試藥株式會社	試藥一級
CH ₃ COOH	片山試藥株式會社	試藥一級
TiCl ₄	sigma.aidrich	試藥一級
Methylene Blue	片山試藥株式會社	試藥一級

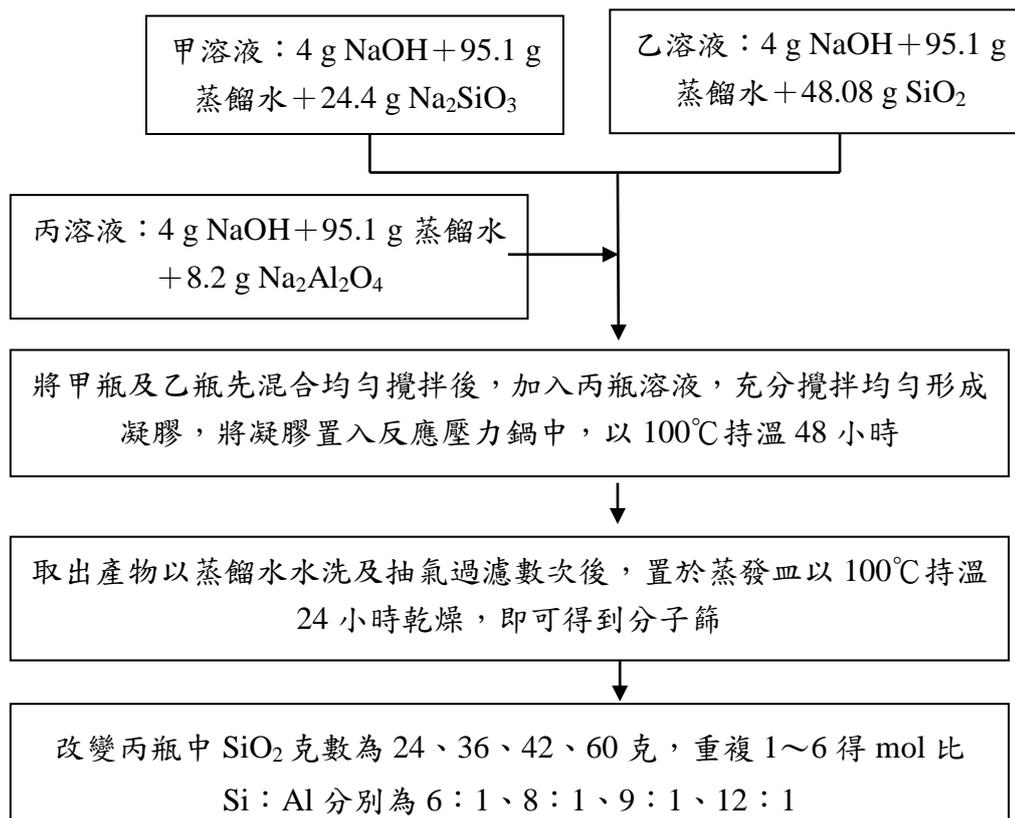
陸、實驗設計及過程

一、物質的製備

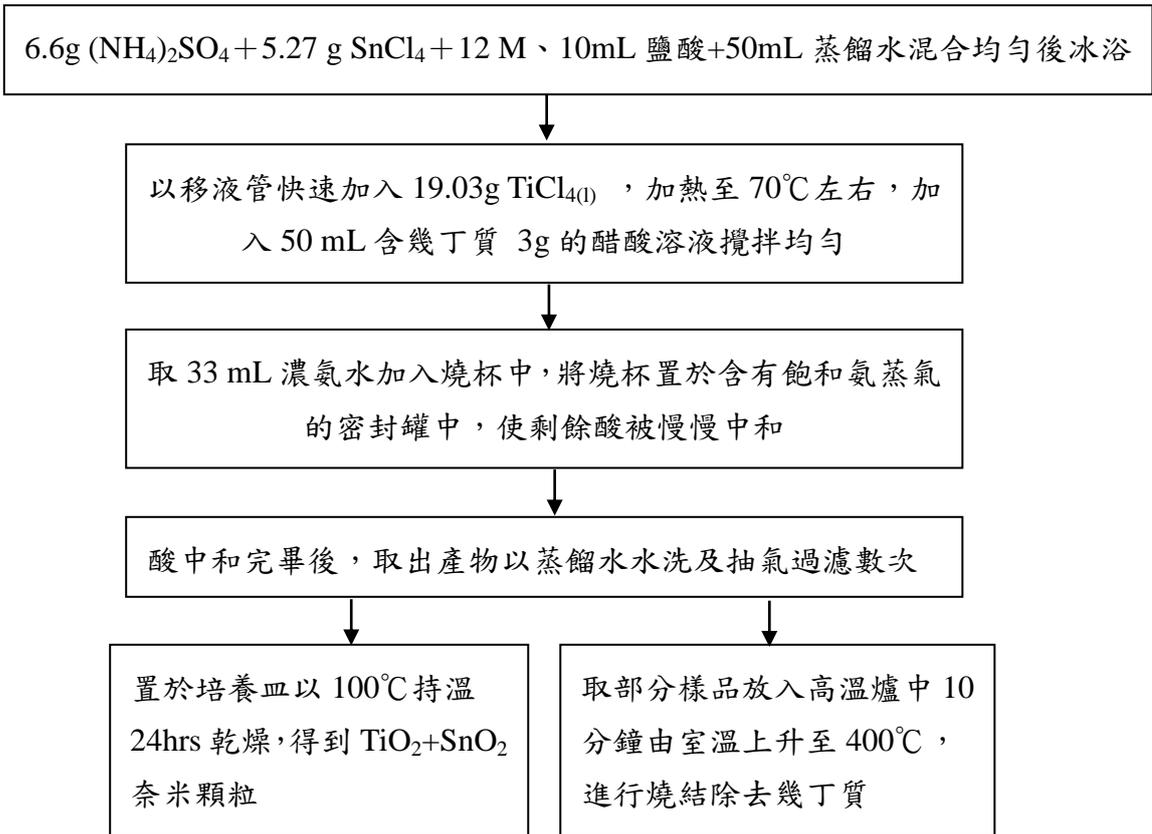
1. 幾丁質溶液的製備



2. 奈米分子篩的製備



3. TiO₂+SnO₂ 奈米顆粒的製備



二、物質的特性分析

1. 幾丁質的數目平均分子量

實驗裝置如下，在半透膜兩側分別裝入醋酸溶液及含幾丁質的醋酸溶液，待兩邊溶液高度不再變化時，量取兩邊溶液高度差，以滲透壓法計算幾丁質的數目平均分子量。

$$\pi = CRT = \frac{m}{MV} \times RT$$

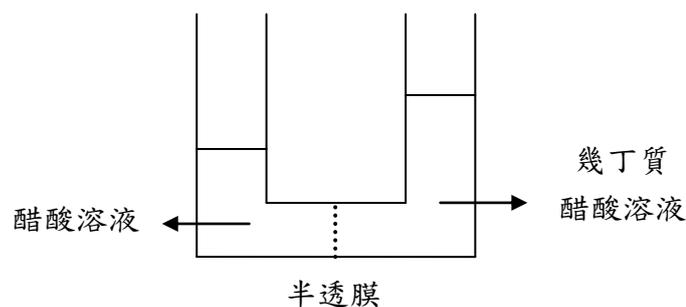


圖 12 測量滲透壓裝置

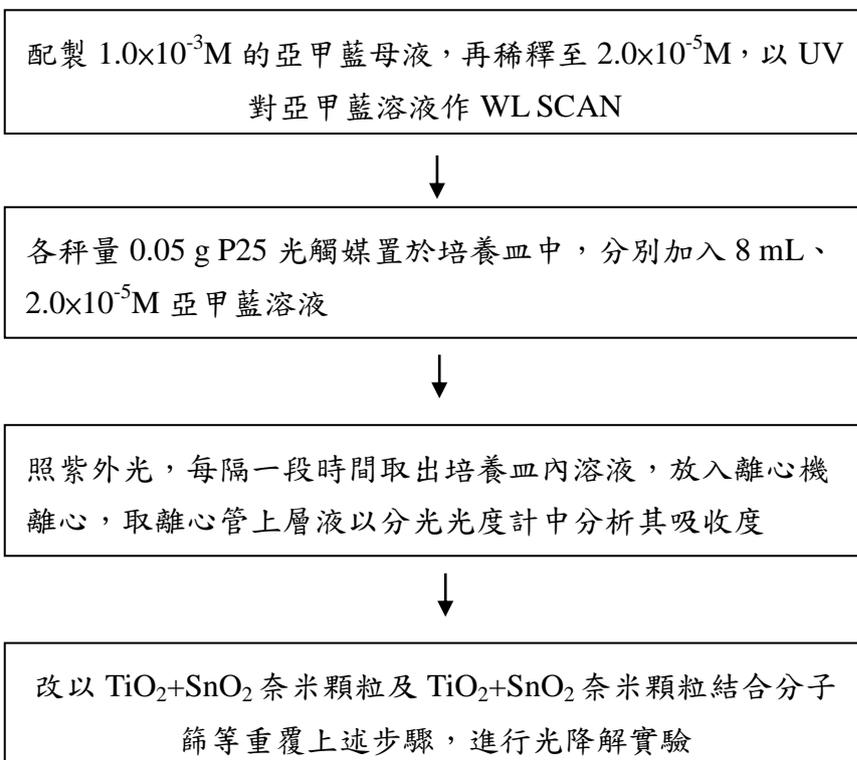
2.儀器測量各奈米顆粒性質

- (1)以 SEM 分析分子篩、 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒及 P25 光觸媒的顆粒形狀、大小、表面結晶型態。
- (2)以 BET 分析分子篩、 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒的表面積。

三、光降解實驗的效果及動力學探討

測試市售 P25 光觸媒、 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒及 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒結合分子篩等物質對亞甲藍之溶液光降解效率及吸附速率。

1.培養皿中進行的靜止式光降解實驗



2. 批次反應器的光降解實驗

各秤量 0.110 g P25 光觸媒置於 250 mL 燒杯中，加入 17.6 mL、 $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ 亞甲藍溶液



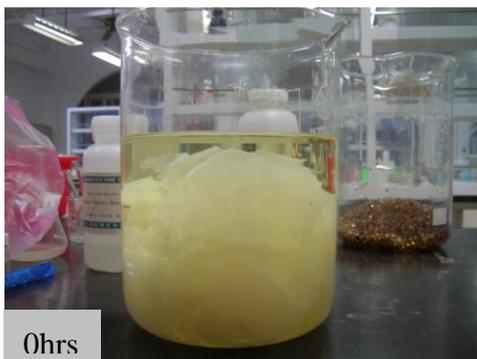
照紫外光，每隔一段時間取出燒杯內溶液，放入離心機離心，取離心管上層液以分光光度計中分析其吸收度(ABS)



改以 $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 奈米顆粒及 $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 奈米顆粒結合分子篩等重覆上述步驟，進行光降解實驗

柒、實驗結果

一、幾丁質溶液製備



浸泡時間	溫度 (K)	醋酸溶液密度 (g/cm^3)	液面差 (cm)	滲透壓 (atm)	幾丁質乾重 (g)	溶液體積 (cm^3)	M
0hrs	295	1.045	0.15	0.00015165	1.021	96	1696411.7
24hrs	295	1.045	0.20	0.00020221	0.831	96	1035121.8
48hrs	295	1.045	0.80	0.00080882	0.854	96	266091.0

二、奈米分子篩的製備

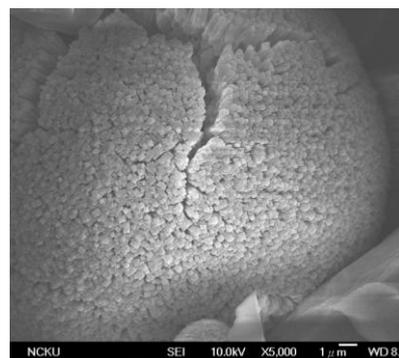
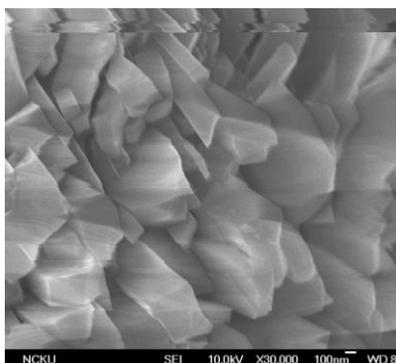


三、 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒的製備



四、SEM 測量結果

1. 分子篩



2. $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 奈米粒子

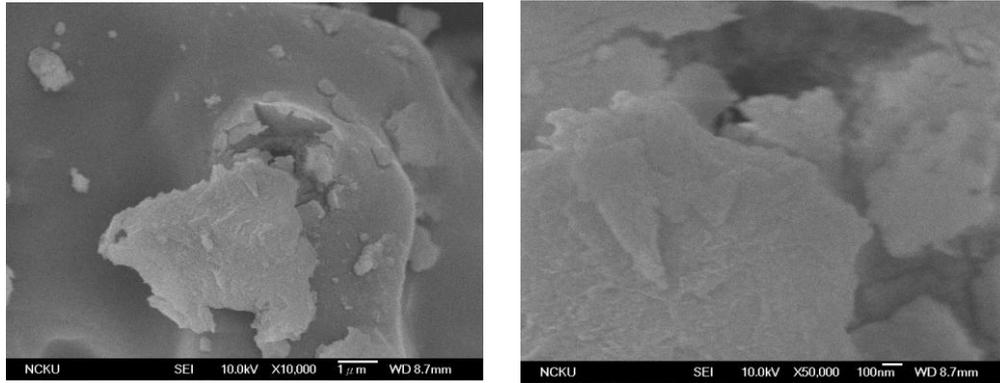


圖 13 24hrs chitin 100°C 烘乾

由圖 13 可看出以幾丁質做為保護劑，可成功的使 TiO_2 奈米粒子分佈於其間，但幾丁質包覆在 TiO_2 外圍，使得光觸媒無法與溶液接觸。所以之後 400°C 高溫燒結除去幾丁質，來得到 TiO_2 奈米粒子的降解效果。

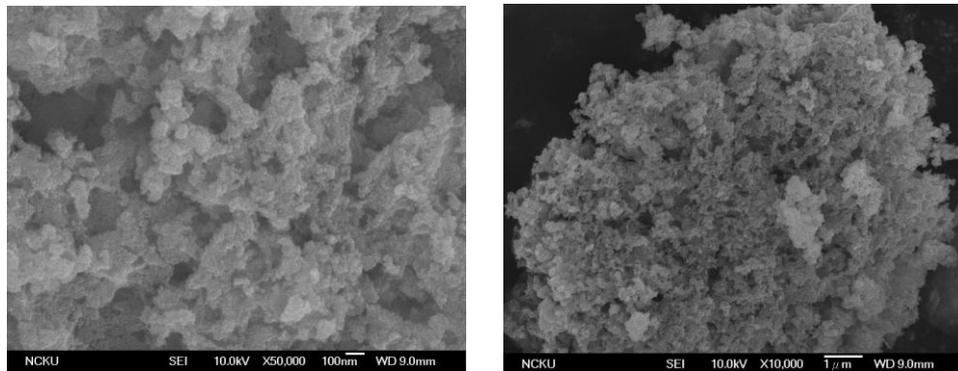


圖 14 24hrs chitin 燒 2hrs

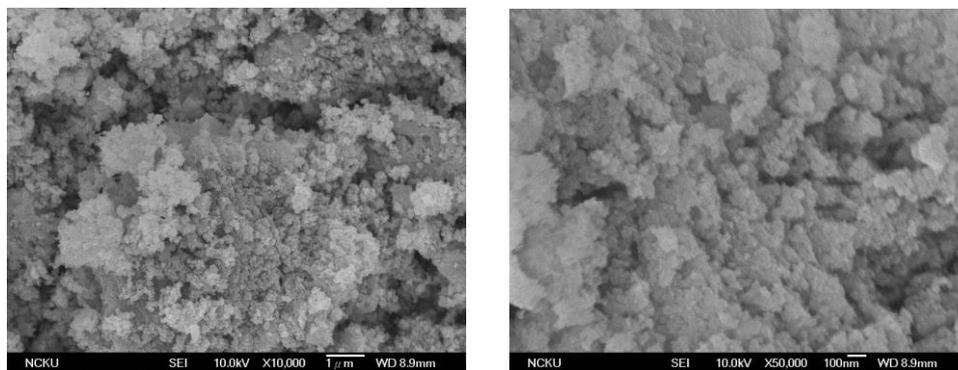


圖 15 24hrs chitin 燒 6hrs

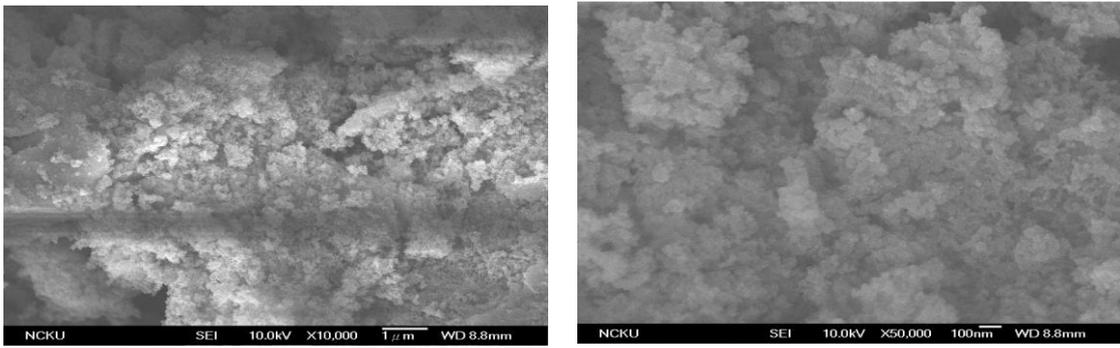


圖 16 48hrs chitin 燒 2hrs

圖 14~16 顯示分解 24 及 48hrs 的幾丁質對 TiO_2 的分散效果良好，生成的 TiO_2 粒徑大小均在 10nm 左右，不過奈米粒子聚集在一起，使 TiO_2 與溶液不能充分接觸，可能導致降解效果無法充分發揮，故之後的實驗設計以超音波震盪器使顆粒分散，接觸面積增大，希望可提昇降解效果。

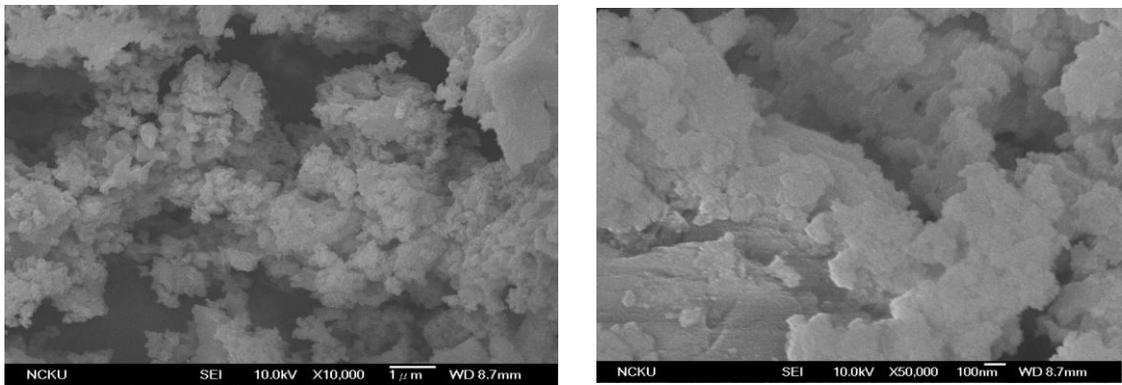
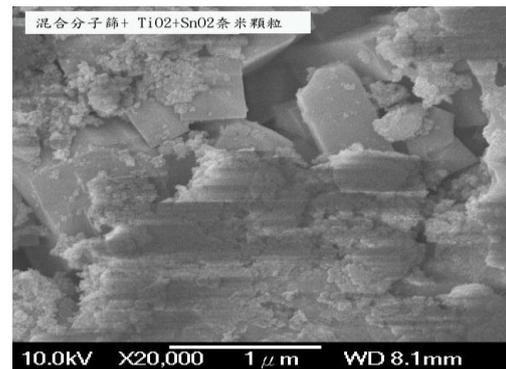
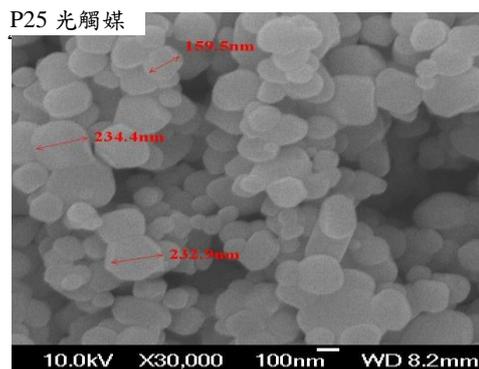
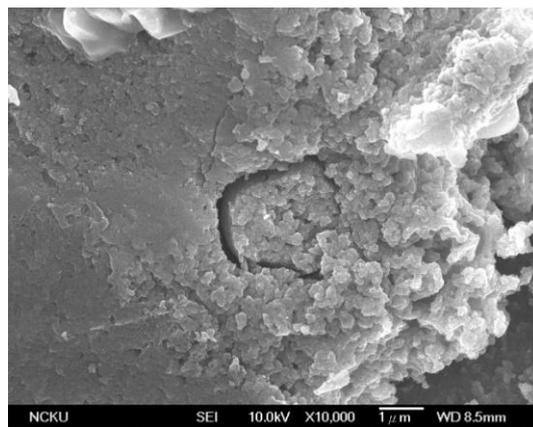
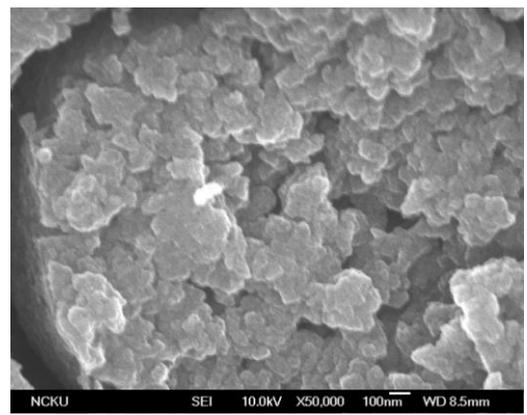
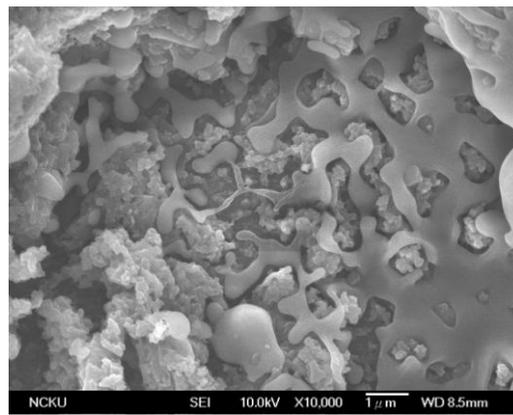
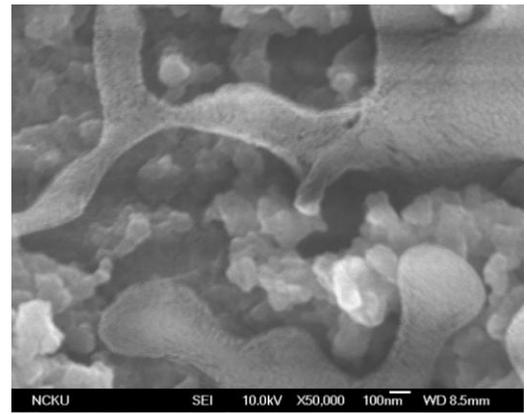
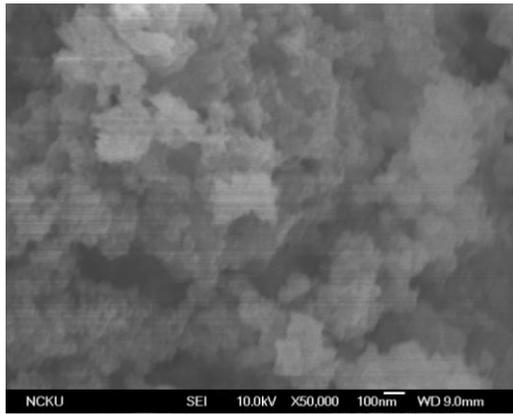
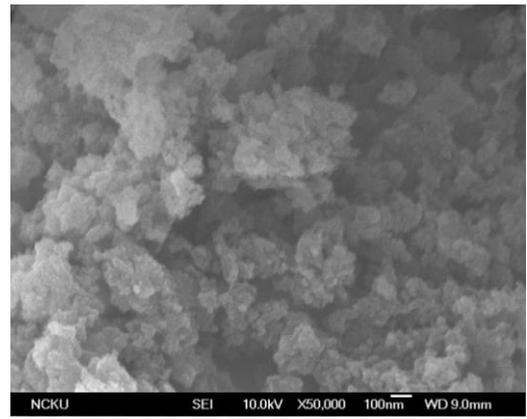
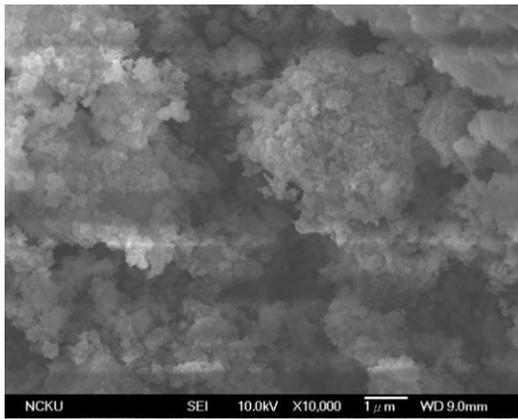


圖 17 14days chitin 燒 2hrs

在 NaOH 中水解很久所得到的幾丁聚糖的分子量不夠，無法有效分散 TiO_2 顆粒，聚集成塊的狀況非常明顯。

3. 分子篩結合 $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 與 P25





五、BET 測量結果

Sample	BET surface area (m ² /g)
24hrs Chitin 燒結 2hrs	44.4
24hrs Chitin 燒結 6hrs	60.8
24hrs Chitin 烘 100°C 24hrs	70.6

以相同重量幾丁質所合成出來的奈米粒子，燒結時間較久有較大的比表面積，顯示沉澱物上之幾丁質燒去得較完全，讓較多奈米粒子可以暴露出來，能接觸較多的亞甲藍分子，進行降解。

Sample	BET surface area (m ² /g)
48hrs Chitin+2.0g Zeolite	50.3
Chitin 7g 燒結 10hrs	77.4

六、光降解實驗結果

1. 亞甲藍的 Wavelength Scan 結果

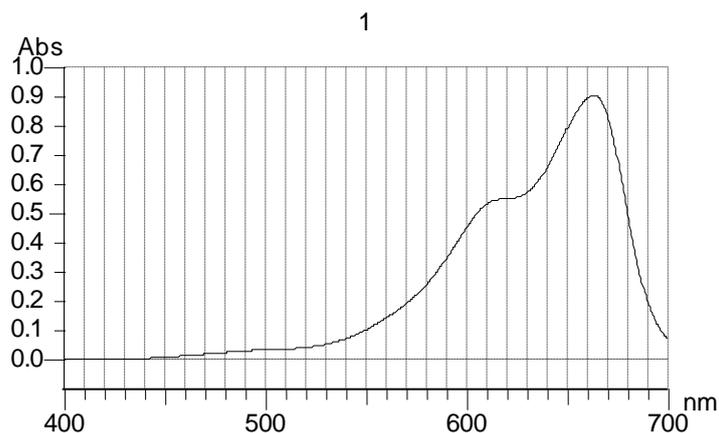
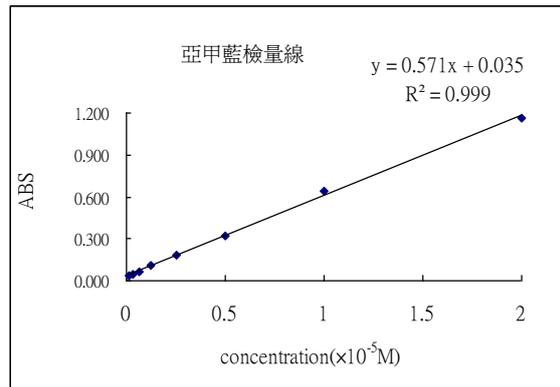


圖 18 亞甲藍的 Wavelength Scan

在 663.5nm 為最大的吸收峰，故以此波長來測定亞甲藍的吸收值，推知其濃度。

2. 亞甲藍的檢量線製作

concentration($\times 10^{-5}$ M)	ABS
2.000	1.162
1.000	0.638
0.500	0.321
0.250	0.180
0.125	0.109
0.063	0.068
0.031	0.043
0.016	0.037



結果顯示亞甲藍溶液在吸光度 0.05~1.20，即濃度 0.04~2.00 ($\times 10^{-5}$ M) 的區間為線性符合 Beer's law，可用來偵測亞甲藍液的濃度。

3. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 奈米粒子的光降解實驗

(1) 培養皿光分解反應

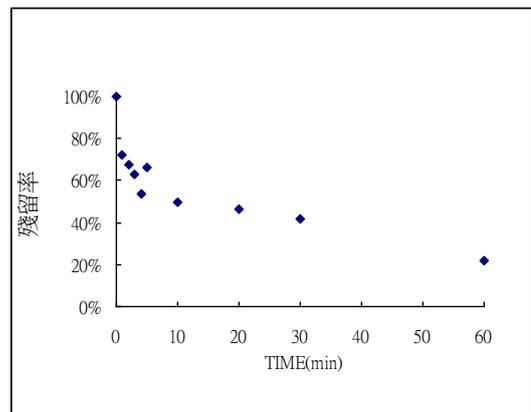
實驗使用 UV 燈管照度 312.0 流明

原始濃度 ABS : 0.969

燒結時間 : 6hrs

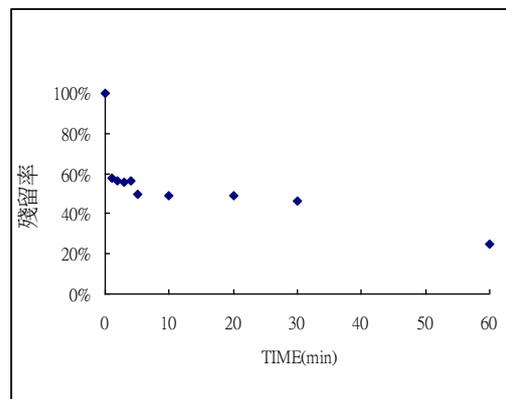
1.5g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.858	72.07%
2	0.803	67.25%
3	0.750	62.61%
4	0.649	53.77%
5	0.795	66.55%
10	0.599	49.39%
20	0.562	46.15%
30	0.510	41.59%
60	0.285	21.89%



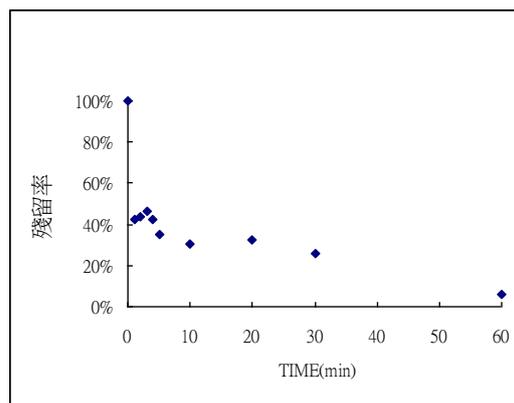
3.0g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.691	57.44%
2	0.677	56.22%
3	0.674	55.95%
4	0.681	56.57%
5	0.601	49.56%
10	0.597	49.21%
20	0.595	49.04%
30	0.563	46.23%
60	0.315	24.52%



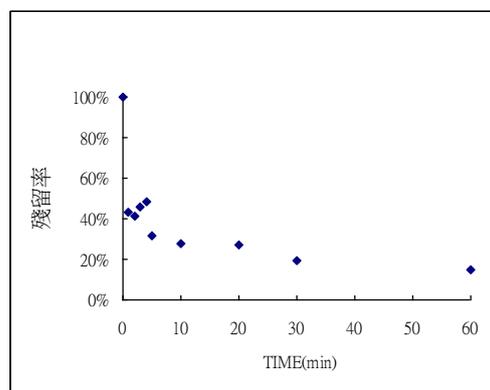
5.0g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.519	42.38%
2	0.533	43.61%
3	0.568	46.67%
4	0.522	42.64%
5	0.439	35.38%
10	0.386	30.74%
20	0.403	32.22%
30	0.333	26.09%
60	0.105	6.13%



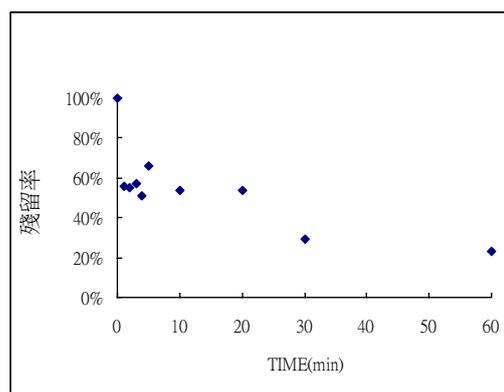
7.0g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.530	43.35%
2	0.510	41.59%
3	0.559	45.88%
4	0.586	48.25%
5	0.396	31.61%
10	0.349	27.50%
20	0.343	26.97%
30	0.256	19.35%
60	0.208	15.15%



10.5g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.674	55.95%
2	0.664	55.08%
3	0.688	57.18%
4	0.616	50.88%
5	0.789	66.02%
10	0.650	53.85%
20	0.651	53.94%
30	0.370	29.33%
60	0.298	23.03%



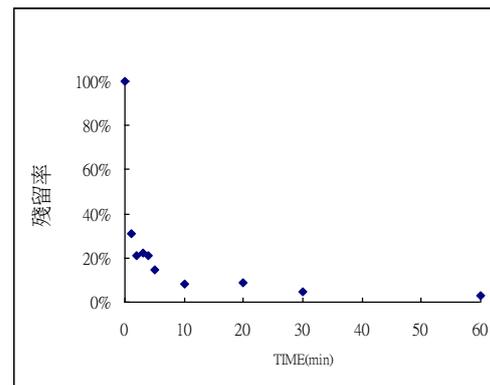
a.實驗中溶解 5.0、7.0g 幾丁質的光分解效率較佳，我們測試燒結時間 2hrs、4hrs 的光降解效果

原始濃度 ABS：0.969

燒結時間：4hrs

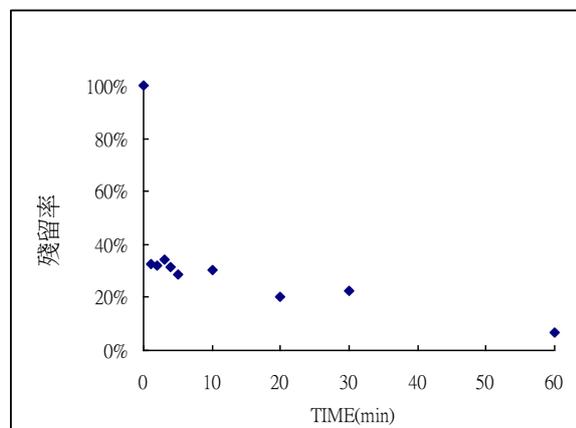
5.0g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.871	100.00%
1	0.387	30.82%
2	0.276	21.10%
3	0.292	22.50%
4	0.277	21.19%
5	0.201	14.54%
10	0.131	8.41%
20	0.136	8.84%
30	0.088	4.64%
60	0.069	2.98%



7.0g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.871	100.00%
1	0.409	32.75%
2	0.401	32.05%
3	0.425	34.15%
4	0.392	31.26%
5	0.360	28.46%
10	0.384	30.56%
20	0.264	20.05%
30	0.290	22.33%
60	0.115	7.01%

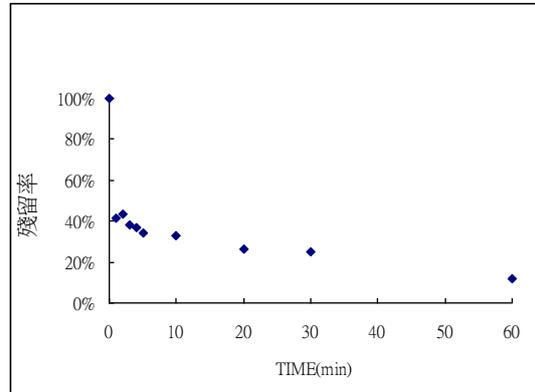


原始濃度 ABS : 0.969

燒結時間 : 2hrs

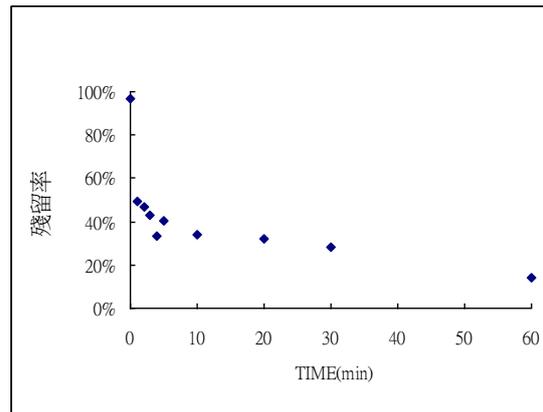
5.0g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.512	41.77%
2	0.531	43.43%
3	0.468	37.92%
4	0.459	37.13%
5	0.429	34.50%
10	0.407	32.57%
20	0.339	26.62%
30	0.319	24.87%
60	0.171	11.91%



7.0 g 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.969	100.00%
1	0.492	40.02%
2	0.465	37.65%
3	0.428	34.41%
4	0.335	26.27%
5	0.406	32.49%
10	0.339	26.62%
20	0.323	25.22%
30	0.284	21.80%
60	0.140	9.19%



(2) 批次反應器的光降解實驗

a. 保護劑分解程度對降解速度的影響

48hrs 幾丁質

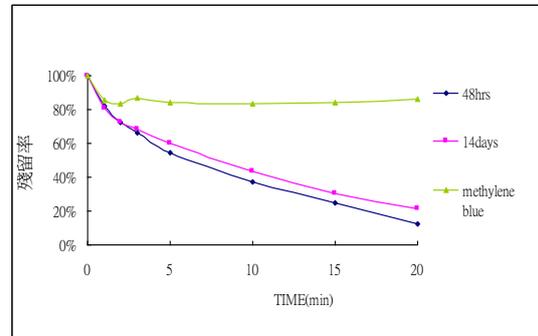
Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.975	82.25%
2	0.860	72.19%
3	0.792	66.23%
5	0.657	54.42%
10	0.463	37.44%
15	0.315	24.49%
20	0.180	12.67%

14days 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.957	80.68%
2	0.866	72.71%
3	0.817	68.42%
5	0.719	59.85%
10	0.528	43.13%
15	0.378	30.00%
20	0.276	21.07%

亞甲藍液

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	1.015	85.75%
2	0.987	83.30%
3	1.029	86.98%
5	0.994	83.91%
10	0.991	83.65%
15	0.996	84.09%
20	1.021	86.28%



幾丁質分解 2 天所合成的光觸媒在 20 分鐘的亞甲藍殘留率僅 14.94%，較充分分解 14 天幾丁質的 22.90% 降解效果佳。

b. 批次反應器攪拌速率對降解速度的影響 (48hrs 幾丁質 燒結 2hrs)

轉速 0rpm

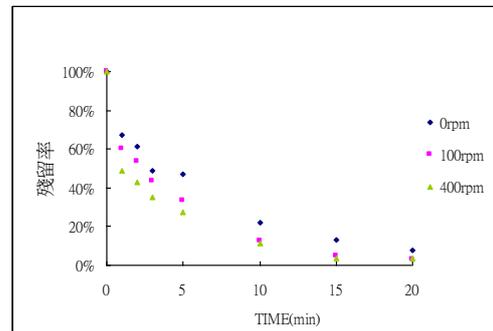
Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.806	67.46%
2	0.738	61.51%
3	0.595	48.99%
5	0.575	47.24%
10	0.285	21.86%
15	0.183	12.94%
20	0.124	7.77%

轉速 100rpm

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.720	59.93%
2	0.650	53.81%
3	0.530	43.30%
5	0.419	33.59%
10	0.175	12.24%
15	0.089	4.71%
20	0.067	2.78%

轉速 400rpm

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.594	48.91%
2	0.528	43.13%
3	0.439	35.34%
5	0.346	27.20%
10	0.166	11.45%
15	0.078	3.75%
20	0.077	3.66%



亞甲藍 5 分鐘殘留率分別為 47.72%、34.77%、28.71%攪拌速率愈快，分解速率愈快，顯示亞甲藍的界面質傳為反應速率控制因子之一。

c. 光觸媒劑量對降解速度的影響 (48hrs 幾丁質 燒結 2hrs)

0.055g

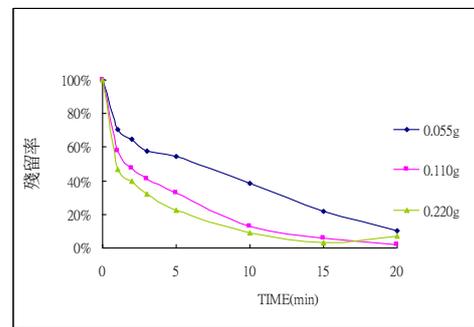
Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.838	70.26%
2	0.773	64.57%
3	0.698	58.01%
5	0.655	54.24%
10	0.474	38.40%
15	0.283	21.69%
20	0.156	10.57%

0.110g

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.695	57.75%
2	0.578	47.51%
3	0.506	41.20%
5	0.406	32.45%
10	0.180	12.67%
15	0.098	5.50%
20	0.055	1.73%

0.220g

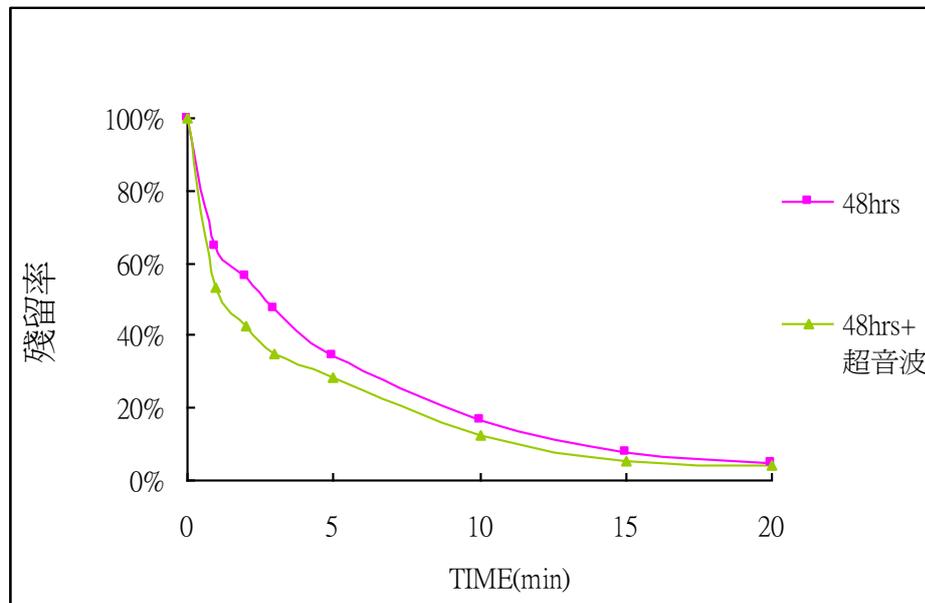
Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.571	46.89%
2	0.489	39.72%
3	0.398	31.75%
5	0.292	22.48%
10	0.141	9.26%
15	0.075	3.48%
20	0.113	6.81%



亞甲藍的 5 分鐘殘留率分別為 54.36%、33.69%、24.23%，光觸媒重量比例增加時，分解效果較佳，但單位質量分解率反而降低。

d. 超音波震盪對降解速度的影響 (48hrs 幾丁質 燒結 2hrs)

48hrs			48hrs+超音波震盪		
Time(min)	ABS	殘留率	Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%	0	1.205	100.00%
1	0.775	64.75%	1	0.643	53.19%
2	0.678	56.26%	2	0.524	42.78%
3	0.578	47.51%	3	0.436	35.08%
5	0.428	34.38%	5	0.361	28.51%
10	0.225	16.61%	10	0.179	12.59%
15	0.126	7.95%	15	0.094	5.15%
20	0.091	4.88%	20	0.084	4.27%



經過超音波震盪的奈米粒子之光分解效果較佳，顯示超音波震盪可以協助粒子的散布。

e.不同奈米粒子的吸附實驗

P25

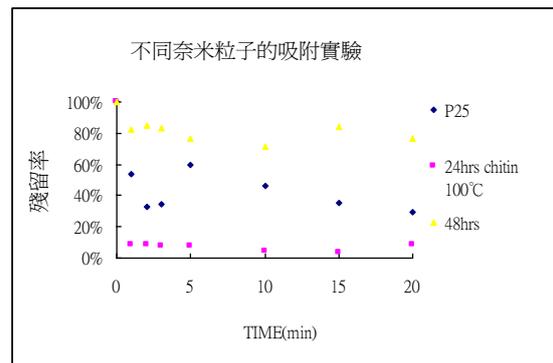
Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.651	53.89%
2	0.392	31.23%
3	0.415	33.24%
5	0.716	59.58%
10	0.561	46.02%
15	0.423	33.94%
20	0.354	27.90%

48hrs 幾丁質

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.988	81.99%
2	1.018	84.48%
3	1.001	83.07%
5	0.921	76.43%
10	0.862	71.54%
15	1.013	84.07%
20	0.919	76.27%

24hrs 幾丁質 24hrs 100°C 烘乾

Time(min)	ABS	殘留率
0	1.205	100.00%
1	0.103	5.93%
2	0.101	5.76%
3	0.093	5.06%
5	0.093	5.06%
10	0.051	1.38%
15	0.039	0.33%
20	0.100	5.67%



以 100°C 烘乾，未燒結除去幾丁質的奈米粒子進行亞甲藍的降解時，溶液的吸光度很快就降低了但離心後離心管底部的奈米粒子從頭到尾均呈深藍色（如圖 19），可見亞甲藍只有吸附而未被分解。進行 P25 的降解反應時發現 P25 粒子極細，有時離心很久尚不能將 P25 粒子完全沉澱，導致吸光值會偏高。

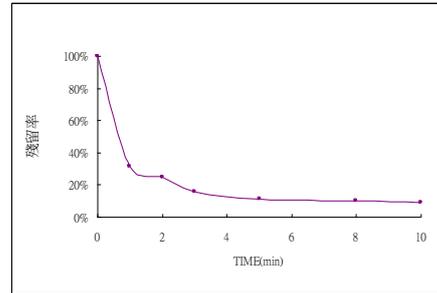


圖 19 吸附亞甲藍液的奈米粒子

f.溫度對光降解速度的影響（48hrs 幾丁質 燒結 2hrs）

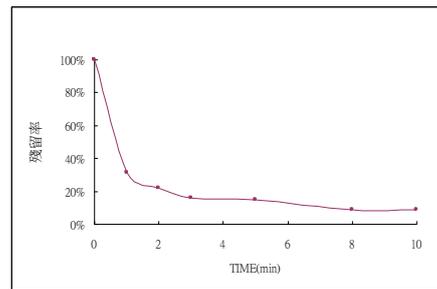
10°C

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.995	100.00%
1	0.351	31.46%
2	0.281	24.66%
3	0.188	15.62%
5	0.144	11.34%
8	0.131	10.08%
10	0.117	8.72%



22°C

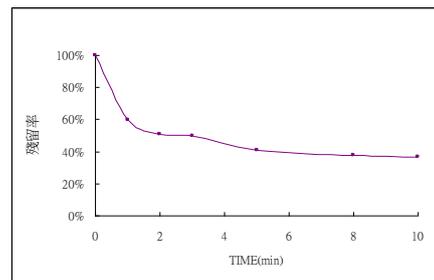
Time(min)	ABS	殘留率
0	0.995	100.00%
1	0.352	31.56%
2	0.254	22.04%
3	0.190	15.81%
5	0.182	15.04%
8	0.117	8.72%
10	0.117	8.72%



吸附實驗

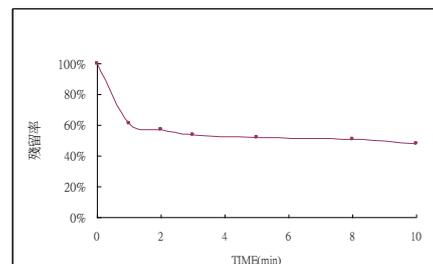
10°C

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.995	100.00%
1	0.639	59.46%
2	0.551	50.90%
3	0.537	49.54%
5	0.445	40.60%
8	0.414	37.59%
10	0.403	36.52%



22°C

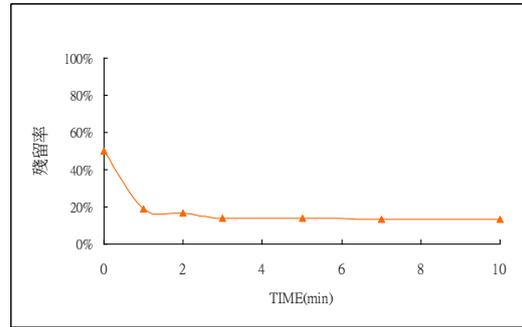
Time(min)	ABS	殘留率
0	0.995	100.00%
1	0.659	61.40%
2	0.616	57.22%
3	0.582	53.92%
5	0.563	52.07%
8	0.550	50.81%
10	0.524	48.28%



由結果可知，溫度較低時亞甲藍的吸附較明顯，溫度升高則有助於亞甲藍分解。

g. 未經烘燒對光降解速度的影響

Time(min)	ABS	殘留率
0	0.995	100.00%
1	0.375	33.80%
2	0.329	29.33%
3	0.279	24.47%
5	0.280	24.56%
7	0.271	23.69%
10	0.262	22.81%



(3) 動力學探討

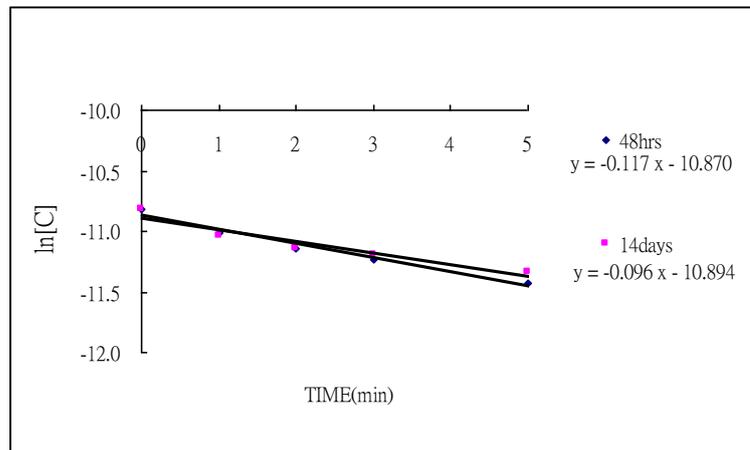
a. 保護劑分解程度的動力學的探討

48hrs

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	1.645	-11.015
2	1.444	-11.146
3	1.325	-11.232
5	1.088	-11.428
10	0.749	
15	0.490	
20	0.253	

14 days

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	1.614	-11.035
2	1.454	-11.138
3	1.368	-11.199
5	1.197	-11.333
10	0.863	
15	0.600	
20	0.421	



b. 批次反應器攪拌速率的動力學的探討 (48hrs 幾丁質 燒結 2hrs)

轉速 0rpm

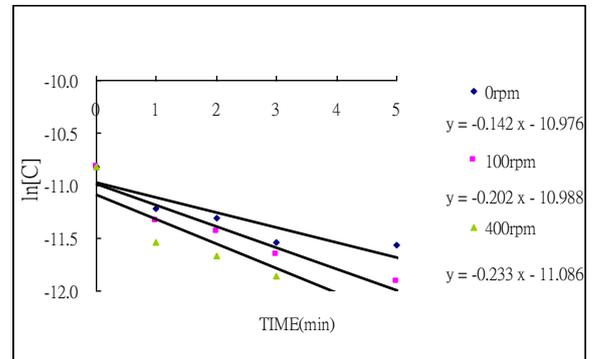
Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	1.349	-11.213
2	1.230	-11.306
3	0.980	-11.533
5	0.945	-11.570
10	0.437	
15	0.259	
20	0.155	

轉速 100rpm

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	1.199	-11.332
2	1.076	-11.440
3	0.866	-11.657
5	0.672	-11.911
10	0.245	
15	0.094	
20	0.056	

轉速 400rpm

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	0.978	-11.535
2	0.863	-11.661
3	0.707	-11.860
5	0.544	-12.122
10	0.229	
15	0.075	
20	0.073	



以亞甲藍濃度的自然對數值對時間作圖，得到近似直線的圖形，顯示

亞甲藍分解反應的級數為一級，

$$-r_{dye} = -\frac{dC}{dt} = kC'$$

$$\Rightarrow -\ln \frac{C}{C_o} = kt$$

此結果與 Mahmoodi 於 2006 年所得結果相符，轉速 100rpm 的 k 值比 0rpm 的增加了 41%，轉速 400rpm 則增加了 63%。

c.光觸媒劑量的動力學的探討 (48hrs 幾丁質 燒結 2hrs)

0.055g

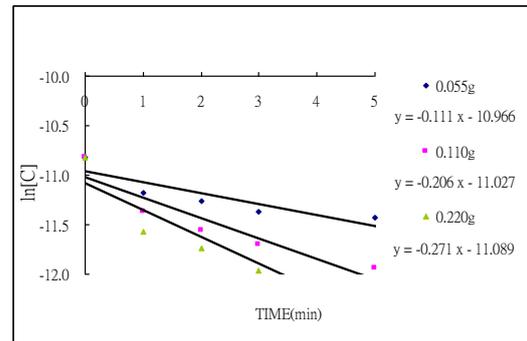
Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.796
1	1.405	-11.173
2	1.291	-11.257
3	1.160	-11.364
5	1.085	-11.431
10	0.768	
15	0.434	
20	0.211	

0.110g

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.796
1	1.155	-11.369
2	0.950	-11.564
3	0.824	-11.706
5	0.649	-11.945
10	0.253	
15	0.110	
20	0.035	

0.220g

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.796
1	0.938	-11.577
2	0.794	-11.743
3	0.635	-11.967
5	0.450	-12.313
10	0.185	
15	0.070	
20	0.136	



以不同劑量的奈米粒子降解亞甲藍液，發現奈米粒子的量愈多，所 fit 出來的 k 值也愈大，0.220g 奈米粒子的光降解速率常數是 0.110g 劑量的 1.3 倍，而 0.055g 劑量的光降解速率常數是 0.110g 的 54%。

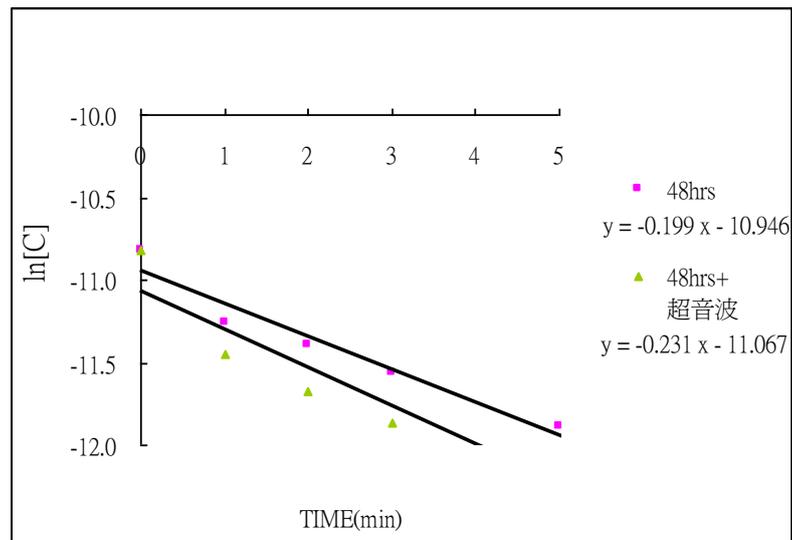
d. 超音波震盪的動力學的探討 (48hrs 幾丁質 燒結 2hr s)

48hrs

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	1.295	-11.254
2	1.125	-11.395
3	0.950	-11.564
5	0.688	-11.888
10	0.332	
15	0.159	
20	0.098	

48hrs+超音波震盪

Time(min)	濃度(M)	ln[C]
0	2.048	-10.820
1	1.064	-11.451
2	0.856	-11.669
3	0.702	-11.867
5	0.570	-12.075
10	0.252	
15	0.103	
20	0.085	



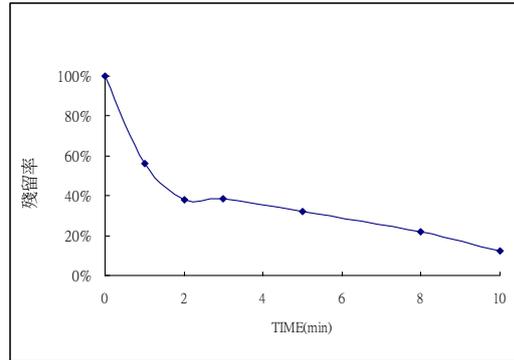
經過超音波震盪後，奈米粒子的降解反應速率常數增加了 16%，顯示超音波震盪有助於亞甲藍液的分解。

4.光觸媒結合分子篩

(1)48hrs 幾丁質不摻雜分子篩燒結 2hrs

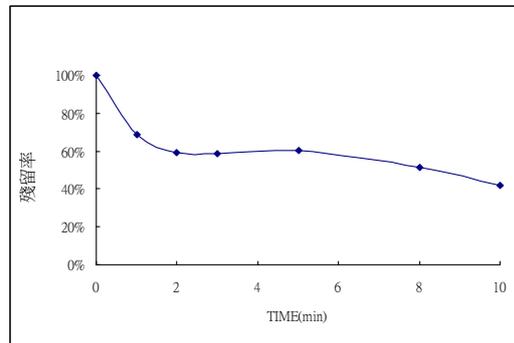
a.光降解實驗

Time(min)	濃度(M)
0	100.00%
1	56.35%
2	37.88%
3	38.37%
5	32.24%
8	21.94%
10	12.22%



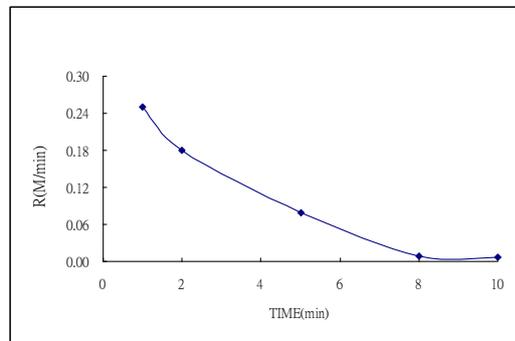
b.吸附實驗

Time(min)	殘留率
0	100.00%
1	68.89%
2	59.46%
3	58.49%
5	60.24%
8	51.20%
10	42.16%



c.光降解速率

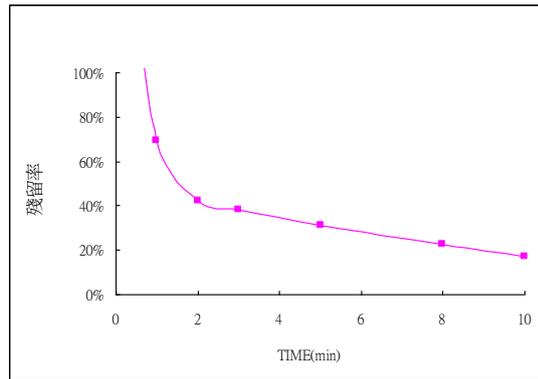
Time(min)	R(M/min)
0	0.251
1	0.181
2	-0.029
3	0.079
5	0.008
8	0.007
10	



(2)48hrs 幾丁質摻雜 0.5 g 矽鋁比 10 : 1 分子篩燒結 2hrs

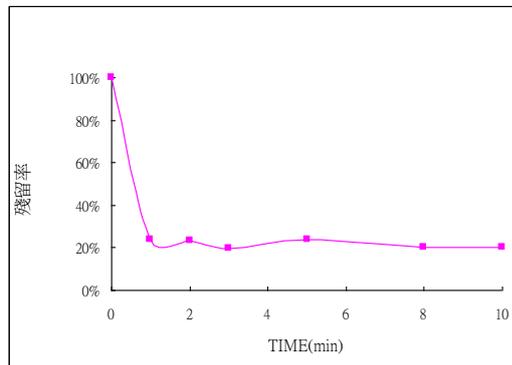
a. 光降解實驗

Time(min)	殘留率
0	100.00%
1	34.67%
2	21.16%
3	19.12%
5	15.62%
8	11.25%
10	8.43%



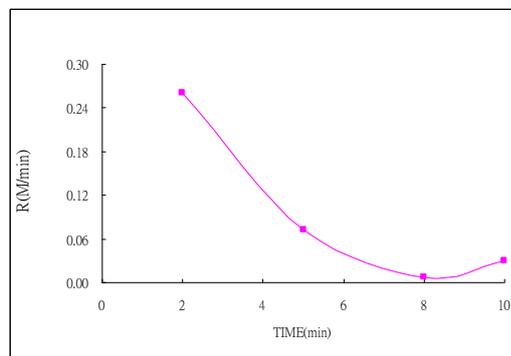
b. 吸附實驗

Time(min)	殘留率
0	100.00%
1	23.69%
2	23.20%
3	19.90%
5	23.59%
8	20.19%
10	20.38%



c. 光降解速率

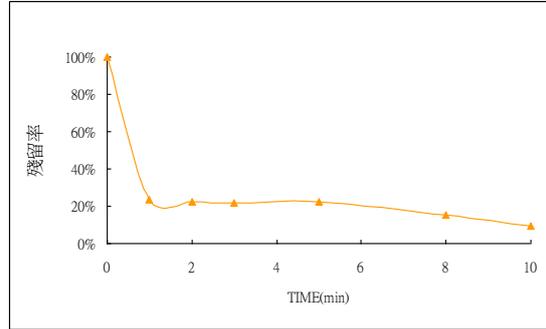
Time(min)	R(M/min)
0	-0.220
1	0.260
2	-0.025
3	0.072
5	0.006
8	0.030
10	



(3)48hrs 幾丁質摻雜 2.0 g 矽鋁比 10 : 1 分子篩燒結 2hrs

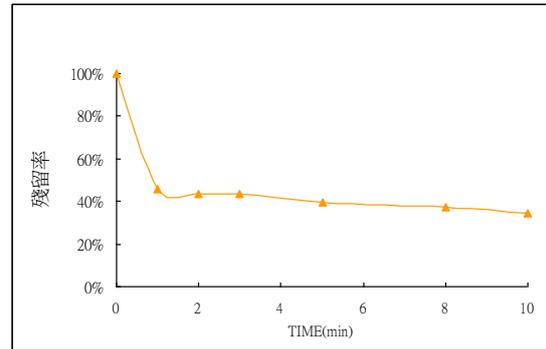
a. 光降解實驗

Time(min)	殘留率
0	100.00%
1	23.49%
2	22.62%
3	21.65%
5	22.13%
8	15.23%
10	9.59%



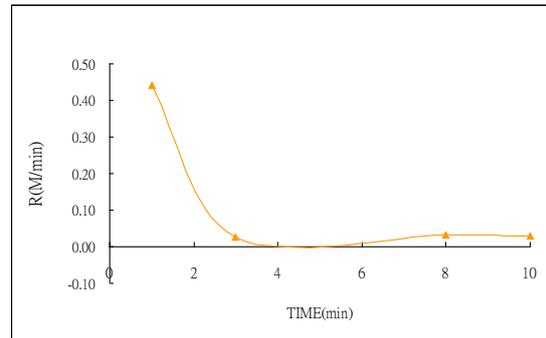
b. 吸附實驗

Time(min)	殘留率
0	100.00%
1	45.56%
2	43.42%
3	43.71%
5	39.34%
8	37.39%
10	34.57%



c. 光降解速率

Time(min)	R(M/min)
0	0.441
1	-0.025
2	0.025
3	-0.049
5	0.033
8	0.028
10	



捌、討論

1. 奈米顆粒在溶膠凝膠法及沉澱法中，都必須避免團聚生成，以免造成顆粒不均勻及顆粒太大的現象，實驗利用 TiOSO_4 在 $60-70^\circ\text{C}$ 溶解度上升重新溶解成透明狀的溶液後加入幾丁質當保護劑，再藉由快速加入氨水提供 OH^- ，生成大量粒徑小的晶核分散在保護劑中，而限制大晶體及團聚沉澱物生成，利用此法產生的奈米顆粒的粒徑在 10nm 左右，和部分文獻中提到的最小粒徑相去不遠。
2. 製備幾丁質溶液時須先將蛋白質及油脂以強鹼去除，如此 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 才可以充分跟蟹殼接觸，將其碳酸鈣溶解，留下幾丁質。幾丁質在使用之前須去乙醯化，去乙醯化之後的幾丁質有更多可以產生氫鍵的部位，使其與水的作用力更強，再加上胺基的鹼性可與醋酸藉中和來溶解，因此可以分散在醋酸水溶液中作為保護劑使用。幾丁質製備好後須保存在純水中，以免其在乾燥的過程中重新聚集而使分子量改變，也變得較不易溶解。
3. 在製備幾丁質的過程中需去乙醯化，而在此過程中，由於 OH^- 的作用，幾丁聚醣的醚基也發生水解的現象，造成分子量隨乙醯化的進行而降低。分子量太高的幾丁質無法將 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 有效分散，因此粒子容易聚集而使光降解效率變差，但水解太過，分子量太小時分子鏈太短，無法將 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 的奈米粒子包覆起來，造成其在沉澱及燒結時容易聚集，因此在光降解的結果中發現，未加熱進行乙醯化及分解的，與乙醯化 14 天的幾丁質所製造出的奈米粒子的降解效果都較差。
4. 我們使用滲透壓的方式來測量幾丁質的分子量，但滲透壓裝置在架設易產生氣泡而影響實驗結果，而且幾丁質的分子量太大，滲透壓的差值很小，造成結果誤差很大，文獻中曾提到可用內生黏度法，測定幾丁聚醣溶液黏度，推算出極限黏度 $[\eta]$ 來偵測幾丁質的分子量，依 Mark-Houwink equation 極限黏度 $[\eta]$ 與分子量的關係為：

$$[\eta]=K\times M^a$$

式中，K 及 a 為常數，與聚合物及溶劑種類有關。利用 η_{sp}/C 對濃度 C 作圖，以外插法可得 C=0 時之截距為 $[\eta]$ ，利用上式即可進一步計算聚合物之黏度平均分子量。幾丁聚醣的 Mark-Houwink equation 為：

$$[\eta]=1.81\times 10^{-5}\times M^{0.93}$$

5. 幾丁質無毒且燒結除去的溫度較低，可在低於 TiO_2 相轉移溫度下操作，來生成粒徑小的奈米顆粒，而不使 TiO_2 由銳鈦礦的晶相轉變成金紅石晶相（一般轉移溫度約 $450^\circ C$ ，實驗中以 $400^\circ C$ 燒結），未燒去幾丁質的 TiO_2 對亞甲藍有很強的吸附力，但因 TiO_2 被包覆起來，無法進行光分解，因此必須將之燒去。
6. 以幾丁質做為保護劑，燒結的溫度及時間對奈米粒子是否團聚，及之後的光降解效果有很大的影響，溫度太低時幾丁質不易去除，溫度太高時又易產生相轉移，此外，雖然實驗時溫度設定在 $400^\circ C$ 燒結，但爐內的局部溫度還是可能高於 $400^\circ C$ 以上，此外，幾丁質氧化時可能會放熱，所以由 SEM 的圖片可清楚看到雖然生成了粒徑很小的 TiO_2/SnO_2 奈米粒子，但這些粒子仍有聚集的現象，雖然無法完全散開使其曝露出的表面積較小，但在進行光降解實驗後極易將固體分離，日後也較適合填充為流體化床反應器。
7. 幾丁質分子量會影響奈米粒子的生成，由實驗中發現分解 24 及 48 小時的幾丁質對 TiO_2 的分散效果良好，生成的 TiO_2 粒徑大小均在 10nm 左右，分解達 14 天的幾丁質分子量太小，聚集成塊的狀況非常明顯，分散結果稍差，而未加熱分解者分子量太大，也無法確實將奈米粒子包覆，易造成生成時 TiO_2 間彼此結合而使粒徑增大，導致光降解效果變差。故之後的實驗設計以超音波震盪器使顆粒分散，接觸面積增大，希望可提升降解效果。
8. 由培養皿實驗中可發現，加入幾丁質的重量會影響奈米粒子的生成及其光降解效果，幾丁質含量較多時，可以將奈米粒子分散得較徹底，但燒結時需要多一點時間才能將之完成去除，光降解效果才容易顯現出來，為兼顧效果及製造的方便性，我們選擇以 3g 幾丁質為保護劑，燒結時間則採用 2hrs。

- 9.進行降解實驗前，先對亞甲藍溶液做 wavelength scan，找出其最大的吸收峰，為 663.5nm，之後再以此波長來測量不同濃度下的吸光值進行檢量線製作，實驗結果顯示在高濃度及濃度區域都易產生偏差，且高濃度區因穿透的光線少，UV 的數值一直上下跳動，不利於實驗操作；濃度太低時 S/N 比降低，讀值易受環境干擾，也不適合使用。檢量線結果顯示亞甲藍溶液在吸光度 0.05~1.20，即濃度 0.04~2.00 ($\times 10^{-5}$ M) 的區間為線性符合 Beer's law，可用來偵測亞甲藍液的濃度。
- 10.經過超音波震盪的奈米粒子之光分解效果較佳，顯示超音波震盪可以協助粒子的散布。
- 11.以 100°C 烘乾，未燒結除去幾丁質的奈米粒子進行亞甲藍的降解時，溶液的吸光度很快就降低了但離心後離心管底部的奈米粒子從頭到尾均呈深藍色，可見亞甲藍只有吸附而未被分解。進行 P25 的降解反應時發現 P25 粒子極細，有時離心很久尚不能將 P25 粒子完全沉澱，導致吸光值會偏高，而為了控制離心的轉速與時間，我們只好將 P25 捨去。
- 12.在光降解實驗中，以亞甲藍濃度的自然對數值對時間作圖，得到近似直線的圖形，顯示亞甲藍分解反應的級數為一級，

$$-r_{dye} = -\frac{dC}{dt} = kC'$$

$$\Rightarrow -\ln \frac{C}{C_0} = kt$$

此結果與 Mahmoodi 於 2006 年所得結果相符。

- 13.在批次光降解實驗中發現，降解的反應速率常數受到很多因素的影響

(1)劑量：以不同劑量之奈米粒子實驗，亞甲藍液的 5 分鐘殘留率分別為 54.36%、33.69%、24.23%，光觸媒重量比例增加時，分解效果較佳，但單位質量分解率反而降低。除此之外，所求的降解實驗的反應速率常數不同，奈米粒子的量愈多，所 fit 出來的 k 值也愈大，0.220g 奈米粒子的光降解速率常數是 0.110g 劑量的 1.3 倍，而 0.055g 劑量的光降解速率常數是 0.110g 的

54%，代表總反應速率並非全由分解反應的速率來決定，質傳及吸附的效果不可忽略。

(2)轉速：在流體力學中可由介面間的相對速度來推知邊界層厚度，但因實驗中只能固定攪拌子的轉速，無法確實得知流體與奈米粒子相對運動速度，故無法推知邊界層厚度，進一步推知質傳常數為何。日後可嘗試將奈米粒子固定於基材表面，改變溶液的流速來探討質傳的問題。亞甲藍 5 分鐘殘留率分別為 47.72%、34.77%、28.71%攪拌速率愈快，分解速率愈快，顯示亞甲藍的界面質傳為反應速率控制因子之一。

(3)溫度：溫度較低時亞甲藍的吸附較明顯，溫度升高則有助於亞甲藍分解。

(4)超音波震盪：經過超音波震盪後，可協助粒子的分散，奈米粒子的降解反應速率常數增加了 16%，顯示超音波震盪有助於亞甲藍液的分解，然而經超音波震盪後的粒子仍然非常容易沉澱下來，代表分散仍不十分完全。

14.為有效分散 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 的奈米粒子，並增加對亞甲藍的降解效果，我們使用了分子篩，希望藉由分子篩對有機物的吸引力來使亞甲藍吸附在奈米顆粒上，再由 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 進行光分解，以降低質傳的影響，並由奈米顆粒附著於分子篩表面生成，有效將 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 散開，如此操作果然得到較單獨使用 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 較佳的結果，在 1 分鐘內便可將亞甲藍分解掉一半以上。

15.分子篩與 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 的混合比例不同，光降解效果便不同，在實驗中我們發現分子篩的加入量較少時，燒結出來的粉末較細，但光分解效果不若分子篩加得多的粉末好，而由 SEM 圖形中發現， $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 幾乎占滿分子篩的表面，代表實驗中所使用的分子篩數量不足，推測有許多 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ，可能是以聚集的方式存在，預計分子篩的比例增加時可以得到更好的光降解效果。

玖、結論

一、本實驗為了使奈米顆粒避免產生效率較低的金紅石晶相，參考文獻資料後決定添加錫元素，使銳鈦礦晶相在較高溫仍能存在，再者 SnO_2 也具光催化效能，添加後有可能不影響，甚至增加奈米粒子的光降解效果，故本實驗以添加錫的方式，來製造 $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$ 奈米顆粒。奈米顆粒對 $2.0 \times 10^{-5}\text{M}$ 的亞甲藍液的 5 分鐘分解率多在 30% 以下，20 分鐘分解率則幾乎都在 10% 以下，顯示其分解效果十分良好。

二、本實驗利用 TiOSO_4 在 $60-70^\circ\text{C}$ 溶解度上升的特性，成功合成光觸媒。與傳統方法不同之處有：

1. 利用高分子量的幾丁質作為溶劑及保護劑，取代硬脂酸的使用。
2. 沉澱劑氨水與溶解幾丁質所含的醋酸和所生的醋酸銨可產生 pH 值為 7 緩衝，使本實驗所生奈米顆粒粒徑在 10nm 左右。
3. 未燒去幾丁質的粒子對亞甲藍有很高的吸附性，可藉由吸附的方式將溶液中的亞甲藍除去但未能有效將染料分解；增加分子篩為沉澱時的晶核，使所合成之奈米 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 不生團聚及較為均勻。
4. 幾丁質於 TiO_2 凝膠燒結時無毒無味，可順利生成有光降解效果的奈米顆粒，

三、本實驗對亞甲藍光分解反應速率級數為一級，降解亞甲藍液的半生期在 2.9~7.0 分鐘，比一般文獻的數十分至數小時以上的速度高出許多結果有其應用的價值。

四、在幾丁質未燒去的實驗中，我們發現染料分子會被吸附在幾丁質的表面上但不被分解，燒去幾丁質時奈米粒子又無法完全分散，為解決這一個問題，我們使用了分子篩，分子篩可以吸附許多有機物質，再加上其為具有許多中/微孔構造的鋁矽酸鹽礦物，奈米粒子可以分散在其表面而不生團聚；在光降解

的實驗中發現光觸媒結合分子篩後可大幅提高染料的分解效果，在短短一分鐘之內便將亞甲藍分解掉一半以上！

五、本實驗以新的方式製造光觸媒，除製作方法簡單、快速，且成功控制 pH 值使極小顆粒的奈米粒子形成，又能快速分解有機染料，值得進一步推廣至其他有機污染物之分解，以降低工業進步後對地球環境所造成之污染危害。

拾、致謝

研究告一段落，回顧做實驗的時光，雖然辛苦卻也樂在其中，很幸運的在研究過程中得到許多人的幫助，若沒有他們，我們無法堅持到最後，也無法完成這份研究報告。

首先感謝在研究過程中給予指導及協助的教授：感謝成大微奈米中心及奈微所的李旺龍教授提供儀器，感謝成大化工所溫添進教授和實驗室學長姐幫忙SEM拍攝，以及感謝鄧熙聖教授及實驗室協助進行BET的拍攝。

另外，要感謝指導老師不費辛勞的與我們討論實驗的進行以及如何完成一份正式的研究報告；感謝我們的父母，給予我們支持和幫忙，在我們勞累的時候加油打氣。還有，謝謝學校提供資源讓我們得以順利進行研究。

為此向他們致上十二萬分的謝意，沒有他們，研究無法圓滿完成！

拾壹、參考資料及其他

- [1] Fujishima, Akira, Kenichi Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* 238, 1972, : 37-38
- [2] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Fujishima, Akira, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44, pp. 8269-8285

- [3] Wang,R.; Hashimoto,K.; Fujishima,A.; Chikuni,M.;Kojima, E.; Kitamura,A.; Shimohigoshi,M.; Watanabe,T. *Nature*, 1997, 388, 431-433.
- [4] Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; BKC: Tokyo, 1999.
- [5] Z. Zainal, N, Saravanan, N. S. Fang, “Electrochemical assisted photodegradation of oxalate ions using sol-gel coated TiO₂ on ITO glass”, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol*, 2004, 111, 57-63.
- [6] 林志遠，利用常壓電漿和高壓鍛燒法製備含氮摻雜二氧化鈦光觸媒降解異丙醇之研究，國立中興大學環境工程學研究所碩士論文，台中 (2007)
- [7] 陳禹鈞，以 Fe、V 改質光觸媒觸理 1,2-二氯乙烷之研究，國立成功大學環境工程學研究所碩士論文，台南 (2005)
- [8] 林世明，摻雜氮元素之二氧化鈦薄膜改善光觸媒性質研究，國立成功大學環境工程學研究所碩士論文，台南 (2008)
- [9] 光觸媒研究所。檢索於2010/1/3，<http://www.photocatalyst.co.jp>.
- [10] 高濂、鄭珊、張青紅(2004)。奈米光觸媒。台灣：五南出版
- [11] 藤島昭、橋本和仁、渡部俊也(2006)。圖解光觸媒。台灣：世茂出版
- [12] Xiwang Zhang,* Tong Zhang, Jiawei Ng, Darren Delai Sun, ”High-Performance Multifunctional TiO₂ Nanowire Ultrafiltration Membrane with a Hierarchical Layer Structure for Water Treatment” , *Advanced Functional Materials* , 2009 , 19 , 3731-3736.
- [13] Daoai Wang, Tianchang Hu, Litian Hu,Bo Yu, Yanqiu Xia, Feng Zhou, Weimin Liu , ”Microstructured Arrays of TiO₂ Nanotubes for Improved Photo-Electrocatalysis and Mechanical Stability” , *Advanced Functional Materials* , 2009 , 19 , 1930-1938.
- [14] Fang Lu, Weiping Cai , Yugang Zhang , ”ZnO Hierarchical

- Micro/Nanoarchitectures : Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance” , *Advanced Functional Materials* , 2008 , 18 , 1047-1056.
- [15] Suresh Gubbala, Vidhya Chakrapani , Vivekanand Kumar , Mahendra K. Sunkara , ”Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires” , *Advanced Functional Materials* , 2008 , 18 , 2411-2418.
- [16] Massimo F. Bertino, Bernd Smarsly, Antonio Stocco, Arne Stark , ”Densification of Oxide Nanoparticle Thin Films by Irradiation with Visible Light” , *Advanced Functional Materials* , 2009 , 19 , 1235-1240.
- [17] David M. King, Xinhua Liang, Casey S. Carney, Luis F. Hakim, Peng Li, Alan W. Weimer , ”Atomic Layer Deposition of UV-Absorbing ZnO Films on SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles Using a Fluidized Bed Reactor” , *Advanced Functional Materials* , 2008 , 18 , 607-615.
- [18] Gang Xiong, Rui Shao, Timothy C. Droubay, Alan G. Joly, Kenneth M. Beck, Scott A. Chambers, Wayne P. Hess , ”Photoemission Electron Microscopy of TiO₂ Anatase Films Embedded with Rutile Nanocrystals” , *Advanced Functional Materials* , 2007 , 17 , 2133-2138.
- [19] Yanhui Ao, Jingjing Xu, Degang Fu, Xunwei Shen, Chunwei Yuan , ”Low Temperature Preparation of anatase TiO₂-coated Activated Carbon” , *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 312 (2008) 125-130
- [20] Feng-Shou Xiao , ”Ordered mesoporous materials with improved stability and catalytic activity” , *Topics in Catalysis* Vol.35 Nos 1-2, June 2005
- [21] Michael Grün, Klaus K. Unger, Akihiko Matsumoto, Kazuo Tsutsumi , ” Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control

- of porosity and morphology” , *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 207–216
- [22] Ryong Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, and C. H. Shin , ”Disordered Molecular Sieve with Branch Mesoporous Channel Network” , *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 17718-17721
- [23] Ke Feng, Ren-Yuan Zhang, Li-Zhu Wu, Bo Tu, Ming-Li Peng, Li-Ping Zhang, Dongyuan Zhao, and Chen-Ho Tuna, ” Photooxidation of Olefins under Oxygen in Platinum(II) Complex-Loaded Mesoporous Molecular Sieves” , *Journal of American Chemical Society.* 2006, *128*, 14685-14690 9 14685
- [24] Wei C, Lin W Y, Zainal Z *et al.*, *Environ.Sci.Technol.*, 1994, 28(5), 934.
- [25] Jon C, Sjogren, Raymond A. Sierka , ”Inactivation of Phage MS-2 by Iron-Aided Titanium Dioxide Photocatalysis” , *Applied and Environmental Microbiologyl* , 1994 , 60(1): 344-347
- [26]Phillip Sawunyama , Lei Jiang , Akira Fujishima , Kazuhito Hashimoto , ”Photodecomposition of a Langmuir–Blodgett Film of Stearic Acid on TiO₂ Film Observed by in Situ Atomic Force Microscopy and FT-IR” , *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, *101* (51), pp 11000–11003
- [27] Kenkichiro Kobayashi, Yasumasa Tomita, Kazutaka Matsuhisa and Yuji Doi , Nano-photocatalytic decomposition of a stearic acid film deposited on the TiO₂ by an atomic force microscope , *Science Direct* , 2005 , Volume 244, Issues 1-4 , Pages 389-393
- [28]Mechanisms of Aging , 檢索於 2010/1/3 , <http://www.benbest.com/lifeext/aging.html#define>.)
- [29]Advance Technical Program , 檢索於2010/1/3 , <http://spie.org/Documents/ConferencesExhibitions/Medical-Imaging-2008-Adva>

nce.pdf

- [30] Catherine B. Almquist , Pratim Biswas , ”Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity “ , *Journal of Catalysis* , 2002, Volume 212, Issue 2, 145-156
- [31] Yuegang Zuo, Jian Zhan, Nuno Costa , ”Use of shell chitin extracted from seafood processing waste in recycling of industrial wastewater“ , Downloaded from SPIE Digital Library on 22 Dec 2009 to 140.116.168.167.
- [32] Chen, L.C. and Chou, T.C. "Kinetics of Photodecolorization of Methyl Orange Using Titanium PDF created with Fine Print pdf Factory trial version," *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993b, 32, 1520-1527.
- [33] 利用幾丁聚醣吸附卡馬西藍染料之研究, 成大化研所, 台南(2003)