

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料

去除水中硝酸鹽之研究

Nitrate Removal from Water by a Nano-TiO₂-Fe⁰ Composite



研究生：吳璧如

指導老師：黃志彬 教授

中華民國九十七年七月

奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料去除水中硝酸鹽之研究
Nitrate Removal from Water by a Nano-TiO₂-Fe⁰ Composite

研究生：吳璧如

Student : Bi-ju Wu

指導教授：黃志彬

Advisor : Chihpin Huang

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 七 年 七 月

奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料去除水中硝酸鹽之研究

研究生：吳璧如

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘 要

以零價鐵($n\text{Fe}^0$)或二氧化鈦(TiO_2)處理水中硝酸鹽之可行性在過去研究中已被證實。但礙於反應最終產物均以氨氮(NH_4^+)為主，且 $n\text{Fe}^0$ 氧化快速，形成氧化鐵包覆於外，阻礙電子之傳遞及二價鐵(Fe^{2+})釋出；此外， TiO_2 經光激發躍遷之電子，會因能階不穩定而導致電子再回覆現象的發生。以上問題均會造成 $n\text{Fe}^0$ 或 TiO_2 於應用時，效能受到限制。因此，實驗室自行開發一新型奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料(Nano- TiO_2 - Fe^0 composite；NTFC)，來改善此問題。本研究中將針對 NTFC 還原效能進行評估，並應用於水中硝酸鹽之處理與探討其初步之反應機制。

NTFC 於酸性(pH 3)且有 UV 光激發之情況，能長時間下持續釋出 Fe^{2+} ，維持水體處於還原態，相較於 $n\text{Fe}^0$ 能具有較佳的還原能力，提升對污染物之處理效能。硝酸鹽之去除研究上，pH 值、NTFC 之合成比例及劑量均影響硝酸鹽之去除率及氮物質之轉換情形；反應之最佳條件為 pH 3、NTFC (1:10)：0.25 g/30 mL，對硝酸鹽能有近 95% 的去除率，且反應最終能有 37% 的氨氮轉換率。由於 NTFC 於反應過程中能持續釋出高濃度之 Fe^{2+} ，此外也產生大量 H_2 ，在 TiO_2 觸媒的作用下更能促使 H_2 與污染物反應。由實驗結果證實 NTFC 能有效應用於硝酸鹽之處理，且氨氮之轉換效率較 $n\text{Fe}^0$ 佳。

關鍵字：硝酸鹽、氨氮、奈米零價鐵、二氧化鈦、光催化

Nitrate removal from water by a nano-TiO₂-Fe⁰ composite

Student: Bi-ju Wu

Advisor: Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Nano-zero-valent iron (nFe⁰) and titanium dioxide (TiO₂) have been widely applied for the treatment of nitrate in water. However, the treatment produces ammonium (NH₄⁺) as the end product of nitrate reduction, which is another pollutant in water. Moreover, the treatment efficiency is limited by the formation of the metal oxide layer on the nFe⁰ surface and the recombination phenomenon on the TiO₂. Therefore, a nano-TiO₂-Fe⁰ composite (NTFC) material was developed in our laboratory to overcome these problems. The reductive ability of NTFC was first investigated and the feasibility of NTFC treatment for nitrate removal was evaluated.

The result showed that at pH 3 and under UV irradiation, the ferrous iron (Fe²⁺) concentration increased continuously in the NTFC system. Compared with the nFe⁰ system, the NTFC system performed more effectively in nitrate reduction. In NTFC system, it was found that the nitrate reduction was strongly affected by the pH, NTFC dosage and the ratio of TiO₂ and nFe⁰ in NTFC. The system favored more acidic and higher NTFC dosage. At pH 3 and the NTFC (TiO₂: nFe⁰ = 1:10) dosage of 0.25 g/30 mL, 58% of nitrate was reduced to NH₄⁺ while 37% turned into N₂. The higher nitrate removal and N₂ conversion rate under this condition was most likely due to the high Fe²⁺ and H₂ generations from the NTFC. In conclusion, the NTFC is feasible for nitrate removal from water with high N₂ yield.

Keywords: nitrate, nitrogen gas, nano-zero-valent iron, TiO₂, photocatalysis

誌 謝

兩年碩士生涯在此正式畫下句點，研究期間，感謝吾師黃志彬教授及袁如馨教授，給予課業及研究，甚至是待人處事上的諄諄教誨；口試期間，感謝委員謝永旭教授及劉志成教授的指導與建議，使學生論文能更加完整。

感謝中山醫學大學張時獻教授，大學四年中他的用心栽培與細心指導為我奠定了實驗的基礎，在老師的鼓勵下，讓我踏上研究的路途並引領我進入環工領域。大學唸公共衛生的我，研究所選唸環工，面對這樣一個未知新領域的極大挑戰，其實心中充滿恐懼與害怕，沒有聰明的頭腦，只憑著對自我要求的這份執著努力向前。感謝研究的一路上有文彬學長的教導與幫助，讓我有勇氣去克服一切的困難與瓶頸，在我犯錯時也能給予指正與包容，讓我在學術及待人上受益良多；此外，也感謝育俊、世如學長及惠玲學姊於實驗或生活上的幫忙，因為有你們我的碩士生活才更加多采多姿，大家共同的歡笑是我永遠的回憶。此外，總是聆聽我陪我抒發情緒的玄芳，總是被我麻煩的學裕，還有鼓勵我和我分享經驗的智淵學長，由衷的感謝你們從大學一直以來的幫忙。

最後，感謝我的家人，家是我永遠的避風港，在你們面前我能夠毫無顧忌的釋放，兩年間多少的淚水與汗水，謝謝你們都和我一同參與了。這本論文寫滿了兩年來的實驗結果，更寫滿了兩年來我用努力換得的歡笑，願將此成果與你們分享，更將此論文獻給我的父母。

吳璧如 謹誌

戊子盛夏 于竹塹

目 錄

摘 要	I
Abstract	II
誌 謝	III
目 錄	IV
表 目 錄	VII
圖 目 錄	VIII
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 零價鐵特性與反應機制及其應用與限制	4
2.1.1 零價鐵特性	4
2.1.2 零價鐵反應機制	5
2.1.3 零價鐵應用於硝酸鹽之去除	6
2.1.3.1 零價鐵還原硝酸鹽	6
2.1.3.2 零價鐵還原硝酸鹽機制	8
2.1.3.3 影響硝酸鹽還原之因子探討	12
2.1.4 零價鐵應用之限制	14
2.2 二氧化鈦光觸媒之應用	16
2.2.1 發展源起	16
2.2.2 二氧化鈦之應用原理與作用機制	16
2.2.3 二氧化鈦處理硝酸鹽之應用與限制	19
2.3 二氧化鈦結合鐵金屬之應用	22
第三章 實驗材料與方法	28

3.1	實驗材料	29
3.1.1	硝酸鹽廢水	29
3.1.2	奈米材料	29
3.2	實驗設備	30
3.2.1	UV/NTFC反應器	30
3.2.2	密閉絕氧UV反應系統	30
3.3	實驗方法	32
3.3.1	奈米材料製備	32
3.3.1.1	$n\text{Fe}^0$ 製備	32
3.3.1.2	奈米級中性 TiO_2 -sol製備	33
3.3.1.3	NTFC製備	34
3.3.2	NTFC之表面特性鑑定	36
3.3.2.1	雷射奈米顆粒粒徑及界達電位儀	36
3.3.2.2	BET表面積分析儀	36
3.3.2.3	X光單晶繞射儀(XRD)	36
3.3.2.4	場發射掃描式電子顯微鏡/X射線能量散佈分析 儀(FE-SEM/EDX)	37
3.3.2.5	化學分析能譜儀(ESCA)	38
3.3.3	NTFC水中還原效能評估	38
3.3.4	NTFC去除水中硝酸鹽	40
第四章	結果與討論	44
4.1	NTFC特性分析及還原效能評估	44
4.1.1	NTFC特性分析及鑑定	44
4.1.2	NTFC之還原效能評估	49
4.2	NTFC去除水中硝酸鹽之可行性評估	59

4.2.1 不同材料對硝酸鹽去除效能之影響	59
4.2.2 不同NTFC合成比例對硝酸鹽去除之影響	63
4.2.3 影響NTFC處理硝酸鹽之因子探討	64
4.2.3.1 pH值	64
4.2.3.2 NTFC劑量	70
4.3 NTFC去除硝酸鹽之初步反應機制探討	75
第五章 結論與建議	79
5.1 結論	79
5.2 建議	80
參考文獻	81
附錄	86

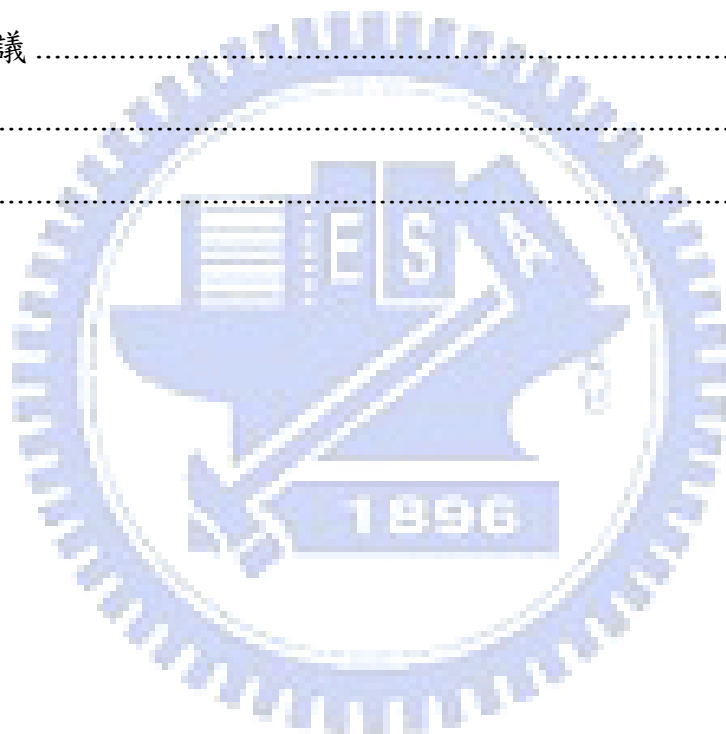


表 目 錄

表 2-1 零價鐵還原硝酸鹽可能途徑.....	10
表 2-2 TiO ₂ 結合鐵金屬之應用	24
表 3-1 不同比例NTFC之合成條件	35
表 3-2 離子分析之設備及操作條件.....	42
表 3-3 氣體分析之設備及操作條件.....	43
表 4-1 奈米級零價鐵及二氧化鈦-零價鐵複合材料基本性質	44
表 4-2 不同合成比例之NTFC其表面元素成份分析	48
表 4-3 以NTFC處理硝酸鹽之最佳條件下，ORP、Fe ²⁺ 、硝酸鹽去 除率以及氮質量平衡之變化情形	77



圖 目 錄

圖 2-1 零價鐵之core-shell結構.....	6
圖 2-2 零價鐵還原硝酸鹽反應機制中 (a)電子 (b) Fe^{2+} (c) H^+ 的作 用示意圖	9
圖 2-3 鐵氧化物之pH - pE圖	13
圖 2-4 TiO_2 於光激發下之電子電洞作用機制 (a)氧化作用 (b)還 原作用 (c)電子再回覆現象發生於材料內部 (d)電子再回覆 現象發生於表面	18
圖 2-5 貴金屬於 TiO_2 面進行催化氫解反應示意圖	20
圖 3-1 實驗架構.....	28
圖 3-2 UV/NTFC反應器 (a)UV反應器 (b)冷陰極管(CCFL).....	30
圖 3-3 密閉絕氧UV反應系統 (a)UV反應系統 (b)多功能轉桿器.....	31
圖 3-4 nFe^0 之製備流程.....	33
圖 3-5 奈米級中性 TiO_2 -sol製備流程	34
圖 3-6 NTFC之製備流程	35
圖 3-7 水中溶解性二價鐵及總鐵濃度分析流程	39
圖 3-8 硝酸鹽實驗反應流程.....	41
圖 4-1 於FE-SEM下觀察之 nFe^0 及NTFC型態及EDX分析 (a)(c) nFe^0 (b)(d) NTFC	45
圖 4-2 以ESCA分析NTFC之全區段圖譜	46
圖 4-3 NTFC之Ti及Fe的 2p軌域ESCA分析圖譜 (a) Ti 2p (b) Fe 2p	47
圖 4-4 以XRD分析之 TiO_2 -sol及NTFC晶型結構 (a) TiO_2 -sol (b) nFe^0 (c) NTFC	49
圖 4-5 nFe^0 於不同pH(3, 7, 10)之水系統中之二價三價鐵濃度變化	

情形(a) Fe^{2+} (b) Fe^{3+}	51
圖 4-6 比較 nFe^0 於水系統中之二價、三價鐵濃度變化情形	52
圖 4-7 NTFC於不同pH之水系統中之二價鐵濃度變化情形	54
圖 4-8 比較NTFC於水系統中之二價三價鐵濃度隨時間之變化情形	55
圖 4-9 TiO_2 之價帶及傳導帶位置以及相對之鐵還原電位	56
圖 4-10 UV光對水系統中NTFC釋出二價鐵濃度之影響	57
圖 4-11 比較 nFe^0 及NTFC於pH 3 純水系統中所釋出之二價鐵濃度	58
圖 4-12 不同材料(TiO_2 、 nFe^0 、NTFC)之硝酸鹽去除率	60
圖 4-13 以 TiO_2 、 nFe^0 及NTFC處理硝酸鹽之ORP變化情形	61
圖 4-14 以 TiO_2 、 nFe^0 及NTFC處理硝酸鹽之氮物質質量平衡	62
圖 4-15 以不同合成比例之NTFC處理硝酸鹽氮之質量平衡	64
圖 4-16 不同pH反應條件下NTFC對硝酸鹽之去除情形	65
圖 4-17 不同pH反應條件下二價鐵釋出濃度	66
圖 4-18 不同pH反應條件下系統之ORP變化情形	67
圖 4-19 緩衝溶液添加對NTFC去除硝酸鹽之影響	68
圖 4-20 緩衝溶液添加對NTFC處理硝酸鹽之氮轉換情形	70
圖 4-21 不同NTFC添加劑量之硝酸鹽去除率	71
圖 4-22 不同NTFC添加劑量所釋出之二價鐵濃度變化情形	72
圖 4-23 不同NTFC添加劑量對硝酸鹽之氮轉換情形	74
圖 4-24 硝酸鹽於pH 3.5 之水溶液中之標準還原電位	76
圖 4-25 以NTFC反應硝酸鹽產生 H_2 及 N_2 之莫耳數	78

第一章 前言

1.1 研究緣起

硝酸鹽為地下水中常見之污染物，除大自然本身來源，氮肥、農藥的使用、工業排放至畜牧養殖排放，均是造成地下水或地面水硝酸鹽濃度偏高的原因。硝酸鹽還原所產生的亞硝酸鹽是影響人體健康的主要物質，其影響人體內血紅素的攜氧能力造成變性血紅素症 (methemoglobinemia)，尤其又以嬰兒為高危險群，又稱藍嬰症 (blue-baby syndrome)。

有鑑於此，我國環保署已於 2001 年訂定飲用水水源水質必須符合硝酸鹽氮濃度 10 mg/L 及亞硝酸鹽氮 1 mg/L 之標準。在法規監督下，硝酸鹽處理技術也不斷被研究，目前的處理技術大致分為生物處理技術及物化處理技術兩大類，由於生物處理必須特別的加以維持和持續供給有機基質，造成成本增加，且其耗費的時間相較於物化處理方法來的長，並不符合經濟效益。此外，常見之物化處理技術包含離子交換、逆滲透以及電透析，也因處理時並未能實際將硝酸鹽破壞，只是針對硝酸鹽做相的轉移而已，造成二次污染物的產生，於應用上有其限制與矛盾。相較於傳統物化處理方法，近來已有多位學者利用零價鐵以化學還原法針對水中硝酸鹽進行還原去除 (Huang *et al.*, 1998; Choe *et al.*, 2000; Yang and Lee, 2005)，被認為是目前最有效的處理方法之一。

在技術不斷進步下，奈米科技應用於材料製備上 Wang *et al.* (1997) 首先提出奈米級零價鐵，顆粒經過奈米化後，由於有效增加了比表面

積，因而增進其反應性。Choe *et al.* (2000)以自行製備之奈米級零價鐵進行硝酸鹽還原脫硝，和市售商用微米級零價鐵相比，硝酸鹽之還原最終產物為氮氣，有別於大部分研究之結果，且氮氣污染性低可減緩對環境的負荷，另一方面也具商業價值。目前，以奈米級零價鐵處理硝酸鹽，於氮氣轉換上之成效尚不穩定，也少有文獻證實；為突破此瓶頸，許多文獻針對材料合成改質著手做探討 (Sohn *et al.*, 2006; Liou *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006)，除欲改善零價鐵本身因氧化造成反應活性降低之問題外，也期望能達到還原最終產物為氮氣之目標。

除零價鐵的應用外，光觸媒半導體因具備乾淨、反應快速、應用範圍廣等優點，被用於處理環境污染物已相當普遍，而光觸媒中的TiO₂為最常被使用的一種。光觸媒應用於處理硝酸鹽也有多篇文獻探討 (Ranjit *et al.*, 1995; Gao *et al.*, 2003; Jin *et al.*, 2004; Sá *et al.*, 2005)，但同樣面臨無法有效將硝酸鹽氮轉換成氮氣，造成於反應最終僅是將硝酸鹽轉成另一種物質存在環境中，並非將其毒性完全去除。

因此本研究以實驗室自行開發之奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料(Nano-TiO₂-Fe⁰ Composite; NTFC)，用於處理水中硝酸鹽，評估其可行性，以及對其作用機制做初步之探討。

1.2 研究目的

本研究目的為探討實驗室自行開發之奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料(NTFC)於水系統中之還原能力，並評估應用於水中硝酸鹽處理，最終轉換為氮氣之可行性，以及初步作用機制之推估與探討。



第二章 文獻回顧

2.1 零價鐵特性與反應機制及其應用與限制

2.1.1 零價鐵特性

鐵為地殼含量最多的金屬元素，容易取得且價格低廉，因此有其應用上之優勢。零價鐵(Zero-Valent iron; Fe^0) ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$)標準還原電位(E^0)為-0.44 V，可被視為一個有效的電子提供者，相較於 Pb、Cd、Ni、Cr 等的金屬，其具有較強還原能力之特性，因此，用於處理環境污染物在過去已廣泛被探討。

零價鐵降解污染物為一固液介面之反應，污染物首先傳輸至零價鐵表面，並與表面作用而轉換成另一種無毒的分子，達到對污染物的降解去除，由於反應發生於零價鐵表面，因此，表面可利用性即成為影響反應效果之重要因素^(Cao *et al.*, 2005)。

隨著奈米科技的進步，也隨之被應用於環境污染物之處理上，奈米級零價鐵(Nano-zero-Valent iron; nFe^0)呈球型、易形成鏈狀聚集、顆粒大小約 1-100 nm，為最備受到重視的奈米材料之一。顆粒經過奈米化後，有效增加了顆粒的比表面積和表面原子數量，由於位於表面的原子為趨向穩定，會於原子上形成懸垂鍵(dangling bounds)，而懸垂鍵具有高活性，為表面反應發生的地方，因此經奈米化的顆粒能夠有效提高其表面反應性。^(Li *et al.*, 2006)

奈米級零價鐵於製備上主要有兩種方式，分別為 top-down 及

bottom-up，此兩種方式也已成功的被應用。Top-down 為從一個較大的尺寸經由研磨、蝕刻或是機械製作等的方式，將其奈米化。Bottom-up，相反的是由較小尺寸的原子或分子經由化學還原法或是自組裝的方法形成，利用硼氫化鈉還原三價或二價鐵鹽之合成方法為目前最普遍使用的(Li *et al.*, 2006)。

Wang *et al.* (1997)首先提出奈米級零價鐵應用處理含鹵化污染物，其反應速率(K_{SA})能比市售微米級零價鐵高出約 10-100 倍；且奈米金屬顆粒於應用上能直接加入廢水中，相較於金屬反應牆來的方便、單純且經濟(Wang *et al.*, 2006)。許多研究也證實奈米級零價鐵可有效用於處理有機或無機污染物，如：重金屬、含氯有機物、硝酸鹽及偶氮染料等污染物(Gotpagar and Bhattacharyya, 1997; Scheutz *et al.*, 2000; Chang *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2006)，可應用範圍相當廣泛。

2.1.2 零價鐵反應機制

奈米級零價鐵去除污染物之機制被認為是表面物質傳輸及電子轉移現象，藉由零價鐵的氧化過程產生電子或氫氣，直接與間接的和污染物作用。Matheson *et al.* (1994)提出在厭氧狀態下， Fe^0 - H_2O 系統中零價鐵還原鹵化碳水化合物之主要三個途徑：(1) 污染物直接於零價鐵表面發生電子轉移之現象。(2) 污染物與零價鐵氧化所形成之二價鐵發生還原反應。(3) H_2O 在厭氧環境下還原成 H_2 ，污染物再與 H_2 進行催化氫解作用(catalyzed hydrogenolysis)，氫氣與污染物進行反應須有催化劑的參與，氫氣吸附於催化劑表面而解離成氫原子，再藉由氫原子的強還原力將污染物去除。

除此之外，過去有文獻提出奈米級零價鐵表面生成氧化鐵或氫氧化物所形成之 core-shell 結構(圖 2-1)，能與污染物進行化學吸附作用(Li *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2006)，吸附之污染物能快速接受鐵表面 shell 氧化所釋出之電子而去除。因而污染物與零價鐵表面之氧化鐵或氫氧化物複合物做用達到降解去除的過程也被認為是反應途徑之一。



2.1.3 零價鐵應用於硝酸鹽之去除

2.1.3.1 零價鐵還原硝酸鹽

有鑒於傳統生物及物化程序於處理硝酸鹽上有成本過高之限制，因此，有別於傳統的零價鐵化學還原法進行硝酸鹽去除之研究漸受重視。Siantar *et al.* (1996)首先提出零價鐵可有效應用於硝酸鹽之去除，以 100-200 mesh，濃度為 36.4 g/L 的零價鐵，可在反應 14 分鐘後完全去除濃度 56.6 mg/L 的硝酸鹽及其中間產物亞硝酸鹽，相較於傳統生物或物化程序，所需耗費的時間較短，相對降低處理時的成本，被認為是具有應用之可行性；因此，後續有學者(如：Huang *et al.*, 1998; Liao

et al., 2003)投入研究，以市售之微米級零價鐵處理硝酸鹽，在不同顆粒大小的零價鐵作用下，反應最終產物均以氮氣為主。在 Huang *et al.* (1998)的研究中，以粒徑 6-10 μm ，比表面積 $0.3125 \text{ m}^2/\text{g}$ 的零價鐵處理 500 mg/L 的硝酸鹽，指出當 Fe^0/NO_3 的比值 $\geq 120 \text{ m}^2 \text{ Fe}^0/\text{mol NO}_3$ ，硝酸鹽能在 1 小時完全反應轉換成氮氣。Liao *et al.* (2003)研究中探討零價鐵每單位面積下負載不同濃度硝酸鹽對其去除效率之影響，研究中比較 5.8:4.9:1 三個表面負載比例，在負載比例最低的條件下能在反應 30 分鐘將硝酸鹽完全轉換。顯示零價鐵表面硝酸鹽的負載量為影響去除的因子，當零價鐵單位面積所負載的硝酸鹽越大時，硝酸鹽去除效率越差，因此若能有效降低零價鐵表面硝酸鹽的負載量，勢必能夠提升對硝酸鹽的去除。

在早年的研究中多使用微米級零價鐵，但受限於能夠提供反應的表面積較少，多半以增加零價鐵的劑量來降低單位鐵表面積硝酸鹽的負載量，以提高反應效率。在奈米技術快速發展下，高比表面積的奈米級零價鐵在 Choe *et al.* (2000)等的研究中被使用，以自行合成顆粒大小 1-100 nm，比表面積 $31.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 的奈米級零價鐵處理 50-400 mg/L 硝酸鹽，在無控制 pH 值的條件下，反應 30 分鐘能完全將硝酸鹽去除，且最終產物為氮氣。Wang *et al.* (2006)等人自行合成不同比表面積之零價鐵，分別為添加 polyglycol (PEG)作為分散劑之乙醇-水混合溶液中和成之 HNZVI (higher surface area nanoscale zero valent iron; 80 nm, $54.25 \text{ m}^2/\text{g}$)及僅以去離子水作為反應介質所合成之 LNZVI (lower surface area nanoscale zero valent iron; 80 nm, $8.08 \text{ m}^2/\text{g}$)，比較兩者於處理硝酸鹽上之效能，結果顯示 HNZVI 能在反應 30 分鐘將濃度 80 mg-N/L 之硝酸鹽氮完全去除，其中 90%轉換成氮氣，其餘的氮推測可能以 N_2 、NO 及 N_2O 等的形式存在系統中。高比表面積的奈米級零

價鐵提供足夠的反應活性位置，且奈米顆粒的表面能大、反應活性佳，因此相較於微米級零價鐵，更能夠快速且有效的將硝酸鹽反應去除。

2.1.3.2 零價鐵還原硝酸鹽機制

以奈米級零價鐵還原水中硝酸鹽之機制如圖 2-2，硝酸鹽可經由吸附於零價鐵表面，接受零價鐵氧化過程所釋出的電子，或是與表面釋出的二價鐵離子進行反應(圖 2-2(a)(b))；Cheng *et al.* (1997)研究零價鐵於好氧環境下還原硝酸鹽，結果指出鐵氧化生成之 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和溶解性 Fe^{2+} 有助硝酸鹽還原。Huang *et al.* (2003)的研究發現硝酸鹽的去除同時伴隨著溶解性 Fe^{2+} 濃度下降，於硝酸鹽降解停滯時，額外再添加 Fe^{2+} 進入系統，結果發現硝酸鹽於 Fe^{2+} 加入後又開始反應去除，最終轉成氨氮。Huang and Zhang (2005)研究也發現於添加溶解性 Fe^{2+} 的系統中能同時消耗溶氧及去除硝酸鹽，於耗氧的環境下，依然不會影響硝酸鹽的去除情形，因此系統中若有 Fe^{2+} 或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 存在能夠有效幫助硝酸鹽的去除。

除零價鐵與硝酸鹽於表面經由電子轉移或二價鐵作用發生的直接作用外，在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 的系統中， H_2O 被還原產生的氫和硝酸鹽之間產生的間接作用也被認是反應途徑之一(圖 2-2(c)) (Huang *et al.*, 1998)。零價鐵還原硝酸鹽反應的生成物也會隨反應途徑或條件之不同而有亞硝酸、氨氮或氮氣(表 2-1)，但在目前的研究中可見反應之最終產物均以氨氮(NH_4^+)為主。

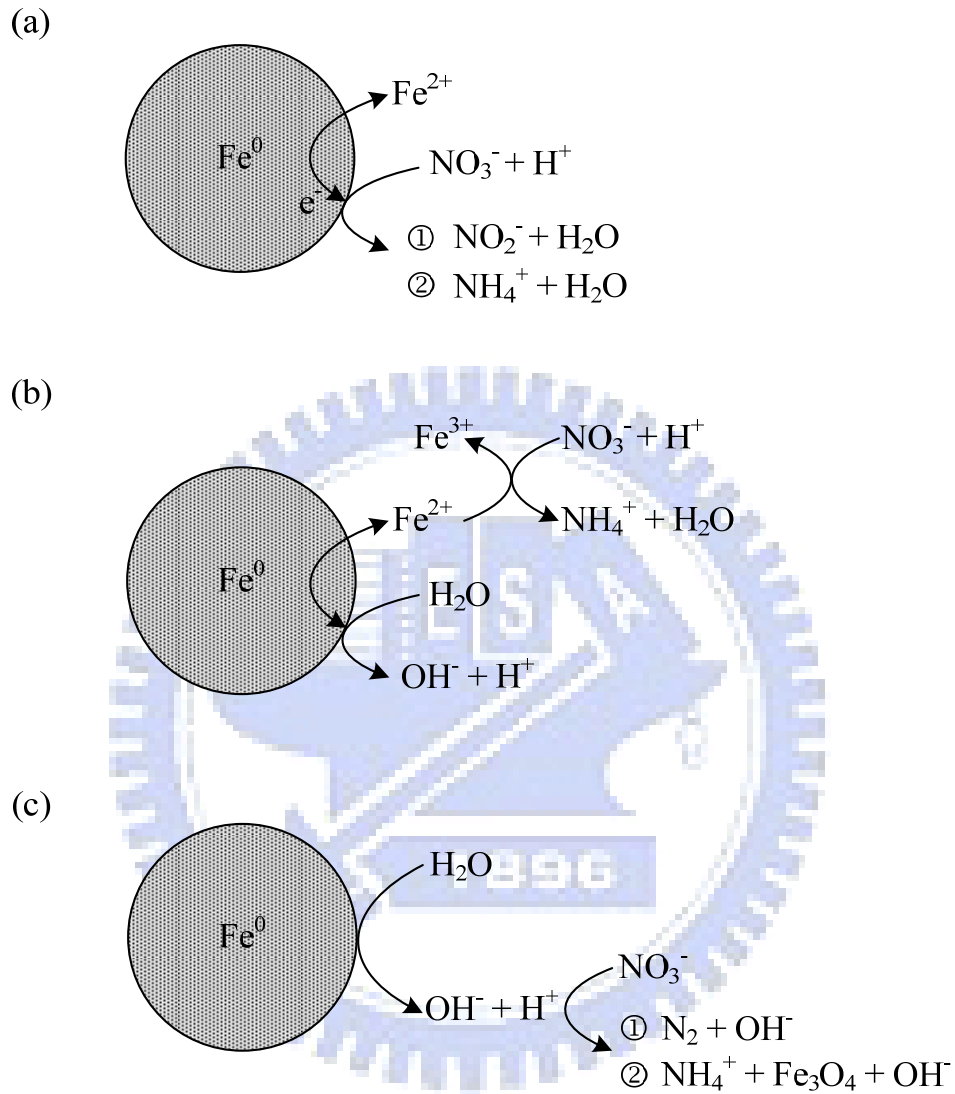


圖 2-2 零價鐵還原硝酸鹽反應機制中 (a)電子 (b) Fe^{2+} (c) H^+ 的作用
示意圖

表 2-1 零價鐵還原硝酸鹽可能途徑

Condition		Proposed pathway(s)	End product	Reference
pH 2-4	Anaerobic	(1) $\text{NO}_3^- + \text{Fe}^0 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{NO}_3^- + 4\text{Fe}^0 + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 13\text{H}_2\text{O}$	NH_4^+	Huang <i>et al.</i> , 1998
no control pH	Anaerobic	(1) $\text{Fe}^0 + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^-$ (2) $5\text{Fe}^0 + 2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Fe}^{2+} + \text{N}_{2(\text{g})} + 12\text{OH}^-$	N_2	Choe <i>et al.</i> , 2000
pH 5.5-9	Anaerobic	(1) $\text{NO}_3^- + 4\text{Fe}^0 + 10\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{NO}_2^- + 3\text{Fe}^0 + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	NH_4^+	Alowitz and Schere, 2002
near neutral pH	-	$\text{NO}_3^- + 2.82\text{Fe}^0 + 0.75\text{Fe}^{2+} + 2.25\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 1.19\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0.50\text{OH}^-$	NH_4^+	Huang and Zhang, 2002
pH 2-4.5	Anaerobic	(1) $\text{NO}_3^- + 4\text{Fe}^0$ (coated with an iron oxide) $+ 10\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ (2) $8\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ \rightarrow 8\text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	NH_4^+	Huang and Zhang, 2004

由於零價鐵與硝酸鹽之反應效率取決於零價鐵表面之可利用性，因此，當零價鐵表面被氧化鐵所包覆後，由於氧化鐵被認為不具活性，因而大幅降低零價鐵在應用上的效能。不過，近年有許多研究提出，由氧化物沉積於零價鐵表面所形成的磁鐵礦(magnetite; Fe₃O₄)氧化層，或是 Fe³⁺於表面和水反應生成的針鐵礦(goethite; FeOOH)構成之 core-shell 結構可被視為一半導體，有助於零價鐵對污染物之去除 (Huang *et al.*, 2003; Huang and Zhang, 2005, 2006; Li *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2006)。

Core-shell 結構之形成，首先零價鐵氧化，於表面生成二價鐵離子或釋出於水體中形成溶解性二價鐵離子，而二價鐵可進一步氧化成三價，此氧化的二價或三價鐵和氫氧根或水反應，造成氫氧化鐵或氧化鐵沉積於零價鐵表面，形成零價鐵於內層而氧化態的鐵包覆於外層的雙層結構，其生成之反應如下：

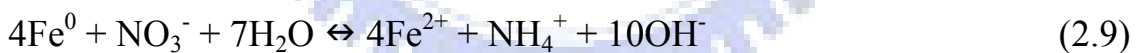


FeOOH 於零價鐵外層可與污染物進行吸附作用，且 FeOOH 可與 Fe⁰ 或 Fe²⁺ 再反應轉換成 Fe₃O₄ 的型態，雖然 Fe₃O₄ 被認為是不具活性

的一個鈍化層包覆於零價鐵表面，但其半導體特性有助於電子的傳遞，相較於 FeOOH (2.06 eV) 及 Fe₂O₃ (2.2 eV)，Fe₃O₄ 具有較小的能隙 (0.11 eV)，能夠將內層零價鐵所釋出的電子快速且有效的傳輸至固液界面，提供硝酸鹽進行還原反應。Core-shell 外層的氧化鐵除了提供電子及物質傳輸的功能外，也延緩內層零價鐵氧化的速度，提高零價鐵於應用上的效能。

2.1.3.3 影響硝酸鹽還原之因子探討

零價鐵表面可利用性之問題隨著奈米技術的開發而有所改善，奈米化後的零價鐵大幅提升其比表面積及表面活化能，加速對硝酸鹽的去除。但反應過程中，由於硝酸鹽還原作用及鐵的腐蝕現象，快速消耗水中酸度(式 2.9、2.10)，即使於厭氧的情況下，雖無 O₂ 的干擾，但由於 H₂O 可視為氧化劑，因而造成水體 pH 值上升^(Choe *et al.*, 2004)，若在不控制反應系統 pH 值的情況下，水體會隨反應而迅速上升至鹼性範圍。



由腐蝕理論中常用的 pH - pE 圖(pH - pE diagram) (圖 2-3)可見低電位的情況下鐵處於安定的狀態，隨著電位的增加解離成二價鐵離子釋出至水體中，發生腐蝕作用，但若水體處於高 pH 值的狀況下時，便會生成氧化鐵或氧化亞鐵，甚至更高電位時會產生三價鐵的氧化物或氫氧化物，因此若在高 pH 值的反應條件下會使零價鐵表面容易形成氫氧化物或氧化物的沉積，導致鐵表面的活性位置被佔據，同時也因

為零價鐵被氧化層所包覆使二價鐵的釋出減緩，降低零價鐵於應用上的處理效能。

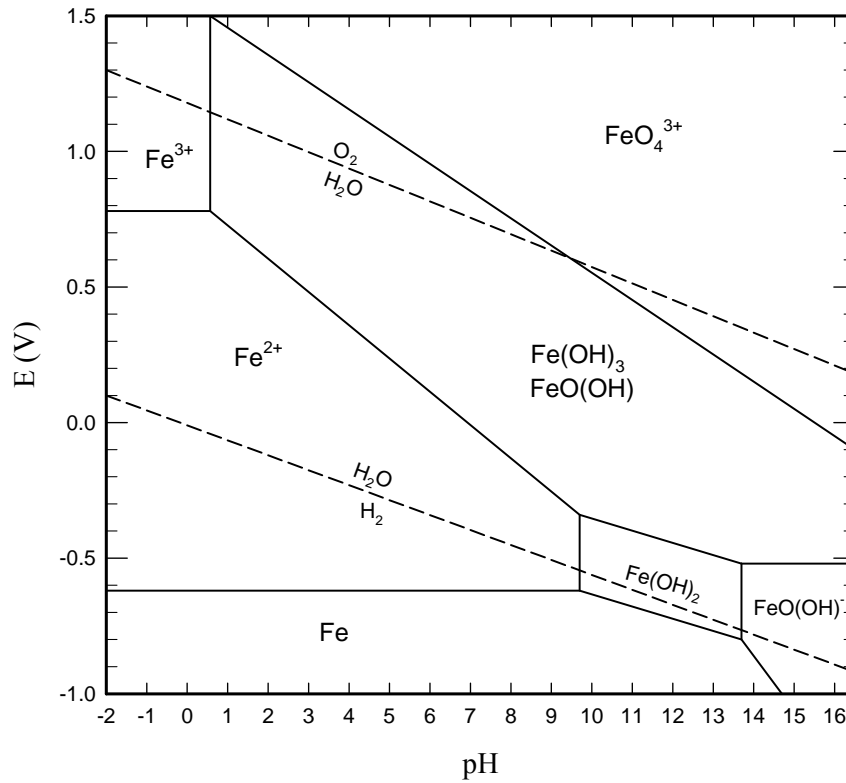


圖 2-3 鐵氧化物之 pH - pE 圖 (改編自 鮮, 1998)

(25°C，水溶液中金屬鐵離子濃度為 10^{-6} M)

高 pH 值之反應環境除不利於零價鐵進行圖 2-2(a)與(b)之反應途徑外，由於鹼性情況下水體中能夠提供進行間接反應之 H^+ 較少，因此多數研究均認為鹼性下不利於零價鐵對硝酸鹽進行反應。

在過去許多研究也指出 pH 值為影響反應之重要條件，且於酸性條件下有利於零價鐵還原硝酸鹽 (Cheng *et al.*, 1997; Zawaideh and Zhang, 1998; Alowitz and Scherer, 2002)。Huang *et al.* (1998)之研究探討 pH 控制之有無及於不同 pH

條件下，硝酸鹽的去除效果，研究結果顯示在無控制 pH 的情況下，硝酸鹽的去除程度視起始 pH 值之影響，在起始 pH 為 2 時能有 95% 的去除率。若以緩衝液控制 pH，在 $\text{pH} \leq 4$ 的情況下，硝酸鹽能迅速且完全被去除。於 Yang and Lee (2005) 的研究中提出，以奈米級零價鐵處理硝酸鹽是一個由酸控制的表面反應 (acid-driven surface-mediated process)。由於酸能夠溶解於零價鐵表面所形成的沉積物，因而維持零價鐵表面的新鮮 (fresh surface)，提供更多反應活性位置 (Huang *et al.*, 1998; Huang and Zhang, 2004; Yang and Lee, 2005)，且在酸性的條件下能夠提供反應的 H^+ 也增加，因此維持反應於酸性的條件，越有利於硝酸鹽的去除。

控制反應時的 pH 值，藉由反應過程中持續添加弱酸或弱鹼溶液調整，或是於系統中添加緩衝溶液(如：醋酸)，為目前常見的方法；雖然緩衝溶液的添加並無法完全控制 pH 值之上升，但能夠減緩其上升速度，以維持反應系統於最佳 pH 範圍內。

2.1.4 零價鐵應用之限制

零價鐵應用範圍相當廣泛，但於應用上所面臨最大限制在於零價鐵氧化相當快速，當零價鐵或是其表面氧化生成的二價三價鐵與 H_2O 作用，反應產生 FeOOH 、赤鐵礦(hematite; Fe_2O_3)或 Fe_3O_4 等鈍化物質 (Huang *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2006)，反應如下：





當零價鐵表面沉積非反應活性之物質時，降低導電性而阻礙電子的傳遞同時也抑制了催化產氫反應的發生，導致反應活性降低。近年雖有研究指出此類沉積物具半導體特性，能幫助傳遞內層零價鐵所釋出的電子至表面，且因 FeOOH 包覆所形成的 core-shell 結構也可與污染物進行吸附作用，由於 FeOOH 在水中會持續進行氧化形成 Fe₃O₄，釋出的電子能迅速被污染物接收進行反應，因此同樣能夠達到降解污染物的功效。但相較於表面活性高的零價鐵直接與污染物接觸進行反應，core-shell 結構中電子的傳遞速度以及二價鐵釋出的速度與濃度均受阻礙，評估於長時間作用下仍有反應效能上之限制。因此極待新方法之開發來減緩鐵氧化層沉積現象之發生，以增進應用之效能。

2.2 二氧化鈦光觸媒之應用

2.2.1 發展源起

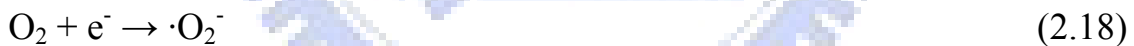
光觸媒種類繁多，舉凡 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 CdS 、 MoS_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 等均為常見之半導體光觸媒，其中以二氧化鈦(TiO_2)因本身具有高活性、光穩定性及可利用性等優良的光學及電子特性，再加上 TiO_2 應用於處理環境污染物上具有以下優點：(1)節能；能夠以無污染的太陽能作為激發光源 (2)能夠將污染物分解，且不易產生二次污染物，有別於傳統處理技術只是做物種的轉換 (3)可處理的污染物種類廣泛，Bhatkhande *et al.* (2001)回顧 TiO_2 應用於環境污染物處理之現況；此外， TiO_2 除可應用於處理水相或氣相之污染物外也可部份用於固相處理 (4)反應溫和、耗費時間短且所須額外添加參與反應的化學物質少(Kabra *et al.*, 2004)，為目前應用最廣泛的光觸媒。

光觸媒所進行的光催化反應中依照催化劑及反應物之相的不同可分為同相光催化反應(homogeneous photocatalysis)及異相光催化(heterogeneous photocatalysis)反應；其中以異相光催化反應因反應速率快、轉換率高以及能在一般環境下操作等優點，目前應用相當廣。Fujishima and Honda (1972)發現 TiO_2 電極能對水進行光分解之反應，產生氫氣及氧氣，而此研究被視為是異相光催化反應領域之開端(Linsebigler *et al.*, 1995)。

2.2.2 二氧化鈦之應用原理與作用機制

半導體光觸媒中的 TiO_2 其結構上具有兩個電子能帶，分別為能階較低的價帶(valence band, VB)及能階高的傳導帶(conduction band,

CB)。半導體處於低溫狀態下時，由於電子被鍵結於結構中，因此不具有導電之特性；但，在給予足夠能量的情況下，由於結晶結構中的原子震動，使得電子脫離晶格由價帶被激發躍遷至傳導帶上，產生一電子電洞對(electron-hole pair)，如圖 2-4。位於價帶上的電洞扮演氧化劑的角色，水中有機污染物能直接和電洞進行氧化反應(圖 2-4 a)；但在光觸媒半導體中，自由基的作用被認為是最主要的氧化機制，自由基的生成反應如式 2.15 至 2.19。上式中所產生的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)及 $\cdot\text{HOO}$ 自由基，均為氧化性很強且反應活性相當良好的氧化劑，能夠直接將有機物礦化形成無機小分子(式 2.20)，且由於自由基的氧化能力強，能夠使反應不停留在中間步驟，因此不會有中間產物的產生。



除氧化反應外，還原反應同時能發生在被激發的 TiO_2 上(圖 2-4 b)。位於傳導帶上之電子，和氧分子或金屬離子等電子接受者結合進行還原反應(式 2.21)。且由於 TiO_2 具有足夠的電位(-0.2 - 3.0 V)氧化、還原污染物，因此應用於處理有機、無機或重金屬的研究，在過去已

相當多學者探討，且近年也有多位學者針對 TiO_2 光催化降解反應用於環境污染物去除的研究進行回顧 (Bhatkhande *et al.*, 2001; Chen and Ray, 2001; Kabra *et al.*, 2004; Gaya and Abdullah, 2008)。

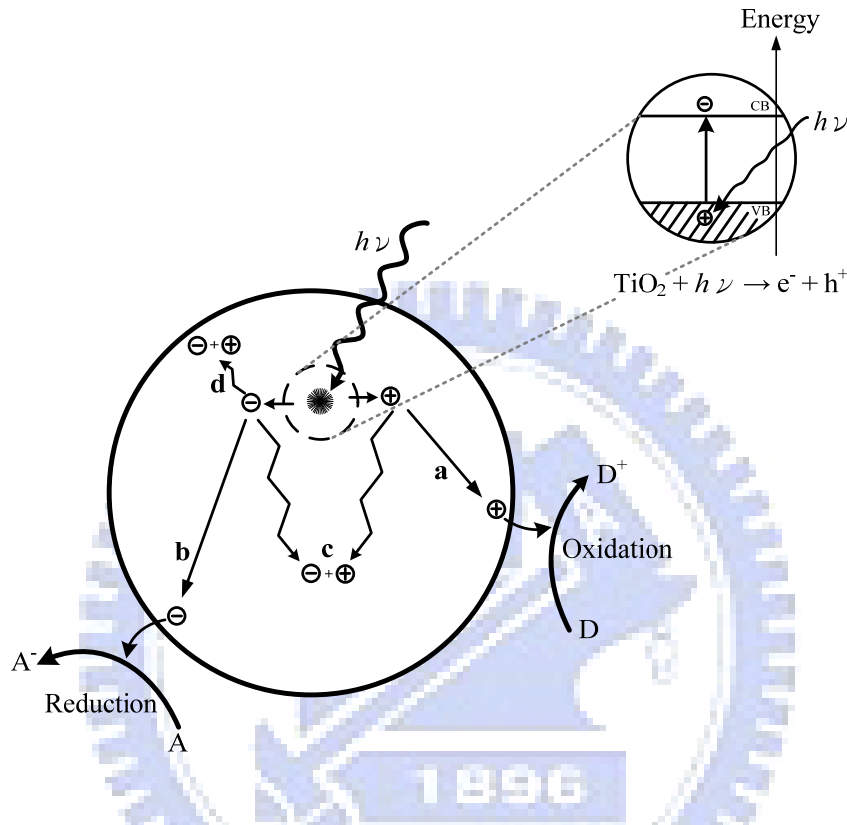


圖 2-4 TiO_2 於光激發下之電子電洞作用機制 (a)氧化作用 (b)還原作用 (c)電子再回覆現象發生於材料內部 (d)電子再回覆現象發生於表面 (改繪自 Linsebigler *et al.*, 1995; Gaya and Abdullah, 2008)

當 TiO_2 受光激發後產生的電子電洞對，除會進行上述之氧化及還原反應外，在圖 2-4 中的 c (電子再回覆現象發生於材料內部)及 d (電子再回覆現象發生於表面)途徑也是電子及電洞在光觸媒上的作用機制。下節將詳述。

2.2.3 二氧化鈦處理硝酸鹽之應用與限制

TiO₂於應用上具有相當的優勢，但在 TiO₂降解污染物的過程中，有部分污染物易形成中間代謝產物，此產生的中間產物容易吸附於 TiO₂表面，造成 TiO₂表面反應位置被佔據，此外，TiO₂的使用後收集再利用相當不易。除上述限制外，目前所面臨最大的問題為電子在被激發至傳導帶後，由於能階不穩定會造成電子在材料內部或當電子移動到材料表面的過程中造成電子再回覆(recombination)現象的發生，而降低其效用(Hoffmann *et al.*, 1995)。若能有效將躍遷至傳導帶的電子導引離開 TiO₂，應能防止電子電洞再結合，而使得價帶上的電子能持續被激發至傳導帶上，延續其功用。

在過去許多研究中，為改善 TiO₂之光催化活性，多針對 TiO₂進行表面修飾，於 TiO₂中摻雜或複合過度金屬及貴金屬如：Ag、Fe、Pt、Pd、Ru、Rh 等(Měšt'ánková *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005)，為表面修飾的方法之一。貴金屬的結合能夠提高電子親和力且能延長電子處於激發態的時間而減緩電子再回覆現象發生，此外，貴金屬複合於 TiO₂表面提高對氫的吸附能力，增加進行催化氫解反應的發生(圖 2-5)，有效增進 TiO₂處理污染物的效能。

在 Ranjit *et al.* (1995, 1996, 1997)過去的研究中指出，負載於 TiO₂表面的金屬種類及負載量甚至合成方式，均會影響光催化還原硝酸鹽的結果。研究結果顯示，單獨使用 TiO₂處理硝酸鹽，無法偵測到任何氫氣的生成，若以金屬複合的 TiO₂進行反應，合成方式以浸漬法(impregnation method)優於光沉積法(photodeposition method)，對硝酸鹽的反應活性以 Ru/TiO₂為最佳，因為其具有較高的過電壓，能夠增

加金屬表面對氫的吸附，有利於催化氫解反應的發生；其次為 Rh > Pd > Pt。

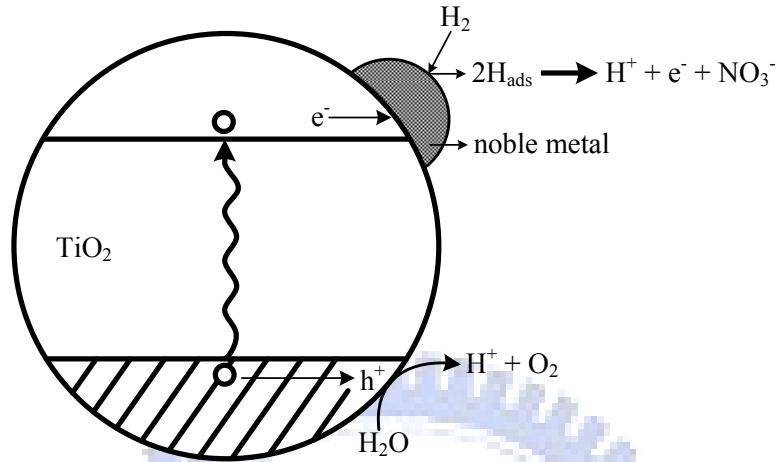


圖 2-5 貴金屬於 TiO₂ 面進行催化氫解反應示意圖 (Ranjit *et al.*, 1995)

雖然將金屬負載於 TiO₂ 表面有利於光催化反應的發生，但由於金屬佔據、覆蓋住 TiO₂ 表面，且當金屬顆粒過大時易產生一個新的再回覆中心(recombination center)^(Zhang *et al.*, 2005)，造成光催化效果降低；因此在 Zhang *et al.* (2005) 的研究中，以 pH-controlled photocatalytic process 合成 Ag/TiO₂，能夠有效控制 Ag 顆粒大小及型態，用於處理硝酸鹽具有較高的光催化活性，在添加甲酸為電洞捕捉劑情況下對硝酸鹽有 98% 的轉換率及 100% 的氮選擇率。

除單一金屬負載的催化劑(monometal-loaded catalysts)，Gao *et al.* (2004) 首先提出 TiO₂ 結合 Ni-Cu 雙金屬(Ni-Cu/TiO₂) 針對水中硝酸鹽進行光催化反應，相較於單一金屬結合 TiO₂ 的催化劑，Ni-Cu 雙金屬在重量比為 3:1(Ni:Cu)、金屬總含量為 4 wt. %，且有添加草酸作為電洞

捕捉劑的情況下，對光催化還原硝酸鹽有較佳的反應性。研究也指出在酸性的條件下，陰離子的硝酸鹽及亞硝酸鹽能夠有效的吸附於催化劑的表面，因而具有較高的反應性及氮選擇性。此外，Cu 及 Mg 所構成的 Cu/MgTiO₃-TiO₂ 複合半導體催化劑在 Jin *et al.* (2004) 的研究中被探討，相較於 TiO₂ 或單一金屬復合之催化劑，同樣對硝酸鹽具有較高的光催化反應性。

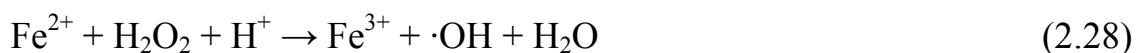
結合金屬與 TiO₂ 用於處理硝酸鹽，雖然能夠有效將硝酸鹽還原，但最終產物多以氨氮的形式存在，嚴格來說只是將污染物轉換成另一形式存在於環境中而已，並無法完全將硝酸鹽轉換成一無污染性的物質，如 N₂，因此還有待新材料的開發來解決。



2.3 二氧化鈦結合鐵金屬之應用

在回顧過去常用於處理硝酸鹽的材料，零價鐵及二氧化鈦均為有效且廣為被研究的材料，但在應用上各有其限制。在過去有許多研究將 TiO₂ 參雜或複合鐵離子來達到改善電子再回覆現象的發生，另一方面也藉由鐵在水中的氧化還原作用所產生自由基及電子，提供污染物進行反應。

在過去有研究指出使用溶解性的過度金屬離子能夠增加 TiO₂ 的效率，二價或三價鐵金屬則為常用且最有效的過度金屬之一；三價鐵 (Ferric iron) 能夠同時捕捉光催化 TiO₂ 產生的電子及電洞(式 2.22、2.23)，也可經光氧化還原作用產生氫氧自由基(式 2.24、2.25)。二價鐵 (Ferrous iron) 也同樣能夠扮演電洞捕捉劑(式 2.26)及生產自由基的角色(式 2.27 - 2.29)。(Zhu *et al.*, 2004; Ambrus *et al.*, 2008)



TiO₂ 結合鐵離子的複合材料應用範圍廣(表 2-2)，在過去文獻指出合成方式或鐵離子之前驅物均會影響材料之結晶型態，進而影響對污染物去除之效能，此外，合成時所需添加的鐵離子含量也會因為污染物之不同而有不同。若用於處理硝酸鹽，因為硝酸鹽之處理主要以還原方式進行，而二價鐵或三價鐵離子所能夠提供的電子進行還原反應的能力有限。且在過去的研究中，摻雜或複合鐵離子於 TiO₂ 中主要是用於減緩電子再回覆現象，以及提供自由基進行氧化反應。因此本研究期望能有一同時適用於氧化及還原性污染物之材料，以增加於應用上之方便性及廣度。

本研究室近年開發了一新型之奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料 (Nano-TiO₂-Fe⁰ composite; NTFC)，藉由零價鐵的結合來減緩發生在 TiO₂ 上的電子再回覆現象，使電洞能氧化產生自由基進行污染物氧化反應，另一方面也利用零價鐵強還原能力之特性來對污染物進行還原反應。

表 2-2 TiO₂ 結合鐵金屬之應用

材料	合成		污染物	實驗結果	文獻
	方法	型式			
(1) Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O (2) Fe(III) acetylacetonate / Degussa P-25	wet impregnation method	dopping	nitrite, Cr(VI)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 為前驅物合成之材料對氧化亞硝酸鹽具有較好之效率。 2. 摻雜鐵對去除 Cr(VI)之效能並未提升。 3. 材料之結構及電子特性均會影響對污染物之去除，而材料之特性受合成之前驅物所影響。 	Navío <i>et al.</i> , 1998
(1) FeCl ₃ (2) FeCl ₂ / Titanium (IV) tetra- <i>tert</i> -butoxide	hydrothermal method	dopping	active yellow XRG dye	<ol style="list-style-type: none"> 1. 適當的鐵離子含量摻雜於 TiO₂ 內能夠提高光催化之效率。 2. 0.09%之 FeCl₃-TiO₂ 及 	Zhu <i>et al.</i> , 2004

材料	合成		污染物	實驗結果	文獻
	方法	型式			
Fe/ TiO ₂ (TTB)				<p>FeCl₂-TiO₂ 具有最高的比表面積及最小的結晶大小，因此其光催化效率最佳。</p> <p>3. 鐵在 TiO₂ 中同時扮演電子及電洞捕捉劑的角色。</p> <p>4. 此材料在 UV-vis 下產生紅移現象，表示此摻雜過之 TiO₂ 可於可見光下被激發。</p>	
- / -	plasma oxidative pyrolysis	dopping	methyl orange (MO)	<p>1. well-crystallized iron(III)-doped TiO₂ 的光催化反應性受到 iron 摻雜濃度及激發光源波長而影響。</p> <p>2. 此材料可在可見光下被激發。</p>	Wang <i>et al.</i> , 2006

材料	合成		污染物	實驗結果	文獻
	方法	型式			
Fe ⁰ / TiO ₂ -sol ^a	sol-gel method	coating	acid black 24	<p>3. 摻雜濃度約 1 at. % 的條件，於可見光的激發下，具有最高的光催化反應性。</p> <p>1. 此新型之複合材料能有效針對染料進行去色及礦化。</p> <p>2. 材料可回收再使用，其 life cycle 相較 Fe⁰ 來的長。</p>	Huang <i>et al.</i> , 2007 ^b
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O / Ti(OBu) ₄	sol-gel method	dopping	RhB	<p>1. 適量之 Fe³⁺ (≤0.03 mol %) 摻雜於 TiO₂ 中有助於抑制再回覆現象發生。</p> <p>2. 過量的 Fe³⁺，由於 Fe₂O₃ 會形成另一再回覆中心(recombination</p>	Xin <i>et al.</i> , 2007

材料	合成		污染物	實驗結果	文獻
	方法	型式			
Fe/ TiO ₂				center)，因此降低光催化效能。	
FeCl ₃ · 6H ₂ O / TiCl ₃	co-precipitation method	dopping	phenol	<ol style="list-style-type: none"> 1. TiO₂ 中鐵含量會影響結晶結構、材料顆粒大小、比表面積、能隙大小以及光催化效能。 2. Iron 含量 < 1.2 at. % 結晶結構以 anatase 為主。 3. 比表面積隨鐵含量增加而提高 (從 50 增加至 76 m²/g)，顆粒則由 25 nm 降至 15 nm。 4. 3.0 at. % 鐵含量下具有最佳之 phenol 光催化降解效率。 	Ambrus <i>et al.</i> , 2008

a. Huang *et al.*, 2007

b. 本研究室自行開發之複合材料

第三章 實驗材料與方法

本研究之實驗架構如圖 3-1，實驗主要分為兩部份進行，第一部分為材料合成及其表面特性之鑑定，並針對材料於水中之還原能力進行評估；第二部份為材料應用於處理水中硝酸鹽之可行性評估。主要實驗之設備、材料及方法詳述於後。

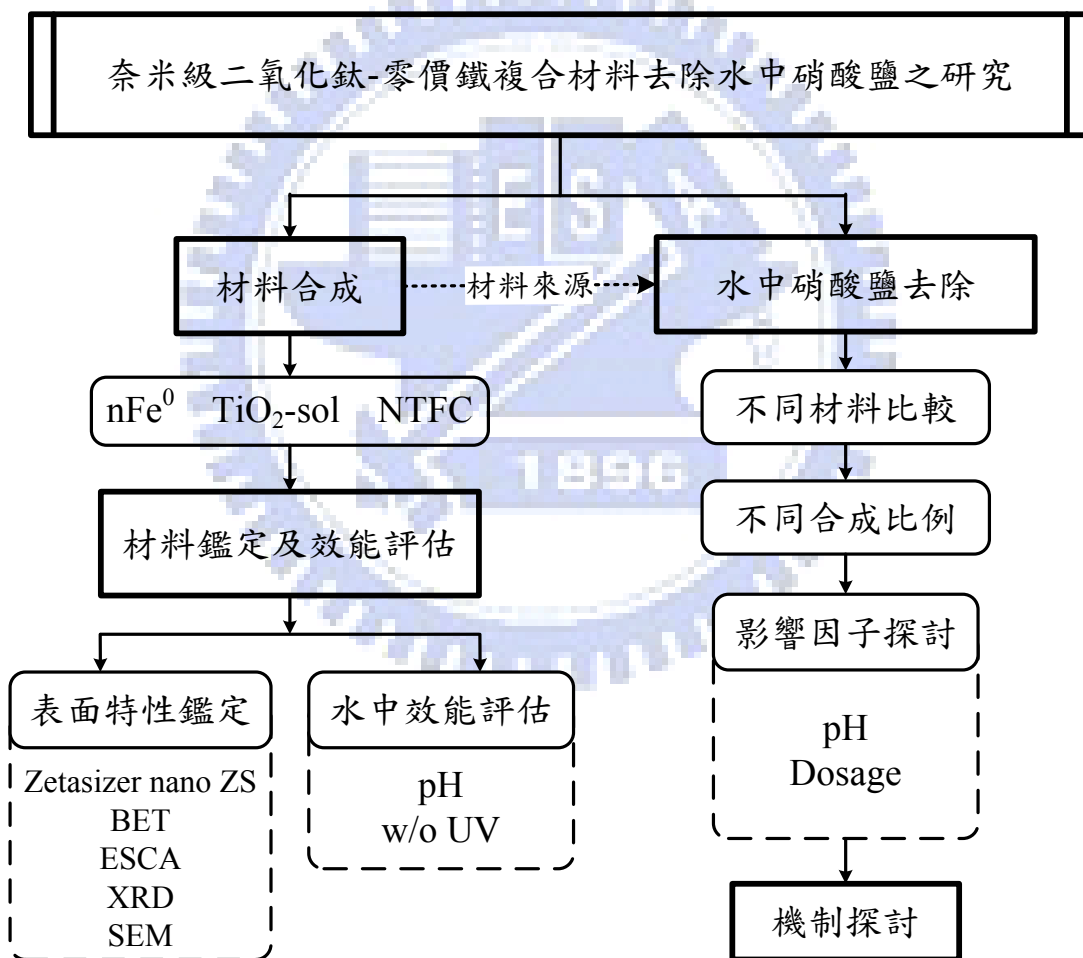


圖 3-1 實驗架構

3.1 實驗材料

3.1.1 硝酸鹽廢水

本研究以實驗室自行配製之硝酸鹽溶液做為模擬廢水進行實驗。以硝酸鉀(Potassium nitrate, KNO_3 ; Aldrich, 99%)為硝酸鹽氮之來源，配製濃度 $10 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/L}$ 的硝酸鹽模擬廢水；溶液之 pH 為 4.1 - 4.5，ORP: 540-580 mV。

3.1.2 奈米材料

實驗所使用的奈米鐵顆粒材料包含奈米級零價鐵(nFe^0)及奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料(Nano- $\text{TiO}_2\text{-Fe}^0$ Composite; NTFC)，此外， TiO_2 使用實驗室自行製備的奈米中性 $\text{TiO}_2\text{-sol}$ 。實驗所用的材料均為實驗室自行製備，製備方法詳述於 3.3.1，另外，材料之基本性質及特性於第四章中討論。

3.2 實驗設備

3.2.1 UV/NTFC反應器

材料效能評估所使用之 UV 反應器，如圖 3-2(a)，為一石英製的同軸圓管柱，長度 25 cm，外徑 3.3 cm，內徑 2.4 cm，圓柱體體積約 25.6 cm³。所使用的 UV 燈源為波長 368 nm 之冷陰極管(Cold Cathode Fluorescent Lamp; CCFL)，強度 1.8-1.9 mW/cm² (圖 3-2(b))。

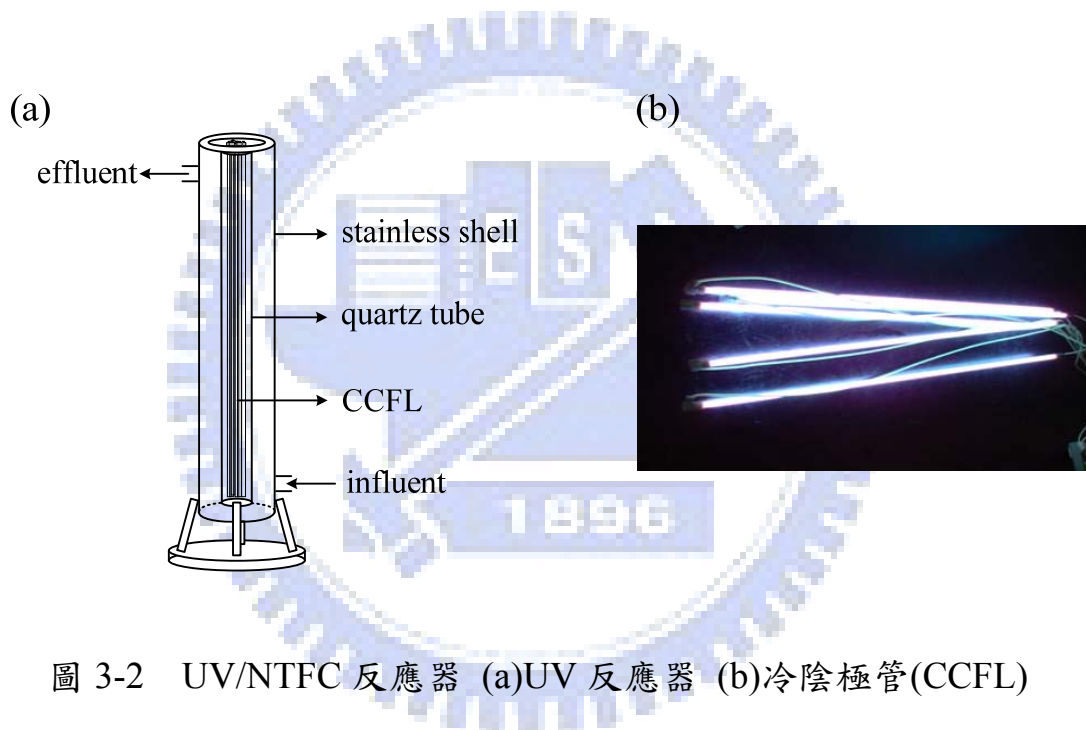


圖 3-2 UV/NTFC 反應器 (a)UV 反應器 (b)冷陰極管(CCFL)

3.2.2 密閉絕氧UV反應系統

密閉絕氧 UV 反應系統如圖 3-3(a)，用於硝酸鹽實驗；波長 368 nm 之冷陰極管(Cold Cathode Fluorescent Lamp; CCFL)，強度 1.8-1.9 mW/cm² 為 UV 燈源，由三方向(前、後、上方)照射反應器。以多功能轉桿器(Intelli-Mixer RM-2M)(圖 3-3(b))作為硝酸鹽實驗之反應器，置

於蔽光之箱子內，反應器可依實驗需求控制轉速及旋轉角度。

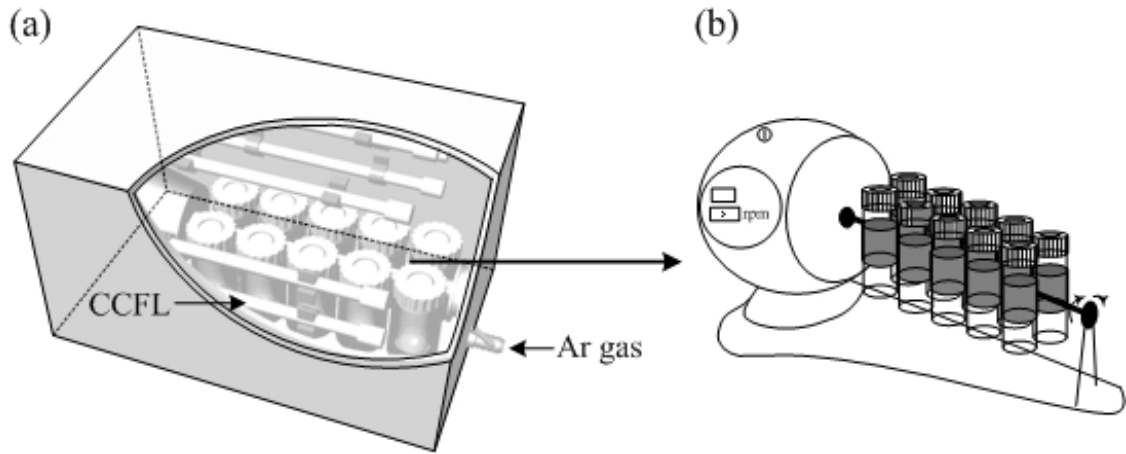


圖 3-3 密閉絕氧 UV 反應系統 (a)UV 反應系統 (b)多功能轉桿器



3.3 實驗方法

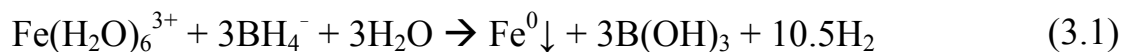
實驗之第一部份為奈米材料之製備，包含奈米級零價鐵($n\text{Fe}^0$)、奈米中性 TiO_2 -sol 及奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料(NTFC);除進行表面特性分析鑑定外，也針對材料於水系統中之還原效能進行評估。

實驗第二部份利用實驗室自行製備之材料結合 UV 處理水中硝酸鹽；比較不同材料之去除能力，並找尋處理之最佳條件，及探討劑量與 pH 對反應效率之影響，和初步反應機制之推導，進一步評估 NTFC 應用於水中硝酸鹽去除之可行性。

3.3.1 奈米材料製備

3.3.1.1 $n\text{Fe}^0$ 製備

本研究以化學濕式還原法自行合成奈米級零價鐵顆粒，方法如圖 3-4；以去離子水(電阻率：18.3 $\text{M}\Omega\text{-cm}$; Milli-Q)配製具強還原能力之硼氫化鈉(Sodium Borohydride, NaBH_4 ; Aldrich, 95%)還原氯化鐵(III) Chloride Hexahydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Aldrich, 99%)而形成之；反應如下 3.1 式：



由於零價鐵氧化相當快速，因此反應過程均需在絕氧環境下進行，材料也必須保存在絕氧之真空乾燥箱中，並且盡速進行實驗。

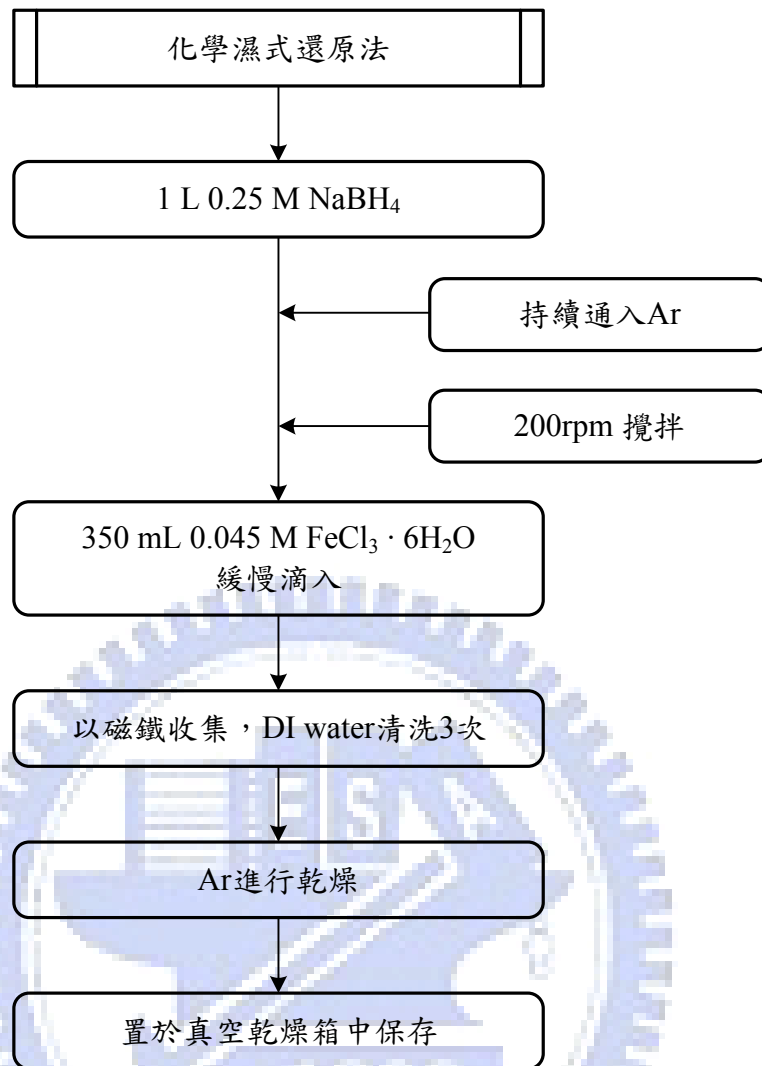


圖 3-4 $n\text{Fe}^0$ 之製備流程

3.3.1.2 奈米級中性 TiO_2 -sol製備

奈米級中性 TiO_2 -sol 之製備流程如圖 3-5，參照 Huang *et al.* (2007) 化學共沉澱凝膠法(chemical co-precipitation - peptization)。以氫氧化鉀 (Potassium hydroxide, KOH; Aldrich, 85%) 中和水解 1 M 之四氯化鈦 (Titanium tetrachloride, TiCl_4 ; Fluka, 98%) 產生 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ，隨後加入過氧化氫 (Hydrogen peroxide, H_2O_2 ; Aldrich, 35%) 反應形成黃色清澈之 TiO_2

溶膠，於 95 °C 下加熱迴流 24 小時形成 1% 中性 TiO₂-sol。

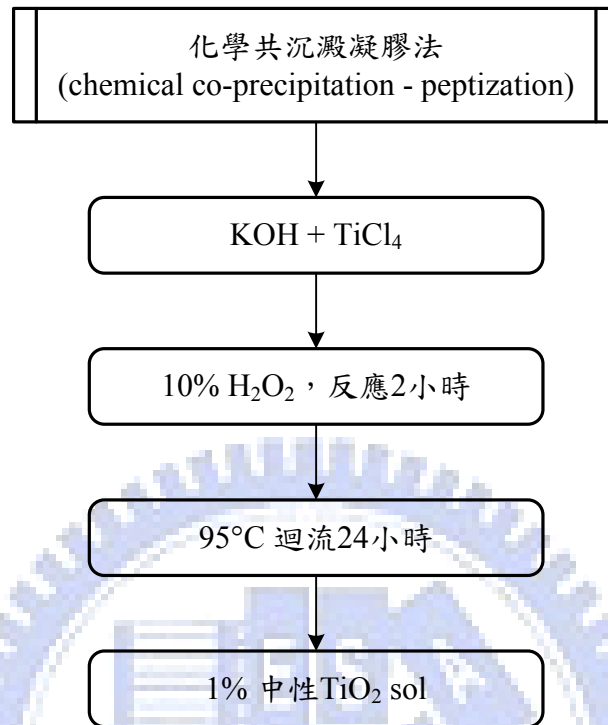


圖 3-5 奈米級中性 TiO₂-sol 製備流程 (Huang *et al.*, 2007)

3.3.1.3 NTFC 製備

NTFC 之製備以含浸法與化學鍵結法合成，將奈米級零價鐵含浸於中性 TiO₂ sol-gel 中，使零價鐵表面複合 TiO₂，詳細程序如圖 3-6。合成時於等量 nFe⁰ (2.3 ± 0.1 g) 中添加不同量之 TiO₂-sol (1%)，並以乾燥後 nFe⁰ 及 TiO₂ 個別的重量計算 NTFC 之合成比例，TiO₂ 及 nFe⁰ 之重量計算方式如式 3.2 及 3.3。實驗中所用到的 5 種比例之 NTFC，合成時 TiO₂-sol 的添加量及最終計算之 TiO₂ 及 nFe⁰ 比例如表 3-1。

$$\text{TiO}_2 = \text{不同添加量之 TiO}_2\text{-sol 乾燥後之重量} \quad (3.2)$$

$$\text{nFe}^0 = \text{乾燥後之 NTFC 重量} - \text{添加之 TiO}_2\text{-sol 乾燥後之重量} \quad (3.3)$$

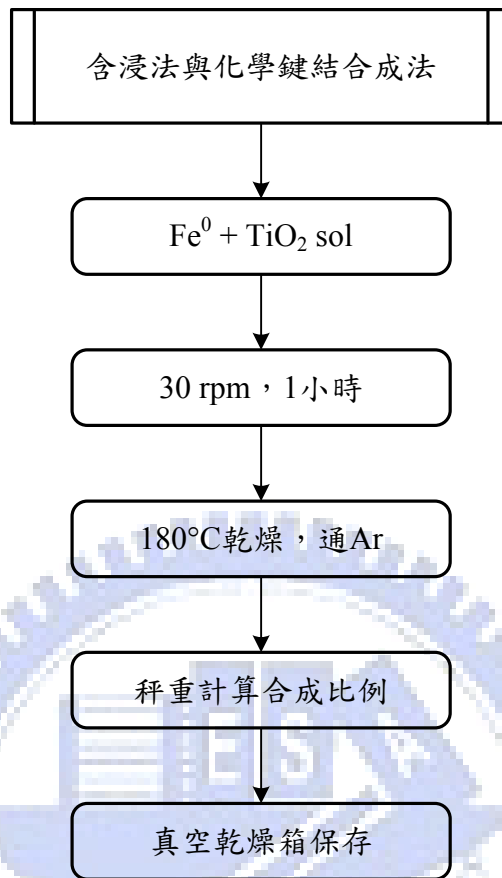


圖 3-6 NTFC 之製備流程

表 3-1 不同比例 NTFC 之合成條件

NTFC 比例 (TiO ₂ : nFe ⁰ , wt. : wt.)	TiO ₂ -sol 添加量 (mL)
1:2	150.0
1:5	50.00
1:10	25.00
1:13	18.75
1:20	12.50

3.3.2 NTFC之表面特性鑑定

3.3.2.1 雷射奈米顆粒粒徑及界達電位儀

雷射光奈米顆粒粒徑及界達電位儀(Particle size and Zeta potential meter)為英國 Malvern 公司生產，本研究用以分析 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 之粒徑大小。其粒徑分析之原理為以動力光散射(Dynamic Light Scattering; DLS)方法偵測樣本中顆粒之布朗運動；利用雷射光激發顆粒並分析所產生之散射光波動之強度。儀器可偵測的顆粒粒徑範圍為 0.6 - 6000 nm。

3.3.2.2 BET表面積分析儀

一般常使用來分析固體表面積之方法為氮氣吸附法，利用於真空與接近液態氮沸點的溫度下進行，並以 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 吸附方程式進行計算固體之表面積。BET 之原理為利用固體表面之單層吸附量作為計算，以吸附之分子數與吸附分子斷面積之乘積求得 BET 吸附比面積。本研究中用來分析 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 之表面積，進而探討其應用效能。

3.3.2.3 X光單晶繞射儀(XRD)

X 光單晶繞射儀(X-ray Diffraction; XRD)乃利用 X 光在晶體中的繞射現象來分析材料之結晶結構。其原理為以一單波長之 X 光照射樣品(粉末)表面，樣品至於載檯上對著光源旋轉，當 X 光入射符合布拉格定律(式 3.4)時，會產生一建設性干涉，此時偵測器會於 2θ 角度方向接收到繞射訊號，並由特徵峰的大小比照資料庫，判斷結晶之晶型結

構。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

式(3.4)中：

d：結晶晶面之間距

θ ：布拉格角

λ ：入射角

由於材料的電子結構、化學反應性及其物理特性均受結晶結構的影響，因此，合成之 $n\text{Fe}^0$ 、 $\text{TiO}_2\text{-sol}$ 及 NTFC 均以 XRD 進行分析其晶型結構，以進一步了解其特性。

3.3.2.4 場發射掃描式電子顯微鏡/X射線能量散佈分析儀 (FE-SEM/EDX)

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy; SEM)由電子槍產生之電子束於 10-25 K 之加速電壓下形成加速電子，電子束掃描樣品表面，激發出二次電子被偵測器所接收，再經訊號放大處理由陰極射線管顯現影像。EDX 全名 X 射線能量散佈分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)，利用電子束撞擊樣品激發不同原子層的光電子，再根據被激發的電子強度辨別所含元素。SEM/EDX 除可用於於觀察物體的表面型態，亦可做微區的化學組成分析，因此本研究以 SEM/EDX 進行材料表面型態之觀察，及計算其顆粒大小，並針對材料之化學組成做初步之定性分析。

3.3.2.5 化學分析能譜儀(ESCA)

化學分析能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis System; ESCA)也稱 X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)，本研究以此儀器進行分析 nFe⁰ 及 NTFC 表面元素種類。儀器之分析原理為利用 X 光光束照射固態表面，當 X 光光能大於內層電子束縛能時，電子被激發游離，此游離之電子稱光電子(photoelectron)，利用偵測器偵測光電子之動能再以公式換算得束縛能。基於能量守衡原理，光電子動能，可以下式 3.5 表示：

$$K.E. = h\nu - E_b - \omega \quad (3.5)$$

式(3.5)中：

K.E.：測得之光電子動能

$h\nu$ ：入射 X 光能量

E_b ：光電子在該原子之束縛能

ω ：功函數

由於光電子會因物質之元素成份及化學態不同而有特定之束縛能(binding energy)，因而分辨。

3.3.3 NTFC水中還原效能評估

材料之基本表面特性了解後，本研究將進一步針對 NTFC 之還原效能進行評估，以判斷其於應用上之可行性。本實驗以 NTFC 於水系統中所釋出之二價鐵(Ferrous iron; Fe²⁺)及三價鐵(Ferric iron; Fe³⁺)濃度為還原效能指標，比較於不同 pH 值下，材料於水系統中 Fe²⁺與 Fe³⁺

濃度轉換情形，與 $n\text{Fe}^0$ 相比。並探討在有 UV 光催化下二氧化鈦激發產生之電子以及提供之標準還原電位，是否可以有效使 Fe^{3+} 轉換為 Fe^{2+} 增進零價鐵之效能。

本實驗於每 500 mL 去離子水中加入 0.25 g 的材料，控制 pH 值於 3、7、10 三個條件下。以 100 mL/min 流速將液體以循環方式導入石英製同軸圓管柱反應器內，反應過程中持續監測系統之 pH、ORP，並隨時間序列取樣過濾後，以分光光度計(Spectrophotometer, HACH DR/4000)進行分析水中溶解性 Fe^{2+} 及總鐵濃度，並計算 Fe^{3+} 濃度，分析步驟如下圖 3-7：

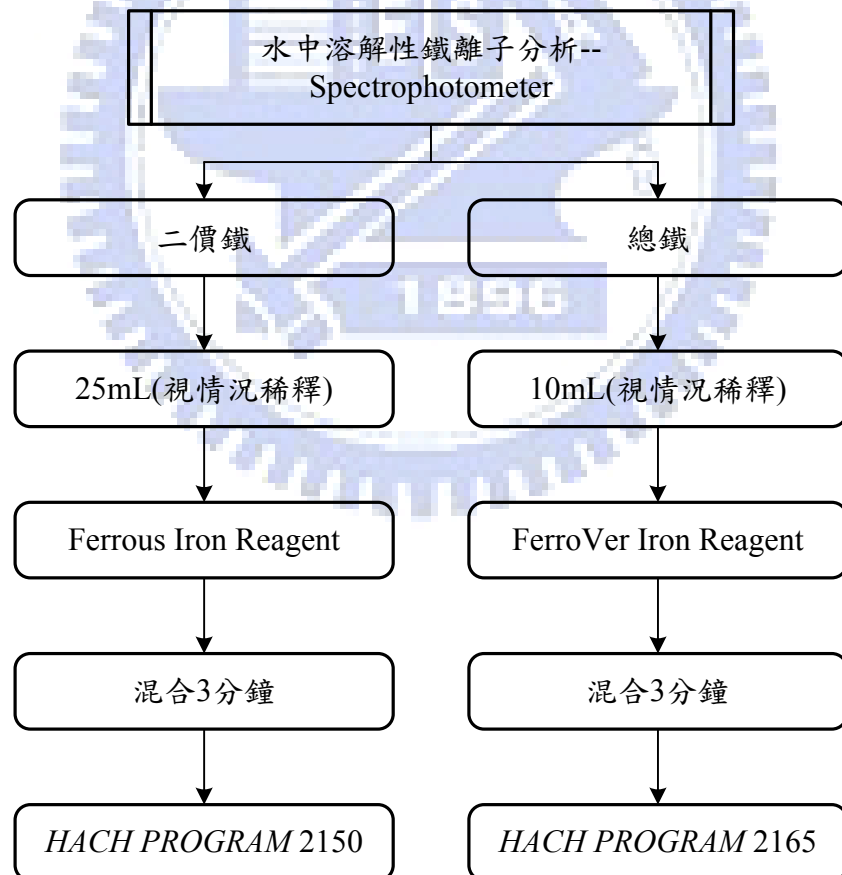


圖 3-7 水中溶解性二價鐵及總鐵濃度分析流程

3.3.4 NTFC去除水中硝酸鹽

NTFC 應用於去除水中硝酸鹽之可行性，本實驗使用實驗室自行配製的硝酸鹽溶液進行反應，除評估可行性外，並找尋反應之最佳條件及探討其可能之反應機制。由於在過去文獻指出絕氧環境下有利硝酸鹽之去除，因此實驗前需預先將使用之去離子水以氫氣曝 60 分鐘以上，反應過程中也持續於反應系統中通入氫氣，達到實驗於絕氧環境下進行。詳細之實驗步驟如圖 3-8，反應隨時間序列採樣進行分析水中硝酸鹽(NO_3^-)、亞硝酸鹽(NO_2^-)及銨根離子(NH_4^+)，並以質量平衡方式計算氮氣之產生量，另外，並分析溶解性二價鐵離子及總鐵離子之濃度，並記錄反應最終之 pH 值及 ORP。反應過程所產生位於反應瓶頂空間之氮氣(N_2)及氫氣(H_2)，於本研究中也針對單組實驗做雙重複測試，以氣相層析儀進行分析。

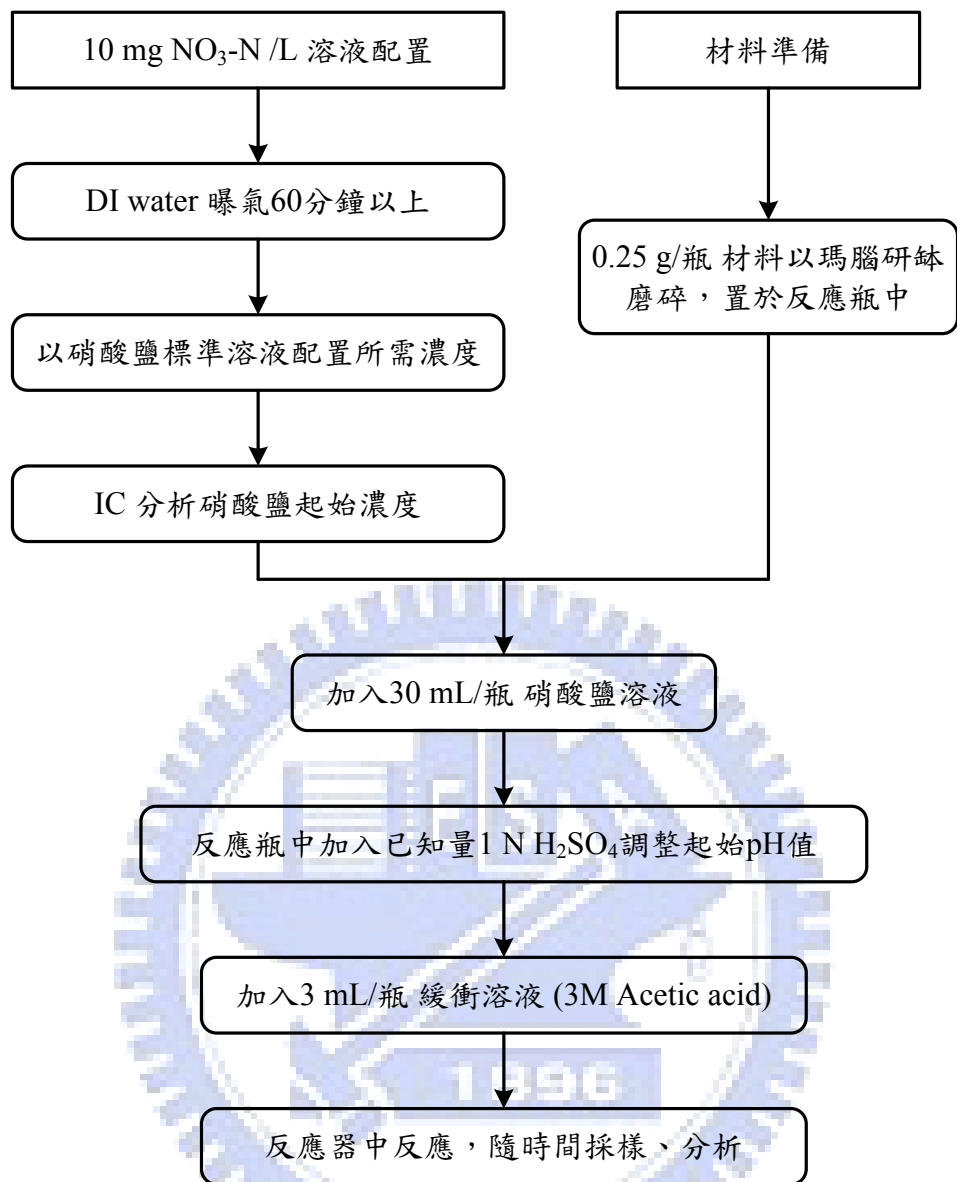


圖 3-8 硝酸鹽實驗反應流程

取樣時為避免過度暴露於有氧環境下，因此以針筒進行取樣，取出之樣品過 0.2 μm 濾頭 (millipore) 後以離子層析儀 (Ion Chromatography, IC; Dionex) 進行定量分析水中硝酸鹽 (NO_3^-)、亞硝酸鹽 (NO_2^-) 及銨根離子 (NH_4^+) 濃度，每一樣品均進行三重複分析，IC 之設備及操作條件如表 3-2。溶解性鐵離子之分析方法同 3.3.3 所述，流程如圖 3-7。氣體之分析，氣針抽取分析前，先以氫氣清洗後，抽取

headspace 之氣體 0.5 mL，以氣相層析儀(Gas Chromatography, GC; Agilent Technologies)進行分析，GC 之設備操作及分析條件如表 3-3。離子及氣體分析完後，將反應瓶打開，以電極進行反應最終之 pH 及 ORP (oxidation-reduction potential)偵測。

表 3-2 離子分析之設備及操作條件

Operation parameters	Anion	Cation
System	DX-120	ICS-1000
Column	IonPac [®] AS12A (4×200 mm)	IonPac [®] CS12A (4×250 mm)
Detector	CD25 conductivity detector	CD25 conductivity detector
Mobile phase	2.7 mM Na ₂ CO ₃ / 0.3 mM NaHCO ₃	20 mM Methanesulfonic acid
Flow rate	1.5 mL/min	1.0 mL/min

表 3-3 氣體分析之設備及操作條件

Operation parameters	Gas
System	7890A GC system
Column	HP-MOLESIEVE 19095P-MOS
Length	30.0 m
I.D.	0.530 mm
Detector	TCD
Carrier gas	He
Flow rate	15 mL/min
Temperature	Inject 150 °C
	Detector 200 °C
Oven	<p>35 °C / 3 min / 25 °C/min / 120 °C / 5 min</p>

第四章 結果與討論

4.1 NTFC特性分析及還原效能評估

4.1.1 NTFC特性分析及鑑定

本研究中所使用的兩種由實驗室自行製備之材料： $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC，其顆粒之基本性質如表 4-1，以雷射奈米顆粒粒徑及界達電位儀 (Particle size and Zeta potential meter; Malvern, Zetasizer nano ZS; UK) 進行顆粒大小之分析，並以 BET 分析顆粒之表面積。粒徑分析之結果為 $n\text{Fe}^0$ 顆粒大小約 20-30 nm，NTFC 之顆粒約 40-70 nm；如欲提高材料之可利用性，通常以降低顆粒之大小來達到提升比面積之目標，進而增進反應活性，雖然本研究中合成之 NTFC 顆粒大小較 $n\text{Fe}^0$ 大，但比較其表面積則相反，以 NTFC 之 $164 \text{ m}^2/\text{g} > n\text{Fe}^0$ 的 $141 \text{ m}^2/\text{g}$ ，和過去所知的粒徑與表面積成反比之結果不同，可能原因為 NTFC 中 TiO_2 複合於零價鐵表面造成表面產生凹洞、凸起或似孔洞的情形，此凹凸不平之表面型態因而增加了材料之表面積。

表 4-1 奈米級零價鐵及二氧化鈦-零價鐵複合材料基本性質

	奈米級零價鐵 ($n\text{Fe}^0$)	二氧化鈦-零價鐵複合材料 (NTFC)
Particle size (nm)	20-30	40-70
Surface area (m^2/g)	141	164

此外，也對 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 分別以 FE-SEM, ESCA 及 XRD 進行表面特性之分析。圖 4-1 為 FE-SEM 觀察下之 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 的表面型態，

FE-SEM 為冷陰極式(Cold Cathode)電子槍場發射掃描式電子顯微鏡 (JEOL JSM-6700F; Japan), 使用加速電壓為 5 KV, 放大倍率為 100K。由圖 4-1 可見 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 材料之形態以圓球形為主, 且可看出有部分顆粒有聚集之現象發生。另外, 也可由 FE-SEM 之圖觀察測量出材料顆粒之大小, 由圖 4-1(a) 中可見 $n\text{Fe}^0$ 之顆粒粒徑約 15-20 nm, 相較於圖 4-1(b) 的 NTFC 粒徑來的小, 而 NTFC 顆粒粒徑約 22-25 nm。由 FE-SEM 觀測所得之材料的顆粒大小和以雷射粒徑分析儀所測得的有所差異, 原因為鐵顆粒本身具有磁性, 再加上奈米顆粒之聚集性很強, 雖於分析時有加入分散劑, 但依然不易將其完全分散, 為分析時的限制, 導致由雷射粒徑分析儀所測到的 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 顆粒較大, 但其顆粒依然維持在奈米尺度之下。

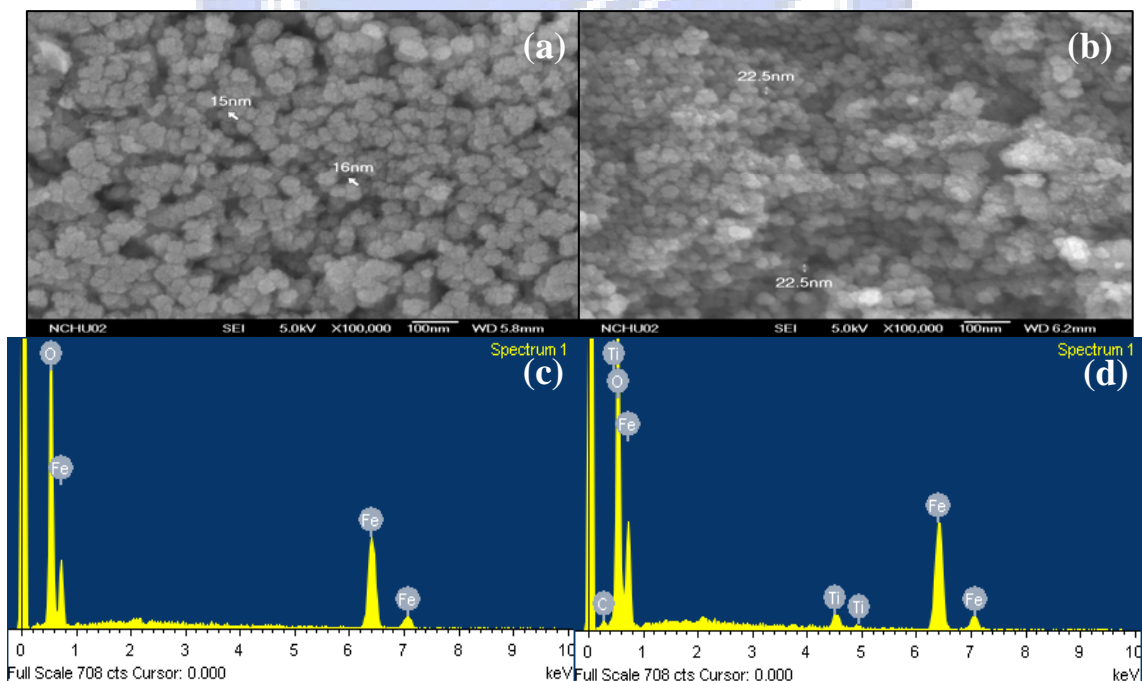


圖 4-1 於 FE-SEM 下觀察之 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 型態及 EDX 分析 (a)(c) $n\text{Fe}^0$
(b)(d) NTFC

表面微區元素定性之分析以 EDX (OXFORD INCA ENERGY 250; UK)進行，由圖 4-1(c)可見 $n\text{Fe}^0$ 表面全部以元素態 Fe 為主，而 NTFC 之 EDX 分析圖譜上則可明顯看到除了 Fe 元素存在外也有 Ti 的元素出現(圖 4-1(d))，顯示於合成並未受到其他物質污染，能維持材料之品質。另外，於 $n\text{Fe}^0$ 或 NTFC 之表面均能分析到有部分 O 元素存在，由於零價鐵活性相當良好，只要些微接觸空氣則會氧化，雖於材料合成過程已盡量維持於絕氧環境下進行，但於實驗樣品運送過程或分析時依然無法避免受空氣之干擾造成的氧化問題，而本研究於實驗過程中已盡量克服。

以 ESCA 分析 NTFC 之表面元素如圖 4-2，全區段的掃描圖譜中於 532 eV 為 O1s，285 eV 有 C 的訊號出現，Ti 及 Fe 的訊號分別出現在 459.9 eV 及 713.3 eV。

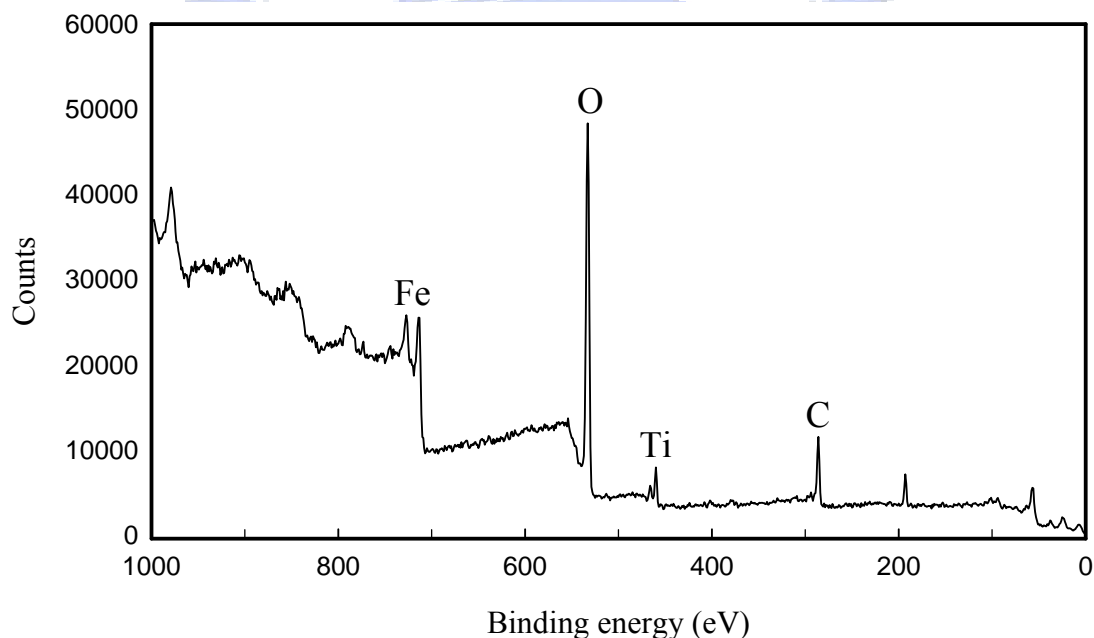


圖 4-2 以 ESCA 分析 NTFC 之全區段圖譜
(NTFC 合成比例：1:10 (TiO_2 : $n\text{Fe}^0$))

針對 Ti 及 Fe 進行微區掃描，於圖 4-3(a)中可見 Ti 2p_{3/2} 及 Ti 2p_{1/2} 分別位於 459.8 eV 及 465.6 eV，而 Ti 2p_{3/2} 處為 TiO₂。另外，圖 4-3(b) 為 Fe 之分析結果，709 eV 可見零價鐵的訊號，而於 712.9 eV 與 726.6 eV 分別為 Fe 2p_{3/2} 及 Fe 2p_{1/2}，在 720 eV 處有 Fe 2p_{3/2} 之衛星訊號 (satellite)。由圖譜中可見除零價鐵訊號外，還可分析出有氧化鐵存在，此結果與 EDX 之結果相似；雖零價鐵之氧化能力較氧化鐵為佳，在過去許多的研究中也認為氧化鐵的生成是導致零價鐵效能降低的主因，不過在 core-shell 結構被提出後，氧化鐵也漸漸被認為能輔助零價鐵與污染物之反應，如 2.1.3.2 節所述，因此目前已不再將氧化鐵完全視為一阻礙反應之物質。

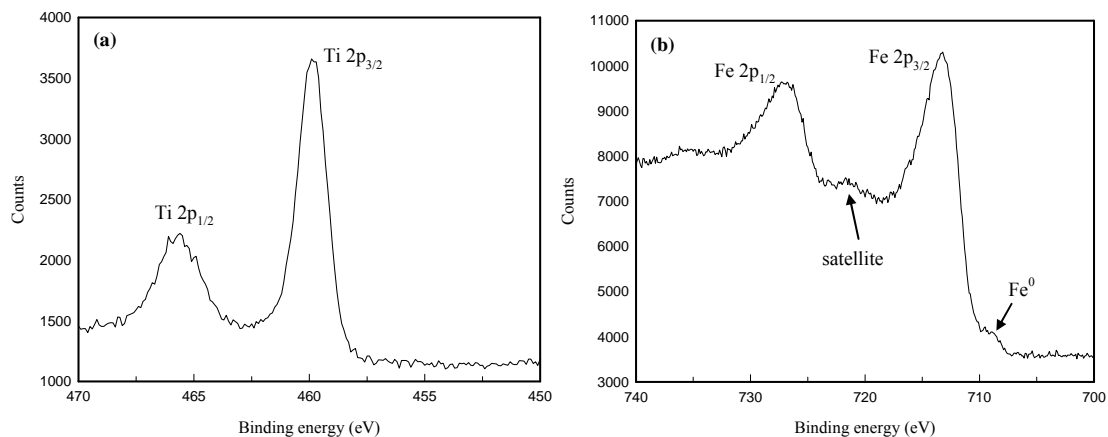


圖 4-3 NTFC 之 Ti 及 Fe 的 2p 軌域 ESCA 分析圖譜 (a) Ti 2p (b) Fe 2p

不同合成比例之 NTFC 也以 ESCA 進行表面元素比例分析，表 4-2 為 NTFC 中各元素間相對所佔的百分比，明顯可見 Ti 及 Fe 的量隨合成比例改變而增減。NTFC 之 Ti 為不均勻分佈於零價鐵上，由於 ESCA 只針對材料表面的一小部分進行元素之分析，因此由表 4-2 可發現不同合成比例之 NTFC 其 Ti 及 Fe 所佔的比例，之間並沒有一個很明顯

的趨勢存在，但大致上還是可看出在 TiO₂ 含量最多的比例(1:2)下，所分析到的 Ti 元素比例為最多，而以合成比例為 1:20 的 Ti 含量為最少。

表 4-2 不同合成比例之 NTFC 其表面元素成份分析

合成比例	1:2 ^a	1:5	1:10	1:13	1:20
元素 (%)					
C	14.18	17.65	15.55	14.72	13.28
O	51.90	52.31	47.01	58.49	54.70
Fe	27.79	25.95	32.43	22.87	28.58
Ti	6.12	4.08	5.02	3.92	3.45

a. TiO₂: Fe⁰ (wt. : wt.)

材料之晶型結構以 XRD (MAC Science, MXP18 ; Japan) 進行分析，使用 Cu k_α，電壓 30 kV，以 1.00 deg/min 之速度由 10 度掃描至 90 度，分別針對 TiO₂-sol、nFe⁰ 及 NTFC 做探討，圖 4-4 為分析之圖譜。圖 4-4(a) 為中性 TiO₂ 經繞射之結果，在 2θ = 25.28 及 48.05 分別可見 Anatase 之繞射峰出現，顯示本研究中自行合成之中性 TiO₂ 其晶型以 Anatase 結構為主，而在 TiO₂ 的各種晶型結構中又以 Anatase 之光催化活性為最佳。圖 4-4(b)(c) 分別為 nFe⁰ 及 NTFC，2θ = 31.5 及 35.8 為 FeO，2θ = 44.8、58.6 及 63.1 為 Fe⁰；於圖 4-4(c) NTFC 的繞射結果同時也可看見有 TiO₂ Anatase 之結晶。

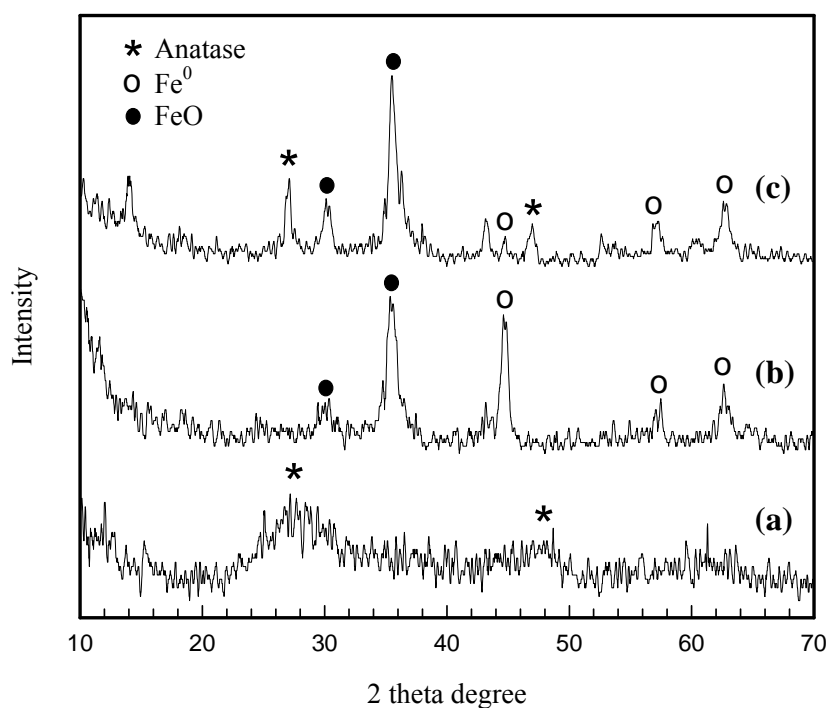


圖 4-4 以 XRD 分析之 TiO_2 -sol 及 NTFC 晶型結構 (a) TiO_2 -sol (b) nFe^0 (c) NTFC

4.1.2 NTFC之還原效能評估

NTFC 於水系統中所具有的還原能力將影響對污染物的去除率，已知鐵於水中易氧化生成二價或三價鐵釋出，且二價鐵於水體中的濃度是影響對污染物反應去除能力的重要依據，因此本研究以水中溶解性二價鐵及三價鐵濃度作為還原效能評估之指標，探討 nFe^0 及 NTFC 於不同 pH 值之純水系統中所釋出之溶解性二價及三價鐵離子濃度的變化情形，以評估其於應用上之效能。

本實驗分別於 500 mL 的純水系統中添加 0.25 g 之 nFe^0 或 NTFC，探討於不同 pH 值環境下，其溶解性二價鐵濃度變化情形及其特性。

圖 4-5(a)為 $n\text{Fe}^0$ 於不同 pH 值之水體中二價鐵濃度的變化，結果顯示於酸性(pH 3)條件下，由於 $n\text{Fe}^0$ 與純水發生非均勻催化作用產生表面腐蝕現象，在反應 30 分鐘零價鐵快速產生 50 mg/L 之二價鐵釋出於水體中，相較於 pH 7 及 pH 10 的條件下，能有較多的溶解性二價鐵產生。比較系統中三價鐵濃度，由圖 4-5(b)可見，在 pH 3 及 pH 7 時三價鐵濃度均相當高，由於零價鐵氧化釋出的二價鐵均快速氧化成三價所導致；而於 pH 10 時，由於鐵於鹼性環境下多以氧化鐵或氫氧化鐵之形式存在(如圖 2-3)，導致二價鐵的釋出相當緩慢且濃度不高，因此相對的系統中三價鐵濃度也較 pH 3 及 pH 7 時為低。但比較不同 pH 質時二價與三價鐵之濃度，則明顯可見 pH 7 及 pH 10 於反應初期系統中的三價鐵濃度已高出二價甚多，表示 $n\text{Fe}^0$ 在非酸性反應系統中多以氧化態之三價鐵形式存在。



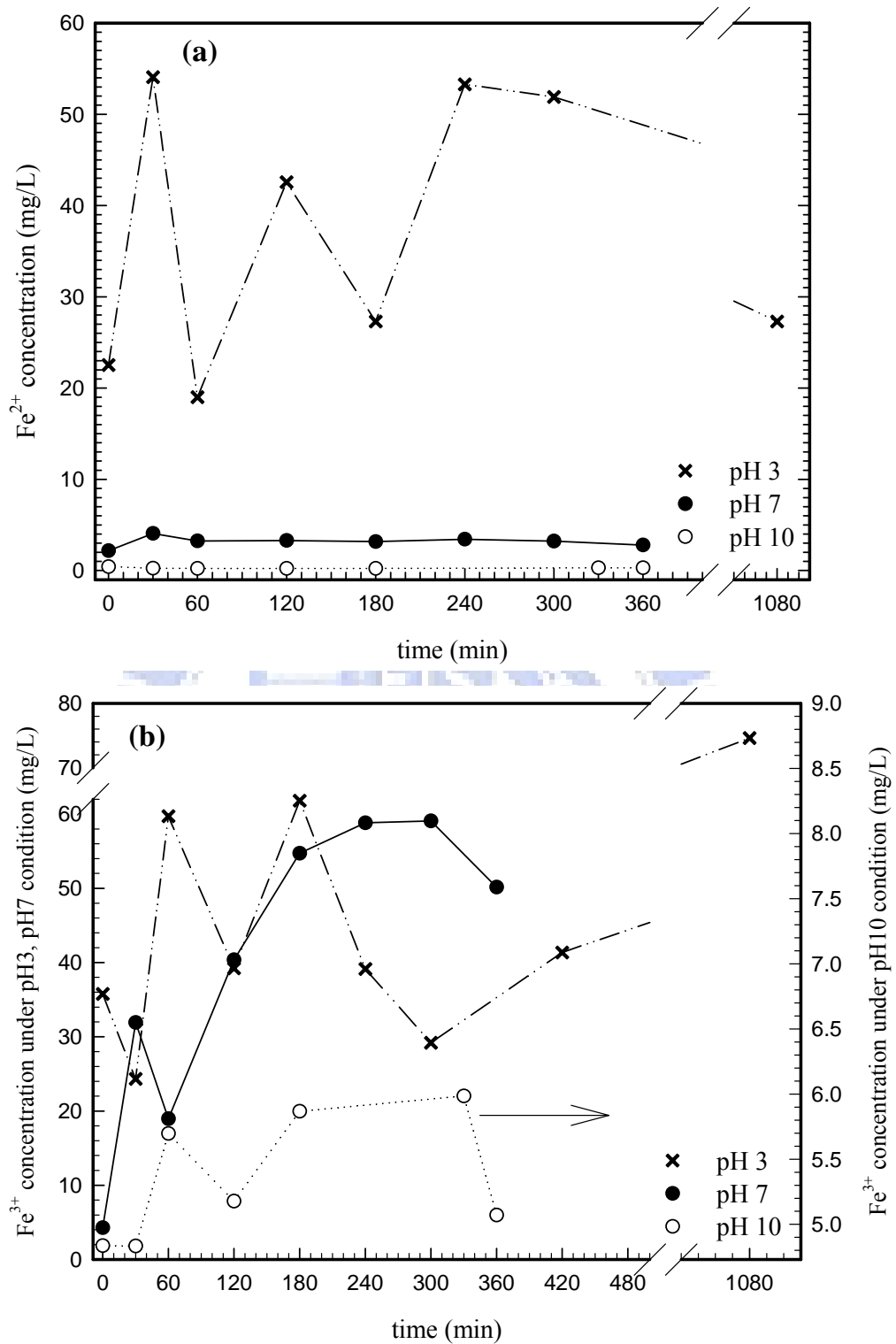


圖 4-5 $n\text{Fe}^0$ 於不同 pH(3, 7, 10)之水系統中之二價三價鐵濃度變化情形(a) Fe^{2+} (b) Fe^{3+} ($n\text{Fe}^0$: 0.25 g/500 mL; without UV irradiation)

此外，針對 $n\text{Fe}^0$ 於 pH 3 之條件下，比較其二價及三價鐵濃度隨時間之變化情形由圖 4-6 可見，雖於反應初期於系統中有相當濃度之二價鐵釋出，但於反應 300 分鐘後可見二價鐵濃度逐漸減少，主要原因為二價的鐵皆反應轉為三價，且隨氧化反應持續進行，零價鐵表面產生氧化物沉積(如： FeOOH 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$)現象而延緩二價鐵釋出所致 (Matheson and Tratnyek, 1994)，因此明顯可見三價鐵濃度上升而二價鐵濃度下降之趨勢。

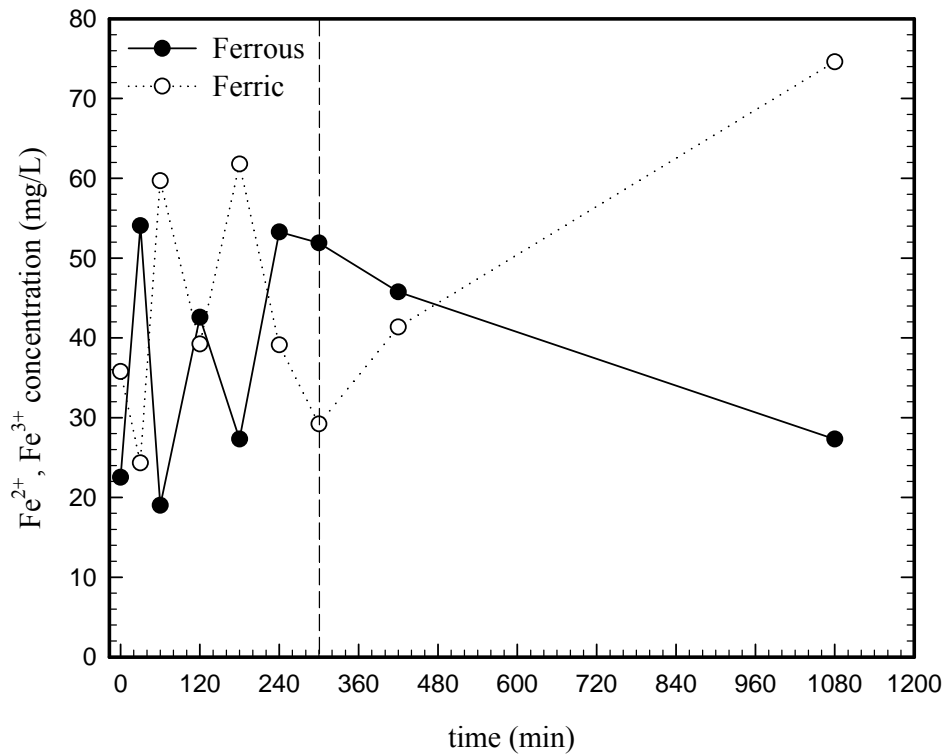


圖 4-6 比較 $n\text{Fe}^0$ 於水系統中之二價、三價鐵濃度變化情形
($n\text{Fe}^0$: 0.25 g/500 mL; pH 3; without UV irradiation)

過去文獻提出零價鐵與污染物主要反應機制之一，為二價鐵氧化所產生之電子轉移作用 (Matheson and Tratnyek, 1994)，此外，也有許多文獻指出以零價鐵處理污染物時，若系統中存在足夠之二價鐵，有助於污染物的去除 (Buresh and Moraghan, 1976; Cheng *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2003; Huang and Zhang, 2005)。當系統中存在太多三價鐵，若又沒有足夠的二價鐵能夠持續釋出，會導致去除污染物的效能降低，因此，若能有效控制系統中二價鐵的含量與反應時的 pH 值，應能提升處理效果。

受限於 $n\text{Fe}^0$ 在長時間的應用下，最終轉以氧化鐵型式存在，而無法有效對污染物進行反應去除，因此本研究室自行開發一新型材料用以延緩零價鐵之氧化。圖 4-7 為此新型材料 NTFC 於不同 pH 值之水系統中之二價鐵濃度變化情形，在 pH 3 的反應條件下，反應 300 分鐘後二價鐵釋出濃度約 34.5 mg/L 且隨時間有持續增加之現象，相較於 pH 7 及 pH 10 之條件，二價鐵濃度高出許多；且在 pH 3 條件下，二價及三價鐵濃度相差甚大，二價鐵平均高出三價鐵約 35 倍(圖 4-8)。

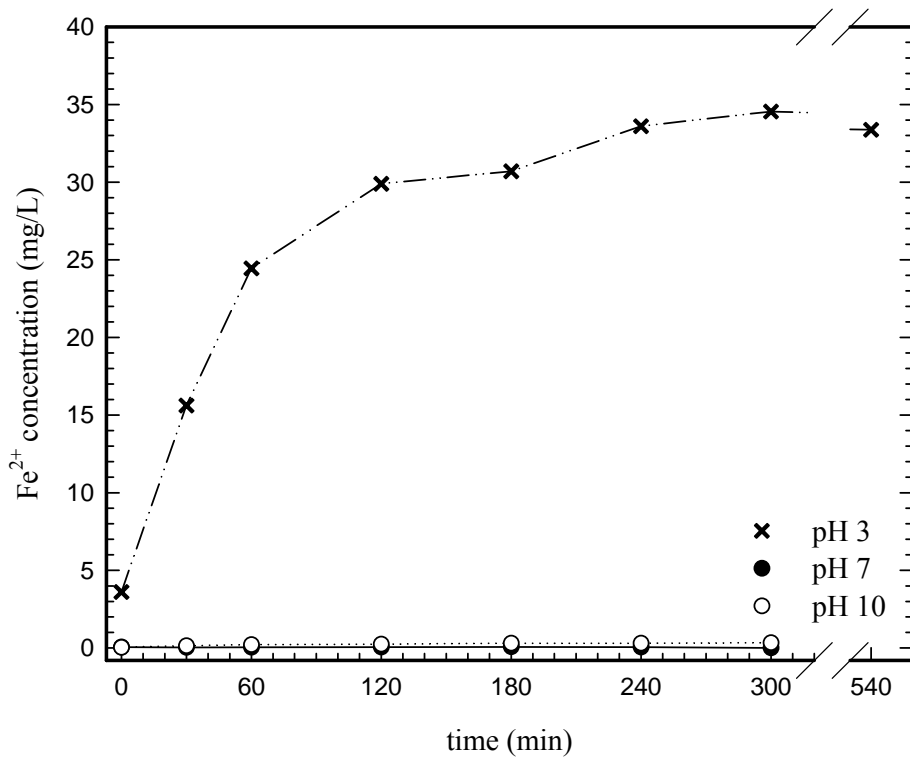


圖 4-7 NTFC 於不同 pH 之水系統中之二價鐵濃度變化情形
(NTFC: 0.25 g/500 mL; with UV irradiation)

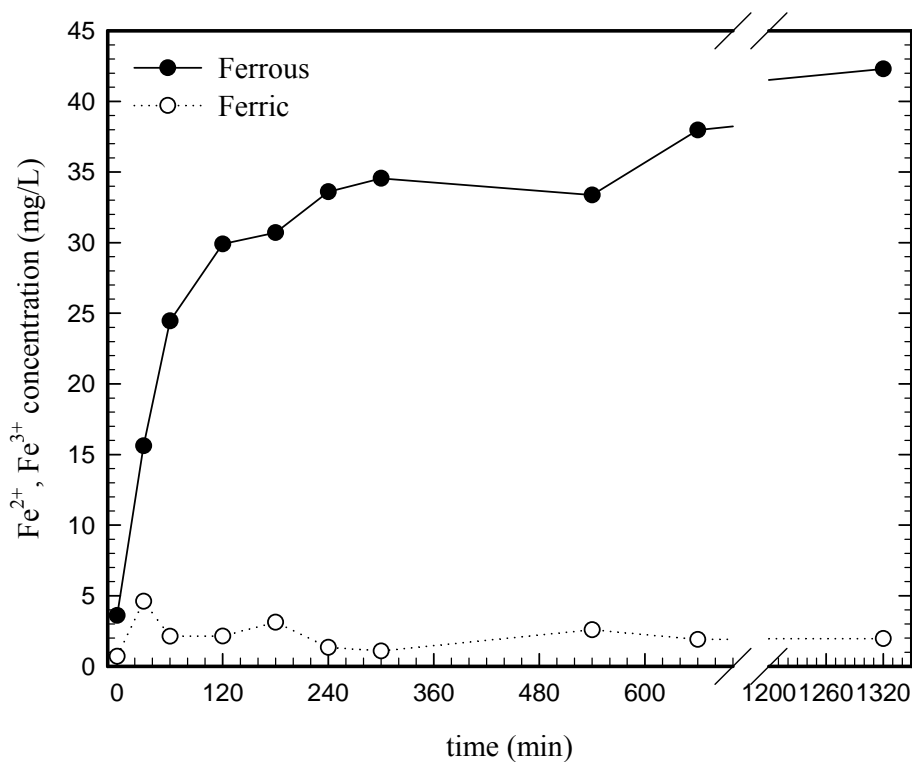


圖 4-8 比較 NTFC 於水系統中之二價三價鐵濃度隨時間之變化情形
(NTFC: 0.25 g/500 mL; pH 3; with UV irradiation)

能夠造成 NTFC 系統中持續有二價鐵釋出，且也能夠維持三價鐵在一低濃度的範圍內之原因，推測為 TiO_2 在 UV 光的催化下所產生之電位(-0.2 - 3.0 eV)供給了三價鐵還原($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, 0.771 eV)，如圖 4-9 所示，能使氧化的三價鐵得以還原回二價。Lam *et al.* (2005)研究中也提出相同的結論，在光催化下，UV/ Fe^{3+} / TiO_2 的系統能夠產生比 UV/ Fe^{3+} 系統濃度高的二價鐵，認為因 TiO_2 作用生成的電子提供 Fe^{3+} 還原產生 Fe^{2+} 所致。

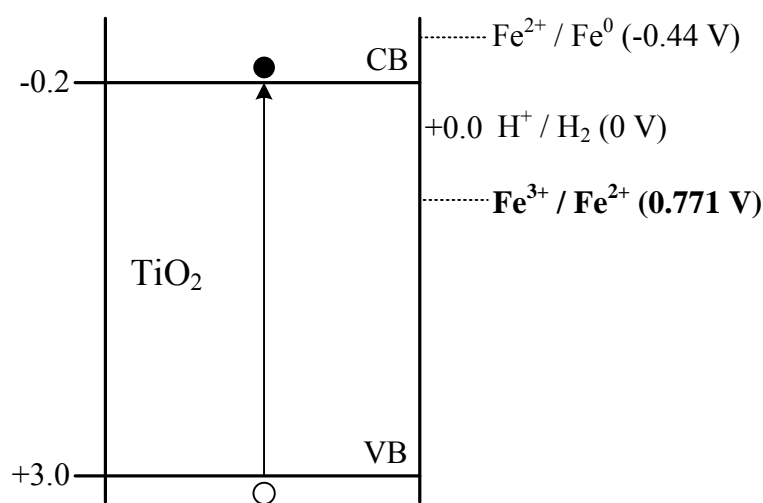


圖 4-9 TiO₂之價帶及傳導帶位置以及相對之鐵還原電位

此外，也比較 NTFC 在無 UV 光催化下，其二價鐵濃度釋出之情形，如圖 4-10 所示，沒有 UV 光催化的情形下，TiO₂ 無法被激發產生電子，也無法有效提供電位，使得系統中的二價鐵濃度明顯小於 NTFC 在有 UV 光催化的環境，且隨反應時間二價鐵有緩慢下降的趨勢，平均二價鐵濃度均 < 10 mg/L。此結果顯示 NTFC 必須在有 UV 光激發的條件下進行反應，才能使材料發揮其功效；此外，更證實了 NTFC 材料中的 TiO₂ 確實能在 UV 光的激發下，有效提供電子及電位來還原系統中的三價鐵，維持系統處於高濃度二價鐵低濃度三價鐵的優勢情況。

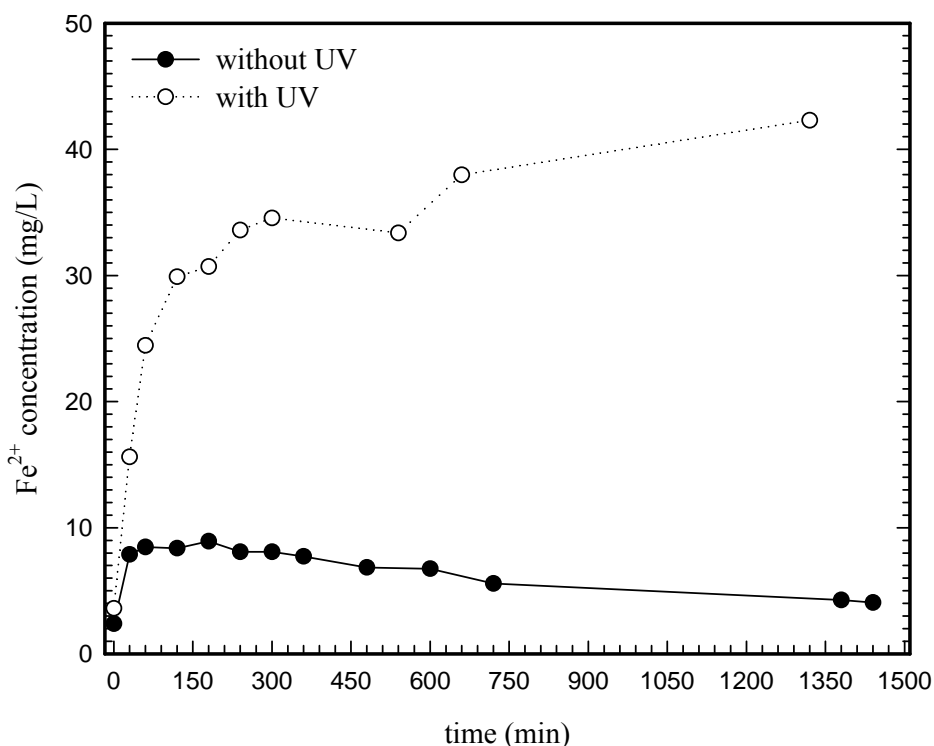


圖 4-10 UV 光對水系統中 NTFC 釋出二價鐵濃度之影響
(NTFC: 0.25 g/500 mL; pH 3)

以上針對 pH 值對 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 的還原效能影響，發現均以酸性下最有利於二價鐵的釋出，且比較 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 於 pH 3 條件下所釋出的二價鐵濃度，由圖 4-11 可發現在 NTFC 系統中初期二價鐵濃度較 $n\text{Fe}^0$ 來的低，反應 30 分鐘濃度分別為 16 mg/L 及 54 mg/L，可能原因為 NTFC 中的零價鐵表面被部分 TiO_2 所佔據，使得二價鐵濃度釋出速度較為緩慢。但隨反應時間增加，二價鐵持續釋出，可見 NTFC 系統中的二價鐵濃度隨時間不斷上升，且在光催化的效應下，三價鐵逐漸被還原為二價，使得系統於長時間下能夠維持約 42 mg/L 的二價鐵，且三價鐵濃度也能維持於約 1 mg/L 左右(圖 4-8)，相反的在 $n\text{Fe}^0$ 的系

統，隨反應時間增加高濃度的二價鐵最終均轉為三價鐵(圖 4-6)。相較於 $n\text{Fe}^0$ ，NTFC 不但具有較佳之還原能力，且所能夠維持的時間也較長。

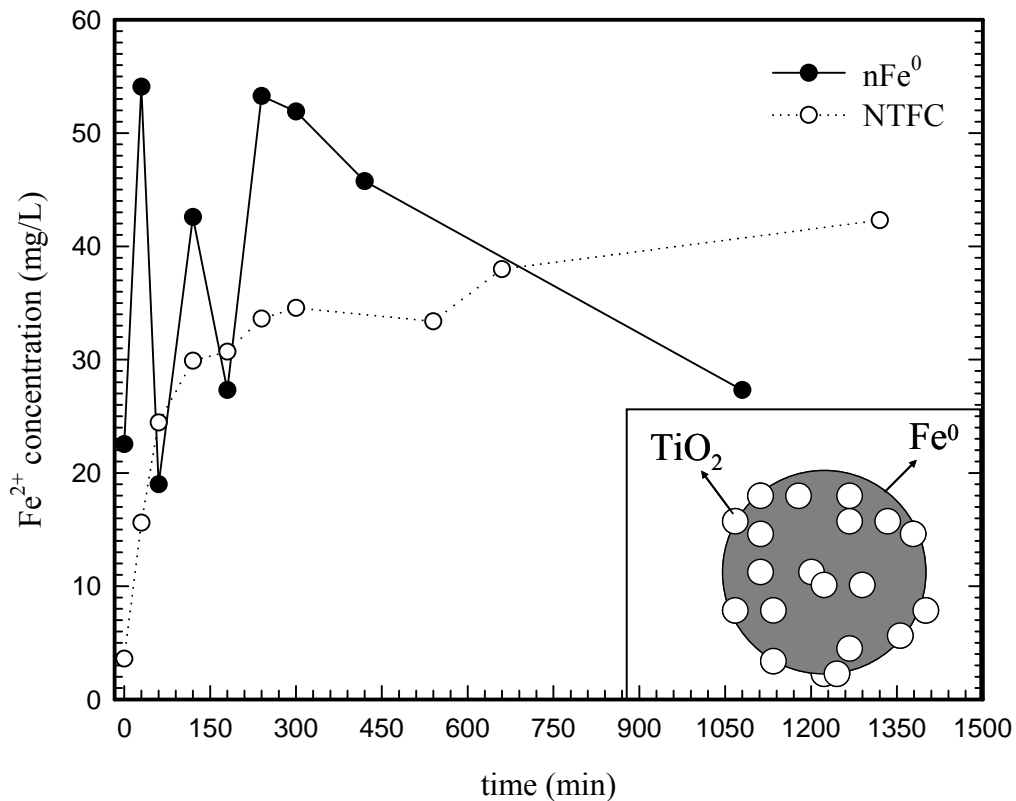


圖 4-11 比較 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 於 pH 3 純水系統中所釋出之二價鐵濃度 ($n\text{Fe}^0$, NTFC: 0.25 g/500 mL; pH 3; with UV irradiation)

綜合以上結果，證實本實驗室開發的 NTFC 材料於水系統中具有較佳之還原能力，且於長時間使用下效能不致於下降，應能有效應用於處理水環境中的污染物，且效能優於 $n\text{Fe}^0$ 。

4.2 NTFC去除水中硝酸鹽之可行性評估

以 $n\text{Fe}^0$ 或 TiO_2 處理水中硝酸鹽在過去都已有相當多學者投入研究，但礙於反應最終之產物多以氨氣(NH_4^+)為主，被認為僅是針對物質做相的轉換，而非真的能夠完全將硝酸鹽之毒性去除。因此，本研究將評估以實驗室自行開發之新型奈米材料 NTFC 處理水中硝酸鹽之可行性。NTFC 除改善過去 $n\text{Fe}^0$ 及 TiO_2 於應用上之缺失外，由於其具有的還原能力較 $n\text{Fe}^0$ 來的強，推測應能有效用於硝酸鹽之處理，甚至將硝酸鹽轉換成 N_2 ，達到污染物去除同時也能夠有經濟效益。

4.2.1 不同材料對硝酸鹽去除效能之影響

首先探討 TiO_2 、 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 三種不同的材料，在濃度為 0.25 g/30 mL 時對 10 mg/L 之硝酸鹽氮之去除情形，如圖 4-12。由圖中可見以 $n\text{Fe}^0$ 對硝酸鹽的去除情形為最佳，可達 100%，其次為 NTFC，去除率也可達近 95%，其實兩者於硝酸鹽之去除上均有高處理效率，但是，若比較其氮氣之轉換情形， $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 則有明顯差異，後面將詳細針對氮氣之轉換做探討。

相同的反應條件下， TiO_2 則無法有效將硝酸鹽去除，在反應最終僅不到 1% 的去除率，雖然 TiO_2 在光激發下能同時具有氧化及還原的能力，但由於電子再回覆現象導致被激發的電子無法有效與硝酸鹽作用，且 Sá *et al.* (2005) 提出 TiO_2 用於處理水中硝酸鹽時，其僅扮演促進反應的角色，若 TiO_2 無摻雜或複合金屬來幫助電子的捕捉，對應用於硝酸鹽還原作用上，成效不彰。

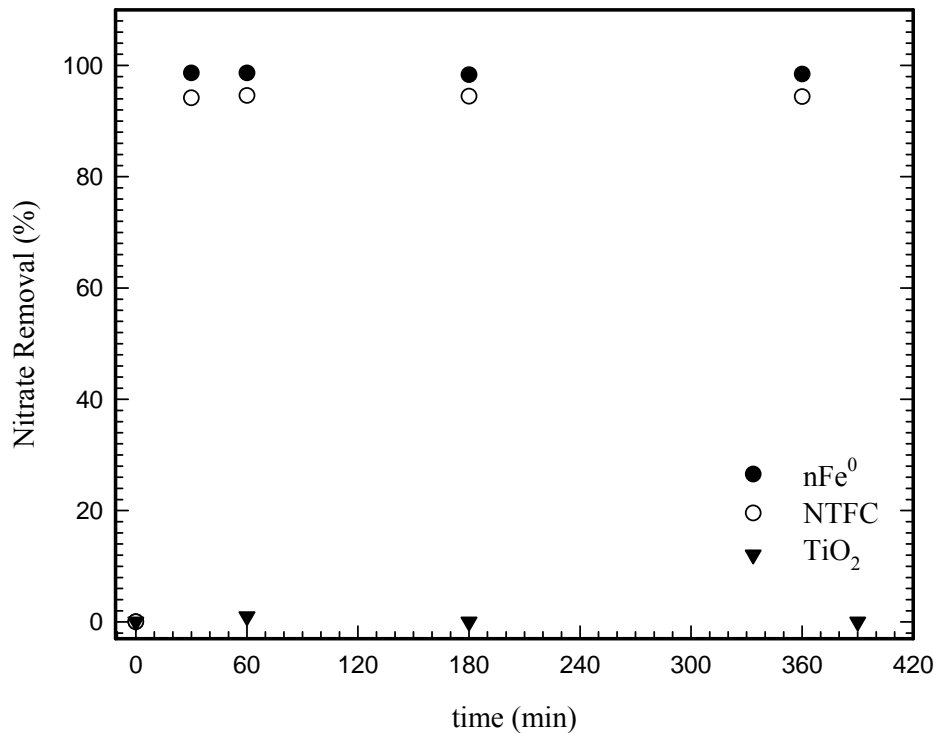


圖 4-12 不同材料(TiO₂、nFe⁰、NTFC)之硝酸鹽去除率 (NO₃-N: 10 mg/L; TiO₂, nFe⁰, NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; pH 3 with buffer; with UV irradiation)

另外，由圖 4-13 系統之 ORP 可見 TiO₂ 存在的環境較偏向氧化態 (300 - 550 mV)，不利於硝酸鹽進行還原作用，相反的在 nFe⁰ 及 NTFC 存在的系統其 ORP 在反應 30 分鐘後即降至 < -200 mV，且能夠一直維持系統處於有利硝酸鹽反應之還原態。此研究結果和 Liao *et al.* (2003) 的研究中以 Fe⁰ 反應硝酸鹽，ORP 在反應 20 分鐘後下降至 -400 mV，有相同之趨勢。

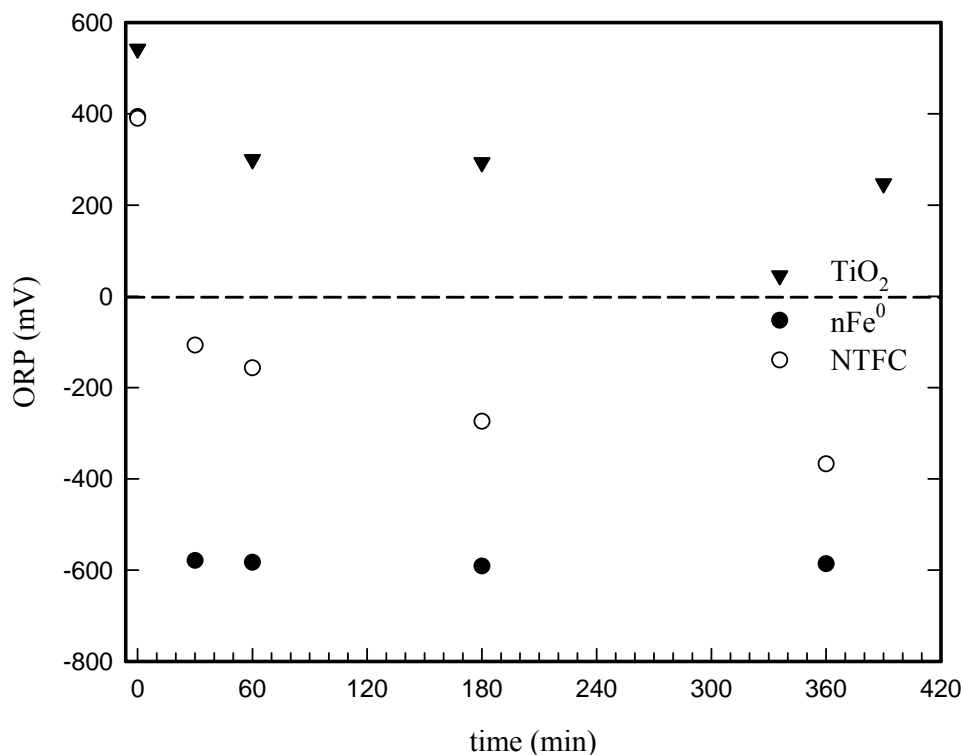


圖 4-13 以 TiO₂、nFe⁰ 及 NTFC 處理硝酸鹽之 ORP 變化情形 (NO₃-N: 10 mg/L; TiO₂, nFe⁰, NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; pH 3 with buffer; with UV irradiation)

由硝酸鹽之去除率上探討不同材料對硝酸鹽之去除情形可發現 nFe⁰ 及 NTFC 均能有效將硝酸鹽去除；早在過去的研究中已證實 nFe⁰ 能有效用於硝酸鹽之去除，但最終產物均以 NH₄⁺ 為主，對於硝酸鹽是否有效轉為氮氣，一直是目前學者們期待突破的。圖 4-14 為 TiO₂、nFe⁰ 及 NTFC 三種材料處理硝酸鹽之氮物質轉換情形，可發現以本研究室自行開發之 NTFC 具有最佳之氮氣轉換率，於反應最終能有約 37% 之硝酸鹽轉換至氮氣，其次為 nFe⁰，而以 TiO₂ 的轉換情形為最差。

雖然 nFe⁰ 和 NTFC 都具有很高的硝酸鹽去除率(圖 4-12)，但使用

$n\text{Fe}^0$ 之缺失在於其最終產物均以 NH_4^+ 為主，僅有約 10% 的氮轉換至以氮氣的形式存在。此 $n\text{Fe}^0$ 之實驗結果和 Choe *et al.* (2000) 之研究中提出，在反應最終能完全將硝酸鹽轉換至氮氣之結果有所不同，可能因合成之材料特性有所差異或反應條件不完全相同所導致。在 NTFC 的系統中，反應最終有近 37% 的氮氣轉換率，此原因除了因 NTFC 能夠提供高濃度的二價鐵來幫助硝酸鹽還原外，由於反應過程中產生大量氫氣，在 TiO_2 觸媒的作用下，能夠更加速硝酸鹽的反應，且經由 TiO_2 所提供的電位也能夠使硝酸鹽有較大之機會轉換至氮氣，因此相較於 $n\text{Fe}^0$ ，能有更高的氮氣轉換率。同時也觀察具有最高氮氣轉換率的 NTFC 系統中 ORP 隨反應時間的變化情形，由圖 4-13 可見，此時之 ORP 平均位於 -200 mV 至 -400 mV 之間。

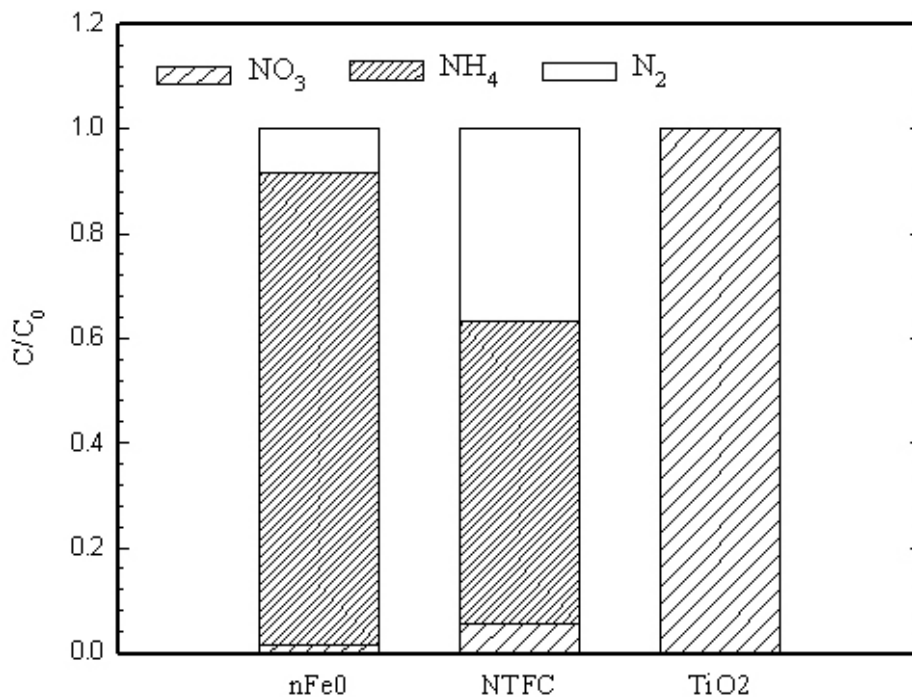


圖 4-14 以 TiO_2 、 $n\text{Fe}^0$ 及 NTFC 處理硝酸鹽之氮物質質量平衡 ($\text{NO}_3\text{-N}$: 10 mg/L; TiO_2 , $n\text{Fe}^0$, NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; pH 3 with buffer; with UV irradiation)

4.2.2 不同NTFC合成比例對硝酸鹽去除之影響

在評估過 NTFC 之還原效能以及實際用於硝酸鹽去除反應之測試後，結果如預期具有較 $n\text{Fe}^0$ 為佳之還原能力以及硝酸鹽之去除率與氮氣轉換率，證實原先對 NTFC 當中， TiO_2 能提供電子還原三價鐵而增進鐵對污染物之反應之假設為正確的。在 NTFC 中， TiO_2 及 $n\text{Fe}^0$ 分別扮演不同的角色，其所佔有的比例，也分別影響到所能提供電子的數量和還原電位以及其還原能力，因此 NTFC 在合成時其 TiO_2 及 $n\text{Fe}^0$ 之含量為影響去除效能之重要因子。

本研究針對 NTFC 合成時 TiO_2 及 $n\text{Fe}^0$ 之比例對硝酸鹽處理之影響做探討。本實驗共合成 1:2、1:5、1:10、1:13 及 1:20 (TiO_2 : $n\text{Fe}^0$) 五種比例，圖 4-15 為不同合成比例之 NTFC 對硝酸鹽去除時，其氮物質之轉換情形，由圖中可見氮氣之轉換情形與 TiO_2 和 $n\text{Fe}^0$ 間的比例，並無一固定之趨勢存在，顯示 NTFC 中的 TiO_2 及 $n\text{Fe}^0$ 兩者必須維持在一特定的比例下，才能達到加成之效果而提供最佳之效能還原硝酸鹽。在本實驗所合成的五種比例中，以 TiO_2 及 $n\text{Fe}^0$ 比例為 1:10(wt.: wt.) 時具有最佳的氮氣轉換率，約 37%。而在提高 TiO_2 或 $n\text{Fe}^0$ 比例的情況下(1:2, 1:5 或 1:13, 1:20)，均無法再提高氮氣轉換率。

在過量的 TiO_2 情況下，覆蓋住 $n\text{Fe}^0$ 表面能夠進行反應之活性位置，導致零價鐵釋出二價鐵之速度及濃度不足，而降低對硝酸鹽氮的轉換效能。但是，當 TiO_2 不足時，影響還原所需之電子的數量以及所能提供還原反應之電位，以致於無法有效的使三價鐵還原回二價鐵來進行硝酸鹽氮之還原與轉換。因此，適當的 TiO_2 及 $n\text{Fe}^0$ 比例，能夠使 NTFC 發揮其最大之功效，對硝酸鹽達到最佳之氮氣轉換率。

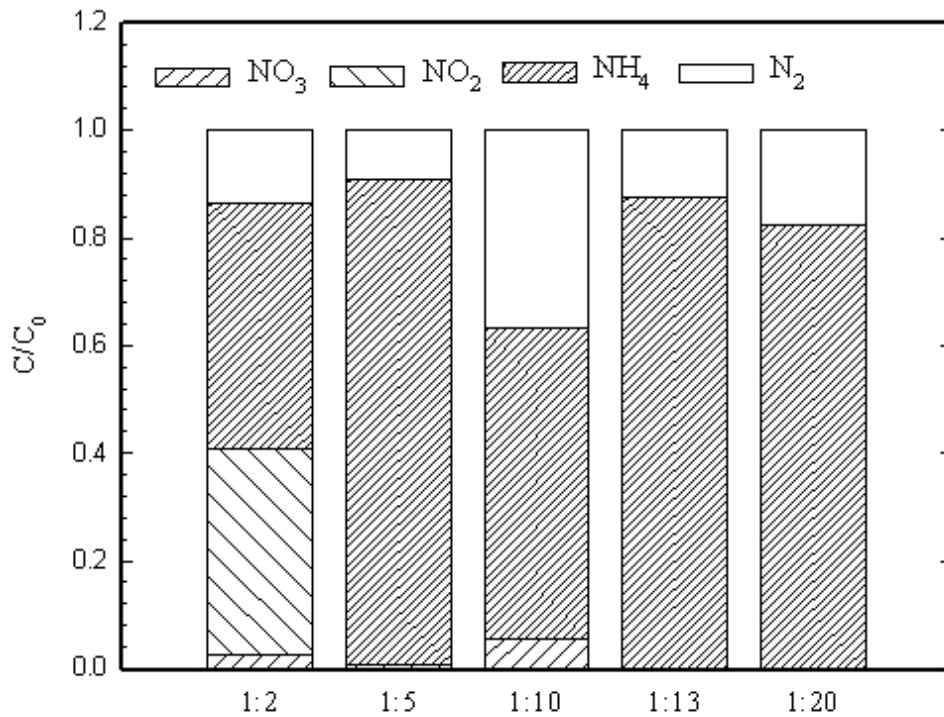


圖 4-15 以不同合成比例之 NTFC 處理硝酸鹽氮之質量平衡 (NO₃-N: 10 mg/L; NTFC: 0.25 g/30 mL; pH 3 with buffer; with UV irradiation)

4.2.3 影響NTFC處理硝酸鹽之因子探討

4.2.3.1 pH值

酸性環境下有利於零價鐵還原硝酸鹽，但由於零價鐵氧化或硝酸鹽還原均會消耗水中酸度增加 OH⁻ 的濃度，導致水體之 pH 值會於反應時快速上升至鹼性範圍，而影響對硝酸鹽的反應，因此，pH 值被認為是影響零價鐵對硝酸鹽去除效率的重要影響因子之一。本研究也探討以 NTFC 處理硝酸鹽時，在酸、中、鹼性範圍下對硝酸鹽去除效率之影響。圖 4-16 為 pH 3、pH 7 和 pH 10 條件下，NTFC 對 10 mg/L

硝酸鹽氮之去除率，結果顯示在 pH 3 時硝酸鹽能在反應 30 分鐘去除達 95%，pH 7 時，於反應最終也可有 95% 以上的硝酸鹽去除率，而效果最差的為 pH 10，在反應 300 分鐘對硝酸鹽僅有約 50% 之去除率。

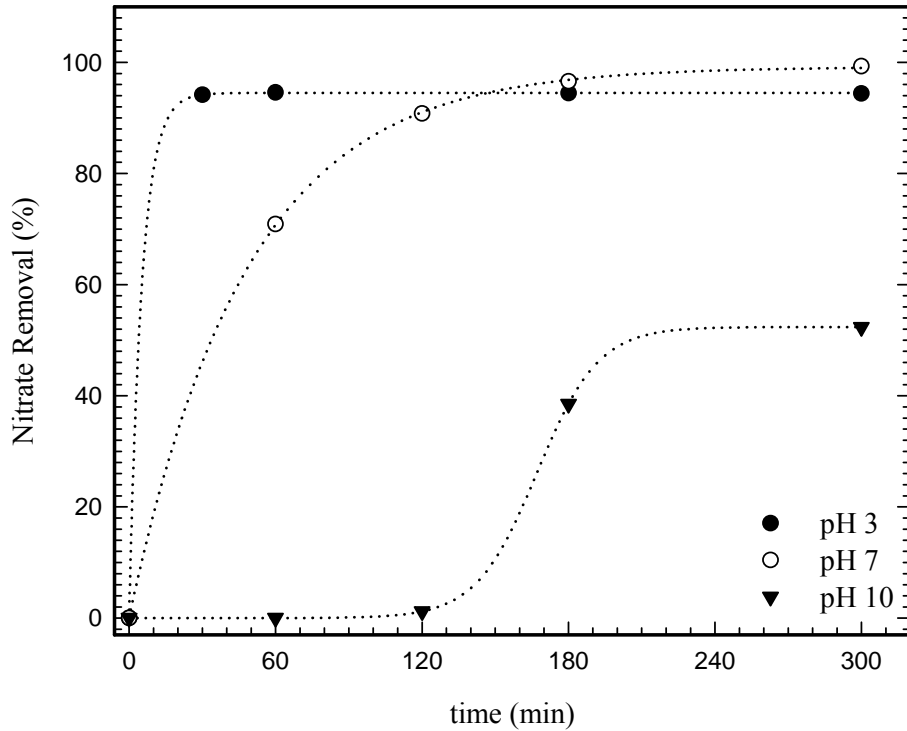


圖 4-16 不同 pH 反應條件下 NTFC 對硝酸鹽之去除情形 (NO₃-N: 10 mg/L; NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; with buffer; with UV irradiation)

在酸性環境下由於系統能夠提供反應之 H⁺ 較多，且酸能夠溶解於鐵表面生成之氧化態的鐵，維持零價鐵裸露和污染物接觸，且由 pH-pE 圖(圖 2-3)也可見酸性條件下鐵表面較不易形成活性差的氧化態鐵 (FeOOH, Fe(OH)₃, Fe₃O₄)，使得 NTFC 能夠在酸性下有較佳的處理效能。在 pH 7 時雖依然能在反應最終將硝酸鹽去除達 95% 以上，但其

反應速率相較酸性下來的緩慢，推測因 pH 7 系統中所釋出之 Fe^{2+} 濃度較低(圖 4-17)，且氧化鐵也較易產生包覆於 NTFC 外層所導致。

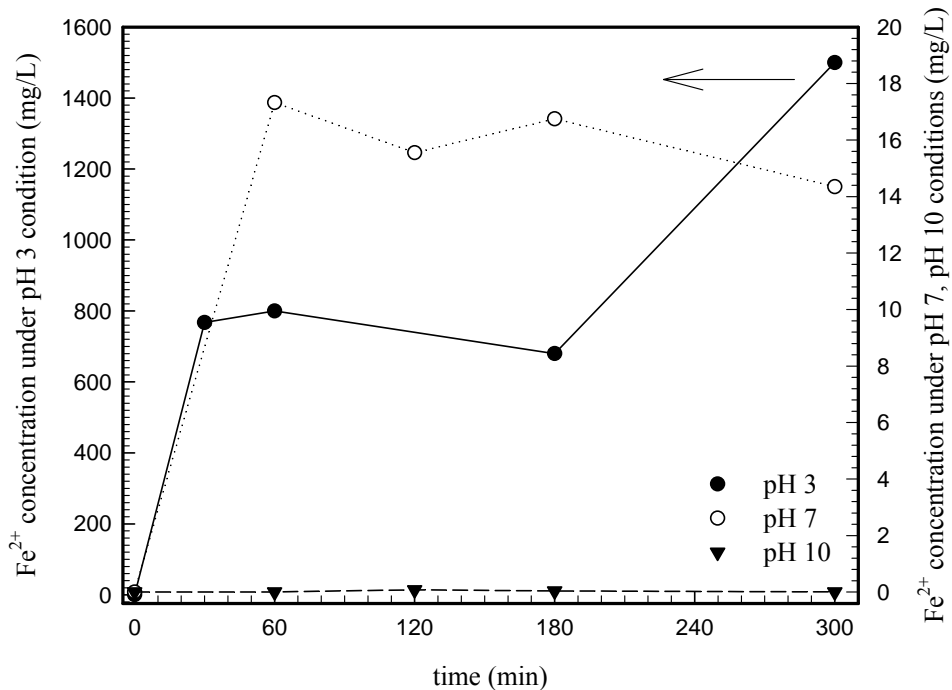


圖 4-17 不同 pH 反應條件下二價鐵釋出濃度
($\text{NO}_3\text{-N}$: 10 mg/L; NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL;
with buffer; with UV irradiation)

在過去的許多研究中均認為水體之 pH 為影響硝酸鹽去除的重要因子，但在 Sohn *et al.* (2006) 的研究提出了相反的結果，認為硝酸鹽在高 pH 值 ($\text{pH} > 9$) 的情況下依然能夠被去除，只是反應速率較慢。此結論和本研究之實驗結果相似，NTFC 在 pH 10 條件下，仍對硝酸鹽具有去除能力。雖然 NTFC 在 pH 10 時所能夠釋出的 Fe^{2+} 幾乎為 0 (圖 4-17)，由 pH-pE 圖可知在鹼性、高 ORP 的環境下，鐵會以氧化態 (FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4) 的形式存在，導致 Fe^{2+} 的釋出相當有限，且

在 pH 10 的情況下，水體之 ORP 約 400 mV (圖 4-18)，呈現較氧化之狀態。儘管反應環境不利於硝酸鹽之去除，但於反應最終依然可見 50% 之去除率，此原因可能為氧化鐵所形成之 core-shell 結構作用的結果；包覆在零價鐵外層的氧化鐵在鹼性下以 $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ 的形式存在，而此形式的氧化鐵在鹼性下具溶解性且不穩定，所以易溶解、再沈澱轉換成其他形式的氧化鐵，在氧化鐵溶解的過程，會使得零價鐵裸露與硝酸鹽接觸，因而達到對硝酸鹽的去除，只是此反應過程是較緩慢且效率依然有限^(Sohn *et al.*, 2006)。因此若要快速且有效的應用 NTFC 處理硝酸鹽，仍然以酸性條件(pH < 3)為最佳。

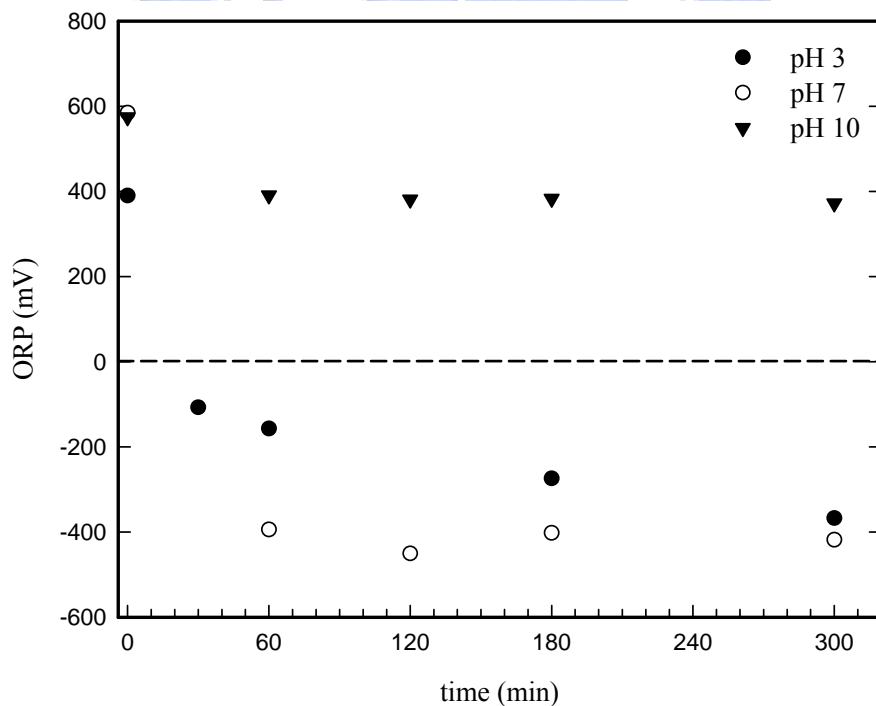


圖 4-18 不同 pH 反應條件下系統之 ORP 變化情形 (NO₃-N: 10 mg/L; NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; with buffer; with UV irradiation)

由於 NTFC 於系統中氧化快速，欲維持系統於 pH 3，除持續添加酸來調整外，添加緩衝溶液也為常見的方法之一。本研究選用醋酸作為 pH 緩衝溶液，來控制系統之 pH 值。圖 4-19 比較緩衝溶液的添加以及在不調整 pH 的情況，對硝酸鹽去除率的影響，結果顯示在不調整反應起始 pH 的情形下，硝酸鹽之去除較緩慢，且於反應 30 分鐘 pH 已快速上升至 7.8 左右，於反應最終 pH > 8，由於在偏鹼性的環境下，易形成氧化鐵包覆於 NTFC 表面降低其反應活性，且系統中 H^+ 濃度也低，導致對硝酸鹽的去除緩慢。

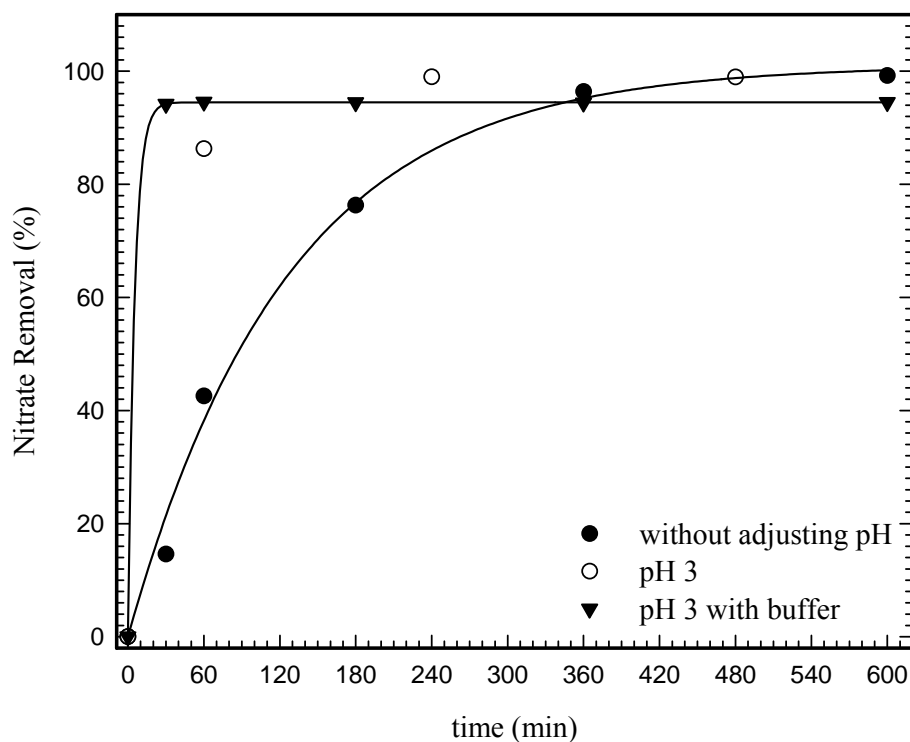


圖 4-19 緩衝溶液添加對 NTFC 去除硝酸鹽之影響
(NO_3-N : 10 mg/L; NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; with UV irradiation)

調整起始 pH 值至 3 並添加緩衝溶液，觀察系統 pH 值之變化情形發現於反應最終 pH 值依然上升至 6.5 左右，並無法如預期有效控制在 pH 3 的範圍，是因為 NTFC 在酸性下反應劇烈，氧化速度相當快，而大量消耗水中 H^+ 所造成；雖然在添加緩衝溶液的情況下依然無法有效控制系統之 pH 值，但能夠延緩 pH 上升的速度，且能控制 pH 於反應最終依然維持在有利於 NTFC 作用的酸性環境。

在比較緩衝溶液添加下對硝酸鹽的去除情形，可發現緩衝溶液的添加似乎對硝酸鹽的去除率並無太大的影響(圖 4-19)，反應最終之硝酸鹽去除率均達 95% 以上；但若觀察其氮物質的轉換情形，由圖 4-20 可見，唯有添加緩衝溶液時能夠將部分硝酸鹽轉換成氮氣的形式，推測因緩衝溶液的添加，減緩 pH 上升之速度，使系統能夠有較長的時間維持於酸性的環境下，除能夠提供足夠之 H^+ 促進硝酸鹽反應外，酸性下有助於 NTFC 的氧化，能增加二價鐵釋出之速度與濃度，使系統能夠偏向還原的狀態，也因此能有機會將硝酸鹽還原至氮氣。

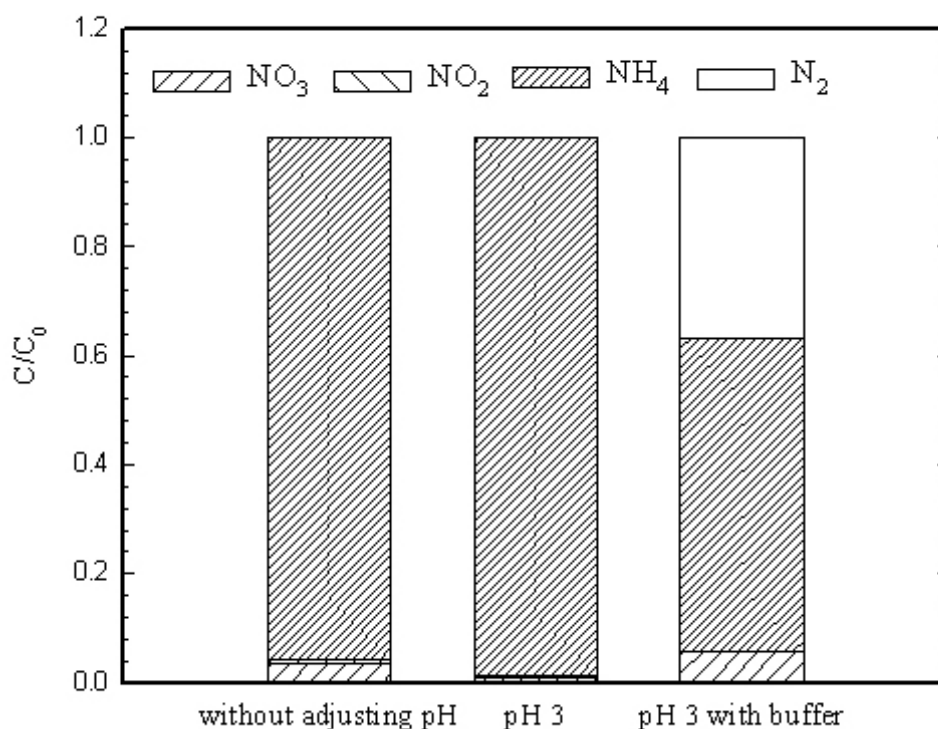


圖 4-20 緩衝溶液添加對 NTFC 處理硝酸鹽之氮轉換情形 (NO₃-N: 10 mg/L; NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; with UV irradiation)

4.2.3.2 NTFC劑量

探討不同劑量對硝酸鹽去除之影響，以合成比例為 1:10 之 NTFC 分別添加 0.01 g, 0.10 g 及 0.25 g，調整系統之 pH 至 3 並添加緩衝溶液控制系統之 pH 值。由圖 4-21 可見硝酸鹽的去除速率隨反應劑量之增加而增加，添加量為 0.25 g 時，可在反應 30 分鐘達到 95% 以上之硝酸鹽去除率，其次為添加 0.10 g，在反應 180 分鐘才將硝酸鹽去除至 95% 以上，而以添加 0.01 g 的去除速率為最慢。由上述結果明顯可見，硝酸鹽的去除速率受到反應時 NTFC 之添加劑量影響，隨添加劑

量的減少，明顯降低。

以零價鐵還原硝酸鹽已被證實為表面反應，因此位於材料表面能夠參與反應的活性位置之多寡，會影響其反應效率。Choe *et al.* (2000) 的研究指出零價鐵的添加劑量和其反應速率有關，還原硝酸鹽之反應速率常數會隨零價鐵劑量之增加而增加，和本研究之結果相同。由於高劑量下能夠提供較多的反應活性位置，也增加鐵顆粒與硝酸鹽碰撞之機會，因此能夠提高反應速率。

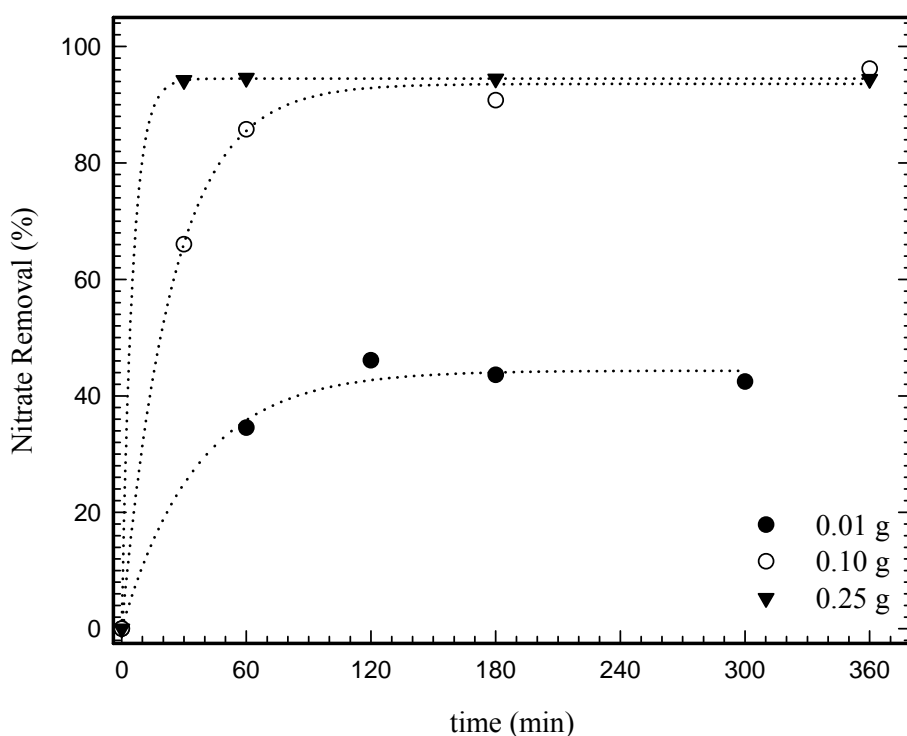


圖 4-21 不同 NTFC 添加劑量之硝酸鹽去除率
(NO₃-N: 10 mg/L; NTFC: 1:10; pH 3 with buffer;
with UV irradiation)

除去除速率隨添加劑量有所差異外，硝酸鹽的最終去除率也隨劑量不同有所差異。當添加劑量為 0.01 g 時，在反應最終，僅能有約 42% 的硝酸鹽被去除，推測在 NTFC 添加劑量不足的情況下，所能提供硝酸鹽吸附的表面積有限，且在提高 NTFC 劑量至 0.10 g 及 0.25 g 的情況下，釋出於系統中的二價鐵濃度明顯高於添加劑量為 0.01 g 時(圖 4-22)，因而導致硝酸鹽的去除率不佳之情形。

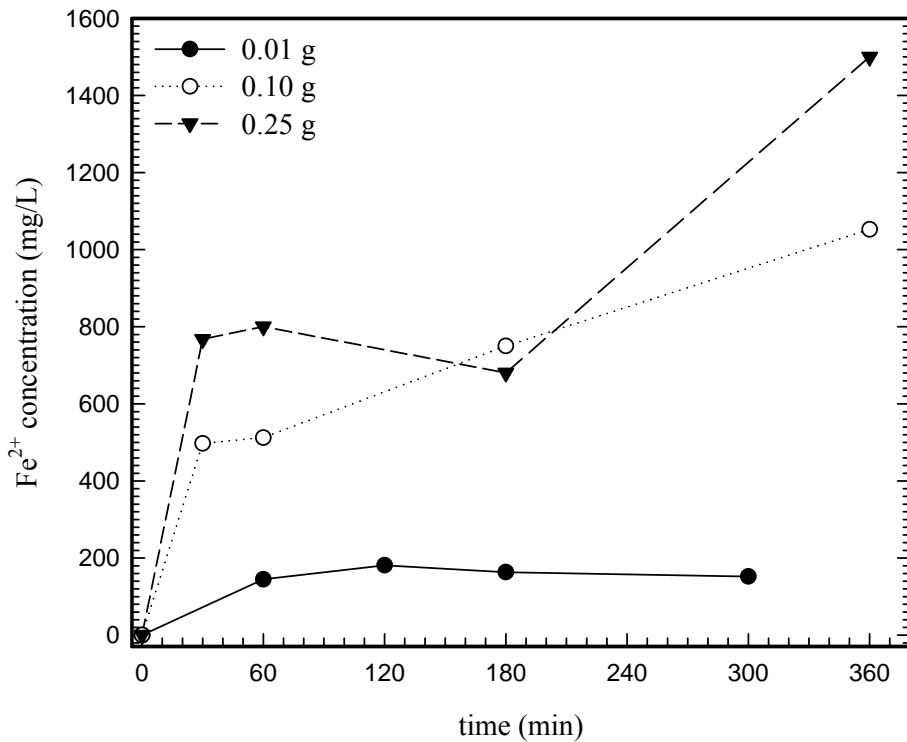


圖 4-22 不同 NTFC 添加劑量所釋出之二價鐵濃度變化情形 (NO₃-N: 10 mg/L; NTFC: 1:10; pH 3 with buffer; with UV irradiation)

雖然添加劑量對硝酸鹽的去除速率有明顯之影響，但比較添加量為 0.10 g 及 0.25 g 在對硝酸鹽最終的去除率上，兩者均能達近 95%，

因此進一步觀察二價鐵濃度的變化情形，結果顯示，明顯以添加 0.25 g 時所能夠釋出的二價鐵濃度為最多，但導致硝酸鹽去除情形卻無太大差異之原因，本研究推測可能因在 NTFC 添加量為 0.25 g 時，其所提供硝酸鹽反應所需的二價鐵離子已過量，導致在去除率上與添加 0.10 g 時無明顯的差異。不過由圖 4-22 中同時可觀察到，在添加 0.10 g 的 NTFC 時，其二價鐵釋出的速度較添加 0.25 g 時來的緩慢，可能是導致兩者在硝酸鹽反應速率上有所差異之原因。

NTFC 之添加劑量除影響硝酸鹽之去除率外，在氮氣的轉換情形上也有差異，圖 4-23 為不同劑量下氮氣轉換情形，結果顯示隨添加劑量減少，氮氣之轉換量也降低，而在添加為 0.01 g 時，反應最終完全轉換至 NH_4^+ ，無氮氣之生成。NTFC 添加量為 0.10 g 或 0.25 g 時，在反應最終均有部分硝酸鹽氮轉換至氮氣，轉換率分別為 15% 及 37%。雖然推測添加量為 0.25 g 時，其所釋出用來提供硝酸鹽反應之二價鐵已過量，不過在高添加劑量下系統中同時能夠產生大量的氫氣，在有 TiO_2 及金屬觸媒的作用下能夠促進氫對硝酸鹽的還原作用，使得 0.25 g 添加量時能夠有較高的氮氣轉換率。

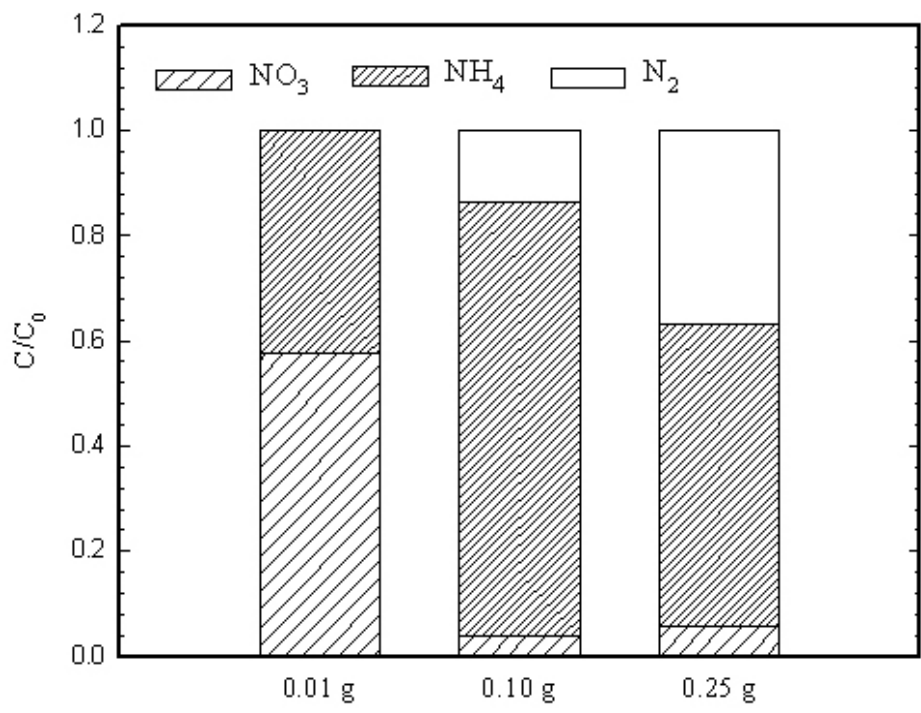


圖 4-23 不同 NTFC 添加劑量對硝酸鹽之氮轉換情形 (NO₃-N: 10 mg/L; NTFC: 1:10; pH 3 with buffer; with UV irradiation)

4.3 NTFC去除硝酸鹽之初步反應機制探討

零價鐵對硝酸鹽的作用機制在過去已被廣為探討，也已證實為零價鐵產生之電子、 Fe^{2+} 或 H^+ 之作用(圖 2-2)，而本研究中所使用的 NTFC 材料對硝酸鹽去除之機制，本節將做初步之推估及探討。

在 NTFC 的系統中，電子可由零價鐵氧化釋出，也可能來自於 TiO_2 經 UV 光激發所產生；於系統中所產生的電子除可直接供給硝酸鹽進行還原反應外，在本研究中認為 TiO_2 所產生的電子大部分提供作為三價鐵還原至二價鐵所使用，由圖 4-7 及 4-9 可明顯看出，在有 TiO_2 存在之 NTFC 系統能有較多之二價鐵能隨反應時間持續釋出。零價鐵釋出之電子確實也能夠用來還原硝酸鹽，但是必須在硝酸鹽吸附於零價鐵表面之前提下才能進行，所以當表面積不足或是當零價鐵表面沉積過多之氧化鐵後，此作用將被抑制，因此以電子直接還原硝酸鹽效能相當有限。 TiO_2 除提供電子使三價鐵還原至二價鐵外， TiO_2 所提供的電位也能夠使硝酸鹽進行還原至氮氣，如圖 4-24。

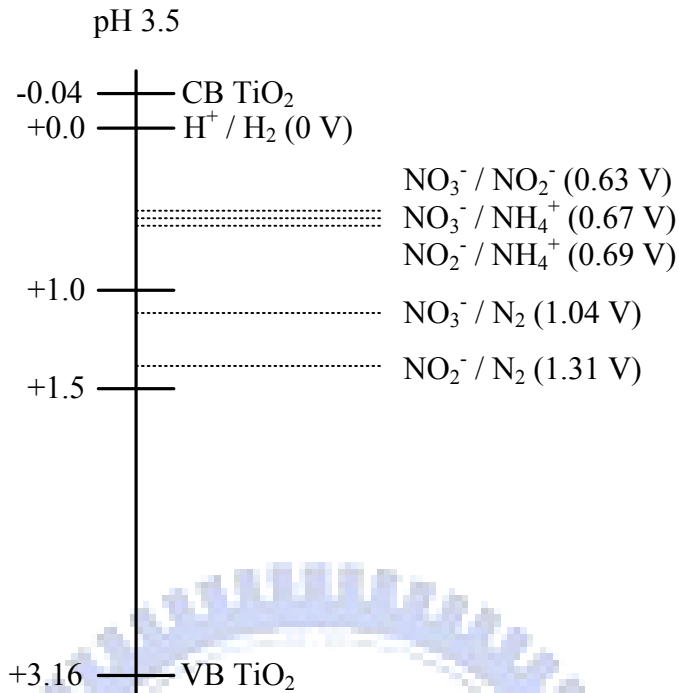


圖 4-24 硝酸鹽於 pH 3.5 之水溶液中之標準還原電位 (改編自 Penpolcharoen *et al.*, 2001)

不過除電子於系統中之作用外，在過去許多研究認為系統中溶解性二價鐵之濃度為影響硝酸鹽去除效率的重要因子 (Huang *et al.*, 2003; Huang and Zhang, 2005)；NTFC 材料之優勢即因表面之 TiO₂ 能夠提供電子來將三價鐵還原至二價，因此能夠比 nFe⁰ 維持更多之二價鐵於反應系統中，且三價鐵濃度維持 < 5 mg/L。Liao *et al.* (2003) 的研究，當反應系統中的 Fe²⁺ 持續釋出時，可發現 ORP 會隨二價鐵濃度上升之趨勢而下降，由於二價鐵本身能夠再氧化釋出電子，因此可提供還原力供給污染物反應，導致系統會有二價鐵增加，而 ORP 即下降的趨勢存在。

此現象在本研究中也明顯可見，表 4-3 為 NTFC 處理硝酸鹽之最佳反應條件下其 ORP、Fe²⁺、硝酸鹽去除率以及氮質量平衡之比較，在

高濃度二價鐵存在的情況下，測得系統之 ORP 約介於-200 mV 至 -400mV 之間，同時可見硝酸鹽快速被反應去除，且能有約 37%之硝酸鹽氮轉換至以氮氣之形式存在。

表 4-3 以 NTFC 處理硝酸鹽之最佳條件下，ORP、Fe²⁺、硝酸鹽去除率以及氮質量平衡之變化情形

Time (min)	ORP (mV)	Fe ²⁺ (mg/L)	nitrate removal (%)	C/C ₀
0	390	0.00	0.00	1.00
60	-107	767.5	94.17	0.83
120	-157	800.0	94.57	0.79
180	-274	680.0	94.47	0.70
360	-367	1500.0	94.39	0.63

Note: NO₃-N: 10 mg/L; NTFC(1:10): 0.25 g/30 mL; pH 3 with buffer; with UV irradiation

溶解性二價鐵能夠直接對硝酸鹽進行還原去除，此外，在本研究中認為硝酸鹽的去除，H⁺也佔了重要的角色，在 Huang *et al.* (1998)的研究中也指出系統中存在 H₂ 能加速零價鐵對硝酸鹽的去除。由於本研究中所使用的硝酸鹽反應系統為密閉式，具有防止氣體逸散之優勢，NTFC 添加劑量高的情況下，使得和水的反應劇烈，因此能產生大量氫氣，此外，TiO₂ 經 UV 光激發後產生的電洞也可和水反應產生 H₂。在反應系統體積小且系統中存在 TiO₂ 觸媒的情況下，使得氫氣與污染物能夠快速且有效的進行反應。實際針對系統中之 H₂ 進行分析，結果如圖 4-25，在反應 4 小時於系統中可明顯分析到 H₂，約 35 μmole。同

時分析系統的 N_2 ，可發現於反應 4 小時後有些許的增加；但由於大氣中本身就佔有大部分的 N_2 ，因此實驗過程中，很難完全避免掉大氣的干擾，導致在反應 0 分鐘時就已分析到 N_2 ，為本研究於氮氣分析上之限制，因此，實驗中持續通入 Ar 將空氣中 N_2 的干擾降至最低。

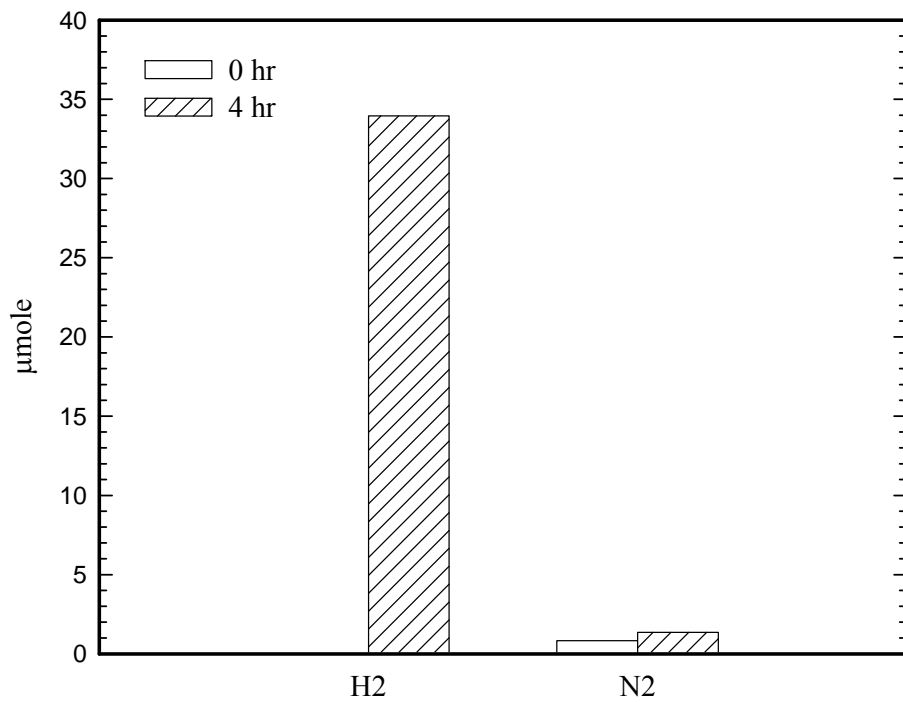


圖 4-25 以 NTFC 反應硝酸鹽產生 H_2 及 N_2 之莫耳數

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. NTFC 材料在酸性有 UV 光激發下，能夠維持於水系統中持續釋出二價鐵，且同時維持系統中之三價鐵濃度 $< 10 \text{ mg/L}$ 。
2. NTFC 於酸性(pH 3)且有 UV 光激發之情況下，具有較 $n\text{Fe}^0$ 為佳之還原能力，且可持續長時間。
3. 不同材料對水中硝酸鹽之去除能力大小順序為： $n\text{Fe}^0 \cong \text{NTFC} > \text{TiO}_2$ ；對 N_2 之轉換能力大小順序則為： $\text{NTFC} > n\text{Fe}^0 > \text{TiO}_2$ 。
4. pH 值影響 NTFC 所釋出之二價鐵濃度，進而影響對硝酸鹽的去除能力，且水體之 ORP 也受二價鐵濃度影響；在 pH 3 的情況為 NTFC 去除硝酸鹽之最佳條件，此時水體之 ORP 於 -200 mV 至 -400 mV 之間。
5. 高劑量下之 NTFC 除能提升硝酸鹽之去除率外，也能夠提升硝酸鹽氮轉換成氮氣之機會，歸因於系統產生高濃度二價鐵及 H_2 促使反應所導致。
6. 以 NTFC 處理水中硝酸鹽之最佳條件為：pH 3 添加緩衝溶液、NTFC 劑量 0.25 g 及有 UV 光催化，能在反應 30 分鐘即達到 95% 的硝酸鹽去除率，且反應最終有 37% 轉換至氮氣。
7. NTFC 處理硝酸鹽之初步反應機制推估為系統中二價鐵以及氫氣之作用，高濃度之二價鐵使系統處於還原之狀態，加上大量氫氣在 TiO_2 的催化下更加速硝酸鹽去除及轉換。

5.2 建議

本研究僅初步針對 NTFC 用於硝酸鹽處理上之可行性進行測試及評估，由本研究之結果可知 NTFC 確實能有效用於硝酸鹽之處理，針對其反應之最佳條件也由實驗中得知。於氮物質的轉換上也優於零價鐵的系統，雖然如此，依然僅能轉換部分的硝酸鹽至氮氣，大部分還是以 NH_4^+ 的形式存在。由於 NTFC 材料特殊，同時兼具 nFe^0 及 TiO_2 兩種物質於其中，於系統中所能夠進行的反應相當多且繁複，因此針對 NTFC 於反應硝酸鹽時其確切之反應機制，在本研究中僅針對初步的可能途徑做推測及探討；若能夠針對其詳細的反應途徑機制做進一步研究，將有助於了解氮物質於系統中轉換之過程，以及氮氣形成之主要機制，應能更近一步的提升 NTFC 處理硝酸鹽時氮氣之生成率，以提升應用於實場之可能性。

參考文獻

- Alowitz, M. J. and Scherer, M. M. (2002) Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental Science & Technology*, 36: 299-306
- Ambrus, Z., Balázs, N., Alapi, T., Wittmann, G., Sipos, P., Dombi, A., Mogyorósi, K. (2008) Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81: 27-37
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. (2001) Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 102-116
- Buresh, R. J. and Moraghan, J. T. (1976) Chemical reduction of nitrate by ferrous iron. *Journal of Environment Quality*, 5: 320-325
- Cao, J., Clasen, P., Zhang, W. X. (2005) Nanoporous Zero-Valent Iron. *Journal of Materials Research*, 20: 3238-3243
- Chang, M. C., Shu, H.Y., Hsieh, W. P., Wang, M.C. (2005) Using Nanoscale Zero-valent Iron for the Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil. *Journal of Air and Waste Management Association*, 55: 1200-1207
- Chen, D. and Ray, A. K. (2001) Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56: 1561-1570
- Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N. (1997) Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere*, 35: 2689-2695
- Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y., Khim, J. (2000) Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron., 41: 1307-1311
- Choe, S., Liljestrand, H. M., Khim, J. (2004) Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*, 19: 335-342
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238: 37-38
- Gao, W., Guan, N., Chen, J., Guan, X., Jin, R., Zeng, H., Liu, Z., Zhang, F. (2003) Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46: 341-351
- Gao, W., Jin, R., Chen, J., Guan, X., Zeng, H., Zhang, F., Guan, N. (2004) Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate.

Catalysis Today, 90: 331-336

Gaya, U. I. and Abdullah, A. H. (2008) Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 9: 1-12

Gotpagar, J., and Bhattacharyya, D. (1997) Reductive Dehalogenation of Trichloroethylene Using Zero-Valent Iron. *Environmental Progress*, 16: 137-143

Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. (1995) Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95: 69-96

Huang, C., Hsieh, W. P., Pan, J. R., Chang, S. M. (2007) Characteristic of an innovative TiO_2/Fe^0 composite for treatment of azo dye. *Separation and Purification Technology*, 58: 152-158

Huang, C. P., Wang, H. W., Chiu, P. C. (1998) Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research*, 32: 2257-2264

Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2002) Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH. *Journal of Environmental Engineering*, 128: 604-611

Huang, Y. H., Zhang, T. C., Shea, P. J., Comfort, S. D. (2003) Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *Journal of Environment Quality*, 32: 1306-1315

Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2004) Effects of Low pH on Nitrate Reduction by Iron Powder. *Water Research*, 38: 2631-2642

Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2005) Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+} . *Water Research*, 39: 1751-1760

Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2006) Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems. *Water Research*, 40: 3075-3082

Jin, R., Gao, W., Chen, J., Zeng, H., Zhang, F., Liu, Z., Guan, N. (2004) Photocatalytic reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loaded $\text{MgTiO}_3\text{-TiO}_2$ composite semiconductor catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162: 585-590

Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R. L. (2004) Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43: 7683-7696

Lam, S. W., Chiang, K., Lim, T. M., Amal, R., Low G. K. (2005) The role of ferric ion in the photochemical and photocatalytic oxidation of resorcinol. *Journal of*

Catalysis, 234: 292-299

Li, X. Q., Elliott, D. W., Zhang, W. X. (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31: 111-122

Liao, C. H., Kang, S. F., Hsu, Y. W. (2003) Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Research*, 37: 4109-4118

Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surface : principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95: 735-758

Liou, Y. H., Lo, S. L., Kuan, W. H., Lin, C. J., Weng S. C. (2006) Effect of precursor concentration on the characteristics of nanoscale zerovalent iron and its reactivity of nitrate. *Water Research*, 40: 2485-2492

Liu, C. C., Tseng, D. H., Wang, C. Y. (2006) Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 706-713

Matheson, L. J., Tratnyek, P. G. (1994) Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science and Technology*, 28: 2045-2053

Měšť' ánková, H., Mailhot, G., Jirkovský, J., Krýsa, J., Bolte, M. (2005) Mechanistic approach of the combined (iron-TiO₂) photocatalytic system for the degradation of pollutants in aqueous solution: an attempt of rationalization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57: 257-265

Navío, J. A., Colón, G., Trillas, M., Peral, J., Domènech, X., Testa, J. J., Padrón, J., Rodríguez, D., Litter, M. I. (1998) Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16: 187-196

Penpolcharoen, M., Amal, R., Brungs, M. (2001) Degradation of sucrose and nitrate over titania coated nano-hematite photocatalysts. *Journal of Nanoparticle Research*, 3: 289-302

Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., Viswanathan, B. (1995) Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on Ru/TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89: 67-68

Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., Viswanathan, B. (1996) Photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia over noble-metal-loaded TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96: 181-185

Ranjit, K. T., Viswanathan, B. (1997) Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO₂ catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology*

A: *Chemistry*, 108: 73-78

Sá, J., Berger, T., Föttinger, K., Riss, A., Anderson, J. A., Vinek, H. (2005) Can TiO₂ promote the reduction of nitrates in water?. *Journal of Catalysis*, 234: 282-291

Scheutz, C., Winther, K., Kjeldsen, P. (2000) Removal of Halogenated Organic Compounds in Landfill Gas by Top Covers Containing Zero-Valent Iron. *Environmental Science and Technology*, 34: 2557-2663

Siantar, D. P., Schreier, C. G., Chou, C. S., Reinhard, M. (1996) Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. *Water Research*, 30: 2315-2322

Sohn, K., Kang, S. W., Ahn, S., Woo, M., Yang, S. K. (2006) Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environmental Science & Technology*, 40: 5514-5519

Sun, Y. P., Li, X. Q., Cao, J., Zhang, W. X., Wang, H. P. (2006) Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120: 47-56

Wang, W., Jin, Z. H., Li, T. L., Zhang, H., Gao, S. (2006) Preparation of spherical iron nanoparticles in ethanol-water solution for nitrate removal. *Chemosphere*, 65: 1396-1404

Wang, X. H., Li, J. G., Kamiyama, H., Moriyoshi, Y., Ishigaki, T. (2006) Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron(III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 110: 6804-6809

Wang, C. B. and Zhang W. X. (1997) Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, 31: 2154-2156

Xin, B., Ren, Z., Wang, P., Liu, J., Jing, L., Fu, H. (2007) Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, 253: 4390-4395

Yang, C. C. and Lee, H. L. (2005) Chemical Reduction of Nitrate by Nanosized Iron: Kinetics and Pathways. *Water Research*, 39: 884-894

Zawaideh, L. L. and Zhang, T. C. (1998) The effects of pH and addition of an organic buffer (HEPES) on nitrate transformation in Fe⁰-water system. *Water Science and Technology*, 38: 107-115

Zhang, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., Guan, N. (2005) High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂

catalyst with fine silver clusters. *Journal of Catalysis*, 232: 424-431

Zhu, J., Zheng, W., He, B., Zhang, J., Anpo, M. (2004) Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular A: Chemical*, 216: 35-43

鮮祺振，腐蝕控制，財團法人徐氏基金會，台北，民國 87 年。

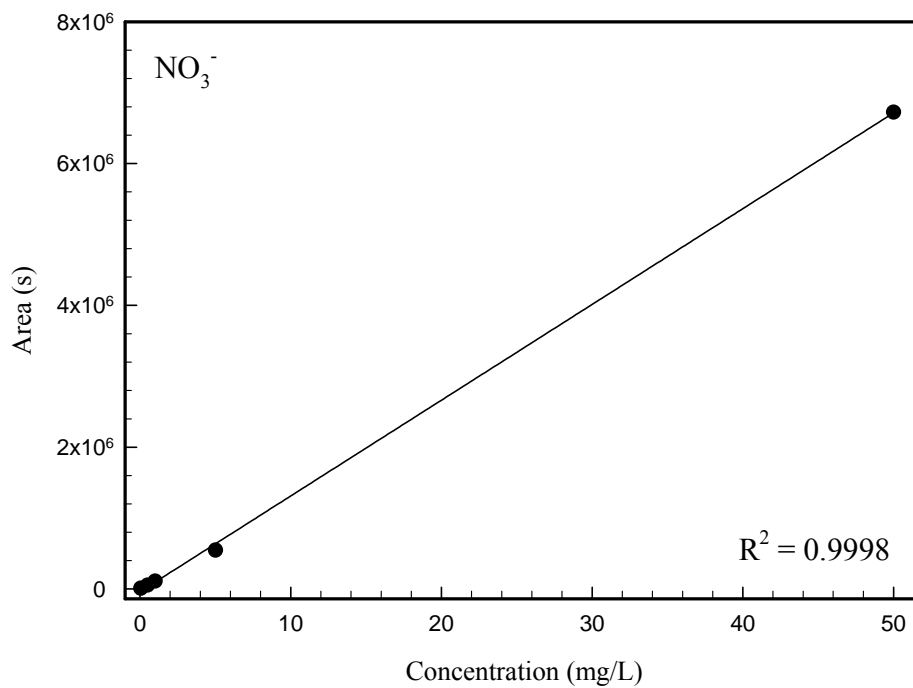


附錄

A. 離子層析儀檢量線

附表 1. 硝酸鹽(NO_3^-)檢量線原始數據

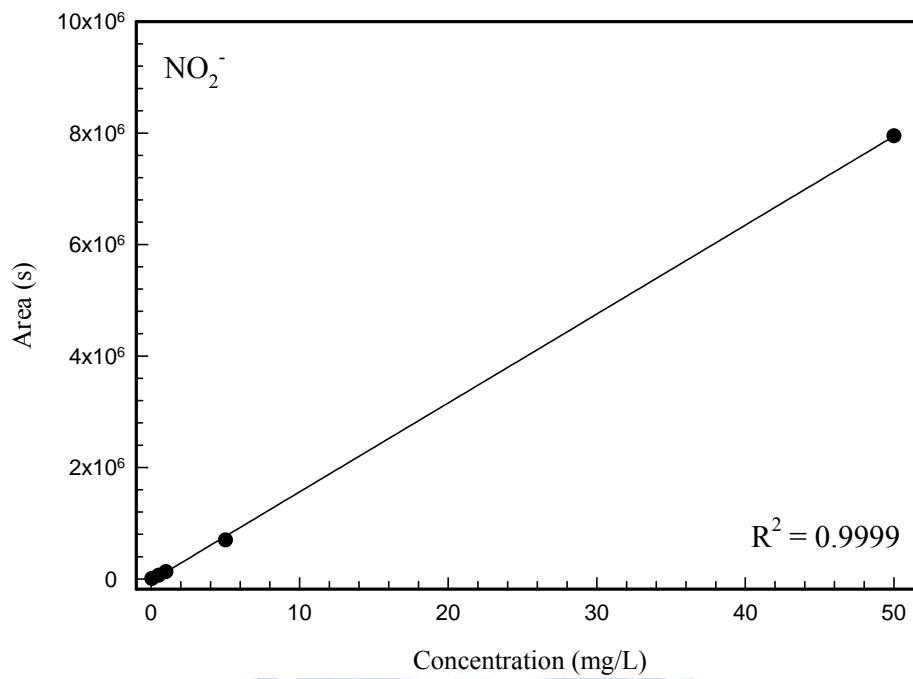
Concentration (mg/L)	Peak Area (S)
0.05	10688
0.50	54803
1.00	110518
5.00	546532
50.00	6722936



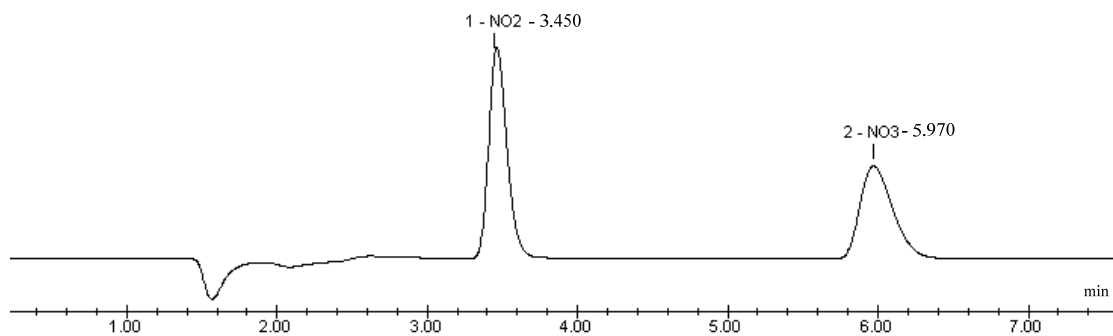
附圖 1. 離子層析儀之硝酸鹽(NO_3^-)檢量線

附表 2. 亞硝酸鹽(NO_2^-)檢量線原始數據

Concentration (mg/L)	Peak Area (S)
0.05	7440
0.50	65148
1.00	133041
5.00	698992
50.00	7949926



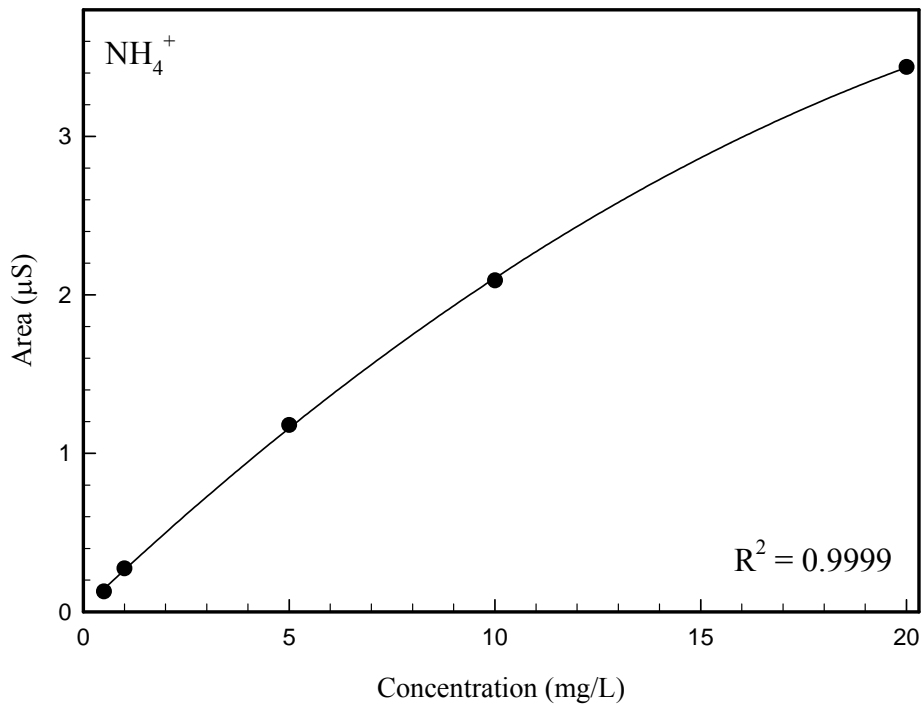
附圖 2. 離子層析儀之亞硝酸鹽(NO_2^-)檢量線



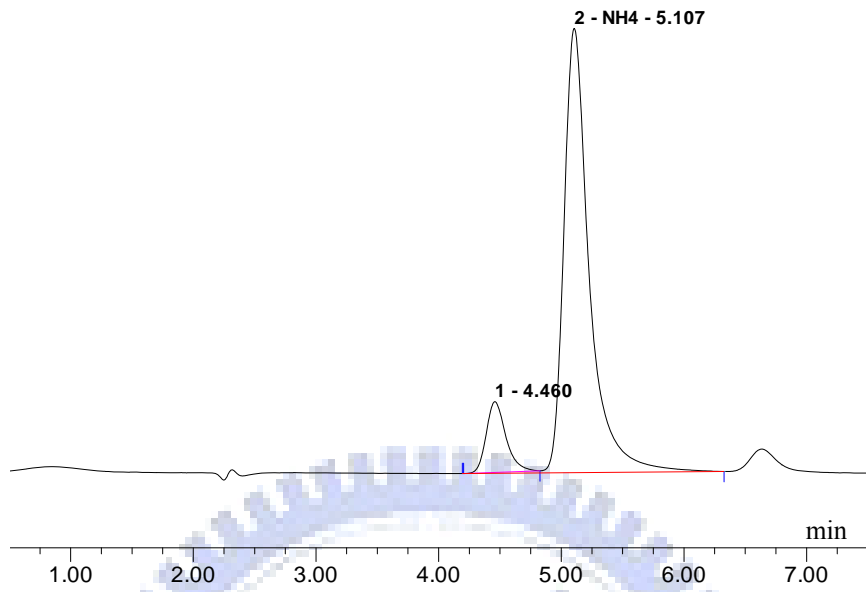
附圖 3. 陰離子(NO_3^- , NO_2^-)層析圖譜

附表 3. 銨根離子(NH₄⁺)檢量線原始數據

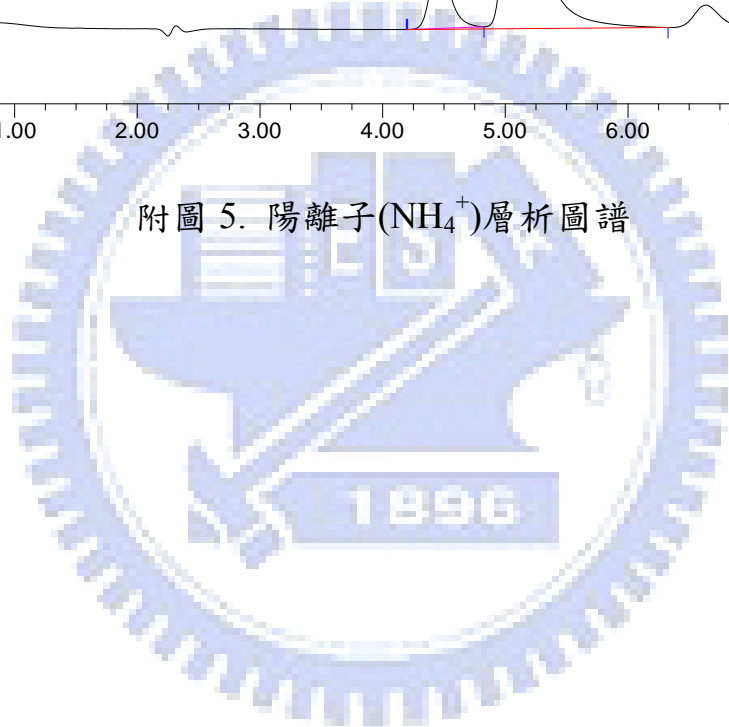
Concentration (mg/L)	Peak Area (μS)
0.50	0.1285
1.00	0.2725
5.00	1.1785
10.00	2.0904
20.00	3.4381



附圖 4. 離子層析儀之銨根離子(NH₄⁺)檢量線



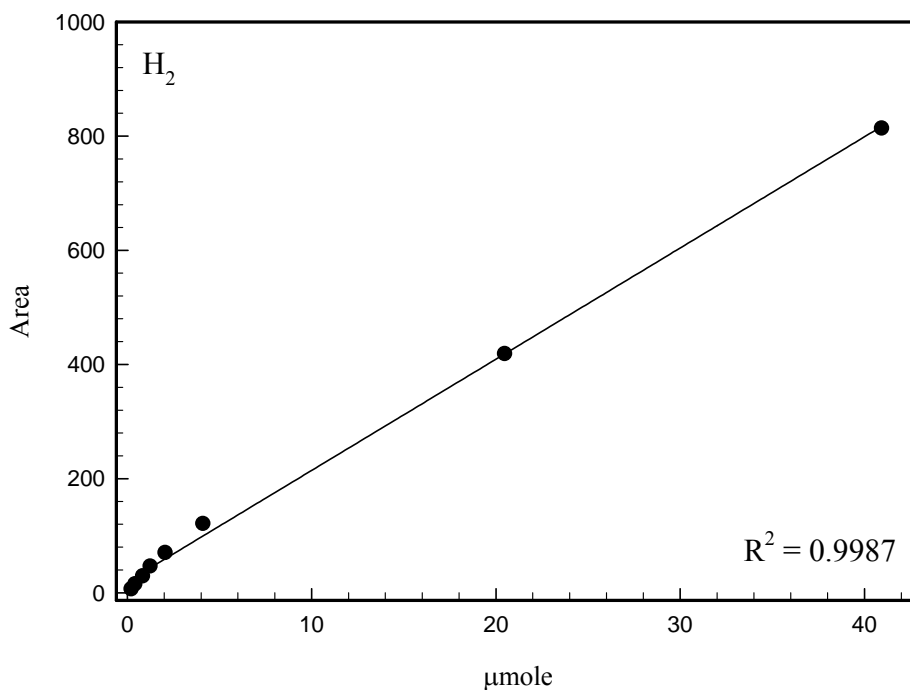
附圖 5. 陽離子(NH₄⁺)層析圖譜



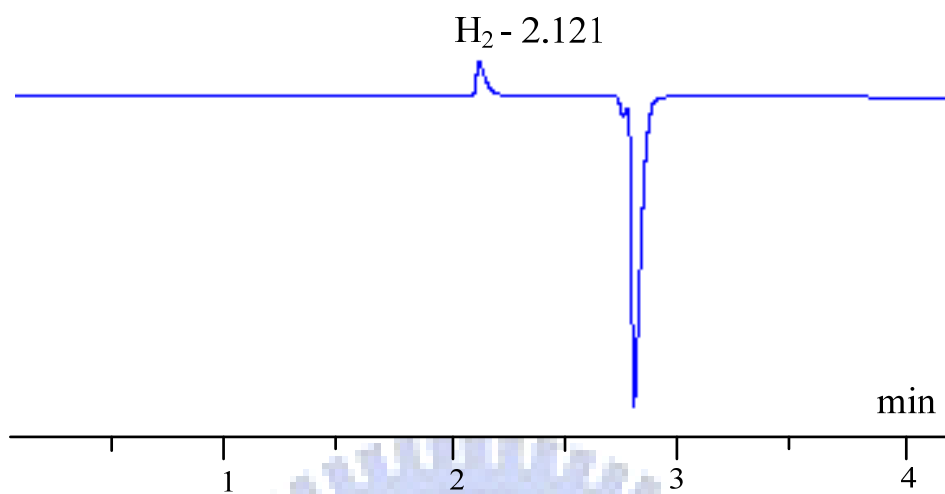
B. 氣相層析儀檢量線

附表 4. 氫氣(H₂)檢量線原始數據

Volume (μL)	μmole	Peak Area
5.0	0.205	6.9
10.0	0.409	15.8
20.0	0.818	29.7
30.0	1.228	46.8
50.0	2.046	70.7
100.0	4.092	121.4
500.0	20.462	419.1
1000.0	40.923	813.9



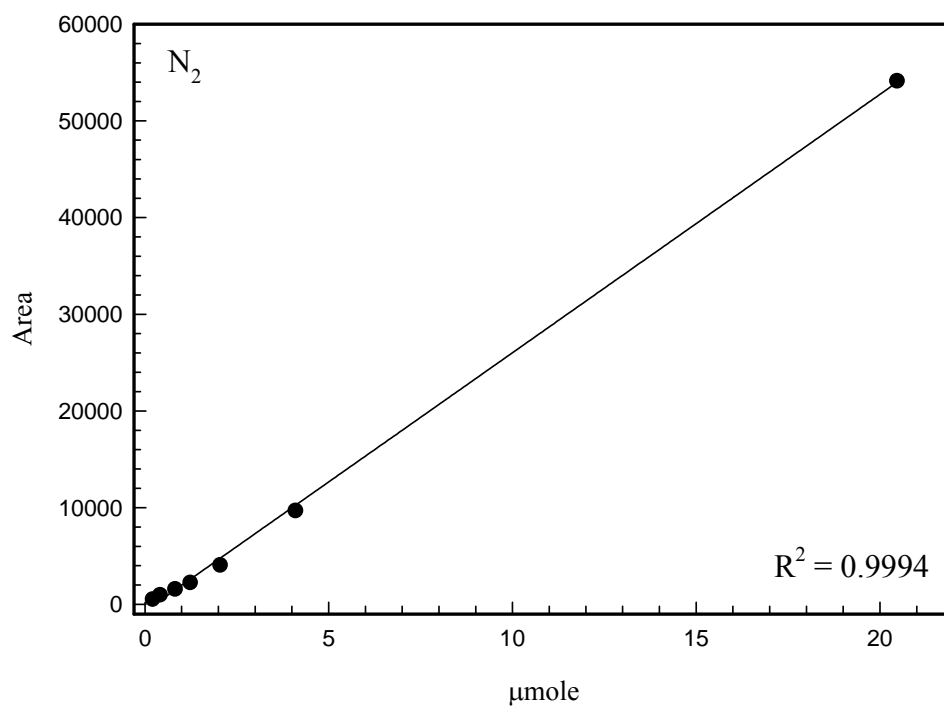
附圖 6. 氣相層析儀之氫氣(H₂)檢量線



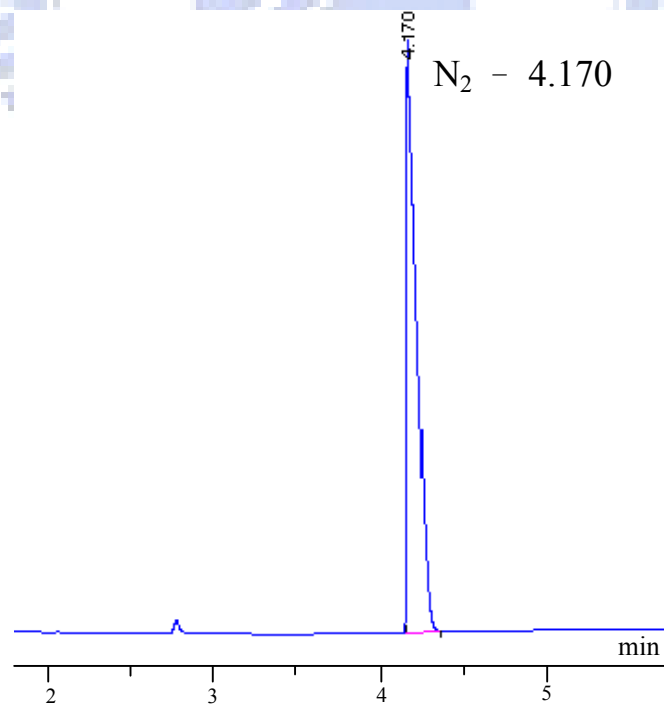
附圖 7. 氫氣(H₂)層析圖譜

附表 5. 氮氣(N₂)檢量線原始數據

Volume (μL)	μmole	Peak Area
5.0	0.205	537.7
10.0	0.409	995.7
20.0	0.818	1588.8
30.0	1.228	2258.2
50.0	2.046	4073.1
100.0	4.092	9703.6
500.0	20.462	54145.1



附圖 8. 氣相層析儀之氮氣(N₂)檢量線



附圖 9. 氮氣(N₂)層析圖譜