

國立交通大學環境工程學研究所

碩士論文

以氣相法製備氮摻雜之可見光觸媒/中孔洞分子
篩複合材料同時處理 VOCs 及 NO_x 之研究

Composites of N-doped TiO₂ Photocatalyst and
Mesoporous Silica Particles for the Simultaneous
Removals of NO_x and VOCs

研究生：陳祈緯

指導教授：白曠綾

中華民國九十九年一月

以氣相法製備氮摻雜之可見光觸媒/中孔洞分子篩複合材料同時處理
VOCs 及 NO_x 之研究

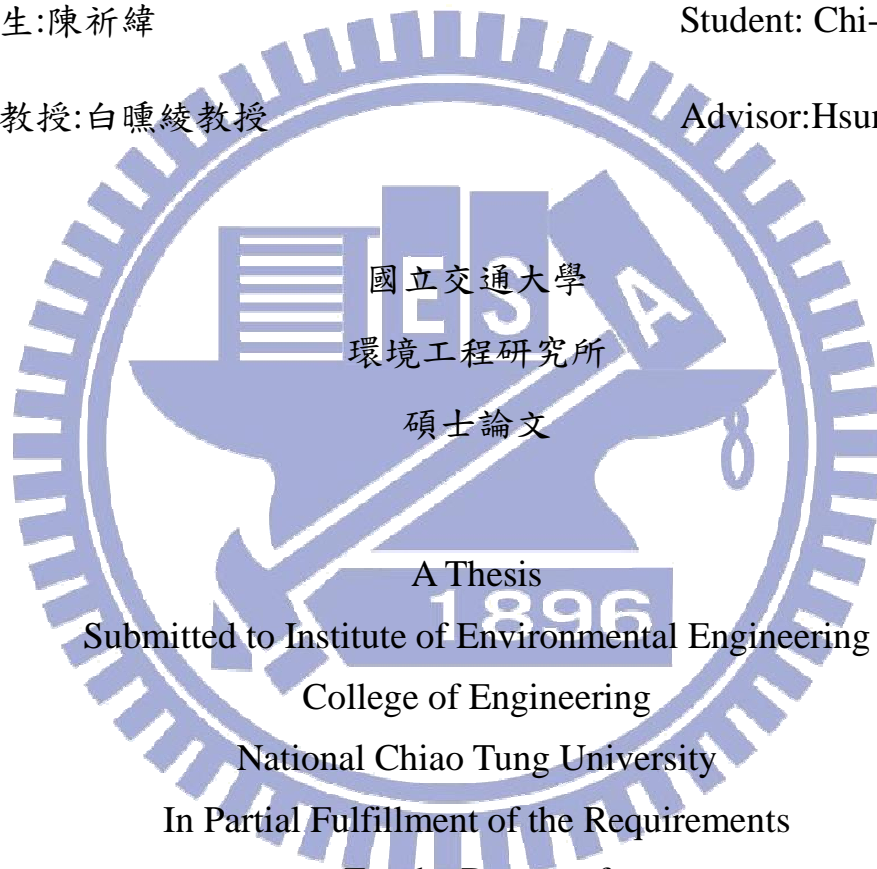
Composites of N-doped TiO₂ Photocatalyst and Mesoporous Silica
Particles for the Simultaneous Removals of NO_x and VOCs

研究生:陳祈緯

Student: Chi-Wei Chen

指導教授:白曠綾教授

Advisor:Hsunling Bai



In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年

致謝

碩士班的路途終於要到達終點站了，在這段漫長的旅途上首先要先獻上誠摯感謝的就是指導我兩年多的老師白曠綾教授，由於老師的悉心指導，使我在徬徨的研究生生涯中，從原本的懵懂漸漸找到了屬於自己的道路。除此之外，老師採取自主又帶有啟發式的研究訓練，著實使我培養出獨立思考的能力，再加上國際化的研究訓練，更讓我受益匪淺。此外亦要感謝口試委員簡淑華教授與林育旨副教授對學生論文給予的諸多寶貴建議，使本論文更加的嚴謹且完整。

在實驗室裡的點點滴滴，回想起來依舊歷歷在目，在這個大家庭裡感謝陪我渡過這段日子的眾多學長姐、同學與學弟妹，也讓我留下了許多美好的回憶。感謝建志、錦德、承業學長於研究上的細心指導，以及我們的大學長張宗良老師在研究上的悉心協助，讓我學習到了許多寶貴的經驗；而從印度飄洋過海而來的博士後研究人員M.Karthik，總是能夠指點迷津，在此致上萬分謝意。

在我研究的路途上，要感謝還有亮毅、學詩、奕岑學長們，因為亦師亦友的革命情感總是格外的印象深刻；而實驗室裡的同窗，瑋婷、劉凱、建廷，有了你們讓我的生活更加的多采多姿；感謝實驗室的侑霖、祐萐、Rosa、志成、佳錡、崇瑋、國華學弟妹們再加上新血助理詩婉，給實驗室帶來了新的氣象，讓生活充滿了歡笑。還有其他研究室的同窗好友們一併獻上諸多的感謝。有了這些貴人，才讓我能夠順利完成研究所的學業，再次感謝大家。

最後，我要感謝家人的支持、栽培與關心，讓我順利完成了學業，並將此文獻給所有關心我的人，你們是我完成學業的最大動力，僅以此表達萬分的謝意。

僅誌於

交通大學環境工程研究所

民國九十九年一月

以氣相法製備氮摻雜之可見光觸媒/中孔洞分子篩複合材料
同時處理 VOCs 及 NO_x 之研究

研究生：陳祈緯

指導教授：白曠綾教授

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘要

由於氮摻雜二氧化鈦(N-TiO₂)光觸媒在可見光照射下有光催化之效果，而中孔洞分子篩(mesoporous silica particles, MSP)材料可作為吸附劑使用，因此，本研究以機械混合方式製備 N-TiO₂/MSP 複合材料，結合兩者之特性可同時去除空氣中之 VOCs 與 NO_x 等污染物，並改善傳統吸附劑之除污能力，達到同時吸附與光催化之目標。實驗所製備之複合材料，經由 XRD、DRS UV-Vis、SEM、TEM 等儀器進行特性分析。而實驗的進行是利用可見光光源，分別以 Acetone 與 NO 做為 VOCs 與 NO_x 之來源，並以連續式反應器測試 Acetone 與 NO 之濃度變化情形。實驗結果發現，製備 N-TiO₂ 時之 TTIP/H₂O 前驅物體積流率比為 4 時，N-TiO₂/MSP 複合材料有較佳的 Acetone 與 NO 光催化效能；且其相較於 N-TiO₂/ZSM-5 與 ST-01/MSP 複合材料，亦有較佳之光催化效能；在改變不同重量比之 N-TiO₂/MSP 複合材料時，發現 N-TiO₂(60)/MSP 之重量比有最佳 Acetone 與 NO 之除污效能。本實驗亦改變不同停留時間、NO 濃度等實驗條件，以瞭解各參數之影響。對於 N-TiO₂(60)/MSP 複合材料探討個別處理 Acetone 與 NO 和同時處理 Acetone 與 NO 之研究，並改變不同 Acetone 之濃度，探討其對 NO 去除之影響，並同時探討 NO₂ 選擇率與硝酸形成機率。另一方面，對於 N-TiO₂ 光觸媒樣品而言，發現兩種污染物共存時之處理效能會低於個別存在時之情況，為一競爭去除關係；而當 N-TiO₂ 與 MSP 結合時，兩者互為協同去除關係，即兩種污染物共存時之處理效能會高於個別存在時之情況。

關鍵字：氮摻雜二氧化鈦、中孔洞分子篩(MSP)、可見光催化、氮氧化物、揮發性有機物

Composites of N-doped TiO₂ Photocatalyst and Mesoporous Silica Particles for the Simultaneous Removals of NO_x and VOC

Student: Chi-Wei Chen

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The purpose of this study is to understand continuous and simultaneous removals of acetone solvent vapors and NO under visible light at room temperature over N-TiO₂/MSP composite. It can achieve the goal that N-TiO₂/MSP composite can adsorb the pollutants on the surface and then photocatalytically decompose the pollutants subsequently. The catalyst are characterized by XRD、UV-vis、SEM、TEM and FTIR analysis. The simultaneous abatement of acetone and NO pollutants was carried out using a continuous flow reactor system under fluorescent lamps. The results show that the best N-TiO₂ can be obtained at TTIP/H₂O volumetric flow rate ratio of 4 is more effective than other ratios. For simultaneous removal of acetone and NO, the 60/40 mass ratio of N-TiO₂/MSP composite shows the highest acetone and NO removals. For pure N-TiO₂ photocatalyst, the coexistence of acetone and NO shows the competition effect. On the other hand, for the test of N-TiO₂/MSP composite, the coexistence of acetone and NO shows coordinated dependent or competition effect.

Keywords: N-doped TiO₂, mesoporous silica particles, visible light photocatalysis, NO_x, VOCs

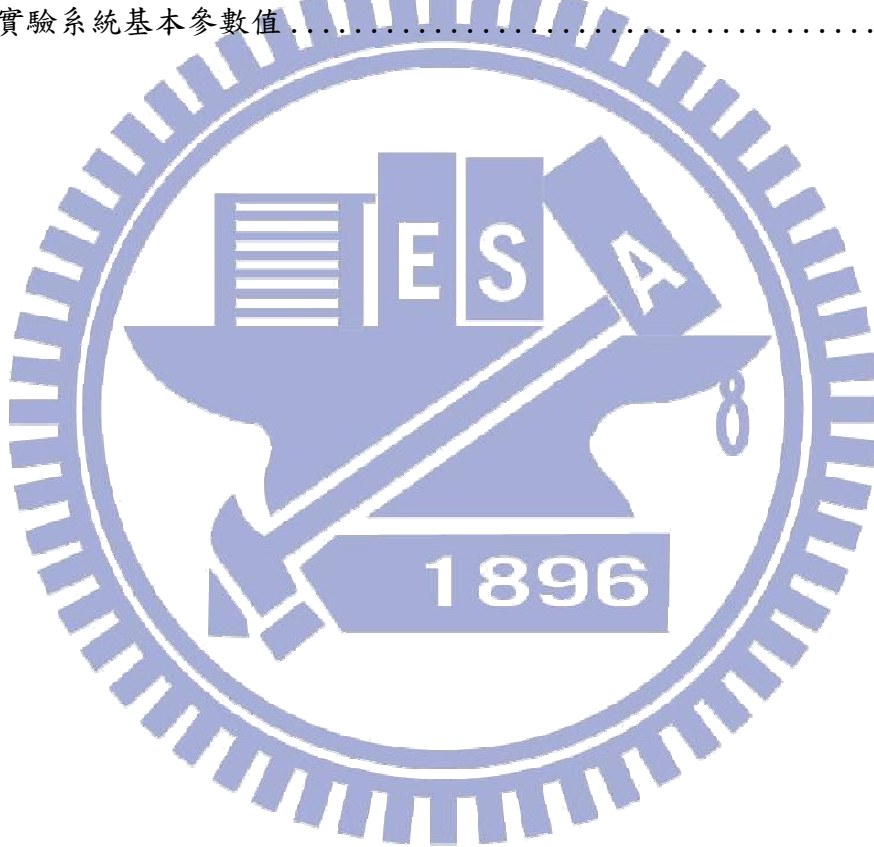
目 錄

摘 要	I
Abstract	II
目 錄	III
表目錄	V
圖目錄	VI
第一章 前言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 二氧化鈦光觸媒簡介與反應機制	4
2.2 二氧化鈦光觸媒改質方法	6
2.3 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO ₂)光觸媒之簡介	8
2.3.1 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO ₂)光觸媒之基本特性	8
2.3.2 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO ₂)光觸媒之反應機制	11
2.4 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO ₂)光觸媒處理 VOCs 與 NO _x 之研究	13
2.4.1 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO ₂)光觸媒去除 VOCs 之研究	13
2.4.2 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO ₂)光觸媒去除 NO _x 之研究	16
2.5 中孔洞分子篩之簡介	19
2.5.1 中孔洞分子篩之基本特性	20
2.5.2 中孔洞分子篩之製備方式	20
2.5.3 中孔洞分子篩 MSP 之 EISA 合成機制	23
2.5.4 中孔洞分子篩對 VOCs 處理之研究	24
2.6 光觸媒結合吸附材之研究	25
2.6.1 光觸媒結合吸附劑	25
2.6.2 光觸媒/吸附劑處理 VOCs 或 NO _x 之研究	27
2.7 個別與同時處理 VOCs 與 NO _x 之研究	29
第三章 實驗方法與步驟	32
3.1 研究流程	32
3.2 實驗藥品及設備	34
3.2.1 實驗藥品	34
3.2.2 實驗儀器設備	34
3.3 實驗方法	36
3.3.1 樣品材料製備	36
3.3.1.1 氮摻雜二氧化鈦 (N-TiO ₂)光觸媒之製備	36
3.3.1.2 中孔洞分子篩 MSP 之製備	37
3.3.2 實驗複合材料製備	39

3.3.3 材料之特性分析	42
3.3.3.1 X 光粉末繞射分析(X-Ray Powder Diffraction ; PXRD).....	42
3.3.3.2 紫外光/可見光 分光光譜儀分析(UV-Vis spectrophotometer)	
.....	43
3.3.3.3 掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Microscopy, SEM)	
.....	44
3.3.3.4 穿透式電子顯微分析 (Transmission electron microscopy,	
TEM)	44
3.3.3.5 傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR) ..	45
3.3.4 氣體分析	46
3.3.4.1 氣相層析儀.....	46
3.2.4.2 NO/NO ₂ 化學激光分析儀.....	46
3.4 樣品塗敷之方法.....	48
3.5 NO 與 VOCs 觸媒反應之實驗流程.....	48
第四章 結果與討論	51
4.1 樣品分析.....	51
4.1.1 X 光粉末繞射分析 (X-ray Powder Diffraction, PXRD).....	51
4.1.2 紫外光/可見光分光光譜儀分析(UV-Vis spectrophotometer).....	53
4.1.3 掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	55
4.1.4 穿透式電子顯微分析 (Transmission electron microscopy, TEM)	59
4.2 吸附測試(無光照).....	62
4.3 光催化測試.....	63
4.3.1 空白效率測試	63
4.3.2 不同前驅物體積流率比對於同時去除 Acetone 與 NO 之影響 ...	64
4.3.3 不同複合材料對於同時去除 Acetone 與 NO 之影響	69
4.3.4 不同 N-TiO ₂ /MSP 重量比對於同時去除 Acetone 與 NO 之影響	74
4.3.5 停留時間對於同時去除 Acetone 與 NO 之影響	81
4.3.6 NO 濃度對於同時去除 Acetone 與 NO 之影響	85
4.3.7 個別與同時去除 Acetone/NO 之比較	89
第五章 結論與建議	100
5.1 結論.....	100
5.2 建議.....	101
第六章 參考文獻	102

表目錄

表 2-1 不同改質方式之氮摻雜二氧化鈦於可見光下處理 VOCs 之比較.....	15
表 2-2 氮摻雜二氧化鈦於可見光下處理 NO 之研究.....	18
表 2-3 孔洞性物質分類(Taguchi and Schuth, 2005).....	19
表 2-4 複合材料去除 VOCs 與 NO 之研究.....	28
表 2-5 光觸媒與其複合材料協同或競爭去除 VOCs 與 NO 之研究.....	31
表 3-1 複合材料樣品中光觸媒與 MSP 含量比較.....	41
表 3-2 不同複合材料樣品中光觸媒與吸附材含量.....	41
表 3-3 實驗系統基本參數值.....	50

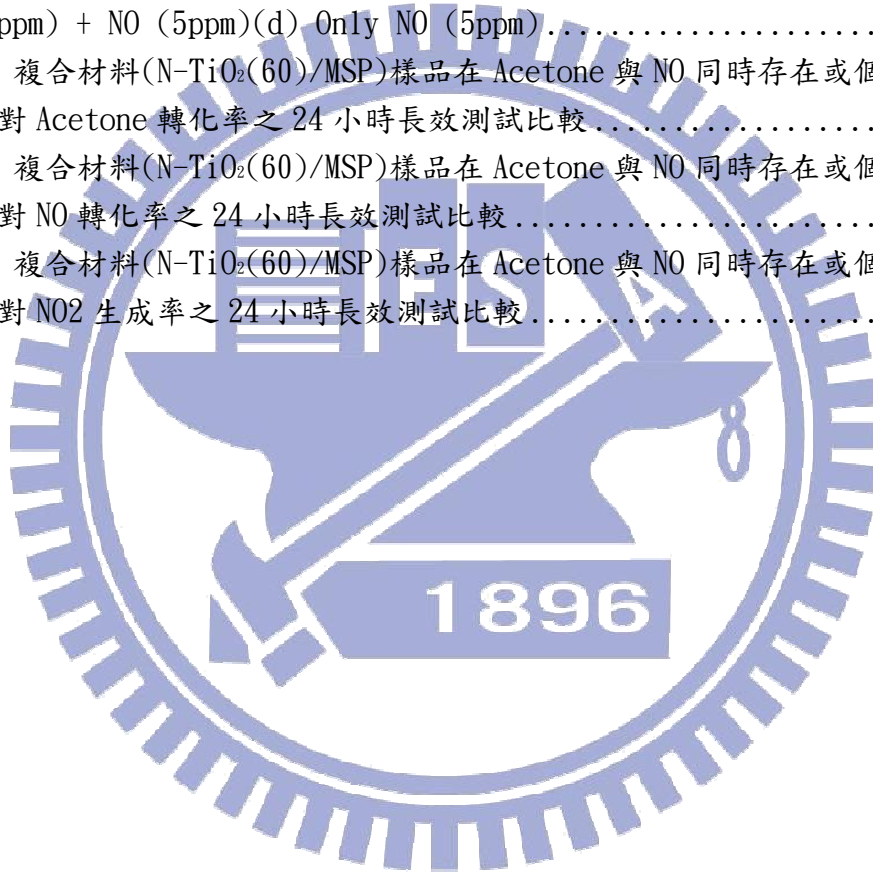


圖目錄

圖 2-1 光激發形成電子-電洞對示意圖.....	5
圖 2-2 未改質與氮摻雜二氧化鈦之能隙比較.....	8
圖 2-3 銳鈦礦(anatase)與金紅石(rutile)晶體在未摻雜氮原子前與摻雜後之能隙比較.....	10
圖 2-4 氮摻雜二氧化鈦中銳鈦礦(anatase)形式之氮原子骨架取代與嵌入... ..	11
圖 2-5 N-doped TiO ₂ 基本反應機制.....	13
圖 2-6 利用氮摻雜二氧化鈦降解甲苯之可能途徑.....	15
圖 2-7 模版(Template)合成技術製備多孔材料示意圖.....	22
圖 2-8 不同製備參數影響中孔洞分子篩自組裝過程示意圖.....	23
圖 2-9 MSP 之合成機制.....	24
圖 2-10 吸附劑結合光觸媒表面去除污染物示意圖.....	26
圖 3-1 本研究之流程圖.....	33
圖 3-2 電漿輔助程序合成法(APPENS)製備氮摻雜二氧化鈦(N-TiO ₂)光觸媒之設備配置圖.....	36
圖 3-3 氣膠自組裝製備方法(EISA)製備中孔洞分子篩 MSP 之設備配置圖.....	38
圖 3-4 MSP 之氣膠自組裝(EISA)製備流程圖.....	38
圖 3-5 N-TiO ₂ /MSP 複合材料製備流程圖.....	40
圖 3-6 X-射線在結晶面間的繞射示意圖.....	43
圖 3-7 NO/NO ₂ 化學激光分析儀示意圖.....	47
圖 4-1a MSP 樣品、光觸媒/MSP 複合材料(N-TiO ₂ (40)~(80)/MSP)與 N-TiO ₂ 光觸媒樣品之 XRD 分析圖譜.....	52
圖 4-1b MSP 樣品、光觸媒/MSP 複合材料(N-TiO ₂ (60)/MSP)與 N-TiO ₂ 光觸媒樣品之 XRD 分析圖譜.....	52
圖 4-2a 樣品不同前驅物體積流率比之 UV-Vis 吸收光譜分析圖譜.....	54
圖 4-2b MSP、N-TiO ₂ (60)/MSP、ST-01、N-TiO ₂ 之 UV-Vis 吸收光譜分析圖譜.....	54
圖 4-3a N-TiO ₂ 樣品.....	56
圖 4-3b MSP 樣品.....	57
圖 4-3c N-TiO ₂ /MSP 樣品.....	58
圖 4-4a N-TiO ₂ 樣品.....	60
圖 4-4b MSP 樣品.....	60
圖 4-4c N-TiO ₂ /MSP 樣品.....	61
圖 4-5 MSP 與 N-TiO ₂ /MSP 樣品之吸附比較.....	62
圖 4-7 不同 N-TiO ₂ 光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 Acetone 去除之比較.....	65
圖 4-8 不同 N-TiO ₂ 光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同	

時存在時，對 NO 去除之比較	66
圖 4-9 不同 N-TiO ₂ 光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，NO ₂ 生成率之比較	67
圖 4-10 不同 N-TiO ₂ 光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，NO _x 去除之比較	68
圖 4-11 不同複合材料在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 Acetone 去除之比較	70
圖 4-12 不同複合材料在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO 去除之比較	71
圖 4-13 不同複合材料在 Acetone 與 NO 同時存在時，NO ₂ 生成率之比較	73
圖 4-14 不同複合材料在 Acetone 與 NO 同時存在時，NO _x 去除之比較	74
圖 4-15a 不同重量比之 N-TiO ₂ /MSP 複合材料與單獨光觸媒樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 Acetone 去除之比較	75
圖 4-15b 停留時間 27 秒下，Acetone 與 NO 同時存在時，最終(120 分鐘後)Acetone 去除之比較	76
圖 4-16a 不同重量比之 N-TiO ₂ /MSP 複合材料與單獨光觸媒樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO 去除之比較	77
圖 4-16b 停留時間 27 秒下，Acetone 與 NO 同時存在時，最終(120 分鐘後)NO 去除之比較	78
圖 4-17a 不同重量比之 N-TiO ₂ /MSP 複合材料與單獨光觸媒樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO ₂ 生成率之比較	79
圖 4-17b 停留時間 27 秒下，Acetone 與 NO 同時存在時，最終(120 分鐘後)NO ₂ 生成之比較	80
圖 4-18 不同重量比 N-TiO ₂ /MSP 複合材料與單獨光觸媒樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO _x 去除之比較	81
圖 4-19 不同停留時間下 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 Acetone 去除之比較	82
圖 4-20 不同停留時間下 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO 去除之比較	83
圖 4-21 不同停留時間下 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO ₂ 生成率之比較	85
圖 4-22 不同 NO 濃度下 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 Acetone 去除之比較	86
圖 4-23 不同 NO 濃度下 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO 去除之比較	87
圖 4-24 不同 NO 濃度時 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品在 Acetone 與 NO 同時存在時，對 NO ₂ 生成率之比較	88
圖 4-25a N-TiO ₂ 樣品與複合材料樣品對於個別去除 Acetone 與同時去除 Acetone/NO 時之 Acetone 去除比較	91
圖 4-25b N-TiO ₂ 樣品與複合材料樣品對於個別去除 NO 與同時去除 Acetone/NO	

時之 NO 去除比較.....	91
圖 4-26 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品於不同 Acetone 濃度下，Acetone 去除之比較.....	95
圖 4-27 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品於不同 Acetone 濃度下，NO 去除之比較.....	96
圖 4-28 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品於不同 Acetone 濃度下，NO ₂ 生成率之比較.....	96
圖 4-29 N-TiO ₂ (60)/MSP 複合材料樣品於不同 Acetone 濃度下，NO _x 去除之比較.....	97
圖 4-30 FTIR 分析(a) 反應前(b) Acetone (50ppm) + NO (5ppm) (c) Acetone (500ppm) + NO (5ppm)(d) Only NO (5ppm).....	97
圖 4-31 複合材料(N-TiO ₂ (60)/MSP)樣品在 Acetone 與 NO 同時存在或個別存在時，對 Acetone 轉化率之 24 小時長效測試比較.....	98
圖 4-32 複合材料(N-TiO ₂ (60)/MSP)樣品在 Acetone 與 NO 同時存在或個別存在時，對 NO 轉化率之 24 小時長效測試比較.....	98
圖 4-33 複合材料(N-TiO ₂ (60)/MSP)樣品在 Acetone 與 NO 同時存在或個別存在時，對 NO ₂ 生成率之 24 小時長效測試比較.....	99



第一章 前言

1.1 研究背景

氮氧化物(NO_x)與揮發性有機化合物(VOCs)的生成與人類活動有著密不可分的關係。氮氧化物(NO+NO₂)多半由燃燒過程或汽機車排放產生，其中以 NO 所佔的比例最高 (95%)，因此我們以 NO 作為目標污染物；而揮發性有機化合物(VOCs)之來源廣泛，從工廠製程至一般民生用品均可能為其污染源。而此兩者污染物皆為呼吸器官之強烈刺激物，亦為影響人類活動之重要因素。

吸附處理污染物的技術已有長久發展的歷史，其優點為可快速有效的減少污染物之濃度，唯吸附材一旦達到吸附飽合即失去原有效能，必須進行高溫脫附再生，使其使用上受限制。另一方面，以光催化進行除污在過去二、三十年中已被廣泛的進行研究，其優點除了可將有機污染物降解成無害的 CO₂ 與 H₂O 外，其降解過程具有低能源消耗及低操作費用、良好的化學與物理安定性、無害、無毒性等特點，但其缺點是要達到有效除污效能往往需要較長之時間。

因此若能結合光觸媒與吸附材，不僅能兼具吸附材之吸附特性，亦能達到光催化之效果。污染物先吸附於吸附材上，再透過光觸媒進行光催化分解，同時兼具兩者之優點，以達到快速除污與長期除污之功效，延長傳統吸附材使用壽命，並同時提升光觸媒除污效能。詹彥輝(2007)以二氧化鈦(ST-01)光觸媒與沸石(ZSM-5)吸附材之複合材料於紫外光下同時處理 VOCs 與 NO_x，其結果展現高 VOCs 與 NO_x 去除效率；林亮毅(2008)以金屬改質之 MCM-41 分子篩光觸媒以紫外光光源同時處理 VOCs 與 NO_x，亦得到高去除效率。

此外，二氧化鈦最重要之受限因子是其能隙較大(3.0~3.2 eV)，必須使用紫外光為光源才能激發電子，但紫外光約佔太陽光子之

5%，如果能夠開發具有上述二氧化鈦優點且可以使用可見光激發的光觸媒材料，對於光觸媒技術的應用將有很大的幫助，Chen et al.(2007)研究指出以氮(N)改質後之二氧化鈦(N-doped TiO₂)確實能有效利用可見光作為激發光源。

1.2 研究目的

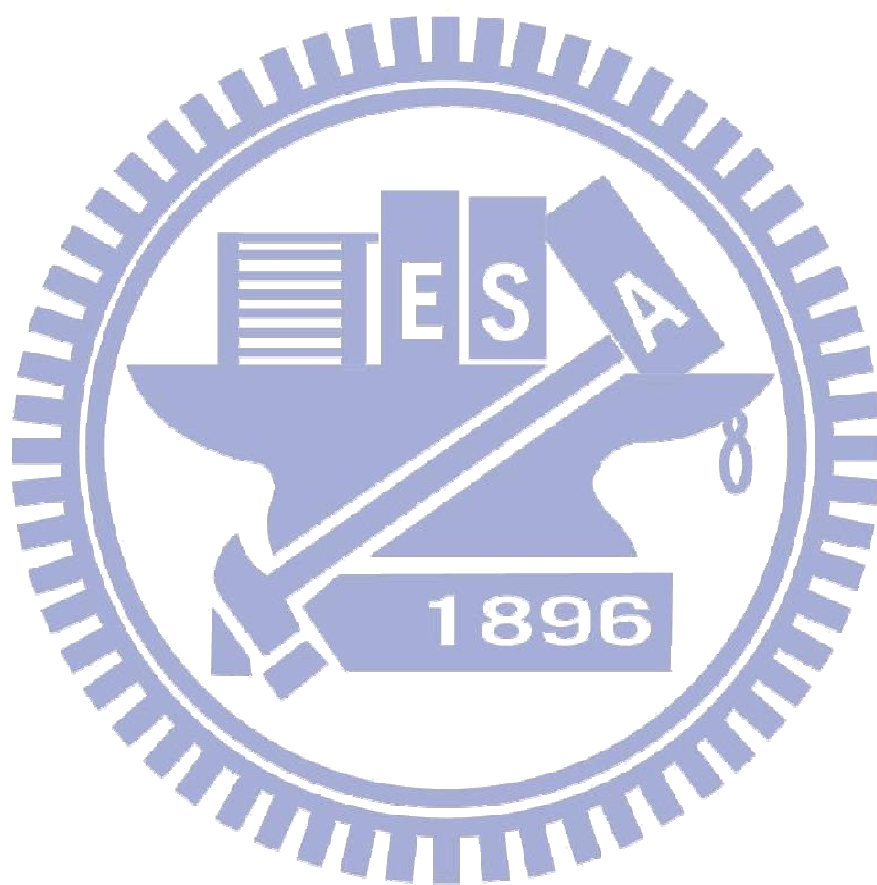
由於現今文獻中，多半利用光觸媒/活性碳、光觸媒/微孔洞分子篩等複合材料針對在單獨處理揮發性有機物(VOCs)或氮氧化物(NO_x)上，且以紫外光作為光源進行反應，尚未見到應用光觸媒/中孔洞分子篩複合材料並以可見光作為光源同時處理VOCs與NO_x者。

因此本研究之目的乃以氣相法製備氮摻雜之可見光光觸媒(N-doped TiO₂)結合中孔洞矽分子篩(mesoporous silica particles, 其後簡稱MSP)之複合材料，並應用可見光光源，藉由同時處理VOCs及NO_x效能變化探討材料之最佳合成條件，並比較不同複合材料之效能變化，且藉由VOCs/NO_x同時或單獨存在之情況下，探討污染物之相互關係。

本研究之目的條列說明如下：

1. 製備不同前驅物比例之N-doped TiO₂，並利用機械混合方法製備N-doped TiO₂/MSP複合材料，分別探討不同前驅物比例之N-doped TiO₂複合材料、不同複合材料與不同合成比例之複合材料對同時處理VOCs與NO之影響，並且找出最佳複合材料與合成比例。
2. 改變不同實驗條件(停留時間、NO 濃度)，找出複合材料於可見光下去除 VOCs 與 NO 之最佳實驗條件。
3. 於VOCs/NO單獨或同時存在時，對單純光觸媒與複合材料樣品去

除效能之影響，探討同時處理兩種污染物質是屬於協同去除或競爭去除之反應機制。



第二章 文獻回顧

2.1 二氧化鈦光觸媒簡介與反應機制

光催化去除污染物的研究已發展了相當多年，而光觸媒材料多具有半導體活性，例如：SiC、CdS、TiO₂等，圖2-1為半導體材料受到光激發形成電子-電洞對之示意圖，由圖形得知半導體材料在足夠能量(hv)之光波長照射下，使電子能克服價帶(VB)與傳導帶(CB)間之能隙(band gap)進行躍進，形成電子-電洞對(electron-hole pairs)，如此一來電荷便可以在電子-電洞對間傳遞，電子具有還原之能力，而電洞具有氧化能力，透過此氧化還原反應來降解光觸媒表面之污染物。

在眾多半導體材料中，以二氧化鈦(TiO₂)最被廣泛使用，因其具有高度穩定性、強氧化還原之能力 (Yamamoto et al., 2005) 等優勢，且有低花費、無毒並能有效降解難分解之污染物 (Chen et al., 2005)。TiO₂主要分為三種晶相，包括：銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)與板鈦礦(brookite)，其中又以銳態礦形式有最佳之催化活性(Diebold, 2003)。在光觸媒應用方面，其最主要是利用TiO₂在透過光源的輔助下降解水中或空氣中之有機分子，使其達到將污染物降解成無害的CO₂與H₂O之目的。Zhao and Yang (2003)研究指出透過TiO₂等光觸媒之應用，可以有效的降解室內空氣污染物，改善室內空氣品質。

關於TiO₂表面之光催化反應機制(Komazaki et al., 1999)，可分為下列幾個步驟：

首先，當光觸媒吸收能量形成電子-電洞對，電洞(h⁺)能促使反應物進行還原反應而電子(e⁻)能促使反應物進行氧化反應，



水分子透過電洞之氧化反應形成高活性能力之氫氧自由基(OH•)，而氧氣的存在可與電子形成負氧離子(O₂⁻)，而負氧離子與電洞結合形成超氧離子(HO₂⁻)，可以防止電子-電洞對的再次結合，也可以透過與電洞反應所利用而產生超氧自由基(HO₂•)，



超氧自由基會快速形成過氧化氫(H₂O₂)再與氧氣作用生成OH•，或透過與氫氧離子之作用形成超氧自由基。透過光催化過程，氫氧自由基與超氧自由基會進一步氧化污染物。

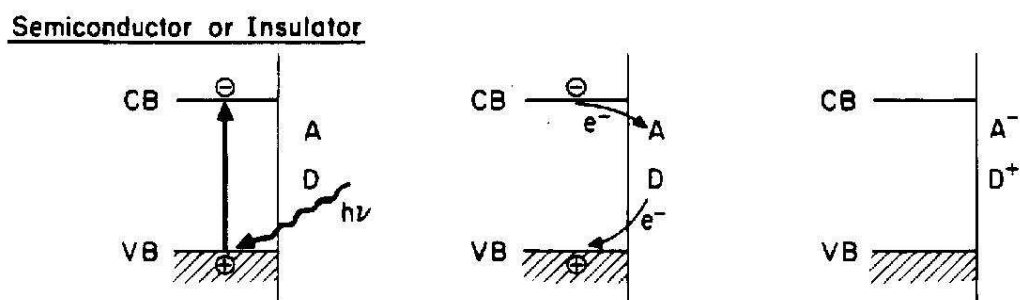
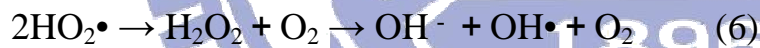


圖2.1 光激發形成電子-電洞對示意圖(Linsebigler et al., 1995)

2.2 二氧化鈦光觸媒改質方法

在二氧化鈦(TiO_2)之應用上，紫外光之使用為其光催化過程中最重要角色，但因紫外光只佔太陽光之5~8%，如此一來便會產生如：光線之應用範圍、有效利用程度等應用上之限制，為了能有效增進光觸媒之光催化效率與擴展光觸媒之應用範圍，使其可以應用於大範圍之可見光光譜上，可見光光觸媒的發展已是一種趨勢。有許多學者為克服此問題，其目的希望延伸二氧化鈦吸收光波長範圍，使其在可見光光源下仍有良好之催化效率。在眾多改質方法中，以(1)摻雜金屬之改質(2)摻雜非金屬之改質最為常見。

(1) 摻雜金屬之改質

摻雜金屬進行改質所使用之摻雜物包括：貴重金屬、鑼系氧化金屬(Lanthanides)等，其將光激發所產生之電子轉移至摻雜入之金屬顆粒上，降低電子-電洞對重組之機率，並改變二氧化鈦(TiO_2)之物理特性以達到改善光活性之目的。

Anpo (2003)、Takeuchi (2000)等學者利用物理植入法將V、Cr植入二氧化鈦的結構，再利用大於450 nm波長之光線照射V/ TiO_2 分解含水丙炔，形成甲烷與乙烯；而利用Cr/ TiO_2 分解 NO_x ，在無氧的條件下，可將 NO_x 還原生成 N_2 、 O_2 ，其整體效率與未改質的 TiO_2 比較，提升了3~4 倍。

Anandan et al.(2008) 將銀離子摻雜入 TiO_2 ，其觸媒吸收光波長確實產生紅移之現象，達到416nm，並使用鹵素燈為光源，降解紡織染料Acid Red 88，其結果顯示確實能有效降解污染物。

然而因為金屬摻雜之熱穩定性不如預期(Choi et al, 1994)，無法達到防止中心電子-電洞對再結合(recombination)之目的，或需要一更昂

貴之離子植入技術(Anpo, 1997)才能有效改質，因此在應用上受到了限制。

(2) 摻雜非金屬之改質

有鑑與此，透過摻雜非金屬之技術即可突破此一限制。因為TiO₂之氧空缺電位為0.75~1.18eV，小於TiO₂之最低傳導帶(CBM)，被激發電子之能量會小於其氧化還原電位，如此一來會因局部化因素而縮小電子之移動性(Asahi et al., 2001)。

Asahi et al.(2001)研究利用不同之元素(N、S、C、P與F)摻雜取代TiO₂上之氧原子，觀察不同原子是否能有效縮短其能隙以達到可見光吸收範圍，其結果顯示氮原子之摻雜可有效縮短其能隙，且能使其吸收波長達到可見光之範圍；而硫原子之摻雜雖然與氮原子有相似的效果，但因其較大之原子半徑，使其在取代時所需要之能量較氮原子大，不易與TiO₂晶體結合；碳原子與磷原子因其本身能隙過大，受光激發後之電子無法傳遞至觸媒表面之活性位置，使其能帶無法有效地與TiO₂重合。故若能利用氮摻雜方式進行光觸媒改質，可有效利用可見光作為激發光源，達到除污之目的。

Matsumoto et al.(2007)利用溶膠凝膠法(sol-gel)製備氮摻雜二氧化鈦，其樣本為明顯之黃色，顯示氮原子確實有效摻雜至TiO₂晶體，相較於未改質之TiO₂晶體，其光吸收波長範圍較廣。

圖2.2 則說明Zhao et al.(2008)利用脈衝雷射沈積法(pulse laser deposition)與溶膠凝膠法製備氮摻雜二氧化鈦，並與未摻雜氮之二氧化鈦比較，其結果顯示經改質過後之光觸媒確實能有效提升其吸光度達700~800nm之範圍，且能將能隙由紫外光能量(3.21eV)有效縮小至可見光能量(2.5eV或1.0eV)。

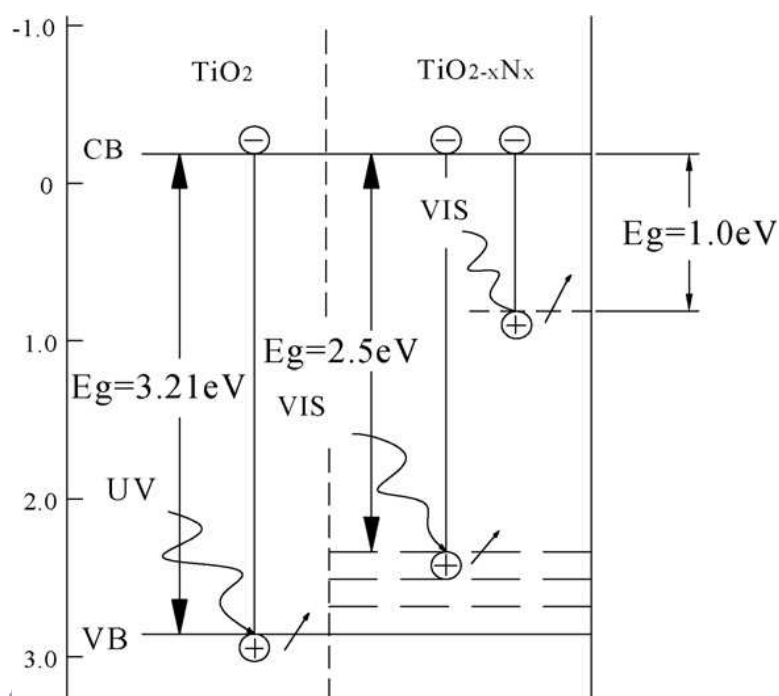


圖2.2 未改質與氮摻雜二氧化鈦之能隙比較(Zhao et al., 2008)

2.3 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒之簡介

2.3.1 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒之基本特性

在近年的研究上，Asahi et al.(2001)與Ohno et al.(2004)等學者提出二氧化鈦之金屬或非金屬化合物取代確實能有效提升光觸媒之可見光光催化活性。在諸多可見光摻雜元素或化合物之中，以氮摻雜被視為是最有效能縮減價帶與傳導帶間能隙方法之一(Asahi et al., 2001; Ihara et al., 2003)，且許多研究指出利用氮摻雜二氧化鈦以可見光作為光源之情形下，在不同之反應表現方面確實顯示出顯著之催化活性(Nosaka et al., 2005 ; Irokawa et al., 2006 ; Alvaro et al., 2006)。

Kang et al. (2007) 利用不同比例之單純二氧化鈦與氮摻雜二氧化鈦複合材料進行實驗，其結果證實氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)確實能提升可見光波長($\lambda > 400\text{nm}$)之吸收度。Chen et al. (2007) 利

用常壓電漿輔助奈米微粒製造程序(APPENS)製備氮摻雜二氧化鈦與商用光觸媒(P-25)進行UV-visible圖譜測試比較，證實氮摻雜二氧化鈦確實產生了紅移之現象，且其可見光吸收波長可達到520nm。

Matsumoto et al. (2007) 利用自製氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)與商用光觸媒(ST-01)比較，結果顯示氮摻雜二氧化鈦之吸收波長可達550nm，屬於可見光範圍。

Liu et al. (2008) 利用濕式化學法製備微米等級之氮摻雜二氧化鈦，結果顯示其可見光吸收波長可達600nm。Yang and Gao (2008) 利用溶膠法配合溶熱法(solvothermal method)製備氮摻雜二氧化鈦，其結果顯示，經由氮摻雜之二氧化鈦較未經改質之二氧化鈦有更寬廣的可見光吸收度。

在氮摻雜二氧化鈦晶體中，金紅石(rutile)晶體之氮摻雜二氧化鈦晶體在吸收光譜中只顯示出小部分之藍移現象(blue-shift)，但是銳鈦礦(anatase)晶體卻出現紅移之現象，故銳鈦礦之氮摻雜二氧化鈦晶體能有較寬廣之可見光吸收範圍(Valentin et al., 2007)。圖2-3 所示，未摻雜氮元素之二氧化鈦，其銳鈦礦(anatase)晶體之價帶較金紅石(rutile)晶體低0.4 eV，但是在摻雜氮元素後，金紅石(rutile)晶體使其價帶能量降低而增加價帶與傳導帶間之能隙產生藍移之現象；而銳鈦礦(anatase)晶體卻使其價帶能量升高而縮小價帶與傳導帶間之能隙產生紅移的現象，若能以銳鈦礦二氧化鈦晶體進行氮摻雜，確實能有效縮小價帶與傳導帶間之能隙。

圖2-4 則說明銳鈦礦(anatase)之氮摻雜方式，基本上可分為骨架取代(substitution)與間隙(interstitial)氮摻雜(Valentin et al., 2007)。在骨架取代模式中，一個氮原子與三個鈦原子鍵結，並且取代了二氧化鈦中的一個氧空缺，而Ti-N之鍵結長度為1.964和2.081(Å)，較Ti-O鍵

結之1.942和2.002(Å)長，如此一來會造成氮原子處於負面的氧化態，不易影響鈦原子之氧空缺；但嵌入模式中，氮原子只與氧空缺鍵結，因此會形成處於一正面之氧化態，並導致N-O鍵結受到 π 電子鍵結影響鈦原子的空缺，進而影響氮摻雜效果。

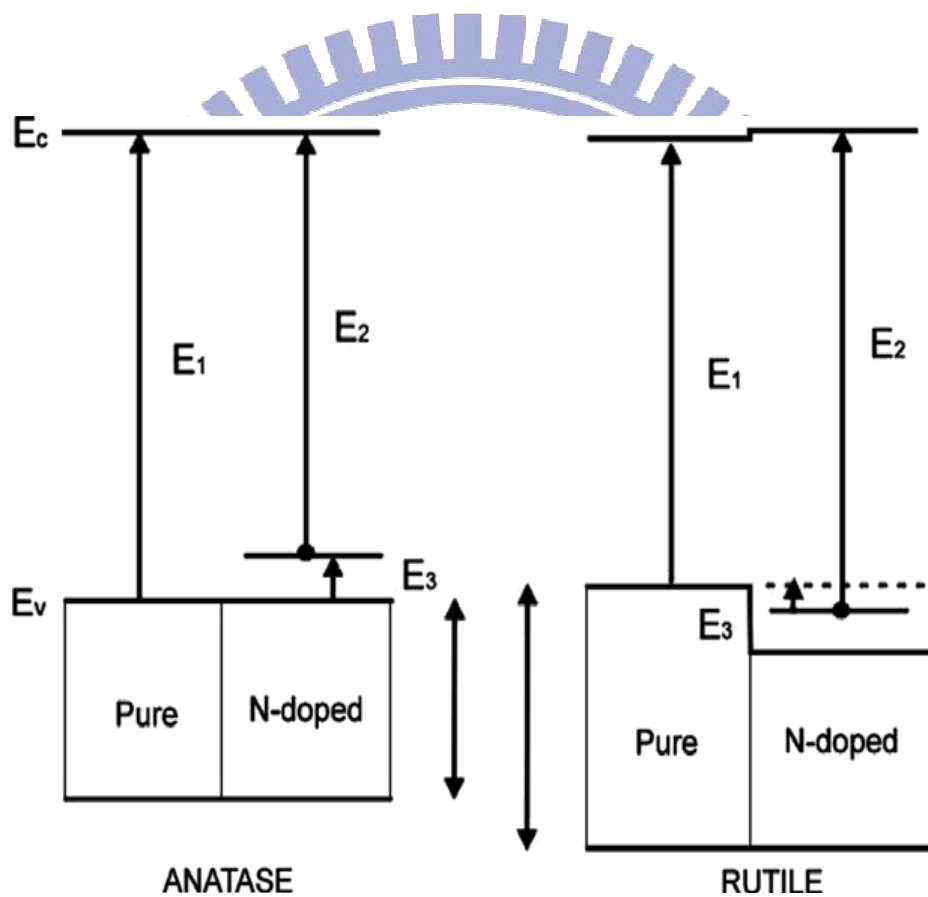


圖2-3 銳鈦礦(anatase)與金紅石(rutile)晶體在未摻雜氮原子前與摻雜後之能隙比較(Valentin et al., 2007)

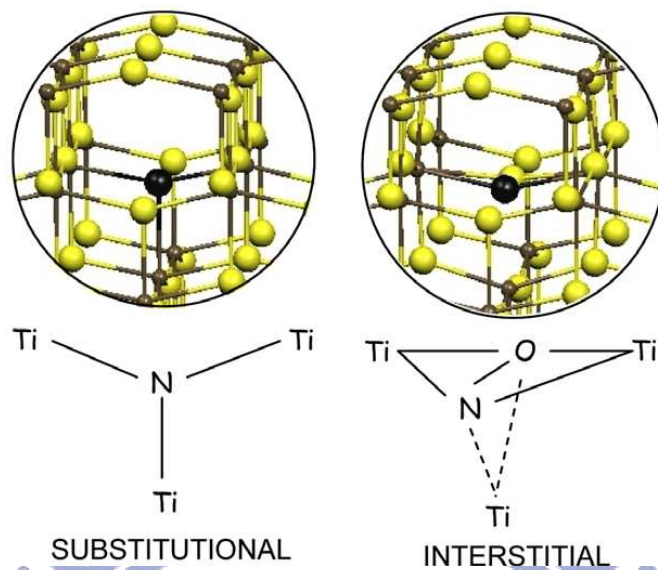
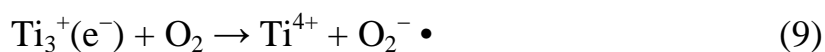
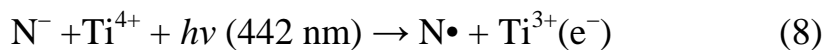


圖2-4 氮摻雜二氧化鈦中銳鈦礦(anatase)形式之氮原子骨架
取代與嵌入 (Valentin et al., 2007)

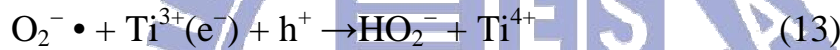
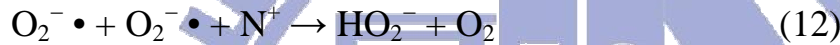
2.3.2 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒之反應機制

關於氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒相較於紫外光光觸媒之反應機制，最大相異處如圖2-5 所示，氮摻雜二氧化鈦透過氮原子與鈦原子上之氧空缺結合，提升價帶的電位並縮短價帶與傳導帶之間的能隙，其表面之反應機制大致可分為下列幾個步驟 (Hirakawa and Nosaka, 2008)：

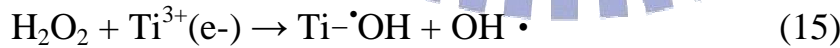
首先氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)吸收可見光能量後激發鈦原子釋放出電子(8)，電子傳送至傳導帶並還原氧分子(O₂)形成還原基(O₂⁻•) (9)，



方程式(8)之 $N\cdot$ 自由基吸收能量後，亦可激發鈦原子與另一氧化態 N^+ 形成電子-電洞對，但還原態之 N^+ 或 $N\cdot$ 不會與水分子(H_2O)反應產生氫氧自由基($OH\cdot$)，其會與還原基 $O_2^-\cdot$ 反應將其氧化至最初的氧氣分子狀態(11)，或將還原基 $O_2^-\cdot$ 還原成超氧離子(HO_2^-)(12)，而超氧離子(HO_2^-)亦可經還原基 $O_2^-\cdot$ 與電子之反應形成(13)，如此一來還原基 $O_2^-\cdot$ 的存在即可防止電子-電洞對的再結合，



超氧離子(HO_2^-)與 N^+ (or $N\cdot$)反應與會形成還原基 $O_2^-\cdot$ 與電洞(h^+)(14)，未與 N^+ (or $N\cdot$)反應之超氧離子(HO_2^-)會快速形成過氧化氫(H_2O_2)，並與電子結合形成中間產物($Ti-\cdot OH$)與氫氧自由基($OH\cdot$)(15)，經由光催化過程氧化並去除污染物。



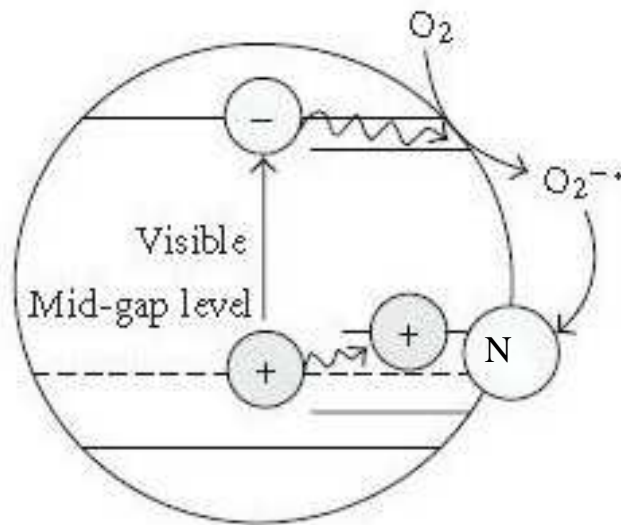


圖2-5 N-doped TiO₂基本反應機制(V. Emeline et al., 2008)

2.4 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒處理VOCs與NO_x之研究

2.4.1 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒去除VOCs之研究

有機物之去除最常見的應用方式即為光催化去除，利用光觸媒去除污染物，不論在氣相或水相中，在足夠光照催化下皆能有效的將有機污染物質降解或去除，最終降解形成 CO₂ 與 H₂O 等無害物質，此一方式在環境保護的領域上佔有相當重要之地位。近年來許多學者致力於將光觸媒應用於太陽光或室內光源下，經過多方面的努力，氮摻雜光觸媒應用於去除有機污染物方面已有一定的成效。一般而言在常壓且有水氣存在的情況下，利用光觸媒去除有機污染物的機制為氧化去除，照射可見光使光觸媒形成電子-電洞對，並經由一連串的反應形成後氫氧自由基(OH·)、超氧離子(HO₂⁻)等強氧化物質，先將較複雜的有機物降解為較簡單之酮類或酸類後，而後將其礦化為無害之二氧化碳與水。

Vorontsov et al. (1997) 研究固-氣相之光催化反應，發現透過光催化氧化反應，可將丙酮降解成二氧化碳與水，反應式如下：



Qu et al. (2009) 利用氮摻雜二氧化鈦光降解甲醛，由實驗結果顯示0.5g之光觸媒在可見光照射下，經過2小時後之去除效率達到42.6%；若將光觸媒之重量提升至5g後，其2小時之去除效率可達82.9%。Huang et al. (2009) 將商用光觸媒(P-25)進行改質，在400-500nm之光波長下分解4-氯酚，實驗結果展現高去除效率，此外亦能有效抑制電子電動對再結合。

圖2-6 為甲苯的光催化去除機制，Irokawa et al. (2006)提出甲苯在光觸媒表面的反應，其環形結構會先遭受破壞，並降解成酮類或酸類後，再進一步降解為水與二氧化碳。

表2-1 為以不同改質方式之氮摻雜二氧化鈦處理VOCs之研究，其結果發現氮摻雜二氧化鈦確實能有效去除VOCs，氮摻雜二氧化鈦除了利用商用光觸媒進行改質外(Asahi et al., 2001; Wu et al., 2008; Peng et al., 2008)，亦可以由自製二氧化鈦製備過程中添加氮元素進行改質(Li et al., 2005; Yang and Gao, 2008; Song et al., 2008; Livraghi et al., 2006)。Ihara et al. (2003)等學者研究發現利用自製氮摻雜二氧化鈦去除污染物較利用商用光觸媒進行改質有較高的效率。

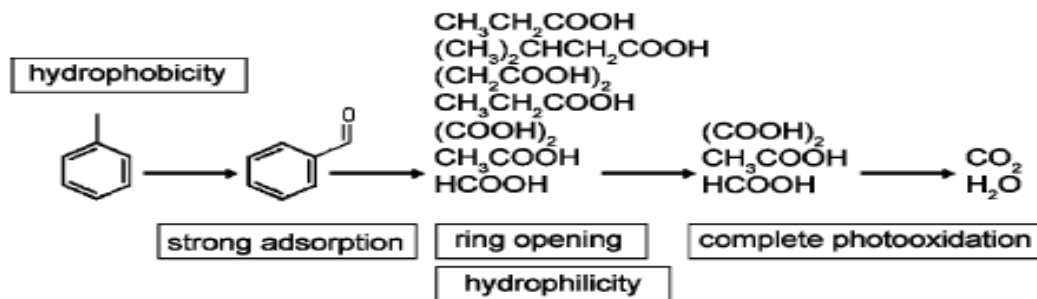


圖2-6 利用氮摻雜二氧化鈦降解甲苯之可能途徑(Irokawa et al., 2006)

表2-1 不同改質方式之氮摻雜二氧化鈦於可見光下處理VOCs之比較

觸媒材料	合成方式	處理物種	照光波長	停留時間及效率	Ref.
改質商用觸媒(ST-01)	heating at 550 °C in N ₂ gas	Acetaldehyde	400-520nm	(batch) 100%	Asahi et al. (2001)
改質商用觸媒(ST-01)	heating in NH ₃ (67%) and Ar at 600°C	toloune	> 400nm	(batch) 100%	Irokawa et al. (2006)
改質商用觸媒(P-25)	heating TiN at 450, 550 and 650°C in air	Toluene	> 425nm	(batch) 50% (batch) 80%	Wu et al. (2008)
改質商用觸媒(P-25) / N-TiO ₂ (home-made)	TBT and nitric acid	4-chlorophenol	400-500nm	(batch) 3% (batch) 43%	Huang et al. (2009)
改質商用觸媒(ST-01) / N-TiO ₂ (home-made)	Ti(SO ₄) ₂ and NH ₃	Acetone	400-550nm	(batch) 0% (batch) 100%	Ihara et al. (2003)
N-TiO ₂ (home-made)	TiCl ₄ and ammonium fluoride	Acetaldehyde	> 420nm	(batch) 60%	Li et al. (2005)
Pure TiO ₂ (home-made) / N-TiO ₂ (home-made)	heating TiCl ₄ and TBT at 500°C in ammonia flow	Methylene blue	> 400nm	(batch) 3% (batch) 100%	Yang and Gao (2008)
N-TiO ₂ (home-made)		Formaldehyde	> 400nm	(batch) 82.9%	Qu et al. (2009)

2.4.2 氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)光觸媒去除NO_x之研究

在氮氧化物(NO_x)去除的文獻上，近年最常見的方法即光觸媒以紫外光為光源並在常溫常壓下藉由氧化還原去除，而最常使用之光觸媒為二氧化鈦，且二氧化鈦改質後亦可利用太陽光為光源去除氮氧化物(NO_x)。

Takeuchi et al. (2000)利用商用光觸媒(ST-01)進行改質，其結果發現在波長為420與470nm時，改質後之光觸媒其一氧化氮(NO)去除效率較未改質前之光觸媒提升20%，且因地球表面與頂角之夾角約為40°，故太陽光中波長為470nm之光通量為360nm的6.3倍，因此若能提升二氧化鈦應用光波長之範圍，即能提升氮氧化物(NO_x)之去除效率。

Tseng et al.(2006) 利用可見光光觸媒進行NO的去除，其結果發現在含有氧氣與水氣的情形下，NO會以氧化的方式直接形成HNO₂，或先形成NO₂後，再進一步氧化成HNO₃，而HNO₃會逐漸在觸媒表面形成，且因為HNO₃之累積會佔據觸媒表面之活性位置，使其活性逐漸衰退。

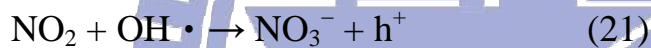
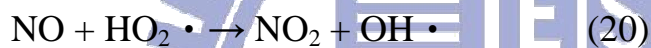
Zhou et al. (2007)利用商用光觸媒(ST-01)進行改質，並分別在以藍光(440nm)、綠光(540nm)、日光燈(300~700nm)為光源下氧化氮氧化物(NO_x)，但在氧化過程中硝酸的形成會吸附於觸媒表面並覆蓋及活性位置，降低觸媒壽命，其研究發現，較多的水氣容易將硝酸根離子移除並確保觸媒之再生性，其實驗結果顯示確實能有效去除90%之氮氧化物(NO_x)。

Kang et al. (2008)改質銳鈦礦形之二氧化鈦(anatase TiO₂)，並分別以大於510nm與400nm之光波長範圍去除氮氧化物(NO_x)，結果顯示，以510nm與400nm之波長作為光源之條件下，其氮氧化物去除率

分別為7%與16%。

Yin et al. (2008)改質商用光觸媒(ST-01)，其於波長分別為445、530與627nm時，氮氧化物(NO_x)去除效率分別為25%、15%與5%，其光催化反應式：

一氧化氮(NO)與氫氧自由基(OH·)或超氧自由基(HO₂·)反應形成二氧化氮(NO₂)，其再進一步與氫氧自由基反應形成亞硝酸(HNO₂)或硝酸(HNO₃)；若一氧化氮與超氧自由基反應時，會產生另一氫氧自由基再與一氧化氮進行反應。



而在大氣中，氮氧化物(NO_x)會被還原基(O₂⁻·)捕捉反應形成最終產物硝酸根(NO₃⁻)。

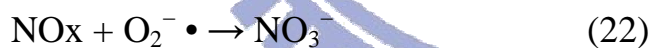


表2-2 氮摻雜二氧化鈦於可見光下處理NO之研究

觸媒材料	合成方式	處理物種	照光波長	停留時間及效率	Ref.
改質商用觸媒(ST-01)	treated in a microwave discharge	NO, 1ppm	400nm	1.51mins 25 %	Takeuchi et al. (2000)
改質商用觸媒	Sol-gel	NO, 1ppm	400-700	0.22 mins 88%	Tseng et al. (2006)
改質商用觸媒(ST-01)	TiO ₂ powder mixed with 10-25 wt% ammonium carbonate	NO ₂ , 2ppm	300-700nm	2.64 mins 90%	Zhou et al. (2007)
改質商用觸媒	heating TiO ₂ powder at 200°C in air	NO _x , 1ppm	> 400nm > 510nm	1.86 mins 16% 7%	Kang et al. (2008)
改質商用觸媒(ST-01)	TiO ₂ powder in an NH ₃ atmosphere at 600°C	NO, 1ppm	445nm	1.86 mins 26%	Yin et al. (2008)

2.5 中孔洞分子篩之簡介

根據 IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry)之定義，孔洞性材料可藉由其孔徑大小區分，如表2-2 所示，分為微孔洞材料(micropores)、中孔洞材料(mesopores)與巨孔洞材料(macropores)(Taguchi and Schuth, 2005)。早期廣泛使用之沸石大多屬於微孔洞材料，常應用於工業上小分子的催化方面，因其較不易受到孔洞尺寸之限制。隨著科技的發展，分子篩開始應用在大分子催化及許多化學用途上，但由於孔徑尺寸限制，使得在大分子的催化上受到了限制。

美國Mobil公司團隊於1992年首先發現中孔洞物質以來(Kresge et al. 1992)，中孔洞物質至今已經發展出獨特的結構與特性，例如：均勻孔徑分佈、可改變的孔徑大小、高比表面積與可控制的孔洞表面化學性質。

表2-3 孔洞性物質分類(Taguchi and Schuth, 2005)

名稱	孔徑範圍
微孔洞(micropores)	< 2 nm
中孔洞(mesopores)	2-50 nm
巨孔洞(macropores)	> 50 nm

2.5.1 中孔洞分子篩之基本特性

自中孔洞分子篩問世以來，M41S家族中之MCM-41最受到矚目，其包含獨特的特性與結構，包含均勻孔徑大小分佈、高比表面積（ $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、高吸附容量、良好熱穩定性等優點。其結構為高度排列之立體六方堆疊排列，其孔洞可以調整至中孔洞結構，可塑性大，再加上其結構的穩定，使其能夠防止去除介面活性劑所造成影響。而透過控制不同介面活性劑種類、pH值、溫度與相對濕度等參數，可達到大範圍次序多孔性排列。

2.5.2 中孔洞分子篩之製備方式

一般中孔洞材料結構係以液晶模版機制形成，即為在合成凝膠中擔任模版之介面活性劑之微胞聚合棒條，使得無機矽酸鹽可以在外圍組織形成無機骨架，並經高溫鍛燒去除有機模版，形成具有中空圓筒狀孔道之無基材料。目前中孔洞材料製備方式較為大家所採用的有下列幾種方法：

(1) 溶膠凝膠技術(Sol-gel process)或水熱法(hydrothermal synthesis)

等液相製程

溶膠凝膠技術(Sol-gel process)已發展許久，其製程原理主要是將溶液態之物質轉化成凝膠態在反應時主要伴隨著水解(hydrolysis)、凝結(condensation)、凝膠(gelation)三種機制。其前驅物常使用含矽之鹼氧化物，而通常在鹼性或酸性之條件催化下會產生水解機制，當水解作用產生之膠羽達一定濃度或大小時，膠羽彼此會開始進行凝結機制，在水解機制與凝結機制連續反應期間，膠羽會呈現直線或樹狀之

結構；反應至後期，則開始進行凝膠機制，大膠羽分子藉由聚合(polymerization)跟交叉結合(cross-linking)作用形成凝膠。

水熱法(hydrothermal synthesis)的製備原理是將矽氧化物作為矽源(如:四乙其矽酸鹽、偏矽酸鈉)，並以烷基類做為模版，在一定溫度下攪拌反應數小時形成結晶結構，然後過濾、乾燥並鍛燒，而其中的比例調配或是選擇作為原料的藥品不同均會影響生成的產物。

因為溶膠凝膠技術與水熱法在使用上所操控之反應因子繁多，如pH值、溫度、前驅物濃度比例等，使其技術在進行更精微之試驗上遇到瓶頸，且其製備程序過於繁瑣，花費時間較為冗長，亦是其在轉型應用至工業開發之一大缺憾。

(2) 模版(Template)合成技術

模版(Template)合成是近年來材料科學領域快速拓展下所新生之製備技術，許多學者利用此樣技術結合膠懸微粒(colloidal crystal)製備三維度之多孔材質質料，其主要是以膠懸微粒做為模版，在不破壞模版微粒規則排列下，利用各種有效方法將基材前驅物注入其中，並將膠懸微粒之空隙填滿，隨後再將膠懸微粒去除，剩下來的即是一具規則性多孔三維度材料，其示意程序如圖2-7。

模版合成技術發展至今，對於許多材質材料開發均有其適用性，藉由模版結合膠懸微粒製備三維度多孔規則材質材料，只需控制膠懸微粒之粒徑，即可達到改變多孔材質材料之孔洞大小，但其造價不菲且製備時間較為冗長，使得此方法在成本考量上暫時無法拓展至量化之程度。

(3) 氣膠自組裝(EISA)程序

在具有中孔洞特性之吸附材質製備上，較常使用之方法為溶膠凝膠技術，但其製備程序繁雜，製備時間較為冗長，因此不少學者投入其他開發程序，Lu et al. (1999) 應用氣膠誘導自我組裝 (Evaporation-induced Self-Assembly, EISA) 之原理以氣膠自我聚集排列 (Aerosol-assisted Self-Assembly, AASA) 程序合成多孔性固體材質，其外型具良好之規則球狀，並可視合成反應種類與配比不同得到六方堆積或立方體結構，圖2-8 為改變不同溫度與界面活性劑比例時其分子自發性聚合機制之變化。此方法利用蒸汽所引發之介面自發性聚合，成為球狀氣膠滴粒，其製備過程簡易，若以此法製備中孔洞材質材料可大幅縮減製備之時間。因此本研究後續利用氣膠自組裝 (EISA) 程序合成中孔洞材料 (mesoporous silica particles, MSP)，達到縮短製備時間之目的。

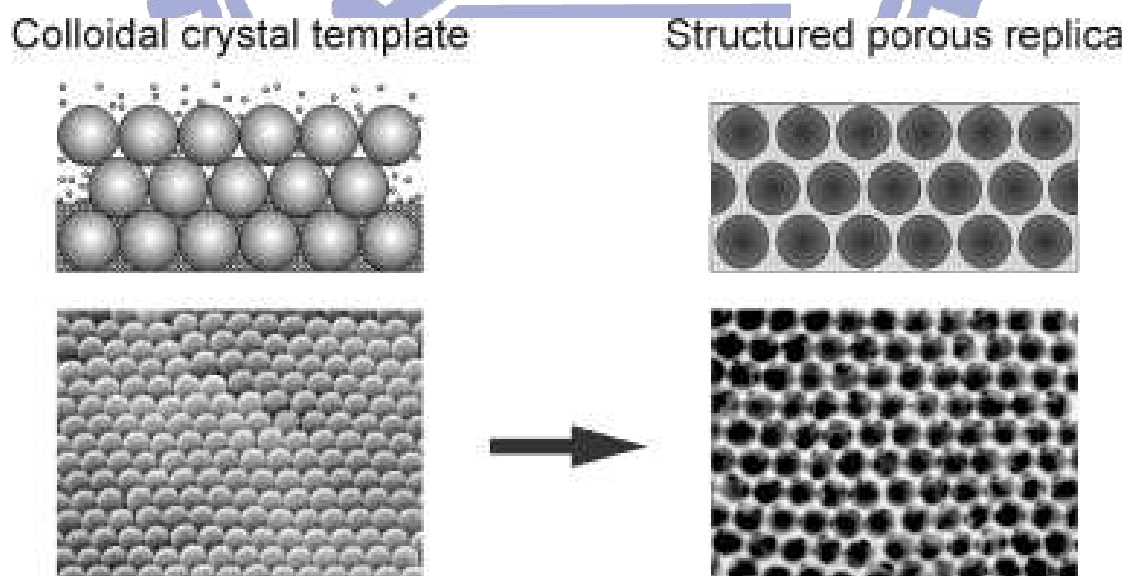


圖2-7 模版(Template)合成技術製備多孔材料示意圖

(Velev et al., 2000)

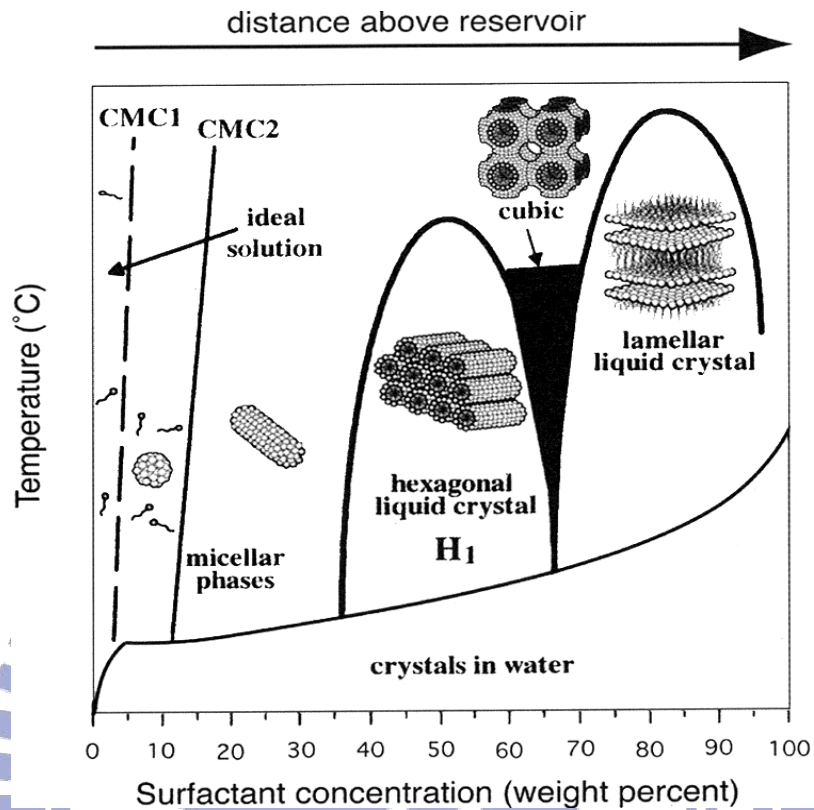


圖2-8 不同製備參數影響中孔洞分子篩自組裝過程示意圖
(Brinker et al., 1999)

2.5.3 中孔洞分子篩MSP之EISA合成機制

對於MSP之合成機制，Lu et al. (1999) 提出可能之合成原理，在最初之溶液中包含介面活性劑分子與無機前驅物等高揮發性溶劑，透過噴霧產生氣膠(aerosol)，氣膠會形成一球形結構並可控制其大小，經由水解與共沈降過程，形成一版模後，將介面活性劑鍛燒揮發即可形成一高度中孔洞排列之物質，大約6-8秒之內即可完成中孔結構晶型，遠小於水熱法在150°C合成溫度下需要經過24小時之製備時間，圖2-9 為介面活性劑與矽膠基質自我聚合並經高溫斷燒後形成之孔洞結構。其具有高表面積(>1000m²)、較狹窄之孔洞大小分佈(2.3nm)

與出色之熱穩定性等特性，且其外型為具良好規則形狀，並可是合成反應劑之種類與劑量之差異，得到不同的晶型結構。

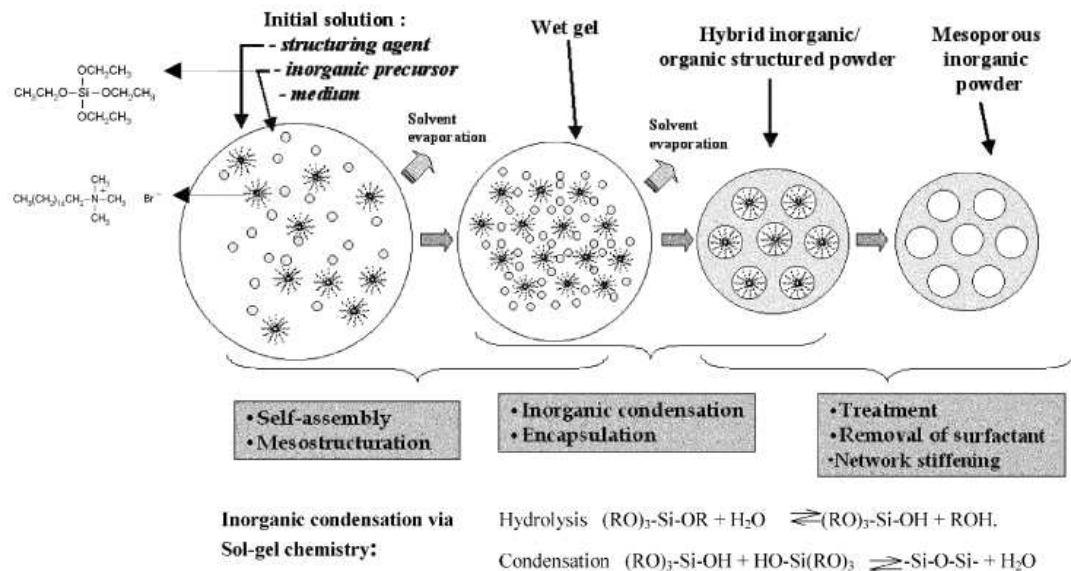


圖2-9 MSP之合成機制 (Baccile et al., 2003)

2.5.4 中孔洞分子篩對VOCs處理之研究

揮發性有機物(VOCs)是工業製程與環境中所產生最主要之污染物，現今已展出許多商業化之(VOCs)控制技術，如：燃燒、吸收、吸附、生物膜與觸媒氧化等，其中因吸附VOCs技術之低成本、易操作等特性，使其在工業上被廣泛運用。吸附技術早期多以活性碳與沸石作為吸附劑材料，而近年來發展出新穎之中孔洞矽材料如MCM-41、MSP，因其大比表面積($>1000m^2/g$)、可調整之孔洞尺寸(1.5~10nm)、均一孔洞尺寸、穩定之水熱穩定性、等特點，使其成為理想之吸附劑材料。

Nguyen et al. (1998)學者利用 MCM-41 作為吸附材進行苯與乙醇之吸附測試；其結果發現由於 MCM-41 表面的 Si-OH 帶有極性，故

對於極性較大之乙醇有較佳之吸附效果。此外，Serrano et al. (2004) 則是利用 Si-MCM-41、Al-MCM-41 以及 SBA-15 來進行甲苯、水與異戊烷吸附測試，因為 Al-MCM-41 屬於親水性材料，因此在對於水之吸附上會比甲苯和異戊烷有更顯著之效果；另一方面，Si-MCM-41 與 SBA-15 則為疏水性材料，對於甲苯和異戊烷有較好之吸附能力。

在中孔洞吸附材於有機物吸附方面相較於其他吸附劑的優勢，相關文獻分別進行MCM-41、Y沸石與活性碳對苯、四氯化碳、正己烷及水氣進行吸附的試驗及比較，其結果顯示MCM-41則是比Y沸石與活性碳有更佳之吸附效能(Zhao et al. 1998)；Hung and Bai (2008)針對MSP與沸石對於丙酮吸附量之比較，其結果顯示MSP之丙酮吸附量達到183 mg/g，相較於沸石之86mg/g之吸附量多達兩倍以上。由此看來，若使用中孔洞材料作為吸附劑，可以較少量之吸附材料得到較高之丙酮吸附效率，在實際之吸附應用上提供一較好的優勢。

但是若以純吸附劑進行污染物之去除，會有吸附飽和之問題，因此，若能結合高吸附效能之吸附劑與光觸媒形成複合材料，藉由光觸媒降解污染物之能力，即可以延長材料之使用壽命。

2.6 光觸媒結合吸附材之研究

2.6.1 光觸媒結合吸附劑

光觸媒具有無毒且價格便宜等特性，且在室溫下擁有良好的污染物催化去除能力，因此應用於環境保護領域而言，具有極大的優勢。但其總反應速率慢、只能處理低濃度污染物及易受到中間產物毒化降低使用壽命等應用上的缺點，使得其應用發展受到限制。為了提升光觸媒之催化速率，並同時達到快速且長效除污之功能，逐漸發展出光

觸媒結合其它多孔性或多層界質等材料，如活性碳、分子篩等作為光觸媒載體，將光觸媒均勻分佈其中，以提升光觸媒活性位置與污染物質接觸的表面積且減少光觸媒表面毒化之現象(Ao et al., 2005)。

至於吸附劑的選擇上，一般常見作為光觸媒載體的吸附劑包括分子篩、活性碳、矽膠(SiO_2)、有機薄膜與高分子聚合物等(張 et al., 2004)。活性碳因其價格便宜與大比表面積等特性，使其廣泛被運用作光觸媒載體。但是活性碳不耐高溫，而一般二氧化鈦溶液的鍛燒熱處理程序往往高達 400°C 以上，因而限制了活性碳與高分子聚合物等基材作為光觸媒載體的應用。故相對之下分子篩具有多孔洞且有較好之熱穩定、結構穩定與化性穩定等優勢，因此很適合作為光觸媒的載體。

因此若能結合可見光光觸媒與分子篩，如圖 2-10 所示，先利用分子篩吸附污染物，污染物再擴散至光觸媒表面進行降解，如此一來不但可以使用可見光作為激發光源，增加其光波長之吸收範圍，亦可透過分子篩作為載體，使光觸媒能均勻分散，降低光觸媒遭到毒化之機會，同時達到快速與長效除污之目的。

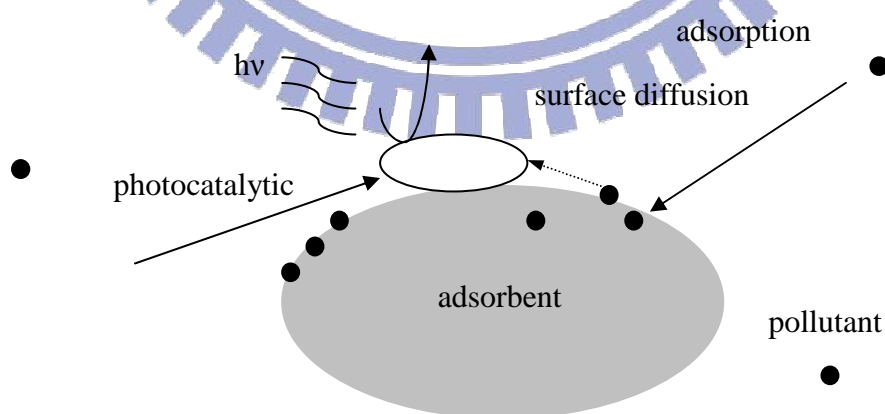


圖2-10 吸附劑結合光觸媒表面去除污染物示意圖

2.6.2 光觸媒/吸附劑處理VOCs或NO_x之研究

近年來利用二氧化鈦光觸媒結合各類吸附材如活性碳、沸石等，達到吸附VOCs再降解去除之方法逐漸受到重視。Ichiura et al. (2003) 結合二氧化鈦與沸石針對甲苯與甲醛進行光催化測試，其研究顯示光觸媒/沸石複合材料可有效應用在提升光觸媒催化降解低濃度VOCs (ppb level)時的選擇性，且其效能優於單純光觸媒。Wang et al. (2007) 利用溶膠凝膠法製備二氧化鈦/活性碳複合材料，在UV光下光催化降解工業有機污染物Chromotrope 2R (C₁₆H₁₀N₂Na₂O₈S₂)，其結果顯示二氧化鈦/活性碳複合材料比單獨光觸媒材料具有較高之活性與光催化效率。

然而以可見光作為激發光源之研究亦逐漸受到重視，Xu et al. (2008) 結合氟摻雜二氧化鈦與活性碳，在可見光下光催化降解酚，其結果顯示氟摻雜二氧化鈦與活性碳複合材料在可見光下確實比單獨光觸媒材料有較高之去除效率。

關於去除NO方面，近年來，開始有學者嘗試利用光觸媒在室溫下處理NO，其主要是分成兩大類：

- (1) 氧化方式處理NO，使其氧化為NO₂以及NO₃再經由後續處理加以移除，
- (2) 還原方式處理NO，使其還原為N₂、O₂與N₂O。

在氧化NO方面，Negishi et al. (1998) 發現含有水氣與氧氣之條件下，TiO₂會將NO透過氧化的方式形成HNO₂，或先形成NO₂後再進一步氧化形成HNO₃；另一方面，在Ao and Lee (2005) 結合光觸媒與活性碳氧化去除NO，其亦在含有氧氣與水氣之條件下進行，結果發現二氧化鈦/活性碳複合材料之效能表現較單純光觸媒好，且二氧化鈦與活性碳之結合具有NO₂之吸附能力，減少NO₂的產生，因此能抑

制總NO_x排放量。

在還原NO方面，Zhang et al. (2001) 結合光觸媒與微孔洞材料，並在室溫下進行NO還原試驗，實驗結果發現在無氧之情形下，其N₂選擇性明顯得到提升；Yamashita and Anpo (2003) 提出NO之還原選擇性，決定在觸媒中Ti原子之鍵結型態，更進一步提出一般的光觸媒皆以穩定的六配位型態存在，若未經過特殊的摻雜或改質，一般NO的還原產物中約有25%的N₂與75%的N₂O生成。

若能利用光觸媒結合中孔洞分子篩，取代微孔洞材料，可使光觸媒藉由中孔洞分子篩大比表面積之特性而得到良好之分散度。

表2-4 複合材料去除VOC_s與NO之研究

材料	照光光源	處理物種	停留時間及效率	發現	Ref.
TiO ₂	UV (365nm)	Acetaldehyde and Toloune	batch	複合材料較單純光觸媒有效提升去除率	Ichiura et al. (2003)
TiO ₂ /zeolite	UV (254nm)	Chromotrope 2R	batch	複合材料較佳之光降解能力	Wu et al. (2008)
TiO ₂	>400nm	phenol	batch	氟摻雜二氧化鈦與活性碳複合材料較單純光觸媒提升50%效率	Xu et al. (2008)
F-TiO ₂ /AC					
TiO ₂ /AC	UV (365nm)	NO	3.75 mins 35%	在含水氣與氧氣下複合材料以氧化去除NO且對NO ₂ 有吸附能力	Ao and Lee (2005)
TiO ₂ /微孔洞材料	UV	NO	0.15 mins 50%	在室溫無氧下NO還原成N ₂ 之選擇性明顯上升	Zhang et al. (2001)
TiO ₂ /微孔洞材料	UV	NO	batch	一般NO還原產物中約有25%的N ₂ 與75%的N ₂ O生成	Yamashita and Anpo (2003)

2.7 個別與同時處理VOCs與NO_x之研究

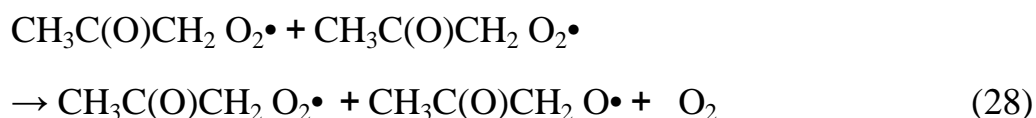
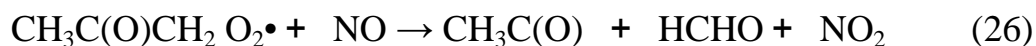
目前文獻中大多針對單一污染物進行處理，但是在環境中，污染物皆以多數之化學化合物之形式存在，且這些污染物的存在往往會互相反應而受彼此影響。Sehested et al. (1998) 與 Geoffrey et al. (2002) 研究指出，大氣環境中之Acetone常經光解作用或與OH·反應氧化降解，形成一較簡單之化合物，



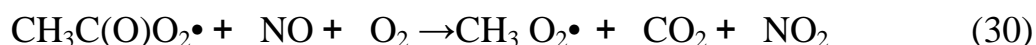
由方程式(22)所形成之 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\cdot$ 與氧氣及一氧化氮反應形成一中間產物，



而(23)式所形成之 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$ 會和一氧化氮(NO)及二氧化氮(NO₂)反應，降解形成更為簡單之化合物與中間產物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\cdot$ ，



上述方程式所形成之中間產物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2\cdot$ 最終會與一氧化氮反應形成二氧化碳(CO₂)與二氧化氮，



由此一反應可以瞭解，若系統中同時包含VOC_s與NO兩種污染物質時，其會互相造成影響，此一因素需在後續討論中更加注意。

另一方面，目前文獻中，並不多見同時處理VOC_s與NO兩種污染物質之探討，Ibusuki et al. (1986) 結合光觸媒與微孔洞材料，並在系統中添加二氧化氮，探討甲苯(Toluene)之去除效率，其結果發現二氧化氮之存在能提升甲苯之去除效率，為一協同去除。

Ao et al. (2003) 結合商用光觸媒(P-25)與玻璃纖維 (glass fiber)，探討系統中一氧化氮(NO)的存在對苯、甲苯、乙苯及二甲苯(BTEX)去除率之影響，其結果顯示NO的存在，皆能有效提升BTEX個別之去除率；Ao et al. (2004) 利用商用光觸媒(P-25)結合玻璃纖維探討單獨處理甲醛(HCHO)和同時處理HCHO與NO之去除率，實驗結果顯示同時處理兩種污染物之去除效率較單獨去除HCHO高。

林亮毅 (2008) 使用V-TiMCM-41分子篩探討單獨處理VOCs或NO與同時處理VOCs與NO時之去除效率比較，其結果顯示同時處理兩種污染物確實能較處理單一污染物提升其去除效率；Jan et al. (2009) 以光觸媒(ST-01)/沸石(ZSM-5)複合材料進行探討，其結果亦顯示同時處理兩種污染物同時存在時為協同去除。推測原因主要是因為在氧化NO時，所產生之OH·(方程式(20))可提供給VOCs進行後續的氧化作用，故在同時去除VOCs與NO時能分別增加兩種污染之去除效率。

Jan et al. (2009) 探討純光觸媒單獨處理VOCs或NO與同時處理VOCs與NO時之去除效率比較，其結果發現若使用純光觸媒(ST-01)時，單獨處理VOCs或NO時其去除效率皆優於同時處理兩種污染物，

推測原因主要是兩種污染物會產生競爭去除。

此外，截至目前為止，文獻中複合材料針對污染物去除之應用上，多半只針對單一污染物質與以紫外光作為激發光源，尚未見關於利用可見光且同時處理VOC_s與NO兩種污染物質，並探討其最佳組成比例，與污染物同時與單獨存在之相互影響研究。因此本研究期望以可見光光觸媒/分子篩複合材料應用於同時處理VOC_s與NO，探討最佳組成比例與處理污染物間之相互關係。

表2-5 光觸媒與其複合材料協同或競爭去除VOC_s與NO之研究

觸媒材料	污染物種	協同或競爭去除	Ref.
ST-01	Acetone and NO	兩種污染物個別存在之去除率優於同時存在時之去除率	Jan et al. (2009)
光觸媒/微孔洞材料	Toluene and NO ₂	NO ₂ 存在對Toluene產生協同去除	Ibusuki et al. (1986)
P25/ glass fiber	BTEX and NO	NO存在對BTEX產生協同去除	Ao et al. (2003)
P25/ glass fiber	HCHO and NO	NO存在對HCHO產生協同去除	Ao et al. (2004)
V-TiMCM-41	Acetone and NO	兩種污染物同時存在之去除率優於個別存在時之去除率	林亮毅 (2008)
ST-01/沸石	Acetone and NO	兩種污染物同時存在對Acetone無明確影響對NO為協同去除	Jan et al. (2009)

第三章 實驗方法與步驟

3.1 研究流程

圖3-1 為本研究之研究流程圖，首先利用常壓電漿輔助程序合成法(APPENS)與氣膠自組裝製備方法(EISA)分別製備氮摻雜二氧化鈦(N-TiO₂)與中孔洞矽分子篩(MSP)，並透過機械混合法製備N-TiO₂/MSP複合材料，並經由XRD、DRS UV-VIS、SEM、TEM等儀器進行材料特性分析。

接著以實驗製備之樣品N-TiO₂/MSP進行Acetone與NO的連續式吸附與光催化效率測試，研究之進行流程如下：

1. 以空氣(氧氣含量20%)為載流氣體，在無光照下進行觸媒的空白吸附測試。
2. 以空氣(氧氣含量20%)為載流氣體，在可見光照射下進行連續式光催化測試，探討不同前驅物比例之N-TiO₂/MSP複合材料同時去除Acetone/NO之影響；並探討不同複合材料與不同合成比例之N-TiO₂/MSP複合材料，藉此尋找出最佳光觸媒觸媒/吸附材比例。
3. 其後以此最佳觸媒在Acetone/NO同時存在下改變不同實驗條件(不同NO濃度、不同載流氣體停留時間)，以尋找實驗之最佳條件。
4. 為了瞭解複合材料去除Acetone/NO時兩者之間的相互關係，透過改變不同Acetone濃度，探討Acetone/NO同時存在及個別單獨存在情況下，屬於競爭或協同去除。
5. 最後，為了瞭解觸媒之耐用性，在Acetone/NO同時存在之情況下連續測試24小時以瞭解其衰退情形。

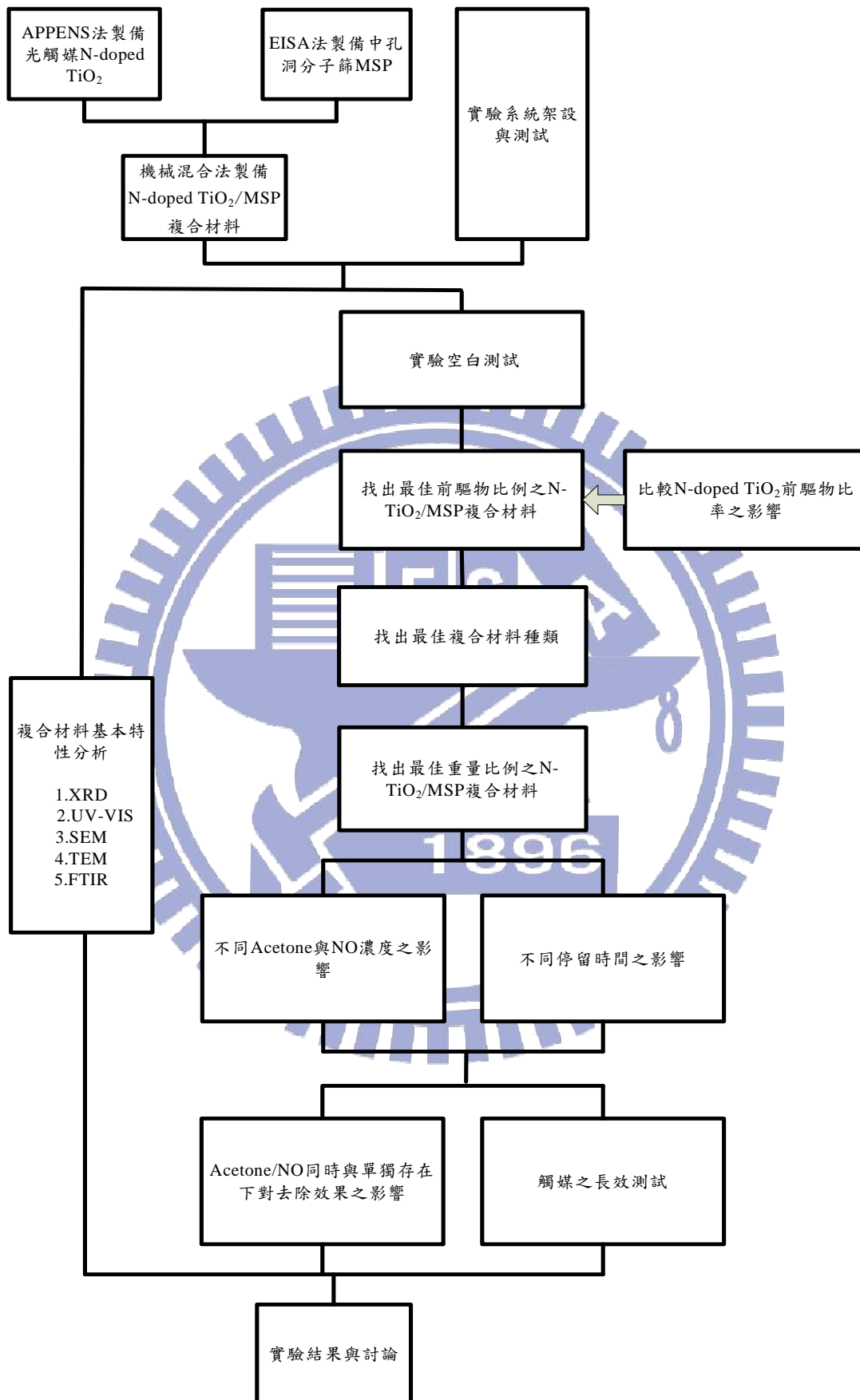


圖3-1 本研究之流程圖

3.2 實驗藥品及設備

3.2.1 實驗藥品

1. 丙酮(Acetone)：藥品級 99%，Merck & Co. Inc., Germany
2. 十六烷基三甲基溴化銨(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, $C_{19}H_{42}BrN$)：分析級 99%，Merck & Co. Inc., Germany
3. 四乙基矽酸鹽(Tetraethoxysilane, TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$)：藥品級 99%，Merck & Co. Inc., Germany
4. 乙醇(Ethanol, EtOH, C_2H_6O)：試藥級 95%，島久藥品
5. 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl)：試藥級 35%，島久藥品
6. 異丙基氧化鈦(Titanium tetraisopropoxide, TTIP, $Ti(OC_3H_7)_4$)：藥品級 98%，Acros, USA
7. 空氣氣體供應鋼瓶(Air)： O_2 (21%) + N_2 (79%)，工業級，洽隆氣體，Taiwan
8. 一氧化氮(NO)氣體供應鋼瓶： NO (990ppm) + N_2 ，三福化工，Taiwan

3.2.2 實驗儀器設備

1. 採樣袋(Tedler Bag)：SKL Inc., USA，體積10L
2. 液體注射針：SGE Co., Australia，體積10 μ L
3. 氣密式氣體注射針(Syringe)：Hamilton Co., Nevada, USA，體積1ml
4. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Co., USA，流量校正範圍 20-6000ccm
5. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne, 48000，USA
6. 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller)：mks, 1179A, range:

- 20sccm、500sccm、1000sccm，USA；Brooks，5860E，range：100sccm，USA
7. 可見光燈管(visible light)：FL10D-EX，東亞照明，Taiwan。功率10W
 8. 交流電電源供應器(power supply)、放大器(amplifier)：2700M-05，Chenhwa, Taiwan；放大倍率：1:60，Hsinhsin
 9. 超音波震盪水槽(Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400，Taiwan
 10. 電磁攪拌器：Cimares2，Thermolyne，Lowa，USA
 11. 低溫循環水槽：溫度範圍-20~100°C，P-10 YEONG SHIN，YSC，詠欣，Taiwan
 12. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne，48000，USA
 13. 玻璃基材(Glass substrate)：300mm×50mm×2mm 之方形玻璃片
 14. 氮氧化物分析儀(NO_x analyzer)：SIR model-S5012，Spanish，偵測極限為20ppmv
 15. 氣相層析儀(GC-FID)：SRI-8610C，CA，USA，儀器偵測極限為50ppm
 16. 分光光譜儀(UV-Vis spectrum)：U3010, HITACHI, Japan
 17. 光強度計(Light intensity meter)：NIST Traceable Light Measurement Systems，International Light，USB2000，Ocean optics
 18. 濕度計：Center 310 RS-232 Humidity temperature meter，詠欣，Taiwan

3.3 實驗方法

3.3.1 樣品材料製備

3.3.1.1 氮摻雜二氧化鈦 (N-TiO₂)光觸媒之製備

本研究所使用之氮摻雜二氧化鈦(N-TiO₂)，參考Bai et al. (2004)之製備方法，如圖3-2所示。其透過常壓電漿輔助程序合成法(APPENS)，以異丙基氧化鈦(TTIP)與水(H₂O)作為前驅物並以氮氣作為攜帶氣體，各別通過曝氣瓶後產生TTIP與H₂O氣體(曝氣瓶溫度分別控制在150與25°C;總流量為150sccm，TTIP/H₂O之體積流率比為1、2、4、8)，均勻混和後進入電漿反應器(內徑：21mm，外徑：23mm，長度：200mm，電極棒直徑：2mm)，並外加一交流電(頻率：60Hz，電壓：9.6kV/cm)，經常壓電漿輔助程序合成法(APPENS)得到氮摻雜二氧化鈦(N-doped TiO₂)顆粒，再以500°C鍛燒3小時得到氮摻雜二氧化鈦樣品。

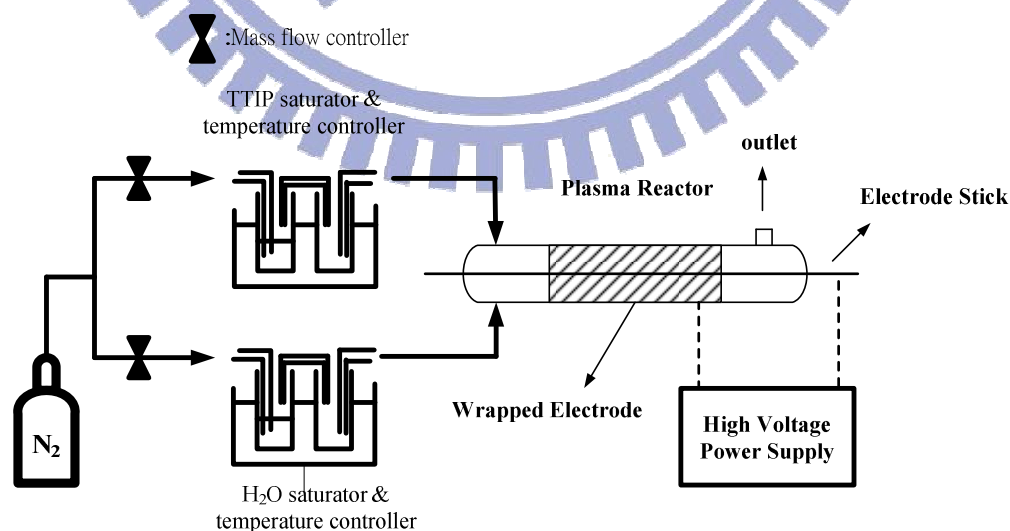


圖3-2 常壓電漿輔助程序合成法(APPENS)製備氮摻雜二氧化鈦 (N-TiO₂)光觸媒之設備配置圖

3.3.1.2 中孔洞分子篩MSP之製備

本研究所使用之吸附材為中孔洞分子篩MSP，參考Hung and Bai (2008)之製備方法，圖 3-3為實驗系統配置圖，而系統主要配件包括氣膠產生器(超音波霧化器)、兩段式管狀高溫爐與粉體蒐集端(不鏽鋼濾紙夾與真空幫浦)。

其透過氣膠自組裝製備方法(EISA)以十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)作為自組裝結構之模版，四乙基正矽酸鹽(TEOS)作為矽源，並與乙醇(ethanol)、水(H₂O)、鹽酸(HCl)混和，其莫耳比為TEOS: 0.18 CTAB: 10 ethanol: 40 H₂O: 0.008 HCl，混和攪拌30分鐘之後，以超音波震盪霧化器使其霧化，並透過高壓空氣(流量為2SLPM)之攜帶，經過兩階段式高溫爐(其溫度分別為150°C與550°C，其中反應管長度為100cm、內徑為0.5inch)，最後經由玻璃纖維濾紙(1 μm mesh)蒐集，如圖 3-4所示。

將濾紙蒐集之中孔洞材料放入陶製坩鍋，置入控溫至550°C之高溫爐，鍛燒4小時，使介面活性劑鍛燒揮發後即可形成具孔洞顆粒結構之微粒材料。

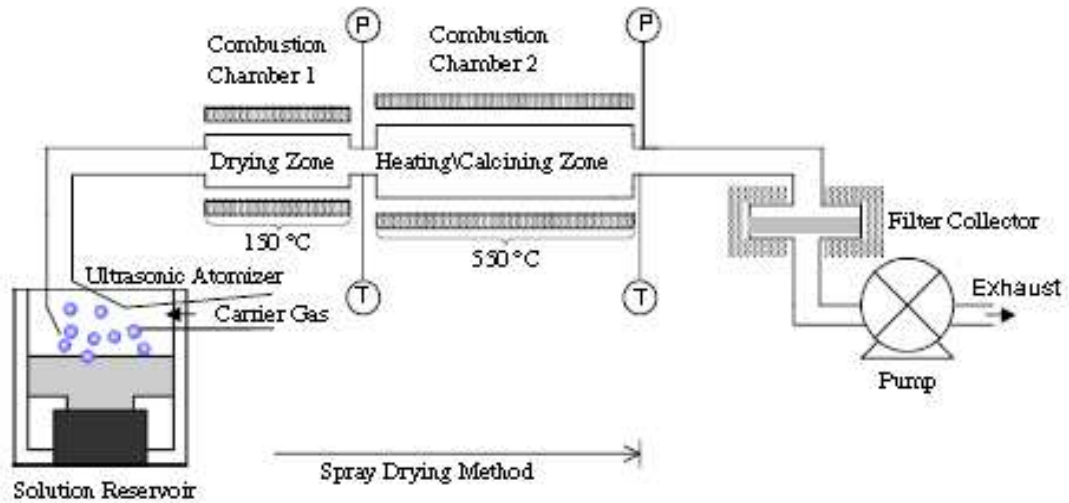


圖3-3 氣膠自組裝製備方法(EISA)製備中孔洞分子篩MSP之設備配置圖(Hung and Bai,2008)

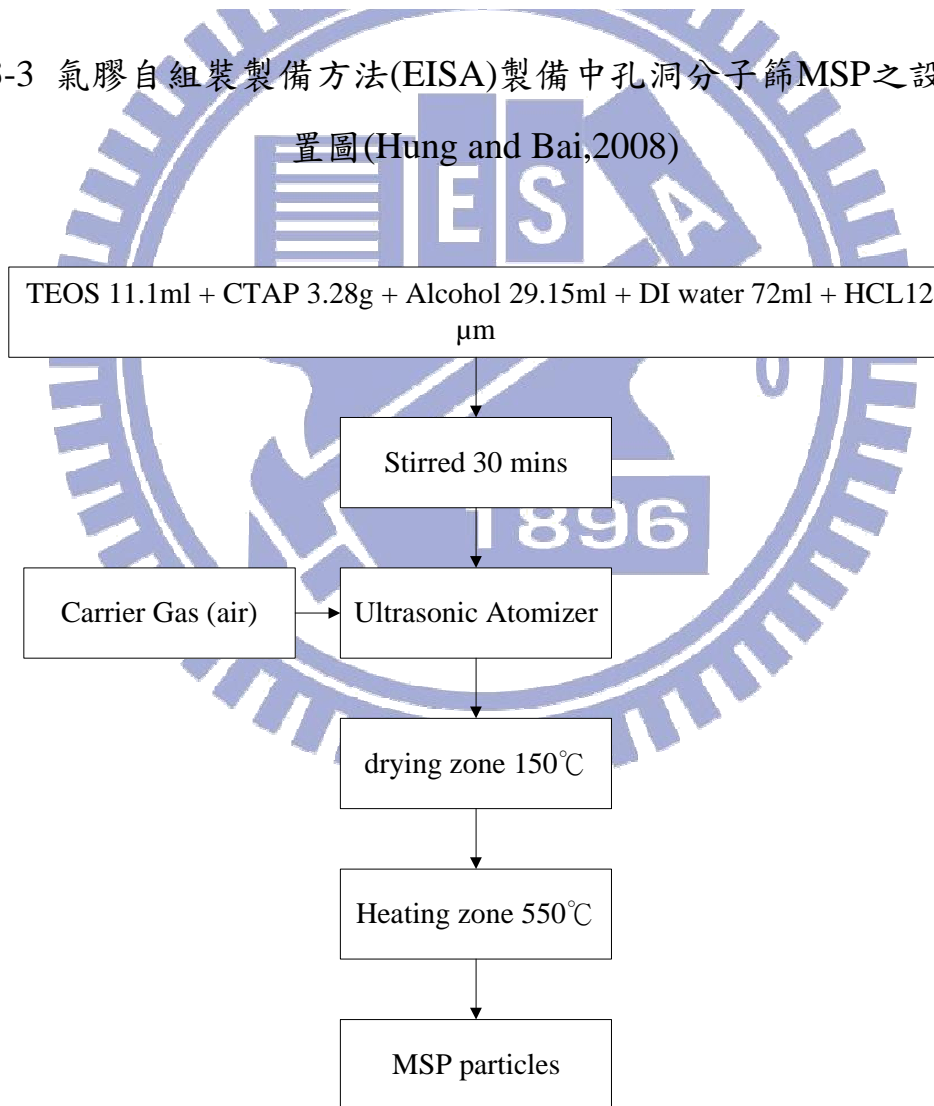


圖3-4 MSP之氣膠自組裝(EISA)製備流程圖

3.3.2 實驗複合材料製備

本研究採用機械混合方式(mechanical mixing)製備N-TiO₂/MSP複合材料，其製備流程如圖3-5所示：先取固定劑量之MSP樣品與固定劑量之N-TiO₂樣品後，加入20ml去離子水，以磁石攪拌1小時並配合超音波震盪10分鐘，最後以120°C乾燥6小時後再以450°C鍛燒6小時即可得到N-TiO₂/MSP複合材料成品。

利用上述流程共製備出5種不同樣品，如表3-1所示。其中40、60、80代表樣品中含N-TiO₂光觸媒之重量百分比，分別代表含有40%、60%、80%的光觸媒重量含量(as wt.%)。樣品N-TiO₂與MSP則為實驗中的對照組，分別代表單純光觸媒與單純吸附材之樣品。

表3-2為改變不同種類光觸媒(ST-01與N-TiO₂)與不同種類吸附材(MSP與H-ZSM5沸石)之重量百分比，其製備程序皆與上述方法相同，其中光觸媒含量皆為60% (wt.)。實驗中每個樣品所使用之總重量皆為0.1g ± 0.01g，個別均勻塗敷在玻璃基材上，再放入反應器中進行測試。

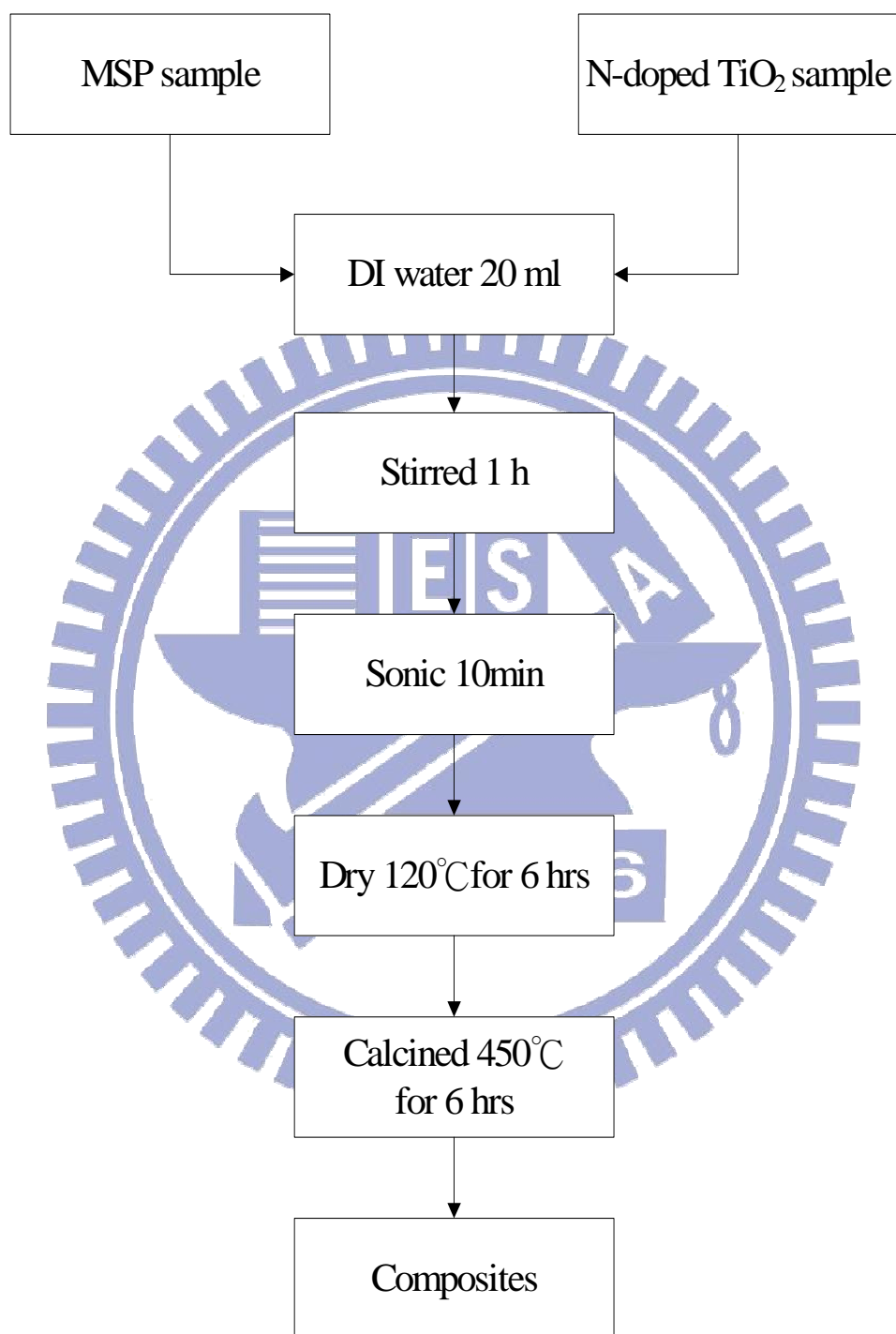


圖3-5 N-TiO₂/MSP複合材料製備流程圖

表3-1 複合材料樣品中光觸媒與MSP含量比較

(總重量皆使用 $0.1 \pm 0.01\text{g}$)

樣品名稱	N-doped TiO ₂ (wt.%)	MSP (wt.%)
MSP	0	100
N-TiO ₂ (40)/MSP	40	60
N-TiO ₂ (60)/MSP	60	40
N-TiO ₂ (80)/MSP	80	20
N-TiO ₂	100	0

表3-2 不同複合材料樣品中光觸媒與吸附材含量

(總重量皆使用 $0.1 \pm 0.01\text{g}$)

樣品名稱	光觸媒(wt.%)	吸附材(wt.%)
N-TiO ₂ (60)/MSP	60	40
N-TiO ₂ (60)/Zeo	60	40
ST-01(60)/MSP	60	40
ST-01(60)/Zeo	60	40

3.3.3 材料之特性分析

3.3.3.1 X 光粉末繞射分析(X-Ray Powder Diffraction ; PXRD)

本研究使用清華大學貴儀中心之 Rigaku X-ray diffractometer 進行樣品的結構分析；以 Cu K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 為放射源，操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描範圍 2~30 $^{\circ}$ ，掃瞄速度 4 $^{\circ}$ /min。

X 光繞射儀的原理，即是當 X 光照射於一物體的表面時，除了會產生反射光以外，並會透過物體表面，在下層的各層結晶面位置產生反射光，因為下層之反射光比上一層的反射光多走一段 CB-BD 距離(見圖 3-6)，因為反射光的行走距離不同，而使的光線產生布拉格繞射現象，其公式如下：

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

其中當做為布拉格繞射計算時 $n=1$

λ ：入射光波長

d ：晶格距(如圖 3-6)

θ ：入射角

X 光粉末繞射儀光譜之所以可以鑑定結晶性物質的存在，是因為粉末的某些角度之表面的結晶結構若是規律的成某平面排列，當 X 光照射後則會產生繞射現象。粉末內部的晶格排列情況皆會影響到會產生繞射的角度及其強度，因此可觀察出不同樣品其中的晶格差異，並鑑定出某一結晶物質的存在。為瞭解複合材料之孔洞結構上的差異，故本篇研究以角度($2\theta=2\sim 30^{\circ}$)的繞射角分析複合材料之孔洞晶格排列。

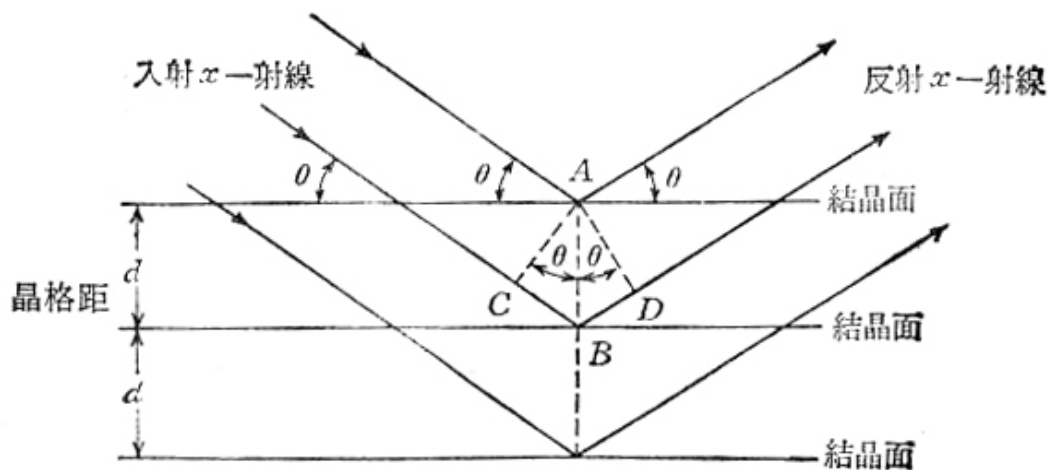


圖3-6 X-射線在結晶面間的繞射示意圖(林怡君，2006)

3.3.3.2 紫外光/可見光 分光光譜儀分析(UV-Vis spectrophotometer)

本研究利用 HITACHI U3010 spectrophotometer 進行樣品之光學特性分析並以氧化鋁(Al_2O_3 oxide)作為參考物，在室溫下進行分析。光譜掃描範圍由 800 至 190 nm，掃描速度為 60 nm/min。

紫外與可見光譜術(ultraviolet and visible spectroscopy)是用來偵測分子的電子躍遷能量(或頻率)的技術，此技術利用紫外與可見光和分子作用所產生的電子躍遷(electronic transition)的原理，分子處於基態時受電磁波擾動(被激發)，使得電子自能量較低(基態)的分子軌域躍遷到另一個能量較高(激發態)的分子軌域，來記錄分子吸收光之後所呈在電子激發態時的振動模式(vibronic modes)，記錄吸收光的強度對波長(λ)所得的圖，即稱為紫外與可見光譜，可作為鑑定分子之用。

一般說來，可見光的波長範圍指的是 $\lambda = 400\text{-}800$ nm，紫外(UV)光的波長範圍指的是 $\lambda = 200\text{-}400$ nm，也有人將紫外(UV)光進一步細分如下： $\lambda = 320\text{-}400$ nm 稱為 UVA 紫外光， $\lambda = 280\text{-}320$ nm 稱為 UVB 紫外光， $\lambda = 200\text{-}280$ nm 稱為 UVC 紫外光。對於含過渡金屬元素的

分子，若吸收了光則可能造成 d 軌域的電子躍遷，因電子基態和激發態的能階差較小，光的波長常落在可見光的波長範圍。

電子躍遷的過程，除了分子結構會改變之外，也會伴隨著分子振動，所以紫外與可見光譜也包括了電子激發態時的分子振動的訊息。當分子在激發態或基態時，多數振動模式的頻率只有些微差距，但有些振動模式的頻率也有明顯不同，在標定紫外與可見光譜線時，常可參考紅外光譜所測得的分子振動頻率數據。

3.3.3.3 掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

本研究利用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700I 高解析度場射掃描顯微鏡(HR-SEM)進行樣品分析。SEM 利用加熱燈絲發射之電子束，經柵極聚焦後與成約幾十毫米大小之點光源，在陽極加速電壓作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成之電子光學系統，匯聚成一細小約幾個奈米之電子束在聚焦至試樣表面，在末端透鏡上之掃描線圈使電子束在試樣上掃描，並透過高能電子束與物質交換作用產生各種電子訊號，訊號經檢測器(detector)接收並透過放大器放大後，傳送至顯像管成像，觀察試樣表面型態。

3.3.3.4 穿透式電子顯微分析 (Transmission electron microscopy, TEM)

本研究利用中興大學奈米科技中心之 JEOL JEM 1210 高解析穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)進行樣品之分析。取 5-10 毫克樣品置於乙醇之中以超音波震盪分散均勻，再以針筒取一到兩滴溶液低於銅網上。待樣品乾燥後，進行樣品型態分析，操作時之加速電壓為 120kV。

高解析穿透式電子顯微鏡的基本構造分為電子槍、真空柱 (vacuum column) 及攝影室 (camera chamber) 三個主要部分。其基本原理是利用電子槍提供陰離子電子束，經過高電壓加速後，在真空柱中形成一條電子束並經過兩個電磁透鏡聚焦，減小電子束之直徑，使得電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，這些電子束再經過電磁透鏡，放大聚焦後在螢光版上形成影像。

3.3.3.5 傅立葉紅外線光譜分析 (Fourier transform infrared, FTIR)

將樣品與 KBr 以 1:10 的比例均勻混合，置於壓片槽中壓成原形片狀，其後再置於傅立葉紅外線光譜儀樣品槽中進行分析，掃描波數由 400 至 4000 cm^{-1} 。

整個輻射電磁波涵蓋的範圍非常的廣，光子所具有的能量也不同，對於不同能量光子在與物質反應時則會有不同的躍遷情形。所謂紅外光，一般定義是指波長在可見光 ($0.78\mu\text{m}$) 和微波 ($1000\mu\text{m}$) 間的電磁波。從微觀的角度來看，分子是隨時保持著振動或轉動，若吸收適當頻率的紅外光，會使躍升為激發態的分子，所以我們可以透過紅外光譜來瞭解分子的結構，作為鑑定分子結構的工具。我們所研究的是屬於固體樣品，分子和分子間彼此會束縛，所以看不到轉動譜峰，只有振動譜峰。紅外光檢測對於樣品來說，是屬於一種非破壞性的分析，樣品在進行紅外光譜量測之後，並不會造成原本結構的破壞或改變。

3.3.4 氣體分析

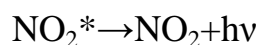
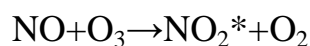
3.3.4.1 氣相層析儀

本研究以氣相層析儀 (Gas Chromatography GC-FID, SRI 8610C), 作為定量分析之儀器, 分析反應前後氣體中之VOC濃度, 進而計算出該VOC之去除率。每次以氣密式注射針抽取1 mL 之出流氣體注入GC的注射端, 利用不同物種在毛細層析管柱 (60 m × 0.32 mm I.D., Stabilwax) 中停留時間不同之特性, 將物種分離。之後FID將VOC燃燒離子化後得到電流訊號大小, 經積分計算出積分值再對照檢量線, 即可得知VOC之濃度。

3.2.4.2 NO/NO₂化學激光分析儀

研究以 NO/NO₂ 化學激光分析儀(NO/NO₂ analyzer, SIR S5012) 分析反應前後氣體中之NO與NO₂濃度; 其抽取流量為200 cc/min, 偵測極限為0-20 ppmv。

化學激光為某特定化學反應所引發之輻射光, 這種現象是在1960年代末期有人發現NO和O₃反應後發出波長由600至2400nm之激發光。其反應如下:



以這種原理設計之NO監測儀只選定一濾光鏡使波長在600-900nm之光譜能作用而偵測出NO之濃度。

NO_x通常包括NO及NO₂兩部份, NO₂本身和O₃不會有這種反應, 必須先還原成NO後再經過上述步驟被量測出來。大多數之商用監測儀都含有一套觸媒轉換設備, 使NO₂還原NO, 其反應如下:

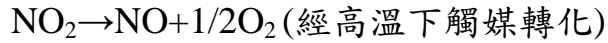


圖3-7即顯示此種NO_x監測儀之操作概念，臭氧是由石英管所發出之紫外線使O₂氧化生成，並使臭氧過量供應以確保NO氧化之反應完全並避免驟冷現象。因為光信號放大器之感應程度與NO分子之數量成正比而非與NO之濃度成正比，所以煙道氣之流量必須非常小心控制。而NO₂轉化成NO之觸媒轉化器通常以不銹鋼或鉬(Mo)為觸媒，此外本研究所使用之NO_x監測儀備有自動切換系統，可以同時且連續地顯示NO及NO₂之濃度。

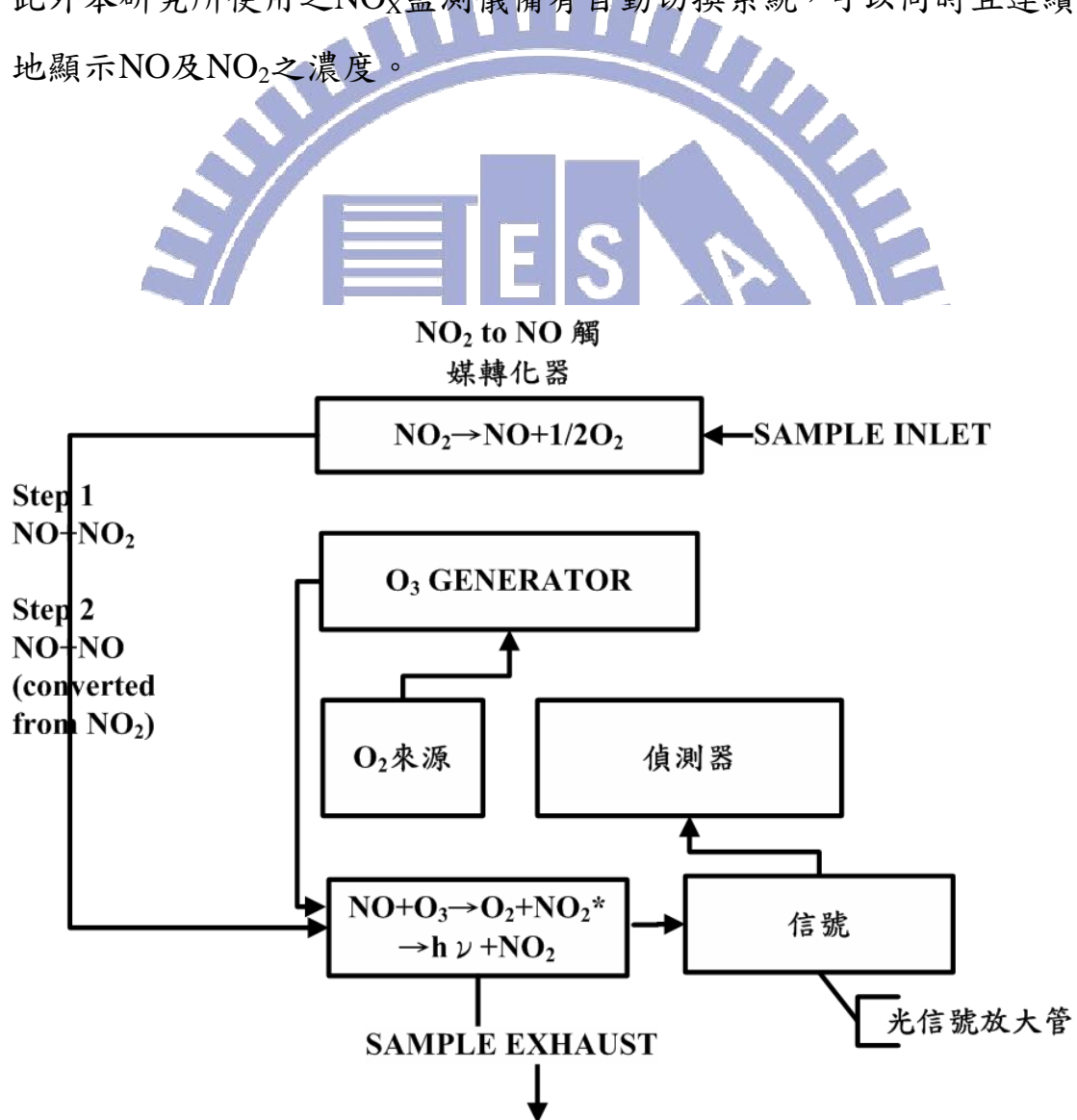


圖3-7 NO/NO₂化學激光分析儀示意圖(林亮毅，2008)

3.4 樣品塗敷之方法

在光催化實驗開始前先將樣品均勻塗敷於玻璃基材(50 mm × 300 mm × 1 mm)上，進行後續效率測試。首先將玻璃基材放置110°C烘箱內1小時後取出，待其降溫後量測玻璃基材初始重量，並紀錄之。同時我們取0.1g樣品於100ml去離子水中，經超音波震盪20分鐘使其均勻分散之後，利用霧化器噴槍將均勻分散的樣品混合液噴灑在玻璃基材上，而此時的玻璃基材需要在加熱板上操作(加熱板上的溫度需低於200°C)。噴灑完畢後待基材冷卻再秤重，以前後玻璃基材重量差異決定披覆樣品的重量，若不足0.1g則必須再重複噴灑，使最後玻璃基材上披覆的樣品重量皆相同($\pm 0.01\text{g}$)。

3.5 NO與VOCs觸媒反應之實驗流程

本研究之測試方式，是採以連續流式反應器作為效率測試方法，反應系統的配置如圖 3-8 所示，本研究採用 Acetone 作為 VOCs 的來源。於實驗進行前，使用光強度計(USB2000, Ocean optics)測定可見光強度，而實驗所需之 Acetone 與 NO 流量經由質量流量控制器控制一定流量後均勻混合進入反應器中，並控制 Acetone 及 NO 初始濃度之基本條件值分別在 $110 \pm 10 \text{ ppm}$ 與 $17 \pm 1 \text{ ppm}$ ，相對濕度則固定在 $53 \pm 5\% \text{ RH}$ ，如表 3-3 所示。

實驗的進行控制在恆溫箱中(溫度設定 25°C)，氣體在觸媒上方停留時間為 27 秒(於 25°C 下，氣體總流量使用 500ccm)，反應氣流通過總長度為 30 公分×5 公分之玻璃基材，其上方均勻披覆所需測試之樣品。反應系統所使用的光源分別為可見光(日光燈管)，並分別利用氣相層析儀與 NO/NO₂ 分析儀量測 Acetone 與 NO/NO₂ 的濃度變化分析。

在實驗開始前必須先等待前端的NO與VOCs濃度穩定後，再將氣體通入反應器中，此時便開始進行反應計時，並且在通入反應氣體前即開啟燈源，實驗過程中不中斷光源之供給。

為了探討不同前驅物體積流率比之N-TiO₂光觸媒對於Acetone、NO轉化率及NO₂副產物選擇性之影響，分別改變前驅物體積流率比範圍為1、2、4與8，以得到最佳前驅物比例。

在比較不同種類之複合材料樣品時，塗敷前述實驗所得之最佳前驅物比例材料(N-TiO₂(60)/MSP、N-TiO₂(60)/Zeo、ST-10(60)/MSP與ST-01(60)/Zeo)於玻璃基材上，並以相同之實驗條件進行量測Acetone與NO/NO₂的濃度變化。

實驗分別以初始停留時間27sec (500ccm) 與NO之初始濃度(17ppm)為對照組，分別改變停留時間為75sec (180ccm) 與NO濃度為0、5、10與20ppm，以得到本實驗之最佳實驗條件。

最後為了探討污染物單獨與同時存在時，所產生之協同或競爭去除的影響，改變Acetone濃度為0、50、110、150、200、300、400與500ppm。並透過FTIR之偵測反應後之複合材料樣品上之硝酸鹽訊號，觀察此訊號對Acetone/NO個別或同時存在時，其去除效果之影響。

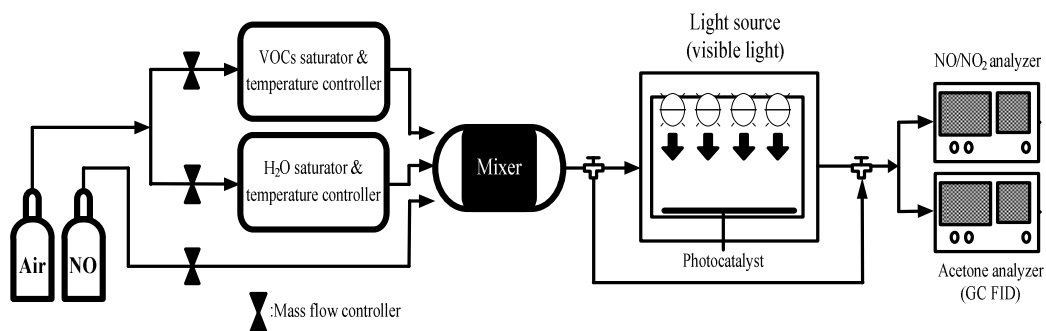


圖 3-8 可見光光催化實驗系統配置圖

表3-3 實驗系統基本參數值

實驗參數	基本控制條件	變化範圍
溫度 (°C)	25±3	-
相對溼度 (%)	53±5	-
攜帶氣體	空氣	-
氣體停留時間 (secs)	27	27, 75
氣體總流量 (ccm)	500	180, 500
玻璃基材大小 (mm)	50×300×1	-
樣品塗數量 (g)	0.1	-
可見光光源 (Watt)	日光燈(5×10W)	
光強度 ($\mu w / cm^2$)	300	
一氧化氮(NO)初始濃度 (ppm)	17±1	0, 5, 10, 17, 20
丙酮(Acetone)初始濃度 (ppm)	110±10	0, 50, 110, 150, 200, 300, 400,500
FTIR 偵測硝酸鹽訊號之 污染物濃度 (Acetone ; NO ppm)	0, 5 ; 50, 5 ; 500, 5	

第四章 結果與討論

4.1 樣品分析

4.1.1 X光粉末繞射分析 (X-ray Powder Diffraction, PXRD)

圖 4-1a 為單獨 MSP、光觸媒/MSP 複合材料 (N-TiO₂(40)~(80)/MSP) 與單純光觸媒 (N-TiO₂) 樣品之 XRD 分析圖譜，由樣品之 XRD 圖譜分析結果可得知，TiO₂ 銳鈦礦 (anatase) 晶相的主要特徵訊號波峰約在 2θ 為 25.4° 處，對照圖譜可判定 N-TiO₂ 為 (anatase) 晶相。由文獻上得知，氮摻雜二氧化鈦之晶相為銳鈦礦 (anatase) 在吸收光譜中出現紅移 (red-shift) 之現象，相對於金紅石 (rutile) 晶相之氮摻雜二氧化鈦晶體只顯示出小部分之藍移現象 (blue-shift)，故若以銳鈦礦晶相之氮摻雜二氧化鈦晶體能有較寬廣之可見光吸收範圍 (Kang et al., 2008)。由圖譜發現合成製備後複合材料之晶相與原先光觸媒一致，因此製備的過程並不破壞原有的光觸媒性質。

圖 4-1b 為單獨 MSP、光觸媒/MSP 複合材料 (N-TiO₂(60)/MSP) 與單獨光觸媒 (N-TiO₂) 樣品之 XRD 分析圖譜，由結果得知 MSP 孔道結構的主要特徵訊號波峰約在 2θ 為 2.7° 處。而在此範圍內並沒有 TiO₂ 銳鈦礦 (anatase) 晶相的特徵訊號，且由圖譜發現製備後複合材料之孔道結構與原先吸附材 (MSP) 一致，因此推斷製備的過程並不破壞原有的吸附材性質。

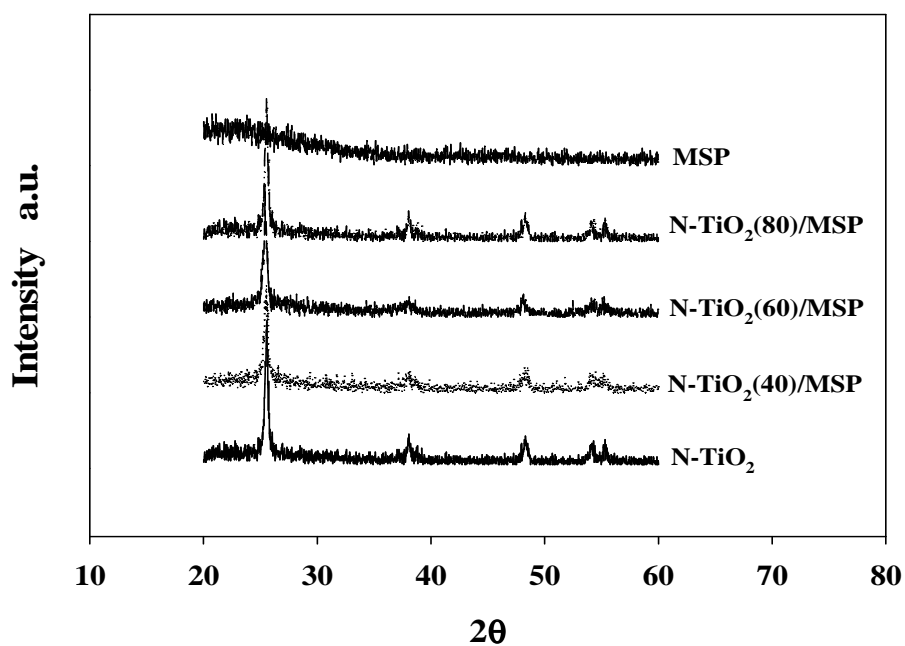


圖4-1a MSP樣品、光觸媒/MSP複合材料(N-TiO₂(40)~(80)/MSP)與N-TiO₂光觸媒樣品之XRD分析圖譜

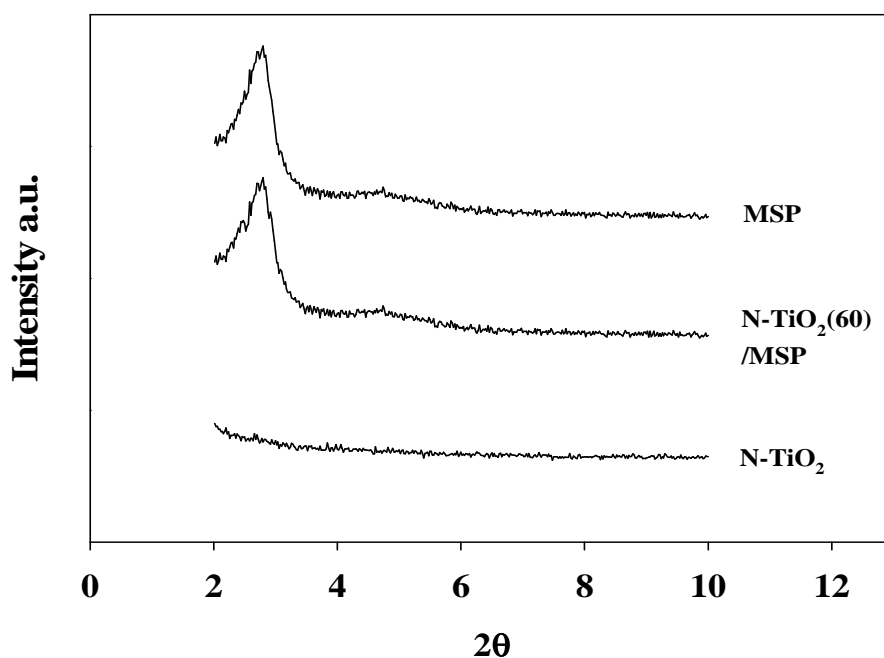


圖4-1b MSP樣品、光觸媒/MSP複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)與N-TiO₂光觸媒樣品之XRD分析圖譜

4.1.2 紫外光/可見光分光光譜儀分析(UV-Vis spectrophotometer)

圖4-2a 為不同樣品前驅物(TTIP與H₂O)體積流率比之UV-Vis吸收光譜分析結果，由圖譜分析結果得知，於波長為420nm以下，吸收強度TTIP/H₂O= 4 > TTIP/H₂O= 2 > TTIP/H₂O= 8 ≈ TTIP/H₂O= 1，波長為420nm以上時，各樣品之吸收強度並無明顯之差距，但其皆於可見光範圍有吸收波長。

圖4-2b 為樣品之UV-Vis吸收光譜分析結果，經由圖譜分析結果可得知，除了MSP無特定吸收光波長外，商用光觸媒ST-01於380nm以下波長有顯著吸收，屬於紫外光吸收波長範圍；而N-TiO₂於500nm以下有吸收波長屬於可見光範圍。並且隨著N-TiO₂的含量增加，其吸收強度也會隨之增加，但是N-TiO₂之比例達到60%以上時與單獨N-TiO₂樣品已無明顯之差距，推測可能是因為分析樣品時填充之量不多使其所吸收之光能量沒有太大之差別。

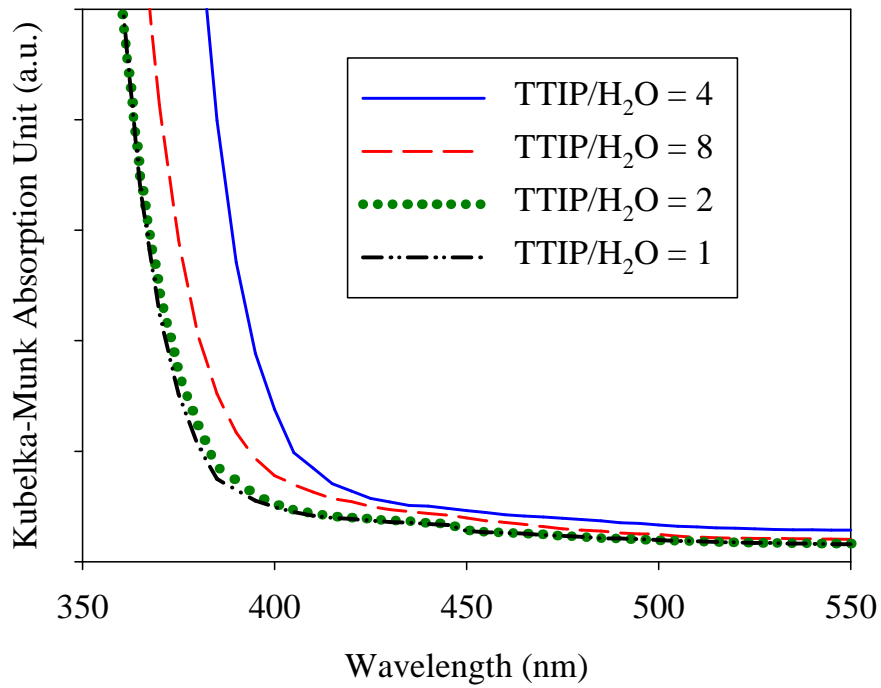


圖4-2a 樣品不同前驅物體積流率比之UV-Vis吸收光譜分析圖譜

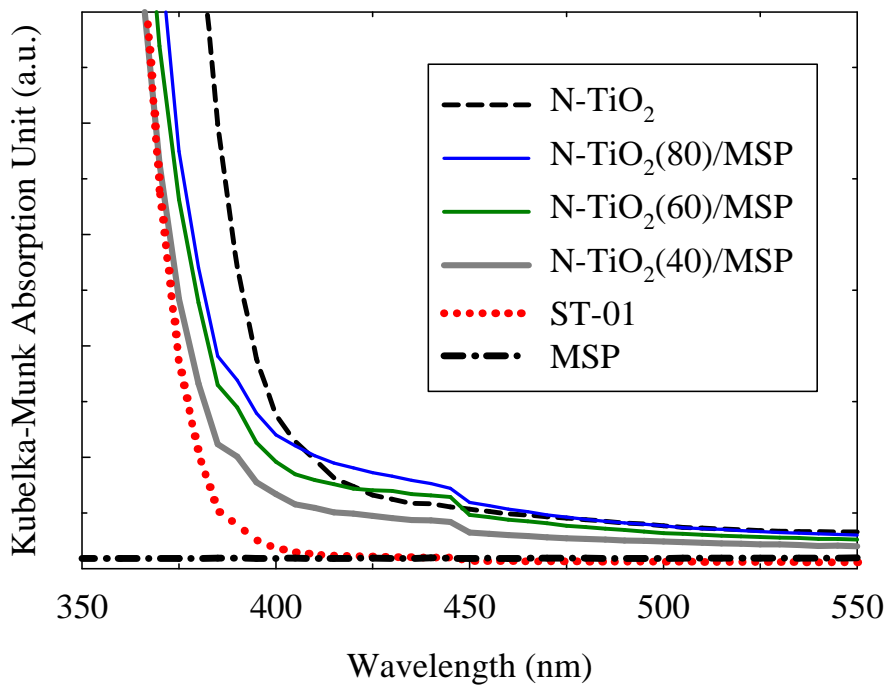


圖4-2b MSP、N-TiO₂(60)/MSP、ST-01、N-TiO₂之UV-Vis吸收光譜分析圖譜

4.1.3 掃描式電子顯微分析 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

圖4-3a ~ 4-3c 依序為樣品N-TiO₂、MSP與N-TiO₂/MSP之SEM分析結果，由圖4-3a發現，透過常壓電漿輔助程序合成法所生產之N-TiO₂顆粒十分均勻，其顆粒粒徑大小約為20 ~ 40nm左右；而由圖4-3b分析結果可知，MSP之外觀呈現圓球形狀且顆粒較N-TiO₂大，其粒徑範圍約為0.5 ~ 3 μ m；由圖4-3c之SEM分析影像可清楚發現N-TiO₂確實批覆分佈於MSP表面，但其並未完全包覆MSP表面，因此MSP之表面依然具有吸附之功能，並透過與光觸媒之結合，使複合材料兼具吸附與光催化之特性。



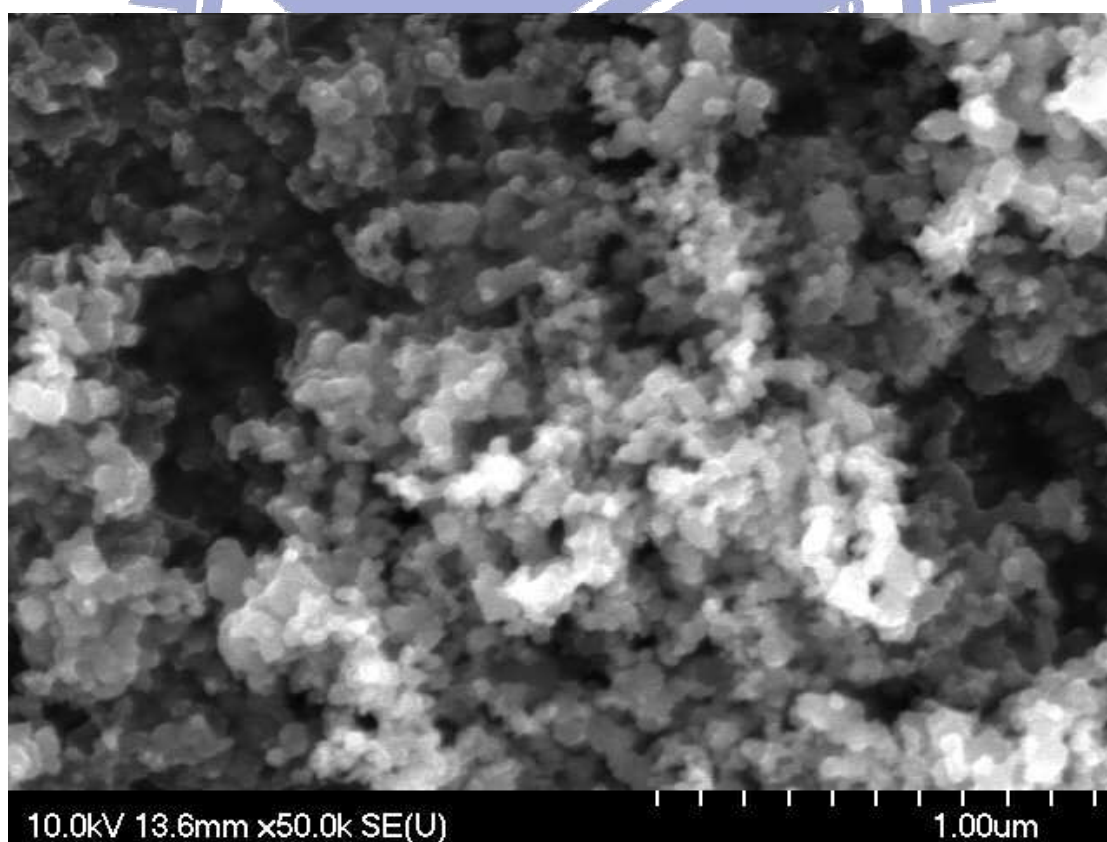
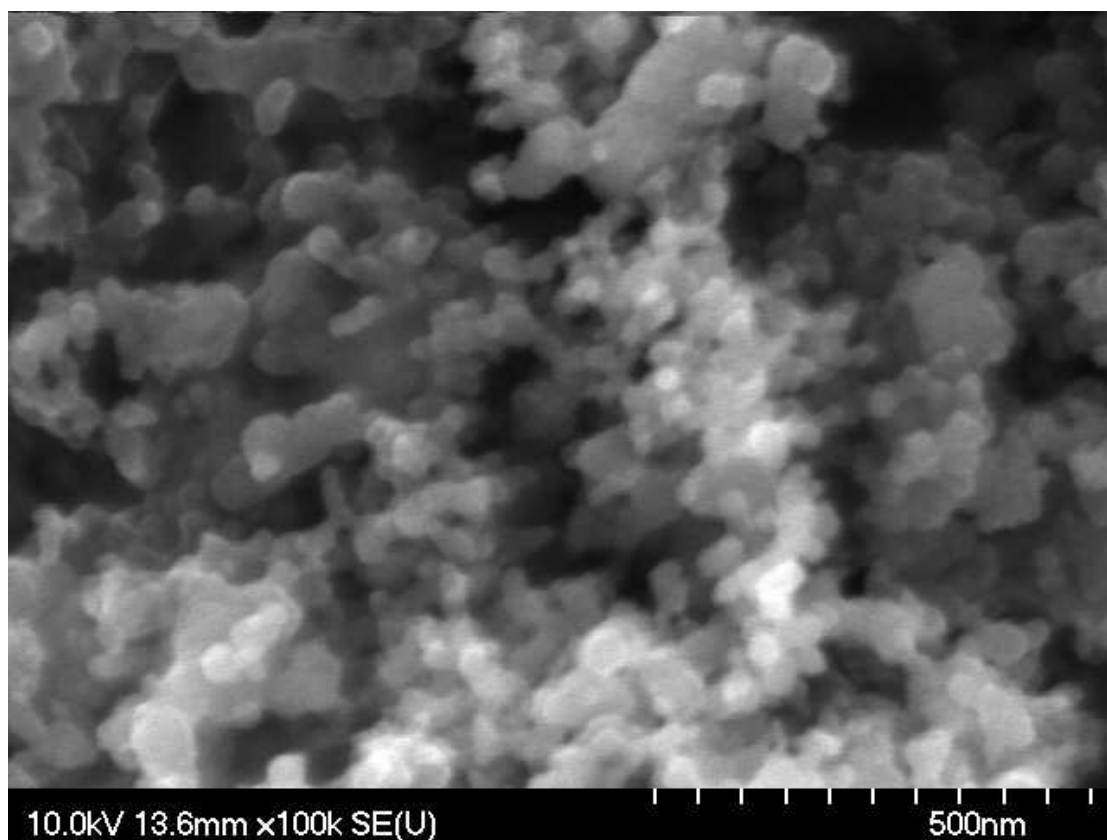


圖4-3a N-TiO₂樣品

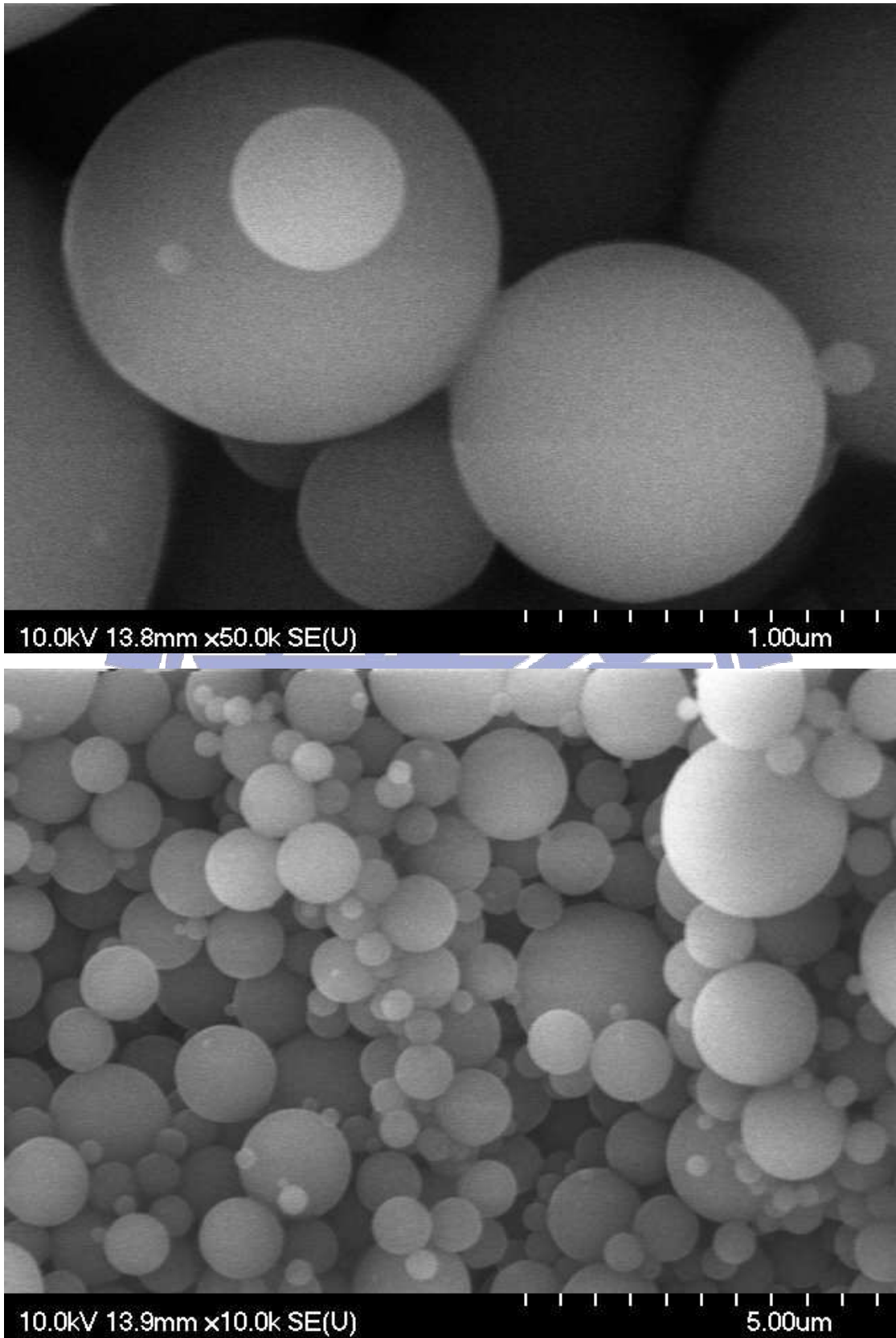


圖4-3b MSP樣品

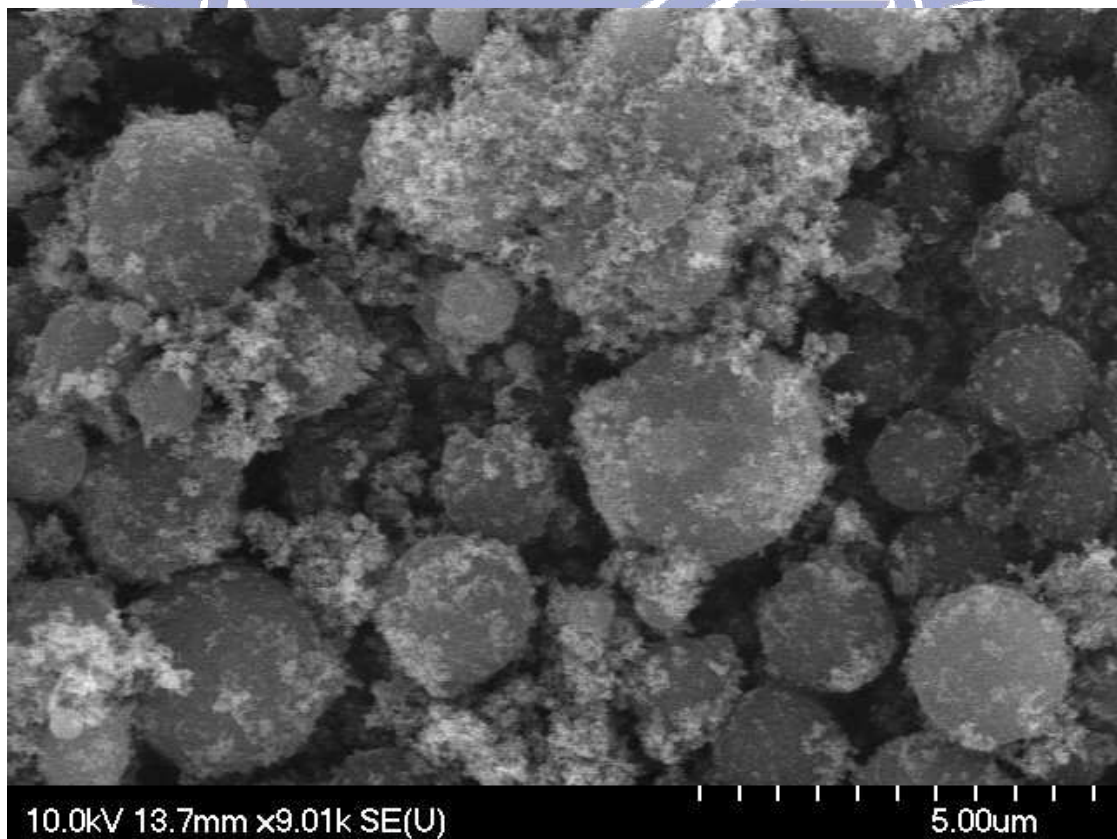
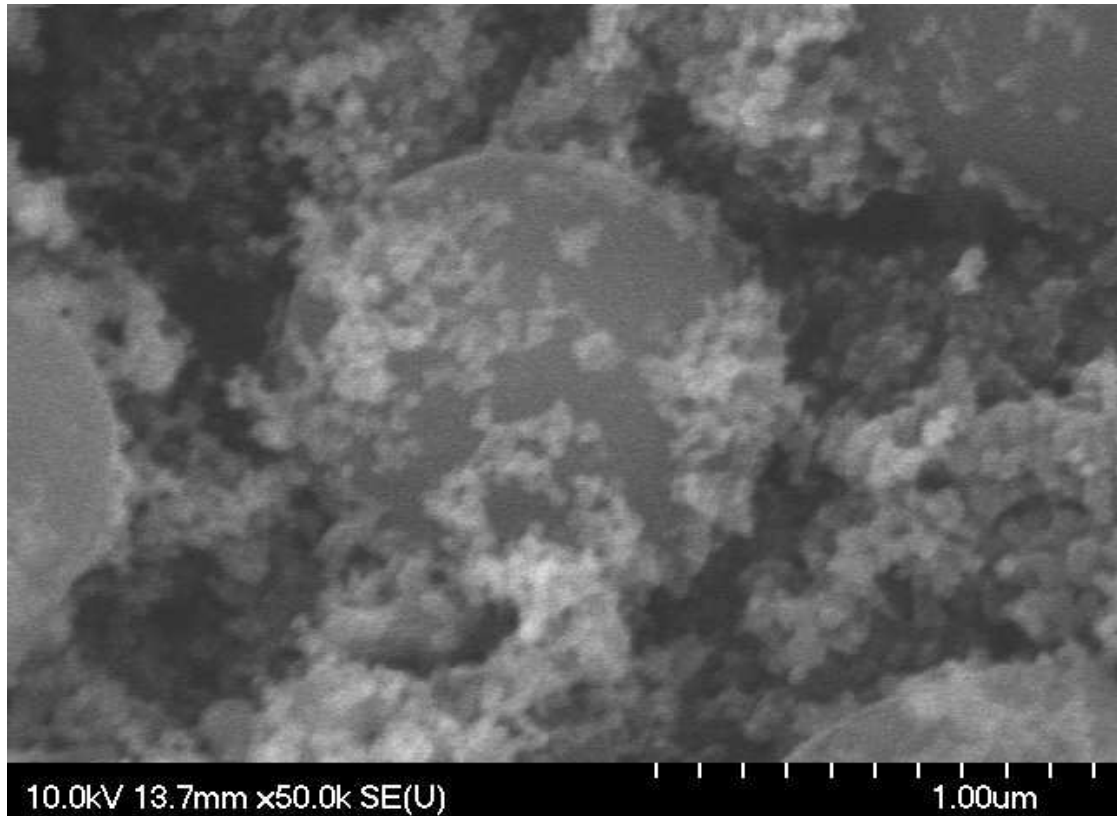


圖4-3c N-TiO₂/MSP樣品

4.1.4 穿透式電子顯微分析 (Transmission electron microscopy, TEM)

圖4-4a ~ 4-4c 依序為樣品N-TiO₂、MSP與N-TiO₂/MSP之TEM分析結果，由TEM圖譜a上可更清楚發現N-TiO₂之顆粒粒徑大小與SEM圖譜相近，並由結果發現N-TiO₂顆粒表面為不規則形狀且有聚集之現象；而由TEM圖譜b上發現MSP表面呈現規則排列的孔洞結構，並以六角晶型排列；TEM圖譜c為複合材料樣品之分析結果，發現若N-TiO₂覆蓋於MSP表確實會遮蔽其孔洞結構，但N-TiO₂未覆蓋之部分，可觀察出孔洞結構，因此複合材料具有吸附與光催化之能力。



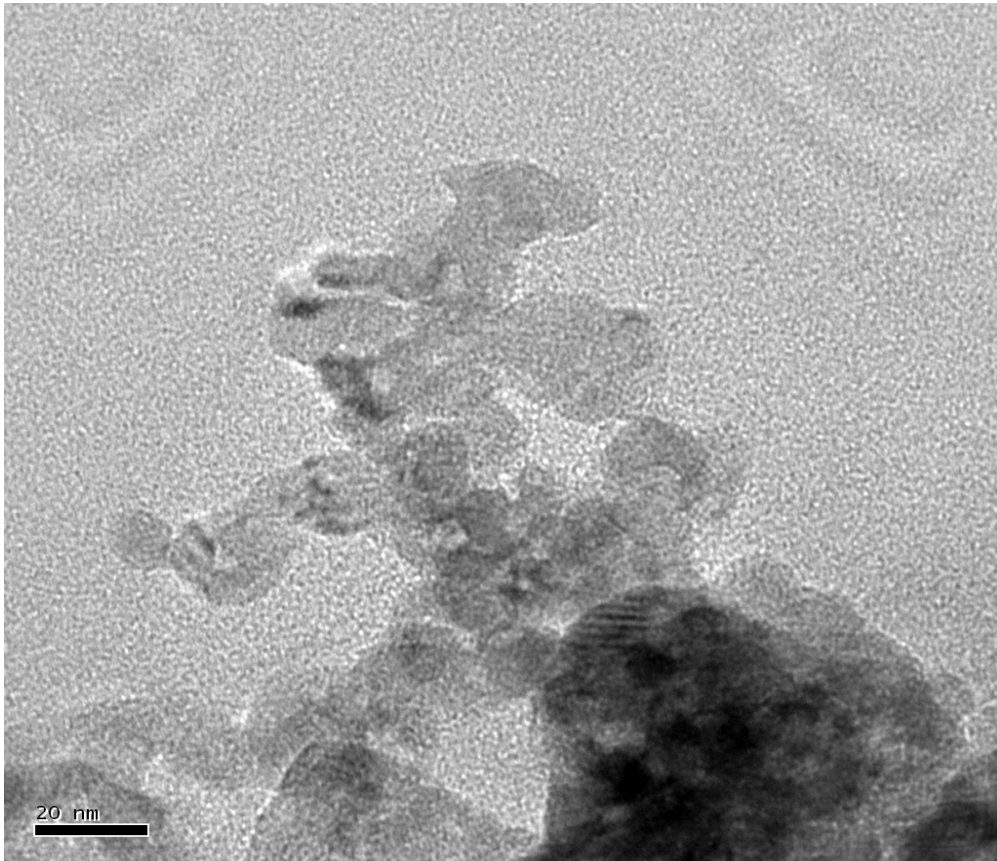


圖4-4a N-TiO₂樣品

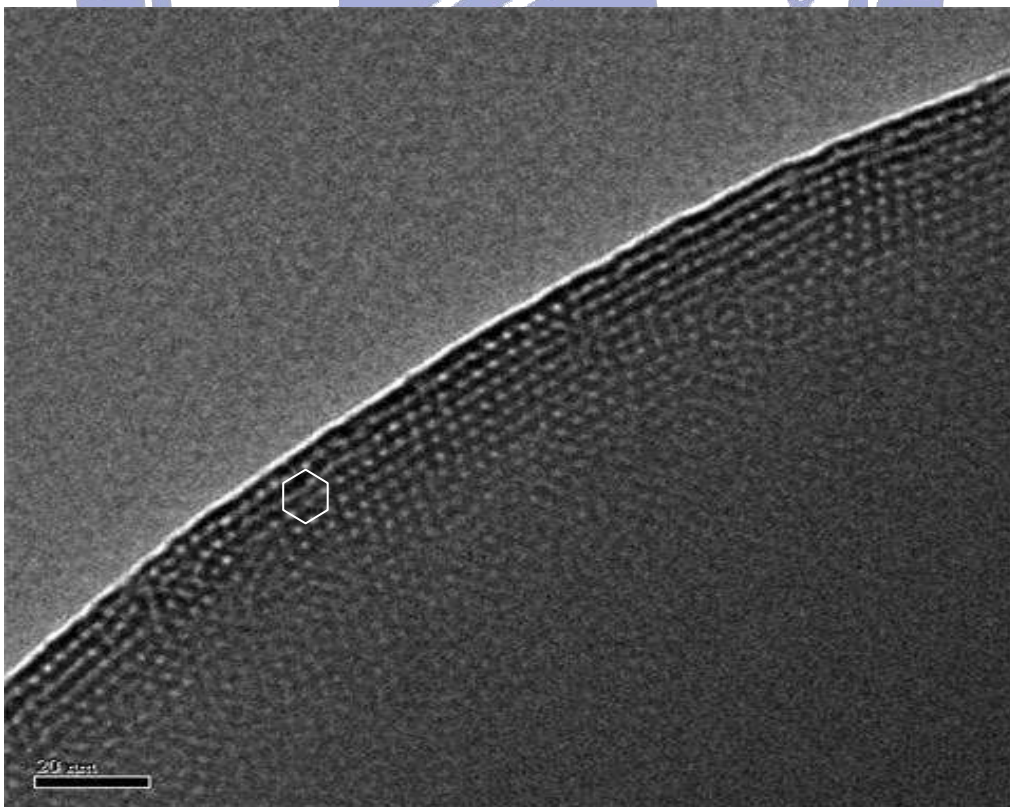


圖4-4b MSP樣品

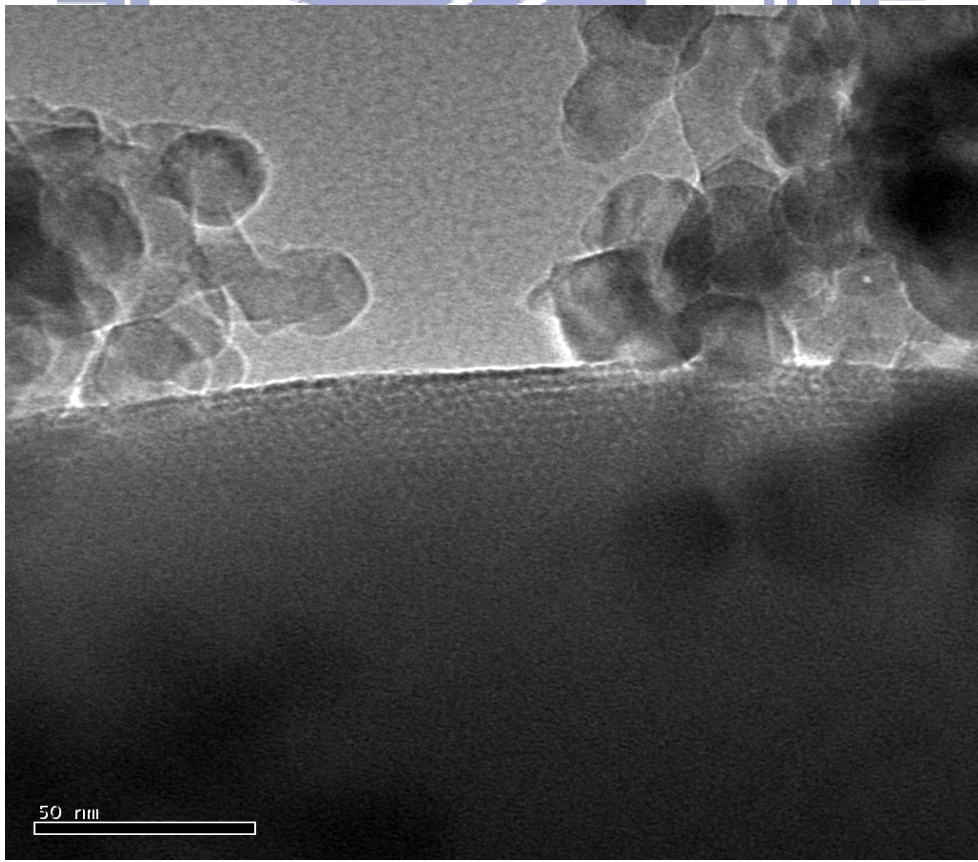
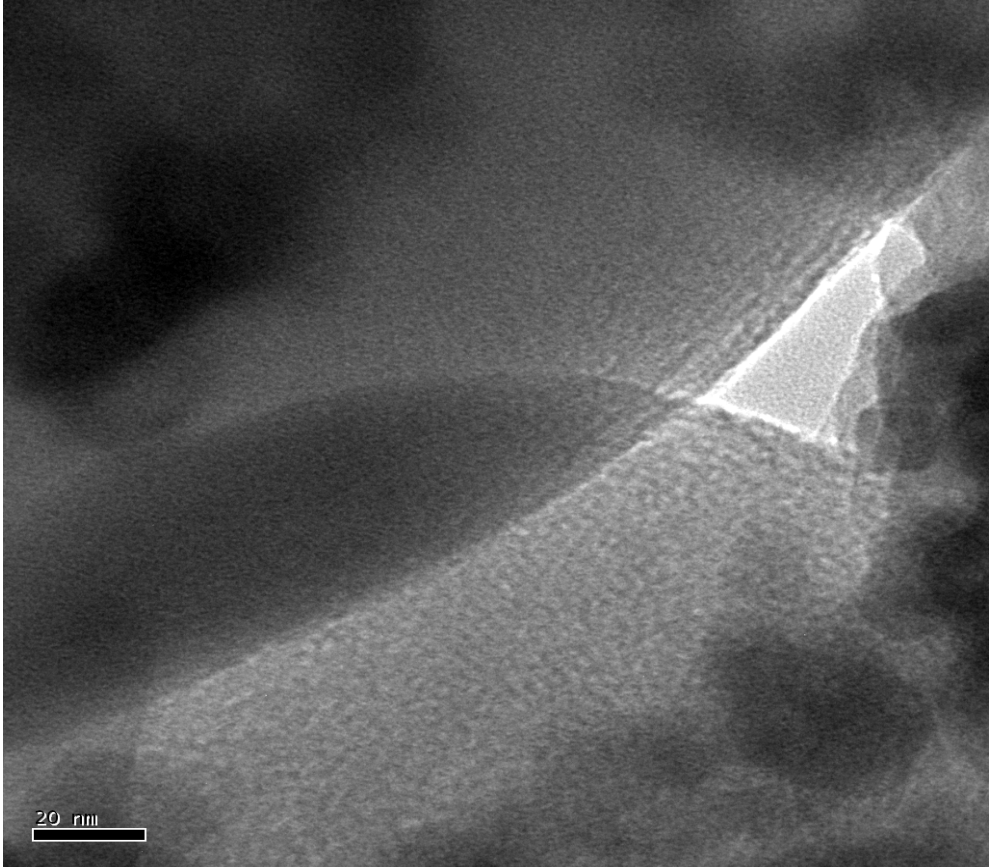


圖4-4c N-TiO₂/MSP樣品

4.2 吸附測試(無光照)

圖4-5 為停留時間27秒(總流量500ccm)時，無光光源之照射下，單獨MSP與N-TiO₂(60)/MSP樣品對於Acetone與NO之吸附測試，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。MSP樣品大約100分鐘後達到吸附飽和，其在反應開始後的60分鐘就已經達到破出濃度，失去原有的除污功能；而N-TiO₂(60)/MSP樣品達到吸附飽和之時間約為40分鐘，而在反應開始20分鐘後及達到破出濃度。

此外，由圖形可觀察出單獨MSP與N-TiO₂(60)/MSP樣品明顯缺乏100%吸附帶，推測原因為本實驗用來吸附Acetone之觸媒量不足所造成之現象；另一方面，單獨MSP與N-TiO₂(60)/MSP樣品對於NO之吸附效率為零，因此得知觸媒對於NO並無明顯之吸附效果。

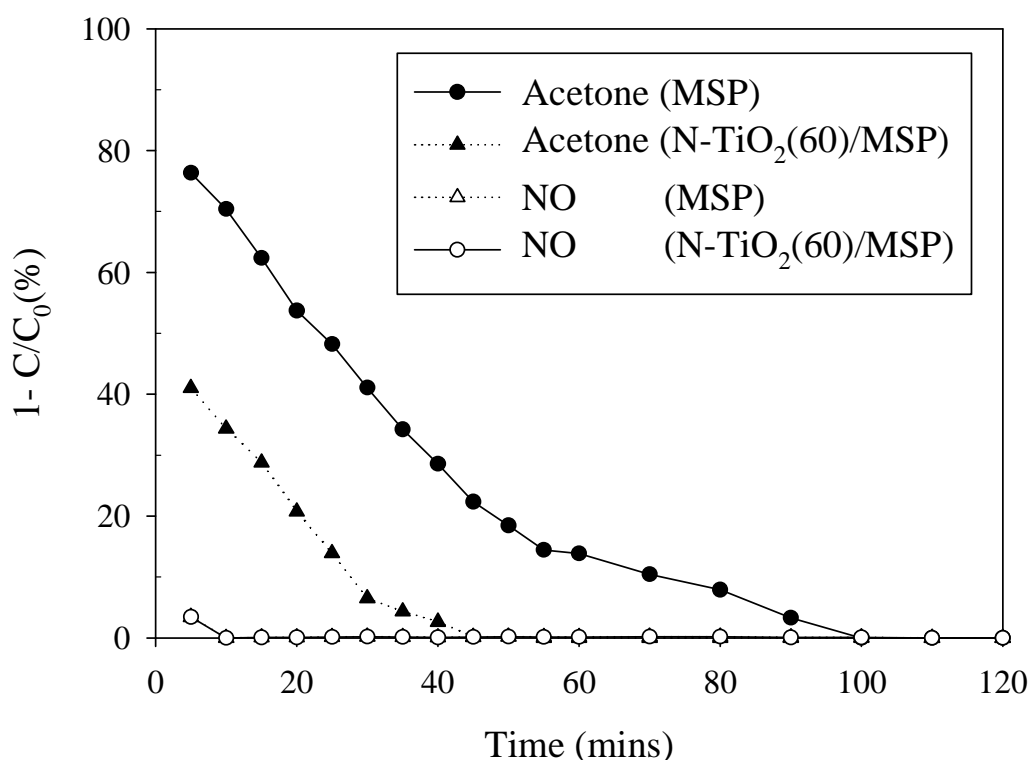


圖4-5 MSP與N-TiO₂/MSP樣品之吸附比較

4.3 光催化測試

4.3.1 空白效率測試

圖4-6 為光催化反應器在可見光光源之照射下，空白效率測試結果(反應器內不含有任何樣品)。由實驗結果得知在可見光照射下，因為自身光解與光催化反應器所造成之Acetone、NO、NO_x去除效果均低於3%，可視為無影響，因此後續的測試中可以忽略背景對去除效率的影響。

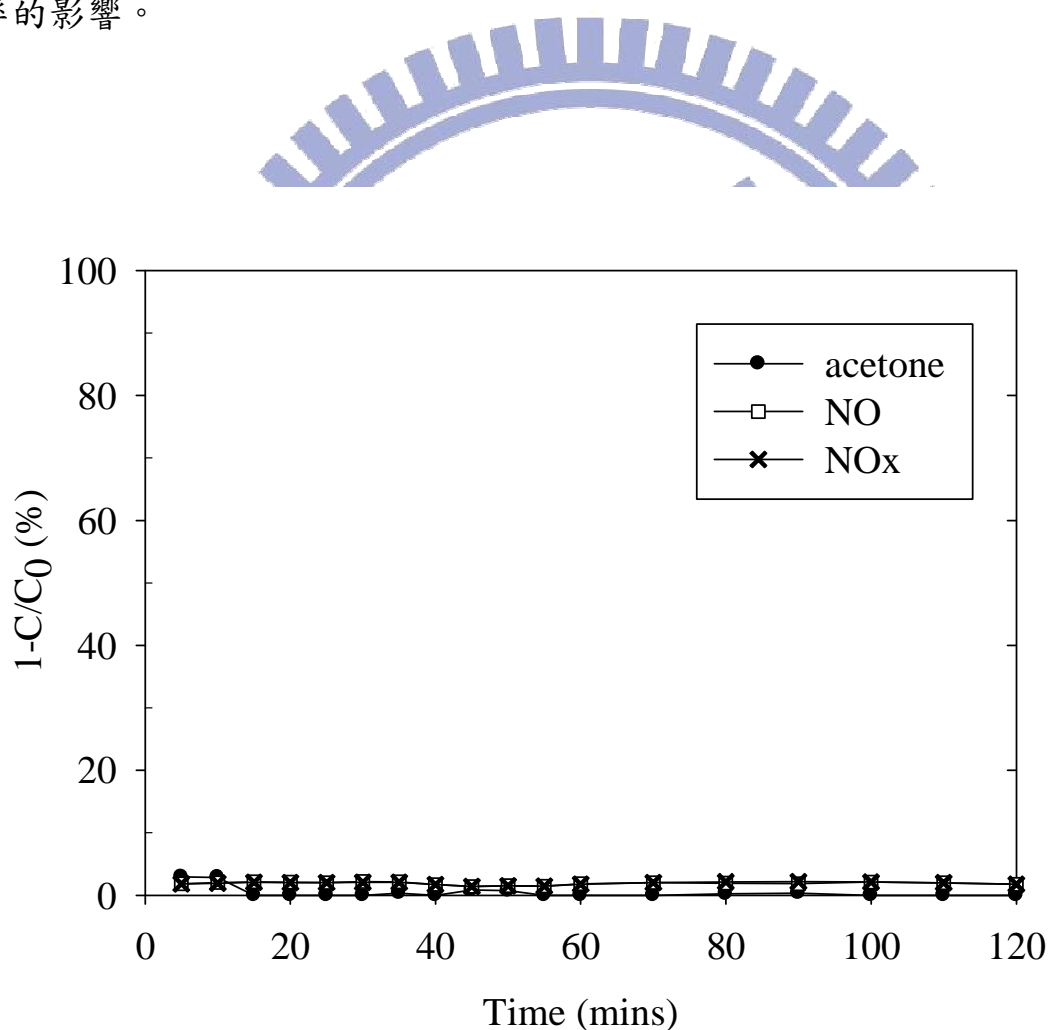


圖4-6 光催化反應器在可見光下之空白效率測試 (不含任何樣品)

4.3.2 不同前驅物體積流率比對於同時去除Acetone與NO之影響

4.3.2.1 Acetone去除之比較

圖4-7 為停留時間27秒(總流量500ccm)時，不同前驅物體積流率比之N-TiO₂光觸媒，其N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較，其誤差範圍為 2.5 ~ 3.8%，N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品為其重量百分比，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。

由結果發現約在實驗開始40~60分鐘後，複合材料之Acetone去除果達到穩定狀態，而實驗初期能達到較高之去除效率推測是因為吸附材之高吸附量所致，而60分鐘後複合材料之Acetone轉化率達到穩定狀態，並未像圖4-5吸附測試達到吸附飽和之現象，推測原因是由於吸附與光催化同時進行，污染物先吸附於吸附材上，再由光觸媒將其降解，使其去除率維持穩定；另一方面，當前驅物體積流率比(TTIP/H₂O)為4時，有較佳之Acetone轉化率，約穩定維持在30%左右，並優於其他前驅物比例之複合材料高出5~10%，透過圖4-2a之UV-Vis吸收光譜分析結果推測，因為TTIP/H₂O為4時有較廣之可見光吸收波長範圍，固有助於光能量之使用，同時提高對Acetone分解之效果，使其有較佳之Acetone分解效果。

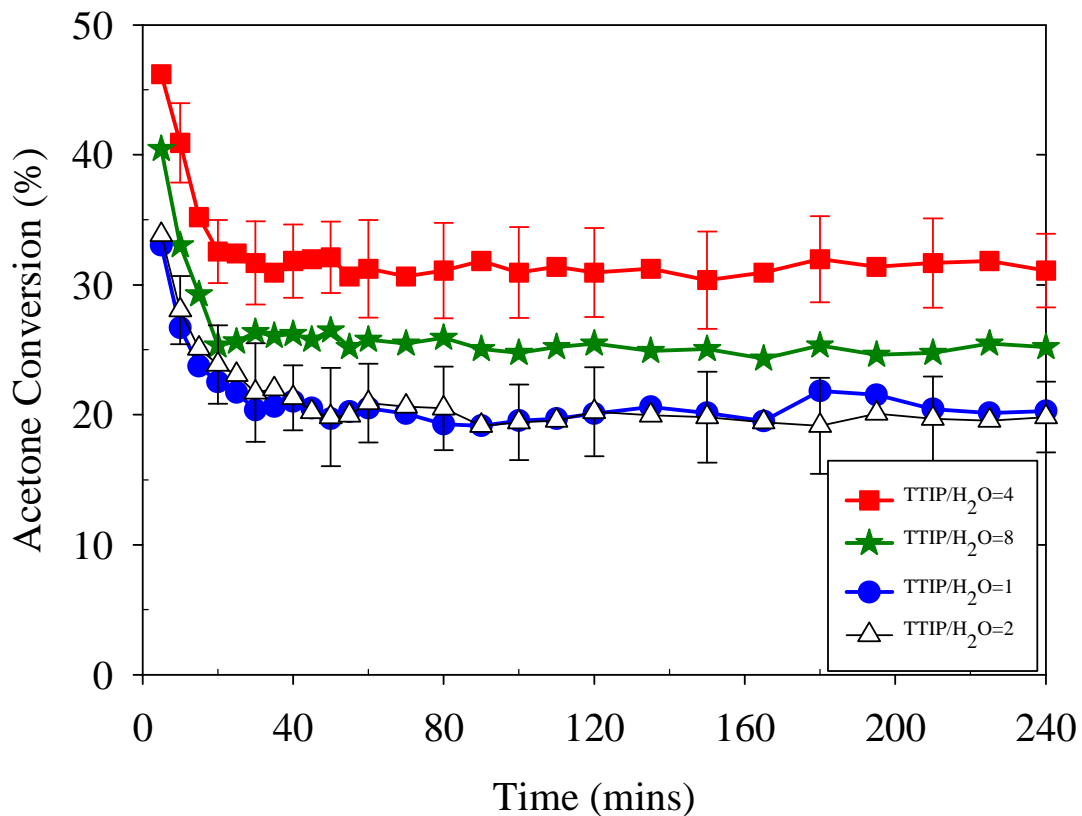
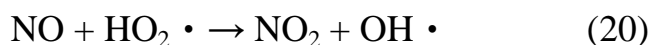
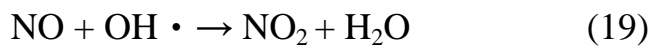
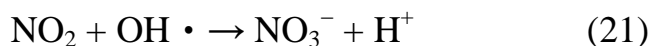


圖4-7不同N-TiO₂光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較

4.3.2.2 NO去除之比較

圖4-8 為停留時間27秒(總流量500ccm)時，不同前驅物體積流率比之N-TiO₂光觸媒，其N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除效果之比較，其誤差範圍為 2.2 ~ 3.1%，N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品為其重量百分比，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。





由結果發現在實驗初期，各前驅物比之複合材料樣品之NO轉化率皆維持在22% ~ 25%左右，差別並不明顯，約在60分鐘過後，NO去除效果開始逐漸增加，推測是由於(19)式之NO與 $\text{HO}_2 \cdot$ 或 $\text{OH} \cdot$ 進行反應時，會產生另一 $\text{OH} \cdot$ (20)，此一 $\text{OH} \cdot$ 會再與NO進行反應，故能使NO之轉化率緩慢上升；另一方面，當前驅物體積流率比例(TTIP/ H_2O)為4時，亦有較佳之NO去除效果，約在33%左右，且其上昇速率明顯優於其他前驅物比例之複合材料樣品，推測原因為有較廣之可見光吸收波長範圍，固有助於光能量之使用，可以激發較多之 $\text{OH} \cdot$ 與 $\text{HO}_2 \cdot$ 之數量，而 $\text{HO}_2 \cdot$ 與NO反應生成之 $\text{OH} \cdot$ 又會與NO反應，故能增加NO去除效率。

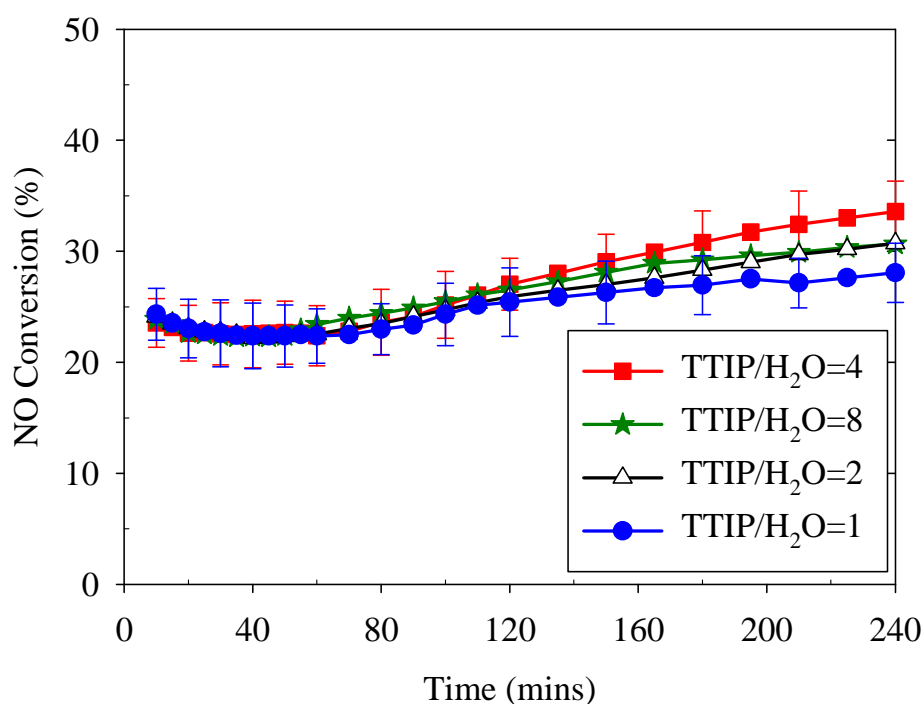


圖4-8不同N-TiO₂光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較

4.3.2.3 NO₂生成率變化之比較

圖4-9 為停留時間27秒(總流量500ccm)時，不同前驅物體積流率比之N-TiO₂光觸媒，其N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，NO₂生成率之比較，其誤差範圍為 1.1% ~ 5.9%，N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品為其重量百分比，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。

由方程式(19)可知，若NO與OH·反應時，會生成NO₂，在實驗初期NO快速與OH·反應，使NO₂生成率在實驗初期快速上升，約在一個小時後NO₂生成率即無明顯的成長，直至四個小時後NO₂生成率皆維持一穩定值。在比較不同前驅物比例之複合材料發現，在實驗進行四小時後其NO₂生成率之差距約在5%左右，顯示不同比例之複合材料對於NO₂生成率並無明顯之差距。

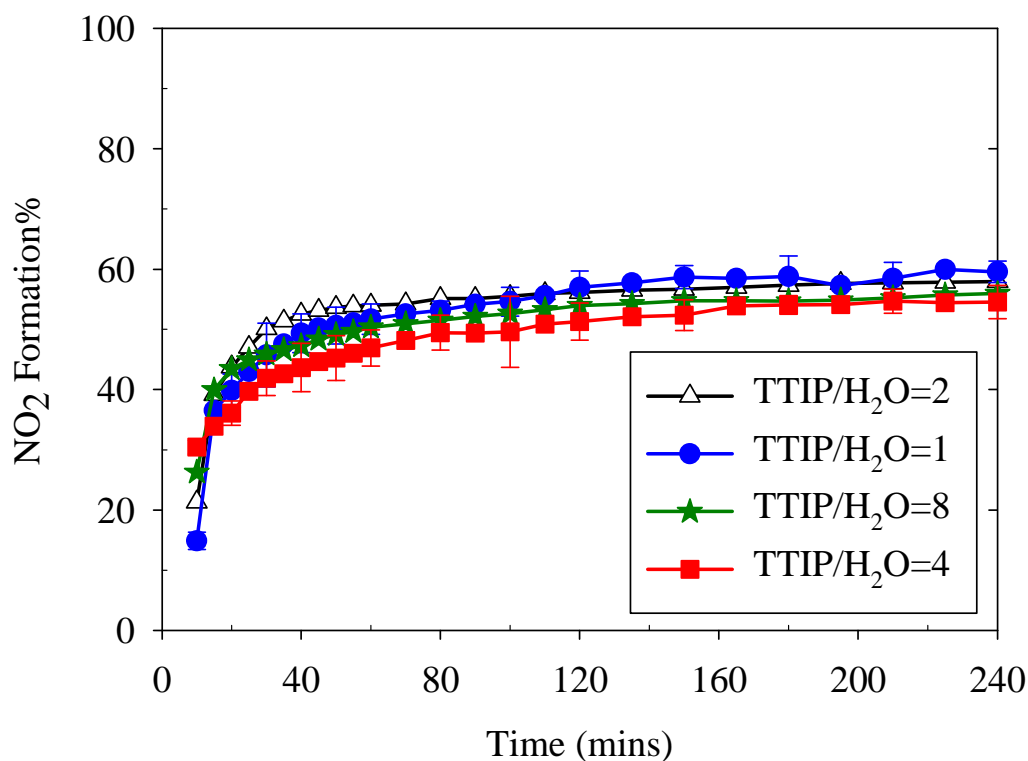


圖4-9 不同N-TiO₂光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，NO₂生成率之比較

4.3.2.4 NO_x去除之比較

圖4-10 為停留時間27秒(總流量500ccm)時,不同前驅物體積流率比之N-TiO₂光觸媒,其N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時,NO_x去除之比較,其誤差範圍為 2.1% ~ 4.9%, N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品為其重量百分比, Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。

而在此NO_x所指為系統之NO與NO₂的總和,由結果發現由於前驅物比例為4之複合材料樣品,其NO去除效果較其他比例之複合材料樣品高,且NO₂生成率亦較其他樣品略低,故其NO_x去除效果為四個樣品之中最佳的,在實驗進行240分鐘後約為20%左右。

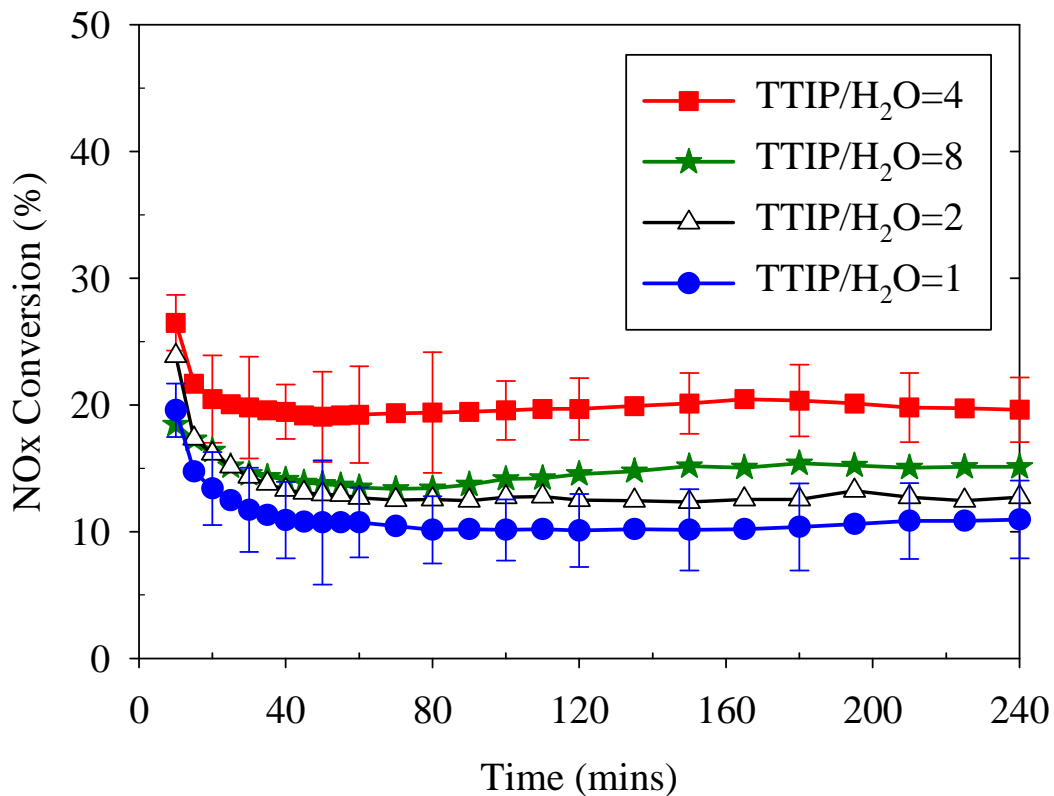


圖4-10 不同N-TiO₂光觸媒前驅物體積流率比之複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時,NO_x去除之比較

4.3.3 不同複合材料對於同時去除Acetone與NO之影響

4.3.3.1 Acetone去除之比較

圖4-11 為停留時間27秒(總流量500ccm)時之光催化實驗，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，且此處所有樣品皆為光觸媒(60)(N-TiO₂與ST-01)/吸附材(40)(MSP與ZSM5)之重量比，分別為N-TiO₂(60)/MSP(40)、N-TiO₂(60)/ZSM5(40)、ST-01(60)/MSP(40)與ST-01(60)/ZSM5(40)四種複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較，其誤差範圍為0.9%~3.8%。

以不同光觸媒材料(N-TiO₂與ST-01)與相同吸附材(N-TiO₂或ST-01)之複合材料樣品比較後發現，N-TiO₂(60)複合材料在可見光光源下進行光催化實驗，確實較ST-01(60)複合材料樣品有較佳之Acetone去除效果；而以相同光觸媒材料(N-TiO₂或ST-01)與不同吸附材(N-TiO₂與ST-01)之複合材料樣品比較方面，以MSP作為複合材料之吸附劑時，較以ZSM5作為複合材料之吸附劑有較佳之Acetone去除效果，推測原因為MSP之比表面積為1153m²/g，優於ZSM5之比表面積(410m²/g)，證實MSP確實較ZSM5適和作為吸附劑之使用。

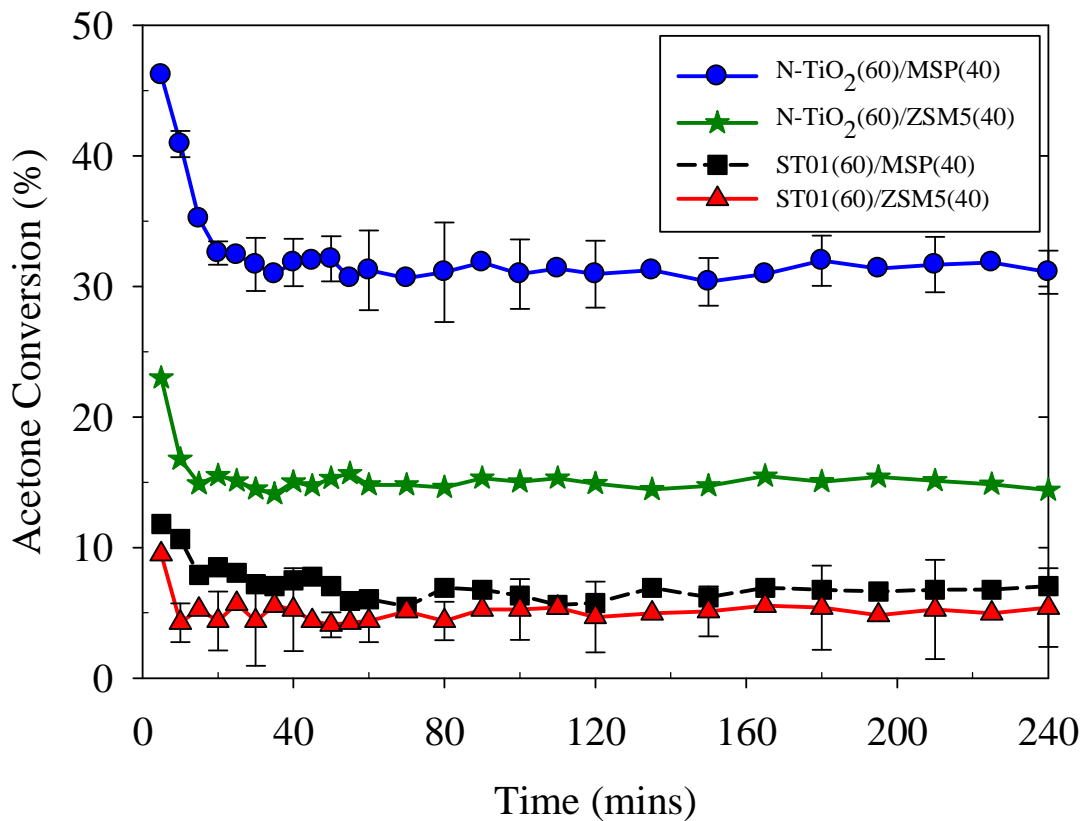


圖4-11 不同複合材料在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較

4.3.3.2 NO去除之比較

圖4-12 為停留時間27秒(總流量500ccm)時之光催化實驗，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，且此處所有樣品皆為光觸媒(60)(N-TiO₂與ST-01)/吸附材(40)(MSP與ZSM5)之重量比，分別為N-TiO₂(60)/MSP(40)、N-TiO₂(60)/ZSM5(40)、ST-01(60)/MSP(40)與ST-01(60)/ZSM5(40)四種複合材料樣品，並在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較，其誤差範圍為1.9%~5.8%。

N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品在初期之NO轉化率低於

ST-01(60)/MSP(40) 與 ST-01(60)/ZSM5(40) 樣品，推測原因可能為 N-TiO₂ 所產生之氫氧自由基較易與 Acetone 分子反應，故於 Acetone 去除效率漸趨穩定之後，NO 之轉化率即隨時間延長而增加。此外，本實驗所使用之光源為可見光光源，由圖 4-2b 之 UV-Vis 吸收光譜分析圖譜可發現，ST-01 樣品可利用之可見光強度有限，使其自由基之產生量不足，所以其對 NO 之去除效果隨時間增加而降低；另一方面，分別比較相同光觸媒(不同吸附材)之複合材料樣品發現，以 MSP 作為吸附材之複合材料樣品，其 NO 轉化率高於以 ZSM5 作為吸附材之複合材料樣品。約在 100 分鐘過後 N-TiO₂(60)/MSP(40) 樣品較其他樣本有較佳之去除效果。

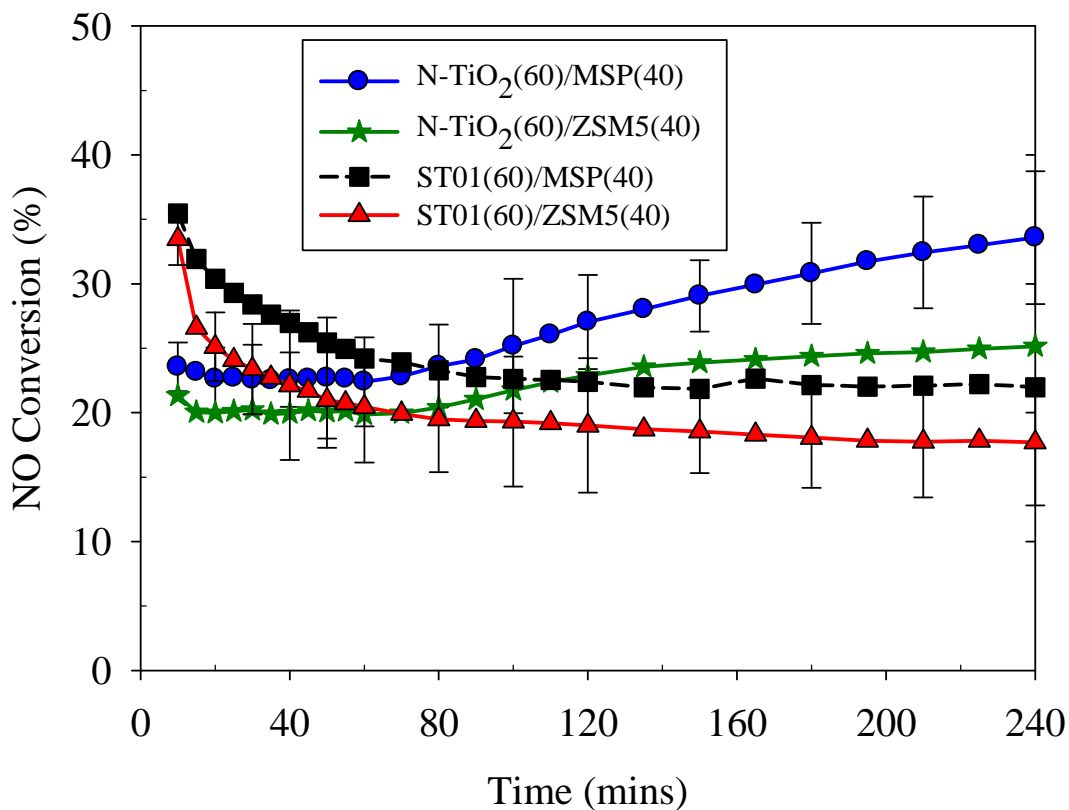
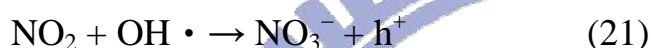


圖4-12 不同複合材料在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較

4.3.3.3 NO₂生成率變化之比較

圖4-13 為停留時間27秒(總流量500ccm)時之光催化實驗，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，且此處所有樣品皆為光觸媒(60)(N-TiO₂與ST-01)/吸附材(40)(MSP與ZSM5)之重量比，分別為N-TiO₂(60)/MSP(40)、N-TiO₂(60)/ZSM5(40)、ST-01(60)/MSP(40)與ST-01(60)/ZSM5(40)四種複合材料樣品，並在Acetone與NO同時存在時，NO₂生成率之比較，其誤差範圍為2%~4.8%。



N-TiO₂(60)/MSP(40)樣品之NO₂生成率約為60%，較N-TiO₂(60)/ZSM5(40)與ST-01(60)/MSP(40)樣品之生成率低約5%左右，而較ST-01(60)/ZSM5(40)樣品低約10%左右，顯示N-TiO₂(60)/MSP(40)樣品對於NO₂生成率有較佳之抑制效果。由方程式(21)得知，若系統中之NO₂含量較高，會增加其與氫氧自由基反應之機率亦會增加，由圖4.2b亦可發現N-TiO₂(60)/MSP(40)之樣品在可見光下有較佳之吸收強度，可以產生較多之OH·與HO₂·和Acetone或NO反應，此一賴可以避免NO₂與OH·進一步反應；另一方面，所有複合材料樣品皆隨著NO轉化率穩定使得NO₂生成率趨緩。此外，由NO₂產生趨勢，可以看出大部分NO於本實驗條件中，在複合材料的處理下，絕大部分是以氧化方式生成NO₂；其他去除的部分是否以還原之方式形成N₂O或N₂，則仍有待證實。

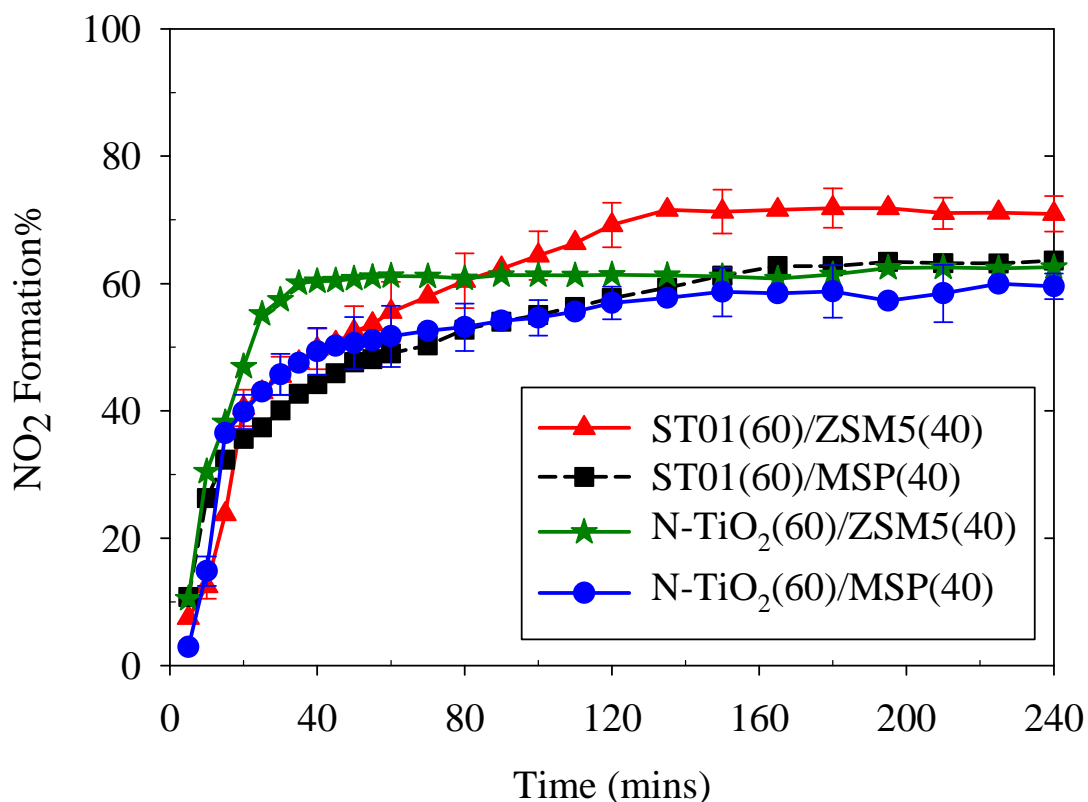


圖4-13 不同複合材料在Acetone與NO同時存在時，NO₂生成率之比較

4.3.3.4 NO_x去除之比較

圖4-14 為停留時間27秒(總流量500ccm)之光催化實驗，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，且此處所有樣品皆為光觸媒(60)(N-TiO₂與ST-01)/吸附材(40)(MSP與ZSM5)之重量比，分別為N-TiO₂(60)/MSP(40)、N-TiO₂(60)/ZSM5(40)、ST-01(60)/MSP(40)與ST-01(60)/ZSM5(40)四種複合材料樣品，並在Acetone與NO同時存在時，對總NO_x去除效率之比較，其誤差範圍為2%~4.8%。

而在此NO_x所指為系統之NO與NO₂的總和，由結果發現N-TiO₂(60)/MSP(40)與N-TiO₂(60)/ZSM5(40)樣品初期因為NO轉化率

略低於其他樣品，但隨著樣品NO之轉化率增加，其總NO_x轉化率分別高於ST-01(60)/MSP(40)與ST-01(60)/ZSM5(40)樣品，顯示N-TiO₂光觸媒在可見光下，對NO_x有較佳之去除效果；另一方面，比較不同吸附材(相同光觸媒)複合材料樣品，結果顯示N-TiO₂(60)/MSP(40)有較佳之NO_x去除效果。

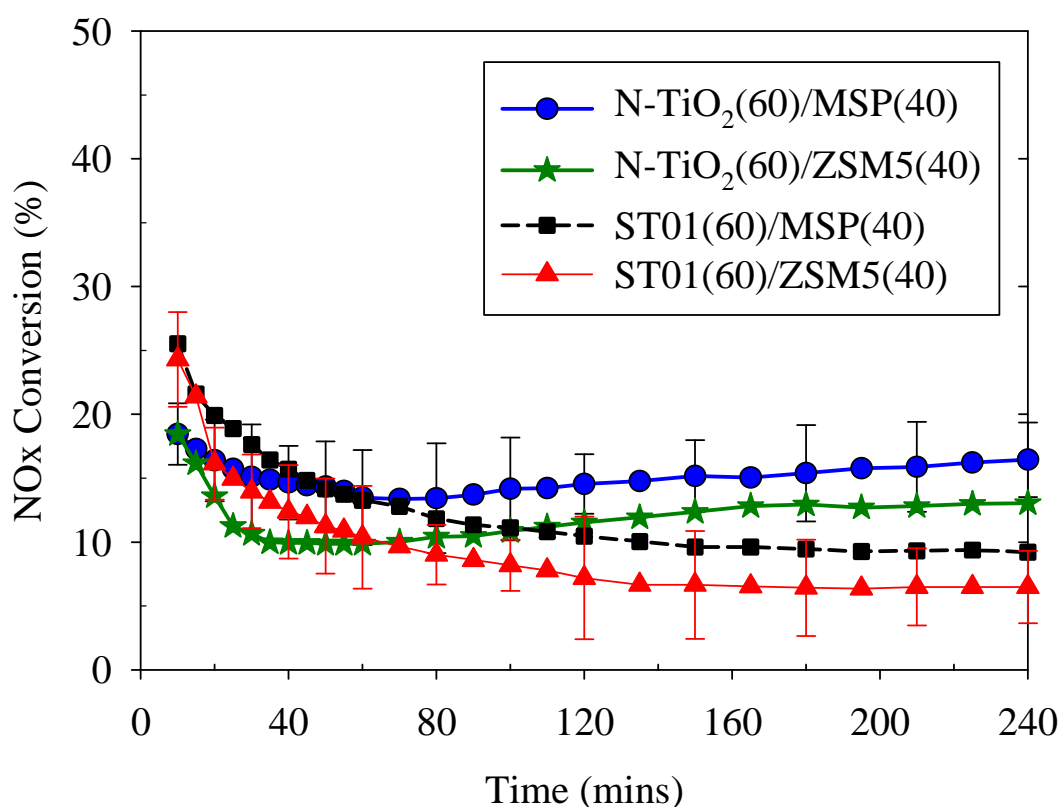


圖4-14 不同複合材料在Acetone與NO同時存在時，NO_x去除之比較

4.3.4 不同N-TiO₂/MSP重量比對於同時去除Acetone與NO之影響

4.3.4.1 Acetone去除之比較

圖4-15a 為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，不同N-TiO₂/MSP重量比 (N-TiO₂(40)/MSP、

N-TiO₂(60)/MSP與N-TiO₂(80)/MSP) 之複合材料樣品與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較，其誤差範圍為1.1% ~ 3.1%。

由結果發現，N-TiO₂(40)/MSP與N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品較單獨光觸媒樣品有較佳之Acetone轉化率，推測原因為單純光觸媒樣品會為受到光觸媒表面毒化的影響，使其Acetone轉化率下降後維持在17%左右，而N-TiO₂(80)/MSP複合材料可能因為吸附劑之比例太低，使吸附劑吸附效率不如預期，導致無法有效發揮吸附劑之功用，故其相較於N-TiO₂(40)/MSP與N-TiO₂(60)/MSP比例之複合材料，較無法明顯提升Acetone去除效果。

圖4-15b 為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO同時存在時，在120分鐘後Acetone去除之比較，由圖形得知，N-TiO₂(40)/MSP與N-TiO₂(60)/MSP樣品有較佳之Acetone轉化效果。

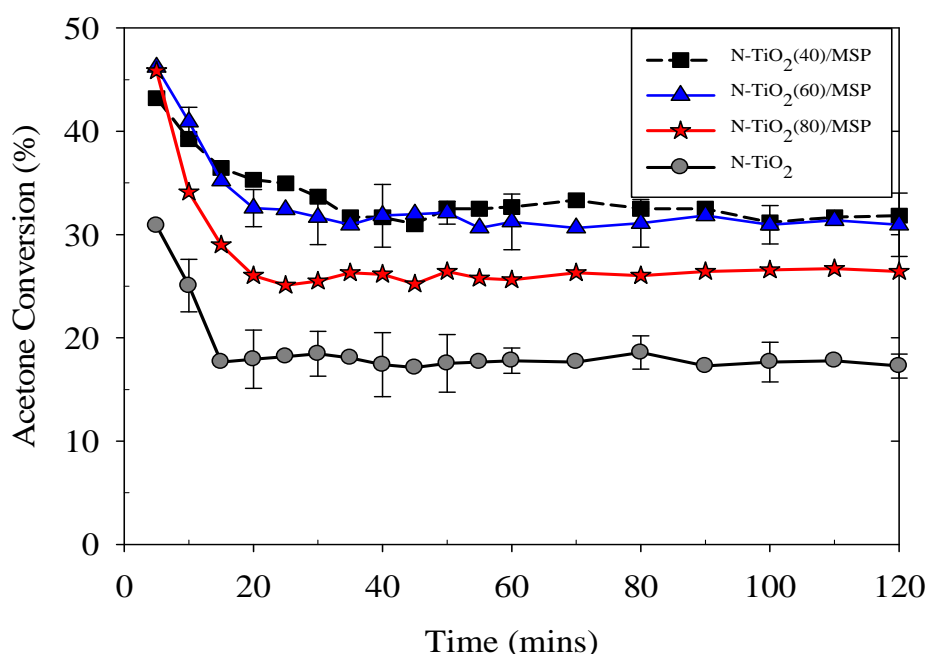


圖4-15a 不同重量比之N-TiO₂/MSP複合材料與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較

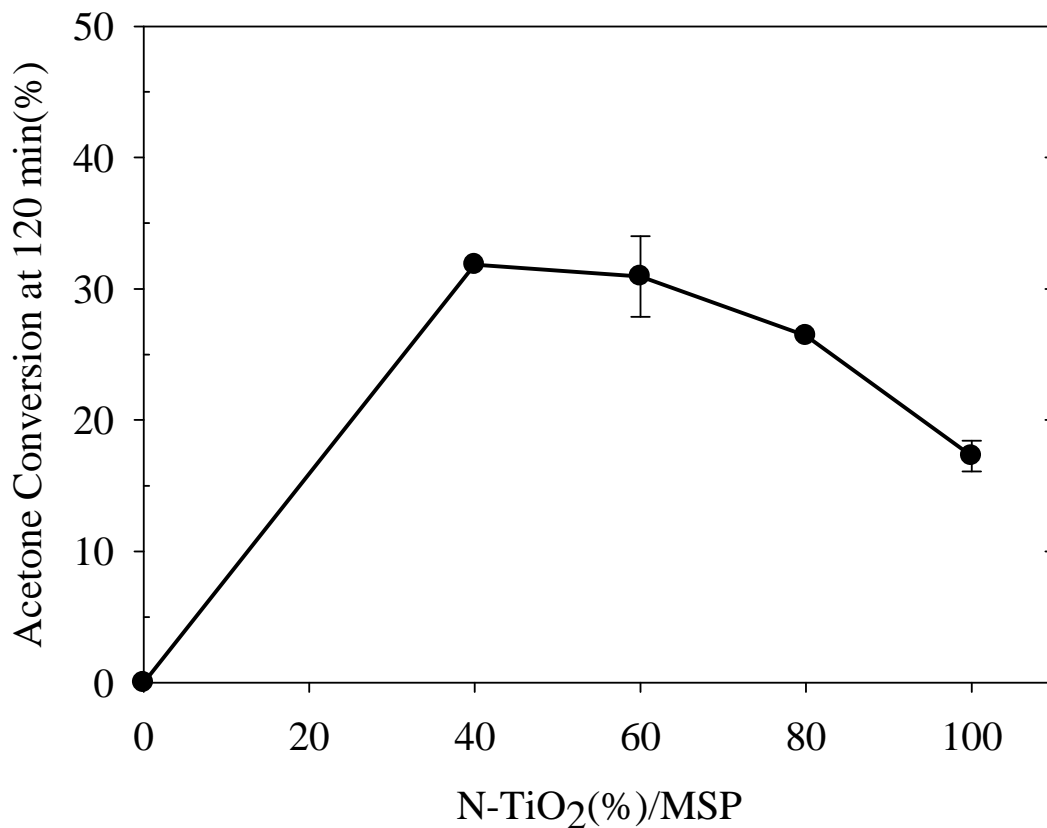


圖4-15b 停留時間27秒下，Acetone與NO同時存在時，最終(120分鐘後)Acetone去除之比較

4.3.4.2 NO去除之比較

圖4-16a 為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，不同N-TiO₂/MSP重量比 (N-TiO₂(40)/MSP、N-TiO₂(60)/MSP與N-TiO₂(80)/MSP) 之複合材料樣品與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較，其誤差範圍為0.9% ~ 2.6%。

由結果顯示，N-TiO₂(40)/MSP、N-TiO₂(60)/MSP與N-TiO₂(80)/MSP複合材料樣品較單獨光觸媒樣品有較佳之NO去除效果，而N-TiO₂(60)/MSP之樣品較其他重量比之複合材料樣品有較佳

NO轉化率，而單獨光觸媒樣品初期有較佳之NO轉化率，但受到觸媒表面毒化的影響，其轉化率隨時間增加而下降，120分鐘後下降至15%左右，而N-TiO₂(80)/MSP複合材料樣品可能因為其光觸媒含量過高，故其與單獨光觸媒則有相同之趨勢。

圖4-16b 為為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO同時存在時，在120分鐘後NO去除之比較，由圖形得知，N-TiO₂(60)/MSP樣品有較佳之NO轉化效果。

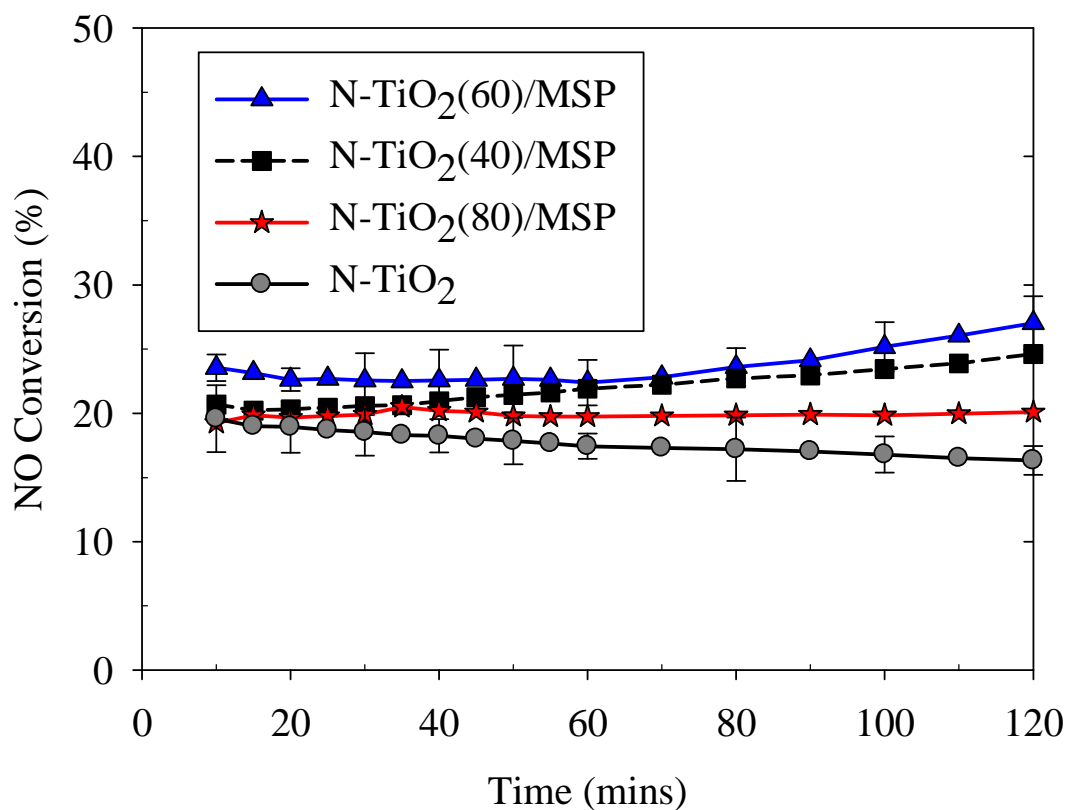


圖4-16a 不同重量比之N-TiO₂/MSP複合材料與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較

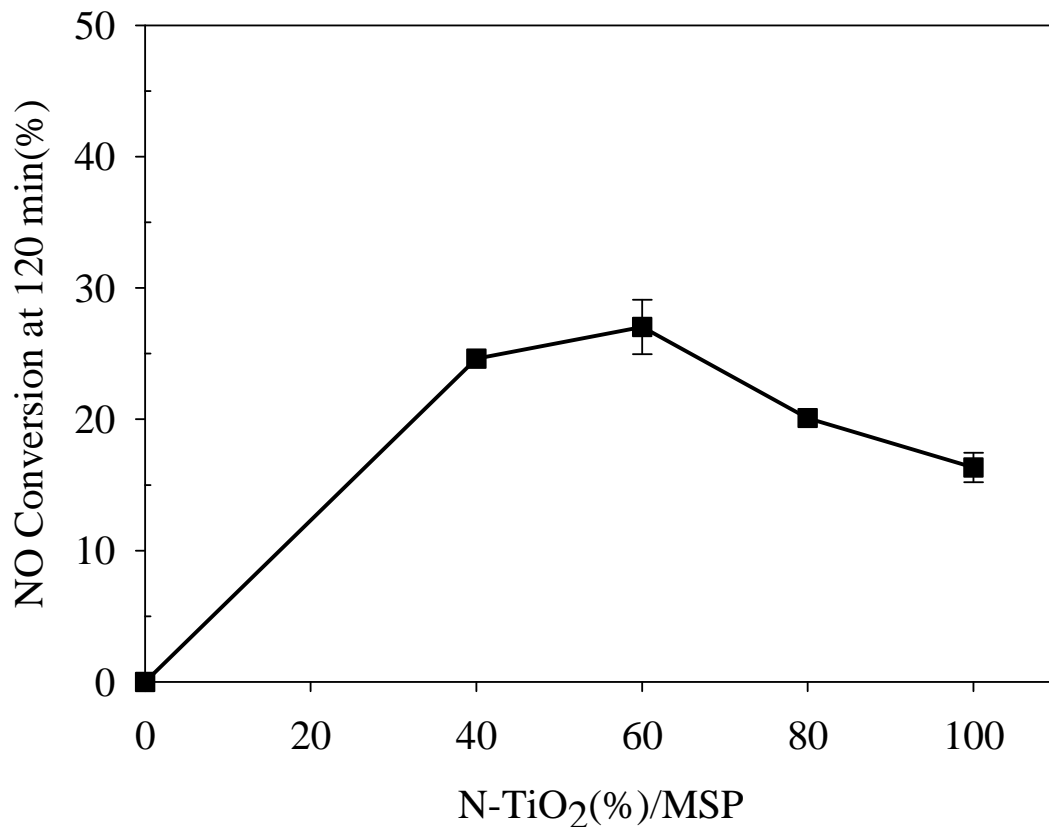


圖4-16b 停留時間27秒下，Acetone與NO同時存在時，最終(120分鐘後)NO去除之比較

4.3.4.3 NO₂生成率變化之比較

圖4-17a 為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，不同N-TiO₂/MSP重量比 (N-TiO₂(40)/MSP、N-TiO₂(60)/MSP與N-TiO₂(80)/MSP) 之複合材料樣品與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO₂生成率之比較，誤差範圍為1.3% ~ 3.6%。

因為單純光觸媒在含有水氣與氧氣之條件存在下是以氧化方式將NO轉化成NO₂(Komazaki et al., 1999)，且隨NO轉化率逐漸趨於穩定使得NO₂的生成率也趨於穩定。而結果顯示單獨光觸媒樣品初期即達

到大約55%左右之NO₂生成率。

N-TiO₂(40)/MSP與N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品NO₂生成率上升之速率，較單純光觸媒樣品緩慢，推測是因為複合材料中之MSP對於所產生的NO₂有吸附效果所致，但N-TiO₂(80)/MSP複合材料樣品因為MSP含量較少，故其吸附效果並不明顯，再加上其NO轉化率高於單獨光觸媒樣品，故在30~40分鐘後，複合材料之NO₂生成率較接近單獨光觸媒樣品。於120分鐘後N-TiO₂(60)/MSP之NO₂生成率為53%左右，低於其他重量比之複合材料樣品。

圖4-17b 為為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO同時存在時，在120分鐘後NO₂生成之比較，由圖形得知，N-TiO₂(60)/MSP樣品有較低之NO₂生成率。

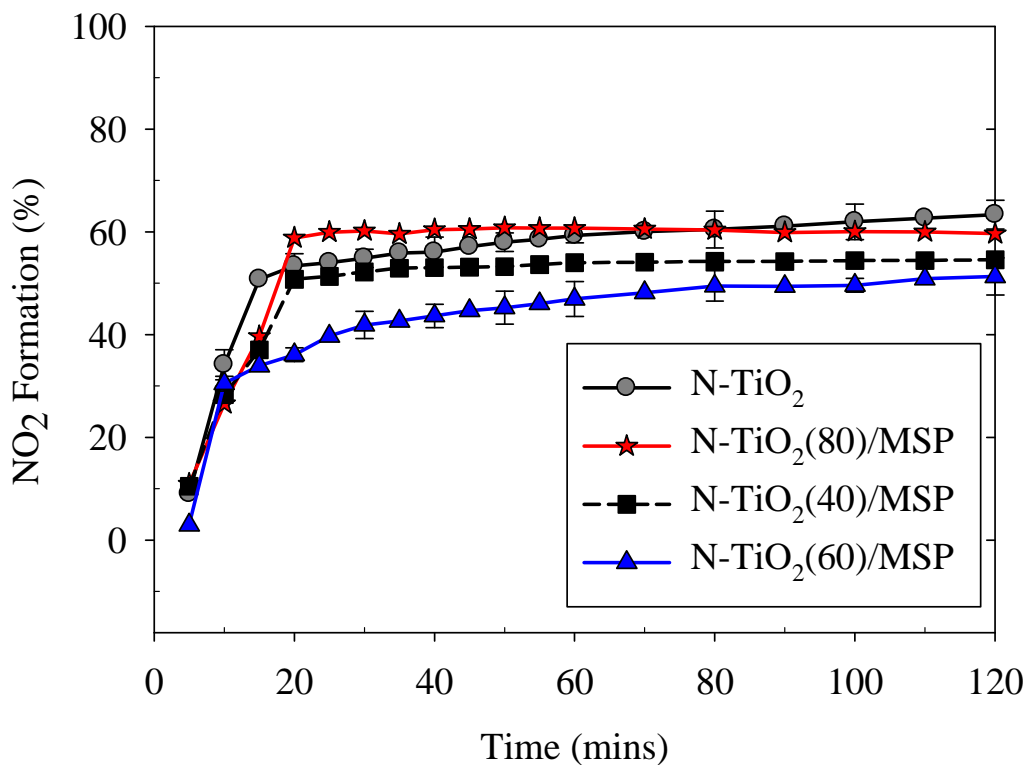


圖4-17a 不同重量比之N-TiO₂/MSP複合材料與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO₂生成率之比較

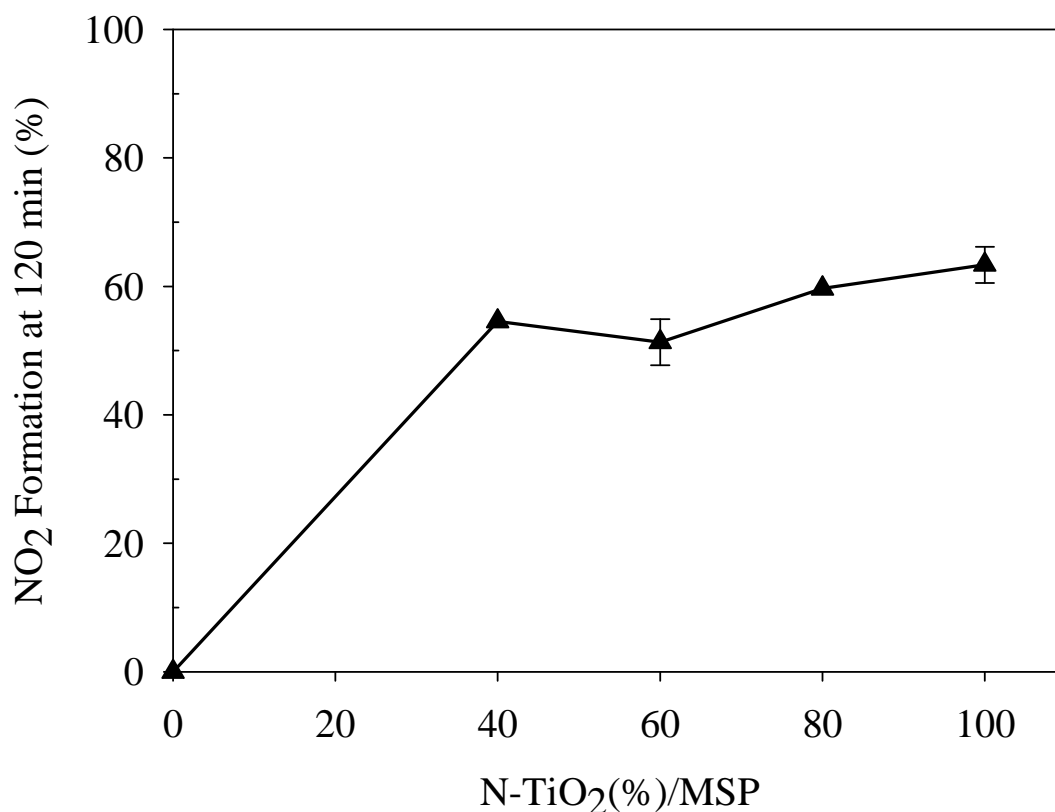


圖4-17b 停留時間27秒下，Acetone與NO同時存在時，最終(120分鐘後)NO₂生成之比較

4.3.4.4 NO_x去除之比較

圖4-18 為停留時間27秒(總流量500ccm)下，Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm，不同N-TiO₂/MSP重量比 (N-TiO₂(40)/MSP、N-TiO₂(60)/MSP與N-TiO₂(80)/MSP) 之複合材料樣品與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO_x去除之比較，誤差範圍為1% ~ 2.9%。

而在此NO_x所指為系統之NO與NO₂的總和。單獨光觸媒之NO_x轉化率因為受到低NO轉化率與高NO₂生成率影響，其NO_x轉化率低於複合材料樣品，顯示複合材料樣品確實能提升NO_x之去除效率。而

N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品有較高之NO轉化率與較低之NO₂生成率，因此較其他複合材料樣品有較高之NO_x去除效果，大約維持在18%左右。

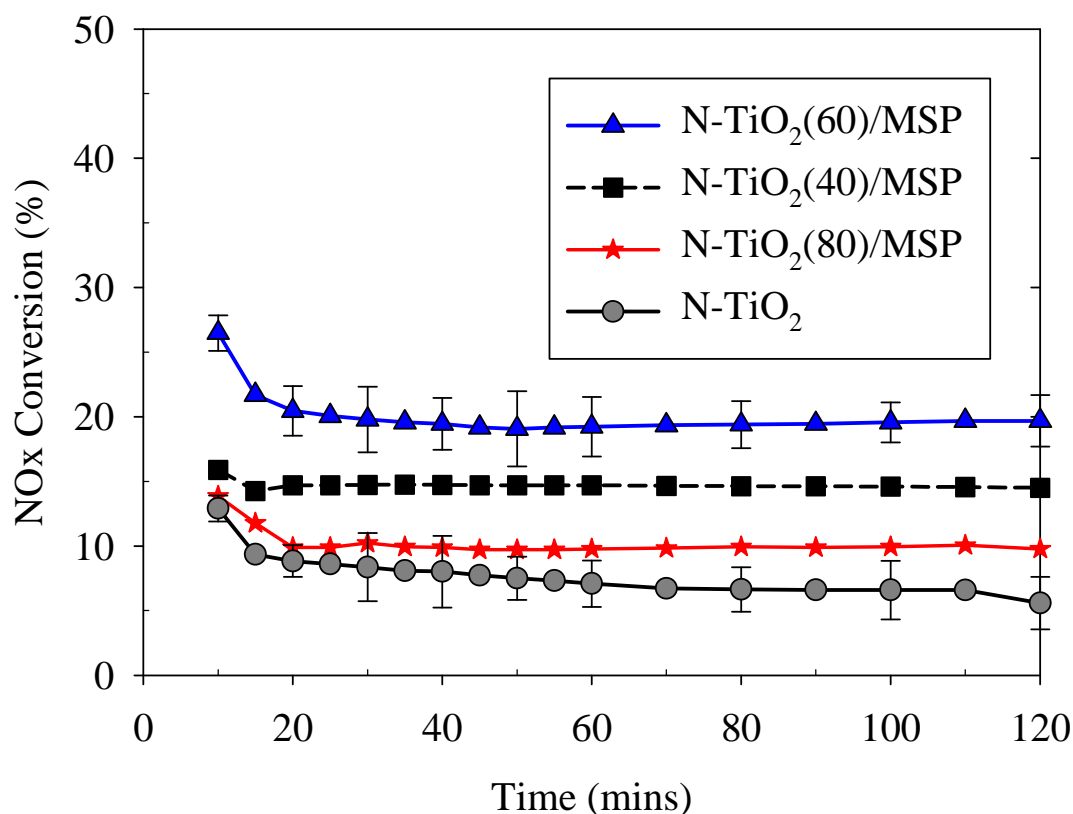


圖4-18 不同重量比N-TiO₂/MSP複合材料與單獨光觸媒樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO_x去除之比較

4.3.5 停留時間對於同時去除Acetone與NO之影響

4.3.5.1 Acetone去除之比較

圖4-19 為停留時間分別為75秒(總流量為500ccm)與27秒(總流量為180ccm)時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較，其誤差範圍為 3.8 ~ 8.8% ，而Acetone

與NO濃度分別為110ppm與17ppm。

由結果發現，停留時間為27秒時，實驗初期之Acetone轉化率約為43%，大約20分鐘之後其Acetone轉化率約維持在30%左右；若將停留時間由27秒延長至75秒，實驗初期之Acetone去除效率可達100%，大約在10分鐘過後，Acetone轉化率開始下降，約在40分鐘左右趨於穩定，約維持在40%左右。

本實驗同時調整停留時間是為了瞭解不同停留時間對於Acetone去除效率之影響程度，延長停留時間可增加觸媒吸附時間，故能增加其去除效率。由結果可知，若使用75秒之停留時間確實能增加對Acetone去除效果之影響。

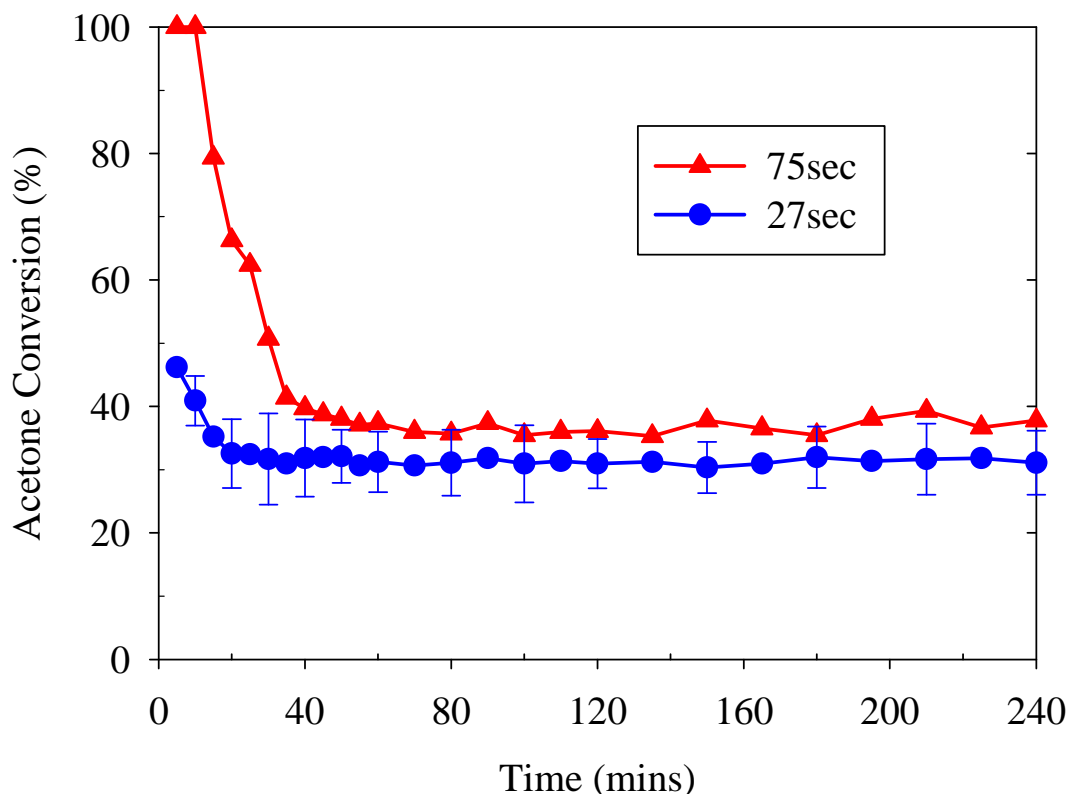


圖4-19 不同停留時間下N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較

4.3.5.2 NO去除之比較

圖4-20 為停留時間分別為75秒(總流量為500ccm)與27秒(總流量為180ccm)時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較，其誤差範圍為 2.2% ~ 5.6%，而Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。

由4小時後之結果發現，停留時間為75秒時，NO去除效率為39%，而停留時間為27秒時，NO去除效率為32%。由實驗結果得知，增加停留時間能夠提升NO去除效率，推測原因是延長停留時間可以增加OH·與NO反應之機會。由Acetone與NO之結果得知停留時間為75秒時，有較佳之轉化率，故而後實驗改變停留時間為75秒。

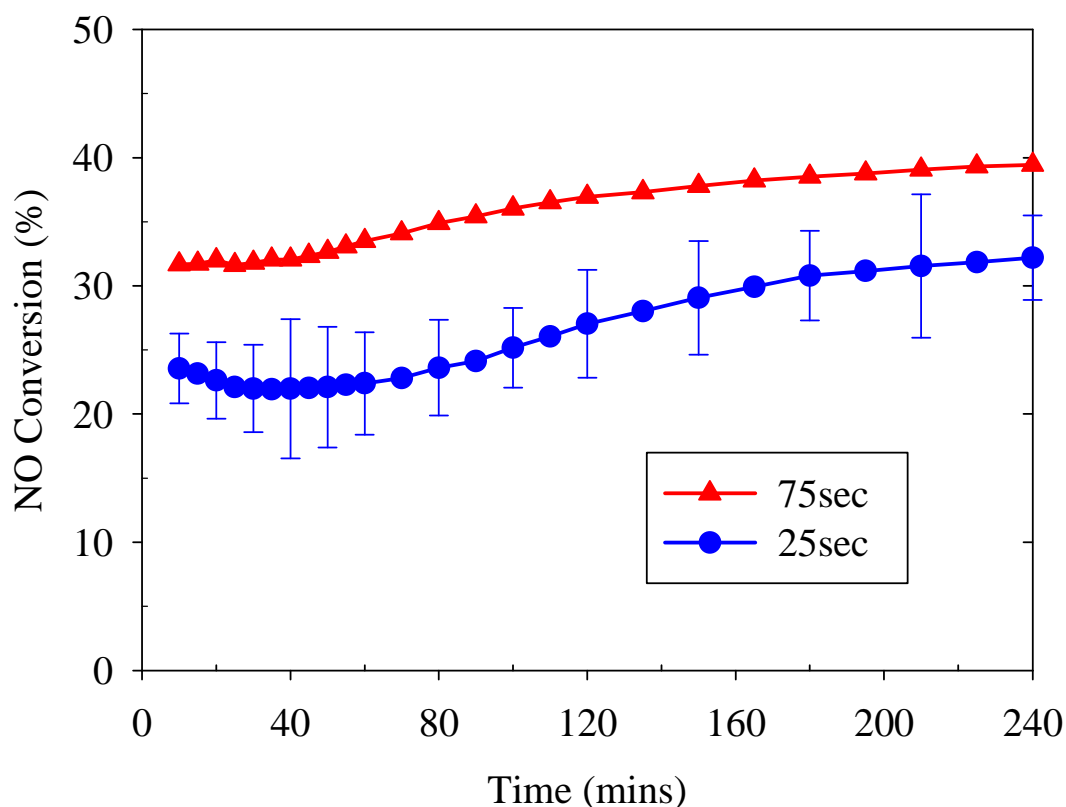
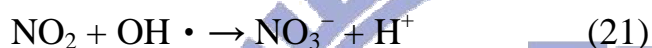
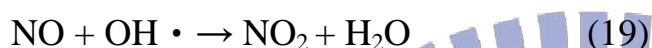


圖4-20 不同停留時間下N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較

4.3.5.3 NO₂生成率變化之比較

圖4-21 為停留時間分別為75秒(總流量為500ccm)與27秒(總流量為180ccm)時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO₂生成率之比較，其誤差範圍為 1.9% ~ 5.9%，而Acetone與NO濃度分別為110ppm與17ppm。



若依方程式(19)與(20)可以發現，NO轉化率越高，應該會有較高之NO₂生成率，但是由實驗結果發現，NO轉化率提高時對於NO₂生成率並沒有太大的影響。推測原因為當停留時間增加時，由方程式(21)可知，亦增加了OH·與NO₂反應之機會，其會形成硝酸根離子(NO₃⁻)，因此亦會降低NO₂之生成率。

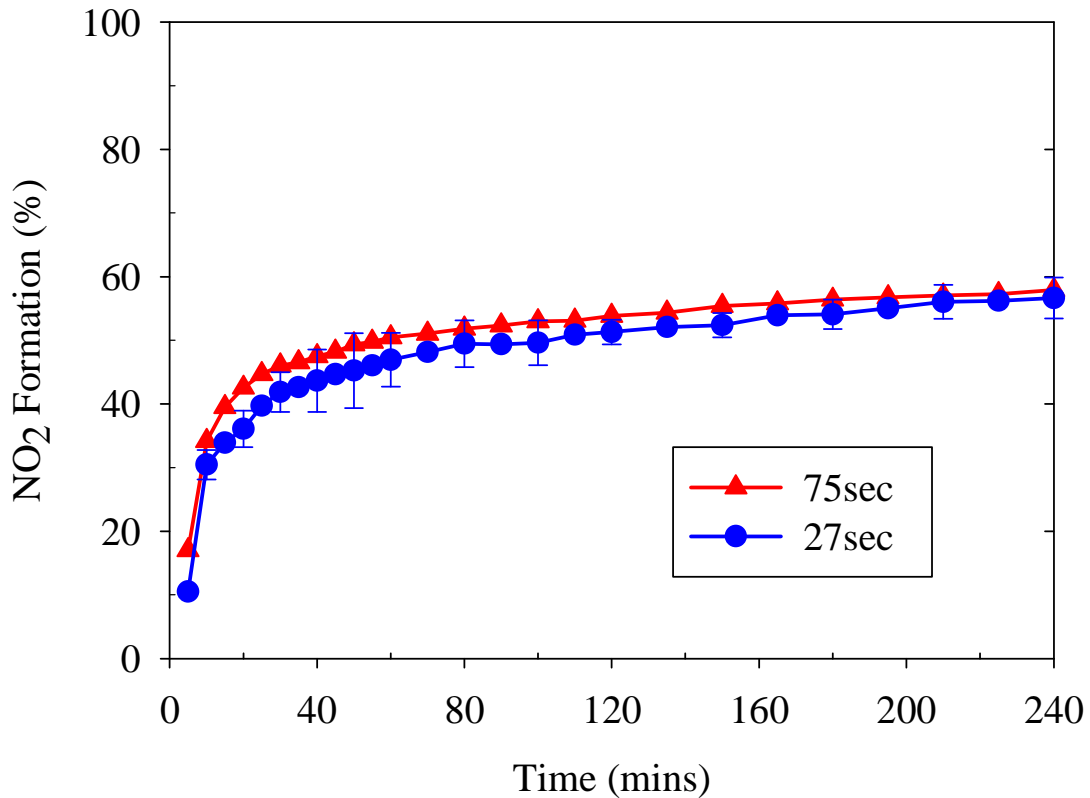


圖4-21 不同停留時間下N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO₂生成率之比較

4.3.6 NO濃度對於同時去除Acetone與NO之影響

4.3.6.1 Acetone去除之比較

圖4-22 為停留時間為75秒 (總流量180ccm) 下，於不同NO濃度 (0、5、10、17與20ppm)時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較，其誤差範圍為 2.5% ~ 6%。



本實驗固定Acetone濃度為110ppm，由結果發現經過120分鐘後，在固定Acetone濃度之條件下，若系統中Acetone與NO同時存在時，其Acetone轉化率優於系統中只有Acetone存在之情形，屬協同去除；另一方面，在同時處理Acetone與NO之情況下，Acetone去除效率隨NO濃度減少而略為增加，由方程式(19)推測原因為當NO濃度降低，亦降低氫氧自由基(OH·)與NO反應之機會，進而使會使較多氫氧自由基(OH·)與Acetone進行反應(方程式(23))，提升其Acetone轉化率。

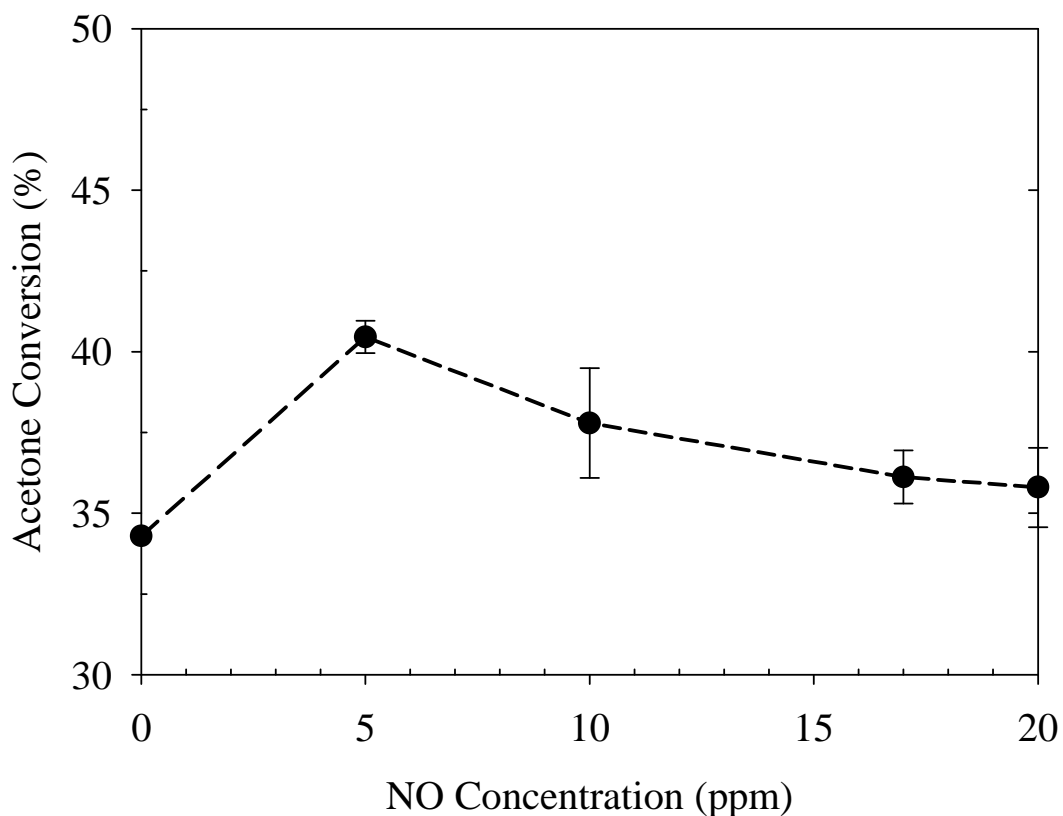


圖4-22 不同NO濃度下N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對Acetone去除之比較

4.3.6.2 NO去除之比較

圖4-23 為停留時間為75秒 (總流量180ccm) 下，不同NO濃度 (0、5、10、17與20ppm)時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較，其誤差範圍為 3.1% ~ 5.9%。

結果顯示在120分鐘後，NO濃度為5ppm時其NO去除效率為40%，當NO濃度增加至20ppm時，NO去除效率約為30%，較NO濃度為5ppm時，減少10%，而NO去除效率隨NO濃度增加而減少，此趨勢與Acetone去除效率相同。

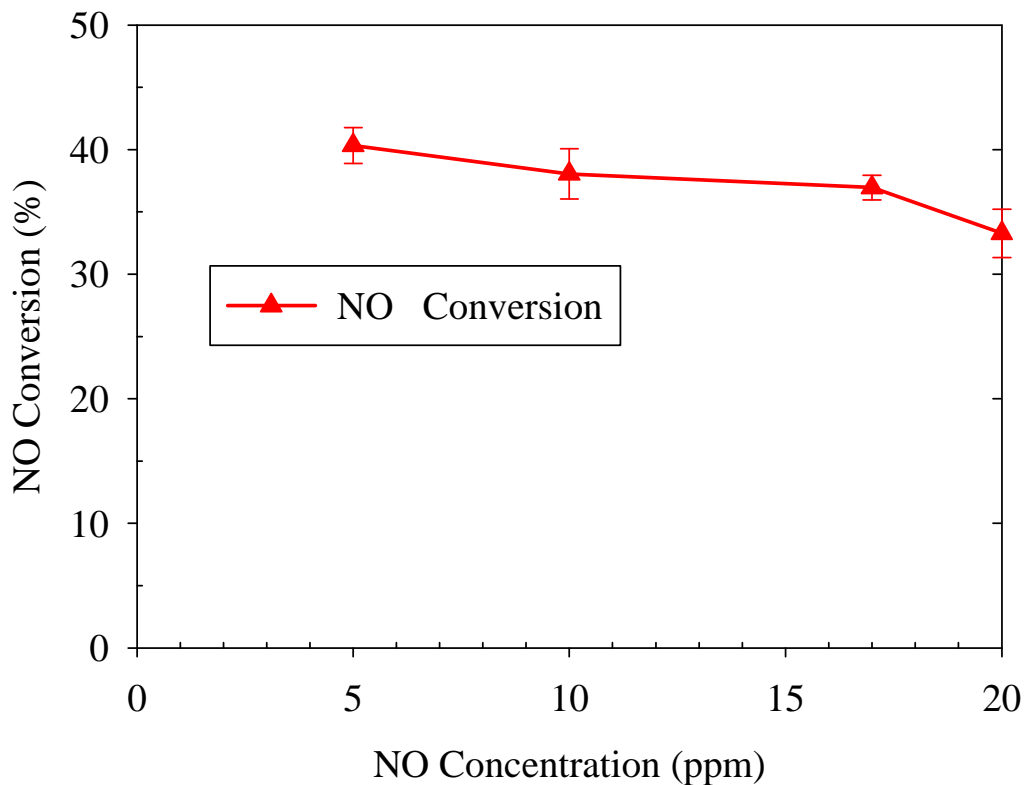


圖4-23 不同NO濃度下N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO去除之比較

4.3.6.3 NO₂生成率變化之比較

圖4-24 為停留時間為75秒 (總流量180ccm) 下，不同NO濃度 (0、5、10、17與20ppm)時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO₂生成率之比較，其誤差範圍為 1.1% ~ 3.9%。

由結果發現，實驗開始120分鐘後，NO濃度為5ppm時NO₂生成率為57%，略高於NO濃度為20ppm時之NO₂生成率(54%)，推測原因與前述原因相似，處理5 ~ 20ppm之NO，當NO濃度降低時，所未降解之NO與所生成NO₂之比例更為接近，使OH·與NO₂反應機會增加，故較高之NO去除效率(NO濃度為5ppm)，並未使NO₂之生成率有顯著的增加趨勢。由此推測不同NO濃度對於NO₂生成率沒有太大的影響。

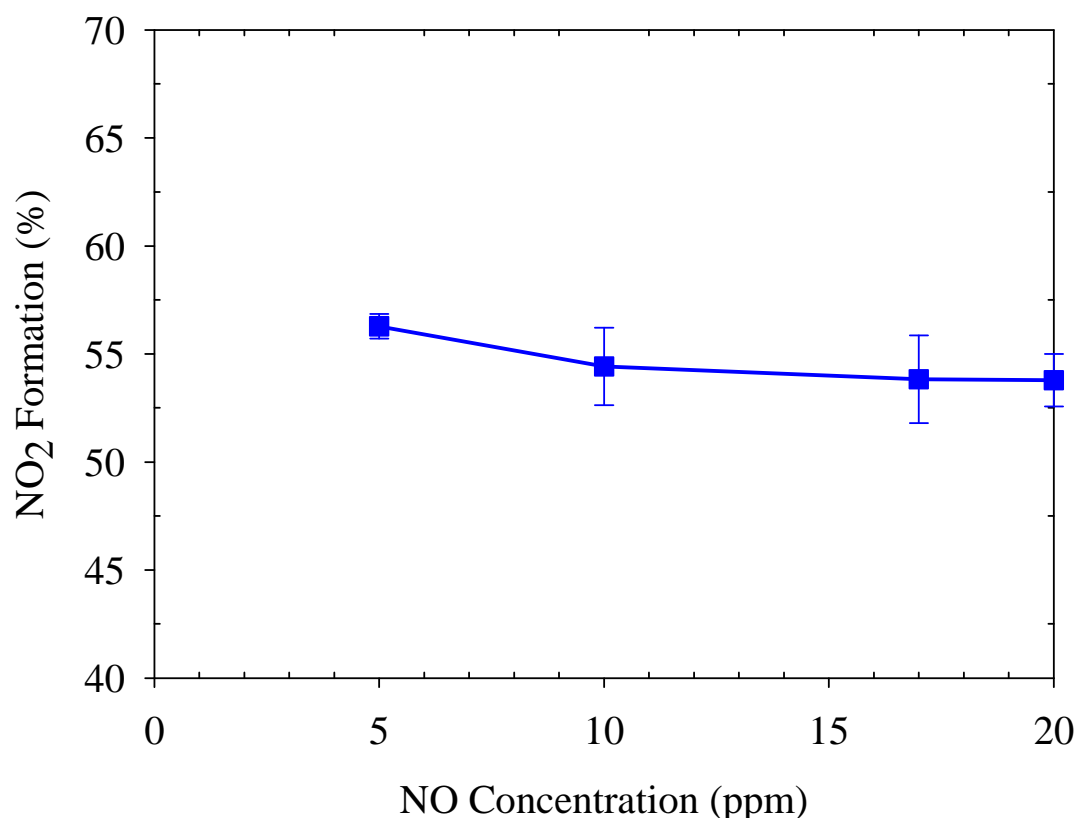


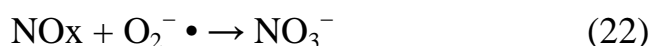
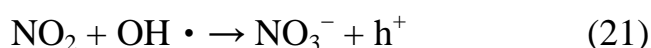
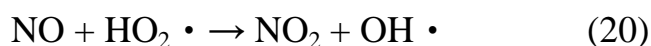
圖4-24 不同NO濃度時N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在Acetone與NO同時存在時，對NO₂生成率之比較

4.3.7 個別與同時去除Acetone/NO之比較

4.3.7.1 於光觸媒與複合材料樣品上個別與同時去除Acetone/NO之比較

圖4-25a 為停留時間為75秒（總流量180ccm）下，於Acetone與NO濃度分別為110與5ppm時，光觸媒(N-TiO₂)樣品與複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品對於個別去除Acetone與同時去除Acetone/NO時之Acetone去除比較。由實驗結果發現，在光觸媒樣品上，單獨處理Acetone之效果較同時處理Acetone/NO之效果佳，顯示同時處理之反應似乎唯一競爭去除，另一方面，在複合材料樣品上，結果與光觸媒之趨勢相反，換句話說即同時處理Acetone/NO之效果較單獨處理Acetone之效果好，屬於協同去除。

圖4-25b 為停留時間為75秒下（總流量180ccm），於Acetone與NO濃度分別為110與5ppm時，光觸媒(N-TiO₂)樣品與複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品對於個別去除NO與同時去除Acetone/NO時之NO去除比較。在光觸媒樣品上，其結果與先前對Acetone去除之情形相同，屬於競爭去除，即單獨處理NO之效果優於同時處理Acetone/NO之效果；而在複合材料樣品上，結果與光觸媒樣品相反，屬於協同去除，即同時處理Acetone/NO之效果優於單獨處理NO之效果。



在光觸媒樣品於同時處理Acetone/NO時所產生之競爭去除，推測原因為激發光觸媒所產生之OH·同時處理Acetone/NO時，會被兩種

污染物同時消耗；另一方面，由於單獨光觸媒樣品表面無法藉由吸附作用累積Acetone，使得因光催化NO所產生之另一OH·((20)式)會進一步與NO₂反應形成硝酸((21)與(22)式)，此一硝酸會累積在觸媒表面造成毒化，降低光觸媒活性，因此Acetone/NO同時存在時無法達成協同去除的效果；相對的，複合材料樣品因為有吸附材可以先透過吸附作用吸附Acetone，提升Acetone轉化率，並且可透過所吸附之Acetone與OH·反應，減少OH·與NO₂反應後形成硝酸之機率，亦或所形成之硝酸會被吸附材所吸附，降低觸媒表面造成毒化之程度。

由圖4-18之結果得知，複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品之NO_x轉化率優於光觸媒(N-TiO₂)樣品，而NO_x轉化後之產物即為硝酸，因此光觸媒(N-TiO₂)樣品系統中之NO_x濃度高於複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品之系統，硝酸生成率應會隨之提升，可能為光觸媒樣品之NO轉化率較複合材料樣品低之原因。

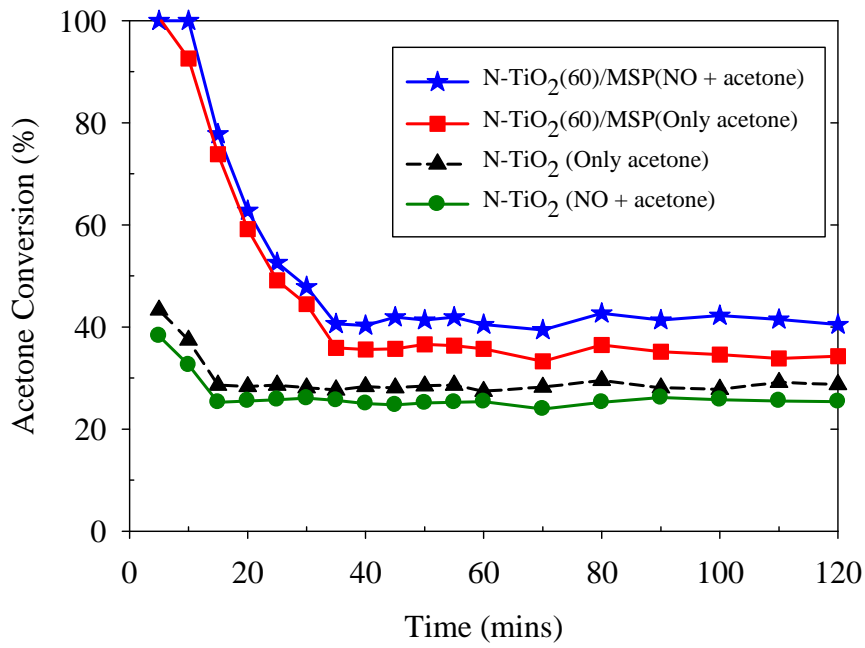


圖4-25a N-TiO₂樣品與複合材料樣品對於個別去除Acetone與同時去除Acetone/NO時之Acetone去除比較

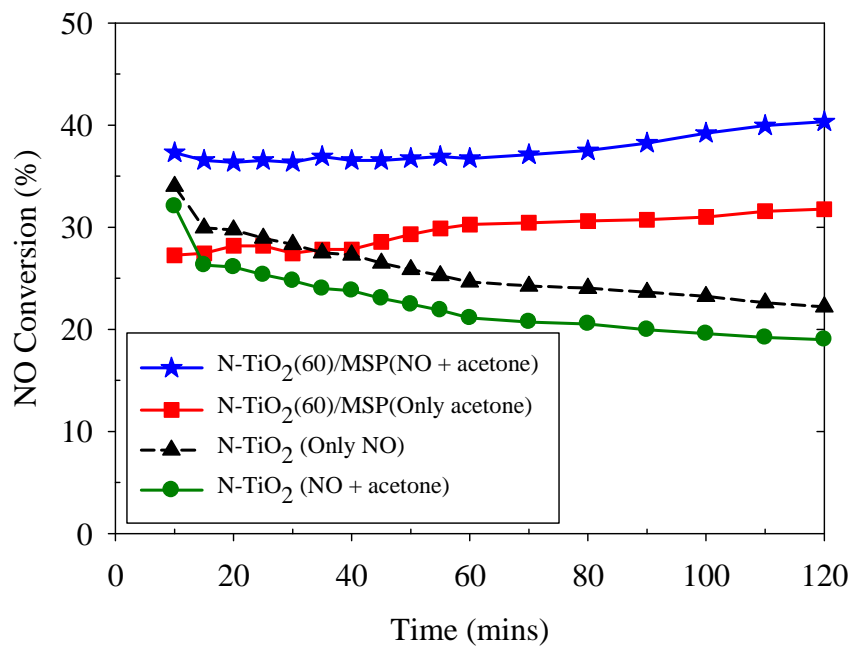


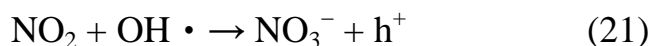
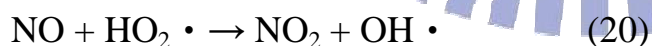
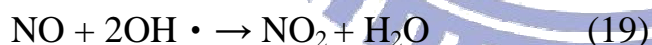
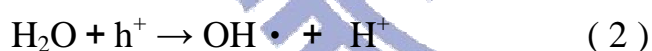
圖4-25b N-TiO₂樣品與複合材料樣品對於個別去除NO與同時去除Acetone/NO時之NO去除比較

4.3.7.2 於複合材料上不同 Acetone 濃度對於個別與同時去除 Acetone/NO之影響

圖4-26 為總流量180ccm 下(停留時間為75秒)，於Acetone與NO濃度分別為110與5ppm時，N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品對於單獨去除Acetone與同時去除Acetone/NO時之Acetone去除比較圖，其誤差範圍為 0.9% ~ 2.6%。

由文獻與前述實驗可得知，當系統中Acetone/NO同時存在時，會對去除反應產生影響，故本實驗係透過不同Acetone之濃度，探討於不同Acetone之濃度下，對NO去除之影響，並同時探討其NO₂生成率，以便更進一步瞭解硝酸形成之機率。

本實驗時間為2小時，由結果發現隨著Acetone濃度上升，Acetone之去除效果明顯下降；另一方面，在Acetone/NO同時存在時之Acetone去除效果優於單獨處理Acetone之效果，此一結果與單獨光觸媒之趨勢正好相反，推測其中可能之原因，我們可以經由反應式(2)、(19)~(21) 進行探討：



其中OH·與HO₂·為光觸媒表面受光激發後，與表面所吸附之水氣所生成之產物。由OH·與HO₂·自由基會與Acetone分子作用進而氧化Acetone分子；另一方面，此自由基亦會同時與NO分子作用使其氧化成NO₂並產生一OH·，若此自由基與Acetone分子作用，即可

持續氧化Acetone分子進而提高其去除效果。

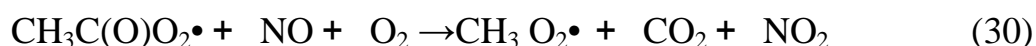
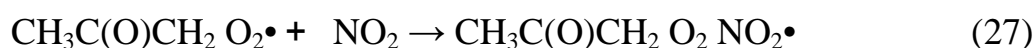
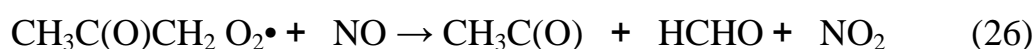


圖4-27 與圖4-28 分別為N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品對於單獨去除NO與同時去除Acetone/NO時之NO去除與NO₂生成比較圖，其誤差範圍為 0.6% ~ 1.8%。

由結果發現當Acetone濃度小於200ppm時，其NO去除效果較單獨去除NO佳，而當Acetone濃度提升至300、400、500ppm時，單獨去除NO之效果則優於同時去除Acetone/NO之情況，且在NO₂生成率上，同時去除Acetone/NO時之生成率優於單獨去除NO時之生成率，並隨著Acetone濃度上升，NO₂生成率亦隨之上升，推測原因為方程式(2)所生成之OH·與HO₂·會同時與Acetone/NO產生反應，因此當Acetone濃度超過一定範圍時，反而會阻礙OH·與NO反應，進而降低其NO轉化率，且透過方程式(26)、(29)、(30)得知，Acetone濃度越低，Acetone轉化率越高，CH₃C(O)CH₂O₂·離子生成量越高，與NO反應之機會增加，提升NO轉化率；另一方面，由前述實驗推測，方程式(20)中所產生之OH·會與Acetone分子反應，若系統中之Acetone濃度提高，OH·與Acetone分子反應之機率亦得到提升，因此降低OH·與NO₂反應之機會，所以隨著Acetone濃度上升，NO₂生成率隨之上升。

此外，由方程式(26)、(29)、(30)得知，Acetone分子在與OH·作用之過程中，亦會產生NO₂分子，故Acetone之濃度越高NO₂生成率亦

會隨之提升。

圖4-29 為N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在不同Acetone濃度下，其NO_x轉化率比較，由結果可以發現，不同Acetone濃度之NO_x轉化率與NO之轉化率有接近的趨勢，皆在Acetone為50ppm時有最高之NO_x轉化率，而當Acetone濃度大於200ppm時，其NO_x轉化率即小於當系統中只有NO存在時(Acetone濃度為0)之轉化率。

圖4-30 為N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品在NO單獨存在與Acetone/NO同時存在兩種情形下，進行光催化反應24小時後的FTIR分析結果。由文獻得知，1384-1386cm⁻¹為表面累積硝酸鹽之訊號，1461cm⁻¹與1500-1550cm⁻¹亦為硝酸鹽之訊號，1640cm⁻¹為表面水分子訊號，而1700-1740cm⁻¹則是酮類的吸收訊號(Lim et al. 2000; Hashimoto et al. 2001)。由結果發現(圖4-30(d))，24小時後在NO單獨存在之情形下，在1384cm⁻¹、1461cm⁻¹尋找到硝酸鹽之訊號，而當Acetone/NO同時存在且Acetone濃度為50ppm時，在1736cm⁻¹處發現明顯的酮類訊號，但其硝酸鹽之訊號並不明顯(圖4-30(b))，推測原因為當Acetone濃度為50ppm時，其NO₂生成率較低，故其與OH·形成硝酸鹽之機率隨之降低；另一方面，圖4-30(c)為Acetone濃度500ppm之圖譜，其結果與Acetone濃度為50ppm時比較發現，酮類訊號較不明顯，但硝酸鹽之訊號卻較50ppm明顯，由此推論，過高之Acetone濃度，確實會易於形成硝酸鹽。由圖4-30(d)比較發現，當系統只有NO存在時，只會產生硝酸鹽之訊號，而在Acetone/NO同時存在的情形下，經複合材料樣品的反應，Acetone分子會持續與OH·反應，可能會阻止自由基進一步與NO₂作用形成硝酸，降低硝酸毒化觸媒之機率，圖4-31~33分別為複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品在Acetone與NO同時存在或個別存在時，對Acetone、NO轉化率與NO₂生成率之影響，由結果發現，當系

統中有兩種污染物時，其NO₂生成率明顯低於NO單獨存在的情形，故形成硝酸毒化觸媒之機率也較低，因此Acetone為50ppm時其NO轉化率優於NO單獨存在時，為一協同去除；但當Acetone為500ppm，其NO轉化率卻低於NO單獨存在之情形，推測原因可能為當系統中含有過高之Acetone時，即會降低自由基與NO反應之機率，降低NO去除效果。因此，當Acetone在一適當內，Acetone/NO同時存在之去除效果優於單獨催化NO之情形。

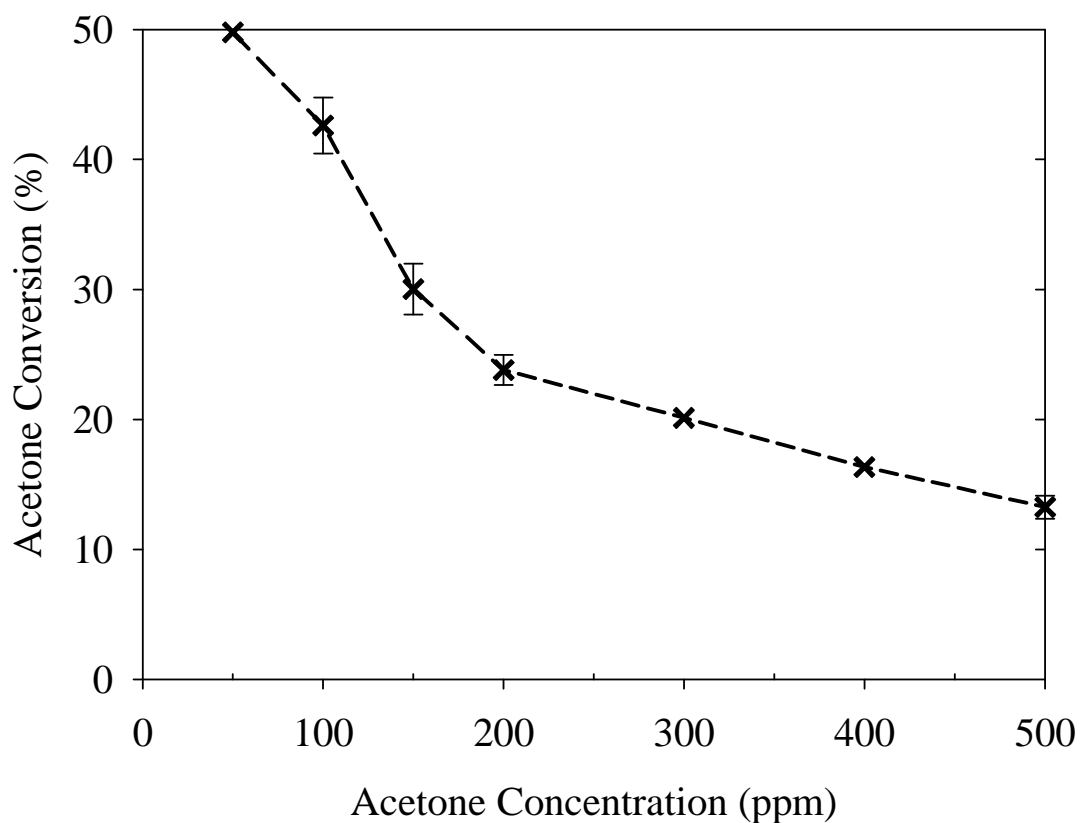


圖4-26 N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品於不同Acetone濃度下，Acetone去除之比較

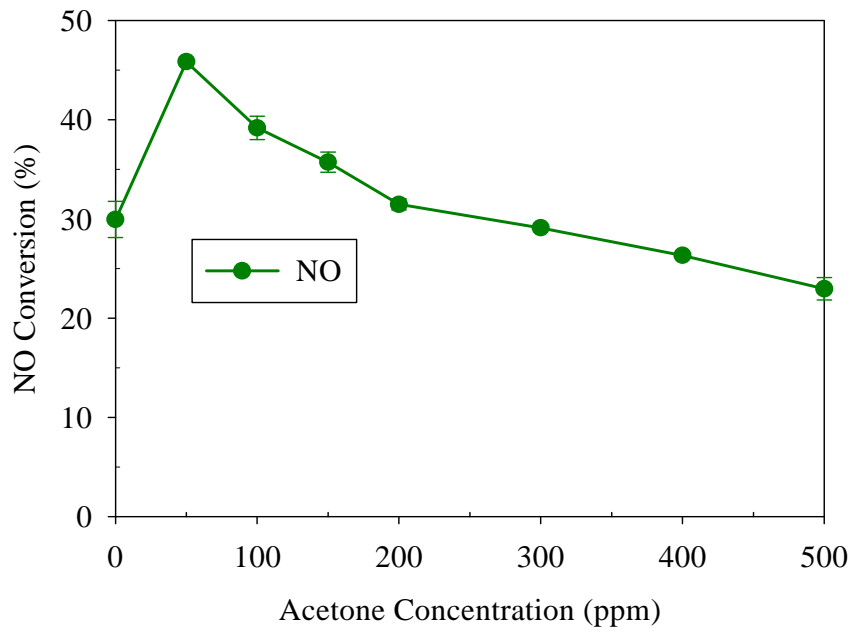


圖4-27 N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品於不同Acetone濃度下，NO去除之比較

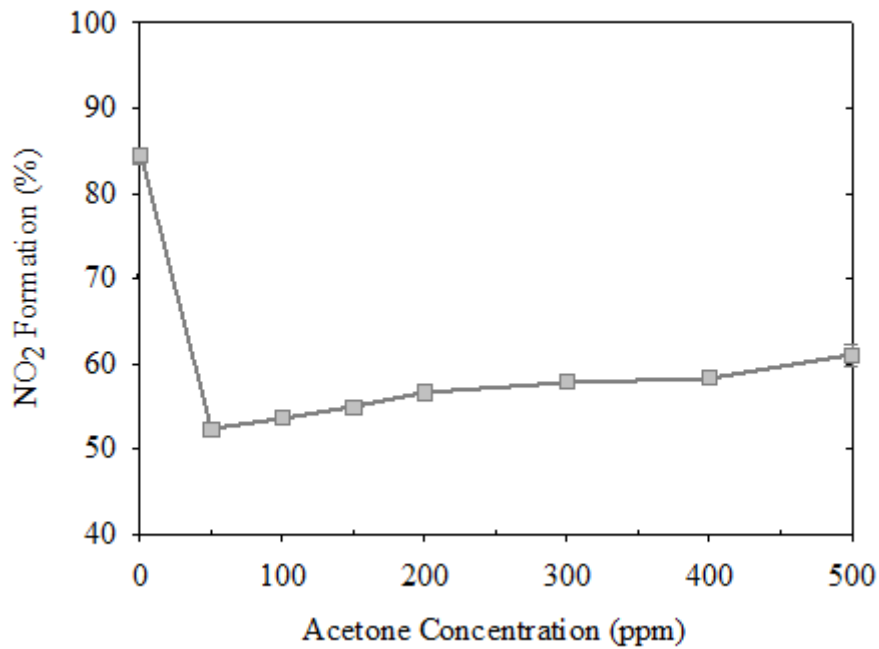


圖4-28 N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品於不同Acetone濃度下，NO₂生成率之比較

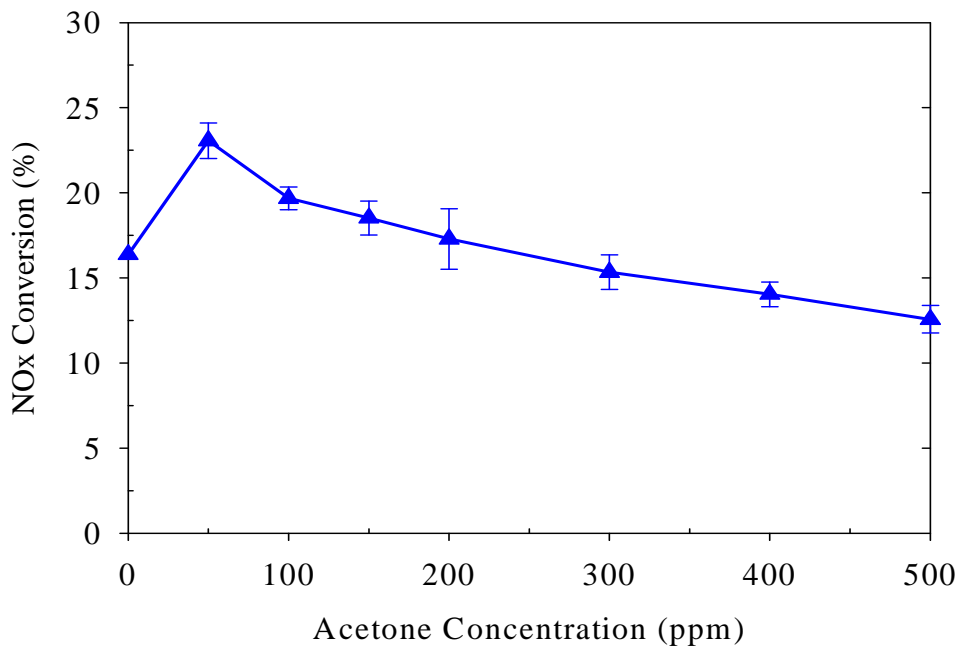


圖4-29 N-TiO₂(60)/MSP複合材料樣品於不同Acetone濃度下，NO_x 去除之比較

FT-IR

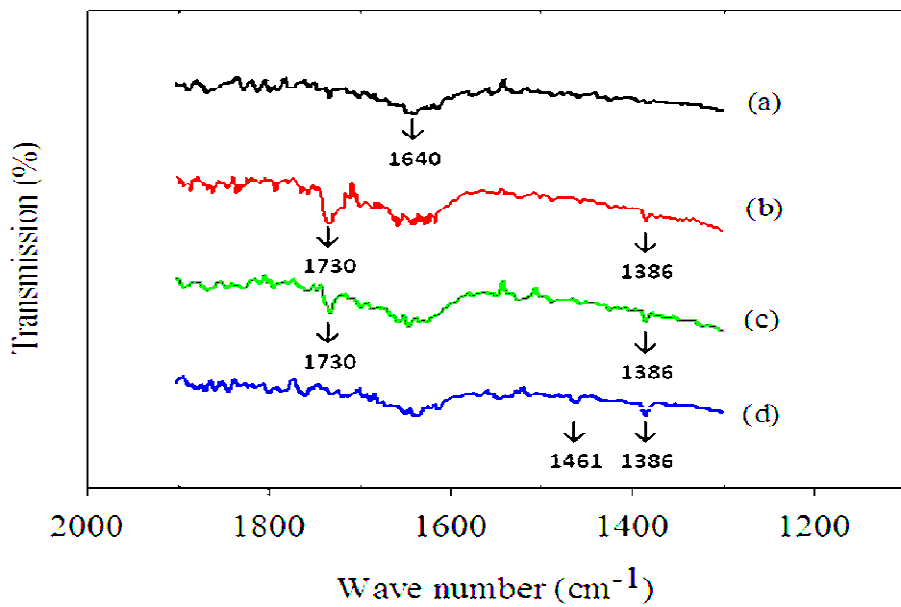


圖4-30 FTIR分析(a) 反應前(b) Acetone (50ppm) + NO (5ppm) (c) Acetone (500ppm) + NO (5ppm)(d) Only NO (5ppm)

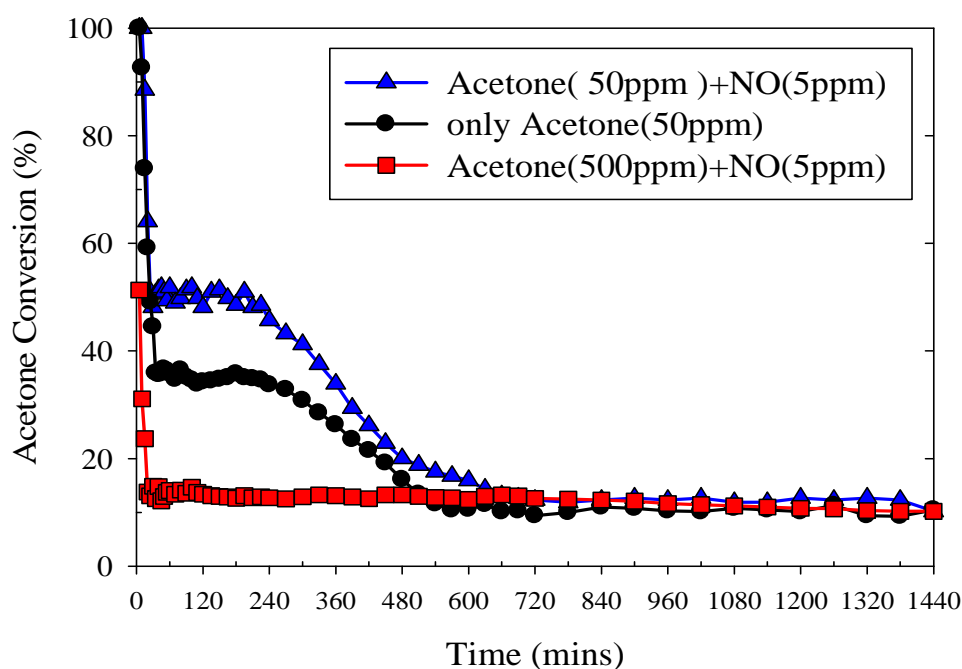


圖4-31 複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品在Acetone與NO同時存在或個別存在時，對Acetone轉化率之24小時長效測試比較

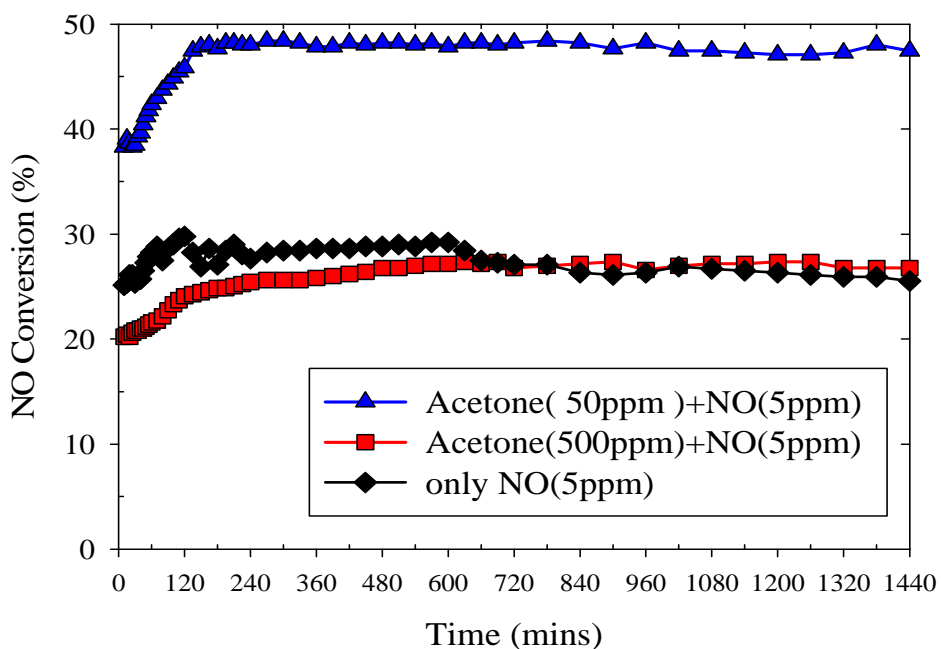


圖4-32 複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品在Acetone與NO同時存在或個別存在時，對NO轉化率之24小時長效測試比較

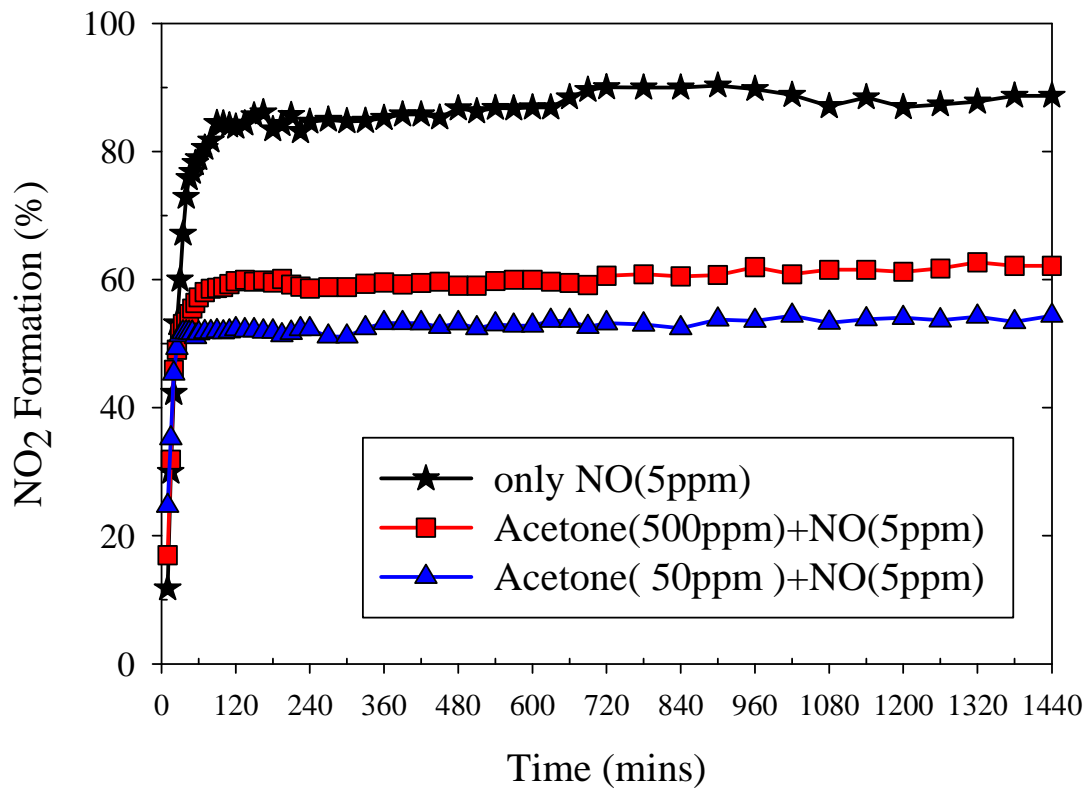


圖4-33 複合材料(N-TiO₂(60)/MSP)樣品在Acetone與NO同時存在或個別存在時，對NO₂生成率之24小時長效測試比較



第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究以機械混合方式製備不同含量比例之N-TiO₂/MSP複合材料，並在連續式反應器下以可見光光源進行同時處理Acetone與NO_x之測試研究，在此將研究結果做以下幾點結論：

1. 前驅物體積流率比為4之N-TiO₂(60)/MSP(40)複合材料樣品，確實較其他比例的樣品有較佳之光降解去除Acetone/NO之效果，且證實 N-TiO₂/MSP 複合材料較 N-TiO₂/ZSM5、ST-01/MSP 與 N-TiO₂/ZSM5複合材料有較佳之可見光去除Acetone/NO之效果。
2. N-TiO₂/MSP 複合材料在一定的合成比例下，可以提升單純光觸媒或單純 MSP 對同時光降解去除 N-TiO₂/MSP 之效果，且 N-TiO₂(60)/MSP(40)重量比之樣品有較佳的 NO 處理效果，而 N-TiO₂(60)/MSP(40)與 N-TiO₂(40)/MSP(60)重樣比之樣品有較佳之 Acetone 處理效果。
3. 在Acetone/NO同時存在時改變NO濃度可以發現，NO濃度降低對於NO轉化率有較明顯的提升，但其對於Acetone分子的去除影響並不明顯；Acetone/NO同時存在時其NO轉化率高於只有NO存在之情形，顯示其為一協同去除。
4. 在Acetone/NO同時存在時改變Acetone濃度時可以發現，當Acetone濃度低於200ppm時，其NO轉化率會高於只有NO存在之情形，為一協同去除；而當Acetone濃度高於200ppm時，其NO轉化率會低於只有NO存在之情形，為一競爭去除。單獨光觸媒樣品之趨勢與複合材料相反，即在單獨去除Acetone或NO時，其效果優於同時處理Acetone/NO，顯示同時處理Acetone/NO的反應互為競爭作用，

即為競爭去除。

5.2 建議

1. 本研究目前為利用 NO/NO_x 分析儀量測 NO、NO₂ 與 NO_x，對於反應中是否有生成其他副產物，如 N₂O、N₂ 等氣體則需進一步利用 GC-TCD 進行分析。
2. 本研究係以機械混和法製備可見光觸媒/中孔洞分子篩複合材料，建議可採用化學修飾方法製備可見光觸媒/中孔洞分子篩，降低材料間脫落的問題之機率。
3. 本研究所採用之 VOCs 物種為 Acetone，建議可改採甲醛 (formaldehyde) 或異丙醇 (IPA)，更進一步探討協同與競爭去除之機制。
4. 受限於目前儀器之偵測極限，本實驗所採取之污染物濃度高於室內空氣品質濃度，建議未來可降低污染物濃度至 ppt level，更符合材料應用於室內空氣處理之目的。

第六章 參考文獻

- Anandan, S., Sathish, K. P., Pugazhenthiran, N., Madhavan, J. and Maruthamuthu, P. (2008) "Solar Energy Materials & Solar Cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.92, pp.929- 937
- Anpo, M. (1997) "Photocatalysis on titanium oxide catalysts Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light" *Catalysis Surveys from Japan*, Vol.1, pp.169-179
- Ao, C. H., Lee, S. C., Mak, C.L., and Chan, L.Y. (2003) "Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO" *Applied Catalysis B: Environmental* , Vol. 42, pp.119-129
- Ao, C. H., Lee, S. C., Yu, J.Z., and Xu, J.H. (2004) "Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂:effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.54, pp.41-50
- Ao, C. H. and Lee, S. C. (2005) "Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner", *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, pp.103-109
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y. (2001) "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides." *Science*, Vol.293, pp.269-271
- Bai, H., Chen, C. C., Lin, C. H., Den, W., and Chang, C. L. (2004) "Monodisperse Nanoparticle Synthesis by an Atmospheric Pressure Plasma Process: An Example of a Visible Light Photocatalyst"

Industry English Chemical Research, Vol.43, pp.7200-7203

Besov, A. S. and Vorontsov, A. V. (2007) "Acceleration of Acetone Destruction Process under Synergistic Action of Photocatalytic Oxidation and Barrier Discharge" *Plasma Chem Plasma Process*, Vol.27, pp.624-634

Chen, C. C., Bai, H. L., Chang, S. M., Chang, C. L. and Den, W. (2007) "Preparation of N-doped TiO₂ photocatalyst by atmospheric pressure plasma process for VOCs decomposition under UV and visible light sources" *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 9, pp.365-375

Chen, X., Lou, Y. B., Samia, A. C. S., Burda, C., and Gole, J. L. (2005). "Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: Comparison to a commercial nanopowder." *Advanced Functional Materials*, Vol.15, No.1, pp.41-49

Choi, W. Y., Andreas, T. and Michael, R. H. (1994) "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics" *Journal of Physical Chemistry*, Vol.98, pp.13669-13679

Diebold, U. (2003) "The surface science of titanium dioxide." *Surface Science Reports*, Vol. 48, No. 5-8, pp.53-229

Emeline, A. V., Kuznetsov, V. N., Rybchuk, V. K., and Serpone N. (2008) "Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO₂(s)—Properties and Some Fundamental Issues" *International Journal of Photoenergy*, Vol.2008, pp.19

Hashimoto, K., Wasada, K., Osaki, M., Shono, E., Adachi, K., Toukai, N.,

- Kominami, H. and Kera, Y. (2001) "Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere." *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol.30, pp.429-436
- Huang, D. G., Liao, S. J., Zhou, W. B., Quan, S. Q., Liu, L., He, Z. J., and Wan, J. B. (2009) "Synthesis of samarium- and nitrogen-co-doped TiO₂ by modified hydro thermal method and its photocatalytic performance for the degradation of 4-chlorophenol" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.70, pp.853-859
- Hung, C. T. and Bai, H. L. (2008) "Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method" *Chemical Engineering Science*, Vol.63, pp.1997-2005
- Ichiura, H., Kitaoka, T., and Tanaka, H. (2003) "Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO₂-zeolite sheet prepared using a papermaking technique", *Chemosphere*, Vol.50, pp.79-83
- Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. and Sugihara, S. (2003) "Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping." *Applied Catalysis B-Environmental*, Vol.42, No.4, pp.403-409
- Irokawa, Y., Morikawa, T., Aoki, K., Kosaka, S., Ohwaki, T., Taga, Y. (2006) "Photodegradation of toluene over TiO₂-xNx under visible light irradiation" *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 8, pp.1116-1121
- Jan, Y. H., Lin, L. Y., Karthik, M. and Bai, H. L. (2009) "Titanium

- dioxide/zeolite catalytic adsorbent for the removals of NO and acetone vapors” *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol.59, No.10, pp.1186-1193
- Kang, I. C., Zhang, Q. W., Yin, S., Sato, T. and Saito, F. (2008). "Improvement In photocatalytic activity of TiO₂ under visible irradiation through addition of N-TiO₂" *Environmental Science & Technology*, Vol.42, No.10, pp.3622-3626
- Komazaki, Y., Shimizu, H., Tanaka, S. (1999) “A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide” *Atmospheric Environment*, Vol.33, pp.4363-4371
- Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, C., and Beck, J (1992) “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, *Nature*, Vol.359, pp.710
- Li, D., Haneda, H., Hishita, S. and Ohashi, N. (2005) “Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants” *Materials Science and Engineering B*, Vol.117, pp.67-75
- Lim, T. H., Jeong, S. M., Kim, S. D. and Gyenis, J. (2000) "Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles." *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* Vol.134, pp. 209-217
- Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T. (1995) “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chemical Reviews*, Vol. 95, pp.735-758

- Liu, B., Wen, L., and Zhao X. (2008) "The study of photocatalysis under ultraviolet + visible two-beam light irradiation using undoped nano-titanium dioxide" *Materials Chemistry and Physics*, Vol.112, pp.35-40
- Lu, Y. F., Fan, H. Y., Stump, A., Ward, T. L., Rieker, T. and Jeffrey, B. C. (1999) "Aerosol-assisted selfassembly of mesostructured spherical nanoparticles" *Nature*, Vol.398, pp.18
- Maeda, M. and Watanabe, T. (2006) "Visible Light Photocatalysis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition" *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.153, No.3, pp. C186-C189
- Nguyen, C., Sonwane, C. G., Bhatia, S. K. and Do, D. D. (1998) "Adsorption of benzene and ethanol on MCM-41 material." *Langmuir*, Vol.14, pp. 4950-4952
- Ohno, T., Tsubota, T., Toyofuku, M. And Inaba, R. (2004). "Photocatalytic activity of a TiO₂ photocatalyst doped with C⁴⁺ and S⁴⁺ ions having a rutile phase under visible light." *Catalysis Letters*, Vol.98, No.4, pp.255-258
- Peng, F., Cai, L. F., Huang, L., Yu, H. and Wang, H. (2008) "Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.69, pp.1657-1664
- Qu, X. G., Liu, W. X., Ma, J., Cao, W. B. (2009) "Research on photodegradation of formaldehyde by nanocrystalline N-TiO₂ powders under visible light irradiation" *Research on chemical intermediates*, Vol.35, No.3, pp.313-320

- Ruhl, M. L. (1993) "Recover VOCs via adsorption on activated carbon"
Chemical Engineering Progress, Vol.89, No.7, pp.37-41
- Serrano, D. P., Calleja, G., Botas, J. A. and Gutierrez, F. J. (2004)
"Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.43, pp.7010-7018
- Shu, Y., Bin, L., Peilin, Z., Takeshi, M., Yamanaka, K. I. and Sato T. (2008) "Photocatalytic Oxidation of NO_x under Visible LED Light Irradiation over Nitrogen-Doped Titania Particles with Iron or Platinum Loading" *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.112, pp.12425-12431
- Song K. X., Zhou, J. H., Bao, J. C., and Feng, Y. Y. (2008) "Photocatalytic Activity of (Copper, Nitrogen)-Codoped Titanium Dioxide Nanoparticles" *Journal of American Ceramic Society*, Vol.91, No.4, pp.1369-1371
- Taguchi, A. and Schuth, F. (2005) "Ordered mesoporous materials in catalysis" *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 77, No. 1, pp.1-45
- Takeuchi, K., Nakamura, I., Matsumoto, O., Sugihara, S. C., Ando, M., and Ihara, T. (2000) "Preparation of Visible-Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts by Plasma Treatment" *Chemistry Letters*, pp.1354-1355
- Takeuchi, M., Yamashita, H., Matsuoka, M., Anpo, M., Hirao, T., Itoh, N. and Iwamoto, N. (2000) "Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO₂ thin

- film photocatalyst” *Catalysis Letters*, Vol.67, pp.135-137
- Tseng, Y. S., Kuo, C. S., Huang, C. H., Li, Y. Y., Chou, P., Cheng, C. L., Wong, M. S. (2006) “Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity” *Nanotechnology*, Vol.17, pp. 2490-2497
- Tsutomu, H. and Yoshio, N. (2008) “Selective Production of Superoxide Ions and Hydrogen Peroxide over Nitrogen- and Sulfur-Doped TiO₂ Photocatalysts with Visible Light in Aqueous Suspension Systems” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.112, No.40, pp.15818-15823
- Valentin, C. D., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini, M. C., and Giamello, E. (2007) “N-doped TiO₂: Theory and experiment” *Chemical Physics*, Vol.339, pp.44-56
- Velev, O. D. and Kaler, E. W. (2000) “Structured Porous Materials via Colloidal Crystal Templating: From Inorganic Oxides to Metals” *Advanced materials*, Vol.12, No.7, pp.531-534
- Wang, W. D., Silva C. G. and Faria, J. L. (2007) “Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts” *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.70, pp.470-478
- Wu, Z. B., Dong, F., Zhao, W. R. and Guo, S. (2008) “Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride” *Journal of Hazardous Materials*, Vol.157, pp.57–63
- Xu, J. L., Ao, Y. H., Fu, D. G. and Yuan, C. W. (2008) “Synthesis of fluorine-doped titania-coated activated carbon under low

- temperature with high photocatalytic activity under visible light”
Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.6,pp. 2366– 2370
- Yamashita, H. and Anpo, M. (2003) "Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies" *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol.7, No.6, pp.471-481
- Yang, S. W. and Yang, L. (2008) “Photocatalytic activity of nitrogen doped rutile TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation”
Materials Research Bulletin, Vol.43, pp.1872–1876
- Yamamoto, Y., Moribe, S., Ikoma, T., Akiyama, K., Zhang, Q., Saito, F. and Tero-Kubota, S. (2006) "Visible light induced paramagnetic sites in nitrogen-doped TiO₂ prepared by a mechanochemical method" *Molecular Physics*, Vol. 104, No. 10-11, pp.1733-1737
- Zhang, J., Ayusawa, T., Minagawa, M., Kinugawa, K., Yamashita, H., Matsuoka, M. and Anpo, M. (2001) “Investigations of TiO₂ Photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow System: The Role of Pretreatment and Reaction Conditions in the Photocatalytic Efficiency” *Journal of Catalysis*, Vol.198, pp.1-8
- Zhao, L., Jiang, Q. and Lian, J. (2008) “Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ thin film prepared by pulsed laser deposition” *Applied Surface Science*, Vol.254, pp.4620-4625
- Zhao, J. and Yang, X. D. (2003) "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review" *Building and Environment*, Vol. 38, No. 5, pp.645-654

Zhou, L., Tan, X., Zhao, L. and Sun, M. (2007) "Photocatalytic oxidation of NO_x over visible-light-responsive nitrogen-doped TiO₂" *Journal of Korean Chemical Engineering*, Vol.24, No.6, pp 1017-1021

張向華、劉文釗、徐桓泳、劉鴻，分子篩在光催化中的應用，化學進展(2004年9月)。

林怡君，液相法製造程序對中孔洞沸石型吸附材特性及其丙酮吸附量影響之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2006)。

詹彥暉，以光觸媒/沸石複合材料同時處理VOCs及NO_x之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2007)。

林亮毅，以Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41分子篩光觸媒同時處理VOCs及NO_x之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2008)。