

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

奈米二氧化鈦覆載於銀擔體之複合物光觸媒

對丙酮去除處理之研究

Study of Titanium Dioxide/Silver (TiO₂/Ag) Composites

Photocatalyst for Acetone Removal



研究生：巫菁芳

指導教授：白曠綾 教授

林家欣 博士

中華民國九十六年八月

奈米二氧化鈦覆載於銀擔體之複合物光觸媒

對丙酮去除處理之研究

Study of of Titanium Dioxide/Silver (TiO₂/Ag) Composites

Photocatalyst for Acetone Removal

研 究 生：巫菁芳

Student: Ching-Fang Wu

指 導 教 授：白曠綾

Advisor: Hsunling Bai

林家欣

Chia-Hsin Lin

國立交通大學

環境工程研究所



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

August 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年

致謝

在碩士兩年的研究學習期間，特別要感謝我的指導老師白曠綾教授及林家欣博士，在教授啟發式的引導及學長極有耐心並費心的教導下，讓我對一個原本完全陌生的領域到了解，並培養獨立思考與邏輯判斷的能力，運用具科學創造性及建設性的方式解決問題；除了學習專業知識外，還有生活上的諸多獲益。在此亦要感謝口試委員張木彬及張淑閔教授對本研究提出的諸多建議，使本論文能夠更完整而嚴謹。本論文能順利完成多虧有家欣學長，除了提供實驗所需經費外，並協助我度過無數個瓶頸，且不斷給我加油打氣，在此由衷表達感謝之意。另外還要感謝實驗室的前輩建志、育旨、Karthik、錦德、郁茗、文智學長們與怡君學姐傳承許多寶貴的研究經驗於後進，還有能互相討論學術研究並分享建議的彥暉、成光及學弟們奕岑、學詩、亮毅，在白 Group 裡有這麼多優秀的好夥伴，讓我與有榮焉，也因為有你們，研究生活不孤單。在生活上與研究過程中互相鼓勵的好同學淑芬、昭瑩、詔棻、彥汝、敏筠、品欣、孝綸、文善、承翰、傑耀、裕勝，我很幸運能夠和你們這些好同伴們一起體會研究生活的喜怒哀樂，能認識你們真好。還有好朋友與老同學小燕、錦旻、宴會、慧芳、佑慈、玉倩、右儀、慧萍、伶榕、玉茹、智元、益豪、正昇、信賢、鑫翔與奕儒、芝帆及大學室友涵錚、楓媚、怡欣平日的關心，有你們的陪伴與激勵，我才能生活如此充實愉悅。這些年來多虧有母親無微不至的照料與爸對我健康的關注，姐旻書的開導及體諒、包容我的任性，哥俊誠的愛護，讓我疲憊時心靈有所歸屬，很開心有你們這樣棒的家

人。最後，謹以此文獻給我摯愛的雙親及兄姊和所有關心我的人，謝謝你們的支持，我真的十分幸福，因為有你們的存在才有現在的我。

菁芳謹誌於交通大學環境工程研究所 民國九十六年八月

奈米二氧化鈦覆載於銀擔體之複合物光觸媒

對丙酮去除處理之研究

研究生:巫菁芳

指導教授:白曠綾

林家欣

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘要

目前奈米二氧化鈦光觸媒應用已相當廣泛，但奈米粉體之間因為容易發生團聚的現象，而降低奈米二氧化鈦的效能。由於奈米粉體分散的好壞為影響奈米粉體效能的主要因子之一，為了改善奈米粉體團聚的問題，一般是藉由添加界面活性劑使奈米粉體能均勻分散，但界面活性劑多為有機物，在光照射下容易發生劣化現象，造成奈米粉體品質降低，因此本實驗藉由調整製備溶液的酸鹼度改變顆粒表面電性，利用不同顆粒其本身的表面電性差異特性，使二氧化鈦與銀有良好的結合及分散性。實驗結果顯示將配製溶液控制在pH5.8的中性條件下，TiO₂與藥品級Ag恰為介達電位差異最大時，可獲得有高分散性之TiO₂/Ag複合物光觸媒。本研究以丙酮當作污染物測試標的，以連續式反應器進行實驗測試之結果亦顯示，在TiO₂、Ag顆粒表面電性相異環境製備下，所製備的高分散性TiO₂/Ag複合物光觸媒有極佳的丙酮去除效率。

關鍵字:光觸媒、二氧化鈦、分散性、奈米粉體團聚

Study of Titanium Dioxide/Silver (TiO₂/Ag) Composites Photocatalyst for Acetone Removal

Student: Ching-Fang Wu

Advisor: Dr. Hsunling Bai,
Dr. Chia-Hsin Lin

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Titanium dioxide has been extensively used as photocatalyst in nowadays. But aggregation between nanoparticles results in a lower photoactivity. Generally, surfactants are added to make nanoparticles disperse well. However, surfactants belong to organic matters, it could be decomposed by illumination of sunlight or UV lamp.

This study focuses on the relationship between pH status and surface charges of particles, and attempt to synthesize well-bonding composites by means of different surface charges between TiO₂ and Ag carrier. The experiments showed that TiO₂ can't adsorb on the surface of Ag carrier in both acidic and alkaline solution due to the same surface charges. A highly-dispersed TiO₂/Ag composites are obtained in a neutral solution (pH5.8) where zeta potential of TiO₂ and Ag carrier is +27, -10mV, respectively. Strong electric attraction between TiO₂ and Ag carrier in neutral solution spontaneously results in a highly-dispersed TiO₂/Ag composite, and it is found excellent for the removal of acetone due to chemical binding Ti-O-Ag.

Keywords: photocatalyst, dispersion, nanoparticles aggregation

目錄

摘要.....	I
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	3
2.1 光觸媒二氧化鈦基本特性.....	3
2.2 光觸媒二氧化鈦光催化之機制與研究	5
2.2.1 光催化反應機制	5
2.2.2 光催化VOCs之研究	6
2.2.3 光催化之反應動力	8
2.2.4 光觸媒合成於不同基材	10
2.3 奈米粉體的分散及顆粒表面帶電特性與pH之影響.....	12
2.3.1 膠體團聚與顆粒分子間作用力之關係	12
2.3.2 顆粒表面帶電特性與pH之影響	13
2.4 光電產業有機污染物之廢氣	17
第三章 實驗方法與步驟	19
3.1 觸媒製備方法	19

3.1.1 自製銀擔體之製備方法及流程	19
3.1.2 複合樣品製備方法	20
3.2 實驗藥品及器材設備	22
3.3 實驗架構	24
3.4 樣品分析儀器	26
第四章 實驗結果與討論	29
4.1 製備溶液酸鹼度對複合物光觸媒物化特性之影響	29
4.1.1 TiO ₂ /Ag複合物光觸媒之表面電性分析	29
4.1.2 複合樣品之表面型態	34
4.1.3 複合樣品之XRD結構分析	40
4.1.4 複合樣品之XPS特性分析	42
4.2 複合樣品觸媒光催化分解丙酮效能測試	46
4.2.1 光催化空白效能基本測試	46
4.2.2 最佳光觸媒含量之效能與分散評估	47
4.2.3 複合物光觸媒去除有機物丙酮之效能	51
4.3 影響金屬銀複合光觸媒材料反應速率之探討	54
4.4 以金屬銅為對照擔體之複合物光觸媒測試	57
第五章 結論與建議	61
5.1 結論	61
5.2 建議	62
第六章 參考文獻	63

表目錄

表 2-1：TiO ₂ 對丙酮之吸附量	7
表 2-2：各級基本反應之速率方程式，積分形式及半衰期.....	8
表 3-1：主要的實驗參數條件	24
表 4-1：TiO ₂ 、Ag[s]、Ag[m]的等電位點.....	35
表 4-2：XRD各樣品波峰訊號位置整理.....	40
表 4-3：不同酸鹼溶液製備樣品TiO ₂ /Ag[m]之反應速率常數	55
表 4-4：不同酸鹼溶液製備樣品TiO ₂ /Ag[m]之初始反應速率	56
表 4-5：不同擔體TiO ₂ /Ag與TiO ₂ /Cu複合樣品之丙酮效率.....	59



圖目錄

圖 2- 1：TiO ₆ 八面體結構 (a)金紅石 (b)銳鈦礦 (c)板鈦礦.....	3
圖 2- 2：金紅石 與 銳鈦礦 Ti-O-Ti 鍵結角度	4
圖 2- 3：金紅石和銳鈦礦之晶胞結構示意圖	4
圖 2- 4：光觸媒催化反應機制圖	6
圖 2- 5：銀顆粒表面吸附OH ⁻	14
圖 2- 6：酸鹼pH值相對之電位值	15
圖 2- 7：電雙層示意圖	16
圖 3- 1：TiO ₂ /Ag複合物光觸媒製備流程圖	21
圖 3- 2：實驗系統架構示意圖	25
圖 4- 1：以硝酸與氨水控制不同pH值對介達電位的影響.....	31
圖 4- 2：不同尺寸Ag15μm及 3μm之介達電位的影響.....	33
圖 4- 3：自製銀Ag[s]之粒徑分布	33
圖 4- 4：在不同pH下之Ag[s]與TiO ₂ 懸浮液	35
圖 4- 5：在不同pH下之(a) TiO ₂ 懸浮液(b) Ag[m]與TiO ₂ 混合液	35
圖 4- 6：樣品溶液澄清度	36
圖 4- 7：在不同酸鹼製備溶液下對TiO ₂ /Ag[s]結合之影響	38
圖 4- 8：不同pH值對TiO ₂ /Ag[m]結合之影響	39
圖 4- 9：TiO ₂ /Ag[m]光觸媒複合材料XRD特性分析	41

圖 4- 10：酸性複合光觸媒材料 ESCA 全譜圖	43
圖 4- 11：中性複合光觸媒材料 ESCA 全譜圖	43
圖 4- 12：鹼性複合光觸媒材料ESCA全譜圖	44
圖 4- 13：TiO ₂ /Ag[m]之Ti 2p _{3/2} ESCA特性分析	44
圖 4- 14：TiO ₂ /Ag[m]之Ag 3d _{5/2} ESCA特性分析	45
圖 4- 15：光降解丙酮之空白效率測試	46
圖 4- 16(a):添加不同理論重量比例之TiO ₂ 對效率的影響	48
圖 4-16(b):添加不同理論重量比例之TiO ₂ 的經濟效應	49
圖 4-16(c):不同承載TiO ₂ 比例重量之UV-vis光譜	49
圖 4-16(d):固定pH值下添加不同重量比例之TiO ₂ 對樣品的影響	50
圖 4-17：不同酸鹼溶液製備樣品TiO ₂ /Ag[s]之丙酮去除效率	53
圖 4-18：控制製備之酸鹼條件對TiO ₂ /Ag[m]效率的影響	53
圖 4-19：複合物光觸媒光催化丙酮之動力分析	55
圖 4-20：不同初始濃度對丙酮效率的影響	56
圖 4-21：TiO ₂ /Cu複合樣品之處理效率	57
圖 4-22：TiO ₂ 、Cu在不同pH值的介達電位	58
圖 4-23：不同pH值對 10%TiO ₂ /Cu結合之影響	60

第一章 前言

1.1 研究背景

光觸媒發展自 1972 年 Akira Fujishima 等人發現二氧化鈦在光照下會出現催化之反應，其先是應用於光能之轉換儲存(Fujishima et al., 2000)，後續發展由於TiO₂極高的光催化活性和超強著色力及遮蓋力而在各行各業扮演重要的角色，近代更被廣泛應用於環境觸媒材料中(Hoffmann et al., 1995)。

光觸媒的材料眾多，其中包括TiO₂、ZnO、SnO₂、ZrO₂等氧化物及CdS、ZnS等硫化物，而其中以TiO₂應用最廣，因其包含光照後不發生光腐蝕、耐酸鹼性好、化學穩定度高、來源豐富價格低廉、可在室溫常壓下操作、能隙較大，產生光生電子和空穴的電位高，氧化還原能力強等優勢，TiO₂在經紫外光照射後產生之電子電洞對可與光觸媒表面之氧與水反應生成氫氧自由基與負氧自由基，當有機污染物質遇上氫氧自由基即會被分解成無害的水及二氧化碳。因其對環境生物無毒性，因此被廣為利用於除霧、殺菌除臭、去除NO_x或有機物(Zuo et al., 2006; Kim et al., 2006; Yu et al., 2007)。

現今奈米二氧化鈦光觸媒應用已相當廣泛，但因奈米粉體尺寸過小，奈米粉體之間因凡德瓦力而容易發生團聚的現象，而降低奈米二氧化鈦的效能。影響奈米粉體光催化效率的因素有粒徑大小、比表面積、光照強度、停留時間等。當奈米粉體發生團聚現象，會導致光觸媒表面與汙染物接觸的機會減少而降低活性，因此奈米粉體分散的好壞為影響效率的主要因子之一。奈米粉體自身的團聚及粉體與覆載基體的結合力較低等問題極大程度限制了奈米粉體的應用，為了改善奈

米粉體團聚的問題，一般是藉由添加界面活性劑或分散劑，使奈米粉體能均勻分散，但其添加劑多為有機物，除了在光照射下會產生劣化現象外，且於製備過程中需經高溫鍛燒，亦會造成團聚現象發生，因此本研究探討將二氧化鈦均勻披覆於銀擔體上，避免團聚現象發生而提高奈米光觸媒之效能，且製備為藉由控制溶液酸鹼值，在低溫環境條件下操作，無需經過鍛燒的高溫加熱程序，除了可節省能源，亦可避免因鍛燒而造成顆粒之團聚現象發生。

1.2 研究目的

奈米粉體之間因為容易發生團聚的現象，而降低奈米二氧化鈦的效能，因此本研究探討提高奈米粉體的分散性以增進奈米光觸媒之效能。研究將二氧化鈦與銀以液相法製備成複合物，除了可利用銀為電子侷限中心，使電子電洞不易再結合而提高活性；將二氧化鈦均勻披覆於銀擔體上，可避免團聚現象發生以提高處理效能，並探討在不同停留時間與初始濃度下之效能變化，本研究之目的條列說明如下：

1. 探討研究利用改變顆粒表面電性的概念製作高分散性TiO₂/Ag複合物，以提高複合物的光催化效率。
2. 探討不同操作參數對高分散性TiO₂/Ag複合物之動力模式。
3. 延伸改變顆粒表面電性的概念至其他金屬載體以探討其應用性。

第二章 文獻回顧

2.1 光觸媒二氧化鈦基本特性

二氧化鈦屬於一種n型半導體，分別具有銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)及板鈦礦 (Brookite)三種結晶結構， TiO_2 三種晶體組成結構的基本單位皆為 TiO_6 八面體，如圖 2-1，其區別在於是由 TiO_6 八面體通過共用頂點或是共邊組成骨架；金紅石的結構是建立在O的最密堆積上，但是其晶體結構不是一種最密堆積，其晶型中，氧離子略成六面堆積晶格；板鈦礦結構是由O最密堆積而成的；金紅石和板鈦礦是晶格稍有畸變的八面體，是由 TiO_6 八面體共頂點且共邊組成。銳鈦礦則是由 TiO_6 八面體共邊組成，屬於CFC晶格。

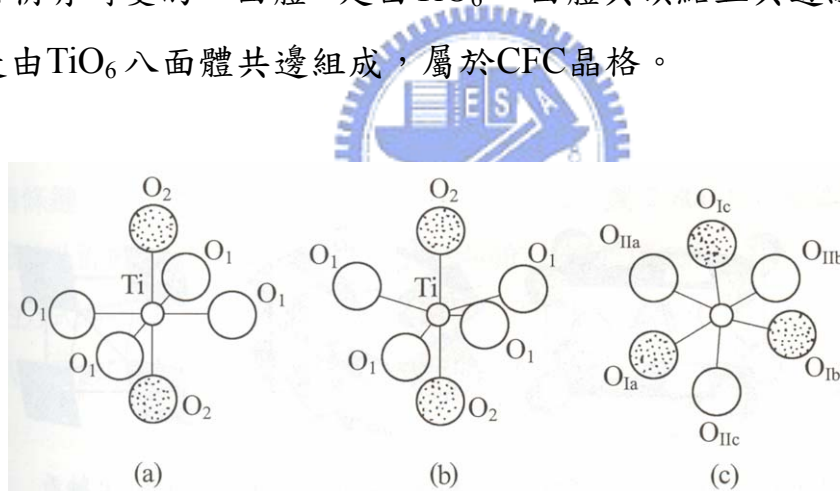


圖 2-1： TiO_6 八面體結構 (a)金紅石 (b)銳鈦礦 (c)板鈦礦

金紅石與銳鈦礦結構中的氧有三個共平面相鄰鈦離子，且在 Rutile 晶型中，Ti-O-Ti 角度約成 120 度，在 Anatase 晶型中則是一個 Ti-O-Ti 為 180 度，另外兩個呈 90 度，如圖 2-2 所示，此鍵結角度之不同造成原子堆疊軌域的不同，在 Anatase 晶型裡形成較寬的 d band，使電子的有效質量較小，遷移率較大，因此一般認為只有銳鈦礦結構

具有光觸媒特性，然而也有部分學者(Ohno et al., 2002)提出摻雜些微金紅石的銳鈦礦其光催化特性會更佳，尤其是對需強氧化力的反應更顯著，因金紅石比銳鈦礦易吸收光而生成電子電洞，其電洞有很強的氧化力。銳鈦礦和金紅石光催化活性不同主要是因為結晶型態的不同，銳鈦礦晶體暴露在表面的(crystal step)結晶密度較高，此時晶格上的原子較不穩定，能產生較多的活性位置，此可能為銳鈦礦光學活性較高的原因之一。另一種可能為因結晶型態不同，使銳鈦礦對氧物種(O_2 、 O_2^- 、 O^-)的吸脫附能力優於金紅石，可減低電子電洞對的再結合率，而有效提升光催化活性。

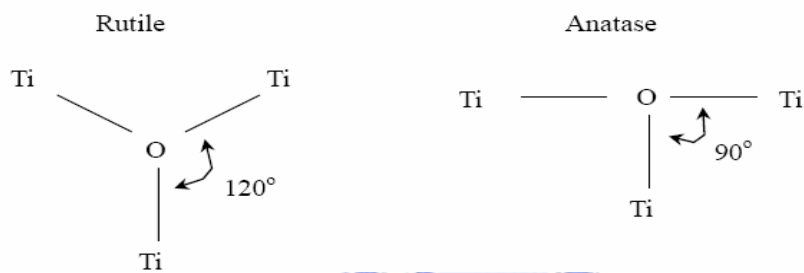


圖 2-2：金紅石 與 銳鈦礦 Ti-O-Ti 鍵結角度(高等, 2004)

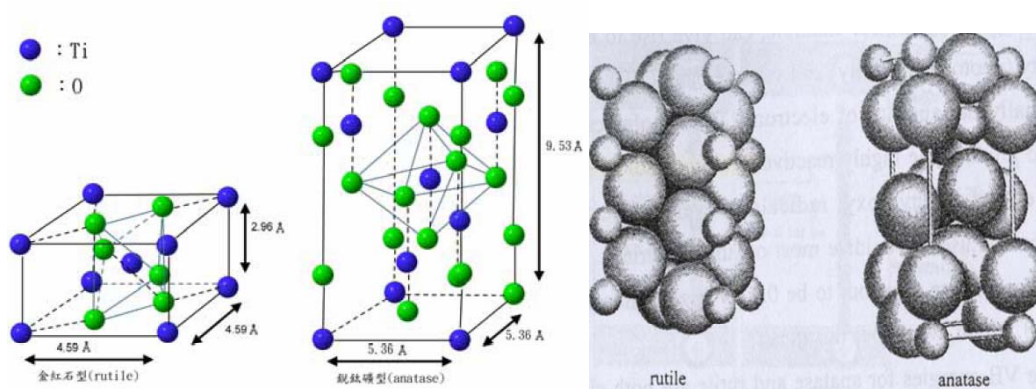


圖 2-3：金紅石和銳鈦礦之晶胞結構示意圖(Fujishima et al., 1999)

2.2 光觸媒二氧化鈦光催化之機制與研究

2.2.1 光催化反應機制

光觸媒之催化反應機制如圖 2-4，當以大於半導體能隙的光源照射光觸媒後，其電子會由價帶躍遷至傳導帶，因而產生電子-電洞對。當半導體受光激發而產生電子躍遷所需要之最短波長為：

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}$$

其中 λ 為入射光波長(nm)、 h 為Planck常數($=6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)、 c 為光速($=3 \times 10^8 \text{ m/s}$)、 E_g 為能帶間隙能量(eV)。以二氧化鈦為例，經紫外光波長小於 387nm 的光照後，提供足夠能量滿足二氧化鈦能帶間隙值 3.2eV，使觸媒表面的電子吸收足夠能量而脫離，此時二氧化鈦的電子便會從價帶(Valence Band)躍遷到傳導帶(Conduct Band)，而在電子脫離的位置便形成帶正電的電洞(h^+)，電洞會將觸媒附近水分子游離出的氫氧基(OH $^\cdot$)氧化(即奪取其電子)，使其成為活性極大的氫氧自由基(OH radical)；在光觸媒表面形成之負電電子(e^-)與吸附於觸媒表面之氧結合產生負氧離子(O $_2^-$)，此兩者在化學上都是極不穩定的物質而具有強氧化還原性，一般的污染物或病源體多半是碳水化合物，故當碳水化合物有機物接觸到光觸媒表面時，一旦有機物質遇上氫氧自由基，便會將電子奪回而分別與負氧及氫氧自由基結合，有機物分子便會因鍵結的破壞而分解成無害的水及二氧化碳，因此達到除污及滅菌的效果。在此過程中產生的電子電洞對極易再結合，因而一般最常見的有添加貴重金屬或較低能階的半導體、或是摻雜氮氣的研究，其目的皆是要抑制電子電洞對的再結合，並且增加光吸收度、縮小能帶，以提高去除污染物的效率。

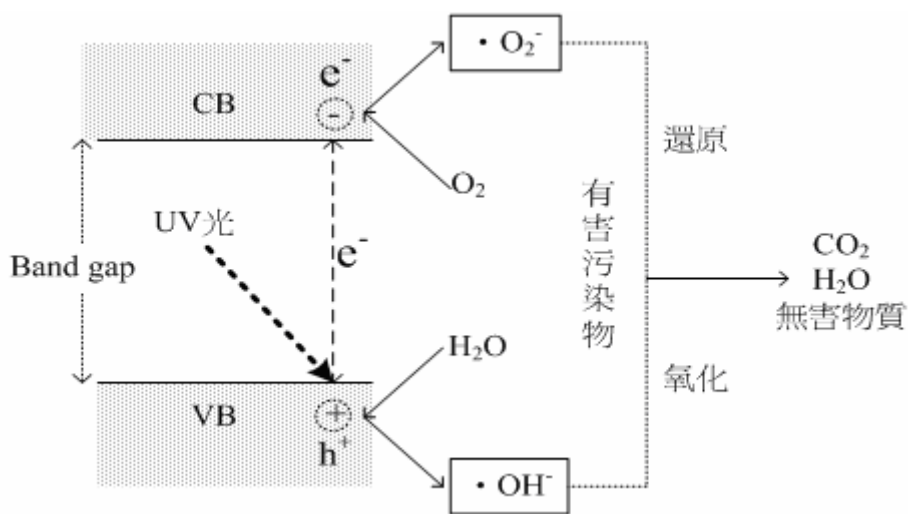
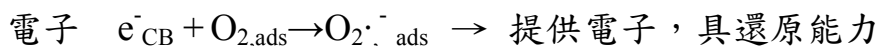
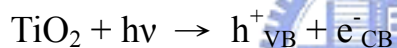


圖 2-4：光觸媒催化反應機制圖

異相光觸媒反應式



2.2.2 光催化 VOCs 之研究

根據美國環保署EPA調查，空氣污染物中揮發性有機物(Volatile organic compounds, VOCs)即占 70%，目前已從空氣中鑑定出的有機物質達數百種，其中有許多物質對人體有害，甚至有些是致癌物 (Armor, 1992)。光觸媒已經被證實可以去除多種具臭味之有機物質，Alberici and Jardim(1997)以P25- TiO₂光觸媒對 17 種常見VOCs進行處

理，其中包含室內外常見之空氣污染物如三氯乙烯、甲苯、甲醇、丙酮、乙醚等，當操作條件為流量 200ml min^{-1} ，溼度 23%，氧含量 21% 下，以 365nm 對初始濃度為 200ppmv 之 VOCs 進行處理，其降解效率皆可達百分之八、九十，對部份 VOCs 甚至幾乎可達百分之百。

Hager and Bauer(1999) 與 Zhao and Yang (2003) 在研究以氣-固之異相光觸媒 UV/ TiO_2 淨化空氣裡的有機物中，皆提及氧化程序影響降解效率之控制因子包含有氣體流速、VOCs 初始濃度、相對溼度、溫度及光強度。當在室溫 25°C 下，操作條件為相對的低流速及低初始濃度時，會有較高的降解轉換率；Phillips and Raupp(1992) 研究中亦提及含水量對效率之影響較複雜，因水是形成 $\cdot\text{OH}$ 的主要來源，適量的水分子於觸媒表面對其吸脫附與消耗間之平衡有助於反應，但含水量過多會抑制 VOCs 的礦化作用，因為水分子會與 VOCs 對 TiO_2 表面的活性位置產生競爭吸附作用，而抑制光氧化作用進行。

Vorontsov et al.(1997) 在環狀反應器中進行 VOCs 之異相光催化氧化反應的研究結果指出，若停留時間超過一分鐘，丙酮將完成礦化形成二氧化碳與水，其反應式如下：

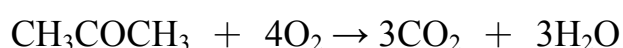


表 2- 1： TiO_2 對丙酮之吸附量

	Peral & Ollis, 1992	Raupp & Junio, 1993	Alberici & Jardim, 1997
Organic adsorbed/mass catalyst (mol/g TiO_2)	3.6×10^{-5}	1.7×10^{-4}	7.2×10^{-5}
catalyst specific surface area (m^2/g)	50	78	50
Organic adsorbed/unit surface area (molecules/ cm^2)	4.3×10^{13}	1.4×10^{14}	8.6×10^{13}

2.2.3 光催化之反應動力

常見之光催化反應動力式如表 2-2 所示，其特性分述如下：

表 2-2：各級基本反應之速率方程式，積分形式及半衰期(林,1988)

反應	級數	速率方程式	積分形式	半衰期
不可逆反應				
A→C	0	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = kt$	$C_{A0}/2k$
A→C	1	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$-\ln C_A/C_{A0} = kt$	$(\ln 2)/k$
A+A→ 生成物	2	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$	$1/kC_{A0}$
A+B→ 生成物	2	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$\ln \frac{C_B}{MC_A} = C_{A0}(M-1)kt, M \neq 1$ $\frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = C_{A0}kt, M = 1$	$\frac{1}{kC_{A0}(M-1)} \ln \frac{2M-1}{M}, M \neq 1$ $1/kC_{A0}, M = 1$

零級不可逆反應(irreversible zero order reaction)即為反應速率不隨反應物濃度而變，發生零級情況有兩種，其一為反應本身與濃度無關，例如光化學反應，其反應速率只和光照強度有關；另一種為反應物濃度極高，反應所消耗的量對其濃度之影響極微，例如NO氧化成NO₂有過量之O₂存在，因此反應對O₂是零級的。

零級反應式： $-dC/dt = k$

其中C為濃度，t為反應時間，k為速率常數；由實驗觀點可利用k計算半衰期(half-life time)， $t_{1/2}$ ，即反應物由初始濃度達原來濃度一半所需要的時間。

一級不可逆反應(irreversible first order reaction)即為反應速率與隨時間變化之反應物濃度成正比，光觸媒進行催化分解污染物即為典型異相催化反應，常遵循一階動力學(Pseudo-first order kinetics)，其半衰期為 $t_{1/2} = \ln 2/k$ ，可知一級反應之半衰期不受最初濃度之影響。

一級反應式： $-dC/dt = kC$

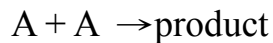
對 VOCs 之異相光催化降解反應亦多遵循一階反應動力模式，其反應動力多以 Langmuir-Hinshelwood (L-H model) 方程式模擬

$$r = -\frac{kKC}{1 + KC}$$

其中 k 為速率常數， K 為吸附常數， C 為 VOC 濃度。基於 L-H 動力模式，降解率同時與 K 和 k 兩者有關，但吸附常數(K)大並不表示總是會得到高降解率(Matthews, 1987；Sang and Sung, 2002)。

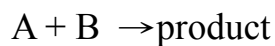
二級不可逆反應(irreversible second order reaction)即為反應速率與隨時間變化之反應物濃度成二階之正相關，其二級反應有兩種類型

① 當反應物為相同物種進行反應時



其速率方程式為： $-dC/dt = k C^2$

② 反應物為 A、B 兩種不同物質同時進行反應，其物種消失反應速率相等，即在任何時間 t 內反應掉相同數量，例如在光催化中若考慮溼度對反應速率之影響時，水氣之多寡除了會佔據 TiO_2 反應活性位置，易會與 $\text{OH}\cdot_{\text{ads}}$ 之生成速率有關。



其速率方程式為： $-dC_A/dt = -dC_B/dt = k C_A C_B$

2.2.4 光觸媒合成於不同基材

在光觸媒奈米粒子的應用上，固定與分散於基材上成為影響光催化反應中重要的問題，若因操作條件造成奈米粒子的團聚，將會影響光催化的分解效能。

光觸媒固定化技術主要取決於接著劑或載體種類，常見接著劑為氟素樹脂、矽膠(Silica sol)、Polysiloxane or Silicone Alkoxide，此類技術為利用耐光觸媒作用之黏著性材料與奈米TiO₂混合製成塗料使用，以增加奈米TiO₂材料鍍膜附著性及固定性，但經所謂黏著劑材料混合包覆後，光觸媒鍍膜功效便大為喪失。TiO₂載體種類則依照應用上的不同而與不同擔體複合在一起，其中包含石英玻璃(SiO₂) (Herrmann et al.,1997;Kamegawa et al.,2006)、陶瓷(Sen et al.,2005)、沸石(Hashimoto et al.,2001)、活性碳(Cordero et al.,2007)、金屬鋁(Kwon et al.,2004)，最普遍應用的材料為石英玻璃，因其取得方便，容易做實驗測試，且日常應用最廣泛；利用高比表面積、高吸附量之沸石或活性碳等多孔性材料與TiO₂進行複合，主要是為了提高污染物的吸附量而增加去除效率，其雖然價格便宜，但是不耐高溫。

將TiO₂披覆於擔體上最常被使用的方式包含有噴霧法(spray)、旋轉塗敷法(spin coating)、含浸法(Dip coating)(Herrmann et al.,1997)、液相沉積法(liquid phase deposition,LPD)(Yu et al.,2005)、溶膠-凝膠法(Sol-gel)(Moonsiri et al.,2004； Sen et al.,2005)，多為透過機械力，使其披覆於擔體上，同時輔以加熱提高溫度，增強其結合之附著力。其中以溶膠-凝膠法最被廣為利用，因其易與其他物質摻雜，普適性高、易於塗敷，但此法需較高之鍛燒溫度，且於乾燥鍛燒凝膠過程中體積收縮大，易造成奈米TiO₂顆粒間團聚、顆粒尺寸分布寬，而無法有特

定的結構組成。

Cordero et al.(2007)研究將TiO₂/AC放置於充滿CO₂與N₂之不同鍛燒溫度的氣氛中，以增強其結合力，因產生化學變化，導致樣品產生表面鹼性官能基；當鍛燒溫度越高，所測得之比表面積會較高，且pH_{zpc}值偏高；其SEM分析結果顯示，當表面pH_{zpc}越鹼，TiO₂分散越好；相反地，pH_{zpc}越酸，則TiO₂發生團聚，因表面大量nano-TiO₂團聚而造成活性降低，文獻中推測其團聚取決於擔體表面pH值，且提出控制擔體表面pH可自發產生高分散之TiO₂-AC，輔以提升污染物由活性碳擴散至TiO₂表面，而加強污染物之光降解。

銀之氧化還原電位高，不易氧化變質，且金屬中銀之抗菌效果最佳，日常應用範圍亦最廣，當與TiO₂複合無論照光與否皆可殺菌，而達到全時殺菌特性。許多文獻皆是利用煅燒，去除堵塞降低活性的中間產物來恢復光觸媒活性，於Zhang and Yu(2005)提到當銀照光後可再生還原毒化之TiO₂，且銀與TiO₂之複合物相較於其他金屬皆有極佳之污染物去除效率。

2.3 奈米粉體的分散及顆粒表面帶電特性與 pH 之影響

2.3.1 膠體團聚與顆粒分子間作用力之關係

引起膠粒聚集之主要原因為受到凡得瓦爾力的影響，為抵消此種吸引力並促進膠體溶液的穩定性，則必須考慮膠體表面帶電所產生之靜電排斥力；當吸引力大於排斥力時，則膠體粒子傾向於聚集，反之則傾向於分散。有關膠體分散的理論中，應用最廣為 DLVO 模型，其模式為 Derjaguin, Landau, Verwey 與 Overbeek 四位物理化學家所提出，DLVO 理論主要的內容為描述膠體之間作用力與其間距離變化的關係，以膠體顆粒間之凡得瓦爾力及靜電力為基礎，當顆粒受到凡得瓦爾力的影響，使分散在液體中之膠體粒子發生碰撞，而膠體溶液最後是否穩定則視彼此間的交互作用力而定(Hunter, 1989)。而理論上若是膠粒的尺寸愈來愈小時，則膠粒的布朗運動亦會愈明顯；因此膠粒在溶液中的運動，受到 DLVO 作用力及布朗運動的影響，會反應出膠體溶液最後是否分散良好的特性。

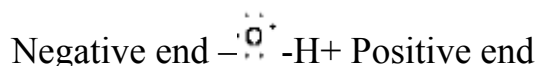
由於奈米粉體本身具有較大的比表面積和表面能，而粉體顆粒具有互相團聚來降低其表面能的驅勢，因此粉體顆粒多是以團聚體的形式存在。粉末團聚可分為軟團聚與硬團聚，主要是皆是受到凡得瓦力與庫倫力作用產生，另外硬團聚還多包括化學鍵作用，其形成機制主要推測有晶體理論、毛細管吸附理論、氫鍵作用理論、化學作用理論(Shaw,1992)。因奈米粒子具有很高的活性與凡得瓦爾力，使得奈米粒子容易發生團聚的現象，因此通常是藉由添加界面活性劑，使粒子能夠均勻分散，以提高觸媒比表面積 (Ding et al.,2000；Zainal and Lee , 2006)。一般皆是將奈米粉體均勻分散於液相介質中製成漿料再進行

塗敷，而傳統解決奈米粉體團聚方法為添加界面活性劑或二氧化鈦粉末的分散劑，如陰離子分散劑(聚羧酸鈉鹽)、乙二醇、聚丙烯酸鈉、SDS(十二烷基磺酸鈉)，其目的皆是針對團聚產生機制中之原因，形成空間位阻與靜電穩定，以添加劑吸附或降低表面張力，減少膠團化之作用產生，但所使用之添加劑多為有機物，在光照射下容易產生劣化現象。

2.3.2 顆粒表面帶電特性與 pH 之影響

影響膠粒帶電的因素包含帶電粒子的大小、形狀、粒子表面的電荷數目、溶劑中電解質的種類、離子強度及pH值、溫度和所加的電壓等。顆粒表面帶電，會使粒子間產生靜電斥力，此外還存在凡得瓦爾作用力，有些物質如銀、銅或TiO₂在水中不能解離，但可從溶液中吸附H⁺、OH⁻或其他離子，而使顆粒表面帶有電荷。

當水在溶液中離子化成H⁺及OH⁻，這兩個相反電荷共存於溶液中會形成極性結構，如下式



第 47 號元素銀的電子軌域為³⁶[Kr]4d¹⁰5s¹，金屬銀表面吸附的機制為靠銀軌域中的電子 5s¹吸引溶液中的氫基部份，以吸附羥基(OH⁻)為例，當OH⁻靠近中性的銀原子，OH⁻的正電荷端H⁺會被吸引至原子表面，而負電荷端O⁻則突出於溶液中，因而使銀顆粒帶負電(Key and Maass, 2001)，如圖 2-5 所示。

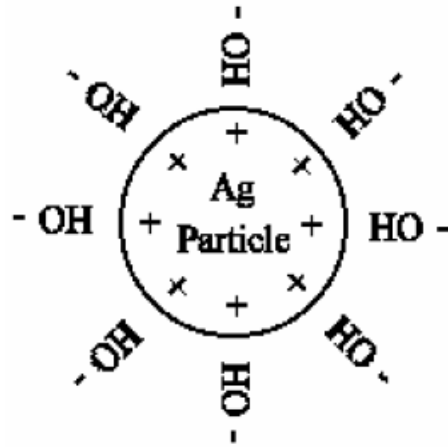
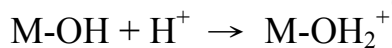
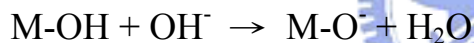


圖 2- 5：銀顆粒表面吸附OH⁻ (Key and Maass,2001)

對金屬氧化物而言，許多顆粒在水溶液中皆帶有表面氫氧基 (surface hydroxyl group)，這些表層之金屬氫氧化物具有布朗斯特 (Brönst)兩親性質，因此會隨著水溶液系統之酸鹼性 pH 值的不同，使粒子表面帶有正電或負電荷，如下式所列：



顆粒與水溶液進行質子交換反應後，在酸性溶液中因質子化而帶正電荷，在鹼性溶液中則因去質子化而帶負電荷。其分界點在於固體的等電位點(isoelectric point)之水溶液 pH 值。pH 值一般定義為溶液中氫離子活性(α)的負對數值，如下式所列：

$$\text{pH} = -\log \alpha = -\log \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+]$$

[H⁺] 為氫離子濃度， γ_{H^+} 為氫離子的活性係數，在純水及稀薄溶液中，氫離子活性可視為與氫離子濃度相同，故可忽略 γ_{H^+} ，圖 2-6 為不同 pH 值下相對應之電位值。

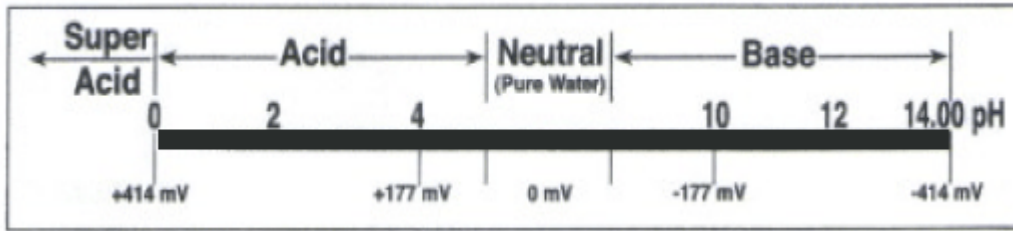


圖 2- 6：酸鹼 pH 值相對之電位值

固體之表面電荷經對應電荷平衡後，形成一「電雙層」(electrical double layer)。廣義而言，電雙層乃由一吸附層(又稱Stern layer，緊鄰於表面)，及擴散層(diffusion layer)組成，如圖 2-7 所示。在電雙層理論中，表面電位雖然無法實際測得，但是吸附層及擴散層之剪切面電位可由介達電位(zeta potential)推估出來。因此，介達電位成為顆粒之穩定性及電泳速度(electrophoretic mobility) 之重要指標。一般而言，高穩定性之顆粒具有高介達電位值。所謂等電位點為膠體之表面電荷(pH_{zpc} ，由滴定法測定)或剪力面位置(pH_{iep} ，由介達電位儀測定)電荷為零之pH值；當剪力面無任何離子跑入， pH_{zpc} (zero point charge)= pH_{iep} (isoelectric point)， pH_{zpc} 越高，表示顆粒表面有越多的鹼性官能基(basic functional groups)，介達電位接近零時，固體顆粒與水分子間的鍵結能達到最低點(Benjamin, 2002)。

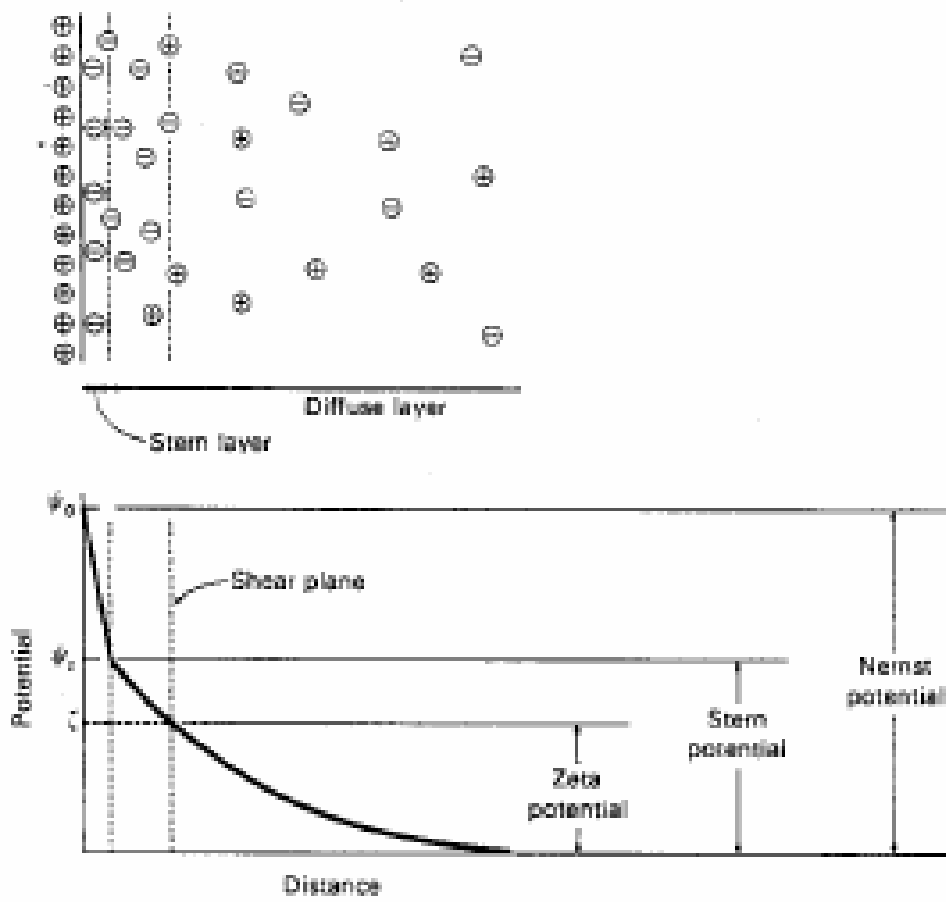


圖 2-7：電雙層示意圖

2.4 光電產業有機污染物之廢氣

台灣高科技產業近幾年來蓬勃發展，新竹科學工業園區陸續成立許多積體電路製造業及光電產業，根據新竹科學園區歷年來，工廠採樣檢測的結果顯示(行政院環保署, 2002；張書豪與張木彬, 1999)，積體電路產業及光電產業各工廠所排放之主要空氣污染物成份，大多以異丙醇及丙酮為主，其用途主要為光蝕刻、顯影過程中所使用之光阻劑及去光阻劑，或是清洗基板及進行化學處理的溶劑(蘇茂豐, 2003)，此兩者污染物對於排放總量的貢獻程度大約在 50~80%左右，其餘依各工廠製程不同而有落差，其中常見之化學品如 2-丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、propylene glycol monomethylethy acetate(PGMEA)及三氯乙烷等。此外，白等(2001)報告中亦指出丙酮佔半導體晶圓廠 VOCs 總排放量的最大比例。

目前實場常見之應用技術包括吸收法、吸附法、沸石吸附濃縮轉輪焚化系統、冷凝法及生物處理法等。依 VOCs 產生的濃度不同，選擇合適之處理技術，其中沸石吸附濃縮轉輪焚化系統是國內半導體業界最廣為採用，一般光電產業 VOCs 經過處理前之濃度範圍約在 100~700ppm 之間(林等, 2004)。廢氣尾端靠沸石吸附或者是熱燃燒方式進行處理，皆須透過高溫燃燒程序，相當耗費能量，且沸石經過高溫脫附再生後其效率會不斷衰退，而須定期更換，後續處理費時，因此若能在廢氣排放時便將其進行處理，將可提升處理績效。

根據環保署「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準草案」(2005)，光電業產生之空氣污染物應經密閉排氣系統收集導入污染防制設備，並處理至符合下表規定後始得排放：

空氣污染物	排放標準	
揮發性有機物	新設	處理效率應達九十%或管道排放量〇、二公斤/小時以下(以甲烷為計算基準)。
	既存	處理效率應達八十%或管道排放量〇、二公斤/小時以下(以甲烷為計算基準)。

污染防制設備處理效率(簡稱處理效率):指空氣污染物經防制設備處理後,其排放量削減百分比,其計算公式如下:

$$\text{處理效率} = (E - E_o) / E \times 100\% ; \text{單位為}\%$$

E:經密閉排氣系統進入污染防制設備前之氣狀污染物質質量流率,單位為 kg/hr。E_o(排放量):經污染防制設備後逕排大氣之氣狀污染物質質量流率,單位為 kg/hr。

由於針對光電廠有機物質污染排放處理效率需為 80~90%以上,根據 Zhang et al.(2003)研究中以 P-25 TiO₂ 對處理丙酮在照光 1 小時後效率只有 65%,但其所製備之 Ag/TiO₂ 對處理丙酮在照光 1 小時後最佳效率可達 90%以上,很明顯因為銀含量多寡而影響樣品活性,可知這樣的組合有利於丙酮去除。丙酮為積體電路製造業、光電產業排放量最大物種之一,因此本研究選擇丙酮作為本研究之測試污染物,以二氧化鈦與銀製備成之複合材料,針對揮發性有機物丙酮進行處理。

第三章 實驗方法與步驟

3.1 觸媒製備方法

3.1.1 自製銀擔體之製備方法及流程

本研究所製備之TiO₂/Ag複合物光觸媒，主要是以銀做為擔體，銀擔體之製備是以氧化還原方法進行，由於氧化電位大的金屬可還原氧化電位小的金屬離子(氧化電位大者，即還原電位小)，而Ag⁺的標準還原電位E°(Ag⁺/Ag)為 0.8mV，Cu⁺的標準還原電位E°(Cu⁺²/Cu)為 0.337mV，因此若將零價的銅金屬置於含有正一價的銀離子溶液內，即可利用氧化還原電位的差異而將硝酸銀中的銀離子置換出來。其過程以光罩隔開光線以避免硝酸銀自身被光反應掉，靜置約半小時後，以抽濾法收集溶液中產生的銀灰色沈澱物，再以大量去離子水沖洗銀表面以去除殘餘的銅離子，之後連同濾紙放入烘箱以 75°C 乾燥 2 小時，確認完全乾燥後，以刮杓將固體物取下，即完成銀擔體的製作。為了標準化銀擔體的顆粒，使其尺寸均一，提高比表面積，後續亦有使用藥品級 2-3.5 μm 銀金屬粉，並與藥品級 3 μm 銅金屬粉為擔體進行對照比較。

3.1.2 複合樣品製備方法

本研究所製備之光觸媒結合銀之複合樣品主要是以銀做為擔體，利用銀和二氧化鈦之表面電性差異，於銀擔體表面均勻披覆奈米TiO₂，來達到兩者結合的目的，並探討於不同pH製備環境操作條件下，對TiO₂/Ag複合物光觸媒之影響。圖 3-1 為製備光觸媒複合材料的實驗流程，實驗操作是在不同酸鹼性之液相中混合Ag 與TiO₂，首先利用硝酸與氨水控制去離子水溶液之pH值，接著添加所需之重量比 10% TiO₂ (P25, Degussa)於所調配出之酸、中、鹼性水溶液 60ml中，以超音波震盪器震盪 15 分鐘後，在TiO₂懸浮液中加入銀金屬粉，在室溫下以電磁攪拌器攪拌 6 小時，之後放入烘箱以 110°C 乾燥 12 小時，即完成樣品TiO₂ /Ag複合物光觸媒之製作。

其它複合擔體之藥品級 2-3.5 μm 銀金屬粉與 3 μm 銅金屬亦是以相同操作方式進行樣品複合的製備以利後續效能比較。

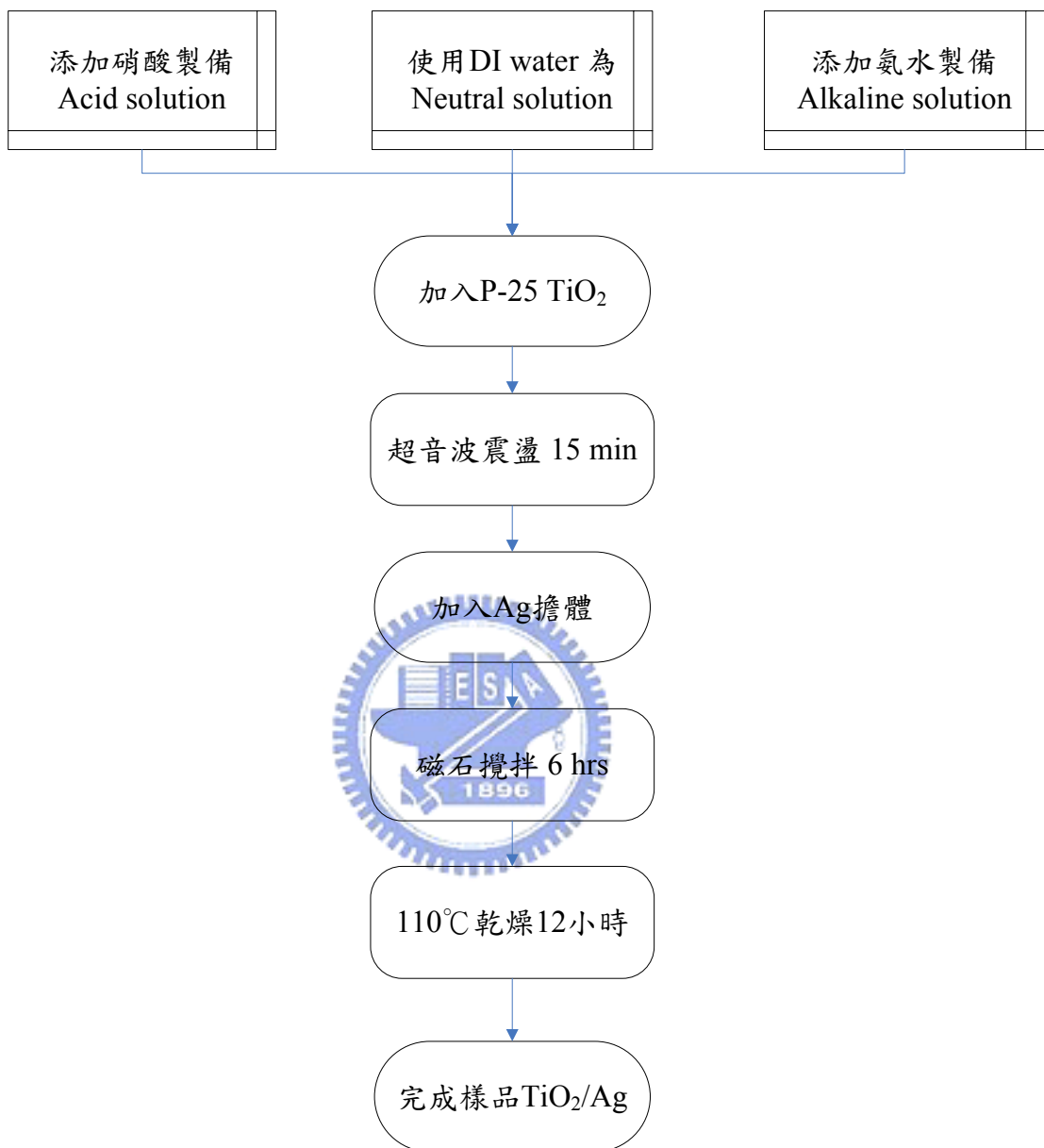


圖 3- 1 : TiO₂/Ag複合物光觸媒製備流程圖

3.2 實驗藥品及器材設備

以下為實驗所使用的藥品與儀器：

1. 丙酮(Acetone)：藥品級 99%, Merck & Co. Inc., Germany
2. 二氧化鈦(TiO_2): 80% anatase, 20% rutile; BET area $\sim 50\text{m}^2/\text{g}$, primary size $\sim 25\text{--}30\text{ nm}$, agglomerate size $\sim 100\text{ nm}$, VP Aeroperl. P25/20, Degussa
3. 氨水(Ammonia water, NH_4OH)：比重 ~ 0.9 ，純度 28%，製造廠商：和光純藥
4. 硝酸(Nitric acid, HNO_3)：比重 1.42，島久
5. 硝酸銀(silver nitrate_AR, $\text{AgNO}_3_{\text{crystal}}$)：六和
6. 銀粉(Silver, powder)：Pulver 2-3.5 micro, 99.9+%, Sigma-Aldrich
7. 銅粉(Copper, powder)：Dendritic, 3 micro, 99.7%, Sigma-Aldrich
8. 乙醇(Ethyl alcohol)：，RIEDEL，純度 99%
9. 玻璃基材：長 12mm、外徑 35mm 之 Pyrix 圓型玻管
10. 酸鹼度計(pH meter)：inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German
11. 採樣袋(Tedler Bag)：SKC Inc., PA, USA, 體積 1L
12. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Corp., NJ, USA, 流量校正範圍 20 ml-6 L/min。
13. 氣密式氣體注射針(Syringe)：Hamilton Co., Nevada, USA, 體積 1ml
14. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Co., USA, 20-6000ccm
15. 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller)：mks, 1179A, range:

200sccm, USA

16. 紫外燈管(UV lamp)：Sparkie UVA-S 8W，台灣，主要波長為 365nm(28 cm×1.6 cm I.D.)，輸出功率 8 W。
17. 超音波震盪水槽(Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400, 台灣
18. 電磁攪拌器：Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
19. 低溫循環水槽：溫度範圍-20~100°C, P-10 YEONG SHIN, YSC, 詠欣, 台灣
20. 光強度計(Light intensity meter)：光譜範圍 UV 315-390 nm, IL 1400A, International Light, Newburyport, MA
21. 光譜分析儀(Spectrometer)：SEL240/W Solar blind Vacuum Photo. Probe



3.3 實驗架構

本實驗之測試方法，是以連續流式反應器作為效率測試方法，系統操作在室溫下進行(恆溫冰箱 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$)，實驗系統架設如圖 3-2 所示，整體實驗系統可分為氣體產生區、反應區及分析系統三部份所組成。

(1) 氣體產生區

氣體來源是利用空壓機產生之高壓空氣，流經矽膠填充乾燥管與高效能除微粒過濾器(HEPA filter)去除氣體中的水分(溼度 $30\pm 3\%$)與雜質後，由質量流量計(Mass flow controller)控制曝氣的氣體流量，將放置於 -10°C 恆溫水槽的有機液體丙酮進行曝氣後再與稀釋空氣混合，由混合管後端採樣口抽取有機氣體的濃度為初始濃度，測試丙酮初始濃度設定為 $200\pm 10\text{ppm}$ 。

(2) 反應區

表 3-1 :主要的實驗參數條件

UV light	365nm (UVA)	Flow rate	60ccm \pm 5ccm
UV intensity	1.78 mW/cm ²	外管直徑(R2)	3.04cm
Acetone Co	200 \pm 10 ppm	內管直徑(R1)	2.2cm
Coated length	12cm	Coated weight	0.95 \pm 0.05g

當確認系統丙酮濃度穩定後，將三向閥轉向反應區方向使氣流進入預先於玻璃管柱塗敷樣品TiO₂/Ag的反應管，當氣體流量為 $60\pm 5\text{ccm}$ 下，管壁塗敷長度為 12cm，停留時間則為 41sec，反應腔體光源

以紫外燈管 365nm (8W-UVA)照射，光照強度約為 1.78 mW/cm^2 。當確認初始丙酮濃度穩定後，將三向閥轉向反應區方向，氣體流經充滿反應器約需 20~40 分鐘，反應區系統濃度才會穩定，因此在轉閥 20~40 分鐘後才開始進行抽針測試。實驗過程中，皆將反應腔體放置於黑色壓克力密閉箱之光罩，減少外界其他光源對反應的影響，並於密閉光罩加裝風扇通風，降低因燈管使用而發熱的腔體溫度。測試樣品是利用旋轉塗敷方式披覆於 12cm 玻璃管柱內，樣品披覆量為 $0.95 \pm 0.05 \text{ g}$ ，是秤量玻璃基材披覆前後重量差異為其量，進行反覆披覆。實驗過程之主要實驗參數條件皆分列於表 3-1。

(3) 分析系統

當實驗開始進行時，在固定間隔時間以氣體注射針對反應腔體後端進行抽針採樣，每次採樣體積固定 1 mL，並將採樣氣體打入氣相層析儀進行分析，後端其餘廢氣則均由活性碳吸附過濾，再排至大氣中。

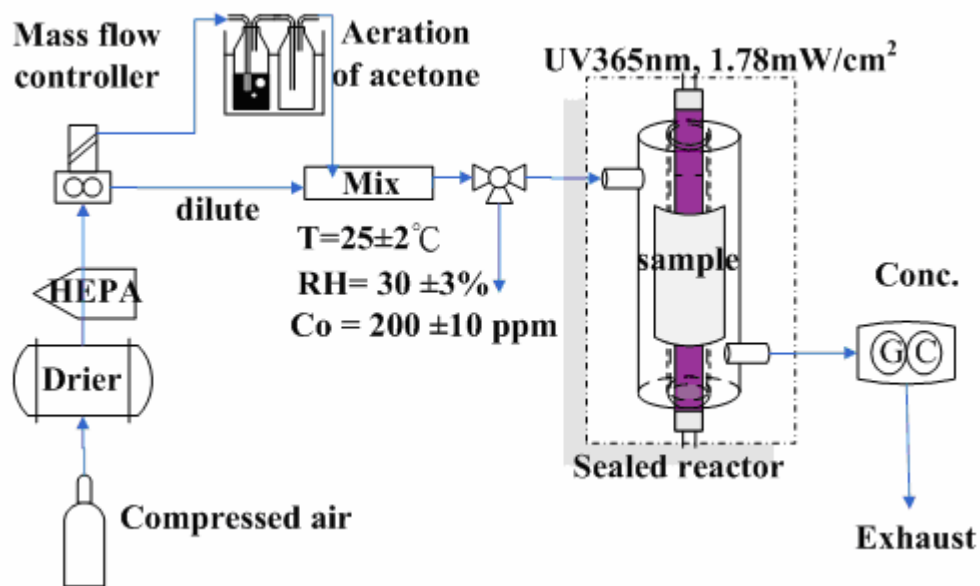


圖 3-2：實驗系統架構示意圖

3.4 樣品分析儀器

- ◆ 氣相層析儀(Gas Chromatography, GC-FID)作為定量分析的儀器，藉由不同物種在毛細層析管柱的停留時間不同而將物種分離，之後再由 FID 將其燃燒離子化後得到電流訊號大小，透過曲線計算得到積分面積並對應由已知濃度所製作之檢量線，可知積分面積所代表的真正濃度。儀器操作型號為 SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1ppm，方法偵測極限為 3 ppm。
- ◆ 顆粒粒徑分佈儀(particle size distribution analyzer)可用做為顆粒粒徑分佈的測量，其原理為利用氦氖紅光雷射配合藍光雷射穿過一組反傅立業鏡頭，接著透過樣品粒子，經過多角度偵測器量測出粒徑分佈範圍，最大特色是利用此法將量測範圍下向延伸至 0.02 μm ，並可達 2000 μm 。本研究所使用之顆粒粒徑分佈儀型號為 Mastersizer 2000，英國 Malvern 製造。
- ◆ 高解析 X 光繞射儀(X-ray diffractometer,XRD)其繞射圖能反映出晶格原子排列的情形及晶體結構，其原理為將 X 光入射樣品，因晶格的光柵作用產生繞射，當反射光角度滿足 Bragg 繞射公式($\lambda = 2d\sin\theta$ ， λ 為 X 光入射波長， d 為晶面間距)時，產生建設性干涉，造成圖譜上之繞射線。本研究所使用之 XRD 儀器型號為 X'Pert Pro MRD, Panalytical, Holland。

- ◆ 表面化學光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS ; Electron Spectroscopy for chemical analysis, ESCA)藉由量測 X 光光電子能譜來分析材料表面各種元素的化學狀態，原理為利用 X 射線使其物種產生螢光而辨別觸媒表面之元素組成，或是由打入 X 射線所放出之能量可知化學鍵強弱再進一步測定其結構。本研究所使用之 XPS 儀器型號為 ESCA lab 250, Thermo VG，成份影像解析度 $3 \mu\text{m}$ ，縱深解析度 1nm 或更好，含化態分析功能 (Analyser $\Delta E < 25\text{meV}$)、 $0.1\text{-}1 \mu\text{m}$ 深度之 spectrum line scan。
- ◆ 界面電位分析儀 (Zetasizer) 主要是透過偵測顆粒的電泳速度轉換而測得介達電位 (zeta potential)。介達電位為顆粒固定層與擴散層剪力面上的電位值，由於顆粒的穩定性與電雙層的交互作用有關，因此可利用介達電位來初步判斷調理劑的作用機制。介達電位是以雷射電泳分析儀測定，其原理為利用分光鏡分成兩束低強度雷射光，交叉於待測樣品管，產生干涉條紋，以觀察粒子在外加電場的電泳行為所造成之光散射現象，並決定其電泳速度，再藉由內建的方程式 (Smoluchowsky equation) 換算成介達電位。本研究所以使用之界面電位分析儀型號為 zetasizer nano ZS，英國 Malvern 製造。
- ◆ 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 可觀察樣品表面狀況，其原理是利用加熱燈絲所發射出來的電子束經柵極聚焦，形成約幾十毫米大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾個奈米之電子射束再聚焦至試樣表面，由於在末端透鏡上裝有掃

描線圈，使電子射束在試樣上掃瞄，而透過高能電子射束與物質交互作用產生各種電子訊號，訊號經檢測器(detector)接收後經放大器放大，然後送到顯像管成像，可見試樣表面型態，利用此SEM可觀察銀覆載在TiO₂表面的分布。本研究所使用之SEM儀器型號為FE-SEM, 1530, LEO。

- ◆ 紫外/可見 分光光譜儀(UV-vis spectrophotometer)是一種分析材料透光率及反射率的儀器，其基本原理乃根據光電效應，利用火花放電方式，給予能量逼迫原子之外層電子逃逸到下一個軌道，當電子再返回到原軌道時，就會放出能量即為所謂光譜。其測定方法包含波長掃描(wavelength scan)及吸光度測定(photometry)，可用於分析複合材料不同比例的光吸收度紅移或藍移的現象，透過元素吸收峰強度，轉換吸光度面積。因每一元素之原子結構不同，所以所獲得之光譜亦不同；利用全波段掃描粉體反射率 R，經過吸光度換算(Kubelka-Munk $Abs=(1-R)^2/(2*R)$)，可得粉體光吸收範圍。本研究所使用之分光光譜儀型號為 U3012, HITACHI, Japan，可偵測波長 190 ~ 900 nm。

第四章 實驗結果與討論

為了改善奈米粉體團聚的問題，傳統方式為添加界面活性劑以達到分散目的，但是界面活性劑多為有機物，當光觸媒受光照射與污染物反應同時，亦將與分散劑進行光催化反應，造成分散劑劣化，因此本研究利用不同物種本身表面電性差異的特性，藉由控制表面電荷差異以減緩顆粒團聚，並使二氧化鈦能自發性地均勻分散結合於銀擔體表面。本實驗以硝酸與氨水控制製備溶液在不同pH值，並利用界面電位分析儀觀察TiO₂及Ag表面電荷變化，以掃描式電子顯微鏡視其TiO₂/Ag複合物光觸媒外觀受操作條件的影響，並以X光繞射儀與光電子能譜儀對複合物做化學特性分析，探討不同製備pH值條件下，TiO₂/Ag複合物光觸媒結合狀況及對去除丙酮效率之影響，並對複合物光觸媒進行動力分析，另外探討以金屬銅為對照擔體之效能。

4.1 製備溶液酸鹼度對複合物光觸媒物化特性之影響

本節利用界面電位分析儀個別分析樣品之表面電性，探討不同pH溶液對顆粒所造成之電位差異的影響，輔以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其對樣品結合的狀況，後續以X光繞射儀(XRD)測定樣品顆粒表面結構，並以光電子能譜儀(XPS)進行樣品表面之元素組成分析。

4.1.1 TiO₂/Ag複合物光觸媒之表面電性分析

製備溶液的pH值會影響微粒表面物化特性進而影響微粒之間的吸附或鍵結能力，因而造成樣品結合分散的不同，對後續光催化效果

產生不同的影響，因此本研究先針對不同製備溶液 pH 值之影響做實驗探討。介達電位(zeta potential)是表徵分散體系穩定性的重要指標，由於帶電微粒會吸引系統中帶相反電荷的粒子，離顆粒表面近的離子被強烈束縛著，而那些距離較遠的離子形成一個鬆散的電子層，電子層的內外電位差定義為介達電位，而只有在介達電位在 $\pm 30\text{mV}$ 以外，體系才是穩定的，顆粒不容易團聚(高等, 2005)。

圖 4-1 為 TiO_2 與Ag分別在不同pH值溶液下的介達電位，本文所定義之酸中鹼性以圖 2-6 的pH範圍為準， $\text{pH} \leq 4$ 為酸， $\text{pH} 4 \sim 8$ 為中性， $\text{pH} \geq 8$ 為鹼性，此部分是藉由添加 HNO_3 及 NH_4OH 來控制溶液酸鹼度。水會解離成 H^+ 及 OH^- ，或由 H^+ 進一步形成的水合氫離子(hydronium ion, H_3O^+)，當在酸、中性條件的環境下，由於溶液中含有充沛的 H^+ 或是 H_3O^+ ，而吸附於 TiO_2 顆粒表面使其帶正電，銀粒子在 $\text{pH} < 6.8$ 的相似溶液環境條件下，表面亦同樣為帶正電，因此測得的介達電位皆為正值；相反地，當溶液為鹼性狀態下，溶液中含有大量 OH^- ，故當溶液pH值增加時， TiO_2 及Ag顆粒表面會吸附 OH^- ，因此兩者表面皆帶負電。當帶有同性電荷的膠質粒子於溶液中進行布朗運動時，由於同性電荷間之斥力使其顆粒彼此不容易接觸碰撞，故能成為穩定的膠液。由圖 4-1 實驗結果可知， TiO_2 的等電位點(isoelectric point, pH_{iep})約在 6.8 左右，銀粒子 pH_{iep} 則約為 8.8。隨著pH的遞增，兩者之介達電位在此則由正轉負，其等電位點可視為表面帶電性相異之分界。

在酸、中性條件($\text{pH}=3 \sim 6$)或鹼性條件($\text{pH}=8 \sim 11$)的範圍內， TiO_2 介達電位之絕對值皆大於Ag，推論此一現象乃是由於 TiO_2 為親水膠體(hydrophilic colloid)，金屬氧化物 TiO_2 表面親水性優於金屬Ag之表面親水性，所以不同酸鹼度溶液中的離子電荷 H^+ 、 H_3O^+ 或 OH^- 會更

容易藉由氫鍵與顆粒表面結合使其帶電，因此TiO₂表面電荷電位極高。相對的Ag介達電位之絕對值偏低，因金屬銀表面吸附離子的機制是靠銀軌域[Kr]4d¹⁰5s¹中的5s¹吸引溶液中H⁺端的離子，與金屬氧化物表面直接吸附電荷離子不同，因此推論由於軌域電子能容納的空間電荷有限，而導致Ag介達電位值偏低。由界面電位分析結果可知，當pH範圍介於6.8~8.8之間，TiO₂表面帶負電，銀帶正電，且膠體呈現不穩定狀態，彼此會因靜電吸引力而結合，當TiO₂趨向銀粒子表面時，可能會受到溶液熱運動擴散的影響，因此能均勻擴散分布在銀粒子周圍以及產生化學鍵結反應，本研究即利用電性相異互相吸引的特性來達到使二氧化鈦能自發性地均勻披覆於銀擔體上。

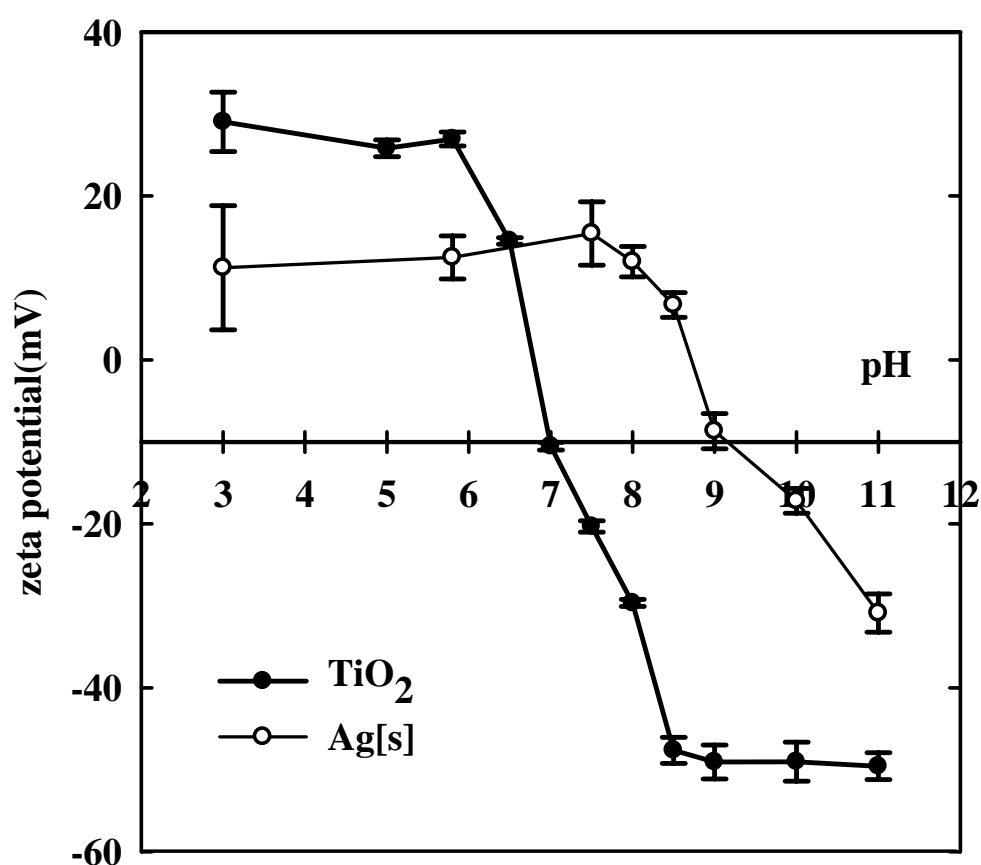


圖 4- 1:以硝酸與氨水控制不同pH值對TiO₂及Ag[s]介達電位的影響

隨著溶液在不同pH值的環境下，溶液中不同物種的顆粒表面帶電性會隨之變化，受顆粒間靜電力的交互作用影響，間接改變顆粒分子的吸附或鍵結能力。對不同的載體而言，其吸附的離子種類和吸附力的強弱也不盡相同，故等電位點 pH_{iep} 或 pH_{zpc} 值亦會有所變化。圖 4-2 為不同尺寸的銀顆粒存在於不同pH值溶液系統中介達電位的變化，大多數固體分散在低離子濃度水中會顯現出介達電位變化，顆粒帶電是由於溶液中離子的吸附而有表面電荷，顆粒周圍電位分布是靠表面吸附之電荷提升，兩種尺寸銀之介達電位趨勢有很大差異，推測其原因為顆粒尺寸不同，所以導致銀顆粒所能容納之空間電荷改變，因而造成吸附離子電荷能力之差異。藥品級銀(Ag[m]- medicine)顆粒尺寸小，能容納之空間電荷密度有限，因此能吸附的電荷不多，推論其為Ag[m]在酸、中性環境條件下，介達電位接近零的原因。兩種不同尺寸的銀顆粒其介達電位趨勢皆為由正轉負，但是 pH_{iep} 有明顯差異，推測其原因為銀擔體顆粒尺寸不同造成，自製銀(Ag[s]- self product)平均顆粒尺寸約為 $15\ \mu\text{m}$ ，其粒徑分布如圖 4-3 所示，而藥品級銀Ag[m]尺寸為 $2.5\sim 3\ \mu\text{m}$ 之等似直徑，由於銀擔體尺寸之不同，造成表面空間電荷分布的差異，進一步影響吸附能力；由於金屬銀粉Ag[s]粒徑大，能容納較多之空間電荷，於溶液中比Ag[m]更易與水中的OH⁻結合；而Ag[m]由於顆粒尺寸小，侷限了介達電位鬆散電子層之涵蓋範圍，因此小顆粒Ag[m]表面所能吸附的羥基相對較少，使得其 pH_{iep} shift向左偏移至4，因而導致與TiO₂結合程度的差異。

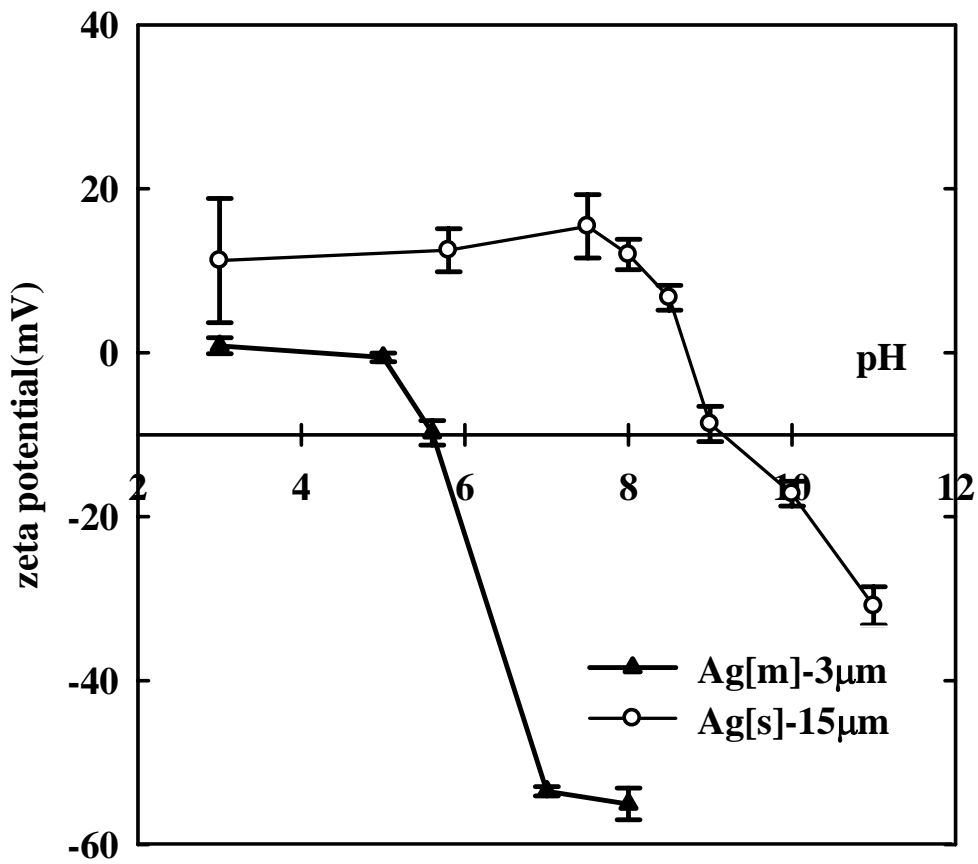


圖 4-2：不同尺寸 Ag[s]- 15 μ m 及 Ag[m]- 3 μ m 之介達電位的影響

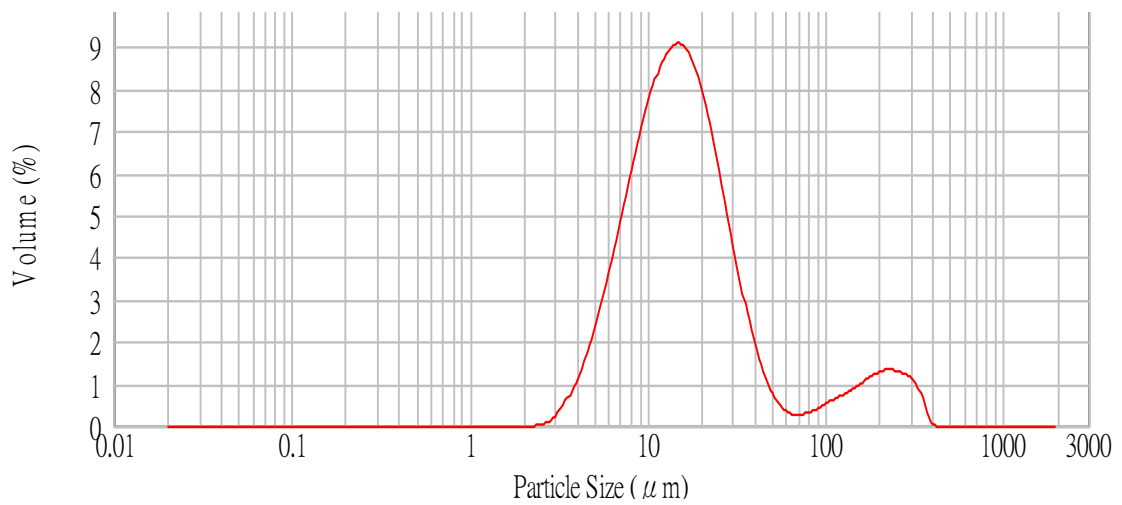


圖 4-3：自製銀Ag[s]之粒徑分布 $d_{0.5} = 15.05 \mu$ m

4.1.2 複合樣品之表面型態

銀密度為 10.5g/cm^3 ，遠大於水密度 1g/cm^3 ，所以銀在水中會沉澱。將銀加入 TiO_2 懸浮液中攪拌一陣子，可明顯觀察到溶液澄清度的變化。由圖 4-4 可見將自製銀 Ag[s] 與 TiO_2 懸浮液混合之後的溶液外觀，在擁有 TiO_2 及 Ag 的酸、中性製備溶液皆呈現混濁狀態，可知 TiO_2 仍懸浮於溶液中；但在鹼性溶液中，可明顯觀察到上層液為澄清透明，與介達電位所呈現之結果相符，即當 Ag[s] 與 TiO_2 表面電性相反時，兩者互相吸引結合，使 TiO_2 披覆在銀上而隨之沉澱。

圖 4-5 則為藥品級銀 Ag[m] 與 TiO_2 樣品製備的情況， TiO_2 與 Ag 的重量比例為 10 比 90，圖 4-5(a)是 TiO_2 在不同pH下之懸浮液，圖 4-5(b)則是添加 Ag[m] 攪拌 6 小時後的狀況，圖中燒杯由左至右皆分別是酸(pH3)、中(pH5.8)、鹼(pH8)性溶液，由圖可明顯觀察到與自製銀同樣的結果發生，在界面電位分析中顆粒表面呈現相同電性的酸、鹼性溶液，其液體外觀皆顯現混濁狀態，而對顆粒表面帶有相反電性之中性溶液，其上層液則是澄清透明，顯示當 Ag[m] 與 TiO_2 於中性溶液中，表面電性為相反時，兩者會因靜電力而互相吸引結合，形成 TiO_2/Ag 複合物光觸媒而沉澱，其結果亦與介達電位變化相互呼應。

綜合上述現象， Ag[s] 與 Ag[m] 皆有當表面電性與 TiO_2 相反時，將 TiO_2 抓下來共同沉澱的特性，但是因兩者銀之等電位點不同，可參考表 4-1 所整理的 TiO_2 、 Ag[s] 、 Ag[m] 等電位點， Ag[s] pH_{zpc} 為 8.8，較偏鹼性範圍，所以就 Ag[s] 來說，於鹼性範圍(pH8)可得最佳之高分散性複合物；由 Ag[m] 與 TiO_2 之 pH_{zpc} 可知，介於電荷相異的範圍在 4~6.8 之間，因此對 Ag[m] 來說，中性(pH5.8)落於預設可得最佳樣品的pH範圍內。

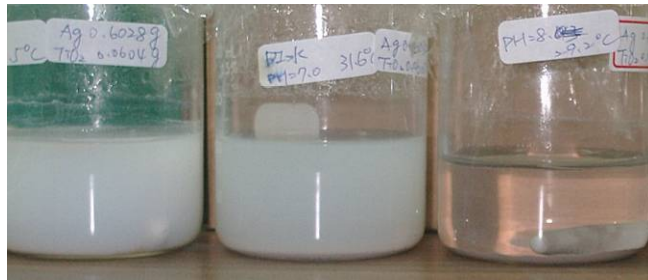


圖 4-4：在不同pH下之Ag[s]與TiO₂懸浮液
(由左至右分別為: pH3、pH5.8、pH8)



圖 4-5：在不同pH下之(a) TiO₂懸浮液(b) Ag[m]與TiO₂混合液
(由左至右分別為: pH3、pH5.8、pH8)

表 4- 1：TiO₂、Ag[s]、Ag[m]的等電位點

sample	pH _{zpc}	Ref.
P25-TiO ₂	6.25	Kormann et al.,1991
	6.5	Cordero et al.,2007
	6.8	this study
Ag[s]-15 μm	8.8	this study
Ag[m]- 3 μm	4	this study

圖 4-6 為樣品 10% TiO₂/Ag[m]與 10% TiO₂在中性水溶液中，經過不同離心力作用後之上層液光穿透度(%T)，其先以UV-vis分光光譜儀對上層液作全波段掃描後，再擷取TiO₂發生光吸收之波長 365nm處之穿透度與轉速作圖。由圖 4-6 可見當相同重量之 10% TiO₂溶液在受離心力 500 ~ 4000 rpm，約為 24g~1520g (g為重力單位)之下，上層液之光穿透度只有 3%~13%，顯示仍有大量TiO₂懸浮在溶液中；相對於如圖 4-5 所示，因電性相異發生結合的TiO₂/Ag上層液透明澄清，其穿透度皆維持於 73~84%，由此可知，TiO₂確實附著在Ag擔體上，且不易受外力而脫落。

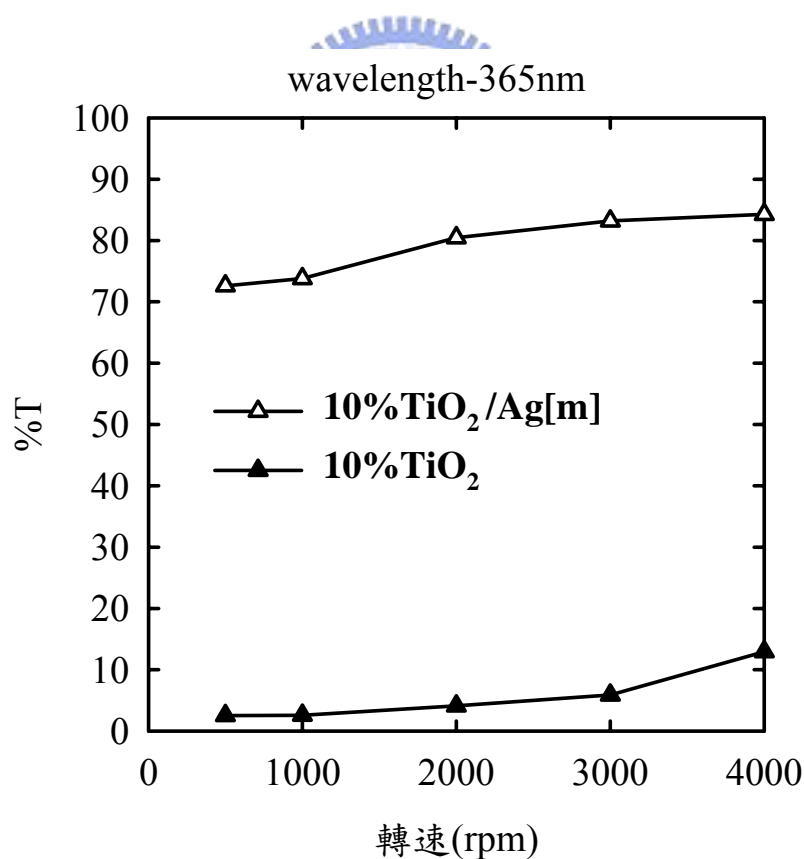
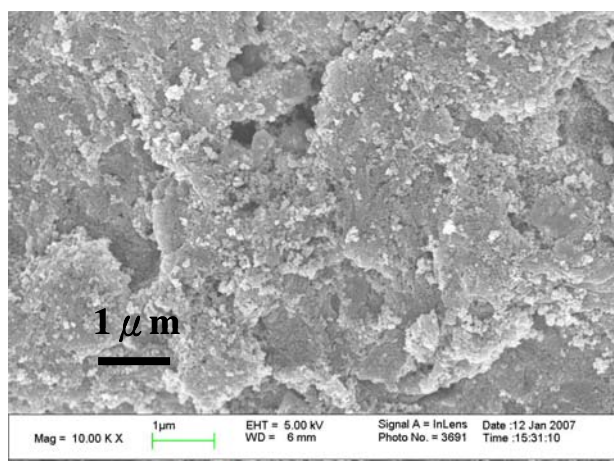


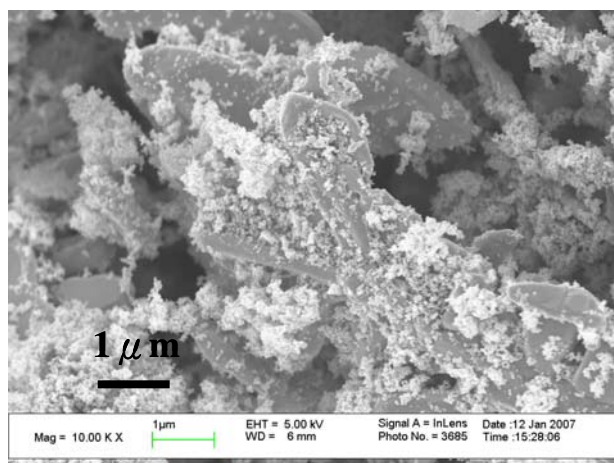
圖 4- 6：樣品溶液澄清度

進一步透過掃描式電子顯微鏡(SEM)的觀察，可以瞭解製備產物外觀受操作條件的影響，圖 4-7 即為Ag[s]與TiO₂在不同酸鹼製備溶液條件下，利用兩者帶電性的不同而有不同的結合現象，圖 4-7(a)為製備溶液環境控制在酸性(pH3)的狀態下，由圖可見奈米二氧化鈦微粒幾乎無法附著於銀表面上，推測其原因為表面電性相同，彼此互相排斥導致。當pH維持在中性條件(pH5.8)，如圖 4-7(b)所見，因電位差異不大，使二氧化鈦微粒產生凝團聚集在Ag表面的現象；圖 4-7(c)為將溶液調控pH為鹼性條件(pH8)時，可見二氧化鈦均勻地分布在銀擔體表面，此一現象可由介達電位與pH關係圖 4-1 佐證，當二氧化鈦與銀在pH8 的鹼性溶液時，兩者因電性互異而結合。因此可知藉由改變溶液pH值的方法，可以有效控制奈米級二氧化鈦均勻披覆於金屬銀擔體結構上。

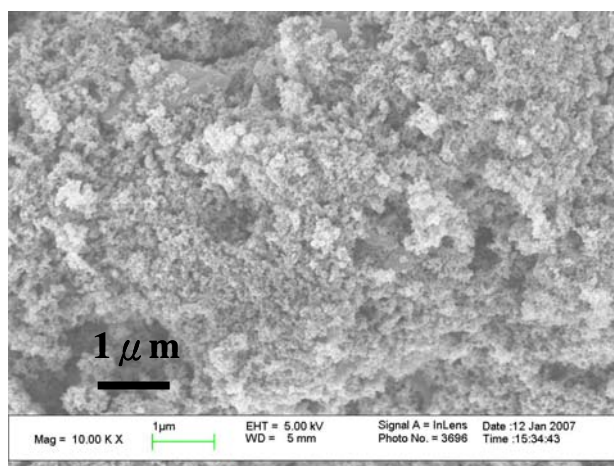
圖 4-8 為不同pH值對TiO₂/Ag [m]結合之影響，圖 4-8(a)為控制製備溶液在酸性(pH3)環境下，因表面電性相同，TiO₂與Ag彼此互相排斥，導致奈米二氧化鈦微粒不易附著於銀表面上，而發生自身團聚的現象。圖 4-8(b)為Ag[m]與TiO₂在中性條件下(pH5.8)，此時TiO₂介達電位為+27mV，Ag為-10mV，膠體為不穩定狀態，並因介達電位差異造成TiO₂/Ag彼此結合的狀況發生，TiO₂沒有產生團聚，而附著於銀表面上，兩者因電性電荷相異而能互相吸引的趨勢亦可由此觀察到。圖 4-8(c)為鹼性條件(pH8)下製備的情況，其TiO₂介達電位為-30mV，Ag為-55mV，彼此因為強斥力而使Ag吸附較少的TiO₂，結果與酸性條件有類似的狀況。



(a) Acid solution (pH3)

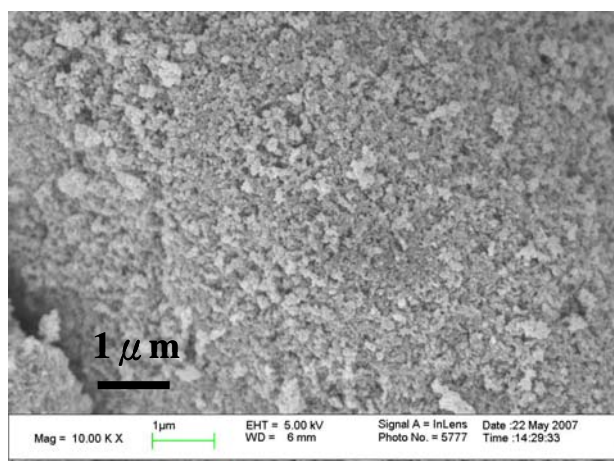


(b) Neutral solution (pH5.8)

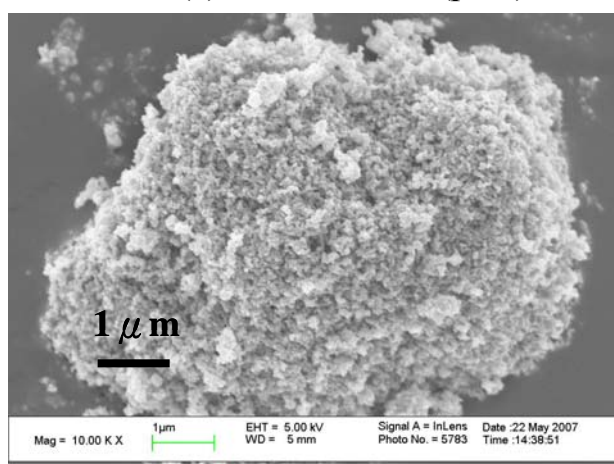


(c) Alkaline solution (pH8)

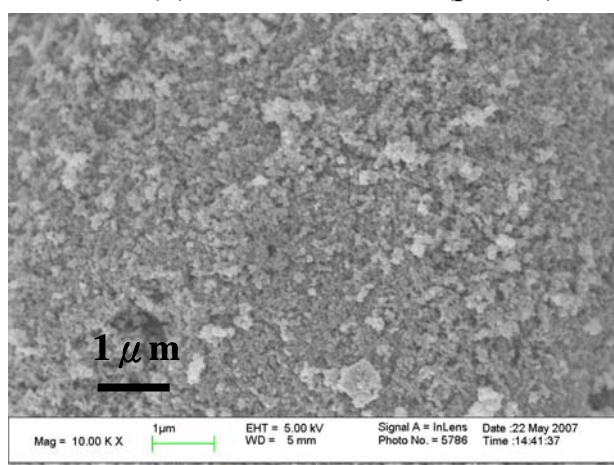
圖 4- 7：在不同酸鹼製備溶液下對TiO₂/Ag[s]結合之影響



(a) Acid solution (pH3)



(b) Neutral solution (pH5.8)



(c) Alkaline solution (pH8)

圖 4- 8：不同 pH 值對 TiO₂ /Ag[m]結合之影響

4.1.3 複合樣品之 XRD 結構分析

XRD分析可以顯示樣品在不同繞射角度上產生之訊號，透過標準圖譜比對可知其物種，如同指紋般可辨識各式化合物及其晶相變化。圖 4-9 為單純銀粉Ag[m]、於酸中鹼溶液所製備的樣品與單純光觸媒 P25- TiO₂之XRD分析圖譜，對照JCPDS標準圖譜[附錄一]，各物種主繞射波峰分述如下，銳鈦礦(Anatase)主繞射波峰約在 25.3°、48.1°，金紅石(Rutile)則約於 27.4°、36.1°、54.4°處出現訊號，銀(Ag)晶相則在 38.1°有特徵訊號，各樣品XRD分析圖譜 2θ 之peak整理如表 4-2。由XRD圖譜可觀察到訊號強度以銀為主，其次為Anatase，各樣品所顯示之主要特性波峰皆很相近，並無明顯差異。XRD主要為表面繞射所得訊號，但因TiO₂相對於銀含量較少，所以TiO₂的訊號強度皆很微弱，但其仍為anatase相。樣品銀之訊號與單純銀訊號相似，可知在經過不同酸中鹼性製備溶液下，觸媒本質結構沒有改變。

表 4- 2：XRD 各樣品波峰訊號位置整理

主要特性波峰 樣品	Anatase 25.3	Rutile 27.4	Rutile 36.1	Ag 38.1	Ag -	Anatase 48.1	Rutile -	Rutile 54.4
Ag[m]	-	-	-	38.15	44.28	-	-	-
pH 3	25.41	-	-	38.12	44.35	-	-	-
pH5.8	25.45	-	-	38.15	44.39	-	-	-
pH 8	25.37	-	-	38.12	44.35	-	-	-
P25	25.36	27.56	37.94	-	-	48.18	54.02	54.38

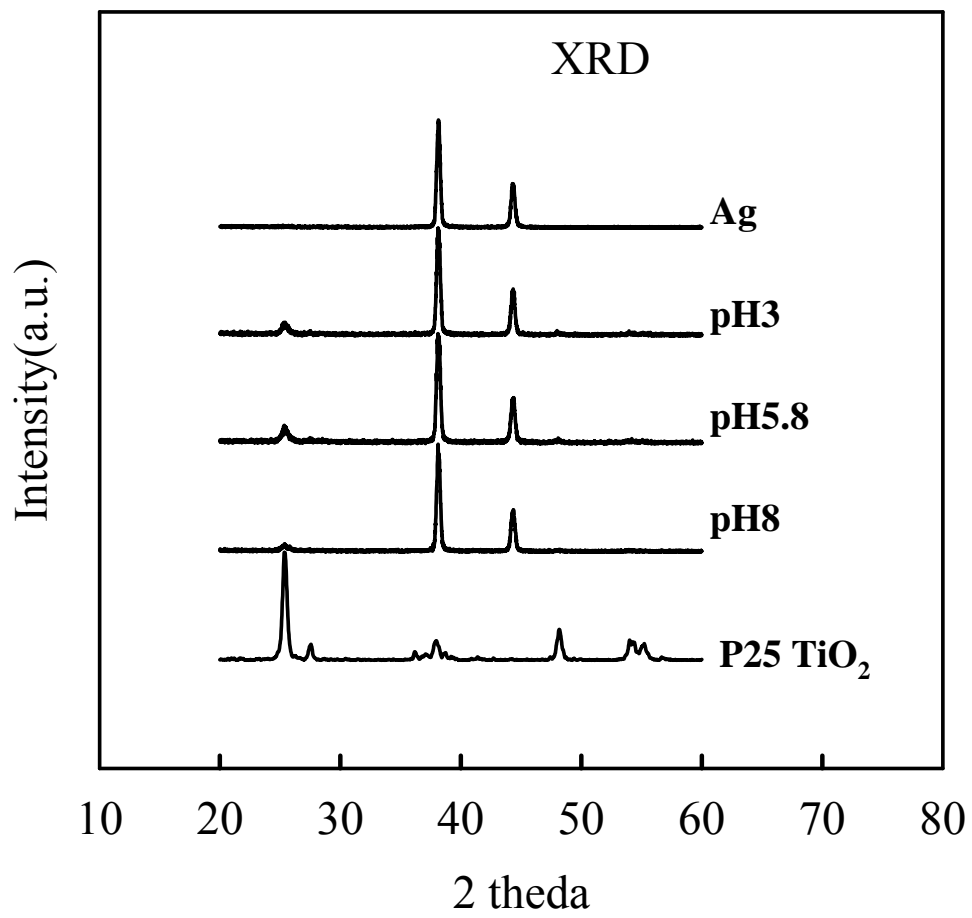


圖 4-9：TiO₂/Ag[m]光觸媒複合材料XRD特性分析

4.1.4 複合樣品之 XPS 特性分析

光電子能譜XPS亦稱為ESCA，可判別分析複合材料表面各種元素的價態及化學狀態，本研究以此作化學定性分析，圖 4-10~12 為酸中鹼性溶液所製備之複合光觸媒材料特性分析之X射線全掃描能譜圖，掃描範圍為-10 ~ 1350eV。依據標準XPS圖譜[附錄二]比對，本研究分析觸媒主要元素的軌域電子為Ti 2p_{3/2}及Ag 3d_{5/2}。TiO₂中的Ti2p_{3/2} Binding Energy範圍為 458.6 ~ 459.3eV；Ag的Ag 3d_{5/2} Binding Energy範圍為 368.04 ~ 368.2eV，Ag 3d_{5/2} 於Ag Oxides Binding Energy範圍則是在 367.5 ~ 368eV；O 1s 之 Metal Oxides 電子束縛能為 528.1 ~ 531.1eV；另外亦有作為校正基準的C 1s元素訊號 284.6eV呈現於圖中(Shen et al.,2006)。

圖 4-13、14 分別為經過不同pH溶液所製備出之樣品觸媒Ti、Ag元素分析光譜，利用此光譜可比較經過不同pH製備溶液後元素組成之差異性。對照標準圖譜可知，Ti之 2p_{3/2}電子束縛能幾乎沒有位移，形式皆為TiO₂沒有改變。對Ag[m]之掃描發現，在酸與鹼性溶液製備下，其 3d_{5/2}結合能峰值為 368.1eV，證明Ag是以單質形式存在，但是中性狀態下之卻形成氧化態之銀Ag₂O，其Ag3d_{5/2}束縛能峰值為 367.8eV，推測TiO₂-H⁺與Ag-OH⁻之介達電位於中性溶液下，恰為電性相異範圍，TiO₂-H⁺與Ag-OH⁻因電性相異互相吸引，進一步產生鍵結Ag-O-Ti。

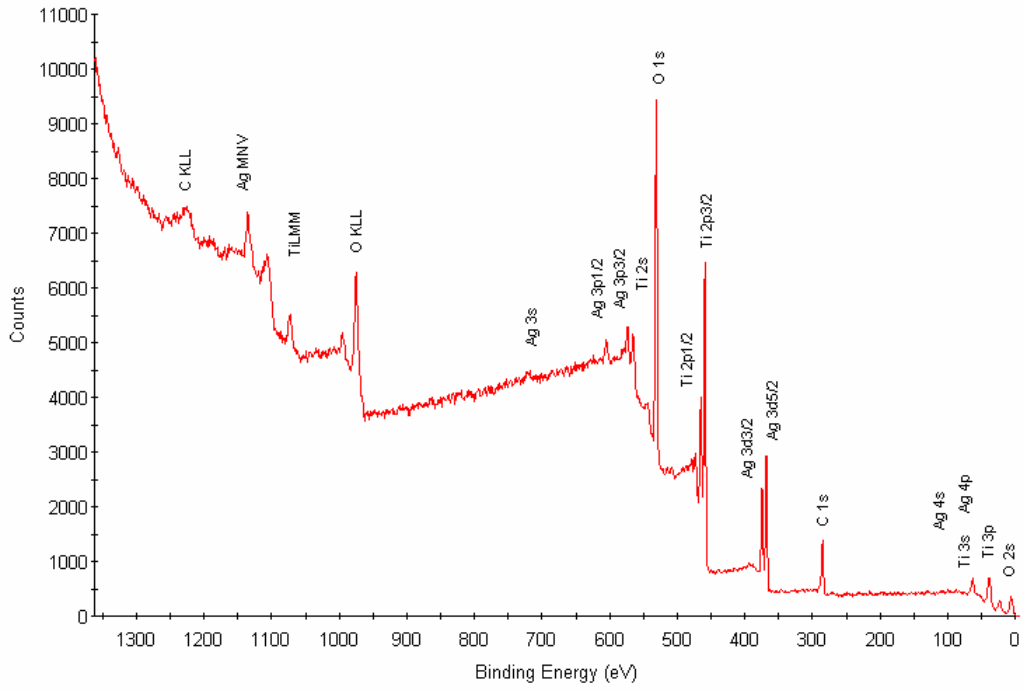


圖 4-10：酸性複合光觸媒材料 ESCA 全譜圖

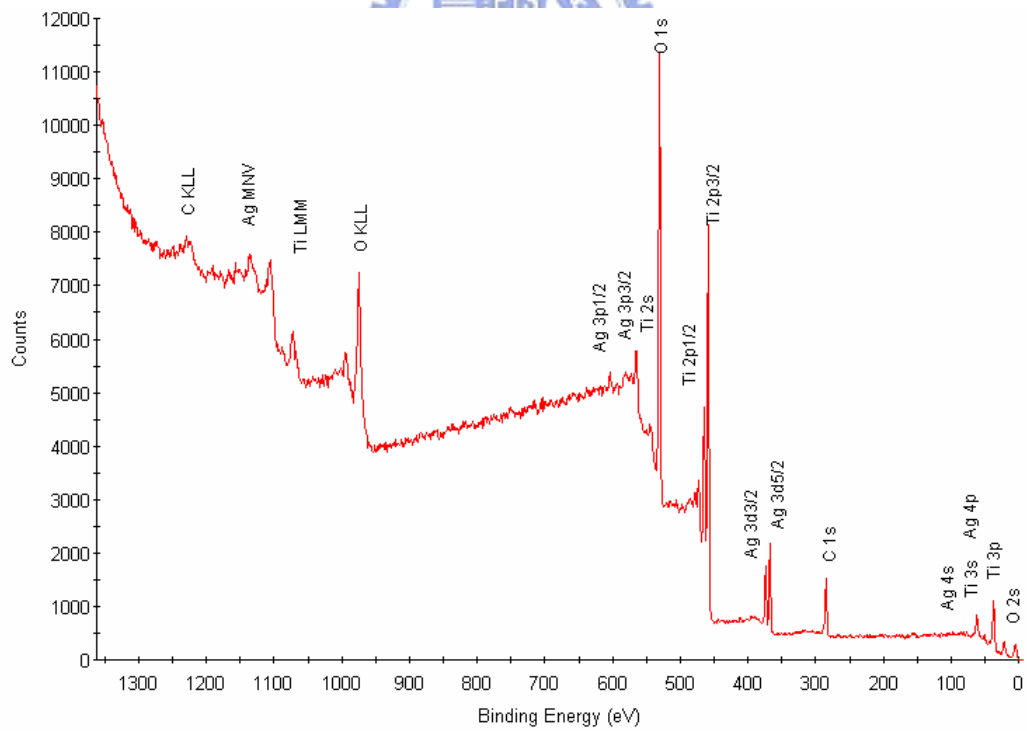


圖 4-11：中性複合光觸媒材料 ESCA 全譜圖

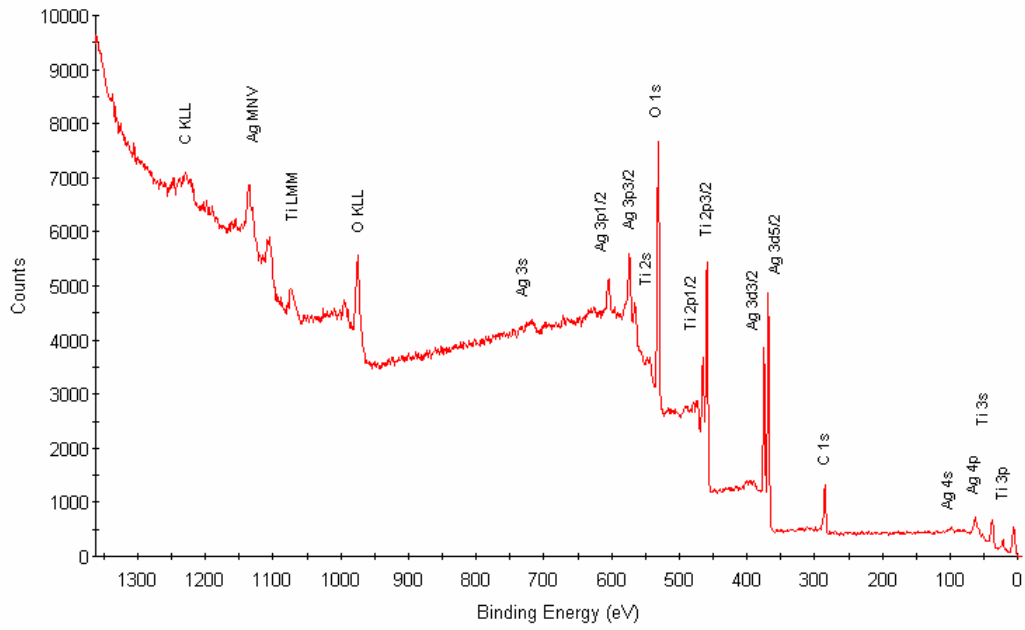


圖 4-12：鹼性複合光觸媒材料 ESCA 全譜圖

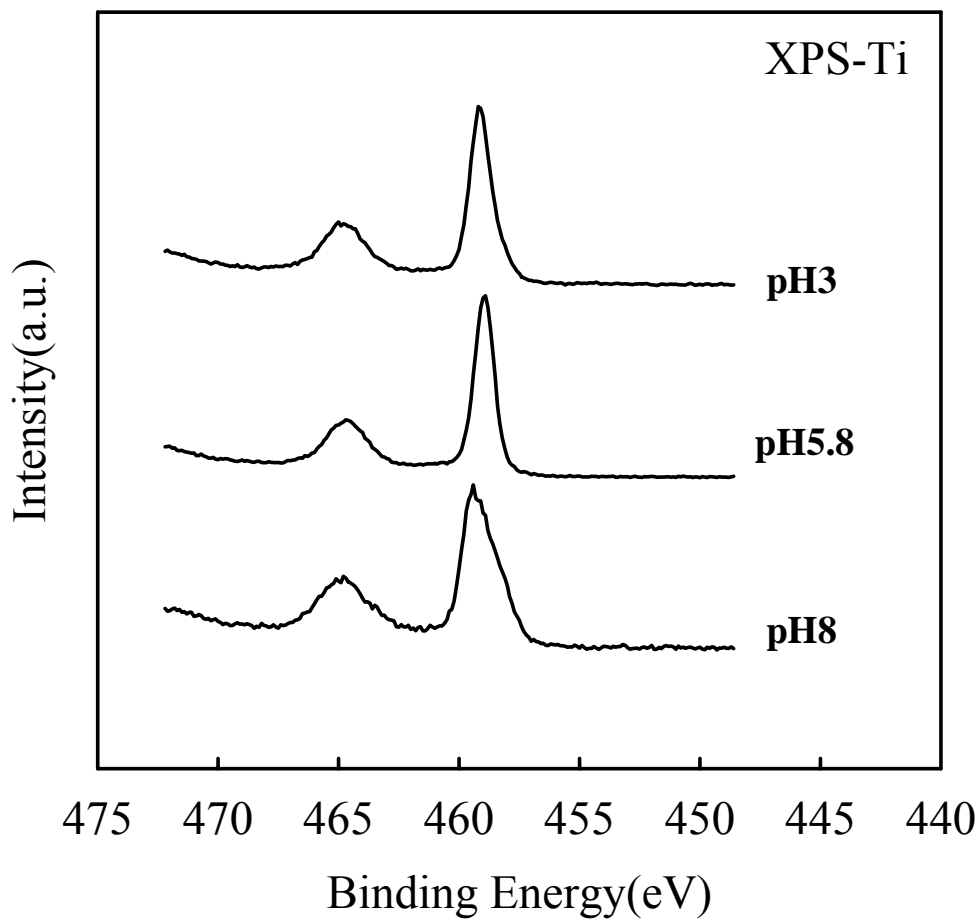


圖 4-13：TiO₂/Ag[m]之Ti 2p_{3/2}ESCA特性分析

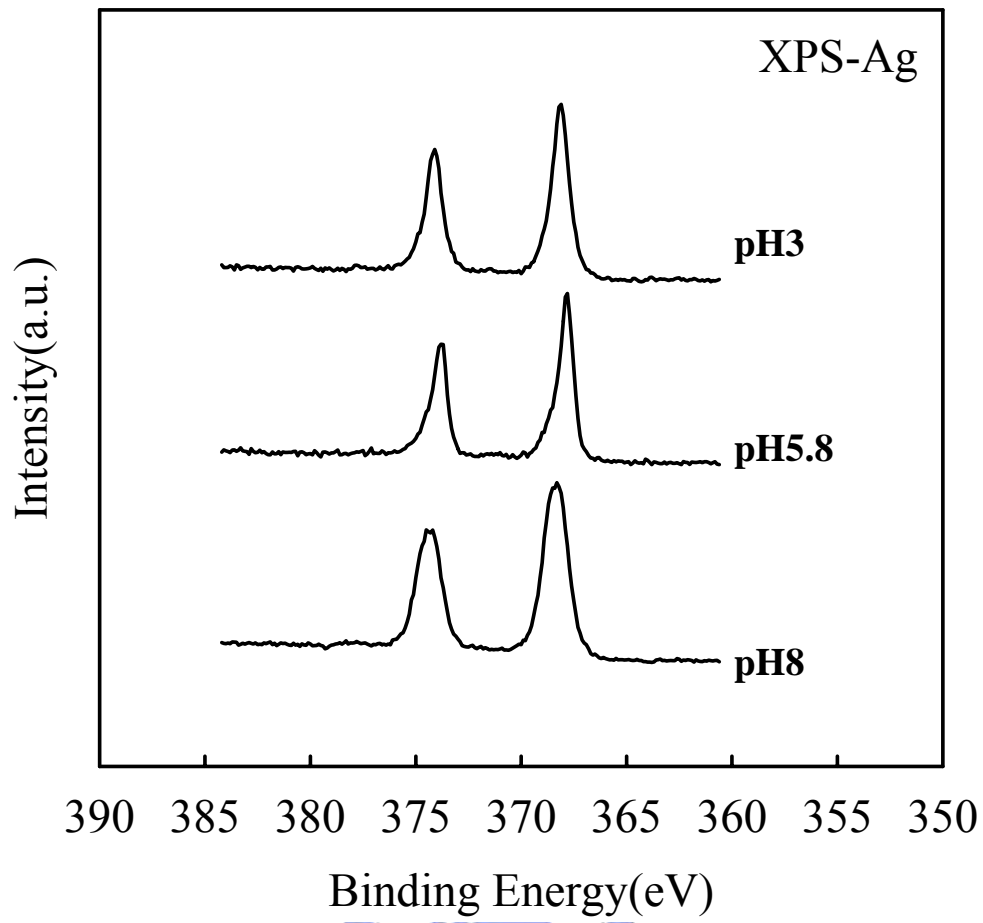


圖 4-14 : TiO₂/Ag[m]之Ag 3d_{5/2}ESCA特性分析

4.2 複合樣品觸媒光催化分解丙酮效能測試

4.2.1 光催化空白效能基本測試

本實驗操作皆為當進流濃度與原始初流濃度相同，即達氣-固吸附平衡，反應系統呈現穩定狀態達 30 分鐘，才開啟紫外光燈照射一小時，接著於 90 分鐘關閉紫外光燈。圖 4-15 為對丙酮光降解的空白測試，Blank-UVA 為當只有照射 UVA 而反應器內無任何觸媒存在，而 Blank-Ag 則為只有銀擔體存在，於總流量 60ccm、365nm 紫外光燈照射下，其實驗結果顯示丙酮濃度皆維持在 200ppm 左右，系統前後端濃度變化約在 10ppm 左右(可視為系統約有 5%誤差)。因此由空白效率測試可知，自身光解與擔體本身此兩者 blank 對丙酮皆無光降解的作用發生。

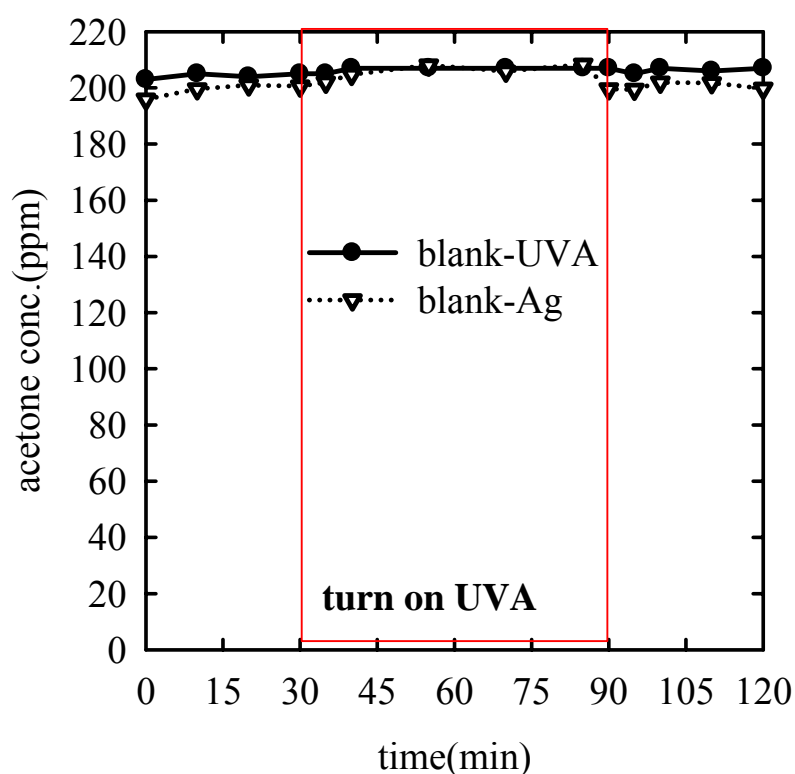


圖 4-15：光降解丙酮之空白效率測試

4.2.2 最佳光觸媒含量之效能與分散評估

本節主要是針對光觸媒含量對效能與分散的評估，以決定複合物TiO₂/Ag的最佳比例。本實驗初期在樣品於不同pH製備溶液中混合後，皆經過過濾處理後乾燥的手續，但是若TiO₂無與Ag複合，則TiO₂大多會被過濾掉，導致比較基準差異大，如此進行效率測試比較有失偏頗，且TiO₂之比例亦不易掌握；實驗期間亦曾減少TiO₂/Ag複合比例至1%，期望確保TiO₂皆能完全披覆於Ag上，但在不同pH值下，因樣品本身特性關係無法如預期，因此實驗後期決定忽略過濾步驟，直接以溶液進行烘乾，如此一來，比較基準為在相同TiO₂含量下，即當選擇添加固定比例之TiO₂時，相同pH值下，樣品有相同團聚量或分散度，即使TiO₂沒完全披覆於銀擔體上亦能作對等比較。

由圖 4-5 證據顯示，在pH4~6.8 偏中性範圍下，TiO₂與Ag[m]能有效結合在一起，因此本節實驗探討在中性條件下，不同理論重量比例之TiO₂結合Ag[m]對效率的影響，圖中數據皆為二重複取平均之效能值，誤差值範圍為 2.38~8.28%。由圖 4-16(a)實驗結果可觀察到，隨著TiO₂添加含量之比例增加，丙酮去除效率亦隨之提升，可知TiO₂含量的多寡仍是處理效率的主要因素，但是若以單位TiO₂承載量之丙酮去除效率為考量，在此定義為將各樣品最終的效率除以樣品添加TiO₂之含量為E(eff/ratio)，由圖 4-16(b)可明顯觀察到 10% TiO₂/Ag有最高經濟效應，添加 20% TiO₂、40% TiO₂的樣品雖然有大量TiO₂存在，但有絕大多數TiO₂因團聚而無法有效利用。圖 4-16(c)為不同TiO₂比例重量所測得之UV-vis分光光譜，10% TiO₂趨勢類似Ag，20% TiO₂、40% TiO₂趨勢類似TiO₂，即光譜測得的表面訊號以 10%較強，可知添加 20% TiO₂、40% TiO₂，表面因團聚大量TiO₂而無法探測到Ag擔體的吸

收峰，尤其是 40% 已經幾乎沒有 Ag 之波峰訊號。由圖 4-16(d) 之 SEM 亦可觀察到，當承載比例高達 20% 及 40% 時，過量之 TiO_2 已完全包覆住 Ag 擔體，無法從表面外觀觀察到樣品分散狀況。相較之下，5% 及 10% 由 SEM 圖則可觀察到 TiO_2 之分散，其 SEM 所見與 UV-vis 分析結果相符。綜合以上評估本研究選擇以 10% TiO_2 的比例作進一步的效率測試及其動力之分析。

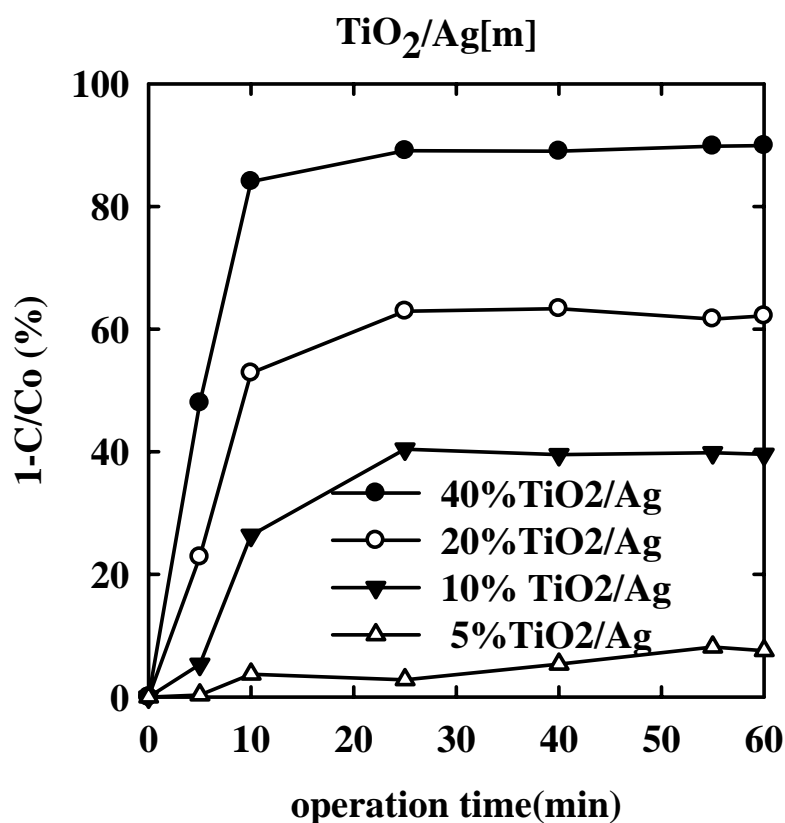


圖 4-16(a)：添加不同理論重量比例之 TiO_2 對效率的影響 (RT=21sec)

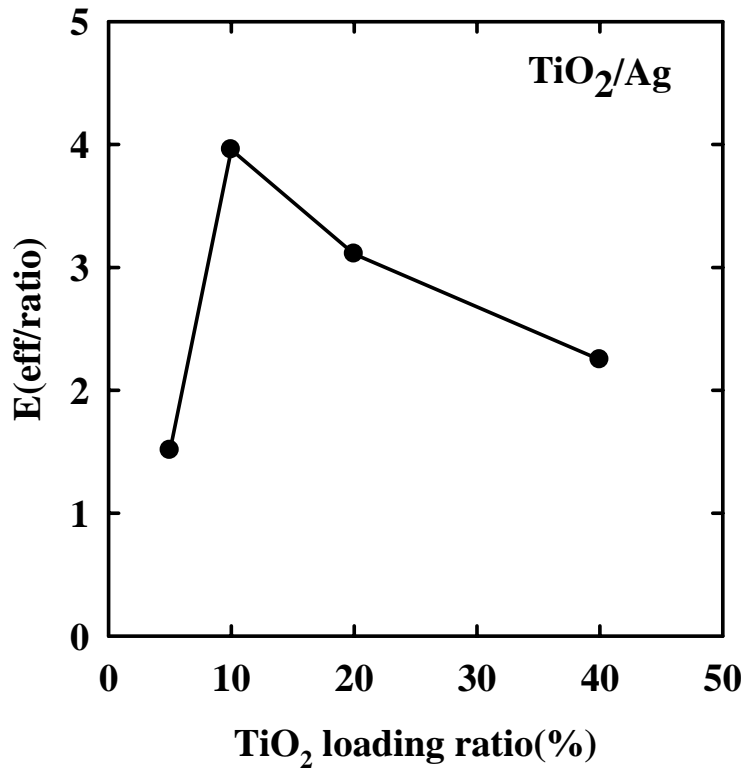


圖 4-16(b)：添加不同理論重量比例之TiO₂的經濟效應

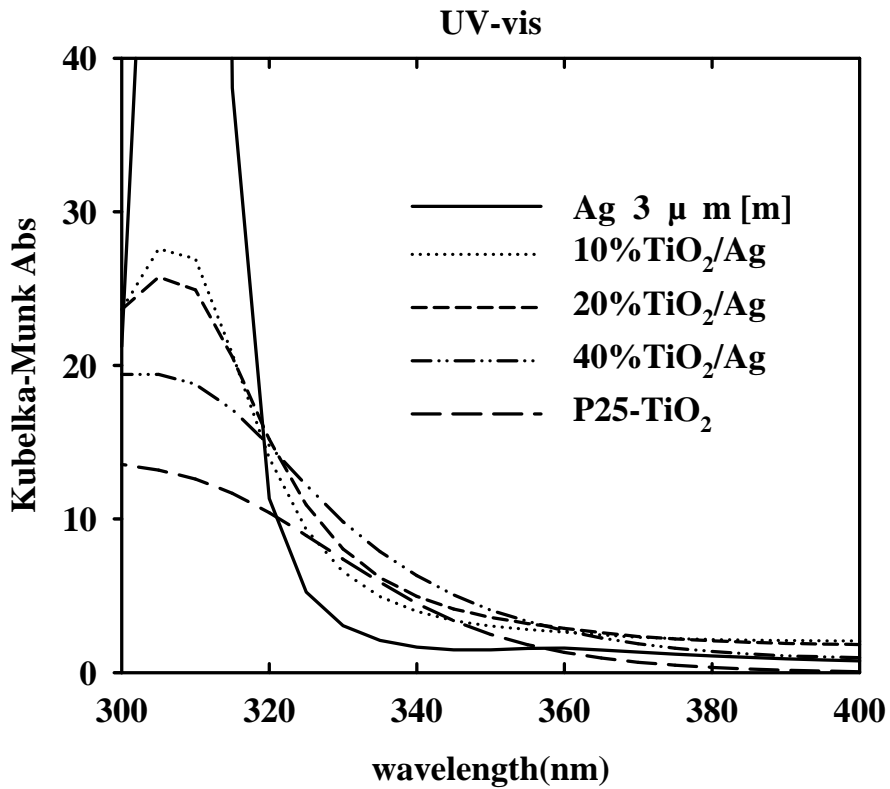
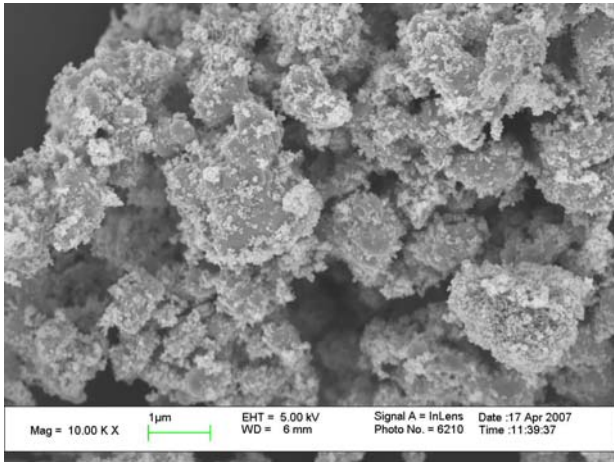
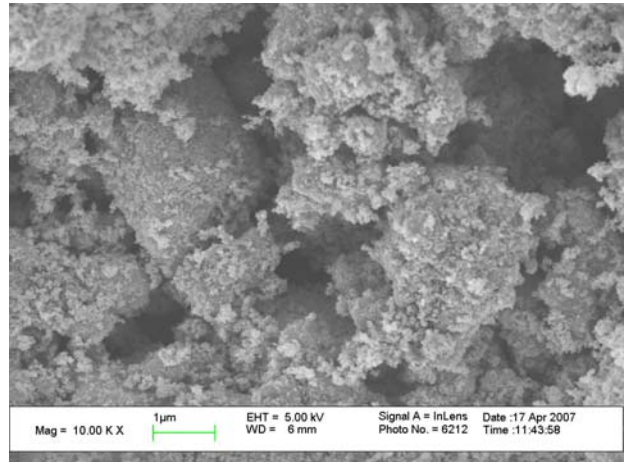


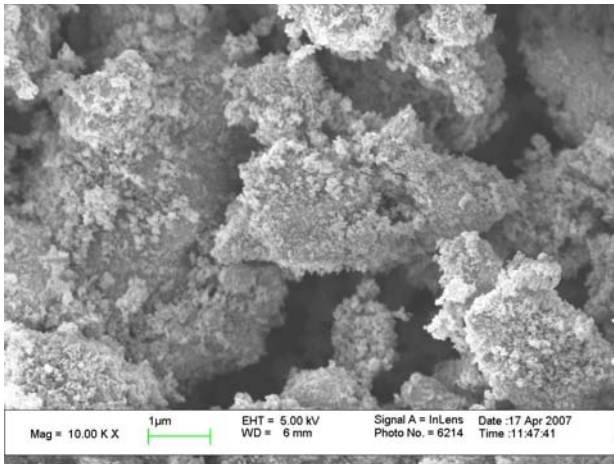
圖 4-16(c)：不同承載TiO₂比例重量之UV-vis光譜



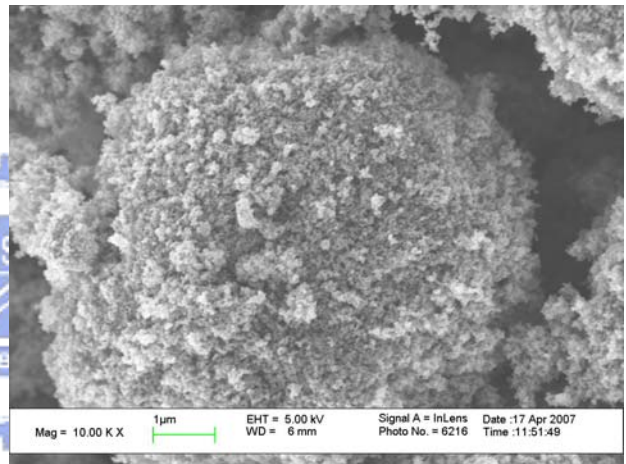
5% TiO₂/Ag



10% TiO₂/Ag



20% TiO₂/Ag



40% TiO₂/Ag

圖 4-16(d)：固定pH值下添加不同重量比例之TiO₂對樣品的影響

4.2.3 複合物光觸媒去除有機物丙酮之效能

圖 4-17 為在不同酸鹼溶液下製備之樣品 10%TiO₂/Ag[s]對丙酮的去除效率，圖中數據皆為二重複之平均效率值，誤差值範圍為 1.94~4.88%。結果顯示當TiO₂與Ag[s]電性為相異之鹼性溶液(pH8)所製備的樣品對所處理之丙酮效率有明顯提升，效率可至 86%，而中、酸性溶液所製備的樣品效率皆約只有 62%。由實驗結果效率圖發現中性樣品效率在照光 10 分鐘後，效率由 75%下降至 62%，推測由於實驗操作為樣品在吸附飽和，反應系統呈現穩定狀態下才開啟紫外光，此時充斥吸附於樣品空隙表面的丙酮被迅速分解，因此效率略微上升，但在固定流量的停留時間內，因TiO₂有團聚現象，能進行吸附處理丙酮的量有限，且由於燈管溫度之提升可能造成污染物再次脫附，故造成其效率下降並趨於穩定。對於鹼性溶液所製備的樣品，因TiO₂能單顆均勻披覆於銀擔體上，因此在吸附丙酮並進行分解的過程，不會受團聚影響而有良好的丙酮去除率。

圖 4-18 為在不同酸鹼溶液下製備之樣品 10%TiO₂/Ag[m]對丙酮的去除效率，圖中數據皆為三重複之平均效率值，誤差值範圍為 1.71~9.54%。結果亦顯示當TiO₂與Ag[m]為電性相異之偏中性溶液(pH5 及 pH5.8)所製備的樣品對所處理之丙酮效率有明顯的提升，且效率高達 91%，其次為鹼性溶液(pH8)製備樣品效率為 81%，效率最差的為酸性溶液(pH3)製備樣品，效率只有 62%。

綜合上述實驗結果，當樣品TiO₂與Ag混合於介達電位為電性相異的製備溶液中，所得的TiO₂/Ag光觸媒複合物可獲得最佳之丙酮去除效率。由於光觸媒去除污染物只發生在表面，因此推測丙酮的去除主要是受到光觸媒分散性的影響，當光觸媒能均勻分散於擔體上，減少

團聚的現象發生，而提供較高的比表面積，增加與汙染氣體接觸的機會，使丙酮的去除效率因而提升。相反地，當TiO₂發生團聚，造成樣品表面接觸污染物的總表面積下降，能進行吸附處理丙酮的量有限，會使真正能有效去除有機物的量相對減少，而降低光觸媒活性。由圖 4-7 及圖 4-8 之SEM佐證，當樣品TiO₂與Ag混合於介達電位為電性相異的製備溶液中，可獲得最佳分散性之TiO₂/Ag光觸媒複合物。

丙酮去除率高除了分散性佳的原因外，介達電位的差異，亦使TiO₂/Ag複合物光觸媒產生化學鍵結。由圖 4-14 之XPS分析結果顯示，TiO₂與Ag[m]在介達電位差異最大之中性條件下，會產生Ti-O-Ag的鍵結，另一種推論為TiO₂與Ag[m]之間有Ag₂O的存在，當Ag₂O照光時亦會產生電子電洞對，如下列方程式所示 $Ag_2O + h\nu \rightarrow hole^+ + e^-$ (Zhang et al., 2003)，如此便可增加TiO₂/Ag複合物光觸媒電子電洞對的產生率，對上述兩種狀況而言，其現象皆有助於光催化反應發生，因此於電性相異條件下所製備之樣品有最佳丙酮去除效率。

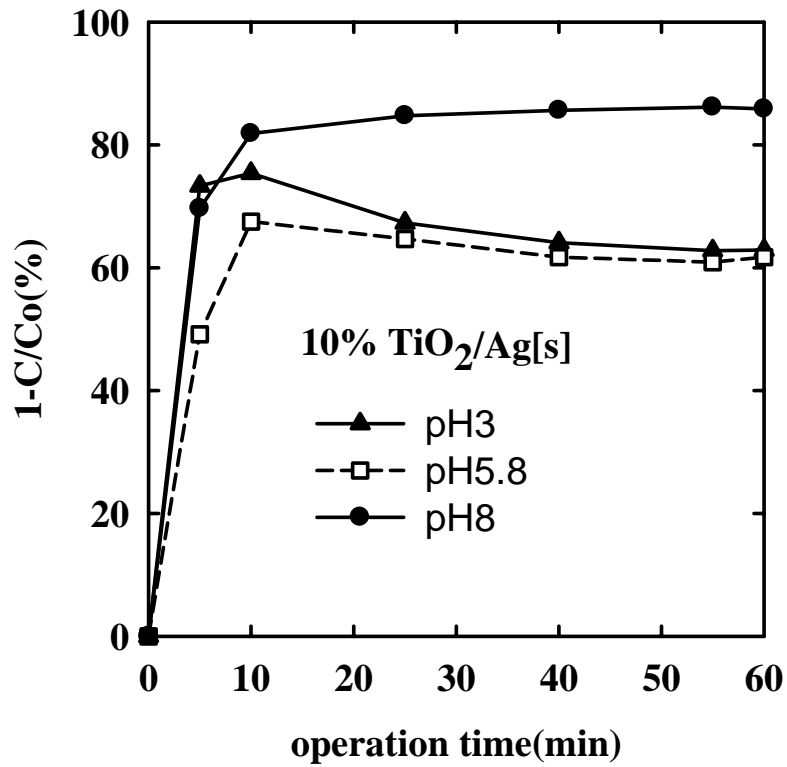


圖 4-17：不同酸鹼溶液製備樣品TiO₂/Ag[s]之丙酮去除效率

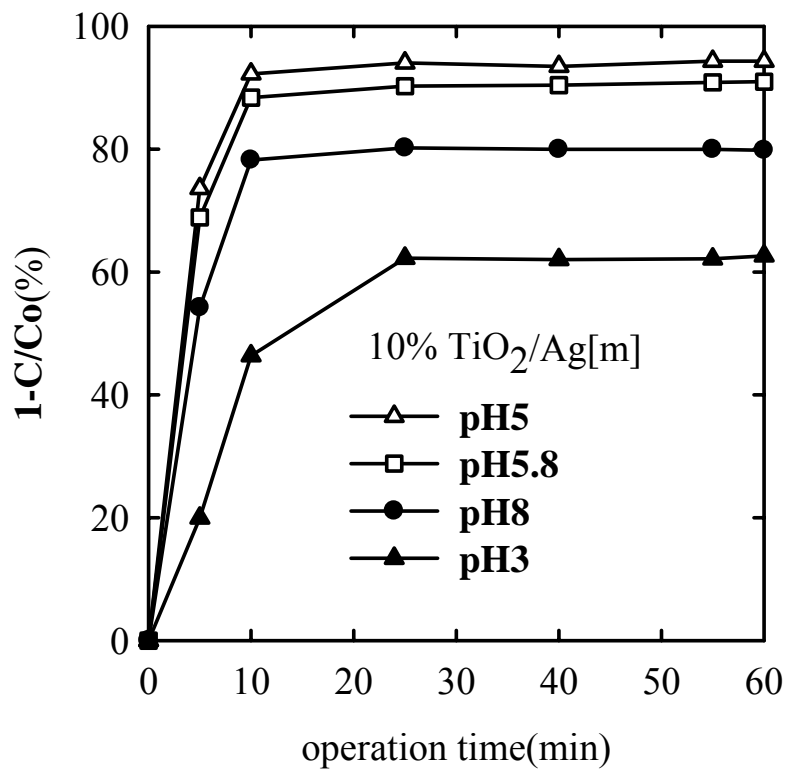


圖 4-18：控制製備之酸鹼條件對TiO₂/Ag[m]效率的影響(RT=41sec)

4.3 影響金屬銀複合光觸媒材料反應速率之探討

光觸媒進行催化分解污染物為典型異相催化反應，常遵循一階動力學(Pseudo-first order kinetics)，文獻上多以 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式模擬其反應速率常數，以光催化反應時間與有機物濃度描述一階反應模式，其一級不可逆反應(irreversible first order reaction) 方程式如下：

$$r = -dC/dt = kC$$

$$\text{對上式積分可得: } -\ln(C/C_0) = kt$$

其中 r 為反應速率， C 為反應物濃度， C_0 為反應物初始濃度， t 為反應停留時間， k 為反應速率常數。對 $-\ln(C/C_0)$ 之不同停留時間(RT) 作圖，可以獲得擬一階動力學常數 k ，即其迴歸所得之直線斜率。

圖 4-19 是以固定丙酮初始濃度 200ppm、改變流速而得不同停留時間為效率測試，以 $-\ln(C/C_0)$ 為縱軸，停留時間為橫軸作線性迴歸之動力分析。當提高總流量下，使得反應停留時間縮短，因而使所有樣品之去除效率皆降低。圖中顯示的直線斜率呈現高度線性關係，證實本實驗之光催化亦為一階反應動力式。不同酸鹼溶液所製備樣品 $\text{TiO}_2/\text{Ag} [\text{m}]$ 之反應速率常數、相關係數與初始反應速率皆列於表 4-3。

圖 4-20 為於不同丙酮初始濃度下對丙酮去除效率的影響，隨著丙酮濃度的增加，去除效率遞減，可知丙酮初始濃度的增加不利於丙酮的去除，推測其原因為光觸媒能吸附去除反應的量已達飽和，而無法再提升丙酮之去除量。將一階反應速率常數與初始濃度相乘，可得初始反應速率，如列表 4-4 所示，隨著丙酮初始濃度增加，初始反應速率亦隨丙酮濃度呈倍數增加，依照反應速率可推測在不同初始濃度下達去除穩定所需之時間。

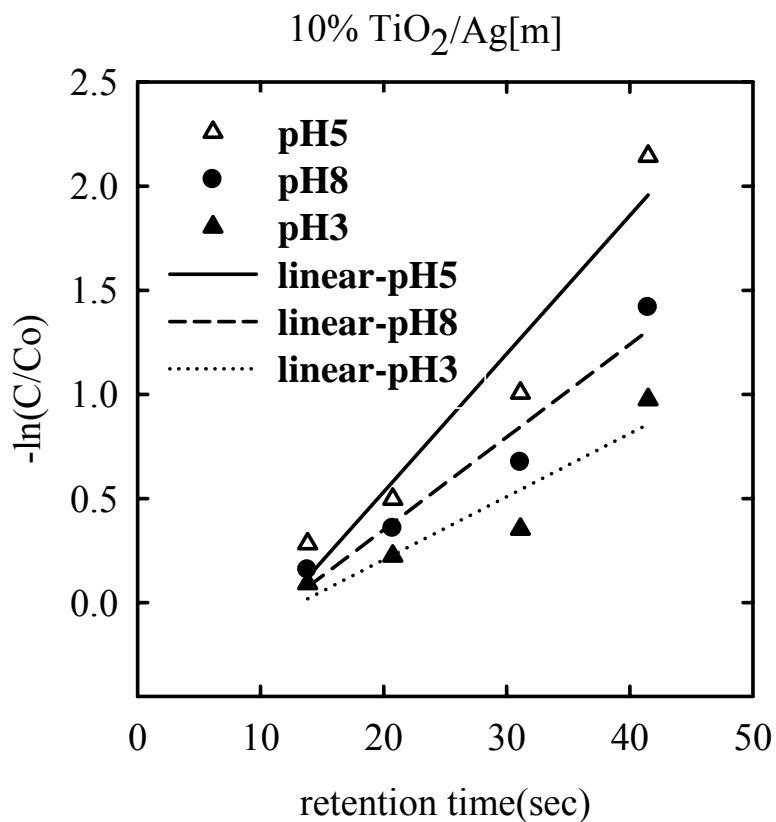


圖 4-19：複合物光觸媒光催化丙酮之動力分析

表 4-3：不同酸鹼溶液製備樣品TiO₂/Ag[m]之反應速率常數

kinetic	Catalyst	k (1/sec)	R ²	初始反應速率 (ppmv/sec)
一階	pH3	0.0303	0.8794	6.06
	pH5	0.0664	0.9342	13.28
	pH8	0.0445	0.9467	8.90

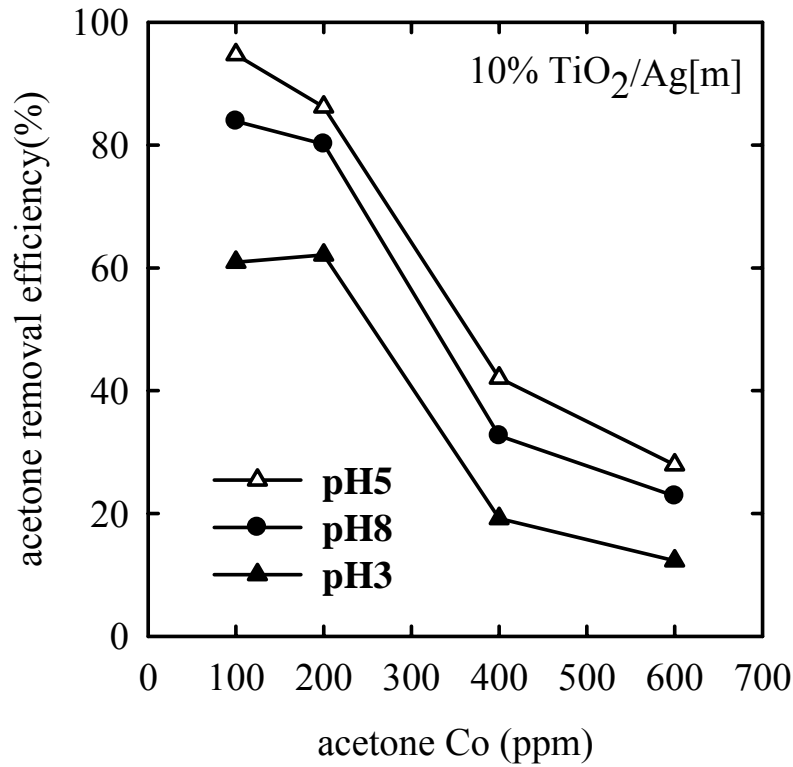


圖 4- 20：不同初始濃度對丙酮效率的影響

表 4- 4：不同酸鹼溶液製備樣品TiO₂/Ag[m]之初始反應速率

Catalyst	k (1/sec)	初始濃度 Co(ppmv) / 初始反應速率			
		100	200	400	600
pH3	0.0303	3.03	6.06	12.12	18.18
pH5	0.0664	6.64	13.28	26.56	39.84
pH8	0.0445	4.45	8.90	17.80	26.70

4.4 以金屬銅為對照擔體之複合物光觸媒測試

本章節為考慮銀成本較高，因此考慮以銅為折衷之替代品，視其當表面電性相異狀況下，是否亦能得到高分散性之光觸媒複合物，同樣利用改變表面電性的概念以嘗試複合其他金屬，擴展其應用性。

圖 4-21 為 10%TiO₂/Cu分別在酸中鹼溶液所製備的樣品對丙酮的去除效率，在不同酸鹼溶液下製備的樣品中，中性溶液(pH5.6)所製備的樣品對所處理之丙酮效率為 48%，其次為鹼性溶液(pH6.8)製備樣品效率為 39%，鹼性樣品pH8 效率為 34%，效率最差的為酸性溶液(pH3)製備樣品，效率只有 23%。

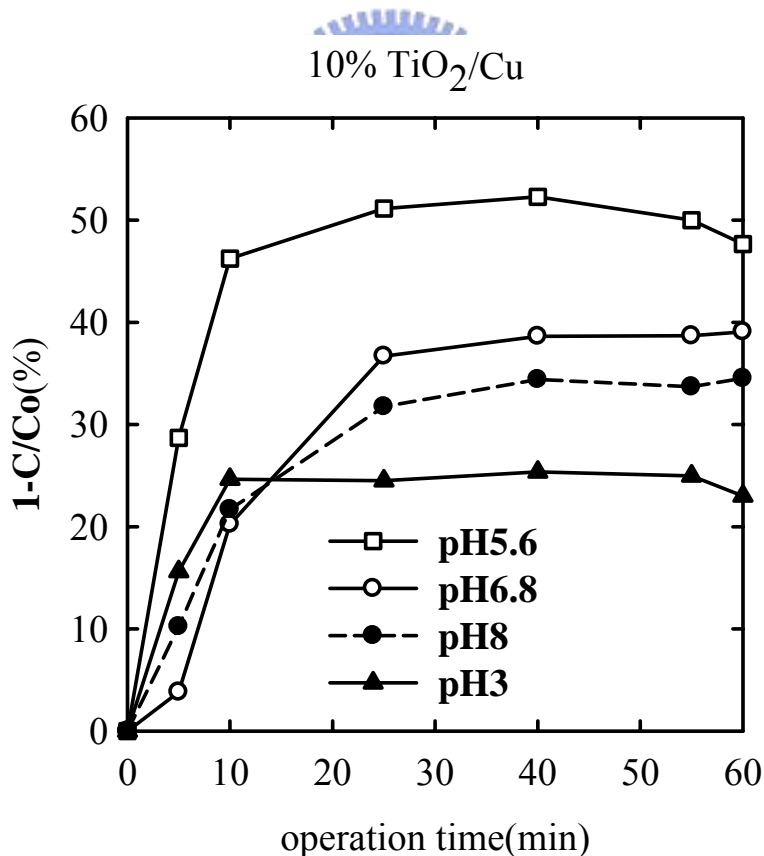


圖 4-21： TiO₂ /Cu複合樣品之處理效率

表 4-5 為不同擔體TiO₂/Ag與TiO₂/Cu複合物光觸媒之丙酮去除效率，銀擔体效率平均皆比銅擔体高 40%，推測TiO₂/Cu去除效率普遍皆不佳之可能因素包含：

①.由[附錄三]銅之水溶液 Pourbaix 熱力學平衡氧化物種圖，在其電位與 pH 之關係圖中，可觀察到銅在鹼性水溶液多為非溶解態之氧化銅，在酸性水溶液中則多為水合離子態，因此推測由於銅之氧化還原電位較低，導致 Cu 在酸、鹼性溶液中容易變質，進而影響效率。

②.圖 4-22 所示為藥品級 3 μm Cu在不同pH值下的介達電位變化，Cu等電位點約為 6.8，由圖可觀察到Cu的介達電位與TiO₂有同樣趨勢，其等電位點幾乎重疊，由於兩者顆粒表面電性相似，因此無法利用表面電性之差異，達到使Cu與TiO₂能有效分散及鍵結，而導致TiO₂/Cu複合物光觸媒去除效率皆低於 50%。

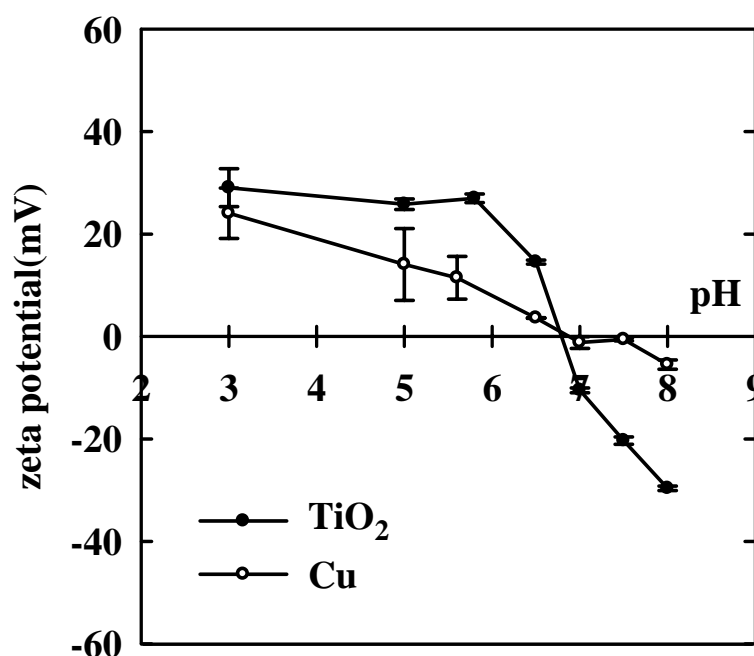
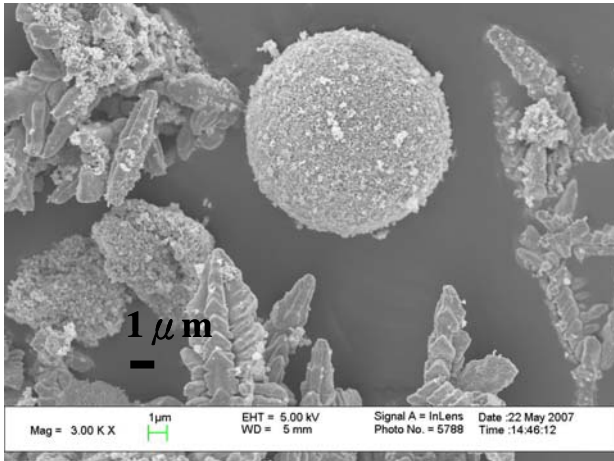


圖 4-22： TiO₂、Cu在不同pH值的介達電位

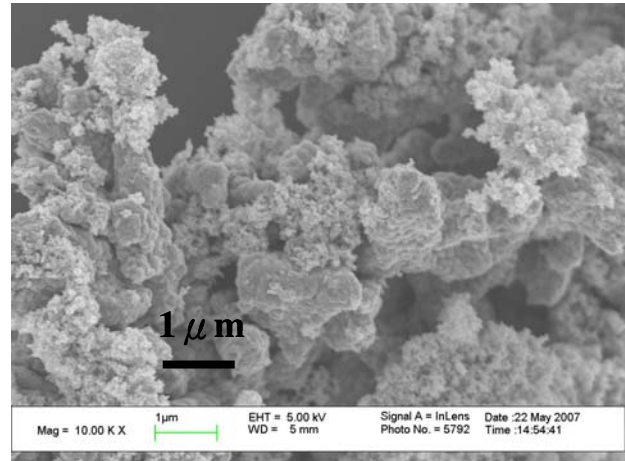
表 4-5：不同擔體TiO₂/Ag與TiO₂/Cu複合樣品之丙酮效率

	Neutral		Acid
	Alkaline		
TiO ₂ /Ag[m]	91%	81%	62%
TiO ₂ /Cu[m]	48%	34%	23%

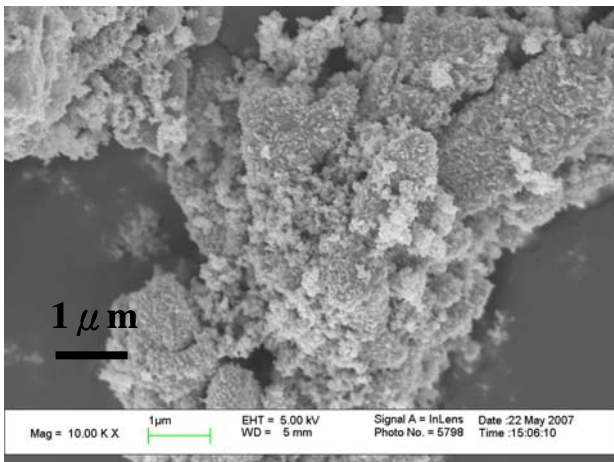
圖 4-23 為在不同酸鹼製備溶液條件下對TiO₂與Cu結合之影響，圖 4-23(a)為製備溶液環境控制在酸性(pH3)的狀態下，由SEM可見TiO₂微粒幾乎無法附著於銅表面上，且TiO₂會產生自身團聚的現象，並各自凝團成球狀與銀擔體幾乎完全分離，推測因兩者顆粒表面電性相同，而導致彼此互相排斥少有結合。圖 4-23(b)是在中性(pH5.6)條件下的樣品外觀，其介達電位與酸性操作條件相同，TiO₂與Cu亦因表面皆帶正電而互斥，此一現象可由圖 4-22 介達電位與pH之關係佐證。當將溶液調控pH為鹼性條件(pH6.8)時，由圖 4-23(c)可見，因TiO₂與Cu之間電位差異不大，且皆接近等電位點，此時顆粒與水分子間的鍵結能達到最低點，幾乎不帶電，故有部分TiO₂凝團附著於銅擔體表面。當於鹼性條件(pH8)時，如圖 4-23(d)所示，兩者因表面電性皆帶負電而互相排斥，因此只有少量TiO₂披覆於銅擔體上。綜合以上結果，由於銅擔體介達電位與TiO₂有相同趨勢，因此藥品級尺寸為3 μm之Cu在此並不適合作為TiO₂之金屬擔體。由上述銀擔體不同尺寸效應所造成的表面電位差異可推測，若將Cu擔體換成更大或更小之尺寸，當使Cu擔體介達電位與TiO₂有不同趨勢時，推測其便適合利用表面電性差異而結合的概念。



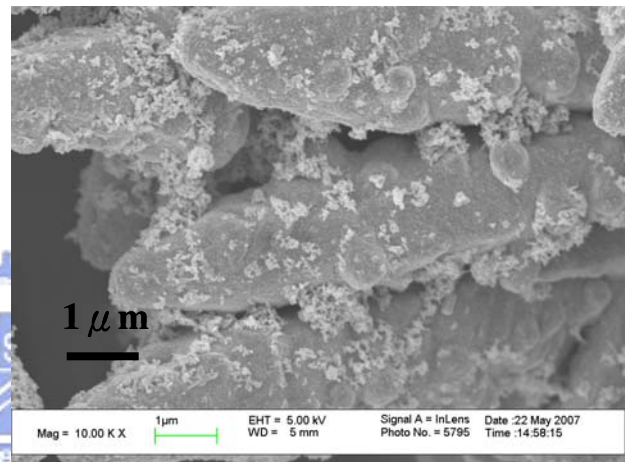
(a) pH 3



(b) pH 5.6



(c) pH 6.8



(d) pH 8

圖 4-23：不同pH值對 10%TiO₂ /Cu結合之影響

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究探討了改變製備溶液之pH值，對自製銀及藥品級銀與TiO₂懸浮液進行混合含浸製作TiO₂/Ag複合物光觸媒的影響，及其對污染物丙酮降解去除效率的關係，茲將研究結果作以下結論整理：

1. 隨著溶液pH的改變，顆粒之介達電位亦隨之變化，當Ag與TiO₂兩者顆粒表面呈現電性相異時，彼此會因靜電力而互相吸引結合，形成TiO₂/Ag複合物光觸媒而沉澱，其結果可由溶液外觀及樣品SEM為佐證。
2. 在化性分析中可知樣品本質結構皆沒有改變，但發現於電性相異環境下所產生的TiO₂/Ag複合物光觸媒有化學鍵結產生，而使TiO₂與Ag能有效結合。
3. 以連續式反應器測試在電性相異下所產生的TiO₂/Ag複合物光觸媒，其對丙酮進行光降解效能可高達91%，明顯優於在使其電性相同的溶液環境下所製備之複合物樣品。
4. 反應動力分析部份以Langmuir-Hinshelwood動力學一階反應模式模擬，其線性迴歸之動力分析呈現高相關性。當提高氣體流量時，反應停留時間縮短，會使樣品之去除效率降低。
5. 以3 μm金屬銅為對照擔體之複合物光觸媒測試部分結果，可知當擔體介達電位與TiO₂有相同趨勢時，並不適合利用表面電性差異而結合的概念。當以其他金屬為TiO₂之複合擔體時，應選擇適當pH之製備溶液，可使金屬擔體結構上載持分散良好之奈米

TiO₂，能有效解決傳統使用分散劑及結合劑所造成的劣化現象，並同時克服奈米光觸媒因團聚所造成的活性降低。

5.2 建議

1. 研究後續若要深入探討，建議可再增加鍛燒步驟，更強化TiO₂與銀之結合，且一般奈米粉體經過鍛燒更容易產生團聚現象，與經過鍛燒但分散良好之TiO₂/Ag再進行比較，可更明顯辨別分散之優劣程度。
2. 當在可測得或得知物體表面電性下，便可利用控制表面電性差異特性，將TiO₂均勻披覆於其它擔體，如金屬網或可測得表面電性之物種上，使其有良好分散性，拓展其應用範圍。
3. 未來可推廣應用於全時效性醫療抗菌，銀本身抗菌效果極佳，利用高效能之高分散TiO₂/Ag複合物不但可殺除細菌，當TiO₂照光時還能將其分解，但相關之滅菌測試需再進一步研究。
4. 奈米光觸媒在反應完成後，普遍存在回收困難，或使水體濁度提高，而造成二次污染的問題，可針對此問題，研究利用電性相異特性，回收懸浮TiO₂之溶液。

第六章 參考文獻

- Alberici, R. M. and Jardim, W. F.; “Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 14, 55-48 (1997).
- Armor, J.N., “Environmental catalysis” *Appl. Catalysis B: Environmental*, Volume 1, Issue 4, Pages 221-256(1992)
- Benjamin, M.M.;” water chemistry” 1sted, McGraw-Hill (2002)
- Cordero, T.; Chovelon, J.M.; Duchamp, C.; Ferronato, C. and Matos, J.; “Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons” *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 73, Issues 3-4, Pages 227-235(2007)
- Fujishima, A. and Honda, K.; “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, Vol. 238, 37-38 (1972).
- Fujishima, A.; Rao, T. N. and Tryk, D.A.; “Titanium dioxide photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 1, Issue 1, Pages 1-21(2000)
- Hager, S.; Bauer, R.;”Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide” *J. CHEMOSPHERE* Vol 38 (7): 1549-1559 (1999)
- Hashimoto, K., Wasada, K., Osaki, M., Shono, E., Adachi, K., Toukai, N., Kominami, H., Kera, Y., “Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania–zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 30, 429-436 (2001)

- Herrmann, M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., Lassaletta, G., Gonza'lez-Elipe, A.R. and Ferna'ndez, A., "Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag- TiO₂ coatings on quartz", J.-Appl. Catal. B 13, p. 219(1997)
- Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; and Bahnemannt, D.W.; " Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,"Chem. Rev., 95, 69-96(1995)
- Hunter, R.J.; "Zeta potential in colloid science : principles and applications" London, Academic Press,Colloids science(1981)
- Hunter, R.J.; "Foundations of colloid science" Oxford, Clarendon Press,Oxford science publications(1989)
- Kamegawa, T., Takeuchi, R., Matsuoka M. and Anpo M., "Photocatalytic oxidation of CO with various oxidants by Mo oxide species highly dispersed on SiO₂ at 293 K", Catalysis Today, Volume 111, Issues 3-4, Pages 248-253(2006)
- Key F.S. and Maass G., "Ion, Atoms and Charged Particles " www.silver-colloids.com/Papers/papers.html, Silver colloids (2001)
- Kim, FH, Ogata, A., Futamura, S. "Effect of different catalysts on the decomposition of VOCS using flow-type plasma-driven catalysis"IEEE T PLASMA SCI 34 (3): 984-995 Part 3 (2006)
- Kormann, C.; Bahnemann, D.W.; Hoffmann, M.R.; "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions " Environ Sci Technol, 25: 494-500(1991)
- Linsebiger A L, Lu G Q, John T Y. " Photocatalysis on TiO₂ Surfaces Principles, Mechanisms, and Selected Results" J. Chem Rev, 95

(3) :735 - 758 (1995)

Matthews, R.W.; "Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide" J. Phys. Chem.; 91(12) pp 3328 - 3333 (1987)

Moonsiri, M.; Rangsunvigit, P.; Chavadej, S.; Gulari, E. "Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products", Chemical Engineering Journal, Volume 97, Issues 2-3, Pages 241-248 (2004)

Ohno T., Sarukawa K., and Matsumura M., "Crystal Faces of Rutile and Anatase TiO₂ Particles and Their Roles in Photocatalytic Reactions" , New. J. Chem., Chemistry, 26, 1167-1170(2002)

Phillips, L.A.; Raupp, G.B., "Infrared spectroscopic investigation of gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene" Journal of Molecular Catalysis, Vol.77, Issue 3, Pages 297-311 (1992)

Pourbaix, M.; "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". 2nd Edition. Houston, TX, USA: National Association of Corrosion Engineers, p384 - 398. (1974)

Peral J. and Ollis. D.F. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation" Journal of Catalysis, Volume 136, Issue 2, Pages 554-565 (1992)

Raupp G.B. and Junio T.C.. "Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics" Applied Surface Science, Vol.72, Issue 4, pp 321-327 (1993)

Sang, B.K. and Sung, C.H. "Kinetic study for photocatalytic degradation

of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst”, Applied Catalysis B: Environmental, 35, 305-315 (2002)

Sen, U.; Mahanty, S.; Roy, S.; Heintz, O.; Bourgeois S. and Chaumont D., ”Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films, Thin Solid Films”, Vol. 474, Issues 1-2, Pages 245-249 (2005)

Shaw, S.J.; "Introduction to colloid and surface chemistry" 4th edition, Butterworth - Heinemann (1992)

Shen, J.; Shan, W.; Zhang, Y.; Du, J.; Xu, H.; Fan, K.; Shen, W.; Tang, Y.; “Gas-phase selective oxidation of alcohols: In situ electrolytic nano-silver/zeolite film/copper grid catalyst” Journal of Catalysis, Volume 237, Issue 1, Pages 94-101 (2006)

Vorontsov, A.V., Savinov, E.N., Barannik, G.B., Troitsky, V.N., Parmon, V.N., “Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂”, Catalysis Today, Vol. 39, 207-218 (1997)

Yu, J.; Xiong, J.; Cheng, B.; Liu, S.; ”Fabrication and characterization of Ag–TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity”, Applied Catalysis B: Environmental 60, 211 – 221 (2005)

Yu, H.; Zhang, K.; and Rossi, C.; ”Theoretical study on photocatalytic oxidation of VOCs using nano-TiO₂ photocatalyst” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 188, Issue 1, Pages 65-73 (2007)

Zhang, L.; Yu, J.C.; “A simple approach to reactivate silver-coated

- titanium dioxide photocatalyst”Catalysis Communications, Volume 6, Issue 10, Pages 684-687(2005)
- Zhang, L.; Yu, J.C.; Yip, H. Y.; Li, Q.; Kwong, K. W.; Xu, A.W. and Wong P.K., ”Ambient Light Reduction Strategy to Synthesize Silver Nanoparticles and Silver-Coated TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Bactericidal Activities”, Langmuir, 19, pp 10372 – 10380(2003)
- Zhao J. and Yang X., “Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review”Building and Environment, Volume 38, Issue 5, May 2003, Pages 645-654(2003)
- Zuo, G.M.; Cheng, Z.X.; Chen, H.; Li G.W. and Miao Ti.,” Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds” Journal of Hazardous Materials, Volume 128, Issues 2-3, Pages 158-163(2006)
- 高濂、鄭珊、張青紅，“奈米光觸媒”五南(2004)
- 高濂、孫靜、劉陽橋，“奈米粉體的分散及表面改性/Nano powder dispersion and surface modification” 五南(2005)
- 林俊一，“反應工程學(化工動力學)” 文京(1988)
- 王世敏、許祖勛、傅晶，“奈米材料原理與製備/Nanomaterial science and processing technology” 五南(2004)
- 施周、張文輝，“環境奈米技術/Nano Technology for Environment Protection” 五南(2006)
- 楊雅葳，交通大學環境工程研究所 “以氮摻雜之改質二氧化鈦探討觸媒性質與光催化效率之相關性” (2003)
- 曾郁茗，交通大學環境工程研究所 “以含氮氣體於常溫常壓電漿輔助程序製造可見光及紫外光觸媒研究” (2005)

行政院環境保護署，「特性行業揮發性有機物污染檢測及污染物特性計畫書」，EPA-91FA12-03-A220(2002)

張書豪,張木彬,「科學園區空氣污染排放特性之探討」，國立中央大學環境工程學刊，第六期，215(1999)

白曠綾,賴慶智,林育旨,康育豪,李谷蘭,曾映棠,劉政彰,陳建志,張國財,劉惠綺,楊德志，「新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導」，國科會科學工業園區管理局(2001)

蘇茂豐，「國內半導體製造業及光電業之產業現況、製程廢棄污染來源與排放特性」，經濟部環境技術e報，第三期 (2003)

林育旨、白曠綾、張豐堂，“半導體及光電產業現行揮發性有機廢氣控制設備之選用評估”，工業污染防治季刊 (2004)



附錄 一



XRD-JCPDS 標準圖譜

		2-theta	Int.	h k l
TiO ₂				
Titanium Oxide				
Rutile, syn		27.446	100	1 1 0
		36.085	50	1 0 1
		39.187	8	2 0 0
		41.225	25	1 1 1
		44.050	16	2 1 0
Rad: CuKα Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp:				
Cutoff:		54.322	60	2 1 1
Int: Diffractometer		56.640	20	2 2 0
I/I ₀ : 3.40		62.740	10	0 0 2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1969)		64.038	10	3 1 0
		65.478	2	2 2 1
Sys: Tetragonal S.G.: P42/mnm (136)				
a: 4.5933	b:	c: 2.9592	A:	C: .6442
A:	B:	C:	Z: 2	mp:
Ref: Ibid.		69.008	20	3 0 1
		69.788	12	1 1 2
		72.408	2	3 1 1
		[74.409]	1	[3 2 0]
		76.508	4	2 0 2
Dx: 4.25 Dm: 4.23 SS/POW: F30=107(.009,32)				
ea: 2.9467 n _w B: 2.6505 ey:				
Sign: + 2V:				
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 575				
		79.819	2	2 1 2
		82.333	6	3 2 1
		84.258	4	4 0 0
		87.461	2	4 1 0
		89.555	8	2 2 2
Color: Reddish brown				
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: RIR _T =20.3, Disp.=Std., VHN100=1132-1187, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. O2Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania. W used as internal standard. RSC: tP6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume(CD): 62.43.				
		90.705	4	3 3 0
		95.272	6	4 1 1
		96.014	6	3 1 2
		97.173	4	4 2 0
		[98.511]	<1	[3 3 1]

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
105.095	2	4 2 1	120.054	8	2 1 3	140.044	12	5 2 1
106.015	2	1 0 3	122.783	8	4 3 1	143.107	2	4 4 0
109.402	2	1 1 3	123.655	8	3 3 2	155.856	2	5 3 0
116.222	4	4 0 2	131.841	6	4 2 2			
117.522	4	5 1 0	136.541	8	3 0 3			



				2-theta	Int.	h k l		
TiO ₂								
Titanium Oxide				25.427	60	1	1	0
				31.463	100	1	1	1
				32.545	40	0	2	0
Srilankite, syn				36.649	30	0	0	2
				37.506	30	0	2	1
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp: D.S. -114.6					
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		39.818	20	2	0	0
Ref: Bendeliani et al., Geochem. Int., 3 387 (1966)				41.947	30	1	0	2
				42.653	60	1	2	1
				45.401	60	1	1	2
Sys: Orthorhombic S.G.: Pbcn (60)				49.785	40	0	2	2
a: 4.531	b: 5.498	c: 4.900	A:					
A:	B:	C:	Z: [4]	mp:				
Ref: Ibid.				52.292	40	2	2	0
				53.989	60	1	2	2
				55.186	100	2	0	2
Dx: 4.35	Dm:	SS/FOM: F30=14(.042.50)		55.805	100	2	2	1
				62.726	60	1	1	3
ea:	nwB:	ey:	Sign: - 2V: 16(1) deg.					
Ref: Willigallis, A. et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 151 (1983)				65.545	20	2	2	2
				66.546	40	0	2	3
				66.978	60	3	1	1
Color: Black-brown				68.196	20	0	4	9
CNS no.: 13463-67-7. Pattern taken at 40-120 kbar and 400-1500 C. PbO2 type.				71.214	40	0	4	1
Columbite group, ixiolite subgroup. C.D. Cell: a=4.900, b=5.498, c=4.531,								
a/b=0.8912, c/b=0.8241, S.G.=Pnab (60). PSC: oP12. To replace 23-1446 and				74.130	20	3	2	1
15-584. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 122.07.				75.939	10	3	1	2
				78.075	10	0	0	4
				80.431	10	2	2	3
				81.503	10	1	3	3

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
82.694	10	3 3 0	106.395	10	4 2 2	131.448	20	3 3 4
84.739	20	2 4 1	107.525	20	2 4 3	140.665	20	
85.759	20	4 0 0	109.026	20	4 3 1	142.687	20	3 1 5
87.002	20	0 2 4	110.059	20	3 4 2	145.757	20	1 5 4
90.247	20	3 1 3	118.779	20	1 5 3	146.695	20	1 0 6
91.212	20	2 0 4	121.697	40	4 2 3	149.708	20	0 4 5
94.143	20	0 4 3	123.362	20	3 5 1	150.791	20	4 2 4
95.091	10	1 5 1	126.923	20	4 4 1	157.774	40	
101.316	20	3 4 1	128.556	20	2 2 5	160.992	40	3 5 3
103.775	20	1 5 2	129.974	20	5 0 2			

				2-theta	Int.	h k l		
TiO ₂				25.281	100	1	0	1
Titanium Oxide				36.946	10	1	0	3
				37.800	20	0	0	4
Anatase, syn				38.575	10	1	1	2
				48.049	35	2	0	0
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	53.890	20	1	0	5
Cutoff:	Int:	I/Icor:		55.060	20	2	1	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, (1969)				62.119	4	2	1	3
				62.688	14	2	0	4
				68.760	6	1	1	6
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)				70.309	6	2	2	0
a:	3.7852	b:	c: 9.5139	74.029	<2	1	0	7
A:	B:	G:	Z: 4	75.029	10	2	1	5
Ref: Ibid.				76.017	4	3	0	1
				80.725	<2	0	0	8
Dx: 3.89 Dm: SS/POM: F30=74(.012,35)				82.136	2	3	0	3
ea: nwB: ey: Sign: 2V:				82.659	6	2	2	4
Ref:				83.146	4	3	1	2
				93.217	2	2	1	7
				94.178	4	3	0	5
Color: Colorless				95.139	4	3	2	1
Pattern taken at 25°C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph brookite (orthorhombic) are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700°C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern.				98.315	2	1	0	9
Mwt: 79.90. Volume(CD): 136.31.				99.801	2	2	0	8
				101.217	2	3	2	3
				107.444	4	3	1	6

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
108.959	4	4 0 0	120.099	2	2 2 8	137.384	4	4 1 5
112.836	<2	3 0 7	121.720	<2	4 1 3	143.878	2	3 0 9
113.857	2	3 2 5	122.331	2	4 0 4	150.028	4	4 2 4
114.904	2	4 1 1	131.029	2	4 2 0	152.622	2	0 0 12
118.434	4	2 1 9	135.991	<2	3 2 7			



				2-theta	Int.	h k l			
TiO									
2									
Titanium Oxide				25.339	100	1	2	0	
				25.689	80	1	1	1	
				30.807	90	1	2	1	
Brookite				32.790	4	2	0	0	
				36.251	20	0	1	2	
Rad: CuK α 1	Lambda: 1.54056	Filter: Ni	d-sp:						
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		37.296	18	2	0	1	
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3 57 (1964)				37.933	6	1	3	1	
				38.370	4	2	2	0	
				38.575	4	2	1	1	
				39.204	5	0	4	0	
Sys: Orthorhombic	S.G.: Pcab (61)			39.966	8	1	1	2	
a: 5.4558	b: 9.1919	c: 5.1429	A: 0.5942	C: 0.5601					
A:	B:	C:	Z: 8	mp:					
Ref: Ibid.				40.151	18	0	2	2	
				42.339	16	2	2	1	
				46.071	16	0	3	2	
				48.011	30	2	3	1	
Dx: 4.12	Dm: 4.14	SS/POM: F30=58(.012,45)							
ea: 2.5831	nw8: 2.5843	ey: 2.7004	Sign: +	2V: 28 deg.					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 588 (1944)				49.171	18	1	3	2	
				49.692	3	2	1	2	
				62.011	3	2	4	0	
Color: Black				54.203	20	3	2	0	
Pattern taken at 25 C. Specimen from Magnet Cove, Arkansas, USA (USNM 97661).				55.233	30	2	4	1	
Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V;									
0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%):				55.710	5	1	5	1	
TiO2 80.7; Nb2O5 14.1; FeO 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cienc. Geol. Ser.				57.174	13	1	1	3	
A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Intensities verified by				57.683	2	2	3	2	
calculated pattern. O2Ti type. PSC: oP24. To replace 16-617 and validated				59.990	7	1	2	3	
by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 257.63.				62.064	10	0	5	2	

2-theta	Int.	h k l			2-theta	Int.	h k l			2-theta	Int.	h k l		
63.063	4	1	6	0	71.929	2	2	3	3	95.989	2	2	8	1
63.414	9	3	1	2	73.646	2	0	0	4	97.606	4	3	2	4
63.642	12	2	5	1	76.946	10	0	2	4	102.556	2	1	2	5
64.103	12	2	0	3	79.022	2	4	3	1	103.198	4	3	7	2, 2, 5 4
64.601	6	1	3	3	79.281	1	1	2	4					
65.001	10	2	1	3	83.640	4	3	3	3					
65.874	9	1	6	1	84.295	2	0	8	0					
69.766	5	4	0	0	84.721	2	4	4	1					
70.430	8	3	3	2	86.740	4	0	4	4					
71.488	3	4	0	1	95.586	3	5	2	1, 4 2 3					



附錄 二



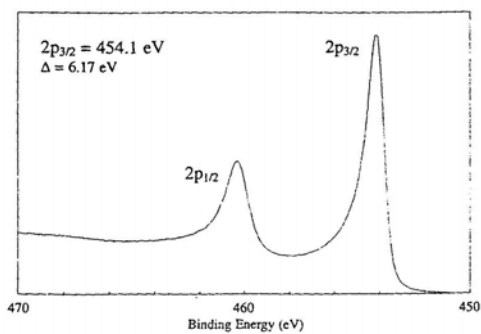
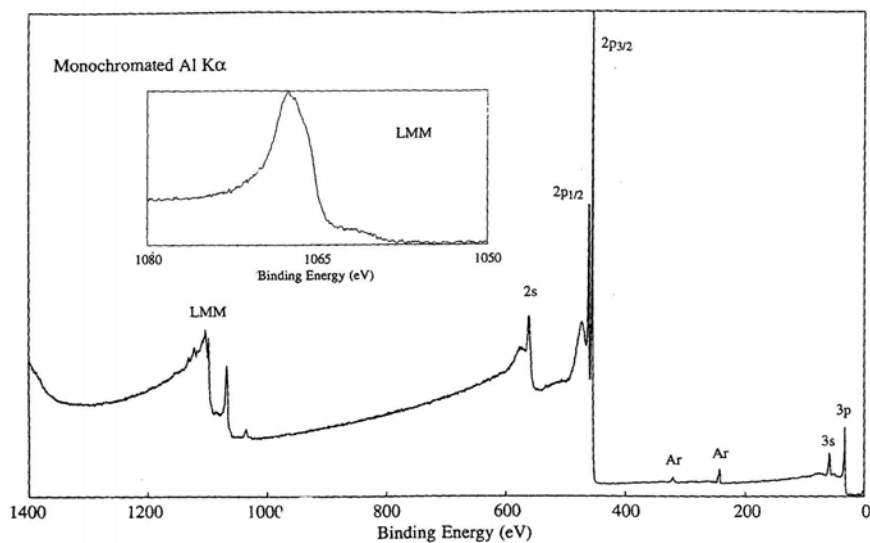
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy

A Reference Book of Standard Spectra
for Identification and Interpretation of XPS Data

by
John F. Moulder
William F. Stickle
Peter E. Sobol
Kenneth D. Bomben

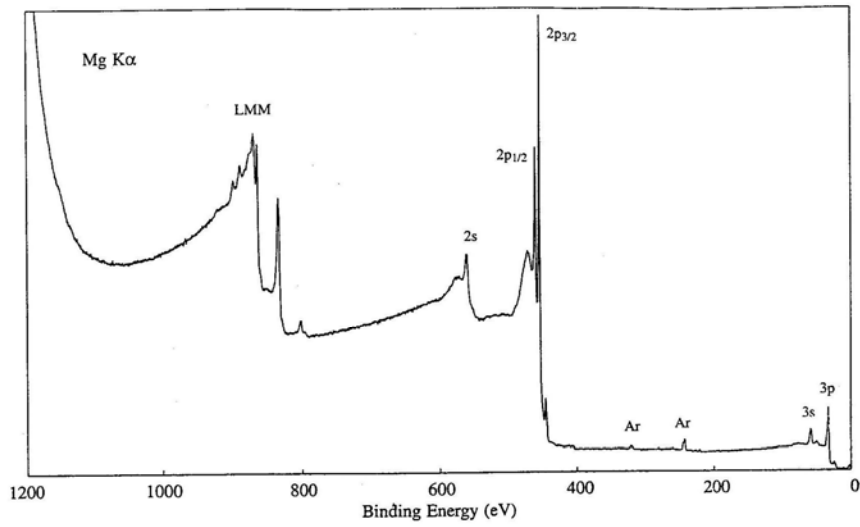
Edited by
Jill Chastain

Published by
Perkin-Elmer Corporation
Physical Electronics Division
6509 Flying Cloud Drive
Eden Prairie, Minnesota 55344
United States of America

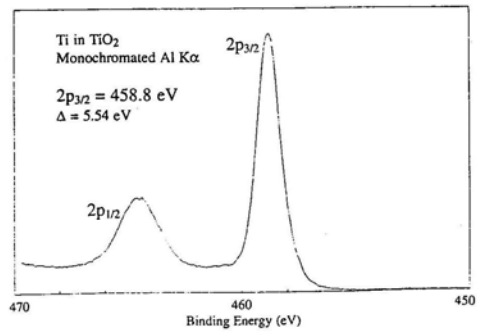


Line Positions (eV)				
<u>Photoelectron Lines</u>				
2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p
561	460	454	59	33
<u>Auger Lines</u>				
LM ₂₃ M ₂₃	L ₃ M ₂₃ M ₄₅ (¹ P)			
1098	1068 (Al)			
865	835 (Mg)			

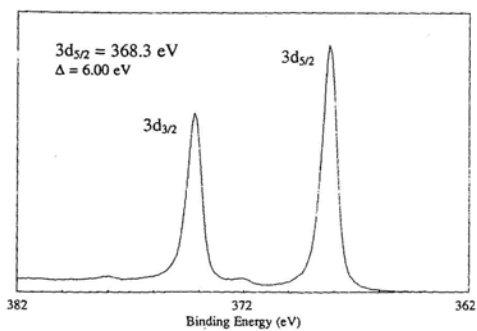
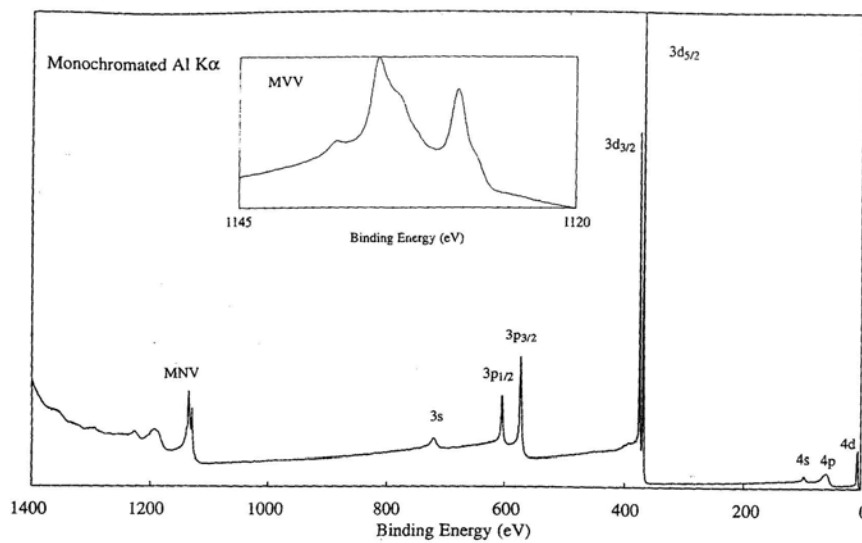
Perkin-Elmer Corporation
Physical Electronics Division




Compound Type	2p _{3/2} Binding Energy (eV)									
	453	454	455	456	457	458	459	460		
Ti		■								
TiB ₂		■								
TiN				■						
TiCl ₄									■	
TiO										■
TiO ₂			■						■	■
BaTiO ₃ (cubic, tetra.)									■	■
CaTiO ₃									■	■
PbTiO ₃									■	■
SrTiO ₃									■	■
Metallocene				■	■	■	■	■		

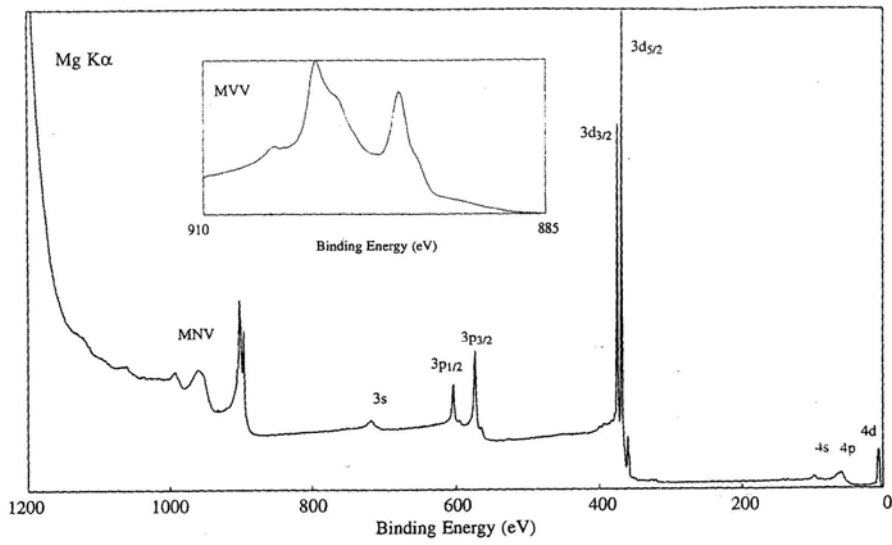


Silver Ag
Atomic Number 47

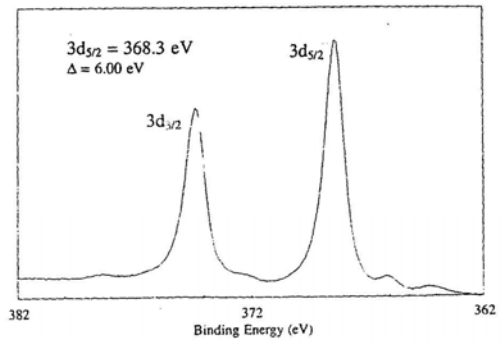


Line Positions (eV)							
<u>Photoelectron Lines</u>							
3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p	
719	604	573	374	368	98	60	
<u>Auger Lines</u>							
M ₄₅ N ₂₃ V	M ₅ VV	M ₄ VV					
1191	1135	1129	(Al)				
958	902	896	(Mg)				

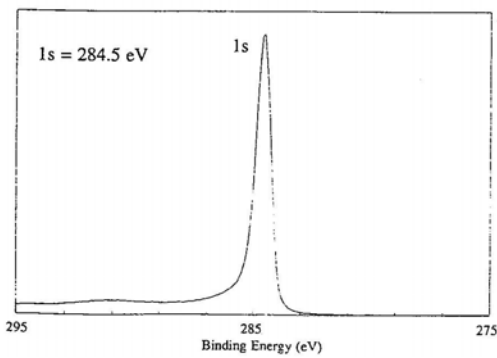
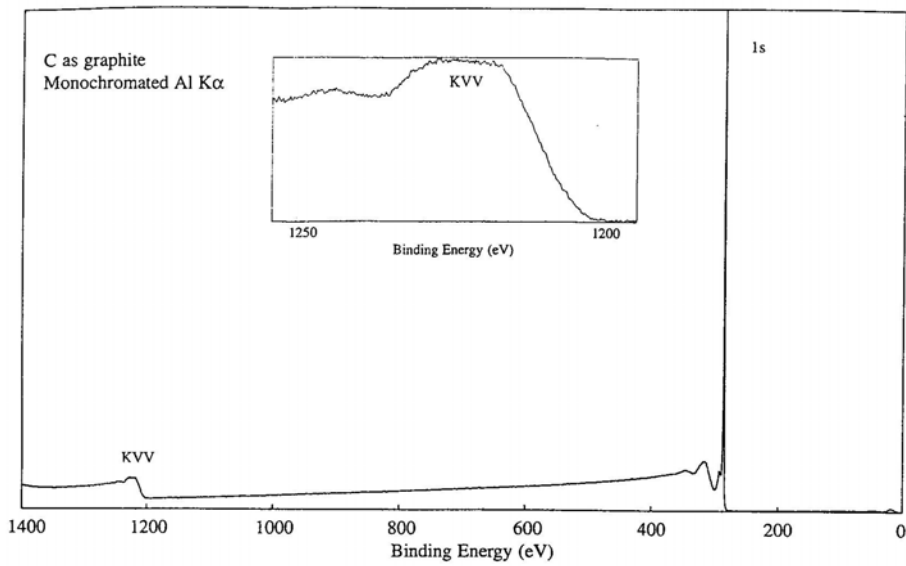
 Perkin-Elmer Corporation
Physical Electronics Division



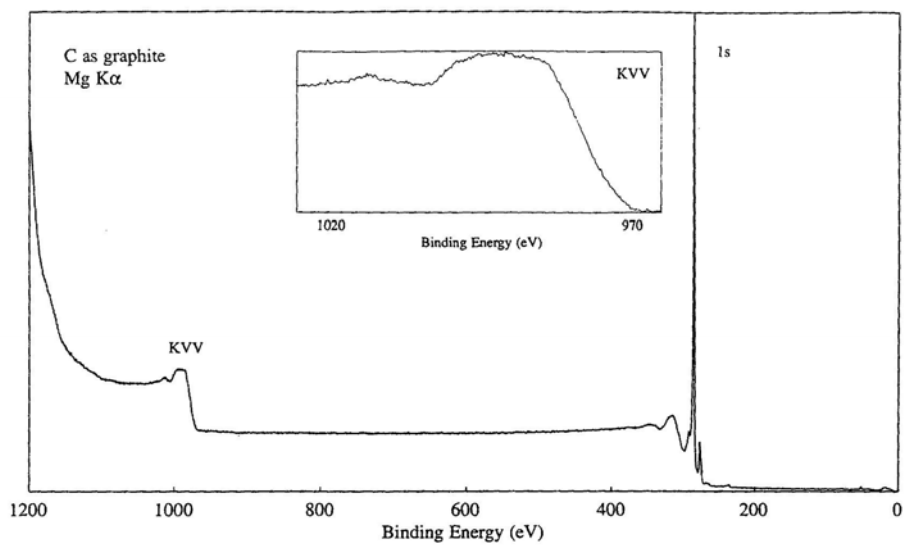
Compound Type	3d _{5/2} Binding Energy (eV)		
	367	368	369
√Ag			
Alloys			
Ag ₂ S			
AgI			
AgF			
AgF ₂			
√Oxides			
Ag ₂ CO ₃			
Sulfate			
AgOCCF ₃			
Ag(OAc)			



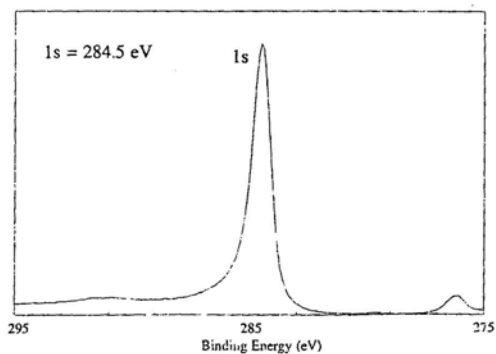
Carbon C
Atomic Number 6

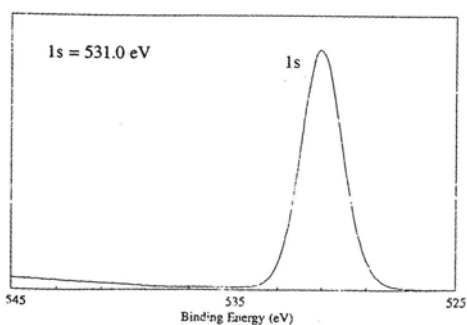
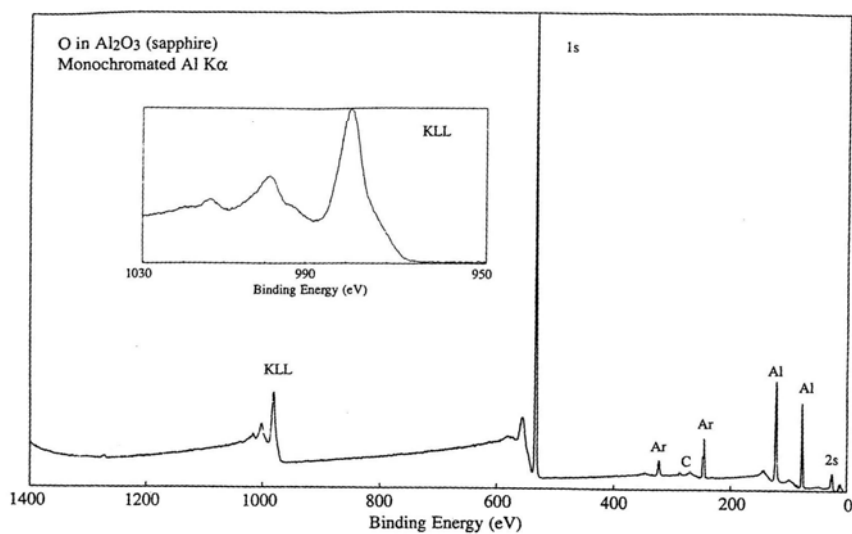


Line Positions (eV)	
<u>Photoelectron Lines</u>	
1s	285
<u>Auger Lines</u>	
KVV	
1223	(Al)
990	(Mg)



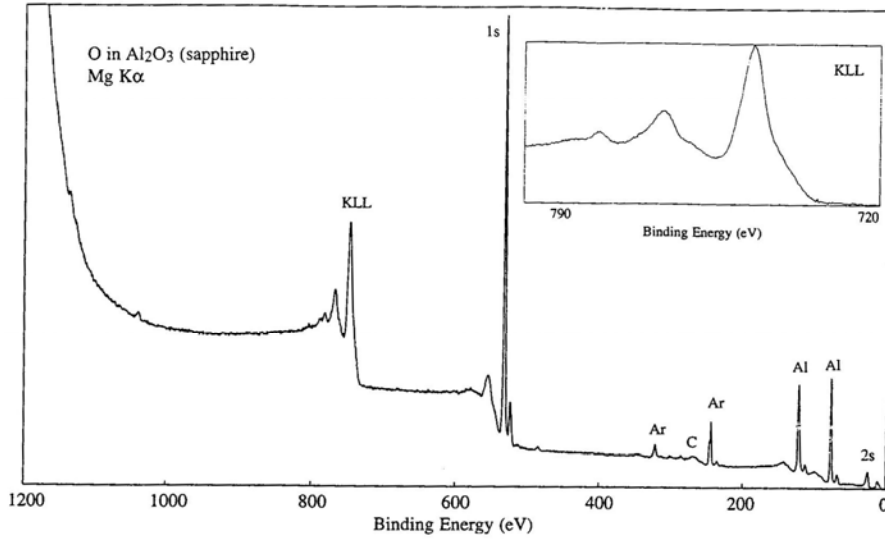
Compound Type	1s Binding Energy (eV)							
	280	282	284	286	288	290	292	294
Carbide	█							
Carbon			█					
C with N				█				
C with S				█				
C with O				█				
Alcohols				█				
Ethers				█				
Ketones/Aldehydes				█				
Carboxyls				█				
Carbonates				█				
C with Cl				█				
C with F				█				
CHF				█				
CF ₂				█				
CF ₃				█				



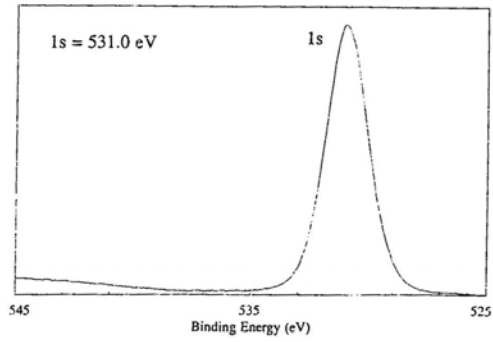



Line Positions (eV)

Photoelectron Lines			
1s	2s		
531	23		
Auger Lines			
KL ₁ L ₁	KL ₁ L ₂₃	KL ₂₃ L ₂₃	
1013	999	975	(Al)
780	766	745	(Mg)



Compound Type	1s Binding Energy (eV)						
	528	529	530	531	532	533	534
Metal Oxides	[Bar spanning 528-534]						
Fe ₂ O ₃	[Bar spanning 528-534]						
SiO ₂	[Bar spanning 528-534]						
Hydroxides	[Bar spanning 528-534]						
Phosphates	[Bar spanning 528-534]						
Nitrates	[Bar spanning 528-534]						
Sulfates	[Bar spanning 528-534]						
Carbonates	[Bar spanning 528-534]						
Chlorates	[Bar spanning 528-534]						
Al ₂ O ₃	[Bar spanning 528-534]						
Silicones	[Bar spanning 528-534]						

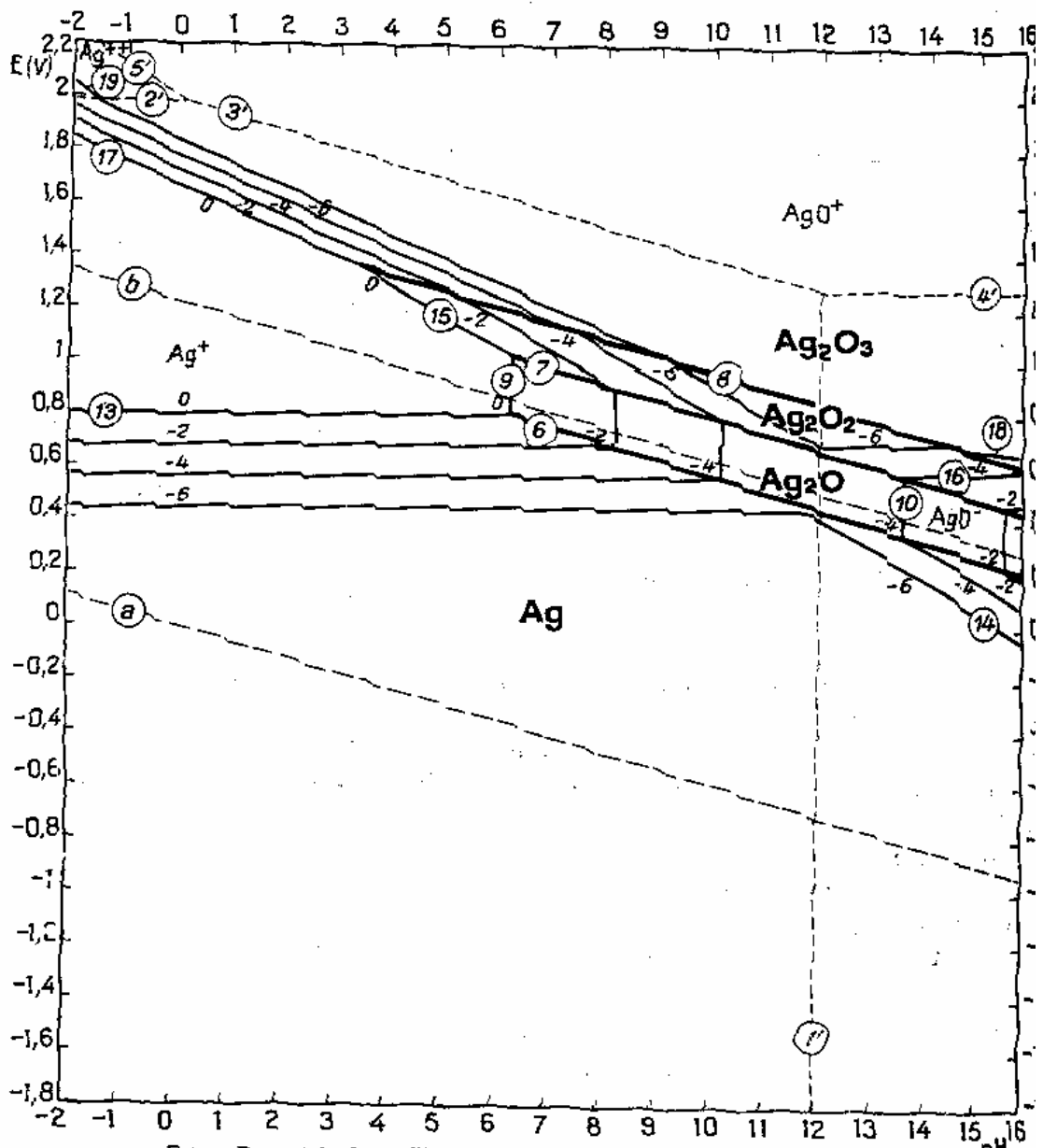


Perkin-Elmer Corporation 
Physical Electronics Division

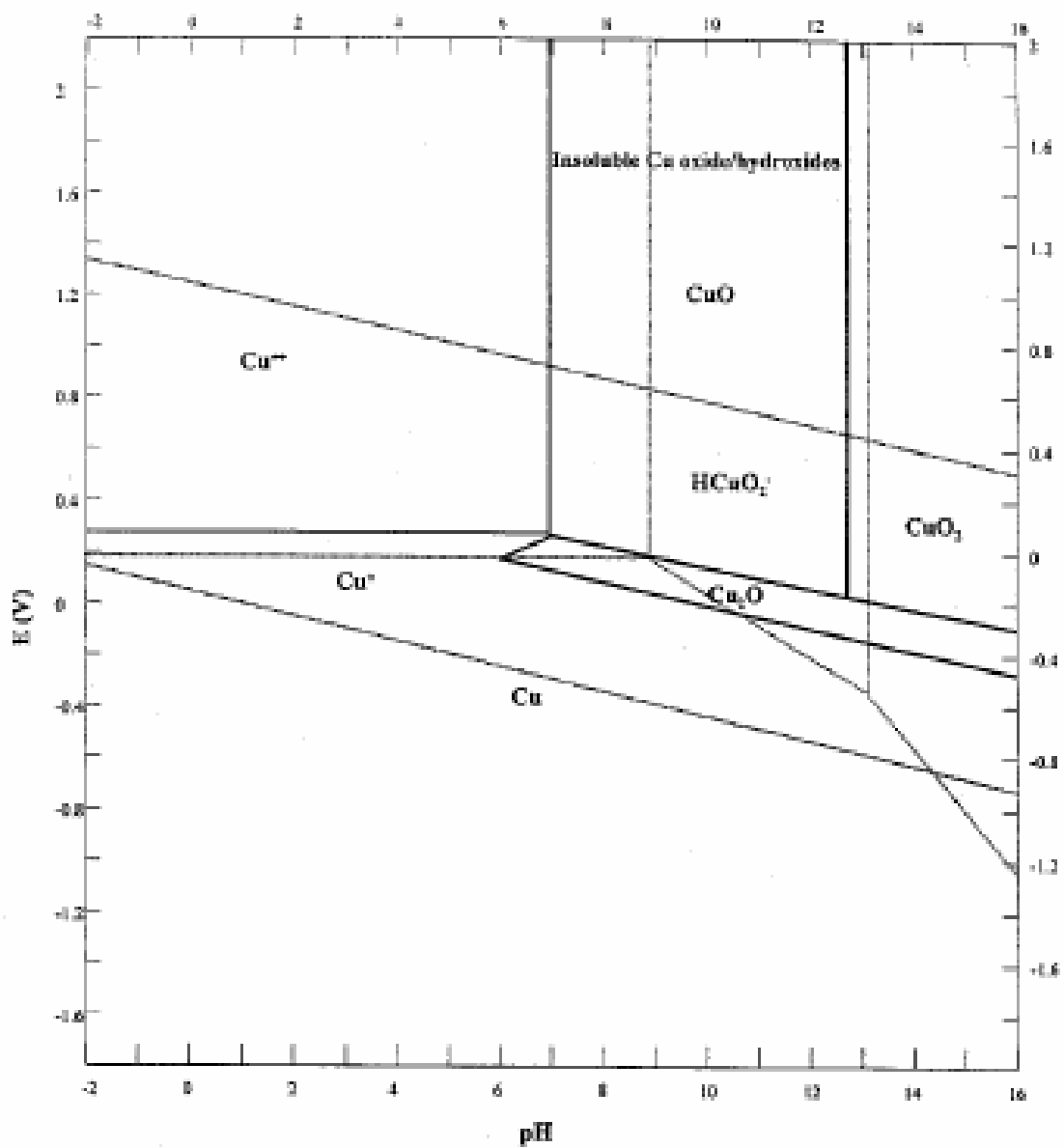
附錄 三

銅、銀之物化特性





圖：銀之 Pourbaix 熱力學平衡氧化物種圖(Pourbaix,1974)



圖：銅之 Pourbaix 熱力學平衡氧化物種圖(Pourbaix,1974)

表：Ag 與 Cu 之物化特性

項目/metal	Ag	Cu
特性	吸附氧氣，釋出銀離子，殺菌	空軌域，捕捉電子，殺菌
應用	殺菌，有機物分解	可見光，殺菌，有機物分解
屬性	貴重金屬	過渡金屬
可填充最低軌域	5s4d5p	4s3d4p
氧化態	+1，+2	+1，+2
導電度	6.3×10^7 S/m	5.8×10^7 S/m
電阻率(20 °C)	1.59×10^{-6} 歐·米	1.7241×10^{-6} 歐·米
標準還原電位	0.76mV	0.337mV
熱導度	418 W/m·s(100°C)	
熔點(°C)	909	900
表面能(mJ/m ²)	1140	1750
藥品級成本	120NT/g	12.8NT/g

