

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期末報告

不同擔體型態的 TiO<sub>2</sub> 光觸媒於光觸媒催化反應去除 CO、NO  
及 VOCs 之活性探討(第 3 年)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 98-2221-E-040-001-MY3  
執行期間：100 年 08 月 01 日至 101 年 08 月 31 日  
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：盧啟元

計畫參與人員：大專生-兼任助理人員：林吟庭  
大專生-兼任助理人員：吳庭蓉

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2 年後可公開查詢

中 華 民 國 101 年 11 月 29 日

中文摘要：光催化反應是污染物質於環境中自然降解的重要途徑，特別是藉由光感物質吸收日照光能所進行的間接性光催化反應，其優點為處理效率高、操作設備小、操作程序簡單、能源消耗少、可利用自然光等。二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)最常被使用的光觸媒，但卻有比表面積小及低反應活性的缺點。就被擔持觸媒而言，氣體分子的有效擴散係數取決於擔體的孔隙半徑，因此若能增加觸媒擔體的平均孔徑，將可：(1)提升觸媒製備過程中二氧化鈦於孔洞內的擴散行為，提高活性相於擔體上的分散性；(2)增加反應用過程時對氣體分子的吸附能力，使得中、大粒徑的氣體分子可以順利擴散至孔洞內與活性相進行催化反應，進而提升觸媒的反應效率。因此，本研究將製備二氧化鈦奈米管 TNT，Ti-CNT 及 Ti-Si 三種不同型態的二氧化鈦光觸媒，提升奈米線之結晶性質與比表面積。

第一年計畫是以商業性二氧化鈦 P25 為原料，藉由水熱法自製高比表面積的二氧化鈦奈米管，再以含浸法將金屬鉑負載於鈦管上以獲得 Pt/TNT。研究結果顯示自製之 TNT 及 Pt/TNT 對一氧化碳之光催化反應效率，於連續式之光反應條件下，皆較商業化之 P25 光觸媒佳，又以 Pt/TNT 最佳因為 TNT 具有高比表積及孔隙體積(123.4 m<sup>2</sup>/g, 0.39 cm<sup>3</sup>/g)使金屬鉑在 TNT 上分散均勻，在不同的製備參數，以 Pt/TNT (120°C, 30hr)之觸媒反應效果最好，於進料組成為 CO 500ppm, 10% O<sub>2</sub>, 常溫，空間速度為 1.79×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup> 的反應條件下，Pt/TNT 光觸媒可達 99%以上的高礦化效率。

第二年研究計畫是以水熱法製備 30%Si-70%Ti、70%Si-30%Ti 及 100%Ti 光觸媒，再輔以微波法擔持金屬製備 Pt/Si-Ti 光觸媒，接著以 CO 及 NO 為反應氣體進行光催化反應，探討不同 Si-Ti 比例、金屬 Pt 的影響，不同反應光源等因子的影響，而製備所得的觸媒以電子顯微鏡 FESEM、TEM 觀察觸媒顆粒大小及擔體表面上金屬顆粒分布情形，以 XRD 分析結晶物種，以供探討其物、化結構性質對光催化活性影響之佐證。實驗結果顯示，以水熱法改質製備之 Si-Ti 光觸媒主要結晶物種為 rutile，於光催化反應下，金屬 Pt 之添加有助於大幅提升觸媒反應效率，於可見光與紫外光為光源時，30%Si-70%Ti 與 100%Ti 之 Pt/Si-Ti 光觸媒對 CO 皆可達 99%的去除效率，然而對 NO 之去除效率較差(<20%)，本研究最佳反應觸媒與反應條件為：Pt/30%Si-70%Ti，CO 500 ppm，10%O<sub>2</sub>，空間速度 37500 h<sup>-1</sup>，常溫。

第三年研究計畫是製備 TNT、Ti-Si 及 Ti-CNT 三種光觸媒備 CNT-Ti 光觸媒，並以微波法於其上附載金屬 Pt 粒子，期望此光觸媒具較傳統光觸媒擁有較佳的光催化活性，使其於可見光下也可以進行光催化反應，接著以 CO 及甲醇為反應

氣體進行光催化反應，對不同光觸媒、不同空間速度及不同 CO 濃度作探討，實驗結果顯示，當以 CO 為反應物進行光催化反應時，Pt/TNT、Pt/Ti-Si 及 Pt/CNT-Ti 觸媒對 CO 的去除效率，以 Pt/TNT 觸媒去除效率較二者高，其去除率約 99%，並發現在  $70736\text{h}^{-1}$  如此高空間速度下，Pt/TNT 對 CO 仍然具有非常好的去除效果，因此，將以空間速度為  $70736\text{h}^{-1}$  之條件下，繼續進行 Pt/TNT 對不同 CO 濃度探討，當濃度提升為 300ppm 時仍保有 60% 的去除效率。對三種不同鈦光觸媒對甲醇去除的結果可以發現，Pt/TNT 因 Pt 粒子分散較均勻，因而提升了光催化的效果，因此，Pt/TNT 光觸媒可以有效應用在氣狀污染物之去除反應。

中文關鍵詞： 二氧化鈦奈米管、奈米碳管、SBA-15 沸石、二氧化鈦、光催化反應、水熱法

英文摘要： The object of first year is to synthesize titania nanotubes by a hydrothermal process from commercial P25, and prepared Pt/TNT catalysts by impregnation. These investigations indicated that the efficient removal of CO could be attributed to the high dispersion of Pt on the TNT ( $123.4\text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.39\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Pt/TNT((120 $\circ$  C, 30hr)) displays a high CO conversion activity of about 99%, which is superior to that of P25. The CO conversion was optimum when the reaction was performed at room temperature with an O<sub>2</sub> concentration of 10%, a CO concentration of 500 ppm, and a space velocity of  $1.79\times 10^4\text{ h}^{-1}$ . The study of second year is to prepare three catalysts (30%Si-70%Ti, 70%Si-30%Ti, 100%Ti) by the hydrothermal method, and then Pt/Si-Ti catalyst was prepared by the microwave heating method. CO and NO were chosen as the reactants for photocatalytic reaction, and the different reaction parameters were studied, such as different ratio of Si/Ti, the effect of Pt, and different light sources. The experimental results indicated that the main crystal phase of Si-Ti photocatalyst prepared by the hydrothermal method was rutile. For photocatalytic reaction, the catalytic activity was improved by the metal Pt. Under UV light or visible light, 99% CO removal efficiency was carried out over Pt/30%Si-70%Ti or Pt/100%Ti. However, the NO removal efficiency is

lower than 20%. The optimum reaction conditions for CO removal over Pt/30%Si-70%Ti were O<sub>2</sub> concentration 10%, room temperature, CO concentration 500 ppm, and space velocity 375,000 h<sup>-1</sup>.

The final study is to study the removal of gaseous pollutant over different photocatalysts under visible light. TNT, Ti-Si, and Ti-CNT were prepared in this study, and then Pt supported catalysts with higher catalytic activity were prepared by the microwave heating method. The results indicated Pt/TNT showed the higher removal efficiency than other catalysts on the removal of CO under a high space velocity of 70736h<sup>-1</sup>. When the concentration of CO was arrived at 300 ppm, the removal efficiency over Pt/TNT catalyst was 60%. On the removal of methanol over those catalysts, the results showed that Pt/TNT still presented the good performance on the removal of methanol because of high catalytic activity improved by the well dispersion of Pt particles. Thus, Pt/TNT photocatalyst showed the good potential for the removal of gaseous pollutant.

英文關鍵詞： Titania nanotube； Carbon nanotube； SBA-15；  
Titanium Dioxide； Photocatalytic reaction；  
Hydrothermal

## 摘要

光催化反應是污染物質於環境中自然降解的重要途徑，特別是藉由光感物質吸收日照光能所進行的間接性光催化反應，其優點為處理效率高、操作設備小、操作程序簡單、能源消耗少、可利用自然光等。二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )最常被使用的光觸媒，但卻有比表面積小及低反應活性的缺點。就被擔持觸媒而言，氣體分子的有效擴散係數取決於擔體的孔隙半徑，因此若能增加觸媒擔體的平均孔徑，將可：(1)提升觸媒製備過程中二氧化鈦於孔洞內的擴散行為，提高活性相於擔體上的分散性；(2)增加反應過程時對氣體分子的吸附能力，使得中、大粒徑的氣體分子可以順利擴散至孔洞內與活性相進行催化反應，進而提升觸媒的反應效率。因此，本研究將製備二氧化鈦奈米管 TNT，Ti-CNT 及 Ti-Si 三種不同型態的二氧化鈦光觸媒，提升奈米線之結晶性質與比表面積。

第一年計畫是以商業性二氧化鈦P25為原料，藉由水熱法自製高比表面積的二氧化鈦奈米管，再以含浸法將金屬鉑負載於鈦管上以獲得Pt/TNT。研究結果顯示自製之TNT及Pt/TNT對一氧化碳之光催化反應效率，於連續式之光反應條件下，皆較商業化之P25光觸媒佳，又以Pt/TNT最佳因為TNT具有高比表積及孔隙體積( $123.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ )使金屬鉑在TNT上分散均勻，在不同的製備參數，以Pt/TNT ( $120^\circ\text{C}$ , 30hr)之觸媒反應效果最好，於進料組成為CO 500ppm, 10%  $\text{O}_2$ ，常溫，空間速度為 $1.79 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 的反應條件下，Pt/TNT光觸媒可達99%以上的高礦化效率。

第二年研究計畫是以水熱法製備30%Si-70%Ti、70%Si-30%Ti及100%Ti光觸媒，再輔以微波法擔持金屬製備Pt/Si-Ti光觸媒，接著以CO及NO為反應氣體進行光催化反應，探討不同Si-Ti比例、金屬Pt的影響，不同反應光源等因子的影響，而製備所得的觸媒以電子顯微鏡FESEM、TEM觀察觸媒顆粒大小及擔體表面上金屬顆粒分布情形，以XRD分析結晶物種，以供探討其物、化結構性質對光催化活性影響之佐證。實驗結果顯示，以水熱法改質製備之Si-Ti光觸媒主要結晶物種為rutile，於光催化反應下，金屬Pt之添加有助於大幅提升觸媒反應效率，於可見光與紫外光為光源時，30%Si-70%Ti與100%Ti之Pt/Si-Ti光觸媒對CO皆可達99%的去除效率，然而對NO之去除效率較差(<20%)，本研究最佳反應觸媒與反應條件為：Pt/30%Si-70%Ti，CO 500 ppm，10% $\text{O}_2$ ，空間速度 $37500 \text{ h}^{-1}$ ，常溫。

第三年研究計畫是製備 TNT、Ti-Si 及 Ti-CNT 三種光觸媒備 CNT-Ti 光觸媒，並以微波法於其上附載金屬 Pt 粒子，期望此光觸媒具較傳統光觸媒擁有較佳的光催化活性，使其於可見光下也可以進行光催化反應，接著以 CO 及甲醇為反應氣體進行光催化反應，對不同光觸媒、不同空間速度及不同 CO 濃度作探討，實驗結果顯示，當以 CO 為反應物進行光催化反應時，Pt/TNT、Pt/Ti-Si 及 Pt/CNT-Ti 觸媒對 CO 的去除效率，以 Pt/TNT 觸媒去除效率較二者高，其去除

率約 99%，並發現在  $70736\text{h}^{-1}$  如此高空間速度下，Pt/TNT 對 CO 仍然具有非常好的去除效果，因此，將以空間速度為  $70736\text{h}^{-1}$  之條件下，繼續進行 Pt/TNT 對不同 CO 濃度探討，當濃度提升為 300ppm 時仍保有 60% 的去除效率。對三種不同鈦光觸媒對甲醇去除的結果可以發現，Pt/TNT 因 Pt 粒子分散較均勻，因而提升了光催化的效果，因此，Pt/TNT 光觸媒可以有效應用在氣狀污染物之去除反應。

關鍵字：二氧化鈦奈米管、奈米碳管、SBA-15 沸石、二氧化鈦、光催化反應、水熱法

## ABSTRACT

Photocatalytic reaction is one of the most important mechanisms of natural degradation in environment, especially in indirect photocatalytic reaction. The advantage of indirect photocatalytic reaction can be an efficient method with low equipment cost, no complicated operation processes, low energy consumption, and usage of solar energy. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is a commonly used photocatalyst, and the defects of  $\text{TiO}_2$  are small specific BET surface and low catalytic activity. In theory of supported catalyst, effective diffusion coefficients of gaseous molecules are decided by the porous diameter of the catalyst supports, while gaseous catalytic reaction. In the present case, the raising of average pore size diameter results: (1) the diffusion of  $\text{TiO}_2$  precursors into the pores are improved during the catalyst preparation, and the active sites dispersion on the catalyst would be better; (2) the medium and small gaseous molecules were easily diffused into the pores to react with active sites, as a result the adsorption capacity of the catalyst was increases and the catalytic efficiency was enhanced. In this study, we mainly focus on the preparation of various types of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, including titania nanotubes (TNT), Ti-CNT, and Ti-Si, to increase the specific BET surface and improve their crystallinity.

The object of first year is to synthesize titania nanotubes by a hydrothermal process from commercial P25, and prepared Pt/TNT catalysts by impregnation. To evaluate their catalytic activity, we reacted the TNTs and Pt/TNTs photocatalytically with carbon monoxide (CO). These investigations indicated that the efficient removal of CO could be attributed to the high dispersion of Pt on the TNT ( $123.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Pt/TNT(( $120^\circ\text{C}$ , 30hr)) displays a high CO conversion activity of about 99%, which is superior to that of P25. The CO conversion was optimum when the reaction was performed at room temperature with an  $\text{O}_2$  concentration of 10%, a CO concentration of 500 ppm, and a space velocity of  $1.79 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ .

The study of second year is part of a continuous series to prepare three catalysts (30%Si-70%Ti, 70%Si-30%Ti, 100%Ti) by the hydrothermal method, and then Pt/Si-Ti catalyst was prepared by the microwave heating method. CO and NO were chosen as the reactants for photocatalytic reaction, and the different reaction parameters were studied, such as different ratio of Si/Ti, the effect of Pt, and different light sources. Catalyst properties were analyzed by X-ray powder diffractometer (XRD), Field Emission SEM (FESEM), and Transmission electron microscope (TEM). FESEM and TEM were used to study the particle size and dispersion of catalysts, and the crystal phase was analyzed by the XRD. The experimental results indicated that the main crystal phase of Si-Ti photocatalyst prepared by the hydrothermal method was rutile. For photocatalytic reaction, the catalytic activity was improved by the

metal Pt. Under UV light or visible light, 99% CO removal efficiency was carried out over Pt/30%Si-70%Ti or Pt/100%Ti. However, the NO removal efficiency is lower than 20%. The optimum reaction conditions for CO removal over Pt/30%Si-70%Ti were O<sub>2</sub> concentration 10%, room temperature, CO concentration 500 ppm, and space velocity 375,000 h<sup>-1</sup>.

The final study is part of a continuous series of studies for the removal of gaseous pollutant over different photocatalysts under visible light. TNT, Ti-Si, and Ti-CNT were prepared in this study, and then Pt supported catalysts with higher catalytic activity were prepared by the microwave heating method. CO and Methanol were chosen as reactants for catalytic reaction on the study of different kinds of photocatalysts, different space velocities, and different of reaction concentrations. The results indicated Pt/TNT showed the higher removal efficiency than other catalysts on the removal of CO under a high space velocity of 70736h<sup>-1</sup>. When the concentration of CO was arrived at 300 ppm, the removal efficiency over Pt/TNT catalyst was 60%. On the removal of methanol over those catalysts, the results showed that Pt/TNT still presented the good performance on the removal of methanol because of high catalytic activity improved by the well dispersion of Pt particles. Thus, Pt/TNT photocatalyst showed the good potential for the removal of gaseous pollutant.

**Keywords:** Titania nanotube; Carbon nanotube; SBA-15; Titanium Dioxide;

Photocatalytic reaction; Hydrothermal



## 目錄

摘要.....	I
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 氣狀污染物的介紹與危害.....	3
2.1.1 一氧化碳(CO)生成與危害.....	3
2.1.2 氮氧化物的生成與危害.....	3
2.1.3 有機氣體的生成與危害.....	4
2.1.4 相關法令及規範.....	6
2.2 光觸媒.....	8
2.2.1 光觸媒介紹.....	8
2.2.2 二氧化鈦光觸媒光催化機制.....	9
2.3 光觸媒之改質.....	10
2-3-1 添加貴重金屬.....	11
2-3-2 添加非金屬元素.....	12
2-3-3 Ti-Si 光觸媒改質.....	12
2-3-4 CNT+Ti 光觸媒改質.....	13
2.4 二氧化鈦奈米管介紹.....	13
2-4-1 二氧化鈦奈米管特性與形成機制.....	13
2-4-2 二氧化鈦奈米管應用.....	15
2.5 觸媒的製備.....	15
2.5 文獻總結與研究方向.....	18
第三章 實驗方法及研究設備.....	19
3-1 擔體及光觸媒製備.....	19
3-2 三種光觸媒添加 PT 之改質.....	21
3-3 觸媒特性分析.....	21
3-4 光觸媒活性測試.....	23
第四章 自製奈米管 TNT 觸媒光催化氧化 CO 之評估.....	25
4-1 觸媒特性分析.....	25
4-1-1 比表面積與孔洞體積分析.....	25
4-1-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析.....	25
4-1-3 XRD 晶相分析.....	28

4-2-1 觸媒活性測試－光催化氧化 CO.....	29
4-2-2 Pt/TNTs 光催化氧化 CO.....	29
4-2-3 空間速度之影響.....	33
4-3 小結 .....	34
<b>第五章 Ti-Si 改質光觸媒光催化去除氣狀污染物之評估 .....</b>	<b>35</b>
5.1 不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 觸媒之物化特性 .....	35
5.1.1 FESEM 分析.....	35
5.1.2 TEM 分析.....	40
5.1.3 XRD 分析.....	44
5.2 活性測試.....	46
5.2.1 探討於 UV 下不同比例的 Ti-Si 觸媒對 CO 之去除效率.....	46
5.2.2 探討於 UV 下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對 CO 之去除效率 .....	47
5.2.3 探討於可見光下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對 CO 之去除效率.....	48
5.2.4 探討於可見光下 Pt/Ti-Si 於不同觸媒反應量下對 CO 之去除效率.....	49
5.2.5 探討於可見光下 Pt/Ti-Si 於不同氣體反應流速下對 CO 之去除效率.....	50
5.2.6 探討於可見光下 Pt/70%Ti-Si 長時間對 CO 之去除效率 .....	51
5.2.7 探討於 UV 下 Pt/70%Ti-Si、Pt/TNT 及 Pt/TiO <sub>2</sub> -SBA-15 光觸媒對 CO 與 NO 之去除效率 .....	52
5-3 小結 .....	54
<b>第六章 不同型態光觸媒光催化去除氣狀污染物之評估.....</b>	<b>55</b>
6-1 不同型態光觸媒之物化特性.....	55
6-1-1 TEM 分析與 BET 分析 .....	55
6-1-3 XRD 分析 .....	59
6-2 活性測試 .....	60
6-2-1 探討在可見光下不同鈦光觸媒對 CO 之去除效率.....	60
6-2-2 探討在可見光下 Pt/TNT 光觸媒於不同空間速度下對 CO 之去除效率 .....	62
6-2-3 探討於可見光下 Pt/TNT 光觸媒對於不同濃度 CO 之去除效率 .....	63
6-2-4 探討在可見光下不同二氧化鈦光觸媒對甲醇之去除效率.....	64
6-3 結論 .....	65
<b>第七章 Ti-Si 改質光觸媒光催化去除有機氣狀污染物之評估 .....</b>	<b>66</b>
7-1 不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 光觸媒之物化特性.....	66
7-1-1 FESEM 與 BET 分析 .....	66
7-1-2 TEM 與 EDS 分析.....	69
7-1-3 XRD 分析 .....	72
7-2 活性測試 .....	74
7-2-1 探討於 UV 及可見光下商業化 P25 與自製 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率.....	74

7-2-2 探討於可見光下 10% Ti-Si 光觸媒於不同空間速度下對甲醛之去除效率.....	75
7-2-3 探討於可見光下不同比例的 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率.....	77
7-2-4 探討於可見光下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率.....	78
7-2-5 探討於可見光下 Pt/10%Ti-Si 長時間對甲醛之去除效率.....	79
7-3 小結.....	80
<b>第八章 結論.....</b>	<b>82</b>
<b>第九章 計畫成果自評.....</b>	<b>84</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>86</b>

## 圖目錄

圖 2.1 光觸媒反應機制示意圖[40].....	9
圖 2.2 二氧化鈦奈米管形成機制 .....	14
圖 3.1 化學氣相沉積(CVD)設備圖 .....	20
圖 3.2 CO 及 NO 催化活性測試之設備圖 .....	23
圖 3.3 有機氣體催化活性測試之設備圖 .....	24
圖 4.1 TNT(A)(120°C, 12hrs)TEM 結構分析圖 .....	26
圖 4.2 TNT(B)(120°C,24hrs)TEM 結構分析圖 .....	26
圖 4.3 TNT(C)(120°C,30hrs)TEM 結構分析圖 .....	27
圖 4.4 TNT(D)(130°C,24hrs)TEM 結構分析圖 .....	27
圖 4.5 各種條件下製備之 TNTs XRD 分析圖 .....	28
圖 4.6 不同 TiO <sub>2</sub> 光觸媒對 CO 於反應時間內對 CO 之轉換效率 .....	29
圖 4.7 Pt/TNTs 於反應時間內之 CO 轉換率 .....	30
圖 4.8 Pt/TNTs 氧化 CO 過程中 CO <sub>2</sub> 之濃度變動 .....	30
圖 4.9 不同光觸媒之 FESEM 圖像: (a)Pt/TNT(C) (b)Pt/TNT(D) .....	31
圖 4.10 不同光觸媒之 TEM 圖像: (a)Pt/TNT(C) (b)Pt/TNT(D).....	32
圖 4.11 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)之 XRD 圖譜 .....	33
圖 4.12 Pt/TNT(C)於不同空間氣體流速對 CO 之轉換效率: (▼) 3.58×10 <sub>4</sub> h <sup>-1</sup> (○) 2.56×10 <sub>4</sub> h <sup>-1</sup> (▲) 1.79×10 <sub>4</sub> h <sup>-1</sup> (■) 0.89×10 <sub>4</sub> h <sup>-1</sup> .....	34
圖 5.1 30%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖 .....	36
圖 5.2 Pt/30%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖 .....	36
圖 5.3 Pt/30%Ti-Si 光觸媒 FESEM-EDS 圖 .....	37
圖 5.4 70%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖 .....	38
圖 5.5 Pt/70%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖 .....	38
圖 5.6 100%Ti 光觸媒 FESEM 圖 .....	39
圖 5.7 Pt/100%Ti 光觸媒 FESEM 圖 .....	39
圖 5.8 30%Ti-Si 光觸媒 TEM 圖 .....	41
圖 5.9 Pt/30% Ti-Si 光觸媒 TEM 圖 .....	41
圖 5.10 70%Ti-Si 光觸媒 TEM 圖 .....	42
圖 5.11 Pt/70% Ti-Si 光觸媒 TEM 圖 .....	42
圖 5.12 100%Ti 光觸媒 TEM 圖 .....	43
圖 5.13 Pt/100%Ti 光觸媒 TEM 圖 .....	43
圖 5.14 不同 Ti-Si 比例光觸媒 XRD 繞射分析圖 .....	44
圖 4.15 不同 Si-Ti 比例的 Pt/Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖 .....	45
圖 5.16 不同比例的 Ti-Si 觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率 .....	46
圖 5.17 不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒(未鍛燒處理)於紫外光下對 CO 之光催化去除效率 .....	47
圖 5.18 不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率 .....	48
圖 5.19 不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒於可見光下對 CO 之光催化去除效率 .....	49

圖 5.22 Pt/70%Ti-Si 觸媒於可見光下長時間對 CO 之光催化去除效率 .....	52
圖 5.23 不同型態光觸媒於紫外光下對 NO 之光催化去除效率 .....	53
圖 5.24 不同型態光觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率 .....	53
圖 6.1 奈米鈦管 TEM 圖像:(a)TNT(b)Pt/TNT.....	56
圖 6.2 Ti-Si 光觸媒 TEM 圖像:(a)Ti-Si(b)Pt/Ti-Si .....	57
圖 6.3 奈米碳管 TEM 圖像:(a)CNT-Ti(b)Pt/CNT-Ti.....	58
圖 6.4 不同鈦光觸媒 XRD 繞射圖分析 .....	59
圖 6.5 在可見光下不同鈦光觸媒對 CO 之去除效率 .....	60
圖 6.6 Pt/TiO <sub>2</sub> 進行 CO 光催化重組反應機制圖 .....	61
圖 6.7 在可見光下 Pt/TNT 光觸媒於不同空間速度下對 CO 之去除效率 .....	62
圖 6.8 在可見光下 Pt/TNT 光觸媒對於不同濃度 CO 之去除效率 .....	63
圖 6.9 在可見光下不同鈦光觸媒對甲醇之去除效率.....	64
圖 7.1 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si.....	67
圖 7.1(續) 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si.....	68
圖 7.2 不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖: (a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si.....	69
圖 7.2(續)不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖: (a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si.....	70
圖 7.3 Pt/10%Ti-Si 光觸媒 EDS 分析圖 .....	71
圖 7.4 不同 Si-Ti 比例的 Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖 .....	72
圖 7.5 不同 Si-Ti 比例的 Pt/Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖.....	73
圖 7.6 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於紫外光照射下對甲醛之光催化去除反應 .....	74
圖 7.7 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下對甲醛之光催化去除反應 .....	75
圖 7.8 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下在不同空間速度下對甲醛之光催化去除反應測 試.....	76
圖 7.9 為四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化反應.....	77
圖 7.11 Pt/10%Ti-Si 光觸媒於可見光光催化甲醛時 CO <sub>2</sub> 之生成量.....	79
圖 7.12 Pt/10%Ti-Si 光觸媒於可見光下長時間對甲醛之光催化去除反應 .....	80

## 表目錄

表 2.1 室內空氣品質建議值 .....	6
表 2.2 空氣品質標準 .....	7
表 2.3 銳鈦礦與金紅石的物理性質比較 .....	8
表 2.4 二氧化鈦奈米管之優缺點 .....	10
表 2.5 不同改質之金屬 .....	11
表 4.1 不同 $\text{TiO}_2$ 光觸媒之 BET 比表面積和孔洞體積 .....	25
表 6.1 不同含鈦光觸媒比表面積結構分析 .....	56
表 7.1 不同 Ti-Si 光觸媒比表面積結構分析 .....	66

# 第一章 前言

煙道氣中未完全燃燒的碳氫化合物 (hydrocarbon, HC)、一氧化碳 (carbon monoxide, CO) 及一氧化氮 (nitrogen monoxide, NO) 一直是高溫燃燒程序，如都市固體廢棄物焚化爐、燃煤火力發電廠、汽機車引擎等主要排放污染物種。其中 HC 與 CO 的生成是由於氣體與氣體或氣體與廢棄物間的混合不完全，使物質未能完全燃燒時所致；至於 NO，則起因於高溫環境中，由燃料中的氮與氧反應生成氮氧化物。對於此三種污染物的排放控制，CO 與 HC 所冀望的處理方式是經由氧化行為以轉換為安全且穩定的 CO<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub>O 等物種；NO 則是經由還原反應轉換為 N<sub>2</sub>。當此一“氧化”與“還原”反應欲同時進行時，可使用觸媒 (catalyst) 以促使該類反應發生並於較低的溫度下進行，進而達高轉換率、高選擇率與節省能源之目的。

傳統上應用於碳氫化合物、一氧化氮及一氧化碳催化處理之氧化/還原觸媒主要為氧化鋁擔持貴重金屬，如 Pt、Pd、Rh、Ru、Au、Ag、Cu、Co、Fe、In、Ga 等[1-10]，研究單一金屬或者添加促進劑以為雙金屬觸媒對各個污染物之氧化/還原能力，雖然藉由改變活性相物種、混合不同金屬配比確實可有效提升觸媒反應效率及降低反應所需能源(溫度、還原劑—尿素、氨氣)，然而以氧化鋁為擔體之觸媒於進行催化氧化/還原反應過程中卻遭遇了許多問題，如：水氣遮蔽效應、擔體硫酸化及高積碳性等缺點，其中(1)水氣遮蔽效應：在低溫的催化程序中，氧化 HC 所產生的水蒸氣及煙道氣中的水份，易因金屬氧化物擔體的親水性而冷凝於觸媒的微孔或中孔洞中，進而降低觸媒的催化活性；(2)擔體硫酸化：當反應溫度高於 350°C 時，若煙道氣中含有硫氧化物時，二氧化硫將因化學性地鍵結於鋁擔體基位上而形成硫酸鋁鹽類，此一硫酸化擔體由於須較高的再生溫度與較高濃度的還原氣體，而將嚴重的影響觸媒的穩定性與再生能力；(3)積碳性：於催化氧化碳氫化合物的反應過程中，常因副反應的發生而引起碳氫化合物的裂解及碳沉積於觸媒表面等行為，此將減少觸媒的生命週期；(4)能源損耗：仍須提供足夠的熱源以利催化反應進行[11-15]。

因此，仍需尋求兼具高反應活性、高選擇性、節約能源及經濟效益的處理方式。近年來光觸媒氧化技術在有機污染物的分解、水質淨化、空氣淨化及工業廢水處理上，皆顯現其優越性。曾探討測試的污染物相當多，而且以二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>) 光觸媒最常被使用，其原因主要包括：(1)鈦為地球中含量第四多的元素；(2)價格便宜；(3)二氧化鈦本身的毒性低，使用上較無安全上的顧慮；(4)二氧化鈦本身化學性質穩定，並不容易受到一般環境作用而變質等優點，所以二氧化鈦為目前光觸媒氧化技術中，最具代表性與實用性的物質。二氧化鈦光觸媒去除污染物之原理，主要是利用紫外光 (UV) 激發二氧化鈦觸媒，使其產生具有還原能力的電子與氧化能力的電洞，電子與電洞再經由化學反應，產生具有高氧化能力的

氫氧自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 或其他高活性自由基，此類自由基可直接或間接氧化污染物質，達到將污染物降解並礦化成無害之無機物、 $\text{CO}_2$  及水。然而由於二氧化鈦的低比表面積，使其在進行光催化反應時易受接觸效率的影響而降低其轉換效率，因其該如何有效的提升二氧化鈦的比表面積及活性以利光催化反應的進行，為值得研究的一個課題。

擔體二氧化鈦光觸媒是可以進行的方向之一，而後學近年來之研究主要著重在擔體材料之開發，應用化學氣相沉積法與水熱法進行奈米碳管CNT及SBA-15沸石之製備，奈米碳管為石墨層捲曲而成的中空管狀結構，孔徑均一且單根碳管與碳管間以凡得瓦力鍵結之結構；SBA-15沸石為以中性的三區塊共聚高分子界面活性劑合成具有孔徑均一、蜂巢六角形堆積結構。奈米碳管及SBA-15沸石除具有高比面積、熱穩定性佳、孔徑均一、反應惰性、疏水性等優點可克服目前觸媒所遭遇的問題外，奈米碳管與SBA-15沸石皆屬於中孔洞材料(2-50 nm)，文獻指出[16-20]，增加觸媒擔體的平均孔徑，將可：(1)提升觸媒製備過程中金屬前驅物離子於孔洞內的擴散行為，提高活性相於擔體上的分散性；(2)增加反應過程時對氣體分子的吸附能力，使得中、大粒徑的氣體分子可以順利擴散至孔洞內與活性相進行催化反應，進而提升觸媒的反應效率。後學分別以奈米碳管與沸石為擔體，採用含浸法製備奈米銅觸媒，在奈米碳管觸媒的應用上亦以成功將其應用於一氧化碳之轉換去除，降低反應所需之活化能，減少反應時熱能之提供[21]。由文獻與後學在奈米碳管與SBA-15沸石等奈米材料之研究，可知當以此二種材料做為擔體使用進行觸媒之製備時，當可改善目前二氧化鈦觸媒光催化時所遭遇到之低反應活性、高穩定性、積碳性、選擇率等問題。

另外，二氧化鈦奈米管TNT的製造與改良也是值得探討的方向之一，藉由水熱法製備二氧化鈦奈米管可以增大其比表面積及反應活性，具有不需繁複的設備及步驟即可得到大量的產物之優點，同時再使用化學還原法及含浸法，摻雜特殊金屬可以增加其光催化能力。

因此，本研究將以過往在擔體材料製造之研究為基礎，藉由改變不同製造方式、製造時間等方法開發不同型態的光觸媒(TNT,  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ , Ti-Si)，除此，亦將著重於二氧化鈦光催化觸媒的製備，藉由改變不同金屬製備程序及擔持方法以求得一可簡便快速製備，具有高選擇率、熱穩定性佳、低積碳性及高反應活性之觸媒，接著再進一步評估不同型態二氧化鈦光觸媒之催化效率，最後，評估不同反應條件下( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{VOCs}$ )所可行使之二氧化鈦轉換反應效率，以明瞭其所適用之製造流程及可行性。



## 第二章 文獻回顧

隨著對空氣污染物排放特性掌握程度趨於成熟與完備及民眾對環保意識的抬高，近年來各項管制標準除了趨於嚴格外，管制對象也漸趨於完備，但由於空氣污染物之排放特性複雜，污染情形與人類活動有關，其中以人口多寡、車輛數、工廠數及能源消耗為主要的指標，而這些指標中臺灣地區皆名列世界前茅，因此，對於人為因素所造成之空氣污染應持續加以管理。目前我國對空氣污染防治策略繼對 CO 與 NO 等氣體採取排放管制後，亦於民國 90 年起將碳氫化合物的排放檢測納入監測項目。

### 2.1 氣狀污染物的介紹與危害

在工商業與科技發達的現今社會裡，工廠林立、汽機車使用日趨頻繁，所以造成的空氣污染問題也日趨嚴重，而常見的空氣污染物有 CO、氮氧化物、硫化物、粒狀污染物、O<sub>3</sub> 等...。這些物質都會對我們人體造成健康上的危害，像是呼吸道病變、心血管病變、免疫系統、神經系統病變等疾病，有些研究發現，縱使室外空氣污染物的濃度遠低於美國環保署與世界衛生組織訂定之標準，呼吸道與心血管疾病率在上升，空氣污染物的危害造成龐大的醫療成本支出，每年約有 80 萬人此發病而亡[22]。

#### 2.1.1 一氧化碳(CO)生成與危害

一氧化碳是燃燒系統中，碳氫化合物與氧反應成 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 過程之中間產物。在富燃料 (fuel-rich) 火焰區，由於氧氣不足以使燃料完全燃燒，因此 CO 會以最終產物的型態排放到大氣之中。只有在充足的空氣與燃料充分混合且相當高的燃燒溫度情況下，CO 才能被進一步氧化成 CO<sub>2</sub>。

一氧化碳係由含碳物質在缺氧狀況下，不完全燃燒所造成，是一種窒息性氣體，無臭無味，比空氣略輕且易擴散。由於一氧化碳和血紅素的親合力約為氧的 240 倍[23]，故人體吸入一氧化碳後，一氧化碳即取代氧而與血紅素結合成一氧化碳血紅素，使運送至全身各組織之氧量減少，造成腦組織缺氧[24]，首先會出現知覺及思考力減退的現象，進而使反射動作遲緩，然後是暈眩、無力、昏昏欲睡的症狀，嚴重者會因心臟衰竭或窒息而死[25]

#### 2.1.2 氮氧化物的生成與危害

大氣中之氮氧化物來源主要包含兩部份：第一部份為自然界所排放，意指火山、

閃電及植物界所生成；第二部份為人為排放，人為排放為氮氧化物主要來源，而人為排放又可分為移動污染源及固定污染源，移動污染源又稱交通污染源，為汽、機車及飛機等燃燒燃料所排放；固定污染源大部份指的是燃煤電廠及工業製程所排放。

而氮氧化物常以一氧化氮（NO）及二氧化氮（Nitrogen dioxide，NO<sub>2</sub>）形式存在大氣中，其中NO易與空氣中之O<sub>2</sub>慢慢氧化而生成NO<sub>2</sub>，而NO<sub>2</sub>易受到陽光照射後即又分解成NO及氧分子，所以NO<sub>x</sub>中以NO佔大部分（90%以上），NO<sub>2</sub>僅佔少部分。

一氧化氮為無色、無味、不可燃、不溶於水及化學性質並不活潑之氣體。而一氧化氮於環境中為酸雨形成物質，且在陽光助長下易生成二氧化氮，會與臭氧（Ozone，O<sub>3</sub>）反應形成光化學煙霧，不僅對環境造成污染且對人體之呼吸系統等造成傷害[22]。

### 2.1.3 有機氣體的生成與危害

現今我們所生活得社會中，因為隨著人們生活水準提升，導致建築裝修度提高，製造建材的工廠所排放的廢氣，以及住家中擺放的家具、裝潢、建築材料都會含有揮發性有機化學成分，間接釋放有機汙染氣體，導致室內的空氣品質下降會對人體健康造成影響，並且人類有80%的時間處於室內[26]，包括辦公室，實驗室，家中，因此改善室內的空氣品質儼然成為本世紀最重要的議題之一。

甲醇（分子式：CH<sub>3</sub>OH）是一種無色透明液揮發的有機化合物，為最簡單的醇類，在美國是一個產量相當高的化學產品，在1998年美國的甲醇產量總計超過14億磅，其中75%為美國的市場需求。並且甲醇是多種化學物質的主要原料以及許多消費產品的組成成分，也被廣泛應用在廢水以及生活污水的處理，此外，甲醇已經作為許多車輛的替代燃料[27]。

甲醇主要的暴露途徑有吸入，攝入，以及皮膚接觸，曾經有研究指出吸入低濃度甲醇會降低人類眼睛在黑暗中的適應能力（濃度小於10mg/m<sup>3</sup>），但是目前最多的暴露都是經由攝入較多，然而，甲醇的毒性主要是經由代謝後轉變成甲醛和甲酸，急性甲醇中毒症狀有虛弱、視力模糊、噁心、頭痛等...，嚴重時會昏迷、抽搐甚至是死亡[28]。

室內甲醛污染來源可分為燃燒和游離兩方面，燃燒方面：主要是抽菸與室內燃燒源等，游離甲醛方面：主要來源是是使用尿素甲醛樹脂為黏著劑的木製產品，如：粒片板”三夾板等...而醫院之甲醛逸散，主要是由於福馬林的使用，因此在病理組織切片室與手術室常有甲醛濃度過高之情形[29]。

甲醛是一種揮發性的有機化合物，在長期處存以及高濃度下擁有高聚合性，並且因為有較強的黏合性，而去合成樹脂，包括尿素甲醛、酚甲醛、三聚氰胺甲醛[30]，常廣泛被用於裝潢材料中的合板的接著劑中，以及建材中的膠著劑中，

並且台灣又屬於海島型氣候，炎熱濕度高，甲醛會長期且持續揮發，藉由人體直接吸入以及食物、水的間接攝取，導致對人體健康造成危害，甲醛濃度在0.5-1ppm之間會使眼睛感到刺激，高於1ppm則會使喉嚨及鼻子感到疼痛[30]，在長期接觸甲醛下會引起慢性呼吸道疾病，女性月經紊亂，新生兒體質差，染色體異常，少年兒童智力下降，以及致癌，雖然甲醛是人體身上正常的代謝產物，但是如果劑量過高，則會增加中毒的危險。

甲醛進入人體途徑可分為直接接觸及經由呼吸道兩種，在低濃度甲醛曝露下會有打噴嚏及上呼吸道的過敏而高濃度的甲醛曝露會引起頭痛、呼吸困難、肺水腫甚至致死，直接接觸高濃度甲醛蒸氣或溶液，會引起皮膚變白、變硬甚至壞死，直接攝入會造成口腔、食道、胃腸的表面黏膜嚴重的刺激與疼痛循環、腎臟發生受損，且影響中樞神經系統，造成與酒精中毒相同症狀，暈眩、昏迷，甚至引發呼吸衰竭而死亡[29]。

甲苯是一種帶有芳香味道的透明無色液體，其被廣泛應用於住宅以及工業用途上。一般人以及個人職業的甲苯暴露途徑主要是透過吸入的方式。在印刷、噴漆、汽車製鞋等產業會暴露到較高量的甲苯[31]。其中汽油是最常暴露到甲苯的來源，因汽油中含有5到7%的甲苯，因此在加油站附近、交通擁擠的地區，空氣中甲苯的濃度相對地都會比較高。甲苯是一種常見的室內空氣污染物，常見於家具的黏著劑、油漆、清潔劑等。而在指甲油中就含有50%的甲苯，香菸中也含有80到100 $\mu$ g的甲苯[32]。

甲苯對人體的呼吸系統會造成刺激，因其為止滯幸的物質，很快地就會到達脂肪含量較大的器官，像是肝、甚、腦，並在短時間內造成中樞神經系統產生傷害。

## 2.1.4 相關法令及規範

表 2.1 室內空氣品質建議值  
(實施日期: 中華民國 94 年 12 月 30 日)

項目		建議值		單位
		第 1 類	第 2 類	
二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )	8 小時 值	第 1 類	600	ppm (體積濃度百 萬分之一)
		第 2 類	1000	
一氧化碳 (CO)	8 小時 值	第 1 類	2	ppm (體積濃度百 萬分之一)
		第 2 類	9	
甲醛 (HCHO)	1 小時 值		0.1	ppm (體積濃度百 萬分之一)
總揮發性有機化合物 (TVOC)	1 小時 值		3	ppm (體積濃度百 萬分之一)
細菌(Bacteria)	最高值	第 1 類	500	CFU/m <sup>3</sup> (菌落數/ 立方公尺)
		第 2 類	1000	
真菌(Fungi)	最高值		1000	CFU/m <sup>3</sup> (菌落數/ 立方公尺)
粒徑小於等於 10 微米 (µm) 之懸浮微粒 (PM <sub>10</sub> )	24 小時 值	第 1 類	60	µg/m <sup>3</sup> (微克/立方 公尺)
		第 2 類	150	
粒徑小於等於 2.5 微米 (µm) 之懸浮微粒 (PM <sub>2.5</sub> )	24 小時 值		100	µg/m <sup>3</sup> (微克/立方 公尺)
臭氧 (O <sub>3</sub> )	8 小時 值	第 1 類	0.03	ppm (體積濃度百 萬分之一)
		第 2 類	0.05	
溫度(Temperature)	1 小時 值	第 1 類	15~28	°C (攝氏)

資料來源:環保署資訊網

表 2.2 空氣品質標準

(實施日期: 中華民國 101 年 5 月 14 日)

項目	標準值		單位
總懸浮微粒 (TSP)	二十四小時值	二五〇	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (微克/立方公尺)
	年幾何平均值	一三〇	
粒徑小於等於十微米 ( $\mu\text{m}$ ) 之懸浮微粒 ( $\text{PM}_{10}$ )	日平均值或二十四小時值	一二五	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (微克/立方公尺)
	年平均值	六五	
粒徑小於等於二·五微米 ( $\mu\text{m}$ ) 之細懸浮微粒 ( $\text{PM}_{2.5}$ )	二十四小時值	三五	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (微克/立方公尺)
	年平均值	一五	
二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ )	小時平均值	〇·二五	ppm(體積濃度百萬分之一)
	日平均值	〇·一	
	年平均值	〇·〇三	
二氧化氮 ( $\text{NO}_2$ )	小時平均值	〇·二五	ppm(體積濃度百萬分之一)
	年平均值	〇·〇五	
一氧化碳 (CO)	小時平均值	三五	ppm(體積濃度百萬分之一)
	八小時平均值	九	
臭氧 ( $\text{O}_3$ )	小時平均值	〇·一二	ppm(體積濃度百萬分之一)
	八小時平均值	〇·〇六	
鉛 (Pb)	月平均值	一·〇	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (微克/立方公尺)

資料來源: 環保署資訊網

## 2.2 光觸媒

### 2.2.1 光觸媒介紹

近幾年，光觸媒常會用來去除有機的或是無機的污染物，因為他被認為是非常具有潛力的材料，然而，作為光觸媒的材料眾多，包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{SnO}_2$  等，其中二氧化鈦(Titanium Dioxide,  $\text{TiO}_2$ )在常溫常壓下物理以及化學性質非常穩定，不易與酸、鹼、一般有機溶劑等起反應，因此非常適合用來作為光催化的材料，並且  $\text{TiO}_2$  本身具有氧化能力強、價格低廉、容易製備等特點，因而被廣泛使用[33]。

在 1972 年發現在  $\text{TiO}_2$  表面照光可以裂解水生成氧氣及氫氣[34]，自此之後， $\text{TiO}_2$  被認為在環境保護上具有相當高的潛力，像是空氣的淨化、廢水處理，水的淨化， $\text{TiO}_2$  結晶型態又分為銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)、以及板鈦礦(brookite)三種，其性質見表。在高溫下，銳鈦礦與板鈦礦會進行相的轉變成為金紅石，金紅石晶體為四方晶系的氧化物礦物，是  $\text{TiO}_2$  同質三相中，最穩定且最常見的一種，而銳鈦礦的晶型是最具光催化活性的一種，較常被應用在光催化反應中，然而， $\text{TiO}_2$  固有的能帶是較寬的(3.2ev)所以在 UV 光下才能產生光催化的效果，因此，如果使用一般太陽光做為光源，能讓  $\text{TiO}_2$  產生效能的光大概只有 5%[14]，所以製備出可以在可見光下使用的  $\text{TiO}_2$  光觸媒是讓人感興趣的。

表 2.3 銳鈦礦與金紅石的物理性質比較[36]

晶型	anatase	rutile
結晶系	正方晶系	正方晶系
分子量(g/mol)	79.866	79.866
密度(g/m <sup>3</sup> )	3.89	4.25
能隙(energy gap)	3.2ev	3.0ev
熔點	高溫時轉換為 rutile	1858°C
化學安定性(HCl)	不溶	不溶
化學安定性(NaOH)	不溶	不溶

### 2.2.2 二氧化鈦光觸媒光催化機制

當光照射在光觸媒上位於價帶 (valence band) 上的電子會被紫外光的能量所激發，使觸媒表面的電子吸收足夠能量而脫離，電子會從價帶躍遷至導電帶，因而產生電子-電洞對[37]。

二氧化鈦則是利用此電子電洞對與表面接觸之 $\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{O}_2$ 會分別進行還原氧化反應，產生自由基以分解有機化合物、除臭、殺菌等作用。其中，在價帶的部分，其表面的水會和電洞產生反應生成氫氧自由基，此時，氫氧自由基和表面上的有機化合物反應，若有氧氣存在時，有機化合物之中間產物、氧氣以及氫氧自由基將會產生連鎖反應，最後生成二氧化碳和水；在導帶的部分，其電子將會進行還原反應或電子與氧生成 $\text{O}_2^-$ 之中間物， $\text{O}_2^-$ 是很好的氧化劑，同樣可以進行分解有機物、殺菌以及除臭。生成機制如下：[38-39]

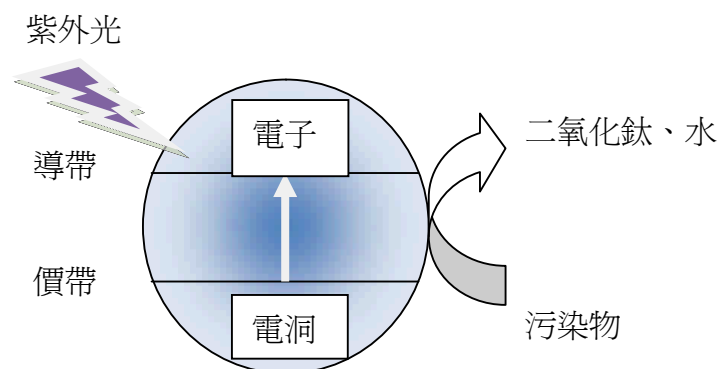
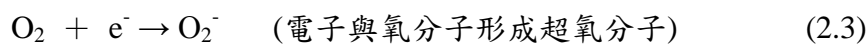
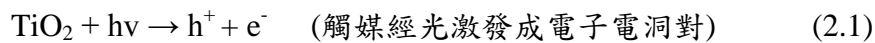


圖 2.1 光觸媒反應機制示意圖[40]

## 2-3 光觸媒之改質

擔體是影響觸媒反應活性的重要因素之一，其化學性、熱穩定性、比表面積、孔洞體積等影響。有鑒於以往傳統的二氧化鈦光觸媒，因粒徑過大、比表面積小，造成光催化活性不佳的問題，本研究即在製備出高比表面積之二氧化鈦奈米管，一種新興的奈米材料，以加大與反應物接觸之表面積且提高催化效果。二氧化鈦奈米管為一具有很高的比表面積且均勻性佳的奈米材料，利用其高比表面積來提升光催化效果。表 2.4 為二氧化鈦奈米管合成的方法與優缺點。[41]

表 2.4 二氧化鈦奈米管之優缺點

製備方法	製備原理	優點	缺點
陽極氧化法 (Anodic oxidation of titanium)	<ul style="list-style-type: none"> <li>將鈦箔片作為電極，再外加電壓使電解液蝕刻鈦箔片而形成柱狀物，經過適當溫度鍛燒，即可得二氧化鈦奈米管</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>製備方法簡單</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>二氧化鈦奈米管管徑太大</li> <li>且比表面積亦偏低</li> <li>成本過高</li> </ul>
模板法 (Template method)	<ul style="list-style-type: none"> <li>係將鈦的化合物置入模版中，並經過適當溫度處理後去除模版，即可得規則排列的二氧化鈦奈米管</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>能製備出排列規則的二氧化鈦奈米管</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>製備方法繁複</li> <li>比表面積偏低，以致實用性不高</li> </ul>
水熱法 (Hydrothermal method)	<ul style="list-style-type: none"> <li>將二氧化鈦與氫氧化鈉溶液攪拌混和均勻，再置於壓力釜中加熱至持溫數小時後，再以稀鹽酸清洗沉澱物直到濾液的pH值小於7，即可得到二氧化鈦奈米管</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>不需高溫反應處理(200°C以下)</li> <li>可控制 TNT 的晶型與顆粒尺寸</li> <li>步驟簡單</li> <li>比表面積高</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>二氧化鈦奈米管管徑大小須依合成條件做調整</li> </ul>



### 2-3-1 添加貴重金屬

在光觸媒中添加貴重金屬（如Pt、Pd、Au、Ag），主要目的是為了分離激發所生成之電子及電洞，抑制電子-電洞對再結合，增加光催化反應過程的效率。貴重金屬具有良好的帶電性容易吸引電子，當光觸媒被激發，所生成之電子因為電位差而快速轉移至金屬顆粒上，促使電子和電洞有效地分離。而光觸媒中添加貴重金屬造成表面特性的改變，能使光催化機制產生改變及增加其反應速率並加強特定產物的產率。

表 2.5 不同改質之金屬[42-46]

作者(年代)	金屬	產生機制
Wold et al(1999)	Au、Ag、Mo 和 Pd	發現添加後皆增加反應速率。分析改質後之添加之金屬，發現 Au、Ag、Pd 以金屬元素狀態存在於二氧化鈦表面，而 Mo 以氧化物之狀態存在。
Ho et al(2002)	Ag	利用溶膠-凝膠法將 Ag 摻雜於二氧化鈦光觸媒中，以進行亞甲基藍之光催化實驗，結果顯示 Ag 摻雜量為 2~4mol%之 TiO <sub>2</sub> 對其分解有較高效率，其會增加二氧化鈦光觸媒比表面積，進而增進電荷轉移及光催化效率，也會改變能隙有效吸引電子移動產生電荷作用及降低電子電洞再結合的機率。
Wenjun Liang et al (2012)	Ag.	摻雜 Ag 後，可以增加光催化的能力。
Mizukoshi et al(2007)	Pt、Au 及 Pd	利用超音波化學法將 Pt、Au 及 Pd 奈米顆粒製備於二氧化鈦光觸媒上，以乙醇還原產氫的速率，做為評估觸媒之光催化效率。研究指出，所製得之 Pt/TiO <sub>2</sub> 光觸媒由於在表面沈積較小之 Pt 顆粒（2.0 nm），因此 Pt 奈米顆粒能更有效地抑制電子和電洞再結合，使得 Pt/TiO <sub>2</sub> 光觸媒具有較佳的催化活性。
Xian-Jun et al (2009)	Pt	Xian-Jun 等人將 1.0 wt.%的 Pt 參雜於二氧化鈦光觸媒中，以乙酸還原產氫，發現適當 Pt 的量參雜於二氧化鈦中能夠增加產氫的效率，因此將有機毒性物質降解的同時也能夠產氫。

### 2-3-2 添加非金屬元素

雖然添加金屬元素可提高二氧化鈦光觸媒之反應活性，但是它的被利用性仍被限制在紫外光範圍，而且紫外光佔一般光線僅 5% 而已，所以仍無法在日常生活中普遍使用。因此，便開始有學者開始進行可見光行光觸媒之開發，其中有很大部分的研究，指出非金屬元素的添加，如硫(S)、氮(N)或碳(C)等，可將二氧化鈦中之氧原子置換為添加之原子，進而使原本能隙為 3.2eV 之二氧化鈦的已縮小至可見光範圍之能量即可使光觸媒產生電子電洞對，並進行氧化還原之光催化效應。

Wong 等人[47]利用直流磁控濺鍍法製備含氮之二氧化鈦光觸媒，隨著通入不同氮氣與氧氣流量比對摻雜薄膜的成分分析，並比較對甲基藍的分解效率，結果發現當  $PN_2/(PN_2+PO_2)$  達到 0.4 比例時，會對甲基藍有最好的去除效果，但  $PN_2/(PN_2+PO_2)$  比例過高時，反而會使光觸媒活性降低

Tian 等人[48]利用水熱法以較低溫 180°C 製備添加硫的二氧化鈦光觸媒，並藉由添加不同比例的硫來降解甲基橙，並比較其效率，結果顯示當硫的比例為 1.5% 時，對甲基橙的降解效果最佳

Wu 等人[49]利用溶膠凝膠法合成摻雜碳之二氧化鈦光觸媒，並且以低溫的方式來完成，而加入碳的二氧化鈦光觸媒擁有較大的比表面積，也可以抑制電子電洞對重組，因此在可見光下對 AO7 有較佳的光催化效果。

### 2-3-3 Ti-Si 光觸媒改質

添加適量的  $SiO_2$  得以提高  $TiO_2$  光觸媒薄膜其光催化特性，主要是添加  $SiO_2$  會增加了  $TiO_2$  薄膜的表面酸度。而  $SiO_2$  改性的  $TiO_2$  具有最高的表面酸度的提高，除可以在  $TiO_2$  薄膜表面增加對有機物的吸附外，而且表面亦形成較強的 OH 基團成為電洞的捕獲位，降低電子-電洞對的合併機率，生成強氧化性活性 OH 基，提升光催化特性。 $TiO_2$  為八面體配位結構，即一個 Ti 離子和六個 O 離子相連，而  $SiO_2$  為四面體配位結構，即一個 Si 離子與四個 O 離子相連（ $SiO_2$  中 Si-O 鍵結具有離子與共價鍵結雙重特性）。由於  $Ti^{+4}$  與  $Si^{+4}$  均為四價態，對於四面配位的  $Si^{+4}$ ，每一個 Si-O 鍵中的 O 均分 Si 提供之 4 個電子；而八面配位的  $Ti^{+4}$ ，對一個 Ti-O 鍵的 O 只能提供 4/6 個電子。當  $TiO_2$  複合  $SiO_2$  形成奈米結構後，產生大面積  $TiO_2/SiO_2$  介面。而形成 Ti-O-Si 鍵，除 O 兩端電子親合力有差異外，Ti-O-Si 鍵中之 O 接近  $Si^{+4}$  端獲得 1 個電子，接近  $Ti^{+4}$  端只獲得 4/6 個電子，當電子供給不足且分佈不對稱，即在此介面區域有較高的電子親合能，成為強的受體表面態或 Lewis 酸[50]

## 2-3-4 CNT+Ti 光觸媒改質

奈米鈦管近期來越來越備受注目是由於他本身具有很好的導電性以及物理特性，讓它具有相當大的潛力以及應用性。Yang 等人[51]利用化學氣相沉積法合成出奈米碳管，再以水熱法製備出二氧化鈦/奈米碳管複合材料，對甲基橙進行光催化降解，結果顯示親水性官能基成功建結在奈米碳管表面上，並且增加了比表面積與在水中的溶解度，也因為二氧化鈦均勻且緊密的分布於奈米碳管上，使光催化活性得到改善。

CHEN 等人[52]使用多壁奈米碳管、TTIP、titanium propoxide、titanium n-butoxide 製備奈米碳管/二氧化鈦複合材料，並利用紫外光對亞基藍進行光降解反應，結果顯示亞基藍因吸附反應、光催化降解及電子在二氧化鈦與奈米碳管上傳遞而達到去除的效果。

Zhang 等人[53]利用溶膠凝膠法合成出具有高比表面積、結構、型態完整的銳鈦礦型二氧化鈦/奈米碳管，並與純二氧化鈦比較對甲基藍在可見光與超聲波照射下的降解效果，結果顯示銳鈦礦型二氧化鈦/奈米碳管的效果明顯比純二氧化鈦來得高，此外，由於奈米碳管具有重複吸附的能力，使得銳鈦礦型二氧化鈦/奈米碳管的光催化效果比光催化效果來得更好。

## 2-4 二氧化鈦奈米管介紹

### 2-4-1 二氧化鈦奈米管特性與形成機制

減小奈米觸媒的顆粒尺寸，能夠有效提高其光催化能力。因減小觸媒之顆粒尺寸除了能增加比表面積之外，吸收光能產生電子-電動對之量子效率也會隨之增加，導電性也會隨之增加[54]。相較於其他物質，如、MnO、ZnO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等，TiO<sub>2</sub>由於易取得、具無毒性、耐腐蝕、耐高溫等優點，故應用最廣也最被期待滿[55-58]。而自從1991年以人工合成第一個人工最細的管子—奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)後，科學家發現奈米碳管具有高比表面積、導電性佳等優點。自此之後，各種材料的管狀物便為各界研究所努力的方向[59]。

目前二氧化鈦奈米管的製備方法如表2-4有下列幾種：(1)水熱法(Hydrothermal process)。(2)模版法(deposition with templates)。(3)陽極氧化法(anodic oxidation of titanium)等方法。水熱法由於有不需高溫反應處理(200°C以下)、可控制TNT的晶型與顆粒尺寸、步驟簡單、比表面積高等優點，故本研究中採水熱法來製備二氧化鈦奈米管。水熱法為日本學者Kasuga於1998年將二氧化鈦與10 N的氫氧化鈉溶液攪拌混和均勻，再置於壓力釜中加熱至110°C持溫20小時，最後再以稀鹽酸清洗沉澱物直到濾液的pH值小於7，即可得到二氧化鈦奈

米管[58]。由於水熱法的製備方法簡單，且所合成之二氧化鈦奈米管管徑大小可依合成條件調整，且具有高比表面積，故在作為觸媒、觸媒載體或光觸媒電極都具有商業化的潛力。而如前文所述我們知道二氧化鈦最常見之結晶型有銳鈦礦晶相(anatase)和金紅石晶相(rutile)，而二氧化鈦奈米管之結晶相結構之所以不同，可能是水熱的方法、合成條件和酸洗處理的差異所造成[41]。

目前對二氧化鈦奈米管的形成機制尚未確定，Kasuga 推測 Ti-O-Ti 鍵結在高溫高濃度 NaOH<sub>(aq)</sub>下會被破壞而形成 Ti-OH 及 Ti-O-Na 進而連成一層層的平面中間產物，在使用 HCl(aq)酸洗及去離子水清洗後，進行離子交換再次形成 Ti-O-Ti，此過程中因 Ti-O-Ti 鍵長縮短及 Ti-O-Na 的斥力導致蜷曲，而形成一圈圈的奈米管[60]。Yao 等人[61]認為當溫度高於 90°C，anatase 層狀中間產物將會開始捲曲，Wang[62]認為在高溫鹼溶液處理下，立體的二氧化鈦晶體會先形成平面二氧化鈦片，最後在蜷曲成管狀結構。Wang 等人發現 anatase 相比 rutile 相較容易形成奈米管，而且提出二氧化鈦經水熱處理後形成二維的平板結構再於清洗時因彎曲而形成二氧化鈦奈米管的假設，其中奈米管的軸向為 anatase 相二氧化鈦的[010]方向。Seo[63]等人指出二氧化鈦中以 anatase 晶相較容易形成管狀結構：這是因為 anatase 的表面能量小於 rutile，較容易在強鹼環境的加熱過程中形成片狀的中間產物，進而蜷曲形成奈米管狀。形成機制如圖 2.2 所示。

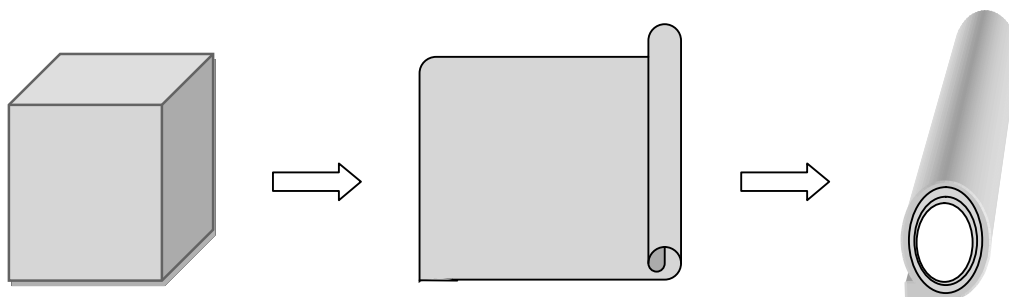


圖 2.2 二氧化鈦奈米管形成機制

水熱法合成二氧化鈦奈米管固然可以得到高比表面積，但自 Kasuga 用水熱法合成奈米管之後，各界對於二氧化鈦奈米管所研究的結果在其結構或形成機制仍有許多爭議的地方。就奈米管之晶型研究中，Kasuga 等人認為奈米管的結晶結構應該為 TiO<sub>2</sub> 奈米管[64]，而 2003 年由 Yang 等人所提出 A<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (A = Na 或是 H)，為另一種奈米管結晶結構[65]。同年由 Du 等人所鑑定得到又另一種奈米管結構為 H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O[66]。2004 年另外一個研究群 Nakahira 等人發現奈米管的結構為 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>·H<sub>2</sub>O [67]。另一群學者研究群重覆 Du 研究群的實驗方法，卻發現奈米管的結構應該是 lepidocrocite (纖鐵礦結構) H<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4□x/4</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [55]。可見二氧化鈦奈米管的結構至目前為止仍是一項受到矚目的研究焦點。

依據 IUPAC (國際理論與應用化學聯合會) 定義，將多孔性材料依照大小分成三類：[68]

巨孔洞(macropore)： > 50nm

中孔洞(mesopore)： 2~50nm

微孔洞(micropore)： < 2 nm

二氧化鈦奈米管其具管徑具孔洞的結構，是使其比表面積增大的原因之一外，二氧化鈦奈米管之外徑大小屬於中孔洞材料，利於與小分子反應物的催化。本研究以氮氣等溫吸附/脫附儀來分析自製之二氧化鈦奈米管的孔洞體積以及比表面積。

#### 2-4-2 二氧化鈦奈米管應用

二氧化鈦奈米管(TNTs)擁有很高的比表面積且均勻性佳，適合作為酶固定化(enzyme immobilization)，光分解水(photolysis of water)，太陽能電池(solar cells)，抗菌(anti-bacterial)以及光催化反應(photocatalytic reaction)，產氫(H<sub>2</sub> production)等。而也有許多運用批次反應(batch reaction)來去除氣狀污染物和廢水之處理。

Jing 等人[69]利用溶膠凝膠法製備二氧化鈦奈米管以及二氧化鈦奈米顆粒，對於大腸桿菌進行抗菌能力的比較，製備出之二氧化鈦奈米管直徑約為 5nm、管壁厚度約為 1nm，結果顯示二氧化鈦奈米顆粒在紫外光照射下對於大腸桿菌的抗菌效果較佳，然而兩者在黑暗中的抗菌效果大致相同，並且得知隨著二氧化鈦奈米管以及二氧化鈦奈米顆粒的濃度增加，大腸桿菌生菌速率則隨之減少。

Xu[70]等人利用吸附鍛燒法與濕式含浸法將氧化銅附著於二氧化鈦奈米管上，製備成 2 種氧化銅-二氧化鈦奈米管，利用二氧化鈦奈米管反應 5 小時後，使用鍛燒法所製成的氧化銅-二氧化鈦產氫的速率為 7.9ml min<sup>-1</sup>，使用濕式含浸法的氧化銅-二氧化鈦產氫速率為 7.1ml min<sup>-1</sup>，而效果也比 P25 好上許多。因 2 種氧化銅-二氧化鈦奈米管具有 1 維管狀結構、高表面積以及銅密集分散在表面上的特性，使其具有較好的產氫效果。

#### 2-5 觸媒的製備

就理論而言，被擔持金屬觸媒的催化活性強烈地取決於顆粒的尺寸與形狀。其中金屬觸媒由於能獲得相當大量的顆粒表面積以進行催化反應，因而能擁有相當高的催化活性。因此，新穎的觸媒結構製備方法及奈米結構的分析技術便成為如何了解奈米觸媒的關鍵因素。傳統上，觸媒的製備方法包含有共沉澱法或含浸法；此類方法的缺點在於對觸媒顆粒的形狀與尺寸皆控制不易。因此近年來，不論在奈米觸媒/奈米材料的新合成方法上，或新的奈米結構分析方法等研究上均大幅地投入相當地研究人力，其結果亦已相繼地發表於期刊論文中。製備方式可

被分為三大類:氣相凝結法 (gas-condensation-based)、機械合金法 (mechanical alloying-based) 及化學溶液合成法 (solution-chemistry-based)。茲將就可簡易大量製備的化學溶液合成法回顧如下[71]:

(1) 沉積—沉澱法

藉由改變金屬與擔體上正負電價使金屬沉積吸附時不至於太強烈而造成聚集,也不因吸引力太弱而負載效果差。在金觸媒製備時,調整氯金酸溶液 pH 值超過 6 以上使金離子在溶液中由  $AuCl_4^-$  轉變成  $Au(OH)_nCl_{4-n}^-$  ( $n=1-3$ )[72], 且使懸浮擔體溶液 pH 值稍低於等電點使擔體表面正電荷略多於負電荷,如此在兩液體混合反應時,帶負電之金離子則因擔體微弱正電荷的吸引而沉積於表面但因正電荷不多吸引力不強,不至於集結於擔體表面形成大顆金粒子。調節氯金酸溶液 pH 值溶液部分有人使用尿素來代替氫氧化鈉,因尿素在 353K 下分解,使其產生氫氧基,藉此來改變氯金酸水溶液的 pH 值,在此過程中,整個液相中氫氧基濃度非常均勻同時保持在較低的程度,而製備出分散性更佳的觸媒。許多反應已證實此方法優於共沉澱之處在於所有活性金屬能附著在擔體表面不至於被包埋而失去活性[73]。

(2) 含浸法

含浸法是最早、最傳統也是最簡單製備奈米金觸媒的方法,主要是要將少量金屬晶體均勻分散在多孔而內外面積大之擔體上,以配製擔體-金屬觸媒 (supported-metal catalyst)。常使用的鹽類是氯金酸 (chloroauric acid,  $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$ )、氯鉑酸 ( $H[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ ) 或是氯化金 (auric chloride,  $AuCl_3$ ) 等,含浸的擔體大都為二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂等,含浸過程中大多用水溶液,將擔體懸浮在鹽類溶液中,之後取出乾燥,其中之陰離子在加熱的處理步驟中很容易除去而形成金屬氧化物,再利用高溫鍛燒及通氫氣還原成金屬附於載體上。一般對粒狀載體 (granular) 之含浸步驟為 (I) 從多孔性載體中除去氣體, (II) 利用溶液進行含浸, (III) 除去多餘之溶液, (IV) 乾燥及 (V) 鍛燒。

學者[74] 指出: 擔體中孔洞分佈和表面積的大小是影響含浸過程中金屬分散度的主要因素,孔洞的大小影響金屬離子進出孔隙的難易程度,而表面積的大小則是決定了金屬離子所能分散的程度,除此之外,含浸的時間及和含浸溶劑的特性(包含表面張力及粘度等性質)也會影響金屬分散度的因素。所以含浸法製備之觸媒金屬顆粒大小分佈較廣,不利於反應活性對金屬顆粒大小靈敏之反應[75]。

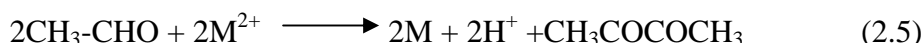
(3) 水熱法: 該方法是透過金屬或沉澱物與溶劑介質 (可以是水或有機溶劑) 在一定溫度和壓力下發生水熱反應,直接合成化合物粉末;該方法的最大優點是由於避開了前驅體的鍛燒過程,因而粉末中不含硬團聚,所得粉末的繞結性極佳。

(4) 溶膠-凝膠法: 以易於水解的金屬結合物 (無機鹽或金屬醇鹽) 為原料,使之在某種溶劑中與水發生反應經過水解和縮合過程逐漸凝膠化,再經乾燥和鍛燒以得到所需的氧化物奈米粉末。該方法所得的粉末其粒度小且組成份均勻、團聚強度亦低;唯金屬醇鹽原料昂貴,且操作複雜,因此推廣應用受到限制,目

前仍處於實驗室研究階段。

- (5) 溶劑蒸發法：透過加熱直接將溶劑蒸發，隨後溶質從溶液中過飽和析出，使溶質與溶劑分離。但這只適用於單組成成份溶液的乾燥；對多組成成份體系而言，由於各組成成份在溶液中未存在溶解度的差異，因而蒸發的各個溶質析出的先後順序不同，因而造成成份分離，使體系失去化學均勻性。
- (6) 電解法：包括水溶液和熔融鹽電解。用該方法可製得一般方法不能製備或很難製備的高純度金屬奈米粉末，特別是電負度大的金屬粉末。
- (7) 多元醇法

多元醇法(polyol method)係化學還原法中的一種，因所使用的用溶劑為多元醇，故又命名為多元醇法，一般醇類多選用乙醇、乙二醇及丙三醇為主。此方法為以離子溶液金屬前驅物，在加入等體積之醇類作為還原劑。在多元醇法合成金屬微粒的過程中，因為醇類會被氧化成為酮類，故醇類除了作為反應的溶劑外，亦扮演著還原劑的角色[76]，因此不需額外添加還原劑。已有學者[77]利用實驗證明乙二醇反應機制如下。



其中 M 為任意金屬，乙二醇需先轉變成醛類才具備有還原性，因為醛類是一種非常不穩定的中間產物，在有氧化劑的存在下，極易被氧化形成較穩定之酮類。通常藉由外界提供能量以加速醇類轉變成醛類之反應速率。醇類轉變所生成的醛類會被溶液中均勻分散的金屬離子所消耗，此時氧化還原反應就會伴隨發生，乙二醇便會將金屬微粒給還原出來。

多元醇法的金屬離子還原發生三步驟為：核心形成、粒子成長及顆粒聚集[78]。在還原劑充足情況下，金屬微粒之形成首先需克服成核之能量障礙，接著是被還原形成金屬粒子的成長，最後隨著還原時間的增加，金屬顆粒會有聚集的現象發生。所以在粒子成核與成長的程序中，控制反應物濃度、反應溫度與反應時間等控制變因，皆會影響粒徑的大小分佈。而由此法所獲得金屬粉末，視其反應條件，成品粉末尺寸在 nm 到  $\mu\text{m}$  之間。Kurihara 等學者 [76]發現晶粒會隨著反應時間和溫度增大而增大。因為成核的數目和還原速率會隨溫度增加而增加，故可藉由調節溫度以控制粒子的尺寸。保護劑的添加除了可以避免粒子產生凝聚或燒結現象發生，並可控制粒徑大小。因為保護劑分子中某些官能基，例如：-CN、-SH 等，可與金屬之間形成鏈結，吸附在粒子表面，因而多半也會抑制粒子的成長，便可獲得粒徑較細微且均一的奈米粒子。目前最常使用的保護劑為 PVP(polyvinylpyrrolidone)。

## 2-5 文獻總結與研究方向

近年來，半導體觸媒的異相光催化反應在環境污染防治研究上相當廣泛，其中奈米二氧化鈦因具有高活性、化學穩定性、無毒性及容易取得之優點，故應用性極具潛力，有鑒於以往傳統的二氧化鈦光觸媒，因粒徑過大、比表面積小，造成光催化活性不佳的問題，本研究即在製備出高比表面積、具孔道之二氧化鈦光觸媒材料，利用此優勢增加對反應物碰撞與接觸的面積，使催化效果更好。在本計劃第一年中，將自製二氧化鈦奈米管TNT，利用水熱合成法來製備出二氧化鈦奈米管TNT，期望製備出具有均一孔徑，高表面積及多孔隙率特性的TNT，改善二氧化鈦的結構以能有效提升二氧化鈦奈米管的光催化反應效率。第二年將延續第一年之研究，持續製備不同型態之光觸媒材料應用於連續式之光催化反應系統，以水熱法製備含Ti之多孔洞型矽材料，將其應用於氣狀污染物之去除，同時，將此光觸媒進一步的與TNT與TiO<sub>2</sub>/SBA-15材料比較，評估其對NO、CO等氣狀污染物之光催化去除效率。第三年則以二氧化鈦光觸媒為基礎，製備出三種不同型態的光觸媒—TNT、Ti-Si、CNT/Ti，探討以鈦為基礎並加以改質後之三種光觸媒對氣狀污染物的去除效果，去尋得一適合的二氧化鈦光觸媒可將其應用於氣狀污染物之去除。



## 第三章 實驗方法及研究設備

### 3-1 擔體及光觸媒製備

#### 1. TNT 之製備

TNT的製備，為以商業化之P25為鈦源，製備步驟如下：

- (1) 稱取適量之P25加入NaOH溶液
- (2) 待均勻攪拌後，以水熱法於120度進行反應
- (3) 將 TNT 反應物抽濾至中性，乾燥之

#### 2. Ti-Si 光觸媒製備

Ti-Si 光觸媒之製備方式為水熱合成法，以三區塊聚合物P123 (EO20PO70EO20) 為模板，將P123 加入鹽酸溶液中並放置於室溫，利用磁石攪拌溶解後，按照Ti/Si 比例70%將TEOS 與TTIP 加入溶液中，充分混合後置於烘箱反應時間為24 小時，以水浴法冷卻，接著以二次水過濾清洗，所得產物最後經500°C 高溫煅燒以移除P123，Ti-Si 光觸媒的製備步驟如下所示：

- (1) 將高分子之poly(ethylene glycol)-block poly(-propylene glycol)-block poly(ethylene glycol)與HCl 混合並攪拌均勻
- (2) 攪拌均勻後加入鈦前驅物TTIP 與矽源並加以攪拌
- (3) 攪拌後稀釋並過濾，放入高壓反應器裡反應
- (4) 鍛燒

#### 3. SBA-15 之製備

SBA-15 之合成乃以 P123 聚合物為模板，以 TEOS 為矽源進行水熱合成製備，製備步驟包含：

- (1) 先將 P123 加入 HCl 溶液中，待攪拌溶解後加入矽源 TEOS
- (2) 將混合液置於 100°C 下以進行水熱反應，加速其生成
- (3) 將反應後之產物以去離子水清洗過濾，再將其產物放入烘箱烘乾
- (4) 將乾燥之產物以高溫鍛燒以移除模板

#### 4. CNT 製備

本研究使用之奈米碳管，為使用 CVD 法進行製備，製備方法乃參考自表 2-3 所列之文獻，使用觸媒於無氧環境中，以乙炔為碳源成長奈米碳管。圖 3.1 為 CVD 設備圖。使用 CVD 法成長 CNT 步驟簡述如下：

- (1) 將灑佈好奈米粒子之基板由活動閥門 G 放入石英管中
- (2) 將機械 PUMP 啟動，抽真空計至一穩定為止。
- (3) 再通入一定量的氮氣，將高溫爐溫度提升由室溫至 550°C 後，再注入氫氣並維持數十分鐘。此時石英管中含有氫氣及氮氣。

- (4) 關閉氫氣，並將溫度提升至  $800^{\circ}\text{C}$  後，注入乙炔，並維持 60 分鐘以上。
- (5) 關閉乙炔，並將高溫爐的溫度調降到室溫。待溫度冷卻。



圖 3.1 化學氣相沉積(CVD)設備圖

### 3-2 三種光觸媒添加 Pt 之改質

#### 1. Pt/TNT、Pt/Ti-Si

Pt/TNT、Pt/Ti-Si 乃以微波法製備：

- (1) 以適當的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  為前驅物得到含 Pt 金屬量為 0.5 wt% 之觸媒。
- (2) 加入乙二醇充分攪拌均勻
- (3) 與光觸媒充分攪拌後再以微波處理
- (4) 微波後以酒精沖洗，放入烘箱烘乾。

#### 2. Pt/CNT-Ti

- (1) 以適當的 TTIP 為前驅物得到含 Ti 量為 70% 之觸媒。
- (2) 含浸之過程中，加熱溶液並持續攪拌至液體完全蒸發。
- (3) 所剩之物於  $110^\circ\text{C}$  乾燥，而後通入氮氣鍛燒於  $400^\circ\text{C}$  鍛燒進而得到 CNT-Ti。
- (4) 再以第 1 點所提之微波法添加 Pt
- (5)

### 3-3 觸媒特性分析

#### (1) X 光射線繞射分析 (XRPD)

XRPD 分析於材料科學上之應用非常廣泛，包括晶相之定性與定量分析、晶粒度、組織結構測定與結晶度分析等。X 光繞射不僅是一種非破壞性之分析方法，甚至可於不同分析條件下，如高溫、低溫、低壓、真空等特殊環境下進行分析研究，意即可對材料進行現場環境分析。因此 X 光繞射法是一種既簡便又具多項功能之分析利器。

觸媒表面之活性相晶體結構可由 X 光粉末繞射儀 (MAC Science, MXP18, Japan) 進行分析；該儀器選用  $\alpha\text{CuK}$  為輻射靶，繞射角度為  $20\text{-}60^\circ$ ，繞射速率  $4^\circ/\text{min}$ 。晶體之 X 光繞射實驗提供兩項重要訊息：一是繞射峰之位置  $2\theta$ ，二是繞射峰之強度 (Intensity)。前者訊息提供了晶體之形狀大小，即晶格參數之資料；後者訊息則提供了晶體內部組成原子種類及位置之資料。隨材料之晶體結構與組成變化，每個晶體此兩項資料各不相同，因此可以利用 X 光之繞射分析決定材料係屬於那一種礦物晶體或是結晶材料。

#### (2) 比表面積分析儀

比表面積分析儀 (High Resolution Surface Area and Porosimetry Analyser)，比表面積之測定對觸媒活性而言為一重要指標，比表面積之大小影響觸媒與氣體接觸之情形。

本實驗選擇氮吸附測定法 (Nitrogen Surface Area) 進行比表面積之測定，以  $-196^\circ\text{C}$  ( $77\text{K}$ ) 之氮氣等溫吸附/脫附進行測量，樣品進行分析前需先經  $110^\circ\text{C}$  以上加熱 10 小時之前處理以移除水汽與雜質。

本研究係於定容下利用氮氣做物理吸附，藉由重複升高或降低系統之壓力或溫度，使觸媒發生循環之吸附和脫附，並帶入 Brunauer Emmett Teller method (BET)總比表面積分析法來獲知樣品之總孔洞體積、比表面積、孔洞型態分析、及平均孔洞大小等數據，該方法係Langmuir 吸附為基礎，然後將其推廣為多層吸附。微孔表面積係使用 t-plot 分析法，利用 Harkin-Jura 方程式  $t = [13.99 / (0.034 - \log(P/P_0))]^{0.5}$  [Lippens and Boer, 1965] 並選用  $t = 3.5 - 5 \text{ \AA}$  所得；中孔洞體積分佈則依據Barrett-Johner-Halenda [Barrett et al., 1951]所發展之BJH方法，基於脫附模式可計算求得8.5至1500.0 Å孔徑範圍內之累積孔洞體積；微孔孔洞體積分佈係根據MP法，可求得小於20 Å孔徑範圍內之累積孔洞體積。

### (3) 觸媒表面型態分析 (SEM-EDS)

本研究分別以FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)、EDS探討觸媒表面型態以及分析觸媒表面元素。FESEM較SEM具有更高之解析度，由於接收物體表面所釋出之電子作為成像依據，加上景深長，對於物體表面三度空間之微細結構之觀察，提供了非常真實而方便之研判。電子束撞擊樣本後，產生之訊號由偵測器接收，並經過轉換放大後顯示於螢光幕上，真空系統則維持鏡柱之高度真空。EDS為電子顯微鏡附加之重要工具，可於電子顯微鏡觀察特定顯微組織下，探測其固體材料選區之化學元素組成定性分析，分析原理為利用電子束打到固體材料試樣，使之激發放出X-ray，再藉由X-ray之能量與強度大小來鑑定觸媒元素成分。

### (4) 微細結構分析-穿透式電子顯微鏡 (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscope)之倍率及解析度皆大於SEM，常應用於深層分析，本實驗所製備CuCo雙金屬觸媒可藉由TEM觀察其活性相結晶大小、金屬顆粒形狀、粒徑大小及其分散情形。首先將少量觸媒粉末置於乙醇溶液中，經超音波震盪器分散均勻後，滴在帶有碳膜之電鏡用銅網上，待乙醇揮發後，放入電鏡樣品台觀察。

該儀器之電子穿透電能約為200KV，電子經電子槍發射後，經電場加速通過一個聚光器、樣品觸媒及磁鏡系統，係利用電子成像之繞射對比(Diffraction Contrast)，作成明視野(Bright Field, BF)即用物鏡孔徑(Objective Aperature)遮擋繞射電子束，或暗視野(Dark Field, DF)，即用物鏡孔徑遮擋直射電子束僅讓繞射電子束通過成像，並配合繞射圖樣進行觀察。

TEM於材料科學研究領域中，已被廣泛而充分地發揮其多功能特性，舉凡金屬材料、陶瓷材料、電磁材料、複合材料及高溫超導材料等，皆有利用實例，其主要功用歸類為：一、形象(Morphology)觀察方面，對材料結構有敏銳分辨力；二、微細結構之觀察(晶格影像)；三、可進行結構性缺陷的特性分析。

### 3-4 光觸媒活性測試

本實驗裝置之主要設備分為下列幾個部分：(1)氣體調配系統；(2)觸媒反應器；(3)線上即時氣體分析系統。進行活性測試時，首先由氣體系統配製所需的反應氣體種類及濃度，調配完成之氣體經由氣體混合槽均勻混合後送入觸媒反應器進行活性測試，經觸媒反應完之出口氣體再經由氣體分析儀進行線上即時分析並記錄於電腦上。光催化氧化活性測試為於一大氣壓下、照射紫外光，穩定的進行反應。反應器為內徑18mm之石英管，而觸媒為盛裝於石英管內之過濾板上。並將此石英反應管照射365nm之紫外光線，接著再使用質量流量計配製氣體的濃度，而進出石英反應管之CO、NO、CO<sub>2</sub>及有機氣體之濃度則由GC熱導偵測器測(Gas Chromatograph / thermal conductivity detector) (Agilent GC7890N)、多用氣體監視器(MX6/ISC)及氣體偵測器MIC-800監測。氣體轉換率為比較進出反應管時，空氣污染物的消耗量來做計算。完整反應系統如圖3.2及圖3.3所示

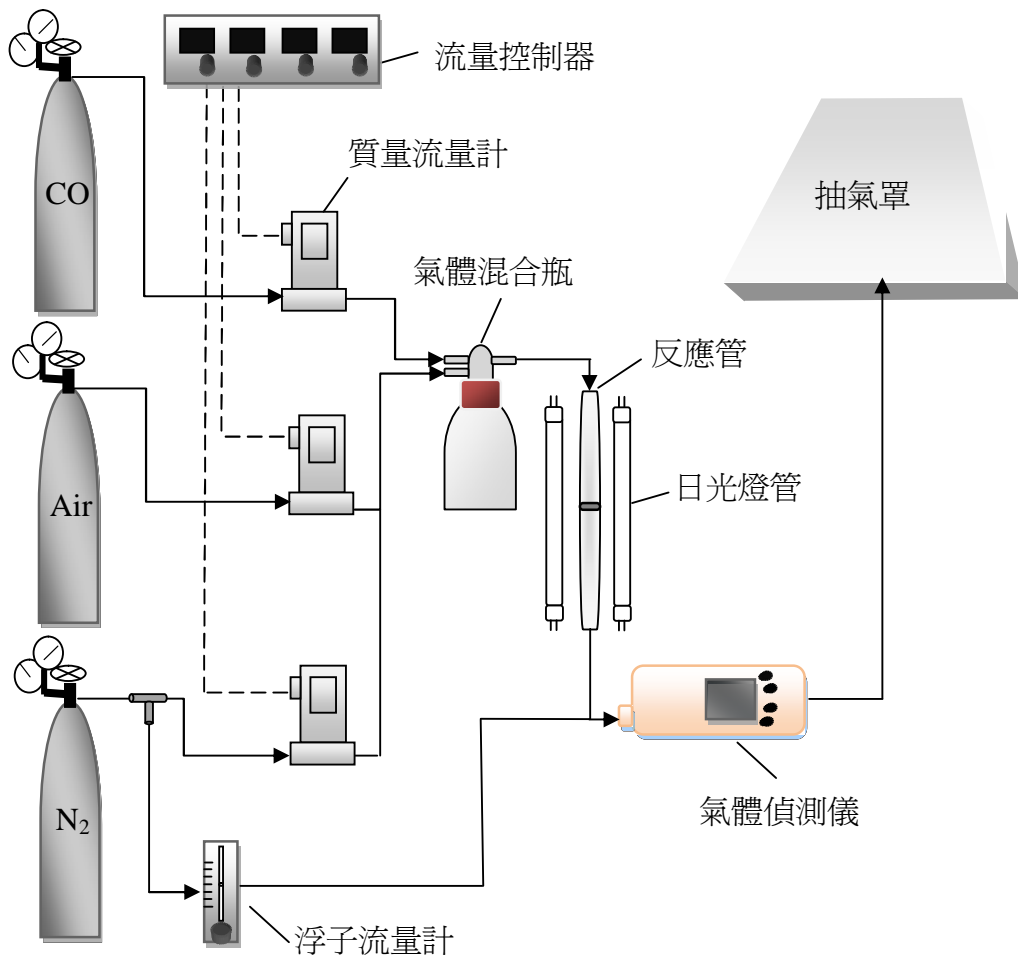


圖 3.2 CO 及 NO 催化活性測試之設備圖

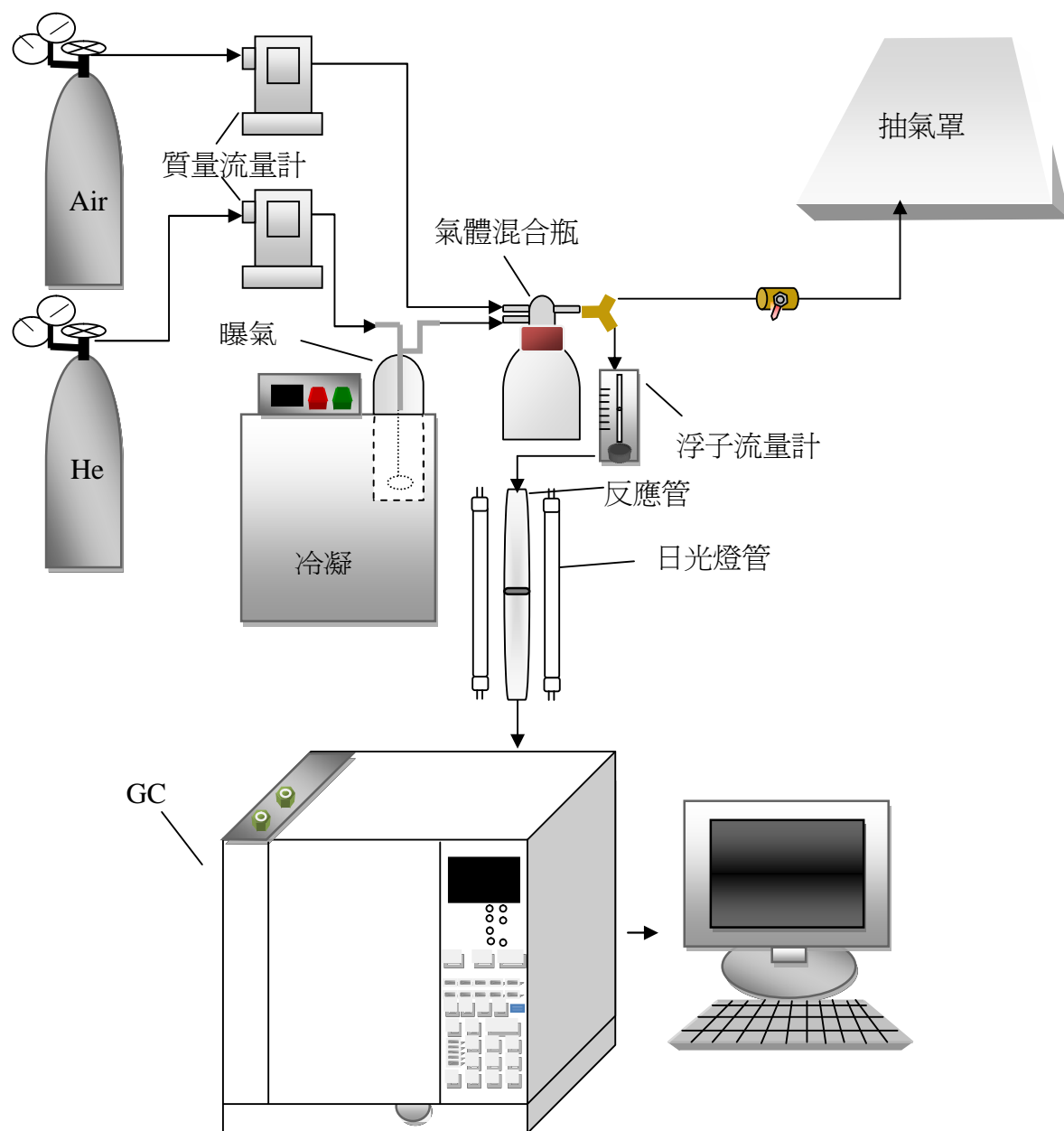


圖 3.3 有機氣體催化活性測試之設備圖

# 第四章 自製奈米管 TNT 觸媒光催化氧化 CO 之 評估

## 4-1 觸媒特性分析

### 4-1-1 比表面積與孔洞體積分析

而這不同參數所製備的四種 TNTs- TNT(A)(120°C,12hrs)、TNT(B)(120°C,24hrs)、TNT(C)(120°C, 30hrs)以及 TNT(D)(130°C,24hrs)所相對應的等溫線和商業化 P25 的比較於表 4.1 中,就孔洞體積由大到小之順序為:TNT(D) ( $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) > TNT(C)( $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) > TNT(B) ( $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) > TNT(A)( $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) >> P25 ( $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。同樣的,比表面積(BET)由大至小之順序為:TNT(D) > TNT(C) > TNT(B) > TNT(A) > P25。最大之比表面積值為  $282.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。這些結果顯示所製備的 TNTs 的具有高比表面積和孔洞體積。且由表 4.1 可知,此 TNT(C)和 TNT(D)皆優於 TNT(A)和 TNT(B)。在以往的研究文獻中,由  $\text{TiO}_2$  所製備之 TNTs 其比表面積 (specific surface area,  $S_{\text{BET}}$ )值約  $250\text{--}500 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 而本研究 TNT(D)之比表面積值 ( $S_{\text{BET}}$ )正屬於此區間範圍。

表 4.1 不同  $\text{TiO}_2$  光觸媒之 BET 比表面積和孔洞體積

TiO <sub>2</sub>	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)
P25	50.0	0.06
TNT(A)	84.1	0.31
TNT(B)	114.7	0.36
TNT(C)	123.4	0.39
TNT(D)	282.9	0.62

### 4-1-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

以 TEM 分別對四種不同條件所製備的 TNT 進行微結構觀察,如圖 4.1-4.4。由圖中我們可以觀察到,TNT(A)、TNT(B)、TNT(C)在同為 120°C 下隨著水熱時間的增加(12hrs, 24hrs, 30hrs),其中空管狀之形成愈加明顯;而當於 130°C,24hrs TNT(D)的水熱條件之下則將  $\text{TiO}_2$ -P25 完全生成二氧化鈦奈米管,如圖 4.4。此 TEM 微結構分析結果對照於表 4.1,P25 與各鈦管之 BET 比表面積與孔洞體積大

小可發現，隨著鈦管漸漸的成形，其比表面積與孔洞體積也隨之增加。

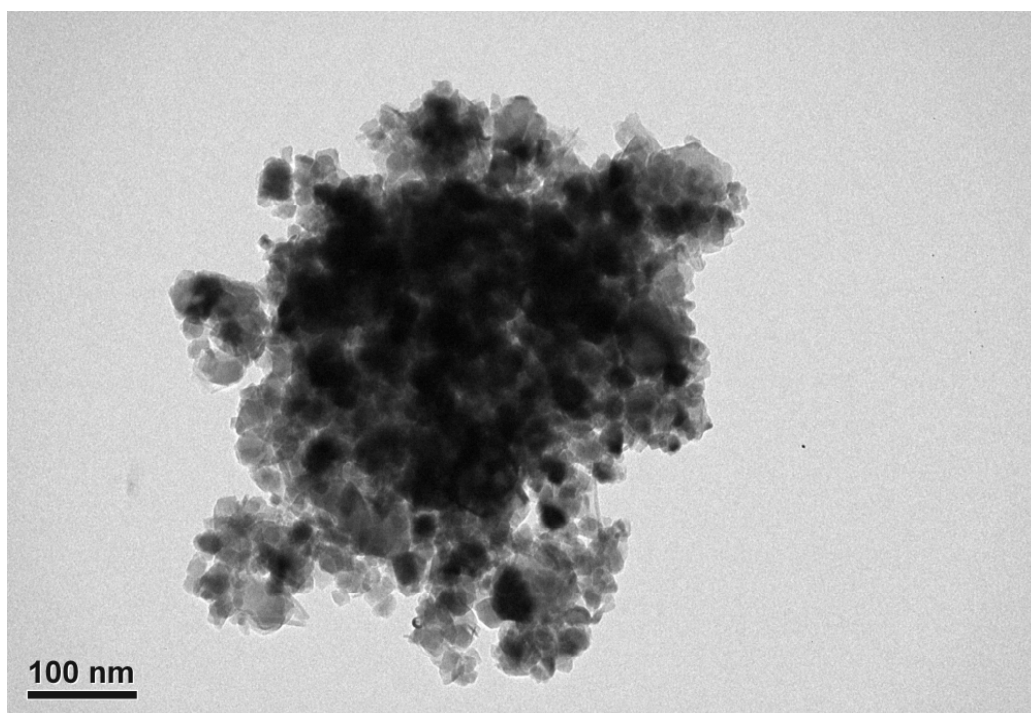


圖 4.1 TNT(A)(120°C, 12hrs)TEM 結構分析圖

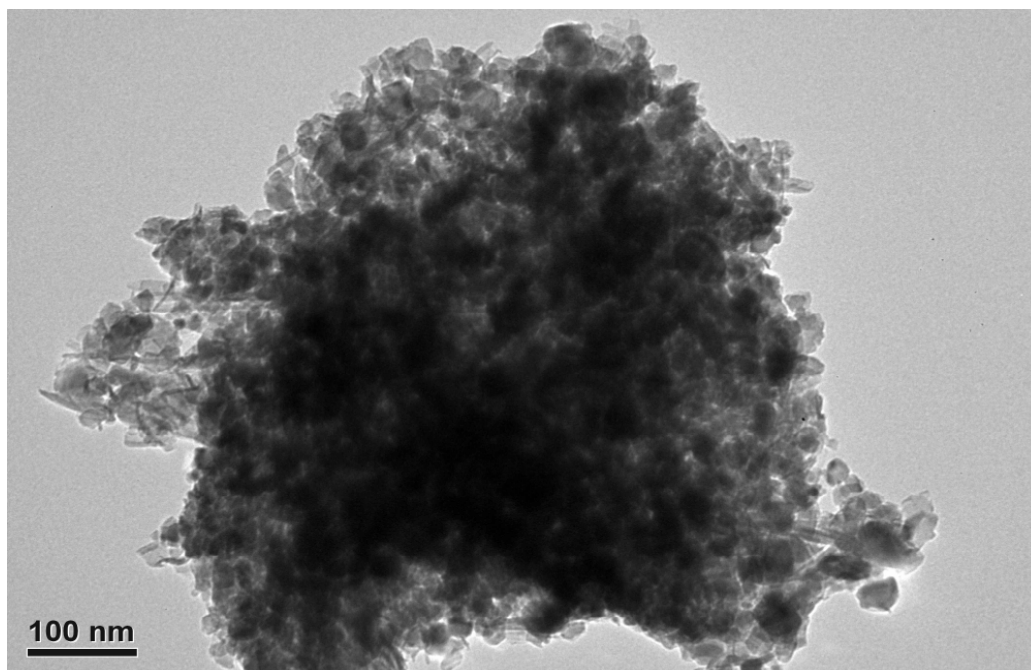


圖 4.2 TNT(B)(120°C, 24hrs)TEM 結構分析圖



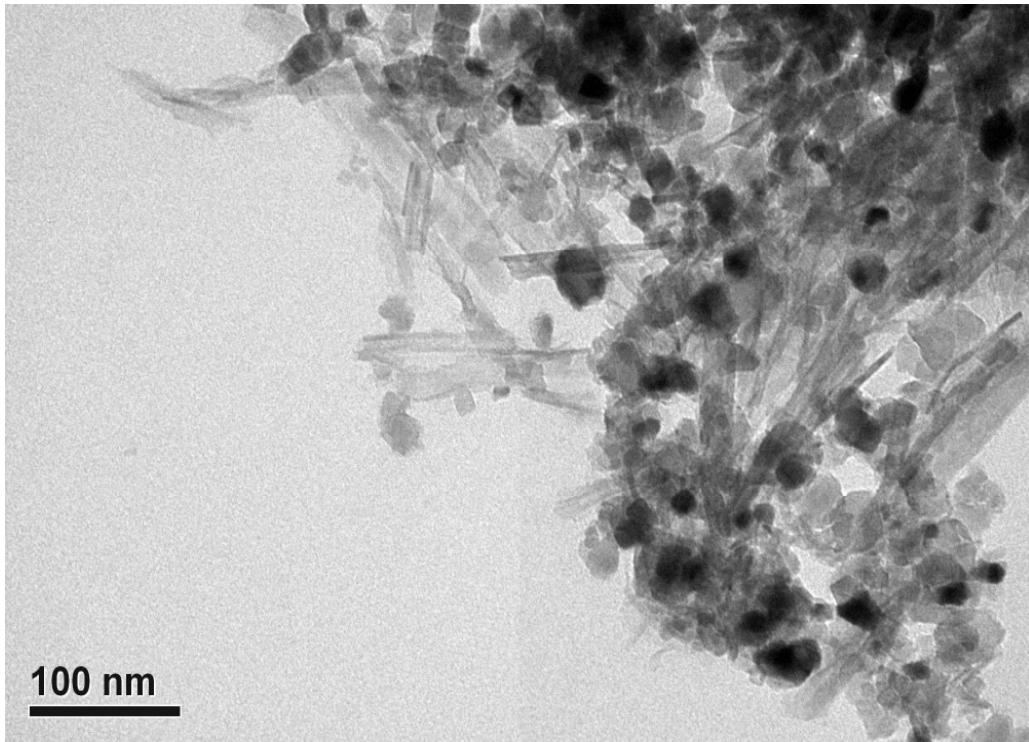


圖 4.3 TNT(C)(120°C,30hrs)TEM 結構分析圖

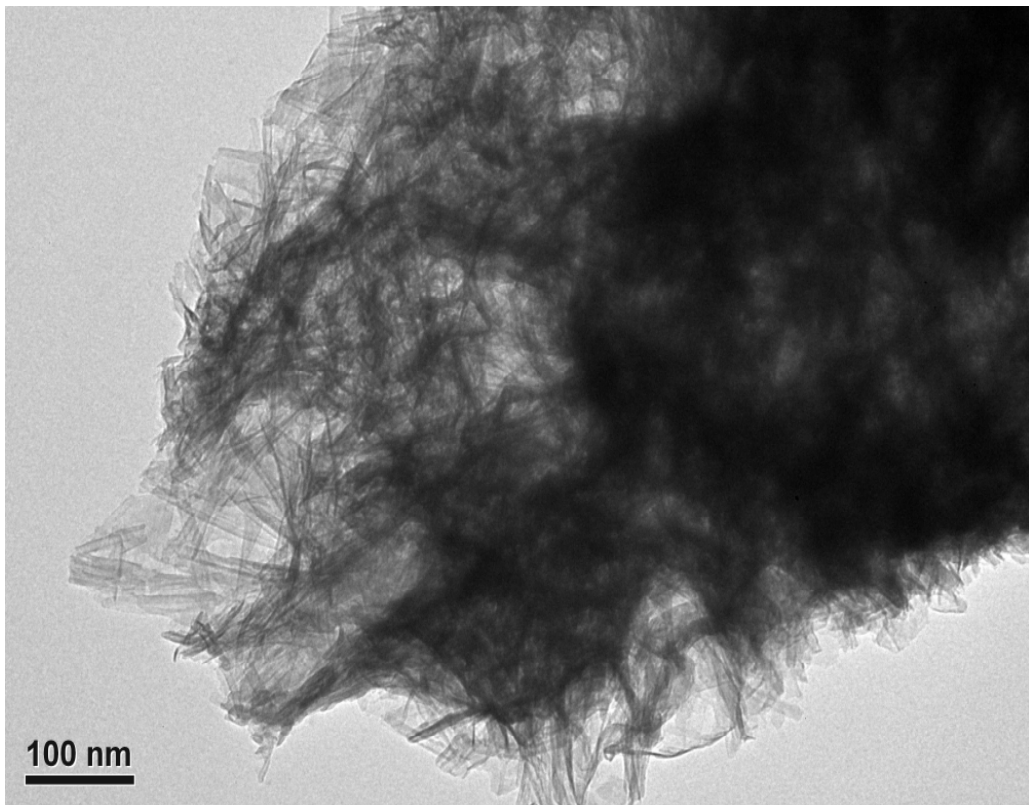


圖 4.4 TNT(D)(130°C,24hrs)TEM 結構分析圖

### 4-1-3 XRD 晶相分析

本研究以水熱法(Hydrothermal method)合成市售之  $\text{TiO}_2$ -P25，分別不同之參數— TNT(A): 12h,  $120^\circ\text{C}$ (加熱至  $120^\circ\text{C}$ ，12 小時); TNT(B): 24h,  $120^\circ\text{C}$ (加熱至  $120^\circ\text{C}$ ，24 小時); TNT(C): 30h,  $120^\circ\text{C}$ (加熱至  $120^\circ\text{C}$ ，30 小時); TNT(D): 24h,  $130^\circ\text{C}$ (加熱至  $130^\circ\text{C}$ ，24 小時)來進行 TNTs 的合成。為了鑑別各種 TNT 材料的晶相結構，我們用 XRD 分析之晶相，XRD 分析於圖 4.5，由圖中可以觀察到這四種以水熱法製備的 TNTs 和商業化 P25 比較起來並無明顯的改變。且圖中也明顯的顯示銳鈦礦晶相(anatase phase)特有的繞射峰，且此晶相並未隨水熱法所製備的溫度和時間而改變。

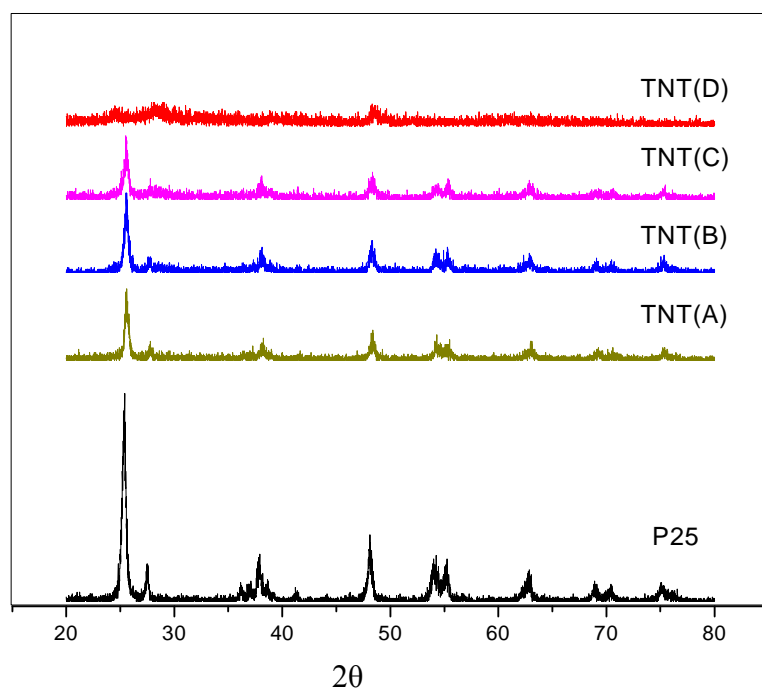


圖 4.5 各種條件下製備之 TNTs XRD 分析圖

#### 4-2-1 觸媒活性測試—光催化氧化 CO

P25, TNT(C)和 TNT(D)於反應時間內對 CO 之轉換率於圖 4.6 中顯示。反應管入口通入之氣體為 500ppm CO 以及內含 10%O<sub>2</sub> 的 He+N<sub>2</sub>, 總空間流速為  $1.79 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 。為時 75 分鐘的光催化反應, TNT(C)和 TNT(D)對 CO 的轉化表現較 P25 佳。(TNT(C)和 TNT(D)-8%, P25-2%)。這結果說明了 TNTs 的高比表面積提升了其光催化活性。

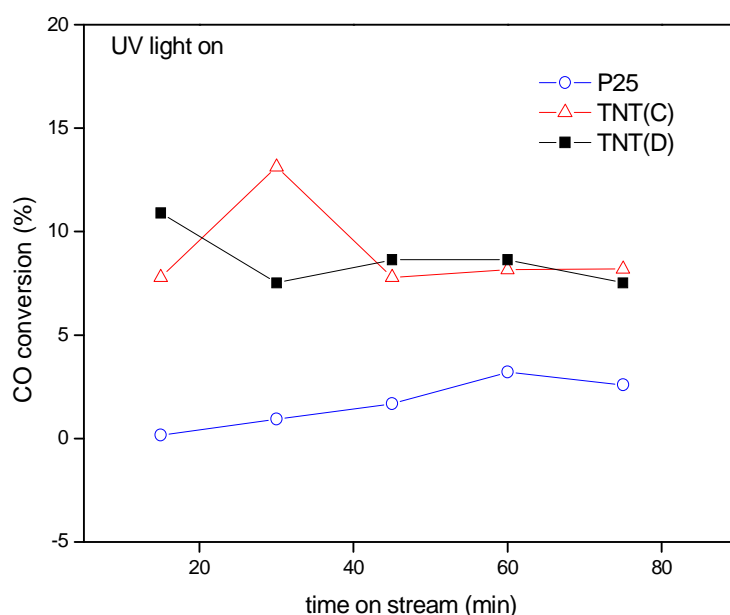


圖 4.6 不同 TiO<sub>2</sub> 光觸媒對 CO 於反應時間內對 CO 之轉換效率 (通入之氣體為 500ppm CO+10%O<sub>2</sub> 的 He+N<sub>2</sub>, 總空間流速為  $1.79 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ )

#### 4-2-2 Pt/TNTs 光催化氧化 CO

圖 4.7 顯示 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)於不同反應條件下(UV-light off 和 UV-light on)轉換 CO。起初於暗反應(UV-light off)時, Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)顯示相似的 CO 轉換效果。而經調整後的 TNTs 擔持 Pt 金屬後對 CO 之氧化即便於無紫外光的照射亦顯示出較好的效果, 這說明著加入 Pt 之後對 CO 的催化氧化活性。而此後(UV-light on)Pt/TNT(C)(99%)較 Pt/TNT(D)顯現出極佳的轉換效率。添加 Pt 金屬的修飾使光催化活性提升是由於 Pt 和 TiO<sub>2</sub> 之間強大的相互作用。Pt 原子擔持於 TNTs 表面經熱擴散至 TiO<sub>2</sub> 紋理晶格內, 導致界面之接觸相抵抗力下降。因此, 從 TNT 表面的 TiO<sub>2</sub> 至 Pt 的區位間光生電子(photo-generated electrons)遷移速度增加, 如此作用可能引起光催化氧化 CO 效果的提升。

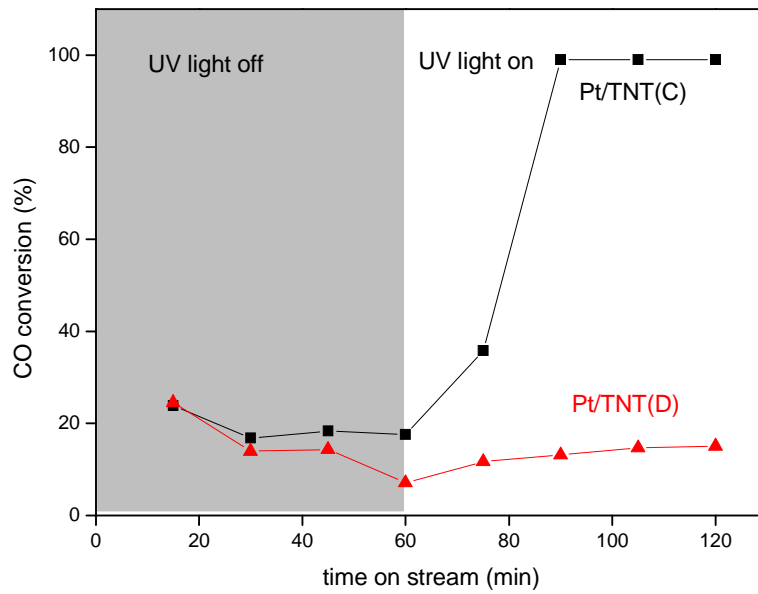


圖 4.7 Pt/TNTs 於反應時間內之 CO 轉換率

圖 4.8 所呈現的為 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)隨著持續反應時間二氧化(CO<sub>2</sub>)產生之濃度。比較圖 4.7 和圖 4.8，可看到無論有無照紫外光 CO<sub>2</sub>皆因 Pt/TNTs 的催化而產生。實驗結果顯示經 Pt/TNT(C)光催化氧化 CO 後產生大量的 CO<sub>2</sub>，且 1 mole 的 CO 能被 100%氧化成 1 mole 的 CO<sub>2</sub>。相較之下 Pt/TNT(D)之光催化活性較低，因此相對之下對 CO<sub>2</sub> 的分離性低。

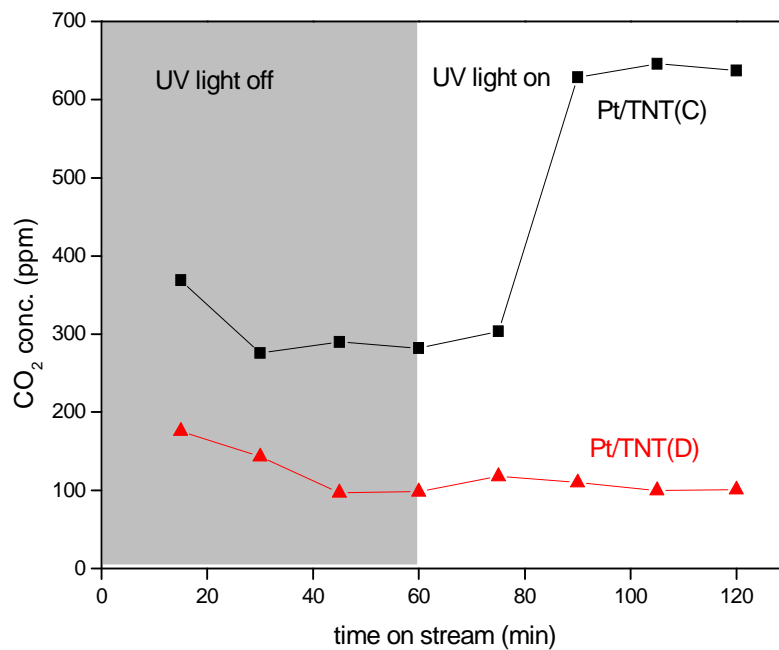


圖 4.8 Pt/TNTs 氧化 CO 過程中 CO<sub>2</sub> 之濃度變動

而為了釐清為何 Pt/TNT(D)之活性較低的原因，可由 FESEM、TEM 與 XRD 之分析來做解釋。圖 4.9 顯示出 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)觸媒之形態。由 FESEM 所照射之圖像顯示 Pt/TNT(D)比 Pt/TNT(C)呈現出大量的 TNTs，故由水熱法製備的 Pt/TNT(D)顯示其 TNTs 合成較好，且符合表 4.1 所列之高比表面積。

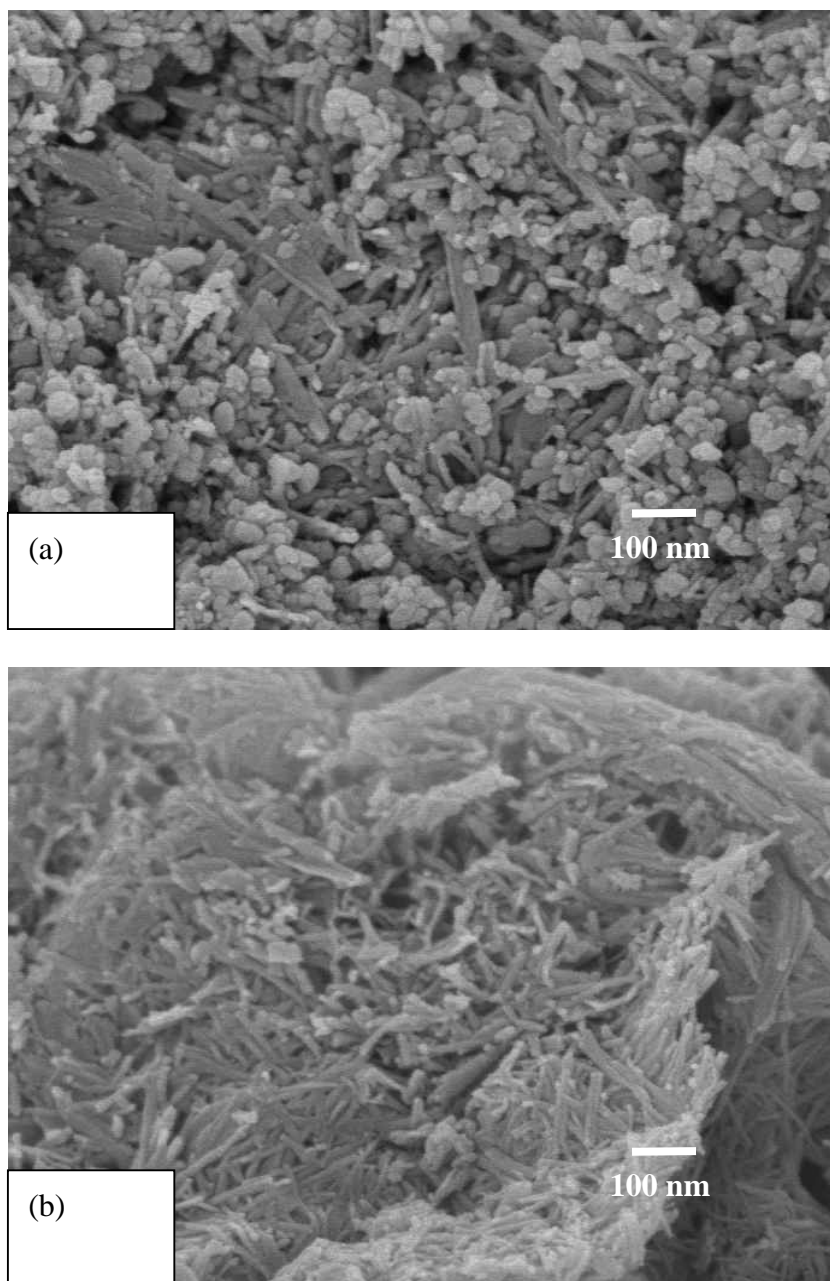


圖 4.9 不同光觸媒之 FESEM 圖像: (a)Pt/TNT(C) (b)Pt/TNT(D)

再來，我們比較 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)觸媒之 TEM 圖，如圖 4.10 中可觀察到，其鈦管上皆含有 Pt 金屬。

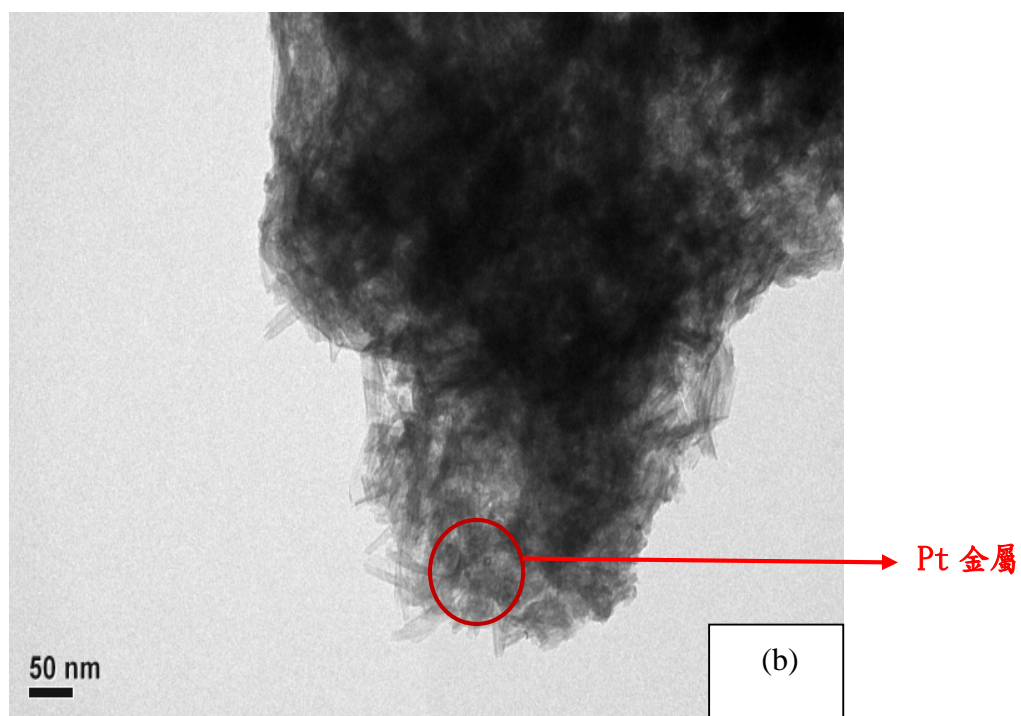
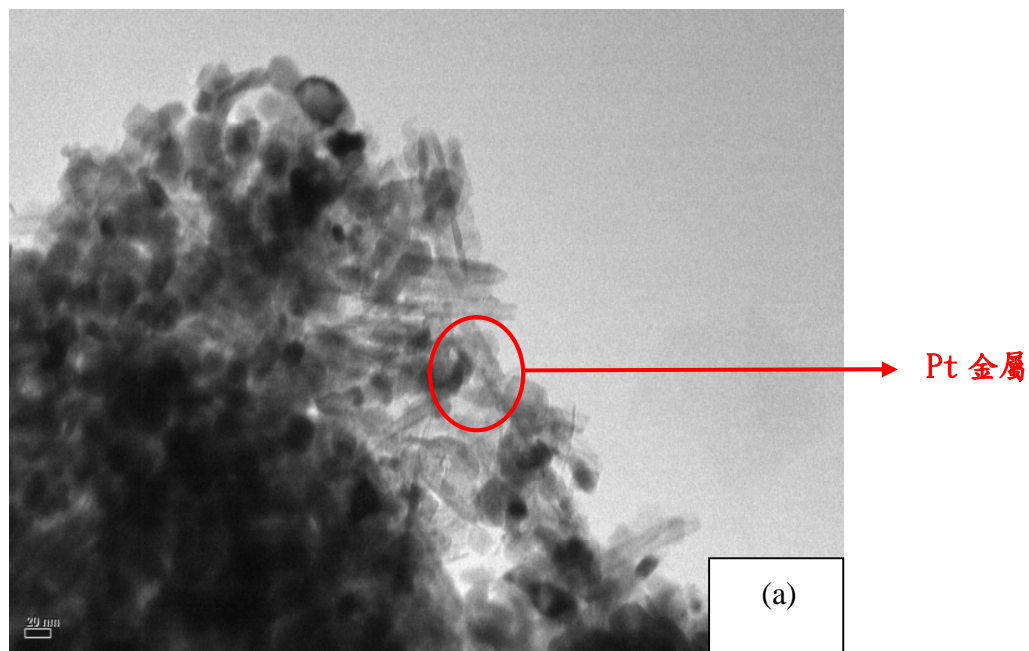


圖 4.10 不同光觸媒之 TEM 圖像: (a)Pt/TNT(C) (b)Pt/TNT(D)

雖然從 TEM 圖中顯示 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)觸媒其鈦管上皆含有 Pt 金屬，然而於圖 4.11 Pt/TNTs 之 XRD 圖譜中。Pt/TNT(D)之銳鈦礦晶(anatase phase)所特有的波峰消失了。比較圖 4.11 和圖 4.7 以及圖 4.8 說明了 Pt/TNT(D)其低光催化活性是因為其銳鈦礦之結晶較低。而除此之外，其 Pt 金屬之晶相也不明顯。一般來說，Pt/TNTs 之 Pt 所特有的波峰約是在  $2\theta=39.8^\circ$  (111)、 $46.2^\circ$  (200) 和  $68.3^\circ$  (220)，而這也代表著 Pt 非常均勻的分散於整個觸媒中，故 Pt/TNT(C) 能達到如此高的 CO 轉換效果。

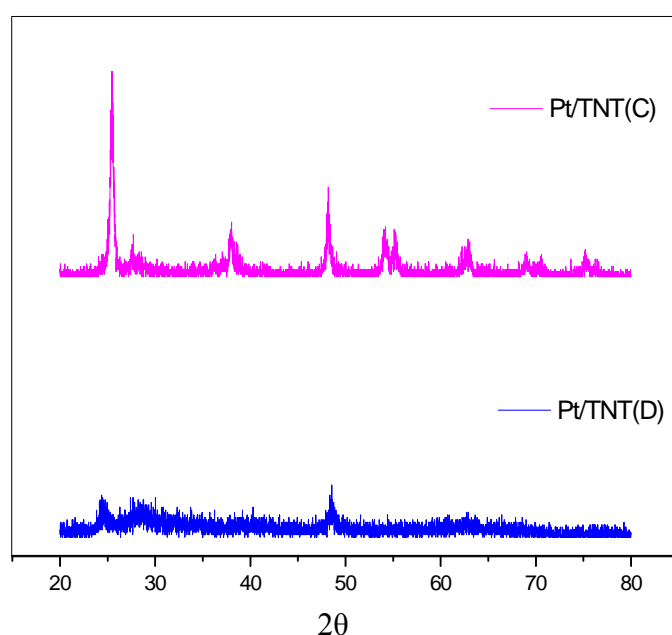


圖 4.11 Pt/TNT(C)和 Pt/TNT(D)之 XRD 圖譜

### 4-2-3 空間速度之影響

TNTs 具有特有的結構和物裡特性。當 Pt/TNT(C)光催化氧化 CO 時，其空間速度(space velocity)對 CO 的去除效率有著必然的關鍵性影響。圖 4.12 中所呈現的為 Pt/TNTs 於不同反應空間速度對 CO 的轉換效率。反應管通入之氣體為 500ppm CO 和內含 10% O<sub>2</sub> 的 He+N<sub>2</sub>。於高空間速度( $3.58 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ )時，觸媒吸附反應氣體和反應之時間皆較少，因此導致 CO 轉換效率較低(20%)。而實驗結果亦顯示於低空間速度  $0.89 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  時，Pt/TNT(C)對 CO 之轉換率相對較高(99%)。Pt/TNT(C)光催化氧化 CO 之理想空間速度為  $0.89 \times 10^4$ – $1.79 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  之間。

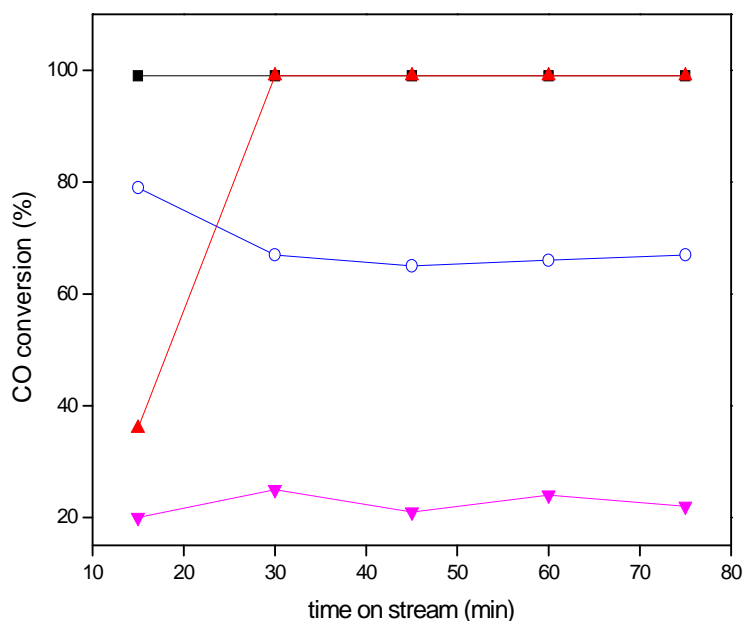


圖 4.12 Pt/TNT(C)於不同空間氣體流速對 CO 之轉換效率: (▼)  $3.58 \times 10^4 h^{-1}$  (○)  $2.56 \times 10^4 h^{-1}$  (▲)  $1.79 \times 10^4 h^{-1}$  (■)  $0.89 \times 10^4 h^{-1}$  (通入之氣體 500ppm CO 以及內含 10% O<sub>2</sub> 的 He+N<sub>2</sub>)

### 4-3 小結

在本計劃第一年中，利用水熱合成法來製備出二氧化鈦奈米管 TNT，期望製備出具有均一孔徑，高表面積及多孔隙率特性的 TNT，改善二氧化鈦的結構以能有效提升二氧化鈦奈米管的光催化反應效率，另外再進一步以含浸法摻雜金屬製備高反應活性之光觸媒，於摻雜的觸媒金屬活性相之選擇上，初步以貴重金屬 Pt 進行二氧化鈦光觸媒製備，物化特性方面以 SEM、TEM、XRD、BET 及 UV/VIS 光譜儀等儀器，分析二氧化鈦奈米管基本特性，研究結果歸納如下：

1. 12 小時、24 小時及 30 小時等三種水熱時間，以 30 小時可以獲得較佳之 TNT 奈米管，管徑約為 18nm，孔徑約為 14nm。
2. 自製之 TNT 奈米管對一氧化碳之光催化反應效率，於連續式之光反應條件下，較商業化之 P25 有較佳的去除效率
3. Pt/TNT 於一氧化碳去除反應中，於暗反應條件下，TNT 奈米管可做為金屬 Pt 觸媒之擔體使用，藉由其高比表面積，於常溫下對於一氧化碳有 17% 的去除效率；於光反應條件下，光觸媒 TNT 奈米管於加入 Pt 改質後，經由 UV 照光激發的電子會轉移到 Pt 上，而電洞仍留在 TNT 表面，增加電子-電洞分離效果，進而大幅度的提升 Pt/TNT 光觸媒的催化效果。



# 第五章 Ti-Si 改質光觸媒光催化去除氣狀污染物 之評估

## 5.1 不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 觸媒之物化特性

### 5.1.1 FESEM 分析

本研究利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 觸媒表面型態及粒徑大小。圖 5.1 為含浸法製備之 30%Ti-Si 放大 50,000 倍後的 SEM 圖片，圖 5.2 為添加 Pt 金屬利用微波加熱製備之 Pt/30%Ti-Si 放大 50,000 倍後的 SEM 圖片。

比較圖 5.1 與 5.2，可發現以水熱法製備之 30%Ti-Si 光觸媒其形狀為球狀聚合體，如珊瑚狀，由長條狀的圓柱體組合而成，與傳統的 SBA-15 比較可發現，於水熱法製備過程中將 TTIP 鈦前驅物添加進去後，會造成形狀的改變，已非六角孔洞的材料，當將 1wt.%Pt 負載於 30%Ti-Si 時，可發現光觸媒的外觀形狀並無太大的變化，約莫可在球狀聚合體的表面發現有小顆粒的物種出現。因此，進一步的利用 X-RAY 進行能量分散光譜儀 EDS 分析，如圖 5.3 所示，圖譜中發現偵測到 Pt、Ti 金屬的波峰訊號，顯示負載金屬 Pt 後，30%Ti-Si 光觸媒球狀表面出現的微小粒子為負載的金屬 Pt 粒子，顯示以此微波方式，可將 Pt 粒子分散於觸媒上。

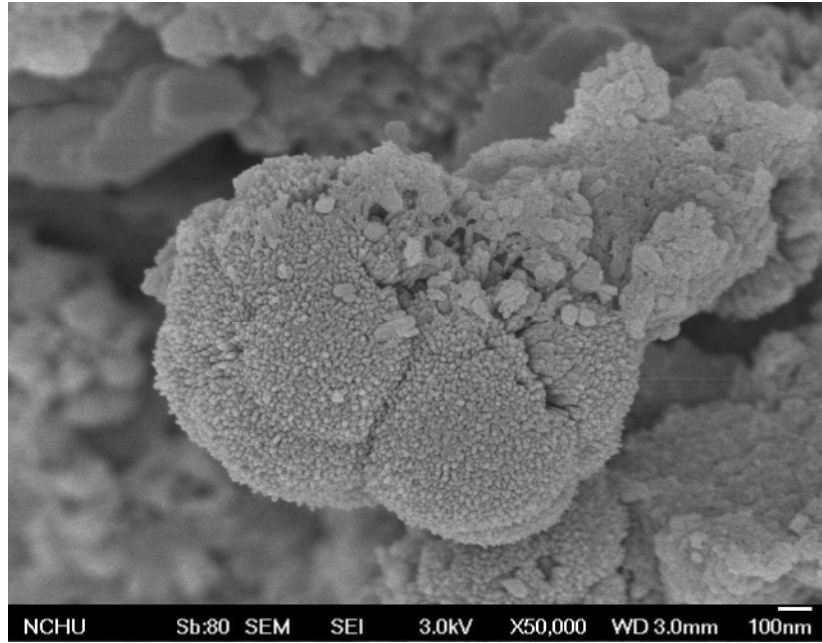


圖 5.1 30%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖

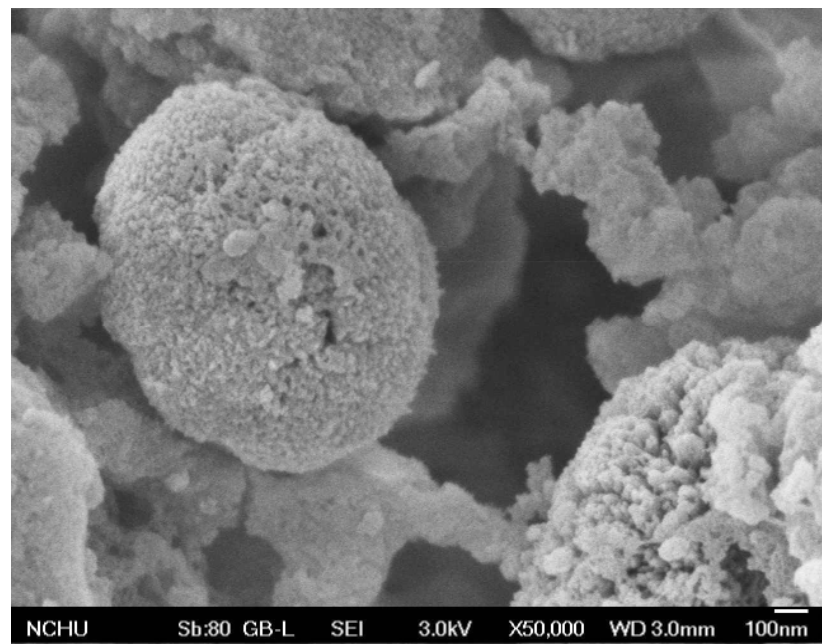


圖 5.2 Pt/30%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖

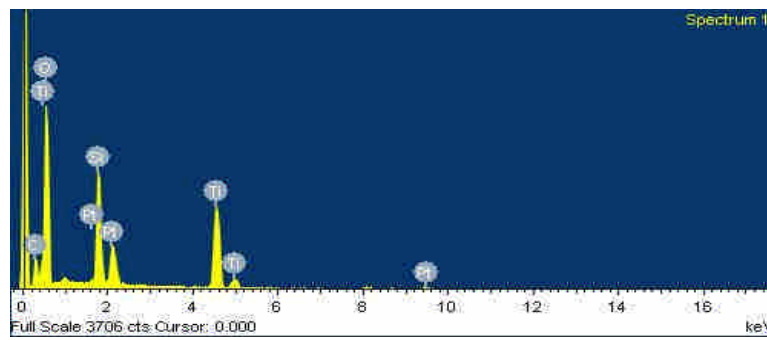
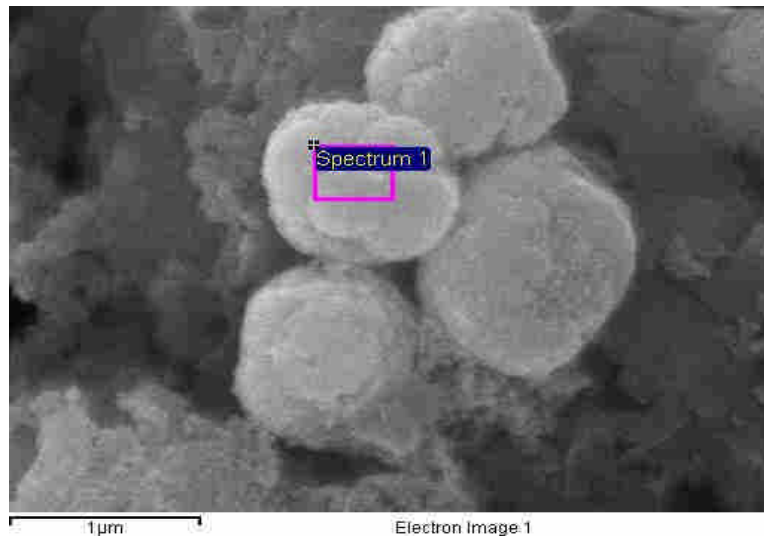


圖 5.3 Pt/30%Ti-Si 光觸媒 FESEM-EDS 圖

圖 5.4 為含浸法製備 70%Ti-Si 放大 100,000 倍後的 SEM 圖片，圖 5.5 為添加 Pt 金屬製備之 Pt/70%Ti-Si 放大 100,000 倍後的 SEM 圖片，比較 30%Ti-Si 光觸媒，可發現  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  比例若為 7/3 時，其比形狀為單一球狀結構，由為數眾多的長條圓柱所組成；經微波製備添加 Pt 金屬後其外觀形狀同樣無太大的變化，同時也無發現明顯 Pt 粒子聚集的情形。

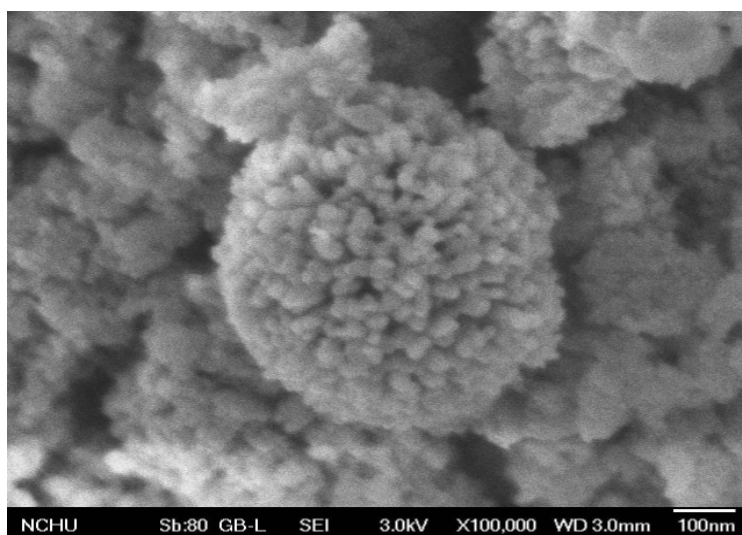


圖 5.4 70%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖

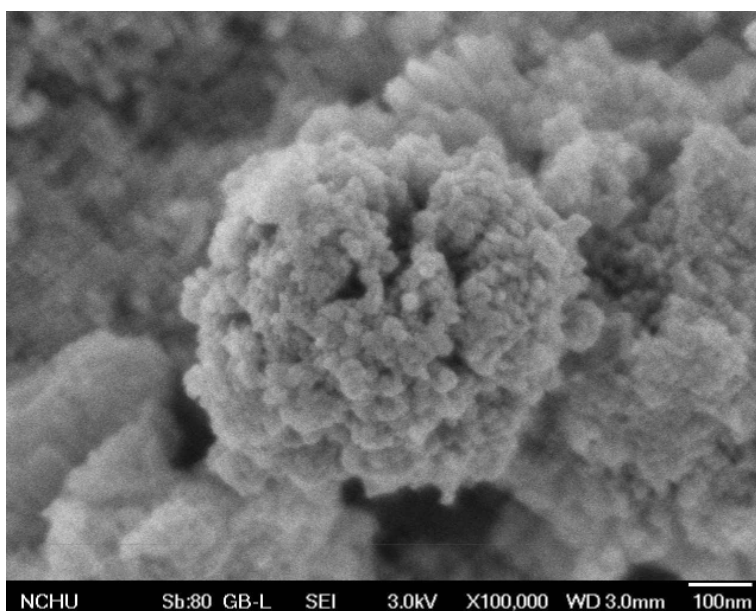


圖 5.5 Pt/70%Ti-Si 光觸媒 FESEM 圖

圖 5.6 為含浸法製備 100%Ti 放大 100,000 倍後的 SEM 圖片，圖 5.7 添加 Pt 金屬製備之 Pt/100%Ti 放大 100,000 倍後的 SEM 圖片，近似管柱其顆粒大小約為 100nm。比較 30%Ti-Si 與比較 70%Ti-Si 光觸媒，可發現當  $\text{TiO}_2$  比例若為 100% 時，水熱法製過程中之 P123 模板並無法構築  $\text{TiO}_2$  成為多孔材料，100%Ti 光觸媒其形狀為 20nm x 60 nm 長條形，同時於添加金屬 Pt 後，於此觸媒上也無出現明顯粒子聚集情形。

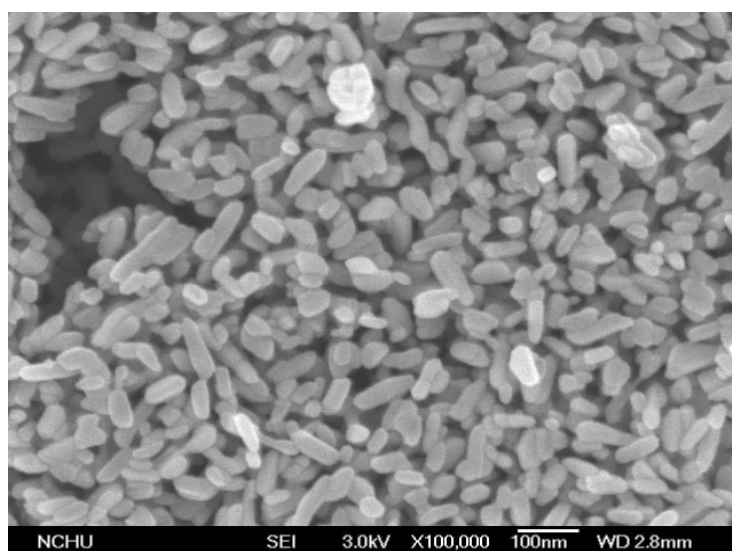


圖 5.6 100%Ti 光觸媒 FESEM 圖

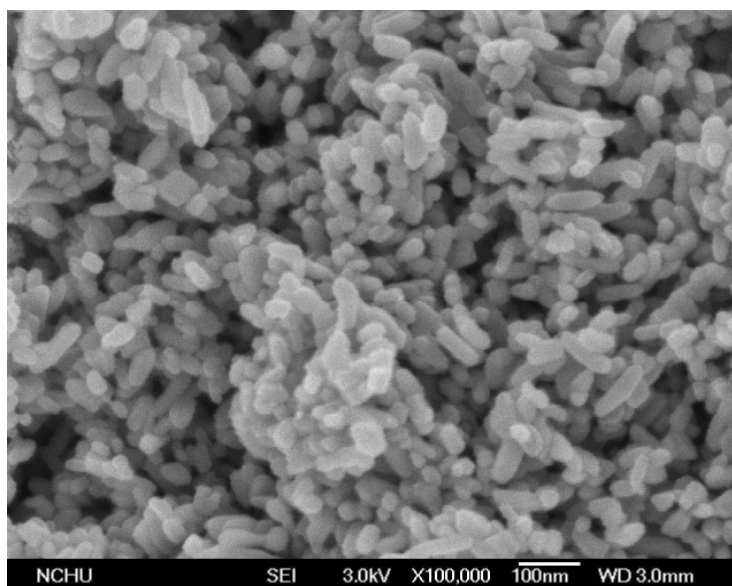


圖 5.7 Pt/100%Ti 光觸媒 FESEM 圖

### 5.1.2 TEM 分析

由 FESEM 分析，可了解以水熱方式製備的不同比例 Ti-Si 光觸媒，其外形會因不同比例的 Ti 含量而有所不同，分別為球聚體、單一顆粒球及長條體，其在外觀上皆與傳統的 SBA-15 有所不同，因此，為了明瞭其內部結構為何種形態將進行 TEM 分析，同時藉由 TEM 分析，也期望能對負載之金屬 Pt 粒子於 Ti-Si 光觸媒上之分布情形有更清楚之了解。

圖 5.8、5.10 及 5.12 分別為 30%、70% 等二種比例之 Ti-Si 及 100%Ti 光觸媒之 TEM 圖，圖 5.9、5.11 及 5.13 分別為 30%、70% 等二種比例之 Pt/Ti-Si 及 100%Pt/Ti 等光觸媒之 TEM 圖，比較其結構上之差異，可發現三種不同比例之 Si-Ti 光觸媒其內部結構上，無明顯的孔洞通道，顯示於水熱法製備過程中將不同比例的 Ti 金屬添加改質之材料，非屬於孔洞型材料，雖然此一結果不同於傳統之 SBA-15 中孔洞材料，然卻可發現 70% Ti-Si、100% 的 Ti 光觸媒於觀察過程中，相較於 30%Ti-Si 有較佳的電子穿透性；而於金屬 Pt 添加改質後之 Pt/Ti-Si 光觸媒的 TEM 觀察，可明顯分辨金屬 Pt 粒子於光觸媒上的分散情形，以 Pt/70%Ti-Si 與 Pt/100%Ti 光觸媒其上的 Pt 粒子大小與分散情形較佳，金屬 Pt 粒子約為 5nm，相反的，Pt/30%Ti-Si 光觸媒因穿透性差無法明確觀察金屬 Pt 粒子之分布情形，僅可於表面上觀察到有較大的粒子聚集。

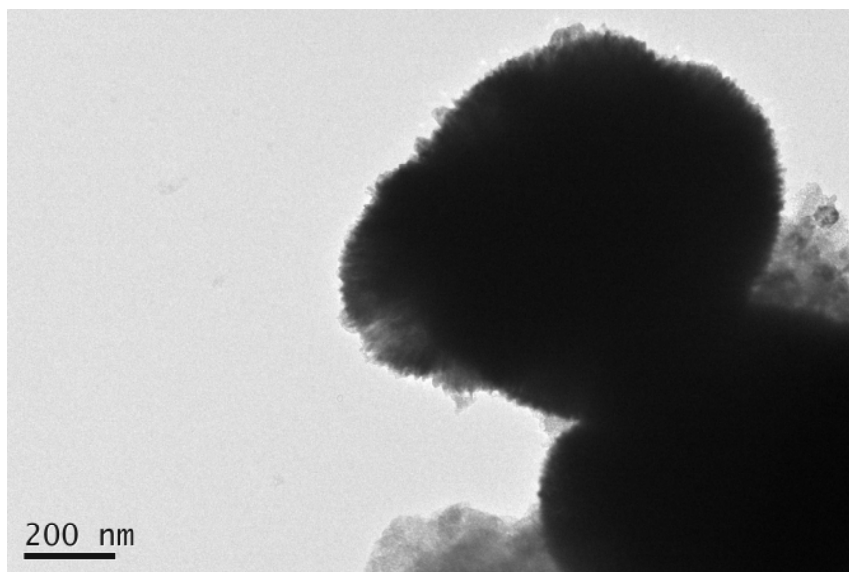


圖 5.8 30%Ti-Si 光觸媒 TEM 圖



圖 5.9 Pt/30% Ti-Si 光觸媒 TEM 圖

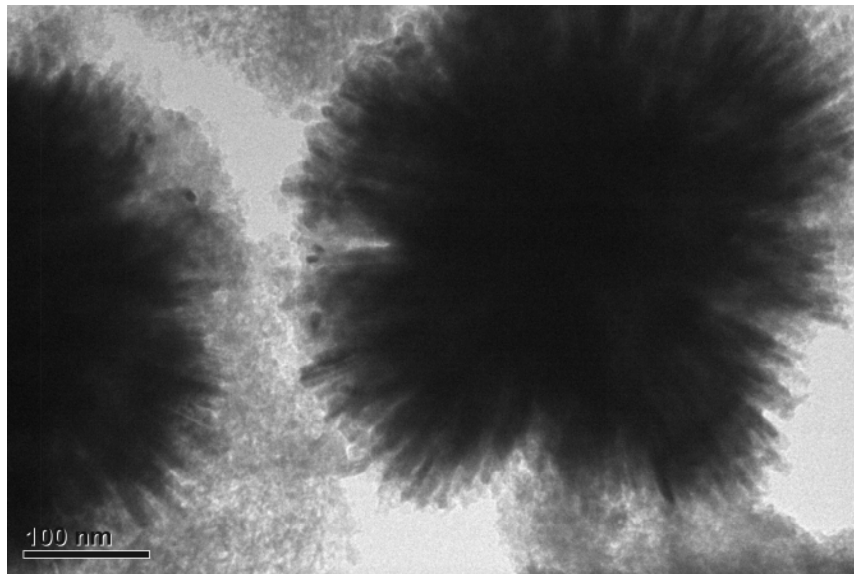


圖 5.10 70%Ti-Si 光觸媒 TEM 圖

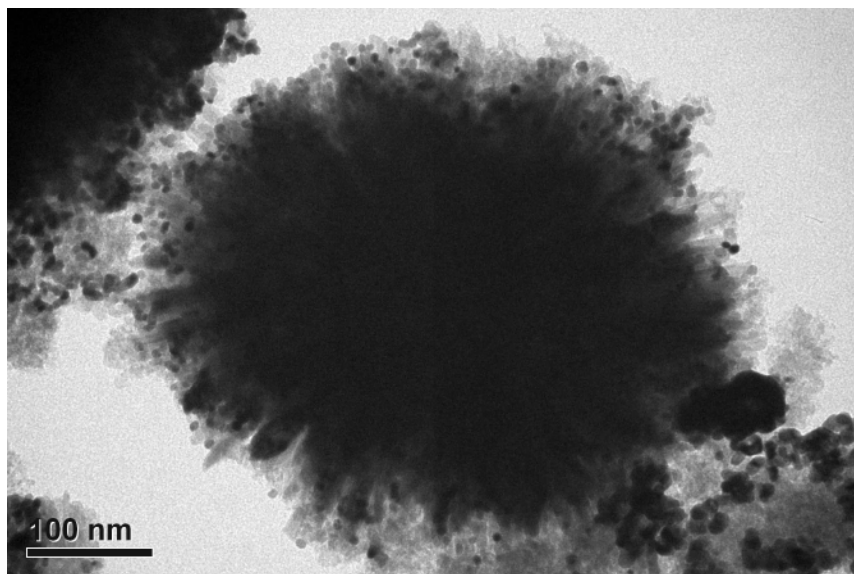


圖 5.11 Pt/70% Ti-Si 光觸媒 TEM 圖



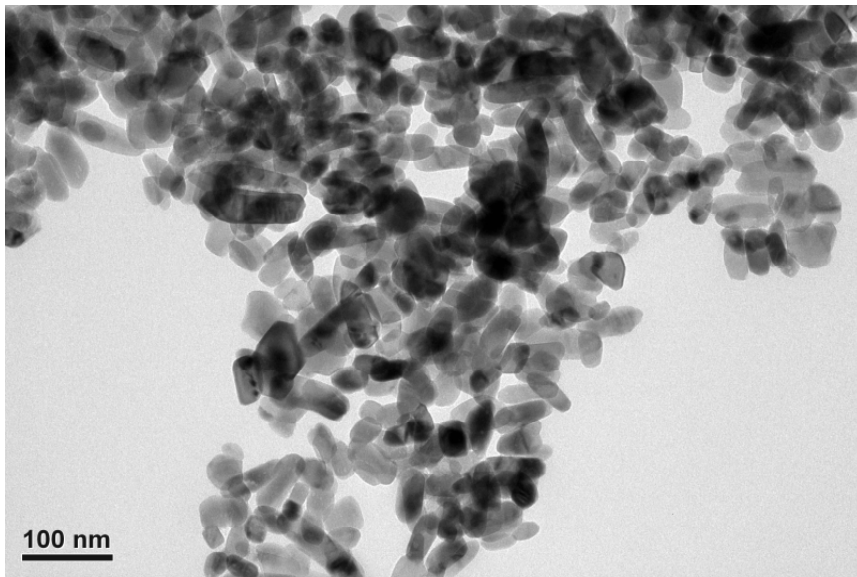


圖 5.12 100%Ti 光觸媒 TEM 圖

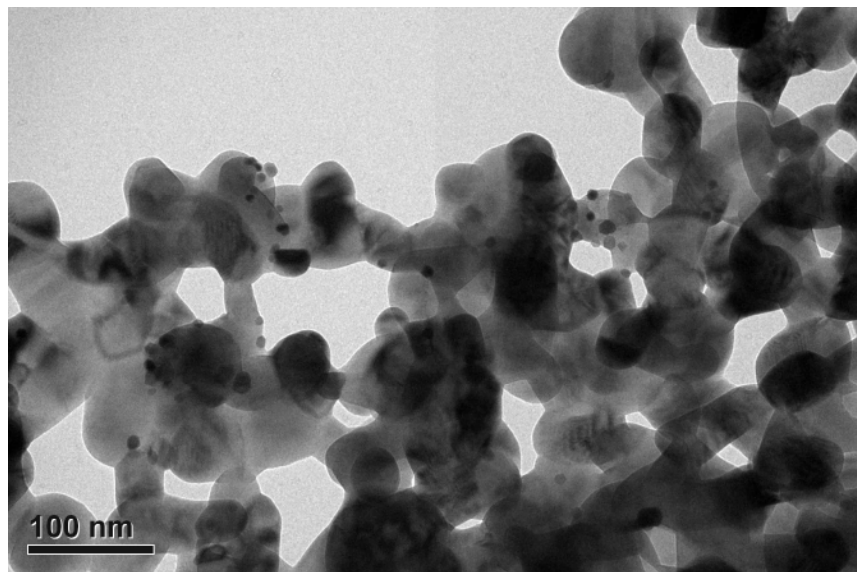


圖 5.13 Pt/100%Ti 光觸媒 TEM 圖

### 5.1.3 XRD 分析

為了瞭解添加不同比例的 Ti 所製備的 Ti-Si 光觸媒上之結晶物種為何，以 XRD 進行結晶相之分析，圖 5.14 為 30%、70% 及 100% 三種不同比例之 Ti-Si 光觸媒經 X-RAY 繞射分析之圖譜，比較圖中的 SBA-15 繞射圖譜，可發現於水熱法製備過程中添加不同比例的 Ti 金屬，於鍛燒完成後，其上之結晶物種會有所不同，當添加 Ti 的比例為 30% 時，Ti-Si 光觸媒之結晶物種包含 anatase 與 rutile 等二種結晶相，隨著 Ti 添加至 70% 時，Si-Ti 光觸媒上仍然同時包含 anatase 與 rutile 等二種結晶相，然而不同的是 rutile 的結晶相繞射峰有所增加( $2\theta=25.5^\circ, 38.0^\circ, 48.2^\circ, 75.1^\circ$ )，當 Ti 的添加比例達 100% 時，Ti 光觸媒之結晶物種全部轉為 rutile 相( $2\theta=27.5^\circ, 36.2^\circ, 39.3^\circ, 41.3^\circ, 44.2^\circ, 54.5^\circ, 56.7^\circ, 62.9^\circ, 64.1^\circ, 69.1^\circ, 69.9^\circ, 76.8^\circ$ )，無 anatase 繞射峰出現。

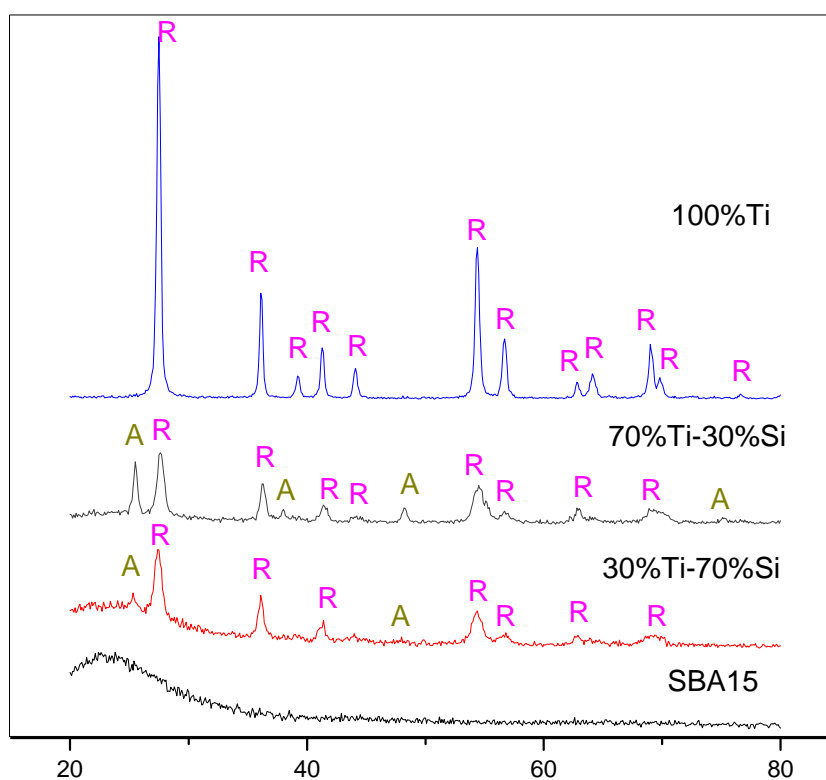


圖 5.14 不同 Ti-Si 比例光觸媒 XRD 繞射分析圖

同樣的，將微波法負載之 Pt/Ti-Si 光觸媒進行 XRD 繞射分析如圖 5.15 所示，與圖 5.14 比較可發現，將 Ti-Si 以微波法擔持 Pt 金屬經鍛燒處理後，其上金屬鈦之結晶相，於 30% 及 70% 之 Ti-Si 光觸媒上無明顯的 anatase 結晶相出現，幾乎全部為 rutile; 而經負載金屬 Pt 粒子後，於光觸媒上可發現金屬 Pt 之結晶相 ( $2\theta=39.8^\circ, 46.3^\circ, 67.5^\circ$ )，比較三種不同例的金屬 Pt 繞射峰強度，可發現 Pt/30%Ti-Si 光觸媒相較於其他二者有較強的繞射峰，可推論 Pt/30%Ti-Si 光觸媒負載之 Pt 粒子顆粒大小及分散情形較其他二者尺寸大、分散較差，此一結果與 TEM 分析結果可吻合。

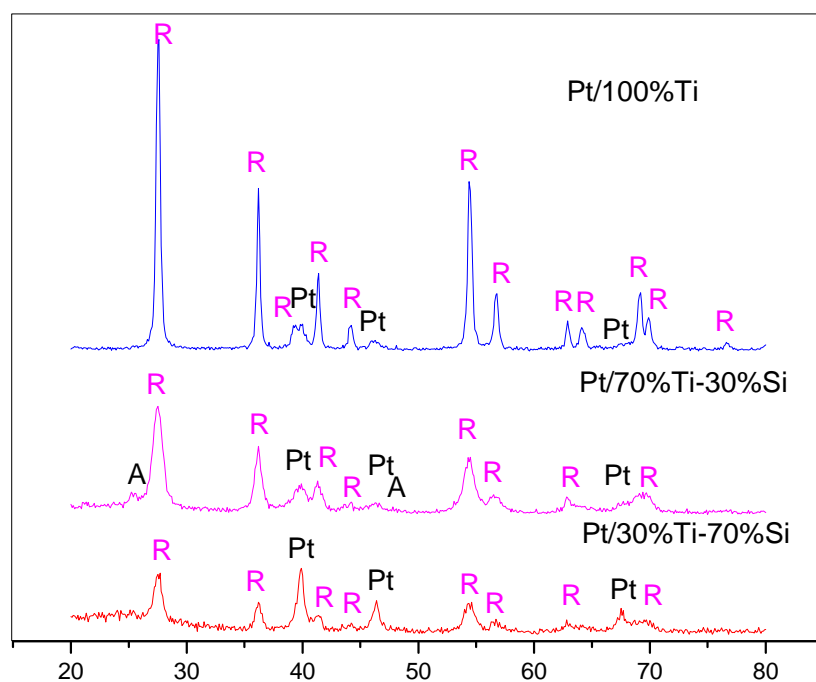


圖 4.15 不同 Si-Ti 比例的 Pt/Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖

## 5.2 活性測試

### 5.2.1 探討於 UV 下不同比例的 Ti-Si 觸媒對 CO 之去除效率

本研究選擇以一氧化碳 CO 為反應氣體，探討光觸媒於常溫下對 CO 之去除效率，圖 5.16 為純 SBA-15 及不同 Ti-Si 比例改質的光觸媒於紫外光照射下對 CO 之去除效率，反應條件為:500 ppm CO，10% O<sub>2</sub>，氣體流量 30mL，觸媒量 0.2g，實驗結果顯示，以 100%Ti 具有較佳的 CO 光催化去除效率，30%與 70%改質之 Ti-Si 則無明顯差別，顯示此 Si-Ti 光觸媒於此一反應條件下，去除效率無有效的提升。

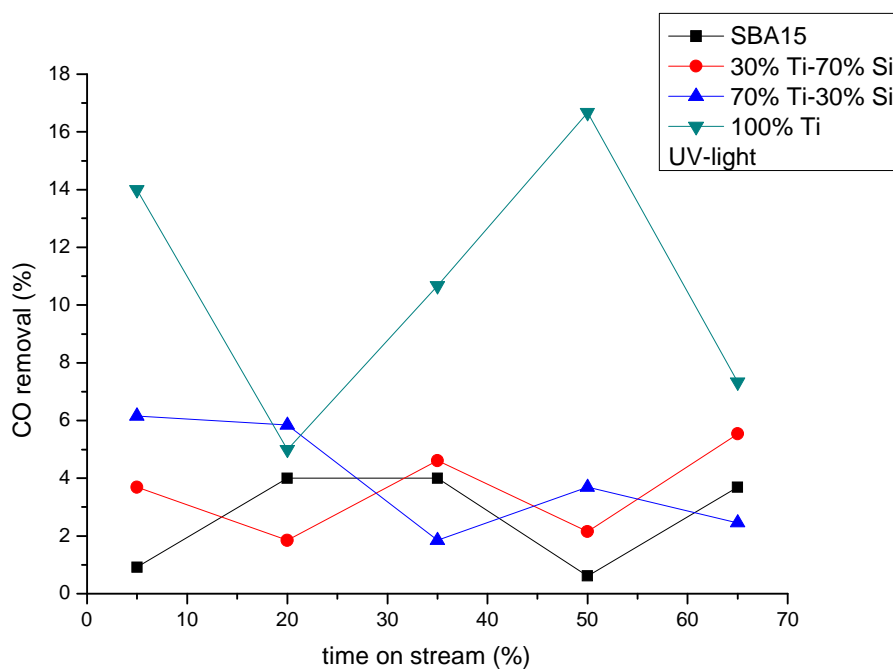


圖 5.16 不同比例的 Ti-Si 觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率

## 5.2.2 探討於 UV 下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對 CO 之去除效率

圖 5.17 與圖 5.18 分別為未鍛燒處理與有鍛燒處理之 Pt/Ti-Si 觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率，反應條件為:500 ppm CO，10% O<sub>2</sub>，氣體流量 30mL，觸媒量 0.2g，實驗結果顯示，微波製備後未經鍛燒處理的 Pt/Ti-Si 光觸媒對 CO 之去除效率，圖 5.17 所示，較不添加金屬 Pt 的 Si-Ti 光觸媒高，去除效率提升至 10-20%，而以 Pt/70%Ti-Si 光觸媒對一氧化碳之去除效率較佳;而經鍛燒處理後之 Pt/Ti-Si 光觸媒對 CO 之去除效率，如圖 5.18 所示，相較於 Pt/30%Ti-Si 光觸媒而言，Pt/70%Ti-Si 與 Pt/100%Ti 光觸媒對 CO 之去除效率接近 99%，顯示以微波法負載金屬之方式，仍需經行鍛燒處理，以使負載之金屬結晶相較為完整，以利反應之進行。因此，於 Ti-Si 光觸媒上添加金屬 Pt 確實可以藉由增加電子-電洞分離時間，以增進光觸媒對 CO 之光催化去除效率。

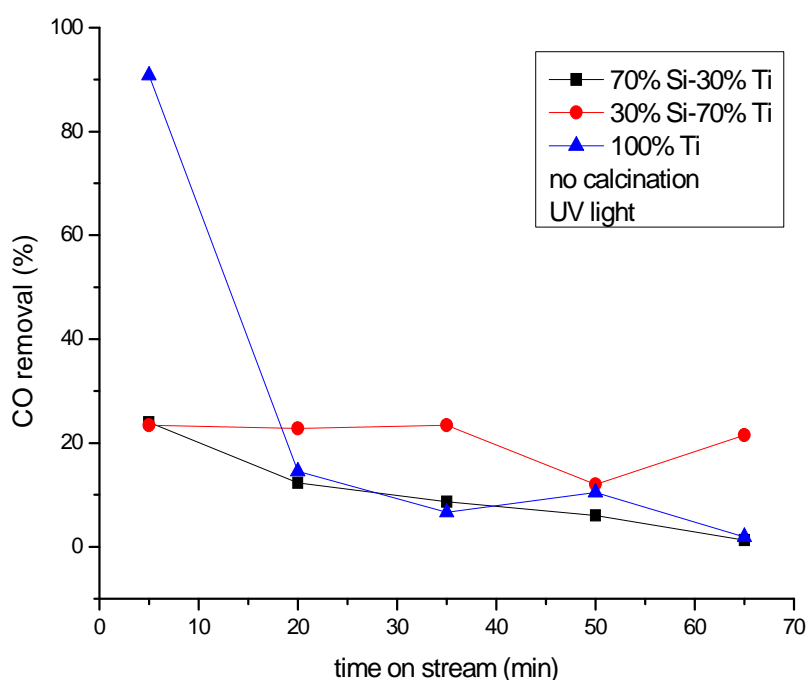


圖 5.17 不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒(未鍛燒處理)於紫外光下對 CO 之光催化去除效率

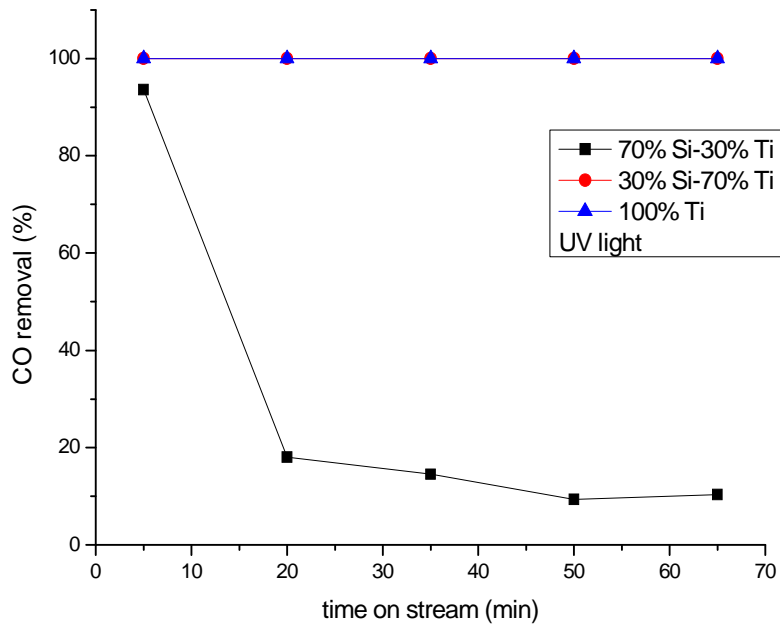


圖 5.18 不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率

### 5.2.3 探討於可見光下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對 CO 之去除效率

於前面的實驗可發現經改質的 Pt/Ti-Si 光觸媒具有良好的光催化活性，進一步比較 XRD 分析結果(圖 5.14)，可發現以 Ti-Si 或 Pt/Ti-Si 光觸媒而言，觸媒上之鈦結晶相，以 rutile 結晶相存在時具有較佳的光催化活性。因此，為了擴大其應用範圍，本研究遂以可見光為光源探討其對 CO 之去除效率，圖 5.19 為於可見光下比較不同 Ti-Si 比例之 Pt/Ti-Si 光觸媒對 CO 之光催化去除，反應條件為:500 ppm CO，10% O<sub>2</sub>，氣體流量 30mL，觸媒量 0.2g，實驗結果顯示，當以可見光為光源時，Pt/30%Ti-Si 光觸媒之光反應效率低於以紫外光為光源時(圖 5.18)，就 Pt/70%Ti-Si 及 Pt/100%Ti 光觸媒而言，同樣的，在可見光光源下對 CO 仍有接近 99% 的去除效率，顯示此觸媒具有良好的催化活性，可作為可見光光觸媒使用。

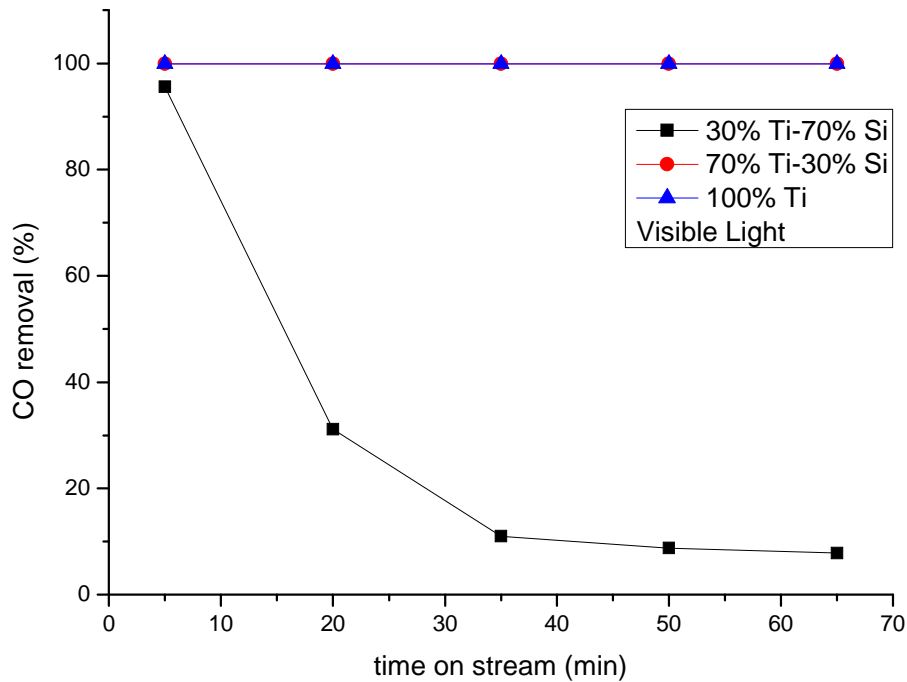


圖 5.19 不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒於可見光下對 CO 之光催化去除效率

#### 5.2.4 探討於可見光下 Pt/Ti-Si 於不同觸媒反應量下對 CO 之去除效率

為了確定本研究中的連續式反應器中是否存質傳梯度對化學反應所引起的影響，本研究將選擇反應較佳的光觸媒 Pt/70%Ti-Si 進行實驗實際量測觸媒反應重量與氣體流速的對光催化反應的影響，在對於改變實驗參數，決定往後實驗所需要的空間速度(接觸時間)、氣體流率等設定條件。其反應計算式如下表示：

$$S = \frac{v_0}{V} = \frac{1}{\tau}$$

其中，S = 空間速度

$\tau$  = 接觸時間

$v_0$  = 體積流率

V = 反應觸媒床體積

圖 5.20 為於可見光下，不同重量的光觸媒(0.05g、0.1g、0.2g 及 0.3g)對 CO 去光催化去除效率，反應條件為:500 ppm CO，10% O<sub>2</sub>，氣體流量 30mL，實驗結果顯示，隨著反應觸媒量的減少，光催化反應效率也隨之下降，除此，於反應過程中當可發現當反應觸媒使用量低於 0.1g 時，Pt/70%Ti-Si 光觸媒容易失活至較低的

去除效率，因此，本研究選擇以 0.2g 為反應觸媒量進行氣體流速之探討。

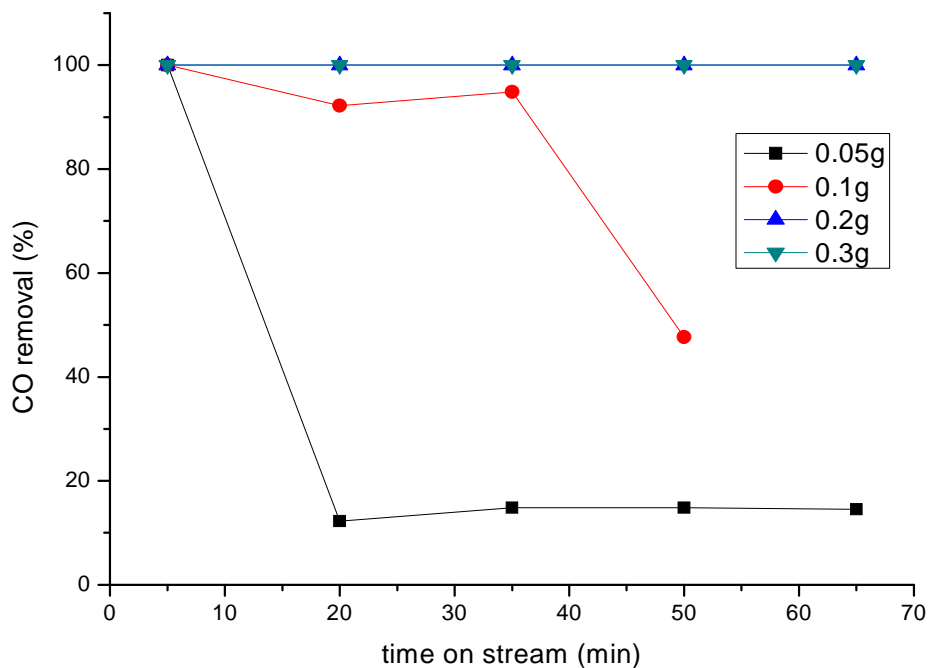


圖 5.20 不同重量的 Pt/70%Ti-Si 觸媒於可見光下對 CO 之光催化去除效率

### 5.2.5 探討於可見光下 Pt/Ti-Si 於不同氣體反應流速下對 CO 之去除效率

圖 5.21 為 Pt/70%Ti-Si 於可見光下於不同氣體流率(30, 40, 80 及 100 mL/min) 對 CO 之去除效率，反應條件為:500 ppm CO，10%O<sub>2</sub>，觸媒量 0.2g，實驗結果顯示，Pt/70%Ti-Si 光觸媒於氣體流率為 30 及 40 mL/min 下對 CO 仍然維持接近 99% 的去除效率，當反應氣體流率增加至 80 及 100 mL/min 時，對 CO 之光催化去除效率降至 5%，因此，於此實驗可初步決定，較佳之反應測試條件為空間速度為 37500 h<sup>-1</sup>。



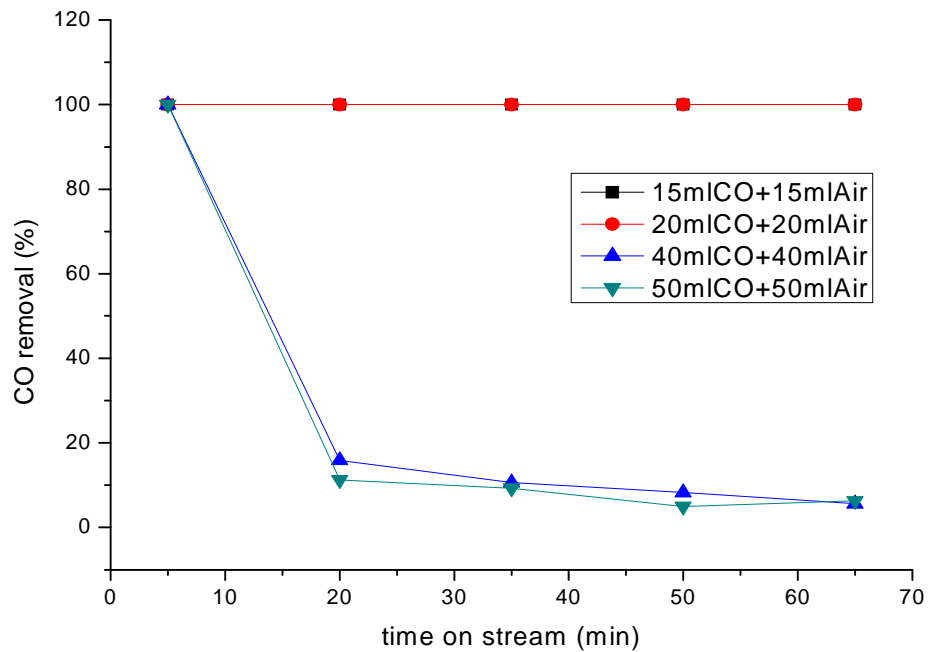


圖5.21 Pt/70%Ti-Si觸媒於可見光下在不同反應氣體流速下對CO 之光催化去除效率

### 5.2.6 探討於可見光下 Pt/70%Ti-Si 長時間對 CO 之去除效率

為了瞭解下 Pt/70%Ti-Si 光觸媒於可見光下對 CO 之去除效率是否具有穩定性，不會隨著反應時間之增加而失活，本研究增加反應時間至 4 小時，觀察下 Pt/70%Ti-Si 光觸媒對 CO 之去除效率，如圖 5.22 所示，反應條件為:500 ppm CO，10%O<sub>2</sub>，空間速度為 37500 h<sup>-1</sup>，常溫，實驗結果顯示，當反應時間由 60min 增加至 240min 時，於可見光條件，Pt/70%Ti-Si 光觸媒對 CO 之去除效率為 100%，為穩定狀態，無失活之情形發生，同時觀察 CO<sub>2</sub> 的轉換效率，結果也顯示，減少的一氧化碳全部轉為 CO<sub>2</sub>，推測於此條件下無側反應發生。

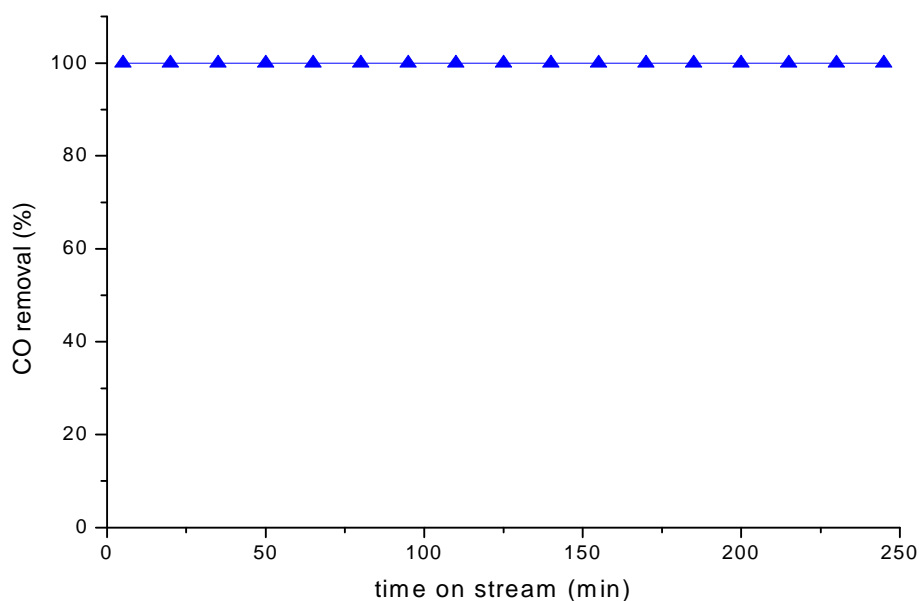


圖 5.22 Pt/70%Ti-Si 觸媒於可見光下長時間對 CO 之光催化去除效率

### 5.2.7 探討於 UV 下 Pt/70%Ti-Si、Pt/TNT 及 Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 光觸媒對 CO 與 NO 之去除效率

最後以 Pt/70%Ti-Si、Pt/TNT 及 Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 等三種光觸媒，在相同的反應條件下，評估其對 CO 及 NO 等氣狀污染物於連續式進樣氣體反應器中之光催化效率，反應條件為:333 ppm CO 或 333ppm NO，10%O<sub>2</sub>，氣體流量 30mL，觸媒量 0.2g，實驗結果顯示，三種光觸媒對一氧化氮之去除效率於連續式進樣反應系統中(圖 5.23)，無法獲得有效的光催化去除效率，對一氧化氮之去除效率以 Pt/TNT 最高達 15%，其次為 Pt/70%Ti-Si 光觸媒，而 Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 光觸媒無明顯去除效率。圖 5.24 為三種光觸媒對一氧化碳光催化去除之比較，實驗結果顯示，三種負載 Pt 之光觸媒對一氧化碳可達 90%以上之去除率，反應活性依序為 Pt/70%Ti-Si > Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 > Pt/TNT。

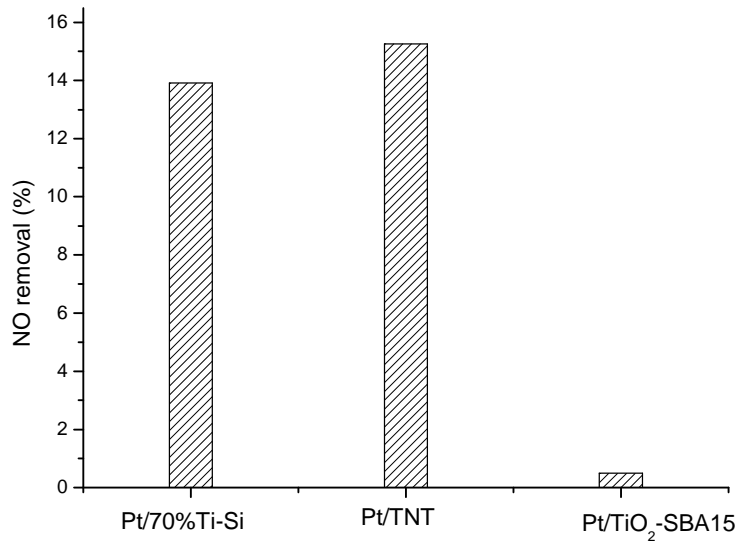


圖 5.23 不同型態光觸媒於紫外光下對 NO 之光催化去除效率

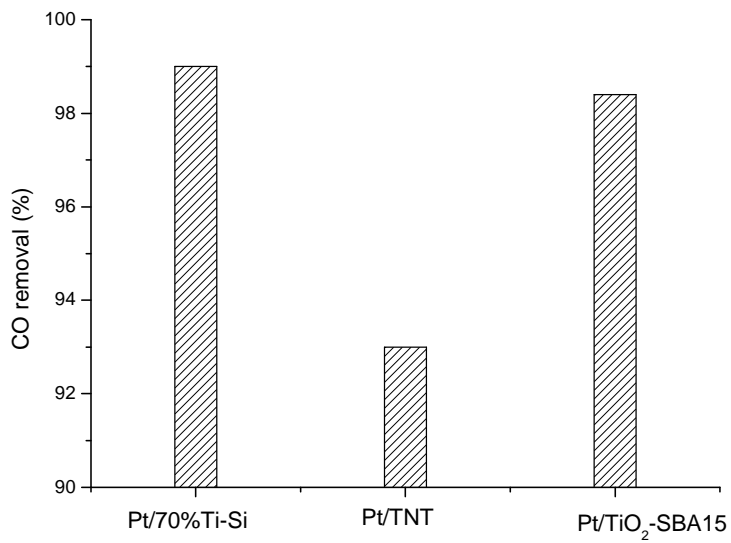


圖 5.24 不同型態光觸媒於紫外光下對 CO 之光催化去除效率

### 5-3 小結

本計劃第二年中，為以水熱法製備含 Ti 之孔洞型 Si 材料之光觸媒，以期望製備出高比表面積，多孔隙率之光觸媒材料，改善以往商業化 P25 低表面積之缺點，將其應用於連續式反應系統中光催化去除氣狀污染物，研究結果歸納如下：

1. 於水熱法中，藉由改變 Ti-Si 之比例，可獲得不同形態之多孔洞型光觸媒材料，增進反應效率。
2. 於連續式進氣反應系統中，於所設定的反應參數中，將金屬 Pt 負載於改質之 Ti-Si 光觸媒上對氣狀污染物之去除有顯提升作用，增加電子-電洞之分離時間，提升光催化效率。
3. XRD 分析結果顯示，隨著 Ti 的含量增加，於 Ti-Si 光觸媒中，Ti 的結晶相態會由銳鈦礦轉為金紅石結晶相與銳鈦礦並存。
4. 比較 Pt/70%Ti-Si、Pt/TNT 及 Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 等三種光觸媒對一氧化碳與一氧化氮之去除效率，顯示 Pt/70%Ti-Si 與 Pt/TNT 較 Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15 具有較佳之發展潛力，此二類可再進行更進一步的研究，唯在對一氧化氮之去除效率皆無法突破 20%，因此，在第三年之實驗設計上，以探討對氣狀污染物-CO 及 VOC 之去除為主。

# 第六章 不同型態光觸媒光催化去除氣狀污染物之評估

## 6-1 不同型態光觸媒之物化特性

### 6-1-1 TEM 分析與 BET 分析

為了要更進一步的了解此三種觸媒內部構造的，我們便以穿透式電子顯微鏡進行奈米鈦管、Ti-Si(組成為70%Ti-30%Si)及奈米碳管內部結構之觀察，同時藉由TEM 分析，也期望能對負載之金屬Pt 粒子於奈米鈦管光觸媒、Ti-Si光觸媒以及奈米碳管光觸媒上之分布情形有更清楚之了解。如圖6.1、圖6.2、圖6.3所示

奈米鈦管如圖6.1(a)可發現以120度水熱法所製備之奈米鈦管，其為中空的構造，管徑約為10nm，內徑約5~8nm，顯示P25經在NaOH溶液中水熱處理後已轉換為中管的TNT構造，然而，Pt/TNT之型態如圖6.1(b)所示，無論是管壁抑或是管徑內部都可以清楚看見金屬Pt粒子附著在奈米鈦管上，因此推斷以微波法添加金屬Pt能夠使鉑粒子均勻分散的附載於奈米鈦管，金屬粒子約為5-8nm。

圖6.2(a)為Ti-Si光觸媒內部結構，其為一圓球體，尺寸約為0.4 $\mu$ m，無法觀察到明顯的孔洞通道，顯示於水熱法製備過程中將不同比例的Ti金屬添加改質之材料，屬於緻密厚實型材料，而於金屬Pt 添加改質後之Pt/Ti-Si光觸媒的TEM 觀察，可明顯分辨金屬Pt 粒子於光觸媒上的分散情形，因此微波法使光觸媒其上的Pt 粒子大小與分散情形較佳，金屬Pt 粒子約為5-10nm(如圖6.2(b)所示)，

圖6.3(a)為奈米碳管內部結構之觀察，可看見以化學氣相沉積法所製備的奈米碳管，為中空之構造，管徑約為90nm，內徑約為10~12nm，並且在圖6.3(b)也能夠觀察到有Pt粒子附著於奈米碳管上，Pt粒子大小約為10~15nm，然而在奈米碳管上的Pt粒子並沒有像Pt/TNT及Pt/Ti-Si般分散均勻，並且在奈米碳管上之Pt粒子數量也較前兩者少，因此，推斷使用微波法於奈米碳管中添加金屬Pt之效果並沒有預期中的好。

在比表面積分析儀的分析中(如表6.1所示)，可發現在與商業化光觸媒P25比較，自製三種不同含鈦光觸媒其比表面積及孔洞大小皆大於P25，比表面積大小依序為Ti-Si(0.42 cm<sup>3</sup>/g)> TNT(0.345 cm<sup>3</sup>/g)> CNT(0.44 cm<sup>3</sup>/g) >P25(0.25 cm<sup>3</sup>/g)；孔洞體積由大到小順序依序為：CNT(0.44 cm<sup>3</sup>/g)>Ti-Si(0.42 cm<sup>3</sup>/g)>TNT(0.345 cm<sup>3</sup>/g)>P25(0.25 cm<sup>3</sup>/g)。

表 6.1 不同含鈦光觸媒比表面積結構分析

<b>catalyst</b>	<b>Specific surface area (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Pore volume (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>P25</b>	50	0.25
<b>TNT</b>	113	0.345
<b>Ti-Si</b>	213	0.42
<b>CNT</b>	65.1	0.44

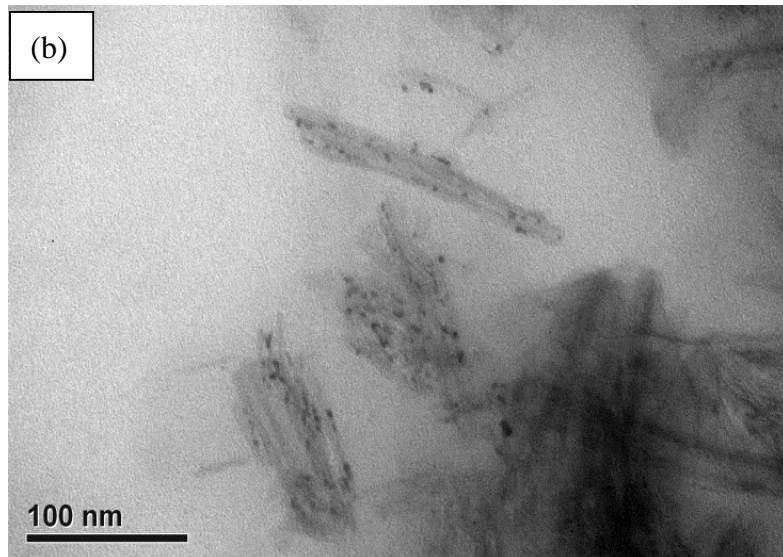
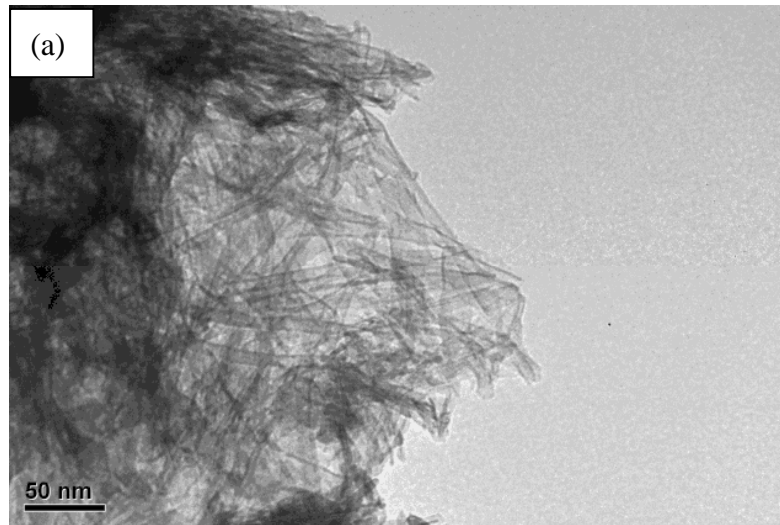


圖 6.1 奈米鈦管 TEM 圖像:(a)TNT(b)Pt/TNT

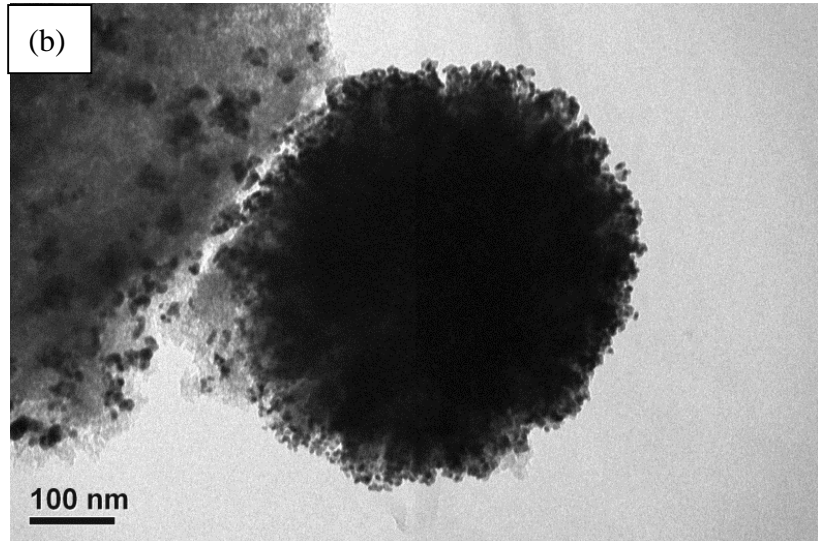
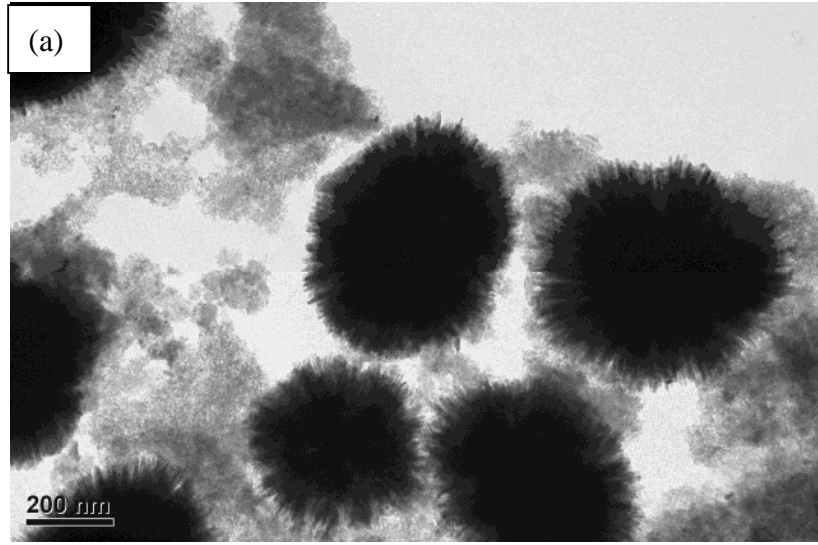


圖 6.2 Ti-Si 光觸媒 TEM 圖像:(a)Ti-Si(b)Pt/Ti-Si

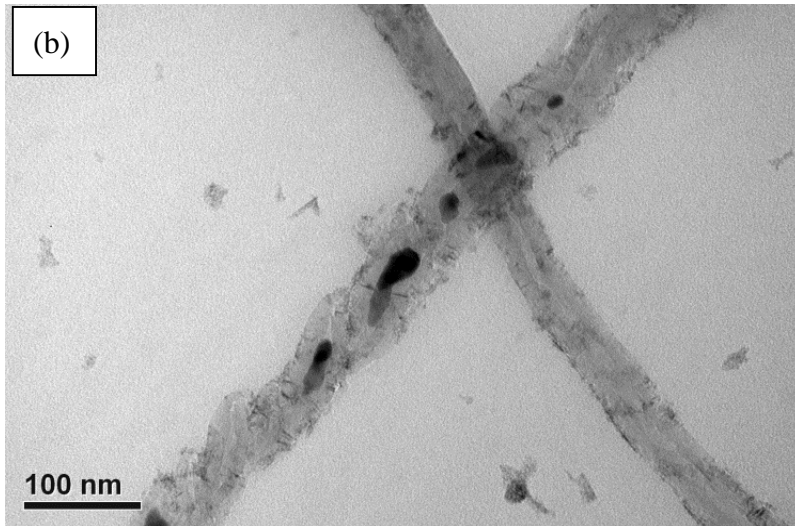


圖 6.3 奈米碳管 TEM 圖像:(a)CNT-Ti(b)Pt/CNT-Ti



### 6-1-3 XRD 分析

為了瞭解三種不同光觸媒之結晶物種為何，以 XRD 進行結晶相分析，圖 6.4 為 Pt/TNT、Pt/Ti-Si 及 Pt/CNT-Ti 光觸媒經 X-Ray 繞射分析之圖譜，比較圖中的繞射圖譜，可以發現到自製之 Pt/TNT 及 Pt/CNT-Ti 光觸媒之結晶相主要以 anatase 為主( $2\theta=25.2^\circ, 36.9^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ$ )，而 Pt/TNT 的 anatase 晶相強度也較 Pt/CNT-Ti 強，另外 Pt/Ti-Si 光觸媒之結晶相主要以 rutile 為主( $2\theta=27.5^\circ, 36.0^\circ, 54.3^\circ$ )，但無明顯 anatase 特徵峰。而經負載 Pt 金屬粒子後，於光觸媒上可發現無明顯的金屬 Pt 之結晶相( $2\theta=39.8^\circ, 46.3^\circ, 67.5^\circ$ )出現，顯示以微波法可有效的將 pt 均勻分散於光觸媒上，而無團聚之現象。

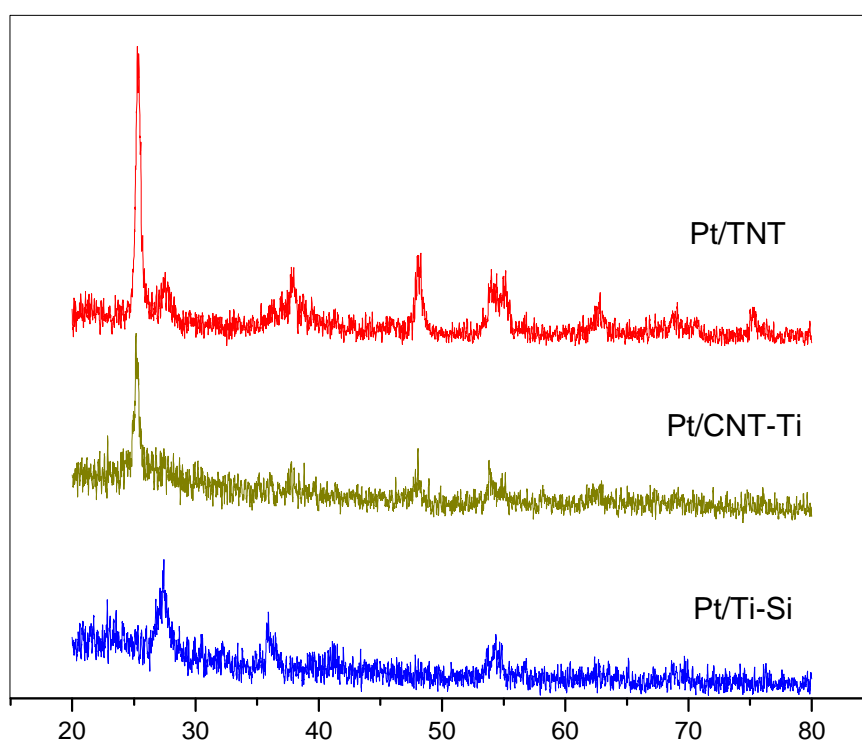


圖 6.4 不同鈦光觸媒 XRD 繞射圖分析

## 6-2 活性測試

### 6-2-1 探討在可見光下不同鈦光觸媒對 CO 之去除效率

本研究選擇以一氧化碳CO 為反應氣體，探討光觸媒於可見光下對CO之去除效率，圖6.5為Pt/TNT、Pt/CNT-Ti及Pt/Ti-Si光觸媒於可見光照射下對CO 之去除效率，反應條件為:150 ppm CO，20%O<sub>2</sub>，氣體流量60mL，觸媒量0.1g，實驗結果顯示，在反應5分鐘後Pt/TNT之去除效率就已經達到99%，而Pt/CNT-Ti及Pt/Ti-Si之去除效率分別為40%及65%，在反應20分鐘後Pt/TNT仍然維持在99%的高去除效率，然而Pt/CNT-Ti及Pt/Ti-Si已降至約20%左右，直到反應1hr後Pt/TNT仍然繼續維持相同的去除效率。

由結果推測，Pt/TNT因其具有大的比表面積以及規則的孔洞大小，使其在進行光催化反應時較Pt/CNT-Ti及Pt/Ti-Si具有較好的光催化效果，推斷可能是因為其反應機制所導致的效果，Pt/TNT對CO之反應機制如圖6.6:

- (a) Pt/TNT照光後產生電子電洞對
- (b) 電子與O<sub>2</sub>反應並產生O<sup>-</sup>
- (c) Pt金屬粒子吸附CO
- (d) CO被O<sup>-</sup>反應並產生CO<sub>2</sub>

因此選用對於CO去除效率較佳的Pt/TNT繼續對空間速度作進一步的探討。

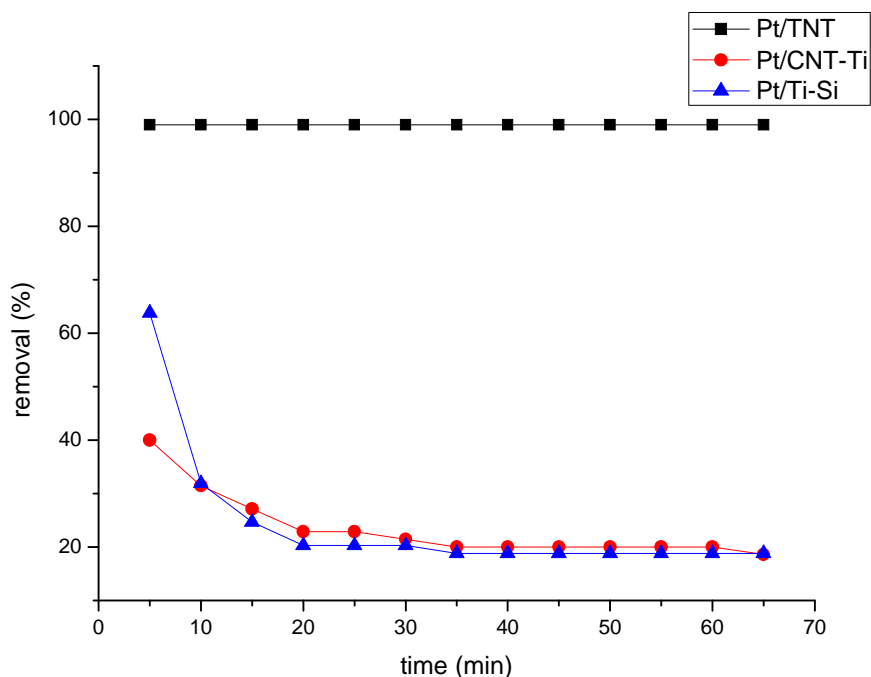


圖 6.5 在可見光下不同鈦光觸媒對 CO 之去除效率

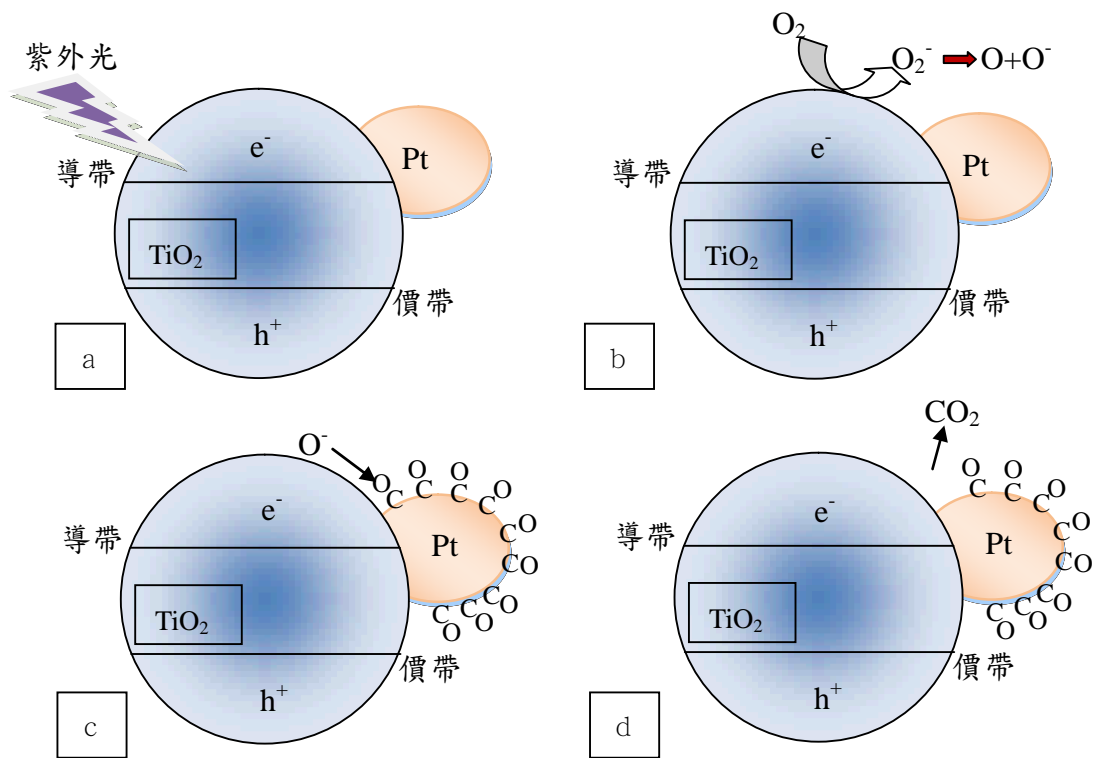


圖 6.6 Pt/TiO<sub>2</sub> 進行 CO 光催化重組反應機制圖

## 6-2-2 探討在可見光下 Pt/TNT 光觸媒於不同空間速度下對 CO 之去除效率

本研究將選擇反應較佳的光觸媒Pt/TNT進行實驗實際量測觸媒反應重量與氣體流速的對光催化反應的影響，在對於改變實驗參數，決定往後實驗所需要的空間速度(接觸時間)、氣體流率等設定條件。其反應計算式如下表示：

$$S = \frac{v_0}{V} = \frac{1}{\tau}$$

其中，

S =空間速度

$\tau$ =接觸時間

$v_0$ =體積流率

V =反應觸媒床體積

TNTs 具有特有的結構和物裡特性。當 Pt/TNT 光催化氧化 CO 時，其空間速度(space velocity)對 CO 的去除效率有著必然的關鍵性影響。圖 6.7 中所呈現的為 Pt/TNTs 於不同反應空間速度對 CO 的轉換效率。反應管通入之氣體為 150ppm CO 和內含 20% O<sub>2</sub>，氣體流量 60mL，並將以三種不同反應空間速度來作比較，分別為 14147h<sup>-1</sup>、28294h<sup>-1</sup>及 70736h<sup>-1</sup>，然而實驗結果證明，在 70736h<sup>-1</sup>如此高空間速度下，Pt/TNT 對 CO 仍然具有非常好的去除效果，因此，將以空間速度為 70736h<sup>-1</sup>之條件下，繼續進行 Pt/TNT 對不同 CO 濃度探討，以期望得出 Pt/TNT 對 CO 之最佳去除條件。

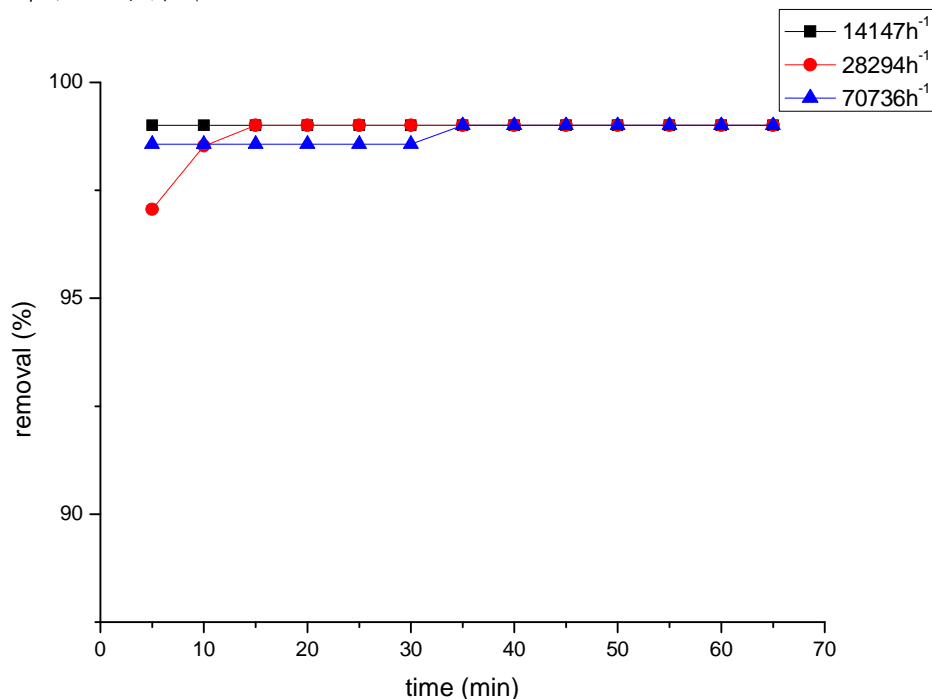


圖 6.7 在可見光下 Pt/TNT 光觸媒於不同空間速度下對 CO 之去除效率

### 6-2-3 探討於可見光下 Pt/TNT 光觸媒對於不同濃度 CO 之去除效率

由上面不同空間速度的比較後，得知  $70736\text{h}^{-1}$  下對 CO 也能有好的去除率，所以再更進一步的去探討是否在高 CO 濃度下 Pt/TNT 也能夠有好的去除效率，反應條件為：反應管內含 20%  $\text{O}_2$ ，氣體流量 60mL，觸媒重量為 0.015g，並將 CO 原本的 150ppm 增加至 300ppm、500ppm 及 1000ppm，這四種濃度來作比較。

實驗結果得知(如圖 6.8)，在反應開始 5 分鐘後， $70736\text{h}^{-1}$  空間速度下的 Pt/TNT 對 300ppm 的 CO 有 80% 的去除效果，而 500ppm 有 65% 的去除效果，然而對於 1000ppm 的 CO 則有 10% 的去除效果，接著在反應 20 分鐘後，可以看到 Pt/TNT 對 300ppm 的 CO 還有 65% 的去除效果，而 500ppm 有 20% 的去除效果，1000ppm 則降至 5%，持續反應 1hr 後，對 300ppm 的 CO 仍然保有 60% 的去除效果，而 500ppm 及 1000ppm 之去除效果則降至約 5% 以下，顯示隨著 CO 濃度的上升 Pt/TNT 的去除效果也隨之降低，因此，可以推斷濃度到達 500ppm 以上時，因 Pt/TNT 沒有足夠的反應基位，而造成 CO 無法即時去除，因而導致了 CO 不斷的累積，使 Pt/TNT 的去除效果逐步降低。

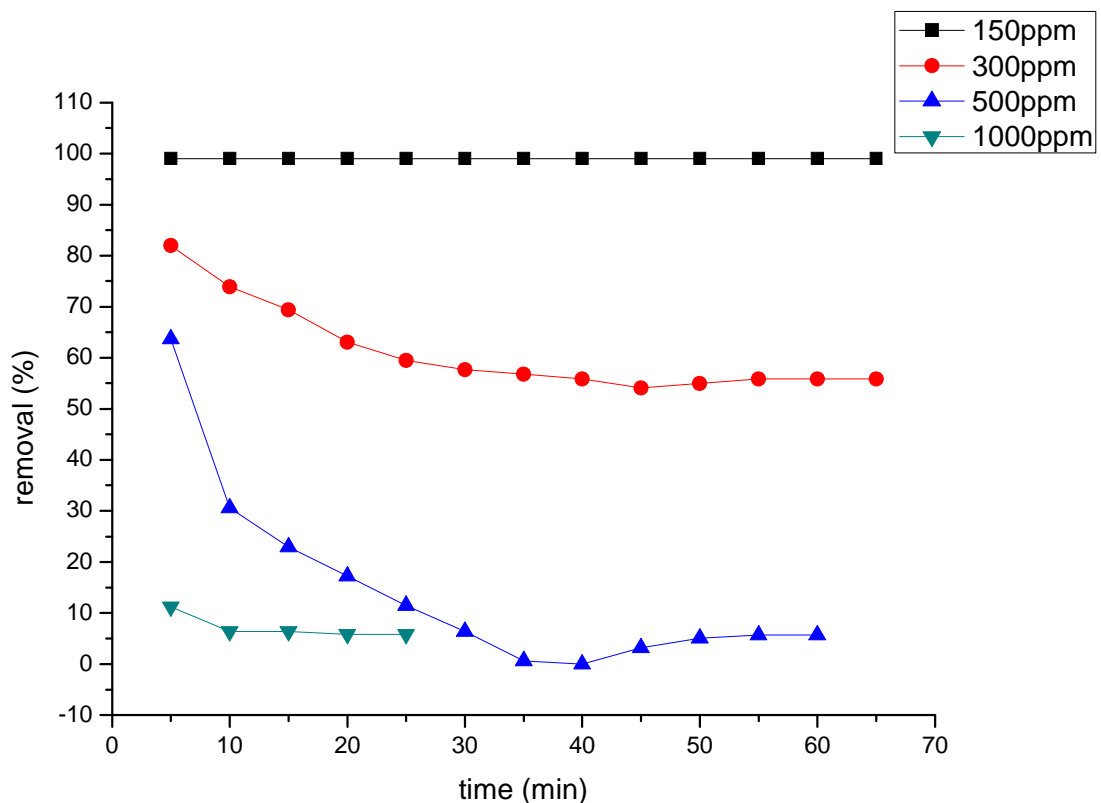


圖 6.8 在可見光下 Pt/TNT 光觸媒對於不同濃度 CO 之去除效率

#### 6-2-4 探討在可見光下不同二氧化鈦光觸媒對甲醇之去除效率

另外探討 3 種不同鈦之光觸媒對其他氣狀污染物的去除效果，接著以 Pt/TNT、Pt/CNT-Ti 及 Pt/Ti-Si 光觸媒在可見光下對揮發性有機氣體甲醇進行去除與初步的探討如圖 6.9 所示，反應條件為：反應管內含 20% O<sub>2</sub>，氣體流量 60mL，觸媒重量為 0.1g，反應甲醇濃度為 200ppm，可以發現反應開始 5 分鐘後，Pt/Ti-Si 的去除效率為 62%，為 3 種觸媒中較高的，但隨著反應時間的增加，Pt/Ti-Si 的去除效率也隨之降低，直到反應 40 分鐘後才趨於穩定，相反的，Pt/TNT 則在反應 10 分鐘後去除率漸漸的上升，直到反應 1hr 後才趨於穩定，推測可能是因為 Pt 粒子分散較均勻，並且在受光照 10 分鐘後，Pt/TNT 獲得能量，使電子電洞對開始分離，漸漸的加強光催化降解甲醇的效果，因而在反應 10 分鐘後去除率有上升的趨勢。

其反應機制如下：

- (1) 在光照射前，Pt/TNT 表面上的 Pt 粒子 吸附甲醇，甲醇分解成甲氧基，甲氧基在 Pt 粒子上進行脫氫反應放出 H<sub>2</sub>，形成 CO 吸附在 Pt 粒子上。
- (2) 光開始照射，Pt/TNT 吸收可見光造成電子躍升，形成電子-電洞對，Pt/TNT 表面形成 Ti<sup>3+</sup> 及氧化基(O<sup>-</sup>)，O<sup>-</sup> 在 Pt 顆粒與 TNT 的介面產生反應。
- (3) Pt 粒子表面上的 CO 與 O<sup>-</sup> 反應產生 CO<sub>2</sub>

推測雖然 Pt/Ti-Si 具有較大比表面積，Pt 粒子分布均勻，但因其結晶相主要以 rutile 為主，使電子電洞對分離時間不長，導致光催化效果較 Pt/TNT 差。Pt/CNT-Ti 在反應 5 分鐘到 15 分鐘之間，去除率從 40% 下降至僅有 10%，推斷可能因為 Pt/CNT-Ti 之比表面積為 3 種光觸媒中最低的，並由 TEM 圖像得知其附著之 Pt 金屬粒子較不均勻且數量較少，因此無法提供足夠的反應位置讓甲醇進行降解反應，而導致效果不佳。

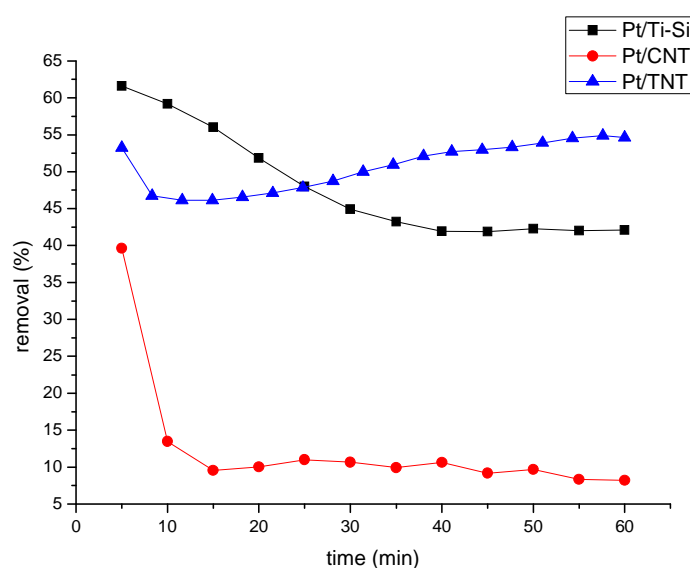


圖 6.9 在可見光下不同鈦光觸媒對甲醇之去除效率

### 6-3 結論

光觸媒去除空氣污染以然是目前主要的研究趨勢之一，藉由光催化反應可將經由工廠及汽機車排放出來的碳氫化合物、CO 氧化成CO<sub>2</sub> 及H<sub>2</sub>O，降低對環境及人類健康的傷害。二氧化鈦為常見的光觸媒，常用於波長低於380nm 之紫外光下進行光催化反應，而為了擴大光觸媒之應用範圍及減少對健康之傷害，本研究以水熱法製備TNT、Ti-Si光觸媒及以化學氣相沉積法製備CNT光觸媒，並於其上附載金屬Pt 粒子，期望此光觸媒具較傳統光觸媒擁有較佳的光催化活性，使其於可見光下也可以進行光催化反應，由實驗之結果可歸納出下列之結論：

(1)以水熱法製備TNT、Ti-Si光觸媒及以化學氣相沉積法製備CNT光觸媒，其形態、結構，已與傳統光觸媒材料不同，其結構亦不同，於TEM 分析，所製備之奈米鈦管，其為中空的構造，管徑約為10nm，內徑約5~8nm；Ti-Si光觸媒內部結構，其為一圓球體，尺寸約為0.4μm，無法觀察到明顯的孔洞通道；而 CNT之構造為管徑約為90nm，內徑約為10~15nm；經微波法將金屬Pt 粒子附載於TNT、Ti-Si光觸媒及CNT光觸媒，顯示此方法可有效的將Pt 均勻分散於觸媒上，Pt粒子大小分別為5~8nm、5~10nm及10~15nm。

(2)以 X-RAY 繞射分析之結果，可以發現到自製之 Pt/TNT 及 Pt/CNT-Ti 光觸媒之結晶相主要以 anatase 為主( $2\theta=25.2^\circ, 36.9^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ$ )，而 Pt/Ti-Si 光觸媒之結晶相主要以 rutile 為主( $2\theta=27.5^\circ, 36.0^\circ, 54.3^\circ$ )。

(3)活性測試結果，當以 CO 為反應物進行光催化應時，Pt/TNT、Pt/Ti-Si 及 Pt/CNT-Ti 觸媒對 CO 的去除效率，以 Pt/TNT 觸媒去除效率較二者高，其去除率約 99%，這結果說明了，因 TNT 本身有大的比表面積、Pt 粒子均勻分布在 TNT 表面上及 Pt 金屬粒子可增加電子-電洞對的分離時間，進而使得光催化的效果得到明顯的提升。唯與第二年比較結果略為不同乃在反應參數略有不同所致。

(4)Pt/TNT 對不同濃度 CO 去除之結果中可以發現到，隨著 CO 濃度的上升 Pt/TNT 的去除效果也隨之降低，可以推斷濃度到達 500ppm 以上時，因 Pt/TNT 沒有足夠的反應基位，而造成 CO 無法即時去除，進而導致了 CO 不斷的累積，使 Pt/TNT 的去除效果逐步降低。

(5)三種不同鈦光觸媒對甲醇去除的結果可以發現，Pt/TNT 因 Pt 粒子分散較均勻，因而提升了光催化的效果。Pt/CNT-Ti 因其較低的比表面積、附著的 Pt 金屬粒子分不均且數量較少，因而導致光催化效果不佳。雖然 Pt/Ti-Si 具有較大比表面積，Pt 粒子分布均勻，但因其結晶相主要以 rutile 為主，使電子電洞對分離時間不長，導致光催化效果較 Pt/TNT 差。

# 第七章 Ti-Si 改質光觸媒光催化去除有機氣狀污染物之評估

## 7-1 不同比例 Ti-Si 與 Pt/Ti-Si 光觸媒之物化特性

### 7-1-1 FESEM 與 BET 分析

本研究利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察不同比例 Ti-Si 光觸媒表面型態及粒徑大小。圖 4.1 為水熱法製備不同比例 Ti-Si 光觸媒放大 100,000 倍後的 SEM 圖片，與傳統的 SBA-15 比較可發現，於水熱法製備過程中將 TTIP 鈦前驅物添加進去後，會造成形狀的改變，已非六角孔洞的材料。可發現以水熱法製備之 10%Ti-Si 光觸媒其形狀呈不規則，於表面上可發現有大量孔洞分布，如圖 7.1(a)所示。圖 4.1(b)為 30%Ti-Si 光觸媒其形狀為球狀聚合體，如珊瑚狀，由長條狀的圓柱體組合而成，聚合體尺寸約  $0.8\mu\text{m}$ 。比較圖 4.1(c)與(d)，可觀察到與 30%Ti-Si 光觸媒相比較，當 Ti/Si 比值大於 1 時，其比形狀為單一球狀結構，雖然 50%Ti-Si 與 70%Ti-Si 皆由無數長條狀圓柱體構成圓球體，其大小尺寸卻有所不同，50%Ti-Si 尺寸約為  $0.5\mu\text{m}$ ，70%Ti-Si 尺寸約為  $0.4\mu\text{m}$ ，同時 70%Ti-Si 光觸媒之長條圓柱體尺寸也較 50%Ti-Si 為小。進一步的以比表面積分析儀進行分析(如表 7.1 所示)，可發現在與商業化光觸媒 P25 比較，自製四種不同比例之光觸媒其比表面積與孔隙體積皆大於 P25，比表面積大小依序為 10%Ti-Si ( $792\text{ m}^2/\text{g}$ )> 30%Ti-Si ( $536\text{ m}^2/\text{g}$ )> 50%Ti-Si ( $382\text{ m}^2/\text{g}$ )> 70%Ti-Si ( $213\text{ m}^2/\text{g}$ ) > P25 ( $50\text{ m}^2/\text{g}$ ); 孔隙體積大小依序為 10%Ti-Si ( $792\text{ cm}^3/\text{g}$ )> 30%Ti-Si ( $536\text{ cm}^3/\text{g}$ )> 50%Ti-Si ( $382\text{ cm}^3/\text{g}$ )> 70%Ti-Si ( $213\text{ cm}^3/\text{g}$ ) > P25 ( $50\text{ cm}^3/\text{g}$ )。於製備不同 Ti-Si 光觸媒時，當增加 Ti 金屬之添加比例時，其比表面積與孔隙體積會隨之減少，此一結果可與圖 7.1 相印證。

表 7.1 不同 Ti-Si 光觸媒比表面積結構分析

Catalyst	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
10% Ti-Si	792	1.00
30% Ti-Si	536	0.76
50% Ti-Si	382	0.64
70% Ti-Si	213	0.42
P25	50	0.25



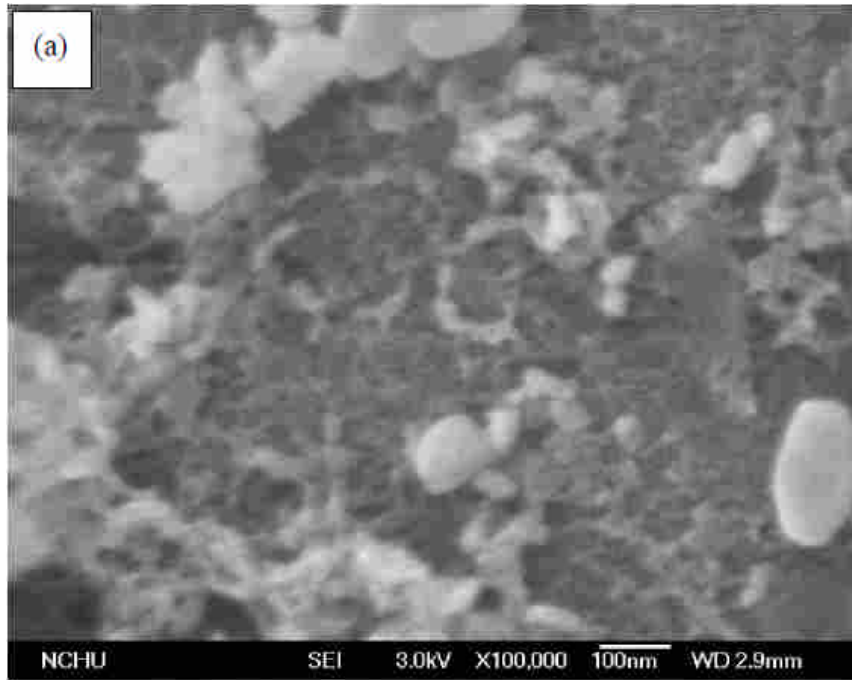


圖 7.1 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si

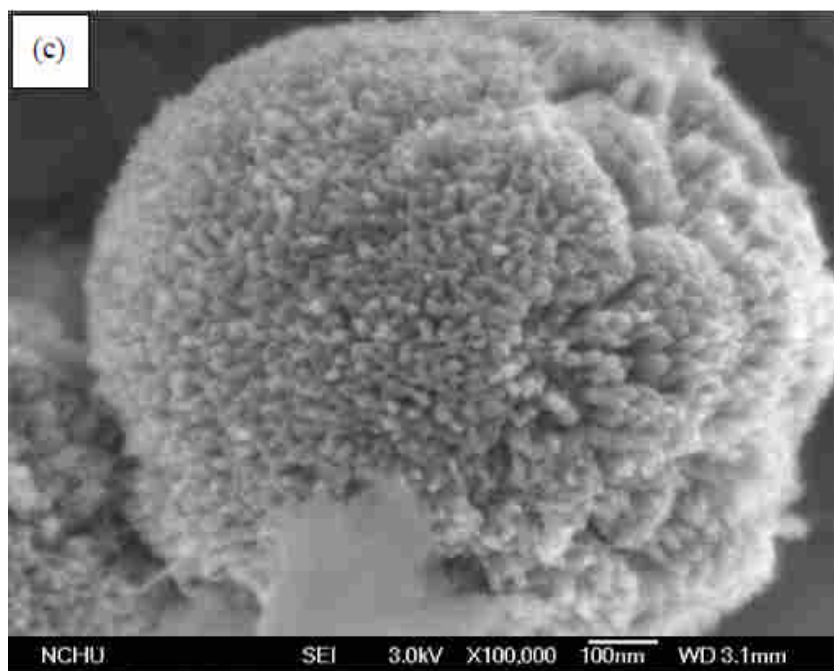


圖 7.1(續) 不同 Ti-Si 比例光觸媒 FESEM 圖: (a)10%Ti-Si (b) 30%Ti-Si (c) 50%Ti-Si (d) 70%Ti-Si

### 7-1-2 TEM 與 EDS 分析

由 FESEM 分析，可了解以水熱方式製備的不同比例 Ti-Si 光觸媒，其外形會因不同比例的 Ti 含量而有所不同，分別為不規則體、球聚體及單一圓球體，其在外觀上皆與傳統的 SBA-15 有所不同，因此，為了明瞭其內部結構為何種形態將進行 TEM 分析，同時藉由 TEM 分析，也期望能對負載之金屬 Pt 粒子於 Ti-SBA-15 光觸媒上之分布情形有更清楚之了解。

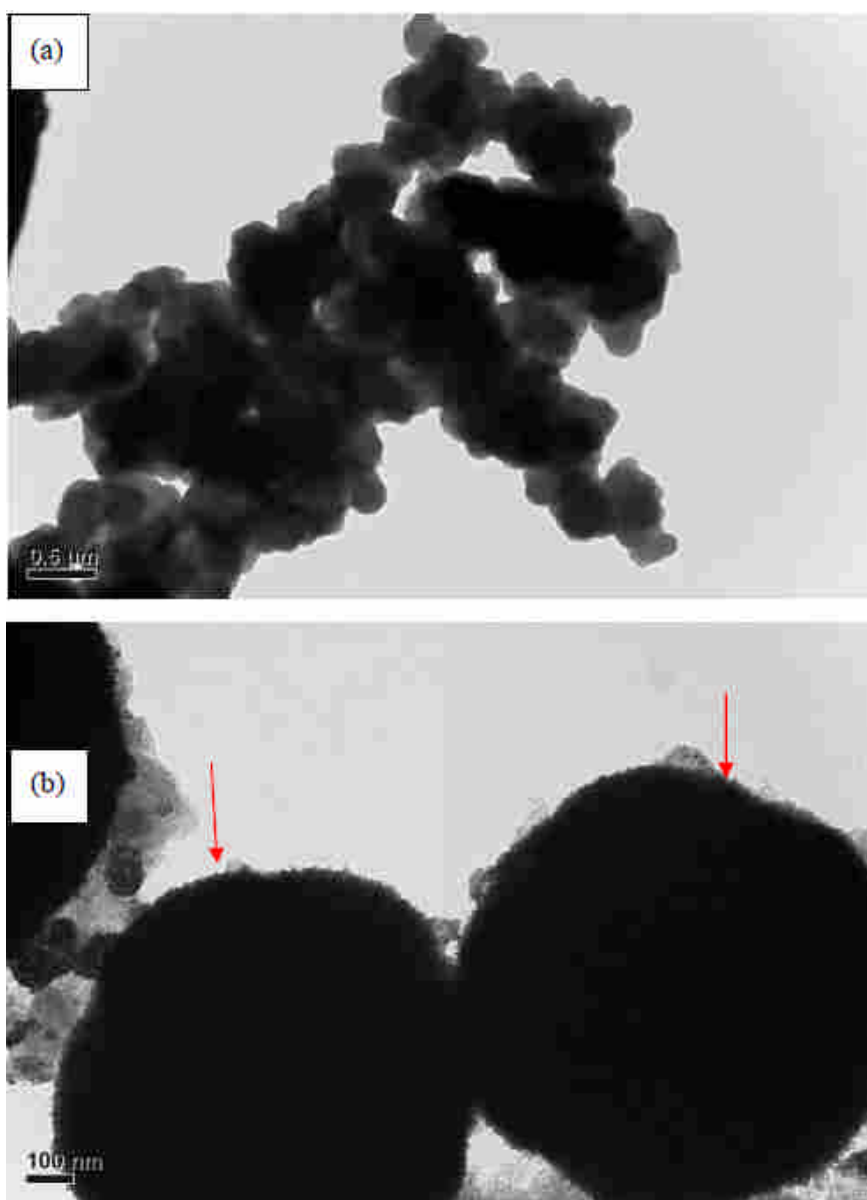
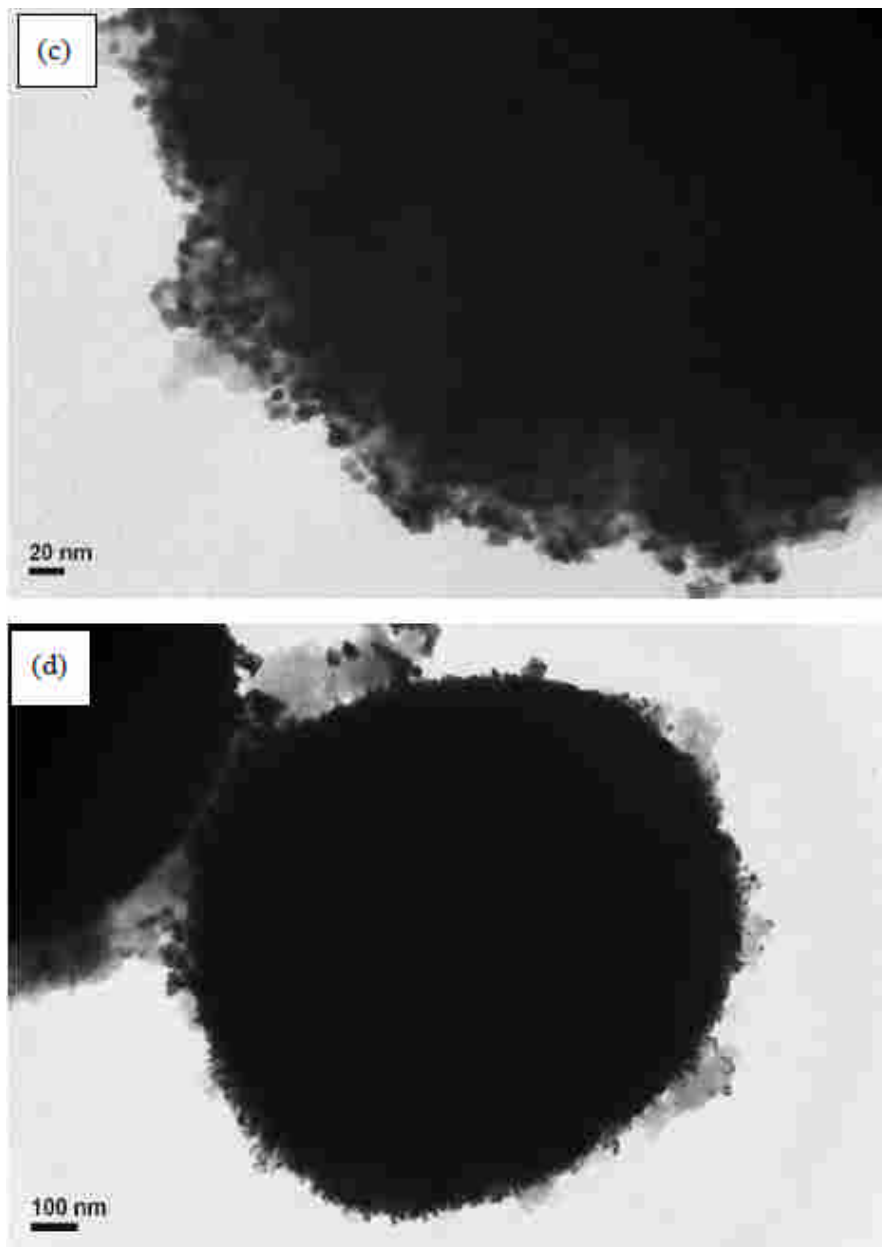


圖 7.2 不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖：(a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si



**圖 7.2 (續)不同 Ti-Si 比例光觸媒負載金屬 Pt 粒子之 TEM 圖：  
(a)Pt/10%Ti-Si (b) Pt/30%Ti-Si (c) Pt/50%Ti-Si (d) Pt/70%Ti-Si**

圖 7.2 為 10%、30%、50%、70% 等四種比例之 Pt/Ti-Si 光觸媒之 TEM 圖，比較其結構上之差異，可發現四種不同比例之 Ti-SBA-15 光觸媒其內部結構上，無法觀察到明顯的孔洞通道，顯示於水熱法製備過程中將不同比例的 Ti 金屬添加改質之材料，屬於緻密厚實型材料，雖然此一結果不同於傳統之 SBA-15 中孔洞材料，然卻可發現相較於 30%Ti-Si 光觸媒，10%、50%、70% 的 Ti-Si 光觸媒

於觀察過程中，有較佳的電子穿透性;而於金屬 Pt 添加改質後之 Pt/Ti-SBA-15 光觸媒的 TEM 觀察，可明顯分辨金屬 Pt 粒子於光觸媒上的分散情形，以微波法使光觸媒其上的 Pt 粒子大小與分散情形較佳，金屬 Pt 粒子約為 5-10nm(如圖 7.2(c) 所示)，惟於 Pt/10%Ti-Si 光觸媒上無法觀察到 Pt 金屬粒子，因此，進一步的利用 X-RAY 進行能量分散光譜儀 EDS 分析，如圖 7.3 所示，圖譜中發現偵測到 Pt、Ti 金屬的波峰訊號，顯示負載金屬 Pt 後，10%Ti-Si 光觸媒表面雖然無法觀察到負載的金屬 Pt 粒子，但由 EDS 分析可確認 Pt 粒子確實負載於 10%Ti-Si 光觸媒上，顯示以此微波方式，可有效的將 Pt 粒子分散於觸媒上。進一步與圖 7.1 相比較，將 1wt.%Pt 負載於不同比例之 Ti-Si 光觸媒時，可發現光觸媒的外觀形狀並無太大的變化，經過鍛燒後的觸媒無結構上的改變，顯示 Ti-Si 觸媒具有良好的熱穩定性。

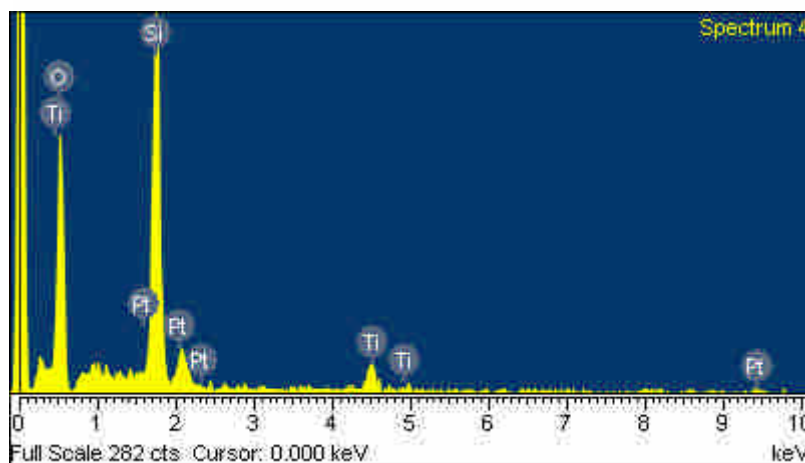
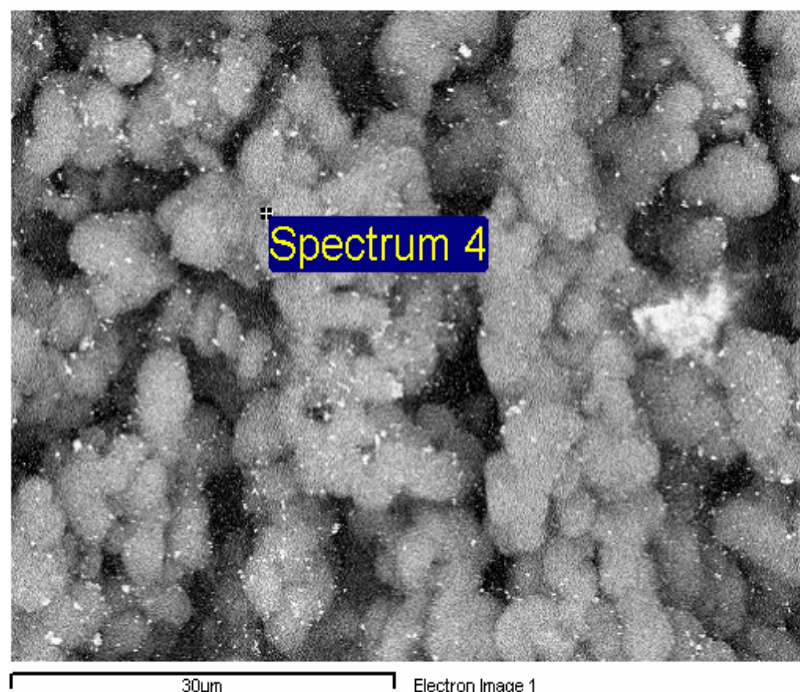


圖 7.3 Pt/10%Ti-Si 光觸媒 EDS 分析圖

### 7-1-3 XRD 分析

為了瞭解添加不同比例的 Ti 所製備的 Ti-Si 光觸媒上之結晶物種為何，以 XRD 進行結晶相之分析，圖 7.4 為 10%、30%、50% 及 70% 四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒經 X-RAY 繞射分析之圖譜，比較圖中的繞射圖譜，可發現於水熱法製備過程中添加不同比例的 Ti 金屬，於鍛燒完成後，其上之結晶物種會有所不同，當添加 Ti 的比例為 10% 時，Ti-Si 光觸媒之結晶物種為 anatase 結晶相( $2\theta=25.2^\circ, 36.9^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ$ )，當添加 Ti 的比例為增加至 30% 時，Ti-Si 光觸媒之結晶物種包含 anatase 與 rutile 等二種結晶相，隨著 Ti 添加至 70% 時，Ti-Si 光觸媒上仍然同時包含 anatase 與 rutile 等二種結晶相，然而不同的是 rutile 的結晶相繞射峰較 anatase 結晶相有明顯的增加( $2\theta=27.5^\circ, 36.0^\circ, 41.2^\circ, 44.0^\circ, 54.3^\circ, 56.6^\circ, 64.0^\circ, 69.0^\circ$ )。

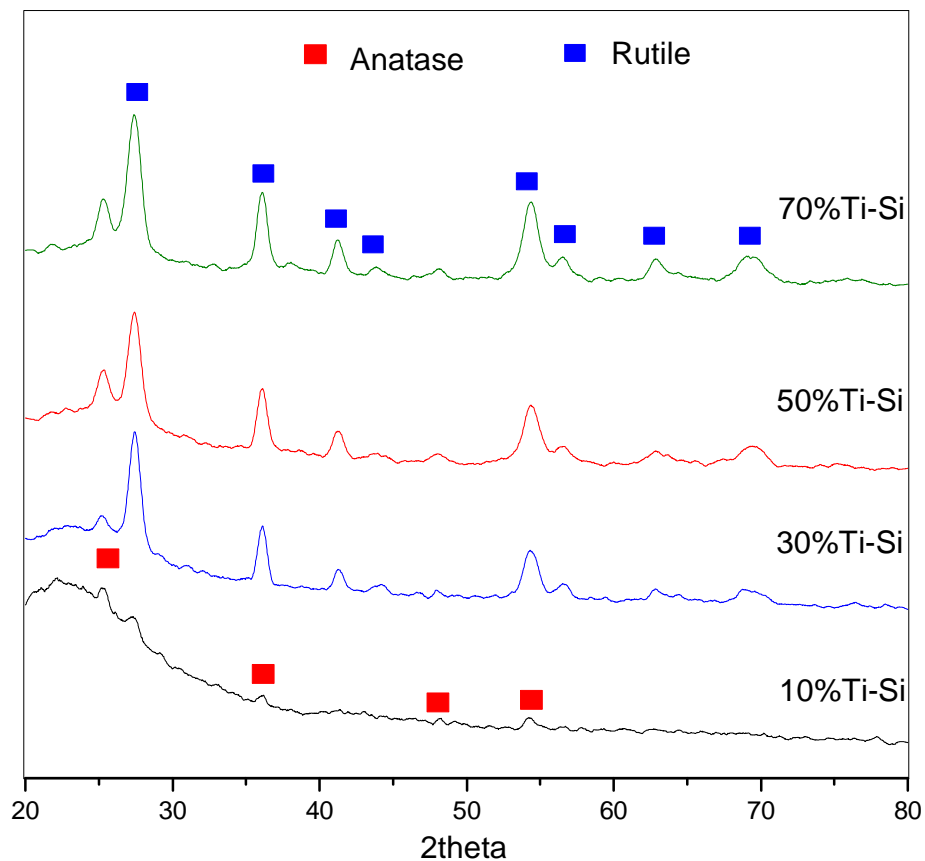


圖 7.4 不同 Si-Ti 比例的 Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖

同樣的，將微波法負載之 Pt/Ti-Si 光觸媒進行 XRD 繞射分析如圖 7.5 所示，與圖 7.4 比較可發現，將 Ti-Si 以微波法擔持 Pt 金屬經鍛燒處理後，其上金屬鈦之結晶相，於 10% 及 30% 之 Ti-Si 光觸媒上無明顯的結晶相改變；而經負載金屬 Pt 粒子後，於光觸媒上可發現金屬 Pt 之結晶相( $2\theta=39.7^\circ, 46.2^\circ, 67.4^\circ$ )，比較二種不同例的金屬 Pt 繞射峰強度，可發現 Pt/30%Ti-Si 光觸媒相較於 Pt/10%Ti-Si 有相同的繞射峰強度，可推論 Pt/30%Ti-Si 光觸媒負載之 Pt 粒子顆粒大小及分散情形與 Pt/10%Ti-Si 相似，顯示當以微波進行金屬 Pt 粒子之負載時，其可以控制粒子尺寸與分散性。

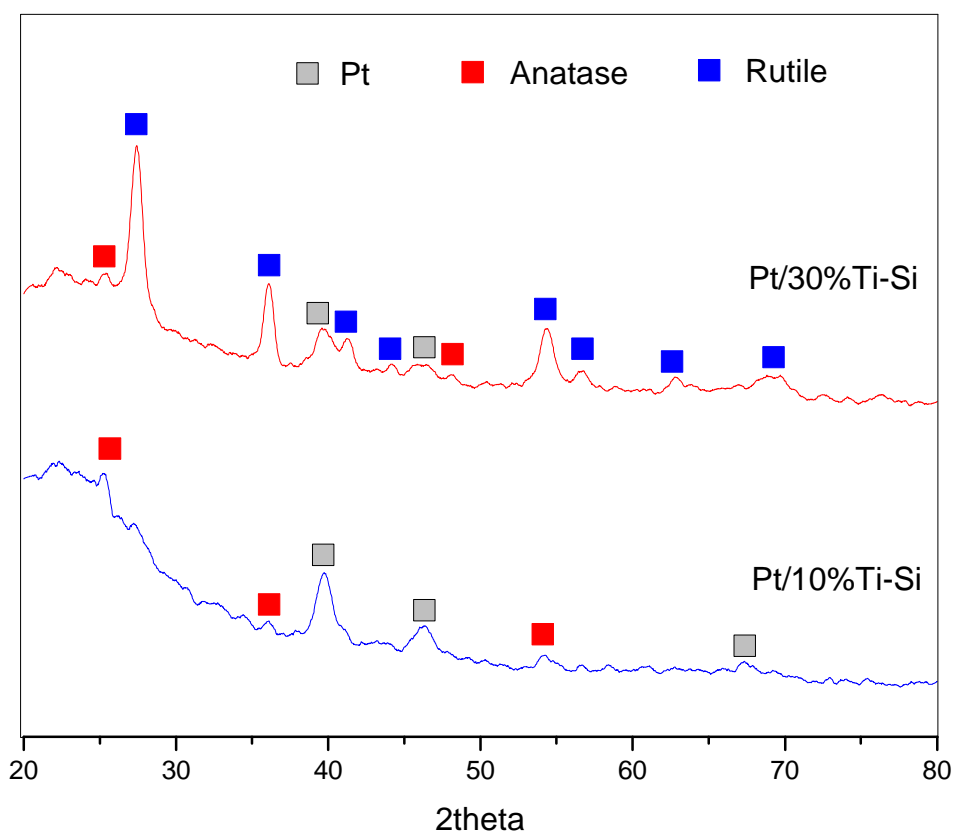


圖 7.5 不同 Si-Ti 比例的 Pt/Ti-Si 光觸媒 XRD 繞射分析圖

## 7-2 活性測試

### 7-2-1 探討於 UV 及可見光下商業化 P25 與自製 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率

本研究選擇以甲醛為反應氣體，探討光觸媒於常溫下對甲醛之去除效率，圖 7.6 為商業化光觸媒 P25 及 10%Ti-Si 光觸媒於紫外光照射下對甲醛之去除效率，反應條件為:40 ppm CH<sub>2</sub>O，20%O<sub>2</sub>，氣體流量 100mL，觸媒量 0.07g，實驗結果顯示，以 10%Ti-Si 光觸媒較 P25 具有較佳的甲醛光催化去除效率，於 20min 內去除率可達 99%，而 P25 僅有 20-30%之去除效率，推測 10%Ti-Si 光觸媒由於具有較大的比表面積與孔隙體積，使得在進行光催化反應時，10%Ti-Si 光觸媒具有較強的吸附能力，因而較 P25 有較佳的光催化能力。

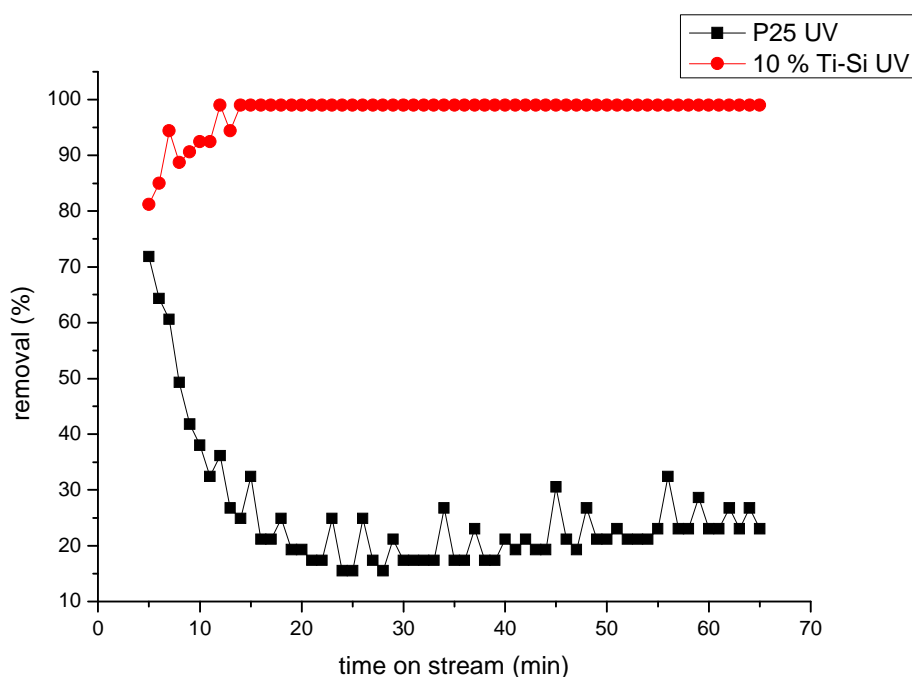


圖 7.6 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於紫外光照射下對甲醛之光催化去除反應

進一步的將光源改為一般的日燈光燈管以可見光為光源，進行光催化效率之比較如圖7.7所示，反應條件為:40 ppm CH<sub>2</sub>O，20%O<sub>2</sub>，氣體流量200mL，觸媒量0.1g，可發現當光源為可見光時，P25與10%Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率皆有所下降的趨勢，P25對甲醛之去除率降為20%，10%Ti-Si光觸媒對甲醛之去除



效率為40%，整體而言，10%Ti-Si光觸媒對甲醛之去除效率不論是以可見光或紫外光為光源時皆較商業化之P25有較佳的光催化效率，顯示Ti-Si光觸媒是具有發展潛力之光觸媒材料。

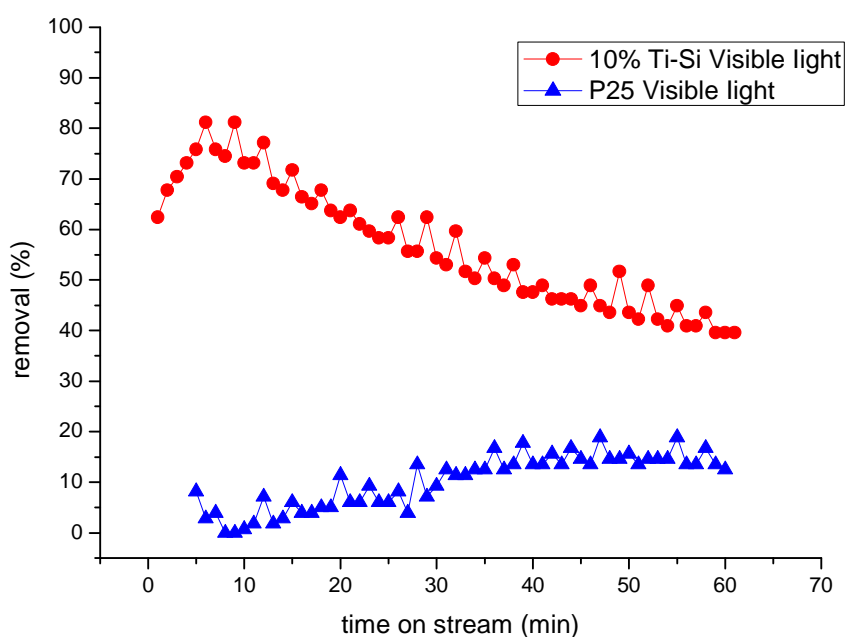


圖 7.7 比較 P25 與 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下對甲醛之光催化去除反應

### 7-2-2 探討於可見光下 10% Ti-Si 光觸媒於不同空間速度下對甲醛之去除效率

為了確定本研究中的連續式反應器中是否存質傳梯度對化學反應所引起的影響，本研究選擇 10% Ti-Si 光觸媒進行實驗實際量測觸媒反應重量與氣體流速的對光催化反應的影響，在對於改變實驗參數，決定往後實驗所需要的空間速度(接觸時間)、氣體流率等設定條件。其反應計算式如下表示：

$$S = \frac{V_0}{V} = \frac{1}{\tau}$$

其中，S = 空間速度

$\tau$  = 接觸時間

$v_0$ =體積流率

$V$  =反應觸媒床體積

圖 7.8 為於可見光下,10% Ti-Si 光觸媒於四種不同空間速度下對甲醛之光催化去除效率,反應條件為:40 ppm  $\text{CH}_2\text{O}$ , 20%  $\text{O}_2$ , 實驗結果顯示,隨著反應時空間速度的增加,光催化反應效率也隨之下降,空間速度於 3932  $\text{h}^{-1}$  與 15727  $\text{h}^{-1}$  時有較佳的反應去除效率,可達 99% 以上,當空間速度高於 31454  $\text{h}^{-1}$  時,光觸媒對甲醛之去除效率開始下,於 78635  $\text{h}^{-1}$  時達最低值,不過仍具有 30% 之去除效率,與圖 7.7 比較,顯示此一高空間速率仍較商業化光觸媒 P25 佳,而為了使往後的試程可以進行比較,本研究選擇 31454  $\text{h}^{-1}$  為日後試程之空間速度進行甲醛光催化反應測試。

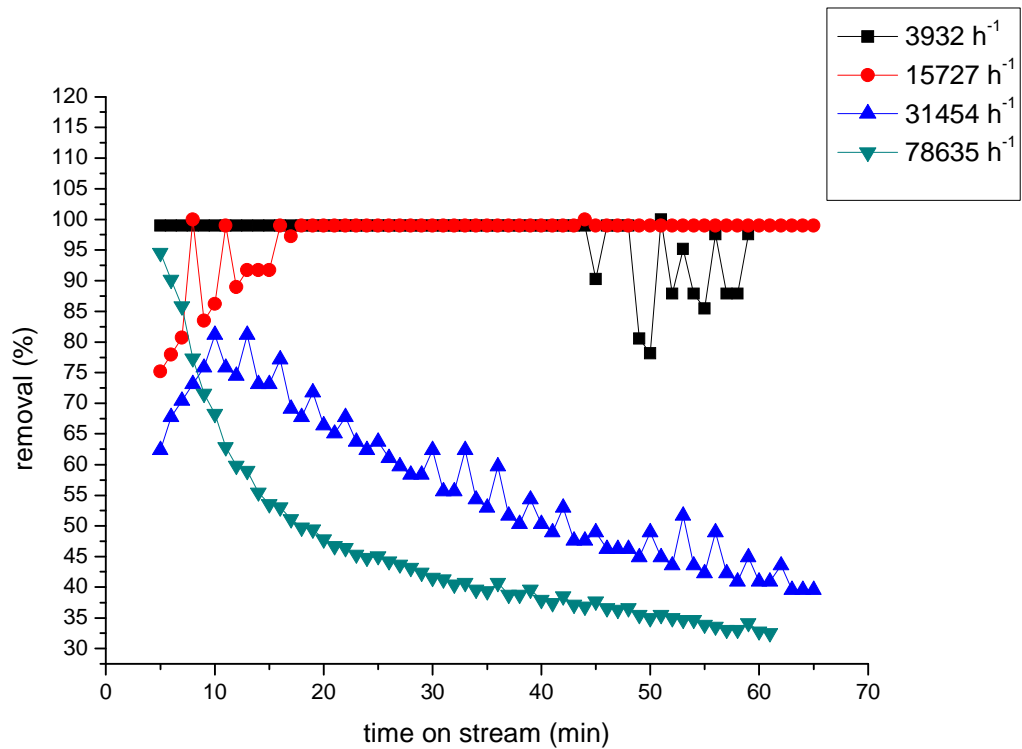


圖 7.8 10%Ti-Si 光觸媒於可見光照射下在不同空間速度下對甲醛之光催化去除反應測試

### 7-2-3 探討於可見光下不同比例的 Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率

圖 7.9 為四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化去除效率比較，反應條件為:40 ppm CH<sub>2</sub>O，20%O<sub>2</sub>，氣體流量 200mL，觸媒量 0.1g，空間速度為 31454 h<sup>-1</sup>，實驗結果顯示，對甲醛之光催化去除效率依序為 10 % Ti-Si > 30 % Ti-Si > 50 % Ti-Si > 70 % Ti-Si，在此反應條件下 10 % Ti-Si 對甲醛之去除效率可達 42%，比較圖 7.4 與表 7.1，可推測 Ti-Si 光觸媒進行甲醛可見光催化反應時與比表面積及孔隙體積有相關係，大的比表面積與孔隙體積會促進光催化反應效率，其次，雖然 XRD 繞射分析顯示 30% Ti-Si、50% Ti-Si 及 70% Ti-Si 光觸媒上存有 Rutile 結晶相，然而在進行光催化反應時，對甲醛之去除效率並沒有因為 Rutile 之存在而有所提升，顯示雖然 Rutile 由價電躍遷到導帶的能隙較 Anatase 低，容易在照射可見光後使電子-電洞分離，但是由於分離時間過短而無法提升對甲醛之去除效率。因此在 Pt/Ti-Si 光觸媒對甲醛之催化探討上，本研究將選 10% Ti-Si 及 30% Ti-Si 負載金屬 Pt 粒子之光觸媒進行比較探討。

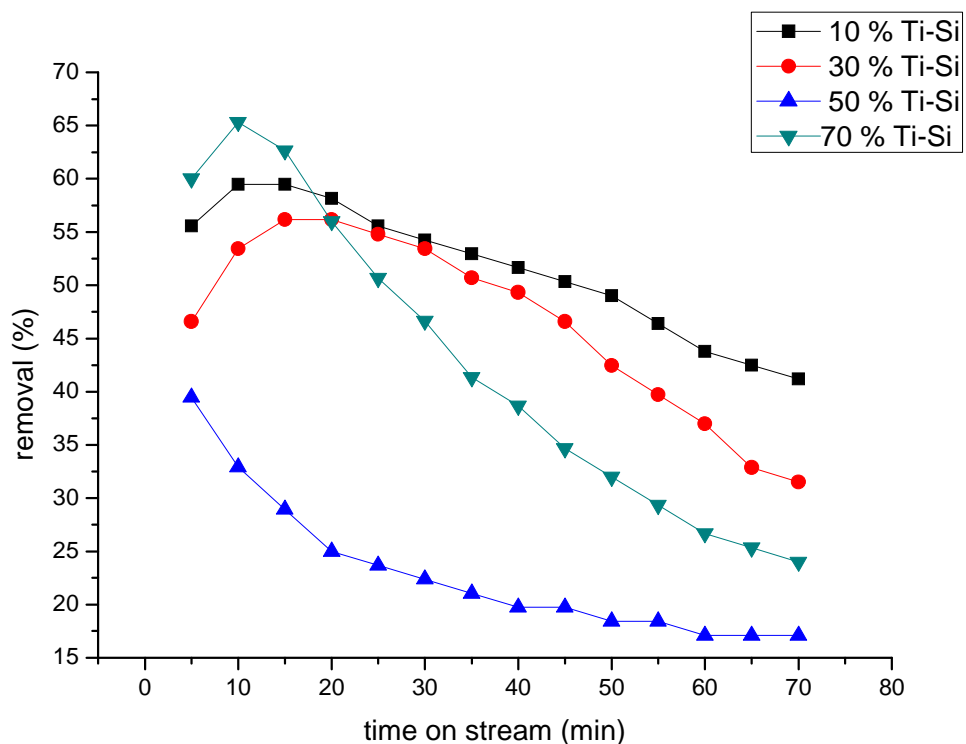


圖 7.9 為四種不同比例之 Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化反應

#### 7-2-4 探討於可見光下不同比例的 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率

於前面的實驗可發現 10% Ti-Si 及 30% Ti-Si 光觸媒具有較佳的光催化能力，因此將探討二種光觸媒以微波法將 Pt 金屬粒子負載之後經改質的 Pt/Ti-Si 光觸媒對甲醛的去除效率，圖 7.10 為 Pt/10% Ti-Si 及 Pt/30% Ti-Si 光觸媒於可見光下對甲醛之光催化反應，反應條件為:40 ppm CH<sub>2</sub>O, 20% O<sub>2</sub>, 氣體流量 200mL, 觸媒量 0.1g, 空間速度為 31454 h<sup>-1</sup>, 與圖 7.9 比較, 可發現將 Pt 負載於 Ti-Si 光觸媒上可有效提升對甲醛之光催化效率, Pt/10% Ti-Si 及 Pt/30% Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率分別為 87%與 76%, 推測光催化效率提升之原因包含: (1)以微波法製備 Pt/Ti-Si 時, 可以提升 Pt 粒子之分散效果、控制粒子尺寸, 如圖 7.2 所示, 因而使得當電子-電洞分離時, 分散均勻且粒徑小的 Pt 粒子可以有效提取電子, 進而延長電子-電洞之分離時間, 最終而使得對甲醛之光催化去效率因而提升。

為了進一步確認 Pt/Ti-Si 光觸媒照射可見光時對甲醛之去除反應, 本研究將 Pt/10%Ti-Si 光觸媒去除甲醛反應後之氣體導入線上氣體層析儀進行反應物之判定, 經分析後顯示甲醛經光催化反應後之氣體以二氧化碳為主, 如圖 7.11 所示, 幾乎無一氧化碳之生成, 研究結果顯示 Pt/Ti-Si 光觸媒對於甲醛之去除反應上是具有發展潛力, 可進一步研究之。

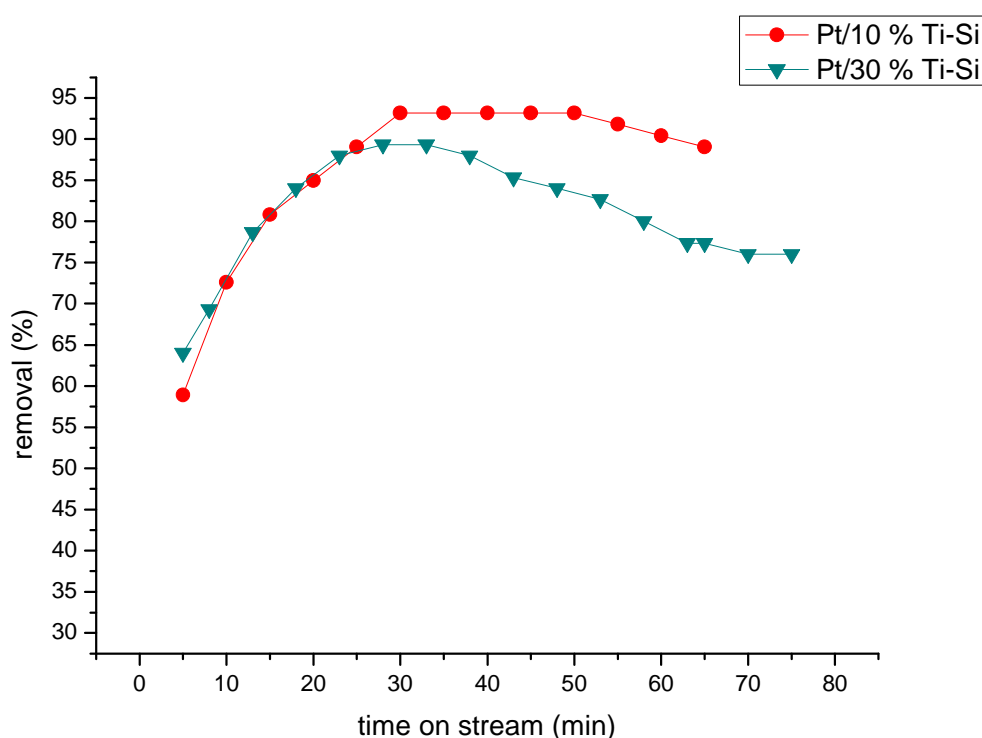


圖 7.10 Pt/Ti-Si 光觸媒於可見光反應下對甲醛之光催化反應

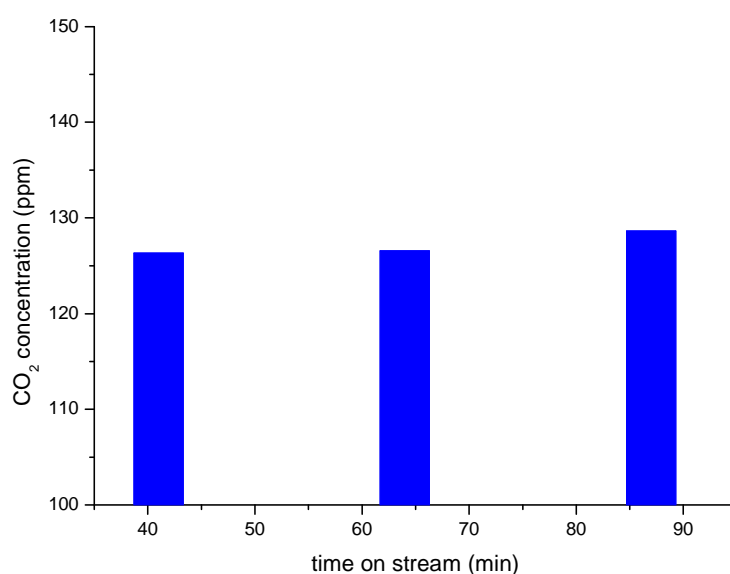


圖7.11 Pt/10%Ti-Si光觸媒於可見光光催化甲醛時CO<sub>2</sub>之生成量

#### 7-2-5 探討於可見光下 Pt/10%Ti-Si 長時間對甲醛之去除效率

為了瞭解下 Pt/10%Ti-Si 光觸媒於可見光下對甲醛之去除效率是否具有應用於室內環境之可行性、是否具有穩定性、是否會隨著反應時間之增加而失活，本研究增加反應時間至 4 小時，提高了氣體流量，觀察在可見光下 Pt/10%Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率，如圖 7.12 所示，反應條件為:10 ppm CO，20% O<sub>2</sub>，氣體流量 300mL，觸媒量 0.3g 空間速度為 15727 h<sup>-1</sup>，常溫，實驗結果顯示，當反應時間由 100min 增加至 240min 時，於可見光條件，Pt/10%Ti-Si 光觸媒對甲醛之去除效率有緩慢下降之趨勢，去除效率由 83% 下降至 71%，顯示在進行甲醛之光催化時可能因其他副產物的生成累積於反應管中而造成失活的現象，整體而言，在 240min 的反應時間下，Pt/10%Ti-Si 光觸媒對甲醛之催化效率仍可維持在 70% 以上。

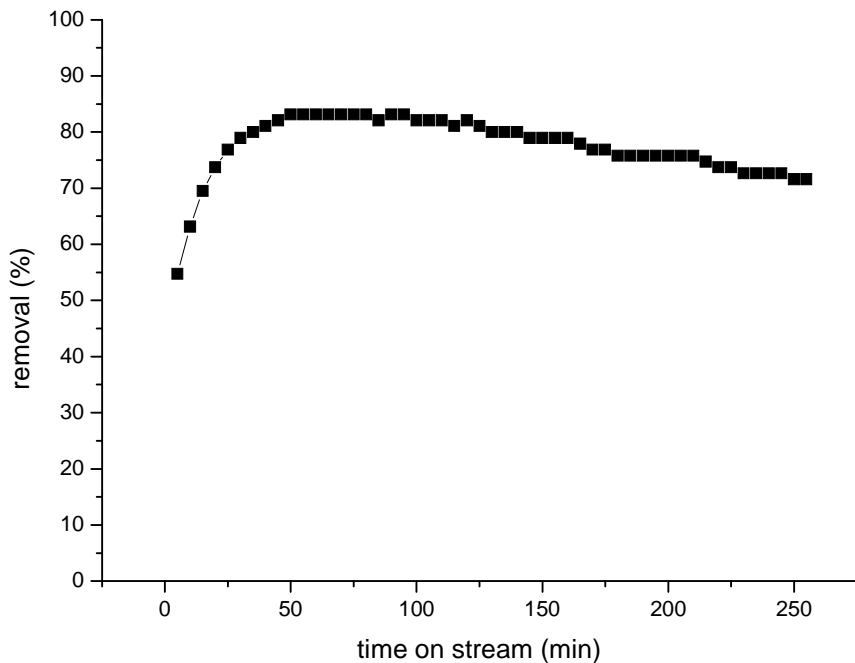


圖7.12 Pt/10%Ti-Si光觸媒於可見光下長時間對甲醛之光催化去除反應

### 7-3 小結

應用光觸媒去除空氣污染以然是目前主要的研究趨勢之一，藉由光催化反應可將經由室內環境、工廠及汽機車排放出來的碳氫化合物、CO 氧化成 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O，降低對環境及人類健康的傷害。二氧化鈦為常見的光觸媒，常用於波長低於 380nm 之紫外光下進行光催化反應，而為了擴大光觸媒之應用範圍及減少對健康之傷害，本研究以水熱法製備 Ti-Si 光觸媒，並於其上負載金屬 Pt 粒子，期望此光觸媒具較傳統 P25 光觸媒擁有較佳的光催化活性，使其於可見光下也可以進行光催化反應，由實驗之結果可歸納出下列之結論：

- (1)以水熱法製備之不同比例 Ti-Si 觸媒，其形態、結構，已與傳統 SBA-15 中孔洞材料不同，隨著 Ti-Si 比例的改變，其結構亦隨之變化，於 TEM 分析，顯示不同比例 Ti-Si 觸媒無明顯之孔洞結構；經微波法將金屬 Pt 粒子負載於不同比例而成的 Pt/Ti-Si 觸媒，顯示此方法可有效的將 Pt 均勻分散於 Pt/Ti-Si 觸媒上，Pt 粒子大小約為 5-10nm。
- (2)以 X-RAY 繞射分析之結果，顯示隨著 Ti-Si 比例的增加，Ti-Si 觸媒之結晶相

以 rutile 為主要物種;而於不同 Ti-Si 比例製備的 Pt/Ti-Si 觸媒顯示，負載 Pt 粒子經鍛燒處理後，顯示 Ti-Si 觸媒之結構與 Ti 的結晶相並無明顯之改變與破壞，Ti-Si 具有相當之穩定性。

(3)活性測試結果，當以甲醛為反應物進行光催化應時，Ti-Si 光觸媒不論是在紫外光或可見光下進行光催化反應，皆較商業化之光觸媒 P25 有較佳之去除效率，四種不同比例的 Ti-Si 光觸媒中以 10%Ti-Si 因具有較大的比表面積與孔隙體積，使其在進行光催化反應對甲醛有較高之去除效率。而經微波法將金屬 Pt 粒子負載後之 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率，實驗結果顯示，Pt 粒子可增加電子-電洞對的分離時間，有效提升光觸媒之催化效率。

## 第八章 結論

本研究將製備二氧化鈦奈米管 TNT, Ti-CNT 及 Ti-Si 等三種不同型態的二氧化鈦光觸媒,提升奈米線之結晶性質與比表面積。比較三種觸媒之催化活性,探討氣體流率與氣體組成(CO, NO, VOCs)等不同反應條件對氣狀污染物轉化反應之影響。並輔以 BET、XRPD、EA、FESEM、EDS、TEM、ICPMS、FTIR 等進行物化特性分析,以找出影響觸媒活性的原因。因此,本計畫預期目標有三:

(1)建立 TNT 光觸媒的製備參數;(2)獲得擁有均勻尺寸及形狀的 TNT, Ti-CNT 及 Ti-Si 觸媒;(3) 二氧化鈦光觸媒淨化空氣中污染物 CO、NO 及有機物的可行性評估。茲將研究結果歸納如下:

1. 12 小時、24 小時及 30 小時等三種水熱時間,以 30 小時可以獲得較佳之 TNT 奈米管,管徑約為 18nm,孔徑約為 14nm。
2. 自製之 TNT 奈米管對一氧化碳之光催化反應效率,於連續式之光反應條件下,較商業化之 P25 有較佳之去除效率
3. Pt/TNT於一氧化碳去除反應中,於暗反應條件下,TNT奈米管可做為金屬Pt觸媒之擔體使用,藉由其高比表面積,於常溫下對於一氧化碳有17%的去除效率;於光反應條件下,光觸媒TNT奈米管於加入Pt改質後,經由UV照光激發的電子會轉移到Pt上,而電洞仍留在TNT表面,增加電子-電洞分離效果,進而大幅度的提升Pt/TNT光觸媒的催化效果。
4. 於水熱法中,藉由改變 Ti-Si 之比例,可獲得不同形態之多孔洞型光觸媒材料,增進反應效率。
5. 於連續式進氣反應系統中,於所設定的反應參數中,將金屬 Pt 負載於改質之 Ti-Si 光觸媒上對氣狀污染物之去除有顯提升作用,增加電子-電洞之分離時間,提升光催化效率。
6. XRD 分析結果顯示,隨著 Ti 的含量增加,於 Ti-Si 光觸媒中,Ti 的結晶相態會由銳鈦礦轉為金紅石結晶相與銳鈦礦並存。
7. 比較Pt/70%Ti-Si、Pt/TNT及Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15等三種光觸媒對一氧化碳與一氧化氮之去除效率,顯示Pt/70%Ti-Si與Pt/TNT較Pt/TiO<sub>2</sub>-SBA-15具有較佳之發展潛力,此二類可再進行更進一步的研究,唯在對一氧化氮之去除效率皆無法突破20%,因此,在第三年之實驗設計上,以探討對氣狀污染物-CO及VOC之去除為主。
8. 以水熱法製備TNT、Ti-Si光觸媒及以化學氣相沉積法製備CNT光觸媒,其形態、結構,已與傳統光觸媒材料不同,其結構亦不同,於TEM分析,所製備之奈米鈦管,其為中空的構造,管徑約為10nm,內徑約5~8nm; Ti-Si光觸媒內部結構,其為一圓球體,尺寸約為0.4 $\mu$ m,無法觀察到明顯的孔洞通道;而CNT之構造為管徑約為90nm,內徑約為10~15nm;經微波法將金屬Pt 粒子附載於TNT、Ti-Si光觸媒及CNT光觸媒,顯示此方法可有效的將Pt 均勻分散於觸媒上,Pt粒子大小分別為5~8nm、5~10nm及10~15nm。



9. 以 X-RAY 繞射分析之結果，可以發現到自製之 Pt/TNT 及 Pt/CNT-Ti 光觸媒之結晶相主要以 anatase 為主( $2\theta=25.2^\circ, 36.9^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ$ )，而 Pt/Ti-Si 光觸媒之結晶相主要以 rutile 為主( $2\theta=27.5^\circ, 36.0^\circ, 54.3^\circ$ )。
10. 活性測試結果，當以 CO 為反應物進行光催化應時，Pt/TNT、Pt/Ti-Si 及 Pt/CNT-Ti 觸媒對 CO 的去除效率，以 Pt/TNT 觸媒去除效率較二者高，其去除率約 99%，這結果說明了，因 TNT 本身有大的比表面積、Pt 粒子均勻分布在 TNT 表面上及 Pt 金屬粒子可增加電子-電洞對的分離時間，進而使得光催化的效果得到明顯的提升。唯與第二年比較結果略為不同乃在反應參數略有不同所致。
11. Pt/TNT 對不同濃度 CO 去除之結果中可以發現到，隨著 CO 濃度的上升 Pt/TNT 的去除效果也隨之降低，可以推斷濃度到達 500ppm 以上時，因 Pt/TNT 沒有足夠的反應基位，而造成 CO 無法即時去除，進而導致了 CO 不斷的累積，使 Pt/TNT 的去除效果逐步降低。
12. 三種不同鈦光觸媒對甲醇去除的結果可以發現，Pt/TNT 因 Pt 粒子分散較均勻，因而提升了光催化的效果。Pt/CNT-Ti 因其較低的比表面積、附著的 Pt 金屬粒子分不均且數量較少，因而導致光催化效果不佳。雖然 Pt/Ti-Si 具有較大比表面積，Pt 粒子分布均勻，但因其結晶相主要以 rutile 為主，使電子電洞對分離時間不長，導致光催化效果較 Pt/TNT 差。
13. 當以甲醛為反應物進行光催化應時，Ti-Si 光觸媒不論是在紫外光或可見光下進行光催化反應，皆較商業化之光觸媒 P25 有較佳之去除效率，四種不同比例的 Ti-Si 光觸媒中以 10%Ti-Si 因具有較大的比表面積與孔隙體積，使其在進行光催化反應對甲醛有較高之去除效率。而經微波法將金屬 Pt 粒子負載後之 Pt/Ti-Si 觸媒對甲醛之去除效率，實驗結果顯示，Pt 粒子可增加電子-電洞對的分離時間，有效提升光觸媒之催化效率。

## 第九章 計畫成果自評

本研究每年皆會將成果發表於國內研討會(如環工年會或環境奈米保護研討會)及國際研討會上，此次研究成果也正在進行審查中，本研究透過水熱法與化學沉積法以製備 TNT，SBA-15 沸石與奈米碳管，因此，對於研究所使用之材料或實驗所得之材料進行相關分析，使用之貴重儀器包含有：穿透式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、氣相層析儀、傅立葉紅外線轉換光譜儀、熱重分析儀等；此類儀器多為產業界（如電子業、代檢業等）常用之儀器。因此，對於計劃參與人員預期將由計劃之執行而了解上述儀器設備之分析原理與使用操作能力，而有助於將來進入就業市場。而透過本研究之參與將可了解各種氣狀污染物對環境之影響，藉由資訊蒐集的過程明瞭 CO，NO 及 VOCs 等氣狀污染之產生來源、防制減量方式及國內乃至世界各國目前發展現況，及因應措施等，預期將助於其將來進入就業市場時，可提供業界作為參考改善方案。對於參與本研究計劃之工作人員（兼任研究助理），經由執行計劃之過程中獲得下列訓練：(1)收集文獻及相關資料查詢能力(2)資料閱讀、統整、歸納、理解、分析、邏輯演譯之能力(3)耗材、設備採購能力（如洽談、議價、規格評比等）(4)設備組裝與測試能力（如光觸媒催化反應裝置，將涵蓋有抽真空工程、數據截取資訊軟體之撰寫或修改、電力使用與研究空間規劃等）(5)實驗試程規劃、因難排除之能(6)數據分析與比較之能力及(7)參與研討會之經驗等，對於學生在相關領域上之發展將有很大的助益，如目前已有多位學生甄試入取碩士研究所(成大、交大、中山、中興等學校)。

計畫執行以來之研究成果如下：

1. Kui-Hao Chuang, Kaimin Shih, Chi-Yuan Lu, Ming-Yen Wey. Copper catalysts prepared via microwave-heated polyol process for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich streams. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012 (In press).
2. Kui-Hao Chuang, Chi-Yuan Lu, Ming-Yen Wey. Effects of microwave power and polyvinyl pyrrolidone on microwave polyol process of carbon-supported Cu catalysts for CO oxidation. *Materials Science and Engineering: B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 2011, 176:745-749.
3. Kui-Hao Chuang, Chi-Yuan Lu, Ming-Yen Wey, Ya-Ni Huang. NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes. *Applied Catalysis A: General*. 2011, 397:234-240.
4. Hui-Hsin. Tseng, Chi-Yuan Lu, F.Y. Chang, Ming-Yen Wey, H.T. Cheng. Catalytic removal of NO and PAHs over AC-supported catalysts from incineration flue gas: Bench-scale and pilot-plant tests. *Chemical Engineering Journal*. 2011,169:135-143.
5. Kui-Hao Chuang, Zhen-Shu Liu, Y. H. Chang, Chi-Yuan Lu, Ming-Yen Wey. Study of SBA-15 supported catalysts for toluene and NO removal: the effect of

- promoter (Co, Ni, Mn, Ce). Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (Formerly Reaction Kinetics and Catalysis Letters (1974-2009)). 2010, 99:409-420.
6. Ying-Ting Lin, Shih-Han Chang, Chui-Ting Meng, Chi-Yuan Lu. Evaluating the adsorption and photodegradation of methylene blue and formaldehyde over titania nanotube. The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology (IFAMST8), 2012 Japan.
  7. Jhen-Yu Ma, You-Ren Zhang, Chi-Jen Chang, Chi-Yuan Lu. Study the Catalytic activity of Mesoporous Ni/SBA-15 and Ni/CNT catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. The 8th International Forum on Advanced Materials Science and Technology (IFAMST8), 2012 Japan.
  8. Wei-Cheng Wang, Hsiu-Hua Huang, Chi-Yuan Lu. Evaluating the CO removal over Si-Ti photocatalyst with different Si/Ti ratios under UV light. Nanotechnology and Printed Electronics International Symposium 2011 (NanoPrint 2011), Singapore.
  9. Chi-Yuan Lu, Shin-Hsien Chang, Yu-Tsai Pan, Wei-Cheng Wang, Kun-Jheng Fan Jiang. Study of the synthesis of TNT and Pt/TNT catalyst for CO photocatalytic oxidation. 2010 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE2010) ,pp. 47-50, Japan.
  10. Kui-Hao Chuang, Ming-Yen Wey, Zhen-Shu Liu, Chi-Yuan Lu. Estimating the feasibility of raw carbon nanotubes used as catalyst for CO oxidation. 2010 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE2010), pp. 72-75, Japan.
  11. 盧啟元，吳庭蓉，林吟庭，章詩函，(2012)，探討奈米鈦管對亞甲基藍之吸附及光催化去除之研究，第九屆環境保護與奈米科技學術研討會，高雄。
  12. 范姜坤鈺，劉智豪，王偉誠，張時獻，盧啟元，(2010)，比較不同孔洞型態的擔體負載 Pt 觸媒對一氧化碳之去除效率，中華民國環境工程學會 空氣污染控制技術研討會，屏東。
  13. 王偉誠，潘郁采，范姜坤鈺，王凱淞，盧啟元，(2010)，Co/SBA-15 觸媒低溫去除一氧化碳:不同金屬負載比例之影響，中華民國環境工程學會 空氣污染控制技術研討會，屏東。
  14. 劉智豪，范姜坤鈺，潘郁采，盧啟元，(2010)，評估 HCl 改質之 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光觸媒於可見光下對一氧化碳之去除效率，中華民國環境工程學會 空氣污染控制技術研討會，屏東。
  15. 張攸如，張時獻，盧啟元，(2010)，奈米 Co/P25 觸媒對一氧化碳之去除研究，第七屆環境保護與奈米科技學術研討會，pp.264-269，台北。

## 參考文獻

- [1] J.C.S. Wu, Z.A. Lin, F.M. Tsai, J.W. Pan, *Catal. Today* 63 (2000) 419.
- [2] S.C. Kim, *J. Hazard. Mater.* 91 (2002) 285.
- [3] M.J. Vass, V. Georgescu, *Catal. Today* 29 (1996) 463.
- [4] K.T. Chuang, B. Zhou, S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1680.
- [5] M. Moràn-Pined, S. Castillo, T. López, R.G. Cordero-Borboa, O. Novaro, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 79.
- [6] T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 287.
- [7] M.L. Toebes, J.A. van Dillen, K.P. de Jong, *A Chem.* 173 (2001) 75.
- [8] J. M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 399.
- [9] A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 215.
- [10] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Appl. Catal. A* 263 (2004) 11.
- [11] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata. *Chem. Lett.* 10 (1992) 1953.
- [12] G.J. Kim, D.S. Cho, K.H. Kim. *Catal. Lett.* 28 (1994) 41.
- [13] B.Q. Xu, J.M. Wei, Y.T. Yu. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5203.
- [14] A.J. van Dillen, R.J.A.M. TerJrde, K.P. Jong. *J. Catal.* 216 (2003) 257.
- [15] E.K. Poels, J.G. Dekker, W.A. van Leeuwen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 205.
- [16] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleaub, J.P. Boilot. *Chem. Commun.* 3 (2003) 360.
- [17] Y.J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2068.
- [18] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto. *J. Catal.* 199 (2001) 236
- [19] Q. Cai, J. Li. *Catal. Commun.* 9 (2008) 2003.
- [20] Y. Du, S. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, N. Xiao, F.S. Xiao. *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 1932.
- [21] C.Y. Lu, M.Y. Wey. *Fuel* 86 (2007) 1153.
- [22] L. Curtis, W. Rea, P. Smith-Willis, E. Fenyves. *Environ.Int.* 32 (2006) 815.
- [23] G. Lippi, G. Rastelli, T. Meschi, T. Borghi, G. Cervellin. *Clin Biochem.* 45 (2012) 1278.
- [24] Y.C. Su, C.C. Chao, T.L. Wang, C.F. Chong, C.C. Chen. *J. Acute Med.* 2 (2012) 31.
- [25] T.S. Mohankumar, T. Kanchan, K.S. Pinakini, R.G. Menezes, M. Singh, P. Sirohi, N. Anwar. *J. Forensic Leg. Med.* 19 (2012) 490.
- [26] T. Ohura, T. Amagai, X. Shen, S. Li, P. Zhang, L. Zhu. *Atmos. Environ.* 43 (2009) 6352.
- [27] T.B. Starr, J.L. Festa. *Regul. Toxicol. Pharm.* 38 (2003) 224.
- [28] D. Azmak. *Leg. Med. (Tokyo)* 8 (2006) 39.

- [29] 郭百嬋，可見光奈米光觸媒應用於甲醛消退之研究，國立台灣科技大學，碩士論文(2005)。
- [30] X. Tang, Y. Bai, A. Duong, M.T. Smith, L. Li, L. Zhang. *Environ. Int.* 35 (2009) 1210.
- [31] L. Jacquot, G. Pourie, G. Buron, J. Monnin, G. Brand. *Toxicol. Lett.* 165 (2006) 57.
- [32] 洪碩詣，衍生化氣相層析法對人體尿液中甲苯、二甲苯及苯乙稀代謝物之分析研究，藥學研究所，碩士論文(2005)。
- [33] C.K. Lee, M.D. Lyu, S.S. Liu, H.C. Chen. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 40 (2009) 463.
- [34] A. Fujishima, K. Honda. *Nature* 238 (1972) 37.
- [35] S. Song, J. Tu, Z. He, F. Hong, W. Liu, J. Chen. *Appl. Catal. A* 378 (2010)169.
- [36] 許明琮，射頻磁控濺鍍法製備 TiO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub>-xNx 光觸媒薄膜之研究，工業化學與災害防治研究所 (2005)。
- [37] 張志玲 行政院國家科學委員會，科學發展第 373 期(2004)。
- [38] 藤島昭、橋，圖解光觸媒，世茂出版社。
- [39] B.M. Florence, W. Uwe, S. Valérie, M.B. André, O. Esther, M.T. Maurette. *J. Photoche. Photobio. A* 132 (2000) 225.
- [40] 呂宗昕、吳偉宏，奈米科技二氧化鈦光觸媒科學發展(2004)。
- [41] 蔡建成，由水熱處理二氧化鈦所合成奈米管之結構分析，成功大學化學工程學系，博士論文(2005)。
- [42] A. Wold. *Chem. Mater.* 5 (1993) 280.
- [43] W. Ho, J.C. Yu, S. Lee. *J. Solid State Chem.* 179 (2006)1171.
- [44] Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita, S. Tanabe. *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 387.
- [45] X.J. Zheng, L.F. Wei, Z.H. Zhang, Q.J. Jiang, Y.J. Wei, B. Xie, M.B. Wei. *J. Hydrogen Eng.* 34 (2009) 9033.
- [46] W. Liang, J. Li, Y. Jin. *Build. Environ.* 51 (2012) 345.
- [47] M.S. Wong, H.P. Chou, T.S. Yang. *Thin Solid Films* 494 (2006) 244.
- [48] H. Tian, J. Ma, K. Li, J. Li. *Ceramics Int.* 35 (2009) 1289.
- [49] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen. *Appl. Sur. Sci.* 256 (2010) 4260.
- [50] J. C. Kotz and P. Treichel, Jr., ed., 4th Ed. (Orlando, Florida: Harcourt Brace & Company, 1999), Chemistry & Chemical Reactivity.
- [51] H. Yang, S. Wu, Y. Duan, X. Fu, J. Wu. *Appl. Sur. Sci.* 258 (2012) 3012.
- [52] M.L. Chen, F.J. Zhang, W.C. Oh. *New Carbon Mater.* 24 (2009) 159.
- [53] K. Zhang, F.J. Zhang, M.L. Chen, W.C. Oh. *Ultrason Sonochem.* 18 (2011) 765.
- [54] 游智宏，可見光二氧化鈦奈米管、改質及光觸媒性質之研究，中原大學碩士論文(2005)。

- [55] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu. *J. AM. Chem. Soci.* 127 (2005) 2378.
- [56] P. Levy, A. G. Leyva, H. E. Troiani, and R. D. Sánchez. *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003)5247.
- [57] F. Krumeich, H. J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper. *J. AM. Chem. Soc.* 121 (1999) 8324.
- [58] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir* 14 (1998) 3160
- [59] S. Iijima. *Nature* 354 (1991) 56.
- [60] 朱昱璋，二氧化鈦奈米管擔載金、鉑觸媒進行紫外光甲醇重組產氫反應，中央大學化學工程與材料工程研究所，碩士論文(2006)。
- [61] D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z. Yang, N. Wang. *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281.
- [62] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue. *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 427.
- [63] D.S. Seo, J.K. Lee, H. Kim. *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 428.
- [64] T. Kasuga., M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307.
- [65] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang. *Dalton Trans.* 20 (2003) 3898.
- [66] G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001)3702.
- [67] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio. *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239.
- [68] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 56.
- [69] Z. Jing, D. Guo, W. Wang, S. Zhang, W. Qi , B. Ling. *Solid State Sci.* 13 (2011) 1797.
- [70] S. Xu, A.J. Du, J. Liu, J. Ng, D.D. Sun. *Intel. J. Hydrogen Eng.* 36 (2011) 6538.
- [71] 尹邦躍，奈米時代，五南圖書出版股份有限公司，台北市（2003）。
- [72] M. Haruta. *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [73] 劉東茂，苯在 Au/CeO<sub>2</sub> 與 Au/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> 上進行完全氧化反應之研究，中央大學化學工程與材料工程研究所，碩士論文(2005)。
- [74] R. Zhang, T.A. Schwarz. *Appl. Catal. A*, 91 (1992) 57.
- [75] G.C. Bond, D.T. Thompson. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [76] L.K. Kurihara, G.M. Chowm, P.E. Schoen. *NanoStructured Mater.* 5 (1995) 607.
- [77] G. Carotenuto. *Appl. Organ. Chem.* 15 (2001) 344.
- [78] A. Miyazaki, I. Balint, K. Aika, Y. Nakano. *J. Catal.*, 204 (2001) 364.

# 國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：101年9月1日

計畫編號	98-2221-E-040-001-MY3		
計畫名稱	不同擔體型態的 TiO <sub>2</sub> 光觸媒於光觸媒催化反應去除 CO、NO 及 VOCs 之活性探討		
出國人員姓名	盧啟元	服務機構及職稱	中山醫學大學 公衛系 副教授
會議時間	101年8月1日至 101年8月4日	會議地點	Fukuoka, Japan Fukuoka institute of Technology
會議名稱	The 8 <sup>th</sup> International Forum on Advanced Material Science and Technology		
發表論文題目	(中文) 評估二氧化鈦奈米管對甲基藍及甲醛之吸附及光降解作用 (英文) Evaluating the adsorption and photodegradation of methylene blue and formaldehyde over titania nanotube		

## 一、參加會議經過

Advanced Materials Science and Technology (IFAMST) 從 1998 年開始舉辦以來，每二年舉辦一次，此次為第八屆 IFAMST-8，2012 年 8 月 1 日至 4 日舉辦於日本的福岡工業大學，此次研討會議鎖定在 processing, characterization, performance evaluation 及 application of advanced materials, 因此在論文蒐集上分為以下 15 大主題，分別為：(1)New energy materials (2)Ceramics (3)Metallic glass (4)Nanomaterials (5)Biomaterials (6)Polymer and composite materials (7)Performance evaluation and applications of materials (8)Mechanical behaviour of materials (9)Material processing and technology (10)Modeling and simulation (11)Catalyst materials (12)Functional materials (13)Smart materials and intelligent structure (14)Coating and thin films (15)Metallurgical Purified Solar Grade Poly-Silicon. 本次會議於 8 月 1 日進行報到，於 8 月 2 日開場，第一天之議程主要為 Plenary Speech 及 Poster Session 二部份，第一場由 Akira Fujishima (President, Tokyo University of Science)進行演講，題目為「TiO<sub>2</sub> photocatalyst-Fundamental and Recent Situation」，其有光觸媒之父的稱謂，在此 talk 中探討介紹了光觸媒之過去、現在及未來之發展，由於目前研究以光觸媒催化反應為主，因此，在此場演講上獲益良多，在光觸媒未來之研究方向上也有進一步的了解，接下來之演講則分別由 Lei Jiang, Robert O., Reinhold H. Dauskardt, Yiu-Wing Mai, Yutaka Kagawa, Jian Lu 及 Tong-Yi Zhang 等學者進行演講，由演講中可明瞭在目前在材料科學、技術上之研究方向，在探討內容上之著重項目，及未來之研究趨勢，於演講完後則為大會之 Poster Session，於是帶領學生參加此次的 Poster; 8 月 3 日則為論文發表，分別在四個會場舉辦 Nanomaterials and

Nanotechnology, Functional Materials, Material Processing and Technology, Metallurgical Purified, Metallic Glass, Mechanical Behavior of Materials 及 Polymer and Composite Materials 等不同主題的論文發表，最後一天 8 月 4 日之議程則為 Ceramics, Metallic Glass, Mechanical Behavior of Materials, Characterization and Evaluation of Materials 及 Biomaterials 等主題進行論文發表。

## 二、與會心得

IFAMST-8 研討會此次在日本的福岡工業大學舉辦，於福岡大學的 FIT HALL 舉行邀請演講及進行論文發表，與會之學者專家，來自世界各國，日本、中國、美國、澳洲、香港、法國、韓國、德國、台灣、英國等國，而就發表的國家而言，以中國及日本二國為大宗，此次會議的參與獲益良多，由開場 Akira Fujishima 之演講就覺得不虛此行，在光觸媒之研究領域上有了完整通盤的認識，而此次會議之論文發表包含在材料相關領域之研究，藉由不同主題的論文發表，發現在不同研究角度上之視野，也使得對材料之合成、分析、改良及應用有了更深入的了解，在本次會議中對 Lei Jiang 學者的演講「Bio-Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials」最感興趣，在材料之合成製造上，極性、非極性 group 之修飾探討是值得進行的研究方向之一，在未來後學之研究也將以此方向進行更深入的探討。另外，在此次研討會之參與為 Poster，此次剛好有機會帶領大學部的學生與會，在海報發表的時間內，也讓學生親自站在第一線，回答參與專家、學者的問題，學生們也學習收穫很多。

## 三、考察參觀活動(無是項活動者略)

未參與

## 四、建議

謝謝一直以來國科會的補助，使後學每年都有機會出席國際研討會，增進國際視野，對目前、未來材料之合成製備、分析及應用上有更一進的了解，明白世界各國在相同研究領域上之科學發展現況，此次研討會的參與可以發現中國在論文發表的比例上超過 50%，由這幾年出席國際研討會的現況，可以看到大陸對國際研討會之參與非常積極，反觀國內現況，為了增加台灣在國際上之能見度及在國際會議上主導能力，期望國內可以聯合數個系所、單位、組織，以共同舉辦國際研討會，由於舉辦國際會議耗費大，也希望可以獲得相當的補助在國際會議的舉辦上、學者專家的邀請上及參與會議的補助上，以使得國內之研究水準及學生之訓練可以因此而逐漸提升。

## 五、攜回資料名稱及內容

共攜回研討會論文摘要集一本、與會證明及裝有此次研討會論文之隨身碟一只。



六、其他  
與會照片如下



# 國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2012/11/26

國科會補助計畫	計畫名稱: 不同擔體型態的TiO <sub>2</sub> 光觸媒於光觸媒催化反應去除CO、NO及VOCs之活性探討
	計畫主持人: 盧啟元
	計畫編號: 98-2221-E-040-001-MY3      學門領域: 環境工程
無研發成果推廣資料	

98 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：盧啟元		計畫編號：98-2221-E-040-001-MY3				計畫名稱：不同擔體型態的 TiO <sub>2</sub> 光觸媒於光觸媒催化反應去除 CO、NO 及 VOCs 之活性探討	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		
		專書	0	0	100%		章/本
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	
---	--

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數		

# 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

## 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

## 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表  未發表之文稿  撰寫中  無

專利： 已獲得  申請中  無

技轉： 已技轉  洽談中  無

其他：（以 100 字為限）

## 3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本研究每年皆會將成果發表於國內研討會（如環工年會或環境奈米保護研討會會）及國際研討會上，此次研究成果也正在進行審查中，本研究透過水熱法與化學沉積法以製備 TNT，SBA-15 沸石與奈米碳管，因此，對於研究所使用之材料或實驗所得之材料進行相關分析，使用之貴重儀器包含有：穿透式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、氣相層析儀、傅立葉紅外線轉換光譜儀、熱重分析儀等；此類儀器多為產業界（如電子業、代檢業等）常用之儀器。因此，對於計劃參與人員預期將由計劃之執行而了解上述儀器設備之分析原理與使用操作能力，而有助於將來進入就業市場。而透過本研究之參與將可了解各種氣狀污染物對環境之影響，藉由資訊蒐集的過程明瞭 CO，NO 及 VOCs 等氣狀污染之產生來源、防制減量方式及國內乃至世界各國目前發展現況，及因應措施等，預期將助於其將來進入就業市場時，可提供業界作為參考改善方案。對於參與本研究計劃之工作人員（兼任研究助理），經由執行計劃之過程中獲得下列訓練：(1) 收集文獻及相關資料查詢能力 (2) 資料閱讀、統整、歸納、理解、分析、邏輯演譯之能力 (3) 耗材、設備採購能力（如洽談、議價、規格評比等）(4) 設備組裝與測試能力（如光觸媒催化反應裝置，將涵蓋有抽真空工程、數據截取資訊軟體之撰寫或修改、電力使用與研究空間規劃等）(5) 實驗試程規劃、因難排除之能 (6) 數據分析與比較之能力及 (7) 參與研討會之經驗等，對於學生在相關領域上之發展將有很大的助益，如目前已有多位學生甄試入取碩士研究所（成大、交大、中山、中興等學校）。