

# 科技部補助專題研究計畫成果報告 期末報告

製備金屬/奈米鈦管P-N複合光觸媒及其對氣狀污染物之催化活  
性及施體能階之研究(第3年)

計畫類別：個別型計畫  
計畫編號：MOST 102-2221-E-040-011-MY3  
執行期間：104年08月01日至105年12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：碩士班研究生-兼任助理人員：游子毅

報告附件：出席國際學術會議心得報告

中華民國 106 年 03 月 31 日

中文摘要：第一年研究以130 °C、150 °C及170 °C等三個不同水熱溫度進行奈米鈦管之製備，接著再以微波輔助多元醇法使用不同的微波時間(60s、90s、120s)與不同的負載重量(1%、3%、5%)等參數進行Ni/TNT觸媒之製備，再以CO為反應氣體評估觸媒之催化活性，結果顯示以150 °C可獲得轉換完全之奈米鈦管，活性測試結果則顯示1%Ni/TNT光觸媒於可見光或紫外光下對CO之去除效率皆優於傳統商業化之二氧化鈦P25。第二年研究為以微波輔助多元醇法將金屬(Ni、Cu、Sn、Co、Pt)摻雜於TiO<sub>2</sub> nanotube上進行P-N複合光觸媒之製備，評估其對CO、NO、有機物之光催化去除效率，XRD與TEM分析結果顯示，微波輔助多元醇法進行觸媒改質製備時，可以有效減少製備所需時間與降低能源耗損，並促進摻雜之金屬離子均勻分散於二氧化鈦奈米管上。XPS分析結果顯示，摻雜於TNT上進行改質的不同金屬(Ni、Cu、Sn、Co)之化學相態，分別為SnO<sub>2</sub>、CuO、CoO與NiO。於空間速度7961 h<sup>-1</sup>下，改質光觸媒對一氧化碳之去除效率分別為Ni-Pt/TNT > Co-Pt/TNT > Cu-Pt/TNT > Sn-Pt/TNT，以Ni-Pt/TNT具有較佳之催化活性，其能隙為1.687eV。當CO、NO與甲苯三種氣體共存時，Ni-Pt/TNT對CO、NO與甲苯之去除效率分別為46.9%、10%、17.8%，顯示於此反應條件下Ni-Pt/TNT對一氧化碳與甲苯有較佳之催化活性，一氧化碳之去除會因為與甲苯對觸媒產生競爭反應而下降。第三年研究為探討不同鍛燒氣體(N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and air)與C的摻雜於Ni-Pt/TNT光觸媒對甲苯之去除效率之影響，XRD與TEM分析結果顯示經過鍛燒處理後，二氧化鈦奈米管並沒有被破壞，經鍛燒處理後，金屬粒子於Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub>有較佳的分散效果，另外二種觸媒則有金屬粒子聚集現象，而負載之金屬粒子尺寸由小至大依序:Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (3nm) < Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (6nm) < Ni-Pt/TNT-Air (12nm)。於可見光下對甲苯之去除效率Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> > Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> > Ni-Pt/TNT-Air，經由PL分析可以發現Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub>與Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub>具有相似的電子-電洞對分離時間，然而由於在Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub>的金屬粒子較大，且在反應過程中會累積較多的C元素，使得Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub>對甲苯去除效率較三者為低。最後，將C元素摻雜於Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub>評估對光觸媒之改質效果，結果顯示摻雜C元素後可以有效的提升催化效果至75%，而由分析數據顯示，摻雜C元素除了可以修飾光觸媒之孔隙結構外，也具有減緩C元素之積累現象，進而提升光催化活性。

中文關鍵詞：二氧化鈦奈米管、微波、多元醇法、光催化反應、P-N複合作用

英文摘要：The 1st year, Ni/TNT catalysts were prepared by the microwave assisted polyol process with different heating times and metal loading weights. The results indicated that TNT could be obtained by the hydrothermal method at 150°C. 1%Ni/TNT catalysts showed the better light adsorption under visible light than that of P25. The 2nd year, the metal M (Cu, Co, Ni, and Sn) and Pt was doped on TNT by the microwave assisted polyol process, and the removal efficiencies of gas pollutants over catalysts were evaluated under visible light. The results obtained that the microwave-assisted polyol method used not only

effectively reduces the required preparation time and energy consumption but also enables the well dispersion of doped metals. The XPS analysis results indicate that the main phase of different metals (Ni, Cu, Sn, Co) doped over M/TNT was NiO, CuO, SnO<sub>2</sub>, and CoO, respectively. The CO removal efficiencies of catalysts followed the order: Ni-Pt > Co-Pt > Cu-Pt > Sn-Pt. Moreover, the removal efficiency of CO, NO, and Toluene over Ni-Pt/TNT in the presence of CO+NO+Toluene was 46.9%, 10%, and 17.8%, respectively. Ni-Pt/TNT showed the better catalytic activity on CO and Toluene than that of NO, and the competition was occurred between CO and Toluene. The final study was to study the effects of the different calcined atmosphere ((N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and air) and the effect of C doping over Ni-Pt/TNT on the removal of Toluene. The metal dispersed well and smaller over Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> than others. The removal efficiencies of Toluene over catalysts followed the order: N<sub>2</sub> > H<sub>2</sub> > Air. Final, the C element was doped over Ni-Pt/TNT to improve the catalytic activity. The experiment results indicated that the good removal efficiency was arrived at 75%, and the analysis results presents that the porous structure of Ni-Pt/TNT was modified, and the C depositon was decreased.

英文關鍵詞：TiO<sub>2</sub> nanotube, Microwave, Polyol Process, Photocatalytic reaction, P-N junction

## 摘要

由於二氧化鈦具有低價、氧化/還原能力、無毒性、光與化學穩定性等特性而被廣泛的應用於光降解反應，然而低比表面積、低孔隙體積及較長的光催化時間使得其在應用上受到限制，為了提升二氧化鈦觸媒的光催化能力，可由不同的觸媒備方式及金屬離子的添加方面著手，本研究使用水熱法製備具有高比表面積及孔隙體積的二氧化鈦奈米管，利用微波合成反應器輔助多元醇製備奈米金屬 M 負載於 TiO<sub>2</sub> nanotube 光觸媒上，利用微波加熱方式，快速完成 P-N 複合光觸媒製備，俾使相關製備影響參數得以建立。完成 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒之製備後，將進一步評估利用此方式所製備的光觸媒對於環境中常見的氣狀污染物(一氧化碳、一氧化氮及有機氣體)之光催化去除效率。

第一年之研究以 130 °C、150 °C 及 170 °C 等三個不同水熱溫度進行奈米鈦管之製備，接著再以微波輔助多元醇法使用不同的微波時間(60s、90s、120s)與不同的負載重量(1%、3%、5%)等參數進行 Ni/TNT 觸媒之製備，再以 CO 為反應氣體評估觸媒之催化活性，結果顯示以 150 °C 可獲得轉換完全之奈米鈦管，活性測試結果則顯示 1%Ni/TNT 光觸媒於可見光或紫外光下對 CO 之去除效率皆優於傳統商業化之二氧化鈦 P25。第二年之研究為以微波輔助多元醇法將金屬(Ni、Cu、Sn、Co、Pt)摻雜於 TiO<sub>2</sub> nanotube 上進行 P-N 複合光觸媒之製備，評估其對 CO、NO、有機物之光催化去除效率，XRD 與 TEM 分析結果顯示，微波輔助多元醇法進行觸媒改質製備時，可以有效減少製備所需時間與降低能源耗損，並促進摻雜之金屬離子均勻分散於二氧化鈦奈米管上。XPS 分析結果顯示，摻雜於 TNT 上進行改質的不同金屬(Ni、Cu、Sn、Co)之化學相態，分別為 SnO<sub>2</sub>、CuO、CoO 與 NiO。於空間速度 7961 h<sup>-1</sup> 下，改質光觸媒對一氧化碳之去除效率分別為 Ni-Pt/TNT > Co-Pt/TNT > Cu-Pt/TNT > Sn-Pt/TNT，以 Ni-Pt/TNT 具有較佳之催化活性，其能隙為 1.687eV。當 CO、NO 與甲苯三種氣體共存時，Ni-Pt/TNT 對 CO、NO 與甲苯之去除效率分別為 46.9%、10%、17.8%，顯示於此反應條件下 Ni-Pt/TNT 對一氧化碳與甲苯有較佳之催化活性，一氧化碳之去除會因為與甲苯對觸媒產生競爭反應而下降。第三年之研究為探討不同鍛燒氣體(N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and air)與 C 的摻雜於 Ni-Pt/TNT 光觸媒對甲苯之去除效率之影響，XRD 與 TEM 分析結果顯示經過鍛燒處理後，二氧化鈦奈米管並沒有被破壞，經鍛燒處理後，金屬粒子於 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 有較佳的分散效果，另外二種觸媒則有金屬粒子聚集現象，而負載之金屬粒子尺寸由小至大依序: Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (3nm) < Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (6nm) < Ni-Pt/TNT-Air (12nm)。於可見光下對甲苯之去除效率 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> > Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> > Ni-Pt/TNT-Air，經由 PL 分析可以發現 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 與 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 具有相似的電子-電洞對分離時間，然而由於在 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 的金屬粒子較大，且在反應過程中會累積較多的 C 元素，使得 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 對甲苯

去除效率較三者為低。最後，將 C 元素摻雜於 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 評估對光觸媒之改質效果，實驗結果顯示，摻雜 C 元素後可以有效的提升催化效果至 75%，而由分析數據顯示，摻雜 C 元素除了可以修飾光觸媒之孔隙結構外，也具有減緩 C 元素之積累現象，進而提升光催化活性。

關鍵詞：二氧化鈦奈米管、微波、多元醇法、光催化反應、P-N 複合二極體

## ABSTRACT

A photocatalytic degradation over titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has been extensively studied due to its low cost, redox ability, non-toxicity, photo-stability and chemical-stability. However, there are still some limitations need to be resolved, such as low specific surface area, low pore volume, and high photocatalytic-reaction time. Various catalyst preparations and other metal addition have been studied broadly to improve the catalytic activity in visible light. In this study,  $\text{TiO}_2$  nanotube with high specific surface area and pore volume was prepared by the hydrothermal method. Then nanoscaled metal particle M was coated on the  $\text{TiO}_2$  nanotube by the microwave assisted polyol process. Then, the preparation parameters of P-N junction photocatalyst M/ $\text{TiO}_2$  nanotube by the microwave assisted polyol process was studied. P-N junction photocatalyst M/ $\text{TiO}_2$  nanotube was used as a catalyst on the photocatalytic removal of gas pollutants (CO, NO, and toluene); then, the removal efficiency of P-N junction photocatalyst M/ $\text{TiO}_2$  nanotube was evaluated.

The object of first year, the  $\text{TiO}_2$  nanotubes (TNT) were prepared by the hydrothermal method at different reaction temperatures (130 °C, 150 °C and 170 °C). Then, Ni/TNT catalysts were prepared by the microwave assisted polyol process with different heating times (60s, 90s and 120s) and metal loading weight (1%, 3%, 5%). The catalytic activity of Ni/TNT catalysts were carried out on Carbon monoxide (CO) photocatalytic oxidation under UV light and Visible light. The experiment results indicated that TNT could be obtained by the hydrothermal method at 150°C. 1%Ni/TNT catalysts showed the better light adsorption under UV light and visible light than that of commercial  $\text{TiO}_2$  powder (P25). The object of second year, the metal particle M (Cu, Co, Ni, and Sn) and Pt was doped on the  $\text{TiO}_2$  nanotube by the microwave assisted polyol process for P-N junction photocatalyst M/TNT, and the removal efficiencies of gas pollutants (CO、NO、Toluene) by the modified photocatalysts were evaluated under visible light. The results obtained from XRD and TEM analyses show that the microwave-assisted polyol method used for the preparation of the modified catalysts not only effectively reduces the required preparation time and energy consumption but also enables the even dispersion of doped metal ions in titania nanotubes. The XPS analysis results indicate that the different metals (Ni, Cu, Sn, Co) doped into TNT for the modification of the TNT catalysts had chemical states of NiO, CuO,  $\text{SnO}_2$ , and CoO, respectively. At a space velocity of  $7961 \text{ h}^{-1}$ , the removal efficiencies of carbon monoxide by the photocatalysts followed the order: Ni-Pt/TNT > Co-Pt/TNT > Cu-Pt/TNT > Sn-Pt/TNT. The Ni-Pt/TNT catalyst exhibited optimal photocatalytic activity, and the bandgap of Ni-Pt/TNT was 1.687eV. Moreover, the removal of CO, NO, and Toluene

over Ni-Pt/TNT in the presence of CO+NO+Toluene was 46.9%, 10%, and 17.8%, respectively. Ni-Pt/TNT showed the better catalytic activity on CO and Toluene than that of NO, and the competition was occurred between CO and Toluene during the photocatalytic reaction. The final study was to study the effects of the different calcined atmosphere ((N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and air) and the effect of C doping over Ni-Pt/TNT on the removal of Toluene. XRD and TEM analyses show that the TNT had not been destroyed during the calcination. The metal particles dispersed well on Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> whereas the metal particles were aggregated over Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> and Ni-Pt/TNT-Air. The size of metal particles was in the order of Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (3nm) < Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (6nm) < Ni-Pt/TNT-Air (12nm). The removal efficiencies of carbon Toluene by the photocatalysts followed the order: Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> > Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> > Ni-Pt/TNT-Air. The analysis of PL showed the separation time of Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> was similar to Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub>; however, the bigger metal particles appeared on Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> contributed to the low removal efficiency and high C deposition. Final, the C element was doped over Ni-Pt/TNT to improve the catalytic activity. The experiment results indicated that the good removal efficiency was arrived at 75%, and the analysis results presensts that the porous structure of Ni-Pt/TNT was modified, and the C depositon was decreased.

Keywords: TiO<sub>2</sub> nanotube, Microwave, Polyol Process, Photocatalytic reaction, P-N junction

## 目錄

摘要.....	I
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
第一章 前言 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	3
2-1 光化學反應 .....	3
2-2 二氧化鈦光觸媒與改質 .....	4
2-3 施體/受體能階與 P-N JUNCTION 作用 .....	8
2-4 觸媒的製備 .....	10
2-5 文獻總結與研究方向 .....	12
第三章 實驗方法及研究設備 .....	13
3-1 TNT 及改質光觸媒製備.....	13
3-2 觸媒特性分析 .....	14
3-3 光觸媒活性測試 .....	15
第四章 M/TiO <sub>2</sub> NANOTUBE P-N 複合光觸媒光催化氧化 CO 之評估.....	17
4-1 不同水熱反應製備之 TNT 比較 .....	17
4-2 P25 與 TNT-150 負載金屬 Ni 前後之光催化反應比較.....	18
4-3 不同微波時間製備之 Ni/TNT-150 光觸媒的光催化反應比較 .....	20
4-4 不同金屬負載量對於 Ni/TNT-150-90s 光觸媒的光催化反應比較.....	22
4-3 小結.....	23
第五章 評估 P-N 複合光觸媒對 CO、NO、有機物之光催化去除效率.....	24
5-1 物化特性分析.....	24
5-2 M/TNT 對一氧化碳之去除反應.....	26
5-3 M-Pt/TNT 對一氧化碳之去除反應 .....	28
5-4 Ni-Pt/TNT 對氣狀污染物之去除反應.....	30
5-5 小結.....	32
第六章 評估 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒降解甲苯之研究 .....	33
6-1 探討不同微波功率製備 Ni-Pt/TNT 光觸媒於甲苯去除反應 .....	33
6-2 探討不同鍛燒氣體製備 Ni-Pt/TNT 光觸媒於甲苯去除反應 .....	36
6-3 探討摻雜 C 後之 Ni-Pt/TNT 光觸媒於甲苯去除反應.....	45
6-4 小結.....	50

<b>第七章 P-N JUNCTION 作用探討 .....</b>	<b>51</b>
7-1 M-Pt/TNT 複合光觸媒之 P-N JUNCTION 探討 .....	52
7-2 Pt 粒子於 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之作用機制探討 .....	56
<b>第八章 結論 .....</b>	<b>58</b>
<b>參考文獻.....</b>	<b>60</b>

## 圖目錄

圖 3-1 氣體催化活性測試之設備圖 .....	16
圖 4-1 商業光觸媒 P25 與不同水熱反應溫度製備的 TNT 之 TEM 電顯圖.....	17
圖 4-2 商業 P25 與 TNT-150 之 XRD 圖譜.....	18
圖 4-3 (a)P25 與 TNT-150 光觸媒對一氧化碳之光催化去除效率;(b) 3%Ni/P25-90s 與 3%Ni/TNT-150-90s 光觸媒對一氧化碳之光催化去除效率.....	19
圖 4-4 P25 與 3%Ni/TNT-150-90s 光觸媒 UV-Vis 圖譜.....	20
圖 4-5 不同微波時間製備的 3%Ni/TNT 光觸媒對一氧化碳之光催化去除.....	20
圖 4-6 不同微波時間製備的 3%Ni/TNT 光觸媒之 TEM 電顯圖.....	21
圖 4-7 為不同金屬 Ni 負載量之 Ni/TNT-150-90s 光觸媒對一氧化碳之光催化去除效率.....	22
圖 5-1 M/TNT 與 M-Pt/TNT 光觸媒 XRD 繞射圖譜.....	24
圖 5-2 M/TNT 與 M-Pt/TNT 光觸媒 XPS 化學能譜 .....	25
圖 5-3 TNT、Ni/TNT 與 Ni-Pt/TNT 電顯圖 .....	26
圖 5-4 (a)不同金屬 M/TNT 觸媒於可見光下對一氧化碳之去除效率;(b) 不同金屬 M/TNT 觸媒之光譜吸收 .....	27
圖 5-5 不同金屬 M-Pt/TNT 觸媒於暗反應與可見光下對一氧化碳之去除效率.....	28
圖 5-6 不同光觸媒之能隙分析圖 .....	29
圖 5-7 Ni-Pt/TNT 觸媒於可見光下同時去除 CO 及 NO 之光反應 .....	30
圖 5-8 Ni-Pt/TNT 觸媒於可見光下同時去除 CO、NO 及甲苯之光反應 .....	31
圖 6-1 以不同微波功率微波前驅物溶液反應前後顏色變化圖 .....	33
圖 6-2 以不同微波功率製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 TEM 電顯圖 .....	34
圖 6-3 不同微波功率製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒於可見光下對甲苯去除反應.....	35
圖 6-4 以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 TEM 電顯圖 .....	36
圖 6-5 以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 XRD 繞射圖譜 .....	37
圖 6-6 以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 XPS 分析圖譜 .....	39
圖 6-7 不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒於可見光下對甲苯去除反應.....	40
圖 6-8 不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 PL 分析圖 .....	41
圖 6-9 Ni-Pt/TNT-Air 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖 .....	42
圖 6-10 Ni-Pt/TNT-H <sub>2</sub> 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖 .....	43
圖 6-11 Ni-Pt/TNT-N <sub>2</sub> 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖.....	44

圖 6-12 Pt-10C/TNT 光觸媒(未反應)XPS 分析圖 .....	46
圖 6-13 Pt-10C/TNT 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖.....	47
圖 6-14 不同 C 摻雜比例之 Ni-Pt-C/TNT 光觸媒於可見光下對甲苯去除 反應.....	48
圖 7-1 能帶變化示意圖 .....	51
圖 7-2 P-N junction 示意圖.....	53
圖 7-3 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之 P-N junction 反應示意圖 1 .....	54
圖 7-4 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之 P-N junction 反應示意圖 2.....	55
圖 7-5 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之光催化反應時 Pt 提取電子示意圖 .....	56

## 表目錄

表 2-1 TiO <sub>2</sub> 摻雜金屬改質之相關研究與結果.....	9
表 6-1 不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 Rutile /Anatase 比例....	38
表 6-2 不同 C 摻雜比例之 Ni-Pt-C/TNT 光觸媒比表面積與孔洞結構分析 .....	49

# 第一章 前言

環境中所存在的空氣污染物對於環境生態以及人體健康的衝擊甚為重大，對環境會因其所含的酸性或毒性物質的沉降、能見度的降低並影響太陽對地球輻射作用力與雲凝結核的形成等造成氣候的改變。此外，流行病學研究已顯示空氣污染物與心血管及呼吸道疾病有關，其組成成分與人體心肺疾病的研究也持續不斷在進行中，患有心血管疾病的病人，特別是罹患有糖尿病、粥狀動脈硬化、心律不整、腦血管疾病及血栓性栓塞疾病、以及心臟衰竭之病人，以及患有呼吸道疾病的病人，特別是氣喘，慢性阻塞性肺疾病等易受到空氣中的微粒影響，而有較高的危險性[1]。

對空氣污染物去除之相關研究，常以HC、CO及NO為反應去除對象，其中CO與HC的處理是經由氧化作用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、氧化矽等材料上擔持貴重金屬，如Pt、Pd、Rh、Ru、Au、Ag、Cu、Co、Fe、In、Ga等[2-11]，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)，然而現階段使用觸媒進行催化氧化/還原反應過程中仍然會遭遇如：水氣遮蔽效應、擔體硫酸化、高積碳性及能源耗損等問題需要進一步的克服[12-16]。因此，仍需尋求研發兼具高反應活性、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，光觸媒中以二氧化鈦（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)毒性低；(4)化學性質穩定等優點，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（•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、CO<sub>2</sub>及水[17-22]。然而由於二氧化鈦的低比表面積與只能在UV光照射下才能啟動光催化反應之限制，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。本研究計畫將著重於P-N複合光觸媒最佳製備方式的建立，探討製備時微波輔助多元醇法之

影響因子與P-N複合光觸媒對氣狀污染物之光催化活性，探討於連續式進樣反應器中對氣狀污染物之去除效率。因此，本研究規劃為三個階段：

(1) 第一年之研究以多元醇法摻雜過渡金屬於二氧化鈦奈米管上製備M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N複合光觸媒，並將M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N複合光觸媒應用於環境中氣狀污染物之去除。第一年計畫將著重於微波輔助M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N複合光觸媒製備條件之建立，探討微波功率、微波時間及金屬M負載量等製備參數，進而評估M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N複合光觸媒於UV光反應條件下對於氣狀污染物一氧化碳之去除效率。

(2) 第二年之研究為以第一年之製備參數為基礎，探討Sn、Cu、Co、Ni、Pt等金屬製備改質之TNT P-N複合光觸媒，評估光觸媒對CO、NO、有機物之光催化去除效率，首先，探討TNT P-N複合光觸媒對氣狀污染物於單一氣體組成時之去除效率，接著，再由不同光觸媒中擇一光觸媒探討於混合氣體組成條件下，氣體與TNT P-N光觸媒之競爭催化反應，評估同時去除CO、NO及有機物等氣狀污染物之可行性。

(3) 第三年之研究以第二年之製備參數為基礎，於Cu、Co、Ni、Sn等四種金屬中，選擇較佳反應之金屬摻雜Pt進行TNT改質觸媒之研究以微波輔助多元醇法將較佳金屬、Pt搭載於二氧化鈦奈米管上，形成P-N複合型光觸媒，接著在不同氣體(空氣、氫氣、氮氣)環境下進行鍛燒處理。透過穿透式電子顯微鏡(TEM)、X-射線光電子能譜(XPS)、光激發螢光光譜(PL)等儀器進行分析。製備之光觸媒再以甲苯為反應氣體，評估其催化活性與探討積碳現象。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 光化學反應

光化學反應一般可分為兩類：(1)直接光解(Direct Photolysis)和(2)間接光解(Indirect Photolysis)反應。直接光解為物質受到外來光能量的照射，使得本身呈現激發態進而進行光解反應；間接光解則為系統中某一物質先吸收光能，然後再誘使另一物質產生光化學反應。理論上系統中之直接光解與間接光解會同時發生，但就反應效率而言間接光解較佳，為目前主要研究之方向，間接光解又分為均勻相光催化反應與異相光催化反應。(1)均勻相光催化反應：是指觸媒與反應物在同一相中，例如： $UV/O_3$ 分解VOC；而(2)異相光催化反應：是指反應發生在一個相以上的催化反應，通常催化劑是固體，反應物則為液體或是氣體，例如： $UV/TiO_2$ 分解VOC，即常見之光觸媒反應方式[21, 23-24]。

二氧化鈦為常見之光觸媒，有三種結晶構造，分別為銳鈦礦型(anatase)，金紅石型(rutile)及板鈦礦型(brookite)不同的結晶構造，主要原因在於鈦原子及氧原子排列上的差異，具有不同的應用特性。銳鈦礦型(俗稱A-type)與金紅石型(俗稱B-type)的結構比較常見，板鈦礦型的結構則較少。溫度低時，二氧化鈦一般以銳鈦礦存在，當加熱提高溫度時，晶相將由銳鈦礦轉變成金紅石，而銳鈦型的二氧化鈦具有較金紅石型更高的光觸媒活性。銳鈦礦型與金紅石型都只能吸收紫外光，但是銳鈦礦型具有更高的光觸媒活性，就價電帶的位置而言，兩者皆位於極深之處，產生的電洞皆具有相當強的氧化力，是光觸媒氧化力的來源。二氧化鈦為一良好的半導體光觸媒且價格便宜、穩定性佳，所以被廣泛的使用，作為染料、觸媒等。當二氧化鈦光觸媒受到大於二氧化鈦能隙(energy band gap)寬度約3.2eV，紫外光線照射後，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[25]，電子與電洞會分別進行還原氧化反應，所以能將吸附在表面污染物分解去除，或是將表面的水分子氧化成氫氧自由基，而電子將與空氣中的氧結合成超氧化物，生成機制如下：



在異相光催化反應中，反應物種需先經擴散且吸附於光觸媒表面活性位置上，並在觸媒表面發生化學反應。吸附作用則依鍵結型式不同，一般可分為物理吸附(physical adsorption)和化學吸附(chemisorption)。光催化反應之吸附脫附現象，其成因多半由於觸媒表面與反應物種間之電子轉移所致。光催化反應過程中所產生之電子-電洞對可與反應物種進行電子轉移，此同時亦伴隨物種與光觸媒

的吸附現象，而這些吸附現象亦與觸媒表面缺陷有密切關係。一般而言，實際的晶體都呈近似的空間點陣式結構，常有一種或幾種結構上的缺陷。當有微量雜質元素摻入晶體中時，也可能形成雜質置換缺陷，這些缺陷的存在對光催化活性有著重要之作用。氣體分子於金屬氧化物上之化學吸附遠較金屬上為複雜。首先，被吸附之分子可能與陽離子或氧離子相連接，此外還原性氣體（如： $H_2$ 與 $CO$ ）之吸附均為不可逆反應，因此當脫附發生時，所得之產物變成水和二氧化碳。而在n-型氧化物上氧之吸附僅發生於預先被還原之金屬氧化物表面上（如： $TiO_2$  只發生在 $Ti^{2+}$ 的表面上而非表面上的任何一點），以取代預先在還原過程中所移走之氧離子[26]。

## 2-2 二氧化鈦光觸媒與改質

目前市售二氧化鈦光觸媒使用波長254 nm、365 nm等UV光源有明顯的效果，但缺點就是電子電洞短時間內就會重組，電子躍遷的時間無法長時間維持，以及在可見光下的活性較低，以至於為了要使 $TiO_2$ 能夠產生反應，大多都須以紫外光照射，紫外光在太陽光譜中所佔比率尚不及5%，若能研發可見光觸媒材料，可擴大應用於室內及相關用途上。目前研究方向對其表面改質/摻雜目的如下：

- (1) 改變吸收波長，使吸收範圍在紫外光的光觸媒紅移至可見光波長範圍。
- (2) 有效分離電子-電洞對方式。
- (3) 改變反應產生的選擇率，減少中間產物增加最終產物的生成。
- (4) 增加比表面積、改變型態。

$TiO_2$ 為具有無毒、不易光溶解反應、強穩定性等優點，但能隙過大（3.2eV），僅在紫外光具有光催化能力，而使用能隙較小的半導體材料，如CdS、硒化鎘激發所需之能量較小（2.4eV），可直接利用可見光光源激發，但性質卻不甚穩定，會有光腐蝕（photocorrosion）的現象，導致 $Cd^{2+}$ 溶出的材料毒性問題，對環境造成二次污染[23]這些缺點，常見的二氧化鈦改質方法包含：

- (1) 添加貴重金屬(Pt, Pd, Au, Ag)
- (2) 複合半導體光觸媒(CdS, ZnO,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3/TiO_2$ )
- (3) 摻雜過渡金屬
- (4) 添加 $SiO_2$
- (5) 表面敏化
- (6) 非金屬元素改質

### (A)不同光觸媒材料

除了二氧化鈦，光觸媒材料還有很多種，如：石墨烯( $C_3N_4$ )、氧化鋅( $ZnO$ )、氧化鈹( $Bi_2O_3$ )，不同的光觸媒材料它們所擁有的特性、結構也不盡相同，以觸媒的結構來看，石墨烯為六角形平面結構、氧化鋅為六方體晶相結構，而氧化鈹則為四方體晶相結構，因此，若要改善二氧化鈦的光催化效果，利用不同的光觸媒

材料加以改質，也能提升光催化活性。Song et.al [28]透過含浸法製備 Fe/g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光觸媒，利用添加不同比例(鐵:石墨烯之莫耳比=0.01、0.02、0.05、0.2)的鐵金屬做測試，探討鐵的添加是否有助於光催化活性並比較添加多少比例的鐵對 RhB 有最好的去除能力，其中以 0.02 Fe/g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 觸媒有最好的吸收光的能力，由於添加鐵金屬時，鐵離子造成結構被破壞，因此使觸媒對光的吸收提升，除此觸媒能隙較窄使得電子更容易被激發，減少了電子電洞對的再結合率，因而提高了光催化能力。Malathy et.al [29]以沉澱法將 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒以鎳及鋅改質製備成 Ni-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Zn-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光觸媒，並以孔雀石綠染料做測試，探討於可見光的照射下 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在改質後對污染物的去除效果經紫外光-可見光漫反射光譜儀分析可以知道氧化鈹添加鎳之後對可見光區的光有較強的吸收能力，此外也可計算出觸媒的能隙大小，Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Zn-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光觸媒的能隙依序為 2.8eV、2.69eV、2.74eV，三個觸媒中以鎳所改質的氧化鈹光觸媒其能隙最小，可以推測由於較小的能隙能使 Ni-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒於可見光下照射會有較好的光催化活性，推測摻雜鎳可以誘導生成新的電子能態，使 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成額外能帶，藉由此額外能帶捕捉電子，進而抑制電子-電洞之重組，反應產生之超氧離子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)及氫氧自由基(OH·)具有強氧化能力，有助於 MG 之降解，因此 Ni-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 才有較佳的光催化活性。

## (B)添加金屬

二氧化鈦受到光照後，會使的電子電洞對有分離的現象產生，雖然電子電洞對的分離可產生氧化作用，但對於實際的應用上來說也有一些缺點存在，第一、二氧化鈦的能隙較寬，因此，對紫外光的吸收能力遠大於可見光，第二、光激發所產生的電子電洞對很容易重新結合，因而影響了光催化的效率。為了改善這些缺點，許多學者開始研究將金屬負載於二氧化鈦的表面上以提升光觸媒的光催化活性。將金屬負載於二氧化鈦後，當照光時，會使得二氧化鈦中的電子被激發而產生電子電洞對分離的現象，這時金屬離子會與電洞搶電子，使得電子電洞無法重新結合，進而使得二氧化鈦的表面上產生更多的·OH 和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>以增加觸媒的氧化能力，藉以增強其光催化的活性。

Mardani et.al [30]改良共沉澱法及熱解法製備摻雜 Cu 及 Fe 之 ZnO 光觸媒，並將觸媒加入亞甲基藍溶液中於可見光下做測試，探討氧化鋅光觸媒在鐵與銅的添加後是否能增加觸媒之光催化效果，實驗結果顯示:(1)鐵及銅的添加能使觸媒的晶體尺寸降低，使得反應的面積增加，讓光催化活性因而提升;(2)銅和鐵於鋅上具有反應活性;(3)與氧化鋅相比，改質後的觸媒能隙較小，使得電子-電洞對可以更快的產生，讓光催化反應更容易進行，從分析及實驗結果得知，以鐵和銅改質的 ZnO 光觸媒較 ZnO 有更好的光催化活性，是因為添加鐵及銅不但能減少觸媒的晶體尺寸，還能減少觸媒的能隙，因此相較於改質前有較佳的去亞甲基藍之效果。

Liu et.al [31]先以溶膠凝膠法製備 TiO<sub>2</sub> 奈米粒子，再以簡單的化學還原法添加鎳製備出不同比例(3%、6%、9%、12%)的 Ni/TiO<sub>2</sub> 光觸媒，並以甲基橙(MO)

溶液做測試，透過實驗發現 Ni/TiO<sub>2</sub> 光觸媒於太陽光下反應的光催化效果較紫外光好，這是由於在降解過程中光催化的活性是受電子電洞對再結合率影響的，以鎳改質 TiO<sub>2</sub> 後，當 Ni/TiO<sub>2</sub> 光觸媒在照光時，鎳的電子會從價帶躍升至導帶然後跑到二氧化鈦的表面上，再與氧氣反應形成  $\cdot\text{O}_2^-$ ，而  $\cdot\text{O}_2^-$  可以促進光催化的反應。

### (C) 添加非金屬

添加金屬雖然能使降低觸媒的電子電洞對再結合率，但卻無法改善二氧化鈦能隙過寬的問題，因此，有學者開始以添加非金屬的方式來改質二氧化鈦，例如：氮(N)或硫(S)，這些非金屬的添加可以使二氧化鈦的能隙縮小，讓光觸媒對光的吸收延升至可見光區的範圍，使其在可見光下也有較好的光催化能力。

Lin et.al [32]以溶膠凝膠法製備同時摻雜矽和鐵的二氧化鈦觸媒，而他們也分別在二氧化鈦中單獨摻雜鐵及矽製備成 Fe-TiO<sub>2</sub> 及 Si-TiO<sub>2</sub> 光觸媒，指出由於矽的摻雜可以減少二氧化鈦的能隙，所以 Si-TiO<sub>2</sub> 的光催化效果會比 TiO<sub>2</sub> 好，對於 Si,Fe-TiO<sub>2</sub> 觸媒來說，添加鐵及矽的二氧化鈦可以使觸媒吸收紫外光區及可見光區的光的能力提升，因此相較其他觸媒而言，Si,Fe-TiO<sub>2</sub> 有較佳的去除能力。

Du et.al [33]利用溶劑熱法及硝化步驟(於 700°C 下，通入 99.8%的氮氣反應 30 分鐘)製備奈米八面體、奈米顆粒、奈米球狀這三種不同結構的 N-TiO<sub>2</sub> 光觸媒，並將這三種改質後的觸媒與 P25 做測試，探討於可見光的照射下，以氮改質的二氧化鈦觸媒是否有助於增加光催化的效率，結果指出在 TiO<sub>2</sub> 中添加了 N 之後會會在價帶之上或之下形成一額外能階，改變對光之吸收波長往長波長延伸，使產生更多分離的電子或電洞，從而促進污染物之光解作用，且也能從中計算出奈米八面體、奈米顆粒、奈米球狀 N-TiO<sub>2</sub> 的能隙分別為 2.89eV、2.91eV、2.95eV。

### (D) 增加觸媒的比表面積

除了上述之外，光觸媒若有較大的比表面積，也可以提升光催化活性，較大的比表面積代表光觸媒在光照時有較多的反應面積，使其所能吸收的光也較多，因此，才能提升光觸媒之光催化效果。而提升二氧化鈦光觸媒的比表面積之方法有兩種，第一、將二氧化鈦製備成二氧化鈦奈米管(TNT)，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。

Dai et al. [34]以水熱法製備 Pt/TNT 光觸媒進行一氧化碳之降解反應，實驗結果指出奈米鈦管具有比 P25 為高的比表面積與孔隙體積，於反應過程會與活性相產生協同作用，延長電子-電洞對之分離時間，有效提光催化效率。

第二、將二氧化鈦以高比表面積之觸媒改質，例如：活性碳(AC)，這兩種方式皆可以使二氧化鈦的比表面積提升，並增加其光催化活性。Li et.al [35]以溶膠凝膠法製備具有高比表面積的 TiO<sub>2</sub>/AC 光觸媒並以不同溫度(300°C、400°C、

500°C、600°C、700°C)鍛燒，將 TiO<sub>2</sub>/AC 與 TiO<sub>2</sub> 分別於紫外光下及黑暗中做測試，比較 TiO<sub>2</sub> 在添加活性碳前後對亞甲基藍的去除效果，結果顯示添加 AC 有助於抑制 TiO<sub>2</sub> 於高溫鍛燒時晶相轉變為金紅石相，此外添加 AC 後 TiO<sub>2</sub> 之結晶相態也較純 TiO<sub>2</sub> 小，於 500°C 時 TiO<sub>2</sub>/AC 的晶粒尺寸為 30nm < 40nm(TiO<sub>2</sub>)，進一步做比較銳鈦礦與金紅石於 TiO<sub>2</sub> 之分布比例，以 AC 有助於提高銳鈦礦結晶相之生成比例，於 500°C 時 TiO<sub>2</sub>/AC 之晶相比例提高為 95：5(銳鈦礦：金紅石)，除此，活性碳的添加會使觸媒的比表面積皆大幅的提升，也因為 TiO<sub>2</sub>/AC 具有高的比面積，使得觸媒能接收到光的面積增加，提升觸媒去除亞甲基藍的效果。

Xu et.al [36]以溶膠凝膠法製備 V-TiO<sub>2</sub>/AC 光觸媒，並探討在 250W 的鹵素燈(400nm)照射下，TiO<sub>2</sub>、V-TiO<sub>2</sub> 及 V-TiO<sub>2</sub>/AC 這三種觸媒對 X-3B 染料去除效果，添加活性碳不但能使比表面積提高，也能讓孔洞體積變大，可以推測大的比表面積能使觸媒與反應介質接觸的面積增加，能讓觸媒的吸附能力提升，而孔洞體積的增加代表觸媒能吸附更多的汙染物，因此，與 V-TiO<sub>2</sub> 相比時，V-TiO<sub>2</sub>/AC 更能有效的去除汙染物，另外，釩金屬的添加有利於增加可見光的吸收，經分光光度計分析後發現 V-TiO<sub>2</sub> 比 TiO<sub>2</sub> 所能吸收到光的範圍更多，這是因為在 TiO<sub>2</sub> 中添加釩，會使 TiO<sub>2</sub> 的能隙中產生一個摻雜能階，使其對光產生紅移現象，增加對可見光之吸收能力，能讓電子更容易從價帶躍升至導帶，進而產生光催化的效果，觸媒中的電子所需吸收光的能量減少，代表光的能量降低仍可以產生光催化作用，也就是說 V-TiO<sub>2</sub> 能利用可見光來去除汙染物的效能提高，所以添加釩確實能提高光降解汙染物的能力。Liu et.al [37]以溶膠凝膠法與微波的輔助製備 N 和 La 共摻雜的 TiO<sub>2</sub> / AC 觸媒，並探討在不同的 La 劑量(0.01、0.001、0.0005)和 N-TiO<sub>2</sub> / AC 等觸媒對 PAH 當中的萘的去除效果，從結果可知藉由 La-N 共摻雜有效地將吸收光譜擴展到可見光區域，使得觸媒得已在可見光下產生光催化作用，並藉由活性碳的搭載提高了比表面積、孔洞體積增加、和較小的粒徑，大幅的提高了吸附能力，而且摻雜了 La 進入 TiO<sub>2</sub> 後促進了催化劑表面的氧空位和 Ti<sup>4+</sup>的形成，促進了萘分子的吸附，另外 La-N 共摻雜可以促進光生電子和電洞的分離和加速光電流載體的傳輸。

## 2-3 施體/受體能階與 P-N junction 作用

在摻雜過渡金屬的相關研究中，以NiO改質TiO<sub>2</sub>之研究[23]，研究結果顯示，添加NiO可有效的增加TiO<sub>2</sub>對K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>之降解效率，其中又以5wt%的添加量效果最佳，主要因為NiO為p型半導體氧化物，可與n型之TiO<sub>2</sub>組成“p-n junction”降低band gap，p-n junction中所形成之空乏區可有效的分離電子電洞對，進而提升反應效率。

理論上光觸媒為一種半導體材料，其類別可分為(1)本質半導體 (intrinsic semiconductor) :為鑽石晶格結構及(2)外質半導體 (extrinsic semiconductor) :為閃鋅晶格結構，一般常見的半導體材料為矽和鍺，每個原子利用四個價電子與相鄰原子產生共價性鍵結，而為了提升其本質導電係數研究常於材料中摻雜 (doping) 適量的其他元素，如摻雜元素週期表中第VA欄的N型元素磷(P)、砷(As)和銻(Sb)等以產生多餘帶負電荷電子提供傳導的半導體，則稱為N型半導體；反之，如摻雜元素週期表中第IIIA欄的P型元素如硼(B)，形成正電荷電洞之半導體，則稱為P型半導體[24]。

### (a) N型半導體

當反應界面受光能大於能隙時，價帶的電子受激發至傳導帶，形成電子-電洞對，在半導體內負責傳遞電荷的物質稱為載體包含有電子和電洞兩種，以五價元素為雜質摻雜，使八隅體能多出一個自由電子作為導電用，而此五價元素被稱為施體(Donor)，常見的金屬元素如TiO<sub>2</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO<sub>3</sub>、CuO等。

### (b) P型半導體

受光激發大致與N型產生相同之電子傳遞反應，以三價元素為雜質摻雜，使外層電子無法滿足八隅體規則而產生電洞，添加的元素為電子接受者(Acceptor)，常見金屬元素如SnO、PbO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、CoO、Cu<sub>2</sub>O等。

相關研究結果顯示摻雜Ni後所形成之NiO/TiO<sub>2</sub>之P-N複合光觸媒相對於純TiO<sub>2</sub>光觸媒擁有較佳的光反應活性，可歸因於三個原因：

- (1)摻雜氧化鎳會抑制了二氧化鈦之銳鈦礦晶相轉變成金紅石晶相；
- (2)摻雜氧化鎳會抑制二氧化鈦顆粒的成長，使得觸媒有較大的比表面積；
- (3)氧化鎳扮演電洞捕捉的角色，抑制了光產生電子-電洞對的再結合。

相關研究文獻與結果整理於表2-1:

表 2-1 TiO<sub>2</sub> 摻雜金屬改質之相關研究與結果

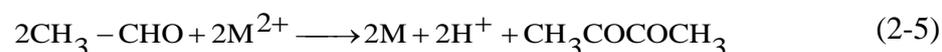
Year	N-type	P-type	Preparation	Results
Chen et al. [38]	TiO <sub>2</sub>	Ni	Incipient-wetness impregnated	● NiO/TiO <sub>2</sub> 光觸媒具有 P-N junction, 進而延緩電子電洞對之重組時間, 增加光催化反應效率
Shifu et al. [39]	TiO <sub>2</sub>	Ni	Sol-Gel method	● P-N junction 可促進光催化還原反應, NiO 的添加有助於穩定抑制銳鈦礦結晶轉換為金紅石外, 亦可作為電洞補捉者
Du et al. [40]	TiO <sub>2</sub>	Sn	Sol-Gel method	● Sn <sup>4+</sup> 離子之能階低於 TiO <sub>2</sub> 之能階, 使進行反應時可誘使電子分離後轉移至 Sn <sup>4+</sup> 上, 延長電子-電洞對分離時間, 進而提升反應效率
López et al. [41]	TiO <sub>2</sub>	Cu	Sol-Gel method	● 銅之摻雜會於 TiO <sub>2</sub> 表面產生陽離子置換作用而使能隙降低至 2.81eV, 同時亦可作為電子補捉者, 延長電子電洞之重組時間
Yang et al. [42]	TiO <sub>2</sub>	Co	Ultrasonic-assisted hydrothermal method	● Co <sup>2+</sup> 會嵌入二氧化鈦之結構中, 產生 Co-O 鍵結進而抑制電子-電洞之再重組, 同時於價帶與導帶中會生成摻雜能階, 降低電子跳躍至導帶時之能隙, 增進光催化效率
Liu et al. [43]	TiO <sub>2</sub> nanotube	Ag-Ag <sub>2</sub> O	Impulse Electrochemical deposition	● 奈米 Ag 粒子可產生架橋作用促進電子之轉移作用, Ag <sub>2</sub> O 與 TiO <sub>2</sub> 會產生 P-N junction 促使對光之吸收波長產生紅移, 減小能隙, 並且抑制電子電洞之重組
Anna et al. [44]	TiO <sub>2</sub>	Pt	Sol-Gel method	● Pt-TiO <sub>2</sub> junction 有助於生成超氧離子增進光降解作用, 同時 Pt 奈米也具有補捉電子, 延長電子電洞對分離之能力

## 2-4 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，新穎的觸媒製備技術不斷的研究發展，整體而言，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）[45]，而以化學溶液合成法之研究較為廣泛，可區分為：(1)沉積—沉澱法 (2)含浸法 (3)水熱法 (4)溶膠-凝膠法 (5)溶劑蒸發法 (6)電解法 (7)多元醇法等。

本研究使用之 M/TiO<sub>2</sub> 改質觸媒之製備法為本實驗建立多年之微波輔助多元醇法，藉由二種方式的結合可以於短時間、節省能源的條件下快速製備所需之觸媒，茲介紹如下：

**(A)多元醇法**:化學還原法中的一種，因所使用的溶劑為多元醇，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。Hirai et al.[46]首先提出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[47]，因此不需額外添加還原劑。已有學者[93]利用實驗證明乙二醇反應機制如下：



其中M 為任意金屬，乙二醇須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[48]。在還原劑充足情況下，金屬微粒之形成首先需克服核之能量障礙，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。所以粒子成核與成長的過程中，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um 之間。

**(B)微波加熱法**:微波(microwave)與可見光一樣，屬於電磁波的一種；其頻譜介於無線電波和紅外線之間，頻率介於 300 MHz 至 300 GHz 之間，波長範圍約從 1 m 至 1 mm；其傳輸速度與可見光相同在真空或空氣中皆為  $3 \times 10^8$  m/s，在介質中速度會較慢。微波除可做軍事通訊之用途外，亦可為民生及工業加熱所使用。美國聯邦通訊委員會(Federal Communications Commission, FCC)所規範 ISM

(Industrial, Science and Medicine)之微波可用頻率為 915 MHz、2.45 GHz、5.8 GHz 及 24.125GHz，其中以 915 MHz 與 2.45 GHz 較廣為被使用[49]。自然界之物質依其電氣特性加以分類，可分為可以通過電流之導體(conductor)以及無法通過電流之介電質(dielectric)或絕緣體。導體會將微波反射，而介電質則可以吸收微波之能量而被加熱。介電質是由分子所組成，而具有極性之分子其正負電荷會集中在分子兩端，在未施加電場時分子排列狀態為隨機排列。如施加電場，則分子會隨著電場而改變其排列方向。

微波加熱乃是施加給予被加熱物質一交流之電磁波，因此分子排列狀態會持續交替循環，分子不停轉動與周圍相互摩擦產生熱能而達到加熱之目的。物質依其介電特性，可分為對微波反射(reflective)、透明(transparent)及吸收(absorptive)[49]。對微波反射之物質如金屬等導體，會將微波反射，不吸收也不穿透；而對微波透明之物質其分子極性極低，在微波通過時微波能量損失極小，分子也不受微波影響而轉動，因此不會被加熱；反之，對微波吸收之物質分子極性高，在微波通過時微波能量損失極大，分子會吸收微波能量而轉動，與周圍分子摩擦產生熱。微波加熱裝置主要包含有微波產生裝置及加熱腔體，微波產生裝置以磁控管(magnetron)居多，磁控管產生微波後利用導波管(wave guide)將微波導入加熱腔體加熱物體，加熱腔體之材質為金屬用以反射微波，其尺寸與微波波長有很大關係。

微波加熱法與傳統加熱法不同之處在於能量的傳遞方式。傳統加熱法的熱能系利用傳導的方式經容器底部傳遞到溶液中，在藉由對流的作用讓熱由底部向上均勻分布，使溶液溫度升高；而微波加熱法則是以微波的方式將電磁能以輻射的方式傳遞，故可直接對溶液進行加熱，而不需經由容器傳遞熱能，在一般傳統加熱中，被加熱的食品將熱能由外而內傳遞，而微波加熱時，食品內部先得到熱，其原因在於水分子為極性分子以及容易吸收微波能的緣故。因此對於體積較大或是熱傳導性質較差之材料，以微波加熱會獲得較均勻且快速之效果。

利用微波進行加熱反應時需考量:微波功率(頻率、瓦數)、微波時間長短等因子，以下將微波加熱之特點簡要說明如下[50]：

- (1)高速加熱:因微波傳遞速度為光速，因此可以瞬間穿透至被加熱物中直接加熱，不需傳統從外部熱傳導之時間，於傳統加熱方法相比，加熱時間可大幅縮短;
- (2)高熱效率:微波加熱可直接加熱被加熱物，無須浪費能量加熱爐體及周圍空氣，加熱效率較傳統方式高出許多;
- (3)均勻加熱微波具有穿透性，因此在加熱物體時是整體材料均勻加熱，即使外形複雜之物體也能均勻加熱;
- (4)選擇性加熱:因物質之材料特性不同而對微波能量有不同反應，因此微波加熱可選擇只加熱可吸收微波之物質，而穿透不吸收微波之物質，而達到選擇性加熱之效果。

## 2-5 文獻總結與研究方向

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，然而由於二氧化鈦於奈米尺度下易發生聚集降低比表面積而使其反應效率受到限制，因此，為了增進二氧化鈦光觸媒的反應活性及比表面積，本研究計畫將使用水熱法自製均一孔徑二氧化鈦奈米管，探討以微波加熱搭配多元醇法將金屬 M 摻雜於具有高比表積的二氧化鈦奈米管上成為 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒之最佳製備參數，利用具有光速傳遞能量的微波合成反應器輔助多元醇製備奈米金屬 M 負載於 TiO<sub>2</sub> nanotube 光觸媒上，俾使相關製備影響參數得以建立。完成 TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒之製備後，將進一步評估利用此方式所製備的 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒對於環境中常見的氣狀污染物(CO、NO、甲苯)之光催化去除效率及毒化因子，使光觸媒之製備方式及應用領域所有改善及擴張。

## 第三章 實驗方法及研究設備

### 3-1 TNT 及改質光觸媒製備

#### 1. 二氧化鈦奈米管 TNT 之製備

TNT 的製備，為以商業化之 P25 為鈦源進行水熱反應，製備步驟如下：

- (a) 稱取適量之 P25 加入高濃度的 NaOH 溶液
- (b) 待均勻攪拌後，以水熱法分別於 130°C、150°C、170°C 等溫度下進行反應 24 小時
- (c) 將反應完成之 TNT 取出，並與 HCl 溶液混合攪拌 24 小時
- (d) 將經酸液反應後之 TNT 以二次水清洗並抽濾至中性，放至烘箱乾燥之依據不同水熱反應溫度將 TNT 分別命名為 TNT-130，TNT-150 及 TNT-170

#### 2. 微波輔助加熱多元醇法製備 M/TNT 觸媒

- (a) 理論金屬 M 負載量為 1%wt.，取適量的金屬前驅物溶於己二醇中，並且攪拌至完全溶解
- (b) 將已製備完成之 TNT 加入溶液中並持續攪拌至與溶液均勻混合
- (c) 將混合液進行微波加熱反應，依試程規劃使用不同的微波功率與時間
- (d) 待冷卻後加入無水酒精清洗，並將清洗完成之觸媒置入 110°C 的烘箱乾燥
- (e) 將水份完全去除後之觸媒置入鍛燒爐鍛燒，以獲得負載金屬之光觸媒 M/TNT

#### 3. 微波輔助加熱多元醇法製備 M-Pt/TNT 觸媒

- (a) 理論金屬 M 負載量為 1%wt.，Pt 為 0.5wt.%，取適量的金屬前驅物同時溶於己二醇中，並且攪拌至完全溶解
- (b) 將已製備完成之 TNT 加入溶液中並持續攪拌至與溶液均勻混合
- (c) 將混合液進行微波加熱反應，微波功率為 600w，微波時間為 90S
- (d) 待冷卻後加入無水酒精清洗，並將清洗完成之觸媒置入 110°C 的烘箱乾燥
- (e) 將水份完全去除後之觸媒置入鍛燒爐鍛燒，以獲得負載金屬之光觸媒 Pt-M/TNT

## 3-2 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  $\alpha$  CuK 為輻射靶，繞射角度為 20-60°，繞射速率 4°/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°C (77K) 之氮氣等溫吸附/脫附進行測量，樣品進行分析前需先經 110°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。

### (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 Aperture)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。

#### **(5)光激發螢光光譜分析 (PhotoLuminescence PL)**

光激發螢光光譜儀 (PhotoLuminescence)，分析乃利用將雷射光入射到光觸媒材料上，藉由電子從光觸媒上半導體的價電帶激發到導電帶後，於很短的時間內，於導電帶的電子藉著釋放聲子的過程後，電子與電洞再進行結合，在結合的過程中釋放出螢光，利用釋放出之螢光波長可以進行光觸媒物種之判定，而釋放出之螢光強度則可以進一步的與不同的光觸媒PL分析比較，比較不同光觸媒之螢光強度可以做為判別電子-電洞再結合速率之差異。

#### **(6) X射線光電子能分析(XPS)**

X射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy)亦稱為化學分析電子能譜儀，是設計來進行物質表面定性與定量的化學分析。可以利用在陽極掃描之聚焦電子束產生掃描式微米尺寸X射線，與產生掃描式X射線激發二次電子影像(scanning X-ray induced (SXI)，進行全能譜分析(survey analysis)、元素線掃描(line scan)、化學成像(chemical imaging)與成分縱深分佈(depth profiling)。因此可以XPS分析觸媒之組成元素，與不同元素之化學價態，明瞭元素之分布狀態與活性相之物種，進一步的可以離子濺擊縱深分佈或是角度解析(angle-resolved)進行縱深分佈。

### **3-3 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光線，光源依實驗不同而選擇紫外光燈或是日光燈，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)。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3.1所示

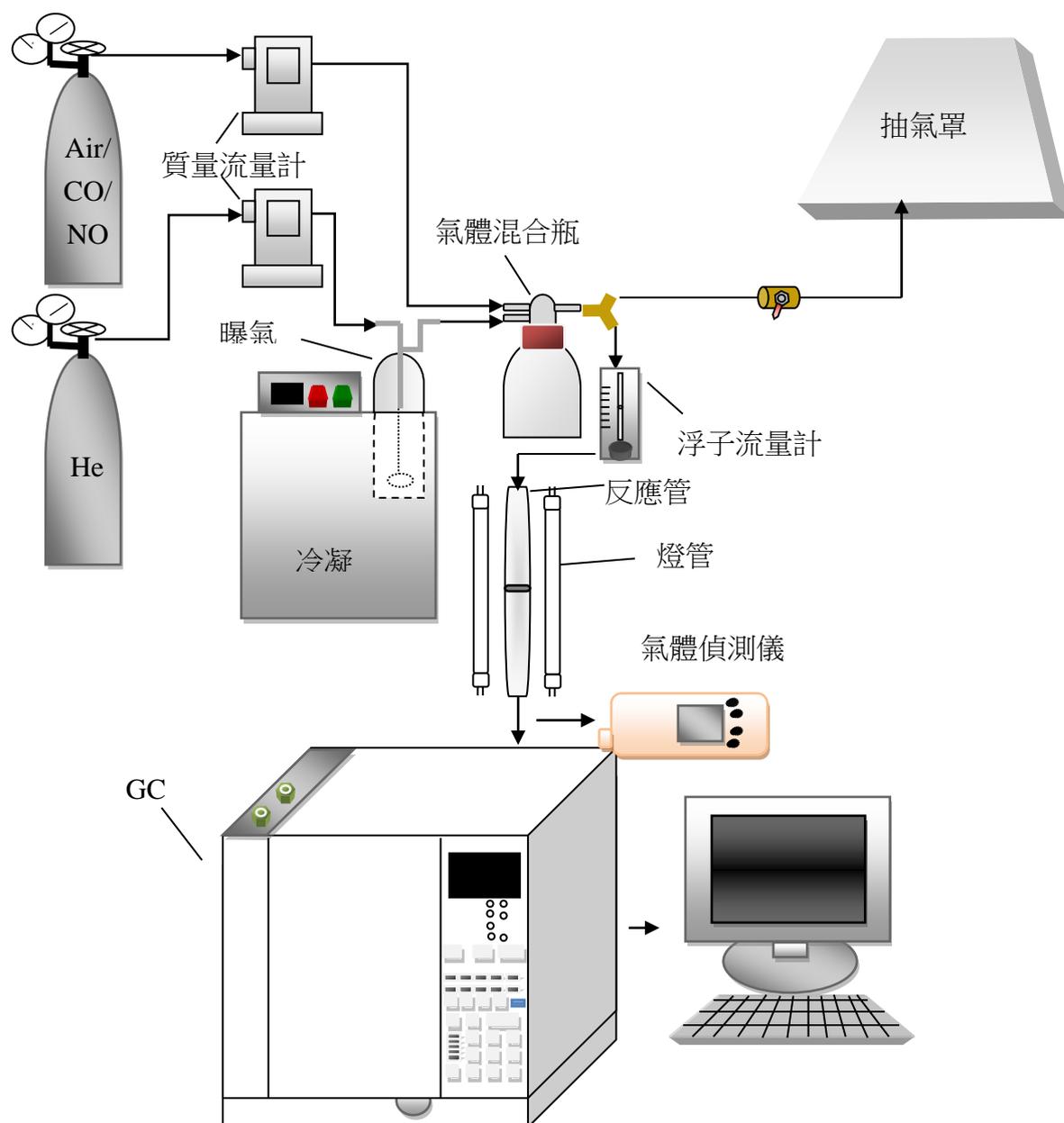


圖 3-1 氣體催化活性測試之設備圖

# 第四章 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒光催化 氧化 CO 之評估

## 4-1 不同水熱反應製備之 TNT 比較

本研究以商業化光觸媒 P25 為鈦源進行二氧化鈦奈米管之製備，分別以 130°C、150°C 與 170°C 等三個水熱溫度製備 TNT，圖 4-1 為使用穿透式電子顯微鏡 TEM 進行分析的電顯圖，由電顯圖可發現，商業 P25 光觸媒呈圓形結構，尺寸約 20nm，經水熱反應後，反應過程中由於二氧化鈦本身的 Ti-O-Ti 鍵結於高溫高濃度 NaOH(aq) 的反應環境下會被破壞而形成 Ti-OH 及 Ti-O-Na 進而連成一層層的平面中間產物，於反應結束後再在使用 HCl(aq) 酸洗及去離子水清洗，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[ 51-53]，如圖 4-1(b)與 4-1(c)所示，實驗結果指出於 130°C、150°C 可獲得管狀結構之奈米管，而以 170 度進行水熱反應之製備可能由於反應溫度較高致使當以酸進行反應時無法呈現管狀結構，如圖 4-1(d)所示。進一步比較 130°C、150°C 之電顯圖(圖 4-1(b)與 4-1(c))可發現在奈米管之長成上以 150°C 製備之 TNT 較為完全，無顆粒物出現於 TEM 電顯圖上。

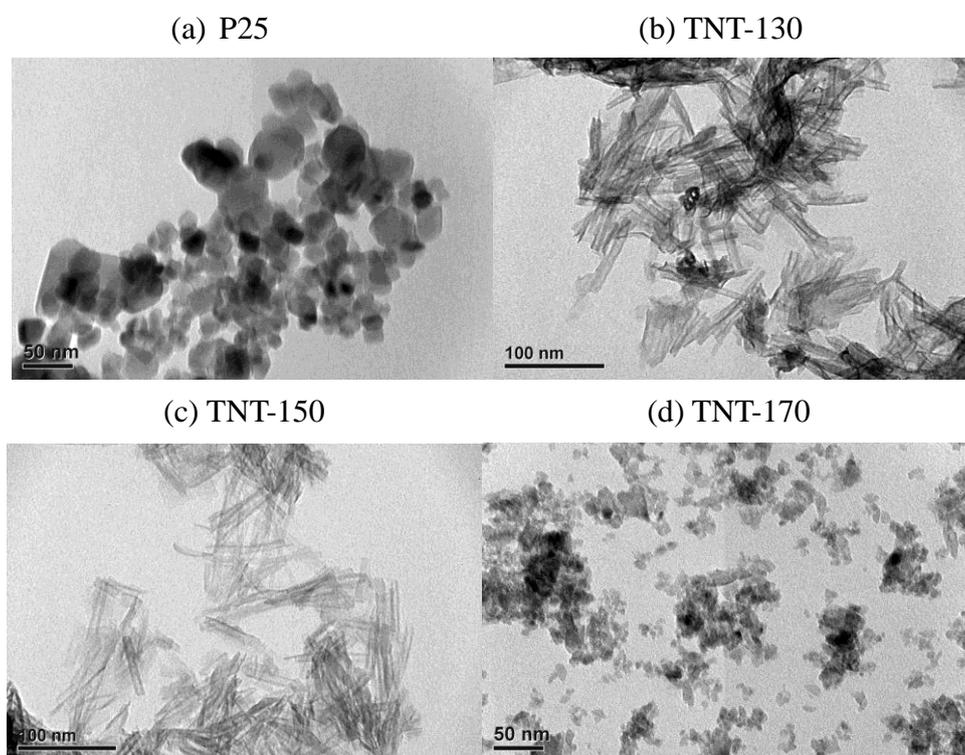


圖 4-1 商業光觸媒 P25 與不同水熱反應溫度製備的 TNT 之 TEM 電顯圖

進一步的本研究為了確認水熱反應後製得之 TNT 在結晶形態上是否有所改變而影響光催化反應活性，以 X 光繞射進行分析，圖 4-2 為商業 P25 與 TNT-150 奈米管之 X 光繞射圖譜，由 XRD 繞射分析顯示，商業 P25 光觸媒在結晶形態上包含 anatase 及 rutile 二種二氧化鈦晶相，以 anatase 為主占 80%，rutile 占 20%，比較 TNT-150 二氧化鈦奈米管可發現繞射強度明顯有減小，但仍然存在著二氧化鈦的晶相，顯示鈦奈米管仍保有相同的結晶相，於水熱反應後並未對二氧化鈦的結晶形態造成影響，仍以 anatase 為主要結晶相，TNT-150 奈米管仍然具有光催化反應之能力。

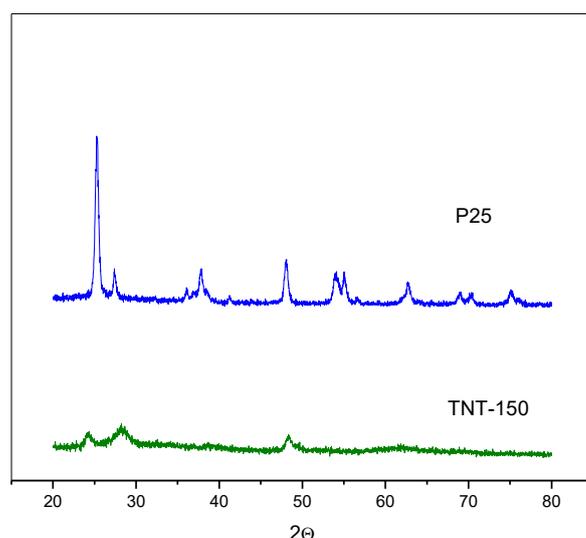
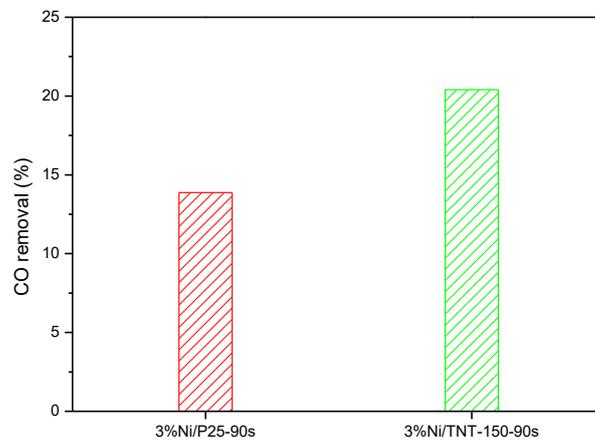
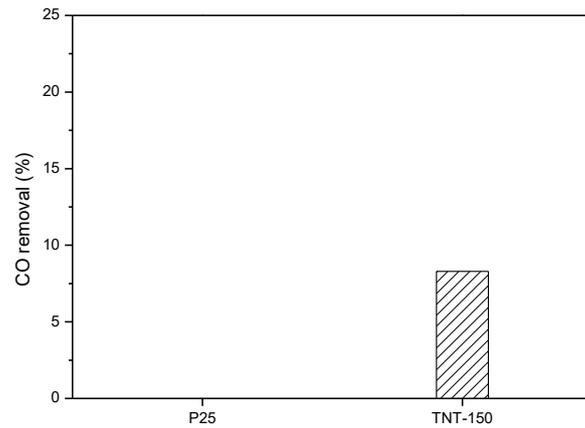


圖 4-2 商業 P25 與 TNT-150 之 XRD 圖譜

#### 4-2 P25 與 TNT-150 負載金屬 Ni 前後之光催化反應比較

由前面之討論結果顯示以 150°C 水熱反應溫度製備而成的 TNT 具有較佳的管狀結構與光學特性，因此，本研究選擇以 TNT-150 作為一氧化碳反應去除之光觸媒進行金屬 Ni 之修飾改質，圖 4-3(a)為比較 P25 與 TNT-150 二種光觸媒對一氧化碳之去除效率，進料組成為 CO 500ppm，10% O<sub>2</sub>，常溫，觸媒 0.2g，反應氣體流量為 30 mL/min，光源 UVB，反應時間為 1 小時，實驗結果指出商業化光觸媒 P25 在設定之反應環境下對於一氧化碳幾乎不具有任何的光降解效用，反之，TNT-150 對於一氧化碳具有 8.3% 的去除效率，約莫可除去 41.5ppm 的一氧化碳，顯示經水熱反應製備而成的 TNT 除了在結構上具有高孔隙率與大比表面積外，在光反應上，也因為觸媒結構變為細長管狀構造，增進對光的吸收度，進而提升光催化反應效率。



**圖 4-3 (a)P25 與 TNT-150 光觸媒對一氧化碳之光催化去除效率;(b) 3%Ni/P25-90s 與 3%Ni/TNT-150-90s 光觸媒對一氧化碳之光催化去除效率**

圖 4-3(b)為比較 3%Ni/P25-90s 與 3%Ni/TNT-150-90s 二種光觸媒對一氧化碳之去除效率，進料組成為 CO 500ppm，10% O<sub>2</sub>，常溫，觸媒 0.2g，反應氣體流量為 30 mL/min，光源 UVB，反應時間為 1 小時，實驗結果顯示經以微波輔助加熱多元醇法將 3wt.%金屬 Ni 負載於 P25 與 TNT-150 上所製得之光觸媒對於一氧化碳之光降解效率都有所提升，3%Ni/P25-90s 與 3%Ni/TNT-150-90s 對一氧化碳的去除效率分別為 13.8%與 20.4%，此實驗結果顯示，將金屬 Ni 負載於光觸媒上可有效的降低能隙並減緩電子-電洞對的再結合速率[39,54]，進而提升對一氧化碳的光催化去除效率。圖 4-4 為商業 P25 光觸媒與 3%Ni/TNT-150-90s 的 UV-Vis 吸收光譜圖，結果指出經金屬 Ni 修飾改質之 TNT 奈米管，不論是於 UV 光或 Vis 光波下皆較商業 P25 光觸媒有較佳的吸光強度，相較於 P25 於 378nm 的吸光 edge, 3%Ni/TNT-150-90s 的吸光 edge 提升至 423nm，對光的吸收有明顯的紅移現象，顯示金屬 Ni 在光的照射下有助於提升吸光能力、降低能隙以提升光催化反

應活性，此一結果與上述之反應結果相吻合(圖 4-3)。

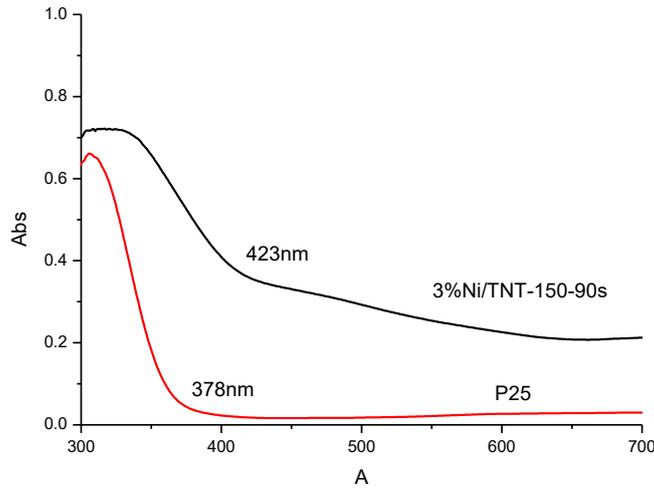


圖 4-4 P25 與 3%Ni/TNT-150-90s 光觸媒 UV-Vis 圖譜

#### 4-3 不同微波時間製備之 Ni/TNT-150 光觸媒的光催化反應比較

由上述的研究結果顯示，經微波輔助加熱製備之 3%Ni/TNT-150-90s 擁有良好的光催化反應活性，可去除 102ppm 的一氧化碳，因此，進一步的比較不同微波時間所製備的改質光觸媒對於一氧化碳之去除效率，以明瞭微波時間長短對於光觸媒反應活性之影響，圖 4-5 為不同微波時間製備的光觸媒，3%Ni/TNT-150-60s、3%Ni/TNT-150-90s 與 3%Ni/TNT-150-120s 光觸媒對一氧化碳之去除效率，進料組成為 CO 500ppm，10% O<sub>2</sub>，常溫，觸媒 0.2g，反應氣體流量為 30 mL/min，光源 UVB，反應時間為 1 小時，實驗結果顯示 60s、90s、120s 三種不同微波時間製備之光觸媒對一氧化碳之去除效率分別為 10.8%、20.4%、10.3%，以 90s 微波時間製備之 3%Ni/TNT-150-90s 具有較佳的反應活性。

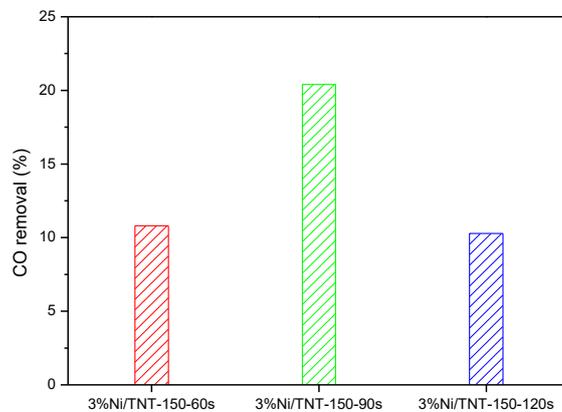
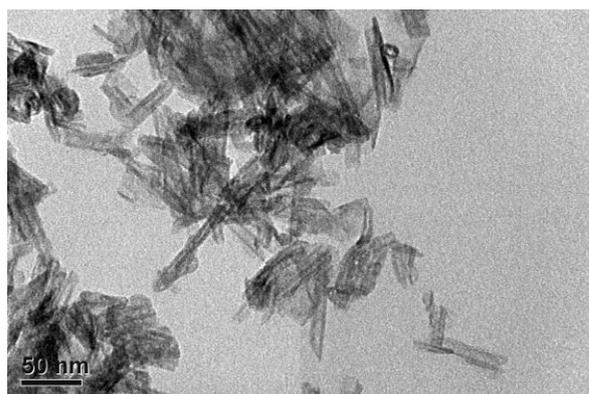
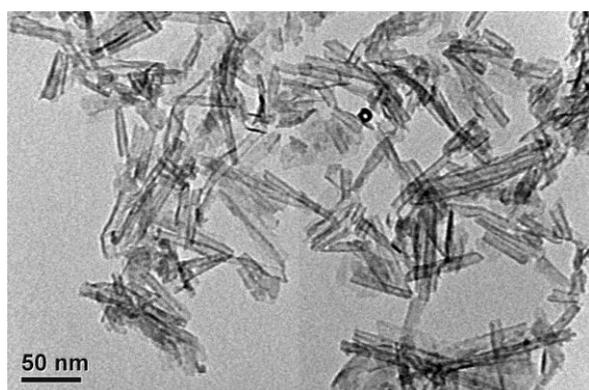


圖 4-5 不同微波時間製備的 3%Ni/TNT 光觸媒對一氧化碳之光催化去除

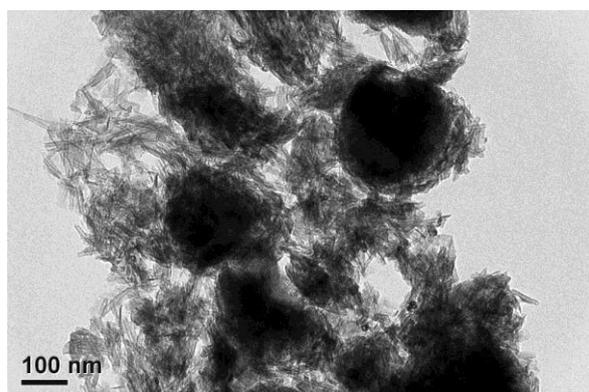
為了進一步探討三種微波時間對於觸媒製備後在光催化活性之影響，初步 TEM 穿透式電子顯微鏡進行金屬 Ni 在 TNT-150 上負載情形之觀察，如圖 4-6 所示，顯示當以 60s 及 90s 進行製備時，金屬 Ni 呈高分散性，且粒子呈細小的奈米微粒，唯 60s 製備之觸媒可能因為微波加熱時間不足，致使金屬 Ni 之還原成效不佳而在一氧化碳之光降解反應效率沒有大幅度的增加，相反的，3%Ni/TNT-150-120s 觸媒由於微波加熱時間過於冗長，致使觸媒有團聚之現象，導致對一氧化碳之催化活性也未見提升，因此，本研究將以 90s 為微波反應時間進行後續實驗之探討。



(a) 3%Ni/TNT-150-60s



(b) 3%Ni/TNT-150-90s



(c) 3%Ni/TNT-150-120s

圖 4-6 不同微波時間製備的 3%Ni/TNT 光觸媒之 TEM 電顯圖

#### 4-4 不同金屬負載量對於 Ni/TNT-150-90s 光觸媒的光催化反應比較

於確定微波時間 90s 後，將進一步的探討最佳的金屬 Ni 負載量對於 TNT 光觸媒於一氧化碳催化反應之影響，以求得一較佳的光觸媒製備條件。金屬 Ni 的添加雖然有助於降低能隙、延長電子-電洞對的分離時間以提升光催化反應活性，然而，添加有一定的較佳比例，添加不足可能無法有效輔助光觸媒提升催化效率，反之添加過量，則易因金屬 Ni 占據光觸媒反應位址、無法接受光波而致使電子-電洞對分離效率降低，進而減少對於一氧化碳之催化去除效率，因此，金屬 Ni 之負載量多寡對於促進光催化反應上有著舉足輕重的地位，圖 4-7 為不同金屬 Ni 負載量之光觸媒，1%Ni/TNT-150-90s、3%Ni/TNT-150-90s 與 53%Ni/TNT-150-90s 光觸媒對一氧化碳之去除效率，進料組成為 CO 500ppm，10% O<sub>2</sub>，常溫，觸媒 0.2g，反應氣體流量為 30 mL/min，光源 UVB，反應時間為 1 小時，實驗結果顯示對一氧化碳之光催化去除效率依序為：1%Ni/TNT-150-90s > 3%Ni/TNT-150-90s > 53%Ni/TNT-150-90s，1%Ni/TNT-150-90s 對一氧化碳之去除效率可達 23.4%，約莫可去除 117ppm 之一氧化碳，5%Ni/TNT-150-90s 對一氧化碳之去除效率僅達 6.9%，推測此結果為當負載量提升至 5%時，金屬 Ni 占據光觸媒反應活性位址而降低光催化反應效率，因此，以微波輔助加熱多元醇法製備之金屬 Ni 修飾的光觸媒僅需摻雜 1%即可有效提升光催化反應活性。

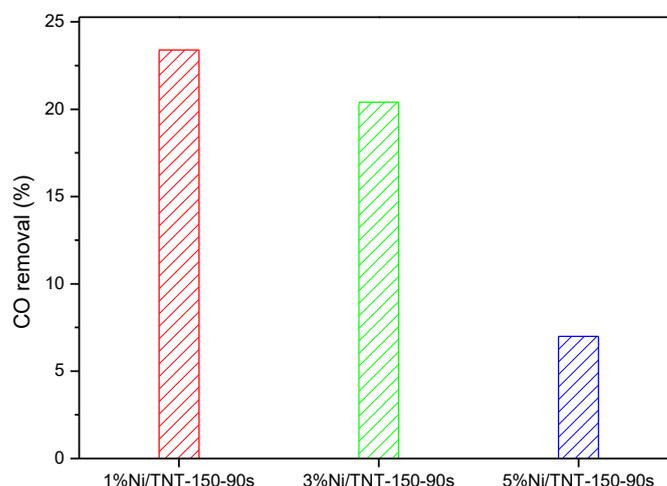


圖 4-7 為不同金屬 Ni 負載量之 Ni/TNT-150-90s 光觸媒對一氧化碳之光催化去除效率

### 4-3 小結

在本計劃第一年計畫為自製二氧化鈦奈米管，利用水熱合成法來製備出二氧化鈦奈米管，製備出具有均一孔徑，高表面積及多孔隙率特性的，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，本年度研究著重於微波輔助多元醇法製備 NiO/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒之相關製備參數之建立，物化特性方面使用 TEM、XRD、及 UV/VIS 光譜儀等儀器進行分析，製備之光觸媒再以一氧化碳為反應氣體，評估微波輔助多元醇法製備 M/TiO<sub>2</sub> nanotube 光觸媒之較佳製備參數。研究結果歸納如下：

1. 以130°C、150°C與170°C等三個水熱溫度製備TNT，於130°C、150°C可獲得管狀結構之奈米管，而以170度進行水熱反應之製備可能由於反應溫度較高致使當以酸進行反應時無法呈現管狀結構，
2. TNT-150 二氧化鈦奈米管經 XRD 分析顯示，繞射強度明顯有減小，但仍然存在著二氧化鈦的晶相，顯示於水熱反應後並未對二氧化鈦的結晶相態造成相態改變之影響，仍以 anatase 為主要結晶相，TNT-150 奈米管仍然具有光催化反應之能力。
3. 經金屬Ni修飾改質之TNT奈米管，不論是於UV光或Vis光波下皆較商業P25光觸媒有較佳的吸光強度，顯示金屬Ni在光的照射下有助於提升吸光能力、降低能隙以提升光催化反應活性。
4. 經60s、90s、120s三種不同微波時間製備之光觸媒對一氧化碳之去除效率分別為10.8%、20.4%、10.3%，以90s微波時間製備之3%Ni/TNT-150-90s具有較佳的反應活性；不同金屬Ni負載量之光觸媒，1%Ni/TNT-150-90s、3%Ni/TNT-150-90s與53%Ni/TNT-150-90s光觸媒對一氧化碳之去除效率，以1%Ni/TNT-150-90s光觸媒較佳，對一氧化碳之去除效率可達23.4%，約莫可去除117ppm之一氧化碳。
5. 以微波輔助加熱多元醇法進行TNT光觸媒改質製備之較佳製備參數為：金屬Ni負載量1wt.%，微波時間90s，微波功率為1000w，溶劑為乙二醇。

# 第五章 評估 P-N 複合光觸媒對 CO、NO、有機物之光催化去除效率

## 5-1 物化特性分析

圖 5-1 為 M/TNT 與 M-Pt/TNT 光觸媒的 XRD 繞射圖譜，微波條件為 600W，90 秒，由 XRD 繞射分析可發現，經水熱法製備之二氧化鈦奈米管(TNT)結晶相態包含了銳鈦礦以及金紅石的晶相，分別於  $2\theta=24.8^\circ(1\ 0\ 1)$ 、 $37.8^\circ(0\ 0\ 4)$ 、 $48.1^\circ(2\ 0\ 0)$  與  $27.5^\circ(1\ 1\ 0)$ 、 $62.8^\circ(0\ 0\ 2)$  出現繞射峰，具催化活性之結晶相並未經微波反應後而消失，同時也顯示金屬之摻雜與鍛燒程序對並未對二氧化鈦奈米管造成損傷，仍保有高比表面積之孔隙結構；進一步比較不同種類金屬之結晶相變化，可以發現於 XRD 圖譜上並無法觀察所摻雜金屬之結晶相，以 Co-Pt/TNT 為例，在  $2\theta=36.9^\circ$ 、 $38.6^\circ$ 、 $59.4^\circ$ 、 $65.4^\circ$  以及  $2\theta=36.5^\circ$ 、 $42.4^\circ$ 、 $61.5^\circ$  皆未觀察到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CoO}$  的特徵峰；而在  $2\theta=40.5^\circ$ 、 $46.2^\circ$  和  $2\theta=67.6^\circ$  也並未發現 Pt 及  $\text{PtO}$  的特徵峰，推測可能原因：(1)金屬附載量低於 XRD 之偵測極限，Cu、Co、Sn、Ni 之負載為 1wt.%, Pt 之負載為 0.5wt.%;(2)微波輔助多元醇法於觸媒製備時除了可有效減少製備所需時間與降低能源耗損外，可促進摻雜之金屬離子均勻分散於二氧化鈦奈米管上，因為無法偵測到金屬之結晶相；(3)摻雜金屬之離子半徑小於  $\text{Ti}^{4+}$ ，於製備過程相嵌入二氧化鈦之結構中而無法偵測到[40-42]。

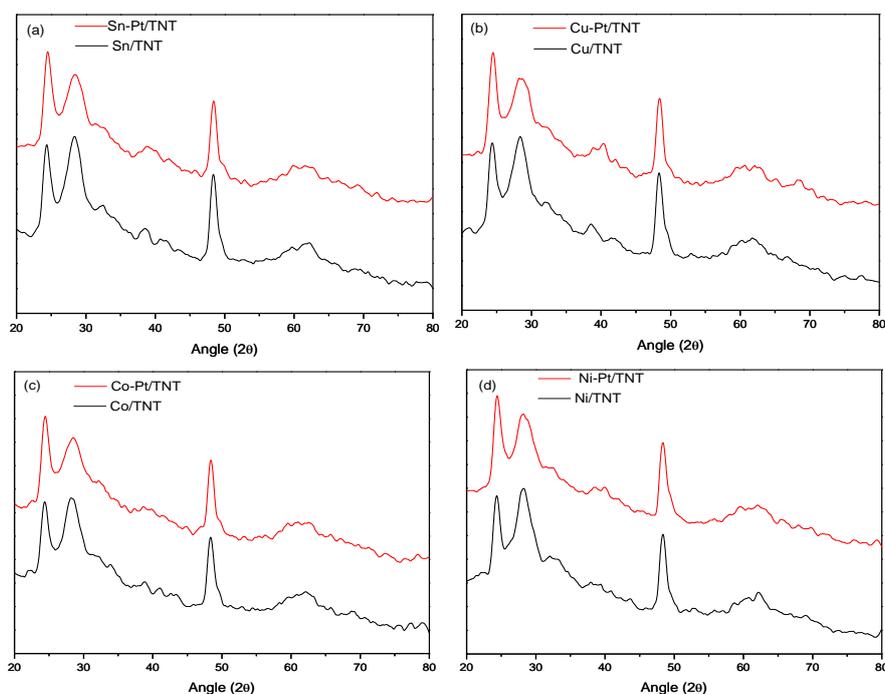


圖 5-1 M/TNT 與 M-Pt/TNT 光觸媒 XRD 繞射圖譜

為了確定金屬是否摻雜於二氧化鈦奈米管上，逐以 XPS 進行分析，分析結果如圖 5-2 所示，顯示金屬確實摻雜於二氧化鈦奈米管上，進一步觀察金屬之化學態，可以發現相較於 M/TNT 觸媒，M-Pt/TNT 觸媒之鍵結能除 Sn-Pt/TNT 觸媒外，化學能譜皆出現紅移現象，分析結果顯示(1)摻雜之金屬 Sn 以 Sn 3d<sub>3/2</sub>(495 eV)為主;(2)摻雜之金屬 Cu 以 Cu 2p<sub>3/2</sub>(933.5 eV)為主;(3)摻雜之金屬 Co 以 Co 2p<sub>3/2</sub>(781 eV)為主;(4)摻雜之金屬 Ni 以 Ni 2p<sub>3/2</sub>(852.7 eV)為主，因此四種不同金屬之化學相態，可以進一步確認為 SnO<sub>2</sub>、CuO、CoO 與 NiO，此結果與先前之研究結果相符[38-42]，有助於提升光觸媒之催化活性。

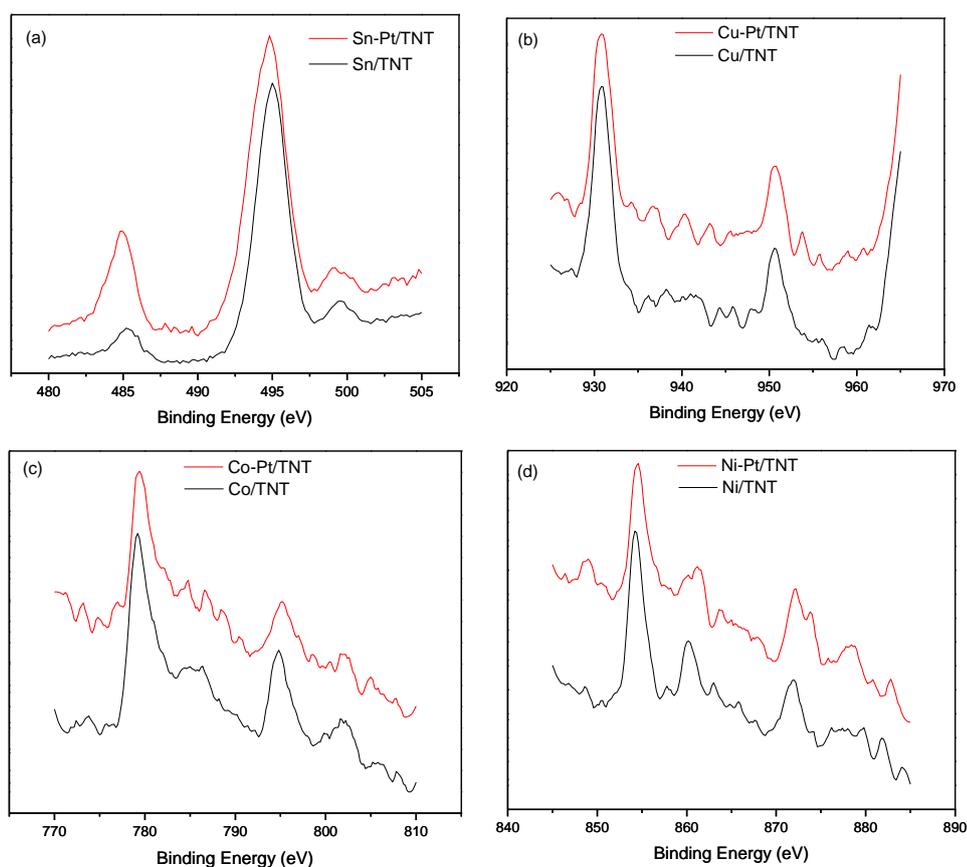


圖 5-2 M/TNT 與 M-Pt/TNT 光觸媒 XPS 化學能譜

除了進行 XPS 分析確認金屬確實摻雜於二氧化鈦奈米管外，同時也以穿透式電子顯微鏡進行觀察，如圖 5-3 所示，圖 5-3(a)與(b)為以 FESEM 進行觸媒表面觀察，可以發現 TNT 與摻雜金屬再經過鍛燒處理後並不會奈米鈦管之結構造成影響，奈米鈦管並未崩毀，不過，由於金屬粒子尺太屬於奈米等級，無法以 FESEM 進行分散性之觀察，因此，再以 TEM 進行電顯觀察，圖 5-3(c)與(d)分別為 Ni/TNT 與 Ni-Pt/TNT 之電顯圖，可觀察到經微波輔助多元醇法製備後，二氧化鈦奈米管並未損毀，外徑為 10nm，內徑為 6nm，於電顯圖中並未發現明顯之顆粒聚集情形，顯示單獨摻雜之金屬 Ni 或者 Ni、Pt 同時進行摻雜之製備程序，

可促使金屬均勻分散於二氧化鈦奈米管上，此一結果與 XRD 之繞射結果相符。

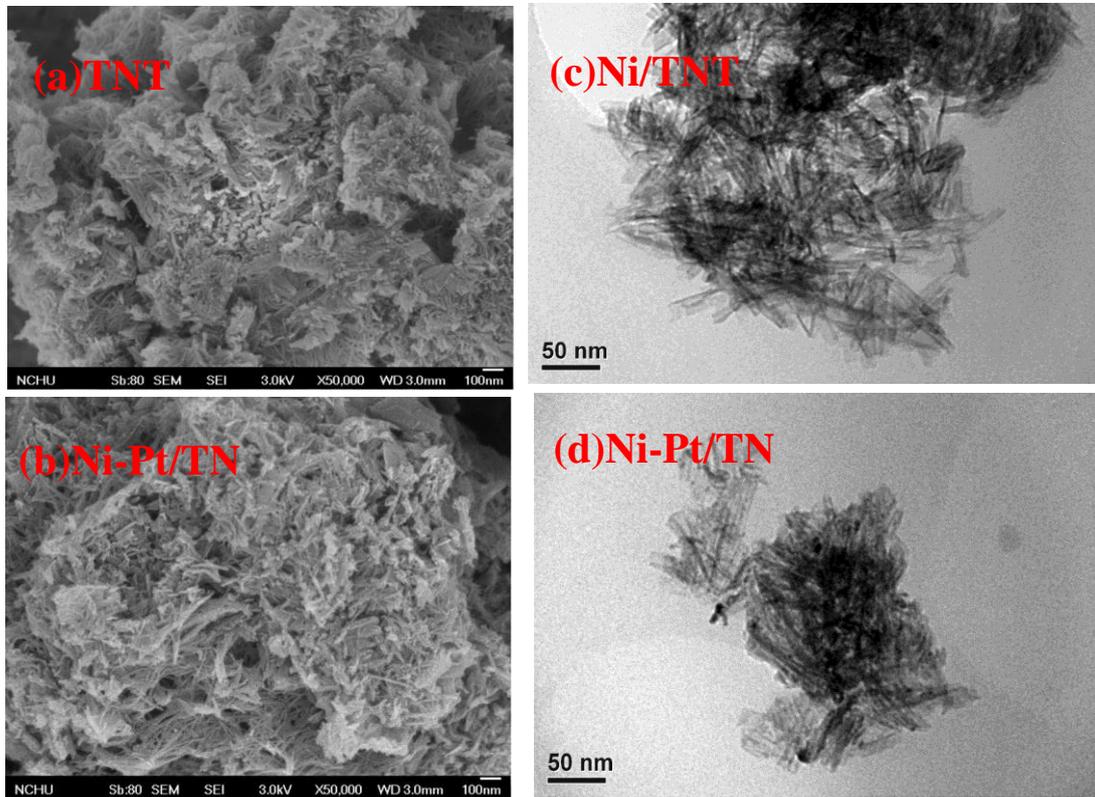


圖 5-3 TNT、Ni/TNT 與 Ni-Pt/TNT 電顯圖

### 5-2 M/TNT 對一氧化碳之去除反應

本研究為以微波多元醇法製備摻雜金屬改質之二氧化鈦奈米管光觸媒，期望可以可見光作為光源進行空氣污染物之光降解反應，因此，以第一年之研究為基礎，以水熱法自製二氧化鈦奈米管，並於其上分別摻雜 Sn、Cu、Co、Ni、Pt 等金屬，評估於可見光照射下，光觸媒對於一氧化碳之光解能力，圖 5-4(a) 為不同金屬 M /TNT 觸媒於可見光下對一氧化碳之去除反應結果，反應條件為：一氧化碳濃度為 500ppm，空間速度  $7961 \text{ h}^{-1}$ ，光源：日光燈，反應時間為 30min，測試結果指出四種光觸媒對一氧化碳之去除效率依序為：Ni/TNT (6.9%) > Sn/TNT (3.4%) > Co/TNT (1.1%) > Cu/TNT (0.4%)，進一步的分析四種 M-TNT 光觸媒對光的吸收情形，圖 5-4(b)所示，分析結果顯示，摻雜金屬之 M-TNT 光觸媒之吸光 edge 皆較 TNT 觸媒有所提升，吸光 edge 依序為 Co-TNT > Ni-TNT > Cu-TNT > Sn-TNT > TNT，顯示 Co-TNT 有顯明的紅移現象，對可見光之吸收效率較其他

三種觸媒高，不過與去除效率相較，則沒有相對應之趨勢出現，判斷除了吸光效率之改變外，相較於 Co-TNT 光觸媒，Ni-TNT 光觸媒上之 Ni 粒子較 Co 粒子小，易作為電子之捕捉中心，因為提升光催化時之氧化作用效率。與第一年之研究結果相比較，在相同反應條件下對一氧化碳之去除效率，Ni/TNT 於 UV 光照射下之效果為可見光照射下的 4 倍，顯示雖然於可見光下 M/TNT 仍具有去除效率，但去除效率較低，與先前之研究比較，由 XRD、ESCA 或 TEM 之分析結果指出以微波輔助多元醇進行金屬元素之摻雜可有效改質二氧化鈦光觸媒[38-42]，然而可能由於光催化反應時空間速度過快而無法於可見光反應下降解污染物，由於以粉末觸媒進行固定床式之光觸媒反應時，易因增加觸媒重量、減低反應氣體流速而產生壓降問題，因此，在維持相同的空間速度下，為了增進 TNT 光觸媒於可見光下之反應效率，本研究進一步的選擇同時摻雜 M 與 Pt 於 TNT 進行改質 P-N 複合光觸媒之製備[44,55]。

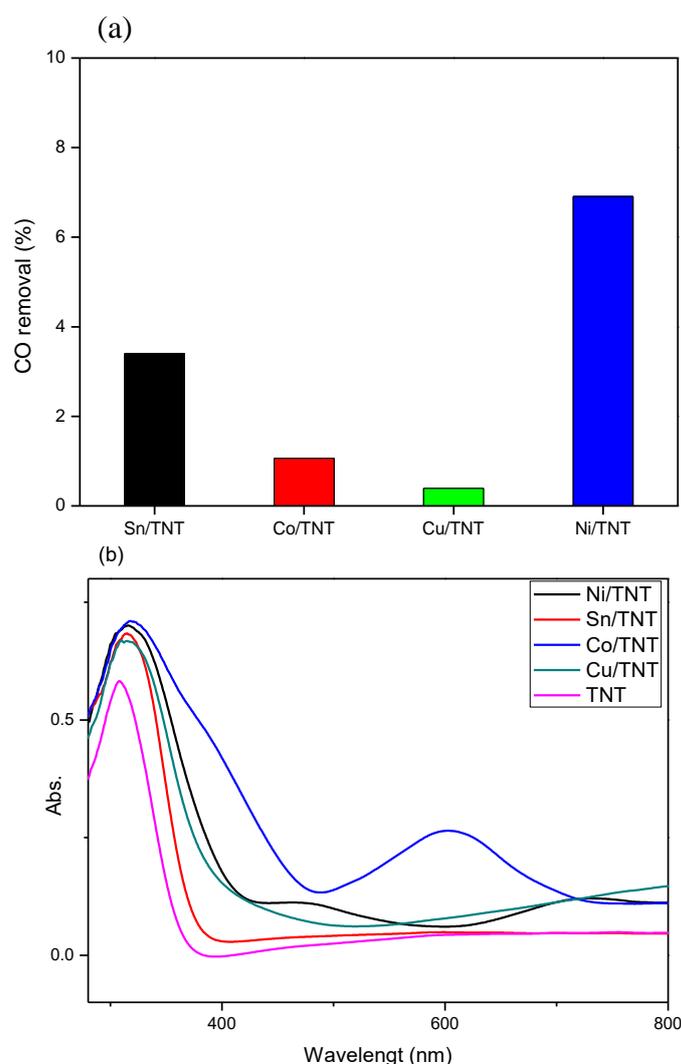


圖 5-4 (a)不同金屬 M/TNT 觸媒於可見光下對一氧化碳之去除效率;(b)不同金屬 M/TNT 觸媒之光譜吸收

### 5-3 M-Pt/TNT 對一氧化碳之去除反應

圖 5-5 為不同金屬 M-Pt/TNT 觸媒於對一氧化碳之去除反應結果，反應條件為：一氧化碳濃度為 500ppm，空間速度  $7961 \text{ h}^{-1}$ ，光源：日光燈，測試分為二部份，前 30min 為暗反應測試，後 60min 為可見光光反應測試，實驗結果指出，於暗反應條件下 M-Pt/TNT 對一氧化碳具有一定去除效率，依序為 Ni-Pt/TNT (90.5%) > Cu-Pt/TNT (65.3%) > Co-Pt/TNT (61.8%) > Sn-Pt/TNT (43.4%)，此一結果顯示於暗反應下，M-Pt/TNT 觸媒對於一氧化碳具有吸附作用[55]，然而隨著反應時間的增加，吸附效率會隨之降低；於可見光照射下，M-Pt/TNT 對一氧化碳之去除效率，依序為 Ni-Pt/TNT (99.9%) > Co-Pt/TNT (81.0%) > Cu-Pt/TNT (73.6%) > Sn-Pt/TNT (58.9%)，實驗結果顯示於光反應下，M-Pt/TNT 觸媒皆因可見光之照射進而提升對一氧化碳之去除效率，推測原因為可見光照射下，奈米 Pt 粒促使光觸媒產生氧化活性分子，同時 Pt 與 M 金屬粒子擔任電子補捉者，延長電子-電洞對之重組時間，促使 M-Pt/TNT 光觸媒較 M/TNT 光觸媒有較佳之光降解效率[39-42,44,55]。圖 5-6 為以擴散反射式光譜儀分析 Pt/TNT、Ni/TNT、Ni-Pt/TNT 三種光觸媒之能隙變化，三種光觸媒之能隙大小依序為 Ni/TNT(2.584eV) > Pt/TNT(2.39eV) > Ni-Pt(1.687eV)，顯示摻雜金屬 Ni 之後，因為對光譜之吸收波長產生紅移作用[56-57]，使得能隙降低至 2.584eV，低於傳統光觸媒之能隙(3.2eV for 銳鈦礦; 3.0eV for 金紅石)，使其在可見光之照射下即有催化能力，於摻雜 Pt 粒子後，Pt 除了可提供上述之促進作用外，於光譜之吸收上，Pt 會與金屬 Ni 產生協同作用增進對光譜於可見光下之吸收效率，使其能隙降低 2eV 以下，有效提升光催化反應之效率。

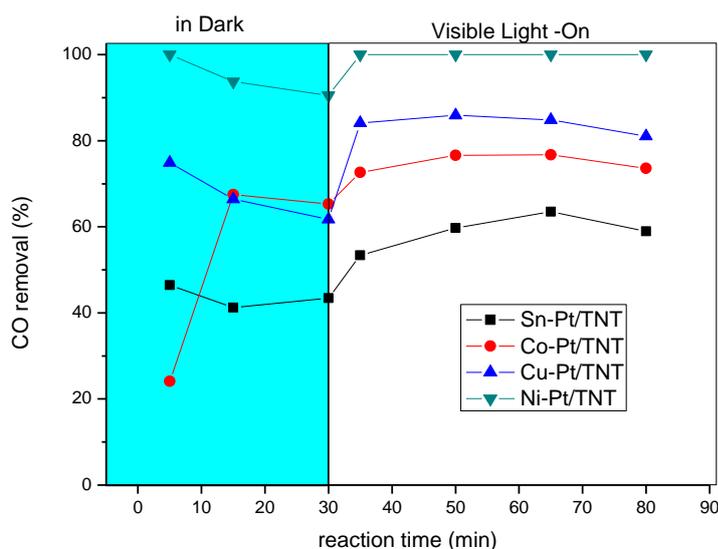


圖 5-5 不同金屬 M-Pt/TNT 觸媒於暗反應與可見光下對一氧化碳之去除效率

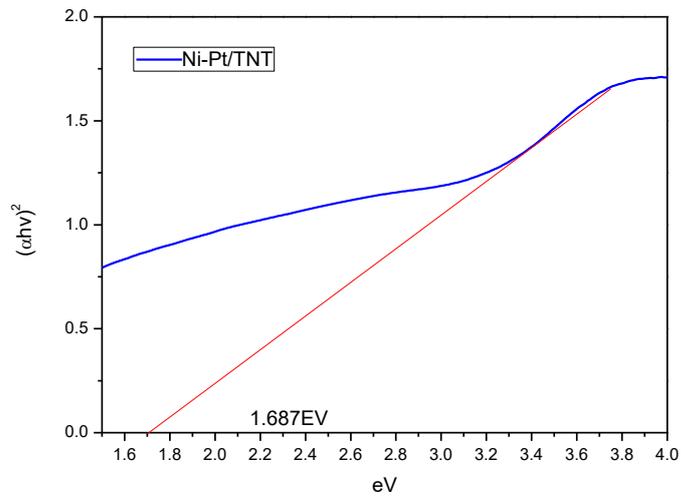
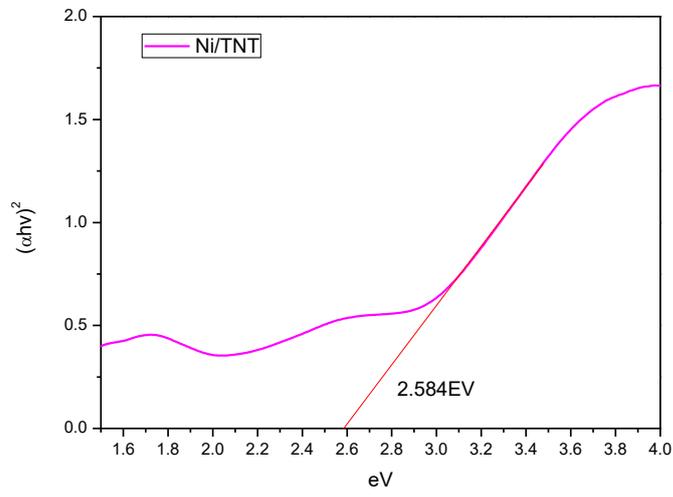
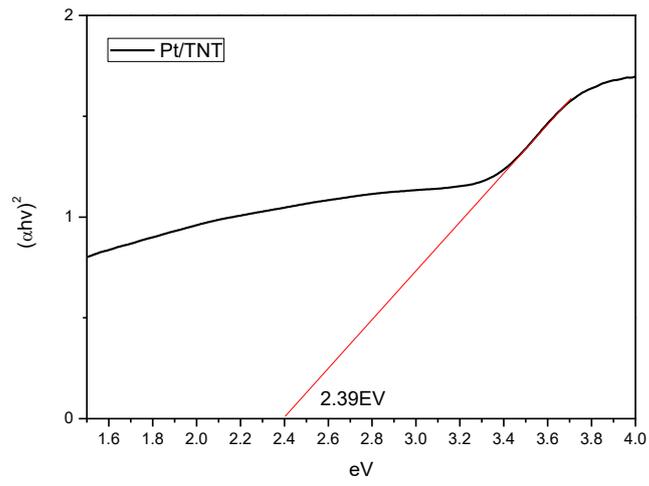


圖 5-6 不同光觸媒之能隙分析圖

#### 5-4 Ni-Pt/TNT 對氣狀污染物之去除反應

四種不同 M-Pt/TNT 觸媒中，以 Ni-Pt/TNT 觸媒對一氧化碳具有較佳的光降解能力，因此，選擇 Ni-Pt/TNT 觸媒分別探討於 CO+NO 與 CO+NO+ 甲苯等二種反應環境下，Ni-Pt/TNT 光觸媒對不同空氣污染組成之光降解能力，圖 5-7 為 Ni-Pt/TNT 觸媒於 CO+NO 之去除反應測試，反應條件為：一氧化碳濃度為 333ppm，一氧化氮濃度為 333ppm，空間速度  $7961 \text{ h}^{-1}$ ，光源：日光燈，實驗結果顯示 Ni-Pt/TNT 對一氧化碳之去除效率下降至 70%，與圖 5-5 比較可發現，於同時存在 CO 與 NO 二種之氣體環境，一氧化碳之光解效率會略微下降，但仍能維持 70% 之去除效率，相較於 CO，Ni-Pt/TNT 對 NO 之去除效率初始可以達到 40%，但隨著反應時間的進行，NO 之去除效率下降至 10%，僅可去除 33ppm 之 NO，顯示當 CO 與 NO 共存時，Ni-Pt/TNT 觸媒較容易與 CO 進行光催化降解作用。

圖 5-8 為 Ni-Pt/TNT 觸媒於 CO+NO+ 甲苯之去除反應測試，反應條件為一氧化碳濃度為 333ppm，一氧化氮濃度為 333ppm，甲苯濃度  $300 \pm 100 \text{ ppm}$ ，空間速度  $7643 \text{ h}^{-1}$ ，光源：日光燈，實驗結果顯示於 CO、NO 與甲苯三種氣體共存時，Ni-Pt/TNT 對一氧化碳之去除效率為 46.9%，對一氧化氮之去除效率為 10%，對甲苯之去除效率為 17.8%，顯示三種氣體共存時，與圖 5-7 比較發現一氧化氮之光降解作用無太大的變化，甲苯氣體之存在並未對一氧化氮之去除造成影響，相反的，一氧化碳之去除則因為甲苯氣體之存在而降低，推測當 CO 與甲苯共同存在時，Ni-Pt/TNT 觸媒除了對 CO 進行光催化氧化反應外，也會與甲苯同時進行氧化反應。

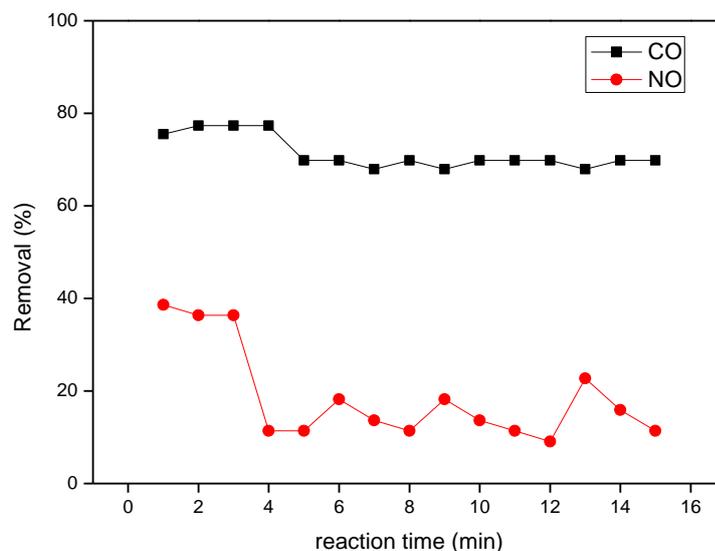


圖 5-7 Ni-Pt/TNT 觸媒於可見光下同時去除 CO 及 NO 之光反應

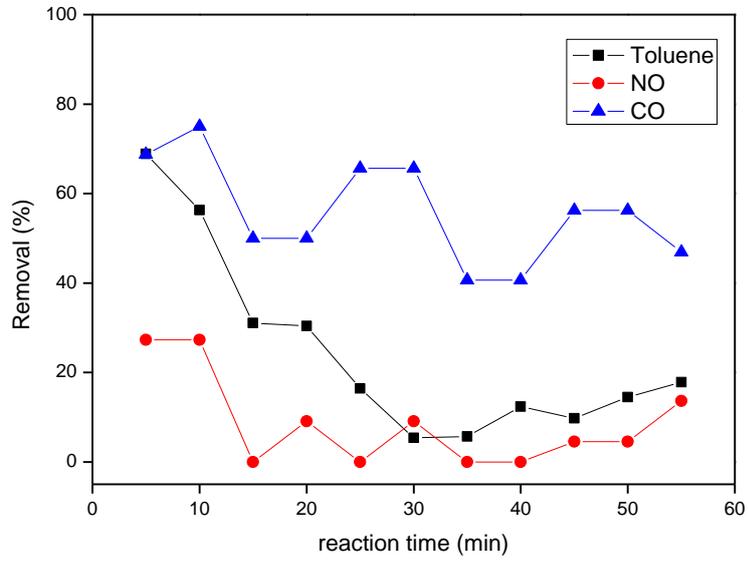


圖 5-8 Ni-Pt/TNT 觸媒於可見光下同時去除 CO、NO 及甲苯之光反應

## 5-5 小結

在本計劃第二年中，以第一年之製備參數為基礎，探討金屬(Ni、Cu、Sn、Co、Pt)摻雜於 TiO<sub>2</sub> nanotube 上進行改質研究，評估其對 CO、NO、有機物之光催化去除效率，研究結果與建議歸納如下：

1. XRD 與 TEM 分析結果顯示，微波輔助多元醇法進行觸媒改質製備時，可以有效減少製備所需時間與降低能源耗損，並促進摻雜之金屬離子均勻分散於二氧化鈦奈米管上
2. XPS 分析結果顯示，摻雜於 TNT 上進行改質的不同金屬(Ni、Cu、Sn、Co)之化學相態，分別為 SnO<sub>2</sub>、CuO、CoO 與 NiO
3. 於空間速度 7961 h<sup>-1</sup> 下，改質光觸媒對一氧化碳之去除效率分別為 Ni-Pt/TNT (99.9%) > Co-Pt/TNT (81.0%) > Cu-Pt/TNT (73.6%) > Sn-Pt/TNT (58.9%)，當 CO、NO 與甲苯三種氣體共存時，Ni-Pt/TNT 對 CO、NO 與甲苯之去除效率分別為 46.9%、10%、17.8%，顯示於此反應條件下 Ni-Pt/TNT 對一氧化碳與甲苯有較佳之催化活性，一氧化碳之去除會因為與甲苯對觸媒產生競爭反應而下降。
4. 第二年之實驗結果顯示，M-Pt/TNT P-N 複合光觸媒於反應時間 0.45s 時比較容易藉由光催化氧化作用去除 CO 與甲苯等氣體，因此，未來可以進一步探討以擴大其應用領域。

# 第六章 評估 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒降解甲苯之研究

## 6-1 探討不同微波功率製備 Ni-Pt/TNT 光觸媒於甲苯去除反應

為了提升 Ni-Pt/TNT 光觸媒於有機氣體光降解反應之去除效率，首先，本研究嘗試改變以不同微波功率(600W、800W、1000W)進行 Ni-Pt/TNT 光觸媒之製備，同樣以微波輔助多元醇法於微波時間 90 秒下，不同功率微波加熱，圖 6-1 為微波前後樣本顏色變化情形，未微波前金屬前驅物於乙二醇溶液之顏色為淡黃色，以不同功率微波後，溶液會因為其中所含有的金屬離子在還原劑的反應下逐漸還原出來，而在 600W 開始轉變為土黃色，隨著微波功率的增加，溶液的顏色也由淺土黃色逐漸加深至深土黃色，顯示隨著微波功率的提升，供給較多之能量，於短時間之反應下，產生較多的金屬粒子還原反應，而隨著大量的金屬粒子還原後，伴隨著粒子與粒子所產生的凡得瓦爾力，使得奈米粒子會開始在顆粒間產生聚集凝集的現象，因而使溶液的顏色在提升微波功率後，逐漸加深。

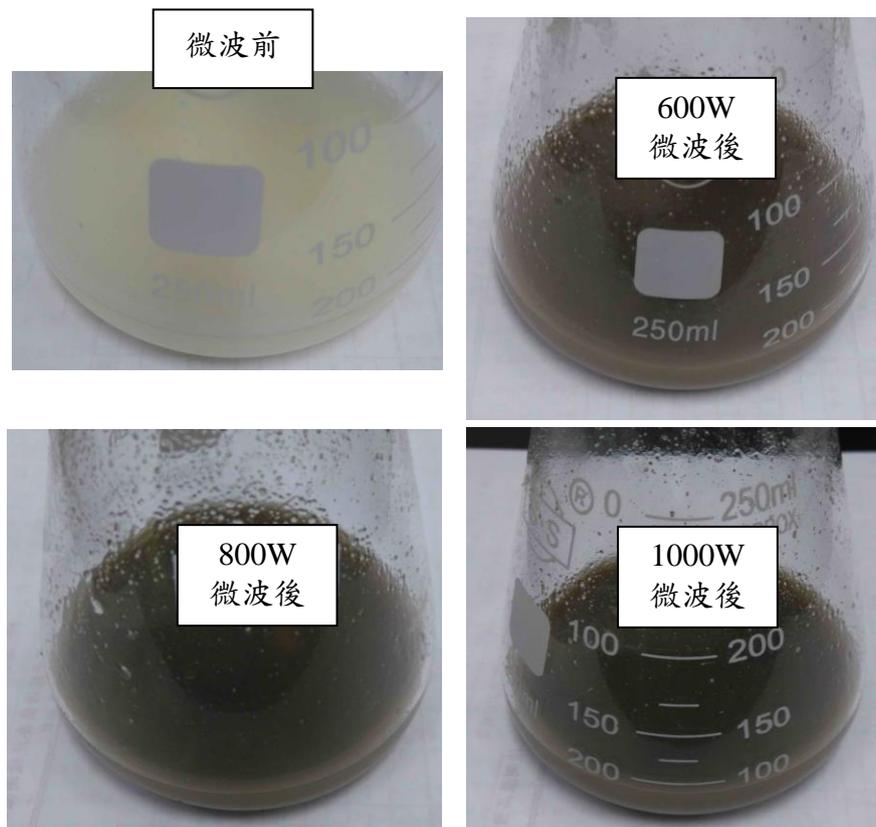


圖 6-1 以不同微波功率微波前驅物溶液反應前後顏色變化圖

為了確定金屬粒子是否有還於 TNT 奈米鈦管上，以 TEM 進行電顯觀察，如圖 6-2 所示，圖 6-2(a)為純 TNT，管子內徑約為 3nm，外徑約 10nm，長度介於 50~100nm 之間，圖 6-2(b)、(c)、(d)分別以 600W、800W 及 1000W 微波功率製備之光觸媒以氮氣進行鍛燒反應所得之 Ni-Pt/TNT 光觸媒，由電顯圖可以觀察到當以 600W 的功率進行製備所得的金屬粒子尺寸約為 3nm，呈現均勻之分散情形，隨著改變微波功率到 800W 或 1000W 進行製備，金屬粒子開始大量還原於在奈米鈦管上，同時開始有聚集凝聚的情形，此一結果與圖 6-1 之顏色變化相符合，推測大量的粒子還原與團聚狀況除了會減少均勻分散之特性外，團聚形成的較大粒子會降低催化反應活性，影響 Ni-Pt/TNT 於光反應時對可見光之吸光效率。

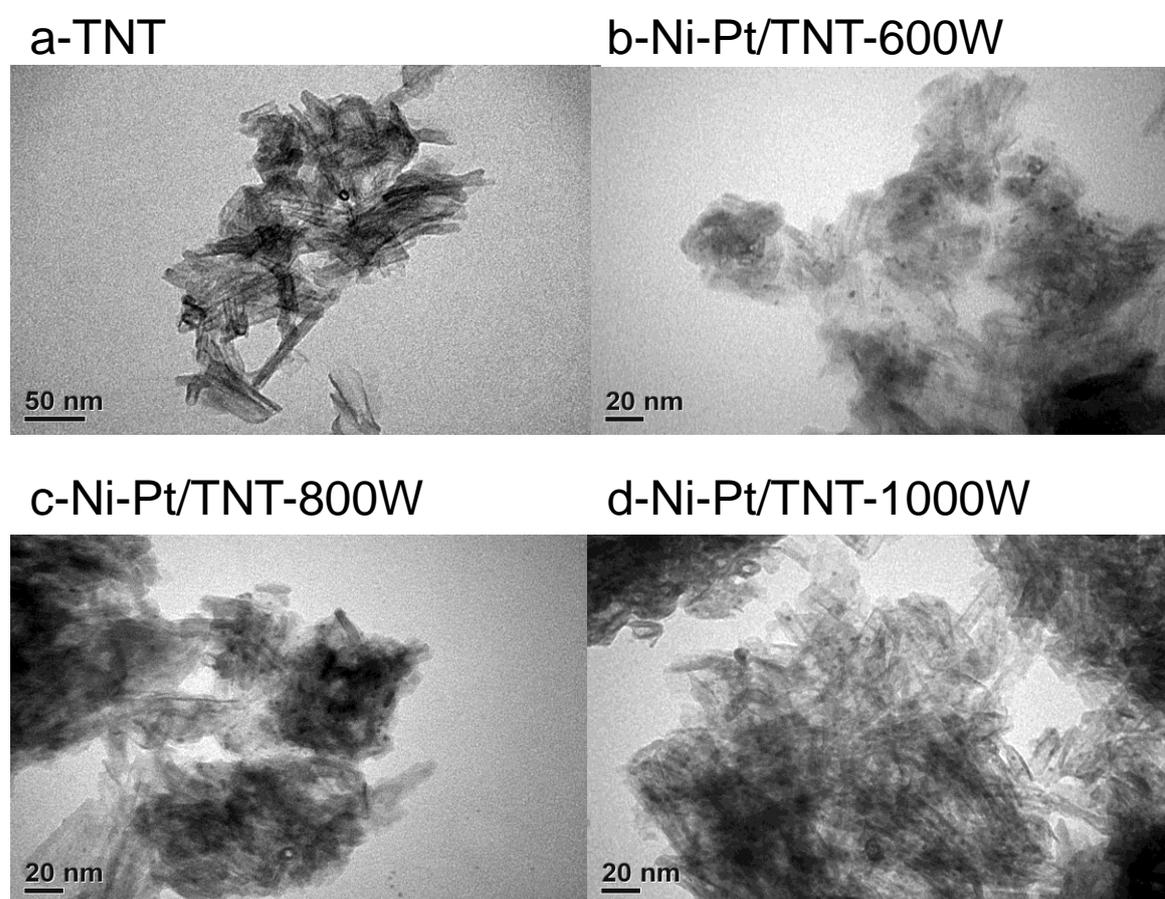


圖 6-2 以不同微波功率製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 TEM 電顯圖

進一步將三種不同功率製備 Ni-Pt/TNT 觸媒進行甲苯氣體光觸媒催化氧化去除用，如圖 6-3 所示，反應條件為甲苯濃度  $150 \pm 50 \text{ ppm}$  in Air，空間速度  $7643 \text{ h}^{-1}$ ，光源:日光燈,以連續式反應器進行 2 個小時的光催化去除反應，於反應初始之去除效率以 Ni-Pt/TNT-800W 具有 45% 之去除效率較佳，其次為 Ni-Pt/TNT-1000W，Ni-Pt/TNT-600W 去除效率較差，而隨著時間的增加，三種光觸媒之去除趨勢相同，仍以 Ni-Pt/TNT-800W 較佳，但是，當反應時間超過 70min 後，可以觀察三種光觸媒之去除效率開始沒有明顯差異，推測，當反應進行過程會因為甲苯光催化過程開始產生副產生-碳的積累，漸漸的導致三種光觸媒之催化效率逐漸下降，在碳的沉積過程中，由於 Ni-Pt/TNT-800W 與 Ni-Pt/TNT-1000W 等二個觸媒，由於以較高微波功率製備，還原於奈米鈦管上之金屬粒子較 Ni-Pt/TNT-600W 之粒子大且有聚集情形產生，使得在碳的累積過程容易積累碳微粒於其上同時覆蓋反應活性相而造成失活情形較 Ni-Pt/TNT-600W 快，當反應時間超過 70min 後，三種光觸媒對甲苯之去除率約同為 10~15%，因此，可以得知提升觸媒時之微波功率可能導致觸媒於活性測試時有較快之失活作用，故仍然選擇以 600W 的功率進行觸媒之製備。

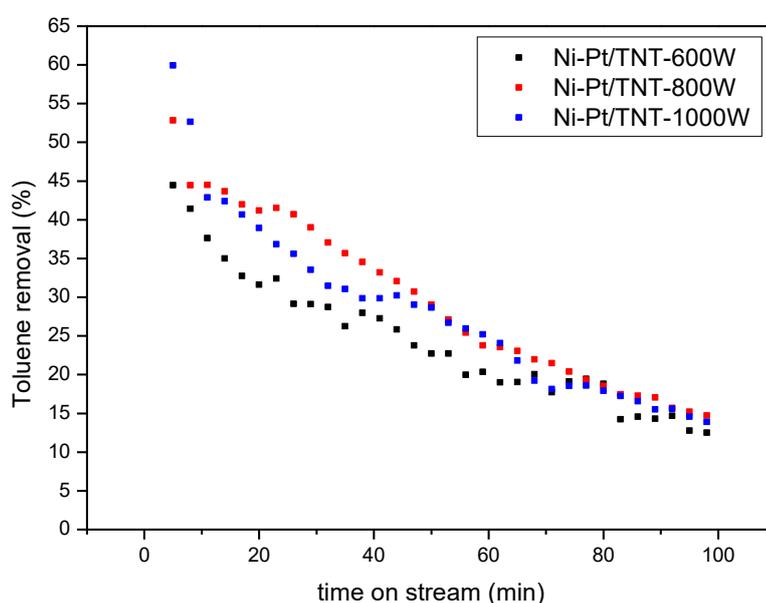


圖 6-3 不同微波功率製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒於可見光下對甲苯去除反應

## 6-2 探討不同鍛燒氣體製備 Ni-Pt/TNT 光觸媒於甲苯去除反應

圖 6-4 為以微波功率 600W，微波時間 90S 製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒，於  $N_2$ 、 $H_2$  與 Air 等三種不同氣體環境鍛燒後之電顯圖，圖 6-4 中(a)、(b)、(c)、(d)為用 TEM(穿透式電子顯微鏡)觀察在不同氣體環境(空氣、氮氣、氫氣)下進行鍛燒的 Ni-Pt/TNT 觸媒以及未搭載金屬的 TNT，首先，圖 6-4(a)可以觀察到二氧化鈦奈米管呈現中空管柱狀的結構，內管徑約為 3.4nm、外徑約為 9~10nm，且為不連續的短管，管長約為 0.1 $\mu$ m，圖 6-4(b)、(c)、(d)可以發現在不同氣體環境下鍛燒的 Ni-Pt/TNT 觸媒，於高溫進行鍛燒處理後，TNT 的管狀結構並沒有因為斷裂或產生結構改變，並可以發現搭載在 TNT 上的金屬顆粒呈現均勻的分布，進一步的不同鍛燒氣體製備之光觸媒，可以觀察到奈米鈦管上之金屬粒子於不同鍛燒氣體製備後，金屬粒子尺寸與分散性有所差異，於 Ni-Pt/TNT- $N_2$  之金屬粒子最小，尺寸為 3nm,其次為 Ni-Pt/TNT- $H_2$ (6nm)，而以 Ni-Pt/TNT-Air 上之金屬粒子最大約 12nm，在粒子的分散性上為同樣的順序，顯示不同鍛燒氣體除了影響活性相結晶價態，在晶相尺寸也會有所差異，進而於光催化作用上會展現不同的光催化活性。

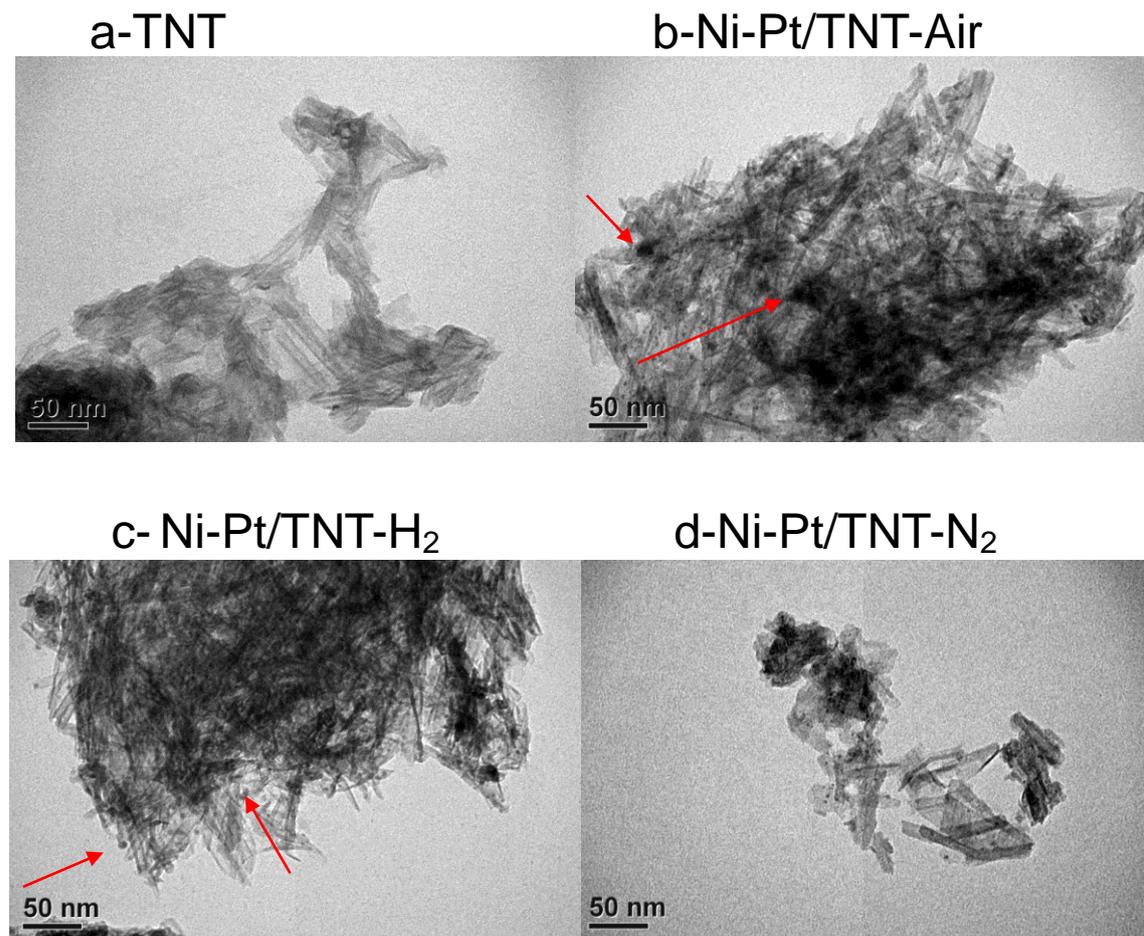


圖 6-4 以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 TEM 電顯圖

圖 6-5 為 XRD 繞射圖譜，比較不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒，可以發現與 TNT 比較，其繞射圖譜並沒有明顯的變化，二氧化鈦之結晶相仍然以 Anatase 與 Rutile 為主，唯在經過不同鍛燒處理後，Ni-Pt/TNT 光觸媒的二氧化鈦繞射強度有所不同，搭載金屬後，可發現在空氣、氮氣中進行觸媒的鍛燒之觸媒，有利於 Anatase 晶相之生成；相對地，在氫氣環境下鍛燒之觸媒，觀察到 Rutile 特徵峰之強度略有減弱，Anatase 晶相強度則沒有明顯之改變，而 Anatase:Rutile 的比例會影響觸媒光催化能力之能力。因此以 Spurr&Myers 公式[58-59]計算 Ni-Pt/TNT 光觸媒上之銳鈦礦與金紅石之比例，公式中  $I_A$  為 Anatase (101) ( $2\theta=25.3^\circ$ )， $I_R$  為 Rutile (110) ( $2\theta=27.5^\circ$ )之繞射訊號強度，計算結果如表 6-1 所示

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.884 \frac{I_A}{I_R}} \quad (6-1)$$

首先可以得知以熱法轉換 P25 光觸媒製備之 TNT 光觸媒，其上之金紅石之比例由 P25 上約 20% 金紅石增加至 57.6%，而再以微波輔助多元醇法製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒經鍛燒處理後，金紅石呈現再度變化，金紅石相之存在比例依序為 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (43.9%) > Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (33.6%) > Ni-Pt/TNT-Air (18.2%)，顯示以不同的氣體進行鍛燒處理，二氧化鈦之結晶相結構可能受到影響，氣體分子摻雜入結晶相中或鍵結於觸媒表面上，因而使經鍛燒處理後，二氧化鈦結晶相發生了改變。

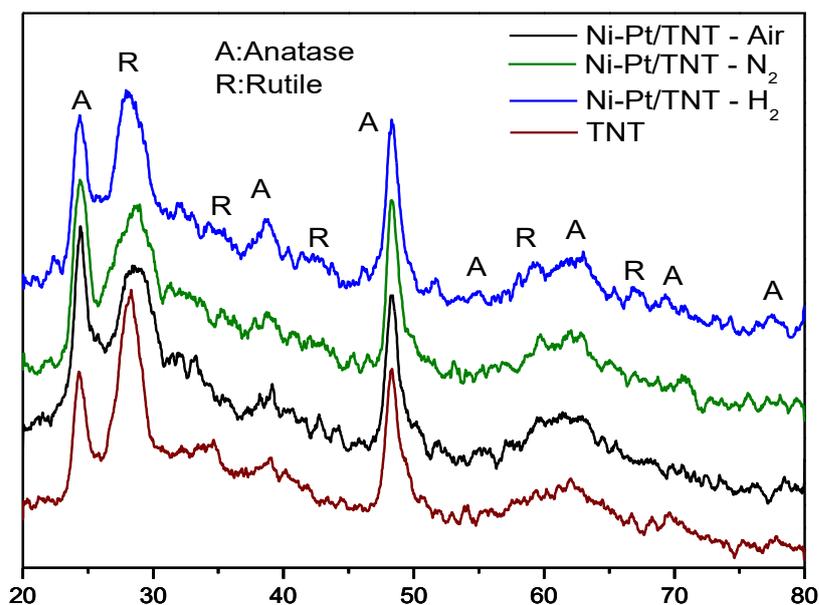


圖 6-5 以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 XRD 繞射圖譜

表 6-1 不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 Rutile /Anatase 比例

Samples	Rutile /Anatase
TNT	57.6%
Ni-Pt/TNT – Air	18.2%
Ni-Pt/TNT – N <sub>2</sub>	43.9%
Ni-Pt/TNT – H <sub>2</sub>	33.6%

於金屬粒子之繞射分析上，在 XRD 分析中未發現 Ni、Pt 物種的特徵峰出現，推測原因可能有二：(1)金屬呈均勻分布於 TNT 的表面(如圖 6-2 所示)；(2)本研究使用的金屬搭載量(理論質)為 Ni= 1wt%、Pt= 0.5wt% 低於 XRD 的偵測極限，因此以 XRD 分析時並不能有效的偵測到這兩項物種的特徵峰。為了確認 Ni、Pt 是否有搭載於 TNT 上，進一步做了 XPS 分析，如圖 6-6 所示，分析 Ti、Ni 與 Pt 等三物種的化學價態於不同氣體鍛燒處理後之價態變化。

圖 6-6(a)為三種不同氣體鍛燒的 Ni-Pt/TNT 觸媒之 Ti2p 圖譜，由 XPS 分析可以發現三種 Ni-Pt/TNT 觸媒於 457.6eV 與 463.4eV 皆出現特徵峰，這個特徵峰為代表 octahedrally coordinated 的結晶相，觀察二個特徵峰的能量差距值約 5.8eV，因此可以確定 Ti 的化學價態以四價的 Ti<sup>4+</sup>為主[56]。圖 6-6(b)為在不同氣體環境中進行鍛燒處理的 Ni-Pt/TNT 觸媒的 XPS Pt4f 分析圖譜，隨著使用不同氣體進行觸媒的鍛燒製備，觸媒上的金屬顆粒會以不同價態形成氧化物進行搭載：三者 69.7eV(4f<sub>7/2</sub>)、72.9eV(4f<sub>5/2</sub>)皆出現較為明顯之特徵峰，此峰值為 Pt<sup>0</sup> 存在之軌域，表示鉑主要是以零價之價態搭載於觸媒中[60]；而 75.1eV(4f<sub>5/2</sub>)亦出現一微弱的特徵峰，為 Pt<sup>2+</sup>的特徵峰值，一部份的鉑的化學價態為正二價，和氧結合形成 PtO，發現此峰值之強度為 Air 鍛燒>N<sub>2</sub> 鍛燒>H<sub>2</sub> 鍛燒；此外，氫氣鍛燒之觸媒發現在 79.1eV(4f<sub>5/2</sub>)處有 Pt<sup>4+</sup>的特徵峰出現，表示鉑除了以零價、正二價的物種搭載於觸媒上，當在氫氣的環境中進行鍛燒時，有一部份的鉑會形成正四的價態和氧形成 PtO<sub>2</sub> 搭載於觸媒中。圖 6-6(c) 為三種不同氣體鍛燒的 Ni-Pt/TNT 觸媒之 Ni2p 圖譜為搭載於觸媒中的鎳在 854.5eV(2P<sub>3/2</sub>)、872.7eV(2P<sub>1/2</sub>)處出現了明顯的特徵峰，860.5eV、880eV 為前兩者的衍射峰，而這兩個峰值表示鎳在這三種觸媒中皆以正二的價態和氧形成 NiO 的物種搭載於觸媒[61]。

由 XPS 的分析可以得知 Ti、Pt、Ni 等元素經鍛燒處理後之化學價態，結果顯示四價二氧化鈦為主要價態，此一結果與 XRD 分析之結果相符，另外，除了由 XPS 分析確認 TEM 分析圖(圖 6-4)上 TNT 奈米鈦管搭載之金屬粒子為 Pt、Ni 等粒子外，進一步的可以確認不同鍛燒處理後 Ni-Pt/TNT 觸媒之 Ni、Pt 金屬粒子之化學價態亦會有所差異，此一結果將進一步影響 Ni-Pt/TNT 觸媒去甲苯之光催化反應效率。

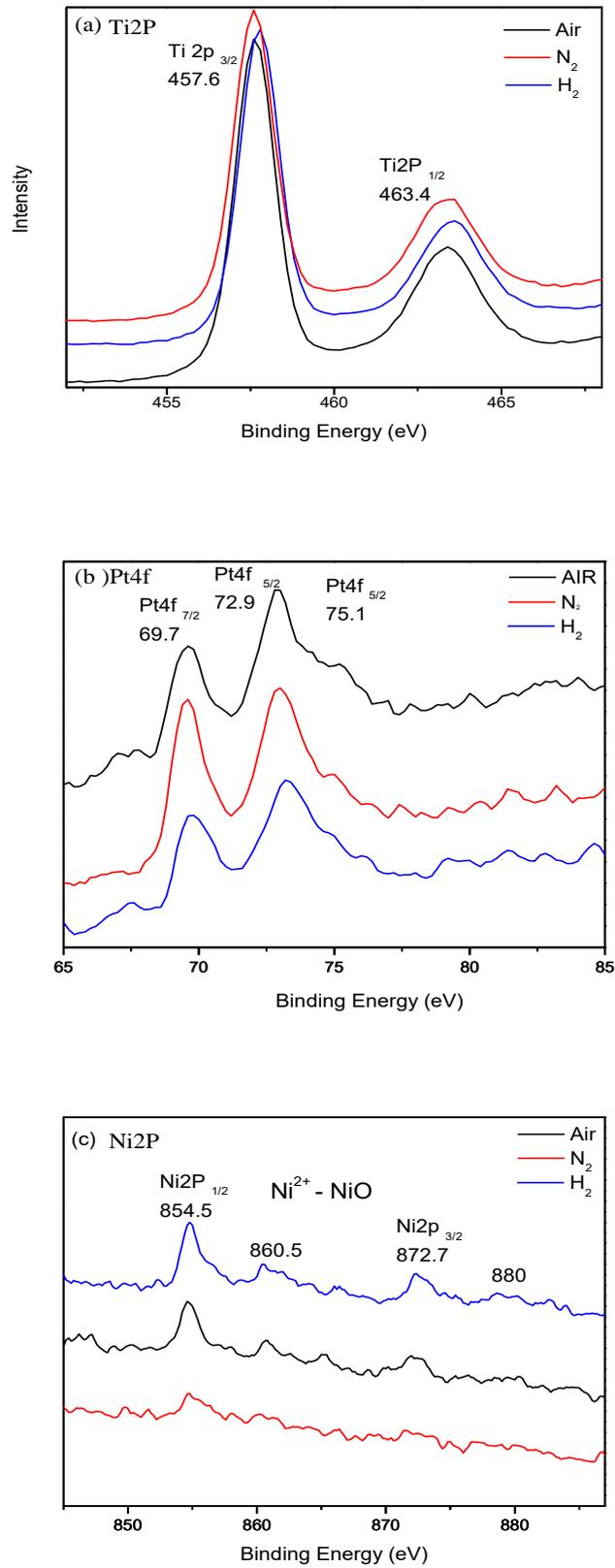


圖 6-6 以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 XPS 分析圖譜

圖 6-7 為以不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 觸媒進行甲苯氣體光觸媒催化氧化去除反應，反應條件為甲苯濃度  $150 \pm 50 \text{ ppm}$  in Air，空間速度  $7643 \text{ h}^{-1}$ ，光源：日光燈，實驗結果可以發現在可見光照射下，以空氣、氫氣鍛燒之觸媒對氣態甲苯之去除效率在 50 分鐘內逐時下降，Ni-Pt/TNT Air 由原本的 55.2% 下降至 28.9%；而 Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub> 則從 53% 下降至 16.4% 最差，相對地，在可見光之照射下，經由氮氣鍛燒之觸媒表現出較最優異且穩定的去除效率，觸媒從初始 31.5% 的去除效率經反應 18 分鐘後達到了最高後，保持穩定至反應 50 分鐘時仍保有 43.7% 的去除效率。結果顯示以氮氣鍛燒處理所製備之 Ni-Pt/TNT 觸媒具有較佳的反應去除效率，在反應的過程中催化反應較為穩定，無明顯的失活現象發生。

為了進一步的瞭解於反應過程中以氮氣處理之 Ni-Pt/TNT 觸媒有較優異表現的原因，以 PL 分析進行探討，圖 6-8 所示。圖 6-8 為不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 觸媒的螢光分析圖譜，經由激發出來之光譜訊號強弱可以進一步做為判斷在照光反應時光觸媒上之電子-電洞對的再結合速率快慢，由 PL 分析可以觀察到以空氣鍛燒之 Ni-Pt/TNT 觸媒的光波訊號最強，其次為 PL 訊號相近的 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 與 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒，因此可以推定 Ni-Pt/TNT-Air 於光催化反應作用下有較快的電子-電洞對再結合速率，即電子-電洞對之分離較另外二個觸媒為短，導致其催化效率較 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 低，而 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒之 PL 分析結果雖然與 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 光觸媒相近，表示二者觸媒在進行光催化反應時，電子-電洞對分離時間相同，即所產生之氧化還原作用應該相近，然而由於 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒上之金屬粒子較 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 光觸媒大(如圖 6-2 所示)，因而使得在進行光催化反應過程容易積累 C 元素，而覆蓋活性相進而導致 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒較低。

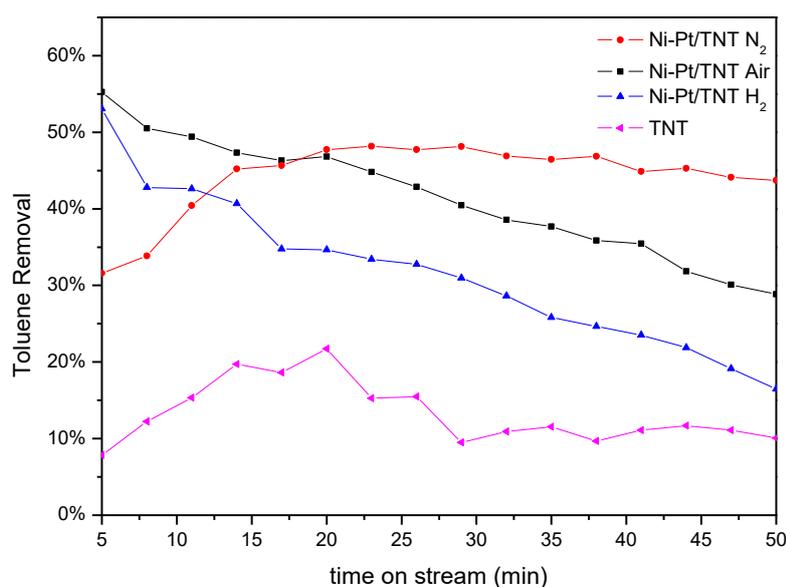


圖 6-7 不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒於可見光下對甲苯去除反應

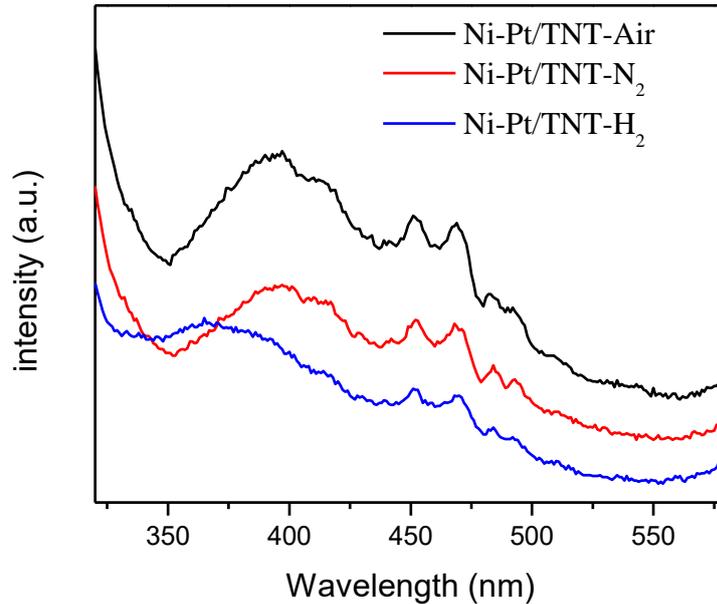


圖 6-8 不同鍛燒氣體製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒 PL 分析圖

實驗結果顯示 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 光觸媒於催化反應過程除了具有較佳的催化活性外，於反應過也較不易失活，因此，為了明瞭甲苯光催化反應過後之 Ni-Pt/TNT 光觸媒是否有積碳之情形，首先以 EA 進行元素分析，由於 EA 元素分析之結果差異不大，推論反應後光觸媒其上之積碳情形並不明顯，故以 XPS 進行甲苯反應後光觸媒之分析，分析結果如圖 6-9、6-10、6-11 所示，由 XPS 分析結果可以觀察得知反應過後 Ti、Ni、Pt 等元素並沒有發生明顯的變化，唯在 C 元素上之可以發現 C 元素之分析比例，依序為 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (27.1%) > Ni-Pt/TNT-Air (26.4%) > Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (25.9%)，以 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒於甲苯去除反應具有較高之碳含量，推測反應的過程產生較多的積碳效應，XPS 分析結果與活性測試結果相符，由於 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒之粒子尺寸較大，使其在進行甲苯光催化反應時產生較多的積碳現象，導致反應效率明顯失活，Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 光觸媒於反應過後，積碳現象較低，推測除了 Ni、Pt 粒子所產生之促進效應外，分布均勻的較小粒子使其在反應過程中較不易有明顯的積碳失活現象，除此，由於 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 使用氮氣進行鍛燒製備，使其鍛燒處理後稼接 N 元素於光觸媒上，於圖 6-11 可以發現 N 元素摻雜於光觸媒上，因而減少反應過程中碳之積累現象發生。整體而言，以氮氣鍛燒製備 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 具有較佳的反應效能，將以此 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 進行更進一步的改質探討。

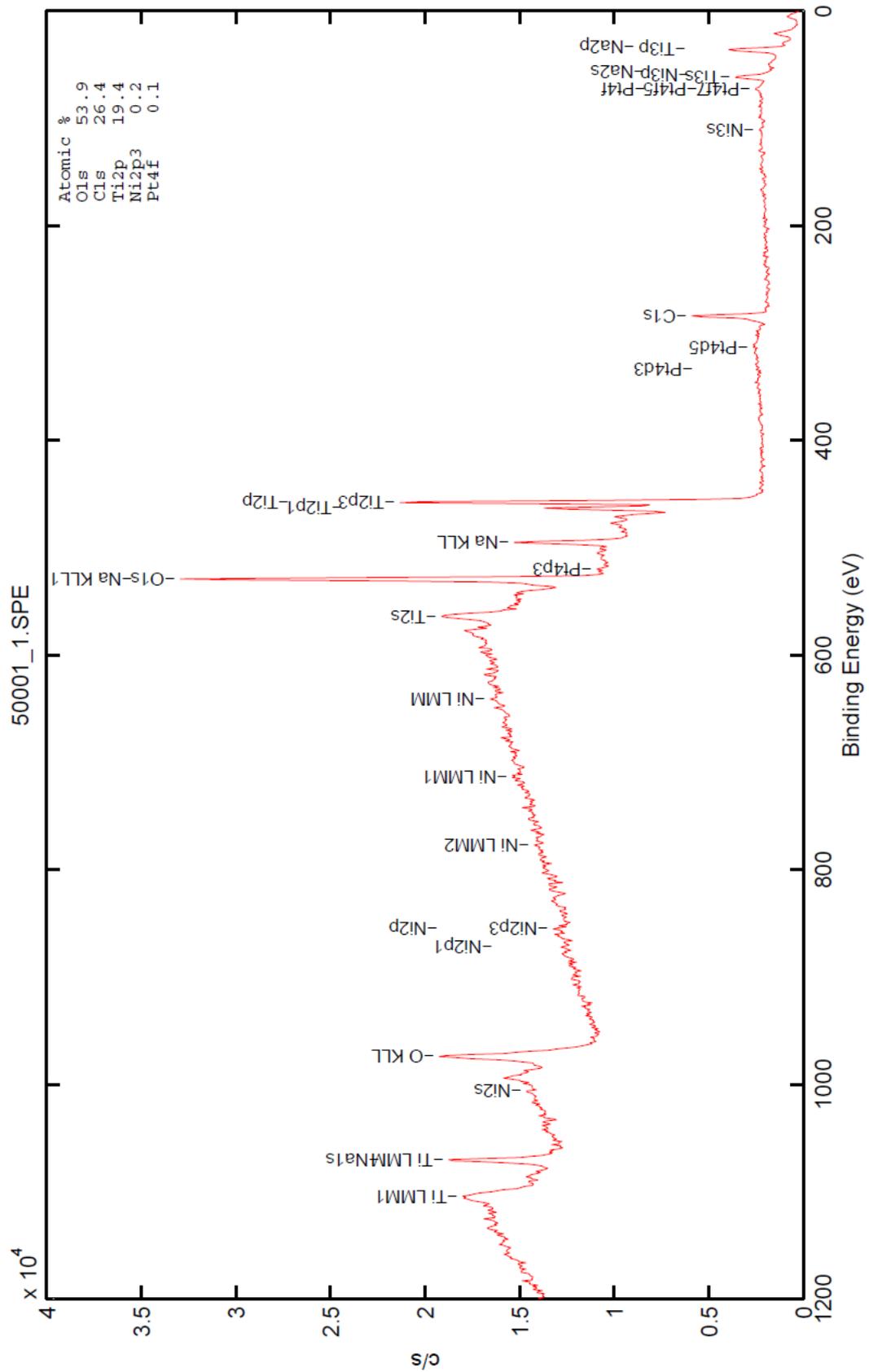


圖 6-9 Ni-Pt/TNT-Air 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖

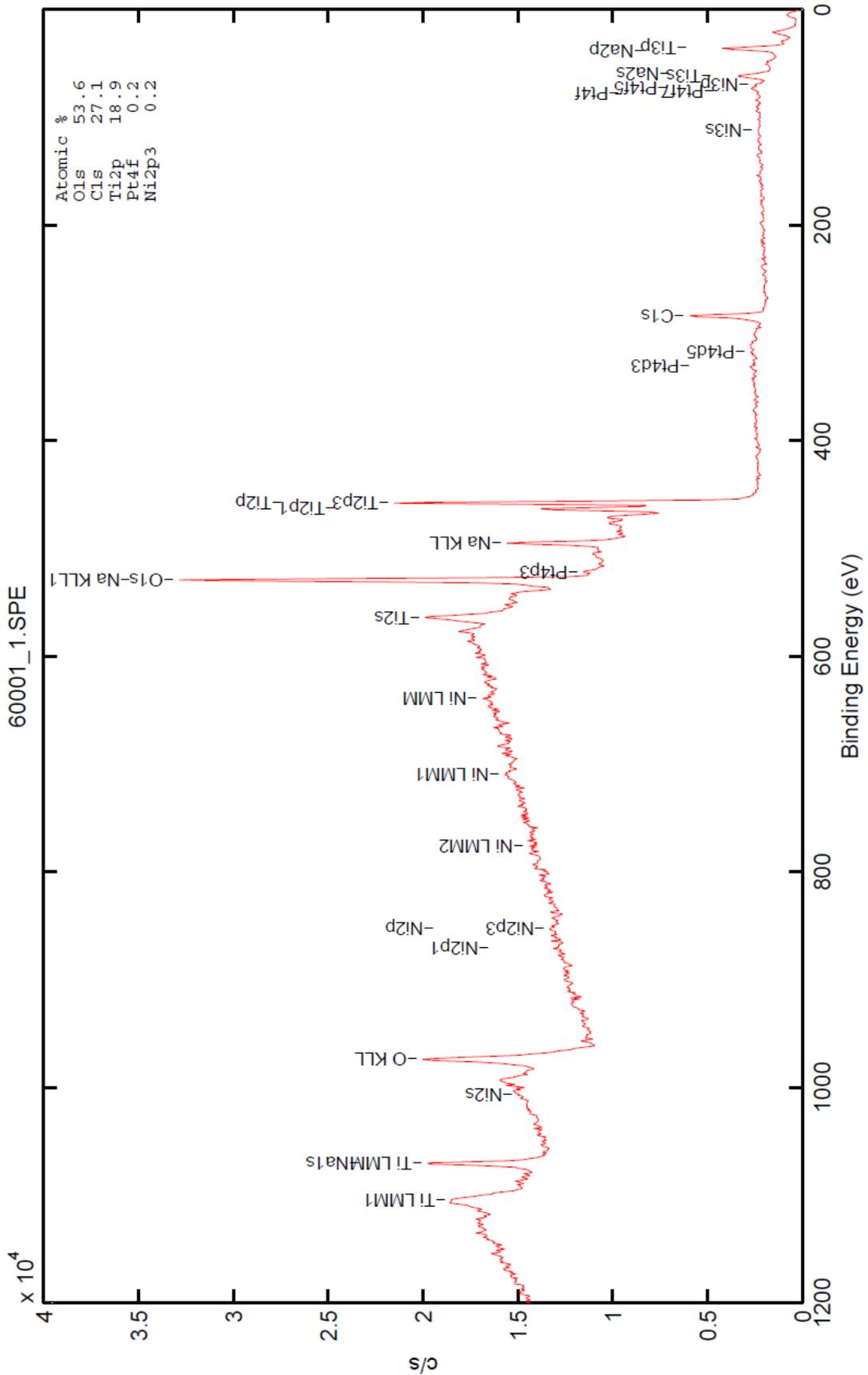


圖 6-10 Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖

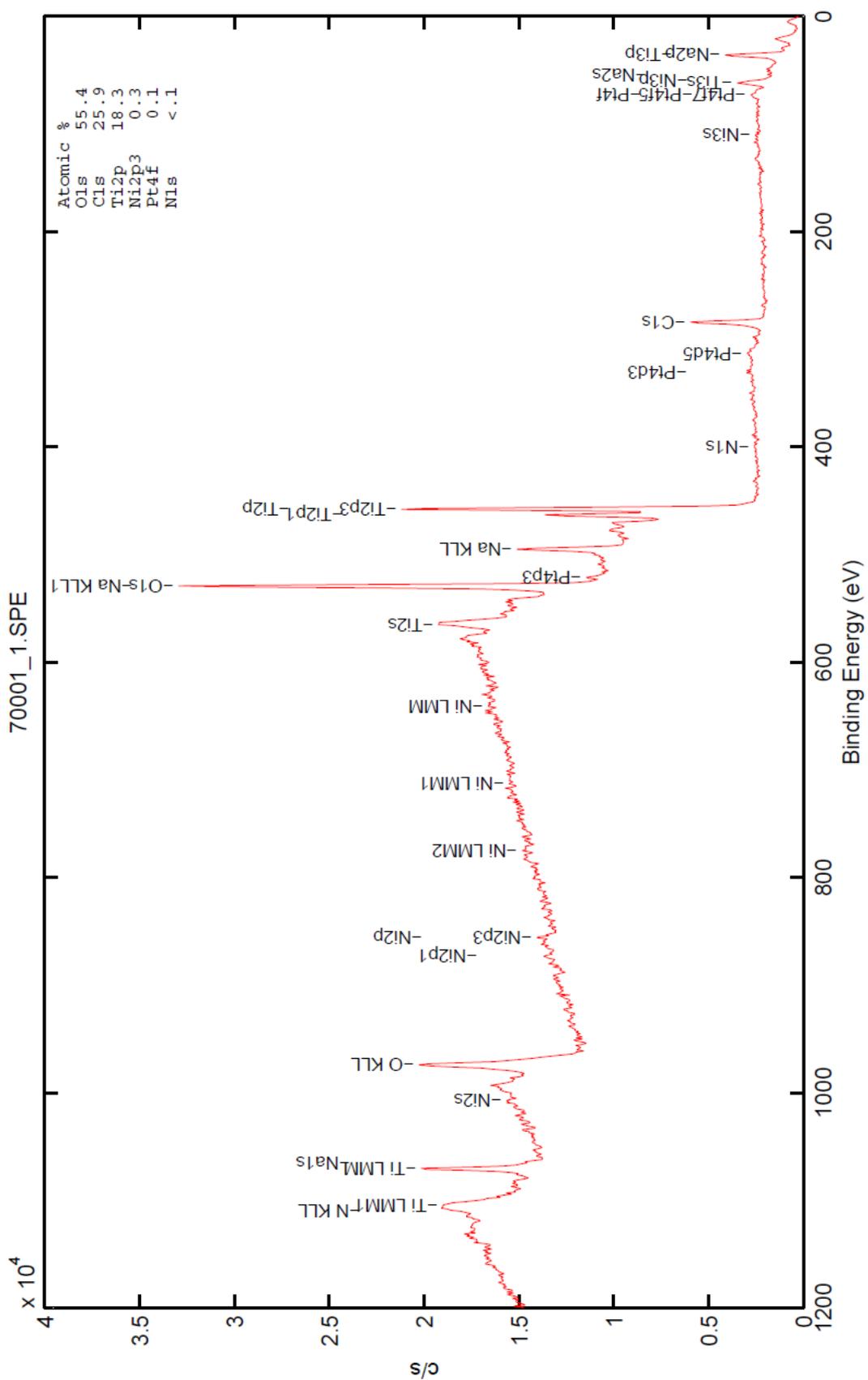


圖 6-11 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖

### 6-3 探討摻雜 C 後之 Ni-Pt/TNT 光觸媒於甲苯去除反應

由於 XPS 分析結果(如圖 6-9、6-10、6-11 所顯示，金屬元素之表面分析值低於製備時之理論值，因此調整製備時之理論值，同時變更微波之製備條件，於氮氣環境下進行鍛燒處理，以 glucose 為碳源，製備出摻雜 C 的 Pt-Ni-C/TNT 光觸媒，藉由 C 的摻雜修正光觸媒表面的 Lewis acid 和 Bronsted acid 基位，進而抑制 C 的積累效應，減緩失活反應發生。

為了探討 C 之摻雜是否可以進一步的降低抑制效應之發生，首先進行 Pt-10C/TNT 光觸媒之製備，比較未反應與反應後之光觸媒，C 元素之積累變化情形，圖 6-12 與 6-13 為 XPS 之分析圖譜，結果顯示 C 元素之含量於未反應與甲苯光催化反應後之比例分別為 31.5% 與 29.8%，可以推定 XPS 元素分析所得之 C 元素為製備時所摻雜之碳源，於光觸媒反應前後觸媒表面之 C 元素並沒有明顯之增加趨勢，因此，可以確定 C 的摻雜可以進一步的減少 Lewis acid 和 Bronsted acid 基位的生成，進一步的抑制因為碳的積累而導致的失活現象，因此，將以不同比例的 C 摻雜進行改質研究，分別摻雜 2%、5%、10% 的 C，評估 Pt-Ni-C/TNT 光觸媒於甲苯光催化去除反應之效率提升。

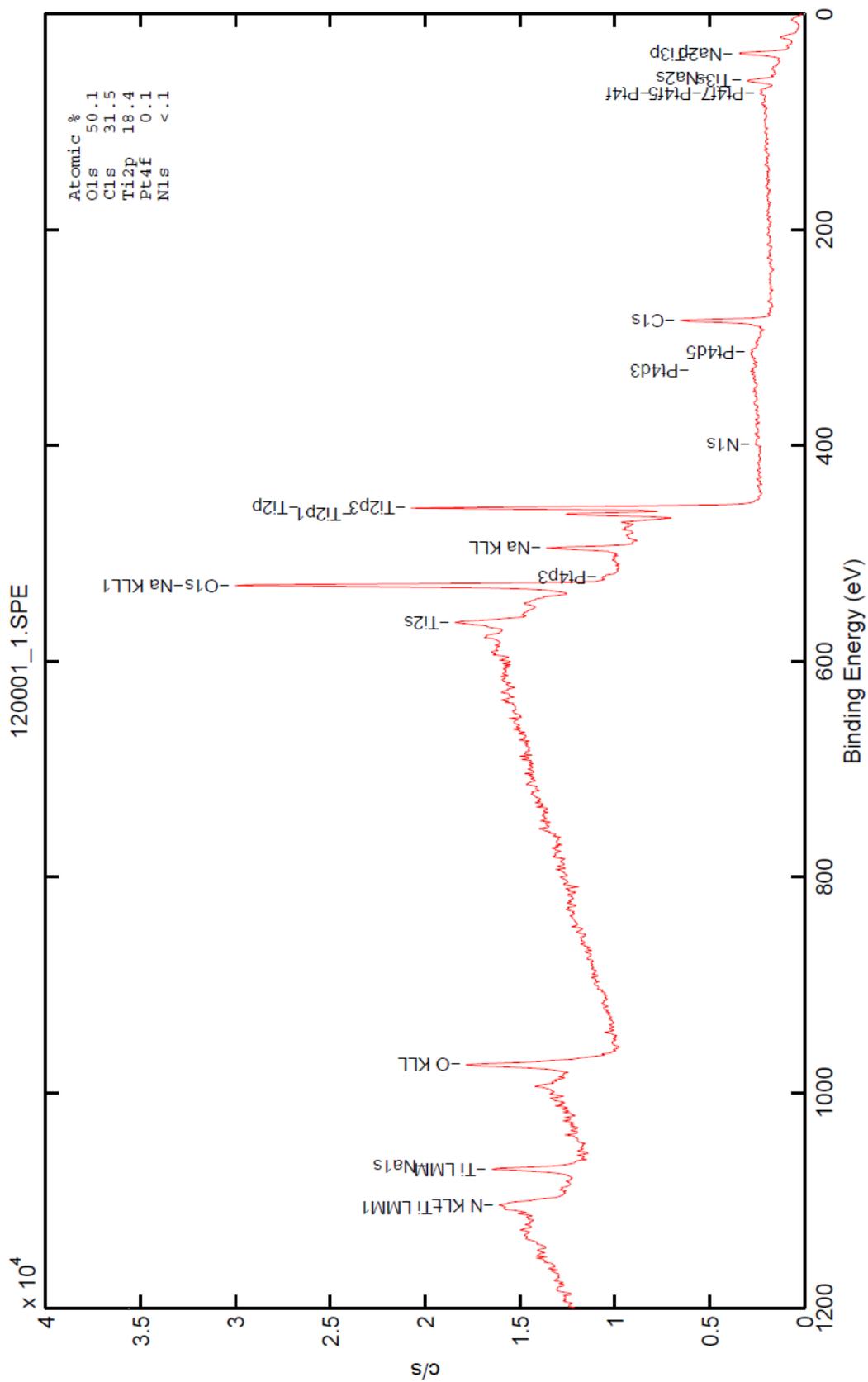


圖 6-12 Pt-10C/TNT 光觸媒(未反應)XPS 分析圖

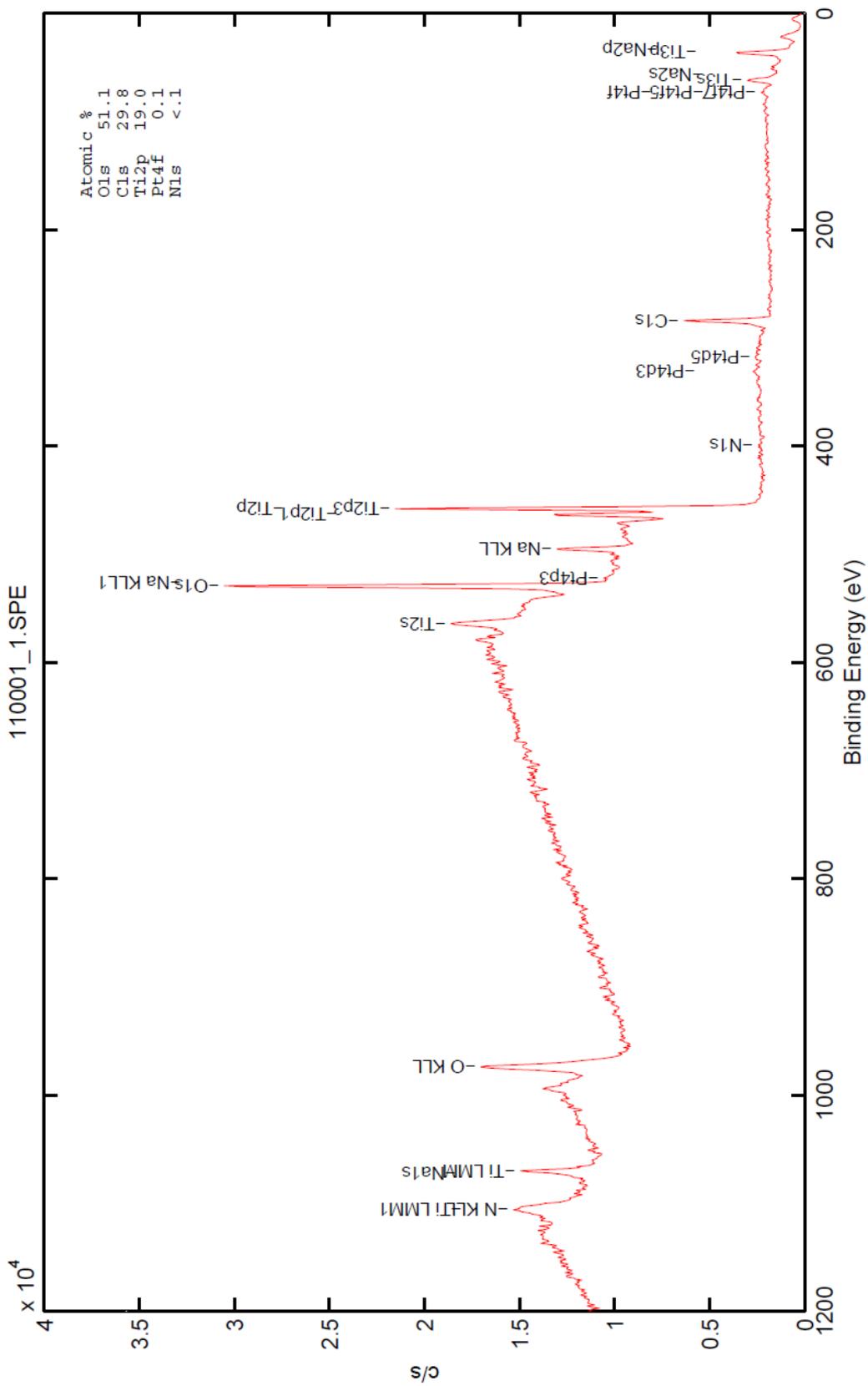


圖 6-13 Pt-10C/TNT 光觸媒甲苯催化反應後 XPS 分析圖

圖 6-14 為以不同 C 摻雜比例製備之 Ni-Pt-C/TNT 觸媒進行甲苯氣體光觸媒催化氧化去除反應，反應條件為甲苯濃度  $150 \pm 50$  ppm in Air，光源:日光燈,實驗結果可以發現在可見光照射下，相較於 Ni-Pt/TNT 光觸媒(如圖 6-7 所示)，摻雜 C 改質之 Ni-Pt-C/TNT 光觸媒去除效率皆獲得提升，於反應初始時，Ni-Pt-2C/TNT、Ni-Pt-5C/TNT、Ni-Pt-10C/TNT 對甲苯之光催化去除效率分別為 72.1 %、87.3%、89.2%，顯示隨著 C 的摻雜有助於修飾光觸媒提升光催化活性，隨著反應的進行，於連續式進樣反應器之中對甲苯之去除效率，以 Ni-Pt-5C/TNT、Ni-Pt-10C/TNT 二個觸媒較無明顯失活，分別於反應 50min 後，仍維持在 72.0%與 75.8%的去除效率，Ni-Pt-2C/TNT 觸媒雖然有些微失活的情況，但仍然維持穩定之反應效率於反應 50min 仍達 49.6%的甲苯去除率，顯示 C 的摻雜有助於減少因為反應過程中產生的碳積累情形所導致的失活現象發生。

除此，於圖 6-14 也顯示了未負載金屬 Ni 所製備的 Pt-10C/TNT 光觸媒對甲苯光催化去除情形，實驗結果可以明顯觀察到未摻雜 Ni 的光觸媒雖然仍然具有光催化活性得以降解甲苯，但是由於沒有 Ni 金屬摻雜後所產生的明顯 P-N junction 效應，使其去除率較 Ni-Pt-C/TNT 觸媒低，同樣的，由於 C 的摻雜，於 Pt-10C/TNT 光觸媒之催化反應過程中無明顯的積碳效應而導致的光觸媒催化失活反應發生。

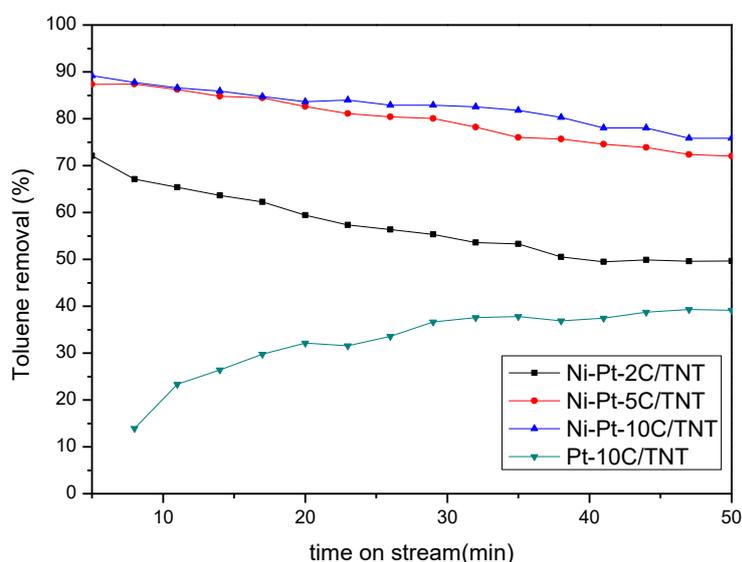


圖 6-14 不同 C 摻雜比例之 Ni-Pt-C/TNT 光觸媒於可見光下對甲苯去除反應

為了進一步瞭解摻雜 C 之 Ni-Pt-C/TNT 觸媒反應效率之其他可能原因，再以 BET 比表面積分析。表 6-2 為 BET 比表面積分析圖，由比表面積之分析結果，可以發現比表面積之大小依序為 Ni-Pt-10C/TNT ( $m^2/g$ ) > Ni-Pt-5C/TNT ( $264.6 m^2/g$ ) > TNT ( $254.4 m^2/g$ ) > Ni-Pt-2C/TNT ( $234.9 m^2/g$ )，整體而言，三種光觸媒不論是在比表面積、孔隙體積或平均孔徑上皆低於未搭載任何金屬與摻雜 C 之奈米鈦管 TNT，隨著 C 的摻量增加至 5%C 與 10%C 時比表面積會開始往上增加，顯示當摻雜 C 超過 5%時，其觸媒組成上會包含由 C 結構所產生之額外比表面積，因此，其孔洞體積也由  $0.48 cm^3/g$  升至  $0.65 cm^3/g$  與  $0.66 cm^3/g$ ，而孔徑大小則依序為 Ni-Pt-5C/TNT (9.9 nm) > Ni-Pt-10C/TNT (9.8 nm) > Ni-Pt-2C/TNT (8.2nm)，分析結果顯示當摻雜的量提升至 10%的 C 時，其在比表面積與孔洞結構並沒有太大的變化。

比較三種 Ni-Pt-C/TNT 觸媒光催化去除甲苯氣體之結果，可以得知，在進行光催化反應時 Ni-Pt-C/TNT 觸媒因為有 C 的摻雜而導致光觸媒之結構改變，大的孔隙體積與高比表面積有效的增加了催化活性，反應過程中除了可以藉由高比表面積增加活性相與甲苯氣體分子之碰撞接觸機會外，也藉由了大的孔隙體積提升甲體氣體吸附量，因而促使整體 Ni-Pt-C/TNT 光觸媒對甲苯之催化效率有所增加，其中又以具有大的孔隙體積與高比表面積的 Ni-Pt-5C/TNT 與 Ni-Pt-10C/TNT 二個觸媒有比較好的反應效率。

表 6-2 不同 C 摻雜比例之 Ni-Pt-C/TNT 光觸媒比表面積與孔洞結構分析

	Specific surface area ( $m^2/g$ )	Pore volume ( $cm^3/g$ )	Ave. Diameter (nm)
Ni-Pt-2C/TNT	234.9	0.48	8.2
Ni-Pt-5C/TNT	264.6	0.65	9.9
Ni-Pt-10C/TNT	268.6	0.66	9.8
TNT	254.4	1.12	17.5

## 6-4 小結

在本計劃第三年中，以第二年之製備參數為基礎，於 Cu、Co、Ni、Sn 等四種金屬中，選擇以 Ni 金屬摻雜 Pt 進行 TNT 改質觸媒之研究以微波輔助多元醇法將 Ni、Pt 搭載於二氧化鈦奈米管上，形成 P-N 複合型光觸媒，接著在不同氣體(空氣、氫氣、氮氣)環境下進行鍛燒處理。透過穿透式電子顯微鏡(TEM)分析可以了解觸媒尺寸以及金屬顆粒分布情形；並且可以透過 X-射線光電子能譜(XPS)分析了解經鍛燒處理後，光觸媒搭載金屬之化學價態；光激發螢光光譜(PL)可提供光生電子電洞對再結合能力比較。製備之光觸媒再以甲苯為反應氣體，評其催化活性。研究結果歸納如下：

1. 以不同氣體鍛燒製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒，由 XRD 分析結果發現並沒有 Ni、Pt 物種的特徵峰出現，和 TEM 圖做對照後發現添加的金屬顆粒呈均勻分散在 TNT 表面，因此在 XRD 分析圖譜中才未顯示添加金屬晶相的峰值，進一步在 XPS 分析中發現，以不同氣體進行鍛燒處理，鎳會以 NiO 的型態搭載於觸媒，而鉑則各別以 0、2+、4+ 不同價態形成氧化物搭載於不同觸媒上。
2. 於不同鍛燒氣體鍛燒製備之 Ni-Pt/TNT，其金紅石相之存在比例依序為 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (43.9%) > Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (33.6%) > Ni-Pt/TNT-Air (18.2%)。
3. Ni-Pt/TNT 光觸媒，其金屬粒子之尺寸與於 TNT 上之分散情形會受到不同氣體鍛燒環境之影響而有所差異，TEM 電顯圖顯示 Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> 之金屬粒子最小，尺寸為 3nm，Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> 為 6nm，而 Ni-Pt/TNT-Air 上之金屬粒子最大約 12nm。
4. 三種不同氣體鍛燒光觸媒之光催化能力以氣態甲苯做為去除目標物，濃度為 150±50ppm，以連續式反應器評估於持續通入甲苯的狀況下，光觸媒對甲苯之去除效率，在可見光照射 50 分鐘時，觸媒 Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub> 表現出最優異且穩定的去除效果(31.5%~43.7%)，其次為 Ni-Pt/TNT Air (55.2%~28.9%) 最差為 Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub> (53%~16%)。
5. PL 分析結果指出 Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub> 與 Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub> 之電子-電洞對之分離時間雖然相近且優於 Ni-Pt/TNT Air，但由 XPS 分析結果與 TEM 電顯圖之觀察可以發現由於 Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub> 上之金屬粒子顆粒尺寸較 Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub> 大，使其在進行光催化反應時容易累積碳元素，相較於 Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub> 光觸媒，Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub> 除了金屬粒子小分散均勻外，於鍛燒時經過 N<sub>2</sub> 處理，改變 Lewis acid 與 Bronsted acid 基位之分布，因而於積碳反應上較另外二者為小。
6. 以 C 摻雜於 Ni-Pt/TNT 光觸媒上，可以進一步的減小積碳效應發生，隨著 C 的摻雜量增加，會進一步的改變比表面積與孔隙結構，而在對甲苯之光催化反應上則可以有效提升 P-N 光觸媒之催化能力，於 2%、5%、10% 的 C 摻雜上，以 10% C 摻雜製備之 Ni-Pt-C/TNT 於 50min 反應後仍可達 75% 以上之去除效率。

## 第七章 P-N junction 作用探討

常見的半導材料為  $\text{SiO}_2$ ，每個 Si 原子被四個鄰近的氧原子包圍，形成鑽石晶格結構，每個中心原子有四個最外層價子  $3s^23p^2$ ，這四個價電子會與鄰近的氧原子形成共價結構的鍵結。因此，以共價鍵結的半導體材料而言，在外界未施與能量下，電子會被束縛在共價結構中，無法傳導電子;反之，當半導體材料獲得額外的能量時，會促使半導體材料產生熱振盪效應而打斷共價鍵，此時被束縛在共價結構中的電子會形成自由電子，產生電子-電洞對的分離，有助於電傳導作用之進行，因此，當半導體材料獲得更多的能源轉換後，可以增加電子-電洞對的分離數量，提升電子之轉移效率[23-24,54]。

對電子而言，電子能帶是不連續的，即電子如果要束縛的共價結構轉為自由移動之電子，需要獲得跨越能帶之能量，才可以形成電子-電洞對之分離，就原理而言，當二個相同原子，距離很遠時，二個原子會擁有相同的能量，反之，當二個原子距離很靠近時，會因為二個原子間產生交互作用，使能帶一分為二，高位能帶稱為導電帶(conduction band),低位能帶稱為價電帶(valence band)，二能帶之能階差距稱為 forbidden gap 即 band gap 能隙，因此，就半導體材料而言，只需獲得超過導電帶與價電帶之間能隙的能量即可以誘使電子與電洞分離，此能量的獲得可以來自於熱能、光能、電能等方式之提供。

進一步就半導體之組成可以區分為二類，第一類為相同元素所組成之本質(intrinsic)半導體，即組成的元素為單一元素(或含微量雜質)，當半導獲得超越能隙的能量後，其電子-電洞之分離數量遠大於雜質，電子數和電洞數是相同的;第二類為由二個元素以上所組成之外質(extrinsic)半導體，即摻有其他雜質元素之半導體。半導體依其元素價態組成，可以進一步的分為 N 型半導體與 P 型半導體，其中:

(1)N 型半導體為 VA 族元素所組成，常見為  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{CuO}$  等半導體，會供給電子並生成施體能階鄰近導電帶，如圖 7-1 所示，因此，當接收能量後，位於施體能階之電子則容易躍遷至導電帶。

(2)P 型半導體為 IIIA 族元素所組成，常見為  $\text{SnO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  等半導體，此類半導體因缺少電子進而形成電洞並於價電帶上方形成受體能階，如圖 7-1 所示，使得位於價電帶上方之電子會轉移之受體能階上與電洞生成共價鍵結，當獲得能量後，電子再從受體能階躍遷至導電帶。

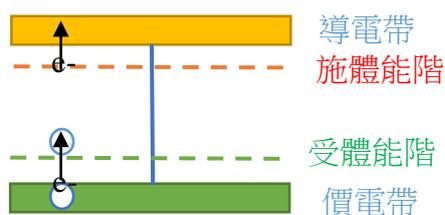


圖 7-1 能帶變化示意圖

## 7-1 M-Pt/TNT 複合光觸媒之 P-N junction 探討

本研究以 Cu、Co、Sn、Ni 與 TNT 奈米鈦管組成 P-N 複合光觸媒並將其應用於氣狀污染物之去除，以連續進氣式反應器評估 M-Pt/TNT 光觸媒對 CO 去除效率，在相關之研究指出：(1)金屬 Ni:P-N junction 可促進光催化還原反應，NiO 的添加有助於穩定抑制銳鈦礦結晶轉換為金紅石外，亦可作為電洞補捉者，進而延緩電子電洞對之重組時間，增加光催化反應效率[38-39]; Lee 等人[62]製備 NiS-TiO<sub>2</sub> film 進行光催化反應，結果顯示 NiS 的添加會形成 P-N junction，使用電子被激發後，容易因誘導界面的生成，將電子轉移因而提升電子-電洞對的分離時間，促進光催化還原效率。(2)金屬 Cu: 銅之摻雜會於 TiO<sub>2</sub> 表面產生陽離子置換作用而使能隙降低至 2.81eV, 同時亦可作為電子補捉者，延長電子電洞之重組時間[41]; Tahir 等人[63]製備 Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 光觸媒探討二氧化碳光還原生成甲烷/甲醇之研究，實驗結果顯示 Cu<sup>2+</sup> and In<sup>3+</sup> 可以提升電子-電洞對的分離時間，使得可以有效提升 CO<sub>2</sub> 轉換生成 CH<sub>4</sub> 的效率，此外，當增加銅離子的添加時有助於提升甲醇生選擇生成率，銅離子有助於提升電子的轉移與延長電子-電洞的結合時間。(3)金屬 Co: Co<sup>2+</sup> 會嵌入二氧化鈦之結構中，產生 Co-O 鍵結進而抑制電子-電洞之再重組，同時於價帶與導帶中會生成摻雜能階，降低電子跳躍至導帶時之能隙，增進光催化效率[42]; (4)金屬 Sn: Sn<sup>4+</sup> 離子之能階低於 TiO<sub>2</sub> 之能階，使進行反應時可誘使電子分離後轉移至 Sn<sup>4+</sup> 上，延長電子-電洞對分離時間，進而提升反應效率[40]。

由以上之文獻可以得知 Cu、Co、Sn、Ni 四種金屬皆可與 TNT 奈米鈦管於製備過程中形成 P-N 複合光觸媒，而於本研究之實驗結果發現對一氧化碳之去除反應，於反應條件為：一氧化碳濃度為 500ppm，空間速度 7961 h<sup>-1</sup>，光源：日光燈時，CO 去除效率依序為 Ni/TNT (6.9%) > Sn/TNT (3.4%) > Co/TNT (1.1%) > Cu/TNT (0.4%)，此時之效率並未明顯的提升改善。因此，進一步的摻雜 Pt 製備 M-Pt/TNT 光觸媒，CO 去除效率則有明顯之提升，依序為 Ni/TNT (6.9%) > Sn/TNT (3.4%) > Co/TNT (1.1%) > Cu/TNT (0.4%)，由實驗結果可以得知若單以 Cu、Co、Sn、Ni 四種金屬與 TNT 組成 P-N 複合觸媒時，雖然具有 P-N 複合之改善效能，但仍然不足，當再添加另一金屬後，方能提升催化活性，此一結果與 Paulino 等人[64]的研究相符，顯示當在 TiO<sub>2</sub> 共摻雜二種元素時可以增加 TiO<sub>2</sub> 的晶格產生缺陷或紊亂，因而影響反應物的吸附作用、活化與解離程序，可以提升催化活性。另外，不同金屬與 TNT 所組成的 P-N 複合觸媒，在反應時亦會因摻雜的金屬而有不同的催化特性，如 Wang 等人利用 [18] 溶膠-凝膠法製備 Cu/Co-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 觸媒當於製備時添加金屬鈷後，Ti<sup>3+</sup> 將轉換為 Ti<sup>4+</sup>，使得此二類觸媒雖然都具高光催化活性，但是由於鈦的晶格缺陷，使以 Ti<sup>4+</sup> 為主的 Co-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 轉換效率較低。本研究之結果以 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒具有較佳之反應活性，以下將以此觸媒進行 P-N 作用探討。

本研究製備之 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒為典型的半導體 P-N 複合光觸媒，於 XPS 分析結果顯示(如圖 6-6 所示)，Ni 主要為 NiO 屬於 P 型半導體，TNT 為四價鈦之 TiO<sub>2</sub> 屬於 N 型半導體，因此，接下來進一步的探討 P-N 複合光觸媒進行光催化反應時，可能之電子-電洞分離移動方式，可以半導體原理區分為二個部分來進行探討。

(1)圖 7-2 為 P-N junction 示意圖，當 P 型半導體與 N 型半導體相接合時，會形成 P-N Junction diode，產生 P-N 接面，在 P 型半導體的電洞與 N 型半導體的電子會開始產生擴散效應，在二導體的接合處產生電子-電洞對的結合，此時會有一個區域沒有任何單獨存在的載子(電子或電洞)，這個區域稱為 Depletion region 空乏區或是 Space charge region 空間電荷區。而此空乏區形成，N 型半導體會在靠近接合面的位置生成正離子阻止電洞從 P 型半導體繼續的擴散進來，P 型半導體則會在接合面生成負離子阻止電子自 N 型半導體擴散，正離子與負離子帶有相同大小的電量，此時正負離子會在接合面產生電場效應，在電場的分佈上，P 型半導體的電子電位能較 N 型半導體高，N 型半導體的電洞電位能較 P 型半導高，由於電位能的差異驅使電子與電洞朝向與擴散效應相反的方向漂移流動，這個由離子產生阻止電子與電洞流動的力量稱為 Potential barrier 位能障壁，當達到平衡時，總電子流(電洞流)的漂移流動等於擴散移動時，電子-電洞在 N 與 P 型半導體之流動會完全停止。

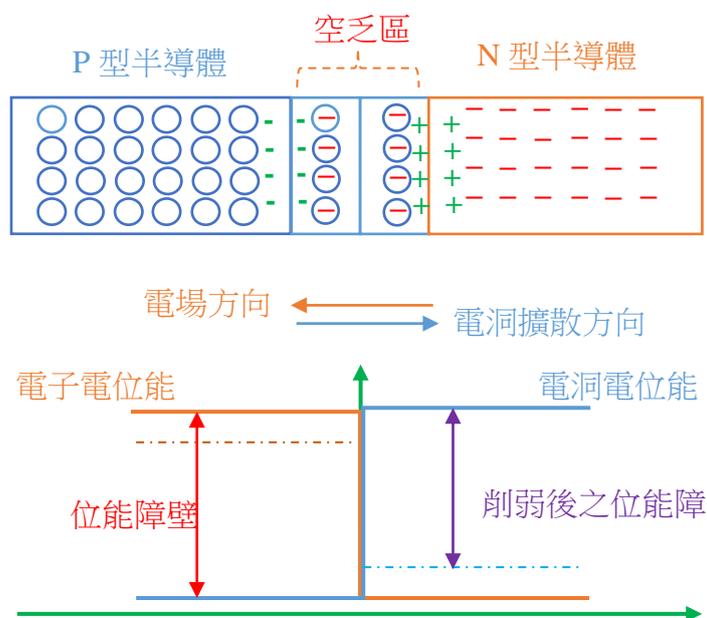


圖 7-2 P-N junction 示意圖

因此當進行光催化作用進行時，半導體接收到光能後，電子-電洞對產生分離作用，電子被激發由價電帶躍遷至導電帶，當 P 型 NiO 上的電子躍遷至導電帶後，會順著電場之作用，電子會轉移至 N 型 TiO<sub>2</sub> 之 TNT 的導電帶上，相同的，於 N 型 TNT 上的電洞則依此原理轉移至 P 型上的價電帶上，進而產生氧化還原作用，將 CO、NO、甲苯等氣狀污染物降解去除之，如圖 7-3 所示，此 P-N junction 作用後電子與電洞之移動方式為常見之研究推論結果

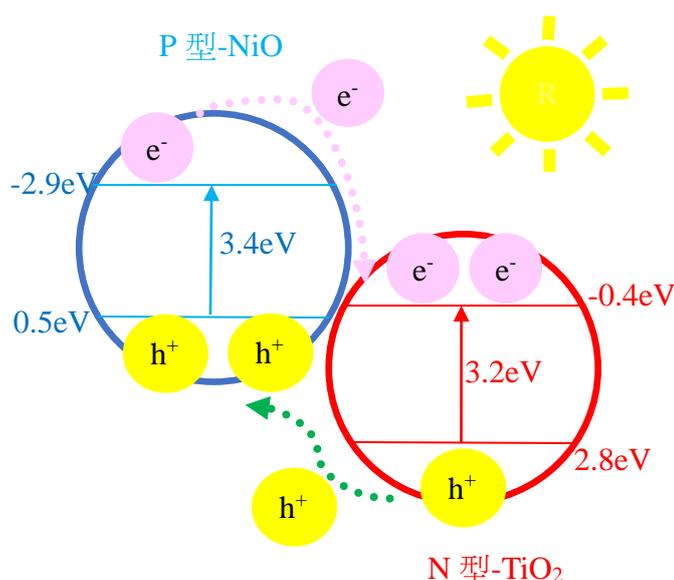


圖 7-3 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之 P-N junction 反應示意圖 1

(2)不過，就半導體之原理而言，當 P-N 接合半導體額外的施加能量時，會產生 Rectifying effect 整流效應，即此時電子與電洞會因為額外能量的獲得，使得內建電位所形成的位能障壁被削弱，進而減小正負離子的電場效應，即動能較高的電洞與電子可以有機會克服位能障壁，使得漂移作用被抵銷，有利於擴散作用之進行，進而產生電子與電洞流至 P 型與 N 型半導體上，此時之作用稱為 Minority carrier injection 少數載體注入效應，在靠近空乏區接和面附近會存在一個 diffusion length 擴散長度，此區域的 P 型半導體電子濃度增加，N 型半導體則獲得較多的電洞，因而使導電作用發生，擴散長度與少數載體單獨存在的生命期、擴散係數相關，擴散係數與生命期成反比，擴散愈快會使得少數載體深入半導體，增加擴散長度，延長生命期，進而延長電子-電洞對之分離時間，提升反應效率。

因此，就本研究而言，照射光源是為能量提供之方式之一，所以另一種可能

之解釋為，當 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒進行光催化反應時，可能發生二個作用:(a)N 型半導體會產生施體能階於導電帶下方，而 P 型半導體會生成受體能階於價電帶上方，因此，於 TNT 奈米鈦管上摻雜 Ni 金屬後可能產生一個受體能階位於價電帶之上，而使二個價帶之能隙減小，此推論與分析結果相符(如圖 5-6 所示)，能隙計算結果，顯示 Ni/TNT 之能隙為 2.584eV，因此，當以可見光照射 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒時，電子即可由可見光中獲得足夠的能量躍遷至導電帶;(b)而躍遷到導電帶之電子，因為此時 P 型半導體與 N 型半導體之位能障壁削減，使其得以擴散方式由 N 型半導體移至 P 型半導體之導電帶上，如圖 7-4 所示，相同的，電洞則以擴散方式移至 N 型半導體之價電帶上，由此電子-電洞對之分離時間得以延長，增進光催化氧化還原作用之進行，提升反應效率[61]。

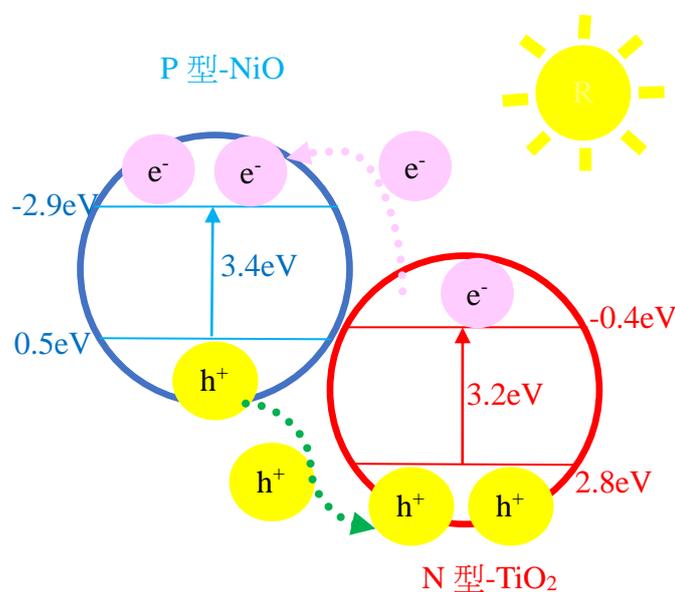


圖 7-4 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之 P-N junction 反應示意圖 2

## 7-2 Pt 粒子於 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之作用機制探討

本研究於 Ni-/TNT 上摻雜 Pt 金屬進行改質製備 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒，實驗結果顯示 Pt 粒子於光催化反應過程具有提升催化活性，增加反應效率的效果，推論在反應的過程中，Pt 粒子產生之輔助效果包含二個方式：

(1)Pt 粒子作用電子之捕捉中心，Zhang 等人[65]研究也發現將 Au/Pt 共摻雜於 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維進行氫的生成與 CO<sub>2</sub> 還原反應，實驗結果顯示藉由 LSPR 反應可以增加對可見光之光吸收率，同時 Pt 粒子可以做為電子的補捉中心，藉此延長電子-電洞對的分離時間，提升光催化還原效率。因此，當 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒照射光源產生激發反應，電子-電洞對分離後，躍遷至導電帶上之電子，會再進一步的再跨越 Schottky barrier 蕭特基能障，此能障是金屬和半導體的接觸時會產生此效應以促使金屬與半導體的費米能階整合為相同的費米能階，當跨越此能障後，載子(多數為電子)即可以從半導體之導帶流向金屬，以延長電子-電洞對之分離時間，提升導電作用。因此 Schottky barrier 後，電子會被 Pt 粒子提取住，藉此減緩電子-電洞對的分離時間，增進光催化反應效率，由圖 5-4 與圖 5-5 的活性測試結果可以證明此一推論，金屬 Ni 與 Pt 和 TNT 之間會產生協同作用提升光催化反應效率，如圖 7-5 所示。

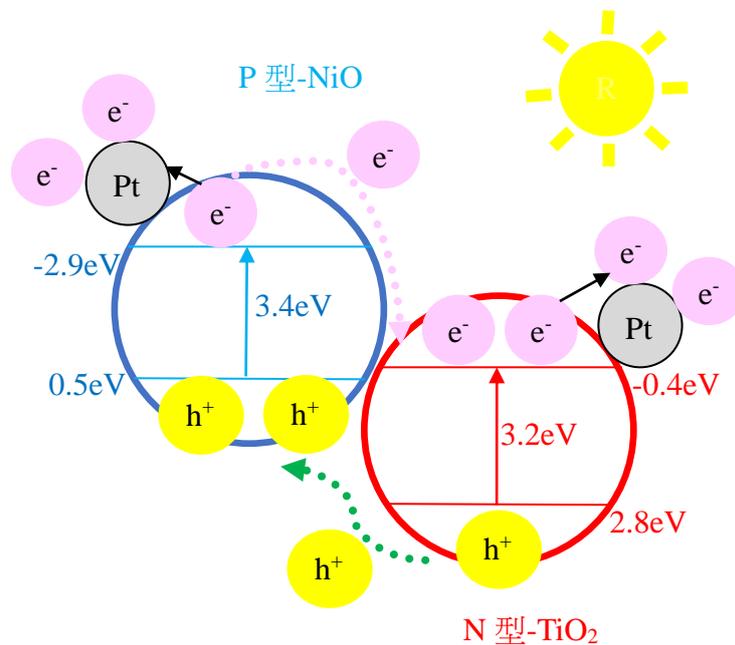


圖 7-5 Ni-Pt/TNT 複合光觸媒之光催化反應時 Pt 提取電子示意圖

(2)協同作用:Pt粒子於光催化過程中會與摻雜之金屬Ni及半導體TNT產生協同作用[65]，促進電子之激發躍遷，傳統上為將Au、Ag、Pt等貴金屬奈米負載於光觸媒表面上，藉由在界面形成Schottky junction，再藉由協同作用得以誘發而產生光催化促進作用：(1)增加光能吸光範圍；(2)激發電子-電洞對分離；(3)提升產生之選擇率[66-67]。此一推論可以由圖5-6之能隙結果得知，Pt/TNT光觸媒在未摻雜金屬Ni的條件下，其能隙明顯的下降至2.39eV，顯示單獨摻雜Pt粒子確實有助於降低能隙，提升電子-電洞對之分離，然而比較圖6-14可觀察到，若沒有金屬Ni之摻雜，純以Pt/TNT光觸媒降解甲苯時，仍然有所不足，需進一步的搭載金屬Ni產生P-N junction作用後再與Pt粒子產生協同反應，圖5-6分析計算得出Ni-Pt/TNT之能隙為1.687eV，進而有效的提升Ni-Pt/TNT對甲苯去除之降解作用。

## 第八章 結論

本計畫的重點在於 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒最佳製備方式的建立，使用水熱法自製均一孔徑二氧化鈦奈米管，探討以微波加熱搭配多元醇法將金屬 M 摻雜於具有高比表積的二氧化鈦奈米管上成為 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒，並進一步評估利用此方式所製備的 M/TiO<sub>2</sub> nanotube P-N 複合光觸媒對於環境中常見的氣狀污染物之光催化去除效率，俾使光觸媒之製備方式及應用領域所有改善及擴張，研究過程並輔以觸媒的物/化特性鑑定分析，如：BET、XRD、TEM、FESM、PL、UV/VIS-DRS 及 XPS 等，以協助反應催化活與分析探討。實驗結果符合預期之目標規劃，成功以微波輔助多元醇製備出 P-N 複合光觸媒，在以連續式反應器進行之氣狀污染物光催化去除反應上，對 CO 及甲苯有較佳之去除效果，日後可以再針對不同之氣態污染物、不同種類的有機氣體進行催化活性之探討，另外，也可以評估在批次式反應器之催化效果或者於實驗室規模之反應裝置下進行模擬測試，需要提醒的事是，由於分析上需要使用貴重儀器進行各項物化特性之分析，因此，日後如果需要使用貴儀進行分析時，需將排定之分析時程提前，避免發生預約不到或者樣品分析 delay 情形，延遲實驗進行之時程。茲將本研究之實驗結果歸納如下：

1. 微波輔助多元醇法進行觸媒改質製備時，可以有效減少製備所需時間與降低能源耗損，並促進摻雜之金屬離子均勻分散於二氧化鈦奈米管上。不論是於 UV 光或 Vis 光波下皆較商業 P25 光觸媒有較佳的吸光強度，顯示摻雜金屬後形成 P-N junction 在光的照射下有助於提升吸光能力、降低能隙以提升光催化反應活性。XPS 分析結果顯示，摻雜於 TNT 上進行改質的不同金屬(Ni、Cu、Sn、Co)之化學相態，分別為 SnO<sub>2</sub>、CuO、CoO 與 NiO，由於銅以+2 價金屬存在，因此，四種金屬與 TNT 之製備上，除了金屬銅之摻雜以外，Sn、Co、Ni 皆與 TNT 形成 P-N 複合光觸媒。
2. 微波製備參數上，60s、90s、120s 三種不同微波時間製備之光觸媒，以 90s 微波時間製備光觸媒具有較佳的反應活性；不同金屬負載量 1%、3%、5% 之製備則以 1% 即可獲得較佳之催化活性，微波功率 600W、800W 及 1000W 之使用，以 600W 可以將金屬 Ni、Cu、Sn、Co 粒子進行還原。
3. M/TNT 單以 Cu、Co、Sn、Ni 四種金屬與 TNT 組成 P-N 複合觸媒時，雖然具有 P-N 複合之改善效能，但仍然不足，當添加 Pt 後，M-Pt/TNT 光觸媒因為 P-N junction 作用與 M、Pt、TNT 之協同促進作用，有效提升光觸媒於可見光下之催化活性。M-Pt/TNT 光觸媒對一氧化碳之去除效率分別為 Ni-Pt/TNT (99.9%) > Co-Pt/TNT (81.0%) > Cu-Pt/TNT (73.6%) > Sn-Pt/TNT (58.9%)，當 CO、NO 與甲苯三種氣體共存時，Ni-Pt/TNT 對 CO、NO 與甲苯之去除效率分別為 46.9%、10%、17.8%，顯示於此反應條件下 Ni-Pt/TNT 對一氧化碳與甲苯有較佳之催化活性，一氧化碳之去除會因為與甲苯對觸媒產生競爭反應而下降。
4. 以不同氣體鍛燒製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒，由 XRD 分析結果發現並沒有 Ni、Pt

物種的特徵峰出現，和TEM圖做對照後發現添加的金屬顆粒呈均勻分散在TNT表面，因此在XRD分析圖譜中才未顯示添加金屬晶相的峰值，進一步在XPS分析中發現，以不同氣體進行鍛燒處理，鎳會以NiO的型態搭載於觸媒，而鉑則各別以0、2+、4+不同價態形成氧化物搭載於不同觸媒上。於不同鍛燒氣體鍛燒製備之Ni-Pt/TNT，其金紅石相之存在比例依序為Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub> (43.9%) > Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub> (33.6%) > Ni-Pt/TNT-Air (18.2%)。Ni-Pt/TNT光觸媒，其金屬粒子之尺寸與於TNT上之分散情形會受到不同氣體鍛燒環境之影響而有所差異，TEM電顯圖顯示Ni-Pt/TNT-N<sub>2</sub>之金屬粒子最小，尺寸為3nm，Ni-Pt/TNT-H<sub>2</sub>為6nm，而Ni-Pt/TNT-Air上之金屬粒子最大約12nm。對甲苯之去除效率，以Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub> (43.7%) > Ni-Pt/TNT Air (28.9%) > Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub> (16%)。

5. PL分析結果指出Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub>與Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub>之電子-電洞對之分離時間雖然相近且優於Ni-Pt/TNT Air，但由XPS分析結果與TEM電顯圖之觀察可以發現由於Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub>上之金屬粒子顆粒尺寸較Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub>大，使其在進行光催化反應時容易累積碳元素，相較於Ni-Pt/TNT H<sub>2</sub>光觸媒，Ni-Pt/TNT N<sub>2</sub>除了金屬粒子小分散均勻外，於鍛燒時經過N<sub>2</sub>處理，改變表面官能基之分布，因而於積碳反應上較另外二者為小。
6. 以C摻雜於Ni-Pt/TNT光觸媒上，可以進一步的減小積碳效應發生，隨著C的摻雜量增加，會進一步的改變比表面積(234.9-268.6 m<sup>2</sup>/g)與孔隙結構(0.48-0.66 cm<sup>3</sup>/g)，而在對甲苯之光催化反應上則可以有效提升P-N光觸媒之催化能力，於2%、5%、10%的C摻雜上，以10%C摻雜製備之Ni-Pt-C/TNT於50min反應後仍可達75%以上之去除效率。

## 參考文獻

- [1] J.M. Samet, F. Dominici, F.C. Curriero, I. Coursac, S.L. Zeger, *The New England journal of medicine* 343 (2000) 1742.
- [2] S.M. Almeida, C.A. Pio, M.C. Freitas, M.A. Reis, M.A. Trancoso, *Atmo. Environ.* 39 (2005) 3127.
- [3] J. H. Seinfeld, S.N. Pandis, Wiley-Interscience, New York (1998) 700.
- [4] B. Kim, D. Kim, D. Cho, S. Cho, *Chemosphere*, 52 (2003) 277.
- [5] J.C.S. Wu, Z.A. Lin, F.M. Tsai, J.W. Pan, *Catal. Today* 63 (2000) 419.
- [6] S.C. Kim, *Hazard. Mater.* B91 (2002) 285.
- [7] M.J. Vass, V. Georgescu, *Catal. Today* 29 (1996) 463.
- [8] K.T. Chuang, B. Zhou, S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1680.
- [9] M. Moràn-Pined, S. Castillo, T. López, R.G. Cordero-Borboa, O. Novaro, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 79.
- [10] T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 287.
- [11] M.L. Toebes, J.A. van Dillen, K.P. de Jong, *A Chem.* 173 (2001) 75.
- [12] 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.
- [13] A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Appl. Catal. B* 22 (1999) 215.
- [14] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Appl. Catal. A* 263 (2004) 11.
- [15] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata. *Chem Lett* (1992) 1953.
- [16] G.J. Kim, D.S. Cho, K.H. Kim. *Catal Lett* 28 (1994) 41.
- [17] B.Q. Xu, J.M. Wei, Y.T. Yu. *J Phys Chem B* 107 (2003) 5203.
- [18] A.J. van Dillen, R.J.A.M. TerJrde, K.P. Jong. *J Catal* 216 (2003) 257.
- [19] E.K. Poels, J.G. Dekker, W.A. van Leeuwen. *Stud Surf Sci Catal* 63 (1991) 205.
- [20] J.M. Tseng, C.P. Huang, *Water Sci. &Tech.*, 23, (1991) 377.
- [21] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Re.*, 95 (1995) 69.
- [22] S. Fukuzawa, K.M. Sancier, T. Kwan, T. J. Catal., 11 (1968) 364.
- [23] U. Diebold, *Sur. Sci. Rep.*, 48 (2003) 53.
- [24] H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo, *Res. Chem. Inter.*, 20 (1994) 815.
- [25] J.C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P.K. Wong, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 2296.
- [26] 吳榮宗, 工業觸媒概論, 37 (1985) 247。
- [27] C.D. Jaeger, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 3146.
- [28] X. Song, H. Tao, L. Chen, Y. Sun, *Materials Letters*, 116 (2014) 265.
- [29] P. Malathy, K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, *Ceramics International*, 40

- (2014) 101.
- [30] H.R. Mardani, M. Forouzani, M. Ziari, P. Biparva, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141 (2015) 27.
- [31] Y. Liu, Z. Wang, W. Fan, Z. Geng, L. Feng, *Ceramics International*, 40 (2014) 3887.
- [32] Y. Lin, Z. Jiang, C. Zhu, X. Hu, X. Zhang, H. Zhu, J. Fan, S. Hsien, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143 (2013) 38.
- [33] J. Dua, G. Zhao, Y. Shi, H. Yanga, Y. Li, G. Zhu, Y. Mao, R. Sa, W. Wang, *Applied Surface Science*, 273 (2013) 278.
- [34] Y.M. Dai, C.Y. Lu, Y.T. Pan, *Ceramics International*, 42 (2016) 7993.
- [35] Y. Li, S. Zhang, Q. Yu, W. Yin, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 9254.
- [36] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, C. Yuan, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4170.
- [37] D. Liu, Z.S. Wu, F. Tian, B.C. Ye, Y.B. Tong, *Journal of Alloys and Compounds*, 676 (2016) 489.
- [38] C.J. Chen, C.H. Liao, K.C. Hsu, Y.T. Wu, J.C.S. Wu, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1307.
- [39] S. Chen, S. Zhang, W. Liu, W. Zhao, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 320.
- [40] J. Du, G. Zhao, H. Pang, Y. Qian, H. Liu, D.J. Kang, *Mater. Lett.* 93 (2013) 419.
- [41] R. López, R. Gómez, M.E. Llanos, *Catal. Today* 148 (2009) 103.
- [42] J. Yang, S. Cui, J. Qiao, H. Lian, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 395 (2014) 42.
- [43] C. Liu, C. Cao, X. Luo, S. Luo, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 319.
- [44] Z.J. Anna, Z. Adriana, *Catal. Today* 230 (2014) 104.
- [45] 尹邦躍, “奈米時代”, 五南圖書出版股份有限公司, 台北市 (2003)。
- [46] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima. *J macro scienc part A: chem* 13 (1979) 727.
- [47] L.K. Kurihara, G.M. Chow, P.E. Schoen. *NanoStructured Mater* 5 (1995) 607.
- [48] G. Carotenuto. *Appl Organ Chem* 15 (2001) 344.
- [49] M. Kingston, L. B. Jassie, American Chemical Society, Washington DC, 1988.
- [50] 陳熹棣編譯, “高週波基礎理論與應用/淬火.微波加熱電漿.超音波加工”, 全華科技圖書股份有限公司, 台北市 (1995)。
- [51] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* 11 (1999) 15.
- [52] B.D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. T. Yan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281.
- [53] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, *Chemical Physics Letters* 365 (2002) 427.
- [54] 蕭宏, 半導體製程技術導論, 台灣培生教育出版(2002)。
- [55] W. Raina, R. Vithaya, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3298.
- [56] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V.

- Kshyakin, J. Baran, *J. Luminescence*, 166 (2015) 253.
- [57] H. Wang, G. Yi, M. Tan, X. Zu, H. Luo, X. Jiang, *Material Letters*, 148 (2015) 5.
- [58] R.A. Spurr, H. Myers, *Analytical Chemistry*, 29 (1957) 760.
- [59] Y. Gao, H. Wang, J. Wu, R. Zhao, Y. Lu, B. Xin, *Applied Surface Science*, 294 (2014) 36.
- [60] B. Hasa, E. Kalamaras, E.I. Papaioannou, L. Sygellou, A. Katsaounis, *International Journal of Hydrogen Energys*, 38 (2013) 15395.
- [61] L. Li, B. Cheng, Y. Wang, J. Yu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 449 (2015) 115.
- [62] J.H. Lee, S. Kim, S. Park, M. Kanga, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1768.
- [63] M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, H. Alias, *Appl. Sur. Sci.* 389 (2016) 46.
- [64] P.N. Paulino, V.M.M. Salim, N.S. Resende, *Appl. Catal. B: Environ.* 185 (2016) 362.
- [65] Z. Zhang, Z. Wang, S.-W. Cao, C. Xue, *J. Phys., Chem. C* 117 (2013) 25939.
- [66] F. Dong, T. Xiong, Y. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, X. Feng, Z. Wu, *Chem. Commun.* 50 (2014) 10386.
- [67] Y. Wang, J. Chen, L. Chen, Y.-B. Chen, L.-M. Wu, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 1578.

## 科技部補助專題研究計畫出席國際學術會議心得報告

日期：106 年 3 月 31 日

計畫編號	MOST 102-2221-E-040-011-MY3		
計畫名稱	製備金屬/奈米鈦管 P-N 複合光觸媒及其對氣狀污染物之催化活性及施體能階之研究		
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專任副教授
會議時間	105 年 11 月 6 日至 105 年 11 月 10 日	會議地點	Kaohsiung, Taiwan
會議名稱	(中文)第九屆國際環境科學與工程的挑戰研討會 (英文) The ninth annual conference on the challenges in environment science and engineering		
發表題目	(中文) 探討不同氣體鍛燒製備之 Ni-Pt/TNT 光觸媒對甲苯之去除效率 (英文) Synthesis of Ni-Pt/TNT photocatalysts for toluene removal: Effect of different calcined atmospheres		

### 一、參加會議經過

CESE2016為第九屆研討會於2016年11月6日至11月10日於高雄漢來大飯店舉行，本次會議由高雄海洋科技大學主辦，高雄市政府協辦，議程分為五大主題，分別為「Application of Membrane Technology & Nano Technology」、「Water & Wastewater: Pollution Prevention & Treatment」、「Resources & Wastes: Management and Recovery of Materials and Energy」、「Air Pollution: Prevention and Treatment」與「Sustainable Catchments & Renewable Energy」等，本次會議為11月6日報到，於11月7日開幕，於會議中，主辦單位高雄海洋大學代理校長呂教授，特別對CESE創辦人Jega V. Jegatheesa教授贈禮致意，感謝其對環境工程學界之貢獻，於11月7日至11月9日參與論文發表，於11月9日口頭報告「Synthesis of Ni-Pt/TNT photocatalysts for toluene removal: Effect of different calcined atmospheres」，11月10日大會則安排參訪行程，參訪「澄清湖淨水場」，與會的國家包含美國、澳州、印度、荷蘭、中國、日本、韓國、馬來西亞等共17國家，以中國、澳州、台灣、為主，共發表近300篇之論文。

### 二、與會心得

CESE研討會於2008年，由Jega V. Jegatheesa教授所發起，本次會議首次移師高雄舉辦，邀起了多位國

際知名在環境工程領域見長的專家學者，Chin-Pao Huang, Ashok Pandey, Piet Lens, Huu Hao Ngo, Dionysios Dionysiou, C. Visvanathan, Guohua Chen等六位學者，其中比較有收獲的為在觸媒應用、水處理與生質能源等方面，「Recent Advances in Catalytic-Electrochemical and Photo-electrochemical Reactions for Water Purification and Beyond」，「Titanium Dioxide-Based Nanostructured Heterojunctions for Photoelectrochemical Applications」，「Role of Advanced Oxidation Processes for Water Treatment and Reuse」與「Biomass to fuels and chemicals: Bioconversion of rice straw of biobutanol」，由本次的論文發表，可以發現今年會議之主題著重在水資源處理、廢棄物管理能源再利用等方面，藉由會議之參與，與與會學者的相互討論交流，對環境科技之發展與應用有更進一步的認識，在光觸媒之研究開發上，未來可以朝水資源再生處理、固碳再生能源等方向著手，在反應上更可以進一步的結合不同材料與搭配電化學、超聲波等作用提升光觸媒之反應效率與應用領域，除此，該如何有效的進行回收處理亦是發展的方向之一。

### 三、發表論文全文或摘要

TiO<sub>2</sub> nanotube (TNT) has been prepared with large specific surface area for photocatalytic reaction. In order to improve the activity of TNT under visible light irradiation, TNT has been modified as a P-N junction photocatalyst with Ni and Pt doped by microwave assisted polyol method. After the polyol process, the catalysts were calcined at different atmospheres (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and air). The size and dispersion of metal particles were observed by Transmission Electron Microscopy (TEM). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the chemical states of the metals after calcined. The valence band energy region of the catalyst was measured by using Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS). In order to study the photocatalytic activity, a gas pollutant – toluene was chosen as a reactant to study the toluene removal efficiency over Ni-Pt/TNT photocatalyst.

Keywords: TiO<sub>2</sub> nanotube, Toluene, Calcination, Photocatalytic reaction

### 四、建議

感謝國科會給予經費上的補助，讓後學有機會參與此次在國內舉辦的國際研討會，讓後學對環境科技領域之發展透過此次會議的交流，獲得更多寶貴的經驗與知識，對日後研究之規劃與計畫有更清晰的方向，本次會議邀請環境相關領域知名的專家學者進行演講，獲益良多，日後舉辦相關之國際研討會也可以參照本次會議之舉行，邀請知名之專家學者與會，藉此提升我國在環境相關議題上之能見度與影響力，進而加強各國相關之學術交流，提升我國在環境科技領域之發展，以發展新穎高效之技術解決目前所面臨之環境問題，提升產業競爭力。

### 五、攜回資料名稱及內容

共攜回研討會論文集一本與會證書。

### 六、其他

1. 鼓勵參與國際會議
2. 跨領域之結合可以有效提升環境科技領域之發展

# 科技部補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2017/03/30

科技部補助計畫	計畫名稱: 製備金屬/奈米鈦管P-N複合光觸媒及其對氣狀污染物之催化活性及施體能階之研究
	計畫主持人: 盧啟元
	計畫編號: 102-2221-E-040-011-MY3      學門領域: 環境工程
無研發成果推廣資料	

102年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：盧啟元			計畫編號：102-2221-E-040-011-MY3			
計畫名稱：製備金屬/奈米鈦管P-N複合光觸媒及其對氣狀污染物之催化活性及施體能階之研究						
成果項目		量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)		
國內	學術性論文	期刊論文	0	篇	1. 盧啟元*, 游子毅 (2016)。探討以不同氣體進行鍛燒合成Ni-Pt/TNT光觸媒對甲苯去除 效果之影響-XPS與PL探討。2016 空氣汙染控制技術研討會。 2. 盧啟元*, 游子毅 (2015)。自製M-Pt/TNT 複合觸媒光催化去除空氣污染物。2015 空氣汙染控制技術研討會。 3. 楊喻婷, 陳佩均, 陳逸仁, 盧啟元* (2014)。探討自製Ag/TNT光觸媒對亞甲基藍之光催化去除效率。2014廢水處理技術研討會。 4. 江明融, 馬振瑜, 盧啟元* (2014)。探討自製多孔結構之矽鈦光觸媒去除亞甲基藍之研究。2014廢水處理技術研討會。 5. 游子毅, 黃映璇, 盧啟元* (2014)。評估Cu/P25 對一氧化碳於不同反應條件下之去除效率。2014空氣汙染控制技術研討會。	
		研討會論文	5			
		專書	0			本
		專書論文	0			章
		技術報告	0			篇
		其他	0			篇
		智慧財產權及成果	專利權			發明專利
				已獲得	0	
	新型/設計專利				0	
	商標權			0	件	
	營業秘密			0		
	積體電路電路布局權			0		
	著作權			0		
品種權			0			
其他			0			
技術移轉	件數		0	件		
	收入		0	千元		
國外	學術性論文	期刊論文	2	篇	1. Y. M. Dai, C. Y. Lu*, C. J. Chang (2016). Catalytic activity of	

					mesoporous Ni/CNT, Ni/SBA-15 and (Cu, Ca, Mg, Mn, Co)-Ni/SBA-15 catalysts for CO2 reforming of CH4. RSC Advances, 6, 73887-73896. (SCI) (I.F. = 3.289) 2. Y. M. Dai, C. Y. Lu*, Y. T. Pan (2016). Evaluating the photocatalytic activity of Pt/TNT film catalyst. Ceramics International, 42, pp7993-7999. (SCI) (I.F. = 2.758)
	研討會論文		4		1. Z. Y. You, C. Y. Lu* (2016). Synthesis of Ni-Pt/TNT photocatalysts for toluene removal: Effect of different calcined atmospheres on the ratio of Anatase/Rutile. CESE 2016. 2. Z. Y. You, C. Y. Lu* (2015). Preparation of P-N junction Metal/TNT and Their Photocatalytic Activities on the Removal of CO. 2nd International Conference on Engineering and Natural Science. 3. Y. T. Yang, Y. Chang, Y. N. Tu, C. Y. Lu* (2014). Study the photocatalytic removal efficiencies on E. coli and Methylene blue over the silver modified TiO2 catalyst. The 9th International Forum on Advanced Materials Science and Technology. 4. Z. Y. You, Y. K. Chuang, C. Y. Lu* (2014). Evaluating the photocatalytic activity on CO oxidation over Ni/TNT catalyst prepared by the microwave assisted polyol process. The 9th International Forum on Advanced Materials Science and Technology.
	專書		0	本	
	專書論文		0	章	
	技術報告		0	篇	
	其他		0	篇	
智慧財產權及成果	專利權	發明專利	申請中	0	件
			已獲得	0	
		新型/設計專利		0	
	商標權			0	
	營業秘密			0	

		積體電路電路布局權	0		
		著作權	0		
		品種權	0		
		其他	0		
	技術移轉	件數	0	件	
		收入	0	千元	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次	游子毅
		碩士生	1		
		博士生	0		
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
其他成果 (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>透過本研究之參與除了可以對光催化之反應機制、P-N junction、光催化反應之優缺與光催化研究未來之發展方向有更完整的了解外，也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，預期將有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。對於參與本研究計畫之工作人員（兼任研究助理），經由執行計畫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、氣相層析儀線上採樣分析，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)各項分析儀器數據探討與比較之能力及(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環工碩士研究所，日後對環境相關領域之研究將有所貢獻。</p>			

## 科技部補助專題研究計畫成果自評表

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（簡要敘述成果是否具有政策應用參考價值及具影響公共利益之重大發現）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（請於其他欄註明專利及技轉之證號、合約、申請及洽談等詳細資訊）

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200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）

1本研究每年皆會將成果發表於國內研討會(環工年會)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微波輔助多元醇法以製備TNT，M(Cu、Co、Ni、Sn)/TNT，M(Cu、Co、Ni、Sn)-Pt/TNT與Ni-Pt-C/TNT等P-N複合光觸媒，實驗結果符合預期之目標規劃，成功以微波輔助多元醇製備出P-N複合光觸媒，在以連續式反應器進行之氣狀污染物光催化去除反應上，對CO及甲苯有較佳之去除效果，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、紫外光-可見光擴散反射光譜儀、螢光激發光譜儀、元素分析、X射線光電子能譜儀與微波合成反應器等；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。

4. 主要發現

本研究具有政策應用參考價值： 否  是，建議提供機關

（勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關）

本研究具影響公共利益之重大發現： 否  是

說明：（以150字為限）