

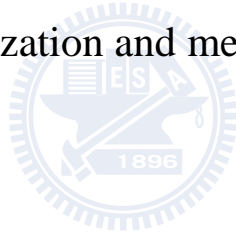
國立交通大學
環境工程研究所

博士論文

新型二氧化鈦/零價鐵複合材料作為水處理藥劑之研發:

製備、特性與反應機制探討

A novel TiO_2/Fe^0 composite as water treatment chemical:
its synthesis, characterization and mechanism of photocatalysis



研究生：謝文彬

指導教授：黃志彬 博士

中華民國 九十八年 七月

新型二氧化鈦/零價鐵複合材料作為水處理藥劑之研發:

製備、特性與反應機制探討

研究生：謝文彬

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

零價鐵與二氧化鈦已被廣泛應用於還原與氧化有機污染物，零價鐵之主要限制為長期操作後，表面包覆氫氧化鐵氧化層，使得還原力變弱，二氧化鈦應用之主要限制為電子與電洞再回覆現象。本研究擬以二氧化鈦產生之標準電位差(-0.2 to 3.0 eV)延緩零價鐵表面氧化層之快速形成，並利用鐵為電子接受者，延緩二氧化鈦電子與電洞再回覆現象，依此理論開發新型奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)作為水處理藥劑。本論文包括NTFC之製備、NTFC處理雙偶氮染料 (Acid Black-24, AB-24)、利用共反應法UV/NTFC/ H_2O_2 提升總有機碳之去除、冷陰極管(CCFL)與可見光發光二極體(VIS-LED)作為光源之測試、並探討NTFC反應機制與AB-24降解之機制。

本研究首先以新穎方式合成中性二氧化鈦及以改良方式合成零價鐵，並將中性二氧化鈦沉積於零價鐵表面，形成NTFC。以表面分析得知，NTFC為帶有部分核-殼式之奈米級二氧化鈦與零價鐵之複合材料，其晶相為Anatase，具有高表面積與微孔洞結構。NTFC具有好的複合強度，故不易於反應中脫落，並可利用磁鐵回收再利用。

NTFC可以有效處理水中高色度偶氮染料，於本研究條件下NTFC製備之最佳二氧化鈦與零價鐵之比例為1:10，最適pH範圍為3-7，NTFC為可見光

可激發之材料，並且可結合CCFL與LED燈源。NTFC更可結合 H_2O_2 成UV/NTFC/ H_2O_2 共反應系統，第一段以零價鐵去除高色度廢水之色度，第二段以UV/ H_2O_2 處理TOC，此兩階段反應可以同時解決高色度含有機碳廢水之問題。

經由電子順磁共振光譜(EPR)與電化學分析法(EIA)證實，NTFC確實可以延緩零價鐵表面氧化與二氧化鈦再回覆現象，並且可以維持反應系統之二價鐵高濃度及產生雙氧水與自由基進行Fenton反應，進而形成 TiO_2 結合奈米核-殼材料(TiO_2 -iron oxide/ Fe^0 core-shell)。本研究提出之NTFC作用機制有三階段:第一階段為強還原反應，第二階段為氧化反應，第三階段為核-殼效應與賈法尼電池效應。本研究並測出NTFC處理含AB-24廢水的中間產物，進一步證實NTFC之作用機制。一開始主要為N=N斷鍵造成發色團與助色團快速脫色，將AB-24分解成小分子有機物，未進一步礦化之有磺酸與N=N官能基之分子，則吸附於零價鐵表面。

關鍵字：可見光奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料、偶氮染料、二氧化鈦、零價鐵

A novel TiO_2/Fe^0 composite as water treatment chemical:
its synthesis, characterization and mechanism of photocatalysis

Student: Wen-Pin Hsieh

Advisor: Chihpin Huang

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Zerovalent iron (ZVI) and titanium dioxide (TiO_2) have been considered potent reagents in the degradation of organic pollutants. However, the diminishing reactivity with time has obstructed their wide applications, due to the building-up of oxide layer on the surface of ZVI and the electron-hole recombination in TiO_2 . This study proposed to use the reduction potential of photocatalytic TiO_2 (-0.2 to 3.0 eV) to retard the formation of the surface oxide layer and to retard the electron-hole recombination phenomena in TiO_2 . By this theory, a novel TiO_2/Fe^0 composite (NTFC) has been developed.

This study is comprised of the synthesis of the NTFC, the testing and optimization of NTFC reactivity efficiency by using Acid Black-24 (AB-24) as the target compound, the enhanced degradation of TOC by the compound UV/NTFC/ H_2O_2 system, the choice of light source in the UV/VIS/NTFC system, and the mechanisms of NTFC.

The nanoscaled neutral TiO_2 sol and nanoscaled zerovalent irons (nZVI) were prepared separately. Surface characterization confirmed that the NTFC is a composite of TiO_2 and ZVI with partial core shell structure. The composite is with high specific surface area and microporous structure, with strong binding between TiO_2 and ZVI. Moreover, The NTFC which has good strong binding

structure strength can be recycled by magnets.

Results showed that NTFC was highly efficient in degrading AB-24. The NTFC of highest reactivity was obtained when the TiO_2 and Fe^0 ratio was 1 to 10. And the optimal pH for reaction was discovered between 3 and 7. Experimental result with color removal of AB-24 showed that the NTFC can be excited by visible lights with the possibility of combining cold cathode fluorescent light (CCFL) and light emitted diode (LED). Tests by the combined UV/NTFC/ H_2O_2 system indicated that the color of the AB-24 containing wastewater was removed by the Fe^0 in the beginning and the TOC was degraded by UV/ H_2O_2 .

The results from the analysis of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed that the NTFC can retard the formation of the oxide layers on the Fe^0 and the recombination of electron-hole in TiO_2 . High concentration of ferrous ions can be maintained in the reaction, and the hydrogen peroxide and free radicals can be produced resulting in Fenton reaction. The TiO_2 -iron oxide/ Fe^0 core shell was formed, which resulted in the adsorption of pollutants and the Galvanic cell effect. The mechanism of NTFC reaction can be summarized as: (1) strong reduction in the first stage, (2) oxidation in the second stage, (3) adsorption on the core-shell and Galvanic cell effect in the final stage. The reaction of AB-24 in the NTFC began with the $\text{N}=\text{N}$ bonds breaking which released the chromophores and auxochromic groups and resulted in decoloration. The moieties from AB-24 bond breaking containing functional groups such as sulfonic acid and $\text{N}=\text{N}$ bonds were adsorbed on the surface of Fe^0 ready for further treatment.

Keywords: Titanium dioxide (TiO_2), zerovalent iron (ZVI), NTFC, azo dye

目錄

摘要.....	I
Abstract	III
目錄.....	VIII
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 前言.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-2 研究目的與研究內容.....	2
第二章 文獻回顧.....	5
2-1 水中零價鐵作用原理與反應機制.....	5
2-2 零價鐵之應用及使用限制與解決之方式.....	6
2-3 水光觸媒半導體之原理與反應機制.....	14
2-4 光觸媒應用與使用限制.....	14
2-5 水中二氧化鈦結合鐵金屬之應用.....	18
第三章 研究方法及實驗材料.....	23
3-1 實驗材料.....	24
3-1-1 奈米材料製備.....	24
3-1-1-1 奈米級零價鐵顆粒製備（共沉澱還原法）.....	24
3-1-1-2 低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦 sol-gel 之製備.....	24

3-1-1-3 NTFC 之製備	26
3-1-2 含 Acid Black 24 水樣之配製	27
3-2 分析方法	27
3-2-1 過氧化氫定性與定量	27
3-2-2 二價鐵、三價鐵濃度分析	27
3-2-3 總有機碳分析 (Total organic carbon, TOC)	27
3-2-4 Fast Blue BB 比色法定量 OH· 之定量	28
3-2-5 NTFC 氧化層分析	29
3-2-6 NTFC 防腐蝕能力分析	29
3-2-7 NTFC 未成對電子分析	30
3-2-8 NTFC 處理 AB-24 反應產物分析	31
3-3 實驗設備	31
第四章 奈米級 TiO ₂ 與零價鐵複合材料之特性分析	35
4-1 二氧化鈦/零價鐵複合材料之物化特性	35
4-2 NTFC 顆粒粒徑表面積與表面型態	36
4-3 XRD 晶相分析	43
4-4 NTFC 複合強度測試	43
4-5 小結	43
第五章 奈米級 TiO ₂ 與零價鐵複合材料之效能測試及反應之最佳化	46

5-1 NTFC 效能測試	46
5-2 TiO ₂ /零價鐵配比與 pH 對 NTFC 效能之影響.....	47
5-3 奈米級 NTFC 複合材料劑量效能評估	52
5-4 奈米級 NTFC 複合材料結合 UV/H ₂ O ₂ 處理總有機碳.....	55
5-5 NTFC 之能隙間距與可見光催化之應用	57
5-6 小結.....	61
第六章 NTFC 之反應機制.....	62
6-1 二價鐵與三價鐵生成濃度之影響	62
6-2 NTFC 系統內 H ₂ O ₂ 與 OH 自由基之變化	67
6-3 nZVI 與 NTFC 使用週期效能評估.....	76
6-4 以電化學方法監測鐵腐蝕速率.....	80
6-5 以 EPR 方法分析 Fe ⁰ 、中性 TiO ₂ 、NTFC 未成對電子強度變化....	80
6-6 NTFC 處理 AB-24 之反應產物	80
6-7 AB-24 反應後 NTFC 表面官能基變化.....	89
6-8 小結.....	93
第七章 結論與建議.....	94
7-1 結論.....	94
7-2 建議.....	95
參考文獻.....	97

表目錄

表 3-1 偶氮染料 Acid Black 24 基本性質	28
表 3-2 高效能液相層析儀之設備及操作條件	32
表 3-3 黑燈管、CCFL 與 LED 基本規格.....	34
表 4-1 二氧化鈦/零價鐵複合材料(NTFC)物化特性	38
表 4-2 以感應式電漿質譜儀分析 Ti 與鐵濃度	45
表 5-1 不同配比之 NTFC 之吸收峰與能隙表	59
表 6-1 NTFC 處理偶氮染料 AB-24 之產物	87
表 6-2 NTFC 處理 AB-24 生成之化學物質與特性吸收峰	91
表 6-3 處理 AB-24 後之 NTFC 表面元素比例	92



圖目錄

圖 2-1 鐵氧化物之柏爾巴克圖，鐵型態於不同 pH 之氧化還原電位變化	8
圖 2-2 零價鐵之 core-shell 結構.....	11
圖 2-3 Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ core-shell 賈法尼自發電池效應示意圖.....	12
圖 2-4 零價鐵氧化產生自由基化學反應示意圖	12
圖 2-5 TiO ₂ 於光激發下之電子電洞作用機制	17
圖 2-6 貴金屬於 TiO ₂ 表面進行催化氫解反應示意圖	19
圖 2-7 二氧化鈦與零價鐵相對標準氫電極電位示意圖	22
圖 3-1 研究架構.....	23
圖 3-2 奈米級零價鐵顆粒製備之製備流程	25
圖 3-3 奈米中性 TiO ₂ -sol 製備流程.....	25
圖 3-4 NTFC 之製備流程圖	26
圖 3-5 UV/VIS/ NTFC 光催化反應器系統.....	26
圖 3-6 UV/VIS/ NTFC 光催化反應器系統組成.....	26
圖 4-1 NTFC 之表面元素成分以 XPS 分析.....	37
圖 4-2 nZVI、TiO ₂ 和 NTFC 粒徑分佈 NTFC 之表面元素成分以 XPS 分析	37
圖 4-3 nZVI 和 NTFC 表面型態之 SEM 顯微圖像與表面元素組成.....	41
圖 4-4 nZVI、TiO ₂ 和 NTFC 之 TEM 顯微圖像.....	42

圖 4-5 nZVI、TiO ₂ 和 NTFC 晶相與晶型結構以 XRD 繞射分析.....	44
圖 5-1 微米級 Fe ⁰ 、中性 TiO ₂ 、nZVI 與 NTFC 去除 AB-24 水樣隨時間之 變化	48
圖 5-2 TiO ₂ 與零價鐵/氧化鐵於 pH 7 相對標準氫電極電位圖	49
圖 5-3 不同配比之 TiO ₂ /零價鐵去除 AB-24 隨時間之變化.....	50
圖 5-4 溶液初始 pH 值對 NTFC 去除 AB-24 隨時間之變化.....	51
圖 5-5 不同 NTFC 劑量處理高色度 AB-24 水樣隨時間之變化	53
圖 5-6 不同 NTFC 劑量處理高有機物 AB-24 水樣隨時間變化	54
圖 5-7 NTFC 結合 UV/H ₂ O ₂ 去除水中總有機碳隨時間之變化	56
圖 5-8 不同配比之 NTFC 於不同波長下之全反射光譜	59
圖 5-9 可見光激發 NTFC 去除 AB-24 隨時間之變化	60
圖 6-1 溶液初始 pH 值對於 nZVI 釋出鐵離子濃度隨時間之變化.....	64
圖 6-2 nZVI 與 NTFC 於水系統中之二價鐵與三價鐵濃度於不同時間之變化	66
圖 6-3 nZVI 與 NTFC 系統中生成 H ₂ O ₂ 濃度隨時間之變化	68
圖 6-4 nZVI 與 NTFC 系統中生成 OH· 濃度隨時間之變化	69
圖 6-5 NTFC 於 UVA 照射下不同參數隨時間之變化.....	71
圖 6-6 NTFC 反應機制推導示意圖	74
圖 6-7 nZVI 與 NTFC 去除 AB-24 之循環週期與穩定性.....	77
圖 6-8 零價鐵與 NTFC 縱深元素分佈	78

圖 6-9 奈米 TiO_2 沉積核-殼複合材料示意圖.....	79
圖 6-10 以 Tafel 分析 nZVI 與 NTFC 表面腐蝕速率與電子勢能之變化.....	81
圖 6-11 nZVI 與 NTFC 於自然環境放置一星期下外表氧化變化結果.....	82
圖 6-12 放置於自然環境下一星期後 nZVI 與 NTFC 處理 AB-24 之效能隨時間之變化.....	83
圖 6-13 TiO_2 與 NTFC 未成對電子強度於不同微波訊號之變化.....	85
圖 6-14 處理 AB-24 反應前後之 NTFC 表面官能基隨不同掃描光譜之變化.....	91
圖 6-15 處理 AB-24 後之 NTFC 表面元素分佈以電子探測光顯微(EPMA)分析.....	92



第一章 前言

1-1 研究緣起

奈米級二氧化鈦(nanoscale titanium dioxide, TiO_2)光觸媒與奈米級零價鐵(nanoscale zerovalent iron; nZVI)技術處理環境污染物多年來已受到廣大重視。 TiO_2 具有氧化與還原特性且不會產生二次環境污染，因此，適用於處理許多環境污染物如苯環類污染物，含氯污染物及環境荷爾蒙等有機物。 TiO_2 應用的主要限制為污染物沉積於表面導致氧化效能被限制;另一方面， TiO_2 需要紫外光($< 365 \text{ nm}$)之激發，在紫外光激發之過程中， TiO_2 之價帶(Valence band)電子(e^-)躍遷至傳導帶(conduction band)而留下一空軌域，形成電洞(h^+)，由於電子與電洞對(electron/electron-hole pair)呈不穩定狀態，造成傳導帶電子再回覆至價帶填補電洞，產生電子與電洞再回覆現象(electron/electron-hole recombination)，使得電子與電洞無法有效產生氧化與還原催化效應。因此如何防止或延緩電子與電洞再回覆現象為許多研究之重點，如能克服此障礙，將可增加 TiO_2 光觸媒效率與應用性。

零價鐵具有強還原作用可以處理許多環境污染物如有機氯及金屬，已有許多實場整治成功案例，近年來零價鐵發展至核-殼式零價鐵，利用核(零價鐵)-殼(氧化鐵)。其反應機制以氧化鐵先吸附於表面，再利用內層零價鐵電子傳遞處理污染物。有研究亦發現此核-殼式氧化鐵具有自發性電子的效應，並且可產生氧化反應。但是上述反應皆會因為零價鐵表面產生氧化鐵物沉積而導致還原效能降低，因此許多研究致力於改善零價鐵表面氧化，以延長零價鐵使用壽命之方法。

有鑑於此，本研究提出奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)，希望能改善零價鐵與二氧化鈦使用之限制。其理論基礎為，零價鐵產生氧化反應時，形成二價鐵(Fe^{2+})與三價鐵(Fe^{3+})，當 TiO_2 經由紫外光激發後 valence band 電子(e^-)躍遷至 conduction band (h^+)，此時二氧化鈦產生之電子勢能電位為-0.2 至 3.0 eV。因為三價鐵還原至二價鐵($\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) 所需電位為 $E^\circ = +0.771$ ，二價鐵還原至零價鐵($\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$)所需電位為 $E^\circ = -0.440$ ， TiO_2 經由紫外光激發後產生之電位足以使三價鐵(Fe^{3+})還原至二價鐵(Fe^{2+})，因此可減緩零價鐵表面氧化態之生成，而使得零價鐵使用時間增長。同時，零價鐵氧化反應會釋出電子，若能將零價鐵與二氧化鈦複合成單一材料，二氧化鈦受紫外光激發之電子與零價鐵形成電子迴路導引至零價鐵表面，將減緩 TiO_2 之電子回到 conduction band 的機率，使得 valence band 電洞與 conduction band 電子對較穩定，將可以減緩 TiO_2 再回覆現象。

1-2 研究目的與研究內容

本研究目的為開發二氧化鈦/奈米級零價鐵複合材料(NTFC)，作為水處理氧化與還原之藥劑。並以 NTFC 處理高色度與生物難分解之偶氮染料作為效能測試對象。研究中以電化學方式證明二氧化鈦可以延緩零價鐵表面氧化物沉積，以 EPR 證明零價鐵可延緩二氧化鈦再回覆現象，並探討 NTFC 之應用性與回收再利用性，最終探討 VIS-NTFC 新式材料之反應機制：

研究項目區分為八項，包括 (1)開發新式高表面積具磁性之 NTFC 奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料，並鑑定 NTFC 之物理與化學特性，(2) NTFC 處理含 AB-24 偶氮染料廢水效能測試與複合強度之評估，(3)以電化學方式

測試 TiO₂ 延緩零價鐵表面氧化防腐能力，(4)測試零價鐵延緩 TiO₂ 電子與電洞再回覆現象，(5)以結合共反應 UV/H₂O₂/NTFC 處理含高有機物廢水，(6) NTFC 能隙分析及以可見光 CCFL 與 LED 為激發 NTFC 光源之測試評估，(7) 分析建立 NTFC 未成對電子數強度、Fast Blue BB 比色法定量 OH· 濃度測定，(8) NTFC 反應機制與反應產物推估。

本論文中第二章主要探討關於此研究之相關國內外研究之問題與現況，包含零價鐵作用反應機制原理，零價鐵之應用及使用限制，光觸媒半導體之反應機制與原理，光觸媒應用與使用限制，以及二氧化鈦結合鐵金屬之應用。

第三章主要為本研究所使用實驗設備、材料、儀器與合成 NTFC 方法，內容包含如下：實驗項目，實驗設備與分析儀器，實驗方法，分析儀器。

第四章到第六章為研究結果與討論，第四章主要探討零價鐵與中性二氧化鈦及 NTFC 複合材料之合成方法與合成比例，並以表面分析儀器如(XPS、TEM、XRD、EPR、EIA)分析所合成之材料表面物、化特性與合成品質。

第五章為 NTFC 之效能測試。包含不同 Ti/Fe⁰ 比例之 NTFC 處理 AB-24 之效能評估，不同 pH 環境對 NTFC 之影響，並與其他奈米級材料或傳統材料之效能比較。由於複合材料容易因為外力而脫離，所以本研究將討論 NTFC 之複合強度。由於零價鐵金屬對於水中

總有機物去除能力較弱，本研究並討論結合共反應法 UV/NTFC/H₂O₂ 提升 NTFC 去除水中總有機碳之效能。將探討 NTFC 於不同比例下其能隙大小，並測試其以可見光(VIS-CCFL 與 VIS-LED)為激發源之效能，做為未來模組反應器之參考。

第六章為 NTFC 反應機制之推導與證明及 AB-24 反應產物之探討。以電化學方式驗證藉由二氧化鈦產生之標準電位可延緩零價鐵之表面氧化並維持二價鐵濃度。本章討論以 EPR 與 Fast BB dye 方式測量未成對電子與自由基相對量，並由 NTFC 於反應過程中之參數監測推測之反應機制。NTFC 處理偶氮染料之產物以 LC/MS/MS 分析，並以 FTIR 與 EPMA 結果探討反應後 NTFC 表面吸附之物質。



第七章為本研究之結論與建議。

第二章 文獻回顧

奈米級零價鐵與二氧化鈦為國內位研究之重點，本章節主要探討關於此研究之相關國內外研究之問題與現況，包含零價鐵作用反應機制原理，零價鐵之應用及使用限制，光觸媒半導體之反應機制與原理，光觸媒應用與使用限制，以及二氧化鈦結合鐵金屬之應用。

2-1 水中零價鐵作用原理與反應機制

零價鐵(zero-valent iron)金屬微粒用來吸附催化分解水中的毒性物質，是近年來受廣泛研究的主題^(Zhang et al., 1998; Lien et al., 1999)。其主要原因是此處理技術具經濟、方便及可直接加入廢水中處理污染物等優點，且較不易產生二次污染。但其缺點是吸附催化反應之反應速率較慢，同時受限於所使用的零價金屬種類及微粒吸附表面積。Matheson et al. (1994)指出，在厭氧狀態之 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 系統中，零價鐵還原鹵化碳水化合物之反應機制主要有三種：1. 在零價鐵表面直接發生電子轉移現象，2. 零價鐵生鏽(氧化反應)產生二價鐵離子(Fe^{2+})而發生之還原反應，及3. 在厭氧反應系統中， H_2O 還原成 H_2 ，再與 Fe^{2+} 進行催化氫解(catalyzed hydrogenolysis)作用。在 $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$ 共存系統中，零價鐵可與水反應生成亞鐵離子與氫氣。亞鐵離子的還原速率較零價鐵緩慢，氫氣與污染物之反應亦須有催化劑存在方能進行，使氫氣吸附在催化劑表面而解離成氫原子稱之解離吸附作用(dissociative chemisorptions)，藉由氫原子強還原能力將污染物還原去除，所使用之催化劑種類大多為過渡金屬如銻、鈮、鉑、鎳等。

零價鐵金屬之氧化還原反應($\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$)之還原電位值為-0.440 V，因此，零價鐵是屬於中等強度之還原劑，它們對有機化合物催化分解反應之機制是屬還原脫除。鐵為碳氫化合物進行還原脫氯反應時的電子提

供者，反應發生於鐵的表面及在厭氧狀況下進行，使鐵產生腐蝕(形成氧化鐵)現象。零價鐵在現址復育的使用上已延伸到數種還原性的污染，文獻已證實可以利用 Fe^0 還原含氯污染物(PCE、TCE)、硝酸鹽與重金屬 (Cr^{6+} 、 As^{3+})、染料(Cheng *et al.*, 1997; Cao *et al.*, 1999; Choe *et al.*, 1999; Wang & Zhang, 1999; Lien & Zhang, 1999; Hunkim & array. 2000) 及含 PAH 污染之土壤等(Hsieh *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2005)。零價鐵主要與污染物的反應機制為還原作用，主要反應在零價鐵表面進行，由於零價鐵經反應後容易形成氧化物而沉積於表面，使得零價鐵失去活性而無法繼續與污染物反應而降低效果(Hung *et al.*, 2000; Ma & Zhang, 2008)。

2-2 零價鐵之應用及使用限制與解決之方式

奈米級零價鐵已被證實可以有效處理還原性污染物，如去除水中污染物，包含重金屬、含氯化合物、硝酸鹽、磷酸鹽及偶氮染料等，並且 US EPA 以奈米鐵複合金屬進行污染場址整治測試已有相當之成效，並評估現行奈米技術應用於污染物處理之可行方式之一(Zhang, 2003; Li *et al.*, 2007)，許多研究與測試中發現共同問題為奈米級零價鐵發生氧化反應，零價鐵會釋放出亞鐵離子和電子，此時，吸附至零價鐵表面的污染物才能接受電子，發生還原反應。不過，當反應過程中所形成的氧化物或沉積物於零價鐵表面時，將形成鐵氧化態非反應區表面，使得還原力快速下降，無法與污染物繼續進行反應，此現象至今仍然無有效之解決方法，此現象急需新的方式取代與改善或抑制、減緩氧化層之形成。因此許多研究中使用複合金屬以防止、減緩氧化態生成如 Pd/Fe^0 、 Ni/Fe^0 、 Ag/Fe^0 、 Co/Fe^0 、 Cu/Fe^0 (Lien & Zhang, 1999)，但是此材料效果有限，並且使用之複合金屬，部份為環保署列管之重金屬，應用於實際處理會受到限制，且奈米級零價鐵只針對還原性污染物有較佳去除效率，對於氧化性污染物成效不彰。

零價鐵表面可利用性之問題隨著奈米技術的開發而有所改善，奈米化後的零價鐵大幅提升其比表面積及表面活化能，加速對污染物的去除。但反應過程中，由於鐵的腐蝕現象，快速消耗水中酸度，即使於厭氧的情況下，雖無 O_2 的干擾，但由於 H_2O 可視為氧化劑，因而造成水體 pH 值上升 (Choe *et al.*, 2004)，若在不控制反應系統 pH 值的情況下，水體會隨反應而迅速上升至鹼性範圍。

腐蝕理論中常用的柏爾巴克圖(Pourbaxi diagram)如圖 2-1 所示，圖中可見低電位的情況下鐵處於安定的狀態，隨著電位的增加鐵解離成二價鐵離子釋出至水體中，發生腐蝕作用，但若水體處於高 pH 值的狀況下時，便會生成氧化鐵或氧化亞鐵，甚至更高電位時會產生三價鐵的氧化物或氫氧化物，因此若在高 pH 值的反應條件下會使零價鐵表面容易形成氫氧化物或氧化物的沉積，導致鐵表面的活性位置被佔據，同時也因為零價鐵被氧化層所包覆使二價鐵的釋出減緩，降低零價鐵的處理效能。

零價鐵應用範圍相當廣泛，但於應用上所面臨最大限制在於零價鐵氧化相當快速，當零價鐵表面沉積非反應活性之物質時，降低導電性而阻礙電子的傳遞同時也抑制了催化產氫反應的發生，導致反應活性降低 (Lien & Zhang, 1999)。當零價鐵或是其表面氧化生成的二價三價鐵與 H_2O 作用，反應物產生針鐵礦 (Goethite, $FeOOH$)、赤鐵礦 (Hematite, Fe_2O_3) 或磁鐵礦 (Magnetite, Fe_3O_4) 等鈍化物質使得還原力受到限制 (Huang *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2006)。

為了解決 nZVI 表面形成氧化物與增進 nZVI 效能，近年有學者於研究中提出 Fe^0/H_2O_2 系統，希望藉由雙氧水氧化力可以減緩零價鐵表面氧化，並且利用 nZVI 反應釋出二價鐵與三價鐵與雙氧水結合形成 Fenton 反應，研究中以 Fe^0/H_2O_2 系統對苯酚和偶氮染料的去處，研究中發現 pH 值與 H_2O_2

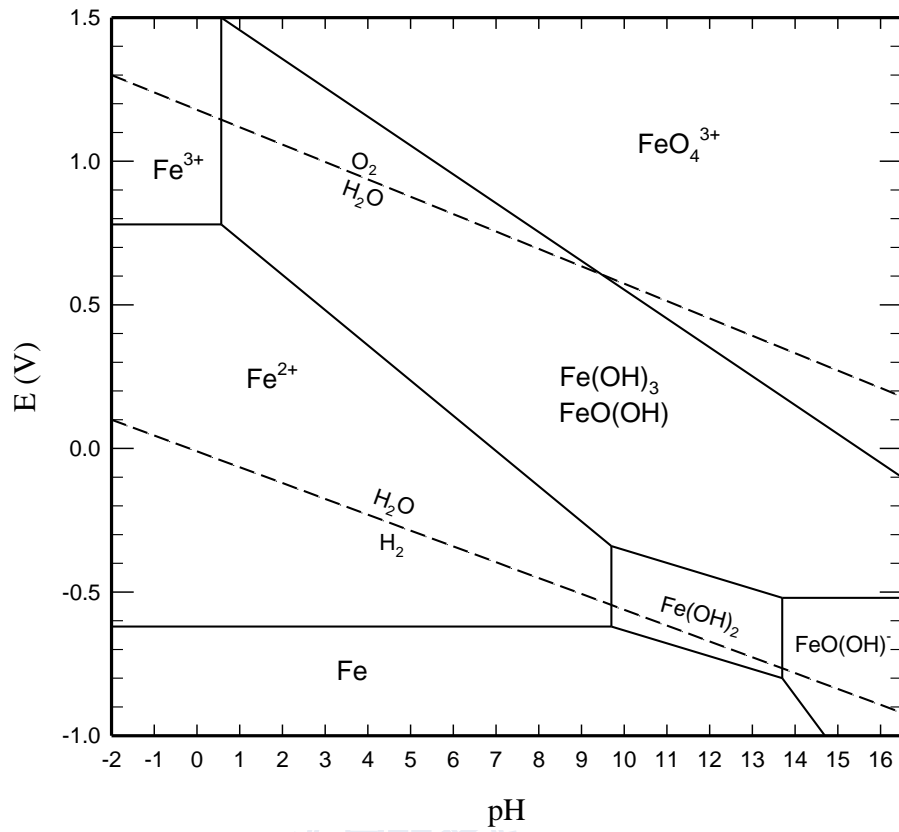
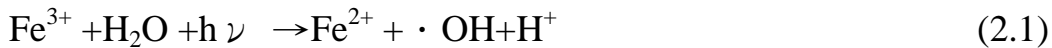


圖 2-1 鐵氧化物之柏爾巴克圖，鐵型態於不同 pH 之氧化還原電位變化
(25°C 時，水溶液中金屬鐵離子之活性為 10^{-6} M)

添加量為主要影響因子外，並提出以 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 系統優於 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Bremner *et al.*, 2006)，並且其他學者於相關研究中提出以紫外光能夠將 Fe^{3+} 還原成 Fe^{2+} (如方程式 2.1 - 2.2) 並可提升 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ 系統，因此紫外光促進了 Fenton 反應，並且提升 H_2O_2 利用率，產生更多的氫氧自由基，加速染料脫色和降解。



近年已有研究指出此類沉積物具半導體特性，能幫助傳遞內層零價鐵所釋出的電子至表面，且因 FeOOH 包覆所形成的 core-shell 結構也可與污染物進行吸附作用，由於 FeOOH 在水中會持續進行氧化形成 Fe_3O_4 ，釋出的電子能迅速被污染物接收進行反應，因此同樣能夠達到降解污染物的功效。但相較於表面活性高的零價鐵直接與污染物接觸進行反應，core-shell 結構中電子的傳遞速度以及二價鐵釋出的速度與濃度均受阻礙，評估於長時間作用下仍有反應效能上之限制。因此極待新方法之開發來減緩鐵氧化層積現象之發生，以增進應用之效能。

近年來核-殼(core-shell)材料廣泛被研究，例如零價鐵表面形成氧化鐵形成核(零價鐵)殼(氧化鐵)材料，如圖 2-2 所示，此材料會產生除了零價鐵機制外的新化學反應機制，氧化物沉積於零價鐵表面所形成的 Fe_3O_4 氧化層，或是 Fe^{3+} 於表面和水反應生成的 FeOOH 構成之 core-shell 結構為一半導體，有助於零價鐵對污染物之去除，(Huang *et al.*, 2003; Huang & Zhang, 2005, 2006; Li *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2008) core-shell 結構之形成過程，首先零價鐵氧化生成二價鐵離子或釋出於水體中形成溶解性二價鐵離子，而二價鐵可進一步氧化成三價，此氧化的二價或三價鐵和氫氧根或水反應，造成氫

氧化鐵或氧化鐵沉積於零價鐵表面，形成零價鐵於內層而氧化態的鐵包覆於外層的雙層結構，Li & Zhang (2006) 和 Li *et al* (2007)以 FeCl_3 (0.045 M) 與 NaBH_4 (0.25 M)合成零價鐵並以流速 175 mL/min 通入純氧 24 小時，使零價鐵表面形成氧化鐵成為 core-shell 結構。

研究結果發現此 core-shell 為外層(FeOOH)內層(nZVI)之材料，此材料吸附作用比單獨零價鐵好，但是還原力差。對於重金屬污染物，core-shell 會先進行吸附作用將金屬吸附於氧化鐵表面(外層)，零價鐵(內層)再將電子傳遞至氧化鐵表面與重金屬反應，並還原重金屬以達到處理污染物效果，此研究發現可以被吸附與被還原的重金屬包含 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 處理，只能被吸附無法被還原重金屬包含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} ，推測因為 core-shell 還原力不足，所以不能還原大部分之金屬，使得還原效能變弱，但是 core-shell 存在可以使部分反應持續進行，但是反應速率較慢 (Li & Zhang, 2006, 2007)。

Ai *et al* (2007) 提出以 FeOOH 於零價鐵外層可與污染物進行吸附作用，且 FeOOH 可與 Fe^0 或 Fe^{2+} 再反應轉換成 Fe_3O_4 的型態，雖然 Fe_3O_4 被認為是不具活性的一個鈍化層包覆於零價鐵表面，但其半導體特性有助於電子的傳遞，相較於 FeOOH (2.06 eV)及 Fe_2O_3 (2.2 eV)， Fe_3O_4 具有較小的能隙(0.11 eV)，能夠將內層零價鐵所釋出的電子快速且有效的傳輸至固液界面，提供污染物進行還原反應，core-shell 外層的氧化鐵除了提供電子及物質傳輸的功能外，也延緩內層零價鐵氧化的速度，提高零價鐵於應用上的效能。除此之外，過去有文獻提出奈米級零價鐵表面生成氧化鐵或氫氧化物所形成之 core-shell 結構，能與污染物進行化學吸附作用 (Li & Zhang, 2006; Sun *et al.*, 2006; Costa *et al.*, 2008) 污染物與零價鐵表面之氧化鐵或氫氧化物複合物做用達到降解的過程也被認為是反應途徑之一，如圖 2-3 所示。

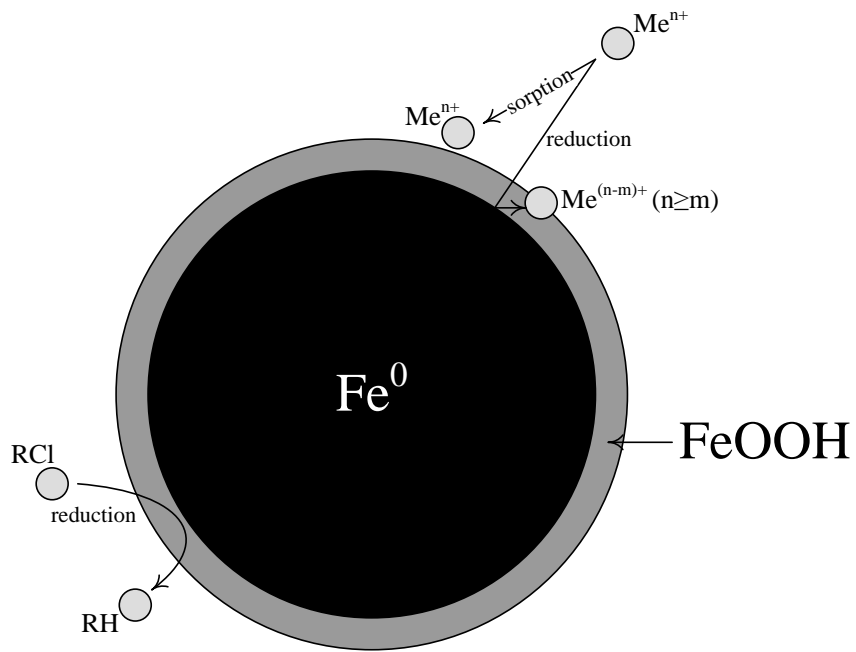


圖 2-2 零價鐵之 core-shell 結構 (依 Li *et al.*, 2006 改繪)



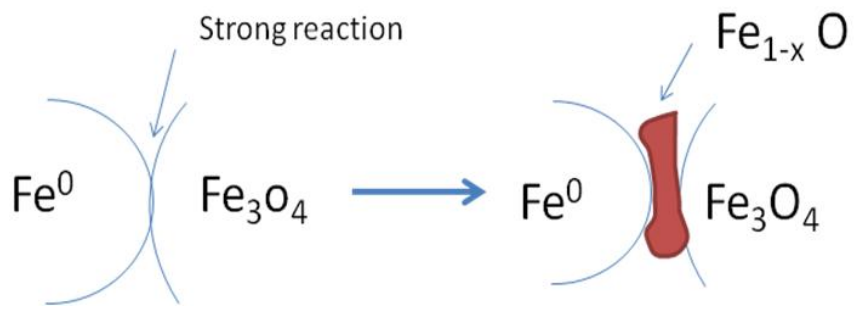


圖 2-3 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell 賈法尼自發電池效應示意圖

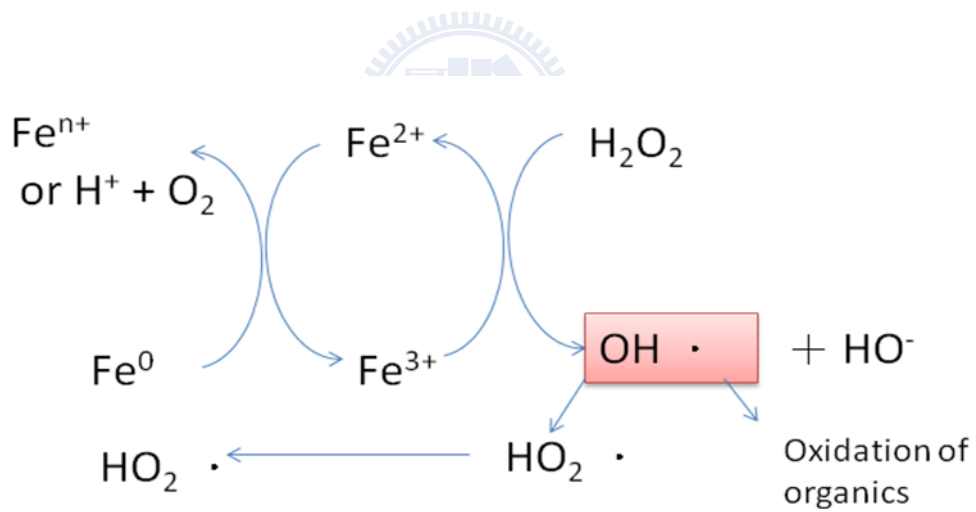


圖 2-4 零價鐵氧化產生自由基化學反應示意圖

$\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell 有助於提升催化劑催化活性，經由機械合金或氫化還原法合成後 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ 介面存在一高活性物種並產生熱力學自發電子傳遞程序，當結合紫外光 Fe^{2+} 被 H_2O_2 快速的氧化為 Fe^{3+} ，加入紫外光 Fe^{3+} 可還原為 Fe^{2+} 會促進鐵離子循環，並且 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 會於水系統中產生 H_2O_2 並形成 Fenton，產生更多 $\text{OH}\cdot$ (如圖 2-4) (Cheng *et al.*, 2004; Costa *et al.*, 2008)。Coelho *et al* (2008) 以 $\text{Fe}(0)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 處理 $\text{Cr}(\text{VI})$ 發現 $\text{Fe}(0)/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 主要將污染物吸附於鐵表面且在表面產生氧化鐵，此會增加吸附力，在內層零價鐵傳送電子至氧化鐵表面與污染物進行反應，研究中也發現於此耗氧系統中會產生雙氧水並產生 Fenton 反應而增加處理污染物能力。

Li & Zhang (2006) 發現零價鐵表面如果具有微量氧化態鐵，可形成 core-shell，此材料具有表面吸附能力，再利用內層零價鐵將污染物還原，處理污染物。Lee *et al.*, (2007) 提出於有氧環境中零價鐵會與水中氧反應形成 H_2O_2 並產生 $\text{OH}\cdot$ 自由基，形成 Fenton 氧化反應。學者 Nie *et al* (2007) 則利用 MSA 與 fast blue BB 定量出 $\cdot\text{OH}$ 自由基之具體濃度，顯示零價鐵不只有還原反應且同時具有氧化反應。許多研究與測試中發現奈米級零價鐵應用之共同問題為當發生氧化反應時，零價鐵會釋放出亞鐵離子和電子，此時，吸附至零價鐵表面的污染物能接受電子，發生還原反應。不過，當反應過程中所形成的氧化物或沉積物累積於零價鐵表面時，將形成鈍化層於鐵表面，使其無法與污染物繼續進行反應，此現象至今仍然無有效之解決方法。

許多研究使用複合金屬以減緩氧化態之形成，如 $(\text{Pd}/\text{Fe}^0$ 、 Ni/Fe^0 、 Ag/Fe^0 、 Co/Fe^0 或 $\text{Cu}/\text{Fe}^0)$ (Wang *et al.*, 1997; Zhang & Wang, 1998; Sun *et al.*, 2007)，但是此類材料效果有限，所以近來許多文獻皆在於提升於零價鐵運用性如合成 core-shell 材料 ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$) 解決零價鐵使用限制或提出新的機制

探討如賈法尼電池反應或吸附還原反應 (Nie *et al.*, 2007; Ai *et al.*, 2007 (a, b))。

2-3 水光觸媒半導體之原理與反應機制

半導體為介於導體與絕緣體間，當外來之能量使半導體受激發時，會促使其導電性增加而轉變成導體。如圖 2-5 所示，半導體具兩個電子能帶：一為能階較低之價帶，另一為具較高能階之傳導帶，而位於價帶與傳導帶間之區域為能隙。半導體於低溫時，因電子被鍵結於結構中，故不具導電性；而當有外加之能量時，由於晶體結構中原子之熱振動，使得相當數量之電子脫離晶格而釋出，當所提供之能量足以使釋出之電子越過能隙到達傳導帶之最低空軌域中，便產生一電子電洞對，並形成自由電子而具有導電導熱的性質。當進行光催化反應前需先使觸媒活化，故外加能量大於能帶的光源，激發共價帶的電子使其躍遷至傳導帶，使其產生電子與電洞分離，此時傳導帶的電子可與吸附於觸媒表面的物質行還原反應，而留在價帶的電洞則可與其行氧化反應 (Linsebigier *et al.*, 1995)。

2-4 光觸媒應用與使用限制

一般常用的半導體有 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等，而由於 TiO_2 較穩定且受光激發能產生高的氧化還原電位同時又可產生高活性的 $\cdot\text{OH}$ 來分解污染物，因此目前最多學者投入於 TiO_2 光觸媒的研究當中，二氧化鈦光催化技術處理有機污染物已研究近十年，但技術仍未實場化的重要原因之一，是因為二氧化鈦觸媒使用時間的限制與不易固定化及反應後二氧化鈦顆粒不易收集。在氧化有機物的過程中，所產生的部份中間產物會吸附在二氧化鈦表面，隨著時間逐漸累積而造成二氧化鈦活性位置的減少，處理有機物的能力降低，產生二氧化鈦的活性衰退與毒化現象。因此觸媒能否再生而

重複利用，影響此技術發展的可行性。另外，二氧化鈦光催化技術雖然能夠礦化有機物成無害之二氧化碳及水，仍受到二氧化鈦本身吸附能力低，整體反應速率難以提昇；且所處理有機物會使得觸媒產生毒化，其中有效處理策略之一，係以吸附劑作為二氧化鈦擔體材料，利用吸附劑吸附特性創造一個高反應濃度，圍繞著觸媒表面，以提升整體反應效率；對於中間產物又能利用吸附避免釋放出，當有機物吸附於表面的時間增加，對於反應物、中間物都能有效地礦化。

TiO₂ 除上述表面毒化現象外，另一限制為再回覆現象，TiO₂ 經由紫外光激發後 valence band 電子(e⁻)躍遷至 conduction band 而留下一空軌域，形成電洞(h⁺)，經由一連串反應形成電子與電洞對(elector-hold pair)，由於電子會回到 valence band 填補，使得電子無法有效躍遷，產生再回覆現象使得反應活性效能減低，除了上述的反應途徑外，故在催化過程中，如何延長其電子與電洞對分離之過渡狀態的時間是提高觸媒活性的方法之一 (Linsebigier *et al.*, 1995)，因此 Watanabe (1992)與 Raja *et al* (2005)以 UV/TiO₂ 程序處理含 CH₃SH 的氣體與 4-chlorophenol 廢水，研究不同的金屬離子添加計對去除率的影響及去除臭味之應用潛力加以探討。

研究結果顯示 Pt²⁺、Sr²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 及 Pd²⁺ 之添加，對 TiO₂ 反應活性幾乎無影響，而 Cu²⁺ 有最佳的促進效果，Fe²⁺ 則次之。作者解釋為 Cu²⁺ 捕捉 TiO₂ 經光催化所生成之電子，避免電子與電洞的再結合，有利氧化反應進行，綜合文獻結果發現大多數研究皆添加氧化鐵於 TiO₂，當添加入氧化鐵於 TiO₂ 系統中去除效率皆有提升，推測為鐵可當電子接受者延緩 TiO₂ 再回覆現象，但是再回覆現象皆以推測並無明顯數據證實。(Liu *et al.*, 2006; Tryba *et al.*, 2008; Zhang & Lei, 2008)

半導體光觸媒中的 TiO₂ 其結構上具有兩個電子能帶，分別為價帶及能

階高的傳導帶。半導體處於低溫狀態下時，由於電子被鍵結於結構中，因此不具有導電之特性；但在給予足夠能量的情況下，由於結晶結構中的原子震動，使得電子脫離晶格由價帶被激發躍遷至傳導帶上，產生一電子電洞對(electron-hole pair)，如圖 2-2。位於價帶上的電洞扮演氧化劑的角色，水中有機污染物能直接和電洞進行氧化反應(圖 2-5 (a))；但在光觸媒半導體中，自由基的作用被認為是最主要的氧化機制，自由基的生成，產生的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)及 HOO 自由基，均為氧化性很強且反應活性相當良好的氧化劑，能夠直接將有機物礦化形成無機小分子，且由於自由基的氧化能力強，能夠使反應不停留在中間步驟，因此不會有中間產物的產生。

除氧化反應外，還原反應同時能發生在被激發的 TiO_2 上(圖 2-5 (b))。位於傳導帶上之電子，和氧分子或金屬離子等電子接受者結合進行還原反應。且由於 TiO_2 具有足夠的電位(-0.2 -3.0 V)氧化、還原污染物，因此應用於處理有機、無機或重金屬的研究，在過去已相當多學者探討，且近年也有多位學者針對 TiO_2 光催化降解反應用於環境污染物去除的研究進行回顧 (Bhatkhande *et al.*, 2001; Chen & Ray, 2001; Kabra *et al.*, 2004; Gaya & Abdullah, 2008)。

當 TiO_2 受光激發後產生的電子與電洞對，除會進行上述之氧化及還原反應外，電子再回覆現象發生於材料內部及電子再回覆現象發生於表面途徑也是電子及電洞在光觸媒上的作用機制。 TiO_2 處理環境污染物具有相當的優勢，但在 TiO_2 降解污染物的過程中，部分污染物易形成中間代謝產物，此產生的中間產物容易吸附於 TiO_2 表面，造成 TiO_2 表面反應位置被佔據，此外， TiO_2 的使用後收集再利用相當不易。除上述限制外，目前所面臨最大的問題為電子在被激發至傳導帶後，由於能階不穩定會造成電子在材料內部或當電子移動到材料表面的過程中造成電子再回覆現象的發生，而降

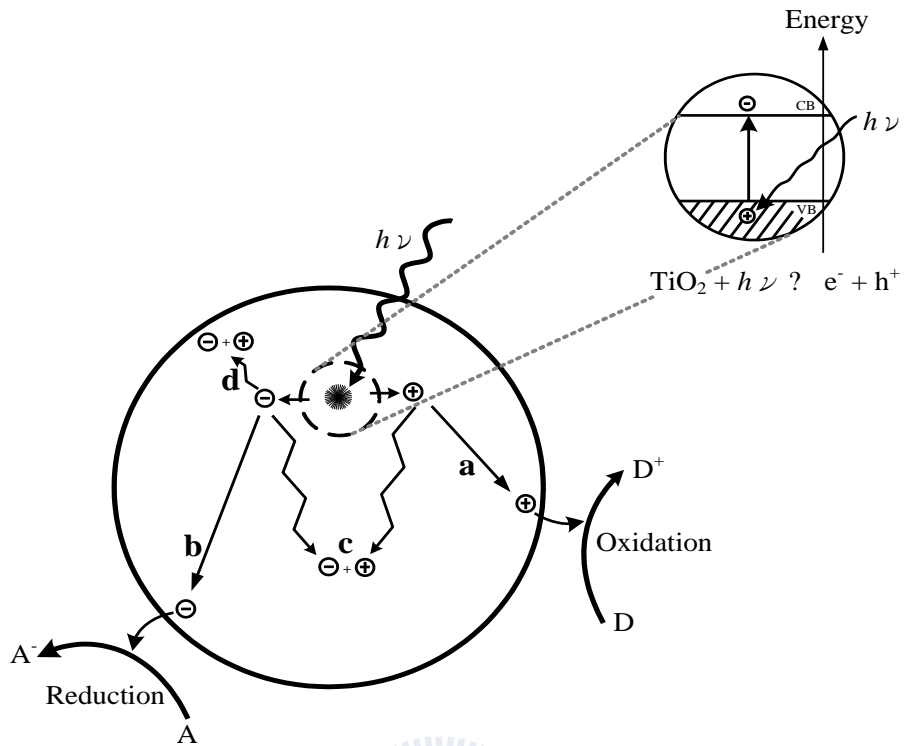


圖 2-5 TiO₂ 於光激發下之電子電洞作用機制

(a) 氧化作用

(b) 還原作用

(c) 電子再回覆現象發生於材料內部

(d) 電子再回覆現象發生於表面 (依 Li *et al.*, 1995; Gaya & Abdullah, 2008 改繪)

低其效用 (Hoffmann *et al.*, 1995)。若能有效將躍遷至傳導帶的電子導離開 TiO₂，應能防止電子電洞再結合現象的發生，使得價帶上的電子能持續被激發至傳導帶上，延續其功用。

在過去許多研究中，為改善 TiO₂ 之光催化活性，多針對 TiO₂ 進行表面修飾，於 TiO₂ 中摻雜或複合過度金屬及貴金屬如：Ag、Fe、Pt、Pd、Ru、Rh 等 (Ranjit *et al.*, 1995, 1996, 1997; Zhang *et al.*, 2005)，為表面修飾的方法之一。貴金屬的結合能夠提高電子親和力且能延長電子處於激發態的時間而減緩電子再回覆現象發生，此外，貴金屬複合於 TiO₂ 表面提高對氫的吸附能力，增加進行催化氫解反應的發生(圖 2-6)，有效增進 TiO₂ 處理污染物的效能。

2-5 水中二氧化鈦結合鐵金屬之應用

氧化鐵及二氧化鈦均為有效且廣為被研究的材料，但在應用上各有其限制。在過去有許多研究將 TiO₂ 摻雜或複合鐵離子來達到改善電子再回覆現象的發生，Tryba *et al* (2006)以市售 TiO₂ (ST-01)結合 FeC₂O₄ 並加熱使 TiO₂ 與鐵產生化學鍵結，使 Fe-C-TiO₂ 結構更好，並且以此材料處理酚。研究結果發現以氧化鐵結合二氧化碳，不但系統中會形成雙氧水，並且產生 OH· 自由基強度比單獨二氧化鈦高。並且發現因為系統中結合氧化鐵會形成二價鐵與三價鐵，與雙氧水反應會形成 Fenton 反應 (Tryba *et al.*, 2006) 研究指出使用溶解性的過度金屬離子能夠增加 TiO₂ 的效率，二價或三價鐵金屬則為常用且最有效的過度金屬之一；三價鐵(ferric iron)能夠同時捕捉光催化 TiO₂ 產生的電子及電洞，也可經光氧化還原作用產生氫氧自由基。二價鐵(ferrous iron)也同樣能夠扮演電洞捕捉劑及生產自由基的角色。(Zhu *et al.*, 2004; Tryba B. 2007; Huang *et al.*, 2008)

Beydoun *et al* (2000) 以 TiO₂ 覆膜磁鐵礦處理水中之染料，依其研究結

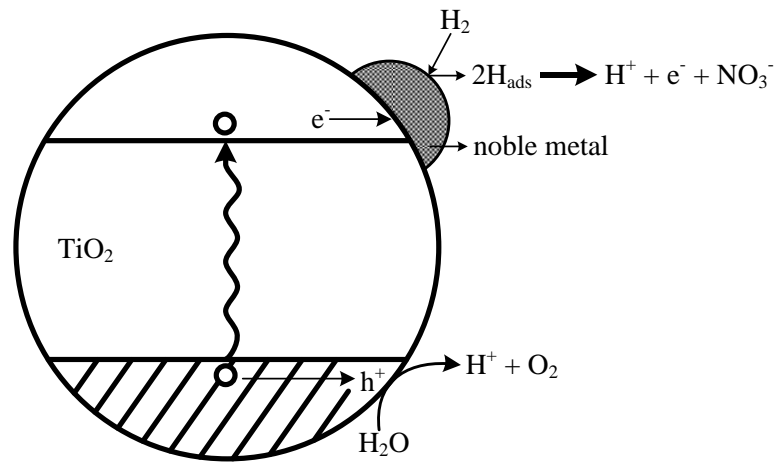


圖 2-6 貴金屬於 TiO_2 面進行催化氫解反應示意圖 (依 Ranjit *et al.*, 1995 改繪)



果發現二氧化鈦覆膜於氧化鐵殼(iron oxide core)具有兩種型特光催化特性，一種為氧化鐵摻雜在 TiO_2 晶格內，另一種為氧化鐵與二氧化鈦覆膜與表面。將氧化鐵摻雜在二氧化鈦晶格內，可以使二氧化鈦能隙變小，使用可見光即可激發電子與電洞對產生。將氧化鐵與二氧化鈦覆合後，由於蕭基效應使得 TiO_2 之電子電洞被氧化鐵導引走，可以延緩 TiO_2 再回覆現象產生，並增加二氧化鈦效能。並且 Beydoun *et al* (2000) 以此兩種材料結合經由加熱過程可以使 TiO_2 與氧化鐵，形成化學鍵結，使結構更完整，不易脫離。

Ghorai *et al* (2008) 以三價鐵 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 摻雜 TiO_2 形成 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 並有效處理四種偶氮染料，經過改質後 TiO_2 能隙縮小至 2.38 eV，並以 XPS 與 EPR 分析證實 TiO_2 內有三價鐵 spin state，並且偵測雙氧水濃度，系統內同時存在發生 Fenton 反應。

Li *et al* (2009) 發表了新式材料，以 zero-valent iron 摻雜於 titania nanorods (Fe^0/TiNRs) 並以 acetic acid 為效能測試對象。研究結果發現 Fe^0/TiNRs 可以有效處理 acetic acid，處理效率優於市售二氧化鈦(P-25)與不添加零價鐵之 TiNR 。且 Fe^0 為電子接受者可以有效防止 TiO_2 再回覆現象，以階段性 UV 光激發 Fe^0/TiNRs 證實有光催化特性，並且可以利用零價鐵具有磁性，可將顆粒回收與再利用。

TiO_2 結合鐵離子的複合材料應用範圍廣，文獻指出合成方式或鐵離子之前驅物均會影響材料之結晶型態，進而影響對污染物去除之效能，此外，合成時所需添加的鐵離子含量也會因為污染物之不同而有不同。且在過去的研究中，摻雜或複合鐵離子於 TiO_2 中主要是用於減緩電子再回覆現象，以及提供自由基進行氧化反應。綜合上述文獻 TiO_2 與氧化鐵複合具有可以減緩電子再回覆現象，減少二氧化鈦能隙與顆粒可回收再利用等優點，但是對於氧化鐵之作用侷限於釋出二價鐵與磁性，若此系統中可將氧化鐵以

零價鐵取代，將有不同之反應現象產生。基於上述二氧化鈦與奈米級零價鐵之問題，本研究積極開發新的效能更佳之取代觸媒奈米級二氧化鈦/零價鐵複合材料(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)，並提假設如圖 2-7 所示。當零價鐵產生氧化反應時，會形成二價鐵(Fe^{2+})再形成三價鐵(Fe^{3+})，當 TiO_2 經由紫外光激發後 valence band 電子(e^-)躍遷至 conduction band (h^+)時，二氧化鈦電子產生之勢能可減緩零價鐵表面氧化態生成，因為三價鐵還原至二價鐵($\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) 所需電位為 $E^0 = +0.771 \text{ V}$ ，二價鐵還原至零價鐵($\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$)所需電位為 $E^0 = -0.440 \text{ V}$ ，而 TiO_2 (pH 7)經由紫外光激發後電位由-0.2 至 3.0 eV，足以使三價鐵(Fe^{3+})還原至二價鐵(Fe^{2+})。同時，零價鐵氧化反應會釋出電子，若能將零價鐵與二氧化鈦複合成單一材料，因為蕭基效應 (Schottky barrier effect)二氧化鈦受紫外光激發之電子與零價鐵形成電子迴路導引至零價鐵表面，將減緩 TiO_2 之電子回到 conduction band 的機率，使得 valence band 電洞與 conduction band 電子對較穩定，將可以避免或減緩 TiO_2 再回覆現象。

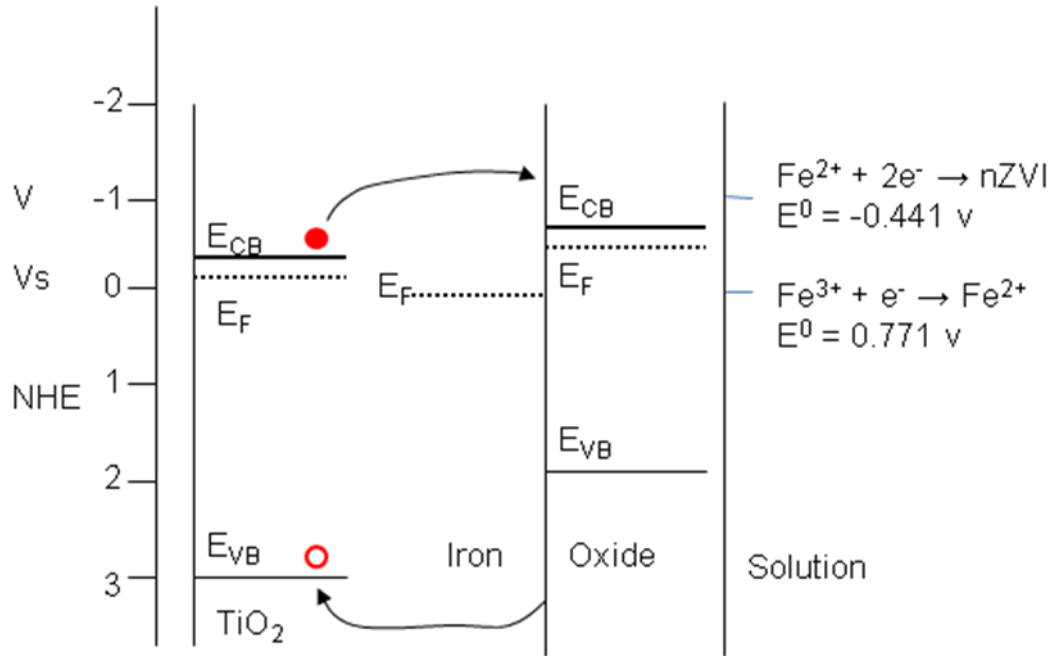


圖 2-7 二氧化鈦與零價鐵相對標準氫電極電位示意圖



第三章 研究方法及實驗材料

圖 3-1 為本研究架構圖，研究主要分為四個部分，第一部分為材料合成與表面特性之鑑定，第二部分為材料效能測試與 TiO_2/Fe^0 比例最佳化，與進行可見光為激發源測試 NTFC 於可見光範圍之應用性，第三部分為 NTFC 之反應機制探討，第四部分為 NTFC 處理 AB-24 產物分析。主要實驗設備、材料及方法詳述於後。

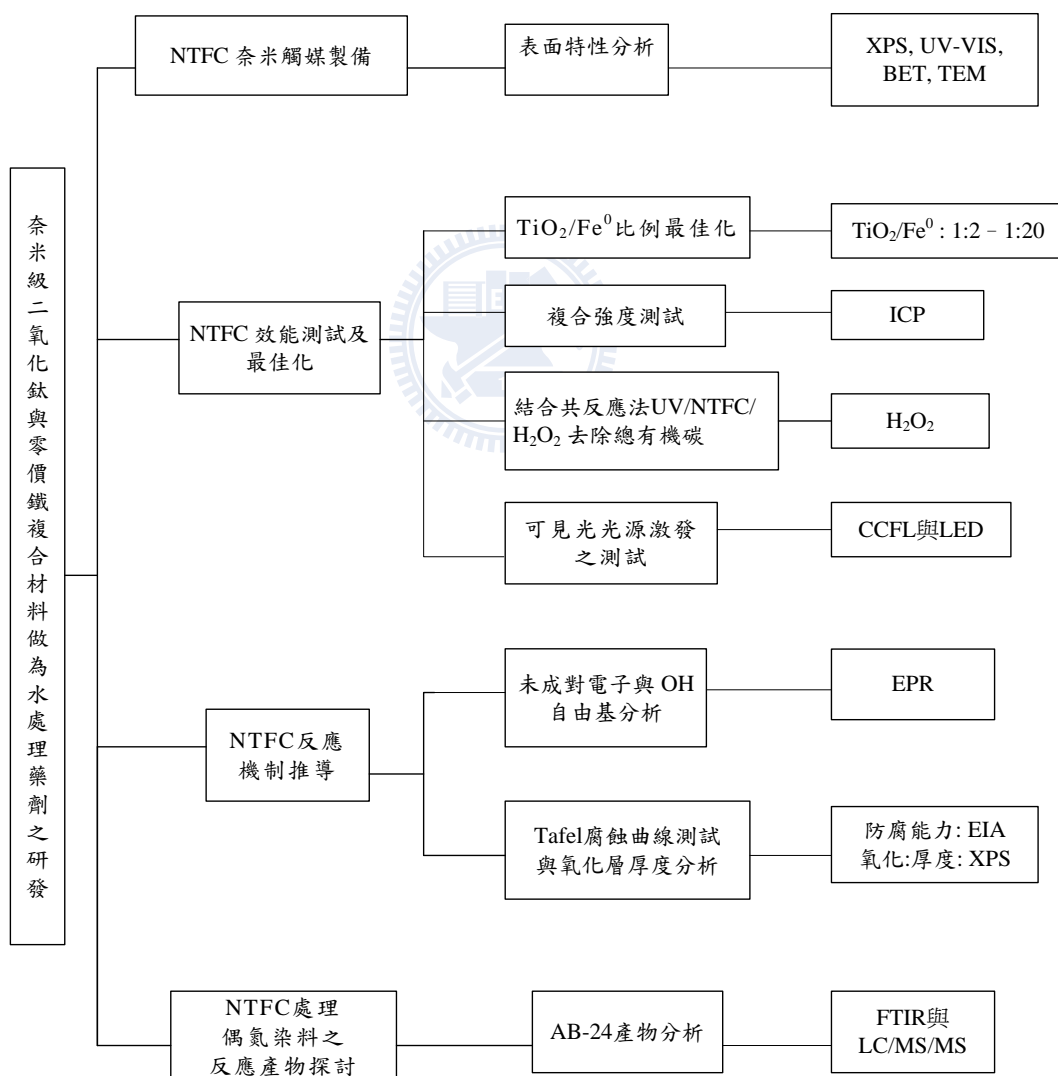


圖 3-1 研究架構

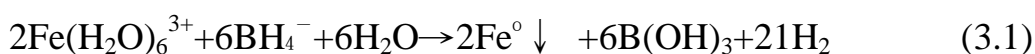
3-1 實驗材料

本實驗材料包含奈米材料之製備，包含奈米級零價鐵(nZVI)、奈米中性 TiO₂ sol 及奈米級二氧化鈦-零價鐵複合材料(NTFC)；除進行表面特性分析鑑定外，也針對材料於水系統中之還原效能進行評估。在確認材料之特性及效能後，進行應用可行性評估。

3-1-1 奈米材料製備

3-1-1-1 奈米級零價鐵顆粒製備（共沉澱還原法）

本零價鐵合成方法改良 Wang & Zhang (1997)合成奈米鐵方法，合成步驟如圖 3-2 所示。將 0.045 M 氯化鐵(iron(III) chloride-6-hydrate FeCl₃•6H₂O (99%)，分子量為 270.30 g/mol (riedel-sehaen) 滴入 0.25 M 硼氫化鈉(sodium borohydride, BH₄Na, 分子量為 37.83 g/mol (98%). Aldrich)水溶液，以每分鐘 20 mL 速度滴入混合，並控制滴入之硼氫化鈉溶液之水滴大小，產生奈米級零價鐵沈澱，如其反應式 3.1，並以氮氣乾燥形成奈米級零價鐵顆粒，以氮氣填充保存，全程於氮氣箱中合成如流程圖 3-2 所示。本流程與許多文獻程序並不相同，此程序可以獲得純度更高與更均勻之奈米級零價鐵 (Wang & Zhang, 1997)。



3-1-1-2 低溫 pH 中性奈米級二氧化鈦 sol-gel 之製備

本研究以低溫 90-120°C 中性共沉澱凝膠法(chemical co-precipitation - peptization) 方式合成二氧化鈦，不同於傳統合成二氧化鈦需要低 pH 與高溫鍛燒。濃度範圍為 1-5%，合成流程圖如圖 3-3 所示以 1 M 濃度之四氯化

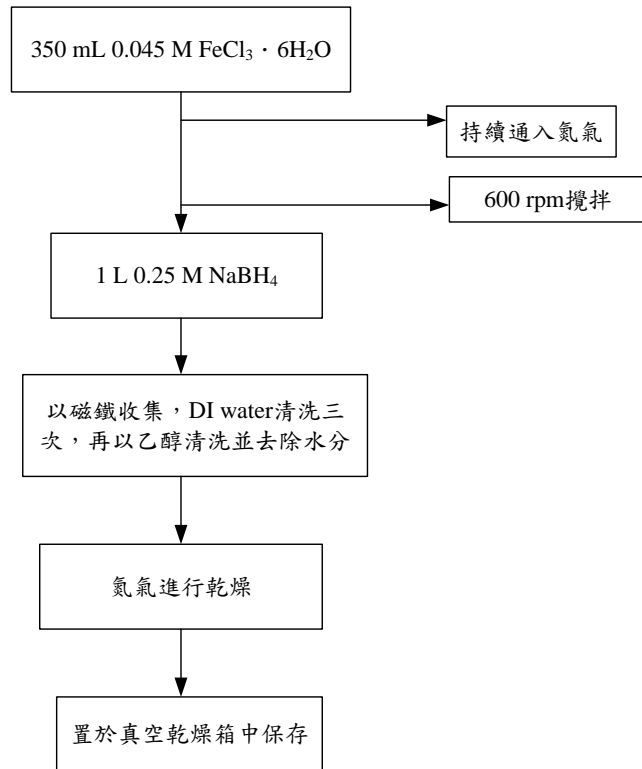


圖 3-2 奈米級零價鐵顆粒製備之製備流程

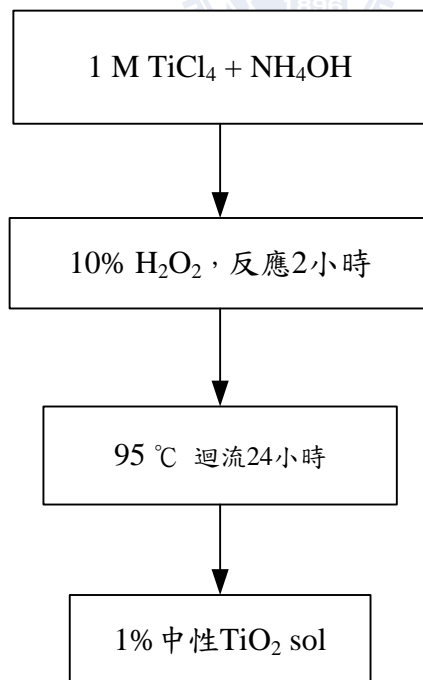


圖 3-3 奈米中性 TiO₂-sol 製備流程

鈦 (titanium tetrachloride, TiCl_4), (Fluka, 98%)加入 4°C 去離子水快速攪拌，將 NH_4OH 加入形成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 加入速度約 10 mL/min，攪拌一小時，並以低溫循環水槽維持 4°C 環境，以維持顆粒大小品質與生成量，並加入過氧化氫持續攪拌一小時後，以 80~100°C 結膠迴流法，反應 12 小時，並調控 pH 值，形成 1-5% 中性膠體狀 TiO_2 。

3-1-1-3 NTFC 之製備

製備流程如圖 3-4 所示，將奈米級零價鐵含浸於奈米二氧化鈦溶膠中，並攪拌(攪拌時間依不同材料而有所改變)，攪拌後過濾，並以 180°C 氮氣烘箱烘乾再以氮氣箱保存，所有程序皆於氮氣環境下進行。

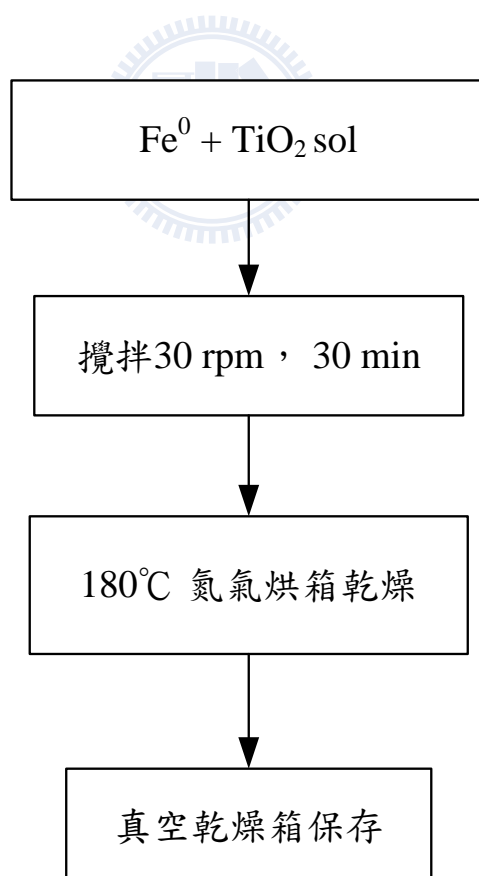


圖 3-4 NTFC 之製備流程圖

3-1-2 含 Acid Black 24 水樣之配製

以去離子水(電阻率：18.3 MΩ-cm, Milli-Q)配製濃度為 25-100 mg/L 之弱酸性雙偶氮染料 C. I. Acid Black 24 (AB-24)。AB-24 分子量為 731.72，特定吸收峰為 572 nm，由 Aldrich chemical Co.購得。AB-24 特性如表 3-1 所示。

3-2 分析方法

3-2-1 過氧化氫定性與定量

將市售硫酸鈦(titanium sulfate solution)(試藥級市售品 20-40%)配成 5% 硫酸鈦溶液，硫酸鈦與雙氧水反應會呈淡黃色至黃褐色，H₂O₂ 生成量以分光光度法測定，最大吸收峰為 415 nm (Amin & Olson, 1963)。

3-2-2 二價鐵、三價鐵濃度分析

以分光光度計法(spectrophotometer, HACH DR/4000) 測得二價鐵與三價鐵濃度進行分析，水中溶解性二價鐵以 HACH 2150 方法測定及總鐵濃度以 HACH 2165 方法測定，其差值為三價鐵之濃度。

3-2-3 總有機碳分析 (Total organic carbon, TOC)

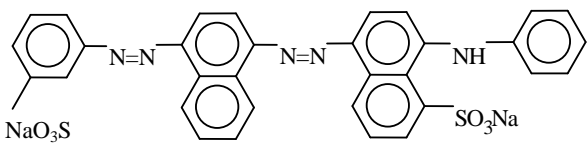
以日本 Shimadzu 公司製造型號 TOC-5000A 分析 TOC 濃度，偵測方法為非分散型紅外線測定方法，用以測定原水及處理後水樣之 TOC 濃度。取適量水樣經 0.2 μm 濾紙過濾後，利用 HCl 酸化使其 pH 值小於 2，以高純度氮氣曝氣 12 - 15 分鐘用以去除水樣中無機碳類，再將水樣送入 TOC 分析儀分析。於 680°C 高溫下經高感度觸媒氧化水樣，使其中總有機碳成分轉化

成 CO₂ 後，由合成空氣載送經 IC 反應器、除濕器冷卻並乾燥後進入偵測器，分析 CO₂ 濃度，此濃度即為 TOC 的濃度。

表 3-1 Acid Black24 偶氮染料基本性質

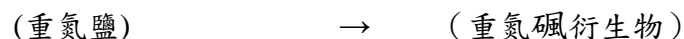
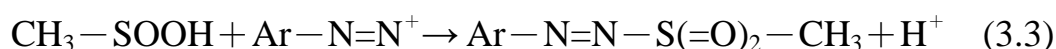
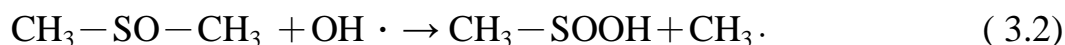
Azo dye	Formula	λ_{\max}	MW
Acid Blue 24	C ₃₆ H ₂₃ N ₅ Na ₂ O ₆ S ₂	572 nm	731.72

Chemical Structure



3-2-4 Fast Blue BB 比色法定量 OH· 之定量

本研究以半定量方式測定 NTFC 反應系統中羟基自由基(OH·)測定方是以分光光度法 (Babbs & Gale, 1987; Steiner & Babbs, 1990)，其原理如下：



Ar:代表芳基和或取代芳基

其原理為以二甲基亞砷與OH·反應生成甲基亞磺酸和甲基自由基，固藍BB鹽染料(fast blue BB)能夠與甲基亞磺酸進一步反應生成亮黃色的有機物偶氮砷，並以425 nm 測定特性吸收峰，其最低偵測極限為1.8 × 10⁻⁷ mol/L。將水樣調整至pH為2，加入0.2 mL fast blue BB，並加入1 mL

chloroform，將樣品反應10分鐘，加入1.5 mL 之3:1 toluene-butanol solution 終止反應，將水樣以超音波震盪2分鐘後並以高速離心機離心三分鐘，並取出1 mL 水樣加入2 mL 之butanol-saturated water，以超音波震盪30秒後離心三分鐘，取0.9 mL 水樣並加入1.5 mL 之3:1 toluene-butanol 和0.1 mL pyridine-glacial acetic acid，之後取出上層液以UV-VIS分析儀分析。

3-2-5 NTFC 氧化層分析

以化學分析能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析 NTFC 氧化層厚度與元素分佈，並以離子束濺鍍(etching)分析 NTFC 表面化學型態與氧化層厚度，將 nZVI 與 NTFC 以抽真空冷凍乾燥後，以氮氣真空箱保存，並於氮氣手套箱內將試片以碳膠黏覆後，進入 XPS 內分析，以離子束濺鍍，每 10 秒鐘接收數據。



3-2-6 NTFC 防腐蝕能力分析

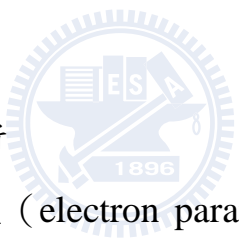
本研究以電化學分析法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)測試 NTFC 防腐能力，應用 Tafel plot 的方式記錄電流的對數值與電位之關係，電化學分析儀為 CHI 633A (CH instrument, USA)，其腐蝕環境為 3 wt % 之 NaCl 電解質水溶液並通入氮氣避免氧氣干擾，同時比較有無 UV 照射下之防腐能力變化，UV 照射強度為 100 mW，分析流程如下：

1. 配製 3 wt% 的 NaCl 溶液作為電解質，通入氮氣除氧。
2. 將欲分析之鍍層接於工作電極觀察，採取 open circuit potential-time 記錄所有的電位值，將時間設定為 15 分鐘。
3. 待獲得穩定的開環路電位後立刻以此開環路電位為中心點，向電位的兩側分別擴充 30 mV，並以 LSV (linear sweep voltametry) 的方法由負

電位處往正電位處掃瞄，掃瞄速率定為 25 mV/s (所需時間為 60 秒)，將 LSV 的電流與電位關係記(所需時間為 60 秒)，將 LSV 的電流與電位關係記錄下來，此時電流與電位會呈現近似線性關係，可利用歐姆定律計算出腐蝕電阻(corrosion resistance)。

4. 記錄 LSV 的電流與電位關係之數據後，立刻改用 Tafel plots 的操作方式，由比開環路電位-300 mV 處開始往正電位方向掃瞄至比開環路電位+300 mV 處，掃瞄速率定為 25 mV/s；將電流取對數後與電位關係記錄下來，即為腐蝕曲線。
5. 每一個樣本重複進行 3 個循環的測試，但同一樣本在同一電解液溶液中反覆測試 3 次；為了避免干擾，每一樣本的實驗結束後，3 wt% NaCl 溶液必須替換。

3-2-7 NTFC 未成對電子分析



本實驗以電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR)，又稱電子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 測量 NTFC 未成對電子相對數目，廠牌為德國 Bruker EMX-10/12。以 Microwave 頻率為輻射，使含有一個未成對電子的分子、離子、或是原子來吸收。測電子順磁共振時，頻率是固定的通常有兩種：一個是 X-band，其頻率在 9.5 GHz；另一個是有較高磁場的 Q - band，其頻率約在 35GHz。由電子順磁共振儀的結果可了解到分子電子組態(ground state)、結構訊息、以及電子傳遞的情形。實驗步驟流程為將 1 mg 樣品置於石英管中並以玻璃棉填充，溫度為 295 k，並以 UV 燈源為 MUV-250 U-L 30 by moritex corporation (250 W, wavelengths 365 nm, Philips)探討有無 UV 光激發下之未成對電子數變化，研究中並探討 NTFC 之電子組態，探討 NTFC 之未成對電子與物、化組態，

EPR spectrometer 操作條件: center field 為 3460 G, sweep width 為 2000 G, microwave frequency 為 9.712 GHz, power 為 2.015 mW。

3-2-8 NTFC 處理 AB-24 反應產物分析

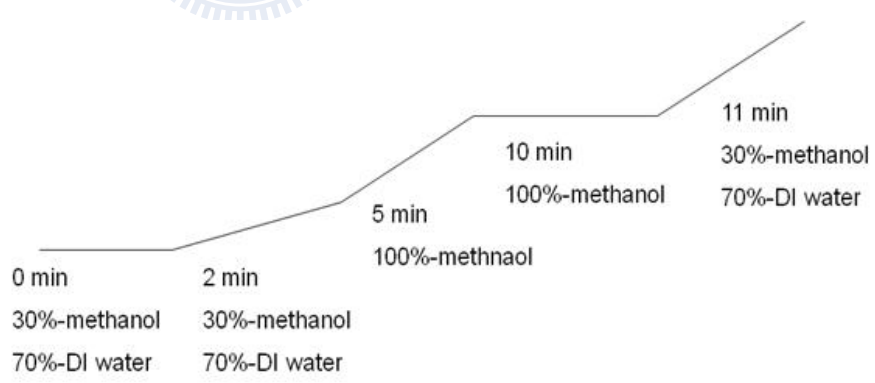
以 NTFC 處理水中染料(25 mg/L), 依不同反應時間進行採樣, 經 0.2 μm 濾膜過濾, 濾液以高效能液相層析儀(high performance liquid chromatography, HPLC, 2990)分析, 偵測器為光電二極體陣列檢測器 (photodiode array detector, PDA) (Waters 2996) 波長掃描範圍紫外-可見分光檢測器(190 nm-800 nm)。管柱為 Waters XBridge C₁₈ 4.6 \times 250 mm, 保護管柱為 XBridge BEH130 C18 Particle size 5 μm , 流速為 1.0 mL/min, 移動相溶劑梯度為 0-2 min 30% methanol 和 70% DI water, 2-10 min 100% methanol, 10-11 min 30% methanol 和 70% DI water 如表 3-2 所示。中間產物以液相層析串聯質譜儀 (liquid chromatograph tandem mass spectrometer) 簡稱 Q-ToF LC/MS/MS 分析, 第一段為四極式質譜, 第二段為飛行時間式質譜, 正負離子電灑游離法質譜(\pm ESI)。

3-3 實驗設備

UV/VIS/NTFC 反應器為用來測試 NTFC 效能之反應器裝置, 如圖 3-5 所示, 光催化反應裝置為長度 25 cm, 外徑 3.3 cm, 內徑 2.4 cm 之石英製同軸圓管柱, 紫外光源可依參數不同而置換不同燈管於同軸圓管柱中間, 示意圖如 3-6 所示, 依實驗參數設計評估激發光源對 NTFC 之影響, 激發光源包含三類, (1)黑燈管(波長 365 nm), (2)冷陰極管(cold cathode fluorescent lamp, CCFL) 波長包含紫外光 (368 nm)、藍光 (453 nm) 與綠光(528 nm),

發光二極體(light emitting diode, LED)波長為綠光 (525 nm) 及藍光(470 nm) 如表 3-3 所示。光催化實驗流程為將配置好之特定濃度人工 AB-24 染料加入 NTFC 顆粒於 2 L 燒杯內，以流速 100 mL/min 蠕動式馬達抽送 NTFC 顆粒與 AB-24 染料廢水於光催化反應器進行反應，流入光催化反應裝置進行光催化氧化程序，液體量約為 200 mL，每小時循環約 10 次，並以自動監測系統監測系統內 pH、ORP 與 DO 變化反應情況。

表 3-2 高效能液相層析儀之設備及操作條件

High performance liquid chromatography	
System	Waters 2699
Column	Waters XBridge
Length(mm)	250
I.D.(mm)	4.6
Detector	PDA
Mobile phase	
Flow rate	1.0 mL/min
Temperature(°C)	25

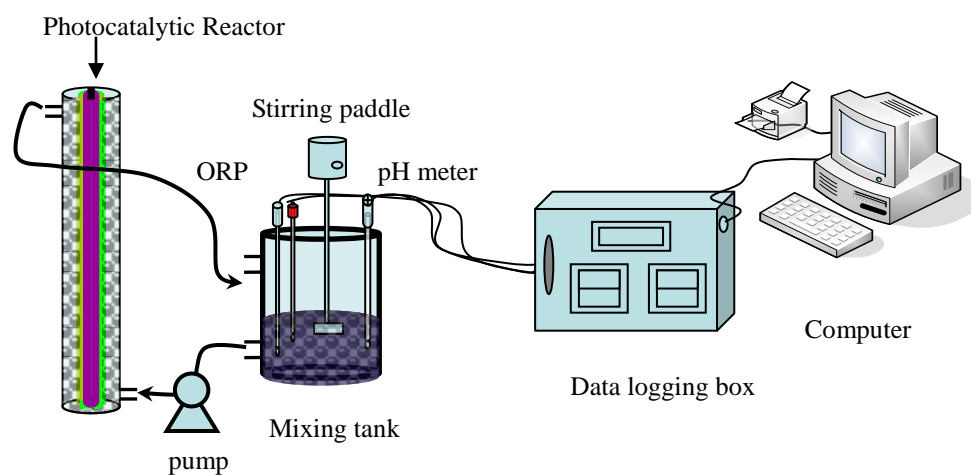


圖 3-5 UV/VIS/ NTFC 光催化反應器系統

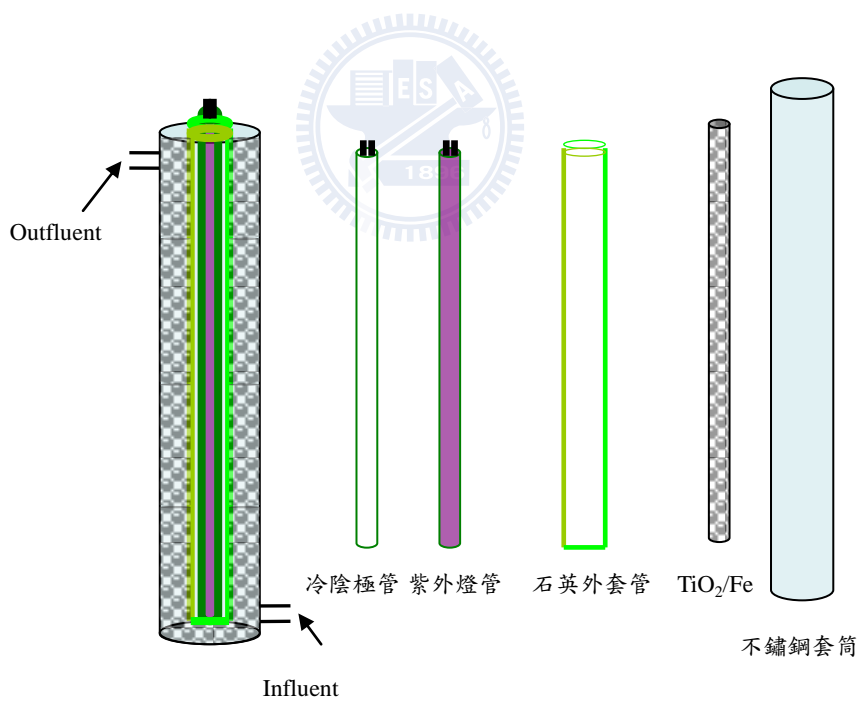


圖 3-6 UV/VIS/ NTFC 光催化反應器系統組成

表 3-3 黑燈管、CCFL 與 LED 基本規格

	管徑	長度	Wave.	強度
	(mm)	(mm)	(nm)	(mW/cm ²)
冷陰極管	4.1	350	368	1.8-1.9
黑燈管	12	300	365	2.8
發光二極體	10	300	470-525	1.3-1.6



第四章 奈米級 TiO₂ 與零價鐵複合材料之特性分析

本章節主要探討零價鐵與中性二氧化鈦及 NTFC 複合材料之合成方法與合成比例，並以表面分析儀器如 (XPS、TEM、XRD) 分析實驗室合成之 NTFC 之表面特性與物化特性、顆粒粒徑、表面積、表面型態與晶相分析。以確定所合成之材料表面物、化特性與合成品質。

4-1 二氧化鈦/零價鐵複合材料之物化特性

本節主要目的為鑑定與分析本研究合成之 NTFC 之表面特性與物化特性，研究中以光電能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)全光譜分析 NTFC 之表面型態。NTFC 比例為 1:10，如圖 4-1(a)，以束縛能 284.6 eV 碳 (C)元素為標準，Take of angle 為 90°經由分析後 530.3 eV 有一 1s 軌域之氧 (O)訊號，鍵結能於 458.6 eV 主要為 2p 軌域的鈦(Ti)之分佈，而 707.3 eV 為 2p 軌域的 Fe 分佈，此結果說明主要為包含 Ti 與 Fe 分佈之材料。經由微區鍵結能分析，可得知材料之元素價數與型態，結果如下所示，圖 4-1(b)為 Fe 2p 的光電能譜，Fe 2p_{3/2} 與 Fe 2p_{1/2} 波峰 707 eV、719.1 eV 代表主要為零價態元素鐵。圖 4-1(c)為鐵元素 O 1s 的分佈主要有三個波峰分別為 531.1、532.3 和 533.5 eV 為 O₂⁻、OH 和吸附水，表示零價鐵表面含有一些吸附水，但是主要成分為零價鐵金屬為主。圖 4-1(d)顯示 TiO₂ 主要成分為 Ti⁴⁺。圖 4-1(e)為 TiO₂ 之 O 1s core levels，三個主要波峰分別為 O₂⁻、OH 和吸附水，主要以 TiO₂ 為主。光電能譜儀之分析可由下列(4-1)公式計算 NTFC 之原子比例：

$$C_i = \frac{A_i S_i}{\sum_j^m \frac{A_j}{S_j}} \quad (4-1)$$

A_i 為光電子元素 i 波峰面積， S_i 元素 i 靈敏度因子， m 為樣品的元素數目，經由計算後單獨奈米級零價鐵顆粒的元素比例約 45.5%，氧含有 38.8% 顯示本實驗中合成奈米鐵雖然於氮氣環境下合成，但是很難避免鐵表面氧化，也因為此原因，零價鐵在應用上受許多限制，NTFC 材料元素組成比例中。Fe 含量為 61.5%，Ti 含量為 9.12%，NTFC 所含 Fe 與 Ti 比例約為 6.68，顯示 TiO_2 與零價鐵複合顆粒有效防止氧化現象比單獨零價鐵好，將來於應用彈性較大，XPS 原子比例，列於表 4-1。

NTFC 物化特性探討實驗數據統整於表 4-1，包含粒徑分析、BET、FE-SEM、pore size 和 grain size 等實驗結果，實驗結果內容分別於 4-1、4-2 和 4-3 討論。

4-2 NTFC 顆粒粒徑表面積與表面型態

以 Zetasizer Nano ZS 動態雷射散射儀分析奈米顆粒粒徑與表面電位，將待測樣品以超音波震盪 30 分鐘之後，置入動態雷射散射儀分析，研究結果得知零價鐵顆粒粒徑約為 30-70 nm 如圖 4-2(a)，經由 sol-gel 合成中性 TiO_2 粒徑小於 10 nm 如圖 4-2(b)，零價鐵與二氧化鈦複合後 NTFC(1:10) 粒徑為 50-100 nm，由於奈米顆粒具有凡德瓦爾力 (Van der Waals force) 與微磁性，容易產生顆粒聚集，所以經由粒徑分析儀分析，測得數據相對顆粒粒徑較大，所以以粒徑分析儀分析之結果大多定義為二次微粒 (secondary particles)。

為了直接觀察材料表面型態與原始粒徑避免二次微粒產生之粒徑誤差，以場發射電子顯微鏡 (field emission electron microscope, FE-SEM) 直接觀察顆粒表面型態，如圖 4-3(a) 所示，經由 FE-SEM 研究結果發現 nZVI 原始顆粒外觀為圓形且粒徑均勻，粒徑範圍約為 20-30 nm。以能量散射光譜儀

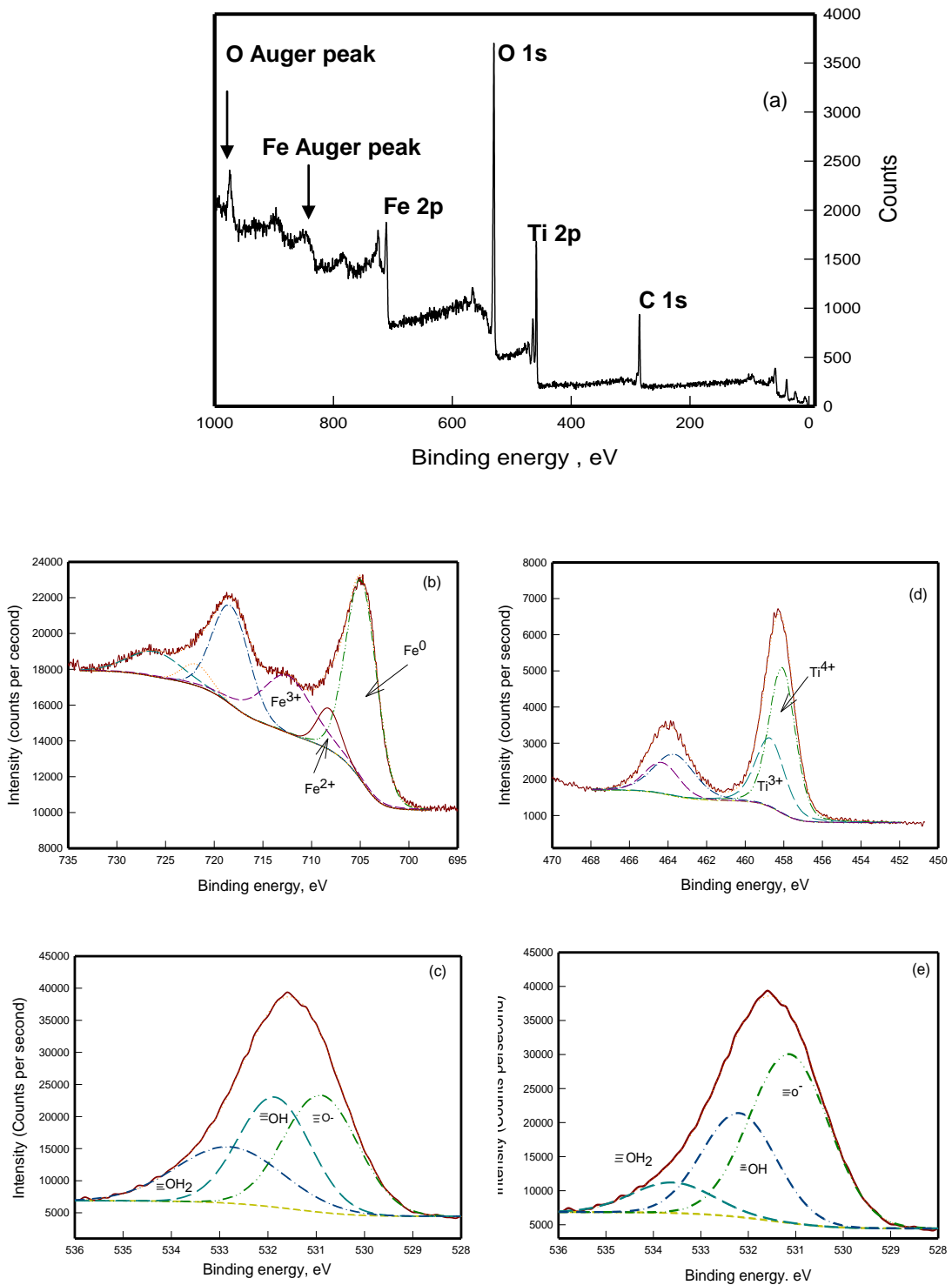


圖 4-1 NTFC 之表面元素成分以 XPS 分析

- (a) full survey of NTFC (1:10) 、(b) Fe 2p core levels of iron nanoparticle
 (c) O 1S core levels of iron 、(d) TiO₂ 2p core levels of TiO₂ nanoparticle
 (e) O 1S core levels of Ti

表 4-1 二氧化鈦/零價鐵複合材料(NTFC)物化特性

Samples	Particle size	FE-SEM	BET	Pore volume	Pore size	grain size		Relative atomic concentration by XPS			
						C	O	Ti	Fe		
	nm	Nm	m ² /g	cm ³ /g	(Å)	(Å)	%				
Fe ⁰	40-80	10-20	186	0.26	55.4	148.05	15.8*	38.8*	0*	45.4*	
TiO ₂ sol	3-10	<10	213	0.29	54.5	42.825	32.4*	17.8*	24.8*	0*	
NTFC	40-80	20-30	141	0.27	74.0	TiO ₂ 272	Fe ⁰ 326	0.39*	29.0*	9.12*	61.5*

* take of angle= 90°
NTFC(TiO₂/nZVI)比例為 1:10



(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)分析結果發現主要以鐵元素為主如圖 4-3(b)。NTFC(1:10)的 primary particles 約為 20-40 nm，表面型態外觀主要為圓形顆粒如圖 4-3(c)，EDS 分析結果顯示 NTFC 主要為鐵與鈦元素如圖 4-3(d)。

本研究希望知道 NTFC(1:10)複合之情況，所以以穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)分析，可得知本研究所合成材料之晶相與外觀。nZVI 主要外觀為圓形單晶晶相如圖 4-4(a)和(b)。由於本研究合成 Fe^0 方式與一般方式不同，一般方式粒徑約為 50-100 nm^(Wang & Zhang, 1997)，經由 TEM 分析得知中性二氧化鈦為長圓形顆粒，並且為單晶晶型顆粒如圖 4-4(c)和(d)。NTFC 顆粒經由 TEM 分析得知， TiO_2 沉積於 nZVI 外面，部分類似核-殼材料 (TiO_2 /nZVI core-shell)如圖 4-4(e)，經由乾燥後 TiO_2 外觀為不規則狀並且沉積於 nZVI 表面，如圖 4-4(f)。

本研究亦有以 BET 分析儀分析材料之孔洞與表面積測試，如表 4-1 奈米級零價鐵表面積約為 186 m^2/g ，比文獻所合成奈米級鐵表面積為 35 m^2/g 多 5.3 倍^(Wang & Zhang, 1997)，孔洞大小為 55.4 Å，孔洞體積為 0.26 cm^3/g 具有微孔洞之材料。至於 TiO_2 之表面積為 213 m^2/g ，孔洞大小為 54.5 Å，孔洞體積為 0.29 cm^3/g 。而所合成之 NTFC 表面積約為 141 m^2/g ，且孔洞大小為 74 Å，孔洞體積為 0.27 cm^3/g ，並有微孔洞。

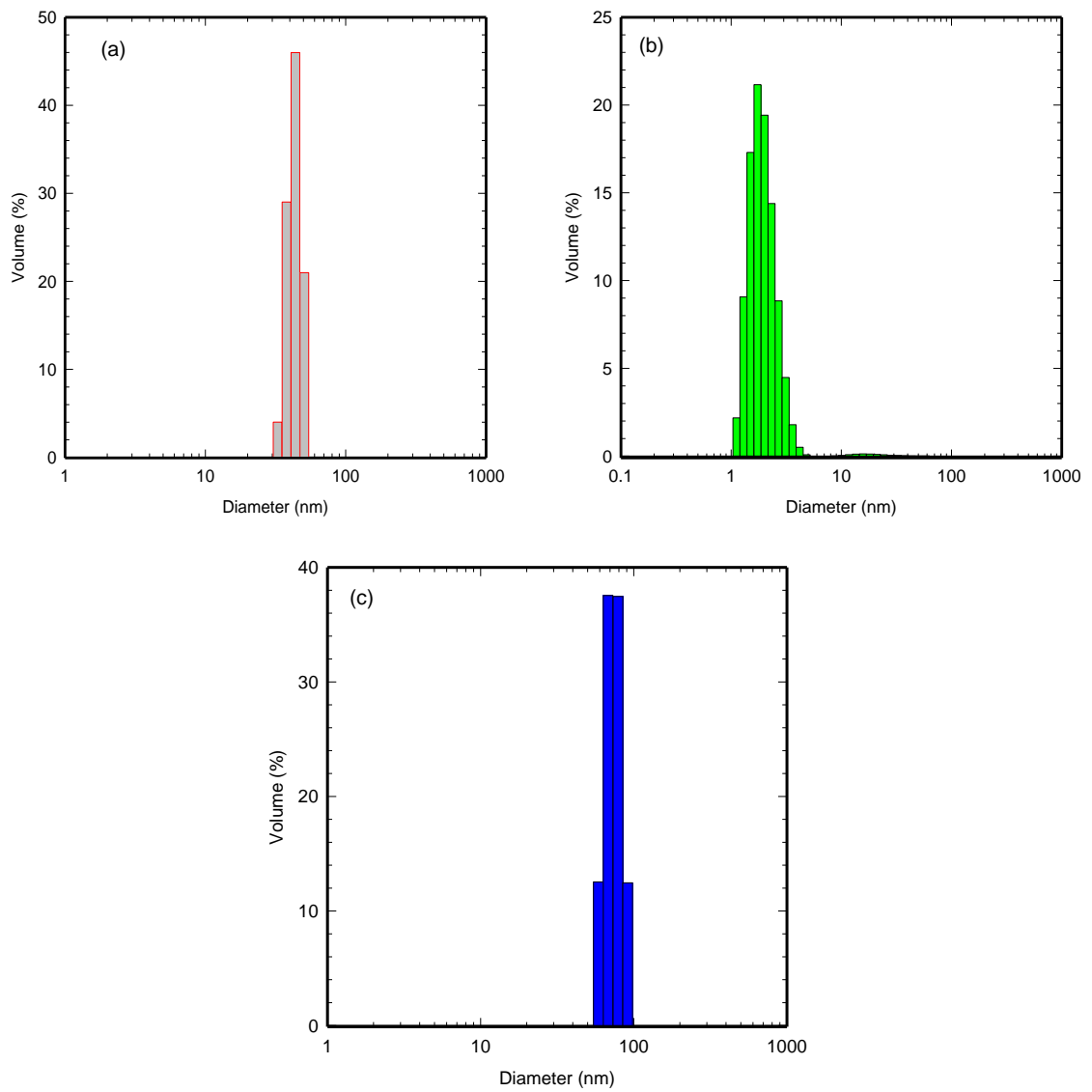


圖 4-2 nZVI、TiO₂ 和 NTFC 粒徑分佈

(a) nZVI、(b) nanoscale neutral TiO₂ by sol-gel process、
(c) nanoscale TiO₂/Fe⁰ composite (NTFC)(1:10)

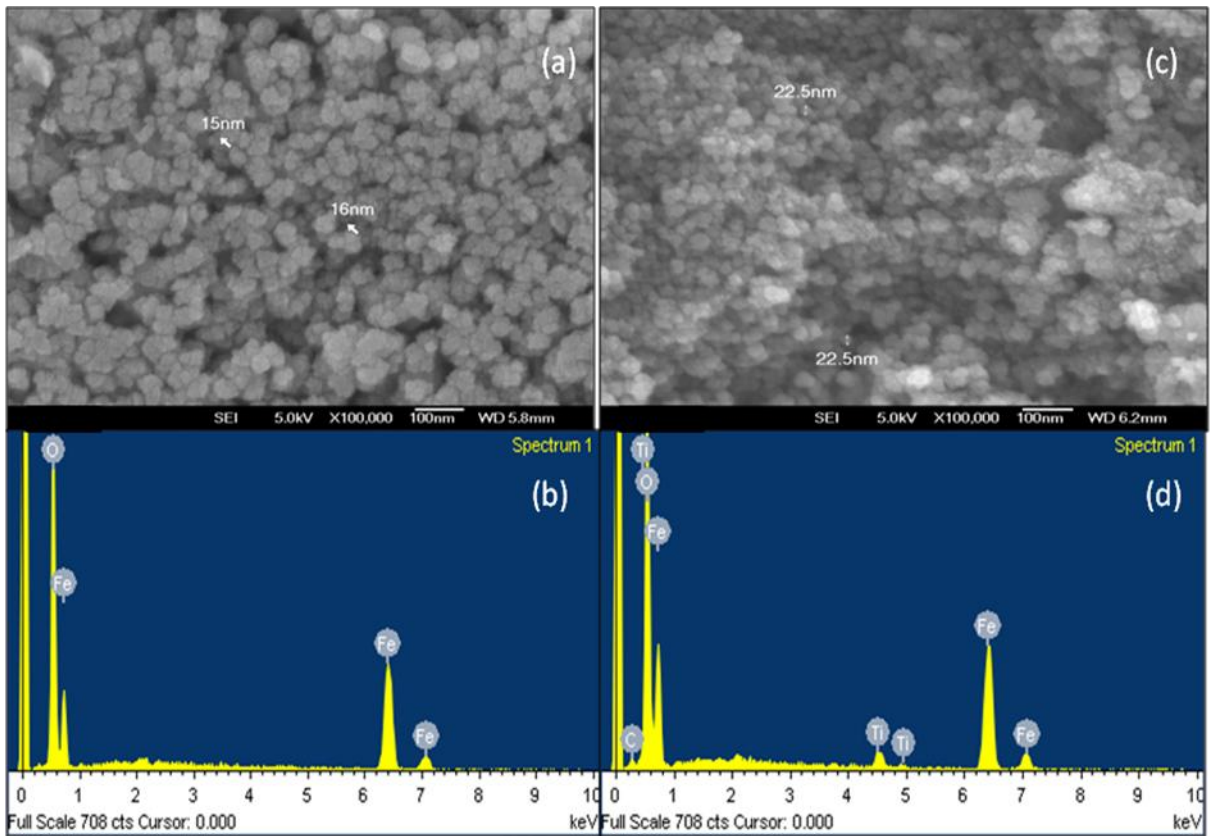


圖 4-3 nZVI 和 NTFC 表面型態之 SEM 顯微圖像與表面元素組成
 (a)和(b)為 nZVI、(c)和(d)為 NTFC (1:10)

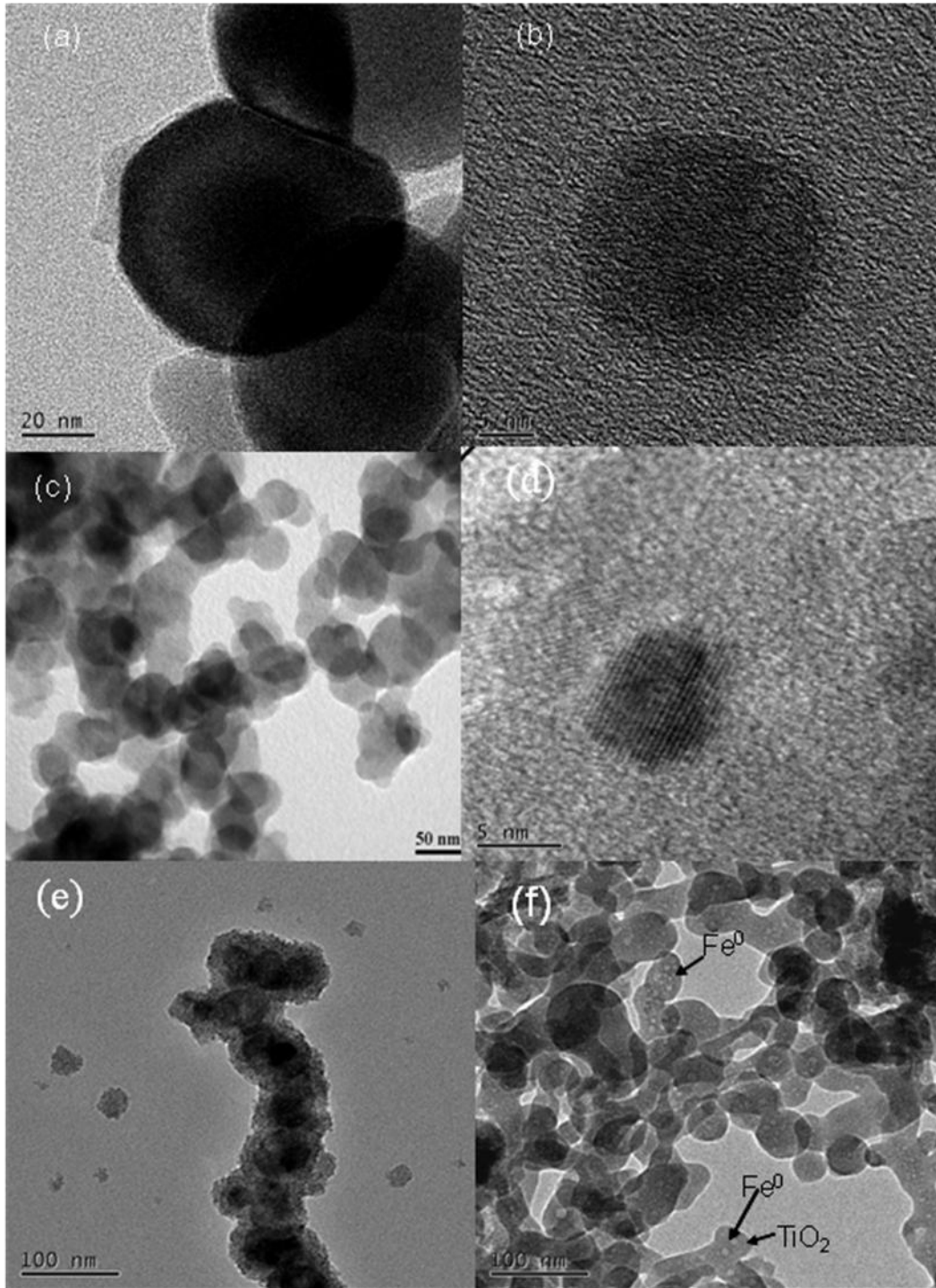


圖 4-4 ZVI、TiO₂ 和 NTFC 之 TEM 顯微圖像

(a)和(b)為 nZVI、(c)和(d)為 TiO₂、(e)和(f) 為 NTFC (1:10)

4-3 XRD 晶相分析

以 X 光粉末繞射儀(X-ray powder diffractometer, XRD)分析 Fe^0 與 TiO_2 晶型結構。由圖 4-5 零價鐵 XRD 圖譜得知主要訊號是 2θ 為 44.62 皆為 Fe^0 之立方相晶型(JCPDS No. 06-0696)，與 Sun *et al* (2006)實驗結果相似。以 Scherrer formula 方程式計算 nZVI 的晶粒大小(crystal size)為 148.05 Å 如表 4-1。圖 4-5 中 TiO_2 經由繞射結果發現 2θ 為 25.28、37.8、48.05、53.89、62.69 和 75.03 以 anatase 晶體結構為主晶粒大小為 42.8 Å 如同此表。NTFC 不同複合金屬比例 1:2-1:20 重量比，經由 XRD 繞射結果得知不同比例 NTFC 有相同之訊號，主要 2θ 為 25.28、31.5、35.6、44.62、53.89 和 62.6 皆為 TiO_2 與 Fe^0 元素訊號，其中比例為 1:10 與 1:20 的訊號強度比 1:2 明顯，因此結晶性比例為以 1:10 與 1:20 較佳。NTFC(1:10)之晶粒大小分別為 272 與 326 Å 如表 4-1 所示。



4-4 NTFC 複合強度測試

本試驗為測試 NTFC(1:10)之 TiO_2 與零價鐵複合強度。將 NTFC 加入純水並以 100 rpm 攪拌，模擬反應後 TiO_2 與零價鐵是否會因為外力分離，因而影響反應效果。本研究中零價鐵經由超導量子干涉磁量儀(superconducting quantum interference device magnetometer, SQUID)分析，NTFC 具有順磁性可利用磁鐵將其收集。將樣品分為兩組，樣品 A 直接以 HCl 酸化，並以 ICP 分析 Ti 與 Fe 濃度。樣品 B 加入純水中，以 100 rpm 速度攪拌 420 分鐘，以強力磁鐵收集，將上層液與磁鐵收集之樣品分別進行酸化，並以 ICP/MS 分析定性與定量。表 4-2 結果發現，零價鐵總濃度為 54.2 mg/L，二氧化鈦濃度為 5.2 mg/L，攪拌後上層液零價鐵濃度為 30.7 ppb，二氧化鈦為 5.98 ppb，顯示反應後 NTFC 並不會造成 TiO_2 與零價鐵脫落，NTFC 有好的複合力。NTFC 具磁性將來可以運用此特性，將 NTFC 顆粒回收利用。

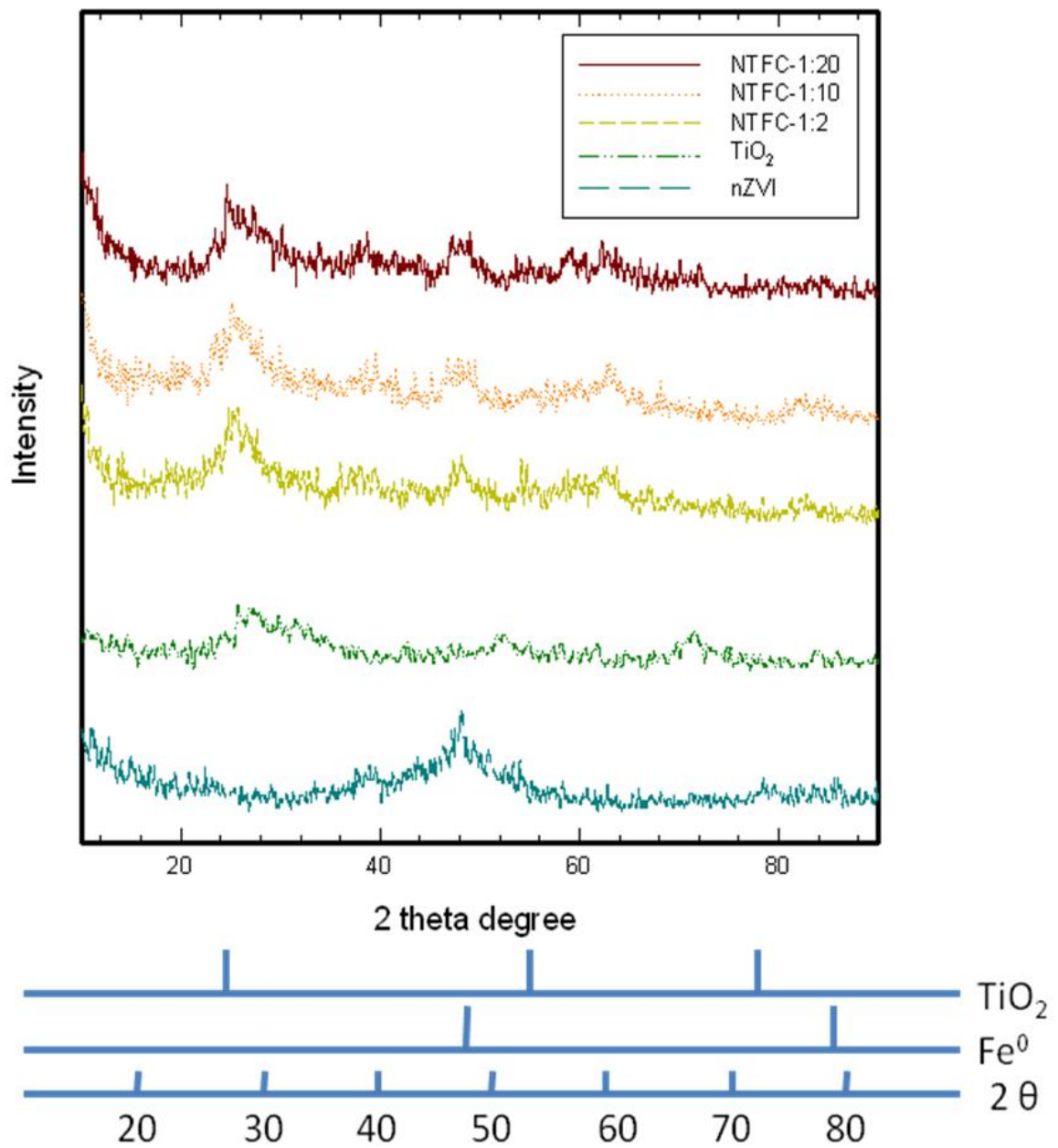


圖 4-5 nZVI、TiO₂ 和 NTFC 晶相與晶型結構以 XRD 繞射分析

本實驗材料包含 nZVI、TiO₂ 和 NTFC(TiO₂:Fe⁰)，其中 NTFC 之重量比為 1:2 - 1:20。

表 4-2 以感應式電漿質譜儀分析 Ti 與鐵濃度

	Total (ppm)	Pellet (ppm)	Supernatant (ppb)
Total iron	54.2	50.5	30.7
Ti	5.20	4.13	5.98

4-5 小結

本研究成功合成中性 TiO_2 與 Fe^0 複合材料(NTFC)，並且以中性 TiO_2 sol 方式避免 Fe^0 於合成過程中產生大量氧化層，且可保護 Fe^0 增加其可應用性與運輸性。NTFC 粒徑小且均勻，為具有高表面積與良好晶性之 TiO_2/Fe^0 材料，並且發現部分的 NTFC 為核-殼之奈米材料。

第五章 奈米級 TiO_2 與零價鐵複合材料之效能測試

及反應之最佳化

本章節首先探討 NTFC 與奈米級材料或傳統材料處理 AB-24 之效能比較，並評估以不同 TiO_2/Fe^0 比例製備之 NTFC 與不同 pH 環境下之 AB-24 去除效能並測試 NTFC 之複合強度。本章節並探討不同光源下 NTFC 之污染物去除效能，另外更結合 UV/NTFC/ H_2O_2 共反應法提升總有機碳之去除。以做為未來模組反應器之參考。

5-1 NTFC 效能測試

本節所用之 NTFC，其 TiO_2/Fe^0 之製備配比为 1:10。首先比較微米級零價鐵、 TiO_2 、nZVI 和 NTFC 去除 AB-24 之效率。反應系統中加入不同之材料濃度為 0.5 g/L，染料濃度為 25 mg/L，以 HCl 調整起始 pH 為 3.0 ± 0.2 ，ORP 為 247，光催化反應器光源為 CCFL 強度 9 mW/L。AB-24 之去除如圖 5-1 所示，當時間為 420 min，微米級零價鐵染料之去除約為 30%，中性 TiO_2 之去除效率約 40%，nZVI 雖然起始反應快速，時間為 120 min 以達 60% 之去除，但隨後反應效率開始減緩，可能原因為 nZVI 表面逐漸生成氧化鐵，導致還原效率變慢。Yang *et al* (2006) 指出當零價鐵表面氧化物形成後還原立即開始減弱，但是零價鐵表面氧化物形成核-殼(core-shell)材料，此段反應以吸附為主。

NTFC 染料色度之去除，其起始反應快速，約 240 分鐘即可快速去除約 99% 之染料色度。雖然 NTFC 表面積比自行合成之中性 TiO_2 與零價鐵低(見表 4-1)，但是效率卻更佳，推測為零價鐵減緩 TiO_2 電子/電洞再回覆現象。此機制將於 6-6 節詳述詳述，NTFC 電子傳遞入徑為(1) TiO_2 經紫外激發後

電子由 valence band (VB)到 conduction band (CB) (2)TiO₂ 被激發電子經由 Schkett barrier effect (蕭基效應)及 interparticle electron transfer (IPET) 效應而被導引至零價鐵表面，當零價鐵逐漸被氧化後，會產生二價鐵與三價鐵，因蕭基效應亦會把二氧化鈦電子導引走，可防止二氧化鈦再回覆現象並且可延緩零價鐵表面氧化如圖 5-2。

5-2 TiO₂/零價鐵配比與 pH 對 NTFC 效能之影響

本研究於合成 NTFC 時，於等量 Fe⁰ (2.3 ± 0.1 g)中添加不同量之 TiO₂ sol (1%)，以乾燥後 TiO₂ 及 Fe⁰ 之重量計算。並以 AB-24 為測試對象以尋求 NTFC 之最佳合成比例。本實驗測試之 TiO₂/Fe⁰ 比例範圍為 1:2、1:5、1:10、1:15 和 1:20，研究結果如圖 5-3 所示。記錄時間 300 分鐘後，去除效率分別為 38%、60%、88%、78%、54%，結果得知以比例 1:10 為最佳。當 TiO₂ 比例逐漸增加去除效率也開始增加，但是 TiO₂ 之覆蓋率有一定的限制，超過了將使得 nZVI 無法有效反應而效能降低，所以本研究條件下以比例 1:10 重量比為最佳合成材料比例。

為探討 pH 對 NTFC 效能之影響，將 pH 調至 3、7 和 10，測試 NTFC 於不同 pH 值下之 AB-24 去除效率。圖 5-4 顯示 NTFC 於 pH 為 3 環境下反應約 30 分鐘時，即可將 AB-24 去除約 50%，當時間至 360 分鐘時，pH 3 之去除約為 80%，pH 7 約為 52%，pH 10 約為 30%。因此不論是酸性中性或鹼性環境下 NTFC 皆可以有效的處理 AB-24，但其中以酸性 pH 3 條件下效率最佳。根據柏爾巴克圖，如圖 2-1，NTFC 於酸性條件下容易釋出二價鐵與三價鐵，有利於反應的進行。此研究結果顯示 NTFC 在 pH 為 3-7 條件下亦可有效處理污染物，應可解決傳統 Fenton 法限制應用於酸性條件之缺點。

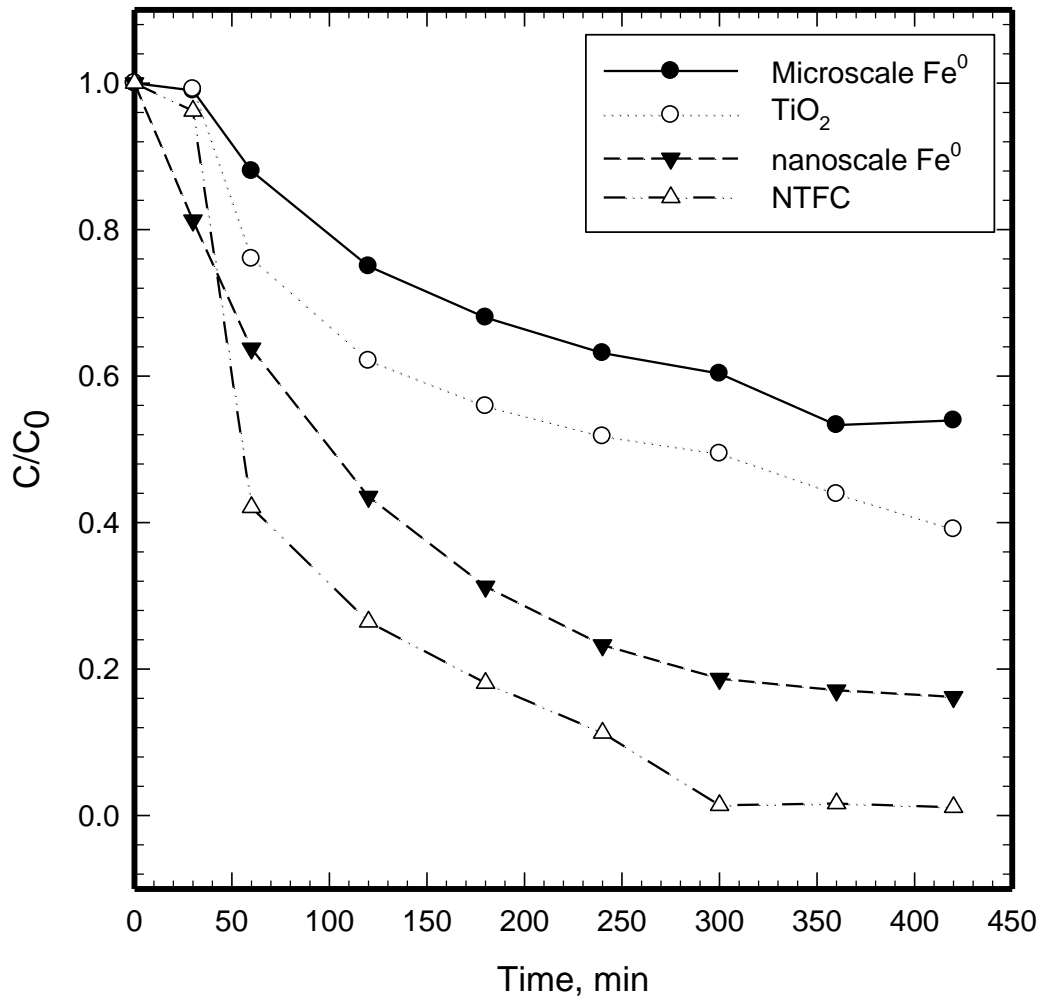


圖 5-1 微米級 Fe⁰、中性 TiO₂、nZVI 與 NTFC 去除 AB-24 水樣隨時間之變化

材料皆添加量為 0.5 g/L，NTFC 比例為 1:10，染料(AB-24)之濃度為 25 mg/L，CCFL (368 nm 光強度為 9 mW/L，溶液中起始 pH 以 HCl 調配為 3.0。

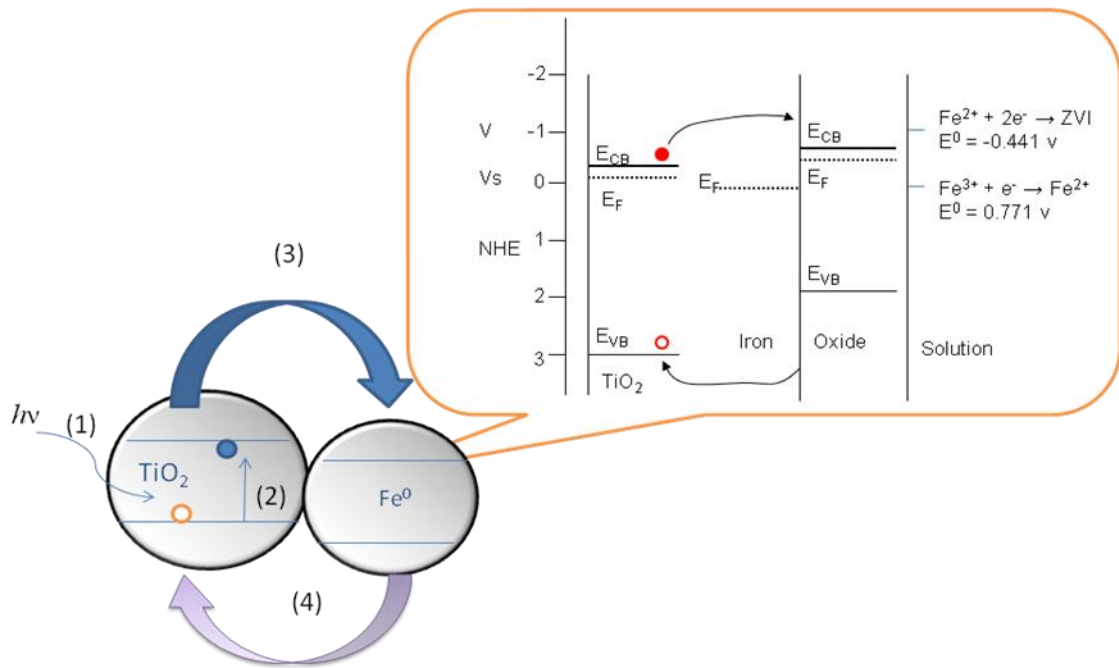


圖 5-2 TiO_2 與零價鐵/氧化鐵於 pH 7 相對標準氫電極電位圖



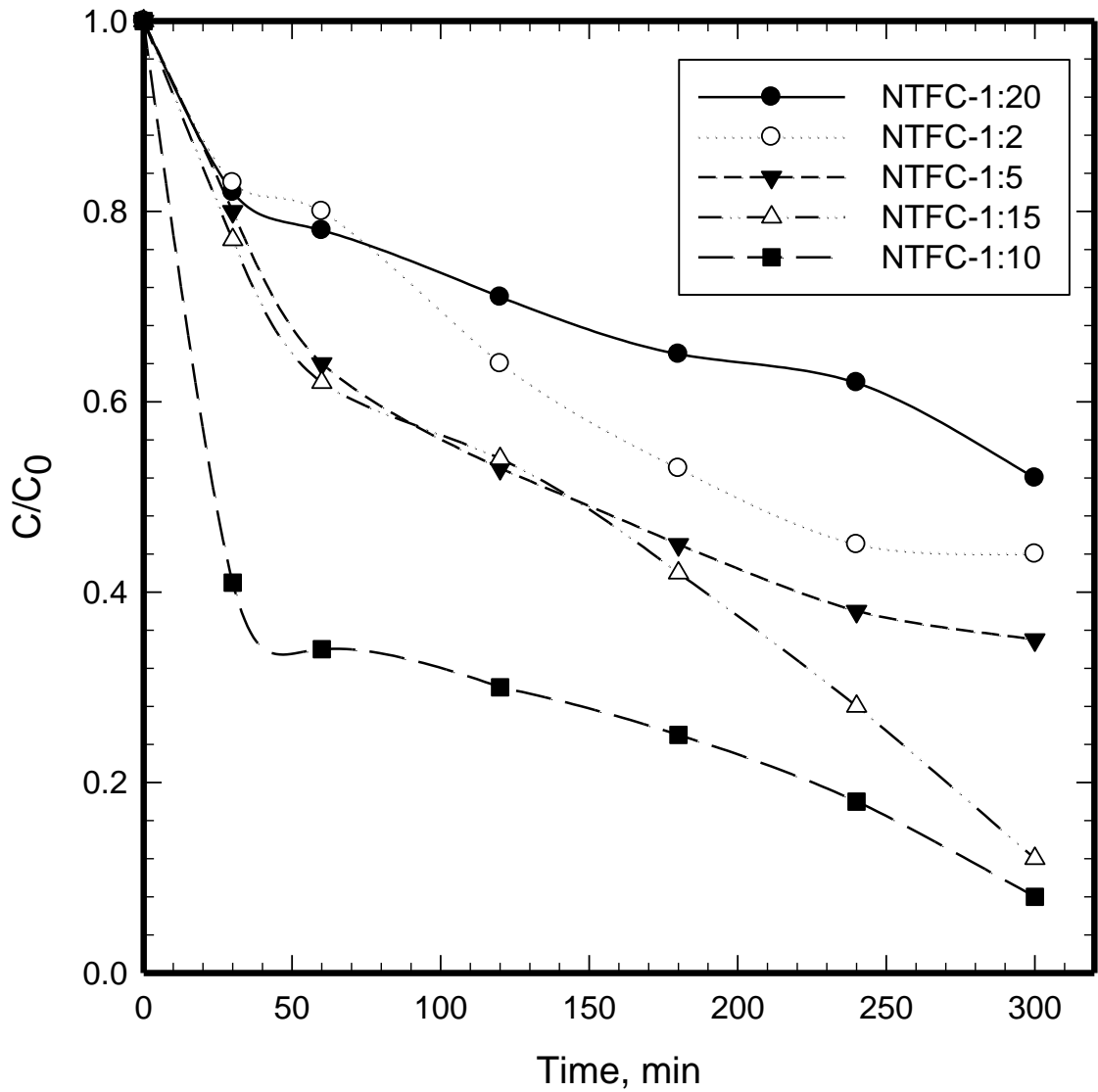


圖 5-3 不同配比之 TiO₂/零價鐵去除 AB-24 隨時間之變化

本實驗中將水樣初始 pH 調為 3，AB-24 染料濃度為 25 mg/L，總時間為 300 分鐘。

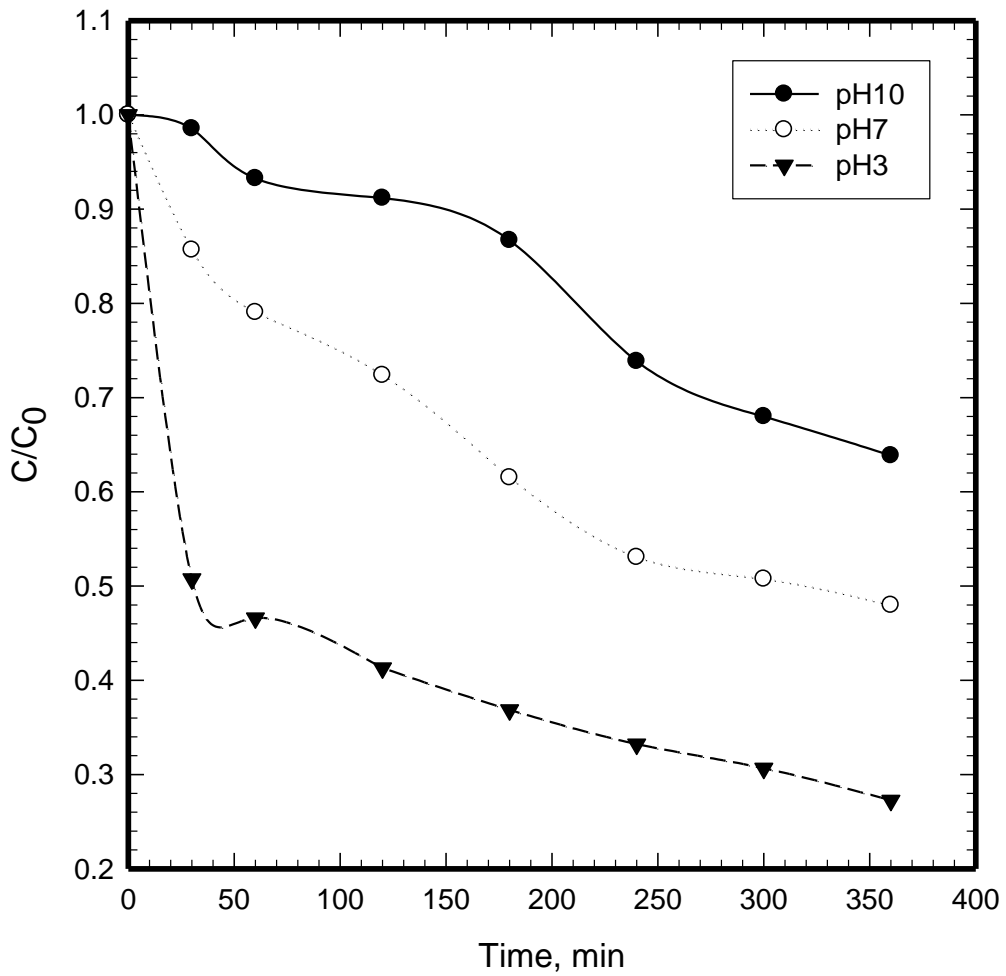


圖 5-4 溶液初始 pH 值對 NTFC 去除 AB-24 隨時間之變化

本實驗添加 NTFC 1.0 g/L，將水樣以 NaOH(1 N)與 HCl(1 N)調整 pH 為 3、7 和 10，總時間為 360 分鐘。

5-3 奈米級 NTFC 複合材料劑量效能評估

NTFC 以 0.2-5.0 g/L 之 NTFC 處理 AB-24 偶氮染料，AB-24 濃度為 25 mg/L 分別以色度與 TOC 殘餘濃度為指標。當時間為 30 分鐘時，NTFC 劑量為 0.2、1.0 與 5.0 g/L 之色度去除率分別為 8%、60% 與 100%，如圖 5-5 所示，NTFC 可於短時間快速去除 AB-24 色度。而 TOC 之去除效率分別為 3%、8% 及 24% 如圖 5-6。由圖 5-5 內嵌圖發現 AB-24 主要吸收峰為 572 nm 隨著時間增加吸收峰強度逐漸變弱，而發色基 NaO_3S 與 SO_3Na 連接的 $\text{N}=\text{N}$ 較容易被 NTFC 斷鍵，因此比有機物分解快。當 NTFC 複合材料濃度增加至 5.0 g/L 時 AB-24 的 TOC 去除效率可達 70% (240 min)，雖然於高劑量 TOC 亦可去除但是相對耗費相當之材料。而本研究中高劑量 NTFC 為 5.0 g/L 可處理 TOC，推測可能有 (1) nZVI 表面產生腐蝕現象產生二價鐵與三價鐵或 TiO_2 產生之自由基，先破壞偶氮染料含氮官能基與發色基之後再被鐵吸附於表面，此研究結果與 Shu *et al* (2008) 結果相似，(2) NTFC 表面含有 TiO_2 ，所以當 TiO_2 被 UV 催化激發形成電子與電洞對後，conduction band 為 donor elector 會與水反應成 H_2O_2 與 $\text{OH}\cdot$ 或 $\text{O}_2^-\cdot$ 形成氧化反應，使得 H_2O_2 與 $\text{OH}\cdot$ 與零價鐵表面之 Fe^{2+} 與 Fe^{3+} 可形成 Fenton 反應，有助於處理部分 TOC，上述結果與 Ankova *et al* (2005) 研究相似。反應機制雖可將難處

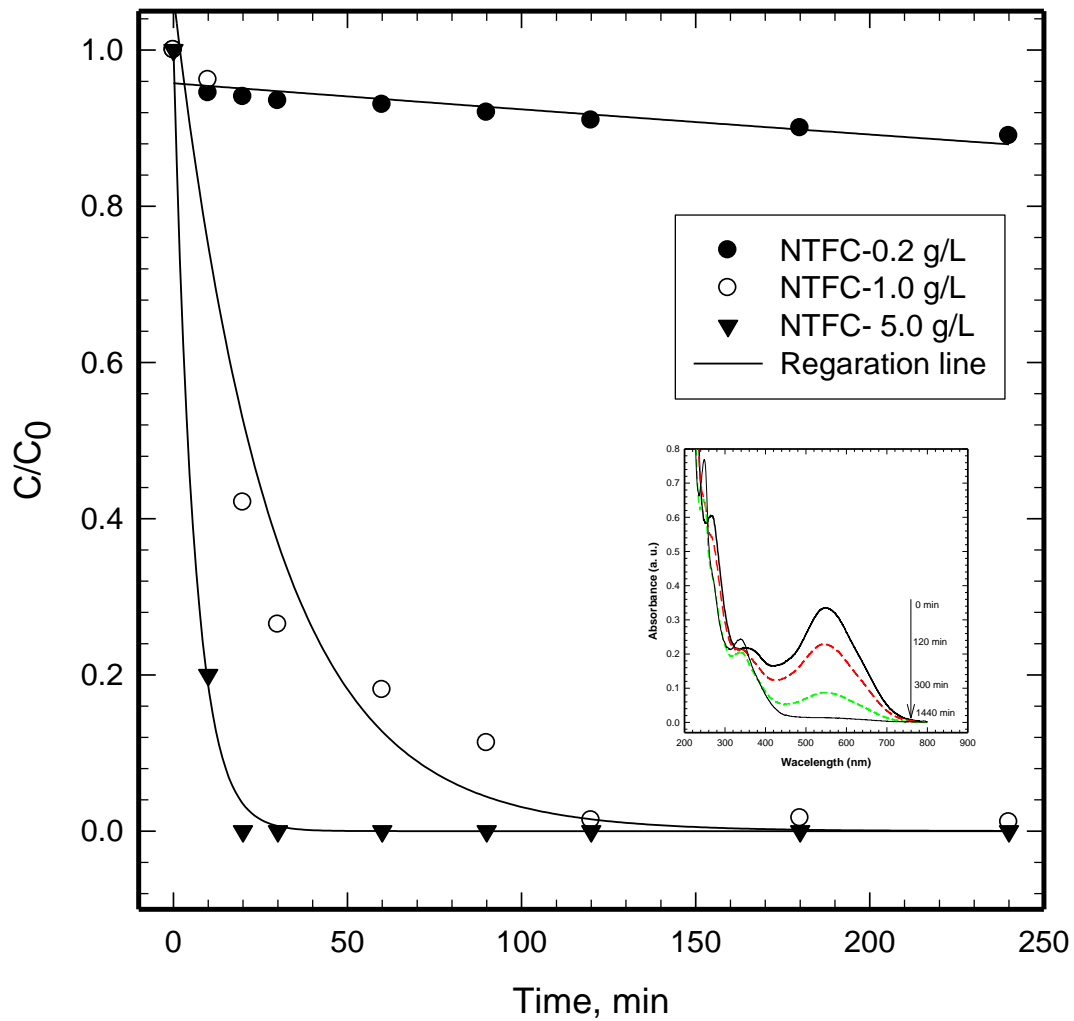


圖 5-5 不同 NTFC 劑量處理高色度 AB-24 水樣隨時間之變化

NTFC 劑量由 0.2 – 5.0 g/L，AB-24 濃度為 25 mg/L，溶液起始 pH 以 HCl 調配為 3，內嵌圖為不同時間之 UV-vis 吸收光譜強度變化。

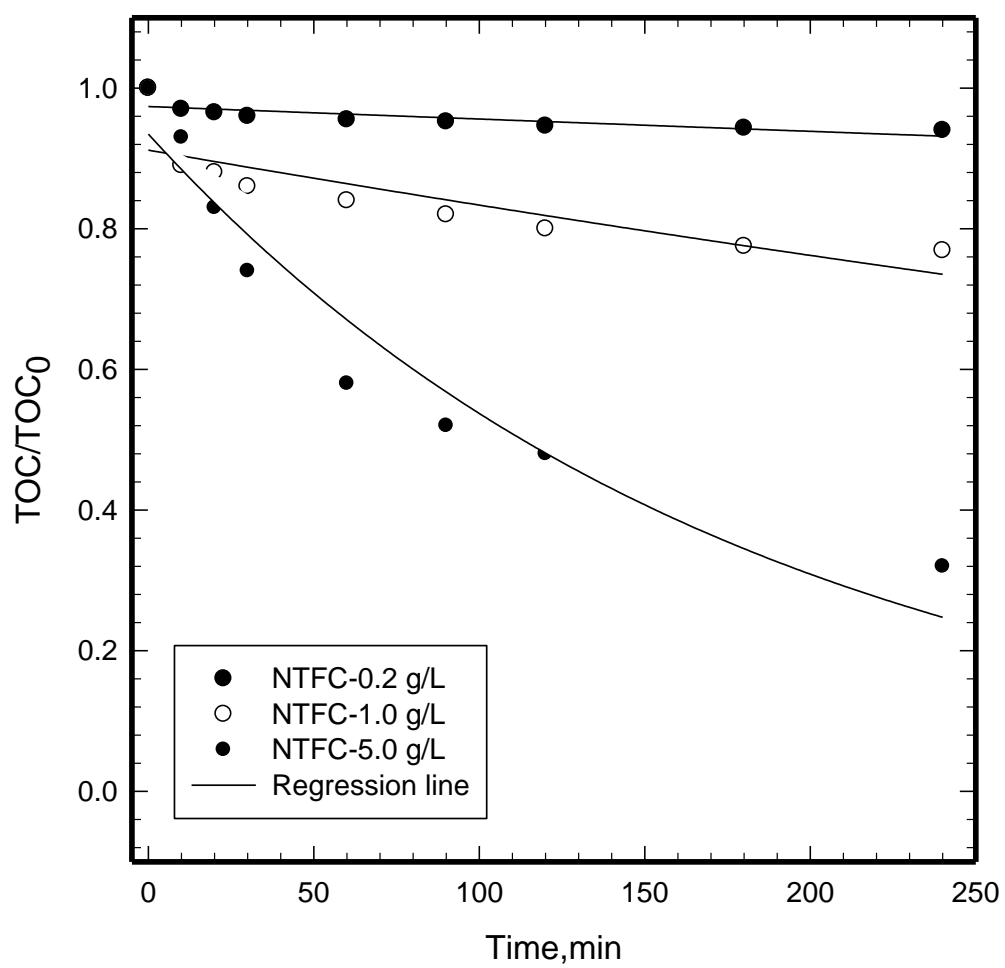


圖 5-6 不同 NTFC 劑量處理高有機物 AB-24 水樣隨時間之變化

NTFC 劑量由 0.2 – 5.0 g/L，AB-24 染料濃度為 25 mg/L，初始 pH 為 3。

理之 TOC 去除至 70% 以上，但是所使用之 NTFC 劑量非常高，相對成本高，所以本研究擬以 H_2O_2 共結合反應，尋求較佳方式處理 TOC，結果於下節 5-4 討論。

5-4 奈米級 NTFC 複合材料結合 UV/ H_2O_2 處理總有機碳

本研究選用 UV/NTFC/ H_2O_2 系統，期待能有效處理總有機碳以利 NTFC 有效處理高有機碳污染廢水。文獻中指出零價鐵對於水中有機碳處理不易，且 UV/ H_2O_2 系統處理高色度廢水受限於 UV 光對高色度廢水穿透不易無法與 H_2O_2 反應，使得應用受到限制 (Chang *et al.*, 2006)。本研究擬以 NTFC/UV/ H_2O_2 串接系統以解決零價鐵與 UV/ H_2O_2 方法應用受限之問題。

研究中以 1.0 g NTFC 置入 1.0 L 反應裝置，染料濃度為 25 mg/L，起始 pH 為 3，觀察 TOC 變化情形。如圖 5-7(a) 經由研究結果發現 nZVI 與 NTFC 於 UV 光照射下，可以有效且快速的去除染料色度，當時間為 120 分鐘可分別去除 80% 與 98% 以上色度。但是 NTFC 去除 TOC 效率很低約 18% 如圖 5-7(b) 所示。由於 NTFC 去除色度快速，但是去除 TOC 效率較不佳，所以前 90 分鐘先以 NTFC/UV 反應先去色度，90 分鐘以後加入雙氧水，由圖 5-7(b) 得知當雙氧水加入後 TOC 由原先去除約 20% 增加至將近 60% 的 TOC 去除率，研究結果顯示 UV/ H_2O_2 可有效解決 TOC 問題，且第一段以 NTFC 去除高色度廢水之色度，而第二段以 UV/ H_2O_2 處理 TOC，此兩階段反應不但可以解決 UV/ H_2O_2 對於無法處理高色度廢水之問題，且可解決零價鐵對於有機碳處理不易問題。

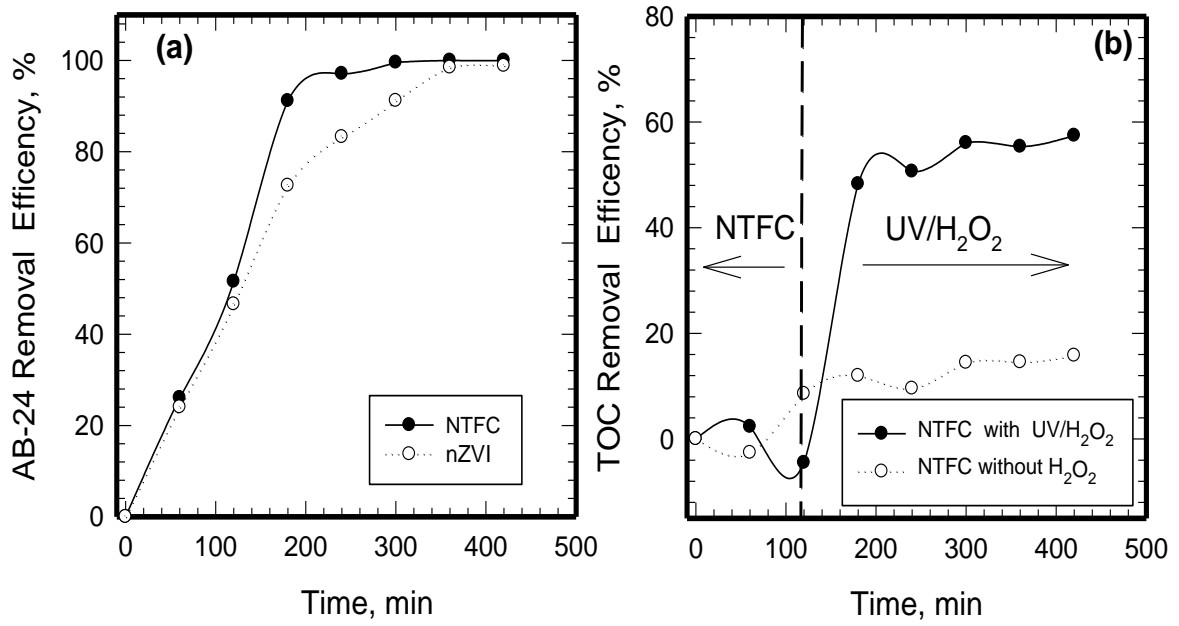


圖 5-7 NTFC 結合 UV/H₂O₂ 去除水中總有機碳隨時間之變化

(a) nZVI 與 NTFC 去除色度之影響、

(b) NTFC 結合與不結合 UV/H₂O₂ 之影響

NTFC 添加量為 1.0 g/L，H₂O₂ 為 5 mL，AB-24 濃度為 25mg/L，總時間為 360 分鐘。

5-5 NTFC 之能隙間距與可見光催化之應用

NTFC 於自然環境中可維持其效能，可能原因為：(1)二氧化鈦複合保護零價鐵表面防止氧化與(2)NTFC 可於可見光環境下被激發產生光催化反應。由於奈米等級之 TiO_2 觸媒顆粒變小，表面積變大且能隙 (band gap) 變大，所需要激發電子的能量也增強，因此許多研究中會將 TiO_2 觸媒改質，縮小其能隙而達到可見光即可激發之觸媒，常用改質方式有 doping transition metal (摻雜過渡金屬) 如 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 。本研究中首先以 UV-Vis spectrometer 進行全反射掃描，一般情況下，為了評估添加金屬離子後對光觸媒之光吸收特性的影響，最常以 Kubelka-Munk(KM) 方程式並配合漫反射光譜來估算材料的能隙值。當得知漫反射值 R 與 KM 之關係圖，並做最大變化角度之切線，可得知 TiO_2 之吸收波，R 與 KM 方程式之間的關係如方程式 5.1。將上述得到之最大吸收波帶入方程式 5.2 式，可得 TiO_2 能隙大小。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad (5.1)$$

式中 α 代表吸收係數，S 代表散射係數。

$$\lambda = 1240 / E_{bge} \quad (5.2)$$

λ 為入射光波長(nm)， E_{bge} 為半導體能帶間隙(band gap energy, eV)。

研究由結果如表 5-1 所示，顯示中性二氧化鈦吸收波 376 nm 左右，臨界波長方程式計算後中性二氧化鈦能隙約為 3.28 eV。當零價鐵與二氧化鈦

複合比例為 1:2 時，全反射約 440 nm，能隙約為 2.81 eV，當 NTFC 比例為 1:5 時波長為 450 nm 能隙為 2.75 eV，NTFC 比例為 1:10 時波長為 481 nm 能隙為 2.53 eV。能隙與 NTFC 比例之變化如圖 5-8 所示。由上述結果發現，當零價鐵比例增加，二氧化鈦的能隙逐漸減少並且趨近於可見光範圍。因此當 TiO_2 與 nZVI 複合可以改變二氧化鈦本身之物化特性，並且可以使用可見光激發二氧化鈦之電子、電洞對。

將比例為 1:10 之 NTFC 複合材料以可見光燈管為激發源，以染料之去除作為效能測試。研究中 AB-24 染料濃度為 25 mg/L，NTFC 為 1.0 g/L，可見光燈管為 CCFL 與 LED 波長綠光(525 nm)藍光(470 nm)作為激發光源。結果如圖 5-9 所示，以冷陰極管來比較，藍光遠較綠光效果較佳，反應 420 分鐘後，染料色度已去除約 60%。由於比例 1:10 之 NTFC 能隙為 2.53 eV，相當於波長為 481 nm，所以以波長 470 nm 藍光冷陰極管式燈管效能較佳。研究中並以 LED 光做為激發燈源，結果同樣發現藍光 LED(445- 480 nm)效能比綠光 LED (495-535 nm)佳。研究中所使用的激發光源 LED 與 CCFL 之使用性比傳統黑燈管亮度高、防水性佳、體積小、應用彈性、低耗能，將來應用於反應器設計上具有競爭力。

表 5-1 不同配比之 NTFC 之吸收峰與能隙表

材料	配比	吸收峰 (nm)	Band gap (eV)
NH ₄ OH		376	3.28
	(1:2)	440	2.81
TiO ₂ /Fe ⁰	(1:5)	450	2.75
	(1:10)	481	2.53

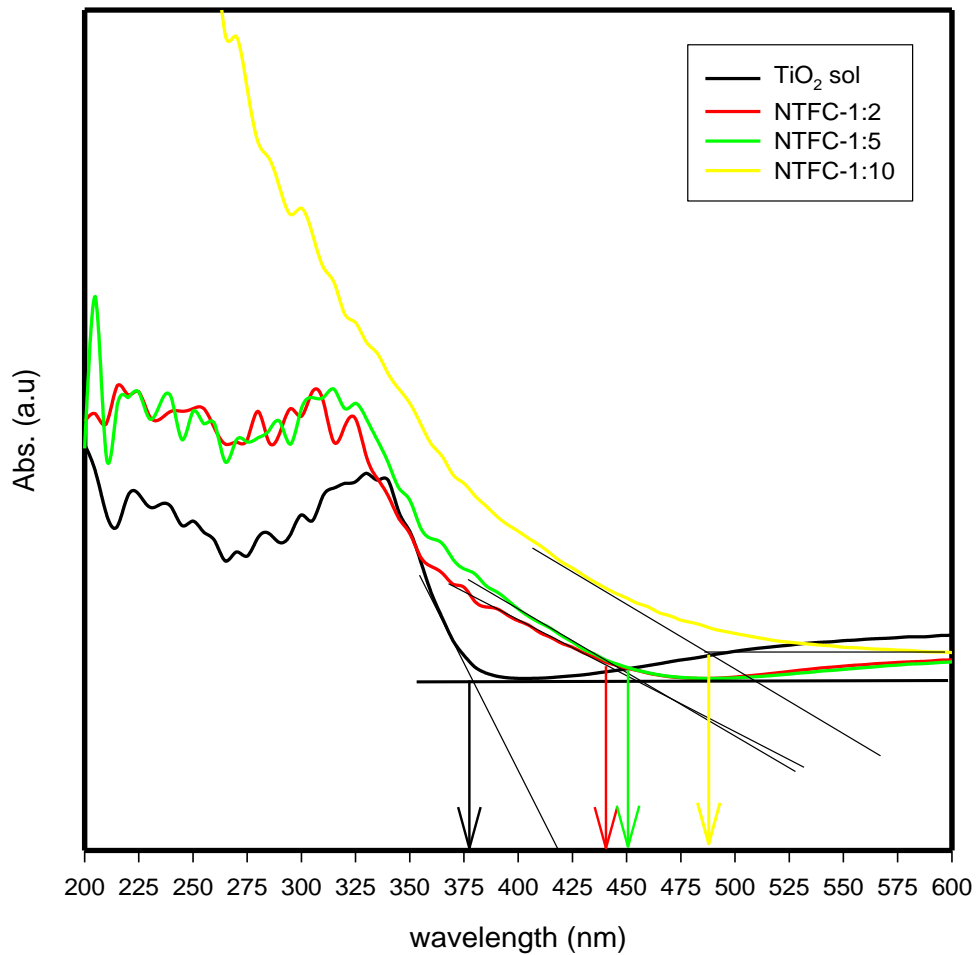


圖 5-8 不同配比之 NTFC 於不同波長下之全反射光譜

實驗材料為 TiO₂ sol 與 NTFC，其中 NTFC 配比为 1:2、1:5 和 1:10。

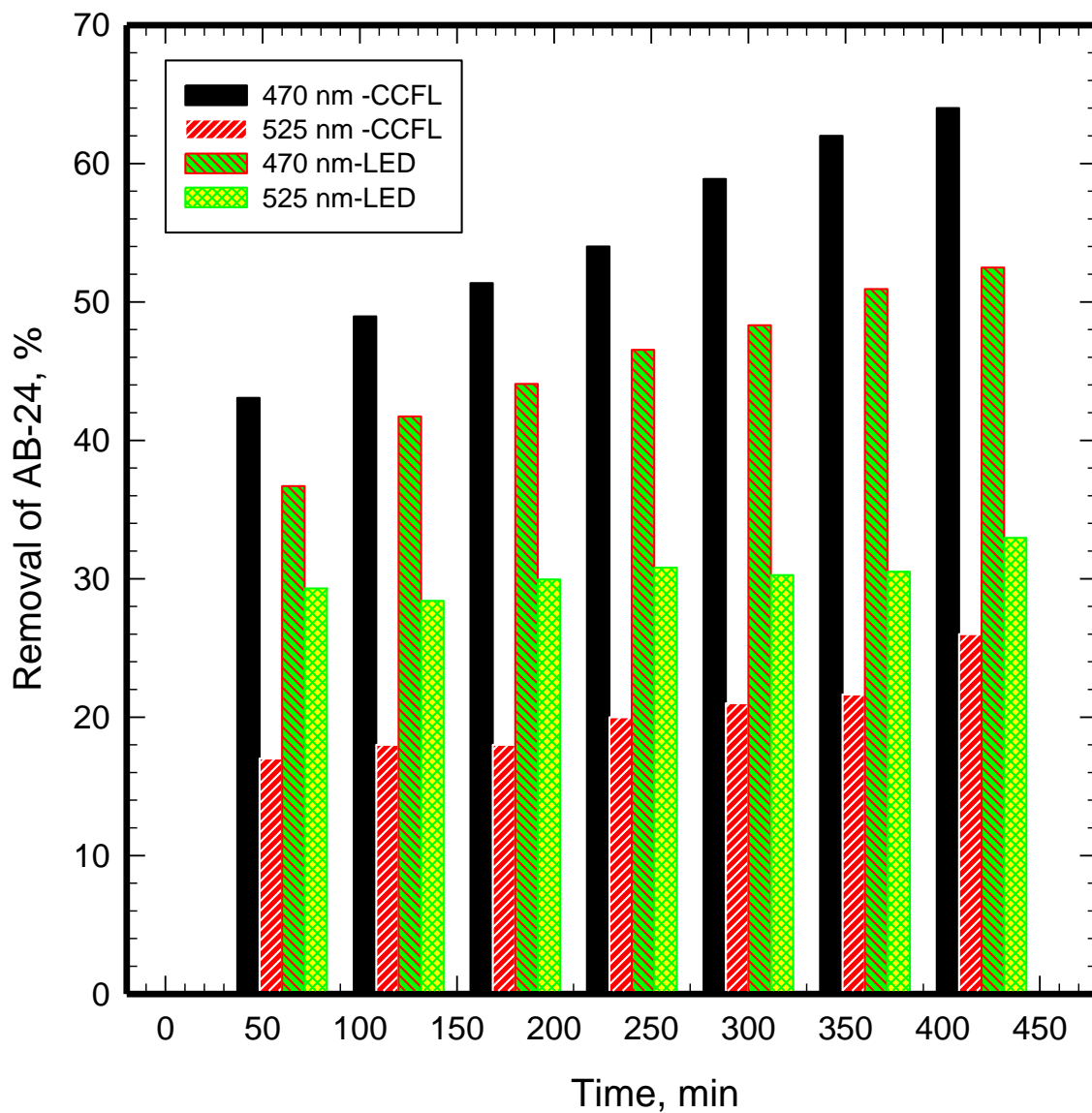


圖 5-9 可見光激發 NTFC 去除 AB-24 隨時間之變化

NTFC 添加量為 1.0 g/L，LED 與 CCFL 波長分別為 470 與 525 nm，總時間為 420 分鐘。

5-6 小結

1. NTFC 效能優於微米級零價鐵、 TiO_2 與 nZVI，並且 NTFC 具有好的複合強度不易於反應中脫落，將有助於廢水處理之新式奈米材料之應用與發展。
2. NTFC 於本實驗條件下之 TiO_2/Fe^0 最佳合成配比為 1:10。NTFC 可於 pH 為 3-7 環境下進行反應，其中以 pH 為 3 為最佳，此結果有突破傳統 nZVI 之 pH 使用範圍之限定。
3. UV/NTFC/ H_2O_2 系統，第一段以零價鐵去除高色度廢水之色度，而第二段以 UV/ H_2O_2 處理 TOC，可同時解決高色度高有機碳廢水之問題。
4. NTFC 證實為可見光可激發之材料，可以減少能源使用，並且可利用 NTFC 具有磁性之特性回收再利用。
5. NTFC 可以以 CCFL 與 LED 燈源激發，此兩種燈源體積小，耗能低，並且於將來使用上或反應器應用上

第六章 NTFC 之反應機制

本章節將推導與證明 NTFC 反應機制。由於本研究以 TiO_2 結合 nZVI，藉由 TiO_2 二氧化鈦產生之標準電位延緩 Fe^0 之表面氧化並提升二價鐵濃度，本研究將以電化學方式驗證之，反應機制中 H_2O_2 與 OH 自由基產生量為重要之指標，因此以 EPR 與 fast blue BB dye 方式測量未成對電子與自由基相對，並由 NTFC 反應過程中之參數監測並推測反應機制。並且探討以 NTFC 處理 AB-24 後之反應產物及反應後之 NTFC 表面吸附之物質與官能基物種，藉以得知 AB-24 與 NTFC 反應之作用機制。

6-1 二價鐵與三價鐵生成濃度之影響

二價鐵(ferrous)與三價鐵(ferric)於零價鐵反應系統中為非常重要之生成物種，已知零價鐵於水中易氧化生成二價或三價鐵，並釋出活性電子，且溶解性二價鐵與三價鐵於水體中的濃度為污染物去除能力的重要依據 (Matheson & Tratnyek, 1994)。由於 NTFC 為 nZVI 與 TiO_2 之複合材料，NTFC 於水系統中所具有的氧化與還原能力將影響對污染物的去除效率。本研究假設以二氧化鈦之標準電位(- 0.2-3.0 eV)維持 NTFC 系統之二價鐵濃度($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} = 0.771$)以利零價鐵維持於高的反應性。本實驗以水中溶解性二價鐵及三價鐵濃度作為還原效能評估之指標，並探討 nZVI 及 NTFC 於不同 pH 值之純水系統中所釋出之溶解性二價及三價鐵濃度的變化情形，以幫助推導 NTFC 之作用機制。

本實驗分別於 500 mL 的純水系統中添加 0.25 g 之 nZVI 或 NTFC，探討於 pH 3、7、10 之環境下，其溶解性鐵濃度變化情形。圖 6-1 及 6-2 分別

為 nZVI 及 NTFC 的結果。圖 6-1(a)為 nZVI 於不同 pH 值之水體中二價鐵濃度的變化。在酸性(pH 3)條件下，由於 Fe^0 與純水發生非均勻催化作用產生表面腐蝕現象，零價鐵快速釋 58 mg/L 之溶解性二價鐵於水體中，較 pH 7 的 6 mg/L 及 pH 10 的 2 mg/L 高出甚多。圖 6-1(b)為 nZVI 於 pH 3、7、10 條件下溶解性三價鐵變化情形。pH 7 和 pH 10 於反應初期系統中有高濃度的三價鐵釋出且高出二價鐵甚多，反應 120 分鐘後，pH 3 條件下產生三價鐵濃度已達 56 mg/L。在 pH 3 及 pH 7 時三價鐵濃度均相當高，由於零價鐵氧化釋出的二價鐵均快速氧化成三價所導致；而於 pH 10 時，由於鐵於鹼性環境下多以氧化鐵或氫氧化鐵之形式存在，表示 nZVI 在非酸性反應系統中多以氧化態之三價鐵形式存在。也因為如此許多零價鐵研究於反應初期皆有良好效率，但是隨時間增加很快的零價鐵反應效率變得非常差，並且零價鐵反應後段生成氧化態表面形成氧化態 core-shell 主要進行緩慢吸附反應 (Zhu *et al.*, 2006; Yao *et al.*, 2007)。

但比較不同 pH 值時二價與三價鐵之濃度，則明顯可見 pH 7 及 pH 10 於反應初期系統中的三價鐵濃度已高出二價甚多，主要原因為二價的鐵皆反應轉為三價鐵，且隨氧化反應持續進行，零價鐵表面產生氧化物沉積(如 $FeOOH$ 、 $Fe(OH)_2$)現象而延緩二價鐵釋出所致 (Matheson & Tratnyek, 1994)。表示零價鐵在非酸性反應系統中多以氧化態之三價鐵形式存在。

Buresh & Moraghan (1994)首先提出，零價鐵氧化作用產生之二價鐵會產生電子轉移作用能與污染物產生反應而降解污染物。此外，也有許多文獻指出以零價鐵處理污染物時，若系統中存在足夠之二價鐵，有助於污染物的去除，另外並有 Matheson & Tratnyek (1994)、Cheng *et al* (1997)、Huang *et al* (2003)、Huang & Zhang (2005)等學者做此相關之研究。當系統中存在太多三價鐵，若沒有足夠的二價鐵持續釋出，會導致去除污染物的效能降

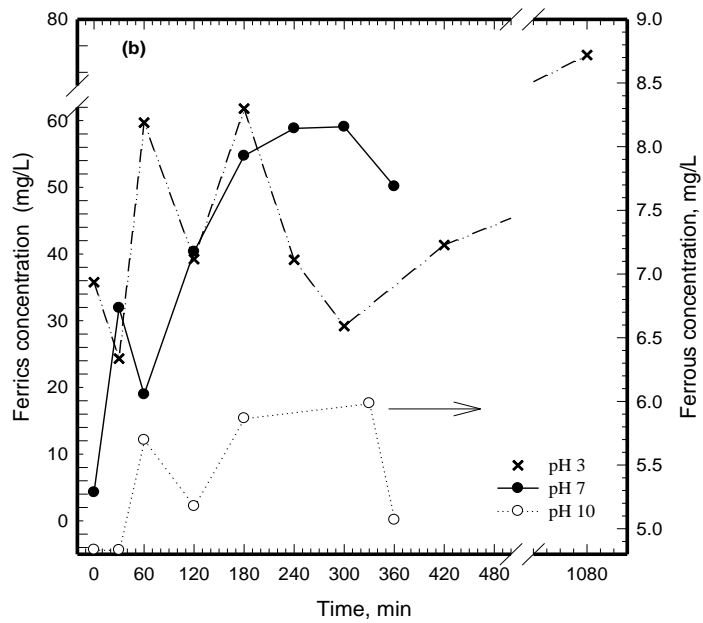
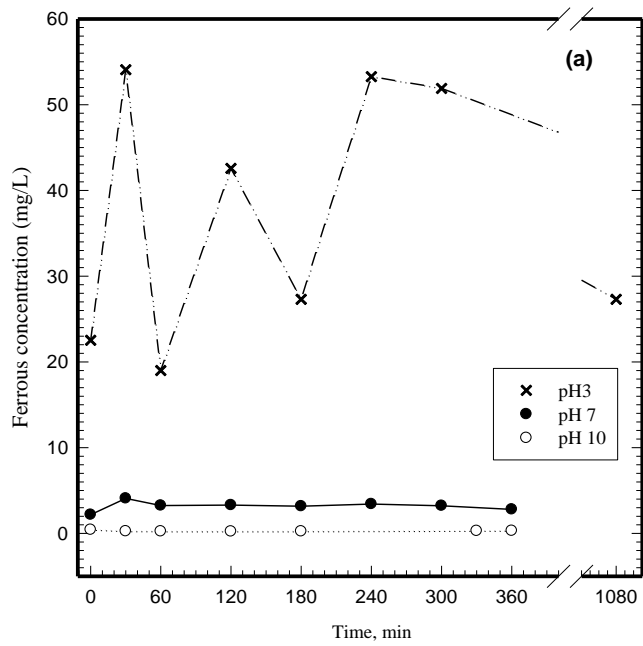


圖 6-1 溶液初始 pH 值對於 nZVI 釋出鐵離子濃度隨時間之變化

(a) 二價鐵(Fe^{2+})、(b) 三價鐵(Fe^{3+})

溶液初始 pH 分別調配為 3、7、10，nZVI 添加量為 0.25 g/500 mL。

低。因此，若能有效控制系統中二價鐵的含量與反應時的 pH 值即能提升處理污染物效果。由於零價鐵受限於最終將以氧化鐵型式存在而導致有效反應時間短，無法對污染物進行反應去除，因此本研究期望藉 NTFC 以延長零價鐵之使用效能。圖 6-2 為水系統中 NTFC 二價鐵及三價鐵濃度變化情形，並與零價鐵比較。在照光的反應條件下，反應 300 分鐘後二價鐵濃度已達 34.5 mg/L，且隨時間穩定持續增加釋出，三價鐵則保持低濃度，二價鐵平均高出三價鐵約 35 倍(圖 6-2(a))。推測可以維持 NTFC 系統中持續有二價鐵釋出，且能夠維持三價鐵在一低濃度範圍內之原因為，TiO₂ 在 UV 光的催化下所產生之電位(-0.2 - 3.0 eV)供給了三價鐵還原($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, 0.771 eV)，如圖 5-2 所示，使氧化的三價鐵得以還原回二價。Rincon & Pulgarin (2006) 研究中也提出相同的結論，在光催化下，UV/Fe³⁺/TiO₂ 的系統能夠產生比 UV/Fe³⁺系統濃度高的二價鐵，乃因 TiO₂ 作用生成的電子提供三價鐵還原產生二價鐵所致。

此外，研究中同時比較 NTFC 在無 UV 光催化下，鐵濃度釋出之情形。如圖 6-2 (a)所示，在無照光的反應條件下，二價鐵及三價鐵濃度並無明顯變化。在沒有 UV 光催化的情形下，TiO₂ 無法被激發而產生電子，使得系統中的二價鐵濃度明顯小於在有 UV 光催化的環境，平均二價鐵濃度均小於 10 mg/L。此結果更證實了 NTFC 材料中的 TiO₂ 確實能在 UV 光的激發下，有效提供電子來還原系統中的三價鐵，維持系統處於高二價鐵低三價鐵的優勢情況。

比較 pH 值對 nZVI 及 NTFC 的還原效能影響，發現均以酸性下最有利於二價鐵的釋出。此外，由圖 6-2 (a)可發現在 NTFC 無 UV 系統中，初期二價鐵濃度為 12 mg/L 較 nZVI 來的低，可能原因為零價鐵表面活性位址被微量 TiO₂ 所佔據，使得二價鐵濃度釋出速度較緩慢。NTFC 經由 UV 光催

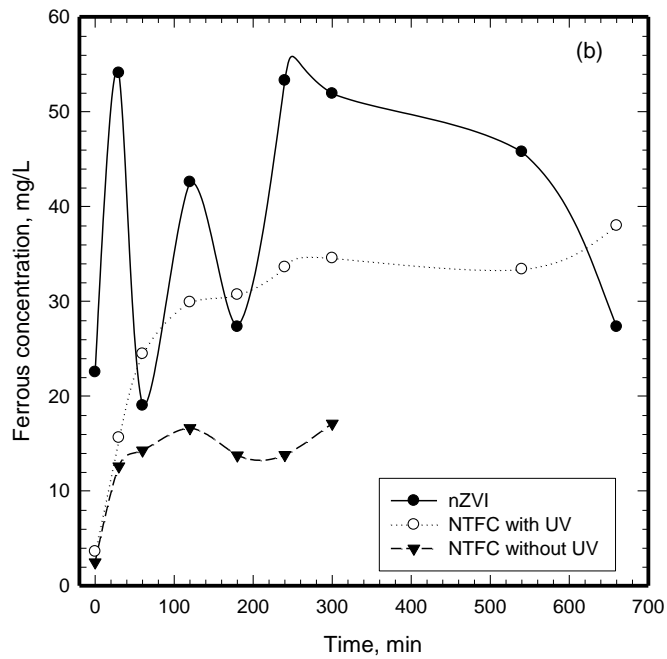
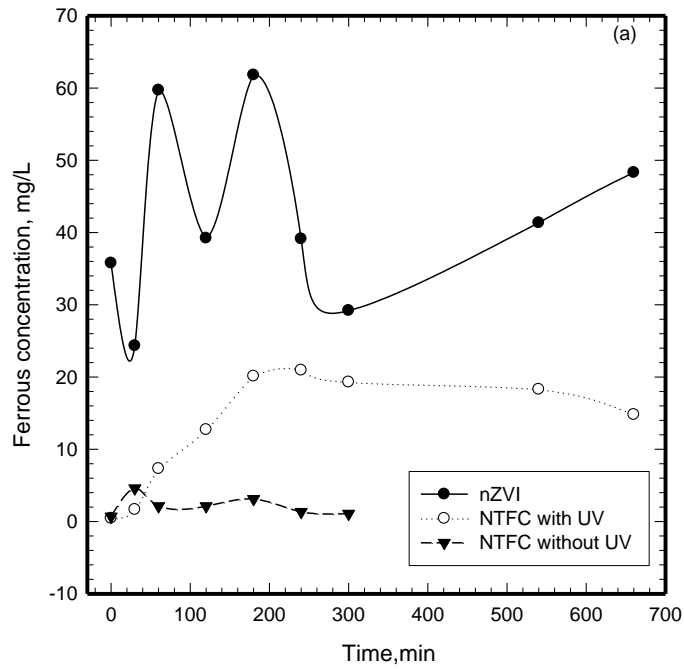


圖 6-2 nZVI 與 NTFC 於水系統中之二價鐵與三價鐵濃度於不同時間之變化

探討 nZVI 與 NTFC 於有無紫外光照射下二價鐵與三價鐵濃度變化，nZVI 與 NTFC 添加量為 0.25 g/500 mL，溶液初始 pH 為 3。

化的效應下，二價鐵濃度約為無 UV 光反應約兩倍，隨著反應時間，三價鐵逐漸被還原為二價，使得系統中二價鐵維持在 40 mg/L 左右，如圖 6-2 (b)。相反的，於 nZVI 系統中，隨反應時間，高濃度的二價鐵最終均轉為三價鐵。相較於 nZVI，NTFC 不但具有較佳之還原能力，且所能夠維持的時間也較長。綜合以上結果，證實 NTFC 材料於水系統中具有較佳之還原能力，且於長時間使用下效能不致於下降，推測應能有效應用於處理水環境中的污染物，且效能優於零價鐵。

6-2 NTFC 系統內 H_2O_2 與 OH 自由基之變化

自由基之產生為觸媒反應主要反應機制之一，決定反應效率與速率。本研究為了觀察 nZVI 與 NTFC 於最佳條件下之機制變化，參考第四章與第五章研究結果，將系統起始 pH 控制為 3，NTFC 與 nZVI 添加量為 1.0 g/L，測量 nZVI 與 NTFC 之 OH 自由基濃度。如圖 6-3 所示，nZVI 於好氧環境下，雙氧水生成量最高約 90 μ M，而相對產生的 OH 自由基濃度約為 23 μ M (如圖 6-4)，隨著反應時間增加，雙氧水濃度與 OH 自由基產生量減少。由圖 5-1 觀察到 nZVI 處理 AB-24 時發現，起始 60 分鐘反應非常快速，且與 OH 自由基生成量有相同趨勢，此結果說明了 nZVI 主要反應於初始階段，後段反應則因氧化物生成且 OH 自由基減少而減緩。nZVI 產生 OH· 主要原因為當零價鐵氧化成二價鐵與三價鐵時會釋出電子，並與水反應生成雙氧水 (Lee *et al.*, 2007)，此時水體中存在二價鐵與三價鐵會與雙氧水反應形成 Fenton-like 反應生成 OH 自由基。所以零價鐵的作用可分為幾個步驟，於耗氧環境中先發生二價鐵與三價鐵之還原反應，隨著時間的增加，進行氧化作用生成雙氧水，並與二價鐵三價鐵作用生成自由基參加反應。因此 nZVI

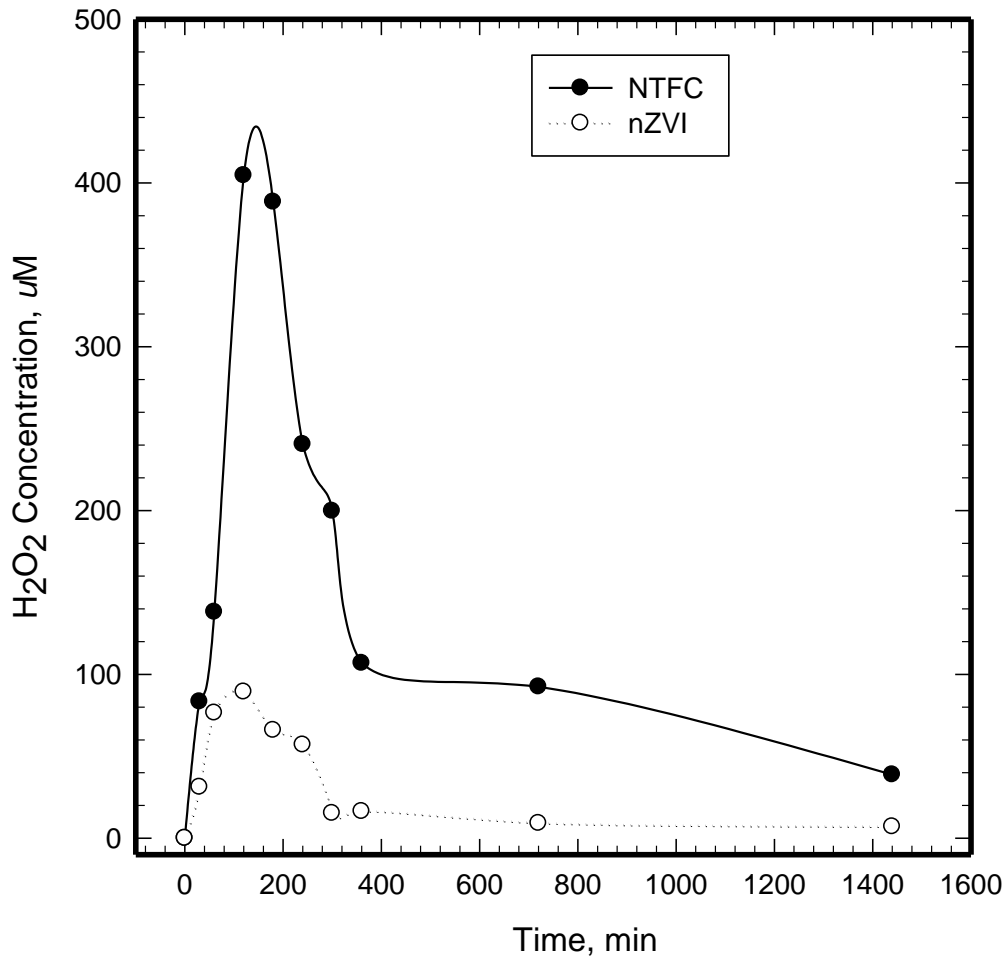


圖 6-3 nZVI 與 NTFC 系統中生成 H₂O₂ 濃度隨時間之變化

nZVI 與 NTFC 添加量為 1.0 g/L，總時間為 1400 分鐘，以 CCFL (368 nm) 當為激發光源。

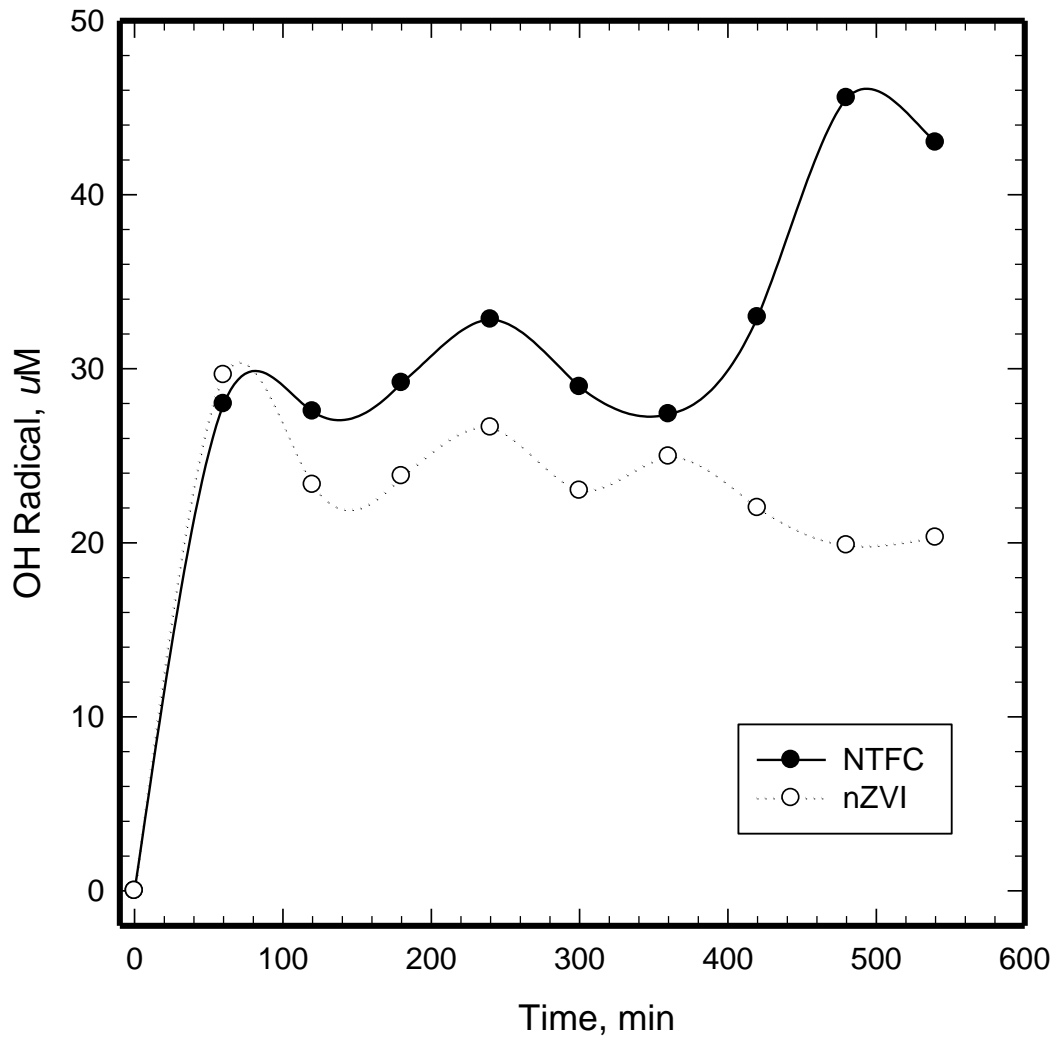


圖 6-4 nZVI 與 NTFC 系統中生成 OH· 濃度隨時間之變化

nZVI 與 NTFC 添加量為 1.0 g/L，溶液起始 pH 為 3，總時間為 540 分鐘。

除了自身產生還原反應外，且會伴隨著氧化作用。nZVI 產生之二價鐵由基濃度亦有相同下降趨勢。相反之三價鐵濃度逐漸升高，處理污染物效率亦相對下降，如圖 6-5 (a)。比對 pH 趨勢，本系統為探討二價鐵與三價鐵濃度變化，所以將系統起始 pH 調配為 3，由於零價鐵加入水系統中後 pH 會先下降與 H^+ 反應隨著系統 OH^- 增加 pH 隨之上升，而 ORP 快速下降形成強烈還原反應，Zhang (2003) 研究中亦發現零價鐵會耗水中 H^+ 而使 pH 先降之後逐漸上升與本研究趨勢相似。nZVI 表面開始生成大量的二價與三價鐵時，水體中會產生大量 OH^- ，pH 也開始上升而 ORP 亦開始上升，如圖 6-5(b) 所示。佐以 XPS 數據(將於 6-3 節討論)發現此階段零價鐵表面產生 core-shell 氧化態表面使還原反應開始下降，但是反應時間亦可維持很長雖然反應不劇烈。推測此時因零價鐵內層為 Fe^0/Fe^{2+} 形成負極，而零價鐵表面為 Fe^{2+}/Fe^{3+} 形成正極，此時零價鐵形成自發性電池效應具有催化效能^(Nie, 2007)。由 ORP 結果亦可發現形成氧化態反應，此時自發性電池效應，零價鐵界面電子轉移能夠電解水而形成活性氧化物種，因此可持續與污染物反應。由於 O_2/H_2O 的氧化還原電位為 1.23 eV，而 Fe^0 與 Fe^{3+} 的氧化還原電位差約為 1.21 eV^(Juang & Wang, 2000)，此時氧化鐵不易電解產生氧氣，由 DO 趨勢增加可發現，有可能因為自發性電池反應形成活性物種，因為電化學中陽極產生吸附態氫氧自由基^(Simond *et al.*, 1997; Marselli *et al.*, 2003; Treimer *et al.*, 2001)。

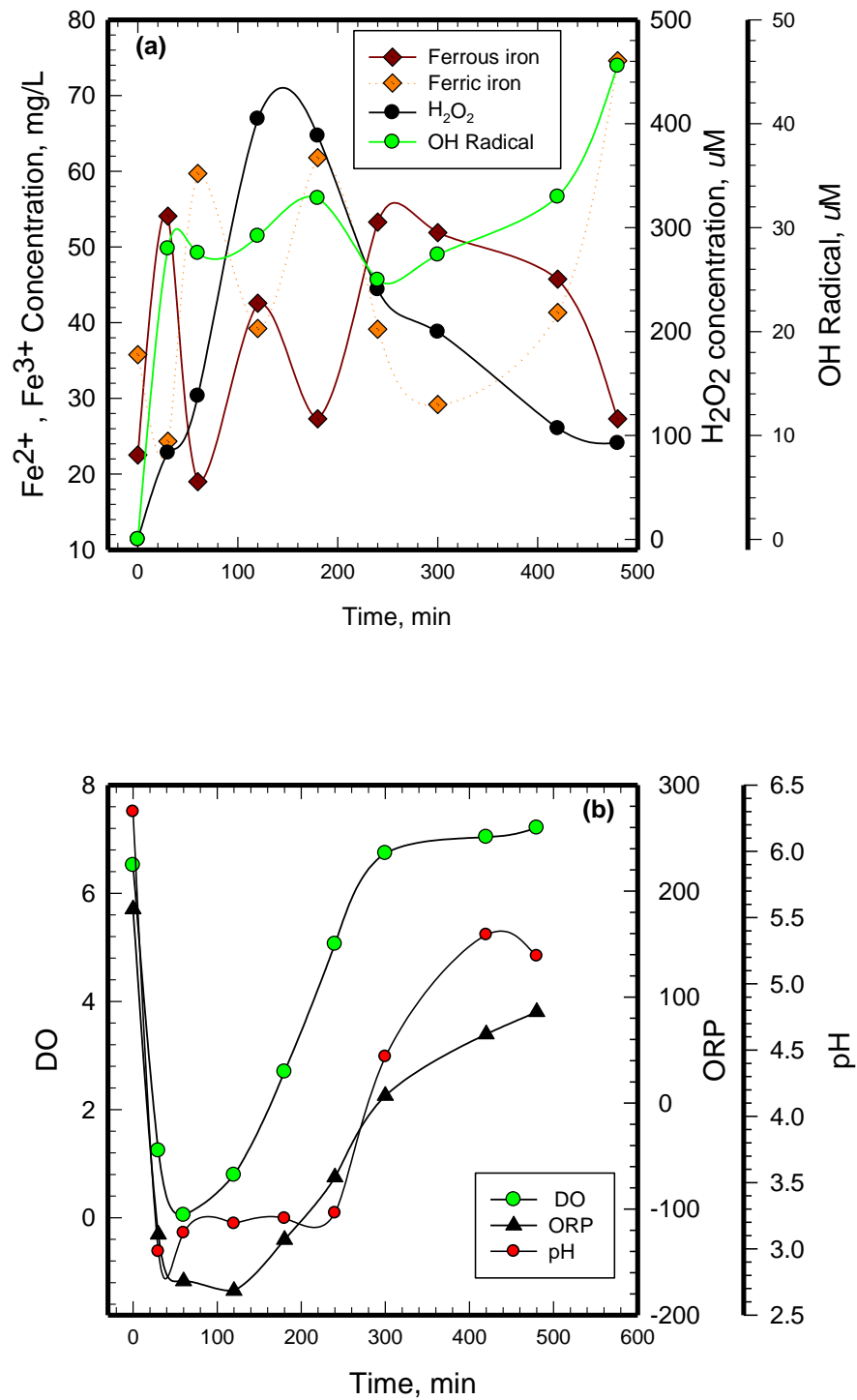


圖 6-5 NTFC 於 UVA 照射下不同參數隨記錄時間之變化

(a) Fe²⁺、Fe³⁺、H₂O₂ 與 OH·、(b) DO、ORP 與 pH

NTFC 添加量為 1.0 g/L，溶液起始 pH 值調配為 3。

所以，圖 6-5(b)顯示二價鐵濃度與雙氧水和 $\text{OH}\cdot$ 生成量具有相同關係，由此可知零價鐵於記錄時間為 500 分鐘後亦有 OH 自由基產生，但是濃度相對很低，且因 core-shell 效應使表面氧化鐵進行吸附反應，所以零價鐵在後段反應變慢需要長時間才會有效。

NTFC 因零價鐵與二氧化鈦相互作用，所以時間約 420 分鐘時自由基產生量約為 $48\ \mu\text{M}$ ，比純零價鐵在同劑量之生成量高 2 倍。而 NTFC 之雙氧水生成趨勢與 nZVI 相似但是濃度約為 nZVI 的 4.8 倍(見圖 6-3)，而二價鐵濃度於 300 分鐘 NTFC 濃度為持比零價鐵高，由於上述原因得知 NTFC 反應性比零價鐵好。如圖 6-5(b) 所示，NTFC 反應在 pH 由 6.3 降至 3.0 時 ORP 亦由 195 降至 -182 左右，顯示主要起始反應以零價鐵釋出二價鐵與三價鐵而以還原作用為主，如方程式(6.1- 6.3)。隨著時間增加氧化作用逐漸增強，而 pH 值與 ORP 隨之增高，零價鐵耗氧也隨之減弱。由於 NTFC 之二價鐵濃度維持時間較長，且於耗氧環境下 nZVI 與 TiO_2 皆會產生雙氧水，且生成之雙氧水濃度高於零價鐵，因此相對的 OH 自由基產生量亦較多。而零價鐵反應中產生之電子被水中氧所接收，並且產生大量的氧氣，因此會幫助 TiO_2 產生大量之 OH 自由基，反應較佳，效率約為零價鐵的 2 倍(見圖 5-1)， OH 自由基產生量約為零價鐵 2 倍，並產生 Fenton 反應如方程式(6.4 和 6.5)。由此現象也可得知雖然 NTFC 效能優於 nZVI，但是最終亦會逐漸生成氧化鐵於表面，由 XPS 縱深分佈情形可驗證，將於 6-3 節討論。

圖 6-6 為 NTFC 反應機制推導示意圖。由於 NTFC 比例以鐵含量較高，所以，反應前段與 nZVI 有相似之還原反應，此階段為 NTFC 反應之第一階段，pH、DO 和 ORP 均下降。第二階段反應為氧化反應，主要是因為 NTFC 表面開始產生氧化態，pH 值、DO 與 ORP 逐漸上升，二價鐵與雙氧水反應而逐漸產生 OH 自由基，由於二價鐵與雙氧水逐漸被消耗，因此三價鐵開

始生成。然而因為 TiO_2 產生之氧化還原電位 ($-0.2-3.0\text{ V}$) 延長了二價鐵的存在 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} = 0.77\text{ V}$)，使得 NTFC 的使用週期比單獨 TiO_2 或 nZVI 長。此外， TiO_2 亦可產生雙氧水與自由基，所以於 NTFC 系統可產生較高濃度的自由基與雙氧水(如方程式 6.6 - 6.11)。當隨著時間增加時，pH 值、DO 與 ORP 亦上升而產生第三階段反應，XPS 測試結果(請詳見圖 6-8)更指出，此階段於 nZVI 表面產生 core-shell 氧化態表面，因 NTFC 內層為 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 形成負極，而零價鐵表面為 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 形成正極，此時具有催化效能形成自發性電池效應，與零價鐵有相似之效應(如方程式 6.12 - 6.20)。此時 ORP 為 100，DO 為 6.8 mg/L，而 OH 自由基於此階段則維持略增趨勢，可能為自發性電池產生之效應，如圖 6-6 所示。上述結果中為 NTFC 反應時所觀察結果，本研究雖分為三階段反應機制，但是，每一階段亦有可能為同時存在或伴隨之反應機制。



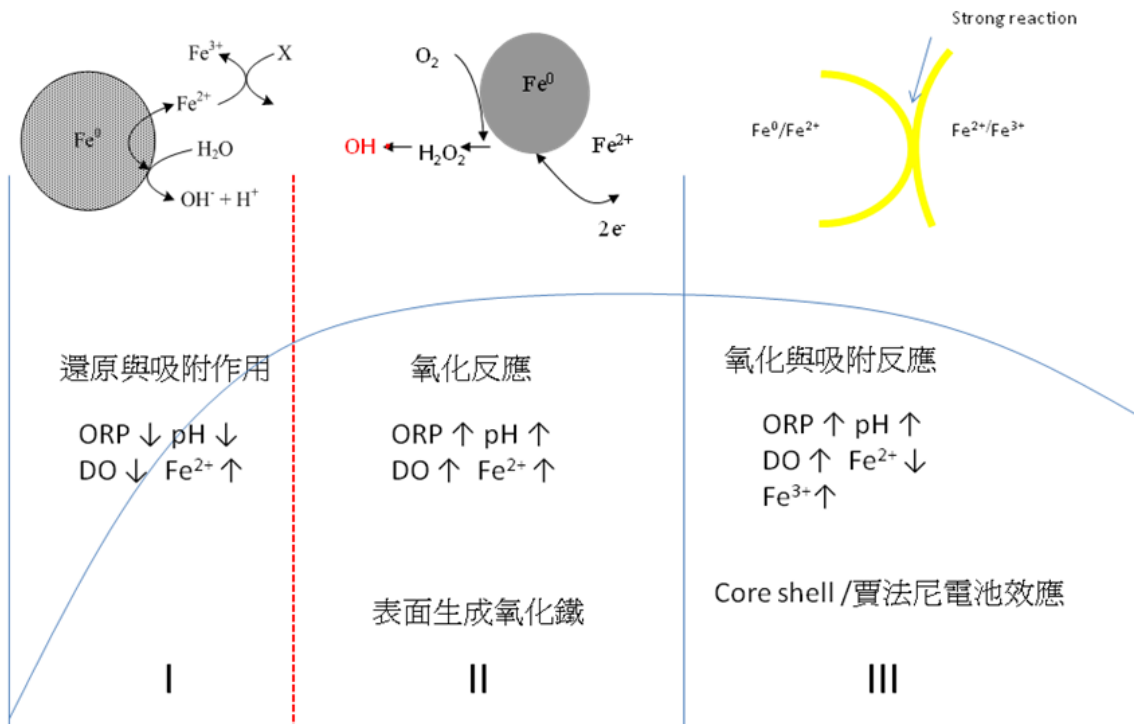
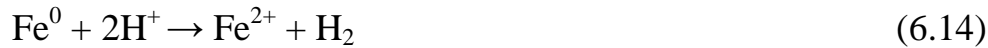
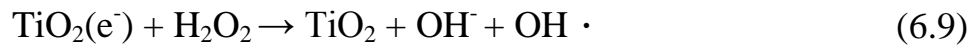
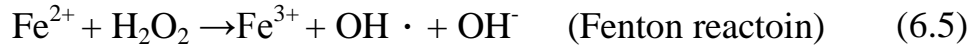


圖 6-6 NTFC 反應機制推導示意圖





6-3 nZVI 與 NTFC 使用週期效能評估

此測試中分別添加 nZVI 與 NTFC 觸媒各 5.0 g/L 處理偶氮染料，AB-24 濃度為 25 mg/L，以多次添加(spike) AB-24 方式測試觸媒使用壽命，每次反應約 30 分鐘後將樣品離心與利用強力磁鐵分離後，取上層液分析，並再次添加 AB-24 (25 mg/L)於觸媒反應系統中再次反應。研究結果如圖 6-7 發現 nZVI 處理 AB-24 之使用週期約四次後效率開始降低，而 NTFC 使用週期比 nZVI 高，約使用七次後效能才逐漸降低，顯示 NTFC 有較常長之使用週期。反應後之 nZVI 與 NTFC 以 XPS 分析材料之元素縱深分佈(depth profile)，以離子束直接濺鍍，約每 10 秒鐘分析接收一次結果。研究結果如圖 6-8(a)，以離子束濺鍍 nZVI 約 10 秒，最初零價鐵表面已由零價態鐵轉變為氧化態之 Fe_2O_3 (710.9 eV)，當離子束濺鍍 20 秒為 FeOOH (711.8 eV)，而 30 秒至 90 秒皆為 FeOOH (711.8 eV)，顯示零價鐵經過反應後表面皆為氧化態。圖 6-8(b)為 NTFC 之縱深分佈圖，當離子束濺鍍 10 秒，NTFC 轉變為含有 TiO_2 之 FeOOH (711.8 eV)。當離子束濺鍍 20 秒，NTFC 表面改變為含有 TiO_2 之 FeO (709.4 eV)。當離子束濺鍍 30 秒，NTFC 表面改變為不含有 TiO_2 之 FeO 。當濺鍍至 40-90 秒，NTFC 皆呈現零價鐵狀態。顯示 NTFC 當生命週期實驗測試第七次觸媒顆粒表面 TiO_2 厚度比 nZVI 較薄，且反應速率、效能及生命週期皆優於 nZVI。

由於 NTFC 表面複合 TiO_2 可有效幫助提升零價鐵使用效能，此結果有助於提升零價鐵的使用性與運用性。且於研究中發現，最終反應 NTFC 亦會形成 TiO_2 結合核-殼複合材料，包含 TiO_2 -氧化鐵及內層零價鐵之 core-shell 複合材料如示意圖 6-9。在許多研究中指出以零價鐵表面複合觸媒(如：鈮、鉑等)皆可提升反應效率 (Wang & Zhang, 1997; Zhang & Lieh., 1998)。由於零價鐵會與水反應並產生氫氣，如果系統中含有催化觸媒即可發生更強烈之反應，然而

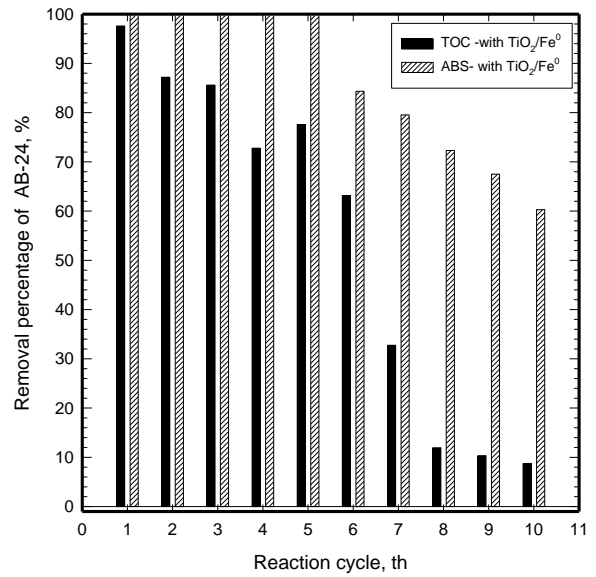
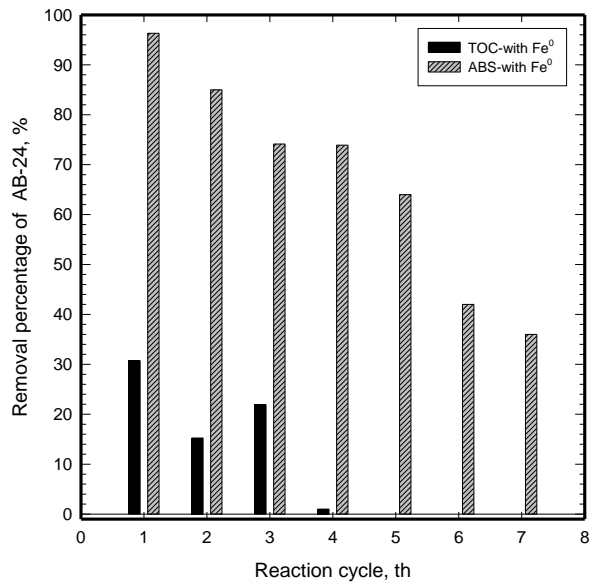


圖 6-7 nZVI 與 NTFC 去除 AB-24 之循環週期與穩定性

本實驗 AB-24 濃度為 25 mg/L，nZVI 與 NTFC 分別添加 5.0 g/L，pH 調配為 3.0 ± 0.5 ，並以色度及 TOC 當為觀察指標。

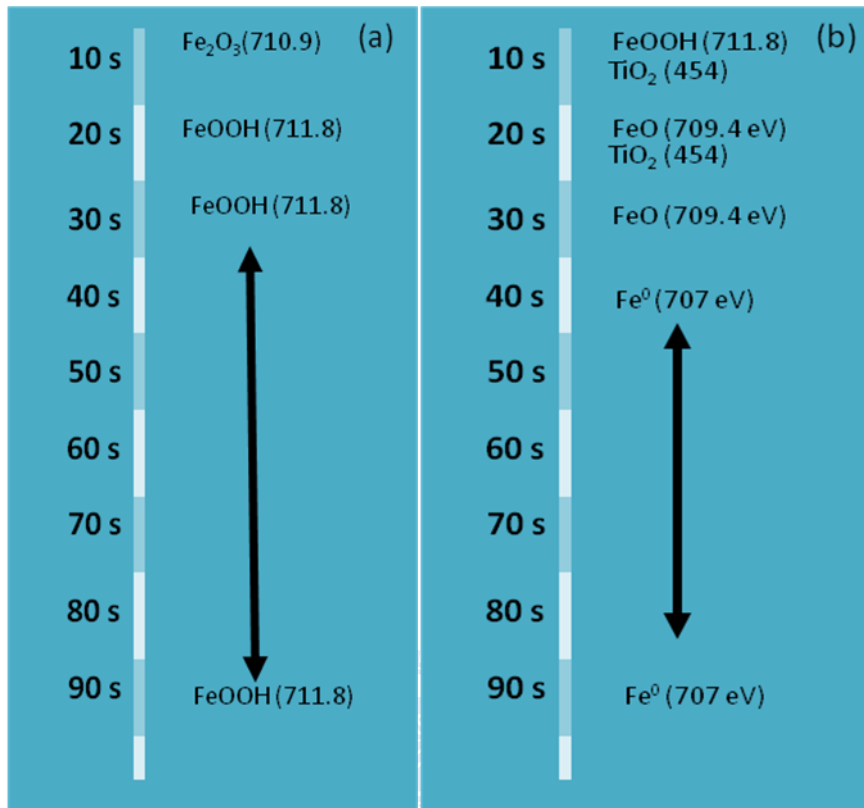


圖 6-8 nZVI 與 NTFC 縱深元素分佈
(a) nZVI、(b) NTFC

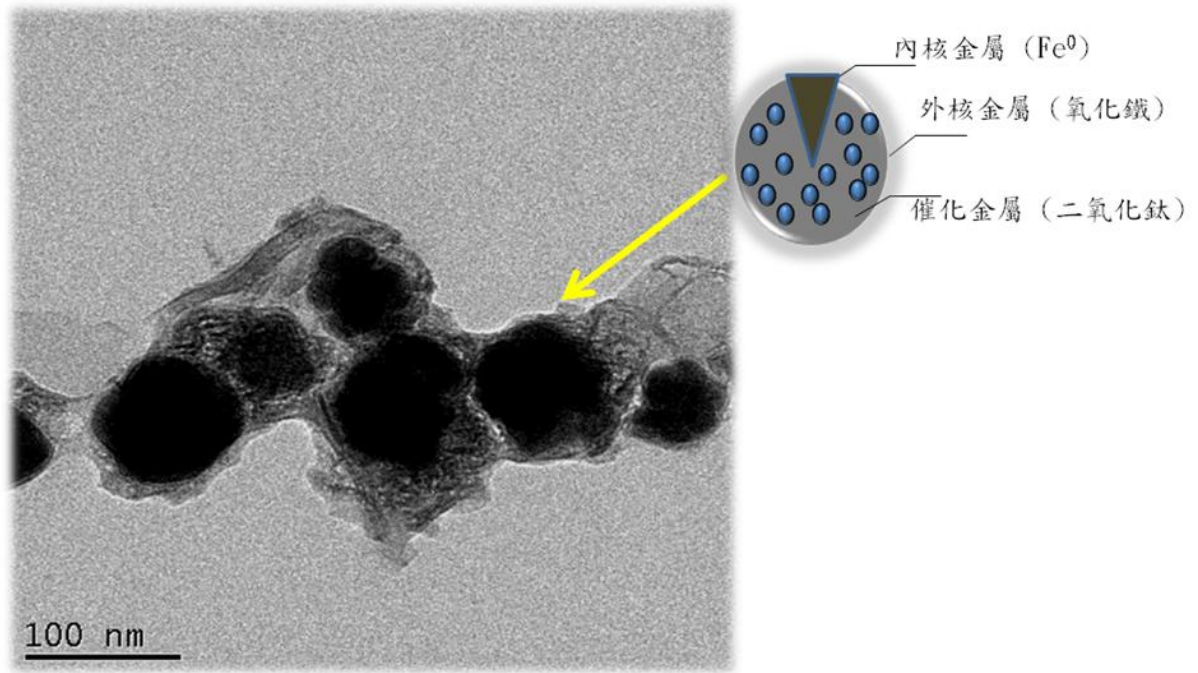


圖 6-9 奈米 TiO_2 沉積核-殼複合材料示意圖



觸媒鈀與鉑皆為貴金屬，於應用上成本很高，因此本研究使用 TiO_2 複合 Fe^0 ，以成本較為低廉之優勢取代貴金屬延緩零價鐵氧化。

6-4 以電化學方法監測鐵腐蝕速率

將 nZVI 與 NTFC 進行電化學腐蝕測試，可驗證 TiO_2 是否可幫助延緩零價鐵表面氧化。以 Tafel plot 的方式記錄電流的對數值與電位之關係，其腐蝕環境為 3 wt% 之 NaCl 電解質水溶液，並通入氮氣避免氧氣干擾，同時以強度 100 mW 之 UV 光照射分析，nZVI 與 NTFC 測試結果如圖 6-10。腐蝕電位愈負則電阻越高，表示此材料之抗腐蝕的能力愈差。零價鐵腐蝕電位很低約 -0.83 V，NTFC 腐蝕電位為 -0.1 V 因表面複合 TiO_2 相對抗腐蝕能力比純零價鐵佳。NTFC/UV 擁有最高的腐蝕電位約 -0.05 V，顯示當有 UV 光催化時，零價鐵表面複合 TiO_2 可以更有效防止鐵表面快速氧化，而且 TiO_2 產生之標準電位有足夠能力延緩鐵表面氧化物生成。

圖 6-11 為零價鐵與 NTFC 複合材料於自然環境下放置一個星期後之外觀。可以發現零價鐵表面已經產生明顯氧化層而 NTFC 複合材料並無明顯表面氧化產生。將放置七天後之 nZVI 與 NTFC 去處理 AB-24，如圖 6-12 結果發現 nZVI 去除染料色度約 5% 左右而 NTFC 去除約 40% 染料色度，雖然於自然環境下放置七天之 NTFC 比新鮮 NTFC 去除染料之效率有些降低。此結果可證實 NTFC 確實可有效增長零價鐵使用時間，可以解決零價鐵無法於工廠製備後再運送之限制。而此研究中更發現 NTFC 在自然環境下不用 UV 光即可維持 NTFC 之效能，NTFC 可以於自然可見光下發生催化反應，已於 5-5 節探討過。

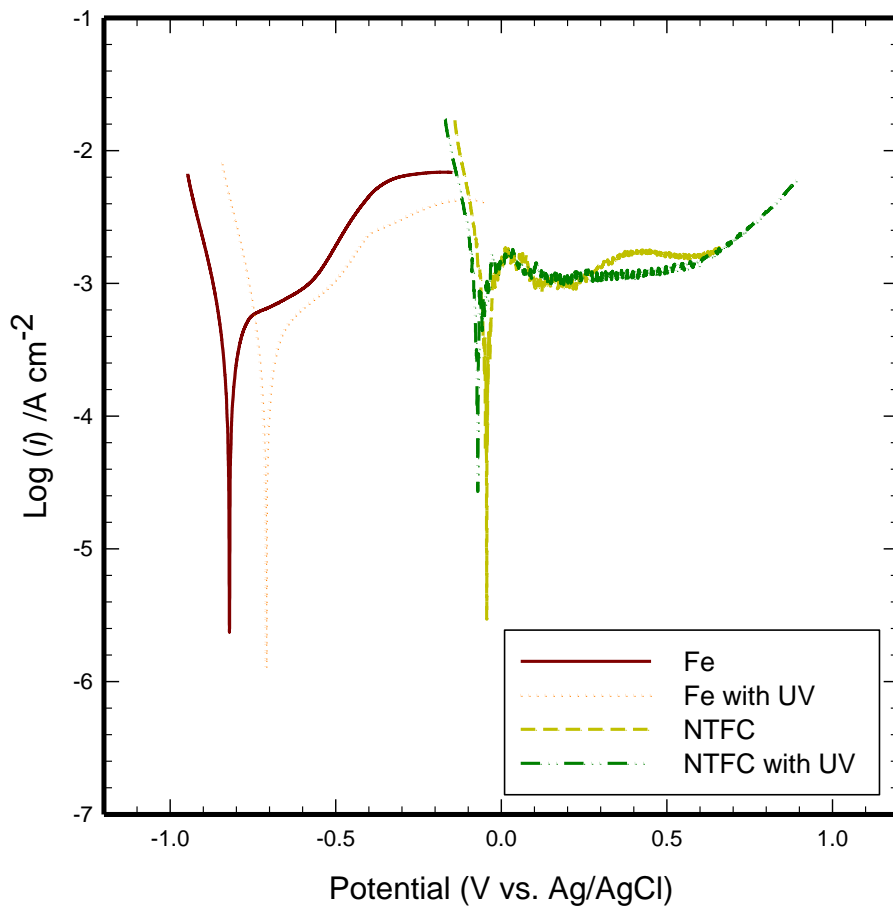


圖 6-10 以 Tafel 分析 nZVI 與 NTFC 表面腐蝕速率與電子勢能之變化

將以 nZVI 與 NTFC 於氮氣箱中塗抹於石墨電極，測試環境於 NaCl (3 wt%) 電解質水溶液，並觀察有無 UV 光照射之電子勢能變化。

Nano-Fe⁰

Nano-TiO₂/Fe⁰composite



One Week

One Week

圖 6-11 nZVI 與 NTFC 於自然環境放置一星期下外表氧化變化結果

將合成好的 nZVI 與 NTFC 置於自然環境下一個星期，氧化程度之外觀。



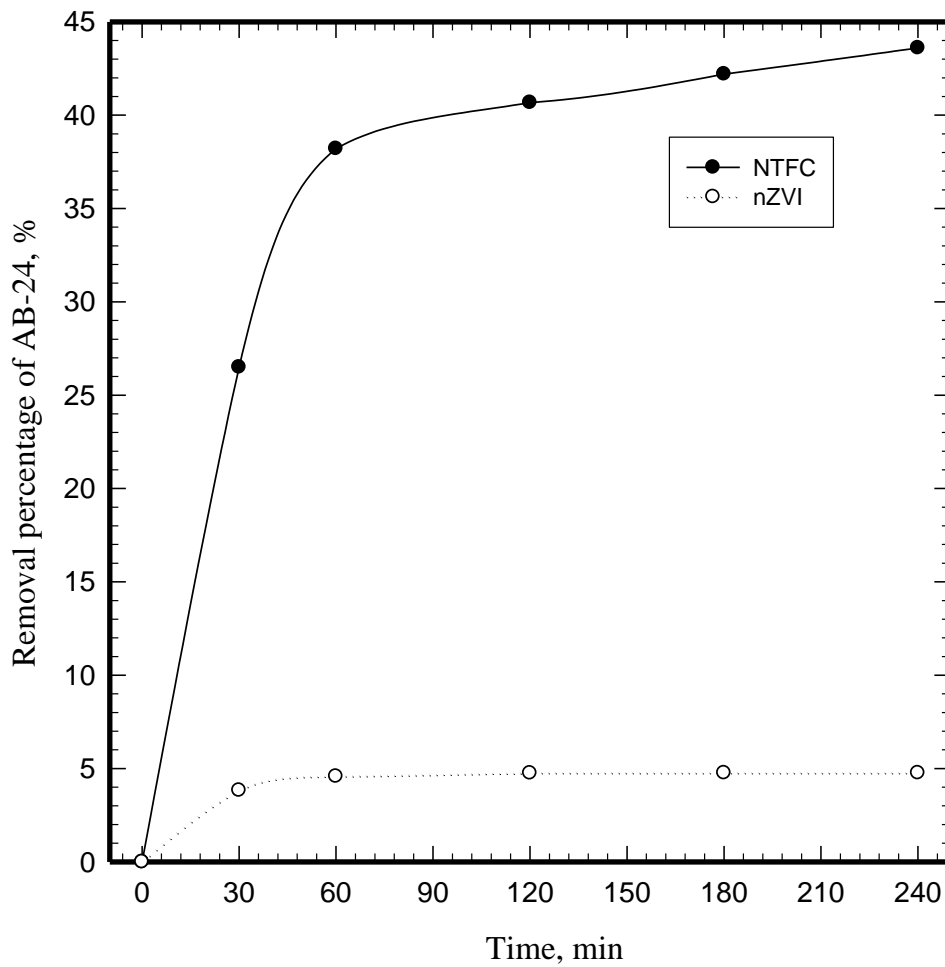


圖 6- 12 置於自然環境下一星期後 nZVI 與 NTFC 處理 AB-24 之效能隨時間之變化

nZVI 與 NTFC 為 1.0 g/L，AB-24 水樣濃度為 25 mg/L，起始 pH 為 6.4，總時間為 240 分鐘。

6-5 以 EPR 方法分析 Fe^0 、中性 TiO_2 、NTFC 未成對電子強度變化

自由電子與未成對電子為觸媒催化效應之重要因素之一，本實驗以電子順磁共振(EPR)又稱電子自旋(ESR)來監測具有未成對電子之順磁性物質，量測儀器為 CW Bruker EMX-10/12 EPR spectrometer 175 (Germany)。以 X-band 分析樣品，將 1 mg P-25、中性 TiO_2 sol、NTFC 樣品置於石英管中，溫度為 295 K，UV 燈源為 MUV-250 U-L 30 by Moritex Corporation (250 W, wavelengths 365 nm, Philips)。如圖 6-13 所示，P-25 經由 UV 光照射後訊號強度為 1×10^3 ，中性 TiO_2 sol 經由 UV 光照射訊號強度為 40×10^3 ，NTFC 複合材料沒有 UV 光照射下，經過微波訊號得到強度為 40×10^3 ，NTFC 有 UV 光照射強度增至 200×10^3 ，顯示當 NTFC 經由 UV 光照射後未成對電子數快速增加。當未成對電子數增加可受激發的自由基相對會提升，此結果可輔助 6-2 節之 OH 自由基濃度較其他材料相對提高，所以反應污染物效率相對較快速。

NTFC 複合材料由 EPR 圖譜之 g values 發現， $g_1 = 2.003$ 、 $g_2 = 2.009$ 、 $g_3 = 2.023$ 、 $g_{//} = 1.957$ 和 $g_{\perp} = 1.991$ ，證實主要為 anatase 結構之 TiO_2 (Coronado *et al.*, 2001; Coronado & Soria, 2007)。此結果說明當 NTFC 沒有 UV 光激發的情況下， TiO_2 表面形成 $\text{Ti}^{4+}\text{-O-Ti}^{4+}\text{-OH}$ ，當 NTFC 受 UV 光激發時， $g_1 = 2.003$ 、 $g_2 = 2.009$ 、 $g_3 = 2.024$ ，此位置之 g 代表為 $\text{Ti}^{4+}\text{-O}_2$ 亦代表為 anatase，且 TiO_2 表面形成 Ti^{3+} (Coronado *et al.*, 2001; Coronado & Soria, 2007)。當 NTFC 經由 UV light 激發後 NTFC 強度由 7×10^4 增加至 1.9×10^5 ，此結果更加說明 NTFC 經由紫外光激發後會產生更多未成對電子，亦可說明當 TiO_2 經由 UV 光激發後零價鐵產生之二價鐵與三價鐵將 TiO_2 產生的電子導引走，延長 TiO_2 內部電子與電洞之再回覆時間。增加未成對電子數因而增加 OH 自基基之量而提升反應效率。

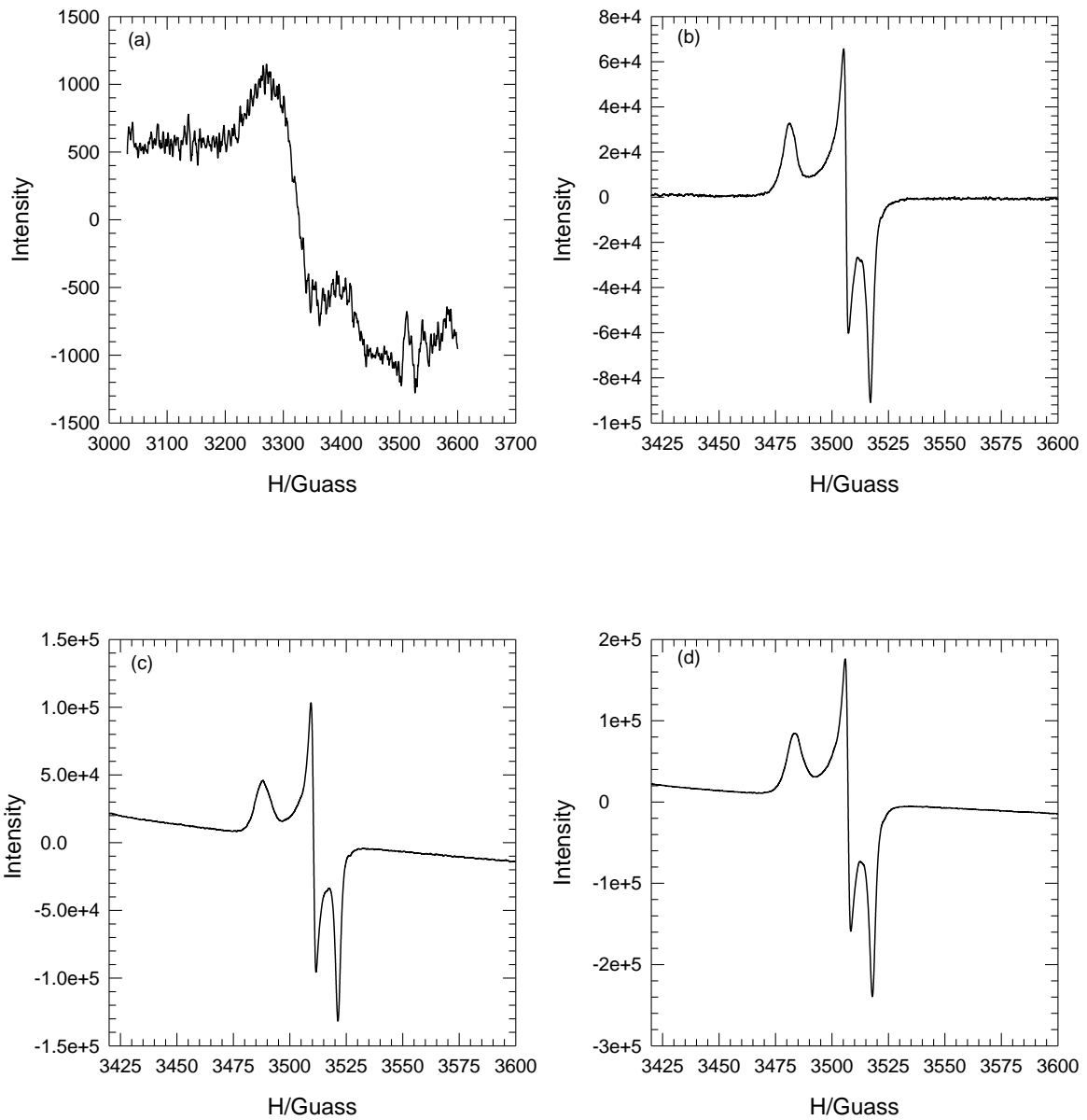


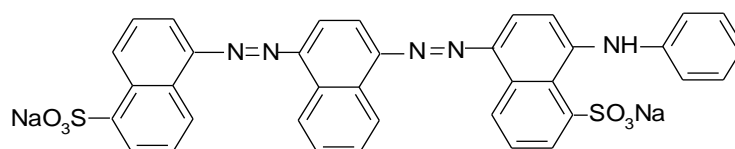
圖 6- 13 TiO₂ 與 NTFC 未成對電子強度於不同微波訊號之變化

(a) P-25 (Degussa) 以 UV 照射、(b) TiO₂ sol 以 UV 照射、
 (c) NTFC 無 UV 照射、(d) NTFC 有 UV 照射

P-25、中性 TiO₂ sol 與 NTFC 分別添加 1 mg 於石英管中，實驗中控制有無 UV 光照射下之未成對電子訊號強度。

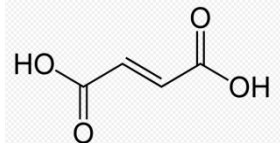
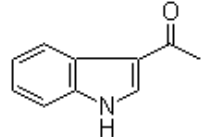
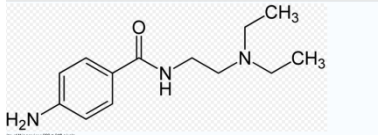
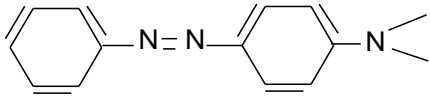
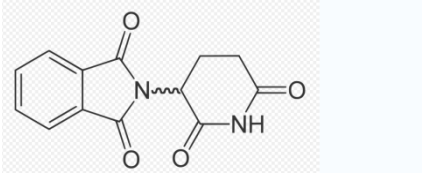
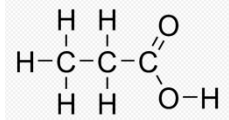

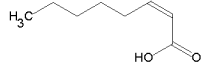
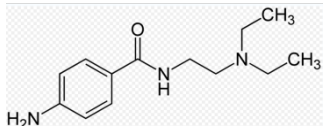
6-6 NTFC 處理 AB-24 之反應產物

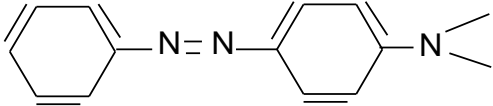
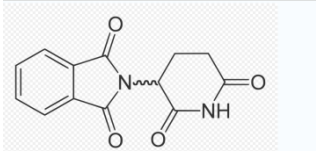
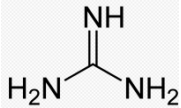

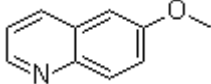
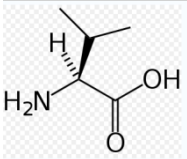
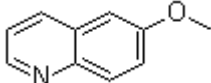
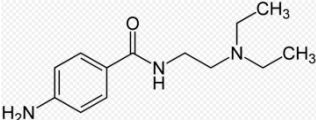
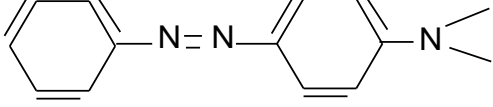
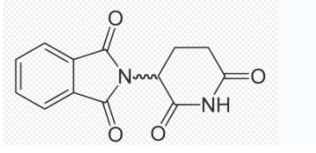
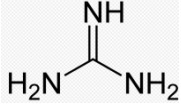
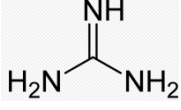
於反應槽添加 NTFC (1.0 g/L)及染料 AB-24 (25 mg/L)，每隔一定反應時間取樣分析。所取溶液以強力磁鐵將 NTFC 顆粒收集後，上層液再經過 0.2 μm 的微孔濾膜過濾，中間產物以液相層析串聯質譜儀分析。AB-24 原始結構如下：



經NTFC處理AB-24，反應30分鐘後，主要產物為m/z 116.9 (100%)反丁烯二酸、m/z 158.1(89.6)二乙烯酮、m/z 235.1 (37.6)脂肪酸、m/z 257.1 (56.1%) 甲酸。反應60分鐘後，主要產物為m/z 74 (31.4%)丙酸、m/z 84.9 (24.6%) 戊炔、m/z 142(21.98)辛酸、m/z 235.1 (64.59%)、m/z 257.1 (100%) 甲酸、m/z 235.1 (37.6)脂肪酸、有機氨(如表6-1)。此結果說明AB-24於反應中先由偶氮鍵斷鍵，之後是苯環和萘環斷裂成小分子有機酸。由於NTFC反應後，AB-24產物皆形成小分子，有助於後段生物處理。

表 6-1 NTFC 處理 AB-24 偶氮染料之產物

Reaction Time (min)	Mass m/z	Intensity	BPI (%)	Product	Molecular structure
30	116.9	3.38×10^6	100	Fumaric acid	
30	158.1	3.03×10^6	89.6	Acetylindole	
30	235.1	1.27×10^6	37.6	Procainamide	
30	257.1	1.90×10^6	56.1	4'-(Dimethylamino) azoxybenzene-oxide	
30	258.1	2.57×10^5	7.6	Thalidomide	
60	74.0	1.47×10^6	31.47	Propionic acid	
60	84.9	1.16×10^6	24.69	4-pentyn-1-ol	
60	142	1.03×10^6	21.98	2-Octenoic acid	
60	235.1	3.02×10^6	64.59	Procainamide	

60	257.1	4.68×10^6	100	4'-(Dimethylamino)azoxybenzene-oxide	
60	258.1	6.32×10^5	13.51	Thalidomide	
240	60.9	7.52×10^5	43.04	Guanidine	
240	84.9	1.16×10^6	24.69	4-pentyn-1-ol	
240	158.1	1.01×10^6	57.79	6-Methoxyquinoline	
240	116.9	1.75×10^6	100	Valine	
240	158.1	1.01×10^6	57.79	6-Methoxyquinoline	
240	235.1	5.48×10^5	31.35	Procainamide	
240	257.1	8.51×10^5	48.75	4'-(Dimethylamino)azoxybenzene-oxide	
240	258.1	1.11×10^5	26.38	Thalidomide	
1440	60.9	1.09×10^7	100	Guanidine	
2880	60.9	1.04×10^7	100	Guanidine	

6-7 AB-24 反應後 NTFC 表面官能基變化

以傅立葉轉換紅外線光譜法 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 分析反應前後污染物官能基變化。研究中以 0.002 g AB-24 與 1 g KBr 以瑪瑙研鉢均勻混合，秤取 0.02 g 均勻混合粉末壓錠分析，FTIR 掃描範圍 400~4000 cm^{-1} 。圖 6-14 為 AB-24 與 NTFC 反應前後比較，條件為染料初濃度 25 mg/L，NTFC 劑量為 1.0 g/L。由 FTIR 圖譜發現 AB-24 偶氮染料經由 NTFC 記錄時間為 30 分鐘後，助色團 SO_3Na (磺酸) 吸收 1035 cm^{-1} 有顯著縮小，並且產生 1496 cm^{-1} 芳香族 (aromatic)，此結果可說明 NTFC 主要反應以助色團反應斷鍵使色度明顯降低。產物與吸收峰相對位置整理於表 6-2。記錄時間 30 至 420 分鐘圖譜顯示，N=N 吸收 1034、1614、3118 cm^{-1} 經 NTFC 反應後訊號強度逐漸減弱，1614 及 1496 cm^{-1} 吸收明顯變小，且於時間 240 至 420 分鐘，2362 cm^{-1} (NH^+) 一產生，此經由斷鍵之氮化合物主要皆被吸附於 NTFC 表面，可由 N=N 雙鍵減少之結果推測染料於 NTFC 系統主要以去除發色團與助色團。染料中 N=N 被 NTFC 反應造成斷鍵，因而失去其發色基使得廢水中染料分子被分解並脫色。而染料結構斷開後具有磺酸官能基與 N=N 分子未進一步礦化，只吸附於零價鐵表面。NTFC 顆粒於反應後 pH 值皆升高至 8 左右，此時，由界達電位分析發現顆粒表面帶負電 (-30 mV)，可將帶正電物質吸附於 NTFC 表面，並在降解過程產生氮氫鍵 (N-H) 和羰基，因此推測中間產物為芳香族與氮氧化物為主，C=O，C=N 與 C=C 鍵亦有產生。由此結果與 6-5 節反應機制推測，NTFC 溶出二價鐵離子產生自由電子與氫氣，染料中 N=N 遭電子與氫反應而形成發色基斷鍵使得廢水中染料分子被還原分解並脫色，而染料結構斷開後具有磺酸之官能基分子未進一步礦化，只吸附於零價鐵表面，此結果亦可驗證 NTFC 對於 TOC 去除效率不佳之原因。以電子探測光顯微分析 (electron probe X-ray micro-analysis, EPMA)，此顯微分析又

兼有定性與定量分析之能力，EPMA之電子束涵蓋試片面積，直徑約為 $1\mu\text{m}$ ，電子貫穿試片深度亦約為 $1\mu\text{m}$ ，待測物元素分佈與相對位置以白色亮點表示。NTFC與AB-24時間為600分鐘後，以EPMA分析結果，可看到Ti與iron之亮點強度皆很明顯，顯示 TiO_2 與零價鐵複合力佳，不會因為外力而分離，且Ti與iron分布均勻。NTFC與AB-24反應後，表面確實含有Na元素約0.09%、N元素約14.3%與S元素含量為1.25%（如表7-3）。與NTFC之FTIR表面官能基圖譜結果比較發現，NTFC確實主要先將 SO_3Na 發色基斷鍵並吸附於表面，而 $\text{N}=\text{N}$ 亦是先被斷鍵後形成小分子而被吸附於NTFC表面。



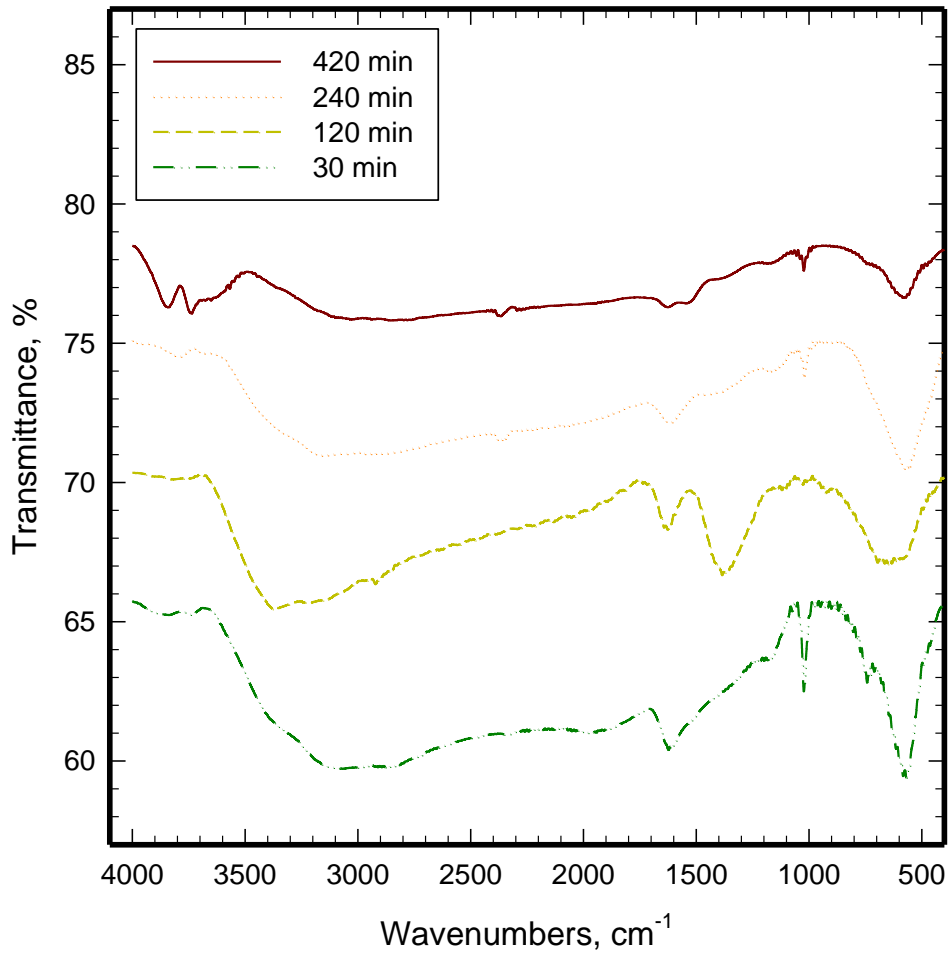


圖 6-14 處理 AB-24 反應前後之 NTFC 表面官能基隨不同掃描光譜之變化
以 NTFC 混合 KBr 混合後取 0.02 g 分析之

表 6-2 NTFC 處理 AB-24 生成之化學物質與特性吸收峰

化學物質	吸收峰(cm^{-1})
SO_3Na	1035
aromatic	1496
$\text{N}=\text{N}$	1614
NH^{3+}	3118
NH^+	2362

表 6-3 處理 AB-24 後之 NTFC 表面元素比例

Element	Na	Fe	C	Ti	N	S
Mass (%)	0.0855	57.2827	0.1941	26.9355	14.2543	1.2479

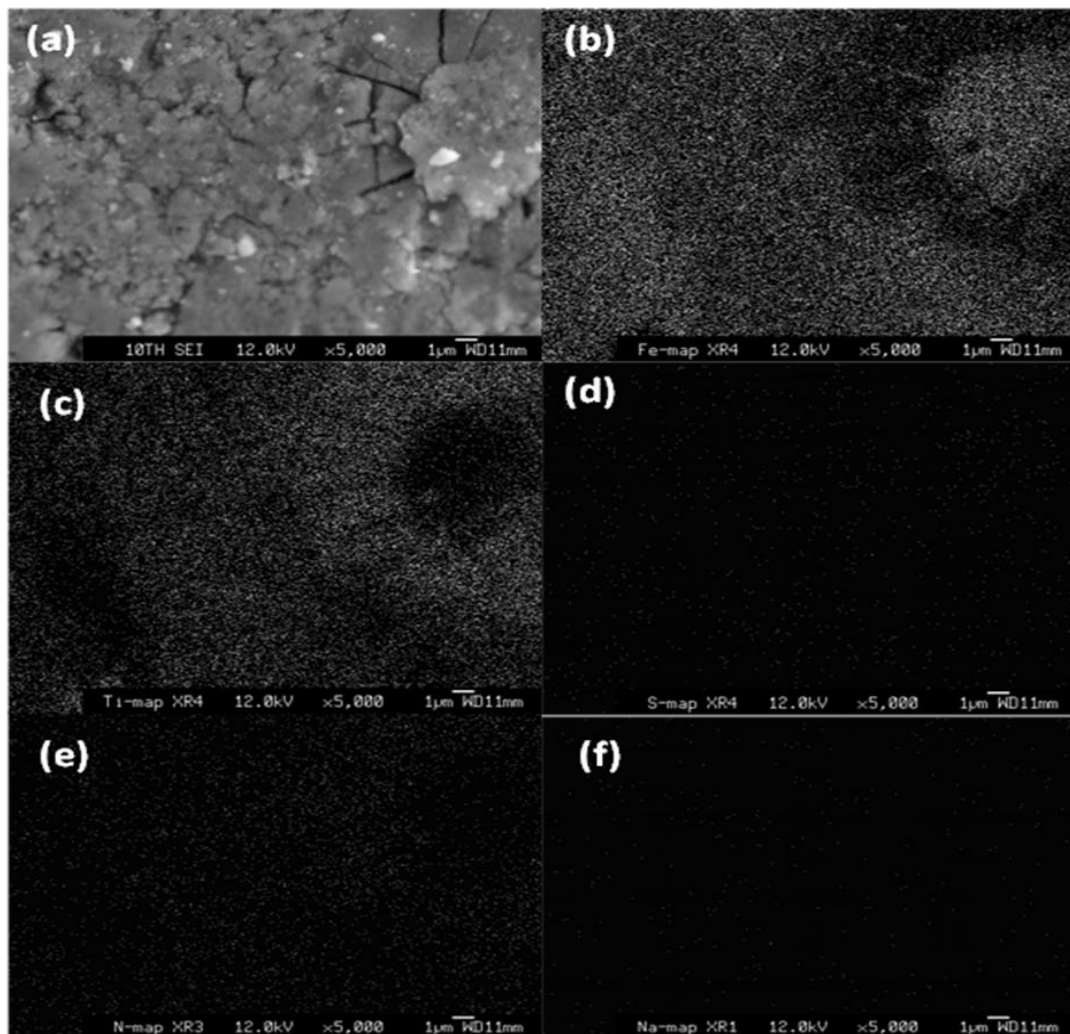


圖 6-15 處理 AB-24 後之 NTFC 表面元素分佈以電子探測光顯微(EPMA)分析

(a)NTTFC 經過反應 600 min 之顆粒表面、(b)與(c)分別為 Iron 元素 (b) 與 Ti 元素、(d)與(e)分別為 S 元素與 N 元素、(f)Na 元素

6-8 小結：

1. NTFC/UV 具有可維持高二價鐵濃度、雙氧水與 OH 自由基之特性，於反應初期具有較佳之還原能力，反應後段因為雙氧水與二價鐵反應形成 Fenton 反應，且於長時間使用下效能不致於下降。
2. 當 NTFC 反應進行到後期，會形成 TiO_2 結合 core-shell。具有延緩零價鐵表面氧化與 TiO_2 電子與電洞再結合之現象。
3. NTFC 反應機制推估，第一階段反應為還原與吸附反應，第二階段為氧化反應，第三階段為 core-shell 效應與賈法尼電池效應。
4. NTFC 系統處理 AB-24 主要以去除發色團與助色團，染料中 $\text{N}=\text{N}$ 被 NTFC 反應造成斷鍵，因而失去其發色基使得廢水中染料分子被分解並脫色。染料降解後之磺酸官能基與 $\text{N}=\text{N}$ 分子未進一步礦化，只吸附於零價鐵表面。
5. NTFC 處理 AB-24 於反應中，將有機物降解為小分子有機酸，由於 NTFC 反應後，AB-24 產物皆形成小分子，有助於後段生物處理。
6. 經過長期反應後之 NTFC，其 TiO_2 與 nZVI 複合力仍佳，此結果有助於未來於廢水處理之應用參考。

第七章 結論與建議

7-1 結論

本研究成功製備新式可見光式奈米級二氧化鈦/奈米級零價鐵複合材料，證實可以當作為水處理氧化與還原藥劑，並且可以使用可見光 LED 與 CCFL 激發反應並可有效處理生物難分解之雙偶氮染料，研究中亦證實二氧化鈦確實可以延緩零價鐵表面氧化物沉積與零價鐵可以防止二氧化鈦電子再回覆現象。並且可以回收再利用達到綠色材料功能，研究中並以結合反應 UV/H₂O₂/NTFC 處理高 TOC 廢水，解決零價鐵無法有效處理 TOC 之困難，研究中也推論 NTFC 反應機制分為三階段，第一階段吸附與還原反應，第二階段氧化反應，第三階段吸附 core-shell 反應與自發性電池反應，此研究結果有助於新式材料之發展與反應機制之了解，主要研究結果綜述如下：

1. 高表面積與高效能 NTFC 研製

- (1) 以低溫 pH 中性之方法合成二氧化鈦並以改良方式製備高表面積與高效能之零價鐵，並利用化學鍵結方式增強二氧化鈦與零價鐵覆膜。
- (2) NTFC 具有可見光激發之特性，可見光 NTFC 可以以約 490 nm 藍光與綠光 CCFL 與 LED 當激發光源。
- (3) NTFC 反應後段會形成奈米材料 TiO₂ 結合 core-shell (TiO₂-iron oxide/Fe⁰)，具有自發性電池效應，並且可產生 OH 自由基與 H₂O₂ 形成 Fenton 反應。

2. NTFC 處理有機物應用與機制

- (1) NTFC 證實具有延長零價鐵反應與增進 TiO_2 效能特性，並且對於高色度廢水處理效率非常高。
- (2) NTFC 材料中的 TiO_2 確實能在 UV 光的激發下，有效提供電子來還原系統中的三價鐵，維持系統處於高二價鐵低三價鐵的優勢情況，而增進與延長零價鐵使用效能。
- (3) 電化學腐蝕測試，得知 TiO_2 可以幫助延緩零價鐵表面氧化並且維持效能，有助於解決無法 Fe^0 於工廠製備後才運送之限制，可增加零價鐵之運用性。
- (4) NTFC 由於為零價鐵與二氧化鈦作用所以自由基產生量於反應約比純零價鐵同劑量生成量高 2 倍，而 NTFC 雙氧水生成趨勢與零價鐵相似，但是濃度約 nZVI 的 4.8 倍，而 NTFC 產生二價鐵濃度比零價鐵高，所以 NTFC 反應性比零價鐵好。
- (5) NTFC 第一階段起始反應前段為與零價鐵相似之還原反應，NTFC 第二段反應為氧化反應，第三階段反應 NTFC 表面產生 core shell 氧化態表面並形成自發性電池效應與 Fenton 反應。
- (6) 偶氮染料為生物難分解有機物，經由 NTFC 反應後，發現 NTFC 反應快速，而總有機碳去除速率較慢，中間產物分析發現原始結構很快被破壞，並產生易於生物分解之小分子物質，廢水的可生物分解利用性增加，NTFC 反應可做為生物氧化之預處理技術。

7-2 建議

本論文所研究為實驗室規模與純化條件及實廠廢水性質差異極大，因此

未來還有尚待釐清與待完善之處，未來可以以下幾方面著手研究：

- (1) NTFC 複合材料可就材料研發更比例與品質完善之材料，並研發於 UV-B 與 UV-C 激發之可見光材料，並提高系統中過氧化氫之利用率，以降低處理成本。
- (2) 由於 NTFC 研究為實驗室規模階段，未來可以進行模廠或處理實際廢水，研究中以實驗室規模磁力回收 NTFC，未來研究可以其他電磁方式回收並進行更深入回收與再利用探討。
- (3) 由於 NTFC 需要以 UV 光激發，雖然研究中可以經由可見光激發，未來可以研發改良更接近 UV-C 激發之觸媒材料。



參考文獻

Amin, V. M. and Olson, N. F. (1963) "Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide in Milk" *Journal of Dairy Science*, 50(4), 461-463.

Ankova, H. M., Maolhot, G., Jirkovsky, J., Krysa, J., and Bolte, M. (2005) "Mechanistic approach of the composite (TiO₂-Fe⁰) photocatalytic system for the degradation of pollutants in aqueous solution: an attempt of rationalization" *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 57, 257-265.

Ai, Z. H., Lu, L. R., Li, J. P., Zhang, L. Z., Qiu, J. R., and Wu, M. H. (2007) "Fe@Fe₂O₃core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine B by a novel sono-Fenton process" *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 4087-4093.

Ai, Z. H., Lu, L. R., Li, J. P., Zhang, L. Z., Qiu, J. R., and Wu, M. H. (2007) "Fe@Fe²O³core-shell nanowires as the iron reagent. 2. An efficient and reusable sono-Fenton system working at neutral pH" *Journal of Physical Chemistry C*. 111, 7430-7436.

Arana, J., Diaz, O. G., Saracho, M. M. J., Rodriguez, M. D., Herrera, J. A., and Pena, J. P. (2001) "Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: the role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions in the degradation mechanism" *Applied Catalysis B:Environmental*, 32, 49-61.

Babbs, C. F. and Gale, M. J. (1987) "Colorimetric assay for methanesulfinic acid in biological samples" *Analytical biochemistry*, 163, 67-73.

Buresh, R. J. and Moraghan, J. T. (1976) "Chemical reduction of nitrate by ferrous iron" *Journal of Environment Quality*, 5, 320-325.

Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., and Beenackers, A. A. (2001) "Photocatalytic degradation for environmental applications - a review" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 102-116.

Cao, J., Wei, Q., Huang, L., Wang, L., and Han, S. (1999) "Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution" *Chemosphere*, 38(3), 565-571.

Chen, D. and Ray, A. K. (2001) "Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis" *Chemical Engineering Science*, 56, 1561-1570.

Chang, M. C., Shu, H. Y., Hsieh, W. P., and Wang, M. C. (2005) "Using Nanoscale Zero-valent Iron for the Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil" *Journal of Air and Waste Management Association*, 55, 1200-1207.

Chang, M. C., Shu, H. Y., and Yu, H. H. (2006) "Reductive decolorization and total organic carbon reduction of the diazo dye CI Acid Black 24 by zero-valent iron powder" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(7), 1259-1266.

Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q., and Korte, N. (1997) "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron" *Chemosphere*, 35(11), 2689-2695.

Cheng, M. M., Ma, W. H., Li, J., Huang, Y. P., and Zhao, J. C. (2004) "Visible-light-assisted

degradation of dye pollutants over Fe (III)-loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values" *Environmental Science and Technology*, 38 (5), 1569-1575.

Choe, S., Liljestrand, H. M., and Khim, J. (2004) "Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes" *Applied Geochemistry*, 19, 335-342.

Chou, S. and Huang, C. (1999) "Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst inoxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide" *Chemosphere*, 38(12), 2719-2731.

Coronado, J. M., Maira, A. J., Conesa, J. C., Yeung, K. L., Augugliaro, V., and Soria, J. (2001) "EPR study of the surface characteristics of nanostructured TiO₂ under UV irradiation" *Langmuir*, 17(17), 5368-5374.

Coronado, J. M. and Soria, J. (2007) "ESR study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ powders" *Catalysis Today*, 123(1-4), 37-41.

Coelho, F. D., Ardisson, J. D., Moura, F. C. C., Lago, R. M., Murad, E., and Fabris, J. D. (2008) "Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants " *Chemosphere*, 71 (1), 90-96.

Costa, R. C. C., Moura, F. C. C., Ardisson, J. D., Fabris, J. D., and Lago, R. M. (2008) "Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe-0/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides" *Applied Catalysis B-Environmental*, 83 (1-2), 131-139.

Doong, R. A. and Chang, W. H. (1998) "Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide" *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 116, 221-228.

Donia, B., Rose, A., Gary, K. C. L., and Stephen, M. E. (2000) "Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite Activity and Photodissolution" *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (18), 4387-4396.

Gotpagar, J. and Bhattacharyya, D. (1997) "Reductive Dehalogenation of Trichloroethylene Using Zero-Valent Iron" *Environmental Progress*, 16(2), 137-143.

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

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

Hunkim, Y. and Ararray, E. R. C. (2000) "Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Modified Zero Valent Irons" *Environmental Science and Technology*, 34, 2014-2017.

Hung, H. M., Ling, F. H., and Hoffmann, M. R. (2000) "Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound" *Environmental Science and Technology*, 34(9), 1758-1763.

- Hung, W. C., Chen, Y. C., Chu, H., and Tseng, T. K. (2008) "Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane" *Applied Surface Science*, 255 (5), 2205-2213.
- Huang, Y. H., Zhang, T. C., Shea, P. J., and Comfort, S. D. (2003) "Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal" *Journal of Environment Quality*, 32, 1306-1315.
- Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2005) "Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺" *Water Research*, 39, 1751-1760.
- Hsieh, W.P., Shu, H. Y., Chang, M.C., and Wang, M.C. (2005) "Effect of Operating Parameters on Remediation of PAHs in Contaminated Tapumei Soil by Nanoscale Zero-valent Iron" *Journal of China Colloid & Interface Science*, 27, 25-32.
- Huang, Y. H. and Zhang, T. C. (2006) "Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems" *Water Research*, 40, 3075-3082.
- Juang, R. S. and Wang, S. W. (2000) "Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions" *Water Research*, 34 (12), 3179-3185.
- Kong, S. H., Watts, R. J., and Choi, J. H. (1998) "Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide" *Chemosphere*, 37 (8), 1473-1482.
- Kabra, K., Chaudhary, R., and Sawhney, R. L. (2004) "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review" *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., and Jr, J. T. Y. (1995) "Photocatalysis on TiO₂ Surface: Principle, Mechanism, and Selected Results" *Chemistry Review*, 95, 735-758.
- Lien, H. L. and Zhang, W. X. (1999) "Dechlorination of Chlorinated Methanes in Aqueous Solutions Using Nanoscale Bimetallic Particles" *Journal of Environmental Engineering*, 125, 1042-1047.
- Li, X. Q., Elliott, D. W., and Zhang, W. X. (2006) "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects" *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31, 111-122.
- Li, X. Q. and Zhang, W. X. (2006) "Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration" *Langmuir*, 22 (10), 4638-4642.
- Li, X. Q., Brown, D. G., and Zhang, W. X. (2007) "Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI)" *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2), 233-243.
- Liu, C. C., Tseng, D. H., and Wang, C. Y. (2006) "Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron" *Journal of Hazardous Materials*, 136, 706-713.

- Lee, J., Kim, J., and Choi, W. (2007) "Oxidation on Zerovalent Iron Promoted by Polyoxometalate as an Electron Shuttle" *Environmental Science and Technology*, 41 (9), 3335-3340.
- Li, X. Q. and Zhang, W. X. (2007) "Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles - A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)" *Journal of Physical Chemistry C*, 111, (19), 6939-6946.
- Li, R. H., Chen, W. X., and Wang, W. (2009) "Magnetoswitchable controlled photocatalytic system using ferromagnetic Fe-0-doped titania nanorods photocatalysts with enhanced photoactivity" *Separation and Purification Technology*, 66 (1), 171-176.
- Matheson, L. J. and Tratnyek, P.G. (1994) "Reduction dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal" *Environmental Science and Technology*, 28, 2045-2053.
- Mailhot, G., Hykrsova, L., Jirkovsky, J., lemr, K., Grabner, G., and Bolte, M. (2004) "Iron(III)-photoinduced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution" *Applide catalysis B: Environmental*, 50, 25-35.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P. A., Rodrigo, M. A., and Comminellis, C. h. (2003) "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes" *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (3), D79-D83.
- Ma, L. M. and Zhang, W. X. (2008) "Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron" *Environmental Science and Technology*, 42 (15), 5384-5389.
- Martin, J. E., Herzing, A. A., Yan, W. L., Li, X. Q., Koel, B. E., Kiely, C. J., and Zhang, W. X. (2008) "Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles" *Langmuir*, 24 (8), 4329-4334.
- Nie, Y., Hu, C., Qu, J., Zhou, L., and Hu, X. (2007) "Photoassisted Degradation of Azodyes over $\text{FeO}_x\text{H}_{2x-3}/\text{Fe}^0$ in the Presence of H_2O_2 at Neutral pH Values" *Environmental Science and Technology*, 41, 4715-4719.
- Ponder, S., Darab, J., and Mallouk, T. (2000) "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron" *Environmental Science and Technology*, 34, 2564-2569.
- Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., and Viswanathan, B. (1995) "Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on Ru/TiO₂ catalysts" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89, 67-68.
- Ranjit, K. T., Varadarajan, T. K., and Viswanathan, B. (1996) "Photocatalytic reduction of dinitrogen to ammonia over noble-metal-loaded TiO₂" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96, 181-185.
- Ranjit, K. T. and Viswanathan, B. (1997) "Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions to ammonia on M/TiO₂ catalysts" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 73-78

Rincon, A. G. and Pulgarin, C. (2006) "Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water" *Applied Catalysis B-Environmental*, 63 (3-4), 222-231.

Raja, P., Bozzi, A. W., Jarsim, F., Mascolo, G., Renganathan, R., and Kiwi, J. (2003) "Reduction/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol" *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 249-257.

Steiner, M. G. and Babbs, C. F. (1990) "Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide" *Archaic Biochemical and Biophysical*, 278 (2), 478-481.

Simond, O., Schaller, V., and Comminellis, C. h. (1997) "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes" *Journal of Electrochemical Science*, 42 (13-14), 2009-2012.

Scheutz, C., Winther, K., and Kjeldsen, P. (2000) "Removal of Hologenated Orhanic Compounds in Landfill Gas by Top Covers Containing Zero-Valent Iron" *Environmental Science and Technology*, 34(12), 2557-2663.

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

Treimer, S. E., Feng, J. R., Scholten, M. D., Johnson, D. C., and Davenport, A. J. (2001) "Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at Iron (III) -doped, bismuth (I)-doped, and Undoped β-Lead dioxide film electrodes in 0.50 M H₂SO₄" *Journal of Electrochemical Science*, 148 (12), E459-E463.

Tryba, B., Morawski, A. W., Inagaki, M., and Toyoda, M. (2006) "The kinetic of H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts" *Applide catalysis B: Environmental*, 63, 215-221.

Tryba, B. (2007) "Effect of TiO₂ precursor on the photoactivity of Fe-C-TiO₂ photocatalysts for acid red (AR) decomposition" *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 10 (2), 267-272.

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

Watanabe, T., Kitamura, A., Kojima, E., Nakayama, C. K., Hashimoto, A., and Fujishima, A. (1992) Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film under Room Light. the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Canada.

Yu, Y., Yu, J. C., Chang, C. Y., Che, Y. K., Zhao, J. C., Ding, L., Ge, W. K., and Wong, P. K. (2005) "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye" *Applide catalysis B: Environmental*, 61, 1-11.

Yuan, P. S., Li, X. Q., Zhang, W. X., and Wang, H. P. (2006) "Characterization of zero-valent iron nanoparticles" *Advances in Colloid and Interface Science*, 120, 47-56.

Zhang, W. X., Wang, C. B., and Lien, H. L. (1998) "Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles" *Catalysis Today*, 40 (4), 387-395.

Zhu, H.Y. and Lu, G. Q. (1998) "Pore structure tailoring of pillared clays with cation doping techniques" *Journal of Porous Mater*, 5 (3-4), 227-239.

Zhang, W. X., (2003) "Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview" *Journal of Nanoparticle Research*, 5 (3-4), 323-332.

Zhang, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., and Guan, N. (2005) "High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters" *Journal of Catalysis*, 232, 424-431.

Zhang, X. W. and Lei, L. C. (2008) "One step preparation of visible-light responsive Fe-TiO₂ coating photocatalysts by MOCVD" *Materials Letters*, 62 (6-7), 895-897.

