

第十四屆旺宏科學獎

創意說明書

參賽編號：SA14-481

作品名稱：新型光觸媒（ $\text{TiO}_2@ \text{Sb}_2\text{S}_3$ ）分解亞甲基
藍之研究

姓名：丁相安

關鍵字：光觸媒、分解、亞甲基藍液

目錄

摘要	1
壹、研究動機	2
貳、研究目的	2
參、研究設備及器材	2
肆、研究的過程及方法	3
伍、研究結果	15
陸、討論	21
柒、結論	24
捌、未來展望	24
玖、參考資料及其他	25

新型光觸媒 (TiO₂@ Sb₂S₃) 分解亞甲基藍之研究

摘要

本研究藉由各種光觸媒搭配不同光源激發，使亞甲基藍液分解，最終目的，是開發新型光觸媒淨化裝置。首先針對 TiO₂ 光觸媒石英球與 Sb₂S₃ 光觸媒石英球對亞甲基藍液分解研究，發現在紫外光照射時，TiO₂ 光觸媒石英球分解效果比 Sb₂S₃ 光觸媒還好。但在藍光、紅光波段下，TiO₂ 光觸媒石英球分解效果比 Sb₂S₃ 光觸媒石英球還差。另外也對 Sb₂S₃ 光觸媒石英球進行各式測量，包括不同波長光源、酸鹼環境，找出 Sb₂S₃ 光觸媒石英球的最佳分解亞甲基藍液之環境。最後將 Sb₂S₃@ TiO₂ 光觸媒石英球，應用在自製簡易光觸媒循環式淨水裝置上，即使在太陽光底下也達到有效分解。

根據本研究的實驗結果，得到以下結論：

- 一、在藍光、紅光波段下 TiO₂ 光觸媒對亞甲基藍液分解效率均為零。
- 二、在 UV 光之下，TiO₂ 與 Sb₂S₃ 光觸媒對亞甲基藍液分解效率為 TiO₂ 大於 Sb₂S₃。
- 三、在藍光時 TiO₂ 與 Sb₂S₃ 光觸媒，對亞甲基藍液分解效率為 Sb₂S₃ 大於 TiO₂。
- 四、在 UV 光條件下，Sb₂S₃@ TiO₂ 光觸媒石英球當包覆較多 Sb₂S₃ 光觸媒顆粒時，Sb₂S₃ 光觸媒面積較大，TiO₂ 光觸媒面積較小，對亞甲基藍液分解效率愈差；反之當包覆較少 Sb₂S₃ 光觸媒顆粒時，Sb₂S₃ 光觸媒面積較小，TiO₂ 光觸媒面積較大，對亞甲基藍液分解效率愈好。
- 五、Sb₂S₃ 光觸媒石英球在不同波長的光源下對亞甲基藍液分解效率由大到小分別為：UV 光、藍光、紅光，和亮度影響有關。
- 六、酸性和中性之亞甲基藍液對於 Sb₂S₃ 光觸媒石英球分解效率較好，鹼性之亞甲基藍液的分解效率較差。
- 七、自製簡易光觸媒循環式淨水裝置，可有效分解魚缸中的亞甲基藍液。
- 八、簡易說明各式光觸媒比較

光觸媒種類	優、缺點	應用
TiO ₂ 光觸媒	優點：UV 光效果好。 缺點：可見光無法激發。	目前市面上較普及。
Sb ₂ S ₃ 光觸媒	優點：適用於可見光波段。 價格較 TiO ₂ 光觸媒便宜。	激發光源可使用在較廣波長範圍。
Sb ₂ S ₃ @ TiO ₂ 光觸媒	優點：對於太陽光有良好的效果。 可以改變顆粒多寡，適用各種環境。	直接應用在自製簡易光觸媒循環式淨水裝置。

壹、研究動機

隨著地方環境汙染愈來愈嚴重，我們的河川、空氣都需要政府和人民共同維護。環境汙染的處理，大至工業汙水處理廠，小至我們家中的淨水器；從工業空氣清淨器，至我們家中的循環式空氣過濾機，目的無外乎為了使我們生活更美好。前人研究將 TiO_2 光觸媒混雜在溶液中進行光催化反應，但缺點在回收上有困難，因此，本研究將光觸媒附著在石英球上，改善了回收問題，並在可見光下也可激發，優點是可適應在不同環境上。另外，探討太陽光激發光觸媒的可能性時，找到新型材料 Sb_2S_3 光觸媒。最後，研發簡易光觸媒循環式淨水裝置，將其應用在生活中。本研究相信，開發並瞭解光觸媒機制，更能幫助淨化我們的水質。

貳、研究目的

- 一、探討 TiO_2 與 Sb_2S_3 之間，光催化效率比較。
- 二、探討不同波長的光，對於 Sb_2S_3 光催化效率比較。
- 三、探討不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 包覆 TiO_2 光觸媒石英球，光催化效率比較。
- 四、探討不同 pH 值之亞甲基藍液對於 Sb_2S_3 光催化效率比較。
- 五、設計、製作簡易光觸媒循環式淨水裝置。

參、研究設備及器材

一、器材

1. 儀器：電源供應器、吸收光譜儀、高溫爐、真空高溫爐、烘箱、冰水機、磁石攪拌器、精密天平、pH meter、自製簡易光觸媒循環式淨水裝置。
2. 材料：塑膠器皿、數個燒杯、小玻璃瓶、石英管、溫度計、滴管、分液漏斗、直徑 5mm 石英球、錫箔紙、LED 燈條 (R、B)、UV 燈管、剝線鉗、膠帶、三腳爪架。
3. 藥品： SbCl_3 、丙酮、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、去離子水、三甲基乙醚、乙醇、醋酸、異丙氧基鈦 (Titanium tetraisopropoxide, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$): ACROS, 98%、亞甲基藍 (Methylene Blue, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$): Koch-Light, G.R.級、聚乙二醇 1000 (Polyethylene glycol 1000): SHOWA, 試藥一級。



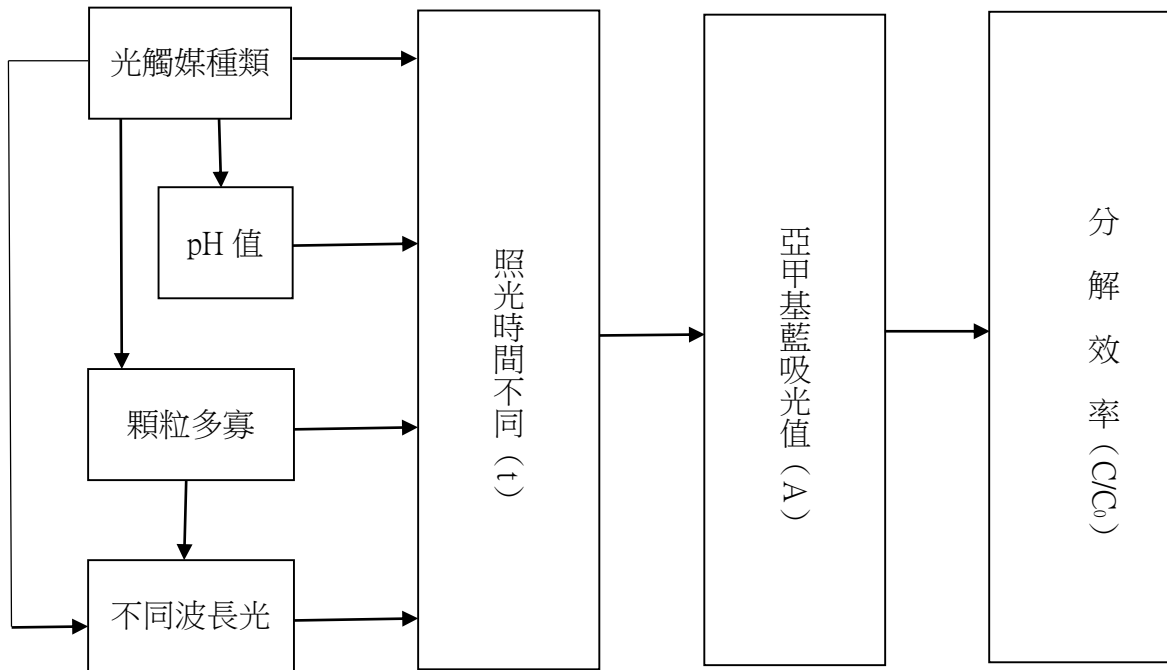
圖 3-1 自製簡易光觸媒循環式淨水裝置



圖 3-2 冰水機+磁石攪拌器

肆、研究過程與方法

一、研究架構



二、實驗設計

本研究依照所要探討的變因，將實驗設計為四部分探討，如下所列。

(一) 實驗一：探討 TiO_2 與 Sb_2S_3 之間，光催化效率比較。

1. 操縱變因：光觸媒種類，分別為： TiO_2 與 Sb_2S_3 。
2. 目的：比較不同種類的光觸媒，分別在同一光源下對亞甲基藍液分解效率。

(二) 實驗二：探討不同波長的光，對於 Sb_2S_3 光催化效率比較。

1. 操縱變因： Sb_2S_3 光觸媒的顆粒多寡，分別為：浸泡 15 分鐘與 30 分鐘。
2. 目的：比較不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 包覆在 TiO_2 光觸媒石英球，分別在同一光源下對亞甲基藍液分解效率。

(三) 實驗三：探討不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 包覆在 TiO_2 光觸媒石英球光催化效率比較。

1. 操縱變因：不同波長的光源，分別為：R、B、UV。
2. 目的：比較不同種不同波長的光源，分別在同一光觸媒對亞甲基藍液分解效率。

(四) 實驗四：探討不同 pH 值之亞甲基藍液對於 Sb_2S_3 光催化效率比較。

1. 操縱變因：不同 pH 值的亞甲基藍液，分別為：pH=3、pH=7、pH=11。
2. 目的：比較不同種不同 pH 值的亞甲基藍液，分別在同一光觸媒對亞甲基藍液分解效率。

三、文獻探討

(一) 光觸媒

1. 光催化分解原理

光觸媒是一種半導體結晶材料，被光照射以後，材料中的電子會跳出來，並留下一個具有強大氧化能力的帶正電孔洞，這些電子與電洞在化學上稱為「電子-電洞對」。傳導帶最低能階與共價帶最高能階的能量差，就是所謂的能隙(band gap)，這剛好是照光使物質產生導電性所需的最低能。例如二氧化鈦是能隙 3.2 電子伏特的半導體，如果它被約為 3.2 電子伏特，相當於波長 388 奈米的紫外光照射，電子就會從共價帶躍遷到傳導帶，如圖 4-1。

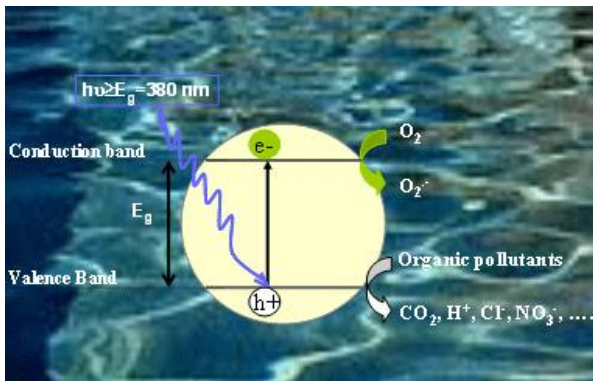


圖 4-1 光觸媒的電子受激發躍遷示意圖

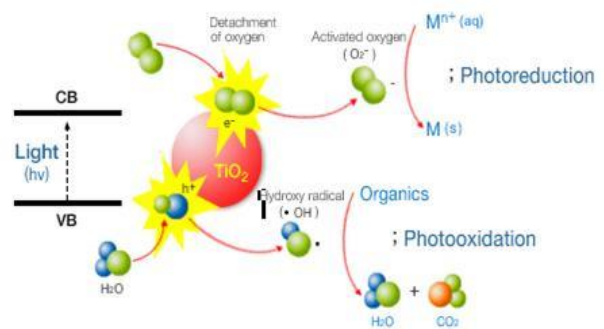


圖 4-2 光觸媒之光催化反應機制圖

當電子與空氣中的氧分子 (O_2) 相遇時，即生成反應性很強的超氧分子 ($\bullet O_2^-$)；當電洞與空氣中的水氣 (H_2O) 相遇時，會透過光化學反應搶奪水中氫氧基的電子，此時，失去電子的氫氧基立刻變成不安定的氫氧自由基 ($\bullet OH$)。一旦不安定的氫氧自由基遇到外來的、附著在物體表面上的有機物時，又會藉由搶奪對方電子的方式使自己趨於穩定。如此一來，有機物即被氧化，變成水和二氧化碳，消散在空氣中。光觸媒本身並不損耗，可一再重複運用，堪稱最經濟的環境淨化工具。

光觸媒產生的活性氧成分具有很強的反應性，能夠輕易破壞碳氫化合物內之共價鍵，使有機化合物分解。

2. 光觸媒反應有效利用之關鍵限制

在粒徑大小約 1000nm 的 TiO_2 粒子中，電子從體內擴散到表面需 10^{-7} 秒，在粒徑大小約 10nm 的 TiO_2 中僅需 10^{-11} 秒，故電子與電洞複合的機率就變小。

電子/電洞的壽命在 10^{-9} - 10^{-12} 秒之間，如何將反應物移到 TiO_2 表面反應是光催化反應的重點，故 TiO_2 的奈米化十分重要。

3.光催化反應化學方程式

- $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
- 陽極： $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$
- 陰極： $\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$
- $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}^-$

(二) TiO_2 之特性與製程

1.特性

TiO_2 光觸媒在紫外光照射下，具有極強之氧化還原能力。 TiO_2 是一種能吸收光產生化學作用，可分解水中有害的化學物質，在淨化方面有明顯的成效及應用。

文獻顯示， TiO_2 的能隙(band gap)為 3.2 電子伏特(eV)，根據 $1240(\text{eV} \cdot \text{nm})/3.2(\text{eV}) = \lambda$ 公式，我們可算出激發 TiO_2 的電子躍遷所需波長為紫外光波段 (387.5 nm)。

本研究利用溶膠-凝膠法製作成的 TiO_2 薄膜須經高溫退火過程，其主要作用為將 TiO_2 薄膜內部因製作薄膜而產生的缺陷，利用傳導的原理(高溫→低溫)移至薄膜表面，如此使 TiO_2 薄膜在照光催化時易於產生電洞-電子對。另外，退火過程亦可以將薄膜內部的水份及潛藏在內的髒氣體驅動至膜外，使薄膜本質較佳。

2.本研究製成的方法

本研究利用溶膠-凝膠法製作成的 TiO_2 光觸媒包覆在石英球載體上的方法如下。用石英球當作載體是可提高光觸媒可回收性，達到環保效果。

(1) 製成步驟

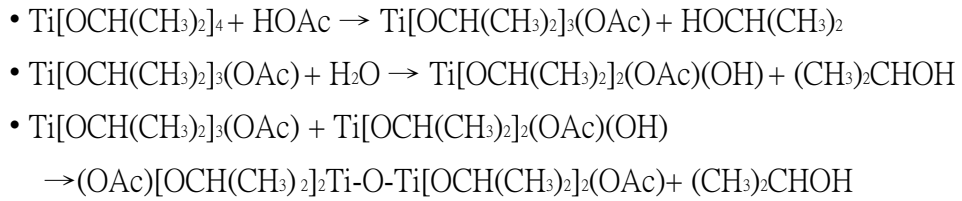
取 37.5 公克的 HAC、7.5 公克的 MOE、1.77 公克的 Ti，用磁石攪拌機攪拌均勻，形成透明溶液。再秤取石英球淨重 127 克泡入溶液中，浸泡約十分鐘後，將石英球取出，用去離子水將表面沖洗，使其他物質不殘留在石英球表面。

將石英球放入烘箱，等待完全烘乾後，用高溫爐以兩小時的時間將溫度從室溫加熱至 500°C ，接著在 500°C 下恆溫燒一小時，再經退火動作就完成。



圖 4-3 完成後 TiO_2 光觸媒石英球

(2) 製成化學反應式



(三) Sb_2S_3 之特性與製程

1. 特性

Sb_2S_3 是硫屬化物半導體族的一個重要的半導體，熔點 550°C ，不溶於水，化學式 Sb_2S_3 ，式量為 339.68。

文獻顯示， Sb_2S_3 的能隙(band gap)為 1.5 電子伏特(eV)，它分布在太陽光譜的範圍內。根據 $1240(\text{eV} \cdot \text{nm}) / 1.5 (\text{eV}) = \lambda$ 公式，我們可算出激發 Sb_2S_3 的電子躍遷所需波長為可見光內，為可見光或紫外線的光觸媒。

2. 本研究製成的方法

本研究利用 CBD 法製作成的 Sb_2S_3 顆粒包覆在石英球載體上的方法如下。用石英球當作載體是可提高光觸媒可回收性，達到環保效果。

(1) 製成步驟

取 0.4875 公克的 SbCl_3 與 1.481 公克的丙酮混合，配製成 A 瓶。另取 2.9643 公克的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 與溫度 10°C 以下的去離子水 18.75 公克混合，配製成 B 瓶。再將 A、B 兩瓶加入冰水機上的燒杯中，冰水機保持 10°C 以下，同時用磁石攪拌機將之攪拌均勻，等待 A+B 溶液變為乳白色後，加入溫度 10°C 以下的去離子水 52.5 公克，並以磁石攪拌機不停攪拌之。

等待 A+B+去離子的水溶液變為橘紅色時，再取石英球淨重 127 克泡入溶液中，浸泡約 2 小時後，將石英球取出，用去離子水將表面沖洗，使其他物質不殘留在石英球表面。

將石英球放入烘箱等到完全烘乾後，就製造完成。



圖 4-4 A+B 溶液

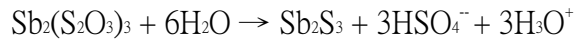
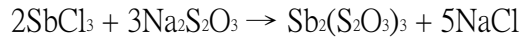


圖 4-5 A+B+去離子水溶液



圖 4-6 完成後 Sb_2S_3 光觸媒石英球

(2) 製成化學反應式



(四) $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 之製程

1. 本研究製成 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 初步構思

為了達到光觸媒在太陽光下可被激發的可行性，本實驗採用 Sb_2S_3 光觸媒石英球混合 TiO_2 光觸媒石英球的方法。

製作 $\text{Sb}_2\text{S}_3+ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球有以下二種方法，本研究採用 Sb_2S_3 包覆 TiO_2 光觸媒石英球，也就是 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 之複合材料。第 1 種方法為改變材料之物理性質，第 2 種為改變材料之化學性質。

(1) 石英球顆粒混在一起

將 Sb_2S_3 光觸媒石英球與 TiO_2 光觸媒石英球放入同一分液漏斗中，不過無法知道是 Sb_2S_3 光觸媒石英球還是 TiO_2 光觸媒石英球發揮出最佳效果。

(2) 包覆同一顆石英球

將已經製作完成的 TiO_2 光觸媒石英球，再接著用來做 Sb_2S_3 光觸媒石英球。如此一來即可得到 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 複合型光觸媒石英球。

2. 本研究製成 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球的方法

利用製作完成的 TiO_2 光觸媒石英球，再利用上方配置 Sb_2S_3 光觸媒步驟的 A+B+去離子水溶液，將 TiO_2 光觸媒石英球泡入溶液中浸泡 30 分鐘後，將石英球取出，用去離子水將表面沖洗，使其他物質不殘留在石英球表面。

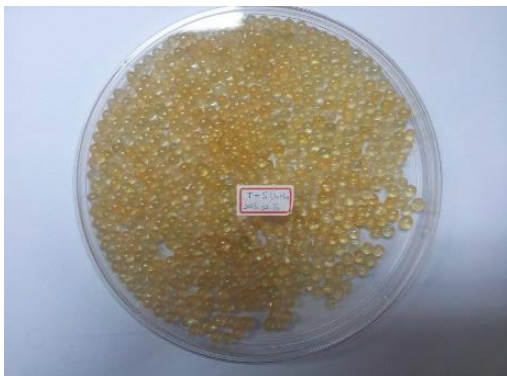


圖 4-7 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球

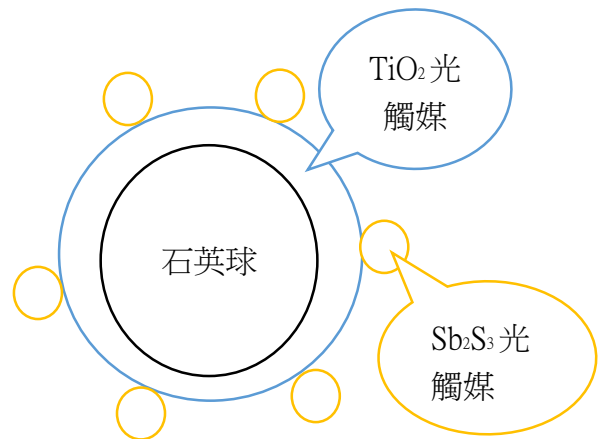


圖 4-8 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球示意圖

(五) 亞甲基藍

1. 化學結構

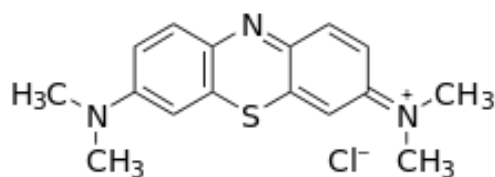


圖 4-9 亞甲基藍化學結構

2. 特性

亞甲基藍液 (methylene blue)，甲基藍是弱酸性染料，能溶於水和酒精。亞甲基藍在動植物的製片技術方面應用極廣。

3. 全反應

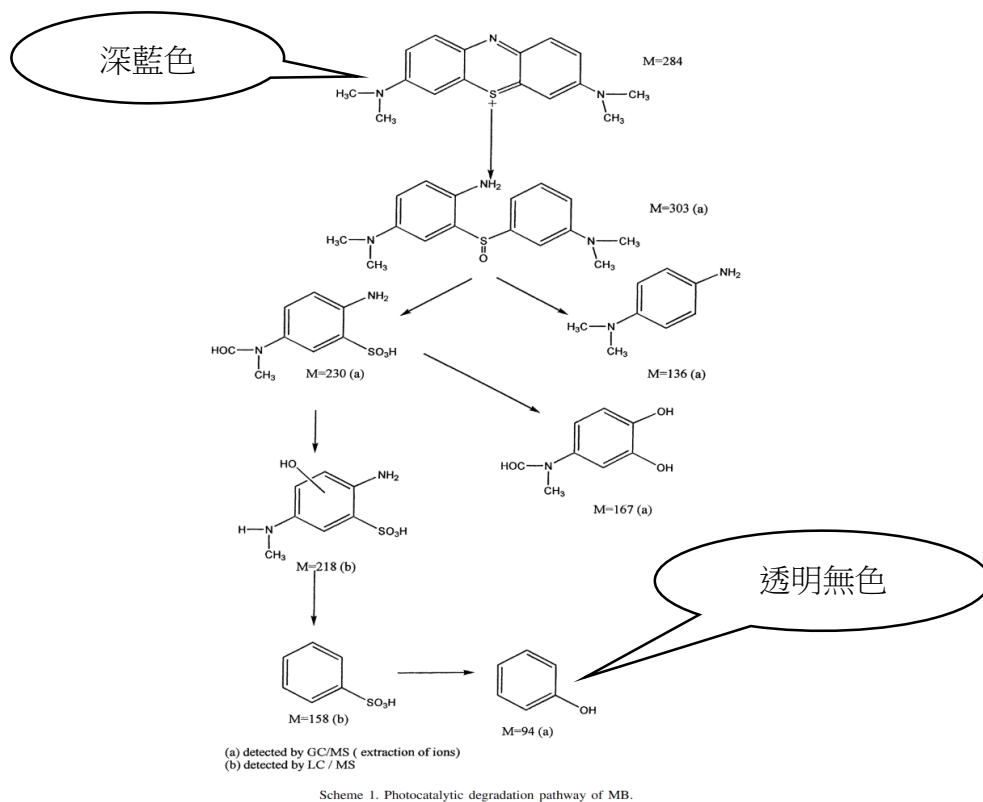


圖 4-10 亞甲基藍分解示意圖

4. 換算分解效率

本研究所調配之亞甲基藍液，含有 0.5 公克的亞甲基藍+10 公克的去離子水之濃縮液。從濃縮液中取 2.47 公克，滴入去離子水 1400 毫升為實驗原液，算出亞甲基藍的體積莫耳濃度為 2.26×10^{-5} mol/公升，此即為母液。

觀察該試劑對光的吸收光譜，可以發現在波長 610nm、668nm 處有幾個吸收峰值，其中以 668nm 處的吸收量最為明顯，即可多藉此處的吸收頻譜變化來推論出亞甲基藍液的濃度變化，進而測量出光觸媒氧化還原分解能力的強度。

下圖為不同濃度之亞甲基藍液，取樣本後，利用吸收式光譜儀測量吸收峰值，再根據比爾定律即可換算出莫耳濃度。



圖 4-11 亞甲基藍溶液深淺變化

(六) 比爾定律

1. 定義

Beer - Lambert law，又稱比爾定律、朗伯-比爾定律（Bouguer - Lambert - Beer law），是光吸收的基本定律，適用於所有的電磁輻射和所有的吸光物質，包括氣體、固體、液體、分子、原子和離子。比爾-朗伯定律是吸光光度法、比色分析法和光電比色法的定量基礎。

2. 概述

一束單色光照射於一吸收介質表面，在通過一定厚度的介質後，由於介質吸收了一部分光能，透射光的強度會減弱。吸收介質的濃度愈大，介質的厚度愈大，則光強度的減弱愈顯著，其關係為：

$$A = -\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = \log_{10} \frac{1}{T} = K \cdot l \cdot c$$

其中：

- A ：吸光度；
- I_0 ：入射光的強度；
- I_t ：透射光的強度；
- T ：透射比，或稱透光度；
- K ：係數，可以是吸收係數或莫耳吸收係數；
- l ：吸收介質的厚度，一般以 cm 為單位；
- c ：吸光物質的濃度，單位可以是 g/L 或 mol/L。

已知亞甲基藍液吸收係數為 $8.74 \cdot 10^4$ ，吸收介質的厚度為 1。由此可藉由吸光度來算出亞甲基藍液的莫耳濃度。

(七) 亞甲基藍液 pH 值測量

1. 原亞甲基藍液 pH 值測量

首先準備 NaOH 水溶液及 HCl 水溶液，和一台 pH meter。先將亞甲基藍液 2.26×10^{-5} mol/公升的母液，以 pH meter 測量出其酸鹼值，測得數值為 pH=7。

2. 鹼性亞甲基藍液 pH 值測量

將 pH meter 測試頭用去離子水清洗，並且擦乾。計算並調配 NaOH 水溶液，以 pH meter 測量出其酸鹼值約為 pH=13 即可，再利用試管滴入少許 NaOH 水溶液滴進母液，重複此動作直到亞甲基藍液母液酸鹼值為 pH=11。

3. 酸性亞甲基藍液 pH 值測量

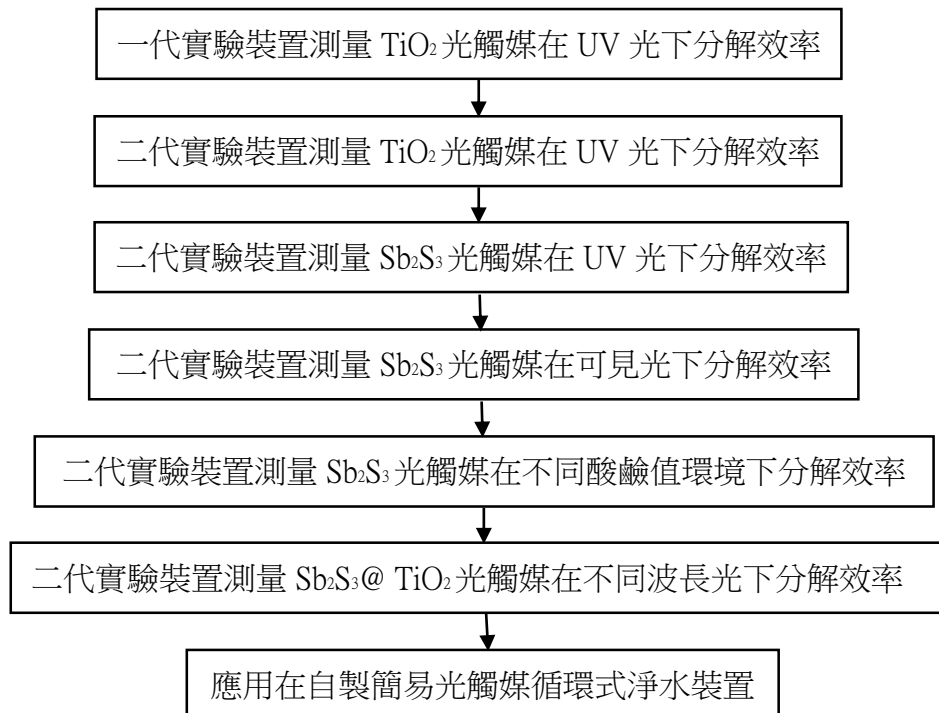
將 pH meter 測試頭用去離子水清洗，並且擦乾。計算並調配 HCl 水溶液，以 pH meter 測量出其酸鹼值約為 pH=1 即可，再利用試管滴入少許 HCl 水溶液滴進母液，重複此動作直到亞甲基藍液母液酸鹼值為 pH=3。



圖 4-12 pH meter

四、實驗裝置

本研究一開始用一代實驗裝置，測量 TiO_2 光觸媒石英球分解亞甲基藍溶液，經過改良發現在相同條件下二代實驗裝置效果比一代裝置好。接著再改用 Sb_2S_3 光觸媒石英球分別測量在不同波長光源下、不同酸鹼值環境下，分解亞甲基藍溶液效率。最後發展出在太陽光下，分解效率佳的自製簡易光觸媒循環式淨水裝置。



(一) 一代實驗裝置

說明：

圖 4-13 為一代實驗裝置，是一個錐狀分液漏斗。圖 4-14 為纏上兩個燈條之後。

缺點：

燈條纏繞方式，造成內部石英球照光不均，無法達成最佳效果。

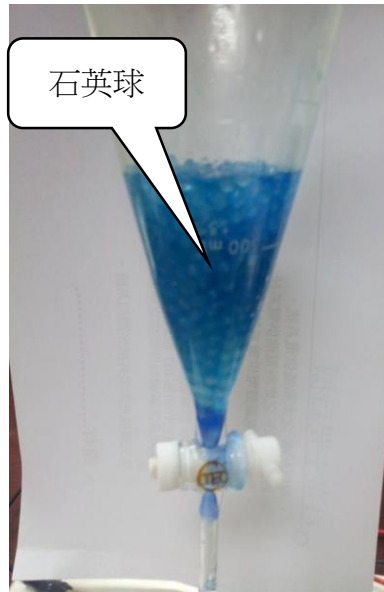


圖 4-13 一代實驗裝置

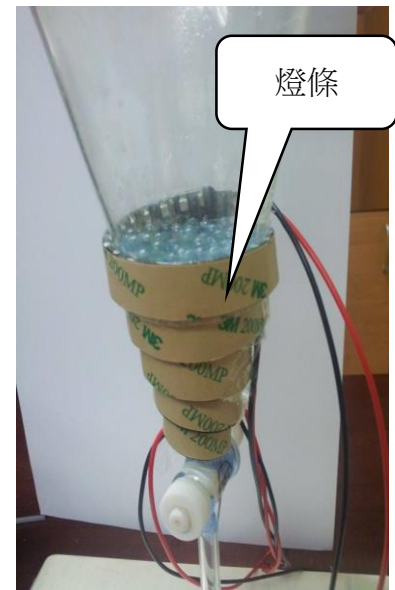


圖 4-14 一代裝置加燈條

(一) 二代實驗裝置

說明：

圖 4-15 為二代實驗裝置，是一個柱狀分液漏斗，纏上三個燈條。

優點：

纏上三個燈條後，內部石英球照光非常均勻，使的光觸媒石英球分解效果非常好。

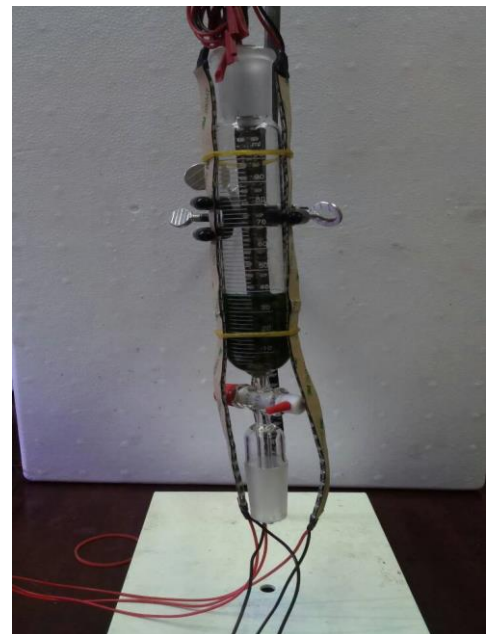


圖 4-15 二代實驗裝置

(二) 紫外光實驗裝置

說明：圖 4-16 為紫外光實驗裝置，本研究將紫外燈管和裝有光觸媒石英球的玻璃管，一起放入整個包覆錫箔紙的瓦楞盒裡，避免紫外光暴露。



圖 4-16 紫外光實驗裝置

五、實驗步驟

(一) 實驗標準流程

1. 將石英球放入分液漏斗中。
2. 將 30 毫升之亞甲基藍液，以滴管滴入分液漏斗。
3. 將 LED 燈條包覆錐形瓶，外層再包覆鋁箔紙，亮面朝內。
4. 將 LED 燈條接上電源供應器，以 12V 電壓開啟。
5. 開啟電流同時按下碼表，每 5 分鐘或 10 分鐘從分液漏斗下方，滴入約 3~5 毫升之亞甲基藍液至小玻璃瓶中，過程當中不斷電。
6. 重複第 5 步驟，直到分液漏斗內亞甲基藍液滴完。
7. 排列並記錄各個時間，並準備吸收光譜的測量。

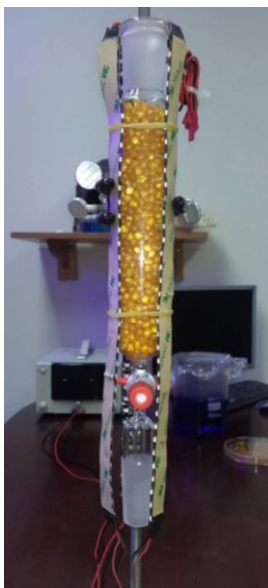


圖 4-17 二代實驗裝置



圖 4-18 二代實驗裝置開燈



圖 4-19 二代實驗裝置包錫箔紙

- (二) 探討 TiO_2 與 Sb_2S_3 之間，光催化效率比較之實驗步驟
1. 製備 Sb_2S_3 光觸媒石英球與 TiO_2 光觸媒石英球。
 2. 分別放入 Sb_2S_3 光觸媒石英球與 TiO_2 光觸媒石英球至分液漏斗。
 3. 重複實驗標準流程（一）之 1~7 步驟。
- (三) 探討不同波長的光，對於 Sb_2S_3 光催化效率比較實驗步驟
1. 製備 Sb_2S_3 光觸媒石英球。
 2. 準備不同波長光之燈條。
 3. 重複實驗標準流程（一）之 1~7 步驟。
- (四) 探討不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 包覆 TiO_2 光觸媒石英球光催化效率比較實驗步驟
1. 製備 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球。
 2. 取顆粒不同之 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球至分液漏斗。
 3. 重複實驗標準流程（一）之 1~7 步驟。
- (五) 探討不同 pH 值之亞甲基藍液對於 Sb_2S_3 光催化效率比較實驗步驟
1. 製備不同 pH 值之亞甲基藍液。
 2. 分別放入同 pH 值之亞甲基藍液至分液漏斗。
 3. 重複實驗標準流程（一）之 1~7 步驟。
- (六) 吸收光譜儀測量流程
1. 將待測亞甲基藍液取適量之溶液滴入橫剖面長度為 1 公分的石英槽。
 2. 將石英槽放入吸收光譜儀中，按下 start。
 3. 等待儀器測量之後出現吸光值 (A) 對應波長 (nm) 圖。
 4. 將石英槽取出，用酒精洗乾淨、再擦拭。
 5. 重複 1~4 步驟。
 6. 用 USB 隨身碟將數值取出，用 Excel 程式讀取、整理、製圖。



圖 4-20 吸收光譜儀

六、簡易光觸媒循環式淨水裝置

(一) 本研究設計一台簡易光觸媒循環式淨水裝置如圖 4-21，壓克力公司將模型製作出來。本研究採用循環式淨水方式，燈條在內部和水不接觸，為兩個封閉空間。可更換燈條，包括紫外光燈管，也可更換不同光觸媒石英球。達到方便改變光源，而且光觸媒比較容易回收，本身不會汙染水源的設計。其中圖 4-22 為開白光燈管。

(二) 操作步驟：

1. 將燈條和光觸媒石英球，分別放入裝置中。
2. 安裝抽水馬達至水族箱中，並連接水管至裝置兩端。
3. 確認水管兩端，一端為出水口，另一端為入水口。
4. 開啟燈條或燈管，並打開抽水馬的電源。



圖 4-21 光觸媒循環式淨水裝置



圖 4-22 光觸媒循環式淨水裝置開燈

伍、研究結果

一、探討比較不同種類的光觸媒，分別在同一光源下對亞甲基藍液分解效率比較

(一) 圖 5-1 為亞甲基藍液吸收光譜圖，時間分別為 0、5、10、20、40、60 分鐘
由吸光值 A 可推算出該濃度 C。

表 5-1 亞甲基藍溶液濃度與吸光值

時間 (分鐘)	0	5	10	20	40	60
C (mol/L)	2.26545×10^{-5}	1.57×10^{-5}	6.685×10^{-6}	3.652×10^{-6}	2.3329×10^{-6}	1.4725×10^{-6}
吸光值 A	1.98	1.3719	0.5842	0.3191	0.2039	0.1287

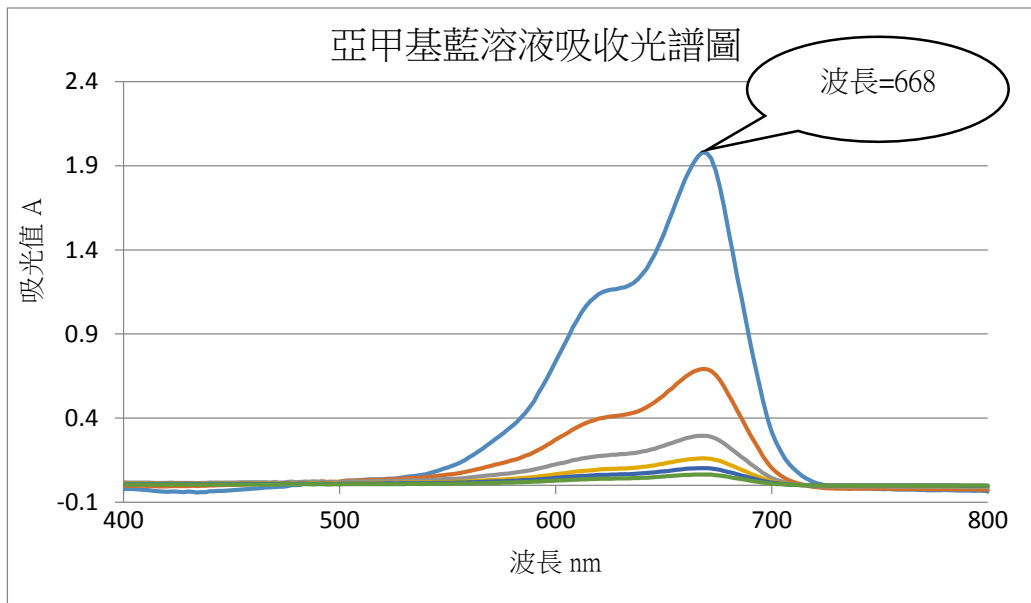


圖 5-1 亞甲基藍溶液吸收光譜圖

(二) 圖 5-2 為亞甲基藍液檢量線，由此可知本研究可將吸光值 A 經由公式轉換成濃度。圖 5-3 亞甲基藍液顏色變化，對照上方圖 5-1 亞甲基藍液吸收光譜圖，可知吸收光譜的吸光值與亞甲基藍液顏色深淺的明顯關係。

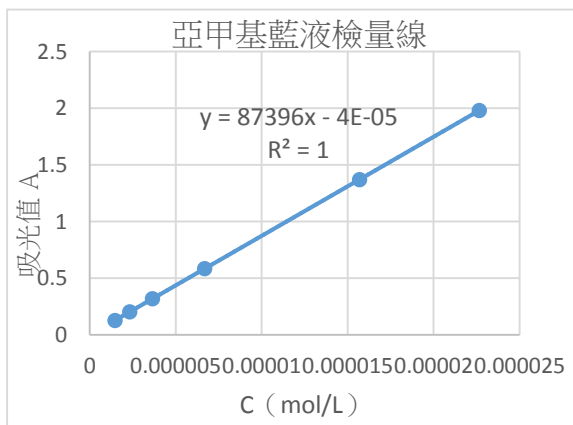


圖 5-2 亞甲基藍液檢量線



圖 5-3 亞甲基藍液顏色變化

(三) 表 5-2 為 TiO₂與 Sb₂S₃光觸媒分解亞甲基藍液效率，C₀為亞甲基藍液初始濃度 2.26x10⁻⁵mol/公升，C 為亞甲基藍液經過光觸媒分解反應後濃度。

本研究定義 $\text{分解效率} = C/C_0$ ，比值愈小代表分解效率愈大。

表 5-2 不同種類的光觸媒分解效率

	TiO ₂ 照 UV	Sb ₂ S ₃ 照 UV	TiO ₂ 照 B	Sb ₂ S ₃ 照 B	TiO ₂ 照 R	Sb ₂ S ₃ 照 R
time (min)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0 分鐘	1	1	1	1	1	1
5 分鐘	0.693	0.752	1	0.786	1	0.89
10 分鐘	0.295	0.554	1	0.601	1	0.731
15 分鐘	0.22	0.433	1	0.516	1	0.625
20 分鐘	0.161	0.281	1	0.382	1	0.52
25 分鐘	0.150	0.23	1	0.312	1	0.401
30 分鐘	0.123	0.205	1	0.253	1	0.381
40 分鐘	0.103	0.173	1	0.222	1	0.31
50 分鐘	0.086	0.165	1	0.196	1	0.276
60 分鐘	0.065	0.146	1	0.159	1	0.238

(三) 圖 5-4 為不同種類的光觸媒在 UV 光分解效率，橫軸代表時間，縱軸代表分解效率。圖中所呈現的各點，為 TiO₂與 Sb₂S₃光觸媒在 UV 光分解效率 C/C₀對應時間，將上方表 5-2 數據轉換成折線圖。

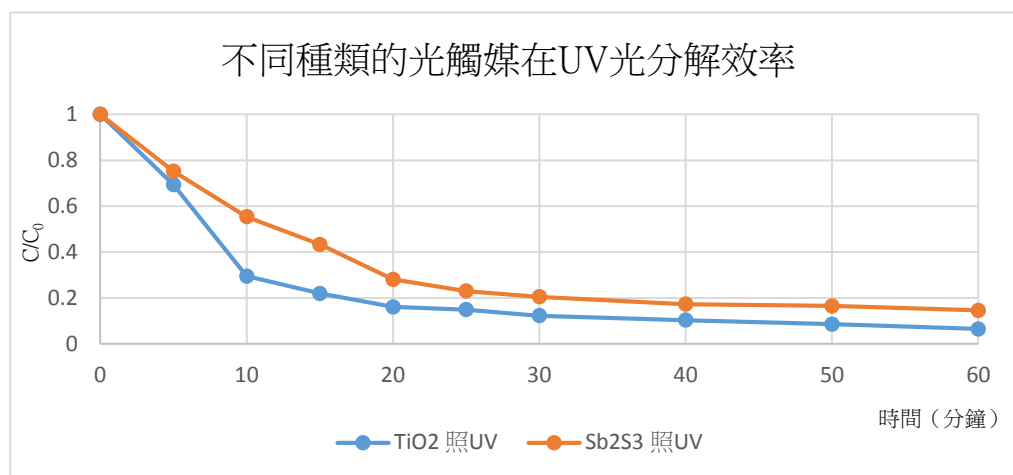


圖 5-4 不同種類的光觸媒在 UV 光分解效率

(三) 圖 5-5 為不同種類的光觸媒在 B 光分解效率，橫軸代表時間，縱軸代表分解效率。圖中所呈現的各點，為 TiO_2 與 Sb_2S_3 光觸媒在 B 光分解效率 C/C_0 對應時間，將上方表 5-2 數據轉換成折線圖。

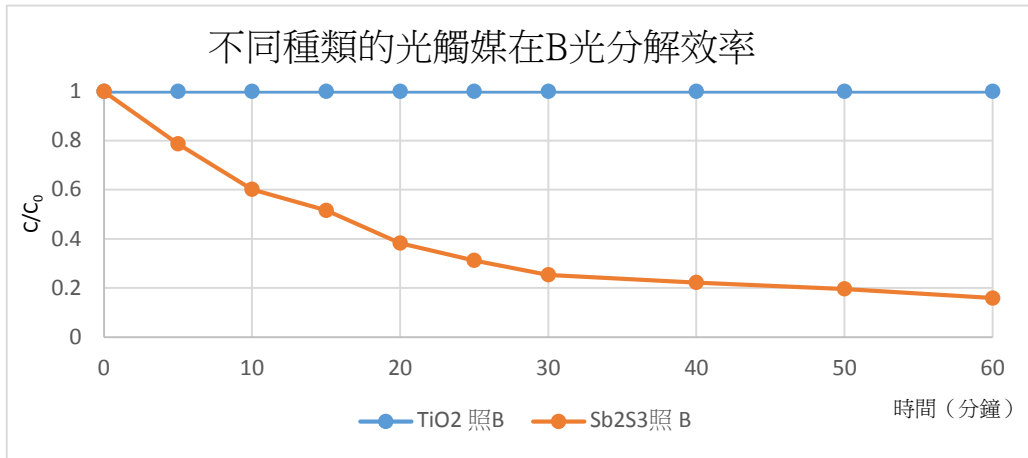


圖 5-5 不同種類的光觸媒在 B 光分解效率

(四) 圖 5-6 為不同種類的光觸媒在 R 光分解效率，橫軸代表時間，縱軸代表分解效率。圖中所呈現的各點，為 TiO_2 與 Sb_2S_3 光觸媒在 R 光分解效率 C/C_0 對應時間，將上方表 5-2 數據轉換成折線圖。

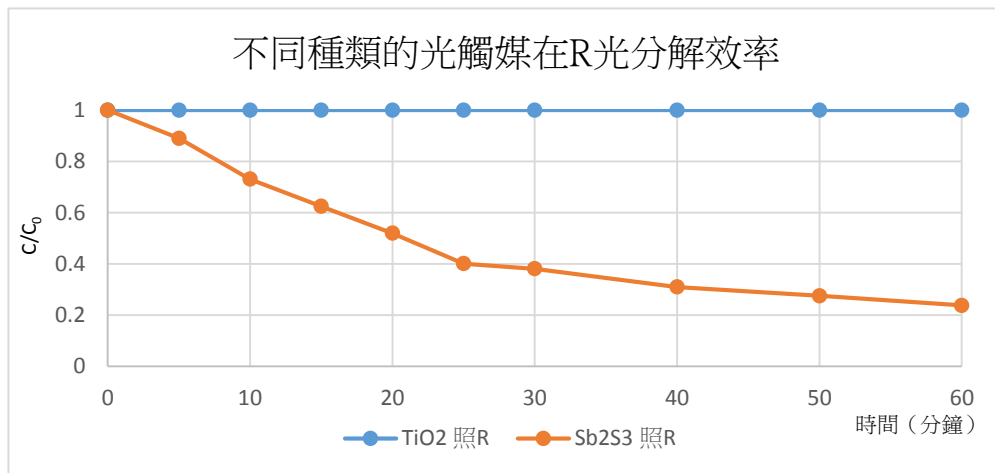


圖 5-6 不同種類的光觸媒在 R 光分解效率

二、探討不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 包覆 TiO_2 光觸媒石英球分別在同一光源下對亞甲基藍液分解效率比較

(一) 表 5-3 為 Sb_2S_3 不同顆粒多寡光觸媒分解效率， C_0 為亞甲基藍液初始濃度 2.26×10^{-5} mol/公升， C 為亞甲基藍液經過光觸媒分解反應後濃度。

本研究定義 $\boxed{\text{分解效率} = C/C_0}$ ，比值愈小代表分解效率愈大。

表 5-3 不同顆粒多寡光觸媒分解效率

	Sb ₂ S ₃ 顆粒多 照 UV	Sb ₂ S ₃ 顆粒少 照 UV	Sb ₂ S ₃ 顆粒多 照 B	Sb ₂ S ₃ 顆粒少 照 B	Sb ₂ S ₃ 顆粒多 照 R	Sb ₂ S ₃ 顆粒少 照 R
time (min)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0 分鐘	1	1	1.000	1.000	1.000	1.000
5 分鐘	0.902	0.851	0.881	0.916	0.943	0.963
10 分鐘	0.835	0.703	0.823	0.833	0.912	0.923
15 分鐘	0.701	0.589	0.775	0.782	0.856	0.906
20 分鐘	0.581	0.486	0.700	0.765	0.803	0.885
25 分鐘	0.502	0.412	0.632	0.741	0.719	0.851
30 分鐘	0.411	0.335	0.510	0.713	0.658	0.810
40 分鐘	0.356	0.283	0.456	0.702	0.529	0.750
50 分鐘	0.339	0.256	0.405	0.691	0.500	0.739
60 分鐘	0.301	0.243	0.388	0.686	0.430	0.725

(二) 圖 5-7 為不同顆粒多寡 Sb₂S₃ 光觸媒分解效率，橫軸代表時間，縱軸代表分解效率。圖中所呈現的各點，為不同顆粒多寡光觸媒分解效率 C/C₀ 對應時間，將上方表 5-3 數據轉換成折線圖。

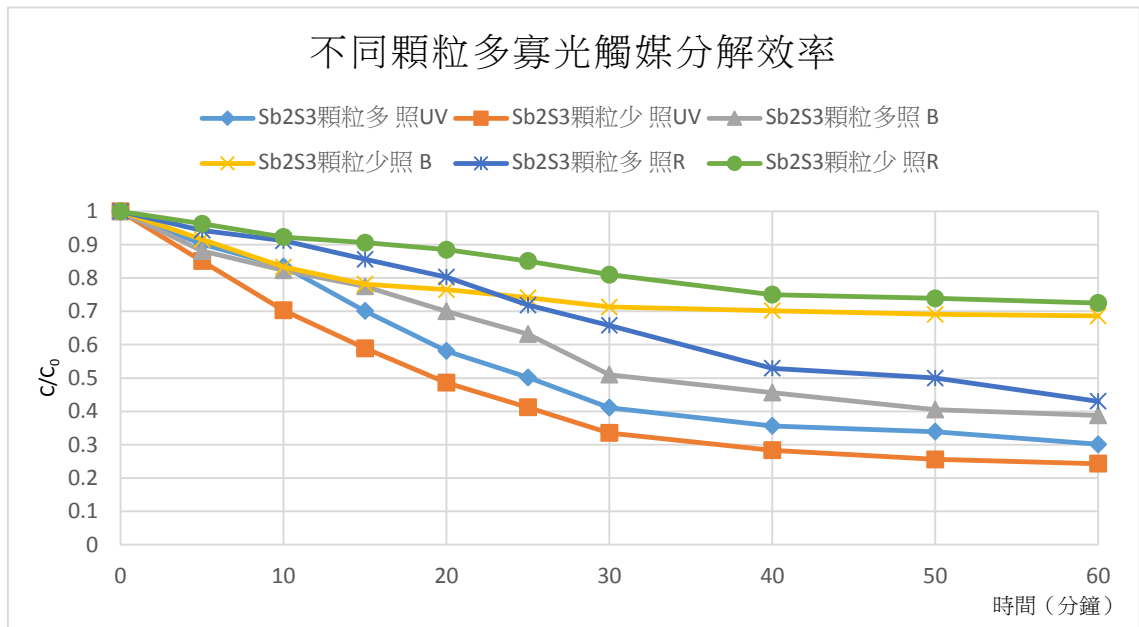


圖 5-7 不同顆粒多寡光觸媒分解效率

三、探討比較不同波長的光源，分別在同一 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率

(一) 表 5-4 為不同波長光在同一 Sb_2S_3 光觸媒分解效率， C_0 為亞甲基藍液初始濃度 $2.26 \times 10^{-5} \text{ mol/公升}$ ， C 為亞甲基藍液經過光觸媒分解反應後濃度。

本研究定義 $\text{分解效率} = C/C_0$ ，比值愈小代表分解效率愈大。

表 5-4 不同波長光在同一光觸媒分解效率

	Sb_2S_3 照 UV	Sb_2S_3 照 B	Sb_2S_3 照 R
time (min)	C/C_0	C/C_0	C/C_0
0 分鐘	1	1	1
5 分鐘	0.752	0.786	0.89
10 分鐘	0.554	0.601	0.731
15 分鐘	0.433	0.516	0.625
20 分鐘	0.281	0.382	0.52
25 分鐘	0.23	0.312	0.401
30 分鐘	0.205	0.253	0.381
40 分鐘	0.173	0.222	0.31
50 分鐘	0.165	0.196	0.276
60 分鐘	0.146	0.159	0.238

(二) 圖 5-8 為不同波長光在同一光觸媒分解效率，橫軸代表時間，縱軸代表分解效率。圖中所呈現的各點，為不同波長光在 Sb_2S_3 光觸媒分解效率 C/C_0 對應時間，將上方表 5-4 數據轉換成折線圖。

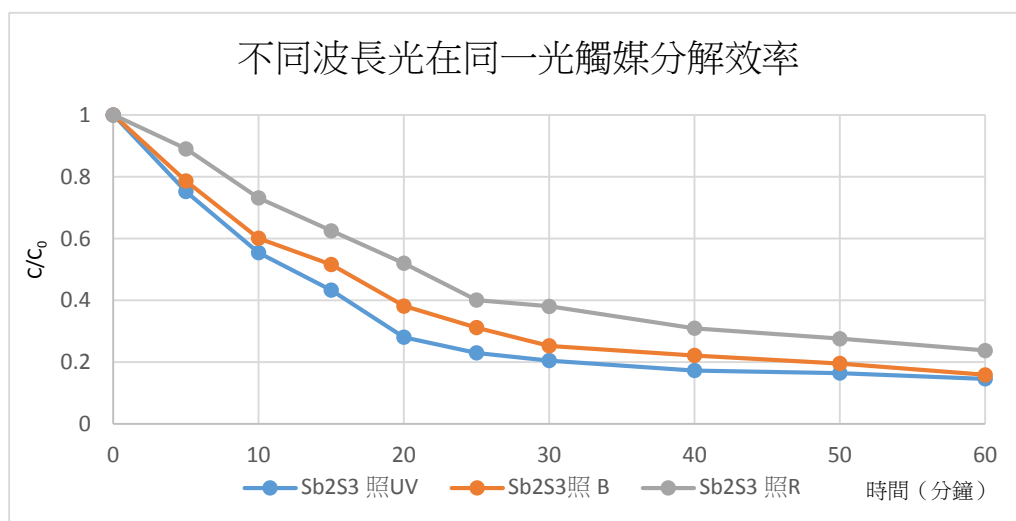


圖 5-8 不同波長光在同一光觸媒分解效率

四、探討不同 pH 值之亞甲基藍液對於 Sb₂S₃ 光催化效率比較。

(一) 表 5-5 不同 pH 值之亞甲基藍液在同一 Sb₂S₃ 光觸媒分解效率，C₀ 為亞甲基藍液初始濃度 2.26x10⁻⁵ mol/公升，C 為亞甲基藍液經過光觸媒分解反應後濃度。

本研究定義 $\text{分解效率} = C/C_0$ ，比值愈小代表分解效率愈大。

表 5-5 不同 pH 值在同一光觸媒分解效率

	Sb ₂ S ₃ 中性	Sb ₂ S ₃ 酸性	Sb ₂ S ₃ 鹼性
time (min)	C/C ₀	C/C ₀	C/C ₀
0 分鐘	1	1	1
5 分鐘	0.786	0.770	0.854
10 分鐘	0.601	0.623	0.725
15 分鐘	0.516	0.525	0.633
20 分鐘	0.382	0.370	0.456
25 分鐘	0.312	0.291	0.390
30 分鐘	0.253	0.221	0.375
40 分鐘	0.222	0.208	0.354
50 分鐘	0.196	0.181	0.341
60 分鐘	0.159	0.165	0.336

(二) 圖 5-9 為不同波長光在同一光觸媒分解效率，橫軸代表時間，縱軸代表分解效率。圖中所呈現的各點，為不同波長光在 Sb₂S₃ 光觸媒分解效率 C/C₀ 對應時間，將上方表 5-5 數據轉換成折線圖。

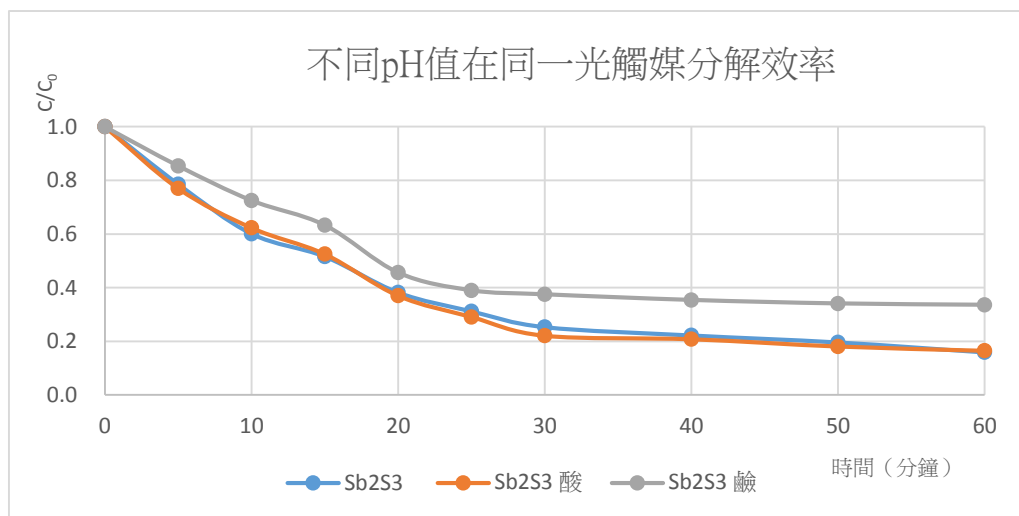


圖 5-9 不同 pH 值光在同一光觸媒分解效率

陸、討論

一、實驗一：比較不同種類的光觸媒，分別在同一光源下對亞甲基藍液分解效率

(一) 由圖 5-4、5-5、5-6 得知在 UV 光之下， TiO_2 與 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率為 TiO_2 大於 Sb_2S_3 ，但在藍光時 TiO_2 與 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率為 Sb_2S_3 大於 TiO_2 ，紅光結果亦然，此因藍、紅光都是屬於可見光範圍。根據文獻探討， TiO_2 的能隙必須大於 3.2 電子伏特，而 Sb_2S_3 的能隙大於 1.5 電子伏特就行，因此本研究的結果與文獻相符合。

(二) 另外，在 UV 光之下， TiO_2 與 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率為 TiO_2 大於 Sb_2S_3 ，關於這部分，本研究推論可能是光觸媒顆粒的多寡或材料本身性質的因素。在石英球上光觸媒顆粒多寡之問題，根據文獻探討與本研究實驗結果，推測在石英球上， TiO_2 光觸媒顆粒比 Sb_2S_3 光觸媒顆粒來的多。

二、實驗二：比較不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 與 TiO_2 光觸媒包覆在石英球上，分別在同一光源下對亞甲基藍液分解效率

(一) 由圖 5-7 得知在 UV 光下， Sb_2S_3 光觸媒顆粒愈多對亞甲基藍液分解效率愈差；另外在藍光、紅光，可見光範圍下 Sb_2S_3 光觸媒顆粒愈多對亞甲基藍液分解效率愈好。根據文獻探討 TiO_2 的能隙必須大於 3.2 電子伏特，而 Sb_2S_3 的能隙大於 1.5 電子伏特，換句話說，就是 TiO_2 光觸媒必須用紫外光來激發，而 Sb_2S_3 光觸媒可見光就可使其激發，由實驗一驗證。

實驗二為不同顆粒多寡的 Sb_2S_3 包覆 TiO_2 光觸媒石英球，如圖：包覆較多、包覆較少。包覆較多 Sb_2S_3 光觸媒顆粒的， Sb_2S_3 光觸媒面積較大， TiO_2 光觸媒面積較小；反之包覆較少 Sb_2S_3 光觸媒顆粒的， Sb_2S_3 光觸媒面積較小， TiO_2 光觸媒面積較大。

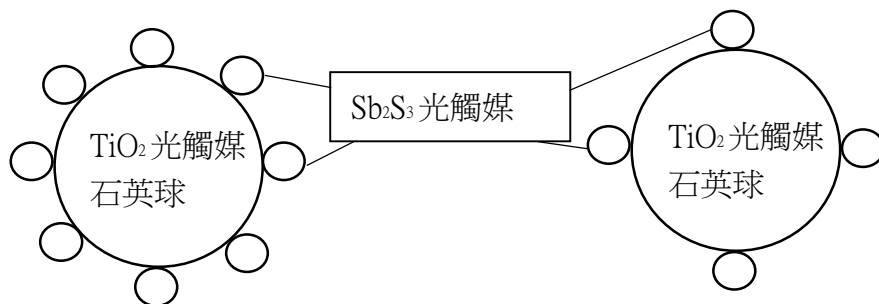


圖 6-1 不同顆粒多寡 Sb_2S_3 包覆 TiO_2 石英球

(二) 總和上述 (一) 與實驗一結果來討論，發現在 UV 光下， Sb_2S_3 光觸媒顆粒愈多對亞甲基藍液分解效率愈差；另外在可見光範圍下 Sb_2S_3 光觸媒顆粒愈多對亞甲基藍液分解效率愈好。因為在 UV 光之下 TiO_2 光觸媒的分解效率好於 Sb_2S_3 光觸媒，而包覆較多 Sb_2S_3 光觸媒顆粒， TiO_2 光觸媒的比表面積較小，所以效率比較差是與結果

相符合。另外，因為在可見光之下 Sb_2S_3 光觸媒的分解效率優於 TiO_2 光觸媒，而包覆較多 Sb_2S_3 光觸媒顆粒， Sb_2S_3 光觸媒的比表變面積較大，所以效率比較好，並與結果相符合。

三、實驗三：比較不同波長的光源分別在同一 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率

(一) 由圖 5-8 發現不同波長的光源分別在同一 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率由大到小分別為：UV 光>藍光>紅光。

根據文獻探討 Sb_2S_3 的能隙大於 1.5 電子伏特，上述三種光都可以使 Sb_2S_3 光觸媒的電子躍遷，那為甚麼不同光會有分解效率不同的問題呢？本研究測得 UV 光的亮度大於藍光，而藍光的亮度大於紅光 1.9 倍。

四、實驗四：探討在不同 pH 值環境下， Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率

(一) 由圖 5-9 發現不同 pH 值之亞甲基藍液對於 Sb_2S_3 光觸媒對亞甲基藍液分解效率，酸性(pH=3)和中性(pH=7)之亞甲基藍液的分解效果差不多，但在鹼性(pH=11)效果較差，在第 25 分鐘時亞甲基藍液濃度就並無明顯下降。因此，在酸性和中性條件下分解效率較好，而在鹼性條件下分解效率較差。

五、簡易光觸媒循環式淨水裝置

(一) 本研究之簡易光觸媒循環式淨水裝置有著良好的效果，初步實驗，照光白光，兩小時候可將魚缸內的亞甲基藍液消除至近乎透明，亞甲基藍液分解率 $C/C_0 = 0.153$ ，也就是分解 85% 的亞甲基藍液。初步實驗為 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球，搭配白光燈條。本研究以簡易光觸媒循環式淨水裝置為下一步所針對探討的項目，希望可以幫助我們，使我們生活更好。

(二) 本實驗也有用簡易光觸媒循環式淨水裝置，裝 $\text{Sb}_2\text{S}_3@ \text{TiO}_2$ 光觸媒石英球，搭配太陽光，正中午兩小時後，亞甲基藍液分解率 $C/C_0 = 0.624$ ，也就是分解 48% 的亞甲基藍液。在未來會持續探討簡易光觸媒循環式淨水裝置對於太陽光，提高效率性。

六、實驗其它討論

(一) TiO_2 與 Sb_2S_3 附著在石英球上顆粒多寡因素

本研究製成 TiO_2 的方法為溶膠-凝膠法，製成 Sb_2S_3 為 CBD 法，只要浸泡的時間固定，石英球上的光觸媒顆粒多寡也會固定。如果不改變浸泡時間，那麼要改變顆粒多寡的方法就是換一個製作方法，或者將浸泡的溶液濃度改變。這方向也會是本研究未來討論的其中之一。

本研究初步實驗，將製成 Sb_2S_3 光觸媒的 CBD 法之溶液，調高濃度至三倍，所製成的 Sb_2S_3 光觸媒石英球，分解亞甲基藍液的效果卻實有提高。

(二) 光照程度

本研究發現，光照不進一代實驗裝置中間部分如圖 5-2，這會使部分光觸媒石英球進行光催化反應時的效果變差，無法達到最佳效果。未來要應用在裝置上時，必須考慮此問題，加以改善，使光觸媒能夠發揮到最大限度。

一代實驗裝置如圖 5-3，改善了這項缺點。而本研究的自製簡易光觸媒循環式淨水裝置也沒有這項缺點。

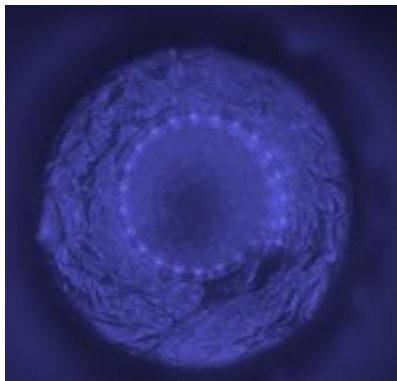


圖 6-2 一代實驗裝製內部光照石英球

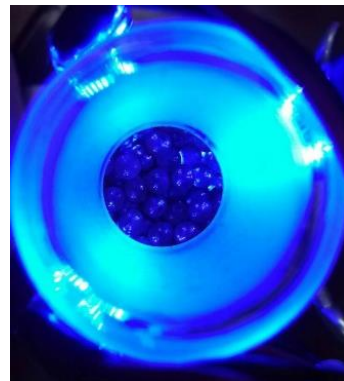


圖 6-3 二代實驗裝製內部光照石英球

(三) 亞甲基藍液不會被光分解

本研究經過實驗，單單只有亞甲基藍液照光，UV 光、藍光皆不會使亞甲基藍液產生反應。這確保本研究之實驗數據，具有可信度。

(四) 光觸媒本身顆粒大小對於效率影響

根據文獻探討，光觸媒本身的顆粒大小會影響亞甲基藍液分解效率，本研究在未來將會進行這方面實驗，為開發裝置，相信這部分會是本研究所需考慮的因素之一。

柒、結論

- 一、在藍光、紅光波段下，TiO₂光觸媒對亞甲基藍液分解效率為零。
- 二、在 UV 光之下，TiO₂與 Sb₂S₃光觸媒對亞甲基藍液分解效率為 TiO₂大於 Sb₂S₃。
- 三、在藍光時，TiO₂與 Sb₂S₃光觸媒，對亞甲基藍液分解效率為 Sb₂S₃大於 TiO₂。
- 四、在 UV 光條件下，Sb₂S₃@ TiO₂光觸媒石英球當包覆較多 Sb₂S₃光觸媒顆粒時，Sb₂S₃光觸媒面積較大，TiO₂光觸媒面積較小，對亞甲基藍液分解效率愈差；反之，當包覆較少 Sb₂S₃光觸媒顆粒時，Sb₂S₃光觸媒面積較小，TiO₂光觸媒面積較大，對亞甲基藍液分解效率愈好。
- 五、Sb₂S₃光觸媒石英球在不同波長的光源下對亞甲基藍液分解效率，由大到小分別為：UV 光、藍光、紅光，和亮度影響有關。
- 六、酸性和中性之亞甲基藍液對於 Sb₂S₃光觸媒石英球分解效率較好，鹼性之亞甲基藍液的分解效率較差。
- 七、自製簡易光觸媒循環式淨水裝置，可有效分解魚缸中的亞甲基藍液。
- 八、簡易說明各式光觸媒比較

光觸媒種類	優、缺點	應用
TiO ₂ 光觸媒	優點：UV 光效果好。 缺點：可見光無法激發。	目前市面上較普及。
Sb ₂ S ₃ 光觸媒	優點：適用於可見光波段。 價格較 TiO ₂ 光觸媒便宜。	激發光源可使用在較廣波長範圍。
Sb ₂ S ₃ @ TiO ₂ 光觸媒	優點：對於太陽光有良好的效果。 可以改變顆粒多寡，適用各種環境。	直接應用在自製簡易光觸媒循環式淨水裝置。

捌、未來展望

本研究最終目的為利用自製簡易光觸媒循環式淨水裝置，搭配白天利用太陽光激發 Sb₂S₃@TiO₂光觸媒石英球，晚上利用 LED 燈激發 Sb₂S₃@TiO₂光觸媒石英球。達到「高效率、可重複使用、適用多種環境」之光觸媒循環式淨水裝置。

玖、參考資料及其它

- 一、甲基藍之光催化分解動力學研究。
- 二、光觸媒 + 亞甲基藍 (台大化工 呂宗昕)。
- 三、‘鈦’ ‘有’ 效了—TiO₂ 分解水中有機物研究。
- 四、低溫製備 TiO₂ 光觸媒薄膜及污水淨化之研究 (明道大學)。
- 五、TiO₂-WO₃ 複合膜製作及光觸媒性質之研究 (成大資源)。
- 六、UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag-TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力。
- 七、光觸媒分解水污染物應用。
- 八、奈米光觸媒 五南出版。
- 九、TiO₂ 奈米材料光觸媒之製程檢測與應用(崑山完整版)。
- 十、光觸媒應用於魚缸水質淨化 (屏東縣國立屏東科技大學環境工程與科學系)。
- 十一、Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue
- 十二、Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water
- 十三、(2010, Nano Lett., 5.13%, CBD-Sb₂S₃, spin-P₃HT, Au) High-Performance Nanostructured
- 十四、Selective synthesis of Sb₂S₃ nanoneedles and nanoflowers for high performance rigid and flexible photodetecto