

第十七屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號： SA17-226

作品名稱： 碳無關紙-自由基對碳粉色素
之降解

姓名：鄭皓元

關鍵字：自由基、光觸媒、印表機碳粉

壹、研究動機

隨著國際原生紙漿的價格持續上升，連帶影響到衛生紙的搶購風潮，而再生紙中所用的再生紙漿比例偏低，就是因為再生紙漿的品質及顏色不佳。學校每天有大量的影印廢紙，影印廢紙的再生技術卻無法推廣，我們認為紙張殘留的碳粉為無法再利用的主要原因，故我們尋找何種溶劑對於碳粉之溶解度最佳，最後我們選用丁酮將紙漿裡的碳粉色素溶出，但紙漿仍是紫色而無法分離色素。與此同時，無色飲料的興起，我們對於無色飲料原理感到好奇，深入調查後在日本的一篇論文上找到與此相關的內容，此論文中以光觸媒製造自由基降解咖啡中的色素^[1]，我們以此為主要理論基礎，希望將光觸媒除色的原理不僅用在染料廢水上，探討既可以節省能源，且能有效環保地清除碳粉色素的光觸媒，達到紙張可再利用性。

貳、研究目的

- 一、找出何種溶劑較能溶解出碳粉的色素
- 二、求出二氧化鈦與氧化鋅之分解級數
- 三、探討光觸媒吸收不同光源對反應的影響
- 四、將實驗應用在紙張上，利用掃描器和分析軟體來觀察色素變化
- 五、將實驗應用在紙漿上，以鍍膜和粉末光觸媒對色素反應

參、研究設備及器材

一、實驗設備

熱風循環乾燥箱	化學恆溫箱 高強 a20-315
離心分離機	HSIANGTAI CN-800
電子天平	Fx-200I+Fxi-11 防風罩
分光光度計	METERTECH SP-8001 光譜儀
紫外光燈管	UVA(尖峰 352nm)、UVC(192nm)
電磁加熱攪拌器	HMS-102
圖形掃描器	AVISION 高速 A4 雙面高階掃描器

二、研究藥品耗材

環戊酮	Cyclopentanone	景明化工股份有限公司
丁酮	Methyl Ethyl Ketone	Choneye Pure Chemicals
丙酮	Acetone	Choneye Pure Chemicals
正丁醇	n – Butyl Alcohol	Choneye Pure Chemicals
正丙醇	n-propanol	Choneye Pure Chemicals
乙醇	Ethyl Alcohol	Choneye Pure Chemicals
甲醇	Methyl Alcohol	Choneye Pure Chemicals
乙酸乙酯	Ethyl Acetate	Choneye Pure Chemicals
正己烷	n – Hexane	Choneye Pure Chemicals
異丙醇鈦	Titanium isopropoxide	景明化工股份有限公司
鹽酸	Hydrochloric acid	Choneye Pure Chemicals
氫氟酸	Hydrogen Fluoride	Choneye Pure Chemicals
聚乙二醇	Polyethylene glycol	Choneye Pure Chemicals
二氧化鈦	Titanium(IV) oxide	Choneye Pure Chemicals
氧化鋅	Zinc oxide	頂尖奈米科技公司
碳粉	Fuji Xerox CWAA0711	向日葵 for Fuji Xerox 黑色環保碳粉匣
玻璃珠	$\Phi = 3\text{mm}$	德記儀器有限公司

三、實驗安全設備

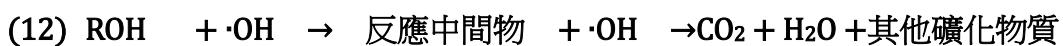
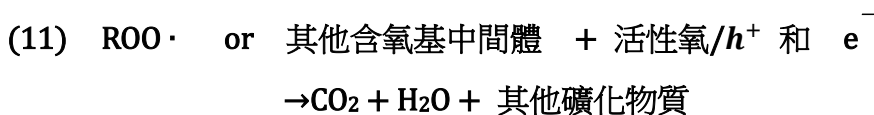
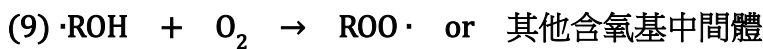
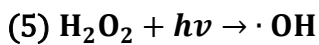
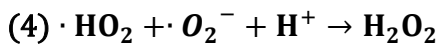
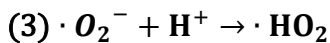
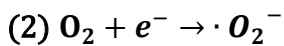
橡膠手套	護目鏡	口罩	遮蔽紫外光通風櫥
實驗衣	隔熱手套		

研究過程與方式

一、 實驗原理

(一)光觸媒機制概述^[2-5]

1. 化學反應式



2. 原理敘述

光催化的原理是光觸媒吸收光能後，可以做為反應的驅動力，克服反應活化的能階障礙，使電子從價帶躍遷至導帶，結果產生自由電子-電洞對，而電子有較高能量，可供給周遭需要電子的介質。價帶因電子跳脫而有空缺，稱之為電洞或空穴，需求周遭介質任何電子之補充，因此在電子電洞對表面產生氧化還原反應。電子電洞對和水分子結合生成強氧化力的離子或自由基，可以分解有毒性的有機物質，將環境中的污染物去除乾淨。

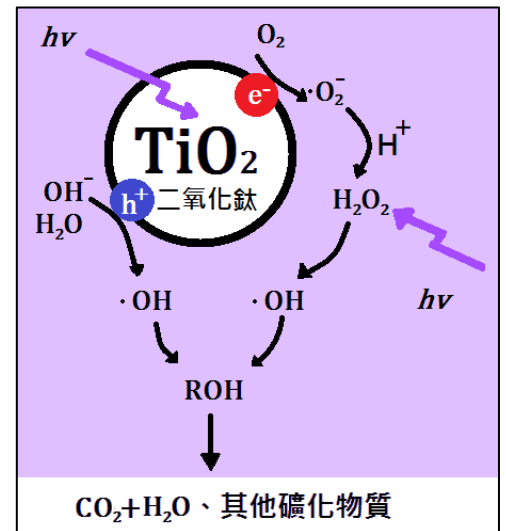


圖 1.光觸媒礦化有機物過程

(二)比爾朗伯定律(Beer-Lambert Law)

1. 概念:

若吸收係數與光距均為常數，則根據比爾定律，吸收度與濃度成正比。

只要從已知濃度的標準溶液的吸光度，由吸光度/濃度即可求得吸收係數

2. 計算方法：

在一定的濃度範圍內製備三或四個不同濃度的標準溶液，分別測量其在特定波長下之吸收度，以吸收度對濃度作圖，回歸後即可得到檢量曲線。

3. 關係式：

$$\text{Abs} = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T} = a \cdot b \cdot c$$

A : 吸光度
 I_0 : 入射光的強度
 I_t : 穿透後光的強度
T : 穿透率
a : 吸收係數($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
b : 光距(cm)
c : 溶解度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

(三)分析紙張色素深淺原理

使用軟體:ImageJ

1. **測量標準—灰階值**：主要是將色調深淺以量化方式呈現。每個像素點一般使用 8 個位元來表示，即有 $2^8=256$ 種灰度來表現色度的變化。黑與白之間的變化像素。通常以 0 代表全黑，255 代表全白，中間 1~254 像素愈趨向 255，所表示的灰色就愈淡；中間 1~254 像素愈趨向 0，所表示的灰色就愈深。
2. 而在我們選取紙張上的黑色面積時，發現在灰階值在 45-120 時能選取到全部的黑色面積，因此在「**實驗十一**」中，統一以這個區間做為選取面積的標準。

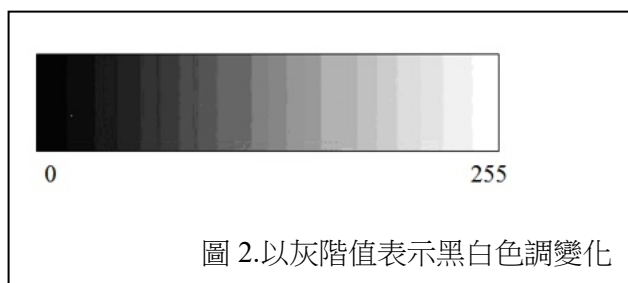


圖 2.以灰階值表示黑白色調變化

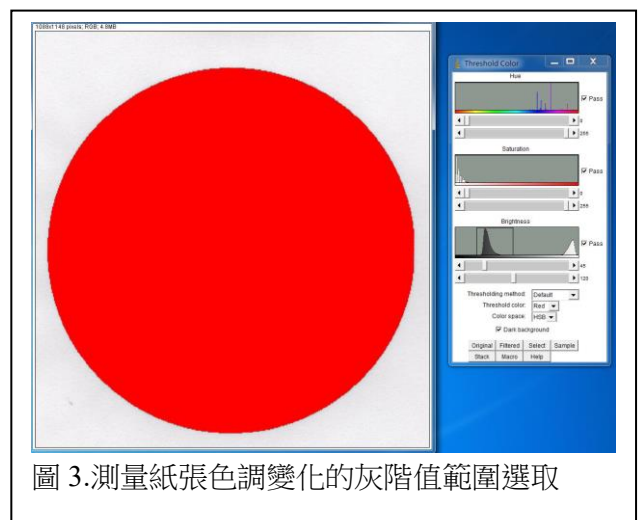


圖 3.測量紙張色調變化的灰階值範圍選取

二、 實驗步驟

(一)實驗一：以溶質重確認碳粉對有機溶劑之溶解度

1. 實驗步驟

- (1) 測量 1g 的碳粉與 100ml 溶劑並使其混合
- (2) 以鋁箔封住杯口後充分攪拌 10min
- (3) 使溶液靜置 3min 後，取上層較清澈溶液離心
- (4) 取離心後溶液適量測重，後將溶液烘乾
- (5) 試管烘乾後 得溶質重，計算出溶劑重後換算成體積，並求出溶解度

2. 實驗數據

表一 確認碳粉對有機溶劑之溶解度					
實驗溶劑	混合溶液重 (g/10ml)	溶質重 (g/10ml)	溶劑重 (g)	有機溶液 密度(g/ml)	溶解度 (g · L ⁻¹)
環戊酮	9.406	0.047	9.359	0.950	4.8
丁酮	8.061	0.051	8.010	0.805	5.1
丙酮	7.886	0.031	7.855	0.784	3.1
正丁醇	8.140	0.030	8.110	0.810	3.0
甲醇	7.926	0.026	7.900	0.792	2.6
乙醇	7.834	0.024	7.810	0.789	2.4
乙酸乙酯	8.984	0.012	8.972	0.902	1.2
正己烷	6.658	0.008	6.650	0.655	0.8

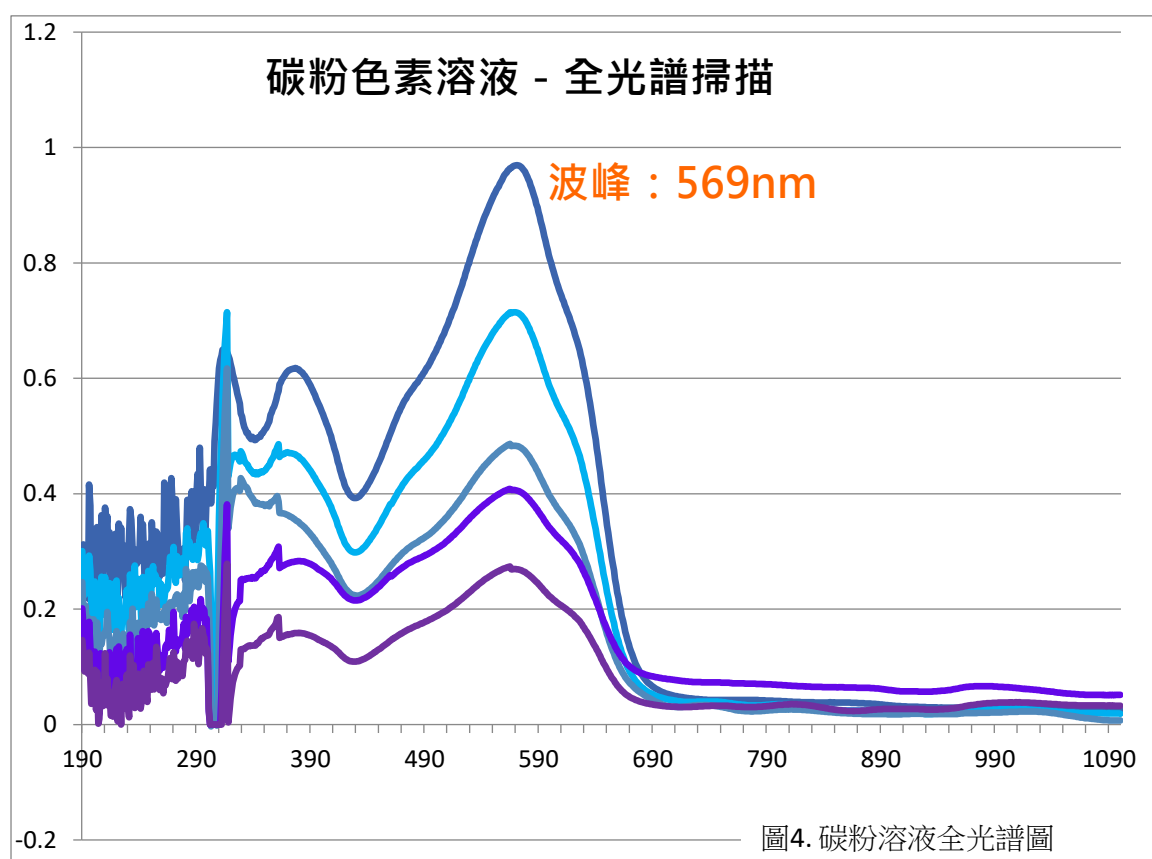
3. 實驗討論

確認最適合此碳粉的有機溶劑為酮類，但因為目的除溶出色素外，還需水才能行自由基反應，雖然丙酮完全與水互溶，但溶解度與丁酮差很多，故我們選定丁酮為實驗溶劑。

(二) 測定碳粉色素之吸收係數

1. 實驗前述

- (1) 依照比爾定律中為了減少誤差，必須以「**最大吸收波長**」正比濃度為計算，故我們將溶液全光譜掃描後找出波峰，後續實驗即可觀察單一波長的吸光度變化
- (2) 為了在之後以濃度測量反應級數，以比爾定律中的吸光度 = 吸收係數 × 路徑長 × 濃度作為計算，故必須先得出**吸收係數**之值
- (3) 由於我們以丁酮水溶液為溶劑，但是過多的丁酮會超過其對水的溶解度，使溶液分層，也可能影響光觸媒反應，而過低反而使得色素析出量不足，因此我們統一以 10g 丁酮混入碳粉，再加入水直到 100ml 作為實驗的標準溶液。



2. 實驗步驟

(1) 準備材料

✚ 碳粉 0.2g、0.4 g、0.6g、0.8g、1.0g

✚ 丁酮 50g

(2) 將碳粉和 10g 丁酮優先混合，將兩者充分攪拌

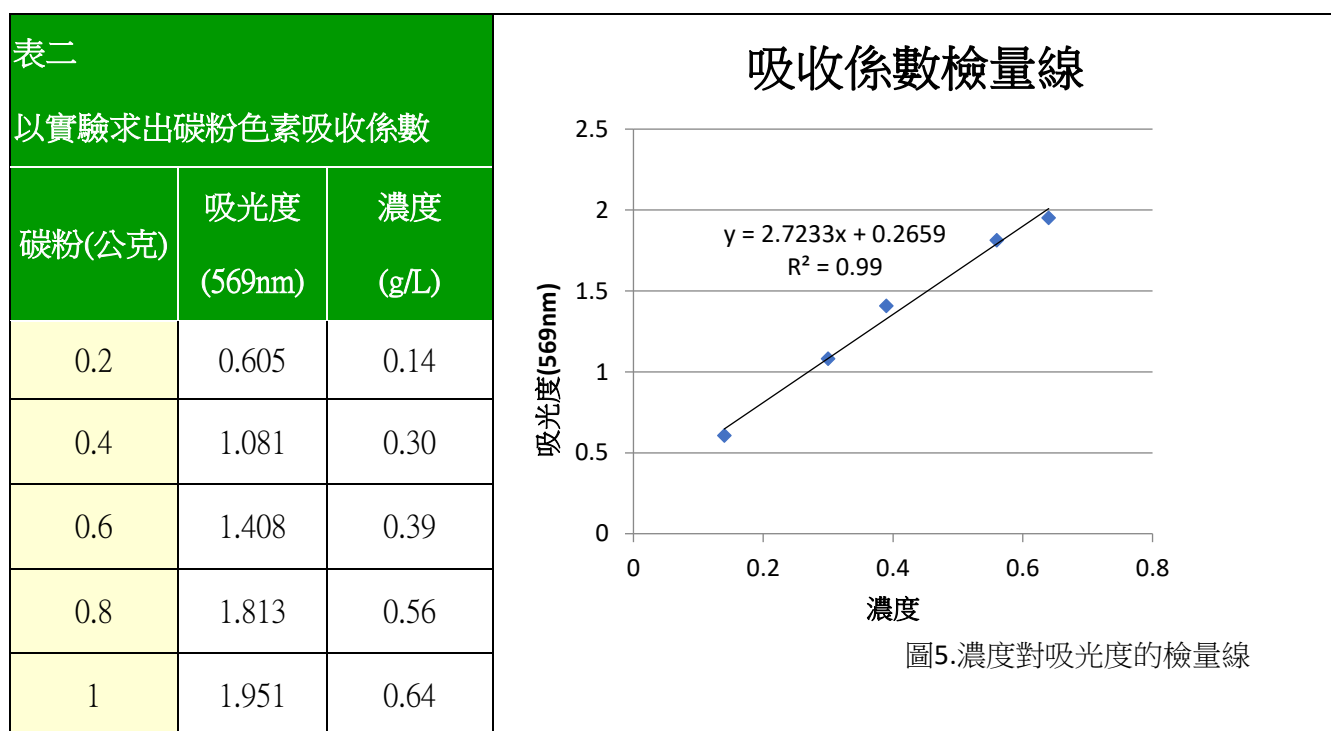
(3) 加入水直到液體達 100ml

(4) 將液體攪拌 7 分鐘後靜置 3 分鐘

(5) 吸取較純淨之液體和以「**實驗(一)**」的方式測量溶解度，並測量其吸光度

(6) 已知路徑長為 1 公分，以「吸光度=吸收係數*路徑長*濃度」求出吸收係數

3. 實驗數據



4. 實驗討論

故由此推算出吸收係數為 2.7233，故在未來會以此數據換算吸光度和濃度，但是數據的呈現仍以吸光度為主，僅於計算反應級數時做換算。

(三)探討光觸媒質量對反應速率的影響

1. 實驗前述

- (1) 過多的光觸媒可能阻擋紫外光的吸收，不會使光觸媒反應變快，且考慮到離心機轉速的限制，過多懸浮的光觸媒會影響吸光度，故希望探討出最佳使用量。
- (2) 雖然以鍍膜光觸媒較方便，但是設備不足，製作膜狀二氧化鈦的品質較低，或者購買市面上光觸媒噴霧雖然可以鍍膜，但是二氧化鈦的量較難控制，且較易剝落，使得無法控制變因。因此我們選用粉狀光觸媒作為主要實驗素材
- (3) $E = h \times \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = 4.135 \times 10^{-15} (eV \cdot s) \times \frac{3 \times 10^{17} (\frac{nm}{s})}{\lambda} \doteq \frac{1240}{\lambda} (eV)$ ，由於純二氧化鈦和氧化鋅能階為 3.2eV，則必須以 387.5nm 以下紫外光才觸發反應。(可見光範圍約在 400nm~700nm)

標準實驗步驟

- (I) 若目標設定配置 N 杯溶液做比較
- (II) 配置(N+1)克碳粉加入 10(N+1)克丁酮混合
- (III) 加入水直到達 100(N+1)毫升
- (IV) 將溶液進行抽濾，將濾液分成 N 杯溶液
- (V) 將溶液以鋁箔封蓋後以磁石攪拌器持續攪拌
- (VI) 並照射光源(取決實驗而改變光源)
- (VII) 每間隔 30 分鐘後取 10 毫升溶液離心
- (VIII) 測量濾液吸光度後，將濾液和殘留物倒回溶液
- (IX) 重複實驗至 270 分鐘

2. 實驗步驟

- (1) 以標準實驗配置 8 杯溶液
- (2) 實驗以 UV-A 為光源
- (3) 分別加入 0.025 克~1 克二氧化鈦

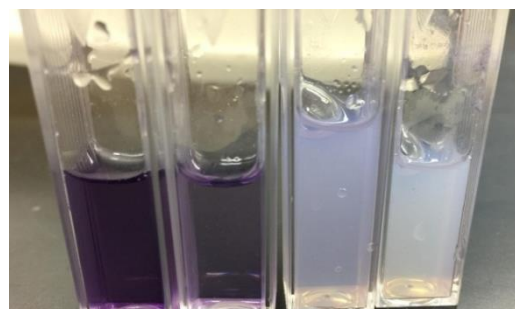
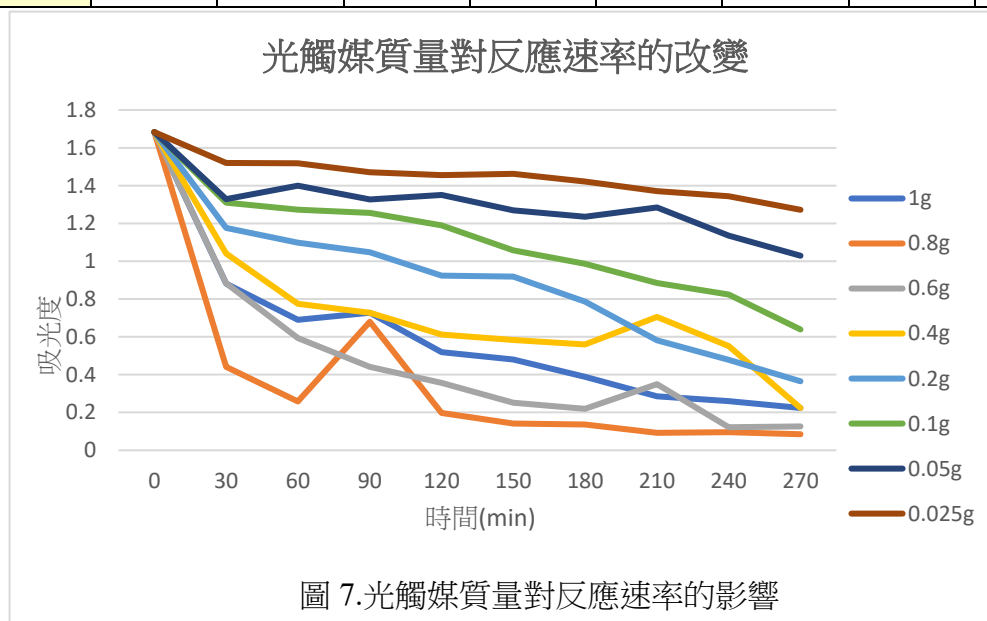


圖 6. 不同濃度光觸媒溶液反應後色度變化(由左至右分別為 0.4、0.6、0.8 和 1g 二氧化鈦照射 30 分鐘之圖)

3. 實驗數據

表三 光觸媒質量對反應速率的改變								
時間 (min)	二氧化鈦質量							
	0.025g	0.05g	0.1g	0.2g	0.4g	0.6g	0.8g	1g
0	1.683	1.683	1.683	1.683	1.683	1.683	1.683	1.683
30	1.519	1.328	1.309	1.176	1.041	0.883	0.442	0.881
60	1.518	1.400	1.272	1.098	0.775	0.594	0.259	0.690
90	1.470	1.327	1.256	1.047	0.728	0.442	0.680	0.728
120	1.456	1.350	1.190	0.924	0.612	0.357	0.198	0.519
150	1.462	1.270	1.058	0.918	0.584	0.252	0.142	0.481
180	1.421	1.235	0.986	0.787	0.560	0.220	0.136	0.388
210	1.370	1.285	0.885	0.581	0.706	0.350	0.092	0.285
240	1.344	1.135	0.824	0.478	0.552	0.122	0.096	0.260
270	1.272	1.029	0.639	0.366	0.224	0.126	0.085	0.224



4. 實驗討論

以數據顯示，0.8 克二氧化鈦分解速率最高，但是考慮設備造成光觸媒含量在 0.4 克以上的溶液較難離心來分離溶液與光觸媒，過多光觸媒粉末容易造成的誤差，因此退而選用 0.2 克光觸媒，兼具有效率的反應速率與不易造成誤差的性質。

(四)測定添加光觸媒後降解之反應級數

1. 實驗前述

我們希望預測反應的走向並且對此作歸類，故計算其反應級數，另外在此實驗中我們添加氧化鋅與二氧化鈦做為比較，考慮兩者能隙相同，以及看到氧化鋅成功降解飲料色素的例子，因此選用氧化鋅作為搭配

2. 實驗步驟

- (1) 以標準實驗配置 6 杯溶液(分為 3 組，一組 2 杯)
- (2) 實驗以 UV-A、UV-C(附錄一)為光源
- (3) 分別加入 0.2 克二氧化鈦、0.2 克氧化鋅及不添加(對照組)

3. 實驗計算^[6]

- (1) 凡反應速率與反應物 A 之溶解度 S (單位：g/L) 的 n 次方成正比者稱為 n 級反應。

對 n 級反應，速率係數的單位是 $\text{g}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$

其速率式為

$$r = \frac{-dS}{dt} = k_n S^n$$

積分之

$$\int_{S_0}^S -\frac{dS}{S^n} = \int_0^t k_n dt$$

所以

$$\frac{1}{S^{n-1}} = (n-1)k_n t + \frac{1}{S_0^{n-1}} \quad (n \neq 1)$$

即 $\frac{1}{S^{n-1}}$ 對 t 作圖可得一直線，其斜率為 $(n-1)k_n$

若 $n=1$ 則 $\ln S = -kt + \ln S_0$ ，溶解度取自然對數後，對 t 作圖可得一直線，其

斜率為 $-k$

故我們會計算不同變因下二氧化鈦和氧化鋅的反應級數及 k 值，即可推算至其反應速率

4. 實驗數據

表四
以實驗計算二氧化鈦與氧化鋅
照射 UV-A 後降解的反應速率級數

時間 (min)	UV-A(尖峰 352nm)		
	二氧化鈦	氧化鋅	對照組
0	1.683	1.683	1.683
30	1.176	1.286	1.635
60	1.098	1.243	1.62
90	1.047	1.293	1.617
120	0.924	1.266	1.621
150	0.918	1.208	1.618
180	0.787	1.18	1.605
210	0.581	1.083	1.611
240	0.478	1.086	1.602
270	0.366	0.945	1.592

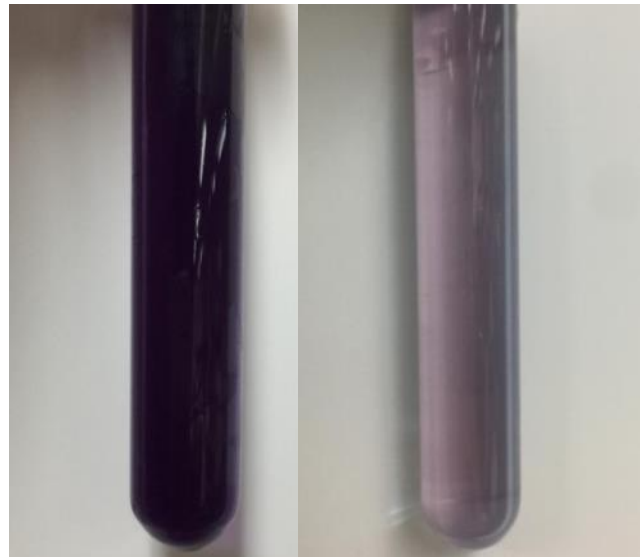


圖 8.以 UV-A 觸發反應前後溶液顏色變化
(左圖為反應前，右圖為反應 270 分鐘後)

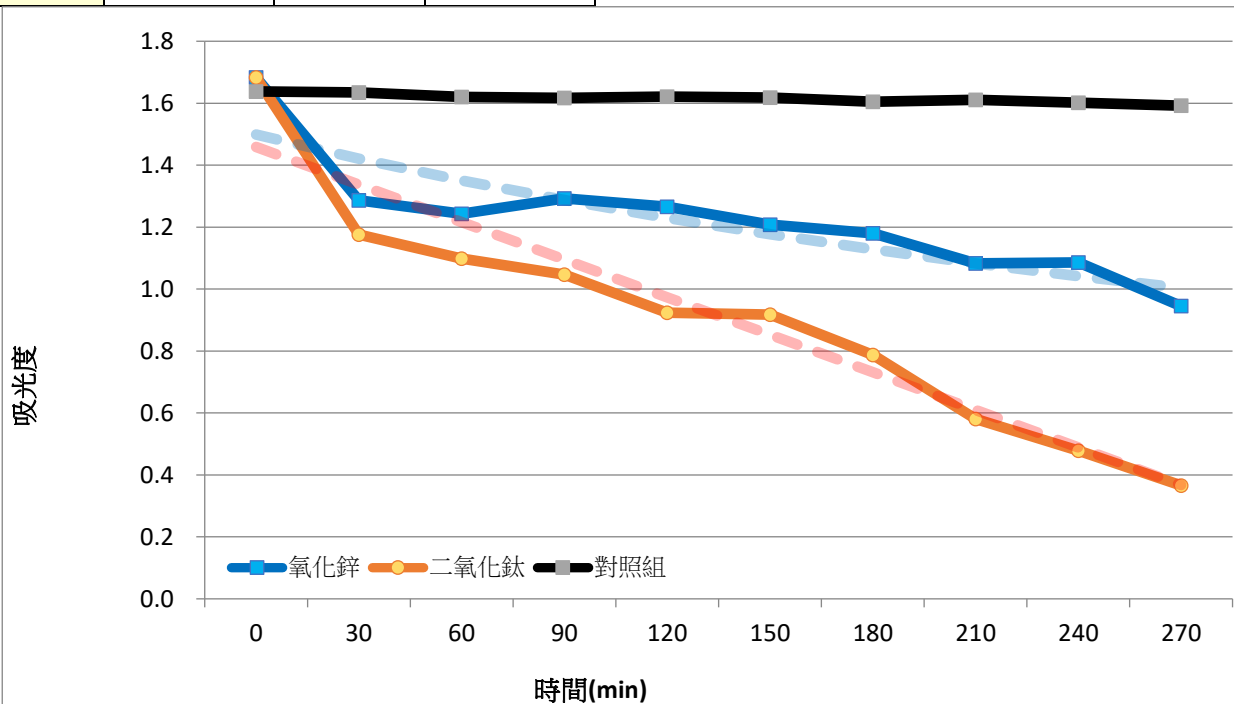


圖9.以UV-A作為光觸媒能量來源

5. 實驗討論

此實驗是可以證明光觸媒的添加與否確實讓色素有效的降解，用吸收係數將吸光度換算成濃度後，以「 $\frac{1}{S^{n-1}}$ 對 t 作圖可得一直線」為基礎找出反應級數為多少時誤差最小，其結果如圖。

其二氧化鈦 $k_1 = 0.0048$ ，且反應的在 4.5 小時達到除色率達到 78%，

而氧化鋅 $k_2 = 0.0032$ ，反應在 4.5 小時達到除色率 43%

我們的對氧化鋅除色速率較慢的想法是，雖然氧化鋅能階和二氧化鈦的相同，但文獻中得知氧化鋅在降解色素過程中電洞將氧離子產生氧化，從而溶解出金屬離子的現象，導致反應速率較不穩定。

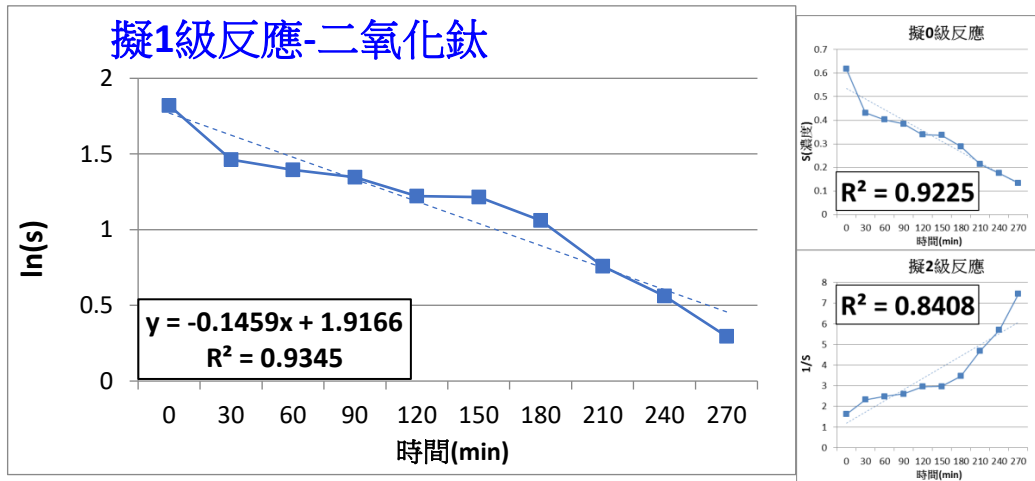


圖 10.判斷 UV-A 觸發二氧化鈦降解反應級數

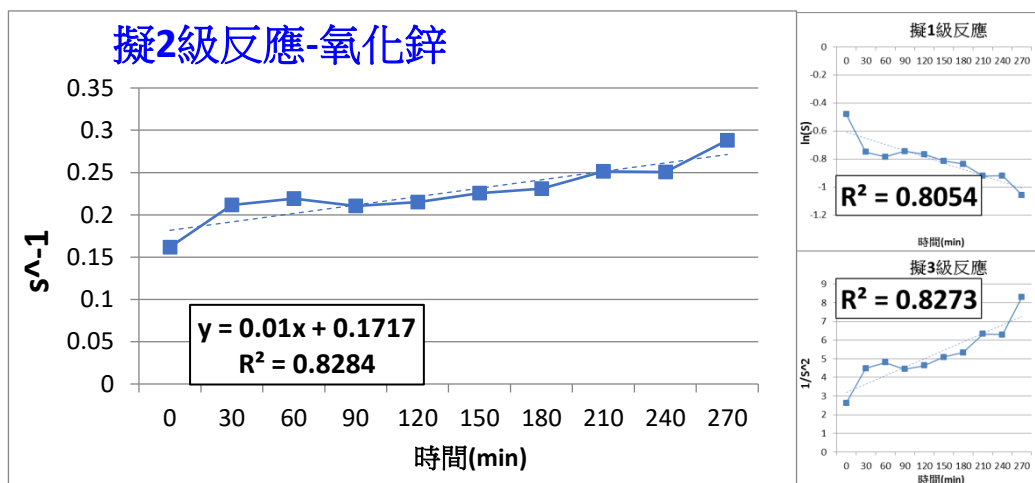


圖 11.判斷 UV-A 觸發氧化鋅降解反應級數

(五)以太陽光取代紫外光測降解速率(日期 2017/03/10 上午十一點：紫外線指數為 8 級)

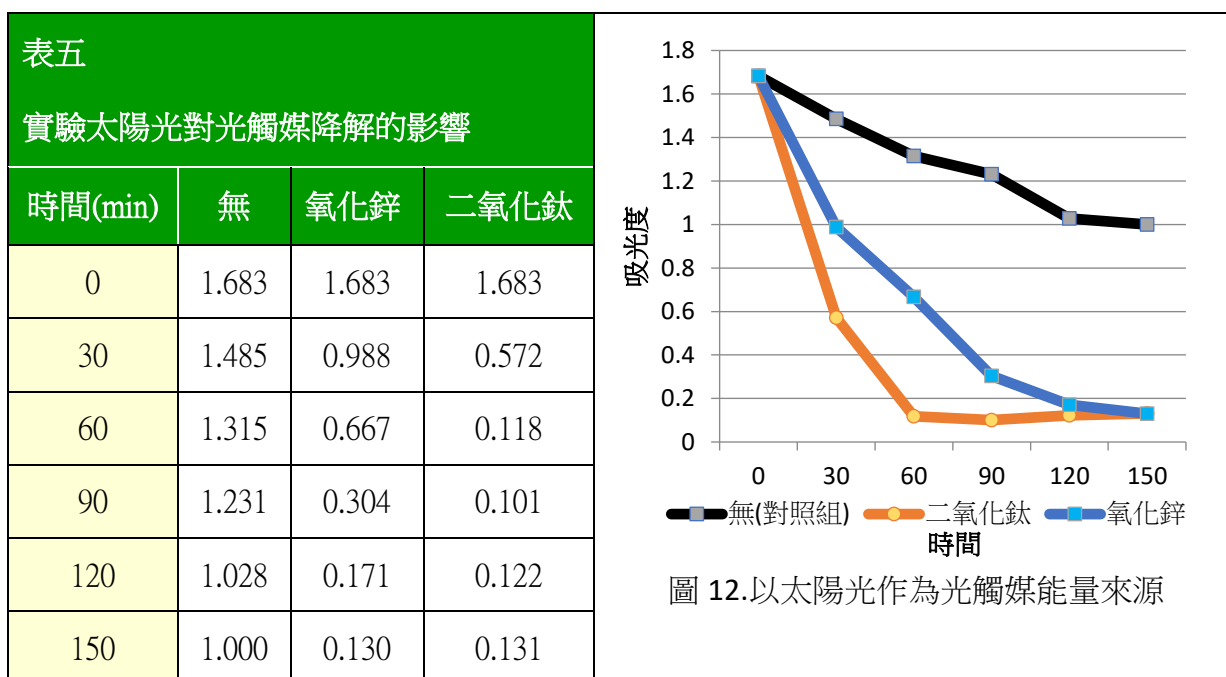
1. 實驗前述

希望利用太陽光作為觸發光觸媒的反應，以達到節能環保的目的

2. 實驗步驟

- (1) 以標準實驗配置 2 杯溶液
- (2) 實驗以太陽光為光源
- (3) 分別加入 0.2 克二氧化鈦、0.2 克氧化鋅及不添加(對照組)
- (4) 以玻璃板封口後以鋁箔將槽口封住

3. 實驗數據



4. 實驗討論

我們利用太陽光作為觸發光觸媒的能量來源，發現在紫外光強烈的狀況下，太陽光比以紫外光燈管照射的降解速率來的快，推算二氧化鈦在 60 分鐘時已到達反應終點，故計算反應級數時，只取考慮前一個小時，二氧化鈦反應級數為 1 級， $k_1 = 0.044$ ，而氧化鋅也為一級反應， $k_1 = 0.018$ 。總體而言反應時間可以縮短 85%左右，且完全不需要耗損能量觸發，此零污染，環保高效率的效果，確實有未來有發展之可能。

(六)探討攪拌下光觸媒表面的吸附能力

1. 實驗前述

因為光觸媒本身也有吸附能力，但我們實驗主要是要探討色素降解級數，故作空白實驗，扣除攪拌時光觸媒表面的吸附能力，求出真正降解的反應級數。

2. 實驗步驟

- (1) 以標準實驗配置 2 杯溶液後，分別加入 0.2 克二氧化鈦、氧化鋅
- (2) 實驗在暗室進行，並以鋁箔完整包住燒杯，盡可能排除照光的影響

3. 實驗數據

時間(min)	二氧化鈦	氧化鋅	時間(min)	二氧化鈦	氧化鋅
0	1.683	1.683	180	1.422	1.4
30	1.406	1.372	210	1.409	1.366
60	1.363	1.358	240	1.421	1.385
90	1.371	1.347	270	1.432	1.411
120	1.37	1.37	加入光觸媒後 平均吸光度	1.398	1.377
150	1.39	1.388	吸附效果	1.683-1.398 =0.285	1.683-1.377 =0.306

4. 實驗討論

- (1) 在先前實驗(四)中，我們判斷氧化鋅和二氧化鈦的反應級數，光觸媒表面的物理吸附效果過於明顯，所以導致吸光度在 30 分鐘測量時吸光度急遽下降。由上述實驗知道，光觸媒在 30 到 270 分鐘在攪拌下吸附的量大致固定，故我們使用實驗(四)的數據，扣除前段數據(0~90 分鐘)，以 90 到 270 分鐘分析而求出碳粉色素真正降解的反應級數。實際二氧化鈦為 0 級， k_0 值為 0.0014，氧化鋅也為 0 級， k_0 值為 0.0007，因為吸附使得預判有些變化，但不影響整體表現，且還是二氧化鈦的分解色素效果較好，而氧化鋅吸附效果較強。

(七)探討光觸媒對紙漿溶液的降解速率

1. 實驗前述

- (1) 由於我們無法正確推測紙張顏色的除色速率(附錄實驗二)，故將反應對象改為紙漿，觀測紙漿中的溶液並計算出反應速率。
- (2) 因為紙漿纖維過於細小，且考慮設備的不足，故無法單純只以離心分離溶液和紙漿纖維。所以必須先過濾後再離心，盡可能降低其中雜質以便於測量，故設定十組反應紙漿以完成 270 分鐘的實驗。

2. 實驗步驟

- (1) 以兩張面積為 100 平方公分的全黑的碳粉紙張，與 250 毫升水混合
- (2) 以磁石攪拌器持續攪拌步驟(1)配置的溶液，直到攪成紙漿
- (3) 重複步驟(1)、步驟(2)配置十杯溶液，並掃描確認 20 張碳粉紙張的灰階值相同
- (4) 將溶液加入 0.2 二氧化鈦和 28.5 克丁酮(控制丁酮與水的濃度與先前實驗相同)
- (5) 實驗以 UV-A 為光源
- (6) 以 30 分鐘為間距將一杯溶液過濾後離心，並測量溶液吸光度

3. 實驗數據

表七 二氧化鈦對紙漿溶液的降解速率	
時間(min)	Abs(569nm) 二氧化鈦
0	0.058
30	0.051
60	0.052
90	0.048
120	0.045
150	0.045
180	0.04
210	0.045
240	0.041
270	0.0398

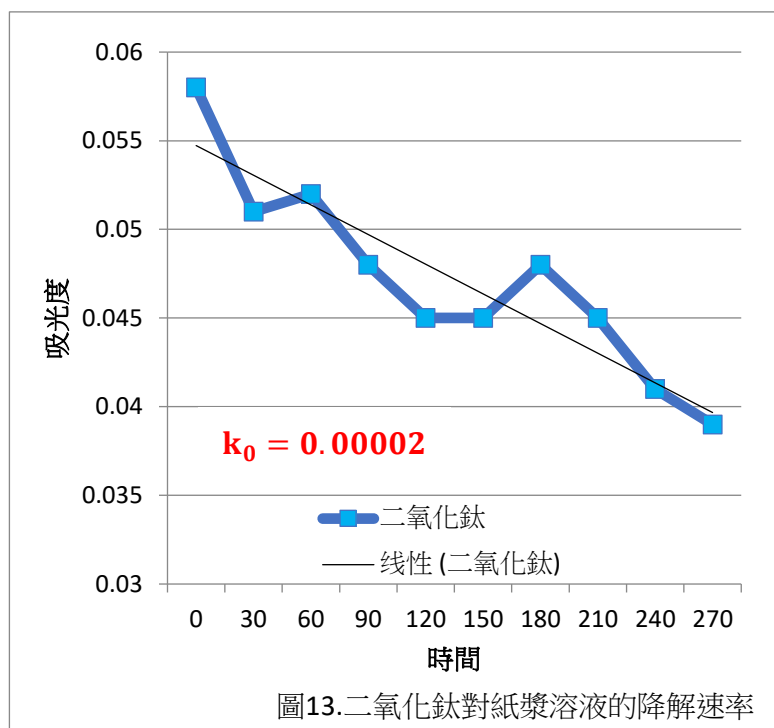


圖13.二氧化鈦對紙漿溶液的降解速率

4. 實驗討論

- (1) 在先前實驗中我們以丁酮水溶液為歸零溶液，但至此實驗中多了紙張的不確定因素，故我們以乾淨的白紙配置相同實驗，每次測量時以此溶液作為歸零值
- (2) 由於此實驗包含紙張等有機物，故反應速率受到影響，經過計算過後反應級數為零級，而 $k_0=0.00002$
- (3) 反應在超過 17 個小時後，吸光度降至為零，但是紙漿顏色仍然呈淡灰色，若持續反應至 120 小時後，紙漿顏色的變化會變為白色。推測雖然丁酮可溶出碳粉色素，但過多的紙漿使得色素較難與自由基反應。我們認為若是要做如此長時間的實驗時，能使用太陽光來進行反應，既可以大大降低能源的消耗，也能達到環保的目的。



圖 14.由左至右分別為反應 0 小時、17 小時與 120 小時



圖 15. 以紙漿加入光觸媒照 UV-A 後降解之結果

(八) 二氧化鈦鍍膜對碳粉色素的影響

1. 實驗前述

- (1) 雖然確定光觸媒本身對碳粉色素有降解功能，但紙漿若混入光觸媒後無法做成再生紙張，故選擇以鍍膜光觸媒的方式取代粉末光觸媒
- (2) 由於設備的缺乏，故我們以噴槍搭配特殊的磁石攪拌器(底盤可以旋轉)加熱

2. 實驗步驟

(1) 製作鍍膜

- ✚ 以 20 毫升異丙醇鈦混入 10 毫升水和 6M 鹽酸 2 毫升
- ✚ 以磁石攪拌器攪拌 20 分鐘，並加入適量聚乙二醇增加黏滯性
- ✚ 將溶液均勻塗抹在經由氫氟酸腐蝕過的燒杯表面
- ✚ 在烘箱以 30 度溫度下使多餘溶液滴落
- ✚ 在烘箱以 150 度溫度下乾燥
- ✚ 以噴槍加熱 15 分鐘使溶液燒結

(2) 與碳粉色素反應

- ✚ 將鍍膜燒杯加入以標準實驗配置的溶液
- ✚ 實驗以 UV-A 為光源
- ✚ 分為兩杯，一杯曝氣而另一杯則未曝氣
- ✚ 並且以間隔 10 分鐘測量吸光度



圖 17. 二氧化鈦鍍膜燒杯



圖 16. 以特製的磁石攪拌器搭配噴槍使燒杯穩定加熱

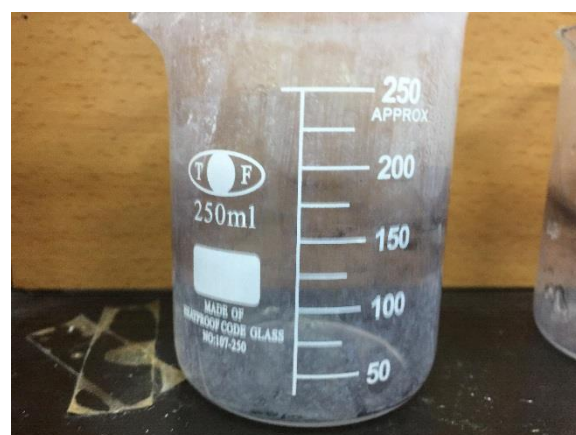


圖 18. 鍍膜燒杯反應後的變化

3. 實驗數據

表八 鍍膜對碳粉溶液的降解速率		
時間(min)	Abs(569nm) 二氧化鈦	
	曝氣	未曝氣
0	1.683	1.683
10	0.539	1.543
20	0.436	1.573
30	0.316	1.552
40	0.221	1.543
50	0.224	1.587
60	0.135	1.551
70	0.103	1.550
80	0.097	1.536

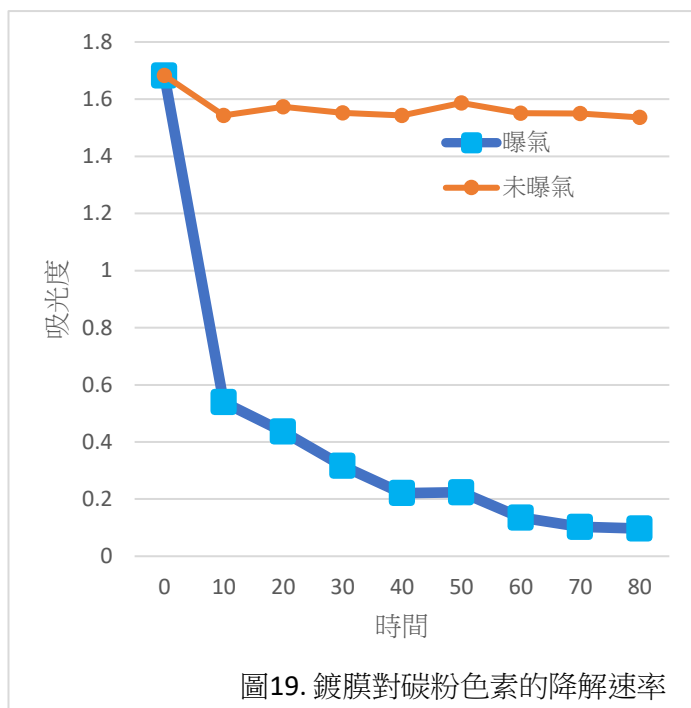


圖19. 鍍膜對碳粉色素的降解速率

4. 實驗討論

- (1) 以異丙醇鈦加上鹽酸即可產生二氧化鈦，添加聚乙二醇是為了增加其黏滯性，而燒杯則使用氫氟酸蒸氣來腐蝕杯壁，使溶液更好黏附在燒杯上。
- (2) 燒結需要的溫度為 500 度，而噴槍的前端為 1000 度，因此我們使用 PASCO 來測量使燒杯接受到的溫度約為 500 度，且使用了機器使燒杯一直旋轉，讓燒杯能均勻受熱(見圖 16)。
- (3) 由表八與圖 19 中，是否曝氣會影響光觸媒的降解，可見持續給予空氣在二氧化鈦降解碳粉色素中擔當重要的角色。
- (4) 考慮到光觸媒的吸附效果，我們以重新實驗，將反應過後的鍍膜燒杯重新反應，直到物理吸附的現象消失。

(九)排除物理吸附後以膜狀二氧化鈦對色素之降解

1. 實驗步驟

- (1) 以標準實驗步驟配置吸光度為 0.9 的溶液
- (2) 取步驟(1)溶液 100 毫升倒入二氧化鈦膜狀容器
- (3) 以 UV-A 燈管持續照光，並以幫浦充氣
- (4) 每 20 分鐘測量一次，滿 60 分鐘後將溶液倒出
- (5) 重複步驟(2)~(4)直到物理吸附現象消失

2. 實驗數據

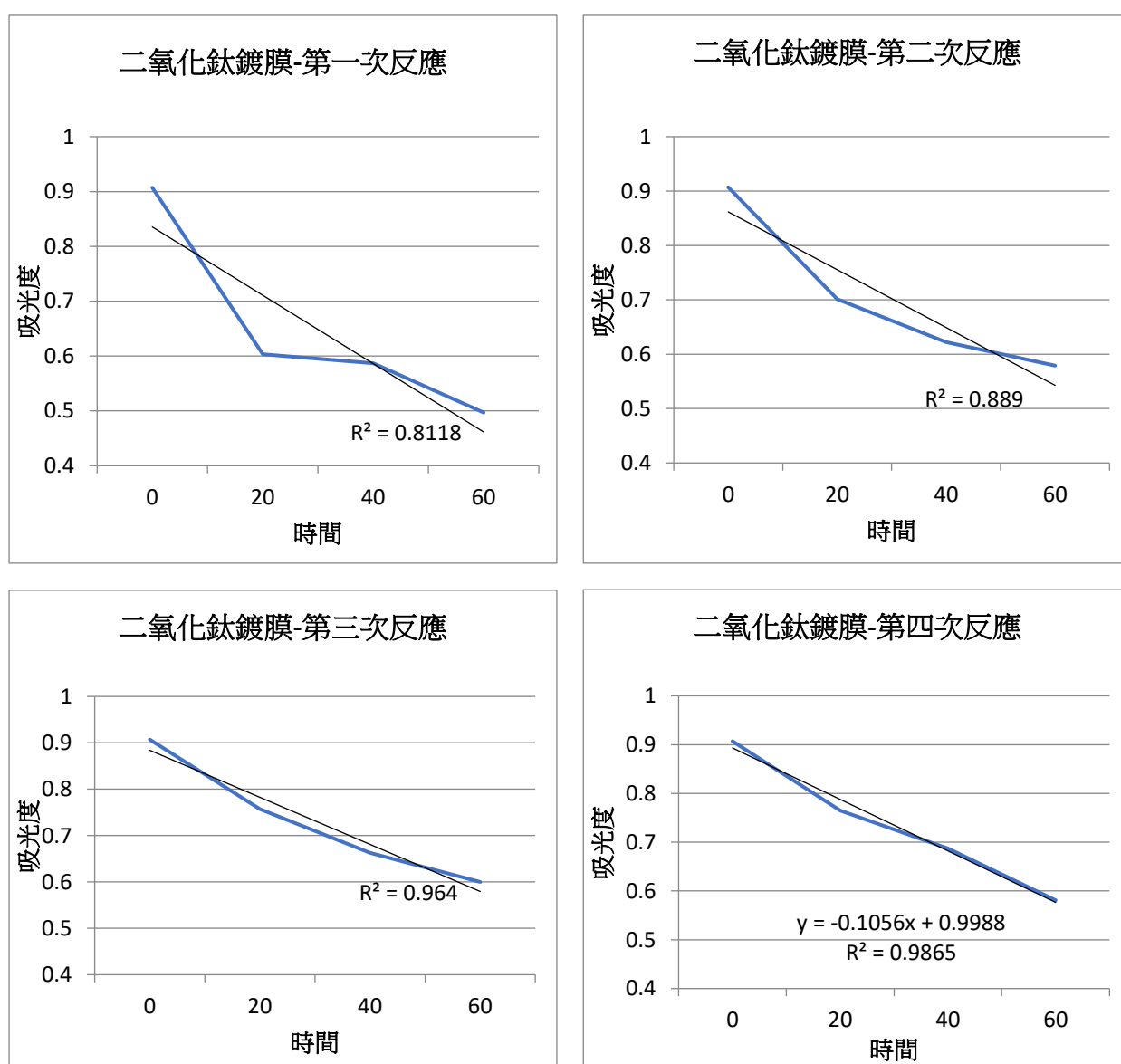


圖 20. 連續以膜狀二氧化鈦對色素分解

3. 實驗討論：

- (1) 由實驗數據得知，光觸媒薄膜的吸附效果，若持續反應則光觸媒薄膜吸附效果有所耗損，以吸光度 0.907 重複反應一小時三次後，鍍膜表面的吸附效果幾乎不影響實驗的吸光度，我們由第四次的數據推出二氧化鈦鍍膜反應級數仍為 0 級， k_0 值為 0.0019。
- (2) 我們推測為什麼降解速率會比粉末二氧化鈦(實驗六 $k_0 = 0.0014$) 較快，原因可能鍍膜在燒杯上的光觸媒表面積比粉末照光的表面積較大。若鍍膜技術更加強，未來可以控制燒杯上的二氧化鈦表面積，甚至可用攪拌子來攪拌紙漿，分解碳粉色素的效率可再更高。

(十) 改進二氧化鈦鍍膜技術對碳粉色素溶液降解過程

1. 實驗前述

由於粉末狀光觸媒的缺點在其無法有效回收，留在紙漿中使其無法製成再生紙，且會干擾吸光度，所以我們參考「國立中山大學學環境工程研究所博士論文-應用二氧化鈦與氧化鋅光觸媒還原二氧化碳之研究^[7]」製作披覆二氧化鈦的玻璃珠，希望可以有效測量碳粉色素降解反應與推及到再生紙漿的製作。

2. 實驗步驟

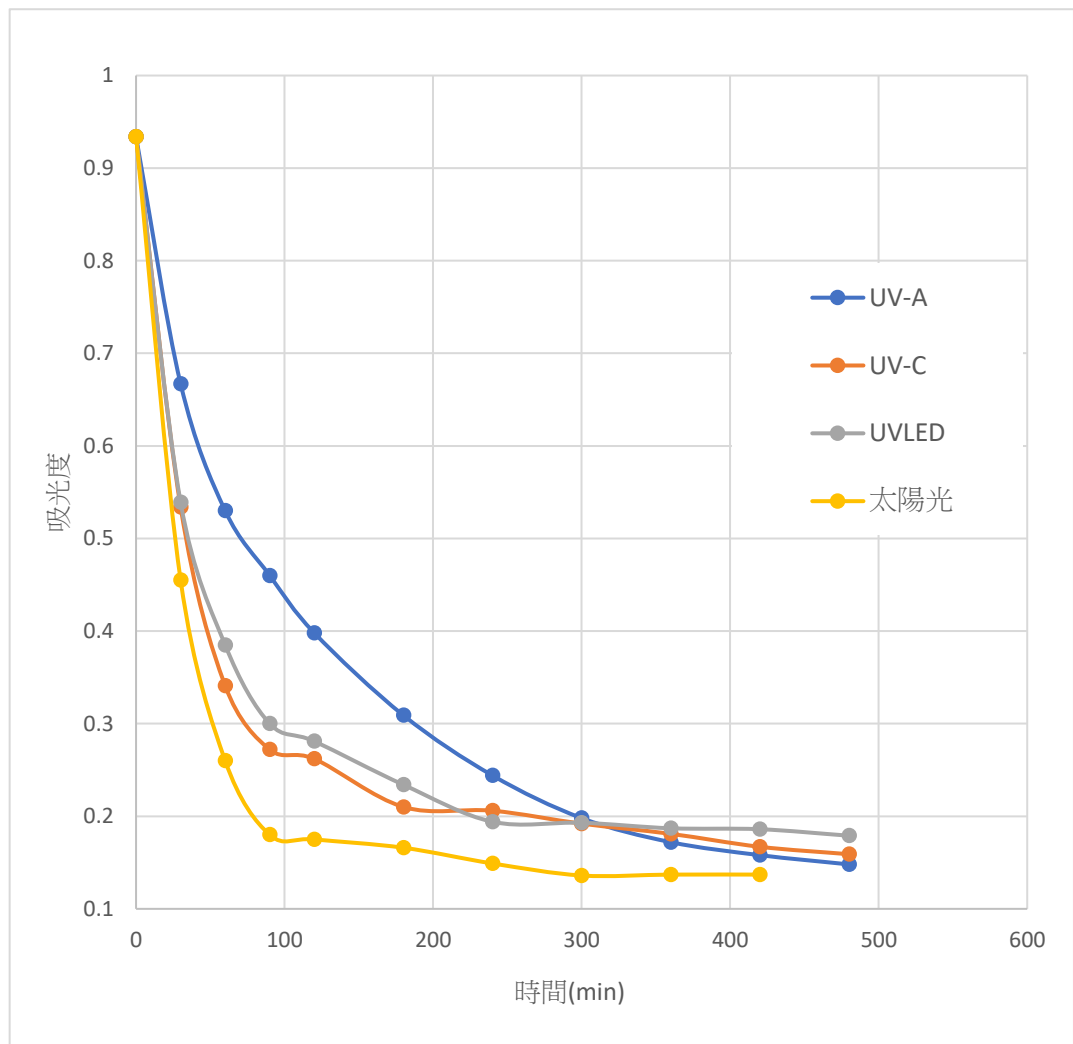
- (1) 製備披覆二氧化鈦玻璃珠
 - i. 取 80 克(約 2000 顆)直徑 3mm 玻璃珠於 5M 氫氧化鈉水溶液進行蝕刻
 - ii. 配置 5% 二氧化鈦懸浮液
在 5g 二氧化鈦粉末加入 10ml 正丙醇、0.5ml 濃硫酸並加入去離子水直到 100ml
 - iii. 將蝕刻玻璃珠洗淨後放入懸浮液中，取出後以 105°C 烘乾一小時
 - iv. 沖洗玻璃珠周圍較容易剝落的二氧化鈦
 - v. 總共重複 步驟(iii)、步驟(iv) 合計 4 次
 - vi. 將玻璃珠從室溫加熱至 200°C 鍛燒 2 小時後，對玻璃珠做清洗

- (2) 以總長 30cm、直徑 2cm 玻璃管裝入 10cm 玻璃珠(約 31 克)
- (3) 取 35 毫升反應溶液及使用幫浦持續充氣
- (4) 測量溶液在 UV-A(352nm)、UV-C(192nm)、UVLED(380nm)和太陽光下觸發，並測量其吸光度變化



圖 21.蝕刻玻璃珠前後對照圖

3. 實驗數據



4. 實驗討論

表九 改進二氧化鈦鍍膜技術在不同光源下對碳粉色素溶液降解過程

	UV-A	UV-C	UVLED	太陽光
反應級數	2	4	3	4
k 值	0.034	3.4148	0.3859	176.6667

- (1) 先前實驗(九)鍍膜在燒杯上的光觸媒，與碳粉色素的接觸面積有限，所以我們使用玻璃珠替換。由於披覆二氧化鈦量較少，故配合調整溶液劑量。
- (2) 我們擔心攪拌子旋轉使玻璃珠上的二氧化鈦剝落，故改以換成幫浦注氣，並將容器換成玻璃管，增加溶液流動性，補足攪拌的效果。
- (3) UV-C 與 UVLED 在反應前速率較快，而後期反應速率下降的原因除了濃度以外，可能因發光二極體雖然省電，但其效率受到溫度影響，進而在燈管照射一段時間後產生熱，導致其效率下降，進而產生更多熱能，引起惡性循環，使得後期速率下降；UV-C 發出的低波長光容易與其他物質反應，甚至直接分解反應物，導致前期反較快。
- (4) UV-A 維持穩定的反應速率以誤差極小的二級反應 $k_2 = 0.0034$ ，即使在 400 分鐘後仍然持續分解，其他光源在 200 分鐘後吸光度變化不大。
- (5) 太陽光能源較強，使得反應速率最快，且吸光度降至最低，太陽能確實為環保高效的能源，但容易受到地形、時間限制。

(6) 在反應級數測定中，由於後期反應速率下降後，環境對反應的影響較為明顯，使得測定反應級數的數據若包含後段 120 分鐘以後，本身降解速率較慢，使得吸光度易受到環境影響產生誤差。以前段(0~90 分鐘，平均降解 65%)，整體皆呈現 2 級反應。

表十 修正反應的預判與整理

0~90min	UV-A	UV-C	UVLED	太陽光
反應級數	2	2	2	2
k 值	0.034	0.081	0.068	0.137
除色率	50.788%	65.349%	63.314%	74.663%
決定係數(R^2) (理論中的為 1)	0.9917	0.9956	0.9998	0.9925



圖 23. UV-A 反應 1 小時
溶液顏色



圖 24. UV-A 反應 2 小時
溶液顏色

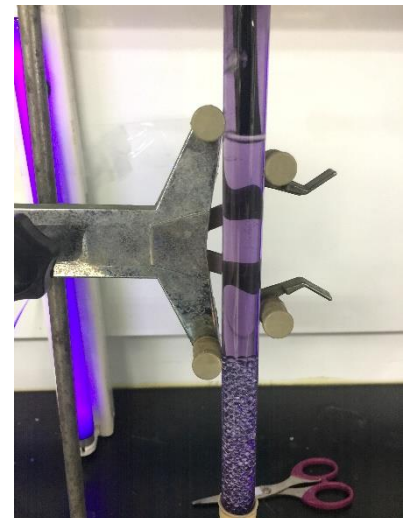


圖 25. UV-A 反應 3 小時
溶液顏色

(十一) 改進二氧化鈦鍍膜技術降解紙張顏色

1. 實驗前述

先前實驗因為添加二氧化鈦粉末反應使得其中觀測紙張顏色的影響因素較多，故選擇測量溶液吸光度，但溶液吸光度無法真正表達紙漿顏色的變化，故在此實驗中可以輕易地分離披覆二氧化鈦的玻璃珠與紙漿，然後將紙漿烘乾，並掃描其顏色變化。

2. 實驗步驟

- (1) 配置 3 克單面全黑紙張加入 250ml 水 5 杯並攪拌 2 天
- (2) 各自加入 31 克披覆二氧化鈦玻璃珠(與實驗(十)相同數量)
- (3) 以電磁加熱攪拌器持續旋轉，並以 UV-A 照射反應
- (4) 倒出紙漿(與玻璃珠分離)後烘乾並測量其灰階值平均

3. 實驗數據

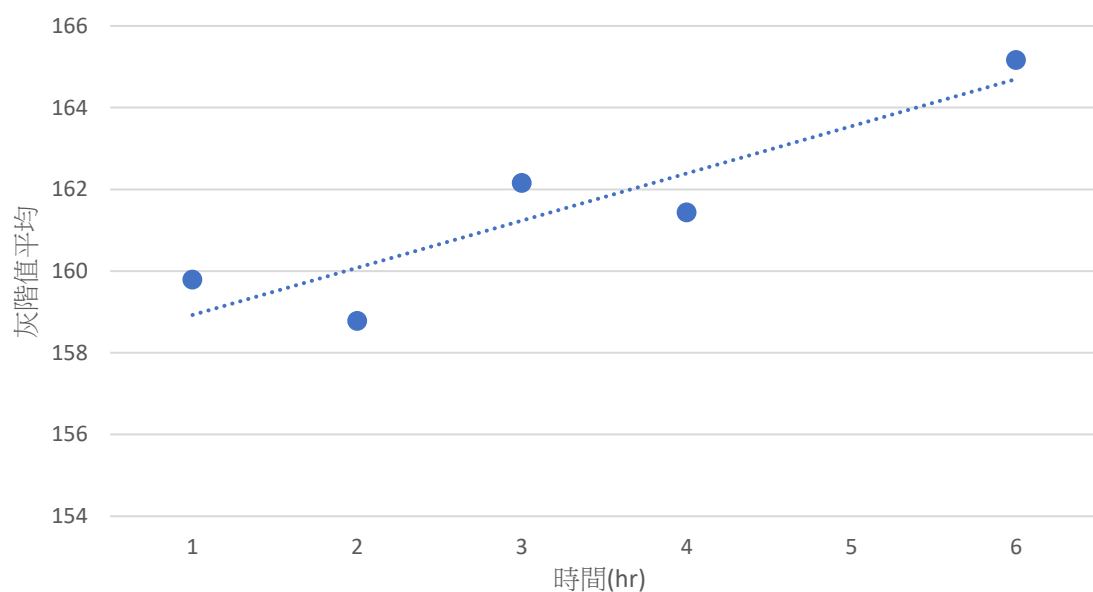


圖 26.反應對紙張顏色的影響

4. 實驗討論

灰階值呈現上升的趨勢，確認披載二氧化鈦的玻璃珠對降解紙漿顏色有效果，而且玻璃珠可輕易與紙漿分離，進而可做出優質的回收紙漿。

伍、 研究結果與討論

實驗(一)測量碳粉對有機溶劑之溶解度

我們確認各種有機溶劑對碳粉的溶解度，最後確定酮類對碳粉有較高的溶解度，但因為後續實驗以水參與反應，故選取丁酮作為實驗溶劑，方便實驗觀測且使水中自由基分解色素。

實驗(二) 測定碳粉色素之吸收係數

由於我們實驗以吸光度判斷濃度的變化，但為了減少誤差，必須先取最高吸收波長。然後我們為了後面實驗想找到反應級數和 k 值以預測反應，而先測量此溶液吸收係數，之後可以吸光度推算實際濃度值。

實驗(三) 探討光觸媒質量對反應速率的影響

由於設備器材的限制，我們希望找到最適合此實驗的光觸媒質量，我們原先認為光觸媒質量與反應速率呈正相關，但由於光觸媒過多使得誤差較多，所以決定在後續實驗以 0.2 克光觸媒為主要實驗劑量。

實驗(四) 測定添加光觸媒後降解之反應級數

在此實驗我們以 UV-A 和 UV-C(附錄實驗一)做比較，判斷兩種情況二氧化鈦和氧化鋅分解色素的速率並且與對照組確認光觸媒可以實際分解色素。以 UV-A 觸發反應時，二氧化鈦為 1 級反應 $k_1 = 0.0048$ ；氧化鋅為二級反應 $k_2 = 0.0032$

改以 UV-C 高能量的光作為能量來源，結果卻不符合預期，分解速率反而下降，推測因為 UV-C 能量無法完整的被光觸媒利用，且會產生臭氧來吸收 UV-C，所以實驗以 UV-A 為主要觸發反應的能量來源。

實驗(五)以太陽光取代紫外光測降解速率

我們以太陽光為能量來源，也成功觸發光觸媒反應，速率也大於以 UVA 燈管照射的速率，其二氧化鈦反應級數為一級， $k_1 = 0.044$ ；氧化鋅反應級數為一級， $k_1 = 0.018$ 。因為太陽光提高光觸媒分解速率，使吸附效果較不明顯，且以太陽光觸發反應其時間可以減少 85%，又有零汙染，環保高效能的效果，確實有未來再發展之可能。

實驗(六) 探討光觸媒表面的吸附能力

原先我們以為攪拌可以忽略光觸媒吸附的效果，但我們做了很多實驗，發現在每次實驗的第一次測量吸光度，變化量都較大，所以在暗室中做了與實驗(四)相同的實驗：在磁石攪拌器攪拌下，導致光觸媒在 30 到 270 分鐘的吸附效果大致相同，且氧化鋅的吸附效果較明顯。故我們使用實驗(四)的數據，扣除 0~90 分鐘的數據，以 90 到 270 分鐘分析而求出碳粉色素真正降解的反應級數。所以先前判斷二氧化鈦反應級數和 k 值產生變化，二氧化鈦反應級數為 0 級， k_0 約為 0.0014，而氧化鋅反應級數也為 0 級，但 k_0 值為 0.0007。

實驗(附錄二)探討光觸媒對紙張碳粉的影響

將反應推行至紙張上，由於無法分辨是否為光觸媒分解色素，且觀察紙張表面的顏色變化容易受到陰影、褶痕等因素影響結果，且因不能使用攪拌子，造成氧化鋅的吸附效果強，容易導致測量出現誤差，加上氧化鋅降解碳粉色素效果較差，故後續不再以氧化鋅為實驗對象。

實驗(七)探討光觸媒對紙漿溶液的降解速率

雖然光觸媒可在短時間內降解溶液色素，但纏在紙張纖維上的色素仍無法快速降解，以紫外光長時間照射確實可以清除色素，而 k_0 值為 0.00002，在考慮能源的消耗，我們認為若是照射太陽光應能降低許多能源的浪費，不過因為無法分離二氧化鈦，可能造成再生紙品質下降，須以鍍膜披覆方式取代。

實驗(八) 二氧化鈦鍍膜對碳粉色素的影響

我們利用氫氟酸蒸氣腐蝕燒杯，又論文上寫以 500 度燒結鍍膜最佳，而噴槍為 1000 度，所以我們使用 PASCO 測量讓燒杯接受到的溫度約為 500 度。而因鍍膜技術的不成熟，若用攪拌子可能會將杯壁上的二氧化鈦打下，所以使用曝氣來進行實驗，但反應速率比二氧化鈦粉末快許多，待鍍膜技術加強後，可用攪拌子攪拌進行實驗，分解效率應會更佳。

實驗(九) 排除物理吸附後以膜狀二氧化鈦對色素之降解

我們以不斷補充水溶液中物質已達到吸附平衡，利用此方法求出實際膜狀二氧化鈦的降解速率，反應為 0 級， k_0 值為 0.0019。雖然我們設備不足，但是確認了鍍膜對降解碳粉色素的成功，待未來鍍膜技術加強後，可以做出高品質的再生紙。

實驗(十)改進二氧化鈦鍍膜技術對碳粉色素溶液降解過程

以披覆玻璃珠替換二氧化鈦粉末後，改進了鍍在燒杯上接觸面積較難控制的缺點，重新實驗以 UV-A、UV-C、UVLED 和太陽光觸發反應，其結果發現 UV-A 是個一直維持良好降解速率的二級反應， $k_2 = 0.034$ 。其他光源因後期反應速率下降後，環境對反應的影響較為明顯，吸光度易受到環境影響產生誤差，以前段(0~90 分鐘，平均降解 65%)，整體皆呈現 2 級反應(詳細如下表)。而太陽光是降解速率最快，且能讓吸光度降到最低的環保高效能源，只是受限於地形、時間的限制。

0~90min	UV-A	UV-C	UVLED	太陽光
反應級數	2	2	2	2
k 值	0.034	0.081	0.068	0.137
除色率	50.788%	65.349%	63.314%	74.663%

實驗(十一)改進二氧化鈦鍍膜技術降解紙張顏色

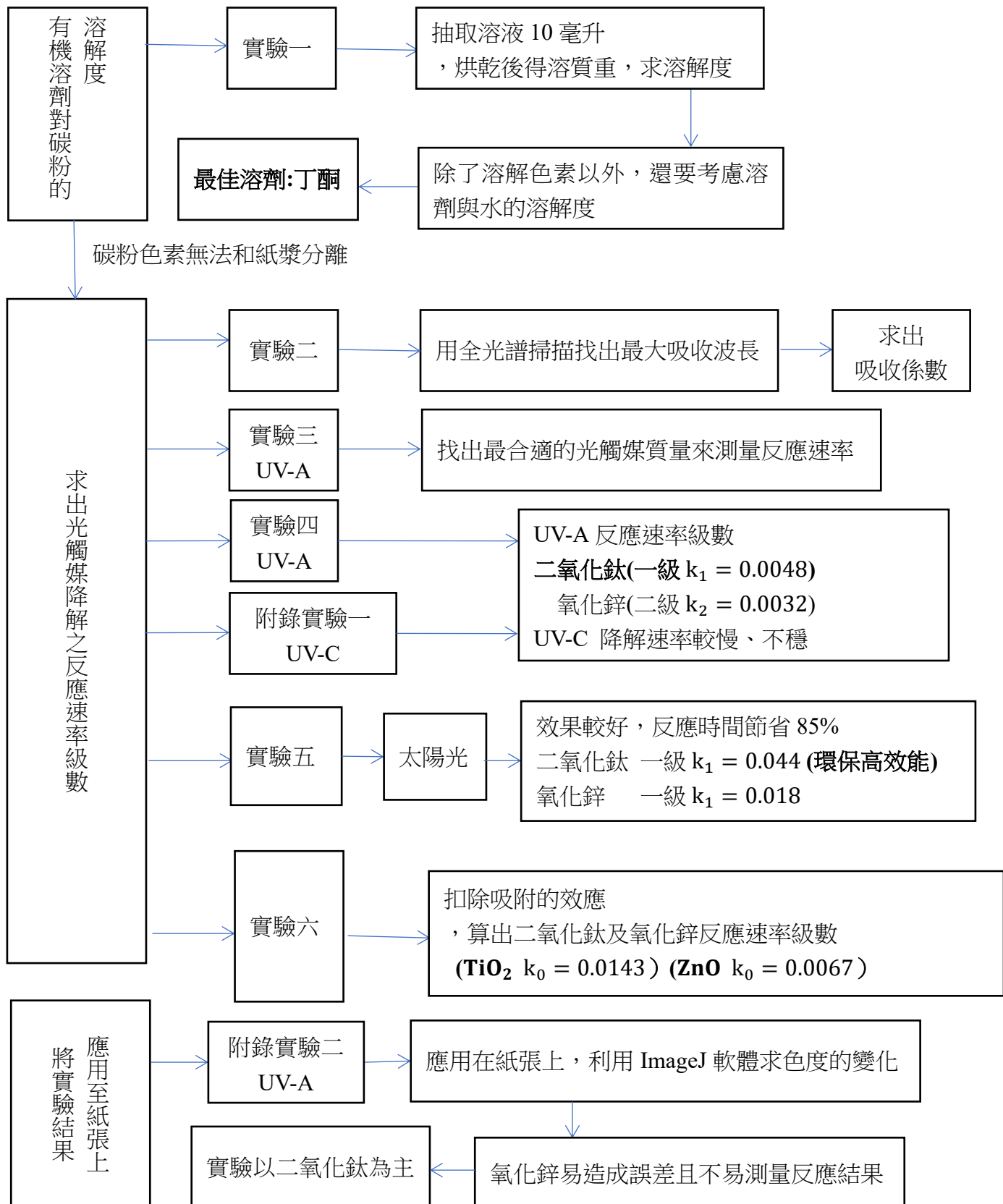
應用在紙張上，灰階值呈現上升的趨勢，確認披載二氧化鈦的玻璃珠對降解紙漿顏色有效果，而且玻璃珠可輕易與紙漿分離，進而可做出優質的回收紙漿。

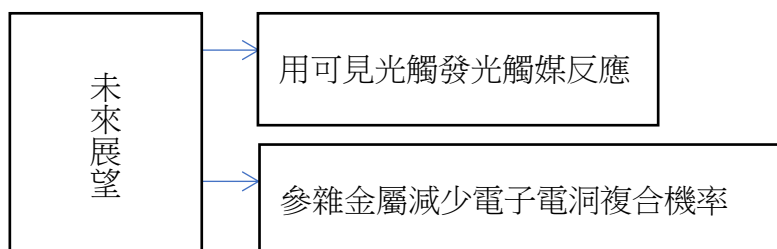
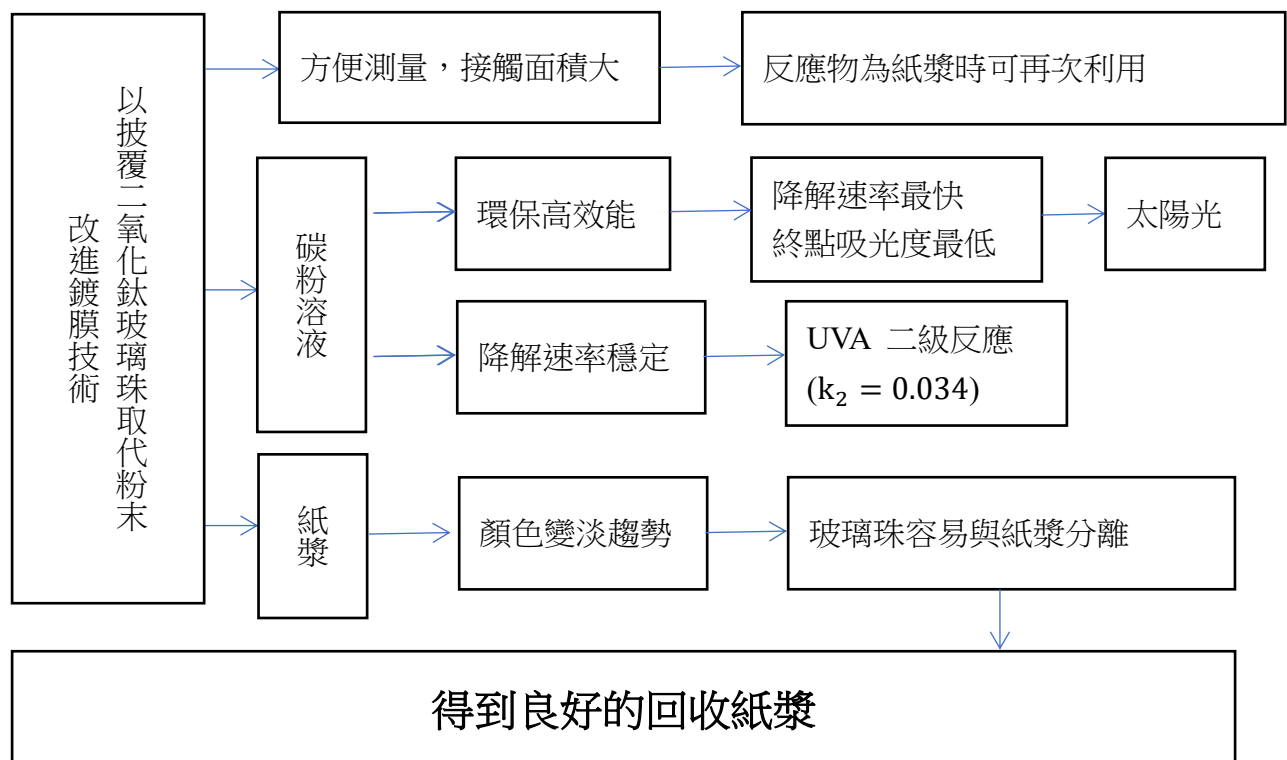
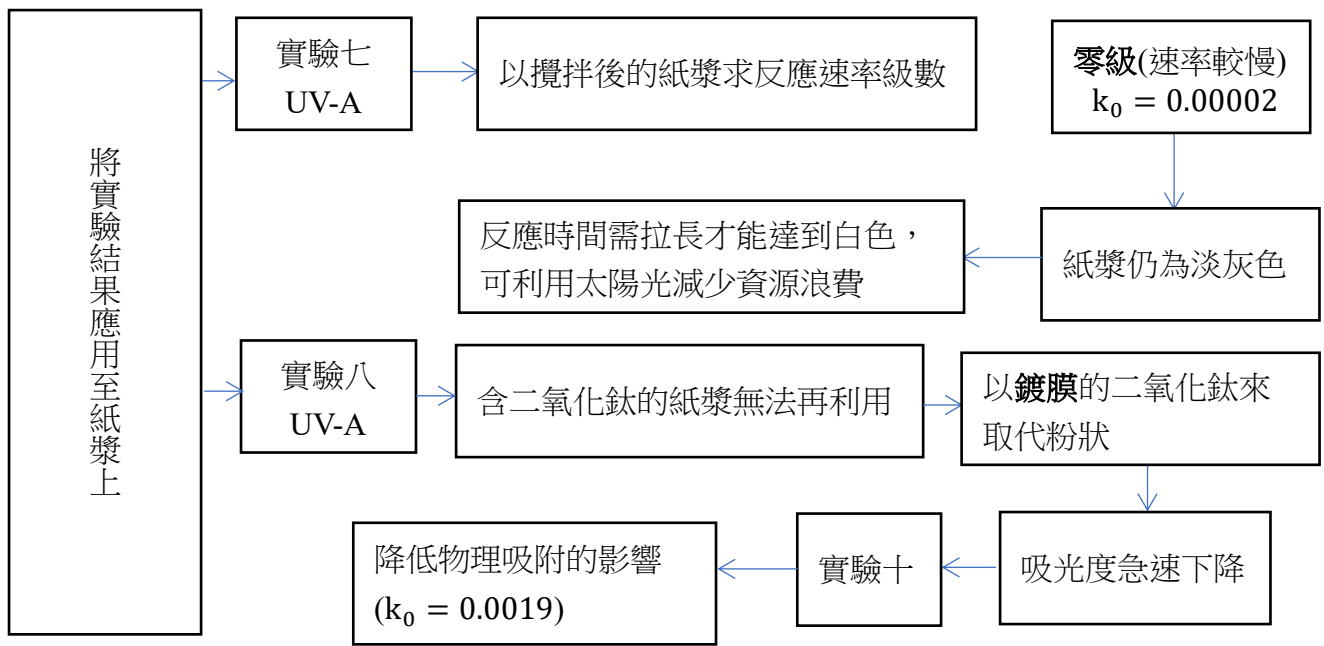
總結

未來若將其推行至再生紙的製作

1. 若使用燈管 UVLED(380nm)觸發，不僅前期反應速率快，且整體耗電量較少，但須注意燈管散熱問題。若需求白度較低的紙漿，則以 UV-A 代替 UVLED 燈管較為合適。
2. 若以太陽光做觸發光源，雖然條件相較不穩定，但是其觸發不需耗損能源，且反應時間縮短，兼具環保價值與發展空間
3. 以披覆二氧化鈦的玻璃珠作為觸媒，不僅便於回收保養重覆使用，反應裝置較不受限，甚至相較於粉末與鍍膜燒杯相比，對色素溶液有較大的接觸面積，提高反應速率。

陸、結論





柒、 參考資料及其他

1. Hirotaka Satori, Yoshinori Kawase(2013) 。 Decolorization of dark brown colored coffee effluent using zinc oxide particles: The role of dissolved oxygen in degradation of colored compounds 。 Elsevier 。 139 ， 172-17
2. 藤島昭著。王政友(2006) 。 圖解光觸媒。臺北縣：世貿出版集團。
3. 雷敏宏、吳紀聖(2014) 。 觸媒概論與應用。臺北市：五南圖書
4. 高濂、鄭珊、張清紅(2004) 。 奈米光觸媒。台北市：五南圖書
5. 弘光科技大學環境工程研究所(民 98) 。 弘光學報 57 期。台中市：作者。
6. 黃定加(1980) 。 物理化學〈第四版〉。新北市：高立圖書股份有限公司。
7. 羅卓卿(2008) 。 應用二氧化鈦及氧化鋅光觸媒還原二氧化碳之研究。高雄市：國立中山大學環境工程研究所。

附錄

(一)以 UV-C 燈管取代 UV-A 燈管測光觸媒降解速度

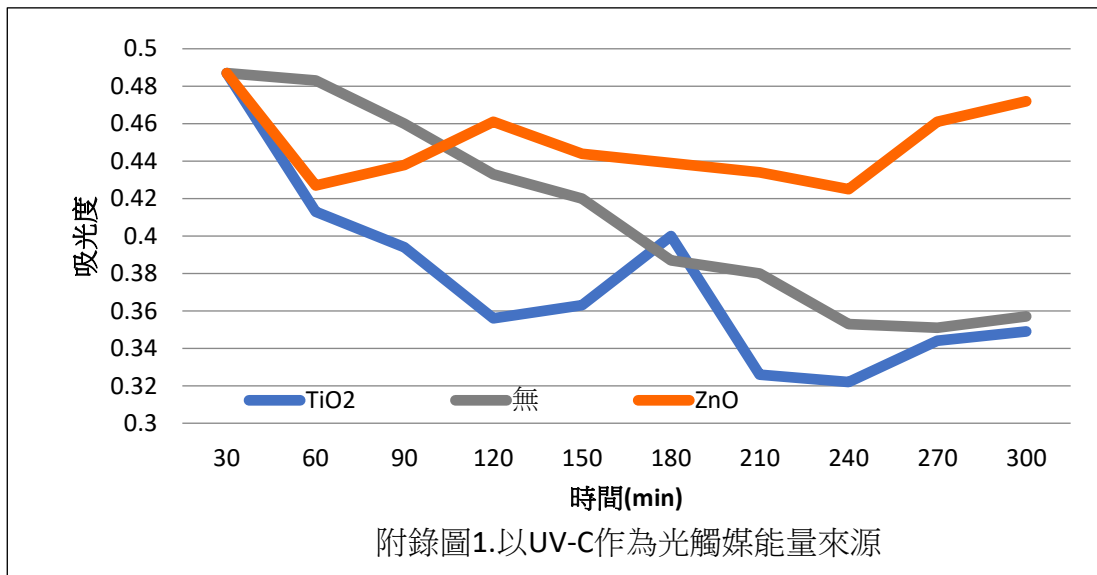
1. 實驗前述

我們以提高紫外光之能量，希望可以達到提高自由基之產量，以加速色素之降解

2. 實驗步驟

- (1) 以標準實驗配置 3 杯溶液
- (2) 實驗以 UV-C 為光源
- (3) 分別加入 0.2 克二氧化鈦 / 0.2 克氧化鋅 / 不添加

3. 實驗數據



4. 實驗討論：

- (1) 在我們實驗途中不時間聞到類似臭氧的味道，故我們猜測以 UV-C 照射氧氣後會產生臭氧，而臭氧可以有效地吸收 UV-C 的特性，推測因為 UV-C 的能量無法完整地被光觸媒使用，導致分解速度比高波長的紫外光慢。

(1) $E = h \times \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = 4.135 \times 10^{-15} (\text{eV} \cdot \text{s}) \times \frac{3 \times 10^{17} (\frac{\text{nm}}{\text{s}})}{\lambda} \doteq \frac{1240}{\lambda} (\text{eV})$ ，由於純二氧化鈦和氧化鋅能階為 3.2eV，則必須以 387.5nm 左右的紫外光才觸發反應。(可見光範圍約在 400nm~700nm)。故 UV-C 的能量過於接近短波長，使得能夠觸發反應的光不足。

(二)探討光觸媒對紙張碳粉的影響

1. 實驗前述

在先前實驗我們主要以碳粉為實驗素材，考慮到實際情況必須以紙張作為實驗素材，模擬實際要降解紙張碳粉之情形。

2. 實驗步驟

(1) 以先前使用的碳粉影印實心圓形，並掃描分析起始顏色

(2) 配置六杯溶液

✚ 300ml 純水

✚ 300ml 丁酮水溶液(30g 丁酮)

✚ 300ml 丁酮水溶液和 0.2g 二氧化鈦

✚ 300ml 丁酮水溶液和 0.2g 二氧化鈦，並持續充氣

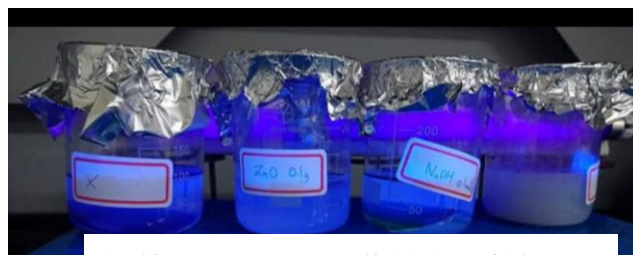
✚ 300ml 丁酮水溶液和 0.2g 氧化鋅

✚ 300ml 丁酮水溶液和 0.2g 氧化鋅，並持續充氣

(3) 將紙張放入溶液中以鋁箔密封燒杯開口

(4) 以 UV-A 紫外光位於燒杯 10cm 處，持續照射 24 小時

(5) 在此掃描分析顏色，確認變因對紙張碳粉的影響



附錄圖 2.以 UV-A 紫外光照射紙張

3. 實驗計算:使用 ImageJ 測量碳粉面積

(1) 開啟圖片檔(掃描之紙張)

(2) 選擇 Analyze-Set scale 將長度單位設為 mm

(3) 擷取需要的圖案

(4) 設定灰階值:選擇 Image-Adjust-Color Threshold ，選取影像中的紙張圖案的

0(黑色)到 255(白色) 灰階值範圍，軟體會將選定灰階值的範圍轉換成紅色，藉此擷取紙張黑色部分的圖形。

(5) 選擇 Measure 計算黑色部分面積

4. 實驗數據

附錄表一 光觸媒對紙張的影響		
項目	總面積	灰階平均值
起始 水	5886.478	67.374
反應 24hr 後(水)	5877.975	69.802
起始丁酮	5819.95	69.054
反應 24hr 後(丁酮)	5805.742	70.622
起始 TiO ₂	5852.933	68.911
反應 24hr 後(TiO ₂)	5849.602	70.501
起始 TiO ₂ +曝氣	5888.414	70.772
反應 24hr 後(TiO ₂ +曝氣)	5862.043	72.89
起始 ZnO	5869.991	69.655
反應 24hr 後(ZnO)	5905.844	78.292
起始 ZnO+曝氣	5881.934	66.026
反應 24hr 後(ZnO+曝氣)	5873.344	76.783

5. 實驗討論

(1) 如先前的實驗來推論，含光觸媒並持續給予空氣的分解速度較快，但除色程度仍有限，推測為下列原因

✚ 沒攪拌導致有照光的光觸媒比例降低

✚ 光觸媒能分解碳粉色素，但外層有黑色的物質如氧化鐵仍附著在紙張表面，則分析顏色無法得知完整的數據。而之前磁石攪拌時，氧化鐵會被磁石吸住，色素較能與自由基反應。

(2) 在此實驗中因使用曝氣的方法進行實驗，所以我們認為氧化鋅較二氧化碳優良的原因也是因為吸附作用之關係，讓氧化鋅看似有較好的效果