

## 銀/氧化鈦複合奈米纖維與甲基橙光降解特性

彭政雄，張博學，李孟愷，王俊傑，陳邦旭

明新科技大學化學工程與材料科技系 地址：新竹縣新豐鄉新興路 1 號

## 摘要

本研究藉由靜電紡絲技術製備具二氧化鈦/聚乙烯吡咯烷酮(TiO<sub>2</sub>/PVP)。靜電紡絲是一種利用高分子溶液在高電場作用下由注射器噴出進行紡絲的過程。研究者利用改變高分子濃度、紡絲距離、注藥速率及電壓等參數製做成田口式直交表求得纖維直徑小與尺寸大小最緊密分布。以此條件完成的奈米纖維並使用高溫爐進行煅燒去除高分子及殘留溶劑，並使氫氧化鈦轉變為多晶銳鈦礦晶形，並使用掃描式電子顯微鏡觀測表面形貌來找到線徑均一且纖維成形良好的纖維參數。TiO<sub>2</sub> 為良好的光觸媒材料。將 TiO<sub>2</sub>/PVP 浸泡甲基橙並照射紫外光以及泛波長光源以測定其光降解能力。其甲基橙溶液使用紫外光/可見光光譜儀量測其吸收度。在紫外光的照射下，TiO<sub>2</sub> 對甲基橙並無明顯降解效果，吸收度在溶液照射紫外光 2 小時在有機物吸收特徵峰接近 0.8 的位置，此歸因於 TiO<sub>2</sub> 的能隙特性，在泛波長下對有機溶液的降解效率有限，照射泛波長至 2 小時，吸收度亦幾乎維持不變。利用光還原法將硝酸銀還原至奈米纖維上，還原銀的纖維其光降解能力有明顯的提升，甲基橙有機溶液在照射紫外光 2 小時溶液的有機物吸收特徵強度接近零，銀/氧化鈦奈米纖維複合材料在泛波長光源下對有機物的降解效率也因此提升，透過銀調變 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維可以有效提升其在甲基橙有機溶液的紫外光與可見光光降解能力。

**關鍵字：**光還原，Ag@TiO<sub>2</sub> 奈米纖維，電紡，光降解，甲基橙

### Photodegradation of methyl-orange by Ag/TiO<sub>2</sub> composited nanofibers under UV and visible irradiation

Cheng-Hsiung Peng, Po-Hsueh Chang, Meng-Kai Lee, Chun-Chieh Wang, Pang Shiu Chen

*Department of Chemical and Materials Engineering, MingHsin University of Science and Technology, Hsinfeng, Hsinchu 304, Taiwan, ROC*

#### Abstract

In this study, titanium dioxide/polyvinylpyrrolidone (TiO<sub>2</sub>/PVP) materials were

prepared by electrospinning. Electrospinning is a process in which a polymer solution is spun from a nozzle under a high electric field for shaping. In this research project, the parameters of polymer concentration, electrospinning distance, injection rate and voltage were used to adopt the Taguchi orthogonal table to obtain the most uniform fiber diameter and unintentional low defect. The optimized nanofibers under this condition were calcined in a high-temperature furnace to remove the polymer and the residual solvent, and the material is converted into polycrystalline, and then the surface morphology is observed by a scanning electron microscope to obtain a fiber parameter having uniform size in diameter and good formation in morphology.

In the literature,  $\text{TiO}_2$  is a good photo-catalyst material. The  $\text{TiO}_2$  after calcined treatment is immersed in methylene blue and methyl orange and irradiated with ultraviolet light and a broad wavelength source. The solution was measured for absorbance using an ultraviolet/visible spectrometer. Under ultraviolet light,  $\text{TiO}_2$  has obvious degradation effects on methyl orange. The absorbance is close to zero at the absorption peak of organic matter when the solution is irradiated with ultraviolet light for 2 hours, but because of the characteristics of  $\text{TiO}_2$  with bandgap of 3.2 eV, the degradation efficiency of the organic solution under solar simulator was limited, and the absorption wavelength remains almost unchanged after the irradiation of the broad wavelength to 2 hours. The photoreduction method was used to reduce the silver from silver nitrate to deposit on the surface of the nanofibers. The photo-degradation ability of the silver-anchored nanofibers was obviously improved. The absorption intensity of the organic matter in the solution of the organic solution after irradiating the ultraviolet light for 1 hour was close to zero. The degradation efficiency of the composite material consisted of Ag anchored  $\text{TiO}_2$  NFs under the broad-wavelength light source is also improved.

**Keyword:** photo-reduction,  $\text{Ag@TiO}_2$  nanofibers, electrospinning, photodegradation

## 1. 簡介

日益嚴重的能源危機和化石燃料燃燒造成的環境污染使人們尋求可持續和環保的替代能源資源。利用太陽能生產氫氣的水分解被認為能解決能源和環境問題。1972年，Fujishima 和 Honda 發現  $\text{TiO}_2$  電極照射紫外光後會分解水產生氫氣和氧氣[1]。之後有許多研究團隊開始致力於金屬氧化物半導體從水中獲得氫的研究。 $\text{TiO}_2$  因為其高化學穩定性、無毒性以及相對較低的成本，表面如能產生自由基[2]，至今仍然是最合適的光觸媒。根據文獻記載，氧化鋅的光催化活性並不亞於二氧化鈦[3]。 $\text{ZnO}$  的能帶間隙與  $\text{TiO}_2$  相當約為 3.2 eV，因此對太陽能的泛波長利用率並不高。若能同時提高  $\text{ZnO}$  及  $\text{TiO}_2$  的泛波長吸收率及量子轉換效率，將有利於有機物光降解發展應用。

目前已經有許多研究來嘗試提升  $\text{TiO}_2$  的性能，如摻雜非金屬[4]、過渡金屬[5]以及貴金屬[6]等等。特別是貴金屬， $\text{TiO}_2$  摻雜 Ag 擁有優良的光降解性能，摻雜 Ag 能有效調低能階，還可以使  $\text{TiO}_2$  吸收波長較長的光，從而使光降解效率提高。

一維材料具有高的比表面積。製備一維材料有多種方法。相較一般的傳統紡絲法，利用靜電力所製作的靜電紡絲所製造的纖維其線徑更為細小，因此受到研究界的注意。一般來說微米以下的纖維即可稱為奈米纖維，但是嚴格來說奈米纖維的直徑尺寸是介於 10~100 nm。

本研究以靜電紡絲技術來製備  $\text{TiO}_2$  奈米纖維，在實驗流程中，將聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinylpyrrolidone, 簡稱 PVP) 加入至無水乙醇中調配成高分子溶液，並在高分子溶液中加入冰醋酸以及異丙醇鈦 (Titanium isopropoxide, 簡稱 TTIP) 成為  $\text{TiO}_2$  前驅液，藉由改變不同的高分子溶液濃度、施加電壓、紡絲距離與溶液濃度來進行靜電紡絲。探討纖維的線徑寬度、表面形貌以及煅燒之後對奈米纖維的晶體結構、表面形貌、奈米纖維尺寸含量等影響，希望能得到一個奈米纖維線徑直徑分佈範圍小與連續性高的最佳纖維結構。 $\text{TiO}_2$  材料在其穩定性佳，價格便宜，具有良好活性。二氧化鈦的有銳鈦礦、金紅石與板鈦礦等三種結晶結構，前二者較常見，板鈦礦則較罕見。因為晶體結構的不同，造成三者性質的差異，適合做為光觸媒的是銳鈦礦型二氧化鈦，而金紅石型二氧化

鈦的光觸媒活性較低，可以透過煅燒溫度來控制晶體結構。

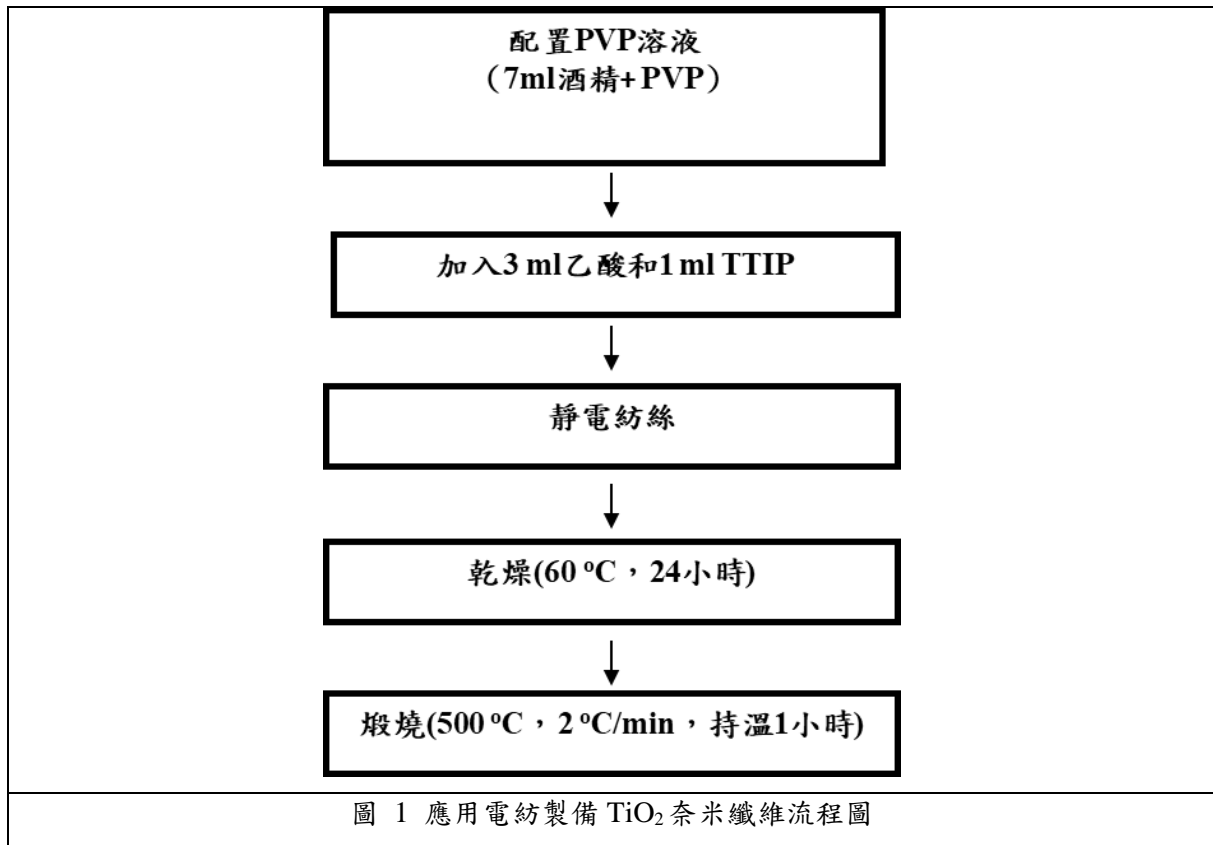
根據文獻，Chen 等人把貴金屬的奈米粒子附著在纖維表面上，可以有效提升  $\text{TiO}_2$  的光降解效果[8]，將  $\text{TiO}_2$  奈米纖維浸泡硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )溶液 [9-11]，然後照射 UV 光， $\text{TiO}_2$  表面會因為光催化還原法附著銀的奈米粒子。改變照光時間或溶液濃度可以控制銀奈米粒子的大小及密度，本研究中以氫甲基藍作為有機物，運用  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  來進行光降解，比較其在紫外光源與可見光的光分解有機物能力。

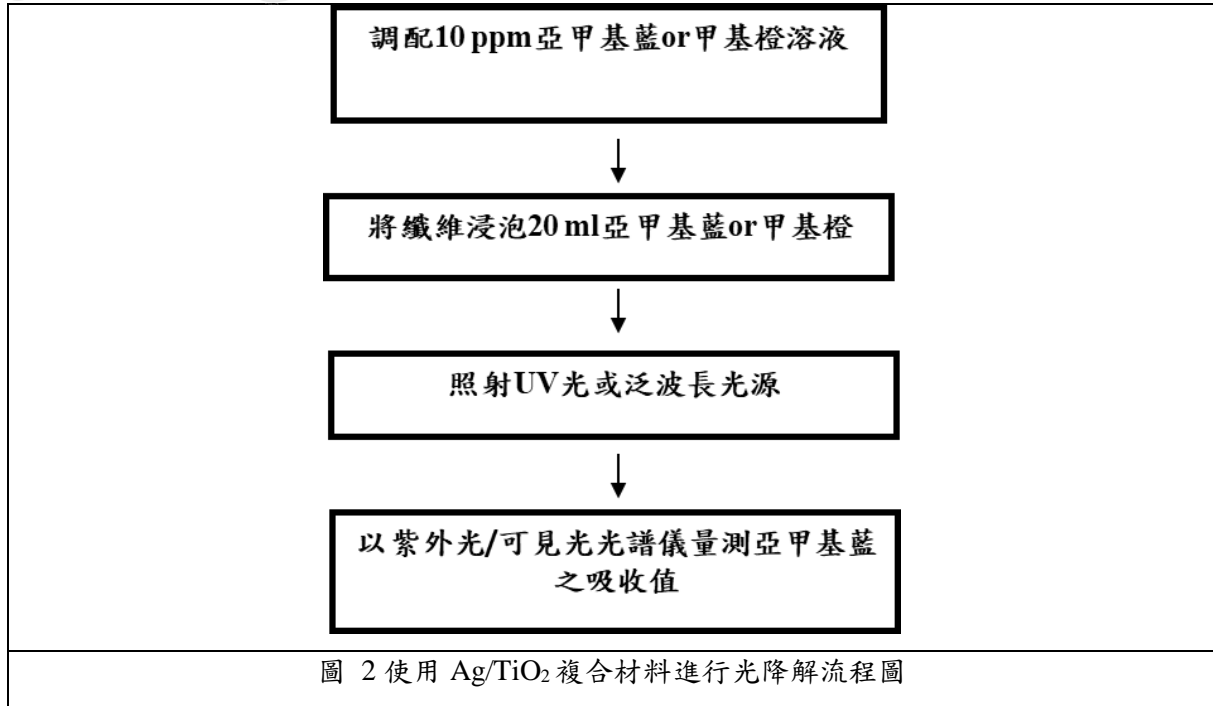
## 2. 實驗流程

本實驗使用 Soda-lime glass 玻璃當基板，尺寸為  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 。首先，將玻璃基板浸泡放入裝有丙酮的容器中，以超音波震盪 10 分鐘後，接著再放入去離子水(DI-water)中，再次超音波震盪 10 分鐘，再放入酒精中浸泡，再次超音波震盪 10 分鐘，最後再以氮氣槍將玻璃基板表面殘留的去離子水吹乾，使基板表面去除有機物並提高附著力。在配置  $\text{TiO}_2$  溶液的過程如後所示，首先配置 PVP 溶液，以 7ml 酒精溶解 PVP，再加入以 3 ml 冰醋酸搭配 1 ml 的鈦酸四異丙醇酯(Titanium tetra-isopropanolate, TTIP)溶液，均於混和攪拌 24 小時。將前述溶液至於注射筒中，以靜電紡絲機進行電紡製程以製備奈米纖維。為得到最小奈米纖維尺寸，和直徑尺寸分佈最小參數，以田口式直交表進行實驗設計。所使用的實驗參數有鈦酸四異丙醇酯前驅物質量(鈦酸四異丙醇酯質量三個水準分別為 0.2, 0.25, 0.3 g)、電紡液注射筒注射速率(注射筒注射速率三個水準分別為 0.016, 0.024, 0.032 ml/min)、注射筒至收集器距離(距離三個水準分別為 10, 15, 20 cm)、注射筒至收集器電壓 (外加電壓三個水準分別為 10, 15, 20 kV)，四個主要參數，其九組實驗如表 1 所示。

完成靜電紡絲後，試片置於烘箱烘烤  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ，時間持續 24 小時，利用三段高溫爐進行電紡奈米纖維煅燒。以  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  昇溫速率對電紡纖維進行煅燒，以去除含碳高分子。煅燒時間設定為 1 小時。取得最小奈米纖維。煅燒後奈米纖維將其置於  $\text{AgNO}_3$  水溶液中，使用紫外光源照射 30 分鐘到 2 小時，用以進行光還原製程，藉此完成  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  奈米複合纖維，電紡製程如實驗流程圖 1 所示。

調製 10ppm 甲基橙作為實測試藥品，取出 20 ml 甲基橙水溶液，將前述完成的 Ag / TiO<sub>2</sub> 奈米複合纖維置於甲基橙水溶液中以紫外光或泛波長光源進行照射。甲基橙水溶液在照射後行紫外光/可見光光譜儀光譜量測，此 460 nm 波長為主要吸收峰偵測值，測量照射時間與甲基橙水溶液之函數關係後，以吸收值來代表水溶液中甲基橙濃度的改變量；本研究實驗流程圖如圖 2 所示。





完成的 Ag/TiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維，使用掃描式電子顯微鏡觀察其形貌。X-ray 繞射儀與拉曼光譜儀確認 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維晶體結構，拉曼光譜儀測定 TiO<sub>2</sub> 鍵結型態。紫外光/可見光光譜儀量測甲基橙在水溶液中的濃度。

表 1 TiO<sub>2</sub> 靜電紡絲參數田口氏實驗設計法直交表

	PVP 濃度	X 軸距離	電壓	注藥速率
NO.1	0.2 g	10 cm	15 kV	0.016 ml/min
NO.2	0.2 g	15 cm	20 kV	0.024 ml/min
NO.3	0.2 g	20 cm	25 kV	0.032 ml/min
NO.4	0.25 g	10 cm	20 kV	0.032 ml/min
NO.5	0.25 g	15 cm	25 kV	0.016 ml/min
NO.6	0.25 g	20 cm	15 kV	0.024 ml/min
NO.7	0.3 g	10 cm	25 kV	0.024 ml/min
NO.8	0.3 g	15 cm	15 kV	0.032 ml/min
NO.9	0.3 g	20 cm	20 kV	0.016 ml/min

### 3. 結果與討論

#### 3.1 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維製程與分析

本實驗藉由控制不同的製程參數可得到不同形貌與線徑的奈米纖維，經由掃描式電子顯微鏡進行表面形貌分析，得出最佳電紡製程參數。

圖 3 為 TiO<sub>2</sub> 編號 7 在 500 °C 下用在三段高溫爐中，空氣煅燒 1 小時之 SEM 圖，依照表 1 TiO<sub>2</sub> 靜電紡絲參數直交表而試片編號 1-3 其高分子量皆為 0.2 克，可以觀察到 No.1 及 No.3 已經出現明顯變得粗糙，而 No.2 雖然完整度較好，但是推測因為紡絲電壓過大(20 kV)兼以紡絲距離不夠遠，而使同條纖維聚在一起而產生明顯的液珠形貌 (beads)。No.4 及 No.6 其高分子量皆為 0.25 克，可以觀察到 No.4 在經由煅燒之後，纖維間的密度變得相當稀疏，No.5 有些斷裂出現，而 No.6 除了些斷裂出現也有些許液珠產生。

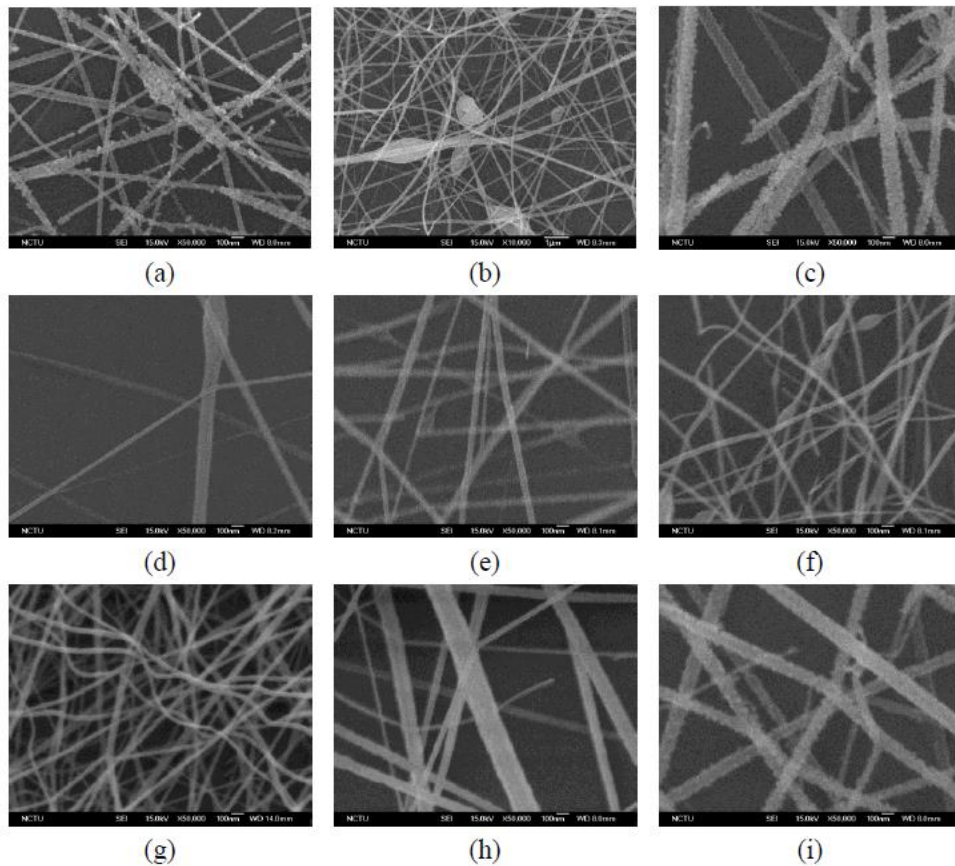


圖 3(a)- 3(i). 本研究田口氏各試片經煅燒 500 °C 後 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維形貌

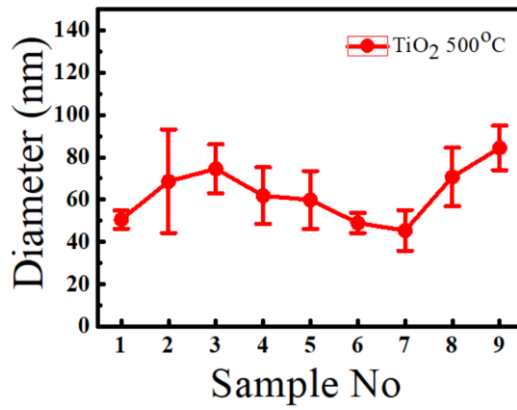


圖 4. 經煅燒 500 °C 後各種 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維之線徑比較

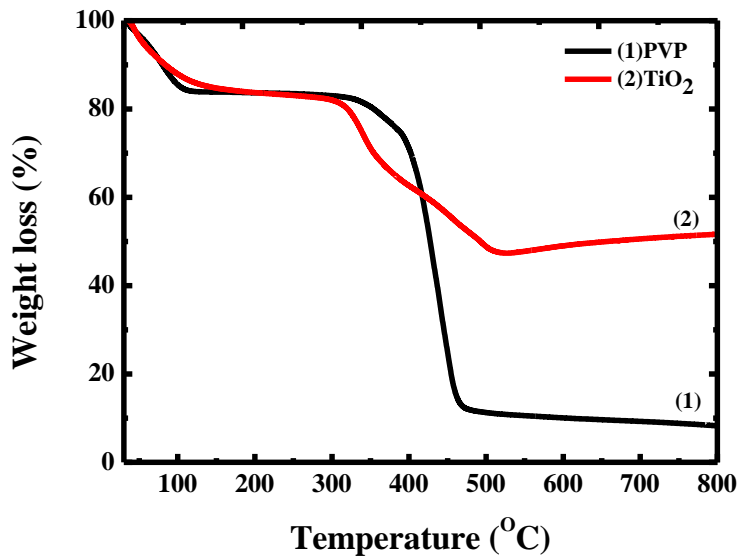


圖 5、TiO<sub>2</sub>/PVP 初紡奈米纖維的熱重分析

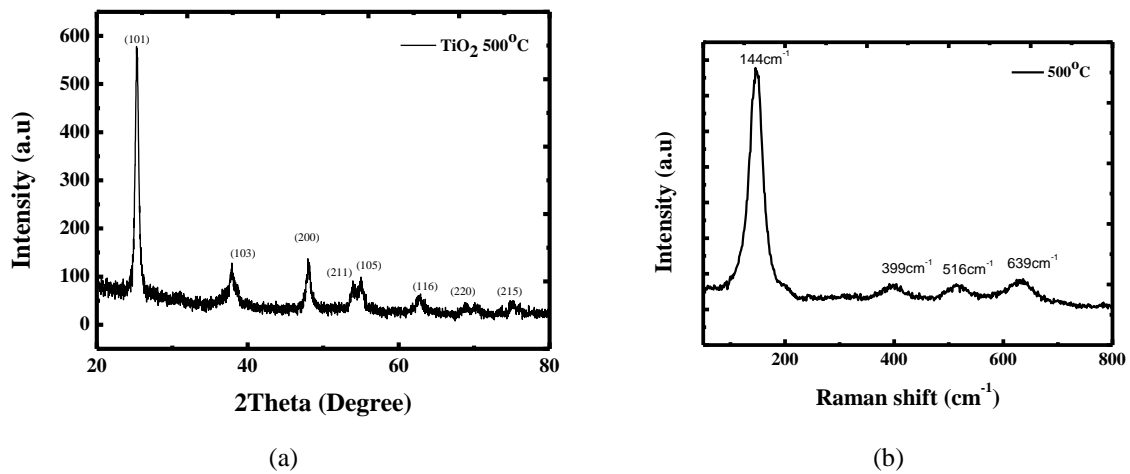


圖 6. (a) 經 500 °C 煅燒後 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維 XRD 圖譜，(b) 經 500 °C 煅燒後 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維 Raman 光譜



圖 4 為編號 No.1~No.9 在 500 °C，1 小時，用空氣下煅燒後的線徑比較，平均以 30 根 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維計算平均，其中 No.8 及 No.9 的線徑過大，有些纖維甚至超過了 100 nm。No. 2 線徑粗細相當不平均，比較下來 No.1、No.6 及 No.7 線徑最細，而 No.7 的纖維整體完整度最好，沒有液珠產生也沒有產生纖維破損。圖 5 為初紡 TiO<sub>2</sub>/PVP 奈米纖維在空氣中的熱重分析(TGA 分析曲線)，可從圖中觀察，透過白金載台裝取 5mg TiO<sub>2</sub>/PVP 奈米纖維並以 10 °C/min 上升速率，加熱至 800 °C 以觀察 PVP 聚合物的分解和 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維在空氣中形成的過程。200 °C 之間有產生重量損失為水分和殘留有機溶劑(乙酸)的損失，從 200 到 400°C，TGA 曲線的重量損失可能是由於 PVP 的燒盡。在 500°C 以上未觀察到進一步的重量損失，該結果表明 PVP 和無機化合物近乎完全分解，這證明了 TiO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維的形成，因此造成重量損失約 49.6%。

圖 6(a)為靜電紡絲製備 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維之 XRD 圖，經由 500 °C 的煅燒，使初紡 Ti(OH)<sub>4</sub>/PVP 材料轉為銳鈦礦，TiO<sub>2</sub> 主要特徵峰出現於繞射角度(2θ)為 25.24、36.76、37.9、47.88、53.84、55.12、62.66、68.89、70.06 及 75.02，與資料庫(JCPDS 21-1272)比對，分別應對的晶面為(101)、(103)、(004)、(200)、(211)、(105)、(204)、(116)、(220)及(215)，可證明所製備的奈米纖維晶體結構在煅燒後為銳鈦礦的 TiO<sub>2</sub>。圖 6(b) 經 500 °C 煅燒後 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維 Raman 光譜，銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 的 Raman Shift 主要拉曼位移波數(cm<sup>-1</sup>)出現於 144、399、513、519、639。拉曼位移波數 144 與 639 cm<sup>-1</sup> 振動模式主要來自銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> Eg 模式，拉曼位移波數 399 cm<sup>-1</sup> 振動模式主要來 B<sub>1g</sub> 模式，515 cm<sup>-1</sup> 振動模式主要來 A<sub>1g</sub> 模式或 B<sub>1g</sub> 模式，可證明所製備初紡奈米纖維經 500 °C 空氣下煅燒後形成銳鈦礦 TiO<sub>2</sub> 陶瓷奈米纖維；此結果與 X-ray 繞射的結果一致。

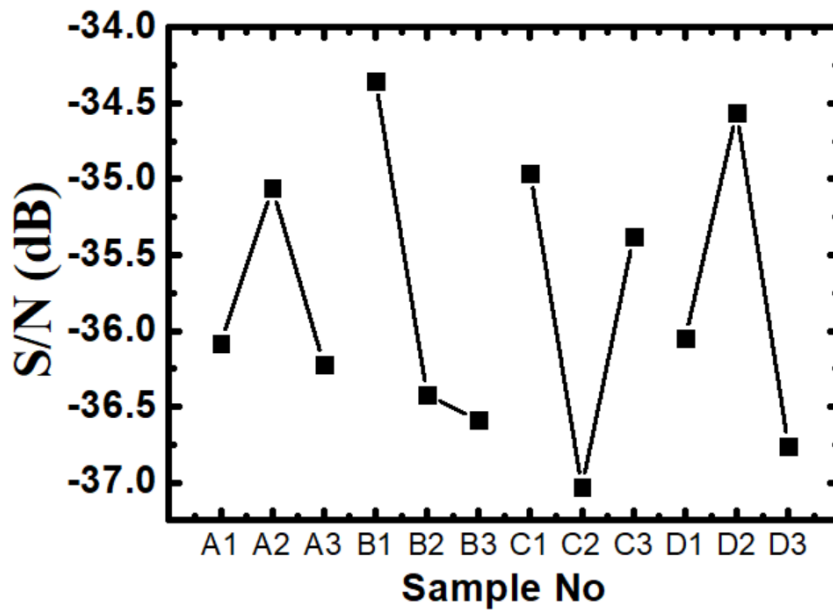


圖 7. 為本研究中應用田口方法各組試片之信號與噪音比率

田口方法為一種有效的實驗設計法，可以多變數下的最佳化實驗條件。在這項研究中，採用信號與噪音比率 ( signal to noise ratio, S/N) 來獲得所選實驗條件與其目標值的偏差。因此，具有最大信號與噪音比率的實驗結果被認為是最佳條件。信號與噪音比率定義為：

$$S/N \text{ ratio} = -10\log(MSD) \quad (1)$$

其中  $MSD$  是與期望輸出特性值的均方偏差[12]。期望信號與噪音比率最大化；因此，需要最小化  $MSD$  的值。在本研究中，以奈米纖維的直徑最最佳化實驗參數的目標；奈米纖維的直徑是越小越好(small is better)。

$$MSD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \quad (2)$$

在這邊  $y_i$  代表了奈米纖維的直徑， $n$  為所計算直徑的奈米纖維個數。由圖 7 可以得到 A2B1C1D2 為最佳化，意即 PVP 高分子 0.25 g，注射筒至收集器距離 10 cm，電紡電壓為 15 kV，注射速率為 0.024 ml/min，並完成確認實驗得到最佳化  $TiO_2$  奈米纖維。

### 3.2 使用光還原製備 Ag/ $TiO_2$ 複合材料與其對甲基橙光降解能力

圖 8 是 TiO<sub>2</sub> 在不同時間上經由 UV 光照射之甲基橙溶液 UV/Vis 圖譜，其 TiO<sub>2</sub> 纖維的試片面積為 20 \* 20 mm<sup>2</sup>，甲基橙溶液體積為 20 ml，可以觀察到隨著照光時間變長，溶液吸收度在 450 nm 會逐漸的下降，當 UV 光照射至 2 小時，甲基橙溶液吸收度峰值僅降至 0.86 以下，顯示 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維對甲基橙在 UV 光照下的降解效率不高。這主要應歸因於甲基橙溶液不受銳鈦礦的 TiO<sub>2</sub> 在紫外光照射下所產生自由基進行降解，其降解能力受限於甲基橙的強鍵結。

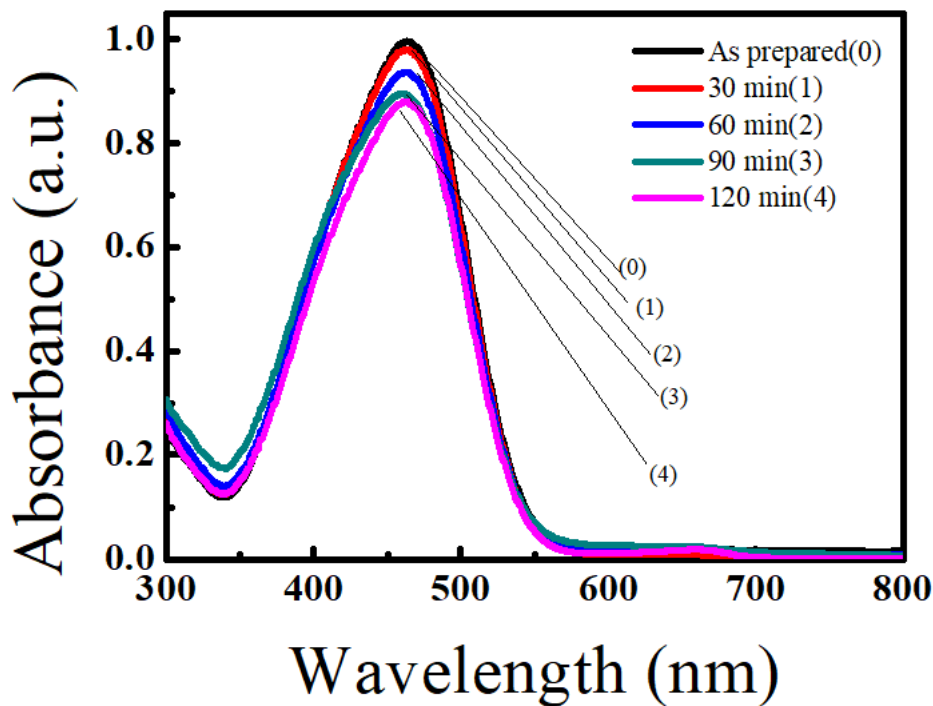


圖 8. (a) TiO<sub>2</sub> 奈米纖維在不同時間上經由 UV 光照射之甲基橙溶液 UV/Vis 光譜圖

圖 10 為 TiO<sub>2</sub> 還原 Ag 之由掃描是電子顯微鏡所顯示的表面形貌圖，使用 UV 燈管照射浸泡硝酸銀溶液的 TiO<sub>2</sub> 纖維，以光還原法將 Ag 還原至纖維上，可以觀察到纖維還原銀僅照光 1 小時其銀會完全將纖維包覆住，而將照光時間延長至 1.5 小時銀會漸漸長在纖維表面上，當照光時間達到 2 小時，可以清楚的分辨出奈米纖維的樣子，且銀也成功的還原在其表面上，推測是因為在照光初期，硝酸銀中的銀迅速被還原，形成極小的銀粒子並團聚在一起，隨着光照時間變長，小的銀粒子會還原成核與粗化成大的 Ag 的晶顆粒。圖 11 是 TiO<sub>2</sub> 照射 UV 光還原 Ag 後在不同時間上經由 UV 光照射之甲基橙溶

液 UV/Vis 吸收度與照光時間關係 UV/Vis 光譜圖譜，可以發現將 Ag 還原在  $\text{TiO}_2$  上可以明顯的提升其對甲基橙光降解效率，照光時間僅半小時即可將吸收度降至 0.6 以下，在照光時間達到 2 小時吸收度幾乎為 0.1，其結果顯示此  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  奈米複合纖維針對甲基橙具有優異 UV 光下的降解能力。

圖 12 為煅燒後  $\text{TiO}_2$  奈米纖維在不同的還原銀時間在甲基橙照射 UV 光的吸收度比較統計圖，由這些結果可以看出  $\text{TiO}_2$  還原銀之後的光降解效果遠遠超過單純  $\text{TiO}_2$  奈米纖維，在照光半小時其吸收度會隨著還原銀的時間增加而降的更低，而照光超過一小時後的變化因為其吸收部幾乎降為 0.5 以下，確認  $\text{TiO}_2$  還原銀複合材料其對甲基橙降解的能力。

圖 13 是  $\text{TiO}_2$  照射 UV 光還原 Ag 後利用泛波長光源在不同時間上照射甲基橙溶液之 UV/Vis 吸收度與照光時間關係光譜圖譜，原本未還原銀在泛波長下的光降解能力相當微弱，還原銀後其在泛波長下的效果變得相當明顯，由此圖可以觀察到其吸收度會因為還原銀的時間加長而愈來愈低，由此可知其在泛波長下的光降解效率會隨著在  $\text{TiO}_2$  奈米纖維上還原銀的時間的增加而加強，這個結果暗示在  $\text{TiO}_2$  奈米纖維上還原銀的時間的增加，會增加在  $\text{TiO}_2$  奈米纖維上銀的總量，因此提升了其對甲基橙的可見光光降解能力的提升。

圖 14 所示為  $\text{TiO}_2$  在不同的還原銀時間在甲基橙在照射泛波長下的溶液吸收度比較，從圖中可以看出  $\text{TiO}_2$  還原銀也會對泛波長下的光降解能力有很大的幫助，隨著還原銀的時間增加，光降解效果也會隨之變好，當還原銀 2 小時的光降解效果是最好的泛波長下對甲基橙光降解能力。

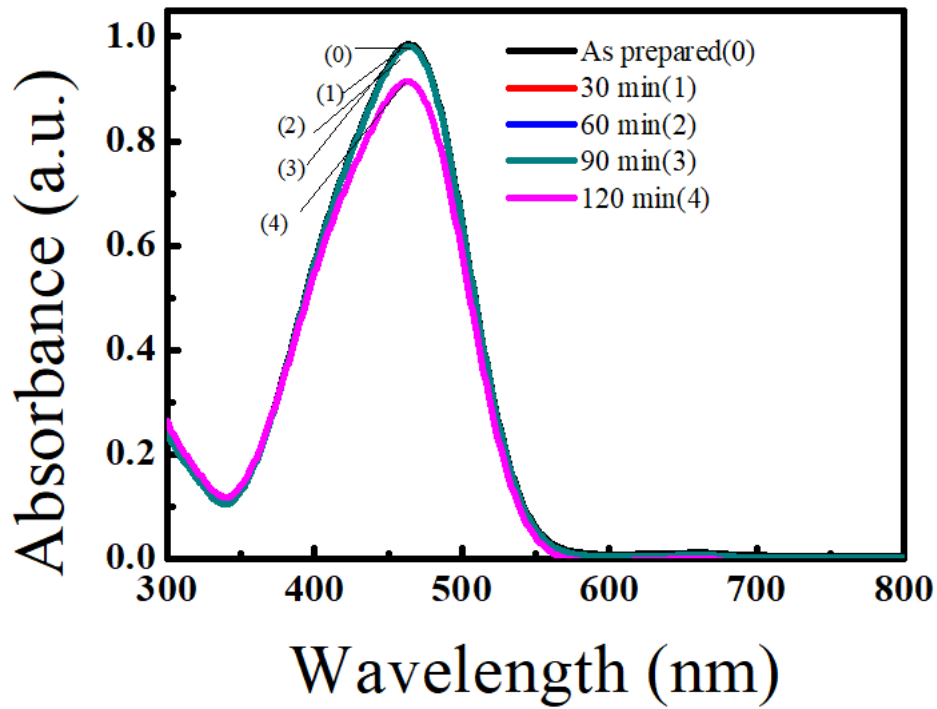


圖.9. (a) TiO<sub>2</sub> 奈米纖維在不同時間上經由可見光照射之甲基橙溶液 UV/Vis 光譜圖

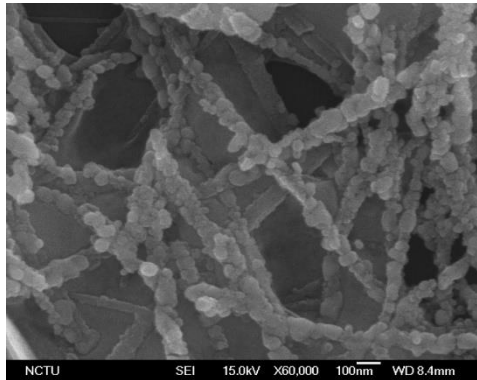


圖.10 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維經還原 Ag 照射 UV 光後 1 小時之 SEM 表面形貌

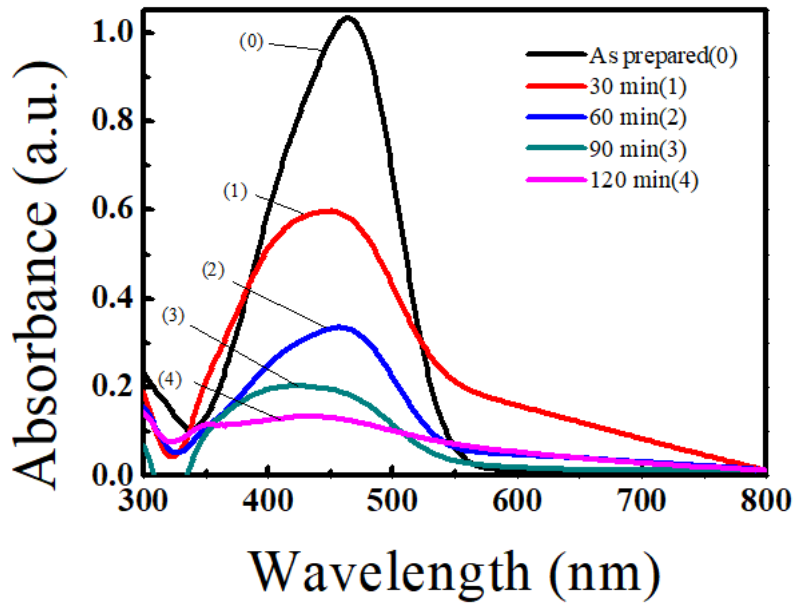


圖 11、TiO<sub>2</sub>/Ag 奈米纖維照射 UV 光 2 小時下試片在不同時間上經由 UV 光照射之甲基橙溶液 UV/Vis 光譜圖

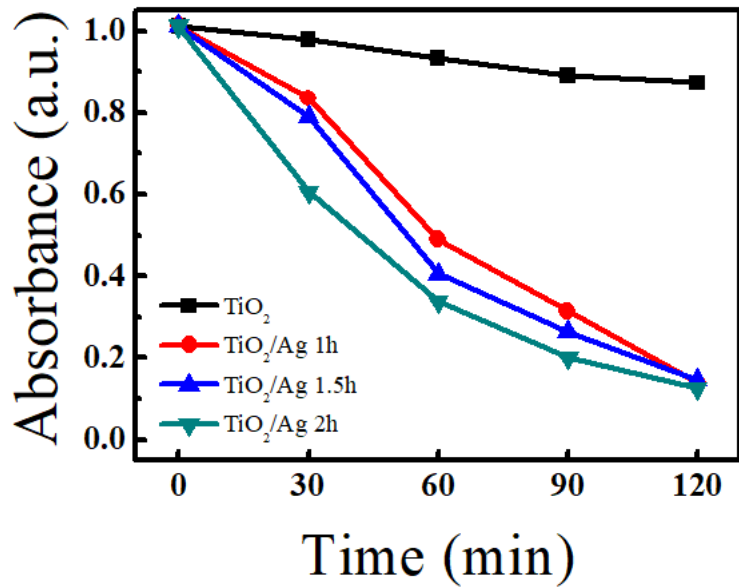


圖 12、TiO<sub>2</sub>/Ag 奈米纖維在不同時間 Ag 還原時間上經由泛波長照射之亞甲基藍溶液之光降解能力比較圖

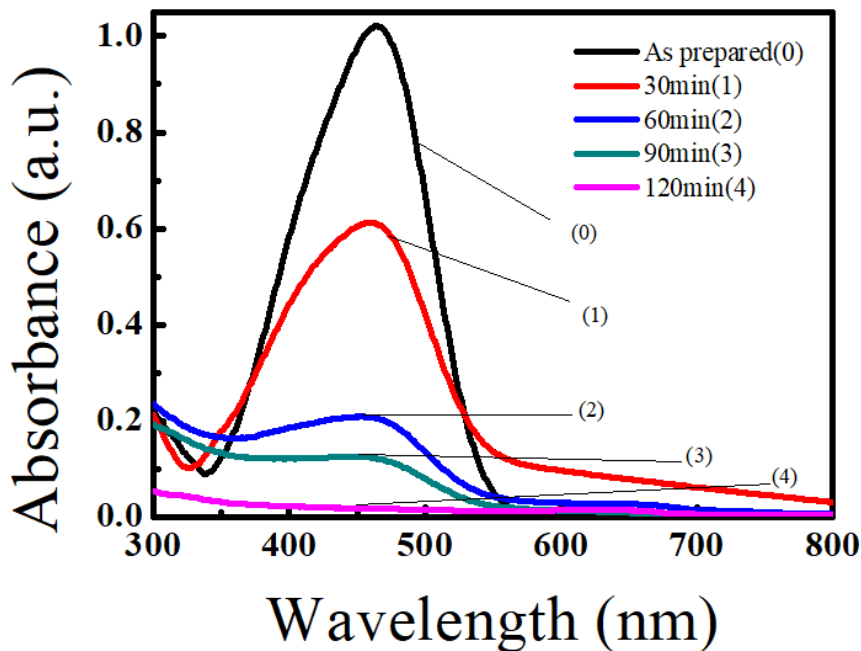


圖 13、TiO<sub>2</sub>/Ag 奈米纖維照射 UV 光 2 小時下試片在不同時間上經由泛波長照射之甲基橙溶液 UV/Vis 光譜圖

### 3.3 Ag/TiO<sub>2</sub> 複合材料與其對甲基橙光降解機制

圖 15 為奈米複合纖維與 TiO<sub>2</sub> 奈米複合纖維照光下其對污染源光降解的機制 TiO<sub>2</sub> NF，在受到光激發後會產生電子和電洞對，藉由奈米纖維高比表面積的特性，使其表面積產生氫氧基或氧化物自由基。此些自由基與有機物接觸後，就有更高的機率打斷有機物的碳氫或碳氧鍵以完成光分解有機物的反應。而對 TiO<sub>2</sub> 而言，其能隙為 3.2 eV，因此紫外光的光子才有足夠的能量激發電子和電洞對，可進行光分解有機物的光化學反應，這顯示了 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維在甲基橙液中，可以在紫外光照射上，隨著照射時間增加可以逐漸對甲基橙進行光分解，但其效果相較亞甲基藍較差，然而對泛波長光源的輻射照射下，TiO<sub>2</sub> 奈米纖維的光降解能力是無法提升，因其無法形成有效的自由基。而在 Ag/TiO<sub>2</sub> 奈米複合纖維中，提供了銀金屬費米能階可作為中間態，可促進可見光激發所產生激發電子電洞，因此在可見光照射下，即有能力產能足夠的氫氧基或次氧化自由基，可以在可見光輻射下，提供足夠自由基與進行反應進而促進其光降解的效能，使此系統在可見光頻域中可以有效進行降解，在 90 分鐘濃度可達 10% 以下，如圖 14 所示。

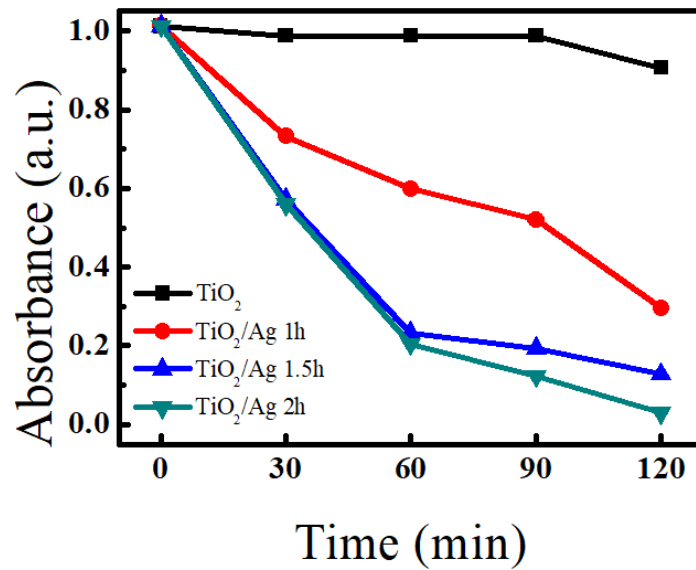


圖 14、TiO<sub>2</sub>/Ag 奈米纖維在不同時間上經由泛波長照射之甲基橙溶液之光降解能力比較圖

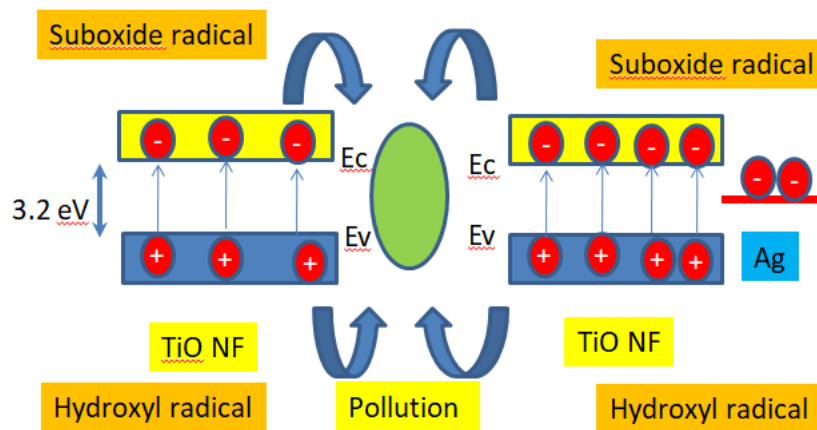


圖 15、TiO<sub>2</sub>/Ag 奈米複合纖維與 TiO<sub>2</sub> 奈米複合纖維照光下其對污染源光降解的機制

#### 4. 結論

本研究中成功使用靜電紡絲製程在玻璃基板上製備 TiO<sub>2</sub> 纖維，且成功利用紫外光還原法將 Ag 還原在 TiO<sub>2</sub> 纖維上，以此研究 TiO<sub>2</sub> 奈米纖維與 Ag/TiO<sub>2</sub> 奈米纖維在紫外光及泛波長光源下光降解之可行性。可從掃描式電子顯微鏡影像得知當纖維還原銀時隨著光照還原時間變長，銀奈米粒子還原會逐漸團聚形成金屬氧化物/銀奈米纖維。

對甲基橙染料濃度研究結果中，TiO<sub>2</sub> 奈米纖維在紫外光下對甲基橙染料光降解效果相當有限，照光 2 小時後 TiO<sub>2</sub> 可使甲基橙的吸收度從 1 僅降至 0.85。

增加還原銀的時間，可以使複合纖維的光降解能力也會隨之提升，將銀還原至奈米



纖維 2 小時後，在紫外光及泛波長光源下照光 2 小時後皆可使甲基橙染料的吸收度降為零。在研究中，TiO<sub>2</sub> 纖維在泛波長下的甲基橙染料光降解效果相當有限，而還原銀之後可以使金屬氧化物奈米纖維在泛波長下的光降解能力變的優秀，兩者照光 2 小時後皆可使甲基橙的吸收度從 1 降至 0.1。

### 參考資料

1. A. Fujishima, Nature, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, 1972, 238, 37–38.
2. D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J.-C. Zhao, E. R. Waclawik, X. Ke and H. Zhu, J. Am. Chem. Soc. An Efficient Photocatalyst Structure: TiO<sub>2</sub>(B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, 2009, 131, 17885–17893.
3. Akyol A., Yatmaz H.C., Bayramoglu M. Appl. Catal. B. Environ. 54(2004)19-24.
4. F. Dong, W. Zhao and Z. Wu, Nanotechnology, Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO<sub>2</sub> with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect., 2008, 19, 365607.
5. Pecchi, G., Reyes, P., Lo'pez, T., Go'mez, R., Moreno, A., and Fierro, J.L.G, Effect of Precursors on Surface and Catalytic Properties of Fe/TiO<sub>2</sub> Catalysts, J. Chem Technol Biotech, 2002, 77:944–949.
6. M. Jakob, H. Levanon, P.V. Kamat, "Charge distribution between UV-irradiated TiO<sub>2</sub> and gold nanoparticles: determination of shift in the fermi level," Nano Lett., 3(3) (2003) 353–358.
7. Yun Liu, Chun-yan Liu, Qing-hui Rong, Zhao Zhang, "Characteristics of the silver-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," Appl. Surf. Sci., 220 (2003) 7–11.
8. Hua-Wei Chen, Young Ku, and Yu-Lin Kuo, "Effect of Pt/TiO<sub>2</sub> Characteristics on Temporal Behavior of o-Cresol Decomposition by Visible Light Induced Photocatalysis," Water Research, 41 (2007) 2069-2078.
9. I-Hsiang Tseng, Wan-Chen Chang, Jeffrey C.S. Wu, "Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts," Appl Catal B: Environ., 37 (2002) 37–48.
10. C. He, Y. Yu, X. Hu and A. Larbot, "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films," Appl. Surf. Sci., 200 (2002) 239-247.
11. Jin R, Cao Y, Mirkin CA, Kelly KL, Schatz GC, Zheng JG. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. Science. 294(2001):1901-3.
12. Albetran H., Dong Y. Low I. M., "Characterization and optimization of electrospun TiO<sub>2</sub>/PVP nanofibers using Taguchi design of experiment method", J Asian Ceramic Societies, 3 (2015) 292-300.