

氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒提升染料降解效率之研究

高肇郎¹ 沈善鑑^{2*} 梁詠蓁¹

¹國立勤益科技大學化工與材料工程系
411030 臺中市太平區坪林里中山路二段 57 號

²大葉大學環境工程學系
515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

*shanyi@mail.dyu.edu.tw

摘要

二氧化鈦光觸媒因寬能隙特性，必須於紫外光下才具有光催化活性，且激發後產生的電子與電洞對易復合性質，導致在應用上受到限制。為了有效提升環境上的應用，本研究以氧化石墨烯 (Graphene Oxide, GO) 改質二氧化鈦光觸媒，於不同種類 (GOA 及 GOB) 及添加比例 (1%~4%) 下合成二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料。經由場發射電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 和穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 觀察，本研究已成功合成二氧化鈦/氧化石墨烯複合材料；從 X 光繞射儀 (X-ray diffraction, XRD) 晶相分析，添加氧化石墨烯對於二氧化鈦晶相不會產生變化；於傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier-Transform Infrared, FTIR) 分析，改質複合材料表面產生 Ti-O-C 與 Ti-O-Ti 之官能基，證明氧化石墨烯與二氧化鈦之間具有相對應之化學鍵結；紫外可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible spectroscopy, UV-Vis) 吸收光譜分析，添加氧化石墨烯可降低二氧化鈦之能隙，從 3.08 eV 降至 2.42~2.83 eV 之間。於光催化試驗中，於紫外光下降解亞甲基藍 (MB) 染料廢水得知，T4GOA 光觸媒僅需 30 分鐘即可達到 100% 之降解，相較於未改質二氧化鈦光觸媒可有效提升約 38% 降解效率，反應速率常數從 $4.506 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 顯著提升至 $1.693 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ；另在可見光下降解染料廢水發現，以氧化石墨烯改質光觸媒複合材料降解效率皆高於未改質二氧化鈦光觸媒，同樣以 T4GOA 光觸媒具有較佳的光催化效果，證實本研究以氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒材料提升染料降解效率之可行性。

關鍵詞：光觸媒，二氧化鈦，氧化石墨烯，染料廢水

Improving Dye Degradation Efficiency with Graphene Oxide-Modified Titanium Dioxide Photocatalyst

CHAO-LANG KAO¹, SHAN-YI SHEN^{2*} and YUNG-CHEN LIANG¹

¹Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology
No.57, Sec. 2, Zhongshan Rd., Taiping Dist., Taichung 411030, Taiwan, R.O.C.

²Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University
No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R.O.C.

*shanyi@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Titanium dioxide photocatalyst exhibits photocatalytic activity only under UV light due to its high band gap, and the excited electron and hole pairs are prone to recombine. The re-combination restricts its use. To delay the recombination of electron and hole pairs and to increase its environmental applications, a titanium dioxide/graphene photocatalyst composite with various kinds (GOA and GOB) and addition ratios (1%~4%) are synthesized in this study. The primary aims of doping graphene are to decrease the band gap, increase the adsorption capacity of the photocatalyst, and inhibit the recombination of electron-hole pairs to enhance photocatalytic efficiency. Through FE-SEM and TEM photograph observation, this study successfully synthesizes titanium dioxide/graphene photocatalyst composite. Based on XRD spectrum analysis, adding graphene will not change the crystal structure of titanium dioxide. By virtue of FTIR functional group analysis, it is proven that graphene has a corresponding chemical bond with titanium dioxide, and based on UV-vis DRS absorption spectrum analysis, adding graphene can reduce the band gap of titanium dioxide from 3.08 eV to 2.42~2.83 eV. In the photocatalytic experiments, the degradation of methylene blue (MB) dye wastewater in the T4GOA photocatalyst composite can achieve 100% removal efficiency in just 30 minutes under ultraviolet light irradiation, effectively increasing by about 38% degradation efficiency when compared with those of unmodified titanium dioxide photocatalyst. The reaction rate constant is significantly increased from $4.506 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ to $1.693 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. The degradation efficiency of dye wastewater in photocatalysts composite with graphene modifications is shown to be higher than that of titanium dioxide photocatalysts without modifications under visible light irradiation, with T4GOA composite having the highest photocatalytic efficiency. The results confirm the feasibility of using a titanium dioxide photocatalyst material modified with graphene to increase dye degradation efficiency.

Key Words: photocatalyst, titanium dioxide, graphene, dye wastewater

一、前言

近年來，由於工業化快速發展及人們需求不斷提升，導致環境污染也日趨嚴重，已成為人們高度重視的議題。環境污染包含空氣、水質與固體污染等，皆會危害到人們的健康、發展與環境安全。其中，水質污染主要來自於人類的活動，從工業、農業與生活廢棄物排入水中，預估每年有超過420億立方公尺的廢水被排入世界的河流，其中有機污染物在水中扮演重要的角色，它佔了水污染的50%以上。此種污染物主要來源包括塑膠工業、合成纖維、洗滌劑、顏料、溶劑合成、塗料、殺蟲劑、食物添加劑、藥品等其他有機化合物。雖然這些行業提高人類生活品質，但也直接危害人們的健康與環境生態的破壞 [7]。

為了有效降解水中有機污染物，過去已使用傳統處理方法如沉澱法、混凝-絮凝、吸附法和離子交換等方式 [4, 9, 12,

16]，有效地去除廢水中的有機污染物質，但這些方法仍有污泥形成率高、程序複雜及成本高等缺點，故已有許多研究應用高級氧化程序 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 來降解水體中的有機污染物。在 AOPs 方法中，光催化技術係將光能轉化為高能量電荷載體，誘導吸附在光觸媒材料上的分子進行氧化還原反應，有效將難降解的有機污染物分解成無害的或低毒性化合物，具有低成本、高效率、可持續性及廣泛應用性等特點 [8]。

二氧化鈦光觸媒材料因成本低、無毒性、高穩定性與高光催化活性等優點，已成為半導體中最常被使用的光觸媒材料 [13]。二氧化鈦光觸媒催化原理是透過適當能量光源的照射下，使光觸媒材料表面價電帶之電子躍遷至傳導帶，而原本價電帶之空缺會產生帶正電之電洞，電洞與水分子或氫氧根離子反應生成強氧化力的氫氧自由基氧化劑，進而催化降解有機污染物質。然而，二氧化鈦能隙介於 3.08~3.2 eV

之間，需於紫外光 ($\lambda=365\sim380\text{ nm}$) 範圍照射下才具有光催化活性，但紫外光約佔太陽光能中之 3~5%，其餘的 95% 之太陽光能則無法被二氧化鈦利用 [2]。另一方面，因二氧化鈦寬能隙之特點，激發後產生之電子與電洞對容易再復合，導致光催化效率降低。因此，為了延緩電子與電洞對的再結合與擴展對可見光的吸收範圍，已有研究摻雜非金屬對二氧化鈦進行改質。近年來，碳基材如氧化石墨烯已受到廣泛的關注。氧化石墨烯是一種含有 sp^2 混成碳原子的二維蜂窩狀結構，其獨特的物化特性如化學及熱穩定性、高電子遷移率、高比表面積、低電阻等優點，故使用於各個領域 [1]。有研究使用溶膠凝膠法製備不同含量氧化石墨烯的複合材料，其結果顯示添加 5% 氧化石墨烯片具有最高的光催化活性 [17]；另有學者使用熱處理將氧化石墨烯與商業型 TiO_2 合成，結果顯示 10% GO 獲得較高的光催化效率 [18]。

有鑑於此，本研究冀望透過水熱法將不同種類及添加比例氧化石墨烯與二氧化鈦光觸媒進行合成，以抑制電子與電洞對再復合、降低能隙使吸收範圍擴展至可見光區及增加光觸媒之吸附能力，進而提升整體光催化效率。同時，製備後之二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料將進行一系列之表面特性分析，以探討氧化石墨烯添加後對二氧化鈦光觸媒表面特性之變化。最後，將改質後之二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料應用於亞甲基藍染料廢水進行不同光源之光催化測試，並將光催化數據進行反應動力模擬，以獲得改質二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料降解有機污染物之降解效率及反應速率。

二、材料與方法

本研究利用不同種類氧化石墨烯進行二氧化鈦光觸媒之改質試驗，過程中並探討不同添加比例氧化石墨烯對二氧化鈦表面特性之影響。複合光觸媒材料製備完成後將進行一系列之特性分析，最後進行染料廢水之光降解試驗。氧化石墨烯改質主要目的為改善二氧化鈦光觸媒表面結構，進而提升對染料廢水之光催化效率。

(一) 改質光觸媒材料製備過程

本研究應用兩種不同結構與尺寸之商業型氧化石墨烯，藉由水熱法進行二氧化鈦光觸媒材料改質。表 1 為本研究二氧化鈦及氧化石墨烯製備材料之基本特性。其中，二氧化鈦為商業 Degussa P25，GOA 為商業 A 型-氧化石墨烯，GOB

表 1. 改質光觸媒材料之基本特性及來源

種類	晶粒尺寸(D)	比表面積	晶相	來源
二氧化鈦 (P25)	20 nm	50 m ² /g	20% 金紅石 80% 銳鈦礦	Degussa
A 型-氧化石墨烯 (GOA)	50~100 nm	741 m ² /g	-	鍊鑽科技
B 型-氧化石墨烯 (GOB)	2~5 μm	700 m ² /g	-	鍊鑽科技

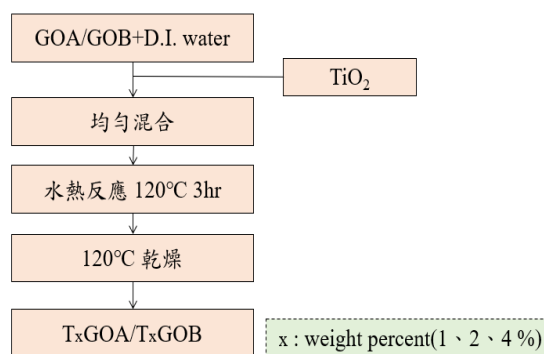


圖 1. 改質二氧化鈦光觸媒製備流程

為商業 B 型-氧化石墨烯。GOA 是屬於結晶度低且高比表面積 (741 m²/g) 之奈米片狀材料 (約 50 nm~100 nm)，GOB 則屬於結晶度高且高比表面積 (700 m²/g) 之微米片狀材料 (約 2~5 μm)。

實驗開始，秤取 GOA 氧化石墨烯所需重量 (1wt%) 加入燒杯中，再加入 20 mL 的去離子水，並秤取 3 g 二氧化鈦加入至上述溶液中，並利用超音波震盪 (型號：Power sonic 420) 使 GOA 及二氧化鈦粉體均勻分散；接著，將混合溶液放入鐵氟龍罐中 (SUS-304 材質)，於溫度 120°C 下水熱反應 3 hr，反應完成後將樣品烘乾，即可獲得氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒複合材料 (以 TxGOA 表示，x：重量百分比)。本研究改質二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料製備過程如圖 1 所示。此外，以 GOB 氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒可依照上述方法進行製備，以 TxGOB 表示。

(二) 觸媒表面特性分析

將製備完成之二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料進行各種儀器檢測及分析。以場發射型掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM, SM-6700F, JEOL) 與穿透式電子顯微鏡 (TEM, JEOL JEM-3010) 觀察氧化石墨烯改質二氧化鈦之表面結構與型態；X-ray 繞射分析儀 (XRD, RINT-2200H, Rigaku, $2\theta = 5\sim80^\circ$) 進行光觸媒材料晶相的分析；傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR, Nicolet Avatar-380 FTIR) 觀察氧化石墨烯

的官能基及其與二氧化鈦之間鍵結關係；利用紫外可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer, U-2900, HITACHI) 分析樣品之光吸收範圍並估算其材料能隙。

於本研究中，將改質的二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒經由積分球紫外-可見光光譜儀檢測分析，即可獲得樣品的光吸收範圍，再利用最大吸收波長與 Planck's 方程式 (式 1) 計算各種改質光觸媒材料之能隙 [3]。

$$E_g = hc / (\lambda) \approx 1240 / (\lambda) (nm) \quad (1)$$

E_g : 能隙 (eV)

h : Planck's 常數 (4.13×10^{-15} eV·s)

c : 光速 (3×10^8 m/s)

λ : 吸收波長 (nm)

(三) 染料廢水之光催化降解

為了釐清氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒材料之光催化效率，本研究以亞甲基藍 (Methylene Blue (MB), $C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot xH_2O$, 純度 99%, 製造商: 和光純藥) 作為目標污染物進行測試。於進行光降解試驗時，首先配製濃度 15 mg/L 亞甲基藍染料廢水，並量取 500 mL 的亞甲基藍染料廢水及加入 0.5 g 之改質光觸媒 (固液比 1 g/L) 後置於光催化反應裝置中，如圖 2 所示，接著打開光源進行光降解試驗。本研究光源分為紫外光及可見光兩種，每一種各 4 支，紫外光波長為 365 nm (廠牌: 旭光牌日光燈, 功率: 10 W), 另可見光波長則大於 400 nm (廠牌: KARD, 功率: 13 W)。光催化降解試驗中以每間隔 10 分鐘進行採樣，總反應時間為 1 hr。採集後之水樣放置於離心機 (CN-1050, HSIANGTAI) 6,000 rpm 轉速 20 分鐘進行固液分離，再取



圖 2. 染料降解之實驗裝置

上澄液進行吸收值的測定。最後，水樣利用紫外光-可見光光譜儀測量亞甲基藍染料廢水在波長 664 nm 的吸光值，並利用吸光值代入線性方程式得到濃度變化。

三、結果與討論

本研究應用水熱法將氧化石墨烯與二氧化鈦光觸媒進行改質，探討不同種類氧化石墨烯及添加比例對二氧化鈦觸媒表面特性之影響，透過各種貴重儀器檢測及分析瞭解二氧化鈦改質後觸媒表面性質之變化。最後，將改質的二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料進行染料廢水降解試驗，以證實本研究改質光觸媒材料提升染料降解效率之可行性。

(一) 光觸媒材料表面形貌及光吸收性能

本研究利用各種不同型態之氧化石墨烯對二氧化鈦進行改質，分別利用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 與穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察不同種類氧化石墨烯的表面結構與型態。圖 3 為 GOA、GOB 及二氧化鈦之 FE-SEM 圖。從圖 3 (a) 觀察得知，GOA 為顆粒狀多孔結構，其主要推測原因為 GOA 由石墨氧化成為氧化石墨烯，因氧化過程導致表面產生缺陷、粗糙與多孔現象，且 GOA 比表面積為 $741 \text{ m}^2/\text{g}$ ，表示 GOA 屬於高吸附性的多孔性材料。另外，從圖 3 (b) 觀察得知，GOB 氧化石墨烯樣品有部分皺摺的型態，且平面有向內彎曲的弧度，因弧度造成較難辨別出充滿皺摺邊緣與石墨片邊緣的邊界。圖 3 (c) 可清楚觀察到二氧化鈦結構為奈米顆粒型態，顆粒間有相互堆疊情形，導致有些許空隙產生，觀察顆粒大小約為 20 nm 左右。

同時，藉由 TEM 觀察 GOA、GOB 及二氧化鈦之形貌 (如圖 4 所示)，可發現到 GOA 氧化石墨烯層與層之間的堆疊，並且有部分區域有皺摺的現象，比對其顆粒尺寸約為 50 nm，GOB 氧化石墨烯呈絲狀結構且亦出現部分皺摺型態。至於二氧化鈦與 FESEM 觀察結果相似，為圓形奈米級顆粒。由於 GOA 及 GOB 皆為商業型氧化石墨烯材料，推測可能因製程緣故導致其表面結構上之差異。此外，奈米級顆粒及孔隙結構之 GOA 氧化石墨烯與二氧化鈦光觸媒合成後，將有利於污染物吸附及於表面生成強氧化力之氫氧自由基，提升污染物之催化效率。

圖 5 為添加 4% 比例 GOA 及 GOB 氧化石墨烯進行二氧化鈦改質之表面形貌圖。相較於 GOA 氧化石墨烯表面形貌，於複合光觸媒材料 T4GOA 表面並未觀察到 GOA 氧化石墨烯的存在，其可能原因推測為本研究所添加之 GOA 量

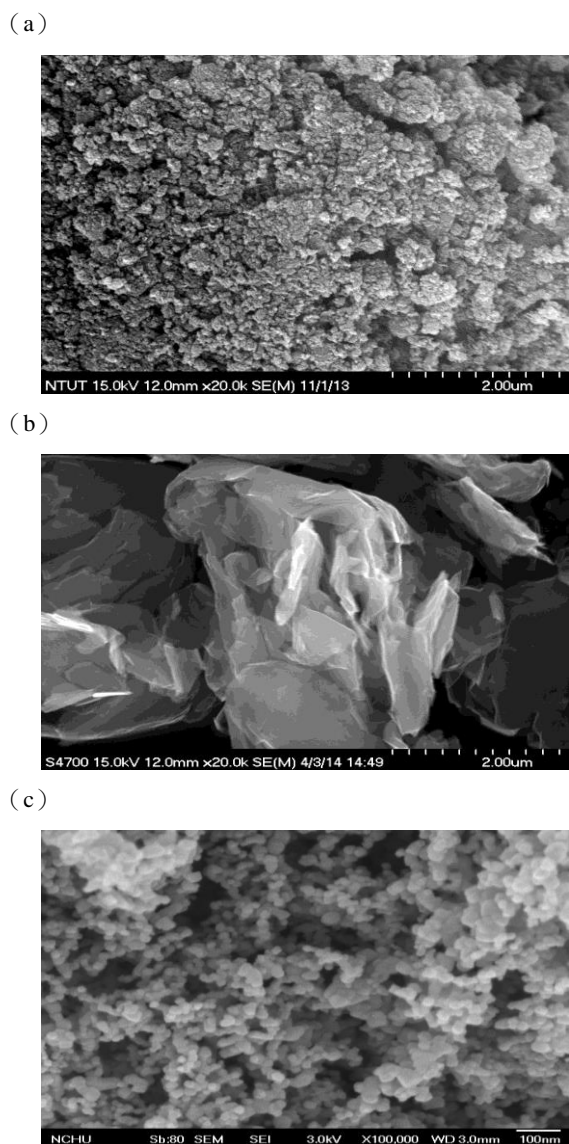


圖 3. FE-SEM 表面形貌圖 (a) GOA, (b) GOB, (c) TiO₂

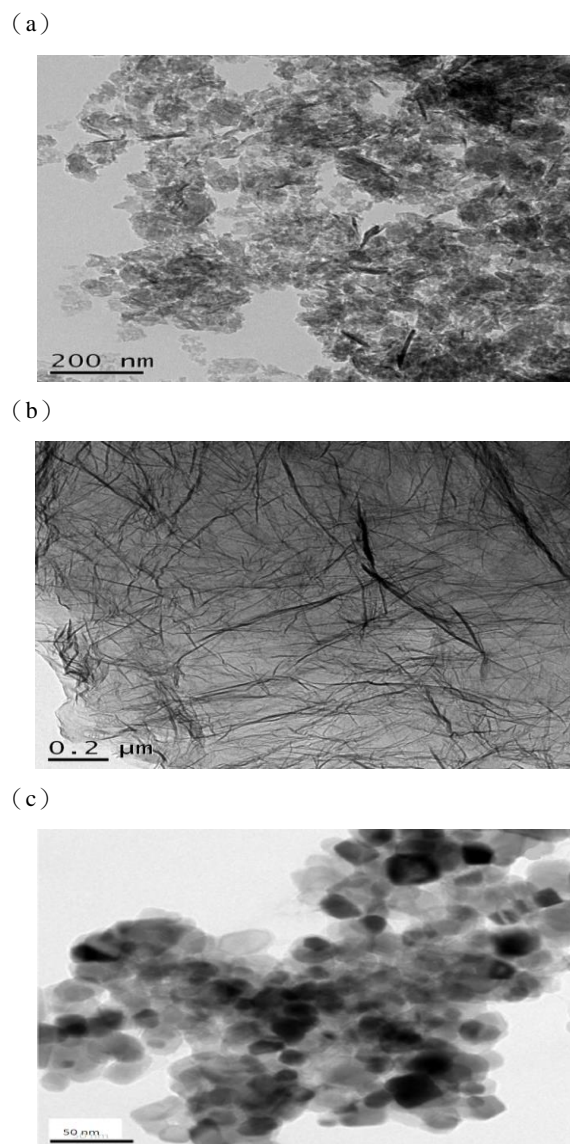


圖 4. TEM 表面形貌圖 (a) GOA, (b) GOB, (c) TiO₂

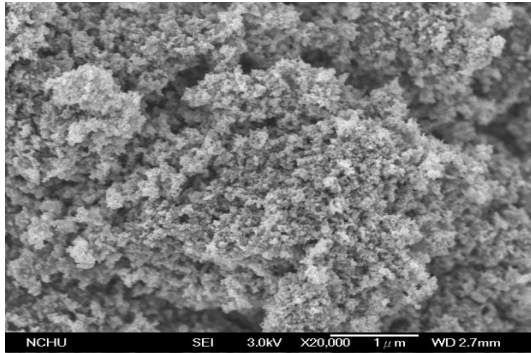
遠少於二氧化鈦含量，導致二氧化鈦覆蓋 GOA 氧化石墨烯表面，故僅發現二氧化鈦顆粒；其次因 GOA 氧化石墨烯與二氧化鈦表面結構類似，導致無法明顯觀察出兩者的差異。另外，觀察圖中發現二氧化鈦顆粒有較明顯的團聚現象產生。至於其他添加比例 GOA 氧化石墨烯對二氧化鈦改質之形貌並無明顯差異。

圖 5 (b) 為添加 4% 比例 GOB 氧化石墨烯進行二氧化鈦改質之表面形貌。由於 GOB 氧化石墨烯片狀結構與二氧化鈦顆粒結構大不相同，當改質後之 T4GOB 光觸媒複合材料，大部分二氧化鈦顆粒附著於 GOB 氧化石墨烯表面，僅出現部分 GOB 之片狀結構。從此觀察結果可以證實，本研究添加氧化石墨烯與二氧化鈦已成功改質複合。

圖 6 為利用 X-ray 繞射儀 (XRD) 鑑定未改質二氧化鈦光觸媒之晶相型態。經由 JCPDS 資料庫比對結果，二氧化鈦銳鈦礦相之特徵峰出現於 25.3°、36.9°、37.8°、38.6°、48° 及 53.9° 等多個峰值，金紅石相特徵峰於 27.38° 的位置出現。本研究將 XRD 分析較強特徵峰 25.3° (對應銳鈦礦 101 面) 及 27.38° (對應金紅石 110 面) 之積分強度，透過 (式 2) 與 (式 3) 計算即能獲得二氧化鈦銳鈦礦相與金紅石相之含量 [6]。本研究二氧化鈦光觸媒經由計算後其銳鈦礦相為 78%，金紅石相為 22%，其實驗結果與理論值相近。

$$W_A = \frac{K_A I_A}{(K_A I_A + I_R)} \quad (2)$$

(a)



(b)

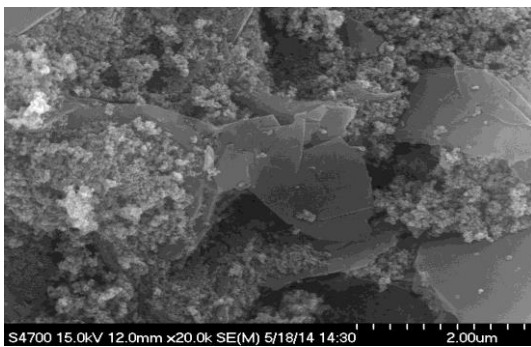


圖 5. 二氧化鈦/氧化石墨烯表面形貌 (a) T4GOA, (b) T4GOB

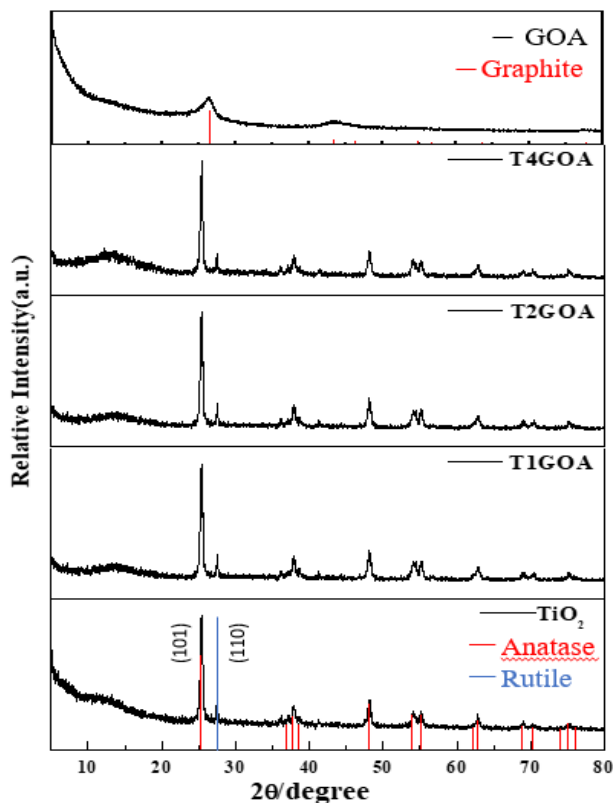


圖 6. 不同比例 GOA 改質二氧化鈦之 XRD 圖譜

$$W_R = I_R / (K_A I_A + I_R) \quad (3)$$

K_A : 0.886

W_A 及 W_R : 銳鈦礦與金紅石之莫耳分率

I_A 和 I_R : 銳鈦礦 (101) 和金紅石 (110) 之積分強度

進一步觀察不同添加比例 GOA 改質二氧化鈦光觸媒複合材料之 XRD 圖譜。從圖觀察得知，不同添加比例 T1GOA、T2GOA 及 T4GOA 光觸媒複合材料與改質前二氧化鈦的 XRD 圖譜是相似的。改質後之光觸媒複合材料並沒有含碳的峰值，其推測是因為 GOA 氧化石墨烯屬於結晶度低且缺陷多的結構特徵。此外，以 GOB 改質二氧化鈦之晶相結構與 GOA 改質有相同的分析結果（結果未顯示），同樣以銳鈦礦相及金紅石相為主要晶型。故從分析結果證實，本研究添加不同比例氧化石墨烯並不會改變原本二氧化鈦光觸媒之晶體結構。

圖 7 是以不同比例 GOA 及 GOB 氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒複合材料之 FTIR 圖譜。首先，觀察二氧化鈦光觸媒，於波長 690 cm^{-1} 的位置出現 Ti-O-Ti 鍵結，其可證實為二氧化鈦，且在 $3,000\sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 之間出現寬且大的特徵峰，此波峰為 -OH 伸縮振動，顯示二氧化鈦表面產生 -OH 官能基。接著，觀察不同比例 GOA 氧化石墨烯改質光觸媒複合材料官能基與化學鍵結發現，同樣在 $3,000\sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 的位置出現 -OH 伸縮振動官能基及 690 cm^{-1} 位置出現 Ti-O-Ti 鍵結，另也包括位於波長 798 cm^{-1} 的 Ti-O-C 鍵結[15]。由於 Ti-O-C 與 Ti-O-Ti 的波峰重疊，造成在 1000 cm^{-1} 以下的波峰有變寬的現象；同時，大約於 1600 cm^{-1} 的位置出現特徵波峰，此波峰為氧化石墨烯之骨架振動[10]。從以上官能基可證實氧化石墨烯與二氧化鈦之間具有相對應之化學鍵結。

另外，於不同比例 GOB 氧化石墨烯改質光觸媒複合材料官能基部分，大部分檢測結果與 GOA 氧化石墨烯改質光觸媒相近，惟有在 $2,350 \text{ cm}^{-1}$ 的位置出現額外的 C=O 鍵結。

本研究使用的二氧化鈦光觸媒之吸收波長大部分落在紫外光區，可見光之吸收值相對較少，其表示二氧化鈦需要在紫外光下才能使電子從價電帶被激發至傳導帶，針對污染物進行氧化還原反應。本研究於不同氧化石墨烯及添加比例改質二氧化鈦光觸媒複合材料之 UV-Vis 光譜如圖 8 所示。結果顯示，添加 GOA 及 GOB 氧化石墨烯光觸媒複合材料，除了可吸收紫外光之光譜外，其吸收範圍已擴展至可見光區 ($400\sim 750 \text{ nm}$)，且可見光吸收值隨添加比例有提升趨勢。

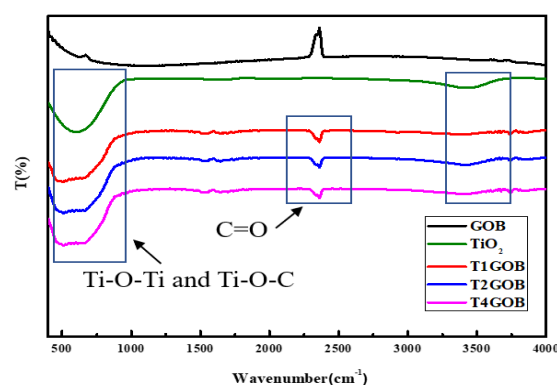
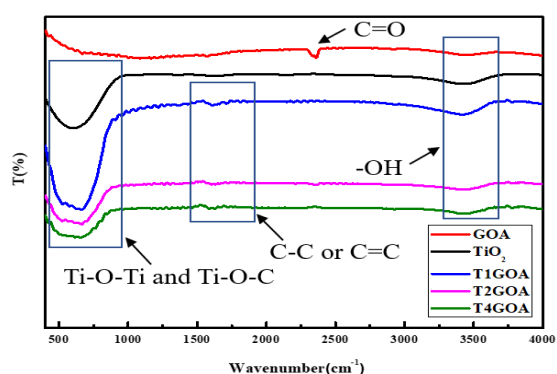
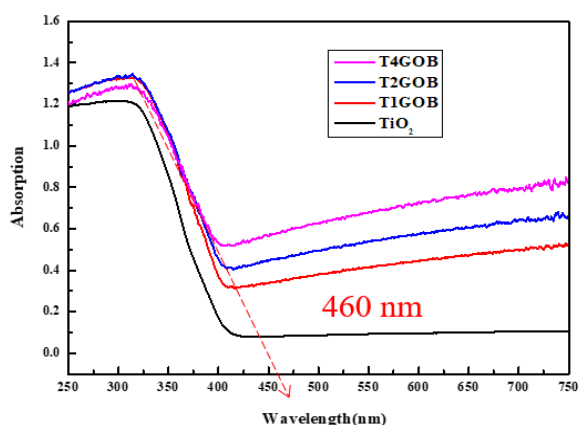
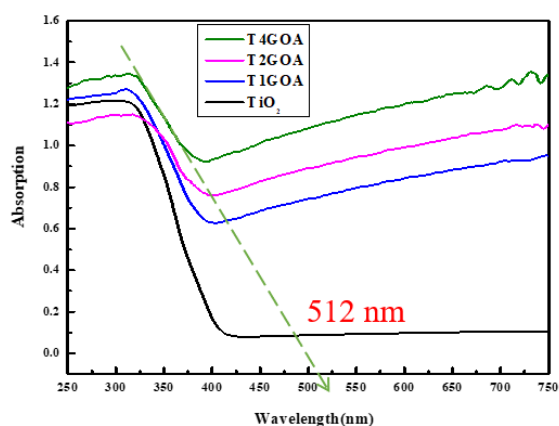
圖 7. 不同氧化石墨烯及比例改質 TiO₂ 之 FTIR 圖譜圖 8. 不同氧化石墨烯及比例改質 TiO₂ 之 UV-Vis 圖譜

表 2. 不同氧化石墨烯改質二氧化鈦之能隙表

種類	比例	能隙
A 型-氧化石墨烯 (GOA)	T1GOA	2.66 eV
	T2GOA	2.47 eV
	T4GOA	2.42 eV
B 型-氧化石墨烯 (GOB)	T1GOB	2.83 eV
	T2GOB	2.80 eV
	T4GOB	2.70 eV

將 UV-Vis 光譜作切線求得波長後，再帶入 Planck's 方程式 (式 1) 計算得知，其改質後 GOA 及 GOB 氧化石墨烯光觸媒複合材料之能隙介於 2.42~2.83 eV 之間，相較於改質前二氧化鈦 3.08 eV 已有顯著降低現象，其計算結果彙整於表 2。

(二) 染料廢水降解效率

為了證實氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒複合材料提升染料廢水之降解效率，以 15 mg/L 亞甲基藍染料廢水進行測試，其光催化效率如圖 9 所示。從圖可以發現，添加 GOA 氧化石墨烯之 T1GOA、T2GOA 與 T4GOA 光觸媒複合材料在紫外光照射下，其染料降解效率皆高於未改質二氧化鈦光觸媒材料，特別是當應用 T2GOA 與 T4GOA 光觸媒複合材料時，僅需要 30 分鐘時間下即能達到 100% 的降解效率，大幅縮短反應時間；相對地，經過 1 小時紫外光照射下，未改質二氧化鈦降解效率仍未達 100%，最後達到 92% 降解效率。另外，觀察不同添加比例 GOA 發現，在降解初期染料降解效率隨著添加比例而提升，T4GOA 於反應時間 10 分鐘下即可達到約 80% 降解效率，高於 T2GOA 的 66% 及 T1GOA 的 48%，爾後在反應時間 40 分鐘後降解效率則趨於相近。

同時，觀察添加 GOB 氧化石墨烯之 T1GOB、T2GOB 與 T4GOB 光觸媒複合材料降解效率得知，在紫外光照射下 60 分鐘後，T2GOB 與 T4GOB 光觸媒複合材料降解效率及反應速率皆高於未改質二氧化鈦光觸媒材料；其中，最佳降解效率為 T4GOB 光觸媒複合材料，可於 50 分鐘的紫外光催化下達到 100% 的降解效率。另外，可以發現當添加 GOB 氧化石墨烯比例太低時，其降解率與反應速率與未改質二氧化鈦光觸媒材料十分相近。因此，從以上降解效率可以得知，當添加足夠比例氧化石墨烯時，對染料降解效率可有效提升，特別以添加 4% 氧化石墨烯為最佳比例。

本研究以 GOA 及 GOB 改質二氧化鈦光觸媒複合材料，其結果證實氧化石墨烯改質二氧化鈦可以有效降低光觸媒材料之電子與電洞對的重組，有利於電洞與水分子 (或氫氧根離子) 反應生成強氧化力的氫氧自由基，提升染料降解效率；另外，從 GOA 氧化石墨烯改質的二氧化鈦光觸媒複

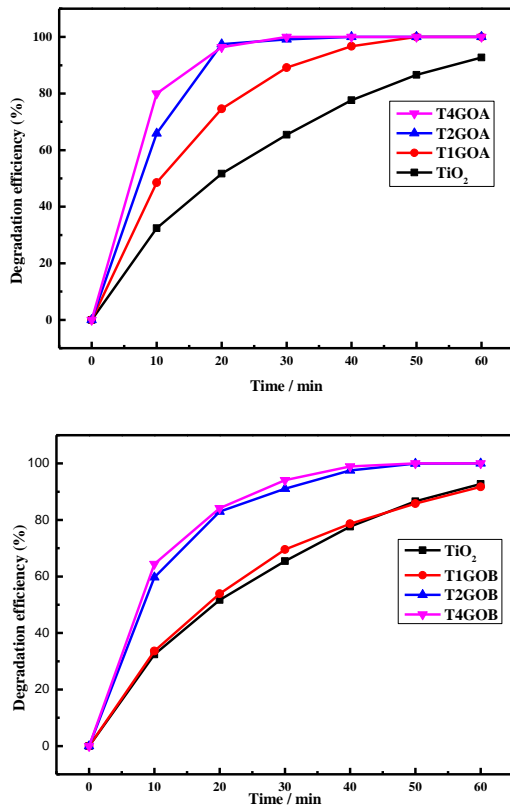


圖 9. 二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒紫外光光催化效率

合材料之 UV-Vis 光譜得知，固定波長於 365 nm 下的光吸收強度高於未改質二氧化鈦；此光吸收強度提升將有助於光觸媒表面之氧化還原反應發生，促進光催化之效能。同時，GOA 氧化石墨烯之高比表面積多孔隙結構，亦可提升光觸媒複合材料之活性位點，提升整體染料廢水之光催化效率。本研究二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料對於可見光吸收強度已大幅提升，因此本試驗於可見光光源 60 分鐘照射下，觀察對染料廢水之光催化效率。圖 10 為氧化石墨烯改質光觸媒複合材料於可見光照射下之降解效率。從圖可以發現，二氧化鈦光觸媒的降解效率為 13%，另 GOA 氧化石墨烯改質的 T1GOA、T2GOA 與 T4GOA 光觸媒複合材料降解效率分別為 19%、32%與 48%，所有 GOA 改質二氧化鈦光觸媒複合材料光降解效率皆高於未改質二氧化鈦光觸媒，其中又以 T4GOA 光觸媒複合材料的光催化效率最佳，且降解效率隨著氧化石墨烯添加比例而提升，此部分與紫外光照射下有同樣的趨勢。至於 GOB 改質二氧化鈦光觸媒複合材料降解，其 T1GOB、T2GOB 與 T4GOB 光觸媒複合材料在可見光下的降解效率分別為 15%、15%與 16%，三個添加比例未有明顯差異，且與未改質二氧化鈦效率相近。

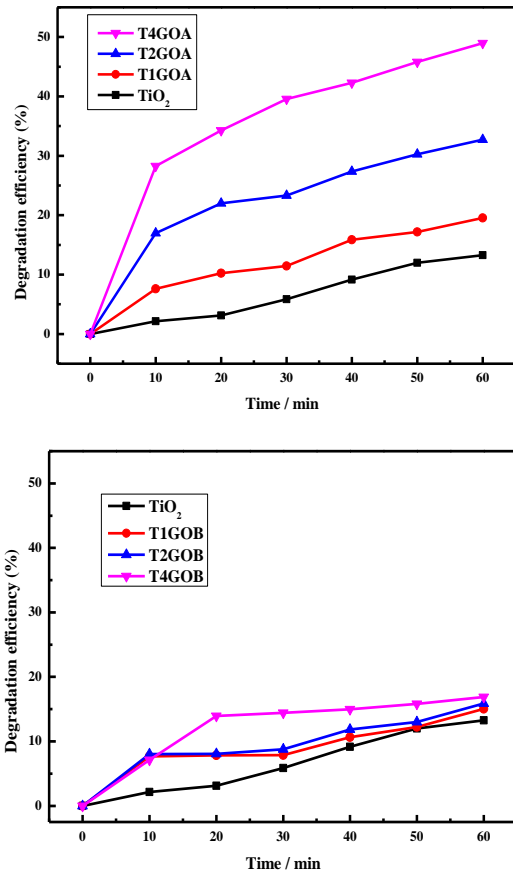


圖 10. 二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒可見光光催化效率

從紫外光與可見光改質光觸媒複合材料之光催化效率發現，無論於紫外光或可見光照射下，以 GOA 改質的二氧化鈦光觸媒複合材料皆具有較佳的染料降解效率。在紫外光 30 分鐘時間下即能達到 MB 染料 100% 的去除，可縮短 2 倍的反應時間；另在可見光照射下最高可達到 48% 染料去除，且降解效率皆高於未改質二氧化鈦光觸媒材料。

在單一物種光催化反應程序下，本研究亞甲基藍染料分解反應呈現擬一階反應動力關係，故以下列動力方程式計算其反應速率常數 [14]。

$$\ln [C_e/C_0] = -kt \quad (4)$$

C_e ：時間 t 之染料濃度 (mg/L)

C_0 ：初始染料濃度 (mg/L)

t ：光催化時間 (min)

k ：反應速率常數 (min^{-1})

二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料於濃度為 15 mg/L 的亞甲基藍染料廢水中，分別於紫外光與可見光下進行光催化 60 分鐘。將二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料之紫外光降解效率代入(式 4)中，即可計算出其反應速率常數，並將光觸媒複合材料於紫外光照射 60 分鐘後之光催化效率也一併列於表 3 中。由表 3 中之光觸媒複合材料比較發現，GOA 改質二氧化鈦光觸媒複合材料於 60 分鐘下的降解效率皆達到 100%，且速率常數皆高於未改質二氧化鈦光觸媒。光觸媒複合材料於紫外光下之反應動力分析，其 R 值代表對擬一階反應的線性回歸程度。於紫外光下所有二氧化鈦/氧化石墨烯光觸媒複合材料 R 值皆於 0.98 以上，表示本研究光觸媒複合材料符合擬一階反應動力。另從反應速率常數中發現，T4GOA 光觸媒複合材料具有最大的反應速率，其速率常數為 $1.693 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ，顯示 T4GOA 具有最佳之光催化效率。相較於其他文獻以聚苯胺鎂(IV)矽磷酸鹽(Polyaniline zirconium(IV) silicophosphate, PANI-ZSP)之奈米複合材料降解 MB 染料 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) [5]及 Co_3O_4 奈米薄膜光催化降解 MB 染料 ($9.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) [11]之研究，本研究研發之光觸媒複合材料具有降解環境污染物之潛力。

四、結論與建議

根據本研究之試驗結果，可獲得以下之結論：

1. 從 FE-SEM 與 TEM 形貌觀察證實，本研究透過水熱法已成功將片狀結構氧化石墨烯與顆粒狀結構二氧化鈦光觸媒改質完成。
2. 根據 XRD 晶型分析結果得知，不同種類及添加比例之氧化石墨烯對於二氧化鈦光觸媒晶相不會產生變化，仍以銳鈦礦相與金紅石相存在。
3. 經由 FTIR 分析光觸媒複合材料得知，氧化石墨烯改質後可產生相對應之官能基，顯示氧化石墨烯有效改質二氧化碳光觸媒；光觸媒複合材料之能隙已從改質前二氧化鈦 3.08 eV 降至 2.42~2.83 eV 之間。
4. T4GOA 光觸媒複合材料於 30 分鐘紫外光催化反應下，染料廢水之降解效率可達到 100%，可縮短 2 倍反應時間，且提升未改質二氧化鈦約 38% 降解效率。
5. 於可見光 60 分鐘光催化下，T4GOA 光觸媒複合材料可達到 48% 降解效率，相較於未改質二氧化鈦光觸媒 13%，約可提升 35% 染料降解效率。

表 3. 光觸媒複合材料於紫外光下之反應常數及降解效率

種類	反應常數 (min^{-1})	降解效率
TiO ₂	4.506×10^{-2}	92.74%
T1GOA	8.378×10^{-2}	100%
T2GOA	1.664×10^{-1}	100%
T4GOA	1.693×10^{-1}	100%
T1GOB	4.042×10^{-2}	91.7%
T2GOB	1.438×10^{-1}	100%
T4GOB	1.085×10^{-1}	100%

6. T4GOA 氧化石墨烯改質光觸媒複合材料具有最大的反應速率常數 $1.693 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ，相較於未改質二氧化鈦 $4.506 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 已顯著提升。證實本研究以氧化石墨烯改質二氧化鈦光觸媒提升染料降解效率之可行性。

參考文獻

1. Adel, M., M. A. Ahmed, M. A. Elabiad and A. A. Mohamed (2022) Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100719.
2. Almquist, C. B and P. Biswas (2002) Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212(2), 145-156.
3. Connors, K. A. (2014) The phenomenological theory of solvent effects in mixed solvent systems, in *Handbook of Solvents* (2nd Ed.), 1, 467-490.
4. Feng, Y., S. Yang, L. Xia, Z. Wang, N. Suo, H. Chen, Y. Long, B. Zhou and Y. Yu (2019) Ion exchange membrane optimized light-driven photoelectrochemical unit for efficiency simultaneous organic degradation and metal recovery from the mine wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 562-570.
5. Gupta, V. K., D. Pathania, N. C. Kothiyal and G. Sharma (2014) Polyaniline zirconium (IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water. *Journal of Molecular Liquids*, 190, 139-145.
6. He, Z., Q. Cai, H. Fang, G. Situ, J. Qiu, S. Song and J. Chen (2013) Photocatalytic activity of TiO₂ containing anatase nanoparticles and rutile nanoflower structure consisting of nanorods. *Journal of Environmental Sciences*, 25(12), 2460-2468.
7. Liu, S. (2013) Graphene oxide & graphene based catalysts in photochemical reactions. School of Chemical and

- Petroleum Engineering, Department of Chemical Engineering, Degree of Master, Australia.
8. Mahmoodi, M., E. Rafiee and S. Eavani (2022) Photocatalytic removal of toxic dyes, liquorice and tetracycline wastewaters by a mesoporous photocatalyst under irradiation of different lamps and sunlight. *Journal of Environmental Management*, 313, 115023.
 9. Qiu, B., Q. Shao, J. Shi, C. Yang and H. Chu (2022) Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Separation and Purification Technology*, 300, 121925.
 10. Rajeshwar, K., M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul and R. Krishnan-Ayer (2008) Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air and Aqueous Media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(4), 171-192.
 11. Ravi Dhas, C., R. Venkatesh, D. David Kirubakaran, J. Princy Merlin, B. Subramanian and A. Moses Ezhil Raj (2017) Electrochemical sensing of glucose and photocatalytic performance of porous Co_3O_4 films by nebulizer spray technique. *Materials Chemistry and Physics*, 186, 561-573.
 12. Reif, D., L. Weisz, K. Kobsik, H. Schaar, E. Saracevic, J. Krampe and N. Kreuzinger (2023) Adsorption/precipitation prototype agent for simultaneous removal of phosphorus and organic micropollutants from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110117.
 13. Rocha, O. R. S. da., R. F. Dantas, M. M. M. B. Duarte, M. M. L. Duarte and V. L. d. Silva (2010) Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 80-85.
 14. Singh, S. K. C. Barick and D. Bahadur (2013) Fe_3O_4 embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 3325-3333.
 15. Williams, G., B. Seger and P. V. Kamat (2008) TiO_2 -graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *American Chemical Society*, 2(7), 1487-1491.
 16. Zhang, H., H. Lin. Q. Li. C. Cheng. H. Shen. Z. Zhang. Z. Zhang and H. Wang (2021) Removal of refractory organics in wastewater by coagulation/flocculation with green chlorine-free coagulants. *Science of The Total Environment*, 787, 147654.
 17. Zhang, H., X. Lv. Y. Li. Y. Wang and J. Li (2010) P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *American Chemical Society*, 4(1), 380-386.
 18. Zhang, Y and C. Pan (2011) TiO_2 /graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. *Journal of Materials Science*, 46(8), 2622-2626.

收件：112.07.18 修正：112.08.01 接受 112.08.21