



行政院環境保護署

110年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯

污染物之研究

期末報告(定稿)

- 主辦單位 :  行政院環境保護署
- 專案執行單位 : 中山大學／環境工程研究所
- 專案主持人 : 彭彥彬 副教授
- 專案執行期間 : 110年3月1日起至
 111年2月28日止

中華民國 111 年 2 月 印製





行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

申請計畫書 期中報告 **審查意見回覆對照表**
修正計畫書 期末報告

計畫年度	110年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：彭彥彬 NO：	
計畫名稱	新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 地下水整治與廢水處理概念不同，地下水是量大、濃度低，抽取與回灌工程主導可行性，在研究目標中必須考量將來實施的技術可行性，而僅非方法有效。		謝謝委員寶貴建議。本研究現階段尚屬研究型專案(TRL3)，探討新穎光電化學降解 TCE 方法之最佳參數，後續計畫成果會依照委員寶貴建議，以模擬實場地下水(體積大、濃度低並探討濁度影響)進行應用條件之探討(請參見研究步驟四)。	
委員二： 應具可行性。		謝謝委員指教。	
委員三： 一、主持人與計畫執行團隊 1. 主持人(協同主持人)與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。 2. 主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫。 二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義 1. 本專案計畫對國內地下水污染整治工作的發展具有潛在貢獻。 2. 本計畫書撰寫具體，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。 3. 本計畫的成果的實場應用性，建議多加		一、感謝委員的肯定與鼓勵。 二、敝團隊再次感謝委員對本專案計畫的肯定，委員所提出的寶貴意見請見以下回覆： 1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 本研究現階段尚屬研究型專案(TRL3)，探討新穎光電化學降解 TCE 方法之最佳參數，後續計畫成果會依照委員寶貴建議，以模擬實場地下水(體積大、濃度低並探討濁度影響)進行應用條件之探討(請參見研究步驟四)。 4. 謝謝委員建議，本研究將依照委員建議，增加實驗討論濁度對不同方法下(光催化、電化學方法及光電化學方法)，Fe-TNAs 對 TCE 降解之影響。 5. 謝謝委員建議，本研究將進一步探討成本效益，並與其他整治工	



<p>討論。</p> <p>4. 建議說明本計畫成果實務應用條件。(例如: P&T 抽水後水中濁度的影響...等等) (原計畫書中說明: “...以方波伏安法合成可見光催化之鐵修飾二氧化鈦奈米管陣列(Fe-TNAs)，並應用於光電化學系統(Photoelectrochemical (PEC) system)... 探討在不同方法下(光催化、電化學方法及光電化學方法)，Fe-TNAs 對 TCE 降解之影響...”)</p> <p>5. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境及該情境下與其他可行整治工法的成本效益比較。</p> <p>初期計畫構想書的意見已說明。</p>	<p>法比較。請參見步驟八。</p>
<p>委員四：</p> <p>1. 符合優先徵求主題。</p> <p>2. 鐵會被氧化或還原，建議評估鐵顆粒或氧化鐵是否會存在於處理後的水中，若有出現然後再打回井內，會造成井篩的堵塞，宜考量之。</p>	<p>謝謝委員寶貴意見。本研究使用 Fe-TNAs 作為光電極，進行光電化學方法降解 TCE，其中鐵可穩固的負載在 TNAs 上，且鐵之粒徑為奈米尺寸，不至於造成井篩堵塞。本研究後續會針對光電化學反應後的 Fe-TNAs 進行表面鑑定分析，研究 Fe 在光電化學降解 TCE 過程中是否會被氧化或被還原。</p>
<p>委員五：</p> <p>建議研究步伐加速進行，期待1年後提出模場型研究計畫。現地操作之可行性，已納入今年計畫進行，可予肯定。</p>	<p>敝團隊非常感謝委員的鼓勵，會努力於今年專案完成後提出模場型研究計畫。</p>
<p>委員六：</p> <p>電極在自然環境中的耐用度問題亦應評估。</p>	<p>謝謝委員寶貴意見。將依照委員建議，在自然環境條件下，進行光電化學降解 TCE 之批次重複實驗，評估 Fe-TNAs 的穩定性及耐用度。</p>



<p>委員七： 研究目標與方法可再強化實場應用性。</p>	<p>謝謝委員寶貴建議。本研究現階段尚屬研究型專案(TRL3)，探討新穎光電化學降解 TCE 方法之最佳參數，後續計畫成果會依照委員寶貴建議，以模擬實場地下水(體積大、濃度低並探討濁度影響)進行應用條件之探討(請參見研究步驟四)。</p>
<p>委員八： TRL 符合徵求主題，期待 TRL4之成果。</p>	<p>敝團隊非常感謝委員的鼓勵，會努力於今年專案完成後提出 TRL4之 proposal。</p>
<p>委員九：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 專案基本資料表的貴重儀器使用含維護費、其它研究相關費用、行政管理費與經費細項不符，請再確認。 2. 人事費用： <ol style="list-style-type: none"> (1)考量預計計畫執行期程建議 p.37、38 以 編 列 11 個 月 為 上 限 。 (2)p.39 臨時工資計算合計有誤，請敘明每日工作時數(勞基法規定每日工作時數不得超過8小時)。 3. p.40(二)貴重儀器使用含維護費 <ol style="list-style-type: none"> (1)細項編列金額(120,000元)與經費總表金額(150,000元)不一致，請再確認。 (2)請分項敘明各儀器使用公告單價。 4. p.42(四)其它研究相關費用-未編列細項經費資料(0元)，與經費總表金額(20,000元)不一致。 5. p.43(五)雜項費用：報告書印刷編列上限建議為40本(300元/本)共12,000元、其他雜項費用以5,000元為限、碳粉匣以2 	<p>謝謝委員建議，相關經費問題皆已修正，請參閱經費表(p.37-p.44)及專案基本資料表。</p>



<p>個為上限，總價不得編列超過10,000元。</p> <p>p.43(六)行政管理費用 - 計算有誤</p> <p>(1)補充保費原編列4,558元，經計算後應為455.76(四捨五入為456元)。</p>	
<p>本署審查意見</p>	<p>計畫單位回覆</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

申請計畫書 期中報告 修正計畫書 期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	110年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：彭彥彬 NO：	
計畫名稱	新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <p>1. 期中報告目前已完成鐵附載二氧化鈦奈米管之合成及表面鑑定工作，未來是否能如計畫書所述，完成 TCE 之光電化學反應機制及相關經濟可行性與現地模場之試驗建議？宜有妥善之規劃與說明。</p> <p>2. 請補充說明含浸法浸漬之鐵含量，是否如預期吸附於奈米管陣列表面？除表面鑑定分析外，是否有量化數據？建議鐵之浸漬比例，應確認。</p> <p>3. 建議第四章研究方法，應清楚說明研究設備、執行步驟與實施方法，以利作為後續技術推動之參考依據。</p> <p>4. 期末報告建議宜將 TCE 反應降解之中間產物，以及可能之反應機制予以釐清與討論。</p>		<p>謝謝委員寶貴建議。</p> <p>1. 本研究計畫已執行至鐵附載奈米管陣列表面合成階段，並進行材料表面特性鑑定，將進行光電化學方式降解三氯乙烯。</p> <p>2. 本研究計畫以含浸合成方式負載鐵於二氧化鈦奈米管陣列表面，期中已對於 Fe-TNAs 進行 XPS 分析，鐵原子百分比最高為4.9%。</p> <p>3. 謝謝委員肯定與寶貴意見。</p> <p>4. 謝謝委員意見，期末報告將對於三氯乙烯反應光電化學方式降解機制進行釐清。</p>	
<p>委員二：</p> <p>1. 本研究計畫以方波伏安法合成鐵修飾二氧化鈦奈米管製成複合材料光電極，在光</p>		<p>1. 謝謝委員肯定與寶貴意見。</p> <p>2. 截至期中申請之經費已核銷4~8月人事費共計180,000元、耗材費共計202,909元、設備使用及維護費共計10,130元、雜項費用1,286元及管理費</p>	



<p>電化學系統中有效降解 TCE。國內外文獻探討尚稱完整，二氧化鈦奈米管陣列改質與合成資料蒐集完備，但含氯有機物降解方式應刪除氣提法(P.18)。4.4與4.5節複合材料合成方法之說明稍嫌簡略待補強。至期中，研究成果具體詳實，但並未評析與預定進度的差異，也未說明申請經費與自籌款使用情形，以及後續執行之具體內容。</p>	<p>85,430 元，共計 479,755 元，達成 51%。</p>
<p>委員三：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 文獻回顧寫得非常詳細，值得參考。 2. 計畫透過 Fe-TNAs 作為實驗中的工作電極，並透過光電化學系統執行三氯乙烯降解實驗。目前進度在鐵附載二氧化鈦奈米管陣列合成與表面鑑定實驗，還沒有做到以 Fe-TNAs 作為實驗中的工作電極，並透過光電化學系統執行三氯乙烯降解。 3. 工作進度均依據計畫進度進行中。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定與寶貴意見。 2. 目前已對於三氯乙烯進行光電化學降解實驗，實驗初步結果為以 Fe-TNAs-St-27 作為光電化學系統的電極時，其降解反應速率常數為 0.0804 min^{-1} 較 TNAs 反應速率常數 0.0373 min^{-1} 為高，可在 90 分鐘的反應時間，將 1 ppm 的三氯乙烯完全降解。 3. 謝謝委員肯定與寶貴意見。
<p>委員四：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫已成功製備二氧化鈦奈米管陣列，其對三氯乙烯污染物降解之能力，尚待執行。 	<p>謝謝委員肯定與寶貴意見。</p>
<p>委員五：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 請補充說明本計畫工作進度甘特圖。 2. P.23 第二行文字，”於紫外光(320-400nm)可，具有高比表面積…”語意不清，請修正。 3. P.39 及 P.41 均出現 4.5 之章節，請確認並重新編排章節編號。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 計畫工作甘特圖已補上，如 4.4 計畫工作甘特圖(P.41)。 2. 謝謝委員肯定與寶貴意見，已修正語句於 3.8 二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)合成方法(P.22)。 3. 4.5 之章節已修正並重新編排(P.41)。 4. 5.1 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15



<p>4. P.44 圖 5.1 標題與 5.1 內文字說明不符，應為” TNAs、Fe-TNAs-St-3mL、Fe-TNAs-St-15mL 及 Fe-TNAs-St-27mL 之紫外-可見光分析圖”，請修正。</p> <p>5. P.45 圖 5.2 標題與 5.2 內文字說明不符，應為” TNAs、Fe-TNAs-St-3mL、Fe-TNAs-St-15mL 及 Fe-TNAs-St-27mL 之電流開關燈測試圖”，請修正。</p> <p>6. P.50 第一段文字敘述圖 5.11 為 Fe-TNAs-St-27mL 的元素表面組成分析 (Mapping)，與 P.51 之圖說文字不符，請確認。</p> <p>7. P.51 表 5.1 之標題與 P.50 文字說明不符，請修正。</p> <p>P.52圖5.13之標題與5.5內文字說明不符，請修正。</p>	<p>mL 及27 mL 之紫外-可見光(UV-vis)分析圖，內文已修正材料名稱 (P.50)。</p> <p>5. 5.2 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 之電流開關燈測試圖內文，已修正材料名稱(P.51)。</p> <p>6. 5.4 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 元素表面組成(Mapping)及能量分散光譜儀 (EDS)分析，圖名敘述已經修正(P.57)。</p> <p>7. 表5.1 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之元素組成分析已修正標題名稱 (P.57)。圖5.13 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 光繞射分析圖已修正標題名稱(P.58)。</p>
<p>本署審查意見</p>	<p>計畫單位回覆</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

申請計畫書 期中報告 修正計畫書 期末報告
修正計畫書 期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：彭彥彬 NO：B1	
計畫名稱	新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <ol style="list-style-type: none"> 請補充說明本研究之反應系統規模、量體，以及實驗執行之步驟(如批次採樣，反應時間等)等基本研究方法，以利後續研究成果之應用或擴展。 請具體說明光電化學反應三氯乙烯後之中間產物分析結果，並據以推測本研究三氯乙烯之分解反應之可能機制。 請補充說明本研究開發之奈米碳管材料，相關重複使用之測試結果，以及相關材料特性之驗證成果。 本研究之成本效益分析似嫌簡略，其中處理成本之推估是否足以作為 Scale-up 之參考依據?另相關初設成本、操作維護成本，以及投資回收年限等，建議亦應列入說明。 		<ol style="list-style-type: none"> 本研究之反應槽體量體規模、實驗採樣步驟等研究方式，已詳述於 4.16 光電化學系統降解三氯乙烯裝置圖(P.48)，以利後續研究之拓展應用。 本研究以光電化學方式降解三氯乙烯，並進行副產物定性定量分析，包括氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯及 1,1-二氯乙烯，分析結果顯示在陽極槽及陰極槽主要含氯副產物為 1,1-二氯乙烯。 本研究以含浸法合成之 Fe-TNAs-St-27 mL 經三氯乙烯降解實驗後於 EDS 分析中鐵元素為 0.26%，顯示鐵元素經降解過程可能會有部分釋出情形；惟材料對於三氯乙烯進行三重複的降解，皆在 1.5 小時內將三氯乙烯降解至 0%，顯示 Fe-TNAs-St-27 mL 仍具備一定程度的光電催化能力。 謝謝委員寶貴意見，本研究目前以實驗室設備(直流電恆電位儀、管式鍛燒爐及高壓紫外汞燈等)合成 Fe-TNAs 及進行三氯乙烯降解實驗，尚無相關數據推估設備使用年限與投資回收年限等。 	
<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> 研究計畫以陽極蝕刻法製備 TNAs，並透過含浸法將鐵均勻塗佈於 TNAs 上用於光電系統中降解 TCE，期末報告撰寫完整，成果具體。 		<ol style="list-style-type: none"> 敝團隊非常感謝委員的肯定鼓勵。 感謝委員寶貴意見，TiO₂ 光電催化技術已增添近年期刊，請參閱 P.9-P.11。 P.67~69~72 之圖示已統一標示於 	



<p>2. 文獻回顧所蒐集資料尤其是 TiO₂ 光電催化技術止於 2018 年(大部分為 2014-2015)建議補強。</p> <p>3. 期末報告 P.67~69~72，許多圖之圖示空白應補正。</p> <p>4. 應了解於現地應用時該系統之實際影響(反映)半徑(範圍)以及干擾物種。</p>	<p>P.68 及 P.71 頁。</p> <p>4. 本新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯研究須配合抽水處理法(Pump and Treat Method)，影響範圍取決於抽水系統對於周遭之地下水位，而台灣地下水中硝酸鹽佔大宗，對於應用觸媒材料處理地下水可能導致二氧化鈦表面活性位點被硝酸鹽遮蔽情形，導致光催化能力下降，因此建議在抽水處理系統後端增設脫硝設備(如:生物處理、電化學還原脫硝等)，以降低干擾物種對於觸媒材料之影響性。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 本篇研究報告針對 Fe-TNAs 光電降解三氯乙烯進行詳盡的文獻回顧與研究探討，可以對未來現地應用提供足夠的科學基礎資料，預期進度均有確實完成。</p> <p>2. 研究流程請補充 TCE 降解試驗相關實驗設置，如電解液特性、TCE 稀釋流程、批次反應或連續反應、QA/QC 等。</p> <p>3. 本實驗似採用批次反應，由於本研究系統所採用之 H 型反應槽主體似為壓克力製成，似與三氯乙烯相溶，雖然測試之 TCE 僅 1 ppm，但有關 TCE 降解試驗分析，使否有進行方法及系統空白試驗？副產物 1,1-DCE 為潛在性致癌物質，後續要如何處理？</p> <p>4. 因為重複試驗僅進行 3 次，電極是否會受到 TCE 降解與副產物毒化之影響似乎無法判斷；此外，是否對使用過之電極進行表面微觀分析，並與未使用過之電極進行比較？</p> <p>5. 若如文獻所述 OH· 可作為降解 TCE 之輔助，則提高電壓對 TCE 之降解效率是否有影響？</p> <p>6. 使否可加入其他方法之成本分析資料互相比對？</p>	<p>1. 敝團隊非常感謝委員的肯定鼓勵。</p> <p>2. TCE 相關稀釋過程已述於 4.14 三氯乙烯及副產物溶液配置(P.46)，電解液濃度已述於 4.16 光電化學系統降解三氯乙烯裝置圖(P.48)，本研究降解三氯乙烯為 Batch Reactor，在特定三氯乙烯降解時間點，進行三氯乙烯水樣的取樣及分析。</p> <p>3. 感謝委員寶貴建議，H 型反應槽為壓克力模板製成，三氯乙烯須濃度為高之情形下才可作為溶劑，本研究以 1 ppm 之 TCE 對於壓克力的溶解性並不明顯；副產物 1,1-DCE 在陰極槽的濃度 11.1~16.8 ppb，建議未來光電化學系統可以將以單槽系統同時結合陽極槽氧化三氯乙烯之效率以及陰極槽對於副產物的還原性，以期降低對於氯化有機物潛在之危害性。</p> <p>4. 本研究對於使用前與使用後電極 AFE-SEM 分析，如圖 5.6 Fe-TNAs-St-27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析及圖 5.24 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27</p>



	<p>mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析，表面鑑定下可以看出，鐵元素有因有降解三氯乙烯而降低 TNAS 表面的覆蓋，至於是否受副產物毒化情形，建議未來可以以 GC-MS 對於陽極槽內進行分析，以確定是否受到其他氧化副產物的影響。</p> <p>5. 敝實驗室曾研究對於三氯乙烯不同外加偏壓的降解進行探討，提高電壓可對於 Fe-TNAs 產生的電子-電洞分離率提升，因此三氯乙烯降解速率有增加情形。</p> <p>6. 謝謝委員寶貴建議，對於以其他方式處理技術效益已增添述於 5.13 成本效益評估(P.77)。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 計畫執行進度及成果符合規畫。</p> <p>2. P.41 計畫工作甘特圖，建議以實際執行年月(110.3.1-111.2.28)撰寫，以利查核。</p> <p>3. 本案有實際計算成本效益評估，可做為後續評估實場應用之可行性，值得嘉許。</p> <p>4. P.78 提及”若材料可重複使用十次”，但 P.79 表示目前本研究重複使用至少 3 次，請問若重複使用 10 次之處理效益是否一樣？另是否有考量處理後材料、電極所衍生之再生或處理之途徑及成本？</p>	<p>1. 敝團隊非常感謝委員的肯定鼓勵。</p> <p>2. 謝謝委員寶貴意見。已依照委員建議，甘特圖已以月分修正於 4.4 計畫工作甘特圖(P.40)。</p> <p>3. 敝團隊非常感謝委員的肯定鼓勵。</p> <p>4. 謝謝委員寶貴意見。材料重複使用之處理效益取決於現場地下水環境及地下水樣中三氯乙烯濃度，依照本研究實驗結果顯示，對於 1 ppm TCE，處理三次仍具有相當優良之效果，降解後之觸媒材料，應直接丟棄或是回收處置，以避免環境二次污染，惟目前尚未考慮處理後觸媒材料之處理成本。</p>



110年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗申請計畫書

一、專案基本資料表

申請編號： (由本署填寫)

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案技術編碼	LAB-S-R-C1-C <small>(如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件1-4)</small>	
專案類別(單選)	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型		研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他	
申請機構系所	中山大學環境工程研究所				
機構地址	高雄市鼓山區蓮海路70號中山大學環境工程研究所				
專案主持人	彭彥彬	職等/職稱	副教授		
協同主持人	陳廷育	職等/職稱	助理教授		
專案名稱	中文	新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究			
	英文	Novel photoelectrochemical system for the removal of TCE in groundwater			
	關鍵字	地下水、三氯乙烯、二氧化鈦奈米管陣列、鐵			
執行期程	自民國110年3月19日起 至民國111年2月28日止				
專案主持人	姓名：彭彥彬	E-mail： yppeng@mail.nsysu.edu.tw	專線：07-5252000#4422	手機：0937955401	
專/兼任人員	姓名：	E-mail：	專線：	手機：	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估總經費		第一年申請金額	第二年申請金額	編列說明
	1.	人事費用	426,720		(1~5項相加之50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	40,000		(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	365,580		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)
	5.	雜項費用	22,000		(1~6項相加之5%為限)
	6.	行政管理費	85,430		(1~5項相加之10%為限)
	7.	自籌款			(申請單位自行籌備款項)
申請補助金額(1~6項)		939,730		總金額：939,730	
計畫總金額(1~7項)		939,730		總金額：939,730	

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請公文內向本署說明，俾利審查。
3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人： (簽名及蓋章) 日期：



**行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案**

110年度專案成果績效自評表

1. 專案基本資料

填表日期： 年 月 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立中山大學環境工程研究所	專案主持人	彭彥彬
專案名稱	新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

2. 成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

項目	目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)	
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	2	1	1	投稿準備中	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	1		100%	
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
4.專著(本數)							
5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會						
	(2)成果發表會						
	(3)論壇						
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3			研究尚在進行中	
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
	(3)形成研究中心						
	(4)形成實驗室						
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						



(二) 產業面

項目		目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因 或專利、技術轉移 相關詳細資料)
		已核准	申請中					
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已核准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申請中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發 技術 轉移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金(仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系(件數)						
	C 產學 研合 作	6.促成合作 研究	件數					
金額(仟元)								
7.促成投資		件數						
		投資金額(仟元)						
8.促成取得 業界科專		件數						
		業界投資金額(仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)							



(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

3. 請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。(簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限)

地下水中 TCE 污染為眾多污染物中較不容易去除的污染物之一，本研究以光電化學方法對 TCE 進行降解。以含浸法合成鐵修飾的二氧化鈦奈米管陣列(Fe-TNAs)複合材料光電極，達到降低 TNAs 的能階及提高可見光利用率，透過 FESEM、TEM、UV-vis、XPS 及 XRD 對材料進行鑑定，以及 I-t 和 EIS 研究其光電化學特性，能在光電化學系統中達到 TCE 有效的降解，並探討 Fe-TNAs 複合材料光電極的再現性以及 Fe 之穩定性，以評估將光電化學系統配合 Fe-TNAs 複合材料光電極應用於實場之經濟可行性，提供未來現地模場試驗之參考。可培養土水專業學生3位；目前已投稿至環工年會研討會論文1篇及發表至 *Nanomaterials* (SCIE, IF=5.076)文章1篇。

Chen, Chia-Hung, Peng, Yen-Ping, Lin, Ming-Hsun, Chang, Ken-Lin, Lin, Yung-Chang, Sun, Jian. 2021. Iron Modified Titanate Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Removal of E. coli. *Nanomaterials* 2021, 11(8), 1944; <https://doi.org/10.3390/nano11081944> (SCIE, IF=5.076)



中文摘要

本研究以陽極蝕刻法製備二氧化鈦奈米管陣列(Titanate nanotube arrays, TNAs), TNAs 的晶相透過 XRD 分析, 於 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 及 54.0° 出現銳鈦礦(Antase)的特徵峰, 所對應到的晶面分別是(101)、(004)及(105)。並透過含浸法(Impregnation)將鐵負載於二氧化鈦奈米管陣列上, XRD 分析結果顯示, Fe-TNAs 於 $2\theta=24.16^\circ$ 、 35.74° 、 54.23° 、 62.26° 出現鐵的繞射峰, 所對應的晶面分別為(012)、(110)、(116)、(214); AFE-SEM 分析顯示鐵以奈米顆粒(Nanoparticles, NPs)型態均勻附載於 TNAs 的管口上; XPS 元素組成分析顯示 Fe-TNAs-St-27 mL 之鐵原子比例為4.9%, 且鐵元素為 Fe^{3+} 形態附載於 TNAs。透過 UV-vis 分析, 鐵奈米顆粒的附載可以使光觸媒材料吸收波長紅移至543 nm, 並有效降低能隙至2.53 eV。透過電流測試(I-T test)解析, Fe-TNAs-St-27 mL 與 TNAs 之光電流分別為4.94與2.83 mA/cm^2 。以 EPR 解析 Fe-TNAs-St-27 mL 可於光電化學系統中產生氫氧自由基, 以其強氧化力對三氯乙烯進行降解。EIS 分析中, Fe-TNAs-St-27 mL 之 R_p (55.1 Ω) 小於 TNAs 之 R_p (108.5 Ω), 證實奈米鐵可以降低電子電洞再複合率。以 Fe-TNAs-St-27 mL 作為工作電極時, 陽極槽降解三氯乙烯反應速率常數為0.0794 min^{-1} , 陰極槽的降解三氯乙烯反應速率常數則為0.0037 min^{-1} 。在重複性測試中, Fe-TNAs-St-27 mL 材料可以維持其光催化能力, 顯見藉由光電系統可提供一經濟可行降解水中三氯乙烯方式。

關鍵字：地下水、三氯乙烯、二氧化鈦奈米管陣列、奈米鐵



Abstract

This study used anodization method to synthesize titanate nanotube arrays (TNAs) and further employed impregnation method to deposit iron nanoparticles (NPs) on the TNAs. The results of XRD showed characteristic peaks of anatase at 2-theta angle of 25.3° , 37.8° and 54.0° , corresponding to the (101), (004), and (105). On the other hand, the iron characteristic peaks were observed at $2\theta = 24.16^\circ$, 35.74° , 54.23° , and 62.26° , corresponding to (012), (110), (116), and (214). AFE-SEM images of Fe-TNAs showed that the Fe NPs, with an atomic percentage of 2.75%, deposited firmly and evenly on the surface of TNAs. Results of Uv-vis analyses showed the absorbance wavelength of Fe/TNAs red-shift to 543 nm after Fe modification that is favor for light utilization. The photocurrent-time response plot of Fe-TNAs revealed that the photocurrent is 4.94 and 2.83 mA/cm² for Fe-TNAs-27 and TNAs, respectively. According to the results of EIS analysis, the R_p was 55.1 and 108.5 Ω for Fe-TNAs-St-27 mL and TNAs, respectively, indicating that depositing iron NPs on the TNAs can reduce the recombination of electron-hole pairs. The rate constants of TCE PEC degradation, by using TNAs-St-27 mL as working electrode, were 0.0794 min⁻¹ in the anodic chamber and 0.0037 min⁻¹ in the cathodic chamber. In the repeatability test, the Fe-TNAs-St-27 mL material can maintain its photocatalytic ability. This study has proved that Fe-TNAs-St-27 mL PEC system is an economical and feasible way to degrade trichloroethylene in water.

Keywords: TCE, groundwater, titanate nanotube arrays (TNAs), Fe



目次

第一章、前言	1
1.1 地下三氯乙烯污染與整治	1
第二章、研究目的	3
第三章、文獻探討	5
3.1 半導體材料	5
3.1.1 絕緣體	5
3.1.2 導體	5
3.1.3 超導體	5
3.1.4 半導體	5
3.2 電磁波譜	6
3.3 二氧化鈦光觸媒特性	6
3.4 二氧化鈦 (TiO ₂) 光電催化技術	9
3.5 高級氧化法	13
3.5.1 濕式催化氧化法	13
3.5.2 超臨界水氧化法 (Super-critical Water Oxidation, SCWO)	14
3.5.3 臭氧類氧化法	14
3.5.4 電化學氧化法	14
3.5.5 Fenton 試劑法	14
3.5.6 光化學催化氧化法	14
3.6 含氯有機污染物	15
3.7 三氯乙烯降解方式	18
3.7.1 現地化學氧化技術 (in-situ chemical oxidation, ISCO)	18
3.7.2 生物處理方法	22
3.8 二氧化鈦奈米管陣列 (TNAs) 合成方法	22
3.9 二氧化鈦奈米管陣列改質	25
3.10 以鐵改質二氧化鈦奈米管陣列	27
3.11 三氯乙烯降解	35
第四章、研究方法	37
4.1 實驗材料與藥品	37
4.2 實驗儀器設備	38
4.3 實驗架構	40
4.4 計畫工作甘特圖	41
4.5 二氧化鈦奈米管陣列 (TNAs) 合成	42
4.6 鐵摻雜之二氧化鈦奈米管陣列 (Fe-TNAs) 合成	42
4.7 紫外-可見光光譜儀 (Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)	44
4.8 分析型場發掃描式電子顯微鏡 (Analytical field emission scanning electron microscope, AFE-SEM)	44
4.9 掃描式電子顯微鏡-能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 及元素分布 (Mapping)	46
4.10 高解析 X 光繞射儀 (High Resolution X-ray diffraction, XRD)	46
4.11 X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	46



4.12 電子順磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance spectrometer , EPR)	47
4.13 光電流測試 (I-T test)	47
4.14 三氯乙烯及副產物溶液配置	47
4.15 三氯乙烯及副產物分析	48
4.16 光電化學系統降解三氯乙烯裝置圖	49
第五章、結果與討論	51
5.1 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 之紫外-可見光(UV-vis)分析圖	51
5.2 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 之電流開關燈測試圖	52
5.3 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡(AFE-SEM)分析	53
5.4 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 元素表面組成(Mapping)及能量分散光譜儀 (EDS)分析	57
5.5 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 之 X 光繞射分析圖	59
5.6 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖(XPS)	60
5.7 TNAs 與 Fe-TNAs-St-27 mL 之電子順磁共振分析(EPR)	62
5.8 陽極槽不同方式(P、PC、EC 及 PEC)降解三氯乙烯實驗	64
5.9 以不同方式降解三氯乙烯陽極槽之副產物分析	67
5.10 以不同方式降解三氯乙烯陰極槽之副產物分析	71
5.11 TNAs 與 Fe-TNAs-St-27 ml 之電化學阻抗分析(EIS)	75
5.12 Fe-TNAs-St-27 mL 之材料穩定性分析	76
5.13 成本效益評估	77
5.14 Fe-TNAs-St-27 mL 經降解實驗後材料表徵鑑定	79
5.15 結論	81
5.16 建議	82
參考文獻	83



表次

表3.1 各種氧化劑的氧化電位	13
表3.2 台灣對氯化乙烯容許之暴露濃度	16
表3.3 國內在土壤及地下水對氯化乙烯之管制標準值	17
表3.4 氯化乙烯對人體健康危害	17
表4.1 實驗材料與藥品	37
表4.2 實驗儀器設備	38
表5.1 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 元素組成分析	58
表5.2 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 XPS 元素含量分析	61
表5.3 光電化學以不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陽極槽內三氯乙烯 降解率	66
表5.4 不同方式(P、PC、EC 及 PEC)陽極槽內三氯乙烯降解率(工作電極:Fe- TNAs-St-27 mL).....	66
表5.5 PEC 系統陰極槽內不同工作電極三氯乙烯降解率	67
表5.6 不同條件(P、PC、EC 及 PEC)陽極槽內氯乙烯副產物分析 (單位:ppb)	69
表5.7 不同條件(P、PC、EC 及 PEC)陽極槽內1,1-二氯乙烯副產物分析 (單 位:ppb).....	70
表5.8 不同條件(P、PC、EC 及 PEC)陽極槽內反-1,2-二氯乙烯副產物分析 (單 位:ppb).....	70
表5.9 不同條件(P、PC、EC 及 PEC)陽極槽內順-1,2-二氯乙烯副產物分析 (單 位:ppb).....	70
表5.10 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內氯乙烯副產物分析 (單位:ppb).....	73
表5.11 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內1,1-二氯乙烯副產物 分析 (單位:ppb).....	73
表5.12 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內反-1,2-二氯乙烯副產 物分析 (單位:ppb).....	73
表5.13 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內順-1,2-二氯乙烯副產 物分析 (單位:ppb).....	74
表5.14 TNAs 和 Fe-TNAs-St-27 mL 的 EIS 擬合結果	75
表5.15 各實驗藥品單位價格及使用量	77
表5.16 各儀器設備標定功率及使用時間	77
表5.17 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之元素組成分析.....	80



圖次

圖3.1 二氧化鈦晶相轉換圖	8
圖3.2 常見半導體能帶結構	8
圖3.3 光觸媒反應機制示意圖	9
圖3.4 Fe-TNAs 光電化學系統示意圖	11
圖3.5 自行合成 TNAs 光電化學反應系統示意圖。(1) photoanode (TNAs), (2) quartz window, (3) reference electrode (Ag/AgCl), (4) counter electrode (Pt wire), (5) cation exchange membrane and (6) septum	12
圖3.6 重質非水相液體 (DNAPL) 以及輕質非水相液體 (LNAPL) 示意圖	15
圖3.7 三氯乙烯氧化作用路徑	19
圖3.8 三氯乙烯脫氯還原機制	22
圖3.9 陽極氧化過程下二氧化鈦奈米管的生成示意圖	24
圖3.10 在陽極氧化過程中電流密度變化曲線	25
圖3.11 紫外-可見光譜儀分析圖 (a) TiO ₂ ; (b) 0.15% Fe-TiO ₂ ; (c) 0.3% Fe-TiO ₂ ; (d) 0.5% Fe-TiO ₂	28
圖3.12 Fe 改質的 TiO ₂ 奈米管 SEM 分析	28
圖3.13 black-Fe-TiO ₂ 、Fe-TiO ₂ 及 TiO ₂ 的 X 射線光電子能譜之分析圖 (Fe 2p)	29
圖3.14 Fe-TiO ₂ nanorod 之 TEM 分析	30
圖3.15 Fe-TiO ₂ nanorod 之 HRTEM 分析	30
圖3.16 Fe-TiO ₂ nanorod 之 EDS mapping	31
圖3.17 (a) TiO ₂ NTs (b) 0.5 M Fe-modified TiO ₂ NTs 之 SEM 分析	31
圖3.18 0.5 M Fe-modified TiO ₂ NTs 之 EDX 分析	32
圖3.19 (a) TiO ₂ NTs (b) 0.1 M Fe-modified TiO ₂ NTs (c) 0.5 M Fe-modified TiO ₂ NTs (d) 1 M Fe-modified TiO ₂ NTs 之 XRD 分析	33
圖3.20 (a) TiO ₂ NTAs (平面) (b) TiO ₂ NTAs (縱向) (c) Fe-modified TiO ₂ NTAs-5 min (平面) (d) Fe-modified TiO ₂ NTAs-25 min (平面) (e) Fe-modified TiO ₂ NTAs-1 hr (f) Fe-modified TiO ₂ NTAs-25 min (縱向) 之 SEM 分析	34
圖3.21 (a) TiO ₂ NTAs、Fe-TiO ₂ NTAs 的 XRD 圖 (b) TiO ₂ NTAs、Fe-TiO ₂ NTAs 的區域 XRD 圖	34
圖3.22 Pd-Ti/TiO ₂ NTs 陰極上的 TCE 還原曲線 (系統電流: 100 mA、pH=7、163 mM TCE、電解液: 10 mM Na ₂ SO ₄)	36
圖4.1 實驗架構圖	40
圖4.2 實驗流程圖	43
圖4.3 光電化學系統裝置圖 (1: 工作電極 TNAs 或 Fe-TNAs、2: 對電極 Pt、3: 參考電極 Ag/AgCl、4: 電化學分析儀、5: 陽離子交換膜、6: 100 W 高壓紫外燈、7: 採樣口。)	49
圖4.4 光電化學系統裝置圖 (未照光)	50
圖4.5 光電化學系統裝置圖 (照光)	50
圖5.1 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之紫外-可見光分析圖	51
圖5.2 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之電流開關燈測試圖	52
圖5.3 TNAs 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析	53



圖5.4 Fe-TNAs-St-3 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	54
圖5.5 Fe-TNAs-St-15 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	54
圖5.6 Fe-TNAs-St-27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	55
圖5.7 TNAs(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	55
圖5.8 Fe-TNAs-St-3 mL(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	56
圖5.9 Fe-TNAs-St-15 mL(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	56
圖5.10 Fe-TNAs-St-27 mL(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析.....	57
圖5.11 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 表面組成(mapping).....	58
圖5.12 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之能量散射光譜儀(EDS)分析.....	58
圖5.13 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 光繞射分析圖.....	59
圖5.14 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖: (a) C 1s (b) O 1s(c) Ti 2p (d) Fe 2p3.....	60
圖5.15 TNAs 暗室及紫外光照射下的訊號(a)暗室 (b)光照30 秒(c)光照2 分鐘(d) 光照5 分鐘 (DMPO=0.202 M、UV λ =413 nm).....	62
圖5.16 Fe-TNAs-St-27 mL 暗室及紫外光照射下的訊號(a)暗室 (b)光照30 秒(c) 光照2 分鐘(d)光照5 分鐘 (DMPO=0.202 M、UV λ =413 nm).....	63
圖5.17 以鐵附載二氧化鈦奈米管陣列光催化機制.....	64
圖5.18 三氯乙烯之光電化學系統陽極槽降解實驗(TCE 濃度:1 ppm、電解 液:0.1 M NaCl、工作電極:Fe-TNAs-St-27 mL/TNAs、對電極:Pt、參考電 極:Ag/AgCl、光源:100 W 汞燈、外加電位:1.0 V(vs. Ag/AgCl))。.....	65
圖5.19 三氯乙烯之光電化學系統陰極槽降解實驗(TCE 濃度:1 ppm、電解 液:0.1 M NaCl、工作電極:Fe-TNAs-St-27 mL/TNAs、對電極:Pt、參考電 極:Ag/AgCl、光源:100 W 汞燈、外加電位:1.0 V(vs. Ag/AgCl))。.....	66
圖5.20 在不同條件下於陽極槽降解三氯乙烯所產生的副產物：(a)氯乙 烯 (VC) (b) 1,1-二氯乙烷 (1,1-DCE)(c)反-二氯乙烷 (Trans-1,2-DCE) (d)順-二 氯乙烷 (Cis-1,2-DCE).....	69
圖5.21 不同工作電極於陰極槽降解三氯乙烯所產生的副產物：(a)氯乙 烯 (VC) (b) 1,1-二氯乙烷 (1,1-DCE)(c)反-二氯乙烷 (Trans-1,2-DCE) (d)順-二 氯乙烷 (Cis-1,2-DCE).....	72
圖5.22 TNAs、Fe-TNAs-St-27 mL 的電化學阻抗分析結果：(a) Niquist plot (b) Bode plot (電解液為 0.1M NaCl 溶液、頻率為 10^4 Hz ~ 10^{-2} Hz、振幅為 10 mV).....	75
圖5.23 Fe-TNAs-St-27 mL 在 PEC 系統降解三氯乙烯三重覆測試.....	76
圖5.24 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之分析型場發掃描式電子顯 微鏡分析.....	79
圖5.25 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之表面組成(mapping).....	80
圖5.26 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖: (a) C 1s (b) O 1s(c) Ti 2p (d) Fe 2p3.....	80



第一章、前言

1.1 地下三氯乙烯污染與整治

近年來，土壤及地下水受到各類型污染之案例層出不窮，地下水中之主要污染物包括油品、重金屬以及含氯有機化合物，其中，油污染之主要來源多為地下儲油槽(underground storage tanks)漏油、油管破裂、及地面油品意外洩漏等。而重金屬及有機溶劑之污染多肇因於工業廢水被隨意排放及工業廢棄物被隨意棄置，因而造成地下水之污染，嚴重者甚至造成受污染場址附近居民的健康危害。其中，著名之桃園 RCA 事件即為因三氯乙烯被任意棄置而污染地下水之案例，由於此案例造成地下水水質受到嚴重污染，使得土壤及地下水之保護及其污染的整治備受重視。

當污染物的洩漏發生後，污染物首先滲透到不飽和層，然後依據污染物的特性，土壤結構以及場址狀況等因素，污染物極可能滲透至含水層，而污染了地下水。尤其是當滲漏之污染物量非常大時，污染物將吸附在土壤中形成非水相溶液(non-aqueous phase liquids, NAPLs)，並緩慢脫附而形成一長期之污染源，對地下水之水質造成長期之危害。在美國有25 %之用水(包括飲用水，農業用水，工業用水等)來自地下水，50 %之飲用水來自地下水。在台灣也有25 %至30 %之用水來自地下水。根據環保署資料顯示，目前台灣因公告而受列管之土壤或地下水控制場址及整治場址達800 餘處(環保署, 2009)，是故對土壤及地下水資源的保護與土壤/地下水污染之整治已到了刻不容緩的地步。

含氯有機溶劑(chlorinated solvents)為目前常見的土壤及地下水污染物之一，其常用於工業上金屬及電子零件之清洗、脫脂、表面黏著及乾洗等作業。由於隨意傾倒或貯槽洩漏等不當處置之故，往往造成嚴重的土壤及地下水之污染。其中，三氯乙烯(TCE)為一種揮發性有機物，無色具有微甜氣味、易揮發且不易燃等特質。由於 TCE 比重較水重，且溶解度較低，當不慎洩漏至土壤及地下水後，常無法完全溶解，因重力向下傳輸至深層土壤甚至地下水，由於其比重較水重，故被稱為重質非水相液體(dense non-aqueous liquid, DNAPL)，對地下水水質造成長期的危害。常見的 DNAPL 氯化有機污染物有四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烷、三氯乙烷、二氯乙烷、及多氯聯苯等。由於 TCE 具有密度大、難溶於水、低黏滯性與高移動性等特性，滲流經過通氣層時，其分佈情形可能為一部份揮發在土壤孔隙中氣體之蒸氣態(vapor phase)，另一部份於通過之路徑過程中並吸附在土壤與有機質固相中之吸附態(sorption Phase)，而形成殘留相(residues phase)亦為固定態；以及溶解在液相中隨著地下水流動之溶解態(dissolve phase)與受重力影響而向下沉降形成移動相(mobile phase)。當連續洩漏的 DNAPL 在飽和含水層移動過程中，遇到顆粒較細之土壤時可能會無法貫穿，



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

而堆積其上形成停滯的重質非水相液體池(DNAPL pool)。在污染量大的情況下亦會形成池狀三氯乙烯，而將使得整治工作更難處理，進而對地下水之水質造成長期之危害(Bedient, Rifai et al. 1994, Reitsma and Marshall 2000, Urynowicz 2000)。目前國際癌症研究機構 IARC(International Agency for Research on Cancer)已將三氯乙烯列為 group 1 確定人類致癌物，會導致腎細胞癌；並認為與導致非何杰金氏淋巴瘤(Non-Hodgkin Lymphoma)、肝癌(Hepatocellular Carcinoma)及腎臟癌症弱相關。我國勞動部公告之工作環境中八小時平均容許暴露濃度為 50 ppm，短時間時量平均容許濃度為 75 ppm。而我國環保署地下水污染管制標準中，TCE 於第一類(飲用水水源水質保護區內之地下水)及第二類(第一類以外之地下水)地下水管制標準分別為 0.005 及 0.05 ppm；而土壤中 TCE 管制標準則為 60 mg/kg。

依整治技術之機制而言，可將 TCE 去除方法分為生物處理及物理/化學處理。生物法降解 TCE 是在厭氧條件下經過完整的還原脫氯得到乙烯或乙烷作為最終產品，還原脫氯過程中氯原子取而代氫原子生成鹽酸(HCl)副產物，其他中間產物包括順-1,2-二氯乙烯(cis-1,2-Dichloroethene)、反-1,2-二氯乙烯(trans-1,2-Dichloroethene)及氯乙烯(Vinyl chloride, VC)。生物復育技術優點包括可在現地進行、較具經濟性、對場址的擾動較小、可完全分解污染物而非做相的轉移、無需負清運受污染介質之責任、大眾接受度較高並且可與其他物理或化學的處理技術結合(陳谷汎, 高志明 et al. 2002)，但對於高濃度、高毒性、土壤條件不佳或整治時程具急迫性的場址而言，物理/化學的復育方式正可做為生物整治技術的替代考量，因物理/化學復育技術不但具有可處理廣泛污染物及縮短整治時程之優點，亦無須擔心毒性抑制之問題。然而物理/化學處理並非完全無缺點，如化學氧化技術已證實無法完全去除某些高毒性或穩定性之物質如農藥、有機氰化物、多氯聯苯、氯酚等化合物(Agency 1988, Boulding 1996, Kao and Wu 2000)。其中，光電化學氧化法為高級氧化(Advanced oxidation process)中最具有發展潛力的方法之一，此方法利用光觸媒催化氧化法結合電化學技術，提高了污染物在水中的降解效率，並且相較其它高級氧化法而言對環境衝擊低。

Peng et al. (2021)利用氧化銅改質的二氧化鈦奈米管陣列(CuO/TNAs)在光電化學系統下，以過硫酸鹽作為電解液，在陽極槽中利用過硫酸鹽自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)以及氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)產生的協同作用降解水中的三氯乙烯，結果顯示 100 ppm 的三氯乙烯大約在 1.5 小時內達到完全降解(Peng, Liu et al. 2021)。國內外許多學者改良光觸媒，以摻雜金屬或是非金屬元素的方法改良光觸媒特性，使其可以在可見光或是低能量的紫外光下應用，再經由實驗設置對受到污染的地下水進行現地(in situ)或是現場(in site)高級氧化處理。



第二章、研究目的

氧化劑雖對受污染場址之處理極有效率，但由於地表下土壤異質性及滲透性之因素，氧化劑的傳送可能受到限制，導致污染物及其降解副產物殘餘在地表下。因此，現地化學氧化法結合其他整治方法之策略開始被提出，以達更有效率之整治成果。

奈米光觸媒為近年來研究的焦點，由於其優異的光催化氧化及還原能力，廣泛地被應用在能源、材料、電子及環境工程等領域。其中 TiO_2 因為化學穩定、價格相對便宜及環境足跡較小等優點，故受到許多研究學者的重視。但奈米級的 TiO_2 有兩個在應用上較大的缺點，其一是其材料能階較大(3.2 eV)，只能在紫外光波段照射下產生光催化反應。其二是光催化所產生的電子及電洞容易再複合，導致光催化氧化及還原能力的降低。再者，粉體的奈米 TiO_2 光觸媒在應用上，也常因為粉體使用後的回收問題，受到研究及工程人員的質疑。故本研究擬研發一種新的片狀 Fe-TNAs 複合材料，使 TNAs 能階降低，提高在可見光下的利用率並且可解決 TiO_2 粉體奈米材料回收問題。本研究進一步將 Fe-TNAs 製成光電極，並應用於自行設計的光電化學反應系統進行光電化學降解水中三氯乙烯實驗，利用恆電位儀提供的初始電壓，將 Fe-TNAs 光電極在可見光照射下所產生的電子及電洞有效地分離，使陽極槽的電洞與電解液中的水分子氧化形成氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，進而氧化水中三氯乙烯；同時陰極槽的電子進行還原水產氫。實驗過程中將持續監測污染物濃度、降解副產物濃度及氫氣的產量，期能對未來現地應用之效率及影響進行一全面性之評估，並解決地下水受三氯乙烯之污染以及潔淨能源開發提供一種可行的辦法。

2.1 本研究之主要目標如下

地下水中 TCE 污染為眾多污染物中較不容易去除的污染物之一，本研究以光電化學方法對 TCE 進行降解。以含浸合成鐵修飾的二氧化鈦奈米管陣列(Fe-TNAs)複合材料光電極，達到降低 TNAs 的能階及提高可見光利用率，透過 FESEM、UV-vis、XPS 及 XRD 對材料進行鑑定，以及 I-t 和 EIS 研究其光電化學特性，以期能在光電化學系統中達到 TCE 有效的降解，並探討 Fe-TNAs 複合材料光電極的再現性以及 Fe 之穩定性，以評估未來將光電化學系統配合 Fe-TNAs 複合材料光電極應用於實場之經濟可行性，提供未來現地模場試驗之參考。本研究主要目標如下：

- (1) 以含浸法合成可見光催化之鐵修飾二氧化鈦奈米管陣列(Fe-TNAs)，並應用於光電化學系統(Photoelectrochemical (PEC) system)。
- (2) 透過 FE-SEM、XRD、XPS 及 UV-VIS 對 Fe-TNAs 進行表面鑑定，並以 I-T 及 EIS 研究其光電化學性能。



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

- (3) 探討在不同方法下(光催化、電化學方法及光電化學方法)，Fe-TNAs 對 TCE 降解之影響。
- (4) 探討 Fe-TNAs 在光電化學方法下的光電轉換效率。
- (5) 評估在光電化學系統中，光生電子在系統介面上的轉移情況對 TCE 去除之影響。
- (6) 探討 TCE 降解之反應速率、機制及途徑。
- (7) 探討 Fe-TNAs 在光電化學降解 TCE 後之物理化學特性及光電化學性能。
- (8) 研究 Fe-TNAs 複合半導體材料中 Fe 之穩定性。
- (9) 研究 Fe-TNAs 複合半導體材料的再現性。
- (10) 評估光電化學方法應用於實場之經濟可行性。
- (11) 彙整研究成果提供未來現地模場試驗之參考。
- (12) 培養土水專業學生2位；發表研討會論文2篇及 SCIE 文章一篇。



第三章、文獻探討

3.1 半導體材料

材料可以依據導電性分類成:絕緣體、半導體、導體以及超導體。

3.1.1 絕緣體

絕緣體的能階大於9 電子伏特，因為絕緣體有非常高的電阻，所以絕緣體對電流有很大的阻力，例如塑膠，木頭、玻璃與橡膠等都是絕緣體材料。電流並不會透過絕緣體流動，因此人類透過其難傳導電流的特性，廣泛應用於日常生活中，如工人以絕緣手套避免觸電之危險，電纜的覆層，以避免線路短路造成的電器火災危害。

3.1.2 導體

導體則不具有能階，且擁有善於傳導電流的特性，其導體內存在大量自由電子，電阻亦相對較低，約 $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，導體中存在大量可自由移動的帶電粒子稱為載流子。在外加電場作用下，載流子作定向運動，形成明顯的電流。金屬是最常見的一類導體。金屬原子最外層的價電子很容易掙脫原子核的束縛，而成為自由電子，所以金屬導體的導電率通常比其他導體材料的導電度為大。

3.1.3 超導體

超導體則是在特定溫度下，呈現電阻為零的導體，並不具有能階。超導體要表現出以上兩種超導特性，必須有三個限制條件。一般最為人熟知的限制是「超導臨界溫度」，這是指當超導體降至某個溫度以下才會呈現超導性，該溫度就是超導體的臨界溫度。換句話說，超導體的超導現象只有在溫度低於臨界溫度時才會出現，溫度高於臨界溫度時則轉變成電阻不為零的狀態。除了溫度是超導體的限制因素外，磁場和電流的變化同樣會造成超導材料是否具有超導性的限制因素。而溫度、電流和磁場三項因素中，又以溫度的限制對超導性的影響最大，且因為零電阻特性，超導材料在生成強磁場方面有許多應用，如 MRI 核磁共振成像等。

3.1.4 半導體

半導體則是一種導電度介於絕緣體以及導體之間的材料，一般半導體材料的導電性主要由導帶 (CB) 中電子數量中電子數量決定。半導體的能階通常介於 1~3 電子伏特，價帶 (Valence band, VB) 和傳導帶 (Conduction band) 之間的能量差稱作為半導體材料的能階 (Band gap)，電子受到激發會從價帶躍遷至導帶，就能使半導體材料導電，由於半導體材料具有激發電子-電洞效應，故半導體的應用是非常廣泛的，今日大部分的電子產品，如電腦、行動電話，當中的核心單元都和半導體有著極為密切的關連。常見的半導體材料有矽、鍺、砷化鎵等，而矽更是各



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

種半導體材料中，最具有影響力的一種。

半導體材料又可以分成 n 型半導體和 p 型半導體，n 型半導體主要以電子作為電荷載體導電，例如以五價元素銻、磷或砷摻附於矽上，主要以電子作為電荷載體導電，會使半導體形成四個共價鍵以及多出一個自由電子，即形成 n 型半導體；p 型半導體主要以電洞作為電荷載體導電，例如以三價元素鋁、硼或銦摻附於矽上，會使半導體形成三個共價鍵以及一個電洞，即形成 p 型半導體。(Mills and Le Hunte 1997) (Tan, Argondizzo et al. 2017)。

3.2 電磁波譜

電磁波譜頻率從低到高分別列為無線電波、微波、紅外線、可見光、紫外線、X 射線和伽瑪射線。

電磁波之波長對頻率及能量成反比，波長越長，頻率與能量越低；反之，頻率與能量越高，波長越短。人類眼睛可以觀測到波長大約在 400 奈米至 700 奈米之間的電磁輻射，稱為可見光。

可見光（和近紅外線）通常會被在分子或原子內部的電子吸收或發射。由於吸收了電磁輻射能量，電子會從低能階躍遷至高能階。由於電子從高能階躍遷至低能階，電子會發射能量等於能階差的電磁輻射。日常生活中，如彩虹是一種光學現象，當太陽光入射於大氣層後，被水滴折射與反射，在天空形成了可以辨明為紅色、橙色、黃色、綠色、藍色、靛色和紫色的七彩光譜。

而紫外線波長較可見光短(約 10 nm 至 400 nm 的電磁波)，能量較高，占電磁波譜的區段較小，但由於其相對高度的光子能量，因此光觸媒材料受光激發產生電子與電洞對的趨勢也相對於可見光強烈，因此本研究計畫採用紫外汞燈，以期透過光源激發電子電洞對，利用電洞其強氧化特性將污染物進行高級氧化處理整治。

3.3 二氧化鈦光觸媒特性

光觸媒材料是指在光的照射下可藉由光能轉激發電子及電洞對，產生化學能使有機物分解或合成之物質，常見光觸媒材料包含氧化鋅(ZnO)、二氧化鈦(TiO₂)、二氧化錫(SnO₂)、五氧化二釩(V₂O₅)、三氧化鎢(WO₃)和硫化鎘(CdS) (Rauf, Meetani et al. 2010)。

雖然很多半導體材料都具有光觸媒特性，但部分半導體材料在酸性或鹼性條件下容易變質或容易被腐蝕，因此不適合用於水處理。在 1972 年 Fujishima 和



Honda 發現以二氧化鈦作為陽極、鉑作為陰極時，當紫外光照射二氧化鈦時，會水解產生氫氣和氧氣效應，後來環保意識高漲，應用二氧化鈦在環境淨化開始備受矚目(Fujishima and Honda 1972)，二氧化鈦除了具有高光催化活性外，其物化穩定性高、成本較低、耐腐蝕、對環境較為友善以及無毒等優點，使其成為最具發展潛力的光觸媒材料，應用於太陽能轉換、作為光電極 (Ito, Kitamura et al. 2003)、氣體偵測器 (Hazra and Basu 2006)等。

二氧化鈦在自然界晶體結構分為金紅石 (rutile)、銳鈦礦 (anatase)及板鈦礦 (brookite)三種型式，其中以銳鈦礦和金紅石兩種晶相較為常見，兩者能階分別 3.0 eV 和 3.2 eV，銳鈦礦晶相之能階較金紅石晶相大 0.2 eV，能隙可能導致須吸收更多的光子能量使電子激發，但銳鈦礦晶相是屬於間接帶隙半導體，經光照激發之電子電洞對具有更長的壽命，可以使得電子電洞對的再復合率降低，有效分離電子電洞對，然而金紅石晶相為直接帶隙半導體，所以銳鈦礦晶相之二氧化鈦具有較好的光催化活性，但只有此兩種晶相具備光催化能力，兩種晶相如圖3.1所示，在高溫高壓環境下，銳鈦礦之晶相，將轉變為金紅石晶相，因此於需控制溫度及壓力，以避免銳鈦礦晶相轉變為光催化活性較差的金紅石晶相。常見的半導體材料能帶結構如圖3.2所示，不同半導體的能隙有所差異。

目前大部分二氧化鈦光觸媒材料皆以銳鈦礦作為主要晶相 (Fischer, Gawel et al. 2017)。銳鈦礦晶相之二氧化鈦所對應的吸收波長大約為 387.5 nm，亦即波長需小於 387.5 nm 的紫外光照射下，才能激發價帶上的電子躍遷至導帶。二氧化鈦之光催化機制如圖3.3所示，TiO₂受到光激發後產生電子電洞對，電子可以與 O₂ 反應產生具還原性的超氧自由基 (O₂^{-·})或是與水反應產生氫氣 (H₂)，電洞則是可以直接氧化污染物，或是先與氫氧根離子和水反應產生具有氧化能力的氫氧自由基 (OH·)，氫氧自由基之氧化電位為 2.8 eV，可以有效降解多數有機物污染物 (Bodzek and Rajca 2012)。



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

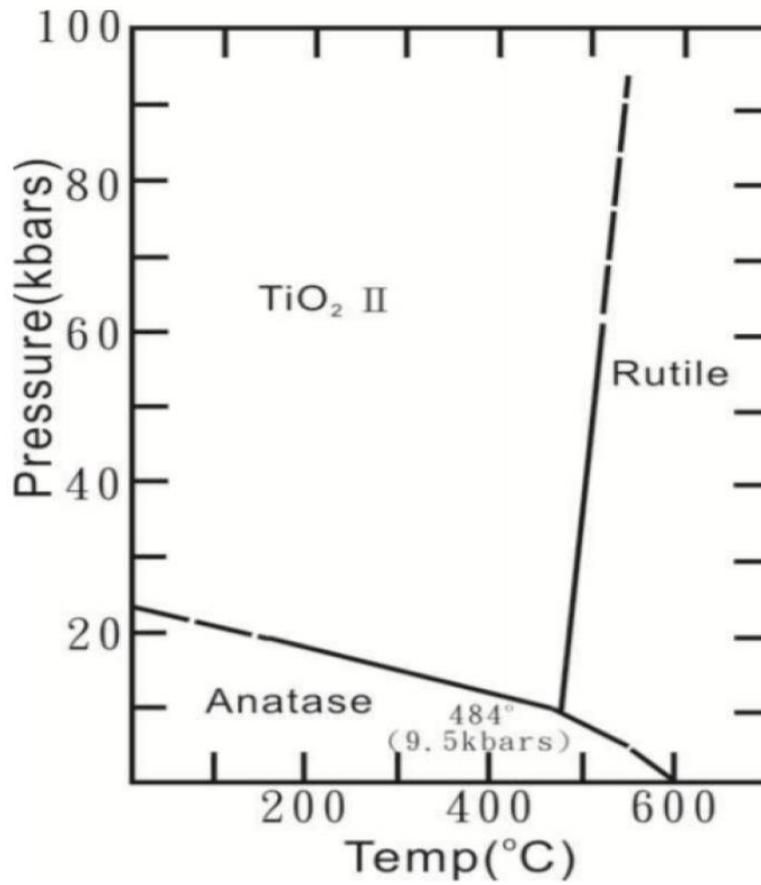


圖3.1 二氧化鈦晶相轉換圖

資料來源: (Nord Jr 2018)

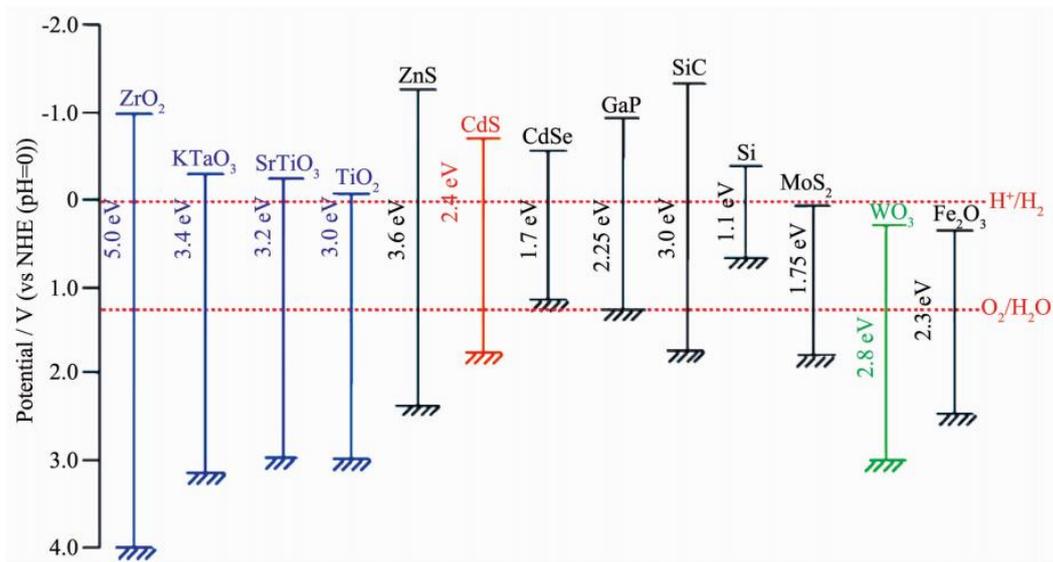


圖3.2 常見半導體能帶結構

資料來源: (Kudo and Miseki 2009)

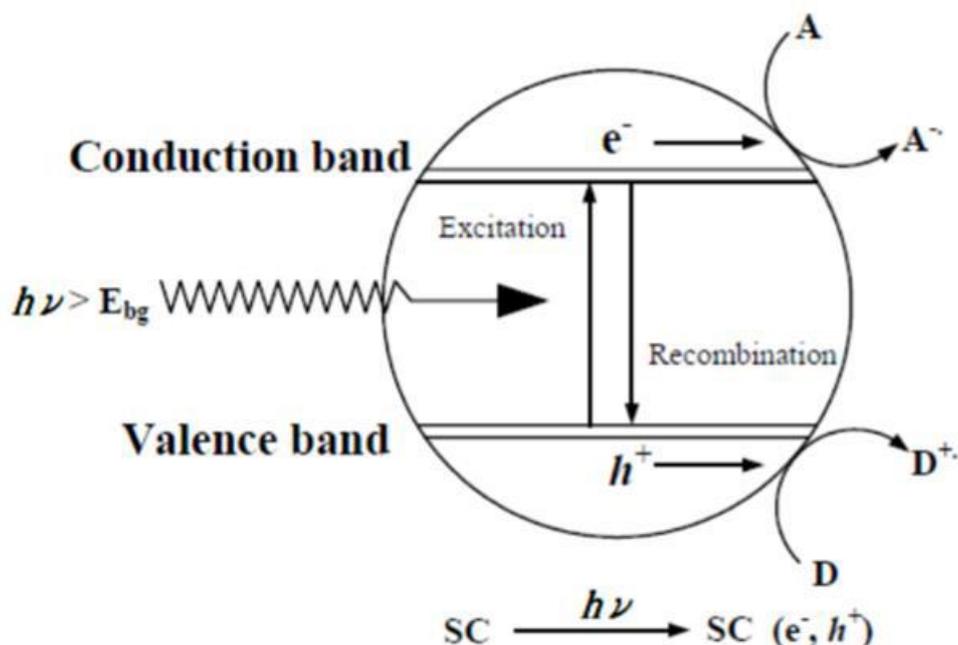


圖3.3 光觸媒反應機制示意圖

資料來源: (Linsebigler, Lu et al. 1995)

3.4 二氧化鈦 (TiO₂) 光電催化技術

自從 Fujishima 與 Honda 發現 TiO₂ 單晶電極在光催化作用下分解水並產生氫迄今(Fujishima and Honda 1972)，半導體光觸媒包括 TiO₂、ZnO、ZnS、SnO₂、Fe₂O₃、CdS、WO₃ 等曾廣泛地被研究。近年來，TiO₂光電催化技術已被證實為一種高效率且環境友善的污染物降解技術，相較於其他半導體光觸媒，TiO₂的價格低廉、穩定性好、無毒性且氧化活性高(Kasuga, Hiramatsu et al. 1999, Macak, Zlamal et al. 2007)被認為是最具潛力的環保型光電催化材料之一。

在光電化學(Photoelectrochemical, PEC)系統中，光電化學轉換效率主要受光觸媒材料特性的影響，例如其能帶隙結構、光敏感性、催化活性和穩定性等。但TiO₂在光電化學催化方面存在兩大缺陷，限制了它的應用(林易靜 2018)。

TiO₂是一種能階較大的半導體光催化材料($E_g = 3.0 \sim 3.2$ eV)，只能被波長小於等於387 nm的高能量紫外光激發，無法被可見光所激發，而紫外光在太陽光譜只占5%左右，因此TiO₂無法利用全波段的太陽能。此外，TiO₂受光照激發產生的電子-電洞對容易再複合(Yin, Zhang et al. 2003)，導致其光催化效率降低。為了克服TiO₂的這兩點缺陷，需要對TiO₂半導體材料進行修飾改性以提高光電化學催化性能，並促進電子的轉移，使其與電洞分離。常用的改性方法有：染料敏化(Mor, Shankar et al. 2006)、非金屬(N、S、C)摻雜(Peng, Lo et al. 2010, Chen, Chen et al. 2015, Feizpoor, Habibi-Yangjeh et al. 2019)、金屬或金屬氧化物摻雜(Sun, Li et



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

al. 2009)、貴金屬修飾(吳姿樺 2006, Nam and Han 2007)、與窄帶隙的半導體材料複合(許文朋 and 簡昭欣 2009, 陳奕琳 2014)。鐵是地殼元素中豐富度第四高的元素和第二高的金屬，屬於過渡金屬。在利用金屬或金屬氧化物摻雜修飾二氧化鈦研究中，由於相對便宜、環境友善及能有效降低 TiO_2 能階，鐵已被許多研究學者選用來改變二氧化鈦光利用率及提昇光催化性能。合成鐵修飾二氧化鈦中常見的鐵源包含 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 及 $[(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 等(Chen, Haring et al. 2014, Wang, Chen et al. 2014, Su, Wu et al. 2015, Li, Ren et al. 2018)，合成方法包括電化學沈澱法、濕式沈澱法、超音波輔助合成法、電漿化學氧化法(Su, Bechstein et al. 2012)、水熱法等，皆能有效的利用鐵改善二氧化鈦之光電化學催化特性(如圖3.4)。

Wang et al. (2014)選用三種過渡金屬 Fe, Mn 及 Co 對二氧化鈦奈米管陣列進行改質，結果顯示三種過渡金屬中，Fe 修飾之 TNAs 有最佳的光電化學(PEC)表現，在外加電壓 0.25 V (vs. Ag/AgCl) 下，光電流可達 2.92 mA/cm^2 。Su et al. (2015) 研究指出，Fe- TiO_2 奈米管陣列可與 H_2O_2 聯合應用產生 Fenton-like 的反應，在酸性條件(pH=2.96)下對 Acid Orange II 的降解率是單獨使用 H_2O_2 的 1.7 倍。Ismael 以 Fe^{3+} - TiO_2 進行改質，能隙由 2.65 eV 降低至 2.4 eV，利用可見光波段，以 0.1 mole% Fe- TiO_2 對甲基橙降解率為 95% 及對 4-CP 降解率為 65%，在 Nyquist plot 電化學分析中 0.1 mole% Fe- TiO_2 擬合之半圓直徑相對 TiO_2 為小，顯示 Fe 有效增加介面之間電荷轉移，導致光生電流增加現象(Ismael 2020)。Cheng et al. (2020) 以 Fe- TiO_2 在可見光波段下對於 NO 進行降解的研究，5% Fe- TiO_2 中 Fe 作為電子電洞複合中心，不僅可以具備更高的光催化能力及穩定性，加速光生電子轉移，在 NO 轉化率更提升至 100%，相比於 TiO_2 較抑制副產物 NO_2 的產生(Cheng, Liu et al. 2020)。

國內亦有許多學者研究鐵修飾之二氧化鈦，駱尚廉老師團隊合成 Fe- TiO_2 、Cu- TiO_2 與 Pb- TiO_2 ，並與未改質之 TiO_2 進行光催化降解 PFOA 能力之比較，實驗結果顯示三種改質後之觸媒皆能光催化降解 PFOA 成短碳鏈中間產物(陳孟加 2016)。洪肇嘉老師團隊以溶膠凝膠法摻雜鐵金屬製備摻鐵二氧化鈦光觸媒 (Fe-Ti)，其光催化波長延長至可見光 550 nm 下，應用於降解 AO7 染料礦化率可達 50%，高於傳統 P25- TiO_2 礦化率 21% (莊鴻憶 2017)。林進榮老師團隊利用兩階段溶劑熱反應製備高表面積和通透性佳的鐵修飾多孔洞二氧化鈦空心球(Mesoporous Hollow TiO_2 Spheres, MHTiS)，用於光催化乙醯氨基酚，自製材料 MHTiS 降解對乙醯氨基酚的速率是商業二氧化鈦 P-25 的 4 倍，且經多次重複光催化實驗 MHTiS 仍可維持其高活性(楊汶達 2014)。黃志彬老師團隊將中性二氧化鈦沉積於零價鐵表面，形成 NTFC(nanoscale TiO_2/Fe^0 composite, NTFC)，經由電子順磁共振光譜與電化學分析法證實，NTFC 可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) (謝文彬 2009)。由



上可知，鐵修飾之二氧化鈦，可有效降低二氧化鈦能階、提升光電催化效果及具有高度穩定性。

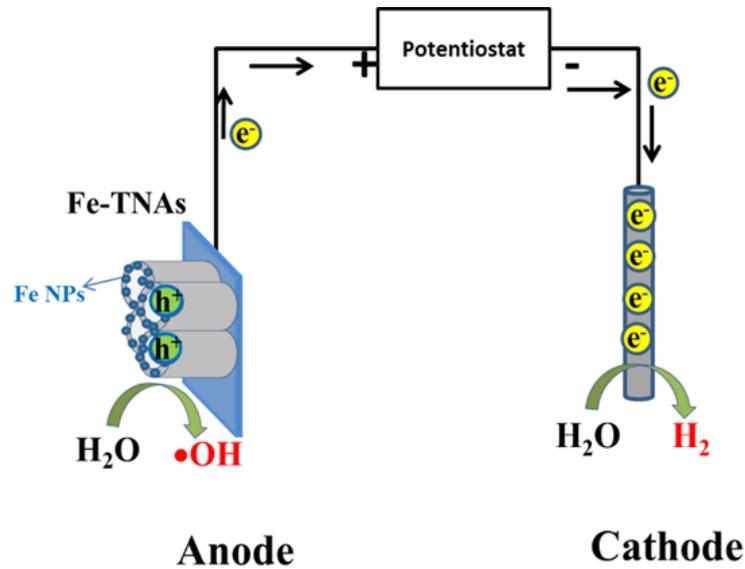


圖3.4 Fe-TNAs 光電化學系統示意圖

本研究進一步將 Fe-TNAs 製成光電極，並應用於自行設計的光電化學反應系統(如圖3.5)進行光電化學降解水中三氯乙烯實驗，利用恆電位儀提供的初始電壓，將 Fe-TNAs 光電極在可見光照射下所產生的電子及電洞有效地分離，使陽極槽的電洞與電解液中的水分子氧化形成氫氧自由基，進而氧化水中三氯乙烯；同時陰極槽的電子進行還原水產氫。實驗過程中將持續監測污染物濃度、降解副產物濃度及氫氣的產量，期能對未來現地應用之效率及影響進行一全面性之評估。

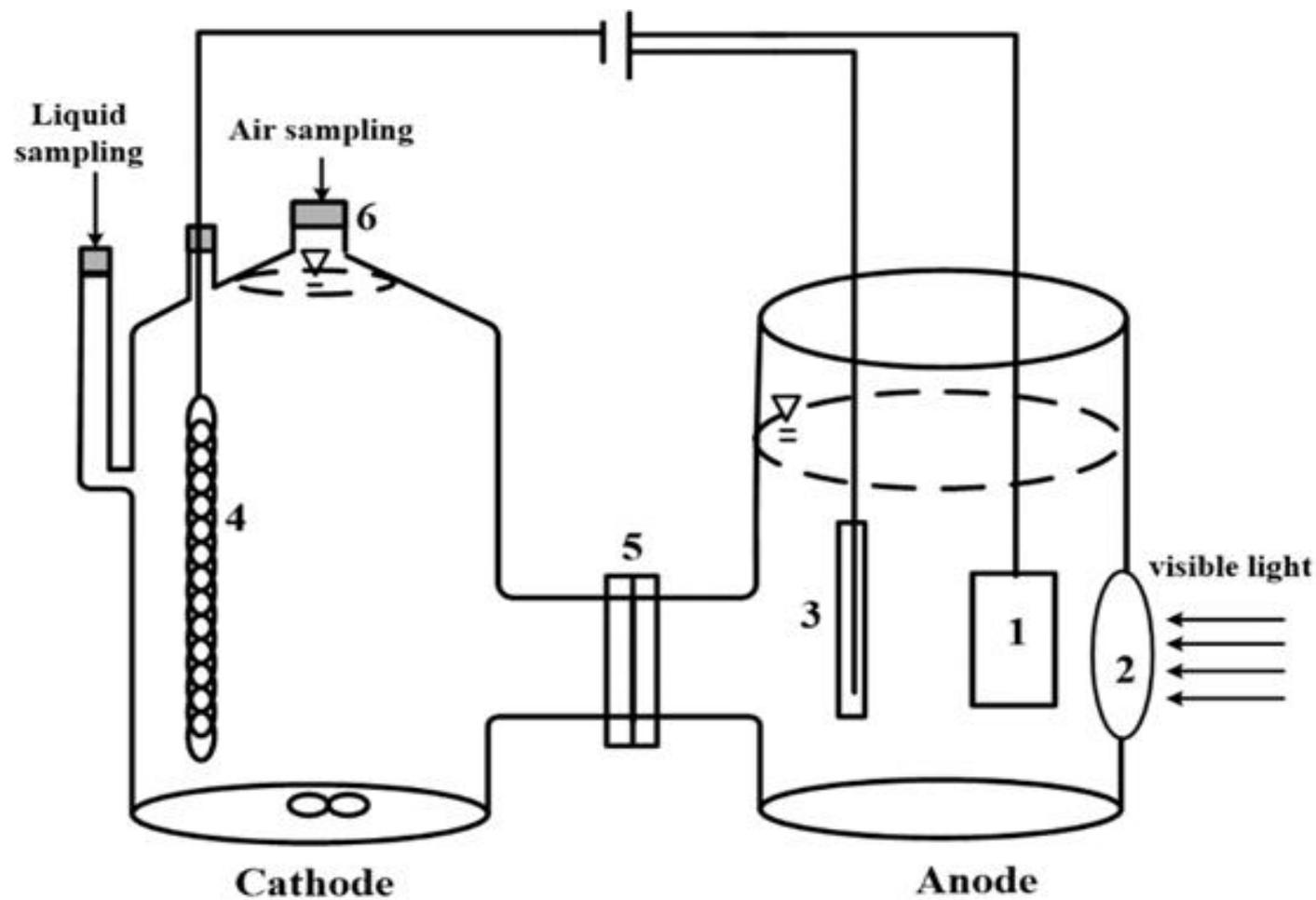


圖3.5 自行合成 TNAs 光電化學反應系統示意圖。(1) photoanode (TNAs), (2) quartz window, (3) reference electrode (Ag/AgCl), (4) counter electrode (Pt wire), (5) cation exchange membrane and (6) septum



3.5 高級氧化法

高級氧化法是指透過化學反應的方式，利用過程中產生的電洞、氫氧自由基(OH·)氧化污染物，使水中的有機污染物就由氧化還原反應而達到降解的效果，最終可致污染物分解成CO₂與H₂O。表3.1為各氧化劑的氧化電位，表中可以知道氫氧自由基的氧化電位比普通氧化劑(臭氧、過氧化氫、氯氣)高出許多，表示氫氧自由基的氧化能力高於其他普通氧化劑(Andreozzi, Caprio et al. 1999)，透過二氧化鈦先是受光源激發產生電洞，電洞隨後與水分子形成氫氧自由基，應用其高氧化還原能力於環境整治上，為一相當具備可行性的技術。

表3.1 各種氧化劑的氧化電位

氧化劑	半反應	氧化電位(V)
OH·	$\text{OH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.80
O ₃	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
HClO	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36

資料來源：(孙贤波, 赵庆祥 et al. 2002)

高級氧化處理程序可分為濕式催化氧化法、超臨界水解法、臭氧類氧化法、電化學氧化法、Fenton 試劑法及光化學催化氧化法，主要機制為透過對反應槽提供一氧化物質(如：氧氣、臭氧)，以及其生成之自由基，藉由氧化劑的高氧化還原電位特性使得氧化還原電位較低的目標污染物，可以氧化分解成毒性較低的副產物，最終礦化為二氧化碳(劉智禎 2017)。

常見的高級氧化法的方式有以下幾種：

3.5.1 濕式催化氧化法

又稱濕式燃燒法，主要處理高濃度有機廢水。原理是在高溫高壓的條件下通入空氣，過程中會產生自由基使廢水中的有機污染物被氧化。依照處理過程中有無添加催化劑可分為濕式空氣氧化法與濕式催化氧化法(林仁漳, 陈玉成 et al. 2002)。

1. 濕式空氣氧化法

在高溫高壓通入氧氣、空氣或其他氧化劑，將有機物氧化成二氧化碳和水等小分子無機物，目前普遍認為濕式氧化反應為自由基反應，與一般傳統處理方式相比，氫氧自由基可以無選擇的高效氧化各類高濃度有機廢水，且處理時間短效率高，沒有二次污染物。



2. 濕式催化氧化法

此方法為建立在濕式氧化基礎上，針對某些更難氧化的有機化合物，添加適當的氧化劑縮短反應時間，減輕設備及反應成本，此方法催化劑一半為金屬鹽類或單一/複合氧化物。

3.5.2 超臨界水氧化法 (Super-critical Water Oxidation, SCWO)

是在水的臨界溫度與臨界壓力下進行廢水中污染物的降解，在臨界狀態下添加的氧氣或氧化物會與廢水形成均相的狀態，促使氧化力提高，讓污染物可以迅速被氧化。

3.5.3 臭氧類氧化法

臭氧是一種不穩定、容易分解的強氧化劑，能殺死細菌、病毒以及微生物，亦具有殺菌消毒的功能。臭氧溶於水中後會維持臭氧分子型態，經過一連串的反應之後，形成 $\text{OH}\cdot$ ，透過其強大的氧化力對有機污染物加以破壞。由於臭氧的反應速率快且無二次污染，被廣泛應用在廢水處理當中，然而，有些有機污染物相當穩定，臭氧的氧化能力相對不足，因此近年來被嘗試用不同方法提高臭氧的處理效率。

3.5.4 電化學氧化法

電化學氧化法是透過直流電，在陽極上搶走有機物污染物的電子，使有機污染物氧化分解，是一種友善環境的處理技術，但由於受限於電極材料的壽命與耗能性，今後須研發更高效的電極材料。

3.5.5 Fenton 試劑法

將亞鐵離子與過氧化氫混合即 Fenton 試劑，在酸性條件 ($\text{pH}=2.5-3.5$) 會產生高活性的氫氧自由基 $\text{OH}\cdot$ ，能氧化有機物質，同時 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 混凝沉澱去除污染物。Fenton 法氧化技術設備簡單、操作方便、反應條件溫和等優點，而被廣泛使用，但 H_2O_2 的利用率有限，加上會產生大量污泥，許多研究學者將此方法改良，像是電解氧化-Fenton 法、光-Fenton 法、混凝-Fenton 法等等，成功改善 Fenton 法的催化效果(Neyens and Baeyens 2003)。

3.5.6 光化學催化氧化法

光催化法是利用半導體當作光觸媒，例如： TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等，藉由照光激發半導體產生電子-電洞。在降解廢水時，電洞會與水反應產生 $\text{OH}\cdot$ 能夠氧化有機與無機(氯離子、金屬離子)污染物，如果持續反應可以使污染物最後達到完全無機化。



3.6 含氯有機污染物

含氯有機溶劑(chlorinated solvents)為目前常見的土壤及地下水污染物之一，其常用於工業上金屬及電子零件之清洗、脫脂、表面黏著及乾洗等作業。由於隨意傾倒或貯槽洩漏等不當處置之故，往往造成嚴重的土壤及地下水之污染。其中，三氯乙烯(TCE)為一種揮發性有機物，無色具有微甜氣味、易揮發且不易燃等特質。由於 TCE 比重較水重，且溶解度較低，當不慎洩漏至土壤及地下水後，常無法完全溶解，因重力向下傳輸至深層土壤甚至地下水，由於其比重較水重，故被稱為重質非水相液體(dense non-aqueous liquid, DNAPL)，對地下水水質造成長期的危害。常見的 DNAPL 氯化有機污染物有四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯、氯乙烯、三氯乙烷、二氯乙烷、及多氯聯苯等。如圖3.6，重質非水相液體 (DNAPL)以及輕質非水相液體 (LNAPL)示意圖，由於 TCE 具有密度大、難溶於水、低黏滯性與高移動性等特性，滲流經過通氣層時，其分佈情形可能為一部份揮發在土壤孔隙中氣體之蒸氣態(vapor phase)，另一部份於通過之路徑過程中並吸附在土壤與有機質固相中之吸附態(sorption Phase)，而形成殘留相(residues phase)亦為固定態；以及溶解在液相中隨著地下水流動之溶解態(dissolve phase)與受重力影響而向下沉降形成移動相(mobile phase)。當連續洩漏的 DNAPL 在飽和含水層移動過程中，遇到顆粒較細之土壤時可能會無法貫穿，而堆積其上形成停滯的重質非水相液體池(DNAPL pool) (彭羚榛 2020)。

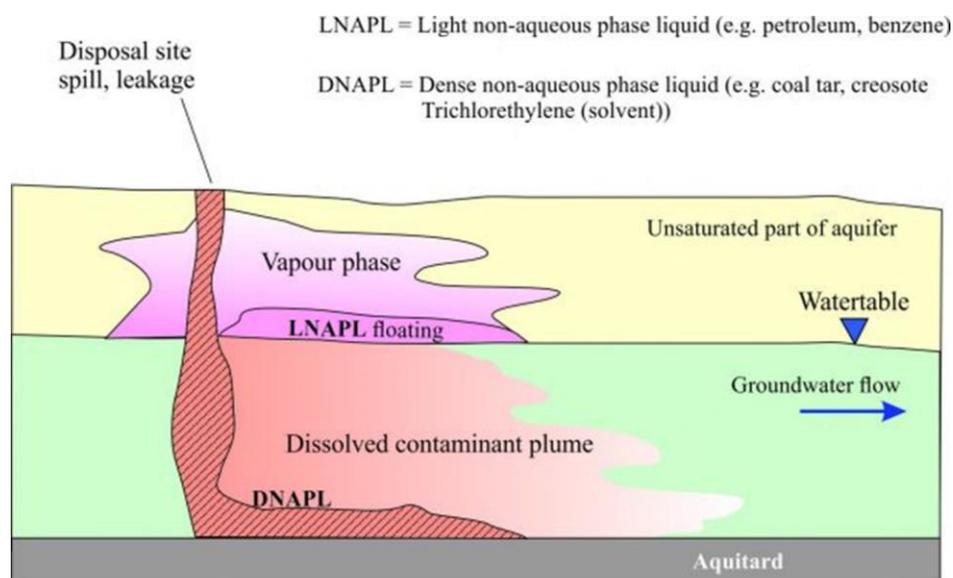


圖3.6 重質非水相液體 (DNAPL)以及輕質非水相液體 (LNAPL)示意圖



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

在污染量大的情況下亦會形成池狀三氯乙烯，而將使得整治工作更難處理，進而對地下水之水質造成長期之危害(Bedient, Rifai et al. 1994, Reitsma and Marshall 2000, Urynowicz 2000)。表3.2為我國勞動部公告之工作環境中八小時平均容許暴露濃度為50 ppm，短時間時量平均容許濃度為75 ppm。而我國環保署地下水污染管制標準(表3.3)中，TCE 於第一類(飲用水水源水質保護區內之地下水)及第二類(第一類以外之地下水)地下水管制標準分別為0.005及0.05 ppm；而土壤中 TCE 管制標準則為60 mg/kg。目前國際癌症研究機構 IARC(International Agency for Research on Cancer)已將三氯乙烯列為 group 1 確定人類致癌物，會導致腎細胞癌；並認為與導致非何杰金氏淋巴瘤(Non-Hodgkin Lymphoma)、肝癌(Hepatocellular Carcinoma)及腎臟癌症弱相關(表3.4)。

表3.2 台灣對氯化乙烯容許之暴露濃度

Compound	TWA	STEL	IDLH
四氯乙烯	50 ppm	75 ppm	150 ppm
三氯乙烯	50 ppm 269 mg/m ³	75 ppm 336.25 mg/m ³	1000 ppm
1,1-二氯乙烯	-	-	-
順-二氯乙烯	200 ppm	250 ppm	1000 ppm
反-二氯乙烯	200 ppm	250 ppm	1000 ppm
氯乙烯	3 ppm 13 mg/m ³	6 ppm 19.5 mg/m ³	-

*TWA: 8小時日時量之平均容許濃度

*STEL: 短時間時量之平均容許濃度

*IDLH: 立即危害濃度



表3.3 國內在土壤及地下水對氯化乙烯之管制標準值

Pollutant items	Control Standards in the soil (mg/kg)	Control Standards in the groundwater (mg/L)	
		Category 1	Category 2
四氯乙烯	10	0.0050	0.050
三氯乙烯	60	0.0050	0.050
1,1-二氯乙烯	-	0.0070	0.070
順-二氯乙烯	7	0.0700	0.700
反-二氯乙烯	50	0.10	1.0
氯乙烯	10	0.0020	0.020

表3.4 氯化乙烯對人體健康危害

化學物質	毒性
四氯乙烯	<ol style="list-style-type: none"> 1. 長期過度暴露可能影響神經系統、皮膚和肝臟受損。 2. 會在脂肪組織內會累積一段時間，通常由呼吸或尿液排出。 3. 對於罹患肺、皮膚及子宮頸癌之比例增加。
三氯乙烯	<ol style="list-style-type: none"> 1. 暴露濃度低於 300 ppm 可能引起反胃、頭痛、胸部抽筋、嗜睡、醉酒、食慾不振、和輕微心律不整體重下降、關節和肌疼酸痛、貧血、頭顱和周邊神經病變、化學性肝炎、硬化、黃疸。 2. 慢性暴露濃度在 5-630 ppm 會有不耐酒精和煙草、震顫、眼花、焦慮、心律異常，對肝臟、腎臟和腦部也可能會損壞。 3. 引起脫脂型皮膚炎重複接觸會使手指麻痺或發生過敏反應。 4. 重複和長期暴露眼睛可能引起發炎等問題，甚至是失明。
1,1-二氯乙烯	可能引起肝臟和腎臟的功能不良、神經系統損害或是血液病變。
順-二氯乙烯 反-二氯乙烯	重複暴露會使肝臟及腎臟受損、支氣管炎或是導致血球數目降低。
氯乙烯	<ol style="list-style-type: none"> 1. 懷疑造成遺傳性缺陷或對生育能力或對胎兒造成傷害。 2. 長期或重複暴露會對器官造成傷害。



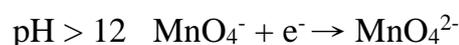
3.7 三氯乙烯降解方式

3.7.1 現地化學氧化技術(in-situ chemical oxidation, ISCO)

現地化學氧化技術係指將氧化劑注入地下環境中，分解關切污染物 (contaminants of concern, COC)，並降低其質量、移動性及/或毒性的方法。該整治技術適用於土壤與地下水之揮發性和半揮發性有機污染物整治，如 BTEX、總石油碳氫化合物(total petroleumhydrocarbon, TPH)等。ISCO 適用範圍相當廣，對於污染源區 (source zone)、污染團中心區 (core zone of the plume) 與污染團邊緣區 (distal zone of the plume) 等不同污染物強度之整治皆具適用性，此整治技術已於國內外廣泛應用於土壤及地下水污染整治中，為一種成熟的整治技術。需要特別注意的是，雖然現地化學氧化是利用氧化劑將污染物分解，但由於氧化劑對於不同的污染物有不同的反應能力，因此在應用時仍須綜合考量污染物特性、場址水文地質特性等不同因素進行選擇與設計，ISCO 整治技術主要以氧化劑做為分解地下污染物之關鍵藥劑，常見氧化劑包含有過氧化氫 (hydrogen peroxide, H_2O_2)、高錳酸鹽 (permanganate, MnO_4^-)、過硫酸鹽 (persulfate, $S_2O_8^{2-}$) 與臭氧 (ozone, O_3) 等。

1. 高錳酸鹽系統

高錳酸鹽因具有極高的還原潛勢、可預期的化學反應及非毒性的副產品而使得這個化學物質常被用來處理有機物、三鹵甲烷或其他的水處理程序中，因此早在 1990 年左右便被認為可以用來進行現地化學氧化。在天然系統中高錳酸鹽通常以液態或固態 $KMnO_4$ 存在，過錳酸根亦可結合 Na^+ 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 等離子形成高錳酸鹽，以高錳酸鉀 ($KMnO_4$) 和高錳酸鈉 ($NaMnO_4$) 為兩種最常見高錳酸鹽氧化劑。



需特別注意的是，在一般的操作條件下，容易產生二氧化錳的沉澱物，使在高錳酸鹽系統的現地化學氧化過程中，造成地下環境的流動路徑阻塞，而影響藥劑傳輸效果。在酸性 pH 條件 ($pH < 3.5$) 下形成的 Mn^{2+} 離子會被過量的(未反應的)過錳酸根離子氧化並形成沉澱，然而 MnO_2 也自然緩慢地降低以產生 Mn^{2+} 。換言之，偏酸性的條件可能會導致水中的 Mn^{2+} 濃度長期上升，因此初始地下 pH 值、操作過程 pH、高錳酸鹽添加量和地下環境的緩衝能力將影響發生總體操作的效果。大部分高錳酸鹽會應用在多氯乙烯類的現地化學氧化中，但較少應用於氯烷類的處理， $KMnO_4$ 與各種氯乙烯的化學劑量反應式如下，通常具有較高氯取代度的氯烯類消耗較少的氧化劑並產生較少的二氧化錳沉澱，如 3 莫耳的 PCE 需要 4

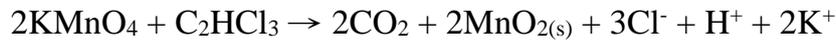


莫耳 MnO_4^- 來氧化並產生 4 莫耳的 $\text{MnO}_{2(s)}$ ，但 3 莫耳的 VC 氧化則需要 10 莫耳的 MnO_4^- 並產生 10 莫耳的 $\text{MnO}_{2(s)}$ 。

四氯乙炔(Perchloroethene, PCE):



三氯乙炔(Trichloroethene, TCE):



二氯乙炔(Dichloroethene, DCE):



氯乙炔(Vinyl chloride, VC):



高錳酸鉀氧化三氯乙炔詳細的氧化路徑如圖3.7所示，高錳酸鉀會先與電子密度較高的 $\text{C}=\text{C}$ 雙鍵形成環脂類錯合物，此錯合物可藉水解及 $\text{C}-\text{C}$ 裂解，形成甲酸、乙酸醇、乙醛酸及草酸，最終氧化形成二氧化碳(Yan and Schwartz 2000)。

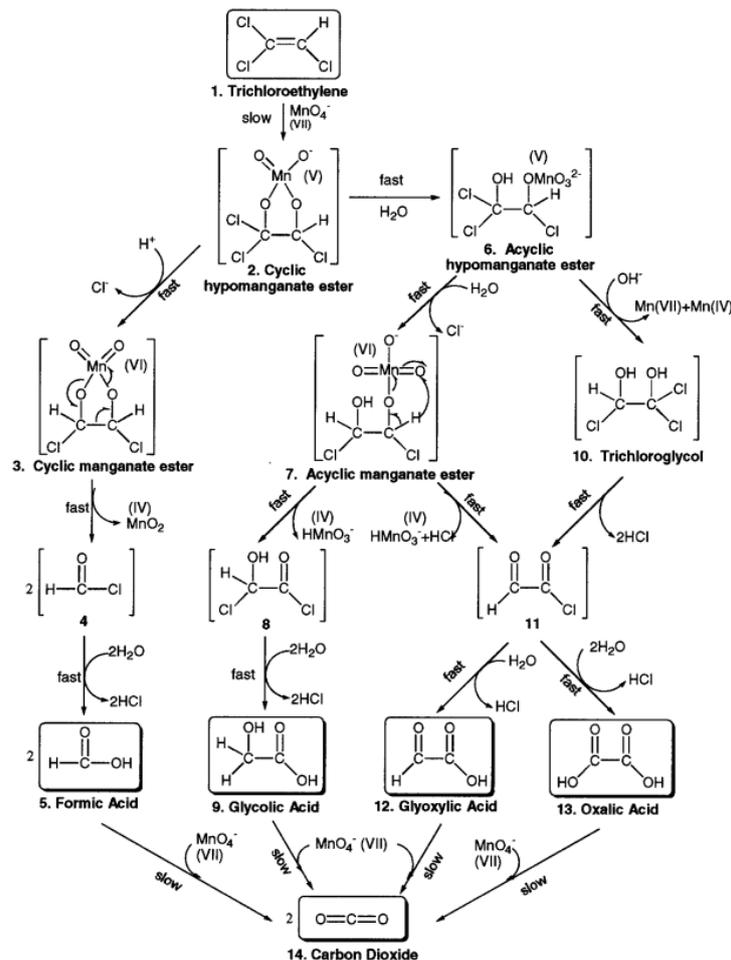


圖3.7 三氯乙炔氧化作用路徑



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

高錳酸鉀系統具備以下優點:高錳酸鉀能夠有效迅速氧化含氯有機溶劑;高錳酸鉀並不具有腐蝕性,運輸過程相對於過氧化氫安全;在環境中的 pH,無論環境為鹼性或是酸性都具備強氧化的特性,因此可以較廣泛的應用於整治場址中;且氧化後的產物為二氧化錳,是為土壤中原有成分,對環境較為友善(黃昆德 2004)。

2. Fenton 試劑法

過氧化氫為一個氧化能力極高且用途廣泛的化學氧化劑,被廣泛的應用在工業或水處理程序上。過氧化氫是一個在結構上很簡單的化學物質,但在水中被催化會產生大量的自由基(free radicals)等反應性物質。通常市售的過氧化氫為 20%-70% 的溶液,在使用前稀釋成需要的濃度,並且透過催化劑(catalyst)或是活化劑(activator)的添加,產生催化過氧化氫衍生反應(catalyzed hydrogen peroxide propagations, CHPs)相關的反應性物種(reactive species),而被應用於過氧化氫的化學氧化系統中。這些 CHPs 所產生的反應性物種包含了氧化劑及還原劑,在環境工程的應用上,可以來降解有機污染物或減低有機污染物的毒性。芬頓於 1894 年發現在中性偏酸(pH=3-5)的環境下,亞鐵離子(Fe^{2+})可以催化稀釋的過氧化氫,將其分解產生氫氧自由基($\text{OH}\cdot$),氫氧自由基的還原電位為各類氧化劑中最高,約為 $E_0 = 2.8 \text{ V}$,其反應式為 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$ 。

Fenton 試劑之優點在於亞鐵與過氧化氫均便宜且毒性低,氧化反應迅速,一般而言,ISCO 最常應用的過氧化氫濃度約為 2%~12% (0.6-3.6 M) 範圍內,Fenton 試劑氧化反應需在 pH 3.5 至 5 之酸性 pH 條件下才具有明顯效果,也因為酸性條件有助於維持溶液中的可溶性鐵離子存在,較有利於氫氧自由基的形成,可有效達到催化功能。

3. 過硫酸鹽系統

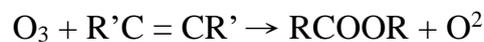
過硫酸鹽會在水中解離成過硫酸根離子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),儘管它們是強氧化劑,但是在對於有機污染物分解速率相對緩慢,在 ISCO 應用上,過硫酸鉀的溶解度較低,而過硫酸銨的注入可能會導致產生氨,這對地下水質會造成影響,因此最常用的是過硫酸鈉過硫酸鹽的化學反應極為複雜,在過硫酸鹽與有機物反應的過程中,有三種主要反應會同時存在,即過硫酸鹽的自解反應、過硫酸鹽因氧化有機物而被消耗的分解反應,以及有機物被氧化後生成二氧化碳的反應。在自解反應中,過硫酸鹽可以直接接受 2 個電子形成硫酸根離子(SO_4^{2-}),具有極高的還原電位($E_0 = 2.01 \text{ V}$),是一個強氧化劑。而更重要的反應是接受 1 個電子的情況下,則進一步可以產生硫酸根離子與硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$),這些自由基則進一步發生反應產生更多的反應性物種。通常過硫酸鹽產生反應性物種需要經過「活化」,因此相較於其他的現地化學氧化系統,需要更長的時間,也具有較長的持久性。目前已



知有多種活化方式，包含熱活化、鹼活化、鐵活化或螯合鐵活化、過氧化氫活化等四種，可針對不同的關切污染物與場址條件來選擇使用的活化方式。主要產生的反應性物種則包含了硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)以及氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)。

4. 臭氧系統

臭氧是 ISCO 最強氧化劑之一，進行場址整治時是以氣體型態注入至污染區內，其氧化還原電位約為 $E_0 = 2.1 \text{ V}$ ，只要一接觸有機物即會產生氧化作用，以非常快的反應進行，可直接氧化污染物或通過形成氫氧自由基的方式氧化。臭氧的反應性強、半衰期僅有數個小時到數天，極為不穩定，因此在現地化學氧化的應用上受到很大的限制。通常臭氧的現地化學氧化會搭配曝氣法與土壤氣體抽除，臭氧由臭氧產生器在現場生成，使用空氣或氧氣的商業化臭氧產生機通常產生2-10 重量百分比範圍內的臭氧，利用垂直井或水平井將產生的臭氧注入地下環境中，臭氧可以直接與有機污染物反應，去除污染物，其反應式如下：



臭氧的現地化學氧化最主要的問題仍是臭氧於地下環境中的傳輸，在污染物的部分，已經有許多的污染物被證實可被臭氧所分解，包含氯有機溶劑(e.g., PCE, TCE, 1,1,1-TCA)、1,4-Dioxane、含氯芳香族、油品碳氫化合物(e.g., BTEX, TPH, MTBE)、多環芳香族、火炸藥類。



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

3.7.2 生物處理方法

生物處理方式則分為生物好氧處理、生物厭氧處理以及生物共代謝處理，生物好氧處理是將氯化乙烯類作為微生物唯一碳源的處理方法直接氧化三氯乙烯；生物厭氧處理為較常見方式，是將三氯乙烯作為電子接受者進行脫氯還原(圖3.8)，每次脫去氯分子都會被氫分子所取代，所示；生物共代謝是利用甲烷、氫、丙烷、苯酚、甲苯或異丙苯在氧存在的條件下共代謝三氯乙烯，以甲苯為例當甲苯營養菌在氧存在的狀況下可以生成甲苯單加氧酶使三氯乙烯在氧存在下形成不穩定物質氯乙烯環氧化物，而三氯乙烯環氧化物因為不穩定所以會再自行分解成二氯乙酸、乙醛酸、甲酸以及二氧化碳等物質。生物處理的缺點即為處理時間會較長，無法及時修復受污染之水體 (Pant and Pant 2010)。

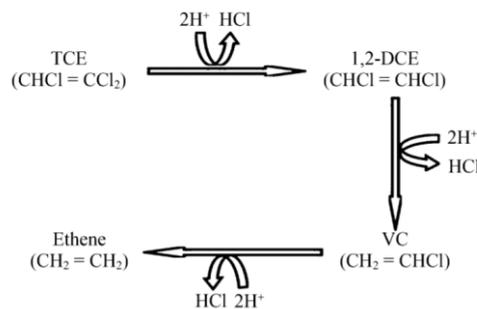


圖3.8 三氯乙烯脫氯還原機制

資料來源: (Pant and Pant 2010)

3.8 二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)合成方法

二氧化鈦奈米管陣列，紫外光(320-400 nm)可使 TNAs 激發電子電洞對，且比表面積大，可以對污染物有更多的接觸機會，及管口整齊有序的特性，其管狀結構提供光生電子載體通路，較奈米粉體光觸媒電子更有利於光生電子的傳輸，因此減少電子與電洞的再複合率，使得 TNAs 產生的電洞有更大的機會與污染物進行氧化作用，使得光催化作用提升。陳亦寧曾對於二氧化鈦奈米管陣列進行合成法之探討，發現合成 TNAs 的方式可以分為化學氣相沉積法、溶膠凝膠法、水熱合成法、陽極氧化法(陳亦寧 2020)。

1. 化學氣相沉積法:

為傳統製備二氧化鈦奈米顆粒的方法，其原理為利用無機鈦當作前驅物進入 CVD 反應槽中，利用載流氣體進行化學反應，經過吸附、分子擴散形成 TiO_2 薄膜。整個反應過程當中會因前驅物種類、材料種類、氣體壓力等因而影響到薄膜沉積的狀態。依據壓力與化合物種類、分子型態的不同，可再分為有機化學沉積法、低壓化學氣相沉積法、常壓化學氣相沉積法以及離子化學氣相沉積法 (罗东卫, 程永清 et al. 2009)。化學氣相沉積法原理簡單，操作過程精簡不繁瑣，所合成



出的二氧化鈦奈米管陣列排列整齊、管徑大小長度適中，缺點則是為了能製備出的 TNAs 具有良好穩定性及維持形狀完整，故在整個反應系統中需要在高溫、低蒸氣壓下進行，相對來說危險性也比較大(Wu, Nishikawa et al. 2007)。

2. 溶膠凝膠法

為一種低溫濕式化學合成法，常用於製備二氧化鈦奈米顆粒的最佳方法之一。其原理為以高活性的化合物(醇鹽)作為前驅物，在液相條件下將這些化合物進行充分混合均勻，再進行水解、縮合化學反應並且在溶液當中形成一透明 TiO_2 溶膠。溶膠經過緩慢聚合作用後會形成三維結構，在此結構中因為溶劑已流失，故形成「凝膠」。此方法的優點為容易加工成形、顆粒平均分布，反應過程簡單、可控制顆粒形狀、孔徑與表面積等(Garzella, Comini et al. 2000)，缺點為需很高的原料成本、反應時間較長。

3. 水熱合成法

又稱為「高溫水解法」，其原理為以水或水蒸氣當作溶劑，利用高溫高壓的條件下在一密閉環境中使前驅物發生分解、結晶、化合等反應，操作條件為在高密閉反應槽中以二氧化鈦作為前驅物，以固定的升溫速率緩慢加熱，加熱後再經自然降溫，洗滌乾燥後即可得到二氧化鈦奈米材料。水熱法還可分為水熱氧化法、水熱合成法等，近年來出現將水熱法與微波技術做結合稱為「微波水熱法」，有文獻指出利用微波水熱法成功合成摻有金屬鈀(Pd)的二氧化鈦奈米管陣列(王瑋晨 2017)。經由水熱法合成的 TNAs 分布均勻、顆粒聚集較少，當結晶生成後可以不需要再經過鍛燒等優點，缺點為因為水熱法在材料種類有很大的限制，加上溫度與壓力都很高在安全上有一定的考量，設備必須要有高規格要求，製備成本相當高。

4. 陽極氧化法

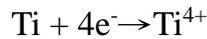
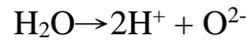
Gong D 等人於2001年首先透過氫氟酸為蝕刻液，以陽極蝕刻法成功合成出管長為500 nm 的二氧化鈦奈米管陣列(Gong, Grimes et al. 2001)，為日後的陽極蝕刻法研究奠定一定基礎。

陽極氧化法又稱為「陽極蝕刻氧化法」，是奈米管陣列的最普遍選擇製備的方式(Lucas-Granados, Sánchez-Tovar et al. 2019)。利用鈦片作為工作電極，對電極則使用鉑 (Pt)或其他惰性電極，使用氫氟酸或其他含有 F 的電解溶液，在一恆定電壓下進行陽極蝕刻，就可成功合成完整的奈米管陣列。反應過程中主要會經過三個階段如圖3.9所示(LI, CHEN et al. 2011):



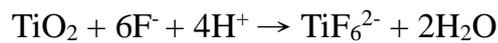
新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

(1) 第一階段 - 初始氧化膜的形成：



施加電壓在鈦板電解，解離出 O^{2-} ；因為陽極電流量增加，加速鈦的溶解，生成大量的 Ti^{4+} ， Ti^{4+} 與 O^{2-} 快速反應在陽極表面形成氧化膜。

(2) 第二階段 - 多孔氧化膜形成：



因為初始氧化膜形成阻擋了整個電流強度，使薄膜單一承受極大的電壓而造成很大的極化作用，導致氧化膜中的 Ti - O 間的結合力減弱，使 Ti^{4+} 更容易與 F⁻發生溶解。

(3) 第三階段 - 多孔氧化膜穩定生長：

薄膜逐漸趨近於完全穩定生長成的最後階段，孔洞密度達到最高且分布均勻，電流也相對比較穩定。

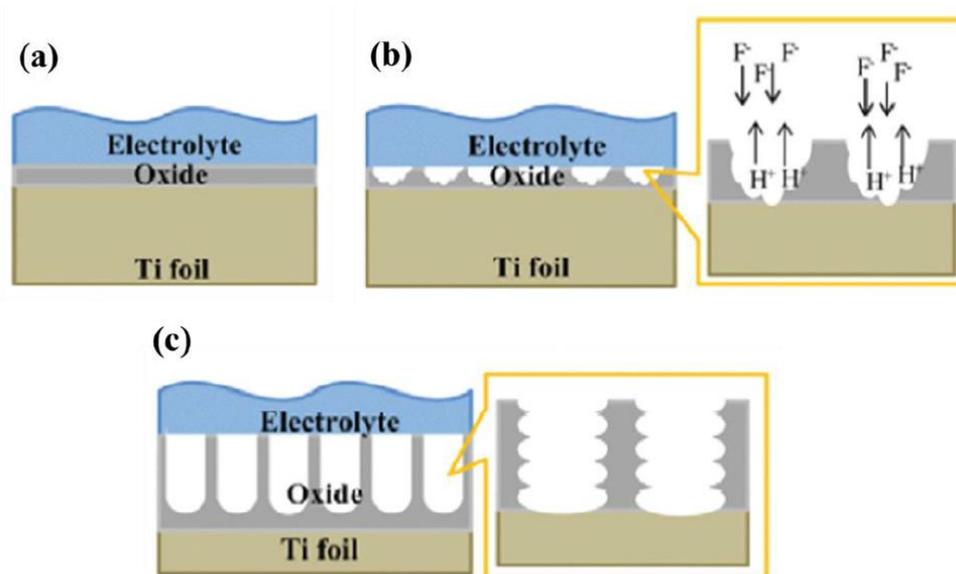


圖3.9 陽極氧化過程下二氧化鈦奈米管的生成示意圖

資料來源: (Le and Leu 2018)

由此方法合成出的二氧化鈦排列整齊、孔徑及表面型態清晰可被看見、穩定性高等優勢，過程簡單且一般在常溫下就能進行反應，操作很方便，陽極氧化法會因電解液種類、濃度、電壓、反應時間而影響整個蝕刻效果。如圖3.10，陽極蝕刻法過程中，於一開始進行恆電位儀通以一固定電壓時，其電流密度為整個陽



極蝕刻過程中最高，隨後因形成氧化膜導致電流密度下降，最後氧化膜會穩定生長，且電流密度也會較趨於穩定。

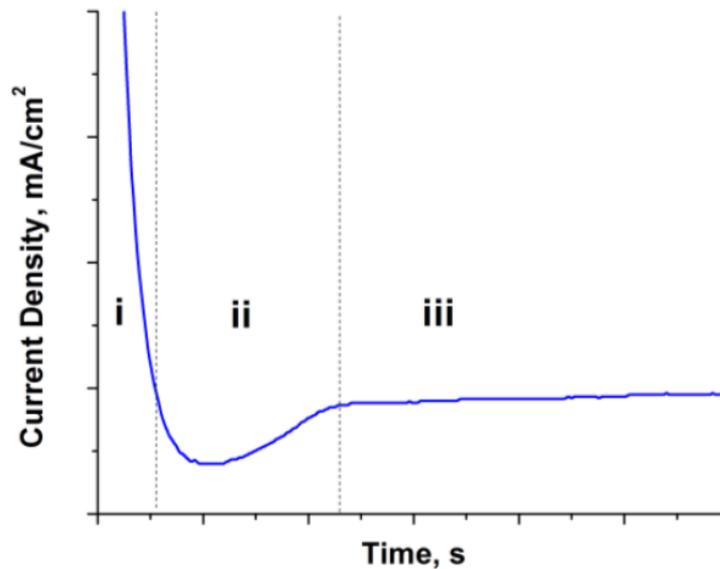


圖3.10 在陽極氧化過程中電流密度變化曲線

資料來源: (Smith, Ray et al. 2013)

3.9 二氧化鈦奈米管陣列改質

在過去幾年中，許多研究對於以微量金屬或非金屬元素摻雜在二氧化鈦中，降低二氧化鈦的光催化活性做了許多嘗試。摻雜的元素可以降低二氧化鈦的價帶與導帶之間能階，增加二氧化鈦在太陽光譜中可吸收的波段。

研究證明在液相溶液當中，許多貴金屬元素成功摻雜在二氧化鈦上，改善在降解污染物上的光催化活性 (Choi, Termin et al. 2002, Lai, Zhuang et al. 2010)，改善二氧化鈦表面的光催化活性，有助於電子-電洞分離，進而提高二氧化鈦對於水的去污能力。

大多數非金屬元素，例如硼、碳、氮、氟等也被摻雜於二氧化鈦當中改善其催化活性，其中以元素氮最具有效改善二氧化鈦在可見光區的光催化活性，元素氮透過簡單的方式便能摻雜於二氧化鈦的晶格中，並具高度穩定性與最小游離能 (Asahi, Morikawa et al. 2001)，例如溶凝溶膠法、濺鍍法 (sputtering deposition) 與化學氣相沉積 (chemical vapour deposition, CVD) (Chen and Mao 2007)。

金屬(Fe、Cr、V、Ce、Cu、Ce)、非金屬(C、N)及貴金屬(Pt、Ag)之摻雜二氧化鈦具備不同的光觸媒特性，金屬摻雜的種類會影響捕捉電子或電洞的行為，而導致其電子電洞分離率較高，電子可以有效與水反應，產生較多比例的氫氣。非金屬摻雜二氧化鈦則是可以縮短 TiO_2 能隙，因此對於光可利用率相對於二氧化



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

鈦為高，因此在光電化學中，更具有其優勢性。貴金屬改質的二氧化鈦，因具貴金屬有很強的表面等離子體共振效應，可以優化其電子電洞分離率。

1. 金屬摻雜

至今，已有許多研究證明於 TiO_2 上微量負載過渡金屬如 Fe、V、Cr、Mn、Co、Ni 等，通過表面修飾或摻雜入 TiO_2 晶格中，能改變 TiO_2 的帶隙能量，增強可見光範圍的利用率，同時保持良好的電荷轉移效能和光穩定性(Di Paola, Marci et al. 2002)。

Dholam et al. (2009)以兩種不同方法製備 Cr- TiO_2 和 Fe- TiO_2 ，並探討在可見光下光催化水解產氫的效能，研究發現通過濺鍍法比通過溶膠-凝膠技術製備的 Cr/ TiO_2 具有更寬的可見光利用範圍，而 Fe- TiO_2 比 Cr- TiO_2 的產氫率更高，因 Fe 離子具有捕獲電子和電洞的能力，而 Cr 只能捕獲其中一種(Dholam, Patel et al. 2009)。

Pan et al. (2010)採用溶膠凝膠法製備 TiO_2 奈米顆粒，並以 Fe、V、Cr、Ce、Cu 對 TiO_2 進行改質，表面特徵分析結果發現 V 和 Fe 離子結合於 TiO_2 晶格的取代位點中，形成 M-O-Ti 的結構，Ce 離子沉積於間隙位置而 Cr 和 Cu 主要聚集於 TiO_2 表面，活性順序為 Fe- $\text{TiO}_2 > \text{V-TiO}_2 > \text{Cr-TiO}_2 > \text{Ce-TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Cu-TiO}_2$ ，這表明摻雜物的結構和型態的重要性，進一步增加負載的金屬含量後發現，V- TiO_2 的活性隨著 V 含量的變化而改變，最佳 Ti / V 含量比為 15，Fe 的摻雜主要作為電荷捕獲和轉移中心，有效增強 Fe-O-Ti 結構的電荷轉移和分離，明顯展現高活性(Pan, Zou et al. 2010)。但鐵的摻雜量過高，反而會導致降低光催化能力，因此在鐵摻雜二氧化鈦需調控其鐵元素的含量比例。

2. 非金屬摻雜

通過非金屬的摻雜也是縮短 TiO_2 帶隙的一種有效方法，非金屬摻雜 TiO_2 的可見光吸收能力和光電化學活性不僅受到摻雜物的分布型態影響，也可能因費米能階的位置和帶隙能量而改變，陸續有實驗研究嘗試將非金屬如(C、F、P、S、B、N 等) 摻雜入 TiO_2 ，其中，用 C 或 N 作為摻雜物獲得較多的關注及研究(Yu, Zhou et al. 2013, Zhou, Yu et al. 2013)。

Asahi et al. (2001)首先發表在含氮氣體混和物中以濺鍍法製備之氮摻雜 TiO_2 ，與其他非金屬摻雜物如 C、F、P、N 相比，N 摻雜後的光催化性能最佳，因為電子組態的混合導致能帶隙變窄，在可見光下(波長 $<500 \text{ nm}$)，薄膜或粉末型態的 $\text{TiO}_2\text{-XNX}$ 都具有更高的光電化學反應性(Asahi, Morikawa et al. 2001)。

Chen et al. (2015)採用化學水浴法製備碳氮共摻雜的 TiO_2 奈米管陣列(C-N-TNTAs)，通過表徵分析得知在 450°C 鍛燒後 C-N-TNTAs 主要由銳鈦礦相組成，N 的摻雜含量為 0.82 %，並以 Ti-O-N and N-Ti-O 的鍵結方式摻雜入 TiO_2 奈米管陣



列結構中，顯著增強了光催化活性，將 C-N-TNTAs 作為光陽極以光電化學方法降解甲基橙，在外加電壓1.0 V (vs.SCE)的條件下降解速率為 $2.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，光電化學轉換效率可達30.02 %。(Chen, Chen et al. 2015)

3. 貴金屬改質

金(Au)、銀(Ag)、鉑(Pt)等貴金屬因具有很強的表面等離子體共振效應，而對很寬的太陽光譜波段展現出強烈的吸收作用，利用貴金屬的修飾 TNTAs 能擴展其吸收光波長範圍，優化利用太陽光的能量以及提高電荷分離的效率(吳世康 2018)(Chen, Zheng et al. 2010)。

Lai et al. (2012)採用電化學及簡易的光還原方法將貴金屬 Pt 奈米顆粒均勻摻附於 TiO₂奈米管陣列上，奈米顆粒平均直徑約為8 nm，Pt/ TNTAs 明顯增強了光電流密度(24.2 mA/cm²)和入射光電流轉換效率(87.9%)，約為原始 TNTAs 的1.5 倍在太陽能水分解過程中也展現優異的光電化學活性(Lai, Gong et al. 2012)。

Xie et al. (2010)採用陽極氧化法製備 TiO₂奈米管陣列，再利用脈衝電流沉積技術將 Ag 奈米顆粒均勻分散負載於 TiO₂ NTs 上，發現隨著沉積電荷密度的增加，吸收光波長由385 nm 紅移至約500 nm，在光電化學催化降解甲基橙實驗中，以紫外光照射下 Ag/TiO₂ NTs 的光電催化活性比純 TiO₂ NTs 提高了1.6倍(Xie, Sun et al. 2010)。貴金屬奈米顆粒的沉積不僅能有效利用太陽能，同時作為電子捕獲劑抑制光生電荷的分離，從而提高 TiO₂的量子效率。

3.10 以鐵改質二氧化鈦奈米管陣列

Jiefang Zhu 等人以溶膠凝膠(sol-gel)的方法將 Fe³⁺成功改質於二氧化鈦上，透過添加適量的硝酸鐵九水合物與異丙醇於內襯為 PTFE 高溫釜內，在高溫爐溫度為200°C 進行8 小時鐵改質二氧化鈦的水熱法合成。

此研究結果發現在紫外-可見光譜儀(UV-vis)的分析中(圖3.11)，透過切線法計算其吸收波長，吸收波長由高至低依序為0.5% Fe-TiO₂、0.3% Fe-TiO₂、0.15% Fe-TiO₂及 TiO₂，代表添加較多比例的 Fe³⁺改質於 TiO₂上，有助益於降低能隙，因此能以波長較長能量較低的光源，作為光催化實驗的光源，於經濟面上擁有低能耗的優勢。而在比表面積的分析上，改質前後的差異性不大，比表面積較高將會提升材料對於污染物的吸附、脫附及擴散，因此有較高的光催化特性(Zhu, Chen et al. 2006)。

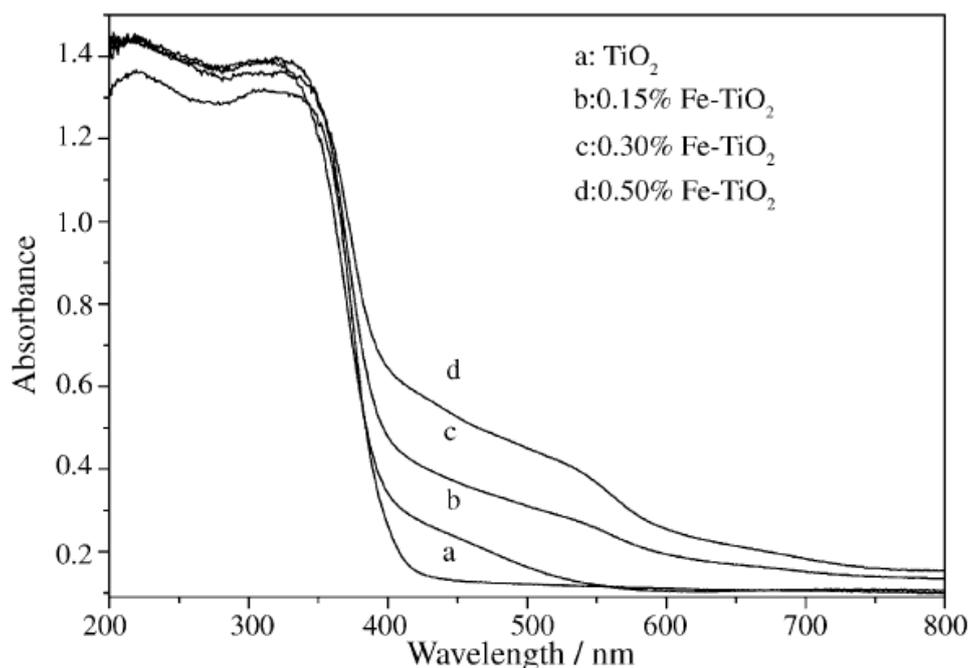


圖3.11 紫外-可見光譜儀分析圖 (a) TiO_2 ; (b) 0.15% Fe-TiO_2 ;
(c) 0.3% Fe-TiO_2 ; (d) 0.5% Fe-TiO_2

資料來源: (Zhu, Chen et al. 2006)

Bo Chen 等人，則是採用陽極蝕刻法，以60 V 的恆電位進行及0.3 wt% 氟化鉍對鈦片進行陽極蝕刻，成功合成出管長為12 μm 的二氧化鈦奈米管。

並將二氧化鈦奈米管陣列置於5 mM 的氯化鐵水溶液，其中另有5 mM 的氟化鉀、0.1 M 氯化鉀和1 M 過氧化氫，氟化鉀的添加是為了避免鐵離子的還原 ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)，並透過以方波伏安法進行 Fe-TiO_2 的合成，掃描速率為 20 mV s^{-1} ，電壓-0.4至0.5 V (vs Ag/AgCl) 作50 次循環，將鐵改質於二氧化鈦奈米管陣列上(如圖3.12)，隨後將 Fe-TiO_2 置於鍛燒爐內以450 $^\circ\text{C}$ 鍛燒2 小時，以將二氧化鈦轉變為銳鈦礦晶相(Chen, Haring et al. 2014)。

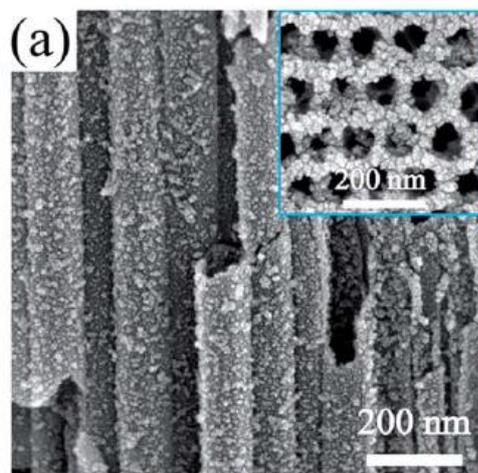


圖3.12 Fe 改質的 TiO_2 奈米管 SEM 分析



在 Fe-TiO₂ 的 XPS 分析中(圖3.13)，皆看見在 710 eV 與 725 eV 出現鐵的特徵峰，對應到的元素態為 2p_{1/2} 與 2p_{3/2}，但波峰較不如其他元素明顯，推測是 Fe³⁺ 在銳鈦礦晶格中分散至 Ti⁴⁺ 並且形成 Fe-O-Ti 鍵，可能 Fe³⁺ 會與銳鈦礦的發生晶體置換的現象。(Zhu, Xu et al. 2019)

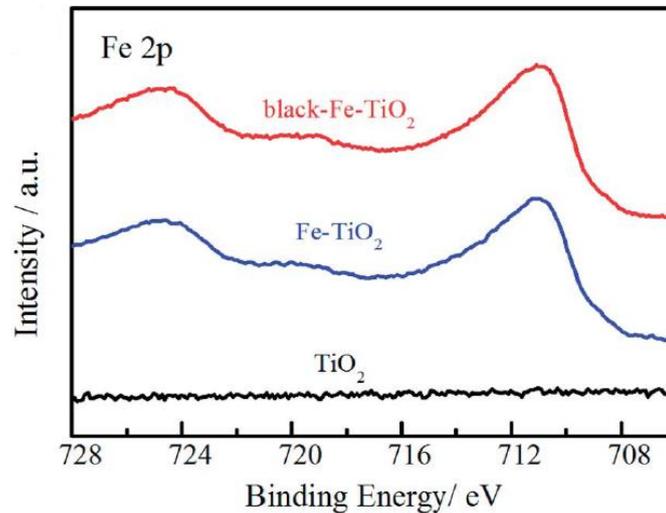


圖3.13 black-Fe-TiO₂、Fe-TiO₂及 TiO₂的 X 射線光電子能譜之分析圖(Fe 2p)

Chengzhi Wang 等人則是先透過水熱法，將摻雜氟的氧化錫(FTO)載板上附載二氧化鈦奈米棒，並將其置於以 50 mM 的硝酸鐵及 1 g 的尿素的水溶液，最後以 20 mL 的內襯為鐵氟龍的水熱釜進行 2 小時，溫度為 150 °C 的水熱合成法，隨後以去離子水將表層雜質洗淨，最後透過以 450 °C 的鍛燒爐，鍛燒 30 分鐘以加強其銳鈦礦晶相。

以鐵摻雜的 TiO₂ 奈米棒的結構表面特性由 TEM 和 HRTEM 進行分析。圖 3.14 顯示了 Fe-TiO₂ 之 TEM 圖像。圖 3.15 所示的 HRTEM 圖像顯示二氧化鈦奈米棒的結構，晶格間距約 0.32 nm，對應於金紅石 TiO₂(d₁₁₀) 晶面。

二氧化鈦奈米棒中的摻雜分佈進一步 EDS 分析。由 EDS mapping(圖3.16)可以看見鐵元素表面組成，顯然 Fe 元素沿二氧化鈦奈米棒，軸向和徑向分佈方向是均質的，顯示藉由水熱法，可將鐵附載於二氧化鈦奈米棒(Wang, Chen et al. 2014)。



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

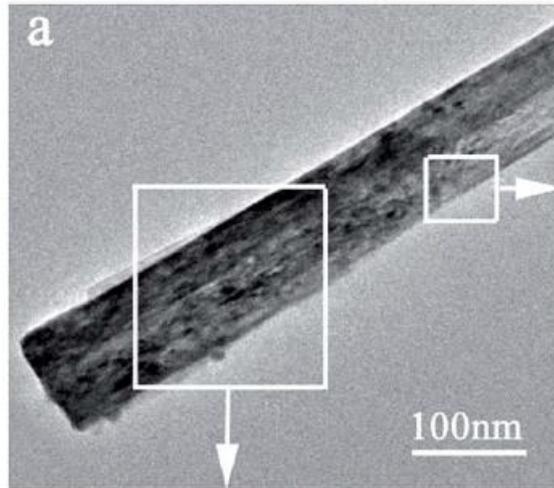


圖3.14 Fe - TiO₂ nanorod 之 TEM 分析

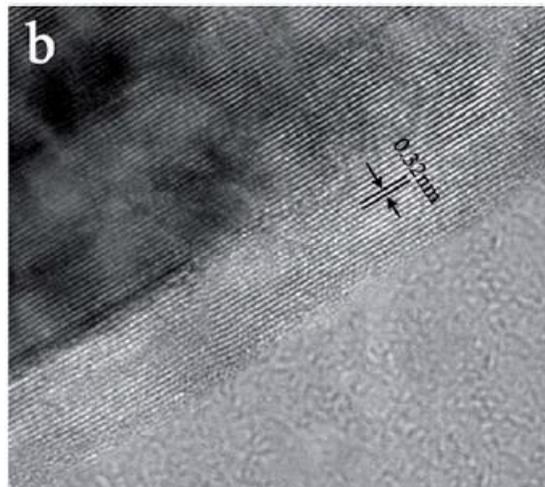


圖3.15 Fe - TiO₂ nanorod 之 HRTEM 分析

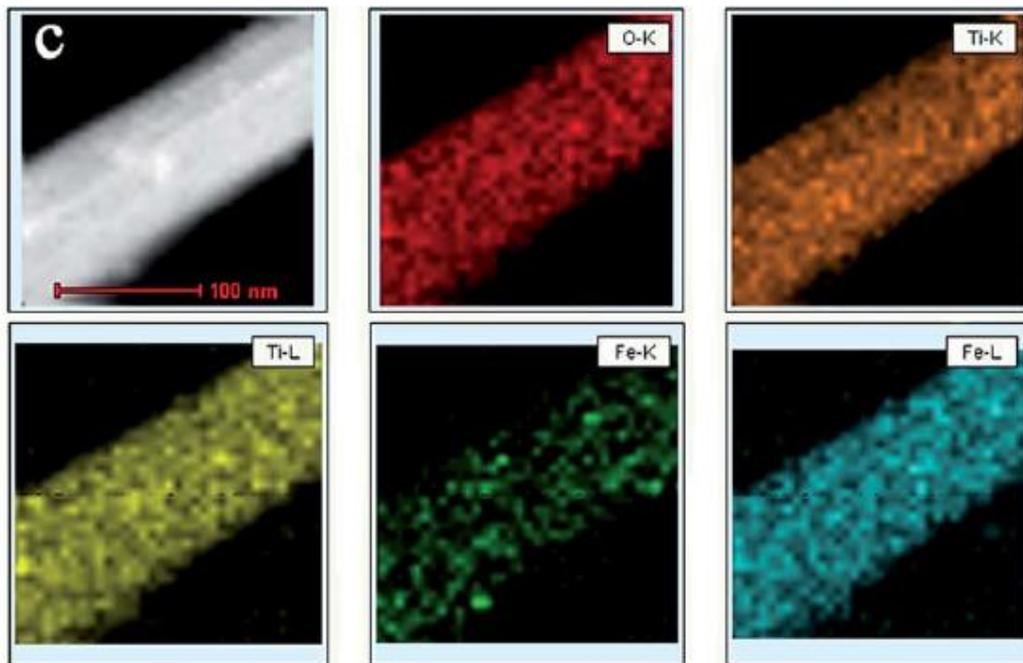


圖3.16 Fe - TiO₂ nanorod 之 EDS mapping

Zhijia Xu 等人則是透過陽極蝕刻法，以0.5 wt%之氟化銨作為蝕刻液，並在恆電位25 V、陽極蝕刻4 小時的條件下，先製備出 TiO₂ NTs，再透過浸塗(dip-coating)方式進行鐵的合成，TiO₂ NT 浸於0.1 M、0.5 M 及1 M 的硝酸鐵溶液中5分鐘後，以去離子水清洗表面，並於空氣中乾燥1 小時。

經過硝酸鐵浸塗法的 Fe-TiO₂ NT 以高溫鍛燒爐溫度450 °C，鍛燒2 小時，以利形成銳鈦礦晶相，圖3.17中，SEM 圖觀察到 TiO₂ NTs 的管徑大小為60-70 nm，而管長為3 μm，在0.5 M Fe-modified TiO₂ NTs 的表面有約20 nm 直徑大小的鐵氧化物附載，但鐵附載對於二氧化鈦奈米管並未影響其排列之方向性，顯見以浸塗法合成 Fe-modified TiO₂ NTs 並不會影響原有的 TiO₂ NTs 材料特性(Xu and Yu 2011)。

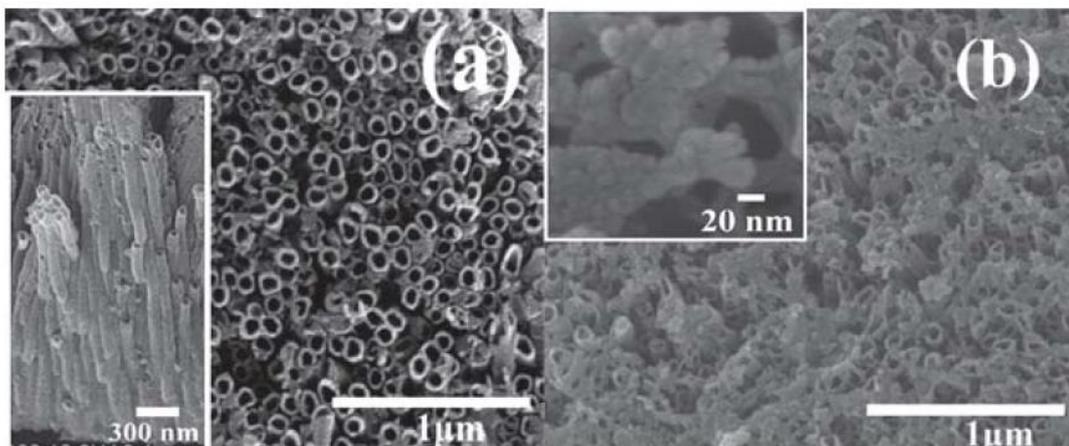


圖3.17 (a)TiO₂ NTs (b) 0.5 M Fe-modified TiO₂ NTs 之 SEM 分析



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

並以能量色散 X 射線譜(EDX)進行 Fe-modified TiO₂ NTs 的元素組成分析(圖 3.18)，原子組成比例為:氧原子組成為52.14%、鈦原子組成為46.16%及鐵原子組成為1.7%。

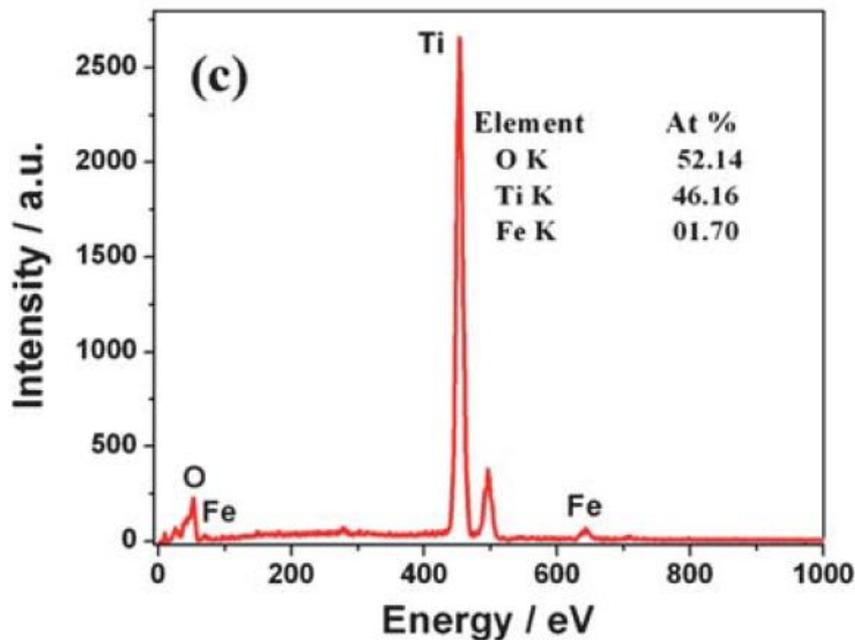


圖3.18 0.5 M Fe-modified TiO₂ NTs 之 EDX 分析

圖 3.19 顯示了 TiO₂ NTs 和 Fe 改質的 TiO₂ NTs 的 XRD。樣品的繞射峰均屬於 TiO₂銳鈦礦相 (JCPDS:21-1272) 和 Ti (JCPDS:44-1294) 的繞射峰，在圖3.16 中用分別 A 和 T 標記。銳鈦礦相的波峰來自於二氧化鈦奈米管，鈦元素的峰值則來自於鈦板。

但在 Fe 改質的 TiO₂ NTs 樣品中並沒有觀察到鐵的繞射峰，可能是由於鐵元素組成含量低。且發現到與 TiO₂ NTs 相比，Fe 修飾的 TiO₂ NTs 的 (101) 繞射峰減弱和加寬，並略微移動到較低的 2θ 值，可能是由於 Fe³⁺ 的半徑(0.64 Å) 略小於銳鈦礦 c 軸的 0.77 Å 尺寸的管內，且與 Ti⁴⁺ 幾乎相同(0.68 Å)，推測可能 Fe³⁺ 離子可以沿銳鈦礦 c 軸，移動到 TiO₂的晶體中並取代 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺ 離子，形成鐵鈦固溶體(Cesar, Kay et al. 2006, Yu, Xiang et al. 2009)，導致 TiO₂晶格發生變化，故以 XRD 作為分析以鐵改質的二氧化鈦管陣列，可能導致鐵會與銳鈦礦的發生晶體置換的現象，因此 XRD 分析較不易發現鐵的繞射峰。

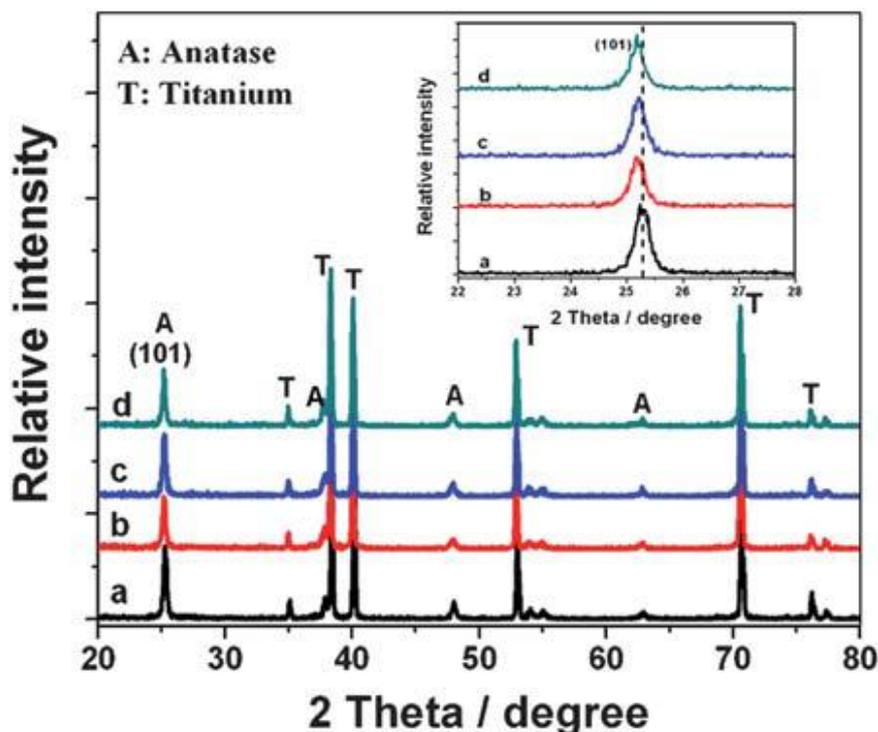


圖3.19 (a) TiO_2 NTs (b) 0.1 M Fe-modified TiO_2 NTs

(c) 0.5 M Fe-modified TiO_2 NTs (d) 1 M Fe-modified TiO_2 NTs 之 XRD 分析

Yufeng Su 等人則是先以0.5 wt%的氫氟酸，做為陽極蝕刻的方式，但配置 HF 的蝕刻液，相較於其他文獻以氟化銨作為蝕刻液的危險性相對為高，人員於操作蝕刻步驟時需注意氫氟酸的毒性危害。並以20 V 的恆電位，陽極蝕刻30 分鐘，成功地合成出二氧化鈦奈米管陣列。

隨後，於超音波頻率40 kHz、強度為2.4 KW/m²的條件，將二氧化鈦奈米管陣列浸置於0.01 M 的硝酸鐵九水合物溶液，並以去離子水將表層雜質洗淨，最後以鍛燒爐500 °C 鍛燒2 小時以合成 Fe-TiO₂ NTA(Su, Wu et al. 2015)。

該研究亦有進行不同時間的超音波含浸法(5 分鐘、25 分鐘及1 小時)合成脂 Fe-TiO₂ NTA 材料表面鑑定，發現超音波含浸法的合成時間上升將對於鐵氧化物的奈米顆粒有明顯提升(圖3.20)，可以藉由鐵顆粒降低其電子與電洞的再復合率，加強其光催化能力。

Fe-TiO₂ NTAs 相對於 TiO₂ NTAs 的材料表面較為粗糙，表面粗糙可歸因於 Fe 進入 TiO₂ 晶格，並導致部分晶格的缺陷，使 Fe-TiO₂ NTAs 對於染料的吸附相對於 TiO₂ NTAs 更具有表面吸附的能力。

而在 X 光繞射分析圖中可以看到銳鈦礦的繞射峰(圖3.21)，代表此研究經過鍛燒後，二氧化鈦以銳鈦礦晶相存在，並在2θ 為33.3°的位置顯示三氧化二鐵的繞射峰，且隨著超音波含浸的時間增加，鐵的繞射峰逐漸變的更為明顯，顯示超聲波含浸法的時間長短，會影響材料表面特徵，增加鐵元素的附載量，並優化



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

光觸媒材料的光電化學特性。

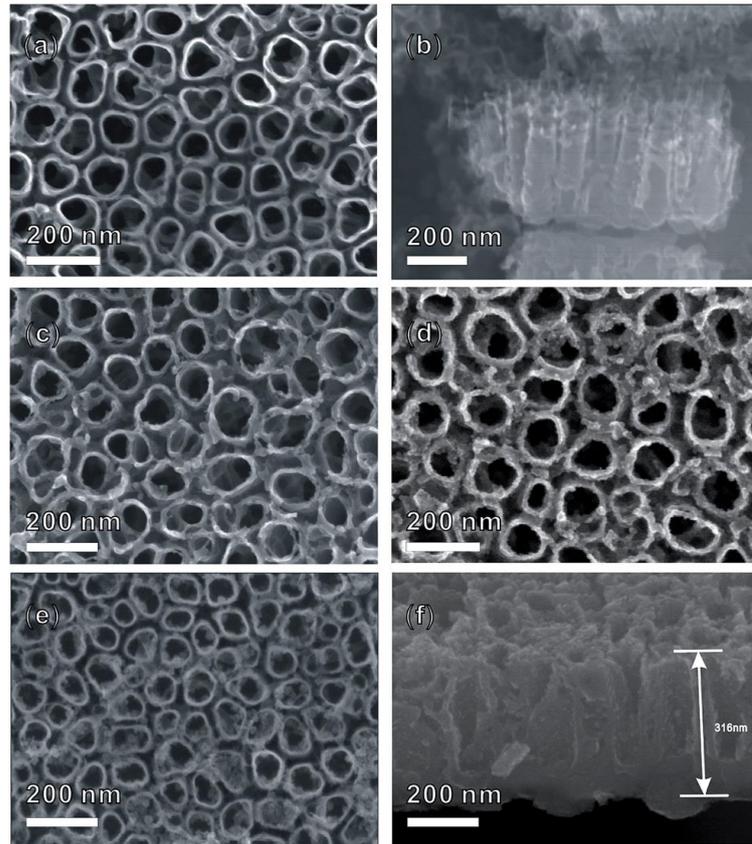


圖3.20 (a) TiO₂ NTAs (平面) (b) TiO₂ NTAs (縱向) (c) Fe-modified TiO₂ NTAs-5 min(平面) (d) Fe-modified TiO₂ NTAs-25 min (平面) (e) Fe-modified TiO₂ NTAs-1 hr (f) Fe-modified TiO₂ NTAs-25 min (縱向)之 SEM 分析

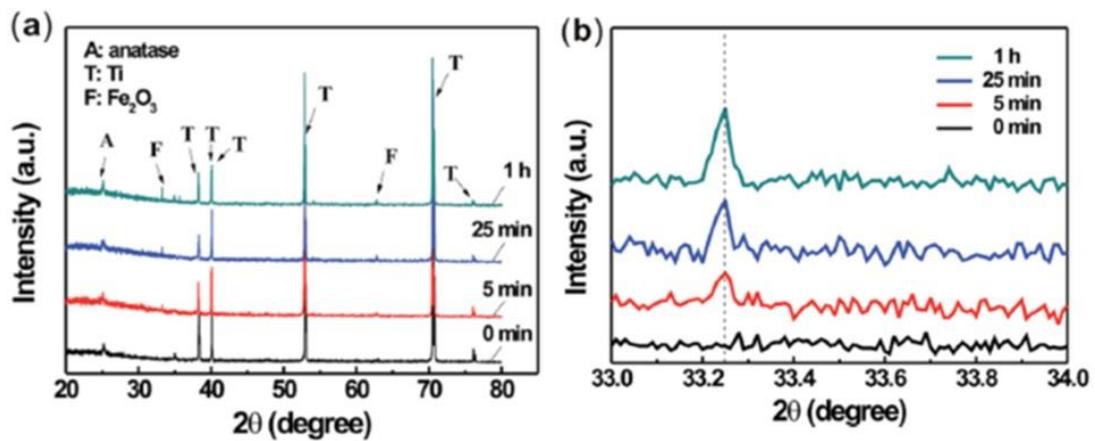


圖3.21 (a) TiO₂ NTAs、Fe-TiO₂ NTAs 的 XRD 圖
(b) TiO₂ NTAs、Fe-TiO₂ NTAs 的區域 XRD 圖



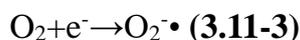
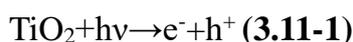
3.11 三氯乙烯降解

三氯乙烯對於紫外線具備高吸收率，而直接光解(Photolysis, P)在氣/液相的三氯乙烯都被證明有效透過紫外光分解。通過 TCE 光解產生的氯自由基 ($\text{Cl}\cdot$) 可以較低的降解速率降解污染物。以紫外燈作為三氯乙烯光解燈源，可能形成一系列中間產物，如：甲酸、一氯乙酸(MCA)、二氯乙酸(DCA)、乙醛酸，以及少量的一氯乙炔、二氯乙炔、甲醛、二氯乙醛和草酸。KE LI 等人利用 1 kW 的中壓汞燈(200-300 nm)作為三氯乙烯光解的實驗燈源。光解實驗結果表明氯離子和甲酸不斷生成，屬於 TCE 前期中間產物。弱酸條件下，一氯乙炔和二氯乙炔，是主要的 TCE 光解產物，水解為乙酰基和氯乙酰氯，分別進一步水解乙酸和一氯乙酸。

二氯乙醛於光解初期將生成二氯甲基自由基，而二氯甲基自由基將導致生成 HCl、CO 及 CO_2 (Li, Stefan et al. 2004)。

Pruden and Ollis 等人曾對於水相三氯乙烯以 TiO_2 降解的行為機制進行研究，隨著三氯乙烯的轉化率的增加，系統 pH 會下降到 4.0~6.8，過程產生的 Cl^- 將降低觸媒吸附容量，降解中間產物為二氯乙酸(DCA)、二氯乙醛(Pruden and Ollis 1983)。

Ou and Lo 等人則是以 Pt/Pd- TiO_2 對於三氯乙烯降解實驗， $\text{Cl}\cdot$ 會與 TCE 形成 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\cdot$ (式 3.11-4)，並與超氧自由基形成為 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{OO}\cdot$ ，(式 3.11-6) 為 Russel mechanism 導致形成含氧煙自由基 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{O}\cdot$ ，(式 3.11-7) 及 (3.11-8) 已被證實轉換為 DCAC 或是碳醯氯，取決於反應的選擇性(Ou and Lo 2007)。





新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

Wenjing Xie 等人透過電沉積法，附載鈰之二氧化鈦管(Pd-Ti/TiO₂NTs)，並以其作為陰極電極，對於液相中的三氯乙烯進行還原反應。

Pd-Ti/TiO₂NTs 作為陰極電極，電化學系統中系統電流100 mA，將原 TCE 濃度為163 mM 降解至14.7 mM，在120 分鐘內 TCE 降解率達到91%(如圖3.22)。在三氯乙烯降解過程中，溶液 pH 值從7.0略微下降到5.5，與 TCE 還原生成的 HCl 有關。還原 TCE 的過程中，唯一產物為乙烷。

脫氯還原中間產物，如順-1,2-DCE、反-1,2-DCE 及 VC，並沒有於陰極槽中檢測到。TCE 和乙烷佔碳平衡的 84% 以上，表示 TCE 主要還原降解為乙烷(Xie, Yuan et al. 2013)。

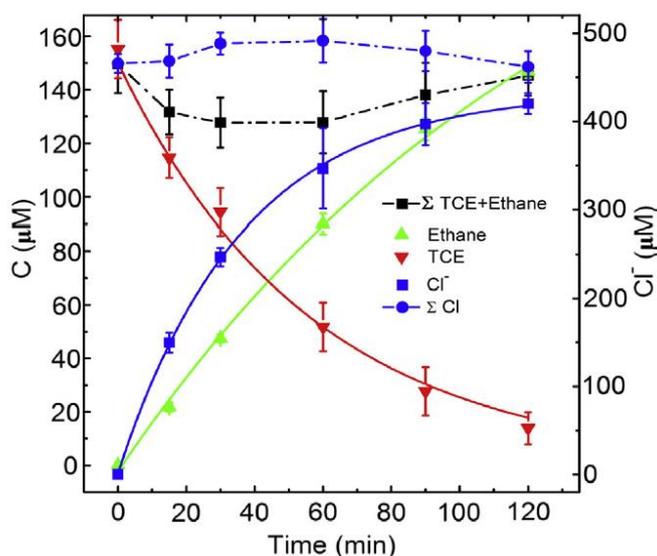


圖3.22 Pd-Ti/TiO₂NTs 陰極上的 TCE 還原曲線

(系統電流:100 mA、pH=7、163 mM TCE、電解液:10 mM Na₂SO₄)



第四章、研究方法

4.1 實驗材料與藥品

本研究所使用之材料與藥品如表4.1所示。

表4.1 實驗材料與藥品

Chemicals	Manufacturer
氟化銨 (Ammonium fluoride, NH_4F , 98 %)	Alfa Aesar, U.S.
乙二醇 (Ehylene glycol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, $\geq 99\%$)	J.T.Baker, U.S.
乙醇 (Ethlene, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%)	ECHO, U.S.
丙酮 (Acetone, CH_3COCH_3 , 95%)	ECHO, U.S.
硝酸鐵九水合物 (Iron(III) nitrate nonahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98 %)	ACROS ORGANICS, U.S.
硼氫化鈉 (Sodiumtetrahydridoborate, NaBH_4 , 99%)	SIGMA-ALDRICH, U.S.
檸檬酸三鈉 (Trisodium citrate dehydrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\geq 98\%$)	SIGMA-ALDRICH
氯化鈉 (Sodium Chloride, NaCl , $\geq 99\%$)	J.T.Baker, U.S.
三氯乙烯 (Trichloroethene, C_2HCl_3 , $\geq 99.5\%$)	J.T.Baker, U.S.
1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethylene, 11-DCE, $\geq 99.9\%$)	Merck, US
順-1,2-二氯乙烯 (Cis-1,2-dichloroethylene, Cis-1,2-DCE, $\geq 99.9\%$)	Merck, US



反-1,2-二氯乙烯 (Trans-1,2-dichloroethylene , Trans-1,2-DCE , $\geq 99.9\%$)	Merck , US
氯乙烯(Vinyl chloride , VC , $\geq 99.9\%$)	Merck , US
鈦片 (Titanium foil , Ti)	章嘉企業股份 有限公司 , 台灣

4.2 實驗儀器設備

本研究所使用之實驗儀器設備如表4.2所示。

表4.2 實驗儀器設備

Instrument	Product model	Manufacturer
超音波震盪槽	Powersonic410	Hawashin , Korea
直流式恆電位儀	GPR-11H30D	GWINSTEK , Taiwan
電子天平	ATY224	SHIMADZU , Japan
烘箱	DOS45	DENG YNG , Taiwan
高溫鍛燒爐	DF40	DENG YNG , Taiwan
冷卻循環水箱	BL-710D	YIHDER , Taiwan
紫外光高壓汞燈	GGZ100	上海季光特種 照明電器公司 , China
紫外-可見光譜儀 (UV-Vis)	V-750	JASCO , Japan
電化學分析儀	PGSTAT204	Metrohm Autolab , Switzerland
高解析 X 光繞射儀	D8SSS	Bruker , U.S.A.



分析型場發掃描式 電子顯微鏡 (AFE-SEM)	AURIGA	ZEISS , Germany
能量分散光譜儀(EDS)	XFlash5010	Bruker , U.S.A.
化學分析電子能譜儀 (ESCA)	PHI 5000 VersaProbe	ULVAC-PHI , Japan
電子順磁共振光譜儀 (EPR)	EMXplus-10/12/P/L SYSTEM	Bruker , U.S.A

4.3 實驗架構

本研究合成鐵附載之二氧化鈦奈米管陣列，將材料進行表面物理、化學及電化學特性鑑定，將材料製成光電極應用於光電化學系統降解地下水中之三氯乙烯，實驗架構圖如圖4.1所示。

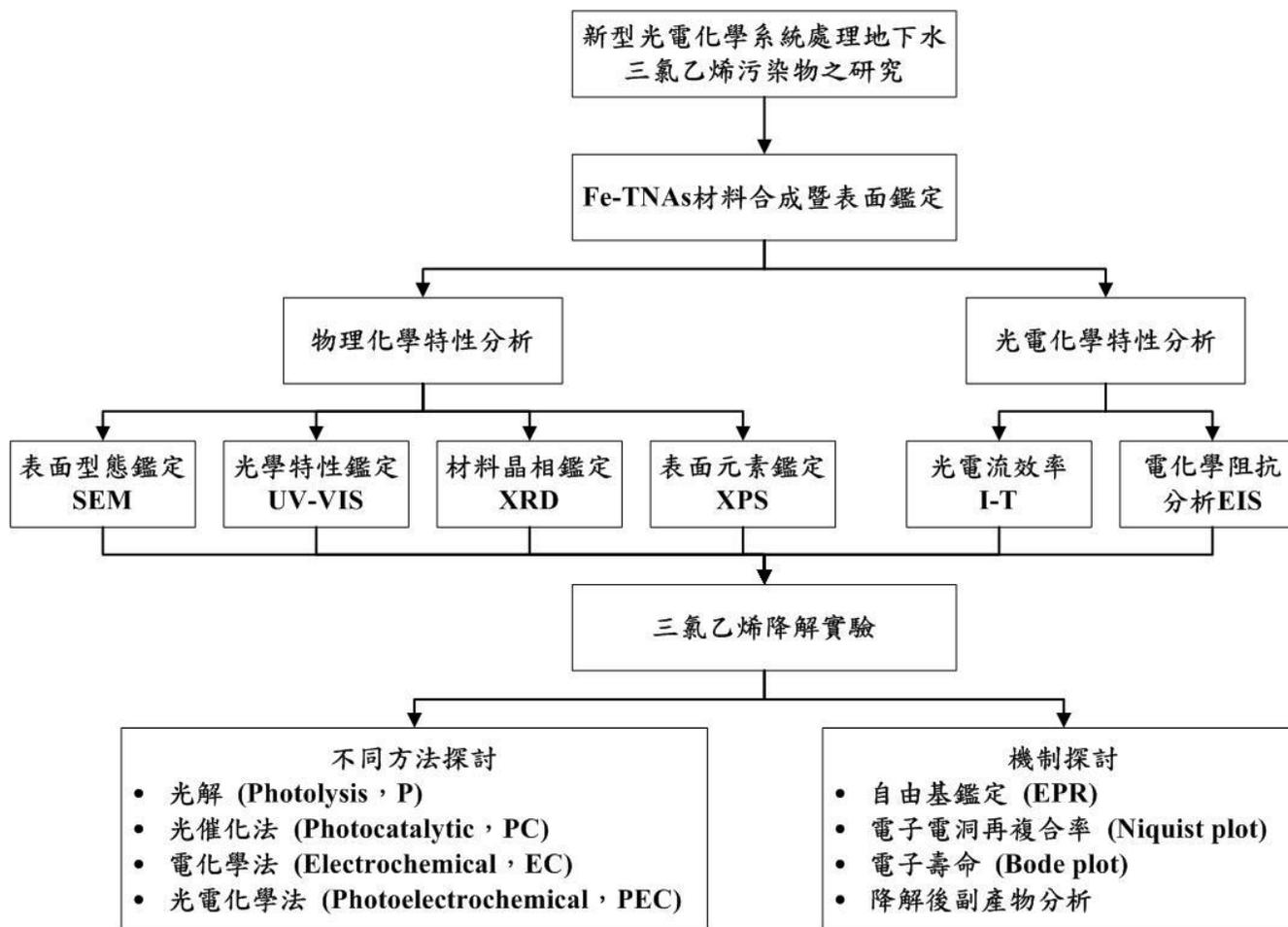


圖4.1 實驗架構圖



4.4 計畫工作甘特圖

110年 月 111年 月 工作項目	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	備註
相關文獻、資料收集與彙整													
對 Fe-TNAs 材料進行形貌、結構、物理化學特性及光電性能的鑑定													
探討光解、電化學、光催化化學及光電化學對 TCE 之降解效率						※							
探討計算光電化學方法對污染物降解反應速率、機制及途徑													
探討電子在 Fe-TNAs 介面轉移及其壽命與污染物移除機制及降解效率間之關係													
報告撰寫												※	
工作進度估計 百分比 (累積數)	10%	20%	30%	40%	50%	70%	80%	90%	100%	本計畫執行 12 個月			
預定查核點	期中	Fe-TNAs 材料的鑑定及材料光電性能測試結果											
	期末	Fe-TNAs 材料對污染物的降解效率、反應機制探討											



4.5 二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)合成

首先，將鈦板剪成2 cm×2.5 cm 尺寸，以丙酮、乙醇及去離子水分別進行15分鐘的超音波震盪清洗，確保鈦片表面無雜質，以利後續蝕刻鈦片表面的反應；將清洗好的鈦片作為陽極，鉑作為陰極，在蝕刻反應槽中添加含有氟化氫(0.5 %)的蝕刻液，以恆電位儀40 V，進行1小時的陽極蝕刻。

蝕刻後將其放置乙二醇以超音波震盪器，震盪1分鐘，以洗淨陽極蝕刻後表面殘留之蝕刻液，再以太離子水浸泡5分鐘。

將陽極蝕刻完之鈦片先以45 °C烘箱將表面水分乾燥，接著放入鍛燒爐中，鍛燒溫度調整至450 °C，升溫程序為2 °C/min，鍛燒時間為3小時。

4.6 鐵摻雜之二氧化鈦奈米管陣列(Fe-TNAs)合成

透過含浸法將鐵附載至二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)表面上，首先以燒杯將0.0824 g 的硝酸鐵九水合物溶於40 mL 去離子水中，接著於燒杯內添加檸檬酸三鈉溶液(0.0011M)-10 mL，為避免鐵顆粒團聚的現象，故以檸檬酸三鈉作為鐵顆粒的分散劑，隨後將 TNAs 置入上述溶液中，最後將硼氫化鈉(15 mM)添加3、15及27 mL 的添加量，緩慢滴入，過程以玻璃棒攪拌，以確保硝酸鐵溶液的分散性，浸泡2小時，Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 含浸後表面殘餘水分透過高純氮氣吹乾。

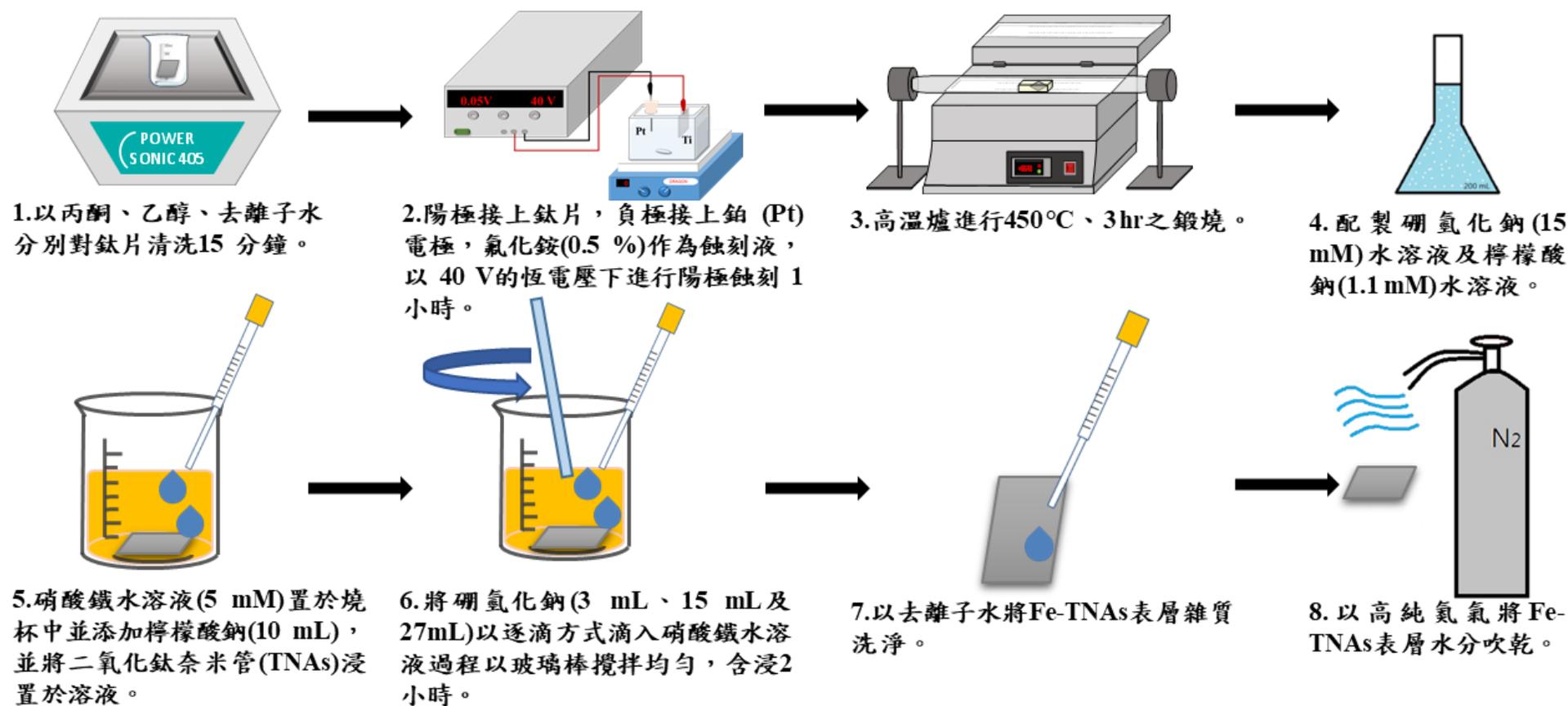


圖4.2 實驗流程圖



4.7 紫外-可見光光譜儀(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)

紫外光／可見光吸收光譜儀(Ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)是指偵測光波長在200至800 nm範圍內，化合物分子外層軌道電子躍遷的能量(Gauglitz)。當光的能量達到電子躍遷所需能量時，電子將會從化合物基底狀態分子軌域躍遷至高能量之分子軌域，此波長的光能同時被化合物分子吸收，而有吸收光譜顯示出來，因此紫外光／可見光光譜吸收又可稱為電子吸收光譜。

水質實驗中以固定波長方式，量測水樣之硫酸鹽、磷酸鹽濃度，此乃根據光的吸收量與偵測物濃度之間的關係，比爾－蘭伯特(Beer-Lambert)定律表示：

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

其中A為吸收度， I_0 為入射光(incident light)強度，I為透射光(transmitted light)強度， ϵ 為消光係數(extinction coefficient)，或稱莫耳吸收度(molar absorptivity)，b為光路徑長度(light path)，c為待測樣品的莫耳濃度(molar concentration)

本研究使用以紫外-可見光譜儀搭配積分球量測光觸媒的光吸收特性，積分球內壁材質為硫酸鋇，其特性為各點漫反射均勻，當紫外可見光發射至材料表面打回積分球內，經積分球多次折射、反射吸收，最終輻射即稱為漫反射光(diffuse reflection)。

在全波長200 nm至800 nm，掃描速率200 nm/min下，當樣品受到紫外-可見光照射，化合物分子外層軌道電子躍遷的能量將會被儀器所偵測，且每種化合物都會有各自的吸收波長，故在全波長掃描下會產生不同程度的吸收值波長為X軸，吸收值為Y軸作圖，即可獲得樣品的吸收光譜，空白樣品材質為硫酸鋇，樣品漫反射光訊號與空白樣品之訊號值差即為紫外可見漫反射光譜吸收值。

4.8 分析型場發掃描式電子顯微鏡 (Analytical field emission scanning electron microscope, AFE-SEM)

掃描式電子顯微鏡可以實現高解析度的表面分析。最常見的掃描電子顯微鏡模式是檢測由電子束激發的原子發射的二次電子(secondary electron)，通過掃描樣品並使用特殊檢測器收集被發射的二次電子，顯示表面的形貌的圖像。它還可能產生樣品表面的高解析度圖像，且圖像呈三維，鑑定樣品的表面結構。

掃描式電子顯微鏡主要由三個部分組成

1、真空系統

真空系統主要是為了避免電子束的燈絲在大氣環境中迅速氧化，因此有時會以惰性氣體填滿真空柱以維護掃描式電子顯微鏡的燈絲。



2、電子槍系統

電子槍主要用於產生電子，一類為熱電子光源(thermionic source)，利用熱發射效應產生電子，有鎢槍和六硼化鎢槍兩種，鎢槍壽命在30~100小時之間，價格經濟，常作為標準 SEM 配置，但成像不如六硼化鎢，壽命為200~1000 小時，圖像比鎢槍明亮5~10 倍；一類是場發射光源(field-emission source)

利用場致發射效應產生電子，稱為場致發無線電子槍，且需要小於10-10 torr 的極高真空。但具有至少1000 小時以上的使用壽命，且不需要電磁透鏡系統。

目前常見的場致發射電子槍有兩種：冷場發射式(cold field emission, FE)，熱場發射式(thermal field emission, TF)，當在真空中的金屬表面受到108 V/cm 大小的電子加速電場時，會有可觀數量的電子發射出來，此過程為場發射，場發射電子系從很尖銳的陰極尖端所發射出來，因此可得極細而又具高電流密度的電子束，其亮度可達熱游離電子槍的數百倍，或甚至千倍。

3、成像系統

電子經過電磁透鏡成束後，打到樣品上與樣品交互作用，會產生次級電子、歐傑電子以及 X 射線等一系列信號。所以需要不同的探測器譬如次級電子探測器等來區分這些信號以獲得所需要的資訊。

將 TNAs 或 Fe-TNAs 等樣品材料使用碳膠黏在載座上，接著在材料的表面上鍍上一層金，目的為增加其基材鈦的導電性，才可進行分析。

分析型場發掃描式電子顯微鏡之儀器規格：

1. 熱場效燈絲(Schottky emitter) 加速電壓： 0.1 KV ~ 30 KV(Continuous mode)
2. 倍率範圍12 X to 1,000,000 X (SE Mode)



4.9 掃描式電子顯微鏡-能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)及元素分布 (Mapping)

SEM 串聯 EDS 能在放大倍率 15000倍下，分析樣品成分組成及元素比例，當能量很高的電子束打到樣品，此時入射的電子將激發基態原子內層軌域的電子，因此內層軌域將只留下電洞，處於較高能階的外層軌域電子將會躍遷至內層填充低能階的電洞，多餘的能量將以 X 射線形式放出，散佈出兩能階的能量差，且由於各種元素的能階差不同，因此可藉由分析 X 光能量鑑定所合成之 TNAs 及 Fe-TNAs 的元素組成及比例，並且繪製出樣品表面元素分佈型態分析(Mapping)，以期能藉此解析透過還原劑合成的 Fe-TNAs 鐵原子組成比例。

4.10 高解析 X 光繞射儀 (High Resolution X-ray diffraction, XRD)

XRD 是一種非破壞性的分析技術，基於布拉格定律利用 X 光在晶體中產生衍射現象，因每種晶體內部的原子排列方式是唯一的，因此衍射的訊號也是唯一的，將獲得的衍射 X 光訊號特徵經儀器處理後轉為衍射圖譜分析結晶構造和原子平面間距。如果使用不同的靶材則會因為原子序不同而造成外層電子排序也不一樣，所以產生的特徵 X 光射線波長也會不同。

本研究以 $\text{CuK}\alpha$ 為放射源 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$)，操作電壓 40 kV、電流 30 mA、壓力 30 MPa、掃描速度 $2^\circ/\text{min}$ 以及掃描範圍在 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

4.11 X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS 的原理是基於光電效應，可用於定性分析和定量分析，當能量很高的 X 光照射到樣品時，可以激發表面以下 1 奈米到5 奈米範圍內之內層電子和價電子，因而產生光電子，藉由量測不同能量的光電子數目，可得知材料表面的元素組成與化學組成。光電子的數目是以電子結合能或光電子的動能 (Binding Energy) 為橫坐標，相對強度(counts/s) 為縱坐標做出光電子能譜圖。



4.12 電子順磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance spectrometer, EPR)

又名「電子自旋共振 (Electron spin resonance, ESR)」，為自旋1/2粒子的電子在靜磁場下發生磁共振現象，根據泡利不相容原理，每個電子對中的兩個電子必為一個自旋向上，一個自旋向下，磁性相互抵消。因此只剩下 OH· 這類不成對電子存在才會有磁共振現象產生。

測試條件以紫外光作為光源，光源波長為 413 nm；中心磁場為 3440 G，掃描寬度 140 G，微波頻率為 9.82 GHz，微波功率 0.02 W，調節頻率 100 KHz，測定材料在照光的條件下是否有自由基產生去降解污染物。

4.13 光電流測試 (I-T test)

本研究之光觸媒材料經光照激發造成價帶的電子躍遷，因而產生電子與電洞對，電子會被導引經由外電路至陰極槽，因而產生電流，電流量高代表光觸媒的電子-電洞分離效率較好，產生之電洞也會較多，在降解實驗中由於電洞較多，通常藉由電洞的強氧化能力，有較高的降解效果。在本研究中使用 100 W 高壓汞燈配有冷卻循環水箱做為穩定光源，將材料作為工作電極進行測試，材料分別為 TNAs 及 Fe-TNAs，對電極使用 Pt，參考電極為 Ag/AgCl 以確保電位的量測更加精準，並外加電壓 1 伏特 (v.s Ag/AgCl)，電解液為 0.1 M 氯化鈉水溶液，電流測定時間為 250秒，開關燈間隔時間為 50秒。

4.14 三氯乙烯及副產物溶液配置

三氯乙烯 (Trichloroethylene, C_2HCl_3 , 99.5%) 具有高揮發性，故於配藥時須讓定量瓶的試劑水接近瓶蓋，使瓶頂空間趨近於零，配製 1000 ppm TCE 需取 713 μ L TCE 以去離子水定量至 1040 ml 蓋上瓶蓋再以水封法密封，以磁石攪拌 12 小時以上，使 TCE 完全溶於水中，稀釋過程使用連續稀釋法，以水稀釋 20 倍至 50 ppm，續以水稀釋至檢量線或樣品所需濃度，並不建議稀釋過程濃度差異超過 50 倍以上，造成實驗稀釋上誤差，以 20 mL 棕色瓶配合鐵氟龍墊片密封。

三氯乙烯(濃度為 1000 ppm)皆須提前12 小時重新配製，不建議將三氯乙烯事先配製冰於冰箱或放置室溫儲藏，這可能會造成實驗誤差。

Cis-1,2-DCE、Trans-1,2,-DCE、1,1-DCE 及 VC 也是以相同方法配製檢量線。三氯乙烯及其他副產物配製都必須於抽氣櫃內進行，並且身穿實驗衣、配戴手套及口罩，避免造成危險。



4.15 三氯乙烯及副產物分析

本實驗利用吹氣捕捉裝置串聯氣相層析儀 - 火焰離子化偵檢器(GC-FID)分析 TCE、cis-1,2-DCE、trans-1,2,-DCE、1,1-DCE 及 VC 注射樣品體積為 5 ml，於吹氣捕捉裝置吹氣 11 分鐘後自動進樣至 GC/FID 進行分析。

氣相層析儀分析管柱品牌為 J&W，型號為 DB-624，管長為 30 m、內徑為 0.32 mm 及膜厚為 1.8 μm ，分析條件:注射口溫度為 220 $^{\circ}\text{C}$ 、分流比為 1:50、偵測器口溫度為 200 $^{\circ}\text{C}$ 、烘箱溫度為 35 $^{\circ}\text{C}$ 停留 4 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 50 $^{\circ}\text{C}$ ，持溫 1 min；以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 95 $^{\circ}\text{C}$ ，持溫 2 min；15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，持溫 1 min，30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，持溫 2 min、以氮氣 (N_2 , 99.999%) 作為載流氣體，流速為 3.7 ml/min、零級空氣 (Zero AIR, 21% $\text{O}_2 + \text{N}_2$) 及氫氣流速分別 (Hydrogen, H_2 , 99.999%) 為 400 ml/min 及 30 ml/min。TCE、Cis-1,2-DCE、Trans-1,2,-DCE、1,1-DCE 及 VC 滯留時間分別為 8.46、5.41、3.75、2.73 及 1.56 分鐘。



4.16 光電化學系統降解三氯乙烯裝置圖

在實驗過程中工作電極和對電極的電位差會不斷產生改變，因此本研究利用三電極系統配合自製 H 型反應槽進行實驗，如圖4.3所示，三電極分別為工作電極、對電極以及參考電極，參考電極具有穩定電位，可使系統中的電流與電位量測值更加準確；陽極槽及陰極槽各添加1 ppm 之三氯乙烯溶液750 mL，以陽離子交換膜將反應槽陽極槽和陰極槽分隔開，並保持雙槽的離子平衡，電解液皆為0.1 M 氯化鈉，在陽極槽接收光源那一面透光材質為石英玻璃，並在整個實驗裝置外設置架子並以黑布覆蓋，以避免室內光源的干擾。

而紫外燈開啟後，時間為15、30、60、90、120、180及240分鐘，於陽極槽及陰極槽採樣口取樣三氯乙烯溶液，並以冰箱保存樣品。經過光電化學方式降解後的三氯乙烯溶液以注射器取5 mL 進樣至吹氣捕捉裝置，水中三氯乙烯轉為氣相，以氣相層析儀-火焰離子化偵檢器(GC-FID)作定性定量分析。

光電化學裝置中配置1 ppm 之三氯乙烯，工作電極(TNAs 與 Fe-TNAs)放置於陽極槽中，以受光激發出的電子與電洞對，並透過外加偏壓1.0 V 將電子導引至陰極槽，降低陽極槽電子電洞再複合率，以陽極槽的氫氧自由基(OH·)將三氯乙烯進行氧化降解。陰極槽則是以鉑(Pt)電極作為對電極，將陰極槽中的三氯乙烯以還原方式降解。

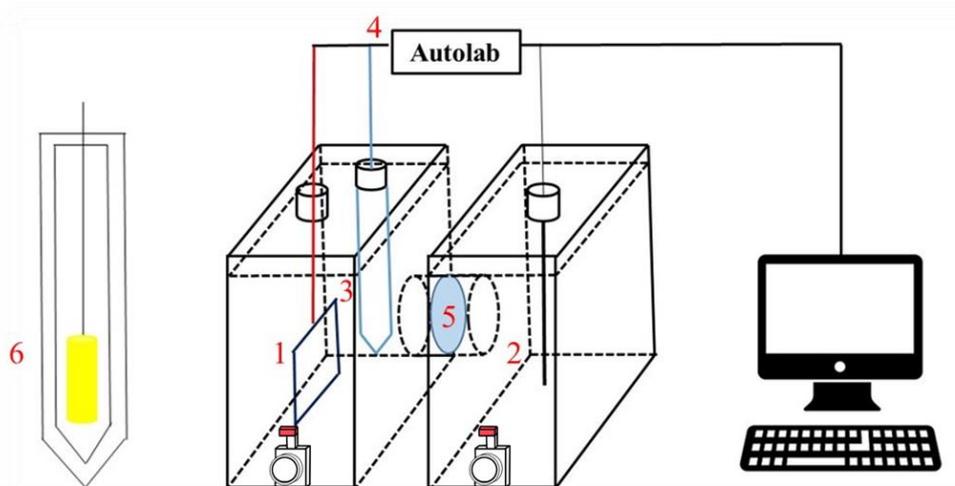


圖4.3 光電化學系統裝置圖(1：工作電極 TNAs 或 Fe-TNAs、2：對電極 Pt、3：參考電極 Ag/AgCl、4：電化學分析儀、5：陽離子交換膜、6：100 W 高壓紫外燈、7：採樣口。)



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

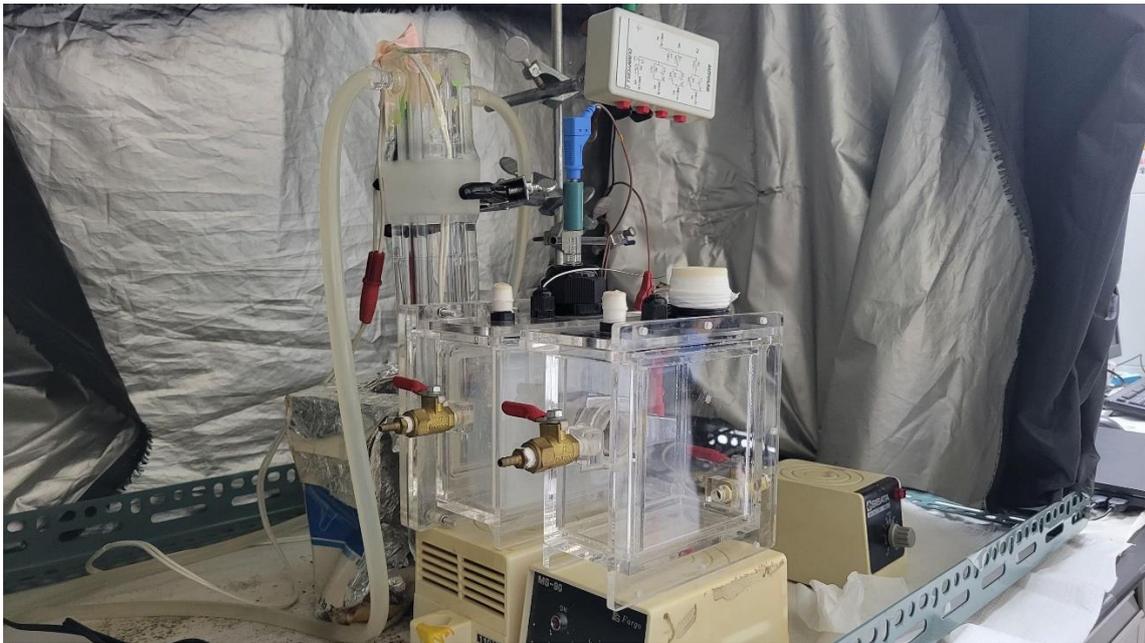


圖4.4 光電化學系統裝置圖(未照光)

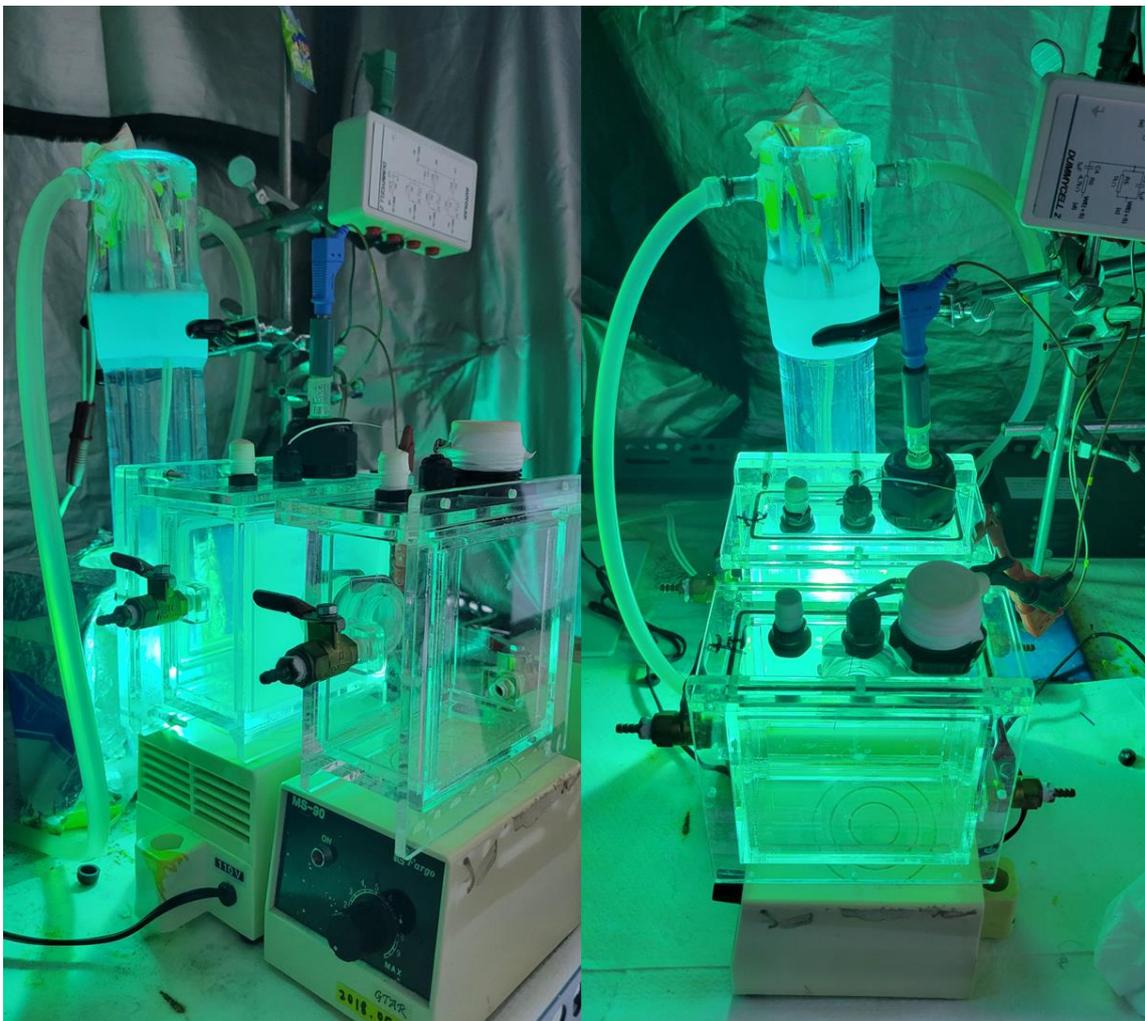


圖4.5 光電化學系統裝置圖(照光)



第五章、結果與討論

5.1 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 之紫外-可見光 (UV-vis)分析圖

圖5.1為 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 與 Fe-TNAs-St-27 mL 的紫外-可見光分析圖，可以以切線法計算材料的吸收光波長，TNAs 的吸收光波長約為420 nm，Fe-TNAs-St-3mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27mL 分別是430、474及543 nm，TNAs 具有光催化活性，但其本身能階較大($E_g=3.1$ eV)，僅能利用波長較小且能量較高的光源，對於波長較長的光源利用率較差，無法有效激發產生電子與電洞對，而本研究透過含浸法將奈米鐵顆粒附載至 TNAs 上，可以有效地將能隙降低至2.53 eV，吸收波長亦紅移至波長較長的波段，增進觸媒光利用效率。

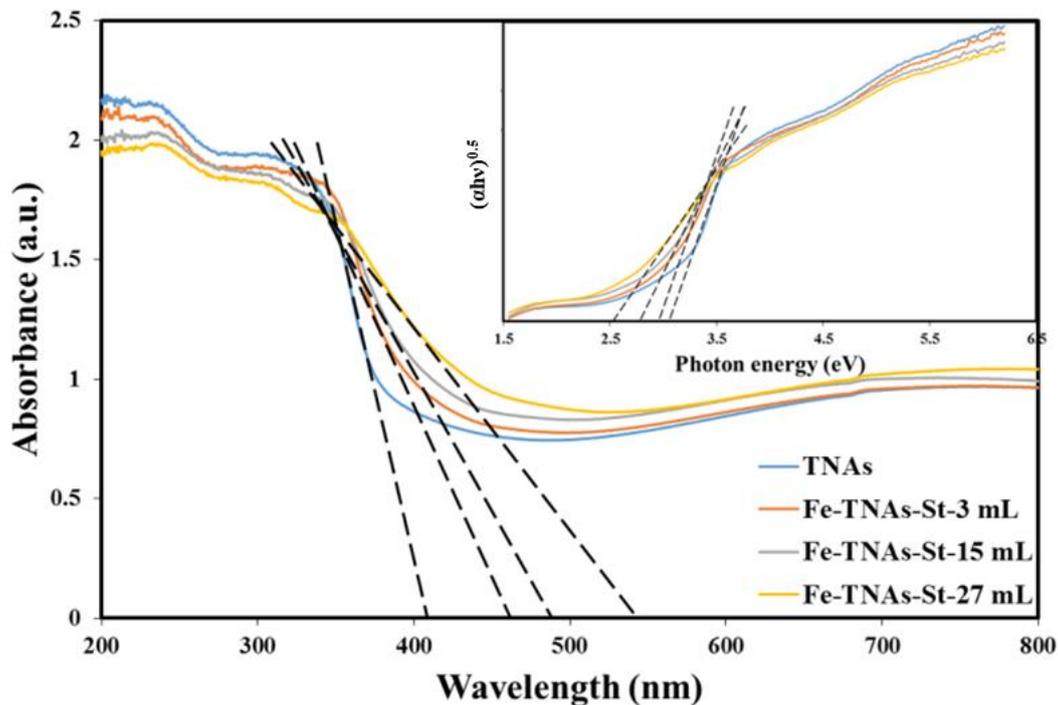


圖5.1 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之紫外-可見光分析圖



5.2 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及 27 mL 之電流開關燈測試圖

圖5.2為 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 與 Fe-TNAs-St-27 mL 之電流開關燈測試圖，TNAs 的光生電流約為 2.83 mA/cm^2 ，Fe-TNAs-St-3mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 分別 4.49 、 4.69 及 4.94 mA/cm^2 ；光觸媒被光激發而產生電子與電洞對，故透過電化學儀器量測光生電流，可以代表光觸媒材料產生之電子，同時也可證實產生電洞的多寡。改質後的 Fe-TNAs-St-27 mL 量測的電流較 TNAs 的電流增加為 1.74 倍，顯見鐵顆粒修飾後之 Fe-TNAs 可有效地降低 TNAs 之能階(如5.1節所示)，透過外加電壓(1 V vs. Ag/AgCl)，可使光生電子導引至陰極槽，進而降低電子電洞再複合率，提升光生電流。

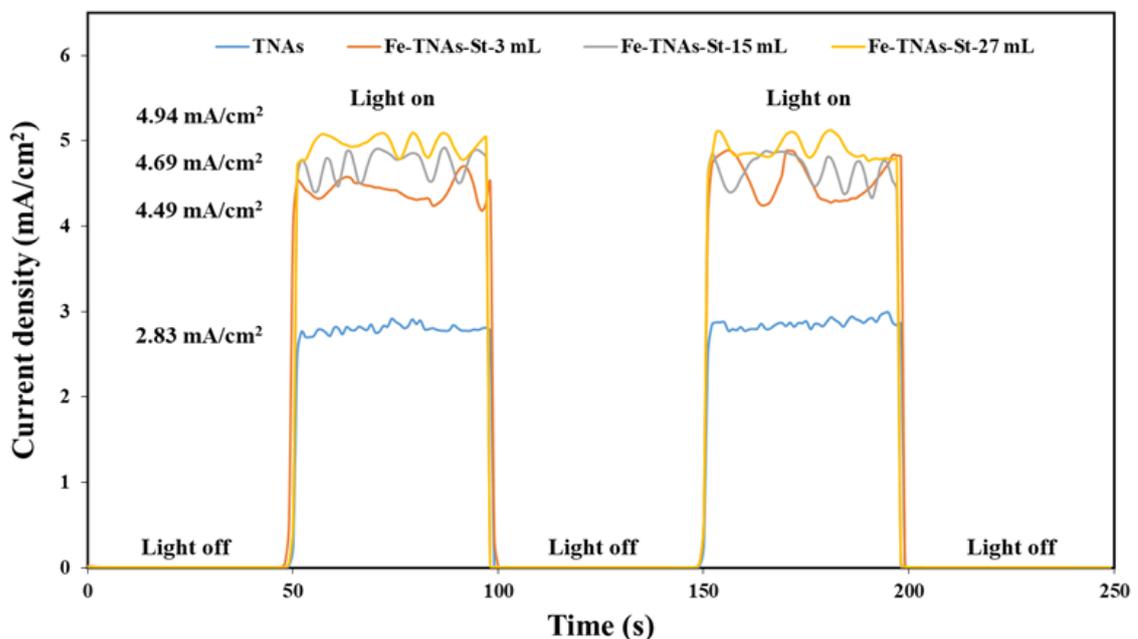


圖5.2 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之電流開關燈測試圖



5.3 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及 27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡(AFE-SEM)分析

透過分析型場發掃描式電子顯微鏡對於 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 與 Fe-TNAs-St-27 mL 進行材料表面型態分析，可以發現到 TNAs 之管徑約為46.87 nm(圖5.3)。在放大倍率為100 KX 的觀察下，由於硝酸鐵被硼氫化鈉還原，鐵顆粒附載於 TNAs 的管口上，鐵顆粒均勻分散於材料之上；當還原劑硼氫化鈉(0.015 M)添加量上升，鐵顆粒的生成量也增加，如圖5.6，鐵顆粒覆蓋大部分 Fe-TNAs-St-27 mL 表層的管口。

在 AFE-SEM 的縱向分析上，TNAs 的管長約為1.597 μm ，Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 與 Fe-TNAs-St-27 mL 的管長依序為1.860 μm 、1.855 μm 與 2.038 μm ，管長的變異程度並不大。而在圖5.8、圖5.9與圖5.10的側邊有些許鐵顆粒附於二氧化鈦的管壁上，同時也代表鐵顆粒不僅可以附載於管口，亦可以附載於管壁上。

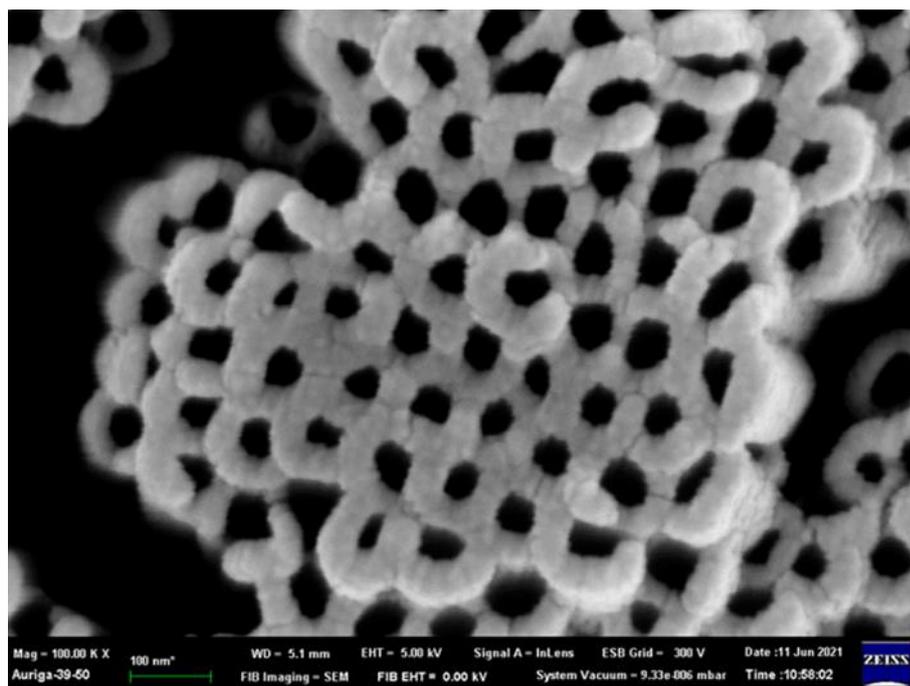


圖5.3 TNAs 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

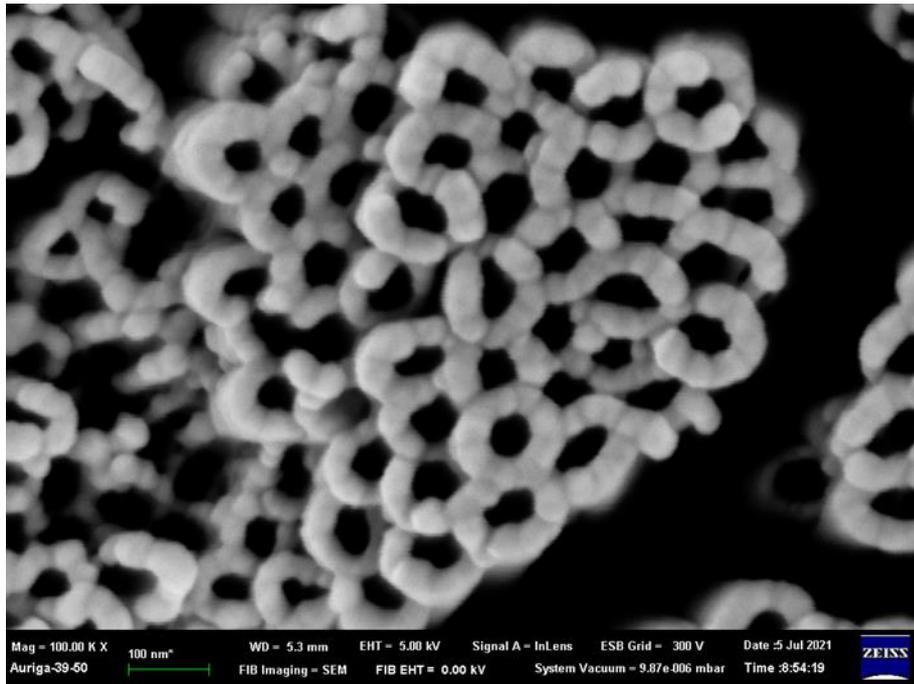


圖5.4 Fe-TNAs-St-3 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

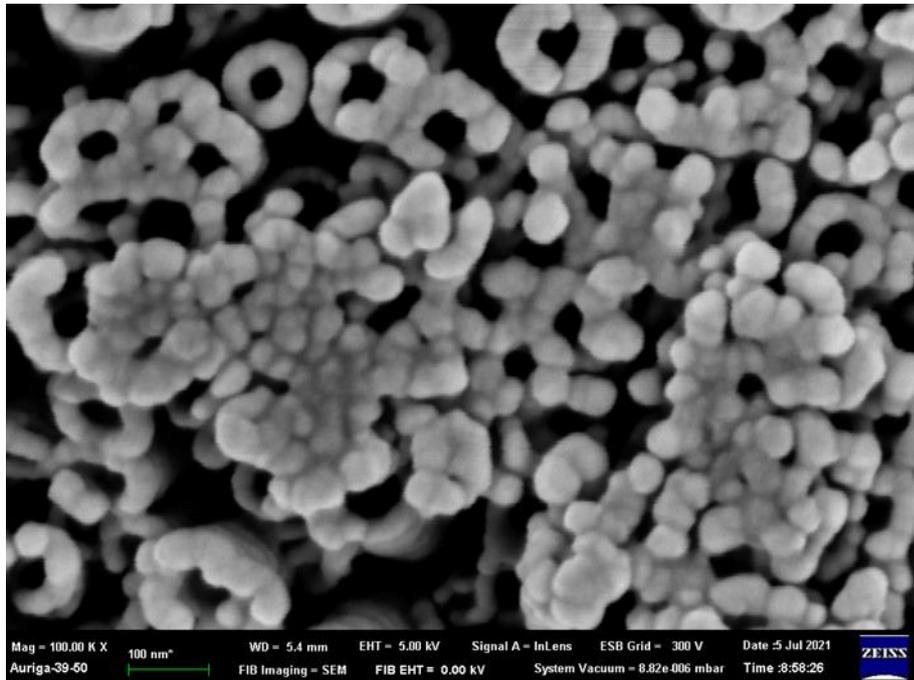


圖5.5 Fe-TNAs-St-15 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

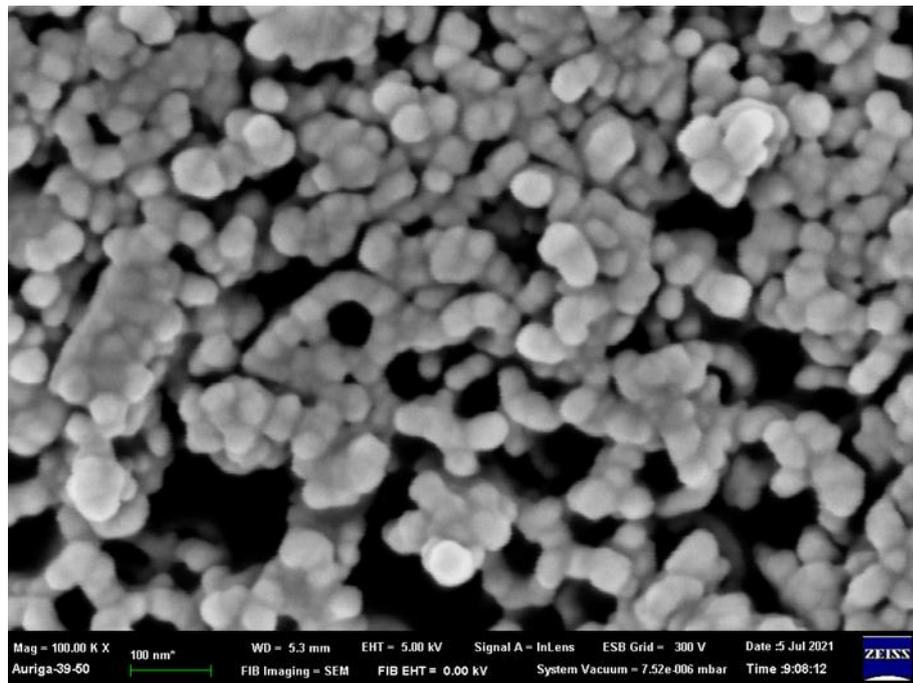


圖5.6 Fe-TNAs-St-27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

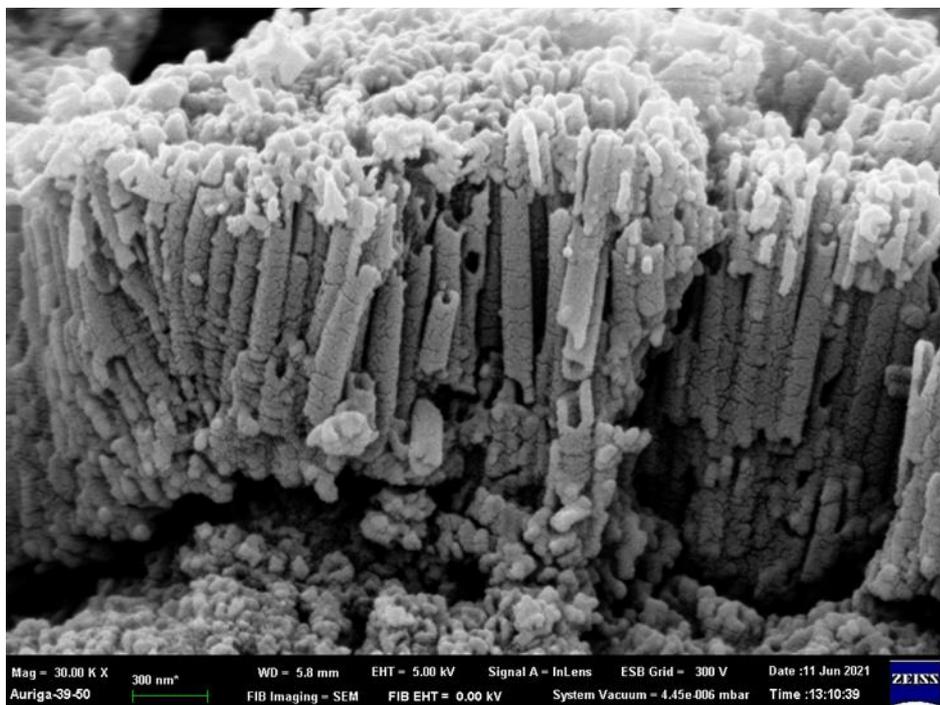


圖5.7 TNAs(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

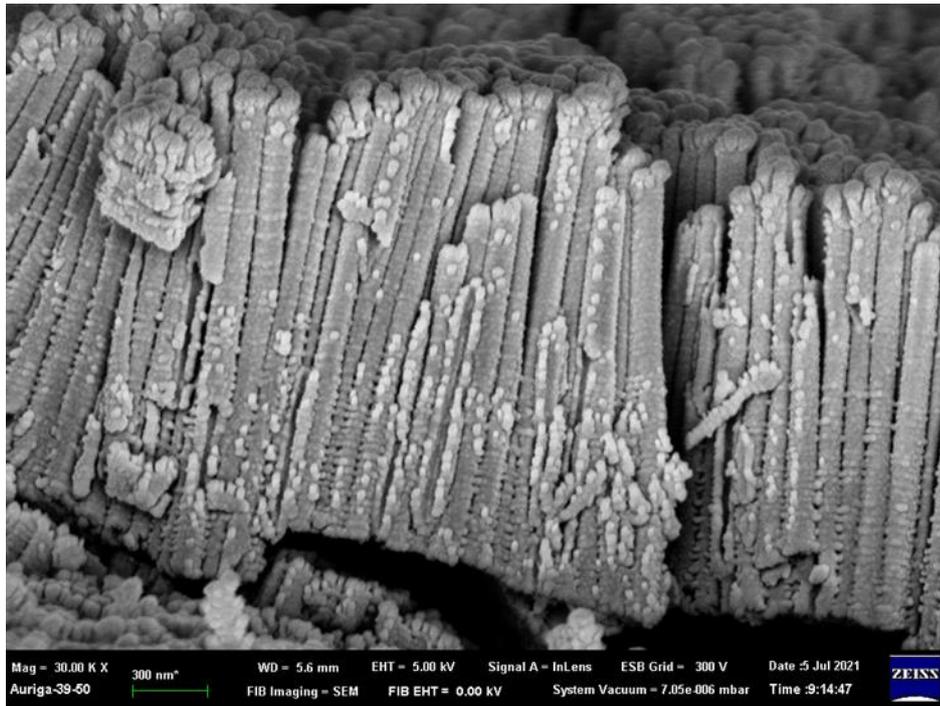


圖5.8 Fe-TNAs-St-3 mL(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

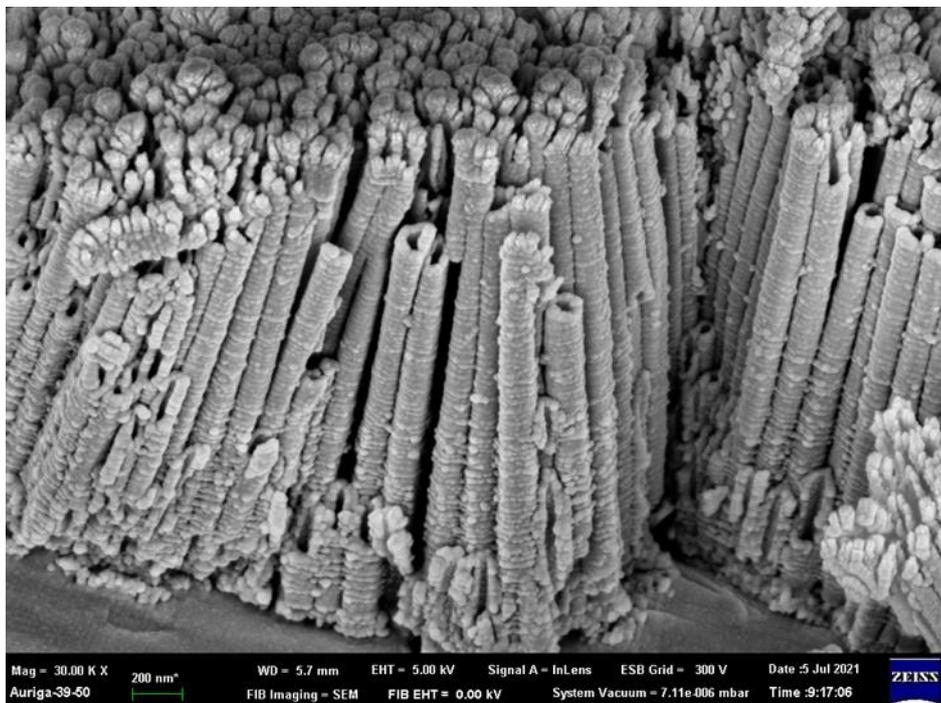


圖5.9 Fe-TNAs-St-15 mL(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

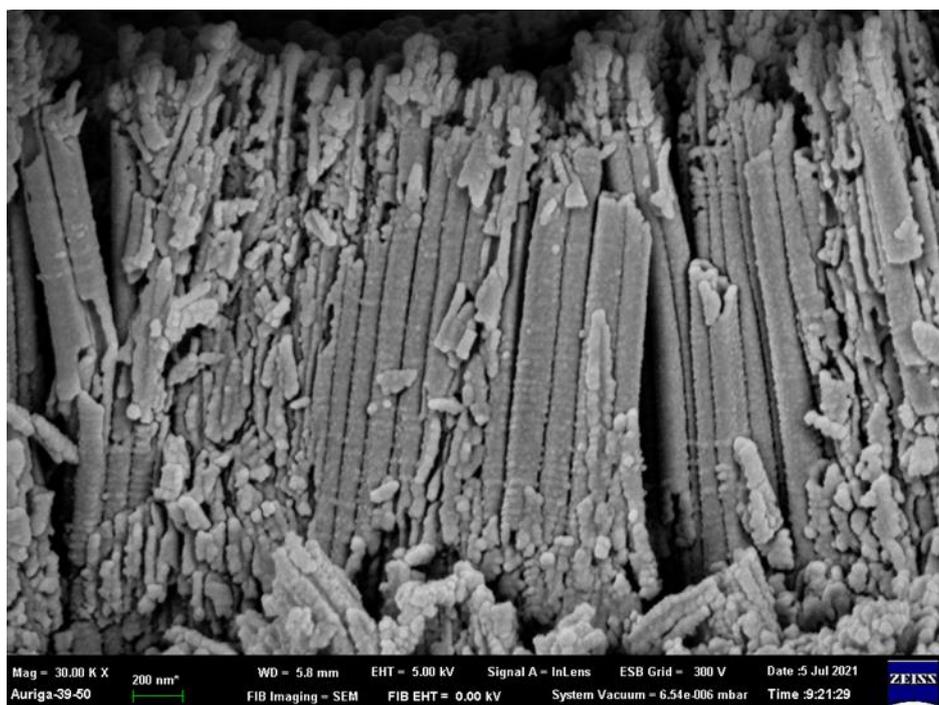


圖5.10 Fe-TNAs-St-27 mL(縱向)之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析

5.4 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及27 mL 元素表面組成 (Mapping)及能量分散光譜儀 (EDS)分析

圖5.11為 Fe-TNAs-St-27 mL 的元素表面組成分析(Mapping)，可知氧元素的原子百分比相對為最高，其次為鈦元素，鐵元素的原子百分比相對最低；元素表面分析結果證實可以透過硼氫化鈉還原硝酸鐵將鐵元素成功地附載於二氧化鈦奈米管陣列的表面。表5.1為 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 的能量色散 X 光射線光譜分析，在 TNAs 的 EDS 元素組成分析中，氧原子比例為57.21%、鈦原子比例則為30.83%、碳原子比例是11.84%。本計畫研究團隊亦針對 TNAs 的鐵元素進行了 EDS 分析，TNAs 鐵原子比例為0.12%，隨著還原劑的添加量增加(3 mL、15 mL 及27 mL)，可提升 Fe-TNAs 中之鐵原子比例，Fe-TNAs-St-27 mL 的鐵原子組成為2.75%，此結果與5.3節 AFE-SEM 之結果相互呼應。

Fe-TNAs 的紫外-可見光(UV-vis)分析結果顯示，隨著鐵元素的含量提升，其吸收波長可以紅移至約430~543 nm，代表透過改質鐵顆粒於二氧化鈦奈米管陣列上，可以有效地將能隙降低，吸收波長亦紅移至波長較長的波段，增進其光利用效率。且在電流開關燈測試分析中，Fe-TNAs 隨著鐵原子組成提升，產生之電流將由4.49 mA/cm²提升至4.94 mA/cm²，顯見鐵顆粒的原子比例相對較高可有效地降低受光激發的電子與電洞再複合率，加強光催化效應。

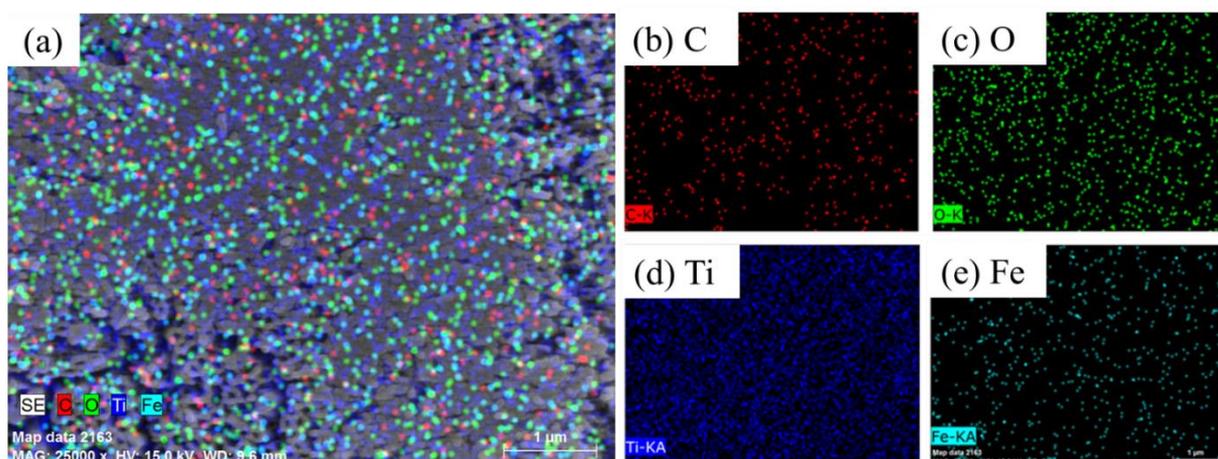


圖5.11 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之表面組成(mapping)

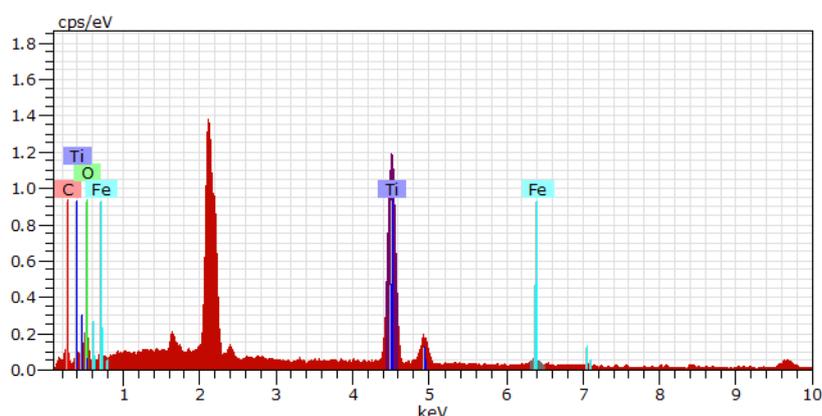


圖5.12 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之能量散射光譜儀(EDS)分析

表5.1 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之元素組成分析

	C (Atomic %)	O (Atomic %)	Ti (Atomic %)	Fe (Atomic %)
TNAs	11.84	57.21	30.83	0.12
Fe-TNAs-St-3 mL	5.22	47.97	44.59	2.22
Fe-TNAs-St-15 mL	9.46	58.41	29.77	2.36
Fe-TNAs-St-27 mL	7.30	52.75	37.20	2.75



5.5 TNAs 與 Fe-TNAs-St-3 mL、15 mL 及 27 mL 之 X 光繞射分析圖

圖5.13為 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 的 X 光繞射分析圖。二氧化鈦主要分為三種結構:銳鈦礦、金紅石以及板鈦礦結構，其中只有銳鈦礦及金紅石晶相，具備光催化能力。根據圖像比對粉末繞射聯合委員資料庫 (Joint Committee for Powder Diffraction Files, JCPDS)的標準圖卡比對，TNAs 出現銳鈦礦特徵峰在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 及 54.0° 所對應到的晶面分別是 (101)、(004)及(105) (JCPDS 檔案號: 21-1272)，證實本研究團隊透過控制二氧化鈦鍛燒(Anneal)溫度，避免溫度造成銳鈦礦結構轉變為金紅石結構，並成功合成出銳鈦礦之晶相，提升二氧化鈦奈米管陣列之光催化能力。

本研究團隊以硼氫化鈉還原溶液中三價鐵，將鐵附載於 TNAs 上，在 Fe-TNAs 的圖譜中，鐵的繞射峰為 $2\theta = 24.16^\circ$ 、 35.74° 、 54.23° 及 62.26° ，其對應的晶面分別為 (012)、(110)、(116)、(214) (JCPDS 檔案號: 00-001-1053)。惟本研究之 XRD 圖較難觀察到鐵的特徵峰，推測是由於 Fe-TNAs 之 Fe^{3+} 的半徑(0.64 \AA)與銳鈦礦中的 Ti^{4+} 的半徑(0.68 \AA)相近，導致 Fe^{3+} 在銳鈦礦晶格中分散至 Ti^{4+} 並且形成 Fe-O-Ti 鍵 (Zhu et al. 2006)，可能 Fe^{3+} 會與銳鈦礦的發生晶體置換的現象，故不易觀察鐵的繞射峰。

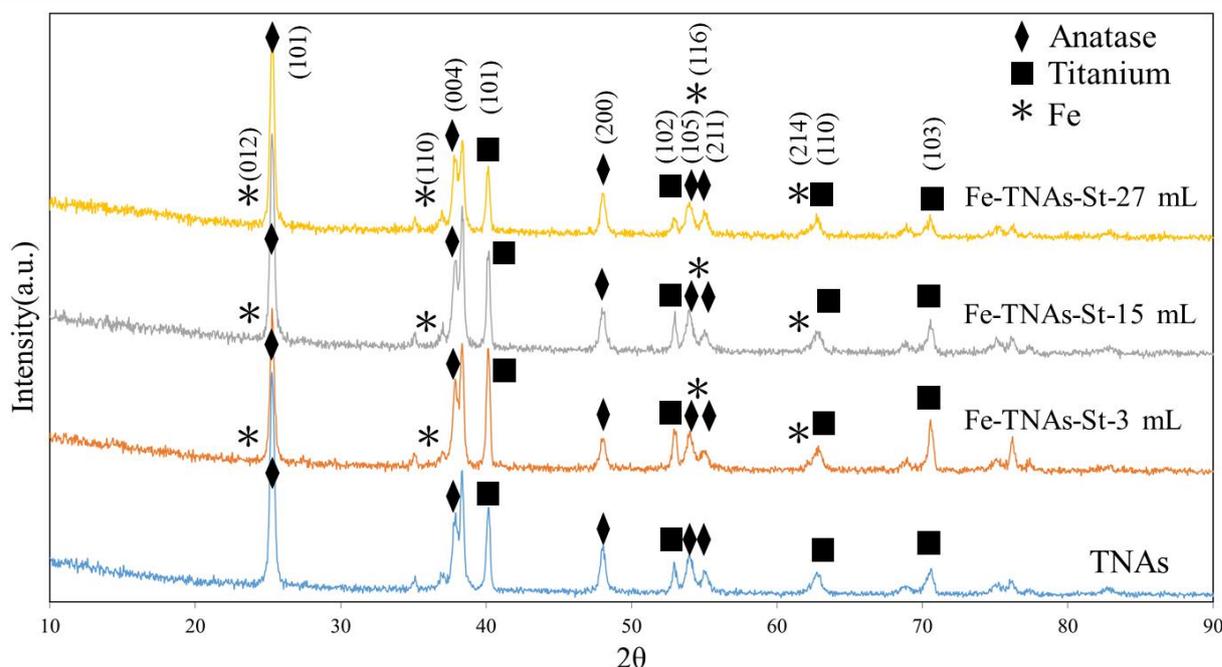


圖5.13 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 光繞射分析圖



5.6 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖(XPS)

圖5.14為 Fe-TNAs-St-27 mL 的 X 射線光電子能譜之分析圖(XPS)，以 XPS 對於本研究作定性與定量分析，圖5.14 (b)可觀察到 529 eV 處之特徵峰，其代表 O 1s 軌域，表示氧以 O^{2-} 存在(Biesinger, Payne et al. 2011)。

圖5.14 (c)可觀察到 458.6 eV 及 464.6 eV 處之特徵峰，分別代表 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ ，這表示鈦是以 Ti^{4+} 存在。

圖5.14 (d)則是顯示 711.0 eV 及 724.8 eV 之特徵峰，分別代表 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ ，表示鐵是以 Fe^{3+} 存在(Xu and Yu 2011)。

表5.2為 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及 Fe-TNAs-St-27 mL 的 XPS 元素含量分析結果，鐵元素比例分別是 <0.1%、2.5%、4.0% 及 4.9%，顯示以硼氫化鈉作為還原劑可還原硝酸鐵並附載奈米鐵(NP-Fe)於二氧化鈦奈米管陣列(TNAs)管口上，且鐵元素含量隨硼氫化鈉的添加量而隨之增加，同時證實本研究經由含浸法可成功合成 Fe-TNAs，在本研究中 Fe-TNAs-St-27 mL 鐵元素組成最高可達4.9%。

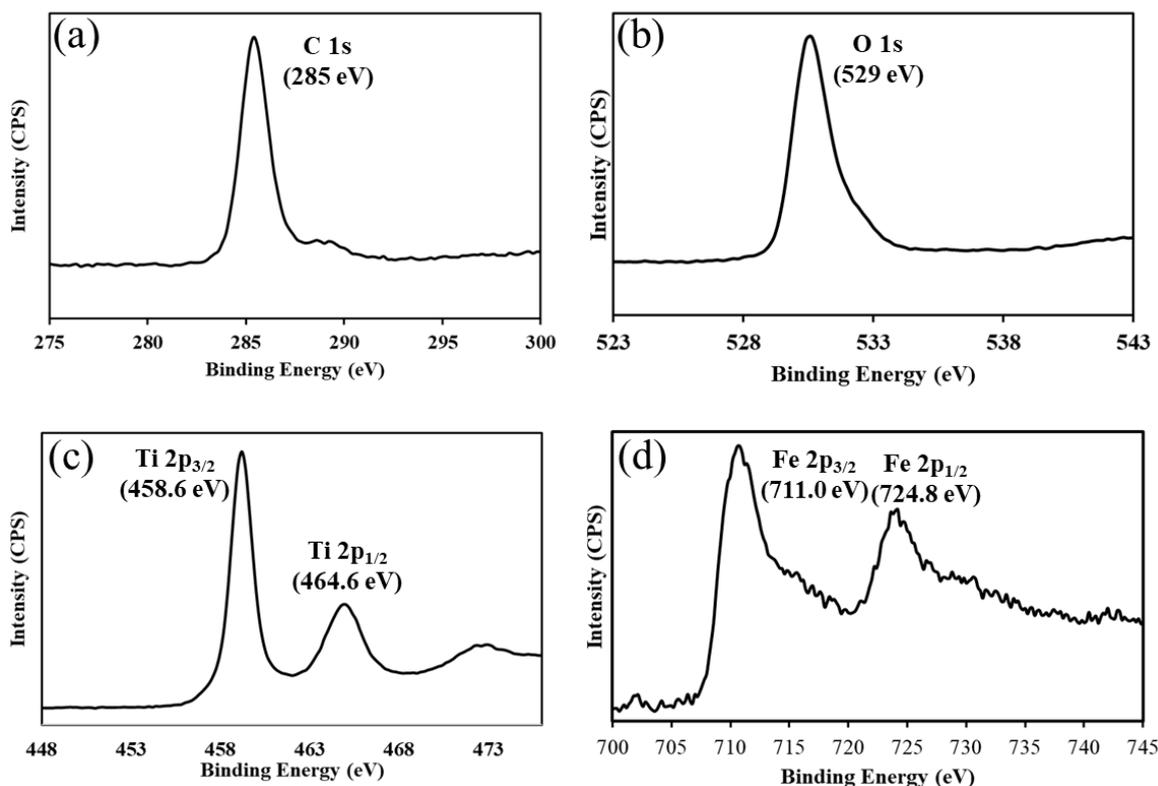


圖5.14 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖：(a) C 1s (b) O 1s
(c) Ti 2p (d) Fe 2p3



表5.2 TNAs、Fe-TNAs-St-3 mL、Fe-TNAs-St-15 mL 及
Fe-TNAs-St-27 mL 之 XPS 元素含量分析

	C (Atomic %)	O (Atomic %)	Ti (Atomic %)	Fe (Atomic %)
TNAs	55.8	34.9	9.2	<0.1
Fe-TNAs-St-3 mL	45.1	41.5	10.9	2.5
Fe-TNAs-St-15 mL	48.3	32.7	15.0	4.0
Fe-TNAs-St-27 mL	51.4	28.4	15.4	4.9



5.7 TNAs 與 Fe-TNAs-St-27 mL 之電子順磁共振分析(EPR)

為了證實光電化學系統中，工作電極 TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 於陽極槽受光激發出電洞，並與水產生氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，故以電子順磁共振(EPR)進行自由基測定分析，DMPO 溶液(0.202 M)作為氫氧自由基的捕捉劑，並分別在暗反應及紫外光照射下偵測 DMPO- $\text{OH}\cdot$ 的訊號。

圖5.15及圖5.16為 TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 的電子順磁共振(EPR)分析結果，圖5.15(a)為 TNAs 暗室的 EPR 的分析訊號，顯示暗系統中並無生成氫氧自由基的反應存在。

TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 受到紫外光激發2 分鐘 及5 分鐘後皆產生波峰強度比為1:2:2:1的訊號，且此訊號隨著照射時間增長，由於激發出更多電洞並與水生成氫氧自由基，顯示 TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 於光電化學系統中可以生成氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)以降解水中三氯乙烯。

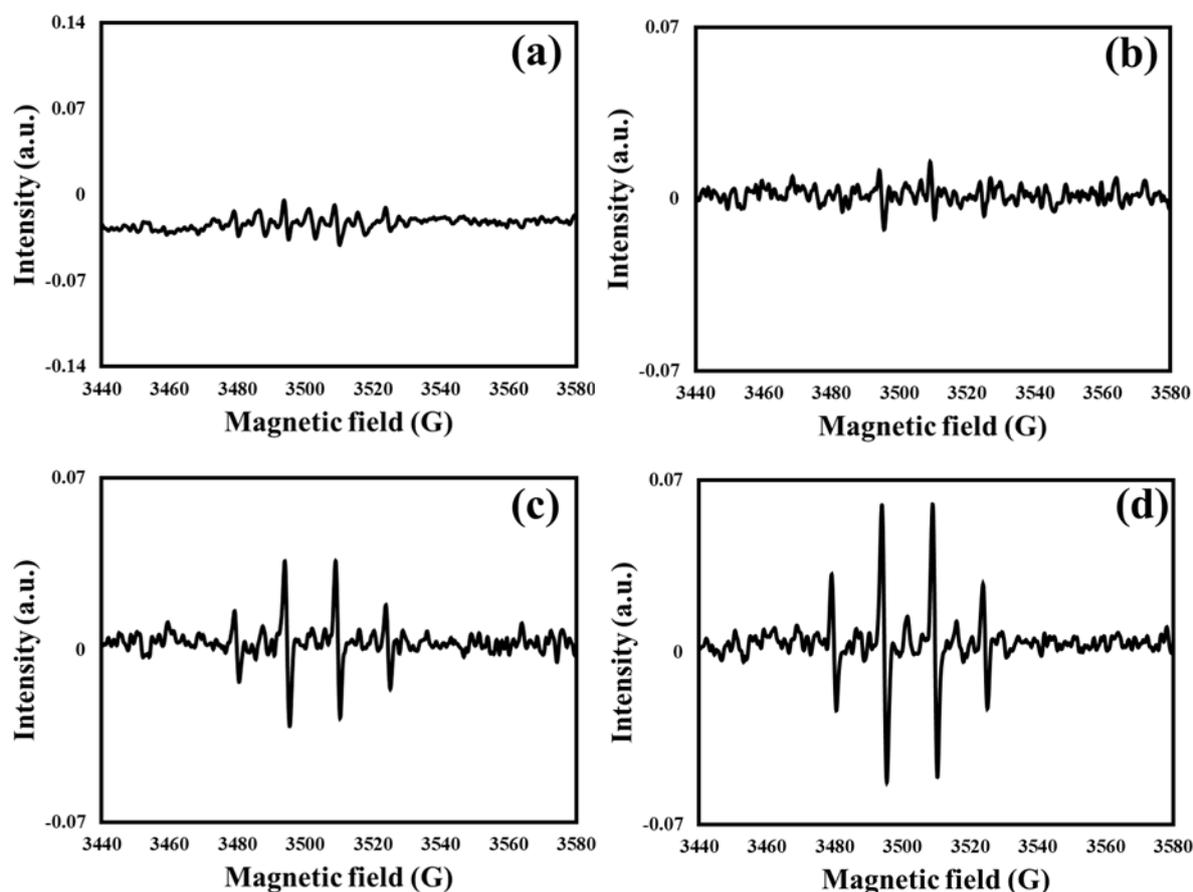


圖5.15 TNAs 暗室及紫外光照射下的訊號(a)暗室 (b)光照30 秒(c)光照2 分鐘 (d)光照5 分鐘 (DMPO=0.202 M、UV λ =413 nm)

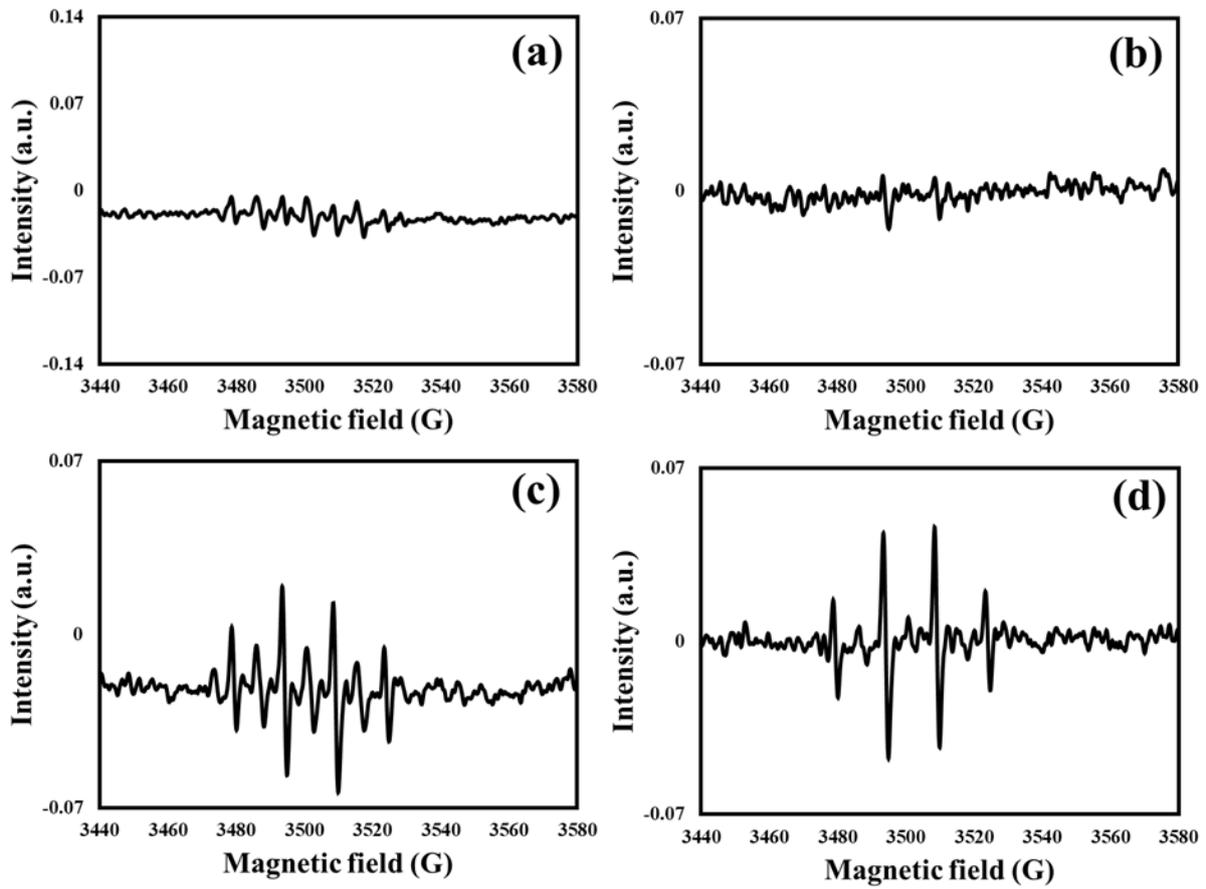


圖5.16 Fe-TNAs-St-27 mL 暗室及紫外光照射下的訊號(a)暗室 (b)光照30 秒
(c)光照2 分鐘(d)光照5 分鐘 (DMPO=0.202 M、UV λ =413 nm)



5.8 陽極槽不同方式(P、PC、EC及PEC)降解三氯乙烯實驗

本研究以自製 H 型雙槽反應器配合電化學分析儀，在三電極系統下，以 TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 作為工作電極、Pt 作為對電極，參考電極為 Ag/AgCl，以 100 W 高壓汞燈作為光催化的穩定光源，電解液為 0.1 M 氯化鈉，使用光電化學 (Photoelectrochemical, PEC)、電化學 (Electrochemical, EC)、光催化 (Photocatalytic, PC) 及光解 (Photolysis, P) 等方法，降解 1 ppm 的三氯乙烯溶液。以 Fe-TNAs-St-27 mL 作為陽極工作電極時，三氯乙烯降解速率依序為光電化學 (PEC)、光催化(PC)、光解(P)、電化學(EC)。

比較不同的降解方式(圖5.18)可以發現到，電化學法(EC)並不能有效去除三氯乙烯，4小時內降解率僅為40%，而以光解(P)降解三氯乙烯可以在4小時內降解率達98.58%；在光催化(PC)中具有 Fe-TNAs-St-27 mL，因此可以激發出電子與電洞對，使電洞可以與水反應生成氫氧自由基(OH·)，與三氯乙烯接觸並形成陽極槽內的氧化反應，4小時內降解率為98.6%，最後以光電化學法(PEC)降解，電化學法(EC)提供系統1.0 V 的偏置電壓將材料所產生之電子導引至陰極槽，如此陽極槽可以留有更多電洞與三氯乙烯形成氧化反應，4小時內降解率達100%。

表5.3為陽極槽降解1 ppm 的三氯乙烯，結果顯示在 PEC 系統中，以 Fe-TNAs-St-27 mL 作為工作電極時，降解三氯乙烯反應速率常數 0.0794 min^{-1} 較 TNAs 作為工作電極反應速率常數 0.0373 min^{-1} 為快，顯示改質後 Fe-TNAs-St-27 mL 表面附載的鐵顆粒可以做為電子的捕捉中心(圖5.17)，從而降低電子電洞的再複合率，在陽極槽中將留有更多的氫氧自由基與三氯乙烯進行氧化降解。證實以 Fe-TNAs-St-27 mL 在 PEC 系統內較 TNAs 作為工作電極更具備光催化能力。

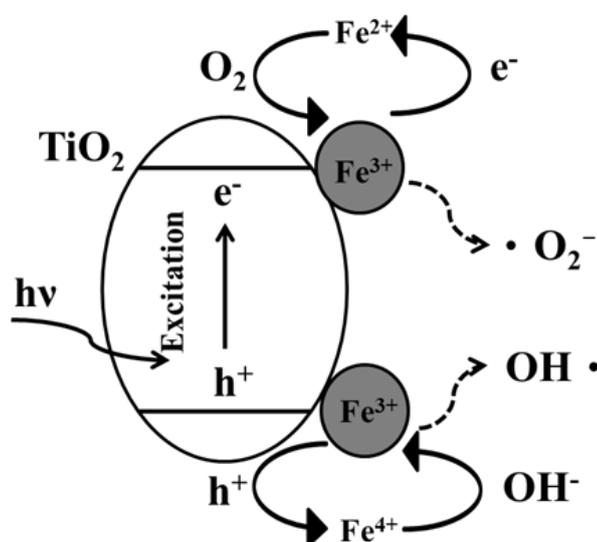


圖5.17 以鐵附載二氧化鈦奈米管陣列光催化機制



圖5.19為光電化學(PEC)系統陰極槽中降解1 ppm之 TCE。陽極產生電子電洞對，藉由改質後電子電洞再複合率降低，及外加偏壓1.0 V 引導電子至陰極槽，以 Fe-TNAs-St-27 mL 作為光電化學系統的電極時，其陰極降解一階反應速率常數為 0.0037 min^{-1} 較 TNAs 的反應速率常數 0.0023 min^{-1} 為高，可在240 分鐘的反應時間，三氯乙烯降解率為47%。在陰極槽降解三氯乙烯機制為與電子結合還原，並產生脫氯副產物，形成1,1-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯及氯乙烯(彭羚榛 2020)。

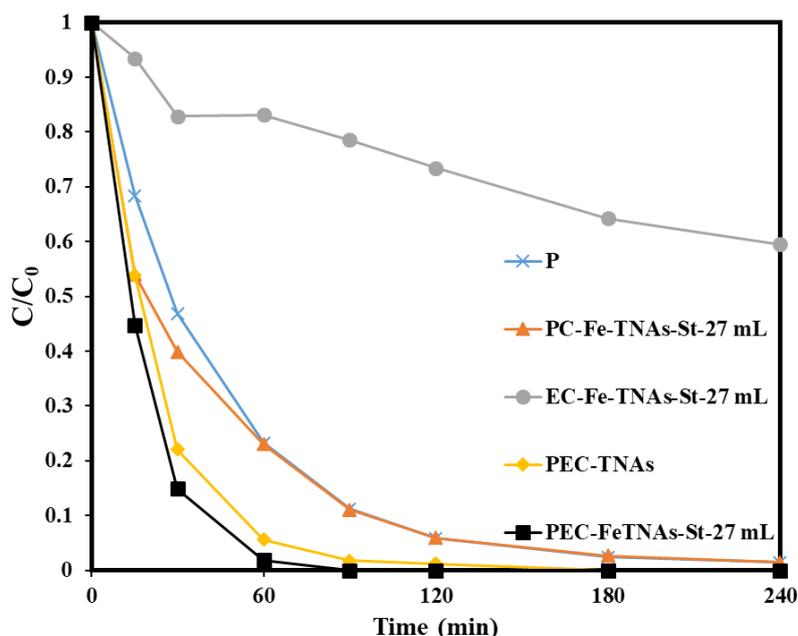


圖5.18 三氯乙烯之光電化學系統陽極槽降解實驗(TCE 濃度:1 ppm、電解液:0.1 M NaCl、工作電極:Fe-TNAs-St-27 mL/TNAs、對電極:Pt、參考電極:Ag/AgCl、光源:100 W 汞燈、外加電位:1.0 V(vs. Ag/AgCl))。



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烷污染物之研究

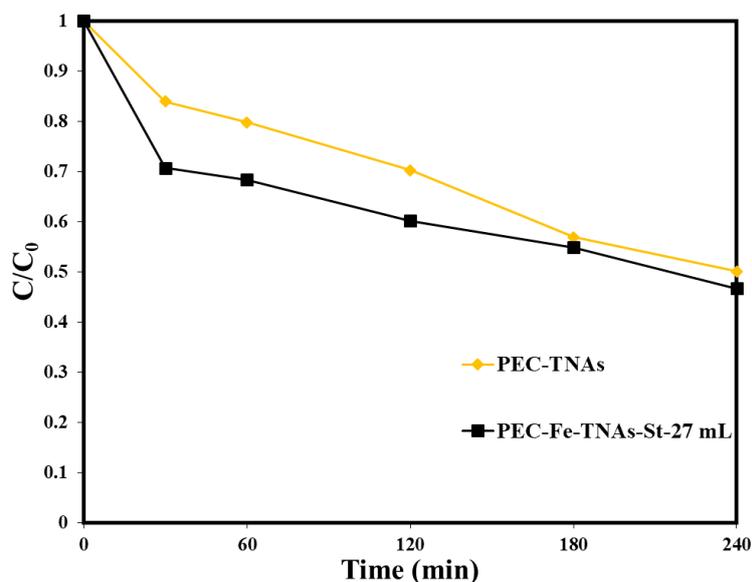


圖5.19 三氯乙烷之光電化學系統陰極槽降解實驗(TCE 濃度:1 ppm、電解液:0.1 M NaCl、工作電極:Fe-TNAs-St-27 mL/TNAs、對電極:Pt、參考電極:Ag/AgCl、光源:100 W 汞燈、外加電位:1.0 V(vs. Ag/AgCl))。

表5.3 光電化學以不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL

	陽極槽內三氯乙烷降解率	
	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-St-27 mL
0	1	1
15	0.538	0.447
30	0.220	0.149
60	0.056	0.018
90	0.017	0
120	0.012	0
180	0	0
240	0	0

表5.4 不同方式(P、PC、EC及PEC)陽極槽內三氯乙烷降解率

(工作電極:Fe-TNAs-St-27 mL)

	P	PC	EC	PEC
0	1	1	1	1
15	0.684	0.540	0.935	0.447
30	0.469	0.399	0.829	0.149
60	0.232	0.230	0.831	0.018
90	0.112	0.111	0.786	0
120	0.058	0.059	0.734	0
180	0.024	0.026	0.642	0
240	0.014	0.014	0.595	0



表5.5 PEC 系統陰極槽內不同工作電極三氯乙烯降解率

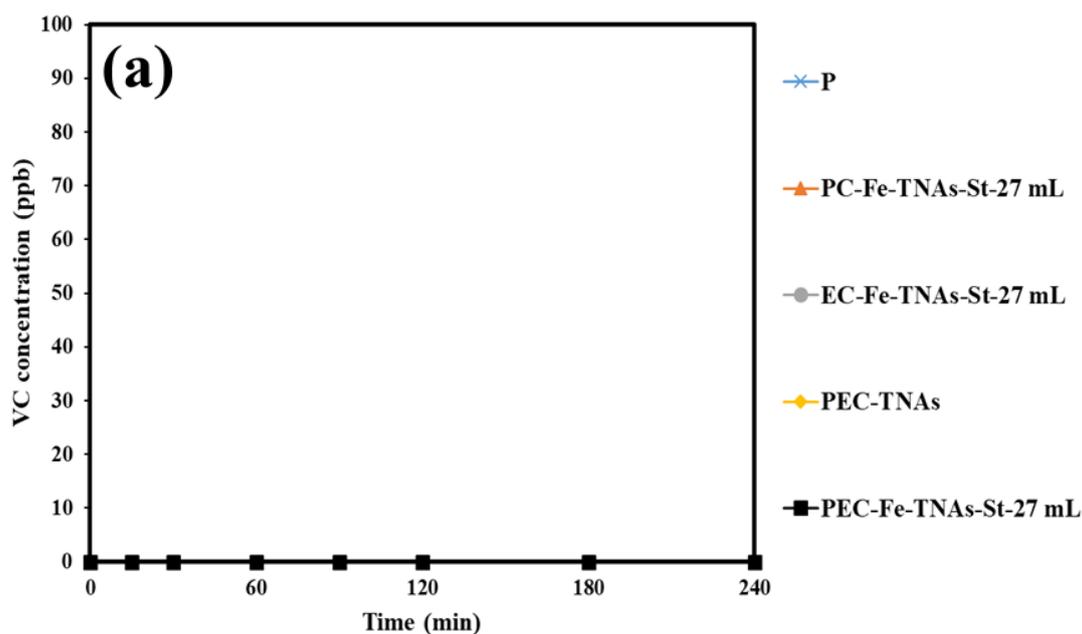
	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-St-27 mL
0	1	1
30	0.839	0.707
60	0.797	0.683
120	0.702	0.601
180	0.569	0.548
240	0.501	0.466

5.9 以不同方式降解三氯乙烯陽極槽之副產物分析

本研究偵測降解三氯乙烯過程中是否轉化成順-1,2-二氯乙烯(cis-DCE)、反-1,2-二氯乙烯(trans-DCE)、1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)和氯乙烯(VC)等副產物。

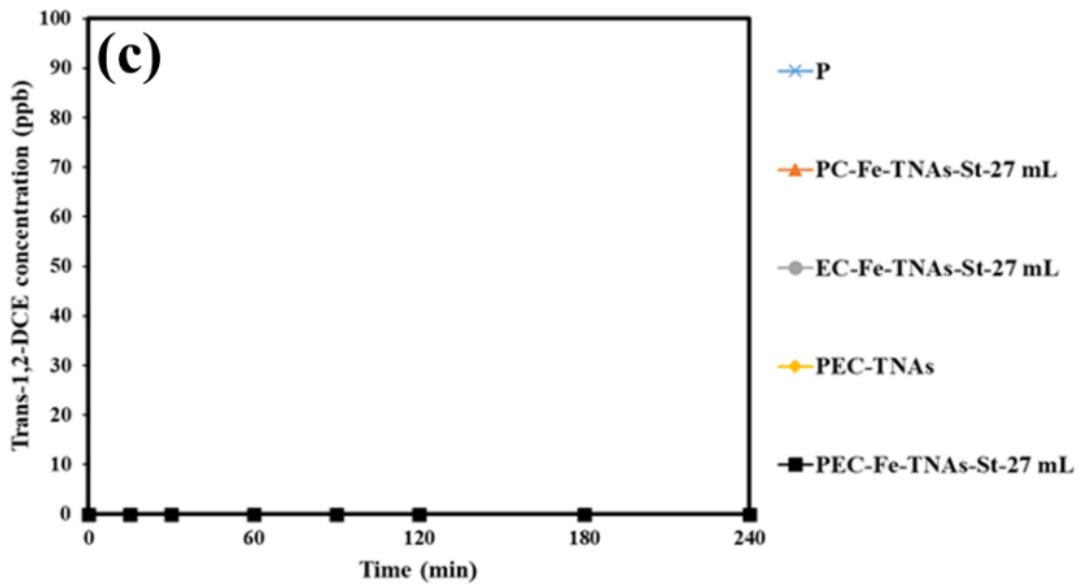
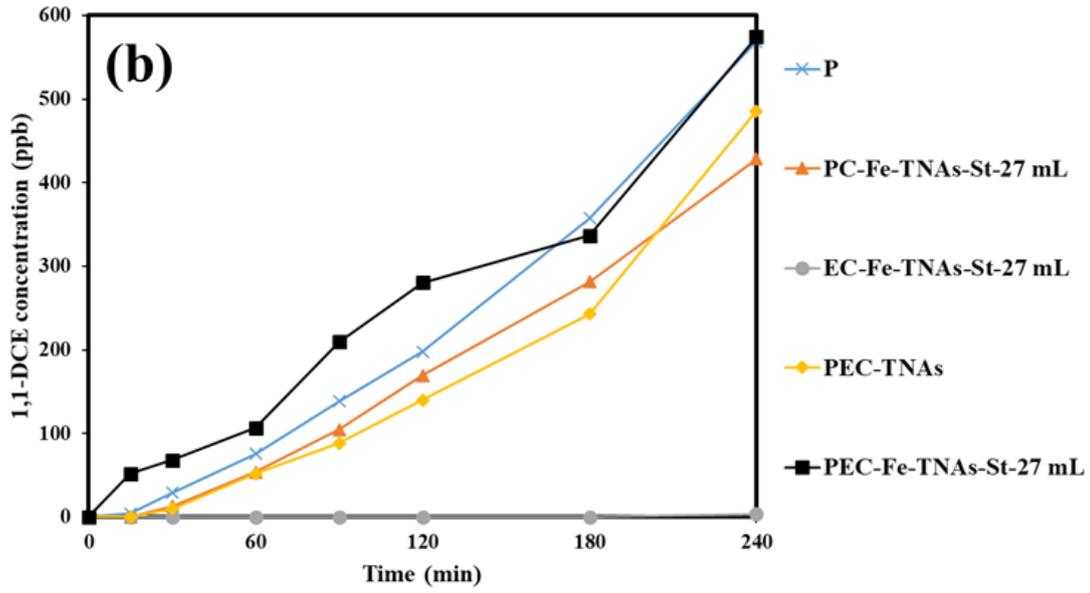
在副產物的分析中，發現到在陽極槽中氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯及反-1,2-二氯乙烯分析中，光電化學(PEC)、電化學(EC)、光催化(PC)及光解(P)等方法並無檢測到氯乙烯、順-1,2-二氯乙烯及反-1,2-二氯乙烯的存在(圖5.20)。

以光電化學(PEC)、光催化(PC)及光解(P)等方法降解三氯乙烯，偵測到1,1-二氯乙烯的存在，以 PEC 系統生成之1,1-二氯乙烯會高於 P、PC 及 EC，反而以 EC 方式降解三氯乙烯並沒有偵測到1,1-二氯乙烯，顯示有無光照系統會影響生成副產物1,1-二氯乙烯的趨勢。





新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究



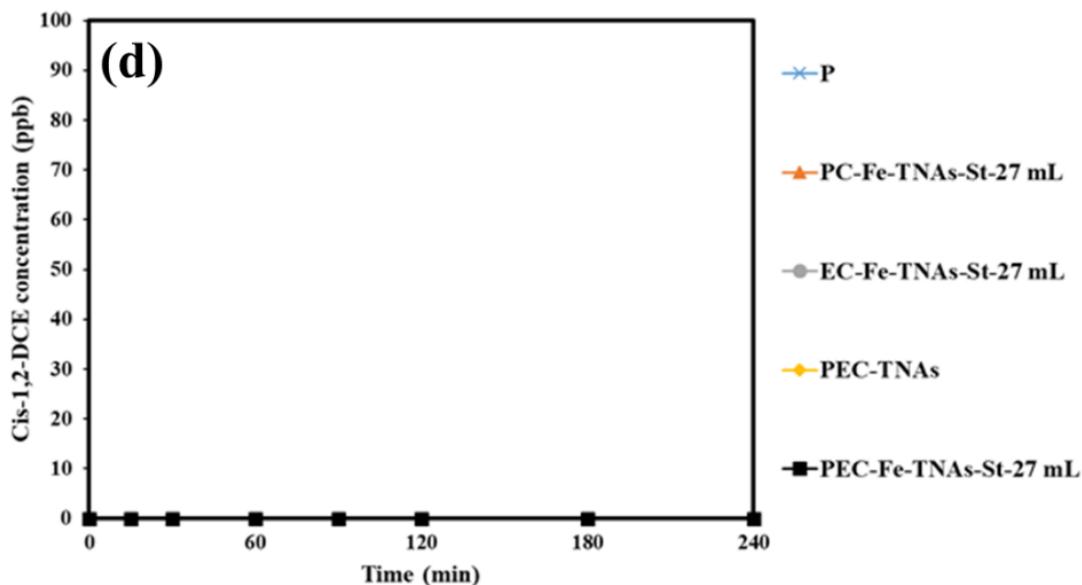


圖5.20 在不同條件下於陽極槽降解三氯乙烯所產生的副產物：

(a) 氯乙烯 (VC) (b) 1,1-二氯乙烯 (1,1-DCE)

(c) 反-二氯乙烯 (Trans-1,2-DCE) (d) 順-二氯乙烯 (Cis-1,2-DCE)

表5.6 不同條件(P、PC、EC及PEC)陽極槽內氯乙烯副產物分析 (單位:ppb)

	P	PC	EC	PEC-TNAs	PEC Fe-TNAs-27 mL
0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

表5.7 不同條件(P、PC、EC及PEC)陽極槽內1,1-二氯乙烯副產物分析(單位:ppb)

	P	PC	EC	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-27 mL
0	0	0	0	0	0
15	4.349	0	0	0	51.807
30	28.818	12.911	0	9.936	68.120
60	75.620	53.888	0	51.863	106.682
90	138.274	104.726	0	88.455	209.209
120	197.729	169.628	0	140.145	280.159
180	357.436	281.165	0	242.869	336.709
240	568.595	428.26	3.525	485.844	574.112

表5.8 不同條件(P、PC、EC及PEC)陽極槽內反-1,2-二氯乙烯副產物分析(單位:ppb)

	P	PC	EC	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-27 mL
0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0

表5.9 不同條件(P、PC、EC及PEC)陽極槽內順-1,2-二氯乙烯副產物分析(單位:ppb)

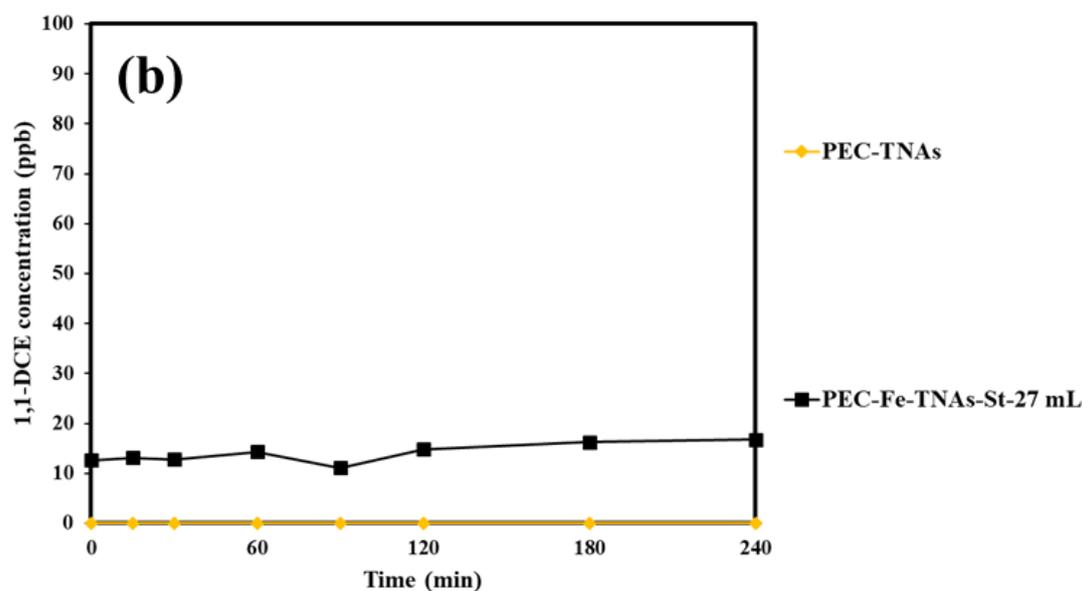
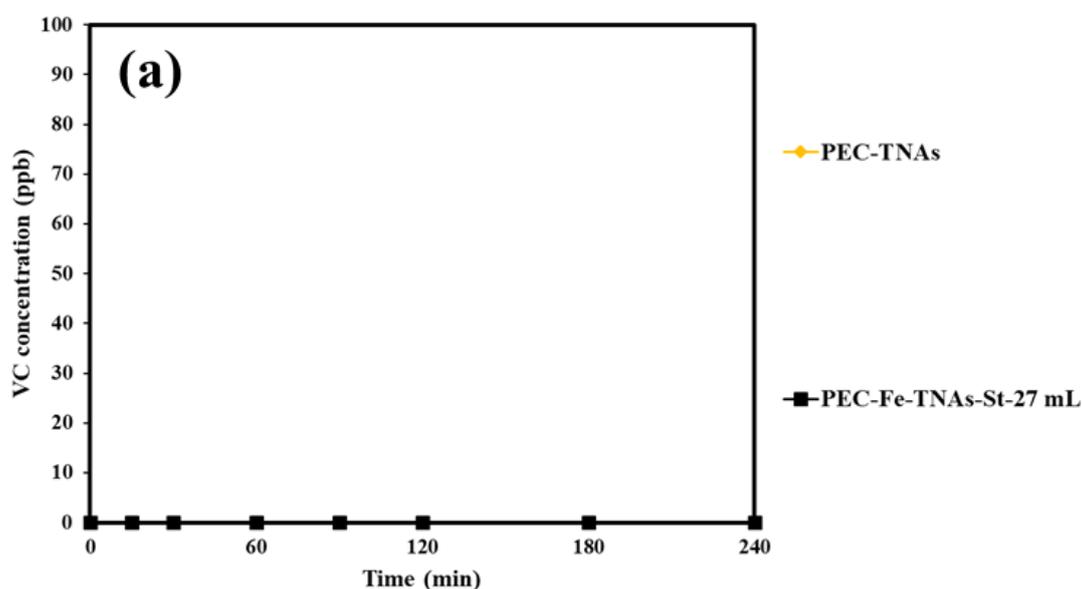
	P	PC	EC	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-27 mL
0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0



5.10 以不同方式降解三氯乙烯陰極槽之副產物分析

以不同工作電極 TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 作為工作電極時，陰極副產物如圖5.21所示，發現到在陰極槽副產物分析中，光電化學(PEC)、電化學(EC)、光催化(PC)及光解(P)等方法並無檢測到氯乙烯(VC)、順-1,2-二氯乙烯(Cis-1,2-DCE)及反-1,2-二氯乙烯(Trans-1,2-DCE)的存在(圖5.21)。

而在 Fe-TNAs-St-27 mL 作為工作電極時，過程中生成之1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)約為11.1~16.8 ppb，相較於 TNAs 作為工作電極，陰極槽內1,1-二氯乙烯的生成量為多。





新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

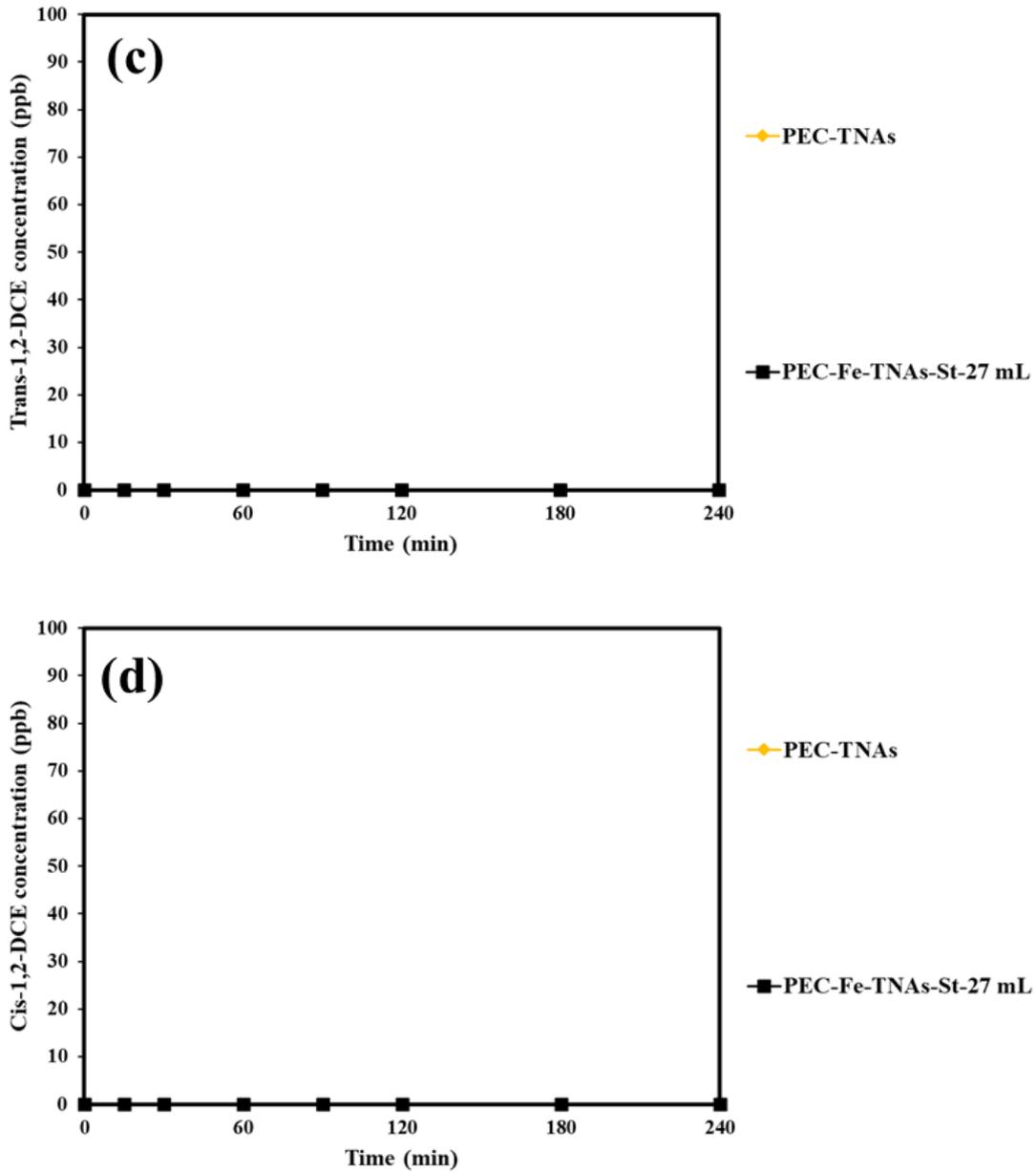


圖5.21 不同工作電極於陰極槽降解三氯乙烯所產生的副產物：

(a) 氯乙烯 (VC) (b) 1,1-二氯乙烯 (1,1-DCE)

(c) 反-二氯乙烯 (Trans-1,2-DCE) (d) 順-二氯乙烯 (Cis-1,2-DCE)



表5.10 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內氯乙烯

副產物分析 (單位:ppb)		
	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-St-27 mL
0	0	0
15	0	0
30	0	0
60	0	0
90	0	0
120	0	0
180	0	0
240	0	0

表5.11 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內

1,1-二氯乙烯副產物分析 (單位:ppb)		
	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-St-27 mL
0	0	0
15	0	13.106
30	0	12.799
60	0	14.321
90	0	11.067
120	0	14.810
180	0	16.221
240	0	16.765

表5.12 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內

反-1,2-二氯乙烯副產物分析 (單位:ppb)		
	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-St-27 mL
0	0	0
15	0	0
30	0	0
60	0	0
90	0	0
120	0	0
180	0	0
240	0	0



表5.13 不同工作電極 TNAs/Fe-TNAs-St-27 mL 陰極槽內

順-1,2-二氯乙烯副產物分析 (單位:ppb)

	PEC-TNAs	PEC-Fe-TNAs-St-27 mL
0	0	0
15	0	0
30	0	0
60	0	0
90	0	0
120	0	0
180	0	0
240	0	0



5.11 TNAs 與 Fe-TNAs-St-27 ml 之電化學阻抗分析(EIS)

藉由電化學阻抗分析可以解析工作電極受紫外光激發電子與電洞對的分離能力及轉移特性，實驗操作條件為100 W 汞燈、電解液 0.1 M NaCl、掃描頻率範圍 0.01-10000 Hz、擾動電位 10 mV、對電極為鉑 (Pt)電極、參考電極為 Ag/AgCl。

電化學阻抗分析結果如圖5.22所示，圖5.22(a)為 TNAs 及以含浸法合成之 Fe-TNAs-St-27 mL 的 Nyquist 圖，半圓的直徑大小相對應於電荷移轉的電阻，半徑越小代表光生電子電洞的再複合率降低，結果顯示 Fe-TNAs-St-27 mL 可有效降低材料電子電洞對的再複合率。圖5.22(b)為 TNAs 及以含浸法合成之 Fe-TNAs-St-27 mL 的 Bode 圖，最大相位角對應之頻率，可藉由 $\tau=1/2\pi f_{\max}$ 計算出電子壽命。表5.13為 TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 的電路擬合結果， R_s 與 R_p 分別為陰極和電解液之電阻、陽極與電解液間介面電荷轉移電阻， f_{\max} 為最大相位角對應之頻率， τ 為電子壽命。TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 R_s (Ω)分別為67.95及35.68 Ω ， R_p (Ω)分別為108.5及55.12 Ω ，以含浸法合成 Fe-TNAs-St-27 mL 之 R_p 小於 TNAs。證實以鐵附載的二氧化鈦能有效提升電子電洞分離率，進而提升光電化學系統催化能力。

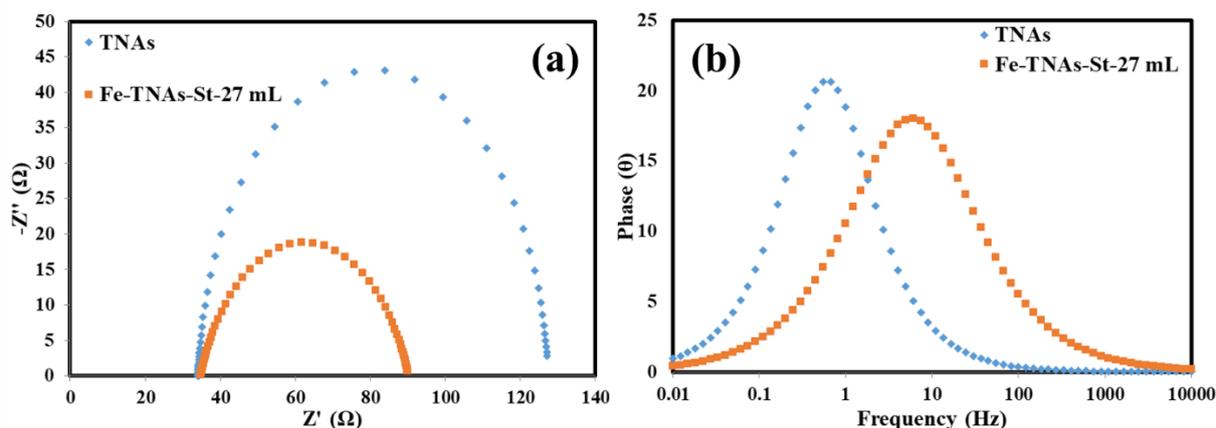


圖5.22 TNAs、Fe-TNAs-St-27 mL 的電化學阻抗分析結果：(a) Niquist plot (b) Bode plot (電解液為 0.1M NaCl 溶液、頻率為 10^4 Hz ~ 10^{-2} Hz、振幅為 10 mV)

表5.14 TNAs 和 Fe-TNAs-St-27 mL 的 EIS 擬合結果

	R_s	$R_p(\Omega)$	f_{\max} (Hz)	τ (ms)
TNAs	67.951	108.5	0.548	290
Fe-TNAs-St-27 mL	35.68	55.122	6.062	26



5.12 Fe-TNAs-St-27 mL 之材料穩定性分析

為了解 Fe-TNAs-St-27 mL 作為光電化學系統之工作電極穩定性，故將 Fe-TNAs-St-27 mL 進行三氯乙烯降解的三重覆試驗，以確保材料於光電化學系統中降解三氯乙烯可保持其光催化能力並了解其材料再使用性。圖5.23為以 Fe-TNAs-St-27 mL 作為光電極降解三氯乙烯，實驗條件為 100 W 汞燈、三氯乙烯濃度 1 ppm、電解液為 0.1 M NaCl、外加電壓 1 V、對電極為鉑(Pt)電極、參考電極為 Ag/AgCl。

圖5.22可以看出三重覆試驗皆在1.5 小時內三氯乙烯(1 ppm)降解率達約100%，顯示其光催化能力並未隨著使用次數而大幅變動，可以對光電化學系統降解三氯乙烯提供一經濟可行的降解方式。

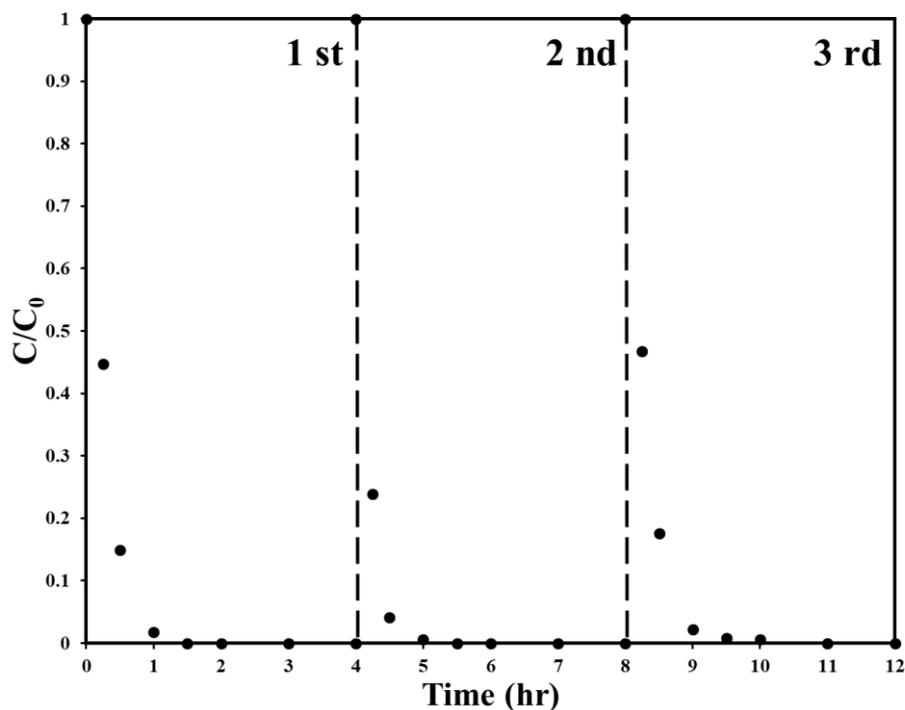


圖5.23 Fe-TNAs-St-27 mL 在 PEC 系統降解三氯乙烯三重覆測試



5.13 成本效益評估

為評估本研究對於實場應用之可行性，故計算由觸媒材料階段至後續光電化學降解系統所需合成材料成本，主要電能消耗為陽極蝕刻、鍛燒步驟、高壓紫外汞燈及電化學儀器使用電力。

實驗藥品每罐單價如：鈦片(1750 元/900 cm²)、乙二醇(7000 元/19 L)、氟化鉍(2750 元/250 g)、硝酸鐵(2150 元/500 g)、硼氫化鈉(2500 元/25 g)及檸檬酸三鈉(2300 元/500 g)，而將根據使用量計算合成材料步驟計算相關成本。合成材料步驟消耗量為：鈦片(3cm²)、乙二醇(40 mL)、氟化鉍(0.222 g)、硝酸鐵(0.0824 g)、硼氫化鈉(0.0573 g)及檸檬酸三鈉(0.015 g)。

直流式恆電位儀之標定功率為330 W、鍛燒爐之標定功率為1000 W、高壓紫外汞燈之標定功率為100 W及電化學儀器標定功率75 W，各使用時間依序為1 小時、6.56 小時、4 小時及4 小時。並依據2021年平均電費(2.6253 元/度)計算電力花費，以評估本研究合成材料所需電力成本花費。

為求三重覆降解實驗中，每公升三氯乙烯處理費用，故以總成本除以陽極反應槽體積0.75 L，以得出本研究陽極槽內單位降解實驗之成本。

表5.15 各實驗藥品單位價格及使用量

實驗藥品	單位價格	使用量
鈦片	1750 元/900 cm ²	3 cm ²
乙二醇	7000 元/19 L	40 mL
氟化鉍	2750 元/250 g	0.222 g
硝酸鐵	2150 元/500 g	0.0824 g
硼氫化鈉	2500 元/25 g	0.0573 g
檸檬酸三鈉	2300 元/500 g	0.015 g

合成材料步驟成本計算為：

$$1750(\text{元}/900 \text{ cm}^2) \times 3(\text{cm}^2) + 7000(\text{元}/19 \text{ L}) \times 40(\text{mL}) + 2750(\text{元}/250 \text{ g}) \times 0.222(\text{g}) + 2150(\text{元}/500 \text{ g}) \times 0.0824(\text{g}) + 2500(\text{元}/25 \text{ g}) \times 0.0573(\text{g}) + 2300(\text{元}/500 \text{ g}) \times 0.015(\text{g}) = 29.17(\text{元})$$

表5.16 各儀器設備標定功率及使用時間

儀器設備	標定功率(W)	時間(小時)
直流式恆電位儀	330	1
鍛燒爐	1000	6.56
高壓紫外汞燈	100	4
電化學儀器	75	4



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

電力成本計算為：

$$330(\text{W}) \times 1(\text{hr}) + 1000(\text{W}) \times 6.56(\text{hr}) + 100(\text{W}) \times 4(\text{hr}) + 75(\text{W}) \times 4(\text{hr}) = 7590(\text{Wh})$$

$$7.59(\text{度}) \times 2.6253(\text{元/度}) = 19.93(\text{元})$$

材料合成及降解成本計算為：

$$29.17(\text{元}) + 19.93(\text{元}) = 49.1 \text{元}$$

三重覆光電化學系統降解三氯乙烯每公升之成本為：

$$\text{總成本} \div \text{陽極槽體積} = 49.1(\text{元}) \div (3 \times 0.75(\text{公升})) = 21.82(\text{元/公升})$$

若材料可重複使用十次，則處理成本可估算為：

$$49.1(\text{元}) \div (10 \times 0.75(\text{公升})) = 6.55 \text{ (元/公升)}$$

Truong 等人對於抽水處理法以不同處理技術進行成本效益評估，以氣提法單位立方公尺地下水的處理成本為2.4美元；以氣提法結合活性碳吸附單位立方公尺地下水的處理成本為2.6美元；以活性污泥單位立方公尺地下水的處理成本為6.1美元 (Truong and Parmele 1992)。本研究初步以實驗室規模進行材料合成，並進行TCE 降解，故所計算出的處理成本較相關文獻高，未來可朝放大材料尺寸或是大規模生產合成 TNAs 以降低成本提高經濟效益。



5.14 Fe-TNAs-St-27 mL 經降解實驗後材料表徵鑑定

Fe-TNAs-St-27 mL 經光電化學系統降解三氯乙烯後，為求了解降解後材料表徵物理化學的特性是否改變，故以分析型場發掃描式電子顯微鏡(AFE-SEM)、元素表面組成(Mapping)、能量分散光譜儀 (EDS)及 X 射線光電子能譜(XPS)，解析材料表面型態及元素含量比例。

圖5.24為降解後 Fe-TNAs-St-27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析，可在放大倍率為100 KX 的觀察下，鐵顆粒仍附載於 TNAs 的管口上。但相較於未經降解 AFE-SEM 分析(圖5.6) ，顯示經過降解的材料，會消耗附載於管口的鐵元素。

圖5.25為降解後 Fe-TNAs-St-27 mL 之表面組成(mapping)，相較於未經降解元素組成分析(EDS)(圖5.11)，鐵表面組成密度亦相較為低；鐵元素組成降解前為2.75%，降解後 Fe-TNAs-St-27 mL 鐵元素組成則下降至0.26% (表5.16)。

圖5.26為降解後 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖，711.0 eV 及724.8 eV 之特徵峰，分別代表 Fe 2p_{3/2}和 Fe 2p_{1/2}，Fe³⁺ 的特徵峰皆已經不明顯，Fe³⁺可能由於作為電子及電洞捕捉中心，Fe-TNAs-St-27 mL 受光激發出電子電洞對，價帶生成之電洞氧化 Fe³⁺並形成 Fe⁴⁺，而導帶生成之電子則還原 Fe³⁺並形成 Fe²⁺ (Zhu, Chen et al. 2006, Pang and Abdullah 2012)，降解後材料物理化學特性將會有所變動，惟本研究重複使用 Fe-TNAs-St-27 mL 進行光電化學降解三氯乙烯結果顯示，皆在1.5 小時內三氯乙烯(1 ppm)降解率達約100%，顯示 Fe-TNAs-St-27 mL 具備穩定的光電化學催化能力。

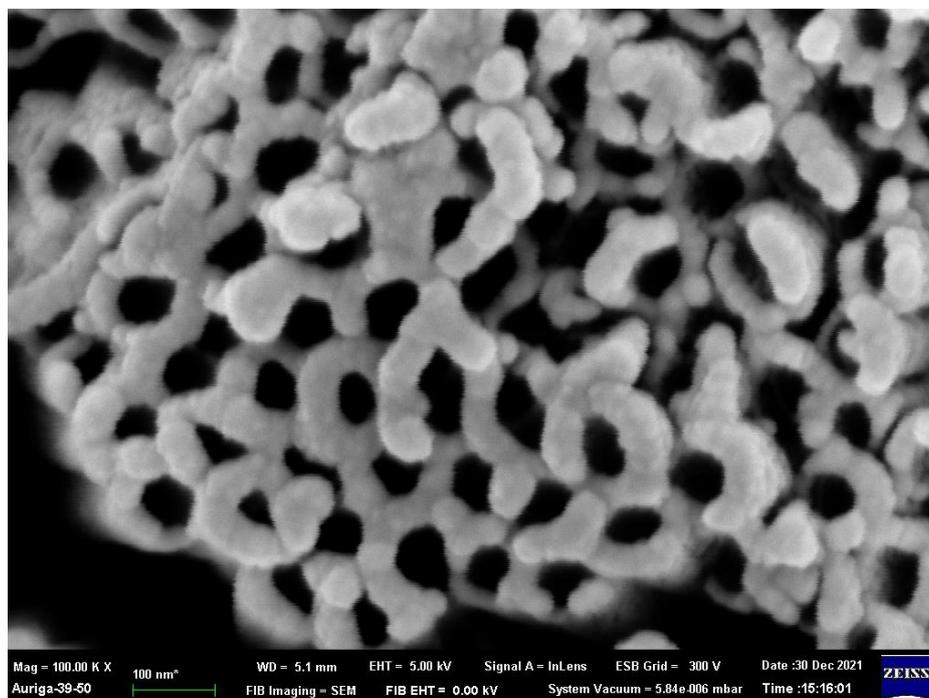


圖5.24 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之分析型場發掃描式電子顯微鏡分析



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

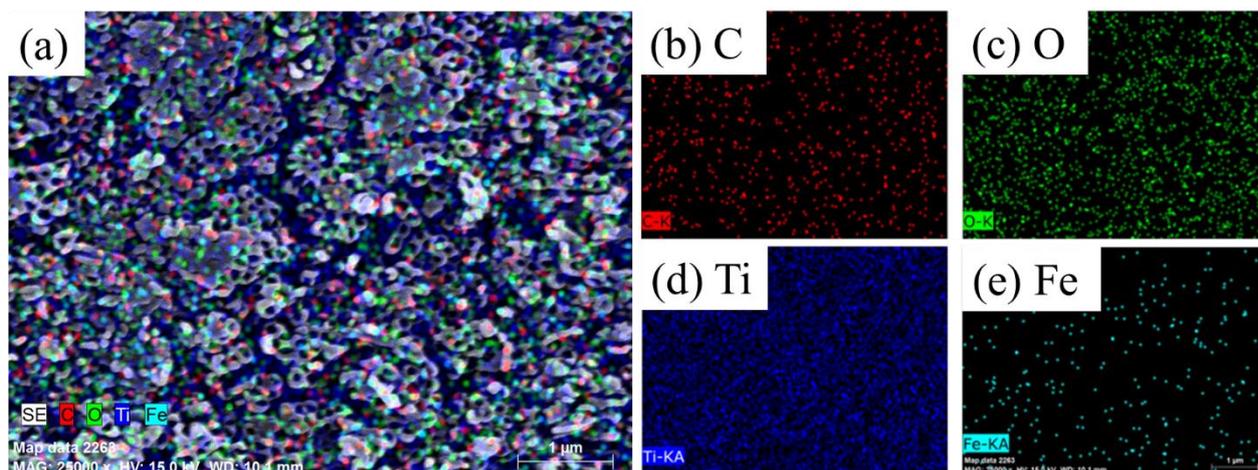


圖5.25 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之表面組成(mapping)

表5.17 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之元素組成分析

	C (Atomic %)	O (Atomic %)	Ti (Atomic %)	Fe (Atomic %)
Fe-TNAs-St-27 mL	7.04	48.71	43.99	0.26

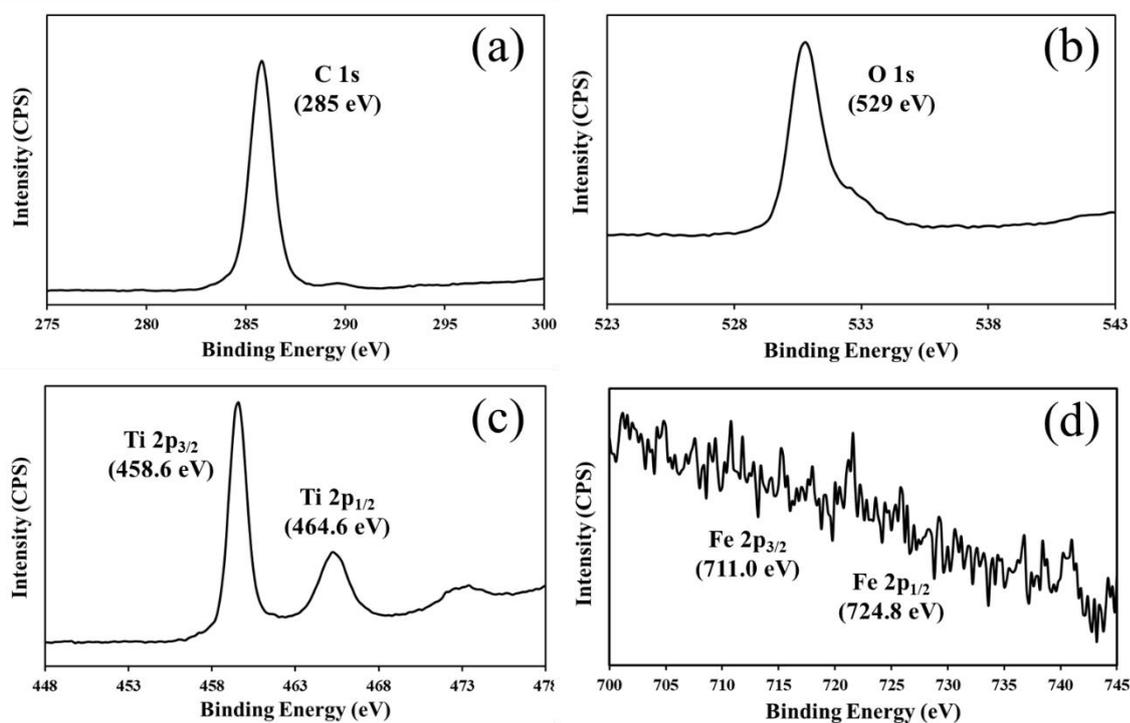


圖5.26 光電化學催化後之 Fe-TNAs-St-27 mL 之 X 射線光電子能譜之分析圖：

(a) C 1s (b) O 1s

(c) Ti 2p (d) Fe 2p3



5.15 結論

本計畫已完成鐵附載二氧化鈦奈米管陣列合成與表面鑑定暨三氯乙烯降解實驗，主要結論如下：

1. 本研究利用透過含浸法合成之 Fe-TNAs-St-27 mL，可以有效地降低 TNAs 能階，能隙由3.1 eV 降低至2.53 eV，吸收波長由420 nm 紅移至543 nm，增進材料之光利用效率。
2. TNAs 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 54.0° 出現銳鈦礦特徵峰，其所對應到的晶面分別是 (101)、(004)及(105)，顯示透過鍛燒方式，可成功控制銳鈦礦之晶相，有利 TNAs 光催化能力。
3. FE-SEM 結果顯示鐵奈米顆粒均勻覆蓋二氧化鈦奈米管陣列的管口，且隨著還原劑添加量增加，可以提升 EDS 的鐵原子比例，Fe-TNAs-St-27 mL 的鐵原子組成為2.75%。
4. Fe-TNAs-St-27 mL 於711.0 eV 及724.8 eV 出現 Fe 2p_{3/2}和 Fe 2p_{1/2}之特徵峰，表示鐵是以 Fe³⁺ 存在。而 XPS 元素含量 Fe-TNAs-St-27 mL 的鐵元素組成則為4.9%，證實 Fe 經由含浸法可成功合成 Fe-TNAs。
5. 鐵顆粒可有效地將降低受光激發的電子與電洞對再複合率，在 I-T 電流測試中，所產生的電流(4.94 mA/cm²)較 TNAs 電流(2.83 mA/cm²)為高，電流約提升為1.74 倍，代表有更多的電子導引至陰極槽，留下更多電洞，有利於後續 TCE 之降解。
6. 藉由電子自旋共振分析(EPR)，TNAs 或是 Fe-TNAs-27 mL 皆會產生波峰強度比為1:2:2:1的訊號，表示在光電化學系統中生成氫氧自由基(OH•)，氫氧自由基具有高氧化能力可對 TCE 進行高級氧化處理。
7. TNAs 及 Fe-TNAs-St-27 mL 之 R_s (Ω)分別為67.95及35.68 Ω，R_p (Ω)分別為108.5及55.12 Ω，R_s 及 R_p 小於 TNAs。證實以鐵附載的二氧化鈦能有效提升電子電洞分離率，進而提升光電化學系統催化能力。
8. Fe-TNAs-St-27 mL 的材料穩定性分析中，材料可以重覆利用達三次並維持良好之光電化學催化能力。
9. 以 Fe-TNAs-St-27 mL 作為工作電極時，陽極槽降解三氯乙烯反應速率常數為0.0794 min⁻¹，陰極槽的降解三氯乙烯反應速率常數則為0.0037 min⁻¹。本研究顯示光電化學系統結合光催化與電化學之協同作用，可對三氯乙烯進行有效的污染整治。



5.16 建議

1. 未來可選用不同還原劑合成 Fe-TNAs，以 AFE-SEM 解析還原劑的還原性強弱對於鐵顆粒是否產生不同的尺寸型態於 TNAs 的管口上。
2. 以光電化學系統降解三氯乙烯時，陰極槽可以改用表面積較大的電極材料，增進三氯乙烯與電極間的反應。
3. 陽極槽光電化學反應產生眾多降解副產物，未來可以 GC-MS 釐清中間反應生成之機制。
4. 台灣地下水中硝酸鹽佔大宗，對於應用觸媒材料處理地下水可能導致二氧化鈦表面活性位點被硝酸鹽遮蔽情形，導致光催化能力下降，因此建議在抽水處理系統後端增設脫硝設備(如:生物處理、電化學還原脫硝等)，以降低干擾物種對於觸媒材料之影響性。



參考文獻

- Agency, U. E. P. (1988). "Technology screening guide for treatment of CERCLA soils and sludges." Publ. EPA/5402/2-88.
- Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola and R. Marotta (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." Catalysis today **53**(1): 51-59.
- Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga (2001). "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides." science **293**(5528): 269-271.
- Bedient, P. B., H. S. Rifai and C. J. Newell (1994). Ground water contamination: transport and remediation, Prentice-Hall International, Inc.
- Biesinger, M. C., B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart (2011). "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni." Applied Surface Science **257**(7): 2717-2730.
- Bodzek, M. and M. Rajca (2012). "Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part I. Theoretical backgrounds/Fotokataliza w oczyszczaniu i dezynfekcji wody czesc i. podstawy teoretyczne." Ecological Chemistry and Engineering **19**(4): 489.
- Boulding, J. R. (1996). EPA environmental assessment sourcebook, CRC Press.
- Cesar, I., A. Kay, J. A. Gonzalez Martinez and M. Grätzel (2006). "Translucent thin film Fe₂O₃ photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping." Journal of the American Chemical Society **128**(14): 4582-4583.
- Chen, B., A. J. Haring, J. A. Beach, M. Li, G. S. Doucette, A. J. Morris, R. B. Moore and S. Priya (2014). "Visible light induced photocatalytic activity of Fe³⁺/Ti³⁺ co-doped TiO₂ nanostructures." RSC Advances **4**(35): 18033-18037.
- Chen, H., K.-F. Chen, S.-W. Lai, Z. Dang and Y.-P. Peng (2015). "Photoelectrochemical oxidation of azo dye and generation of hydrogen via CN co-doped TiO₂ nanotube arrays." Separation and Purification Technology **146**: 143-153.
- Chen, X. and S. S. Mao (2007). "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." Chemical reviews **107**(7): 2891-2959.
- Chen, X., Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, T. Xie, D. Wang, C. Guo, J. Zhao and H. Zhu (2010). "Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation." Green Chemistry **12**(3): 414-419.
- Cheng, G., X. Liu, X. Song, X. Chen, W. Dai, R. Yuan and X. Fu (2020). "Visible-light-



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

driven deep oxidation of NO over Fe doped TiO₂ catalyst: Synergic effect of Fe and oxygen vacancies." Applied Catalysis B: Environmental **277**: 119196.

Choi, W., A. Termin and M. R. Hoffmann (2002). "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics." The Journal of Physical Chemistry **98**(51): 13669-13679.

Dholam, R., N. Patel, M. Adami and A. Miotello (2009). "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr-or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst." International Journal of Hydrogen Energy **34**(13): 5337-5346.

Di Paola, A., G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda and B. Ohtani (2002). "Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol." The Journal of Physical Chemistry B **106**(3): 637-645.

Feizpoor, S., A. Habibi-Yangjeh, K. Yubuta and S. Vadivel (2019). "Fabrication of TiO₂/CoMoO₄/PANI nanocomposites with enhanced photocatalytic performances for removal of organic and inorganic pollutants under visible light." Materials Chemistry and Physics **224**: 10-21.

Fischer, K., A. Gawel, D. Rosen, M. Krause, A. Abdul Latif, J. Griebel, A. Prager and A. Schulze (2017). "Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis." Catalysts **7**(7): 209.

Fujishima, A. and K. Honda (1972). "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." nature **238**(5358): 37-38.

Garzella, C., E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri and G. Sberveglieri (2000). "TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications." Sensors and Actuators B: Chemical **68**(1-3): 189-196.

Gauglitz, G. Spectroscopy. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Gong, D., C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. Singh, Z. Chen and E. C. Dickey (2001). "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation." Journal of Materials Research **16**(12): 3331-3334.

Hazra, S. and S. Basu (2006). "High sensitivity and fast response hydrogen sensors based on electrochemically etched porous titania thin films." Sensors and Actuators B: Chemical **115**(1): 403-411.

Ismael, M. (2020). "Enhanced photocatalytic hydrogen production and degradation of organic pollutants from Fe (III) doped TiO₂ nanoparticles." Journal of Environmental



Chemical Engineering **8**(2): 103676.

Ito, S., T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida (2003). "Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating." Solar energy materials and solar cells **76**(1): 3-13.

Kao, C. and M. Wu (2000). "Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation." Journal of hazardous materials **74**(3): 197-211.

Kasuga, T., M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara (1999). "Titania nanotubes prepared by chemical processing." Advanced materials **11**(15): 1307-1311.

Lai, Y., J. Gong and C. Lin (2012). "Self-organized TiO₂ nanotube arrays with uniform platinum nanoparticles for highly efficient water splitting." International Journal of Hydrogen Energy **37**(8): 6438-6446.

Lai, Y., H. Zhuang, K. Xie, D. Gong, Y. Tang, L. Sun, C. Lin and Z. Chen (2010). "Fabrication of uniform Ag/TiO₂ nanotube array structures with enhanced photoelectrochemical performance." New Journal of Chemistry **34**(7): 1335-1340.

Le, P. H. and J. Leu (2018). "Recent advances in TiO₂ nanotube-based materials for photocatalytic applications designed by anodic oxidation." Titanium Dioxide-Material for Sustainable Environment; Yang, D., Ed: 131-150.

LI, H.-H., R.-F. CHEN, C. MA, S.-L. ZHANG, Z.-F. AN and W. HUANG (2011). "Titanium oxide nanotubes prepared by anodic oxidation and their application in solar cells." Acta Physico-Chimica Sinica **27**(5): 1017-1025.

Li, J., D. Ren, Z. Wu, J. Xu, Y. Bao, S. He and Y. Chen (2018). "Flame retardant and visible light-activated Fe-doped TiO₂ thin films anchored to wood surfaces for the photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde." Journal of colloid and interface science **530**: 78-87.

Li, K., M. I. Stefan and J. C. Crittenden (2004). "UV photolysis of trichloroethylene: Product study and kinetic modeling." Environmental science & technology **38**(24): 6685-6693.

Linsebigler, A. L., G. Lu and J. T. Yates Jr (1995). "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results." Chemical reviews **95**(3): 735-758.

Lucas-Granados, B., R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene and J. Garcia-Anton (2019). "Iron oxide nanostructures for photoelectrochemical applications: Effect of applied potential during Fe anodization." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **70**: 234-242.



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

- Macak, J. M., M. Zlamal, J. Krysa and P. Schmuki (2007). "Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts." small **3**(2): 300-304.
- Mills, A. and S. Le Hunte (1997). "An overview of semiconductor photocatalysis." Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry **108**(1): 1-35.
- Mor, G. K., K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes (2006). "Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells." Nano letters **6**(2): 215-218.
- Nam, W. and G. Y. Han (2007). "Preparation and characterization of anodized Pt-TiO₂ nanotube arrays for water splitting." Journal of Chemical Engineering of Japan **40**(3): 266-269.
- Neyens, E. and J. Baeyens (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique." Journal of Hazardous materials **98**(1-3): 33-50.
- Nord Jr, G. L. (2018). "Imaging transformation-induced microstructures." Minerals and Reactions at the Atomic Scale: 455-508.
- Ou, H.-H. and S.-L. Lo (2007). "Effect of Pt/Pd-doped TiO₂ on the photocatalytic degradation of trichloroethylene." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **275**(1-2): 200-205.
- Pan, L., J.-J. Zou, X. Zhang and L. Wang (2010). "Photoisomerization of norbornadiene to quadricyclane using transition metal doped TiO₂." Industrial & engineering chemistry research **49**(18): 8526-8531.
- Pang, Y. L. and A. Z. Abdullah (2012). "Effect of low Fe³⁺ doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO₂ nanotubes catalysts for removal of Rhodamine B from water." Journal of Hazardous Materials **235**: 326-335.
- Pant, P. and S. Pant (2010). "A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE)." Journal of Environmental Sciences **22**(1): 116-126.
- Peng, Y.-P., C.-C. Liu, K.-F. Chen, C.-P. Huang and C.-H. Chen (2021). "Green synthesis of nano-silver-titanium nanotube array (Ag/TNA) composite for concurrent ibuprofen degradation and hydrogen generation." Chemosphere **264**: 128407.
- Peng, Y.-P., S.-L. Lo, H.-H. Ou and S.-W. Lai (2010). "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis." Journal of hazardous materials **183**(1-3): 754-758.
- Pruden, A. L. and D. F. Ollis (1983). "Photoassisted heterogeneous catalysis: the



- degradation of trichloroethylene in water." Journal of catalysis **82**(2): 404-417.
- Rauf, M. A., M. A. Meetani, A. Khaleel and A. Ahmed (2010). "Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS." Chemical Engineering Journal **157**(2-3): 373-378.
- Reitsma, S. and M. Marshall (2000). Experimental study of oxidation of pooled NAPL. Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Racalcitrant Compounds.
- Smith, Y. R., R. S. Ray, K. Carlson, B. Sarma and M. Misra (2013). "Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays: anodic synthesis and their photo/electro-catalytic applications." Materials **6**(7): 2892-2957.
- Su, R., R. Bechstein, J. Kibsgaard, R. T. Vang and F. Besenbacher (2012). "High-quality Fe-doped TiO₂ films with superior visible-light performance." Journal of Materials Chemistry **22**(45): 23755-23758.
- Su, Y., Z. Wu, Y. Wu, J. Yu, L. Sun and C. Lin (2015). "Acid Orange II degradation through a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-TiO₂ nanotube arrays as a photocatalyst." Journal of Materials Chemistry A **3**(16): 8537-8544.
- Sun, L., J. Li, C. L. Wang, S. Li, H. Chen and C. Lin (2009). "An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity." Solar Energy Materials and Solar Cells **93**(10): 1875-1880.
- Tan, S., A. Argondizzo, J. Ren, L. Liu, J. Zhao and H. Petek (2017). "Plasmonic coupling at a metal/semiconductor interface." Nature Photonics **11**(12): 806-812.
- Truong, K. and C. Parmele (1992). "Cost-effective alternative treatment technologies for reducing the concentrations of methyl tertiary butyl ether and methanol in groundwater." Hydrocarbon contaminated soils and groundwater **2**: 461-486.
- Urynowicz, M. (2000). Chemical degradation of TCE DNPAL by permanganate. Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Racalcitrant Compounds.
- Wang, C., Z. Chen, H. Jin, C. Cao, J. Li and Z. Mi (2014). "Enhancing visible-light photoelectrochemical water splitting through transition-metal doped TiO₂ nanorod arrays." Journal of Materials Chemistry A **2**(42): 17820-17827.
- Wu, G., T. Nishikawa, B. Ohtani and A. Chen (2007). "Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response." Chemistry of Materials **19**(18): 4530-4537.



新型光電化學系統處理地下水三氯乙烯污染物之研究

Xie, K., L. Sun, C. Wang, Y. Lai, M. Wang, H. Chen and C. Lin (2010). "Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition." Electrochimica Acta **55**(24): 7211-7218.

Xie, W., S. Yuan, X. Mao, W. Hu, P. Liao, M. Tong and A. N. Alshwabkeh (2013). "Electrocatalytic activity of Pd-loaded Ti/TiO₂ nanotubes cathode for TCE reduction in groundwater." Water research **47**(11): 3573-3582.

Xu, Z. and J. Yu (2011). "Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays." Nanoscale **3**(8): 3138-3144.

Yan, Y. E. and F. W. Schwartz (2000). "Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate." Environmental science & technology **34**(12): 2535-2541.

Yin, S., Q. Zhang, F. Saito and T. Sato (2003). "Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method." Chemistry Letters **32**(4): 358-359.

Yu, J., Q. Xiang and M. Zhou (2009). "Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures." Applied Catalysis B: Environmental **90**(3-4): 595-602.

Yu, J., P. Zhou and Q. Li (2013). "New insight into the enhanced visible-light photocatalytic activities of B-, C- and B/C-doped anatase TiO₂ by first-principles." Physical Chemistry Chemical Physics **15**(29): 12040-12047.

Zhou, P., J. Yu and Y. Wang (2013). "The new understanding on photocatalytic mechanism of visible-light response NS codoped anatase TiO₂ by first-principles." Applied Catalysis B: Environmental **142**: 45-53.

Zhu, J., F. Chen, J. Zhang, H. Chen and M. Anpo (2006). "Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **180**(1-2): 196-204.

Zhu, X., H. Xu, Y. Yao, H. Liu, J. Wang, Y. Pu, W. Feng and S. Chen (2019). "Effects of Ag⁰-modification and Fe³⁺-doping on the structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂." RSC Advances **9**(68): 40003-40012.

王瑋晨 (2017). 綠色技術合成摻附鈦二氧化鈦奈米管陣列電極之鑑定與應用. 碩士, 東海大學.

孙贤波, 赵庆祥, 曹国民 and 周军 (2002). "高级氧化法的特性及其应用." 中国给水排水 **18**(5): 33-35.



- 吳姿樺 (2006). M (Cu, Ag, Pt)/TiO₂ 覆膜光纖進行二氧化碳光催化還原.
- 吳世康 (2018). "光催化中表面等离子体与半导体间的电子转移与能量转移." 影像科学与光化学 **36**(1): 1-13.
- 林仁漳, 陈玉成 and 魏世强 (2002). "高浓度难降解有机废水的催化氧化技术及其进展." 环境污染治理技术与设备 **3**(5): 49-54.
- 林易靜 (2018). 以綠色技術合成二氧化鈦奈米管陣列摻雜氧化亞銅電極光電化學降解布洛芬同時產氫. 碩士, 東海大學.
- 罗东卫, 程永清 and 秦华宇 (2009). "纳米 TiO₂ 光催化剂固定化技术研究进展." 工业催化 **17**(6): 7.
- 莊鴻憶 (2017). 摻鐵二氧化鈦光催化及氫氧自由基之效能研究. 碩士, 國立雲林科技大學.
- 許文朋 and 簡昭欣 (2009). 對於電化學沉積的氧化亞銅/二氧化鈦塊材異質界面特性的研究.
- 陳亦寧 (2020). 鐵改質之二氧化鈦奈米管陣列之鑑定與其在環境上的應用. 碩士, 東海大學.
- 陳谷汎, 高志明 and 蔡啟堂 (2002). 土壤及地下水生物復育技術, 工業污染防治.
- 陳孟加 (2016). 以鉛、銅及鐵改質二氧化鈦在紫外光照射下降解全氟辛酸之研究. 博士, 國立臺灣大學.
- 陳奕琳 (2014). "CdS/TiO₂-WO₃ 三觸媒系統之可見光的催化產氫研究." 臺灣大學環境工程學研究所學位論文: 1-90.
- 彭羚榛 (2020). 以光電化學系統活化過硫酸鹽降解三氯乙烯. 碩士, 東海大學.
- 黃昆德 (2004). 利用高錳酸鉀氧化法處理三氯乙烯污染之地下水. 碩士, 國立中山大學.
- 楊汶達 (2014). 多孔洞二氧化鈦空心球：製備、鐵修飾以及在光催化降解對乙醯氨基酚上的應用. 碩士, 國立宜蘭大學.
- 劉智禎 (2017). 以綠色技術合成銀摻雜二氧化鈦奈米管陣列電極降解布洛芬同時產氫. 碩士, 東海大學.
- 謝文彬 (2009). 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. 博士, 國立交通大學.



Article

Iron Modified Titanate Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Removal of *E. coli*

Chia-Hung Chen ¹, Yen-Ping Peng ^{1,*}, Ming-Hsun Lin ², Ken-Lin Chang ¹, Yung-Chang Lin ^{3,4,*} and Jian Sun ⁵

¹ Institute of Environment Engineering, National Sun Yat-sen University, Kaohsiung 804, Taiwan; chiahungchen@g-mail.nsysu.edu.tw (C.-H.C.); klchang@mail.nsysu.edu.tw (K.-L.C.)

² Department of Marine Environmental Engineering, National Kaohsiung University of Science and Technology, Kaohsiung 811, Taiwan; m9033617@nkust.edu.tw

³ Center for Environmental Toxin and Emerging-Contaminant Research, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

⁴ Department of Electrical Engineering, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

⁵ School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; sunjian472@163.com

* Correspondence: yppeng@mail.nsysu.edu.tw (Y.-P.P.); yclin@gcloud.csu.edu.tw (Y.-C.L.); Tel.: +86-7-525-2000 (ext. 4422) (Y.-P.P.); Tel.: +886-7-735-8800 (ext.3432) (Y.-C.L.); Fax: +86-7-525-4449 (Y.-P.P.); Fax: +886-7-733-2204 (Y.-C.L.)

Abstract: This study used iron modified titanate nanotube arrays (Fe/TNAs) to remove *E. coli* in a photoelectrochemical system. The Fe/TNAs was synthesized by the anodization method and followed by the square wave voltammetry electrochemical deposition (SWVE) method with ferric nitrate as the precursor. Fe/TNAs were characterized by SEM, XRD, XPS, and UV-vis DRS to investigate the surface properties and light absorption. As a result, the iron nanoparticles (NPs) were successfully deposited on the tubular structure of the TNAs, which showed the best light utilization. Moreover, the photoelectrochemical (PEC) properties of the Fe/TNAs were measured by current-light response and electrochemical impedance spectroscopy. The photocurrent of the Fe/TNAs-0.5 (3.5 mA/cm²) was higher than TNAs (2.0 mA/cm²) and electron lifetime of Fe/TNAs-0.5 (433.3 ms) were also longer than TNAs (290.3 ms). Compared to the photolytic (P), photocatalytic (PC), and electrochemical (EC) method, Fe/TNAs PEC showed the best removal efficiency for methyl orange degradation. Furthermore, the Fe/TNAs PEC system also performed better removal efficiency than that of photolysis method in *E. coli* degradation experiments.

Keywords: titanate nanotube arrays; antibacterial; *E. coli*; photoelectrochemical

Citation: Chen, C.-H.; Peng, Y.-P.; Lin, M.-H.; Chang, K.-L.; Lin, Y.-C.; Sun, J. Iron Modified Titanate Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Removal of *E. coli*. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1944. <https://doi.org/10.3390/nano11081944>

Academic Editor: Jeonghun Kim

Received: 29 June 2021

Accepted: 26 July 2021

Published: 28 July 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most promising photocatalysts because of its excellent properties such as resistance to acid and alkali corrosion, relative low price, non-toxicity, and small environmental footprint. Therefore, it has been widely applied in water treatment [1], atmospheric VOC (volatile organic compounds) removal [2], disinfection [3,4], hydrogen production [5–7], CO₂ reduction [8], DSSC (dye-sensitized solar cell) [9,10], and sensing devices [11], etc. The photo-generated holes can react with water molecular to form hydroxyl radicals, which is a powerful oxidant, to oxidize most organic compounds such as dyes, PPCPs (pharmaceutical and personal care products) [6,12], VOCs [2], and PCDD/Fs (polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated dibenzofurans) [13,14]. On the other hand, the photo-generated electrons can react to generate hydrogen, which is a kind of clean energy. Moreover, the photo-generated electrons can also be applied for environmental applications, e.g., to reduce TCE (trichloroethylene) [15] and to react with ammonia borane (NH₃BH₃) to produce hydrogen [16].



The large band gap of 3.2 eV is the main obstacle for TiO₂ applications. Many researchers employed non-metals such as N [17,18], C [19], F [20], and S [21] to dope into TiO₂ to reduce the bandgap. The non-metal element can replace the oxygen vacancy to manipulate the lattice of TiO₂ to form TiO_{2-x}A_x (where A refers to non-metal elements). The other way is applying metals and/or metal oxides such as Ag [6,22], Pt [23], Au [22,24], Pd [25], Fe [26], and Cu₂O [5] to form a new Fermi level of the as-synthesized metal-modified TiO₂ to reduce the bandgap. Among various doping elements, trivalent iron is a transition metal that is easy to obtain, low in price, and difficult to react with organic compounds. The activity increase found for some reactions with Fe-doped titania has been attributed to a faster diffusion of reaction intermediates in comparison to pure TiO₂ [27]. The bandgap of Fe-TiO₂ was reduced from 3.08 to 2.2 eV after Fe modification and showed effective removal rate of phenol under 700 W visible light [28]. Zafar et al. (2021) used the iron doped titanium dioxide nanotubes (Fe-TNT) photocatalyst in various environmental water matrices including tap water, ultra-pure water, seawater, surface water, and deionized water under visible light. Results showed the Fe-TNT performed significant CR (Congo Red) decolorization, and TOC and COD removal in deionized water [29].

The other challenge of TiO₂ application is the rapid recombination of electron-hole pairs. As the light with suitable energy (i.e., depends on the wavelength) TiO₂, the electrons can overcome the bandgap to jump from the valence band to the conduction band, leading the holes in the valence band. The photo-generated electrons would recombine with electrons rapidly, therefore, reducing the oxidation and/or reduction ability of TiO₂. By applying a bias potential between TiO₂-anode and cathode in the photoelectrochemical system can significantly reduce the recombination of electron-hole pairs [30]. The electron lifetime can increase from 231.78 to 375.59 ms for silver modified TNAs than pure TNAs at +1.0 V (vs. Ag/AgCl) bias potential [6].

Bacteria is one of the indicators of water quality in wastewater treatment plants. To deal with bacteria issue, chlorination is the most used method for wastewater disinfection. However, chlorination disinfection methods cause concerns regarding the toxicity of chlorine residuals and its byproducts [31,32]. UV irradiation has become one of the most important alternatives to chlorination for wastewater disinfection nowadays. Tosa and Hirata (1999) found that the dose of UV light required for 90% and 99% inactivation of EHEC O157:H7 was 1.5 and 3.0 mW scm⁻² [3]. Further UV disinfection combined with TiO₂ [4], ozone [33], and radio frequency electric field [34] were also developed.

In this study, ferric nitrate was used as a precursor to modify titanium dioxide to improve the photocatalytic activity of titanium dioxide. The iron modified TNAs are characterized to demonstrate its physical, chemical and photoelectrochemical properties. The *E. coli* was elected as the bio-target for evaluating the PEC oxidation ability of Fe/TNAs for the very first time.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Fe Modified Titanium Dioxide Nanotube Arrays (Fe/TNAs)

The titanium foil (99.5%, Zhang Jia Ltd., New Taipei City, Taiwan) was cut into the size of 2 × 2.5 cm and then was washed via acetone, ethanol, and DI water sequent to remove dust and impurities. After cleaning, the titanium foil was dried in the air. The pre-treated titanium foil was used to synthesize TNAs by anodization method. The positive electrode was connected to a titanium sheet, while the negative electrode was connected to a platinum (Pt) electrode in the solution of ammonium fluoride (0.5 wt % NH₄F (98%, Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) and 6 wt % H₂O) as the etching solution. The titanium foil was etched at a constant voltage of 40 V for 1 h to obtain TNAs. The as-synthesized TNAs was rinsed with DI water, and dried in oven at 40 °C. To increase the crystalline, the TNAs was calcined at 450 °C for 3 h. The iron deposited TNAs were synthesized by square wave voltammetry electrochemical deposition method (SWVE). First, pH of mixed solution of 0.2 M Fe(NO₃)₃·9H₂O (98%, Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) and 0.05 M



NaBH₄ (99%, Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) was adjusted to 3.5 via 0.5 M HNO₃ (65%, MERCK, Darmstadt, Germany). The TNAs sample was then immersed in the prepared solution for 20 min. The initial and final applied voltage was set as -1.0 and 0.0 V, respectively, with amplitude of 0.005 V and frequency of 2 Hz for the SWVE method. The as-synthesized samples were named as Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5 according to the concentration of Fe(NO₃)₃·9H₂O as 0.2 M and 0.5 M, respectively. The as-synthesized Fe/TNAs was rinsed by DI water and dried at 40 °C for two hours.

2.2. Characterization of Nanotube Arrays

The crystal structure of TNAs and Fe/TNAs was investigated by X-ray diffraction (XRD) (X'Pert Pro MRD, PANalytical, Almelo, Netherlands) using a Cu K α source at a wavelength of 0.154 nm. JCPDS PDF card database was selected as the identification of XRD peaks. The morphology was studied using a field-emission scanning electron microscope (Nova NanoSEM 430 FEI, Hillsboro, Oregon, USA). The specific surface area of TNAs and Fe/TNAs were measured by BET (ASAP 2020 N (S/N: 1195), Micromeritics, Norcross, USA) analysis under 740 mmHg of pressure (P₀) and 77.350 K of bath temperature. Raman analysis was conducted by using 532 nm Laser, with 1800 cm⁻¹ grating and 50 s exposure time, operating by Labspec5 software. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were conducted on the TNAs and Fe/TNAs using a PHI 5000 Versa Probe system (Physical Electronics, Chanhassen, MN, USA). The binding energy that was obtained from the XPS spectra was calibrated with reference to the C1s peak at 284.8 eV. The UV-vis absorption spectra were measured in diffused reflection mode using an integrating sphere (ISV-922, Jasco, Tokyo, Japan) that was attached to a Jasco V-750 UV-vis DRS spectrometer (V-750, Jasco, Tokyo, Japan).

2.3. PEC and Electrochemical Measurements

All PEC experiments were carried out in three-electrode mode at room temperature. A Fe/TNAs (2 cm²) and a Pt wire (99.997%, Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) served as a working electrode and a counter electrode, respectively. An Ag/AgCl (3 M KCl, Ω Metrohm, Herisau, Switzerland) electrode was selected as a reference electrode. A self-designed H-type reactor separated the anode and cathode to enhance the pollutants degradation. These two chambers were connected with a cation-exchanged membrane (Nafion 212, DuPont, Wilmington, DE, USA) to keep the ion balance in the system. A quartz window (7 cm²) on the side of the anode chamber provided high optical quality. For the photocurrent measurement, the operating light source is a 100 W mercury lamp (GGZ100, Shanghai Jiguang, Shanghai, China) at a bias potential of +1.0 V (vs. Ag/AgCl) in the electrolyte of 0.1 M NaCl (99%, Avantor, Radnor, PA, USA), while a platinum (Pt) and Ag/AgCl electrode work as the counter and reference electrode, respectively. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed under an open circuit voltage with frequencies in the range from 10 kHz to 10 mHz with an AC voltage with an amplitude of 5 mV. The potential for I-V, I-t curve measurements and PEC degradation experiments were controlled by an electricity workstation (Ω Metrohm-Autolab B.V. PGSTAT204, Herisau, Switzerland). For the methyl orange (85%, Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA) degradation, the PEC, photocatalytic (PC), electrochemical (EC) and photolysis (P) experiments were examined at the illumination using 100 W Hg lamp. Applied voltage in PEC and EC process was +1.0 V (vs. Ag/AgCl). *E. coli* is a gram-negative bacteria and used as an indicator of fecal pollution in water. *E. coli* (CCRC 10674) was purchased from the Bioresource Collection and Research Center of the Food Industry Research and Development Institute (Hsinchu City, Taiwan). *E. coli* K-12 strain CCRC 10674 was grown aerobically in 100 mL of brain-heart infusion at 37 °C for 18 h and the micro-organisms were cultured at 25 °C. Consequently, 1 mL aqueous samples containing 70 CFU/mL initial *E. coli* concentration were prepared and subjected to treatment. In this study, *E. coli* was used to evaluate the Fe/TNAs PEC degradation ability. The operated light source is 100 W Hg lamp at a bias potential of +1.0 V (vs. Ag/AgCl), while a reference



electrode of Ag/AgCl, counter electrode of Pt wire, and a working electrode of Fe/TNAs-0.5 were employed.

3. Results and Discussions

3.1. Surface Morphology of TNAs and Fe/TNAs

In this study, SEM was used to identify the morphology of the surface of the material, and to explore the tubular structure of TNAs and Fe/TNAs prepared by the anodic oxidation etching method. Figure 1 shows the SEM images of TNAs and Fe/TNAs, respectively. Figure 1a shows an array of titanium dioxide nanotubes synthesized by anodizing method. The structure is compact and neatly arranged, and the diameter of the tube were approximately in the range of 50–100 nm. Many previous studies have reported a linear correlation between the diameter of titanate nanotube arrays and the applied anode voltage (Marck et al. 2017; Yasuda et al. 2007). Figure 1b shows the cross-sectional view of the un-modified titanium dioxide nanotube arrays with a length about 1.3 μm . Cao et al. (2016) applied anodization method to synthesize titanium dioxide nanotube arrays and found that the length of TNAs increases with the time of anodization [35]. Figure 1c,d shows the iron modified titanate nanotube arrays synthesized (Fe/TNAs) via SWVE method with 0.2 and 0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor, respectively. The structure of the nanotube is not damaged after ferric nitrate modification, and the iron is successfully deposited on the surface of the TNAs in the form of sol particles. The morphology of iron is irregular, and it is evenly distributed and accumulated around the surface of TNAs. Notably, as the concentration of precursor of iron nitrate increases, the iron deposits increased on the TNAs. Previous literature showed a similar deposition morphology, confirming that sodium borohydride can successfully reduce Fe^{3+} in ferric nitrate to zero-valent iron Fe^0 [36]. Table 1 shows the results of EDX analyses of TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, respectively. The measured elements include C, O, Ti, and Fe, individually. The atomic percentage of Fe were 0.00, 0.93, and 7.44% for TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, respectively, illustrating that the Fe were successfully deposited on the surface of TNAs. Notably, as shown in Figure 1d, most surface of the TNAs were covered by Fe, therefore, the Ti content is much less in Fe-TNAs-0.5 (16.51%) than that of TNAs (34.15%) and Fe/TNAs-0.2 (33.84%). Figure S1 shows the BET nitrogen adsorption-desorption isotherms of TNAs and Fe/TNAs. The measured surface area of TNAs and Fe/TNAs were 0.1464 and 0.0029 m^2/g , respectively.

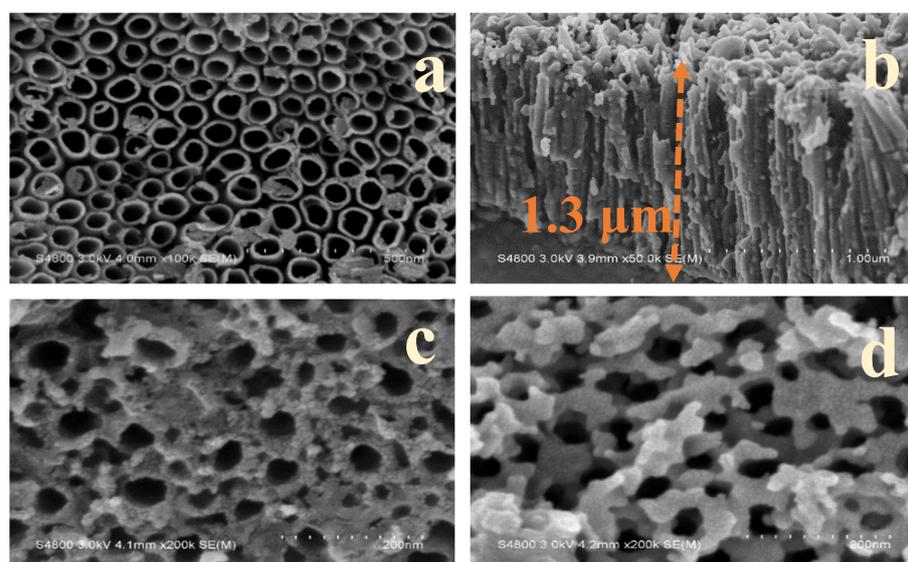


Figure 1. SEM images for (a) TNAs ($\times 100$ k), (b) cross-section image of TNAs ($\times 50$ k), (c) Fe/TNAs-0.2 ($\times 200$ k), and (d) Fe/TNAs-0.5 ($\times 200$ k) (parentheses shows the magnification).



Table 1. EDX analyses for TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5.

Sample	Elements (Atomict %)	C (Atomict %)	O (Atomict %)	Ti (Atomict %)	Fe (Atomict %)	Total
TNAs		2.03	63.82	34.15	0.00	100.0
Fe/TNAs-0.2		1.97	63.25	33.84	0.93	100.0
Fe/TNAs-0.5		9.96	66.08	16.51	7.44	100.0

3.2. XRD Analyses

Figure 2 shows the XRD results for TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5. Compared with the standard chart of the Joint Committee for Powder Diffraction Files (JCPDFs: 21–1272), the XRD results show that TNAs exhibits anatase characteristic peaks at $2\theta = 25.3^\circ$, 37.8° and 54.0° , corresponding to the crystal planes of (101), (004), and (105), respectively. No rutile phase was observed due to the insufficient temperature [5,15]. Notably, Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5 show the diffraction peaks of Fe at $2\theta = 24.16^\circ$, 35.74° , 54.23° , 62.26° , corresponding to the crystal planes of (012), (110), (116), and (214) (JCPDS file number: 00-001-1053), respectively, indicating that the Fe nanoparticles have been deposited on the surface of TNAs. Similar results of XRD analyses for $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were found in literature, showing that the successfully deposited iron [37]. Moreover, with the increase amount of Fe (see Table 1), the diffraction peak intensities corresponding to Fe increases as well. Figure S2 shows the Raman analyses for bare TNAs and Fe/TNAs. In general, anatase phase of titanium dioxide has six Raman active modes $1A_{1g}$, $2B_{1g}$, and $3E_g$. TNAs and Fe/TNAs show solo peak at 143.1 and 144.5 cm^{-1} , respectively, that corresponding to the active mode of E_g of anatase phase of TiO_2 . The results in Ramana analyses are in good agreement with the XRD observations. Notably, the main E_g mode located at around 144 cm^{-1} broadened and shifted toward higher wavenumber in Fe/TNA (inset plot in Figure S1), indicating that the Fe^{3+} are successfully incorporated into the TiO_2 framework, replacing Ti^{4+} cations. This results in in consistent to the findings of Fe- TiO_2 NPs [38].

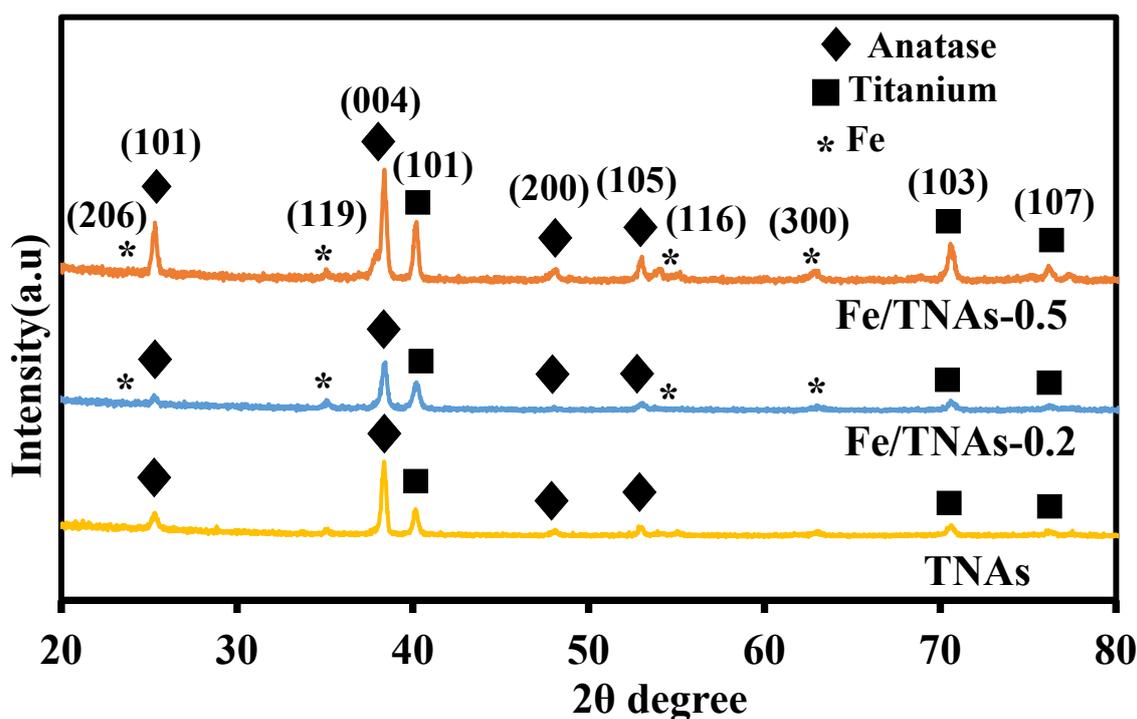
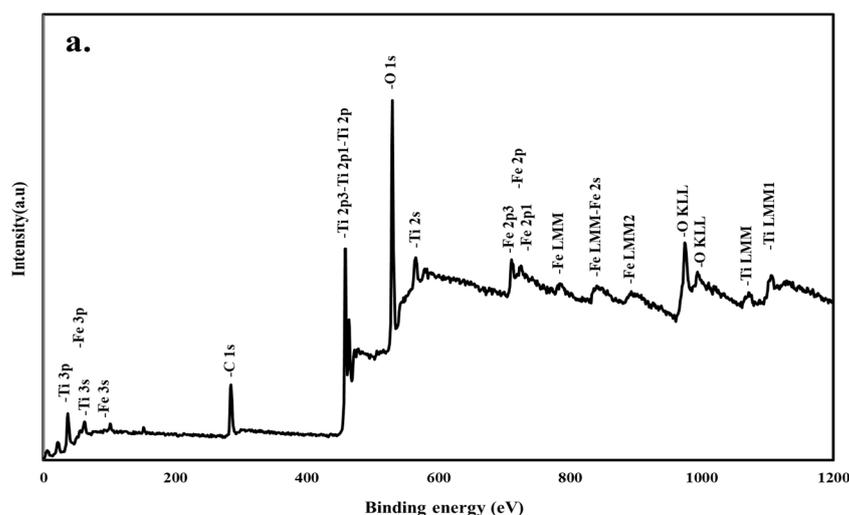


Figure 2. The XRD patterns for TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5.



3.3. XPS Analyses

The electron energy spectrometer (XPS), as shown in Figure 3a–e, are used to clarify the composition of elements of Fe/TNAs and to analyze the energy spectrum. It is also used to identify the uniformity and dispersion of surface elements of materials. Figure 3a is the full-energy spectra of Fe/TNAs-0.5, showing that C, O, Ti, and Fe are distributed on the surface of the material. Figure 3b shows the characteristic peak of C 1s at 284.5 eV. The C element was attributed to the addition to the apparatus during the analysis. Figure 3c shows the characteristic peaks of Fe at 710 eV and 725 eV, corresponding to the element states of $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, respectively. Notably, the enhancement in binding energy in the elemental state of $2p_{3/2}$ is due to the fact that Fe^{3+} disperses to Ti^{4+} in the anatase lattice and forms Fe–O–Ti bonds [39]. Zue et al. (2006) used sol-gel method to synthesize Fe-TiO₂ and indicated that the binding energies are 711.0–711.8 eV and 725.4–726.0 eV for $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, respectively, of Fe^{3+} [39], while Huerta-Flores, et al., (2021) illustrated that two main peaks were identified around 710.7 eV and 724.8 eV attributed to Fe $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ levels of Fe^{3+} in Fe₂O₃ material [40]. Above findings are different to the observations of Fe^0 that showing the characteristic peaks at 707.8 and 720.2 eV for Fe $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, respectively, in Wang et al. (2018) [41]. Hsieh et al. (2010) also indicated that two major peaks at 707.0 and 719.1 eV are representing the Fe $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$, corresponding to the zero-valent iron [42]. Hence, we confirmed the state of Fe in Fe/TNAs is Fe^{3+} instead of Fe^0 as the findings in Figure 3c. Figure 3d shows that O has a characteristic peak at 530 eV, which represents the formation of Ti or Fe oxides [43]. Figure 3e shows that the characteristic peaks of Ti at 458 eV and 464 eV correspond to Ti $2p_{3/2}$ and Ti $2p_{1/2}$ respectively, confirming that Ti exists in the form of Ti^{4+} [44]. Table 2 shows the element percentage of Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5 by XPS analysis. The Fe content for Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5 is 0.9% and 2.9%, respectively, that are less than the results of EDX analyses. This is because the distribution of iron particles on the surface of the titanium sheet is uneven, and the particle size is different. The comparison of element components showed a slight difference between EDX and XPS because of the following reasons: (a) the range of analytical depth for XPS and EDX is within 10 and 100–1000 nm, respectively; (b) the analytical area of samples was larger in XPS than that in EDX; (c) the appearance of the C element can be attributed to extrinsic carbon during the sample fabrication and/or the XPS instrument itself.



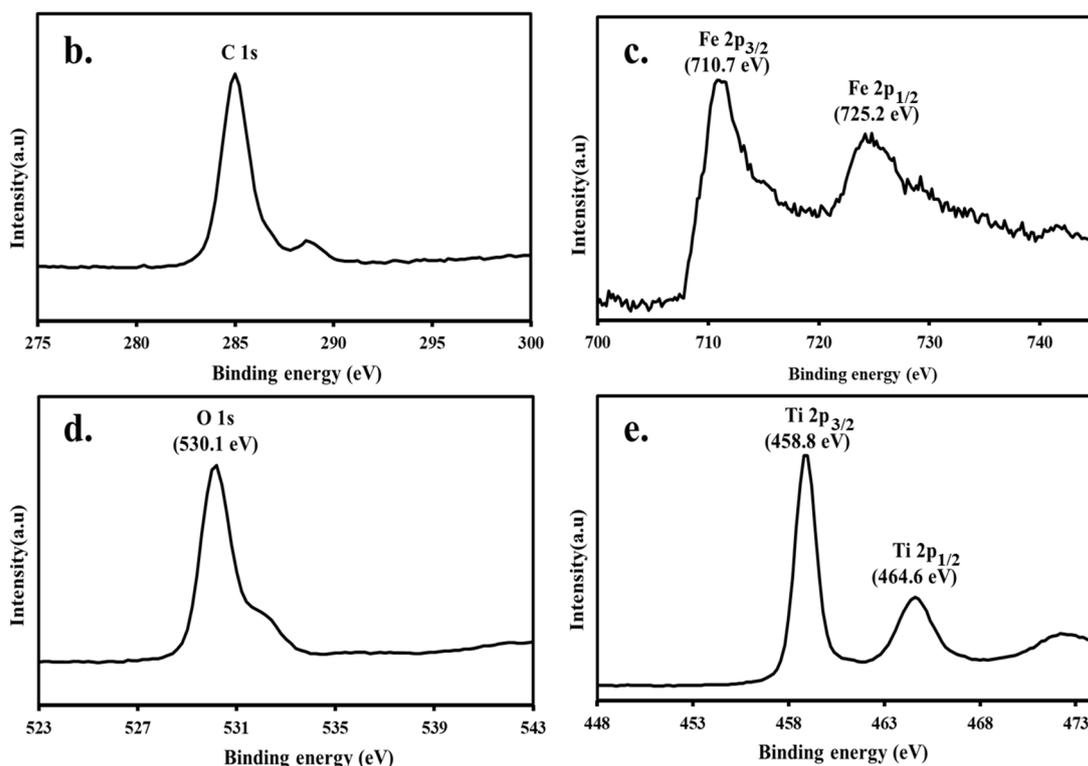


Figure 3. XPS spectra of (a) XPS spectrum of Fe/TNAs-0.5, (b) C 1s, (c) Fe 2p, (d) O 1s, and (e) Ti 2p.

Table 2. Element composition of XPS analyses for TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5.

Sample	Elements (Atomict %)	C (Atomict %)	O (Atomict %)	Ti (Atomict %)	Fe (Atomict %)
Fe/TNAs-0.2		50.9	45.1	3	0.9
Fe/TNAs-0.5		53.4	27.7	16	2.9

3.4. UV-Vis DRS Analyses

The absorption coefficient of the thin films was calculated with the following formula:

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right) \tag{1}$$

where α is the absorption coefficient, d is the thickness of the film, and for a particular wavelength T is transmission and R is the reflectance characteristics of the film.

$$A(h\nu - E_g) = (\alpha h\nu)^{1/n} \tag{2}$$

The optical band gap is calculated by plotting $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ (i.e., eV), where α is the absorption coefficient of the material, h is the Planck constant, ν is the photon's frequency, A is a constant, and E_g is the bandgap energy. As to the constant n is 0.5 and 1 for indirect and direct band gap materials, respectively. TiO₂ has an indirect band gap [38]. As shown in Figure 4, the absorbance wavelength is 420, 530, 730 nm for TNAs, Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5, respectively. The absorbance wavelength of TNAs red shift to longer wavelength region after Fe nanoparticles modification illustrating the better light utilization. Band gap (E_g) can be calculated according to the Tauc formula [45] as shown Equation (2) above. The inset plot in Figure 4 shows the corresponding bandgap is 2.9, 2.3, and 1.7 eV for TNAs, Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5, individually. The results here are similar to the findings of Fe-TiO₂ thin film [46] and Fe-TiO₂ nanoparticles [38,47] that applying Tauc formula to investigate the bandgap energy. In general, there is a good correlation



between light absorption and photocatalytic activity. Stronger light absorption correlated with higher photocatalytic activity. UV-vis DRS spectra results confirmed that Fe nanoparticles were successfully deposited on TNAs.

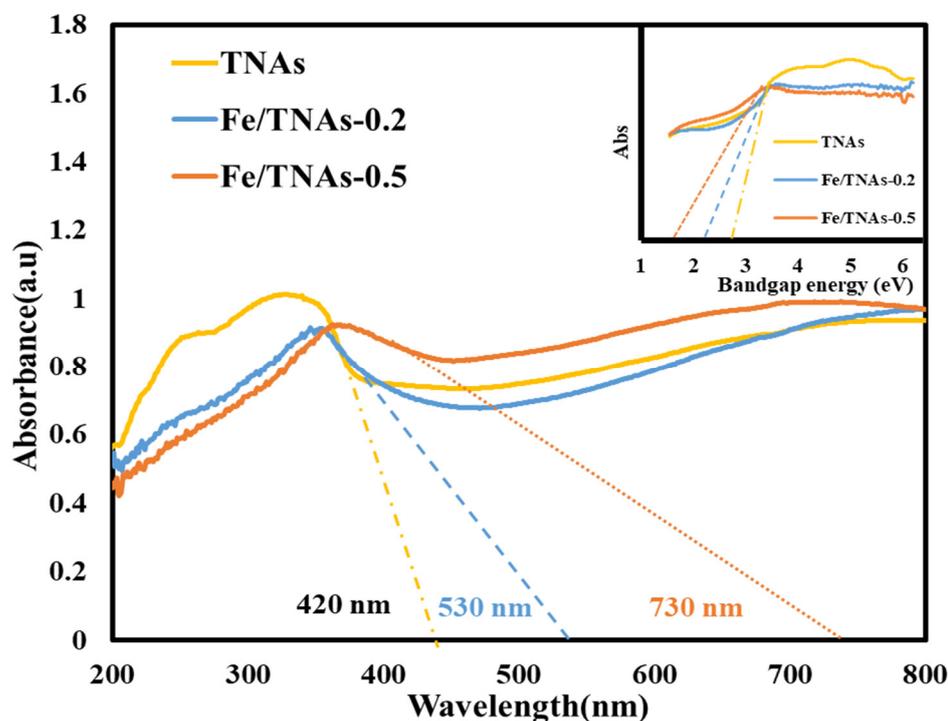


Figure 4. UV-vis DRS spectra of TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5; insert plot: bandgap energy for TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5.

3.5. Photocurrent Measurement

Figure 5 shows the measured photocurrent diagram by using TNAs, Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5 as the photo-anode in a PEC system. As shown in the figure, the photocurrent was monitored under a 50 s on-off cycle. The photocurrent of three tested photo-anodes is about 1–4 μA when the illumination is off. Because there is no light to excite the photoelectrons on the surface of the material, leading to no photocurrent is generated. When the light is on, all materials generate photocurrent as a stable straight line, which means that the photoelectrochemical performance of the photo-anodes tend to a stable state. The photocurrent densities of TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5 are 2.0, 3.0, and 3.5 mA/cm^2 , respectively. Notably, the photocurrent was 1.75 times higher for Fe/TNAs-0.5 than that of pure TNAs at the same illumination. TNAs modified by iron can excite more photo-generated electrons than TNAs under irradiation, which promotes the increase of photocurrent, indicating that more electron-hole pairs are generated on the surface of the material, resulting to better degrade pollutants.

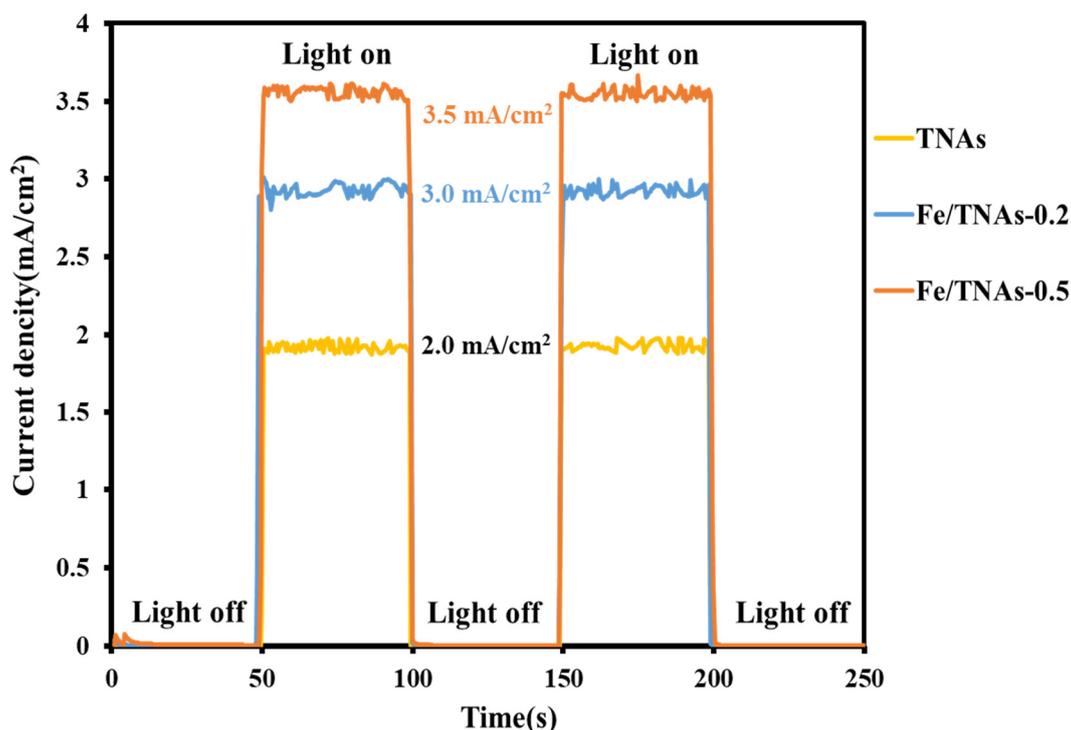


Figure 5. Photocurrent-time response of TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5 (light source: 100 W hg lamp, applied potential: +1.0 V (vs. Ag/AgCl), electrolyte: 0.1 M NaCl, reference electrode: Ag/AgCl, counter electrode: Pt wire, and working electrode: TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5).

3.6. Electrochemical Impedance Spectrum

In this study, electrochemical impedance spectrum (EIS) was used to analyze the electron-hole separation ability and electron transfer characteristics of TNAs, Fe/TNAs-0.2 and Fe/TNAs-0.5 under light irradiation. The smaller the diameter of the arc refers to the better the separation of electrons and holes, resulting in better photoelectrochemical ability. Figure 6a shows the Nyquist plots of TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5 by EIS analysis, indicating that the diameter of each semicircle follows the order: TNAs > Fe/TNAs-0.2 > Fe/TNAs-0.5, which demonstrating that the electron mobility of TNAs was enhanced by Fe modification. Figure 6b shows the Bode plot obtained by EIS analysis for three photo-anodes. The maximum frequency obtained from the figure is then fitted with the equation of $\tau_{el} = \frac{1}{2\pi \times f_{max}}$ to calculate the electron lifetime. Table 3 shows the electron lifetime was 290.3, 354.7, and 433.3 ms, corresponding to the f_{max} of 0.548, 0.449, and 0.367 Hz in Figure 6a, for TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, respectively. Table 3 summarizes the result of fitted equivalent circuit for TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, respectively. Notably, R_s refers to the resistance of the solution and R_p represents the charge transfer at the interface between Fe/TNAs and electrolyte, while the CPE refers to the constant phase element [5]. The R_p was 290.5, 143.33, and 130.97 for TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, individually, with +1.0 V (vs. Ag/AgCl) of bias potential. According to the results of Figure 6 and Table 3, we can preliminarily conclude that TNAs modified with iron can effectively reduce the recombination of electron holes, prolong the residence time of electrons or increase the mobility of electrons in the PEC system.

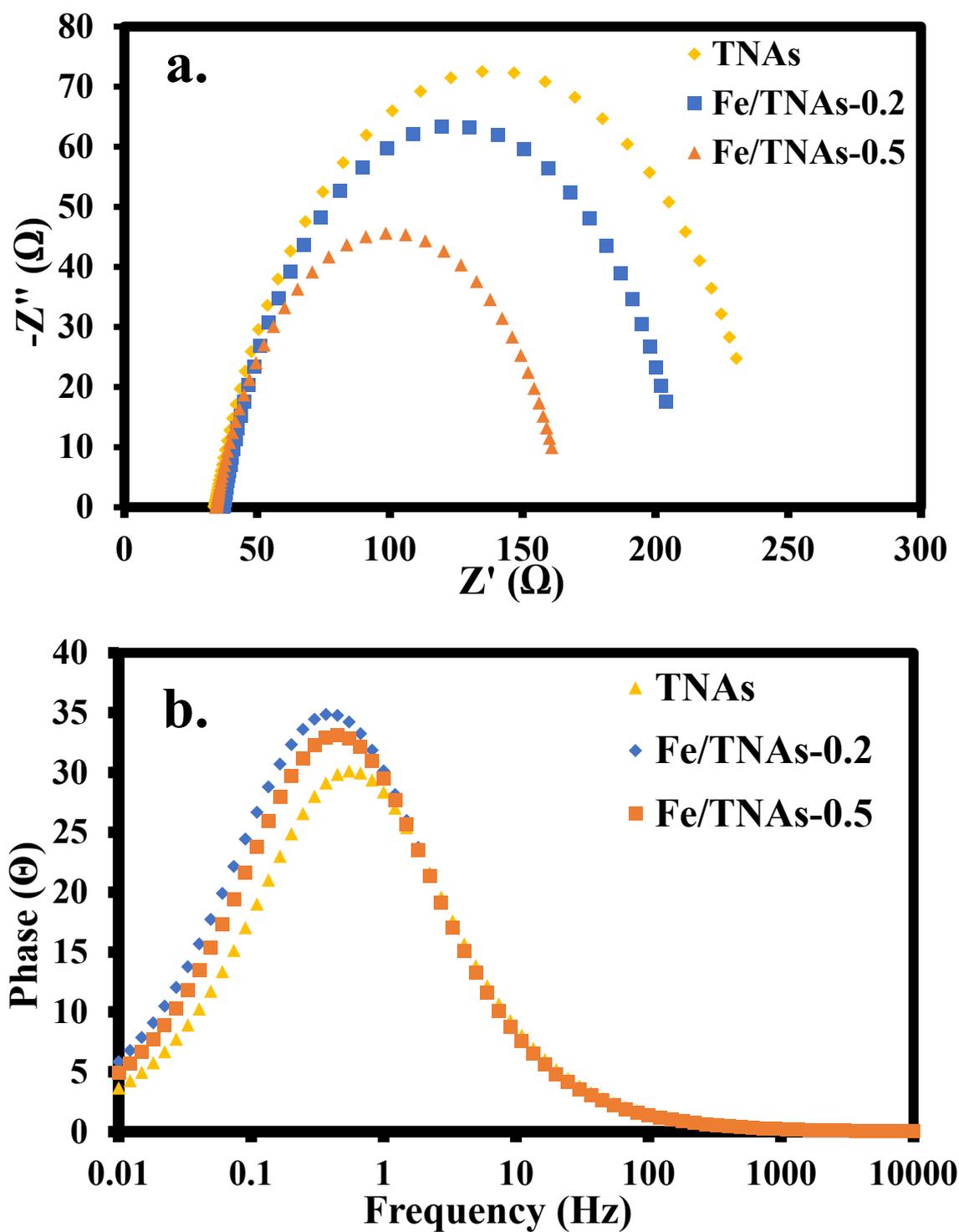


Figure 6. Nyquist plot (a) and Bode plot (b) based on EIS analyses of TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5.

Table 3. Fitting results of equivalent circuits of TNAs and Fe/TNAs.

	$R_s(\Omega)$	$R_p(\Omega)$	$CPE(\Omega)$	f_{maz}	τ_t (ms)
TNAs	38.93	209.50	0.0057	0.5484	290.3
Fe/TNAs-0.2	35.68	143.33	0.0066	0.4489	354.7
Fe/TNAs-0.5	34.56	130.97	0.0056	0.3674	433.3



3.7. Mott-Schottky Plot for TNAs and Fe/TNAs

The Mott-Schottky plot is performed by applying the electrochemical impedance method, which is carried out in the range of -0.6 V to $+0.2$ V (vs. Ag/AgCl) under frequency of 100 Hz and amplitude of 10 mV. The type and flat band potential of semiconductor were determined by following equation [40,48,49]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 q N_D} (V - V_{fb} - \frac{KT}{q}) \quad (3)$$

where ϵ is the dielectric constant of TiO₂ (i.e., 31 for anatase) [50,51], ϵ_0 is the permittivity of vacuum (8.85×10^{-14} F cm⁻¹), A is the area of photo-anode (4 cm²), q is the elementary charge (1.6×10^{-19} C), N_D is the density of dopants (cm⁻³), V is the applied voltage, V_{fb} is the flat band potential, K is the Boltzman constant (1.381×10^{-23} J K⁻¹), and T is the absolute temperature (298 K). In addition, the charge carrier density (N_D) of semiconductor was also calculated from the slope of Mott-Schottky plots, which is following equation [48,52,53]:

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D A^2} \quad (4)$$

As shown in Figure 7, both TNAs and Fe/TNAs show the positive slope, confirming that Fe depositing on TNAs does not change its n-type semiconductor property. Moreover, the V_{fb} of TNAs and Fe/TNAs was -0.34 and -0.25 V (vs. Ag/AgCl), individually, which were estimated from the intercept with the X-axis on the linear plot. The positive shift of V_{fb} in Fe/TNAs photo-anode implies the facilitating of photo-generated electron-hole pairs separation and transfer, which is corresponding to EIS results (Figure 6) [48]. The charge carrier density (N_D) of TNAs (9.04×10^{21}) was higher than that of Fe/TNAs (2.52×10^{21} cm⁻³). This was attributed to the slope of Fe/TNAs photo-anode (1.13×10^8) which was higher than that of TNAs photo-anode (3.15×10^7), indicating the significant decrease of charge carrier density of Fe/TNAs. Similar observations were found in Freitas et al. (2014), indicating that the increasing of charge carrier density was attributed to a high level of defects caused by oxygen vacancies [54].

In addition, when photo-anode is contacted with the electrolyte, the electrons on photo-anode will transfer to electrolyte spontaneously to form depletion region with positive charge between the interface of photo-anode and electrolyte. The width of depletion region (W) was also derived from the Mott-Schottky plot relationship and is described by following equation [48,54]:

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0(V - V_{fb})}{qN_D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

The depletion region of TNAs and Fe/TNAs was 0.311 and 0.661 nm, individually. As the result, the oxygen vacancies were decreased with the substitution of Ti⁴⁺ by Fe³⁺ at the surface, enlarging the space charge region at TiO₂-electrolyte interface [48]. Furthermore, the conduction band (E_{CB}) is determined from the following equation for n-type semiconductor:

$$E_{CB} = V_{fb} + KT \ln \left(\frac{N_D}{N_c} \right) \quad (6)$$

where K is the Boltzman constant (8.617×10^{-5} eV K⁻¹) and N_c is the effective density of states (DOS) at the conduction band edge, which can be calculated by using equation: $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_{eff} KT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$. The m_{eff} of $9 m_0$ (for TiO₂ anatase) is used for N_c calculations [55], where m_0 is the mass of electron (9.109×10^{-31} kg), K is the Boltzman constant (1.381×10^{-23} J K⁻¹), T is the absolute temperature (298 K), and h is the Planck constant (6.626×10^{-34} J s). By applying the equation, N_c is determined as 6.71×10^{20} cm⁻³. Therefore, the conduction band -0.27 and -0.22 V for TNAs and Fe/TNAs, respectively. Furthermore, UV-vis DRS results



showed that the band gap of TNAs and Fe/TNAs was 2.9 and 1.7 eV, respectively, thus, the position of the valence band was at approximately 2.63 and 1.48 V for TNAs and Fe/TNAs, respectively.

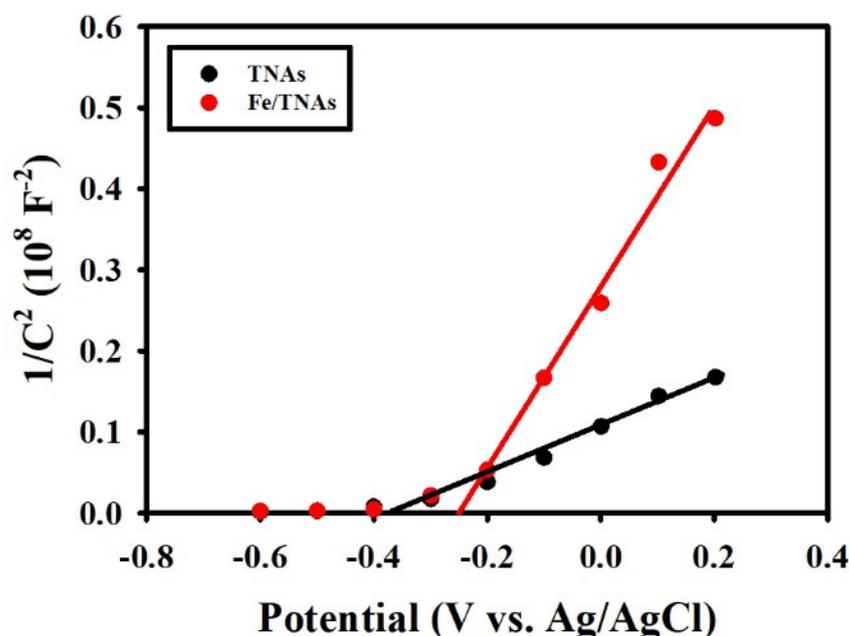


Figure 7. Mott-Schottky plot of TNAs and Fe/TNAs at frequency of 100 Hz (working electrode: TNAs (or Fe/TNAs); counter electrode: Pt wire; reference electrode: Ag/AgCl; temperature: 298 K; electrolyte: 0.1 M NaCl; light source: 100 W Hg lamp; amplitude: 10 mV).

3.8. Methyl Orange Removal

Four methyl orange removal processes, namely, PEC, PC, EC and P processes were conducted to evaluate the degradation efficiency of TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5. As shown in Figure 8, PEC process was the most efficient way to degrade MO among three methods studied. The complete removal of 10 ppm of MO was observed after 120, 50 and 30 min for the PEC method by using TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, respectively. The order of MO degradation by TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5 is in consistent to the photocurrent densities of TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5 that are 2.0, 3.0, and 3.5 mA/cm², respectively. According to the EIS analyses, the electron lifetime was 290.3, 354.7, and 433.3 ms for TNA, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5, respectively, illustrating that the freedom of electrons has increased. This enhanced PEC performance was attributed to the Fe modified as evidence of results of EDX and XPS.

Briefly, the MO degradation efficiency in four methods follows: PEC > PC > P > EC. It was observed that the PEC method provided the most powerful way to degrade MO due to the combination of electrochemical oxidation and photocatalysis [5].

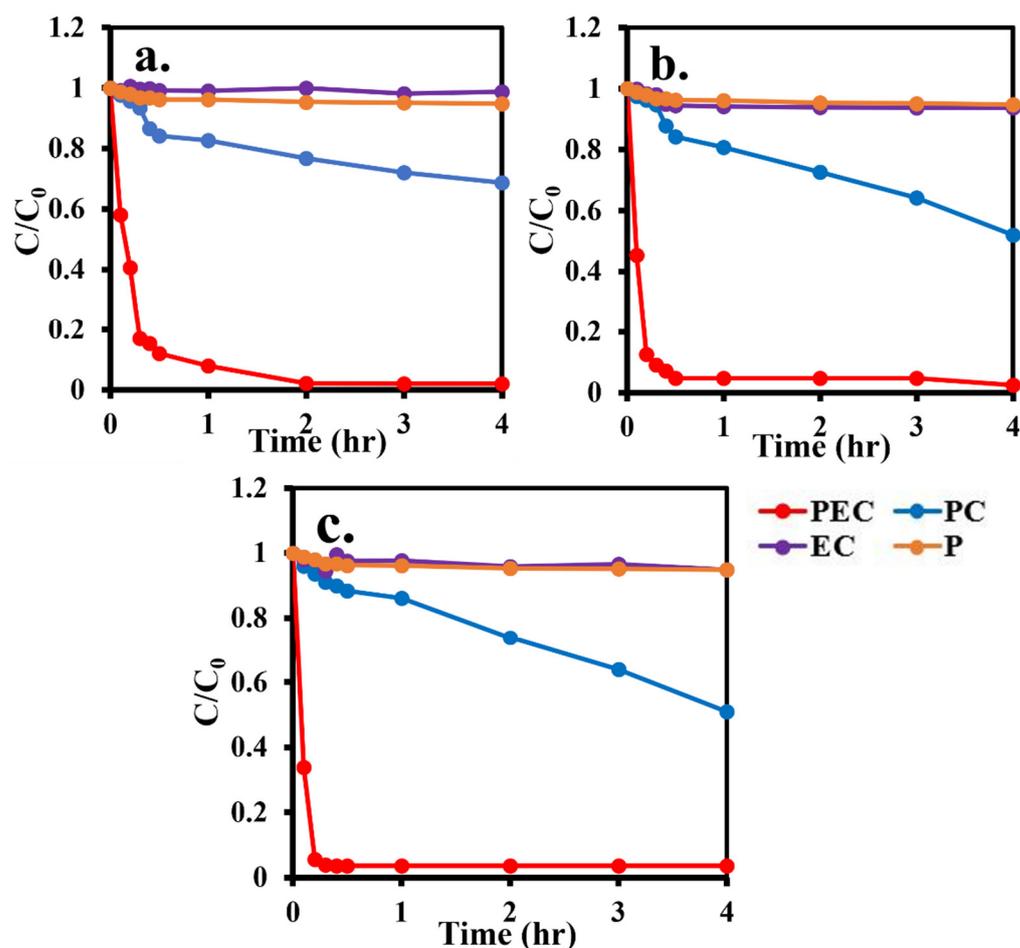


Figure 8. Comparison of methyl orange degradation in PEC, photocatalytic (PC), electrochemical (EC) and photolysis (p) processes by (a)TNAs, (b) Fe/TNAs-0.2, and (c) Fe/TNAs-0.5 (light source: 100 W hg lamp, applied potential: +1.0 V (vs. Ag/AgCl), electrolyte: 10 ppm methyl orange in 0.1 M NaCl solution, reference electrode: Ag/AgCl, counter electrode: Pt wire, and working electrode: TNAs, Fe/TNAs-0.2, and Fe/TNAs-0.5).

3.9. *E. coli* Removal by Fe/TNAs PEC System

E. coli was selected as the bio-target for investigating the PEC disinfection ability. Figure 8 shows the *E. coli* removal efficiency was 87.02% by using Fe/TNAs-0.5 as the photo-anode in the PEC system within the reaction time of 60 min. *E. coli* degradation by photolysis, the same light source (100 W Hg lamp) in the PEC, was conducted for comparison. The images of *E. coli* removal by TNAs and Fe/TNAs PEC system were demonstrated in Figure S3. As shown in Figure 9, only 33.1% of *E. coli* was removed in the photolysis procedure. It is well known that UV light is commonly used in traditional water treatment system. According to the literature, inactivation of EHEC O26 with photoreactivation is 2.2 times greater than that without photoreactivation [3]. In addition, with the addition of TiO₂ in UV disinfection system, the damage of outer membrane was observed for the cells. TiO₂ alone can break down lipopolysaccharide (LPS), the outermost layer of the *E. coli* cells [4]. The hydroxyl radicals, which is a kind of most strong oxidants, were responsible for *E. coli* removal in the TNAs PEC system [6]. Compared to photolysis at the same irradiation, PEC system can generate strong oxidants, i.e., hydroxyl radicals [5,6], to degrade *E. coli*. On the other hand, the recombination of electron-hole pairs is greatly reduced in PEC method as evidence of enhanced electron lifetime (see Table 3), that allowed more photo-generated holes to react with H₂O to form OH· to removal *E. coli*. The result is in consistent to the findings of Ma et al. (2021) that Z-scheme g-C₃N₄/TNAs reduced recombination of photo-generated electron-hole pairs [56].

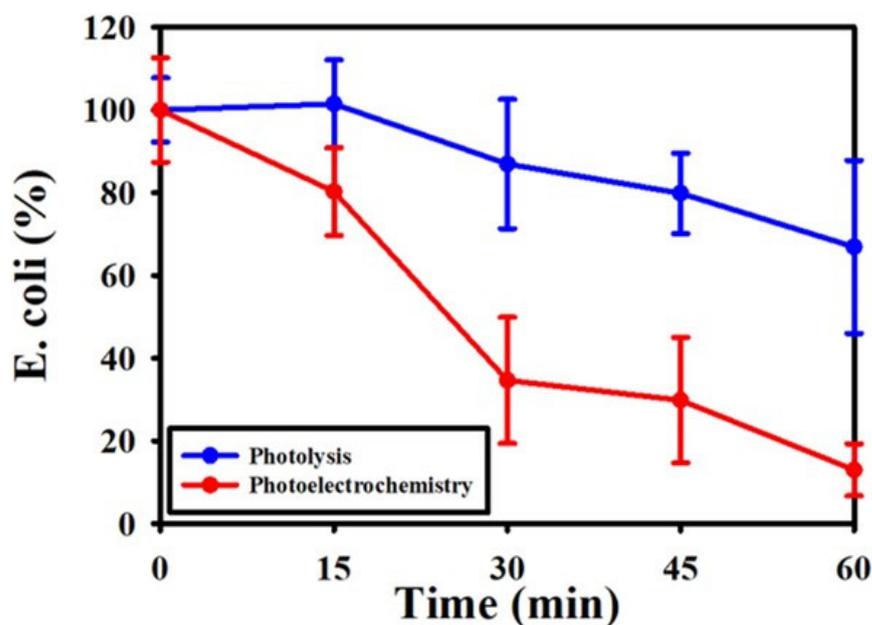


Figure 9. PEC and P removal of *E. coli* (light source: 100W hg lamp, applied potential: +1.0 V (vs. Ag/AgCl), electrolyte: *E. coli* in 0.1 M NaCl solution, reference electrode: Ag/AgCl, counter electrode: Pt wire, and working electrode: Fe/TNAs-0.5).

4. Conclusions

Fe/TNAs were fabricated by the SWVE method to remove the *E. coli* for the very first time in this study. The SEM results showed that iron NPs were deposited on the surface of the TNAs in the form of sol particles and the tubular structure was not damaged after iron modification. The Fe content on the surface of TNAs was increased with the increasing of the precursor concentration, which demonstrated by EDX and XPS results. XPS also revealed that the binding energy of Fe located at 710 and 725 eV, which represent +3 state of Fe. XRD analyses showed the characteristic peak of Fe at $2\theta = 24.16^\circ, 35.74^\circ, 54.23^\circ,$ and 62.26° , corresponding to the crystal planes of (012), (110), (116), and (214), illustrating the successful loading of iron NPs. Moreover, UV-vis DRS showed that the light absorbance was increased and the bandgap energy was decreased after iron modification to enhance the light utilization. The results of photoelectrochemical performance indicated that Fe/TNAs-0.5 performed the best photocurrent density (3.5 mA/cm^2) as well as the electron lifetime of Fe/TNAs-0.5 is 1.49 times greater than that of pure TNAs through the EIS and Bode plot analyses, illustrating that the loading of Fe NPs is advantage to the separation of electron-hole pairs to enhance the photoelectrochemical performance. The deep and shallow trap states in bandgap of TNAs play an essential role in the electron mobility and PEC performances. Therefore, investigation of the effect of the traps of the TNAs is recommended for future study. Compared to the P, PC, and EC methods, PEC was the best method for MO degradation by using Fe/TNAs-0.5 as the photo-anode. Furthermore, the Fe/TNAs-0.5 PEC system also performed better removal efficiency than the P method for *E. coli* degradation. To sum up, the iron NPs deposited TNAs were successfully synthesized in this study. Depositing Fe NPs on TNAs not only reduces the bandgap energy of the TNAs but also decreases the electron-hole recombination, therefore, leading to the enhancement of the PEC performances in MO and *E. coli* removal.



Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/article/10.3390/nano11081944/s1, Figure S1: BET analysis of (a) TNAs and (b) Fe/TNAs, Figure S2: Raman spectrum of TNAs and Fe/TNAs, Figure S3: Images of *E. coli* removal in photolysis and PEC system.

Author Contributions: Conceptualization, Y.-P.P. and Y.-C.L.; methodology, Y.-P.P. and C.-H.C.; formal analysis, M.-H.L. and C.-H.C.; investigation, K.-L.C. and C.-H.C.; writing—original draft preparation, Y.-P.P.; writing—review and editing, Y.-P.P., Y.-C.L., J.S. and C.-H.C.; supervision, Y.-P.P. and Y.-C.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Science and Technology, Taiwan, under Grant No. MOST 108-2628-E-110-007-MY3 and the Environmental Protection Administration (EPA), Taiwan.

Institutional Review Board Statement: This study did not involve humans or animals.

Informed Consent Statement: This study did not involve humans.

Data Availability Statement: Data is contained within article.

Acknowledgments: This study was funded by the Ministry of Science and Technology, Taiwan, under Grant No. MOST 108-2628-E-110-007-MY3 and the Environmental Protection Administration (EPA), Taiwan.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Reference

1. Lee, S.-Y.; Park, S.-J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1761–1769.
2. Zou, L.; Luo, Y.; Hooper, M.; Hu, E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2006**, *45*, 959–964.
3. Tosa, K.; Hirata, T. Photoreactivation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* following UV disinfection. *Water Res.* **1999**, *33*, 361–366.
4. Liu, P.; Duan, W.; Wang, Q.; Li, X. The damage of outer membrane of *Escherichia coli* in the presence of TiO₂ combined with UV light. *Coll. Surf. B Biointerfaces* **2010**, *78*, 171–176.
5. Sun, Q.; Peng, Y.-P.; Chen, H.; Chang, K.-L.; Qiu, Y.-N.; Lai, S.-W. Photoelectrochemical oxidation of ibuprofen via Cu₂O-doped TiO₂ nanotube arrays. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *319*, 121–129.
6. Peng, Y.-P.; Liu, C.-C.; Chen, K.-F.; Huang, C.-P.; Chen, C.-H. Green synthesis of nano-silver-titanium nanotube array (Ag/TNA) composite for concurrent ibuprofen degradation and hydrogen generation. *Chemosphere* **2021**, *264*, 128407.
7. Üzer, E.; Kumar, P.; Kisslinger, R.; Kar, P.; Thakur, U.K.; Zeng, S.; Shankar, K.; Nilges, T.J. Vapor deposition of semiconducting phosphorus allotropes into TiO₂ nanotube arrays for photoelectrocatalytic water splitting. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 3358–3367.
8. Zeng, S.; Vahidzadeh, E.; VanEssen, C.G.; Kar, P.; Kisslinger, R.; Goswami, A.; Zhang, Y.; Mahdi, N.; Riddell, S.; Kobryn, A.E. Optical control of selectivity of high rate CO₂ photoreduction via interband-or hot electron Z-scheme reaction pathways in Au-TiO₂ plasmonic photonic crystal photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *267*, 118644.
9. Lee, K.-H.; Han, S.-H.; Chuquer, A.; Yang, H.-Y.; Kim, J.; Pham, X.-H.; Yun, W.-J.; Jun, B.-H.; Rho, W.-Y. Effect of Au Nanoparticles and Scattering Layer in Dye-Sensitized Solar Cells Based on Freestanding TiO₂ Nanotube Arrays. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 328.
10. Mor, G.K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O.K.; Grimes, C.A. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 215–218.
11. Zarifi, M.; Mohammadpour, A.; Farsinezhad, S.; Wiltshire, B.; Nosrati, M.; Askar, A.; Daneshmand, M.; Shankar, K. Time-resolved microwave photoconductivity (TRMC) using planar microwave resonators: Application to the study of long-lived charge pairs in photoexcited titania nanotube arrays. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14358–14365.
12. Chen, H.; Peng, Y.-P.; Chen, T.-Y.; Chen, K.-F.; Chang, K.-L.; Dang, Z.; Lu, G.-N.; He, H. Enhanced photoelectrochemical degradation of Ibuprofen and generation of hydrogen via BiOI-deposited TiO₂ nanotube arrays. *Sci. Total Environ.* **2018**, *633*, 1198–1205.
13. Weber, R.; Sakurai, T.; Hagenmaier, H. Low temperature decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *20*, 249–256.
14. Gallastegi-Villa, M.; Aranzabal, A.; Gonzalez-Marcos, J.; Gonzalez-Velasco, J. Tailoring dual redox-acid functionalities in VO_x/TiO₂/ZSM5 catalyst for simultaneous abatement of PCDD/Fs and NO_x from municipal solid waste incineration. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 310–318.
15. Peng, Y.-P.; Peng, L.-C.; Chen, K.-F.; Chen, C.-H.; Chang, K.-L.; Chen, K.-S.; Dang, Z.; Lu, G.-N.; Sun, J. Degradation of trichloroethylene by photoelectrochemically activated persulfate. *Chemosphere* **2020**, *254*, 126796.



16. Komova, O.; Simagina, V.; Kayl, N.; Odegova, G.; Netskina, O.; Chesalov, Y.; Ozerova, A. Improved low-temperature hydrogen generation from NH_3BH_3 and TiO_2 composites pretreated with water. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 6442–6449.
17. Peng, Y.-P.; Lo, S.-L.; Ou, H.-H.; Lai, S.-W. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of N-doped titanate nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183*, 754–758.
18. Vaiano, V.; Sacco, O.; Sannino, D.; Ciambelli, P. Photocatalytic removal of spiramycin from wastewater under visible light with N-doped TiO_2 photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **2015**, *261*, 3–8.
19. Wang, H.; Lewis, J.P. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO_2 . *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, L209.
20. Samsudin, E.M.; Abd Hamid, S.B.; Juan, J.C.; Basirun, W.J.; Centi, G. Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO_2 photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *370*, 380–393.
21. Ohno, T.; Akiyoshi, M.; Umebayashi, T.; Asai, K.; Mitsui, T.; Matsumura, M. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *265*, 115–121.
22. Chan, S.C.; Barteau, M.A. Preparation of highly uniform Ag/TiO_2 and Au/TiO_2 supported nanoparticle catalysts by photodeposition. *Langmuir* **2005**, *21*, 5588–5595.
23. Kar, P.; Zhang, Y.; Mahdi, N.; Thakur, U.K.; Wiltshire, B.D.; Kisslinger, R.; Shankar, K. Heterojunctions of mixed phase TiO_2 nanotubes with Cu, CuPt, and Pt nanoparticles: interfacial band alignment and visible light photoelectrochemical activity. *Nanotechnology* **2017**, *29*, 014002.
24. Li, H.; Bian, Z.; Zhu, J.; Huo, Y.; Li, H.; Lu, Y. Mesoporous Au/TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4538–4539.
25. Lin, Y.-C.; Chen, C.-H.; Chen, K.-S.; Peng, Y.-P.; Lin, Y.-C.; Huang, S.-W.; Huang, C.-E.; Lai, H.-W.; Li, H.-W. Green Synthesized Palladium Coated Titanium Nanotube Arrays for Simultaneous Azo-Dye Degradation and Hydrogen Production. *Catalysts* **2020**, *10*, 1330.
26. Dolat, D.; Mozia, S.; Ohtani, B.; Morawski, A. Nitrogen, iron-single modified (N- TiO_2 , Fe- TiO_2) and co-modified (Fe, N- TiO_2) rutile titanium dioxide as visible-light active photocatalysts. *Chem. Eng. J.* **2013**, *225*, 358–364.
27. Arana, J.; Diaz, O.G.; Saracho, M.M.; Rodriguez, J.D.; Melián, J.H.; Peña, J.P. Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/ TiO_2 catalysts: the role of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ions in the degradation mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *32*, 49–61.
28. Liu, Y.; Zhou, S.; Yang, F.; Qin, H.; Kong, Y. Degradation of phenol in industrial wastewater over the F-Fe/ TiO_2 photocatalysts under visible light illumination. *Chin. J. Chem. Eng.* **2016**, *24*, 1712–1718.
29. Zafar, Z.; Fatima, R.; Kim, J.-O.J.E.R. Experimental studies on water matrix and influence of textile effluents on photocatalytic degradation of organic wastewater using Fe- TiO_2 nanotubes: Towards commercial application. *Environ. Res.* **2021**, *197*, 111120.
30. Mor, G.K.; Varghese, O.K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C.A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2011–2075.
31. Federation, W.E. *Water Environment Federation Ultraviolet Disinfection*; Federation, W.E., Ed.; Water Environment Federation: Alexandria, VA, USA, 1996; pp. 227–291.
32. Chen, W.-H.; Wang, Y.-H.; Hsu, T.-H. The competitive effect of different chlorination disinfection methods and additional inorganic nitrogen on nitrosamine formation from aromatic and heterocyclic amine-containing pharmaceuticals. *Chemosphere* **2021**, *267*, 128922.
33. Bialka, K.L.; Demirci, A.J. Decontamination of *Escherichia coli* O157: H7 and *Salmonella enterica* on blueberries using ozone and pulsed UV-light. *J. Food Sci.* **2007**, *72*, M391–M396.
34. Ukuku, D.O.; Geveke, D.J. A combined treatment of UV-light and radio frequency electric field for the inactivation of *Escherichia coli* K-12 in apple juice. *Int. J. Food Microbiol.* **2010**, *138*, 50–55.
35. Cao, C.; Zhang, G.; Ye, J.; Hua, R.; Sun, Z.; Cui, J. Fast growth of self-aligned titania nanotube arrays with excellent transient photoelectric responses. *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 552–560.
36. Choi, H.; Al-Abed, S.R.; Agarwal, S.; Dionysiou, D.D. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3649–3655.
37. Sharma, B.; Boruah, P.K.; Yadav, A.; Das, M.R. TiO_2 - Fe_2O_3 nanocomposite heterojunction for superior charge separation and the photocatalytic inactivation of pathogenic bacteria in water under direct sunlight irradiation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 134–145.
38. Solano, R.A.; Herrera, A.P.; Maestre, D.; Cremades, A. Fe- TiO_2 nanoparticles synthesized by green chemistry for potential application in waste water photocatalytic treatment. *J. Nanotechnol.* **2019**, *2019*, 4571848.
39. Zhu, J.; Chen, F.; Zhang, J.; Chen, H.; Anpo, M. Fe^{3+} - TiO_2 photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *180*, 196–204.
40. Huerta-Flores, A.M.; Chávez-Angulo, G.; Carrasco-Jaim, O.A.; Torres-Martínez, L.M.; Garza-Navarro, M. Enhanced photoelectrochemical water splitting on heterostructured α - Fe_2O_3 - TiO_2 : X (X = Co, Cu, Bi) photoanodes: Role of metal doping on charge carrier dynamics improvement. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2021**, *410*, 113077.
41. Wang, X.; Wang, A.; Lu, M.; Ma, J. Synthesis of magnetically recoverable $\text{Fe}_0/\text{graphene-TiO}_2$ nanowires composite for both reduction and photocatalytic oxidation of metronidazole. *Chem. Eng. J.* **2018**, *337*, 372–384.
42. Hsieh, W.-P.; Pan, J.R.; Huang, C.; Su, Y.-C.; Juang, Y.-J. Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contaminants in water by incorporating TiO_2 with zero-valent iron. *Sci. Total. Environ.* **2010**, *408*, 672–679.
43. Xia, H.; Xiong, W.; Lim, C.K.; Yao, Q.; Wang, Y.; Xie, J. Hierarchical TiO_2 -B nanowire@ α - Fe_2O_3 nanothorn core-branch arrays as superior electrodes for lithium-ion microbatteries. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1797–1808.



44. Zhu, X.; Xu, H.; Yao, Y.; Liu, H.; Wang, J.; Pu, Y.; Feng, W.; Chen, S. Effects of Ag⁰-modification and Fe³⁺-doping on the structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 40003–40012.
45. Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mater. Res. Bull.* **1970**, *5*, 721–729.
46. Arellano, U.; Asomoza, M.; Ramirez, F. Antimicrobial activity of Fe–TiO₂ thin film photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *222*, 159–165.
47. Zeng, G.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Zhang, S.; Guo, J. Preparation of TiO₂ and Fe–TiO₂ with an impinging stream-rotating packed bed by the precipitation method for the photodegradation of gaseous toluene. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1173.
48. Chakhari, W.; Naceur, J.B.; Taieb, S.B.; Assaker, I.B.; Chtourou, R. Fe-doped TiO₂ nanorods with enhanced electrochemical properties as efficient photoanode materials. *J. Alloy. Compd.* **2017**, *708*, 862–870.
49. Liu, Q.-P. Analysis on dye-sensitized solar cells based on Fe-doped TiO₂ by intensity-modulated photocurrent spectroscopy and Mott–Schottky. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 953–956.
50. Tang, H.; Prasad, K.; Sanjines, R.; Schmid, P.; Levy, F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2042–2047.
51. Cui, H.; Zhao, W.; Yang, C.; Yin, H.; Lin, T.; Shan, Y.; Xie, Y.; Gu, H.; Huang, F. Black TiO₂ nanotube arrays for high-efficiency photoelectrochemical water-splitting. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8612–8616.
52. Sahoo, P.P.; Zoellner, B.; Maggard, P.A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type Cu_{3-x}VO₄ semiconductor. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4501–4509.
53. Seger, B.; Tilley, S.D.; Pedersen, T.; Vesborg, P.C.; Hansen, O.; Grätzel, M.; Chorkendorff, I. Silicon protected with atomic layer deposited TiO₂: conducting versus tunnelling through TiO₂. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15089–15094.
54. Freitas, R.; Santanna, M.; Pereira, E. Preparation and characterization of TiO₂ nanotube arrays in ionic liquid for water splitting. *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 404–411.
55. Kormann, C.; Bahnemann, D.W.; Hoffmann, M.R. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196–5201.
56. Ma, B.; Yu, N.; Xin, S.; Xin, Y.; Zhang, C.; Ma, X.; Gao, M. Photoelectrocatalytic degradation of p-chloronitrobenzene by g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays photoelectrodes under visible light irradiation. *Chemosphere* **2021**, *267*, 129242.