

銀-碳共改質二氧化鈦及其紫外光與可見光應答光催化活性之研究

李陵杰、曾堯宣*

台灣科技大學化學工程學系
10607 台北市大安區基隆路四段 43 號

*Email: tyh@mail.ntust.edu.tw

摘要

本研究主要探討銀與碳共同改質二氧化鈦之紫外光與可見光應答光催化活性，將銳鈦礦(anatase)晶相的ST-01進行改質程序，係因ST-01具有較大的能隙值而使其應用之激發光波長範圍受到限制，並且ST-01本身並無良好電子與電洞的分離機制而影響其光催化活性，因此藉由銀與碳共同改質的方式，可有效提升其於紫外光與可見光激發下的反應活性。

實驗中係選用正戊醇(1-pentanol)與硝酸銀作為碳與銀之前驅物，利用含浸法(Impregnation)的改質方式進行製備，並由碳摻雜量、銀含量、鍛燒溫度等實驗變因中找出最佳操作參數，藉以釐清硝酸銀與碳分別對於二氧化鈦活性的影響之外，亦探討兩者之共伴效應的影響。物性分析係以XRD檢測樣品於改質前後之晶相結構與晶粒大小的變化、Raman分析摻雜於觸媒表面之碳結構、XPS分析改質物於二氧化鈦表面之化學組態、ATR-FTIR檢測光觸媒之表面官能基、TGA分析觸媒表面之碳摻雜量、UV-Vis量測二氧化鈦於改質前後光吸收度與能隙值的變化、PL分析觸媒之電子與電洞的再結合率等，並以光催化液相甲基橙的降解反應與氣相氮氧化物的氧化反應，探討觸媒之光催化活性。

碳摻雜於二氧化鈦表面可有效提升其可見光吸收能力，拓展其光激發波長的範圍，但是其電子與電洞的再結合率仍過高；銀改質二氧化鈦雖可有效抑制其電子與電洞的再結合，卻無法有效縮減其能隙值而使其無法受可見光的激發產生活性。因此，藉由兩者的結合，除可大幅縮減二氧化鈦的能隙值，亦能有效抑制光激發電子與電洞的再結合。此外，藉由硝酸銀的添加可有助於碳前驅物於鍛燒過程中的碳化反應，使銀與碳共同改質二氧化鈦表面具有較多碳酸鹽類的官能基，並且銀改質可有效提升二氧化鈦表面氮基官能基的含量。因此，藉由硝酸銀與碳共同改質的方式，可有效提升二氧化鈦之紫外光與可見光的光催化活性。

關鍵字(Keywords): 銀改質、碳改質、銀-碳共改質、含浸法、可見光催化活性

一、前言

在眾多半導體光觸媒材料中，二氧化鈦具有獨特的性質以及良好光催化之氧化還原能力，使其成為最具代表性之光觸媒。然而，由於二氧化鈦之能隙(3.2 eV)過高，使其僅能在紫外光的激發下展現活性，並且光激發後電子與電洞再結合速率過快，進而受限其活性與應用性[1]。

過去文獻指出，利用非金屬元素(碳、氮、硫...等)改質二氧化鈦，雖可有效提升二氧化鈦之可見光吸收能力[2]，但無法有效解決電子與電洞再結合率過快之問題。然而，由於貴金屬(鉑、金、銀...等)具有蕭特基能障之效應，其改質後可有效抑制二氧化鈦電子與電洞的再結合[3]，但貴金屬普遍皆較昂貴，並且無法有效提升二氧化鈦的可見光吸收能力，故使其在實際應用上仍有很大的努力空間。為了改善上述之問題，許多學者嘗試結合金屬與非金屬元素進行二氧化鈦改質，係期望結合兩者所帶來的效應，以大幅提升二氧化鈦之光催化活性。然而，製備共改質二氧化鈦的方式大多必須於高能的條件下進行，並且其程序相當繁複，雖可有效提升二氧化鈦的光催化活性，但仍無法有效拓展其實用層面。

因此，本研究中選用較容易取得之醇類作為碳前驅物，以及於貴金屬中價格相對便宜許多的銀，利用簡易的含浸法將銀與碳共同改質於二氧化鈦，而二氧化鈦則選用一般商業上較常見之日本 Ishihara ST-01，希望能於較簡易的製程與較便宜的材料下，製備出具有高效能與高穩定性的二氧化鈦，並且達到量產與加強其應用性之目的。

二、實驗

2-1 樣品製備

取定量的正戊醇與硝酸銀溶於乙醇中，並加入定量的二氧化鈦粉末(ST-01)混合並加以攪拌，隨後使其於 90 °C 進行乾燥，最後則以 200 °C 進行鍛燒，鍛燒後的樣品則以瑪瑙研鉢磨成粉末。樣品代號為 CAT200-“x”, “y”，其中 C 為碳摻雜、A 為銀改質、T 為 ST-01、x 為正戊醇添加量(wt%)、y 為銀含量(wt%)。

2-2 物性分析

本研究藉由 XRD(BRUKER D2 PHASER)分析樣品晶相結構與粒徑尺寸，XPS(VG ESCA Scientific Theta Probe)偵測觸媒表面元素之電子束縛能並分析元素組成與分佈，進一步了解個別成分元素之鍵結狀態，ATR-FTIR(PERKIN ELMER-Spectrum One)偵測樣品表面之官能基，TGA(Perkin Elmer)檢測樣品表面非金屬元素之含量，UV-vis-DRS(JASCO V-550)測量樣品於不同光波長下的吸收，係以光線反射之方式轉換為相對吸收值，PL(JASCO FP-6500LE)分析樣品於特定光波長照射下之電子與電動的再結合速率。

2-3 光催化活性測試

本研究係針對液相甲基橙染料之降解與氣相氮氧化物之氧化兩種反應，討論改質後樣品光催化活性之差異。上述兩種反應皆於室溫下進行，並且分別於藍光(光強度為 3.77 mW/cm²)與紫外光(光強度為 1.70 mW/cm²)下反應。在液相反應中，係將 0.2 克的光觸媒加入 200 毫升的 10 ppm 甲基橙水溶液中，並於固定時間間隔取樣，以 UV-vis 光譜儀測量甲基橙濃度之變化。而在氣相反應中，係將 0.1 克的光觸媒均勻分散於磨砂玻璃試片上，以 1 ppm NO 作為反應氣體，調整流率為 1 L/min、相對濕度為 37 %、滯留時間約為 9.9 秒，並以氮氧化物偵測儀(NO_x analyser)記錄氮氧化物的濃度變化。此外，兩種反應在照光前皆會於黑暗中進行吸脫附平衡測試，待反應系統之濃度達平衡時才會進行光催化反應。

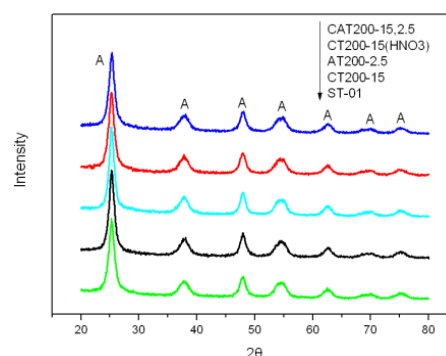
三、結果與討論

3-1 特性分析

圖一顯示為各樣品之 X 光繞射圖，圖中顯示 ST-01 為 anatase 相結構，藉由銀或碳的單一改質以及銀碳共改質下，二氧化鈦的晶格結構並無明顯變化，並且在硝酸的添加下亦不影響碳改質二氧化鈦之晶相。然而，圖中未觀察到有銀與碳的訊號存在，推測係在於銀的含量較少以及碳結構屬於非結晶形態所致。藉由 Scherrer equation 理論推算下，改質後各樣品的晶粒尺寸有些微的增加，並且銀碳共改質二氧化鈦之晶粒大小與碳改質二氧化鈦相近，故推估銀碳共改質二氧化鈦之晶粒尺寸主要受碳摻雜所影響，其值約為 7.2-8 nm。

表一、比較各樣品之粒徑、能隙值與非金屬物質摻雜量

樣品	粒徑 (nm)	能隙值 (eV)	碳與氮之 含量(%)
ST-01	7.23	3.20	0
CT200-15	7.59	2.12	4.60
AT200-2.5	7.91	3.13	1.64
CAT200-15,2.5	7.59	2.56	5.16
CT200-15(HNO ₃)	7.19	2.40	4.95

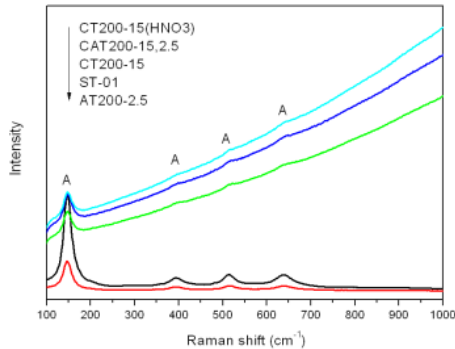


圖一、XRD 圖譜分析

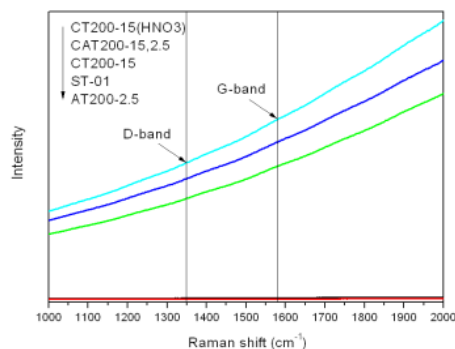
圖二為各樣品於 100-1000 cm⁻¹ 範圍之拉曼訊號，其於 146、394、514 與 638 cm⁻¹ 皆出現明顯的訊號，顯示各樣品皆為 anatase 晶相結構，與 XRD 結果相符。圖中顯示，CT200-15、CT200-15(HNO₃)與 CAT200-15,2.5 之 anatase 相主峰訊號的強度皆明顯減弱，並且其訊號基線皆產生抬升的現象，係在於其表面所摻雜之碳物質具可見光吸收能力，使其於檢測中會吸收拉曼光源而影響二氧化鈦的光吸收效能，故影響其主峰之訊號強度；此外，由於表面碳物質會吸收拉曼光源，使其 D-band 與 G-band 的訊號強度相對較高，進而導致訊號的抬升作用。然而，銀改質二氧化鈦雖無產生訊號基線的抬升現象，但其 anatase 相的主峰強度亦明顯減弱，推估係在於拉曼訊號主要為藉由偵測電子與電洞再結合後所釋放的能量與其激發生成電子與電洞所需的能量之間的差異，而銀具有良好的電子捕捉能力，使得銀改質後有效避免二氧化鈦光激發電子與電洞的再結合，進而影響其拉曼訊號的檢測，故訊號強度有明顯減弱。

圖三為各樣品於 1000-2000 cm⁻¹ 範圍之拉曼訊號，其於 1350 cm⁻¹ (D-band)與 1580 cm⁻¹ (G-band)之訊號分別為石墨碳結構與無規則性的 C-C 鍵結之拉伸振動所致。圖中顯示，ST-01 與 AT200-2.5 的光譜皆無明顯訊號，意指其表面並無碳摻雜。然而，CT200-15、CT200-15(HNO₃)與 CAT200-15,2.5 之 D-band 與 G-band

訊號強度皆明顯增強，係在於其表面有碳摻雜之效應所致；相較之下，CAT200-15,2.5 之訊號較 CT200-15 強，意指銀改質下可使其表面之碳結構較接近 D-band 與 G-band 之結構，或是有助於避免碳前驅物的熱裂解而使其碳摻雜量增多；而其訊號則較 CT200-15(HNO₃) 弱，推估係在於銀離子有助於電子與電洞的分離，進而影響其訊號的接收所致。整體而言，D-band 與 G-band 的訊號仍主要受碳結構所影響。



圖二、Raman 光譜分析(100-1000 cm⁻¹)

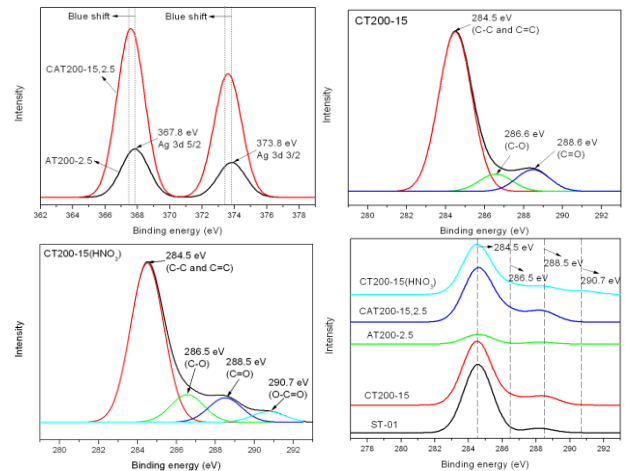


圖三、Raman 光譜分析(1000-2000 cm⁻¹)

圖三為各樣品之 XPS 分析結果，其中銀圖譜顯示銀改質二氧化鈦之 Ag3d_{5/2} 與 Ag3d_{3/2} 訊號位於 367.8 與 373.8 eV，意指銀係以 Ag₂O 之形態沉積於二氧化鈦表面[4]；相較之下，銀碳共改質二氧化鈦之銀圖譜產生藍位移，此應為摻雜於二氧化鈦表面之銀與碳產生互作用力所致，或是兩者於共改質過程中反應生成 Ag₂CO₃ 之形式而共存於二氧化鈦表面，根據 XPS handbook 查證，相較於 Ag₂O(367.4-368.0 eV)，Ag₂CO₃ (367.3-367.7 eV) 的電子束縛能較低，故藉此佐證上述推論的合理性[5]。

碳改質二氧化鈦的碳圖譜分峰結果顯示，284.5 eV 為 C-C 與 C=C 鍵結，此亦為 XPS 儀器之污染源；286.6 eV 為 C-O 鍵結；288.6 eV 為 C=O 鍵結；相較之下，於碳改質過程中添加硝酸(CT200-15(HNO₃))，其樣品之碳圖譜經分峰後，除具有上述三個子峰外，亦多出 290.7 eV 之訊號(O-C=O)，顯示硝酸的添加下有助於碳前驅物的碳化作用。然而，比較各樣品之碳圖譜顯示，ST-01 與 AT200-2.5 皆有明顯訊號，此應歸因於 XPS 儀器污染源所致，進一步比較可得知，CAT200-15,2.5 之 C=O

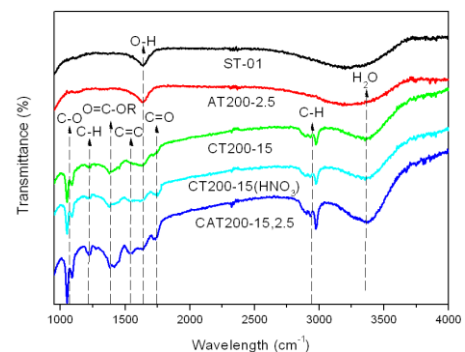
鍵結訊號明顯較 CT200-15(HNO₃) 強，顯示銀離子的摻雜下亦有助於碳前驅物的碳化作用。



圖四、XPS 圖譜分析

圖四為 ATR-FTIR 分析結果，由於 ST-01 與 AT200-2.5 表面並無碳物質的摻雜，故其 FTIR 圖譜中僅有氫氧官能基與吸附水之訊號。過去文獻指出[5]，銀改質可有效提高二氧化鈦表面氫氧官能基的含量，使其轉變為具較親水的性質。然而，圖中並無觀察到此趨勢，銀改質後甚至使二氧化鈦表面氫氧官能基的減少，此係在於其改質過程中有經過鍛燒之熱處理，使得二氧化鈦表面氫氧官能基的熱裂解，或是硝酸經鍛燒後所形成之氯化物的摻雜下會不利於氫氧官能基的形成，故 AT200-2.5 的氫氧官能基與吸附水之訊號皆較小。

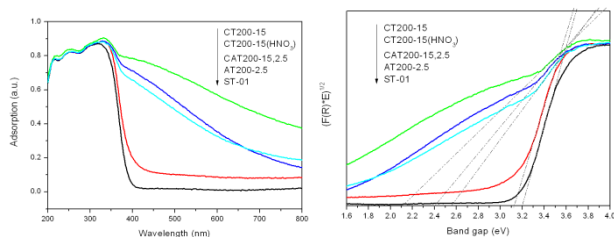
相較於 CT200-15，CT200-15(HNO₃) 有較明顯的 C=O 鍵結(1740 cm⁻¹)，再一次證實硝酸的添加有助於碳前驅物的碳化作用；此外，CAT200-15,2.5 表面更含有較多的 C-O、C=O 與 O=C-OR 等碳酸鹽類官能基，顯示銀離子的添加下亦有助於碳前驅物於改質過程中的碳化作用，使其有效轉化生成具 C-O、C=O 與 O=C-OR 等官能基之結構。



圖四、ATR-FTIR 圖譜分析

圖五為各樣品之光吸收圖譜，以及藉由 Kubelkba-Munk 理論推算其能隙值，如表一所示。ST-01 由於能隙過高，導致其僅能吸收紫外光，並無可見光吸收能力。藉由銀改質(AT200-2.5)雖可些為提升二氧化鈦之可見光吸收度，但其能隙仍偏高，顯示銀離子與硝酸經鍛燒所形成之氮化物皆無良好的可見光吸收能力。然而，藉由碳摻雜(CT200-15)可大幅提升二氧化鈦之可見光吸收能力，使其能隙有大幅的縮減，此係為碳敏化效應所致[6]。

以銀-碳共改質二氧化鈦(CAT200-15,2.5)而言，其光吸收度與能隙值介於銀改質與碳改質二氧化鈦之間。換言之，對於銀改質二氧化鈦而言，藉由額外的碳摻雜下可有效提升其可見光吸收能力；對於碳改質二氧化鈦而言，在額外的銀改質下則導致其可見光吸收能力有些微的下滑。然而，TGA 分析中指出(表一)，銀-碳共改質二氧化鈦表面應具有較多碳摻雜量，但其可見光吸收能力卻無有效提升，可能在於 CAT200-15,2.5 之碳前驅物的碳化作用較佳，使其表面有較多 C-O、C=O 等非可見光吸收來源之碳酸鹽類官能基(ATR-FTIR)，導致其所能生成具可見光吸收能力的碳結構比例較少，進而不利於可見光吸收能力的提升。然而，CT200-15(HNO₃)之能隙亦有明顯的增大，此亦為硝酸有助於碳前驅物的碳化作用，但卻不利於具可見光吸收能力之碳結構的生成所致，並且亦證實硝酸的添加並非帶來氮摻雜之效應，可見光吸收來源主要仍為碳敏化效應。

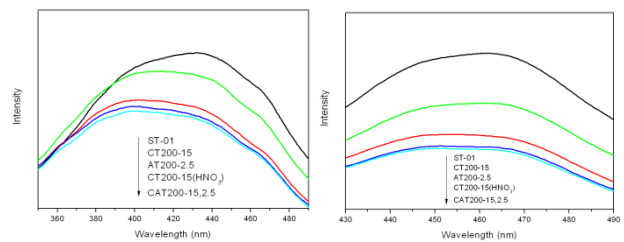


圖五、UV-vis 圖譜分析

ST-01 為 100 % anatase 的晶相結構，本身並無良好電子與電洞的分離機制，故兩者的再結合率較高。藉由碳摻雜於二氧化鈦表面，雖可有效提升其可見光吸收能力與縮減能隙(UV-vis)，雖其 PL 訊號有些微的減弱，但整體而言其電子與電洞的再結合率仍過高。然而，藉由銀改質之方式，雖無法有效提升二氧化鈦的可見光吸收能力，但由於蕭特基能障之效應，使銀成為一電子捕捉點，可有效抑制電子與電洞的再結合，故其 PL 訊號明顯減弱。

以銀-碳共改質二氧化鈦而言(CAT200-15,2.5)，在

本系列中其 PL 訊號為最小，顯示其具有最佳抑制電子與電洞再結合的能力，顯示銀與碳兩者之共伴效應可進一步提升銀改質二氧化鈦之電子與電洞的分離率，其共伴效應係在於銀本身即為電子捕捉點，並且硝酸銀可有助於碳前驅物的碳化作用，推估其碳結構亦有不錯抑制電子與電洞再結合的能力，使得兩者的共存下可大幅提升其電子與電洞的分離率。



圖六、PL 光譜分析

3-2 光催化活性測試

(A) 甲基橙之光降解反應

由於 ST-01 能隙過高使其並無可見光吸收能力(UV-vis)，並且本身晶格結構並無良好的電子與電洞的分離機制(PL)，導致其雖有不錯的紫外光活性，但在可見光下無法展現良好的活性。

藉由銀改質，可有效提升二氧化鈦之電子與電洞的分離率，使其參與反應的活性物質增多，故可有效提升其紫外光的活性；然而，銀改質並無法有效縮減二氧化鈦之能隙，使其並無法有效受可見光激發，因此其於可見光下亦無法展現良好的活性。

藉由碳物質的摻雜下，可有效縮減二氧化鈦之能隙，大幅提升其可見光吸收能力，雖無法有效提升電子與電洞的分離率，但仍可使其於可見光的激發下可展現不錯的活性；然而，由於碳物質易造成甲基橙溶液濁度的提升，進而影響碳改質二氧化鈦的光吸收效能[7]，使其於紫外光激發下反而會導致活性的下降。

然而，在碳改質中添加硝酸(CT200-15(HNO₃))，極有助於其光催化活性的提升，主因係在於硝酸有助於碳前驅物的碳化作用，使其表面有較多的碳酸鹽類官能基，故有利於甲基橙的降解反應。

藉由銀與碳的共同改質下，二氧化鈦之紫外光與可見光活性皆明顯提升，其活性約為 ST-01 的 2 倍與 80 倍、AT200-2.5 的 1.4 倍與 27 倍以及 CT200-15 的 3.5 倍與 5 倍，並且相較於銀改質與碳改質二氧化鈦而言，銀-碳共改質二氧化鈦除了紫外光與可見光的活性皆有

明顯提升外，亦解決兩者皆僅能於其中一種光源下才可展現活性的困境，此係在於銀與碳的共同改質下，除了可有效提升二氧化鈦的可見光吸收能力，亦可具有良好電子與電洞的分離機制，使其參與降解反應之活性物質有大幅的增加；此外，硝酸銀的添加下可有助於碳前驅物的碳化作用，使其表面含有較多碳酸鹽類的官能基(C-O、C=O 與 O=C-OR)，此官能基亦有助於甲基橙的降解反應[8]，因此銀-碳共改質二氧化鈦之紫外光與可見光活性皆有大幅的提升。

綜合上述結果可知，銀改質雖可提升二氧化鈦電子與電洞的分離率，但其可見光吸收能力並無明顯提升；而碳摻雜雖可提升二氧化鈦之可見光吸收能力，但卻易導致溶液濁度的上升而影響其紫外光活性，並且亦無法有效分離電子與電洞。然而，藉由銀與碳的共同改質可結合兩者所帶給二氧化鈦之效應，並解決單一改質下無法有效提升二氧化鈦之物性，係為銀扮演電子捕捉者[9]，碳摻雜帶來碳敏化效應。因此，銀與碳所帶來之共伴效應，可有效提升二氧化鈦之物性與化性。

表二、各樣品之光降解甲基橙活性測試結果

樣品	$k_{UV}(\text{min}^{-1})$	$k_{Vis}(\text{min}^{-1})$
ST-01	0.0117	0.0001
CT200-15	0.0059	0.0016
AT200-2.5	0.0144	0.0003
CAT200-15,2.5	0.0205	0.0080
CT200-15(HNO ₃)	0.0150	0.0066

(B) 氮氧化物之氧化反應

在紫外光下，synergistic effect series 中各樣品皆有高的 NO 轉化率，使其活性的差異取決於 NO₂ 選擇率與 NO_x 去除率。ST-01 本身即具有良好的紫外光活性，使其有不錯的 NO 轉化率，但由於氧化能力仍較差，使其 NO₂ 選擇率較高，進而導致 NO_x 去除率的下降。藉由銀改質下(AT200-2.5)，由於銀可有效分離光激發電子與電洞，使參與反應的活性物質有些微的增多，在相近的 NO 轉化率下其 NO₂ 選擇率較低，故活性有些微的提升。藉由碳摻雜下(CT200-15 與 CT200-15(HNO₃))，由於碳具有良好的氮氧化物親和性，使其於相近的 NO 轉化率下可大幅降低 NO₂ 選擇率，故活性有明顯得提升。然而，藉由銀-碳共改質下(CAT200-15,2.5)，相對於碳改質二氧化鈦其活性有稍微降低，係在於銀離子於高能的紫外光照射下會還原為原子態，此時樣品表面轉

變為暗紫色而使碳層被覆蓋，導致其氮氧化物親和性的下降，故導致其 NO 轉化率與 NO_x 去除率的下降以及 NO₂ 選擇率的提高，但由於銀-碳共改質二氧化鈦仍有較好的抑制電子與電洞的再結合率，使其氣相反應活性仍較 ST-01 與 AT200-2.5 還好。

在可見光下，ST-01 與 AT200-2.5 並無法有效被激發生成活性物質，使其氧化能力較差，故其 NO 轉化率與 NO_x 去除率偏低以及 NO₂ 選擇率偏高，並且相較之下 AT200-2.5 具有較高的 NO₂ 選擇率，推估係在於其表面之氮化物除不具有氮氧化物親和性外，亦會與氮氧化物競爭吸附於表面，故提高反應中 NO₂ 的生成率。藉由碳改質下可有效提升其反應活性，原因除了在於 CT200-15 與 CT200-15(HNO₃) 可有效受可見光激發以及其表面具有良好的氮氧化物親和性之外，碳物質於氣相反應中不易造成光遮蔽效應。然而，藉由銀-碳共改質下，可進一步提升碳改質二氧化鈦之氣相反應活性，此係在於其有較好的光激發電子與電洞的分離機制，並且在可見光照射下不易造成碳層覆蓋之效應，故可提升其反應活性。

綜合上述結果，於氣相反應中，碳物質具良好的氮氧化物親和性，並且亦不會造成光遮蔽效應等僅會發生於液相反應中的問題，使得銀-碳共改質二氧化鈦雖可有效提升二氧化鈦與銀改質二氧化鈦之氣相反應活性，但整體而言則略低於碳改質二氧化鈦。然而，若是綜合氣相與液相之反應結果，銀-碳共改質二氧化鈦於各反應條件下皆展現良好的活性，顯示其可應用的範圍較廣泛，證實藉由銀與碳的共同改質下可有效提升二氧化鈦之物性、化性以及應用範圍。

表三、各樣品於紫外光下之光降解氮氧化物分析結果

樣品	NO 轉化率(%)	NO ₂ 選擇率(%)	NO _x 去除率(%)
ST-01	75.0	25.3	56.0
CT200-15	74.0	5.4	70.0
AT200-2.5	70.0	17.1	58.0
CAT200-15,2.5	65.0	7.7	60.0
CT200-15(HNO ₃)	72.0	4.2	69.0

表四、各樣品於可見光下之光降解氮氧化物分析結果

樣品	NO 轉化率 (%)	NO ₂ 選擇率 (%)	NO _x 去除率 (%)
ST-01	22.0	36.4	14.0
CT200-15	66.0	10.6	59.0
AT200-2.5	25.0	68.0	8.0
CAT200-15,2.5	73.0	15.1	62.0
CT200-15(HNO ₃)	67.0	14.9	53.0

四、結論

一般商業用的二氧化鈦(ST-01)，雖有不錯的紫外光活性，但受限於其能隙過高(3.2 eV)以及本身無良好電子與電洞的分離機制(100 % anatase 相)，使其並無明顯的可見光活性。

藉由碳改質，雖可有效縮減 ST-01 之能隙，但並無法有效抑制電子與電洞的再結合。整體而言，ST-01 的光催化活性有些微的提升，但在紫外光下的液相反應中，由於光遮蔽效應與活性點覆蓋的影響下，活性反而下降。

藉由銀改質，由於蕭特基能障的效應，加上 anatase 結構本身有良好的電子傳遞性質，有助於 ST-01 光激發電子與電洞的分離，但並無法有效縮減其能隙，故使其僅有助於 ST-01 之紫外光活性的提升，可見光下仍無法展現活性。

銀離子的摻雜下，有助於碳前驅物於鍛燒過程中的碳化作用，使樣品表面有較多 C-O、C=O 與 O=C-OR 等碳酸鹽類的官能基，並且由於蕭特基能障的效應，銀扮演電子捕捉者，幫助光激發電子與電洞的分離，使其可有效提升銀-碳共改質二氧化鈦之液相反應活性與可見光下的氣相反應活性，但卻不利於提升其於紫外光下的氣相反應活性，係在於銀離子於紫外光下的還原作用所導致的碳層與活性點遮蔽效應所致。

硝酸離子的添加下，亦有助於碳前驅物於鍛燒過程中的碳化作用，相較於碳改質二氧化鈦，其表面有較多的 C=O 鍵結，雖然導致其能隙的增大，但其表面有較多的活性點，故可有效提升其光催化活性。此外，藉由碳改質過程中添加氨水作為氮源的對照下，證實硝酸離子對銀碳共改質二氧化鈦之影響並非氮摻雜的效應，主要為提高碳前驅物的碳化作用。

藉由銀與碳的共同改質下，結合兩者之效應，有效提升 ST-01 與單一改質二氧化鈦之物性與化性，使其於

紫外光與可見光下均能展現良好的活性。以可見光活性而言，銀碳共改質二氧化鈦之活性約為 ST-01 的 80 倍、銀改質二氧化鈦的 27 倍以及碳改質二氧化鈦的 5 倍。

參考文獻

- [1] 高濂等，奈米光觸媒，五南圖書出版公司，2004
- [2] Y. Huang, et al., "Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO_x." Langmuir, vol. 24, pp. 3510-3516, 2008
- [3] G. L. Chiarello, et al., "Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂." Journal of Catalysis, vol. 273, pp. 182-190, 2010
- [4] B. Xin, et al., "Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂." Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, pp. 2805-2809, 2005
- [5] M. John F, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
- [6] Q. Xiao, et al., "Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO₂ nanocrystalline: Effect of calcination temperature." Chemical Engineering Journal, vol. 148, pp. 248-253, 2009
- [7] 郭建宏，碳改質二氧化鈦及其可見光應答光催化活性之研究，國立台灣科技大學化學工程系碩士班研究論文，2010
- [8] Y. H. Tseng, et al., "Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂." Catalysis Today, vol. 174, pp. 114-120, 2011
- [9] Q. Sun, et al., "Evaluating Intrinsic Photocatalytic Activities of Anatase and Rutile TiO₂ for Organic Degradation in Water." Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, pp. 18911-18918, 2010