

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

具金屬螯合功能之表面修飾奈米無機材料的製備與特性分析
Preparation and Characterizations of Surface Modified Nano-Inorganic
Material used for Metal Ions Sorption

計畫編號：992001INER018

受委託機關(構)：行政院原子能委員會核能研究所

計畫主持人：楊文都

核研所聯絡人員：林國明

聯絡電話：07-3814526 分機 5009

E-mail address：ywd@cc.kuas.edu.tw

報告日期：99.12.15

目錄

目錄	1
中文摘要	3
英文摘要	4
壹、計畫緣起與目的	5
一、研究動機與目的	5
貳、研究方法與過程	7
一、實驗藥品	7
(一)鈉鈦酸鹽粉末製備所用藥品	7
(二)金屬吸附實驗所用藥品	8
二、分析儀器	9
(一)熱重及熱差分析儀	9
(二)傅立葉轉換紅外線光譜儀	9
(三)X-光繞射分析儀	9
(四)能量分散分析儀	9
(五)BET 比表面積分析儀	10
三、實驗程序	10
(一)以化學沉澱法合成鈉鈦酸鹽粉末之程序	10
(二)過氧化氫(Hydrogen Peroxide)修飾鈉鈦酸鹽粉末 製備程序	11
(三)實驗設計	11
(四)吸附系統	13
參、主要發現與結論	14
一、傅立葉轉換紅外線光譜儀分析	14
二、熱重量分析儀	15

三、X-光繞射分析	17
四、比表面積分析與孔徑分析	18
五、場發射掃描式電子顯微鏡	21
六、能量分散分析儀	25
七、感應式耦合電漿原子發射光譜分析	26
八、結論	30
肆、參考文獻	32

中文摘要

本計畫應用化學沉澱法合成單鈉鈦酸鹽(monosodium titanate, MST)，並以過氧化氫修飾 MST 吸附材料，以達到能有效處理酸性液中含鈷系元素(如鈷等)廢水，並探討奈米 MST 材料之 H_2O_2 含量對吸附能力的影響。

另以實驗統計分析技術，探討熱水解法製備 H_2O_2 修飾 MST 材料之製程變數，如，熱水解反應溫度、溶液 pH 值、真空/室溫下乾燥、 H_2O_2 /MST 莫耳比和莫耳比 Na/Ti 等，對生成 MST 結晶性及分散性的影響，並求得最佳的製備條件。再以 FTIR、XRD、BET、TGA、SEM 和 ICP 等，了解 H_2O_2 修飾 MST 吸附材料的化學反應合成機構，以研究製程對顯微結構和吸附效率的影響。奈米 H_2O_2 -MST 材料，對鈷系元素(如鈷、鈷、鎢、釷、釷、釷、釷、鋇及釷)具有較大之吸附能力，在 pH=7 下所製備之 H_2O_2 -MST 粉末具有很高的鈷系金屬離子交換容量，使用 0.05g 的 H_2O_2 -MST 吸附 $50mgL^{-1}$ 之鈷系金屬，離子交換容量高達 $170.22mg/g$ 。

關鍵詞：化學沉澱法、MST、吸附劑、 H_2O_2 、放射性廢料。

Abstract

This proposal applied titanium isopropoxide and sodium hydroxide as raw materials, to produce monosodium titanate (MST), by a deposition method. Furthermore, hydrogen peroxide (H_2O_2) was utilized as a mineralizer to modify the as-prepared MST in order to obtain materials with more finely dispersed. The sorption capabilities (e.g., kinetics, selectivity, capacity) of the MST sorbent material currently being used to treat actinide ions, such as Nd^{3+} , in acidic solutions found significantly improved when treated with hydrogen peroxide.

We utilized the experimental statistical method by Design Expert software to deal with the preparatory conditions of the thermal hydrolysis technique. The pyrolysis temperature, pH-value, drying, molar ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MST}$ and molar ratio of Na/Ti were studied their effects on the MST properties, and the optimal preparatory conditions were obtained. However, the H_2O_2 -modified MST material was characterized by FTIR, XRD, BET, TGA/DTA, SEM, and ICP, and those mechanisms for the evolution of MST in the process will be proposed and discussed in the context of the microstructures and sorption capabilities. The nanometric-sized peroxide-modified MST sorbent materials have significantly improved sorption capabilities for lanthanide ions, such as Ce^{2+} , Co^{2+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Sr^{2+} , Y^{3+} . The initial concentration of lanthanide ions at 50mgL^{-1} for 0.05g of peroxide-modified MST. The research is exhibited the best performance, in neutral solution. The maximum loading for lanthanide ions was determined to be $>170.22\text{mg g}^{-1}$ for peroxide-modified MST.

Key words: monosodium titanate, deposition method, monosodium titanate, actinide.

壹、計畫緣起與目的

由於核工業之生產會伴隨著大量的高放射性廢棄物，為一種極強的環境污染物。以美國為例，核廢棄物大部分存放具有較高的鹼度、高離子強度的環境下，如 Savannah River National Laboratory 和 Hanford sites 等實驗室。處理高放射性核廢料需要高效率的放射化學分離流程，具高成本。利用離子交換材料，可分離出陽離子，如銫與銨之分離。

因放射性物質的毒性及其輻射對人體有傷害作用，近年來有許多學者致力於研究以無機材料吸附放射性廢料之探討與應用，其中因單鈉鈦酸鹽(monosodium titanate, MST)是一種無機、長纖維和結晶相不佳的吸附材料，在強鹼性、高含量鈉的溶液中，對 Sr 及放射性同位素的吸收具有高度選擇性。塞凡納國家實驗室(Savannah River National Laboratory, SRS)在高濃度的廢水溶液中，使用 MST 泥漿移除 ^{90}Sr 和放射性核素，具良好之功效[1]。

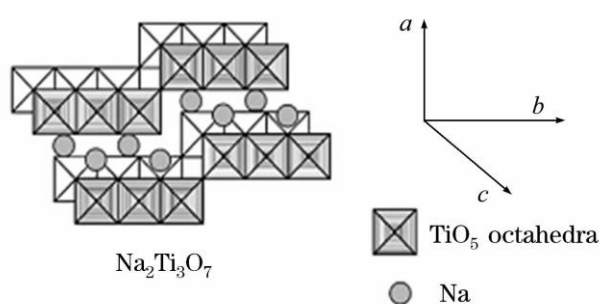
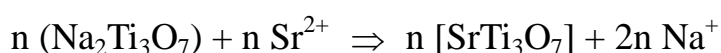
目前 MST 的製備方法主要是以熱水解法，合成乾式粉體及濕式泥漿。因核廢水處理程序有多項步驟，故將合成之 MST 粉體以去除放射性金屬污染物為目的，目前，對於低濃度核廢物廣泛採用分離技術主要有：離子交換法[2]、固相萃取-高效液相色譜法[3]和電化學沉積法[4]等。

一、 研究動機與目的

由於金屬氧化物廣泛分布於自然界，因為它們對許多有機和無機離子有很高的離子交換能力，所以在自然環境中起著非常重要的作用。故本研究採用金屬氧化物無機吸附材料處理含重金屬廢水的效果和研究進展。由於重金屬元素及放射性同位素的廢水清理和處置是非

常昂貴的程序，期以合成鈉鈦酸鹽吸附劑以改善其吸附能力，可以大幅降低這些費用。其中因單鈉鈦酸鹽(Monosodium titanate, MST)是一種很好的無機吸附材料，對於重金屬元素及放射性同位素有優越的吸附特性及高度選擇性，故將 MST 作為吸附材料之選擇。

鈦酸鹽是一種細小纖維狀奈米高性能材料，屬單斜晶系[5]，主要包括二氧化鈦、鈦酸鉀晶鬚及鈦酸鈉晶鬚等。鈦酸鈉晶鬚的化學式為 $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3$ 或 6)， $n=3$ 或 4 的鈦酸鹽中， $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ 層被鹼金屬離子(Na^+ , K^+)結合在一起，為層狀結構，其中三鈦酸鈉($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)晶鬚結構，如圖一所示[6]。據此我們推測三鈦酸鈉晶鬚吸附重金屬的可能機制： Na 離子佔據層間，層面與晶體軸向平行，重金屬離子與其中的 Na 離子進行交換，當重金屬離子進入結構中，可形成穩定的三鈦酸重金屬鹽，對這些三鈦酸重金屬鹽進行處理，即可以得到去除重金屬離子的目的。因為 Na 離子的個數多，三鈦酸鈉晶鬚具有非常強的陽離子交換和吸附性能，尤其是對重金屬離子的交換和吸附，性能獨特。三鈦酸鈉晶鬚用於 Sr 的分離，可能的吸附機制如下：



圖一、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的結構示意圖[6]。

貳、研究方法與過程

本研究以化學沉澱技術製備無機材料鈉鈦酸鹽作為吸附劑，並以過氧化氫修飾鈉鈦酸鹽吸附劑之材料性質，以使其能應用於不同環境中重金屬離子之吸附，主要方法是改變鈉鈦酸鹽粉體的表面形態，形成具有多孔洞、長渠道及表面吸附過氧化物陰離子，故提供更多可吸附之活性位置[7]，因而提升比表面積及表面陰電荷，增加吸附之能力。此外，亦研究經修飾後之鈉鈦酸鹽吸附材料在酸性條件下對重金屬離子的吸附能力之探討。

一、實驗藥品

(一)鈉鈦酸鹽粉末製備所用藥品

1. 異丙氧基鈦 (Titanium(IV) Isopropoxide) :
分子式: $\text{Ti} [\text{O}-i(\text{C}_3\text{H}_7)_4]$ ，分子量為 284.26 g/mole，純度為 98%，Fluka，GR 級。
2. 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide) :
分子式：NaOH，分子量為 40 g/mole，純度 $\geq 96\%$ ，SHOWA。
3. 硝酸 (Nitric Acid) :
分子式 HNO_3 ，分子量 63.01 g/mole，純度 65%，日本昭和化學株式會社。
4. 亞硝酸鈉 (Sodium Nitrite) :
分子式 NaNO_2 ，分子量 69.00 g/mole，純度 98.5%，SHOWA。
5. 過氧化氫(Hydrogen Peroxide) :
分子式： H_2O_2 ，分子量：34.01 g/mole，純度：35%，HSE PURE CHEMICALS。

(二)金屬吸附實驗所用藥品

1. 硝酸鋇 (Strontium Nitrate) :
分子式 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 分子量 211.62 g/mole , Merk , 99%
2. 硝酸鈷 (Cobalt Nitrate) :
分子式 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 290.93 g/mole ,
Merk , 99%
3. 硝酸釹 (Neodymium Nitrate) :
分子式 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 438.24 g/mole ,
Merk , 99%
4. 硝酸釷 (Samarium Nitrate) :
分子式 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 444.36 g/mole ,
Merk , 99%
5. 硝酸銫 (Cesium Nitrate) :
分子式 CsNO_3 , 分子量 194.91 g/mole , Merk , 99%
6. 硝酸釱 (Gadolinium Nitrate) :
分子式 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 451.25 g/mole ,
Merk , 99%
7. 硝酸釷 (Yttrium Nitrate) :
分子式 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 382.91 g/mole ,
Merk , 99%
8. 硝酸釧 (Lanthanum Nitrate) :
分子式 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分子量 432.91 g/mole ,
Merk , 99%
9. 超純水 :
分子式 H_2O , 分子量 18 g/mole , 純度 $\geq 98\%$

二、 分析儀器

**(一) 熱重及熱差分析儀 (Thermogravimetric analysis/Differential thermal analysis, TGA/DTA) 廠牌及型號：
TA；SDT-Q600**

以熱重及熱差分析儀測量前驅物粉末，隨著溫度上升觀察其重量與粉末煅燒過程中吸放熱的情形，秤取前驅物約 10~15 mg，放入白金盤中。再置於加熱盤中以 10 °C/min 的加熱速率升溫至 800 °C。

(二) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared, FTIR) 廠牌及型號：Perkin Elmer；Specterum one

以傅立葉轉換紅外線光譜儀分析鑑定前導物質中所含之官能基。以瑪瑙研鉢研磨 KBr 與鈉鈦酸鹽粉末使之均勻混合後，利用油壓機於 5-8 ton/cm² 條件下壓成 0.1 ~ 0.4 mm 之薄膜，以進行分析。

**(三) X-光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer) 廠牌及型號：
PANalytical；X Pert PRO**

用 X-光繞射儀 (XRD, PANalytical；X Pert PRO)，以銅靶對鈉鈦酸鹽試樣做 X-光繞射分析，由繞射圖探討相變化行為。並配合 JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standard) 軟體做各種相組成之鑑定。荷蘭 PANalytical；X Pert PRO - X-ray Diffractometer。

**(四) 能量分散分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)
廠牌及型號：Philips；XL-40**

元素分析原理乃利用收集訊號中的 X-Ray 射線，個別表面的元素具有本身特性射線，因而可判斷表面的元素組成。

(五) BET 比表面積分析儀(Brunauer-Emmett-Teller Specific Surface Area Analyzer, BET) 廠牌及型號：Micromeritics；ASAP2101

測量煅燒後的樣品，在 77 K 的氮氣等溫吸附/脫附曲線。待測的試片先經過 10^{-3} torr 除水預處理 12 小時，再進行分析。以 BET 公式求得比表面積。

三、 實驗程序

本實驗主要分為兩部份：

(一)以化學沉澱法合成鈉鈦酸鹽粉末之程序

1. 本研究使用硝酸(HNO_3)、亞硝酸鈉(NaNO_2)、異丙氧基鈦($\text{Ti}[\text{O}-i(\text{C}_3\text{H}_7)_4]$)與氫氧化鈉(NaOH)做為配置鈉鈦酸鹽的前驅物。
2. 首先稱取0.6克的亞硝酸鈉溶解於配置濃度為1 M 體積為100 mL 的硝酸溶液中，加入磁石，利用封口膜將杯口封好，由於硝酸在水裡放出熱，置放於磁石攪拌器上予以攪拌至溶液回到常溫。
3. 另吸取異丙氧基鈦2mL緩慢的加入酸性溶液中攪拌30分鐘並給予加熱，並添加氫氧化鈉後置入迴流冷凝管中，控制在不同反應溫度、不同反應 $\text{pH}_{(\text{NaOH})}$ 下進行1小時沉澱反應。
4. 研究鈉鈦酸鹽粉末之重金屬陽離子吸附能力、表面性質及微結構之性質探討。

(二)過氧化氫(Hydrogen Peroxide)修飾鈉鈦酸鹽粉末製備程序

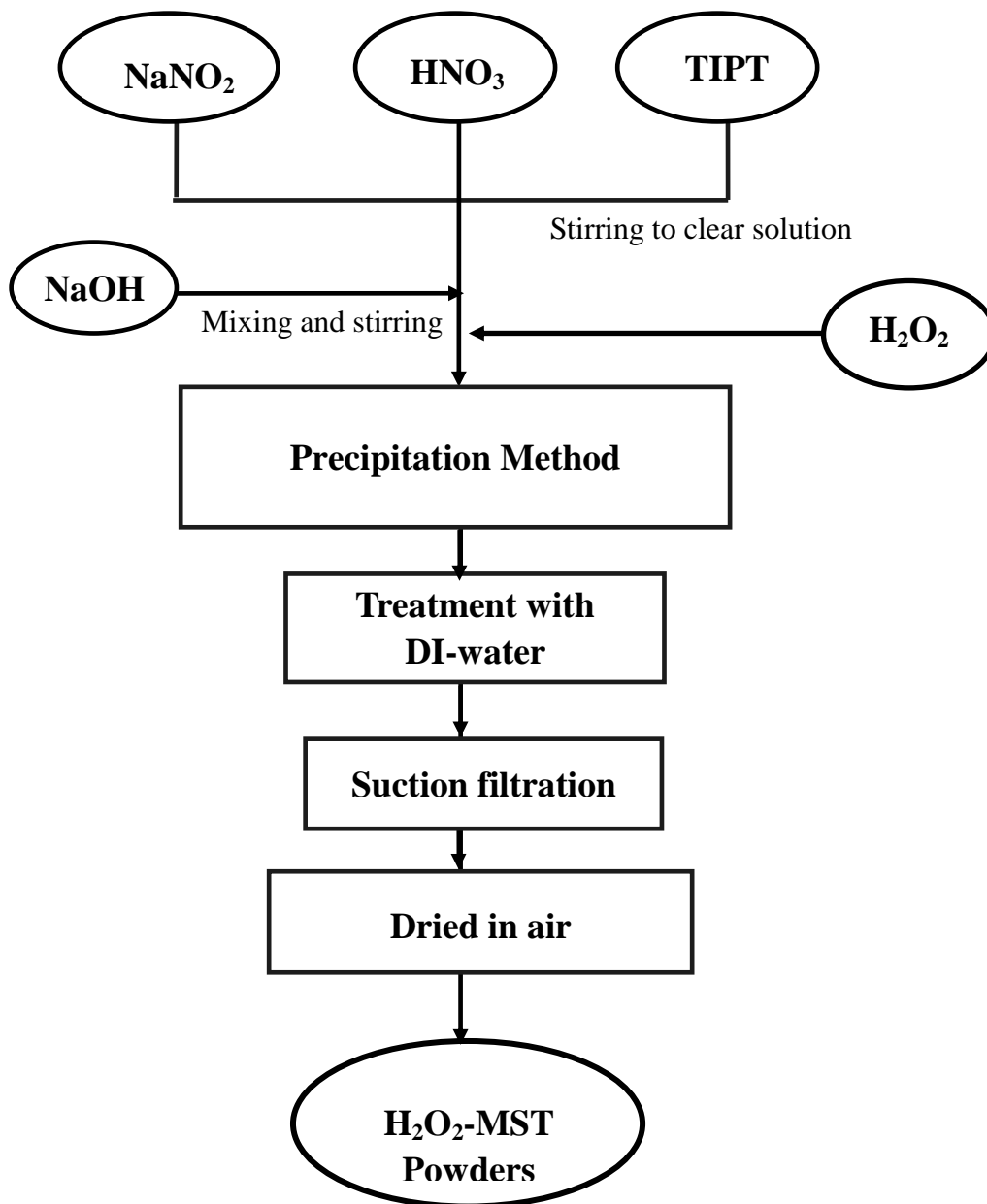
1. 1小時沉澱反應完成後，加入4 mL (35 %) H_2O_2 攪拌2小時進行

表面修飾，本實驗使用過氧化氫作為礦化劑以提高鈉鈦酸鹽之吸附能力，修飾鈉鈦酸鹽沉澱的速率和機制，以獲得長而有序的材料，並有較大吸附能力或使材料能更細緻且分散。故將製得之MST的鈉鈦酸鹽沉澱物進行過氧化氫(hydrogen peroxide)之表面修飾。

2. 表面修飾完成待冷卻後，用DI-water清洗數次去除未反應完成之過氧化物及副產物使pH值約為7。
3. 最後再以不同乾燥方式下進行乾燥、研磨而製備出H₂O₂-MST粉末。系統流程如圖二所示。
4. 並探討過氧化氫修飾前後之鈉鈦酸鹽粉末表面性質之比較；並在不同pH環境中添加過氧化氫，觀察其不同pH對表面修飾能力及吸附活性之影響。

(三)實驗設計

由化學沉澱技術製備 H₂O₂-MST 粉末之研究中，為了探討下列條件：(1) 反應溫度(2) 反應 pH(3) 乾燥，對 H₂O₂-MST 粉末製備的影響，實驗配置如表一所示。



圖二、化學沉澱技術製備 H₂O₂-MST 粉末之流程圖。

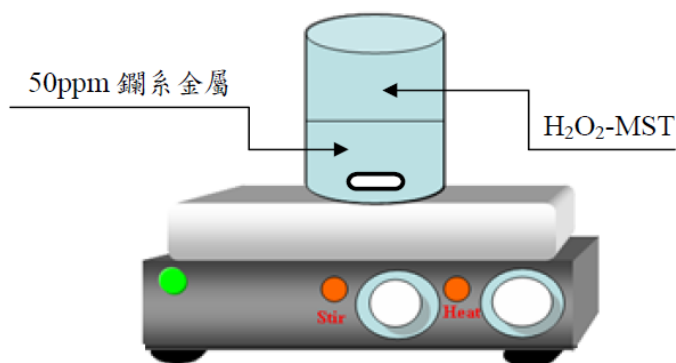
表一、化學沉澱技術製備 H₂O₂-MST 粉末之實驗配置。

sample	Reaction temp. (°C)	pH _(NaOH) (M)	Drying
R1	室溫	8.7	A
R2	60	8.7	A
R3	90	8.7	A
R4	130	8.7	A
C1	60	5.0	A
C2	60	7.0	A
C3	60	8.7	A
C4	60	11-12	A
D1	60	8.7	A
D2	60	8.7	C
D3	60	8.7	V

^A 自然乾燥。 ^C 冷凍乾燥。 ^V 真空 40 °C 乾燥。

(四) 吸附系統

本研究所使用之吸附實驗裝置如圖三 所示，將 H₂O₂-MST 吸附 釩系金屬陽離子。配製 50 ppm 釩系金屬溶液體積為 100 mL 裝於 250 mL 燒杯，並在室溫下使用磁石攪拌進行吸附試驗，探討吸附時間 與吸附效率的關係。

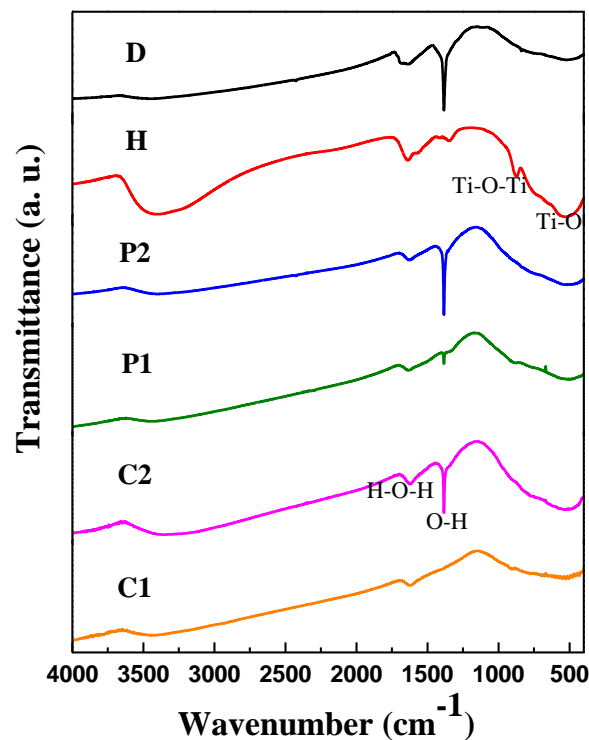


圖三、簡易吸附裝置系統。

參、主要發現與結論

一、 傅立葉轉換紅外光譜儀分析 (FTIR)

不同製程條件下合成之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 吸附材料，如圖四所示。由圖得知在 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 之間出現的吸收帶為羥基的 O-H 伸縮振動(Stretching Vibration)所造成，此為前導物中含有殘留的水分所導致；在 1630 cm^{-1} 附近有一吸收峰，此為 H-O-H 的彎曲振動，而在 950 cm^{-1} 以下為 Ti-O-Ti 網狀結構的 Vibration，這是因鈉鈦酸鹽粉末前驅物經由水洗產生離子置換所形成。在 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收帶，對應著 Ti-O 的鍵結，意味著鈉鈦酸鹽粉末已有些微結晶成相。



圖四、不同製程變數所得 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 之FTIR分析。

表二、FTIR分析圖之製程變數表。

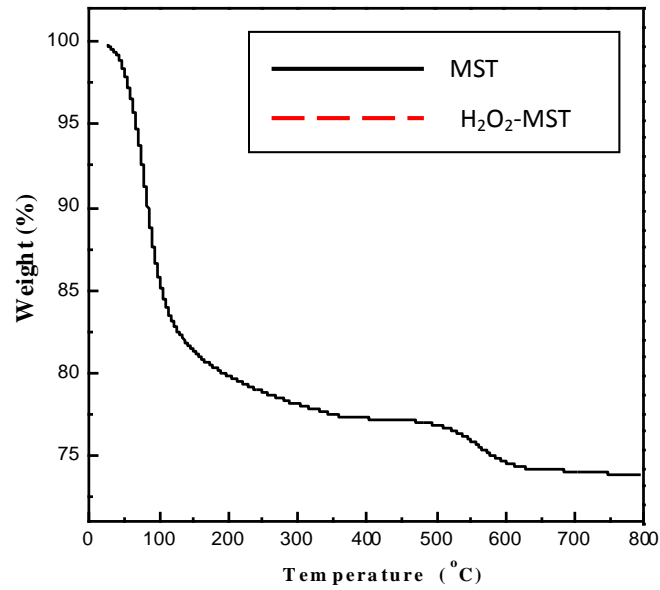
Exp. no.	NaNO ₂ (g)	TIPT (mL)	pH/ (NaOH)	H ₂ O ₂ (mL)	Reaction time (h)	Temp. (°C)	Dry powder	BET
C1	0.6	2	6.98	4	2	60	A	263
C2	0.6	10	8.42	4	2	60	A	264
P1	0.6	10	11.12	4	16	A	A	X
P2	0.6	10	8.56	4	16	A	A	184
H	0.6	10	11.98	14	2	60	V	27
D	0.6	20	8.49	8	2	60	V	137

^Aambient condition, ^Vvac dried at 40 °C.

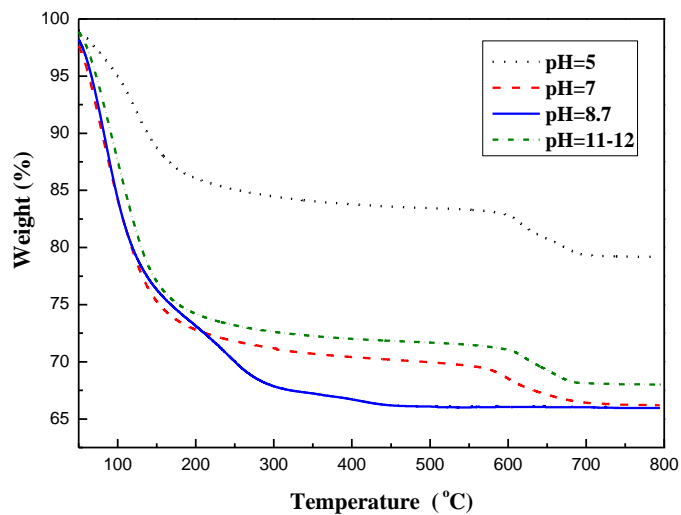
二、 熱重量分析儀 (TGA)

利用 TGA 解析前導物之相轉換的情形與熱重損失的情況。熱重分析圖譜為加熱過程中溶劑的揮發及有機物的分解所造成的重量損失對溫度的關係。熱差分析中的吸、放熱變化主要來源為溶解、汽化、相變化、昇華、脫水、分解和燃燒等過程。由化學沉澱法於不同製程條件所製得之鈉鈦酸鹽前驅物，在空氣氣氛下以每分鐘升溫速率 10 °C，所得之 TGA 熱分析圖譜。由圖五顯示出，有無添加過氧化氫之鈉鈦酸鹽在圖中示出，室溫至 400 °C 有一大重量損失，損失率約為 22-24 % 重量，這是物理吸附的水和存在於孔洞內的水被排除，而當溫度高於 400 °C 後熱重損失趨於平緩，而在 < 600 °C 時有少量的部分損失，其研判是因過氧化氫在反應時產生的副產物為 H₂O₂、O₂²⁻、HO₂⁻ 的損失物，經過氧化氫修飾過之鈉鈦酸鹽粉末與無修飾之鈉鈦酸鹽粉末相較之下也有較高熱重損失，其原因為高

含量之過氧陰離子被去除所導致。圖六顯示出，不同 pH 條件下合成之 H_2O_2 -MST 粉末其熱重損失也有所不同，其在 $< 600^\circ\text{C}$ 副產物為 H_2O_2 、 O_2^{2-} 、 HO_2^- 的熱重損失率由高至低為 $\text{pH}=5 > \text{pH}=11-12 > \text{pH}=7$ ，而 $\text{pH}=8.7$ 在 600°C 無過氧化物之損失。



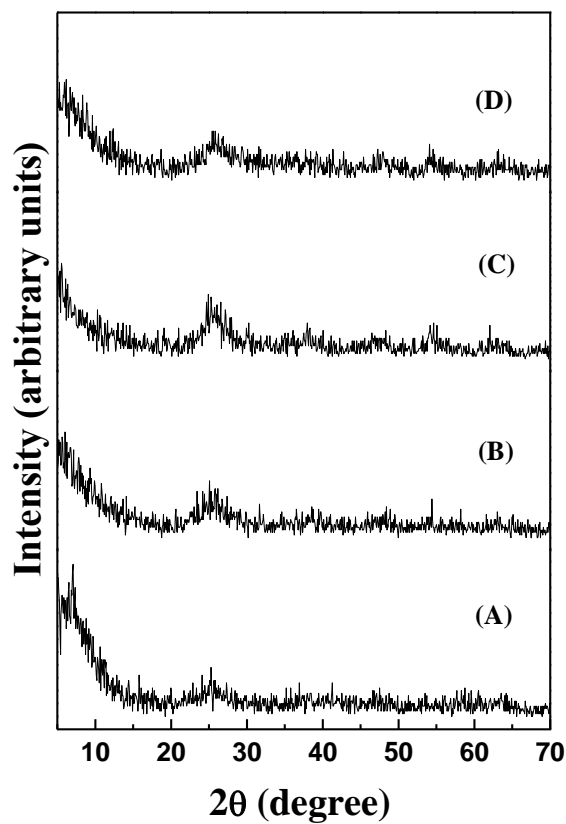
圖五、有無添加過氧化氫所得 H_2O_2 -MST 之 TGA 分析。



圖六、不同 pH 條件下所得 H_2O_2 -MST 之 TGA 分析。

三、 X-光繞射儀分析 (XRD)

不同反應溫度所得 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末之 XRD 分析，如圖七所示。由 XRD 分析得知顯示出其在 $2\theta=25.3^\circ$ 有些微波峰產生，其與 FTIR 圖對照後，發現可能為 Ti-O 之二氧化鈦之銳鈦礦型結構，但由 XRD 圖示出，主要還是以 amorphous 相存在。

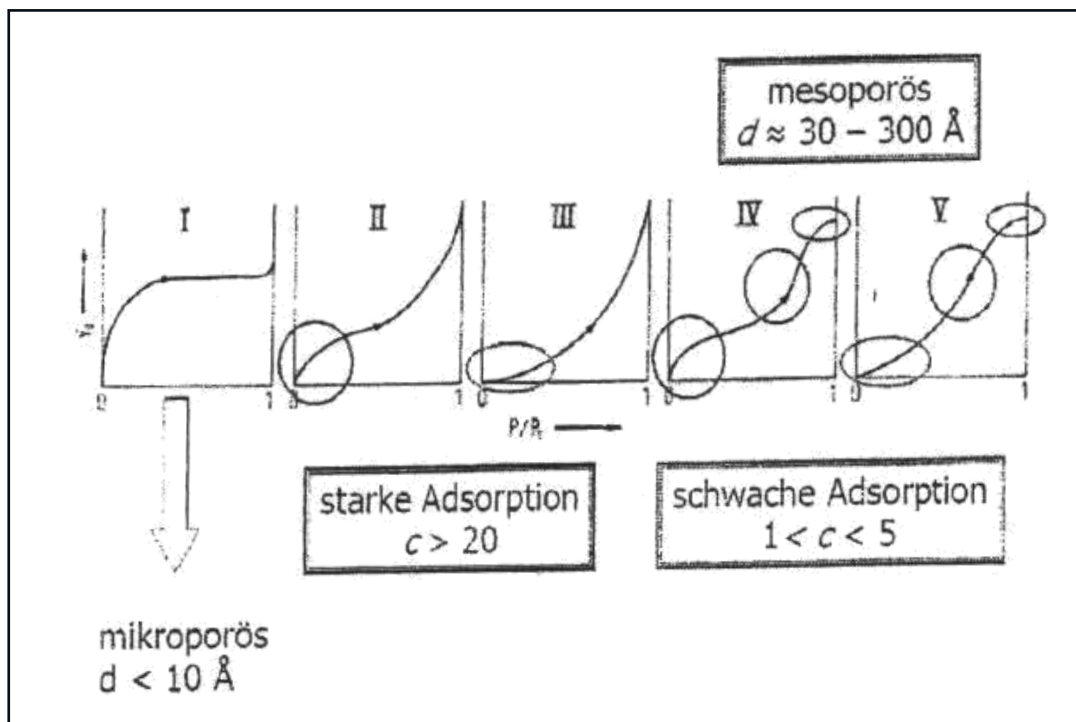


圖七、不同反應溫度合成下所得 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 之XRD分析。

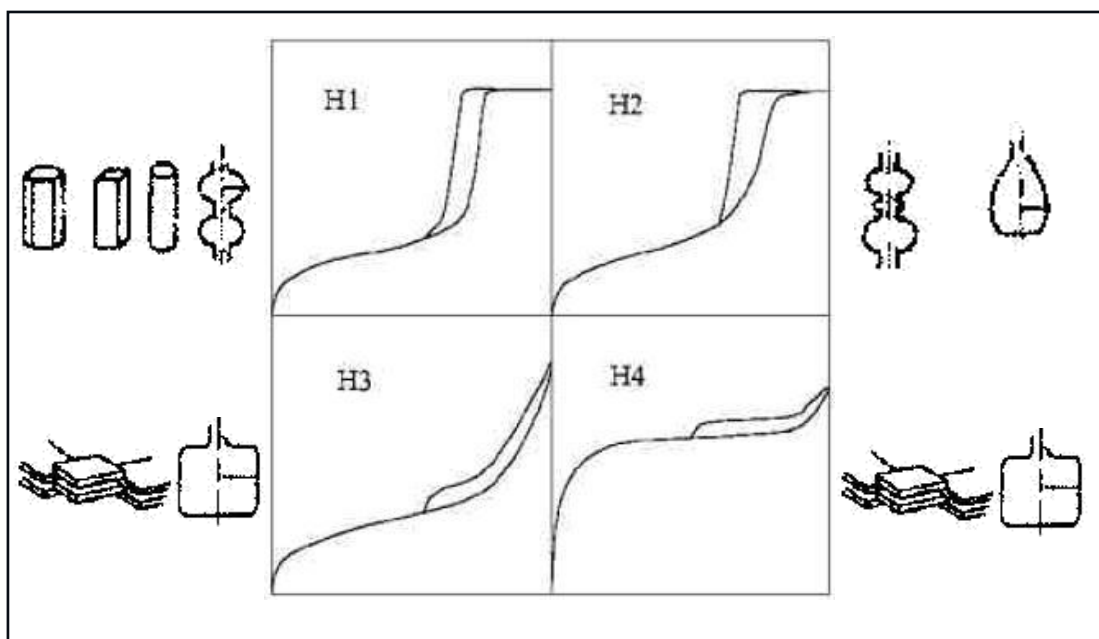
(A)室溫；(B) 60°C ；(C) 90°C ；(D) 130°C 。

四、 比表面積分析與孔徑分析

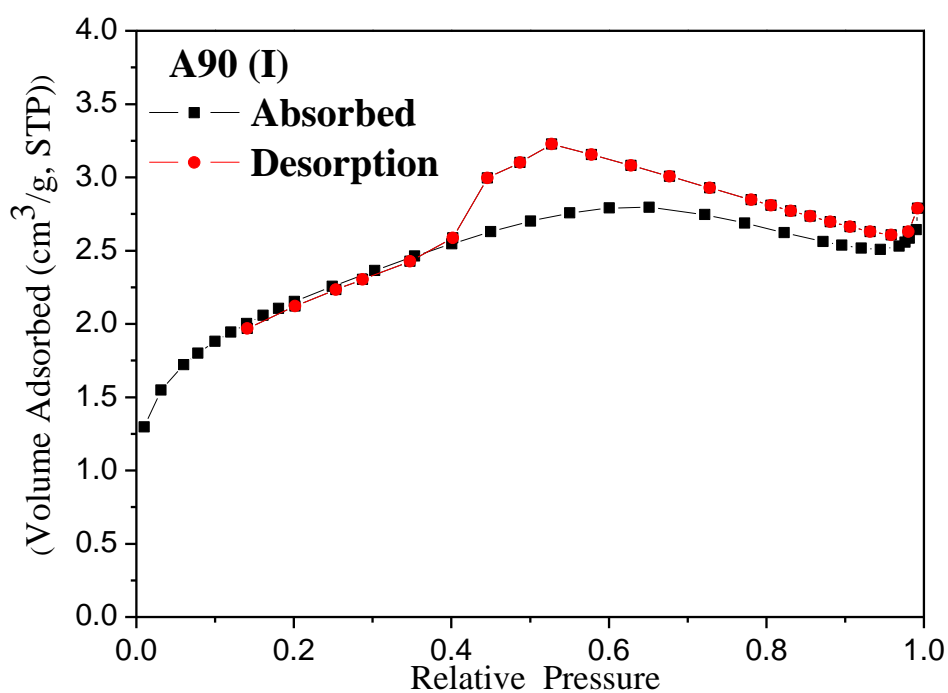
材料經由 BET 比表面積分析儀在不同分壓下求得不同吸脫附量，並對這些數據進行系列運算，而求得材料的等溫吸附曲線、BET 表面積、孔體積與孔徑分佈等孔洞的物理性質。圖八及圖九為恆溫吸附曲線與不同孔洞結構與其脫附遲滯曲線圖，本實驗合成之 H_2O_2 -MST 粉末與圖八比對後發現恆溫吸附曲線是屬於 I 型，I 型為相對壓力遠小於 1 時，所吸附之氣體已將所有的孔洞填滿，此值屬於微孔洞結構；由圖九及圖十顯示出反應溫度 $90^\circ C$ 時，孔洞為 H4 狹縫型結構並產生遲滯現象，造成吸脫附曲線不一致。表三為不同反應溫度所得之 H_2O_2 -MST 粉末之 BET 分析。



圖八、不同孔洞造成的恆溫吸附曲線的差異。



圖九、不同孔洞結構與其脫附遲滯曲線。



圖十、反應溫度為90 °C之孔洞結構與其脫附遲滯曲線圖。

表三、不同反應溫度所得之H₂O₂-MST粉末之BET分析。

Properties Samples	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size(nm)
室溫	132.3	0.09	X
60°C	249.1	0.10	15.6
90°C	172.2	0.09	20.6
130°C	105.8	0.07	27.2

表四、不同pH所得之H₂O₂-MST粉末之BET分析。

Properties Samples	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size(nm)
5.0	0.9	0.01	584.2
7.0	3.8	0.02	191.3
8.7	249.1	0.10	15.6
11-12	3.4	0.003	88.8

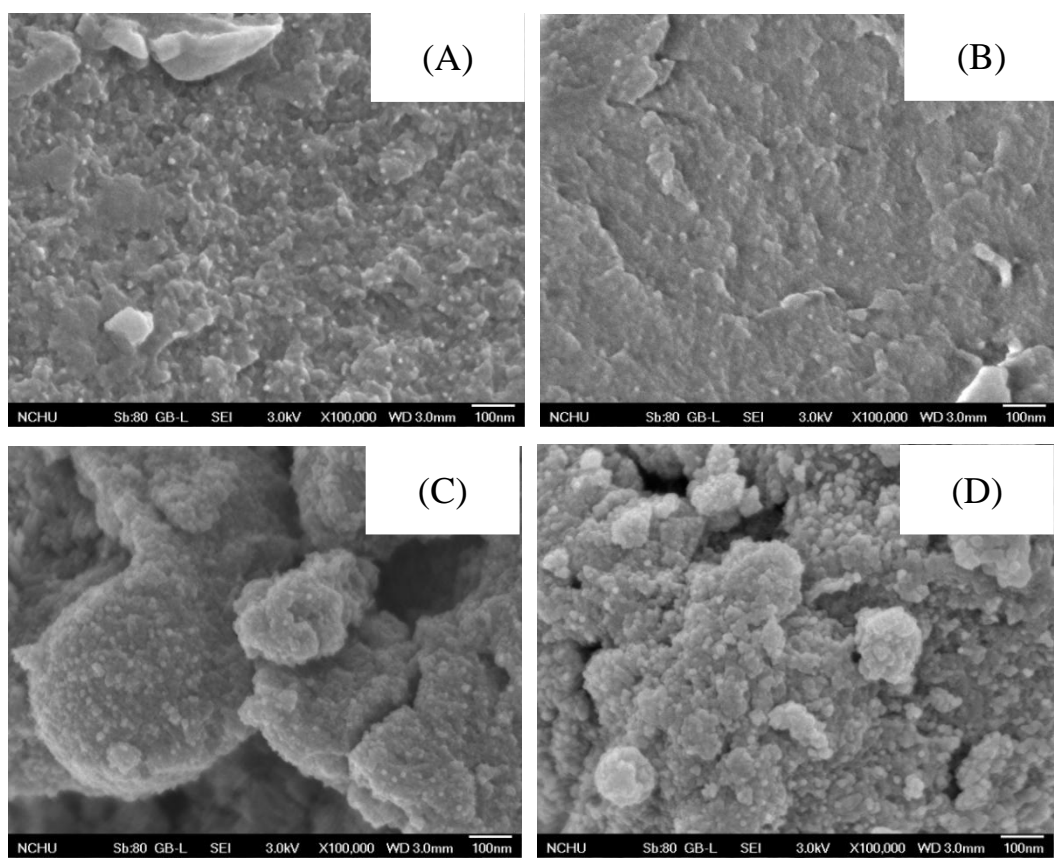
表五、不同乾燥下所得之H₂O₂-MST粉末之BET分析。

Properties Samples	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size(nm)
自然	249.1	0.10	15.6
冷凍	130.4	0.03	9.8
真空40 °C	196.7	0.08	16.7

四、 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

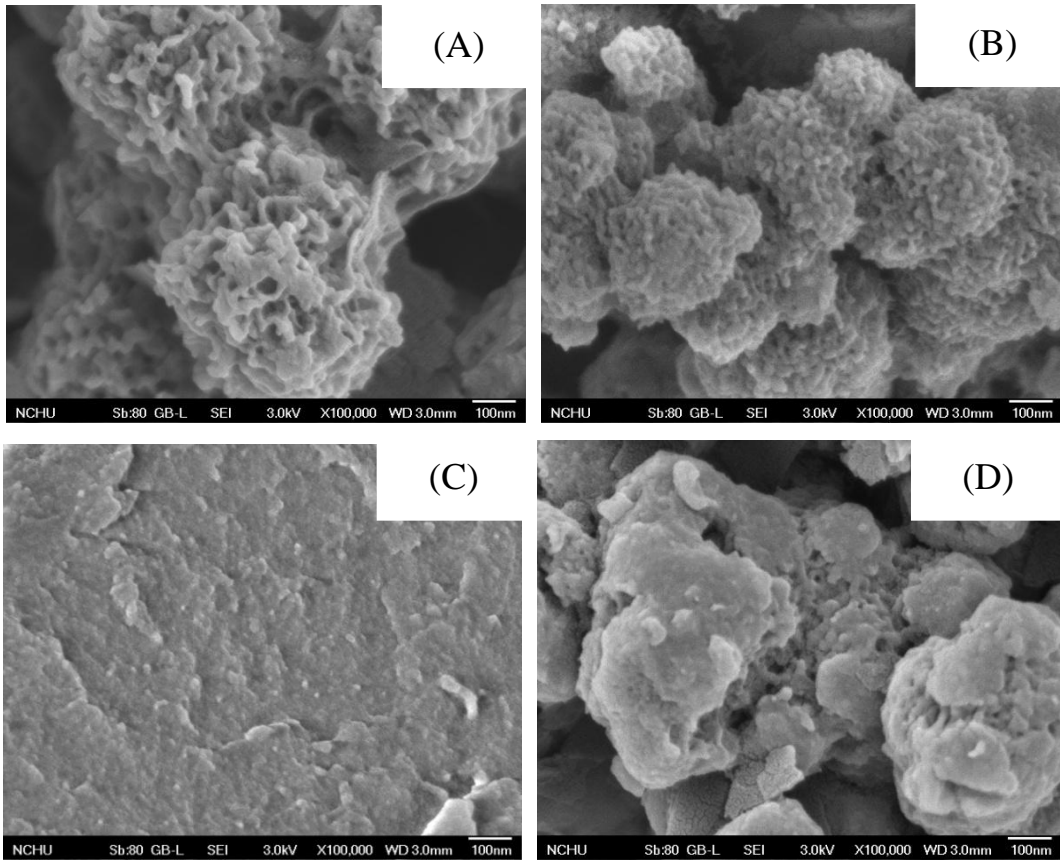
圖十一為反應 pH=8.7，室溫下乾燥於不同反應溫度下所得 H₂O₂-MST 粉末之 SEM 分析。顯示出，當反應溫度的增加，粉末的顆粒大小也會隨之增大粉末有團聚的現象。圖十二為反應溫度 60°C，室溫下乾燥於不同反應 pH 下所得 H₂O₂-MST 粉末之 SEM 分析。由圖顯示出，在 pH=5 酸性溶液時，粉體形貌已不再是球形型態，反而為短柱狀並由粉體之頭尾相互交聯，圍築形成具有巨孔的微結構，與 BET 比表面積分析儀比對過，發現此巨孔的 Average pore size 達 584.2 nm，隨著 NaOH 添加量增加，pH 在中性溶液反應時，由圖十二(B)顯示出粉體由短柱狀更緊密的團聚在一起，是因當 pH=7 時，鈉離子濃度最高，粉末可能由鈉離子為中心與(Ti₃O₇)²⁻層相互吸引力而形成緊密聚集，且圖顯示出粉末表面有覆蓋物，粉體呈現毛絨絨的現象，推測為過氧化物在鈦酸鹽上接支所導致，與 BET 比對過，此空洞 Average pore size 為 191.3 nm，大幅降低。當 pH=11-12 過鹼時，粉末堆積現象更為嚴重，BET 顯示空洞 Average pore size 下降為 88.8 nm，且粒子有增大趨勢。

如圖十三所示，在不同乾燥條件下所得到鈉鈦酸鹽粉末顆粒大小亦有所不同。當在室溫下乾燥時，由圖十三(A)顯示出粉末團聚現象過為嚴重，當在真空 40 °C 乾燥時，由圖十三(B)顯示出，粉體形狀為球型顆粒，粉末顆粒大小也顯得較均勻，但還是有些微的團聚，顆粒大小約在 145 nm 左右，而在冷凍乾燥條件下，由圖十三 (C) 顯示出，粉末顆粒大小大約為 13 nm 左右，粉末顆粒大小非常的均勻且一致，無團聚現象的產生，故藉由不同的乾燥方法對粉末的顆粒大小有顯著的影響。



圖十一、反應 pH=8.7，室溫下乾燥於不同反應溫度下所得 H₂O₂-MST 粉末之 SEM 分析。

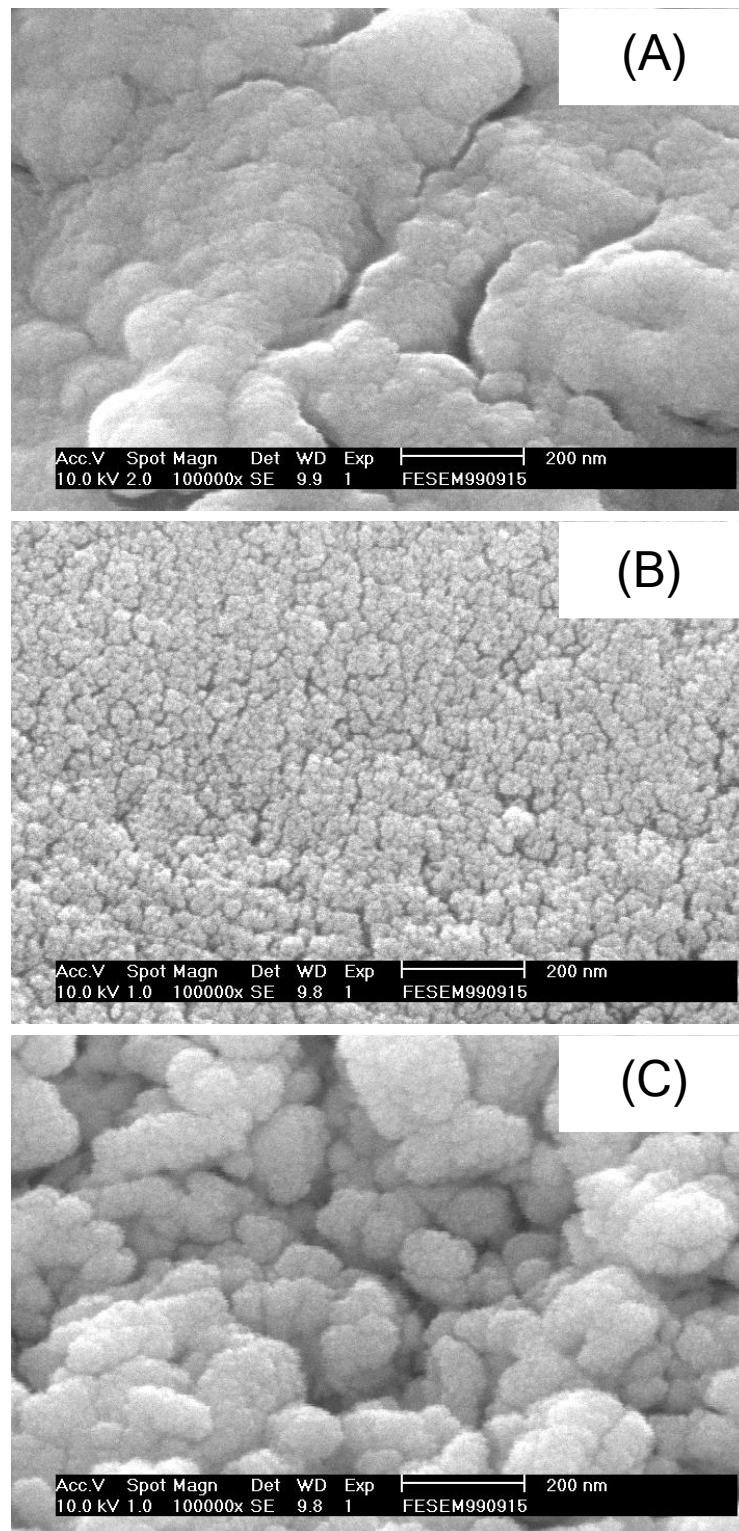
(A)室溫；(B) 60 °C；(C) 90 °C；(D) 130 °C。



圖十二、反應溫度為 60°C ，室溫下乾燥於不同反應 pH 下所得

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末之 SEM 分析。

(A) pH=5；(B) pH=7；(C) pH=8.7；(D) pH=11-12。



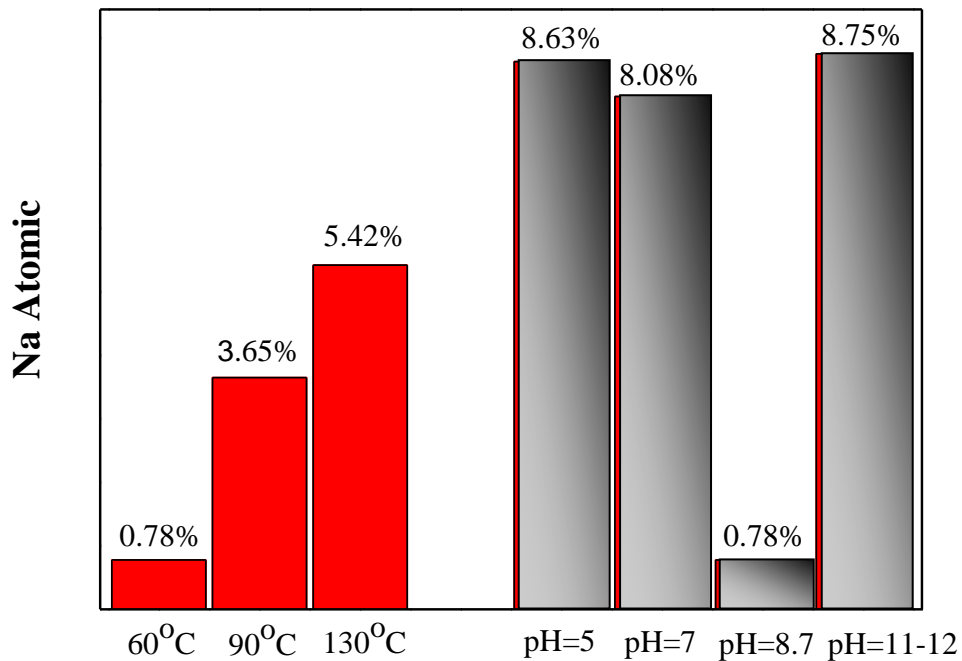
圖十三、反應溫度為 60°C ，反應 $\text{pH}=8.7$ ，不同乾燥下所得 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末之 SEM 分析圖。

(A) 自然乾燥；(B) 冷凍乾燥；(C) 真空烘箱乾燥。

五、 能量分散分析儀(EDS)

本研究就不同反應溫度、不同 $\text{pH}_{(\text{NaOH})}$ 及不同乾燥方式，由三種實驗變數所製得之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末的鈉離子含量之量測。採用能量分散分析儀，經電子撞擊後所釋出之 X 射線，可分析樣品中化學成份種類與含量，屬於半定量分析。

不同反應溫度於 $\text{pH}=8.7$ 室溫下乾燥製得之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末表面的鈉離子含量分析，如圖十四(左)所示。由圖得知， $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 的鈉含量隨著反應溫度的增高而增加，由實驗得知當整體反應溫度越高時，過氧化氫在溶液內反應速率會過快，直接生成大量氧氣而散逸至大氣中，造成溶液中可附著鈉鈦酸鹽表面之過氧陰離子濃度降低，顏色漸漸轉為淡黃色，因此也降低過氧陰離子對鈉的置換，故 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 表面的鈉含量隨著反應溫度增加而增加。當添加不同氫氧化鈉濃度時，溶液中 pH 值也隨之不同，本實驗在不同 pH 範圍下合成鈉鈦酸鹽，探討不同 pH 範圍下過氧化氫之修飾情形，圖十四(右)為，不同 $\text{pH}_{(\text{NaOH})}$ 於反應溫度 60°C 室溫下乾燥製得之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 表面鈉離子含量分析，由圖得知，在相同反應溫度 60°C 時，弱酸與強鹼的溶液中鈉含量會高於中性及弱鹼溶液，由 TGA 顯示出，中性及弱鹼溶液在 $< 600^\circ\text{C}$ 時相較弱酸與強鹼溶液有較多的重量損失，因有較多的過氧化物，造成鈉含量降低。



圖十四、不同反應溫度及不同pH_(NaOH)所製得之H₂O₂-MST粉末表面的鈉離子含量。

六、 感應式耦合電漿原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)

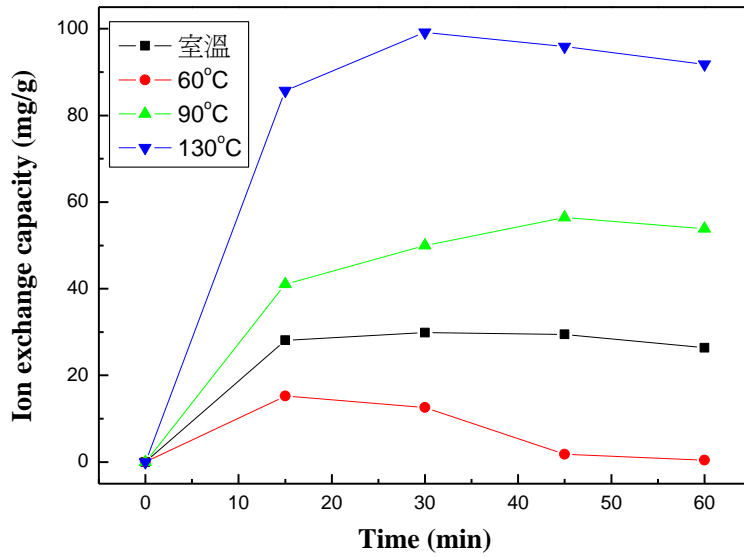
圖十五為 50 ppm 釧系金屬陽離子溶液及不同反應溫度合成下所得 H₂O₂-MST 粉末 0.05 g 之釧系金屬溶液，探討離子交換容量與時間的關係圖。由圖十五得知在反應溫度 130°C 下所製備的 H₂O₂-MST 具有很高的釧系金屬陽離子的吸附容量，30 分鐘時整體離子交換容量可達到 99.18 mg/g，有不錯的吸附效率，當隨著溫度的降低，有明顯的下降趨勢，這是因 H₂O₂-MST 的鈉含量降低所導致。

圖十六為不同 pH 合成下所得 H₂O₂-MST 粉末 0.05 g 之釧系

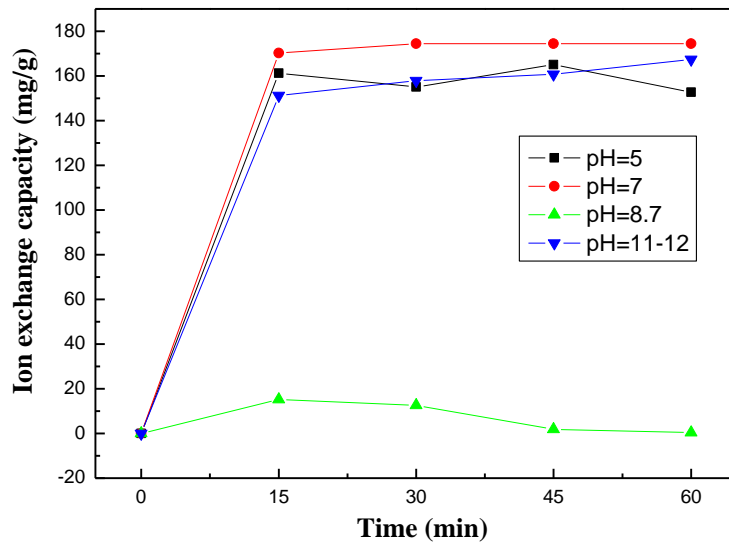
金屬溶液，離子交換容量與時間的關係圖。由圖顯示出在 pH=5 製備之粉末離子交換容量會隨著吸附時間增加而有金屬離子脫附的情形產生，研判因是為 H₂O₂-MST 粉末表面電性不平均而造成脫附的效果，由圖顯示出 pH=5、pH=7 及 pH=11-12 之離子交換容量遠高於 pH=8.7，其是因為 pH=5、pH=7 及 pH=11-12 鈉含量多，故可行離子置換機會較多，吸附效率也相對較高，在 pH=7 下所製備的 H₂O₂-MST 粉末在 15 分鐘時具有很高的銅系金屬離子交換容量，達 170.22 mg/g，因鈉離子含量高且鈉鈦酸鹽表面有較多過氧陰離子，故大幅提升對銅系金屬陽離子之吸附，是個優良的吸附劑，可利用其去除金屬廢水。

圖十七為不同乾燥方式下所得 H₂O₂-MST 粉末 0.05 g 之銅系金屬溶液，離子交換容量與時間的關係圖。由圖顯示出在冷凍乾燥方式下會有較高的離子交換容量，達 51 mg/g。但還是不會高於 pH=7 之製備條件，故 pH 值與溫度對吸附之影響相當重要。

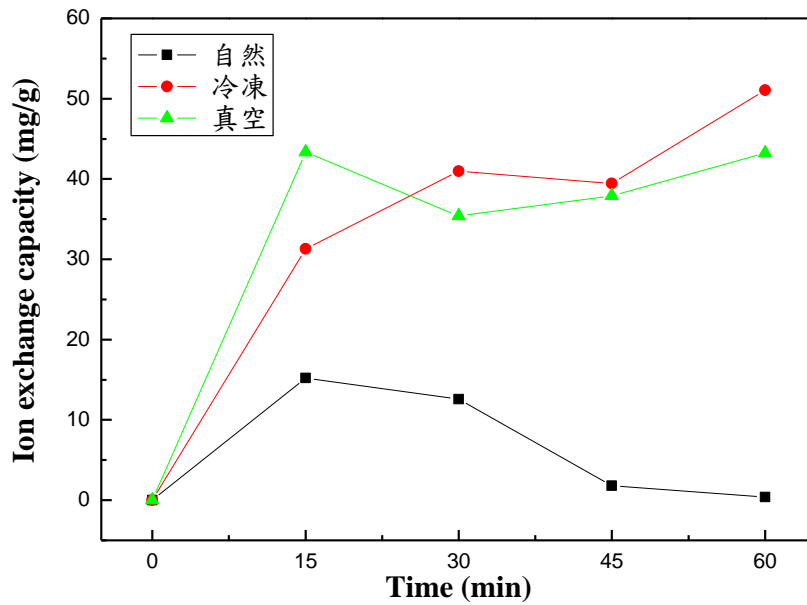
圖十八為不同酸液下所合成之 H₂O₂-MST 粉末(0.05 g)在銅系金屬溶液中進行離子交換容量吸附與時間的關係圖。由圖顯示出在弱酸 pH=4 時，離子交換容量為 27.6 mg/g，隨著酸度的增加離子交換容量之吸附力也隨之下降，其原因為酸度的增加提高整體 H⁺離子濃度，因 H⁺離子易與 Na⁺離子作置換，降低 Na⁺離子濃度，導致粉末行離子交換的面積變少，吸附能力隨之下降。



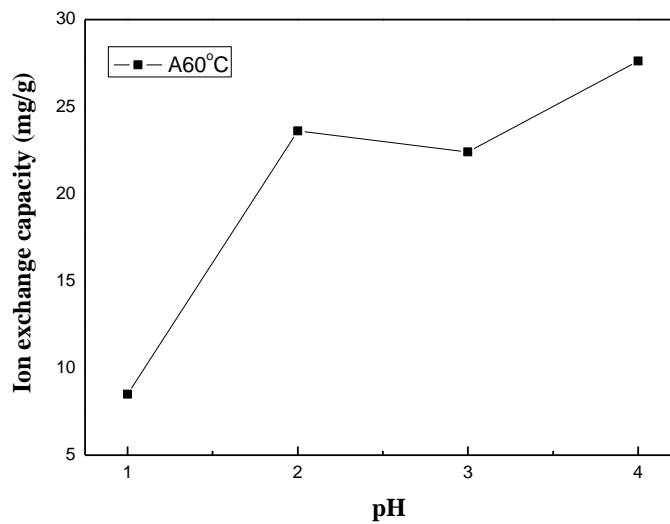
圖十五、 在不同反應溫度下所合成之 H_2O_2 -MST粉末(0.05 g)在中性鎳系金屬溶液中進行離子交換容量吸附與時間的關係圖。



圖十六、 在不同 $pH_{(NaOH)}$ 下所合成之 H_2O_2 -MST粉末(0.05 g)在中性鎳系金屬溶液中進行離子交換容量吸附與時間的關係圖。



圖十七、在不同乾燥方式下所合成之 H_2O_2 -MST 粉末(0.05 g)在中性鑷系金屬溶液中進行離子交換容量吸附與時間的關係圖。



圖十八、在不同酸液下所合成之 H_2O_2 -MST 粉末(0.05 g)在鑷系金屬溶液中進行離子交換容量吸附與pH的關係圖。

七、 結論

本研究利用化學沉澱技術製備 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 材料，探討製程變數對 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉體性質、顯微結構影響及吸附結果，研究結果如下：

1. 由 FTIR 分析可知，不同製程條件合成之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末有 O-H、H-O-H 及 Ti-O 鍵結存在，表示粉體內含有水分。
2. 由 XRD 分析得知顯示出其在 $2\theta=25.3^\circ$ 有些微波峰產生，其與 FTIR 圖對照後，發現可能為 Ti-O 之二氧化鈦之銳鈦礦型結構，但由 XRD 圖示出，主要還是以 amorphous 相存在。
3. 由 TGA 熱重損失分析得知：
 - (1) 有無添加過氧化氫之鈉鈦酸鹽在圖中示出，經過氧化氫修飾過之鈉鈦酸鹽粉末與無修飾之鈉鈦酸鹽粉末相較之下也有較高熱重損失，其原因為高含量之過氧陰離子被去除所導致。
 - (2) 不同 pH 條件下合成之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末其熱重損失也有所不同，其在 $< 600^\circ\text{C}$ 副產物為 H_2O_2 、 O_2^{2-} 、 HO_2^- 的熱重損失率由高至低為 $\text{pH}=5 > \text{pH}=11-12 > \text{pH}=7$ ，而 $\text{pH}=8.7$ 在 600°C 無過氧化物之損失。
4. 由 BET 分析得知，本實驗合成之 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-MST}$ 粉末恆溫吸附曲線屬於 I 型，此屬於微孔洞結構，且孔洞為 H4 狹縫型結構並產生遲滯現象，造成吸脫附曲線不一致；在反應溫度為 60°C ， $\text{PH}=8.7$ ，室溫下乾燥有最大 BET 值，為 $249 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
5. 由 SEM 分析得知：
 - (1) 在 $\text{pH}=5$ 酸性溶液時，粉體形貌已不再是球形型態，反而為短柱狀並由粉體之頭尾相互交聯，圍築形成具有巨孔的

微結構，與 BET 比表面積分析儀比對過，發現此巨孔的 Average pore size 達 584.2 nm。

- (2) 當 pH=7 時，鈉離子濃度最高，粉末可能由鈉離子為中心與 $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ 層相互吸引力而形成緊密聚集，且圖顯示出粉末表面有覆蓋物，粉體呈現毛絨絨的現象，推測為過氧化物在鈦酸鹽上接支所導致，與 BET 比對過，此空洞 Average pore size 為 191.3 nm，大幅降低。
- (3) 在不同乾燥條件下所得到鈉鈦酸鹽粉末顆粒大小亦有所不同，室溫下乾燥粉末團聚現象過為嚴重，當在真空 40 °C 乾燥時，粉體形狀為球型顆粒，粉末顆粒大小也顯得較均勻，但還是有些微的團聚，顆粒大小約在 145 nm 左右，而在冷凍乾燥條件下，粉末顆粒大小大約為 13 nm 左右，粉末顆粒大小非常的均勻且一致，無團聚現象的產生，故藉由不同的乾燥方法對粉末的顆粒大小有顯著的影響。

6. 由 ICP 分析得知：

- (1) 在 pH=7 下所製備的 H_2O_2 -MST 粉末有很高的鏷系金屬離子交換容量，達 170.22 mg/g，因鈉離子含量高且鈉鈦酸鹽表面有較多過氧陰離子，故大幅提升對鏷系金屬陽離子之吸附，是個優良的吸附劑，可利用其去除金屬廢水。

肆、參考文獻

1. Nyman, M. D.; Hobbs, D. T. Hydrogen Peroxide Modified Sodium Titanates with Improved Sorption Capabilities. U.S. patent application #SD-7494; Sandia National Laboratories, submitted Feb. 2009.
2. YAN Yong-sheng, HUANG Wei-hong, LU Xiao-hua. Study on the Determination of Trace Si in High Purity Rare Earth by Ion Exchange Resin Preconcentration and Spectrophotometry, Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(4), 363-368.
3. GUO Ying-na, JIANG Zhuo-song, ZHANG Min, et al. Determination of Carbendazim and Thiabendazole in Environmental Water by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(3), 395-397.
4. Fu H, Xie C, Dong J, et al. Monolithic Column with Zwitterionic Stationary Phase for Capillary Electro Chromatography, Anal. Chem., 2004, 76(16), 4877.
5. Mishra S P, Siugh V K, Tiwari D. , Part X. Removal of barium ions from aqueous solutions by hydrous bismuth oxide using radiotracer technique, A ppl. Radiation and Isotopes, 1997, 48: 435.
6. TAN Sha-li, LIU Ting-li, QI Hong-wen, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, 24(6): 50.
7. Nyman, M., Hobbs, D. T., A Family of Peroxo-titanate Materials Tailored for Optimal Strontium and Actinide Sorption, Chem. Mater., 2006, 18, 6425-6435.