

改質二氧化鈦覆載於自製吸附劑之複合型光觸媒的裝備與其對染料溶液之反應行為的研究 = Preparation of the modified TiO₂ photoc

郭佩怡、余世宗

E-mail: 354811@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究利用廢污泥所研製的吸附劑，以不同化學活化劑製備成的吸附劑為載體，以溶膠凝膠法(sol-gel)製備不同的二氧化鈦光觸媒，並鑲嵌元素N、Cu、Ag於基材吸附劑上，包括N/TiO₂/AC(ZnCl₂、ZnCl₂+H₃PO₄、KOH)、Cu/TiO₂/AC(ZnCl₂、ZnCl₂+H₃PO₄、KOH)、Ag/TiO₂/AC(ZnCl₂、ZnCl₂+H₃PO₄、KOH)，在可見光下進行MG、MB、AR27染料的降解實驗；並探討最佳的操作條件。利用ICP-AES、SEM/EDX與XRD等儀器鑑定光觸媒之物化特性，實驗結果顯示，本研究的改質方法確實能成功將金屬Ag、Cu與非金屬N摻雜於TiO₂/AC上，XRD結果顯示晶型以銳鈦礦為主。若觀察染料MG、MB、AR27降解之情形，並以擬一階反應速率方程式來描述實驗結果，可發現改質後的二氧化鈦光觸媒，以鑲嵌氮為最佳改質元素。利用ZnCl₂當活化劑之吸附劑其降解效果及吸附效果優於其他兩種吸附劑。

關鍵詞：廢污泥、二氧化鈦、光觸媒

目錄

封面內頁 簽名頁 中文摘要.....	iii 英文摘要.....
.....iv 誌謝.....	v 目錄.....
.....vi 圖目錄.....	ix 表目錄.....
.....xi 第一章 前言.....	1 1.1研究緣起.....
.....1 1.2研究目的.....	2 1.3研究內容.....
.....2 第二章 文獻回顧.....	3 2.1光觸媒的簡介.....
.....3 2.1.1二氧化鈦基本特性.....	3 2.1.2 二氧化鈦光觸媒的應用.....
.....4 2.1.3二氧化鈦光觸媒的製備.....	6 2.2二氧化鈦光觸媒反應機制.....
.....8 2.2.1光催化氧化機制.....	8 2.2.2光敏化氧化機制.....
.....9 2.2.3光催化反應動力模式.....	10 2.3可見光應答二氧化鈦光觸媒的改質.....
.....12 2.3.1 以不同元素改質的二氧化鈦光觸媒.....	12 2.4以廢棄物研製吸附劑之研究.....
.....15 2.4.1 吸附劑結合光觸媒之研究.....	15 第三章 實驗材料與研究方法.....
.....17 3.1 研究流程.....	17 3.2 以廢污泥製成吸附劑的方法.....
.....19 3.3 實驗設備與材料.....	21 3.3.1 實驗裝置與儀器.....
.....21 3.3.2實驗藥品與耗材.....	23 3.4 二氧化鈦光觸媒的製備.....
.....25 3.5光觸媒的特性鑑定與分析.....	28 3.5.1表面形貌及表面元素分析 - SEM/EDX.....
.....28 3.5.2成份分析 - ICP-AES.....	28 3.5.3晶相分析 - XRD.....
.....29 3.5.4紅外線光譜分析 - FT-IR.....	29 3.6實驗設計與步驟.....
.....31 3.7.1染料濃度的分析.....	31 第四章 結果與討論.....
.....33 4.1 改質二氧化鈦光觸媒之特性分析.....	33 4.1.1改質光觸媒之成分分析-ICP-AES.....
.....34 4.1.2改質二氧化鈦光觸媒之表面形貌與元素鑑定 - SEM/EDX.....	40 4.1.4 改質光觸媒之表面鍵結分析??-FTIR.....
.....42 4.2 不同吸附劑對光觸媒處理效果的影響.....	44 4.2.1自製吸附劑對光催化的影響.....
.....44 4.2.2自製吸附劑對吸附效果的影響.....	46 4.3 不同鑲嵌元素光觸媒對染料進行光催化之反應.....
.....48 4.3.1 含N摻雜物的改質光觸媒.....	48 4.3.2 含Cu摻雜物的改質光觸媒.....
.....52 4.3.3 含Ag摻雜物的改質光觸媒.....	54 第五章 結論與建議.....
.....58 5.1 結論.....	58 5.2建議.....
.....59 參考文獻.....	60 附錄.....
.....64 圖目錄 圖2.1 光觸媒之應用.....	5 圖2.2 半導體光觸媒的反應程序示意圖.....
.....9 圖3.1 實驗流程.....	18 圖3.2 吸附劑的研製流程圖.....
.....20 圖3.3 光催化反應的實驗裝置.....21 圖3.4 孔雀綠結構式.....
.....24 圖3.5 亞甲基藍結構式.....

.....24 圖3.6 AR27 結構式.....25 圖3.7 孔雀綠標準溶液之曲線.....
.....31 圖3.8 MB 標準溶液之曲線.....32 圖3.9 AR27 標準溶液曲線.....
.....32 圖4.1 TiO ₂ /AC-SEM 分析.....35 圖4.2 N/TiO ₂ /AC-SEM 分析.....
.....35 圖4.4 Ag/TiO ₂ /AC-SEM 分析.....35 圖4.5 N/TiO ₂ /AC-EDX 分析.....
.....36 圖4.6 Cu/TiO ₂ /AC-EDX 分析.....37 圖4.7 Ag/TiO ₂ /AC-EDX 分析.....
.....38 圖4.8 N /TiO ₂ /AC-之XRD 晶相分析.....41 圖4.9 Cu /TiO ₂ /AC-之XRD晶相分析.....
.....42 圖4.11 含N改質光觸媒之FTIR 結果.....43 圖4.12 含Cu 改質光觸媒之FTIR 結果.....
.....43 圖4.13 含Ag改質光觸媒之FTIR 結果.....44 圖4.14比較不同吸附劑對MG光催化的影響.....
.....45 圖4.15比較不同吸附劑對MB光催化的影響.....45 圖4.16 比較不同吸附劑對AR27光催化的影響.....
.....46 圖4.17比較不同吸附劑對MG的吸附效果的影響.....47 圖4.18比較不同吸附劑對MB吸附效果的影響.....
.....47 圖4.19比較不同吸附劑對AR27吸附效果的影響.....48 圖4.20 含N摻雜物的改質光觸媒對MG光催化的影響.....
.....49 圖4.21 含N摻雜物的改質光觸媒對MB光催化的影響.....50 圖4.22 含N摻雜物的改質光觸媒對AR27 光催化的影響.....
.....50 圖4.23 含Cu摻雜物的改質光觸媒對MG光催化的影響.....52 圖4.24 含Cu 摻雜物的改質光觸媒對MB光催化的影響.....
.....53 圖4.25 含Cu摻雜物的改質光觸媒對AR27 光催化的影響.....53 圖4.26 含Ag摻雜物的改質光觸媒對MG光催化的影響.....
.....55 圖4.27 含Ag摻雜物的改質光觸媒對MB光催化的影響.....56 圖4.28 含Ag 摻雜物的改質光觸媒對AR27 光催化的影響.....
.....56 表目錄 表2.1 二氧化鈦-anatase 相及rutile 相結構與物性比較.....4 表2.2 二氧化鈦製備方法之比較.....
.....7 表2.3 以不同金屬改質的二氧化鈦光觸媒並在可見光照射下對污 染物反應之結果相關彙整.....13 表2.4 以不同非金屬改質的二氧化鈦光觸媒並在可見光照射下對污 染物反應之結果相關彙整.....
.....14 表2.5 以吸附劑結合TiO ₂ 光觸媒之文獻整理.....16 表3.1 吸附劑與光觸媒實驗設計表.....
.....19 表4.1 含Cu 之改質光觸媒的ICP-AES 檢測結果.....34 表4.2 不同鑲嵌元素二氧化鈦元素重量比及原子莫耳比.....
.....39 表4.3 含N 摻雜物的改質光觸媒對染料的反應速率常數K.....51 表4.4 含Cu 摻雜物的改質光觸媒對染料的反應速率常數K.....
.....54 表4.5 含Ag 摻雜物的改質光觸媒對染料的反應速率常數K57

參考文獻

- 林佩蓉, 「利用溶膠凝膠法製備二氧化鈦-活性碳複合粉末及光催化效果之研究」, 碩士論文, 成功大學資源工程研究所, 2007
- 謝佑岱, 「以沸石擔持二氧化鈦光觸媒之製備方法及特性研究」, 碩士論文, 中興大學環境工程研究所, 2007
- 陳俊儒, 「廢污泥研製吸附劑對染料溶液的吸附特性研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程研究所, 2011
- 方芊涵, 「比較不同鑲嵌元素之二氧化鈦光觸媒在可見光下對染料溶液的反應行為之研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程研究所, 2010
- 蕭俊弘, 「以自製吸附劑吸附雙城份染料與其光催化特性之研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程研究所, 2007
- 范國瑄, 「在可見光照射下利用含鐵酸鋅/二氧化鈦光觸媒之粒狀活性碳在液-固流體化床內去除酸性染料之研究」, 碩士論文, 大同大學化學工程學研究所, 2005.
- 葉世壘, 「二氧化鈦的合成與光催化性質的研究」, 碩士論文, 中央大學化學工程與材料工程研究所, 2005.
- 林有銘, 「奈米光觸媒」, 科學發展, 408 期, 2006.
- 簡宗興, 「改良型二氧化鈦光觸媒還原水中硝酸鹽之研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程學系, 2008.
- 張孟儒, 「改質二氧化鈦光觸媒在可見光下對染料溶液反應之研究不同摻雜物與鑲嵌元素的影響」, 碩士論文, 大葉大學環境工程研究所, 2011
- 鄭千芳, 「以溶膠凝膠法製備複合奈米Ag/TiO₂光觸媒之研究」, 碩士論文, 國立雲林科技大學化學工程學研究所, 2005
- 陳凱文, 「具可見光吸收之金屬改質型TiO₂奈米光觸媒」, 碩士論文, 東海大學環境科學與工程系研究所, 2006
- 張碩修, 「具可見光吸收之銅、鉻、鐵改質型TiO₂ 奈米光觸媒」, 碩士論文, 東海大學環境科學與工程系研究所, 2008
- 吳嘉峰, 「在可見光照射下以鐵、硫改質之二氧化鈦光觸媒進行亞甲基藍溶液的光催化降解研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程學研究所, 2009
- 陳姿瑜, 「金屬改質奈米二氧化鈦觸媒之研究與應用」, 碩士論文, 國立清華大學原子科學系, 2006
- 賴佑昌, 「以改質光觸媒結合臭氧化程序處理染料廢水之反應行為研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程學研究所, 2009
- 吳姿樺, 「M(Cu, Ag, Pt)/TiO₂ 覆膜光纖進行二氧化碳光催化還原CO₂」, 碩士論文, 國立台灣大學化學工程學研究所, 2006
- Bifen Gao, Pow Seng Yap, Tuti Mariana Lim, Teik-Thye Lim, " Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions " Engineering Journal, pp.1-10, 2011.
- Canan Akmil Basar, " Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot " Journal of Hazardous Materials B135,pp.232-241,2006
- T. Tsumura, N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda, M. Inagaki, " Composites between photoactive anatase-type TiO₂ and adsorptive carbon " Applied Surface Science 196,pp 429 – 436,2002
- Yunus Onal, " Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot " Journal of Hazardous Materials B137,pp.1719 – 1728,2006
- Xiaojing Wang, Yafei Liu, Zhonghua Hu, Yujuan Chen, Wei Liu, Guohua Zhao, " Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities " Journal of Hazardous Materials 169,pp.1061-1067,2009
- K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, " Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications " water research 43, pp.2569-2594,2009
- Lanlan Yu, Qin Zhong, " Preparation of adsorbents made from sewage sludges

for adsorption of organic materials from wastewater” *Journal of Hazardous Materials B* 137, pp.359-336, 2006

8. Robert DiPanfilo, Nosa . Egiebor, “ Activated carbon production from synthetic crude coke ” *Fuel Processing Technology* 46, pp.157-169, 1996

9. Chiang Hsiu-Mei, Chen Ting-Chien, Pan San-De , Chiang Hung-Lung, “ Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers ” *Journal of Hazardous Materials* 161, pp.1384-1390, 2009

10. Wei Zhang, Linda Zou , Lianzhou Wang, “ Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review ” *Applied Catalysis A:General* 371, pp.1-9, 2009

11. Tonghua Wang, Suxia Tan, Changhai Liang, “ Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation ” *Carbon* 47, pp.1880-1883, 2009

12. Amit Bhatnagar, Mika Sillanp, “ Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review ” *Chemical Engineering Journal* 157, pp.277-296, 2010

13. Suat Ucar , Murat Erdem , Turgay Tay , Selhan Karago “ Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation ” *Applied Surface Science* 255, pp.8890-8896, 2009

14. Nasrin R. Khalilia , Marta Campbell, Giselle Sandi, Janusz Golas, “ Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. Effect of zinc chloride activation ” *Carbon* 38 , pp.1905-1915, 2000

15. Wen-Hong Li, Qin-Yan Yue , Bao-Yu Gao, Xiao-Juan Wang, Yuan-Feng Qi, Ya-Qin Zhao, Yan-Jie Li, “ Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment ” *Desalination* 278, pp.179 – 185, 2011

16. Qingrong Qian , Motoi Machida , Hideki Tatsumoto “ Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation ” *Bioresource Technology* 98, pp.353 – 360, 2007