

# Preparation of the modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the activated carbon prepared from waste sludge and the degradation of

郭佩怡、余世宗

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

## ABSTRACT

In this study activated carbon was produced as an adsorbent by activating waste sludge with different chemical agents. This activated carbon was used as a carrier for titanium dioxide catalysts impregnated with elements of N, Cu and Ag. Four types of titanium dioxide catalysts N/TiO<sub>2</sub>/AC(ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH), Cu/TiO<sub>2</sub>/AC(ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH), Ag/TiO<sub>2</sub>/AC(ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH) were used to degrade Malachite Green (MG) Methylene Blue (MB) Acid Red 27 (AR27). Optimal degradation conditions were discussed. Characterization of these catalysts was made by using ICP-AES, SEM/EDX and XRD. The experimental result demonstrated that elements Ag, Cu and N were doped onto TiO<sub>2</sub>/AC. The crystal type of titanium dioxide catalyst was shown to be anatase. The degradations of MG, MB and AR27 were described by first-order reaction model. It shown that MG, MB and AR27 could be degraded by these catalysts with light in visible region. Highest degradation rate was obtained with N-doped catalyst. Activated carbon as adsorbent produced by activating agent ZnCl<sub>2</sub> showed better degradation and adsorption performance.

Keywords : Waste sludge, titanium dioxide, Photocatalyst.

## Table of Contents

封面內頁 簽名頁 中文摘要.....	iii	英文摘要.....	iii
.....iv 誌謝.....	iv	.....v 目錄.....	v
.....vi 圖目錄.....	vi	.....ix 表目錄.....	ix
.....xi 第一章 前言.....	1	1.1 研究緣起.....	1
.....1 1.2 研究目的.....	1	2 1.3 研究內容.....	2
.....2 第二章 文獻回顧.....	2	3 2.1 光觸媒的簡介.....	3
.....3 2.1.1 二氧化鈦基本特性.....	3	3 2.1.2 二氧化鈦光觸媒的應用.....	3
.....4 2.1.3 二氧化鈦光觸媒的製備.....	4	6 2.2 二氧化鈦光觸媒反應機制.....	6
.....8 2.2.1 光催化氧化機制.....	8	8 2.2.2 光敏化氧化機制.....	8
.....9 2.2.3 光催化反應動力模式.....	9	10 2.3 可見光應答二氧化鈦光觸媒的改質.....	10
.....12 2.3.1 以不同元素改質的二氧化鈦光觸媒.....	12	12 2.4 以廢棄物研製吸附劑之研究.....	12
.....15 2.4.1 吸附劑結合光觸媒之研究.....	15	15 第三章 實驗材料與研究方法.....	15
.....17 3.1 研究流程.....	17	17 3.2 以廢污泥製成吸附劑的方法.....	17
.....19 3.3 實驗設備與材料.....	19	21 3.3.1 實驗裝置與儀器.....	21
.....21 3.3.2 實驗藥品與耗材.....	21	23 3.4 二氧化鈦光觸媒的製備.....	23
.....25 3.5 光觸媒的特性鑑定與分析.....	25	28 3.5.1 表面形貌及表面元素分析 - SEM/EDX.....	28
.....28 3.5.2 成份分析 - ICP-AES.....	28	28 3.5.3 晶相分析 - XRD.....	29
3.5.4 紅外線光譜分析 - FT-IR.....	29	30 3.6 實驗設計與步驟.....	30
分析方法.....	31	31 3.7 染料濃度的分析.....	31
31 第四章 結果與討論.....	31	31 4.1 改質二氧化鈦光觸媒之特性分析.....	31
4.1.1 改質光觸媒之成分分析-ICP-AES.....	33	4.1.2 改質二氧化鈦光觸媒之表面形貌與元素鑑定 - SEM/EDX.....	33
.....34 4.1.3 改質光觸媒晶相鑑定-XRD.....	34	40 4.1.4 改質光觸媒之表面鍵結分析??-FTIR.....	40
42 4.2 不同吸附劑對光觸媒處理效果的影響.....	42	44 4.2.1 自製吸附劑對光催化的影響.....	44
44 4.2.2 自製吸附劑對吸附效果的影響.....	44	46 4.3 不同鑲嵌元素光觸媒對染料進行光催化之反應.....	46
48 4.3.1 含N摻雜物的改質光觸媒.....	48	48 4.3.2 含Cu摻雜物的改質光觸媒.....	48
.....52 4.3.3 含Ag摻雜物的改質光觸媒.....	52	54 第五章 結論與建議.....	54
.....58 5.1 結論.....	58	58 5.2 建議.....	58
.....59 參考文獻.....	59	60 附錄.....	60
.....64 圖目錄 圖2.1 光觸媒之應用.....	64	.....5 圖2.2 半導體光	5

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 <sub>2</sub> /AC-SEM 分析.....	35	圖4.2
N/TiO <sub>2</sub> /AC-SEM 分析.....	35	圖4.3 Cu/TiO <sub>2</sub> /AC-SEM 分析.....		
.....	35	圖4.4 Ag/TiO <sub>2</sub> /AC-SEM 分析.....	35	圖4.5 N/TiO <sub>2</sub> /AC-EDX 分析.....
.....	36	圖4.6 Cu/TiO <sub>2</sub> /AC-EDX 分析.....	37	圖4.7 Ag/TiO <sub>2</sub> /AC-EDX 分析.....
.....	38	圖4.8 N/TiO <sub>2</sub> /AC-之XRD 晶相分析.....	41	圖4.9 Cu
/TiO <sub>2</sub> /AC-之XRD晶相分析.....	41	圖4.10 Ag/TiO <sub>2</sub> /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 <sub>2</sub> 光觸媒之文獻整理.....
.....	19	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K .....	57	

## REFERENCES

- 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.
- 葉世壩, 「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/TiO<sub>2</sub>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TiO<sub>2</sub>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、鎳、鐵改質型TiO<sub>2</sub> 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)/TiO<sub>2</sub> 覆膜光纖進行二氧化碳光催化還原CO<sub>2</sub>」, 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 TiO<sub>2</sub>: 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 TiO<sub>2</sub> 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
- XiaojingWang, Yafei Liu, Zhonghua Hu, Yujuan Chen,Wei Liu, Guohua Zhao, " Degradation of methyl orange by composite photocatalysts

nano-TiO<sub>2</sub> immobilized on activated carbons of different porosities ” *Journal of Hazardous Materials* 169,pp.1061-1067,2009

- 6.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
- 7.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 TiO<sub>2</sub>/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 ZnCl<sub>2</sub> 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 ZnCl<sub>2</sub> 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,pp353 – 360,2007