

利用溶膠凝膠法製備奈米可見光光觸媒塗料及光催化降解丙酮研究

楊聖華^a、袁中新^{a*}、葉耀仁^a、申華臻^a、吳豪鈞^a、蔡霈宜^a、洪崇軒^b

^a 國立中山大學環境工程研究所

^b 國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程學系

Email: ycsngi@mail.nsysu.edu.tw

摘要

近年來，國內外學者對於光觸媒塗料的研究多半著重於提高光觸媒塗料的光利用率(light utilization efficiency)，藉以改良光觸媒塗料的光催化持久性，並探討污染物降解機制。光觸媒塗料係將光觸媒材料與塗料結合形成一種具有光催化效能的環保塗料，主要種類包括抗菌防黴塗料、耐污塗料、光催化塗料及防鏽塗料等。本研究旨在利用改良式溶膠凝膠法(sol-gel)，製備可見光金屬摻雜光觸媒(如:Ag/TiO₂、Fe/TiO₂)，並與塗料結合應用於揮發性有機物之降解。經由EDX分析可觀察出金屬成份之存在，另由紫外光-可見光吸收光譜分析結果得知，摻雜金屬後複合光觸媒確實發生紅移(red shift)現象，其吸光度隨著Fe摻雜量增加而增加。此外，摻雜銀改質的複合光觸媒中，以1%Ag/TiO₂的吸光度為最佳。本研究進一步利用批次式光催化反應系統進行丙酮降解實驗，探討光催化氧化反應之操作參數(如:相對濕度、不同金屬摻雜比例)對於丙酮降解效率之影響。經由氣相層析儀分析結果得知，摻雜金屬銀改質複合光觸媒與塗料結合，確實能提高可見光之光催化丙酮降解效率，摻雜1%金屬銀改質在可見光源照射下光催化降解效率最高，未來可嘗試摻雜不同金屬與比例製備奈米改質光觸媒，並應用於可見光光波長範圍下進行光催化降解室內揮發性有機物。

關鍵字: 溶膠凝膠法、金屬摻雜、複合可見光光觸媒、塗料應用、紅移現象

NSC Project No.: NSC 102-2622-E-110-002-CC3

一、前言

由於工商業發達及社會型態之轉型，再加上現代人生活習性的改變，使得每人每天處於室內環境的時間平均長達90%以上，因此顯示出室內環境品質的重要性逐漸增加，而人們對於室內空氣品質的要求及環保知識的

與日俱增。此外，室內裝修作業佔建築物的重要部分，尤其油漆塗料的使用更是隨處可見，不論居家、工廠、學校、醫院...等公共場所，而伴隨塗料的大量使用造成空氣中揮發性有機物(volatile organic compounds; VOCs)的逸散排放，導致嚴重的室內空氣污染問題。光催化氧化技術近年來被廣泛應用於處理揮發性有機物(VOCs)(如:丙酮、甲醛、乙醛、甲苯)(Bettoni et al., 2013; Bianchi et al., 2014)、廢水處理及地下水與土壤整治(Dianbo et al., 2010)，利用光催化處理技術主要是經由光催化反應產生具有高氧化力的自由基，可將有機污染物降解為CO₂與H₂O等無害物質(Zhang et al., 2007)。

目前市面上最常使用的光觸媒材料為二氧化鈦(TiO₂)，具有光催化活性高、物理與化學安定性高、價格便宜、無害無毒等特性，但二氧化鈦的缺點在於能隙(energy gap)較寬(3.2 eV)，僅能吸收(近)紫外光範圍的光能。

近年來，光觸媒塗料係將光觸媒材料與塗料結合形成一種具有光催化效能的環保塗料，主要種類包括抗菌防黴類塗料、耐污類塗料、光催化有害氣體類塗料及防鏽塗料等。隨著綠色科技議題逐漸受到重視，可見光光觸媒塗料將是未來研發趨勢，本研究嘗試研發可見光光觸媒與塗料之結合技術，除可提高學術理論價值外，並希望未來可實際應用於產業界，為光觸媒塗料之研發應用做更進一步的貢獻。

本研究旨在利用改良式溶膠凝膠法(sol-gel)，製備可見光金屬摻雜光觸媒(如:Ag/TiO₂、Fe/TiO₂)與塗料結合應用，並利用批次式光催化反應系統進行丙酮降解實驗，再進一步探討光催化氧化反應之操作參數(如:初始濃度、相對濕度、不同比例摻雜金屬)對於丙酮分解效率之影響。本研究之主要研究目的如下：(1)探討Ag、Fe金屬摻雜改質TiO₂對於光觸媒之紅移(red-shift)效果及吸收光利用率。(2)毛玻璃塗覆光觸媒製備技術之建

立，並進行改質光觸媒物化特性之分析。(3)研發改質光觸媒結合塗料技術，進行光催化丙酮降解實驗。

二、研究方法

本研究以溶膠凝膠法製備奈米級二氧化鈦可見光光觸媒，分別以四丁氧基鈦 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 為前驅物，正丁醇為溶劑，醋酸為觸媒(Wang et al., 2013)，並添加不同比例的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 AgNO_3 ，進行二氧化鈦摻雜改質。其製備流程如下：

1. 將四丁氧基鈦與正丁醇各 5 ml 分別加入燒杯中，並以磁石攪拌均勻混合。
2. 再將正丁醇 5 ml 與醋酸 10 ml 均勻混合後，滴定至前製混合溶液。
3. 最後再加入 15 ml 去離子水攪拌 30 分鐘加速水解反應，其後加熱($60\sim 70^\circ\text{C}$)使溶液進行縮合反應。
4. 以 105°C 加熱乾燥後，放置高溫爐 500°C 鍛燒 2 小時，鍛燒後再經由瑪瑙研鉢研磨後，即得 Fe/TiO_2 及 Ag/TiO_2 的改質複合光觸媒粉末。

光觸媒與水性塗料摻合製備薄膜之製備流程如下：

- (1) 將自製光觸媒粉體與水性樹脂混和後震盪 1 小時即可完成奈米光觸媒與水性樹脂摻合程序。
- (2) 其後裁切 5×5 毛玻璃含浸於混和溶液中，緩緩向上拉提(drawing)，此時溶液流經於毛玻璃表面且附著其上，待其乾燥後即完成試片前置作業。

氣相丙酮光催化降解實驗所採用之反應器為自行設計的批次式光催化反應系統(見圖 1)。所採用之反應物係環境中常見的揮發性有機物丙酮(acetone)，實驗前先將自行製備之改質光觸媒玻片放置光催化氧化反應器中。反應器相對溼度控制為 5% 左右，再加入定量丙酮於反應器中，待丙酮完全揮發為氣體後，再由氣相層析儀分析確認反應器內初始濃度為所需要之丙酮濃度，再進行光催化氧化反應實驗，每 20 分鐘採樣一次，以 GC-FID 分析樣品丙酮濃度，並計算降解效率。

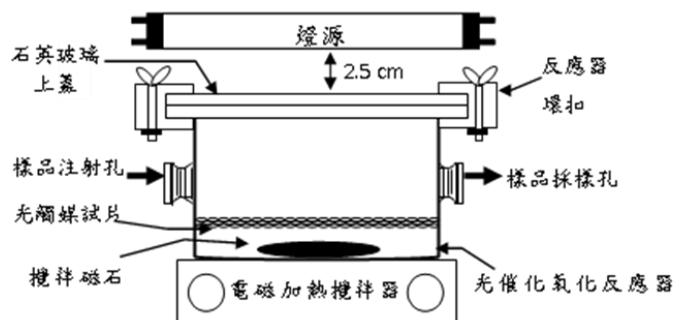


圖 1. 批次式光催化反應系統

三、結果與討論

本研究首先利用 UV-VIS 針對不同 Fe^{3+} 、 Ag^+ 摻雜改質 TiO_2 進行吸收光譜分析，藉由光譜的吸收波峰瞭解 TiO_2 改質前後對於不同波長入射光吸收情形，經由此分析可初步判斷摻雜金屬進入 TiO_2 中可否提高光利用率或產生紅移現象。其分析結果詳見圖 2 及圖 3。可得知 Fe/TiO_2 隨著 Fe^{3+} 摻雜量增加，臨界波長偏移(shifted)至較高波長範圍，並且對於可見光區($400\sim 800$ nm)的吸光度也隨著 Fe^{3+} 摻雜量增加而提升，此結果顯示 Fe/TiO_2 複合光觸媒具有較低的能隙(Qamar et al., 2014; Tina et al., 2014)。摻雜 Ag^+ 至 TiO_2 中並不會造成能隙的改變，說明摻雜至 TiO_2 中的 Ag^+ 可當電子捕捉者，延長電子電洞分離之時間(Cheewita et al., 2012; Aazam et al., 2014)，其中以 1% Ag/TiO_2 在紫外光波長區域之吸光度有明顯提升，可見光區域吸光度也隨著 Ag 摻雜量增加而提升。

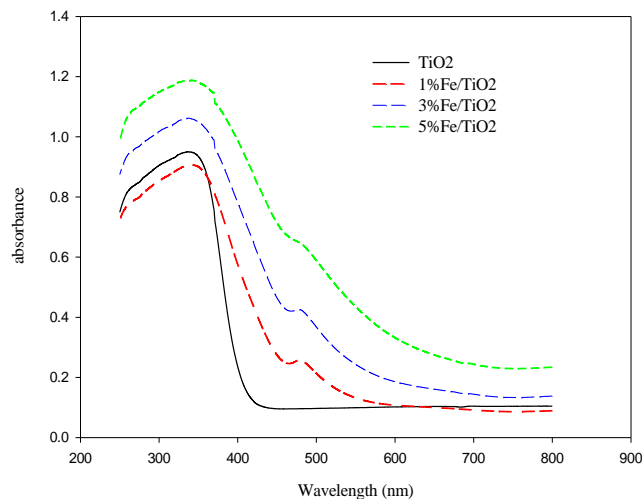


圖 2. 500°C 鍛燒不同摻雜比例 Fe/TiO_2 複合光觸媒之 UV-VIS 分析圖

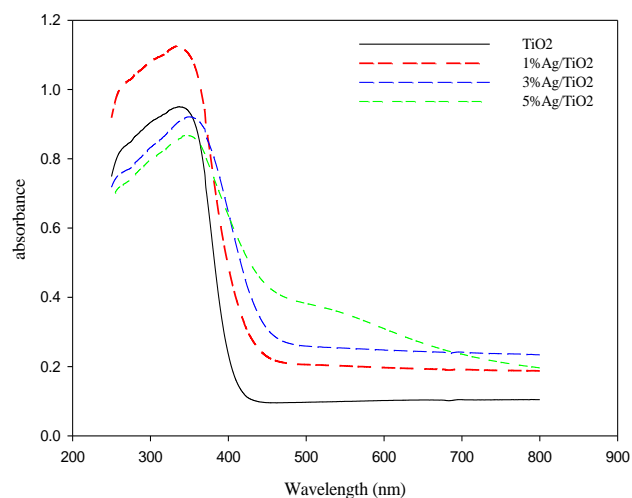


圖 3. 500°C 鍛燒不同摻雜比例 Ag/TiO_2 複合光觸媒之 UV-VIS 分析圖

不同相對濕度對丙酮光催化降解效率之影響如圖 4 所示，由研究結果顯示，在可見光照射下反應 140 分鐘後，相對濕度在 5、15、30、50、100% 之降解效率分別為 32.51、28.5、25.09、20.77、16.2%。此結果顯示水氣含量越低，丙酮降解效率越佳，且隨著相對濕度提升，丙酮降解效率有逐漸下降的趨勢，其中則以相對濕度為 5% 時，丙酮降解效率最佳。

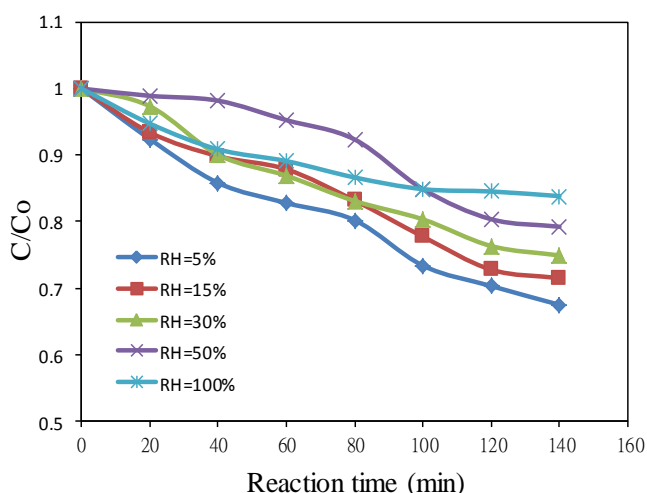


圖 4.不同相對濕度對 TiO_2 光觸媒毛玻璃之丙酮濃度隨時間變化趨勢圖

本研究另一重點則以自製改質光觸媒結合塗料進行可見光照射下光催化降解丙酮實驗，其主要是探討摻雜 Ag^+ 、 Fe^{3+} 改質光觸媒與塗料結合可否應用於室內光催化分解有機污染物。由圖 5 實驗結果得知，在可見光照射 140 分鐘下，0、1、3、5% Ag/TiO_2 光觸媒塗料對於光催化降解丙酮之效率分別為 17.99、21.32、17.42、8.68%。以 1% Ag/TiO_2 光觸媒塗料降解丙酮效率為最佳，其後隨著 Ag^+ 摻雜量增加光催化降解效率逐漸下降，其可能原因推測為摻雜適量的 Ag^+ 在 TiO_2 光觸媒塗料中，可以延長電子電洞對的再結合時間，因此可能提高 Ag/TiO_2 光觸媒塗料降解丙酮之效率。另有文獻指出，摻雜 Ag^+ 可改變 TiO_2 的電子型態，易造成電荷轉移比未摻雜改質 TiO_2 的吸附效率為高，吸附能力較佳 (Bin et al., 2011)。

此外，由圖 6 結果顯示，在可見光照射 140 分鐘下，0、1、3、5% Fe/TiO_2 光觸媒塗料對於光催化降解丙酮之效率分別為 17.99、27.57、14.60、32.74%。由實驗結果可得知，以摻雜 5% Fe 之改質光觸媒塗料光催化降解丙酮之效率為最佳，依序為 1% $\text{Fe}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > 3\% \text{Fe}/\text{TiO}_2$ ，顯示摻雜 Fe^{3+} 確實可以在可見光照射下提升光催化降解丙酮效率，其主要原因為摻雜 Fe^{3+} 可有效提升紫外光-可見光範圍的吸收強度，並且使光觸媒表

面電子電洞轉移路徑，逐產生紅移現象降低能隙，因此僅吸收較弱之光能便可激發光觸媒表面價電帶之電子躍升至導電帶，並形成電子電洞對，得以進行有機污染物之分解反應。

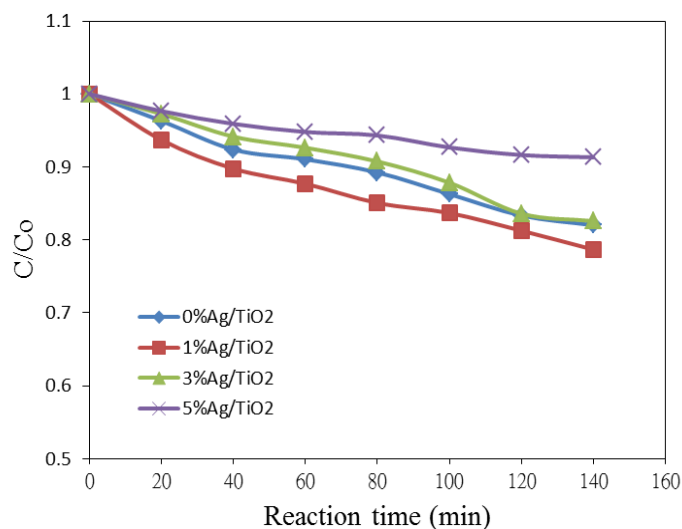


圖 5.不同摻雜比例 Ag/TiO_2 光觸媒塗料應用對光催化降解丙酮濃度隨時間變化趨勢圖

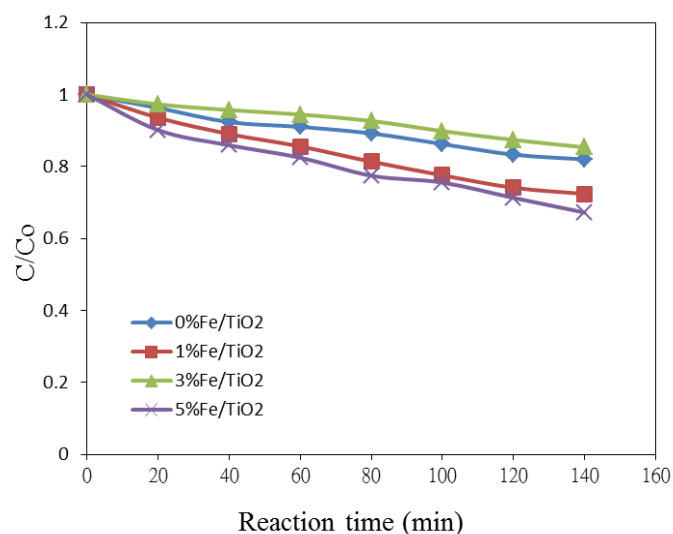


圖 6.不同摻雜比例 Fe/TiO_2 光觸媒塗料應用對光催化降解丙酮濃度隨時間變化趨勢圖

四、結論

- (1) 本研究成功製備不同摻雜比例(0、1、3、5%)的 Ag/TiO_2 與 Fe/TiO_2 改質光觸媒，藉由 EDX 分析結果可得知，自製之 Ag/TiO_2 、 Fe/TiO_2 光觸媒表面都分別測得 Ag 、 Fe 成份，證實改質光觸媒確實有摻雜金屬的存在。
- (2) 利用 UV-VIS 光譜儀對不同 Fe^{3+} 、 Ag^+ 摻雜量改質 TiO_2 進行吸收光譜分析結果顯示， Fe/TiO_2 光觸媒會

隨著 Fe^{3+} 摻雜量增加，臨界波長偏移至較高波長區域(即發生紅移現象)，並且對於可見光區(400~800 nm)的吸收度也有明顯增加。就 Ag/TiO_2 而言，則以 1 % Ag/TiO_2 在紫外光波長區域之吸收度有明顯提升，可見光區域吸光度也隨著 Ag^+ 摻雜量增加而明顯提升。

- (3) 提高水氣含量反而會降低丙酮之降解效率，本研究結果發現，相對濕度 5 % 時丙酮降解效率為最佳。
- (4) 由光催化丙酮降解實驗結果得知 1% Ag/TiO_2 光觸媒塗料降解丙酮效率為最佳，其後隨著 Ag^+ 摻雜量增加，光催化降解丙酮效率逐漸下降。與未添加樹脂改質之 Ag/TiO_2 光觸媒比較，光催化降解丙酮效率有明顯之下降，主要可能因為 Ag/TiO_2 光觸媒被樹脂覆蓋並屏蔽在底層，導致無法進行有效的異相光催化反應。
- (5) 在可見光照射 140 分鐘下，摻雜 Fe^{3+} 改質 TiO_2 光觸媒塗料對於光催化降解丙酮反應確實可行。實驗結果顯示摻雜 5% Fe 進行改質光觸媒塗料的丙酮降解效率最佳。

致謝

本研究作者感謝科技部及國立中山大學環境工程研究所空氣污染防治實驗室的設備及資源上提供協助，使得本研究得以順利完成。

參考文獻

- [1] Aazam E.S., "Visible Light Photocatalytic Degradation of Thiophene Using $\text{Ag}-\text{TiO}_2/\text{multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposite}$ ", *Ceramics International*, 40, 6705-6711, 2014.
- [2] Ashkarran, A.A., Aghigh, S.M., Kaviani-pour, M., Farahani, N.J., "Visible light photo- and bioactivity of Ag/TiO_2 nanocomposite with various silver contents," *Current Applied Physics*, Vol.11, pp.1048-1055, 2011.
- [3] Bianchia, C.L., Gatto, S., Pirolaa, A. "Photo-catalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO_2 ", *App. Catal. B. Environ.*, Vol.146, pp.123-130, 2014..
- [4] Bettoni, M., Candori, P., Falcinelli, S., "Gas phase photocatalytic efficiency of TiO_2 powders evaluated by acetone photodegradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Vol.268, pp.1-6, 2013 .
- [5] Cheewita, S., Sumpun, W., Pimpaporn, S., and Pachara, M., "Enhancement of the Photocatalytic Performance of Ag -modified TiO_2 Photocatalyst under Visible Light," *Ceramics International*, 38, 5201-5207, 2012.
- [6] Dianbo, D., Peijun, L., Xiaojun, L., Qing, Z., Yinqiu, Z., Chunyun, J., Peng, L., "Investigation on the photocatalytic degradation of pyrene on soil surfaces using nanometer anatase TiO_2 under UV irradiation," *Journal of Hazardous Materials*, Vol.174, pp.859-863, 2010.
- [7] Qamar M., Merzougui B., Anjum D., Hakeem A.S., Yamani Z.H., and Bahnemann D., "Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous Nano crystalline Fe -doped Titanium Dioxide," *Catalysis Today*, Vol.230, pp.158-165, 2014.
- [8] Tina, H. and Majid, M., " $\text{Fe}^{3+}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ Nano composite: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity under UV and Visible Light Irradiation," *Applied Catalysis A: General*, 473, 104-115, 2014.
- [9] Wang, H., Tang, Li., "Preparation of Anatase TiO_2 Nano-particle by Sol-gel Method and Its Photocatalytic Properties," *Hot Working Technology*, Vol.42, No.4, 2013.
- [10] Zhang, Q., Fan, W., Gao, Li., "Anatase TiO_2 nanoparticles immobilized on ZnO tetrapods as a highly efficient and easily recyclable photocatalyst," *App. Catal. Environ.*, Vol.76, pp.168-173, 2007.
- [11] 鄭千芳，『以溶膠凝膠法製備複合奈米 Ag/TiO_2 光觸媒之研究』，國立雲林大學化學工程研究所碩士論文，2005。
- [12] 吳怡貞，『利用真空濺鍍法製備可見光奈米光觸媒進行丙酮分解之研究』，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2007。
- [13] 彭依偉，『活性炭紙纖維濾網塗覆奈米光觸媒分解丙酮之研究』，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2008。
- [14] 李宛樺，『應用光電催化效應於奈米二氧化鈦光觸媒披覆玻璃纖維濾網分解丙酮之研究』，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2010。

- [13] 賴資帆，『奈米光觸媒玻纖濾網結合臭氧技術處理餐飲業油煙中VOCs之研究』，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2012。