

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

奈米半導體光催化難分解有機物之研究(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-031-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：林正芳

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫

期中報告

奈米半導體光催化難分解有機物之研究

計畫編號：NSC 91-2211-E-002-031

執行期限：920801-930731

主持人：林正芳教授 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：羅仕臣 國立台灣大學環境工程學研究所

謝秉勳 國立台灣大學環境工程學研究所

侯文哲 國立台灣大學環境工程學研究所

一、摘要

去除難分解有機污染物是重要之環境污染消滅課題。而半導體光催化程序具有高度的氧化還原能力與可重複利用的特點，是一值得研發的污染物降解程序。

本計畫之研究目的針對光催化之觸媒進行性質上的改良。以硒化鎘結合二氧化鈦的複合態觸媒，應用於光催化降解 4-氯酚的研究並探討複合半導體對光催化活性的提升效果。

目前進行的計畫進度，在觸媒性質分析結果顯示，複合態觸媒 CdSe/TiO₂ 及單一 TiO₂ 觸媒的比表面積分別為 7.047 m²/g 及 8.848 m²/g；在複合態觸媒與單一觸媒的能隙分析中，利用 UV-Vis 圖譜分析可以經由計算得到其能隙。

在光催化降解 4-氯酚目前的結果中，在比較不同 pH 值對 4-氯酚降解效果的比較中發現，高 pH 的環境下對 4-氯酚有較好的去除效果。而在複合態觸媒 CdSe/TiO₂ 與單獨 TiO₂ 在不同波長與 pH=7 下比較 4-氯酚降解效果發現在高 pH 值下所產生之效果較佳，另外在不同光波長的實驗中也發現在 254 nm 下的降解效果比 365 nm 有明顯的提升，因此在光波長與 pH 值交叉配合下，可以找到最佳的操作環境以達到 4-氯酚降解之最佳效果。

關鍵字：二氧化鈦、硒化鎘、複合態觸媒、4-氯酚、光催化降解

二、計畫緣由與目的

半導體光催屬於高級氧化處理程序之一環，其原理為利用紫外光激發半導體觸媒，使其產生具有還原能力的電子與具氧化能力電洞，再經由化學反應產生具有高氧化能力的氫氧自由基(OH·)以破壞污染物及其中間產物，達成對污染物降解與礦化成無害之無機酸、二氧化碳及水之目的。

在光催化反應中，由於激發之電子電洞會產生再結合反應而降低光催化效率，而複合半導體觸媒因為電子轉移作用，能使電子電洞有效分離，而提高光觸媒之活性。

故本實驗以化學沈積法結合硒化鎘及二氧化鈦(R-dH)觸媒，一方面能提高光觸媒活性，另一方面也因為硒化鎘能隙較小，可以改良二氧化鈦光源使用上的限制。

在光催化實驗上，選擇 4-氯酚作為污染物，分別針對市售二氧化鈦、及複合

型態 CdSe/TiO₂ 觸媒進行光催化反應比較，並探討光波長及 pH 值等因素對光催化效率之影響。實驗分析項目為：4-氯酚濃度、總有機碳及氯離子之變化情形，並以 Langmuir-Hinshelwood 動力式求出反應速率常數。

三、初步結果與討論

3.1 觸媒之性質鑑定

表 1 為 TiO₂ 及 CdSe/TiO₂ 觸媒之比表面積分析結果。複合態 CdSe/TiO₂ 之比表面積較 TiO₂ 為小，可以證明 CdSe 之比表面積較 TiO₂ 小。而觸媒之比表面積大小會造成其光活性之差異。

經 UV-Vis 分析，可以得知，二氧化鈦在波長小於 400 nm 後，其吸收度驟增，即紫外光能量被二氧化鈦分子大量吸收，此時電子獲得足夠能量由價帶激發到傳導帶。而硒化鎘吸收度則在波長小於 620 nm 後驟增，表示硒化鎘的激發光波長約在 620 nm 左右。表 2 為 TiO₂ 及 CdSe/TiO₂ 觸媒之臨界波長及能隙大小。

表 1 單一及複合型態觸媒之比表面積

觸媒	比表面積(m ² /g)
TiO ₂	8.848
CdSe/TiO ₂	7.047

表 2 觸媒之臨界波長及能隙

樣品	臨界波長 λ_c (nm)	能隙 E (eV)
TiO ₂	396	3.13
CdSe	620	2.00

3.2 4-氯酚之光催化降解實驗

3.2.1 pH 值對 4-氯酚降解之影響

圖 1 為在波長 254 nm 下，分別添加 TiO₂ 及 CdSe/TiO₂ 兩種觸媒時，在 pH=7 及 11 之 4-CP 之降解圖。由圖中可發現，不管添加何種觸媒，在 pH=11 的環境下，4-CP 降解效率皆比 pH=7 時好。波長 365 nm 下的結果亦同。另外，4-CP 的降解關係遵循擬一階速率式，故可以擬一階速率常數值(k)來判斷 4-CP 之降解速度，表 3 列出波長分別為 254 及 365 nm 時，兩種觸媒在不同 pH 值下，4-CP 降解之擬一階速率常數值。由表中發現，在 pH=11 之 k 值皆大於 pH=7 之 k 值。

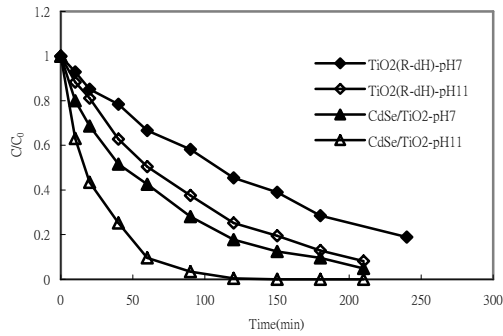


圖 1 波長 254 nm，pH=7 及 11 下，TiO₂ 及 CdSe/TiO₂ 觸媒之 4-CP 降解關係圖

表 3 波長 254 及 365 nm，觸媒在 pH=7 及 11 下之擬一階速率常數 k(min⁻¹)

	254 nm		365 nm	
pH	7	11	7	11
TiO ₂	0.0068	0.0116	0.0018	0.0019
CdSe/TiO ₂	0.0135	0.0433	0.00196	0.002

3.2.2 複合觸媒對 4-氯酚降解之影響

(1) 波長 254 nm

圖 2 為波長 254 nm、pH=7 的情形下，添加量為 1.2 g/L 之 TiO₂ 及複合態 CdSe/TiO₂ 觸媒光催化實驗之比較圖。由圖中得知，不論 4-CP 濃度、TOC、Cl 離子濃度趨勢，複合 CdSe/TiO₂ 觸媒的效果都較單獨 TiO₂(R-dH) 為佳。TiO₂ 於 180 min 內可去除約 80% 之 4-CP；而複合態之觸媒於 180 min 內可去除 90% 之 4-CP。由表 5 所示，TiO₂(R-dH) 觸媒之擬一階速率常數 k 值為 0.0068 min⁻¹，CdSe/TiO₂ 觸媒之 k 值為 0.0135 min⁻¹，複合觸媒之效果約為單一觸媒之 2 倍。若以 TOC 的結果來看，單獨 TiO₂ 及複合態觸媒在 180 min 內之 TOC 的去除率分別為 12% 及 16.5%，再度顯示複合態觸媒對光催化效率的確有提升的效果。鹼性環境 pH=11 的情形下，單一 TiO₂ 與複合觸媒的擬一階速率常數 k 值則分別為 0.0116 及 0.0433 min⁻¹，複合觸媒之效果約為單一觸媒之 3.7 倍，提升的效果較中性環境更為顯著。

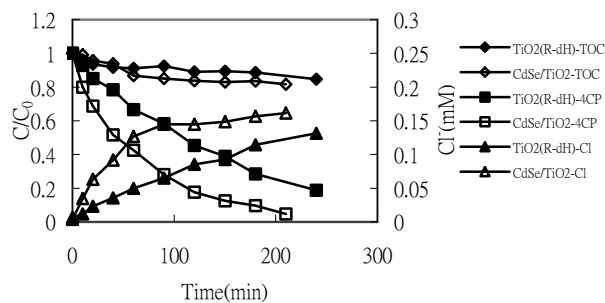


圖 2 波長 254 nm、pH=7 的情形下，TiO₂ 及 CdSe/TiO₂ 觸媒之光催化實驗比較圖

(2) 波長 365 nm

圖 3 為波長 365 nm、pH=7 的情形下，添加量為 1.2 g/L 之 $\text{TiO}_2(\text{R-dH})$ 及複合態 $\text{CdSe}/\text{TiO}_2(\text{R-dH})$ 觸媒進行光催化實驗之比較圖。由圖中的 4-CP、TOC 及 Cl 離子趨勢發現，複合 CdSe/TiO_2 的效果也較單獨 TiO_2 的效果為佳。以 4-CP 濃度來說，單獨 TiO_2 觸媒於 180 min 內可去除約 31% 之 4-CP；而以 CdSe 結合 $\text{TiO}_2(\text{R-dH})$ 之觸媒於 180 min 內可去除 33% 之 4-CP。由表 3 所示， $\text{TiO}_2(\text{R-dH})$ 觸媒之擬一階速率常數 k 值為 0.0018 min^{-1} ， CdSe/TiO_2 觸媒之 k 值為 0.00196 min^{-1} ，複合觸媒之效果約可提高 9%。若以 TOC 的結果來看，單獨 TiO_2 及複合態 CdSe/TiO_2 在 180 min 內之 TOC 的去除率相差不大，因為在 365 nm 的波長及中性環境下，TOC 的去除效果並不顯著。鹼性環境(pH=11)的情形下之光催化結果與中性環境差不多，在 180 min 內，複合觸媒可去除 34% 之 4-CP，單獨 TiO_2 可去除 30% 之 4-CP，兩者對 TOC 的去除效果較中性環境好。整體而言，複合觸媒對 4-CP 的光催化效果仍較單一觸媒為佳。

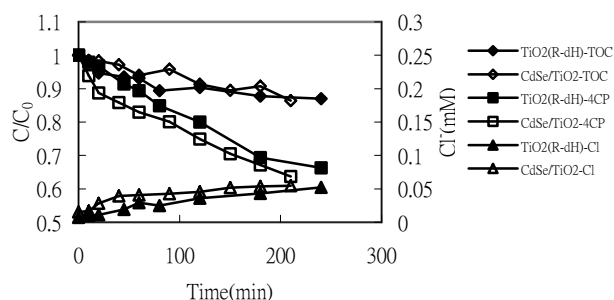


圖 3 波長 365 nm、pH=7 的情形下， TiO_2 及 CdSe/TiO_2 觸媒之光催化實驗比較圖

四、計畫初步成果

複合半導體應用於光催化的理論利用電子的傳遞作用造成光活性的提升。由初步實驗結果可知，光波長與 pH 值兩因子確實是影響光降解效能的操作條件；另外配合單一態與複合態觸媒的光降解實驗比較可以發現其間的差異。

在觸媒本身的特性與光降解效能之間的關係，本計畫將在後續的研究中討論。對於本計畫初步結果中可以發現，複合態觸媒在不同光波長與 pH 值下確有提升 4-氯酚光降解效果。後續的實驗計畫中將進一步探討其間的相關性。

五、參考文獻

- [1] Linsebigler A. L., Lu G., Yates Jr. J. T. (1995) Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* **95**, 735-758.
- [2] Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E. and Hidaka H. (1995) Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed

oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **85**, 247-255.

- [3] Mandal K. C. and Savadogo O. (1991) High-efficiency chemically deposited CdSe photoelectrochemical solar cells: effect of $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ incorporation. *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 1446-1448.
- [4] Gorer S., Hodes G., Sorek Y. and Reisfeld R. (1997) Crystal phase transformation in sol-gel films of nanocrystalline CdSe and CdS. *Mater. Lett.* **31**, 209-214.
- [5] Doong R.A., Chen C.H., Maithreepala R.A. and Chang S.M. (2001) The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions. *Wat. Res.* **35**(12), 2873-2880.