

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(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-002-065-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 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

計畫參與人員：謝秉勳 洪英修 翁宗男

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
奈米半導體光催化難分解有機物之研究 (2/3)

Photo-Catalysis of Refractory Organics with Nano-Semiconductors.

計畫編號：NSC 92-2211-E-002-007

執行期限：92/08/01 至 93/07/31

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：謝秉勳

國立台灣大學環境工程學研究所

洪英修

國立台灣大學環境工程學研究所

翁宗男

國立台灣大學環境工程學研究所

一、摘要

本計畫之研究目的針對光催化之 TiO_2 觸媒進行性質上的改良。嘗試利用各種半導體材料如：硒化鎘 (CdSe)、二氧化錫 (SnO_2) 及三氧化鎢 (WO_3) 結合二氧化鈦 (TiO_2) 成為複合態觸媒，應用於光催化降解 4-氯酚 (4-chlorophenol) 的研究，以尋求更高效的光催化觸媒進行水中有機物降解。

在光催化降解 4-氯酚的方面，照光波長 365 nm 下，複合態觸媒去除 4-氯酚的效果較單獨態提高約 9%，整體而言，利用 CdSe 結合 TiO_2 較無法達到理想的去除效果，結合 SnO_2 的複合觸媒無法提升光催化分解能力。

WO_3/TiO_2 的臨界激發波長為 475 nm，利用可見光波長範圍的 435 nm 進行，在 pH=4 條件下， WO_3/TiO_2 於 180 分鐘內 4-氯酚的去除率可達 75%，TOC 的去除率在 180 分鐘內有 50%。由此實驗結果，增加了直接利用太陽光進行光催化程序的可行性。

關鍵字：二氧化鈦、硒化鎘、二氧化錫、三氧化鎢、複合態觸媒、4-氯酚、光催化降解

Abstract

The photocatalytic process using TiO_2 and coupled semiconductor in the photodegradation reaction of 4-CP was investigated. Nanosized titanium dioxide

power was synthesized via various procedure and modified the via coupled photocatalysts. The microstructural and chemical properties of titanium dioxide and coupled cadmium selenide/titanium dioxide, stannic dioxide/titanium dioxide, tungsten trioxide/titanium dioxide were also examined. In the results of photocatalysis, higher photodegradation efficiency of 4-CP was observed at higher pH values. In general, the coupled cadmium selenide/titanium dioxide and stannic dioxide/titanium dioxide were unable to perform satisfied efficiency on 4-CP destruction. Instead, the coupled tungsten trioxide/titanium dioxide irradiated at 435 nm visible light was able to achieve a 75% photo-catalytical removal of 4-CP at pH 4 condition in a 180 min reaction period. The most significant result of this experiment is that the reaction can be initiated under visible light situation without using UV light.

Key Words: titanium dioxide, cadmium selenide, stannic dioxide, tungsten trioxide, coupled semiconductor catalyst, 4-chlorophenol, photodegradation.

二、計畫緣由與目的

半導體光催化屬於高級氧化處理程序之一環，其原理為利用光照激發半導體觸媒，使其價帶 (valence band) 中的電子被激發至傳導帶 (conduction band) 中，產生具有氧化還原能力的電子電洞對

(electron-hole pair)，再經由一連串的化學反應產生具有高氧化能力的氫氧自由基 (hydroxyl radical) 來破壞污染物及其中間產物，達到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，利用複合半導體被激發後，電子因電位差而轉移至傳導帶電位較低的半導體上，而電洞則轉移至價帶電位較低者，有效分離電子電洞並降低其再結合機率，提高光催化分解有機物的效果[1,2]。故本實驗以化學沈積法將 CdSe、SnO₂、WO₃ 與市售二氧化鈦觸媒結合形成一複合觸媒[3,4]，以期能提高光觸媒活性，另一方面也藉此方法改變觸媒的能隙大小，以改善光觸媒在光源使用上的限制，並朝向利用可見光源（太陽光）的目標來進行。

在光催化實驗則選擇 4-氯酚作為目標污染物，以市售二氧化鈦及其各種複合觸媒，以懸浮態進行光催化反應比較，並探討照光波長及 pH 值等因素對光催化效率之影響，實驗中的 4-氯酚濃度為 2×10^{-4} M。

光催化的實驗設備主要是延用第一年計畫所使用的設施，為一批次反應槽，設置有溫度控制系統、pH 控制系統、攪拌器與採樣口。

三、結果與討論

3.1 觸媒之比表面積與能隙大小

表一為 BET 分析 TiO₂、CdSe/TiO₂、SnO₂/TiO₂ 及 WO₃/TiO₂ 觸媒之比表面積結果。

表一 單一及複合型態觸媒之比表面積

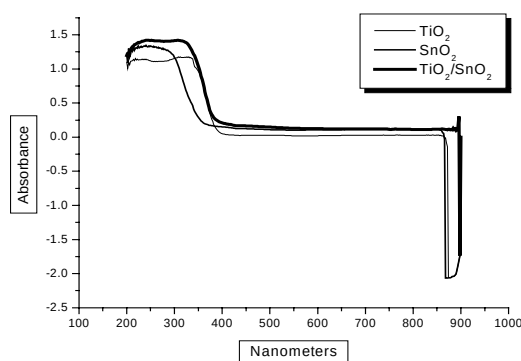
觸媒	比表面積 (m ² /g)
TiO ₂	8.85
CdSe/TiO ₂	7.05
SnO ₂ /TiO ₂	7.17
WO ₃ /TiO ₂	3.79

利用 UV-Vis 分析各觸媒之光波吸收

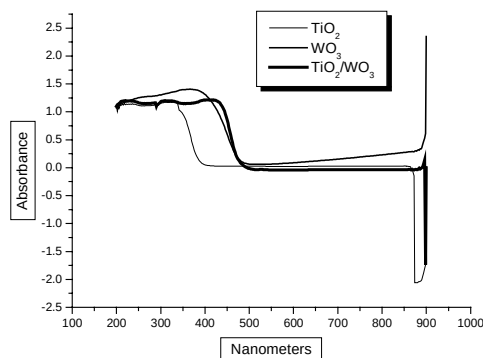
結果，得到其激發波長與能隙大小如表二所示。TiO₂ 在光波長約小於 400 nm 後，其吸收度驟增，即紫外光能量被 TiO₂ 分子大量吸收，此時電子獲得足夠能量由價帶激發到傳導帶。而 CdSe/TiO₂ 吸收度則在光波長小於 620 nm 後驟增，表示 CdSe/TiO₂ 的激發光波長約在 620 nm 左右。SnO₂/TiO₂ 及 WO₃/TiO₂ 之激發光波長約為 380 nm 及 475 nm。圖一與圖二分別為 SnO₂/TiO₂ 與 WO₃/TiO₂ 的 UV-Vis 分析吸收光譜圖。

表二 觸媒之激發光波長及能隙大小

樣品	激發光波長 λ (nm)	能隙 E (eV)
TiO ₂	396	3.13
CdSe/TiO ₂	620	2.00
SnO ₂ /TiO ₂	380	3.27
WO ₃ /TiO ₂	475	2.61



圖一 SnO₂/TiO₂ 之 UV-Vis 分析結果



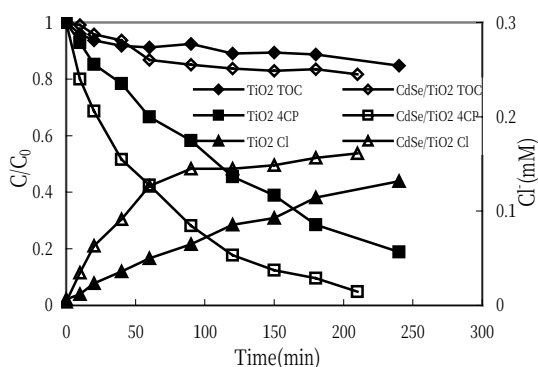
圖二 WO₃/TiO₂ 之 UV-Vis 分析結果

3.2 4-氯酚之光催化降解實驗

3.2.1 TiO_2 與 CdSe/TiO_2 觸媒對 4-氯酚降解結果

(1) 照光波長 254 nm

圖三為波長 254 nm、pH=7 的情形下，觸媒添加量為 1.2 g/L 之 TiO_2 及複合態 CdSe/TiO_2 觸媒光催化實驗之比較結果。由圖中得知，不論 4-氯酚濃度、TOC、Cl 離子濃度趨勢，複合 CdSe/TiO_2 觸媒的效果都較單獨 TiO_2 為佳。 TiO_2 於 180 min 內可去除約 80% 之 4-氯酚；若以 TOC 的去除率來看，單獨 TiO_2 及複合態觸媒在 180 min 內之 TOC 的去除率僅有 12% 及 16.5%。



圖三 波長 254 nm、pH=7， TiO_2 及 CdSe/TiO_2 觸媒之光催化結果

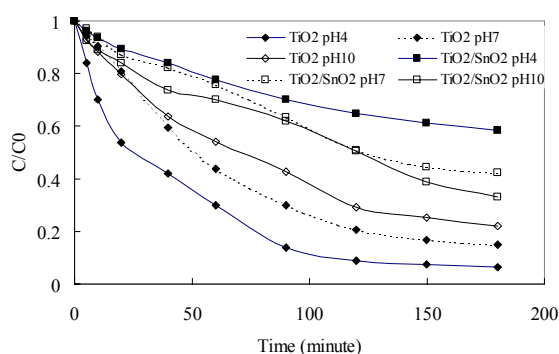
(2) 照光波長 365 nm

在波長 365 nm、pH=7 的情形下，觸媒添加量為 1.2 g/L 之 TiO_2 及複合態 CdSe/TiO_2 觸媒進行光催化實驗結果中， TiO_2 觸媒於 180 min 內 4-氯酚去除率只有約 31%，複合態 CdSe/TiO_2 觸媒也只有 33% 之去除效果。

由以上結果可知，以 CdSe 作為光觸媒的複合材料雖有提升單一觸媒的光催化效果，但仍不足以達到理想的光催化效果，因此本計畫另利用 SnO_2 與 WO_3 進行光催化效果提升的實驗，並朝向可見光波長範圍之光源來進行光催化實驗。

3.2.2 TiO_2 與 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 觸媒對 4-氯酚降解結果

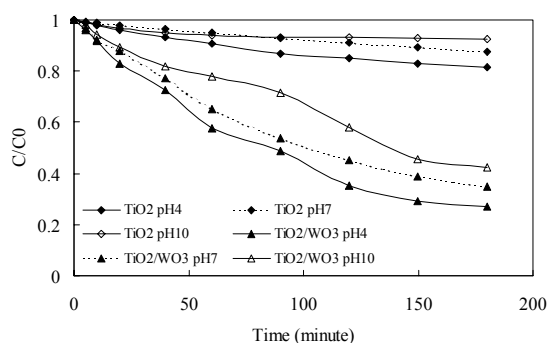
圖四為波長 369 nm，pH=4、7、10 情況下，觸媒添加量 1.2 g/L 之 TiO_2 及 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化降解 4-氯酚結果。由該圖中得知， TiO_2 對 4-氯酚的降解效率以 pH=4 為佳； $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 對 4-氯酚的降解效率則以 pH=10 為佳。整體來看，添加 SnO_2 對 4-氯酚的降解效率並無任何提升。



圖四 波長 369 nm、pH=4、7、10， TiO_2 及 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 觸媒之光催化結果

3.2.3 TiO_2 與 WO_3/TiO_2 觸媒對 4-氯酚降解結果

圖五為波長 435 nm，pH=4、7、10 情況下，觸媒添加量 1.2 g/L 之 TiO_2 及 WO_3/TiO_2 光催化降解 4-氯酚實驗結果。由於 WO_3/TiO_2 之光激發波長約在 475 nm，因此本實驗改採用可見光範圍之波長 435 nm 進行，由結果得知，在光波長 435 nm 下，pH=4 時 WO_3/TiO_2 觸媒的光催化效果較佳。

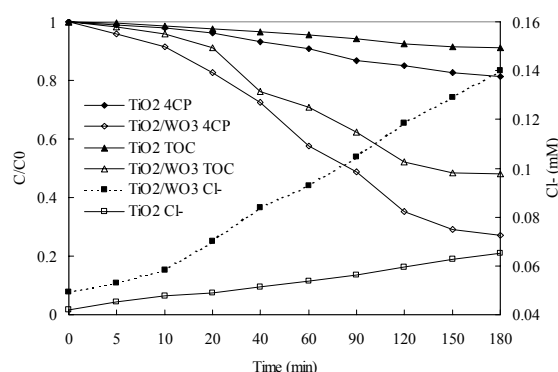


圖五 波長 435 nm，pH=4、7、10， TiO_2 及 WO_3/TiO_2 觸媒之光催化結果

圖六為 WO_3/TiO_2 觸媒、波長 435 nm、pH=4 之 4-氯酚、TOC 及 Cl^- 隨時間之濃度關係圖。

由圖六中結果可看出， WO_3/TiO_2 的光催化降解 4-氯酚效果都較 TiO_2 為佳。在本實驗條件中， TiO_2 於 180 分鐘內僅有約 20% 的 4-氯酚去除率；而 WO_3/TiO_2 於 180 分鐘內 4-氯酚的去除率提高至 75%。

以 TOC 濃度變化的結果來看， TiO_2 及 WO_3/TiO_2 在 180 分鐘內之 TOC 的去除率分別為 10% 及 50%， WO_3/TiO_2 有較佳的礦化能力。



圖六 波長 435 nm、pH=4，4-氯酚、TOC 及 Cl^- 隨時間之濃度分析結果

四、計畫成果自評

本計畫應用複合半導體被激發後，電子因電位差而轉移至傳導帶電位較低的半導體上，而電洞則轉移至價帶電位較低者，有效分離電子電洞並降低其再結合機率，並使其結合後的複合半導體能隙大小改變，改善光源使用的限制。

在 CdSe 與 SnO_2 的實驗結果顯示半導體的光催化能力與效果不如預期，其中 CdSe/TiO_2 雖比單一 TiO_2 有較好的光催化效果，但其整體的降解與礦化能力仍不甚理想。同樣地， $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 的光催化效果無預期效益。

在利用 WO_3 結合 TiO_2 的實驗中，則發現 WO_3/TiO_2 複合觸媒確實可以利用到可見光範圍波長的光源來進行光催化反應，而且可達到一定程度的光催化降解與礦化效果。在未來可利用 WO_3/TiO_2 與可

見光或甚至是太陽光進行更深入的光催化研究，瞭解其反應機制、反應動力、最佳條件，試驗較新的觸媒合成技術[5]以置備奈米尺寸觸媒，並應用於各種有機物的處理，利用，以及設計一處理流程或設備，使其成為一水處理單元的可行性研究。

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. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- [2] Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., 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, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 85(3), 247-255.
- [3] Lin, J., Yu, J.C., Lo, D., Lam, S.K., 1999, Photocatalytic Activity of Rutile $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ Solid Solutions, *Journal of Catalysis*, 183(2), 368-372.
- [4] Kwon, Y.T., Song, K.Y., Lee, W.I., Chio, G.J., Do, Y.R., 2000, Photocatalytic behavior of WO_3 -loaded TiO_2 in an oxidation reaction, *Journal of Catalysis*, 191(1), 192-199.
- [5] Wu, J.C.S. and Yeh, C.Y., 2001, Sol-gel-derived photosensitive TiO_2 and Cu/TiO_2 using homogeneous hydrolysis technique, *Journal of Materials Research*, 16(2), 615-620.