

## 離子交換樹脂之光催化降解研究

陳建宏<sup>1</sup> 李世傑<sup>1</sup> 姚品全<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>大葉大學生物科技產業學系

<sup>2</sup>大葉大學材料科學與工程學系

### 摘要

化工、冶金、金屬加工廠等製造業的例行運轉中，需使用離子交換樹脂進行金屬離子回收等水質處理製程，失效之離子交換樹脂(廢樹脂，Spent resin)為一種特殊固體廢棄物，不可直接丟棄，必須加以處理。本研究目的在製備高效率的寬能隙半導體光觸媒，利用紫外線激發此光觸媒，進行廢樹脂的自我催化裂解反應，建立一種低成本、低污染與便捷的廢樹脂減容技術。本文評估三種二氧化鈦光觸媒(Degussa TiO<sub>2</sub>(P25-TiO<sub>2</sub>)、TiO<sub>2</sub>(anatase)、TiO<sub>2</sub>(rutile)，並以石英坩堝破片再製之石英砂(q-SiO<sub>2</sub>)與鍛燒後之廢棄蛋殼粉(egg-CaO)為載體，製備二種載體光觸媒，和上述三種 TiO<sub>2</sub> 光觸媒比較，探討各觸媒對於廢棄樹脂的光催化降解能力。研究結果發現三種 TiO<sub>2</sub> 光觸媒中以 P25-TiO<sub>2</sub> 效果最佳，；而載體觸媒中 P25-TiO<sub>2</sub>/q-SiO<sub>2</sub> 的活性優於 P25-TiO<sub>2</sub>/egg-CaO。五種光觸媒中，以 P25-TiO<sub>2</sub> 光催化降解活性最高，此一結果，與原先推論不同。載體觸媒雖然可以分散 TiO<sub>2</sub> 奈米粒子，避免團聚(agglomeration)，然而同時吸收部分 UV 光子，因而降低光生載子的單位濃度。

**關鍵詞：**二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)、載體(Support)、光觸媒(Photocatalyst)、樹脂(Resin)

## Photo-catalytic degradation of waste resins by supported TiO<sub>2</sub>

CHIEN-HUNG CHEN<sup>1</sup>, SHIH-CHIEH LEE<sup>1</sup>, PIN-CHUAN YAO<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Bioindustry Technology, DaYeh University

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Da Yeh University

### ABSTRACT

Routine operation of the chemical industry, metallurgy, metal processing and other manufacturing industries, the need to use ion exchange resins, such as metal ion recovery water treatment process, the failure of the ion exchange resins as a special solid waste, can not be discarded, must be addressed. In the preparation of highly efficient wide bandgap semiconductor photocatalyst purpose of this study, the use of UV excitation of this photocatalyst, self-cleavage reactions catalyzed resin waste, establish a low-cost, low pollution and easy volume reduction of waste resin technology.

---

\* [pcyao@mail.dyu.edu.tw](mailto:pcyao@mail.dyu.edu.tw)

This paper evaluates three titanium dioxide photocatalyst,  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{TiO}_2$  (rutile), and quartz crucible fragments remake of quartz sand ( $\text{q-SiO}_2$ ) and discarded eggshells after calcination (egg-CaO) as the carrier, the carrier made of two kinds of photocatalyst P25- $\text{TiO}_2/\text{q-SiO}_2$ , P25- $\text{TiO}_2/\text{egg-CaO}$  comparison explore various catalyst for the photocatalytic degradation of waste resin results found to contain a mixture of two polymorphs P25 effect will be better than the effect of single-crystal form, a carrier based in part on the performance of  $\text{q-SiO}_2$  will add to the good than adding the egg-CaO.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ 、Support、Photocatalyst、resin

## 一、前言

光觸媒(Photocatalyst)是光(Photo)以及觸媒(catalyst)的合成詞,光觸媒又稱光催化,顧名思義即是「一種物質可以在吸收光的能量後,誘導化學反應發生,而使化學反應變快或者能夠在較低溫的環境下進行。最重要是此物質參與化學反應後不會發生質量或化學性質的變化」。

早在1930年代文獻便有記載光觸媒。常用的光觸媒有磷化鎵(GdP)、砷化鎵(GdAs)、氧化鋅(ZnO)等等,最廣泛使用的始終是二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ ),因為二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )的氧化能力強、化學性安定又無毒,所以自1968年日本東京大學教授藤島昭發現二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )的光觸媒特性以來,製作光觸媒都採用二氧化鈦為反應材料,二氧化鈦是一種半導體,分別具有銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)及板鈦礦(Brookite)三種結晶結構,其中只有銳鈦礦結構具有光觸媒特性,但要有理想的反應速度,必須要以『奈米制程』製作。

## 二、實驗方法

(一) 晶紅石型(pure rutile-type  $\text{TiO}_2$ )製作:

先驅物  $\text{TiCl}_4$  緩慢滴入攪拌中  $0^\circ\text{C}$  的冰水中,其中含有濃鹽酸(HCl)  $\text{pH} = 0.62$  滴入速率緩慢(約  $2\text{ ml/min.}$ ) 過程中維持反應溶液溫度  $290\text{ K}$ , 之後溶液維持  $333\text{ K}(60^\circ\text{C})$  達3小時,再降至  $290\text{ K}$ (室溫),陳化(Aging) 15小時。此步驟完成後,沉澱物經過濾與徹底水洗,以確保無氯離子殘留,在進行下一步的光觸媒製備或是光譜分析之前,先置於真空烘箱中15小時( $303\text{ K}$ ),參

考圖 1。

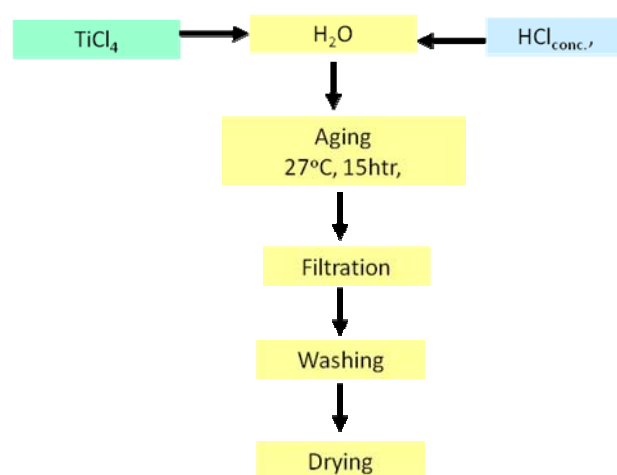


圖 1. Synthesis of pure Rutile

銳鈦礦型(pure anatase-type  $\text{TiO}_2$ )製作:

純水中加入濃鹽酸(HCl)及硫酸銨( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )配成溶液 A。另外將  $\text{TiCl}_4$  加入純水中(冰浴),配成溶液 B。將溶液 A 倒入溶液 B 中,過程中持溫  $280\text{ K}$ 。完成後,將混合溶液煮沸,維持 1 小時。之後溶液降至  $290\text{ K}$ ,隨後再加入 28% 的氨水( $\text{NH}_3\text{OH}$ ),陳化 15 小時。此步驟完成後,沉澱物經過濾與徹底水洗,以確保無氯離子殘留,在進行下一步的光觸媒製備或是光譜分析之前,先置於真空烘箱中 15 小時( $303\text{ K}$ ),參考圖 2。

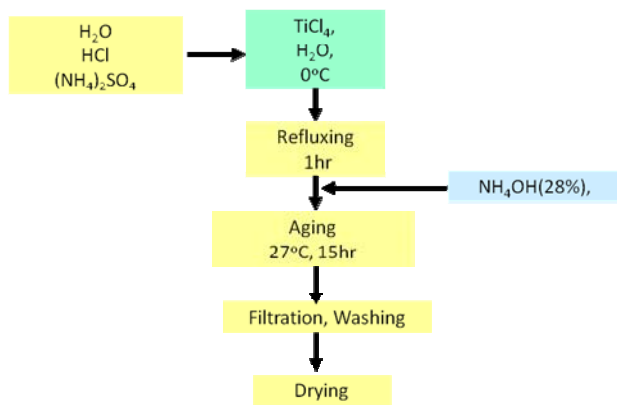


圖 2. Synthesis of pure Anatase TiO<sub>2</sub>

載體 egg-CaO[1-6]與 q-SiO<sub>2</sub>[7]觸媒製作:

取出 P25 或製備的 TiO<sub>2</sub> 觸媒,加入 H<sub>2</sub>O 與 PEG 再緩慢加入載體,放在超音波震盪 10 分鐘,取出乾燥,乾燥後煨燒兩小時,溫度為 400 °C,參考(圖 3)。

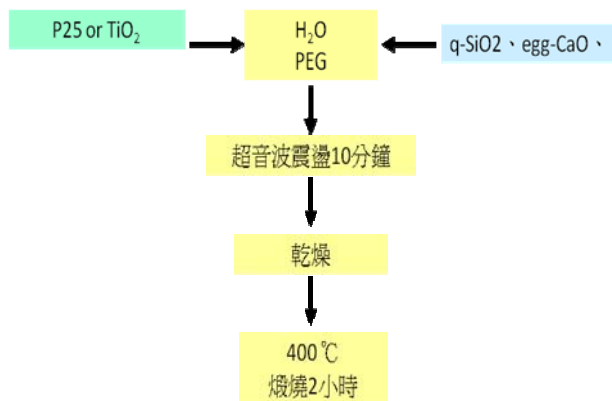


圖 3. Anatase or Rutile TiO<sub>2</sub>+ 載體

(二) MB 測試:

量取 1000 ppm 的 MB20 ml,加入觸媒 0.5 g, 照光時間 0 分與 15 分鐘,照光後兩個時間分別取出 10 ml 做 UV-VIS 測試,0 分鐘取吸收峰最高點那一點的數值,15 分鐘取與 0 分鐘的對應點,效率 = 照光 0 分鐘最高點-照光 15 分後對應點/照光 0 分鐘最高點。(參考圖 5)

(三) 使用效能比較好的觸媒加入樹脂並以紫外光照射,時間 5 小時,照光後,取出乾燥,以 SEM 觀察其表面,(參考圖 4) [8-13]

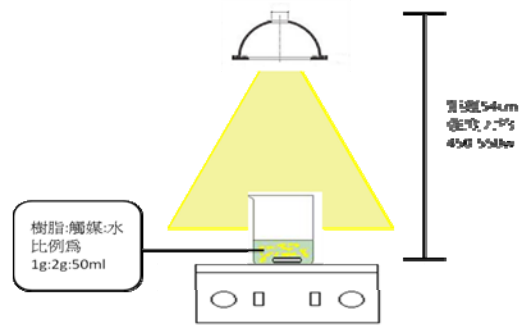
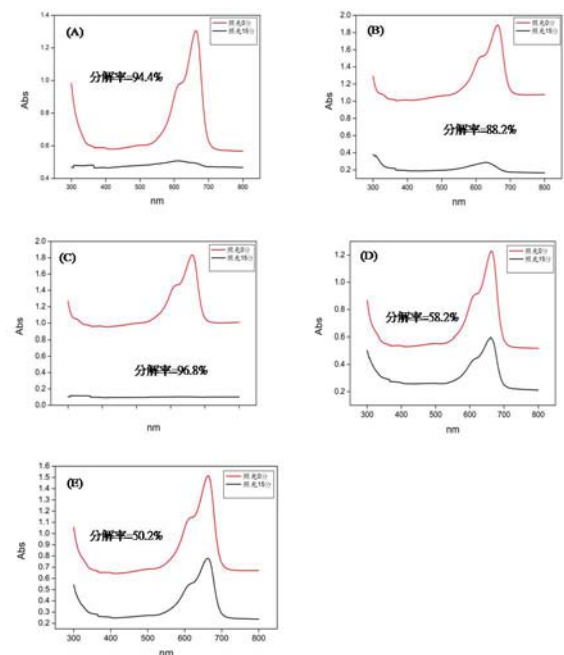


圖 4. 照光工作圖

### 三、結果與討論

本研究,先以 TiCl<sub>4</sub> 先驅物分別以不同的配方合成出第一階段的活性觸媒,分別為 rutile 型或 pureanatase 型,在進行活性觸媒與載體的合成,變成載體觸媒,再與一般觸媒做 MB 分解的比較,取效能較高的觸媒進行樹脂分解實驗結果說明如下:



圖五. MB 測試曲線(A)Anatase (B)Rutile (C)P25 (D)P25+SiO<sub>2</sub> (E)P25+CaO

(一)由圖 5 可以看出對 MB 分解率的高低,單一觸媒的效能大小比較為 P25 > Anatase > Rutile; 載體觸媒的則是 P25+SiO<sub>2</sub> > P25+CaO,所以在樹脂的分解實驗理我們使用了 P25、Anatase 與 P25+SiO<sub>2</sub> 三種觸媒做為研究對象,結果說明如下:

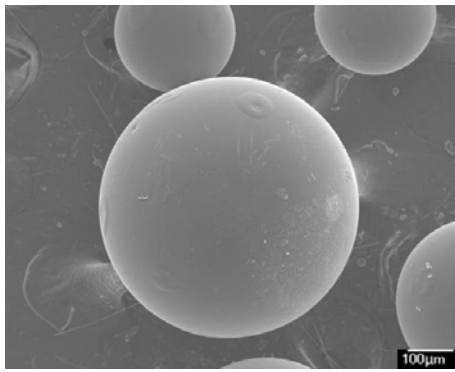


圖 6. 陽離子樹脂未處理 FE-SEM 圖

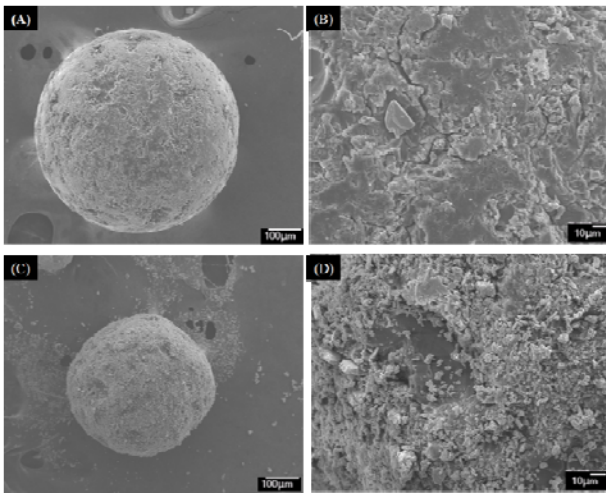


圖 7. P25 分解陽離子樹脂後 FE-SEM 圖

(A)放大倍率 100 倍,光照時間 1 小時(B) 放大倍率 500 倍,光照時間 1 小時(C) 放大倍率 100 倍,光照時間 5 小時(D) 放大倍率 500 倍,光照時間 5 小時

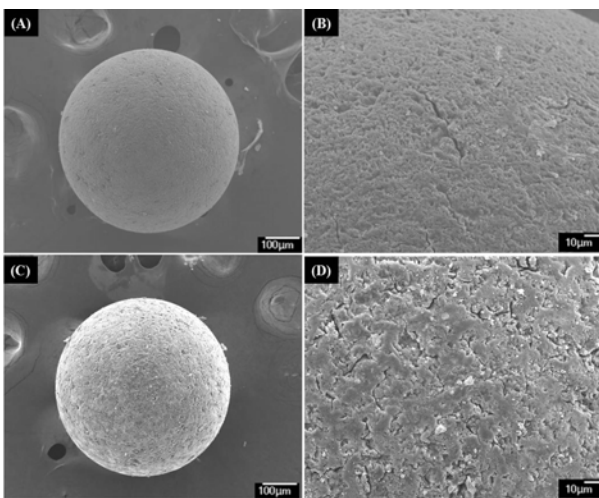


圖 8. Anatase 分解陽離子樹脂後 FE-SEM 圖

(A)放大倍率 100 倍,光照時間 1 小時,(B)放大倍率 500 倍,光照時間 1 小時,(C)放大倍率 100 倍,光照時間 5 小時,(D)放大倍率 500 倍,光照時間 5 小時

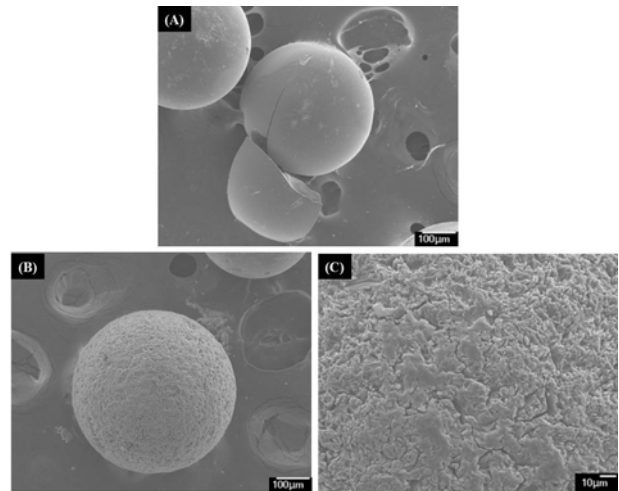


圖 9. P25+SiO<sub>2</sub> 分解陽離子樹脂後 FE-SEM

圖(A)放大倍率 100 倍,光照時間 1 小時,(B)放大倍率 100 倍,光照時間 5 小時,(C)放大倍率 500 倍,光照時間 5 小時

(二)由圖 7、8、9 觀察樹脂與圖 6 比較,在照光 5 小時都有被分解的現象,但效果最好的還是 P25,添加 q-SiO<sub>2</sub> 的效果跟 Anatase 差不多。

#### 四、結論

本文評估三種二氧化鈦光觸媒 (Degussa TiO<sub>2</sub>(P25-TiO<sub>2</sub>)、TiO<sub>2</sub>(anatase)、TiO<sub>2</sub>(rutile), 並以石英坩堝破片再製之石英砂(q-SiO<sub>2</sub>)與鍛燒後之廢棄蛋殼粉(egg-CaO)為載體, 製備二種載體光觸媒 (P25-TiO<sub>2</sub>/q-SiO<sub>2</sub>、P25-TiO<sub>2</sub>/egg-CaO, 和上述三種 TiO<sub>2</sub> 光觸媒比較, 探討各觸媒對於廢棄樹脂的光催化降解能力。研究結果發現三種 TiO<sub>2</sub> 光觸媒中以 P25-TiO<sub>2</sub> 效果最佳, 其光催化降解活性高於單一晶型的 TiO<sub>2</sub> 光觸媒; 而載體觸媒中 P25-TiO<sub>2</sub>/q-SiO<sub>2</sub> 的活性優於 P25-TiO<sub>2</sub>/egg-CaO。五種光觸媒中, 以 P25-TiO<sub>2</sub> 光催化降解活性最高, 此一結果, 與原先推論不同。載體觸媒雖然可以分散 TiO<sub>2</sub> 奈米粒子, 避免團聚(agglomeration), 然而同時吸收部分 UV 光子, 因而降低光生載子的單位濃度, 此外, 實驗結果顯示: 酸性載體與 TiO<sub>2</sub> 形成的觸媒具有較佳的光降解活性, 可能原因之一是鹼性載體的表面電荷形成電洞(hole)的捕集中心, 因而增加光生載子的復合(recombination), 致使光催化活性降低。

## 參考文獻

1. Sakatani, Yoshiaki, Hiroyuki Ando, Kensen Okusako, and Hironobu Koike (2004) Metal ion and N co-doped TiO<sub>2</sub> as a visible-light photocatalyst, *J. Mater. Res.*, **19**, 2100-2108
2. Ciuparu, Dragos, Alain Ensueque, Francois Bozon-Verduraz (2007) Pd catalysts supported on MgO, ZrO<sub>2</sub> or MgO-ZrO<sub>2</sub>: Preparation, characterization and study in hexane conversion, *Applied Catalysis A: General* **326**, 130-142
3. Li, Yuexiang, Gongxuan Lu, Shuben Li (2001) Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General* **214**, 179-185
4. Liu, Baoshun, Xiujian Zhao, Naizhi Zhang, Qingnan Zhao, Xin He, Jingyang Feng (2005) Photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light, *Surface Science* **595**, 203-211
5. Iliev, V., D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. Uzunova-Bujnova (2006) Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with gold nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Applied Catalysis A: General* **313**, 115-121
6. Harada, Masafumi, Hisahiro Einaga (2004) Photochemical deposition of platinum on TiO<sub>2</sub> by using poly(vinyl alcohol) as an electron donor and a protecting polymer, *Catalysis Communications* **5**, 63-67
7. Choudhary, T. V., D. W. Goodman (2005) Catalytically active gold: The role of cluster morphology, *Applied Catalysis A: General* **291**, 32
8. Hoffmann, Michael R., Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* **95**, 69-96
9. Fox, Marye Anne, and Maria Dulay (1995) Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* **83**, 341-357
10. Alfano, M., D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich (2000) Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today* **58**, 199-230
11. 王偉仁 (民 94), 新型光觸媒複合材料降解有機樹脂之研究, 國立清華大學原子科學所碩士論文
12. 張雅婷 (民 94), 輻射敏感型光觸媒複合材料的研製與性能探討, 國立清華大學原子科學所碩士論文
13. 余慶聰 (民 94), 輻射敏感型光觸媒之開發與研究, 國立清華大學生醫工程與環境科學所博士論文