

摻氮二氧化鈦在可見光下分解氣相丙酮 Oxidation of Gaseous Acetone with Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Illuminated by Visible Light

張秋萍 Chiu-Ping Chang^{1*}

元培科技大學環境工程衛生系

張文彥 Wen-Yen Chang¹

元培科技大學環境工程衛生系

張宗良 Chung-Liang Chang¹

元培科技大學環境工程衛生系

謝明學 Ming-Shueh Shieh¹

元培科技大學環境工程衛生系

¹ Department of Environmental Engineering and Health, Yuanpei University

摘要：光觸媒二氧化鈦(TiO₂)常裝設於空氣清淨機，用於室內淨化空氣品質，提升居家環境健康。本研究採用溶膠-凝膠法(sol-gel)摻氮結合水熱法製備 TiO₂，以日光燈為光源，探討觸媒製備因子(N/Ti 比例、水熱溫度、水熱時間)對光觸媒活性之影響。觸媒特性以 X 光繞射儀(XRD)與場發射掃描電子顯微鏡(FE-SEM)分析。實驗結果顯示 N/Ti 比例越高，丙酮殘餘率越低，最佳 N/Ti 比例為 1.8%。經水熱法處理 TiO₂ 比未經過水熱法處理 TiO₂ 擁有更高的光催化效果；水熱溫度 250 °C 的 TiO₂ 活性最高，水熱時間 1hr、2hr、5hr 的觸媒丙酮殘餘率較低，當水熱時間增至 12hr 以上，丙酮殘餘率增加。以 TiO₂ 摻氮加水熱法，可以提升 TiO₂ 在日光燈下光降解氣相丙酮的活性。

關鍵字：摻氮光觸媒、水熱法、溶膠-凝膠法、可見光、水熱時間、水熱溫度

Abstract: The photocatalytic air purifier can convert toxic gases into safer compounds in indoor. In this study, the sol-gel method combining with hydrothermal process was used to prepare N-doped TiO₂. This experiment used the visible light as light source to degrade gaseous acetone by photocatalysis, in order to explore the effect of the prepared factors such as N/Ti ratio, hydrothermal temperature and hydrothermal time. The characteristics of photocatalyst were analyzed by X-Ray diffraction and Field-emission scanning electron microscope. The residual rate of acetone and the concentration of CO₂ were analysed. N-doped TiO₂ obviously reduced the residual rate of acetone comparing with the pure TiO₂. In addition,

* Corresponding author



when N-doped TiO₂ was treated by hydrothermal process, the photocatalytic activity was higher than the N-doped TiO₂ without the treatment of hydrothermal process. The photocatalytic activity of TiO₂ with hydrothermal temperature at 250 °C was higher than that of TiO₂ with other hydrothermal temperature. The photocatalyst with hydrothermal time less than 5hr showed lower acetone residual rate, and the residual rate of acetone was increasing with the hydrothermal time. The results demonstrated that N-doped TiO₂ combining with hydrothermal process could increase the activity of TiO₂ to degrade gaseous acetone under a fluorescent lamp.

Keywords: N-doped photocatalyst, hydrothermal process, sol-gel, visible light

1. 前言

最近二、三十年來大眾生活型態的改變，國人每天約有 80~90% 的時間處於室內環境中(包括在住家、辦公室或其他建築物內)，人們在密閉的居住空間或是辦公空間裡，享受空調系統帶來的舒適便利之餘，「病態建築物症候群」(Sick Building Syndrome) 也應運而生。在密閉的建築物內，如果室內換氣量不足時，污染物就容易蓄積而導致室內空氣品質惡化。因此環境保護署在民國 94 年 12 月 30 日即公告室內空氣品質建議值，項目包括二氧化碳，一氧化碳、甲醛、總揮發性有機物、懸浮固體物及細菌、真菌等。為了提供良好的室內空氣品質，可以增加通風系統的換氣率，或藉由空氣清淨機來淨化空氣，而 TiO₂ 光觸媒空氣清淨機為一種是常用的空氣清淨機。

揮發性有機物(VOCs)是指低沸點之有機物，常於化學製造、印刷、食品、塗漆與表面清洗等行業使用之有機溶劑，許多 VOCs 具有毒性可能致癌與突變，不但對人體造成危害，釋放到環境甚至產生二次光化學災害。丙酮是揮發性有機物之一種，大量的使用造成廣泛存在於環境中與各種水域中。

光觸媒去除污染物的原理是利用光的能量激發觸媒表面的電子使其脫離，進而產生電子電洞對，電洞會與 TiO₂ 表面之氫氧離子團及水反應產生氫氧自由基(OH radical)；氫氧自由基是一種強氧化劑，可以破壞有機污染物，將其分解成水及二氧化碳。光觸媒應用的最大優點為觸媒能持續進行反應，不會因反應而消耗掉。TiO₂ 是目前最常用的光觸媒，除了具有半導體的特性外，還具有化學性質穩定和氧化還原性強等優點。

製備 TiO₂ 的方法很多，其中以溶膠-凝膠法擁有設備成本低和高純度 TiO₂ 等優點，被廣泛的運用製備 TiO₂。TiO₂ 需要紫外光才能激發它的活性，然而太陽光只有 3~5% 的紫外光，因此在觸媒製程中添加氮改變二氧化鈦薄膜，驅使二氧化鈦縮小氮和氧 2P 軌域，或是形成孤立窄波的氮 2P 波段的價帶，使光催化範圍由紫外光增加至可見光。(Asahi et. al., 2001)因此實驗中在溶膠-凝膠法製程中添加氮來提升觸媒在日光燈下的活性。

Sol-gel 法製備的觸媒大多屬於非晶質材料，需要加溫使其結晶化，但是光觸媒在高溫鍛燒時，粉體的粒徑會增大，甚至產生燒結現象，以致不易控制粒徑。使用水熱製程，不需要高溫燒結即可得到晶體粉末，並且反應時間短，故水熱法為本研究提升觸媒活性的製程重點。多篇研究指出不同觸媒前驅物以及不同有機物的降解，最佳觸媒活性的水熱時間和溫度各有所不同。(Hidalgo et al., 2007; Yu et al., 2007; Zhou et al., 2010)

Hidalgo 等人利用四異丙基鈦(titanium(IV)-tetrakispropoxide, TTIP)為前驅物，加入異丙醇及三乙胺進行水解，再水熱處理，經 120°C 及 24 小時水熱處理的觸媒反應速率比 P25 佳。(Hidalgo et al., 2007) Yu 等人以鈦酸丁酯(tetrabutylorthotitanate)為前驅物，進行水解及水熱處理，隨著水熱溫度與時間增加，觸媒光催化活性越高，最佳的水熱條件為 180°C 10 小時，光催化丙酮速率比 P25 高三倍。(Yu et al.,



2007) Zhou 等人以 $Ti(SO_4)_2$ 為前趨物，加入以 $CO(NH_2)_2$ 為溶劑，進行水熱處理，隨著水熱時間增加，觸媒尺寸與光催化活性隨之增加，最佳水熱時間為7 hr，水熱時間大於7 hr則活性下降。(Zhou *et al.*, 2010) Hu等人以尿素做為氮源，利用水熱法製備摻氮二氧化鈦，顯示在可見光下未摻氮觸媒分解效率比摻氮觸媒佳。(Hu *et al.*, 2010) Peng等人利用水熱法製備摻氮二氧化鈦，在太陽光與可見光下，對甲基橙染料(Methyl orange dye)分解率比P25高。(Peng *et al.*, 2008)

本研究目的為利用 sol-gel 法摻氮結合水熱法製備 TiO_2 ，以日光燈為光源，探討觸媒製備因子(N/Ti 比例、水熱溫度、水熱時間)對光觸媒催化分解丙酮之影響。

2. 材料與方法

2.1 觸媒製備

用 sol-gel 法製備摻氮光觸媒，首先以 TTIP (Sigma-Aldrich 製, 97%)與尿素(Riedel-deHaen 製)作為鈦源與氮源，N/Ti 重量比為 0.9%、1.8%與 3.6%，兩者與異丙醇(Merck 製)均勻混合水解，TTIP 與異丙醇之體積比為 1:3。水解至乾燥後得未經水熱處理的觸媒。將此觸媒以水熱法處理：(1)0.7 g 觸媒與 21 mL 去離子水混合，置入內襯鐵氟龍的壓力釜中，以 1-24 hr 和 120-250°C 進行水熱。(2)以酒精和去離子水清洗觸媒數次，再放入 90°C 烘箱烘乾。觸媒之晶相與型態以 XRD (Rigaku-TTRAXIII)與 FE-SEM (JEOL JSM-7401F)分析。

取 0.2 g 觸媒與 15 ml 去離子水混合，倒入反應管中，反應管置入溫度 90°C 烘箱中旋轉乾燥，製備成觸媒薄膜。

2.2 光催化實驗

光催化反應以 Pyrex 玻璃製環狀柱塞流式反應器進行，由兩個外徑分別為 3.0 cm 及 4.6 cm，長 30 cm 的玻璃圓管組合而成，內部間隙為 0.75 cm，體積為 265 cm³，觸媒批覆於外管內壁，面積為 424 cm²。反應器中央置入 10W 日光燈管 (TFC, FL-10D DAYLIGHT，主波長 440 nm，波長範圍主要介於 400-650 nm；www.100y.com.tw)，作為二氧化鈦激發光源。反應器通入流量 200 ml/min 濃度為 100 ppm 之丙酮，開燈後，分別以氣相層析儀(GC, CHINA CHROMATOGRAPHY 9800)及霍式紅外線吸收光譜儀(FTIR, BRUKER TENSOR 27)分析丙酮與 CO₂ 濃度。光催化後丙酮殘餘率以 C/C_0 計算表示，C 為出流氣體丙酮濃度，C₀ 為進流氣體丙酮濃度。

3. 結果

3.1 觸媒特性

圖 1(a)為不同 N/Ti 比例 TiO_2 經 120°C、2hr 水熱處理之 XRD 圖。可看出 2 θ 在 25.28、36.94、37.8、38.57、40.04、53.89、55.06、62.11、68.76、70.3、74.029..等位置出現為銳鈦礦相(anatase phase)，不同 N/Ti 比例 TiO_2 波峰的強度也一致，顯示 N/Ti 比例不會影響 TiO_2 的晶相，其他學者研究也指出觸媒摻氮不會影響晶相(Peng, *et al.*, 2008)。圖 1(b)為 TiO_2 經不同的水熱溫度處理之 XRD 圖，圖中發現水熱溫度越高銳鈦礦相特徵鋒會明顯的變強以及變窄。Yu 等人的研究也顯示隨著水熱溫度增加，銳鈦礦相特徵鋒逐漸出現，以及波鋒會逐漸變窄(Yu *et al.*, 2006)。圖 1(c)為 TiO_2 經不同的熱時間熱處理之 XRD 圖，圖中可看出銳鈦礦相特徵峰逐漸的增強。Wang 發現隨著水熱溫度上升有銳鈦礦相產生，水熱時間增加會使波峰變窄(Wang, 2007)。



圖 2 為利用 FE-SEM 觀察 TiO_2 之型態，可看出經過水熱處理觸媒與無水熱觸媒相比，粒徑明顯較大，顯示經水熱處理之觸媒粉末會聚合在一起，並可看出觸媒表面上有許多小顆粒(Hidalgo *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2007)。

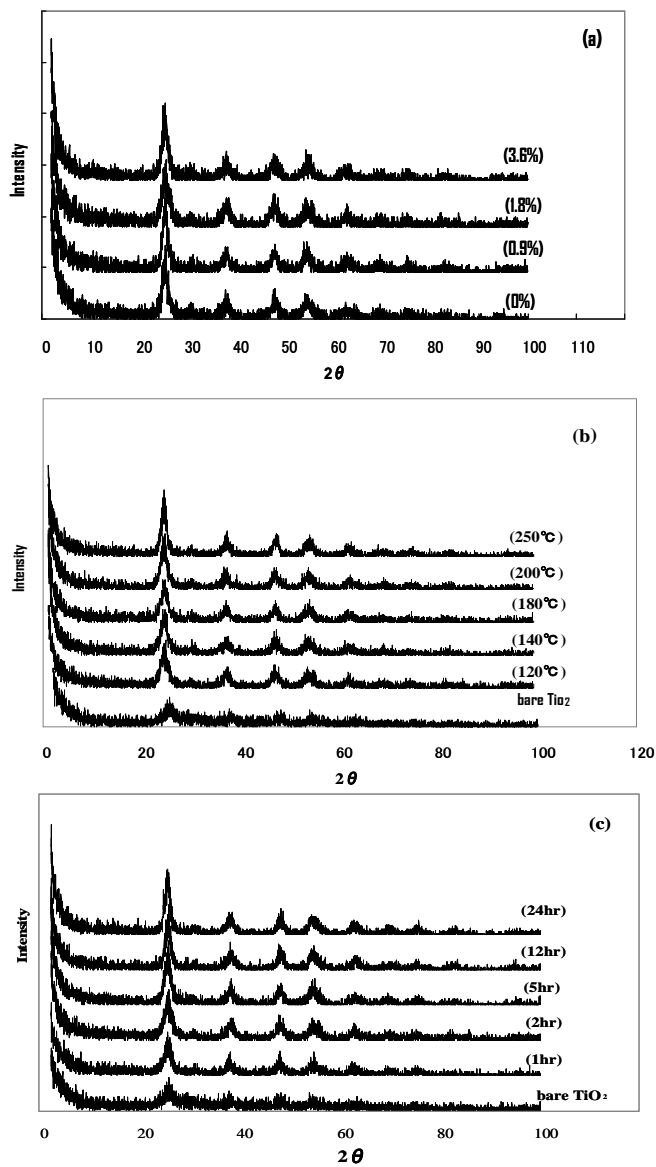


圖 1 觸媒之 XRD 圖：(a)不同 N/Ti 比例之觸媒，實驗條件：水熱時間 2hr，水熱溫度 120°C；(b)不同水熱溫度之觸媒，實驗條件：N/Ti 1.8%，水熱時間 5hr；(c)不同水熱時間之觸媒，實驗條件：N/Ti 1.8%，水熱溫度 120°C。



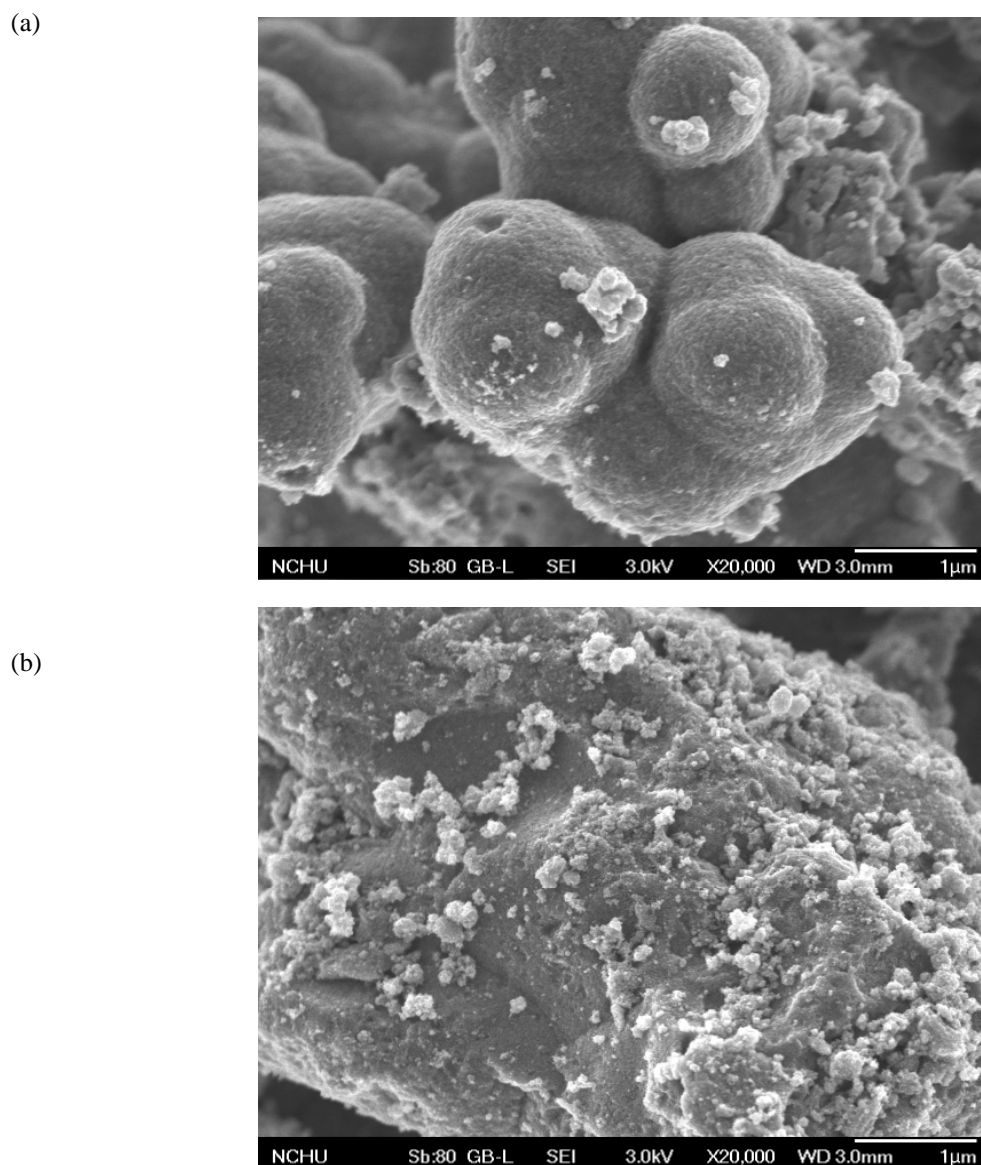


圖 2 觸媒之 FE-SEM 圖(a)無水熱觸媒(b)水熱觸媒，製備條件: TiO_2 N/Ti 1.8%，水熱溫度 120°C ，水熱時間 2hr。

3.2 不同 N/Ti 比例製備觸媒對光催化分解丙酮之影響

圖 3 為摻氮觸媒分解丙酮之丙酮殘餘率。由圖顯示照光時間增加丙酮殘餘率隨之上升，原因為反應開始觸媒兼具吸附與光催化反應，隨著觸媒吸附能力逐漸降低。以含氮 1.8% TiO_2 為例，光照 5 分鐘丙酮殘餘率開始上升，反應 120 分鐘後殘餘率為 48%。光觸媒照光時間 120 分鐘後，丙酮殘餘率由高至低之 N/Ti 比例分別為 $0\% > 3.6\% > 0.9\% > 1.8\%$ 。摻氮 TiO_2 其丙酮殘餘率低於未摻氮之 TiO_2 ，顯示摻氮能提升 TiO_2 在可見光下催化能力，其中以 N/Ti 比例 1.8% 為最佳條件，N/Ti 比例減少或增加，觸媒活性皆會降低。Li 等人也發現 N/Ti 比例以 1.7% 活性最高，N/Ti 比例增加觸媒活性降低(Li *et al.*, 2006)。



圖 4 為摻氮觸媒分解丙酮產生之 CO_2 濃度。丙酮的完全分解可產生 3 倍濃度的 CO_2 (見式(1))。摻氮 TiO_2 光催化分解丙酮後產生的 CO_2 濃度為 70~75 ppm，丙酮完全分解的比例為 25%。未摻氮 TiO_2 光解丙酮後產生的 CO_2 濃度為 38~42 ppm 低於摻氮觸媒 CO_2 濃度。

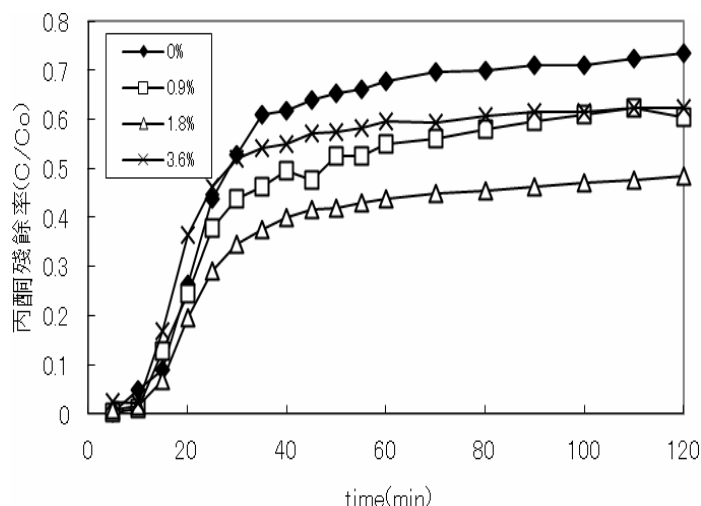
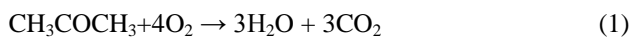


圖 3 不同 N/Ti 比例之觸媒丙酮殘餘率(實驗條件: TiO_2 水熱時間 2hr, 水熱溫度 120°C , 流量 200 ml/min, 丙酮進流濃度 100 ppm)

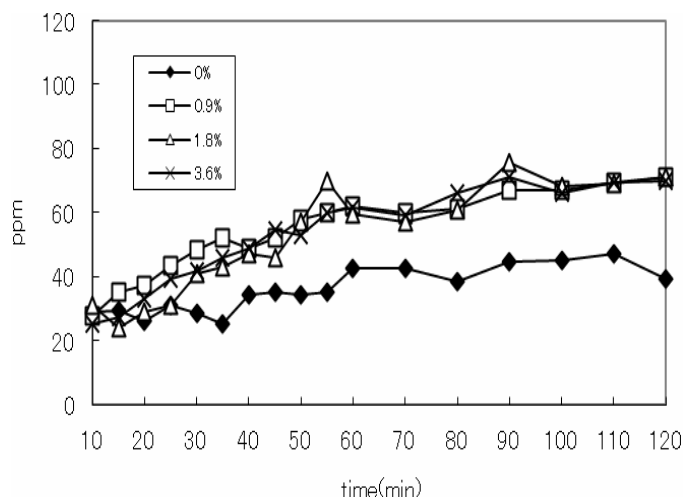


圖 4 不同 N/Ti 比例之觸媒 CO_2 產生濃度(實驗條件: 水熱時間 2hr, 水熱溫度 120°C , 流量 200 ml/min, 丙酮進流濃度 100 ppm)



3.3 不同水熱溫度製備之觸媒光催化分解丙酮之影響

圖5 為不同水熱溫度處理之觸媒，在第120分鐘之丙酮殘餘率與CO₂產生濃度。由圖可看出在120分鐘的丙酮殘餘率以水熱溫度120°C最低，不過水熱溫度在120°C~250°C之觸媒殘餘率只相差4~6%，似乎水熱溫度對觸媒的活性無明顯影響。但是從分解丙酮產生CO₂的濃度來看，水熱溫度250°C之觸媒，產生的CO₂濃度最高，其餘依序為140°C > 120°C > 180°C > 200°C。因此從丙酮殘餘率與CO₂產生濃度，250°C之觸媒有最佳的光觸媒活性。

3.4 不同水熱時間製備之觸媒光催化分解丙酮之影響

圖6 水熱時間處理之觸媒對分解丙酮之丙酮殘餘率與 CO₂ 產生濃度之影響。光觸媒照光時間120分鐘，丙酮殘餘率由高至低為無水熱處理 > 24hr > 12hr > 5hr > 1hr > 2hr。未經水熱處理觸媒丙酮殘餘率最高，顯示水熱處理確實可以提升光觸媒活性。而水熱時間低於5hr之觸媒在120分鐘時丙酮殘餘率為0.48-0.51，低於較長水熱時間之觸媒(約0.62)，有較佳的活性。Zhou等人的研究也有類似的結果，水熱時間12hr的觸媒活性低於水熱時間7hr的觸媒，原因為水熱時間7hr的觸媒具有大的表面積(Zhou *et al.*, 2010)。另外從降解丙酮產生CO₂的濃度來看，以水熱1hr、5hr、24hr之觸媒所產生之CO₂濃度較高，而無水熱處理觸媒則無CO₂的產生。

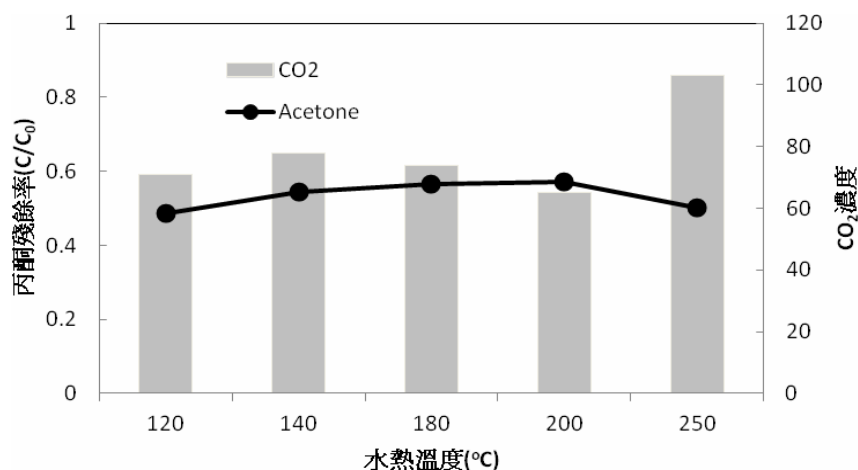


圖5 不同水熱溫度之觸媒在第120分鐘丙酮殘餘率與CO₂產生濃度(實驗條件: N/Ti 1.8%，水熱時間2hr，流量200 ml/min，丙酮進流濃度100 ppm)



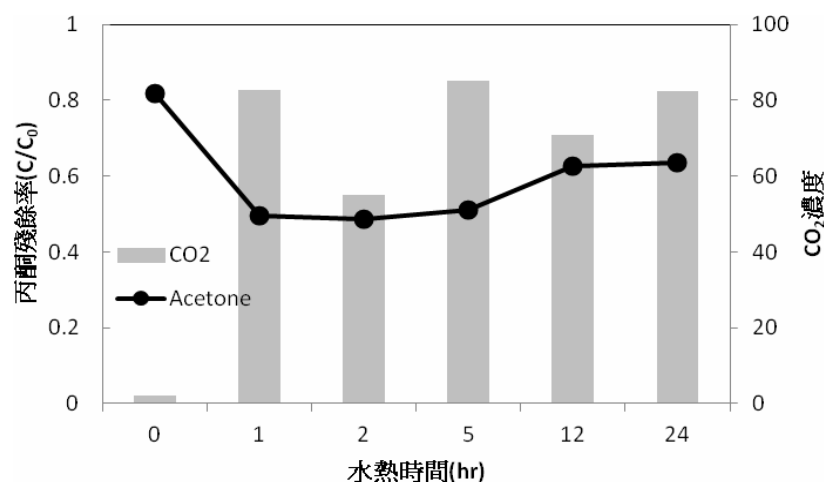


圖 7 不同水熱時間之觸媒在第 120 分鐘丙酮殘餘率與 CO₂ 產生濃度(實驗條件: N/Ti 1.8% , 水熱溫度 120°C , 流量 200 ml/min , 丙酮進流濃度 100 ppm)

4. 結論

本研究以 sol-gel 法摻氮結合水熱法製備 TiO₂。隨著水熱溫度與水熱時間增加，銳鈦礦晶相越明顯。在日光燈照射下摻氮的觸媒效果比沒摻氮的觸媒佳。3 種 N/Ti 比例的 TiO₂ 中以 1.8% 之 TiO₂ 丙酮殘餘率最低，N/Ti 比例太低或太高均會降低 TiO₂ 之光催化活性。TiO₂ 經過 120~250°C 水熱溫條件處理後，光催化丙酮產生的 CO₂ 濃度以 250°C 最高。水熱時間 5hr 以內之 TiO₂，光催化活性較高。摻氮 N/Ti 比例 1.8% 之 TiO₂，經 250°C，1 小時的水熱處理具有最佳光催化活性，此光觸媒結合日光燈裝設於空氣清淨機，可淨化室內空氣品質，提升居家環境健康。

5. 致謝

感謝清華大學貴重儀器中心協助觸媒 XRD 之檢測，感謝中興大學貴重儀器中心協助觸媒 FE-SEM 之檢測。

參考文獻

- [1] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., "Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides." *Science*, 293, 2001, pp.269–273.
- [2] Hidalgo, M.C., Aguilar, M., Maicu, M., Navío, J.A., Colón, G., "Hydrothermal Preparation of Highly Photoactive TiO₂ Nanoparticles." *Catal. Today*, 129, 2007, pp. 50–58.
- [3] Hu, S., Wang, A., Li, X., Löwe, H., "Hydrothermal Synthesis of Well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light." *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 2010, pp. 156–162.
- [4] Li, H., Li, J., Hup, Y., "Highly Active TiO₂N Photocatalysts Prepared by Treating TiO₂ Precursors in NH₃/Ethanol Fluid under Supercritical Conditions." *J. Phys. Chem. B*, 100, 2006, pp. 1559–1565.



- [5] Peng, F., Cai, L., Huang, L., Yu, H., Wang, H., “Preparation of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide with Visible-light Photocatalytic Activity using a Facile Hydrothermal Method.” *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 2008, pp. 1657–1664.
- [6] Wang, G., “Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂ Powders in Ethanol–water Mixed Solutions.” *J. Mol. Catal. A- Chem.*, 274, 2007, pp. 185–191.
- [7] Yu, J., Wang, G., Cheng, B., Zhou, M., “Effects of Hydrothermal Temperature and Time on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous TiO₂ Powders.” *Appl. Catal. B-Environ.*, 69, 2007, pp. 171–180.
- [8] Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Zhao, X., Zhang, Q., “Preparation and Photocatalytic Activity of Mesoporous Anatase TiO₂ Nanofibers by a Hydrothermal Method.” *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 182, 2006, pp. 121–127.
- [9] Zhou, M., Xu, J., Yu, H., Liu, S., “Low-temperature Hydrothermal Synthesis of Highly Photoactive Mesoporous Spherical TiO₂ Nanocrystalline.” *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 2010, pp. 507–510.
- [10] www.100y.com.tw/pdf_file/FL10D.pdf

