

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：環境科學

作品名稱：以 TiO₂ 觸媒材料製作廢液防污染系統

學 校：臺北市立大直高級中學

作 者：陳昱榮、郭馥蓉

作者簡介



郭馥蓉

以 TiO_2 觸媒材料設計廢液防污染系統

一、前言：

(一)研究動機：

常常看到一些防污染系統的不實際及曠廢時日以致造成污染面的擴大；最常見的為油輪漏油污染海面，而我們能做的僅是利用攔油繩鏈(oil disaster)將污染海面的油污圈圍起來防止其擴大範圍。從文獻資料得知最新的觸媒材料 TiO_2 可以在紫外光照射下發揮分解油污及廢液的功能。因此想以 TiO_2 為主題對類似油污污染及廢液污染的濾淨作一番探討，進而研究出一套快速的除汙設計來嘗試解決層出不窮的污染事件。

TiO_2 廉價、無毒、穩定性高，為一種良好的光催化觸媒，其實它早已被用來加入化妝品及口香糖中，以期促成人體內外部(含口腔)的淨化功能。所以我們進一步配合空心玻璃球粒的應用及 TiO_2 薄膜的鍍製來設計出具有分解液態污染源的攔油繩及快速分解液態污染源的簡易濾淨系統。

(二)研究目的：

利用一種溶膠-凝膠法的半導體製程製作氧化鈦(TiO_2)的光催化薄膜，它的設計極為簡單，在高中實驗室中就現有的設備就能完成實驗。我們利用這種溶膠-凝膠法製作出光催化薄膜濾淨片，除了材料研究外，我們亦實際模擬設計出一套簡易的防油污繩鏈，除了模擬廢油污的圈圍防止其擴散外，我們亦在組成防油污繩鏈的空心玻璃球粒內部及週遭用溶膠-凝膠法鍍上 TiO_2 薄膜以發揮防油污繩鏈在圈圍外漏的油污一邊發揮淨化週遭水液的功能。當然淨化後的有機液體及廢油污的測量除了採用傳統的紫外線系統(UV)外，本研究亦自行設計一套檢測系統以量取利用本實驗的發展物品(無論是 TiO_2 薄膜片或是防油污繩鏈)濾淨前後的有機廢液純度並加以比較。

另外在本實驗中我們亦針對濾淨廢有機液體過程中的產物特性(絕大多數產物為各種酸及二氧化碳)，設計出一套PH值比較測量法，已所量到PH值的多寡來判斷廢有機液的濾淨程度。最後我們自行設計一整套完整的廢水濾淨槽(包含主槽及螺旋形濾淨管)配合我們所製作的廢有機液濾淨片及防油污繩鏈來完成廢有機液及油污的淨化。

二、研究方法及過程：

(一)文獻及理論探討

由於工業之快速發展所造成各種形式的污染，使自然界中充斥著污染空氣、污染水等，這對人類及其它生物之生存已是極大的威脅。所以有效且低成本的濾淨物質及設施之開發研究已經是今日環境污染防治課題所不可或缺的。目前半導體的濾淨設施研發存在著低防治效率及成本過高的問題，在製程設備上尤其龐大，不是一般高中校內實驗所能做到。是故本實驗利用目前半導體界正在大力發展且成本極低廉的溶膠-凝膠法(sol-gel technique)來製作環保濾淨片(TiO_2 濾淨薄膜)及空心玻璃球粒鍍膜，以其製作出高效率、低成本的環保濾淨薄膜濾淨片及改良式攔油繩鏈(oil disaster)。

TiO_2 為一光敏感催化劑(light-sensitive catalyzer)，它能利用紫外光的照射在其表面產生電子-電洞對(electron-hole pair，圖一)，再利用電子及電洞之與污染物質之間的氧化還原反應(得電子及失電子)使污染物形成自由基而達到淨化污染物的效果(此即光催化作用，圖二)。由於光催化作用使 TiO_2 表面產生的電子當與污染廢水接

觸時使其活化變成較新的物質。同樣的， TiO_2 照光產生的電洞可奪取與它接觸的污染廢水使其活化氧化，並形成一種新的、乾淨的溶液。

TiO_2 因屬於大能隙材料(Band gap, $E_g = 3.3\text{eV}$)，所以照光催化光波長位於紫外光區，這是 TiO_2 薄膜濾淨片在工作時不可或缺的。另外 TiO_2 的晶形結構對其催化過程中的得失電子有極大之影響。一般用作光催化作用的 TiO_2 有兩種晶形(圖三)：(1)銳鈦礦及(2)金紅石，兩種晶形結構可由相互聯接的 TiO_6 八面體表示，兩者差別在於八面體的畸變程度及八面體間互相聯接方式之不同而有差異；金紅石的八面體較不規則，而銳鈦礦有斜方的畸變，這都是造成它們照射紫外光而被催化產生電子-電洞對容易程度與否之主要原因。

在這一套溶膠-凝膠製程中我們採用屬最簡單的滾輪法，以最簡單的方式製作出 TiO_2 濾淨薄膜，並經適當的退火過程後從事濾淨膜的對有機廢水的活化作用，而利用此法研製出的 TiO_2 薄膜基本上照光(紫外光)產生電子，因此催化作用而達到活化髒、廢、有機液體(還原反應)的作用，基本上 TiO_2 為一種 N 型的半導體薄膜。在另一主題上

我們設計一些污染物質的濾淨方式及設備，以期材料及系統皆能互相配合。

TiO₂ 早已被用來作為淨化物質的主要材料(如加入口香糖、化妝品內)，早期利用 TiO₂ 小顆粒懸浮液，使通過它的有機廢水、廢氣，經由 TiO₂ 的活化(還原作用)使有機廢水轉變成另一種較乾淨的物質(圖四)，而達到濾淨的效果。但 TiO₂ 的照光表面積亦深深的影響著催化能力，而傳統的小顆粒懸浮液方式其接觸紫外光的面積小故其催化能力變得極低，整個濾淨效率變得極低，所以才有本實驗利用溶膠-凝膠法製作大面積的 TiO₂ 薄膜，以期加強它的催化能力。

在這裡我們強調利用溶膠-凝膠法製作 TiO₂ 半導體薄膜(片)是目前成本最低而效率卻不低的所需設備為最少的一種半導體薄膜製作技術，尤其在高中生部份完全是可行的。但不可否認的，用溶膠-凝膠法製作半導體環保濾淨薄片其最大問題在於純度的限制，但基本上此問題是可解決的。目前國內的大積體電路公司亦積極投入溶膠-凝膠研發工作，雖然主著眼點不在濾淨片的製作，但亦意味著溶膠-凝膠法的漸次成熟將是可預見的。

另外由於 TiO_2 的能隙極大(Band gap, $E_g = 3.3\text{eV}$)，故其只能在照射紫外光的情況下產生電子-電洞對(electron-hole pair)而產生光催化作用。但傳統照到地面日光中的紫外光大概只有 7% 能為我們所使用，這種波段限制對我們 TiO_2 濾淨薄膜片的效率將降低甚多。所以濾淨薄膜上表面的光敏化過程(擴大光催化波段)是使 TiO_2 催化薄膜吸附一些光敏化合物(如葉綠素、亞甲藍)在表面，進而擴大催化波長範圍至可見光(藍、紫光)，因而增加光催化效率。這整個過程稱為 TiO_2 催化劑表面光敏化作用(圖五)。

利用溶膠-凝膠法製作成的 TiO_2 薄膜濾淨片須經一道高溫退火(annealing)過程(圖六)，其主要作用為將 TiO_2 薄膜內部因製作薄膜而產生的缺陷(空位缺陷, void)利用傳導的原理(高溫→低溫)移至薄膜表面，如此使薄膜表面產生夠大的空位密度使 TiO_2 薄膜在照光催化時易於產生電洞-電子對。另外退火過程亦可以將薄膜內部的水份及潛藏在內的髒氣體驅動至膜外，使薄膜本質較佳。

一般的漏油防油污繩鏈只是單純的攔油功能，如果在攔油繩鏈加裝空心的玻璃球粒並用溶膠-凝膠法鍍上 TiO_2 薄膜(圖七、圖八)，讓攔截油污的過程中在陽光紫外線照射

下使部分被攔截油污經由 TiO_2 分解，如此攔油繩鏈除了圈起漏出的油污外亦同時負起分解油污的功能。

除了分解油污外，亦能在紫外光照射下分解有毒物質(如農藥、除草劑及化學毒物)，對除草劑及農藥群而言，經由 TiO_2 及紫外光的分解降解，其分解最終產物大多為二氧化碳及酸類，所以經由 PH meter 的測試，可藉此知道本實驗的濾淨過程的完整性如何，及經 PH 值的變化做為本實驗濾淨系統的改良依據。

(二)研究設備器材：

1.儀器設備：

高溫退火爐(360°C ~ 450°C)、自行設計廢有機溶液蒸餾系統、管柱層析設備(GC, 借用)、精密稱重設備(0.0001g)、紫外燈照射室、自行設計之環保濾淨槽、三用電錶、濾淨用冷凝管、乾燥儲存盒、超聲波濾淨槽、PH meter、自行設計濾淨槽

2.材料：

氧化鈦(TiO_2)粉末、導電玻璃($\text{SnO}_2/\text{glass}$)、玻璃管、石英片、醋酸、研鉢、滴管、pyrox 螺旋冷凝管、蒸發皿、pH 試紙、無塵紙、藍莓淬液、甲基紫溶液、空心玻璃球粒

(三)研究過程或方法：

(1).TiO₂ 濾淨薄膜製作方法：

- a.利用溶膠法(solution tech.)製作 TiO₂ 溶膠。
- b.利用凝膠法(gel tech.)製作 TiO₂ 凝膠。
- c.利用滾輪法在導電 SnO₂ 層玻璃製作 TiO₂ 單層及多層薄膜。

(2).利用浸泡法製作 TiO₂ 空心玻璃球粒

- a. 泡製 TiO₂ 溶膠
- b. 將洗淨後之空心玻璃球珠放入 TiO₂ 溶膠(圖九)
- c. 取出均混後 TiO₂ 溶膠之空心玻璃球珠
- d. 將 c 中之空心玻璃球珠放入退火爐中退火(圖十)

(3).以自製 TiO₂ 單層薄膜製成 TiO₂ 環保濾淨片。

以自製 TiO₂ 空心玻璃球粒做成的環保濾淨環

(4).設計濾淨槽(圖十一)及濾淨螺旋管(圖十二)。

(7).利用自行設計之濾淨系統(圖十三)及紫外線照射(圖十四)完成廢水濾淨及檢測比較實驗。

2.研究過程：

(1)TiO₂ 溶膠配製(sol.)

→ TiO₂ 凝膠滾製(gel.)

→ TiO₂ 薄膜製作

→ TiO₂ 多層薄膜製作

→ TiO₂ 空心玻璃球粒薄膜製作

(2)TiO₂ 高溫退火

→ 尋求適當退火溫度點

(3)製作 TiO₂ 環保濾淨片

→製作單層或多層 TiO₂ 環保濾淨片

→製作 TiO₂ 空心玻璃球粒濾淨環

(4)設計環保濾淨槽及濾淨螺旋管

→ 環保濾淨系統組裝

(5) TiO_2 濾淨薄膜及系統完成之有機廢水檢測及比較

→ 紫外線穿透(U.V.)

→ 自製蒸餾檢測系統(十五圖)

(6) 利用 TiO_2 濾淨薄膜做甲醛、農藥的分解實驗，並以

PH 值測試檢驗分解效果(圖十六)。

(7) 利用 TiO_2 空心玻璃球粒濾淨環從事油類物質圈圍

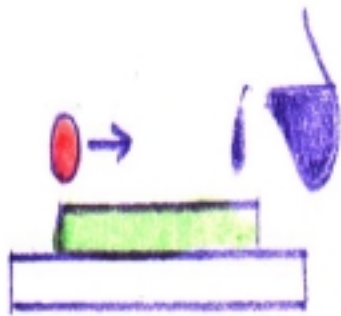
及分解實驗(圖十七之一、圖十七之二)，並以 PH

值實驗紀錄圖表示分解紀錄。

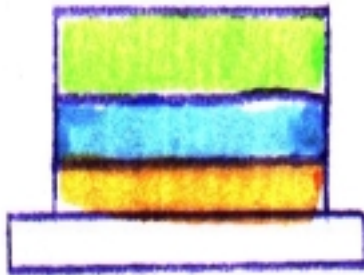
3. 實驗步驟：



步驟一 TiO_2 溶膠配製

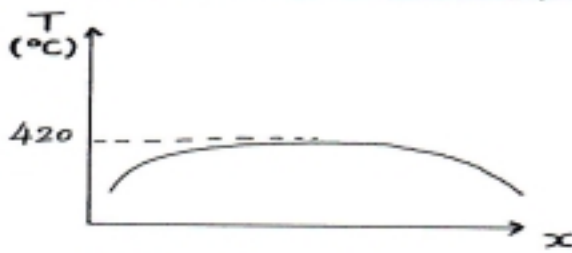


步驟二 TiO_2 凝膠滾製



步驟三 TiO_2 單層

或多層薄膜製作



步驟四 TiO_2 薄膜退火

三、研究結果與討論：

(一)研究結果：

1. 完成溶膠-凝膠 TiO_2 濾淨薄膜

13. . 自行設計蒸餾法有機廢水檢測系統

13. . 自行設計完成濾淨槽及濾淨螺旋管(圖十八之一)

4.設計完成濾淨系統並配合 TiO_2 濾淨片從事有機溶劑濾淨及檢測。(圖十八之二)

5.自行研製之 TiO_2 濾淨薄膜厚度可控制在 $20 \sim 50\mu\text{m}$ (圖十九)。

6. 利用鍍薄膜的空心玻璃球珠 TiO_2 從事圈圍式(ring cycle 圖二十) 的油酯紫外光降解其 PH 值有實質上的變化

(二)討論：

- 1.在溶膠過程中加入 pH 值 2~4 之醋酸調整溶膠之黏稠度，亦可用硝酸加以取代。
- 2.退火溫度需維持在 420°C ~ 480°C 之穩定溫度區間且至少需維持 2 小時以上。退火後已可確定使 TiO₂ 表面之缺陷(空洞，void)加大，易提供光催化作用一條易通之捷徑。(圖二十一之一、二)
- 3.濾淨片之退火溫度需均勻，這樣所成凝膠才不致破裂。
- 4.利用本實驗製作出之 TiO₂ 薄膜經有機廢水(含甲醇、丙酮水溶液)濾淨實驗經改良型蒸餾系統(圖十五)測試結果得知本實驗 TiO₂ 濾淨膜已發揮功效，廢液降低效率極高(圖二十二之一，二十二之二，二十二之三，二十二之四)
- 5.另外以 PH 值來測定經 TiO₂ 濾淨膜淨化分解的有機毒物亦得到極大的成效。大部份的有機毒物(如氯仿、甲醛)經 TiO₂ 濾淨膜在紫外光照射下大致分解成有機酸物質及二氧化碳，經由 PH 值對時間變化的測定我們可得知隨著淨化時間加長則毒液的 PH 值

會漸小，這證明有機酸物質的增加，意即毒液被 TiO_2 濾淨膜不斷的分解(圖二十三之一、二十三之二)。

6.利用 PH 值測量法，以空心玻璃球粒串成的 ring 圈圍住油污做照射紫外線分解實驗(油污物質圈圍 PH 值測試)，我們由圈鏈實驗數據看出 TiO_2 空心玻璃球粒圈鏈除了將大部分的油污圈圍住外，它亦發揮了鍍在其上的 TiO_2 濾淨膜層之功能使圈圍範圍內之油污漸漸被分解成有機酸類，這可由 PH 值的變化看出(圖二十四之一、二)。

7..溶膠、凝膠時導電基板須要極高之乾淨度(在清洗過程中一定須完整地**完成 清洗—超聲波振盪—丙酮漱洗—甲醇漱洗**。另外凝膠亦需要求乾淨度，最好在無塵室中進行。

8.溶膠步驟中攪拌過程需均勻，以免在凝膠時產生氣泡，此狀況易使薄膜在有機廢水濾淨時脫落。

9.利用光敏物質(葉綠素 A、亞甲藍、藍莓)的加入使用可使 TiO_2 薄膜的光催化反應波段由紫外光區移至可見光區。

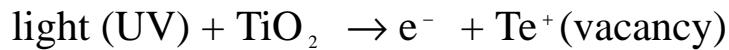
- 10.溶膠、凝膠時導電基板須要極高度的乾淨度，另外配溶膠亦需要求乾淨度，最好在無塵室中進行
- 11.由於濾淨系統並不是單一濾淨片就可以完成空氣或廢水的效果，它需配合下游的檢知測試系統及電路系統及過濾雜質系統方能完成。但只要完成環保濾淨片的製作則下游可配合電路系統迅速完成。

四、結論與應用：

(一)結論：

- 1.利用溶膠-凝膠法可製出再現性很高且不易從玻璃基板脫落之 TiO_2 環保濾淨薄膜。
- 2.傳統的 TiO_2 濾淨系統(圖四)以 TiO_2 懸浮液為濾淨主體，牽涉到懸浮液的後續處理及收集等問題。本實驗採薄膜式濾淨系統，即可避免此一問題，且製作簡便可大大減低製作成本。
- 3.本實驗利用較簡易的溶膠—凝膠法(sol-gel tech.)已可取代利用傳統的半導體生長法(LPE、CVD 等)生長出品質亦佳的 TiO_2 濾淨薄膜。
- 4.本實驗如果能在半導體實驗從事溶膠—凝膠製程其效率將會更提升，為一可繼續研究下去之題目。
- 5.利用溶膠—凝膠法製作出之 TiO_2 濾淨薄膜經有機廢水(含甲醇、乙醇、丙酮及以酸)及有毒有機廢液濾淨實驗得知其具高效率之濾淨效果。
6. TiO_2 環保濾淨片之研究不只是上游濾淨片之研製，下游濾淨系統之設計及測試系統之完備與否亦是最重要的。

7. TiO_2 薄膜環保(含廢液、廢氣)濾淨片之理論機制：



8. 本實驗利用 TiO_2 濾淨膜做有機廢毒液分解濾淨，在紫外光照射下其主要產物為有機酸類及二氧化碳，根據此一特性我們使用 PH meter 測試做實驗效率驗證。

9. 本實驗使用空心玻璃球粒鍍上 TiO_2 濾淨膜(圖七)，作為本實驗新設計的圈圍式防油污繩鏈濾淨物質，實際的圈圍油污濾淨實驗(圖十七)及 PH 數值得知越靠近繩鏈的部分，隨著紫外光的照射其 PH 值降低(圖二十四之一、二)，這證明了本實驗 TiO_2 濾淨的功效。

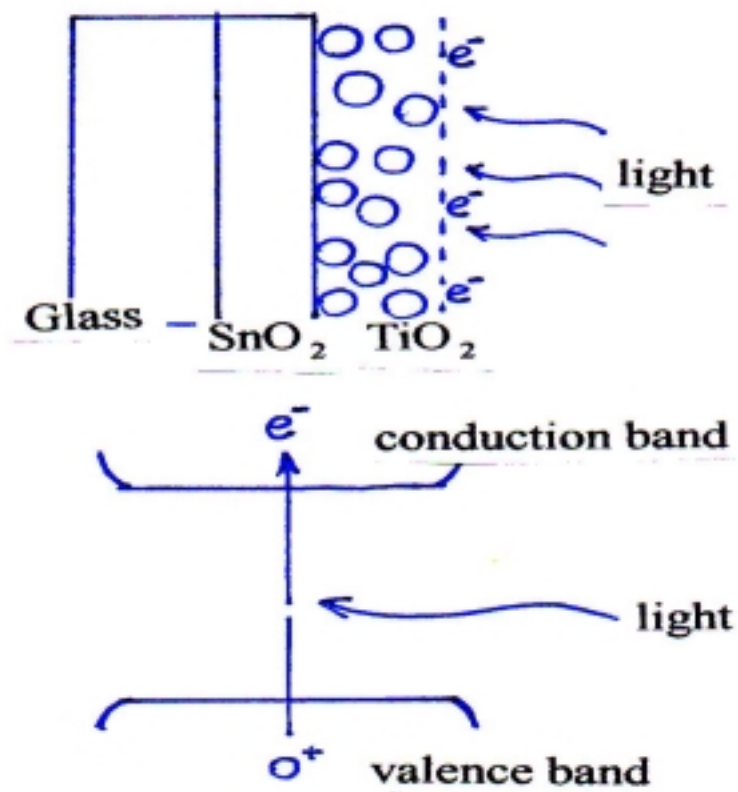
(二)應用：

1. TiO_2 薄膜或懸浮液為無毒且具有 N 型半導體的特性，對油污及廢液有淨化的作用，所以在紫外光照射之下能將油污或廢液降解成有機酸或二氧化碳及較簡單的有機物，所以它可以裝置成最有效率及最不污染的濾淨設備。

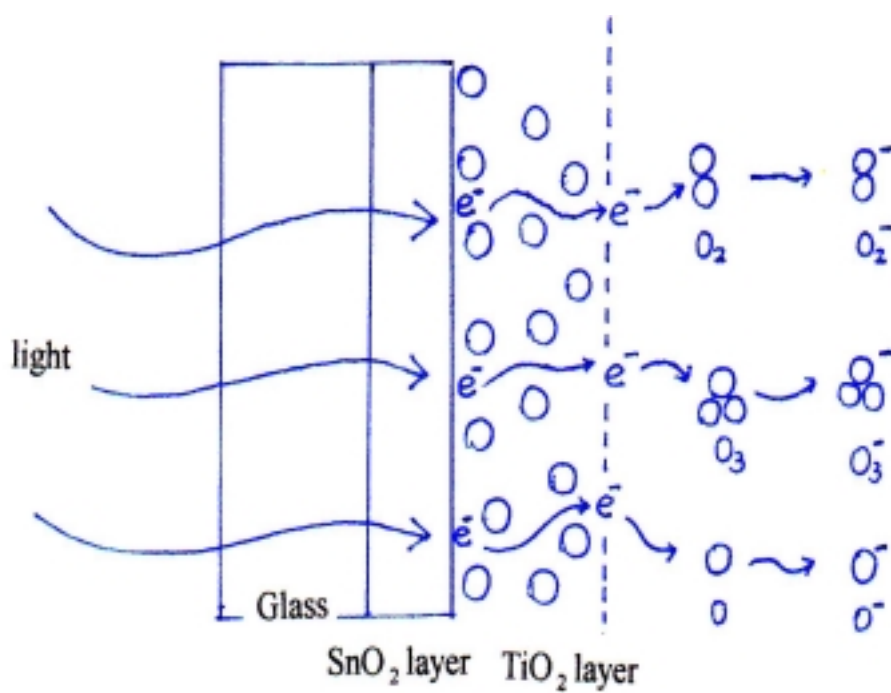
- 2.傳統的攔油污繩(oil disaster 圖二十五)只具有攔截油污的效果，如果配合鍍 TiO_2 的空心玻璃球珠圈圍(ring cycle)配合附著於攔油污繩內外圈(圖二十六)可有效的攔油污並同時的做光降解作用使油污能同時部份分解成較不具污染性的有機物。
- 3.利用 TiO_2 薄膜及鍍 TiO_2 玻璃空心球珠組裝成濾淨設備可有效將廢液(尤其有機廢液)降解成較不具危險性的有機酸或二氧化碳氣體。

九、參考：

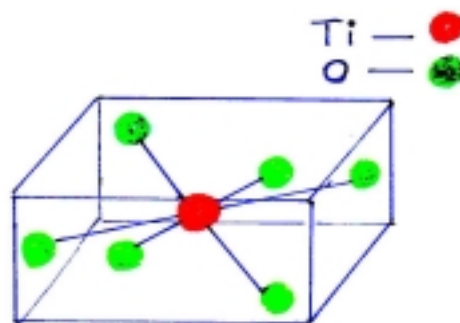
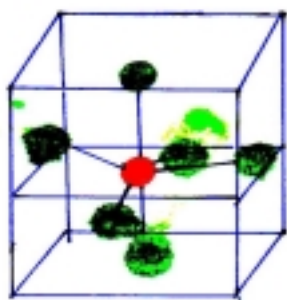
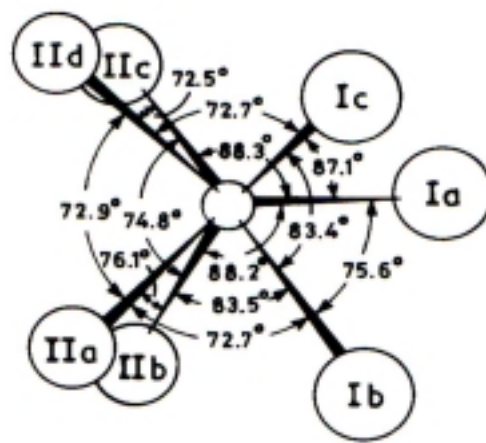
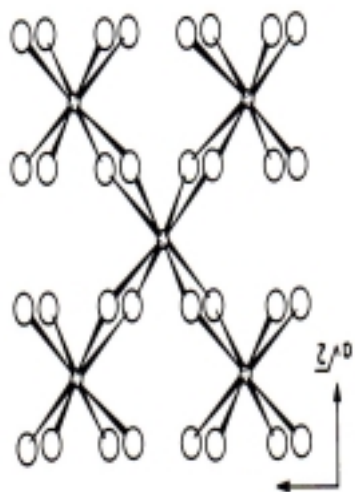
1. Dong hyun Environ.Sci.Technol. 1994,28,479-483
2. Tin Zhang, Environ.Sci.Technol 1994,28,435-442
3. Nerine J. J.phys.chem..B 1997,101,9342-9351
4. 趙文寬 化學進展學報 1998,第4期,No4.p1-13
5. 霍愛群 化學學報 1998,第11期,p1-3
6. 袁鋒 物理化學學報 1995,11(6),526-531
- 7.N.B.Jackson J.Electrochem.Soc. 1991,138(12),3660
- 8.Ralph W.Matthew Solar Energy 1987,38(6),p405-413
- 9.Carl Anderson J.phys.chem.. 1995,99,9882-9885
- 10.J.Sabate. J.of Catalysis 1991,127,167-177
- 11.Mikio Miyake Bulle.of the chemical.Soc.of Japan
1997,50(6) 1492-1496
- 12.Valter Maurino Environ Sci.Technol 1990,24,1559-1565
- 13.C.Kormann. Environ Sci.Technol 1991,25,494-500



圖一 N 型 TiO₂ 照光釋放導電子



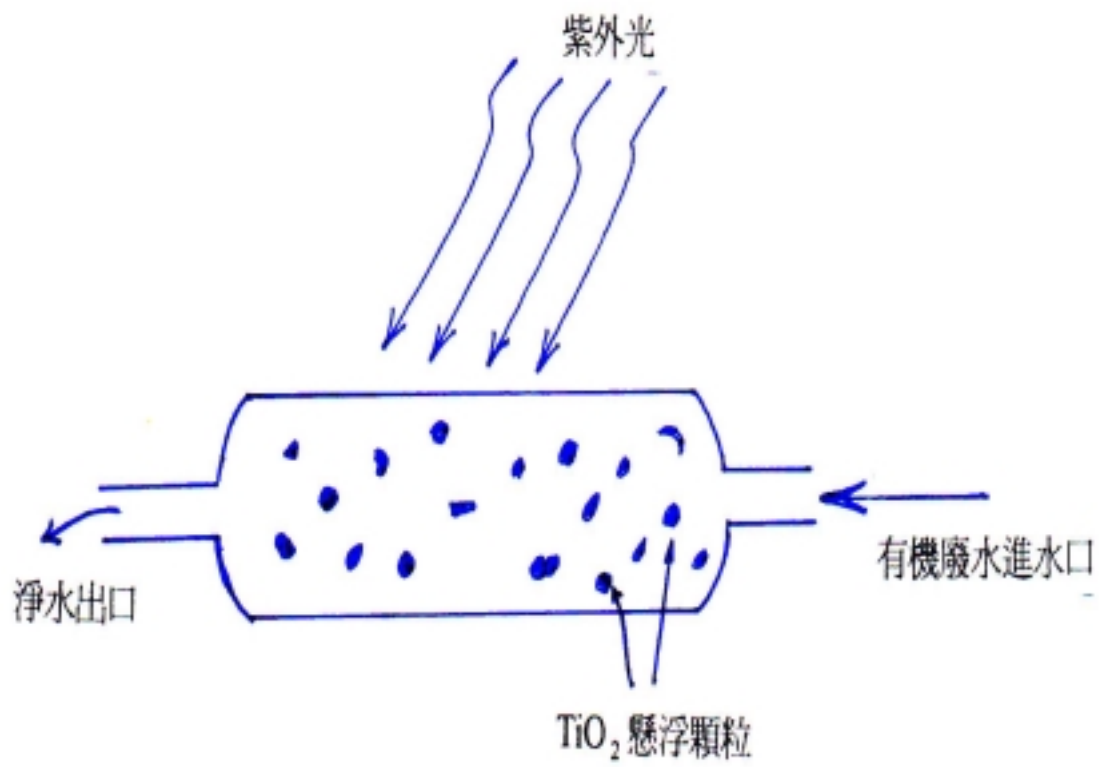
圖二 TiO_2 環保濾淨理論機制圖



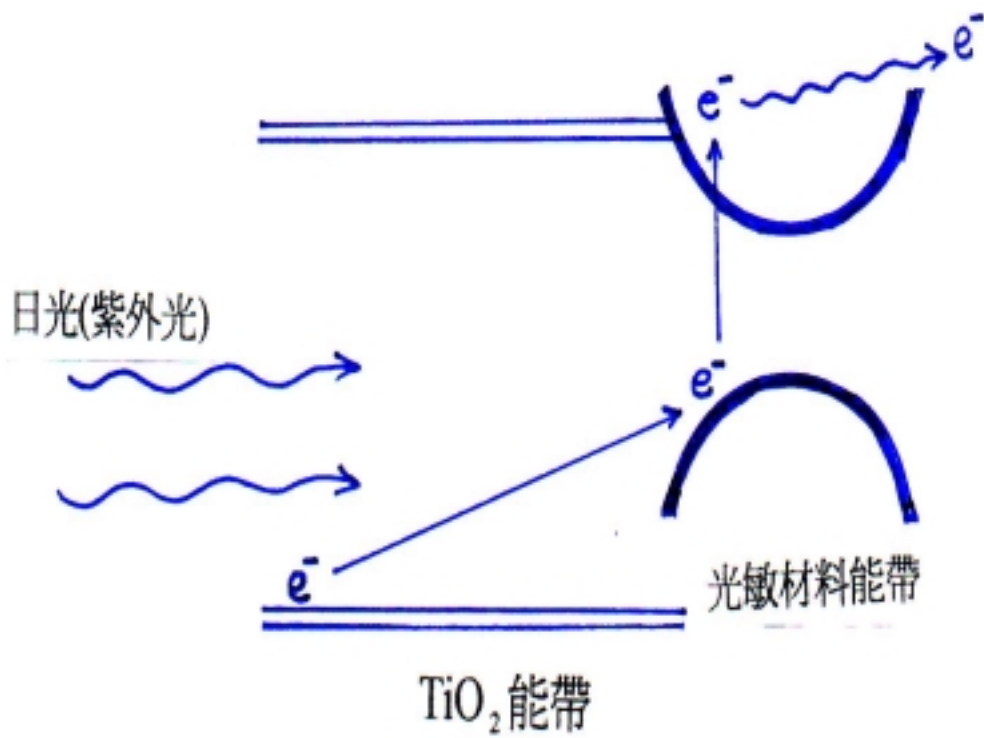
銳鈦礦晶形(Anatase)

金紅石晶形(Rutile)

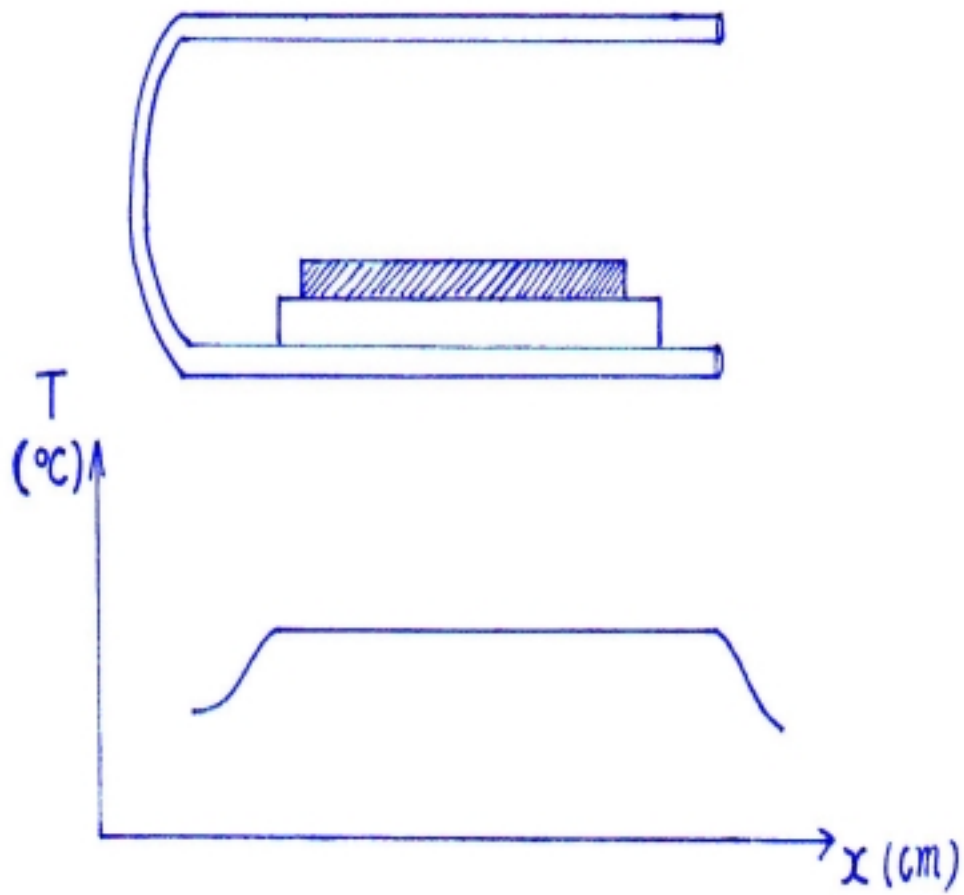
圖三 TiO_2 因晶格缺陷造成電子及空位產生



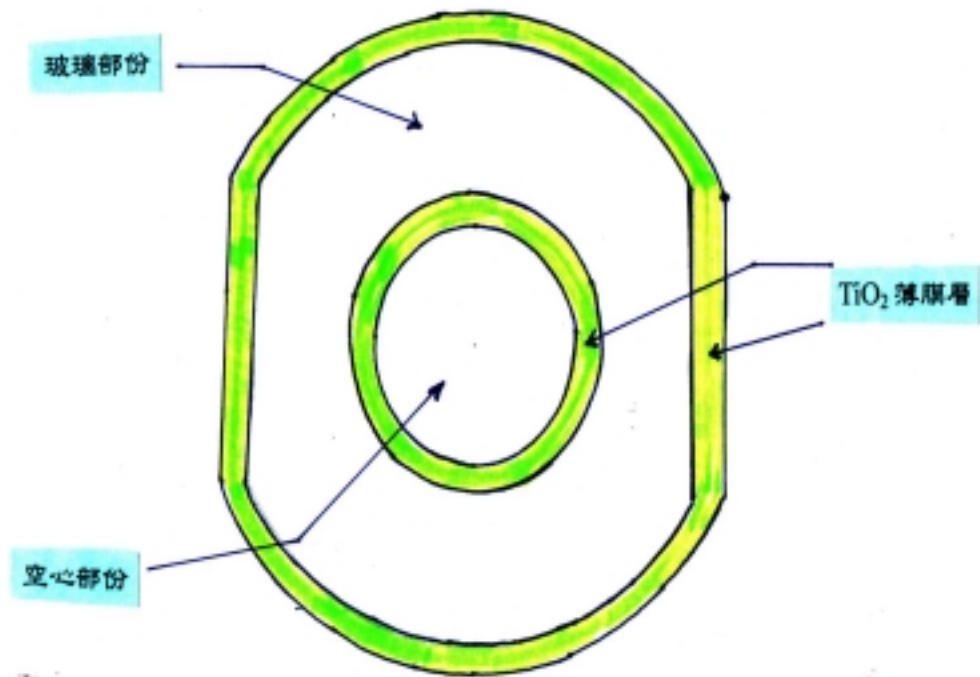
圖四 傳統的 TiO₂ 懸浮液濾淨槽



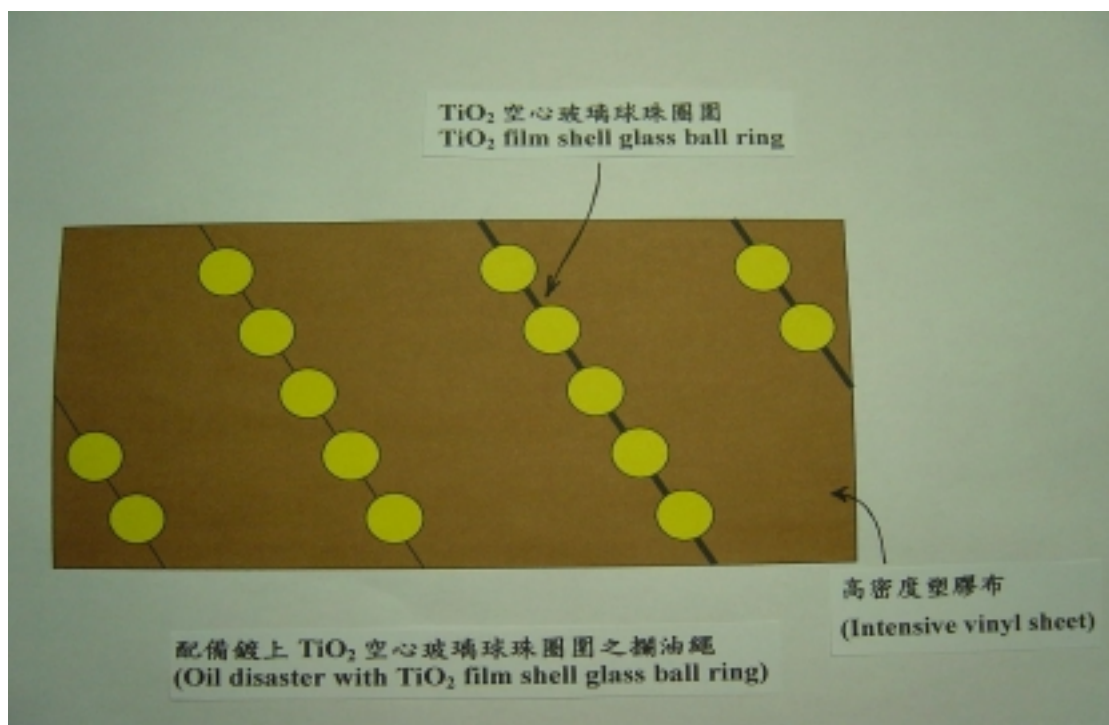
圖五 TiO₂光催化劑光敏化過程能隙示意圖



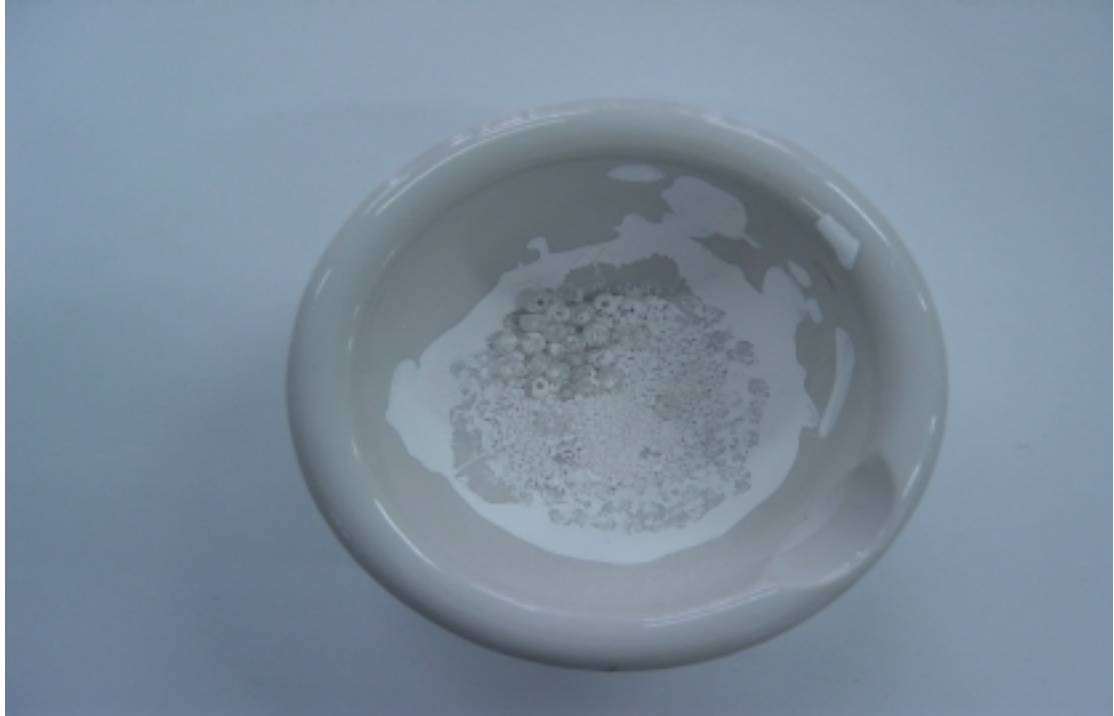
圖六 TiO_2 濾淨薄膜退火



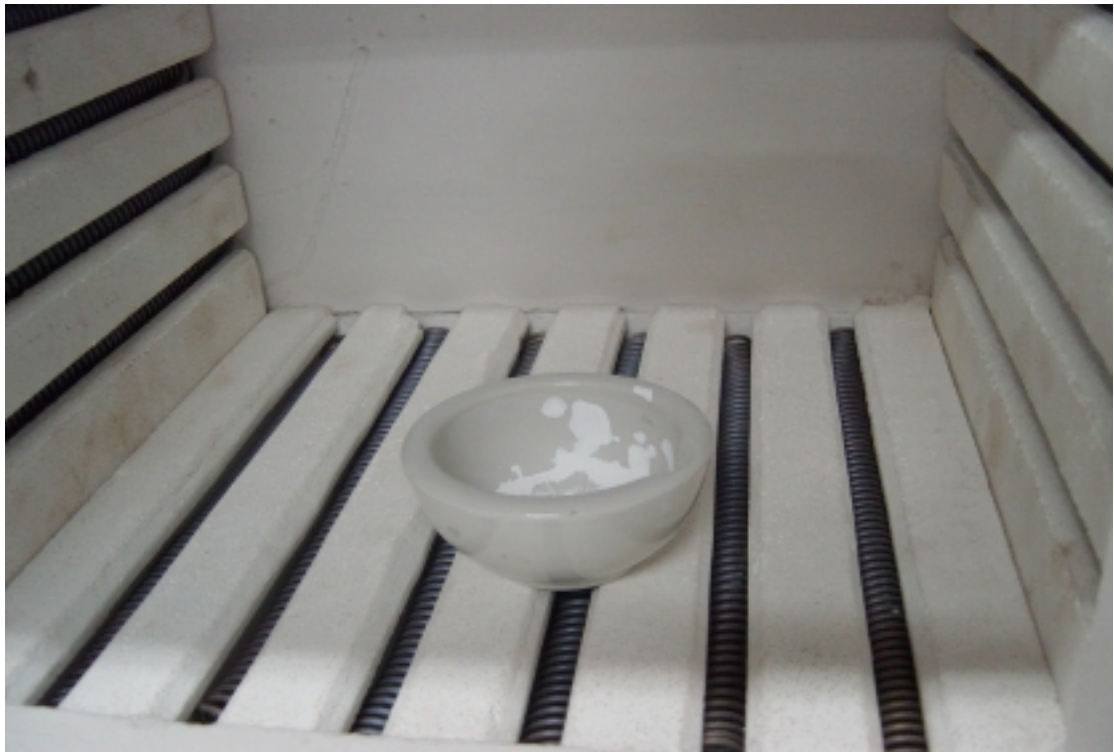
圖七 鍍 TiO_2 薄膜層之空心玻璃球粒



圖八 搭配鍍 TiO₂ 薄膜層之空心玻璃球粒之攔油繩鍊



圖九 鍍上 TiO_2 之空心玻璃球珠



圖十 鍍 TiO_2 薄膜之空心玻璃球珠退火實驗



圖十一 自行設計之 TiO₂ 濾淨槽



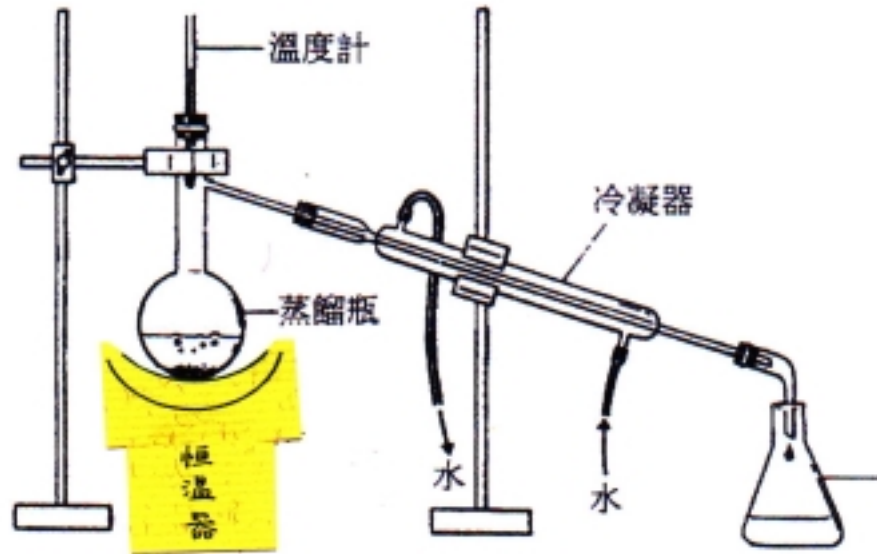
圖十二 自行設計之 TiO₂ 螺旋濾淨管



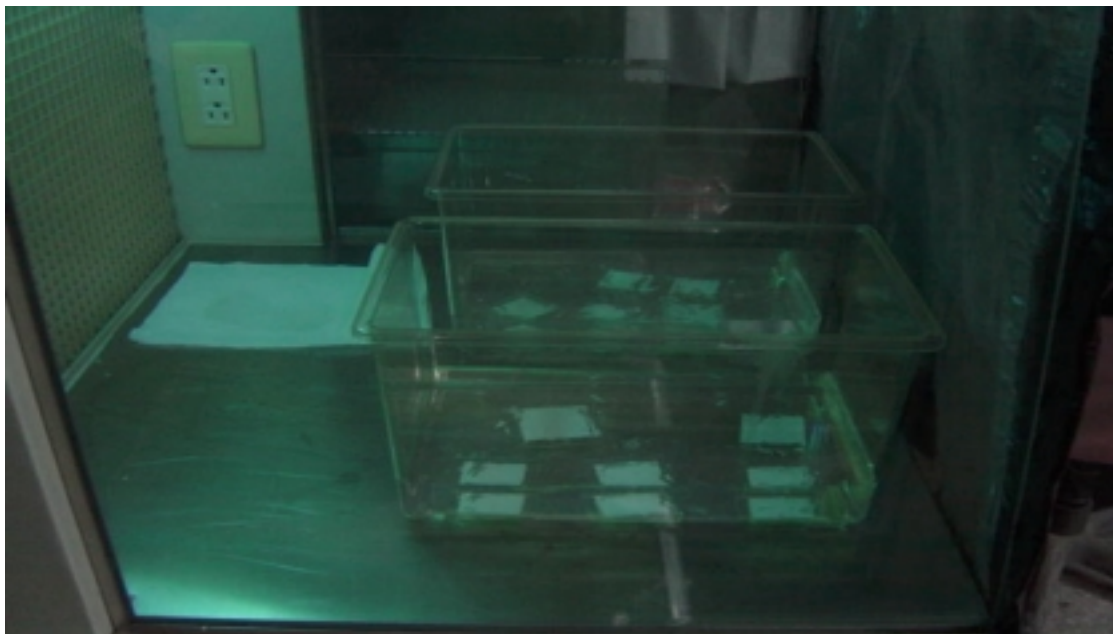
圖十三 自行設計濾淨槽濾淨系統



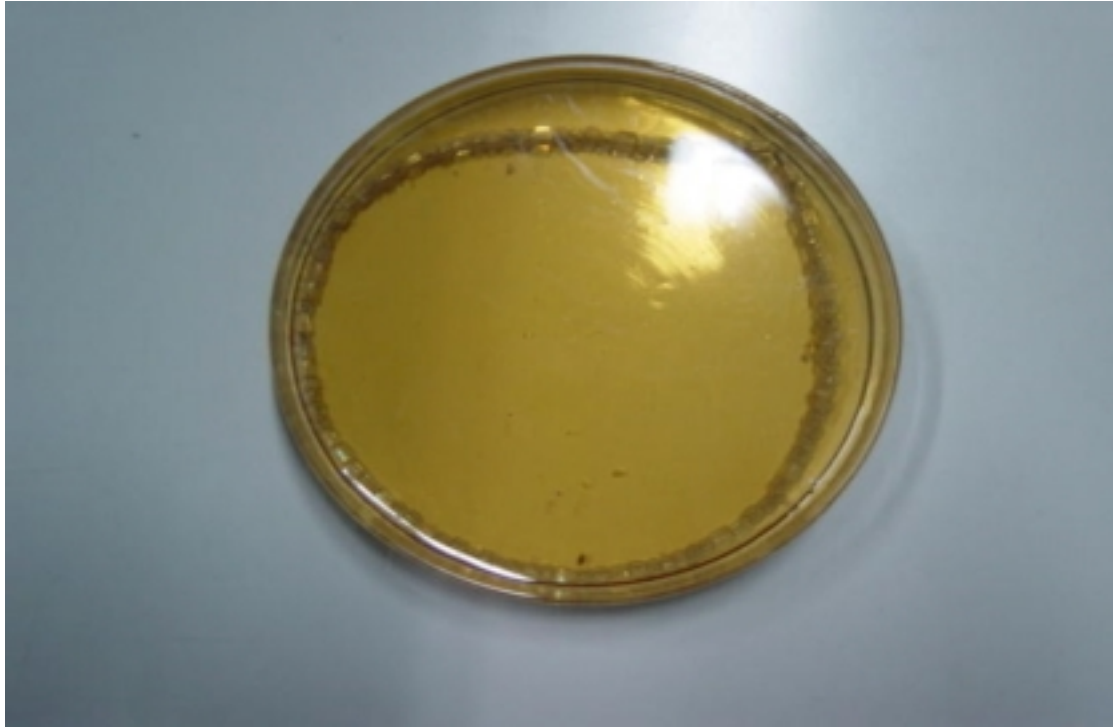
圖十四 照射紫外光中之鍍 TiO_2 螺旋管行紫外光降解實驗



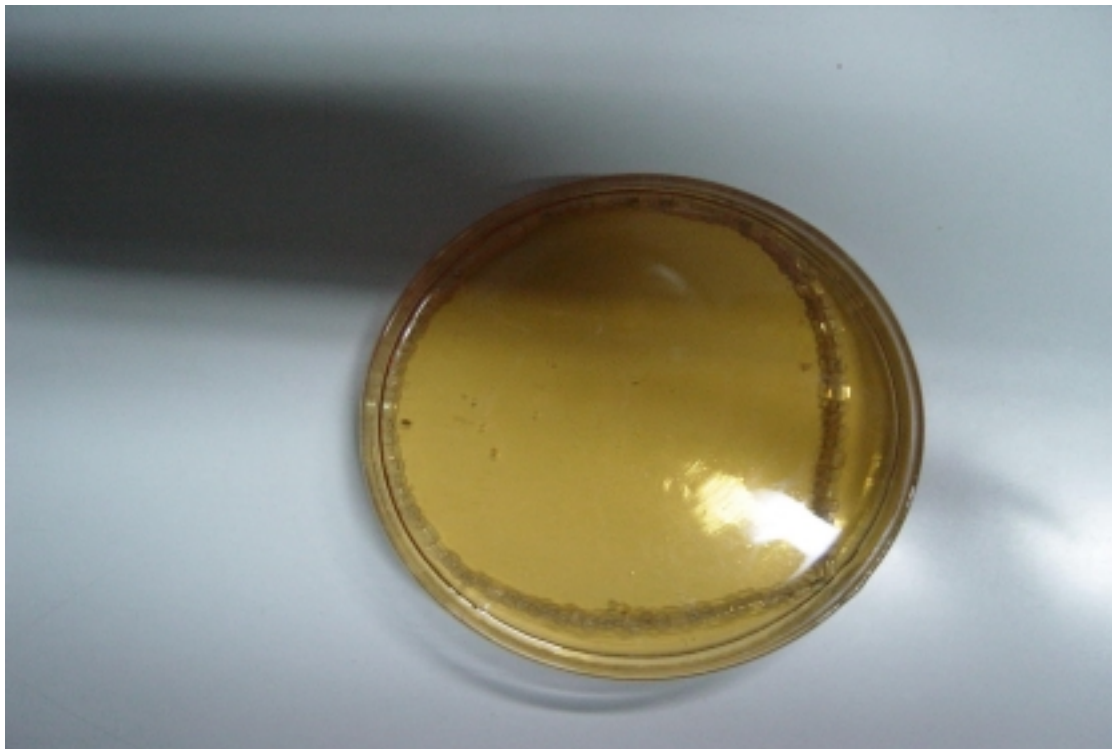
圖十五 自行設計之濾淨前後廢水比較檢測系統



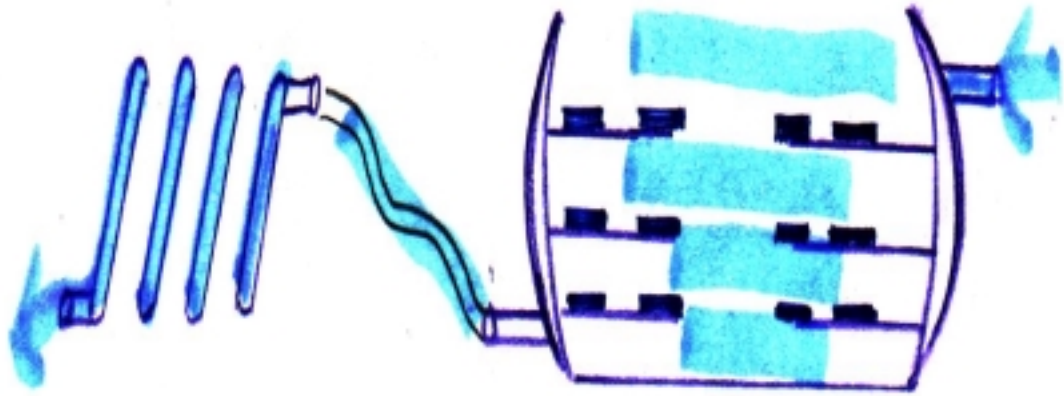
圖十六 TiO 薄膜甲醛照射紫外光降解(PH 值測量)



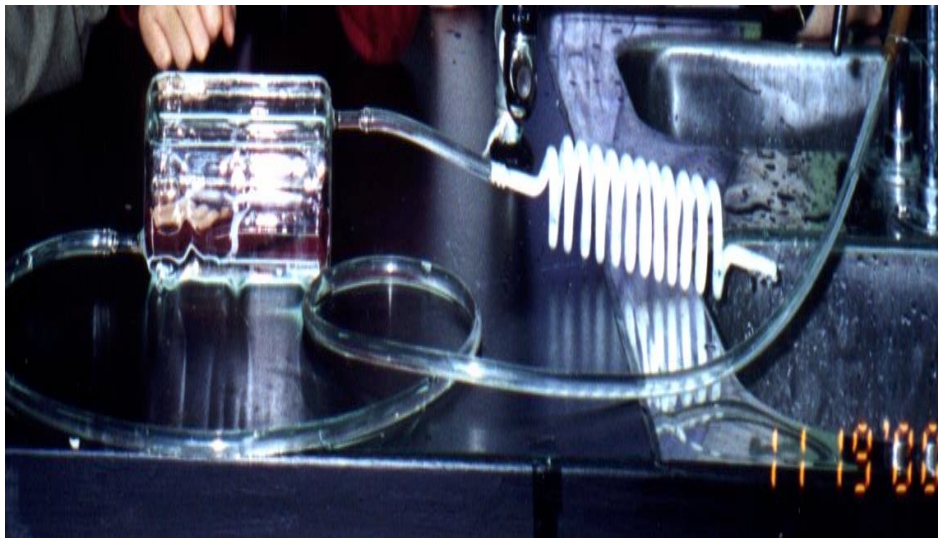
圖十七之一 玻璃空心球珠油酯紫外光降解實驗



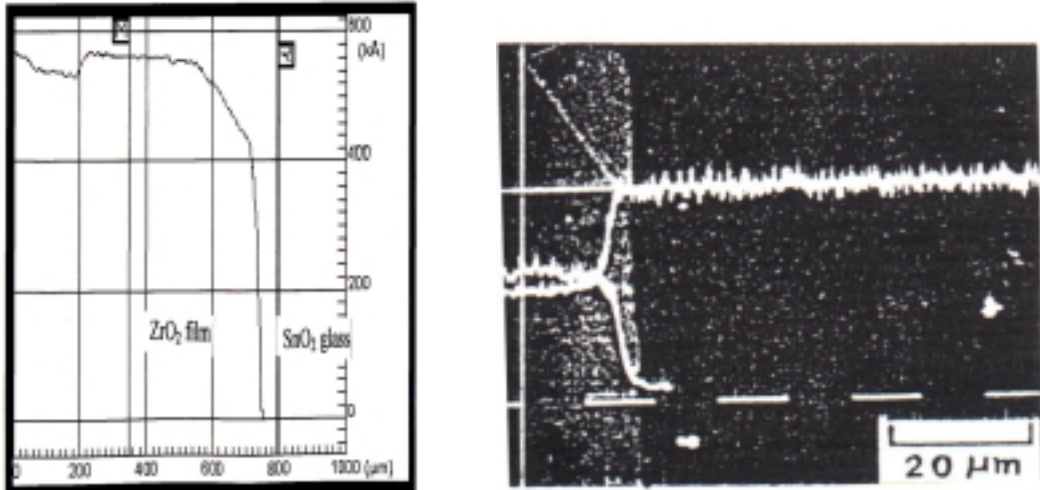
圖十七之二 玻璃空心球珠油酯紫外光降解實驗



圖十八之一自行設計之 TiO_2 有機廢水、廢氣濾淨系統

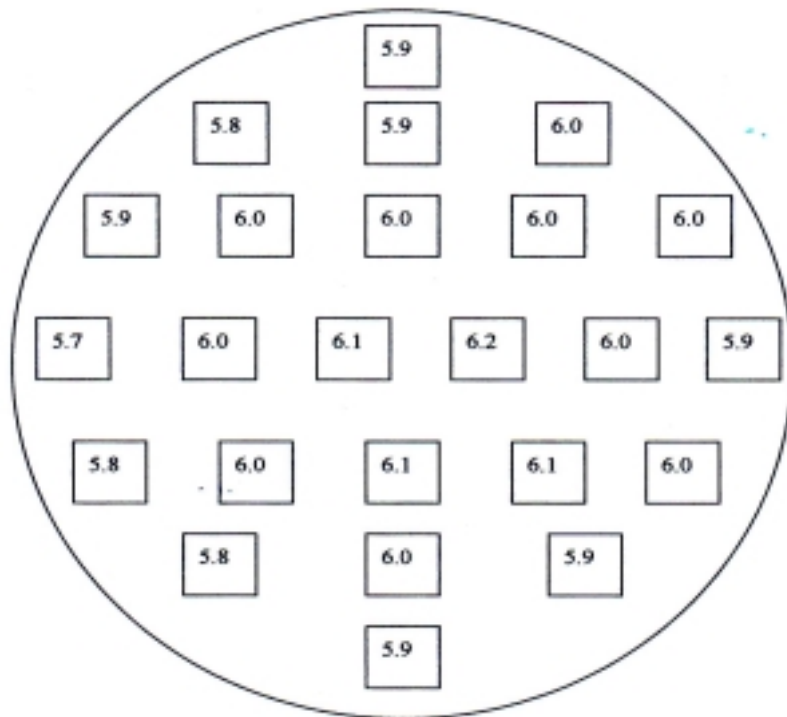


圖十八之二 TiO_2 實際濾淨實驗



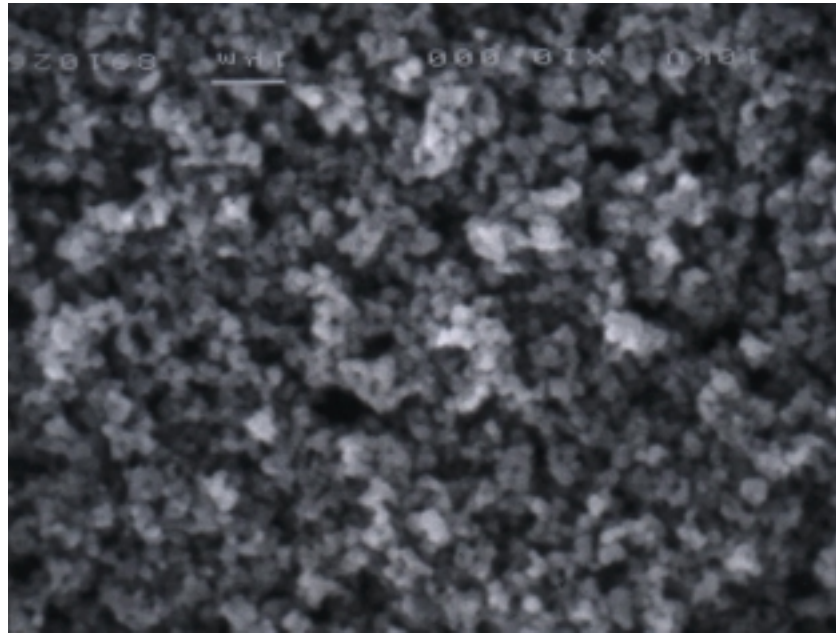
圖十九 自行研製之薄膜厚度示意圖

TiO₂ 濾淨薄膜縱剖面(slum 測試系統)

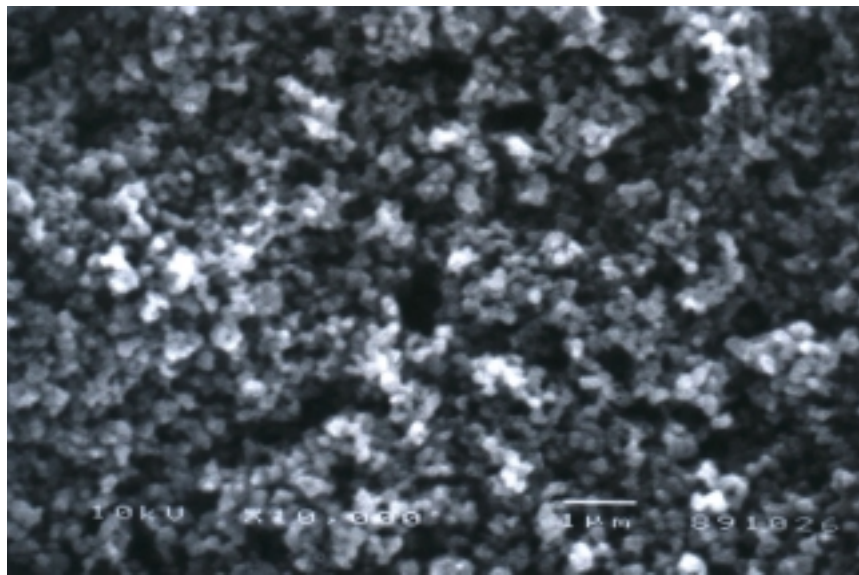


圖二十 利用鍍 TiO₂ 薄膜空心玻璃球珠圈圍(ring)

(紫外線光降解油酯 PH 變化)

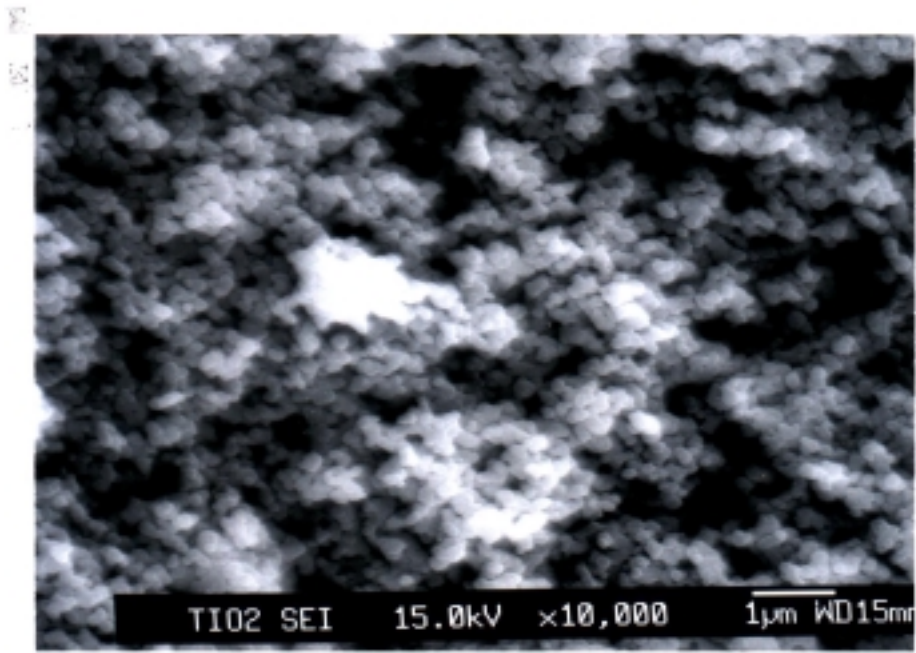


退火前

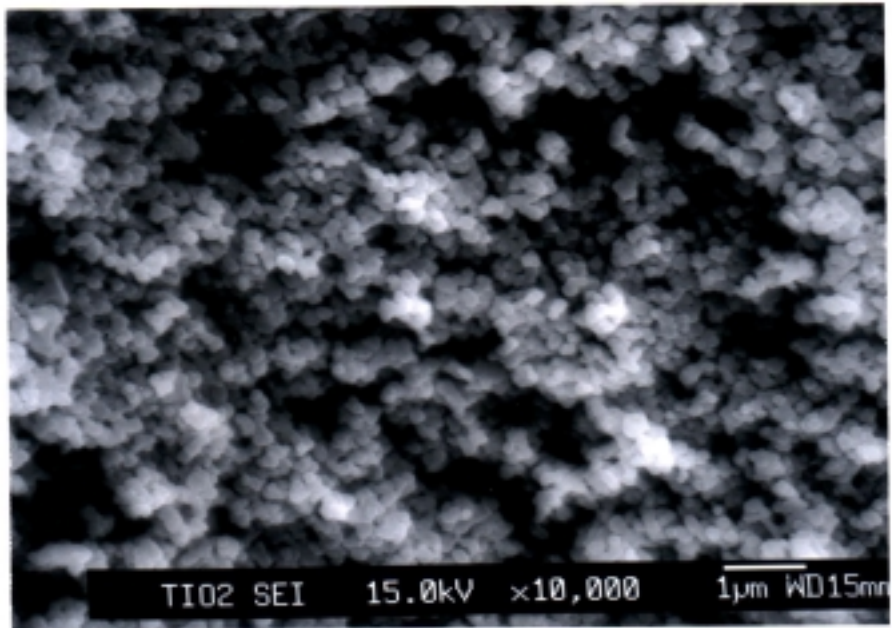


退火後

圖二十一之一 退火前後 TiO_2 表面之空洞(void)變化
($350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$)

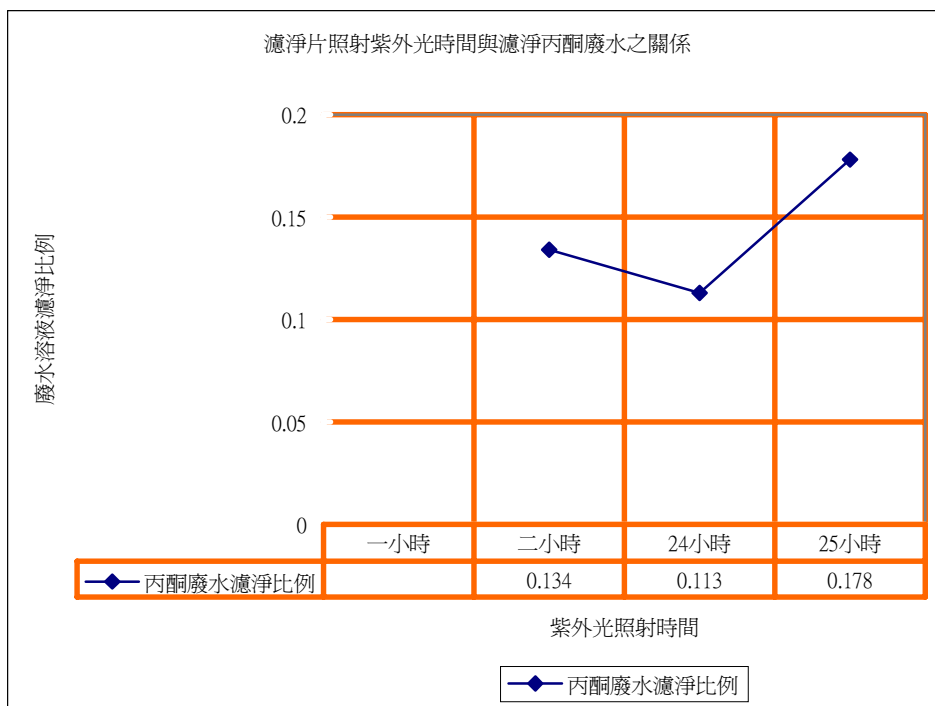


退火前

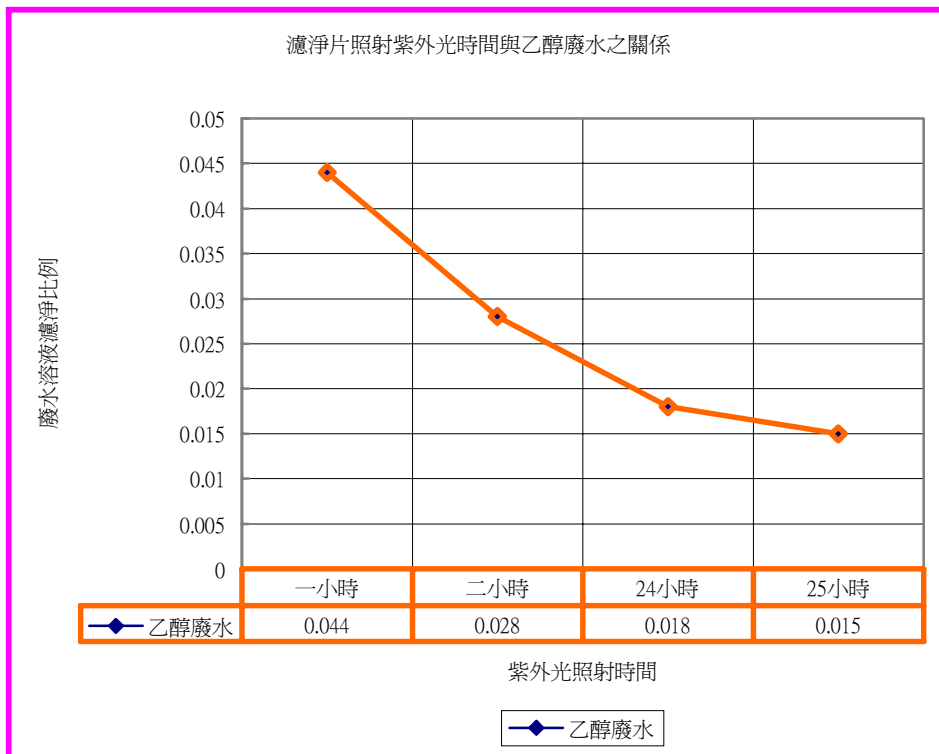


退火後

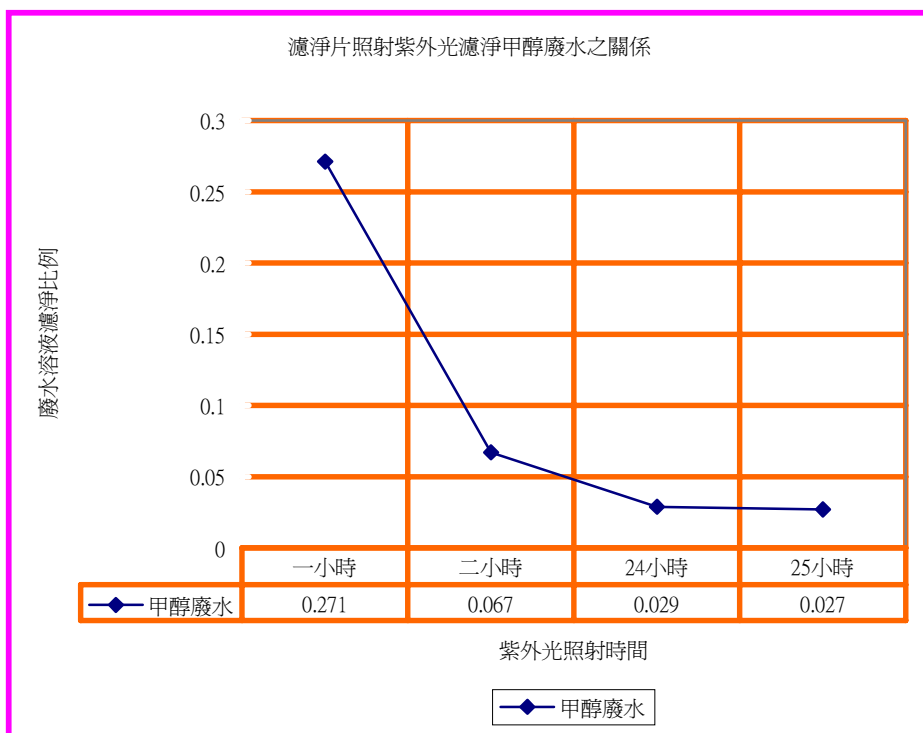
圖二十一(之二) 退火前後 TiO_2 表面之空洞(void)變化
($380^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$)



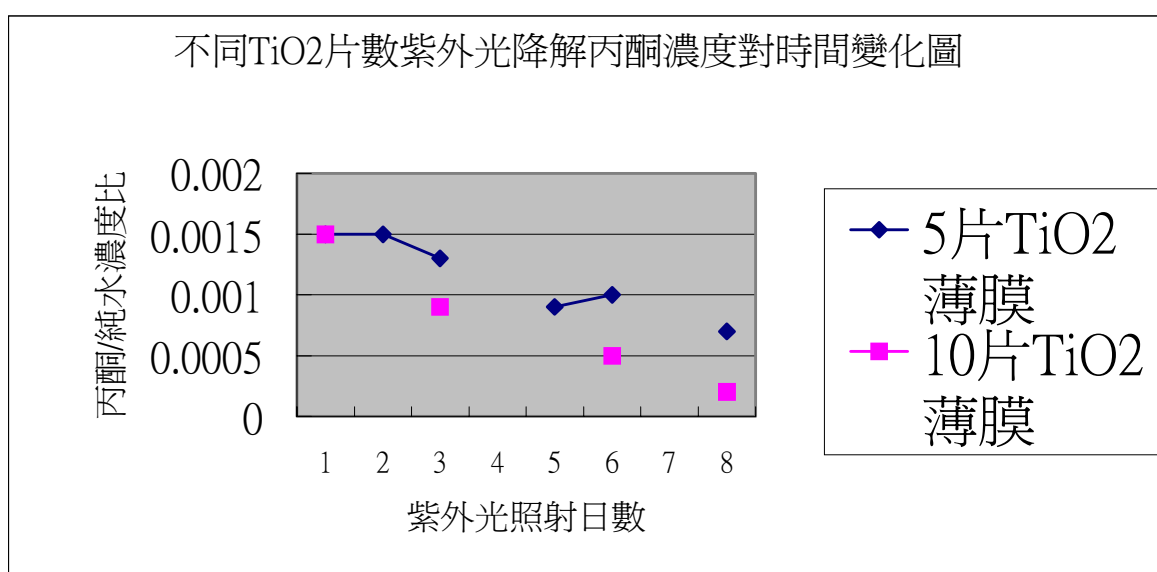
圖二十二之一



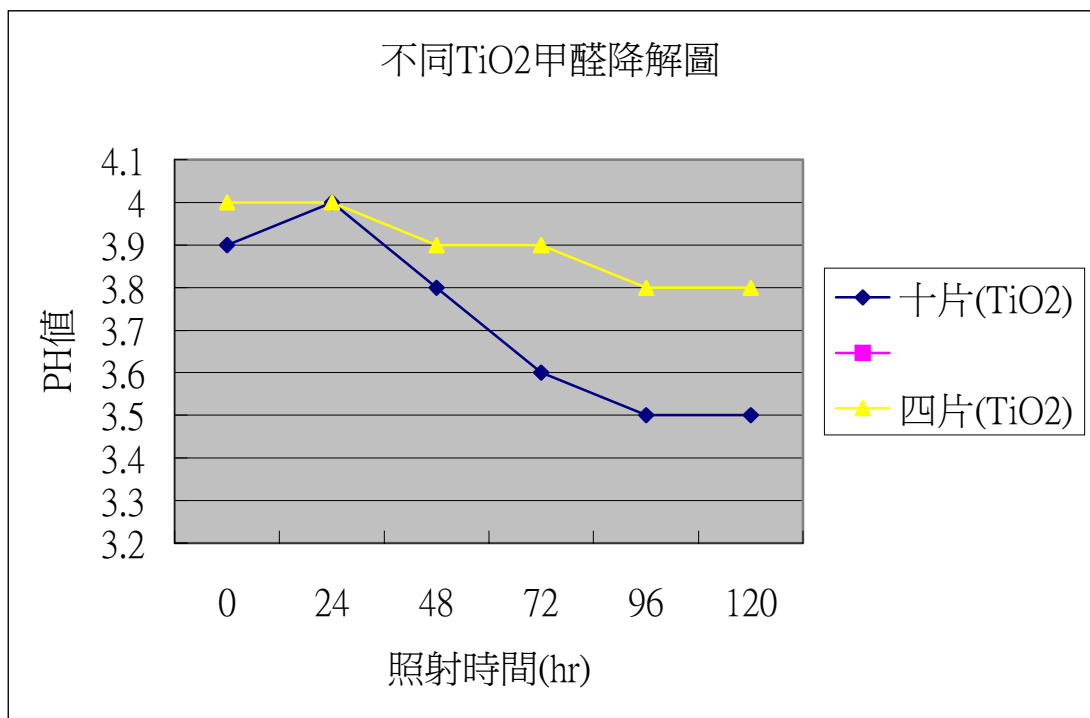
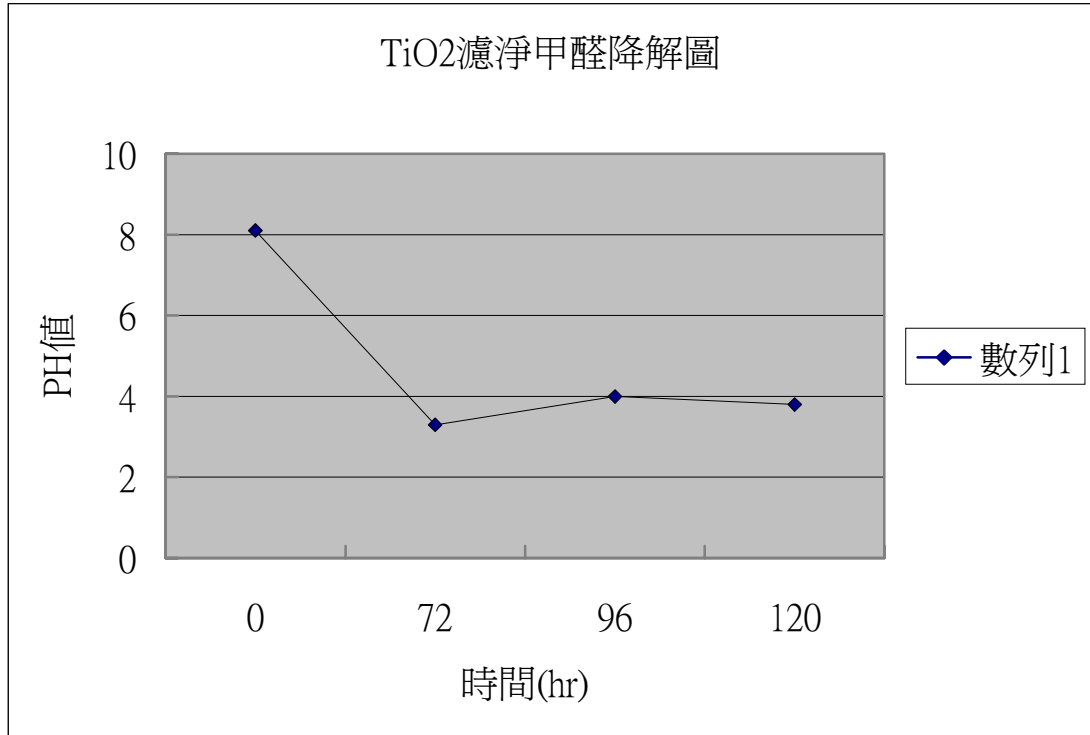
圖二十二之二



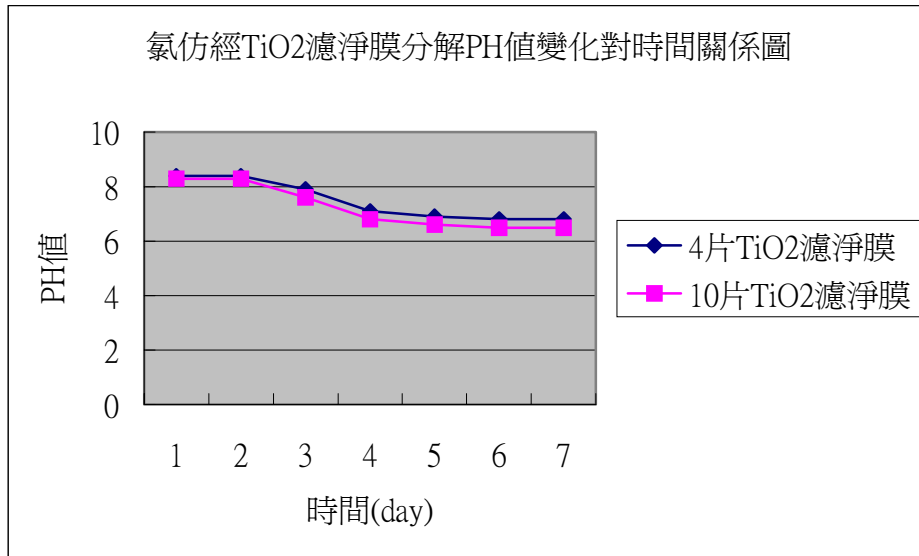
圖二十二之三



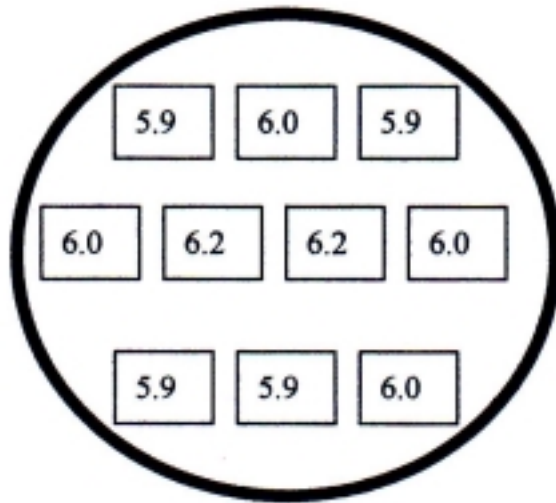
圖二十二之四



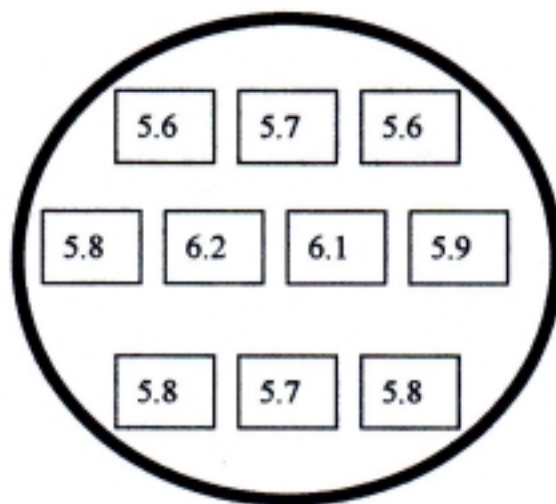
圖二十三之一 甲醛經濾淨膜淨化分解 PH 值隨時間之變化



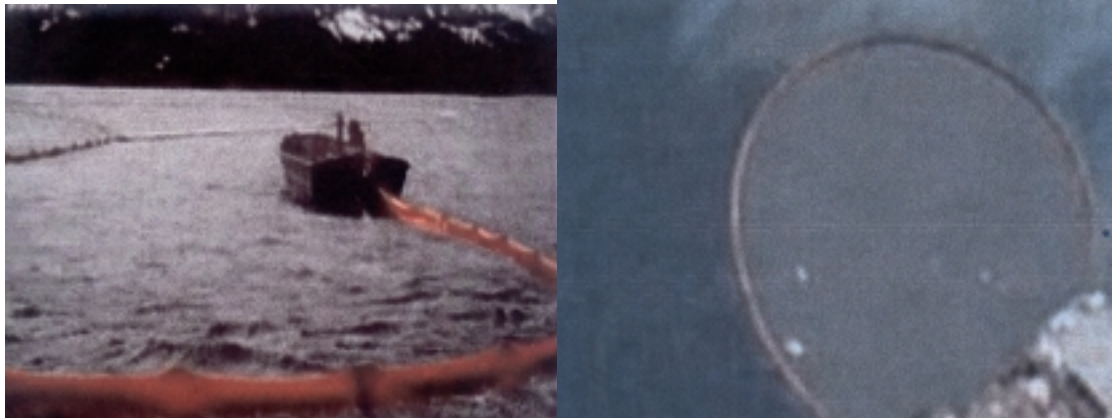
圖二十三之二 氯仿經濾淨膜淨化分解 PH 值隨時間之變化



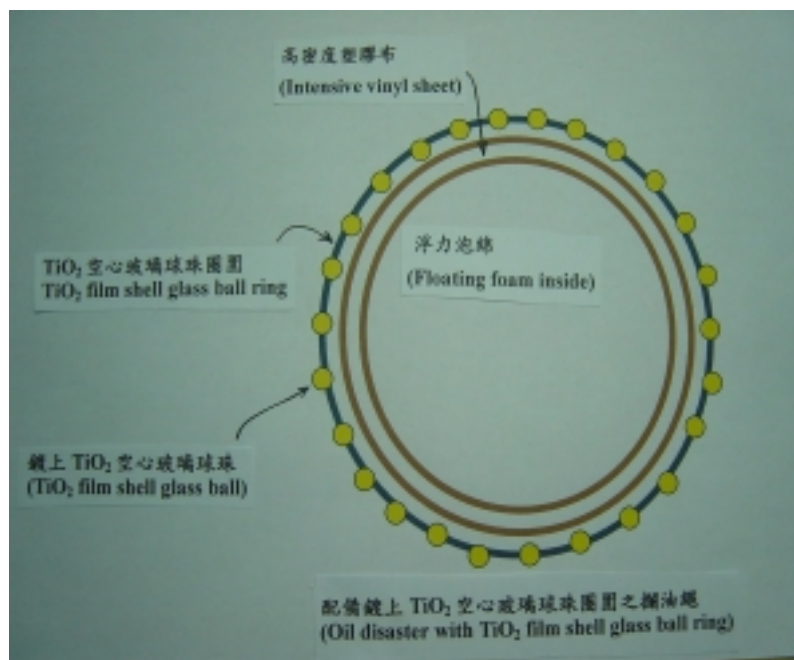
圖二十四之一 TiO_2 鍍膜空心玻璃球珠圈圍(ring)
 油酯紫外光降解 PH 值變化
 (紫外光照射 24 hr)



圖二十四之二 TiO_2 鍍膜空心玻璃球珠圈圍(ring)
 油酯紫外光降解 PH 值變化
 (紫外光照射 72 hr)



圖二十五 傳統式的攔油污繩(oil disaster)



圖二十六 配置附著 TiO₂ 薄膜空心玻璃球珠的攔油污繩