

## 添加 rGO 結合 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 複合光(熱)觸媒在高溫環境下 有效提高氣態元素汞(Hg<sup>0</sup>)之氧化效率

鄭吉仁，國立中山大學環境工程研究所博士生

蔡子揚，國立中山大學環境工程研究所碩士生

袁中新，國立中山大學環境工程研究所特聘教授

計畫編號: MOST 108-2221-E-110-048-MY3

### 一、前言

汞與氮氧化物俱為燃煤電廠排放廢氣中主要的氣態污染物，對生態環境及人體健康均會產生危害。汞分為三種型態，包括元素汞(Hg<sup>0</sup>)、顆粒汞(Hg<sub>p</sub>)及二價汞(Hg<sup>2+</sup>)，其中 Hg<sub>p</sub> 與 Hg<sup>2+</sup>均可藉由現有的空污防制設備(air pollution control devices, APCDs)協同去除，但 Hg<sup>0</sup>因不易溶於水且具有較高的蒸氣壓，因此難以被 APCDs 所去除(Kocman et al., 2013)。目前各燃煤電廠主要以活性碳注入作為吸附劑以去除元素汞及氧化汞，然而活性碳吸附劑具有諸多缺點，如：高成本、低選擇性及低再生性，因此開發能於 SCR 環境中使用之光熱觸媒，用於氧化元素汞使其能藉由濕式排煙脫硫設備加以去除為潛在研究方向(Jampaiah et al., 2019)，然而目前 SCR 常用鈦系觸媒之操作溫度範圍為 300-400°C，須設置於 APCDs 前端，因此高濃度粒狀物與硫氧化物容易導致觸媒的物理遮蔽及化學毒化，進而降低觸媒的處理效率及使用壽命。因此研發低溫 SCR 觸媒，將 SCR 移至 ESP 後端，將能減少觸媒的毒化機率，並得以延長觸媒的使用壽命。

有鑑於此，本研究團隊乃依據過去執行科技部相關研究計畫的研究成果及基礎，嘗試開發較高溫環境(100-200°C)之光(熱)觸媒，並自行製備還原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)改質 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 之光(熱)觸媒，探討其對空氣污染物 Hg<sup>0</sup>之光(熱)催化氧化反應效率。通過表面特徵分析瞭解不同觸媒之晶體結構、化學鍵結及活性位址，探討光(熱)觸媒對 Hg<sup>0</sup>光(熱)催化氧化的影響，及金屬改質光(熱)觸媒對提高污染物光(熱)催化氧化之機制，瞭解改質光(熱)觸媒對 Hg<sup>0</sup>氧化效率及其反應機制。本研究除具有基礎研究價值外，亦對於我國燃煤電廠排放含汞污染物控制設備的設計及操作技術的提升，具有潛在裨益。

### 二、研究方法

由於 TiO<sub>2</sub> 最佳反應溫度為 25-100°C，因此本研究旨在研發應用於較高溫度條件(100~200°C)且能有效催化氧化氣態 Hg<sup>0</sup>之新型光(熱)觸媒，並探討光(熱)催化 Hg<sup>0</sup>及 NO 之處理效率。本研究首先以水熱法製備 TiO<sub>2</sub>{101}，再以改良式哈默法(modified Hummers method)製備氧化石墨烯(graphene oxide)，以避免產生二次污染物(如：N<sub>2</sub>O 及 NO<sub>2</sub>)，最後再以水熱法將氧化石墨烯還原，並同時與 TiO<sub>2</sub>及 CeO<sub>2</sub>產生鍵結，不同的 GO 重量百分比的 1%、3%、5% rGO/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>命名

為 1GCT、3GCT 及 5GCT，並進行 SSAA、XRD、SEM、TEM、PL 及 UV-vis 等表面特徵分析；其次為建立光(熱)催化氧化反應系統(見圖 1)，測試不同 GO 添加量之 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 在 100-200°C 較高溫環境下對 Hg<sup>0</sup> 之光(熱)催化效率實驗條件如下：Hg<sup>0</sup> 進流濃度為 75 μg/m<sup>3</sup>；反應溫度為 100、150 及 200°C；反應時間為 120 min；以最佳 rGO 添加量 5% 之 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 測試 NO 及 SO<sub>2</sub> 對 Hg<sup>0</sup> 氧化效率之影響，並測試其長時間反應之可行性。

### 三、結果與討論

本研究以水熱法 (hydrothermal) 製備 TiO<sub>2</sub>{101}、CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>{101} 及 1-5GCT 之光(熱)觸媒，並進行 SSAA、XRD、SEM、TEM、PL 及 UV-vis 等表面特徵分析。由 XRD 圖譜 (圖 2) 得知，TiO<sub>2</sub> 在 2θ=24.36° (101)、38.0° (004)、48.2° (200)、55.2°(105)、64° (204) 均有出峰。根據 AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database)，上述出峰所對應之晶型為銳鈦礦(anatase)，而 2θ=27.6° 所對應的金紅石(rutile)特徵波峰並未出現，由此可知本研究自行製備之光(熱)觸媒係以銳鈦礦為主，另外可於 2θ=29.46° 觀察到屬於 CeO<sub>2</sub> 之特徵峰，而自製 GO 的特徵峰位於 9.91°，經由水熱法合成的 GCT 物種則未發現此特徵峰，而 rGO 的特徵峰則與 TiO<sub>2</sub> 的(101) 晶面特徵峰重疊。

由 SEM 及 TEM 圖(圖 3)得知，GO 呈現平面與捲曲結構，而 TiO<sub>2</sub> 及 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 主要為粒徑介 39-50 nm 的顆粒，並且由於鍛燒產生的燒結作用，使得金屬氧化物顆粒發生團聚現象，並造成比表面積降低，透過 rGO 的添加改質則可使金屬氧化物顆粒均勻地分散於 rGO 表面，同時增加比表面積及活性位址。

由 BET 比表面積數據顯示，TiO<sub>2</sub> 為 57 m<sup>2</sup>/g，CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 下降為 16 m<sup>2</sup>/g，而 1GCT、3GCT、5GCT 則為 119、128、133 m<sup>2</sup>/g。由上述結果得知，CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>{001} 的比表面積下降，可能是因為使用含浸法改質，金屬氧化物阻塞觸媒表面，進而使比表面積下降(Yang et al., 2017)，但經由 rGO 添加改質後，觸媒的比表面積大幅上升，同時增加活性位址及吸附能力。

由 UV-vis 結果代入計算能隙之公式 (Tauc plot)，經計算後可得 TiO<sub>2</sub> 的能隙 (energy gap) 為 3.02 eV，CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 下降至 2.9 eV，1GCT 下降至 2.7 eV，而 3GCT 及 5GCT 則為 2.63 eV，證實 rGO 與金屬氧化物之間的鍵結將導致能隙的下降。

由圖 5 得知，Hg<sup>0</sup> 之催化氧化效率隨著反應溫度的升高而下降，而添加 rGO 能增加觸媒的催化氧化效率，當溫度為 100°C 時，5 種光(熱)觸媒之 Hg<sup>0</sup> 去除效率皆高於 90%，當溫度升高至 150°C 時，除了 5GCT 外，各種觸媒皆呈現下降趨勢，當溫度持續上升至 200°C 時，5GCT 之 Hg<sup>0</sup> 氧化效率仍維持在 89%，具有較佳的熱穩定性，因此 5GCT 進行後續污染氣體對觸媒氧化效率影響之研究。

本研究進而在不同溫度及不同 NO 及 SO<sub>2</sub> 濃度下測試 Hg<sup>0</sup> 的催化氧化效率，由圖 6 得知，僅在 100 ppm NO 下，Hg<sup>0</sup> 的氧化效率有下降的趨勢，而高濃度 NO 環境(300 及 500 ppm)則對 Hg<sup>0</sup> 的催化氧化效率有促進作用，在 SO<sub>2</sub> 環境下，rGO 提供的高比表面積及較多的活性位址，克服了傳統金屬氧化物被 SO<sub>2</sub> 毒化所導致

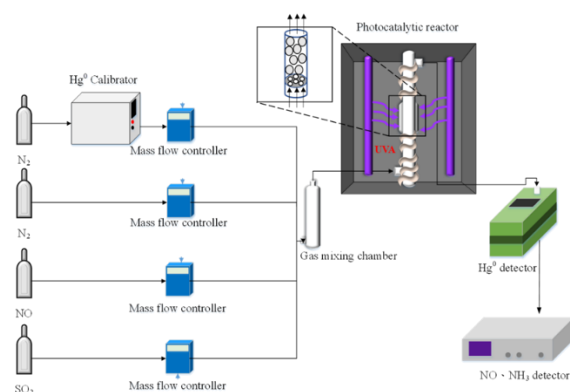


圖 1 光(熱)催化反應系統圖

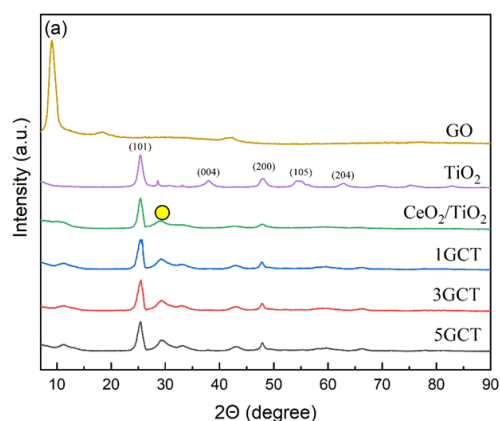


圖 2 自製觸媒之 XRD 圖譜

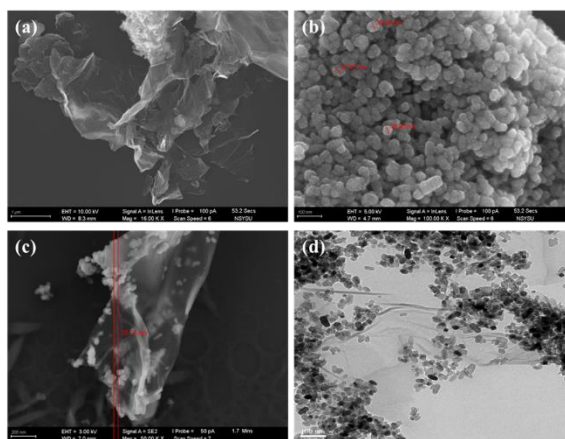


圖 3 (a) GO; (b) CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>; (c) rGO/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 SEM 影像;(d) rGO/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 TEM 影像圖

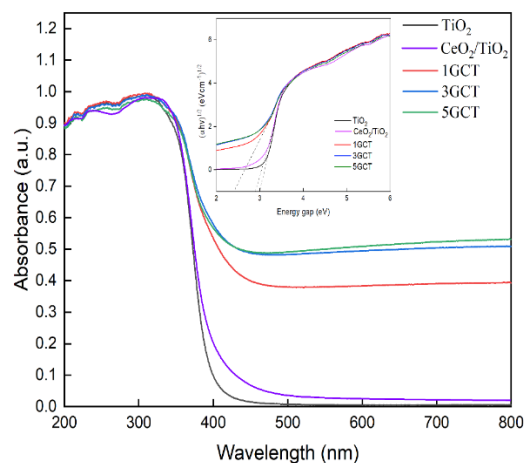


圖 4 自製觸媒之 UV-vis 圖

Hg<sup>0</sup> 氧化效率下降的情況，在 500 ppm 下 Hg<sup>0</sup> 氧化效率維持在 85%。

本研究進一步測試 5GCT 長時間於 500 ppm NO 及 SO<sub>2</sub> 環境中 Hg<sup>0</sup> 的氧化效率，光(熱)催化氧化效率由第一週期的 96% 僅略為下降至第五週期的 93%，證實此觸媒具有長期應用的潛力。

#### 四、結論

1. 本研究利用水熱法所製備之光(熱)觸媒主要以銳鈦礦型態存在，而金屬氧化物顆粒因鍛燒而產生團聚現象，藉由 rGO 的高比表面積使金屬氧化物顆粒均勻分散於其表面，提高吸附及反應位址。
2. 由 SSAA 分析結果顯示，CeO<sub>2</sub> 改質使光(熱)觸媒之 BET 比表面積大幅下降，乃因 CeO<sub>2</sub> 堵塞 TiO<sub>2</sub> 的內孔隙，然而 rGO 的添加改質則可大幅提升其比表面積，藉以提升觸媒的活性位址及吸附能力。
3. 由 UV-vis 分析結果顯示，經由 CeO<sub>2</sub> 改質可有效使能隙由 3.02 eV 下降至

2.9 eV，而添加 rGO 改質後更大幅降低至 2.63 eV。

4. 由氧化 Hg<sup>0</sup> 效率測試結果得知，光(熱)催化氧化效率皆隨溫度升高而下降，顯示催化氧化反應以物理性吸附為主要控制因素。藉由添加 rGO 改質可大幅提升觸媒於高溫時的光(熱)催化氧化效率。
5. 當NO 為100 ppm 時，將使 200°C 時的光(熱)催化氧化效率下降至20%，而 rGO 的添加改質卻能降低 SO<sub>2</sub> 毒化觸媒的程度，使光(熱)催化氧化效率維持在89%。
6. 經由長時間試驗得知，光(熱)催化氧化效率由第一週期的96%下降至第五週期的93%，證實此光熱觸媒具有長時間的應用潛力。

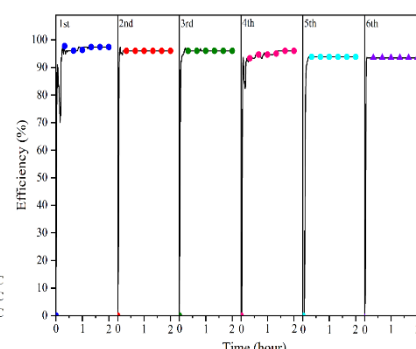
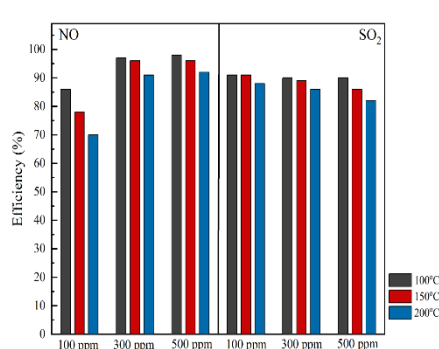
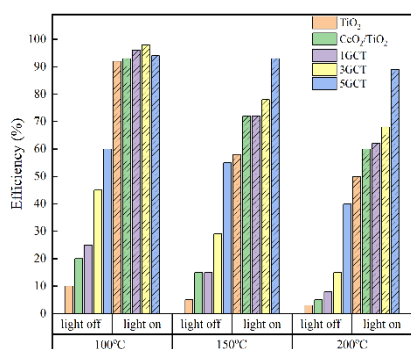


圖 5 光(熱)觸媒於高溫環境下對 Hg<sup>0</sup> 之催化氧化效率

圖 6 不同 NO 及 SO<sub>2</sub> 濃度下對 Hg<sup>0</sup> 之催化氧化效率

圖 7 rGO/CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 長時間催化氧化 Hg<sup>0</sup> 效率

## 五、參考文獻

1. Kocman, D., Horvat, M., Pirrone, N., and Cinnirella, S., Contribution of contaminated sites to the global mercury budget, **Environ. Res.**, 125, 160-170 (2013).
2. Jampaiah, D., Chalkidis, A., Sabri, Y. M., Mayes, E. L. H., Reddy, B. M., and Bhargava, S. K., Low-temperature elemental mercury removal over TiO<sub>2</sub> nanorods-supported MnO<sub>x</sub>-FeO<sub>x</sub>-CrO<sub>x</sub>. **Catal. Today**, 324, 174-182. (2019).
3. Yang, Y., Hong, A., Liang, Y., Xu, K., Yu, T., Shi, J., and Zhang, W, High-energy {001} crystal facets and surface fluorination engineered gas sensing properties of anatase titania nanocrystals, **Appl. Surf. Sci.**, 423, 602-610 (2017).