

鹵化銀覆鍍氮改質二氧化鈦觸媒特性分析及 其光催化環丙沙星之研究

Characterization of Nitrogen-doped Titanium Dioxide Modified with Silver Halide and Its Performance on Ciprofloxacin Removal by Photocatalyzation

陳貞汝，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士
陳冠中，國立屏東科技大學環境工程與科學系教授

摘要

本研究以氮改質二氧化鈦(N-TiO₂)為基底，經由沉積沉澱法摻雜鹵化銀(AgI、AgBr 與 AgCl)製備三種光觸媒(AINT、ABNT 以及 ACNT)，利用光纖提供光源，進行光催化去除環丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)之研究。由 SEM/EDS 進行光觸媒特性分析可以發現，鹵素均成功摻雜於 AINT、ABNT 和 ACNT 改質光觸媒中。

本研究探討之操作參數包括光觸媒種類和劑量、CIP 初始濃度與 LED 之光源波長。在光纖光催化實驗中，以光纖之端點進行光催化 CIP，探討不同實驗條件下之光催化效率，結果得知三種光觸媒中，以 ACNT 在紫外光照射下對於 CIP 去除效果最佳，去除率可達 88.1%；再由不同 CIP 初始濃度與光觸媒劑量之實驗結果發現，初始濃度 1 mg/L CIP 之光催化去除效果高於 3 mg/L，而光觸媒添加劑量以 10 mg 較 5 mg 佳。在後續覆鍍光觸媒於光纖表面之實驗即以 CIP 初始濃度 1 mg/L 與光觸媒劑量 10 mg 作為固定條件，進行光纖側光光催化實驗，結果可得紫外光及可見光光催化 CIP 之去除率分別為 44.6% 和 21.4%。研究結果顯示改質後之光觸媒，均可以在紫外光和可見光波長進行 CIP 光催化處理，但是在紫外光照射下之光催化效果較佳。

關鍵字：光催化、光纖、環丙沙星、鹵化銀

一、前言

環丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)為人工合成的氟喹諾酮類之抗生素，已被廣泛用於治療各種細菌感染，使用於人類以及動物之疾病治療。CIP 與其他的抗生素一樣會在生物體內累積，而對健康造成影響(Yang et al., 2017)。光催化處理系統中，光觸媒以二氧化鈦(Titanium dioxide, TiO₂)使用最為廣泛，但由於高能隙的關係，主要吸收範圍為紫外光波長(<400 nm)，限制了其實場之應用性(Guan et al., 2017)，若藉由簡單又可行的方式摻雜氮製備成 N-TiO₂，以提高可見光波段的激發，亦可添加溴化銀(AgBr)、碘化銀(AgI)和氯化銀(AgCl)，作為光催化劑使用。

光纖(optical, OF)近年來被運用在資訊工程相關行業，因為具有高導光特性，可以延長光傳輸距離與延伸光能等優點，適合提供做為光催化之導光材料。此外，發光二極體(Light-emitting diode, LED)是一種能發光的半導體電子元件，為市售常用燈源種類之一，具有效率高、壽命長、不易破損等優點。基於上述原因，本

研究使用以 N-TiO₂ 作基底，再摻雜前述三種鹵化銀製作之 AINT、ABNT 和 ACNT 光觸媒，藉由 LED-UVA(365 nm)與 LED-可見光(400-800 nm)光源透過光纖之端點與側光進行光激發，探討在不同實驗條件下光催化 CIP 之去除效率。

二、材料與方法

2.1 光觸媒製備與方法

將 40 mL 氨水(NH₄OH)放在滴定管中，以滴定管控制流量加入 40 mL Ti(OBu)₄，並以磁石持續均勻攪拌 50 min，再放至烘箱以 100 °C 烘乾約 2 hr，接著以高溫爐 500 °C 鍛燒 2 hr，將得到的固體產物冷卻後研磨得到 N-TiO₂。鹵化銀的改質則是分別秤取 0.28 g AgNO₃ 和 3 g N-TiO₂ 分散在 150 mL 的去離子水中，攪拌 30 min，逐滴加入 15 mL 計算之碘化鉀(KI)之溶液，連續攪拌 2 hr，將獲得的固體產物以 1 μm 濾紙過濾後用去離子水重複洗滌乾淨，洗滌後的固體產物在 80 °C 下乾燥 12 hr，再放入高溫爐以 350°C 鍛燒 2hr，可得 5% AgI-N-TiO₂ (簡稱 AINT)。將上述之碘化鉀溶液改成溴化鈉(NaBr)與氯化鈉(NaCl)溶液，以相同製備方式製作，可以分別得到 5% AgBr-N-TiO₂ (簡稱 ABNT)與 5% AgCl-N-TiO₂(簡稱 ACNT)。三種觸媒均以掃描式電子顯微鏡(SEM)/能量分散式光譜儀(EDS)進行觸媒特性分析。

2.2 實驗操作條件

實驗以紫外光(LED-UVA, 20 W)與可見光(LED-可見光, 50 W)作為光源，光纖則採端點與側光兩種光照模式。每次實驗秤取適量光觸媒(5、10 mg)置於光照瓶內，加入 CIP 溶液後先進行 30 min 暗吸附，再進行光催化 90 min，CIP 測試濃度為 1、3 mg/L。光纖端點光照模式用以決定最佳 CIP 之去除條件，再以此作為後續光纖側光實驗之光催化條件，評估光纖光催化技術對於降解 CIP 之可行性。CIP 最大吸收波長為 272 nm，以紫外光可見光分光光度計進行濃度分析。

三、結果與討論

3.1 光觸媒 SEM 分析

透過 SEM 觀察本實驗所使用光觸媒之表面型態，探討添加鹵化銀是否對於 N-TiO₂ 的樣貌造成影響及變化。由分析結果看到 AINT、ABNT 與 ACNT 表面形貌無明顯差異，且 AINT 與 ABNT 與 ACNT 皆為顆粒狀，與自製 N-TiO₂ 相比，其光觸媒顆粒表面上，有許多細小且堆積而成的顆粒存在。以 EDS 對光觸媒化學元素進行定性及半定量分析發現，摻雜鹵化銀後之光觸媒(AINT、ABNT 與 ACNT)均含有 Ag 且分別含有 I、Br 與 Cl 元素。由 Mapping 分析結果得知 Ag、I、Br 與 Cl 皆均勻分佈於觸媒中，由此可知 Ag、I、Br 與 Cl 皆成功的摻雜於 N-TiO₂ 中。

3.2 光觸媒劑量對於光催化 CIP 之影響

本實驗將 AINT、ABNT 與 ACNT 之光觸媒，以不同觸媒劑量(5 mg 與 10 mg)進行光纖端點光催化，探討對於 CIP 去除效率之影響。實驗結果如圖 1 與圖 2 所示，實驗結果顯示不論採用紫外光或可見光作為光源，當光觸媒劑量提高時，CIP 之降解效率也會隨之提高，並以 10 mg 光觸媒光催化 CIP 之去除率為最佳，故後續光催化實驗即選擇 10 mg 作為實驗之光觸媒劑量。

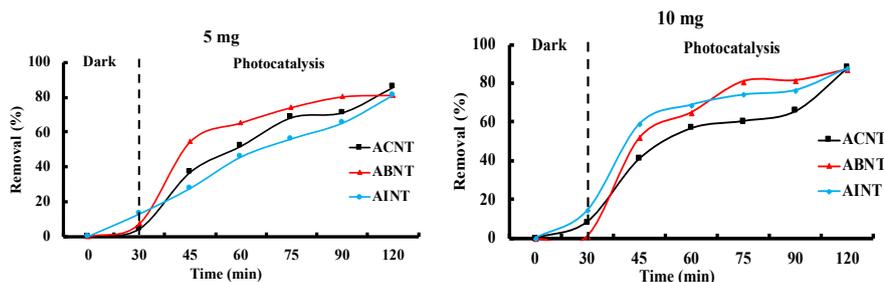


圖 1 不同光觸媒劑量在紫外光照射下之 CIP 去除率(實驗條件:CIP 濃度 1 mg/L、光源種類:LED-UVA、觸媒劑量:5 mg、10 mg)

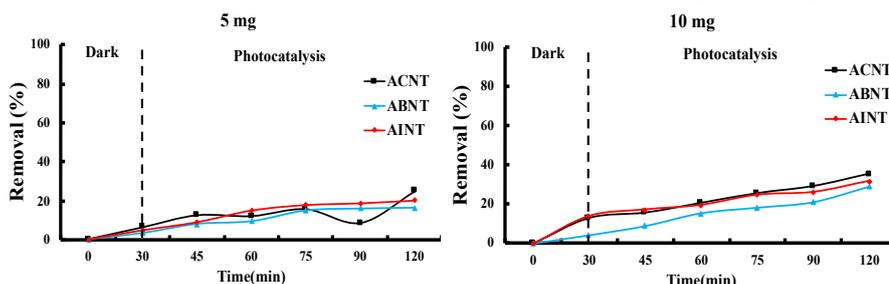


圖 2 不同光觸媒劑量在可見光照射下之 CIP 去除率(實驗條件:CIP 濃度 1 mg/L、光源種類:LED-可見光、觸媒劑量:5 mg、10 mg)

3.3 CIP 濃度對於光催化之影響

本實驗分別以 AINT、ABNT 與 ACNT 光觸媒，在不同 CIP 初始濃度(1 mg/L 和 3 mg/L)下，探討對於光纖端點光催化 CIP 之影響。由實驗結果(圖 4 與圖 5)可以得知，在紫外光與可見光照射下，CIP 初始濃度為 1 mg/L 時，三種光觸媒均有較佳之去除率，因此後續光纖側光光催化實驗即選擇 CIP 濃度為 1 mg/L 作為初始濃度。

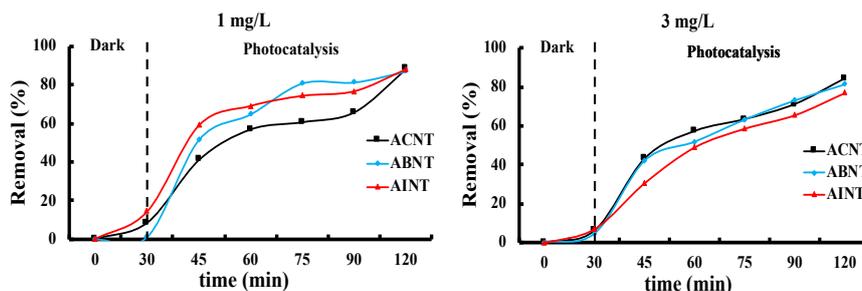


圖 4 不同 CIP 初始濃度對於紫外光光催化效率之影響(實驗條件:CIP 濃度 1、3 mg/L、光源種類:LED-UVA、觸媒劑量:10 mg)

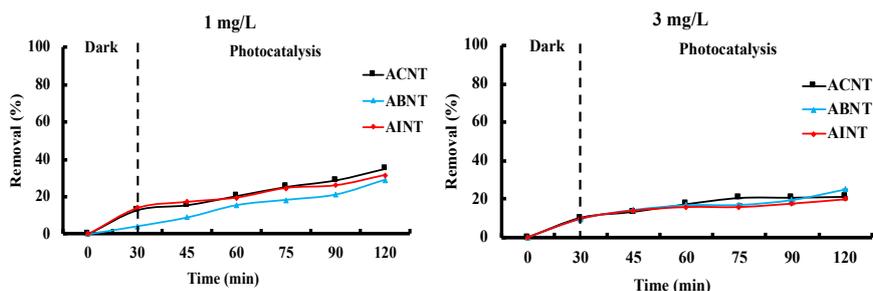


圖 5 不同 CIP 初始濃度對於可見光光催化效率之影響(實驗條件：CIP 濃度 1、3 mg/L、光源種類：LED-可見光、觸媒劑量：10 mg)

3.4 光纖側光光催化系統實驗

根據前述光纖端點實驗之結果，選擇 ACNT 之光觸媒覆鍍於光纖側面，利用其側光所透出來之光強度，分別以 LED-UVA 與 LED-可見光作為光源進行照射，探討其對於 CIP 之光催化效果。實驗結果如圖 6 所示，在紫外光與可見光照射下，其去除率分別為 44.6% 和 21.4%，與章節 3.2 和 3.3 光纖端點光催化系統實驗相比，對於 CIP 之去除率降低，主要是因為光纖之側光強度低於端點之光照強度，但是由於將光觸媒覆鍍於光纖側面，沒有光纖端點光催化實驗觸媒粉末回收之問題，因此較適用於實際之廢水處理應用。此外，由圖 6 也可以發現，在紫外光照射下之 CIP 去除率優於使用可見光。

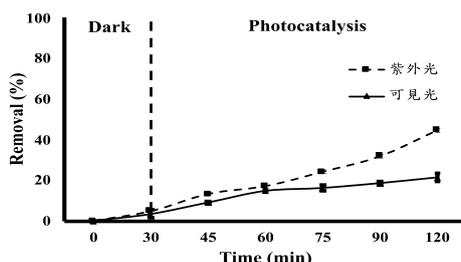


圖 6 不同光源下光催化 CIP 之去除率(實驗條件：CIP 濃度 1 mg/L、光觸媒種類：ACNT、觸媒劑量：10 mg、光源種類：LED-可見光和 LED-UVA)

四、結論

1. 以 SEM/EDS 進行光觸媒特性分析，由分析中皆顯示鹵素成功摻雜於改質 N-TiO₂ 光觸媒中。
2. 透過光纖之端點進行光降解 CIP，初始濃度 1 mg/L 與觸媒劑量 10 mg 時，在紫外光與可見光照射 120 min 時，ACNT 光觸媒表現出最好的去除效果。
3. 最佳實驗條件下，將光觸媒覆鍍於光纖上，經由光纖側光進行降解，在紫外光與可見光照射下，去除率分別為 44% 和 21.4%。透過本實驗，可以得知經改質後之光觸媒均可以在紫外光和可見光具有光催化 CIP 效果，且以紫外光照射為佳。

五、參考文獻

1. Guan, D., Yu, Q., Xu, C., Tang, C., Zhou, L., Zhao, D., & Mai, L. (2017). Aerosol synthesis of trivalent titanium doped titania/carbon composite
2. Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.-H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 596-597, 303-320.