



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I409107B1

(45) 公告日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：099123947

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 21 日

(51) Int. Cl. : **B01J35/02 (2006.01)** **B01J21/06 (2006.01)**
 B01J23/745 (2006.01) **B01J37/02 (2006.01)**
 A62D3/30 (2007.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
 新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：黃志彬 HUANG, CHIH PIN (TW)；袁如馨 PAN, JILL RU HSING (TW)；謝文彬
 HSIEH, WEN PIN (TW)；黃嘉宏 HUANG, CHIA HUNG (TW)；曾堯宣 TSENG,
 YAO HSUAN (TW)

(74) 代理人：何金塗；丁國隆

(56) 參考文獻：

CN 101417167A

Chihpin Huang et. al., "Characteristic of an innovative TiO₂/Fe(0) composite for treatment of azo dye", Separation of Purification Technology, vol.58, issue 1, pp.152-158, 2007

謝文彬博士論文 (98 年 8 月)

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 0 頁

(54) 名稱

可見光式光觸媒複合物及其形成方法

VISIBLE PHOTOCATALYST COMPOSITE AND FABRICATION METHODS THEREOF

(57) 摘要

本發明係提供一種包括光觸媒及奈米零價鐵觸媒之可見光式光觸媒複合物及其形成方法，其中該光觸媒與零價鐵的重量比為約 100：0.01 至 100：15。本發明之複合觸媒組成物之光觸媒擔載於鐵觸媒表面。

This invention provides a visible photocatalyst composition comprising a photocatalyst and a zero-valence iron catalyst and fabrication method thereof, wherein the ratio of the photocatalyst and the zero-valence iron catalyst is about 100:0.01 to 100:15. The photocatalyst of visible photocatalyst composition of the invention is carried on the surface of the iron catalyst.

公告本

發明專利說明書

PD1106414(11)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：	99123947	BoT $\frac{3}{2}$	(2006.01)
※ 申請日：	99.7.21	※IPC 分類：	BoT $\frac{2}{6}$ (2006.01)
一、發明名稱：(中文/英文)		BoT $\frac{3}{45}$	(2006.01)
可見光式光觸媒複合物及其形成方法		BoT $\frac{3}{2}$	(2006.01)
VISIBLE PHOTOCATALYST COMPOSITE AND FABRICATION			
METHODS THEREOF		ACD $\frac{3}{10}$	(2007.01)

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種包括光觸媒及奈米零價鐵觸媒之可見光式光觸媒複合物及其形成方法，其中該光觸媒與零價鐵的重量比為約 100 : 0.01 至 100 : 15。本發明之複合觸媒組成物之光觸媒擔載於鐵觸媒表面。

三、英文發明摘要：

This invention provides a visible photocatalyst composition comprising a photocatalyst and a zero-valence iron catalyst and fabrication method thereof, wherein the ratio of the photocatalyst and the zero-valence iron catalyst is about 100:0.01 to 100:15. The photocatalyst of visible photocatalyst composition of the invention is carried on the surface of the iron catalyst.

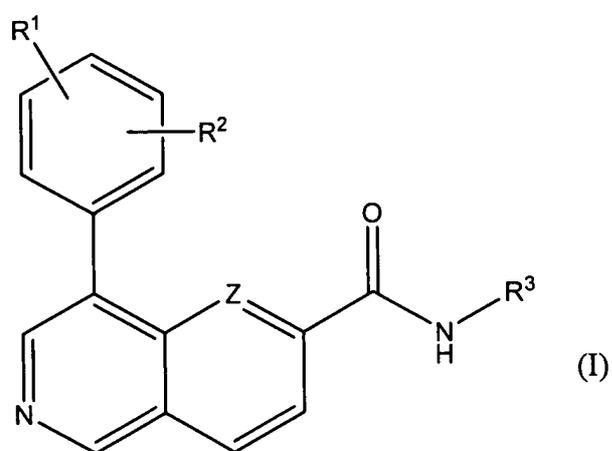
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為提供一種可見光式光觸媒複合物，且同時包含光觸媒及鐵觸媒之複合物及其形成方法。具有提升光觸媒與鐵觸媒處理污染物能力與應用性，並且以低溫方式合成，可以節能之綠色材料。

【先前技術】

目前常用於環境淨化的奈米材料為奈米光觸媒與奈米零價鐵。奈米光觸媒主要為二氧化鈦，已廣泛使用於生活環境中，二氧化鈦光觸媒具有銳鈦礦結構，粒徑在 30 nm 以下，並且以可見光激發下，可在二氧化鈦粒子表面產生活性物質，並進行污染物的氧化或還原反應。此外，表面氧原子的脫離可形成高度親水性的特性，因而具有防霧、防塵等自潔功能。二氧化鈦光觸媒應用性廣泛，具有污染物去除、空氣淨化、水質淨化、除臭、抗菌等功效。

鐵觸媒為零價鐵，主要用於處理環境中的有機污染物，例如，焚化爐中所產生的戴奧辛，其反應機制同樣為利用氧化還原反應使污染物分解成小分子。鐵觸媒應用性廣泛，具有處理地下水、土壤與水中的金屬、鹵素與有機污染物等等多種應用。

雖然光觸媒可利用光能來催化反應，但是反應速率較慢，鐵觸媒的反應活性高，但是反應活性下降快速，造成使用壽命短。若單獨使用光觸媒，反應速率較慢，若與其他觸媒結合應用時，則不易結合為整體之複合觸媒，且使用與回收

不易。若使用鐵觸媒，則使用週期短，應用範圍受限。

雖然零價鐵與二氧化鈦已經應用於環境染物處理，但是各有其限制。零價鐵表面容易產生氧化鐵，會影響其反應與效能。二氧化鈦的應用限制於電子電洞對產生再回覆現象。雖然，先前技術(TW I324530)對此已提供一種複合觸媒組成物，作為相應之解決方法。然而，為激發該觸媒需要使用波長為 200nm 左右的光源(即需要以紫外光為激發光源)，且無可見光吸收(如第 8 圖)在使用上較為不便。此外，由於其係使用低溫製程，故其光觸媒與零價鐵之複合力較差。

此外，先前技術(TW 200742614)為獲得更好的光催化效果，觸媒燒結溫度往往動輒需要 400°C 以上，製造成本較高，且不利於環保。

【發明內容】

本發明之目的為欲改善如上所述先前技術之問題，提供一種相對低溫方式，製造可見光式光觸媒複合物，其主要優點為：使用可見光激發，產生光催化反應；藉由 TiO_2 產生氧化還原電位可以增進零價鐵效能，並且保護及延緩零價鐵表面產生氧化層；零價鐵可以解決二氧化鈦再回覆現象，可以增進 TiO_2 效能。更進一步地兼具便利、節能與綠色材料之功能。此外，藉由使該光觸媒擔載於鐵觸媒表面，可提高反應活性及使用壽命。再者，本發明之可見光式光觸媒複合物的總有機物去除率較高且使用壽命長，可用於水處理、空氣處理或土壤復育。

為達到上述的目的，本發明提供：

1. 一種可見光式光觸媒複合物，包括光觸媒及鐵觸媒，其特徵在於：
該光觸媒擔載於該鐵觸媒表面；
其中該光觸媒係選自二氧化鈦、氧化鋅、二氧化錫或其組合；
其中該鐵觸媒為零價鐵；
其中該光觸媒與零價鐵的重量比為約 100:0.01 至 100:15。
2. 如第 1 項之可見光式光觸媒複合物，其中該鐵觸媒的尺寸介於約 5 nm 至 100 μ m 之間。
3. 如第 1 項之可見光式光觸媒複合物，係用於水處理、空氣處理或土壤復育。
4. 一種如第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其係包括下列步驟：(a)提供光觸媒溶膠；(b)將鐵觸媒加至該光觸媒溶膠中；以及(c)以 50 至 800°C 加熱乾燥，使該光觸媒固定於該鐵觸媒上，以形成該可見光式光觸媒複合物；其中該鐵觸媒為零價鐵。
5. 如第 4 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該步驟(b)包括攪拌及/或過濾程序。
6. 如第 5 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該攪拌的時間在 0.1 至 5 小時之間。
7. 如第 4 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該光觸媒係選自二氧化鈦、氧化鋅、二氧化錫或其組合。
8. 如第 4 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該光觸媒溶膠中之光觸媒含量介於 0.01 wt% 至 50 wt%。

9. 一種如第 1 項可見光式光觸媒複合物之製造方法，其係包括下列步驟：(a)提供含光觸媒前驅物；(b)加入鹼性溶液至該含光觸媒前驅物中，以獲得沉澱物；(c)加入解膠劑至該沉澱物中，使該沉澱物解膠；(d)加入無機改質劑及鐵觸媒至該解膠的沉澱物中；以及(e)以 50 至 800°C 加熱乾燥，使該光觸媒固定於該鐵觸媒上，以形成該可見光式光觸媒複合物。
10. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該光觸媒前驅物包括四氯化鈦、氧化鋅或二氧化錫。
11. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該鹼性溶液的 pH 值在 10 至 13 之間。
12. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該鹼性溶液為氨水或氫氧化鈉。
13. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該沉澱物為氫氧化鈦、氫氧化鋅或氫氧化錫。
14. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該解膠劑為雙氧水、硝酸、鹽水、草酸。
15. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該無機改質劑為含矽成份之無機化合物。
16. 如第 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該無機改質劑為矽溶膠 (colloid silica)、四乙基矽烷 (TEOS)、四甲基矽烷 (TMOS)、矽酸鹽溶液或水玻璃溶液。
17. 如第 4 或 9 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該鐵觸媒的尺寸介於約 5 nm 至 100 μ m 之間。

【實施方式】

為使本發明所屬技術領域中具有通常知識者能更進一步瞭解本發明之組成成分及其特性，茲配合具體實施例、圖式與表格詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

本發明中的光觸媒溶膠及鐵觸媒可以一般的習知方法完成。光觸媒溶膠的製備方法可參考中華民國專利 1230690 號，包括 (a) 提供含光觸媒鹽類金屬，(b) 加入鹼性溶液至該光觸媒鹽類金屬中，形成沉澱物，(c) 加入解膠劑至該沉澱物中，使該沉澱物解膠；以及 (d) 加入無機改質劑進行加溫迴流程序。光觸媒溶膠之光觸媒含量在 0.01 wt% 至 50 wt% 之間。

鐵觸媒的製作方法可參考 *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4922-4926、*Chemosphere*. 38(3):565-571 或 *Chemosphere*. 38(11): 2689-2695 等公開文獻，包括將 0.5 M 的硼氫化鈉 (Sodium borohydride, BH_4Na) 水溶液與 0.025 M 的氯化鐵 (Iron (III) chloride-6-hydrate, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 水溶液混合，以產生零價鐵沉澱，並乾燥形成奈米零價鐵顆粒。

本發明的可見光式光觸媒複合物包括光觸媒及鐵觸媒顆粒，其中光觸媒擔載於鐵觸媒顆粒之上。光觸媒可為二氧化鈦、氧化鋅、二氧化錫或上述之組合，較佳為二氧化鈦，鐵觸媒為零價鐵。光觸媒與零價鐵的重量比為 100 : 0.01 至 100 : 15，較佳為 100 : 0.5 至 100 : 12。鐵觸媒的尺寸介於 5 nm 至 100 μm 之間，較佳介於 5 至 200 nm 之間。

本發明提供一種製備複合觸媒組合物的方法，其係包括以下步驟(a)提供光觸媒溶膠；(b)將鐵觸媒加至該光觸媒溶膠中，經攪拌混合；以及(c)經過濾後，在氮氣箱中以 50 至 800°C，較佳為以 50 至 300°C 加熱乾燥，最佳為以 150 至 300°C 加熱乾燥，使該光觸媒固定於鐵觸媒上，以形成複合觸媒組合物，並保存於氮氣箱。其中溫度低於 50°C TiO_2 與零價鐵之複合力過低而不佳，超過 800°C 時該觸媒彼此間容易聚集而降低反應性故不佳。其中該光觸媒溶膠可為二氧化鈦、氧化鋅、二氧化錫或上述之組合，較佳為二氧化鈦，且光觸媒溶膠中之光觸媒含量在 0.01 wt% 至 50 wt% 之間，鐵觸媒為零價鐵。

光觸媒與零價鐵的重量比 100 : 0.01 至 100 : 15，較佳為 100 : 0.5 至 100 : 12。上述的攪拌時間可依所使用材料而定，例如，使用二氧化鈦溶膠和零價鐵顆粒時，則攪拌時間在 0.1 至 5 小時之間，較佳在 0.2 至 0.5 小時之間。

在另一實施例中，本發明另一種可見光式光觸媒複合物之製造方法，包括(a)提供含光觸媒之反應物，(b)加入鹼性溶液至該含光觸媒之反應物中，(b)加入鹼性溶液至該含光觸媒之反應物中，以獲得沉澱物，(c)加入解膠劑至該沉澱物中，使該沉澱物解膠，以及(d)加入無機改質劑及鐵觸媒至該解膠的沉澱物。光觸媒之反應物可為四氯化鈦、硫酸鈦等。沉澱物可為氫氧化鈦或相似之錯鹽等。解膠劑可為雙氧水、硝酸、鹽水、草酸等。無機改質劑為含矽成份之無機化合物，例如，矽溶膠(colloid silica)、四乙基矽烷(TEOS)、四

甲基矽烷(TMOS)、矽酸鹽溶液或水玻璃溶液等。上述步驟可參考中華民國專利 I230690 號。本實施之特點在步驟(d)時加入鐵觸媒，其中鐵觸媒為奈米零價鐵顆粒，製備方法與上述相同。

加入無機改質劑及鐵觸媒至解膠沉澱物後，經攪拌混合、過濾及在氮氣箱中以 50 至 800°C，較佳為以 50 至 300°C 加熱乾燥，最佳為以 150 至 300°C 加熱乾燥，使光觸媒擔載於鐵觸媒顆粒之上，而獲得本發明之可見光式光觸媒複合物。光觸媒與零價鐵的重量比為 100 : 0.01 至 100 : 15，較佳為 100 : 0.5 至 100 : 12。上述攪拌時間可依所使用的材料而定，例如，使用二氧化鈦溶膠和零價鐵顆粒時，攪拌時間在 0.1 至 5 小時之間，較佳在 0.2 至 0.5 小時之間。可見光式光觸媒複合物可保存於氮氣箱中。

[實施例]

1. 二氧化鈦光觸媒溶膠的製備：

取 20 g 的四氯化鈦加入 250 g 純水於 4°C 下稀釋，攪拌至澄清透明後，滴加 20% 的氨水 400 mL，使其形成氫氧化鈦沉澱，在持續攪拌 2 小時，將沉澱物過濾，並以水清洗去除氯離子，使氯離子濃度低於 0.001 M 後加入 35% 的過氧化氫 135 mL 於 1.5 L 純水均勻混合 2 小時，加入 1% 的矽溶膠後，以 90°C 加溫迴流 8 小時。上述步驟可參考中華民國專利第 I230690 號。

2. 鐵觸媒顆粒的製備：

將 0.5 M 的硼氫化鈉水溶液與 0.025 M 的氯化鐵水溶液

混合，產生零價鐵沉澱，並乾燥形成奈米零價鐵顆粒。上述步驟可參考 Environ. Sci. Technol., 35, 4922-4926、Chemosphere. 38(3):565-571 或 Chemosphere. 38 (11): 2689-2695 等公開文獻。

3. 鈦鐵觸媒組合物的製備(1)：

取 1 wt% 200 mL 光觸媒溶膠與 20 g 鐵觸媒顆粒互相混合，並持續攪拌 0.5 小時後，以濾網過濾獲得鈦鐵觸媒溶液，其中二氧化鈦與零價鐵的比例為 10:1。在氮氣烘箱中以 180°C 乾燥鈦鐵觸媒溶液，以獲得鈦鐵觸媒顆粒。

4. 鈦鐵觸媒組合物的製備(2)：

請參照實施例 1，在製備光觸媒溶膠步驟之 90°C 加溫迴流過程中加入 20 g 鐵觸媒，持續攪拌 2 小時後，以濾網過濾獲得鈦鐵觸媒溶液，其中二氧化鈦與零價鐵的比例為 10:1。在氮氣烘箱中以 180°C 乾燥鈦鐵觸媒溶液，以獲得鈦鐵觸媒顆粒。第 1 圖為本發明之鈦鐵觸媒組合物的 SEM 電子顯微照片。第 2 圖為鈦鐵觸媒組合物的 TEM 穿透式顯微照片。第 3 圖為 X 射線繞射圖，其中顯示本發明之鈦鐵觸媒組合物同時含有二氧化鈦及鐵。

5. 可見光式光觸媒複合物之能隙間距與可見光催化之應用：

由於奈米等級之 TiO_2 觸媒顆粒變小，表面積變大且能隙 (band gap) 變大，所需要激發電子的能量也增強，因此許多研究中會將 TiO_2 觸媒改質，縮小其能隙而達到可見光即可激發之觸媒，常用改質方式有摻雜過渡金屬 (doping

transition metal)如 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 。本研究中首先以 UV-Vis 分光計進行全反射掃程式描，一般情況下，為了評估添加金屬離子後對光觸媒之光吸收特性的影響，最常以 Kubelka-Munk(KM)方程式並配合漫反射光譜來估算材料的能隙值。當得知漫反射值 R 與 KM 之關係圖，並做最大變化角度之切線，可得知 TiO_2 之吸收波， R 與 KM 方程式之間的關係如方程式 1。將上述得到之最大吸收波帶入方程式 2，可得 TiO_2 能隙大小。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad (1)$$

中 α 代表吸收係數， S 代表散射係數。

$$\lambda = 1240 / E_{bge} \quad (2)$$

λ 為入射光波長 (nm)， E_{bge} 為半導體能隙 (band gap, eV)

研究由結果如表 1 所示，顯示中性二氧化鈦吸收波 376 nm 左右，臨界波長方程式計算後中性二氧化鈦能隙約為 3.28 eV。當 TiO_2/Fe^0 複合比例為 2:1 時，全反射約 440 nm，能隙約為 2.81 eV，當 TiO_2/Fe^0 複合比例為 10:1 時波長為 450 nm 能隙為 2.75 eV， TiO_2/Fe^0 複合比例為 20:1 時波長為 481 nm 能隙為 2.53 eV。能隙與 TiO_2/Fe^0 比例之變化如第 4 圖所示。由上述結果發現，當 TiO_2 比例增加，二氧化鈦的能隙逐漸減少並且趨近於可見光範圍。因此當 TiO_2 與零價鐵複合可以改變二氧化鈦本身之物化特性，並且可以使用可見光激發二氧化鈦之電子、電洞對

表 1 不同配比之 TiO_2/Fe^0 之吸收峰與能隙表

材料	配比	吸收峰 (nm)	能隙 (eV)
NH ₄ OH		376	3.28
	(2: 1)	440	2.81
TiO ₂ /Fe ⁰	(10: 1)	450	2.75
	(20:1)	481	2.53

將比例為 10:1 之 TiO_2/Fe^0 複合材料以可見光燈管為激發源，以染料之去除作為效能測試。研究中 AB-24 染料濃度為 25 mg/L， TiO_2/Fe^0 為 1.0 g/L，可見光燈管為 CCFL 與 LED 波長綠光 (525 nm) 藍光 (470 nm) 作為激發光源。結果如第 5 圖所示，以冷陰極管來比較，藍光遠較綠光效果較佳，反應 420 分鐘後，染料色度已去除約 60%。由於比例 10:1 之 TiO_2/Fe^0 能隙為 2.53 eV，相當於波長為 481 nm，所以以波長 470 nm 藍光冷陰極管式燈管效能較佳。研究中並以 LED 光做為激發燈源，結果同樣發現藍光 LED (445- 480 nm) 效能比綠光 LED (495-535 nm) 佳。研究中所使用的激發光源 LED 與 CCFL 之使用性比傳統黑燈管亮度高、防水性佳、體積小、應用彈性、低耗能，將來應用於反應器設計上具有競爭力。

6. 零價鐵抗氧化測試：

分析處理過的奈米零價鐵及鈦鐵觸媒組合物。先將奈米零價鐵及鈦鐵觸媒組合物以偶氮染料處理 240 小時後，分析兩者的零價鐵氧化情況。處理過的奈米零價鐵在經 Ar 蝕刻 3 分鐘後，在以 XPS 檢測分析後，才可發現零價

鐵的存在，而處理過的鈦鐵觸媒組合物在經 Ar 蝕刻 1 分鐘後即可發現零價鐵，可證實鈦鐵觸媒組合物的抗氧化能力較普通零價鐵強許多，如第 6 圖。

7. 以 EPR 方法分析可見光式光觸媒複合物未成對電子強度變化與延緩再回覆現象測試：

自由電子與未成對電子為觸媒催化效應之重要因素之一，本實驗以電子順磁共振 (EPR) 又稱電子自旋 (ESR) 來監測具有未成對電子之順磁性物質，量測儀器為 CW Bruker EMX-10/12 EPR 分光計 175 (Germany)。以 X-band 分析樣品，將 1 mg P-25、中性 TiO_2 sol、NTFC 樣品置於石英管中，溫度為 295 K，UV 燈源為 MUV-250 U-L 30 Moritex Corporation (250 W, 波長 365 nm, Philips)。如第 7 圖所示，P-25 經由 UV 光照射後訊號強度為 1×10^3 ，中性 TiO_2 sol 經由 UV 光照射訊號強度為 40×10^3 ， TiO_2/Fe^0 複合材料沒有 UV 光照射下，經過微波訊號得到強度為 40×10^3 ， TiO_2/Fe^0 有 UV 光照射強度增至 200×10^3 ，顯示當 TiO_2/Fe^0 經由 UV 光照射後未成對電子數快速增加。當未成對電子數增加可受激發的自由基相對會提升。

當 TiO_2/Fe^0 經由 UV 激發後 TiO_2/Fe^0 強度由 7×10^4 增加至 1.9×10^5 ，此結果更加說明 NTFC 經由紫外光激發後會產生更多未成對電子，亦可說明當 TiO_2 經由 UV 光激發後零價鐵產生之二價鐵與三價鐵將 TiO_2 產生的電子導引走，延長 TiO_2 內部電子與電洞之再回覆時間。增加未成對電子數因而增加 OH 自基基之量而提升反應效率。

雖然本發明參照較佳實施例而進行說明示範，惟應了解的是在不脫離本發明之精神及範疇內，對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者而言，仍得有許多變化及修改。因此，本發明並不限於所揭露的實施例，而是以後附申請專利範圍之文字記載為準，即不偏離本發明申請專利範圍所為之均等變化與修飾，應仍屬本發明之涵蓋範圍。

【圖式簡單說明】

第1圖 鈦鐵觸媒組合物的 SEM 電子顯微照片。

第2圖 Fe^0 、 TiO_2 和 TiO_2/Fe^0 之 TEM 顯微圖像，其中 (a)和 (b)為 Fe^0 、(c)和 (d)為 TiO_2 、(e)和 (f) 為 TiO_2/Fe^0 (10:1)。

第3圖 Fe^0 、 TiO_2 和 TiO_2/Fe^0 晶相與晶型結構以 XRD 繞射分析，其中 TiO_2/Fe^0 之重量比為 2: 1-20:1。

第4圖 不同配比之 TiO_2/Fe^0 於不同波長下之全反射光譜，實驗材料為 TiO_2 sol 與 TiO_2/Fe^0 ，其中 TiO_2/Fe^0 配比为 2:1、10:1 和 20:1。

第5圖 可見光激發 TiO_2/Fe^0 去除 AB-24 隨時間之變化， TiO_2/Fe^0 添加量為 1.0 g/L，LED 與 CCFL 波長分別為 470 與 525 nm，總時間為 420 分鐘。

第6圖 Fe^0 與 TiO_2/Fe^0 縱深元素分佈，(a) Fe^0 、(b) TiO_2/Fe^0 。

第7圖 鈦鐵複合觸媒組合物之未成對電子強度於不同微波訊號之變化，(a) P-25 (Degussa) 以 UV 照射、(b) TiO_2 sol 以 UV 照射、(c) TiO_2/Fe^0 無 UV 照射、(d) TiO_2/Fe^0 有

UV 照射 P-25、中性 TiO_2 sol 與 TiO_2/Fe^0 分別添加 1 mg 於石英管中，實驗中控制有無 UV 光照射下之未成對電子訊號強度。

第 8 圖 TW I324530 案之複合觸媒組成物的吸收圖譜。

【主要元件符號說明】

無。

第 099123947 號「可見光式光觸媒複合物及其形成方法」
專利案

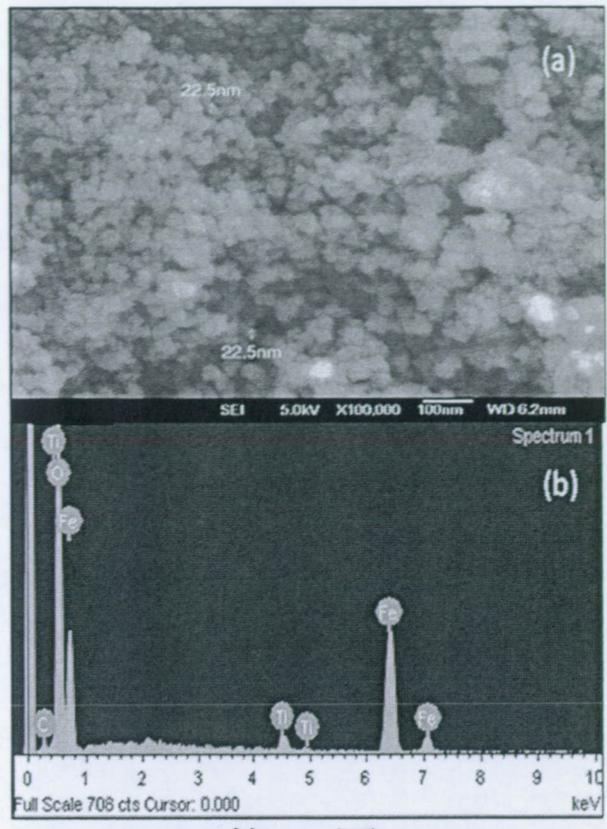
七、申請專利範圍：

1. 一種可見光式光觸媒複合物之製造方法，其係包括下列步驟：(a)提供含光觸媒前驅物；(b)加入鹼性溶液至該含光觸媒前驅物中，以獲得沉澱物；(c)加入解膠劑至該沉澱物中，使該沉澱物解膠；(d)加入無機改質劑及鐵觸媒至該解膠的沉澱物中；以及(e)以 50 至 800°C 加熱乾燥，使該光觸媒固定於該鐵觸媒上，以形成該可見光式光觸媒複合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該光觸媒前驅物包括四氯化鈦、氧化鋅或二氧化錫。
3. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該鹼性溶液的 pH 值在 10 至 13 之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該鹼性溶液為氨水或氫氧化鈉。
5. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該沉澱物為氫氧化鈦、氫氧化鋅或氫氧化錫。
6. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該解膠劑為雙氧水、硝酸、鹽水、草酸。
7. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該無機改質劑為含矽成份之無機化合物。
8. 如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造

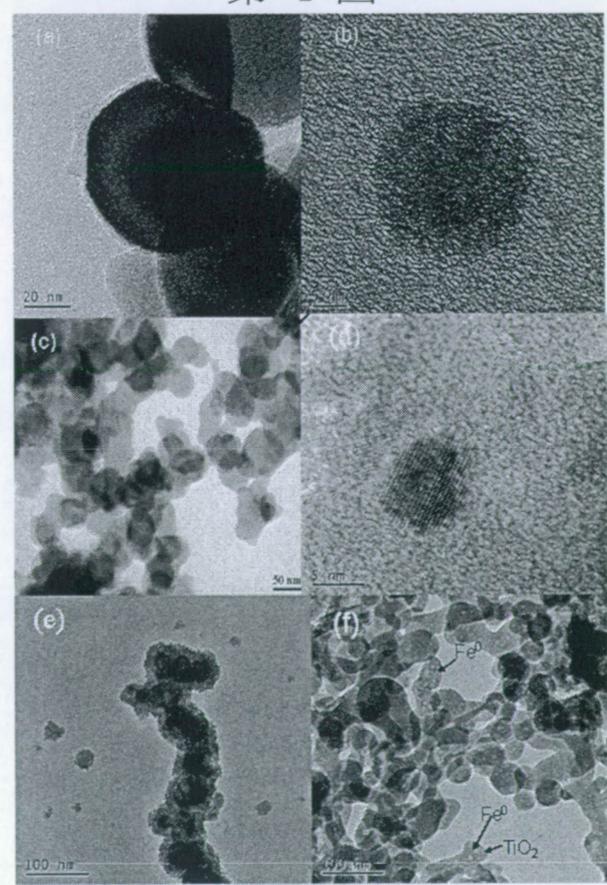
方法，其中該無機改質劑為矽溶膠(colloid silica)、四乙基矽烷(TEOS)、四甲基矽烷(TMOS)、矽酸鹽溶液或水玻璃溶液。

- 9.如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該可見光式光觸媒複合物係包括光觸媒及鐵觸媒，其中該光觸媒擔載於該鐵觸媒表面，該光觸媒係選自二氧化鈦、氧化鋅、二氧化錫或其組合，該鐵觸媒為零價鐵，以及該光觸媒與零價鐵的重量比為 100:0.01 至 100:15。
- 10.如申請專利範圍第 1 項之可見光式光觸媒複合物之製造方法，其中該鐵觸媒的尺寸介於約 5 nm 至 100 μ m 之間。

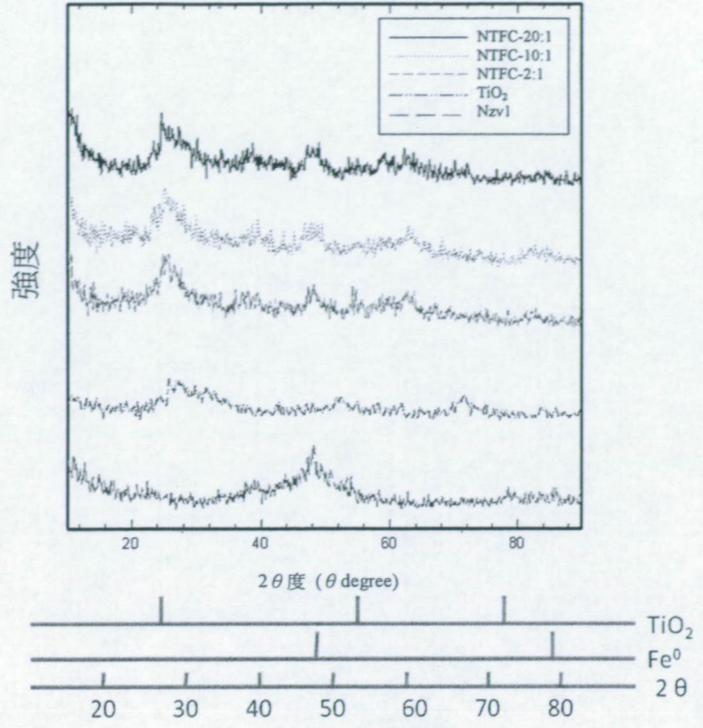
八、圖式：



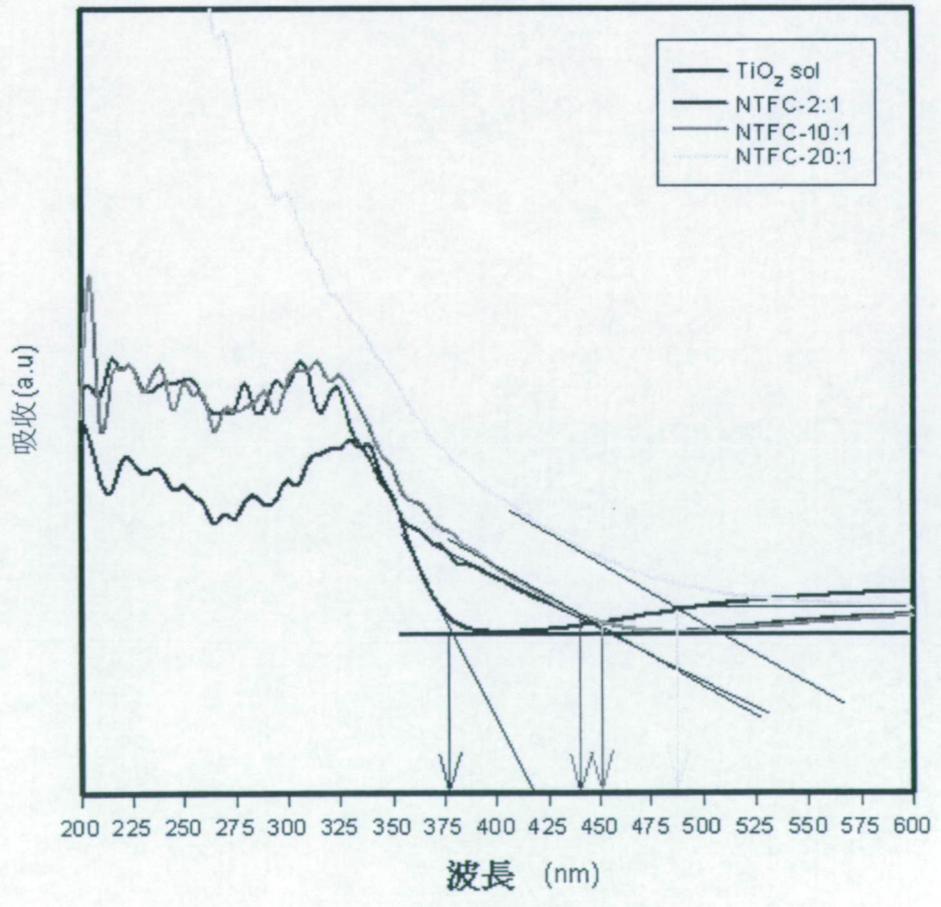
第 1 圖



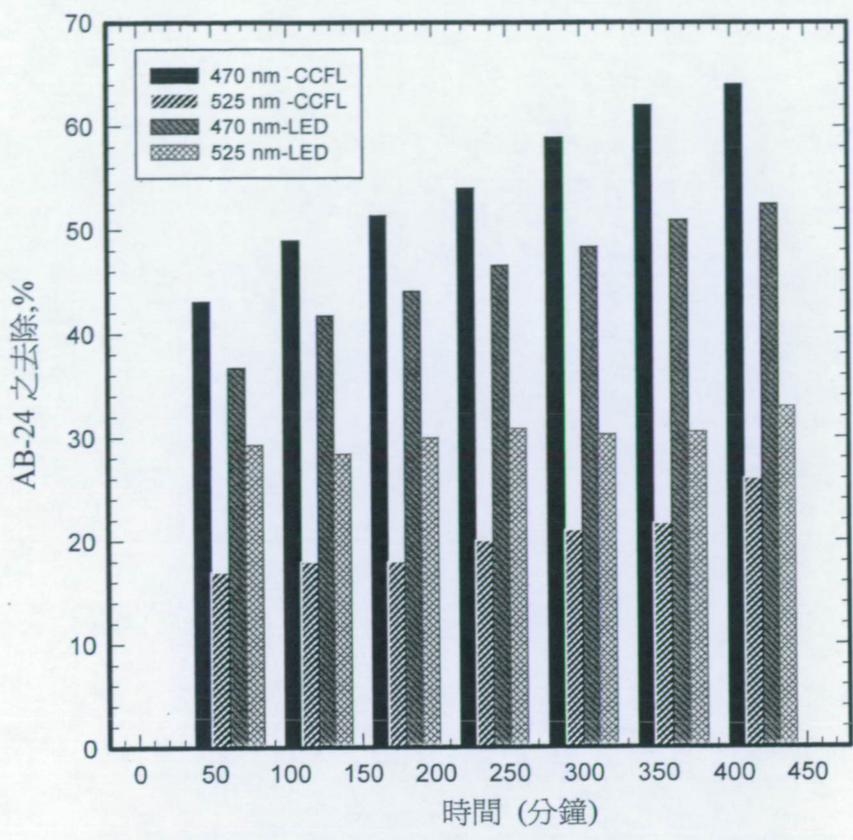
第 2 圖



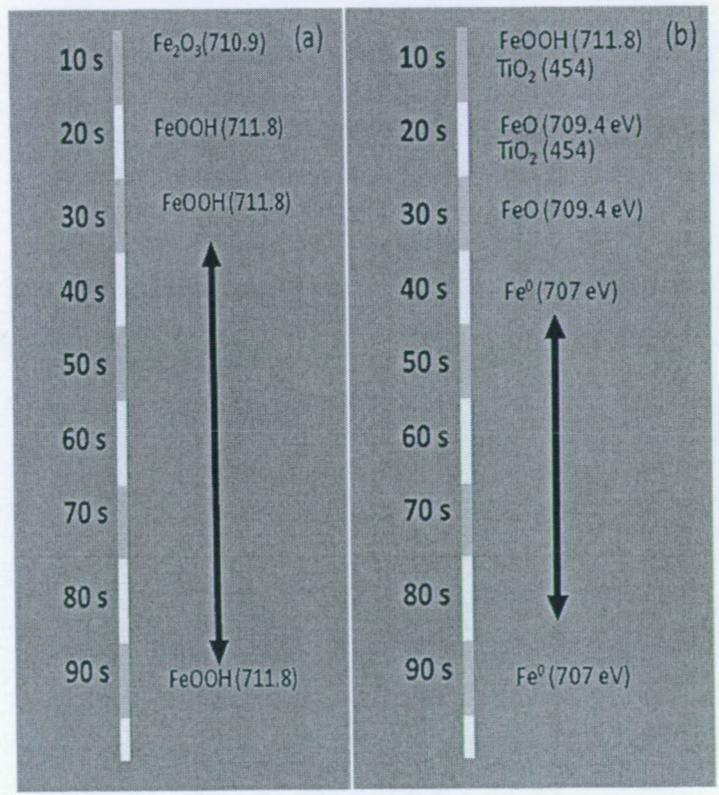
第 3 圖



第 4 圖



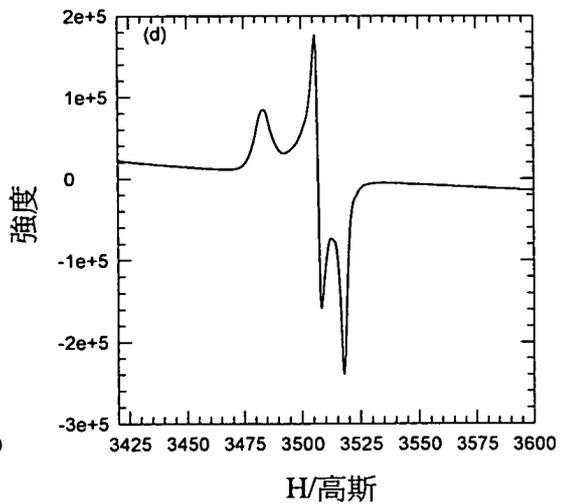
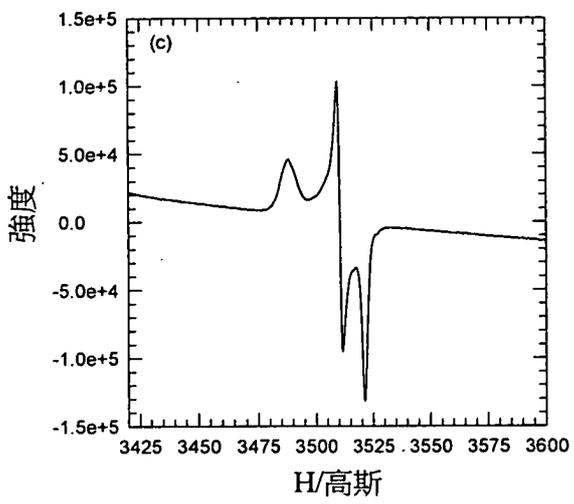
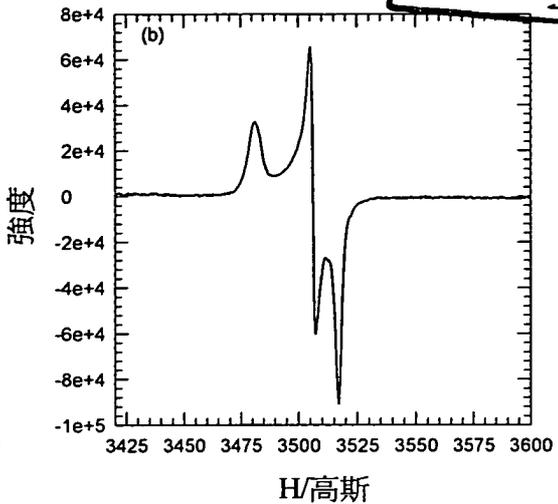
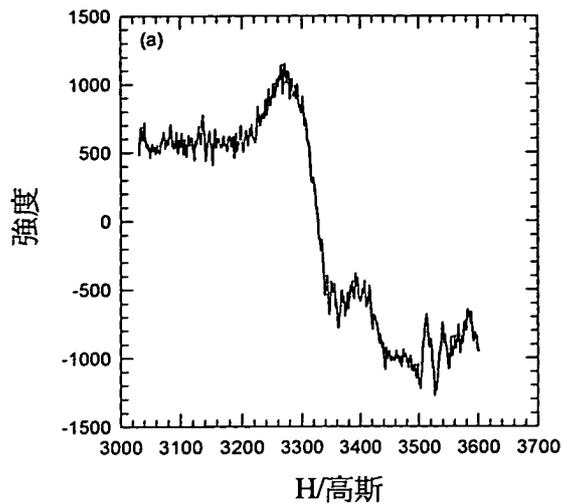
第 5 圖



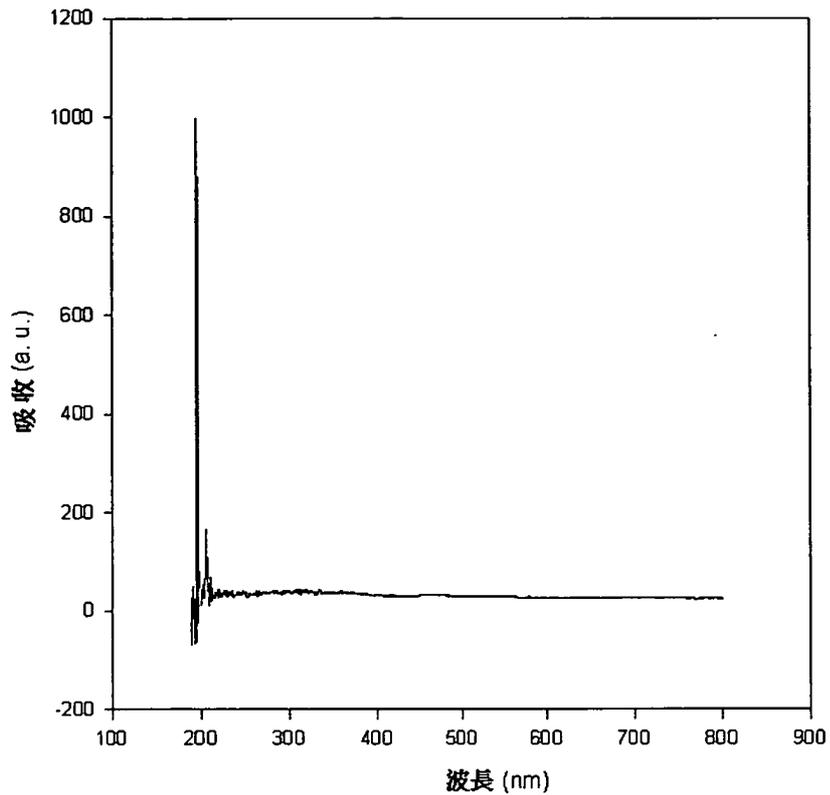
第 6 圖

99123947

99年8月9日修正
補充頁



第 7 圖



第 8 圖