



(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 I453066 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：100101378

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 14 日

(51) Int. Cl. : *B01J21/06 (2006.01)**B01D69/00 (2006.01)**A61M1/34 (2006.01)*

(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：謝文彬 HSIEH, WEN PIN (TW)；黃志彬 HUANG, CHIH PIN (TW)；袁如馨 YUAN, RU HSING (TW)；蘇育俊 SU, YU CHUN (TW)；朱敏嘉 CHU, MIN CHIA (TW)

(74) 代理人：葉建郎

(56) 參考文獻：

TW I230690

TW M316079

CN 1799692A

JP 2004-275999A

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 13 頁

(54) 名稱

一種可見光複合觸媒組合物及其形成方法

COMPOSITION AND FABRICATION METHODS OF A CATALYST UNDER VISIBLE LIGHT

(57) 摘要

本發明係提供一種可見光複合觸媒組合物及其形成方法。本發明之複合觸媒薄膜組合物包括光觸媒及有機或無機薄膜，且光觸媒擔載於薄膜表面。本發明之可見光複合觸媒薄膜組合物可用於水處理與水回收、空氣污染處理與室內空氣淨化或地下水整治。

The invention is mentioned the composition and fabrication methods of a catalyst under visible light. The invention comprises the photocatalyst and the membrane. The main character is that let the photocatalyst carried on the surface of the organic or inorganic membrane. The catalyst used under visible light can be applied to water treatment, air treatment, the waste and soil remediation.

發明專利說明書

公告本

(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：100101378

B01J 21/06 (2006.01)

※申請日：100.1.14

※IPC 分類：B01J 37/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種可見光複合觸媒組合物及其形成方法/composition and
fabrication methods of a catalyst under visible light

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種可見光複合觸媒組合物及其形成方法。本發明之複合觸媒薄膜組合物包括光觸媒及有機或無機薄膜，且光觸媒擔載於薄膜表面。本發明之可見光複合觸媒薄膜組合物可用於水處理與水回收、空氣污染處理與室內空氣淨化或地下水整治。

三、英文發明摘要：

The invention is mentioned the composition and fabrication methods of a catalyst under visible light. The invention comprises the photocatalyst and the membrane. The main character is that let the photocatalyst carried on the surface of the organic or inorganic membrane. The catalyst used under visible light can be applied to water treatment, air treatment, the waste and soil remediation.

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】

本發明係提供一種可見光複合觸媒組合物及其形成方法，特指一種光觸媒擔載於薄膜表面，且可用於水處理與水回收、空氣污染處理與室內空氣淨化或地下水整治之可見光複合觸媒組合物及其形成方法。

【先前技術】

目前常用於環境淨化的奈米材料為奈米光觸媒。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。

生物薄膜反應器 (Membrane bioreactor, MBR) 是結合了生物處理及薄膜分離之技術，其可取代膠凝池、沉澱池、過濾池與消毒池等傳統生物處理單元，並在許多先進國家中已有不少應用。MBR 系統雖然俱備許多應用上之優點，但最為人所詬病的缺點，就是薄膜積垢 (Membrane fouling) 的問題。當薄膜積垢的現象產生時，會使得系統中薄膜通量 (Membrane flux) 衰減，或是透膜壓力 (Trans-membrane pressure, TMP) 增加，使得 MBR 系統在操作上清洗薄膜的次數增多，提高了操作及維護成本，並縮短薄膜之使用壽命，大幅降低 MBR 系統的經濟效益。

雖然薄膜可用來過濾與其他應用，但是在 MBR 系統中或過濾系統中容易阻塞而且不能有效處理具有生物毒性之污染物，若薄膜結合光觸媒可利用

光能來催化反應並且產生膜表面親水性，可以有效處理污染物並且達到不易阻塞延長膜使用壽命。又若能採用可見光催化反應並且產生膜表面親水性，則更具有競爭力。

因此，業界亟需一種具多功能可處理污染物及防止阻塞之及高使用壽命的環境化材料，本發明因此運應而生。

【發明內容】

本發明第一目的為提供一種可於可見光激發之複合觸媒組合薄膜，其具備較高的反應性及較長的使用壽命及抗堵及抗阻塞特性與增進污染物處理與生物毒性之污染物處理。

為達到上述的目的，本發明提供一種可見光觸媒組合物，包括一光觸媒及薄膜，其中光觸媒擔載於該薄膜表面。

為達到上述目的，本發明另提供一種製備可見光複合觸媒組合物的方法，包括(a)提供一種光觸媒溶膠，以及(b)將一薄膜加至該光觸媒溶膠中，使該光觸媒固定於薄膜上以形成該可見光複合薄膜組合物。

為達上述目的，本發明另提供一種製備複合觸媒組合物的方法，包括(a)提供一含光觸媒溶前驅物之反應物，(b)加入一鹼性溶液至該含光觸媒前驅物之反應物中，以獲得一沉澱物，(c)加入一解膠劑至該沉澱物中，使該沉澱物解膠，以及(d)加入一無機改質劑及一薄膜至該解膠的沉澱物中，使該光觸媒固定於該薄膜上以形成該具可見光複合薄膜組合物。

透過上述發明目的，本發明可以延緩薄膜容易阻塞且無法處理生物毒性之污染物缺點現象發生，增進薄膜效能。並且本發明可以低溫方式合成，可以兼具節能與綠色材料之功能。

【實施方式】

為了讓本發明之上述和其他目的能被此領域具通常知識者所瞭解並實施，發明人等特舉下列較佳實施例，並配合所附圖示，詳細說明如下：

本發明係揭示一種可見光複合薄膜組合物，包括光觸媒及薄膜，其中該光觸媒擔載於薄膜表面，可提高光催化反應活性及薄膜使用壽命並可以以可見光當激發觸媒為光源。

本發明的複合觸媒組合物包括一光觸媒及薄膜，其中光觸媒擔載於薄膜之上。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，薄膜為醋酸纖維素(CA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜或陶瓷膜之有機與無機薄膜，薄膜形式為平板、管狀、螺旋及其他形式。光觸媒與薄膜的擔載重量比為約 0.001:100 至 15:100。上述之可見光複合觸媒組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。

本發明另提供一種製備複合觸媒組合物的方法，包括(a)提供一光觸媒溶膠及(b)將一薄膜加至該光觸媒溶膠中，使該光觸媒固定於薄膜上以形成複合薄膜組合物。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 0.001 wt% 至 50 wt% 之間。

本發明中的光觸媒溶膠及薄膜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 I230690 號，包括(a)提供含光觸媒鹽類金屬，(b)加入鹼媒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。光觸媒溶膠之光觸含量在 0.001 wt% 至 50 wt% 之間。光觸媒複合薄膜的製作方法可參考 Environ. Sci. Technol., 35, 4922-4926、Chemosphere.

38(3):565-571 或 Chemosphere. 38 (11): 2689-2695 等公開文獻，光觸媒與薄膜的重量比約 0.001:100 至 15:100。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薄膜時，攪拌時間在 0.1 至 5 小時之間。

在另一實施例中，本發明的另一種製備複合觸媒組合物的方法為(a)提供含光觸媒前驅物之反應物、(b)加入鹼性溶液至該含光觸媒前驅物之反應物中、(c)加入解膠劑至該沉澱物中，使其解膠，以及(d)加入無機改質劑及薄膜至該解膠的沉澱物，使其光觸媒固定於該薄膜上以形成該複合觸媒組合物。

光觸媒之反應物可為四氯化鈦、硫酸鈦、氧化鋅或二氧化錫等；沉澱物可為氫氧化鈦、氫氧化鋅、氫氧化錫或相似之錯鹽等；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第 I230690 號。本實施之特點即在上述步驟(d)時加入薄膜，其中薄膜為 CA、PVDF 等有機與無機形式薄膜，製備方法與上述相同。

加入無機改質劑及薄膜至解膠沉澱物後，經攪拌混合、乾燥使光觸媒擔載於薄膜粒之上，即獲得本發明之複合薄膜組合物。光觸媒與薄膜的重量比為 0.001:100 至 15:100。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薄膜時，攪拌時間在 0.1 至 5 小時之間。

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，再持續攪拌 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 小時後，並加入 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. 二氧化鈦薄膜組合物的製備-1

取 1 wt% 200 mL 光觸媒溶膠與薄膜互相混合，並持續攪拌 0.5 小時後，其中二氧化鈦與薄膜的比例為 0.01:10。以烘箱烘乾二氧化鈦薄膜溶液，即獲得二氧化鈦薄膜組合物。

3. 二氧化鈦薄膜組合物的製備-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薄膜，持續攪拌 2 小時，其中二氧化鈦與薄膜的比例為 0.1:10。以烘箱乾燥，即獲得二氧化鈦薄膜組合物。請參見圖 1，為本發明之二氧化鈦薄膜組合物的 SEM 電子顯微照片。圖 2 為二氧化鈦薄膜組合物的 ESCA，其中顯示本發明之二氧化鈦薄膜組合物含有二氧化鈦，二氧化鈦訊號為 454 eV。

下表 1 為接觸角測試，經由測試結果得知，沒有覆膜二氧化鈦接觸角高達 89.1° 較為疏水，當複合一次二氧化鈦接觸角為 80.7°，當複合三次時已經接近超親水性薄膜，接觸角為 21.1°。

表 1 二氧化鈦薄膜接觸角親疏水性測試

	Contact angle (接觸角) (°)
Virgin membrane (原始膜)	89.13
Composite (複合)-1*	80.72
Composite (複合)-2**	21.18

*複合一次二氧化鈦薄膜

**複合三次二氧化鈦薄膜

請參見圖 3，其是將經由過濾試驗所得到的通量衰減圖發現，無論有無照射紫外光，二氧化鈦複合薄膜的通量衰減趨勢，皆優於未經修飾的薄膜。而經過十分鐘的紫外光照射，能進一步使塗覆於薄膜表面的二氧化鈦更親水，而延緩薄膜通量的衰減並減少顆粒阻塞。

請再參閱圖 4，係光觸媒薄膜可見光吸收光譜圖，其經過迴流結膠法所得到的二氧化鈦凝膠，在波長為 491 nm 處，電子電洞對即可被激發，由此可證明，本光觸媒具有可見光觸媒特性。一般的二氧化鈦必須利用小於 365 nm 的波長，才能被激發，藉由本發明合成之觸媒薄膜，可使二氧化鈦在可見光範圍之下，即具有光觸媒之效果。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 本發明之二氧化鈦薄膜組合物電子顯微鏡照片。

圖 2 本發明之二氧化鈦複合薄膜組合物的 ESCA 圖譜。

圖 3 本發明之複合薄膜通量測試。

圖 4. 本發明之光觸媒薄膜可見光吸收光譜。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製備可見光複合觸媒組合物的方法，包括：
 - (a) 提供一光觸媒溶膠，以及；
 - (b) 經由攪拌及/或過濾程序，將一薄膜加至該光觸媒溶膠中，使該光觸媒固定於該薄膜上以形成該複合觸媒組合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該攪拌的時間在 0.1 至 5 小時之間。
3. 如申請專利範圍第 1 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該光觸媒溶膠包括二氧化鈦、氧化鋅、二氧化錫之任一或選自上述材料之組合。
4. 如申請專利範圍第 1 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該光觸媒的尺寸介於約 5 nm 至 100 μm 之間。
5. 如申請專利範圍第 3 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該光觸媒溶膠中之光觸媒含量 介於 0.001 wt% 至 50 wt%。
6. 如申請專利範圍第 1 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該薄膜為有機或無機膜。
7. 如申請專利範圍第 1 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該光觸媒與薄膜的重量比為約 0.001:100 至 15:100。
8. 如申請專利範圍第 1 項之製備可見光複合觸媒組合物的方法，其中該方法所製備之複合觸媒組合物用於水處理、空氣處理或土壤復育。
9. 一種製備複合觸媒組合物的方法，
 - (a) 提供一含光觸媒前驅物之反應物；
 - (b) 加入一鹼性溶液至該含光觸媒前驅物之反應物中，以獲得一沉澱物；

- (c)加入一解膠劑至該沉澱物中，使該沉澱物解膠，以及；
- (d)加入一無機改質劑及一薄膜至該解膠的沉澱物中，利用攪拌及/或過濾程序，使該光觸媒固定於該薄膜上以形成該複合觸媒組合物。
10. 如申請專利範圍第 9 項之製備複合觸媒組合物的方法，其中該鹼性溶液的 pH 值在 10 至 13 之間。
 11. 如申請專利範圍第 9 項之製備複合觸媒組合物的方法，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、水玻璃溶液或含矽成份之無機化合物。
 12. 如申請專利範圍第 9 項之製備複合觸媒組合物的方法，其中該鹼性溶液為氨水或氫氧化鈉。
 13. 如申請專利範圍第 9 項之製備複合觸媒組合物的方法，其中該沉澱物為氫氧化鈦、氫氧化鋅、氫氧化錫或相似之錯鹽。
 14. 如申請專利範圍第 9 項之製備複合觸媒組合物的方法，其中該解膠劑為雙氧水、硝酸、鹽水及草酸。
 15. 如申請專利範圍第 9 項之製備光觸媒複合薄膜組合物的方法，其中該攪拌時間在 0.1 至 5 小時之間。
 16. 如申請專利範圍第 9 項之製備光觸媒複合薄膜組合物的方法，其中該光觸媒前驅物之反應物包括四氯化鈦、硫酸鈦、氧化鋅或二氧化錫。

103年6月23日修(更)正替換頁

八、圖式：

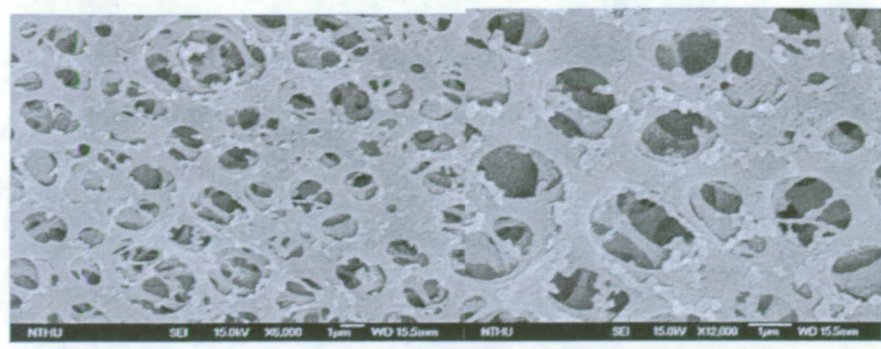


圖 1

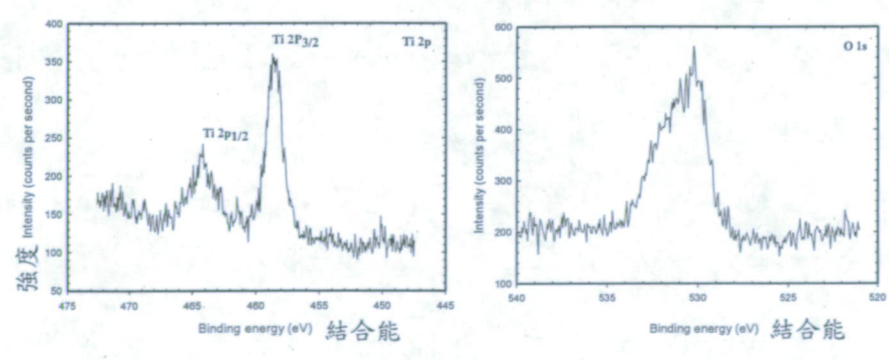
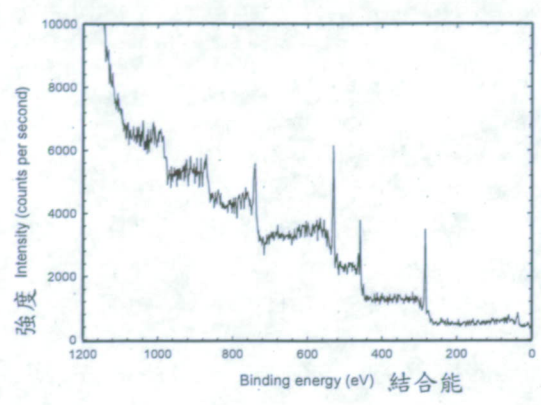


圖 2

103年6月23日修(更)正替換頁

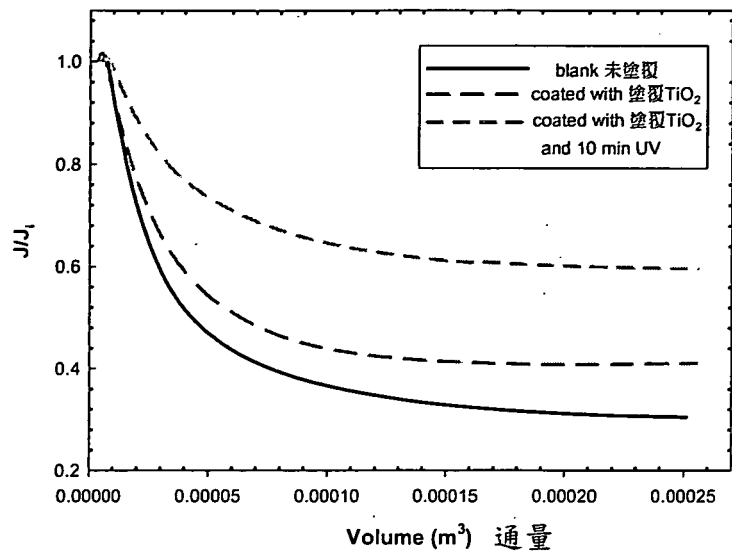


圖 3

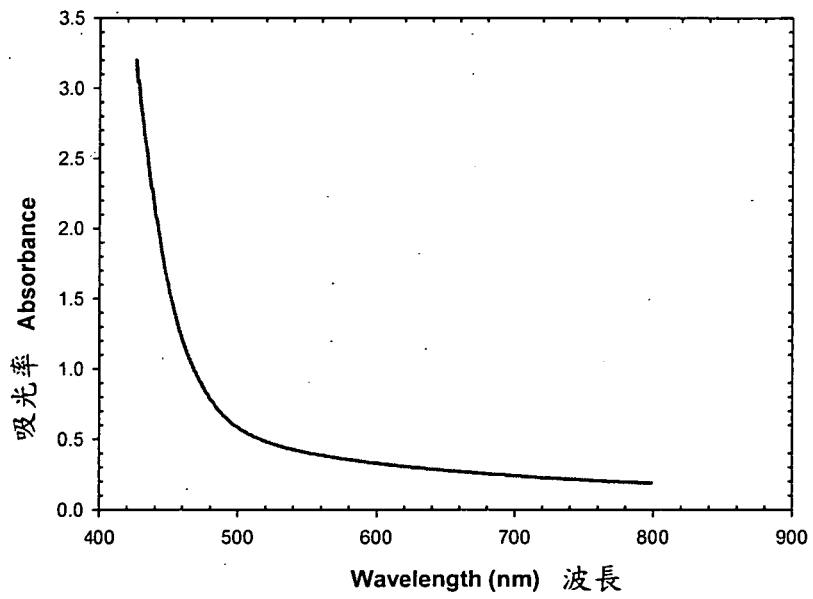


圖 4