

表面電漿光觸媒光波導介面旋轉床反應器之水汙染處理

Plasmonic Photocatalytic Light-Guide Spinning-Disk Reactor for Water Treatment

黃鴻基

Hung Ji Huang

本研究討論光觸媒光波導介面旋轉床反應器應用於甲基橙染料脫色降解實驗之方法，並驗證表面電漿 (surface plasmons) 對於光觸媒反應之光化學操作程序有強化之效能。在紫外光低壓汞燈與紅光發光二極體雙光源操作下，可驗證表面電漿光觸媒反應之操作效能。光觸媒光波導介面旋轉床反應器具有提高處理中液體之質傳效率與降低操作消耗能量等優點，可應用於高效能之水汙染處理，更對於光觸媒與表面電漿輔助光化學反應之發展具有重要意義。

The photocatalytic light-guide spinning-disk reactor was applied on the degradation of methyl orange. The surface plasmons were also demonstrated to boost the processing efficiency of the photocatalytic reaction. The plasmonic photocatalytic reaction was demonstrated with dual light sources from low pressure mercury lamp and lamp of red light emission diode (LED). The photocatalytic light-guide spinning-disk reactor was beneficial with high mass transfer of processing liquid and low power consumption. This is very important in the applications of high efficiency water treatment and development of the plasmonic photocatalytic reaction.

一、簡介

地球可用資源隨著蠻荒地區的逐漸開發與探索而減少，而環保的問題則隨著資源的不斷減少與汙染的不斷增加而顯得日益重要，近幾年來環保的問題已經演變成了關係到經濟發展與人類生存的問題。在所有資源中，水為重要民生、農業與工業發展所需資源。台灣年均雨量是世界平均值的 2.6 倍，而日本殖民時代的規劃卻面臨長期水資源管理技術落後與分配不均之問題。由於水資源供給網路

的重疊，工業區廢水往往會因此汙染民生或農漁業用水。目前的汙水處理，通常只經過簡單的中和與沉澱之後，即放流入河川或海洋。放流水仍具有相當程度汙染，並於河底產生不易處理之高汙染淤泥。在環保署公布之國家保護計畫中提及，依據台灣省 85 至 100 年之河川水質監測資料，全台灣地區二十一條主要河川二十九條次要河川，未受汙染河段約占 62.4%，輕度汙染河段約占 10.4%，中度汙染河段約占 12.3%，嚴重汙染河段約占 14.9%。近年各類汙染源雖持續增加，河川汙染情形並未惡

化，顯示歷年來水汙染管制已獲初步成效，惟嚴重河段仍居高不下，亟需進一步檢討與整治。

光化學汙水處理法，如光觸媒或紫外光殺菌等，除了具有高消除效能、可依照汙染物挑選合適觸媒及較不受天候與環境變異影響等優點，其低維護成本與低操作空間需求更使其具有重要的發展價值。配合其他諸如沉澱法、生物生態池淨水法、過濾法、吸附法等傳統方式，將可有效處理與減少工業與民生之產出廢水。除了可以強化水資源再運用之成效，更可減少傳統方法所無法處理之環境汙染，對於台灣之居住環境品質、河川與海洋資源永續運用，以及國際對台灣之環境觀感等具有非常正面之效益與影響。

二氧化鈦為主的光觸媒對於各種水中汙染物之消除具有極佳之操作效果。A. Fujishima 團隊首先在 1972 年提出以二氧化鈦進行水的光觸媒分離⁽¹⁾，其後光觸媒的發展日益受到全世界研究學者的矚目⁽²⁻⁶⁾。

早期的光觸媒反應大多在泥漿床或固定床反應器中進行。在泥漿床式反應器中光觸媒微粒與反應溶液會均勻混合，懸浮於反應溶液中的光觸媒受光照射，並進行光催化還原或氧化反應，以更有效率地消除汙染物質。但缺點是反應處理後需要將奈米級尺寸光觸媒微粒自溶液中回收，增加額外的時間需求及操作成本。另外，由於反應物及待處理液體對紫外光的吸收率很高，UV 光在二氧化鈦微粒的懸浮水溶液中射透距離往往只有 1–2 cm，在 1–2 cm 之外的二氧化鈦微粒將無激發光的照射而使光觸媒反應停止發生。此外二氧化鈦微粒之尺寸極小，因此其光吸收截面亦相對極小，使得激發光使用效率大打折扣。在固定床反應器中，光觸媒固定於反應床上操作雖然消除了二氧化鈦操作後回收

之問題。然而二氧化鈦與待處理液體之接觸面積過小，操作效能因此減少許多。

為此我們需要在實際執行面上能有進一步發展的環保綠色技術。在此前提下，將光觸媒使用效率提升，並將之實際導引到大容量水淨化之應用，在此顯得非常重要，且是本研究之主要目標。

二、旋轉床光觸媒反應器

在各式的化工反應器中，旋轉床式反應器為最近二、三十年間發展出來之重要綠色化學反應技術。光觸媒旋轉床反應器的結構如圖 1 所示，兼具泥漿床式反應器的高質傳反應效率優點，以及固定床式反應器之二氧化鈦微粒回收簡便優點⁽⁶⁻⁸⁾。

利用一個電腦控制之伺服馬達，驅動表面鍍製有光觸媒之聚乙烯塑膠圓盤反應床自轉。待處理之液體由注射筒式幫浦注入光觸媒反應床上方。自轉中之光觸媒反應床所產生之離心力驅使甲基橙溶液向外散佈，形成表面上厚度均勻的水膜，同時光碟片表面所澱鍍附著光觸媒薄膜在汞燈照射下，誘發進行光觸媒催化降解反應，破壞代處理汙染物之分子結構而達到降解或消除的效果。處理過之液體經由離心力驅動飛離光碟片後，由收集槽收集完成單次操作程序，或再次由蠕動式幫浦進行循環操作程序。

本研究使用甲基橙 (methyl orange, MO) 的脫色反應，驗證本反應器之操作效能，如圖 2 所示。由於甲基橙溶液在 465 nm–475 nm 波段間之吸收光強與其溶液濃度成正比關係，光觸媒之甲基橙脫色操作效率可由光譜儀上所觀察之特定光吸收率確認。使用注射筒式幫浦，將初始濃度為 10 μ M 的甲基橙溶液以 5 mL/min 的流速，注入光觸媒反應

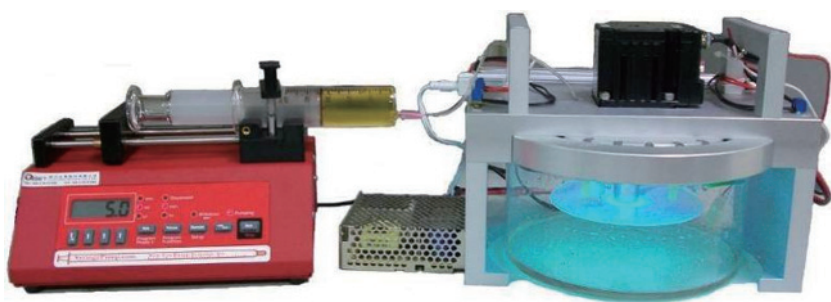


圖 1.
光觸媒光碟片反應器。

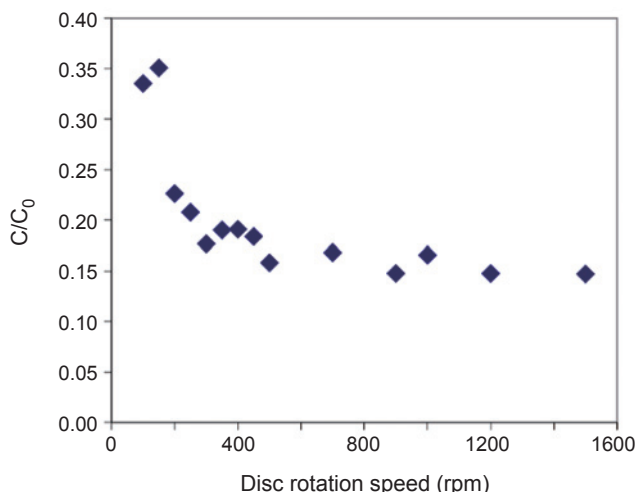


圖 2. 甲基橙降解脫色實驗。

器內之光觸媒光碟片上距離中心 2 cm 的位置。完成單次操作程序後，比較 C/C_0 以確認在不同反應床旋轉速度下之操作效率。 C 與 C_0 分別為處理後與處理前之甲基橙濃度。結果顯示 C/C_0 會隨著光碟片轉速的增加而減少，亦即光觸媒反應器之操作效率會隨著碟片的轉速增加而增加。當光觸媒光碟片轉速大於 450 rpm 時，光觸媒反應器單次操作程序之甲基橙脫色效率大致上約為 85%。可以發現，溶液中之甲基橙分子在其與光觸媒極短接觸時間中被降解脫色。

三、光觸媒光波導介面旋轉床反應器

1977 年時，Marinangeli 與 Ollis 提出光纖光觸媒反應器的構想⁽⁹⁾，將二氧化鈦光觸媒附著於光纖表面，讓反應物接觸二氧化鈦薄膜的表面，同時讓反應光源在光纖內傳播，使二氧化鈦光觸媒與入射光進行光催化還原反應，形成新式光觸媒光纖波導介面反應器⁽⁹⁻¹³⁾。光纖波導介面反應器可利用發光二極體或各種燈源作為反應光源，故反應槽體積小且反應效率佳。其後之研究，大都以藉由增加反應器內光觸媒光纖介面波導反應器之光纖波導數量，達到增加反應器內光觸媒顆粒之比表面積而增加反應器之操作容量。然而其光波導光觸媒反應器需固定在反應槽內，因此是另一種形式之固定床反應器，同樣具有反應物質傳效率較低之缺點。因此本文將介紹雙光源光觸媒光波導介面旋轉床光觸媒反

應器，其整合了光波導介面反應器與旋轉床光觸媒反應器兩者之優點。

在前人的研究工作中，我們知道奈米金屬顆粒具有較為寬廣之吸光光譜範圍⁽¹⁴⁻¹⁸⁾，可加大複合光觸媒材料之光吸收範圍，並因此提升了光觸媒反應之效率。為此，表面電漿之能量可以被運用在光觸媒反應之效率強化上⁽¹⁹⁻²⁷⁾。但一般的汗水會吸收可見光，而表面電漿卻需要可見光以強化其能量。前述之光波導介面光觸媒反應器，利用光波導傳遞激發用光之概念即可避免光能量穿透待處理液體而被吸收之問題。因此，如圖 3 所示，可以將表面電漿激發用光運用透明之光波導塑膠基板傳遞，完成光觸媒反應之強化。中心旋轉盤轉軸具有一向下垂直照光之光二極體 (紅光 LED, 637 ± 8 nm) 光源，經過二次光學光擴散板之作用，激發光可以垂直轉向耦合進入光波導介面光觸媒旋轉床，光傳遞至旋轉床圓形邊界後輸出。

圖 4 所示為應用雙光源旋轉盤反應器，進行在水中的表面電漿光催化甲基橙降解反應驗證。當激發光在圓形平面波導中傳播，其能量會逐漸被光催化劑吸收並誘發表面電漿光觸媒反應。在 20 分鐘的單次操作程序下，添加足夠奈米金粒子膠體溶液 (10 mL) 並固定於 P25 光觸媒之光觸媒反應床。受紫外光與紅色 LED 光同時照射之甲基橙剩餘濃度比 (C/C_0) 低於僅照射紫外光之反應。由於紅色 LED 光無法被 P25 二氧化鈦吸收與產生光觸媒反應，亦即表面電漿光觸媒反應之操作效率大於單純

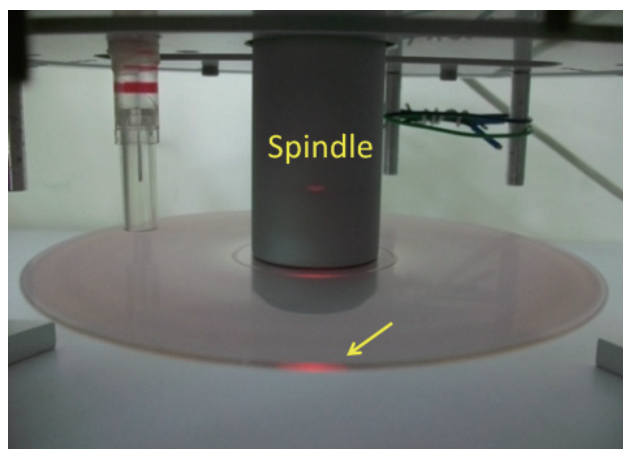


圖 3. 637 ± 8 nm 在光波導介面光觸媒旋轉床傳遞之照片⁽²⁷⁾。

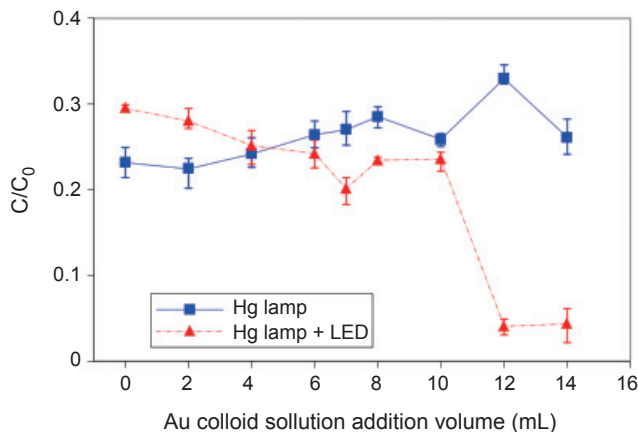


圖 4. 甲基橙之表面電漿光觸媒脫色實驗⁽²⁸⁾。

之二氧化鈦光觸媒反應。

光觸媒光波導介面旋轉床反應器應用了現代光學之綠色光子學技術，提升光觸媒反應器技術之表現，達到減低反應器體積、減少廢棄物排放及減低操作過程中能源或資源消耗的減容、減廢及減耗三項目標。光觸媒光波導介面旋轉床反應器具有下列優點：第一、光觸媒反應器相較於傳統固定床式反應器，旋轉床式反應系統具有更大之反應物質傳遞效率，因此能在相對較小的反應系統達到傳統大型固定床式反應器同樣的操作容量，因此能更有效處理液體或氣體形式之汙染，進而大量減少對環境有害廢液。第二、旋轉床式光觸媒反應器相較於傳統泥漿床式反應器，旋轉床式光觸媒反應系統具有不需回收處理過溶液中之微米或奈米及尺寸光觸媒顆粒的優點，因此不需浪費額外之微粒回收系統規劃。第三、光觸媒反應系統相對於以化學中和反應的方式消除廢液或廢氣汙染的毒性，觸媒轉換的形式減低了材料上的損耗。第四、光觸媒光波導介面旋轉床反應器系統相對於直接照光形式的旋轉床系統，利用光波導介面之導光能力能更有效地將表面電漿激發用光能量傳導至金屬與二氧化鈦之複合材料上。

四、結論

光觸媒光波導介面旋轉床反應器具有高質傳效率、低設備佔有容積空間、低耗能與減少廢棄汙水之優點，此技術為先進重要之綠色技術。在紫外光

低壓汞燈與紅光發光二極體輔助下，可驗證表面電漿光觸媒反應能進一步強化光觸媒反應光化學程序之操作效能。光觸媒光波導介面旋轉床反應器可應用於高效能之水汙染處理，對於光觸媒與表面電漿輔助光化學反應之發展具有重要意義。

誌謝

筆者在此感謝中央研究院應用科學研究中心蔡定平主任以及國立台灣大學化工系吳紀聖教授與吳乃立教授之工作指導，並且感謝國科會計畫支持。

參考文獻

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
2. D. F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 480 (1985).
3. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328 (1987).
4. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
5. I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Appl. Catal. B*, **49**, 1 (2004).
6. T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, and A. Stankiewicz, *Chem. Eng. Processing: Process Intensification*, **46**, 781 (2007).
7. H. C. Yatmaz, C. Wallis, and C. R. Howarth, *Chemosphere*, **42**, 397 (2001).
8. D. D. Dionysiou, G. Balasubramanian, M. T. Suidan, A. P. Khodadoust, I. Baudin, and J.-M. Lainé, *Water Research*, **34**, 2927 (2000).
9. R. E. Marinangeli and D. F. Ollis, *AIChE J.*, **23**, 415 (1977).
10. R. E. Marinangeli and D. F. Ollis, *AIChE J.*, **26**, 1000 (1980).
11. N. J. Peill and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2806 (1996).
12. W. Wang and Y. Ku, *Chemosphere*, **50**, 999 (2003).
13. J. Wu, T.-H. Wu, T. Chu, H. Huang, and D. Tsai, *Topics Catal.*, **47**, 131 (2008).
14. 邱國斌, 蔡定平, *物理雙月刊*, **2**, 472 (2006).
15. S. I. Bozhevolnyi, J. Erland, K. Leosson, P. M. W. Skovgaard, and J. M. Hvam, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3008 (2001).
16. A. Christ, T. Zentgraf, J. Kuhl, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, and H. Giessen, *Phys. Rev. B*, **70**, 125113 (2004).
17. H. J. Huang, C.-p. Yu, H. C. Chang, K. P. Chiu, H. Ming Chen, R. S. Liu, and D. P. Tsai, *Opt. Express*, **15**, 7132 (2007).
18. Y.-H. Lin, B. Handel, H. Huang, H.-A. Chen, Y.-F. Chen, H.-N. Lin, and D. Tsai, *Plasmonics*, **1** (2012).
19. Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005).
20. R. Abe, H. Takami, N. Murakami, and B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7780 (2008).
21. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1676 (2008).

22. J. Yu, G. Dai, and B. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 16394 (2009).
23. J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, and D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 210 (2010).
24. L. Kuai, B. Geng, X. Chen, Y. Zhao, and Y. Luo, *Langmuir*, **26**, 18723 (2010).
25. E.-S. Mostafa A, *J. Photoch. Photobio. A*, **221**, 138 (2011).
26. J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, and D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 26535 (2012).
27. H. J. Huang, K.-C. Huang, and D. P. Tsai, *Opt. Rev.*, **20**, 1 (2013).
28. H. J. Huang, C.-T. Lin, J.-J. Yang, N.-L. Wu, J. C.-S. Wu, and D. P. Tsai, *Proceedings of International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques*, 11 (2010).



黃鴻基先生為國立台灣大學物理博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Hung Ji Huang received his Ph.D. in physics from National Taiwan University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.