

知識物件

計畫名稱：節能綠色吸附材料關鍵元件及設備技術開發計畫(3/3)

主題：核殼結構中空顆粒改善揮發性有機化合物的去除和光催化再生

國別	■國內
能源業務	☐ 總體能源 ☐ 化石能源 ☐ 電力 ☐ 核能 ☐ 新及再生能源 ■節約能源
能源領域	☐ 政策與法規 ☐ 環境衝擊與調適 ☐ 經濟及產業 ■科技 ☐ 統計資訊
決策知識類別	☐ 建言 ■評析 ☐ 標竿及統計數據 ☐ 其他
關鍵字	揮發性有機化合物, 吸附, 光催化劑, 核殼結構
重點摘述	隨著人們在室內度過的時間增加，室內空氣品質對健康的影響變得更加重要，並且已經進行了大量研究來消除揮發性有機化合物（VOCs）等室內空氣污染物。在去除 VOCs 的幾種方法中，吸附法應用最為廣泛，因為其機制簡單、耗能低，但其限制在於飽和後難以再生。為了解決這個問題，已經開發了將吸附劑和光催化劑結合的複合材料，但仍然存在一個問題，即透過用吸附劑覆蓋光催化劑的表面會降低光催化活性。本文透過聚苯乙烯/聚丙烯腈/SiO ₂ /TiO ₂ 多層核/殼奈米顆粒的蝕刻、煅燒和碳化製備了介孔碳/二氧化矽/二氧化鈦雙殼中空奈米顆粒（MC/SiO ₂ /TiO ₂ HNPs）。由於 MC/SiO ₂ /TiO ₂ HNPs 的高比表面積，可以實現高 VOCs 吸附效率。此外，由於 TiO ₂ 殼暴露在表面而無需任何覆蓋材料，因此光催化活性可以最大化。
主要參考 資料來源	Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Available online 16 February 2024, In Press, https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.02.018
撰寫人 email	黃財富 tfhuang@nari.org.tw

1. 簡介

揮發性有機化合物 (VOCs) 是由於高蒸氣壓而快速蒸發的有機化合物，被認為是有問題的，因為它們在釋放到大氣中時會透過光化學反應引起光化學煙霧。

VOCs 的主要類型包括苯、甲醛、甲苯和二甲苯。VOCs 在室外因化學肥料或農藥

的使用、交通運輸氣體排放和工業排放而產生，在室內也可透過建築材料、家具、壁紙和黏合劑釋放。反覆接觸 VOCs 會對健康產生負面影響，例如過敏、呼吸道疾病和肺功能衰竭。近年來，隨著生活方式的改變，人們在室內度過的時間越來越多，室內空氣品質的重要性已經凸顯，透過去除 VOCs 來改善室內空氣品質的研究已經積極開展。

去除 VOCs 的方法包括將 VOCs 冷卻至露點以下的冷凝法、使用適當的溶劑作為吸收劑吸收 VOCs 的吸收法、使用催化劑或熱量以化學方式分解 VOCs 的氧化法，以及將 VOCs 物理或化學結合到多孔材料表面的吸附方法。冷凝法的維護成本昂貴，吸收法將吸收劑與 VOCs 分離具有挑戰性，催化氧化法由於使用昂貴的貴金屬而需要較高的初始成本，而熱氧化法則需要較高的初始成本、需要消耗大量能源來創造高溫環境並產生氮氧化物和臭氧等有毒副產品。另一方面，吸附法由於反應條件不複雜、製程簡單，且吸附材料可以透過解吸過程重複使用，因此與其他方法相比更經濟、環保。因此，吸附法作為去除 VOCs 最有效、最合適的方法而被廣泛應用。但吸附法的缺點是吸附一定量的 VOCs 後，吸附劑的吸附位點飽和，吸附效率迅速下降。因此，必須定期更換吸附劑，而更換後的吸附劑通常被丟棄或焚燒。定期更換和處置吸附劑會帶來環境問題和成本高昂的問題，因此再生吸附劑的研究引起了人們的關注，以解決這個問題。

熱處理、化學處理和超音波處理等多種方法可用於再生飽和吸附劑，但這些方法在商業化和實際使用上有其限制和問題。熱處理方法需要 150°C 或更高的高溫才能將吸附材料從吸附劑上分離，並且由於高溫期間吸附劑的孔崩潰，吸附容量會降低影響處理效能。超音波再生時，污染物脫附僅發生在吸附劑表面附近，再生效率約 60%，低於熱處理（87%）或化學再生（80%）。在化學處理中，使用甲醇和甲酸等有毒化學物質來溶解或氧化 VOCs，對健康和環境有潛在危害。因此，有必要開發一種簡單、廉價、對人體和環境危害相對較小的吸附劑再生技術。

光催化劑是一類透過光照射材料時，吸收的能量在價帶中產生的電洞和在導帶中激發的電子，在表面發生氧化還原等催化反應的材料。表面的催化反應產生不穩定且高反應性的超氧陰離子和羥基自由基，可將 VOCs、有害氣體、有機污染物和細菌分解成二氧化碳和水等無機成分。二氧化鈦 (TiO_2) 是應用最廣泛的光催化材料之一，在室溫下表現出高光催化效率和優異的性能，且無需高能耗、複雜的工藝和昂貴的設備，由於其豐富且成本低廉，二氧化鈦與其他催化材料一起作為水淨化和氣態有機污染物分解的光催化劑被廣泛研究。

光催化劑與能夠捕獲污染物的吸附劑一起使用，因為儘管它們在去除有機污染物方面非常出色，但單獨使用時不能充分捕獲污染物。因此，光催化劑和吸附劑複合材料的研究一直在積極進行。特別是，二氧化鈦經常被引入到具有優異吸附性能的碳材料中，例如活性碳。在最近的研究中，用於去除 VOCs 的吸附材料是透過將光催化劑附著在吸附劑表面來製造的。在這些研究中，光催化劑附著在吸附劑的多孔結構上，吸附劑覆蓋光催化劑的表面，導致光催化活性和再生性能降低。因此，為了最大限度地提高光催化活性，有必要採用一種結構，最大限度地減少被吸附劑覆蓋的光催化劑表面。

在此，開發了一種用於 VOCs 吸附的複合材料，可以有效去除 VOCs，並且可以回收再利用。與先前的研究相比，值得注意的是，用於 VOC 吸附的複合材料是可再生的，並且該複合材料具有核/殼結構，內部是吸附結構，外部是光催化劑層，以最大限度地提高光催化效率。介孔碳/二氧化矽/二氧化鈦核/殼奈米顆粒是將二氧化矽和二氧化鈦塗覆在尺寸和形狀均一的球形聚苯乙烯/聚丙烯腈 (PS/PAN) 核/殼聚合物顆粒上而開發的，與傳統材料相比具有優異的甲苯吸附和再生性能。由於 PS 可以熱分解而 PAN 可以碳化，因此 PS/PAN 顆粒被用來製造 MC。這些吸附劑的高再生率是透過採用光催化劑放置在吸附劑外部的結構來實現的。

2. 材料與方法

2.1 材料

苯乙烯單體 (99.5%) 和氨溶液 (28.0–30.0%) 購自 Samchun Chemicals (韓國首爾)。丙烯腈 (99.0%)、乙醇 (99.9%) 和乙腈 (99.8%) 購自 Daejung Chemicals & Metals Co. (韓國始興市)。異丙醇鈦(TTIP, 97 %, $(\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4)$) 和四原矽酸鹽(TEOS, 98 %, $(\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4)$) 購自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, 美國)。過硫酸鉀 (KPS, 98.0%) 購自 Yakuri Pure Chemicals Co. (日本京都)。甲苯 (30 ppm, 氮氣中) 購自 Rigas Co. Ltd. (大田, 韓國)。所有化學品均無需進一步純化即可使用。

2.2 介孔碳/二氧化矽二氧化鈦顆粒的製備

2.2.1 PS/PAN 核/殼粒子的合成

圖 1 是 MC/ SiO_2 / TiO_2 製備的示意圖。採用無皂乳液聚合來合成 PS/PAN 核/殼顆粒。將蒸餾水(50mL)和苯乙烯單體(2.86mL)的混合物加入三頸圓底燒瓶中，接著在 650rpm 攪拌下進行氮氣吹掃 30 分鐘。氮氣吹掃後，將溫度升至 70°C，並將由 13.5mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 12.5mL 蒸餾水組成的過硫酸鉀溶液滴加到反應混合物中，攪拌 30 分鐘。然後，將 6.54mL 氮氣吹掃過的丙烯腈滴加到反應溶液中，反應進行 5 小時。反應完成後，透過離心 (9000g, 15 分鐘) 收集所得的 PS/PAN 核/殼顆粒。

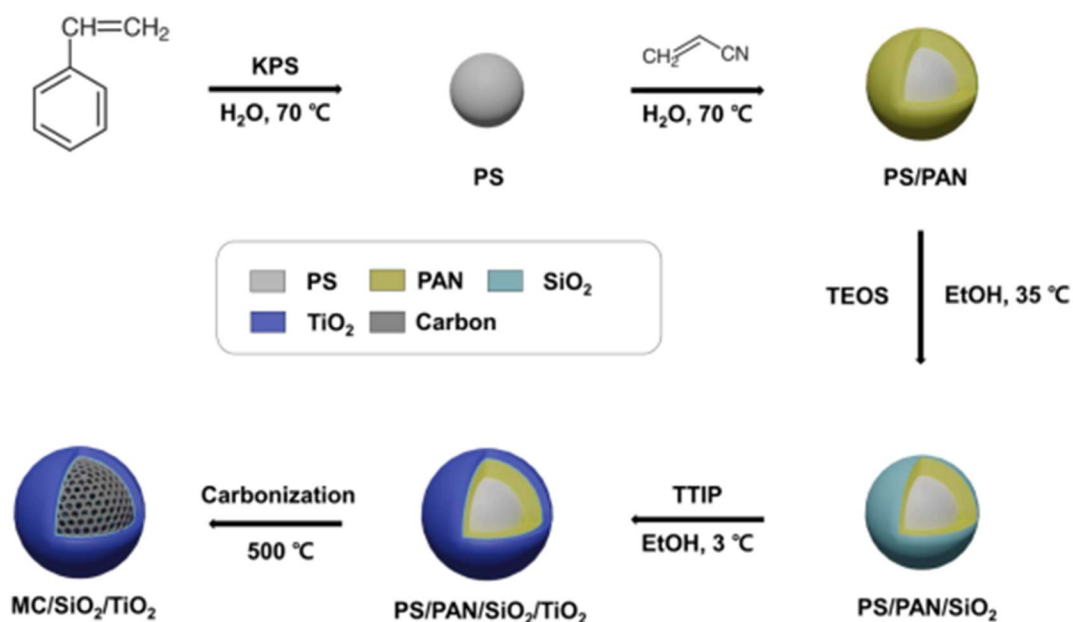


圖 1.透過無皂乳液聚合、溶膠-凝膠法和碳化過程合成介孔碳/二氧化矽/二氧化鈦核/殼顆粒。

2.2.2 SiO₂ 包覆 PS/PAN 顆粒的合成

以溶膠-凝膠法在 PS/PAN 顆粒表面塗覆二氧化矽。將 PS/PAN 顆粒 (0.6 g) 分散在乙醇 (82 mL) 和蒸餾水 (1 mL) 的混合物中，並在 400 rpm 和 25 °C 下攪拌 15 分鐘。然後，將氨溶液 (2.32 mL) 和 TEOS (1.23 mL) 加入反應混合物中，並在 35°C 下攪拌 3 小時。透過離心 (9000g, 15 分鐘) 收集二氧化矽塗覆的 PS/PAN 顆粒 (PS/PAN/SiO₂ 顆粒)。

2.2.3 TiO₂ 包覆 PS/PAN/SiO₂ 顆粒的合成

為了用二氧化鈦塗覆 PS/PAN/SiO₂ 顆粒，將 PS/PAN/SiO₂ 顆粒 (0.45g) 分散在乙醇 (40mL) 和蒸餾水 (0.7mL) 的混合物中。將溶液冷卻至 5°C 以下後，加入乙腈 (14.5 mL)。以恆定速率 (0.5 ML/ min) 滴加 TTIP (1.5 mL)、乙腈 (3.0 mL) 和乙醇 (9.0 mL) 的混合物，並在 500 rpm 下攪拌 5 h。透過離心收集二氧化鈦塗覆的 PS/PAN/SiO₂ 顆粒 (PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒) 並在真空下乾燥過夜。

2.2.4 PS/PAN/SiO₂/TiO₂ 顆粒的碳化

使用研鉢和研杵研磨乾燥的 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒，然後在管式爐（J-ONE CO., LTD，Seongnam-si，韓國）中進行氮氣吹掃熱處理。以 100°C/h 的速率將溫度升至 500°C，保持 30 分鐘，然後冷卻至室溫。收集並研磨所得的(MC/SiO₂/TiO₂)。

2.3 特徵

使用透射電子顯微鏡（TEM、JEM-1010、JEOL）觀察所有顆粒的形狀。使用孔徑分析儀(Tristar II 3020，Micromeritics)分析比表面積和孔徑分佈。透過配備能量色散光譜儀（EDS；EMAX，Horiba，Kyoto，Japan）的場發射掃描電子顯微鏡（FE-SEM；SU8010，Hitachi，Tokyo，Japan）分析製備的顆粒的表面元素比。使用傅立葉變換紅外光譜儀（FT/IR-4100；Jasco，東京，日本）確認了顆粒的組成。每種元素的結合能透過 X 射線光電子能譜儀（XPS；K-alpha，Thermoscientific，Waltham，MA，USA）進行表徵。使用 X 射線衍射儀（XRD，SmartLab，Rigaku，Tokyo，Japan）確認熱處理前後二氧化鈦的晶相。拉曼光譜由 XperRAM S（NANOBASE，首爾，韓國）獲得。

2.4 MC/SiO₂/TiO₂ 的 VOCs 吸附與再生

為了評估 MC/SiO₂/TiO₂ 上甲苯的吸附情況，將 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒放入 Tedlar 袋（5 L，Gastec，神奈川縣，日本）中，並向其中注入甲苯氣體（30 ppm / N₂）。將 Tedlar 袋放入暗室中 15 分鐘後，使用檢測管（122 L，Gas tec）測量 Tedlar 袋內的甲苯濃度。抽出 Tedlar 袋中的剩餘氣體後，重複上述過程直到顆粒被甲苯飽和。為了再生飽和材料，將含有甲苯飽和顆粒的 Tedlar 袋充滿空氣，並暴露於 UV 光源（15 W UV-C (256 nm)，Vilber Lourmat，Marne-la-Vallée，法國）暗室 1 和 3 小時。

3. 結果與討論

圖 2 顯示了 PS/PAN、PS/PAN/SiO₂、PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 和 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 TEM 影像。PS/PAN 顆粒呈球形，尺寸和形狀均一，直徑約 300 奈米。使用 Stober 方法對二氧化矽殼進行塗覆。二氧化矽殼的塗層非常薄，很難在 TEM 影像中區分。PS/PAN/SiO₂ 顆粒的表面塗覆厚度約 30~40 nm 的二氧化鈦殼。為了製備 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒，對 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒進行了熱處理，如圖 1 所示。在此過程中，PAN 在 500°C 下碳化，PS 熱解。此外，PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 的 TGA 分析結果顯示 PS 的熱解在 430°C 下完成。即使在熱處理後，二氧化鈦殼的厚度和形狀也保持不變，並形成了 MC 結構。值得注意的是，在 550 °C 碳化溫度下製備的許多 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒發生了塌陷。這顯示碳化的最佳溫度低於 550°C。

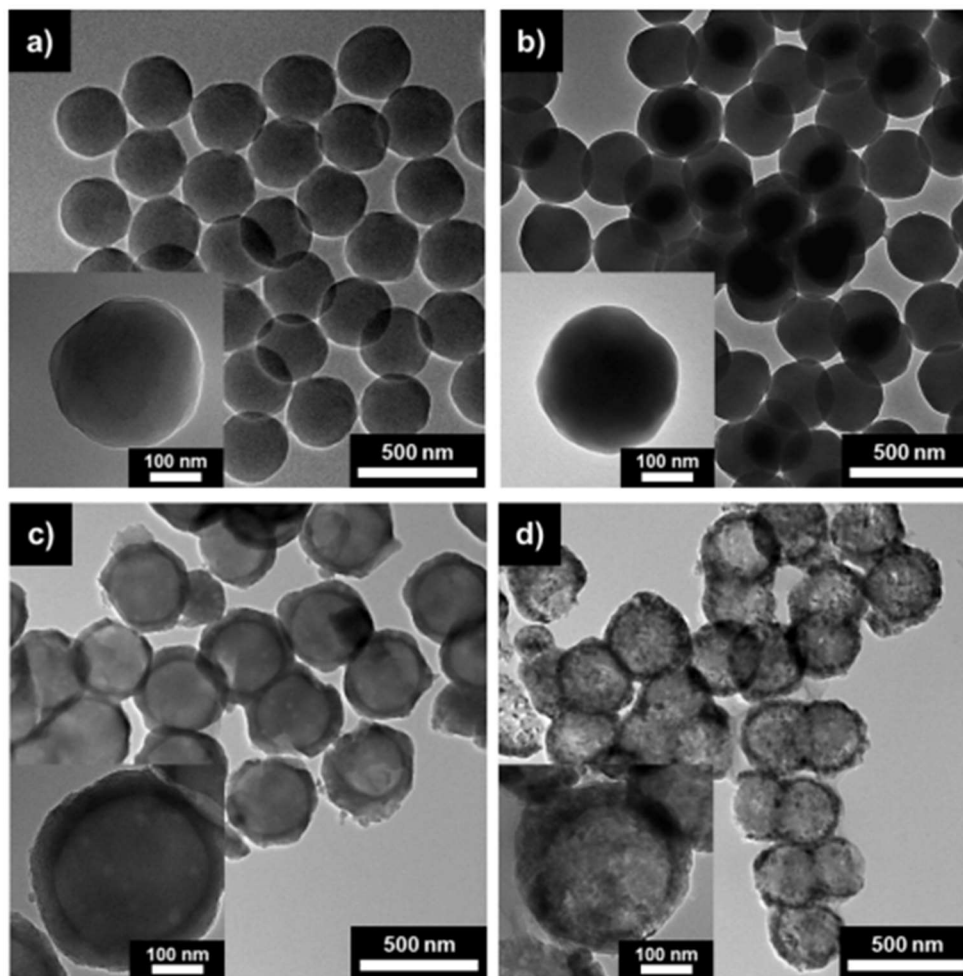


圖 2. (a) PS/PAN、(b) PS/PAN/SiO₂、(c) PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 和 (d) MC/ SiO₂/TiO₂ 的透射電子顯微鏡影像。

使用 N₂ 吸附分析 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒和 MC/SiO₂/TiO₂ 顆粒的結構特徵 (圖 3)。PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的等溫線表現出 II 型行為，而 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的等溫線則表現出 IV 型行為。這意味著熱處理後顆粒變得介孔，這與最近對介孔材料的研究一致。此外，BET 表面積從 199.89 m²/g 降至 147.42 m²/g。先前的研究表明，這可能是由於熱處理後聚合物中微孔的消失或二氧化鈦晶體結構的崩潰所致。圖 4 顯示了顆粒的紅外線吸收光譜。在 PS/PAN 顆粒的光譜中，證實 PS 和 PAN 的突出峰值是混合的，這與最近對 PS 或 PAN 組合光催化劑的研究一致。3100 和 2900 cm⁻¹ 之間的吸收峰歸因於烷烴和芳香族 C-H 伸縮振動。2250 和 1450 cm⁻¹ 之間的兩個吸收峰歸因於 PAN 中的 C≡N 鍵。2000 和 1650 cm⁻¹ 之間有四個強度相似的峰，以及 760 和 700 cm⁻¹ 處有兩個強峰，這是由於 PS 取代基中存在單一芳香環。1490 cm⁻¹ 處的吸收峰歸因於存在芳香環的 PS 的伸縮振動。PS/PAN/SiO₂ 顆粒的光譜與二氧化矽塗覆前的 PS/PAN 顆粒的光譜相似，但由於二氧化矽的 Si-O-Si 伸縮振動，在 1080 cm⁻¹ 處觀察到額外的吸收峰。在 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的光譜中，由於 OH 伸縮振動而在 3400 cm⁻¹ 附近出現了一個寬峰，由於 Ti-O-Ti 伸縮振動而在 760 cm⁻¹ 出現了一個峰，這歸因於二氧化鈦。另外，在 2250cm⁻¹ 處觀察到由 C≡N 鍵引起的吸收峰，並且在 3100~2900cm⁻¹ 之間觀察到 C-H 伸縮振動引起的吸收峰。在 MC/SiO₂/TiO₂ 顆粒的光譜中，由於 MC 中存在 C=C 和 C-N 鍵，吸收峰分別出現在 1590 和 1310 cm⁻¹ 處。此外，在 PS/PAN/SiO₂/TiO₂ 光譜中觀察到的對應於 TiO₂ 的吸收峰值也在 MC/ SiO₂/TiO₂ 光譜中得到證實。此外，2250 cm⁻¹ 處峰的缺失顯示 PAN 特徵性的 C≡N 鍵幾乎消失，顯示大部分 PAN 參與了碳化反應。

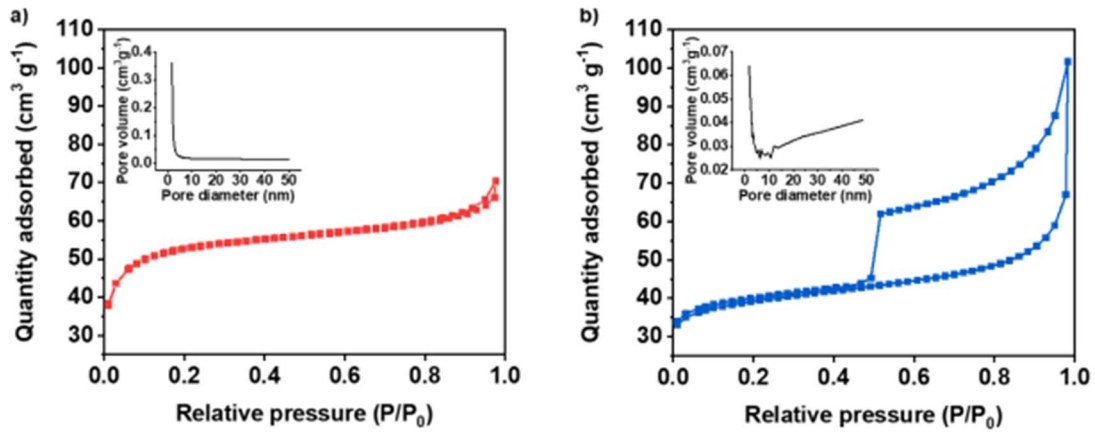


圖 3. (a) PS/PAN/SiO₂/TiO₂ 和 (b) MC/SiO₂/TiO₂ 的 N₂ 吸附/解吸等溫線。

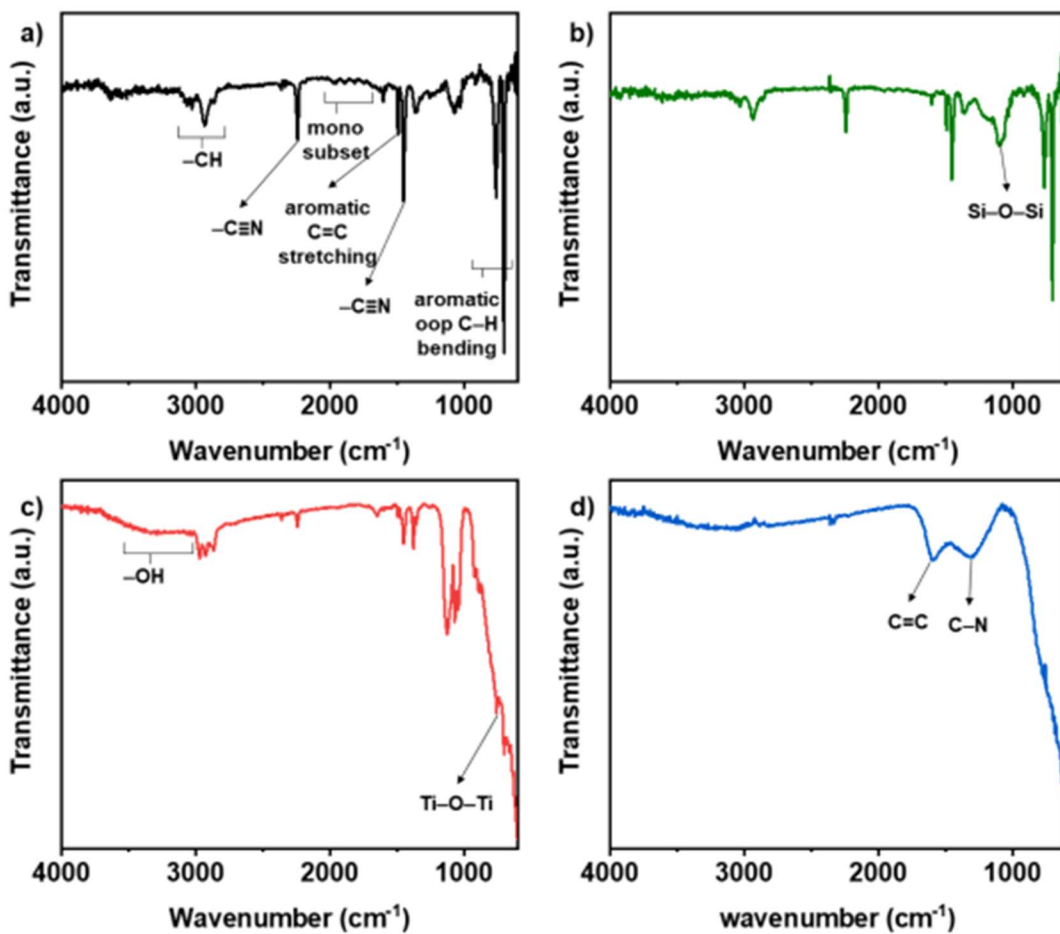


圖 4. (a) PS/PAN、(b) PS/PAN/SiO₂、(c) PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 和(d) MC/ SiO₂/TiO₂ 的紅外線吸收光譜。

利用能量色散 X 射線光譜分析顆粒的成分（表 1）。在 PS/PAN/SiO₂ 顆粒和 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的情況下，觀察到各塗層材料的成分矽和鈦。MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒中的碳含量大大降低，因為顆粒中的 PS 部分因碳化過程中的熱分解而流失。此外，儘管 PAN 中存在氮，但在熱處理前顆粒的元素分析結果中未觀察

到氮，但在熱處理後的 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒中觀察到氮。這表明由於分辨率的限制，沒有檢測到氮，因為熱處理前顆粒中氮的分數遠小於碳和氧的分數。在 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒中，由於熱處理過程中聚合物成分的熱分解和氧化，碳含量大大減少，因此檢測到氮。

表 1 PS/PAN、PS/PAN/SiO₂、PS/PAN/SiO₂/TiO₂ 和 MC/ SiO₂/TiO₂ 的元素分析。

Samples	Elemental ratio (at%) ^a				
	C	N	O	Si	Ti
PS/PAN	96.36	0	3.64	–	–
PS/PAN/SiO ₂	95.78	0	4.21	0.01	–
PS/PAN/SiO ₂ /TiO ₂	68.38	0	28.97	0.02	2.63
MC/SiO ₂ /TiO ₂	38.54	4.00	36.99	0.49	19.99

^a The values for C, N, O, Si, and Ti were acquired by field emission scanning electron microscope. (SU-8010, Hitachi) equipped with energy-dispersive X-ray spectrometer (EMAX x-act, Horiba).

進行 XPS 分析以檢查顆粒的表面化學性質（圖 5、6、7、8）。在 PS/PAN 顆粒的 C 1s 譜（圖 5a），PS 相關峰位於 291.5 eV，對應於芳香環中存在的 π - π^* 鍵，峰位於 284.6 eV，對應 C-H 和 C-C 鍵，並分別檢測到 286.5 eV、285.2 eV 和 284.6 eV 處的 PAN 相關峰，對應於 C=N、CH-CN、C-H。在 PS/PAN 顆粒的 N 1s 譜中（圖 5b），檢測到顯示 CeqN 結合的單峰。

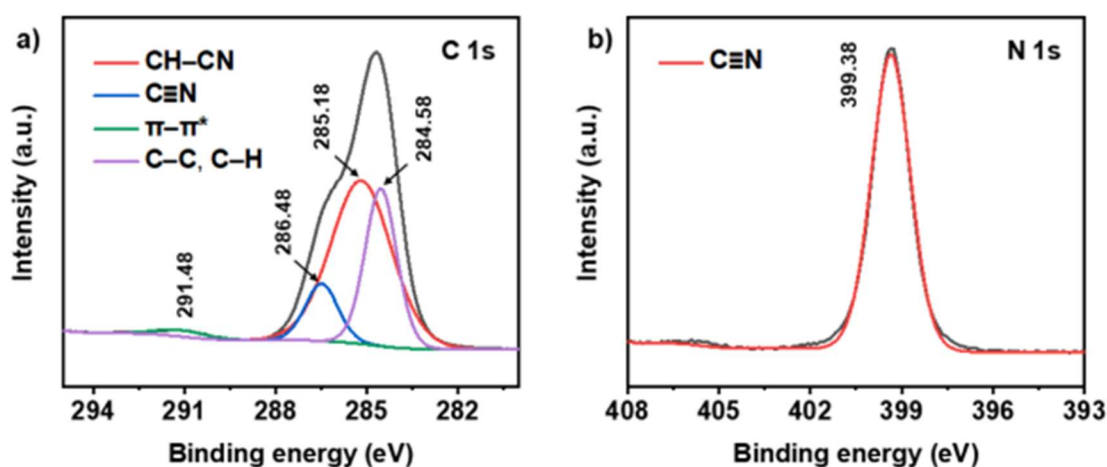


圖 5. PS/PAN 的 (a) C 1s 和 (b) N 1s 區域的 X 射線光電子能譜。

在 PS/PAN/SiO₂ 顆粒的 XPS 光譜中(圖 6)，觀察到在 PS/PAN 顆粒的光譜中檢測到的所有峰，並且還檢測到與二氧化矽相關的峰。在 PS/PAN/SiO₂ 顆粒的 Si 2p 光譜中（圖 6d），104.6 eV 和 104.0 eV 處的峰分別歸屬於二氧化矽和矽酸鹽，顯示 SiO₂ 的存在。在 PS/PAN/SiO₂ 顆粒的 O 1s 光譜中，觀察到對應於 Si-O-Si 鍵的峰值。

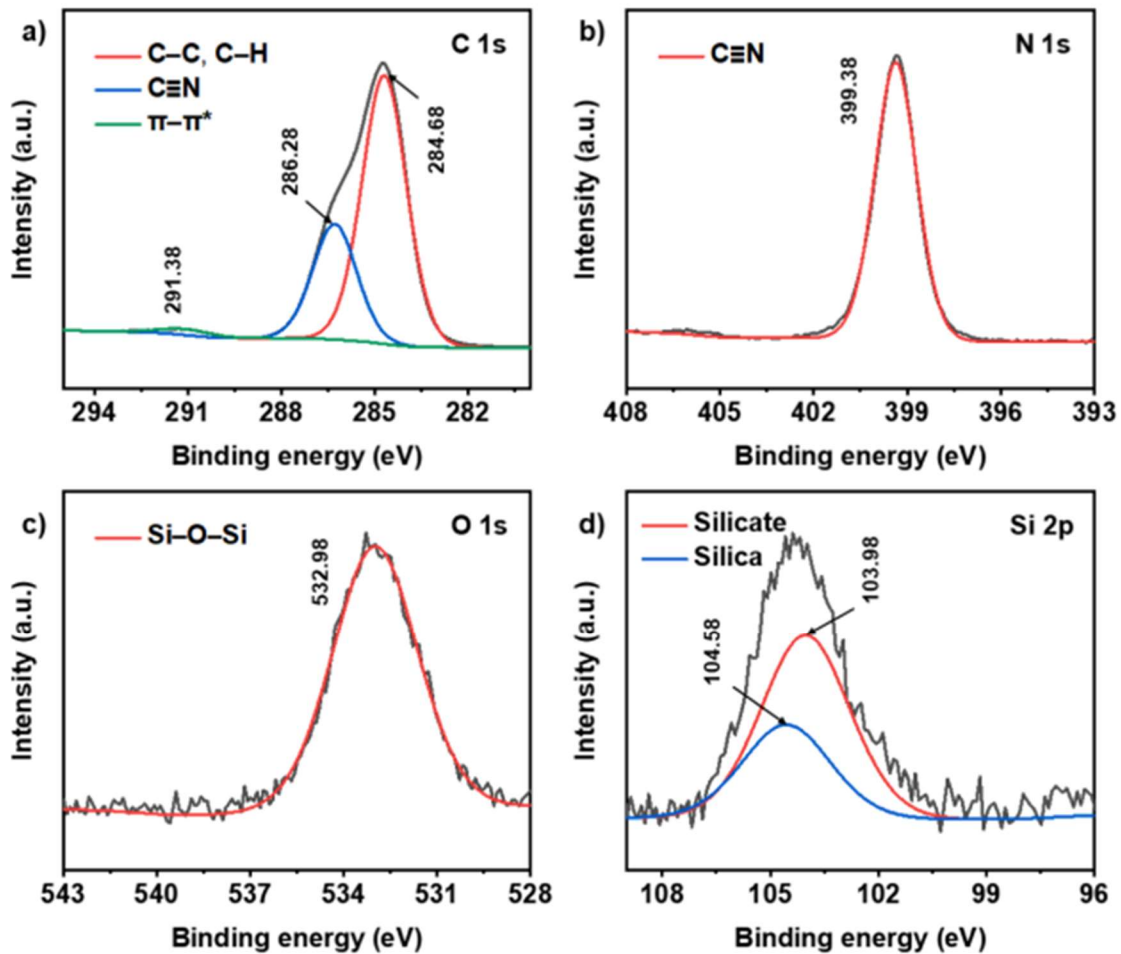


圖 6. PS/PAN/SiO₂ 的 (a) C 1s、(b) N 1s、(c) O 1s 和 (d) Si 2p 區域的 X 射線光電子能譜。

在 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的光譜中（圖 7），與 PS/PAN/SiO₂ 顆粒的光譜相比，對應於 π - π^* 鍵的峰值從 C 1s 光譜中消失，因為二氧化鈦塗層削弱了顆粒結構中最內層 PS 對應的峰值。此外，二氧化鈦塗覆後新觀察到了 288.8 eV 處 C=O 鍵對應的峰值，這歸因於聚合物表面的碳與聚合物表面的氧之間形成了 C-O 鍵。二氧化鈦塗層過程中的二氧化鈦。在 N 1s 譜中，由於 PAN 的氮和二氧化鈦之間的分子

鍵合，在 401.7 eV 處觀察到一個新峰，顯示腈基團與塗覆在 PAN 表面的二氧化鈦接觸。在 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 O 1s 譜中（圖 7c），與二氧化矽相關的峰值相比，主要觀察到與二氧化鈦相關的峰值，這是因為二氧化鈦的組成比要高得多經 EDS 證實，顆粒中二氧化矽的含量。在 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 Ti 2p 譜中（圖 7d），464.38 和 458.6 eV 處的峰分別對應於 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}，這些峰和 471.8 處的寬峰 eV 是在二氧化鈦中觀察到的特徵峰。

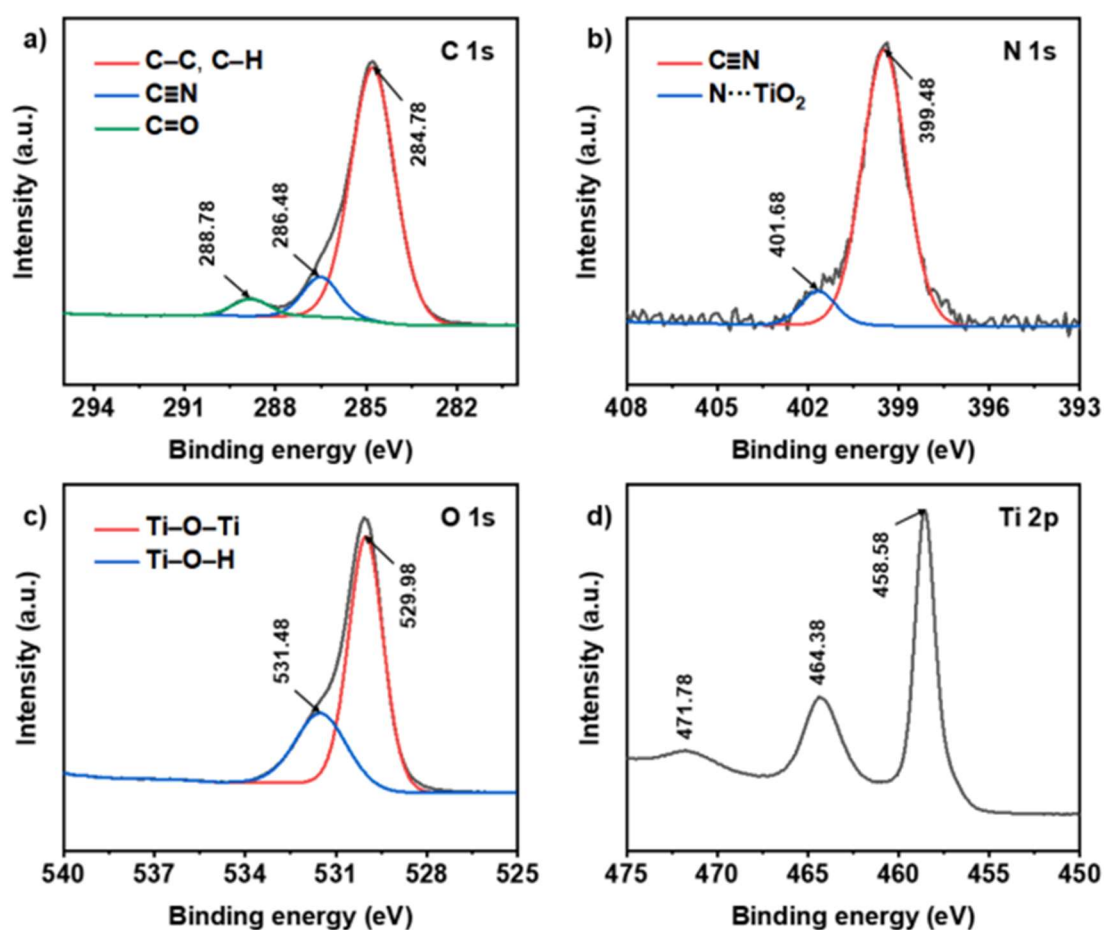


圖 7. PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 的 (a) C 1s、(b) N 1s、(c) O 1s 和 (d) Ti 2p 區域的 X 射線光電子能譜。

在 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 XPS 譜中（圖 8），指示 C=N 鍵的峰從 C 1s 譜中消失，並出現指示 C-O、C-N 鍵的新峰。這似乎是由於 PAN 組分的碳化，並且與腈結構鍵合的氮新與碳鍵合。在 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 N 1s 譜中（圖 8b），與 C 1s 譜一樣，表示 C=N 鍵的 399.4 eV 處的峰消失，並且隨著 PAN 組分的碳化，在 398.4 eV 處的峰，由於吡咯、吡啶和氧化氮，分別觀察到 400.2 和 403.9 eV。在

MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 O 1s 和 Ti 2p 光譜中（圖 8c、8d），顯示了與熱處理前相似的峰，顯示即使在熱處理後也存在二氧化鈦。

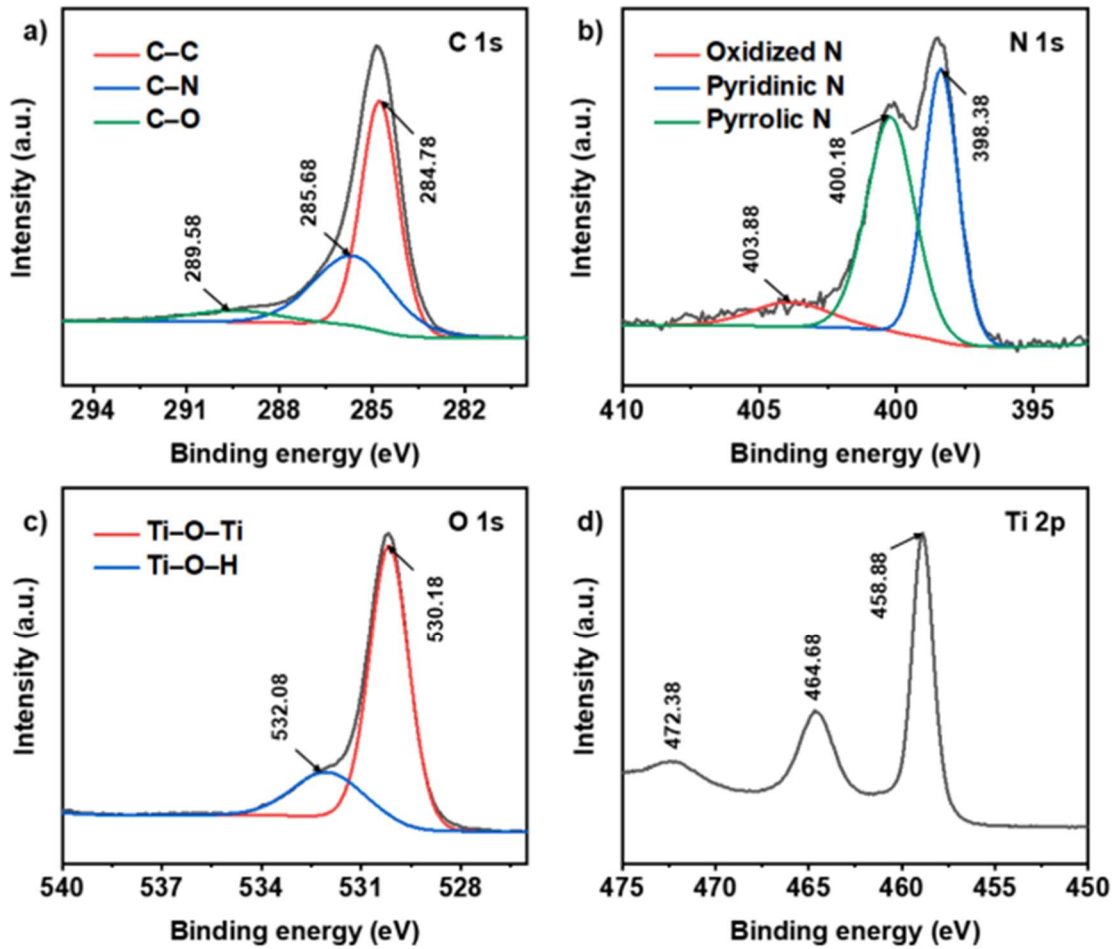


圖 8. MC/ SiO₂/TiO₂ 的 (a) C 1s、(b) N 1s、(c) O 1s 和 (d) Ti 2p 區域的 X 射線光電子能譜

為了分析熱處理過程中顆粒的相變和晶體結構，對 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 和 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒進行了 XRD 分析（圖 9）。在 PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 XRD 圖譜中，未確認到特徵峰，而在 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的 XRD 圖譜中，在 25.3°、37.8°、48.1°、53.9°、55.1°、62.7°、70.5°、75.0°，分別對應(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220)、(215)晶型觀察到 TiO₂ 銳鈦礦相平面。因此，證實熱處理前為無定形的二氧化鈦在熱處理後結晶為銳鈦礦。

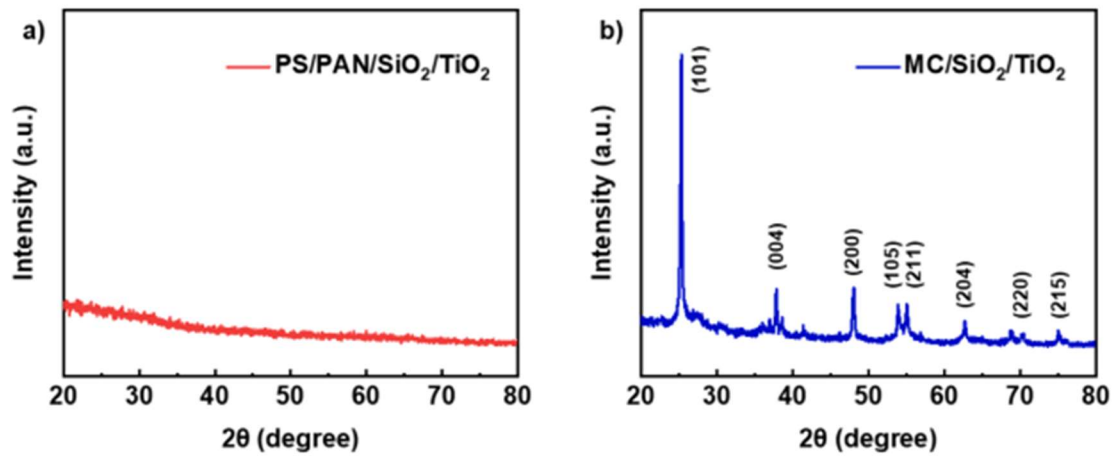


圖 9. (a) PS/PAN/ SiO₂/TiO₂ 和 (b) MC/ SiO₂/TiO₂ 的 X 射線衍射圖。

拉曼光譜分析（圖 10）也證實了熱處理後 TiO₂ 與碳化 PAN 的銳鈦礦相。具體來說，100–700 cm⁻¹ 範圍內的峰值代表 TiO₂ 的銳鈦礦相。152、201 和 622 cm⁻¹ 處的峰值分配給 E_g 模式。386 cm⁻¹ 處的峰分配給 B_{1g} 模式，505 cm⁻¹ 處的峰是 A_{1g} 和 B_{1g} 模式的雙峰。與眾所周知的 TiO₂ 銳鈦礦相峰相比，這些峰值發生了偏移。特別是，151 cm⁻¹ 處的峰移動到比參考峰 (144 cm⁻¹) 更高的頻率。這被認為是由施加在 MC/SiO₂ 上薄薄的 TiO₂ 塗層的殘餘應力引起的。1376 和 1600 cm⁻¹ 處的兩個峰值歸因於碳化 PAN 的 D 和 G 帶。

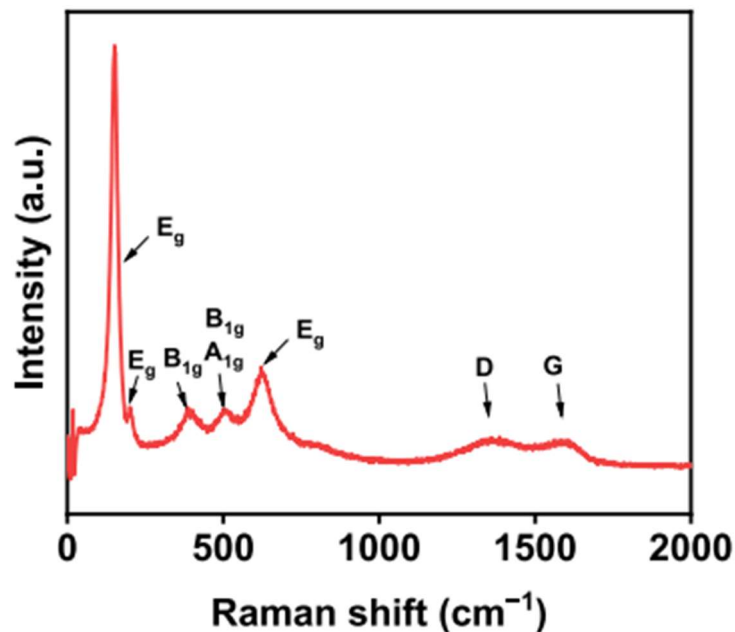


圖 10. MC/ SiO₂/TiO₂ 的拉曼光譜。指示了模式對稱性。

使用 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒作為吸附劑評估對甲苯的吸附特性。(圖 11)顯示了反覆吸附甲苯直至 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒被甲苯飽和而獲得的 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的甲苯吸附曲線。吸附效率 (E) 計算如下：

$$E(\%) = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

其中 C_i 是注射 Tedlar 袋中的甲苯的初始濃度，C_a 是吸附後 Tedlar 袋內甲苯的濃度。

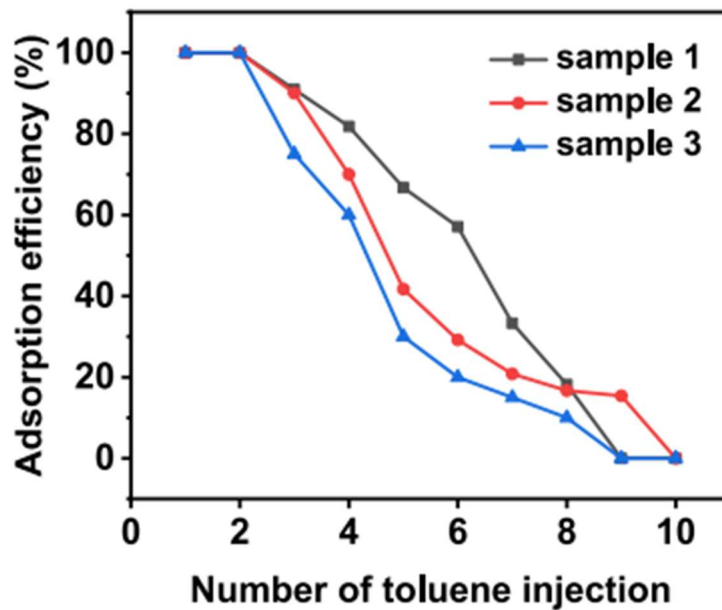


圖 11. MC/ SiO₂/TiO₂ 的吸附效率取決於甲苯注入次數。

重複吸附過程 10 次，用甲苯使吸附劑飽和，計算再生率。每次吸附過程後吸附率逐漸下降，第 10 次吸附過程後吸附率達 0%。第四次吸附過程後，吸附率迅速下降，顯示大部分吸附位點被甲苯覆蓋。第十次吸附過程後，吸附率達 0%，表示吸附劑已飽和。

甲苯吸附試驗中使用的 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒是在相同的溫度和壓力條件下透過相同的製程製備的，並且各自表現出相似的甲苯吸附曲線，如圖 11 所示。這意味著製備的 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒表現出穩定的吸附性能。

在吸附過程中，甲苯分子物理結合到 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒內部的 MC 表面。吸附容量透過以下公式計算。

$$W = \sum_{n=1}^{n_m} E \times C_i \times \frac{V_T}{V_M} \times \frac{M_g}{m} \quad (2)$$

式中，W 為吸附劑單位質量的吸附容量，n 為氣體注入次數，nm 為飽和前注入氣體的最大次數，E 為吸附效率，Ci 為注入到吸附劑中的甲苯的初始濃度。Tedlar 袋，VT 為 Tedlar 袋的體積，VM 為標準溫度和壓力下氣體的摩爾體積，Mg 為甲苯氣體的摩爾質量，m 為吸附劑的質量。

MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的吸附量約為 25.5 (±3.2) mg/g，為 3 次吸附測試的平均值，其吸附量與過去研究中用於吸附與再生的材料相似。

使用用甲苯飽和的 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒評估透過紫外線照射的再生率。再生率 (R) 計算如下：

$$R(\%) = \frac{E_{ar}}{E_{br}} \times 100 \quad (3)$$

式中，E_{br} 為再生前的吸附效率，E_{ar} 為再生後的吸附效率。

在再生過程中，當 MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的二氧化鈦受到紫外線照射時，透過光催化反應產生電子和電洞。產生的電子和電洞與空氣中的氧氣和水分子反應，產生侵蝕性自由基。產生自由基的反應式如下。



產生的自由基與吸附在顆粒內部的甲苯分子反應，將甲苯分解成二氧化碳和水，透過這個過程，吸附劑再生。紫外線照射 1 小時後，MC/ SiO₂/TiO₂ 顆粒的再生率約為 68%，紫外線照射 3 小時後的再生率約為 81.8%。考慮到在先前使用負載二氧化鈦的活性碳的研究中，經過紫外線照射 1 小時和 4 小時後再生率約為 53.3% 和約 86.6%，可以證實本研究開發的吸附劑的再生率顯著提高。這項改進是透過在外部放置二氧化鈦（一種光催化劑）來實現有效接收光能的結構而實現的。

4. 結論

本文透過吸附劑和光催化劑的結合開發了一種可再生 VOCs 吸附劑。透過採用光催化材料置於顆粒外部的結構，提高了吸附劑的再生率。使用苯乙烯和丙烯腈單體透過無乳化劑乳液聚合生產的 PS/PAN 核/殼奈米顆粒被二氧化矽和二氧化鈦塗覆，成功地形成了四層顆粒。所製備的顆粒由於熱處理後聚合物組分的碳化而具有多孔特性，並且表現出對甲苯的吸附能力為 25.5 mg/g。此外，由於二氧化鈦殼的存在，所製備的吸附劑在紫外線照射下表現出再生性能。所有製備的顆粒均表現出相似的甲苯吸附曲線，證明了顆粒的穩定吸附性能。此外，當以甲苯飽和的 MC/SiO₂/TiO₂ 分別暴露在紫外光下 1 小時和 3 小時時，再生率分別為 68% 和 81.8%，與先前的研究相比，可以說表現出了優異的再生性能。據我們所知，這是首次生產二氧化鈦塗層介孔碳奈米粒子作為可再生 VOCs 吸附劑。吸附劑再生性能的改進有助於改善健康和生活質量，透過空氣清淨機中吸附劑的性能進步，包括吸附劑的再生性能、開發有效且簡便的吸附劑，促進室內空氣品質的增強和管理，從而有助於改善健康和生活品質，減少吸附劑廢物對環境產生重大影響。