



(21)申請案號：100134481

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B01J31/22 (2006.01)****B01J21/06 (2006.01)****B01J19/08 (2006.01)****G01N31/10 (2006.01)**

(71)申請人：國立高雄第一科技大學 (中華民國) NATIONAL KAOHSIUNG FIRST UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

高雄市楠梓區卓越路 2 號

(72)發明人：陳錫添 CHEN, SHYI TIEN (TW) ; 李偉綸 LEE, WEI LUN (TW)

(74)代理人：陳金鈴

(56)參考文獻：

TW 200700539A

TW 200932387A

EP 1426064A1

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 16 頁

(54)名稱

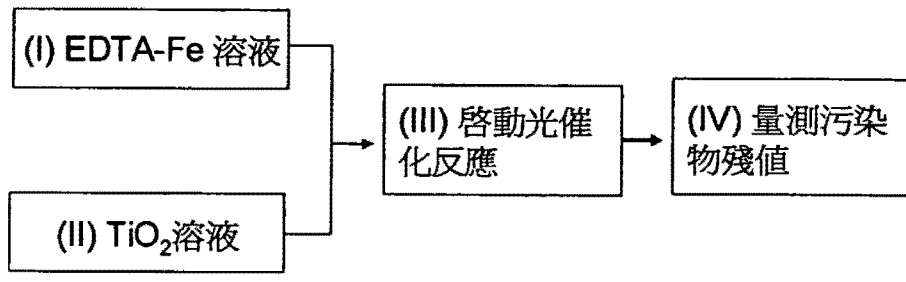
以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法

PROCESS FOR SPEEDING UP PHOTO CATALYSIS REACTION BY ETHYLENE DIAMINE TETRAACETIC ACID-IRON COMPLEX

(57)摘要

本發明係有關於一種以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，其主要將乙烯二胺四乙酸與鐵離子錯合後，形成乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物 (ethylene diamine tetraacetic acid-iron complex, 簡稱 EDTA-Fe) 來作為電子傳遞介質，同時將 EDTA-Fe 進行照光之後，施作於加速催化降解各式環境污染有機物，其在二氧化鈦 (titanium dioxide) 光催化反應降解結晶紫過程中發現，可提高結晶紫降解效率，藉此，讓 EDTA-Fe 可做為光催化反應中的電子傳遞介質並有效加速達成有機污染物的降解處理者。

The present invention relates to a process for speeding up photo catalysis reaction by ethylene diamine tetraacetic acid-iron complex (EDTA-Fe). Primarily, the EDTA-Fe has formations of ethylene diamine tetraacetic acid and ferrous ions to serve as an electron transfer medium, and after being illuminated, it can be used to speed up the catalysis and degradation of polluted organism in various environments. During the photo catalyst reaction with addition of titanium into a EDTA-FE solution, it is found that the efficiency for degradation of crystal violet can be substantially promoted. As a result, EDTA-Fe complex is appropriately used as an electron transfer medium to efficiently speed up the degradation of polluted organism.



第六圖

專利案號：100134481



日期：100年09月23日

公告本

發明專利說明書

※申請案號：100134481

※IPC分類：B01J 31/22 (2006.01)

※申請日：100. 9. 23

21/06 (2006.01)

19/08 (2006.01)

一、發明名稱：

G01N 31/10 (2006.01)

以乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物加速光催化反應之方法

PROCESS FOR SPEEDING UP PHOTO CATALYSIS REACTION BY
ETHYLENE DIAMINE TETRAACETIC ACID-IRON COMPLEX

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種以乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物加速光催化反應之方法，其主要將乙烯二胺四乙酸與鐵離子錯合後，形成乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物 (ethylene diamine tetraacetic acid-iron complex，簡稱EDTA-Fe) 來作為電子傳遞介質，同時將EDTA-Fe進行照光之後，施作於加速催化降解各式環境污染有機物，其在二氧化鈦 (titanium dioxide) 光催化反應降解結晶紫過程中發現，可提高結晶紫降解效率，藉此，讓EDTA-Fe可做為光催化反應中的電子傳遞介質並有效加速達成有機污染物的降解處理者。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for speeding up photo catalysis reaction by ethylene diamine tetraacetic acid-iron complex (EDTA-Fe). Primarily, the EDTA-Fe has formations of ethylene diamine tetraacetic acid and ferrous ions to serve as an electron transfer medium, and after being illuminated, it can be used to speed up the catalysis and degradation of polluted organism in various environments. During the photo catalyst reaction with addition of titanium into a EDTA-FE

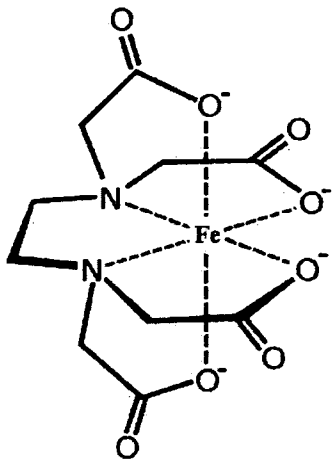
solution, it is found that the efficiency for degradation of crystal violet can be substantially promoted. As a result, EDTA-Fe complex is appropriately used as an electron transfer medium to efficiently speed up the degradation of polluted organism.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(六)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

[0001] 本發明係有關於一種以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，尤其是指一種以乙烯二胺四乙酸(ethylene diamine tetraacetic acid, 簡稱EDTA)與鐵離子錯合物當成介質，用來加速光催化反應降解有機污染物之方法為發明應用者。

【先前技術】

[0002] 按，二氧化鈦(TiO_2)是一種具半導體特性的化合物，常溫常壓下呈現白色顆粒狀，常做為光催化反應之催化顆粒，經光源(一般為紫外光光源)照射後，會產生電子與電洞，而具有殺菌、去污之能力。第三代太陽能染敏化電池中亦以 TiO_2 做為電子電洞產出材質並經特定染料將電子導出，形成電流。以二氧化鈦(TiO_2)施作污染物降解之光催化反應具有以下多項優點並有相當開發潛力：

- (1) 反應在常溫常壓下即可進行。
- (2) 可避免如光解反應所產生環狀中間產物。
- (3) 有機污染物礦化是可行的。
- (4) 具經濟可行性。
- (5) 可操作性高如易被覆在不同介質上使用。
- (6) 經奈米化後之反應活性可再提高。

[0003] 另外，有關EDTA常用於金屬螯合，在醫學上是去除身體中過量金屬解毒劑；在環工上是重金屬離子移除劑，EDTA因有多個負電配位基，易抓取正電金屬離子。以

EDTA與鐵錯合後，可形成EDTA-Fe錯合物並已經證實有催化環境有機物質降解之能力。

[0004] 緣是，發明人有鑑於此，秉持多年該相關行業之豐富設計開發及實際製作經驗，針對EDTA-Fe是一良好電子傳遞介質，而於本發明中進一步證實其在光催化反應中確能增進有機污染物之降解效率，因而發明出一種以EDTA-Fe錯合物當成介質，用來加速光催化反應降解有機污染物之方法，以期達到更佳實用價值性之目的者。

【發明內容】

[0005] 本發明之主要目的為提供一種以乙烯二胺四乙酸一鐵錯合物加速光催化反應之方法及其應用，尤其是指一種以乙烯二胺四乙酸與鐵離子錯合物當成介質，用來加速光催化反應降解有機污染物之方法為目的者。

[0006] 本發明以乙烯二胺四乙酸一鐵錯合物加速光催化反應之方法的目的與功效係由以下之技術所實現：

[0007] 其主要將乙烯二胺四乙酸與鐵離子錯合後，形成乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物 (ethylene diamine tetraacetic acid-iron complex, 簡稱EDTA-Fe) 來作為電子傳遞介質，同時將EDTA-Fe進行照光 (可以太陽日照或以紫外線光為之) 之後，施作於加速催化降解各式環境污染有機物，其在二氧化鈦 (titanium dioxide) 光催化反應降解結晶紫過程中發現，可提高結晶紫降解效率，藉此，讓EDTA-Fe可做為光催化反應中的電子傳遞介質並有效加速達成有機污染物的降解處理者。

【實施方式】

[0008] 為令本發明所運用之技術內容、發明目的及其達成之功效有更完整且清楚的揭露，茲於下詳細說明之，並請一併參閱所揭之圖式及圖號：

[0009] 首先，請參閱第六圖所示，本發明以乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物加速光催化反應之方法流程示意圖，其步驟如下：

[0010] I. EDTA-Fe溶液

[0011] a. 準備磷酸鹽緩衝溶液：取 60 ± 12 克之磷酸氫二鈉（ Na_2HPO_4 ）及 114 ± 23 克之磷酸二氫鈉（ NaH_2PO_4 ）共溶於1公升的去離子水中，以適量氫氧化鈉（ NaOH ）調整pH至7待用。

[0012] b. 準備EDTA溶液：取 63 ± 13 克之EDTA溶於1升的磷酸鹽緩衝溶液並混勻待用。

[0013] c. 準備鐵離子溶液：取 60 ± 12 克之七水硫酸鐵（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）溶於1升的去離子水並混勻待用。

[0014] d. 混合等體積EDTA及鐵溶液：取等體積之EDTA溶液及鐵離子溶液進行混合，即得EDTA-Fe溶液。

[0015] II. TiO_2 粉末

[0016] 準備粒徑為21nm之二氧化鈦粉末。

[0017] III. 啟動光催化反應

[0018] 在29.85毫升10mg/L的結晶紫溶液（於此列舉為例）中加入0.05毫升第I項中所備製的EDTA-Fe溶液及

0.05克二氧化鈦 (TiO_2) 粉末，並將總體積加水至30毫升後，施以光照以啟動反應。

[0019] VII. 量測污染物殘值

[0020] 其以量測設備量測並追蹤有機污染物濃度者。而於此舉例之結晶紫 (CV) 為定時以UV分光光度計量測並追蹤系統中結晶紫濃度，如有需要可再次添加EDTA-Fe或二氧化鈦，以增加結晶紫降解速率。上述處理目標物係以結晶紫為例，如處理其它污染物，則所添加EDTA-Fe及二氧化鈦劑量，將有所不同。

[0021] 請參閱第一～六圖所示，該乙烯二胺四乙酸可釋出氫離子並帶負電牙基為一種酸性化合物，其結構式係如第一圖所示，而帶負電性之EDTA容易與帶正電的鐵離子結合成一EDTA-Fe錯合物〔如第二圖所示〕，接續，將EDTA-Fe錯合物作為光催化反應之電子傳遞介質，用來加速有機污染物之降解處理時，先施以二氧化鈦 (TiO_2) 光催化系統添加EDTA-Fe錯合物反應至少2小時後，其相關反應如第三圖所示。

[0022] 請再參閱第四圖所示，為光催化反應系統中不同組別的結晶紫 (CV) 降解百分比值，如圖式顯示有添加EDTA或EDTA-Fe之組別，可分別增加結晶紫32及35%降解效率；另外，請再參閱第五圖所示，為光催化反應系統中不同組別的氯酚 (CPs) 降解百分比值，如圖式顯示添加EDTA-Fe下可分別增加3-單氯酚、3,4-雙氯酚及3,5-雙氯酚各30、18、及24%降解效率；且僅添加 Fe^{2+}

及僅添加EDTA組別的氯酚（CPs）降解效率均偏低。可見EDAT或EDTA-Fe皆可做為光催化反應中的電子傳遞介質並加速污染物之降解，但以EDTA-Fe效果較佳。

[0023] 然而前述之實施例或圖式並非限定本發明之產品結構或使用方式，任何所屬技術領域中具有通常知識者之適當變化或修飾，皆應視為不脫離本發明之專利範疇。

[0024] 綜上所述，本發明實施例確能達到所預期之使用功效，又其所揭露之具體構造，不僅未曾見諸於同類產品中，亦未曾公開於申請前，誠已完全符合專利法之規定與要求，爰依法提出發明專利之申請，懇請惠予審查，並賜准專利，則實感德便。

【圖式簡單說明】

[0025] 第一圖：本發明之EDTA分子結構圖

[0026] 第二圖：本發明之EDTA-Fe錯合分子結構圖

[0027] 第三圖：本發明之TiO₂光催化系統添加EDTA-Fe錯合物之反應示意圖

[0028] 第四圖：本發明之光催化反應系統中不同組別的結晶紫降解百分比值

[0029] 第五圖：本發明之光催化反應系統中不同組別的氯酚降解百分比值

[0030] 第六圖：本發明光催化反應之方法流程示意圖

【主要元件符號說明】

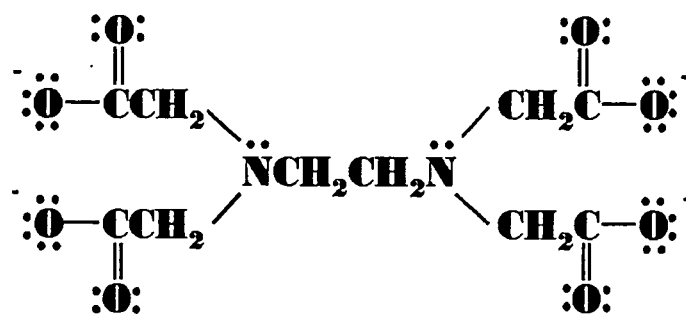
七、申請專利範圍：

1. 一種以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，其係將用於降解有機污染物之乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物添加二氧化鈦 (TiO_2)，再施以光照程序而使其形成加速光催化反應，以讓乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物提高降解有機污染物之效率者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，其中取用粒徑為 21nm 之二氧化鈦 (TiO_2) 粉末者。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，其中光照以太陽光、紫外線光其一為之。
4. 如申請專利範圍第 3 項之以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，其中施以光照時間至少二小時者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之以乙烯二胺四乙酸－鐵錯合物加速光催化反應之方法，其中該 EDTA-Fe 錯合物溶液係採以下列程序獲得：
 - a. 準備磷酸鹽緩衝溶液：取磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4) 及磷酸二氫鈉 (NaH_2PO_4) 共溶在去離子水中，以氫氧化鈉 (NaOH) 調整 pH 至 7 待用；
 - b. 準備 EDTA 溶液：取 EDTA 溶於磷酸鹽緩衝溶液並混勻待用；
 - c. 準備鐵離子溶液：取七水硫酸鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶於去離子水並混勻待用；
 - d. 混合等體積 EDTA 及鐵溶液：取等體積之 EDTA 溶液及鐵

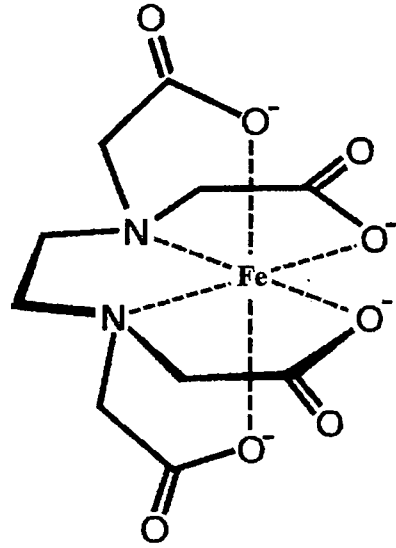
離子溶液進行混合，即得EDTA-Fe錯合物溶液。

6. 如申請專利範圍第1項之以乙烯二胺四乙酸-鐵錯合物加速光催化反應之方法，其中係以量測污染物殘值步驟進行檢測光催化反應的效果，其為定時以量測設備進行量測並追蹤有機污染物濃度者。

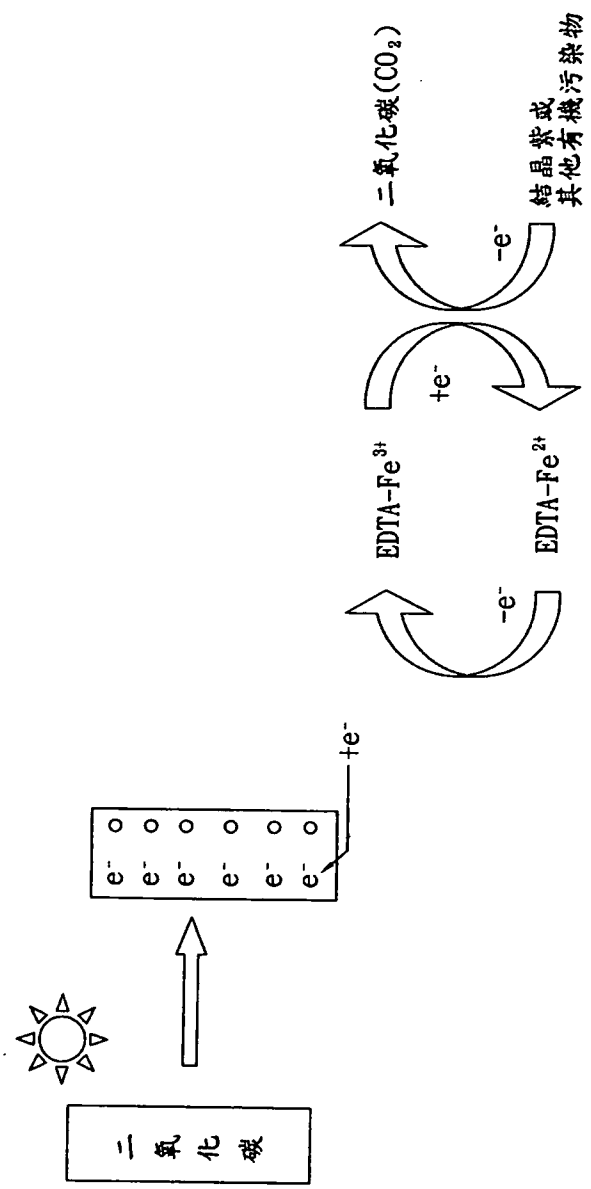
八、圖式：



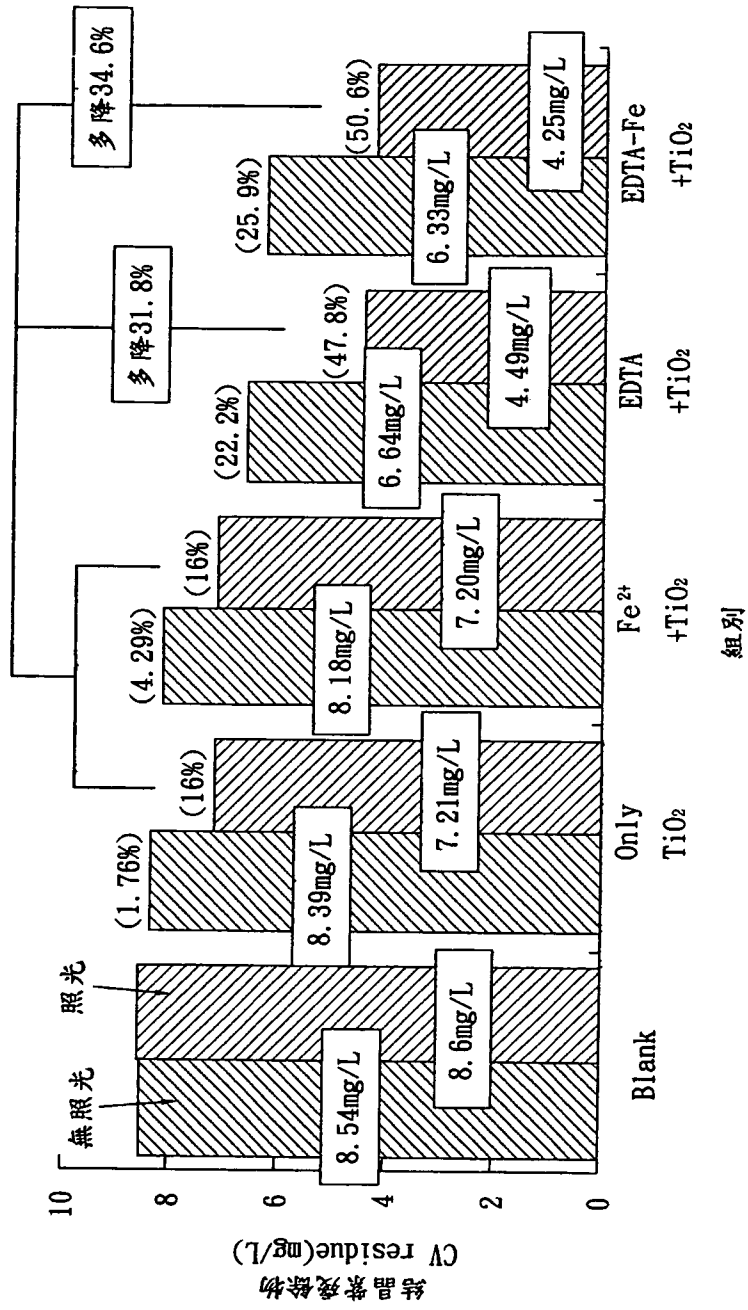
第一圖



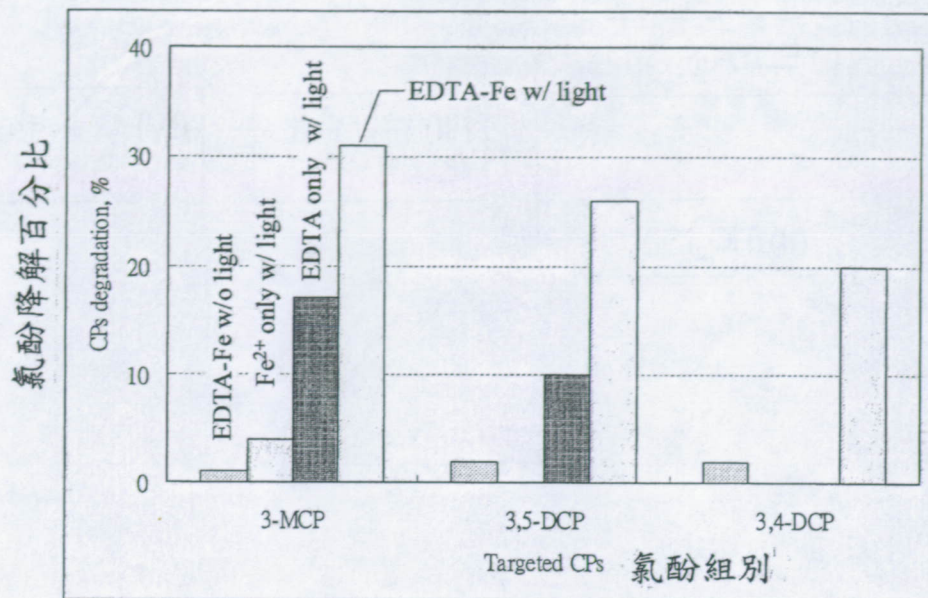
第二圖



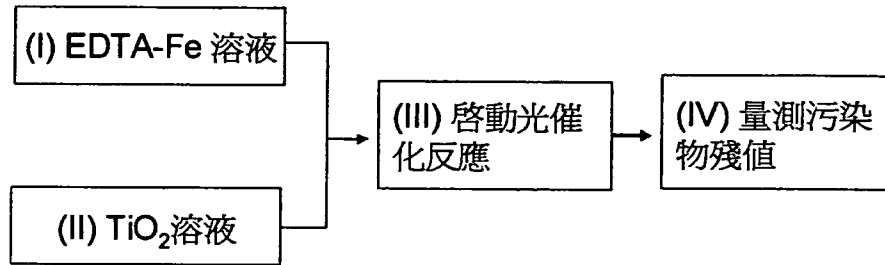
第三圖



第四圖



第五圖



第六圖