第一章 緒論

1-1 研究動機

隨著積體電路製程技術的快速發展及元件精小化，產品品質及良率要求也越來越高。在發展奈米等級的製程技術時，晶圓製程或玻璃面板之製程環境下的潔淨程度也相對提高，目前無塵室主要在外氣處理箱、室內空調系統以及機台人員操作台上設置濾網，而一般常用的有高效率濾網(High Efficient Particulate Air Filter, HEPA filter)，對於微粒(0.3 μm 以上)去除率可達 99.99 %，或是超低量穿透濾網(Ultra Low Penetration Air Filter, ULPA filter)，對於微粒(0.12 μm 以上)去除率亦可達 99.999 %。目前顆粒污染已不再是造成晶圓缺陷、降低產品良率的主要因素之一。其中懸浮分子污染物(Airborne molecular contaminants, AMCs)已逐漸取代粒狀污染物而成為影響產業製程產率的主要關鍵因素之一。此類污染物可為氣態、蒸氣態或甚至為煙霧狀，容易吸附在晶圓表面上造成後續製程上的影響，使產品良率大幅下降。為了有效地控制這些 AMCs，化學濾網(Chemical filter)已經被認為是全部半導體生產設備必要的設計要求。化學濾網本身材質以活性碳為主，利用吸附作用來去除無塵室中之揮發性氣態有機物與臭味等。但是缺點為使用一段時間後經常達到吸附飽和狀態，在更換濾網的費用上花費不少成本，且本身化學濾網也容易釋出氣態污染物，對

於無塵室此類高潔淨環境的場所，化學濾網的重要性無疑是更令人關切的問題。目前奈米光觸媒的技術不斷提昇，以二氧化鈦(TiO_2)最為廣泛使用，因具有製備容易、無毒性、價格低廉以及不易腐蝕之特性，利用吸收紫外光能量產生電子電洞對與其他物質起氧化還原反應。若能將光觸媒應用在化學濾網上，利用光催化反應有效分解污染物並延長濾網的使用壽命，將可大幅減低更換濾網的使用成本，對於提高晶圓產品的良率，為一具有商業價值開發的技術。

1-2 研究目的

在污染防制領域中，光觸媒(Photocatalysts)最具潛力的應用是小型的室內空氣品質控制系統，其中與傳統化學濾網的結合即是十分可行的構想。此研究構想最大的挑戰在於披覆擔體的選擇與披覆條件，使具有光觸媒的擔體能與化學濾網結合，並同時利用濾網的吸附能力與光觸媒的分解能力使濾網之使用壽命大幅延長。

因此，本研究目的是發展出新式光觸媒化學濾網且可有效延長濾網的使用壽命。以二氧化鈦(Titanium dioxide)為光觸媒，包括以液相光催化實驗評估鄰苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)之分解情形，並討論其反應途徑。另外，以氣相實驗研究如何將光觸媒與化學濾網結合，以甲苯(Toluene)為汙染物並評估傳統化學濾網與新式光觸媒化學濾網的使用效能比較。

1-3 實驗範疇

光催化的實驗分為「液相」與「氣相」兩部份，主要原因在氣相實驗中，鄰苯二甲酸酯類(Phthalate esters)之高沸點特性，使其在室溫下容易凝結在物質表面上，造成實驗與分析上的困難。

液相實驗方面：以批次反應方式探討 DEP 之光催化反應，添加適當量的 TiO_2、DEP 與去離子水於反應器中，並利用磁石攪拌器充分混合後，反應器中央置入紫外光管進行光催化降解，考慮的參數包

括觸媒劑量(Photocatalyst dosage)、污染物初始濃度(Initial concentration of DEP)、光強度(Light intensity)、溶氧值(Dissolved oxygen)等。找出其最佳化參數後，分別探討各項參數值之反應動力式以及利用模式去印證結果。另外，液相副產物的部份利用熱脫附儀搭配氣相層析質譜儀(ATD-GC/MS)進行分析，推導 DEP 之反應途徑。

氣相實驗方面：將二氧化鈦被覆在不織布上搭配化學濾網後，裝置在連續流反應器上進行甲苯之光催化反應，考慮的參數包括二氧化鈦披覆量(TiO_2 loading)、甲苯初始濃度(Initial concentration of toluene)等。分別探討不織布表面結構分析、披覆情形以及不同初始濃度之光催化反應。利用FT-IR以及GC/MS的分析光催化反應後之副產物。另外，討論單一化學濾網、直接披覆光觸媒之化學濾網以及利用已披覆光觸媒之不織布搭配化學濾網之飽和貫穿曲線，且比較不同氣流濃度之光催化反應情形。在反應過程中，分別去求出甲苯之吸附量與分解量，並且考慮濾網之流量，評估應用在實場上之可行性。

第二章 文獻回顧

2-1 化學濾網

隨著產業發展的精進，在製程技術邁向奈米等級發展的同時，晶圓製程或玻璃面板之製程環境限制將比現在更為嚴格，其中懸浮分子污染物(Airborne Molecular Contaminants, AMCs)將逐漸成為影響半導體產業及光電科技產業等製程產率的主要關鍵因素之一。有鑑於此，透過加裝化學濾網(Chemical filter)吸附去除，將可減緩降低環境中氣態分子對製程之影響，並可因減少外氣換氣量進一步達到節能之目的。化學濾網在無塵室中主要以去除三類目標雜質，包括酸性氣體、鹼性氣體、氣態有機物，而以去除有機物為主要目標，此濾網用於解決工業環境具有腐蝕性臭味及污染性之化學氣體如揮發性有機物、二氧化硫、二氧化氮、硫化氫、阿摩尼亞、1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)、氯化氫、氟化氫、硫酸、臭氧....等)。這些有機物的特色為沸點幾乎都超過 150 ℃甚至更高，且通常都是造成半導體製程上問題的主要來源。主要有三種濾網型式分別為植入式、填充式、包覆式。在無塵室中，濾網主要設置在潔淨室外氣空調箱、循環氣流空調箱、製程機台潔淨氣流控制等。Yeh *et al.*[1] 研究比較 NEUROFINE polytetrafluoroethylene (PTFE)、glass fiber ULPA 兩種濾網或者是結合兩者的濾網處理下，當結合此兩者之濾網發現可以有效控制金屬、有

機物與無機物污染，此結合當進入奈米製程技術時可以被使用於無塵室中。傳統上，無塵室的粒狀污染物控制可藉由各式的過濾系統(HEPA、ULPA)，但相較於粒徑 0.05~0.5 μm，AMC 的分子尺寸在10~100 Å 之間，傳統的過濾系統無法有效地去除 AMC，因此越來越多的實驗室依賴化學濾網去除 AMC，不過化學濾網的價格昂貴，且當環境中的 VOC 濃度太高，很快就會達到飽和狀態而失去過濾效果。然而濃度過高的 AMC 又會對製程和產品的良率造成決定性的影響，Kinhead *et al.*[2]的研究結果估計因為不完整的晶圓生產環境控制所造成的量產延遲損失，每天高達美金 2,500,000 元。由於濾網的功能只限於吸附顆粒物質以及氣態污染物，使用一段時間都有更換的需要，而每年半導體廠花在更換率網的成本將近上億元，所以此項技術會造成二次污染，造成成本的提高。由 2002 年無塵室氣體分子污染技術研討會中[3]得知日本學者將光觸媒用於去除高沸點有機性氣體的應用在化學濾網上，對於鄰苯二甲酸酯類(Phthalate acids)此類高沸點有機物進行去除測試。主要將二氧化鈦光觸媒披覆在不織布上，可先行分解有機物使之形成低濃度或是小分子之後，再利用化學濾網進行吸附。此研究利用此種具光觸媒濾網去針對高沸點有機物作光催化實驗，發現在使用 60 天之後沒有照射 UV 光的濾網已經達到飽和狀態；相對的，使用三盞 UV 燈管還可以達到大約 60 %的去除率。

國內學者[4]利用經過電漿改質過後之二氧化鈦(ST-01)進行不織布之披覆情況，圖 2-1 為純不織布纖維表面之 SEM 圖像，可發現纖維表面光滑乾淨，但經過 ST-01 的披覆後，由圖 2-2 可以看出 ST-01 形成大小不一的顆粒結構，是由於 ST-01 懸浮於水溶液時因靜電作用產生凝聚作用，使顆粒尺寸變大，而非原本奈米尺寸。不過可看出 ST-01 均勻披覆在不織布纖維上。本身不織布纖維為立體結構，有助於氣體流動，減少應用上的困難。

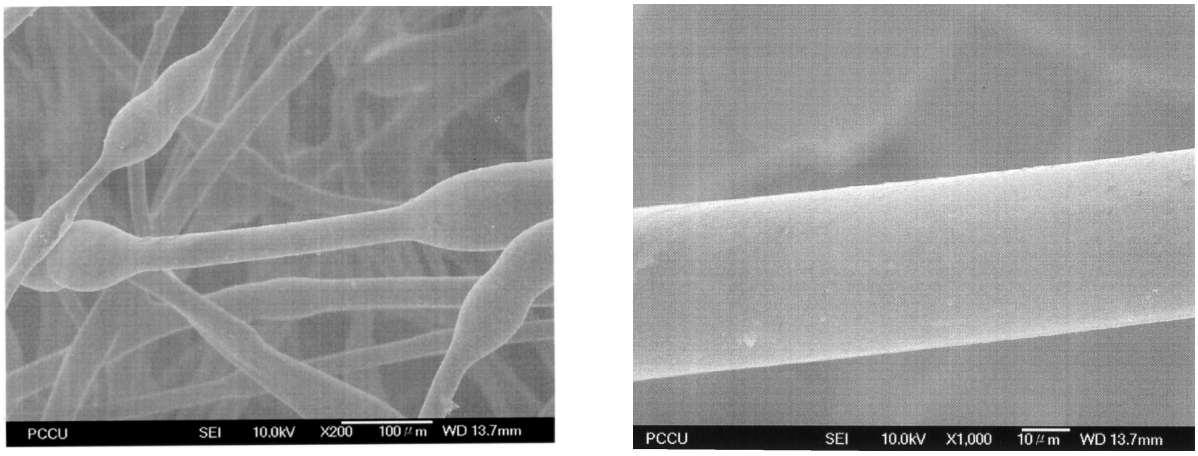


圖 2-1 商用純不織布纖維表面之 SEM 圖像(左為 200 倍，右為 1000 倍)。[4]

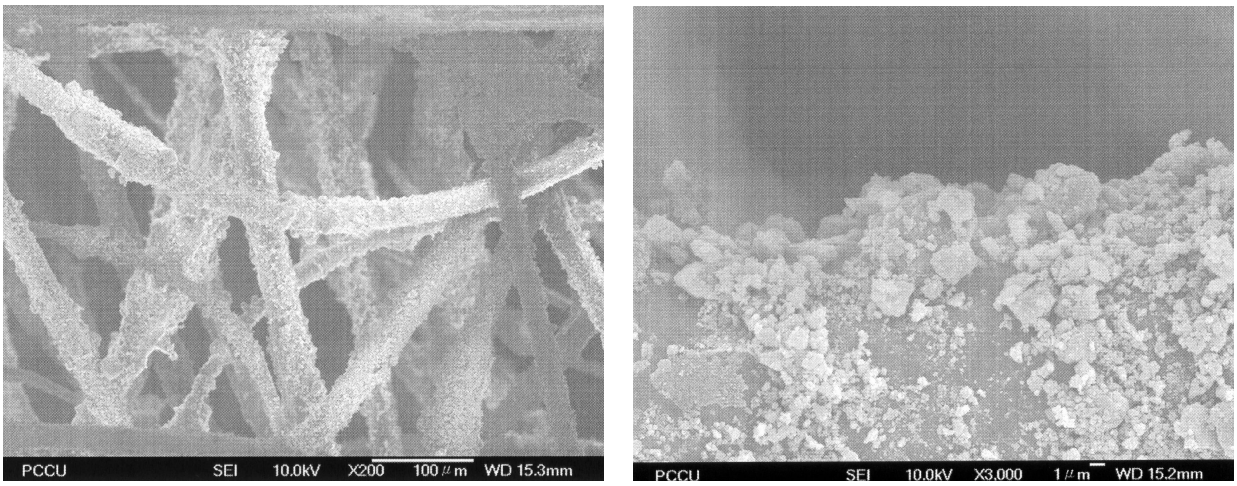


圖 2-2 商用不織布纖維表面二氧化鈦(ST-01)披覆之 SEM 圖像(左為 200 倍，右為 3000 倍)。[4]

換句話說，光催化反應可降解大範圍濃度的污染物，將它們轉變成無害的最終產物，例如二氧化碳及水，若將此技術運用在化學濾網上可以有效延長濾網的使用壽命。另外，Ginestet *et al.*[5]將具有光催化的濾網設置在飛機的客艙內，且進行揮發性有機氣體去除實驗，發現可以有效的減低甲苯、乙醇、丙酮等污染物。因此，發現將光觸媒的應用發展在化學濾網上之可行性具有很大的潛力。

2-2 無塵室 AMC 的來源及影響

高科技產業對於製程環境以及產品良率的要求遠比其他產業來得高，由於晶圓製程過程中，需要用到大量的有機溶劑、酸鹼溶劑，甚至是塑膠材質的器具，這些化學物質都具有揮發性與釋氣性，容易暴露在製程環境中，造成晶圓受到汙染，降低產品的良率。事實上，

在 1990 年以前還沒有定義出此類污染物，無塵室依舊針對顆粒污染進行去除，但隨著製程線寬(0.25 μm)的縮小，而產品良率卻未提高，氣態微污染物(AMCs)才逐漸受到重視。一般 AMCs 主要從一些材質不穩定或晶圓製程中釋放出來，它可為氣態(gaseous)或蒸氣態(vapor-state)，而在環境中的濃度大約是幾 ppbv。相對於顆粒造成的污染，此類 AMCs 常常被忽略掉。

傳統無塵室對於顆粒的汙染已有相當好的控制技術，如選用高效能濾網(High Efficient Particulate Air Filter, HEPA filter)，對於微粒(0.3 μm 以上)去除率可達 99.99 %，或是超低量穿透濾網(Ultra Low Penetration Air Filter, ULPA filter)，對於微粒(0.12 μm 以上)去除率可達 99.999 %。目前顆粒污染已不再是造成晶圓缺陷、降低產品良率的主要因素之一。

不同的 AMC 對不同的製程影響不一，分別對於其污染來說明[6]：對於酸類(Acids)污染來說，常使用的酸性溶劑包括氫氟酸、氫氯酸、硫酸、硝酸等，這些酸性污染物易與晶圓表面產生反應，使金屬線腐蝕或使閘極氧化層絕緣性劣化等問題。另外，也會腐蝕 HEPA/ULPA 濾網中的硼矽玻璃纖維，導致矽晶圓與多結晶矽的不純物摻雜條件改變。早期的微影製程(0.25 μm)只要使用適當的濾網設備，維持鹼性 AMCs 濃度在 ppbv 以下即可避免缺陷。但隨著製程技

術(0.1 μm 以下)的進步，雖然環境鹼性 AMCs 濃度只有數 ppbv 以下，仍會使晶圓受到污染，主要機制為容易與深紫外線光阻劑中的光酸放大產生劑(Chemically Amplified)接觸產生中和反應，造成阻劑不易被顯影，造成 T 型(T-topping)的缺陷。對於有機污染物(Organic contaminants)來說，被認為可能是造成元件缺陷的主要因素。導致晶圓表面粘著力變差、非控制性蝕刻、閘極氧化層會產生缺陷而降低良率，且對於光學儀器或晶圓本身霧化(Hazing)、條紋化(Streaking)、或疏水化(Hydrophobic surface)影響清潔效果。對於金屬(Metal)污染來說，使得晶圓在參雜硼、磷量無法控制、改變原本可容忍之電壓值，造成不穩定的情況。其中，深紫外線(DUV)微影製程受到胺類的影響，造成 T-topping 或線距改變的情形，在眾多的研究中被證實，例如 Kinhead *et al.* [2]等人研究發現晶圓暴露在 4 ppbv ammonia 下，只要 10 分鐘的時間，就會造成線寬改變。

氣態分子污染物比粒狀污染物更難以控制及去除，主要是因為分子狀的氣態污染物有以下幾點特性[6]：(1)較小的體積與其組成成分複雜，(2)有較快之吸附、脫附效率，(3)有較高的質量濃度值，(4)易與晶圓表面產生反應，(5)易與其他化學物質發生反應。綜合以上幾點，氣態分子污染物並沒有這麼單純且不容易控制。

由於許多受重視的半導體廠都鄰近農地或海岸，或是附近交通擁

擠，因為這些周遭環境的影響，許多無機性 AMC(如胺、氯、硼等)經由外氣補充口(Make-up Air Unit)再吸回無塵室，濃度可達幾ppmv。潔淨室中大部分凝結性污染物來自於機台材質、晶圓儲存盒、作業人員、無塵衣、手套、製程使用化學原料、潔淨室內之建築結構材質與塗料、接縫密封劑等，隨著長時間的暴露會慢慢從這些材質釋氣(Outgassing)出來。然而，這些有機物隨著暴露時間的增加，本身具低沸點的有機物會逐漸被高沸點的有機物所取代。此類高沸點的有機物具有比多數揮發性 AMC 更高的吸附潛力[7]。

2-3 鄰苯二甲酸酯類特性

鄰苯二甲酸酯類(Phthalate acid esters, PAEs)是鄰苯二甲酸(Phthalate acid)的衍生物，其主要化合物(圖 2-3)及其相關物化性質如表一。鄰苯二甲酸酯類化合物是具有芳香氣味的無色液體，中等黏度、高分子量、高穩定性、低揮發性，易溶於多數有機溶劑中[8-10]。

鄰苯二甲酸酯類在日常及工業上被廣泛使用於聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯的生產，亦可廣泛作為塑化劑、可塑劑、膠合劑、塗料、油墨等用途，所以非常容易經由各種暴露或接觸等途徑進入環境中，進而造成我們環境中水及土壤的污染，甚至影響人體的健康。

鄰苯二甲酸二甲酯(DMP)主要用於塑化劑、樹脂、絕緣漆塗料

等，對人體來說 DMP 會刺激呼吸道、眼睛、皮膚，而吞食過量會刺激胃部而引起頭暈進而失去意識，也是環境荷爾蒙之一。

鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)主要用於塑化劑、潤濕劑、殺蟲劑、防蚊液等。因具有弱雌性激素，濃度過高時會有刺激性與麻醉作用，唯一疑似致畸胎物質。

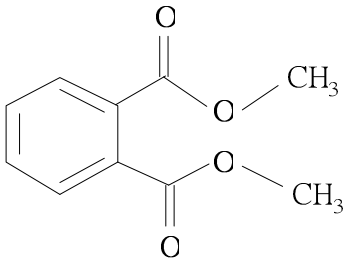
鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)是一種無味、無色的油性液體，主要用於頭髮噴霧劑、指甲油、膠水、化妝品等。暴露於高濃度情況會導致呼吸道刺激與抑制中樞神經系統，症狀如頭痛、噁心、暈眩等。

鄰苯二甲酸丁酯苯甲酸(BBP)主要用於 PVC 塑化劑、合成樹脂、香水等。目前生物實驗發現可能抑制骨髓細胞生長、影響造血系統等。

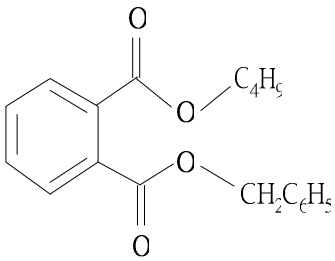
鄰苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)為軟質塑膠製品中使用最多之塑化劑，添加再塑膠中可以增加其彈性、拉力並且易於成型。對生物體來說，DEHP 急性暴露會刺激眼睛、皮膚及呼吸道黏膜，長期暴露會損害肝臟、致癌。大量曝露會影響中樞神經系統。

鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)主要用於 PVC、合成樹脂、橡膠之塑化劑。DOP 產品可能影響肝組織變化，對於兒童的發展會造成影響。

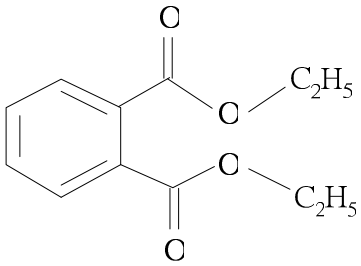
本實驗以 DEP 為主要分析污染物，因為具有較高的水溶性，以液相實驗部份來探討 DEP 之光催化反應以及推導其反應機制。



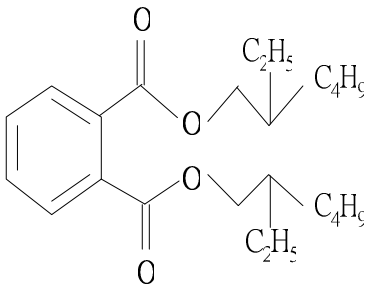
鄰 苯 二 甲 酸 二 甲 酯 (DMP)



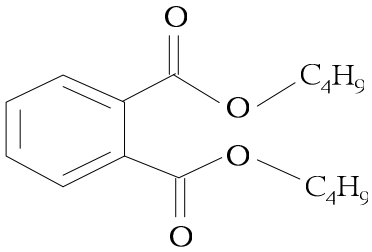
鄰苯二甲酸丁酯苯甲酸(BBP)



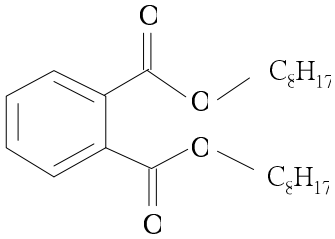
鄰苯二甲酸二乙酯(DEP)



鄰苯二甲酸二- (2-乙基)己酯(DEHP)



鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)



鄰苯二甲酸二正辛酯(DnOP)

圖 2-3 鄰苯二甲酸酯類分子結構

表 2-1 鄰苯二甲酸酯類之物化性質

中文名稱	鄰苯二甲酸二甲酯	鄰苯二甲酸二乙酯	鄰苯二甲酸二丁酯	鄰苯二甲酸丁酯苯甲酸	鄰苯二甲酸二-(2-乙基)己酯	鄰苯二甲酸二正辛酯
Compound	Dimethyl Phthalate	Diethyl Phthalate	Di-n-Butyl Phthalate	Butylbenzyl Phthalate	Di (2-Ethylhexyl) Phthalate	Di-n-Octyl Phthalate
Abbreviation	DMP	DEP	DnBP	BBP	DEHP	DnOP
Chemical Formula	$C_{10}H_{10}O_4$	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{16}H_{22}O_4$	$C_{19}H_{20}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$
CAS Registry Number	131-11-3	84-66-2	84-74-2	85-68-7	117-81-7	117-84-0
Molecular Weight (g/mole)	194.2	222.2	278.4	312.4	390.6	390.6
Vapor Pressure(mmHg) (mmHg) at 25 ℃	5.5×10^{-3}	8.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	9.1×10^{-5}	1.4×10^{-4}	1.3×10^{-5}
Melting Point (℃)	5.5	-40	-35	-35	-47	-25
Boiling Point (℃)	283.5	302	340	370	386	390
Specific Gravity	1.192	1.118	1.042	1.111	0.986	0.978
Solubility in Water (mg/L)	3300	400	4.9	2.4	2.6×10^{-3}	0.46×10^{-3}
Log Kow	1.48	2.51	4.63	4.77	7.54	8.3

a Data from Staples *et al.* 1997 [11] b Data from Kiso *et al.* 2001 [12]

2-4 懸浮分子污染物之分類與規範

所謂的 AMC 一般指對產品或製程的良率有決定性影響的非粒狀懸浮化學污染。國際半導體設備及材料協會(Semiconductor Equipment and Materials International, SEMI)在 SEMI F21-95[13] (現為 F21-1102)的標準中，根據化學品的特性，將無塵室中的空氣污染物分為酸(Molecular Acids, MA)、鹼(Molecular Bases, MB)、可凝結物(Molecular Condensables, MC)和摻雜物(Molecular Dopants, MD)四大類，其定義如下：

- ◆ MA：包括鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸等
- ◆ MB：鹼包括氨、*N*-methyl-2-Pyrrolidone(NMP)與胺(Amines)等
- ◆ MC：指常壓下沸點大於室溫且會在表面凝結的化學物質，但不包含水
- ◆ MD：可改變半導體物質之電性的化學元素如硼、磷、砷等

酸(Molecular Acids, MA)定義為腐蝕性物質，在化學反應中扮演電子接受者的角色；鹼(Molecular Bases, MB)定義為腐蝕性物質，在化學反應中扮演電子提供者的角色；可凝結物(Molecular Condensables, MC)定義為常壓下沸點高於 150˚C，容易在室溫下凝結在表面之化學物質；摻雜物(Molecular Dopants, MD)定義為可改變半導體材料電性之化學物質。同時參照以空氣中微粒數的潔淨度分類方

式，以每十億分之一體積(pptv)的濃度對應每立方英尺中一個微粒，將無塵室內的潔淨度依照 MA、MB、MC 和 MD 分級如表 2-2：

表 2-2 無塵室 AMC 潔淨度分級標準[13]

物質分類	分類標準				
	1*	10*	100*	1, 000*	10, 000*
Acids	MA-1	MA-10	MA-100	MA-1,000	MA-10,000
Bases	MB-1	MB-10	MB-100	MB-1,000	MB-10,000
Condensables	MC-1	MC-10	MC-100	MC-1,000	MC-10,000
Dopants	MD-1	MD-10	MD-100	MD-1,000	MD-10,000

註：以 1 pptv 為單位，例如 MA-1 表示空氣中 MA 的濃度<1 pptv

以*為等級之分，例如 1*表示 Class 1，10*表示 Class 10

表 2-2 為 SEMI 於 1996 年提出 AMCs 潔淨等級分類，及定義各 AMCs 在環境中所能容忍之最大濃度值，如 MA-100 表示所能容忍酸性 AMCs 的濃度為 100 pptv 以下；MB-1 則表示所能容忍鹼性 AMCs 的濃度為 1 pptv 以下，因不同製程所要求之 AMCs 濃度有所不同，故將各製程所要求之 AMCs 濃度作一分類來加以限制。

進一步探討 AMCs 與製程良率的相關性，美國半導體協會製造技術產業聯盟(SEMATECH)，依照 SEMI 所分類之 AMCs，提出 0.25 μm 製程環境中 AMCs 應達到的潔淨度與各製程下最大可曝露時間[14]，如表 2-3 所示：

表 2-3　0.25 mm node 之 AMC 上限建議值(SEMATECH) [14]

製程	建議最大可曝露之時間 (hr)	MA	MB	MC	MD
閘極前氧化(Pre-gate oxidation)	4	13000	13000	1000	0.1
salicidation 製程	1	180	13000	35000	1000
contact 製程	24	5	13000	2000	100000
深紫外線光微影製程	2	10000	1000	100000	10000

註：濃度為 pptv

半導體產業協會(Semiconductor Industry Association, SIA)早在 90 年代初期，開始針對半導體製程產業目前與未來於各製程中所可能遭受到的問題進行整合，並在 SEMATECH 聯盟的協助下，自 1994 年起陸續制定出半導體產業國際技術發展藍圖(International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS)1994、1997、2001、2003[15]等版本，提出製程技術之趨勢預測與其解決方案等，以供給相關產業技術人員參考。表 2-4 即是針對潔淨室環境中 AMCs 的濃度對各關鍵製程易受到的威脅進行規範。

表 2-4 不同製程之 AMC 上限建議值[15]

(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)

年度	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2010	2013	2016
線寬技術(nm)	150	130	107	90	80	70	65	50	35	25
微影製程-鹼(as amine,NH_3)	750	750	750	750	750	<750	<750	<750	<750	<750
閘極製程-金屬(as Cu)	0.2	0.2	0.15	0.1	0.1	0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
閘極製程-有機物(分子量≧250)	100	90	80	70	60	60	50	40	30	20
Contact製程-酸(as Cl^-)	10	10	10	10	10	<10	<10	<10	<10	<10
Contact製程-鹼(as NH_3)	20	16	12	10	8	4	<4	<4	<4	<4

註：濃度為 pptv

例如微影製程，其對於環境中鹼性 AMCs 的敏感度高於其他種類 AMCs，因此針對微影製程將只提供鹼性 AMCs(如 NH_3 或 amine)濃度之預測。閘極製程易受到環境中有機性 AMCs(高分子量、高沸點)與金屬污染物所污染，濃度現值如表 2-4 所示。

2-5 光觸媒基本性質與反應機制

目前光催化劑多半以半導體性質觸媒為主，常用的光觸媒有二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)、硫化鎘(CdS)等。然而其中以二氧化鈦最為廣泛被使用，由於二氧化鈦具有高氧化力、不易腐蝕、價格低廉且

容易製備等優點，而常見的結晶型態可分為銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rulite)及板鈦礦(Brookite)三種，其中以銳鈦礦和金紅石晶形結構具有較佳的光學活性，故常用於光催化反應上。由於活性較佳的銳鈦礦屬於較不穩定之晶相型態，易隨著溫度的增加造成二氧化鈦晶相的改變，從銳鈦礦轉變為較穩定的金紅石。Ahonen *et al.* [16]研究製備奈米級二氧化鈦微粒時晶相的改變，發現在 600˚C 下生成的二氧化鈦為單一晶相的銳鈦礦；而當溫度提升到 1200˚C，銳鈦礦會轉變為金紅石的晶相。

光觸媒反應屬異相光催化反應，亦即反應物與光催化劑存在於兩種不同之物理相態，反應物經延散(Dispersion)或分子擴散(Diffusion)至固體催化劑並吸附於表面上，當催化劑吸收光子(Photons)之後，於固體顆粒表面進行一連串之氧化還原反應，而將反應物氧化乃至完全礦化。為能誘發光催化現象，入射並經觸媒吸收之光子必須帶有高於(或等於)固態晶體之間隙帶能量(Bandgap energy)，方可使電子完全激發至晶體導電帶(Conduction band)，並在導電帶與價帶(Valence band)同時產生「電子-電洞對」(Electron-hole pair)，此電子-電洞對在經由晶體結構內轉移之表面，電子與電洞分別與氣態分子進行氧化或還原反應而產生強氧化性的自由基(Free radicals)，進而分解吸附於表面之有機污染物。

當二氧化鈦照射到 UV 光後，產生電子與電洞(e^-/h^+)。電子會與氧氣形成過氧陰離子(O_2^-)，而表面帶正電的電洞會氧化被吸附在二氧化鈦上的污染物，或是與水反應生成氫氧自由基(・OH)，是一具高活性的氧化劑(其氧化電位為 2.80V)。此氧化劑可以迅速且不具選擇性的與污染物反應。以反應式表示如下[16-20]：

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2\left(e_{CB}^- + h_{VB}^+\right) \quad (1)$$

$$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \bullet OH \quad (2)$$

$$h_{VB}^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH \quad (3)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (4)$$

$$\bullet OH + \text{Organic pollutant} \rightarrow \text{Degradation} \quad (5)$$

$$h_{VB}^+ + \text{Organic pollutant} \rightarrow \text{Oxidation} \quad (6)$$

總和上述之二氧化鈦性質而言，其光觸媒效應之關鍵有二：

1. 提供紫外光燈源，以誘導電子-電洞對之形成。
2. 防止轉移至表面後之電子-電洞對重組，以保持電子與電洞分別之高氧化與還原性。

2-6 反應動力之模式

異相催化反應主要包含以下幾個過程：

1. 反應物經由質量傳輸到觸媒表面
2. 反應物吸附在觸媒表面

3. 在觸媒表面發生化學反應

4. 產物從觸媒表面脫附

5. 產物從觸媒表面經由質量傳輸從氣相進入固相

其動力模式可藉由以上任何一個過程或幾個過程建立出來。在光催化反應中，通常使用動力式(kinetics)去預測反應速率。理論上，反應速率可以簡單的表示成反應物消耗的速率或者是產物生成的速率。以單一分子分解反應 A→B+C，反應速率可表示成 $-d[A]/dt= d[B]/dt= d[C]/dt$；對於反應物 A 也可表示 $-d[A]/dt= k[A]^n$，k 為速率常數，n 為反應階數。

零階反應(Zero-order reaction)：可表示成 $-d[A]/dt=k$，表示反應速率不會隨著初始濃度改變，經由變數分離與積分整理後可得 $[A]=[A]_0-kt$，$[A]_0$ 為初始濃度，可以將實驗數據[A]帶入可求出反應常數。

一階反應(First-order reaction)：可表示成 $-d[A]/dt=kC$，表示反應速率會隨著初始濃度而改變，經由變數分離與積分整理後可得 $[A]/[A]_0=\exp(-kt)$，可以將實驗數據[A]帶入可求出反應常數。

光催化反應要發生一定要反應物吸附在觸媒表面，因此，反應速率式必須考慮到等溫吸附以及其反應動力，而一般皆以 Langmuir equation 來表示吸附過程。Nimlos *et al.* (1996) [21]去計算出乙醇

(Ethanol)以及它的中間產物(Acetaldyhyde, Formaldehyde, Acetic acid)的等溫吸附曲線，利用氣相層析儀(GC)分析之後發現這些物質會吸附在觸媒表面，主要吸附方程式如下：

$$\Theta = \frac{\mu_{\max} K_a C}{1 + K_a C} \quad \text{.....(7)}$$

Θ 為每克觸媒上所吸附的量，$\mu_{\max}$ 為最大吸附量，K_a 為吸附平衡常數，C 為反應物濃度。而將 Langmuir equation 延伸應用在光催化反應上，有兩個假設要符合：(a)每個分子的吸附熱相同，(b)中間產物不會再被吸附到觸媒表面，此模式可稱之為 Langmuir-Hinshelwood model。反應物被消耗速率(r)可以表示如下[17-21]：

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{.....(8)}$$

k 為反應速率常數，K 為吸附平衡常數。將實驗數據利用模式去模擬之後，若呈線性相關，即可證明光催化反應符合 Langmuir-Hinshelwood 方程式。詳細模式探討在第四章 4.1.5 Langmuir-Hinshelwood 方程式。

2-7 二氧化鈦披覆之探討

目前當做披覆基材的材料最為廣泛使用的是玻璃，將二氧化鈦固定在玻璃板、玻璃珠、玻璃管以及玻璃纖維等，或者直接塗佈在反應器管壁上以進行光催化反應之研究。而將光觸媒固定化的方法主要有塗佈法、化學氣相沉積法(CVD)、溶膠-凝膠法(sol-gel)等。使用商用

二氧化鈦光觸媒粉末製備懸浮液直接塗佈在基材上，由於光觸媒已經成形，塗佈後之加熱程序主要是去除水分並增加光觸媒與基材之附著力，因為加熱溫度不需要太高(約 120 ˚C 以下)，使得此固定方式具有較大之空間選擇合適的基材。唯一的缺點就是披覆的情形不均質且容易脫落[4]；而 CVD 法與 sol-gel 法可以得到較均質的二氧化鈦薄膜，缺點則是需要高溫處理，且會限制在基材的性質耐高溫與否，所以基材的選擇很重要。

目前將光觸媒固定化的方法大致有三種：

(1)粉體懸浮液載體披覆：直接將光觸媒粉末配置成懸浮液，再以含浸披覆的方式披覆在載體上，方法較為簡單，但是附著性不高，可加入適當的界面活性劑以及增黏劑，可以光觸媒在載體上之附著力及均勻度提高，此光觸媒固定法較適用於氣相光催化反應。

(2)溶膠-凝膠法製備光觸媒薄膜：應用溶膠-凝膠技術製作光觸媒薄膜，優點具有良好的均勻性及附著性。缺點是需要高溫鍛燒才有結晶型態(Anatase)，對無法耐高溫之基材並不適用，故在光催化反應上有其限制。

(3)真空濺鍍法：此法製備光觸媒薄膜是較新之應用技術，在不需鍛燒的情況下，即有良好的附著力及所需的晶型，但製造成本高。

在實驗設備成本考量下，本實驗直接將光觸媒配製成懸浮液，再

以含浸披覆的方式，將光觸媒披覆在不織布上，進行氣相之光催化反應。由於液相光催化 DEP 之副產物結果顯示，主要還是會形成帶有環狀之副產物，所以氣相光催化反應選用甲苯當作主要汙染物進行實驗，以間接證明光催化反應可有效分解 DEP 此類有機物，並結合光觸媒之技術以有效延長濾網之使用壽命。

第三章 實驗方法與器材

實驗分為「液相」與「氣相」兩部份呈現，主要原因在氣相實驗中，鄰苯二甲酸酯類之高沸點特性，使其在室溫下容易凝結在物質表面上，造成實驗與分析上的困難。因此，實驗以液相中來進行鄰苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)之光催化降解；另外則選定甲苯(toluene)來進行氣相光催化之降解。因甲苯具有一苯環結構，而液相光催化副產物分析結果顯示，DEP 被分解幾乎會形成帶有苯環的副產物，若甲苯可順利被分解，與液相的實驗作比較，可間接證明在氣相中利用光觸媒亦可有效地分解鄰苯二甲酸酯類。實驗流程圖如圖 3-1 所示：

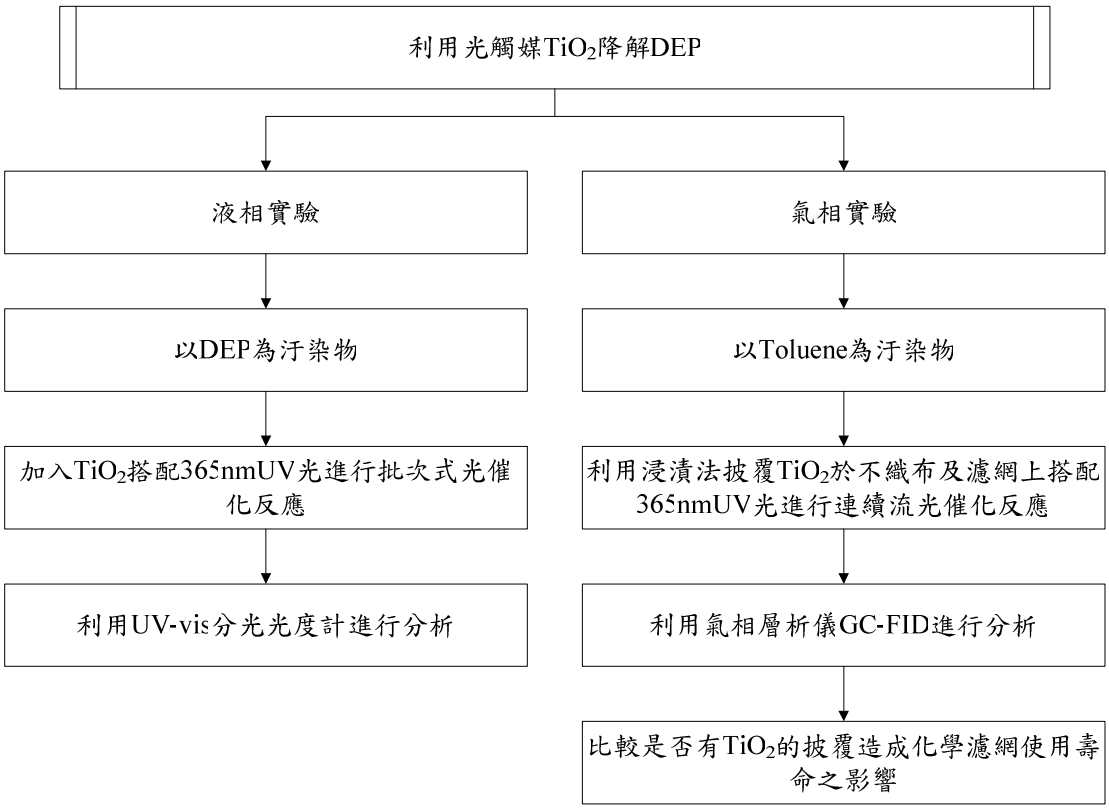


圖 3-1 實驗方法流程

3-1 實驗儀器設備

1. 氣相層析儀 (Gas Chromatography)：型號 GC-3900 (VARIAN, USA)，偵測器為火焰式離子偵測器(Flame Ionization Detector, FID)，針對有機物進行分析，其分析管柱為毛細層析管柱 (SUPELCOWAXTM-10 Capillary Column, 15 m×0.53 mm ID×0.5 μm film thickness, USA)。
2. 熱脫附儀搭配氣相層析質譜儀 (Auto-thermal desorption-Gas chromatography/Mass Spectrometry, ATD-GC/MS)：熱脫附儀型號：ATD-400 (Perkin-Elmer, USA)，為一前濃縮裝置，可濃縮微量有機

物並連接 GC-MS 鑑定有機物成份。氣相層析質譜儀型號：HP 6890-5973 (Agilent, USA) 用於偵測有機物種，層析管柱為 DB-5MS(0.25 mm×30 m×0.25 μm film thickness)。

3. 紫外光-可見光分光光度計 (UV-VIS spectrophotometer)：型號 S-3100 (SCINCO, Korea)，針對化學物質的特殊吸收波長進行分析。

4. 紫外光-可見光分光光度計搭配積分球 (UV-VIS spectrophotometer)：型號 UV-2450(SHIMADZU, Japan)，為了解光觸媒(ST-01)能間帶大小，故利用 UV-VIS spectrophotometer 測定吸收波長並求出能間帶大小(如附錄一所示) 。

5. 比表面積分析儀(Brunauer-Emmett-Teller, BET)：型號 SA3100 (COULTER, USA)，分析活性碳之比表面積與孔隙率之大小。

6. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)：型號 JEOL JSM-6700F (Tokyo, Japan)，透過二次電子呈像，用來觀察不織布上表面形貌與活性碳表面披覆情形。

7. 傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier Transfer Infrared Spectrometer, FTIR)：型號 FTIR-460PLUS (JASCO, Japan)，主要分析吸附在光觸媒顆粒表面上的副產物。

8. 注射幫浦：型號 KDS101 (*kd*Scientific, USA)，可調整每小時注射

量以維持穩定進流濃度。

9. 加熱帶搭配電源供應器：型號 Glas-Col (MAX 溫度：250˚C)，利用加熱帶纏繞管線使甲苯完全揮發成氣態。

10. pH 測量計 (PC-3030A, SUNTEX)

11. DO 測量計 (DOX20T-IONcheck 65, Radiometer analytical)

12. 6W、13W 紫外燈管 (365 nm, SANKYO)：光強度為距離石英管外 1 公分的地方量測值，6 W 紫外燈管為 0.82 mW/cm^2，13 W 紫外燈管為 1.7 mW/cm^2。

3-2 實驗藥品

1. 二氧化鈦(TiO_2)：(Ishihara ST-01, Japan)，結晶型態主要為銳鈦礦(anatase)，重量百分比(wt)為 95%，粒子徑約為 6 nm，比表面積為 320 m^2/g。

2. 鄰苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate)：GC grade (Merck, Germany)

3. 甲苯(Toluene)：GC grade (Merck, Germany)

4. 吸附管: Tenax TA，Supelco (Bellefonte, Pennsylvania, U.S.A.)

3-3 實驗材料

本研究使用之材料分項敘述如下：

3-3-1 載體材料

在先前研究發現，不織布可以當作觸媒載體，提供更多的活性位置去分解低濃度揮發性有機物，且不織布纖維狀型態比薄膜更具有較大的比表面積，故本研究選用聚酯纖維不織布進行光觸媒披覆，其購自封固企業股份有限公司。其材料物性如表 3-1 所示：

表3-1 商用不織布材料物性

Property	Value
Fiber type	Polyester
Weight (g/m^2)	540
Thickness (mm)	1.90
Air permeability (L/cm^2/min)	1.2~2.0
Tensile strength (kg/cm)	18.2
Temperature resistance (℃)	150~180

3-3-2 濾網材料

通常在無塵室中都會設置一空調系統，用來去除室內污染物。而普遍使用化學濾網來吸附，一般以活性碳為其吸附劑，故本研究選用以椰殼活性碳當吸附基材，其購自鼎榮濾材科技股份有限公司。其材料物性如表 3-2 所示：

表3-2 商用化學濾網材料物性

項目	型號		
	GC3610A	GC3620A	GC3660A
壓損 (mmAq)	2.3	2.6	6.6
重量 (g/m^2)	100	200	600
厚度 (mm)	1.3	1.9	3.4

3-4 實驗步驟

3-4-1 液相光催化程序

液相實驗以光催化反應降解 DEP，將 DEP 溶液配置在反應器中，加入適當量光觸媒(ST-01)利用磁石攪拌均勻後，外層以錫箔紙包覆著，且在中心置入 UV 燈管進行光催化反應，反應過程中每隔數分鐘取出水樣利用分光光度計(UV-vis spectrophotometer)進行分析。以下為光催化反應所需進行之操作程序：

3-4-1-1 DEP 之 UV-vis 定性及定量分析

利用 UV-vis 分光光度計找出 DEP 分子最大的吸收波長。配製不同濃度 DEP 標準溶液進行分析，結果由圖 3-2 可知，主要吸收波長在 225 nm 以及 275 nm，因 225 nm 波峰較大，故選定為日後分析之主要依據。在決定 225 nm 為最大吸收波長之後，依據其吸收度製備

檢量線。主要檢量線分為 2 條，適用高濃度主要範圍為 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L，而低濃度主要範圍為 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L。

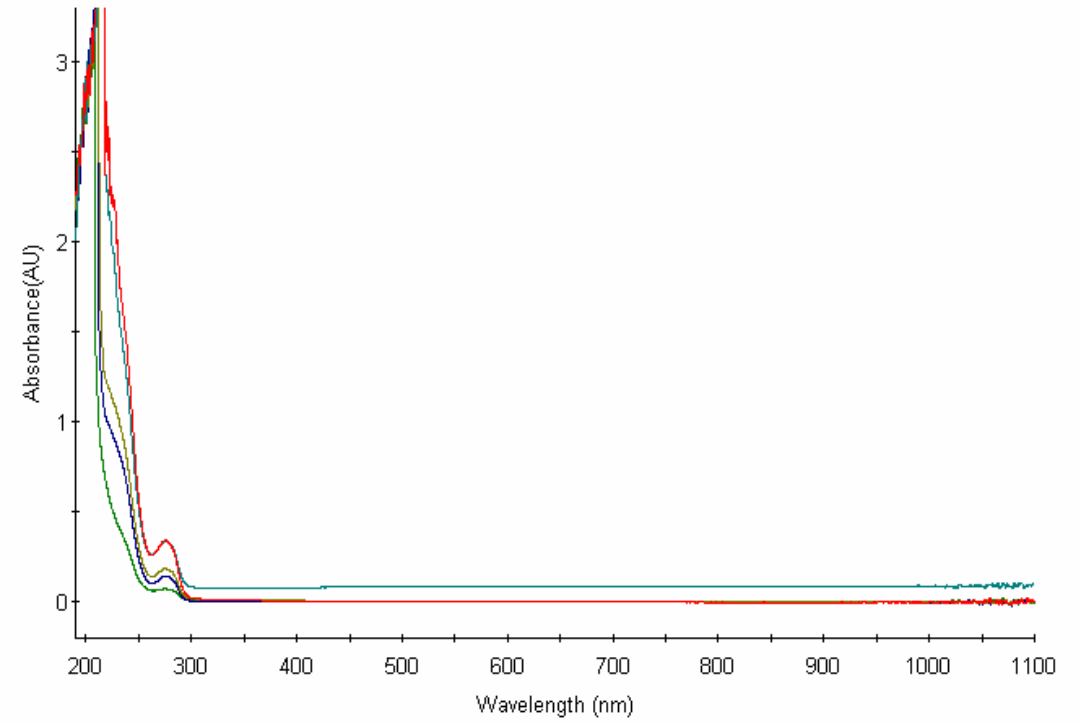


圖 3-2 利用 UV-vis 分光光度計分析 DEP 之最大吸收波長

3-4-1-2 反應器的設置

液相光催化的實驗為批次反應，反應器形狀為圓柱狀，如圖 3-3，利用磁石攪拌器將適當量的二氧化鈦、DEP 與去離子水充分混和後配置於反應器內，在反應器中央置入石英管柱並放入紫外燈管，讓 UV 光可以有效地照射在二氧化鈦表面，激發顆粒表面電子與電洞對，產生光催化反應。反應過程中，利用 DO 與 pH 計即時監測其變化情形，且插入溫度計紀錄反應時的溫度，每隔數分鐘由取樣口取出水樣利用

分光光度計分析。水樣分析前使用 0.45 μm 的濾紙過濾取澄清液分析。實驗的參數變化包括：

反應器參數

- 光觸媒劑量 (Photocatalyst dosage)
- 初始 DEP 濃度 (Initial concentration of DEP)
- 光強度 (Light intensity)
- 溶氧值 (Dissolved oxygen)

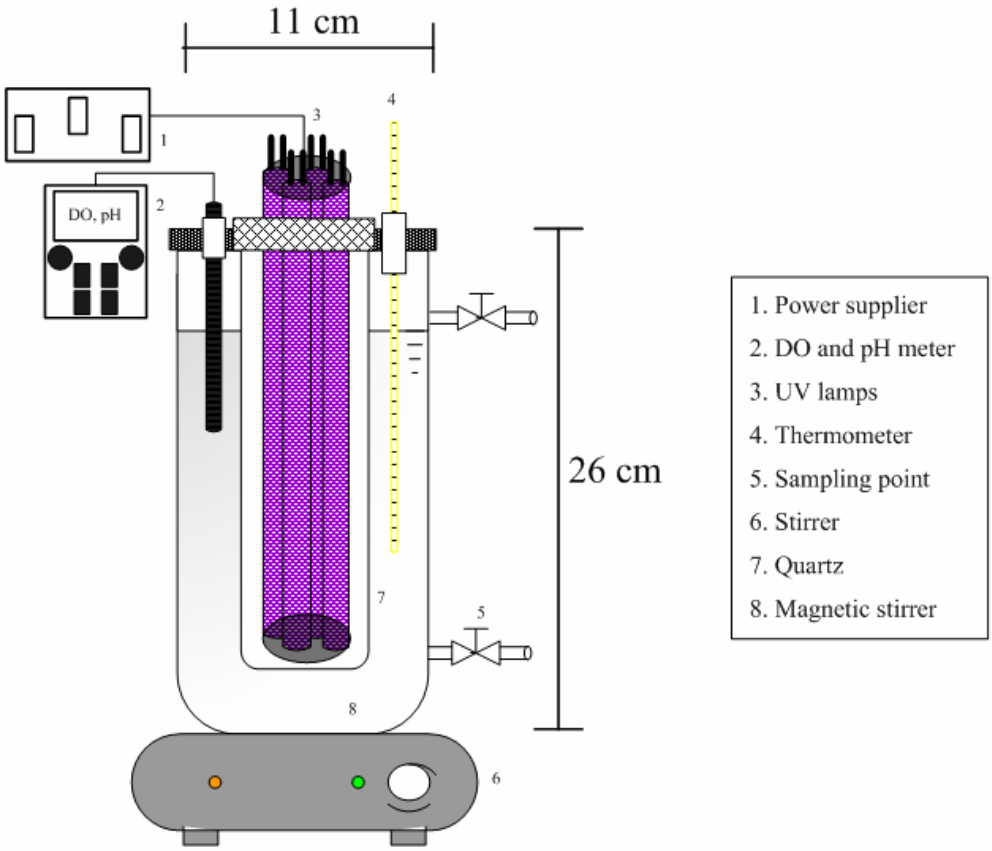


圖 3-3 液相光催化反應器

3-4-1-3　副產物之定性與半定量分析

為了進一步了解液相光催化反應 DEP 分解之後是否有中間產物生成，最終產物形成 CO_2 或 H_2O 形式。將反應過後的水樣利用 0.45 μm 濾紙濾掉大部份二氧化鈦，再經過吸附管做通水與除水的前處理之後，利用自動熱脫附儀搭配氣相層析質譜儀(ATD/GC-MS)進行副產物的分析。分析方法參考 Liu [22]提出之程序。分別取出不同反應時間下的水樣，以 0 min、60 min、120 min、180 min、420 min、960 min 進行分析。步驟如圖 3-4：

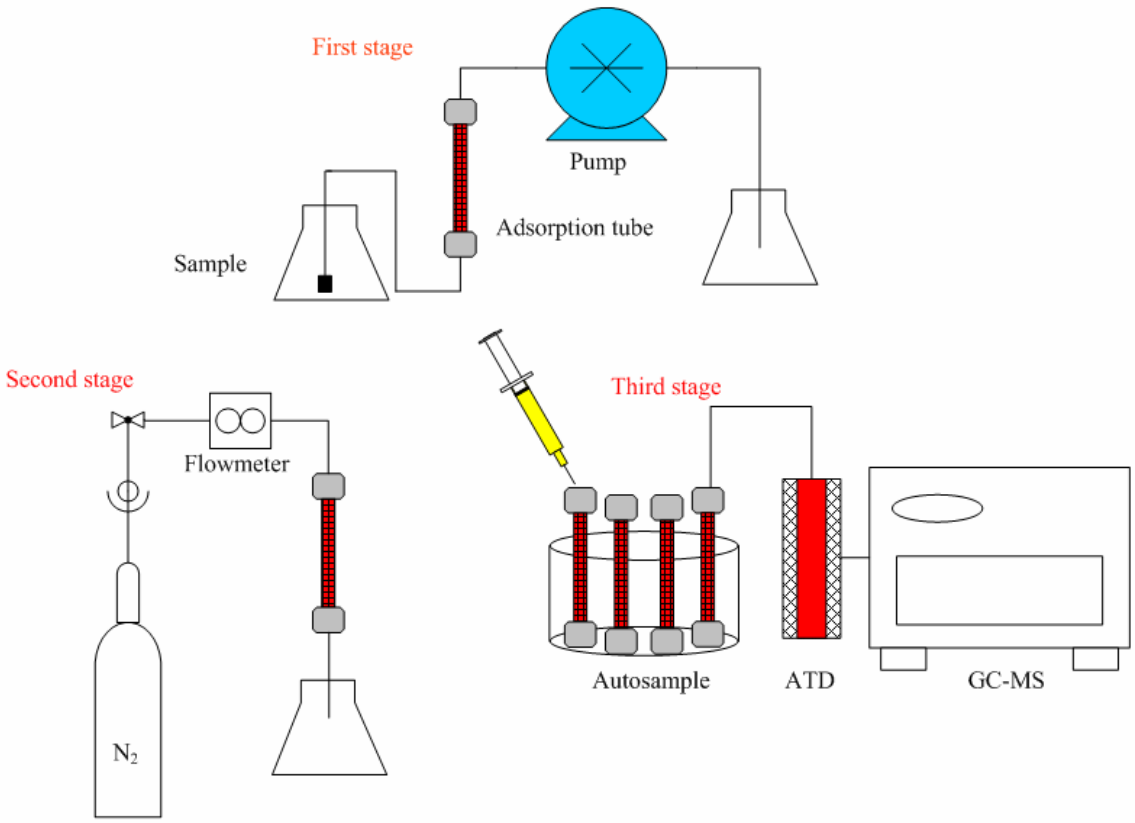


圖 3-4 水樣前處理流程[22]

- First stage：將過濾之後的水樣與去離子水混合後，利用蠕動幫浦將水樣通過吸附管，流速為 40 mL/min。
- Second stage：利用氮氣以流速 700 mL/min 進行吸附管除水步驟，時間為 30 分鐘。
- Third stage：除完水後，打入 2 μL 的內標標準品(Benzyl Benzoate)於吸附管內，再放上 ATD/GC-MS 進行分析。

利用 MS 分析後的圖譜可得知 DEP 主要之副產物，即為定性步驟。另外，在每個前處理過後之吸附管內各打入 2 μL 的內標標準品(Benzyl benzoate，BB)，由於打入一定量，所以將每個副產物的數值除上內標標準品的數值，即可得到一比值，利用此比值來間接討論副產物產生量，即為半定量步驟。由 MS 分析圖譜，與文獻做比對進而去推導出 DEP 主要反應機制。

3-4-2 氣相光催化實驗

3-4-2-1 光觸媒披覆程序

- 步驟一：配置100 mL 20 %的酒精溶液，緩慢的加入2 g的二氧化鈦(ST-01)混合均勻。
- 步驟二：裁剪一直徑11 cm的圓形不織布，並且以 105˚C烘乾 2 小時秤重。
- 步驟三：將不織布浸入二氧化鈦溶液中，放入烘箱以120˚C烘乾 5

小時並秤重。

- 步驟四：將烘乾過後的不織布放入高頻電漿輔助化學氣相沉積法(Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, RF-PECVD)反應腔體內，在電漿的環境下進行表面固定化處理，使二氧化鈦更緊密披覆在不織布上 (參考值於附錄一中說明) 。

3-4-2-2 氣相光催化程序

將光觸媒披覆在不織布上後，與其切割後之化學濾網固定於一連續流反應器中(如圖3-5)。本研究擬以甲苯(Toluene)為主要污染物，利用微量注射幫浦將甲苯注入纏有加熱帶之管線，藉熱能將甲苯汽化，並利用小型空壓機將含有水氣之載流氣體與甲苯在混和瓶內充分混和以維持一定的甲苯氣態濃度，並以過濾器去除顆粒的干擾後，再經由流量控制器調整流量進入反應器中。置入UV燈管且外層利用錫箔紙包覆著後，開始進行連續流光催化反應。反應過程中每隔數分鐘由反應器出入口處以氣密注射針抽取定量體積之氣體樣品取出樣品打入氣相層析儀，藉此分析甲苯在光催化降解下其濃度變化與濾網的使用情形。以下為光催化反應所需進行之操作程序：

1. 配製甲苯檢量線

利用甲醇當溶劑，配製5個濃度點的液相甲苯檢量線，靜置數分鐘後以致使甲苯充分與甲醇混合，再以液針抽取固定體積量打入

GC/FID以獲得相對波峰積分面積，對於不同濃度之標準液體皆重複分析三次，由已知濃度與測出之波峰積分面積關係作線性迴歸，可獲得其R^2值，若R^2值高於0.995以上表示此檢量線合乎標準。藉由已知克數換算出實際甲苯在氣相中的濃度(ppmv)，換算公式如3-1：

1 ppmv= (40.9×甲苯分子量)(μ g/m^3)……(3-1)

當溫度：293 K，壓力：760 mmHg (檢量線圖見附錄一)

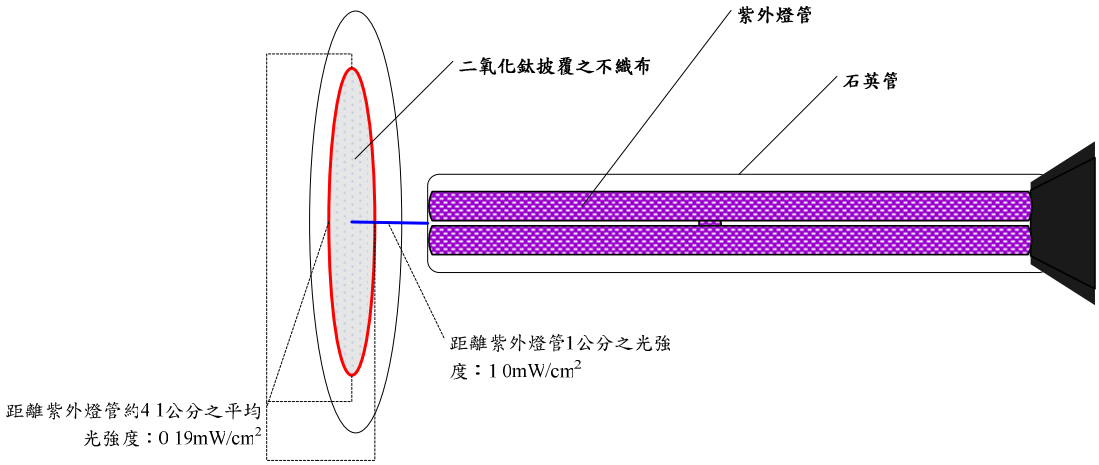
2. 光源選擇與測量

二氧化鈦可在近紫外光波長範圍(λ<400 nm)照射下可激發電子-電洞對，故本實驗選用黑色紫外光燈管做為紫外光光源。由於燈管置於反應器中央，所以燈管強度是由燈管到不織布表面之間的距離量測得。

表3-3 光催化條件

污染物	光源	放射波長	輸出瓦數	光強度
甲苯	紫外光	365 nm	13W	0.19(distance 4.1cm)-1.0(distance 1.0 cm) mW/cm^2

註：光強度定義如下，不織布在距離紫外燈管1 cm之光強度為1.0 mW/cm^2，另外在不織布之上、下、左、右距離紫外燈管4.1 cm之光強度為0.19 mW/cm^2。



3. 氣相層析儀之設定條件

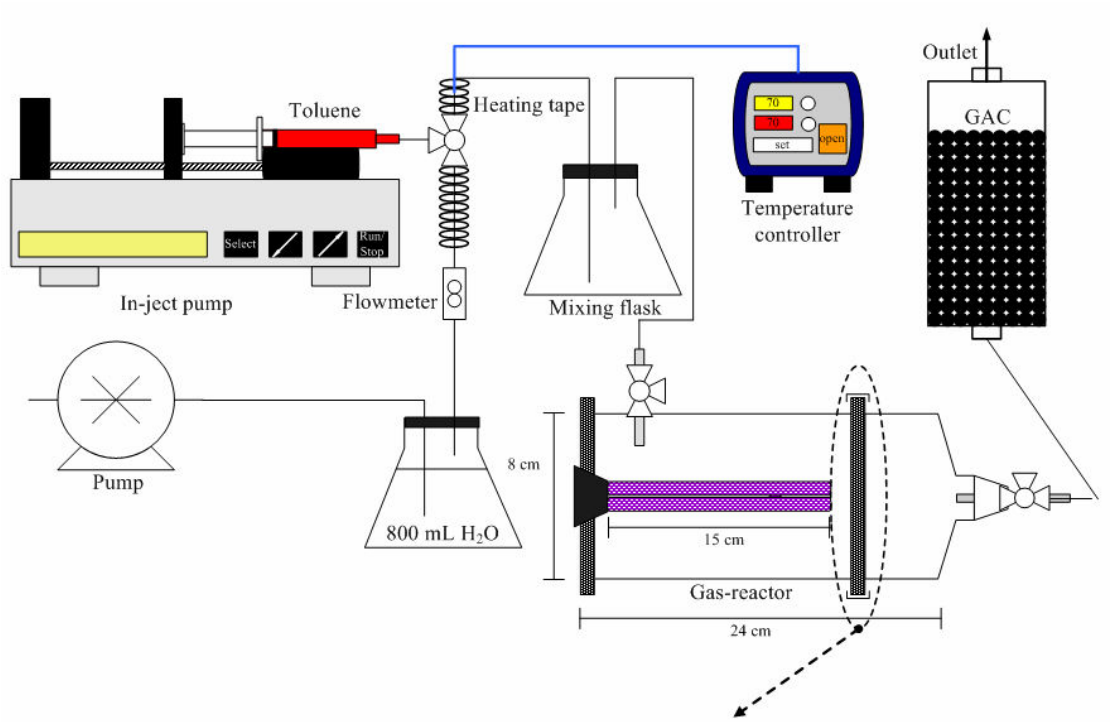
本研究所使用之氣相層析儀為瓦里安(Varian)，偵測器為火焰式離子偵測器(Flame Ionization Detector, FID)，其分析管柱為毛細層析管柱(SUPELCOWAXTM-10 Capillary Column, 15 m×0.53 mm ID× 0.5μm film thickness, U.S.A.)，氣相層析操作條件如下：

甲苯之GC-FID 分析條件如下：注射器溫度：250 ℃；偵測器溫

度：300 ℃；升溫程式：初始溫度45 ℃，穩定1分鐘；再以每分鐘5 ℃上升至100 ℃後，穩定1分鐘；最後再以每分鐘8 ℃上升至275 ℃後，穩定5分鐘。此研究欲探討的重點包括：

- 不織布表面結構分析以及披覆情形
- 不織布披覆二氧化鈦之光催化實驗
- 不同 VOC 濃度之光催化反應：
- 氣相副產物
- 化學濾網之吸附貫穿曲線
- 比較不同光觸媒形式的濾網之飽和貫穿曲線
- 比較已披覆與未披覆光觸媒之化學濾網使用情形
- 比較不同 VOC 濃度對於已披覆二氧化鈦之不織布搭配化學濾網之飽和貫穿曲線
- 甲苯吸附量與分解量
- 濾網之流量

(a) 氣相光催化反應器流程圖



(b) 不織布與濾網固定之解析圖

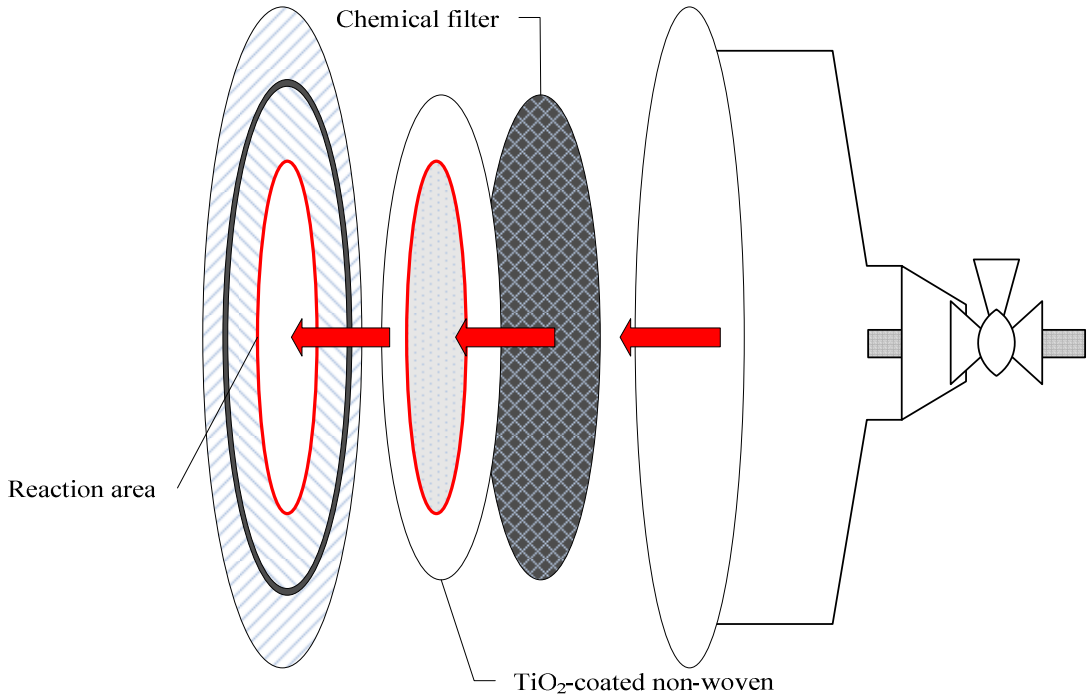


圖 3-5 氣相光催化反應器

4. 副產物之定性分析

經由文獻指出，甲苯經由光催化分解之後，利用 GC/FID 分析並沒有發現其他氣態的副產物，而主要的副產物會吸附在二氧化鈦表面，為了鑑定這些物質，將利用 FT-IR 進行官能基的分析，以得知副產物的種類。操作步驟主要是取下光催化反應過後的光觸媒(呈現黃褐色)，與一定的比例的 KBr(1:100)混合磨碎均勻並壓定成膜狀後，再放入 FT-IR 進行分析，經由圖譜分析可得知吸附在二氧化鈦上的副產物之官能基。

5. 活性碳分析

將化學濾網上之活性碳、商用光觸媒活性碳以及自行披覆光觸媒之活性碳分別利用 BET 分析儀去分析其比表面積大小。商用光觸媒活性碳為某廠商委託工研院合成之，在本實驗用來比較比表面積與孔隙率大小。

第四章結果與討論

實驗結果分為「液相」與「氣相」兩部份呈現討論之，主要原因在氣相實驗中，鄰苯二甲酸酯類(Phthalate esters)之高沸點特性，使其在室溫下容易凝結在物質表面上，造成實驗與分析上困難。因此，實驗以液相中來進行鄰苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)之光催化降解；另外則選定甲苯(Toluene)來進行氣相光催化之降解。因甲苯具有一苯環結構，而液相光催化副產物分析結果顯示，DEP被分解幾乎會形成帶有苯環之副產物，若甲苯可順利被分解，與液相實驗作比較，可間接證明在氣相中利用光觸媒亦可有效地分解鄰苯二甲酸酯類。

4-1 液相實驗結果

4-1-1 光觸媒劑量

在液相反應中，首先討論二氧化鈦在反應器中光催化反應情形，分別添加 0.1 g、0.5 g、1.0 g、2.0 g、4.0 g 的 ST-01 在 1 L 水溶液中進行實驗。圖 4-1 得知，添加 4.0 g/L 時，因觸媒劑量太高，影響紫外光線的穿透度，使得光子無法完全到達觸媒表面讓污染物分解；然而，添加 0.1 g/L 時，因觸媒量過少，能分解有限的污染物，又以添加 1.0 g/L 的光觸媒時具有較好的反應速率，表示添加的觸媒量可最有效完全分解污染物。

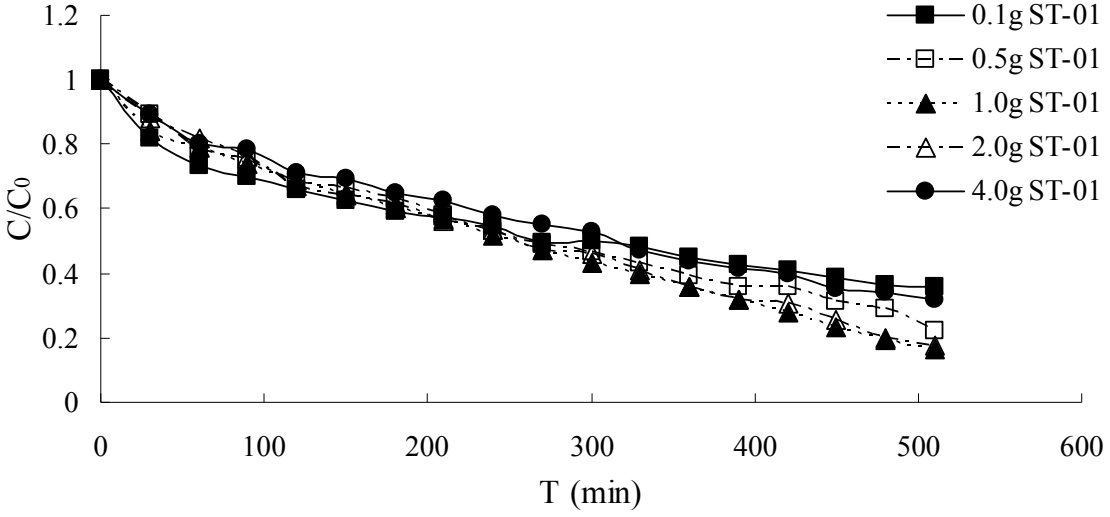


圖 4-1 不同光觸媒(ST-01)劑量對於降解 DEP 之光催化情形：初始 DEP 濃度為 50 mg/L，光強度為 2.91 mW/cm^2，pH 6

表 4-1 得知，以零階反應動力模式去模擬光催化降解的趨勢相關性較佳，以 1.0 g 的觸媒劑量反應較佳，其反應速率常數(k)為 0.0013 mg/min/L，本實驗以 1.0 g/L 觸媒劑量當做最佳參數值來進行後續之探討。

表 4-1 反應 60 分鐘後反應速率之比較

光觸媒劑量(g/L)	零階反應速率(mg/min/L)×10^3	R^2
0.1	0.8	0.99
0.5	1.2	0.99
1.0	1.3	0.99
2.0	1.3	0.99
4.0	1.0	0.99

4-1-2 污染物初始濃度

液相反應中，討論不同 DEP 初始濃度在反應器的光催化反應情形，分別以 50 mg/L、25 mg/L、15 mg/L、3 mg/L 進行實驗，實驗當中沒有控制溶氧值。圖 4-2、4-3 得知，以一階動力模式去模擬光催化降解趨勢之相關性良好，且 DEP 初始濃度與反應速率成反比。在低濃度(3 mg/L)實驗發現反應速率最快，其反應速率 k 為 12.7×10^{-3} (1/min)，而在高濃度(50 mg/L)實驗發現反應速率最慢，其反應速率 k 為 2.3×10^{-3}(1/min)。當 DEP 初始濃度越高時，受限於光觸媒表面活性位置固定，則反應速率亦越低。Xu *et al.* [23]研究指出，隨著 DEP 初始濃度增加會讓反應速率降低，因為越多 DEP 分子去吸收有限的紫外光能量；換言之，低濃度 DEP 分子得到的能量會大於高濃度的 DEP 分子，所以反應速率快慢由每個 DEP 分子得到的能量大小來決定。在 4.1.5 Langmuir- Hinshelwood 方程式章節詳細討論之。

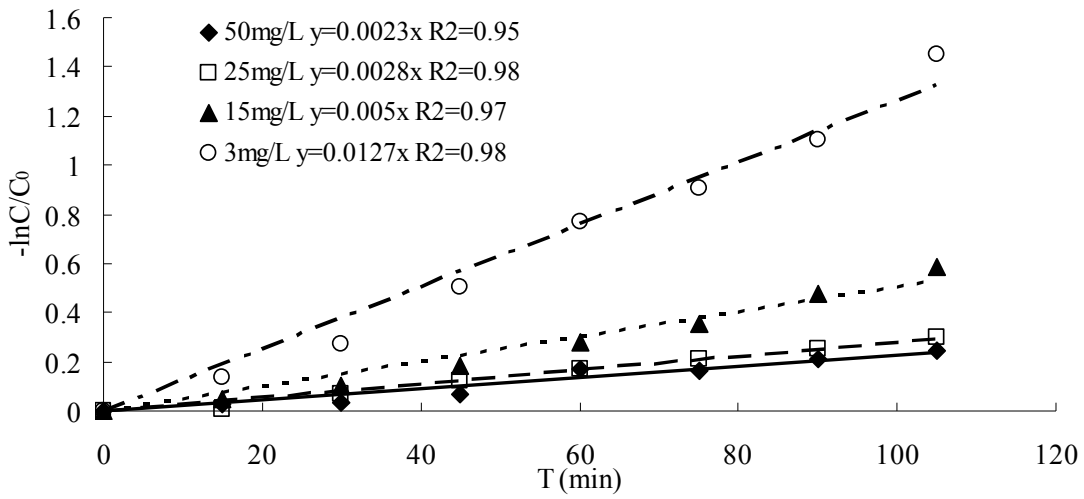


圖 4-2 不同 DEP 起始濃度對於降解 DEP 之光催化情形(未曝氣)：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

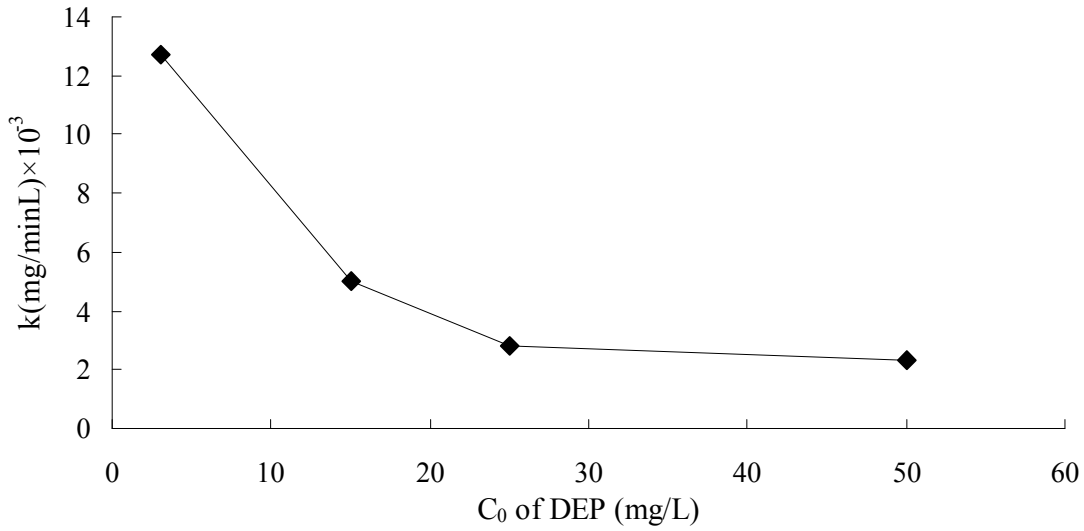


圖 4-3 不同 DEP 起始濃度之反應速率(未曝氣)：DEP 濃度為 3 mg/L、15 mg/L、25 mg/L、50 mg/L，光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

因光催化反應會消耗水中溶氧，因此溶氧值的高低也會影響到光催化的反應速率。為了探討曝氣與否，利用蠕動幫浦持續曝氣以維持

溶液呈現飽和溶氧狀態，並分別以 DEP 初始濃度為 50 mg/L、25 mg/L、10 mg/L、5 mg/L 進行實驗。由圖 4-4 得知，以一階動力模式去模擬光催化降解趨勢相關性較佳，在低濃度(5 mg/L)實驗發現反應速率最快，其反應速率 k 為 12.9×10^{-3} 0.0129(1/min)，而在高濃度(50 mg/L)實驗發現反應速率最慢，其反應速率 k 為 4.0×10^{-3} (1/min)。由結果可知，低濃度到高濃度反應速率情況與未曝氣時候相同，皆呈現一階反應動力模式。

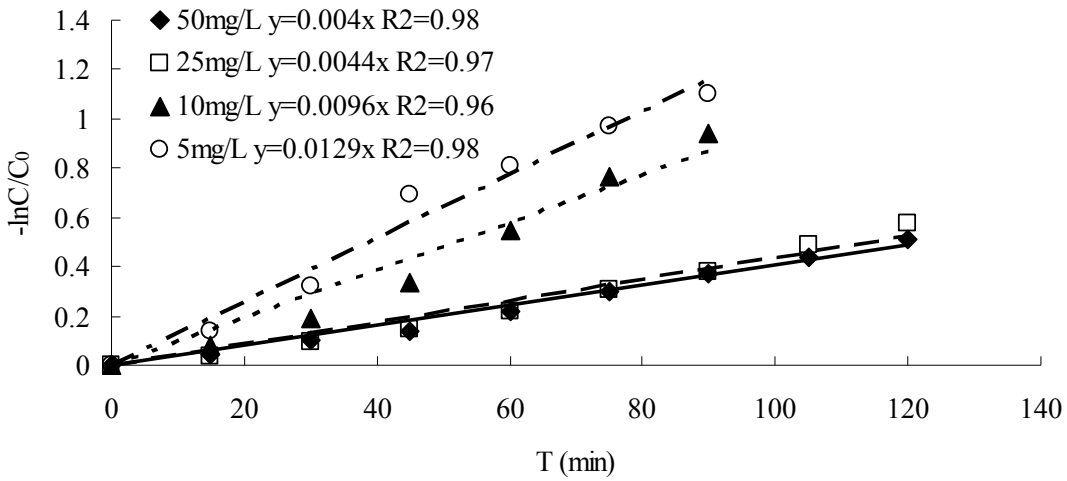


圖 4-4 不同 DEP 起始濃度對於降解 DEP 之光催化情形(曝氣)：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

反應時曝氣與否會造成反應速率大小差異，由圖 4-5 得知，有曝氣反應速率高於未曝氣反應速率，顯示水中溶氧高有助於加速反應之生成，原因是曝氣可以持續提供水中氧分子，同樣的，生成自由基的量也越多，所以會加速反應之生成。

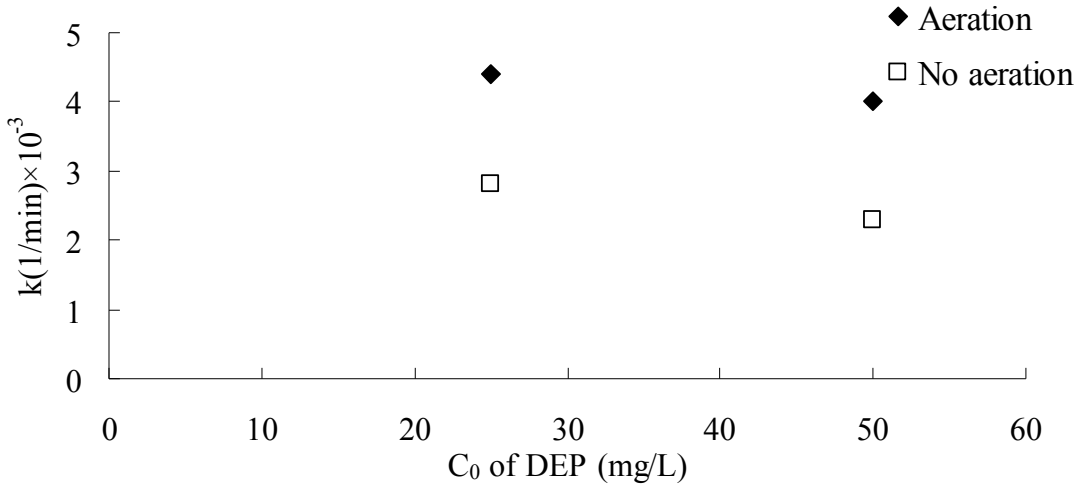


圖 4-5 比較曝氣與否對於反應速率之探討：DEP 初始濃度為 50、25 mg/L，光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

4-1-3 光強度影響

液相反應中，討論不同光強度在反應器中的光催化反應情形，分別使用一到四支 UV 燈管進行實驗。由圖 4-6 以及表 4-2 得知，以一階反應動力去模擬具有良好之相關性，隨著光強度增加，反應速率 k 值也隨著增加。

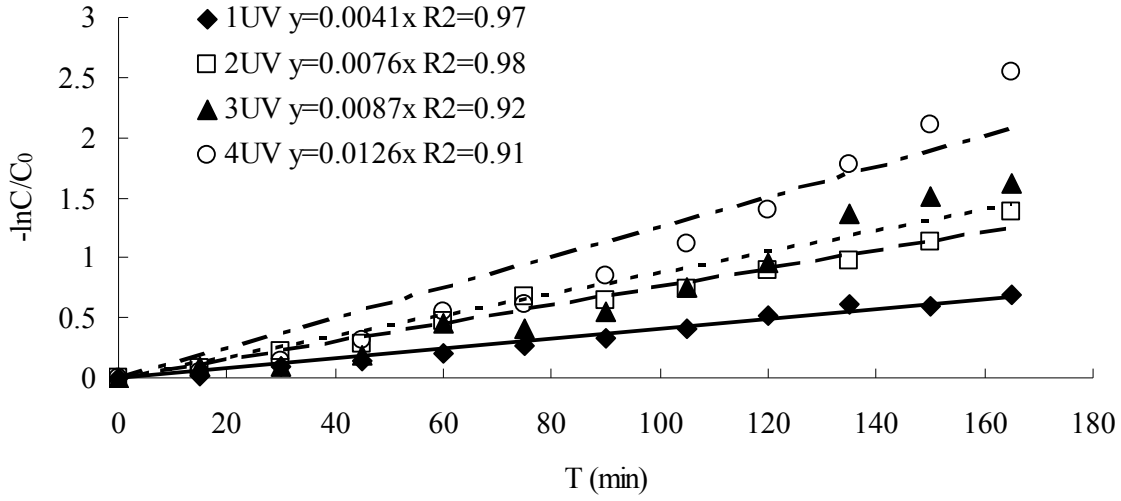


圖 4-6 不同光強度對於降解 DEP 之光催化情形：初始 DEP 濃度為 10 mg/L，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

表 4-2 不同光強度其反應速率之比較

UV 燈管數目 (支)	光強度 [a] (mw/cm^2)	一階反應速率 $(1/min)\times10^3$	R^2
1	0.82	4.1	0.97
2	1.15	7.6	0.98
3	2.04	8.7	0.92
4	2.91	12.6	0.91

註 a：光強度值為距離燈管 1 公分處量測得

4-1-4 溶氧值影響

在液相反應中，溶氧值的大小對於光催化反應也佔有重要的角色，Silva *et al.* [24]等人認為溶氧扮演電子接受者，可以有效延長電子與電洞再結合，提升光催化反應效率。在本實驗中，圖 4-7 得知，

可以發現在反應 150 分鐘後，DEP 初始濃度為 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 的耗氧曲線有些微上升的狀況，可能原因為溶液中耗氧速率小於瓶頂空間之氧氣溶解入水中的速率，使得溶氧值上升。

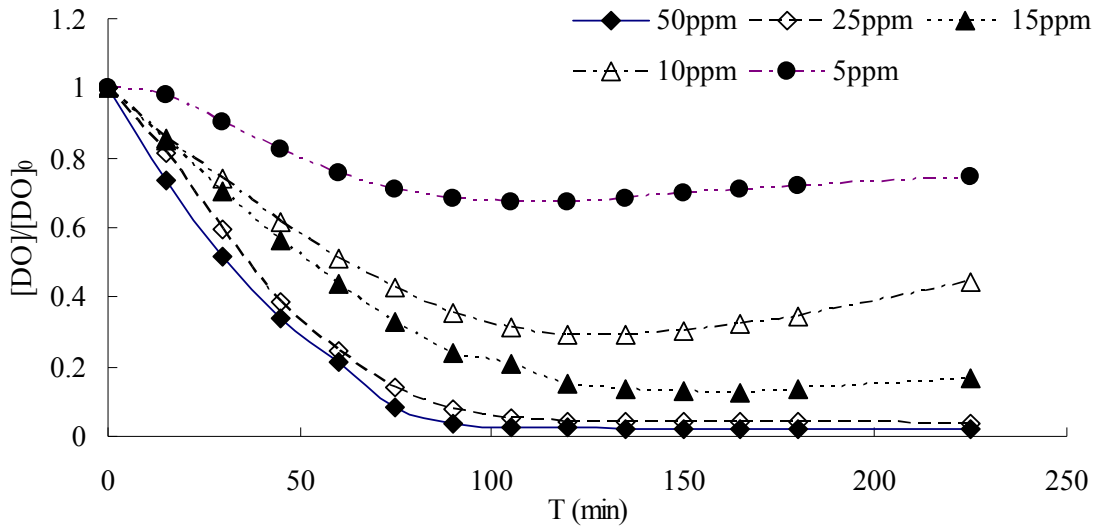


圖 4-7 不同 DEP 初始濃度之 DO 消耗情形：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，DO_0= 7.97 mg/L，pH 6

由圖 4-8 以及表 4-3 可知，將溶氧消耗曲線利用一階反應動力模擬可以得到較佳相關性，由方程式(4-1)得知，DEP 初始濃度(50 mg/L)反應需要氧氣量較大，所以耗氧快；濃度較低(5 mg/L)需要氧氣量較少，所以耗氧較慢。

$2C_{12}H_{14}O_4 + 27O_2 \rightarrow 24CO_2 + 14H_2O$ ……(4-1)

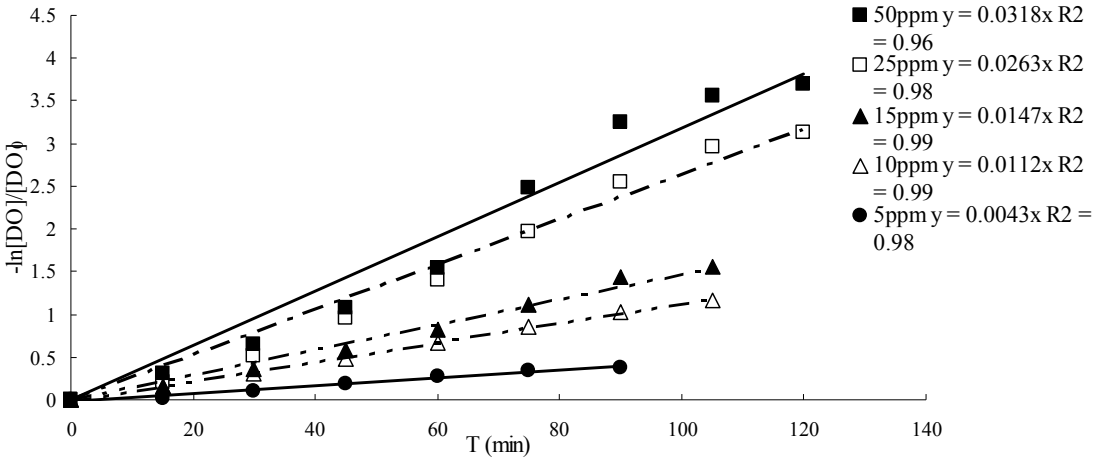


圖 4-8 不同 DEP 初始濃度之 DO 消耗情形：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

表 4-3 不同 DEP 初始濃度之溶氧消耗其一階反應速率之比較

初始 DEP 濃度(mg/L)	一階反應速率(1/min)×10^3	R^2
50	31.8	0.96
25	26.3	0.98
15	14.7	0.99
10	11.2	0.99
5	4.3	0.98

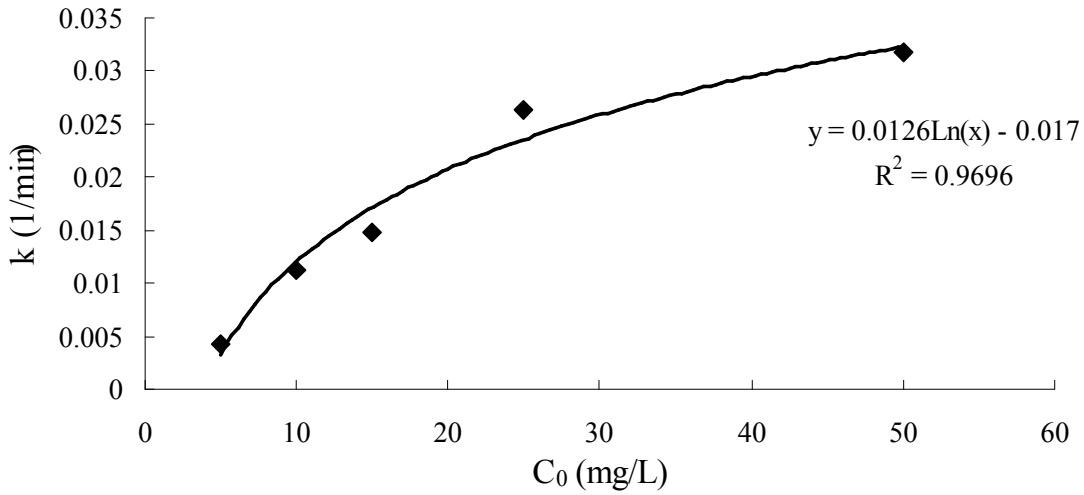


圖 4-9 不同 DEP 初始濃度之反應速率常數比較：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

圖 4-9 為 5-50 mg/L 之反應速率常數，不同初始 DEP 濃度對反應速率常數呈現對數關係，R^2 值為 0.97，具有良好的對數相關性。

4-1-5 Langmuir-Hinshelwood 方程式

光催化反應發生主要是反應物先吸附在觸媒表面，再利用紫外光激發產生光催化機制，因此，反應速率式必須考慮到等溫吸附以及其反應動力，而一般皆以 Langmuir-Hinshelwood 方程式來表示光催化過程同時考慮到有機物吸附在觸媒表面的情形。此模式可表示成[1,2,17,18,25]：

$$r = \frac{kKC_0}{1+KC_0} \quad \text{.....(4-2)}$$

若將方程式(4-2)以線性化處理後，可得：

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC_0} + \frac{1}{k} \quad \text{.....(4-3)}$$

r 為反應初始速率(mg/L/min)，k 值為反應速率常數(mg/L/ min)，K 值為反應物吸附常數(L/mg)，C_0 為汙染物濃度(mg/L)。將方程式作一個倒數的轉換以 r^{-1} 對 C_0^{-1} 求得一線性相關，截距為 k^{-1}，斜率為 $(kK)^{-1}$。Ilisz *et al.* [26]等人利用 TiO_2 懸浮液光催化分解水中的酚，在探討光催化反應進行時，氧氣的存在會影響到有機物的氧化作用，所以模式必須考慮到溶氧的大小，可表示為：

$$r = k\left(\frac{Ko_2Co_2}{1+Ko_2Co_2}\right)\left(\frac{K_{org}C_{org}}{1+K_{org}C_{org}}\right) \quad \text{(4-4)}$$

r 與 k 為初始反應速率與反應速率常數，K_{O2}、K_{org}、C_{O2} 以及 C_{org} 為溶氧與有機物吸附常數以及溶氧與有機物濃度，而反應速率則決定在有機物濃度與溶氧值。

以曝氣進行光催化反應(如圖 4-4)時，由方程式 4-3 得知，在維持飽和溶氧的狀態下，使得總反應速率(r)受到有機物濃度(C_{org})的影響。由圖 4-10、4-11 可知，當曝氣時，DEP 濃度與其反應速率經由模式整理過後，反應速率常數 k 為 0.186 mg/L /min，吸附平衡常數 K_{DEP} 為 0.105 L/mg；當未曝氣時，DEP 之反應速率常數 k 為 0.100 mg/L /min，吸附平衡常數 K_{DEP} 為 0.202 L/mg。與其它文獻作比對，如表 4-4 所示：

表 4-4 與其他文獻比較光催化反應速率常數 k 與吸附平衡常數 K

文獻	分析物	光觸媒	光強度 (mW/cm^2)	反應速率常數k (mg/min/L)	吸附平衡常數K (L/mg)	R^2	曝氣與否
Chiou *et al.* [28]	DBP	P-25	1.67	0.412	0.0521	0.97	曝氣
Kaneco *et al.* [27]	DBP	Commercial TiO_2	1.8	0.152	-	0.98	曝氣
This study (Aeration)	DEP	ST-01	2.91	0.186	0.105	0.92	曝氣
This study (no-aeration)	DEP	ST-01	2.91	0.100	0.202	0.94	未曝氣

Langmuir-Hinshelwood 是假設單一物質單層吸附且分解之後的副產物不會再吸附到 TiO_2 顆粒的情況下所使用，而本實驗模擬出來之反應速率常數 k、吸附平衡常數 K 與文獻比對後，都具有良好的相似度與相關性，顯示本實驗適合利用 Langmuir-Hinshelwood model 去模擬 DEP 之光催化反應。

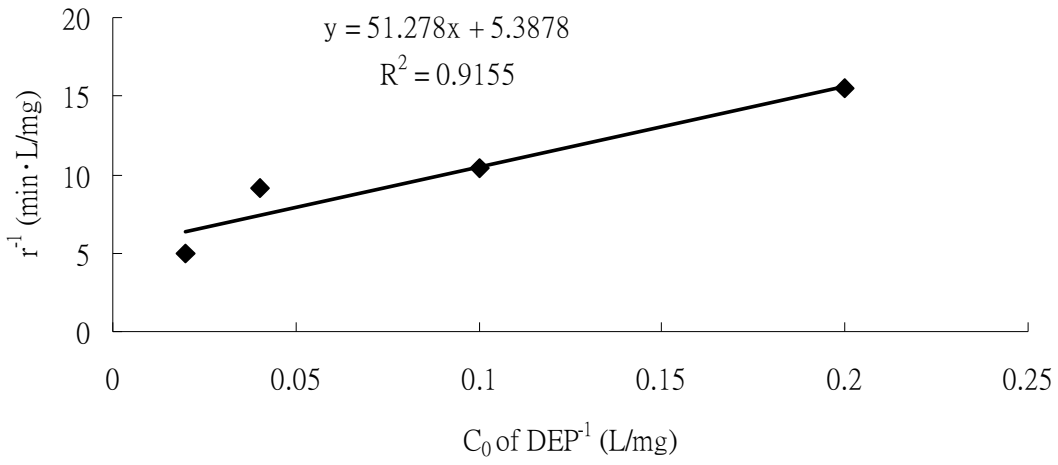


圖 4-10 不同 DEP 初始濃度對其反應速率 k 之 Langmuir-Hinshelwood 模式(曝氣)：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

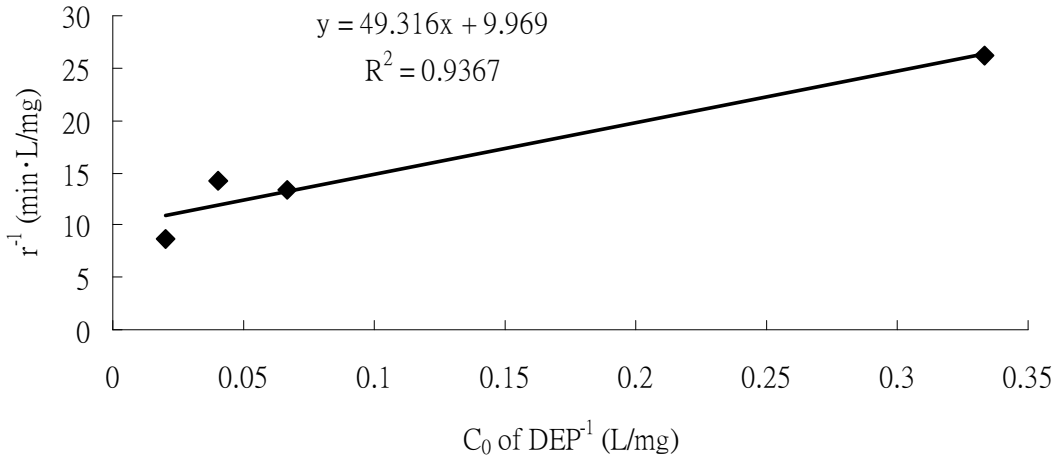


圖 4-11 不同 DEP 初始濃度對其反應速率 k 之 Langmuir-Hinshelwood 模式(未曝氣)：光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L，pH 6

4-1-6 pH 值

Kaneco *et al.* [27]比較 pH 1 到 10 情況下，鄰苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate, DBP)的光催化降解反應，DBP 與 DEP 結構式皆具

有一苯環結構，其不同的是脂肪支鏈長短的差異。文中發現在 pH 大於 6 的降解效果較佳，原因為當 pH 大於 6，因 TiO_2 顆粒表面帶負電，而 DBP 會經由所有帶正電的氫離子吸附在負電顆粒表面上；而當 pH 小於 6，顆粒表面帶正電，DBP 結構中主要四個帶負電的氧離子會吸附上顆粒表面；另一方面，在高 pH 值時，溶液中帶有許多氫氧離子(OH^-)，而光觸媒表面的電洞(h^+)將其氧化形成氫氧自由基(OH•)，當反應主要以氫氧自由基為主的時候，會加快 DBP 的降解效果。Chiou *et al.* [28]發現當 TiO_2 的 pH_{pzc} 3.8 情況下，使得 pH 4.5- 9 的情況下顆粒表面帶負電，對於光催化 DBP 的效果影響不大，且反應過程中，pH 從 6.1 到 5.9 變化不大。由圖 4-12 可知，本實驗在光催化反應過程中，溶液中的 pH 值維持在 5 到 7 之間結果相符。

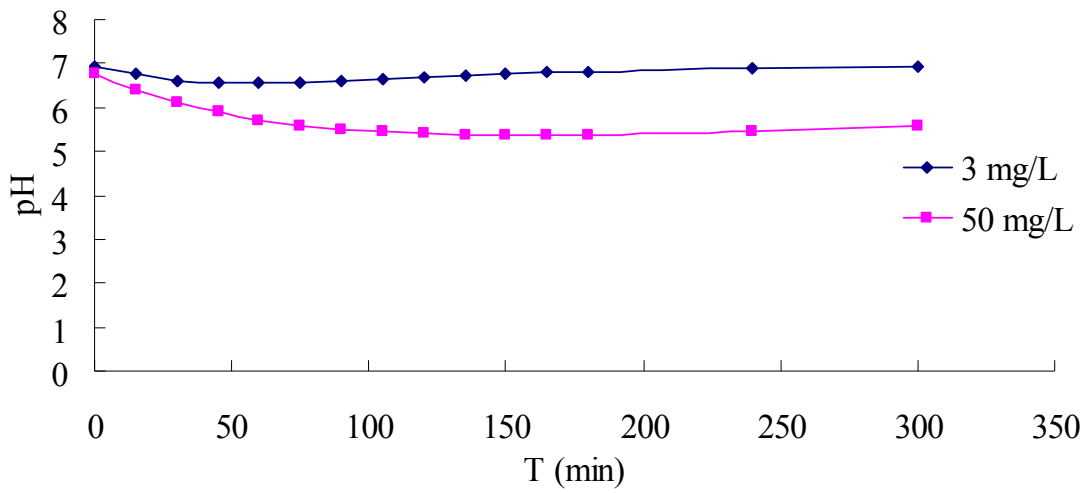


圖 4-12 光催化反應過程中 pH 之變化 (DEP 濃度為：3 mg/L、50 mg/L，光強度為 2.91 mW/cm^2，ST-01 劑量為 1 g/L)

為了確定實驗條件 pH 操作範圍是大於二氧化鈦的 pH_{pzc} 使表面帶負電，所以利用界達電位分析儀來測定二氧化鈦顆粒在不同 pH 值的情況下的 Zeta potential。由圖 4-13 可知，當 pH 3.55 時，較接近等電位點，代表 pH_{pzc} 約為 3-4 之間，而本實驗的液相光催化反應溶液的 pH 值皆高於 4 以上，使顆粒表面帶負電，並不會使二氧化鈦產生聚集的現象。

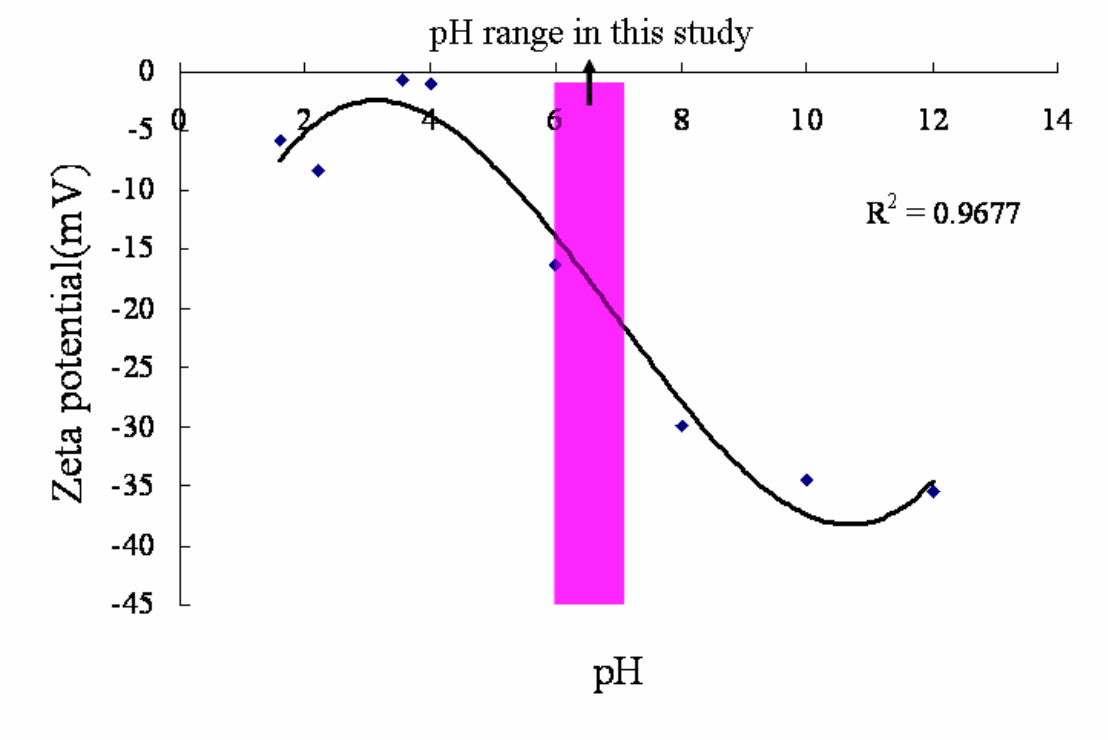


圖 4-13 不同 pH 值的二氧化鈦溶液之 Zeta potential (範圍為 pH 1.6-12)

4-1-7 副產物分析

進一步了解液相光催化反應之後，DEP 分解之後是否有中間產物生成。本實驗將反應過後的水樣，利用自動熱脫附儀搭配氣相層析質

譜儀(ATD-GC/MS)進行副產物的分析，分別取出不同反應時間下的水樣，以 0 min、60 min、120 min、180 min、420 min、960 min 進行分析。將數據以曲線圖來表示，圖 4-14 為 DEP 隨著時間降解的情形，當使用 4UV 燈管照射(光強度：2.91 mW/cm^2)、初始濃度為 10 mg/L、光觸媒劑量為 1 g/L 時，反應 960 min 之後發現 DEP 幾乎已經完全降解。半定量的方法是將水樣經由吸附管吸附過後，輔以內標標準品(Benzyl benzoate)之後再進行 ATD-GC/MS 分析，而分析出副產物之數據，相除得到一比值來表示副產物之產生量。為探討液相 DEP 降解情形，並比較 UV-vis 分光光度計與 GC/MS 的分析結果，利用一階反應動力模擬 DEP 降解趨勢具有良好的線性相關性。由圖 4-15 得知，利用 GC/MS 分析結果其反應速率為 0.0118 (1/min)，而 UV-vis 分光光度計分析結果，曝氣 0.0115 (1/min)、未曝氣 0.0094 (1/min)的反應速率與 GC/MS 的結果相差不大，顯示利用不同的分析儀器量測，其反應速率相差不大，提高本實驗之準確性。

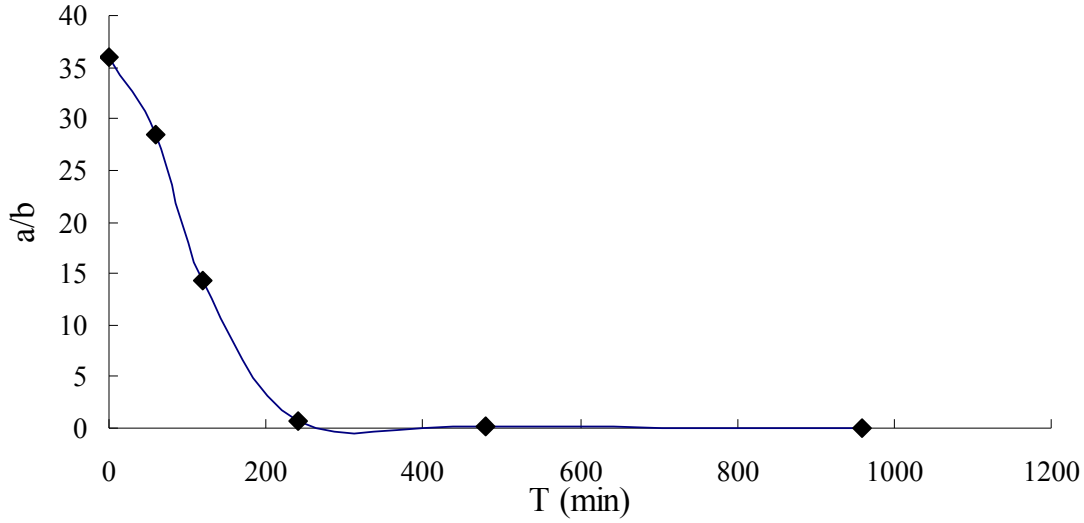


圖 4-14 利用 GC/MS 分析 DEP 隨著反應時間之降解情形(a：DEP，b：Benzyl benzoate)

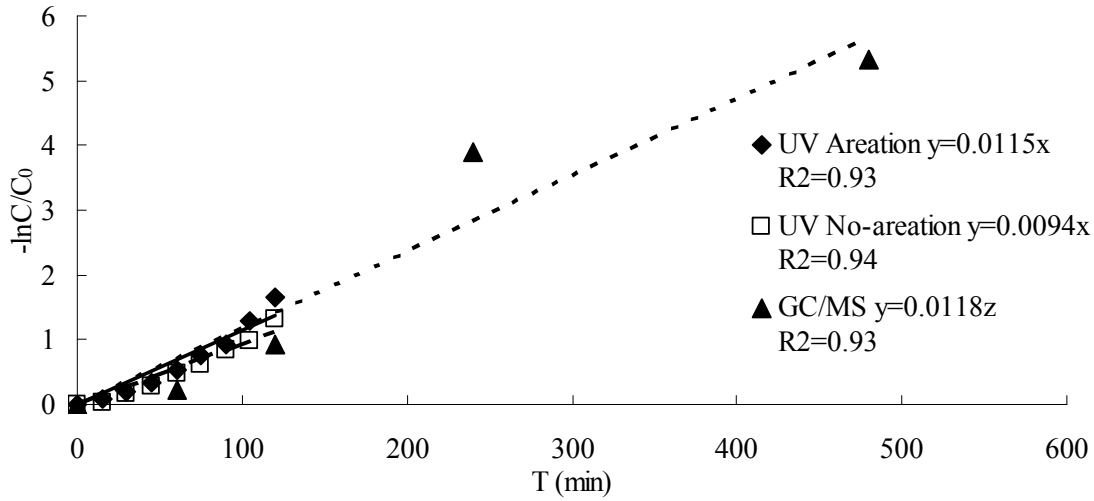


圖 4-15 比較利用不同分析儀器對 DEP 隨著反應時間之降解情形

另外，由 ATD-GC/MS 分析反應過程中產生之副產物(圖 4-16)以及表 4-5 為 DEP 與主要副產物之物理性質，己烷為吸附劑本身已存在之物質。另外，發現 DEHP (圖 4-17 標示 i 者)在反應 120 分鐘達到最大量，其後隨著反應時間增加而下降；另外，DBP 會隨著光催化

反應時間的增加而減少，顯示 DBP 在此光催化的過程中也參與光催化反應。在反應 0 分鐘時，發現甲苯、DEHP 與 DBP 已存在於溶液中，可能因為 DEP 在溶解於水溶液中已有些許脂肪鏈被打斷，或 DEP 分子與解離出來的脂肪鏈結合所造成。經過反應 60 分鐘後，顯示光催化反應會將脂肪鏈打斷而形成苯乙烯。另外，也生成萘此類有機物，推估苯環經由一些自由基再結合所構成之副產物。反應 960 分鐘的過程中，發現 Benzaldehyde、1-Hexanol、1-Proanol 以及 Benzothiazole 此類中間產物的生成，顯示在反應過程中較不穩定，容易形成其他的副產物。在反應途徑方面，根據 Xu *et al.* [26]指出 DEP 經由 OH 自由基的破壞先形成 Benzoic acid (b)此類的副產物[29]，再形成苯乙烯(c)、苯(d)、甲苯(e)以及酚(f)。另外 Zhong *et al.* [30]指出有機物-酚經由一些自由基的結合間接形成另一個大分子的有機物(Butylated hydroxytoluene, BHT (h))，而有機物-苯經由具活性的自由基結合間接形成大分子的有機物，例如 DBP 與 DEHP。Lau *et al.* [31]指出與 DEP 有類似結構的 DBP 光催化降解主要是分裂 DBP 分子上的脂肪長鏈，遠大於直接將苯環打開。綜合以上的研究結果，將實驗測得之副產物的生成途徑歸納於圖 4-17。在反應 480 min 後，DEP 分子已經幾乎完全被分解，可以發現光催化主要先是不規則破壞 DEP 分子上的脂肪類的鍵結，再使得苯環開環形成酸類(j、m)以及醇類(k)，與 Kaneco *et*

al. [27]之實驗結果相符合。當 OH 自由基攻擊脂肪鏈，是任意打斷鏈上的 C-C 鍵，會產生許多中間產物，但是仍然帶有苯環結構；而當直接攻擊環狀結構，形成 C-C 長鏈的有機物，使得礦化作用變慢。雖然 DEP 可以有效被光催化降解，但仍可能會形成一些較低濃度的大分子有機物(如：DEHP、DBP、BHT)較難被分解。

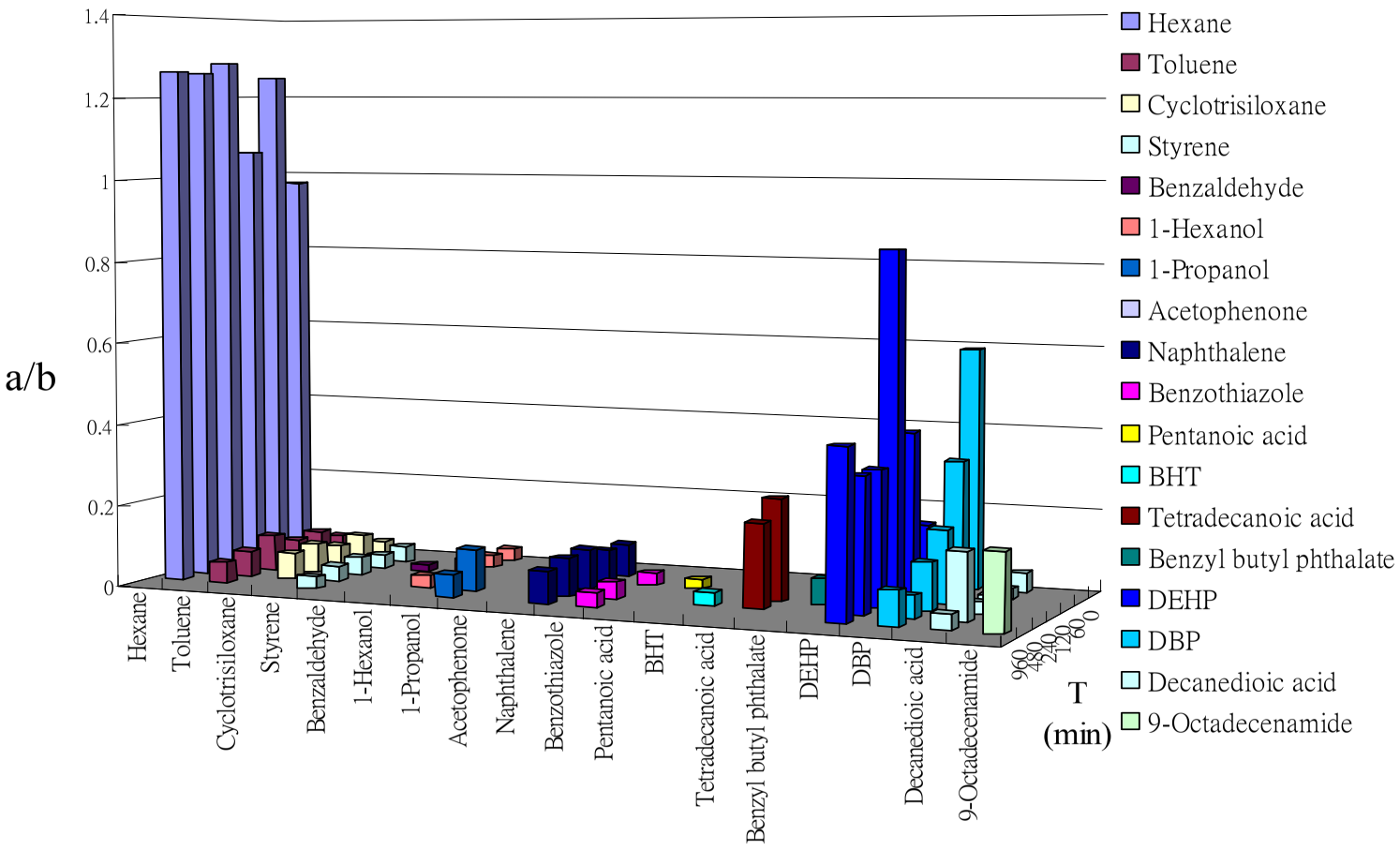
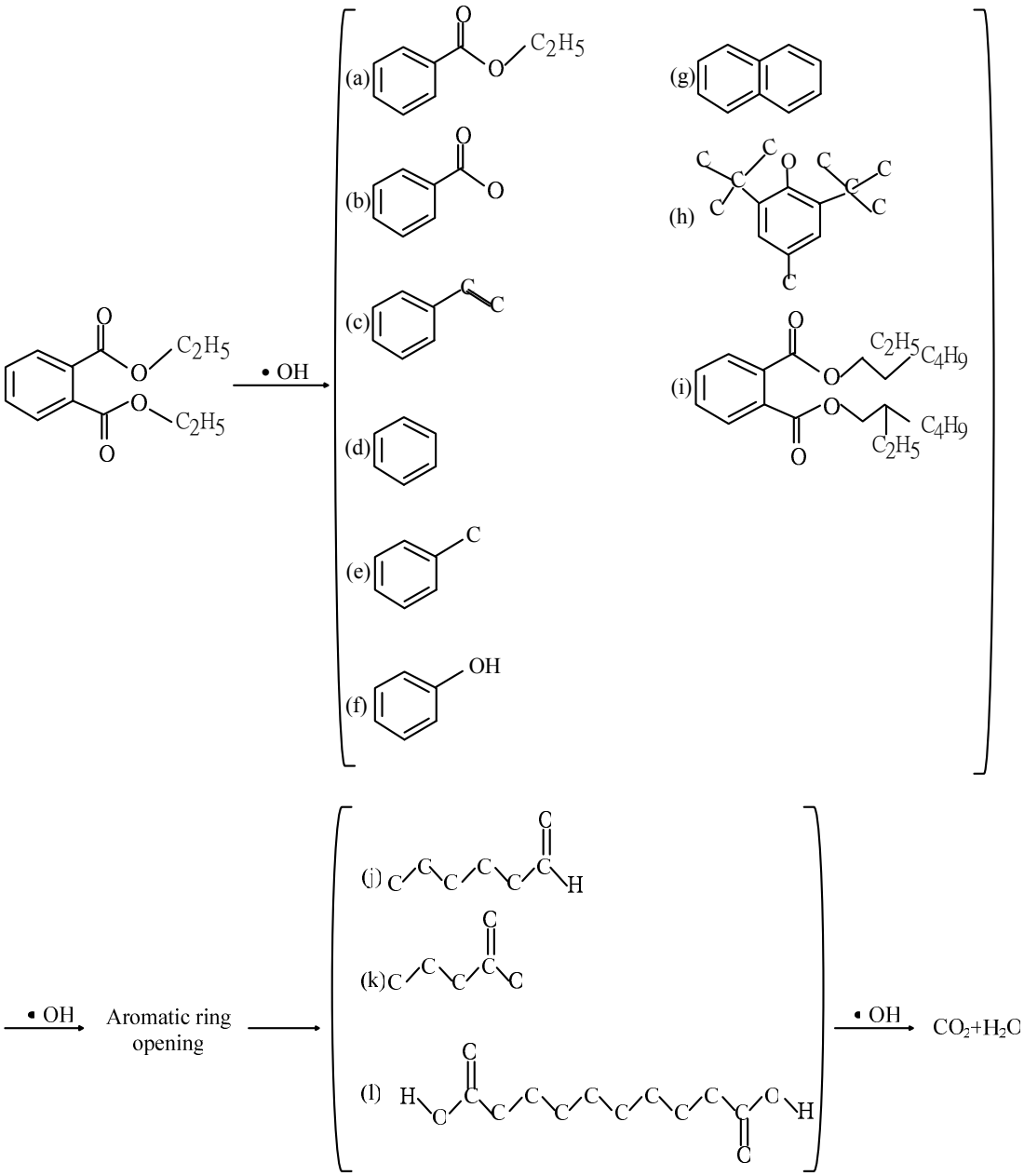


圖 4-16 光催化降解反應之 DEP 副產物變化圖



a：Ethyl benzoate
b：Benzoic acid
c：Styrene
d：Benzene
e：Toluene
f：Phenol
g：Naphthalene
h：Butylated Hydroxytoluene
i：Bis(2-ethylhexyl) phthalate
j：1-Hexanol
k：Butyric acid
l：Decanedioic acid

圖 4-17 DEP 之光催化降解反應機制推導

由結果得知，DEP 分子經由氫氧自由基的破壞後，副產物的結構幾乎都帶有一個苯環，可知苯環的 C-C 鍵並不容易直接被打開，故氣相實驗方面選用甲苯當作目標物，若甲苯在氣態可以被氫氧自由基開環破壞，和液相結果做比對，間接輔助推導 DEP 液相光催化反應機制。

表 4-5 DEP 與主要副產物之物理性質

中文名稱	鄰苯二甲酸二乙酯	苯甲酸	苯甲醛	甲苯	苯乙烯	基羥基甲苯	奈	異丁酸	癸二酸	鄰苯二甲酸二-(2-乙基)己酯
Compound	Diethyl Phthalate	Benzoic acid	Benzaldehyde	Toluene	Styrene	Butylated Hydroxytoluene	Naphthalene	Butyric acid	Decanedioic acid	Di (2-Ethylhexyl) Phthalate
Chemical Formula	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_7H_6O_2$	C_7H_6O	C_7H_8	C_8H_8	$C_{15}H_{24}O_{12}$	$C_{10}H_8$	$C_4H_8O_2$	$C_{10}H_{18}O_4$	$C_{24}H_{38}O_4$
Molecular Weight (g/mole)	222	122	106	92	104	372	128	88	202	390.6
Vapor Pressure(mmHg) at 25 ℃	8.1 x 10-4	1(96 ℃)	NA	22	4.5	NA	0.054	NA	NA	1.4×10^{-4}
Melting Point (℃)	-40	122.4	-26	-95	-30.6	71	80.2	-46	134.5	-47
Boiling Point (℃)	302	249	178	110.6	145.2	265	218	155	294.4	386
Solubility in Water (mg/L)	400	340	Slightly soluble	540-580	300	Insolube	Insolube	200000	Slightly soluble	2.6×10^{-3}

(http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page)[32]

4-2 氣相實驗結果

4-2-1 不織布表面結構分析以及 TiO_2 披覆情形

由 SEM 圖 4-18 可以發現，不織布本身是由許多纖維所構成，排列方式為不規則的排列，而表面有少許顆粒為本身材質所造成，但大致上為光滑表面。

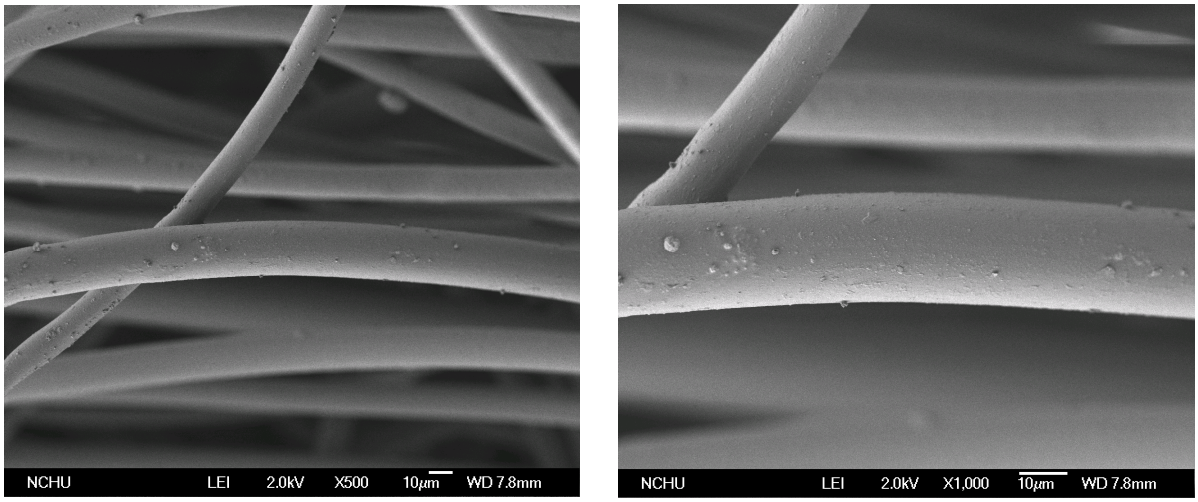


圖 4-18 商用不織布纖維表面結構之 SEM 圖像(左為 500 倍，右為 1000 倍)

將不織布經由二氧化鈦披覆後，利用 SEM 觀察表面纖維披覆情形，由圖 4-19、4-20 可知，二氧化鈦均勻地披覆在纖維表面，且每一根纖維幾乎都有二氧化鈦分布，對於另一種二氧化鈦(P-25)也是同樣的披覆情形，顯示此披覆方法可以有效地將光觸媒固定在纖維上，若不因外力的擠壓或刮除，二氧化鈦並不容易掉落，與文獻結果相同[4]，所以在後續討論光催化反應時，可計算光觸媒披覆量(TiO_2 loading)。

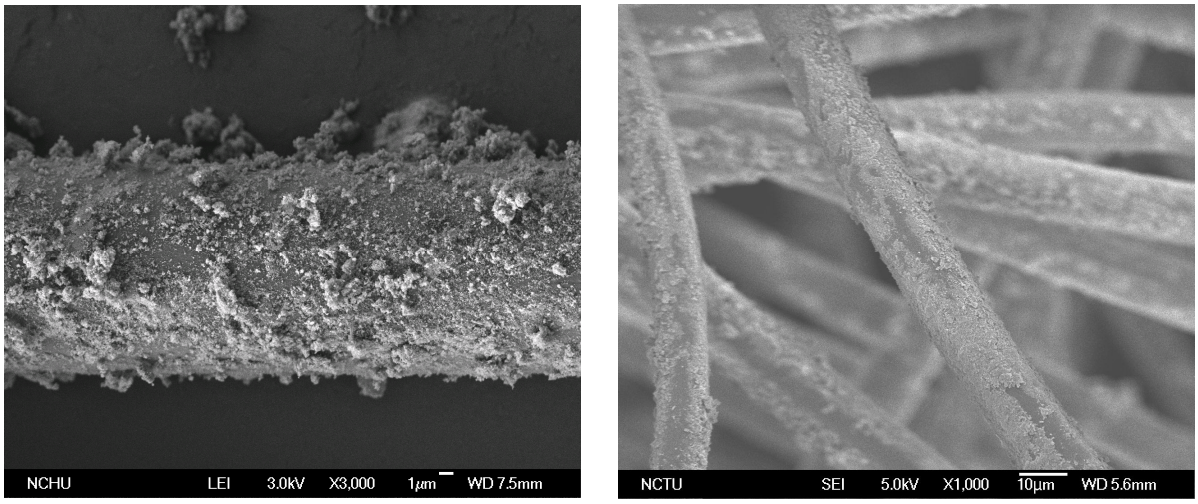


圖 4-19 商用不織布纖維表面二氧化鈦(ST-01)披覆之 SEM 圖像(左為 3000 倍，右為 1000 倍)

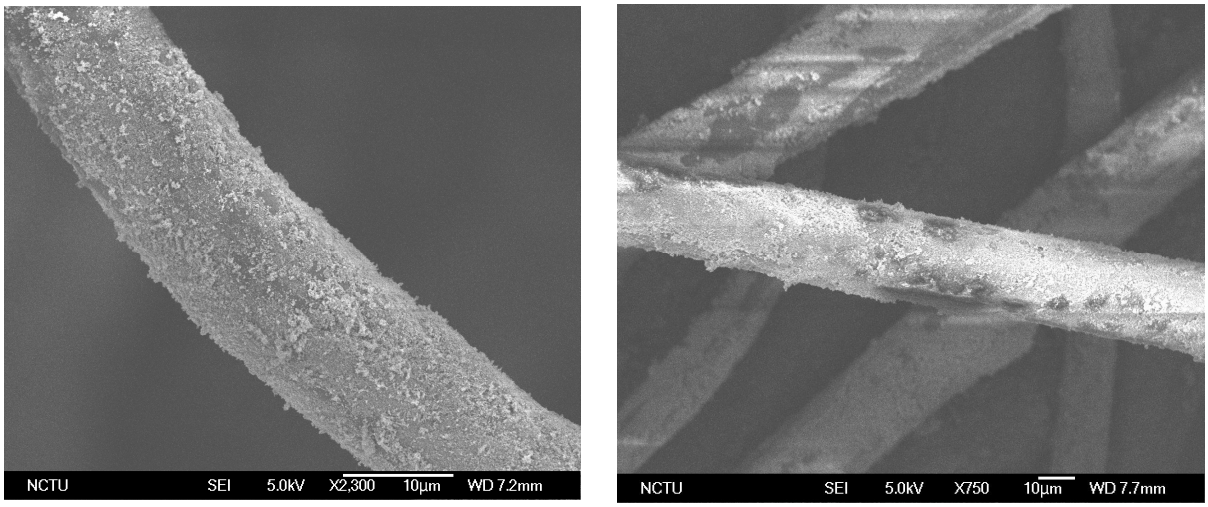


圖 4-20 商用不織布纖維表面二氧化鈦(P-25)披覆之 SEM 圖像(左為 2300 倍，右為 750 倍)

二氧化鈦披覆在不織布上的情形由圖 4-21 可知，表面主要會形成塊狀龜裂，而 ST-01 不織布的披覆比 P-25 不織布較緊密，但不影響光催化的反應。

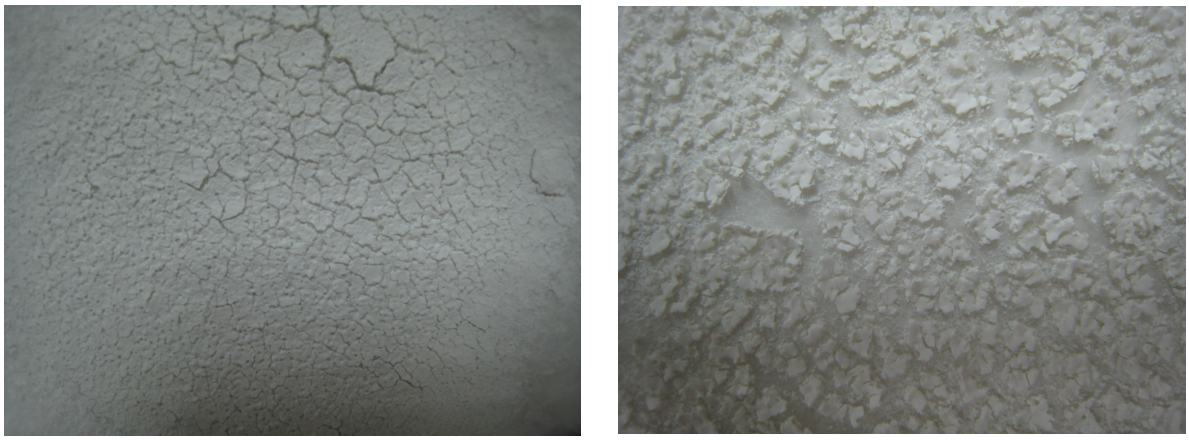


圖 4-21 商用不織布表面二氧化鈦披覆之圖像(左為 ST-01，右為 P-25)

4-2-2 氣相光催化分析

光觸媒活性測試是針對氣態甲苯在紫外光光源照射下以管狀反應器進行連續流光催化反應，藉由氣相層析分析在已披覆二氧化鈦不織布進行光催化反應以及濾網的吸附作用下其甲苯之濃度變化。

4-2-2-1 背景實驗

此實驗是以連續式反應進行，利用微量注射幫浦將甲苯注入於管線內，並利用加熱帶纏繞於管線上加熱(70˚C)使甲苯揮發成氣態。首先針對無二氧化鈦光催化作用下，進行紫外光之照光反應，觀察其甲苯是否呈現穩定狀態以及在無二氧化鈦狀況下是否會因光照射而被

分解，由圖 4-22 觀察結果發現，出流與進流之揮發性有機物甲苯非常穩定且在無披覆二氧化鈦光觸媒之反應器下進行照光下其反應物濃度無明顯下降之情形，表示本研究在紫外光 365 nm 波長下無法將甲苯分解之。

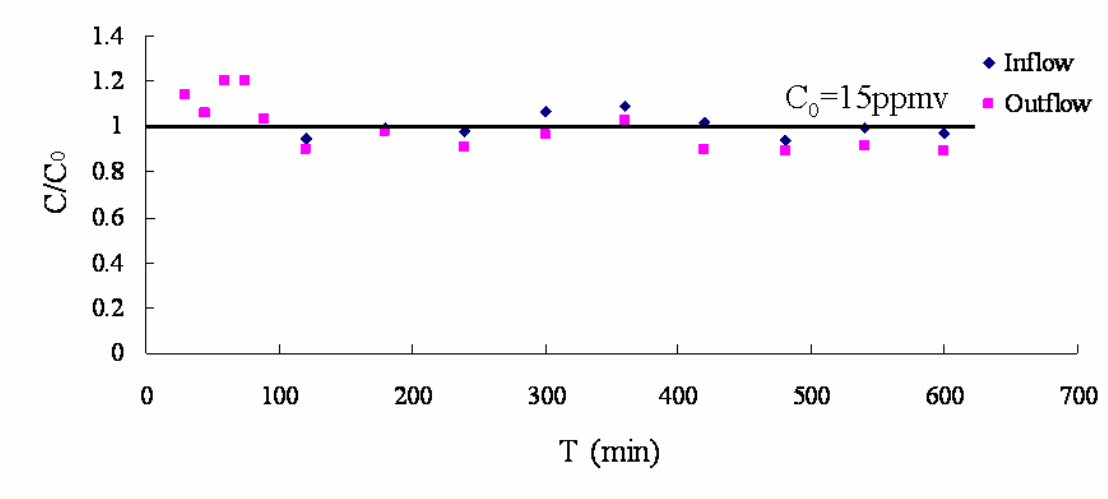


圖 4-22 無二氧化鈦光觸媒下直接紫外光光分解甲苯之濃度變化 (Toluene C_0= 15 ppmv，Flow rate Q=1.0 L/min)

此外，將已披覆二氧化鈦之不織布固定於反應器內，進行連續流反應但不照射 UV 光，觀察其不織布是否具有吸附作用，由圖 4-23 可知，經過 30 分鐘後，甲苯出流濃度與進流濃度一致，顯示不織布與二氧化鈦以達到吸附平衡狀態，在經過 10 小時的過程中，造成出流濃度大於進流是因為進流濃度下降，使原本吸附在不織布上的甲苯分子又脫附出來，造成出流濃度提高。整體看來，已披覆二氧化鈦之不織布並不具有明顯的吸附作用。

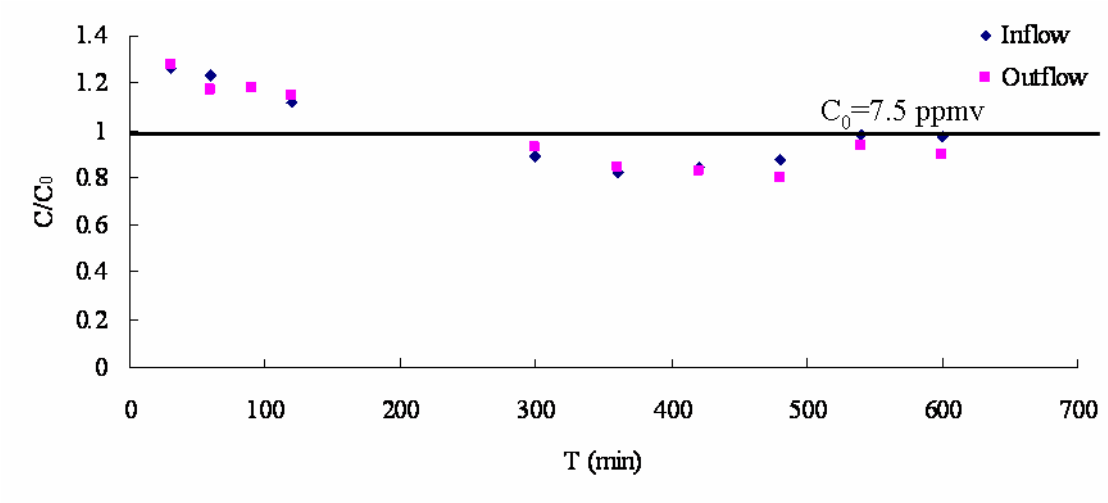


圖 4-23 無紫外光照射下已披覆二氧化鈦不織布的甲苯之濃度變化 (Toluene C_0= 7.5 ppmv，Flow rate Q= 1.0 L/min)

4-2-2-2 不織布披覆二氧化鈦之光催化實驗

裁剪一直徑為 11 公分圓形不織布，利用含浸法將適當劑量的二氧化鈦披覆在不織布上，再以烘箱乾燥 5 小時之後秤重，接下來將披覆過後的不織布固定在反應器的中央，進行連續流實驗，反應前 2-3 小時先達到吸附平衡狀態後再進行紫外光之照光反應，觀察甲苯在二氧化鈦的光催化反應下其濃度變化。

➢ 二氧化鈦披覆量

由圖 4-24、4-25 可知，當披覆量為 1.5 mg/cm^2 時，反應 720 min 的光催化效率達約 32 %，而當提高披覆量為 4.86 mg/cm^2 時，反應 720 min 的光催化效率達約 39 %，雖然提高光觸媒的披覆量，但是效率並沒有顯著提昇，代表光觸媒劑量在本實驗並不是影響光催化反應的重

要因子。

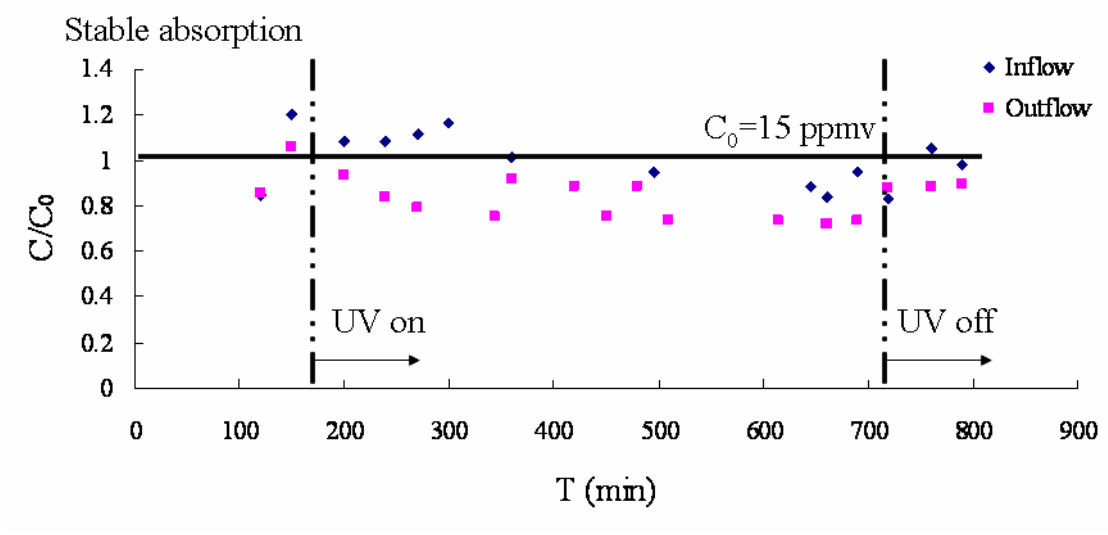


圖 4-24 以連續流的方式並利用已披覆二氧化鈦的不織布進行甲苯之光催化反應(Toluene C_0= 15 ppmv，flow rate Q= 1.0 L/min，TiO_2 loading= 1.5 mg/cm^2)

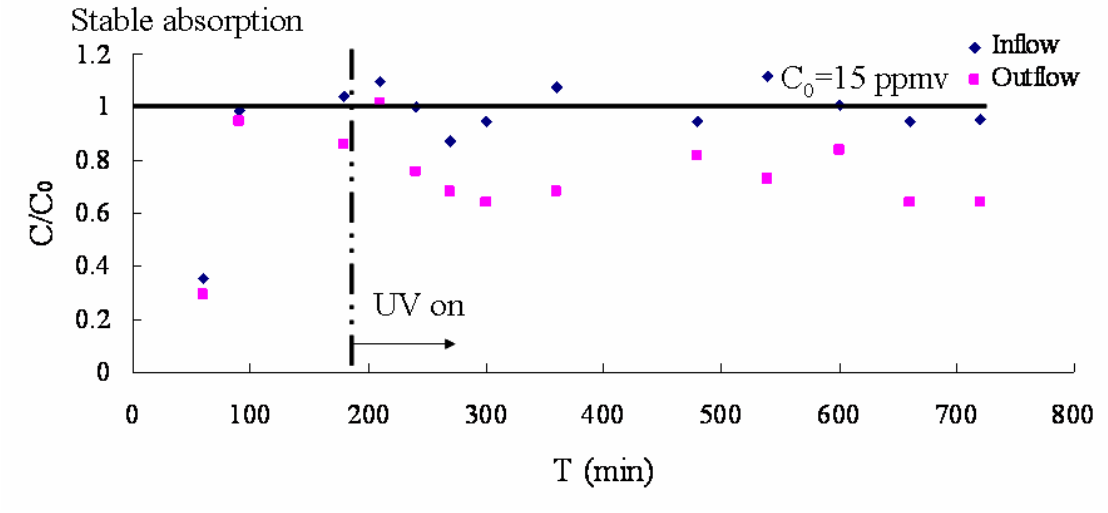


圖 4-25 以連續流的方式並利用已披覆二氧化鈦的不織布進行甲苯之光催化反應(Toluene C_0= 15 ppm，flow rate Q= 1.0 L/min，TiO_2 loading= 4.86 mg/cm^2)

➢ 不同 VOC 濃度之光催化反應

由圖 4-24、4-26、4-27 可知，光催化反應效率(%)比較為 7 ppmv (~36 %) >15 ppmv (~32 %) >40 ppmv (~13 %)。當進流濃度提高，顯示較多的甲苯分子參與光催化反應，而當 TiO_2 上之活性位置有限時，就會產生競爭吸附的現象，容易抑制光催化反應生成，造成效率較低；相對的，進流濃度偏低時，較不會有競爭吸附現象產生，故甲苯去除效率較高。

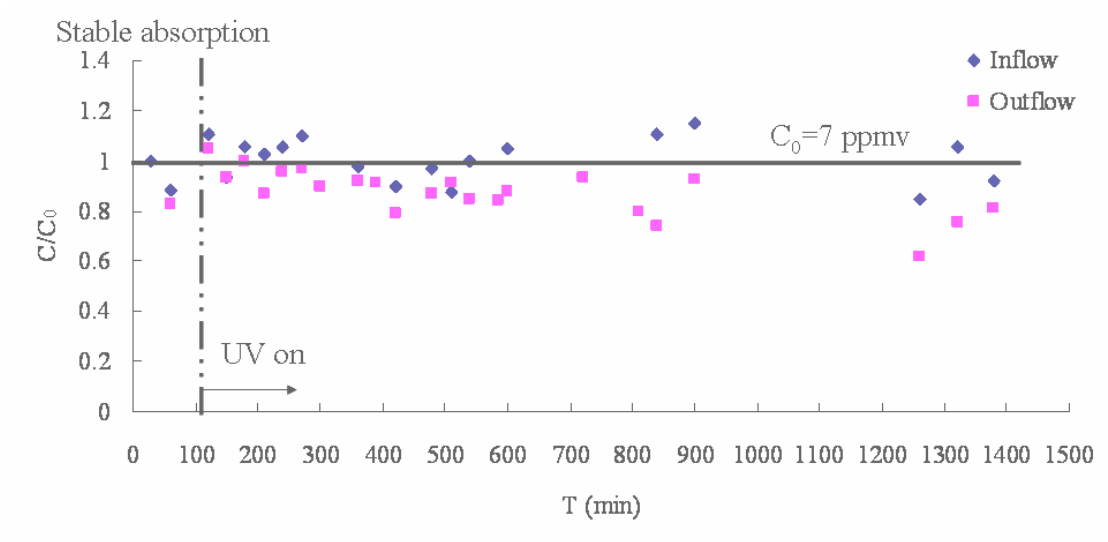


圖 4-26 以連續流的方式並利用已披覆二氧化鈦的不織布進行甲苯之光催化反應(Toluene C_0= 7 ppmv，flow rate Q= 1.0 L/min，TiO_2 loading= 2.79 mg/cm^2)

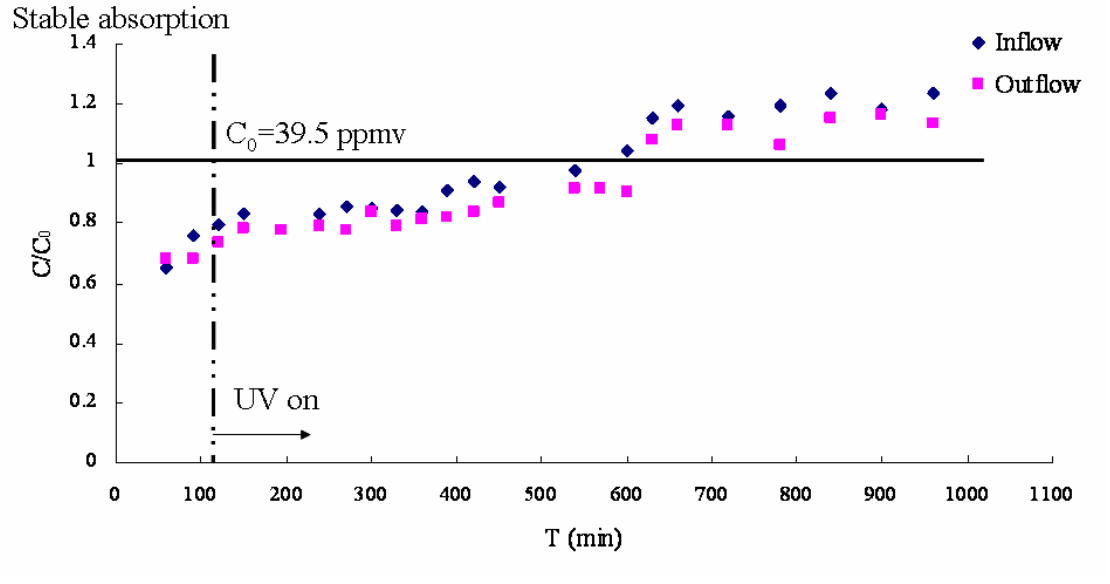


圖 4-27 以連續流的方式並利用已披覆二氧化鈦的不織布進行甲苯之光催化反應(Toluene C_0= 39.5 ppmv，flow rate Q= 1.0 L/min，TiO_2 loading= 4.04 mg/cm^2)

由於甲苯去除效率均不佳，推測原因有兩點：第一點光強度之影響，因為不織布本身每個地方照射到的能量都有所不同，且在 4-2-2-3 有提到氣流會分布不均勻，所以會造成出流濃度不穩定，去除效率不佳。第二點甲苯較難被光分解，Ginestet *et al.* [5]研究利用具有光催化的濾網去除甲苯、乙醇以及丙酮等有機物，發現甲苯的去除效率(0.7 %)比乙醇(42.9 %)及丙酮(29.5 %)來的小，是較難利用光催化分解之污染物。

4-2-2-3 氣相副產物之探討

根據 Ginestst *et al.* [5]文獻指出，利用具有光催化的濾網分別去

分解甲苯、乙醇以及丙酮，發現甲苯是一種很難被氧化的有機物。在光催化反應過程中，光觸媒會逐漸由白色變成淡黃色，且觸媒的活性也隨著顏色的改變而降低。Méndez-Román and Cardona-Martínez [33]與 Cao *et al.* [34]發現 Benzaldehyde 與 Benzoic acid 是最有可能造成觸媒活性降低的副產物，且 Augugliaro *et al.* [35]也同時偵測到 Benzene、Benzyl alcohol、Phenol。Prieto *et al.* [36]指出經由 FT-IR 與 GC/MS 分析發現 Benzoic acid、Benzaldehyde、Benzyl alcohol 為主要吸附在觸媒上之副產物。由圖 4-28 可以發現本實驗之甲苯經由光催化反應後，TiO_2 由本來白色變成黃褐色，顯示觸媒表面以覆佈些許化合物。根據文獻(Prieto *et al.* [36], d'Hennezel *et al.* [37], Einaga *et al.* [38])指出，造成黃褐色的原因是光催化反應生成的中間產物累積而成，而這些沉積物通常是造成觸媒毒化的主要因素。

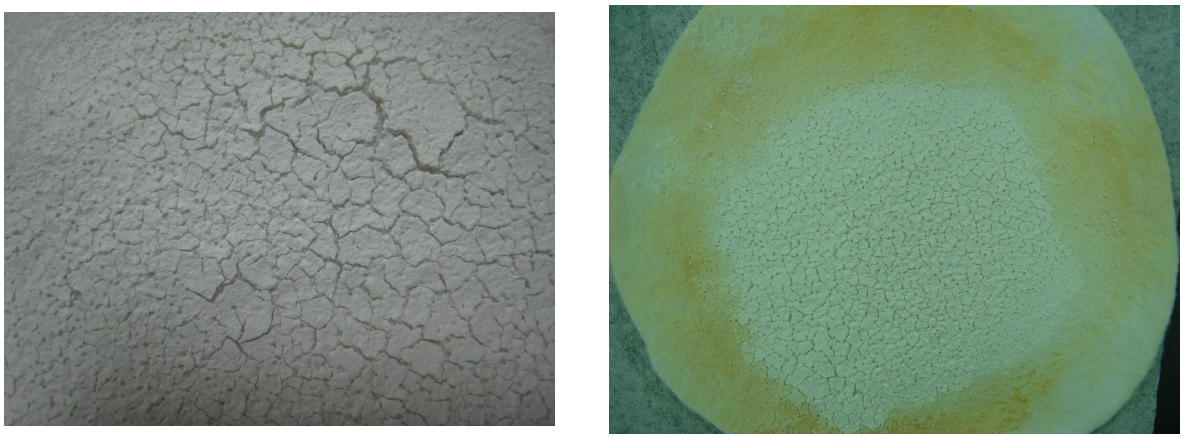


圖 4-28 商用不織布表面二氧化鈦披覆之圖像(左為反應前，右為反應後)

為進一步去瞭解光催化生成之副產物，本實驗利用 FT-IR 圖譜去分析二氧化鈦顆粒表面上的副產物。由圖 4-29 可知，在 1480 cm^{-1} 以及 1500-1600 cm^{-1} 的波數下分別為 C-H 鍵和 C=C 鍵，主要副產物為苯環衍生物以及可能為被氧化之芳香族產物；在 1760 cm^{-1} 波長下為 C=O 鍵的鍵結，主要是被具活性的氧自由基以及氫氧自由基破壞生成；而在 2348 cm^{-1} 有些微波峰產生，主要是 CO_2 上 C=O 鍵，顯示甲苯有些許曠化作用產生；最後在 3590-3650 cm^{-1} 的波數下，主要是酚或醇類的 O-H 鍵[39]。

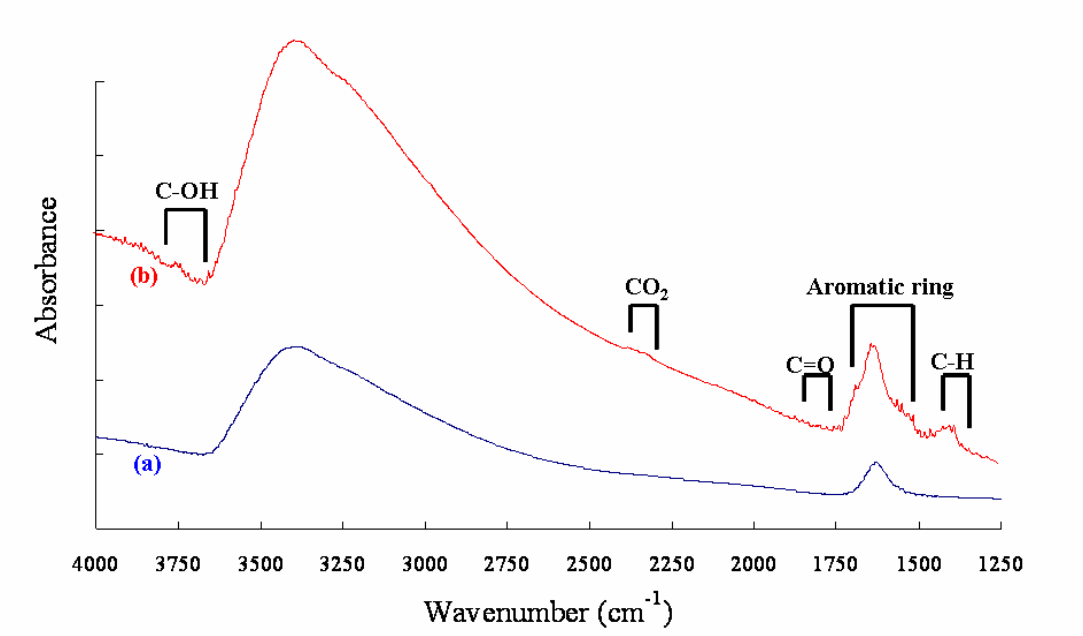


圖 4-29 分析二氧化鈦顆粒上之 FT-IR 圖譜: (a) 未反應的二氧化鈦顆粒圖譜，(b)反應 10 小時之後的二氧化鈦顆粒圖譜

另外，放大圖 4-29 之 1800-1500 cm^{-1}，如圖 4-30 所示，在 1675 cm^{-1}、1641 cm^{-1}、1604 cm^{-1} 顯示可能為 benzaldehyde 之副產物[36]。

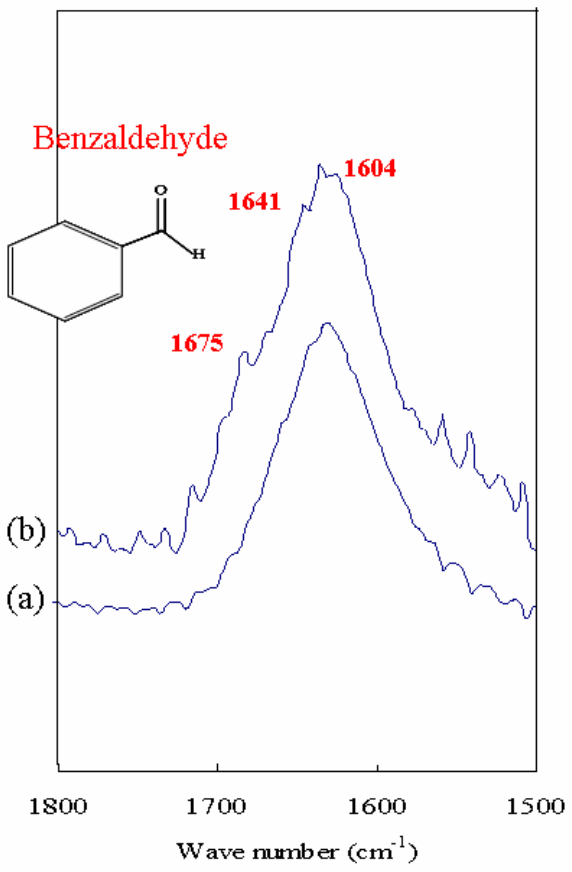


圖 4-30 分析二氧化鈦顆粒上之 FT-IR 圖譜(wave number 範圍為 1500-1800 cm^{-1}): (a) 未反應的二氧化鈦顆粒圖譜，(b)反應 10 小時之後的二氧化鈦顆粒圖譜

分別取下圖 4-31(左上角)的 b、c、d 三點處之二氧化鈦顆粒，進行 FT-IR 之分析。由圖 4-31 可知，a 與 b 處的 IR 圖譜並沒有明顯的副產物之官能基產生，是因 b 點的光強度比其他周圍的來得強，顯示該點處的光催化反應較完全，將甲苯完全曠化為 CO_2 及 H_2O，並無其他官能基之產生；另外 c、d 處的 IR 圖譜顯示在 3100-2800 cm^{-1} 的範圍是 C-H 鍵的官能基產生，而 1610-1360 cm^{-1} 的範圍是環狀副產物之

C-H 鍵官能基，主要為甲苯被氫氧自由基破壞後，產生環狀分支之副產物，還有經由氫氧自由基的破壞生成一些 C-H 鍵[40]。從反應後之不織布表面看來，氣流主要流經不織布的左邊，而較不會從右邊進入，造成氣流分布不均的原因為二氧化鈦披覆不均質的關係，造成左邊孔隙較大，使氣流容易通過。

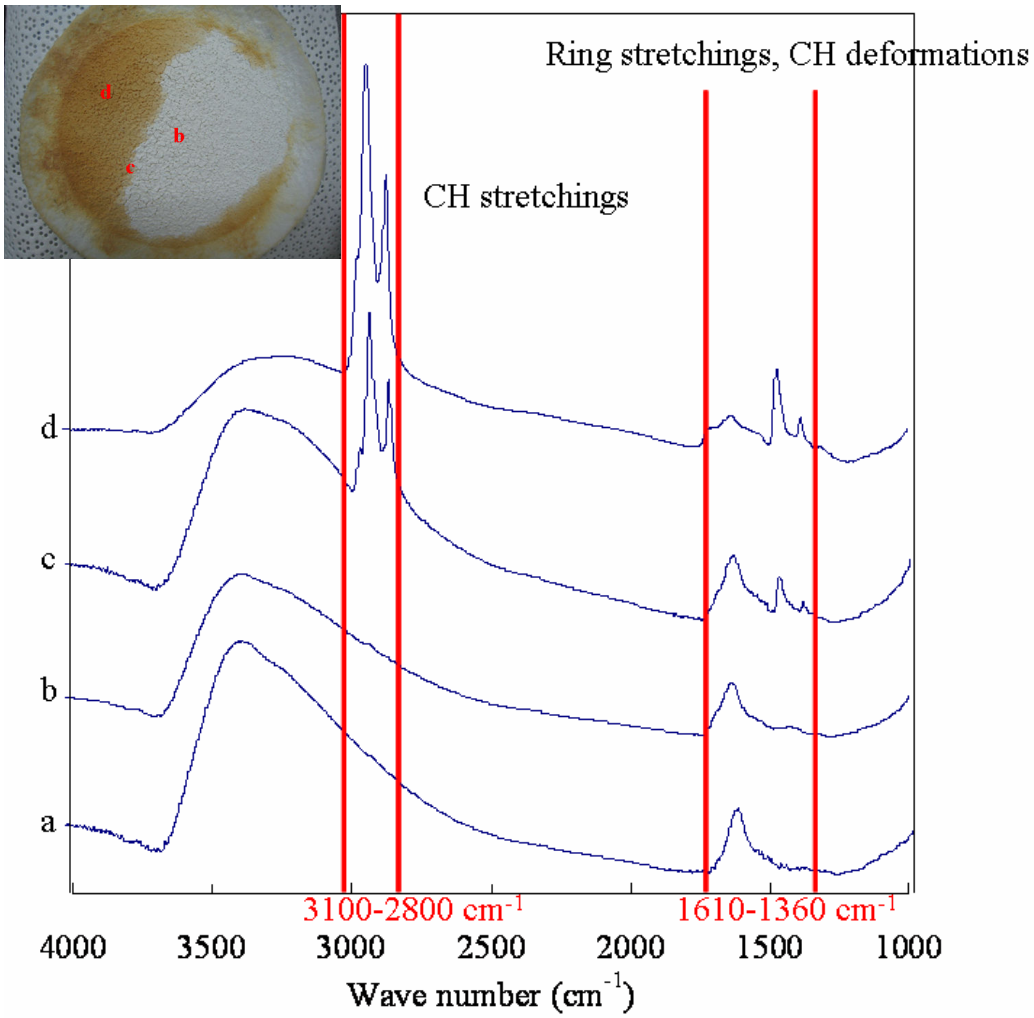


圖 4-31 分析二氧化鈦顆粒(ST-01)之 FT-IR 圖譜: (a)商用 ST-01 顆粒，(b)不織布位置 b 之 ST-01 顆粒，(c)不織布位置 c 之 ST-01 顆粒，(d)不織布位置 d 之 ST-01 顆粒

以上為經由光催化反應，分析吸附在二氧化鈦顆粒上之副產物。而在氣態副產物方面，根據 Prieto *et al.* [36]指出，利用線上 GC/MS 分析過後，並沒有氣態的副產物生成。由圖 4-32 可知，在本實驗 FT-IR 的分析中，經由圖庫比對顯示 Benzaldehyde 可能為光催化反應具代表性的副產物，紅色箭頭為 Benzaldehyde 所產生之 C-H 官能基，而黑色箭頭之 C-H 官能基主要是將淡黃色沉積物以烘箱 100˚C 進行加溫所產生烷類副產物(如圖 4-33、4-34)，且相似度越接近 1 越具有可信度(0.82-0.96)。苯甲醛(benzaldehyde)在常溫下為液狀，顏色為淡黃色，氣味類似杏仁苦味，由這些物理性質更能推估其結果。

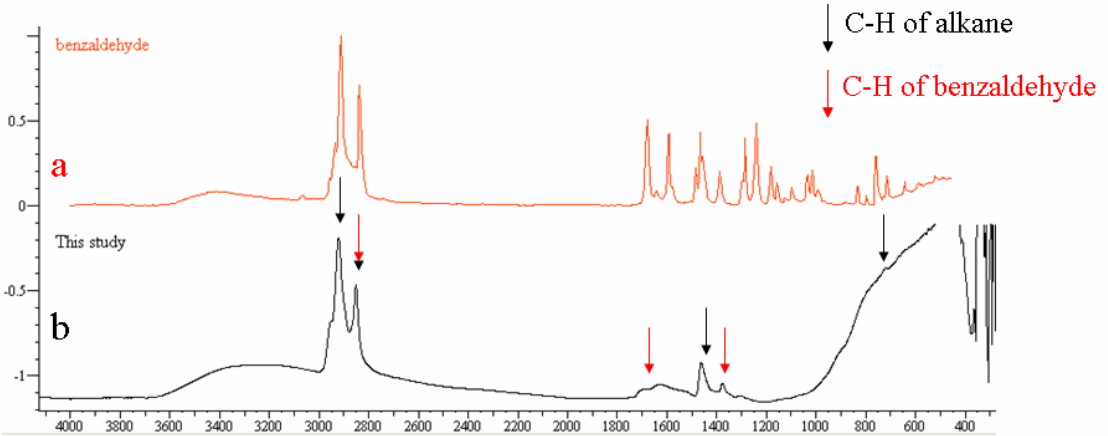
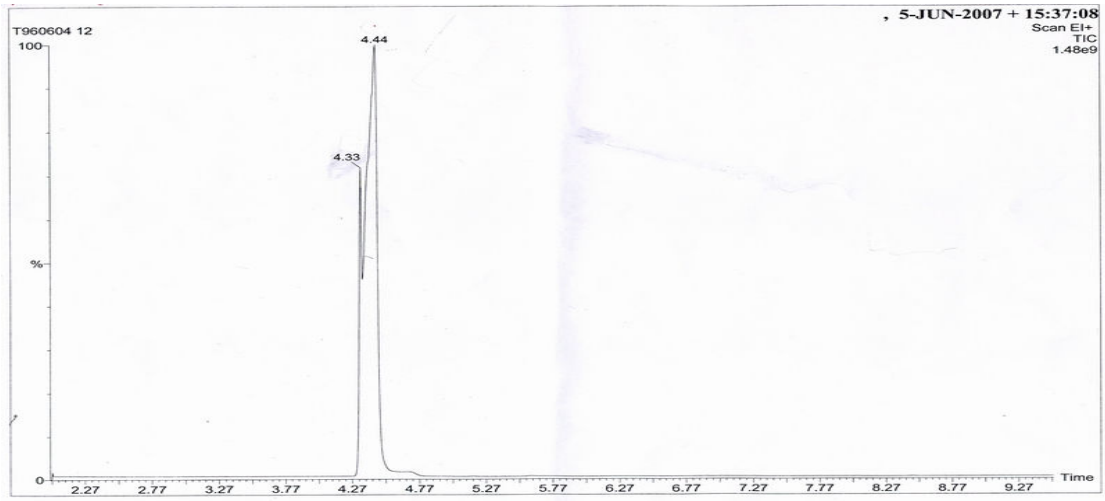
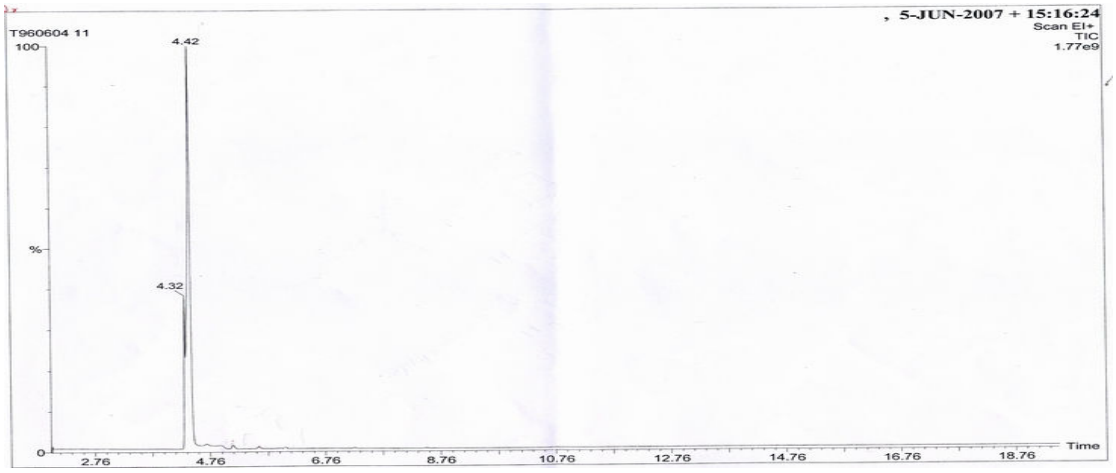


圖 4-32 分析二氧化鈦顆粒上之 FT-IR 圖譜(wave number 範圍為 4000-400 cm^{-1}): (a)圖庫之 benzaldehyde 圖譜，(b)反應 10 小時之後的二氧化鈦顆粒圖譜

(a)



(b)



(c)

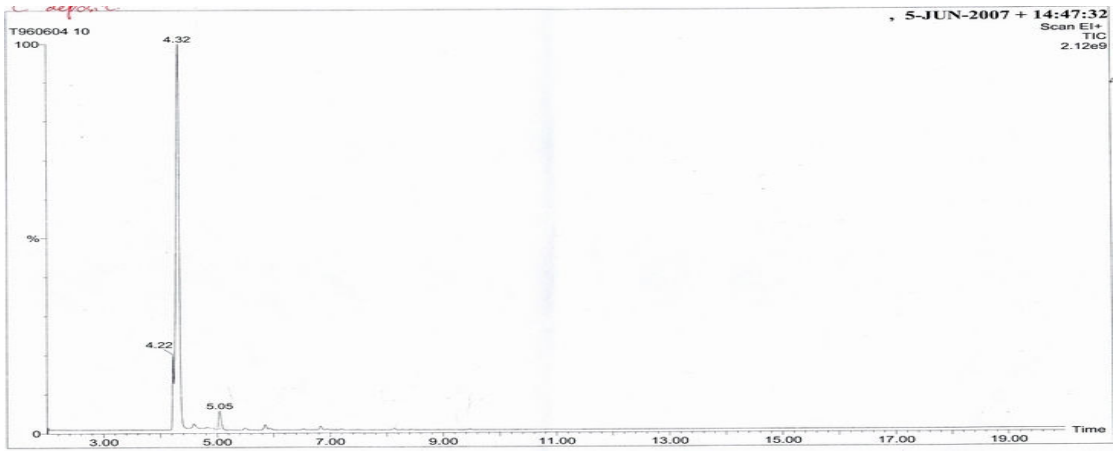


圖 4-33 二氧化鈦沉積物之 GC/MS 圖譜：(a)不織布本身，(b)反應後之二氧化鈦顆粒(白色)，(c)反應後之二氧化鈦顆粒(淡黃色)

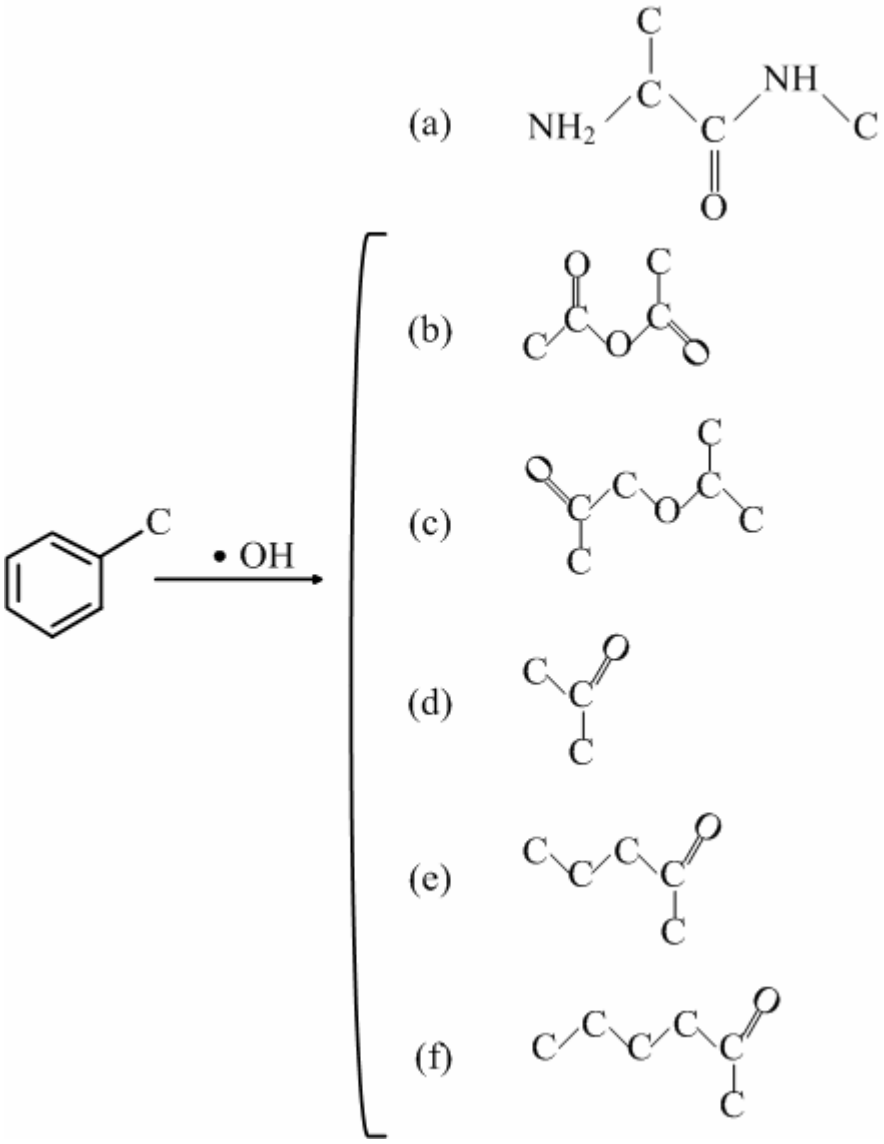


圖 4-34 二氧化鈦沉積物經 100 °C 揮發後之氣態副產物：(a)N-methyl-2-amino-propanamide(0.78)，(b)-(f)烷類副產物(0.82-0.96)

4-2-2-4 化學濾網之吸附貫穿實驗

本實驗所選用的化學濾網主要是以椰殼活性碳為材料，(GC3620A)裁剪一塊與不織布同樣大小的圓形濾網，固定於反應器中(如圖 3-5)，利用微量注射幫浦以 1.0 μL/hr 速度注入管線中，將加熱

帶纏繞於管線上使甲苯達到完全氣態，經由水氣帶入三角椎形瓶中充分混合，使甲苯氣態濃度約為 7 ppmv，並設定氣體流量為 1.0 L/min，每隔一小時分別在進流口與出流口處利用氣密針取出 0.5 mL 的氣體，利用 GC/FID 來分析氣態樣品。圖 4-35 為使用化學濾網的飽和貫穿曲線，由結果可知，約 5 小時之後，甲苯濃度開始破出，當使用約 40 小時之後，化學濾網已達到完全貫穿。

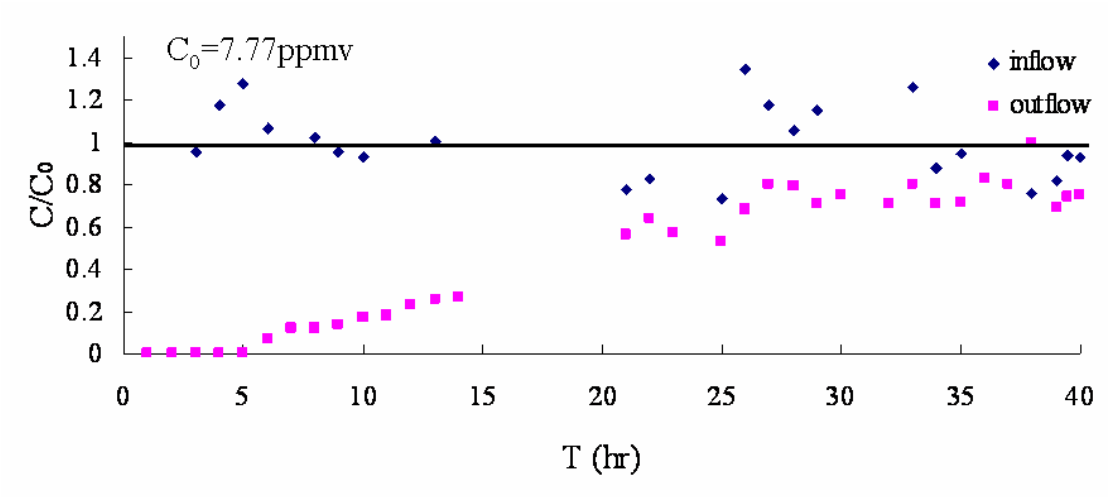


圖 4-35 化學濾網(GC3620A)之飽和貫穿曲線(甲苯平均進流濃度=7.8 ppmv，氣體流量= 1.0 L/hr)

4-2-2-5 比較不同光觸媒形式的化學濾網之飽和貫穿曲線

在結合光觸媒與化學濾網的研究中，使用兩種光觸媒披覆形式：(1)將二氧化鈦直接披覆在化學濾網上，披覆的方式與不織布相同；(2)將化學濾網搭配已披覆光觸媒的不織布兩片結合之應用，分別將這兩種濾網形式固定在反應器中後，再把 UV 燈管開啟約數十分鐘使光強

度穩定置入反應器內，開始進行氣相光催化與吸附反應。由圖 4-36 可知，以第一種披覆方式時，光催化反應約 10 小時後，甲苯濃度開始從濾網貫穿，約 70 小時發現有平穩的趨勢，推測化學濾網已經達到飽和的狀態，而由圖 4-25 可知，大約 36 %的效率是本身光觸媒反應所造成，而反應時間 100 小時，達到完全貫穿，顯示已無光觸催化作用，可能原因為觸媒本身因為吸附反應生成之副產物，加上催化過程有水氣的結合，造成觸媒毒化，失去原有的活性而不再反應。

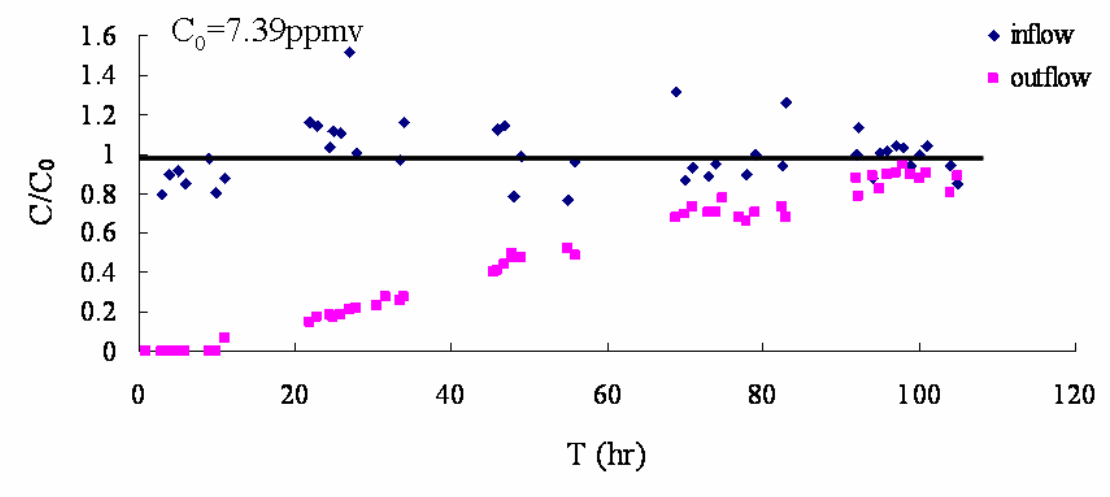


圖 4-36 二氧化鈦(ST-01)直接披覆化學濾網(GC3620A)之飽和貫穿曲線(甲苯初始濃度：7.4 ppmv，氣體流量：1.0 L/hr，TiO_2 loading: 2.76 mg/cm^2)

由圖 4-37 可知，以第二種披覆方式時，光催化反應約 30 小時仍有 90%的去除率，且發現反應時間從 95~130 小時有明顯平緩的趨勢，顯示濾網已經達到飽和狀態，而由圖 4-25 可知，大約還有 36 % 的效率是本身光觸媒反應所造成。反應 130 小時之後，觸媒開始毒

化，失去原有的活性，導致濾網達到完全貫穿。以兩種披覆方式比較，第二種披覆方式濾網的飽和時間明顯較長。第一種披覆方式由於二氧化鈦是直接披覆在活性碳上，所以吸附與光觸媒反應會同時進行；第二種披覆方式則是甲苯先經過已披覆二氧化鈦的不織布進行光催化反應，分解之後在利用化學濾網進行吸附作用。雖然二氧化鈦的披覆量不同，但是由 4.2.2.2 的結果得知，披覆量對於光催化效率在 1.5 或 4.6 mg/cm^2 情況下幾乎無差別，所以造成第一種披覆效率較差的原因可能為二氧化鈦的披覆造成活性碳比表面積下降，使原本吸附量降低。

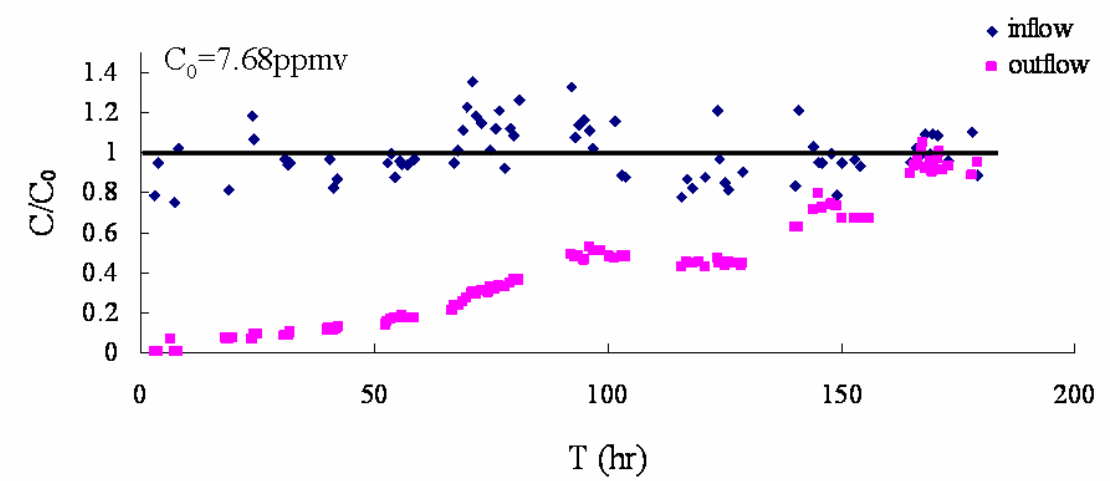


圖 4-37 化學濾網(GC3620A)搭配已披覆(ST-01)二氧化鈦不織布之飽和貫穿曲線(甲苯初始濃度：7.4 ppmv，氣體流量：1.0 L/hr，TiO_2 loading: 3.76 mg/cm^2)

因此，本研究進一步將原本活性碳、商用光觸媒活性碳以及自行披覆光觸媒活性碳分別利用 BET 分析儀去分析其比表面積大小。商

用光觸媒活性碳為某廠商委託工研院合成之，在本實驗用來比較比表面積與孔隙率大小。由表 4-6 得知，商用光觸媒活性碳以及自行披覆光觸媒活性碳比表面積皆小於原始活性碳比表面積，顯示光觸媒披覆確實會降低活性碳吸附量。

表 4-6 原始活性碳、商用光觸媒活性碳、自行披覆光觸媒活性碳之 BET 分析

活性碳	BET (m^2/g)
原始活性碳	1064
商用光觸媒活性碳	854
自行披覆光觸媒活性碳	872

另外，將這些活性碳分別作全孔隙率的分析，以了解各種孔隙比表面積的分佈。一般來說，直徑小於 2 nm 為微孔洞(Micropore)，2-50 nm 為中孔洞(Mesopore)，而大於 50 nm 以上為大孔洞(Macropore)。由圖 4-38 得知，以原始及商用活性碳來比較，商用活性碳在小於 20 nm 之孔隙率都比原始活性碳來的高，但是在 20-80 nm 孔隙率明顯比原始來的低，顯示二氧化鈦主要將大孔洞填滿，可能原因商用光觸媒的粒子徑較大，例如 P25 的原始粒徑(Primary size)約為 30 nm，容易將孔洞較大地方塞住，所以造成大孔孔隙率下降，因商業機密之原

因，故無法得知商用光觸媒活性碳之基本性質。另外，以原始及自行披覆活性碳做比較，自行披覆活性碳在 6-80 nm 的孔隙率都比原始活性碳來的高，但是在小於 6 nm 的孔隙率明顯的比原始低很多，此現象可能係因本實驗所選用之 ST-01 的原始粒徑(Primary size)約為 6 nm，顯示 ST-01 會將小孔洞填滿，造成孔隙率下降。若將商用光觸媒活性碳與自行披覆光觸媒之活性碳做比較，由小於 6 nm 與 20~80 nm 的孔隙來說，可以發現商用活性碳的光觸媒顆粒較 ST-01 大，容易將大孔洞填滿；相對地，ST-01 顆粒較小，容易將微孔洞填滿。一般而言，微孔洞的多寡為決定吸附量大小的主要因素[41]，但是結果發現，自行披覆光觸媒之活性碳在小於 6 nm 的比例遠小於商用光觸媒活性碳，而 BET 分析兩種活性碳卻相差不大，原因是自行披覆光觸媒活性碳之 BET 分析數據是有包括些許粒狀 TiO_2 所貢獻的比表面積，而實際上的活性碳的比表面積應遠比商用光觸媒活性碳來的小。由以上結果可證明第一種披覆方式的活性碳確實會使比表面積下降，且下降的原因主要是小孔洞的孔隙率變小，讓本身濾網的吸附量下降，使吸附效果變差。

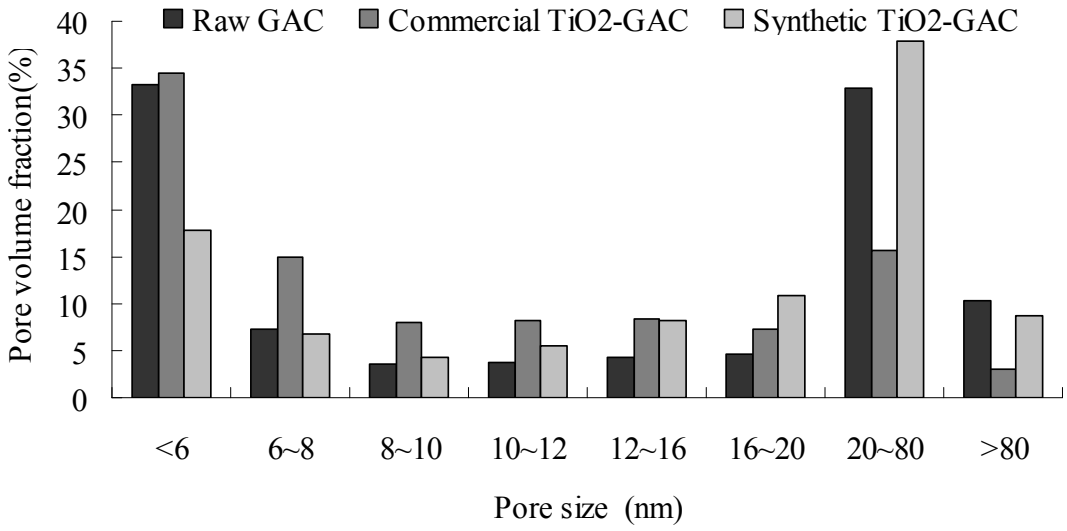


圖 4-38 比較原始活性碳、商用光觸媒活性碳、自行披覆活性碳之孔隙率分佈

4-2-2-6 比較已披覆與未披覆光觸媒之化學濾網使用情形

無塵室一般更換濾網的時間是固定的，一個月、兩個月甚至是半年更換一次。本實驗假設當濾網破出 10 %的效率就必須更換，以此條件來討論化學濾網的使用壽命與去除效率。由圖 4-39 可知，當濾網使用 30 小時之後，去除效率比較：濾網 A (~95 %)>濾網 C (~75 %)>濾網 B (~20 %)。另外，本實驗當濾網破出 10 %的效率時必須更換，對於其使用壽命比較：濾網 A (~40 小時)>濾網 C (~11 小時)>濾網 B(~6 小時)。由以上結果顯示，將光觸媒披覆在不織布上並結合化學濾網的應用，可以更有效去除有機物-甲苯且延長濾網之使用壽命，達到低成本、低消耗的經濟價值。

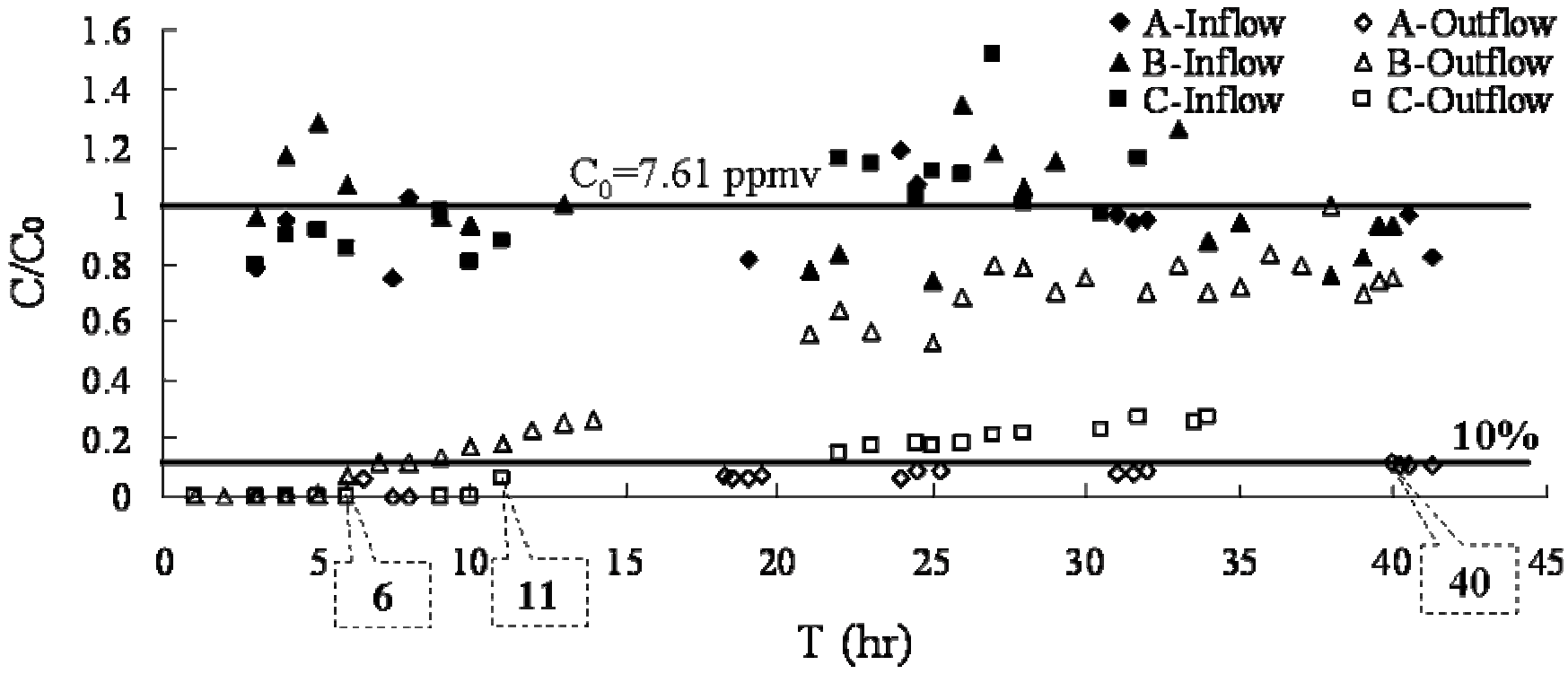


圖 4-39 比較不同光觸媒形式之化學濾網使用情形：以濾網破出 10 %之時間相比較 (濾網 A：已披覆 TiO_2 不織布搭配化學濾網，濾網 B：單一化學濾網，濾網 C：已披覆 TiO_2 之化學濾網)

4-2-2-7 比較不同 VOC 濃度對於已披覆二氧化鈦之不織布搭配化學濾網之飽和貫穿曲線

將已披覆二氧化鈦之不織布與化學濾網結合固定在反應器中，並利用不同 VOC 進流濃度來比較其飽和貫穿曲線，分別約為 7 ppmv 以及 40 ppmv 甲苯濃度，以 1 L/min 流速進行光催化反應。由圖 4-40 可知，甲苯經過光催化分解之後的分子利用化學濾網來進行吸附反應，可看出當控制進流濃度為 7 ppmv 時，此結合系統濾網達到完全飽和的時間約為 170 小時，當吸附 90-130 小時，曲線趨於平緩，推估是吸附與光催化反應達動態平衡。反應 130 小時後，出流濃度開始上升，可能是因為觸媒開始毒化，毒化原因是氣態副產物吸附在二氧化鈦的顆粒表面，造成觸媒活性消失，而到 170 小時之後，濾網達到完全貫穿。當進流濃度為 40 ppmv 時，濾網達到飽合時間約為 35 小時，顯示當提高進流濃度，濾網飽和時間明顯縮短。與進流濃度 7 ppmv 明顯不同的是，進流濃度 40 ppmv 的貫穿曲線無吸附與光催化反應之動態平衡趨勢，可能原因是在高濃度的情況下，濾網吸附作用遠大於光催化反應，使其效果並不顯著。

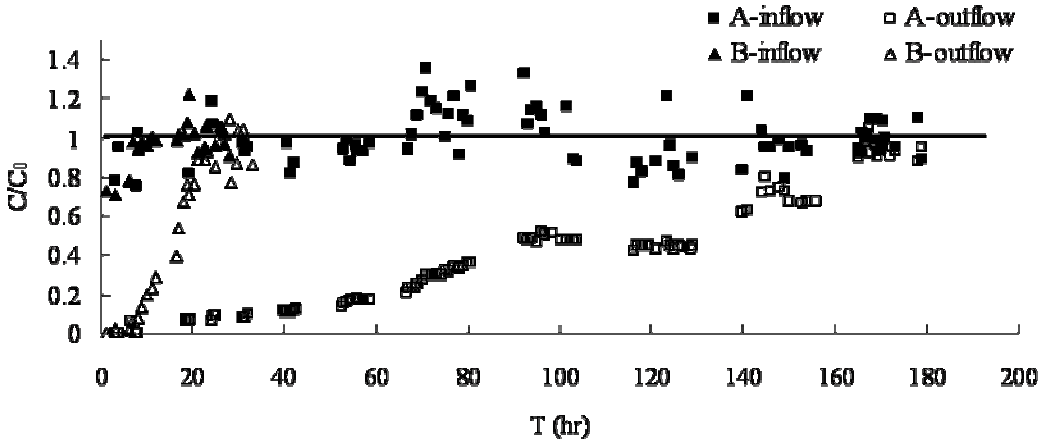


圖 4-40 分別以不同 VOC 甲苯進流濃度之飽和貫穿曲線 (A：7 ppmv，B：40 ppmv)

4-2-2-8 甲苯吸附去除量

為了比較不同濾網形式之效率，利用其飽和曲線估算其甲苯吸附去除量，如表 4-7 所示：

表 4-7 比較不同濾網形式之甲苯吸附去除量。

	初始甲苯濃度 (ppmv)	甲苯載重量 (mg/sec-m^2)	甲苯吸附去除量 (mg)	活性碳吸附量 (mg/g)
原始活性碳濾網	7.8	0.024	38.1	37.9
TiO_2-coated C.F.	7.4	0.023	54.6	
(1) TiO_2 non-woven + C.F.	7.7	0.024	150.3	
(2) TiO_2 non-woven + C.F.	41.2	0.129	109.8	

註：C.F. = Chemical filter

在單一化學濾網的使用情況下，以進流濃度為 7.8 ppmv 使濾網達到飽和時，甲苯吸附去除量約為 38.1 mg，顯示每克活性碳可吸附 9.5 mg 的甲苯量。由表中得知，雖然 BET 數據分析出將二氧化鈦直接披覆在化學濾網會降低活性碳的比表面積，使吸附量下降，但對於甲苯去除量提升至 54.6 mg，顯示加入光催化反應有助於增加甲苯吸附去除量且可延長濾網壽命。若以不織布披覆二氧化鈦搭配化學濾網形式對於甲苯吸附去除量較其他形式來得高，也是最具有效果的方式，而以進流濃度為 7.7 ppmv 使濾網達到飽和時，甲苯去除量約為 150.3 mg，遠比單純化學濾網吸附的甲苯量達五倍之多；當提高進流濃度為 41.2 ppmv 時，濾網達到飽和時的甲苯去除量約為 109.8 mg，比單純化學濾網吸附的甲苯量達三倍之多。當進流濃度較高時，表示競爭分子越多，而活性位置有限，造成反應較慢，與液相光催化實驗討論污染物初始濃度的情況類似。結果顯示，比較甲苯吸附去除量：原始活性碳濾網(38.1 mg)<TiO_2-coated C.F.(54.6 mg) < (2) TiO_2 non-woven+ C.F.(109.8 mg)<(1) TiO_2 non-woven+ C.F.(150.3 mg)。

4-2-2-9 濾網之流量

探討不同氣體流量對於光催化反應效率的影響，根據 Zhang *et al.* [42]利用 TiO_2/UV 進行光催化甲苯的研究發現，當流量設定從 1.0 到 5.0 L/min 時，甲苯消耗量也隨之減少；同樣的，甲苯在反應器內的

停留時間從 84.6 秒到 17.3 秒，顯示停留時間越短，光催化反應較不明顯。本實驗氣體流量設定在 1 L/min，不織布反應體積為 9.55 cm^3，所以停留時間約為 0.57 秒，由上述數據顯示，本實驗之停留時間甚短，可能為光催化效率不佳原因之一。

若將來光觸媒化學濾網應用在實場上，對於目前無塵室或者其他空調系統裡主要的流量進行探討，表 4-8 為比較濾網之氣體流量，發現目前無塵室空調系統內的面速度為 0.4 m/s，而本研究之面速度為 0.00175 m/s，相較之下小了五倍之多，雖然以目前氣體流量可以有效延長濾網使用壽命，但若要因應無塵室內之高流量，還是有需要改善的地方。

表 4-8 比較不同濾網之氣體流量

	Flow rate (Q)	Face velocity (m/s)
Ginestet *et al.*, 2006	666.7 L/min	0.00069
Yeh *et al.*, 2004		0.40000
Nippon Muki Co., Ltd., 2002		0.40000
This study	1.0 L/min	0. 00175

雖然無塵室空調系統中的氣體流量大，但其 AMCs(如 NH_3：1-20 ppbv)濃度遠小於本實驗所設的最低濃度(7 ppmv)，而具有凝結性有機物如 DEP 與 DBP 此類鄰苯二甲酸酯類其濃度更低，約為 5.5-11.0 pptv (0.05-0.1 $\mu g/m^3$) Nippon Muki Co., Ltd. [3]。由結果可知，進流濃度是影響光催化反應主要因素之一，可推測若是以無塵室中 DEP 此類微量有機物進行去除，將可大幅提高光催化效率，且更能延長化學濾網飽和時間，是一具有發展潛力的研究課題。

第五章 結論與建議

5-1 結論

5-1-1 液相光催化實驗

1. 液相光催化降解 DEP 之結果與其他文獻相同，皆以一階反應(first-order) 動力為主，其反應與吸附行為皆符合 Langmuir-Hinshelwood 之模式，其反應速率常數 k 為 0.186 mg/L/min、吸附平衡常數 K_{DEP} 為 0.105 L/mg，且隨著 DEP 初始濃度提高，其反應速率逐漸降低。
2. 當實驗過程中，溶氧消耗速率與 DEP 初始濃度具有良好之對數相關性(R^2=0.97)，且利用分光光度計與 GC/MS 分析其 DEP 反應速率，曝氣(11.5×10^{-3} mg/min/L)、未曝氣(9.4×10^{-3} mg/min/L)與 GC/MS(11.8×10^{-3} mg/min/L)之結果相似，顯示利用不同儀器分析其反應速率皆具有一致性。
3. 液相 DEP 光催化反應，對於光觸媒劑量以 1 g/L 之反應速率較佳，且燈管光強度越高，其反應速率也隨之增加。
4. 主要副產物有苯甲酸、苯甲醛、甲苯、苯乙烯、萘以及大分子有機物如 DEHP、DBP 等。光催化反應過程中先將 DEP 分子結構上之脂肪長鏈打斷後，才再將環狀結構打開，顯示環狀結構強，不容易被直接氧化開環。

5-1-2 氣相光催化實驗

1. 利用光觸媒不織布進行甲苯之光催化反應，其降解效率比較：7 ppmv(~36 %) >15 ppmv(~32 %) >40 ppmv(~13 %)。顯示光催化效率隨著進流濃度增加而減少，但因實驗之光強度分布不均而影響降解效率。
2. 光催化反應後之不織布呈現淡黃色沉積物，經過 FT-IR 比對圖庫以及文獻印證發現，吸附在光觸媒顆粒上可能是 benzaldehyde 以及 benzoic acid，這些碳沉積物是造成觸媒毒化之主要因素。
3. 在化學濾網貫穿實驗中，比較不同形式之化學濾網破出時間(以破出 10 %)： 已披覆 TiO_2 不織布搭配化學濾網(~40 hr) >已披覆 TiO_2 之化學濾網(~11 hr) >單一化學濾網(~6 hr)。顯示結合光觸媒之應用有效延長濾網之使用壽命。
4. 比較不同形式化學濾網之甲苯消耗量：已披覆 TiO_2 不織布搭配化學濾網(~150 mg) >已披覆 TiO_2 之化學濾網(~55 mg) >單一化學濾網(~38 mg)。由於添加光觸媒之效用，對於甲苯消耗量可以有效提升。
5. 雖然本實驗之面速度(0.083 m/s)小於實場上(0.400 m/s)，但無塵室之 AMC 以 NH_3 為例：1-20 ppbv，而有機物方面以 DEP、DBP 的濃度更低為 5-11 pptv，所以濾網之流量影響不大，為一具有發展

潛力之技術。

5-2 建議

1. 在液相分析實驗方面，可選用其他分析儀器如：液相層析儀(HPLC)，由於本實驗所選用之紫外光分光光度計是利用目標物之吸收波長來分析，也可能其副產物也具有相同之吸收波長而影響到數據結果，若利用 HPLC 分析，利用本身層析管柱分離物質，可有效區隔目標物與副產物，對於數據結果具有較高之可信度。
2. 一般光催化反應可引用 Langmuir-Hinshelwood 模式來探討反應速率常數 k 以及吸附平衡常數 K，本實驗也成功模擬反應與吸附行為之結果，未來可探討不同污染物之光催化反應，並比較 k 與 K 值之大小，更印證此模式之重要性。
3. 在氣相實驗方面，從吸附在光觸媒顆粒上之淡黃色沉積物可知，光觸媒披覆不均質會使氣流分布不均勻，影響光催化反應，未來對於披覆方式可再加強，以提升光催化效率。
4. 利用以披覆光觸媒之不織布進行之光催化效率比較得知，造成出流濃度不穩之原因可能為光強度分布不均勻，未來可改變光源之照射方向，以更大面積之照射範圍作考量，以提升光催化效率。
5. 對於濾網之流量大小，可進行與實場上相同之面速度的流量進行實驗，以模擬應用上之可行性。此外，試著將進流濃度降低，以

模擬實場中可能存在之揮發性有機物如：異丙醇(IPA)，將實驗朝向與實場環境相似的情況下進行，可得到更具可信之數據。

參考文獻

[1] C.F. Yeh, A.W. Hsiao, S.J. Lin, C.M. Hsieh, T. Kusumi, H. Aomi, H.Kaneko, B.T. Dai, and M.S. Tsai, "The removal of airborne molecular contamination in cleanroom using PTFE and chemical filters", *IEEE Transactions on Semiconductor manufacturing*, Vol. 17, No. 2, p214-p220 (2004)

[2] D. Kinkead, J. Mastrobuono, K. Dean, and W. Trybula, "The cost of imperfect wafer environmental control, Part 2", *Semiconductor International* (2001)

[3] Nippon Muki Co., Ltd (2002)

[4] 黃建智，"奈米二氧化鈦光觸媒之電漿改質及其對 VOCs 分解反應機制之研究"，碩士論文，中國文化大學材料科學與奈米科技研究所 (2004)

[5] A. Ginestet, D. Pugnet, J. Rowley, K. Bull, and H. Yeomans, "Development of a new photocatalytic oxidation air filter for aircraft cabin", *Indoor Air*, 15, p326-p334 (2005)

[6] 康育豪，"潔淨室凝結性有機污染物之晶圓表面吸附沉積行為探討"，博士論文，國立交通大學環境工程研究所 (2005)

[7] W. Den, H. Bai, and Y. Kang, "Organic airborne molecular contamination in semiconductor fabrication clean rooms", *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2), p149-p159 (2006)

[8] 吳宜勳，"水中鄰苯二甲酸酯類採樣分析方法之研究"，碩士論文，國立清華大學原子科學系 (2004)

[9] 黃靖容，“飲用水中鄰苯二甲酸酯類及揮發性有機化合物濃度之研究”，碩士論文，國立清華大學原子科學系 (2005)

[10] 物質安全資料表

[11] C.A. Staples, D.R. Peterson, T.F. Parkerton, and W. J. Adams, “The environmental fate of phthalate esters: a literature review”, *Chemosphere*, 35, 667-749 (1997)

[12] Y. Kiso, T. Kon, T. Kitao, and K. Nishimura, “Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes,” *Journal of Membrane Science*, 182, 205-214 (2001)

[13] SEMI Standard F21-95, Semiconductor Equipment and Materials International, Mountain View, CA (1996)

[14] SEMATECH, “Forecast of airborne molecular contamination limits for the 0.25 micro high performance logic process”, SEMATECH Technology Transfer, 95052812ATR (1995)

[15] Sematech International, International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), Austin, TX (2003)

[16] P.P. Ahonen, A. Moisala, U. Tapper, D. Brown, J.K. Jokiniemi, and E.I. Kauppinen, “Gas-phase crystallization of titanium dioxide nanoparticles”, *Journal of Nanoparticle Research*, 4, p43-52 (2002)

[17] Feryal Akbal, “Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters”, *Environmental Progress*, p317-p322 (2005)

[18] M. Muneer, J. Theurich, and D. Bahnemann, “Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate”, *Photochemistry and Photobiology* A: Chemistry 143 p213-p219 (2001)

[19] Z. Juan and Y. Xudong, “Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review”, *Building and Environment* 38 p645-p654 (2003)

[20] I. István, L. Asuzsanna, and D. András, “Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I: Effect of change-trapping species on the degradation kinetics”, *Applied Catalysis* A: General 180 p25-p33 (1999)

[21] M. R. Nimlos, E. J. Wolfrum, M. L. Brewer, J. A. Fennell, and G. Bintner, “Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: pathways and kinetics modeling”, *Environmental Science and Technology* 30: p3102-p3110, (1996)

[22] 劉旭娟，“改良式固相萃取技術應用於超純水中鄰苯二甲酸之微量分析”，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所 (2005)

[23] B. Xu, N.Y. Gao, X.F. Sun, S.J. Xia, M. Rui, M.O. Simonnot, C. Causserand, and J.F. Zhao, “Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H_2O_2”, *Journal of Hazardous Materials*, B139, p132-p139 (2007)

[24] C.C. Silva, W. Wang, and J.L. Faria, “Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation”, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A: Chemistry 181, p314-p324 (2006)

[25] P.S. Valente, P.M. Padilha, and A.O. Florentino, “Studies on the adsorption and kinctics of photodegradation of a model compound for geterogeneous photocatalysis onto TiO_2”, *Chemophere*, 64, p1128-p1133 (2006)

[26] I. Ilisz, Z. László, and A. Dombi, “Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO_2 suspensions. I: Effect of change-trapping species in the degradation kinetics”, *Applied Catalysis*, A: General 180, p25-p33 (1999)

[27] S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta, "Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solutiton-kinetics, mineralization and reaction mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 125, p59-p66 (2006)

[28] C.S. Chiou, J.L. Shie, C.Y. Chang, C.C. Liu, and C.T. Chang, "Degradation of di-*n*-buytl phthalate using photoreactor packed with TiO_2 immobilized on glass beads", *Journal of Hazardous Materials*, B137, p1123-p1129 (2006)

[29] A.I. Balabanovich and W. Schnabel, "On the photolysis of phthalic acid dimethyl and diethyl ester: a product analysis study", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A: Chemistry 113, p145-p153 (1998)

[30] J. Zhong, J. Wang, L. Tao, M. Gong, L. Zhimin, and Y. Chen, "Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO_2/Sr_2CeO_4: Kinetic model and degradation mechanisms", *Journal of Hazardous Materials*, B139, p323-p331 (2007)

[31] T.K. Lau, W. Chu, and N. Graham, "The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study", *Chemosphere*, 60, p1045-p1053 (2005)

[32] http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page

[33] R. Méndez-Román and N. Cardona-Martínez, "Relationship between the formation of surface species and catalystdeactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene", *Catalysis Today,* 40, p353-p365 (1998)

[34] L. Cao, Z. Gao, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay, and J.D. Freihaut, "Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO_2 catalysts: Studies of deactivation and regeneration", *Journal of Catalysis*, 196, p253-p261 (2000)

[35] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, and M. Schiavello, "Photocatalytic oxidation of gaseous

toluene on anatase TiO_2 catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation", *Applied Catalysis*, B: Environmental, p15-p27 (1999)

[36] O. Prieto, J. Fermoso, and R. Irusta, "Photocatalytic degradation of toluene in air using a fluidized bed photoreactor", *Journal of Photoenergy*, Article ID32859 (2007)

[37] O. d'Hennezel, P. Pichat and D.F. Ollis, "Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H_2O and HCl pretreated TiO_2: by-product and mechanism", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A: Chemistry 118, p197-p204 (1998)

[38] H. Einaga, S. Futamura, and T. Ibusuki, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene, and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO_2 catalyst", *Applied catalysis*, B: Environmental 38, p215-p225 (2002)

[39] W. Wang and Y. Ku, "Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A: Chemistry 159, p47-p59 (2003)

[40] G. Marcì, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. García-López, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, and M. Schiavello, "Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO_2: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A: Chemistry 160, p105-p114 (2003)

[41] R.R. Francisco, M.M. Jose Miguel, and M. Brian, "A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Chemistry 91, p515-p516 (1987)

[42] P. Zhang, F. Liang, G. Yu, Q. Chen, and W. Zhu, "A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3/UV, TiO_2/UV and O_3/TiO_2/UV", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, A: Chemistry 156, p189-p194 (2003)

附錄一

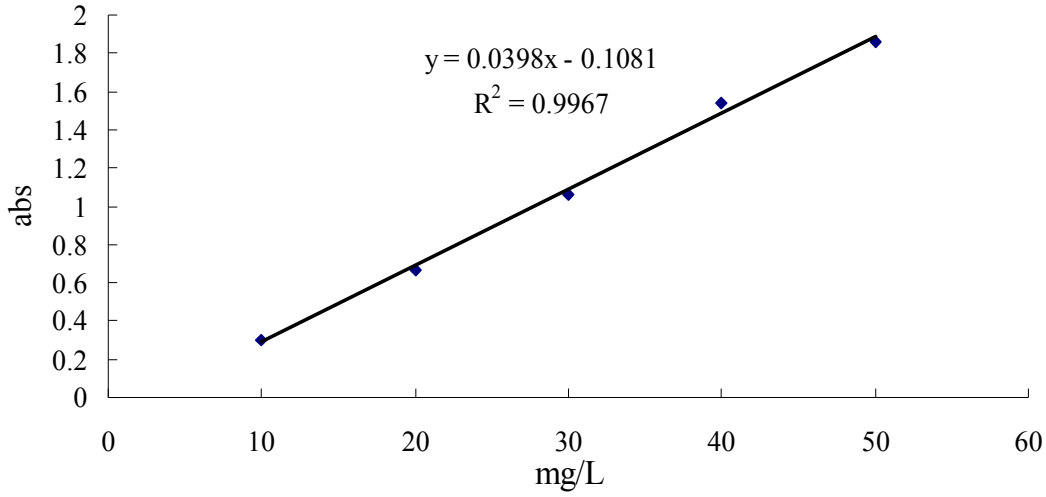


圖 1. DEP 之高濃度檢量線(適用範圍為 10-50 mg/L) (UV-VIS)

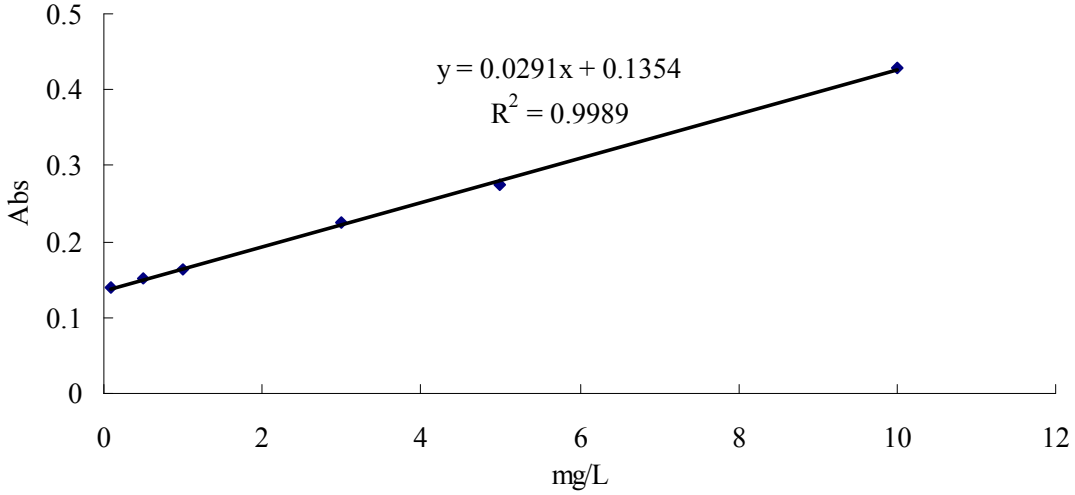


圖 2. DEP 之高濃度檢量線(適用範圍為 0.1-10 mg/L) (UV-VIS)

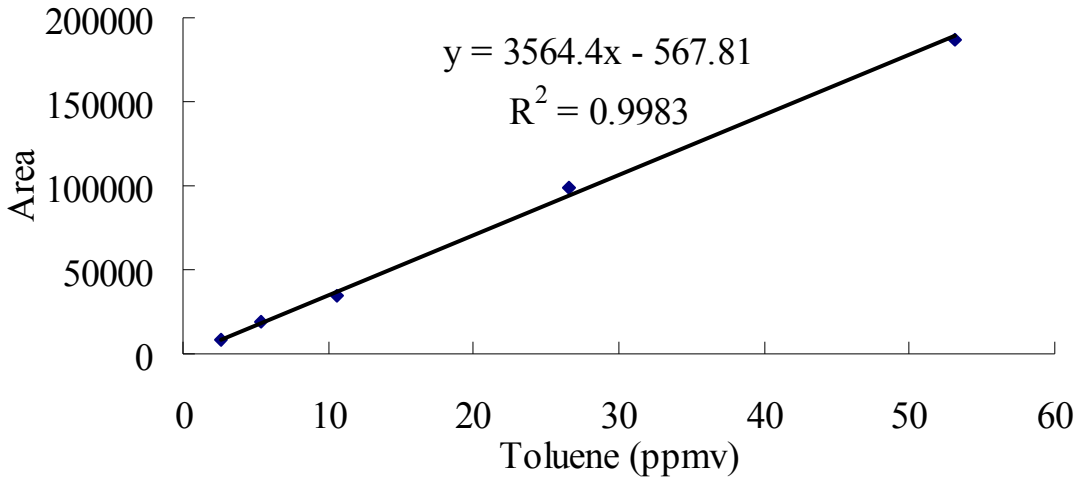


圖 3. 甲苯之檢量線 (GC/FID)

操作電漿時必須考慮到的參數：輸出瓦數(RF power)、載流氣體流速(Carrier N_2 flow rate)、腔體壓力(Chamber pressure)、基材溫度(Substrate temperature)、電漿反應時間(Process plasma time)、加熱帶溫度(Heating tape)。參數值如表1所示：

表 1 RF-PECVD 技術之製程實驗參數值

Process Parameter	Range
RF power	0-150 W
Carrier N_2 flow rate	200-400 sccm
Chamber pressure	0.8-1.4 torr
Substrate temperature	100-200 °C
Process plasma time	30-120 min
Heating tape	80 °C

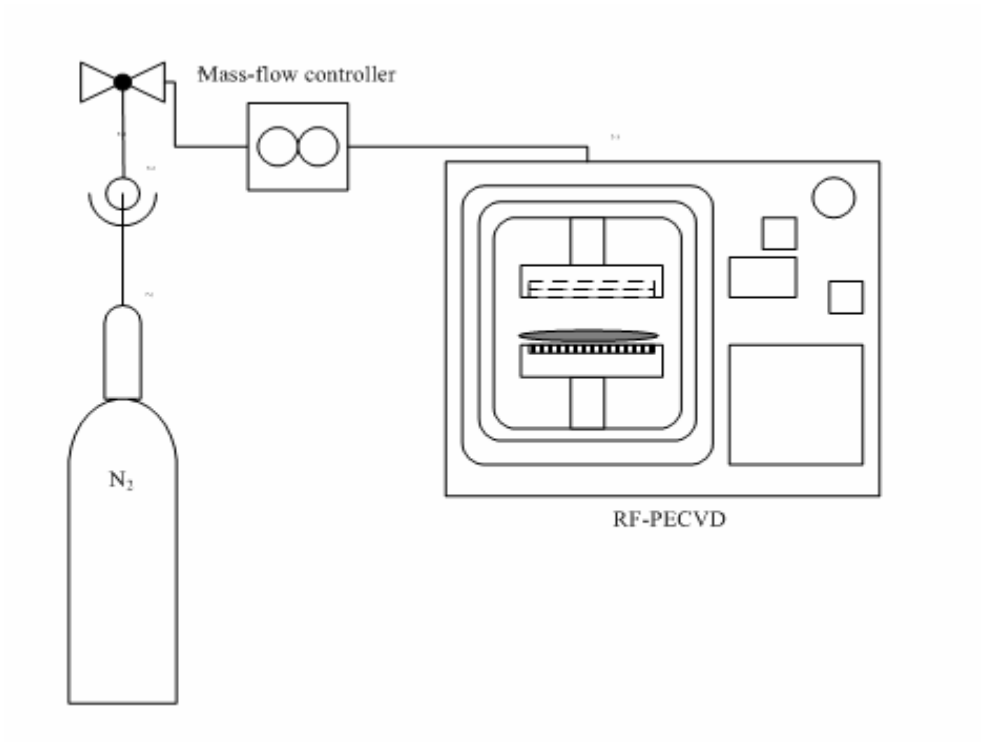


圖 4. RF-plasma 表面處理不織布上的光觸媒(ST-01)

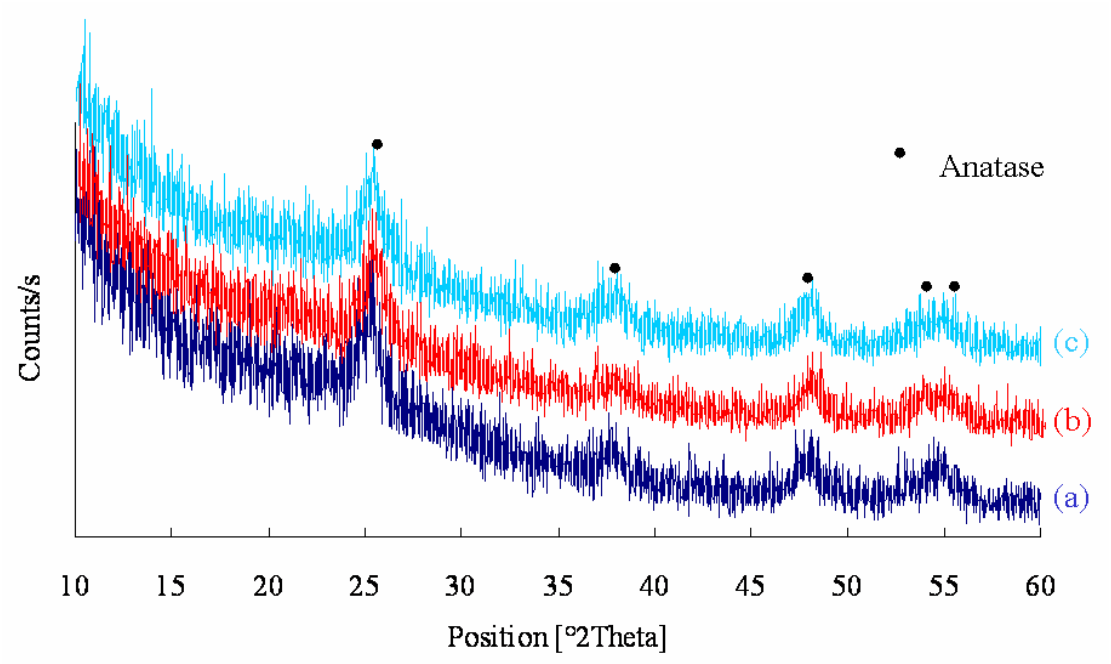


圖 5. XRD 之二氧化鈦圖譜 (a：商用 ST-01，b：電漿處理 10 分鐘之 ST-01，c：電漿處理 30 分鐘之 ST-01)

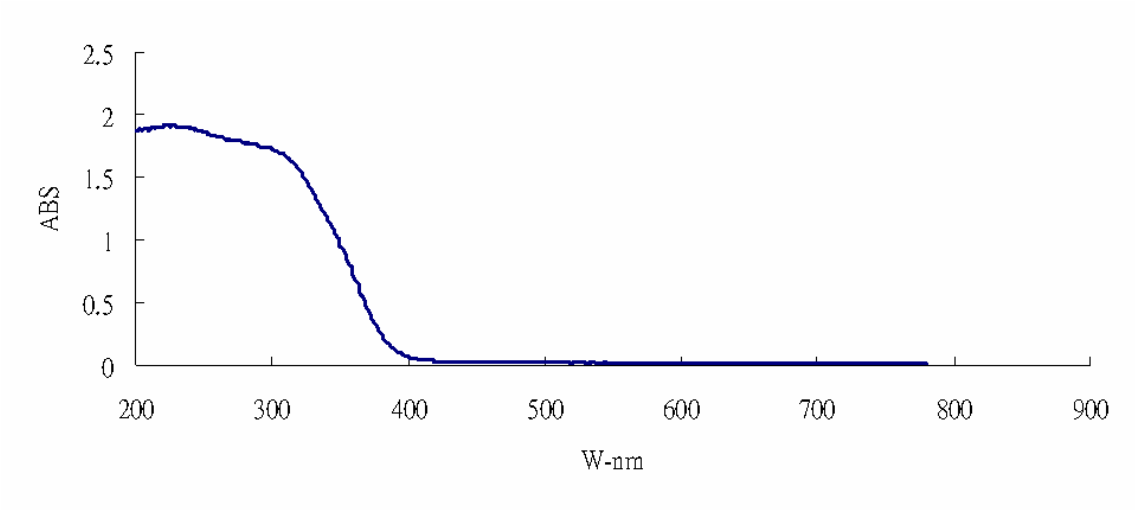


圖 6. UV-VIS-NIR 之二氧化鈦(ST-01)圖譜

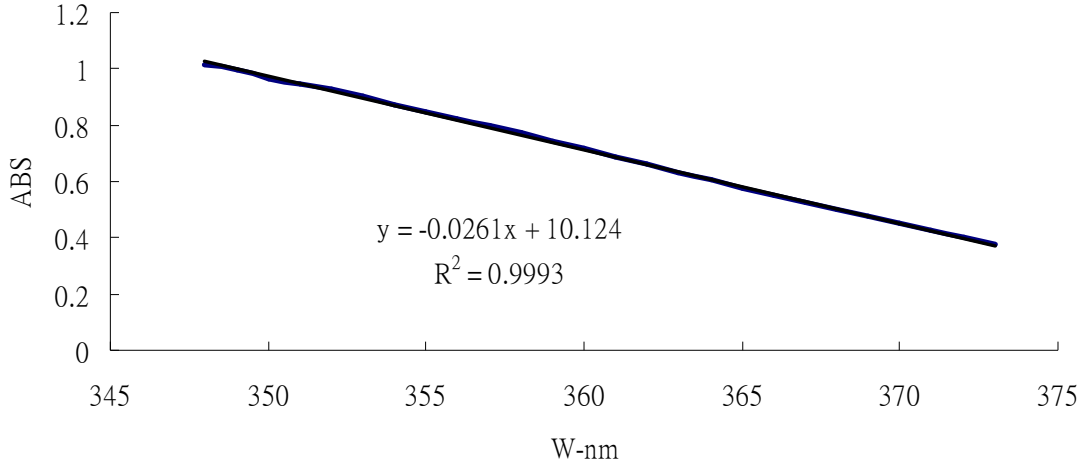


圖 7. UV-VIS-NIR 之二氧化鈦(ST-01)圖譜 (能間帶 E=3.189 eV，吸收波長 λ=388 nm)

為瞭解化學濾網上活性碳的甲苯吸附量，由圖 8.可知，將紅色斜線部分求出面積可得知飽和吸附量。吸附量主要是利用流量 Q (L/min)*污染物濃度 C (mg/L)*反應時間 T (hr)，經由換算出甲苯的吸附量為 38106.7 μg，而直徑 8 公分的濾網上活性碳克數為 200 g/m^2*0.005024 m^2=1.005 g，所以每單位克數活性碳的甲苯吸附量為 37.9 mg/g。

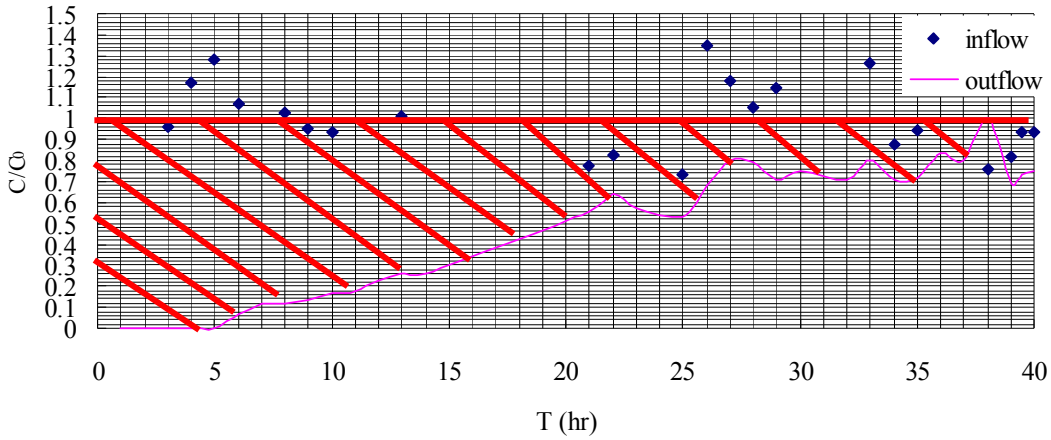


圖 8. 化學濾網(GC3620A)之飽和貫穿曲線(甲苯初始濃度：7.77 ppmv，VOC 流量：1.0 L/hr)