

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以光觸媒/沸石複合材料同時處理 VOCs 及  
NO<sub>x</sub> 之研究



Photocatalyst and Zeolite Composites for the  
Simultaneous Removals of NO<sub>x</sub> and VOCs

研究生：詹彥暉

指導教授：白曠綾

民國九十六年七月

以光觸媒/沸石複合材料同時處理 VOCs 及 NO<sub>x</sub> 之研究

Photocatalyst and Zeolite Composites for the Simultaneous  
Removals of NO<sub>x</sub> and VOCs

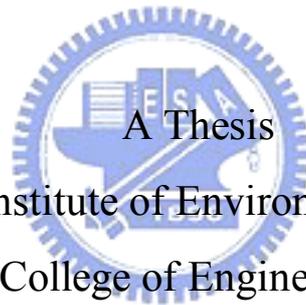
研究生:詹彥暉

Student:Yan-Huei Jan

指導教授:白曠綾

Advisor:Hsunling Bai

國立交通大學  
環境工程研究所  
碩士論文



Submitted to Institute of Environmental Engineering  
College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master In

Environmental Engineering

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

# 致謝

首先誠摯感謝我的指導老師白曠綾教授，在我這兩年研究路途上，老師悉心的教導使我受益匪淺，不時的討論並指點我正確的研究方向，使我在研究與創新的訓練上成長很多。除此之外，老師對我們的自主性與國際化的研究訓練，也著實的讓我從中提升自己不少。口試期間復蒙董瑞安教授與張淑閔助理教授對學生論文的費心審閱及寶貴建議，在此也致上最誠摯的敬意。

本論文的完成另外亦得感謝國科會工程處環工學門研究計畫 NSC95-2221-E-009-112-MY3 的大力協助，及工研院陶瓷精密工程實驗室林家欣博士與能環中心通風與空氣品質實驗室康育豪博士的支持，以及我們的博士後研究人員 M. Karthik 不厭其煩的指點迷津。因為有你們的幫忙，使得本論文能夠順利進行研究，並且更完整而嚴謹。

兩年裡的日子，研究室裡共同的點滴回憶，學術上的討論、言不及義的閒扯、實驗失敗的沮喪、通宵趕實驗吃宵夜的革命情感等…，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，你/妳們的陪伴讓兩年的研究生生活變得絢麗多彩，盡是美好的回憶。

感謝建志、錦德、以壯、文智學長，怡君學姐們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，也感謝我的同窗巫菁芳、張成光的相互扶持，恭喜我們可以順利走過這兩年。實驗室的亮毅、學詩、奕岑學弟們，你們的扶持與幫忙我也銘感在心。女朋友洵如在背後的默默支持更是我前進的動力，沒有妳的體諒、包容，相信這兩年的生活將是很不一樣的光景。還有其他研究室的同窗好友們在我研究上的幫助，在此也一併致謝。最後，謹以此文獻給我摯愛的雙親，感謝你們對我的栽培與鼓勵，讓我在完全無後顧之憂下，完成人生過程中的求學階段，也是我完成學業的最大動力，你們辛苦了！

以光觸媒/沸石複合材料同時處理 VOCs 及 NO<sub>x</sub> 之研究

研究生：詹彥暉

指導教授：白曠綾教授

國立交通大學環境工程研究所碩士班

## 摘要

傳統吸附劑除污能力受到吸附容量的影響，飽和後需做再生或更換才能維持原處理功效，使其使用受到限制。本研究目的係以沸石結合光觸媒合成之複合材料，在常溫並輔以紫外光的照射下，將空氣中的 NO 與 VOCs 氣狀污染物質同時去除，達到先將污染物吸附於吸附材上，再進行光催化分解之效果，不僅可以同時處理兩種污染物質，還能改善傳統吸附劑只能吸附而無法去除之缺憾。實驗所製備之光觸媒/沸石複合材料，乃經由 XRD、SEM、UV-Vis、BET 等表面分析儀器進行表面特性分析。實驗的進行是以連續式反應器，在 365 nm 紫外光波長照射下，以兩種不同流量，分別針對不同合成比例之光觸媒/沸石複合材料作測試。實驗結果證實複合材料可有效提升單獨沸石或單獨光觸媒之同時去除 NO 與丙酮效能，並發現在本實驗條件下，光觸媒/沸石的重量合成比例為 40%與 60%時擁有最佳的 NO 除污效能，80%比例則有最佳丙酮除污效能。而針對 60%的光觸媒/沸石重量合成比例，探討單獨與同時去除 NO 與丙酮之研究，發現複合材料於同時去除 NO 與丙酮，可增進 NO 去除效果，且不影響丙酮去除效率。而對單純光觸媒樣品而言，兩者則互為競爭去除，同時處理的效率會低於單獨處理之效率。

關鍵字：沸石、光觸媒、奈米複合材料、NO<sub>x</sub>、VOCs

# Photocatalyst and Zeolite Composites for the Simultaneous

## Removals of NO<sub>x</sub> and VOCs

Student: Yan-Huei Jan

Advisor: Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

### Abstract

Due to the limited adsorption capacity of traditional adsorbent, it is necessary to regenerate or replace the adsorbent for ensuring high pollutant removal efficiency. The purpose of this research is to combine photocatalyst and zeolite as a composite catalytic adsorbent to continuously and simultaneously remove NO and VOCs under UV illumination at room temperature. It achieves the goal that photocatalyst/zeolite composite can adsorb the pollutants onto the material, then the photocatalytic decomposition is being processed and the pollutants are destructed. As a result, the lifetime of traditional adsorbent is increased. The catalysts are characterized by XRD、SEM、UV-Vis、BET and FT-IR analyzer. Pollutant abatement tests are carried out by a continuous flow reactor under 365nm UV illumination. Results show that photocatalyst/zeolite composite is more effective to removal NO and acetone than the pure zeolite or pure photocatalyst. For simultaneous removal of NO and acetone, the 40/60 and 60/40 mass ratio of photocatalyst/zeolite composites show the highest NO removal, and the 80/20 sample is the best for acetone removal. For the test of 60/40 sample, it is found that the coexistence of NO and acetone enhances NO removal efficiency without influencing the acetone removal. But for pure photocatalyst, the coexistence of NO and VOCs results in decreases of NO and VOCs removal efficiencies.

Key words: zeolite, photocatalyst, nanocomposite, NO<sub>x</sub>, VOCs

# 目錄

|   |     |
|---|-----|
| 摘要.....   | I   |
| Abstract.....                                   | II  |
| 目錄.....   | III |
| 表目錄.....  | V   |
| 圖目錄.....  | VI  |
| 圖目錄.....  | VI  |
| 第一章 前言.....                                     | 1   |
| 1.1 研究背景.....                                   | 1   |
| 1.2 研究目的.....                                   | 2   |
| 第二章 文獻回顧.....                                   | 3   |
| 2.1 沸石基本特性.....                                 | 3   |
| 2.2 沸石同時處理 NO <sub>x</sub> 與 VOCs 之研究.....      | 6   |
| 2.3 光觸媒基本特性.....                                | 7   |
| 2.4 光觸媒去除 VOCs 與 NO <sub>x</sub> 之研究.....       | 10  |
| 2.4.1 光觸媒去除 VOCs 之研究.....                       | 10  |
| 2.4.2 光觸媒去除 NO <sub>x</sub> 之研究.....            | 13  |
| 2.4.2.1 光觸媒氧化去除 NO <sub>x</sub> 之研究.....        | 13  |
| 2.4.2.2 光觸媒還原去除 NO <sub>x</sub> 之研究.....        | 15  |
| 2.4.2.3 光觸媒同時去除 NO <sub>x</sub> 與 VOCs 之研究..... | 18  |
| 2.5 沸石結合光觸媒之研究.....                             | 19  |
| 2.5.1 吸附劑結合光觸媒.....                             | 19  |
| 2.5.2 光觸媒/沸石材料處理 VOCs 之研究.....                  | 23  |
| 2.5.3 光觸媒/沸石材料處理 NO 之研究.....                    | 24  |
| 第三章 實驗方法與步驟.....                                | 27  |
| 3.1 實驗藥品及設備.....                                | 27  |
| 3.1.1 實驗藥品及耗材.....                              | 27  |
| 3.1.2 實驗儀器設備.....                               | 27  |
| 3.2 實驗材料製備.....                                 | 29  |
| 3.2.1 沸石前處理製備.....                              | 29  |
| 3.2.2 實驗材料製備.....                               | 31  |
| 3.2.3 樣品塗敷於玻璃基材方法.....                          | 35  |
| 3.3 實驗方法.....                                   | 36  |
| 第四章 結果與討論.....                                  | 38  |
| 4.1 複合材料之 XRD 分析.....                           | 38  |

|  |    |
|--|----|
| 4.2 SEM 特性分析 .....                               | 40 |
| 4.3 UV-Vis 吸收光譜分析 .....                          | 43 |
| 4.4 BET 比表面積分析 .....                             | 45 |
| 4.5 處理效率測試.....                                  | 47 |
| 4.5.1 空白效率測試.....                                | 47 |
| 4.5.2 單獨與同時去除 NO/丙酮之效能差異.....                    | 49 |
| 4.5.2.1 於複合材料上單獨與同時去除 NO/丙酮之效能差異.....            | 49 |
| 4.5.2.2 於光觸媒樣品上單獨與同時去除 NO/丙酮之效能差異.....           | 55 |
| 4.5.3 NO 與丙酮在總流量 180ccm 下同時處理效率測試.....           | 58 |
| 4.5.3.1 NO 與丙酮同時處理之丙酮效率比較.....                   | 58 |
| 4.5.3.2 NO 與丙酮同時處理之 NO 效率比較.....                 | 60 |
| 4.5.4 NO 與丙酮在總流量 500ccm 下同時處理效率測試.....           | 62 |
| 4.5.4.1 NO 與丙酮同時處理之丙酮效率比較.....                   | 62 |
| 4.5.4.2 NO 與丙酮同時處理之 NO 效率比較.....                 | 64 |
| 4.5.4.3 NO 與丙酮同時處理之 NO <sub>2</sub> 濃度變化.....    | 66 |
| 4.5.4.4 NO 與丙酮同時處理之 NO <sub>x</sub> 效率比較.....    | 68 |
| 4.5.5 總流量 180ccm 與 500ccm 同時去除 NO 及丙酮之效率比較 ..... | 70 |
| 第五章 結論與建議.....                                   | 72 |
| 5.1 結論.....                                      | 73 |
| 5.2 建議.....                                      | 74 |
| 第六章 參考文獻.....                                    | 75 |



# 表目錄

|  |    |
|--|----|
| 表 2-4-1 以各種形式二氧化鈦處理 VOCs 之比較.....                                  | 12 |
| 表 2-4-2 以光觸媒氧化/還原去除 NO <sub>x</sub> 之研究.....                       | 17 |
| 表 2-5 沸石結合光觸媒方法比較.....   | 22 |
| 表 3-2 複合材料樣品中光觸媒與沸石含量比較.....                                       | 34 |
| 表 4-4 樣品 H-ZSM-5、ST01(20)~(80)/Zeo、ST01 之比表面積分析結果與理論計算之比表面積比較..... | 46 |



# 圖目錄

|   |    |
|---|----|
| 圖 2-1 形成不同沸石結構種類之接和原理 .....   | 3  |
| 圖 2-2 (A、X、Y、ZSM-5 型沸石)微孔洞與中孔洞(或以上)孔洞體積比較圖.....   | 4  |
| 圖 2-3 光激發形成電子電動對示意圖 .....   | 7  |
| 圖 2.5.1 吸附劑結合光觸媒使表面富集污染物進而加速去除.....   | 20 |
| 圖 2.5.3 NO 還原為 N <sub>2</sub> 與 O <sub>2</sub> 示意圖 .....                                | 25 |
| 圖 3-1 離子交換法 ZSM-5 沸石前處理製備流程圖.....   | 30 |
| 圖 3-2 光觸媒/沸石複合材料製備流程圖 .....   | 32 |
| 圖 3-3 實驗系統配置圖 .....   | 37 |
| 圖 4-1 單純沸石(H-ZSM-5)、光觸媒/沸石複合材料(ST01(20)~(80)/Zeo)與單純光觸媒(ST01)樣品之 XRD 分析圖譜.....          | 39 |
| 圖 4-2 a-d 樣品之 SEM 分析結果.....   | 41 |
| 圖 4-2 e-f 樣品之 SEM 分析結果.....   | 42 |
| 圖 4-3 H-ZSM-5、ST01(20)~(80)/Zeo、ST01 之 UV-Vis 吸收光譜分析結果....                              | 44 |
| 圖 4.5.1 流量 180ccm 下(停留時間 75 秒)之空白效率測試 .....   | 48 |
| 圖 4.5.2a 複合材料 ST01(60)/Zeo 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)單獨去除丙酮與同時去除 NO/丙酮下之丙酮去除率比較.....      | 50 |
| 圖 4.5.2b 複合材料 ST01(60)/Zeo 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)單獨去除 NO 與同時去除 NO/丙酮下之 NO 去除率比較 ..... | 51 |
| 圖 4.5.2c 光觸媒/沸石複合材料 ST01(60)/Zeo 之 FT-IR 分析圖譜 .....                                     | 54 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 4.5.2d 單純光觸媒樣品 ST01 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)單獨去除丙酮與同時去除 NO/丙酮之丙酮去除率比較.....                        | 56 |
| 圖 4.5.2e 單純光觸媒樣品 ST01 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)單獨去除 NO 與同時去除 NO/丙酮之 NO 去除率比較.....                    | 57 |
| 圖 4.5.3a 總流量 180ccm 下(停留時間 75 秒)，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對丙酮去除效率比較.....                | 59 |
| 4.5.3b 總流量 180ccm 下(停留時間 75 秒)，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對 NO 去除效率比較.....                | 61 |
| 圖 4.5.4a 總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對丙酮去除效率比較.....                | 63 |
| 圖 4.5.4b 總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對 NO 去除效率比較.....              | 65 |
| 圖 4.5.4c 總流量 500ccm(停留時間 27 秒)時，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，NO <sub>2</sub> 濃度變化.....      | 67 |
| 圖 4.5.4d 總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對總 NO <sub>x</sub> 去除效率比較.... | 69 |
| 圖 4.5.5 總流量 180ccm 與 500ccm 下(停留時間 75 秒與 27 秒)，同時存在 NO 與丙酮時，最終丙酮與 NO 去除效率比較.....                    | 71 |

# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

氮氧化物( $\text{NO}_x$ )與揮發性有機化合物(VOCs)的產生，在大氣中常伴隨著光化學反應產生臭氧( $\text{O}_3$ )，其具有很強的氧化特性，是呼吸器官強烈刺激物，在對流層大氣內屬於空氣污染物質，為現今各地區空氣品質惡化的主因之一，因此大氣中  $\text{NO}_x$  與 VOCs 的污染控制技術逐漸受重視。

自 Fujishima and Honda(1972)提出二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )的半導體性質可利用光源進行光催化作用後，即受到各界廣泛之注目，其中最重要的光觸媒應用領域即為環境保護之應用。光觸媒具有無毒、反應能量需求低、長效性去除污染物與價格便宜等優勢，使得在環保觸媒的發展應用上相當具潛力。尤其在室內空氣污染控制應用上，只需要提供光源就能達成除污功效，使其更具應用價值。然而截至目前為止，光觸媒應用最大之限制為其光催化速率過低，反應氣體需要較長的停留時間方能達到高效率去除。因此有效光催化之時間往往過長。

吸附處理VOCs的技術已有長久的發展歷史，使用吸附劑控制VOCs的排放為傳統上最常見的方式之一。吸附劑除污效能很高，在較短停留時間下仍可以有效的減少污染物之濃度，惟一旦吸附材達到飽和，就無法再達到原有之除污效果，必須更換新吸附劑或是進行高溫脫附再生，使用上受到限制。尤其應用於室內空氣清淨機中，會因為吸附飽和而失去除污功效，而增加吸附劑更換頻率等問題。

## 1.2 研究目的

因此若能結合吸附材與光觸媒，則可以兼具兩者之優點，先將污染物吸附在吸附材上，再進行光催化分解，以達到快速除污功效，並可兼具長效除污之功能，延長傳統吸附材使用壽命，同時提升光觸媒除污效能。

由於文獻中多半只針對單一污染物質的處理，尚未見關於結合沸石與光觸媒之複合材料應用於同時處理NO與VOCs，並探討其最佳組成比例、同時與單獨存在兩種污染物間相互影響之研究。因此本研究之目的乃結合光觸媒與沸石型吸附材之複合材料，處理氣狀污染物質，達到先行吸附污染物、再以光催化分解之效果，以提升單獨光觸媒或單獨吸附劑之處理效能，並且探討最佳之光觸媒/沸石合成比例與不同停留時間下之效能變化，以及針對NO/VOCs單獨或同時存在之間對效率之影響。



本研究之目的條列說明如下：

1. 利用機械混合方法，製備出不同光觸媒含量之光觸媒/沸石複合材料，探討在不同停留時間下，同時處理 NO 與 VOCs 之效能變化，並且比較找出最佳合成比例。
2. 分別比較沸石與複合材料、光觸媒與複合材料，於同時去除 NO/VOCs 之效能，探討光觸媒/沸石複合材料能否提升單純沸石或單純光觸媒之處理效能。
3. 針對單獨或同時存在 NO/VOCs 對複合材料去除效能之影響，探討同時處理之反應機制，是屬於協同去除或競爭去除兩種污染物質。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 沸石基本特性

沸石是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬組成之矽鋁酸鹽之晶體結構(吳榮宗, 1989), 沸石的基本結構是以矽或鋁為中心的四面體所構成之三度空間晶體,  $\text{SiO}_4$  及  $\text{AlO}_4$  是以各種規則排列方式, 共有氧原子而結合在一起, 具有高化學穩定性。一般常見的沸石種類有 A 型、X 型、Y 型、Mordenite 型及 ZSM 型, 其不同類型的分類方式主要是依據次級結構單元(Secondary building unit, SBU)的連結方式不同來分類, 透過這些 SBU 不同的連接(圖 2-1)即可產生各種不同沸石之結構(李文智, 2006)。

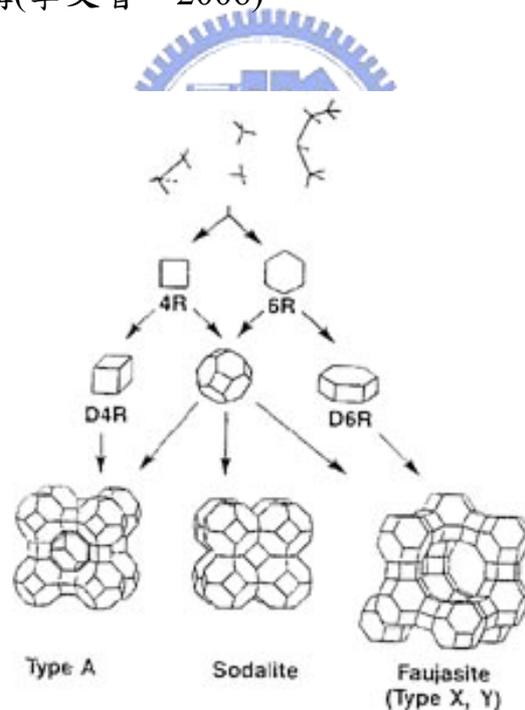


圖 2-1 形成不同沸石結構種類之接和原理

(李文智, 2006)

沸石孔洞中之金屬離子及水分子有相當自由的機動性，致使沸石具有離子交換及可逆之脫水性。沸石孔洞具有很大的比表面積(每克可達數百平方公尺)，空體積約佔 20~50%，可大量吸附和儲存分子，並且可以穿透大部份的可見光與紫外光，因此常用光觸媒之擔體 (Vasenkov and Frei, 1997)。一般而言，具有孔洞的材質可依其孔洞尺寸分成微孔洞(microporous)  $d < 2\text{nm}$ 、中孔洞(mesoporous)  $2\text{nm} \leq d \leq 50\text{nm}$  與大孔洞(macroporous)  $d > 50\text{nm}$  (Corma, 1997)。圖 2-2 為各種型態沸石之微孔洞與中孔洞(或以上)孔洞體積比較圖(李文智，2006)，其中沸石的中孔洞以上範圍所佔之孔洞體積愈大，代表較大孔洞之沸石。其中矽鋁比為 50 的 ZSM-5 沸石此特性最為顯著(Ivanov et al., 1999)，表示其孔洞體積多為中孔洞體積。

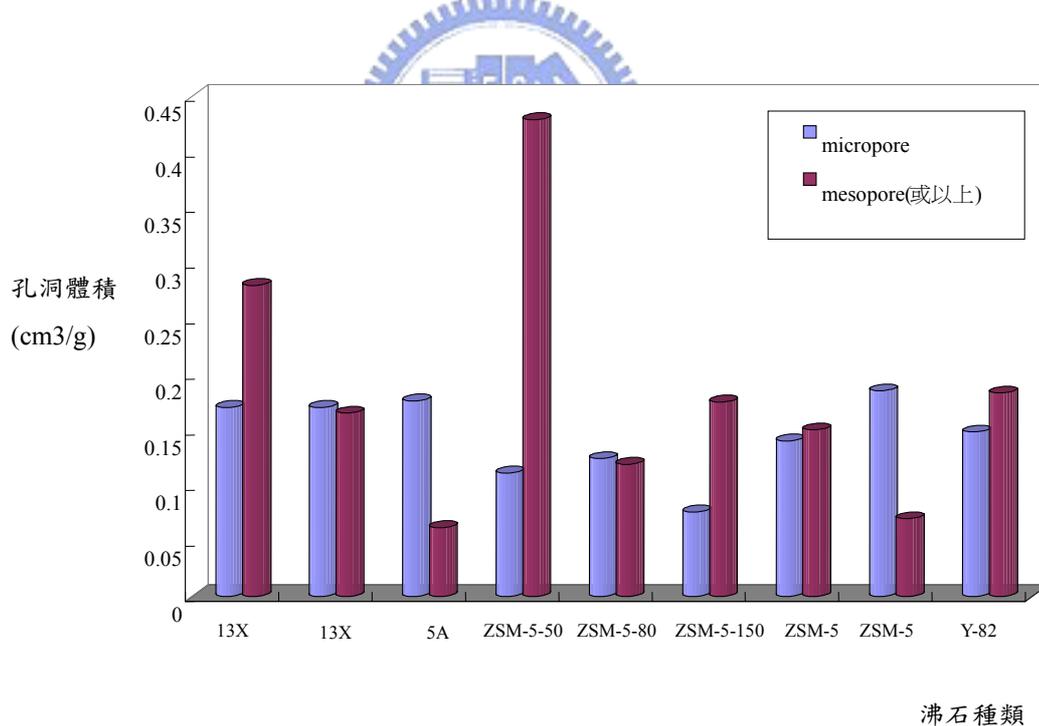


圖 2-2 (A、X、Y、ZSM-5 型沸石)微孔洞與中孔洞(或以上) 孔洞體積比較圖(李文智，2006)

除此之外，不同沸石亦具有不同的矽鋁比(Si/Al ratio)。矽鋁比高的沸石，屬於疏水性沸石(亦稱之為疏水性分子篩)，在有水氣的存在下，矽鋁比高的沸石較不受水氣影響。一般來說，A 型及 X 型沸石屬於低矽含量沸石(Si/Al 比值約 1~1.5 之間)，Y 型及 Mordenite 型沸石屬於中矽含量沸石(Si/Al 比值約在 1.5~5 之間)，而高矽含量沸石(Si/Al 比大於 5)一般指 ZSM 系列沸石。

沸石由於其多孔且具有高比表面積特性，常見使用在吸附去除揮發性有機化合物(VOCs)，其除污效能很高(Baek et al., 2004; Hu et al., 2001; Zhao et al., 1998)，或作為擔體披覆上其他金屬以吸附去除污染物質。Baek et al. (2004)研究中發現以 Y 型、Mordenite 型、ZSM-5 型及 Beta 型四種沸石針對甲苯的吸附量比較中，疏水性 Y 沸石(矽鋁比 80)因其比表面積及孔洞體積皆最大，使得甲苯吸附量最大，可見此兩特性對於 VOCs 吸附上影響很大。除此之外，濃度上的差異也會造成不同沸石或吸附材對於同一種 VOCs 的吸附產生影響，由此可見，在高濃度與低濃度的吸附結果不盡相同(Hu et al., 2001; Zhao et al., 1998)。

## 2.2 沸石同時處理 NO<sub>x</sub> 與 VOCs 之研究

文獻中顯示(Burch et al., 2002)沸石型觸媒具有還原 NO 的能力，而其中利用 HCs(碳氫化物)還原 NO 者，一般稱之為 HC-SCR (Hydrocarbons- Selective Catalytic Reduction)。為了提升其處理 NO 效率，許多相關研究均是以沸石作為載體，以各種方式(常見的有離子交換法、濕式含浸法與共沉澱法等，而離子交換法亦常見用於沸石的前處理上(Shankar et al., 2004))將活性金屬如 Cu、Ag、Pt、Co、Fe 等披覆在沸石上增加其活性，提升 VOCs 氧化及 NO 還原，達到同時處理 HCs 與 NO<sub>x</sub> 之目的(Garcia-Cortes et al., 2000; Shichi et al., 2001; Chen et al., 2000)。沸石型觸媒不僅可同時處理兩種不同空氣污染物質，其最大優勢是可以利用氧化廢氣中的揮發性有機物或是廢溶劑同時還原 NO<sub>x</sub>，改善傳統 SCR 必須額外添加 NH<sub>3</sub> 造成處理成本增加的缺憾(吳以壯，2005)。

不過文獻中發現利用沸石擔載活性金屬之 HC-SCR 催化效能多半在 40%~60%，且一般必需在 350°C 以上才會有較佳的催化反應，室溫下處理效率不佳(Burch et al., 2002; 吳以壯，2005)，適用於煙道尾氣處理，因此較不適合使用在室內空氣污染控制應用上。

### 2.3 光觸媒基本特性

一般而言，光觸媒使用材料，大多是具有半導體活性，如 ZnO、CdS、SiC、TiO<sub>2</sub> 等，截至目前為止，在光觸媒的研究領域中，最被廣泛使用的為 TiO<sub>2</sub>，文獻顯示在眾多的光催化半導體材料中，以二氧化鈦的銳態礦晶相具有最佳的催化活性(Einaga, 2006)，因其具備有相當強之氧化還原的能力，以及化性安定、無害、價格便宜等優勢，尤其是利用 TiO<sub>2</sub> 在光激發催化下處理水中或是空氣中的有機物，將其氧化為二氧化碳及水等無害物質。除此之外，光催化反應只需要觸媒本身以及光源的供給，就可以達到處理成效，因此可以說是對環境很友善的污染物處理方式。近年來由於室內空氣品質受到重視，而此類的汙染去除很適合使用在室內空氣品質的改善上(Ichiure et al., 2003; Fukahori et al., 2002)，因此也格外受到重視。

一般光催化主要的主角有三者；污染物、光源以及催化劑。而光催化作用的發生，可以圖 2-3 作為說明(Linsebigler et al., 1995)：

C. Semiconductor or Insulator

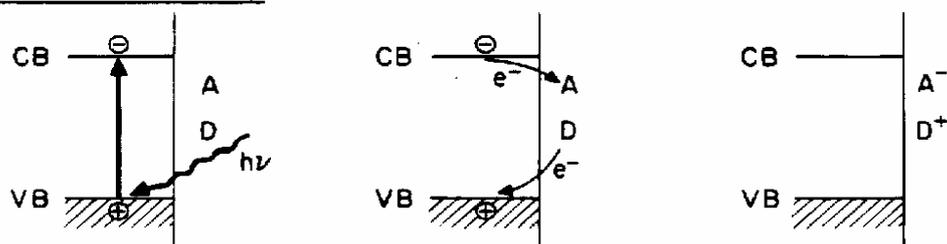


圖 2-3 光激發形成電子電動對示意圖

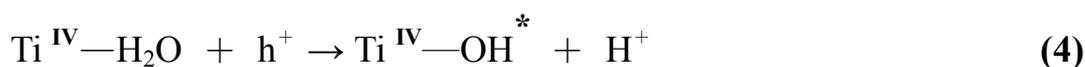
(Linsebigler et al., 1995)

大多數的半導體材料如二氧化鈦，在足夠能量之光波長激發照射下，原先處於基態的電子受到光提供之能量，克服能帶間隙(band gap)後激發至傳導帶(CB)，因此形成電子電洞對。上層的電子具有給別人電子的能力，因此具有還原的能力，下方的電洞具有接收電子的能力，因此具有氧化的能力。當然前提之下，是必須在此電子電洞對未再結合(recombination)之前，電子電洞對移動至光觸媒表面，與表面吸附物質發生一連串的反應，才能構成此氧化還原的反應。

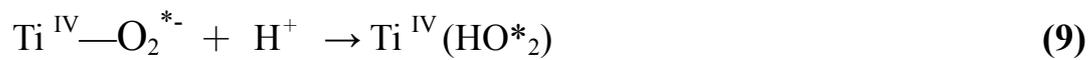
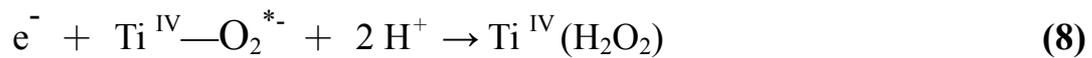
對於二氧化鈦光觸媒的表面反應，Kabra et al. (2004)曾提出下列的表面反應機制：



首先是  $\text{TiO}_2$  表面會先吸附水氣產生  $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}^-$  與  $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{H}_2\text{O}$ ，而隨後在光激發之下，產生了電子電洞對，並且移動至表面與之形成下列反應：



式中的  $R_{lads}$  為表面吸附物質， $h^+$  為光激發產生之電洞， $e^-$  為光激發產生之電子。而  $Ti-OH^*$  與  $Ti-O_2^{*-}$  很不穩定，會迅速與吸附的物質再進行一連串的氧化與還原反應。若有水氣存在下， $Ti-O_2^{*-}$  則會再進一步與  $H^+$  形成  $HO^*_2$ ， $H_2O_2$  等強氧化物(反應式 8-10)，再進一步氧化污染物質。



## 2.4 光觸媒去除 VOCs 與 NO<sub>x</sub> 之研究

### 2.4.1 光觸媒去除 VOCs 之研究

光觸媒用於環境保護的領域上，最常見的應用方式即為催化去除有機物，不論在水相或氣相中，在足夠光照催化下皆能有效的將有機污染物質降解或去除，最終礦化形成 CO<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub>O 等無害物質。也因此利用光觸媒去除空氣中的 VOCs 已被廣泛地研究(Veyret et al., 1989; Alberici and Jardim, 1997)。一般而言常溫常壓有水氣存在下利用 TiO<sub>2</sub> 去除有機物的反應機制皆為氧化去除，利用光催化激發的電子電洞對，經一連串反應所生成之氫氧自由基(OH<sup>\*</sup>)、負氧自由基(HO<sup>\*</sup><sub>2</sub>)與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等強氧化物質，將複雜的有機物先降解為較簡單之酸類或酮類，最終礦化為二氧化碳與水。Vorontsov et al. (1997)研究氣-固異相光催化氧化反應，發現對於丙酮的光催化氧化反應，最終形成二氧化碳與水，反應式如下：



但對於異丙醇的光催化，Brinkley and Engel (2000)則是提出異丙醇在光觸媒表面的反應，會先降解為丙酮，再進一步礦化為水與二氧化碳。



表 2-4-1 為以各種不同形式之二氧化鈦處理 VOCs 之研究，其中我們發現多數的研究皆為在有水氣存在下利用光催化所產生物質氧化有機物質，由於水氣有助於產生氫氧自由基等強氧化物質，因而促

使有機物的氧化反應。但水氣含量過多亦會造成光觸媒表面活性位置的競爭使得 VOCs 去除率下降(Ao et al., 2003)。除此之外，一般商用光觸媒或單純使用溶膠凝膠法(sol-gel method)所合成之  $\text{TiO}_2$ ，必須使用紫外光波長範圍(100-380nm)能量之光源，才能提供足夠之光激發能量，催化去除污染物。至於要利用可見光波長範圍(400-700nm)作為激發光源，一般需要對二氧化鈦進行改質，於  $\text{TiO}_2$  中摻雜其他不純物質，造成表面缺陷形成氧空缺(oxygen vacancies)，進而增加其活性或光能利用率。如過渡金屬或氮等成分的摻雜等，以達到降低其電子躍遷的能帶間隙(band gap)，進而提升光觸媒在可見光區域的活性。



表 2-4-1 以各種形式二氧化鈦處理 VOCs 之比較

| 處理物種                       | 觸媒材料                            | 照光波長       | 水氣含量           | Ref.                   |
|----------------------------|---------------------------------|------------|----------------|------------------------|
| Acetone                    | 商用 P-25                         | 365nm      | R.H. 23%       | Albericl et al. (1997) |
| Acetone                    | 商用 ST-01                        | 254nm      | R.H.30%        | Kim et al. (2007)      |
| Benzene                    | sol-gel 法自製<br>TiO <sub>2</sub> | 365 nm     | R.H. 45%       | 段 (2003)               |
| Ethanol                    | P-25                            | 365nm      | R.H.<br>0-100% | Piera et al. (2002)    |
| Formaldehyde               | sol-gel 法自製<br>TiO <sub>2</sub> | 254 nm     | R.H. 55%       | Yang and Liu (2007)    |
| IPA                        | TiO <sub>2</sub> -xNx           | 400~700 nm | R.H. 55%       | 曾 et al. (2005)        |
| Methylcyclohexane<br>(MCH) | TiO <sub>2</sub> -xNx           | 400-700 nm | R.H. 75%       | Belver et al. (2006)   |
| Toluene                    | Pd/TiO <sub>2</sub>             | 458 nm     | R.H.75%        | Belver et al. (2003)   |

## 2.4.2 光觸媒去除 NO<sub>x</sub> 之研究

### 2.4.2.1 光觸媒氧化去除 NO<sub>x</sub> 之研究

在光催化處理 NO<sub>x</sub> 的文獻上，常見的方式為直接利用商用 TiO<sub>2</sub>(P-25 或 ST01)，或是將改質後(金屬或非金屬不純物摻雜)之光觸媒在常溫常壓有水氣存在下，光催化去除 NO<sub>x</sub>，且在此條件下多半是以氧化去除方式。Ibusuki and Takeuchi (1994)於二氧化鈦光催化實驗中發現 NO 的去除會形成 NO<sub>2</sub>，並且於後續的研究提出氧化後的產物 NO<sub>2</sub>，往往在觸媒表面與吸附的水氣(adsorbed water)或氫氧基(surface hydroxyl groups)更進一步反應形成硝酸(HNO<sub>3</sub>)或亞硝酸(HNO<sub>2</sub>)，使催化劑表面活性位置被覆蓋或阻塞，因而降低後續光催化活性，使光催化 NO 效能降低(Negishi et al., 1998)。Komazaki et al. (1999)整理出以下 NO 的光催化反應式：



其中 HO<sub>2</sub>\*與 OH\*為光觸媒表面受光激發後，與表面吸附水氣所生成之產物，會先行氧化 NO 形成 NO<sub>2</sub>，而表面生成之 NO<sub>2</sub>則會更進一步被 OH\*氧化為硝酸，因而在催化 NO 過程中不斷累積於光觸媒表面，而使得觸媒表面毒化，最後造成觸媒失效(Tseng et al., 2006)。

Hashimoto et al. (2000)利用 0.1g 自製光觸媒(Hycom TiO<sub>2</sub>)氧化去除 NO 的研究中，發現 TiO<sub>2</sub>的顆粒粒徑越小，比表面積越大，對 NO 催化效能越好。 Lim et al. (2000)則利用 0.12g 商用光觸媒 P-25 氧化

去除 NO 的研究中發現，增加氣體的反應停留時間、光照強度與降低 NO 的初始濃度，皆可使 NO 去除效率增加。並且利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)針對催化 NO 後的 TiO<sub>2</sub> 粉末表面進行分析，證實催化時間越長，硝酸累積的毒化情形越明顯，並且透過水洗乾燥的方式可以將受到硝酸累積毒化之光觸媒活化再生。

Wang et al. (2007)則在其實驗條件下，發現 5g 的 P-25 光觸媒在停留時間超過 20 秒後，對於 NO 的去除效果趨於穩定，增加太多停留時間對去除率並無提升，最後在 20ppm NO 初始濃度下，得到最佳約 82%的 NO 去除率。並且發現水氣與氧氣含量增加有助於 NO 去除提升，但分別在相對溼度 50%與氧氣含量 10%時達到穩定，之後增加水氣與氧氣含量對 NO 去除無明顯提昇，顯示水氣與氧氣的含量過多，對於 NO 的氧化並無明顯幫助。



#### 2.4.2.2 光觸媒還原去除 NO<sub>x</sub> 之研究

另一方面，亦有文獻顯示光觸媒可以還原方式將 NO<sub>x</sub> 還原為 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O；Courbon and Pichat (1984)最早於 TiO<sub>2</sub> 純銳鈦礦(anatase)光觸媒實驗中，利用氮元素標定之方式，發現 NO 經光催化生成的氣體中存在 N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 等氣體。而 Bowering et al. (2006)則由氧化還原電位的觀點，說明利用 TiO<sub>2</sub> 以氧化或還原等方式光催化去除 NO 皆是可行的方法，並且利用商用光觸媒 P-25 研究還原去除 NO 之研究。研究顯示，在氧氣存在下，P-25 還原去除 NO 的主產物中，N<sub>2</sub>O 佔了 71%，而 N<sub>2</sub> 只佔 29%。若再加入 CO 作為還原氣體(還原劑)，則發現去除產物中 N<sub>2</sub> 的選擇性增加，但 NO 總去除量卻下降。

Zhang et al. (2001) 則由不同鍛燒溫度前處理商用 TiO<sub>2</sub> 後，測試其還原去除 NO 能力，並針對前處理後的 TiO<sub>2</sub> 表面特性進行分析。結果顯示銳鈦礦晶相越多、比表面積越大及表面的氫氧基(OH groups)越多，對 NO 去除有正面影響。

表 2-4-2 為利用光觸媒氧化/還原處理 NO<sub>x</sub> 之研究，其中我們發現 NO 的光催化還原反應似乎是在無水氣條件下進行才會發生。Bowering et al. (2006)匯整出以下 NO 在 TiO<sub>2</sub> 表面還原的反應機制：





由上式得知光激發產生的電子與吸附在光觸媒表面活性位置之 NO(以  $\text{NO}_a$  表示之)反應，藉由一連串的反應最終還原形成  $\text{N}_2$  與  $\text{O}_2$ 。不過由 Kabra et al. (2004)的觀點來看，在有氧氣與水氣存在時，光催化二氧化鈦表面所產生之  $e^-$  會經由(6-10)式最終形成  $\text{HO}^*_2$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  等強氧化物質，因而形成氧化的產物  $\text{NO}_2$ (式 14-15)。

至目前為止以  $\text{TiO}_2$  還原  $\text{NO}_x$  方面研究最多者仍為日本之 M. Anpo 研究群。但其研究結果顯示 NO 還原效果仍有許多可以再加強之處，其中以增加還原產物的選擇性為最重要(Matsuoka and Anpo, 2003)。由於還原主產物之一的  $\text{N}_2\text{O}$  本身也屬於空氣污染物質，因此如何提高選擇性(選擇以  $\text{N}_2$  為主產物)則是 NO 還原研究上的關鍵(Zhang et al., 2001)。

表 2-4-2 以光觸媒氧化/還原去除 NO<sub>x</sub> 之研究

| 處理方式 | 觸媒材料                              | 水氣存在        | Ref.                   |
|------|-----------------------------------|-------------|------------------------|
| 氧化   | TiO <sub>2</sub> (混合晶相改質)         | R.H. 55%    | Tseng et al. (2006)    |
| 氧化   | TiO <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> | R.H. 45%    | Li et al. (2004)       |
| 氧化   | P-25                              | R.H. 8-100% | Wang et al. (2007)     |
| 氧化   | P-25                              | R.H. 6-64%  | Ao et al. (2003)       |
| 氧化   | 自製 TiO <sub>2</sub>               | R.H. 70%    | Yu et al. (2006)       |
| 還原   | 商用 TiO <sub>2</sub>               | 無           | Zhang et al. (2001)    |
| 還原   | P-25                              | 無           | Bowering et al. (2006) |
| 還原   | Cr/TiO <sub>2</sub>               | 無           | Takeuchi et al. (2000) |

### 2.4.2.3 光觸媒同時去除 NO<sub>x</sub> 與 VOCs 之研究

Ao et al. (2003)的研究結果顯示，在利用商用 P-25 光觸媒同時處理 VOCs 及 NO<sub>x</sub> 的過程中，反應的停留時間與處理效率有正比關係，一般而言停留時間越長，催化效能越高。並且提出反應條件中水氣的存在隨者反應濃度的不同而存在著最佳值；除此之外也發現在 NO 的存在下對於去除苯及甲苯(benzene,toluene)的效率有提高的現象，主要是由於氧化 NO 所產生之 OH\*(方程式(14))會進一步氧化 VOC，且隨者 NO 濃度的上升，催化 VOC 效率略為增高。但在其他 VOCs 的反應下，此現象並不明顯。其推測是因為苯及甲苯本身較不易被光觸媒催化去除，而氧化 NO 所伴隨產生的 OH\*正好可以加速其氧化反應。因此在同時去除 VOCs 及 NO<sub>x</sub> 的反應中，VOCs 的選擇上也會影響其光催化的效果。



## 2.5 沸石結合光觸媒之研究

### 2.5.1 吸附劑結合光觸媒

光觸媒由於無毒、價格便宜，並且在室溫下擁有良好的污染物催化去除能力，因此應用於環境保護領域而言，具有極大的優勢。然而光觸媒的太陽光能利用率低、總反應速率慢、只能處理低濃度污染物及易受到中間產物污染毒化等應用上的缺點，使得光觸媒的應用發展受到限制。

如何能夠提升光觸媒的有效催化速率，進而達到長效且快速除污之功效，為現今光觸媒發展一重要關鍵。因此逐漸發展出光觸媒結合其它多孔性或多層界質等材料，如活性碳、分子篩、高分子聚合物等作為光觸媒載體，將光觸媒均勻分佈其中，以提升光觸媒活性位置與污染物質接觸的表面積，進而增進其單位重量下之去除效率(Uchida et al., 1993)，且減少光觸媒表面毒化之現象(Ao et al., 2005)。

Zicovichwilson et al. (1994)則認為多孔性材料如分子篩等，所產生之孔洞內部的侷限效應，有利於物質在分子篩內部找到最佳的物理吸附位置，以進行催化反應。除此之外，多孔性材料所具有的污染物質吸附特性，也有助於將污染物大量快速的吸附，並使得光觸媒表面富集反應物與穩定反應的中間產物，達到快速淨化之目的(Derouane, 1998)。

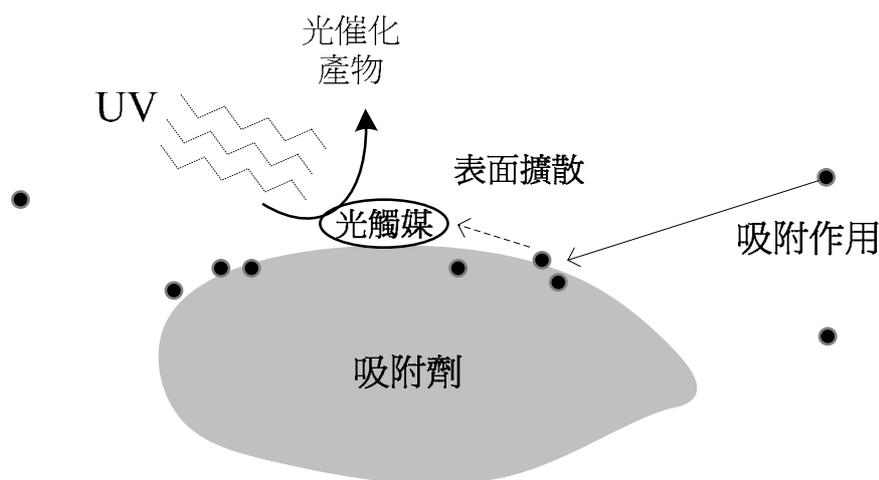


圖 2.5.1 吸附劑結合光觸媒使表面富集污染物進而加速去除

至於吸附劑的選擇上，一般常見作為光觸媒載體的吸附劑包括分子篩、活性碳、矽膠( $\text{SiO}_2$ )、有機薄膜與高分子聚合物等(張 et al., 2004)。活性碳由於具有大比表面積、價格便宜等因素，使得廣泛被用作光觸媒載體。不過活性碳不耐高溫，而一般二氧化鈦溶液的鍛燒熱處理程序往往高達  $400^\circ\text{C}$  以上，因而限制了活性碳與高分子聚合物等基材作為光觸媒載體的應用。

相對之下沸石具有多孔洞且結構穩定、化性穩定與熱穩定等特性，並且在適當的厚度範圍內可以通過絕大多數的可見光與紫外光(Vasenkov and Frei, 1997)，因此很適合作為光觸媒的載體。文獻中常使用的光觸媒結合沸石型分子篩方式有離子交換、摻雜方式及沸石擔體的半導體氧化物等方式。表 2-5 為結合方式及其優點比較，其中使用沸石擔體的半導體氧化物方式合成，一般而言可以得到較高之鈦含量，並且混合方式簡便快速，以及易於商業化等特性，為文獻中經常使用之合成方式。

至於鈦的前趨物方面，一般則有使用商用光觸媒(如 P-25、ST-01 等)或是其他鈦源(如 Titanium (IV) isopropoxide(TTIP)、 $\text{TiCl}_4$  等)做為

鈦前趨物與分子篩結合。亦有使用溶膠凝膠法(Sol-gel method)作為光觸媒來源，先行合成  $\text{TiO}_2$ ，再以含浸法或其他方式將  $\text{TiO}_2$  披覆至沸石分子篩上。

有研究指出(張 et al., 2004)，使用摻雜等方式將 Ti 原子植入如沸石載體的骨架中，所得到的催化效率較同樣 Ti 含量之  $\text{TiO}_2$  高，並且指出以此方式結合之光觸媒/沸石材料對於催化時的選擇性較純  $\text{TiO}_2$  高，且其均勻分散至沸石孔洞結構中，使得單位鈦原子所能接觸的污染物機會增加而增進催化效能。由此可見在沸石中之  $\text{TiO}_2$  分散均勻性將對其催化活性與選擇性造成很大影響。

Shankar et al. (2004)的研究中發現以用 1M 硝酸氫在  $80^\circ\text{C}$  下與沸石溶液攪拌 24 小時後(ion-exchange method)之沸石前處理所得到的沸石(稱為 H form 沸石，如 H-ZSM-5、H- $\beta$  等)，再以機械混合方式與光觸媒結合，發現其催化效能較未經前處理的沸石高。因此在合成光觸媒/沸石材料時之沸石純化(purification)前處理，可使兩者結合後之複合材料擁有較佳催化效能。另外 Ti/Si、光觸媒/沸石或  $\text{TiO}_2$  的含量亦是一項重要的控制因子，研究指出(Lim et al., 2000; Shankar et al., 2004)增加鈦含量剛開始會增加其催化性能，但過多  $\text{TiO}_2$  並不會使催化效能增加，反倒是造成阻擋表面活性位置或阻礙沸石之吸附孔道，而降低效能。可見光觸媒/沸石的合成比例，會影響複合材料的去除效能。

表 2-5 沸石結合光觸媒方法比較

| 常見結合方式          | 合成方式   | 優點                                     | Ref.   |
|-----------------|--|--|--|
| 離子交換            | 利用鹽類或金屬離子植入分子篩中產生半導體活性如 CdS,Ag/Y                             | 離子交換後活性位置可高度分散於孔洞中提高活性                 | Leiggener et al.(2003)<br>Matsuoka et al. (2003)<br>Zhanpeisov et al. (2003) |
| 摻雜              | 一般由水熱合成結晶的同相取代使 Ti 摻入骨架中，如 Ti-MCM-41                         | 過度金屬獨立與氧形成四面體結構且高度分散於骨架中提升光催化活性        | Zhang et al. (1996)<br>Rao et al. (2003)<br>Kudoa et al. (2005)              |
| 分子篩擔載<br>半導體氧化物 | 常見有 Sol-gel 法、機械混合、含浸後段燒、離子交換等<br>如 TiO <sub>2</sub> -HZSM-5 | 合成方式簡單快速且鈦含量較高較能維持 TiO <sub>2</sub> 晶相 | Zhang et al. (1996)<br>Durgakumari et al. (2002)<br>Chen et al. (2002)       |

## 2.5.2 光觸媒/沸石材料處理 VOCs 之研究

吸附劑用以吸附處理廢氣中 VOCs 為最常見且具多年歷史，惟其一旦飽和後就無法維持原有效能或必須高溫再生，此外此種高溫脫附再生方式並不適合應用於室內空氣污染減量，因此利用二氧化鈦光觸媒結合以各類吸附材如活性碳、沸石等，以達到先吸附 VOCs 再降解去除之目的即於近年來逐漸受到重視。除此之外，使用光觸媒結合吸附劑之複合材料更可以提升光觸媒處理有機物之性能。Reddy et al. (1990)研究將二氧化鈦與 MFI 型沸石相結合，研究中針對酚類 VOCs 進行降解之效能。在相同的樣品重量下進行測試，發現添加沸石的樣品其光催化效果較單純光觸媒佳。

Ichiura et al. (2003) 研究紙漿與陶瓷纖維當作載體，以造紙技術將  $\text{TiO}_2$  與沸石固定，鍛燒完成後針對室內空氣污染物 Toluene 與 Formaldehyde 進行光催化測試，而光觸媒結合沸石可有效提升光降解去除有機物能力，將微污染物甲苯與甲醛加以去除，並且發現光觸媒與沸石之比例在 1:4 時，具有最好效果。顯示光觸媒/沸石複合材料可以有效應用在提升光觸媒催化降解低濃度 VOCs (ppb level) 時的選擇性，效能優於單純光觸媒，並且存在複合材料之最佳效能的合成比例。

沸石型分子篩吸附去除 VOCs 時，如果沸石表面的孔道孔徑越大，越能讓 VOCs 迅速擴散至內表面，使其高比表面積的特性更能發揮其功用。Chen and Lin (2002)比較了以水熱法摻雜鈦原子合成之 Ti-MCM-41，及以含浸法結合之 Ti/MCM-41 與 Ti/NaY(其 Ti 含量皆約為 3.13 wt.%)，在降解苯的研究中發現 Ti-MCM-41 的去除效率最佳，是由於光觸媒在分子篩通道中的分散情形，且並未塞住孔道而影響苯的擴散路徑。因此光觸媒於沸石孔道中的分佈情形亦會對催化效

能造成影響。

### 2.5.3 光觸媒/沸石材料處理 NO 之研究

針對 NO 污染物去除研究中，結合沸石分子篩與二氧化鈦光觸媒所形成之新型觸媒去除 NO 污染物，由於二氧化鈦安全、無毒及蘊藏量豐富，且只需利用自然界中充分的光源，即可將低反應性與低溶解性的 NO 去除，因此已逐漸有學者進行相關方面的研究。結合光觸媒/沸石材料處理 NO 的研究中，主要分為兩大類，一為 NO 以氧化方式形成  $\text{NO}_2$ ；及以還原方式生成  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  或  $\text{N}_2\text{O}$  等方式。

在複合材料氧化 NO 的研究中，Hashimoto et al. (2001)比較單純  $\text{TiO}_2$ 、A 沸石/ $\text{TiO}_2$  與 Y 沸石/ $\text{TiO}_2$  氧化去除 NO 的研究中，發現在所有樣品重皆為 0.12g 時，A 沸石/ $\text{TiO}_2$  比例為 3：7(as wt.)時的 NO 光催化活性較單純  $\text{TiO}_2$  高，顯示添加沸石的光觸媒材料有提高 NO 氧化去除效果；並且說明在系統中的 NO 是以氧化方式而非還原方式去除，是由於系統中過量的氧氣提供與水氣存在的實驗條件不同所致。

Ao and Lee (2005)則是利用光觸媒結合活性碳氧化去除 NO，也發現在同樣重量的樣品下，AC/ $\text{TiO}_2$  的效能表現較單純光觸媒好。並且活性碳對於氧化生成的  $\text{NO}_2$  有很好的吸附效果，因此能抑制最終的總  $\text{NO}_x$  排放量。

至於光觸媒/沸石材料還原 NO 方面，Anpo et al. 在此方面有許多研究，並且對於鈦原子在分子篩中的種佈有深入探討(Matsuoka and Anpo, 2003)，說明 NO 的還原只有在 Ti 原子均勻散佈的前提下才會發生，顯示 Ti 在沸石中均勻分散對催化效能影響的重要性。

由於 NO 還原的產物  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  中， $\text{N}_2\text{O}$  本身也是空氣污染物，

而且也是被定義為溫室效應氣體之一，因此 NO 的還原產物之選擇性更顯的重要。Matsuoka and Anpo (2003)提出 NO 的還原選擇性，決定於觸媒中的 Ti 原子鍵結形態。圖 2.5.3 為 NO 還原為 N<sub>2</sub> 與 O<sub>2</sub> 示意圖 (Matsuoka and Anpo, 2003)。說明若鈦原子在觸媒中是以四配位 (tetrahedral coordination) 型態存在，則會在受到紫外光激發後傾向選擇還原為 N<sub>2</sub> 與 O<sub>2</sub>；若是以六配位 (octahedral coordination) 型態存在，則是傾向還原為 N<sub>2</sub>O。而一般的光觸媒都是以穩定的六配位型態存在，若無經過特殊的摻雜或改質使其在觸媒中型態改變，一般 NO 的還原產物中約會有 75% 的 N<sub>2</sub>O 與 25% 的 N<sub>2</sub> 生成 (Bowering et al., 2006)。

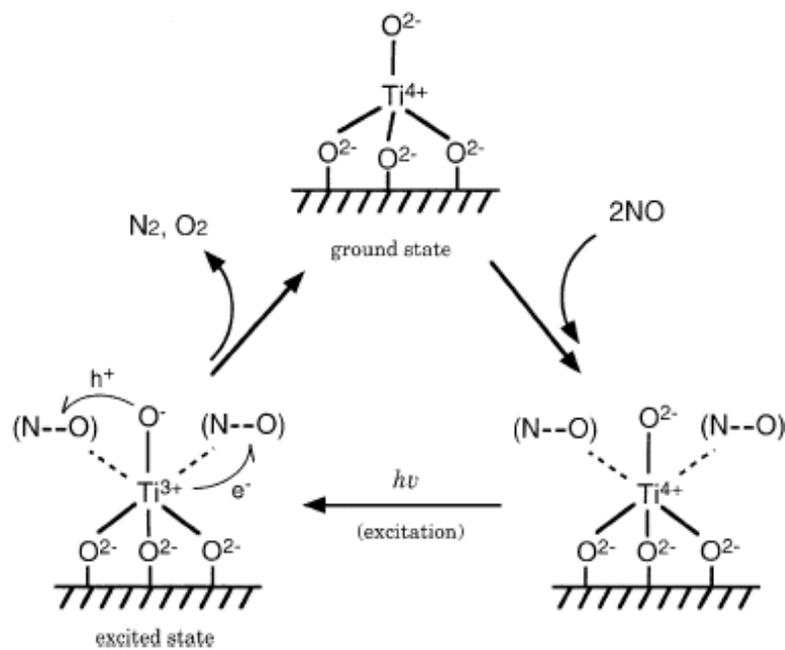


圖 2.5.3 NO 還原為 N<sub>2</sub> 與 O<sub>2</sub> 示意圖

(Matsuoka and Anpo, 2003)

然而截至目前為止，文獻中光觸媒結合沸石之複合材料針對去除污染物的應用上，多半只針對單一污染物質的處理，尚未見關於結合光觸媒與沸石型吸附材應用於同時處理 NO 與 VOCs 兩種污染物質，並探討其最佳組成比例，與污染物同時與單獨存在之相互影響研究。



## 第三章 實驗方法與步驟

### 3.1 實驗藥品及設備

#### 3.1.1 實驗藥品及耗材

1. 丙酮(Acetone)：藥品級 99%, Merck & Co. Inc., Germany
2. 二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )：100% Anatase, ST-01, Ishihara Sangyo Kaicha, Osaka，平均顆粒粒徑：7nm
3. 沸石(zeolite)：ZSM-5,  $\text{NH}_4^+$  form, CBV5524G, Zeolyst, USA
4. 空氣氣體供應鋼瓶(Air)： $\text{O}_2$  (21%) +  $\text{N}_2$  (79%)，工業級，聯盛氣體，Taiwan
5. 一氧化氮(NO)氣體供應鋼瓶： $\text{NO}$ (990ppm) +  $\text{N}_2$ ，三福化工，Taiwan
6. 玻璃基材(Glass substrate)：300mm × 50mm × 2mm 之方形玻璃片
7. 氣密式氣體注射針(Syringe)：Hamilton Co., Nevada, USA, 體積 1ml
8. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Co., USA, 20-6000ccm
9. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne, 48000, USA
10. 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller)：mks, 1179A, range: 20sccm、500sccm、1000sccm, USA
11. 紫外燈管(UV lamp)：Sparkie UVA-S 10W，Taiwan。主要光波長 365nm，功率 10W
12. 硝酸銨(Ammonium nitrate)：分析級，98%，Merck & Co. Inc., Germany

#### 3.1.2 實驗儀器設備

1. 氮氧化物分析儀( $\text{NO}_x$  analyzer)：SIR model-S5012, Spanish，偵測

極限 0-20ppmv

2. 氣相層析儀(GC-FID)：SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1ppm
3. 高解析度自動物理脫附分析儀(specific surface area analysis)：ASAP 2020, Micromeritics, USA
4. 高解析 X 光繞射儀(XRD)：X' Pert Pro MRD, Panalytical, Holland
5. 掃描式電子顯微鏡(SEM)：FE-SEM, model-1530, LEO, Germany
6. 傅利葉紅外線光譜儀(FT-IR)：FT-730, Horiba, Japan
7. 感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS)：Sciex Elan 5000, Perkin Elmer, USA
8. 分光光譜儀(UV-Vis spectrum)：U3010, HITACHI, Japan
9. 光強度計(Light intensity meter)：IL 1400A, International Light, Newburyport, MA
10. 光譜分析儀(Spectrometer)：Ocean Optics USB2000
11. 超音波震盪水槽(Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400, Taiwan

## 3.2 實驗材料製備

### 3.2.1 沸石前處理製備

本研究所使用之沸石型態屬於 ZSM-5 型沸石，由於 Shankar et al. (2004)之研究提到 H-ZSM-5 結合光觸媒後效果比未純化過之 ZSM-5 效果佳。因此參考 Shankar et al. (2004)之沸石前處理方法，利用離子交換法(ion-exchange method)將 ZSM-5 沸石純化為 H-ZSM-5 沸石，其製備流程如圖 3-1 所示。首先取 5 克 ZSM-5 沸石加入 0.05M 硝酸氨水溶液 75ml 中，在 80°C 磁石攪拌 8 小時後，以濾紙過濾並使用 500ml 去離子水洗滌，完成過濾後放入 110°C 烘箱乾燥 5 小時，最後以 550°C 鍛燒 8 小時，以自然退火程序至室溫後得到 H-ZSM-5 成品。



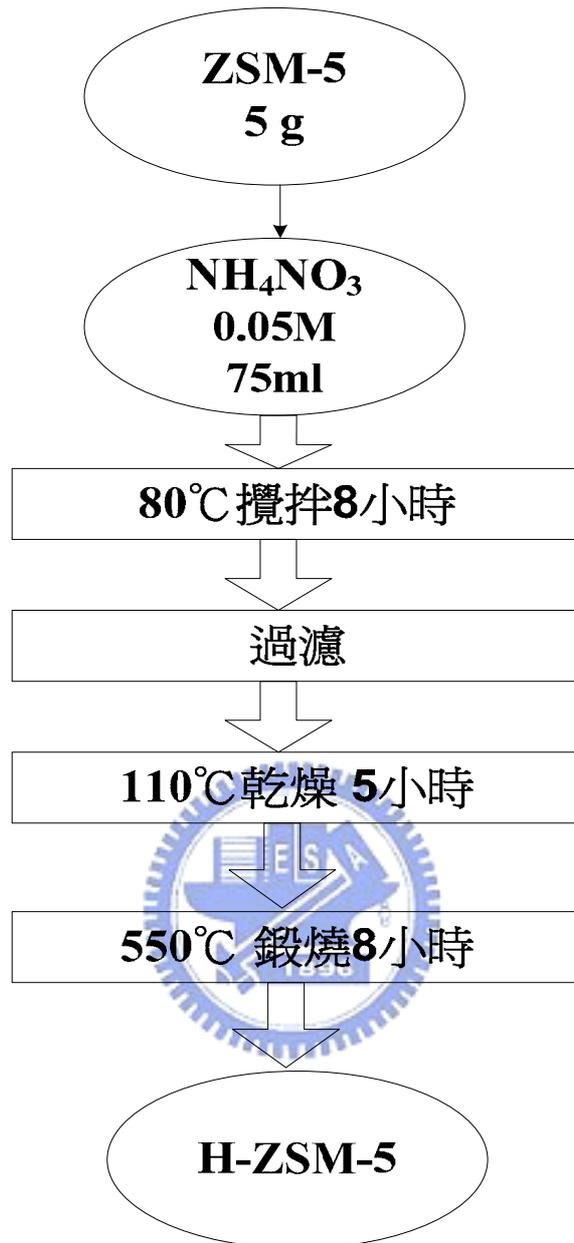


圖 3-1 離子交換法 ZSM-5 沸石前處理製備流程圖

### 3.2.2 實驗材料製備

本研究採用機械混合方式(mechanical mixing)製備光觸媒/沸石複合材料，其製備流程如圖 3-2 所示：先取固定劑量之 H-ZSM-5 沸石再加入固定劑量之商用光觸媒 ST01 後，加入 20ml 去離子水，以磁石攪拌一小時並配合超音波震盪 10 分鐘，最後以 120°C 乾燥後再以 450°C 鍛燒 6 小時得到光觸媒/沸石複合材料成品。



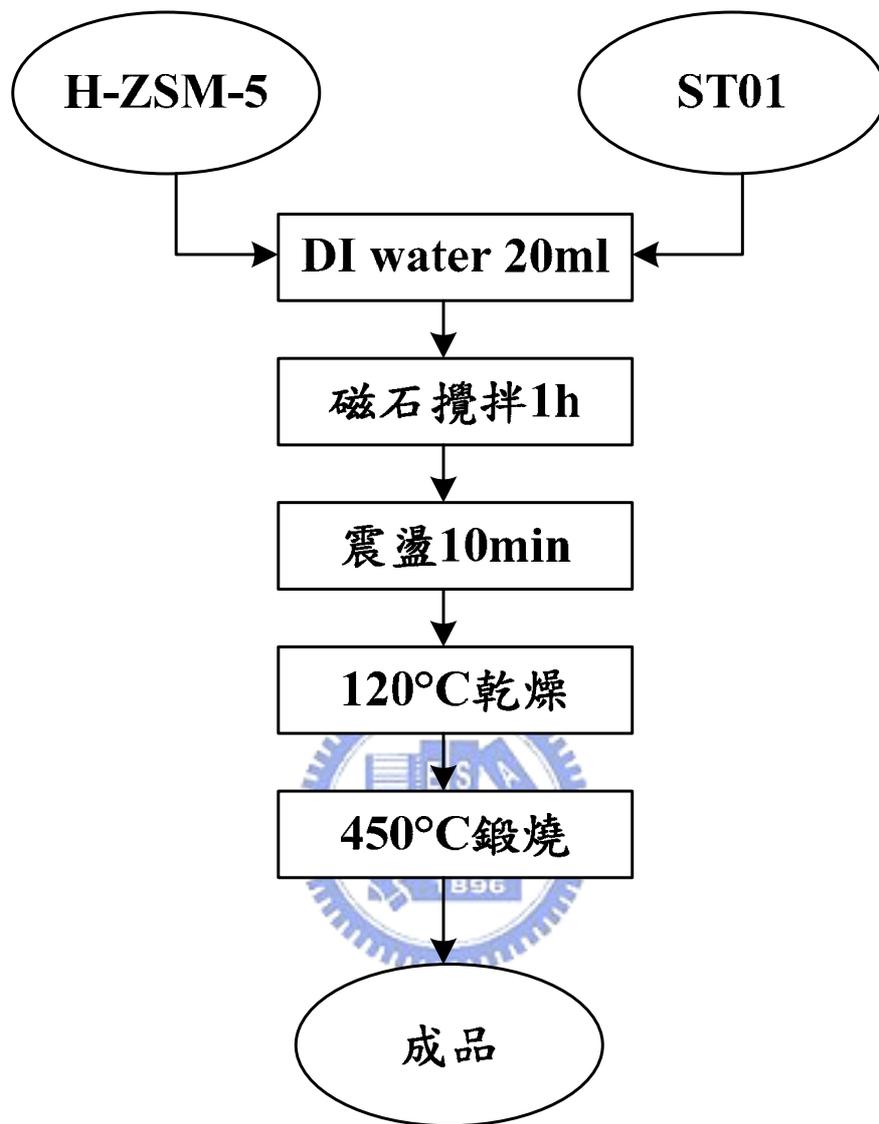


圖 3-2 光觸媒/沸石複合材料製備流程圖

利用上述流程共製備出 6 種不同樣品，如表 3-1 所示。其中 20、40、60、80 代表樣品中含光觸媒之重量百分比，分別代表含有 20%、40%、60%、80% 的光觸媒重量含量(as wt.%)。樣品 H-ZSM-5 與 ST01 則為實驗中的對照組，分別代表單純沸石與單純光觸媒之樣品。實驗中所測試的每個樣品總重量皆為  $0.1\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 。將製備好的樣品皆取相同的  $0.1\text{g} \pm 0.01\text{g}$  之總重量個別均勻塗敷在玻璃基材上，再放入反應器中進行測試。



表 3-2 複合材料樣品中光觸媒與沸石含量比較

(總重量皆使用  $0.1 \pm 0.01\text{g}$ )

| 樣品名稱         | ST01 (wt.%) | H-ZSM-5 (wt.%) |
|--------------|-------------|----------------|
| H-ZSM-5      | 0           | 100            |
| ST01(20)/Zeo | 20          | 80             |
| ST01(40)/Zeo | 40          | 60             |
| ST01(60)/Zeo | 60          | 40             |
| ST01(80)/Zeo | 80          | 20             |
| ST01         | 100         | 0              |

### 3.2.3 樣品塗敷於玻璃基材方法

在光催化實驗開始前先將樣品均勻塗敷於玻璃基材(50 mm × 300 mm × 1 mm)上，進行後續效率測試。首先將玻璃基材放置 110°C 烘箱內 1 小時後取出，待其降溫後量測玻璃基材初始重量，並紀錄之。同時我們取 0.1g 樣品於 20ml 去離子水中，經超音波震盪 10 分鐘使其均勻分散，之後利用霧化器噴槍將均勻分散的樣品混合液噴灑在玻璃基材上，而此時的玻璃基材需要在加熱板上操作(加熱板上的溫度需低於 200°C)。噴灑完畢後待基材冷卻再秤重，以前後玻璃基材重量差異決定披覆樣品的重量，若不足 0.1g 則必須再重複噴灑，使最後玻璃基材上披覆的樣品重量皆相同。



### 3.3 實驗方法

本研究之測試方式，是採以連續流式反應器作為效率測試方法，反應系統的配置如圖 3-3 所示，本研究採用丙酮作為 VOC 的來源。實驗所需之丙酮與 NO 流量經由質量流量控制器控制一定流量後均勻混合進入反應器中，並控制丙酮及 NO 初始濃度分別在  $110 \pm 5\text{ppm}$  與  $17.5 \pm 1.5\text{ppm}$ ，相對濕度則固定在  $53 \pm 5\%$ 。實驗的進行控制在恆溫箱中(溫度設定  $25^\circ\text{C}$ )，氣體總流量使用 180ccm 與 500ccm(於  $25^\circ\text{C}$  下，氣體在觸媒上方停留時間分別為 75 秒與 27 秒)，反應氣流通過總長度為 30 公分×5 公分之玻璃基材，其上方均勻披覆所需測試之樣品。反應系統所使用的紫外光波長為 365nm，利用光強度計測得在反應器上方之光強度為  $2.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 。並分別利用氣相層析儀與 NO/NO<sub>2</sub> 分析儀量測丙酮(acetone)與 NO/NO<sub>2</sub> 的濃度變化分析。

在實驗開始前必須先等待前端的 NO 與 VOCs 濃度穩定後，再將氣體通入反應器中，此時便開始進行反應計時，並且在通入反應氣體前即開啟紫外燈源，實驗過程中不中斷光源之供給。

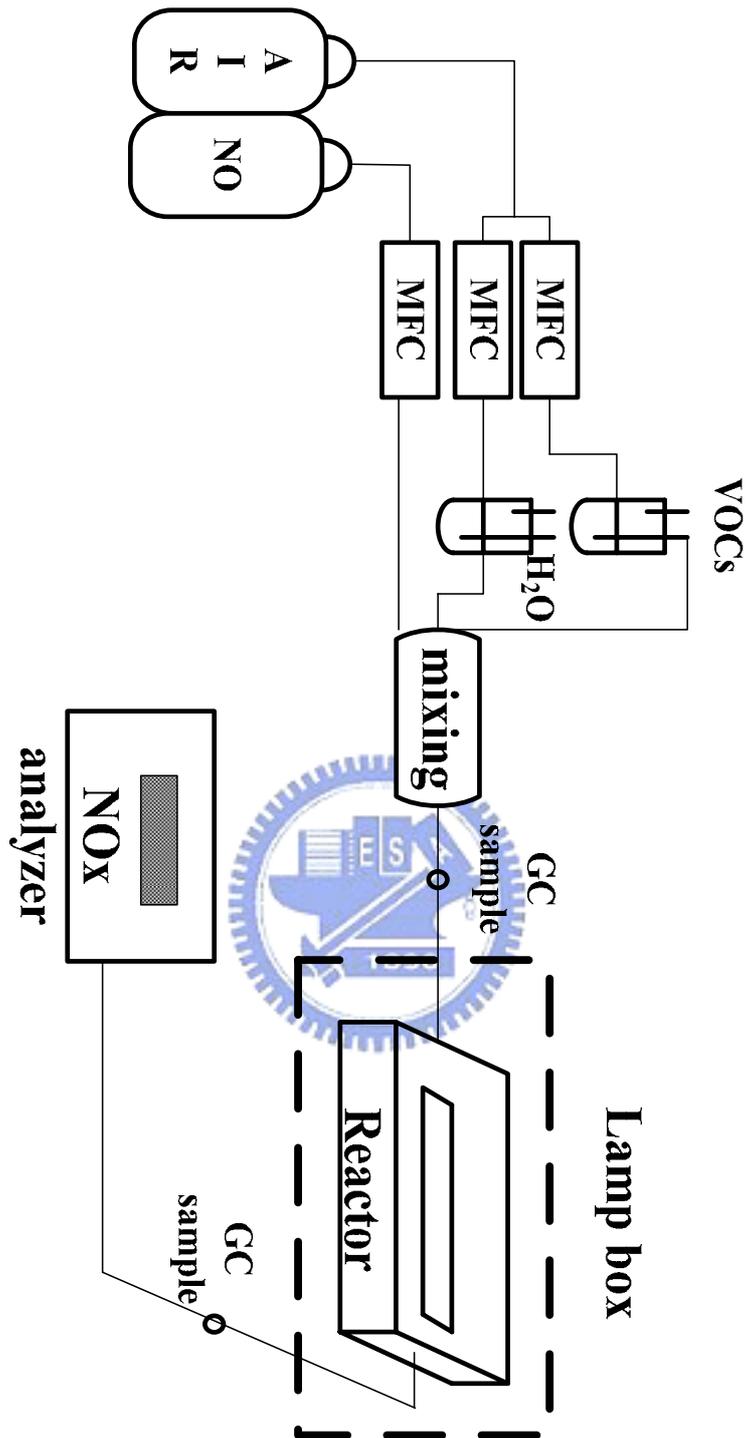


圖 3-3 實驗系統配置圖

## 第四章 結果與討論

### 4.1 複合材料之 XRD 分析

圖 4-1 為單純沸石 (H-ZSM-5)、光觸媒 / 沸石複合材料 (ST01(20)~(80)/Zeo) 與單純光觸媒 (ST01) 之 XRD 分析圖譜，由樣品之 XRD 圖譜分析結果可以得知，樣品 H-ZSM-5 之主繞射波峰  $2\theta$  值約在  $23.1^\circ$  處出現訊號，經過比對後發現此為 ZSM-5 沸石的特徵訊號，而  $\text{TiO}_2$  銳鈦礦 (anatase) 晶相的特徵訊號波峰約在  $2\theta$  為  $25.3^\circ$  處出現，金紅石的晶相約在  $2\theta$  為  $27.4^\circ$ 。文獻上得知二氧化鈦在銳鈦礦晶相時有較佳的催化活性，且經由比對發現樣品中除 H-ZSM-5 外幾乎全為銳鈦礦晶相。上述結果的分析可知，由於作為光觸媒來源之 ST01 本身就是 100% 銳鈦礦晶相，而製備後的複合材料其晶相與原先光觸媒一致，因此製備的過程並不破壞原有的光觸媒性質。除此之外我們發現在複合材料的 XRD 圖譜訊號中，不論沸石的含量多寡，其沸石特徵波峰訊號都遠低於光觸媒訊號，推測是由於儀器分析的因素使得 X 光的能量僅能針對複合材料表層作分析，而沸石受到光觸媒的披覆使 X 光能量先受光觸媒吸收，因此造成複合材料中光觸媒晶相的訊號較沸石強。

### XRD Results

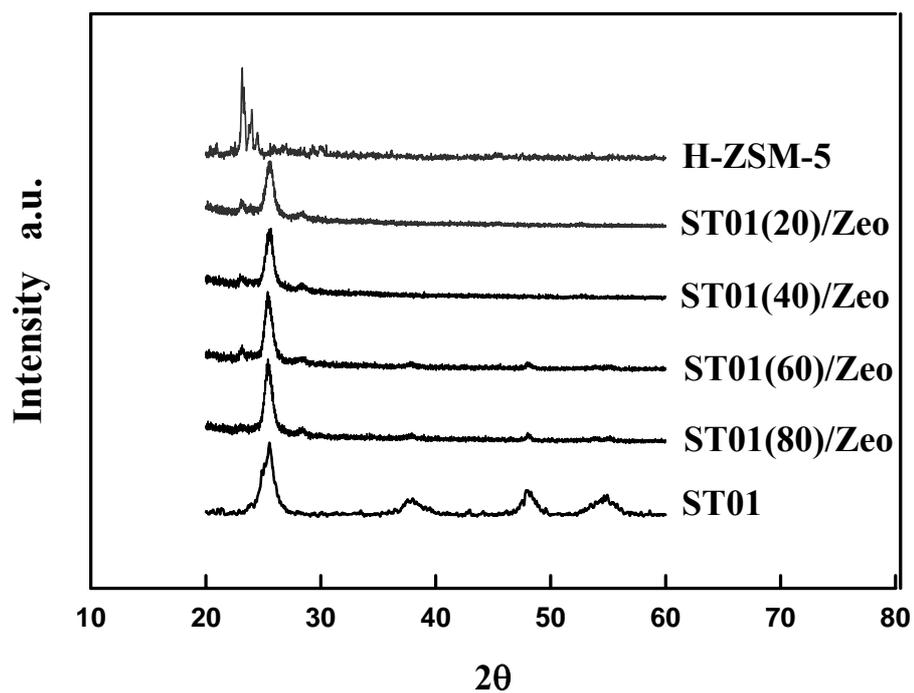


圖 4-1 單純沸石(H-ZSM-5)、光觸媒/沸石複合材料(ST01(20)~(80)/Zeolite)與單純光觸媒(ST01)樣品之 XRD 分析圖譜



## 4.2 SEM 特性分析

圖 4-2 a ~ 4-2 f 依序為樣品 H-ZSM-5、ST01(20)/Zeo、ST01(40)/Zeo、ST01(60)/Zeo、ST01(80)/Zeo、ST01 之 SEM 分析結果，經由比對發現，較大的方形顆粒為沸石的表面(約 100-200nm)。而本實驗所用之商用光觸媒 ST01 的平均顆粒粒徑大小為 7nm，因此 SEM 圖片中，50nm 以下的小顆圓形顆粒為 ST01 或其聚集所形成之表面。隨著 ST01 的含量增加，可以清楚由 SEM 分析影像中發現批覆分佈於沸石表面的光觸媒數量也隨之增加，含重量達 80%時則可明顯發現光觸媒的分佈幾乎已經完全包覆住沸石顆粒，相較之下約在 40-60% 時的分佈情形較佳。



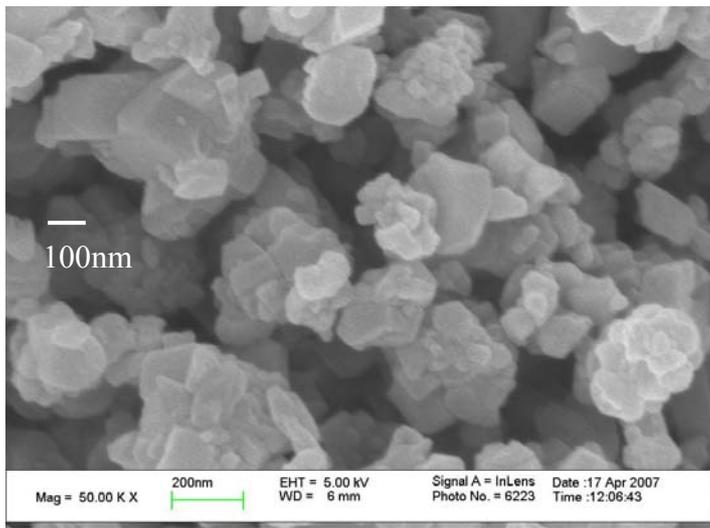


圖 4-2 a H-ZSM-5

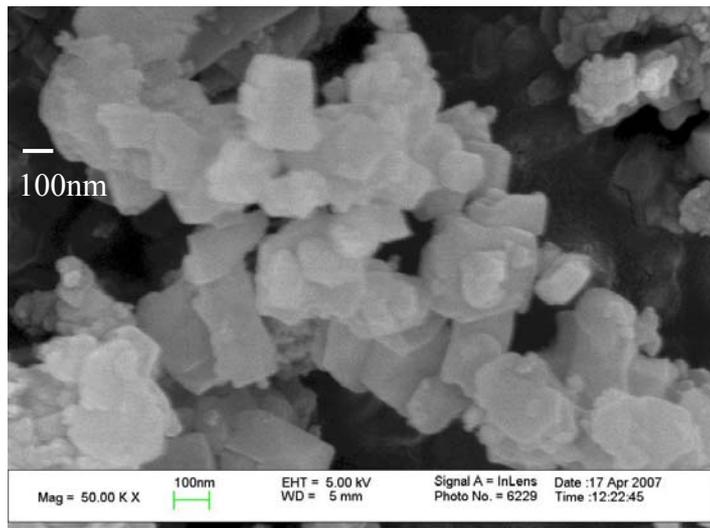


圖 4-2 b ST01(20)/Zeolite

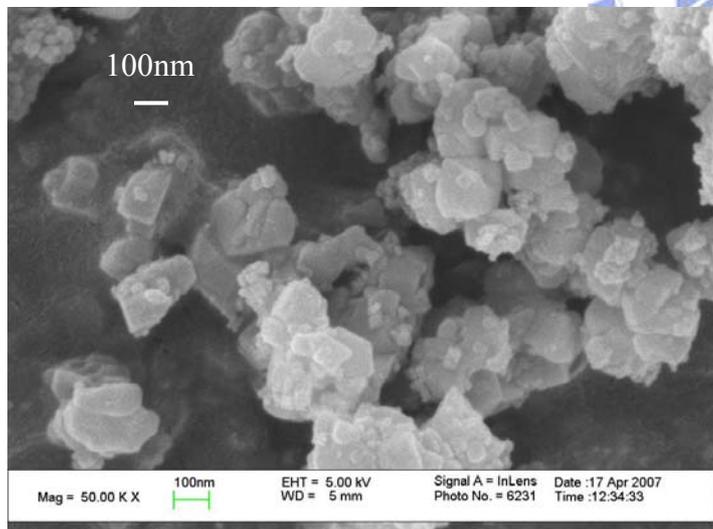


圖 4-2 c ST01(40)/Zeolite

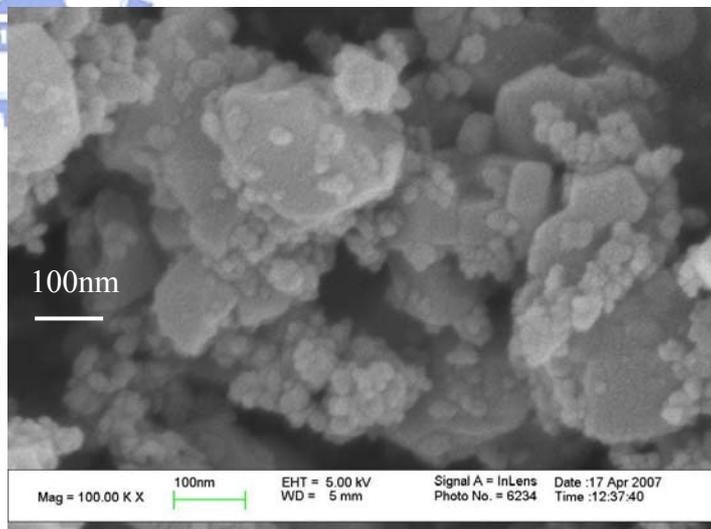


圖 4-2 d ST01(60)/Zeolite

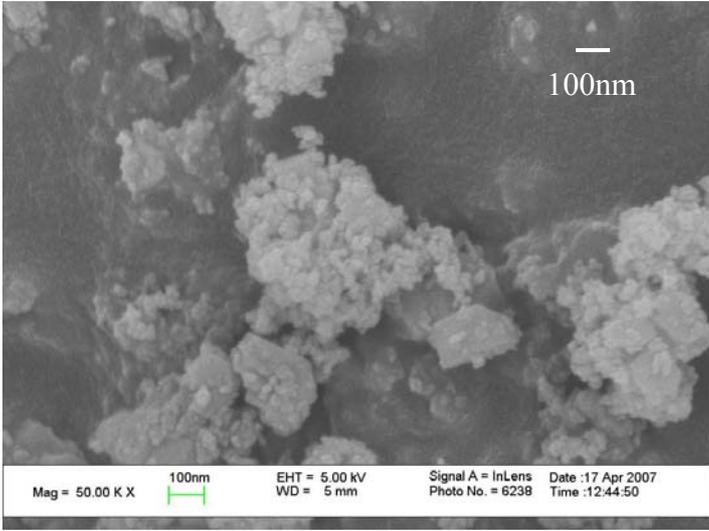


圖 4-2 e ST01(80)/Zeo

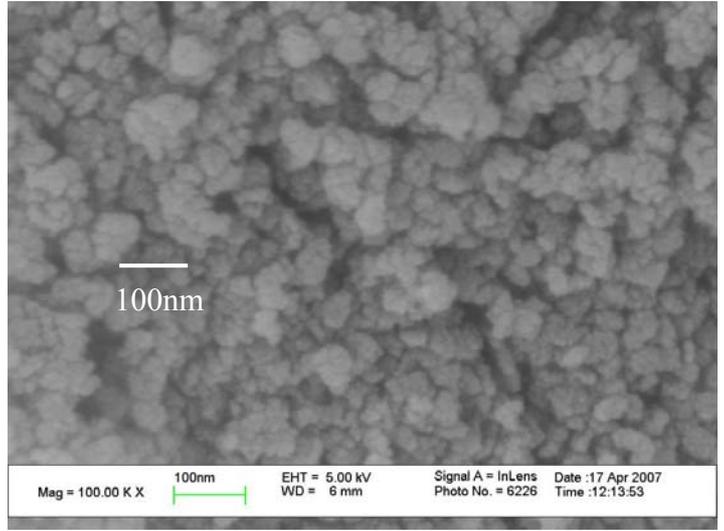


圖 4-2 f ST01



### 4.3 UV-Vis 吸收光譜分析

將 H-ZSM-5、ST01(20)~(80)/Zeo、ST01 等 6 個樣品各取 0.1g，進行 UV-Vis 吸收光譜分析。圖 4-3 為樣品之 UV-Vis 吸收光譜分析結果，經由圖譜分析結果可得知，除了 H-ZSM-5 無特定吸收光波長外，其餘樣品皆對於 370nm 以下波長有顯著吸收，顯示其吸收光波長屬於紫外光範圍。並且隨著 ST01 的含量增加，其吸收強度也會隨之增加，這是由於含量增加使得越多的  $\text{TiO}_2$  能吸收儀器發射之 UV 光，因而降低反射率所造成。



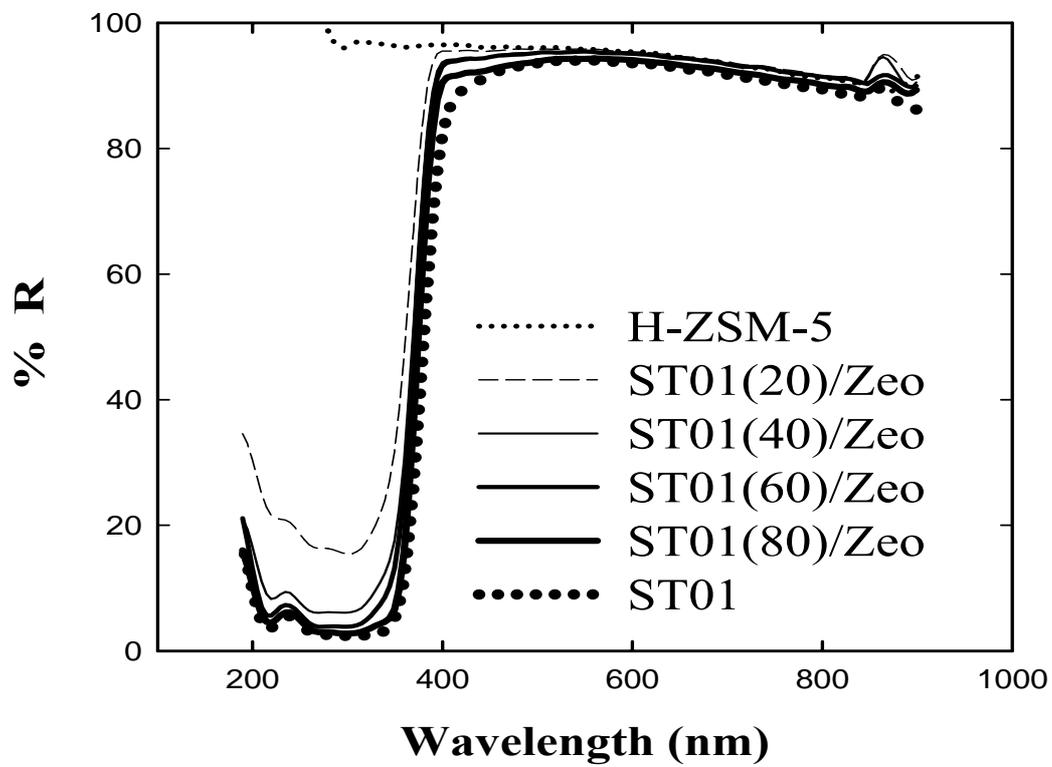


圖 4-3 H-ZSM-5、ST01(20)~(80)/Zeo、ST01 之 UV-Vis 吸收光譜分

析結果

#### 4.4 BET 比表面積分析

表 4.4 為樣品 H-ZSM-5、ST01(20)~(80)/Zeo、ST01 等 6 個樣品之比表面積分析與理論比表面積(依重量含量比例計算)之比較結果。實際 BET 比表面積分析結果代表樣品經由儀器實測所得到之比表面積結果，而理論比表面積則代表的是利用複合材料間混合的比例，分配其理論上應具有之比表面積。研究結果顯示添加光觸媒於沸石中，其實際比表面積測定的結果與理論計算的值差不多，顯示兩種材料的結合並不會對其原有的比表面積造成影響。可能是由於兩種材料只是單純的物理混合(physical mixing)方式結合，加上光觸媒並未進入沸石內部的孔洞所致。且沸石的比表面積遠大於 ST01，因此沸石的添加量為決定複合材料比表面積大小的決定因素。除此之外，樣品 ST01 的比表面積測定結果僅  $82 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而我們所使用的原始 ST01 比表面積為  $226 \text{ m}^2/\text{g}$ (楊雅葳，2003)，可能是受到製備過程的  $450^\circ\text{C}$  鍛燒，使得二氧化鈦顆粒在高溫中的熱擴散作用發生融熔及凝聚作用，使得 ST01 的比表面積減小(楊雅葳，2003)。

表 4-4 樣品 H-ZSM-5、ST01(20)~(80)/Zeo、ST01 之比表面積分析結果與理論計算之比表面積比較

|              | 理論 BET<br>比表面積<br>計算結果<br>m <sup>2</sup> /g | 實際 BET<br>比表面積<br>分析結果<br>m <sup>2</sup> /g |
|--------------|---|---|
| H-ZSM-5      | -   | 410   |
| ST01(20)/Zeo | 344   | 343   |
| ST01(40)/Zeo | 279   | 292   |
| ST01(60)/Zeo | 213   | 224   |
| ST01(80)/Zeo | 148   | 158   |
| ST01         | -   | 82  |



## 4.5 處理效率測試

### 4.5.1 空白效率測試

圖 4.5.1 為總流量 180ccm 下，光催化反應器在 365nm 波長之紫外光照射下，空白效率測試結果(反應器內不含有任何樣品)。由實驗結果得知在紫外光照射下，因為自身光解與光催化反應器所造成之丙酮、NO、NO<sub>x</sub> 去除效率均低於 3%，可視為無影響，因此後續的測試中可以忽略背景對去除效率的影響。



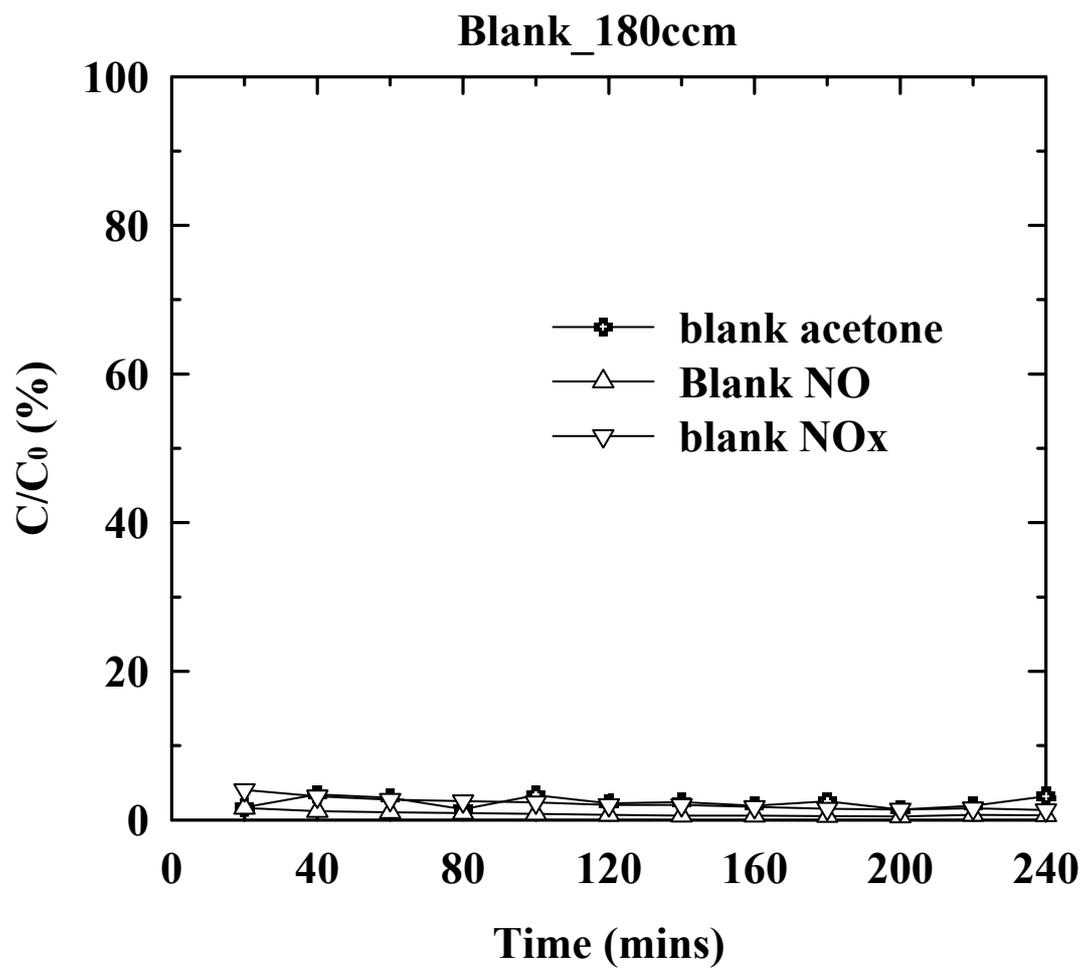


圖 4.5.1 流量 180ccm 下(停留時間 75 秒)之空白效率測試

(不含任何樣品)

## 4.5.2 單獨與同時去除 NO/丙酮之效能差異

### 4.5.2.1 於複合材料上單獨與同時去除 NO/丙酮之效能差異

我們從複合材料的樣品中挑選 ST01(60)/Zeo 的混合比例，並且探討在單獨丙酮或單獨 NO 存在下，與同時 NO/丙酮存在，其去除效率之間的差異，以了解同時去除兩種污染物質是否為競爭去除而降低處理效率，亦或是兩者互為協同去除作用而增進處理效能。

圖 4.5.2a 為複合材料 ST01(60)/Zeo 在總流量 500ccm 下，單獨處理丙酮，與同時處理 NO 及丙酮之丙酮去除率比較圖，並比較複合材料在關閉紫外燈照射時的丙酮吸附曲線，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 0.8~5.2%。經測試結果發現，利用 ST01(60)/Zeo 單獨處理丙酮的處理效率，與同時處理 NO 及丙酮的處理效率相當。換句話說，NO/丙酮的同時存在不影響丙酮處理效果。與丙酮的吸附曲線(關閉 UV 燈時)比較則發現，複合材料在實驗剛開始時的高去除率是由於沸石提供高比表面積的吸附效果，但會迅速達到飽和；而在光觸媒的催化下，沸石吸附飽和後繼續維持丙酮的去除效果，延長使用壽命。

圖 4.5.2b 為複合材料 ST01(60)/Zeo 在總流量 500ccm 下，單獨處理 NO 與同時處理 NO/丙酮之 NO 去除率比較，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 5~8.1%。結果顯示，同時存在 NO/丙酮之 NO 去除效率遠高於單獨處理 NO 之效率，顯示同時存在 NO/丙酮時，對於 NO 的去除為協同去除之現象，換句話說，同時存在 NO/丙酮可以提升 NO 的去除效果。至於關閉 UV 燈時，複合材料則對於 NO 幾乎沒有去除效果，顯示 NO 的去除主要是來自於複合材料中的光催化效果。除此之外，就單獨處理 NO 而言，反應初期可以見到 NO 的效率剛開始時有不錯的效率，但隨著催化時間增加，其對 NO 去除反應活性逐漸衰退。

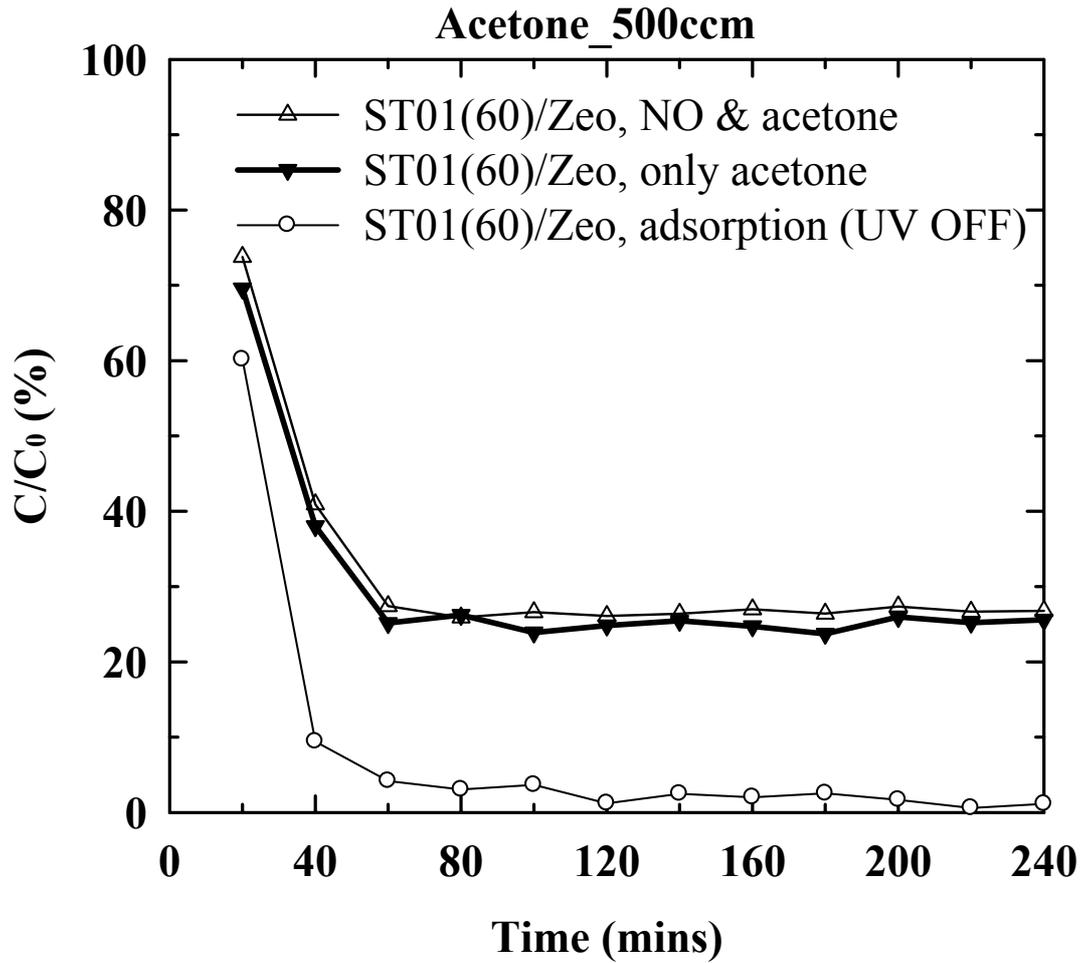


圖 4.5.2a 複合材料 ST01(60)/Zeolite 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)

單獨去除丙酮與同時去除 NO/丙酮下之丙酮去除率比較

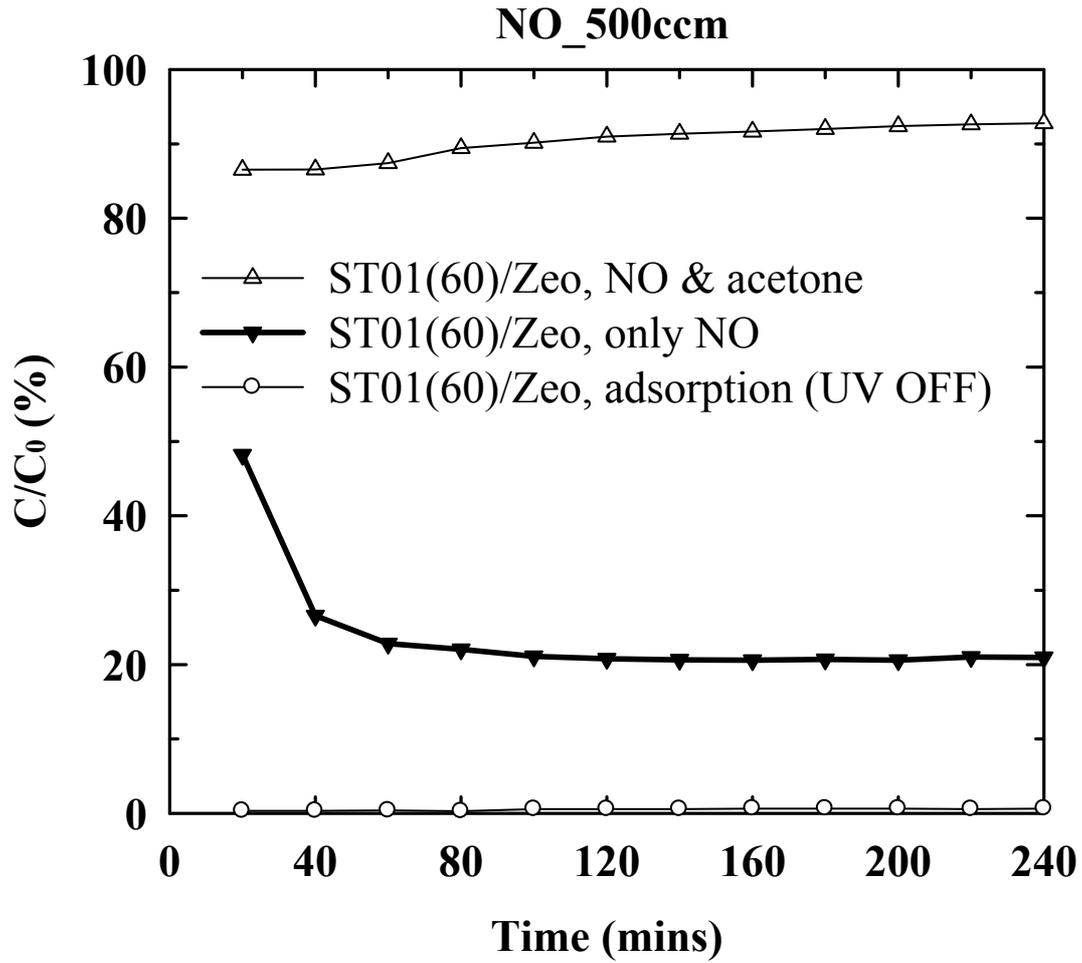


圖 4.5.2b 複合材料 ST01(60)/Zeo 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)

單獨去除 NO 與同時去除 NO/丙酮下之 NO 去除率比較

探討其中可能的原因，我們可經由以下 NO 光催化的反應方程式探討(Komazaki et al., 1999)：



其中  $\text{HO}_2^*$  與  $\text{OH}^*$  為光觸媒表面受光激發後，與表面吸附水氣所生成之產物(Kabra et al., 2004)。而 Ao et al. (2003) 則認為光觸媒氧化 NO 時所產生的  $\text{OH}^*$ ，則可以提供給 VOCs 進行後續的氧化作用進而達到去除，使得 NO 與 VOCs 的同時存在對 VOCs 具有協同去除的功用。因此可以解釋在圖 4.5.2a 與圖 4.5.2b 中，複合材料中的光觸媒在催化去除 NO 的情況下，也同時提供丙酮的氧化，因而並不影響丙酮的去除。

我們推測上式(14)中的  $\text{OH}^*$ ，若沒有立即被丙酮搶去進行氧化反應，會進一步加速讓已氧化形成的  $\text{NO}_2$  再被氧化成為硝酸(式 15)。然而硝酸的形成會附著在光觸媒表面而造成毒化現象(Negishi et al., 1998)。所以實驗結果中單獨 NO 存在時的光催化反應，因為表面硝酸的毒化，使效率會由高緩緩下降。而同時存在 NO/丙酮，藉由丙酮的氧化，可以阻止  $\text{NO}_2$  再被氧化成為硝酸毒化觸媒，使得效率一直維持很高。

圖 4.5.2c 為樣品 ST01(60)/Zeo 在單獨 NO 與同時 NO/丙酮存在下，光催化 4 小時後的 FT-IR(Fourier Transform Infrared Rays Spectrometer)分析圖譜結果。經由比對我們發現在  $1384\text{-}1386 \text{ cm}^{-1}$  處的訊號為表面的硝酸鹽(nitrate)訊號(Lim et al., 2000)， $1640 \text{ cm}^{-1}$  處為

表面水氣的吸收訊號(Hashimoto et al., 2000)， $1700-1740\text{ cm}^{-1}$  則為酮類(ketone)訊號。從圖譜結果明顯發現僅 NO 存在下，光催化 4 小時後的複合材料表面明顯累積大量硝酸鹽；而 NO 與丙酮同時存在下，光催化 4 小時後並無明顯的表面硝酸鹽累積情形。說明了 NO/丙酮同時存在下，經複合材料的光催化反應後，可減少單獨催化 NO 所形成的表面硝酸毒化現象。



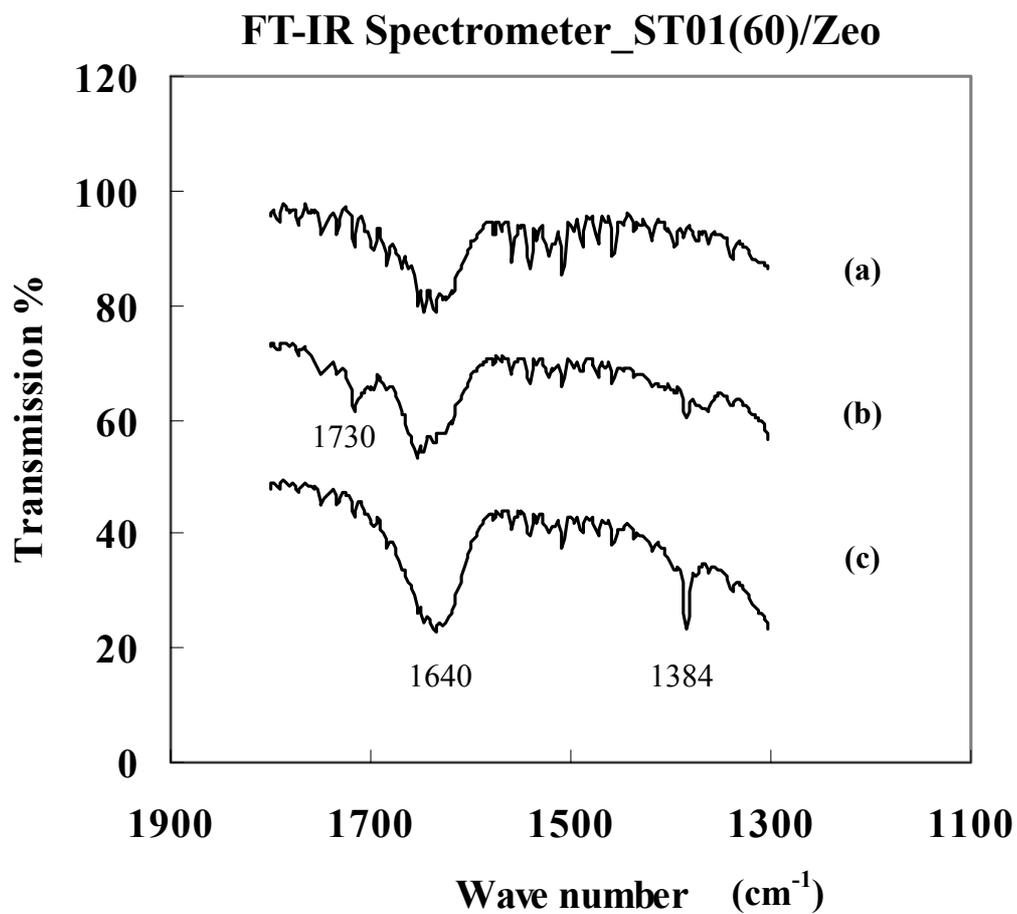


圖 4.5.2c 光觸媒/沸石複合材料 ST01(60)/Zeo 之 FT-IR 分析圖譜

(a)實驗開始前(clean sample) (b)NO 與丙酮同時存在下光催化 4 小時後 (c)僅 NO 存在下光催化 4 小時後

#### 4.5.2.2 於光觸媒樣品上單獨與同時去除 NO/丙酮之效能差異

圖 4.5.2d 為單純光觸媒樣品 ST01 在總流量 500ccm 下，單獨處理丙酮與同時處理 NO 及丙酮之丙酮去除率比較圖，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 0.1~3.6%。實驗結果則發現在單純光觸媒上，同時處理的反應似乎為一競爭反應。換句話說，單獨處理丙酮效果比同時處理 NO 與丙酮時的效果佳。

圖 4.5.2e 則為單純光觸媒樣品 ST01 在總流量 500ccm 下單獨處理 NO 與同時處理 NO/丙酮之 NO 去除率比較，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 1~15.3%。此結果也和先前對丙酮的去除一樣，是屬於競爭去除的結果，換句話說，在單純光觸媒上單獨處理 NO 的處理效果，比同時處理 NO/丙酮之效率高。

因此在單純光觸媒樣品時，同時存在 NO 與丙酮時會形成競爭去除作用，此與 60%比例光觸媒/沸石複合材料的協同去除結果相異。推測由於沸石的存在，使得丙酮會先大量吸附儲存於沸石中，再藉由內部表面擴散的方式，緩緩提供到光觸媒的表面，與光催化 NO 所產生的氫氧自由基反應(如(13)-(15)式所示)，因而減緩觸媒表面的硝酸毒化作用。反之若只有光觸媒存在，其表面會因為 NO 快速的光催化而無法如複合材料的儲存效果，及時提供丙酮以消耗氫氧自由基，因而漸漸與 NO<sub>2</sub> 形成硝酸((15)式)，累積於觸媒表面造成毒化，使得同時存在 NO/丙酮無法達成協同去除的效果。

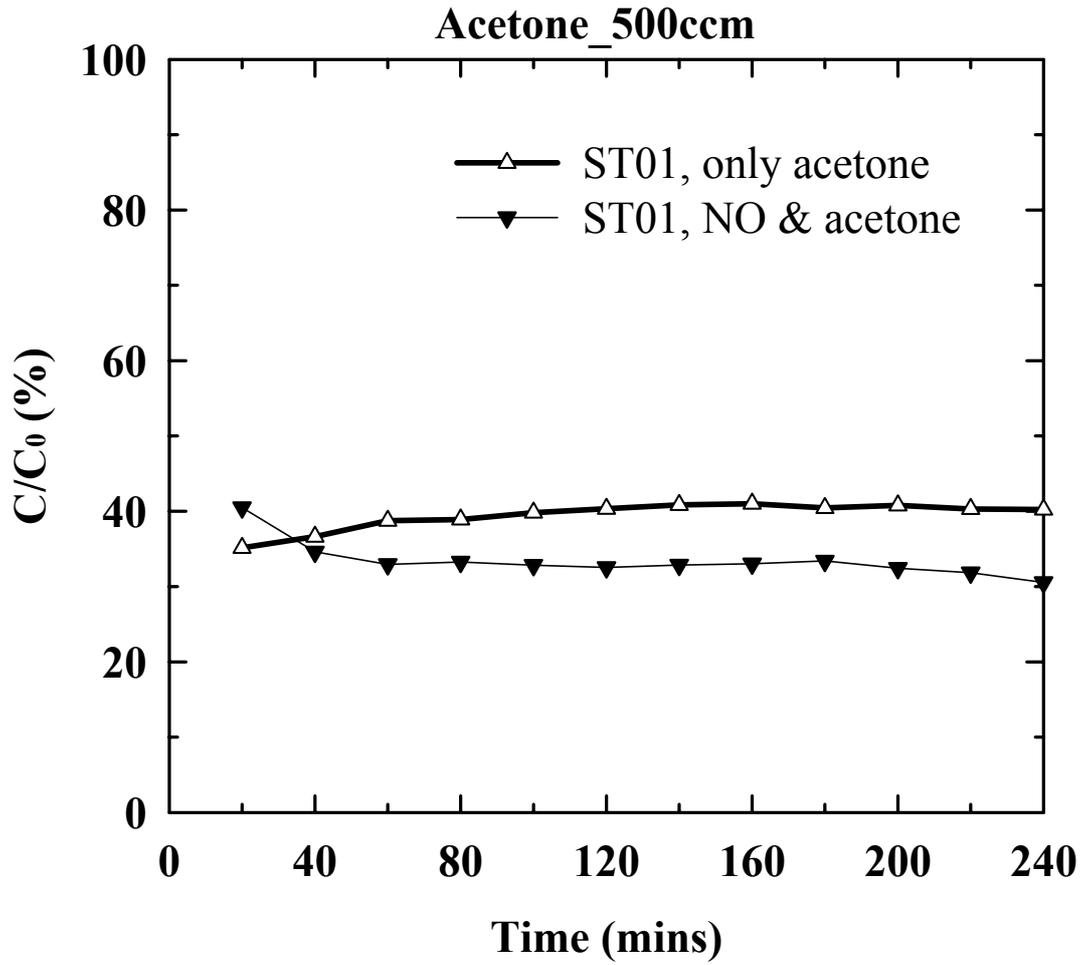


圖 4.5.2d 單純光觸媒樣品 ST01 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)

單獨去除丙酮與同時去除 NO/丙酮之丙酮去除率比較

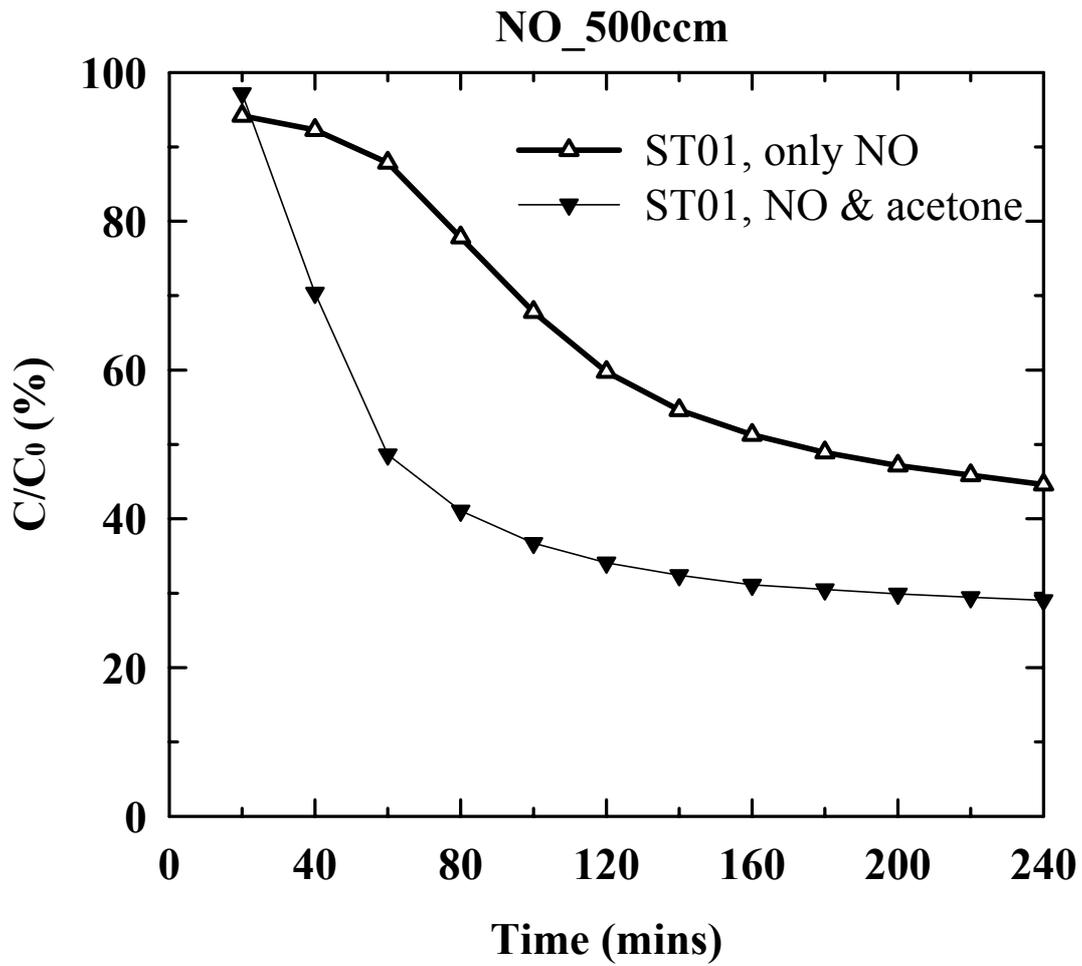


圖 4.5.2e 單純光觸媒樣品 ST01 在總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒)

單獨去除 NO 與同時去除 NO/丙酮之 NO 去除率比較

### 4.5.3 NO 與丙酮在總流量 180ccm 下同時處理效率測試

#### 4.5.3.1 NO 與丙酮同時處理之丙酮效率比較

圖 4.5.3a 為比較總流量 180ccm 下(停留時間 75 秒),光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時,對丙酮的去除效率比較,圖中數據皆為三重覆後取平均值結果,在 180 分鐘後的誤差值範圍為 0.6~8%。研究結果中發現,光觸媒/沸石複合材料能在吸附劑吸附飽和後持續維持去除丙酮效率,且隨著光觸媒的含量增加,最終的效率維持越高。至於單純的沸石吸附材,在實驗開始 60 分鐘內還能維持高吸附去除效率,但之後漸漸達到吸附飽和狀態,去除效率驟降,約在 160 分鐘時幾乎無去除效果。因此光觸媒/沸石複合材料皆能明顯提升單獨沸石對丙酮去除效能。

單獨光觸媒樣品對 NO 與丙酮同時存在下對丙酮去除效率,剛開始仍有 80%效率,但隨催化時間增加,可能是由於觸媒表面受到毒化的影響,使得效率有緩慢降低的趨勢,最終約維持在 70%去除率。而光觸媒/沸石複合材料在 60%與 80%的重量含量比例下,對丙酮去除率優於單純光觸媒樣品。顯示在此比例下複合材料能提升單純光觸媒對丙酮去除之效能。

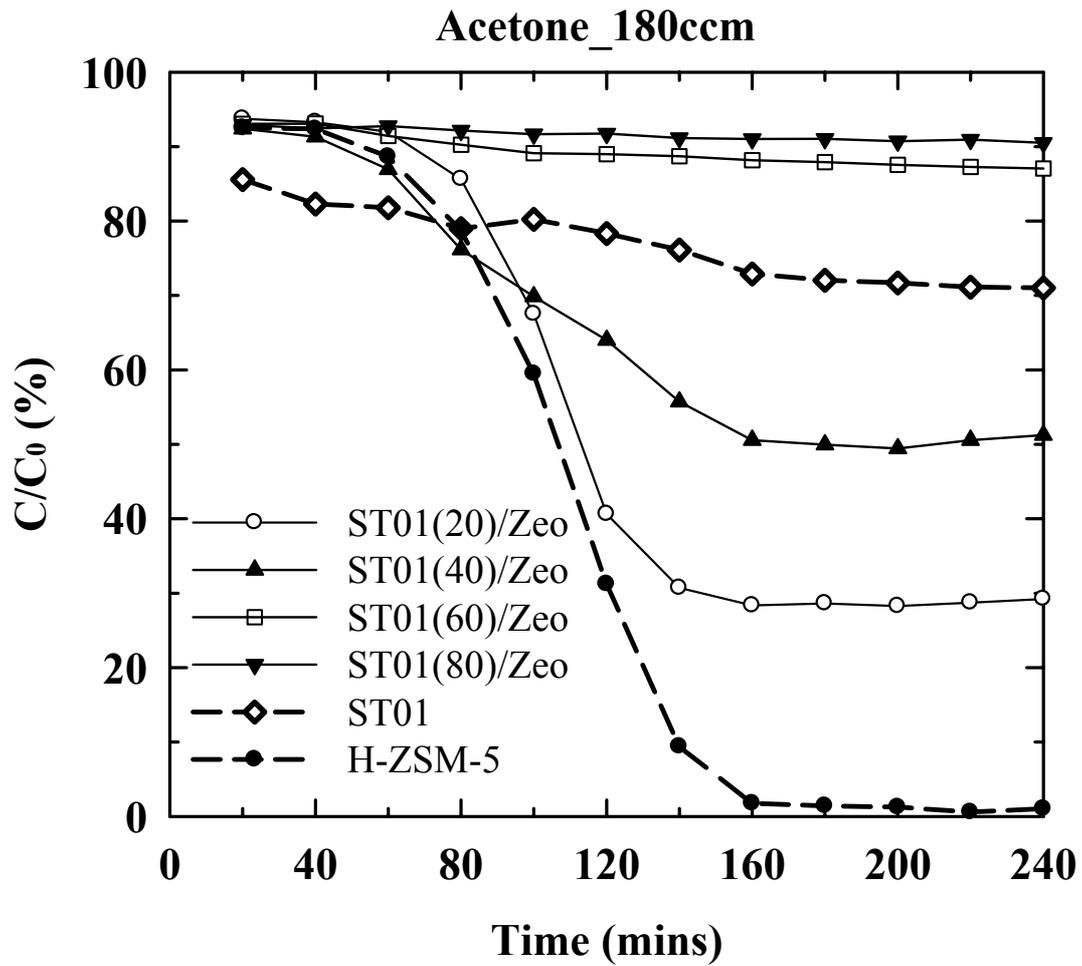
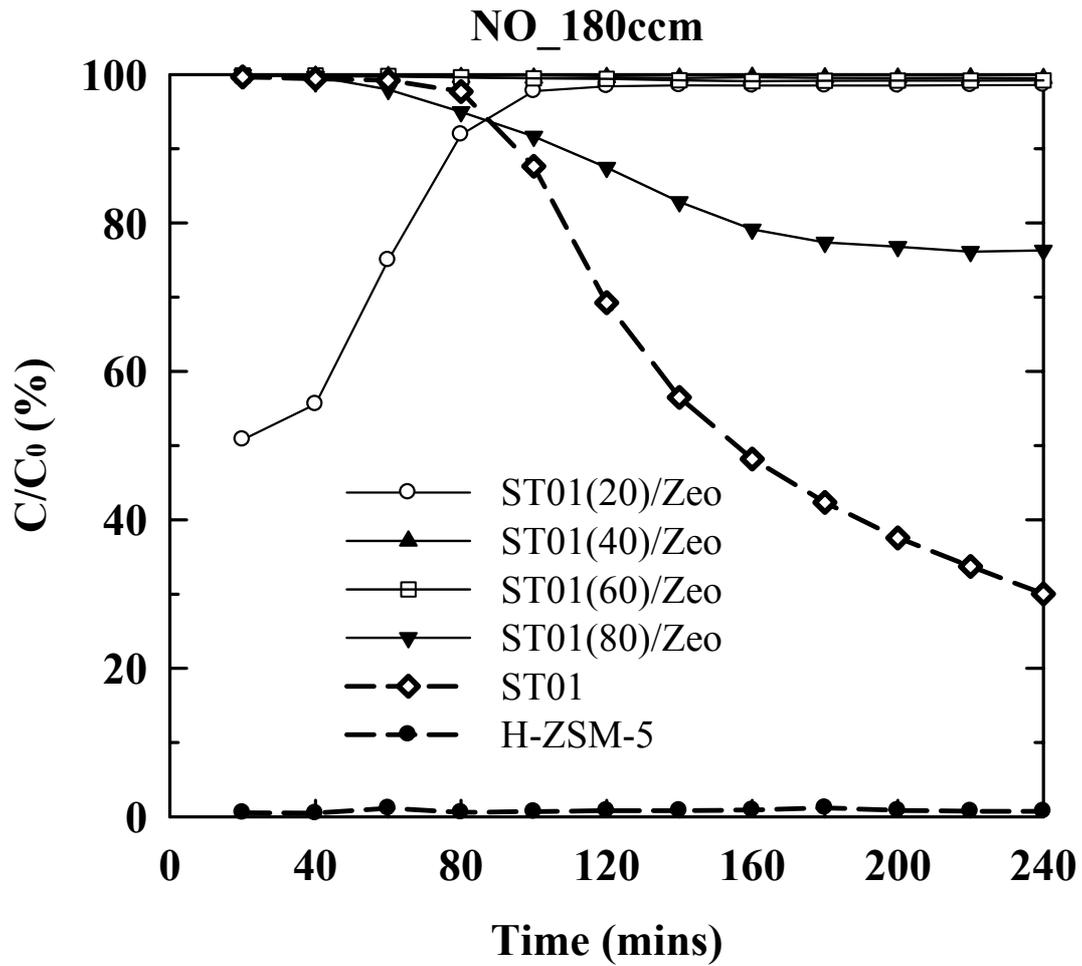


圖 4.5.3a 總流量 180ccm 下(停留時間 75 秒), 光觸媒/沸石複合材料、  
 單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時, 對丙酮去除效  
 率比較

#### 4.5.3.2 NO 與丙酮同時處理之 NO 效率比較

圖 4.5.3b 為比較總流量 180ccm 下(停留時間 75 秒),光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時,對 NO 的去除效率比較,圖中數據皆為三重覆後取平均值結果,在 180 分鐘後的誤差值範圍為 0.1~14%。研究結果發現單純沸石對於 NO 的去除毫無效果,但加入光觸媒後之光觸媒/沸石複合材料,能明顯提升單獨沸石對 NO 去除效能。除此之外,提升光觸媒擔載量在剛開始時可以提升 NO 去除效率,但當擔載量上升為 80%時,NO 在 60 分鐘後的去除率略為下降,且當完全為光觸媒存在時,效率則明顯下降至約 30%。

由先前的結果得知在複合材料中 NO 與丙酮的同時處理,對 NO 具有協同去除功效,我們推測光觸媒/沸石複合材料中,沸石與光觸媒之間的快速吸附與光催化去除之間,存在一平衡的關係。因此我們發現在實驗結果中(圖 4.5.3b),20%的光觸媒/沸石複合材料,對於同時處理 NO 與丙酮時,反應剛開始的 NO 效果不佳。推測其中沸石的比例過高而快速吸附丙酮進入沸石內部,造成觸媒上丙酮與 NO 無法有效接觸,達到協同去除功能,因此 NO 初始處理效果不佳。但之後因為沸石漸漸飽和,才維持其表面吸附與光催化去除的平衡狀態,因而後續的 NO 處理效率逐漸提升。而 40%與 60%光觸媒/沸石比例則可維持高 NO 去除效果,但當比例為 80%以上時,則傾向於單純光觸媒處理的效果,表面硝酸逐漸累積,使後續處理效果逐漸下降。



4.5.3b 總流量 180ccm 下(停留時間 75 秒), 光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時, 對 NO 去除效率比較

#### 4.5.4 NO 與丙酮在總流量 500ccm 下同時處理效率測試

##### 4.5.4.1 NO 與丙酮同時處理之丙酮效率比較

由先前總流量 180ccm(停留時間 75 秒)的結果，我們知道當光觸媒/沸石複合材料的混合比例為 60%時，對同時去除 NO 與丙酮時，有最佳的丙酮與 NO 去除效率，至於 80%光觸媒/沸石複合材料比例則是有最佳的丙酮去除效果。因此我們接著探討在提升總流量為 500ccm(停留時間 27 秒)時，丙酮及 NO 同時存在下，各種光觸媒/沸石複合材料比例的去除效率比較。

圖 4.5.4a 為總流量 500ccm(停留時間 27 秒)時，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對丙酮去除效率比較，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 0.3~5.2%。測試結果發現，在總流量提升下，使反應停留時間縮短，因此與總流量 180ccm 的結果比較發現所有樣品的丙酮去除效率皆明顯下降，且單純沸石樣品的吸附很快就達到飽和，約在反應開始後的 60 分鐘就已經達到破出濃度，失去原有的除污功能。但若添加了光觸媒之光觸媒/沸石複合材料，仍可維持在吸附飽和後之去除效率，延長沸石的吸附時間。因此提高流量下，複合材料的丙酮去除效果仍是明顯優於單獨沸石。除此之外隨著光觸媒含量的增加，其最終處理效能也有所提升。

若與單獨光觸媒的樣品做比較，實驗結果發現單獨光觸媒的樣品在 500ccm 流量下對丙酮去除率則穩定維持在約 30%去除效率，此時的光觸媒/沸石複合材料在 60%比例時，維持在約 27%去除效率，顯示其效果略低於單純光觸媒樣品。但 80%比例下則效率可以維持在約 45%，優於單純光觸媒。因此在較高流量下，80%複合材料比例仍然有較優於單獨光觸媒的效能表現。

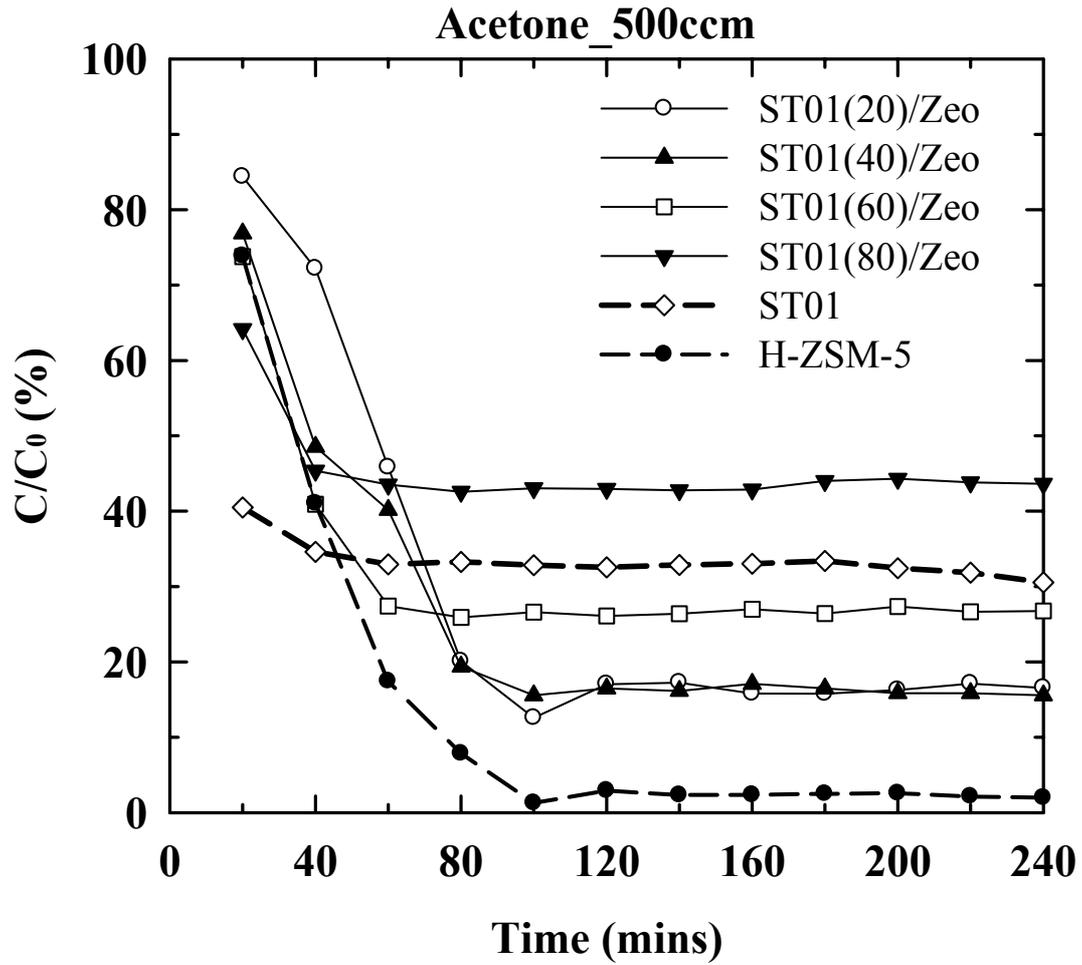


圖 4.5.4a 總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒), 光觸媒/沸石複合材料、  
 單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時, 對丙酮去除效  
 率比較

#### 4.5.4.2 NO 與丙酮同時處理之 NO 效率比較

圖 4.5.4b 為總流量 500ccm(停留時間 27 秒)時，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對 NO 去除效率比較，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 0.6~15.3%。從中我們發現單獨沸石仍舊對於 NO 沒有任何的去除效率，但添加光觸媒之後的複合材料對 NO 去除明顯提升，即使是在流量提高，反應時間縮短的情形下，複合材料對 NO 的去除所受影響不大，40%與 60%的光觸媒/沸石複合材料比例之 NO 去除率依舊是維持在 90%以上的高去除效能。推測可能是由於光觸媒對 NO 的催化速率較丙酮為高，因此相同條件下縮短停留時間對 NO 的影響不大。除此之外，光觸媒/沸石複合材料比例為 80%以上時，也會造成 NO 處理效率明顯下降，此部份趨勢也與 180ccm 流量時相同。



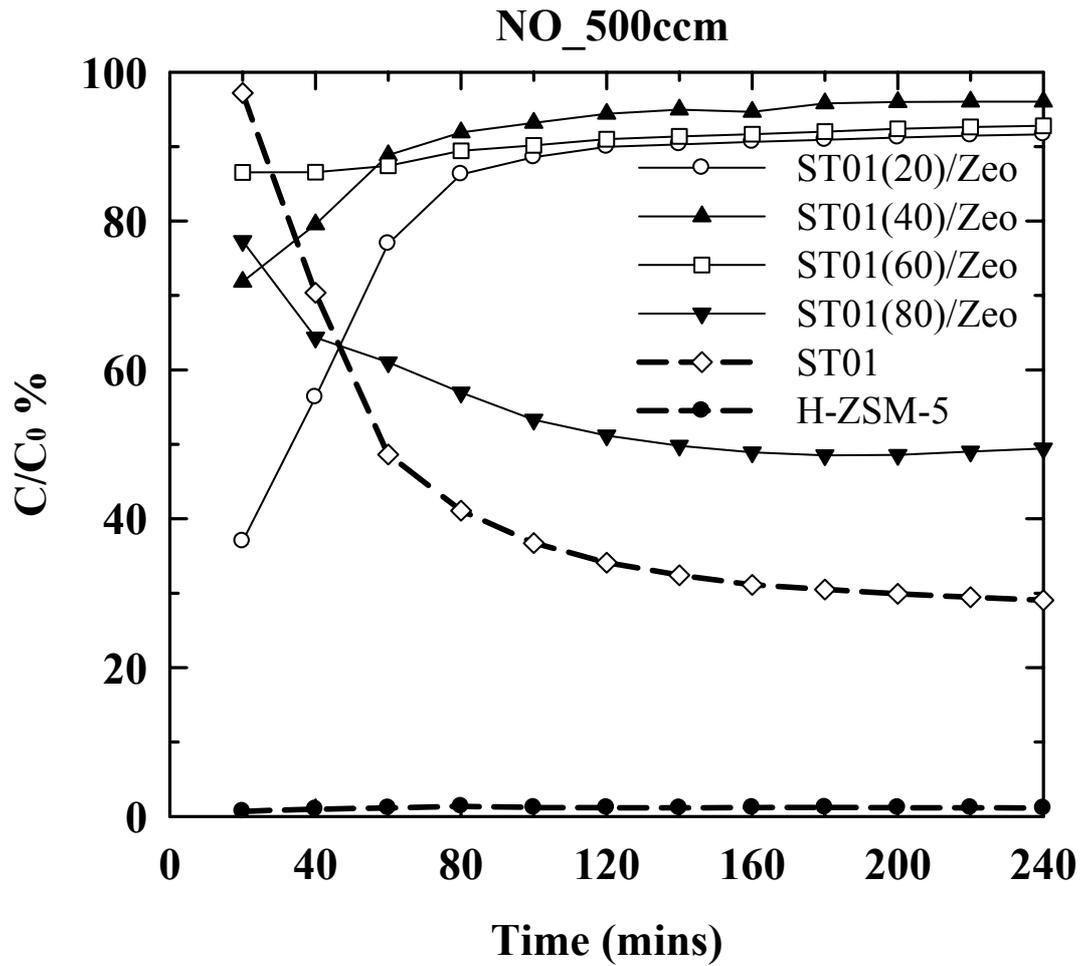


圖 4.5.4b 總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒), 光觸媒/沸石複合材料、  
 單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時, 對 NO 去除效  
 率比較

#### 4.5.4.3 NO 與丙酮同時處理之 NO<sub>2</sub> 濃度變化

圖 4.5.4c 為總流量 500ccm(停留時間 27 秒)時，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，測得之 NO<sub>2</sub> 濃度變化，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果。結果顯示單獨沸石樣品由於無 NO 去除效果，因此亦無 NO<sub>2</sub> 的產生。至於單獨光觸媒樣品，因為單純光觸媒在空氣中有水氣存在下是以氧化方式去除 NO 形成 NO<sub>2</sub>(Komazaki et al., 1999)，因此 NO 去除率逐漸下降趨於穩定(圖 4.5.4b)，NO<sub>2</sub> 的產生也逐漸趨於穩定。

至於光觸媒/沸石複合材料中，60%、40%光觸媒/沸石混合比例在實驗初始即一直維持很高的 NO 去除效率(圖 4.5.4b)，但 NO<sub>2</sub> 的濃度並非立即上升，而是 40 分鐘後開始緩緩上升，推測是因為複合材料中的沸石對於所產生的 NO<sub>2</sub> 有吸附效果所致。至於 80%光觸媒/沸石複合材料比例，則是因為僅含有少量沸石，因此類似於單純光觸媒的樣品，隨 NO 去除率穩定而 NO<sub>2</sub> 生成濃度趨緩。

除此之外，由 NO<sub>2</sub> 生成濃度趨勢，可以看出大部分 NO 於本實驗條件中，在複合材料的處理下，絕大部分是以氧化方式生成 NO<sub>2</sub>。以 60%光觸媒/沸石複合材料比例為例，約有 80%NO 轉化為 NO<sub>2</sub>，40%光觸媒/沸石複合材料比例則有 73%的 NO 轉化為 NO<sub>2</sub>。至於是否有少部分 NO 以還原方式形成 N<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O，則仍有待證實。

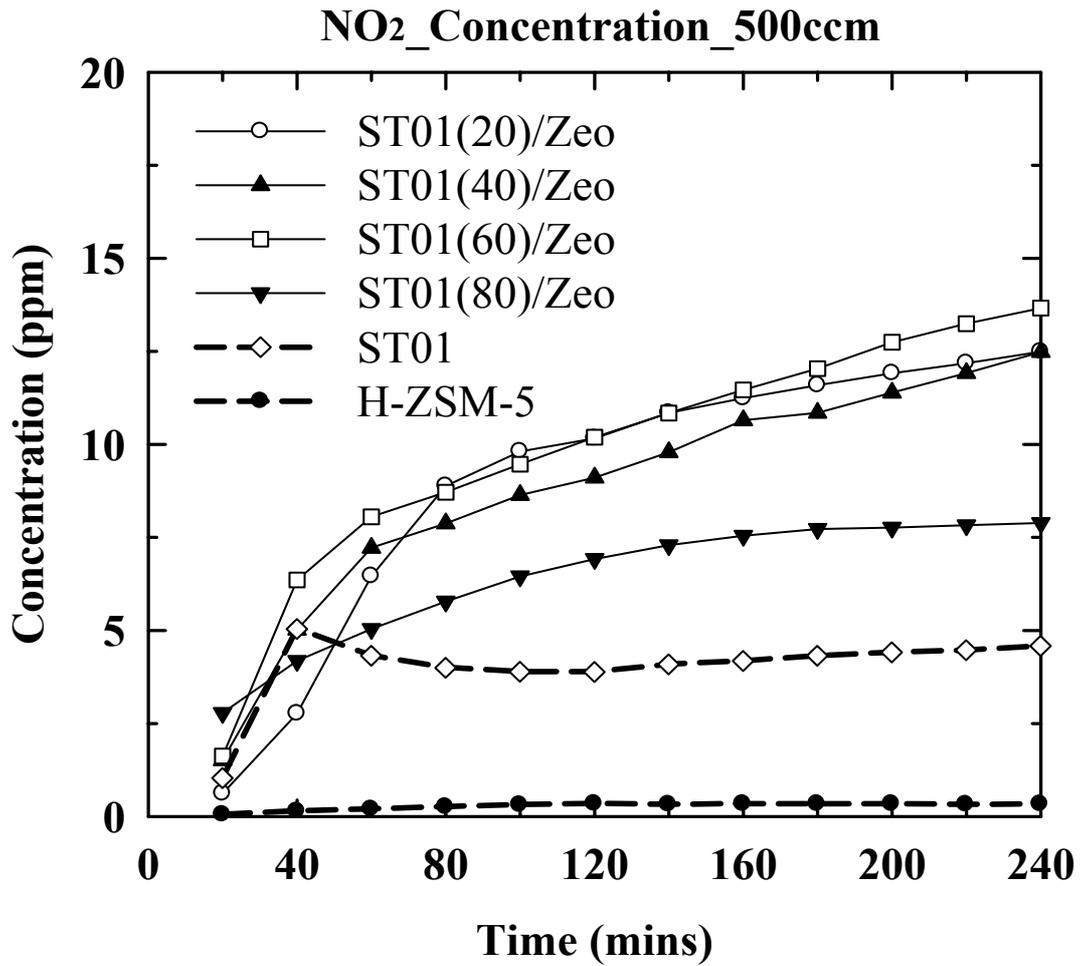


圖 4.5.4c 總流量 500ccm(停留時間 27 秒)時，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，NO<sub>2</sub> 濃度變化

#### 4.5.4.4 NO 與丙酮同時處理之 NO<sub>x</sub> 效率比較

圖 4.5.4d 為總流量 500ccm(停留時間 27 秒)時，光觸媒/沸石複合材料、單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時，對總 NO<sub>x</sub> 去除效率比較，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果，在 120 分鐘後的誤差值範圍為 0.6~9.5%，而在此 NO<sub>x</sub> 所指為系統之 NO 與 NO<sub>2</sub> 的總和。結果顯示單純沸石樣品對總 NO<sub>x</sub> 幾乎無任何去除功效，而單純光觸媒樣品則是因為將 NO 氧化為 NO<sub>2</sub>，因此就總 NO<sub>x</sub> 效率上而言，去除效率低於 5%，其中可能含有 NO<sub>2</sub> 轉化為表面硝酸累積造成的 NO<sub>x</sub> 去除率。

至於複合材料中，80%光觸媒/沸石複合材料比例之 NO<sub>x</sub> 去除率則與單純光觸媒相近，去除效果不佳。而 40%光觸媒/沸石複合材料比例則有最佳 NO<sub>x</sub> 去除效果。推測是因為樣品中具有較多的沸石吸附 NO 氧化所產生的 NO<sub>2</sub>，造成總 NO<sub>x</sub> 濃度下降所致。除此之外，結果也顯示 20%~60%光觸媒/沸石複合材料比例，對總 NO<sub>x</sub> 去除效率也優於單獨光觸媒樣品及單獨沸石樣品。

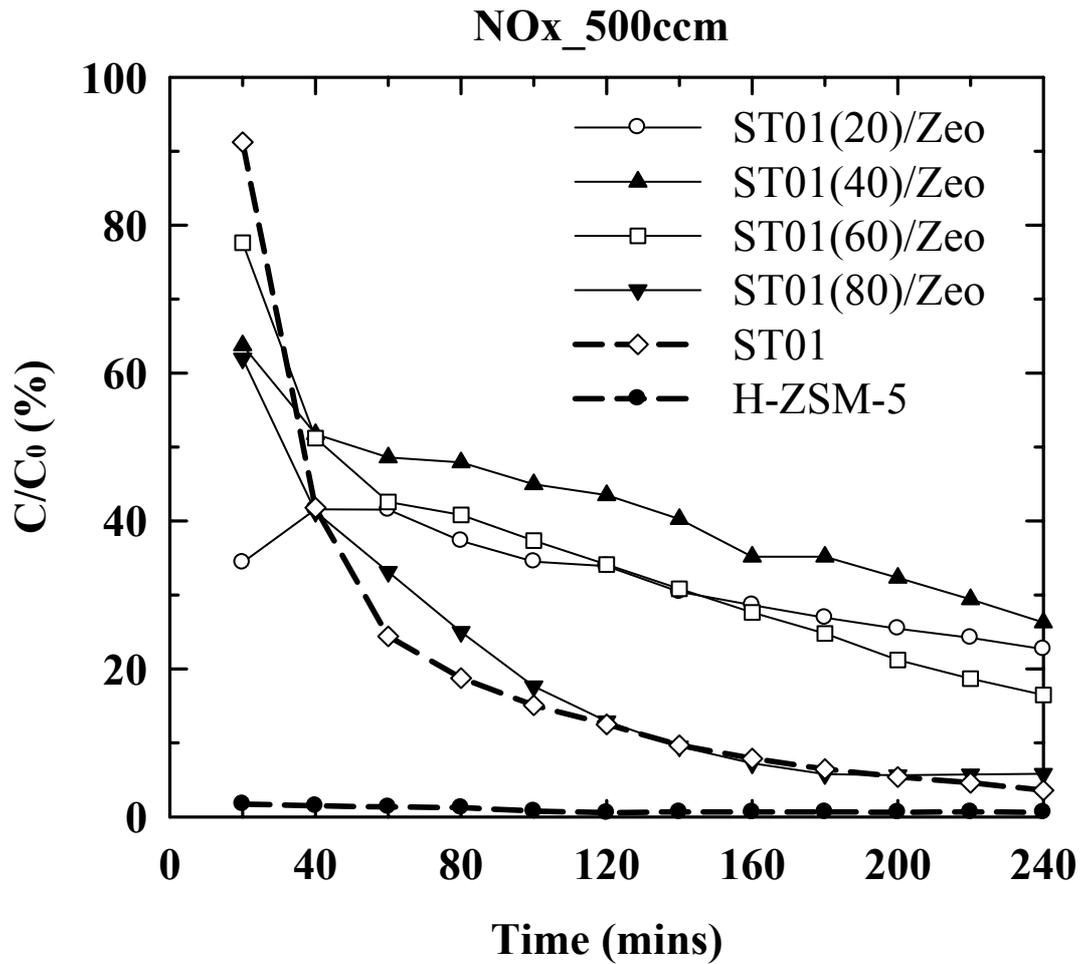


圖 4.5.4d 總流量 500ccm 下(停留時間 27 秒), 光觸媒/沸石複合材料、  
 單獨光觸媒與單獨沸石樣品在同時 NO 與丙酮存在時, 對總 NO<sub>x</sub> 去  
 除效率比較

#### 4.5.5 總流量 180ccm 與 500ccm 同時去除 NO 及丙酮之效率比較

圖 4.5.5a 與圖 4.5.5b 分別為總流量 180ccm 與 500ccm 下(停留時間 75 秒與 27 秒)，同時存在 NO 與丙酮時，在 240 分鐘時之最終 NO 與丙酮去除效率整理結果，圖中數據皆為三重覆後取平均值結果。結果顯示 240 分鐘時的 NO 去除效率，不論是在何種流量情況下，皆以 40%與 60%的光觸媒/沸石複合材料比例具有最佳效果，即使降低氣體停留時間下，仍有高去除效能的表現。至於丙酮的去除效果上，雖然降低氣體停留時間使去除效率明顯下降，但 80%光觸媒/沸石複合材料比例不論在何種流量下，都擁有較佳的丙酮去除效果。

從以上結果發現，在同時處理 NO 與丙酮時，欲獲得較佳之 NO 去除效果，可以選擇使用 40%與 60%之光觸媒/沸石複合材料比例；欲獲得較佳丙酮去除效果，則可優先選擇使用 80%之複合材料比例，以改善單純沸石或單純光觸媒的 NO/丙酮同時處理效果。

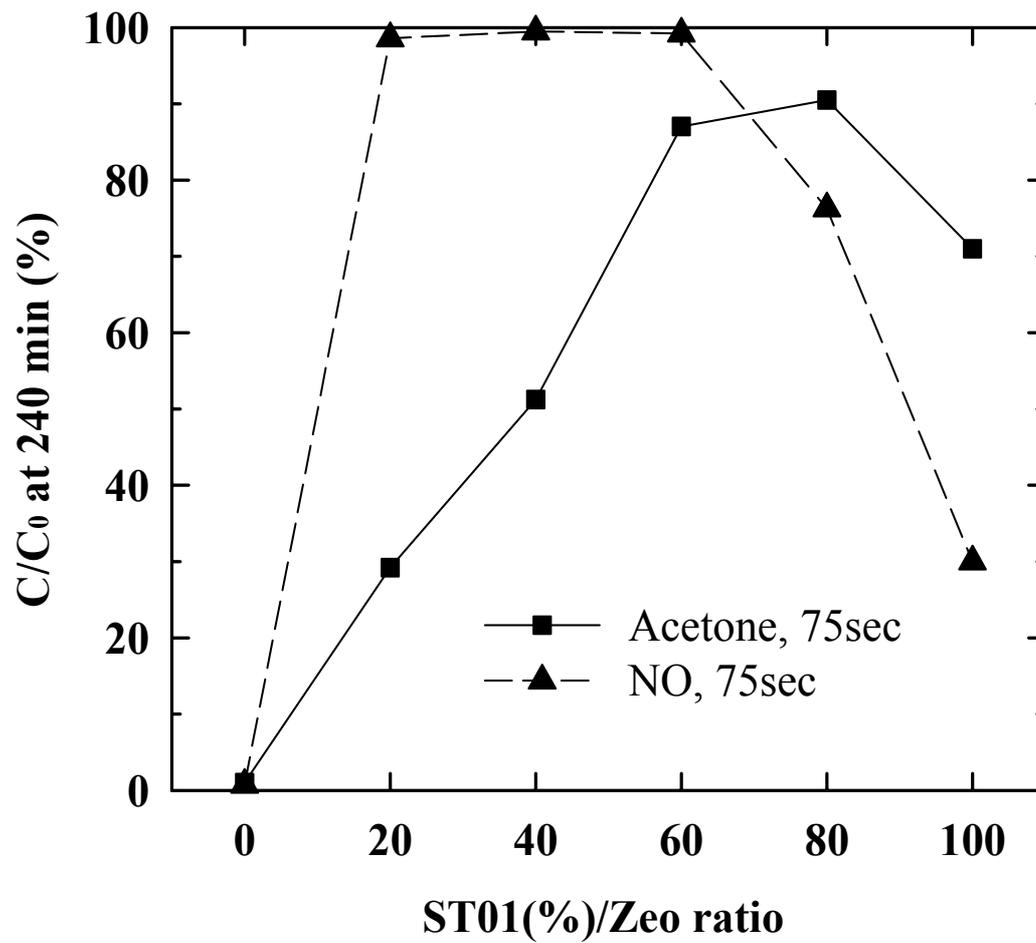


圖 4.5.5a 總流量 180ccm(停留時間 75 秒)下,同時存在 NO 與丙酮時,

最終(240 分鐘後)丙酮與 NO 去除效率比較

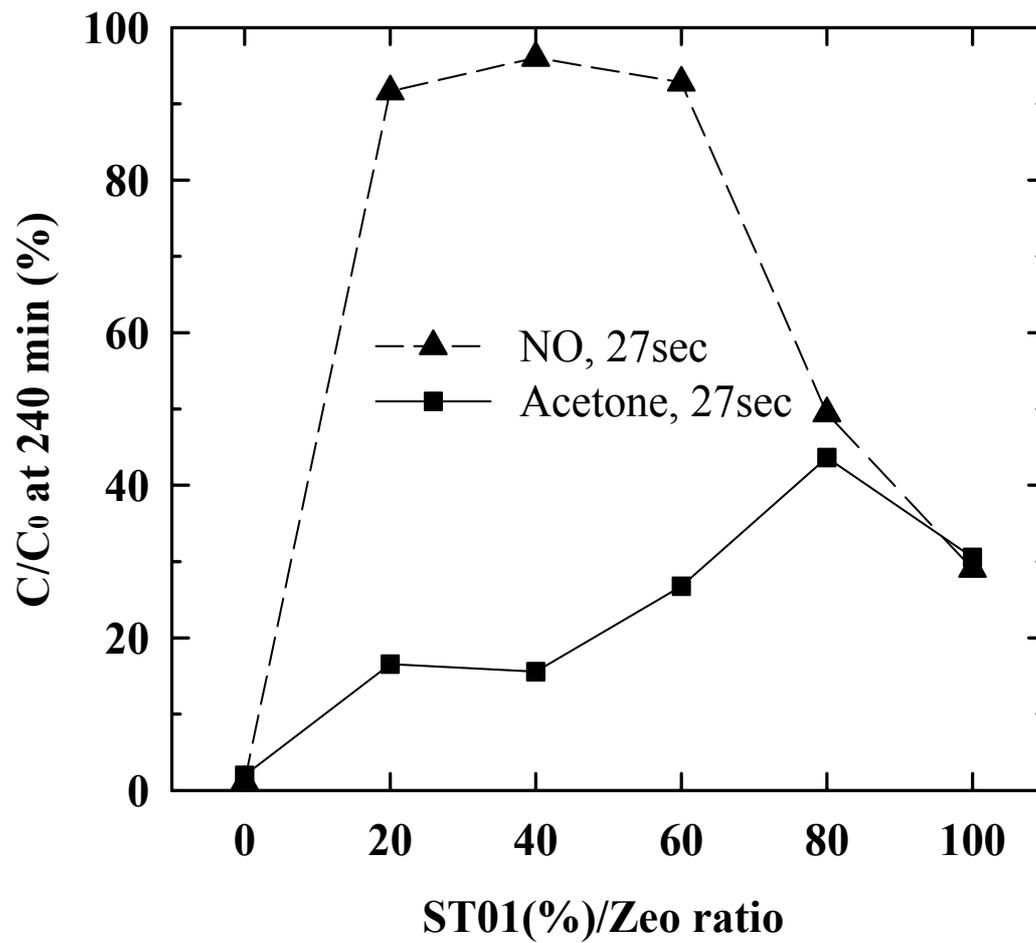


圖 4.5.5b 總流量 500ccm(停留時間 27 秒)下,同時存在 NO 與丙酮時,

最終(240 分鐘後)丙酮與 NO 去除效率比較

# 第五章 結論與建議

## 5.1 結論

本研究以機械混合方式製備出不同含量比例之光觸媒/沸石複合材料，並以連續式反應器進行同時去除 VOCs 與 NO<sub>x</sub> 之效率測試研究，茲將研究結果做以下幾點結論：

1. 光觸媒/沸石複合材料在一定的合成比例下，可以提升單純光觸媒或單純沸石對同時光降解去除丙酮與 NO 的效能。
2. 在測試樣品總重相同下，隨著樣品中光觸媒披覆量增加，光觸媒/沸石複合材料對於同時 NO 與丙酮的去除，其丙酮的去除效率也隨之增加，但對於 NO 的去除上，過高比例的光觸媒含量反而降低其降解 NO 的效能。
3. 於本實驗的條件下(NO 與丙酮同時存在)，增加處理氣體流量、亦即降低氣體的反應停留時間會明顯降低丙酮的處理效率，但對於 NO 的去除效率上，停留時間由 75 秒降低至 27 秒，40%與 60%光觸媒批覆的光觸媒/沸石複合材料，去除率下降的情形並不明顯。
4. 經由比較總流量 180ccm、500ccm(停留時間 75 秒與 27 秒)的丙酮與 NO 同時去除效率結果發現，選擇 40%與 60%之光觸媒/沸石複合材料重量含量比例時，對 NO 有較佳的處理效果；至於丙酮的去除則選擇 80%光觸媒/沸石比例有最佳的處理效率。
5. 在反應氣體停留時間 27 秒時，單獨與同時處理 NO/丙酮之結果比較發現，60%光觸媒批覆的光觸媒/沸石複合材料，於兩污染物種的同時存在處理下，對 NO 具有協同去除之效應，使 NO 去除效果比單獨處理 NO 時為高，而對丙酮而言，同時處理則不會對丙

酮去除效率造成影響。但就單純光觸媒材料而言，同時處理 NO 與丙酮的反應互為競爭作用，亦即分別單獨去除 NO 或丙酮時，其效能會比同時存在 NO 與丙酮時的去除效果佳。

6. 經由 NO 與丙酮同時處理之 NO<sub>2</sub> 濃度變化結果得知，在本實驗的條件下幾乎 NO 皆是以氧化方式去除而形成 NO<sub>2</sub>，但 20%、40% 與 60% 光觸媒/沸石複合材料比例之總 NO<sub>x</sub> 去除效果，仍優於單獨沸石與單獨光觸媒樣品。

## 5.2 建議

1. 本研究所使用之 NO/NO<sub>x</sub> 分析儀僅能分析 NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>，對於光催化反應過程中是否生成 N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 等氣體需進一步利用其他分析儀器(GC-MS、GC-TCD)分析確認。
2. 建議採用具有較大比表面積之沸石材料(如 MCM-41)作測試，取代本研究中的 ZSM-5 沸石，與光觸媒結合，以改善 VOC 的處理效率。
3. 本研究所採用的 VOC 物種為丙酮，建議可改採苯(Benzene)或甲苯(Toluene)等光催化速率較慢的物種作測試，是否對 VOC 的協同效果會更明顯。
4. 本研究中的複合材料對總 NO<sub>x</sub> 之去除效果提升不明顯，若需要提昇對 NO<sub>x</sub> 的去除，建議可更換對 NO<sub>2</sub> 吸附能力較佳之沸石種類。
5. 由於儀器的偵測極限，本研究採用的 VOC 濃度較高，建議可降低 VOCs 與 NO 之初始濃度作測試(ppb level)，以更符合光觸媒/沸石複合材料應用在室內空氣處理的目的。

## 第六章 參考文獻

- Alberici R. M. and Jardim W. F. “Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 14, 55-48 (1997).
- Ao C. H., Lee S. C., Makb C. L., Chana L. Y. “Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO<sub>2</sub>: promotion versus inhibition effect of NO”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 42, 119-129 (2003).
- Ao C. H., Lee S. C. “Indoor air purification by photocatalyst TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, 103-109 (2005).
- Baek S. W., Kim J. R., Ihm S. K. “Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC’s by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites”, *Catalysis Today*, Vol. 575, 93-95 (2004).
- Belver C., Bellod R., Stewart S. J., Requejo F. G., Fernández-García M. “Nitrogen-containing TiO<sub>2</sub> photocatalysts Part 2. Photocatalytic behavior under sunlight excitation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 65, 309-314 (2006)
- Belver C., López-Muñoz M. J., Coronado J. M., Soria J. “Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 46, 497–509 (2003).
- Bowering N., Walker G. S., Harrison P. G. “Photocatalytic

- decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P-25”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 62, 208-216 (2006).
- Brinkley D. and Engel T. “Evidence for structure sensitivity in the activated and photocatalytic dehydrogenation of 2-propanol on TiO<sub>2</sub>”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, 9836-9841 (2000).
- Burch R., Breen J. P., Meunier F. C. “A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, 283-303 (2002).
- Chen H., Wang X., Sachtler W. “Reduction of NO<sub>x</sub> over Various Fe/zeolite Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 194, 159-168 (2000).
- Chen J., Eberlein L., Langford C. H. “Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO<sub>2</sub> supported on a zeolite”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 148, 183–189 (2002).
- Chen Y-W and Lin H-Y “Characteristics of Ti-MCM-41 and its Catalytic Properties in Oxidation of Benzene”, *Journal of Porous Materials*, Vol. 9, 175–184 (2002).
- Corma A. “From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis”, *Chemical Reviews*, Vol. 97, 2373-2419 (1997).
- Courbon H., Pichat P. “Room-temperature interaction of N<sup>18</sup>O with ultraviolet-illuminated titanium dioxide”, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 1*, Vol. 80, 3175-3185 (1984).

- Derouane E. G. “Zeolites as solid solvents”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 134, 29-45 (1998).
- Durgakumari V., Subrahmanyam M., Rao K. V. S., Ratnamala A., Noorjahan M., Tanaka K. “An easy and efficient use of TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub> + HZSM-5 zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 234, 155–165 (2002).
- Einaga H. “Effect of silver deposition on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic oxidation of benzene in the gas phase”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 88, 357–362 (2006).
- Fujishima A. and Honda K. “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, Vol. 238, 37-38 (1972).
- Fukahori S., Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H. “Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO<sub>2</sub>-Zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, 1048-1051 (2003).
- Garcia-Cortes M., Perez-Ramirez J., Illan-Gomez M. J., Kapteijn F., Moulijn J. A., Salinas-Martinez de Lecea “Effect of the Support in De-NO<sub>x</sub> HC-SCR over Transition Metal Catalysis”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 70, 199-206 (2000).
- Hashimoto K., Wasada K., Osaki M., Shono E., Adachi K., Toukai N., Kominami H., Kera Y. “Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 30, 429-436 (2001).

- Hashimoto K., Wasada K., Toukai N., Kominami H., Kera Y. "Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium(IV) oxide nanocrystals large size areas", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 136, 103-109 (2000).
- Hu X., Qiao S., Zhao X. S., Lu G. Q. "Adsorption Study of Benzene in Ink-Bottle-Like MCM-41", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 40, 862-867 (2001).
- Ibusuki T. and Takeuchi K. "Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis", *Journal of Molecular Catalysis*", Vol. 88, 93-102 (1994).
- Ichiura H., Kitaoka T., Tanaka H. "Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheet prepared using a papermaking technique", *Chemosphere*, Vol. 50, 79-83 (2003).
- Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R. L. "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review ", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, 7683-7696 (2004).
- Kim S. H., Kim S. B., Kim G. S., Jang H. T., Hong S. C. "Kinetic study on degradation of gaseous acetone over thin-film TiO<sub>2</sub> photocatalyst in a continuous flow system", *Akadémiai Kiadó Budapest*, Vol. 90, 85-91 (2007).
- Komazaki Y., Shimizu H., Tanaka S. "A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide", *Atmospheric Environment*, Vol. 33, 4363-4371 (1999).

- Kudoa T., Nakamura Y., Riuika A., Hasegawa A. “Design and development of highly efficient rectangular column structured titanium oxide photocatalysts anchored onto silica sheets”, *Topics in Catalysis*, Vol. 35, 3–4 (2005).
- Leiggenger C., Brühwiler D., Calzaferri G. “Luminescence properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_4\text{S}_2$  in zeolite A”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, 1969-1977 (2003).
- Li F. B., Li X. Z., Ao C. H., Hou M. F., Lee S. C. “Photocatalytic conversion of NO using  $\text{TiO}_2\text{-NH}_3$  catalysts in ambient air environment”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 54, 275–283 (2004).
- Lim T. H., Jeong S. M., Kima S. D., Gyenis J. “Photocatalytic decomposition of NO by  $\text{TiO}_2$  particles”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 134, 209–217 (2000).
- Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. “Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chemical Reviews*, Vol. 95, 735-758 (1995).
- Matsuoka M. and Anpo M. “Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 3, 225-252 (2003).
- Piera E., Ayllón J. A., Doménech X., Peral J. “ $\text{TiO}_2$  deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol”, *Catalysis Today*, Vol. 76, 259–270 (2002).
- Rao K. V. S., Srinivas B., Subrahmanyam M. “Titanium oxide loaded

- zeolites as photocatalysts for the cyclization of ethylenediamine with propylene glycol”, *Catalysis Letters*, Vol. 90, 1–2 (2003).
- Reddy J. S., Kumar R., Ratnasamy P. “Titanium silicate-2: synthesis, characterization and catalytic properties”, *Applied Catalysis*, Vol. 58, L1-L4 (1990).
- Shankar M. V., Cheralathan K. K., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V. “Enhanced photocatalytic activity for the destruction of monocrotophos pesticide by  $\text{TiO}_2/\text{H}\beta$ ”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 223, 195–200 (2004).
- Shichi A., Satsuma A., Hattori T. “Influence of Geometry-limited Diffusion on the Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbons over Cu-exchanged Zeolite”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 30, 1-2 (2001).
- Takeuchi M., Yamashita H., Matsuoka M., Anpo M., Hirao T., Itohc N., Iwamoto N. “Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted  $\text{TiO}_2$  thin film photocatalyst”, *Catalysis Letters*, Vol. 67, 135–137 (2000).
- Tseng Y. H., Kuo C. S., Huangl C. H., Li Y. Y., Chou P. W., Cheng C. L., Wong M. S. “Visible-light-responsive nano- $\text{TiO}_2$  with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity”, *Nanotechnology*, Vol. 17, 2490–2497 (2006).
- Vasenkov S. and Frei H. “UV-Visible Absorption Spectroscopy and Photochemistry of an Alkene center dot  $\text{O}_2$  Contact Charge-Transfer System in Large NaY Crystals”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, 4539 -4543 (1997).

- Veyret B., Lesclaux R., Rayez M. T., Rayez J. C. “Kinetics and Mechanism of the Photooxidation of Formaldehyde. 1. Flash Photolysis Study”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, 2368-2374 (1989).
- Vorontsov A. V., Savinov E. N., Barannik G. B., Troitsky V. N., Parmon V. N. “Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub>”, *Catalysis Today*, Vol. 39, 207-218 (1997).
- Wang H., Wu Z., Zhao W., Guan B. “Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric”, *Chemosphere*, Vol. 66, 185–190 (2007).
- Yang L. and Liu Z. “Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, 882–889 (2007).
- Yu H., Lee S. C., Yu J., Ao C. H. “Photocatalytic activity of dispersed TiO<sub>2</sub> particles deposited on glass fibers”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 246, 206-211 (2006).
- Zhang J., Ayusawa T., Minagawa M., Kinugawa K., Yamashita H., Matsuoka M., Anpo M. “Investigations of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow System: The Role of Pretreatment and Reaction Conditions in the Photocatalytic Efficiency”, *Journal of Catalysis*, Vol. 198, 1-8 (2001).
- Zhang S., Kobayashi T., Nosaka Y., Fujii N. “Photocatalytic property of titanium silicate zeolite”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,

Vol. 106, 119-123 (1996).

Zhanpeisov N. U., Martra G., Ju W. S., Matsuoka M., Coluccia S., Anpo M. "Interaction of  $N_2O$  with  $Ag^+$  ion-exchanged zeolites: an FT-IR spectroscopy and quantum chemical ab initio and DFT studies", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 201, 237-246 (2003).

Zhao X. S., Ma Q., Lu G. Q. "VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon", Energy and Fuels, Vol. 12, 1051-1054 (1998).

Zicovichwilson C. M., Corma A., Viruela P. "Electronic Confinement of Molecules in Microscopic Pores. A New Concept Which Contributes to the Explanation of the Catalytic Activity of Zeolites", Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, 10863-10870 (1994)

李文智，以沸石為擔體製備吸附劑並進行  $PH_3$  氣體吸附之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2006)。

吳以壯，以選擇性還原技術同時去除NO及VOCs之效率測試研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2005)。

吳榮宗，工業觸媒概論，國興出版社(1989年8月增訂版)。

段曉東，光催化氧化法降解廢氣中苯系物的研究，化工環保(2003年第5期)。

張向華、劉文釗、徐桓泳、劉鴻，分子篩在光催化中的應用，化學進展(2004年9月)。

曾郁茗，以含氮氣體於常溫常壓電漿輔助程序製造可見光及紫外光觸媒研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2005)。

揚雅葳，以氮摻雜之改質二氧化鈦探討觸媒性質與光催化效率之相關

性，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2003)。

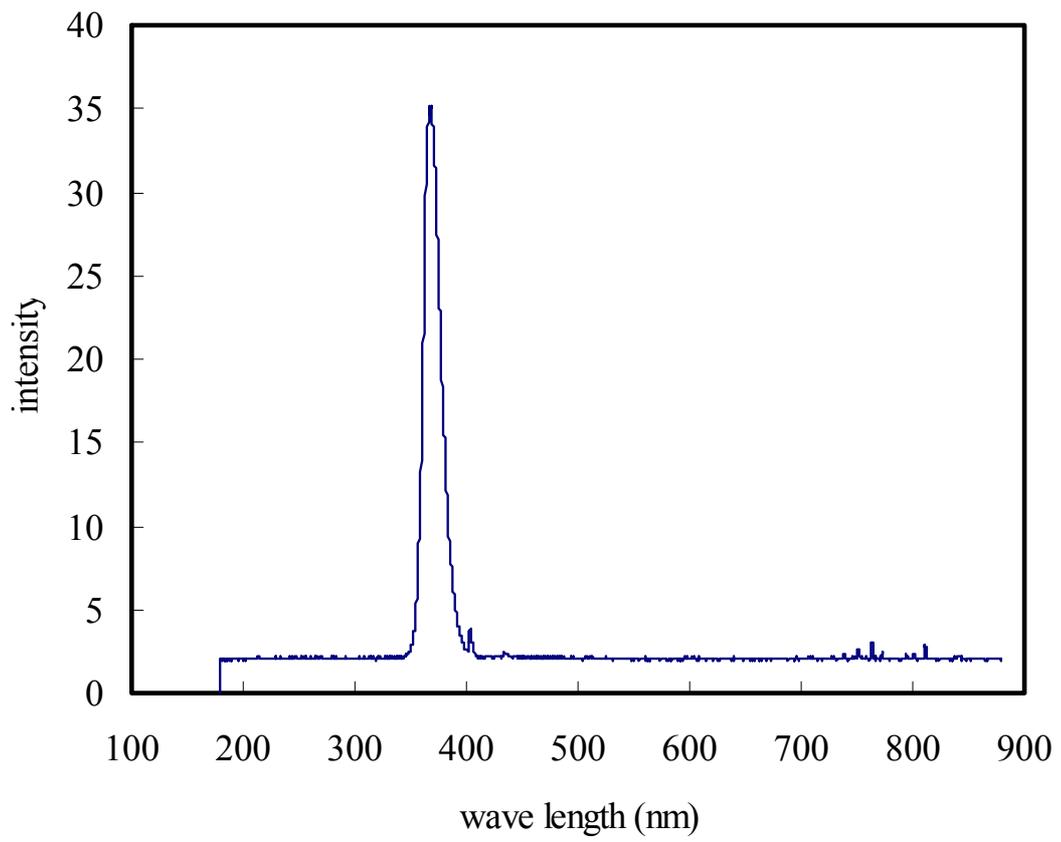


# 附錄一

## 紫外燈管之波長分佈圖譜



wave length distribution



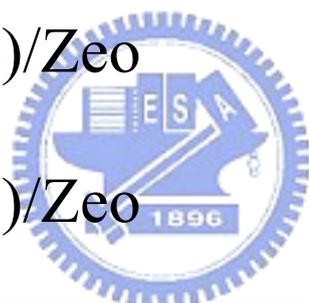
## 附錄二

光觸媒/沸石複合材料於 ICP-MS 之分析

結果



| 樣品編號         | 元素/濃度<br>Ti (%) |
|--------------|-----------------|
| ST01(20)/Zeo | 9.42            |
| ST01(40)/Zeo | 19.47           |
| ST01(60)/Zeo | 30.24           |
| ST01(80)/Zeo | 40.53           |



### 附錄三

## 樣品塗敷於玻璃基材情形



