

空氣污染防治

UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力

謝哲隆*、白崢鈺**

摘要

本研究利用複合金屬銀光觸媒(Ag/TiO₂)結合 UVA (365 nm)、UVC (254 nm)及 UVLED (385nm)的技術,建立室內空氣清淨機處理室內空氣污染物甲苯之反應動力及推廣利用。Ag/TiO₂ 製造係以初濕含浸法(impregnation method)於商用 TiO₂ 上添加銀離子製備而成,隨後披覆於二百根玻璃棒之環管狀反應器上,採用 UVA、UVC 及 UVLED 置於反應器中央作為激發光源,在不同操作控制因子,如光強度、濃度、濕度下,進行甲苯異相光催化分解反應的探討,利用不同初始濃度之初始反應速率值,針對不同初始濃度及濕度對甲苯分解之影響,建立甲苯光催化分解之反應動力式並作數值模擬。希望能找出最適化之操作條件,以達到去除室內環境中對人體有害之甲苯為目標。結果顯示可以 Langmuir-Hinshelwood (L-H)方程式模擬 UVA 及 UVC 光催化甲苯之反應速率、濃度及溼度的關係式,並求得甲苯於不同光照強度及濕度下之反應速率常數(k)與吸附平衡常數(K_L)之值,模擬結果非常良好。另外,以一階動力方程式模擬 UVLED 光催化反應,並探討反應速率與濃度及溼度之間的關係。結果顯示光強度為本實驗重要之影響因子,其次為濕度,在光源 UVA 及 UVC 之下,甲苯最終分解速率隨光波長變短而有明顯提升,溼度影響相對於光強度則小許多。使用 UVLED 光源進行光催化反應,溼度則為重要影響因子,高濃度產生的較多的中間產物及水氣之存在會抑制甲苯降解,判斷是由於光強度較低導致

62 UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力

產生的中間產物及水氣干擾甲苯的降解反應，產生競爭吸附效果，而一般於低濃度下(<110 ppmv)三者的最終破壞去除效率(η_D)均可達 95%以上，光催化反應之去除效率 UVA 及 UVC 可以 L-H 方程式模擬，而 UVLED 可以一階反應來模擬。以能量效益來看，UVLED(相對溼度=0%)(0.00092 mg kW⁻¹ h⁻¹) > UVLED(相對溼度=50%)(0.00034 mg kW⁻¹ h⁻¹) > UVC(0.00011 mg kW⁻¹ h⁻¹) > UVA(0.00009 mg kW⁻¹ h⁻¹)。UVLED 省能效果非常明顯。本研究可提供未來設計室內空氣清淨機之參考。

【關鍵字】甲苯、Ag/TiO₂、UVA、UVC、UVLED、光催化、Langmuir-Hinshelwood

*國立宜蘭大學環境工程系 副教授

**財團法人台灣產業服務基金會 工程師

一、前言

一般傳統污染控制去除 VOCs 以傳統觸媒氧化處理為主，如此可以降低反應溫度節省成本，亦可以降低安全上的顧慮。近年來利用 TiO₂ 光催化氧化程序以去除 VOCs(如：芳香族化合物(甲苯、苯、二甲苯等)、醇類、醛類等)及含氮 VOCs(如：三氯乙烯、四氯乙烯、氯酚等)光催化之研究結果顯示具有相當有機物之轉化率，但為更有效的促進完全礦化(mineralization)，增加接觸面積，縮短反應時間，抑制失活情況為目前研究重點。對於光催化反應而言，催化劑之選擇極為重要，一般採用半導體物質(如 TiO₂、ZnO 及 WO₃ 等)。此外，亦有文獻指出添加少量(0.1-3%) 金屬，如 Ag^[1-3]、Au^[4]、Cu^[5]等為雙金屬氧化物催化劑，可提升催化劑之活性，增進光催化反應之去除效果。

傳統光觸媒 TiO₂ 效率仍有進一步提升空間，且光觸媒光源使用傳統紫外光汞燈居多，電力轉化效率約只有 30%，體積大、危險性高，又會造成廢燈管處理問題，如汞的環境污染。本研究針對室內常見的空氣污染物，利用新發展出之紫外線發光二極體(Ultraviolet Light Emitting Diodes, UVLED)搭配技術已經成熟之光觸媒光催化技術，建立室內空氣清淨機之模擬測試系統，進行操作及環境因子如溫度及濕度對揮發性有機物甲苯去除的影響實驗。期待使用安全性高、壽命長(10 萬小時以上，為一般燈泡 25~100 倍)、輕巧攜帶容易(平面封裝，多顆組合)、造價便宜、省電效率高、低壓直流電驅動、發熱量少、耐震與耐衝擊、單色光發光、反應速率快及無汞污染的 UVLED 取代傳統較危險、壽命短、笨重、造價較貴、效率低、易發熱的傳統 UV 燈管，期待發展出高效率之 UVLED 光催化技術及更為大眾所接受之空氣清淨機。進而降低傳統水銀燈管的無效電力，減少發電所需之二氧化碳排放量，並減少有害廢棄水銀燈管廢棄水銀的處理問題。

本研究主要針對甲苯光催化反應中的反應動力式做進一步的探討，提供做為實驗進行的條件設定參考依據。異相光催化有機物降解反應通常遵循假一階動力模式，並且以 Langmuir-Hinshelwood model(L-H model)及一階動力方程式加以描述^[6]。Obee and Brown (1995)^[7]研究包含甲苯的有機污染物之光觸媒氧化反應，使用

64 UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力

聚合結晶型 TiO₂ 光觸媒，其發現水蒸氣存在下會發生與甲苯競爭性吸附反應。Kim 和 Hong (2002)^[6]利用批次反應器找出 TiO₂ 光催化甲苯反應動力模式，以 L-H 模式模擬下，其 k 及 K_L 分別為 $4.493 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 及 $327.1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ，並依此找出初始反應速率與初始甲苯濃度之關係式，但此研究並未比較光強度對降解結果之影響。傳統研究當中針對 Langmuir-Hinshelwood 動力式之反應速率常數(k)及吸附平衡常數(K_L)有相當多之探討^[8-9]，然而針對含有水氣下甲苯以 Ag/TiO₂ 光催化之氧化反應動力式及數值模擬卻付之闕如。另外文獻記載，UVLED 目前尚無用於空氣有機污染物處理上，但於水污染處理的應用上有相關文獻報導，Chen et al., (2005)^[10]首先利用 UVLED 來處理 perchloroethylene(PCE)進行光催化反應，文中指出 UVLED 不含汞蒸氣，可用直流電驅動，且有 100,000 小時的壽命。其結合 P25 TiO₂ 處理 PCE，在光輸出能量 $49 \mu \text{ W/cm}^2$ 下，光波長 375 nm 時，轉化率達 43%，並提出 UVLED 若其價格下降則具有相當大的發展潛力。Wang and Ku (2006)^[11]研究利用 UVLED 結合 TiO₂ 光觸媒降解紅色 22 號染料，結果顯示可以使用 L-H 模式模擬，週期性照光效果較連續式效果好。本研究同時比較 UVLED、UVA 及 UVC 為光源，結合 Ag/TiO₂ 光觸媒，處理甲苯，探討光催化有機物之轉化率(conversion ratio)效果，並提出反應動力式，做為開發設計新穎之 UVLED 室內空氣污染物處理器之參考。

二、研究方法

2.1 材料與設備

1. 甲苯(toluene)

本研究使用甲苯(Nihon Shiyaka Industries, Ltd., Ind. Co., Ltd., Japan, 99.7 %)作為目標室內空氣污染物。配製方法為取甲苯加入 1L 密閉之反應槽內，加熱至 25 °C 使之完全揮發。為探討水氣之影響，加入 7 及 14.5 $\mu \text{ L}$ 純水，使之完全揮發，此時水氣相對濕度分別為 32%及 50%。

2. 觸媒之製備

本研究使用 Ag/TiO₂ 光觸媒。其中 TiO₂ 選用 Degussa P-25。Ag/TiO₂ 的製備

係採用初溼含浸法製成，Ag 比例為 2 % (w/w)。將製備好之觸媒以噴槍均勻塗佈在二百根玻璃棒載體上，以 105°C 烘 10 分鐘，再以 450°C 煨燒 30 分鐘，Ag/TiO₂ 總重量為 0.5g。由初濕含浸法製成之 Ag/TiO₂ 並不會對 TiO₂ 成份含量有所改變，以 anatase 占大部分。由 XRD 圖譜可知 Ag 僅沉積於 TiO₂ 表面，並未完全形成晶格。粒徑介於 50-70 nm 之間。Ag/TiO₂ 平均晶格大小(average crystalline size) 為 3.347 nm。BET 比表面積為 50.28m²g⁻¹[12]。

3.反應設備

光催化反應器系統如圖 1 所示。反應槽體積為 1,000 mL，上下蓋使用可抗氧化之不銹鋼 316 材質，反應槽外壁採用 pyrex 玻璃，槽內裝有不銹鋼支架以架設 200 根玻璃棒(直徑 = 1.5mm；長 = 25cm)載體。玻璃棒載體之總表面積以光源所能照射至一半面積計算，約為 1,177.5cm²。並使用 UVA(365 nm UV lamp) (Philips, 12 W)、UVC (254 nm UV lamp)(Philips TUV, 16 W)及 UVLED(383 nm, TG Purple Hi LED E1L5M-4P0A2-01, Toyota Gosi Co., Ltd., Taiwan)作為光源。反應進行時使用氣體循環幫浦以使反應氣體於反應槽內完全混和，並與觸媒接觸進行光催化反應。為避免溫度變化干擾實驗結果，全程利用恆溫水槽 (Model-B403, First Scientific, Taiwan)將反應溫度控制在 25°C。

2.2 實驗流程

本實驗操作程序如下：首先通入乾燥之空氣(O₂: N₂ = 20 : 80)排除其他氣體，並使反應槽乾燥。然後注入目標污染物甲苯，送進烘箱加熱至 40 °C 使之完全揮發，當反應物完全揮發後，將反應槽放置於恆溫水槽內即可開始採樣，而此點即為反應槽之初始濃度。此時便可開啓光源，反應過程中監控溫度變化並採樣分析甲苯濃度。甲苯之檢測以氣相層析質譜儀(GC/MS, Focus GC and DSQ, USA)分析。

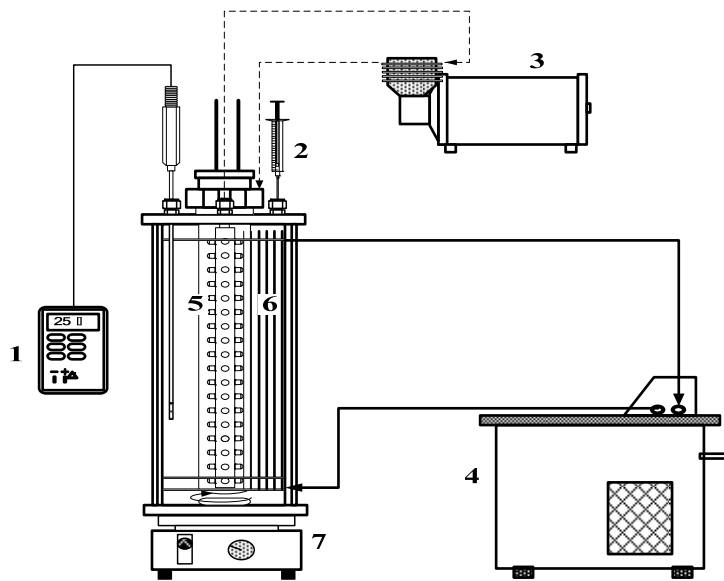


圖 1 光催化降解甲苯反應實驗裝置(1.溫度計；2.樣品注射口；3.循環抽氣幫浦；4.水浴槽；5.光源；6.載體；7.磁石)。

三、結果與討論

1. 初始濃度對 Ag/TiO₂ 分解甲苯效率之影響

為瞭解系統所用之反應系統的最大甲苯處理濃度，故設定甲苯初始濃度 50-350 ppmv 間進行光催化分解實驗。所使用之光觸媒為 Ag/TiO₂，披覆載體為玻璃棒，使用 UVA、UVC 汞燈及 UVLED 為光源，反應溫度控制在 298 K 及不同溼度(0、32 及 50%)之操作條件下，甲苯初始濃度與反應時間之變化如圖 2 至 4 所示。從圖中可以看出，使用 UVA 及 UVC 下，不管乾空氣或任何溼度，反應在 30 分鐘內均可降解達 95%以上，呈指數遞減趨勢。因此本實驗以假一階反應式(pseudo first-order rate reaction)及 L-H 模式模擬 UVA 及 UVC 光照情形下，反應物甲苯之濃度與反應時間之關係，進而了解不同甲苯初始濃度對光催化系統之分解效率的影響。另外，使用 UVLED 光源進行實驗時發現，有水氣時於高於濃

度 110 ppmv 以上之光催化反應降解效果不甚理想。相對於有水氣情形下，無水氣存在下，降解效果有明顯的提升。主要原因可能因水氣與甲苯產生競爭吸附反應，因此抑制甲苯之降解效果。其反應數據均可使用一階動力方程式來進行模擬，結果如圖 4 及表 1 所示。

反應時間與甲苯濃度變化以假一階反應式模擬，則可得：

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} C \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中 C：甲苯濃度 (ppmv)；r：反應速率，計算方式為 ((C₀-C)/t)；t：反應時間 (min)；

k_{obs}：假一階速率常數 (pseudo first-order rate constant) (min⁻¹)。

積分(3)式

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_{obs} \times t \quad \dots\dots\dots (2)$$

以 -ln(C/C₀) 為縱軸，時間 t 為橫軸作線性迴歸，所得直線的斜率即為假一階反應速率常數(k_{obs})，k_{obs} 與初始濃度(C₀)相乘，可得初始反應速率(r₀)，不同 C₀ 之 k_{obs} 與 r₀ 列於表 1。C₀ 愈高，k_{obs} 愈小，表示單位時間內，反應物分解效率(ΔC/C) 愈小，從 r₀ 來看，甲苯之初始濃度高，初始反應速率則愈快。但對 UVLED 高於 107 ppmv 時，其 r₀ 卻隨濃度升高而下降，推測可能因反應中間產物與甲苯產生競爭吸附反應，因此降低反應速率。針對 UVA 及 UVC 為光源，其光觸媒催化分解反應為同時牽扯到觸媒表面吸附與化學反應之行爲。在室溫下，觸媒對氣相污染物之吸附行爲可以 Langmuir 吸附等溫線方程式加以模擬。

為了解甲苯濃度與反應速率之關係，故本實驗以 Langmuir 吸附等溫線推導出來之動力學模式 Langmuir-Hinshelwood model (L-H model) (3) 來模擬反應速率與反應物濃度之關係，如下式所示：

$$r_0 = -\frac{dC_0}{dt} = k_{obs} C_0 = \frac{kK_L C_0}{1 + K_L C_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中 k_{obs}：假一階速率常數 (min⁻¹)；k：反應速率常數 (ppmv min⁻¹)；K_L：吸附平衡常數(ppmv⁻¹)；C₀：甲苯初始濃度(ppmv)；r₀：初始反應速率(ppmv min⁻¹)。

將上式取倒數，可得到 r_0 與 C_0 之關係式：

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{obs} C_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_L} \times \frac{1}{C_0} \dots\dots\dots (4)$$

$$I = \frac{1}{k} \dots\dots\dots (5)$$

$$S = \frac{1}{kK_L} \dots\dots\dots (6)$$

以 $1/r_0$ 與 $1/C_0$ 作圖可得一直線，如圖 5 所示。利用(5)、(6)式求得直線之截距(I)與斜率(S)可得 k 及 K_L ，其中值列於表 2。由表 2 可以發現，於相對濕度 0% 時，反應速率常數(k)隨光強度降低而降低，吸附平衡常數(K_L)稍微增加，但差異不大，因此無水氣時，反應速率常數(k)受光強度影響較為明顯。相對溼度為 32 及 50% 時，使用 UVC 及 UVA 汞燈為光源， k 值隨光強度降低而降低， K_L 值亦同。比較不同溼度之影響，於相對濕度 32%時， k 值均為最高。但 K_L 值卻於相對濕度 50%時最高。因此，於適當溼度下，水氣有增進反應速率之效果。由表 1 亦可顯示，使用 UVA 及 UVC 時， C_0 愈高， k_{obs} 愈低， r_0 愈高。高濃度初始降解速率越快，由此顯示濃度亦為影響本實驗之因子。但比較 UVLED 之 k_{obs} 及 r_0 值(Table 1)可發現，隨初始濃度增加不管有無水氣存在， k_{obs} 下降非常快速，而與無水氣比較時， r_0 隨初始濃度升高而降低，於相對濕度 50%時， r_0 則先升後降。但與 UVA 及 UVC 比較， k_{obs} 及 r_0 亦小非常多，但主要由光強度影響所造成。但與 UVA 及 UVC 不同處則是，以 UVLED 為光源時，無水氣反應速率均比 50% 水氣時高，因此，水氣存在會抑制反應速率。因此於設計 UVLED 空氣清淨機時，為增強反應效果，需同時考慮除濕功能。

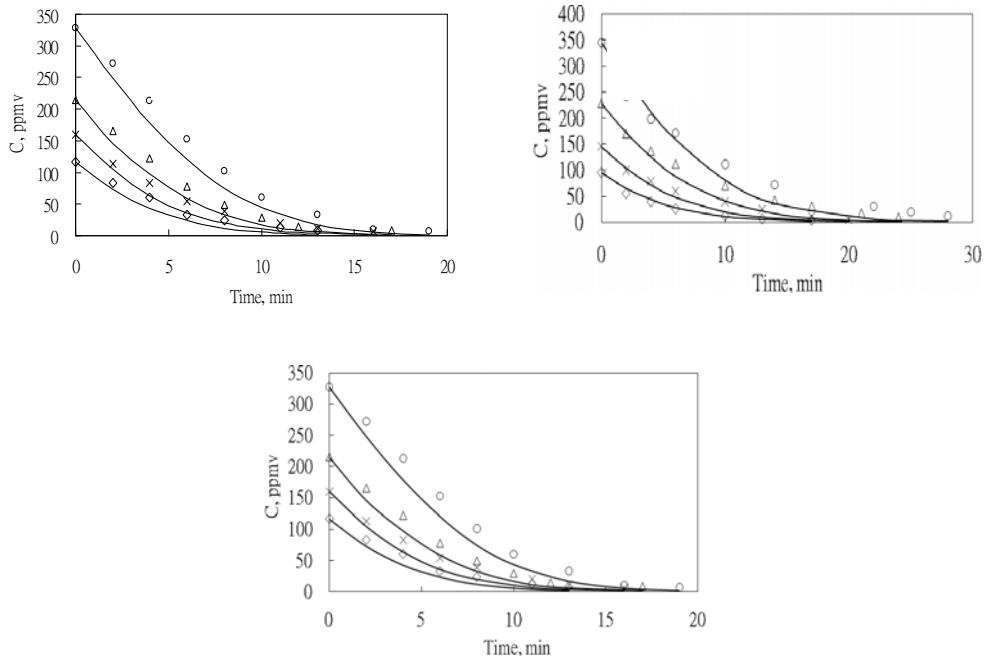
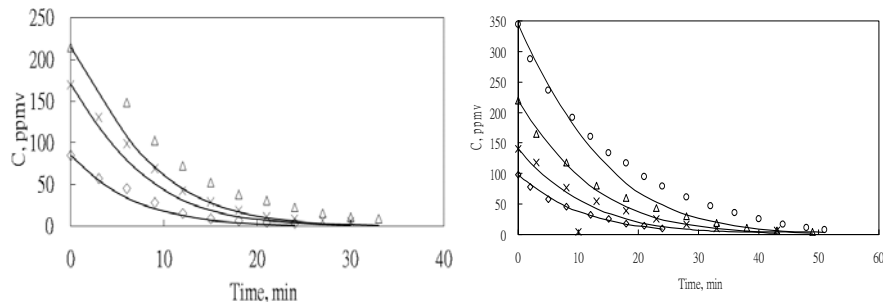


圖 2 不同初始濃度(C_0)下以複合式 Ag/TiO_2 光觸媒結合 UVC 光催化降解甲苯。 $T = 298\text{ K}$ ，UVC 光強度($I_{254\text{ nm}}$) = 6.48 mW cm^{-2} 。實線:模擬值；標誌:實驗值。
 (a)相對溼度(RH) = 0%，○: 333 ppmv, △: 217 ppmv, ×: 165 ppmv, ◇:116 ppmv。
 (b) 相對溼度(RH) = 32%，○: 345 ppmv, △: 228 ppmv, ×: 145 ppmv, ◇: 95 ppmv。
 (c) 相對溼度(RH) = 50%，○: 328 ppmv, △: 215 ppmv, ×: 160 ppmv, ◇: 117 ppmv。



70 UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力

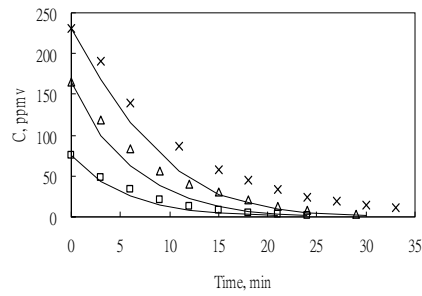


圖 3 不同初始濃度(C_0)下以複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVA 光催化降解甲苯。
 $T = 298\text{ K}$, UVA 光強度($I_{365\text{ nm}}$) = 1.57 mW cm^{-2} 。實線:模擬值;標誌:實驗值。
 (a)相對溼度(RH) = 0%, \triangle : 215 ppmv, \times : 170 ppmv, \diamond : 85 ppmv。
 (b)相對溼度(RH) = 32%, \circ : 344 ppmv, \triangle : 220ppmv, \times : 140 ppmv, \diamond : 98 ppmv。
 (c)相對溼度(RH) = 50%, \times : 230 ppmv, \triangle : 165 ppmv, \square : 75 ppmv。

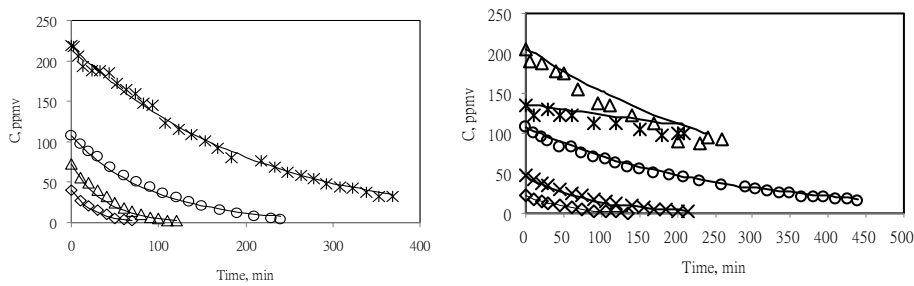


圖 4 不同初始濃度(C_0)下以複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVLED 光催化降解甲苯。
 $T = 298\text{ K}$, UVLED 光強度($I_{383\text{ nm}}$) = 0.58 mW cm^{-2} 。實線:模擬值;標誌:實驗值。
 (a)相對溼度(RH) = 0%, $*$: 217 ppmv, \circ : 107 ppmv, \triangle : 72 ppmv, \diamond : 40 ppmv。
 (b)相對溼度(RH) = 50%, \triangle : 206ppmv, $*$: 136 ppmv, \circ : 107 ppmv, \times : 47 ppmv, \diamond : 23 ppmv。

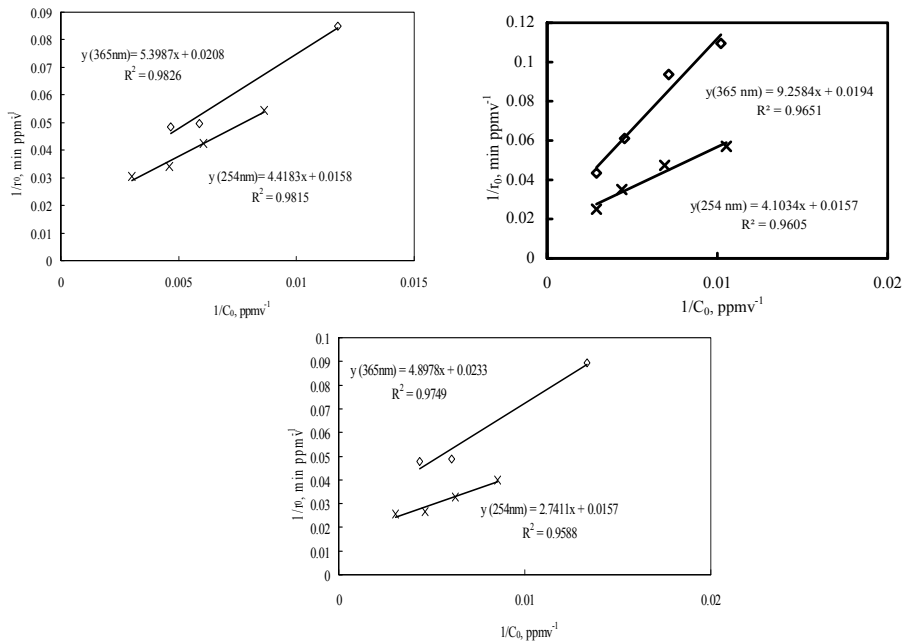


圖 5 複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化降解甲苯 L-H 圖。r₀, C₀: 初始反應速率及濃度。T = 298 K, UVC 光強度 I_{254 nm} = 6.48 mW cm⁻², UVA 光強度 I_{365 nm} = 1.57 mW cm⁻²。(a)相對溼度(RH) = 0%；(b)相對溼度(RH) = 32%；(c)相對溼度(RH) = 50%。

表 1 不同初始濃度(C₀)下以複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVA、UVC 及 UVLED 光源光催化降解甲苯之擬一階反應速率方程式(k_{obs})和初始反應速率(r₀)

Light source	Relative humidity (%)	C ₀ (ppmv)	k _{obs} (min ⁻¹)	r ₀ (ppmv min ⁻¹)
UVC (254 nm)	0	116	0.1582	18.35
		165	0.1423	23.48
		217	0.1347	29.23
		333	0.0984	32.77
	32	95	0.1848	17.48
		145	0.1459	21.03
		228	0.1250	28.50
		345	0.1160	40.02
	50	116	0.1582	18.35
		160	0.1920	30.66
		215	0.1740	37.41
		328	0.1200	39.33

表 1 不同初始濃度(C₀)下以複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVA、UVC 及 UVLED 光源光催化降解甲苯之擬一階反應速率方程式(k_{obs})和初始反應速率(r₀) (續)

Light source	Relative humidity (%)	C ₀ (ppmv)	k _{obs} (min ⁻¹)	r ₀ (ppmv min ⁻¹)	
UVA (365 nm)	0	85	0.1387	11.79	
		170	0.1186	20.16	
		215	0.0962	20.68	
	32	98	0.0933	9.14	
		140	0.0763	10.68	
		220	0.0745	16.39	
		344	0.067	23.05	
	50	75	0.1491	11.18	
		165	0.1238	20.43	
		230	0.0907	20.86	
	UVLED	0	40	0.039	1.56
			72	0.026	1.87
107			0.011	1.18	
219			0.005	1.10	
50		23	0.021	0.48	
		47	0.012	0.56	
		107	0.004	0.43	
		136	0.001	0.14	
		206	0.003	0.62	

2. 數值模擬與實驗結果之比較

於不同初始濃度、不同光源強度及不同相對濕度下，以 Ag/TiO₂ 為光觸媒光催化降解甲苯之實驗結果及以 L-H 模式模擬之數值結果分別顯示於圖 2-4。由圖中發現於低濃度下，UVA 及 UVC 為光源時各以 L-H 模式之 k 及 K_L 參數模擬，效果非常良好，但於高濃度時有較明顯之誤差。而以 UVLED 為光源時，以一階反應動力式模擬即可得到良好之結果，可見 K_L 值影響非常輕微，吸附造成之效應可以忽略不計。

表 2 複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVA、UVC 及 UVLED 光源光催化降解甲苯之反應速率常數(k)及吸附平衡常數(K_L)

Light source	Relative humidity (%)	Consistency range (ppmv)	k (ppmv min ⁻¹)	K _L (ppmv ⁻¹)
UVC (254 nm)	0	116–333	63.29	3.58 × 10 ⁻³
	32	95–345	63.69	3.83 × 10 ⁻³
	50	116–328	63.69	5.73 × 10 ⁻³
UVA (365 nm)	0	85–215	48.08	3.85 × 10 ⁻³
	32	98–344	51.55	2.10 × 10 ⁻³
	50	75–230	42.92	4.76 × 10 ⁻³
UVLED	0	Low (40–72)	1.74	4.17 × 10 ⁻²
		High (107–219)	0.84	4.17 × 10 ⁻²
	50	Low (23–47)	0.48	7.92 × 10 ⁻²
		High (107–206)	0.38	7.92 × 10 ⁻²

3. 光催化能量效益之計算

本實驗對於能源效益之評估乃是在提供各種不同紫外光之條件下，分別針對甲苯之分解效率與系統輸入能量做探討，藉以了解不同光源於各最佳的分解效率下與能量效益之關係。本研究之甲苯分解效率(decomposition efficiency, η_D)與能量效益(energy effectiveness, E_e)分別由式(7)與(8)計算之。定義如下：

$$\text{分解效率}(\eta_D, \%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \dots\dots\dots(7)$$

式中 C_0 ：甲苯之初始濃度 (ppmv)；

C ：降解時間 t 時之甲苯濃度 (ppmv)。

能量效益(E_e) = 去除甲苯重(mg) / 輸入能量(kW h)

$$E_e = \frac{(C_0 - C) \times 10^{-3} \times M \times PV / RT}{W \times t} \dots\dots\dots(8)$$

其中， C_0 ：甲苯之初始濃度 (ppmv)； C ：降解時間 t 時之甲苯濃度 (ppmv)； $C_0 - C$ ：甲苯去除量 (ppmv)； M ：揮發有機物甲苯分子量 (g mole^{-1})； P ：大氣壓力 (atm)； V ：反應槽體積 (L)； R ：氣體常數 ($0.082 \text{ atm L mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$)； T ：絕對溫度 (K)； W ：耗損功率 (kW)； t ：反應時間 (h)； E_e ：能量效益 ($\text{mg kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。

74 UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力

在考慮最佳去除效率及以各光源輸入能量為基準下，考慮各個 Ee 值。就各個不同之反應光源而言，其結果如表 3 所示。在以 UVLED 為光源，且無水氣之下，其平均 Ee 值最高，大約為 0.00092 mg kW⁻¹ h⁻¹，其次則為以 UVLED 為光源有水氣存在之 Ee 值，大約為 0.00043 mg kW⁻¹ h⁻¹。而以 UVA 及 UVC 為光源之能源效益非常接近，平均分別為 0.00009 及 0.00011 mg kW⁻¹ h⁻¹。在所有光源中使用 UVLED 的 η_D 並非最高，但 Ee 卻是比傳統紫外光汞燈高達將約 5 至 10 倍之多。圖 6 顯示 Ee 與 Co 之關係。由圖 6 可知，使用 UVLED 且於無水氣之下，其 Ee 又為有水氣存在之將近 3 倍。由此顯見 UVLED 當光源，有水氣存在亦會降低 Ee 值。而與 UVA 及 UVC 比較，甲苯之 η_D 雖然可藉由提高光源之能量而提升，但是過度增加會造成多餘能量之浪費，增加操作成本之負擔。此外，傳統汞燈相較於 UVLED 還有汞污染、熱輻射及發光壽命短等缺點。因此在操作設計上如能仔細評估選用省能又可達到相同效率之燈源，對環境的幫助將顯而易見。

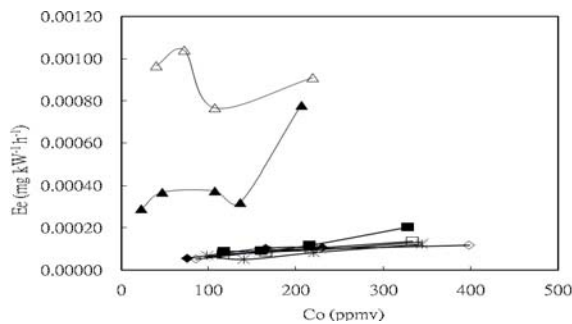


圖 6 以複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVA、UVC 及 UVLED 光源光催化降解甲苯之能量效益(Ee)。△: UVLED 及相對溼度(RH)=0%；▲: UVLED 及相對溼度(RH)=50%；■: UVC 及相對溼度(RH)=50%；□: UVC 及相對溼度(RH)=0%；×: UVC 及相對溼度(RH)=32%；◆: UVA 及相對溼度(RH)=50%；◇: UVA 及相對溼度(RH)=0%；*: UVA 及相對溼度(RH)=32%。

表 3 以複合式 Ag/TiO₂ 光觸媒結合 UVA、UVC 及 UVLED 光源光催化降解甲苯之降解效益(η_D)及能量效益(E_e)

Light source	RH (%)	Co (ppmv)	η_D (%)	Reaction time (h)	E_e (mg kW ⁻¹ h ⁻¹)	Average E_e (mg kW ⁻¹ h ⁻¹)	
UVLED	0	40	94	1.17	0.00097	0.00092	0.00067
		72	97	2.00	0.00104		
		107	96	4.00	0.00077		
		219	8	6.13	0.00091		
	50	23	95	2.25	0.00029	0.00043	
		47	94	3.58	0.00037		
		107	86	7.33	0.00038		
		136	27	3.50	0.00032		
		206	55	4.33	0.00078		
	UVA (365 nm UV lamp)	0	85	98	0.50	0.00005	
170			97	0.55	0.00009		
215			98	0.65	0.00010		
398			97	1.02	0.00012		
32		98	90	0.40	0.00007	0.00008	
		140	97	0.85	0.00005		
		220	98	0.82	0.00008		
		344	98	0.85	0.00012		
50		75	97	0.40	0.00006	0.00009	
		165	98	0.48	0.00010		
		230	98	0.65	0.00011		
UVC (254 nm UV lamp)	0	116	95	0.35	0.00007	0.00010	0.00011
		165	98	0.45	0.00008		
		217	97	0.48	0.00010		
		333	97	0.55	0.00014		
	32	95	97	0.35	0.00006	0.00009	
		145	98	0.40	0.00008		
		228	98	0.53	0.00010		
		345	98	0.58	0.00013		
	50	117	99	0.30	0.00009	0.00012	
		160	98	0.40	0.00009		
		215	98	0.42	0.00012		
		328	98	0.37	0.00020		

5. UVLED 使用於甲苯高濃度之探討

為瞭解系統所用之反應系統是否適用於處理高濃度甲苯，我們設定甲苯初始濃度 130-300 ppmv 間進行光催化分解實驗。所使用之光觸媒為 Ag/TiO₂，披覆載

76 UVA、UVC 及 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒光催化甲苯反應動力

體為玻璃棒，使用 UVLED 汞燈為光源，反應溫度控制在 298 K 及乾濕空氣之操作條件下，高於甲苯初始濃度 130 ppmv 之降解濃度與反應時間之變化亦如圖 4 所示。由圖中觀察得知，UVLED 光源在用於有水氣的情況下，對高濃度甲苯降解效率明顯變差。而於 UVLED 為光源且無水氣下，雖然降解效果明顯的比有水氣的理想，但降解時間卻長達 6 小時。因此，以 UVLED 為光源所製造之空氣清淨機不適用在較高濃度甲苯(高於 130 ppmv)之情況下，且如果可搭配除濕前處理設備時效果更佳。所幸一般室內環境甲苯濃度均在 10 ppmv 以下且開啓冷暖氣機時室內溼度均將降到相當低之程度。因此，設計省能、壽命長且無污染之 UVLED 結合 Ag/TiO₂ 光觸媒空氣清淨機具有相當之發展潛力。

四、結論與建議

茲將本研究之重要結論歸納如下：

1. 甲苯以 UVA 及 UVC 於 Ag/TiO₂ 下做光催化分解實驗，獲得不同濃度及不同濕度下降解曲線及初始反應濃度降解速率。初始濃度愈高，降解反應速率愈快，光強度越強，反應速率亦愈快，溼度的影響則較不明顯。
2. 以 Langmuir-Hinshelwood 方程式模擬以 UVA 及 UVC 結合 Ag/TiO₂ 光催化甲苯系統中反應速率與濃度的關係，並求得甲苯之反應速率常數(k)與吸附平衡常數(K_L)，並做數值模擬。結果顯示甲苯最終分解效率隨時間增加而增加，反應速率常數隨光強度降低而降低，吸附平衡常數(除了 UVA，RH=32%外)則隨水氣增加而有明顯提升。光能量是影響光催化反應非常重要之因素。
3. 反應物濃度愈高，吸附於觸媒表面之量愈多，反應速率愈快，燈源為 UVA 或 UVC 時，其有水氣的情況下甲苯污染物之降解時間比無水氣的情況下短，此乃因光催化水氣產生自由基，加速與甲苯之反應的結果，但主要影響此光催化實驗因子則為光強度。光源為 UVLED，水氣則很明顯抑制降解速率與增加反應時間，水氣的存在會產生競爭性吸附，影響光催化降解的速率。
4. 從不同紫外光光源、不同濕度、不同濃度以及 UVLED 之光照面積來探討紫外光光催化分解甲苯效率之影響。結果顯示以 Ag/TiO₂ 做不同光源之操作條件下對甲苯分解反應中，可發現光源為 254 nm UV lamp 之 η_D 較佳。使用不同光源，雖然 UVA 及 UVC 降

解快，但最終皆可達相同之 η_D 。

5. 光源 UVC 及 UVA 可適用於高低濃度甲苯的降解，而 UVLED 較適用於低濃度。主要因在高濃度甲苯的存在下，使用 UVLED 進行光催化降解時，會嚴重影響降解速率及反應時間，判斷可能是因高濃度存在時的降解反應路徑與低濃度時不同，高濃度甲苯的存在會產生大量的中間產物，又由於 UVLED 的光強度遠小於 UVC 及 UVA，導致中間產物與甲苯產生競爭吸附，此即為甲苯降解速率降低與時間延長之原因。
6. 以光觸媒能量效益(Ee)來看，無水氣情況下以 UVLED 為光源之 Ee ($0.00092 \text{ mg kW}^{-1}\text{h}^{-1}$) 高於有水氣的 UVLED ($0.00043 \text{ mg kW}^{-1}\text{h}^{-1}$)，其又遠高於 UVA 燈($0.00009 \text{ mg kW}^{-1}\text{h}^{-1}$) 及 UVC 燈($0.00011 \text{ mg kW}^{-1}\text{h}^{-1}$)，因此 UVLED 能量效益較佳。如以 UVLED 取代傳統 UV 汞燈具有極大節約能源的功效。

五、參考文獻

1. Liu, S.X., Qu, Z.P., Han, X.W. and C.L. Sun, "A Mechanism for Enhanced Photocatalytic Activity of Silver-loaded Titanium Dioxide," *Catalysis Today*, 93(5), 877-884 (2004).
2. Xu, M.W., Bao, S.J. and X.G. Zhang, "Enhanced Photocatalytic Activity of Magnetic TiO_2 Photocatalyst by Silver Deposition," *Materials Letters*, 59(17), 2194-2198 (2005).
3. Vohra, A., Goswami, D.Y., Deshpande, D.A. and S.S. Block, "Enhanced Photocatalytic Disinfection of Indoor Air," *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(1-2), 57-65 (2006).
4. He, P.K., Yang, J.J., Xang, D.M. Wang, X.H. and M. Zhang, "Photocatalytic Decomposition of Gaseous Ozone on Au/ TiO_2 ," *Chinese Journal of Catalysis*, 27(1), 71-74 (2006).
5. Akamatsu, K., Kimura, A., Matsubara, H., Ikeda, S. and H. Nawafune, "Site-selective Direct Photochemical Deposition of Copper on Glass Substrates Using TiO_2 Nanocrystals," *Langmuir*, 21(18), 8099-8102 (2005).
6. Kim, S.B. and S.C. Hong, "Kinetic Study for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds in Air Using Thin Film TiO_2 Photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 305-315 (2002).
7. Obee, T.N. and R.T. Brown, "TiO₂ Photo Catalysis for Indoor Air Applications : Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene and 1,3-butadiene," *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1223-1231 (1995).

8. Kim, S.B., Cha, W.S. and S.C. Hong, "Photocatalytic Degradation of Gas-phase Methanol and Toluene Using Thin-film TiO₂ Photocatalyst II. Kinetic Study for the Effect of Initial Concentration and Photon Flux," *Journal of Industrial and Engineering chemistry*, 8(2), 162-167 (2002).
9. Wang, W. and Y. Ku, "The Light Transmission and Distribution in An Optical Fiber Coated with TiO₂ Particles," *Chemosphere*, 50(8), 999-1006 (2003).
10. Chen, D.H., Ye, X. and K. Li, "Oxidation of PCE with a UVLED Photocatalytic Reactor," *Chem. Eng. Technol.*, 28(1), 95-97 (2005).
11. Wang, W.Y. and Y. Ku, "Photocatalytic Degradation of Reactive Red 22 in Aqueous solution by UV-LED Radiation," *Water Research*, 40, 2249-2258 (2006).
12. Shie, J.L., C.H. Lee, C.S. Chiou, C.T. Chang, C.C. Chang, and C.Y. Chang, "Photodegradation Kinetics of Formaldehyde Using Light Sources of UVA, UVC and UVLED in the Presence of Composed Silver Titanium Oxide Photocatalyst," *Journal of Hazardous Materials*, 155(1-2), 164-172, 2008.