

環保新知

危害性有機物之催化光分解技術

盧明俊* 阮國棟**

一、前　　言

在水域生態系統 (aquatic ecosystems) 中之光化學反應，已日漸受到重視。因為無論是淡水或海水水域，其中均有溶解之有機、無機等複合物存在，而此類物質若曝露於自然日光下，則可引起不同之化學反應及物理現象，因此可知日光為環境光化學反應之能量供給者，例如 Zepp¹ 指出，硝酸根離子經過光照後可吸收光能成為激發態 (NO_3^-)，再經一連串反應而產生游離基 (·OH)，因此可提升水中有機物之光分解 (photolysis) 速率，又如腐植酸 (humic acid) 可做感光劑 (photosensitizer)，促使硝基芳香族 (nitroaromatic compounds) 之光分解速率增加 2~26 倍²。然而，除了前述之直接 (direct) 或間接 (indirect) 光解反應外，以半導體為催化劑之光反應已超越前者漸受矚目。

光催化法 (photo catalysis) 之定義³ 為 " 因滲入催化劑而加速光化學反應 (acceleration of a photoreaction by the presence of a catalyst) " 故 " 光 " 為反應物，因此，光催化法其實質上之意義乃為催化光化學反應。光催化反應不須加溫、加壓即可進行，故為一軟性 (soft) 技術，此外，尚有其它優點列舉如下^{4,5}：

1. 有機污染物在數小時內即能完全氧化。
2. 不會形成多環產物 (polycyclized products)。
3. 所使用之催化劑價位低、活性高，並能附著在特殊設計之反應槽系統。
4. 可氧化濃度僅為數個 ppb 之污染物。

又因某些常用來處理危害性有機污染物之熱 (thermal) 及非熱 (non-thermal) 技術，不是所需費時 (如生物分解、水解)，就是難以應用在廢液之處理⁶，因此，光催化法之開發於是成為有害廢液處理技術發展之新方向。以下即逐一探討此新技術之原理及應用。

* 國立交通大學環境工程研究所博士班研究生

** 行政院環保署環境衛生及毒物管理處處長

二、半導體材料特性

因為量子作用 (quantization)，半導體材料具有兩個可用之電子能量帶 (allowable electron energy bands)，即共價帶 (valence band) 及導電帶 (conduction band)，能階位於共價帶中之電子，不易移動，而在導電帶中之電子則可在晶格中自由移動。

此兩能帶間之區域稱之為帶隙 (band gap)，所以，若有足夠之能量，將電子能階提升至導帶 (如光)，則可使半導體具有導電能力。一般半導體激發之臨界波長如表 1 所示^{6,7}。

表 1 常見半導體激發所需之臨界波長

半導體	帶隙(ev)	波長(nm)
TiO ₂ (rutile)	3.0	413
ZnO	3.2	388
ZnS	3.7	335
CdS	2.4	516
Fe ₂ O ₃	2.3	539
WO ₃	2.8	443
CdSe	1.7	729
As ₂ S ₃	2.4~3.1	517~400
PbS	2.0	620
Si	1.1	1127

半導體材料受光照射可吸收光能，因此晶格中共價帶電子被激發至高能量之導電帶，由於電中性之關係，故共價電力被激發處留下一電子缺陷 (vacancy) 和稱電穴 (hole)，所產生之電子／電穴對 (electron/hole pair) 數目，視光強度半導體本身之物理特性而定。激發後之導電帶電子能在晶格中自由移動，相同地，電穴亦可因填補電子缺陷而遷移。

受光激發後半導體與溶液間之界面，會因半導體之費米能 (Fermi energy, E_F) 及溶液之化學潛能 (chemical potential) 間之平衡而改變其價帶與導帶，若溶液之氧化還原對 (redox couple, E_{redox}) 比費米能低，則光激發之電子流向溶液 (此為 n 型半導體在水溶液中之基本特性)，因此一定量之正電荷分佈於半導體，此現象與帶膠體表面相同，將形成電雙層，由於負電荷及產生之電場促使光製電子 (photo-produced electrons) 被半導體面所排斥，所以電穴聚集於半導體表面 (參見圖 1)，因其對電子具強烈親和力，故扮演著氧化劑之角色，但電穴亦可能與電子結合而恢復穩定，簡而言之，此一系列之反應可用以下簡單之方程式表示⁸。

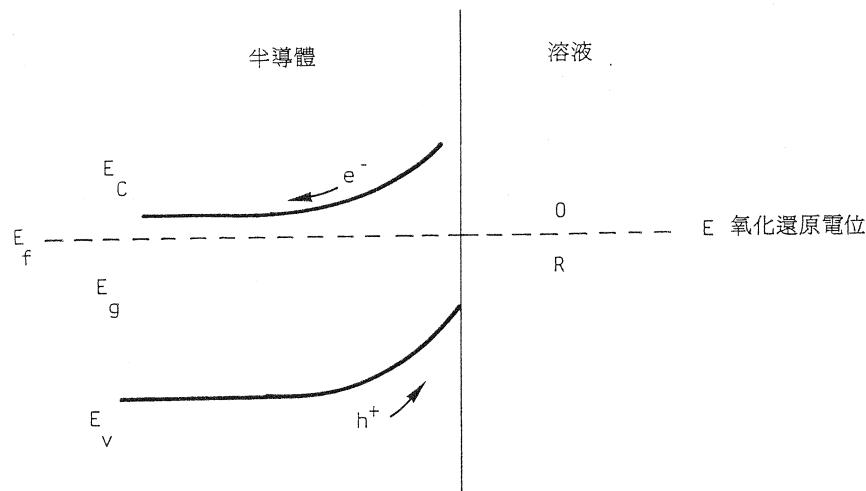
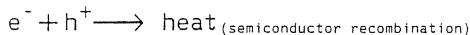
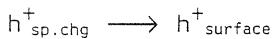


圖 1 n型半導體與水溶界面問題電場之組成

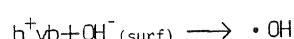
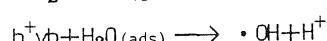
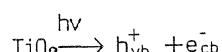
三、光催化分解(*photocatalytic degradation*)之機制

光催化分解有機物之途徑有二^{9,10,11}：

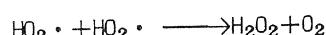
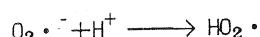
1. 藉由 $\cdot OH$ 之形成以氧化有機物

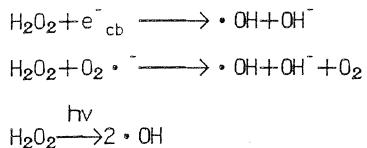
$\cdot OH$ 之產生可由以下兩種方式：

(1)共價帶中之電穴與吸於半導體表面之水分子或表面之 OH^- 反應。



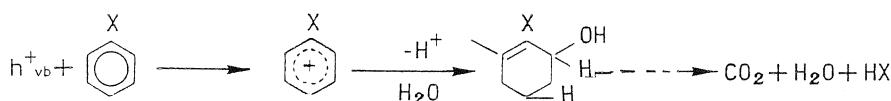
(2)藉由 $O_2 \cdot^-$ 形成 H_2O_2 再產生 $\cdot OH$





2. 有機物吸附於半導體表面與具強氧化力之電穴作用

n型半導體受光激發後，電穴向表面聚集，因其具強烈之電子親和力(affinity)，故造成吸附其上之有機物氧化，以鹵化芳香族為例，根據 mattews¹² 所提，其反應途徑如下：



四、應用

波長 254nm之紫外光常用來做為取代傳統之氯化作用(chlorination)，然而此直接光解(direct photolysis)對於有機物之氧化效率不高，故常與敏化劑(sensitizers)結合使用，紫外線／臭氧技術即是一個例子，但此法在水處理上有兩個癥結：(1)產生254 nm之紫外線所需費用高(2)因反應過程中需隨時加入敏化劑，使得處理費用更為昂貴¹³。所以，此等技術實際上無法廣為使用，故以半導體為催化劑之光氧化法因而逐漸受到重視。

4.1 半導體之催化活性

從目前研究可知含鈦之半導體催化活性最高，如M.Barbeni 等人¹⁴用二氧化鈦、氧化鋅、硫化鎬、氧化鎬及二氧化錫五種半導體為催化劑，比較其對五氯酚光分解之催化能力，結果顯示二氧化鈦之催化能力較高(參見圖2)，而就二氧化鈦之型態而言，銳鈦礦(anatase)之活性大於金紅石(rutile)¹³。又因為二氧化鈦在溶液中穩定性佳，受紫外線光照射後鈦離子不會溶出(氧化鋅、硫化鎬會溶出相當之鋅、鎬離子)，因此，目前各方之研究大都以二氧化鈦為催化劑。

4.2 有機污染物之分解

常見之有機污染物經過初步研究已證實光催化法可將其分解(部分或完全氧化)；如鹵烷類，最常見之污染物為淨水消毒所產生之三氯甲烷，若以TiO₂為催化劑、紫外線為光源，則能氧化分解成HCl及CO₂(圖3)，另外如CH₂Cl₂、CH₂ClCH₂Cl、CH₂ClCOOH及CHCl₂COOH亦可在初濃度為10~100PPM時^{15,16,17}最後仍能幾乎完全分解，但CCl₄則分解緩慢，而CCl₃COOH甚至幾乎不氧化分解。

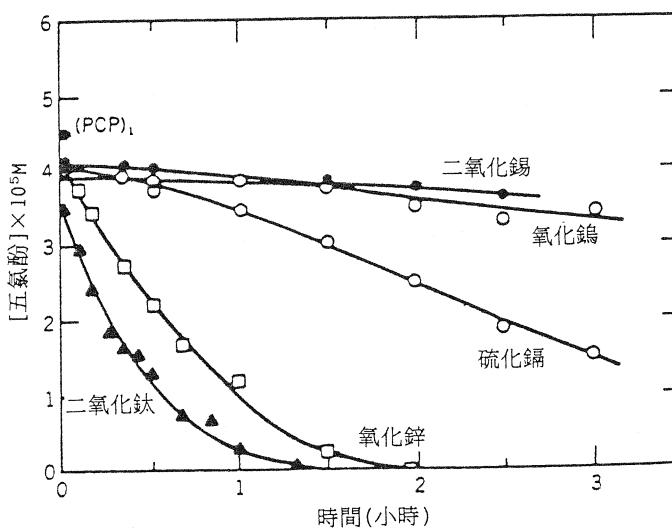


圖 2 各種不同半導體對五氯酚之光催化速率， $\text{pH}_\circ = 3.0$ ， 2.0 g/L ， TiO_2 ，五氯酚初濃度為 $45 \mu\text{m}$ ，照射之光波長 $> 310\text{nm}$ 。

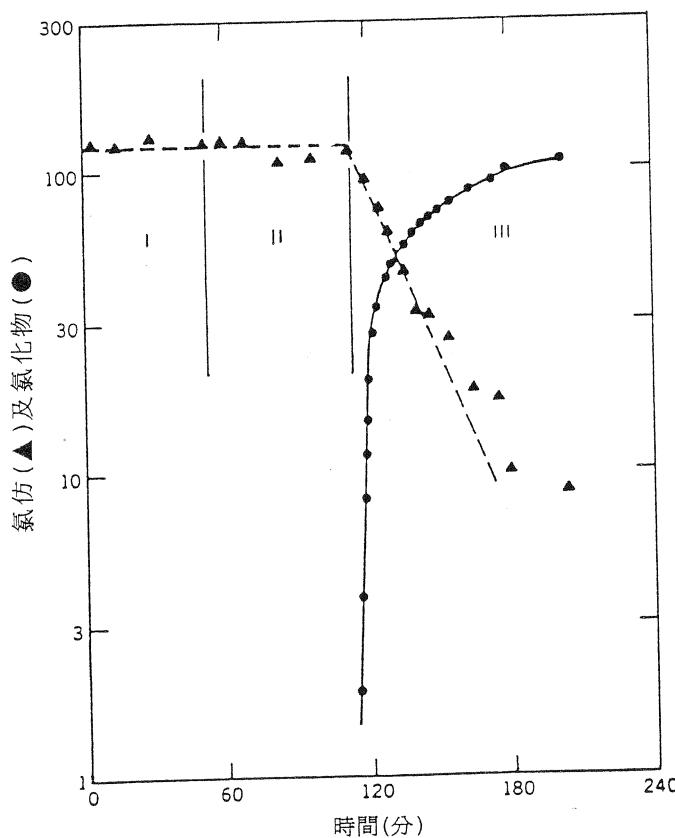
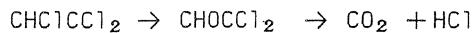


圖 3 氯仿之光催化氧化，區域 I (僅照光) 及區域 II (僅有催化劑) 無反應，區域 III 反應開始(加入催化劑及照光)

有關鹵烯類 (Haloalkenes)¹⁶，常見之污染物主要有兩種，即三氯乙稀 (TCE) 及四氯乙稀 (PCE)，若以催化光氧化分解法處理之，可很快生成CO₂ 及HCl，其中TCE 之氧化過程，可測得1,1-Dichloro-acetaldehyde 之中間產物，因此反應機制可表為：



對於鹵烴類 (halogenated hydrocarbon) 而言，其反應初速率及反應物濃度符合 Langmuir-Hinshelwood之型態¹⁸，即

$$\text{反應速率}(\text{rate}) = k\theta_x = k \frac{K \cdot C}{1 + KC} \quad (1)$$

式中：

k：反應速率常數

θ_x ：催化劑表面活性基之吸附比

C：反應物濃度

K：外觀鍵結常數 (apparent binding constant)

根據方程式(1)可得方程式(2)

$$\frac{1}{\text{rate}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{KK} - \frac{1}{C}$$

表 2 即為根據方程式(2)所求得之反應常數，圖 4 為表 2 中四種反應物之比較。

表 2 鹵烴類化合物光催化分解反應常數

反應物	K ^a	K ^b
二氯甲烷	1.6	0.02
氯仿	4.4	0.003
四氯化碳	0.18	0.005
二溴甲烷	4.1	0.02
三溴甲烷	6.2	0.01
三氯乙稀	830.2	0.01
過氯乙稀	6.8	0.02
二氯乙烷	1.1	0.01
二溴乙烷	3.9	0.02
二溴乙烯	2.2	0.02
一氯乙酸	5.5	0.002
二氯乙酸	8.5	0.003
三氯乙酸	~0	-

a: ppm/min·g(催化劑)

b: ppm⁻¹

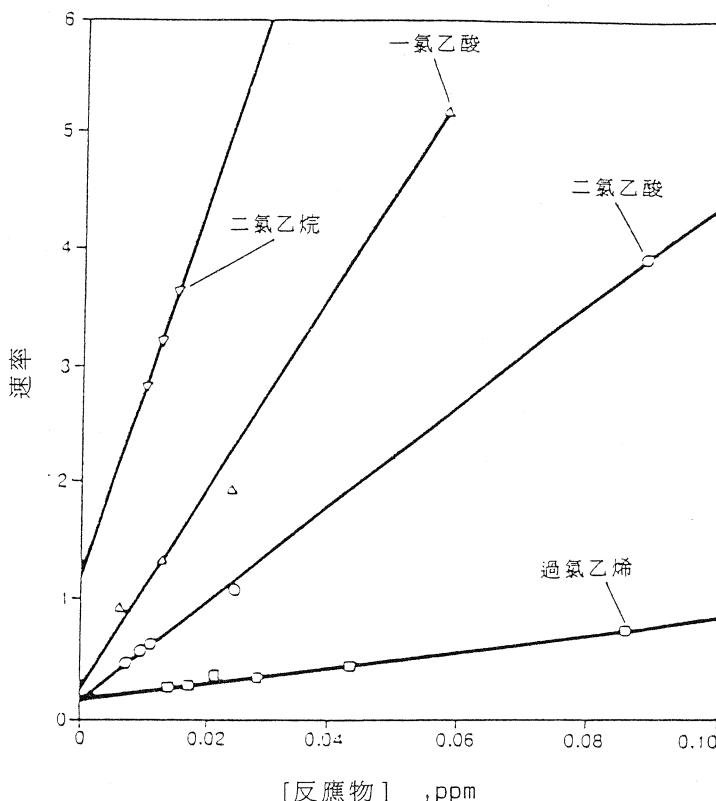


圖 4 反應初速率之倒數與反應物濃度之關係

鹵芳香族類(Haloaromatics) 及其相關之衍生物，為環境中最常見之污染物，其中許多種類在催化光氧化過程中，其中間產物分解速率相當快速，用GC/MS 仍無法測出⁵，這是因為鹵芳香族氧化過程所產生之中間產物，亦為多羥基類(polyhydroxy compounds)，因易附於TiO₂表面，故分解速率極快。表3¹⁴為此類污染物分解所需要之時間，但低氯分子之戴歐辛(low-chlorine-content dioxin)，如2,7-dichlorodibenzo-p-dioxin在初濃度為18ppm時，需近90小時才能完全分解，為較特殊之例子。

而值得特別提出的是農藥分子之分解如氯化芳香族農藥(chlorinated aromatic pesticicide)，因其廣泛使用，在環境中不易分解及毒性高，一直為環境污染難以解決之問題，而此類化合物處理方式不外乎化學、光化學或生物處理，但大部分技術所需時間很長，並且難以實際應用，而光催化法能在短時間內有效地將農藥分子氧化，有關分解之半生期(half-life)請參見表4^{14,19,20,21}。甲酚(cresol)類常用做為煙燻劑(fumigant)及殺菌劑(insecticide)，此類化合物共有三種異構物即：間甲酚(m-cresol)，鄰甲酚(o-cresol)及對甲酚(p-cresol)，甲酚之光催化分解計量反應式如下：

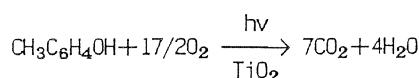


表3 酸芳香族之半生期

化 合 物	濃度 (ppm)	$T_{1/2}$ (分)
4-氯酚	6	14
3,4-二氯酚	18	45
2,4,5-三氯酚	20	55
氯苯	45	90
1,2,4-三氯苯	10	24
2,7-二氯二苯-對-戴奧辛	0.2	46

表4 農藥 化合物之催化分解之半生期

化 合 物	濃度 (μm)	pH	$t_{1/2}$ (分)
鄰甲酚	185	3	62
對甲酚	191		66
間甲酚	186		58
	194		50
	2.03		8.0
	17.1		30
	185		174
	163		163
	443		327
	905		630
	4,966		4,500
	186		59
	176		146
	164		22
本速隆(Bentazon)	208	2	30
		7	4
二氯松	1,000	—	90
苯二甲酸二乙脂	100	—	35
五氯酚	45	3	20
2,4,5-T	125	3	40
4,4'-DDT	2.82	3	46

其中間甲酚在鹼性條件下為一階反應，但直接光解反應則為零階反應，而在pH=3時則為一階(pseudo-first order)，此時之反應常數Kapp為 $17 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ，僅為光催化反應之0.05倍。

對於低濃度之污染物，光催化法亦能有效地加以分解，如Bentazon²⁰ 初濃度為20ppb，反應進行10分鐘後，其殘餘濃度小於0.1ppb（參見圖5），而相同條件下，直接光解反應幾乎不進行。另外比較圖6及圖7亦可證明二氯化鈦之催化效率，在pH=2時催化光分解，Bentazon之半生期約為30分鐘，pH=7時為4分鐘（直接光分解則為5小時及90分鐘）。此反應之計量方程式如下：

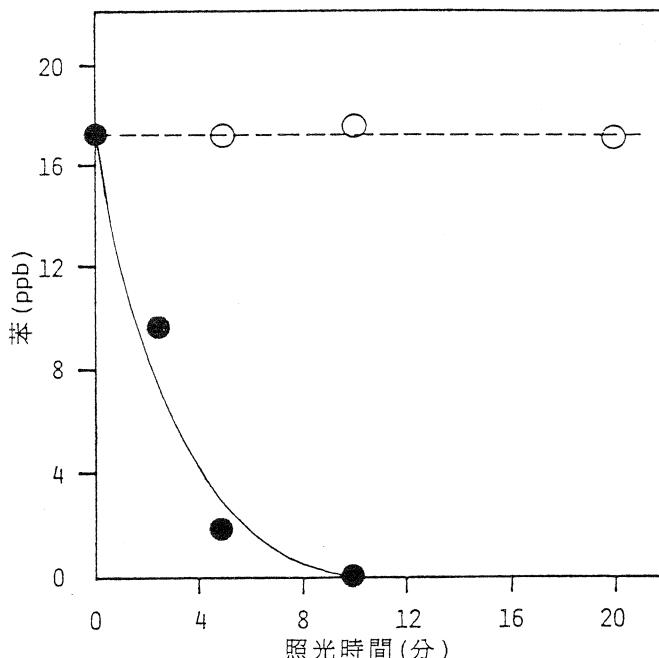
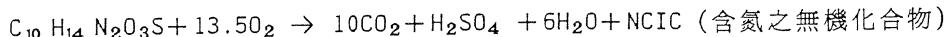


圖5 Bentazon在ppb濃度範圍內之光催化分解反應(○)直接光解(●)加入 TiO_2 ，反應物初濃度為20ppb

4.3 光催化分解反應之抑制

含氯污染物催化光分解後所產生之 Cl^- 是其產物中抑制性最强之離子，而 ClO_4^- ， NO_3^- ，對反應之干擾最小， HPO_4^{2-} ， H_2PO_4^- ， SO_4^{2-} ，則較弱於 Cl^- 。 HPO_4^{2-} ， H_2PO_4^- 及 SO_4^{2-} 之所以會降低催化劑之活性，乃因為該離子吸附在 TiO_2 表面佔據其活性基之故，而 Cl^- 除吸附外可與 O_2 競爭接受電子，Bickly在其研究報告中指出 F^- 或 PO_4^{3-} 嚴重影響氧分子吸附在 TiO_2 表面，因而降低催化活性²²，Ollis^{15 16}認為氯烴化合物之分解產物 HCl 藉由以下兩途徑抑制反應之進行：

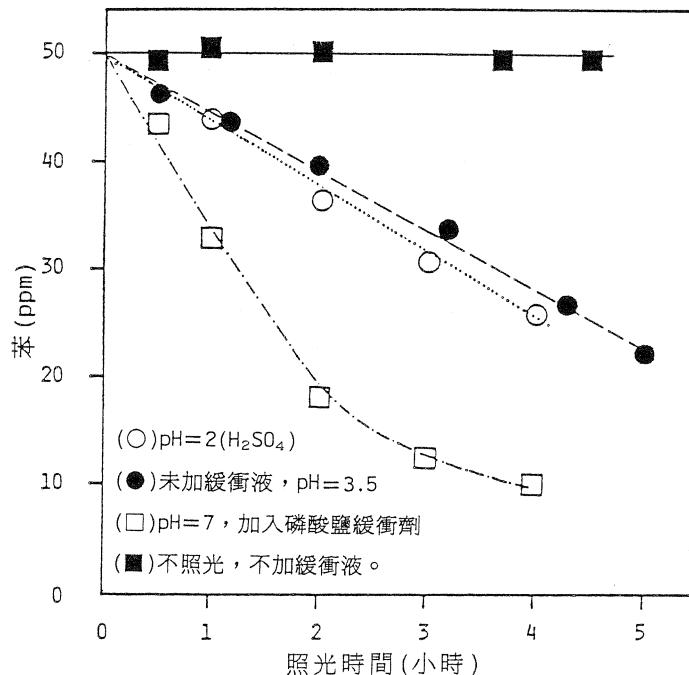


圖 6 50ppm Bentazon之光分解

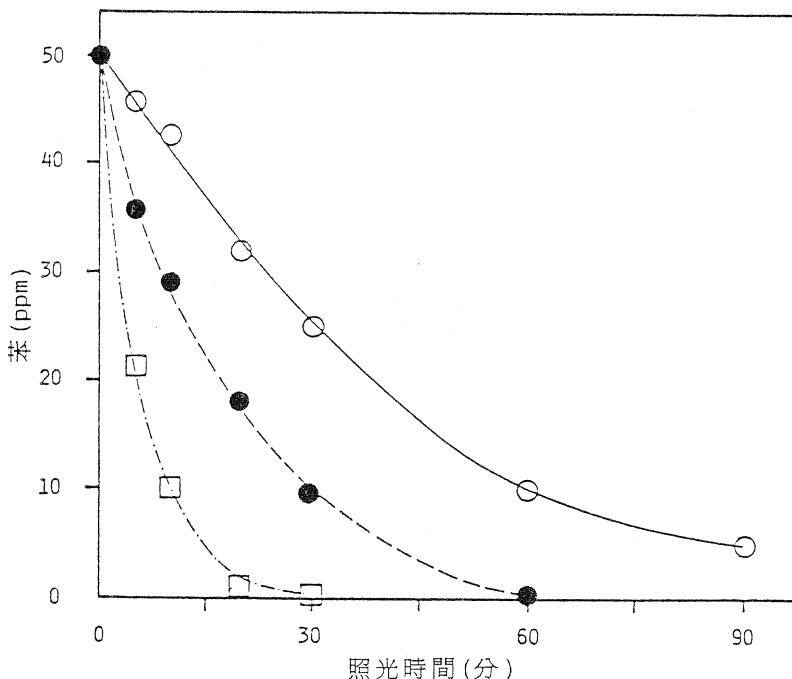


圖 7 Bentazon之光催化分速率

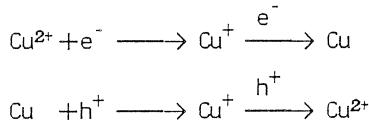
反應物初濃度為50ppm, TiO_2 0.5g/L

1. 在較高之pH值時， Cl^- 與反應物競爭吸附在 TiO_2 活性表面基上。

2. 在低pH值下，促使 TiO_2 表面之OH基減少。

因此Ollis以pH5.8, 194 μM 4-CP為條件，反應之初即加 $[\text{KCl}] = 3.16 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，但並未抑制反應之發生。

金屬離子對催化光分解反應之影響，各學者研究結果不盡相同，Okamoto¹⁶以 TiO_2 催化酚（濃度為 10^{-3} M ）之氧化時發現， $[\text{Cu}^{2+}] < 0.1 \text{ mM}$ 時可增加反應速率約兩倍，但大於此值則產生抑制現象， Cu^{+1} 之所以能增進反應效率，是因為具有避免電子／電穴復合之狀況，如下所示：



在曝氣系統中，氧所扮演之角色為接收光製電子（photogenerated）並為反應物之氧化劑，而在缺氧之系統中， Cu^{2+} 可代替氧之角色。根據研究結果，在無氧狀態下加入 $[\text{Cu}^{2+}] = 50 \mu\text{M}$ 及 1 mM 之條件可求得 $r = 0.2$ 及 $0.28 \mu\text{Ms}^{-1}$ ，而此值為曝氣無 Cu^{2+} 情況下之 $20 \sim 30\%$ 。Kormann²⁴之實驗結果如下：

表5 鈷、鋁、鋅離子對氯仿光催化分解之影響程序*

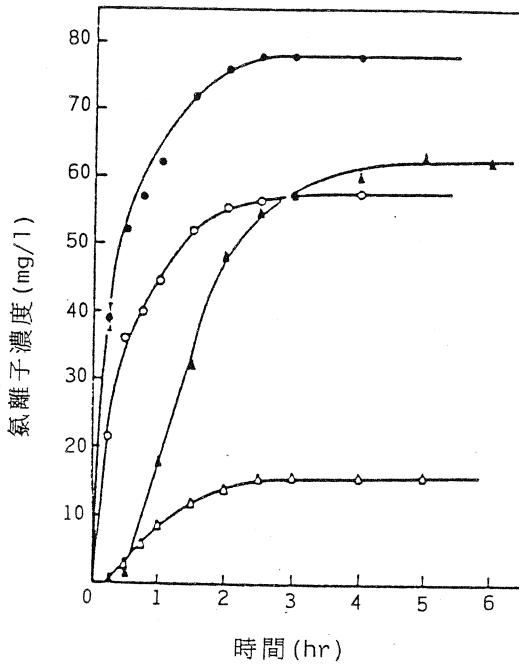
金屬離子	抑制程度
Co^{2+}	50%
Al^{3+}	70%
Zn^{2+}	60%

*：反應之pH值為7

且Davis²⁵亦指出，由於 Cu^{2+} 取代 CdS 表面之 Cd^{2+} ，致使 CdS 顏色加深，其過程中 Cu^{2+} 濃度迅速由 10^{-3} M 降至 10^{-6} M ，酚之氧化速率大為減緩，而 Zn^{2+} 則影響較少。

4.4 光催化效率之提升

半導體催化光分解反應，可藉由裝載（load）高黃金屬於其表面或加入氧化劑，以提升反應速率，傳統上以Pt為最常使用之金屬，Pt載於半導體表面使得電子傳遞更具效率，故可降低二氧化鈦之帶隙（band gap），因此使得催化反應更加快速²⁵。如DDVP之光催化分解可因載入Pt，而使得反應物半生期從90分鐘變為20分鐘²¹，另外，將銀載入半導體亦有助於光催化反應之進行，Kondo等²⁵比較二氧化鈦及銀／二氧化鈦催化光分解氯仿（chloroform），結果如圖8所示，該圖為以氯離子為指標表示氯仿被分解之程度，200ppm之氯仿經6小時之反應後，在純二氧化鈦系統中氯仿之分解率為35%，而銀／二氧化鈦之系統為44%，此外，載入銀之二氧化鈦其催化能力受氯離子影響較小。



(●)以新鮮之銀／二氧化鈦為催化劑 (○)以回收之銀／二氧化鈦為催化劑
 (▲)以新鮮之二氧化鈦為催化劑 (△)以回收之二氧化鈦為催化劑

圖 8 200ppm之氯仿分解所產生之氯離子量

氧化劑過氧化氫加入光催化反應過程，可增加反應速率，如百分之光催化分解，受氧及過氧化氫影響，在該系統中，酚之氧化速率大小為 $\text{O}_2 < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ 其原因如下²⁶：

1. 過氧化氫接受電子能力比氧強，因此能有效捕捉電子，降低電子／電穴復合率，故 $\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ 之反應能順利進行。
2. 過氧化氫本身能直接光解成 $\cdot\text{OH}$ ，此為均相 (homogeneous) 光氧化有機物之原理²⁷。
3. 水溶液中氧之質傳速率緩慢、溶解量有限，因此，過氧化氫之活性優於氧。

其他氧化劑如過硫酸鹽 (peroxy-disulfate)、高碘酸鹽 (periodate) 及溴酸鹽 (bromate)，亦可用為提升光催化反應²⁸（參見表 6）。

五、工程上之應用與經濟評估

本法在工程上尚未實廠化，目前仍在實驗階段。Pacheco 及 Holmes²⁸ 使用 glass tube/trough 及 fall film/heliostat (參見圖 9) 作為工程化之研究，期利用日光中可激發半導體之光能發展出有效且經濟實用之方法，以處理地下水污染或稀薄毒性廢液。根據實驗結果顯示 (請參見圖 10)，Trough 系統以 0.1% 之 TiO_2 及 300 ppm 之 H_2O_2 可求得水楊酸之分解速率為 32 ± 4 ppm/min，而 Falling-film/heliostat 系統，以 0.3% 之 TiO_2

及450 ppm之H₂O₂分兩組(200W-UV/1及440W-UV/1)，求得其反應速率為110±15ppm/min及30ppm/min。

表 6 各種氧化劑加入光催化反應中，農藥分子半生期之比較

氧化劑 半生期	4-NPDEP ¹ (min)	巴 拉 松 (min)	4-NPDEP ² (min)	4-NPDEP ³ (min)	馬 拉 松 (min)
曝空氣	255	186	280	285	225
純氧曝氣	45	60	50	55	73
曝氯氣	未分解	未分解	未分解	未分解	未分解
過硫酸鉀 [K ₂ S ₂ O ₈] = 0.2M	25	35	19	55	50
過氧化氫 [H ₂ O ₂] = 0.1M	31	44	54	28	100
溴酸鉀 [KBrO ₃] = 0.2M	28	33	20	15	100
偏過碘酸鈉 [NaIO ₄] = 0.1M	4.3	6.5	11.5	8	5

[TiO₂] = 10mg/l

註：1. 4-nitrophenyl diethylphosphate (paraoxon, 4-NPOEP)

2. 4-nitrophenyl isopropylphenylphosphinate (4-NPIPP)

3. 4-nitrophenyl ethylphenylphosphinate (4-NPEPP)

關於經濟方法之考量，David Ollis^{5,30}曾針對活性碳(carbon)、紫外線臭氧(UV-ozone)及紫外線-光催化(UV-photocatalysis)三種系統，以PCB為對象，粗略估計並比較各技術之建設及操作維護費，此分析之結果請參見圖11，背景條件如下：

1. 欲分析之處理流程示如圖12(活性碳系統)。
2. 紫外線-臭氧系統同活性碳，但圖12右上方之吸附塔改為紫外線-臭氧裝置。
3. 紫外線-光催化系統與紫外線-臭氧不同處理僅於前者未設置臭氧產生器。

由分析之結果可知光催化法比活性碳系統更為經濟。然而此技術距實際上之應用尚有一段距離，因為光催化法之通則(generality of concept)尚未明朗、新設計技術有待開發，並且與現行商業化處理技術經濟上之分析比較仍待更進一步研究。

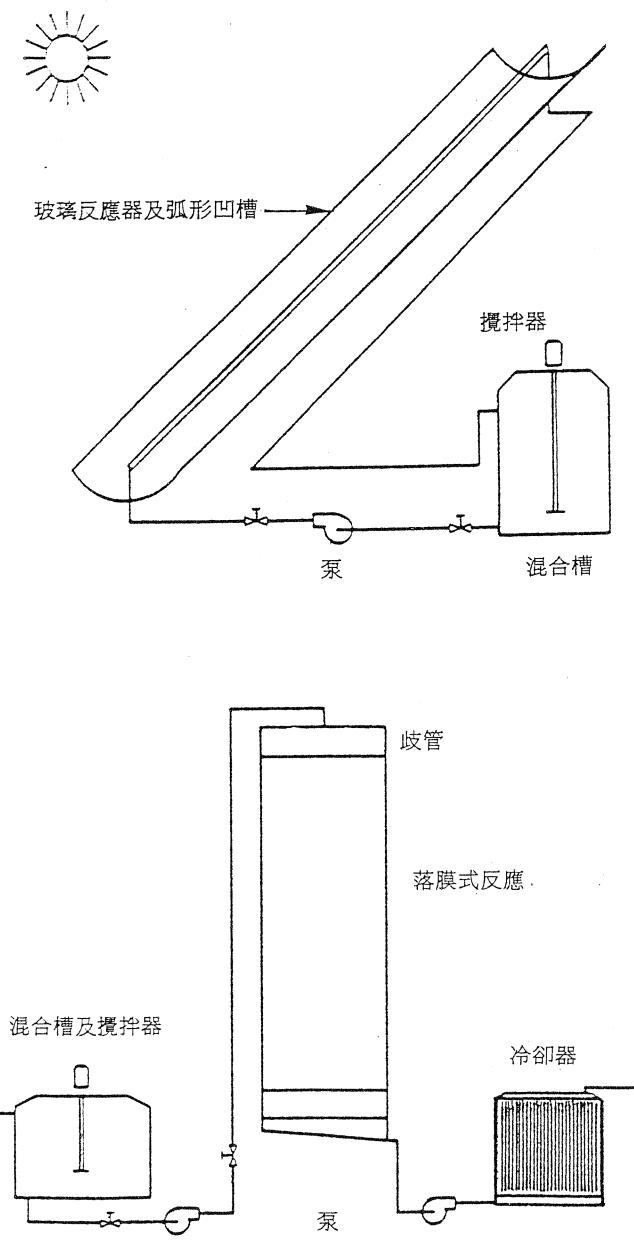


圖9 玻璃管／弧形凹槽及落膜／日光反射裝置之反應系統構造

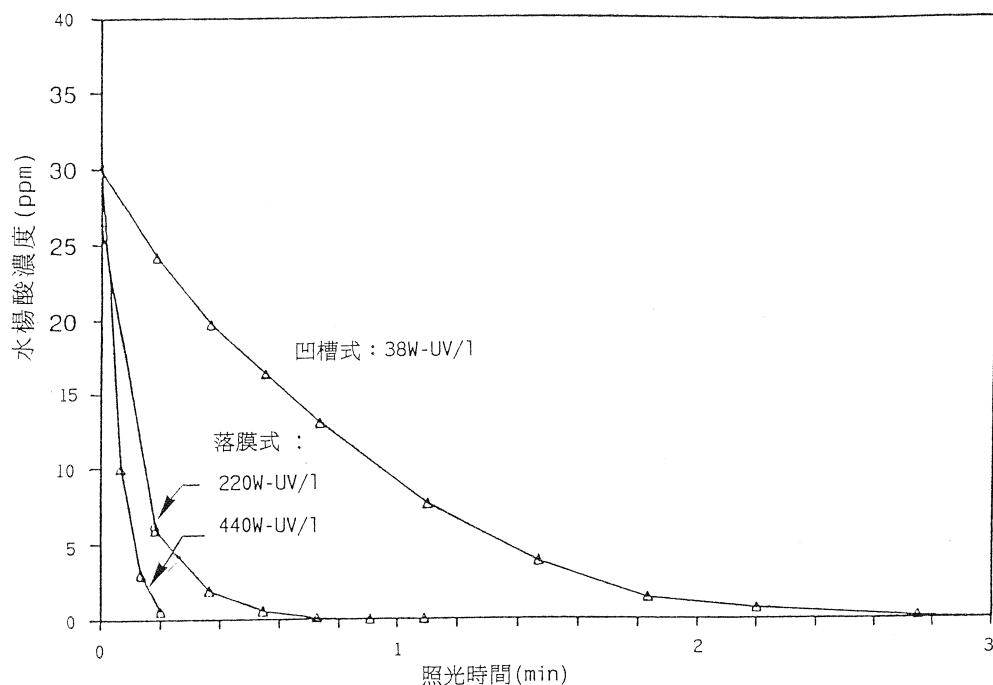


圖10 玻璃管／弧形凹槽及落膜／日光反射裝置反應系統之操作效率

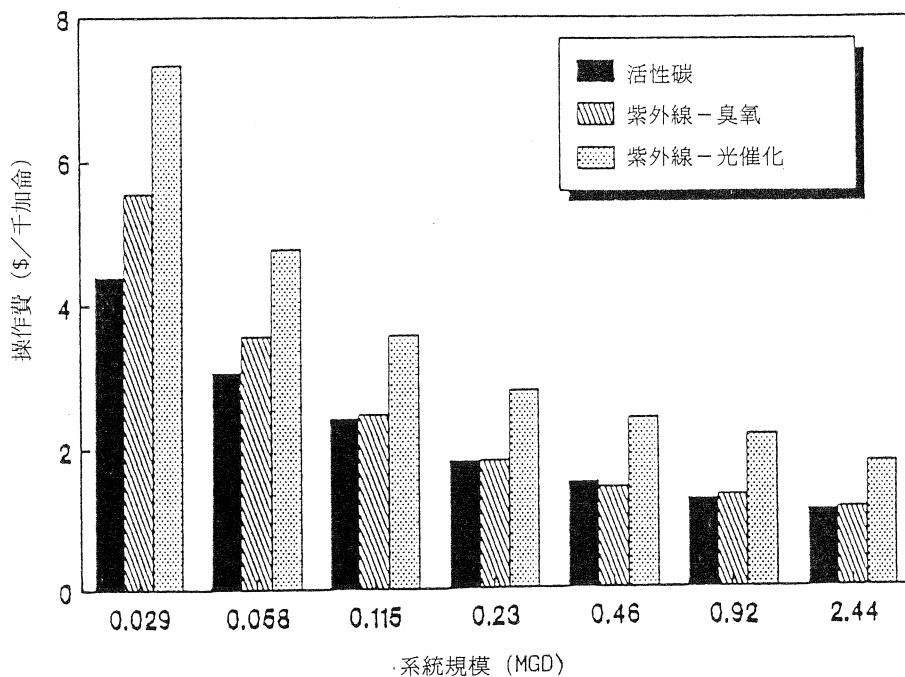


圖11 活性碳吸附、紫外線 - 臭氧及紫外線 - 光催化操作費之比較

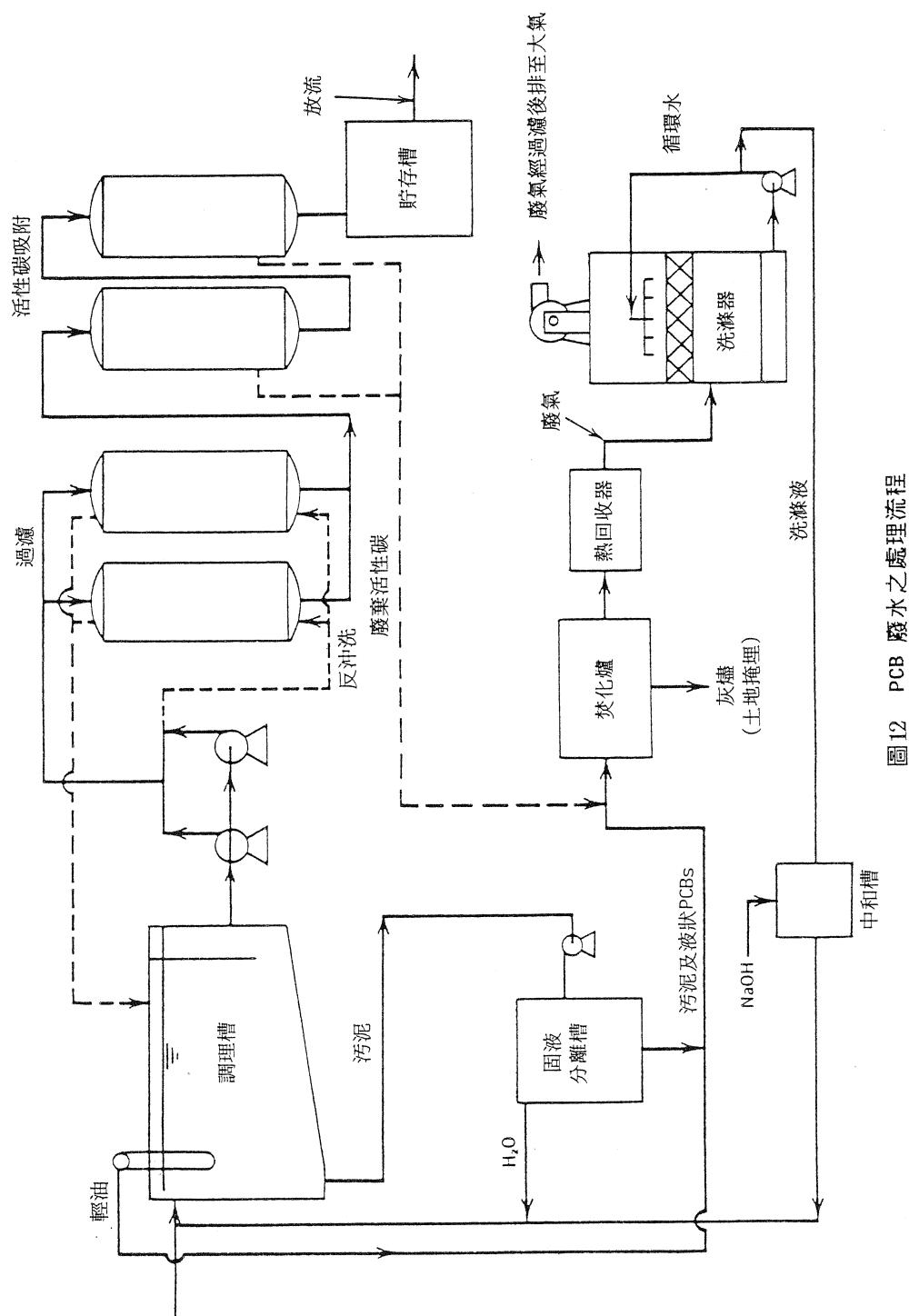


圖 12 PCB 濁水之處理流程

六、未來發展方向

根據歷年來之研究報告顯示，光催化技術確實能分解水中之危害性有機污染物，因此未來在實際應用之發展上，將朝向光催化反應槽之設計，以提高光子利用率，並進一步詳細評估此技術之經濟可行性^{26,30}，國內的研究方向亦大致相同^{31,32,33}。

七、參考文獻

1. Zepp, G. Z., Nitrate-Induced photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, ES&T, 21, 443-450, 1987.
2. Simmous, M.S., and Zepp, R.G., Influence of Humic Substances on Photolysis of Nitroaromatic compounds in Aqueous System, Water Research, Vol.20, No.7 , 899-904, 1986.
3. Kisch, H. , What Is Photocatalysis, photocatalysis, John Wiley & Sons, 1-3, 1989.
4. Pelizzetti, E.Pramauro,E., Minero, C.,Photogradation of Orhanic pollutants in Aquatic Systems Catalyzed By Semiconductor, Photocatalysis and Environment, Kluwer Academic Publishers, 469-497, 1986.
5. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N., Heterogeneous Photocatalysis in the Environment : Application to Water Purification, Photocatalysis, John Wiley & Sons, 603-637, 1989.
6. Maruska, H. P. and Ghosh, A. K., Photocatlytic Descomposition of Water at Semiconductor Electordes, Solar Energy, 20, 443-458, 1978.
7. Saka, T., and Kawai., Photosynthesis and Photocatlysis with Semiconductor Powders, Energy Resources though photochemistry and Catalysis, Academic press, 332-357, 1983.
8. Bard, A. J., Photoelectrochemistry and Hetrgeneous Photocatalysis at Semiconductoies, J. Photochem., 10, 59-75.1979.
9. Hussian Al-Ekabi et al., Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatlysis. 2. TiO₂ Mediated Degradation of 4-Chlorophenol Alone and in a Three-Component Mixture of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media, Langmuir, 5. 250-255, 1989.
10. Okainoto, Ken-ichi et al., Heterogeneous Photocatalytic Desompsition of Phenol over TiO₂ Poder,The chemical soc. Jpn, Vol.58 No.7, 2015-2022,1985.
11. Turchi C. S., and Ollis D. F., Mixed Reacant Photocatalysis:Intermediates and Mutual Rate Inhibition, J.Catall., 119, 4483-496,1989.

- 12 Metthews. R. W., Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide, J. Catal., 111, 264-272, 1988.
- 13 Oliver B. G., and Carey J. H., Photodegradation of Wastes and pollutants in Aqueous Environment, Homogeneous and Heterogeneous photocatalysis, D. Reidel Publishing Company, 629-650, 1986.
- 14 Barenji.M. et al., Photochemical Degradation of Chlorinated Dioxins, Biphenyls Phenols and Benzene on Semiconductor Dispersion, Chemosphere, Vol.15.No.9 P12, 1913-1916, 1986.
- 15 Hsiao, C.Y., Lee, C.L. and Ollis, D.F., Heterogeneous Photocatalysis:Dilute Solution of Dichloromethane, Chloroform, and Carbon Tetrachloride with Illuminated TiO₂ Catalyst, J. Catal., 82, 418-423, 1983.
- 16 Purden, A.L. and Ollis D.F., Photoassisted Heterogeneous Catalysis:The Degradation of Trichloroethylene in Water, J. Catal. 82. 404-417, 1983.
- 17 Ollis, D.F. et al., Heterogeneous Photoassisted Catalysis:Conversions of Perchloroethylene, Dichlorethane, Chloroacetic Acids, and Chlorobenzenes, J.Catal., 88,89-96, 1984.
- 18 Ollis, D.F., Contaminant degradation in Water, ES&T, Vol.19, No.6, 480-484, 1985.
- 19 Terzian, R., Serpone N., Minero, C., Pelizzetti , E., Photocatalyzed Mineralization of Cresols in Queous Media With Irradiated Tiatniq, J. Catal , 128, 352-365, 1991.
- 20 Pelizzetti E. etal., Photocatalytic Degradation of Bentazon By TiO₂ ,Particles Chemosphere, vol.18, No.7-8, 1437-1445, 1989.
- 21 Harada, K., etal., Photocataytic Degradation of Organophosphorous Insecticides in Aqueous Semiconductors, Vol.24, No.11, 1415-1417, 1990.
- 22 Abdullah, M. et al., Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide, J.phy. Chem., 94, 6820-6825, 1990.
- 23 Kormann, C., Bahnemann, D.W., and Hoffmann, M.K, Photolysis of Chloroform and other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions,Es&t,25. 494-500, 1991.
- 24 David,A.P., Photocatlytic Oxidation Reactions at the Cadmium Sulfide/Water Interface, PhD. thesis, Delaware University, 186-191,1989.
- 25 Kondo, M.M., Jardim, W.F., Photodegradation of Chloroform and Vrea Using Ag-Loaded Titanium Dioxide As Catalyst, Wat. Res., Vol.25, No.7, 823-827, 1991.

- 26 Collis, D.F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., Destruction of Water Contaminants, ES&T, Vol.25, No.9, 1523-1529, 1991.
- 27 Milano, J.C. et al., Photolysis of 1,2-Dibromo 3-Chloro Propane in Water, Wat. Res., Vol.24, No.5, 557-564, 1990.
- 28 Gratzel, M., Agent Degradation Via Catalytic and Photocatalytic Reactions on Surfaces and in Organized Assemblies, NTIS, ADA 2034429 XSP, 1988.
- 29 Pacheco, J.E. and Holmes, J.T., Falling-Film and Glass-Tube Solar Photocatalytic Reactors for Treating Contaminated Water, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, American Chemical Society, 40-51, 1990.
- 30 Ollis, D.F., Process Economics for Water Purification: A comparative Assessment, Photocatalysis and Environment, Kluwer Academic Publishers, 663-667, 1988.
- 31 顧洋，謝慶彬，以紫外線／硫化鋨光觸媒程序處理含二氯酸廢水之研究，第十六屆廢水處理技術研討會，新竹，台灣，1991。
- 32 謝永旭，王國華，利用二化鈦懸浮膠體進行2-氯酸光催化分反應之研究，第十六屆廢水處理技術研討會，新竹，台灣，1991。
- 33 盧明俊，阮國棟，陳重男，二氧化鈦薄膜催化光分二氯松之研究，第十六屆廢水處理技術研討會，新竹，台灣，1991。