

科技部補助產學合作研究計畫成果精簡報告

新穎奈米碳材應用於車輛氣態多環芳香烴化合物排放之移除 (2/2)

計畫類別：開發型
計畫編號：MOST 105-2622-E-040-001-CC2
執行期間：105年02月01日至106年01月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系（所）

計畫主持人：郭崇義

計畫參與人員：博士後研究：許豪麟
其他-兼任助理人員：魏千岱
其他-兼任助理人員：蕭佩宜
其他-兼任助理人員：溫敬峰

處理方式：

1. 公開資訊：立即公開
2. 「本研究」是否已有嚴重損及公共利益之發現：否
3. 「本報告」是否建議提供政府單位施政參考：否

中華民國 106 年 04 月 28 日

中文摘要：本產學計畫先期結果發現對於 ACP、ACPy、BaP與DBA等四種 PAHs，以Hummers ' method製備奈米氧化石墨烯(GO)之吸附效果均較 XAD 高分子樹脂為佳，特別針對高致癌性BaP來比較，GO 碳材之吸附效率較XAD高分子樹脂高出了千倍以上。

本年度計畫以車體動力計試驗評斷各種材質(XAD-16、PUF與GO奈米碳材)之吸附效能，三種材質其總PAHs之吸附量均隨引擎運轉時間增加而增加，而車行時速在0 km h⁻¹或怠速下之其總PAHs之吸附量為各種轉速下之最高。在此轉速下，每克材質其總PAHs之吸附量以GO奈米碳材最佳(12.1 μg g⁻¹)，明顯優於XAD-16之吸附值(1.03 μg g⁻¹)。吸附套筒之回收再使用之測試分析結果顯示確實具有回收再使用之成效，原吸附套筒與回收再使用套筒所分析得到總PAHs之吸附量差距不明顯，然XAD-16材料其回收再使用套筒之吸附效果明顯降低。

中文關鍵詞：氧化石墨烯；多環芳香烴；車體動力計試驗；吸附效能

英文摘要：The previous results of this project in the last year showed that the adsorption effect of nano-layered graphene oxide (GO), as prepared by the Hummer method, was better than that of XAD resin for the four polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds of ACP, ACPy, BaP, and DBA. Especially for high carcinogenic BaP, as the adsorption efficiency of the GO carbon material was thousand times higher than XAD resin.

This year, adsorption efficiencies were carried out by vehicle dynamometer test. The adsorption quantity of total PAH by the absorbents of XAD-16、PUF, and GO all increased with engine running time. Compared to other running speeds, the highest adsorption quantity of total PAHs was found at idling speed (0 km h⁻¹). Under this speed, the adsorption efficiencies of total PAHs per unit gram of absorbent was best for the GO carbon material (12.1 μg g⁻¹), and much better than that for XAD-16 (1.03 μg g⁻¹). The reuse tests of the adsorption plug-tubes showed that it is indeed reusable. The differences of the adsorption quantity of total PAH between the initial and reuses of GO adsorption tubes were not obvious; however, the adsorption efficiencies for the reuses of XAD-16 adsorption tubes were obviously decreased.

英文關鍵詞：Graphene Oxide, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Vehicle dynamometer test, Adsorption efficiency

科技部補助產學合作研究計畫成果精簡(進度)報告

計畫名稱：新穎奈米碳材應用於車輛氣態多環芳香烴化合物排放之移除 (2/2)

計畫類別：先導型 開發型 技術及知識應用型

計畫編號：MOST 105-2622-E-040-001-CC2

執行期間：105 年 02 月 01 日至 106 年 01 月 31 日

執行單位：中山醫學大學 公共衛生學系(所)

計畫主持人：郭崇義 教授

計畫參與人員：博士後研究員：許豪麟

研究助理人員：溫敬峰、魏千岱、蕭佩宜

研究摘要(人才培育、技術研發與技術特點等說明以及可利用之產業及可開發之產品、推廣及運用的價值)：

本產學計畫先期結果發現對於 ACP、ACPy、BaP 與 DBA 等四種 PAHs，以 Hummers' method 製備奈米氧化石墨烯(GO)之吸附效果均較 XAD 高分子樹脂為佳，特別針對高致癌性 BaP 來比較，GO 碳材之吸附效率較 XAD 高分子樹脂高出了千倍以上。

本年度計畫以車體動力計試驗評斷各種材質(XAD-16、PUF 與 GO 奈米碳材)之吸附效能，三種材質其總 PAHs 之吸附量均隨引擎運轉時間增加而增加，而車行時速在 0 km h⁻¹ 或怠速下之其總 PAHs 之吸附量為各種轉速下之最高。在此轉速下，每克材質其總 PAHs 之吸附量以 GO 奈米碳材最佳(12.1 μg g⁻¹)，明顯優於 XAD-16 之吸附值(1.03 μg g⁻¹)。吸附套筒之回收再使用之測試分析結果顯示確實具有回收再使用之成效，原吸附套筒與回收再使用套筒所分析得到總 PAHs 之吸附量差距不明顯，然 XAD-16 材料其回收再使用套筒之吸附效果明顯降低。

處理方式：

1. 立即公開(依規定，精簡報告係可供科技部立即公開之資料，並以 4 至 10 頁為原則，如有圖片或照片請以附加檔案上傳，如因涉及專利、技術移轉案或其他智慧財產權、影響公序良俗或政治社會安定等，而不宜對外公開者，請勿將其列入精簡報告)
2. 本研究是否有嚴重損及公共利益之發現：否 是
3. 本報告是否建議提供政府單位參考 否 是，(請列舉提供之單位；本部不經審議，依勾選逕予轉送。)

中 華 民 國 一 零 五 年 四 月 二 十 八 日

1. 前言與緒論

長期以來，人們多認為自然界中，單質碳只存在三種同素異型體 (Allotrope)，分別為鑽石、石墨和非晶質碳的結構，直到發現富勒烯 (Fullerenes)， C_{60} 分子，才得知仍存在有零維的奈米球體以及一維的奈米碳管；而最早被鑑定出的奈米球體即為 C_{60} 分子，於 1985 年由 Kroto [1] 等人，以電弧與火焰法為其主要製程技術而得之，而憑藉著化學官能基化之處理，可改善其本身化學性質以利多元化之應用，而且 C_{60} 分子並具有高生物相容性及高溫超導等性質。奈米碳管 (Carbon nanotubes, CNTs) 是由日本 NEC 公司飯島澄男博士 [2]，在 1991 年以電弧放電法 (Arc-discharge) 進行富勒烯 (Fullerenes) 合成實驗，以穿透式電子顯微鏡觀察碳的團簇 (cluster) 時所發現，其主要以多壁奈米碳管為主，為石墨平面捲曲而成之管狀材料，而奈米碳管本身結構可分為單壁 (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) 以及多壁 (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) 奈米碳管兩種形式；而單壁奈米碳管則至 1993 年在合成含磁性金屬 (Fe, Co, Ni) 之碳奈米膠囊時進而發現 [3-4]。此外，石墨烯 (graphene) 為石墨 (graphite) 之單層二維材料，是六角形蜂窩狀晶格排列 sp^2 碳原子所組成單原子厚度的平面層狀薄膜結構，層與層之間距為 0.3354 nm 且具有金屬的導電性質。由於石墨結構中石墨烯層與層之間存在著強凡得瓦爾力 (van der Waals force)，因此要將石墨烯脫層分散具有相當困難度，關於石墨烯官能基化改質方法，Hummers [5] 於 1958 年研究發表以 $KMnO_4$ 及 $NaNO_3$ 在濃 H_2SO_4 中反應，成功將石墨氧化為石墨烯氧化物 (graphene oxide, GO)；此方法所得到的 GO 為非導電性、親

水性碳材料，其原理是將堆疊的層狀石墨結構，透過強氧化劑氧化，使得電子非定域化之碳原子經由氧化反應產生 epoxide/hydroxyl/carboxylic acid 等官能基，形成石墨烯氧化物，GO 結構中部分碳原子由平面結構的碳碳雙鍵鍵結 (sp^2 軌域) 變為立體或非平面結構之碳碳單鍵鍵結 (sp^3 軌域)，且層與層之間經官能基化後，層間距可有效的撐開，層間距可以由石墨的 0.335 nm 增加至 GO 的 0.625 nm，因此可以將石墨材料脫層為石墨烯氧化物，文獻研究大多引用此方法進行改良，進行石墨烯氧化脫層反應 [6]。再則，高度氧化之 GO 再進行還原反應，可形成還原的石墨烯氧化物 (reduced graphene oxide, RGO)，使用還原劑如聯胺 (hydrazine)、鹼金屬、Vitamin C 等。此時由於 sp^3 的碳被還原為 sp^2 碳，使得原本不導電的 GO 還原成具有導電性的 RGO，而 RGO 通常仍有部分官能基未被還原，因此 RGO 仍可進一步進行官能基的接枝反應，由於 GO 以及 RGO 皆可進行其他官能基化，利用改質的官能基與高分子形成化學鍵結，將可合成分散性良好的奈米複合材料。Gao [7] 等人研究指出以簡單而有效的 nitrene chemistry 可將石墨烯官能基化，可得到具有 hydroxyl、carboxyl、amino、bromine、long alkyl chain 等官能基的石墨烯；由於其反應進行 nitrene cycloaddition 時，GO 同時被還原為 graphene，故此方法容易進行且可大量改質，經改質之石墨烯為單層結構，於有機溶劑中具有不錯的溶解度。Baek [8] 研究團隊發表提出另一種反應，直接以石墨在 polyphosphoric acid (PPA) 及 P_2O_5 中進行 Friedel-Crafts 之 acylation 反應，使得石墨結構邊緣 sp^2 的 C-H 進行親電子取代反應 (electrophilic substitution)，因此可以在石墨結構邊緣，進行官能基改質，藉由改質劑形成化學鍵後，

由於邊緣改質結構的立體效應，可以將數層的改質石墨烯，分散於部分溶劑或聚合單體中，可製備出大面積薄膜且具高光穿透率及良好機械性能，可應用為可撓式石墨烯薄膜。英國曼徹斯特大學物理學家 Geim 與 Novoselov [9] 等人於 2004 年成功利用膠帶以機械剝離法將石墨烯由石墨晶體上分離，並以光學顯微鏡觀察證實石墨烯可單獨存在且發現石墨烯許多傑出的物理性質，兩人於 2010 年共同獲得諾貝爾物理學獎。

由於奈米碳管以及石墨烯為單質碳之同分異構物，其不論在物性、化性或材料特性上，均具備相當且獨特的性質，例如質量輕、高強度 (42 Nm^{-1})、高韌性、可撓曲性、高表面積 ($500\text{-}2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、表面曲度大、高熱導度 ($4.8\text{-}5.3 \times 10^3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)、導電性特異等，且石墨烯薄膜其可見光透光率達 97% 以上；此外在機械性質方面，具有著較佳的結構以及相當高 ($0.5\text{-}1.0 \text{ TPa}$) 的楊格係數 (Young's modulus) [10]，使得在許多的領域都具有高度潛在之應用性，而被廣泛地研究應用於場電子發射 [11-12]、高分子複合材料的強化材料 [13-16]、碳管場發射顯示器 [17-18]、氣體能源儲藏材料以及成為現今奈米材料及奈米科技中廣泛應用及熱門研究領域。奈米碳管的應用主要取決於所成長之奈米觸媒化學方面等領域，石墨烯薄膜對於紅外線幾乎完全透光，可應用於透明電極材料。此一維、二維碳材均質量輕、高強度韌性、可撓曲性與高表面積等特性，而石墨烯取決單層與否以及其尺寸大小，因此針對這些領域的開發，將可獲得更高的附加價值以及經濟效益。由於奈米碳管以及石墨烯為單質碳之同分異構物，其不論在物性、化性或材料特性上，均具備相當且獨特的性質，例如質量輕、高強度 (42 N/m)、高韌性、可撓曲性、高表面積 ($500\text{-}2630$

$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、表面曲度大、高熱導度 ($4.8\text{-}5.3 \times 10^3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)、導電性特異等，且石墨烯薄膜其可見光透光率達 97% 以上；此外在機械性質方面，具有著較佳的結構以及相當高 ($0.5\text{-}1.0 \text{ TPa}$) 的楊格係數 [10]，使得在許多的領域都具有高度潛在之應用性，而廣泛地研究應用於場電子發射 [11-12]、高分子複合材料的強化材料 [13-16]、碳管場發射顯示器 [17-18] 以及氣體能源儲藏材料，成為現今奈米材料及奈米科技中廣泛應用及熱門研究領域。奈米碳管的應用主要取決於所成長之奈米觸媒化學方面等領域，石墨烯薄膜對紅外線幾乎完全透光，可應用於透明電極材料。此一維、二維碳材均質量輕、高強度韌性、可撓曲性與高表面積等特性，而石墨烯取決單層與否以及其尺寸大小，因此針對這些領域的開發，將可獲得更高的附加價值以及經濟效益。

大氣中充滿不同粒徑大小的懸浮微粒 (Particulate matter, PM)，其主要對人體健康影響部位為呼吸系統，不同微粒的粒子對呼吸系統的衝擊危害也不完全相同， $10 \mu\text{m}$ 以上的微粒大都被鼻咽所清除，而 $10 \mu\text{m}$ 以下的細微粒則較會沉積於肺部的支氣管區。此外，懸浮微粒對人體健康的影響 [19]，可以從許多流行病學的調查看出，研究指出死亡率的增加與微粒的暴露有關，尤其是 $\text{PM}_{2.5}$ 以下的微粒對人體健康的影響最大。Schwartz 等人 [20] 於美國哈佛大學附近六個城市進行採樣工作，利用 dichot 採樣器收集大氣微粒，以 EDXRF 去做化學物種的分析，研究結果顯示 $\text{PM}_{2.5}$ 很容易進入肺中，因而引起一些肺中疾病及呼吸器官的慢性損害。在許多流行病學的調查中發現，只要空氣中的懸浮微粒濃度增加時，當地居民的總死亡率會隨之增加，而在肺部感染、心血管疾病、心肌梗塞、高血壓及中風的機率

等也都會隨著微粒濃度增加而提高。人體呼吸道內是一高濕的環境，微粒粒徑在進入呼吸道後受到高濕特性的影響，會行潮解反應而造成微粒粒徑的成長，其成長可改變微粒在人體呼吸系統中的沉積行為，尤其是次微米以下的微粒經常由吸濕作用導致粒徑增大，進而改變微粒在肺部中沉積的位置。微粒粒徑會影響微粒的質傳反應，一般而言，細粒徑微粒較粗粒徑微粒具較佳的質傳效率，質傳效率的不同可導致人體呼吸系統內微粒沉積量的差異 [21-22]。Wilson 與 Stockburger 等人[23]指出無論是質量濃度、化學成分或是濃度分佈都具有日變化，亦即在探討微粒對健康的影響，需要考慮時間變化以及人類活動時間因素。綜合上述結果，懸浮微粒作用類似載體媒介物質，其對人體各器官之影響非常全面化，而其影響健康之程度也會因環境因素之變化及暴露時間長短而有所不同。

大氣環境中之 PAHs 常以氣態或固態形式存在，若 PAHs 化合物蒸氣壓大於 10^{-4} mmHg 幾乎以氣相存在，小於 10^{-10} mmHg 則以固態方式吸附於懸浮微粒上存在，尤其易吸附於粒徑小於 $10\ \mu\text{m}$ 之微粒上；環境中 PAHs 之氣固相分佈會受許多因素之影響，大致而言低分子量之 PAHs 主要以氣態呈現，而高分子量之 PAHs 則大都以固態方式存在。相關之研究指出，氣態 PAHs 中約有 98-99% 為二至三環，而固態 PAHs 中四~五環之 PAHs 約占 77% [33]。一般車輛引擎可分為汽油與柴油引擎兩種，而油品在引擎內燃燒特性的關係，高溫燃燒後會排放 HC、CO_x、NO_x、黑煙 (Smoke) 與 PM 粒狀物，容易導致呼吸器官及系統之病變而影響人體健康。移動源其污染特性與固定源大不相同，兩者除了所排放之污染物有所不同外，其排放之特性及其對環境之影響方式亦大不相同；移動

源所排放之污染物因其排放口貼近道路地面，所排出之污染物對極易進入居住環境中，另因都會區高樓林立，移動源所排放之污染物在都市內不易迅速擴散而逐漸累積，此兩大因素致使不少學者指出道路交通所產生之空氣污染與人體健康不良效應有關 [34-38]，而在這些污染物質中，PAHs 因具有致癌性及致突變性潛能，特別受到許多研究學者的重視與研究 [39-42]。為獲得較具交通源代表性之 PAHs 資料，許多學者偏向於在隧道或交通路口等處進行採樣分析 [43-46]；葡萄牙里斯本隧道內之 PAHs 研究，發現隧道內之懸浮微粒質量濃度高於戶外背景地區三十倍，其貢獻源主要為隧道內行駛之車輛 [44]；香港城門隧道研究指出其氣態 PAHs 以 NAP、ACPY 及 ACP 為最高，固態 PAHs 則為 FLT 及 PYR 濃度較高。氣態 PAHs 主要以低環數 PAHs (二至三環) 為大宗，約占氣態 PAHs 總濃度的 98%；而固態 PAHs 以高環數 PAHs (四至五環) 為主，其中四環 PAHs 佔固態 PAHs 總濃度 60%。另提出隧道內柴油車之 PAHs 排放係數為 $3085 \pm 1058\ \mu\text{g veh}^{-1}\ \text{km}^{-1}$ ，柴油車 PAHs 排放係數為非柴油燃料車輛 5 倍 [46]。針對汽油車與柴油車進行動力計試驗，模擬城市街道、鄉村公路及高速公路行車型態下車輛排放之固態 PAHs。發現以城市的行車條件下，車輛行駛的時速較低時，柴油車所排放之 PAHs 與致癌性 PAHs 相較汽油車高；行駛速度高之公路行車狀態下則是以汽油車排放之 PAHs 較高，顯示人口密集的都會區汽油車為較合適之交通工具 [45]。於不同室外環境進行大氣中固態 PAHs 之研究，發現 PAHs 濃度最高的地區為交通繁忙之道路旁，最低濃度地區為公園，兩地區之 PAHs 濃度差距五倍之多 [47]。PAHs 普遍存在於大氣環境中，汽機車排放之廢氣為都會區內 PAHs 主要之來源，尤其汽

機車排放廢氣之 PAHs 含有許多毒性物質，如 Benzo[a]pyrene (BaP) 為確定之致癌物質。研究指出居住於道路旁之民眾暴露到 BaP 致癌風險(10^{-3})較遠離道路之民眾(10^{-4})高[48]。懸浮微粒所造成之健康危害與微粒在呼吸系統內的沉積位置有密切的關係，而微粒沉積的位置又與微粒的粒徑大小有關。一般而言，粒徑大於 $10\ \mu\text{m}$ 以上之微粒大部份會沉積於鼻咽腔，主要由鼻毛或鼻黏膜阻留。粒徑小於 $10\ \mu\text{m}$ 之 PM_{10} 微粒約有 70—90 % 可進入呼吸系統[49]，易沉積於上呼吸道的支氣管，造成纖維麻痺，使支氣管黏膜過度分泌、黏液腺增生，引起可逆性支氣管痙攣、抑制呼吸，並可能形成慢性支氣管炎、肺水腫或支氣管纖維化等症狀；而粒徑小於 $2.5\ \mu\text{m}$ 之懸浮微粒則容易沉積於肺泡組織中，促使肺部之巨噬細胞明顯增加，形成肺氣腫，並破壞肺泡[50-51]。由於交通工具排放之懸浮微粒以細微粒為主，易隨空氣沉積於肺泡進入血液系統，對人體健康造成較大之健康危害。流行病學研究指出，居住在高交通密度地區之兒童罹患癌症之機率，比居住在低交通密度地區之兒童高[52]。

PAHs 部分化合物已被證實對人體具有致突變性 (Mutation) 及致癌性 (Carcinogenic) 之潛能，下表 1-1 列出常見 PAHs 之致癌性。美國環境保護署 (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA) 與國際癌症研究中心 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 針對 PAHs 進行致癌性分類，U.S. EPA 將十六種 PAHs 列為優先管制污染物 (Priority pollutant) 之一，其中以 BaP 為最具代表性化合物；IARC 將 BaP 分類為 Group 1 為確定之致癌物，其中 BaP 之同分異構物 DBaP、DBaP、DBaP、DBaP 為新列入致癌分類之化合物，IARC 將 DBaP 分類為 2A 極可能為致癌物質。

致癌性較高之 PAHs 主要分佈於四環以上，其較常吸附於細懸浮微粒中，當人類暴露此 PAHs 對皮膚、眼睛具刺激性，也會提升生殖系統、心血管系統、骨髓、抑制免疫系統、肝毒性與癌症等病變 [50]。相關研究評估孕婦暴露環境中 PAHs 對於新生兒之影響，發現產前暴露 PAHs 會導致新生兒胎齡縮短、早產、生長遲緩、頭圍縮小甚至死亡 [51]，BaP 進入人體後會與抑制肺癌腫瘤之基因鍵結，使其無法作用進而導致癌症發生。此外 NAP 依 U.S. EPA 與 IARC 分類為較低的致癌潛能，但於環境中 NAP 為氣態 PAHs 中主要的組成，其可能造成之影響也不容小覷。2012 年 6 月，IARC 已將柴油引擎排放之廢氣分類為 Group 1，為確定高致癌潛能。環境中佈滿各種柴油引擎之工具，如交通巴士、大貨車、發電機、各類引擎等。其廢氣導致人類罹患肺癌之證據確立，故將柴油引擎排放廢氣之致癌等級由 2A 提升為 Group 1，汽油引擎排放之廢氣因人體證據不完善致癌分類為 2B [53]。

2. 研究動機、目的與方法

本產學合作研究計畫中，先期年度已試驗改良 Hummer's method 進行製備氧化石墨烯，成果顯示測試條件溫度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相對溼度 $80 \pm 10\%$ ，測試流量為 $20 \pm 2\ \text{L min}^{-1}$ 之條件下，氧化石墨烯吸附 1000 ppm 之 ACP、ACPy、BaP 與 DBA 等四種 PAHs 均較 XAD-16 樹脂為佳，且對於線型 5 環數的 DBA 分子，XAD-16 其吸附效果較差，並無測出 DBA 分子。此外對於 IARC 與 USEPA 均確定為高致癌風險的 BaP 分子，目前環境保護署所公告之氣態吸附使用材質為 XAD 高分子樹脂，測試成果發現 XAD-16 樹脂之吸附量或效率卻較氧化石墨烯降低千倍以上，且每克 XAD-16 高分子樹脂成本也較氧化石墨烯多出百倍以上，氧

化石墨烯實具有較佳的吸附效果以及未來發展潛在能力存在，先期年度已成功探討氧化石墨烯作為取代較為昂貴的XAD高分子樹脂吸附材料之可行性。

本年度計畫研究將進一步模擬探討在機動車輛之真實動力排放狀況下之吸附能力，開發研究以製備氧化石墨烯之新型奈米碳材為主，利用氧化石墨烯之高比表面積吸附 PM 微粒或 PAHs 化合物，達到降低材料製作成本且達到合作企業雙贏之成果，材料分析以 X 光繞射分析 (XRD)、場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 與高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM) 等儀器分析其構造與外觀，以拉曼光譜分析 (Raman spectroscopy) 其純度，確定碳材的表面特性分析及結構分析。本計畫之新穎碳材將以破出試驗評斷其吸附性能與效率測試，進行擬似實際車行動力計之測試條件，探討碳材、PUF 與 XAD 之不同檢測套筒間其性能效率，待其性能效率達期望之效能便加以組裝成型，進行動力中汽、機車之效能試驗，本產學計畫將致力開發出可接於排氣管之新穎奈米碳材吸附裝置，期有效過濾 PM 懸浮微粒之外，更提高收集氣態中 PAHs 化合物之效益，加以降低吸附材料成本且拓展產品競爭力。

3. 研究方法與分析儀器

本計畫先期年度已成功開發研究改良 Hummer's method 進行製備氧化石墨烯，完成進行 PAHs 化合物之吸附效率測試，成功評估所開發之氧化石墨烯碳材對於氣態 PAHs 之吸附採集效果，本年度計畫研究將進一步模擬探討在機動車輛之真實動力排放狀況下之吸附能力，開發研究以製備氧化石墨烯之新型奈米碳材為主，評估氧化石墨烯碳材對於高流量下之氣態 PAHs 之吸附採集效率，利用氧化石墨

烯之高比表面積吸附 PM 微粒或 PAHs 化合物，收集處理後之氣態樣品，以氣相層析質譜儀 (Gas Chromatography/Mass Spectrometer, GC/MS) 儀器進行測定氣態 PAHs 之樣本分析，評估取代較為昂貴的 XAD 高分子樹脂吸附材料之可能性，以達成降低材料製備成本及產學合作雙贏之成果。

本年度研究將進行探討模擬真實柴油車輛車體動力計排放狀況下之吸附 PAHs 能力，對於高分子樹脂材料為較嚴苛之測試條件，故推判氧化石墨烯碳材檢測套筒效能效率更佳，除製備經濟效益高且有效之 PAHs 吸附材料以取代原有昂貴之耗材外，並將其應用於車輛尾端排氣中氣態 PAHs 之吸附，以達到保護環境之重要目標。

3.1 奈米片狀氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 之製備

片狀氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 為石磨粉末微粒經化學方法氧化與脫層後之產物，製造石墨烯的方法技術包含機械剝離法 (mechanical exfoliation)、磊晶成長法 (Epitaxial growth)、化學氣相沈積法 (Chemical vapor deposition) 及化學剝離法 (Chemical exfoliation) 等，機械剝離法及磊晶成長法，雖然可以獲得品質較佳之石墨烯，但這兩種方法均無法大面積合成石墨烯。化學氣相沈積法的製備過程，則必須使用近千度高溫及昂貴的金屬基材 (如銅或鎳)，而有製造成本上的瓶頸。

本計畫主要以化學剝離法中的 Hummers' method 為主，再加以改良其方法，達到更有效剝離成近似單原子層之奈米片狀氧化石墨烯。其製備方法為先秤取 20g 石磨粉末 (Graphite powder)，經過前置反應步驟冷卻一段時間後，將其加入硝酸鈉、過錳酸鉀和濃硫酸的混合液中，於 0 °C 下水

浴進行並維持溫度為 20 °C 且反應 2 小時，加入 1L 去離子水；待反應結束後，以大量去離子水與 H₂O₂ 混和溶液洗淨待其靜止沉澱，再加入大量體積比為 1:10 的 HCl 溶液反覆沖洗數次，以 7,500 rpm 的轉速進行離心收集，並重覆上述離心步驟數次後，再以大量去離子水洗淨便可得到奈米片狀氧化石墨烯，最後收集經冷凍乾燥法進行物性特性分析。

3.2 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

本計畫使用掃描式電子顯微鏡 (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) 為日本 JEOL JSM-6700F 冷陰極 (Cold Cathode) 之 FE-SEM，其成像原理是利用一束具有 5–30 kV 之電子束掃描試片的表面，接收表面產生之訊號 (含二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線等) 以顯現試片圖形之影像，其長景深提供對於物體表面之三度空間微細結構的觀察。取少量奈米片狀 GO 之 sample，置於黏有碳膠之樣品座上，再將其鍍上導電白金薄膜置入真空腔體利用電子束之反射作用，產生二維圖像，以 FE-SEM 觀察奈米片狀 GO 整體的外部以及內部結構，確認 GO 外表結構，作為改良 Hummer's method 進行製備 GO 的依據；此外藉由 FE-SEM 上附加之能量分散分析儀 (Energy dispersive spectrometer, EDS)，利用電子束所激發的特性 X 光來進行待測樣品的定性或半定量化學成份分析，得知樣品中化學成份種類與含量。

3.3 高解析度穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM)

高解析度穿透式電子顯微鏡 (High-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 與 FE-SEM 成

像原理不同的是 HR-TEM 利用高能電子束 (一般約在 100 kV–1MV) 穿透厚度低於 100 nm 以下之薄樣品，和薄樣品內的各種組織產生不同程度之散射。散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，而這些明暗對比之微結構影像是藉由螢光板來呈現。因此穿透式電子顯微鏡分析即擷取穿透薄樣品之直射電子 (Transmitted electron) 或是彈性散射電子 (Elastic scattered electron) 成像，或作成繞射圖案 (Diffraction pattern) 進而解析薄樣品微結構組織與晶體結構，樣品之厚度是否夠薄 (< 100 nm) 與夠平坦均勻，便決定穿透式電子顯微影像之品質。取少量 (約 2 mg) 奈米片狀 GO 之 sample，分散溶於 10 mL 的無水酒精 (99.5%) 中，經超音波震盪 30 min 均勻分散後，取數滴懸浮液滴於鍍有碳膜的銅網上待乾燥隔夜後，將其置於鍍碳膜銅網格上再置入真空腔體，再以 HR-TEM 進行分析，利用直射電子束之穿透原理產生二維圖像，觀察奈米片狀 GO 微觀的外部以及內部結構形態與晶體原子結構，確認 GO 奈米結構，作為改良 Hummer's method 進行製備 GO 之參考。

3.4 X 光繞射分析

材料的成分和組織結構是決定其性能的基本因素，X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD) 分析則可給出材料中物相的結構及元素存在的狀態訊息且可用以量測奈米材料之晶粒度，是一種非破壞性分析技術，用於偵測晶體材料的特性。

用 XRD 測量奈米材料晶粒大小的原理是基於繞射線的寬度與材料之晶粒大小有關連的關係，而利用 XRD 測定晶粒度的大小是有一定的限制條件，一般當晶粒大於 100 nm 以上時，其繞射峰的寬度隨晶粒大小的變化就不敏感

了；而當晶粒小於 10 nm 時，其繞射峰隨晶粒尺寸的變小而顯著寬化。由於奈米片狀 GO 與奈米碳管結構均為石墨片層為主，故 GO 結構優劣取決於石墨化程度的高低，假若 GO 的石墨化程度越高，其於 (002) 面的石墨層間距將愈接近高定向石墨的層間距 0.335 nm，因此可以利用 XRD 進行奈米片狀 GO 的初步分析，此外 GO 其特性波峰若出現於小於 10° 時，顯示出其層間距離由原 0.335 nm 增加或提高，可說明 GO 脫層效果因氧化提升。奈米碳材之 XRD 低角繞射分析實驗，是取適量純化前後之奈米碳管粉末置於塗有凡士林之圓形凹槽的玻璃試片中，以具有 $\text{CuK}\alpha$ 繞射源之 MAC Science MO3XHF 的 X 光繞射分析儀進行分析。小心打開 X 光繞射儀之安全門，將試片置於試片槽中，將電壓、電流值分別設定在 40 kv、30 mA，蓋上鉛蓋後以每分鐘 2° 至 5° 的掃描速度進行掃描分析 2θ 為 0 至 80° 之間，藉由 X 光繞射分析儀的分析，可以確認奈米片狀 GO 的石墨結構及其層間距離。

3.5 拉曼光譜分析

利用顯微鏡將雷射光聚焦在薄膜表面，透過光的散射現象（非彈性碰撞）來測定材料振動的光譜，稱為顯微拉曼光譜（Raman microscopy），拉曼散射是量測光子能量的改變，及材料的振動能階差，以波數 (cm^{-1}) 改變來表示，即為拉曼位移 (Raman shift)。拉曼散射的光子可失去或獲得能量；光子失去能量而分子得到能量時，所量測的光譜訊號稱為 Stokes signal；反之所量測到的光譜訊號稱為 anti-Stokes signal。一般而言，anti-Stokes side 訊號因受分子能階分佈影響，訊號較弱或消失，所以我們量測 Stokes side 的訊號。利用顯微拉曼光譜可得知有關薄膜結晶品質及原

子間鍵結的訊息。本計畫使用顯微拉曼系統，搭配 Nd:YAG 半導體雷射 532 nm 的波長，射入樣本的雷射能量估計約有 100 mW。由於奈米片狀 GO 與奈米碳管結構均為石墨片層為主，對奈米碳材的特徵分析來說，拉曼光譜是非常有用的工具，可利用石墨化程度的高低及其特徵波峰鑑別 GO。以拉曼光譜分析 SWCNT 時，其散射頻率波峰和 MWCNT、層狀石墨及非定形碳所具有的特徵波峰截然不同。SWCNT 的特徵波段有兩區，第一區位於波數 50 ~ 250 cm^{-1} 的低頻區，且其散射頻率和管徑大小具有一定的比例關係，此關係稱為半徑跡象模型 (radial breathing modes, RBM)。

位於波數 1500 ~ 1600 cm^{-1} 的高頻區，此波峰 (1580 cm^{-1}) 的形成是由片狀石墨層碳碳雙鍵 ($\text{C}=\text{C}$, sp^2) 的振動而產生的特徵波峰，而且此波峰會因產物純度之提升而有分裂之情形，另外在 1350 cm^{-1} 附近會出現屬於片狀石墨層無定形碳 ($\text{C}=\text{C}$, sp^3) 的特徵波峰。利用拉曼光譜分析，可以由低頻區所出現的特徵波峰，得到片狀石墨層結構；而利用高頻區所得到的特徵波峰，可以分辨製備之片狀石墨層的純度。

3.6 傅立葉紅外線光譜儀

(Fourier-Transform Infrared Spectrometry, FT/IR)

分子集轉動、振動與移動等運動方式於一身而具有特定振盪頻率範圍（波數在 4000—200 cm^{-1} 之間）；分子振動分為兩種形式，一為伸縮振動 (stretching vibration)，一為彎曲振動 (bending vibration)。所謂伸縮振動是原子沿其鍵的方向作有規律的運動，至於彎曲振動則是一種改變鍵角的運動；兩化學鍵若有一共同原子，則其兩端的原子或原子團因運動而導致鍵角改變便是彎曲振動，例如：twisting (扭曲)、

rocking (搖晃)及 torsional (扭轉)振動，均包含著鍵角改變的振動。而紅外線依不同波長範圍可分為近紅外線(0.72-3 μm)、中紅外線(3-6 μm)、遠紅外線(6-15 μm)與極遠紅外線(15-1000 μm)。

3.7 元素分析儀 (Elemental Analyzer)

元素分析儀(Elemental Analyzer, EA)為化學成份分析不可或缺的分析工具，廣用於學術界及工業界，可確知其所含元素之重量百分比，定量分析原理是將欲分析之物質在氧化銅等氧化催化劑存在下利用氧氣將其完全燃燒，轉變成二氧化碳、水、氮及氮之氧化物；再利用銅將氮之氧化物還原成氮。傳統上利用兩支U形吸收管分別填充過氯酸鎂以吸收水份，利用分佈在石棉上的氫氧化鈉吸收管以吸收二氧化碳，分別稱量分析前前後後兩支吸收管之重量差即可測量生成之水份及二氧化碳。若將燃燒生成之氣體混合物通入氫氧化鉀溶液，再測量氮氣之體積，利用氣體定律即可求得氮之重量百分比。

EA分析方法是利用垂直式燃燒管，將欲分析之物質盛於錫或銀金屬容器內，置於樣品自動供給器上，利用重力原理，定時加入約1150 $^{\circ}\text{C}$ 燃燒管，在錫/銀之助燃下使樣品瞬間燃燒溫度高達1800 $^{\circ}\text{C}$ ，促使樣品得以完全燃燒，再經過銅還原處理後，生成之 N_2 、 CO_2 、 H_2O 混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氮、氧及硫之重量百分比。

3.8 多環芳香烴化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)分析

氣態 PAHs 之樣本分析程序主要

包括萃取、濃縮、活化/淨化、再濃縮及GC/MS儀器測定等步驟，分析方法詳述如下：

(1) 索式萃取：

將採樣後之吸附玻璃套筒樣品置於索氏萃取器內，並加入萃取溶劑至完全淹沒樣品，萃取吸附套筒之混合溶劑為具極性的二氯甲烷溶劑(Dichloromethane, DCM)以及非極性的正己烷溶劑(n-Hexane)，加入DCM:n-Hexane體積比相同(v:v=1:1)的混合溶劑約800 mL，萃取24小時，每小時至少迴流3次。爾後將萃取液倒入至濃縮瓶中，置於減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)上進行減壓濃縮步驟，萃取以及濃縮等前處理過程中，仍應盡量避免紫外光線之照射，減少PAHs之衰減或光裂解。

(2) 濃縮：

將超音波震盪二次後之萃取液以真空減壓濃縮法抽除有機溶劑且濃縮至約2或3 mL。

(3) 淨化：

將已處理過之6 g矽膠填充於淨化管中，先以30 mL n-Hexane潤洗活化之，再於矽膠上方填充覆蓋2 g無水硫酸鈉，再以20 mL n-Hexane潤洗；而淨化管中所填充之矽膠須先置於105 $^{\circ}\text{C}$ 之烘箱內乾燥處理12小時，而無水硫酸鈉則先置於400 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱內烘乾24小時。樣品之淨化係利用正相矽膠法(Silica gel)來進行，以去除樣品中之水份或塵土顆粒干擾質。淨化管潤洗活化後，將上述之2-3 mL濃縮液倒入淨化管中，再使用50 mL之n-Hexane作為沖提液進行流洗沖提，並以濃縮瓶收集淨化液，再進行下一個再濃縮步驟。

(4) 再濃縮：

以孔徑0.45 μm 之聚偏二氯乙烯濾紙過濾收集前述淨化後之濾液，並以真空減壓濃縮機抽除大量溶劑後，使用氮氣(N_2)吹拂至近乾，最後以

DCM 定量至 250 μL ，裝於密閉之棕色玻璃瓶中，置於冷凍庫中低溫保存待分析。

(5) 儀器測定：

氣態 PAHs 樣品分析係使用安捷倫 GC/MS (Agilent 7890B/5977A GC/MSD) 進行分析，層析毛細管柱 (Capillary column) 為 VF-5ht (30 m \times 0.25 mm ID, DF = 0.10 μm)，樣本溶液每次注入體積量為 1 μL ；其升溫程式為：初始溫度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，停留 1 分鐘，以 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升溫速率升至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升溫速率升至 290 $^{\circ}\text{C}$ ，維持定溫約 15 分鐘，注射器溫度為 300 $^{\circ}\text{C}$ ，離子阱質量分析器 (Ion trap mass analyzer) 溫度為 250 $^{\circ}\text{C}$ ，Transfer line 溫度為 290 $^{\circ}\text{C}$ ，載流氣體為高純度氦氣 (He)，流量為 1.0 mL min^{-1} 。為避免基質干擾及增加訊雜比 (S/N Ratio)，以 MS/MS 方法進行 PAHs 分析，當化合物由層析管柱被分離出，進入離子阱質量分析器後，首先會經第一次電子撞擊 (Electron impact) 產生游離化，並由質量分析器篩選出欲分析之離子作為母離子 (Parent ions)，再以適當碰撞誘導解離 (Collision induced dissociation) 能量做第二次電子撞擊，使該母離子進一步碎裂成子離子 (Productions)，最後再由質量分析器進行子離子之質量分析及定量。此方法有效降低了背景雜訊之干擾，也提升特定離子之靈敏度，進而提高 S/N 值，並獲得清晰的 MS/MS 質譜圖。

3.9 車體動力計試驗 (Dynamometer Test)

本計畫之奈米片狀 GO 碳材將以破出試驗評斷其吸附性能與效率測試，本年度著重於車行型態引擎測試，考量經費有限，擬向地方環保單位商借車體動力計 (Dynamometer) 執行相關測試。採樣儀器架設示意圖如圖 1，套筒採集方法為將測試車輛置於動力

計上，車輛排氣口直接連接石英管，為模擬真實車輛行進排氣環境條件並無考慮稀釋或冷凝等輔助條件，設計吸附套筒取樣器與車輛排氣管出口端連接，以低流量幫浦於 15 L min^{-1} 流速採集不同車速與行進時間下之排氣氣體，確保排氣完全通過吸附套筒，擬依行駛速度怠轉、定速 (30 及 60 km h^{-1}) 下分別進行 5、15 與 25 分鐘採集測試，檢驗填充奈米 GO 碳材、PUF 以及 XAD 高分子樹脂等檢測套筒的吸附性能效率及其回收再使用效率，待其性能效率達期望之效能便加以設計組裝成型，以利降低未來環境中汽、機車移動交通之 PAHs 排放。

本計畫相當感謝台中市政府環境保護局柴油車排煙檢測站提供車體底盤動力計測試以利進行後續分析，然因商借不易因素而致採集測試次數可能受限，幸於計畫期間皆順利完成採集測試。車體動力計採用直流式測功計，最大吸收功率為 350 Kw，最大吸收扭力為 2000 Nm，最高轉速可達 4000 rpm。採集測試所採用之引擎為 OHV 柴油引擎，型號為 NISSAN QD32Ti，係四汽缸直列式，燃料點火順序為 1-3-4-2，汽缸內徑及衝程高度為 99.2 mm 及 102 mm，總排汽量 3153 c.c.，最大馬力 110 kW @ 3600 rpm，最大扭力 333 Nm @ 2000 rpm。

影響柴油車排放 PAHs 之因素包括燃料、燃料添加劑與潤滑油、引擎運轉型態、排放控制設備以及外界大氣溫度等，傳統柴油性能規範中並未要求總芳香烴含量限值，其考量點為以環境層面需求為主，目前只有歐聯及美國加州將多環芳香烴列入柴油環保規範管制項目之一，其管制觀點為柴油引擎排放之多環芳香烴類部分具有致癌性，柴油中芳香烴之來源主要為柴油槽中摻配裂解柴油所得，PAHs 存在柴油排放廢氣之原因與柴油中多環芳香烴含量有最直接之關係，其摻

配比例對污染排放而言具有關鍵性之影響。考量引擎運轉轉速避免過高以及滾筒溫度過高之因素，經溝通協調後，本計畫擬使用環保署公告使用填充 XAD 高分子樹脂、PUF 與填充奈米片狀氧化石墨烯之吸附套筒進行採集測試比較。

4. 結果與討論

4.1 奈米氧化石墨烯之FE-SEM分析

使用改良 Hummers' method 製備之奈米氧化石墨烯，其 FE-SEM 分析圖如圖 2 所示，片狀奈米氧化石墨烯之外觀形貌可能因其結構具親水性而致乾燥後多為層狀堆疊皺褶狀。其分散於水中發現具有相當好的分散性，將 2 mg 氧化石墨烯可均勻分散於 2 g 去離子溶液中時，將此溶液靜置於室溫下，可見到其均勻分散於去離子水溶液中而且不致聚集沉澱，且時間可長達半年以上，顯示其分散效果良好。

4.2 奈米氧化石墨烯之HR-TEM分析

使用改良 Hummers' method 製備之奈米氧化石墨烯，其 HR-TEM 分析圖如圖 3，片狀奈米氧化石墨烯因結構具親水性與極性因素，故可分散於無水酒精，HR-TEM 觀察為單層或多層之外觀，圖中紅色箭頭線狀結構為層狀 GO 皺褶處。

4.3 奈米氧化石墨烯之 X-ray 繞射圖譜(XRD)分析

本計畫之奈米片狀氧化石墨烯是以原始粉狀石墨為基材，經改良 Hummers' method 製備而得，圖 4 為粉狀石墨與氧化石墨烯之 XRD 圖譜，原始粉狀石墨特性波峰主要出現於 26.5° (d_{002})，為石墨六環碳原子 002 晶面晶

格排列的繞射峰訊號，經由 Bragg's equation 計算可得其層間距約為 0.340 nm，而氧化石墨烯其特性波峰主要出現於約 9.4° 以及 26.2° (d_{002})，皆為石墨六環碳原子 002 晶面晶格排列的繞射峰訊號，可發現氧化石墨烯層間距從 0.340 增加到 0.940 nm，故顯示石墨的層間結構經由 Hummers' method 產生的親水性官能基，明顯被官能基群剝離撐開或脫層，說明石墨烯脫層效果因氧化提升。

4.4 奈米氧化石墨烯之拉曼光譜(Raman microscopy)分析

以拉曼光譜儀分析奈米碳材之雷射光源為 HeNe Laser，波長為 632.8 nm 雷射激發光源，利用其散射原理可研究相同分子間的振動或轉動頻譜，石墨是由多層石墨烯結構堆疊而成，其鍵結主要為 C=C 雙鍵 (sp^2 軌域)，出現波數約為 1580 cm^{-1} 的波峰 (G-band)；波數為 1350 cm^{-1} 的波峰 (D-band) 是屬於無定形碳 (C-C，其鍵結主要為 sp^3) 的特徵波峰，因此可藉由 G-band 及 D-band 加以判別石墨結構變化以及與 XAD 高分子樹脂間之差異。

圖 5 為以拉曼光譜進行分析 XAD-16 高分子樹脂、原始粉狀石墨以及氧化石墨烯之頻譜圖，其中 G-band 波數約為 1580 cm^{-1} 的波峰為碳管之碳碳雙鍵 (C=C，其鍵結主要為 sp^2) 的振動而產生之特徵波峰，D-band 波數為 1350 cm^{-1} 的波峰是屬於無定形碳 (C-C，其鍵結主要為 sp^3) 的特徵波峰，其中 G'-band 波數接近 2700 cm^{-1} 的特徵波峰是屬於 D-band 的第一倍頻 (Overtone)，而接近於 3000 cm^{-1} 的特徵波峰則為 D-band 與 G-band 的合併吸收峰，高分子並無具有 G-band 及 D-band 之石墨特徵波峰。圖中可發現原始粉狀石墨主要特徵波峰分別為波數為 1580 cm^{-1} 的 G-band、 1350 cm^{-1}

的 D -band 以及 2680cm^{-1} 的 G' -band，其 I_G/I_D 比值為 5.27，說明原始粉狀石墨的結構即以石墨為主，鮮少無定型碳；而氧化石墨烯主要特徵波峰分別為波數為 1601cm^{-1} 的 G -band、 1337cm^{-1} 的 D -band 以及 2718cm^{-1} 的 G' -band，其 I_G/I_D 比值為 0.828。原始粉狀石墨經由 Hummers' method 氧化反應後的 I_G/I_D 比值降低相當明顯，石墨層間結構經由經過強酸氧化後其層狀表面會受到破壞，且碳碳雙鍵的鍵結會因被氧化成 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{OH}$ 的官能基，進而形成 $\text{C}-\text{C}$ 鍵結 (sp^3) 或 $\text{C}-\text{O}$ 鍵結 (sp^3) 的影響，導致 D -band 的強度增加，間接說明氧化石墨烯表面結構具有羧基與羥基等官能基存在。而 XAD-16 高分子樹脂主要特徵波峰並無具有 G -band 及 D -band 之石墨特徵波峰，為高分子結晶之特徵波峰。

4.5 奈米氧化石墨烯之元素分析

XAD-16 高分子樹脂、原始粉狀石墨、氧化石墨烯以及經過 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 高溫處理的氧化石墨烯之元素分析結果如表 1 所示。由表中可發現原始粉狀石墨中碳元素佔的成份比例相當高，其 $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ 約為 168:11:1，而經由 Hummers' method 氧化反應後的氧化石墨烯其 $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ 比例分別為 8:3:1，且經過化反應後，原始粉狀石墨中碳氧相對原子莫耳數比值 (C/O) 由 168 明顯降低至氧化石墨烯比值 8，顯示出氧化石墨烯結構中的 O 原子確實明顯增加，故推論層狀石墨烯的碳元素被氧化成 $-\text{COOH}$ 與 $-\text{CO}$ ，而經過 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 高溫處理的氧化石墨烯，其 $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ 比例分別為 9:11:1，相較於未經過高溫處理的氧化石墨烯，其 H 原子與 C 原子與明顯增加，推論氧化石墨烯經高溫處理可進行脫去水分子反應。XAD-16 高分子樹脂其 $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ 比例與石墨碳材明顯不同，XAD-16 高分子樹脂與原

始粉狀石墨中 N 原子含量較少，氧化石墨烯中含有較高比例的 N 原子，可能因氧化反應加入硝酸導致生成 $-\text{NO}$ 或 $-\text{NO}_2$ 。

4.6 吸附套筒產品組裝製作及成品應用構想

圖 6 為本計畫使用之吸附套筒裝置圖，玻璃套筒裝置內分別填充聚氨酯泡棉 (Polyurethane foam, PUF)、XAD-16 高分子樹脂以及奈米片狀氧化石墨烯之材料。吸附裝置於採樣前預先洗淨，洗淨時將 PUF、XAD-16 與玻璃套筒依序於甲醇、二氯甲烷及正己烷等溶劑中隔水超音波震盪，震盪後自然風乾，再將 XAD-16 與 PUF 以夾層之方式組裝，圓筒狀之玻璃套筒內填充 XAD-16 約 4 cm 高，其上下端均以 PUF 固定，組裝完成以鋁箔紙包裝以備採樣，前端填裝玻璃棉為支撐固定用途，分別填充約 60 克 XAD-16，3.8 克 PUF 以及 2 至 6 克氧化石墨烯。先期計畫已可將氧化石墨烯分散於去離子水中，以冷凍乾燥法將其填充於玻璃吸附套筒，克服套筒 (內管徑約 2 cm) 產品組裝的問題，然本年度更成功將原始氧化石墨烯水溶液以冷凍乾燥法將其填充於內管徑約 6 cm 之玻璃吸附套筒，顯示氧化石墨烯對於不同形狀之體積裝置有著相當良好之填充性質，圖中可看出少量氧化石墨烯便可取代填充相同體積的 PUF 或 XAD-16，說明填充吸附材料之成本便隨之有所差異。

國內目前槽車上所裝的滅焰器，事實上是指火花防止器 (spark arrester)，並無滅焰能力，滅焰器 (flame arrester) 的功能為將火焰的能量吸收，使火焰熄滅以抑制火焰的穿透與傳播；火花防止器的功用則是攔阻引擎室所產生的熱碳粒排出而引燃外部可燃物。綜觀國內外對於車輛排氣管加裝火花防止器之相關規範皆有所規定，國內之

法規規範，對於車輛排氣管應加裝火花防止器多參考日本相關法令而來；歐美對於車輛滅焰器的使用，有的屬強制性，有的屬建議性，美國工業上對車輛排氣管的火花防止器的使用並無強制要求，廠商建議在纖維工廠等有易燃物品易被火花引燃的危險的場所應安裝。

圖 7 為本計畫未來之成品應用構想裝置圖，目前市面上車輛排氣管熱碳粒的消除主要機制為使用上下兩層金屬篩網將達到可燃物引火能量大小的碳粒（粒徑 >0.8 mm）捕集，又稱金屬網式火花防止器，如圖(a)所示，未來朝向與廠商洽談利用火花防止器上下兩層金屬篩網中填充本計畫開發之奈米片狀氧化石墨烯，如圖(b)，使其具有原有捕集熱碳粒能力外，更具備捕集多環芳香煙之能力。隨著先進國家公民對空氣品質的逐漸重視，關於汽車廢氣排放的法規隨之不斷進步，歐盟五期與歐盟六期標準更進一步限制汽油和柴油車輛被認為對人體有害的氣體排放，歐盟五期標準主要是針對柴油、汽油轎車及輕型商用卡車，而歐盟六期標準更是主要針對柴油車輛，對於污染物排放量濃度更逐年大幅降低，行政院環境保護署為持續改善空氣品質，參考歐盟及美國等國管制策略，據以研擬修正「交通工具空氣污染物排放標準」，例如 PM 懸浮粒子管制加嚴，其排放標準單位也由克(g)改為毫克(mg)，更可能達到微克(μg)等級，U.S. EPA 將 16 種多環芳香煙列為優先管制污染物 (Priority pollutant) 之一，由於 U.S. EPA 以及 IARC 同時將 BaP 分類為 Group 1 為確定之致癌物，預期未來國內外環保法規極可能納入多環芳香煙排放量進行管制，故本實驗室先期開發應用之奈米片狀氧化石墨烯，期能有所貢獻，達到產學雙贏。

4.7 PAHs 分析檢測之品保品管

為確保計畫之數據能維持在一定的品質範圍之內，首先需確定本計畫之品保目標，其內容包括精密度、準確度、完整性、比較性及代表性等項目，以下分別就這些項目簡單說明其意義及本計畫所擬採行之方式。精密度係重覆分析同一樣品之再現性，可利用二重覆分析值的相對誤差來表示。準確度係指分析值與真值(True value)之重疊性，準確度之品保可以分析之回收率、標準品查核分析及樣品添加分析來確認，本計畫之準確度在考慮分析污染物之特性僅以回收率來表示。完整性係指本實驗所欲達到之整體目標，其定義如： $C(\%) = V/T \times 100\%$ ，C 為完整性、V 為實際完成之有效樣品數、T 為預期完成之樣品數，本計畫品管要求項目及品保管制範圍如表 2。

4.8 車體動力計之排氣採集測試

本計畫將 PUF、XAD-16 高分子樹脂以及奈米片狀氧化石墨烯之材料裝填於吸附套筒內，車體動力計之排氣採集測試將測試車輛置於動力計上，車輛引擎會預先暖熱 10 至 20 分鐘，車輛排氣口直接連接石英管，為模擬真實車輛行進排氣環境條件並無考慮稀釋腔體或冷凝裝置等輔助設備，設計吸附套筒取樣器與車輛排氣管出口端連接，以低流量幫浦於 15 L min^{-1} 流速採集不同車速與行進時間下之排氣氣體，確保排氣完全通過吸附套筒，擬依行駛速度怠轉、定速下 (30 及 60 km h^{-1} ，速度誤差 $\pm 1 \text{ km h}^{-1}$) 分別進行 5、15 與 25 分鐘採集測試 (即採集排氣總體積分別為 75、225 與 375 L)，檢驗填充奈米 GO 碳材、PUF 以及 XAD 高分子樹脂等檢測套筒的吸附性能效率及其回收再使用效率，採集後之套筒樣品依照上述 2.2.9 小節敘述之多環芳香煙化合物 (PAHs) 分析

分法進行檢測。先期計畫測試結果發現對於 ACP、ACPy、BaP 與 DBA 等四種較高毒性當量係數[59]較高之 PAHs，GO 吸附四種 PAHs 效果均較 XAD-16 高分子樹脂為佳，且對於 IARC 與 USEPA 均確定高致癌風險的 BaP，目前國內環境保護署所公告之氣態吸附使用材質為 XAD 高分子樹脂，測試結果發現本計畫所發展之 GO 碳材其吸附效能較 XAD-16 樹脂高出千倍以上。

圖 8 為填充 XAD-16、PUF 與 GO 碳材於不同車行時速下其總 PAHs (Total PAHs) 之吸附量，可發現三種材質其吸附 PAHs 之總量均隨引擎運轉時間之增加而增加。另比較不同行車速度，由結果可看出車行時速在怠速下其總 PAHs 吸附量為最高，而在 60 km h⁻¹ 時速下為最低，推測可能是在高速車行下引擎溫度會明顯提高，可使油品之燃燒反應較完全，而生成較多之二氧化碳及水分，並減少行車中 PAHs 之排放量。由於吸附管中所填充三種材質之量並不相同，故將吸附 PAHs 之總量除上填充吸附材料重量後便可得到每克吸附材質於不同車行時速下(60 km h⁻¹、30 km h⁻¹ 與 0 km h⁻¹ 或怠速)之吸附量(μg g⁻¹)，如圖 9 所示。由每克材質其 PAHs 之吸附總量來比較，GO 奈米碳材為最佳，其次為 PUF，XAD-16 最低。不同車速對於 XAD-16 與 PUF 兩種材質其 PAHs 之吸附總量較無明顯差異，但 GO 奈米碳材於不同時速下具有明顯濃度差異，本計畫因受限於經費及動力計配合時間上之限制，不同行車速度之樣品採集均只有一次，更明確之影響因素仍待多次採樣分析及更深入之數據解析。

圖 10 為不同車行時速下每克吸附材料其 PAHs 之吸附總量比較圖，顯示 GO 奈米碳材於車行時速在怠速下其 PAHs 之吸附效果最佳，且遠高於環保

署公告使用之 XAD 高分子樹脂材料，車行時速在 30 km h⁻¹ 時速下，GO 奈米碳材與 PUF 其 PAHs 之吸附效果相當接近。然當引擎內燃燒溫度愈高時，油品燃燒過程會有更多生成二氧化碳或水，而使 PAHs 濃度下降，本計畫在執行車行時速 60 km h⁻¹ 下之吸附試驗時，先使用 PUF 進行動力計排氣採集試驗，而 GO 奈米碳材最後才進行採集試驗。為配合商借相關單位之要求，PUF 之測試係在引擎在未足夠溫機下即進行採樣，因此懷疑是否在執行 PUF 與 GO 兩種材質採樣時會受溫度差異以及油品燃燒是否完全等因素之影響，而造成採樣車其 PAHs 排放濃度有所差異，並導致 PUF 吸附效果優於 GO 奈米碳材的現象。茲將每克 XAD-16、PUF 與 GO 碳材吸附材質於不同車行時速下其 PAHs 之吸附總量(μg g⁻¹)彙整如表 3，GO 奈米碳材於車行時速在怠速下其 PAHs 之吸附總量為最高(12.1 μg g⁻¹)且吸附效果最佳，明顯優於環保署公告使用之 XAD 高分子樹脂材料(1.03 μg g⁻¹)，此外 XAD 高分子樹脂成本也較 GO 奈米碳材多出百倍以上，顯示 GO 實具有較佳發展潛在能力存在。本計畫因採集流量為 15 L min⁻¹，採集總體積較少，經由車體排氣體積換算後，可得當車型時速為怠速下，GO 奈米碳材之理論吸附總 PAHs 之值約為 151.7 μg g⁻¹，PUF 為 66.4 μg g⁻¹，XAD-16 為 12.9 μg g⁻¹。若以行駛公里數計算，換算成每公里每克吸附材料吸附 PAHs 濃度(μg g⁻¹ km⁻¹)，分析濃度於本計畫採集條件下多小於 1 μg g⁻¹ km⁻¹，然可能隨著低車行時速與增加車行時間或距離而使得吸附 PAHs 濃度增加。

吸附套筒填充 XAD-16、PUF 與 GO 奈米碳材之回收再使用分析如圖 11，因計畫執行期間商借動力計次數與使用時間皆有所限制，故只採集車行時速 60 km h⁻¹ 時速下進行吸附套筒

回收再使用之總PAHs吸附量之分析，且因車輛於執行第2次回收再使用採集前進行排氣黑煙檢測機械校正調整，故第2次與第3次吸附套筒回收再使用所分析得到之總PAHs吸附量明顯與第1次之吸附量有所不同，皆較第1次之吸附量為高，顯示吸附套筒確實具有再使用之成效，第2次與第3次吸附套筒回收再使用所分析得到之總PAHs吸附量濃度差距不大，然XAD-16材料其回收再使用之吸附效果明顯降低。

5. 結論

本年度計畫以車體動力計試驗評斷其吸附性能與效率測試，XAD-16、PUF與GO奈米碳材之總PAHs吸附量隨引擎運轉時間之增長而增加，車行時速在怠速下之總PAHs吸附量為最高，60 km h⁻¹時速下為最低；但每克材質總PAHs吸附量卻以GO奈米碳材最佳，其次為PUF，XAD-16最低。不同車型時速對於XAD-16與PUF之PAHs吸附量較無明顯差異，但GO奈米碳材於不同時速下具有明顯吸附量之差異。GO奈米碳材於車行時速在怠速下總PAHs吸附量為最高（12.1 μg g⁻¹）且吸附效果最佳，明顯優於環保署公告使用之XAD高分子樹脂材料（1.03 μg g⁻¹）。經由車體排氣體積換算後，可得當車行時速為0 km h⁻¹時速或怠速下，GO奈米碳材之理論PAHs吸附量約為151.7 μg g⁻¹，XAD-16為12.9 μg g⁻¹。吸附套筒填充XAD-16、PUF與GO奈米碳材之回收再使用分析顯示吸附套筒確實具有再使用之成效，第2次與第3次吸附套筒回收再使用所分析得到之總PAHs吸附量差距不大，然XAD-16材料吸附效果明顯降低。

期許本產學計畫提供新穎奈米碳材與技術，結合本實驗室之空品變化流佈以及多環芳香烴化合物之檢測技

術，開創出材料、公衛與產業界跨領域平台，開發技術且創新產品，相信可應用在民生化材產業、環境技術科技上，改善且提昇民眾生活空氣品質，進而提昇與其他產業的競爭力。

參考文獻

1. H. W. Kroto *et al.*, *Nature*, 318, 1985 : 162.
2. S. Iijima, *Nature*, 354, 1991 : 56.
3. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, 363, 1993 : 603.
4. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature*, 363, 1993 : 605.
5. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339.
6. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z. Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010, 4(8), 4806-4814.
7. He, H. K.; Gao, C. General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry. *Chem. Mat.* 2010, 22(17), 5054-5064.
8. Bae, S. Y.; Jeon, I. Y.; Yang, J.; Park, N.; Shin, H. S.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Dai, L. M.; Baek, J. B. Large-area graphene films by simple solution casting of edge-selectively functionalized graphite. *ACS Nano* 2011, 5(6), 4974-4980.
9. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306, (5696), 666-669.
10. Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*

- 1996, 381, (6584), 678-680.
11. Berliocchi, M.; Orlanducci, S.; Reale, A.; Regoliosi, P.; Di Carlo, A.; Lugli, P.; Terranova, M. L.; Brunetti, F.; Bruni, G.; Cirillo, M., Single wall carbon nanotube based aggregates and their electrical characterization. *Synthetic Metals* 2004, 145, (2-3), 171-176.
 12. Saito, Y.; Hamaguchi, K.; Mizushima, R.; Uemura, S.; Nagasako, T.; Yotani, J.; Shimojo, T., Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements. *Applied Surface Science* 1999, 146, (1-4), 305-311.
 13. Brosse, A.-C.; Tencé-Girault, S.; Piccione, P. M.; Leibler, L., Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6. *Polymer* 2008, 49, (21), 4680-4686.
 14. Hou, Z.; Wang, K.; Zhao, P.; Zhang, Q.; Yang, C.; Chen, D.; Du, R.; Fu, Q., Structural orientation and tensile behavior in the extrusion-stretched sheets of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes' composite. *Polymer* 2008, 49, (16), 3582-3589.
 15. Mitchell, C. A.; Bahr, J. L.; Arepalli, S.; Tour, J. M.; Krishnamoorti, R., Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene. *Macromolecules* 2002, 35, (23), 8825-8830.
 16. Jin, Z.; Pramoda, K. P.; Goh, S. H.; Xu, G., Poly(vinylidene fluoride)-assisted melt-blending of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites. *Materials Research Bulletin* 2002, 37, (2), 271-278.
 17. Kim, J. M.; Choi, W. B.; Lee, N. S.; Jung, J. E., Field emission from carbon nanotubes for displays. *Diamond and Related Materials* 2000, 9, (3-6), 1184-1189.
 18. Liu, Y.; Liu, L.; Liu, P.; Sheng, L.; Fan, S., Plasma etching carbon nanotube arrays and the field emission properties. *Diamond and Related Materials* 2004, 13, (9), 1609-1613.
 19. Harrison, R.M., Tilling, R., Callén Romero, M.S., Harrad, S., Jarvis, K., A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmospheric Environment* 2003, 37, 2391-2402.
 20. Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M., 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air and Waste Management Association* 46, 927-939.
 21. Broday, D.M., Georgopoulos, P.G., Growth and deposition of hygroscopic particulate matter in the human lungs. *Aerosol Science and Technology* 2001, 34, 144-159.
 22. Schroeter, J.D., Musante, C.J., Hwang, D., Burton, R., Guilmette, R., Martonen, T.B., Hygroscopic growth and deposition of inhaled secondary cigarette smoke in human nasal pathways. *Aerosol Science and Technology* 2001, 34, 137-143.
 23. Wilson, W.E., Stockburger, L., Diurnal variations in aerosol composition and concentration in aerosols. *Science, industry, health and environment*, in *Proceedings of the Third International Aerosol Conference*, Kyoto, Japan, September 1990, S. Masuda and K. Takahashi, (Eds.), 962-965.
 24. McConnell, R., Berhane, K., Yao, L., Jerrett, M., Lurmann, F., Gilliland, F., Kunzli, N., Gauderman, J., Avol, E., Thomas, D., Peters, J., Traffic, susceptibility, and childhood asthma. *Environmental Health Perspectives* 2006, 114, 766-772.
 25. Heinrich, J., Topp, R., Gehring, U., Thefeld, W., Traffic at residential address, respiratory health, and atopy in adults: the National German

- Health Survey 1998. Environmental Research 2005, 98, 240-249.
26. Peters, A., von Klot, S., Heier, M., Trentinaglia, I., Hormann, A., Wichmann, H.E., Lowel, H., Exposure to traffic and the onset of myocardial infarction. New England Journal of Medicine 2004, 351, 1721-1730.
 27. Janssen, N.A.H., Brunekreef, B., van Vliet, P., Aarts, F., Meliefste, K., Harssema, H., Fischer, P., The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyper responsiveness, and respiratory symptoms in Dutch school children. Environmental Health Perspectives 2003, 111, 1512-1518.
 28. Brauer, M., Hoek, G., Van Vliet, P., Meliefste, K., Fischer, P.H., Wijga, A., Koopman, L.P., Neijens, H.J., Gerritsen, J., Kerkhof, M., Heinrich, J., Bellander, T., Brunekreef, B., Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 2002, 166, 1092-1098.
 29. Poland, A.P. and Glover, E., Stereospecific high affinity binding of 2,3,7,8,-terachchlorodibenzo-p-dioxin by hepatic cytosol : Evidence that the binding species is the receptor for induction of aryl hydrocarbon hydroxylase. Journal of Biological Chemistry 1976, 251, 4936-4945.
 30. Dansette, P.M., Alexandrov, K., Zered, R., Frayssin, C.H., The Effect of some Mixed Function Oxidase Inducers on Aryl Hydrocarbon Hydroxylase and Epoxide Hydrase in Nuclei and Microsome from Rat Liver and Lung, the Effect of Cigarette Smoke. European Journal of Cancer 1979, 15, 915-923.
 31. Samanta, S.K., Singh, O.V. and Jain, R.K., Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. Trends in Biotechnology 2002, 20, 243-248.
 32. Zhu, L. and Wang, J., Sources and pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchenair, China. Chemosphere 2003, 50, 611-618.
 33. Ho, K., S. S. H. Ho, S. Lee, Y. Cheng, J. C. Chow, J. G. Watson, P. Louie and L. Tian, Emissions of gas-and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the ShingMun Tunnel, Hong Kong. Atmospheric Environment 2009, 43, 6343-6351.
 34. McConnell, R., Berhane, K., Yao, L., Jerrett, M., Lurmann, F., Gilliland, F., Kunzli, N., Gauderman, J., Avol, E., Thomas, D., Peters, J., Traffic, susceptibility, and childhood asthma. Environmental Health Perspectives 2006, 114, 766-772.
 35. Heinrich, J., Topp, R., Gehring, U., Thefeld, W., Traffic at residential address, respiratory health, and atopy in adults: the National German Health Survey 1998. Environmental Research 2005, 98, 240-249.
 36. Peters, A., von Klot, S., Heier, M., Trentinaglia, I., Hormann, A., Wichmann, H.E., Lowel, H., Exposure to traffic and the onset of myocardial infarction. New England Journal of Medicine 2004, 351, 1721-1730.
 37. Janssen, N.A.H., Brunekreef, B., van Vliet, P., Aarts, F., Meliefste, K., Harssema, H., Fischer, P., The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyper responsiveness, and respiratory symptoms in Dutch school children. Environmental Health Perspectives 2003, 111, 1512-1518.
 38. Brauer, M., Hoek, G., Van Vliet, P., Meliefste, K., Fischer, P.H., Wijga,

- A., Koopman, L.P., Neijens, H.J., Gerritsen, J., Kerkhof, M., Heinrich, J., Bellander, T., Brunekreef, B., Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 2002, 166, 1092-1098.
39. Poland, A.P. and Glover, E., Stereospecific high affinity binding of 2,3,7,8,-terachchlorodibenzo-p-dioxin by hepatic cytosol : Evidence that the binding species is the receptor for induction of aryl hydrocarbon hydroxylase. *Journal of Biological Chemistry* 1976, 251, 4936-4945.
40. Dansette, P.M., Alexandrov, K., Zered, R., Frayssin, C.H., The Effect of some Mixed Function Oxidase Inducers on Aryl Hydrocarbon Hydroxylase and Epoxide Hydrase in Nuclei and Microsome from Rat Liver and Lung, the Effect of Cigarette Smoke. *European Journal of Cancer* 1979, 15, 915-923.
41. Samanta, S.K., Singh, O.V. and Jain, R.K., Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends in Biotechnology* 2002, 20, 243-248.
42. Zhu, L. and Wang, J., Sources and pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China. *Chemosphere* 2003, 50, 611-618.
43. Oda, J., S. Nomura, A. Yasuhara and T. Shibamoto, 2001. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment* 35, 4819-4827.
44. Oliveira, C., N. Martins, J. Tavares, C. Pio, M. Cerqueira, M. Matos, H. Silva and F. Camoes, 2011. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*.
45. Bergvall, C. and R. Westerholm, 2009. Determination of highly carcinogenic dibenzopyrene isomers in particulate emissions from two diesel-and two gasoline-fuelled light-duty vehicles. *Atmospheric Environment*, 43, 3883-3890.
46. Ho, K., S. S. H. Ho, S. Lee, Y. Cheng, J. C. Chow, J. G. Watson, P. Louie and L. Tian, Emissions of gas-and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the ShingMun Tunnel, Hong Kong. *Atmospheric Environment* 2009, 43, 6343-6351.
47. Delgado-Saborit, J. M., C. Stark and R. M. Harrison, 2011. Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards. *Environment International*, 37, 383-392.
48. Bylina, B. G., B. Rakwicz, J. Pastuszka, 2005. Assessment of exposure to traffic-related aerosol and to particle-associated PAHs in Gliwice, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 14, 117-123.
49. Katz, M. and Chan, C., 1980. Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation. *Environmental Science & Technology* 14, 838-843.
50. Nikula, K.J., Snipes, M.B., Barr, E.B., Griffith, W.C., Henderson, R.F., Mauderly, J.L., 1995. Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F334 rat. *Fundamental and Applied Toxicology* 25, 80-95.
51. Varsano, S., Rashkovsky, L., Shapiro, H., Radnay, J., 1998. Cytokines modulate expression of

- cell-membrane complement
inhibitory proteins in human lung
cancer cell lines. American Journal of
Respiratory Cell Molecular Biology
19, 522-529.
52. Raaschou-Nielsen, O., Hertel, O.,
Thomsen, B.L., Olsen, J.H., 2001.
Air pollution from traffic at the
residence of children with cancer.
American Journal of Epidemiology
153, 433-443.
53. IARC, Agents Classified by the
IARC Monographs. 2012, 1-105

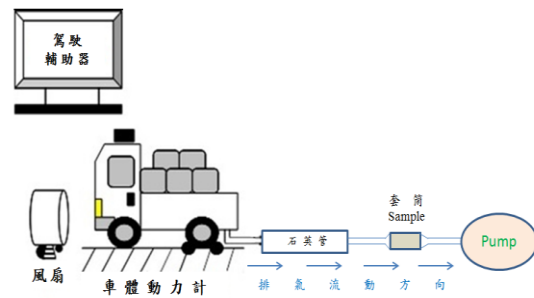


圖 1 車體動力計排氣採集系統示意圖

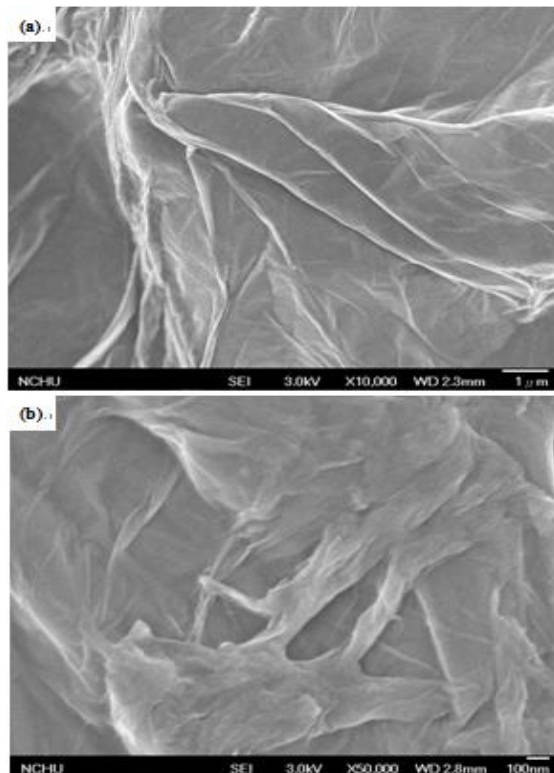


圖 2 片狀奈米氧化石墨烯之 FE-SEM
分析圖 (a : $\times 10000$, b : $\times 50000$)

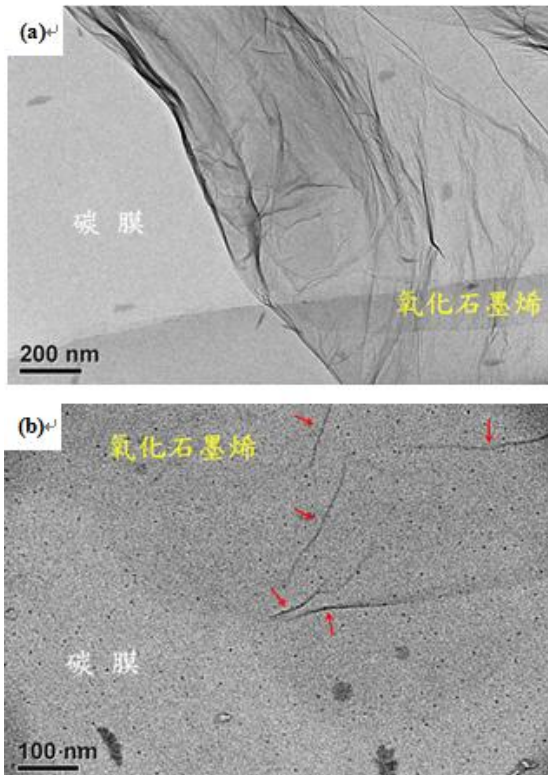


圖 3 片狀奈米氧化石墨烯之 HR-TEM 分析圖 (a: $\times 100,000$, b: $\times 400,000$)

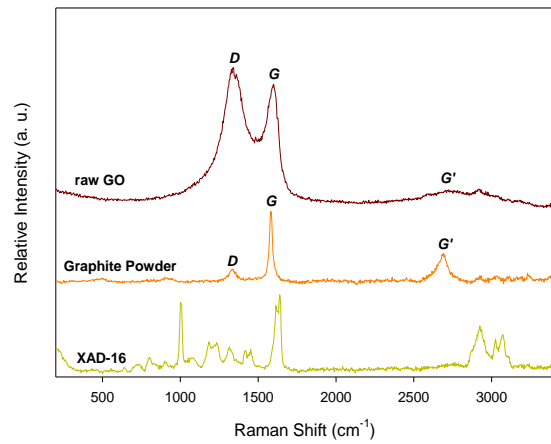


圖 5 XAD-16、原始粉狀石墨及氧化石墨烯之 Raman 分析圖譜

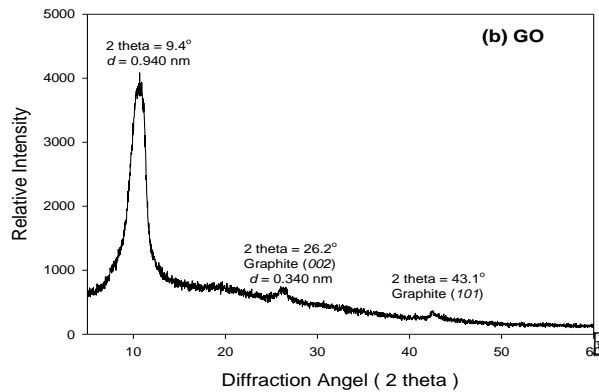
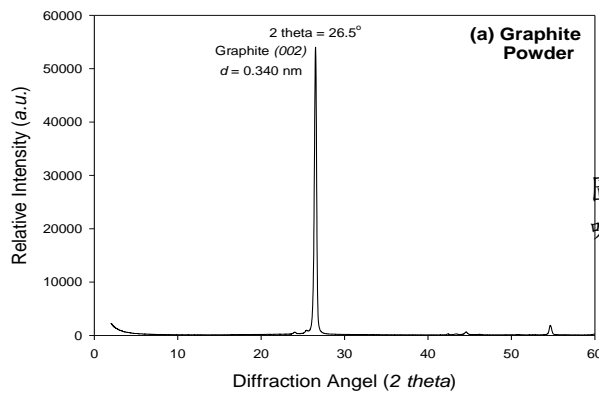


圖 4 (a)原始粉狀石墨與(b)氧化石墨烯之 X-ray 繞射分析圖譜

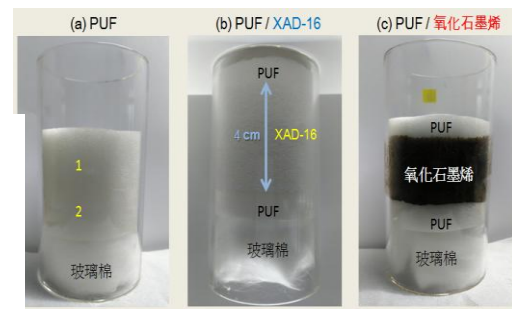


圖 6 (a) PUF、(b) XAD-16 及(c) GO 之吸附玻璃套筒裝置圖

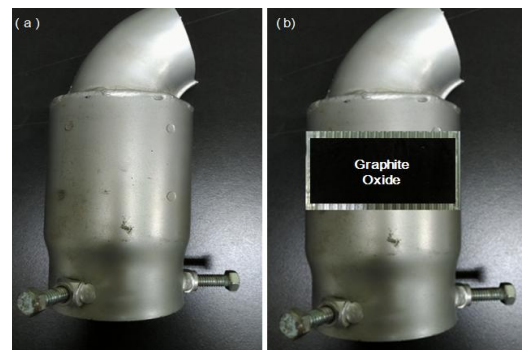


圖 7 (a)市售火花防止器與(b)填充氧化石墨烯應用構想裝置圖

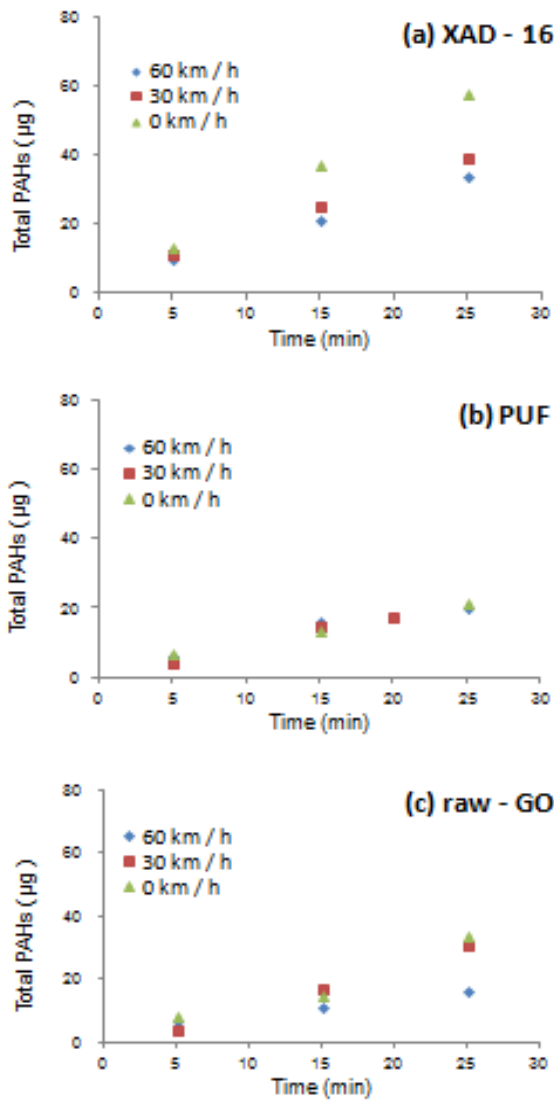


圖 8 (a) XAD-16、(b) PUF 與 (c) GO 於不同車行時速吸附總 PAHs 濃度

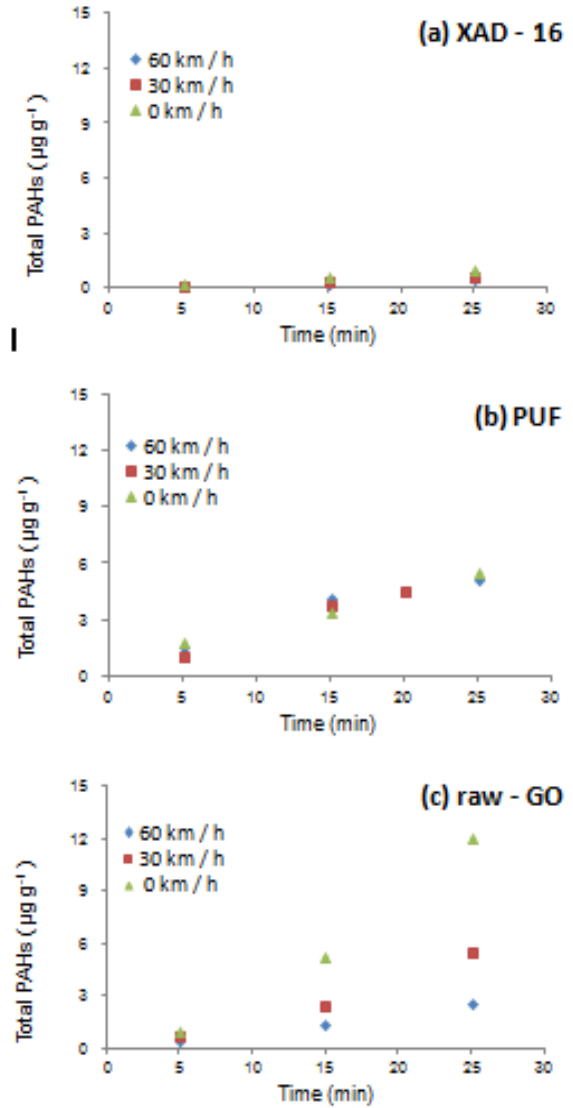


圖 9 每克 (a) XAD-16、(b) PUF 與 (c) GO 於不同車行時速吸附總 PAHs 濃度

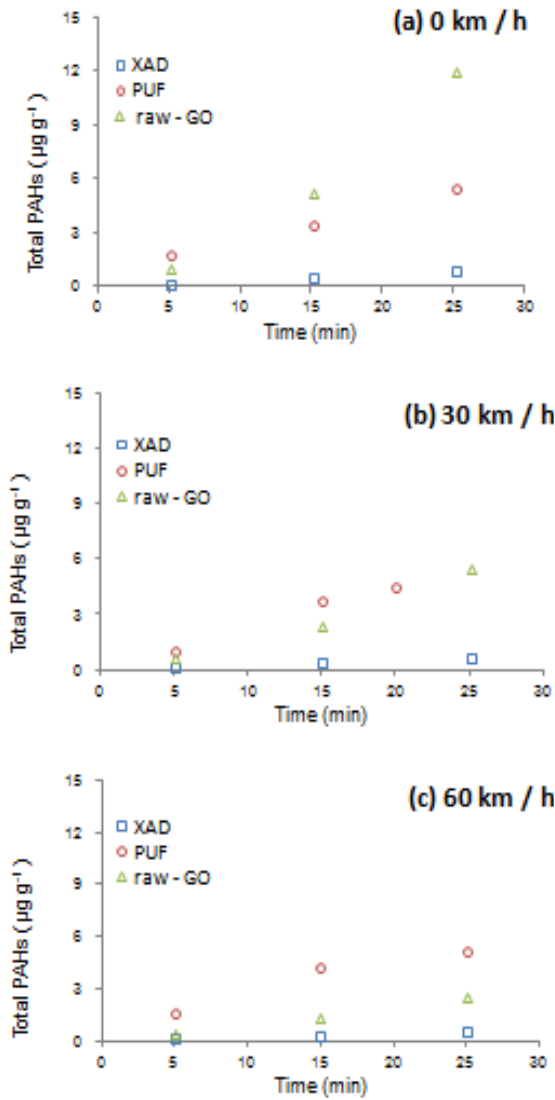


圖 10 不同車行時速下每克吸附材料之吸附總 PAHs 濃度比較圖

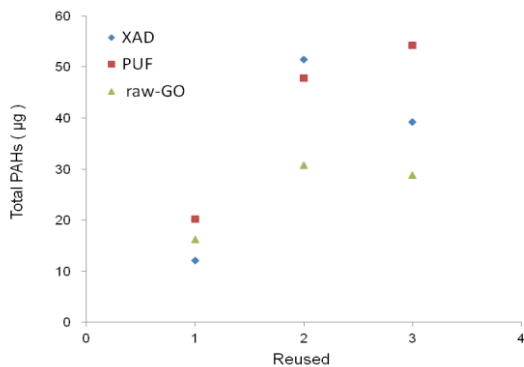


圖 11 吸附套筒回收再使用之吸附總 PAHs 濃度對回收次數關係圖

表 1 XAD-16、原始粉狀石墨及氧化石墨烯之元素分析

Sample	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	Relative atomic molar Ratio of C/O
Graphite powder	0.34	65.84	5.96	4.94	168 : 1
GO	0.22	70.66	0.39	0.56	8 : 1
GO*	1.96	77.41	2.07	13.41	9 : 1
XAD-16	2.00	78.33	7.73	11.61	18 : 1

* 經 200 °C 高溫處理

表 2 . PAHs 分析之品管要求項目、頻率及管制範圍

品管要求項目	頻率	管制範圍
檢量線製作	每批次均重新製作	相關係數 ≥ 0.990
檢量線查核	每批次均重新製作	$\leq 20\%$
空白分析	每批次或每 15 個樣品	\leq 方法偵測極限之三倍
重覆分析	每批次或每 15 個樣品	$\leq 20\%$
標準溶液萃取回收率	每批次	75-125%*
方法偵測極限	每年一次	—

* : NAP 和 3,6-DMP 除外, 因其易揮發與易受干擾而導致回收率偏低

表 3 . 每克吸附材料於不同車行時速下之吸附總 PAHs 濃度 ($\mu\text{g g}^{-1}$)

車行時速 (km h^{-1})	60			30			0 (怠速)		
	5	15	25	5	15	25	5	15	25
採集時間 (min)									
XAD-16	0.17	0.36	0.57	0.20	0.43	0.66	0.22	0.62	0.97
PUF	1.60	4.26	5.22	1.06	3.82	4.52 ^a	1.82	3.49	5.55
GO	0.44	1.40	2.54	0.75	2.49	5.56	1.03	5.27	12.10

^a 採集時間為 20 分鐘

計畫查核點自評表（請逐年填列）

一、本表為本計畫重要審查資訊，本表之期程可視產學合作計畫執行情況予以設定。（例如按月別、季別、半年別等均可）。

第一年：

重要工作項目	查核內容概述（力求量化表示）			廠商參與情形概述		
	計畫執行後 第四個月初	計畫執行後 第八個月初	計畫執行 截止日	計畫執行後 第四個月初	計畫執行後 第八個月初	計畫執行 截止日
計畫執行比例	23%	60%	100%	33%	70%	100%
A. PAHs品保/ 品管測試 (10%)						
配製欲分析 PAHs之標準 品溶液		5 %		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	
建立欲分析 PAHs之減量 線		5 %		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	
B. 奈米碳材 製備(25%)						
奈米介金屬合 金觸媒之製備	5 %	5 %		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	
奈米碳管與石 墨烯材料之製 備與改質	8 %	7 %	5 %	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
C. 貴重儀器 預約以及材料 分析(20%)						
材料分析	5 %	10 %	5 %	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
D. 吸附套筒 破出測試 (20%)						
檢測套筒以及 設備組裝			5 %			查核工作項目 是否符合期程
不同奈米碳材 之破出測試			10 %			查核工作項目 是否符合期程
E. 數據分析 與結構表面現 象之探討 (15%)	5 %	5 %	5 %	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
F. 期中/期末 報告撰寫 (10%)			10 %			查核工作項目 是否符合期程

第二年：

重要工作項目	查核內容概述（力求量化表示）			廠商參與情形概述		
	計畫執行後 第四個月初	計畫執行後 第八個月初	計畫執行 截止日	計畫執行後 第四個月初	計畫執行後 第八個月初	計畫執行 截止日
計畫執行比例	15%	55%	100%	15%	55%	100%
A. PAHs品保/ 品管測試 (10%)						
配製欲分析 PAHs之標準 品溶液		5%			查核工作項目 是否符合期程	
建立欲分析 PAHs之減量 線		5%	5%		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
B. 奈米碳材 製備(25%)						
奈米石墨烯材 料製備與改質	5%	5%	5%	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
C. 貴重儀器 預約以及材料 分析(20%)						
材料分析	5%	5%	5%	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
D. 先期破出 測試實驗 (20%)						
檢測套筒以及 設備組裝		5%	5%		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
不同奈米碳材 之破出測試		5%	5%		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
車輛破出測試 之應用試驗(視 結果決定是否 測試)		5%	5%		查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
E. 數據分析 與結構表面現 象之探討 (15%)	5%	5%	5%	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程	查核工作項目 是否符合期程
F. 期中/期末 報告撰寫 (10%)			10%			查核工作項目 是否符合期程

表 C012A-3

共 3 頁 第 2 頁

二、本產學合作計畫預估後續發展情形概述：

計畫執行及結束後之計畫如何配合追蹤管考、產品產出與開發規劃、預期可推廣至產業或市場之成果、預估可授權商品、預估應用價值及產值、建立平台、主要發現等（簡要敘述成果，內容須包含是否已有嚴重損及公共利益之發現；如已有嚴重損及公共利益之發現，請簡述可能損及之層面及相關程度）。

本年度計畫以車體動力計試驗評斷其吸附性能與效率測試，XAD-16、PUF 與 GO 奈米碳材之總 PAHs 吸附量隨引擎運轉時間隨之增加，車行時速在 0 km h^{-1} 或怠速下之總 PAHs 吸附量最高， 60 km h^{-1} 時速下最低；但每克材質總 PAHs 吸附量卻以 GO 奈米碳材最佳，其次為 PUF，XAD-16 最低，不同車行時速對於 XAD-16 與 PUF 吸附之 PAHs 濃度較無明顯差異，但 GO 奈米碳材於不同時速下具有明顯濃度差異，說明 GO 碳材對於 PAHs 有著良好吸附專一性。XAD-16 吸附材料對於 60 km h^{-1} 、 30 km h^{-1} 與 0 km h^{-1} 或怠速等車行時速下之總 PAHs 吸附量明顯低於 PUF 與 GO 奈米碳材，PUF 之總 PAHs 吸附量幾乎皆相同，然 GO 奈米碳材吸附效果隨著不同車行時速具有明顯趨勢。GO 奈米碳材於車行時速在 0 km h^{-1} 時速或怠速下總 PAHs 吸附量最高 ($12.1 \mu\text{g g}^{-1}$) 且吸附效果最佳，明顯優於環保署公告使用之 XAD 高分子樹脂材料 ($1.03 \mu\text{g g}^{-1}$)，經由車體排氣體積換算後，可得當車行時速為 0 km h^{-1} 時速或怠速下，GO 奈米碳材之理論吸附總 PAHs 濃度值約為 $151.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ，XAD-16 為 $12.9 \mu\text{g g}^{-1}$ 。吸附套筒填充 XAD-16、PUF 與 GO 奈米碳材之回收再使用分析顯示吸附套筒確實具有再使用之成效，第 2 次與第 3 次吸附套筒回收再使用所分析得到之總 PAHs 吸附量差距不大，然 XAD-16 材料吸附效果明顯降低。

期許本產學計畫提供新穎奈米碳材與技術，結合本實驗室之空品變化流佈以及多環芳香烴化合物之檢測技術，開創出材料、公衛與產業界跨領域平台，開發技術且創新產品，相信可應用在民生化材產業、環境技術科技上，改善且提昇民眾生活空氣品質，進而提昇與其他產業的競爭力。

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

成果項目		本產學合作計畫預估研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據)	計畫達成情形
技術移轉		預計技轉授權 <u>1</u> 項	完成技轉授權 <u>0</u> 項
專利	預 估 <u>1</u> 件	提出申請 <u>0</u> 件，獲得 <u>0</u> 件	提出申請 <u>0</u> 件，獲得 <u>0</u> 件
	預 估 <u>0</u> 件	提出申請 <u>0</u> 件，獲得 <u>0</u> 件	提出申請 <u>0</u> 件，獲得 <u>0</u> 件
人才培育		博士 <u>0</u> 人，畢業任職於業界 <u>0</u> 人	博士 <u>0</u> 人，畢業任職於業界 <u>0</u> 人
		碩士 <u>1</u> 人，畢業任職於業界 <u>1</u> 人	碩士 <u>1</u> 人，畢業任職於業界 <u>1</u> 人
		其他 <u>1</u> 人，畢業任職於業界 <u>0</u> 人	其他 <u>10</u> 人，畢業任職於業界 <u>0</u> 人
論文著作	國內	期刊論文 <u>0</u> 件	發表期刊論文 <u>0</u> 件
		研討會論文 <u>1</u> 件 (撰寫準備中)	發表研討會論文 <u>0</u> 件
		SCI論文 <u>0</u> 件	發表SCI論文 <u>0</u> 件
		專書 <u>0</u> 件	完成專書 <u>0</u> 件
		技術報告 <u>0</u> 件	完成技術報告 <u>0</u> 件
	國外	期刊論文 <u>1</u> 件 (撰寫準備中)	發表期刊論文 <u>0</u> 件
		學術論文 <u>1</u> 件 (撰寫準備中)	發表學術論文 <u>0</u> 件
		研討會論文 <u>0</u> 件	發表研討會論文 <u>0</u> 件
		SCI/SSCI論文 <u>1</u> 件 (撰寫準備中)	發表SCI/SSCI論文 <u>0</u> 件
		專書 <u>0</u> 件	完成專書 <u>0</u> 件
		技術報告 <u>0</u> 件	完成技術報告 <u>0</u> 件
其他協助產業發展之具體績效		新公司或衍生公司 <u>0</u> 家	設立新公司或衍生公司(名稱): _____
計畫產出成果簡述:請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。(限 600 字以內)		本計畫使用改良 Hummer's method 進行製備氧化石墨烯，以車體動力計試驗評斷其吸附性能與效率測試，GO 奈米碳材之總 PAHs 吸附量隨引擎運轉時間隨之增加且車體怠速下之總 PAHs 濃度最高，每克材質總 PAHs 吸附量以 GO 奈米碳材最佳，XAD-16 最低，說明 GO 碳材對於 PAHs 有著良好吸附專一性。吸附套筒填充 GO 奈米碳材之回收再使用分析顯示吸附套筒確實具有再使用之成效，然 XAD-16 材料吸附效果明顯降低。	

科技部補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2017/04/28

科技部補助計畫	計畫名稱: 新穎奈米碳材應用於車輛氣態多環芳香烴化合物排放之移除(2/2)		
	計畫主持人: 郭崇義		
	計畫編號: 105-2622-E-040-001-CC2		學門領域: 環境工程
研發成果名稱	(中文) 新穎奈米碳材應用於車輛氣態多環芳香烴化合物排放之移除 (2/2)		
	(英文) Novel nano-carbon materials apply to the removal of the gas phase of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from vehicles (2/2)		
成果歸屬機構	中山醫學大學	發明人 (創作人)	郭崇義, 許豪麟, 江光華
技術說明	(中文) 本計畫主要目的在於開發新穎之奈米材料作為氣態多環芳香烴化合物 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 之吸附劑, 藉以取代傳統極昂貴且不環保之吸附劑。本計畫為一兩年期之計畫, 初期在於研發及製備此新穎之奈米材料, 並測試其對氣態PAHs 之吸附效能; 後期則擬將此耗材改良設計並應用於移動車輛尾端排氣中氣態PAHs 之吸附移除。測試奈米碳材對於氣態PAHs 之吸附效率, 以及應用在相對嚴苛之環境條件下之吸附能力, 評估室實際應用時其更換或再生之時機。		
	(英文) The main purpose of this industry-academia project is to develop novel nano materials as adsorbents of gaseous PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons). To replace conventional polymer adsorbents, which are expensive and offer less environmental protection. This project is a biennial program, which initially focuses on the innovation and preparation of novel nano materials, tests the adsorption efficiencies of gaseous PAHs, designs and applies the materials to vehicle exhausts, and tests the removal efficiencies of the emission of gaseous PAHs. The new carbon nanotubes will be tested for the adsorption efficiencies of gaseous PAHs. In order to achieve better adsorption capacity under relatively harsh emission conditions, this project is devoted to developing more refined materials to improve the properties of nano-carbon materials. The vehicle dynamometer test is conducted to evaluate the timing of the replacement and regeneration of the new adsorbents.		
產業別	陸上運輸業, 陸上運輸輔助業, 環保服務		
技術/產品應用範圍	民生化工、環境工程、環保材料、空氣污染、公共衛生 奈米材料技術/科學及技術服務業, 空氣污染檢測服務業		
技術移轉可行性及 預期效益	本產學合作計畫, 藉由材料領域專長之博士後研究人才, 結合本實驗室之空品變化流佈以及PAHs 之檢測技術, 研發創新材料並結合實用技術, 開發可應用於分析化學之新耗材及可運用於移動源除污之新產品, 所開發之新穎材料將先與本計畫配合之廠商討論製作適合更廣層面之商業化分析級耗材, 另將此新穎材料運用於移動源其可能降低之致癌風險, 並推動相關廠商與單位應用移動源尾氣排放加裝此環保裝置, 以達全面改善空氣品質之目標。		

註: 本項研發成果若尚未申請專利, 請勿揭露可申請專利之主要內容。

105年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：郭崇義			計畫編號：105-2622-E-040-001-CC2				
計畫名稱：新穎奈米碳材應用於車輛氣態多環芳香烴化合物排放之移除(2/2)							
成果項目			量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)		
國內	學術性論文	期刊論文		0	篇	撰寫資料準備中	
		研討會論文		2			
		專書		0	本		
		專書論文		0	章		
		技術報告		0	篇		
		其他		0	篇		
	智慧財產權及成果	專利權	發明專利	申請中	0	件	與廠商討論後再考慮是否提出
				已獲得	0		
			新型/設計專利		0		
		商標權		0			
		營業秘密		0			
		積體電路電路布局權		0			
		著作權		0			
		品種權		0			
		其他		0			
	技術移轉	件數		0	件		
		收入		0	千元		
	國外	學術性論文	期刊論文		2	篇	撰寫資料準備中
			研討會論文		0		
			專書		0	本	
專書論文			0	章			
技術報告			0	篇			
其他			0	篇			
智慧財產權及成果		專利權	發明專利	申請中	0	件	
				已獲得	0		
			新型/設計專利		0		
		商標權		0			
		營業秘密		0			
		積體電路電路布局權		0			
		著作權		0			
		品種權		0			
其他		0					

	技術移轉	件數	0	件	
		收入	0	千元	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次	
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士後研究員	1		參與人員薪資非以本產學計畫支付
		專任助理	3		參與人員薪資非以本產學計畫支付
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士後研究員	0		
		專任助理	0		
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)					

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

成果項目		本產學合作計畫預估研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據)	計畫達成情形
技術移轉		預計技轉授權 1 項	完成技轉授權 0 項
專利	國內	預估 1 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
	國外	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
人才培育		博士 0 人，畢業任職於業界 0 人	博士 0 人，畢業任職於業界 0 人
		碩士 1 人，畢業任職於業界 1 人	碩士 1 人，畢業任職於業界 1 人
		其他 1 人，畢業任職於業界 0 人	其他 10 人，畢業任職於業界 0 人
論文著作	國內	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		研討會論文 2 件	發表研討會論文 0 件
		SCI論文 0 件	發表SCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
	國外	期刊論文 2 件	發表期刊論文 0 件
		學術論文 0 件	發表學術論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 0 件
		SCI/SSCI論文 2 件	發表SCI/SSCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
	其他協助產業發展之具體績效		新公司或衍生公司 0 家
計畫產出成果簡述： 請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。 (限600字以內)		本計畫使用改良 Hummer's method 進行製備氧化石墨烯，以車體動力計試驗評斷其吸附性能與效率測試，GO奈米碳材之總PAHs吸附量隨引擎運轉時間隨之增加且車體怠速下之總PAHs濃度最高，每克材質總PAHs吸附量以GO奈米碳材最佳，XAD-16最低，說明GO碳材對於PAHs有著良好吸附專一性。吸附套筒填充GO奈米碳材之回收再使用分析顯示吸附套筒確實具有再使用之成效，然XAD-16材料吸附效果明顯降低。	