

# 第六屆旺宏科學獎

## 成果報告書

參賽編號：SA6-004

作品名稱：綠色陶土分子篩—污染大剋星

姓名：宮慶雲

關鍵字：分子篩觸媒、Fenton Reaction

# 作品名稱：綠色陶土分子篩—污染大剋星

## 中文作品摘要：

現今日常生活充斥著有機污染物，然而處理含有有機污染物的廢水需要極高的成本，有鑑於此，我們參考 Fenton Reaction，從成本、毒性、活化能、操作方便性、二次污染及經濟效益的多方考量下，選擇以分子篩來固定鐵、鈷、鎳、錳、鋅之金屬離子，並決定以鐵分子篩為研究主軸，並探討其催化過氧化氫對有機物的分解。

鑒於粉末狀的分子篩容易流失，我們以陶土固定分子篩，製作成反應杯槽，且發現了分子篩與陶土的結合性。接著藉由二氧化碳感測器及光譜儀來感測有機物的分解速率，在控制溫度，濃度等條件下，探討分解有機物的反應及其反應時的特性。

由實驗結果得知，分子篩能有效分解簡單醇類、氯仿、四氯化碳及 indigo。使用 0.35 克陶土鐵分子篩，1M 以下的雙氧水 50ml，其分解異丙醇所生成二氧化碳的速率可達 0.34-0.55 ppm/sec 之間 ( $3.1-4.9 \times 10^{-9}$  mol/sec)，此外有機氯化物分解後生成無毒性的氯離子；indigo 染料分解後褪色。本實驗證實，陶土鐵分子篩：一、可以重複使用；二、可在較低濃度環境下運作；三、在酸性較弱環境下運作；四、可在低溫環境下運作(10°C)；五、不須對大量鐵離子做沉澱回收的工作（此五點優於 Fenton Reaction）。相較於 TAML 等人工合成的催化劑雖有避免污染的優點，但卻有無法重複使用的缺點，綜合以上幾點看來，陶土鐵分子篩在操作方便性及經濟與環境保護上具有相當的潛力及價值。

## 內文

### 壹、研究動機

環境不斷惡化的根本原因，就在於人們運用化學的方法與大自然完全不同。如醫藥界、塑膠業與殺蟲劑業合成的分子，與天然化學產物的差異實在太大，因此這些分子有許多不易降解。以氯的使用來講，製造業中氯常被用來大量洗滌與消毒，甚至飲用水也免不了用氯來處理。雖然氯既經濟又有效，但使用過後的副產物卻會對環境及生物造成極大的影響。在自然狀況下，氯是以氯離子或溶解在水中的氯鹽形式存在，並無毒性，然而一旦氯元素與其他分子發生反應，所產生的化合物卻可以改變活體動物的生化反應。因此，我們很想知道，是否可以請出自然界所用的「清潔劑」，即過氧化氫和氧，來降解氯的化合物，使其回歸到無毒性的氯離子，或者更進一步，我們是否能夠不仰賴氯，而達到淨化水質減少工業污染物的目的？這兩種清潔劑能以安全且強力的方式降解許多污染物，不過自然界進行這些反應通常需要酵素的幫忙(酵素是生化反應所用的催化劑，可大幅提升反應速率)。面對這樣的挑戰，綠色化學家紛紛研究較為安全的環保替代物，或模擬酵素作用的機制製造出消除污染的催化劑，本實驗室的研究團隊，在進行鐵分子篩過氧化氫感測器研發時，意外發現鐵分子篩有分解有機物的能力，因此，我們針對有機氯化物及一般有機物進行分解實驗並加以探討。由於陶土分子篩的穩定性極高，我們希望能藉由陶土分子篩找出永續且經濟的方法來解決污染的問題。

## 貳、研究目的

- 1、製備有效的催化用的分子篩。
- 2、各種比例之分子篩的催化能力探討。
- 3、分析出分子篩之動力學性質。
- 4、製作不會溶出、低成本、低毒性、且低活化能的金屬分子篩。
- 5、陶土分子篩的製備及離子溶出檢測。
- 6、分析陶土分子篩對有機物的分解。
- 7、陶土分子篩的重複使用性。

## 參、研究原理

- 1、分子篩：多孔性的矽鋁酸鹽亦即沸石，分為低、中、高及全矽，具特定規則的晶體結構、分布均勻的孔洞，因此具多孔性具催化及吸附效能。
- 2、設 Rate 為過氧化氫的分解速率，k 為反應速率常數，[S] 為過氧化氫濃度。

$$\text{Rate} = k \times [S]^n \quad (\text{反應速率方程式})$$

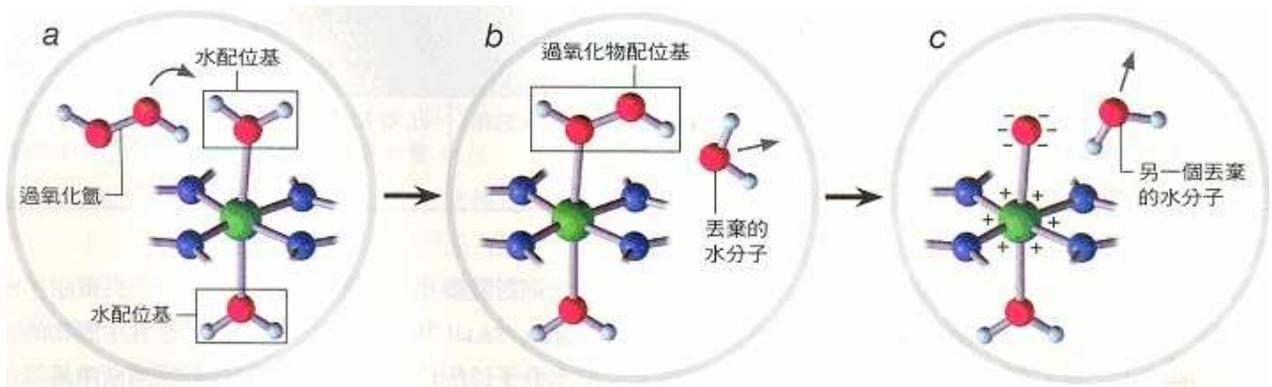
$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{阿瑞尼士方程式})$$

$$\log \text{Rate} = \log k + n \log [S]$$

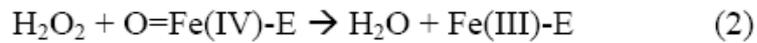
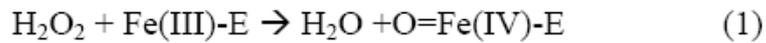
- 3、Fenton's Reaction 用  $\text{Fe}^{2+}$  作催化劑，反應機構如下：



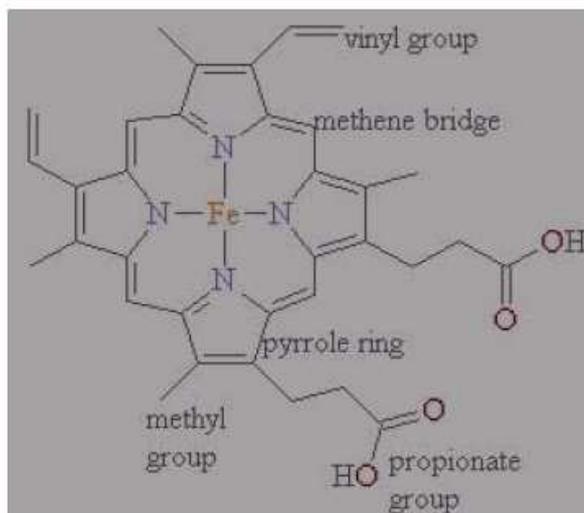
- 4、TAML 的反應原理：TAML 溶進水裡，有另一個水分子與催化劑相連接(a)。如果溶液中也有過氧化氫，便可取代其中一個水配位基，因為水配位基與鐵的接結很弱，很容易就會被趕走(b)。接下來，過氧化物配位基同時丟掉兩個氫原子和一個氧原子(會產生一個水分子)，只剩下一個氧原子與鐵相連(c)。這個氧原子會把電子拉向自己而遠離鐵原子，使 TAML 變成活性中間物。



### 5、Catalase 的催化機制



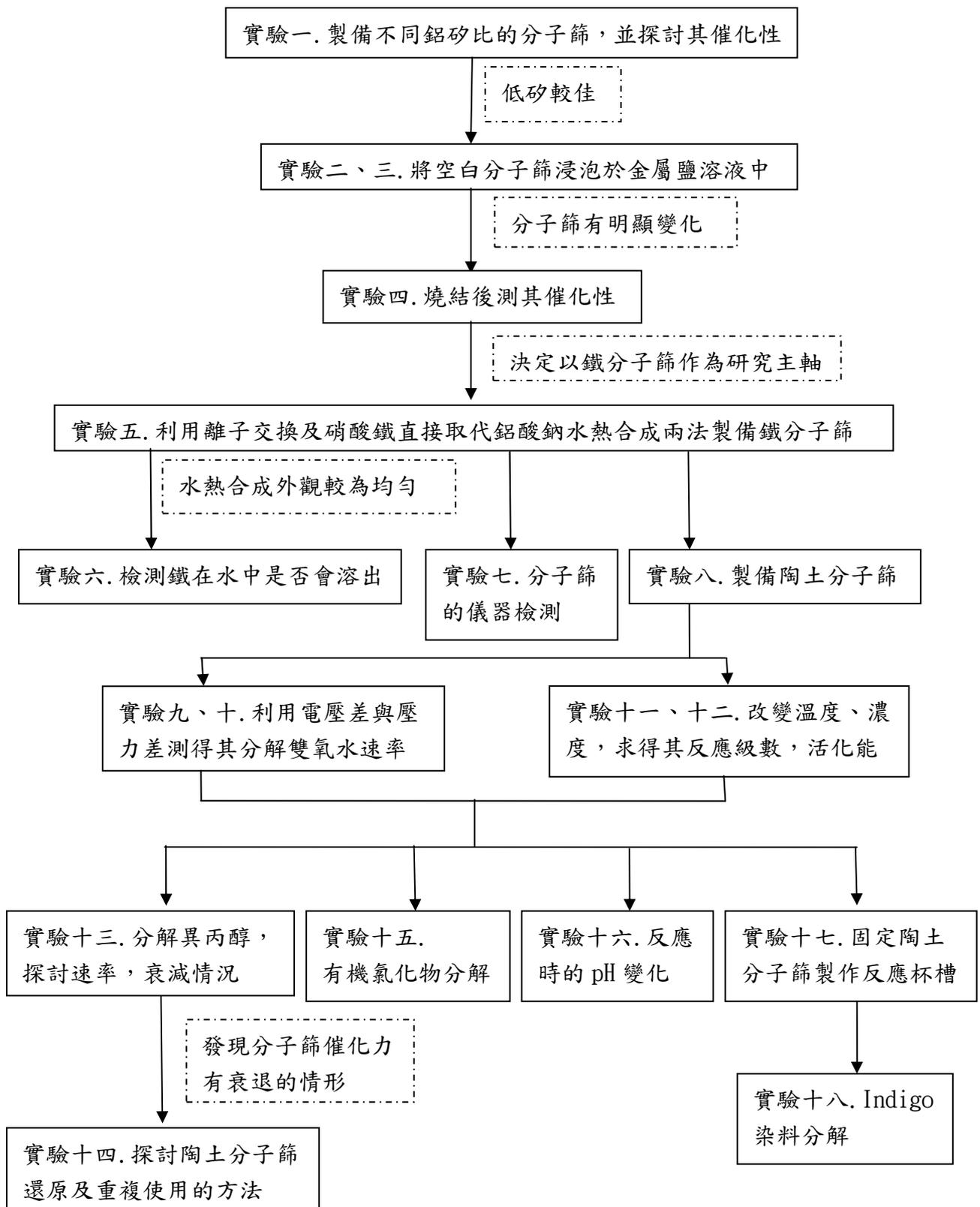
(Fe-E 代表鐵離子中心與此酵素其餘部分的連接)



### 肆、研究設備及器材

- 1、 電磁爐
- 2、 高溫爐
- 3、 恆溫槽
- 4、 日立 U2001 紫外/可見光吸收光譜儀
- 5、 scienceworkshope750 介面卡
- 6、 自製氣體壓力感測器及儀表放大線路
- 7、 二氧化碳氣體感測器
- 8、 pH 值感測器

實驗流程圖



照片一：有機物分解檢測系統架設圖



## 伍、 研究過程及方法

### 【實驗一】各種鋁矽比例之奈米分子篩的製備及催化能力探討

#### 1、 不同比例分子篩的製備

- (1) 依據下表的比例秤取鋁酸鈉與矽酸鈉。
- (2) 分別將鋁酸鈉溶液與矽酸鈉溶液混合，得到六種不同比例之溶液
- (3) 均勻混合後隔水加熱 2.5 小時

表一

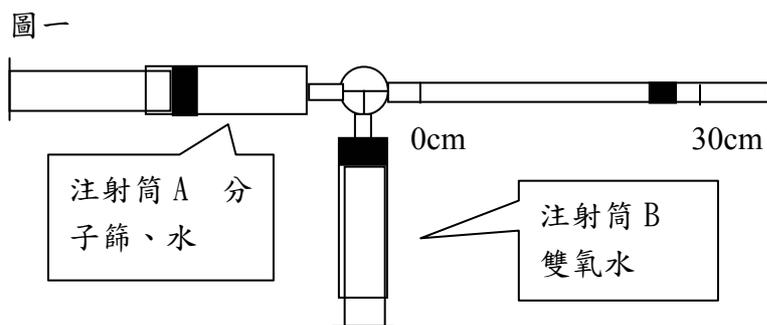
	組別	1	2	3	4	5	6
$Al_2O_3 \cdot Na_2O$	莫耳數	0.009	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004
	質量(g)	1.476	1.312	1.148	0.984	0.820	0.656
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	莫耳數	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
	質量(g)	1.484	1.484	1.484	1.484	1.484	1.484
鋁矽莫耳數比		9/7	8/7	7/7	6/7	5/7	4/7

#### 2、 燒製鉑分子篩

- (1) 取各種不同比例之分子篩
- (2) 浸泡  $(Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O)PtCl_4$  異丙醇溶液
- (3) 放進高溫爐(在 15 分鐘內升溫置  $125^\circ C$ ，並且維持在  $125^\circ C$  15 分鐘)

#### 3、 各種含鉑分子篩對 $H_2O_2$ 催化分解速率比較

- (1) 各組分子篩分六等份(每份 1.76g)，以作出六個數據。
- (2) 每一份加入 5ml 的水以及分子篩置入注射筒 A，並將雙氧水(35%)置入注射筒 B。
- (3) 雙氧水經三向閥打入注射筒 A，紀錄紅色水柱位移三十公分所需的時間。



表二

照片二：不同比例之分子篩

組別	平均時間
1	22.39
2	29.90
3	79.13
4	39.10
5	87.59
6	81.76



結論:最後做出灰色粉末狀分子篩，其中以低矽比例(鋁/矽=9/7)的催化性最好，推測其表面可吸附的鉑黑最多。

【實驗二】各種金屬離子電導檢量線之求取及利用電導測定分子篩之離子交換法—時間與離子取代量的關係

1、金屬鹽濃度對比電導差值作檢量線圖

- (1) 採用硝酸鐵、氯化亞鈷、硝酸亞鎳、氯化亞錳、硝酸鋅等金屬鹽溶液。
- (2) 取同一個規格為 50ml 的燒杯(以固定截面積)，以滴定管裝入 60ml 純水。
- (3) 以微量滴管加入金屬鹽溶液(系統濃度分別為  $n \times 10^{-4} M$ ，其中  $n=0、3、6、9、12、15、18、21$ )
- (4) 讀取各個濃度對應的電導值。
- (5) 以金屬鹽濃度對比電導差值作檢量線圖。(詳見附錄 1)

2、金屬離子濃度衰減與時間關係—求時間與離子取代量的關係

- (1) 取各金屬鹽溶液(0.6M)20mL，各加入 3 克空白分子篩浸泡
- (2) 利用此檢量線檢測時間與電導變化的關係如下表。

表三

金屬	比電導( $\mu s/cm$ )	金屬離子濃度(M)	浸泡時間(hr)
鐵	2000	0.70	8
鈷	1150	1.01	24
鎳	730	0.73	24
錳	1250	1.00	24
鋅	349	0.28	24

照片三：低矽分子篩浸泡各種金屬鹽溶液



3、結論：

- (1) 由實驗觀察到硝酸鐵溶液在 8 小時之後便已完全固化成棕色膠狀物，無法再取出上層液，故以 8 小時的數據作為結果。
- (2) 鐵:呈膠狀物(推測可能有發生結構改變)，棕色，黏度大。鈷:呈紅色；鎳:呈綠色；錳:呈粉紅色，與鈷相似；鋅:呈白色。
- (3) 關於硝酸鋅溶液的離子濃度在 24 小時後下降的情形，推測應是鋅離子物理附在分子篩中，而無離子交換的現象。
- (4) 最初預測金屬離子是以物理吸附的方式嵌合在分子篩，故我們預測金屬鹽溶液的電導會隨時間下降，但依據我們測得的數據，發現電導反而增加，若依據檢量線，則濃度比初始濃度(0.6M)高，因此我們預測有發生離子交換的現象，但由於電導並無法求得溶液中某特定離子的濃度，所以我們進行實驗三來進一步求證金屬離子是否被取代至分子篩中。

【實驗三】製備分子篩—離子交換法

- 1、配置 0.6M 之金屬鹽類溶液 10ml(硝酸鐵、硝酸亞鎳、氯化亞錳、氯化亞鈷、硝酸鋅)
- 2、製作各個金屬離子溶液的檢量線(藉由日立 U2001 紫外/可見光吸收光譜儀)，得到檢量線公式如下：  
$$\text{Fe}^{3+} : \text{conc}(\text{M}) = 0.242 \times \text{ABS} - 0.002$$
$$\text{Co}^{2+} : \text{conc}(\text{M}) = 0.256 \times \text{ABS}$$
$$\text{Ni}^{2+} : \text{conc}(\text{M}) = 0.816 \times \text{ABS} + 0.007$$

(Mn 與 Zn 由於顏色近乎無色，可見光吸收光譜儀無法製得檢量線)
- 3、將 3g 空白分子篩浸泡於金屬鹽類溶液，分別在浸泡 2、4、6、8、24 小時後，取出一部分溶液作光譜分析。
- 4、紀錄濃度變化與時間的關係。

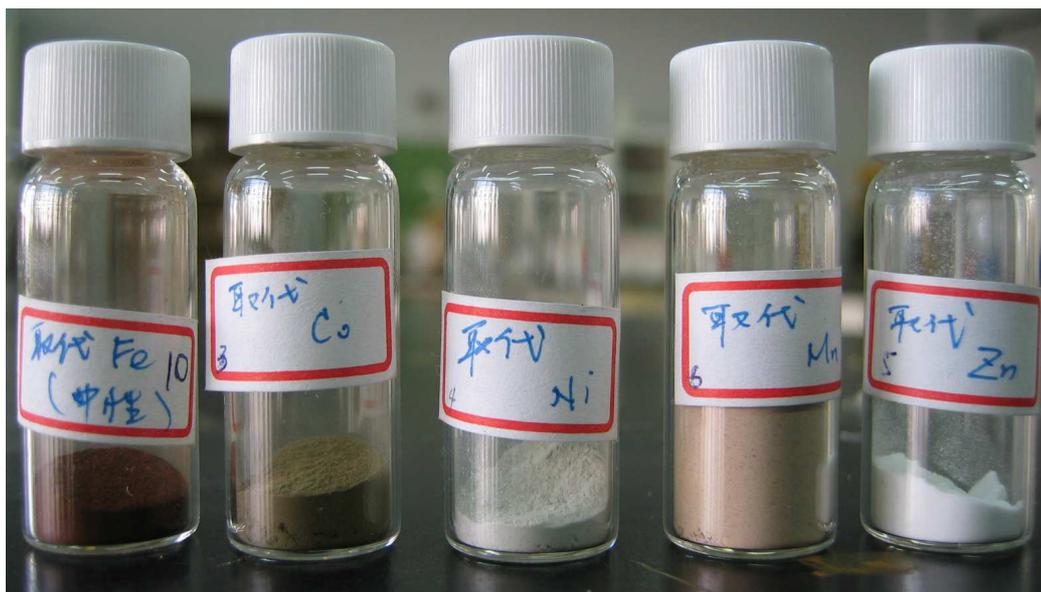
5、 求出最終平衡的單位質量交換量= $\Delta n/3$ ，其中 $\Delta n$ 為金屬離子莫耳數變化量，3為所秤取的分子篩質量。

6、 數據如下表：

表四

金屬鹽	最初溶液濃度(M)	取代後溶液濃度(M)	每克取代莫耳數
鐵	0.6	0.000	0.0020
鈷	0.6	0.051	約 0.0019
鎳	0.6	0.063	約 0.0019

照片四：低矽分子篩浸泡各種金屬鹽溶液離子交換燒結後的粉末



7、 結果：低矽分子篩浸泡金屬鹽溶液燒結後粉末

鐵:呈棕色。鈷:呈墨綠色；鎳:呈灰色，粉末最鬆散；錳:呈米色偏紅；鋅:呈白色。

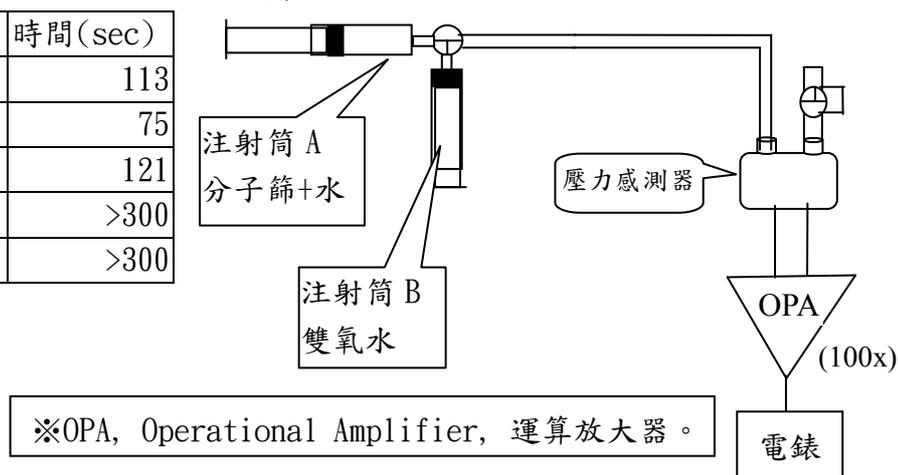
#### 【實驗四】各種金屬分子篩之反應速率探討

- 1、 五種分子篩(鐵、鈷、鎳、錳、鋅)各秤取 0.1g。
- 2、 配製雙氧水 0.0824M( $10.29 \times 2 \div 250$ )。
- 3、 將系統溫度恆溫在 25°C。
- 4、 將分子篩與純水共 4ml 裝於注射筒 A，並將雙氧水 4ml 裝入注射筒 B。
- 5、 將注射筒 B 之雙氧水打入注射筒 A，並使反應先進行數秒，待電壓穩定，紀錄起始電壓。(如圖二)
- 6、 紀錄電位上升 20mV(相當於生成氧氣  $4.68 \times 10^{-7}$  mol，詳細計算在實驗九的結論)所需時間。
- 7、 比較各種金屬分子篩之催化速率。
- 8、 結果如下表：

表五

分子篩	時間(sec)
鐵	113
鈷	75
鎳	121
錳	>300
鋅	>300

圖二



## 9、結果：

- (1) 由表中得知，鈷分子篩上升 20mV 所需時間最短，催化反應最快。其中錳分子篩在室溫 30°C 時，有明顯的催化反應，但在 25°C，5 分鐘內則無；鋅分子篩則無反應。
- (2) 雖然鈷的反應性最佳，但從成本、環保、毒性等多方考量下，決定以速率次佳的鐵為研究主軸。

## 【實驗五】鐵分子篩的製備

## 方法一：離子取代法

- 1、採用實驗一的空白低矽分子篩。(鋁/矽=9/7)
- 2、將空白低矽分子篩靜置在硝酸鐵溶液中一段時間。
- 3、燒結出紅棕色、粗粒狀的分子篩。
- 4、討論：

由實驗二與實驗三判斷空白分子篩在硝酸鐵溶液中，鐵離子不止和鈉離子產生離子交換的反應，有可能進一步破壞鋁矽酸鈉結構，直接和鋁離子交換。因為取代法合成鐵分子篩，溶液迅速膠結，使分子篩鐵分佈不均勻，故嘗試用硝酸鐵直接取代鋁酸鈉來合成鐵分子篩。

## 方法二：水熱合成法—硝酸鐵直接取代鋁酸鈉

- 1、分別把硝酸鐵與矽酸鈉加至 150ml 的氫氧化鈉，攪拌至其溶解，再把兩者混合。
- 2、分裝到 PP 瓶，水浴 3 小時。
- 3、觀察發現無明顯分層，水溶液成土棕色。
- 4、水浴結束之後回復至室溫。
- 5、抽濾並烘乾。
- 6、高溫爐中以 250°C 煅燒 1.5 小時。
- 7、結果：做出來的分子篩呈棕黑色；煅燒溫度 600°C 以上顏色更深，且失去催化性。

照片五：直接合成鐵低矽分子篩及離子交換的鐵低矽分子篩粉末



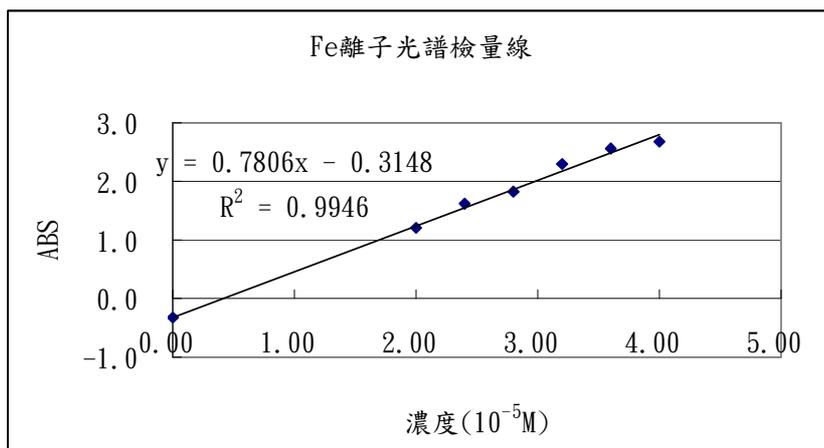
8、結論：

- (1)從巨觀上來看，水熱合成法及離子交換法所合成鐵分子篩，兩者催化反應的情形相同。
- (2)水熱合成法及離子交換法所合成鐵分子篩，前者外觀非常均勻，後者濃淡不均。

【實驗六】試驗 Fe 離子溶出檢測：確定鐵完全化合至分子篩結構。

- 1、以鐵離子和硫氰化鉀形成紅色錯合物標準液 (0.1M KSCN ; Fe<sup>3+</sup> 0.00001 至 0.000006M)
- 2、以日立 U2001 紫外/可見光吸收光譜儀作檢量線。(波長 468nm)
- 3、濃度 = 0.000001283 × ABS + 0.000000419

圖三



- 4、將鐵分子篩浸置在蒸餾水中。(最開始鐵離子未溶出)
- 5、靜置十天後，從光譜分析，發現幾乎無溶出。
- 6、測得泡有鐵分子篩的溶液的 ABS=0.007

- 7、在酸性環境中(雙氧水 35%)靜置了一天，所測得的 ABS=0.157 (波長 468nm)，濃度 = $6.2 \times 10^{-7} M$  (日立 U2001 紫外/可見光吸收光譜儀的偵測極限)。
- 8、結論：直接合成鐵分子篩在本次實驗所針對的反應環境中，不會有溶出的現象，而非一般鐵離子的催化劑 (Fenton Reaction)，在酸性環境當中會溶解，需要鹼沉澱來去除鐵離子，因此可避免二次污染。

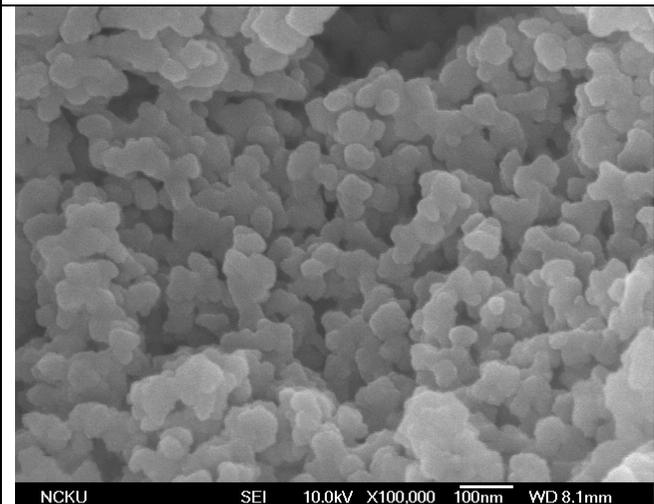
【實驗七】分子篩的儀器檢測

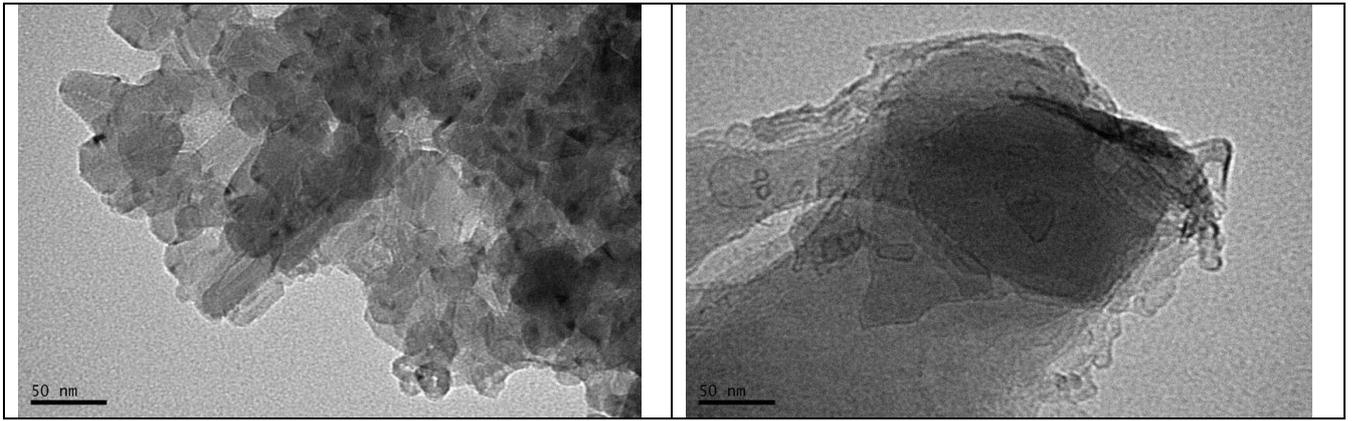
- 1、將製備出的各種分子篩數據參看附錄 2

表六

樣品(粉末樣品)	分析結果
空白分子篩(低矽)	Zeolite A
空白分子篩(中矽)	Chabazite-Na syn, $Na_{39.8}Al_{7.04}Si_{41.2}O_{207.9}$ , $NaO_3$ , $Na_2Si_2O_5$
空白分子篩(高矽)	Margarite-2M1, $CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$ , Carboite
鉑分子篩(取代)	Zeolite A, $NaPtO_4$
鈷分子篩(取代)	Zeolite A(shift)
鎳分子篩(取代)	Zeolite A(shift)
鋅分子篩(取代)	Zeolite A(shift)
錳分子篩(取代)	Zeolite A, $NaMn_7O_{12}$
鐵分子篩(合成)	LZ-200, $Na_{2.12}Al_2Si_2O_{8.06}$
鐵分子篩(取代, 洗成中性)	$NaAlSi_3O_8$ , $Al_2O_3$ , $Al_2Fe$
鎳分子篩(取代, 已燒結)	$Na_2Al_{22}O_{34}$ , $Na_4SiO_4$
鐵分子篩(失敗, 燒結溫度過高)	$Al_2Si_{50}O_{103}$ , $Fe_2O_3$

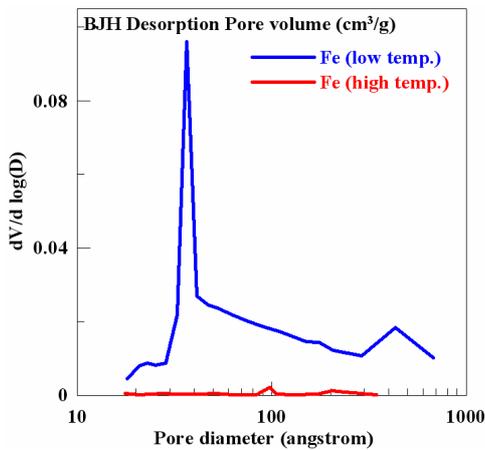
- 2、將合成之鐵分子篩及燒結溫度過高無反應性之鐵分子篩以 SEM 及 TEM 電子顯微鏡掃描，參看下圖(其餘參看附錄 3、4)。

照片六-合成之鐵分子篩 SEM 圖像	照片七-溫度過高，失去催化性之鐵分子篩 SEM 圖像
 <p>NCKU SEI 10.0kV X100,000 100nm WD 8.1mm</p>	 <p>NCKU SEI 10.0kV X50,000 100nm WD 8.0mm</p>
照片八-合成之鐵分子篩 TEM 圖像	照片九-溫度過高，失去催化性之鐵分子篩 TEM 圖像

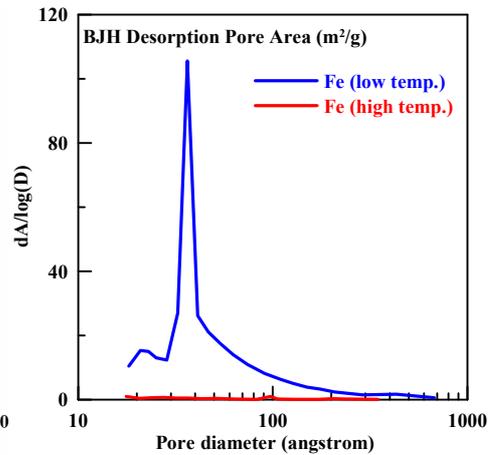


### 3、BET 吸附測定

圖四-孔洞體積的粒徑分佈



圖五-孔洞表面積的粒徑分佈



表七

	表面積( m <sup>2</sup> /g)	average diameter
高溫燒結鐵分子篩	0.6472	無
低溫燒結鐵分子篩	15.3592	3.64nm

### 4、分析結果：

- (1) 合成比取代穩定:由 XRD 的分析可以發現取代分子篩在表面晶格結構中有金屬離子，表示金屬離子可能直接在表面交換，使得整個催化結構較不穩定，推測在極端的環境(如強酸)下金屬離子可能會溶出；至於水熱直接合成的分子篩(例如 Fe 分子篩)在做 XRD 分析時，晶格表面並無發現鐵離子，由於 XRD 主要是分析表面晶格，因此推測鐵離子應該是以較為穩定的鍵結結合在內部，使其催化結構穩定。
- (2) 燒結溫度對結構影響：從 XRD 的分析看出，當燒結溫度達 600°C 以上時，出現氧化鐵的成分，使得金屬活化中心(例如鐵)被氧化(見附圖 2-12)，而失去其催化性。由此可見不論是以取代或合成的方式，燒結的溫度皆須控制在適當範圍，所製造出來的分子篩才具有催化性。
- (3) 由 SEM 低溫燒結鐵分子篩表面有徑長約 30-40nm 的球狀顆粒幾何結構，而高溫燒結鐵分子篩表面相當平滑，故表面積相對於低溫燒結鐵分子篩相當的小。

- (4) 合成之鐵分子篩在 BET 孔洞分析得到的平均孔徑為 3.64nm，此點和 SEM 及 TEM 影像並不相符（SEM 中球狀顆粒上並無 3.64nm 的孔洞），而且 XRD 所得的晶形為 LZ-200，按照 IUPAC 定義，應是屬於孔洞小於 2nm 的微孔洞的分子篩，所以 BET 分析所得孔洞應是指球狀顆粒間的空隙。
- (5) MCM-41 等中孔洞的分子篩孔徑和 BET 孔洞分析所得相近，但前者在熱水中並不穩定，低溫燒結鐵分子篩卻可在熱水中反覆還原，此點也支持第四點之結論。

#### 【實驗八】陶土分子篩製備

- 1、將「待混合物」測量重量過後，依比例調配適量之陶土及分子篩。
- 2、將「待混合物」搗碎，再把上述之分子篩和水混合均勻使其與陶土搓揉混合。（加水使陶土與分子篩均勻混合）
- 3、待其搓揉到完全均勻之後，將其平貼於玻璃板上，並以玻片及玻棒使其達相同厚度，以吸管製出相同規格之分子篩。
- 4、送入高溫爐烘烤。加熱 5 小時，再冷卻至室溫。
- 5、結果：
  - (1) 空白陶土或加入硝酸鐵的陶土要在 800°C 時才可燒結成塊材（顏色較紅，參考照片十）。
  - (2) 加入硝酸鐵所燒結的陶土無催化性，並且從肉眼可看出鐵離子的黃褐色溶出物（硝酸鐵與陶土質量比 54.23:32.95）。
  - (3) 空白分子篩陶土在雙氧水中幾乎無反應發生。
  - (4) 空白陶土加分子篩在 450°C 至 600°C 可燒結成塊材，在常溫下仍可催化雙氧水分解。
  - (5) 空白陶土加分子篩在 600°C 以上可燒結成塊材，但失去催化性。

照片十：各種陶土分子篩



照片十一：鐵空白陶土及陶土鐵分子篩



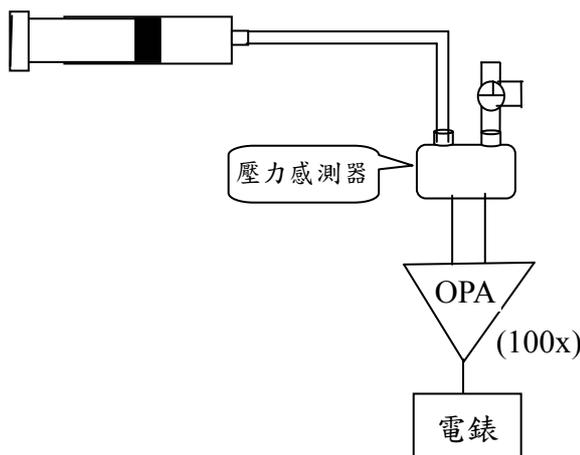
【實驗九】輸出電壓與氣壓差的校正曲線

- 1、裝置如圖六。
- 2、量測注射筒與管線總體積(管線體積為 3.8ml)。
- 3、大氣壓為 761.6torr。
- 4、改變注射筒內之體積(從 53.8ml，每一次少 2ml)，經過線路(運算放大器)放大 100 倍，得到一電壓(起始電壓為 1.057V)。
- 5、利用波以耳定律( $P_0 \times V_0 = 761.6 \times 53.8$ )，由改變後的體積求出內部壓力，
- 6、作電壓差與氣壓差的校正曲線。
- 7、結論：設  $\Delta n$  為氧氣增加的莫耳數， $\Delta V$  為增加的電壓伏特數，管路的體積 =  $3.8 \times 10^{-3}$  公升， $\Delta P = 114.63 \Delta V$ ，由理想氣體方程式可推得：

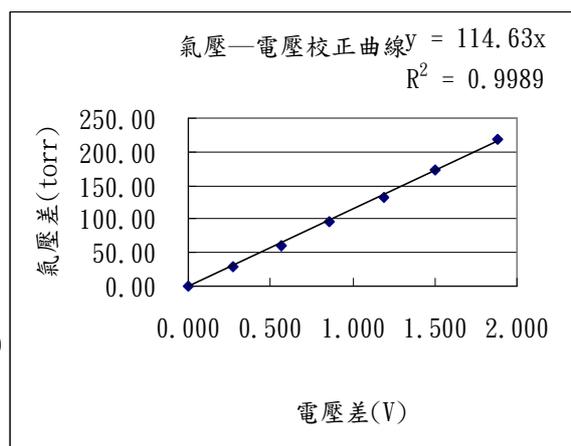
$$\Delta n = \left( \frac{3.8 \times 10^{-3} \times 114.63}{760 \times 0.082 \times 298} \right) \times \Delta V = 2.346 \times 10^{-5} \times \Delta V$$

- 8、紀錄電位上升 20mV 所需時間。氧的莫耳數 =  $\frac{114.63 \times 3.8}{50 \times 760 \times 24.5 \times 1000} = 4.68 \times 10^{-7} \text{ mol}$

圖六



圖七

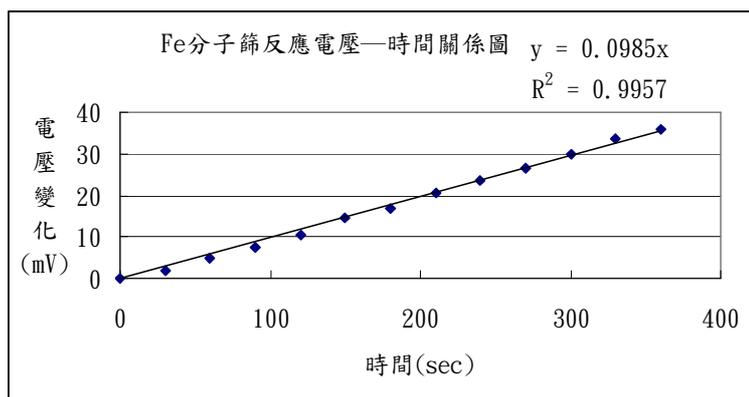


※ OPA, Operational Amplifier, 運算放大器。

【實驗十】分子篩反應電壓的時變率

- 1、根據實驗六的第一組數據，配製濃度為 0.0412M 的雙氧水，恆溫 25°C。
- 2、實驗裝置如圖二，鐵分子篩 0.4g 置入注射筒 A 內，將雙氧水置入注射筒 B，再由注射筒 B 打入注射筒 A，反應開始。雙氧水分解會產生氧氣，系統內之壓力會增加，而輸出電壓也隨之增加。
- 3、紀錄起始電壓，每三十秒紀錄一次輸出電位，作電壓對時間的關係圖。(圖八)
- 4、結論：從本實驗得知，在往後的實驗裡，若實驗時間在六分鐘內，平均速率相當於瞬時速率(斜率固定)。

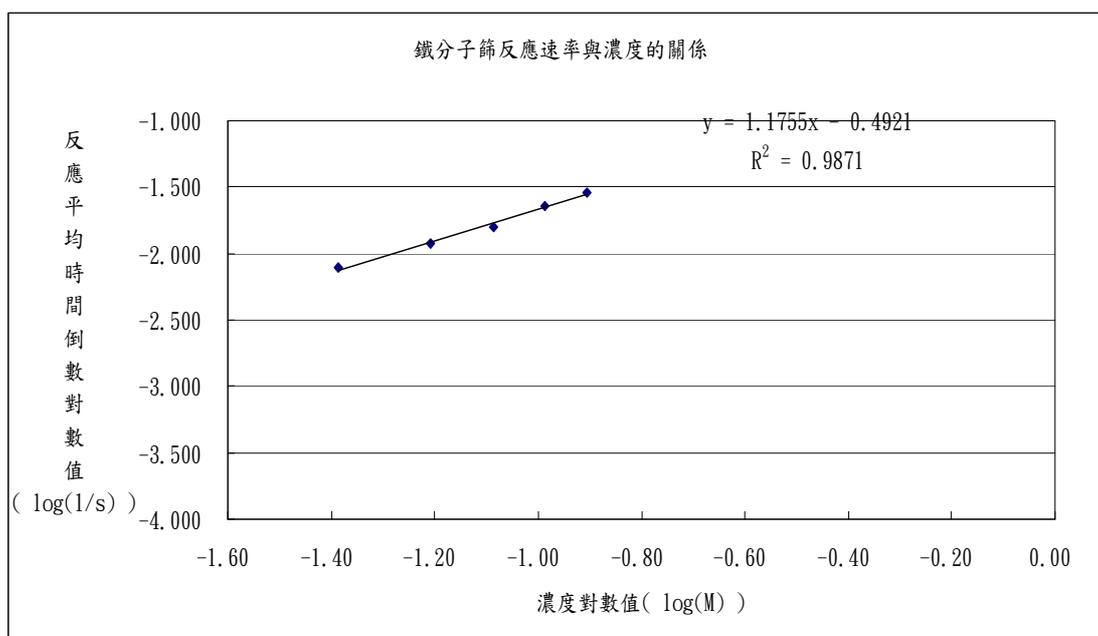
圖八



【實驗十一】濃度與催化速率之探討—求反應級數

- 1、 實驗裝置參看圖二。
- 2、 將鐵分子篩 0.4g 置入注射筒 A 內，將待測藥品置入注射筒 B(此時 $[H_2O_2]=0.0412、0.0618、0.0824、0.103、0.1236M$ )，三向閥保持三向開通。
- 3、 將整個系統置入恆溫槽，並將恆溫槽設定至實驗所需溫度，三向閥另一端接上儀表放大器與電壓計。(電位差放大 10 倍)
- 4、 使其反應十分鐘，使系統恆溫。(系統溫度為  $25^{\circ}C$ )
- 5、 關閉三向閥，紀錄此時之電壓，作為起始電壓。
- 6、 待電壓上升 20 毫伏特後紀錄時間。
- 7、 將濃度之對數與時間倒數之對數值作成校正曲線圖。(圖九)
- 8、 固定在  $25^{\circ}C$ ，改變濃度，便能求得反應級數  $n_{Fe}=1.1755$

圖九



9、結論：根據  $Rate = k \times [S]^n$  及圖九的斜率，算出 25°C 時氧氣生成速率常數

$$k = \frac{0.0985}{20mV} \times \frac{4.68 \times 10^{-7}}{0.0412} = 5.59 \times 10^{-8} \left( \frac{mol}{M \cdot sec} \right)$$

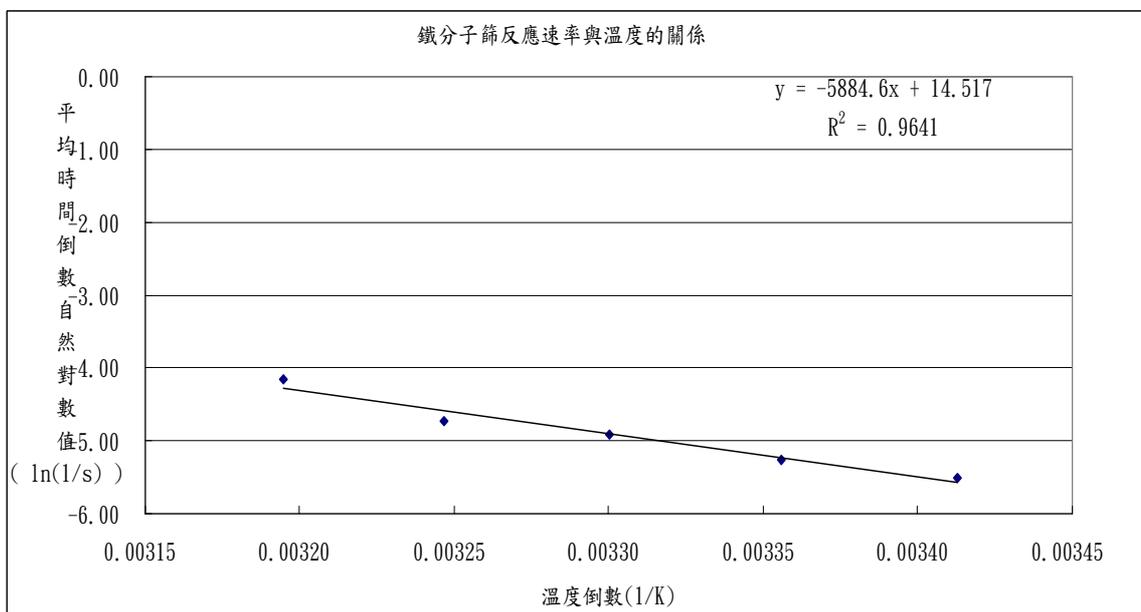
【實驗十二】溫度與催化速率之探討—求活化能

- 1、實驗裝置參看圖二
- 2、分別將 Fe 分子篩 0.4g 置入注射筒 A 內，將待測藥品 ( $H_2O_2$  :  $(2/250) \times (1/2) \times 10.29M = 0.0412M$ ) 置入注射筒 B，三向閥保持三向開通。
- 3、將整個系統置入恆溫槽，並將恆溫槽設定至實驗所需溫度，三向閥另一端接上儀表放大器與電壓計。(電位差放大 10 倍)
- 4、使其反應十分鐘，使系統恆溫。(系統溫度分別為 30°C、35°C、40°C、45°C。)
- 5、關閉三向閥，紀錄此時之電壓，作為起始電壓。
- 6、待電壓上升 20 毫伏特後紀錄時間。
- 7、將溫度之倒數與時間倒數之自然對數值作圖。(圖十)
- 8、結果：

表八

	斜率	每莫耳活化能(Kj)
鐵分子篩	5884.6	48.92

圖十



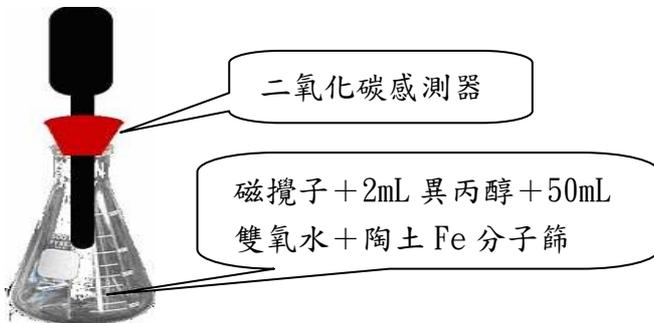
9、根據  $k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，算出 10°C 時氧氣生成速率常數

$$k = 5.59 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{48920}{8.314} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{283}\right)\right) = 2.78 \times 10^{-8} \left( \frac{mol}{M \cdot sec} \right)$$

【實驗十三】簡單醇類的分解

- 1、分別將陶土 Fe 分子篩 0.35g (共四粒) 錐形瓶內，加入 2mL 異丙醇+50mL 雙氧水 置入 (此時 $[H_2O_2]=0.5145、0.6174、0.7203、0.8232、0.9261M$ )，通氮氣 10 秒排出空氣，使起始二氧化碳含量低於 6ppm，插入二氧化碳感測器。

圖十一



照片十二



- 2、系統置於磁攪拌器上，定速攪拌。
- 3、使系統恆溫。(避免醇類揮發，調整系統溫度為 10°C)
- 4、分別以各濃度重複反應四次，再換下一個濃度進行反應，測得每次反應平均生成速率。
- 5、因反應裝置定容定壓，故有氣體生成則裝置內必有氣體溢出，故測得之平均生成速率以下列方式校正

- (1) 由實驗十二結果換算出 10°C 時以 ppm/sec/M 為單位的雙氧水分解生成氧氣速率常數  $k=3.23\text{ppm/sec/M}$

$$k = \frac{0.0821 \times 283 \times 2.78 \times 10^{-8} \times 10^6}{0.2} = 3.23 \text{ ppm/sec/M}$$

- (2) 由實驗十一濃度與催化速率之探討知氧的產生速率反應級數為一級

- (3) 測得平均速率 = 實際生成速率 - 溢出速率

$$\rightarrow X' \times \Delta t = k_{CO_2} [H_2O_2]^n \times \Delta t - X \times \{k_{CO_2} [H_2O_2]^n \times \Delta t + k_{O_2} [H_2O_2] \times \Delta t\}$$

$X$  為某時間當下容器中的二氧化碳莫耳分率 (ppm)

$X'$  為所測得之平均生成速率 (ppm/sec)

$k_{O_2}$  為氧氣的反應速率常數； $k_{CO_2}$  為二氧化碳的反應速率常數

$n$  為二氧化碳反應級數

因為二氧化碳感測器每秒測得一數據，故  $\Delta t = 1\text{sec}$

$$\rightarrow k_{CO_2} [H_2O_2]^n = \frac{X' + X \times k_{O_2} [H_2O_2]}{1 - X}$$

$$\frac{\Sigma \text{每秒實際生成量}}{\text{總時間}} = \frac{\text{反應時間內總生成量}}{\text{總時間}} = \text{實際平均生成速率}$$

表九：0.5145M 的衰退情形

	斜率 (ppm/sec)	校正後斜率 (ppm/sec)
第一次	0.1687	0.168789
第二次	0.1232	0.123360
第三次	0.1127	0.112771

第四次	0.0349	0.034960
-----	--------	----------

表十：0.6174M 的衰退情形

	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)
第一次	0.3507	0.350821
第二次	0.0883	0.088358
第三次	0.024	0.024051
第四次	0.0182	0.018249

表十一：0.7203M 的衰退情形

	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)
第一次	0.3959	0.395993
第二次	0.2555	0.255581
第三次	0.127	0.127068
第四次	0.0203	0.020355

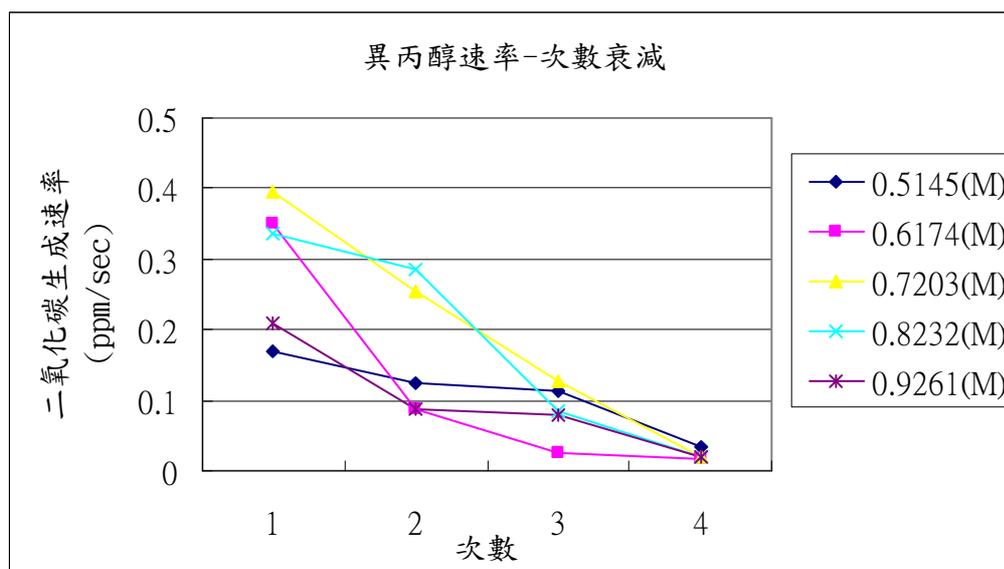
表十二：0.8232M 的衰退情形

	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)
第一次	0.3351	0.335187
第二次	0.2865	0.286615
第三次	0.0844	0.084487
第四次	0.0193	0.019350

表十三：0.9261M 的衰退情形

	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)
第一次	0.2099	0.209987
第二次	0.0872	0.087292
第三次	0.0803	0.080385
第四次	0.019	0.019082

圖十二



6、將反應後之溶液以紫外/可見光光譜儀檢測。

7、討論：

- (1)由上圖可得知，在各個濃度下，連續使用分子篩反應都會造成明顯的速率衰退現象，根據此我們將進行嘗試把分子篩的催化性還原之實驗。
- (2)根據我們的假設，反應速率應隨著濃度的上升而增加，但根據上圖卻並沒有發現濃度與反應速率的明顯相關性，因此我們推斷連續使用造成的衰退效應大過濃度效應。
- (3)比較反應前後的近紅外線、可見光及紫外光光譜（參考附錄3），雙氧水、雙氧水+分子篩、異丙醇+雙氧水+分子篩三組相較下，反應後的溶液並未發現任何特殊吸收峰，和對照組相似，推斷醇類完全變成水及二氧化碳（若有羰基化合物及醇類 909-650nm 應有吸收）；比較異丙醇+雙氧水在 900-1000 nm 以上有微弱吸收（參考附錄圖 3-3），其它反應完後此帶並無吸收。

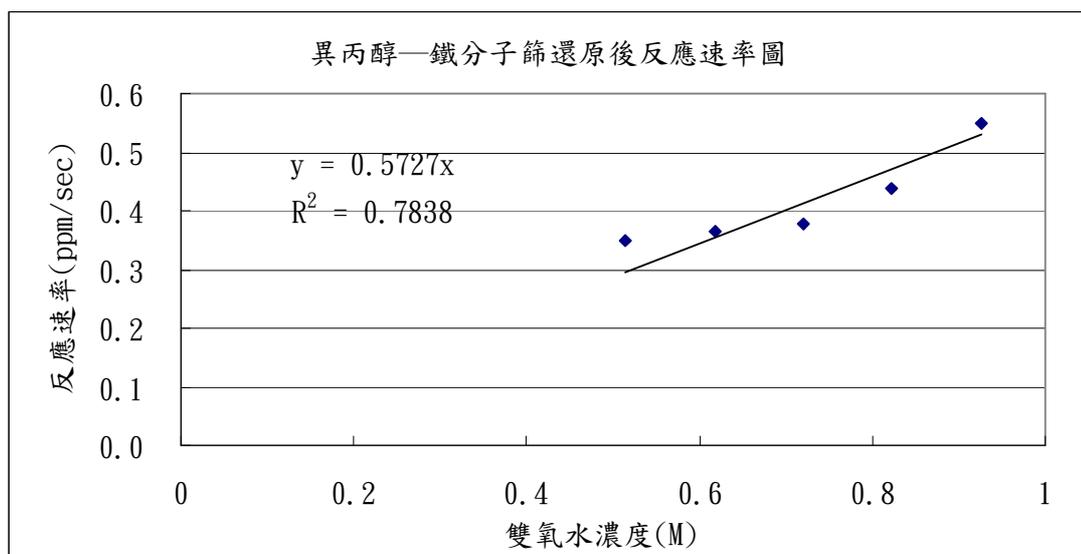
#### 【實驗十四】陶土鐵分子篩的還原

- 1、使用過的分子篩以 100mL 純水浸泡，溫度維持 100°C，時間 1.5 小時，換水重複一次。
- 2、依照實驗十三的步驟重新檢測各濃度反應速率(不重複同一濃度的反應)。
- 3、結果：

表十四：還原後陶土鐵分子篩的反應情形

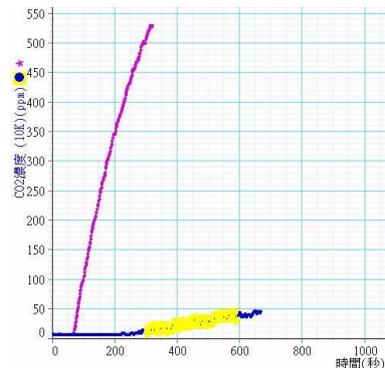
濃度(M)	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)	莫耳數生成速率(mol/sec)
0.5145	0.3494	0.349599	3.00934E-09
0.6174	0.3645	0.364617	3.13861E-09
0.7203	0.3781	0.378196	3.2555E-09
0.8232	0.4382	0.438376	3.77353E-09
0.9261	0.5481	0.548625	4.72255E-09

圖十三



#### 4、討論：

- (1) 根據速率定律式  $\text{Rate} = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]^n$  及上圖，推得異丙醇的分解反應對雙氧水是一級反應， $k = 0.5727 \text{ ppm/sec/M}$ ，符合實驗十三我們的假設。 圖十四
- (2) 與實驗十三的數據比較，各個濃度的反應速率(即斜率)皆有顯著的提升情形，可見陶土鐵分子篩的衰退效應只要以高溫水浴加熱即可還原。
- (3) 這樣的結果也解釋了筆者曾經把反應數次後分子篩在較高濃度雙氧水中浸泡，隔天反應速率突然增加的情形，如右圖。
- (4) 我們推斷，造成反應速率降低的原因可能是因為反應時的中間產物佔據了反應中心，而此現象以高溫水浴即可除去。



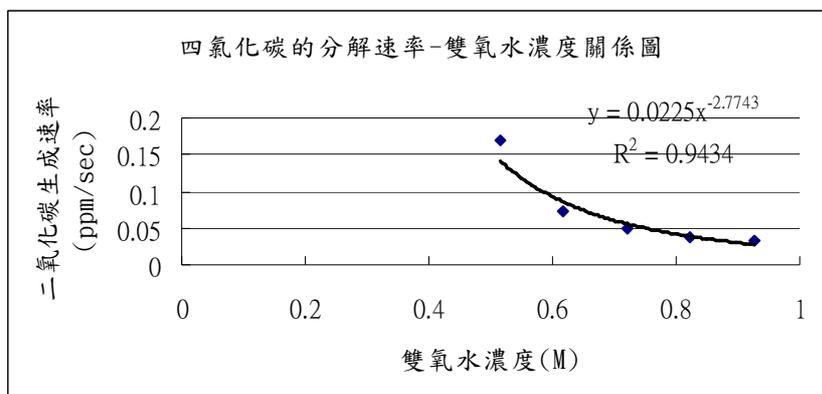
#### 【實驗十五】有機氯化物的分解

- 1、以實驗十三之裝置操作，將 2ml 之異丙醇更換為 2ml 四氯化碳。
- 2、避免氯化物揮發，調整系統溫度為  $10^\circ\text{C}$ ，其他步驟如同實驗十三。
- 3、反應結束後以硝酸銀溶液檢驗是否生成氯離子，結果如圖十七。
- 4、以氯仿代替四氯化碳操作本實驗。
- 5、陶土 Fe 分子篩 + 2mL 三氯甲烷 + 50mL 雙氧水置入錐形瓶，反應一天後，再利用可見紫外光譜檢測。(附錄圖 3-5)
- 6、結果：
  - (1) 四氯化碳分解生成二氧化碳速率與雙氧水濃度的關係

表十五

濃度(M)	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)	莫耳數生成速率(mol/sec)
0.5145	0.1692	0.16945	1.459E-09
0.6174	0.0726	0.07264	6.253E-10
0.7203	0.0490	0.04924	4.238E-10
0.8232	0.0370	0.03711	3.195E-10
0.9261	0.0323	0.03248	2.796E-10

圖十五

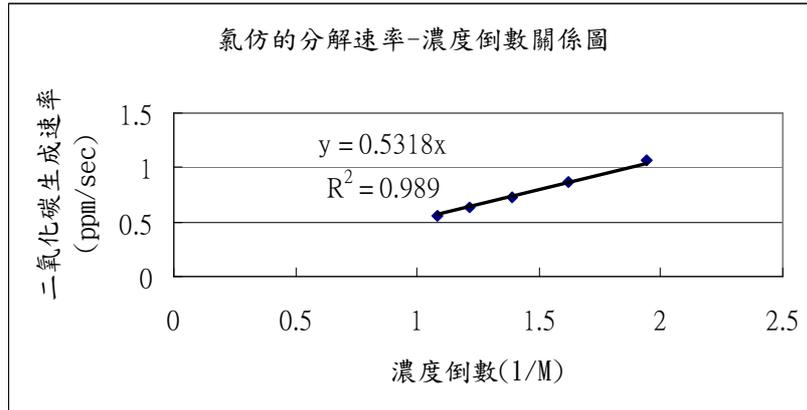


(2) 氯仿分解生成二氧化碳速率與雙氧水濃度的關係

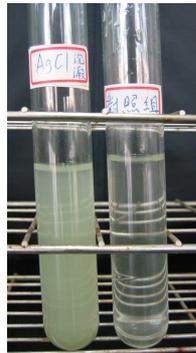
表十六

濃度(M)	斜率(ppm/sec)	校正後斜率(ppm/sec)	莫耳數生成速率(mol/sec)
0.5145	1.0614	1.0620	9.142E-09
0.6174	0.867	0.8676	7.469E-09
0.7203	0.7212	0.7214	6.210E-09
0.8232	0.6260	0.6264	5.392E-09
0.9261	0.5572	0.5577	4.800E-09

圖十六



圖十七(左為實驗組，右為對照組)



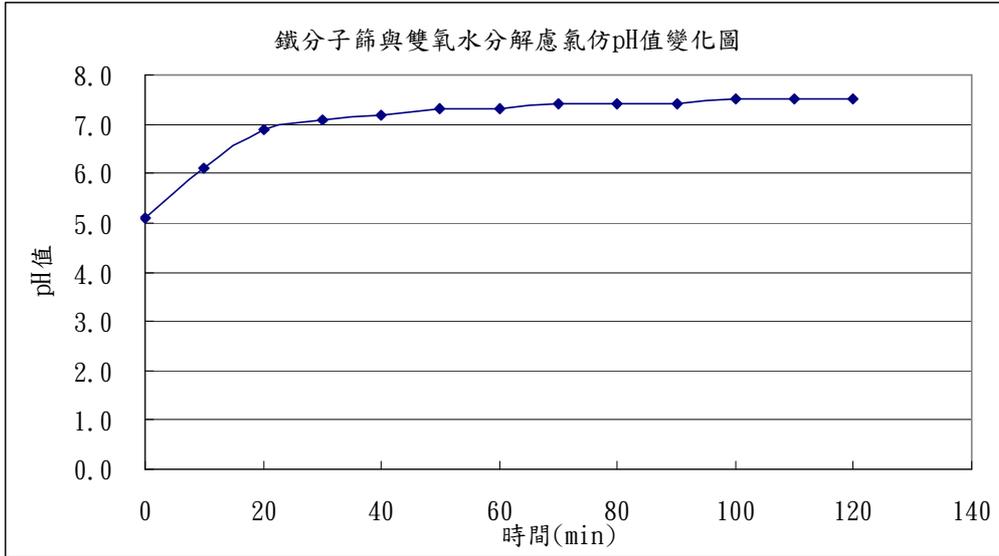
7、結論：

- (1) 由圖十五可看出四氯化碳的分解對雙氧水濃度而言並非為單純之一級反應，將濃度取倒數後做圖（圖十四），發現存在  $\text{Rate} = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]^n$ ，其中  $k = 0.0225$ ， $n = -2.7743$ 。
- (2) 由圖十六可看出氯仿的分解對雙氧水濃度亦非一級反應，將濃度取倒數後做圖，存在  $\text{Rate} = k \times [\text{H}_2\text{O}_2]^n$ ，其中  $k = 0.5318$ ， $n = -1$  的關係，
- (3) 由於雙氧水競爭抑制的關係，從分解四氯化碳及氯仿的反應中可發現，在實驗的濃度範圍內，兩者均呈現濃度越小，分解速率越快的關係，因此推斷在一定濃度下，反應速率會有極值的存在(若濃度過小，將不發生反應)。
- (4) 由圖十七，左圖有氯化銀白色沉澱，右圖為對照組沒有任何沉澱，可知反應四氯化碳及氯仿分解後均產生氯離子。

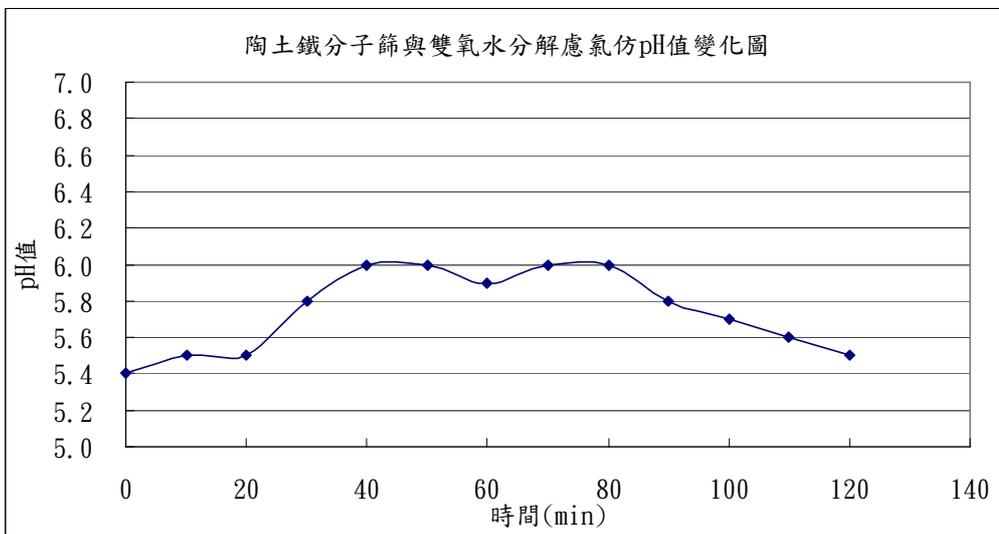
【實驗十六】反應其間的 pH 值變化

- 1、系統恆溫 10°C，將鐵分子篩與陶土鐵分子篩 0.35g(各四粒)分別放入錐形瓶內，加入 2mL 氯仿+0.6174 M 50mL 雙氧水。
- 2、每隔一定時間檢測一次 pH 值變化。
- 3、以異丙醇代替氯仿，以陶土鐵分子篩在同狀況下操作。
- 4、將上述實驗得到之 pH 值對時間做圖如下。

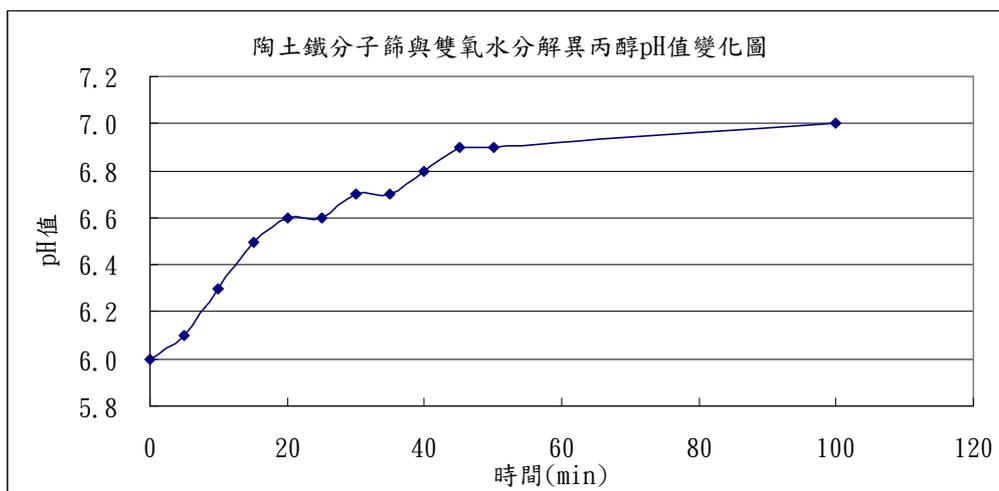
圖十八



圖十九

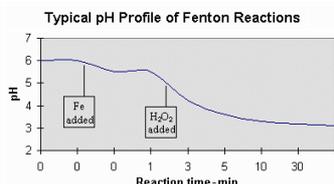


圖二十



5、結果：

- (1) 尚未反應時的 pH 值為 5-6，接近雙氧水的自然 pH 值。
- (2) 由圖十八與圖十九比較得知，未加入陶土的鐵分子篩與氯仿在反應後會變成鹼性，推測是因為反應所產生的氫離子與分子篩的矽鋁酸鹽結構進行離子交換，而有鹼性物質被交換出來；而陶土鐵分子篩在反應後仍屬於弱酸環境，推測是因為陶土與分子篩的燒結使結構更為穩固，不易產生離子交換的情形，水中的氫離子則與氯離子形成鹽酸，這也解釋了反應的 pH 值先升後降的情形。
- (3) 根據參考資料，Fenton's Reaction 用  $Fe^{2+}$  作催化劑分解有機物，隨著反應時間，pH 值會越來越低。如下圖二十一



- (4) 根據我們的推斷，分子篩內的鐵在強酸的情況下可能會溶出，而在我們實驗設定的環境(pH=5-8)下，並不會有溶出的現象，呼應【實驗六】檢測的結果，也因此不須加入鹼來回收鐵離子。
- (5) 根據此結果，筆者認為陶土鐵分子篩的反應機構可能比較像 TAML 或 Catalase 的催化機制。比對實驗十四、十五的結果，發現分解簡單氯化有機物，幾乎沒有衰退的問題，其中生成物的氯離子，並不容易產生配位佔據反應中心，但由於反應屬非勻相反應而會有競爭性抑制作用。

【實驗十七】固定陶土分子篩製作反應杯槽

- 1、依照實驗八之比例製作陶土分子篩。
- 2、將陶土分子篩固定於瓷杯上製作成反應杯槽，如圖二十二。
- 3、將反應杯槽確實陰乾，以高溫爐燒結，冷卻至室溫

圖二十二



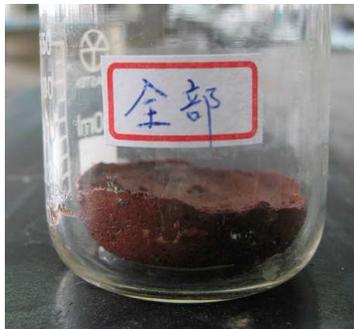
4、討論：

- (1) 由於顆粒之陶土分子篩不方便實驗十八之進行，因而將陶土分子篩固定在容器中製成反應槽。
- (2) 燒結結果如同實驗八，超過 600°C 陶土分子篩失去催化性。
- (3) 製作時我們曾考慮兩種形式：法一是以無加入分子篩之陶土為基盤，在表面鋪上一層分子篩；法二是整塊陶土以實驗八之比例混合，再另外在表面鋪上一層分子篩。比較燒結後的情況，法一的陶土只有表面有加入分子篩的部分燒結成塊有催化性，而底部無分子篩的部分成碎片狀，無法成形亦無催化性，如圖二十三；而法二則整塊陶土與分子篩形成塊材且具催化性，因此推斷分子篩與陶土有著極佳的結合性(圖二十四)。

圖二十三



圖二十四



【實驗十八】靛藍(indigo)的褪色反應

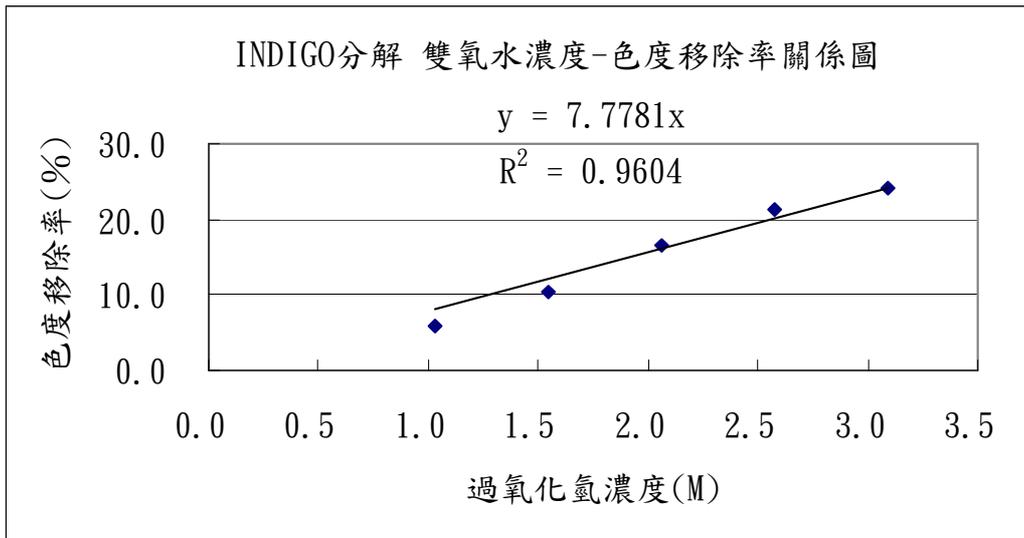
- 1、製作靛藍溶液的光譜檢量線。
- 2、取 65.57mg indigo 配置成 250ml  $1 \times 10^{-4}$ M 的 indigo 溶液，避免 indigo 在溶液中沈澱，故加入 0.5mL 介面活性劑。
- 3、取等體積之 5ml indigo 溶液和雙氧水(此時 $[H_2O_2]=1.029、1.5435、2.058、2.5725、3.087$ M)，加入實驗十七所製作之反應杯槽進行反應，同時配置一組不加入分子篩的對照組。
- 4、反應 10 分鐘，取反應組及對照組內的溶液掃描光譜，檢測溶液的靛藍濃度數據如下表

表十七

過氧化氫濃度(M)	對照組濃度( $\times 10^{-4}$ M)	實驗組濃度( $\times 10^{-4}$ M)	色度移除率
1.029	2.856	2.689	5.85
1.544	3.235	2.897	10.45
2.058	3.130	2.615	16.45
2.573	3.264	2.568	21.32
3.087	3.222	2.445	24.12

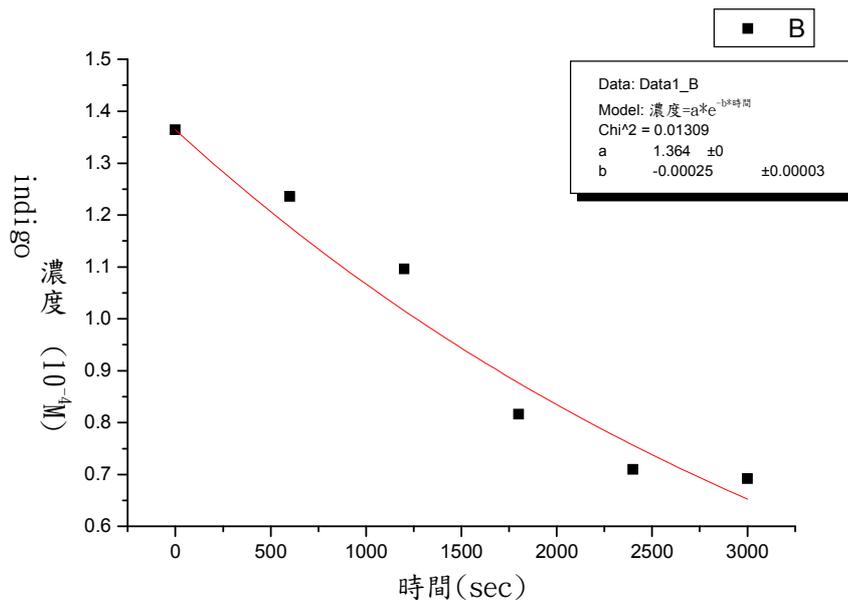
※色度移除率 = (實驗組濃度 - 對照組濃度)  $\times$  100% / (對照組濃度)

圖二十五



5、取 7mL 約  $1 \times 10^{-4}$ M 的 indigo 溶液，及 21mL 35% 的雙氧水，加水至 70mL，放至於圖二十二的裝置中反應，每十分鐘檢測一次 indigo 濃度。

圖二十六



## 6、討論：

- (1) 本實驗避免 indigo 沉澱，而使測光濃度不正確，加入介面活性劑，但經實驗後發現介面活性劑也會被分解，導致 indigo 產生沈澱，故染料濃度不宜太高（事實上，染整工廠對染料廢水的處理在進入 Fenton Reaction 前已先進行沉澱，故後續分解處理的濃度不會太高。）。
- (2) 從實驗中發現，在常溫下約 1M 的過氧化氫在 3—4 小時內可使實驗條件的染料完全脫色。
- (3) 因為介面活性劑質量約為染料的 10 倍(質量比)，由於過氧化氫競爭抑制的關係使反應速率較慢。

## 陸、實驗討論：

- 1、在實驗一中，製作不同鋁矽比例的分篩，比較其分解雙氧水之速率，發現低矽(鋁矽莫耳數比=9/7)的催化性最高。但實驗數據和鋁矽比例沒有固定的數學關係，有可能是採樣數不足導致的，未來我們將會往更高或更低鋁矽比的分篩發展，甚至利用分篩孔洞大小會因製備時環境不同而改變的特性，進而改變製備時之溫度與壓力，探討其在效用及應用上的可能性。而實驗五中，我們是根據實驗一的得到的比例來將鋁換成鐵來製備鐵分篩，因此在未來，我們將會把鐵分篩仿造實驗一的模式來嘗試不同比例時的催化性。
- 2、在製備分篩時發現空白分篩在硝酸鐵溶液中會形成膠狀的現象，推測鐵離子有可能吸附在分篩或與分篩中的鈉或鋁產生離子的交換，我們也預測其他金屬離子也可能發生同樣的情形，所以進行實驗二來確認。我們選擇了與鐵化學性質相近的鈷與鎳，以及錳與鋅來做對照。
- 3、若金屬離子是以吸附的方式接合在分篩上，則金屬離子的濃度會隨時間降低。但從實驗二中發現，電導卻增為兩倍，亦即金屬離子濃度升為二倍，推測鈉離子從分篩中被取代而出(Ex. 可能一個二價離子取代兩個鈉離子)，由此結果得之，此固化現象應為離子交換。
- 4、在實驗二中，空白分篩在硝酸鐵、氯化亞鈷、氯化亞錳溶液中也會形成膠狀的現象，但是在硝酸鎳、硝酸鋅中此現象並不明顯，其中鐵、鈷、錳分篩在室溫 30 °C 下，能催化雙氧水分解，但是在實驗四中，除鐵、鈷、鎳分篩依然保持高度催化性外，錳分篩及鋅分篩在 25°C 時沒有明顯的催化性。其中根據觀察，鐵分篩受溫度影響較不顯著，因此推測鐵分篩催化反應之活化能較小，不易受溫度影響，是上述五種分篩中最穩定的，且成本及毒性都是最低的，故確定在往後的實驗皆以鐵分篩作為發展主軸。

- 5、鋁和鐵的價數皆為三，推測鋁和鐵在分子篩中的配位相近，則鐵分子篩的催化性能也會隨鐵的含量一起增加，所以我們根據實驗一所得到的最佳鋁矽比例以水熱合成法製備鐵分子篩。
- 6、由實驗七 SEM 掃瞄得到之圖像，可發現合成之鐵分子篩有著顯著的分子篩球狀顆粒；而失去催化性的鐵分子篩因高溫燒結成平坦的片狀結構。
- 7、低溫燒結鐵分子篩的表面積比一般的中孔洞分子篩（表面積  $1000\text{m}^2/\text{g}$ ）來的小，從 TEM 影像（參看附件 4）發現低溫燒結鐵分子篩的內層仍有和高溫燒結鐵分子篩表面相似的片狀晶體，導致平均表面積變小，因為高溫燒結鐵分子篩沒有反應性，推測低溫燒結鐵分子篩片狀晶體的部分亦無催化性，球狀顆粒結構間的間隙才有反應性。故本研究未來將改善製備方法，在不影響分子篩穩定性下，減少片狀晶體，增加球狀顆粒結構，改變結構間隙，提昇表面積，應可進一步提升鐵分子篩的反應速率。
- 8、在實驗十中，利用輸出電位差—氣壓差校正曲線，來探討鐵分子篩催化速率的時變率，得到六分鐘內，時變率接近，亦即切線與割線頗為吻合，至此確認在六分鐘內氧氣的生成量與時間成正比的關係，因此可將平均速率當作瞬時速率處理。
- 9、筆者預測鐵分子篩可能有流失的問題，分別是鐵離子的溶出與本身粉末的流失。我們將鐵分子篩浸泡在酸性溶液中，並取出一部分的上層液，進行光譜分析，測得  $\text{ABS}=0.157$ ，藉由實驗六的檢量線得到鐵離子濃度  $=6.2 \times 10^{-7}\text{M}$ ，幾乎無溶出。可見鐵分子篩在筆者設定的作業環境不會溶出鐵離子，因此不會隨污水流失。有鑒於之前粉末狀的分子篩容易流失的問題，我們製備了陶土分子篩，以陶土作為多孔膜，把分子篩置入其中，可以避免在洗滌分子篩時可能造成的流失。
- 10、根據  $\text{Rate} = k \times [C]^n$ ，其中  $k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}}$ ，A 為表面因子， $[C]=[\text{H}_2\text{O}_2]$ ， $N_{\text{O}_2}$  為生成氧氣的莫耳數。

同取自然對數

$$\ln\left(\frac{N_{\text{O}_2}}{t}\right) = \ln k + n \times \ln[C]$$

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = n \times \ln[C] - \frac{E_a}{RT} + [\ln A - \ln(N_{\text{O}_2})]$$

由上式，在實驗九中，固定在  $25^\circ\text{C}$ ，改變濃度，便能求得反應級數  $n(n_{\text{Fe}}=1.1755)$ 。在實驗十中，固定濃度在  $0.0412\text{M}[\text{H}_2\text{O}_2 : (2/250) \times (1/2) \times 10.29\text{M} = 0.0412\text{M}]$  改變溫度，求得活化能  $E_{a_{\text{Fe}}}=48.92(\text{kJ/mol})$ 。

11、在實驗九中，Fe 分子篩催化過氧化氫分解的反應級數略大於 1，推測可能的原因有：

(1) 實驗操作上的誤差。

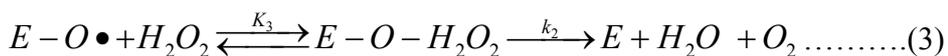
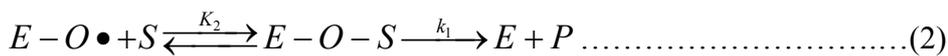
$$(2) \text{ 反應機制如右： } \text{Rate} = \frac{k_1[H_2O_2]^b}{1+k_2[H_2O_2]^a}$$

有可能  $a \neq 0$ ，而不是我們高中所學  $a = 0$  的反應。

(3) 我們把前六分鐘的斜率作為反應速率(割線)，測量的時間越短則割線越吻合切線(實際反應情況)。樣品(雙氧水)濃度越高，則誤差越小；濃度越低，則斜率會比實際的反應曲線還要低，使得在做斜率的運算時，反應級數會略大於 1。

12、根據實驗十三，我們發現催化異丙醇的分子篩重複使用時隨著使用次數的增加，異丙醇開始分解的時間有延後的現象，但是當我們將使用過的分子篩以高溫水浴後再次使用，卻發現異丙醇又可以在短時間內開始分解，對於此，我們推測可能是反應過後反應中心的被反應所產生之中間產物配位，導致外圍之分子篩失去催化性，使雙氧水需進入較深層之孔洞以進行反應，如此將使作用時間加長。當我們將使用過之分子篩行高溫水浴後，由於已將佔據反應中心的中間產物除去，故分子篩表層又恢復其作用性。根據此點，因為內層分子篩的反應效率不佳(擴散較慢)，所以陶土分子篩在應用上以製作成薄片較佳，一來可以迅速還原分子篩之催化性，再者可節省分子篩之使用量。

13、由實驗十三開始等有機物分解，Fe 分子篩的反應級數隨有機物而不同，推測可能的原因可能是競爭性抑制劑的存在所造成：



$$\text{Rate} = \frac{k_1 K_1 K_2 [E]_T \times [H_2O_2] \times [S]}{1 + K_1 [H_2O_2] \times (1 + K_2 [S] + K_3 [H_2O_2])}$$

E 為鐵分子篩；E-O•為鐵分子篩與氧原子的活化複體；E-O-S 為有機物、鐵分子篩與氧原子的活化複體；E-O-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為過氧化氫、鐵分子篩與氧原子的活化複體；K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>、K<sub>3</sub> 各方程式的平衡常數；k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>3</sub> 各反應的反應速率常數。

14、實驗十八染料的分解中，本研究採用 Indigo 因為其為反應性染料，不隨酸鹼而改變顏色，且在過氧化氫中非常穩定，常溫下，置於 3M 過氧化氫溶液中可在兩週內色度沒有明顯改變。事實上，Indigo 非常不易溶解在水中，故加入介面活性劑以提昇溶解度，也因此使色度移除速率偏低，因為介面活性劑變相成為一種競爭性抑

制劑。

- 15、根據文獻資料，利用 Fenton Reaction 去除有機污染物時，有兩個需加以考慮的重點：一、除污速率，二、stoichiometric coefficient（決定經濟效益）；資料顯示，Fenton Reaction 中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  莫耳數比值在 15-10 間時能有最佳的經濟效益，若  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  莫耳數比值大於 15，雖可使去除速率變快，但由於反應較快，而使整個反應由原理 3 的 eq(4) 主導，也就是說多數的  $\text{H}_2\text{O}_2$  會生成水，導致經濟效益不佳；相對而言，若  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  莫耳數比值小於 10 時，雖然整個反應會由除污反應主導，有較佳的經濟效益，但由於  $\text{H}_2\text{O}_2$  相對濃度低，反而會使整個反應的速率變慢。由此可見 Fenton Reaction 在控制  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、Fe 濃度，以及在除污速率及 stoichiometric coefficient 之間求取平衡非常重要。而我們所製備的分子篩是否會有經濟效益的問題，尚待更進一步的實驗來驗證。
- 16、Fenton Reaction 在使用上有環境的限制，一是此反應需要在酸中反應 (pH=1-4)，為達到此環境必須付出額外的成本，此外，反應完畢後鐵離子仍然存在，需要鹼中和來沉澱鐵離子，以免產生二次污染，如此一來勢必將再次提高成本。相較之下，做一個永續的催化劑，必須避免流失的問題，分子篩於雙氧水接近中性（見實驗十六，pH6-pH7）的環境中即可反應，且鐵離子不會溶出，重複使用性高，使得分子篩在使用上佔有經濟及環保的優勢。
- 17、根據資料，Fenton Reaction 必須較高的溫度下進行 (30-90°C)，但其反應又是高度放熱，控制不當極可能造成液體沸騰而產生危險。而本研究之鐵分子篩在實驗十三之後皆在 10°C 下反應仍有非常好的反應，可見在溫控上，陶土鐵分子篩也比傳統 Fenton Reaction 更便於應用。
- 18、根據資料，Catalase 催化在高溫下因蛋白質變質而失效，陶土鐵分子篩卻可在高溫操作；TAML 在作用 15 分鐘後會自然分解，雖然分解後只生成二氧化碳、水及氮化合物，污染較低，但畢竟因無法重複使用，所以較陶土鐵分子篩不經濟環保。

#### 柒、 實驗展望：

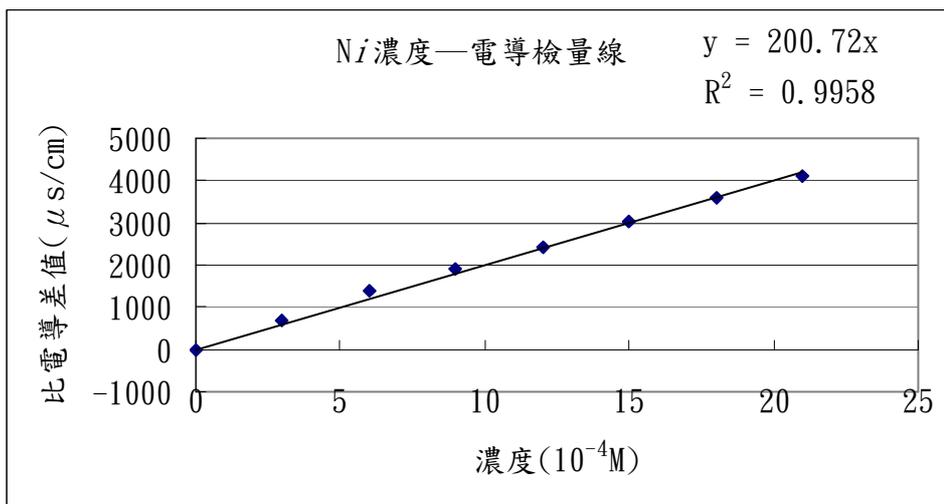
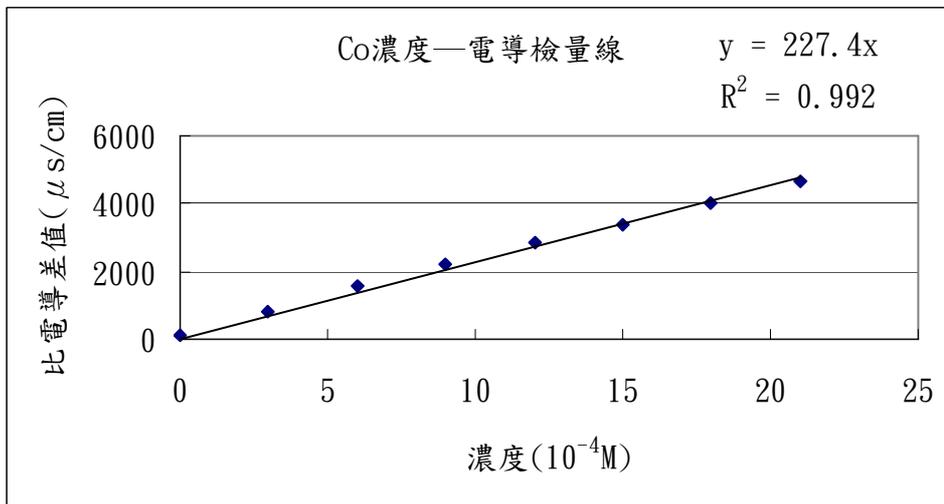
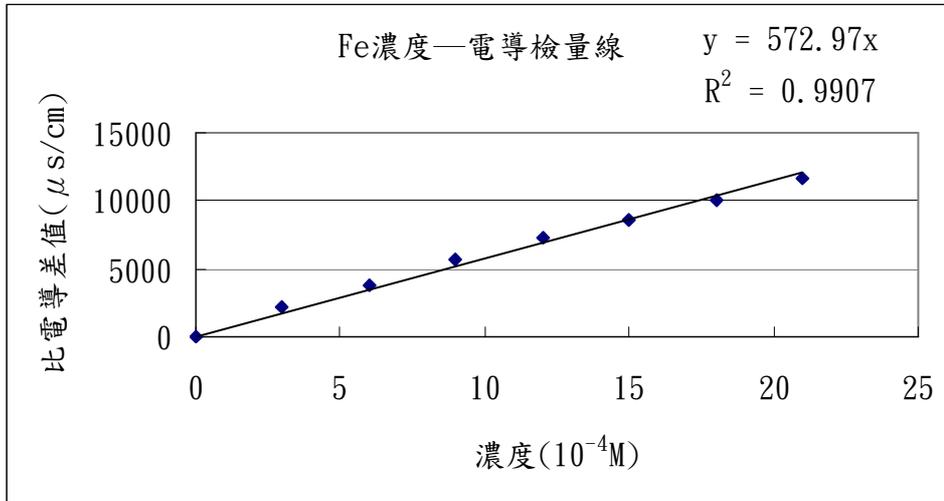
本實驗的研究團隊，利用鐵分子篩作為催化劑，對有機污染物的分解有著顯著的催化效能，且反應的環境接近中性，因此鍵結在分子篩中的鐵離子不會有溶出的現象，故重複使用性極佳，與傳統 Fenton Reaction 相比，具有明顯的環保及經濟上的優勢。在未來，筆者將針對分子篩之成分比例、製備之環境因素、催化反應時的環境因素、反應時分子篩的量與污染物的濃度做更深入的研究，並期許在未來能改善分子篩製備方法，提昇表面積，改變固定分子篩的介質，如水鋁礦 (boehmite)、高嶺土等材料，進一步提升鐵分子篩的反應速率，改善分子篩抗酸鹼、溫度及機械強度分子篩，使在應用上更趨於成熟，達到實際應用在工業除污上的效用，進而成為永續且經濟的污染大剋星。

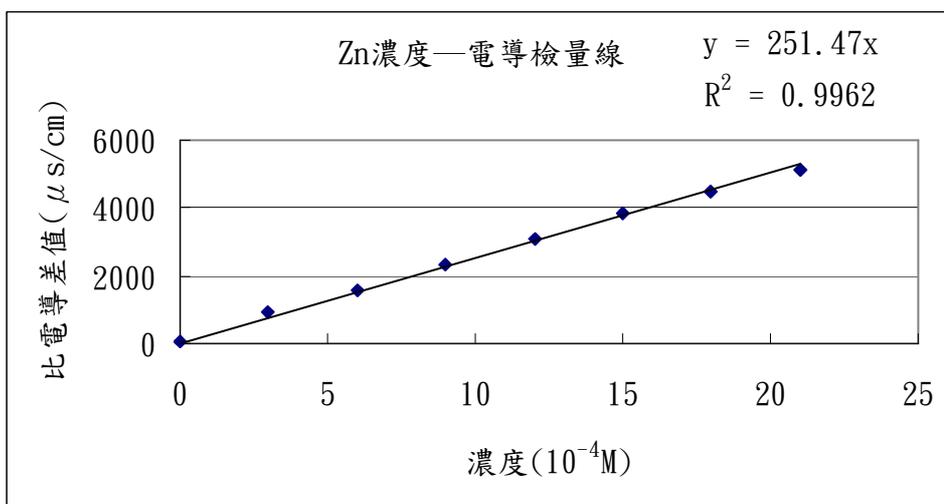
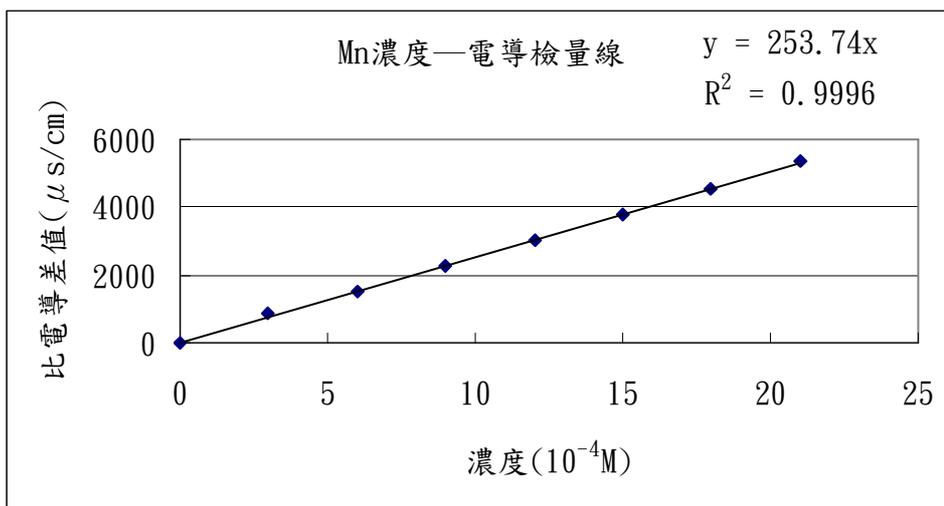
捌、參考資料：

- 1、卓靜哲等著. 物理化學. 三民出版社. (1996)。
- 2、陳建初編著. 水質分析. 九大圖書公司. (1981)。
- 3、DONALD W. BRECK . ZEOLITE MOLECULAR SIEVES STRUCTURE, CHEMISTRY, AND USE. 六藝出版社. (1973)。
- 4、專治污染的新觸媒, Terrence J. Collins、Chip Walter, 科學人, No. 50, pages84-91;4月, 2006
- 5、J. Beltran de Heredia, Water Science and Technology Vol 51 No 1 pp 159-166 IWA Publishing 2005

# 附錄

## 1、各金屬鹽之檢量線





## 2、XRD 檢測

圖 2-1 鉑分子篩(取代)Zeolite A,  $NaPtO_4$

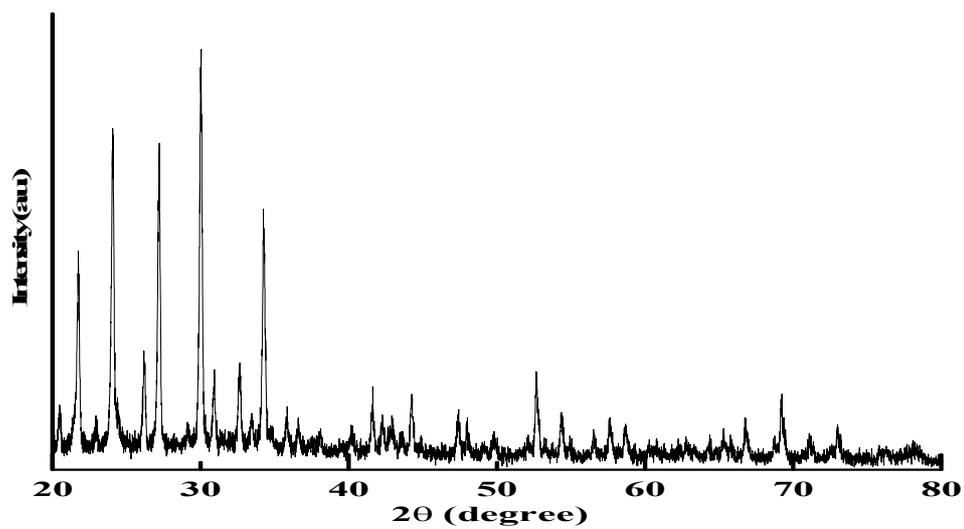


圖 2-2 空白分子篩(中矽)Chabazite-Na syn,  $\text{Na}_{39.8}\text{Al}_{7.04}\text{Si}_{41.2}\text{O}_{207.9}$ ,  $\text{NaO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

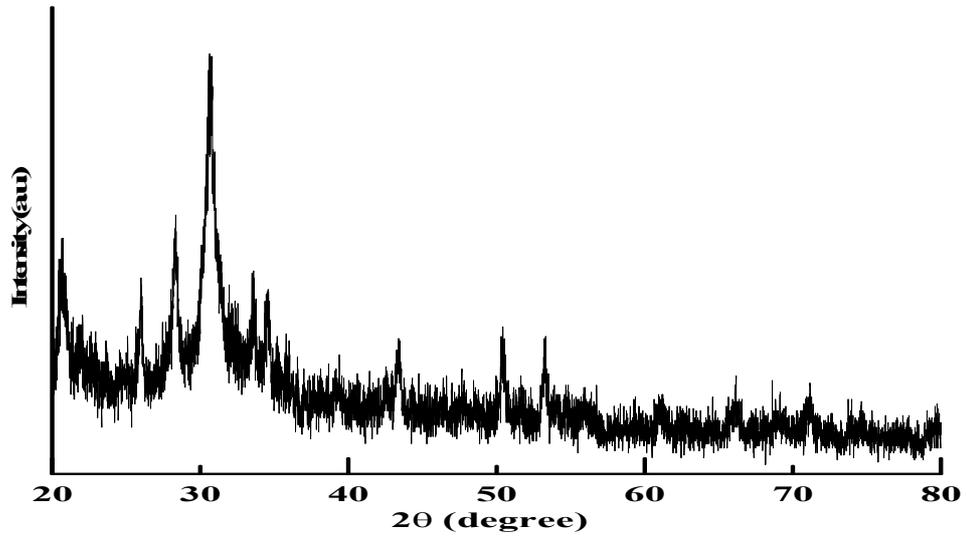


圖 2-3 鈷分子篩(取代)Zeolite A(shift)

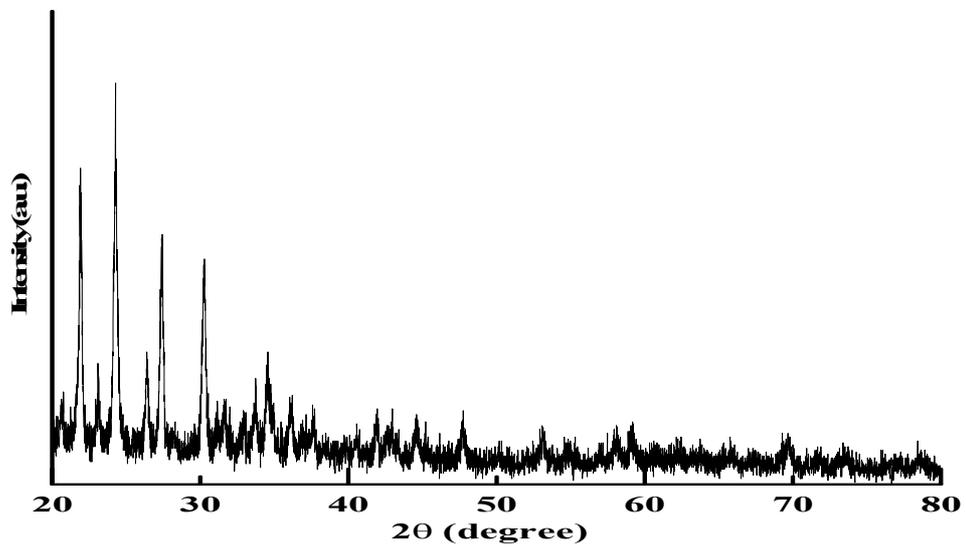


圖 2-4 鎳分子篩(取代)Zeolite A(shift)

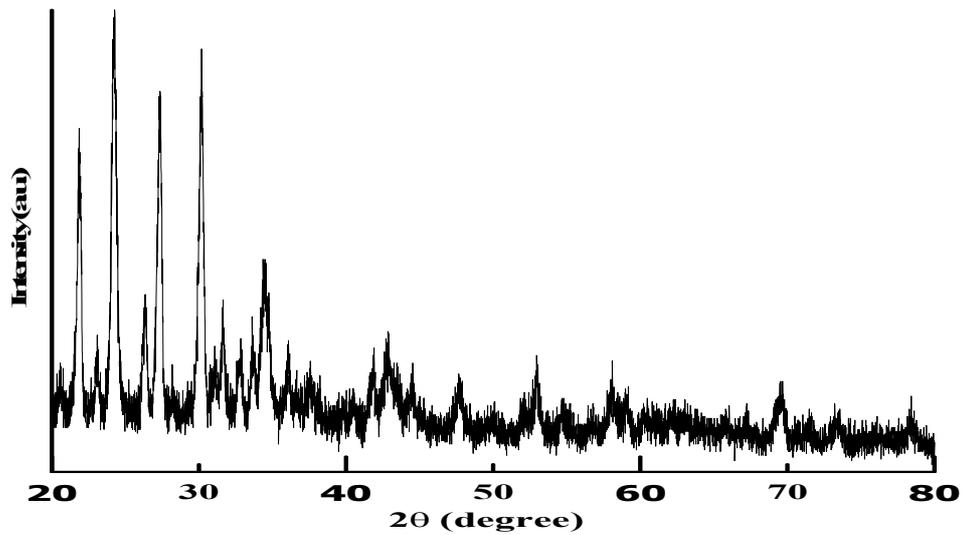


圖 2-5 鋅分子篩(取代)Zeolite A(shift)

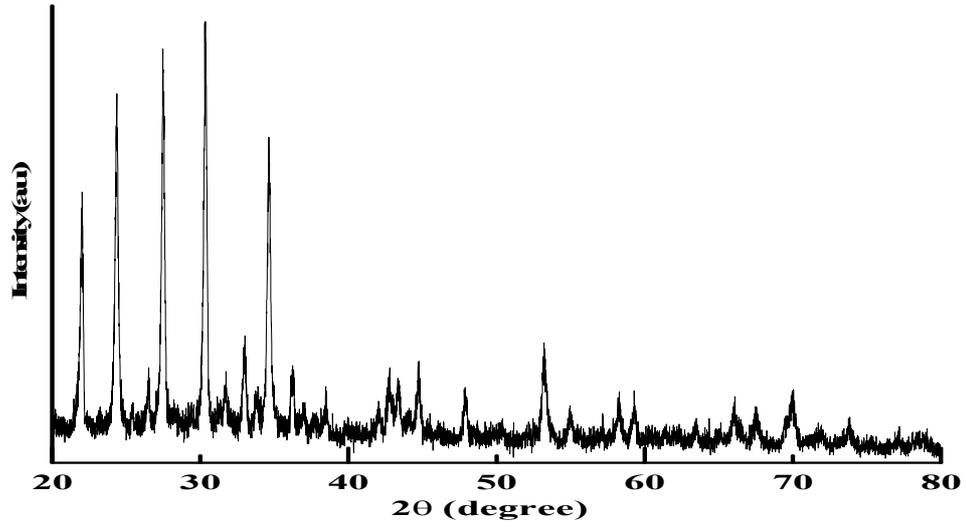


圖 2-6 錳分子篩(取代)Zeolite A,  $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$

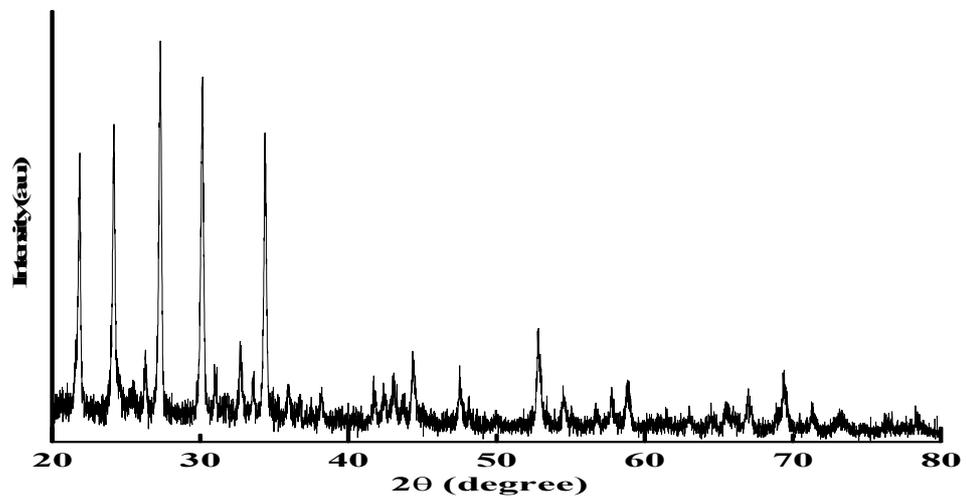


圖 2-7 空白分子篩(低矽)Zeolite A

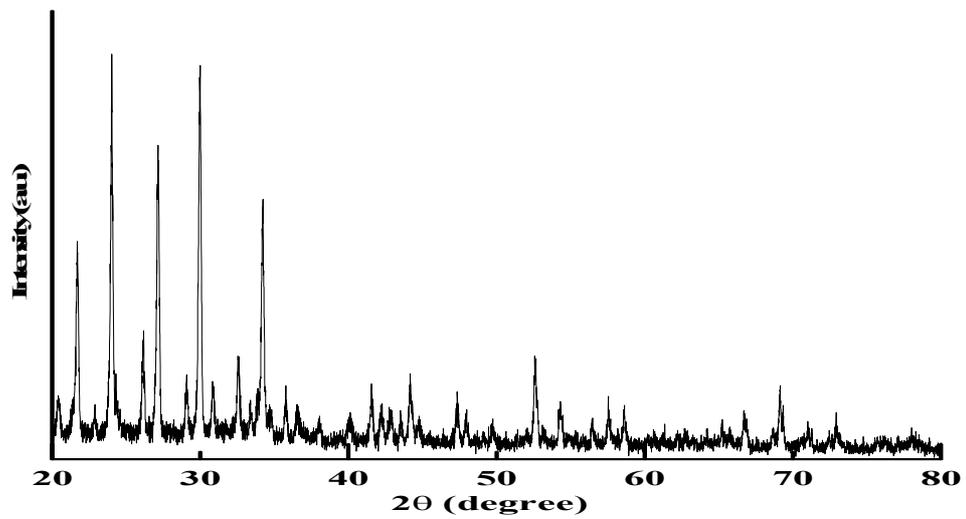


圖 2-8 空白分子篩(高矽)Margarite-2M1,  $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Carboite

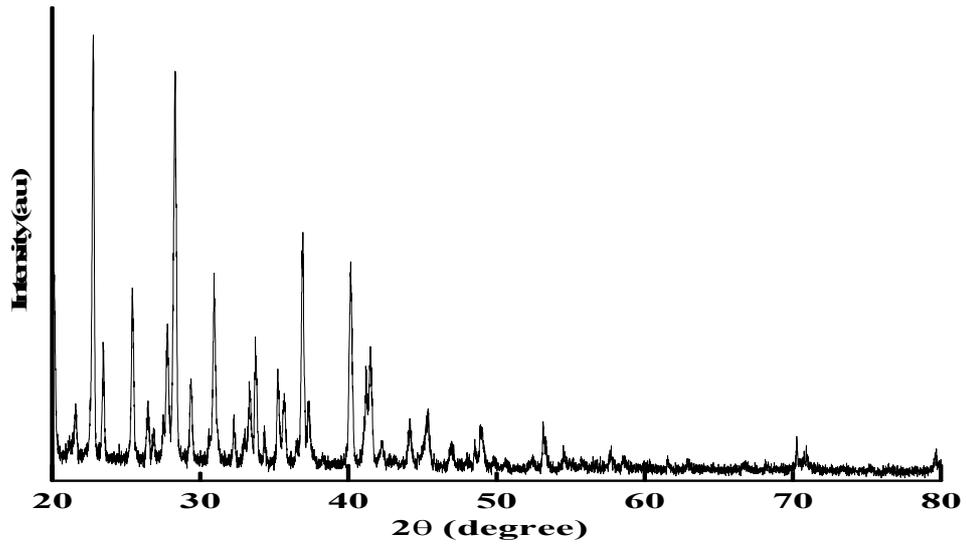


圖 2-9 鐵分子篩(合成)LZ-200,  $\text{Na}_{2.12}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8.06$

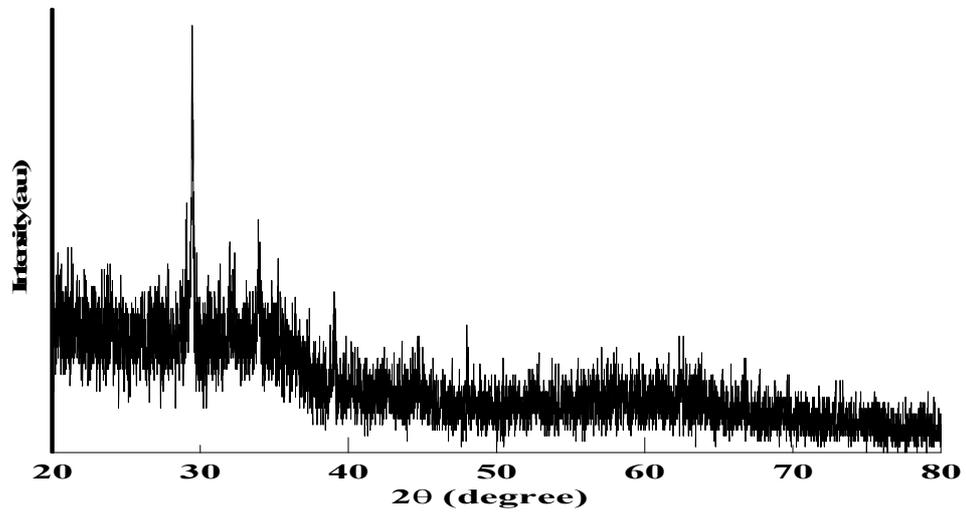


圖 2-10 鐵分子篩(取代, 洗成中性) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Fe}$

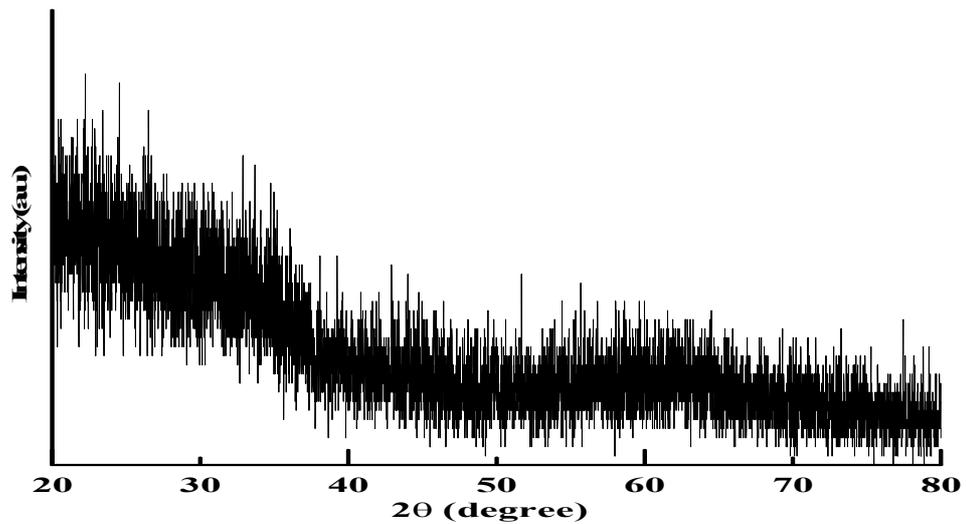


圖 2-11 鎳分子篩(取代, 已燒結) $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ ,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$

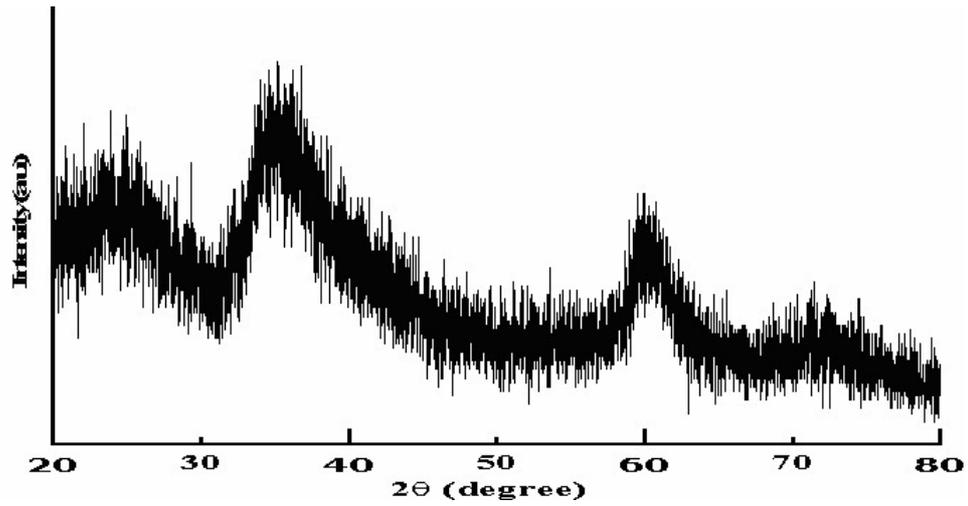
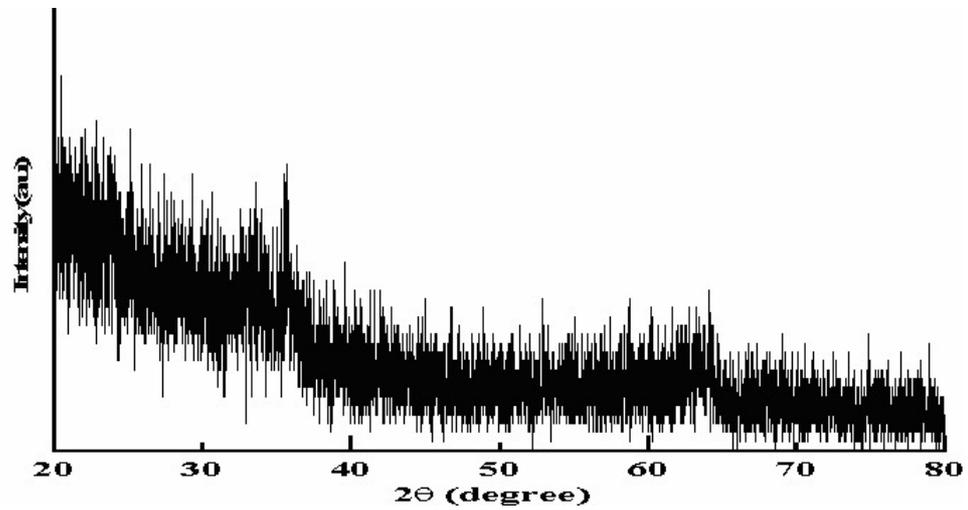


圖 2-12 鐵分子篩(失敗, 燒結溫度過高) $\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



### 3、SEM 檢測

圖 3-1 合成之鐵分子篩

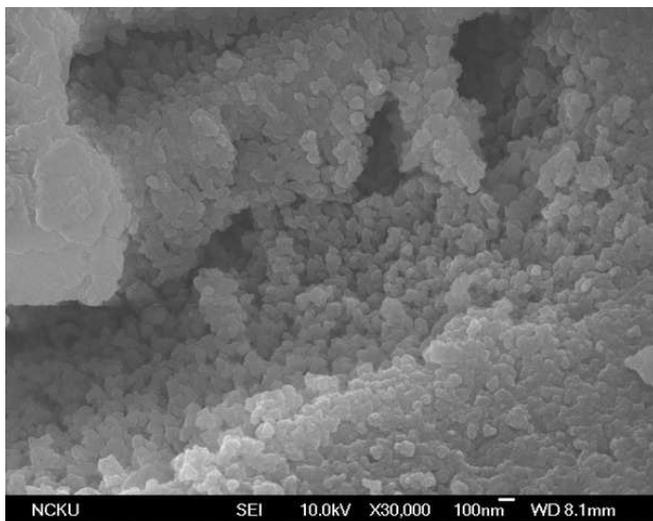


圖 3-2 合成之鐵分子篩

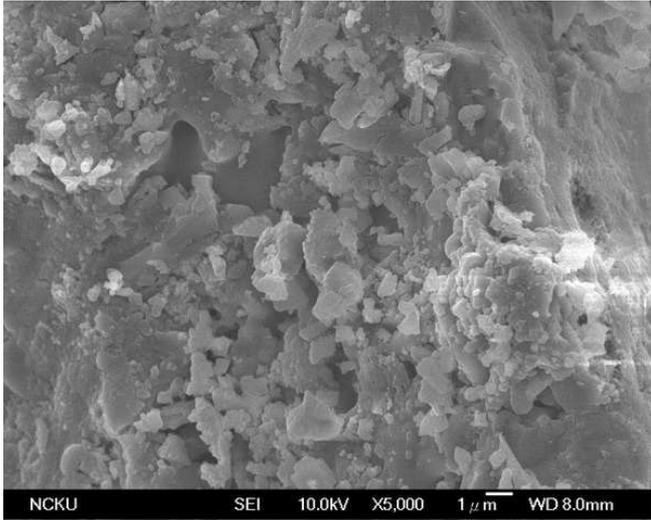


圖 3-3 失去催化性之鐵分子篩

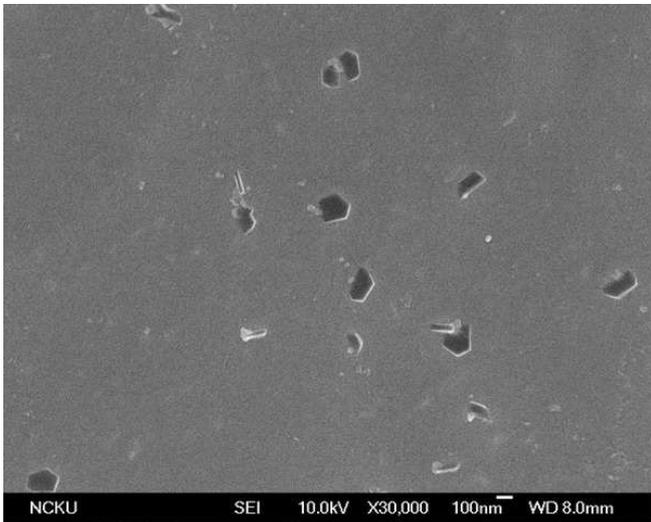
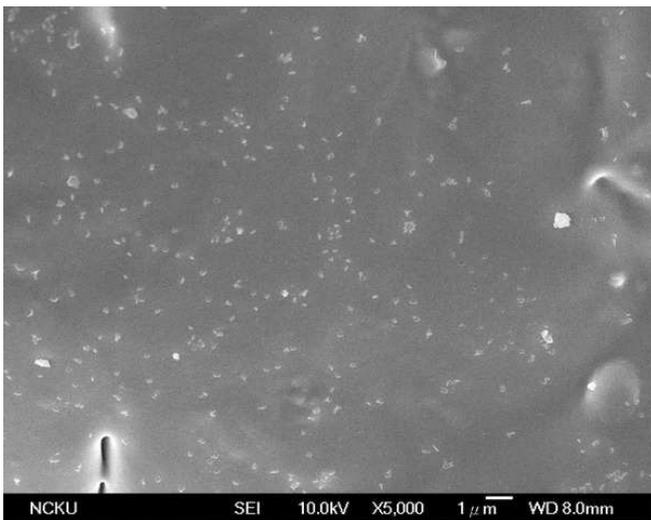


圖 3-4 失去催化性之鐵分子篩



#### 4、TEM 檢測

圖 4-1 合成之鐵分子篩

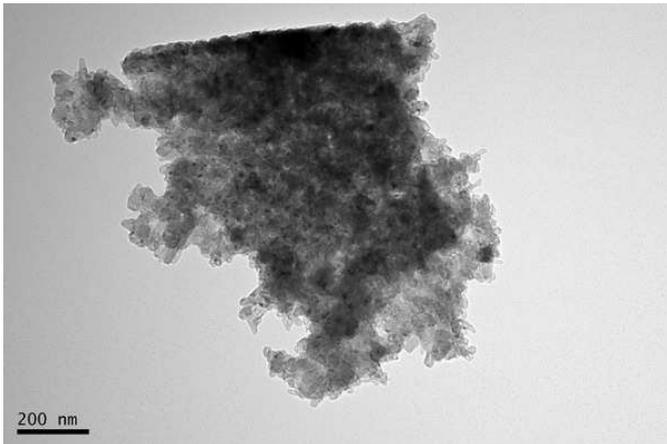
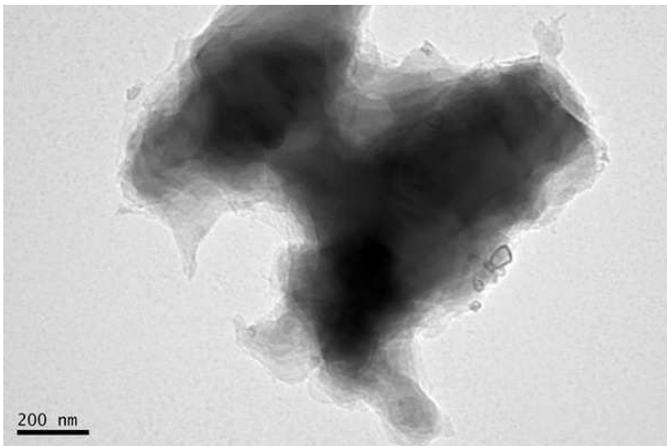


圖 4-2 失去催化性之鐵分子篩



#### 5、光譜掃描條件

```
WAVELENGTH SCAN/SDCO          03/05/07 14:02
DATA MODE                       ABS
START WAVELENGTH (nm)          1100.0
STOP WAVELENGTH (nm)           320.0
UPPER SCALE                     0.500
LOWER SCALE                     0.000
SCAN SPEED (nm/min)            100
INITIAL DELAY (sec)            0
NUMBER OF CYCLES                1
CYCLE TIME (sec)               0
DISPLAY FORMAT                  SEQUENTIAL
BASELINE                        SYSTEM
RESPONSE                         MEDIUM
LAMP CHANGE WAVELENGTH (nm)    340.0
WI LAMP                          ON
D2 LAMP                          ON
GRAPH PRINT                      OFF
TEXT PRINT                       OFF
LIST INTERVAL (nm)              10.0
PRINT FORMAT(data/line)         1
```

圖 5-1 只含雙氧水

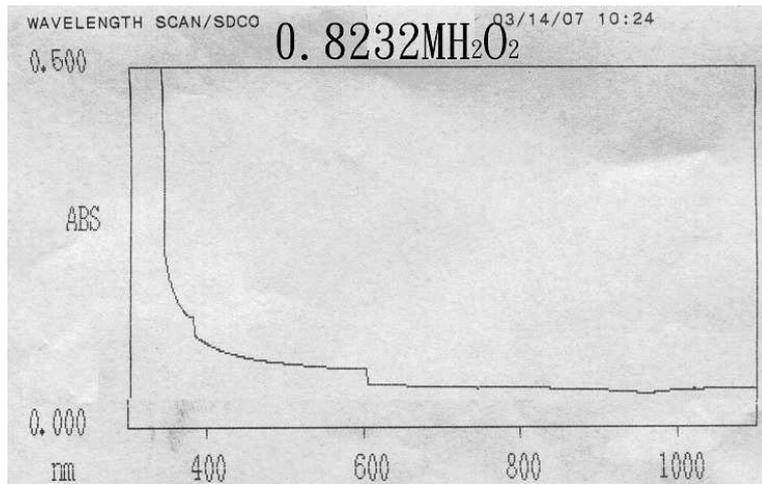


圖 5-2 只含雙氧水及分子篩反應 24 小時

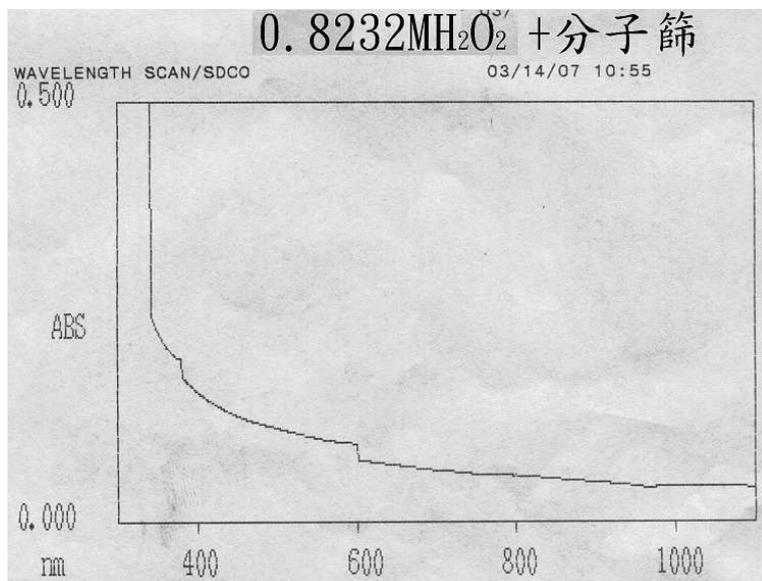


圖 5-3 只含雙氧水及異丙醇

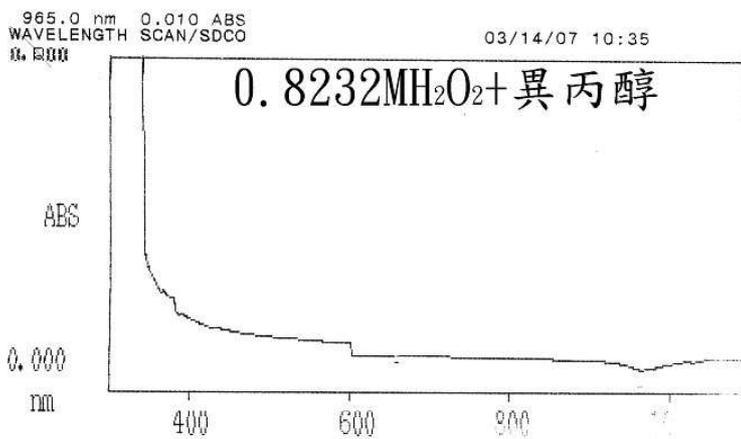


圖 5-4 雙氧水、異丙醇及分子篩反應結束

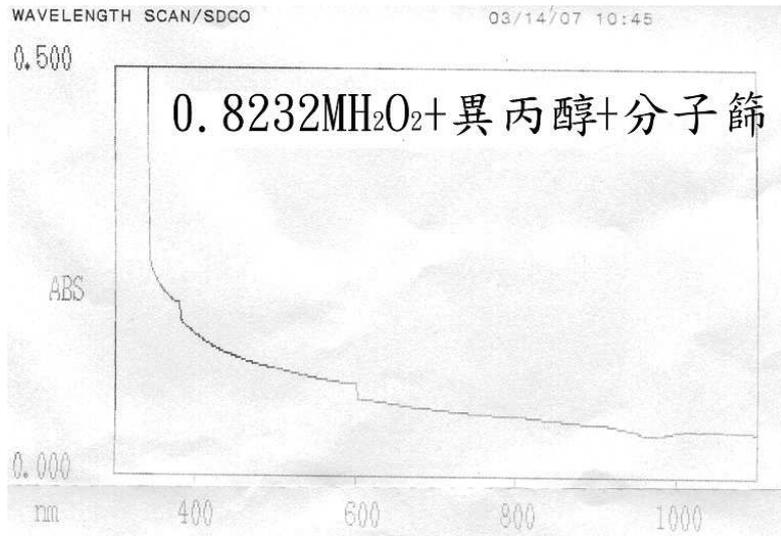


圖 5-5 雙氧水、氯仿及分子篩反應結束

