

中華民國第 58 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

團隊合作獎

050201

新式二硫化鉬複合材料用於光催化分解有機物
研究

學校名稱：國立臺灣師範大學附屬高級中學

作者： 高二 呂彥勳 高二 涂冠竹 高二 洪璿祐	指導老師： 陳建廷
---	------------------

關鍵詞：二硫化鉬、Keggin 結構金屬氧化物、光降解

摘要

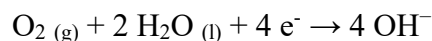
本實驗透過 MoS₂ 與 Keggin 金屬氧化物複合，分解水中有機物。MoS₂ 價格便宜，具有與石墨烯相似的平面結構，且吸收波段位於可見光範圍。超音波震盪輔液相剝離法製造奈米級 MoS₂，創新使用深共熔溶劑 ChCl-Urea 作為嵌合溶液，不同於科學界常用的離子液體製程，其具有 100% 原子使用效率，是無毒又經濟的有機溶劑，結合 MeOH 降低溶液的表面張力的優勢，進而增加 MoS₂ 的分離效果，並探討不同條件的製作效果。本實驗研發出具『高效率、低成本、製程簡易』的複合材料製程，整個製程僅需 30 個小時，即可製作出具光催化效果的複合材料，最佳複合材料模擬太陽光照射 30 分鐘，亞甲基藍分解率高達 98.5%，且具有無二次污染與可重複利用的優勢，是具經濟效益的新式有機污染物去除法。

壹、研究動機

基礎化學(二)第四章化學與化工學到處理水污染的方法，然而傳統的方法不但過程繁複，且處理方法效率低、成本高、存在二次污染等問題，因此我們希望可以找出更加簡易且環保的污水處理方法，在此，我們認為可以使用複合材料進行光催化來降解水中污染物。

MoS₂ 在近年來是一種新興的材料，已被廣泛運用於潤滑油^[1]等方面，其具有與石墨烯相似的平面結構^[2]，除了價格便宜且易取得外，還是直接能隙(1.2~1.8 eV)的 N-type 半導體^[3]，吸收的波長位於可見光範圍，相較於 TiO₂ 等吸收波段在紫外線的奈米材料可更加有效利用光資源，並與金屬氧化物進行複合，金屬氧化物可將亞甲基藍氧化，並藉由 MoS₂ 將金屬氧化物的飽和電子帶出，MoS₂ 也可利用其電子進行光催化，因此而達到可穩定分解且重複使用的效果。

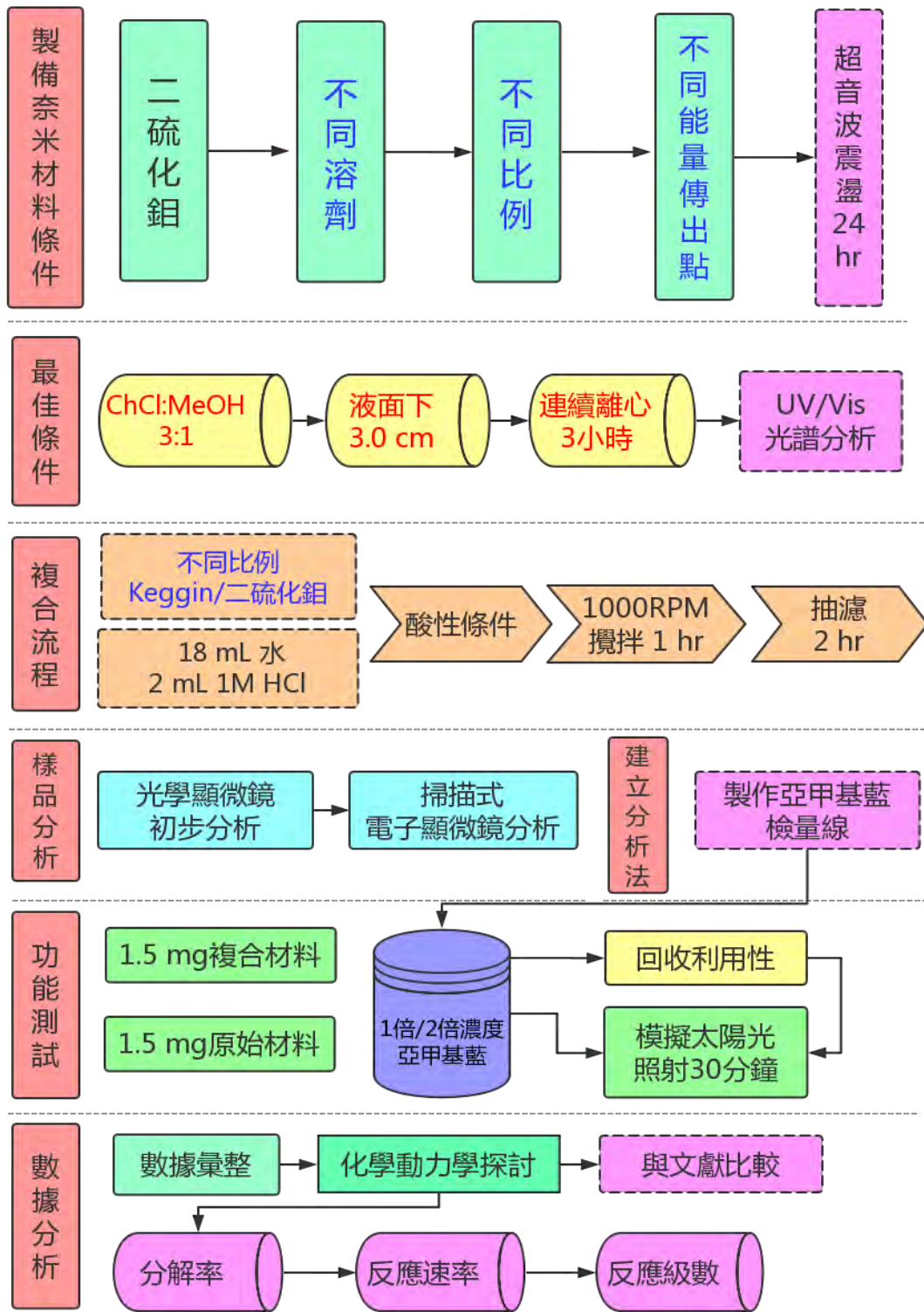
奈米光催化技術是藉由光能讓奈米材料產生電子和電洞，而產生高活性物質降解有機物，本實驗以電子催化產生氫氧自由基，進而降解亞甲基藍染料。



奈米光催化技術被視為下一個世紀解決水污染最佳的方式，因此我們希望利用奈米級二硫化鉬於吸收的波長位於可見光範圍的優勢進行光催化的研究，並且將奈米級二硫化鉬與 Keggin 結構的 PW₁₂O₄₀³⁻、PMo₁₂O₄₀³⁻ 進行自組裝反應，因為 Keggin 結構為多金屬氧化鹽催化劑中最穩定且同時易進行自組裝的結構，藉此增強此材料光催化反應的能力，透過有機染劑的功能測試，計算其分解效率，推廣至常見有機污染物之分解，找到具經濟效益的淨水方法。

貳、研究目的


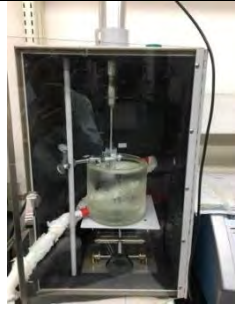





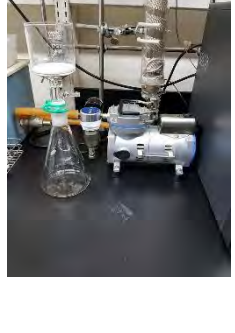



- 一、 探討製造 MoS_2 奈米材料之最佳條件
- 二、 不同金屬氧化物與 MoS_2 奈米材料自組裝情況
- 三、 探討複合材料光催化分解染料之效果
- 四、 分析複合材料分解亞甲基藍反應之化學動力學



圖一、實驗架構

參、研究設備及器材

一、 研究儀器

超音波 均質機 主機		超音波 均質機 Micro tip		冷凝機	
UV 光譜儀 Cary- 5000		離心機		太陽光 模擬器	
光學 顯微鏡		抽濾 系統		電子 天平	
SEM		加熱 攪拌器			

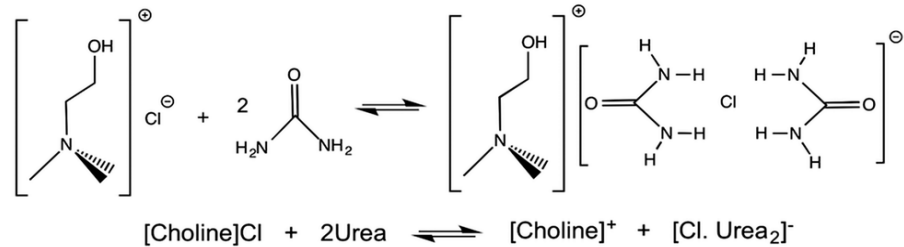
二、 研究器材與藥材

水浴槽	45 mL 離心管	15 mL 離心管	燒杯	Vial 瓶
UV cell	容量瓶	錶玻璃	微量滴管	MoS ₂
Urea (CON ₂ H ₄)	ChCl (C ₅ H ₁₄ ClNO)	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₃ (9×10 ⁻⁴ M)	Methanol (CH ₃ OH)	Acetone (C ₃ H ₆ O)
PW ₁₂ O ₄₀	PMo ₁₂ O ₄₀	HCl (12M)	DI Water	

肆、研究過程或方法

一、探討製造 MoS₂ 奈米材料之最佳條件

(一) 深共熔溶劑(Deep Eutectic Solvents, DES)介紹

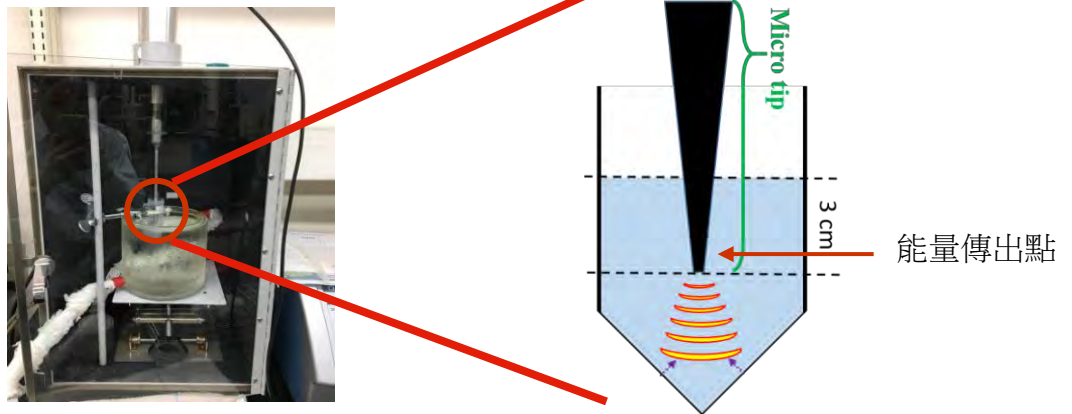


圖二、ChCl-Urea 製作流程^[5]

深共熔溶劑具有高黏滯性、無揮發性、不具毒性的特性，是既經濟又環保的有機溶劑，而其通常為不同鹽類共熔而成的，因為共晶現象的發生，共熔後的 DES 熔點相較於共熔之鹽類都要來的低。本實驗使用之 Choline Chloride(氯化膽鹼)的熔點為 302 °C，Urea(尿素)熔點為 133 °C，共熔後的熔點僅 12 °C。其製作過程簡易(圖一)，僅需兩中鹽類混和加熱攪拌，**原子使用效率也達到 100%**。

(二) 超音波震盪輔助液相剝離法

1. 原理



圖三、超音波震盪法示意圖

超音波震盪法相較於 Y.D.Liu 等人(2013)^[7]所使用之方法操作**更加簡易**。我們使用 ChCl-Urea 的平面結構嵌入 MoS₂ 層狀結構之間，在 ChCl-Urea 吸收超音波能量後，分子進行振動，進而**克服 MoS₂ 層間的凡德瓦力(van der Waals' force)**^[7]，得到 MoS₂ 的奈米薄層。本實驗使用的嵌合溶液為 ChCl-Urea 以及 MeOH 之混合液，相較於大多數實驗為使用離子液體(Ionic Liquid, IL)作為嵌合溶液，可以克服過程複雜且成本極高^[8]的問題，本實驗嘗試使用的深共熔溶劑 (deep

eutectic solvents,DES)的製造過程簡易，且具有 **100 %的原子使用效率**，符合綠色化學的概念^[9]，而針對本實驗，DES 具有可有效吸收超音波能量的特性^[15]，更有利於其在層與層間的振動製造奈米材料。

2. 實驗步驟

(1) 製作 ChCl-Urea

以電子秤秤取 20.0 g ChCl 以及 17.2 g Urea(莫耳數比 1:2)加至燒杯混合，在 80~90°C 的條件下，以 700 rpm 的轉速加熱攪拌 30 分鐘至液體呈透明黏稠狀，並靜置至其冷卻。

(2) 純 ChCl-Urea 作為溶劑之製造奈米級 MoS₂ 之效果

以電子天秤秤取 5 mg 的 MoS₂ 粉末，加入含 12 mL ChCl-Urea 的 45 mL 離心管中，並放入 0 °C 水循環系統，將 Mirco tip 插入至液面下 2.5 cm 處，強度設定為 10%(最大功率:700 W)，連續震盪 24 小時。

(3) 測試震盪 24 小時前 ChCl-Urea 與震盪 24 小時後 ChCl-Urea 混合之溶劑

以電子天秤分別秤取震盪 24 小時前後的 ChCl-Urea 100 mg，並分別加入 2 mL 的 H₂O、Acetone、THF、CH₂Cl₂、MeOH 測試其混合的情形，並由實驗結果決定後續實驗使用之溶劑

(4) 以 H₂O 以及 MeOH 分別加 ChCl-Urea 之 溶劑製造奈米級 MoS₂ 之效果

以電子天秤秤取 5mg 的 MoS₂ 粉末分別加入含 ChCl-Urea : H₂O = 3:1(9 mL: 3 mL)以及 ChCl-Urea : MeOH = 3:1(9 mL: 3 mL)之混合液 12 mL 的 45 mL 離心管中，並放入 0 °C 水循環系統，將 Mirco tip 插入至液面下 2.5 cm 處，強度設定為 10%(最大功率:700 W)，連續震盪 24 小時

(5) 以不同 ChCl-Urea:MeOH 比例製造奈米級 MoS₂ 並探討其效果

以電子天秤秤取 5 mg 的 MoS₂ 粉末分別加入含 ChCl-Urea : MeOH = 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 之混合液 12 mL 的 45 mL 離心管中，並放入 0°C 水循環系統，將 Mirco tip 插入至液面下 3.0 cm 處，強度設定為 10%(最大功率:700 W)，連續震盪 24 小時

(6) 以不同能量傳出點深度製造奈米級 MoS₂ 之效果

將 5 mg 的 MoS₂ 粉末分別加入 ChCl-Urea : MeOH = 3:1 之混合液 12 mL，並放入 0 °C 水循環系統，將能量傳出點插入至液面下 3.0、2.5、2.0、1.5 cm 處，強度設定為 10 % (最大功率:700 W)，連續震盪 24 小時

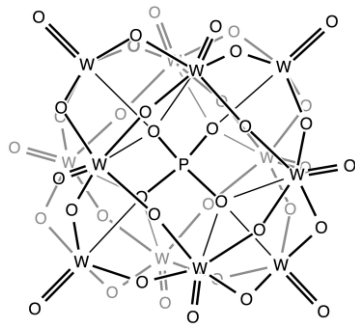
3. 樣品鑑定

以 5500 rpm 連續離心 3 個小時，使懸浮粒子沉澱。並利用奈米級 MoS₂ 的於 619 nm 和 680 nm 處的吸收波長特徵峰，測量出之 UV 光譜於波長 619 nm 和 680 nm 處之吸收波峰較明顯(非吸收較多)，便可以判斷奈米材料製作的效果。

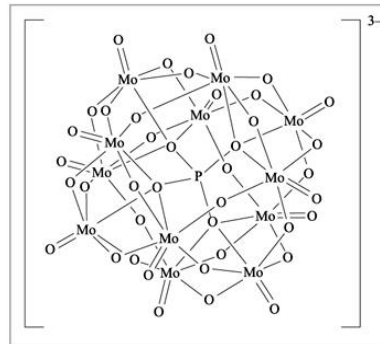
二、不同金屬氧化物與自製 MoS₂ 奈米材料自組裝情況

(一) Keggin 結構介紹^[9]

Keggin 結構是雜多酸最常見的結構，他的通式為 [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻，其中 X 為中心原子，M 為附加金屬，O 為氧。Keggin 本身即具有良好的催化效果，因此我們選擇 Keggin 作為複合材料，在與 MoS₂ 複合後可以更有效分解亞甲基藍。



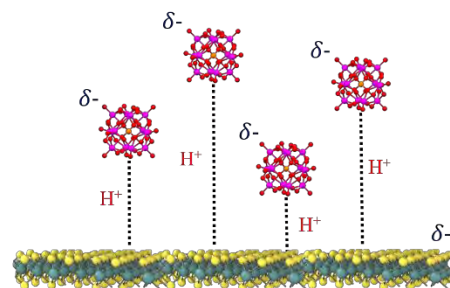
圖四、Keggin 結構(PW₁₂O₄₀³⁻)



圖五、Keggin 結構(PMo₁₂O₄₀³⁻)

(二) 製作複合材料

1. 複合原理



圖六、MoS₂ 與 Keggin 複合示意圖

此實驗目的是為了將金屬氧化物(Keggin 結構)與 MoS₂ 奈米薄層複合，製造較佳的光催化材料。由於金屬氧化物帶負電，我們在實驗中分別嘗試中性環境以及酸性環境下的複合情況，我們認為在酸性環境下 H⁺帶正電，會分別與金屬氧化物以及奈米 MoS₂ 以 H-bond 連接，進而將兩種材料複合。

2. 實驗步驟

(1) 測試複合條件(PW₁₂O₄₀³⁻)

以電子天秤秤取 10 mg PW₁₂O₄₀³⁻ 加入 1 mL 奈米級 MoS₂ 混合液(含 DES 與 MeOH) 和 18 mL H₂O 並分別在中性以及加入 2 mL HCl (1M) 環境下以 1000 rpm 攪拌 60 分鐘，用 H₂O 反覆清洗後，使用抽濾系統抽濾 2 小時，收集複合材料粉末。

(2) 不同比例 PW₁₂O₄₀³⁻於酸性下複合

以電子天秤分別秤取 10、20、30 mg PW₁₂O₄₀³⁻ 加入 1 mL 奈米級 MoS₂ 混合液(含 DES 與 MeOH)中，待充分混合後，加入 18 mL H₂O 及 2 mL HCl (1M) 以 1000 rpm 攪拌 60 分鐘，用 H₂O 反覆清洗後，使用抽濾系統抽濾 2 小時，收集複合材料粉末。

(3) 不同比例 PMo₁₂O₄₀³⁻於酸性下複合

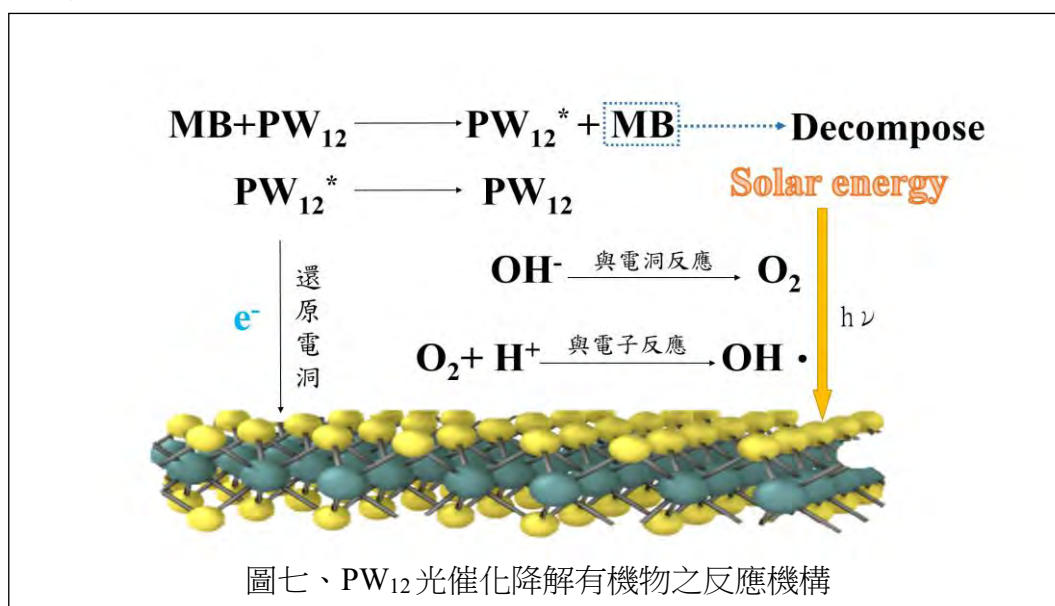
以電子天秤分別秤取 10、20、30 mg PMo₁₂O₄₀³⁻ 加入 1 mL 奈米級 MoS₂ 混合液(含 DES 與 MeOH) 中，待充分混合後，加入 18 mL H₂O 及 2 mL HCl (1M) 以 1000 rpm 攪拌 60 分鐘，用 H₂O 反覆清洗後，使用抽濾系統抽濾 2 小時，收集複合材料粉末。

(三) 樣品分析

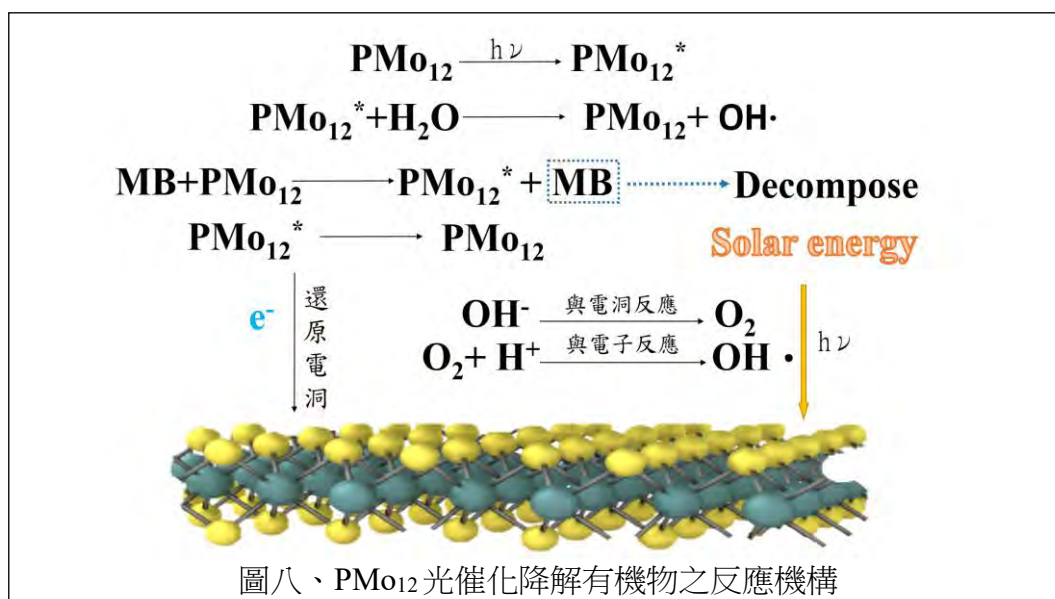
先以光學顯微鏡初步進行樣品觀察，並將光催化效果最佳及最差的 Sample 以 SEM 進行樣品微觀結構的觀察，觀察其差異，並探討複合材料之結構對實驗之影響。

三、 探討複合材料光催化分解亞甲基藍之效果

(一) 反應機構



PW₁₂將亞甲基藍氧化後，成為還原態，而還原態 PW₁₂將其電子轉移至 MoS₂ 電洞，而還原態 PW₁₂會再生而再次可進行催化，而電子傳給 MoS₂進行光催化反應，產生 OH 自由基，而 OH 自由基為高活性物質，可分解亞甲基藍。



PMo₁₂吸收光能後成為激發態，並與水反應產生氫氧自由基進行分解亞甲基藍，同樣的，PMo₁₂也能將亞甲基藍氧化後(但 PMo₁₂此作用並無 PW₁₂強，因為 PW₁₂還原電位較高)，成為還原態，而還原態 PMo₁₂將其電子轉移至 MoS₂ 電洞，而還原態 PMo₁₂會再生而再次可進行催化，而電子傳給 MoS₂進行光催化反應，產生 OH 自由基，而 OH 自由基為高活性物質，可分解亞甲基藍。

(二) 建立分析法

1. 分別配製 $2.2(\times 10^{-5})$ M、 $1.2(\times 10^{-5})$ M、 $0.6(\times 10^{-5})$ M、 $0.3(\times 10^{-5})$ M、 $0.09(\times 10^{-5})$ M、 $0.03(\times 10^{-5})$ M、 $0.01(\times 10^{-5})$ M 的亞甲基藍溶液。
2. 將 $1.2(\times 10^{-5})$ M 的溶液進行 UV-vis 光譜分析，取最高吸收峰作為偵測峰。
3. 將步驟 1. 配製的 7 種濃度的亞甲基藍溶液式樣以 UV-vis 光譜分析讀取樣品在 656 nm 之吸光度。
4. 以吸光值對亞甲基藍濃度作圖，求出亞甲基藍溶液之校正曲線。

(三) 分解亞甲基藍

1. 光催化分解亞甲基藍

分別取出 1.5 mg 的 MoS_2 、不同比例 $\text{PW}_{12}/\text{MoS}_2$ 以及 $\text{PMo}_{12}/\text{MoS}_2$ 之複合材料，加入 10.0 mL 的亞甲基藍水溶液中，並以 100 rpm 攪拌，使用太陽能模擬器(475W)照射，間隔時間測量 UV 光譜，觀察其降解情況，並由檢量線計算其濃度，探討光催化效果之差異，取最佳複合材料進行動力學分析。

2. 測試重複使用性

取出 1.5 mg 的 $\text{PMo}_{12}/\text{MoS}_2$ (30 mg/1 mL) 複合材料，加入 10.0 mL 的亞甲基藍水溶液中，並以 100 rpm 攪拌，使用太陽能模擬器(475W)照射，間隔一定時間測量 UV 光譜，觀察其降解情況，並由檢量線計算其濃度，探討光催化效果，並進行分析其動力學

伍、研究結果

一、探討最佳製造奈米級 MoS₂ 之條件

(一) 討論純 ChCl-Urea 作為溶劑之製造奈米級 MoS₂ 之效果

震盪 24 小時後，我們發現 ChCl-Urea 有**明顯結塊**的巨觀變化，導致無法進行離心以及 UV 測量等後續分析，此我們決定在後續實驗嘗試**加入其他溶劑混和**，增加其流動性，避免有結塊情況。

(二) 測試震盪 24 小時前 ChCl-Urea 與震盪 24 小時後 ChCl-Urea 互溶之溶液

藉由肉眼觀察，震盪 24 小時前後的 ChCl-Urea 與 Acetone、THF、CH₂Cl₂ 的混合溶液皆有明顯分層，而震盪 24 小時前後的 ChCl-Urea 與 H₂O、MeOH 的溶液有明顯的互溶因此我們後續實驗採用 **ChCl-Urea 與 H₂O、MeOH 的混和溶液** 進行製作奈米材料。

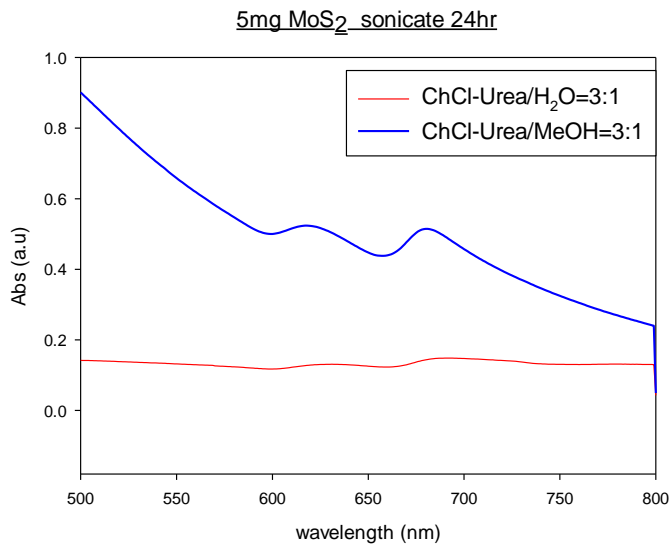


圖九、震盪 24 小時前的 ChCl-Urea 與不同溶劑混合情形



圖十、震盪 24 小時後的 ChCl-Urea 與不同溶劑溶解情形

(三) 以 H₂O 以及 MeOH 分別混合 ChCl-Urea 之 溶劑製造奈米級 MoS₂ 之效果



圖十一、ChCl-Urea 混合 MeOH 以及混合 H₂O 超音波震盪 24 小時後的 UV 光譜圖

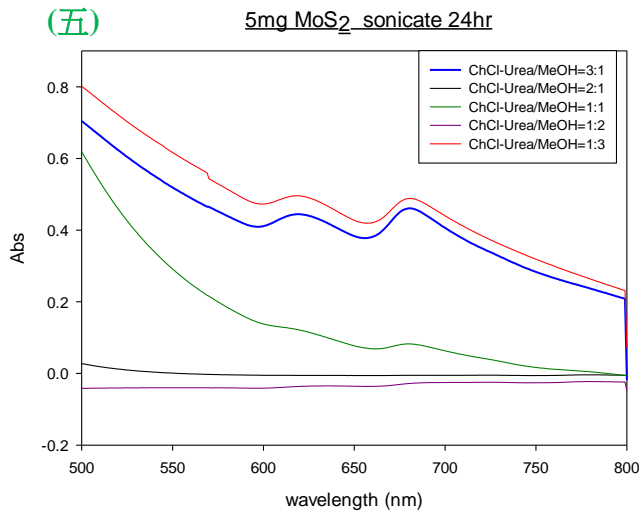
由圖十一可知，MeOH 混合 ChCl-Urea 在波長 619 nm 和 681 nm(619 nm-0.523594 a.u、681 nm-0.514658 a.u)的吸收較水明顯。

判斷 MeOH 混合 ChCl-Urea 製作二硫化鉬的效果較佳，因此我們接下來的實驗皆使用

MeOH 與 ChCl-Urea 的混合溶液作為嵌入溶液。

(四) 不同 ChCl-Urea:MeOH 比例之製造奈米級 MoS₂ 之效果

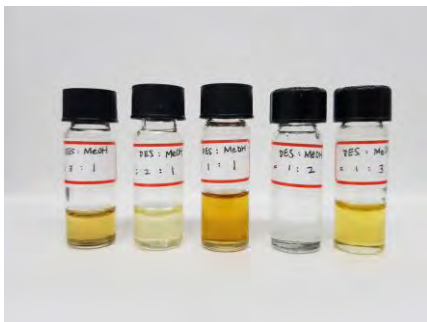
(五)



圖十二、不同 ChCl-Urea:MeOH 比例超音波震盪 24 小時後的 UV 光譜圖

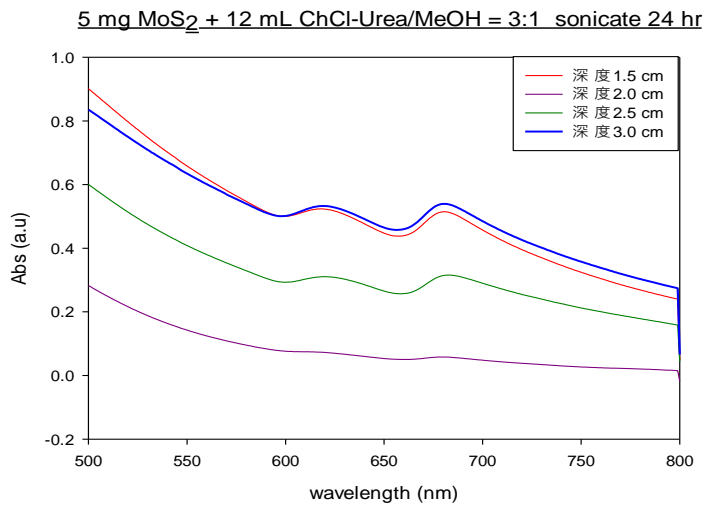
由圖十二可知 ChCl:MeOH=3:1 (9 mL: 3 mL)與 1:3(3 mL: 9 mL)的比例在波長 619 nm 和 681 nm (619 nm-0.444577 a.u、681 nm-0.460885 a.u)皆有明顯的吸收，因此可知其中含有較理想的奈米級 MoS₂。

ChCl:MeOH=1:3 的比例震盪 24 小時後損耗的溶液較多且 3:1 於波長 619 nm 和 681 nm 有較明顯的波峰，而其餘比例在 619 nm 和 681 nm 附近皆未見比 ChCl:MeOH=3:1 明顯的吸收，所以皆採用 ChCl:MeOH=3:1 之混合溶液進行後續實驗。

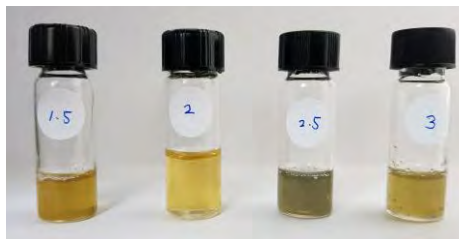


圖十三、不同 ChCl-Urea:MeOH 比例製造之 MoS₂

(六) 不同能量傳出點深度之製造奈米級 MoS₂之效果



圖十四、不同能量傳出點深度超音波震盪 24 小時後的 UV 光譜圖



圖十五、不同能量傳出點深度製造之 MoS₂

由圖十四可知，當我們將能量傳出深度插至液面下 3.0 cm 處

(680 nm-0.539584a.u、619 nm-0.5330164a.u)時有最明顯的吸收峰，其次為液面下 1.5 cm 處 (680 nm-0.514658a.u、619 nm-0.523594a.u)，而 2.5 cm(683 nm-0.315938a.u、620 nm-0.310781a.u)在波長 619 nm 和 680 nm 附近並沒有比 3.0 cm 以及 1.5 cm 明顯的波峰，2.0 cm(679 nm-0.058071a.u、619 nm-0.073359a.u)的效果更是不如其他組實驗明顯。

二、PW₁₂與 Prepared MoS₂ 自組裝情況

(一) 光學顯微鏡分析

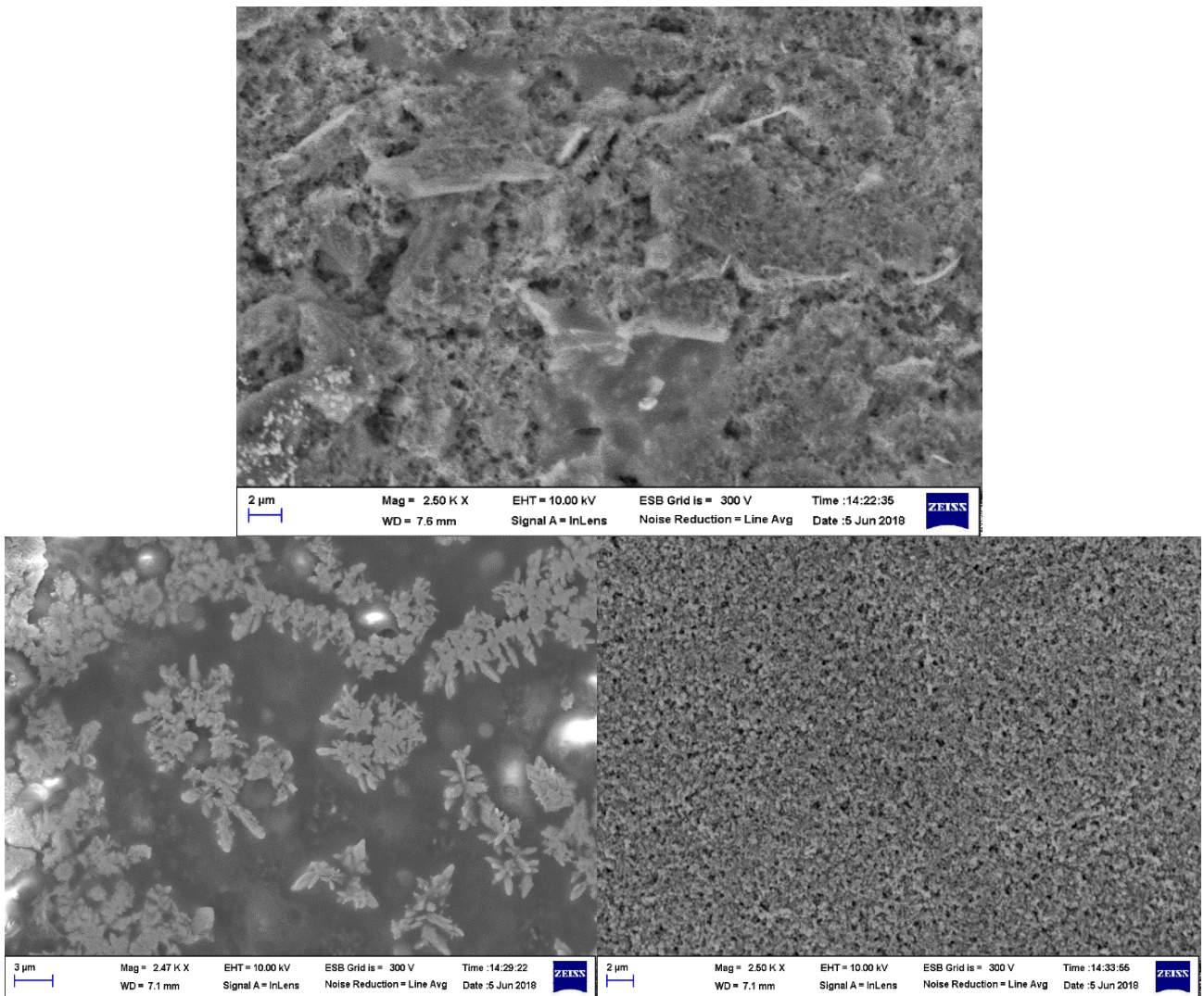
在中性環境下，攪拌後在燒杯底部出黑色沉澱且經過 UV 光譜鑑定已無吸收波峰，因此可以判斷為複合失敗且奈米級 MoS₂在水溶液中團聚。而在酸性環境中，有明顯的灰色沉澱，而藉由光學顯微鏡初步確定其複合成功，並採用 SEM 觀察其微觀結構。



圖十六、複合成功之 MoS₂-PW₁₂(左)、複合失敗之 MoS₂-PW₁₂(右)和 MoS₂粉末(中)在光學顯微鏡下之比較

(二) 掃描式電子顯微鏡分析

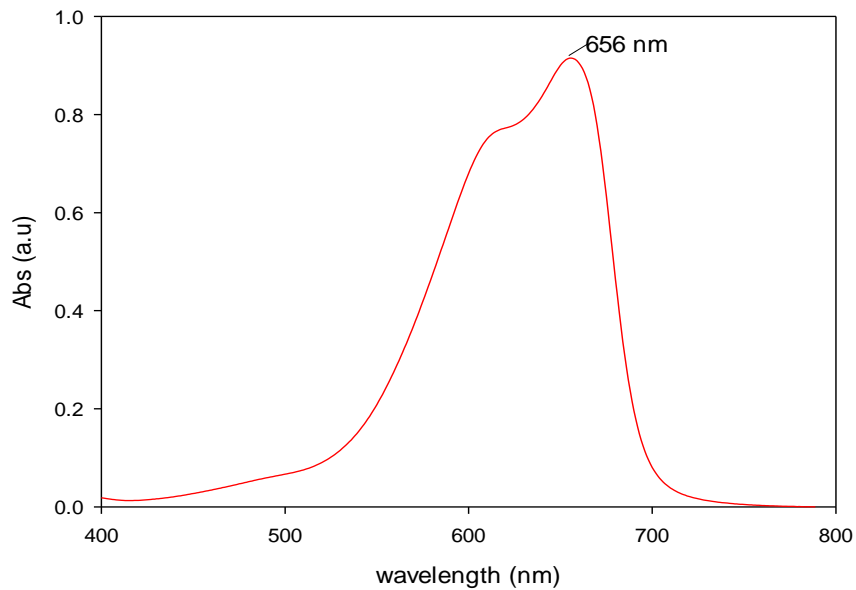
由 SEM 下觀察可以發現， $\text{PW}_{12}/\text{MoS}_2$ 、 $\text{PMo}_{12}/\text{MoS}_2$ 同樣都是金屬氧化物複合在 MoS_2 的表面與層與層間，然而 PW_{12} 、 PMo_{12} 在 MoS_2 的表面有不同的微觀結構。 $\text{PW}_{12}/\text{MoS}_2(20 \text{ mg}/1 \text{ mL})$ 在表面上為不規則花狀結構，而 $\text{PW}_{12}/\text{MoS}_2(30 \text{ mg}/1 \text{ mL})$ 在表面上為均勻的薄層結構， $\text{PW}_{12}/\text{MoS}_2(20 \text{ mg}/1 \text{ mL})$ 由於凹凸起伏的表面，所以其接觸表面較 $\text{PW}_{12}/\text{MoS}_2(30 \text{ mg}/1 \text{ mL})$ 大，而 $\text{PMo}_{12}/\text{MoS}_2$ 除了可以觀察到微小 PMo_{12} 複合在 MoS_2 的表面上，還可以看到孔洞的結構，因此其接觸表面更大，因此其分解效果最佳。



圖十七、 30 mg PMo_{12} - 1 mL MoS_2 (上)、 20 mg PW_{12} - 1 mL MoS_2 (左下)、 30 mg PW_{12} - 1 mL MoS_2 (右下) 在掃描式電子顯微鏡下之情形

一、光催化分解亞甲基藍

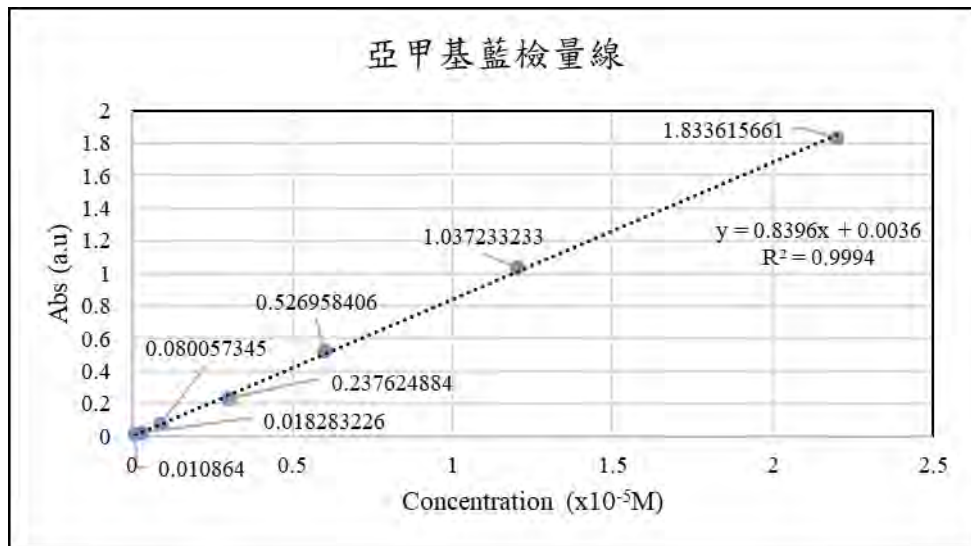
(一) 亞甲基藍 UV-vis 吸收光譜圖結果



圖十八、亞甲基藍之 UV 光譜圖

由圖十八可知，在亞甲基藍水溶液中有兩個吸收峰，而最大吸收峰在 656 nm，故我們將追蹤此波峰的消滅率，來推知其濃度變化，以利後續實驗進行。

(二) 製作檢量線



圖十九、亞甲基藍檢量線圖

結果顯示亞甲基藍溶液吸光度在 0.01~1.8，即濃度在 2.200~0.01 ($\times 10^{-5}$ M) 的區間為線性符合 Beer's law^[13]

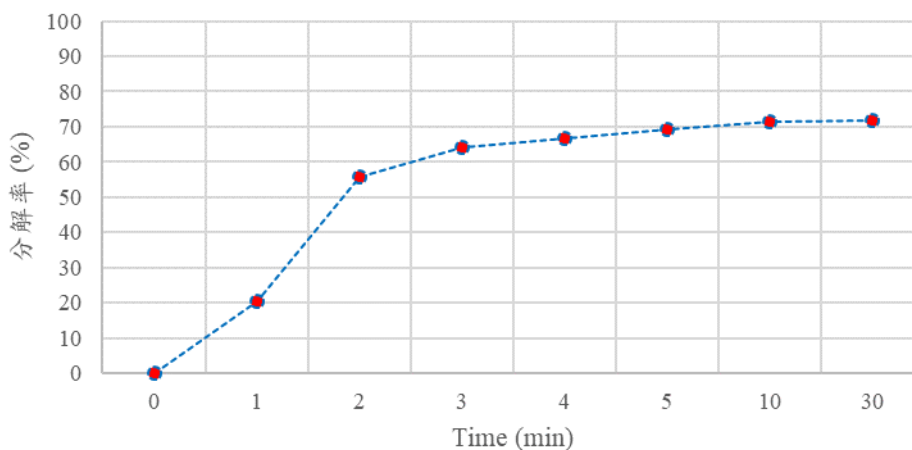
(三) 不同比例 MoS₂/PW₁₂ 分解率比較

1. MoS₂/PW₁₂ (1 mL/10 mg) 分解亞甲基藍效果

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	20.57	55.75	64.15	66.70	69.25	71.42	71.70

MoS₂/PW₁₂(1 mL/10 mg) 分解亞甲基藍分解率



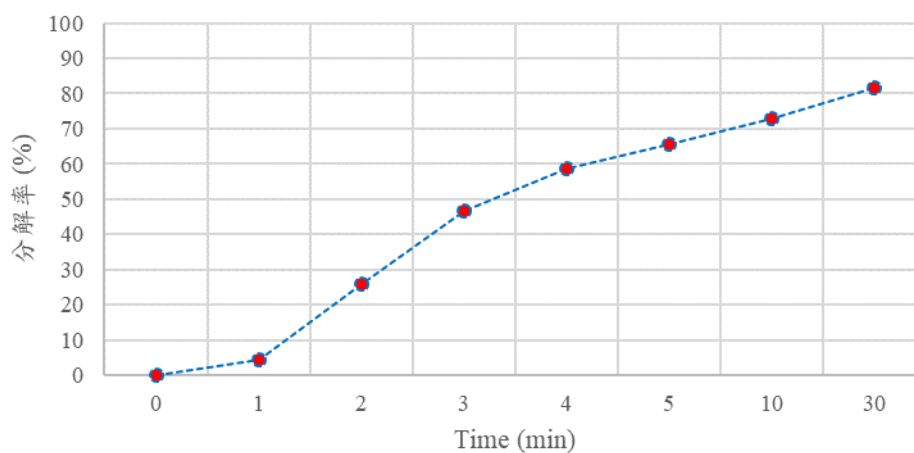
圖二十、MoS₂/PW₁₂(1 mL/10 mg)分解率隨時間變化

3. MoS₂/PW₁₂ (1 mL/20 mg) 分解亞甲基藍效果

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	4.38	25.96	46.49	58.77	69.79	72.81	81.58

MoS₂/PW₁₂ (1 mL/20 mg) 分解亞甲基藍分解率



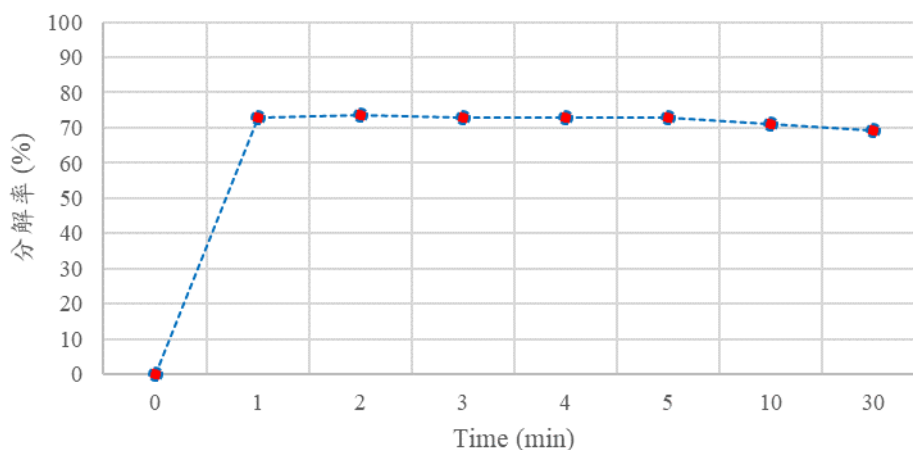
圖二十一、MoS₂/PW₁₂(1 mL/20 mg)分解率隨時間變化

4. MoS₂/PW₁₂ (1 mL/30 mg) 分解亞甲基藍效果

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	72.73	73.55	72.73	72.73	72.73	71.07	69.42

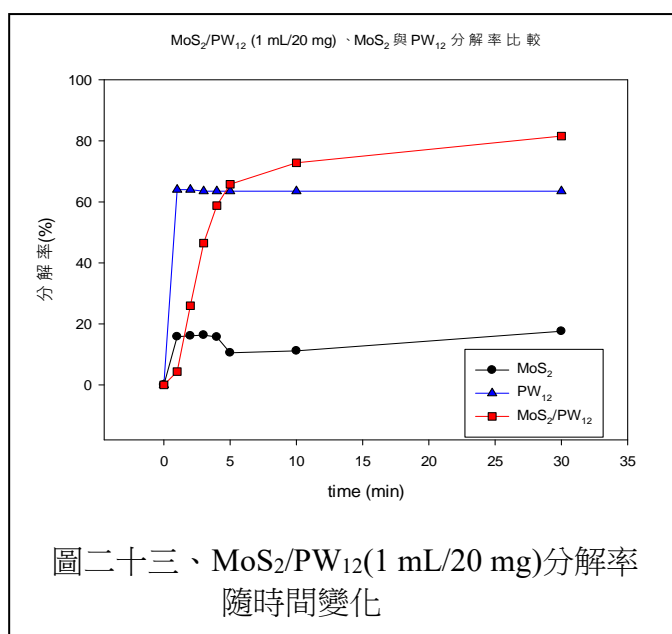
MoS₂/PW₁₂ (1 mL/30 mg) 分解亞甲基藍分解率



圖二十二、MoS₂/PW₁₂(1 mL/30 mg)分解率隨時間變化

5. MoS₂/PW₁₂ (1 mL/20 mg)、MoS₂ 及 PW₁₂ 分解率比較

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M



圖二十三、MoS₂/PW₁₂(1 mL/20 mg)分解率隨時間變化

<討論>

1. 由以上數據，可以知道 MoS₂ 與 PW₁₂ 的比例為 1 mL: 20 mg 時效果為最佳，而 1 mL: 30 mg 時效果最差。
2. 由 PW₁₂ 的分解率可以知道 PW₁₂ 分解 1 分鐘後已達飽和，而 MoS₂ 分解效果不佳且不穩定。
3. 在複合後分解率提高，且 MoS₂ 可有效再生 PW₁₂ 使其複合後能穩定的持續分解亞甲基藍。

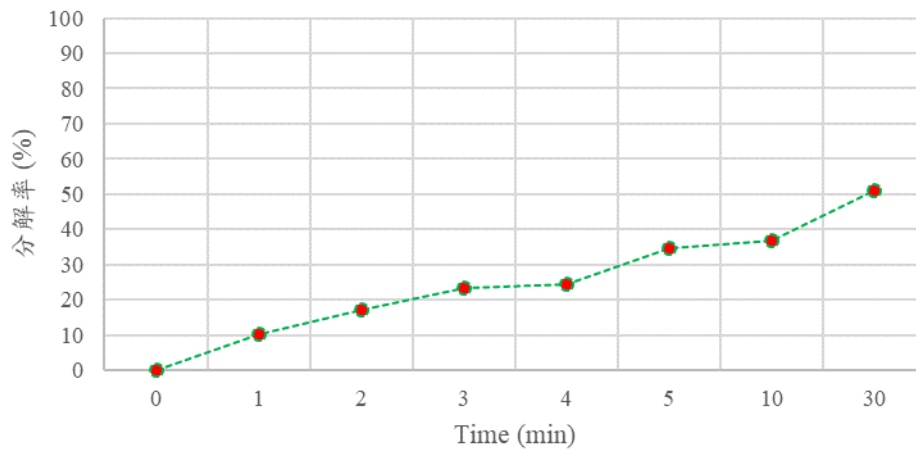
(四) 不同比例 MoS₂/PMo₁₂ 分解率比較

1. MoS₂/PMo₁₂(1 mL/10 mg) 分解亞甲基藍效果

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	10.2	17.35	23.47	24.49	34.69	36.73	51.02

MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/10 mg) 分解亞甲基藍分解率



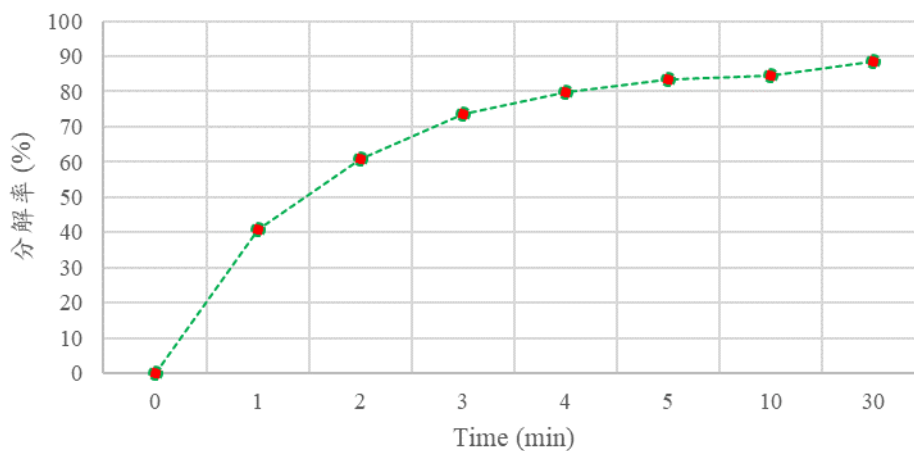
圖二十四、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/10 mg) 分解率隨時間變化

2. MoS₂/PMo₁₂(1 mL/20 mg) 分解亞甲基藍效果

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	40.78	60.78	73.72	79.9	83.33	84.7	88.62

MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/20 mg) 分解亞甲基藍分解率



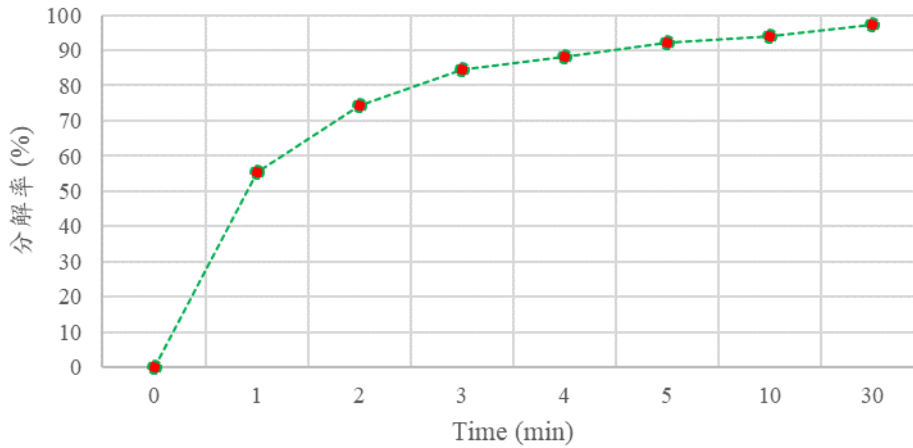
圖二十五、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/20 mg) 分解率隨時間變化

3. MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)分解亞甲基藍效果

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	55.38	74.31	84.48	88.03	92.34	93.99	97.14

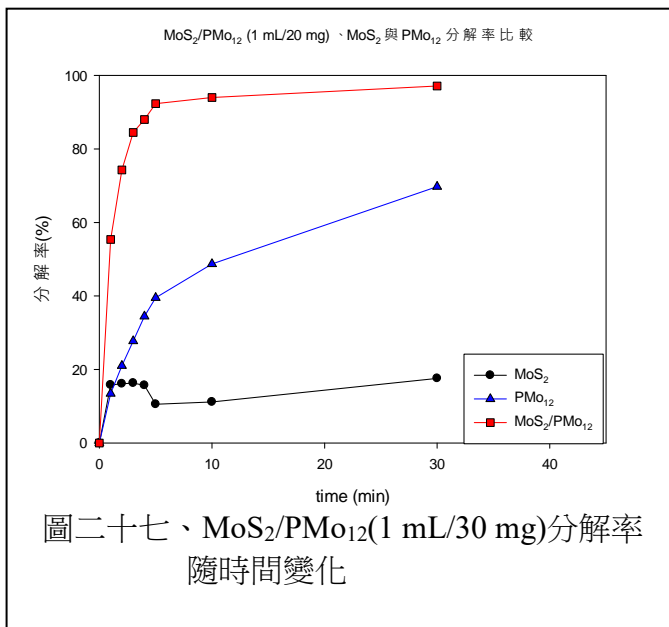
MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg) 分解亞甲基藍分解率



圖二十六、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)分解率隨時間變化

4. MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)、MoS₂及 PMo₁₂ 分解率比較

亞甲基藍初濃度：10⁻⁵ M



圖二十七、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)分解率隨時間變化

<討論>

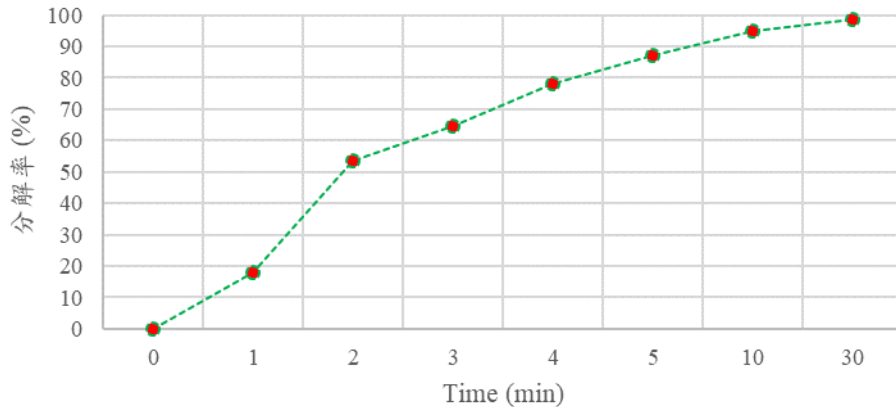
- 由以上數據，可以知道 MoS₂與 PMo₁₂的比例為 1 mL: 30 mg 時效果為最佳，而 1 mL: 10 mg 時效果最差。
- PMo₁₂的分解率穩定，然而照光 30 分鐘分解率僅達 69.75%，而 MoS₂ 分解效果不佳且不穩定，分解率僅 17.58%。
- 在複合後分解率提高且穩定，即便將 PMo₁₂與 MoS₂單獨分解率相加也僅達 87%，遠不及複合後 MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)的 97.1% 效果，因此 MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)為本實驗效果最佳之材料，對其進行後續研究探討。

5. MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)兩倍濃度分解率比較

亞甲基藍初濃度： 2×10^{-5} M

Time(min)	0	1	2	3	4	5	10	30
分解率(%)	0.00	18.00	53.50	64.50	78.00	87.00	95.00	98.50

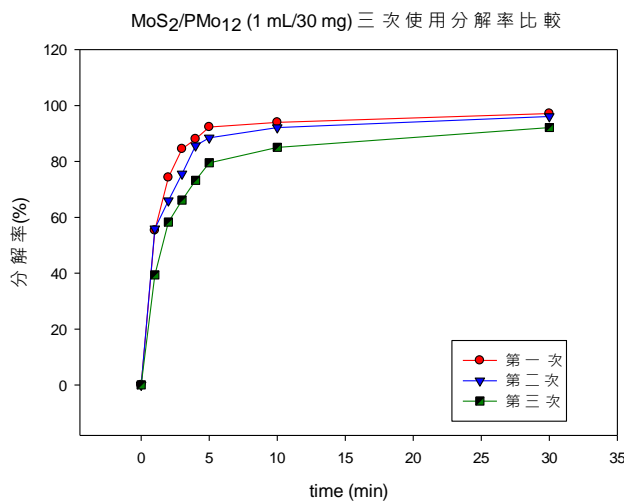
MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)兩倍濃度分解亞甲基藍分解率



圖二十八、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg) 兩倍濃度分解率隨時間變化

由實驗結果可知，將亞甲基藍初濃度增為兩倍，並無降低分解率的結尾，且仍可以將分解率維持在 97%附近。

6. MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)二次使用分解率比較



圖二十九、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)二次分解分解率隨時間變化

	分解率(%)
第一次	97.14
第二次	96.11
第三次	92.13

表一、MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg) 分解亞甲基藍濃度與分解速率對照

由數據可以知道，MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)即便使用三次，仍然有90%以上的分解率，且由於其不易溶於溶劑中，易回收，因此具有可再次利用性。

陸、討論

一、探討最佳製造奈米級 MoS₂ 之條件

(一) 以純 ChCl-Urea 作為溶劑之製造奈米級 MoS₂ 之效果

根據超音波均質機使用手冊，超音波震盪之最佳容器條件為 Micro tip 與管底距離與深度之比例為 1:1，最合適之容器長、寬、高比為 1:1:1，即越接近正方體對實驗也越有利，在此我們選擇 45 mL 的離心管作為容器，並以 12 mL 作為混合溶液之體積，最接近上述之正立方體，而後續比例也以此做為參考標準。在實驗初期，我們使用純 ChCl-Urea 與 MoS₂ 混合作為實驗條件，我們發現隨著震盪時間的增加，溶液的流動性會越來越差，甚至有結塊的情形，不利於奈米級 MoS₂ 的分散。

(二) 測試震盪前 ChCl-Urea 與震盪後 ChCl-Urea 互溶之溶液

為解決 ChCl-Urea 結塊的問題，我們嘗試加入不同的溶劑來增加其流動性，我們選擇了 H₂O、Acetone、THF、CH₂Cl₂、MeOH 常見之有機溶劑作為實驗對象，在與震盪 24 小時前後的 ChCl-Urea 混合後，發現震盪 24 小時前後的 ChCl-Urea 可溶解的有機溶劑是相同的，代表震盪前後 ChCl-Urea 並沒有產生變質的狀況，而 H₂O、MeOH 與 ChCl-Urea 互溶狀況較佳，因此後續實驗採用 ChCl-Urea 與 H₂O、MeOH 的混合溶液進行製作奈米材料。

(三) 以 H₂O 與 MeOH 分別加入 ChCl-Urea 之溶劑製造奈米級 MoS₂ 之效果

我們分別以 H₂O 及 MeOH 與 ChCl-Urea 混合，加入 MoS₂ 作超音波震盪後，發現混合 MeOH 之效果較 H₂O 佳，原因為 MeOH 會降低 ChCl-Urea 的表面張力，使 ChCl-Urea 更容易嵌入 MoS₂ 層狀結構之中，故我們決定以 MeOH 與 ChCl-Urea 混合之混合溶液進行後續實驗。

(四) 不同 ChCl-Urea:MeOH 比例之製造奈米級 MoS₂ 之效果

在本實驗中，MeOH 具有降低 ChCl-Urea 表面張力使其更容易嵌入 MoS₂ 層狀結構之效果，然而 MeOH 可影響之 ChCl-Urea 有限，因此透過改變 ChCl-Urea:MeOH 比例找出最佳的超音波震盪條件，我們將總溶液毫升數定為 12 mL，並以 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 的比例調配溶液，在固定其他變因的情況下，3:1 比例效果較好的主因為具有較多 ChCl-Urea 可於層狀結構間震盪，而 1:3 比例較可有效藉由 MeOH 將 ChCl-Urea 嵌入其中，因此導致 3:1 與 1:3 之效果較佳。而 1:2 以及 2:1 比例溶液中，MeOH 及 ChCl-Urea 皆無法有效於溶液

中發揮其功能。

(五) 不同 Micro tip 深度之製造奈米級 MoS₂ 之效果

不同的 Micro tip 深度對於超音波震盪能量的耗損以及傳遞有顯著影響，考量到溶液的體積與容器的形狀，因此我們以 Micro tip 距液面 1.5、2.0、2.5、3.0 cm 深度作為實驗變因，來找出我們試驗之最佳超音波震盪的 Micro tip 深度，由實驗結果可得知效果由好到差的排列順序為 3.0 cm > 1.5 cm > 2.5 cm > 2.0 cm，在觀察其震盪的液體起伏狀態時，發現 Micro tip 傳遞的能量會在底部回彈，造成溶液有對流的現象，而有一部分的能量被管壁吸收。在 3.0 cm 的條件下，因與管底的距離最近，故其能量回彈的狀況十分明顯，而經過回彈的過程則可以使液體產生明顯的對流現象，可以更均勻的震盪，故其效果最佳；在 1.5 cm 的條件下，我們發現能量可以有效的傳到底部，而回彈效應甚少，故能量的損耗最少，效果也佳；在 2.5 cm 的條件下，能量回彈的情況明顯，雖能有效的對流，但對 MoS₂ 傳遞的能量較 3.0 cm 少，故其能量損耗過多卻不能有效的傳遞給 MoS₂；2.0 cm 的實驗條件下，與底部距離也遠，故其能量大部分損耗，對流效果也不佳，效果最差，綜合上述之結論，我們得知溶液的對流效應相較於能量吸收多寡，影響更為顯著。

(六) ChCl-Urea/MeOH 溶液下奈米材料之團聚

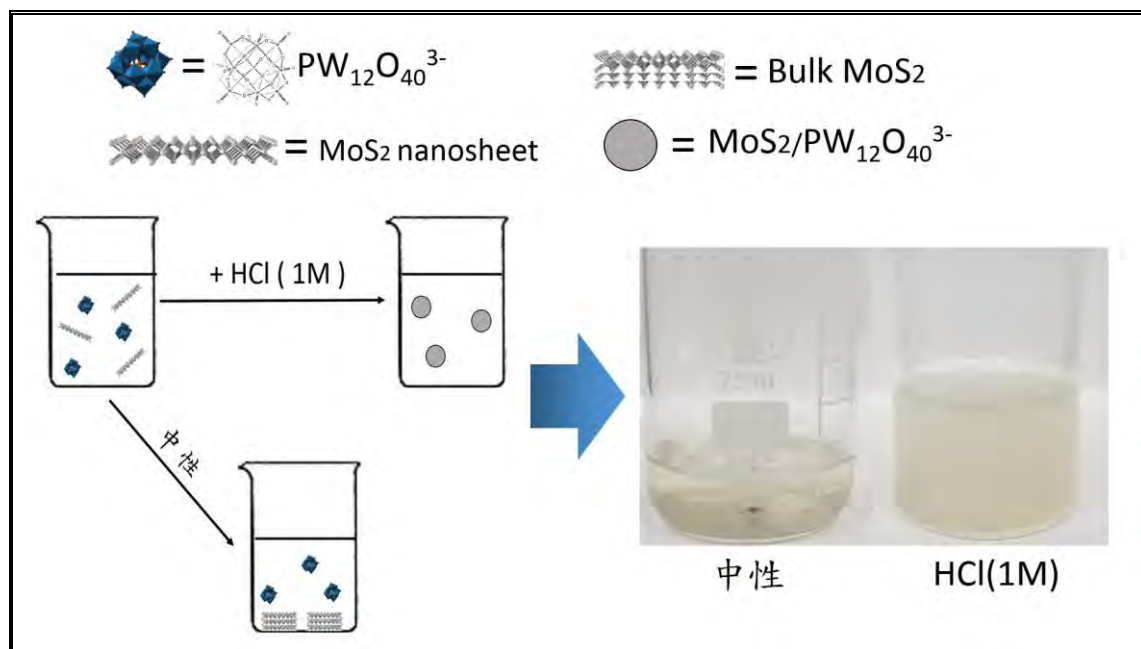
在以純 ChCl-Urea 作為溶劑的實驗中，我們發現隨著震盪時間的增加，ChCl-Urea 與 MoS₂ 的混合液會有結塊的現象；而在後續 ChCl-Urea:MeOH 3:1(9 mL:3 mL)的混合液中，加入過量 MeOH 稀釋後，則會在短時間內迅速團聚，原因一為因 MeOH 的濃度過高，導致原本濃稠的 ChCl-Urea 分離之 MoS₂ 有團聚的現象，此為物理性質的去團聚。原因二為 ChCl-Urea 本身同時帶有正負電性端，而 MoS₂ 本身帶負電，可使其易吸附 ChCl-Urea 的正電端，不易使其團聚，因此本實驗所使用之溶劑 ChCl-Urea 具有去團聚之效果。

二、Keggin 與 Prepared MoS₂ 自組裝情況

(一) 酸性與中性下複合之條件探討

以 PW₁₂O₄₀³⁻ 為例，我們分別嘗試在酸性條件下與中性條件下分別自組裝之效果，由結果判斷在中性環境下，由於 PW₁₂O₄₀³⁻ 與奈米級 MoS₂ 皆帶負電，在中性環境下，會由於 PW₁₂O₄₀³⁻ 對奈米級 MoS₂ 的排斥力使奈米級 MoS₂ 更容易因

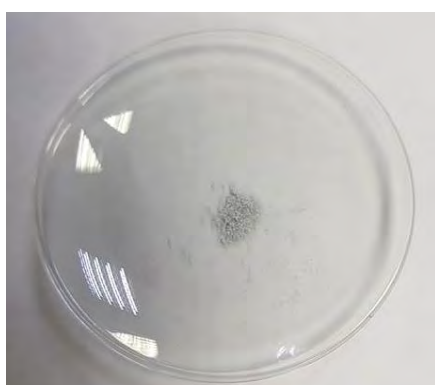
凡德瓦力而團聚，不但不利於材料的複合，還可明顯看見 MoS_2 黑色粉末沉澱。而在酸性下，由於 H^+ 會在兩種材料間形成 H-bond，進而連結兩種材料使其複合，黑色的 MoS_2 與白色的 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 形成灰色之複合材料沉澱。



圖三十、複合示意圖

(二) 複合 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 之過程與探討

因 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 本身不與水互溶，因此我們改變了實驗步驟，先將 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 加入 MoS_2 與 ChCl-Urea 混合液中，待充分混合後，加入水與 HCl ，行自組裝反應，使黑色的 MoS_2 會與黃色的 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 形成綠色的複合材料沉澱。



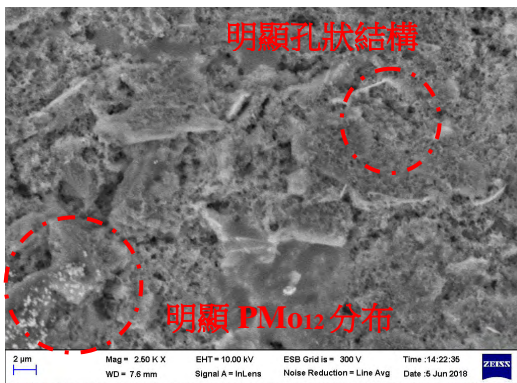
圖三十一、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}/\text{MoS}_2$
(20 mg/1 mL)



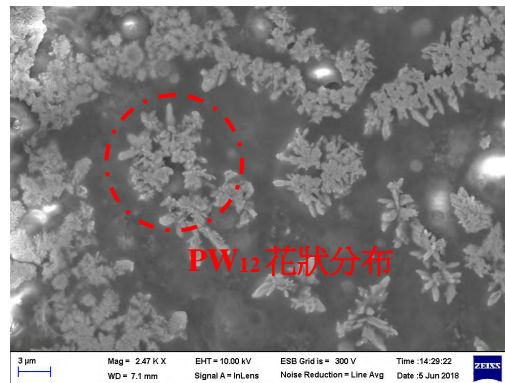
圖三十二、 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}/\text{MoS}_2$
(30 mg/1 mL)

(三) 複合材料微觀分析

由 SEM 可以觀察到 PW_{12} 和 PMo_{12} 都是複合在層狀 MoS_2 上，同時具有黏合層與層 MoS_2 的作用，然而 PW_{12} 於 MoS_2 表面的複合情況是屬於較平均的分布，尤其是 MoS_2/PW_{12} (1 mL/30 mg) 此複合材料， PW_{12} 平均的分布於 MoS_2 上，然而過於平均的分布也會導致接觸面積減少而影響分解效果。而 MoS_2/PMo_{12} (1 mL/30 mg) 上 PMo_{12} 的分布並無 MoS_2/PW_{12} 平均，且在製作的過程會導致孔隙結構出現，不僅可增加接觸面積，同時也有可能使有機污染物更易嵌合在其中。



圖三十三、 MoS_2/PMo_{12} (1 mL/30mg) 複合 SEM 圖



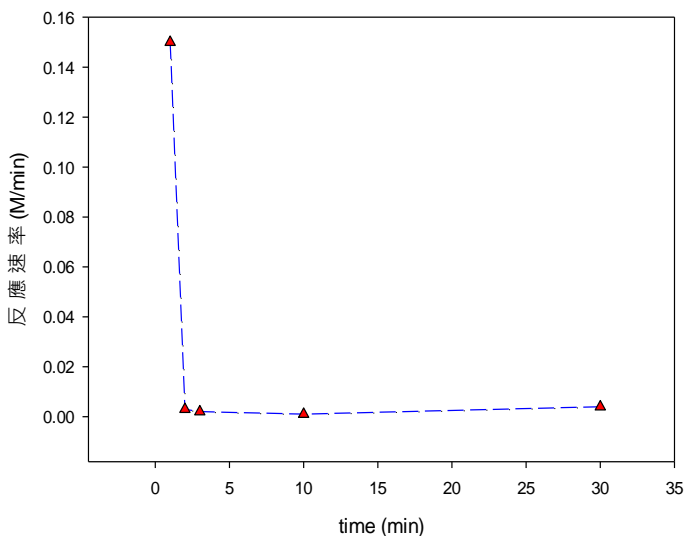
圖三十四、 MoS_2/PW_{12} (1 mL/20mg) 複合 SEM 圖

三、以複合材料($MoS_2/PW_{12}O_{40}^{3-}$)光催化分解亞甲基藍

(一) 分解亞甲基藍動力學探討

1. MoS_2 反應速率

MoS_2 分解亞甲基藍速率



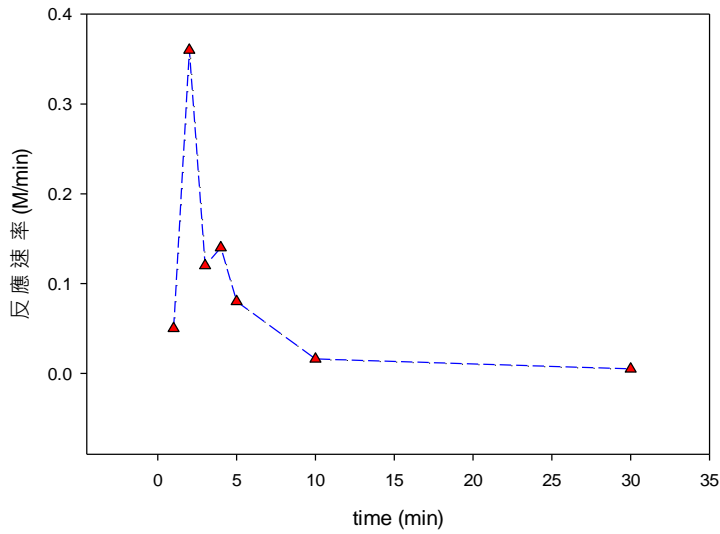
圖三十五、 MoS_2 分解亞甲基藍速率變化

時間 (min)	濃度 (M)	分解速率 (M/min)
0	0.000	
1	0.800	0.1500
2	0.797	0.0030
3	0.795	0.0020
10	0.844	0.0010
30	0.783	0.0040

表一、 MoS_2 分解亞甲基藍濃度與分解速率對照

2. MoS₂/PW₁₂ (1 mL/20 mg)反應速率

PW₁₂/MoS₂ (20 mg/1 mL) 分解亞甲基藍速率



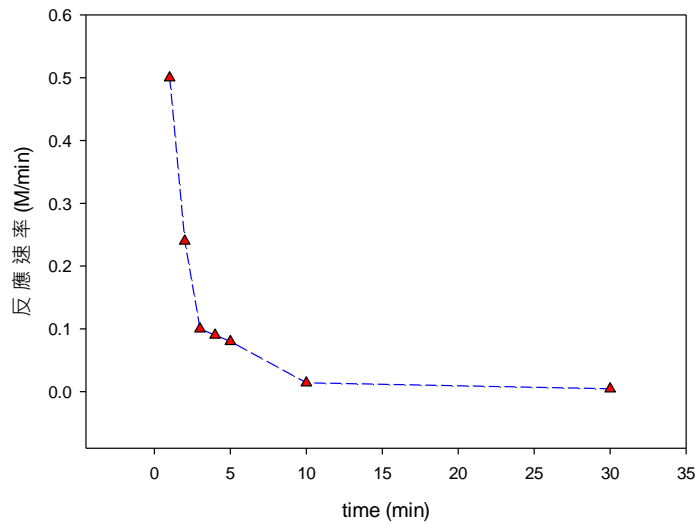
圖三十六、MoS₂/PW₁₂ 亞甲基藍分解速率隨時間變化

時間 (min)	濃度 (M)	分解速率 (M/min)
0	1.14	
1	1.09	0.0500
2	0.73	0.3600
3	0.61	0.1200
4	0.47	0.1400
5	0.39	0.0800
10	0.31	0.0160
30	0.21	0.0050

表二、MoS₂/PW₁₂ 分解亞甲基藍濃度與分解速率對照

3. MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)第一次分解反應速率

PMo₁₂/MoS₂ (30 mg/1 mL) 分解亞甲基藍速率



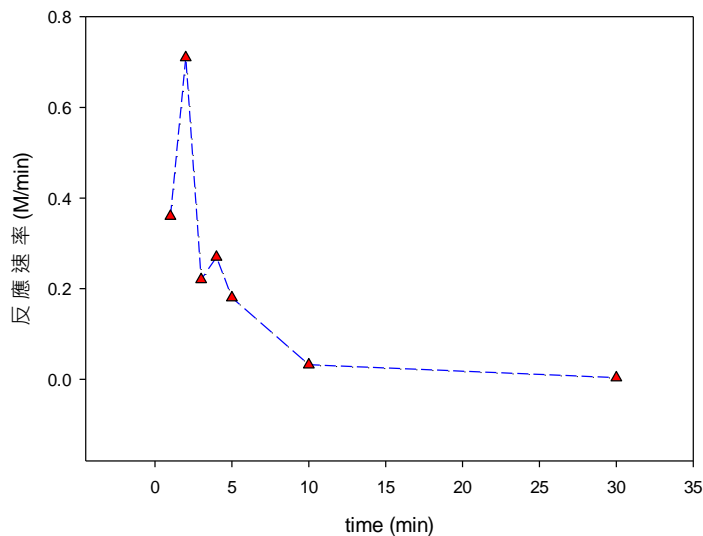
圖三十七、MoS₂/PMo₁₂ 亞甲基藍分解速率隨時間變化

時間 (min)	濃度 (M)	分解速率 (M/min)
0	1.27	
1	0.77	0.5000
2	0.53	0.2400
3	0.43	0.1000
4	0.34	0.9000
5	0.26	0.8000
10	0.19	0.0140
30	0.1	0.0045

表三、MoS₂/PMo₁₂ 分解亞甲基藍濃度與分解速率對照

4. MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg)亞甲基藍兩倍濃度分解反應速率

PMo₁₂/MoS₂ (30 mg/1 mL) 兩倍濃度分解亞甲基藍速率



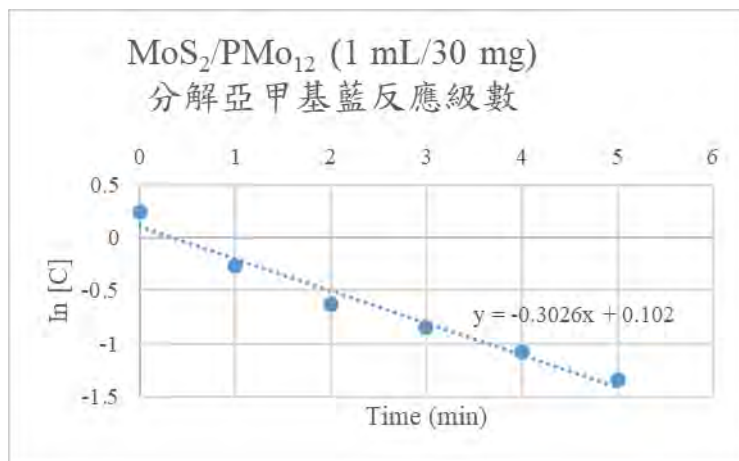
圖三十八、MoS₂/PMo₁₂亞甲基藍分解速率隨時間變化

時間 (min)	濃度 (M)	分解速率 (M/min)
0	1.27	
1	0.77	0.3600
2	0.53	0.7100
3	0.43	0.2200
4	0.34	0.2700
5	0.26	0.1800
10	0.1	0.0320
30	0.03	0.0035

表四、MoS₂/PMo₁₂分解亞甲基藍濃度與分解速率對照

由反應速率分析可以發現 MoS₂/PW₁₂(1 mL/20 mg)的分解速率不穩定，而 MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg) 的分解速率穩定且相較於 MoS₂ 快，因此導致了較好的反應效果。

5. MoS₂/PMo₁₂ (1 mL/30 mg) 分解亞甲基藍反應級數



圖三十九、亞甲基藍濃度的自然對數與時間關係

以亞甲基藍的自然對數值對時間作圖，可得到近直線的圖形，由此顯示亞甲基藍反應為一級反應。

Time (min)	濃度 (M)	自然對數 ln[C]
0	1.27	0.239017
1	0.77	-0.26136
2	0.53	-0.63488
3	0.43	-0.84397
4	0.34	-1.07881
5	0.26	-1.34707

表五、亞甲基藍濃度與濃度的自然對數對照 (以 MoS₂/PMo₁₂ 為例)

$$-r_{\text{dye}} = \frac{dC}{dt} = kC'$$

$$\Rightarrow -\ln \frac{C}{C_0} = kt$$

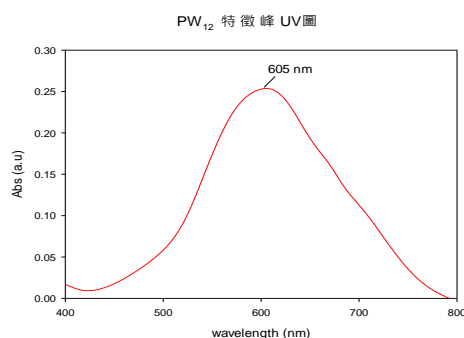
此結果與高紅與王學同^[14]所得知結果相符。

(二) MoS₂ 光催化效果探討

未經複合的 MoS₂ 照光 30 分鐘分解率僅 17.58%，經過觀察，分解後杯底會有藍色沉澱的現象，這代表 MoS₂ 具有吸附亞甲基藍的效果，造成了初期效果好，同時代表未經複合的 MoS₂ 具有些微光催化分解亞甲基藍的效果，但因為亞甲基藍脫附的關係，在 5 分鐘處吸光度又再次變高，且底處沉澱代表有部分 MoS₂ 團聚，嚴重影響光催化效果。

(三) MoS₂/PW₁₂ 光催化效果探討

PW₁₂ 在照光 1 分鐘後分解率即達 69%，然而在後續並無持續升高的趨勢，而由 UV 光譜分析可以發現除了在 656 nm 有亞甲基藍的特徵吸收峰外，在 605 nm 處也有一個很明顯地吸收峰，而由文獻查詢可知此為 PW₁₂ 還原態的特徵吸收峰，因此我們可以知道 PW₁₂ 將亞甲基藍氧化而還原飽和。然而 MoS₂/PW₁₂ 在照光後，分解率有隨時間增加的現象，因此可知 MoS₂ 可有效接收 PW₁₂ 還原態電子而再生 PW₁₂ 使其能夠繼續氧化亞甲基藍，而於暗室下進行催化反應分解率僅 40%，因此證明 MoS₂ 可於接收 PW₁₂ 還原態電子後進行光催化反應，除此之外，因此 MoS₂/PW₁₂(1 mL/20 mg) 30 分鐘分解率可達 81%



圖四十、PW₁₂ 還原態特徵峰位置

(四) MoS₂/PMo₁₂ 光催化效果探討

PMo₁₂ 接電子氧化亞甲基藍後，由於可於空氣或水中氧化並再生，分解相對 PW₁₂ 穩定然而速率也較慢，於暗室下進行 30 分鐘分解率為 10%以下，而 MoS₂/PMo₁₂ 在照光後，分解率明顯提升，因此證明 MoS₂ 與 PMo₁₂ 可進行光催化反應，而由於 MoS₂ 與 PMo₁₂ 更易產生電子轉移，因此相對的 MoS₂ 與 PMo₁₂ 複合後效果更好於 MoS₂ 與 PW₁₂ 複合，且複合後明顯高於 MoS₂ 與 PMo₁₂ 單獨分解率相加(87%)，再加上複合後由於 PMo₁₂ 黏合層與層奈米級 MoS₂，奈米級 MoS₂ 無法進行團聚，避免團聚影響光催化效果，因此 30 分鐘最高分解率可達 98.5%。

(五) MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg) 光催化效果文獻探討

參考其他論文，比較不同材料與 MoS₂/PW₁₂ 之催化效果優劣。Lu Tong 等人 (2017) 中使用同為 Keggin 結構的 EuW₁₀ 複合 K8 分解亞甲基藍，照光 2880 分鐘分解率達到 91%。在邱克輝、鄒璇、張佩璵與王彥梅(2007)中使用奈米級 TiO₂ 催化亞甲基藍，照光 3 小時達到 98% 的分解。而王曉磊、王寅、高紅梅、索龍嬌與劉宗瑞(2013)中使用同為硫化物的硫化鎢與同為 Keggin 結構的 PMo₁₀ 複合材料降解亞甲基藍，其平均分解率達 80.8%。而本實驗製造出的 MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg) 照光 30 min 已達 98.5% 的分解率，為高效率催化劑。

(六) 分解效果整理

	MoS ₂	MoS ₂ /PW ₁₂ (1 mL/20 mg)	MoS ₂ /PMo ₁₂ (1 mL/30 mg)
照光 30 分鐘 分解率比較	17.58%	81.58%	98.5%
分解亞甲基藍後 巨觀觀察	黑色粉末 沉澱	淡藍色粉末沉澱，且雖 分解亞甲基藍，但其本 身會產生靛藍的還原態 PW ₁₂ 。	藍綠色粉末沉澱，分解亞甲 基藍後，並無產生其餘副產 物。
可回收利用性	不易回收	複合後 PW ₁₂ 部分微溶 於水，可回收。	MoS ₂ 與 PMo ₁₂ 本身皆難溶於 各種溶液，離心後可輕易回 收。回收利用 3 次內皆仍有 90% 以上分解率。
複合後優點		複合後 MoS ₂ 可再生 PW ₁₂ ，使其能夠繼續 氧化亞甲基藍。且本材 料可於暗室中進行	複合後 MoS ₂ 與 PMo ₁₂ 的交互 作用可使分解率高於兩者單 獨作用，且分解效果穩定， 重複使用三次仍有 92% 的分 解率。



柒、結論與未來展望

一、結論

第一階段:製作奈米材料

以 **ChCl-Urea:MeOH 3:1 且 Micro tip 在液面下 3.0 cm** 為最佳製作條件，奈米材料製程簡易，完整程序僅需 **27 小時** 即可進入複合材料階段。

第二階段: MoS₂ 複合金屬氧化物

PW₁₀O₄₀³⁻(PMo₁₂O₄₀³⁻)與奈米級二硫化鉬在酸性下，可自發形成 H-bond 複合。在 1000 rpm 的轉速下，**1 小時** 即可取得層狀的複合材料。

第三階段:去除有機污染物之功能測試

極少量之 MoS₂/PMo₁₂ 與 MoS₂/PW₁₂ 複合材料，在攪拌與模擬太陽光照射後，僅需 **30 分鐘前者可達 98.5% 的分解率**，而後者可達 81.58% 的分解率，為 **高效率催化劑**。

創新奈米製作方法	使用深共溶溶液作為嵌合溶液，環保且與使用離子液體具有相同效果。
製作過程簡易	無須高溫高壓環境，且整個製程僅需 30 小時。
低成本	MoS ₂ 和 ChCl-Urea 成本都明顯低於科學常用之奈米金、離子液體。
高效率且無二次汙染	MoS ₂ /PMo ₁₂ (1 mL/30 mg)照光 30 分鐘分解率達 98.5%。

二、未來展望

	價格	出處
MoS ₂	USD 0.2/1 g	ACS material
Silver nanowire	USD 560/1g	ACS material
Copper nanowire	USD 350/1 g	ACS material
TiO ₂ nanowire	USD 450/1 g	ACS material

表六、常用奈米金屬材料價錢比較

由於本實驗的兩個重點材料 MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)與 MoS₂/PW₁₂(1 mL/20 mg)皆可有效的分解亞甲基藍，未來有望應用於污水處理的二次處理，且本實驗的製作過程簡易，整個複合材料製成僅需 30 小時，而 MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)分解僅需 30 分鐘分解率即可達到 98%，又其具有回收利用性，而材料價錢也比許多奈米材料或污水處理便宜，由於其可吸收光進行催化，因此也可置於河床等方法進行大規模的應用。

捌、參考資料及其他

- [1] Zhou Xiaodong, Fu Xun, Shi Huaqiang, &Hu.Zhengshui.(2006). Lubricating properties of Cyanex 302-modified MoS₂ microspheres in base oil 500SN.Lubrication Science,19(1),71-79.doi: 10.1002/lis.32
- [2] Xiao Li, &Hongwei Zhua.(2015). Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications.Journal of Materiomics,1(1),33-44
- [3] 蘇雅雯·神奇的二維材料-Graphene 與 MoS₂·國家實驗研究院科普講堂 1(36-38 頁)
- [4] 高瞻自然科學教學資源平台·臺北市立永春高級中學化學科蔡曉信老師(2013 年 8 月 13 日)·深共熔溶劑 (Deep-eutectic Solvent, DES)·取自 <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=46461>
- [5] Manisha R. Bhosle, Lalit D. Khillare, Sambhaji T. Dhumal, Ramrao A. Mane.A facile synthesis of 6-amino-2*H*, 4*H*-pyrano[2,3-*c*]pyrazole-5-carbonitriles in deep eutectic solvent[J]. CCL, 2016,27(03): 370-374
- [6] Damien Voiry,Maryam Salehi,Rafael Silva, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, Tewodros Asefa, Vivek B. Shenoy,Goki Eda,and Manish Chhowalla(2013).Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction.Nano Letters,13,6222-6227
- [7] Y.D. Liu, L. Ren, X. Qi, L.W. Yang , G.L. Hao, J. Li, X.L. Wei, J.X. Zhong(2013). Preparation, characterization and photoelectrochemical property of ultrathin MoS₂ nanosheets via hydrothermal intercalation and exfoliation route. Elsevier,571,37-42
- [8] Nikolai V. Ignat'ev 1, Peter Barthen 2, Andryi Kucheryna 3, Helge Willner 3 and Peter Sartori 4. (2012).A Convenient Synthesis of Triflate Anion Ionic Liquids and Their Properties.Molecules,17,5319-5338
- [9] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder(2014).Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. Chem. Rev,114,11060-11082
- [10] 魏紅、李克斌、張濤、李娟(2011)·鎢酸光催化降解直接大紅 4BE 溶液的研究·中國環境科學 , 31(6) , 921-926
- [11] Deepesh Gopalakrishnan, Dijo Damien, and Manikoth M. Shaijumon(2014). MoS₂ Quantum Dot-Interspersed Exfoliated MoS₂ Nanosheets.ACSNano,8(5),5297-5303
- [12] Lu Tong,Zhi Wang, Congxin Xia, Yingjie Yang, Shiling Yuan,Di Sun, and Xia Xin(2017). Self-Assembly of Peptide-Polyoxometalate Hybrid Sub-Micrometer Spheres for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. Physical. Chemistry,121, 10566-10573
- [13] 高瞻自然科學教學資源平台·國立臺灣大學化學系學士生張育唐/國立臺灣大學化學系陳藹然博士(2011 年 11 月 18 日)·比爾定律與吸收度·取自 <http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=40839>
- [14] 高紅 王學同(2014)·三氧化鎢光催化體系降解亞甲基藍及反應級數的探討·化工技術與開發 , 8 , 55-59
- [15] Heng Zhang,Baokun Tang, and Kyung Ho Row(2013). A Green Deep Eutectic Solvent-Based Ultrasound-Assisted Method to Extract Astaxanthin from Shrimp Byproducts. Analytical Letters,47(5),742-749

【評語】 050201

二硫化鉬(MoS_2)為 transition metal dichalcogenide 一種，為目前流行的材料，常用在催化反應與檢測器的設計。本篇作品以應用 2D sheet 的結構與 PMo_{12} 或 PW_{12} 產生複合材料，應用於光催化亞甲基藍的分解反應。作品完整，創意佳，值得嘉許。惟進行材料合成，須憑物理鑑定(physical characterization)，例如：是否真得到 2D 層片？是單層？還是多層？形成複合物之後，是否影響到 2D sheet 的結構等；並且進行亞甲基藍光催化材料有許多，應該查詢文獻與本作品的方法作比較，才能獲知本方法的優缺點。

壹、摘要與研究動機

本實驗使用具有**100%的原子使用效率**的深共熔溶劑ChCl-Urea替代離子液體作為嵌入溶劑，進行**超音波震盪輔液相剝離法**製造奈米級二硫化鉬薄膜，並找出最佳製作條件。再將製作的奈米材料與金屬氧化物進行自組裝複合，並藉由亞甲基藍分解反應測試材料降解有機物之效果，發現MoS₂/PMo₁₂O₄₀(1 mL/30 mg)經過照光**30分鐘**即有**98.5%**的分解率，為**高效率**催化劑。成功研發出『**高效率、低成本、製程簡易**』的複合材料及其製程。基礎化學(二)第四章化學與化工我們學到許多污水處理方法，然而大多過程複雜且具二次污染，在了解目前科學界普遍光催化材料價格不斐後，我們希望能合成出具有高效率光催化效果且價格便宜的材料進行光催化汙水處理，藉由文獻查詢，我們決定利用奈米級二硫化鉬吸收的波長位於可見光範圍的優勢進行光催化的研究，推廣至常見有機汙染物之分解，找到更加環保且經濟的淨水方法。

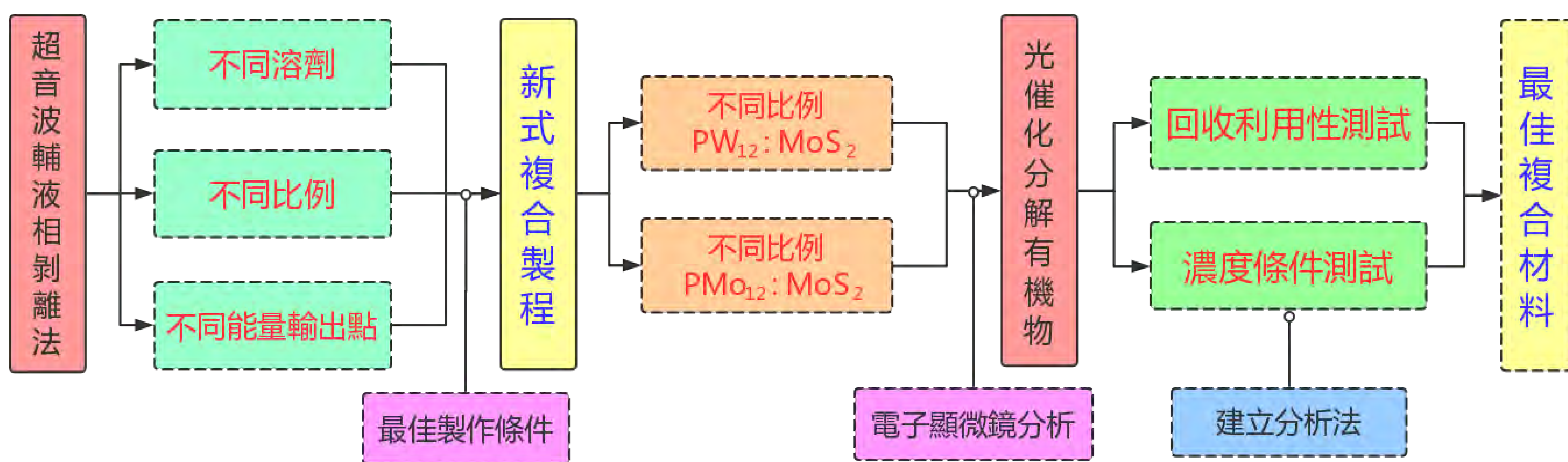
貳、研究目的

- 一. 探討製造奈米級MoS₂薄膜之最佳條件
- 二. 不同金屬氧化物與MoS₂奈米材料自組裝情況
- 三. 探討複合材料光催化分解染料之效果
- 四. 分析複合材料分解亞甲基藍反應之化學動力學

參、研究設備與器材

超音波均質機	MoS ₂	Methanol
UV光譜儀	Urea	DI water
太陽能模擬器	Choline Chloride	PW ₁₂ O ₄₀
電子顯微鏡	Methylene blue	PMo ₁₂ O ₄₀

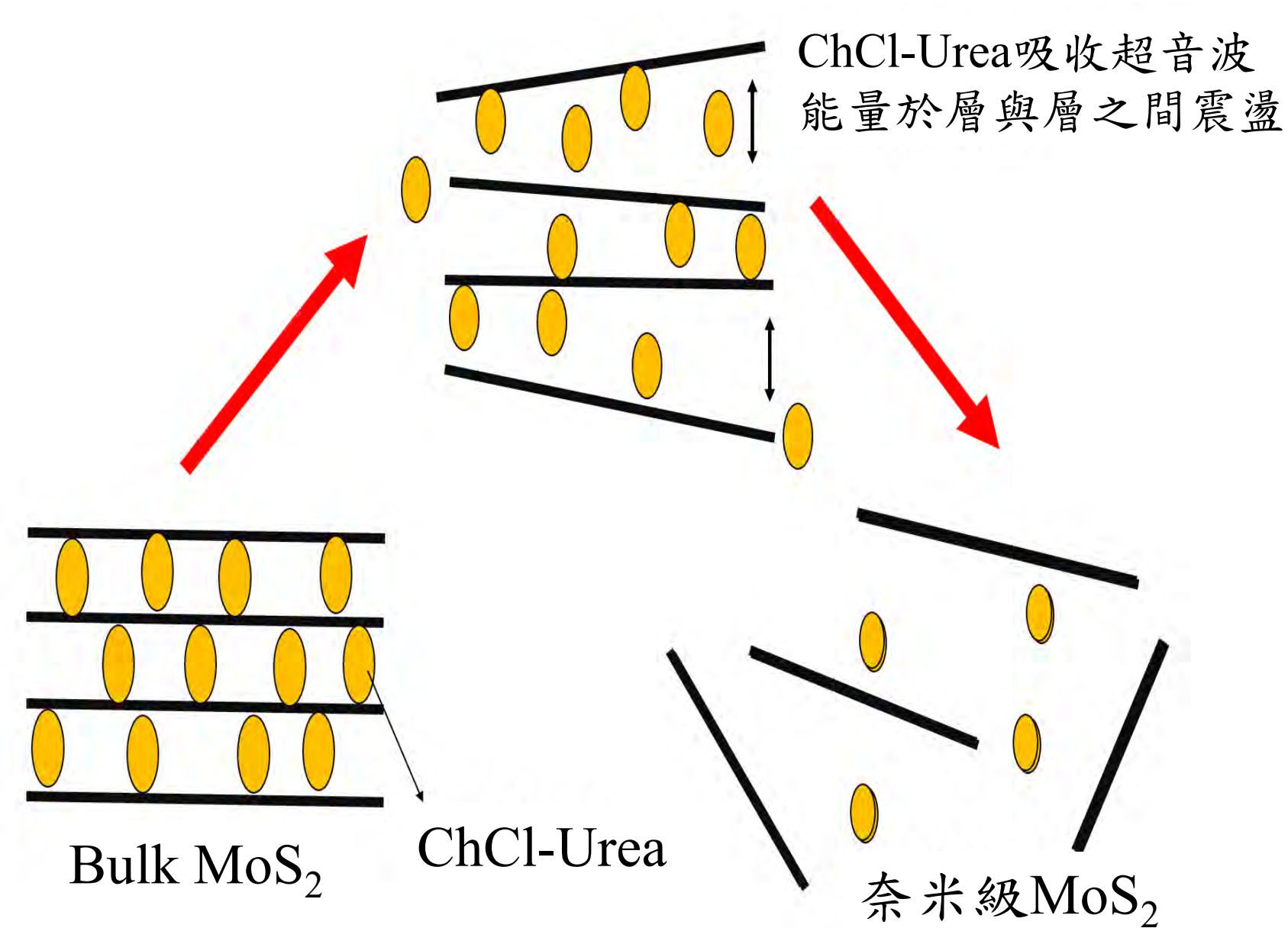
實驗流程圖



肆、研究方法與結果

一、探討製作奈米級MoS₂薄膜最佳條件

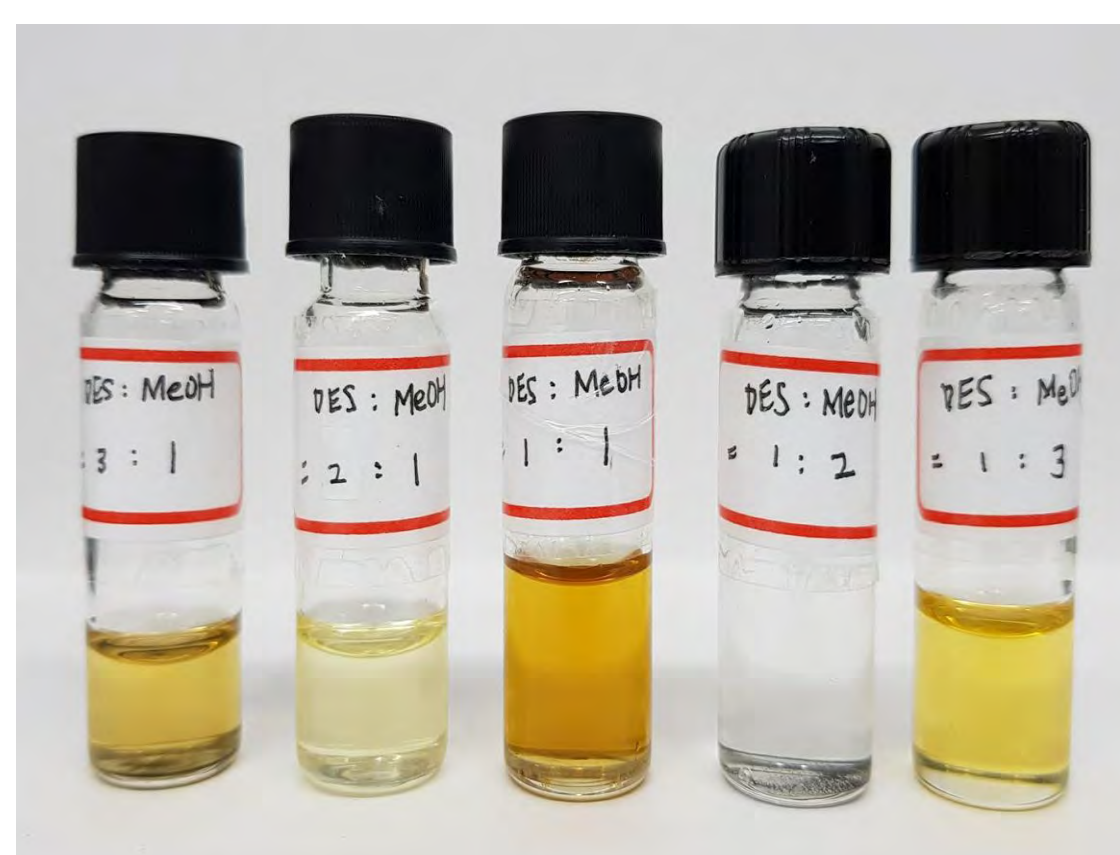
(一) 實驗方法 - 超音波震盪



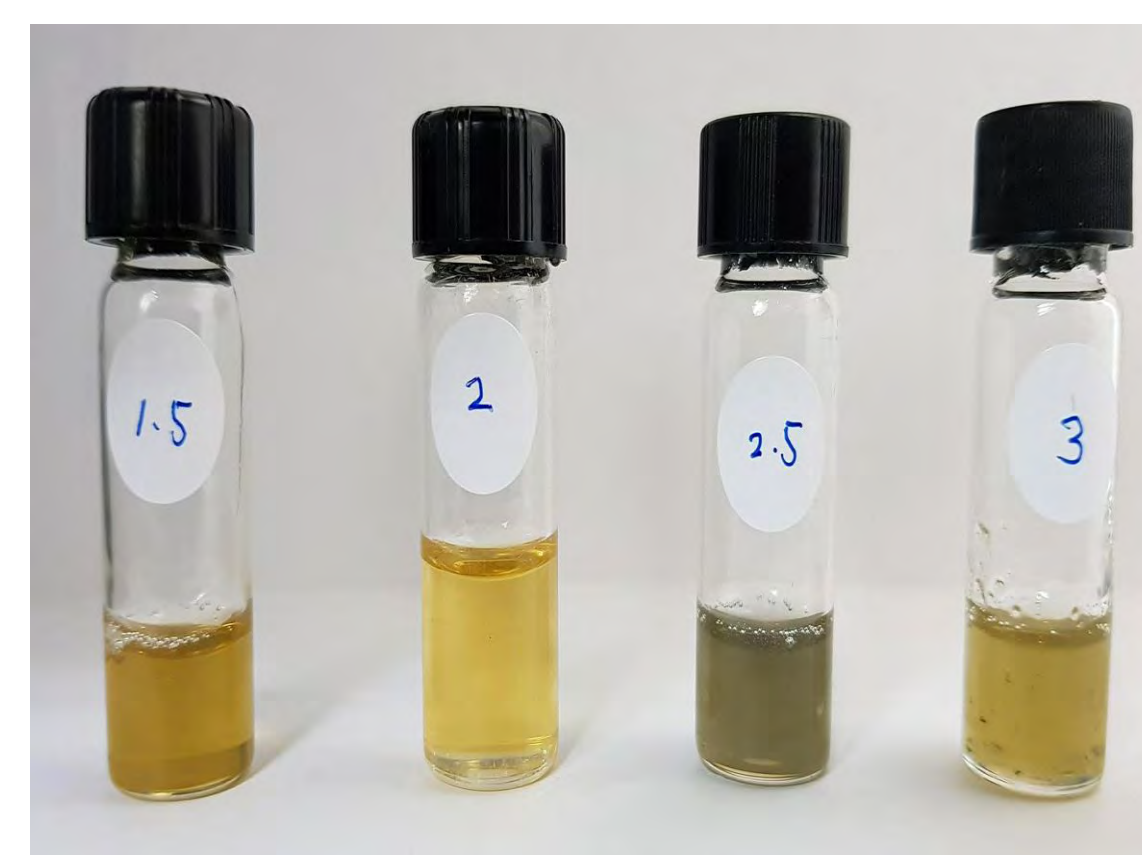
ChCl-Urea的平面結構會嵌入MoS₂類石墨烯之層狀結構之間震盪將其剝離，製成奈米材料。

(二) 實驗結果

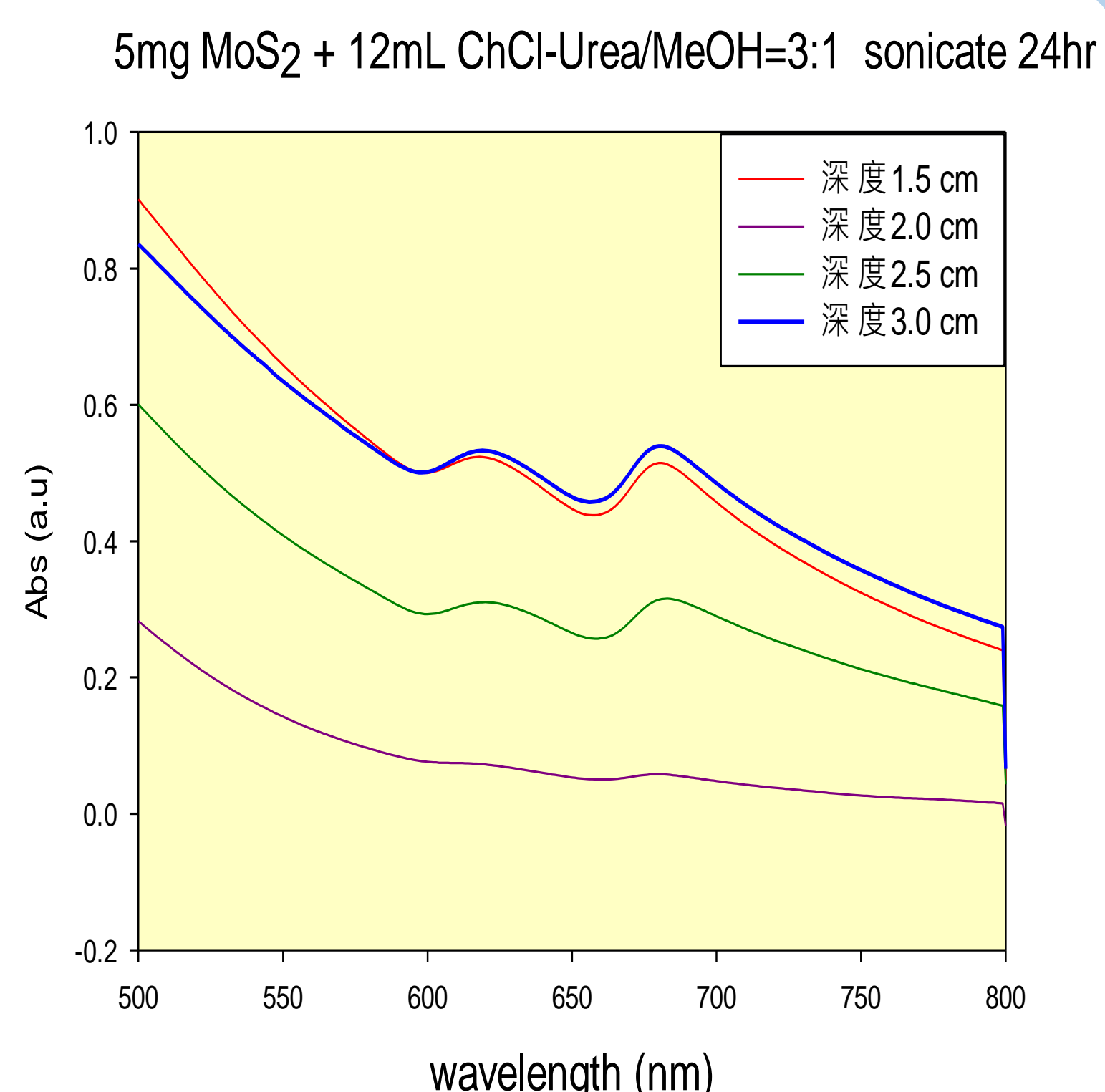
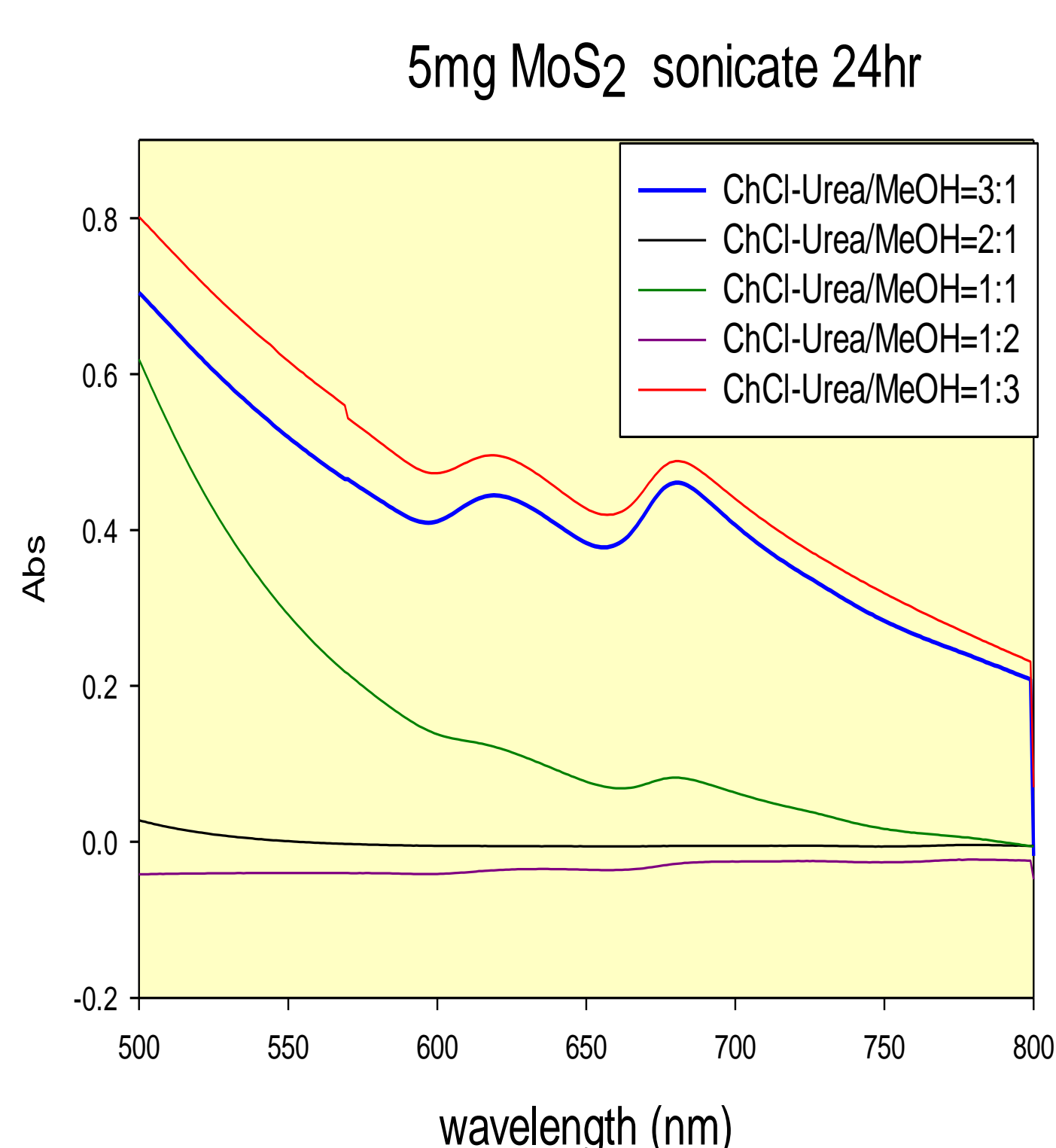
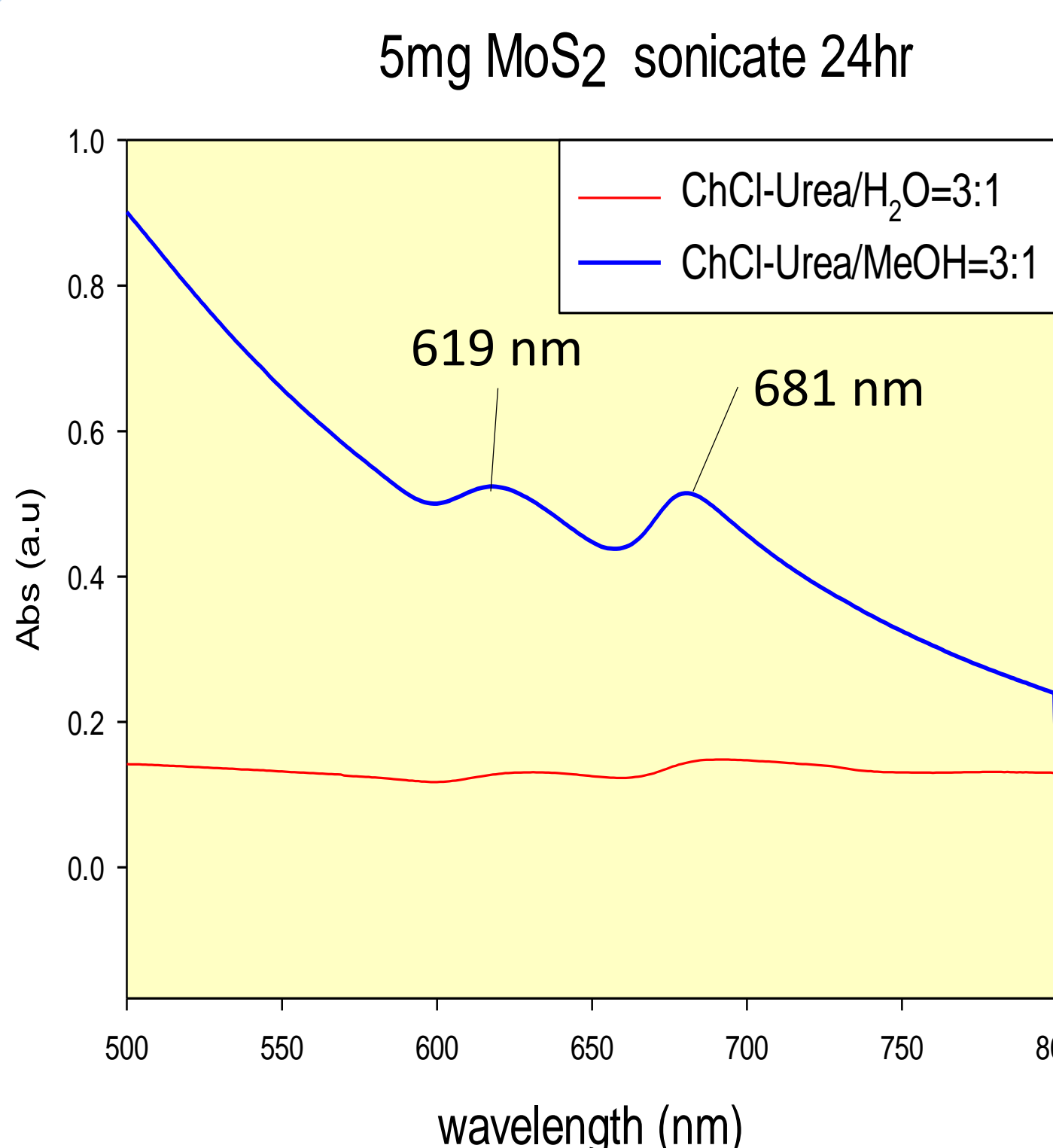
MeOH混合ChCl-Urea在波長619 nm和681 nm的吸收較水明顯，**ChCl:MeOH=3:1**的比例在波長619 nm和681 nm有明顯的吸收，能量傳出點插至液面下**3.0 cm**時有最佳的效果



不同比例條件MoS₂ 巨觀下觀察

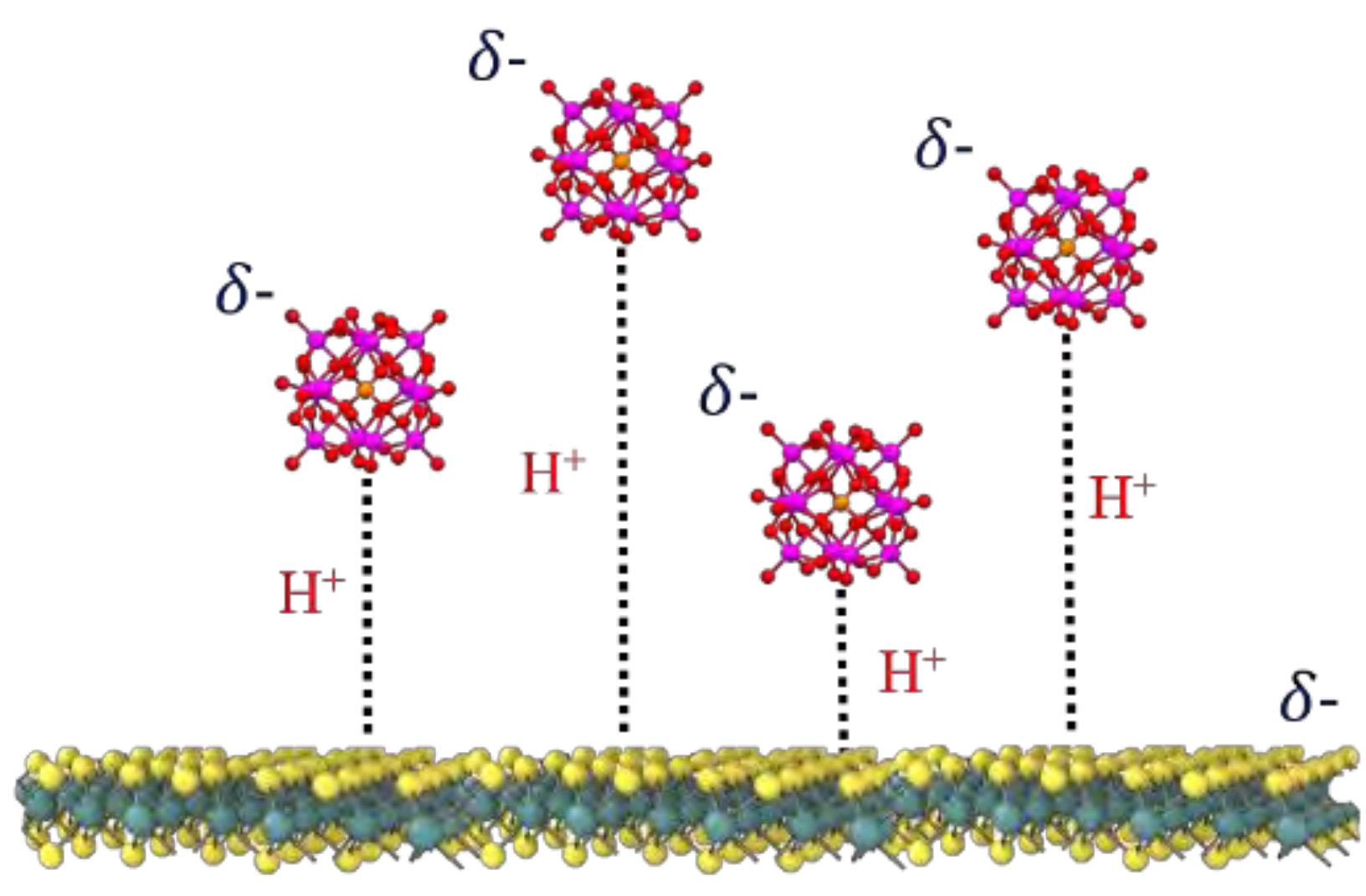


不同深度條件MoS₂ 巨觀下觀察



二、酸性與中性環境下自組裝情況

(一) 實驗方法



酸性環境下 H^+ 會分別與 PW_{12} 以及奈米級 MoS_2 以H-bond連接，進而將兩種材料複合

(二) 實驗結果

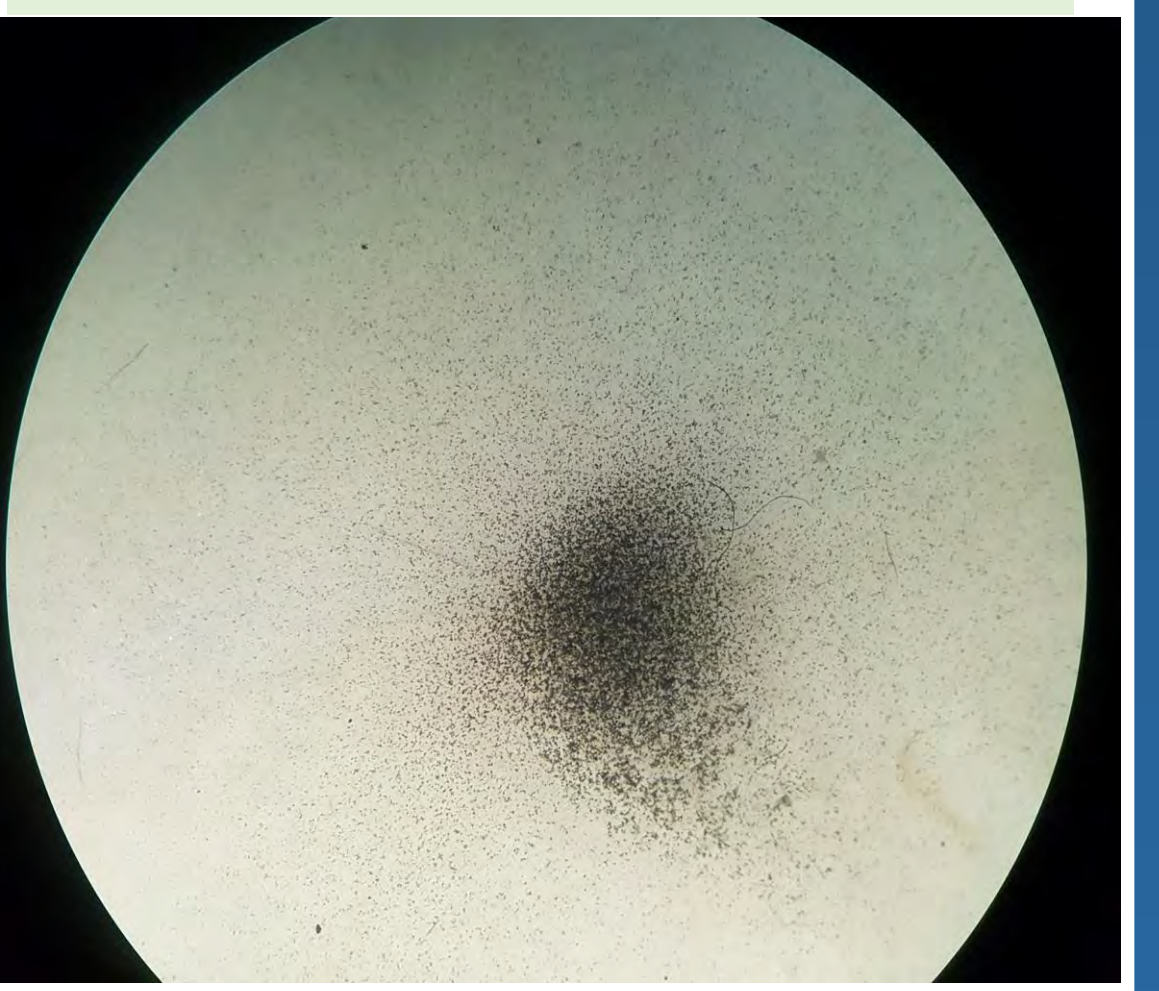
複合成功之 MoS_2/PW_{12} 在光學顯微鏡下之情形



MoS_2 粉末在光學顯微鏡下之情形

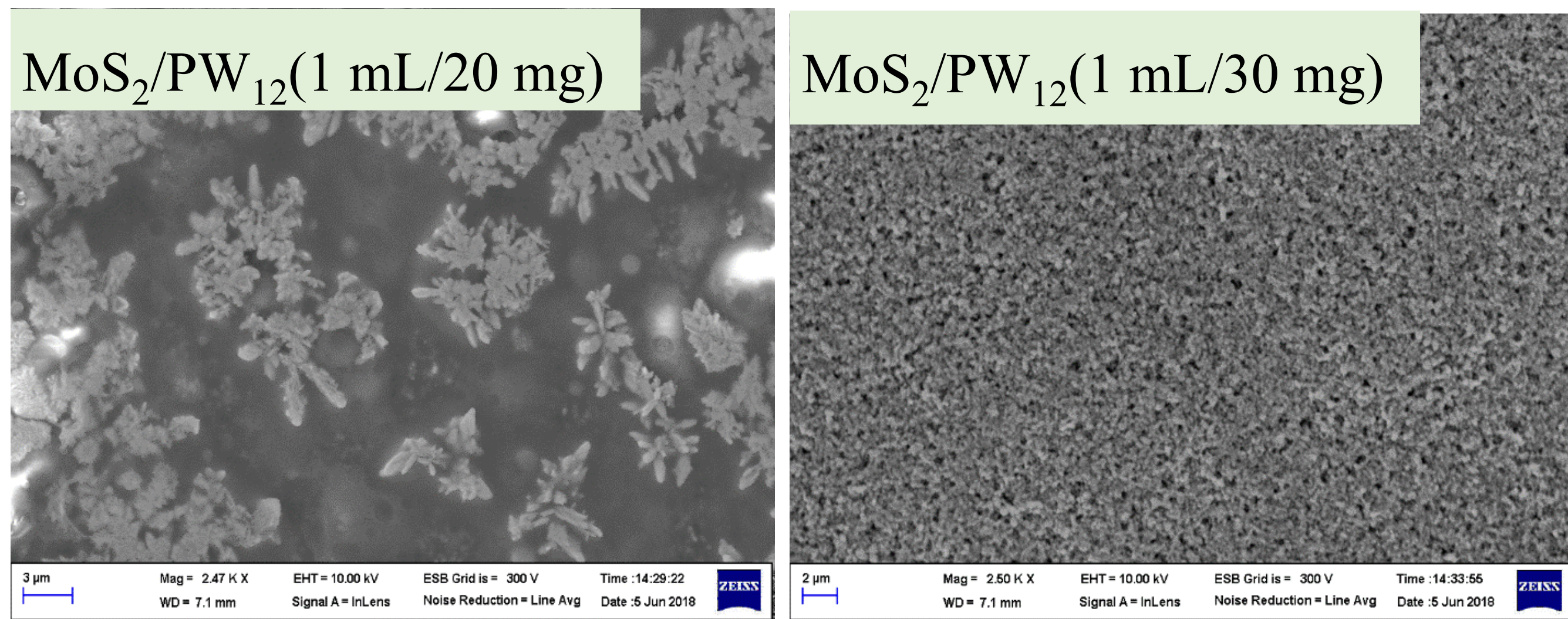


複合失敗之 MoS_2/PW_{12} 在光學顯微鏡下之情形



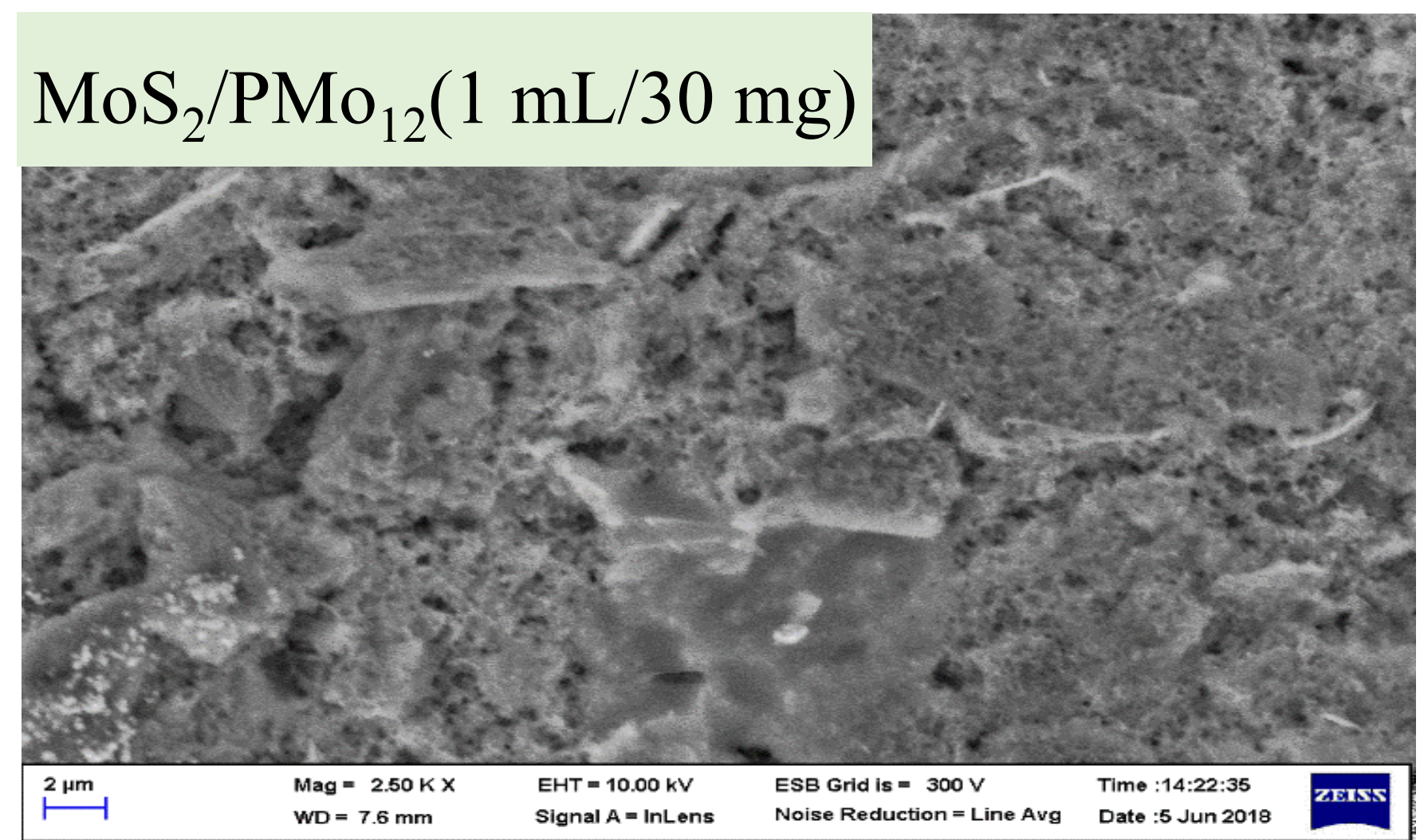
三、SEM觀察複合材料結構

(一) MoS_2/PW_{12} 結構觀察



由SEM下觀察可以發現， PW_{12}/MoS_2 、 PMo_{12}/MoS_2 同樣都是金屬氧化物複合在 MoS_2 的表面與層與層間，而 PW_{12}/MoS_2 (20 mg/1 mL)在表面上為不規則花狀結構，而 PW_{12}/MoS_2 (30 mg/1 mL)在表面上為均勻的薄層結構。

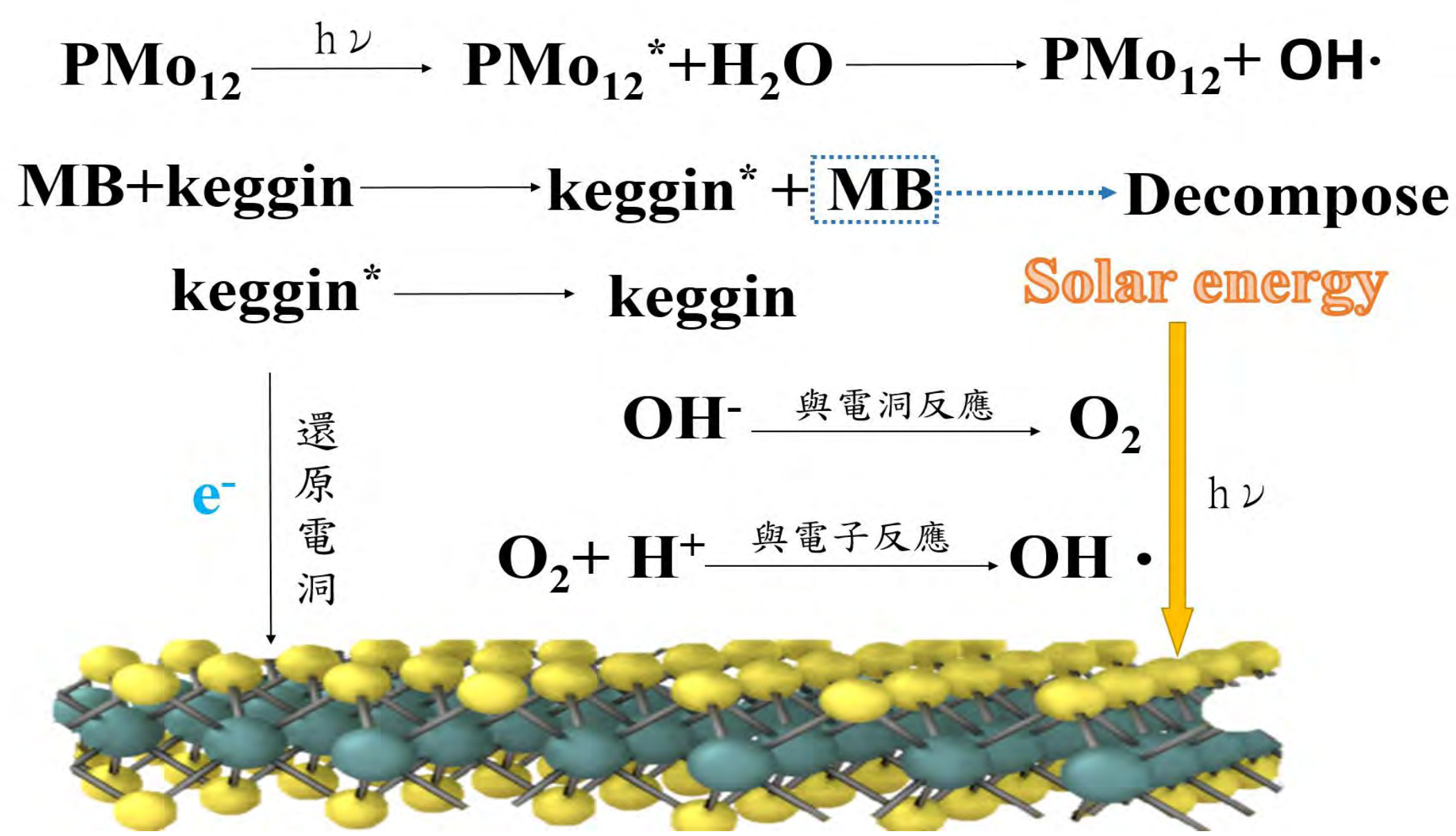
(二) MoS_2/PMo_{12} 結構觀察



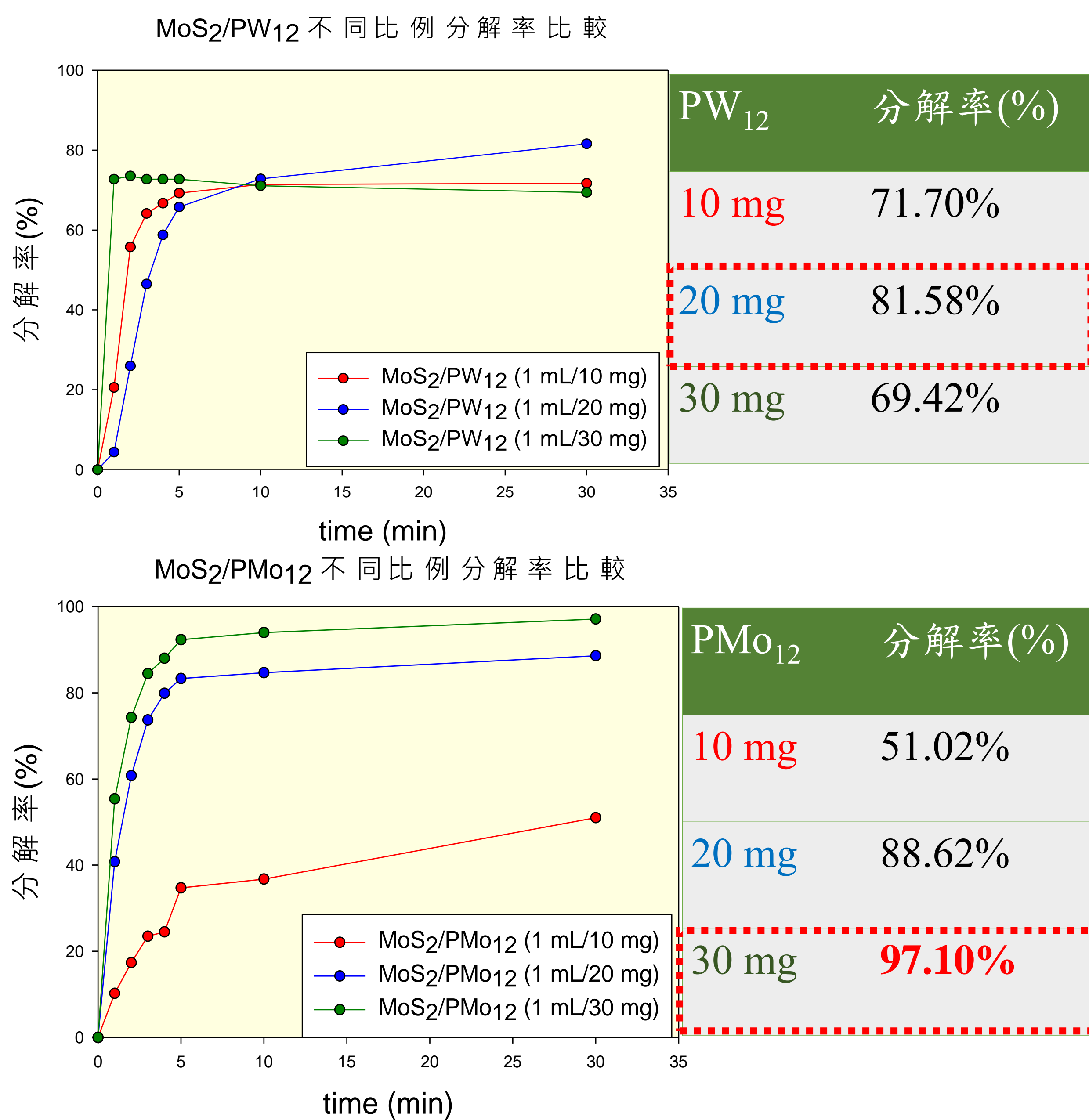
PMo_{12}/MoS_2 除了可以觀察到微小 PMo_{12} 複合在 MoS_2 的表面上，還可以看到孔洞的結構，因此其接觸表面更大，因此其分解效果最佳。

四、探討複合材料光催化分解亞甲基藍之效果

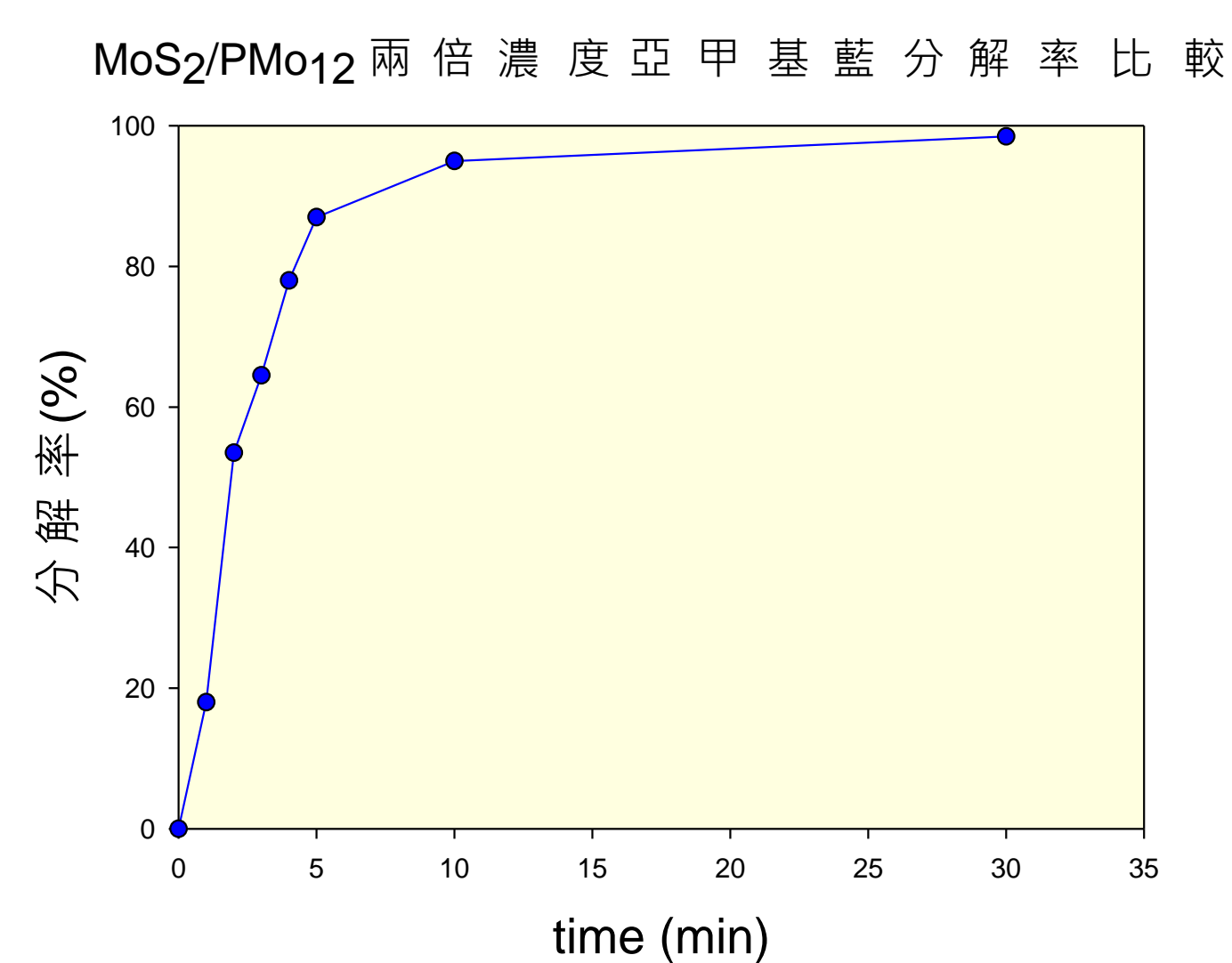
(一) 實驗原理



(二) PW_{12}/MoS_2 與 PMo_{12}/MoS_2 分解亞甲基藍效果

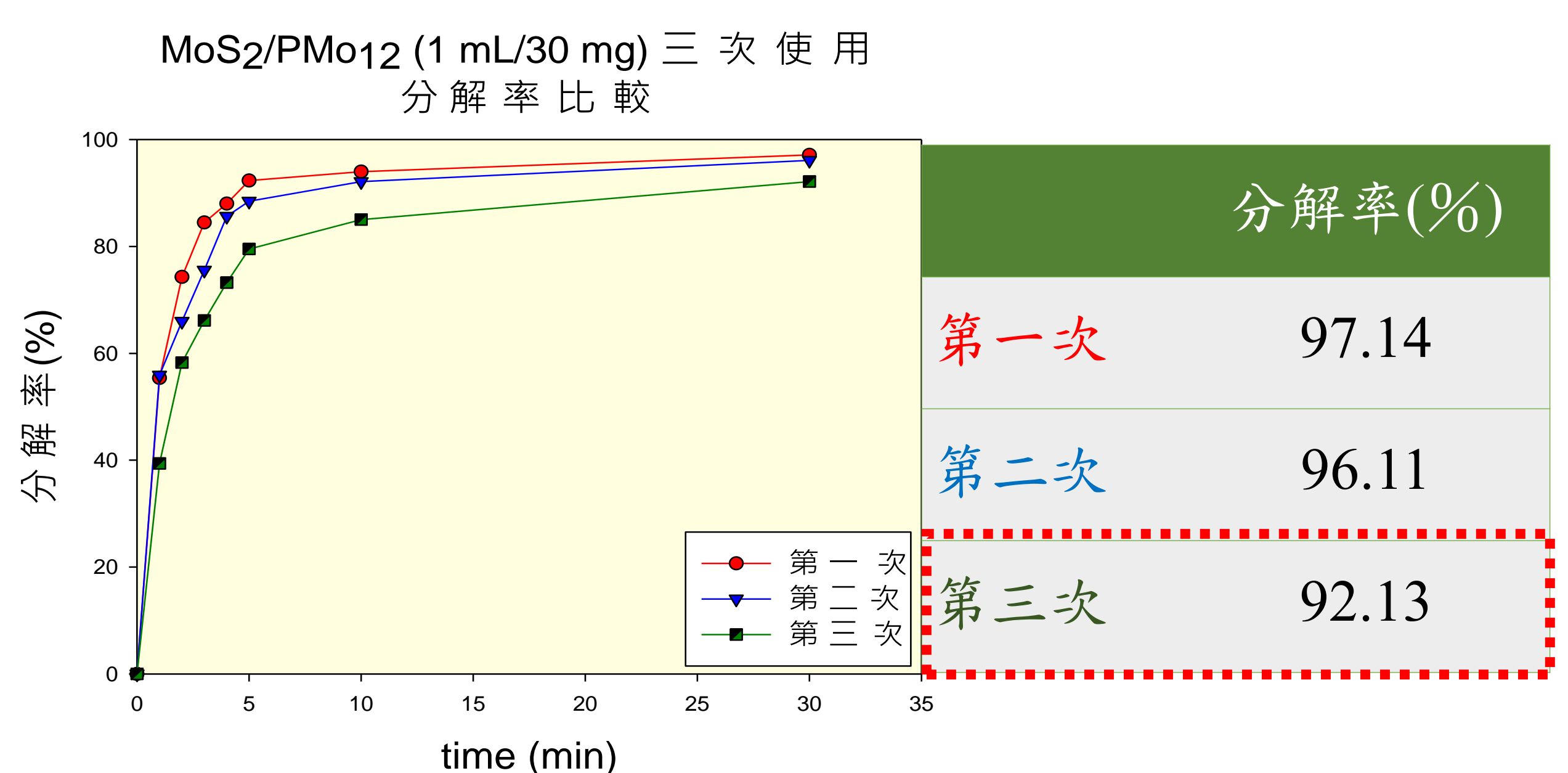


(三) PMo_{12}/MoS_2 (30 mg/1 mL) 兩倍濃度分解亞甲基藍效果



由實驗結果可知，將亞甲基藍初濃度增為兩倍分解率為98.5%。

(四) PMo_{12}/MoS_2 (30 mg/1 mL) 回收分解亞甲基藍效果



(五) 分解亞甲基藍效果探討

	MoS ₂	MoS ₂ /PW ₁₂ (1 mL/20 mg)	MoS ₂ /PMo ₁₂ (1 mL/30 mg)
分解率	17.58%	81.58%	98.5%
分解後巨觀觀察	黑色粉末沉澱	淡藍色粉末沉澱，產生靛藍的還原態PW ₁₂	藍綠色粉末沉澱，分解亞甲基藍後，並無產生其餘副產物
回收利用性	不易回收	可回收	離心後可輕易回收
複合後優點		複合後MoS ₂ 可氧化再生PW ₁₂ 可於暗室中進行	複合後MoS ₂ 與PMo ₁₂ 的分解率高於兩者單獨作用，重複使用三次仍有92%的分解率

伍、討論

一、探討最佳製造奈米級MoS₂之條件

(一) 以H₂O與MeOH分別加入ChCl-Urea之溶劑製造奈米級MoS₂之效果

MeOH會降低ChCl-Urea的表面張力，使ChCl-Urea更容易嵌入MoS₂層狀結構中。

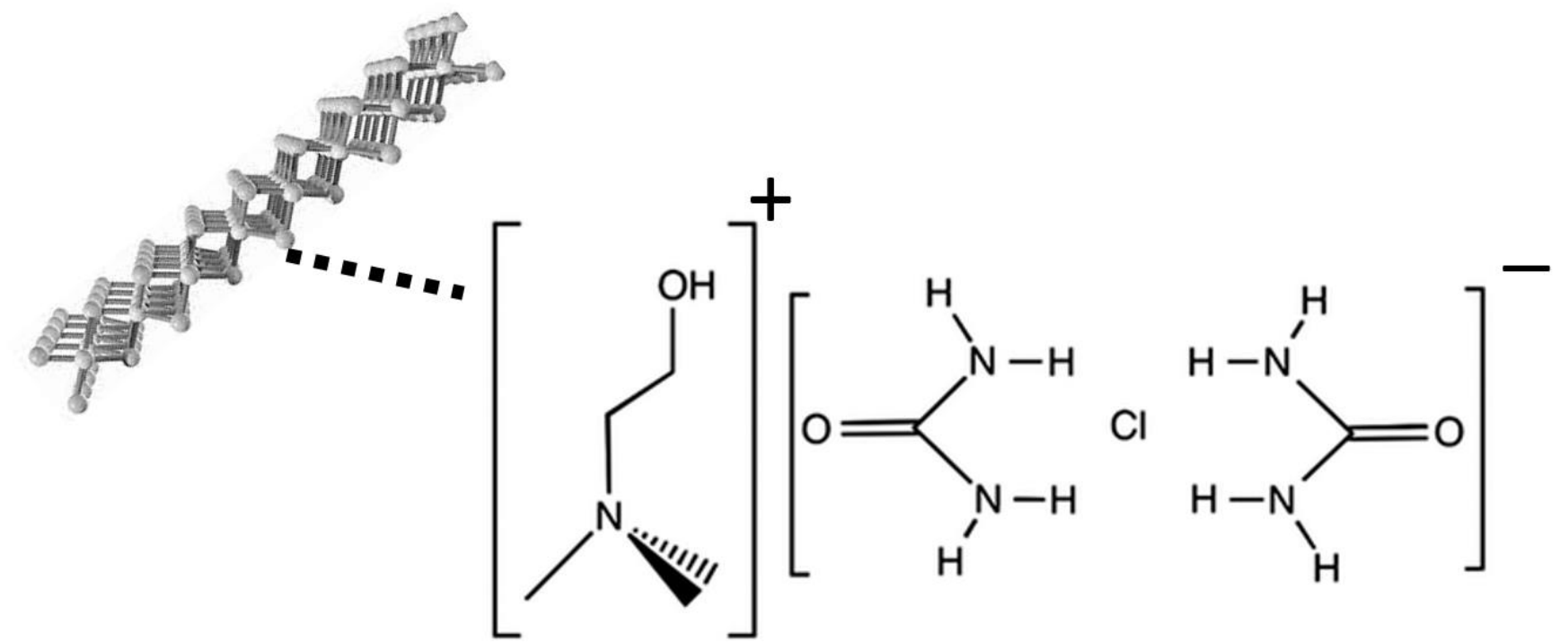
(三) 不同震盪位置製造奈米級MoS₂之效果

超音波震盪效果與傳出的能量在管底回彈有關
回彈程度: 3.0 cm > 2.5 cm > 2.0 cm > 1.5 cm
能量耗損: 1.5 cm < 2.0 cm < 2.5 cm < 3.0 cm
由此可知**能量回彈愈大與能量耗損愈小造成較好的製作奈米材料效果。**

(二) 不同ChCl-Urea:MeOH比例製造奈米級MoS₂之效果

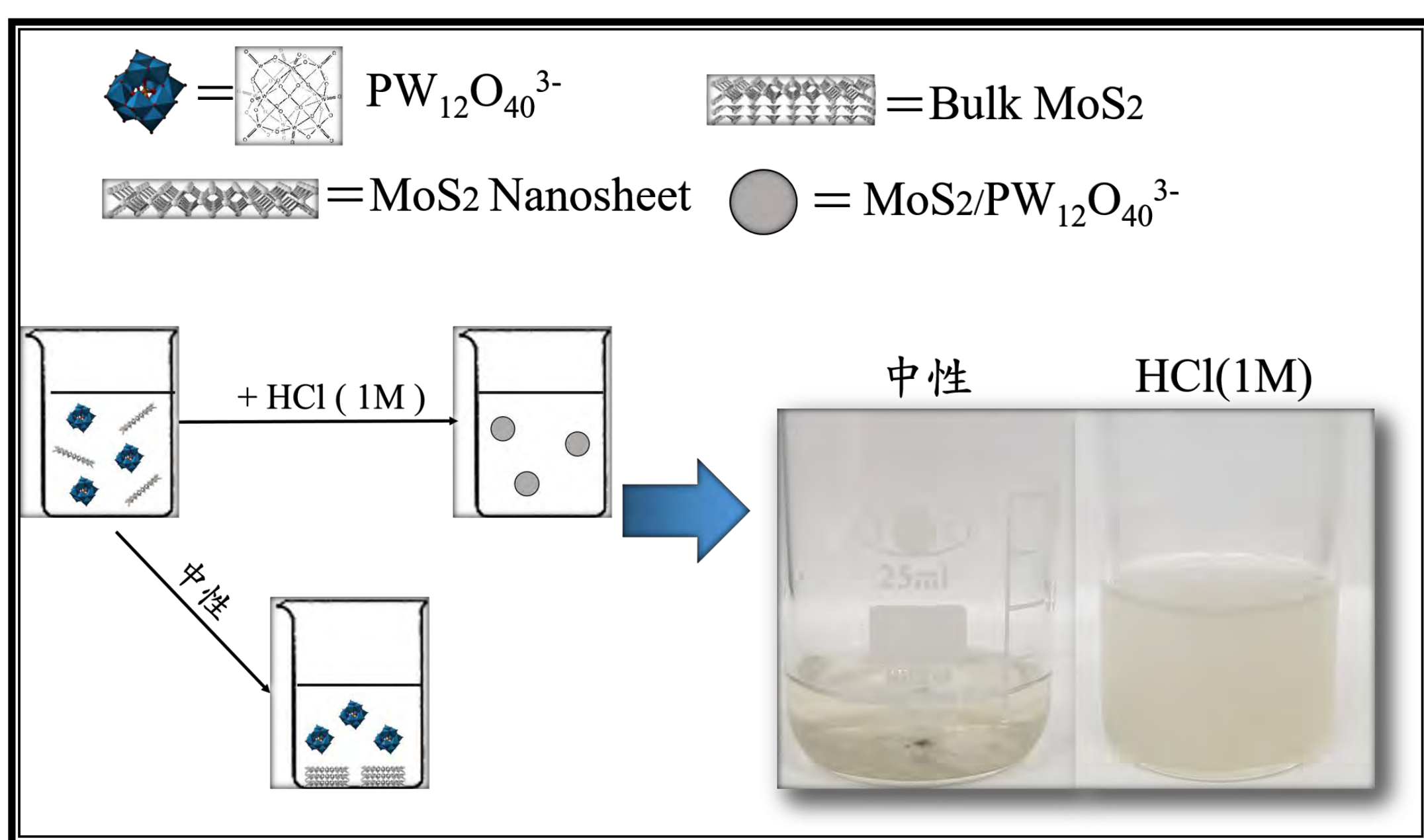
3:1的比例因為**具有較多ChCl-Urea可於層與層間震盪**，而1:3比例可有效藉由MeOH將ChCl-Urea嵌入其中。

(四) ChCl-Urea/MeOH奈米材料之團聚

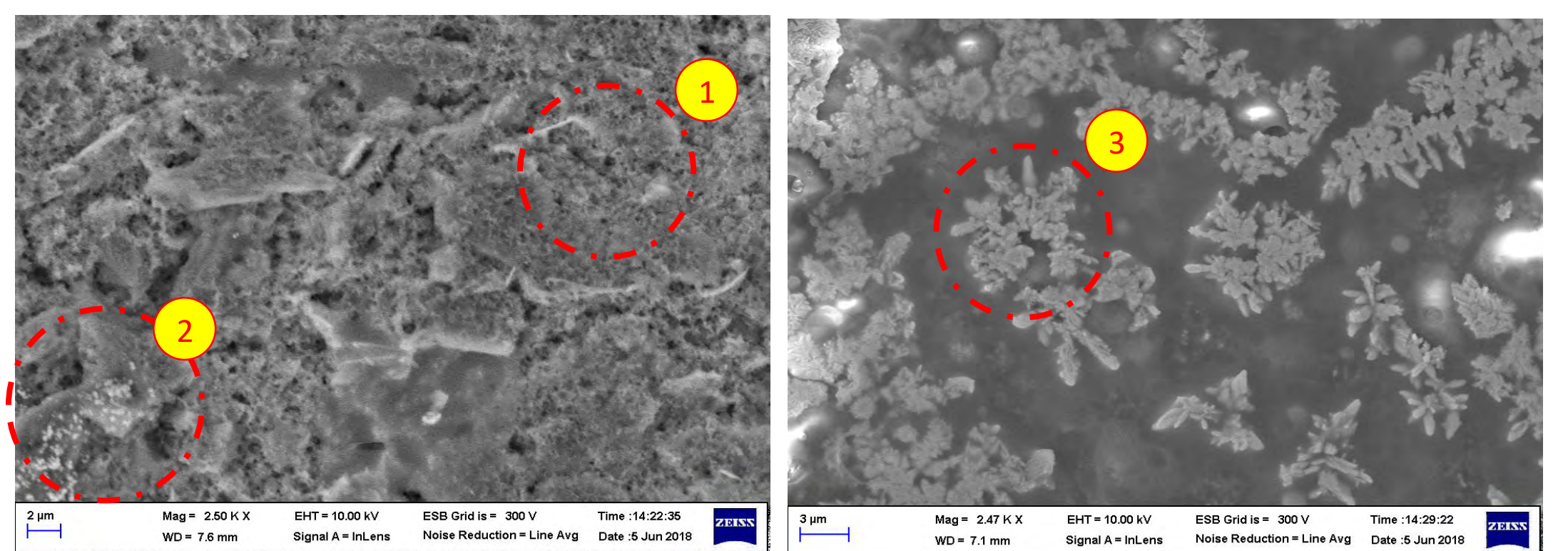


ChCl-Urea帶有正負電性端，帶電奈米級MoS₂吸附在電性端上，不易使其團聚。

二、PW₁₂與自製 MoS₂自組裝情況



三、複合材料微觀分析

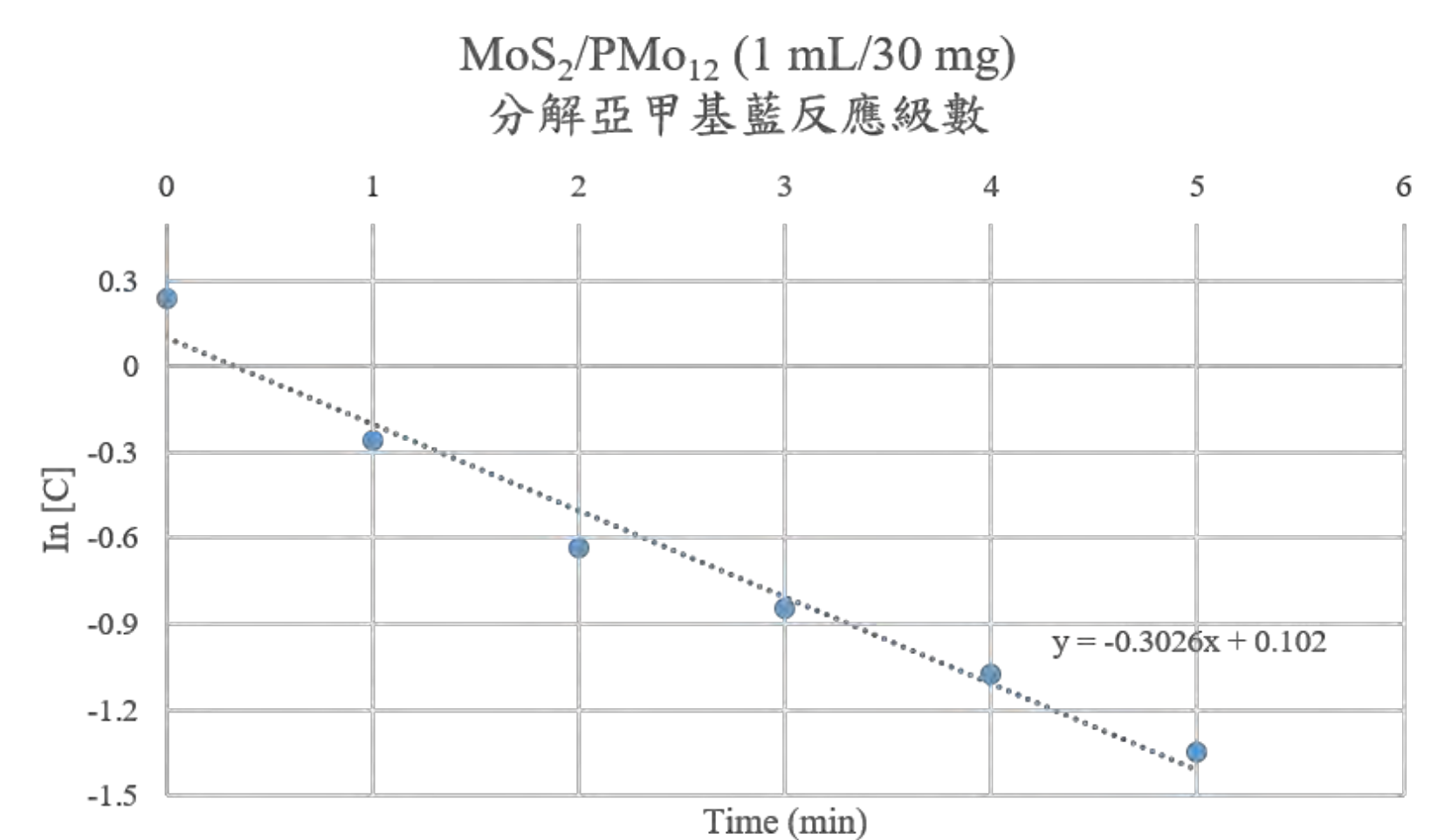


PW₁₂於MoS₂表面上形成平均的花狀結構⁽³⁾分布，導致接觸面積減少降低催化效果。MoS₂/PMo₁₂有孔隙結構⁽¹⁾出現，可增加接觸面積，也可使有機污染物更易嵌合在其中，在微觀分析中可看到PMo₁₂的分布⁽²⁾。

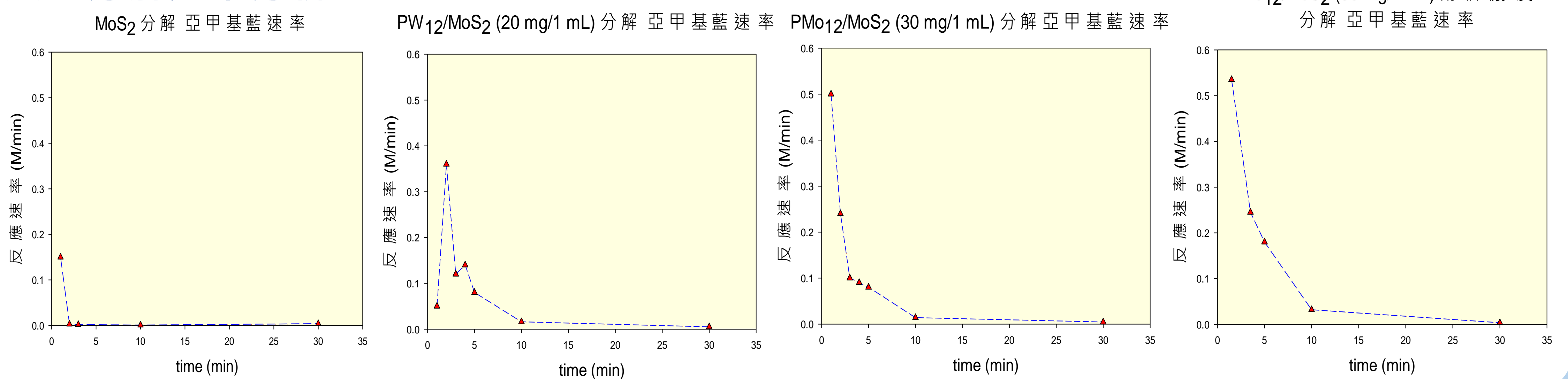
四、光催化效果探討

1. 未經複合的MoS₂底處沉澱有**部分MoS₂團聚**，嚴重影響光催化效果。
2. **PW₁₂還原態穩定**無法進行其他反應，而MoS₂可有效接收PW₁₂還原態電子而**再生PW₁₂**使其能夠繼續氧化亞甲基藍。
3. PMo₁₂可**抑制MoS₂電子與電洞的再結合**，且**PMo₁₂吸收紫外光躍遷為還原態**可分解水產生**自由基**。

五、MoS₂/PMo₁₂ 反應級數分析



六、分解速率分析



陸、結論與未來展望

結果

- #### 製作二硫化鉬薄膜
- ChCl-Urea/MeOH=3:1、
 - 能量傳出點為液面下3 cm為最佳條件
 - 過程簡易且僅需24小時

- #### 自組裝複合
- 於**酸性**下複合
 - 為**層狀**結構
-
- MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)

- #### MoS₂/PW₁₂(1 mL/20 mg)
- 照光30分鐘分解率達**81.58%**
 - 複合後可有效**再生PW₁₂**使其能夠繼續氧化分解亞甲基藍。

- #### MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)
- 照光30分鐘分解率達**97.10%**
 - 複合後分解效果具有**加乘**效果
 - 於兩倍濃度亞甲基藍下分解率達**98.5%**
 - 回收使用**三次**分解率仍有**92%**，無二次汙染

本研究優點

改良奈米材料製程

ChCl-Urea原子使用效率為100%且環保，可取代離子液體作為嵌入溶液剝離層狀結構。

製程簡易

過程無涉及高溫高壓環境，僅需震盪剝離MoS₂並攪拌複合，完整製程僅需30小時，具有可規模化生產的潛能。

低成本

MoS₂一公克僅0.2 USD，相較科學界常用之奈米金、奈米銀等低廉，且ChCl-Urea也較離子液體便宜。

高效率催化劑

最佳材料MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)照光30分鐘分解率最高可達98.5%，與其他論文比較，堪稱高效率催化劑。

未來展望

普及奈米光催化技術

奈米光催化技術由於奈米材料本身及製程的昂貴始終無法普及應用於生活，**本實驗之製程簡易且使用的材料堪稱為平價奈米材料。**

取代二級處理及大規模應用

MoS₂/PMo₁₂(1 mL/30 mg)具高分解率、**無二次汙染又可再次使用**，可取代現今過程繁複且具二次汙染之二級處理。結合材料不易分解的特性，可置於河床進行大規模應用。