

中華民國第 62 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

佳作

052404

金刻遇鎳，突鈇錳進

學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者： 高一 陳詩宜 高一 陳暉文	指導老師： 王俊豪 陳佳琪
-------------------------	---------------------

關鍵詞：泡沫鎳、錳鈇複合材質、電催化高級氧化技術

摘要

本研究利用電位儀三電極系統，於foam-Ni上電沉積MnO₂及Pd金屬，並以EDS、SEM進行電極表面的深度分析，協助瞭解電極表面產物之分佈及降解效能。

研究發現，使用孔洞數較多的110 ppi foam-Ni，搭配錳試劑MnSO₄及電解質K₂SO₄，於酸洗後以掃描速率0.05 V/s，掃描圈數12圈下電沉積MnO₂，能達到較佳效果，再以定電流法400~800秒電沉積Pd金屬，能有效降解有機物，為最佳複合電極製作方式。

透過自製複合電極降解有機物RB，在50分鐘內能趨近於完全降解，且能有效改善單一MnO₂或Pd金屬複合的降解效果，在五重複實驗中，第五次降解效果為第一次的90.6%，顯示其具有良好重複性。

本研究自製電極一片成本約16~17元，便宜且具有良好效果，未來可以更廣泛地應用於其他廢水的處理。

壹、前言

一、研究動機

隨著時代進步日漸繁盛，往往首先衝擊的便是環境議題。不論工廠或相關產業，均時常產生染料或溶劑等有機物，如若未進行妥善處理，就可能會造成環境汙染。近年來，泡沫鎳因具有理想的三維多孔性結構、高電導效率及堅固等優點，不但適合作為電極載體，更對許多污染物的擴散有所幫助，這也使其在電化學處理廢水上，成為一個新興廣泛研究的電極材料，因此我們進行以下相關的研究。

二、研究目的

- (一)探討使用不同格式的 foam-Ni 之差異
- (二)探討使用不同電解液配置方式之差異
- (三)探討使用不同前處理方式之差異
- (四)探討以不同濃度電解液沉積 MnO₂ 之差異
- (五)探討以不同掃描速率沉積 MnO₂ 之差異
- (六)探討以不同掃描圈數沉積 MnO₂ 之差異
- (七)探討以不同方式在 foam-Ni 上沉積 PdCl₂ 之差異
- (八)探討以不同方式在 foam-Ni/MnO₂ 上沉積 PdCl₂ 之差異
- (九)探討電催化降解 RB 效能

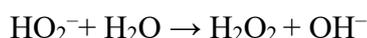
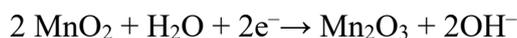
- (十)探討最佳掃描圈數，其元素百分比及對有機物降解的效果
- (十一)探討不同比例 foam-Ni/MnO₂/Pd 含量對有機物降解的效果
- (十二)探討最佳的電極比例其重覆使用頻率的效能

三、文獻回顧

(一)二氧化錳(MnO₂)：

MnO₂ 具有不同價數的金屬成分氧化物，也代表了另一類重要的活性添加劑。MnO₂ 的引入可以減小 Pd 金屬與 foam-Ni 的結合尺寸，同時增強 Pd 金屬與 MnO₂ 介面處 H* 的生成，從而顯著提高質量活性。此外，氧化物的親水特性有利於反應物在電極周圍的質量擴散。在後製的 Pd 金屬沉積，在 foam-Ni 與 MnO₂ 的結上，可以透過原電流在 MnO₂ 上構建氧的空位來進行，有足於捕獲 Pd²⁺ 離子並將其還原為 Pd 金屬的活性位點。

MnO₂ 提供降解的方程式如下：



(二)鈀(Pd)：

Pd 金屬為一種罕見而具有光澤的銀白色金屬，與鉑族金屬化學性質相似。在現有的供給量當中，有一半以上被用在觸媒轉換器當中，這些觸媒轉換器能將汽機車排放廢氣中的 90% 的有害氣體，轉換為毒害性較低的物質。Pd 金屬也常被使用在氫氣純化、化學應用、地下水處理，主要是 Pd 金屬能催化氫氣及氧氣反應產生水及熱，Pd 金屬在室溫可以很容易地吸收氫氣，形成 PdH_x (x < 1)。雖然很多過渡金屬也有這種性質，但 Pd 金屬可以高效地吸收氫氣，並且在 x 接近 1 之前不會失去延展性。因 Pd 金屬原有相當良好的儲氫性能，負載 foam-Ni 電極上因具有較高的比表面積，使其儲氫性能有更加良好的提升(Pd(O₂ + 2e⁻) + 2H₂O → Pd + H₂O₂ + 2OH⁻)，且電極儲氫性能的提高可減少析氫氣泡對傳質的影響，而 Pd 金屬在 foam-Ni 沉積的大小、形狀也影響有機物降解的效能，為提高其電催化活性，通常將其製備成奈米級顆粒，其電催化能力因總表面積之提升而大幅提升。

(三)泡沫鎳(foam-Ni)：

泡沫金屬是一種由金屬基體和孔洞組成的三維網狀結構材料，它與相應的實體金屬材料相比，不僅具有金屬本身的特性，還具有比表面積大、透過性能好、密度較小、比强度高、吸能和吸音性能效果好等優點。近年來泡沫金屬作為一種新型功能和結構材料在許多領域開展了廣泛的應用研究，諸如電極材料、還原劑、催化劑或催化劑的載體、熱交換器和篩檢程式等。泡沫金屬作為電類 Fenton 體系的電極材料或催化劑氧化降解有機污染物也有相關報導。在降解方面，foam-Ni 能活化分子氧產生 O_2^- ，還原產 H_2O_2 能力和降解有機物效果方面相比二維平板電極有較大的提高，因 foam-Ni 有更高的電流回應值，更有利於發生氧還原反應。

(四)電催化降解原理：

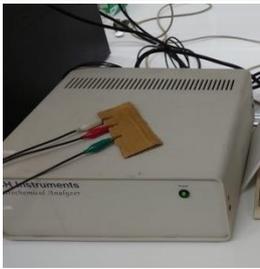
利用 MnO_2 和 Pd 金屬修飾陰極，提供催化生成活性物質機制，利用電化學法，將 foam-Ni 表面的 MnO_2 可以轉變為 Mn_2O_3 的互換機制，透過 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的可逆氧化還原循環，並提供 HO_2^- 、 H_2O_2 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 等活性氧物質。其中 Pd 金屬晶體表面易吸附的 O_2 能轉化為 H_2O_2 ，並由 MnO_2 促進 $\cdot OH$ 的生成，進一步降解有機污染物成為 CO_2 和 H_2O 等小分子。

貳、研究設備及器材

一、器材：

電化學分析儀、烘箱、超音波震盪儀、石英反應槽、支架、量瓶、燒杯、玻棒、刮勺、鑷子、微量吸取器、四位數電子分析天秤、X 光能量分散式光譜分析儀 (EDS)、X 射線繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡 (SEM)、真空管式結燒爐中、分光光度計、三電極系統。

表 1 研究器材

			
圖 1 電化學分析儀	圖 2 烘箱	圖 3 真空管式結燒爐	圖 4 分光光度計

二、藥品：

RB(Rhodamine B、 $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)、95 ppi 及 110 ppi(30 mm × 10 mm × 0.5 mm)泡沫鎳、銀/氯化銀電極、硫酸錳($MnSO_4$)、氯化錳($MnCl_2$)、硫酸鉀(K_2SO_4)、硝酸鉀(KNO_3)、氯化鈉($NaCl$)、氯化鈀($PdCl_2$)、5% HCl、白金片。

表 2 研究藥品

		
圖 5 $MnSO_4$	圖 6 RB	圖 7 $PdCl_2$

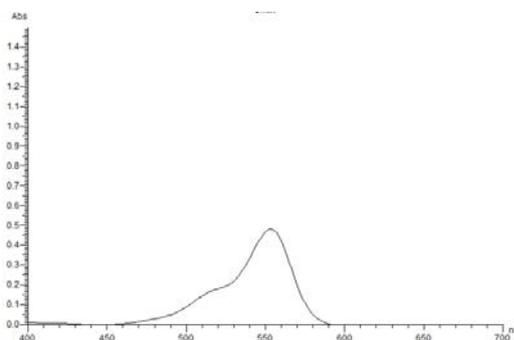
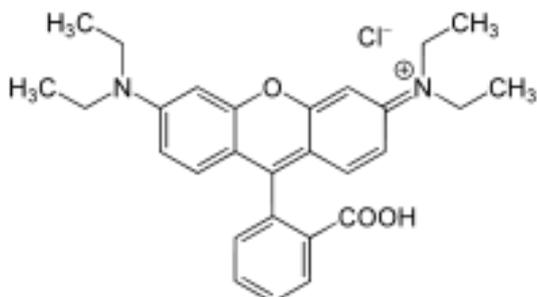
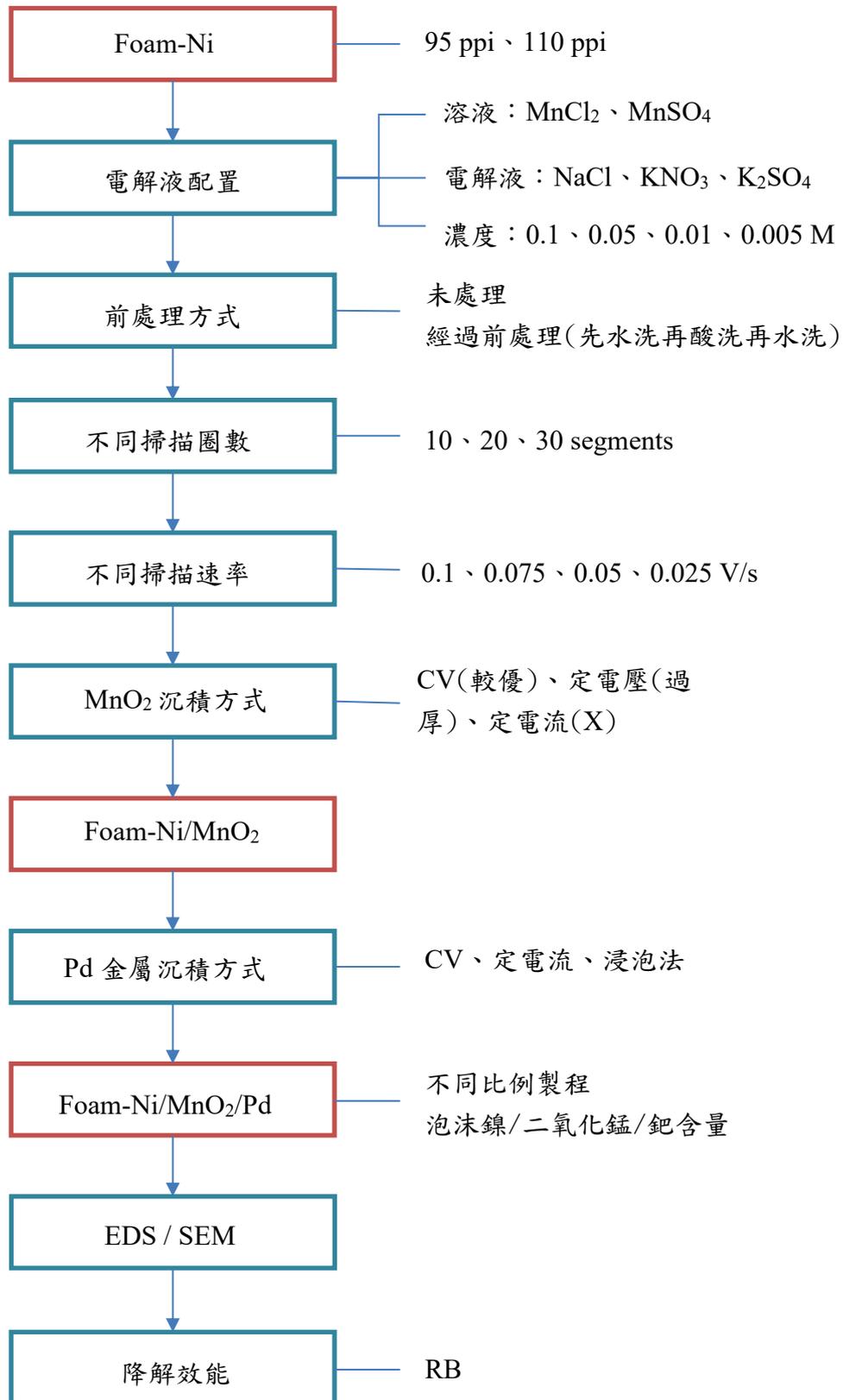


圖 8 RB 結構式及其光譜圖

參、研究過程或方法

一、流程圖



肆、研究結果與討論

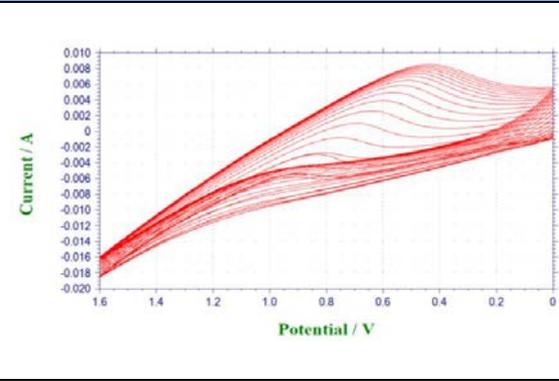
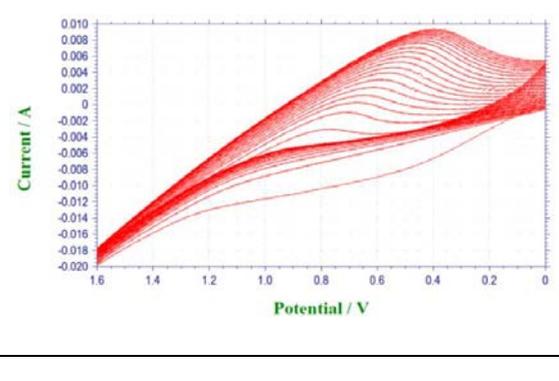
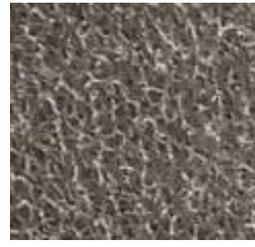
實驗一 探討使用不同格式的 foam-Ni 之差異

一、實驗步驟：

- 1.將 95 ppi 及 110 ppi foam-Ni 先進行水洗及酸洗(ppi 為孔隙密度：單位英寸長度上的平均孔數)。
- 2.配製 0.1 M K_2SO_4 及 0.1 M $MnSO_4$ 混合溶液備用。
- 3.設定電壓 0~1.6 V，掃描圈數 10 圈，掃描速率 0.1 V/s，利用 CV 法進行 MnO_2 的沉積。
- 4.在真空管式結燒爐中進行乾燥。

二、實驗結果：

(一)不同 foam-Ni 孔隙比較：

foam-Ni 孔隙	CV 圖	原外觀	局部放大(8X)	沉積 MnO_2 後的外觀
95 ppi				
110 ppi				

三、實驗討論：

1. foam-Ni 的 ppi 的數值越大，肉眼所見的材料表面的孔數越小，95 ppi 材質比 110 ppi 材質單位元密度較小、質量較輕。
2. 掃描電壓從 0~1.6 V 下，不論 95 ppi 或是 110 ppi foam-Ni 均在 1.0V 附近進行 Mn^{2+} 離子的氧化，在 0.43 V 附近進行 Mn^{2+} 離子的還原。
3. 在掃描圈數往上時，其電流值逐漸向上至穩定， MnO_2 在溶液中逐漸吸脫附逐漸達到平衡。
4. 在相同處理過程 110 ppi foam-Ni 外觀上比 95 ppi 容易吸附 MnO_2 ，電流值大小相對也較大。

實驗二 探討使用不同電解液配置方式之差異

一、實驗步驟：

(一)不同種類錳試劑

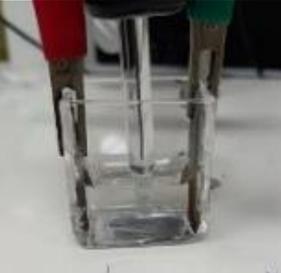
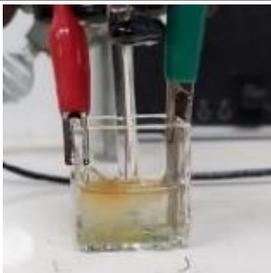
1. 將 110 ppi foam-Ni 先進行水洗及酸洗。
2. 配製 0.1 M K_2SO_4 及 0.1 M $MnCl_2$ 混合溶液及 0.1 M K_2SO_4 及 0.1 M $MnSO_4$ 混合溶液備用。
3. 設定電壓 0~1.6 V，掃描圈數 10 圈，速率 0.05 V/s，利用 CV 法進行 MnO_2 的沉積。
4. 在真空管式結燒爐中進行乾燥。

(二)不同電解質溶液

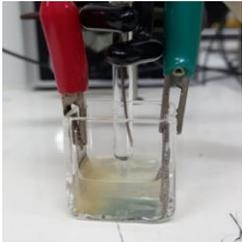
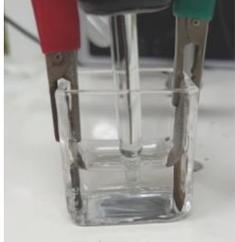
1. 將溶液改以 0.1 M $NaCl$ 及 0.1 M $MnSO_4$ 混合溶液、0.1 M KNO_3 及 0.1 M $MnSO_4$ 混合溶液及 0.1 M K_2SO_4 及 0.1 M $MnSO_4$ 混合溶液進行反應。

二、實驗結果：

(一)不同錳試劑溶液種類：

	$MnSO_4$		$MnCl_2$	
反應後溶液及 MnO_2 沉積之情形				

(二)不同電解質反應槽：

溶液種類	NaCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
反應溶液後之情形			

三、實驗討論：

1.利用不同的錳試劑進行 MnO₂ 沉積，其中 MnSO₄ 在沉積上比較完全，不易在溶液中產生 MnO₂ 沉積。

2.利用 CV 法電沉積 MnO₂ 時，如在使用 MnCl₂ 時或是 NaCl 作為電解液，其反應電流均為負值。其反應的氧化峰電位會降低至 0.8 V 附近開始氧化，絕大多次，其 MnO₂ 均無法有效吸附，造成沉積的 MnO₂ 時脫落，反應過後的溶液均會有混濁現象，故在 MnO₂ 電沉積不應使用含氯離子。

3.利用 CV 法電沉積 MnO₂ 時，如利用 KNO₃ 及 K₂SO₄ 作為電解液，其反應電位均相同，而利用 K₂SO₄ 的溶液電流值會高於 KNO₃ 的溶液，其電沉積的效果會較快，foam-Ni 上 MnO₂ 的顏色較深。

4.利用電化學法於 foam-Ni 骨架上製備 MnO₂，如 MnO₂ 表面生長不均勻且有部分過度堆積現象，容易造成後續 Pd 金屬的沉積效果。因此使用循環伏安法製備 MnO₂，此方法製備之 MnO₂ 不規則相連奈米片狀結構在 SEM 下可以清楚的其結構分明的形貌，能有效改善 MnO₂ 的沉積效果。

5.利用 XRD 進行分析，可以清楚發現，因 MnO₂ 在電沉積上屬於非晶體結構，所以為無吸降峰，XRD 圖上均為 foam-Ni(Ni 金屬)的吸附峰。

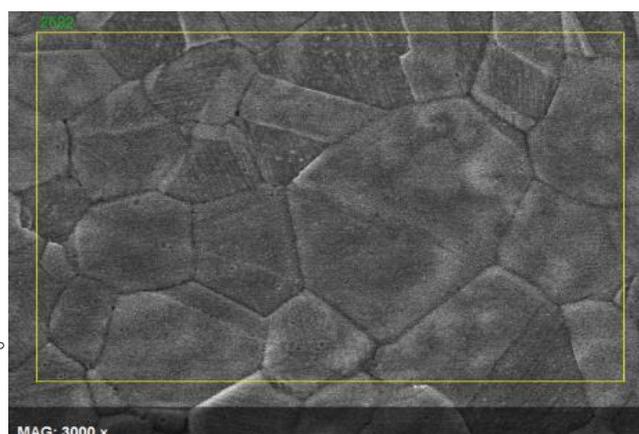


圖 9 沉積 MnO₂ 之形貌 SEM 圖

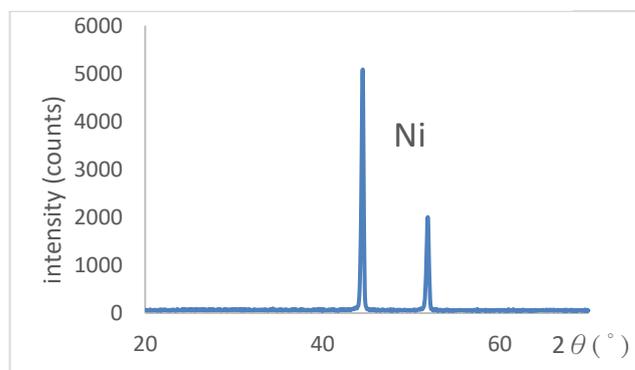
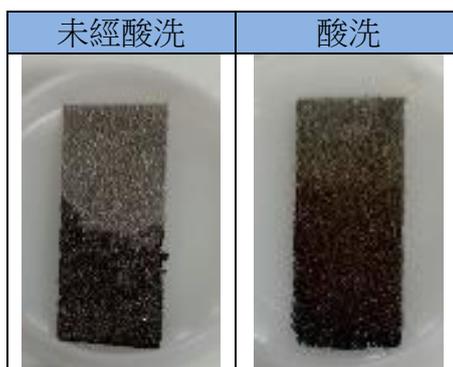


圖 10 foam-Ni/MnO₂ 組成分析圖譜

實驗三 探討使用不同前處理方式之差異

一、實驗步驟：

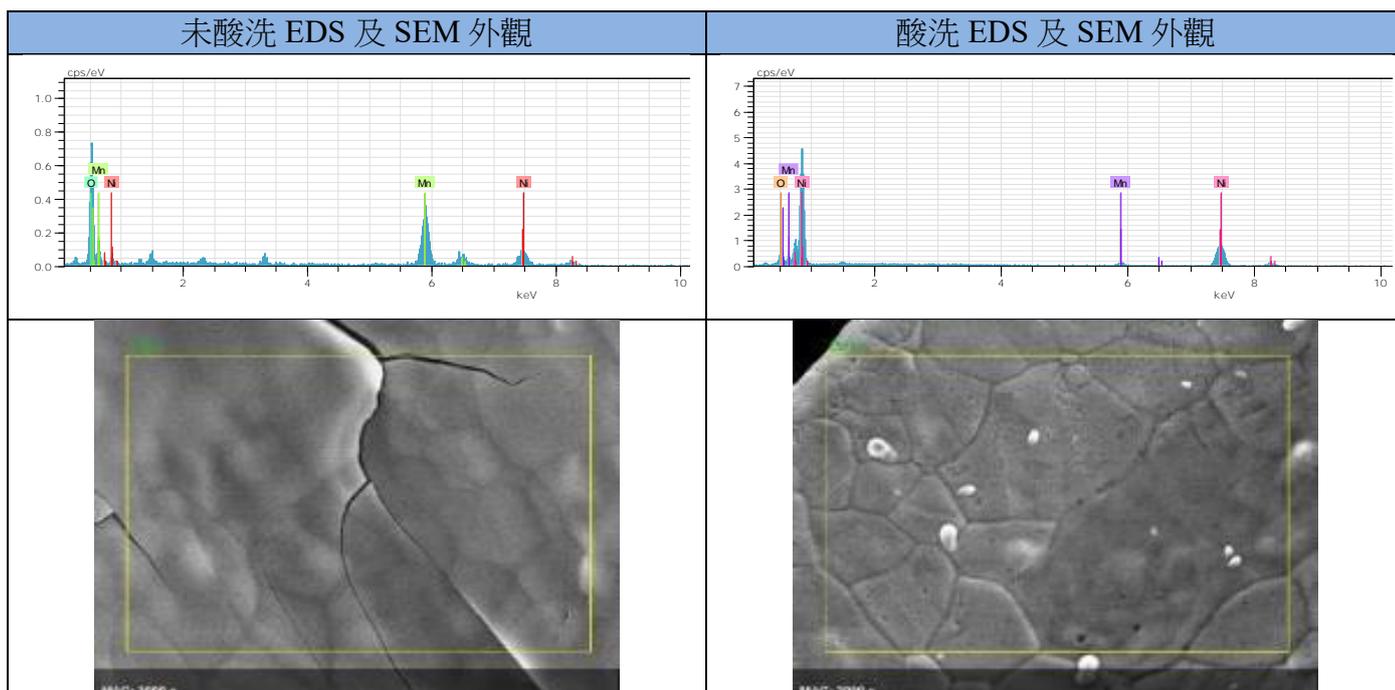
- 1.將 110 ppi foam-Ni 進行水洗後，分別進行酸洗及不酸洗。
- 2.設定電壓 0~1.6 V，掃描圈數 10 圈，速率 0.1 V/s，利用 CV 法進行 MnO₂ 沉積。
- 3.在真空管式結燒爐中進行乾燥。



二、實驗結果：

(一)不同前處理方式電極外觀：

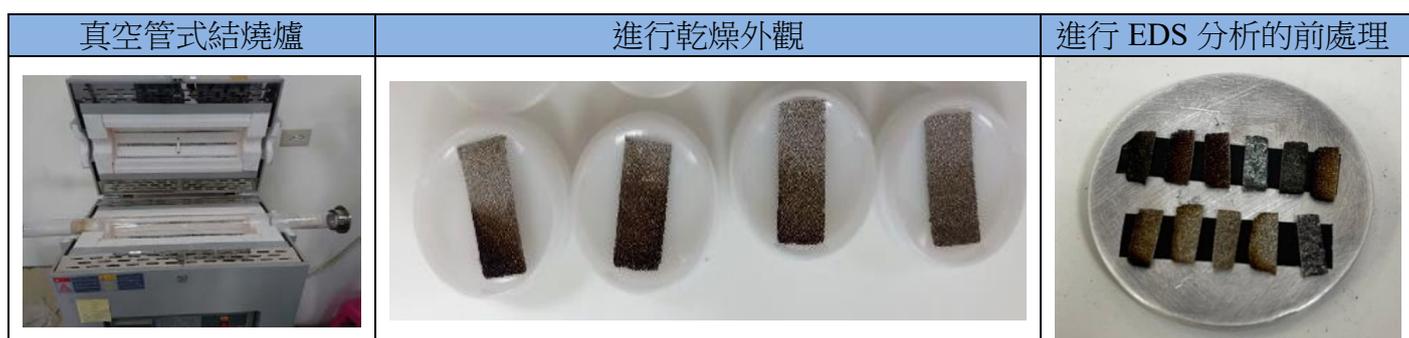
(二)EDS 分析：



(三)元素含量：

元素個數%	O%	Mn%	Ni%	Mn /Ni%
未酸洗	52.16	31.19	16.66	187.21
酸洗	24.84	4.27	70.89	6.02

(四)樣品處理：



三、實驗討論：

1. foam-Ni透過水洗及酸洗進行表面的氧化層去除，而處理完後如經過一段時間，因 foam-Ni 在空氣中會仍會氧化，在表面形成氧化物。
2. 在未經酸洗的 foam-Ni，其表面氧化物有利於 Mn^{2+} 離子進行氧化形成 MnO_2 ，電極處理後的表面顏色較深，經EDS分析發現，在 foam-Ni氧化物存在下，有利於 MnO_2 的形成，其Mn/Ni %比為1.87倍。而經酸洗後， Mn^{2+} 離子需於 foam-Ni表面上電極進行氧化，較不易沉積於 foam-Ni表面上，其Mn/Ni比值為0.06倍。
3. 在SEM外觀上，沒有未經酸洗的 foam-Ni，其表面生長不均勻且有部分過度堆積現象，不利於之後Pd金屬的沉積效果。而酸洗後的 foam-Ni，可以清楚的其結構分明的形貌，能有效改善之後Pd金屬的沉積效果。

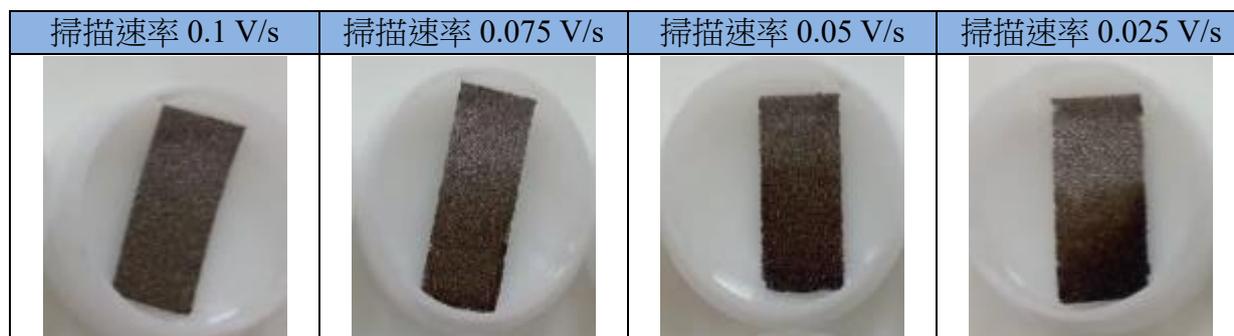
實驗四 探討以不同掃描速率沉積 MnO_2 之差異

一、實驗步驟：

1. 將 110 ppi foam-Ni 進行水洗後，分別進行酸洗。
2. 設定電壓 0~1.6 V，掃描圈數 10 圈，速率 0.1、0.075、0.05、0.025 V/s，利用 CV 法進行 MnO_2 的沉積。
3. 在真空管式結燒爐中進行乾燥。

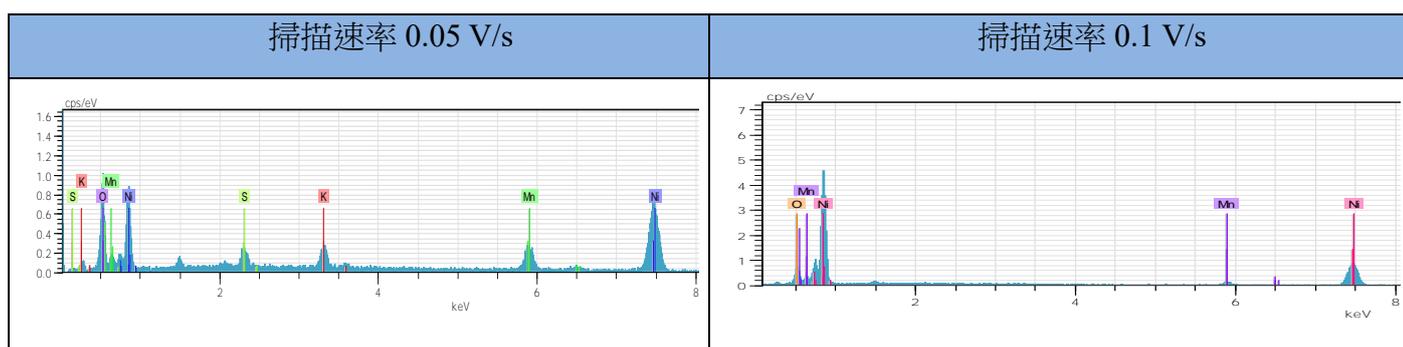
二、實驗結果：

(一)不同掃描速率沉積 MnO_2 後的電極外觀：



(二)EDS 分析：

元素個數%	O%	Mn%	Ni%	Mn /Ni%
掃描速率 0.05 V/s	33.25	9.53	57.22	16.65
掃描速率 0.1 V/s	24.84	4.27	70.89	6.02



三、實驗討論：

- 1.在不同的掃描速率於 0.1 V/s 至 0.025 V/s 時，可以發現當掃描速率降低時，其 foam-Ni 表面上 MnO_2 的沉積，隨著掃描速率降低有明顯的 MnO_2 的沉積。且掃描速率越慢，其反應的電流有較大情形。
- 2.掃描速率較低有利於 MnO_2 的形成，經EDS分析發現，在掃描速率0.05 V/s下，其Mn/Ni%比為0.16倍。而在掃描速率0.1 V/s下，其Mn/Ni%比為0.06倍，即越慢的掃描速率 MnO_2 的沉積越多。
- 3.由於掃描速率 0.1 V/s 下，因掃描速率較快， foam-Ni 的外觀較不均勻，可能由於 Mn^{2+} 離子擴散充至電極表面的擴散層速度無法負荷所導致，結果容易產生不均或是易破裂，而 0.075 V/s 及 0.05 V/s 的掃描速率下， foam-Ni 表面較均勻。而 0.025 V/s 的掃描速率下， MnO_2

的沉積較厚，反應時間也較久。

4.在完整掃描 10 圈後，發現在不論哪種掃描速率下，第 10 圈後電流均會趨於穩定值。因此在掃描圈數上，能夠減少電極製備的時間，會做為實驗電沉積考量。

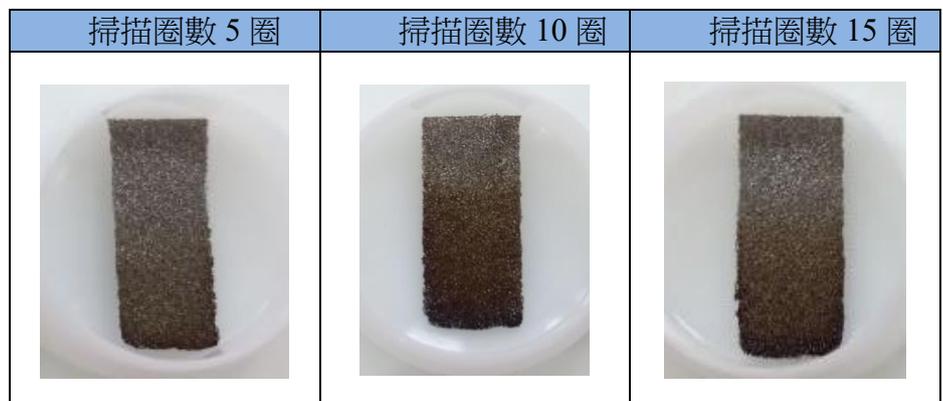
實驗五 探討以不同掃描圈數沉積 MnO₂ 之差異

一、實驗步驟：

- 1.將 110 ppi foam-Ni 進行水洗後，分別進行酸洗。
- 2.設定電壓 0~1.6 V，掃描圈數 5、10、15 圈，速率 0.1 V/s，利用 CV 法進行 MnO₂ 的沉積。
- 3.在真空管式結燒爐中進行乾燥。

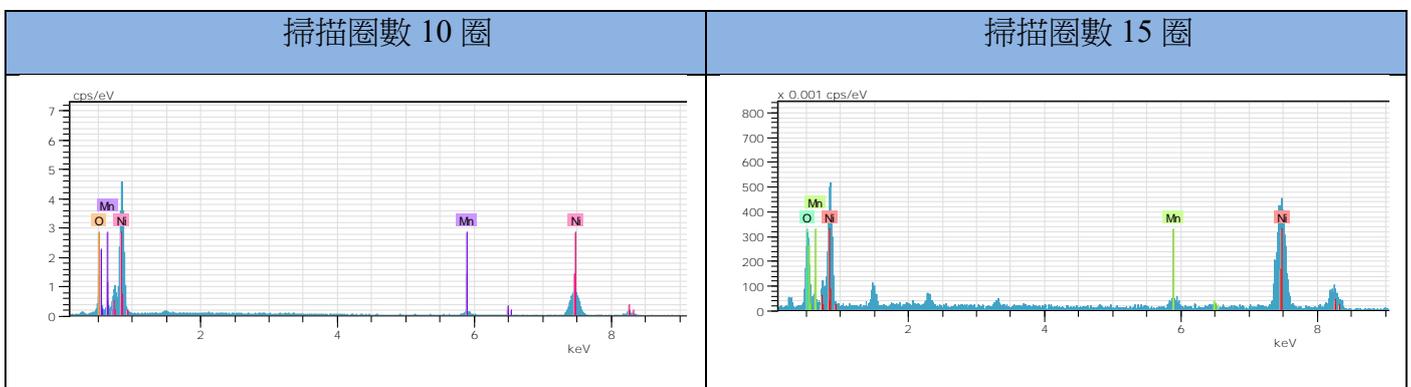
二、實驗結果：

(一)不同掃描圈數的電極外觀：



(二)EDS 分析：

元素個數%	O%	Mn%	Ni%	Mn /Ni%
掃描圈數 10 圈	24.84	4.27	70.89	6.02
掃描圈數 15 圈	22.88	2.34	74.78	3.13



三、實驗討論：

1.在不同掃描圈數方面，發現在掃描圈數由 5 圈變 10 圈時，其表面的 MnO_2 沉積量有增加趨勢，但在 10 圈至 15 圈時，其表面會有剝落情形，造成表面 MnO_2 沉積變淡。由 SEM 圖得知，在 10 圈時，平坦的 MnO_2 層形成，但在 15 圈時(如右圖)，其表面有其表面有裂痕產生及結構表面粗糙的情形。

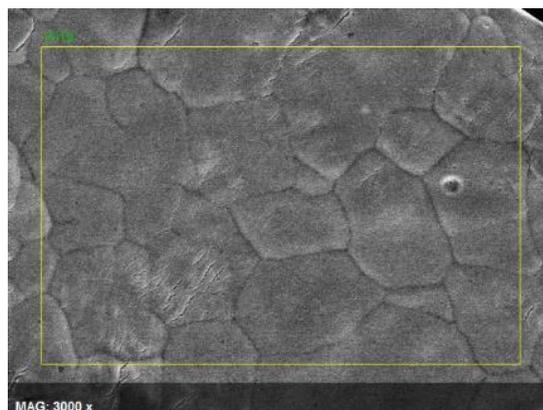


圖 11 掃描圈數為 15 之 foam-Ni/MnO₂ 形貌分析圖

2.經EDS分析發現，在掃描圈數10圈，其Mn/Ni%比為 0.06倍。而在在掃描圈數15圈下，其Mn/Ni%比為0.03 倍。故最佳的掃描圈數約在10圈。

3.雖然有文獻指出Pd金屬傾向電沉積於 MnO_2 結構的裂縫中，但在有機物降解時更容易產生電極剝落，在重複使用方面需要再多加考量。

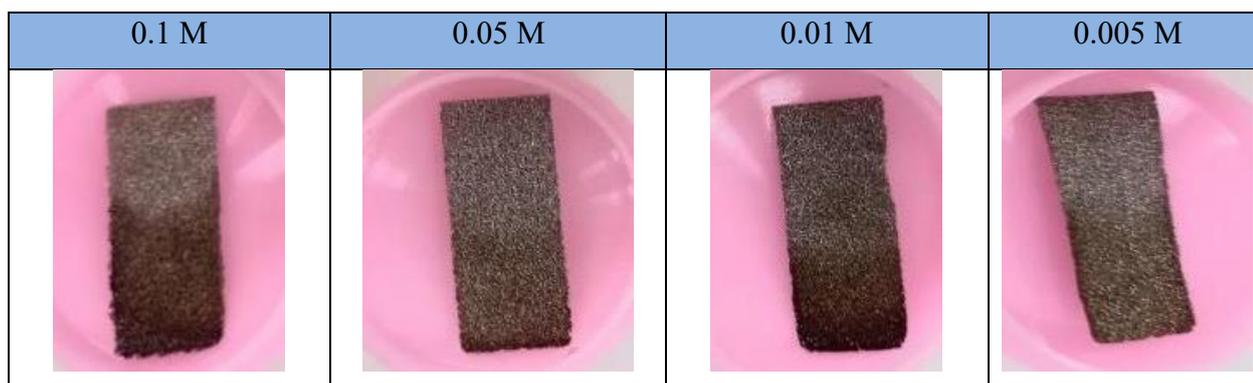
實驗六 探討以不同濃度電解液沉積 MnO_2 之差異

一、實驗步驟：

- 1.將 110 ppi foam-Ni 進行水洗後，分別進行酸洗。
- 2.設定電壓 0~1.6 V，掃描圈數 10 圈，速率 0.05 V/s，利用 CV 法進行 MnO_2 的沉積。
- 3.在真空管式結燒爐中進行乾燥。

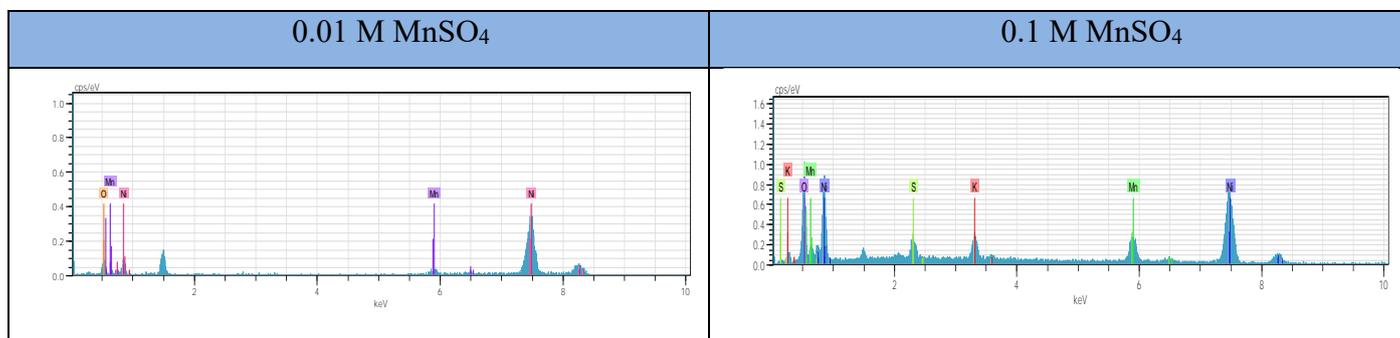
二、實驗結果：

(一) 不同 MnSO_4 濃度下電極外觀：



(二)EDS 分析：

元素個數%	O%	Mn%	Ni%	Mn /Ni%
0.01M MnSO ₄	10.52	4.39	85.09	5.15
0.1M MnSO ₄	33.25	9.53	57.22	16.65



三、實驗討論：

- 1.在不同 MnSO₄ 的濃度下(電解液均為 0.1M K₂SO₄)，實驗發現在 0.1 M 及 0.05 M MnSO₄ 濃度進行 MnO₂ 電沉積時，其電流大小均較為恆定，而 0.01 M 及 0.005 M 的電流有逐漸變小的趨勢，表示在此濃度下的 Mn²⁺ 離子在電沉積時，其質傳速度會影響到電沉積的效率。
- 2.濃度為0.005 M MnSO₄溶液，其吸脫附較為平衡，所以 foam-Ni上的MnO₂沉積量，除一開始外，並沒有逐漸加深的趨勢。而濃度為0.01 M MnSO₄ 溶液，即能夠進行Mn²⁺離子在電沉積吸附，其 Mn/Ni%可達比為0.05倍，有著相同穩定的效果。其SEM圖外觀可發現表面非常均勻，較沒有表面粗糙及裂痕產生的情形。
- 3.濃度為0.05 M MnSO₄溶液下，其CV圖並沒有特別有差異，但foam-Ni表面的吸附效果出現較差的情形，可能是在這個濃度下進行MnO₂ 電沉積，易造成MnO₂表面的脫落，詳細需要再進一步探討及驗證。
- 4.濃度為0.1 M MnSO₄溶液下，foam-Ni上的MnO₂沉積量可以逐漸增加，並可以透過不同圈數及掃描速度來調整其MnO₂的電沉積量，其Mn/Ni%比在掃描圈數10圈，掃描速率0.05 V/s 下，可達到為0.16倍。

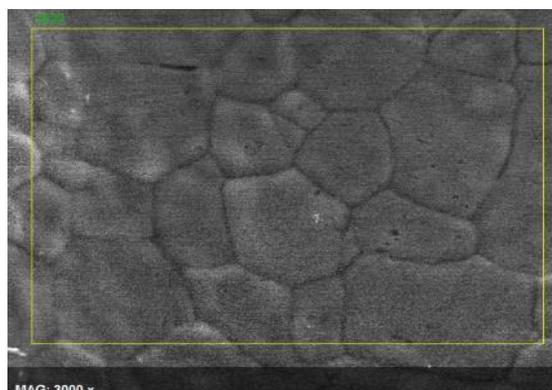


圖 12 0.01 M MnSO₄ 溶液製成之 foam-Ni/MnO₂ 形貌分析圖

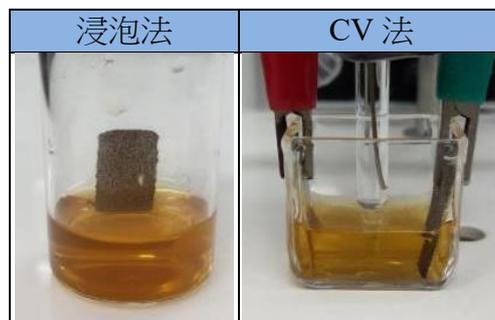
實驗七 探討以不同方式在 foam-Ni 上沉積 PdCl₂ 之差異

一、實驗步驟：

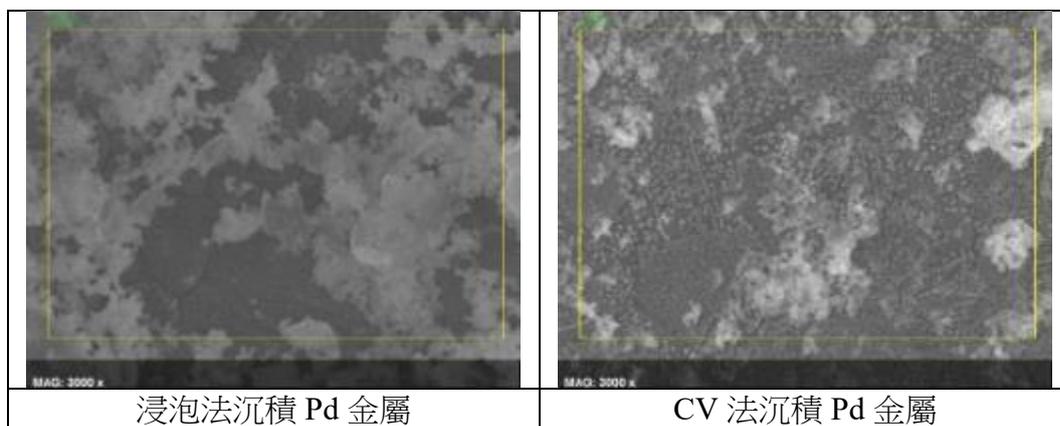
- 1.將 110 ppi foam-Ni 進行水洗後，分別進行酸洗。
- 2.配製 10⁻³ M PdCl₂ 與 3×10⁻² M NaCl 混合溶液備用。
- 3.以 CV 法及浸泡法沉積 Pd 金屬

二、實驗結果：

(一)實驗反應裝置：如右圖。

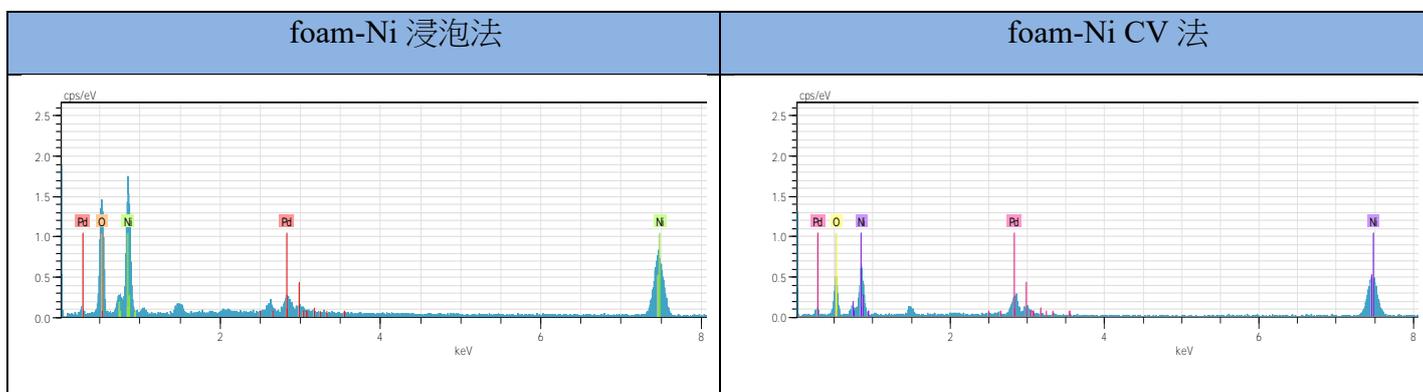


(二)SEM 圖：



(三)EDS 分析：

方法	O%	Ni%	Pd%	Pd/Ni%
foam-Ni 浸泡法	32.1	61.75	6.15	9.96
foam-Ni CV 法	49.22	48.37	2.41	4.98



三、實驗討論：

- 1.在進行Pd金屬的沉積前，由於 PbCl_2 在水中的溶解度不佳，可利用 NaCl 作為電解質，並持續在水溶液中攪拌8小時以上，逐漸形成 $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ 溶液後進行後續處理。
2. foam-Ni進行酸洗後，需立即進行Pd金屬沉積，因 foam-Ni金屬活性大，易在表面形成氧化物，造成 Pd^{2+} 離子的反應效果變差。
- 3.因 Pd^{2+} 離子的活性很大，可以與 foam-Ni直接進行反應，故利用浸泡法及電沉積法進行Pd金屬的製備，由SEM圖可以知道浸泡法的Pd金屬沉積面積較大，而電沉積法的Pd金屬分佈較稀疏且產生尺寸較小顆粒狀。
- 4.在EDS分析上浸泡法有較高的Pd金屬比例，其Pd/Ni%為0.10，而CV法的Pd金屬比例較低，其Pd/Ni%為0.05，但CV法也易造成 foam-Ni本身的部分氧化，含氧比例增高。

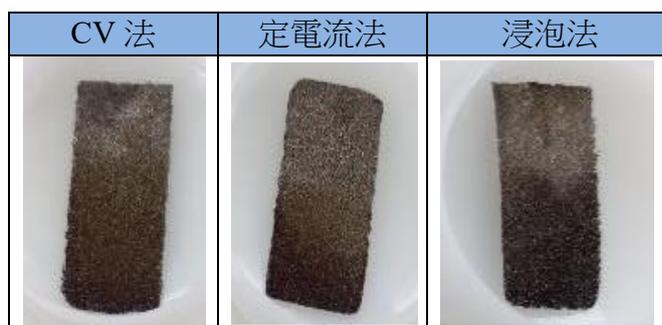
實驗八 探討以不同方式在 foam-Ni/ MnO_2 上沉積 PdCl_2 之差異

一、實驗步驟：

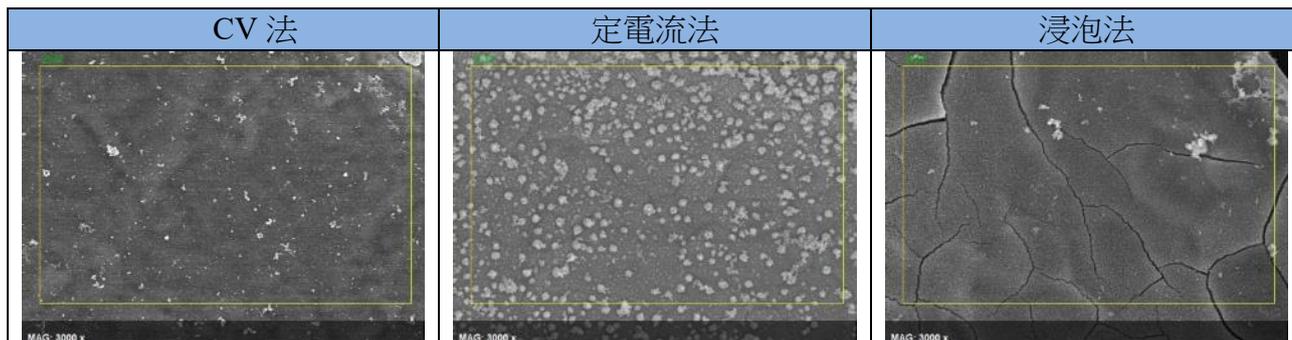
- 1.將電沉積 foam-Ni/ MnO_2 在真空管式結燒爐中進行乾燥後取出。
- 2.配製 10^{-3} M PdCl_2 與 3×10^{-2} M NaCl 混合溶液備用。
- 3.Pd 金屬沉積：
 - (1)設定 CV 法沉積 Pd 金屬：電壓-1.0 V~1.0 V，掃描圈數 10 圈，掃描速率 0.05 V/s，利用 CV 法進行 Pd 金屬的沉積。
 - (2)設定浸泡法沉積 Pd 金屬：將 foam-Ni/ MnO_2 電極放入電解液中。
 - (3)設定定電流法沉積 Pd 金屬：電流 2 mA 下進行 600 秒 Pd 金屬電沉積。
- 4.在烘箱中進行乾燥。

二、實驗結果：

(一)不同 Pd 金屬沉積方式的電極外觀：

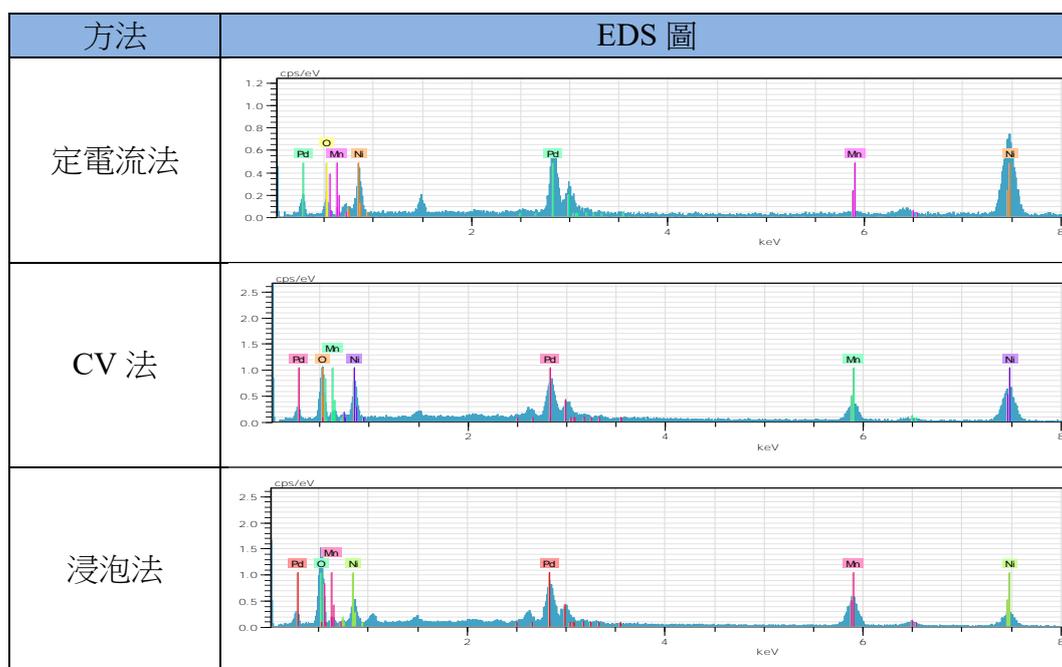


(二)SEM 分析：



(三)EDS 分析：

方法	O%	Mn%	Ni%	Pd%	Pd/Ni%	Pd/Mn%
定電流法	8.84	9.44	63.71	18	28.25	190.68
CV 法	36.28	10.3	46.25	7.18	15.52	69.7
浸泡法	55.18	18.5	19.15	7.17	37.44	38.77



三、實驗討論：

- 1.在 SEM 下可以發現利用定電流法將 Pd 金屬沉積於 foam-Ni/MnO₂ 電極上，會產生樣態為大小不一的顆粒狀並均勻分佈，而 CV 法及浸泡法則較無此現象產生。
- 2.三種方式均能有效將 Pd 金屬沉積於 foam-Ni/MnO₂ 電極上，其中 Pd/Ni%比則為：浸泡法 > 定電流法 > CV 法，Pd/Mn%比則為：定電流法 > CV 法 > 浸泡法。因此浸泡法會降低 Ni 比例，提高 Pd 金屬含量。而定電流法與 CV 法均會降低 MnO₂ 的含量，但定電流法比 CV 法可以提高的 Pd 金屬的含量。

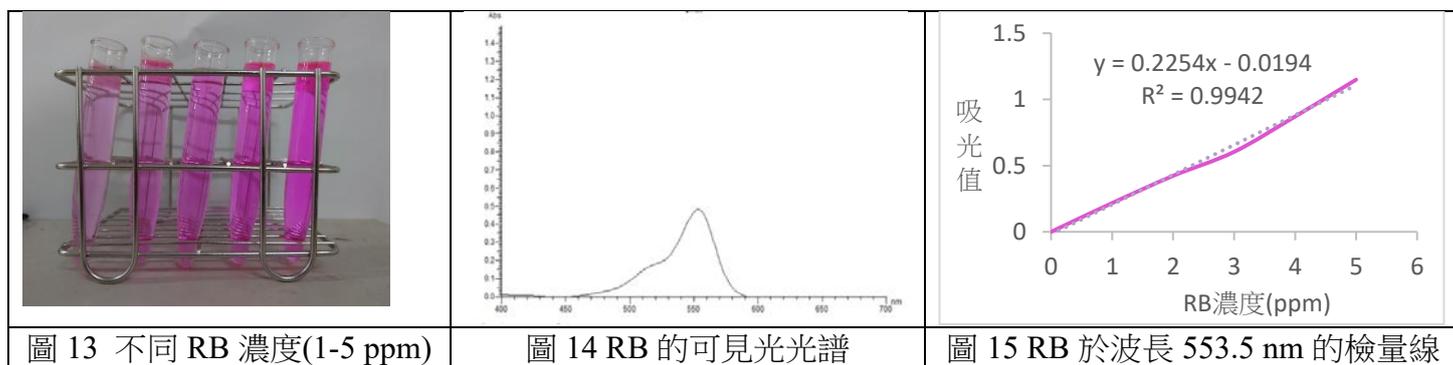
實驗九 探討電催化降解 RB 效能

一、實驗步驟：

- 1.配製不同濃度的羅丹明 B(RB)並製作檢量線。
- 2.利用三電極系統，設定定電流法於電流 2 mA 下進行 RB 降解。
- 3.比較四不同材質電極(Ni、Ni/Pd、Ni/MnO₂、Ni/MnO₂/Pd)的降解效果。

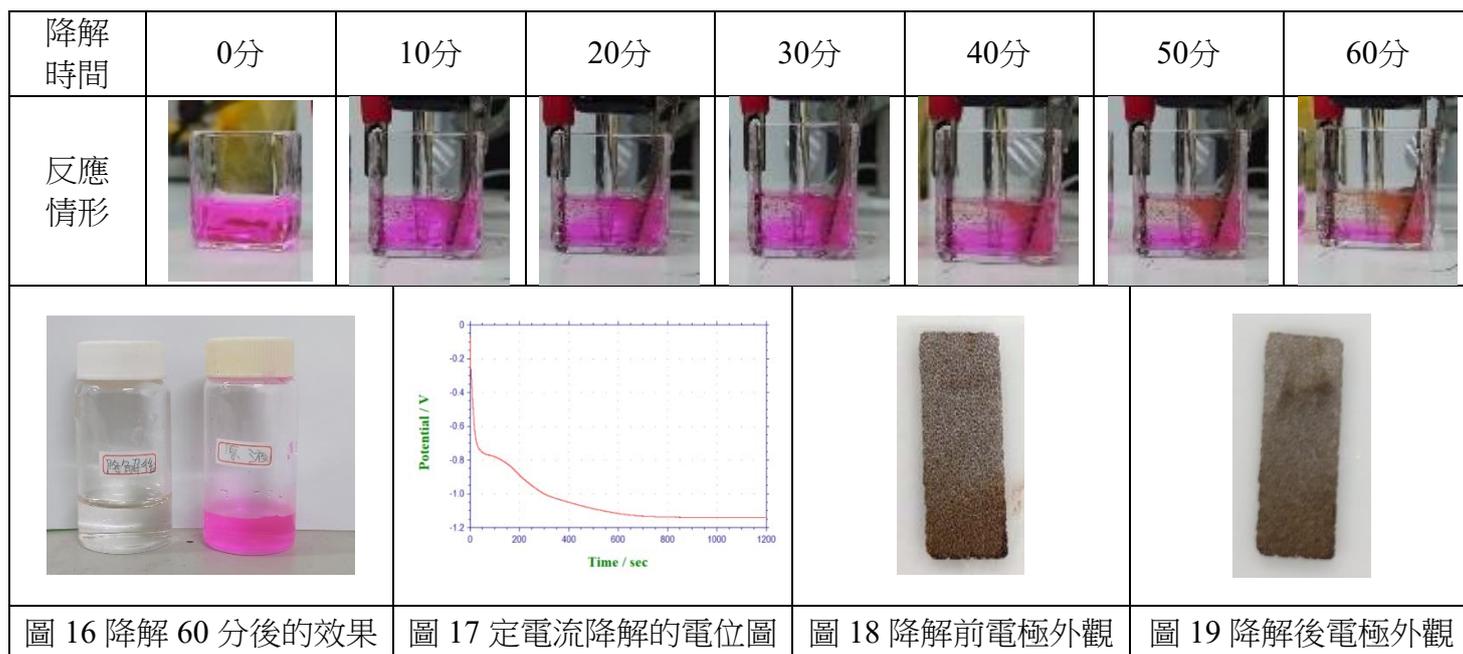
二、實驗結果：

(一)RB 可見光光譜及檢量線(波長 553.5 nm 吸光值)



RB濃度(ppm)	5	4	3	2	1	0
波長553.5 nm吸光值	1.149	0.871	0.604	0.423	0.217	0

(二)降解情形



(三)四種電極 (Ni、Ni/Pd、Ni/MnO₂、Ni/MnO₂/Pd)對 RB 的降解效果：

時間(分) \ 電極種類	10	20	30	40
Ni	3.8%	4.6%	6.4%	7.4%
Ni/Pd	12.5%	23.8%	37.8%	50.3%
Ni/MnO ₂	16.5%	20.5%	29.3%	37.8%
Ni/MnO ₂ /Pd	46.3%	72.5%	81.4%	92.4%

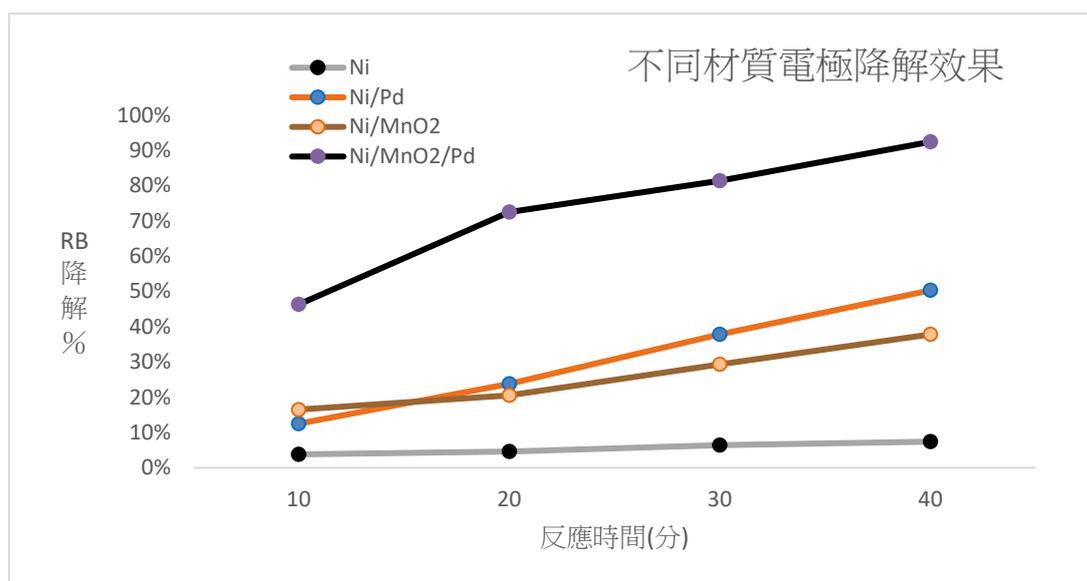


圖 20 不同材質電極效果

三、實驗討論：

- 1.利用本實驗電極在電流 2 mA 下進行 RB 降解，於 60 分鐘以內可以完全降解。
- 2.降解前後，電極外觀上並無太大差異。
- 3.經由本實驗的四個電極 Ni、Ni/Pd、Ni/MnO₂、Ni/MnO₂/Pd 進行降解 RB，結果發現，foam-Ni 並無降解的效果、而 MnO₂ 及 Pd 金屬為電極均能降解 RB，在 40 分左右可降解 40-50%，而經由 Ni/MnO₂/Pd 複合電極，在 40 分可以降解 92.4%。

實驗十 探討不同掃描圈數，其各元素百分比及降解效果

一、實驗步驟：

- 1.均為 0.1 M MnSO_4 及電解質 K_2SO_4 ，於酸洗後以掃描速率 0.05 V/s 及 8、10、12 圈之掃描圈數進行沉積，用以製作 foam-Ni/ MnO_2 。
- 2.在真空管式結燒爐中進行乾燥，再以定電流下分別進行 Pd 金屬沉積 400 秒後並烘箱中進行乾燥。
- 3.測其各元素的含量百分比，並利用實驗九之方式進行降解 RB 30 分鐘，測試其降解效能。

二、實驗結果：

(一)各元素含量百分比(%)：

不同掃描圈數沉積之 foam-Ni/ MnO_2 與不同 Pd 金屬沉積時間的元素含量百分比

掃描圈數-Pd 金屬沉積時間	O	Mn	Ni	Pd
8-	42.28	7.41	50.31	0
8-400	18.73	2.04	51.81	27.42
10-	36.25	9.53	54.22	0
10-400	21.84	3.61	43.45	31.2
12-	44.01	16.75	39.24	0
12-400	26.32	6.35	29.78	37.56

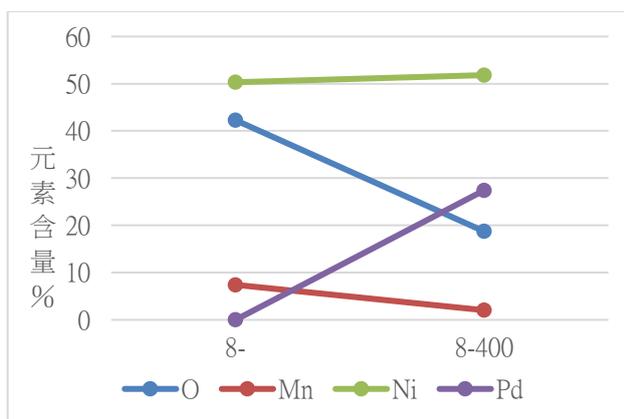


圖 21 掃描 8 圈下沉積 Pd 金屬各元素變化

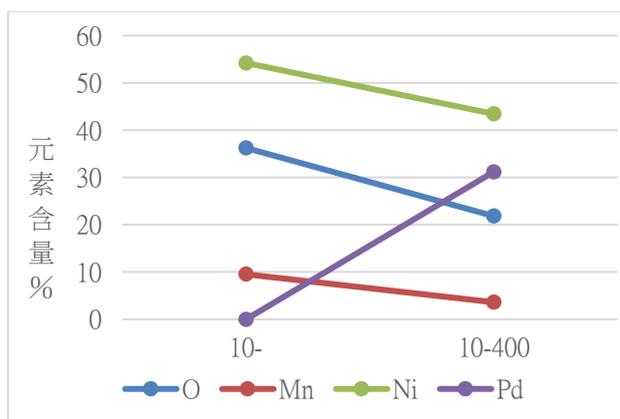


圖 22 掃描 10 圈下沉積 Pd 金屬各元素變化

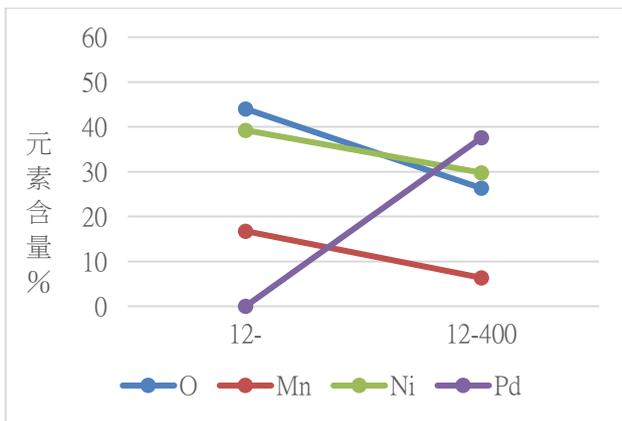


圖 23 掃描 12 圈下沉積 Pd 金屬各元素變化

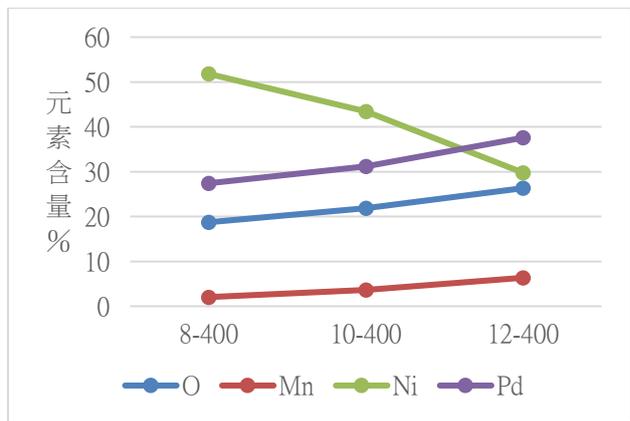


圖 24 不同掃描圈數下沉積 Pd 金屬各元素變化

(二)降解效果：

掃描圈數-Pd 金屬沉積時間	8-400	10-400	12-400
降解率	61.38	73.56	77.59

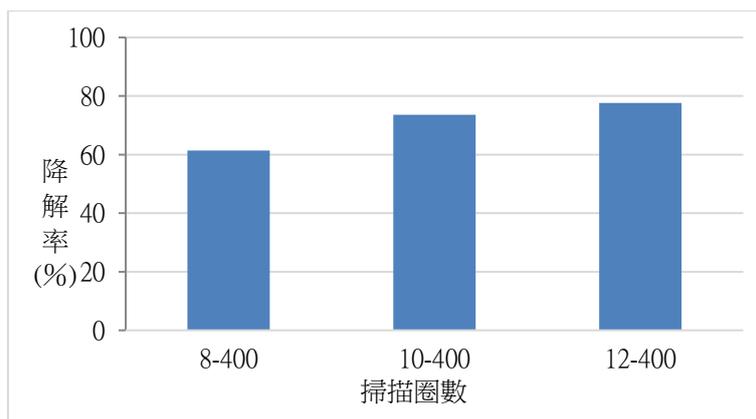


圖 25 不同掃描圈數(400 秒 Pd 金屬沉積)，進行 30 分鐘的降解情形

三、實驗討論：

1. 掃描速率為 0.05 V/s 時，不同掃描圈數 8、10、12 圈下，其 MnO_2 的含量隨掃描圈數有增加的趨勢。
2. 沉積 Pd 金屬後對 Ni 的比例影響較小，但 MnO_2 的含量則會有明顯下降的趨勢，我們推測 Pd 金屬會於 MnO_2 生成地區進行沉積，且當 MnO_2 的含量越多，Pd 金屬沉積量也會增加。
3. 在降解方面，當 Pd 金屬的含量越多、Pd/Mn 的比例越低，其降解的效果會越好，即 8 圈(降解率 61.38%) < 10 圈(降解率 73.56%) < 12 圈(降解率 77.59%)。
4. 降解效果隨掃描圈數增加，但在實驗六中發現在 15 圈會有剝落跡象，降低 MnO_2 含量，但掃描圈數 12 圈無此現象，所以實驗後續以 12 圈來進行。

實驗十一 探討不同 Pd 金屬沉積時間，其各元素百分比及降解效果

一、實驗步驟：

- 1.以 110 ppi foam-Ni、均為 0.1 M MnSO_4 及電解質 K_2SO_4 ，於酸洗後以掃描圈數 12 圈、掃描速率 0.05 V/s、0.075 V/s 進行沉積，用以製作 foam-Ni/ MnO_2 。
- 2.在真空管式結燒爐中進行乾燥，再以定電流下分別進行 Pd 金屬沉積 400、800、1200 秒後並烘箱中進行乾燥。
- 3.測其各元素的含量百分比，並利用實驗九之方式進行降解 RB 30 分鐘，測試其降解效能。

二、實驗結果：

(一)各元素百分比：

掃描速率-Pd 金屬沉積時間	O%	Mn%	Ni%	Pd%
75-400	16.46	2.08	65.63	15.83
75-800	20.5	0	56.31	23.19
75-1200	6.47	0	61.3	32.24
50-400	26.32	6.35	29.78	37.56
50-800	28.62	0	31.19	40.19
50-1200	8.32	0	28.91	62.77

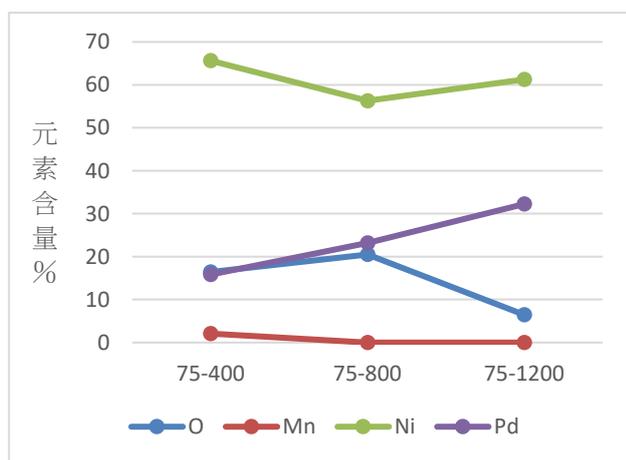


圖 26 掃描速度 0.075 V/s 各元素變化

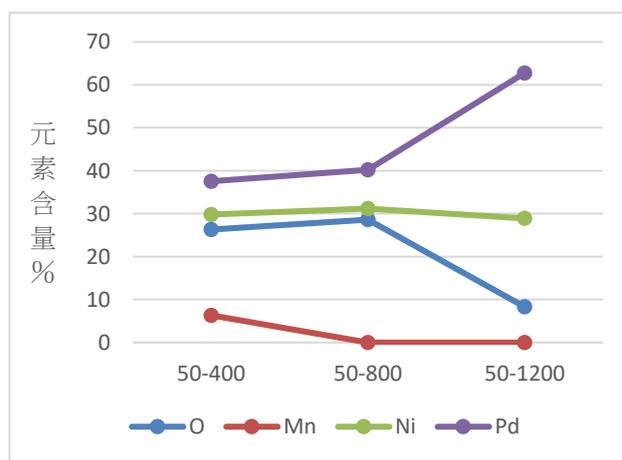


圖 27 掃描速度 0.05 V/s 下各元素變化

(二)降解效果：

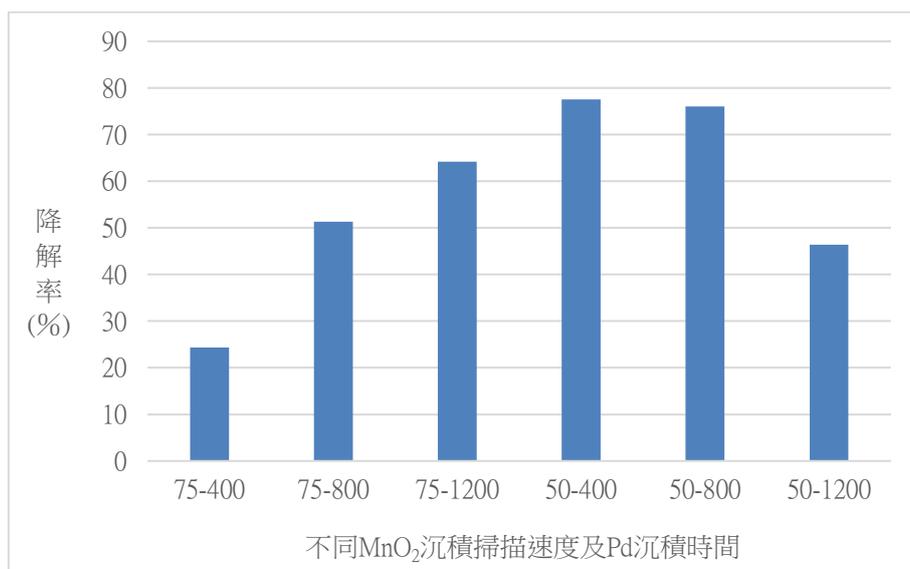


圖 28 不同製備方式，其 30 分鐘降解情形

(三)SEM 圖

圖 29 掃描圈數 12 圈 400 秒 Pd 金屬沉積的 SEM 圖

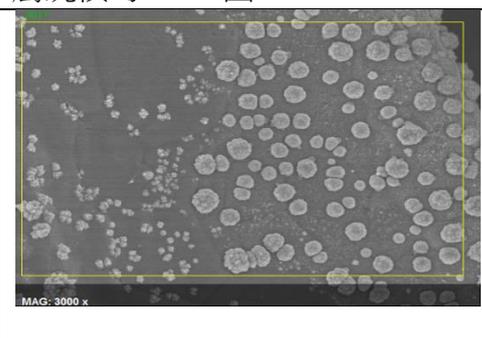


圖 30 掃描圈數 12 圈 800 秒 Pd 金屬沉積的 SEM 圖

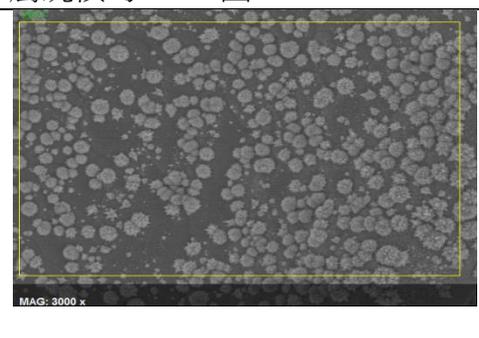
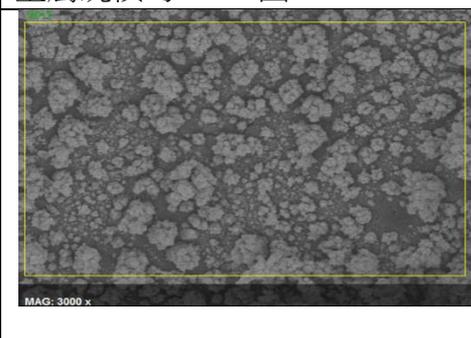


圖 31 掃描圈數 12 圈 1200 秒 Pd 金屬沉積的 SEM 圖



三、實驗討論：

- 1.由實驗觀察可發現，掃描速率 0.050 V/s 及 0.075 V/s 下進行 Pd 金屬沉積時間越長，Pd 金屬沉積量隨之增加，而 Ni 含量相差不大。
- 2.掃描速率 0.05 V/s 及 0.075 V/s 下進行電沉積 Pd 金屬，可以發現 0.05 V/s 之電沉積效果較佳，Pd 金屬含量也較高。
- 3.掃描速率 0.075 V/s 時，Pd 金屬含量越高則其降解效果越佳，但掃描速率 0.05 V/s 時，400 及 800 秒降解效果差異不大，1200 秒時則有下降趨勢，由 SEM 圖可以發現，在 1200 秒沉積 Pd 金屬，其表面厚度有逐漸增厚，造成不均勻的覆蓋，造成降解效果的改變。
- 4.在前期 MnO₂ 沉積時，以 0.05 V/s 的掃描速度及 12 圈的掃描下，電極表面有較佳的 MnO₂ 含量，可達約 16%的比例。而在沉積 Pd 金屬時，在 400-800 秒時，其表面含量約 37-40%

左右的 Pd 金屬有較佳的降解效果，在 30 分鐘下其降解效果約在 77% 左右，而 Pd 金屬太少反而會不利降解效果。

5. 由實驗結果推測以掃描速率 0.05 V/s，掃描圈數 12 圈下電沉積 MnO₂ 後，以 400-800 秒電沉積 Pd 金屬，可以達到最佳降解效果約 77~78%，並以此比例進行五重複實驗，以觀察其重複利用性。

實驗十二 探討最佳 Ni/ MnO₂/Pd 比條件下，其降解時間及試劑的重複使用性

一、實驗步驟：

1. 以 110 ppi foam-Ni、均為 0.1 M MnSO₄ 及電解質 K₂SO₄，於酸洗後以掃描圈數 12 圈、掃描速率 0.05 V/s 進行沉積，用以製作 foam-Ni/MnO₂。
2. 在真空管式結燒爐中進行乾燥，再以定電流下分別進行 Pd 金屬沉積 800 秒後並烘箱中進行乾燥。
3. 進行降解 5 ppm RB 五次，測其降解時間及重複使用性。

二、實驗結果：

(一) 在 -0.85 V 電壓下，不同時間的降解情形

時間(分)	10	20	30	40	50	60
降解率%	15.69	55.4	76.02	91.2	100	100

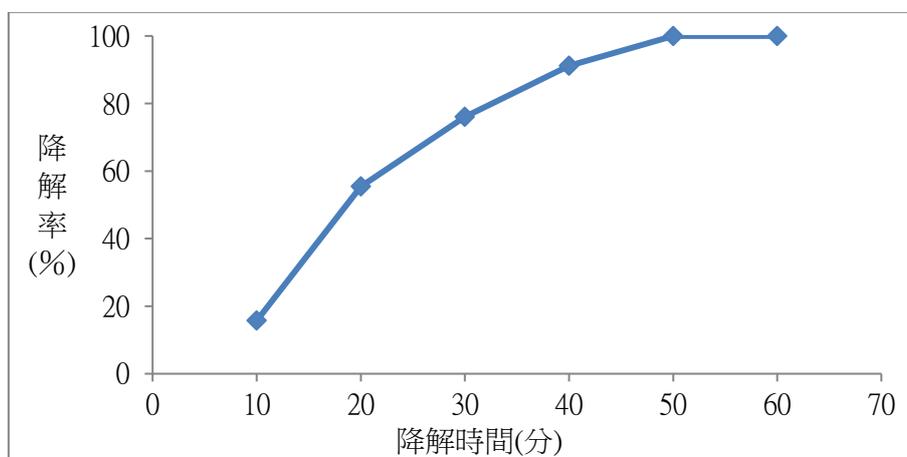


圖 32 在不同時間下的降解情形

(二) 電極重覆多次降解的降解效果

次數	1	2	3	4	5
降解率%	78.62	77.62	75.24	73.25	71.25

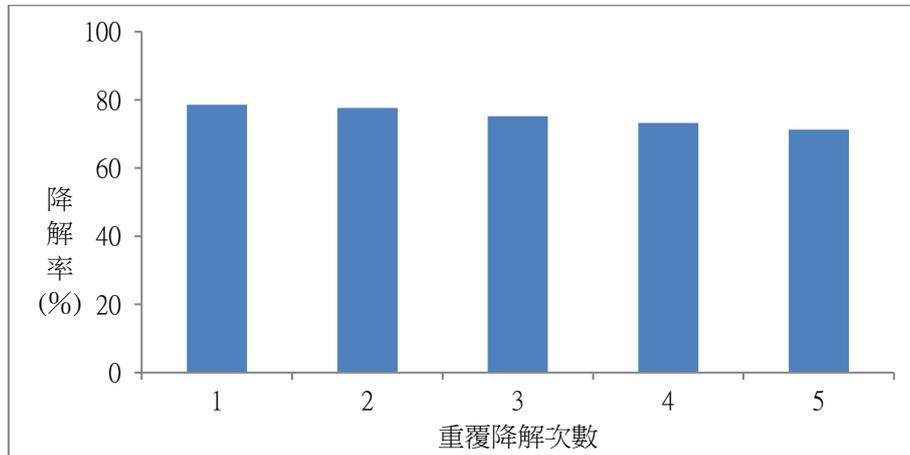


圖 33 電極重覆 5 次的降解效果

三、實驗討論：

- 1.在降解效果方面，約在 50 分可以完全降解。
- 2.在降解次數方面，第 5 次降解效果為原來降解率的 90.6%，代表仍有良好的重覆性試驗。

伍、結論

- 一、110 ppi foam-Ni在進行電沉積時的電流比95 ppi大，相同時間沉積量較多。
- 二、氯離子不利於MnO₂沉積在 foam-Ni上，而硫酸鹽比硝酸鹽更容易進行電沉積。但過度電沉積MnO₂會減少Pd金屬吸附的位置，且MnO₂容易脫落。
- 三、經由水洗及酸洗後，可以大量降低foam-Ni的表面氧化物，表面部分氧化物有助於MnO₂的沉積，但不利於Pd金屬的沉積，因為Ni金屬的活性大於Pd金屬，可以透過金屬置換方式進行Pd金屬的沉積。
- 四、在電沉積的掃描速率方面，掃描速度越慢，則MnO₂沉積量也隨之變多，其反應的電流有較大情形，在0.025 V/s的掃描速率下，MnO₂的沉積較厚，反應時間也較久，建議在0.075 V/s及0.05 V/s這兩個掃描速率下均能有效電沉積MnO₂。
- 五、因在不同電沉積的掃描速率下，均在完整掃描10圈後，趨於穩定，而在10圈時，平SEM可發現有平坦均勻的MnO₂層形成，但在15圈時其表面有裂痕產生及結構表面粗糙的情形，這可能會造成MnO₂剝落。且10圈時有較高Mn/Ni%比，因此建議在10圈前後進行電沉積。
- 六、濃度為0.005M的MnSO₄溶液，其在整體過程中吸脫附較為平衡，電沉積完整，而0.001M的MnSO₄溶液，電沉積時MnO₂的顏色無法有效加深，因此在0.005M的MnSO₄溶液以上均有效電沉積MnO₂，但也要避免有產生脫落的情形。
- 七、Pd/Ni%比大小為：浸泡法 > 定電流法 > CV法；而Pd/Mn%比則為：定電流法 > CV法 > 浸泡法，降解效果會隨Pd/Mn%而改變。
- 八、經由Ni/MnO₂/Pd複合電極，可以大量提升單一MnO₂或Pd金屬電極的催化降解效果，在40分可以降解RB約92.4%。
- 九、在掃描圈數8、10、12圈下，MnO₂的含量隨掃描圈數有增加的趨勢，之後Pd金屬沉積也會隨著增加，降解效果的Pd/Mn比，以12圈(2.24) > 10圈(3.2) > 8圈(3.7)。
- 十、在不同Pd金屬沉積時間中，發現當Pd金屬沉積時間越久，電極表面的MnO₂的含量會越少，但並不一定會降低其降解效果，經實驗結果發現，在前期MnO₂沉積時，以0.05 V/s的掃描速度及12圈的掃描下，電極表面有較佳的MnO₂含量，可達約16%的比例。而在沉積Pd金屬時，在400-800秒時，其表面含量約37-40%左右的Pd金屬有較佳的降解效果，在30分鐘下其降解效果約在77%左右，而Pd金屬太少反而會不利降解效果。
- 十一、本試劑在降解效果方面，約在50分可以完全降解RB；而在降解次數方面，在第5次降解效果為原來的90.6%降解效果，代表其仍有良好的重覆性試驗。

陸、參考文獻資料

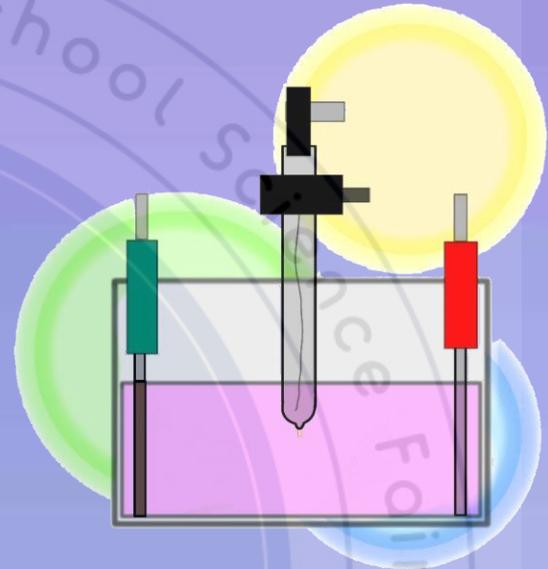
- 一、每日頭條(2019)。電化學工作站的基本原理及應用。網址：
<https://kknews.cc/digital/qvxlykg.html>
- 二、循環伏安法。維基百科。網址：
<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E5%BE%AA%E7%92%B0%E4%BC%8F%E5%AE%89%E6%B3%95>
- 三、泡沫鎳。百科知識。網址：
<https://www.easyatm.com.tw/wiki/%E6%B3%A1%E6%B2%AB%E9%8E%B3>
- 四、楊海明(2017)等。鈀負載泡沫鎳電極電化學還原水中三氯乙酸。化工環保。Vol.37(4)。P404-408。
- 五、湯茜(2017)等。泡沫鎳和泡沫銅陰極電類 Fenton 氧化降解對硝基酚的比較。化工進展。Vol.36(7)。P2653-2659。
- 六、孫強強(2019)。泡沫鎳負載 NiFeMoCu 析氫陰極電極材料的電化學製備研究。化工新型材料。Vol.47(7)。P163-168。
- 七、穆偉娜(2021)等。泡沫鎳負載鎳鈷金屬氫氧化物的製備及其析氧性能研究。重慶理工大學學報。Vol.35。p93-99。
- 八、Junxi Li(2020) et al. Hierarchical Pd/MnO₂ nanosheet array supported on Ni foam: An advanced electrode for electrocatalytic hydrodechlorination reaction. *Applied Surface Science*. Vol.509,145369.

【評語】 052404

- 一、 本研究利用電位儀三電極系統，使用不同 foam-Ni，電解液配置及前處理方式，依序電沉積 MnO₂ 及 Pd 金屬，並測試電沉積 MnO₂ 及 Pd 金屬的多寡與 RB 染料降解率之間的關係，可應用於廢水中的染料處理。
- 二、 大量使用電子顯微鏡技術，宜說明如何達成實驗觀察。已有許多文獻利用電位儀三電極系統沉積金屬，並應用在降解染料上，故創新性略嫌不足。
- 三、 研究內容與步驟說明較缺乏邏輯性，其中有關試驗參數範圍之選擇，並未說明原理與依據。例如電解液影響電沉積結果，但並沒有針對電解液選擇詳細說明。

作品簡報

金刻遇鎳 突鉍錳進

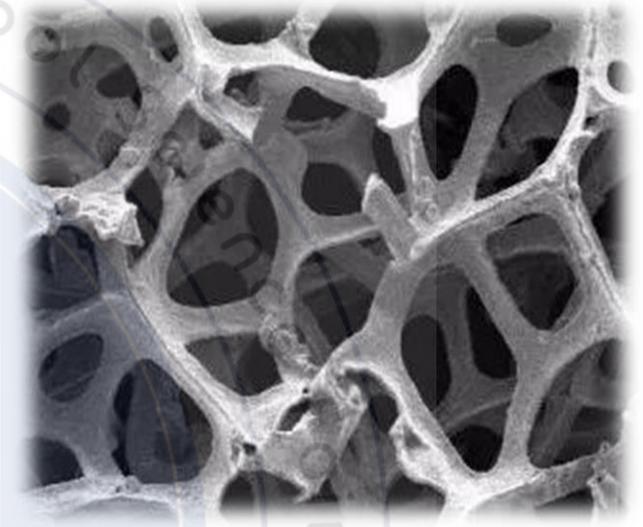


052404

高級中等學校組
工程科學科(二)

壹、研究動機

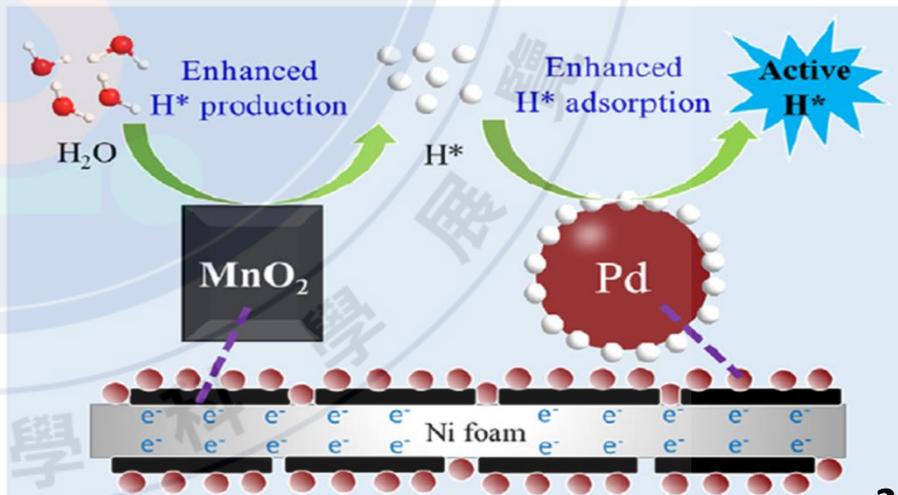
隨著時代進步日漸繁盛，不論工廠或相關產業，均時常產生**染料或溶劑等有機物**，如若未進行妥善處理，就有可能會造成環境汙染。近年來，**泡沫鎳**因具有理想的**三維多孔性結構、高電導效率及堅固等優點**，不但適合做為**電極載體**，更對許多**污染物的擴散有所幫助**，這個材質透過電化學法在處理廢水上，成為一個**新興廣泛研究的電極材料**，因此我們進行以下相關的研究。



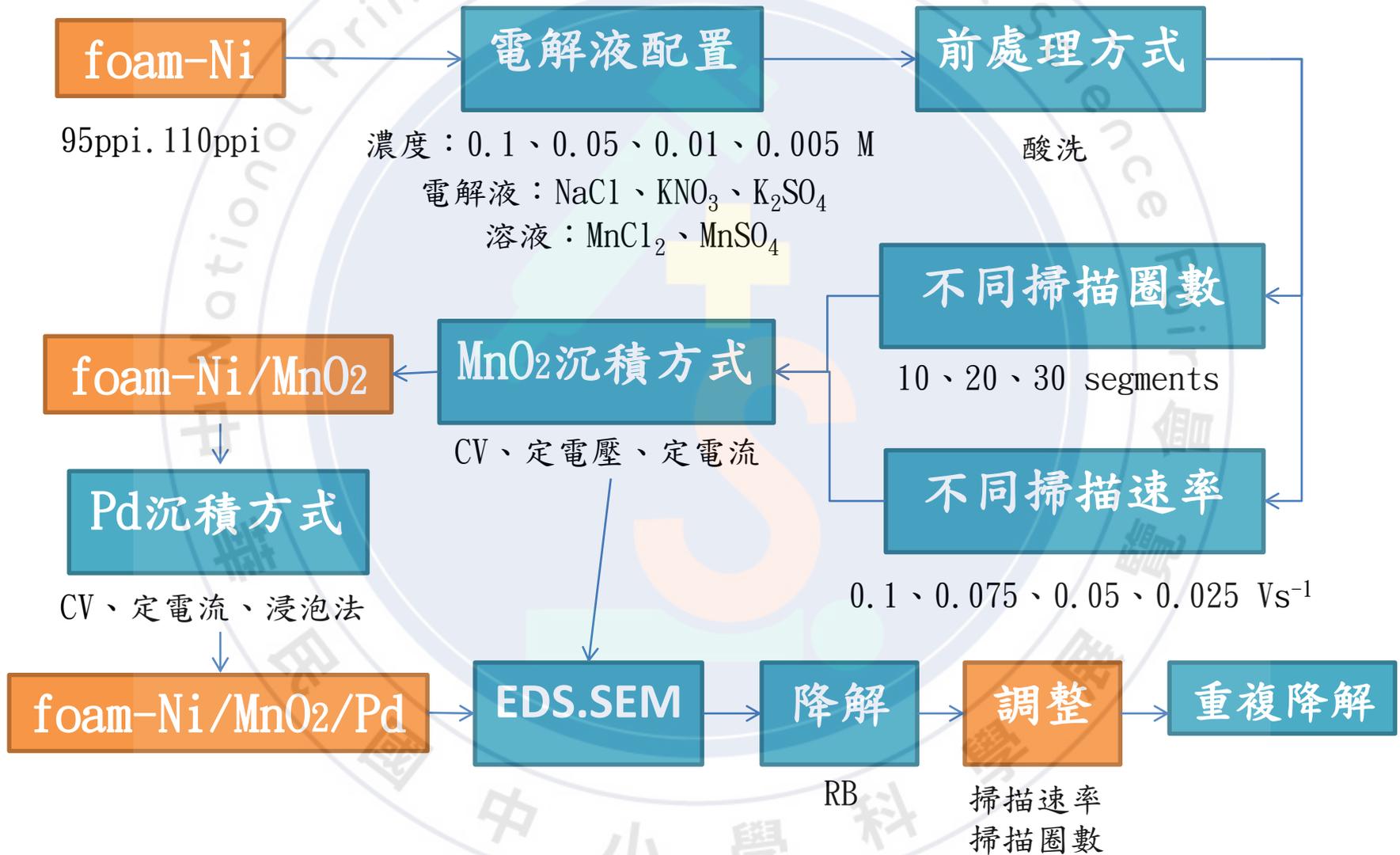
貳、研究目的

- 利用**CV**法優化**MnO₂**電沉積，在**foam-Ni**多孔性結構的效果。
- 以**EDS**、**SEM**探討電極表面性質。
- 優化電沉積**Pd/MnO₂**的百分比對降解**RB**效能之比較。

參、研究背景



肆、研究流程



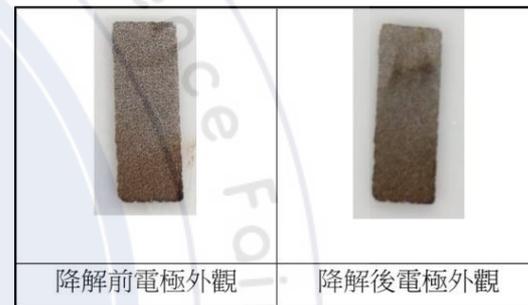
伍、研究結果與討論

• 探討複合電極及單一電極催化降解RB之效能

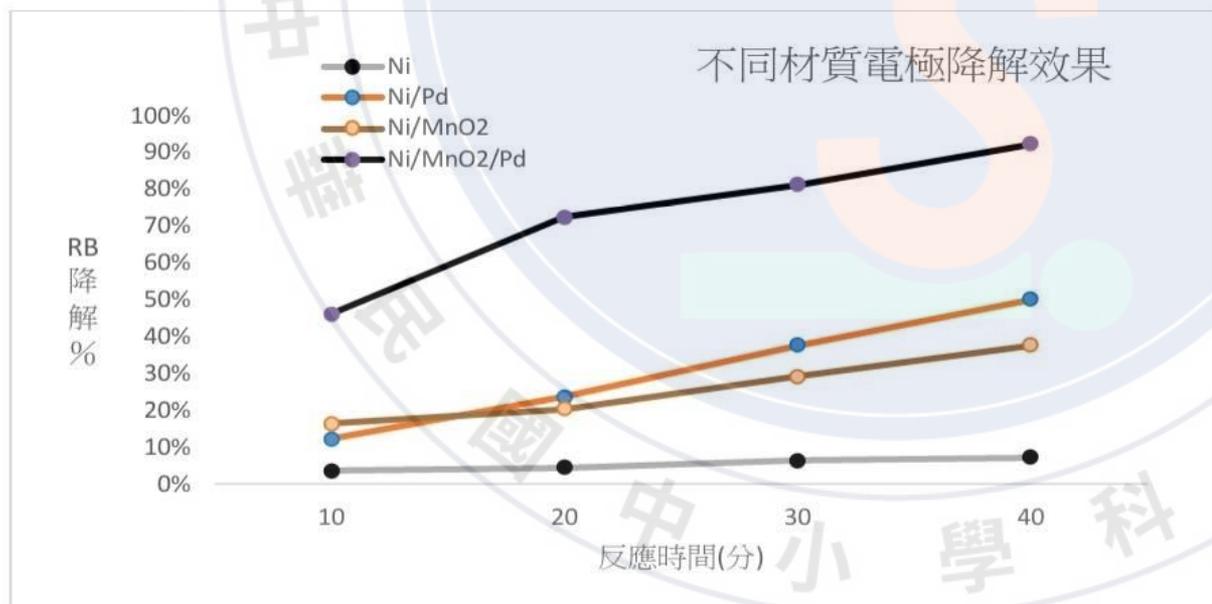
一、不同時間下，複合電極的降解情形

降解時間	0分	10分	20分	30分	40分	50分	60分
反應情形							

二、電極降解前後的外觀



三、比較複合電極與單一電極在不同時間下的降解情形



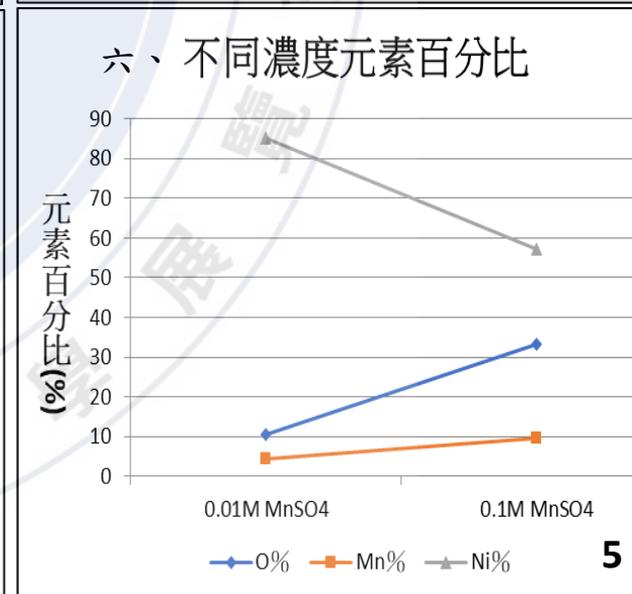
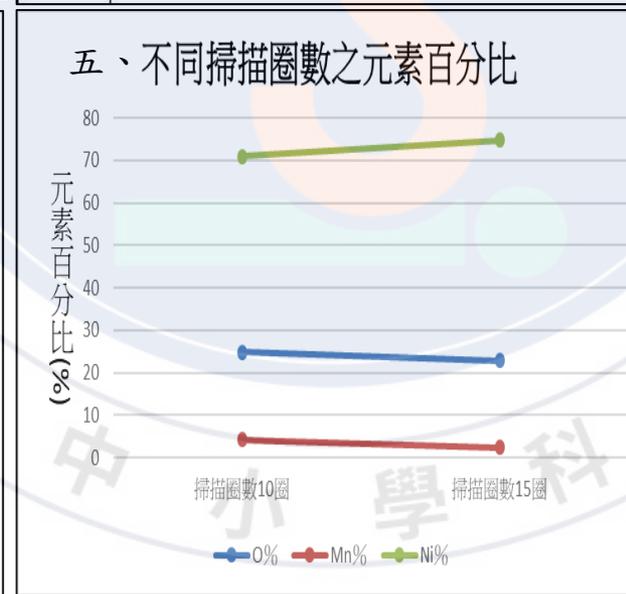
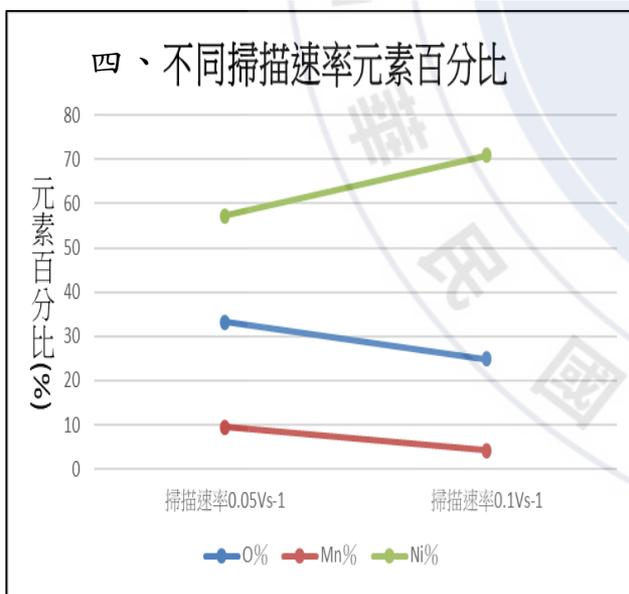
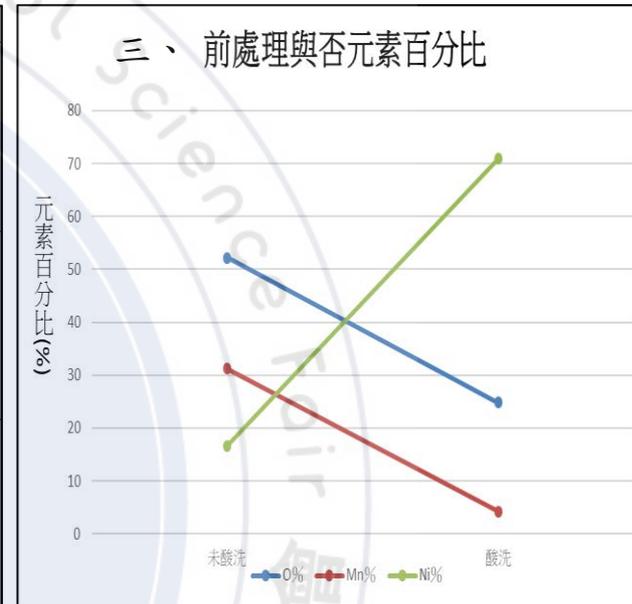
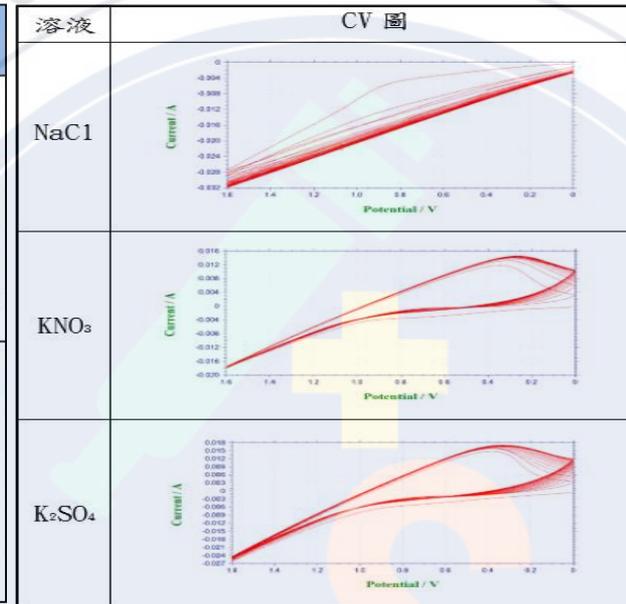
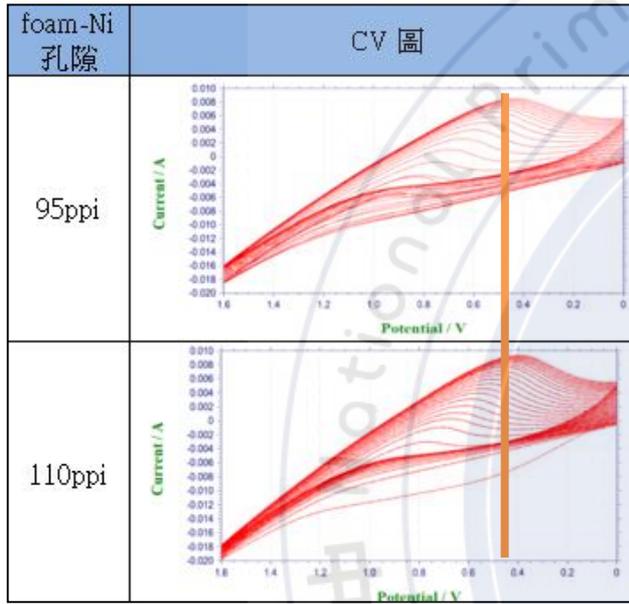
實驗討論：

透過製備四種電極 foam-Ni、foam-Ni/Pd、foam-Ni/MnO₂、foam-Ni/MnO₂/Pd 進行降解RB，結果發現經由 foam-Ni/MnO₂/Pd 複合電極，可大幅提升單一電極之效能，在40分可以降解 92.4%。

優化電沉積MnO₂之方式以提高foam-Ni多孔性效能

一、孔隙大小

二、電解液配置



• 優化電沉積 MnO_2 之方式以提高foam-Ni多孔性效能

一、未酸洗及酸洗的SEM圖



優化前

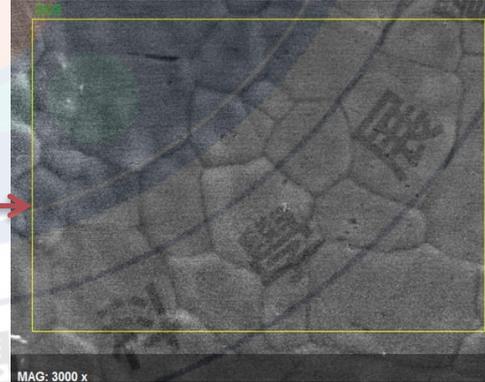
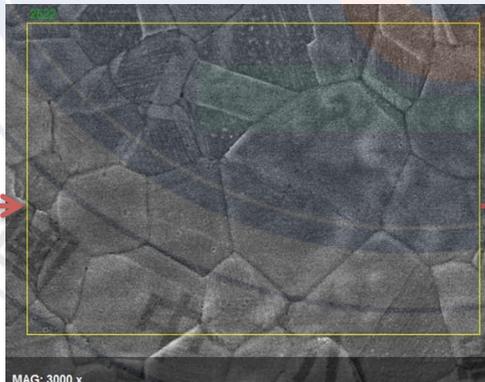
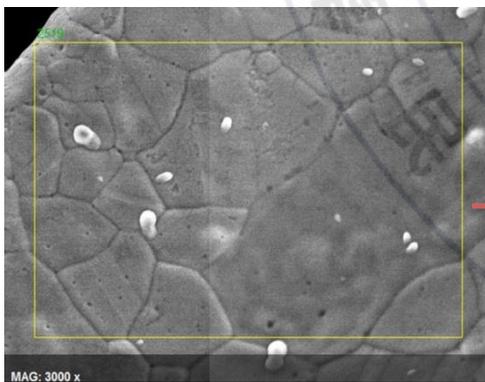


二、透過不同電解液濃度、掃描速率及圈數下進行表面優化

電解液濃度為0.1M的SEM圖

掃描速率0.05V/s時的SEM圖

掃描圈數為10圈時的SEM圖

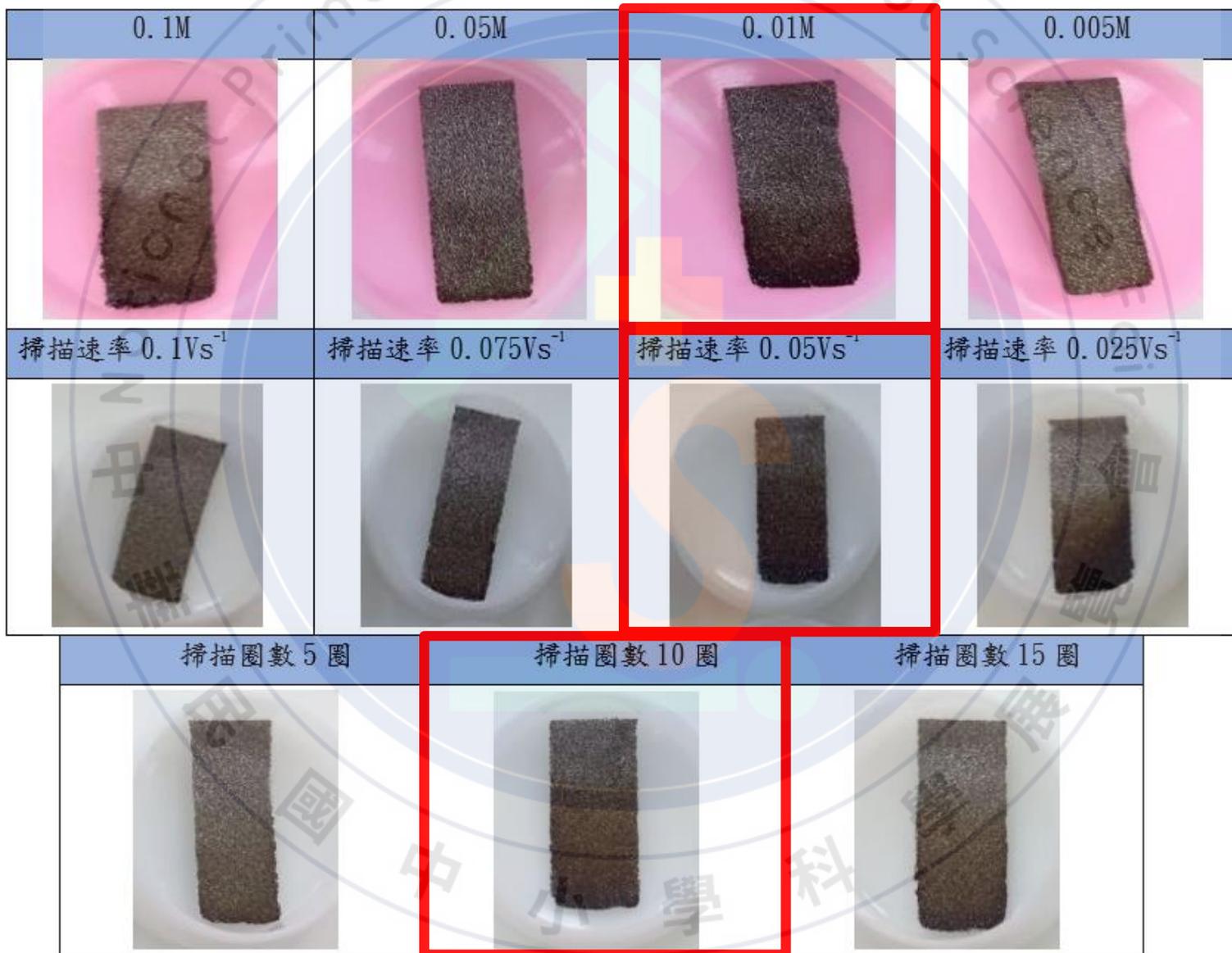


優化後



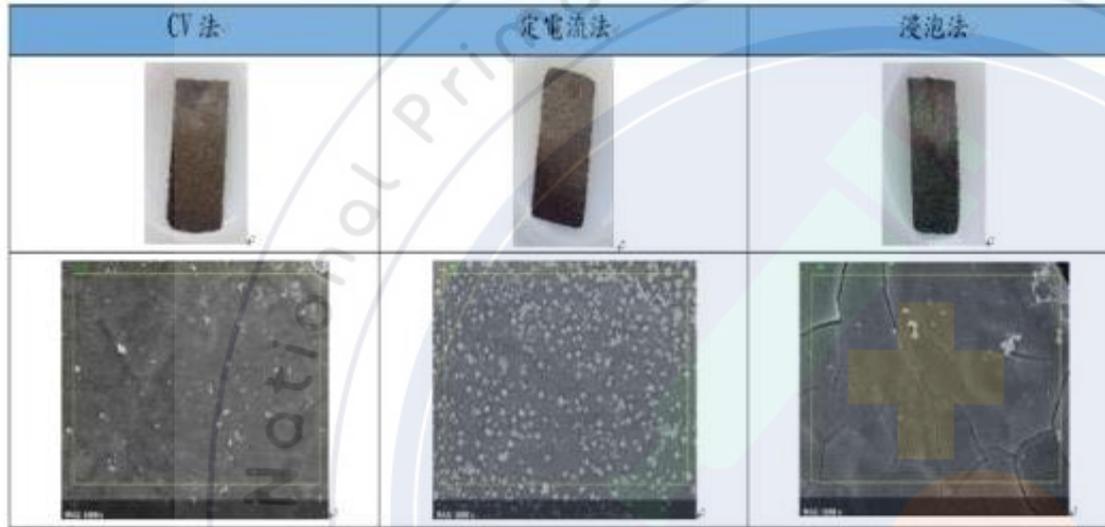
• 優化電沉積 MnO_2 之方式以提高foam-Ni多孔性效能

一、不同電解液濃度、掃描速率及圈數下的電極外觀圖

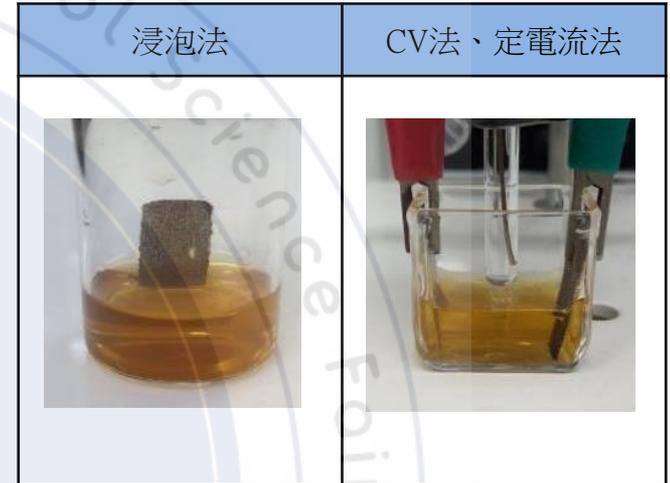


優化沉積Pd之方式

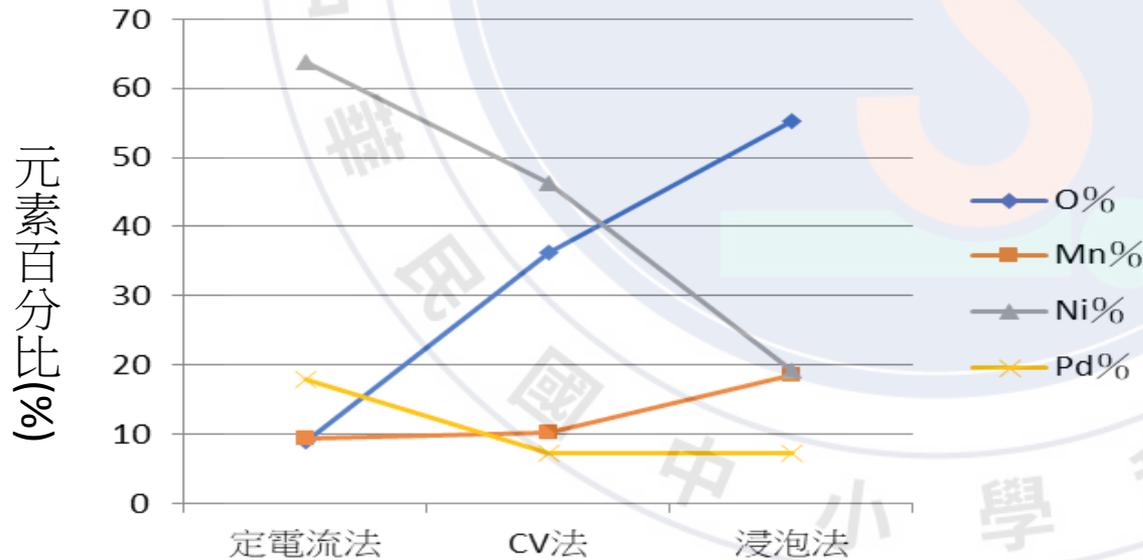
一、利用不同方式電沉積Pd金屬的電極外觀及SEM圖



二、實驗裝置圖



三、利用不同方式電沉積Pd金屬的各元素百分比

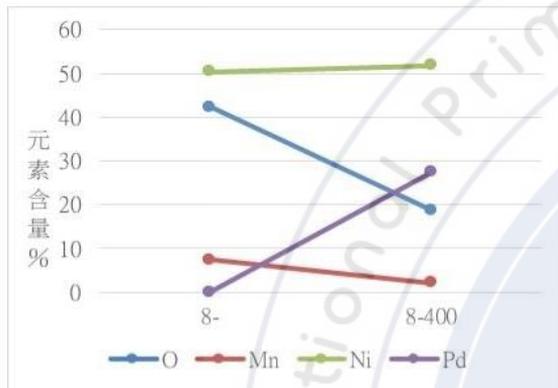


實驗討論：

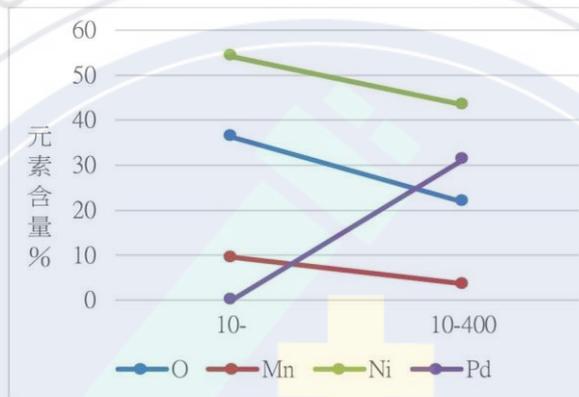
三種方式均能有效將Pd金屬沉積於foam-Ni/MnO₂電極上，而定電流法表面團簇明顯且散布均勻，有利於後續進行降解有機物質，故後續均選擇使用定電流法進行電沉積鈀。

探討最佳Pd/MnO₂%下之各元素含量及對有機物降解的效果

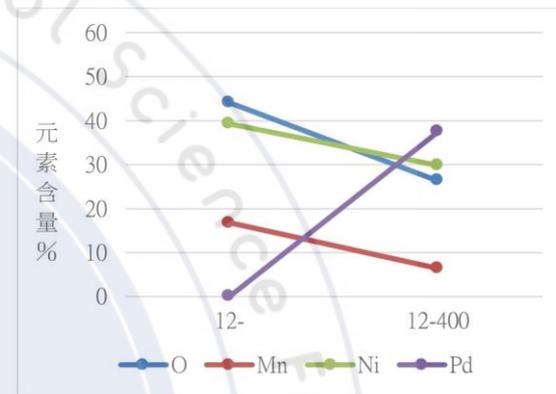
一、比較不同掃描圈數進行電沉積Pd金屬前後的各元素變化百分比



掃描 8 圈下沉積 Pd 金屬各元素變化

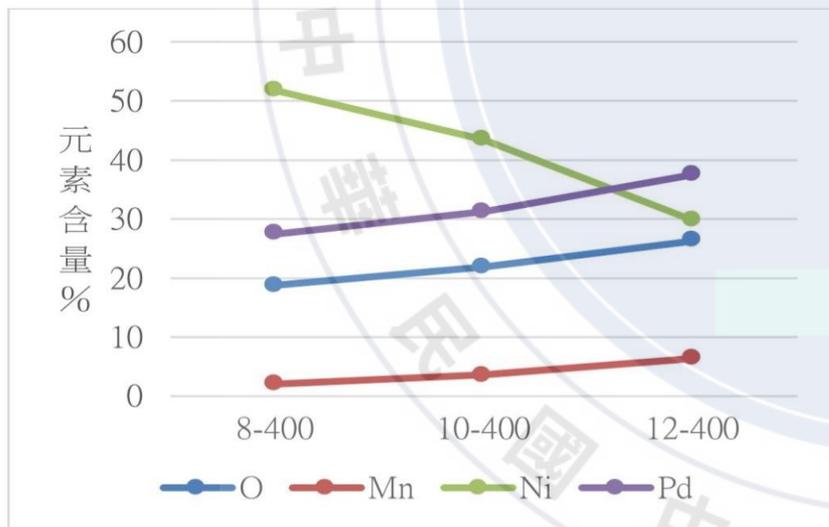


掃描 10 圈下沉積 Pd 金屬各元素變化



掃描 12 圈下沉積 Pd 金屬各元素變化

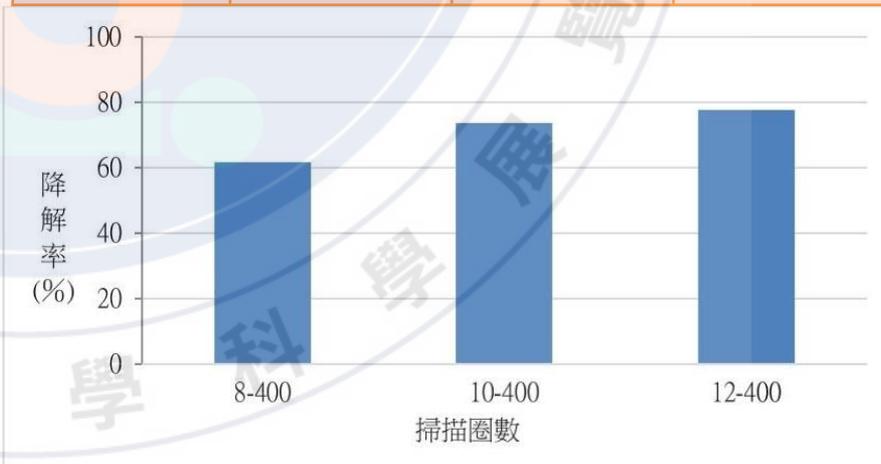
二、比較不同掃描圈數電沉積Pd金屬的各元素百分比



不同掃描圈數下沉積 Pd 金屬各元素變化

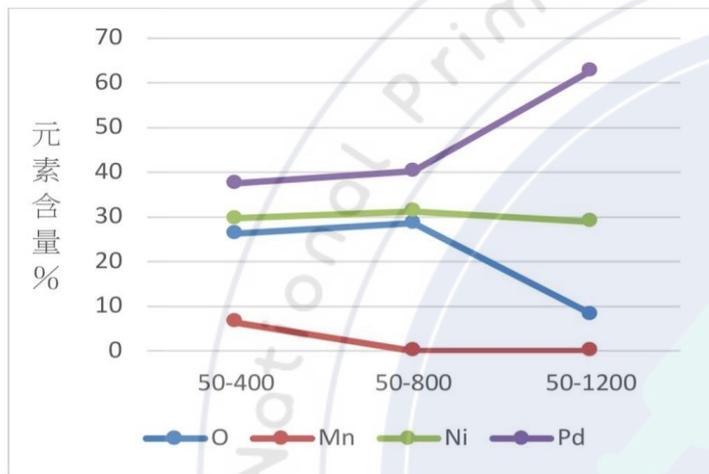
三、比較不同掃描圈數電沉積Pd金屬其降解效能

掃描圈數- 鍍鈀時間	8-400	10-400	12-400
降解率	61.38	73.56	77.59

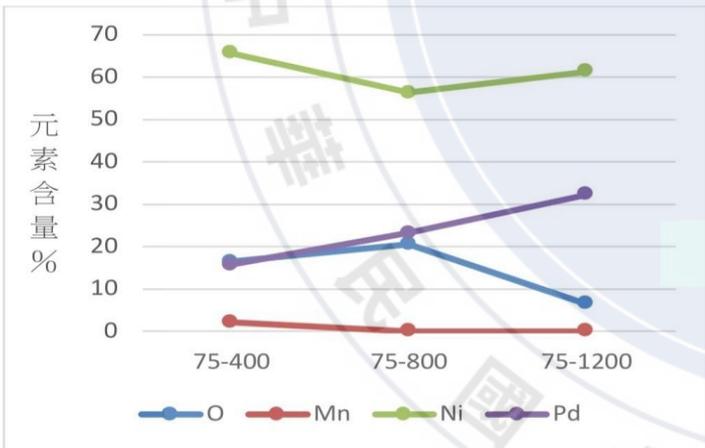


不同Pd金屬沉積時間各元素含量及對有機物降解的效果

一、比較不同電沉積Pd金屬時間各元素百分比

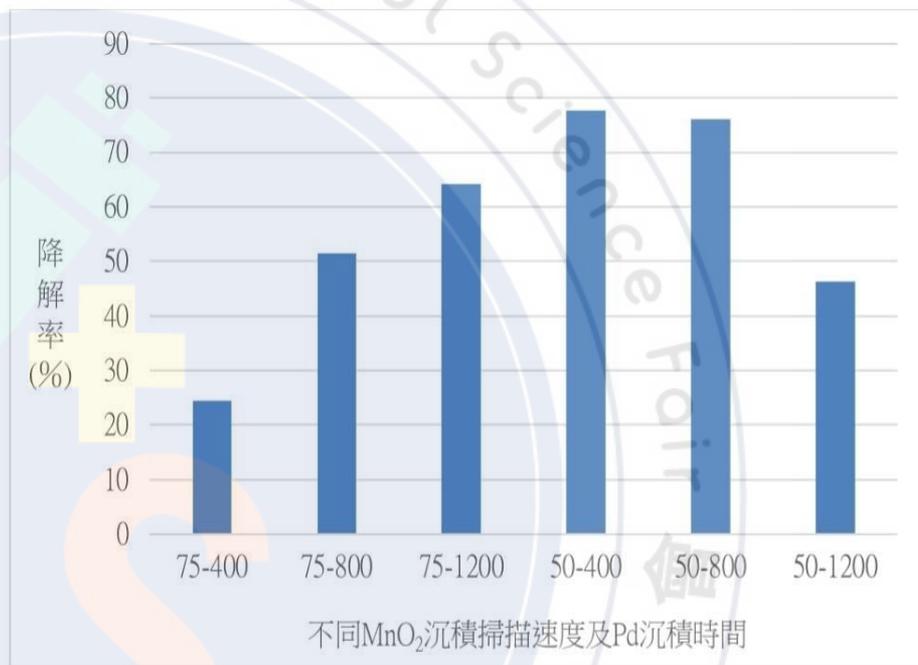


掃描速度 0.05V/s 下沉積 Pd 金屬各元素變化

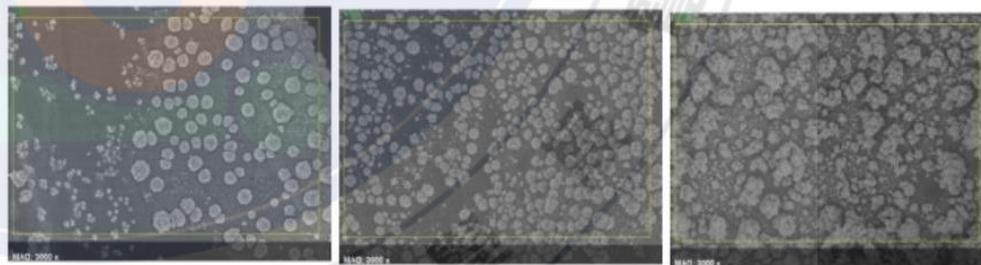


掃描速度 0.075V/s 下沉積 Pd 金屬各元素變化

二、比較不同電沉積Pd/MnO₂方式其降解率備及SEM圖



不同MnO₂沉積掃描速度及Pd沉積時間

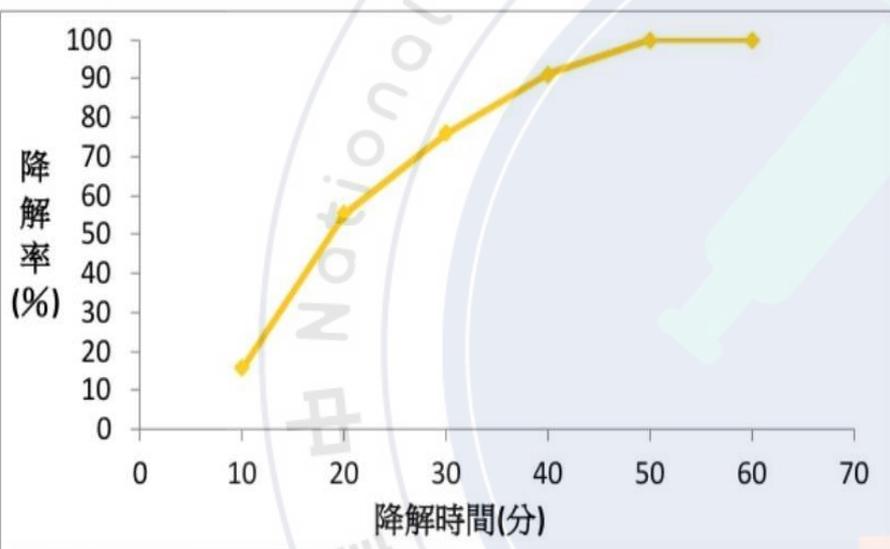


掃描速率0.05V/s，在掃描圈數12圈下，分別進行400、800、1200秒鈦沉積的SEM圖

• 探討最佳的電極比例其重覆使用頻率的效能

一、比較不同時間下，複合電極的降解效能

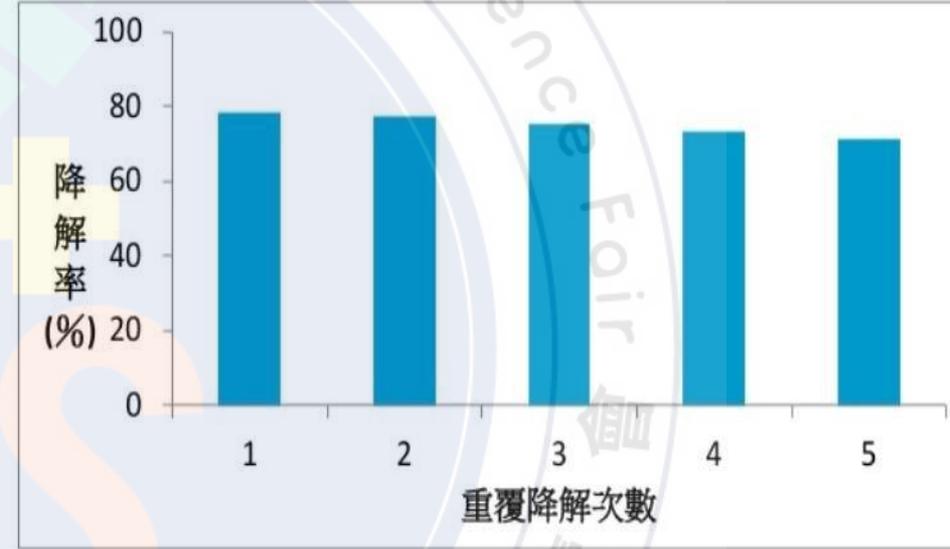
時間(分)	10	20	30	40	50	60
降解率%	15.69	55.4	76.02	91.2	100	100



利用掃描速率0.05V/s，在掃描圈數12圈下，進行800秒鈦沉積，其在不同時間下的降解情形

二、複合電極進行重覆性的降解效能

次數	1	2	3	4	5
降解率%	78.62	77.62	75.24	73.25	71.25



利用掃描速率0.05V/s，在掃描圈數12圈下，進行800秒鈦沉積，重覆其在30分鐘下進行降解情形

實驗討論：

1. 在降解效果方面，約在**50分**可以趨近於完全降解。
2. 在降解次數方面，第**5次**降解效果為原來降解率的**90.6%**，代表仍有良好的重覆性試驗。

陸、結論

一、採用**CV法**進行電沉積二氧化錳，其表面更有利於Pd的沉積，並以**三電極系統進行電沉積**，表面**平坦均勻**，較不易過度沉積，另外，以**EDS、SEM**進行電極表面的深度分析，協助了解電極表面之產物，最後則**降解具代表性的有機物羅丹明B**，用以檢測我們的自製複合電極之效用。

二、研究結果發現，使用孔洞數較多的**110ppi泡沫鎳**，**搭配錳試劑硫酸錳及電解質硫酸鉀**，於**酸洗後以掃描速率0.05V/s**，**掃描圈數12圈**下進行電沉積二氧化錳，能達到較好效果，後再以**定電流法400~800秒電沉積鈀**，為最佳複合電極製作方式。

三、降解5ppm羅丹明B測試本研究自製複合電極效果，發現可於**30分鐘內降解77%左右**，**50分鐘內趨近於完全降解**，降解前後，外觀差異不大，且能有效改善單一二氧化錳或鈀電極的降解效果，而後於**重複性實驗中可發現第五次降解效果為第一次的90.6%**，顯示其具有良好重複性。

柒、參考資料

- 一、楊海明(2017)等。鈀負載泡沫鎳電極電化學還原水中三氯乙酸。化工環保。Vol. 37(4)。P404-408。
- 二、湯茜(2017)等。泡沫鎳和泡沫銅陰極電類Fenton氧化降解對硝基酚的比較。化工進展。Vol. 36(7)。P2653-2659。
- 三、孫強強(2019)。泡沫鎳負載NiFeMoCu析氫陰極電極材料的電化學製備研究。化工新型材料。Vol. 47(7)。P163-168。
- 四、穆偉娜(2021)等。泡沫鎳負載鎳鈷金屬氫氧化物的製備及其析氧性能研究。重慶理工大學學報。Vol. 35。p93-99。
- 五、Junxi Li(2020) et al. Hierarchical Pd/MnO₂ nanosheet array supported on Ni foam: An advanced electrode for electrocatalytic hydrodechlorination reaction. Applied Surface Science. Vol. 509, 145369.