

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：分子篩與過氧化氫感測器

得 獎 獎 項：第二名

學校 / 作者：國立臺南第一高級中學
國立臺南第一高級中學

周鈺翔
李振豪

作者簡介



第一作者：周鈺翔

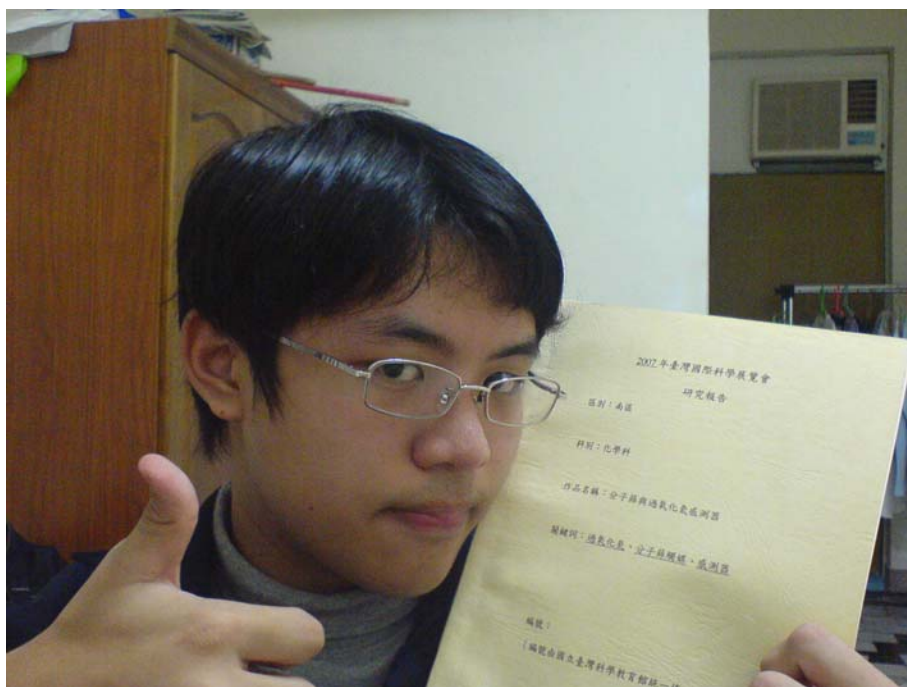
從幼稚園一次不小心掀到女生裙子開始，本帥的綽號便脫離不了變態，這個綽號延續到國小結束，國中則正常點，不贅述。到了高中，開始被叫作縱慾翔，唉...整個無奈。

本帥熱愛三件事：音樂、科學、正妹，自小即熱愛古典&流行，現在組了一個 BAND（創作團喔！無名：MATIAN），本帥擔綱作曲、keyboard 還有偶爾客串的第二主唱。

高一的時候被化學老師 SD 騙去做科展，本來還以為過程很有趣，結果後來演變成花了一天的工作還得面臨泡湯的可能，而且時常被罵，不過回想起來是值得的，因為老師的協助，才能在去年(2006)參加全國科展，拿到第三名，還算不錯的成績，期望這次的努力能在國際科展開花結果。

從科展裡學到很多事，對本帥而言，這是新的生活模式。要感謝的人很多，首先是把本帥生下來的爸媽，最讚的夥伴李振豪，我們的老闆“SD”鄧老師，成大的翁鴻山以及楊明長教授，還有其他許多人。

作者簡介



第二作者：李振豪

嗨，我是李振豪，目前在台南一中就讀資優班，和一群幼稚的天才們在努力的對抗著自然組的課業。物理、化學都很喜歡的學科，雖然都不是頂尖。課外最有興趣的是科技產品、部落格、籃球和書，還有，嗯，科展！

在因緣際會之中，與學校裡的科展魔人”SD”開始做科展的日子。一開始笨手笨腳，時常惹來一陣唸。但隨著經驗的累積和歲月的痕跡，曾幾何時的科展菜鳥，也升級為老鳥了，即使三不五時還是會「出槌」。這段日子裡，我學會了許多儀器的操作，實驗的細節，報告的撰寫等等，當然，過去學長們英勇的戰績也是我很好的學習對象和努力目標。

經過許久的努力，犧牲多少週末，我們的實驗終於從零開始慢慢累積，報告一點一點的出現。能累積至今天的篇幅，要感謝的有很多人，像是我的夥伴周鈺翔，我們的老闆”SD”鄧老師，成大的翁鴻山教授，以及其他許多人，都讓原本扮演著學習者的我獲益良多，也使科展變成了我的生活重心之一。

作品名稱：分子篩與過氧化氫感測器

一、中英文作品摘要：

(一)、中文作品摘要：

目前市面上缺乏簡單而精準的過氧化氫檢測法，我們參考 Fenton Reaction 中，鐵離子對過氧化氫分解的催化模式，利用鐵、鈷、鎳、錳、鋅分子篩，測試他們催化過氧化氫分解反應的效率，從成本、毒性、活化能的多方考量下，選擇以分子篩來固定金屬催化離子，作為我們後續實驗的研究主軸。

實驗的初步，我們選擇過氧化氫作為自由基，並著重於過氧化氫的分解反應。利用濃差電池的原理，設計出一套濃度檢測系統，由分子篩作為電極。鑒於粉末狀的分子篩容易流失，我們製備出陶土鐵分子篩，以陶土固定分子篩，並以此作為電極，搭配白金絲，透過能士特方程式，測出過氧化氫的濃度，且藉由電路調控放大倍率，可以直接控制檢測範圍。

從實驗結果得知，鐵分子篩在處理過氧化氫的時候，不會有鐵離子溶出的現象，且其催化性在酸性液中可以維持，能不斷的使用，長時間來看，分子篩相當有經濟與環境保護上的價值。

(二)、英文作品摘要：

We attempted to provide a system for quickly determining the concentration of free radicals. The existing methods or techniques are inefficient or need expensive equipment, therefore, an inexpensive system is being sought for.

As a preliminary study, we focused on the decomposition of hydrogen peroxide. Taking the Fenton reaction as reference, we designed a measuring system. This system includes a catalyst containing Fe or Pt ions for catalyzing hydrogen peroxide decomposition reaction. The Fe- and Pt-zeolite were prepared to hold Fe and Pt ions to avoid losing. Because the electrically induced potential would decrease with the decrease in the concentration of hydrogen peroxide, we could measure the concentration of hydrogen peroxide by monitoring the electrical potential. We determined the initial concentration of hydrogen peroxide in water from the initial electrical potential measured through the equation obtained from the calibration line.

The practicability of this system has been assured after a series of experiments. We will further develop the technique for measuring other free radicals. We anticipate that this technique will be further developed for measuring other free radicals. Although there are several problems and limitations to be solved and conquered, one thing is for sure: this system is an environment-friendly and cost-effective facility for determining the concentration of free radicals in an aqueous solution.

二、內文

(一)、 研究動機

過氧化氫被廣泛應用於醫療器具消毒、食品工業、染料工業、化學工業、污水處理等，但是市面上普遍的氧化還原滴定法精確度值得懷疑，雖能檢測雙氧水，但那只適用於純淨雙氧水。又如使用一般的碘化鉀 KI 試紙，檢測結果在 20ppm 以下就無顏色反應，也就無法保證回收人工腎臟的安全。現有的極譜法精確度的確很高，但是其過程複雜、且成本偏高，所以我們決定尋求經濟且簡單的檢測方法。在看到 Fenton Reaction 後，我們利用分子篩來固定金屬離子，藉此可在避免離子溶出的情況下進行催化過氧化氫的分解反應，再以電位分析的方式，來測定水樣液中過氧化氫的濃度。

(二)、 研究目的

本研究主要的目的是製作含鐵分子篩電極，安裝於電化學分析系統，用於測定液體中過氧化氫的濃度。研究步驟如下：

- 1、 製備各種鋁矽比例之分子篩，再以離子交換法引入金屬離子，製成數種含金屬離子分子篩。
- 2、 分析含金屬離子分子篩催化過氧化氫分解反應的能力，篩選出催化活性最高者（含鐵分子篩）。
- 3、 製作不會溶出作為催化中心之金屬離子、低成本、低毒性之陶土分子篩。
- 4、 以含鐵分子篩為催化劑，進行過氧化氫分解反應的動力學研究，求出反應級數及活化能。
- 5、 製備含有分子篩之電極，建置量測過氧化氫的電化學系統，並作成檢量線。

(三)、 研究原理

- 1、 分子篩一般是指沸石，為多孔性的矽鋁氧化物晶體，分為低、中、高及全矽，具特定規則的結構，孔洞分布均勻，而且表面積大，具有離子交換、催化及吸附的能力。

- 2、 過氧化氫的分解反應($2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$)的反應速率通常是以下列式子表示，式中 k 為反應速率常數， C_A 為過氧化氫的濃度：

$$\text{Rate} = k C_A^n \quad (\text{反應速率表示式})$$

$$\text{Log Rate} = \text{log } k + n \text{ log } C_A$$

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

$$\text{log } k = \text{log } A - (E/R)(1/T)$$

以 log Rate 對 $\text{log } C_A$ 作圖，所得直線的斜率即為 n 值，由截距($\text{log } k$) 可求得 k 值。再以 $\text{log } k$ 對 $1/T$ 作圖，可求出活化能(E_a)。

- 3、 設在液體中過氧化氫的初始莫耳數為 N_{A0} ，反應時間為 t 時，過氧化氫之轉化率為

X，則液體中過氧化氫的莫耳數 $N_A = N_{A_0} (1 - X)$ ，放出氧氣之總莫耳數 N_{O_2} 為

$N_{A_0}X/2$ 。根據理想氣體定律，在定壓下，可求出放出氧氣之總體積(Vg)與 X 的關係

$$\text{為 } Vg = \frac{N_{O_2} RT}{P} = \frac{N_{A_0} RTX}{2P} ; \text{ 在定容下，壓力與轉化率的關係為 } P = \frac{N_{A_0} RTX}{2Vg}。$$

- 4、觸媒（催化劑）不同，催化能力也不同，轉化率隨時間之變率也不相同。催化能力較高者，過氧化氫要到達某一固定轉化率（或放出氧氣到達某一固定之體積）也較快。因此在定壓下，我們可利用放出氧氣到達某一固定體積所需時間之快慢，來比較觸媒催化能力的高低。
- 5、同理，在定容下，產生氧氣的壓力與過氧化氫的轉化率成正比的關係，因此我們可以由量測壓力的變化，得知過氧化氫分解速率的快慢；或由量測氧氣壓力要到達某一固定值所需要的時間，得知各種觸媒催化能力的高低。
- 6、由於分子篩的催化效能有限，故在分子篩電極周圍的過氧化氫濃度會與溶液達到平衡而成為定值，則分子篩電極與鉑電極之間，會形成電位差。

根據能士特方程式(Nernst equation)
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln[H_2O_2]$$
，設起始濃度為

$[H_2O_2]_1$ ，分子篩電極周圍的濃度為 $[H_2O_2]_2$ ，則電位差
$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[H_2O_2]_1}{[H_2O_2]_2}$$
，藉由量測電位差值可以反推溶液的起始濃度。

(四)、 研究設備及器材

- 1、 鋁酸鈉 $Na_2O \cdot Al_2O_3$
- 2、 矽酸鈉 $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$
- 3、 $PtCl_4$ 異丙醇溶液
- 4、 電磁爐
- 5、 高溫爐
- 6、 日立 U2001 紫外/可見光吸收光譜儀
- 7、 scienceworkshope750 介面卡
- 8、 自製氣體壓力感測器及儀表放大線路

(五)、 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

步驟一、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

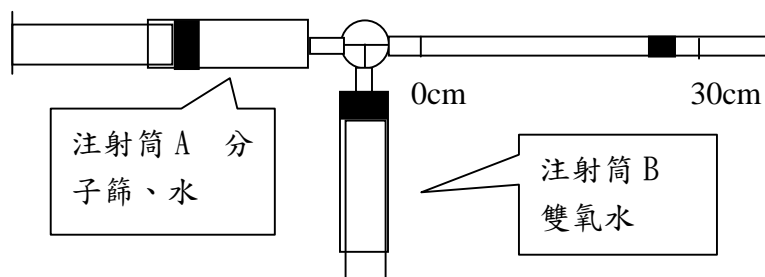
表一鋁矽含量比

	組別	1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃ • Na ₂ O	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 ₂ SiO ₃ • 5H ₂ O	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

步驟二、燒製鉑分子篩

- 1、 取各種不同比例之分子篩
- 2、 浸泡(Pt(NH₃)₄Cl₂ • H₂O)/PtCl₄異丙醇溶液
- 3、 放進高溫爐(在 15 分鐘內升溫至 125°C，並且維持在 125°C 15 分鐘)

步驟三、各種含鉑分子篩對 H₂O₂ 催化分解速率比較 (根據「研究原理 4」量測並比較各種含鉑分子篩之催化能力)



裝置圖一 不同鋁矽比分子篩之反應速率裝置圖

- 1、 組裝反應器如裝置圖 1 所示。
- 2、 各組分子篩分六等份(每份 1.76g)，以作出六個數據。
- 3、 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。
- 4、 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 不同鋁矽比分子篩達反應終點之時間

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

- 5、 結果：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。
- 6、 討論：推測其表面可吸附的鉑黑最多。(SEM 見附錄 2)

【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) 取金屬鹽溶液各 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。
- (3) 結果：

表三 各種分子篩 24 小時後的金屬離子取代量

金屬	比電導($\mu s/cm$)	濃度(M)	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

3、討論：

- (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:粉末狀呈墨綠色；鎳:粉末呈土黃色偏綠，粉末最鬆散；錳:呈粉末狀，與鈷相似；鋅:粉末呈土色偏黃。
- (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吸附在分子篩中，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，發現電導反而逐漸增加，所以預測有發生離子交換的現象，所以我們進行實驗三來進一步求證。

【實驗三】製備含不同金屬離子之分子篩—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：

$$Fe^{3+} : conc(M) = 0.242 \times ABS - 0.002$$

$$\text{Co}^{2+} : \text{conc}(\text{M}) = 0.256 \times \text{ABS}$$

$$\text{Ni}^{2+} : \text{conc}(\text{M}) = 0.816 \times \text{ABS} + 0.007$$

- 3、根據實驗一所得數據，以低矽(鋁矽比=9/7)分子篩催化能力最好，並以此比例作出空白分子篩 100g。
- 4、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。
- 5、紀錄濃度變化與時間的關係。
- 6、求出最終平衡的單位質量交換量 $=\Delta n/3$ ，其中 Δn 為金屬離子莫耳數變化量，3為所稱取的分子篩質量。
- 7、結果：

表四 各種金屬鹽的每克取代量

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

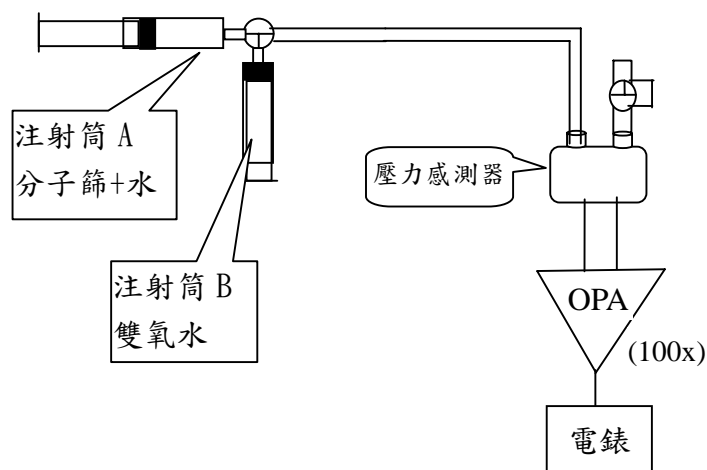
【實驗四】各種金屬分子篩之反應速率探討（根據「研究原理 5」量測並比較各種金屬分子篩之催化能力）

- 1、組裝反應器如裝置圖 2 所示。
- 2、五種分子篩(鐵、鈷、鎳、錳、鋅)各稱取 0.1g。
- 3、配製雙氧水 0.0824M($10.29 \times 2 \div 250$)。
- 4、將系統溫度恆溫在 25°C。
- 5、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。
- 6、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。
- 7、紀錄電位上升 20mV(相當於生成氧氣 $4.68 \times 10^{-7} \text{mol}$ ，詳細計算在實驗九的結論)所需時間。
- 8、比較各種金屬分子篩之催化速率。
- 9、結果：

表五 各種金屬分子篩達反應終點所需時間

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

- 10、結論：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；鋅分子篩在 30°C 與 25°C 皆無。



裝置圖二 自製壓力感測器

※ OPA, Operational Amplifier, 運算放大器。

【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、 做出紅棕色、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，烘乾濾餅。
- 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，且失去雙氧水分解催化性。
- 8、 結論：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。

【實驗六】試驗 Fe 離子溶出檢測：為了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; Fe³⁺ 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

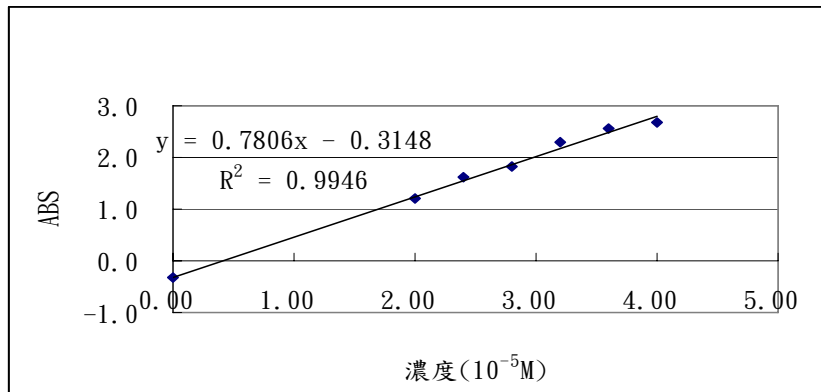


圖 (一) Fe 光譜檢量線

- 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 = 6.2×10^{-7} 。
- 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)，會在酸性環境當中溶解，需要鹼沉澱來去除鐵離子，因此可避免二次污染。
- 9、為了使分子篩可燒結在電極上，故進行實驗八。

【實驗七】各類分子篩 XRD 的檢測

- 1、參看附錄 3

表六 各種分子篩之 XRD 分析結果

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, $\text{Na}_{39.8}\text{Al}_{7.04}\text{Si}_{41.2}\text{O}_{207.9}$, NaO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
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
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, $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$
鐵分子篩(合成)	LZ-200, $\text{Na}_{2.12}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{8.06}$
鐵分子篩(取代, 洗成中性)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Al_2O_3 , Al_2Fe
鎳分子篩(取代, 已燒結)	$\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, Na_4SiO_4
鐵分子篩(失敗, 燒結溫度過高)	$\text{Al}_2\text{Si}_{50}\text{O}_{103}$, Fe_2O_3

2、含矽比例不同之分子篩比較：

低矽沸石對極性分子、水分子、可極化分子有優越的選擇性，因為本實驗所用的雙氧水或自由基皆具有極性，故可能比較容易被選擇進入孔洞中，此點可以在實驗一中發現其比其他反應性好得到驗證。而中矽沸石對熱安定性及對酸安定性均比低矽沸石高，所以在催化反應方面之應用性比較高；高矽沸石則因無大量電場梯度存在，故對於非極性的有機分子有較強之吸附選擇性。

3、合成比取代穩定：

從 XRD 的分析，可以發現以離子交換法所製備出來的分子篩，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，推判在極端的環境(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。

4、燒結溫度對結構影響：

從 XRD 的分析看出，當燒結溫度達 600 度以上時，氧在成分上佔有的比例高於一般的分子篩，使得金屬活化中心(例如鐵)被氧化(見附圖 3-12)，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。

【實驗八】陶土分子篩製備

- 1、將「待混合物」測量重量過後，依比例適量之陶土及水。
- 2、將「待混合物」搗碎，再把上述依比例調配過之水和分子篩混合均勻使其與陶土搓揉混合。(加水是為了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錠。
- 4、送入高溫爐烘烤。先加熱 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。
 - (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的溶出物。
 - (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。

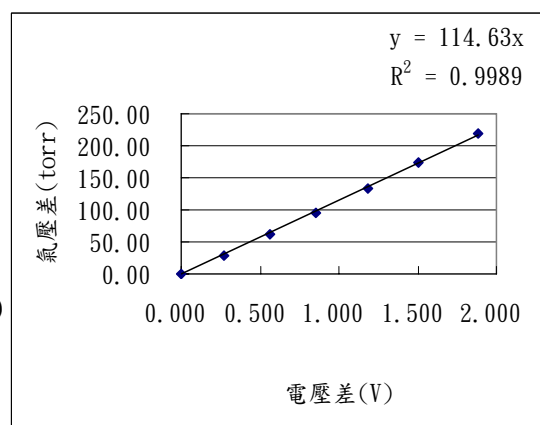
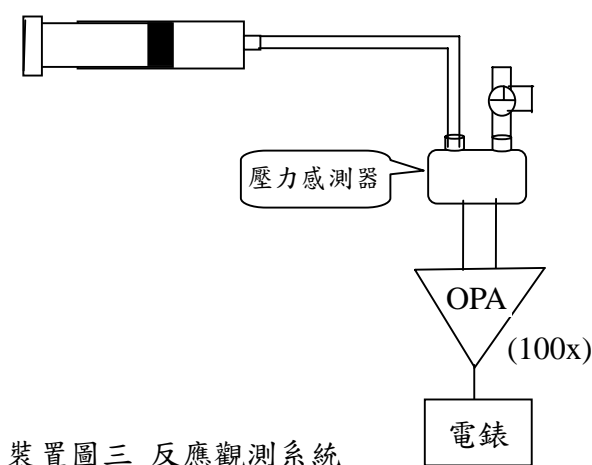
【實驗九】輸出電位差與氣壓差的校正曲線(根據「研究原理 2」)

- 1、裝置請看裝置圖三。
- 2、量測注射筒與管線總體積(管線體積為 3.8ml)。
- 3、從氣壓計看出當時氣壓為 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 Δn 為氧氣增加的莫耳數， ΔV 為增加的電壓伏特數，管路的體積 = 3.8×10^{-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 = $\frac{114.63 \times 3.8}{50 \times 760 \times 24.5 \times 1000} = 4.68 \times 10^{-7} \text{ mol}$

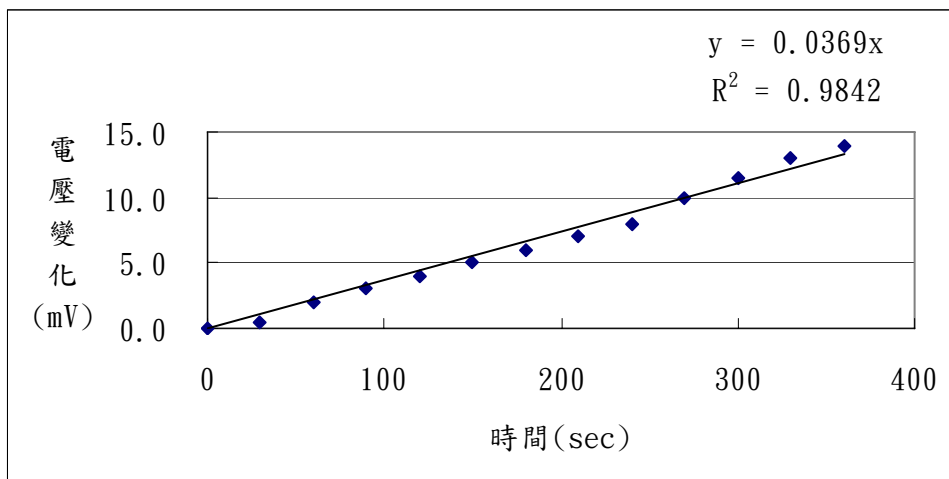


圖(二) 氣壓—電壓校正曲線

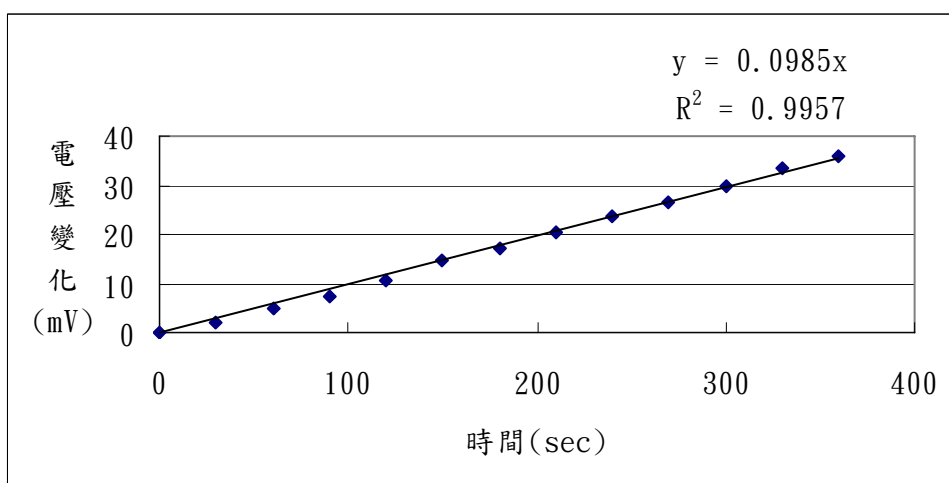
※ OPA, Operational Amplifier, 運算放大器。

【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 2：分別將 Pt、Fe 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。
- 4、作電壓對時間的關係圖。(圖三、圖四)
- 5、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)。



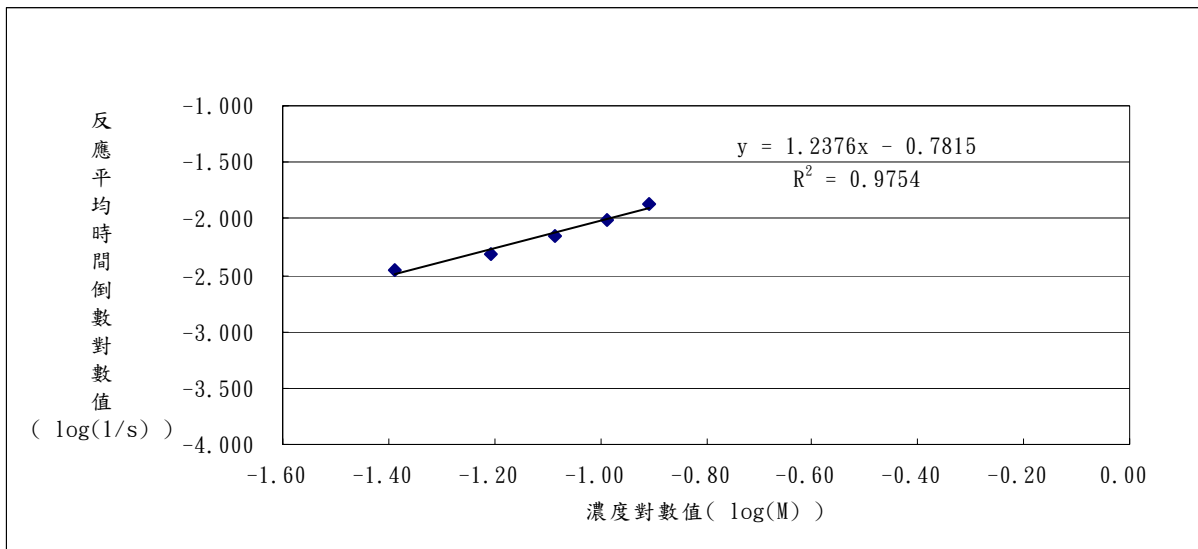
圖三 Pt 分子篩反應電壓變化—時間關係圖



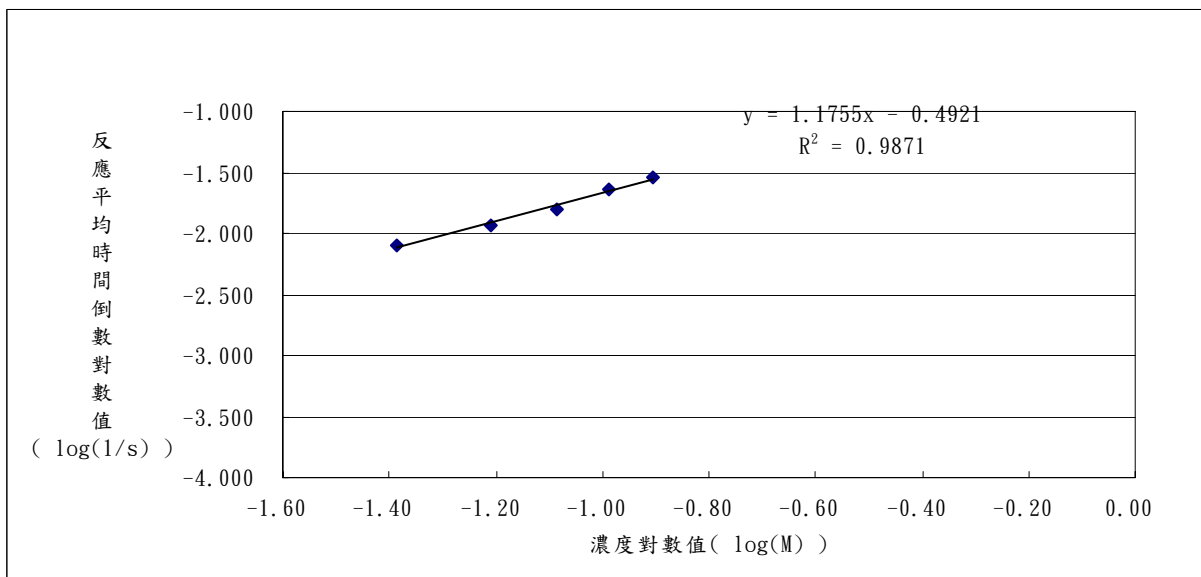
圖四 Fe 分子篩反應電壓—時間關係圖

【實驗十一】濃度與催化速率之探討—求反應級數（根據「研究原理 2」）

- 1、參看裝置圖二。
- 2、分別將 Pt、Fe 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。(圖五、圖六)
- 8、結果：
固定在 $25^{\circ}C$ ，改變濃度，便能求得反應級數 $n_{Pt}=1.2376、n_{Fe}=1.1755$



圖五 鉑分子篩反應速率與濃度的關係



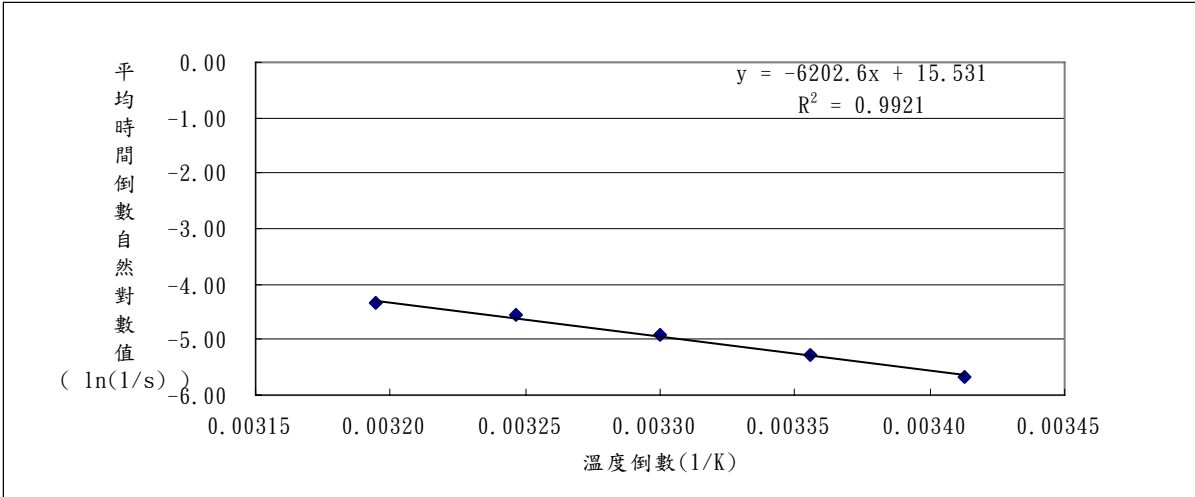
圖六 鐵分子篩反應速率與濃度的關係

【實驗十二】溫度與催化速率之探討—求活化能（根據「研究原理 2」）

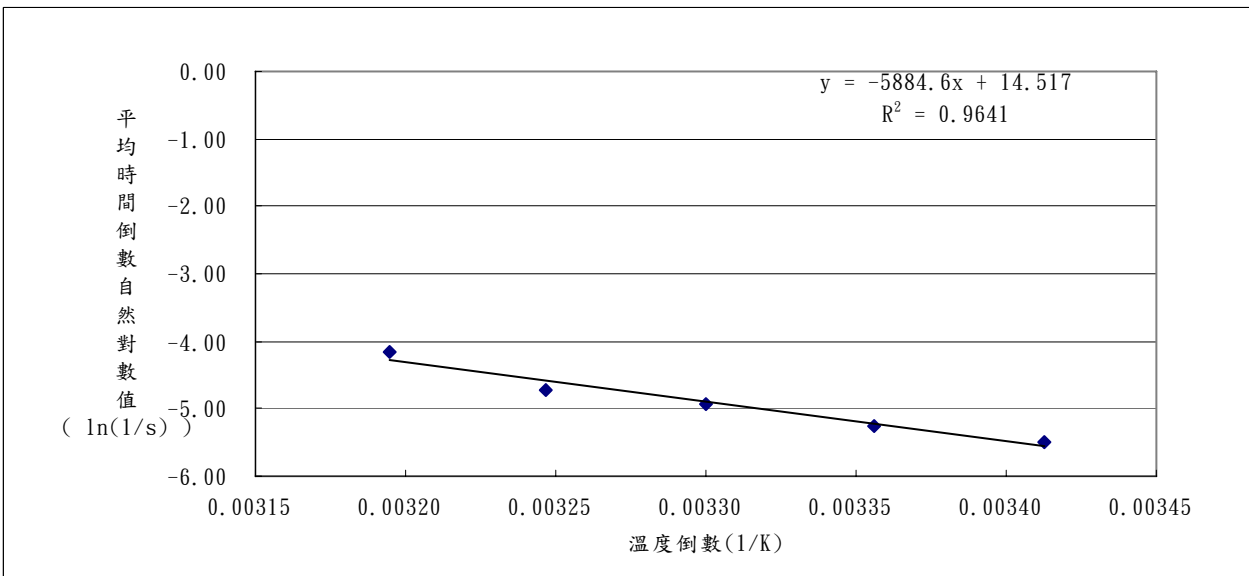
- 1、分別將 Pt、Fe 分子篩 0.4g 置入注射筒 A 內，將待測藥品(H_2O_2 : $(2/250) \times (1/2) \times 10.29\text{M} = 0.0412\text{M}$)置入注射筒 B，三向閥保持三向開通。
- 2、將整個系統置入恆溫槽，並將恆溫槽設定至實驗所需溫度，三向閥另一端接上儀表放大器與電壓計。(電位差放大 10 倍)
- 3、使其反應十分鐘，使系統恆溫。(系統溫度分別為 30°C 、 35°C 、 40°C 、 45°C 。)
- 4、關閉三向閥，紀錄此時之電壓，作為起始電壓。
- 5、待電壓上升 20 毫伏特後紀錄時間。
- 6、將溫度之倒數與時間倒數之自然對數值作成校正曲線圖。(圖七、圖八)
- 7、結果：

表七 不同分子篩每莫耳活化能

	斜率	每莫耳活化能(Kj)
鉑分子篩	5447.2	45.29
鐵分子篩	5884.6	48.92



圖七 鉑分子篩反應速率與溫度的關係

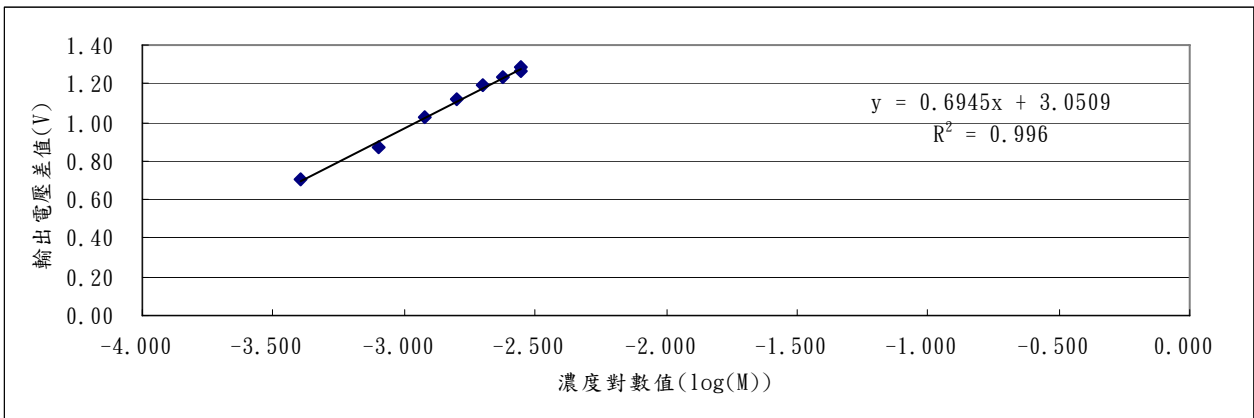
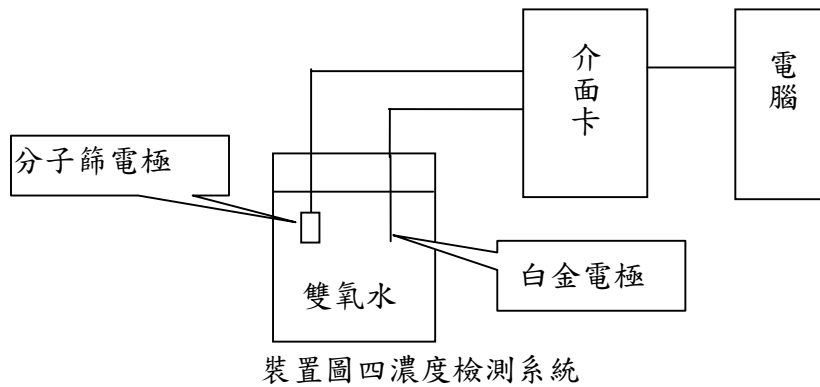


圖八 鐵分子篩反應速率與溫度的關係

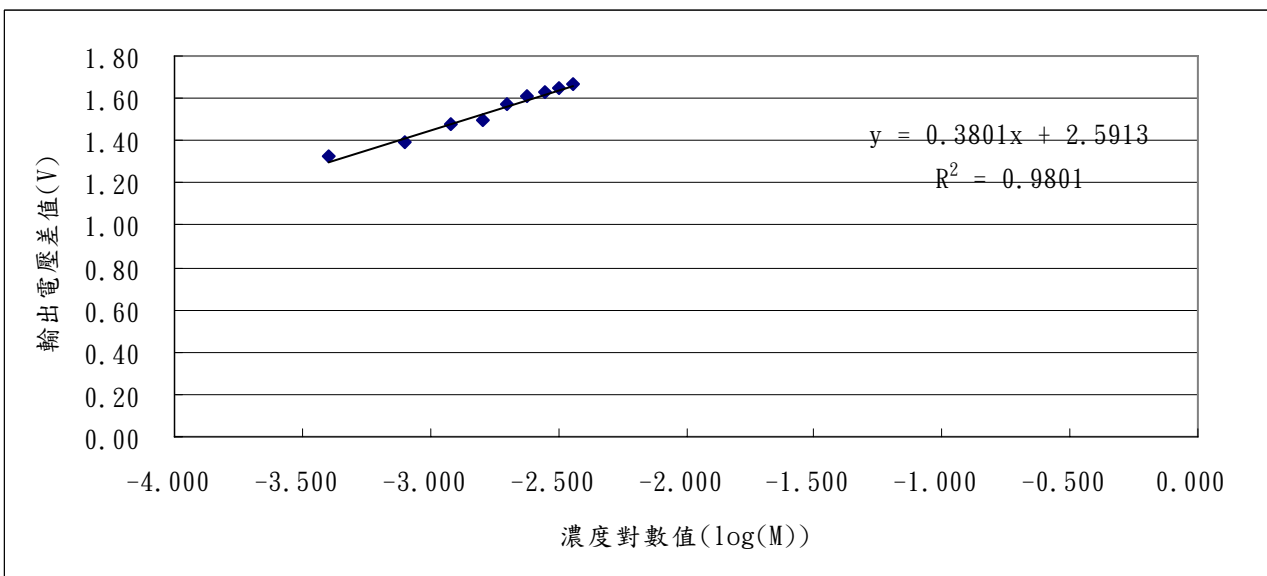
【實驗十三】濃度與電位差的檢量線

- 1、 實驗裝置如裝置圖四
- 2、 將實驗裝置放入恆溫槽內靜置兩小時，使系統溫度與起始電位穩定。
- 3、 在以微量滴管注入雙氧水前，先吸走同體積之水，確保總體積固定。
- 4、 每一滴雙氧水為六十微升，控制滴入數目以控制濃度。(每滴為 $10.3 \times 10^{-5} \text{M}$)
- 5、 從加入雙氧水開始計時，隔 30 秒後紀錄改變之電位差。

- 6、將濃度之對數值與輸出電壓差值作成校正曲線圖。(圖九、圖十)(此校正曲線的放大倍率及檢測範圍可調整；此次以 0.0028M-0.0004M 為範圍)
- 7、結果：由實驗結果得知，鐵分子篩電極對於雙氧水濃度檢測的敏感度較鉑分子篩來的高。



圖九 Fe 分子篩濃度對數—輸出電壓差關係圖表



圖十 Pt 分子篩濃度對數—輸出電壓差關係圖表

(六)、 實驗討論：

- 1、 根據實驗十三濃度與電位差的檢量線發現在線路放大倍率為 10 時，鐵分子篩電極偵測雙氧水的精密度為 $4.1 \times 10^{-5} M$ ；鉑分子篩電極偵測雙氧水的精密度為 $1.5 \times 10^{-7} M$
(精密度 = $10^{\frac{\text{偵測電壓最小準確值}-\text{截距}}{\text{斜率}}}$)。因為放大線路還可在調整放大率至 800 倍 (INA-110 的放大極限)，故本系統的建置，也可因所需偵測樣品濃度而加以調整極放大倍率及偵測極限。
- 2、 在實驗一中，製作不同鋁矽比例的鉑黑分子篩，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。預計將來會往更鋁矽比更高的分子篩發展，並找到具有最佳催化性的比例。
- 3、 在製備分子篩時發現空白分子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子篩或與分子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。
- 4、 若金屬離子是以吸附的方式接合在分子篩上，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，推測鈉離子從分子篩中被取代而出(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。
- 5、 在實驗二中，空白分子篩在硝酸鐵、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、錳分子篩在室溫 30 °C 下，能催化氧水分解，但是在實驗三中，錳分子篩在 25 °C 時，卻沒有明顯的催化性，反倒是鈷分子篩在 25 °C 時催化性提升了許多，至於鎳分子篩的催化性在 25 °C 時上升了微小的幅度；鋅分子篩仍無明顯的催化性。而鐵分子篩在該溫度下依舊保有高催化性質，因此推測鐵分子篩活化能小，不易受溫度影響，是上述五種分子篩中最穩定的，且成本及毒性都是最低的，故確定在往後的實驗皆以鐵分子篩作為發展主軸。
- 6、 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來做鐵分子篩。
- 7、 做一個永續的催化劑，必須避免流失的問題，才可以達到環保與經濟上的效益。我們預測鐵分子篩可能有兩種流失的問題，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 ABS=0.157，藉由實驗六的檢量線得到鐵離子濃度=6.2×10⁻⁷M，幾乎無溶出。可見鐵分子篩在我們設定的作業環境不會溶出鐵離子，因此不會隨污水流失，其催化性較能維持。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。

8、在實驗九中，利用輸出電位差—氣壓差校正曲線，來探討鉑、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、根據 $Rate = k \times [C]^n$ ，其中 $k = A \times e^{\frac{-Ea}{RT}}$ ，A 為表面因子，[C]=[H₂O₂]，N_{O₂} 為生成氧氣的莫耳數。

同取自然對數

$$\ln\left(\frac{N_{O_2}}{t}\right) = \ln k + n \times \ln[C]$$

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = n \times \ln[C] - \frac{Ea}{RT} + [\ln A - \ln(N_{O_2})]$$

由上式，在實驗九中，固定在 25°C，改變濃度，便能求得反應級數 n(n_{Pt}=1.2376、n_{Fe}=1.1755)。

在實驗十中，固定濃度在 0.0412M[H₂O₂：(2/250)×(1/2)×10.29M=0.0412M] 改變溫度，求得活化能 Ea_{Pt}=51.57(kJ/mol)、Ea_{Fe}=48.92(kJ/mol)

可見鉑與鐵分子篩的活化能接近，皆不高，催化性不易受溫度影響。

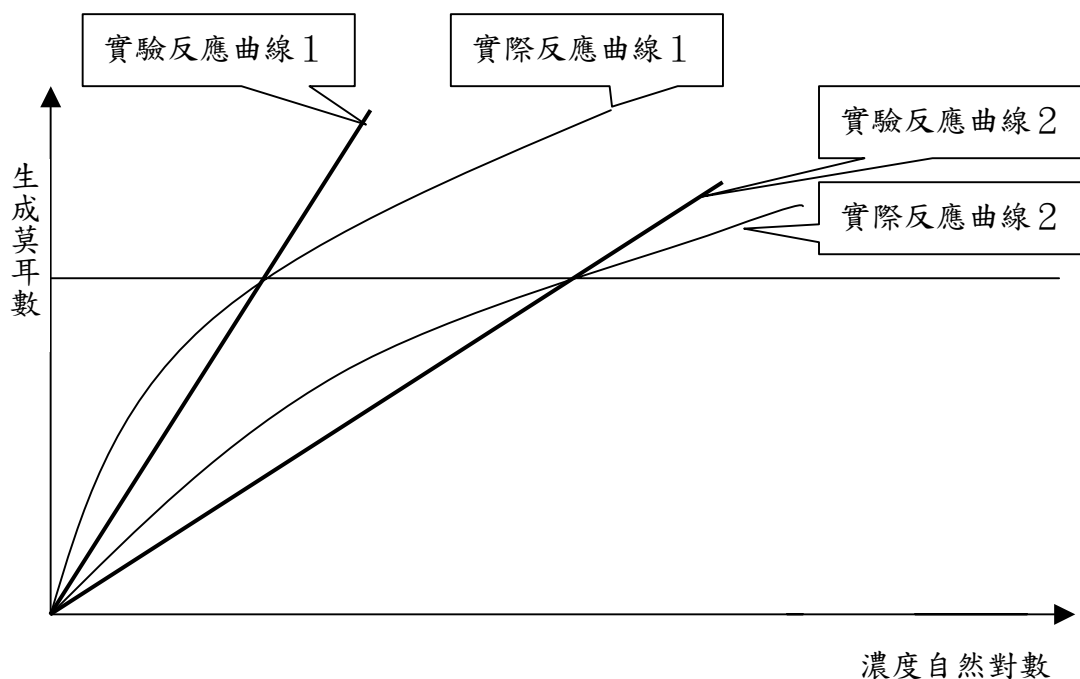
10、在實驗九中，Pt、Fe 分子篩的反應級數略大於 1，推測可能的原因有：

(1) 實驗操作上的誤差。

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

有可能 a≠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級數(割線)，由下圖得知，測量的時間越短割線越吻合切線。所以樣品(雙氧水)濃度越高，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。



圖十一 實驗與實際反應曲線圖

(七)、 結論：

資料顯示，雙氧水是具腐蝕性的強氧化劑，可用作殺菌、消毒、防腐、漂白、防氧化。工業上會殘留雙氧水者計有：紡織品與紙漿漂白、廢紙脫墨，漂白、公害防治處理、有機過氧化物及醫藥之製造、供電子工業用；依據衛生署藥物食品檢驗局所進行的調查研究，發現市售乾魚翅色澤越白殘留過氧化氫量越高。由於過氧化氫的沸點高達攝氏 152 度，因此即使將食物煮熟煮沸，過氧化氫仍會殘留存在食物中；實驗證明，若先將乾魚翅加熱水煮後，再以多量水浸泡，並經常換水，就能將殘留在魚翅的過氧化氫轉移至水中，達到去除過氧化氫的效果。如何在複雜系統迅速檢測其殘留量有其必要性，筆者希望透過本研究提供簡便的方法透過未來研究使檢測範圍更大以應用在各個不同領域的檢測上。

(八)、 參考資料：

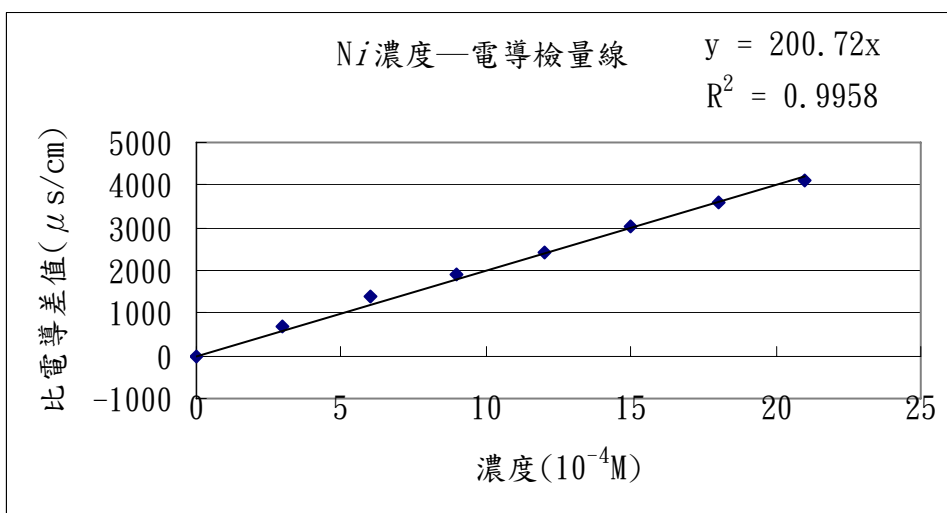
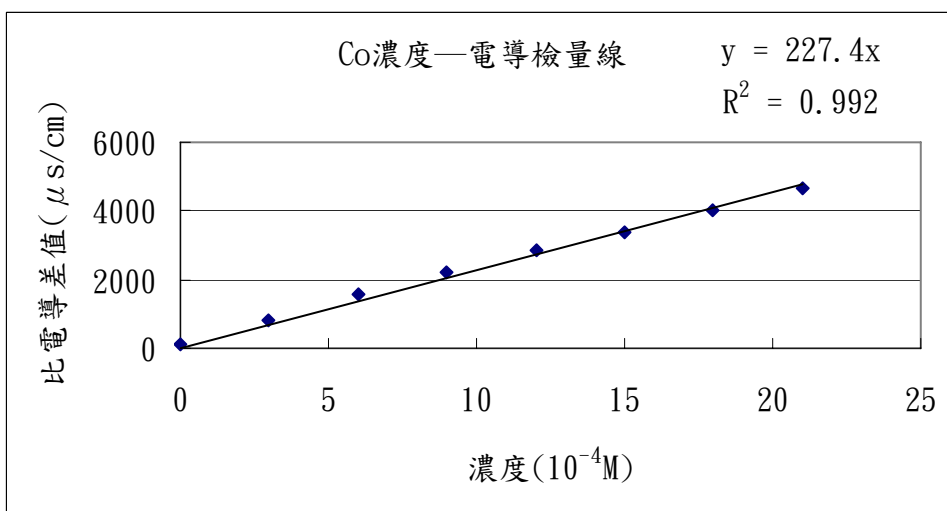
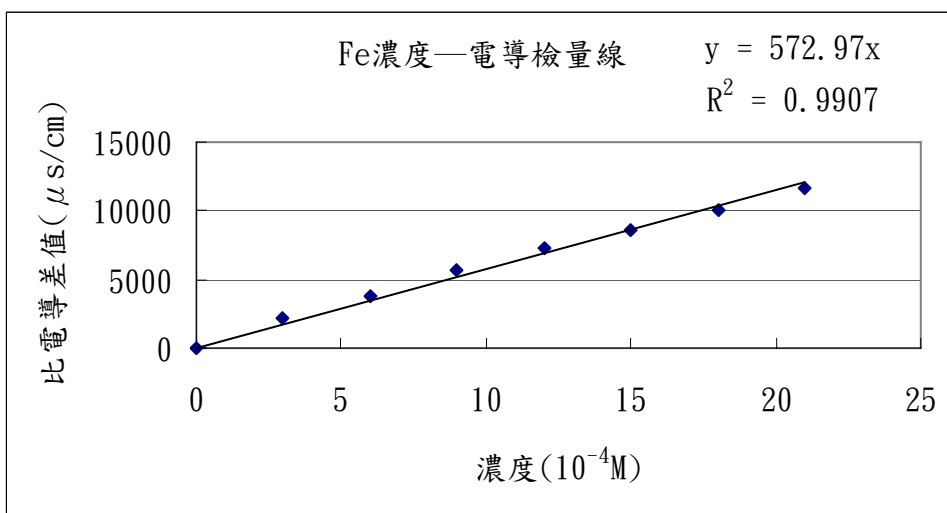
- 1、 卓靜哲等著. 物理化學. 三民出版社. (1996)。
- 2、 陳建初編著. 水質分析. 九大圖書公司. (1981)。
- 3、 DONALD W. BRECK . ZEOLITE MOLECULAR SIEVES STRUCTURE, CHEMISTRY, AND USE. 六藝出版社. (1973)。

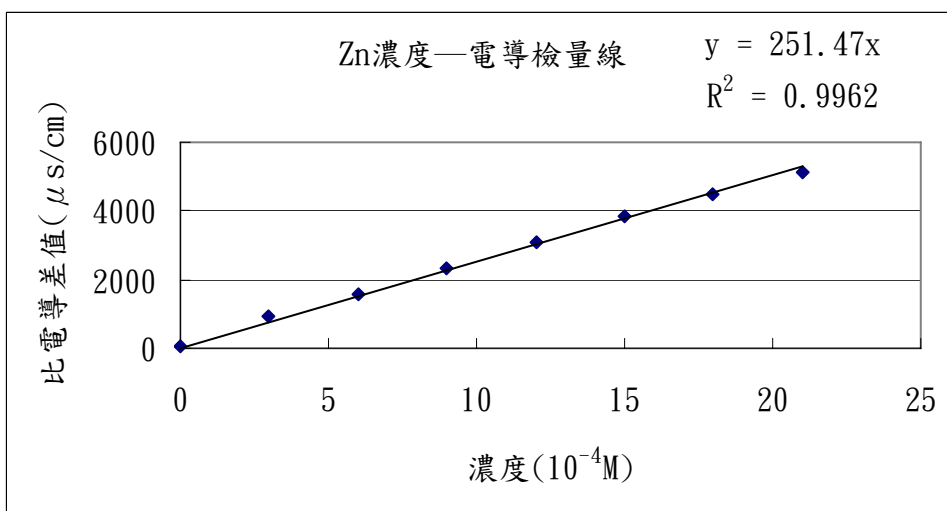
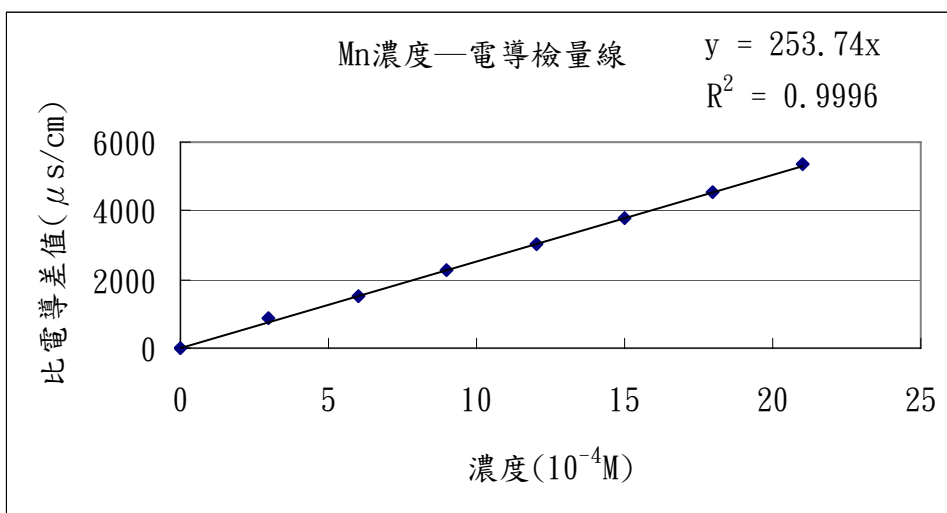
(九)、 致謝：

- 1、 感謝成功大學化工系翁鴻山教授在理論及提供儀器方面的協助。
- 2、 感謝成功大學化工系楊明長教授在理論及實驗方面的協助。

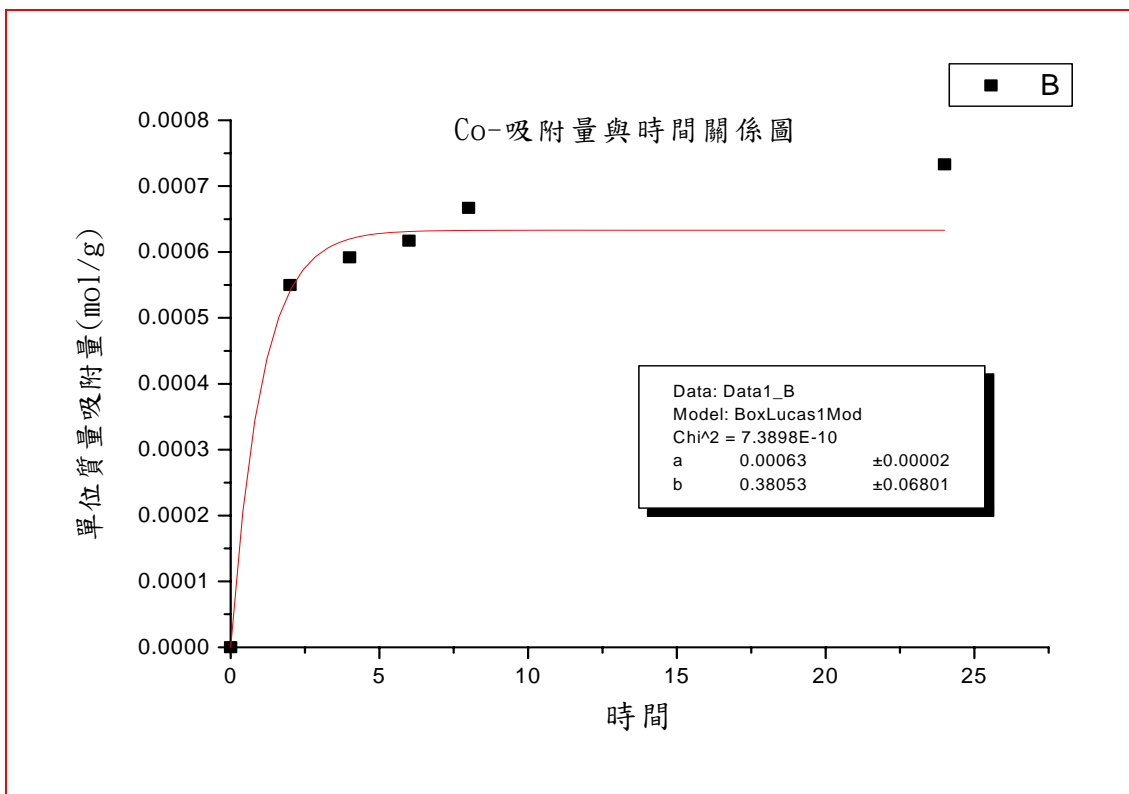
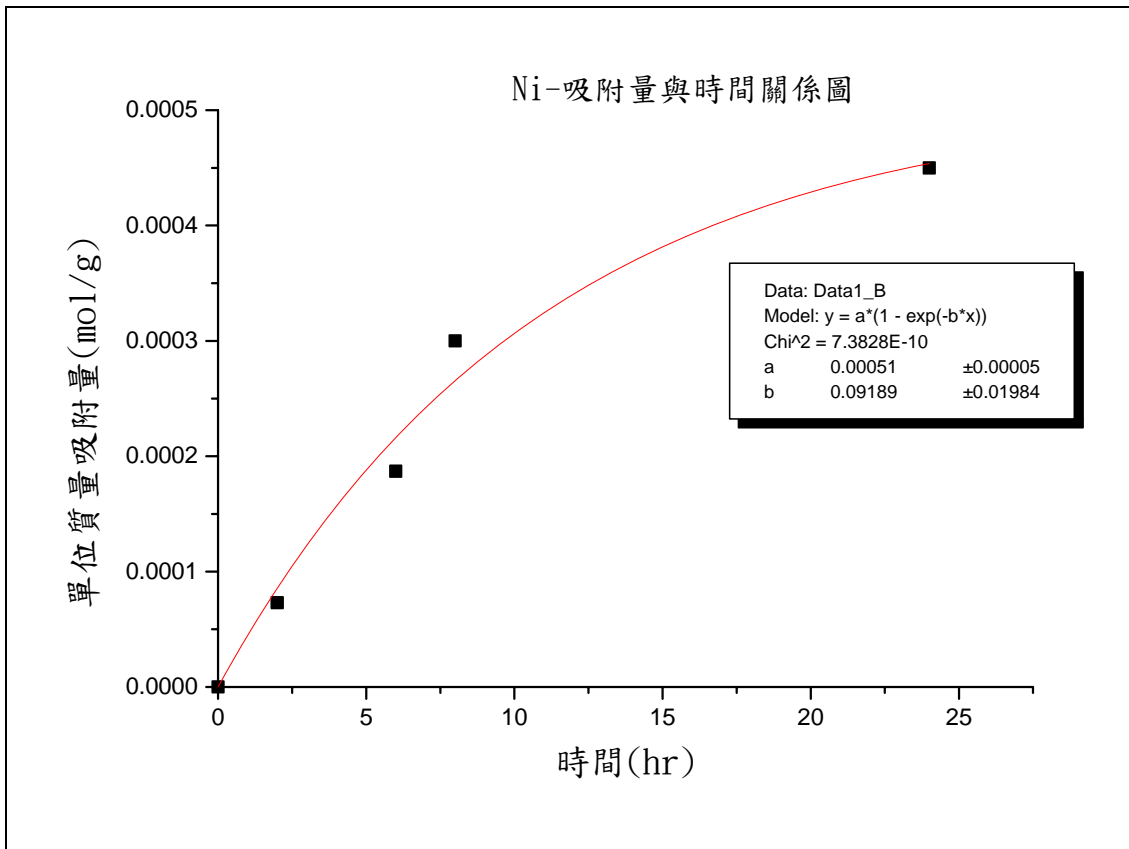
(十)、 附錄

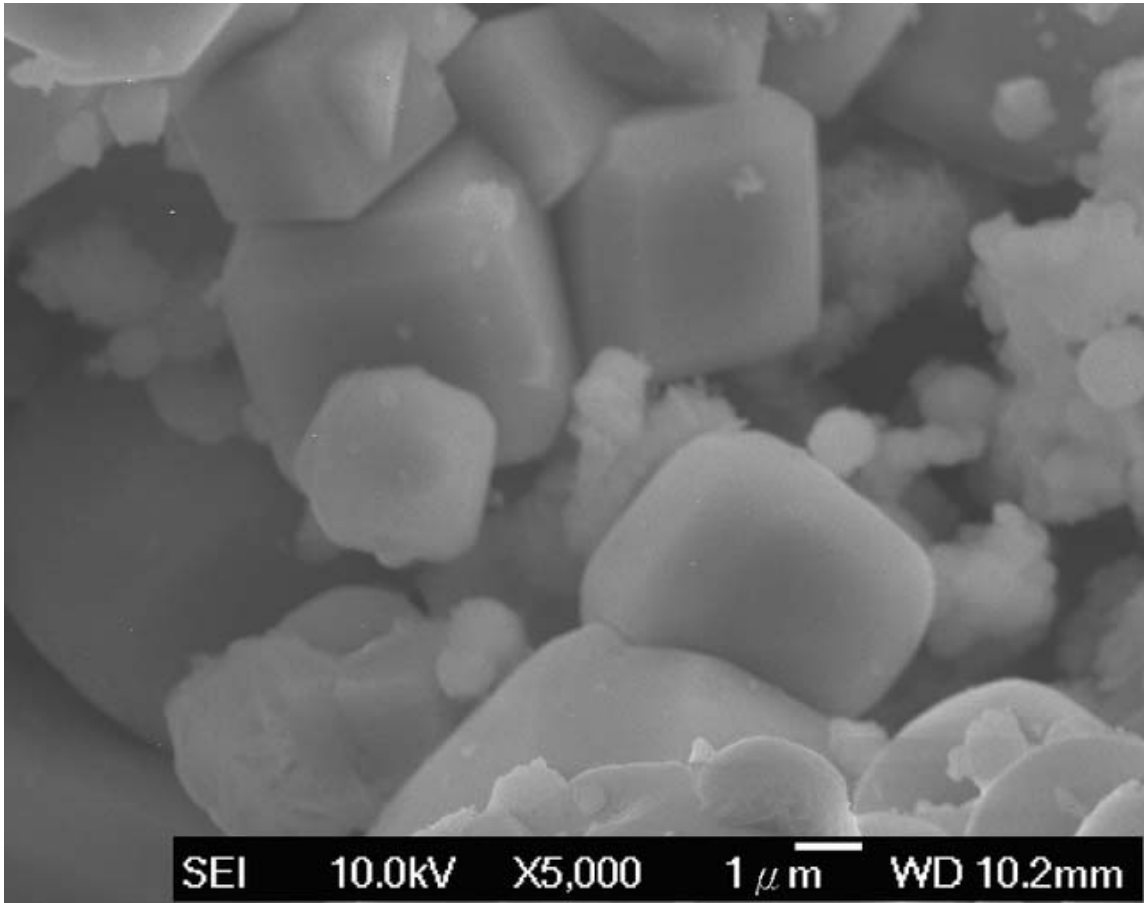
- 1、 各金屬鹽之檢量線





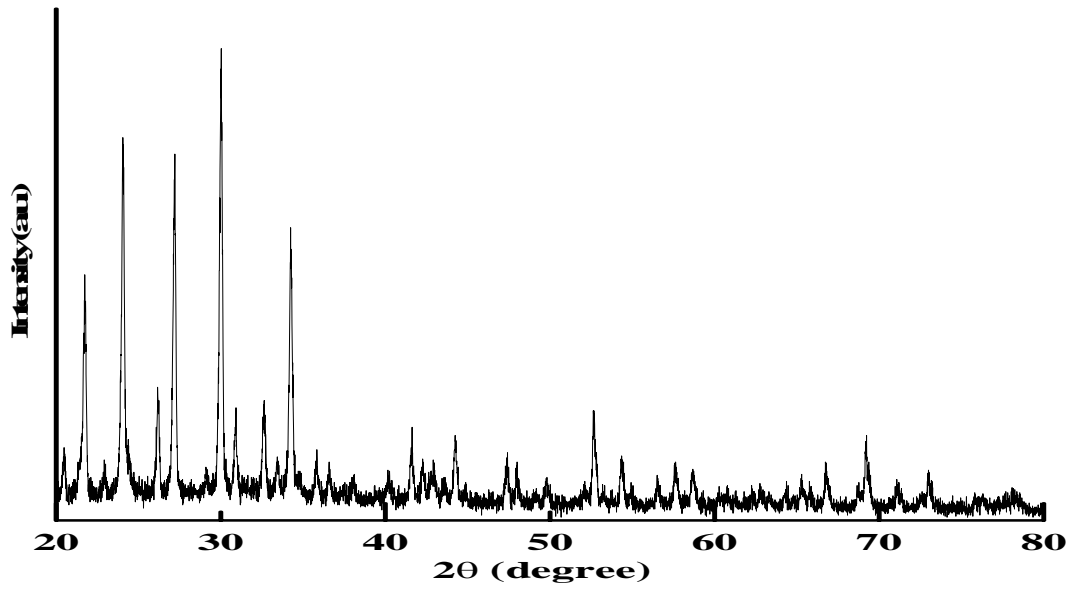
2.



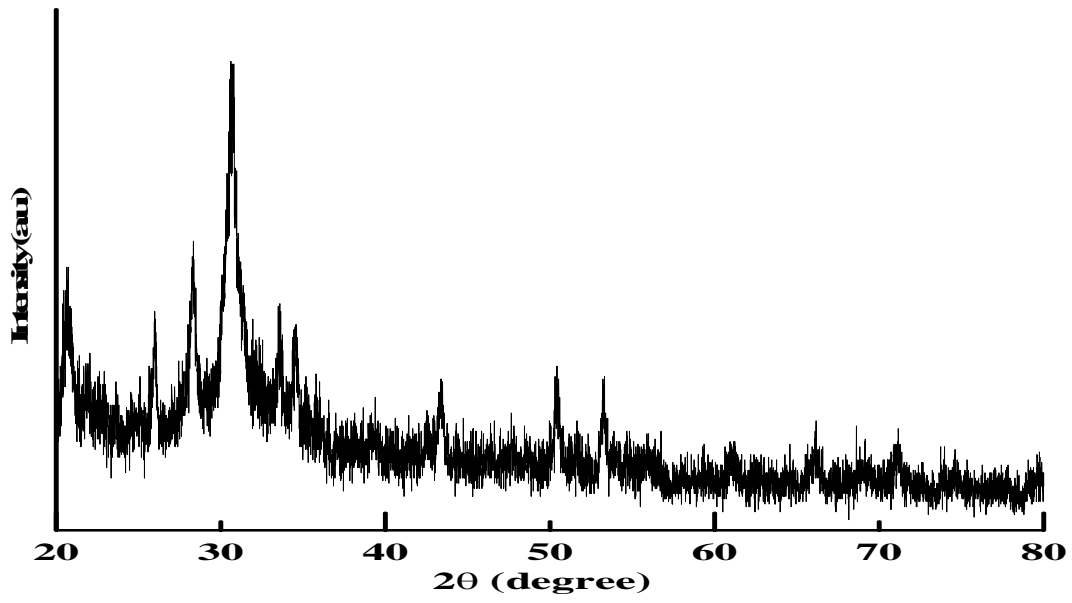


低矽的掃描電子顯微鏡(SEM)照片

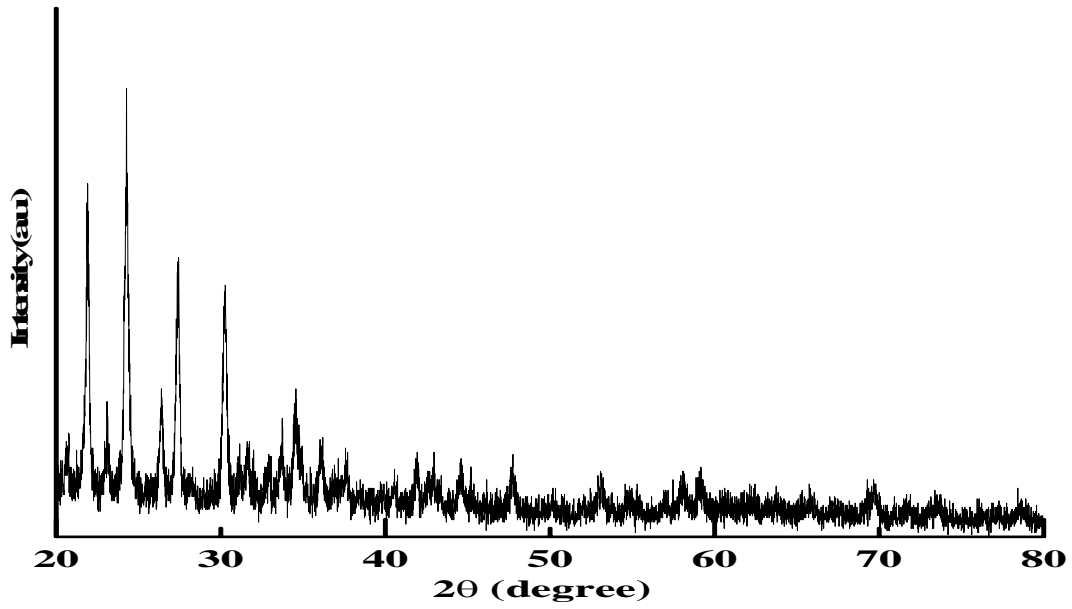
3.



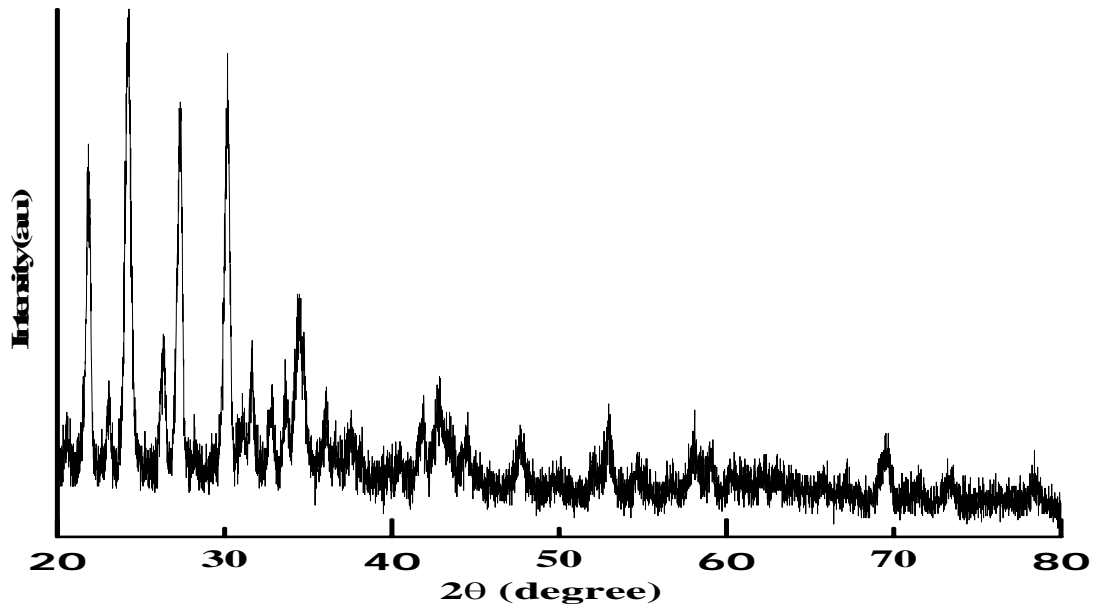
↑圖 3-1 鉑分子篩(取代)Zeolite A, NaPtO₄



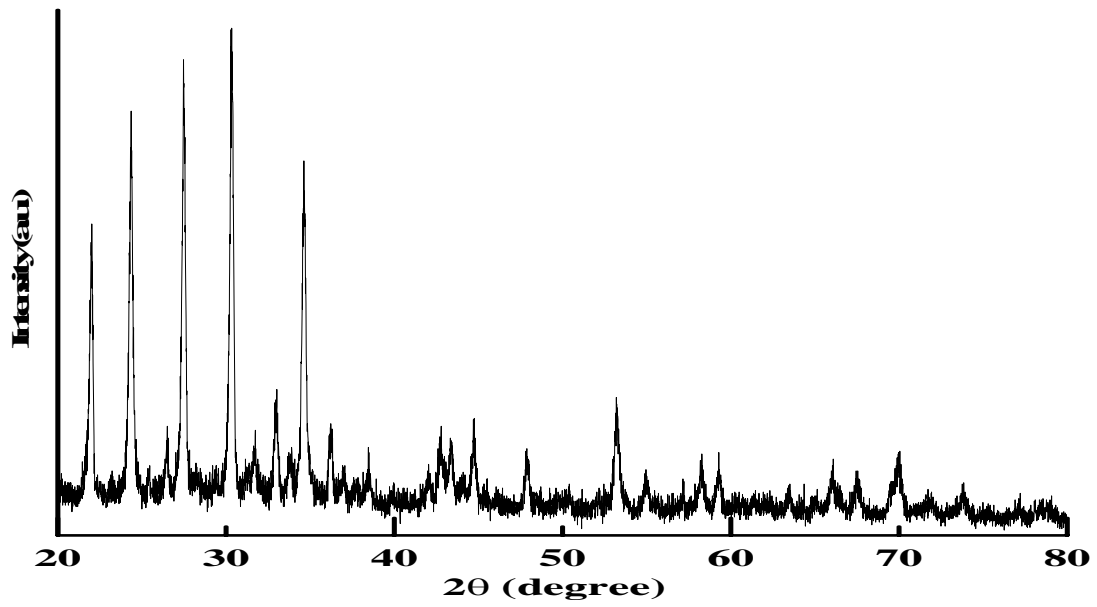
↑ 圖 3-2 空白分子篩(中矽)Chabazite-Na syn, $\text{Na}_{39.8}\text{Al}_{7.04}\text{Si}_{41.2}\text{O}_{207.9}$, NaO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$



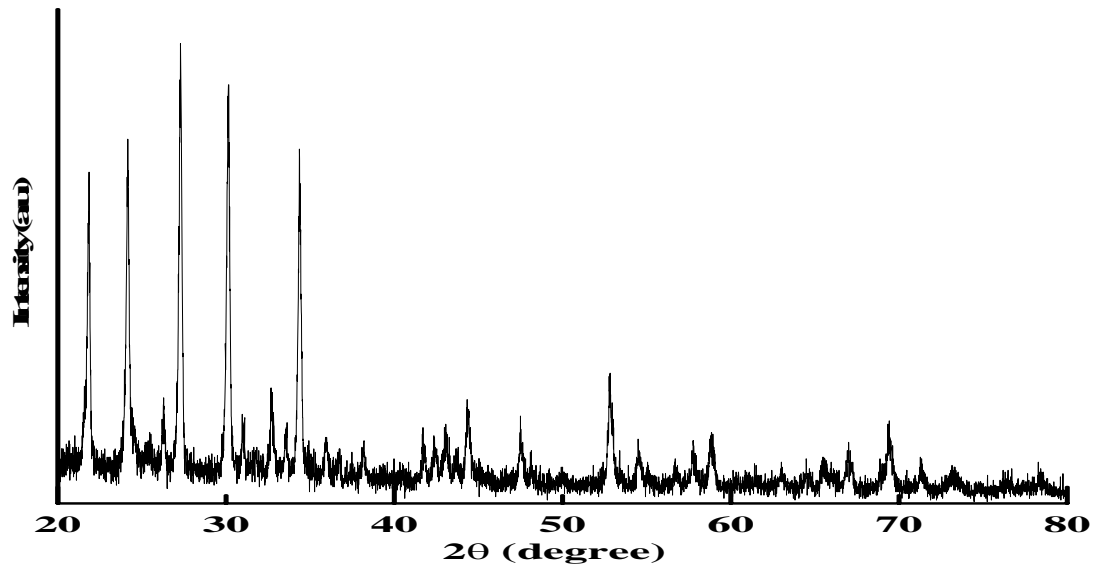
↑ 圖 3-3 鈷分子篩(取代)Zeolite A(shift)



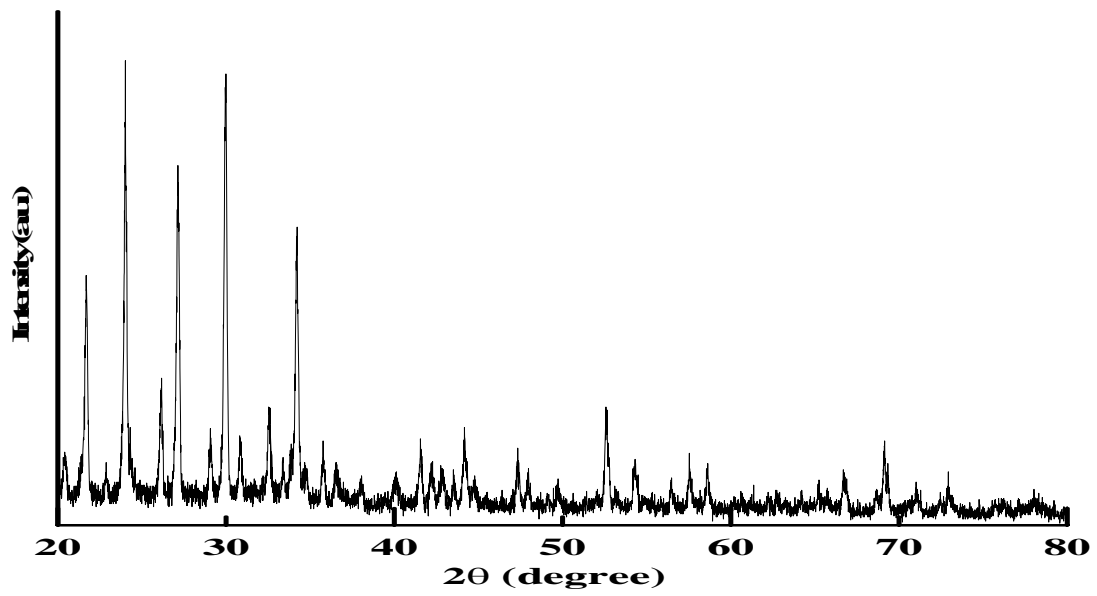
↑圖 3-4 鎳分子篩(取代)Zeolite A(shift)



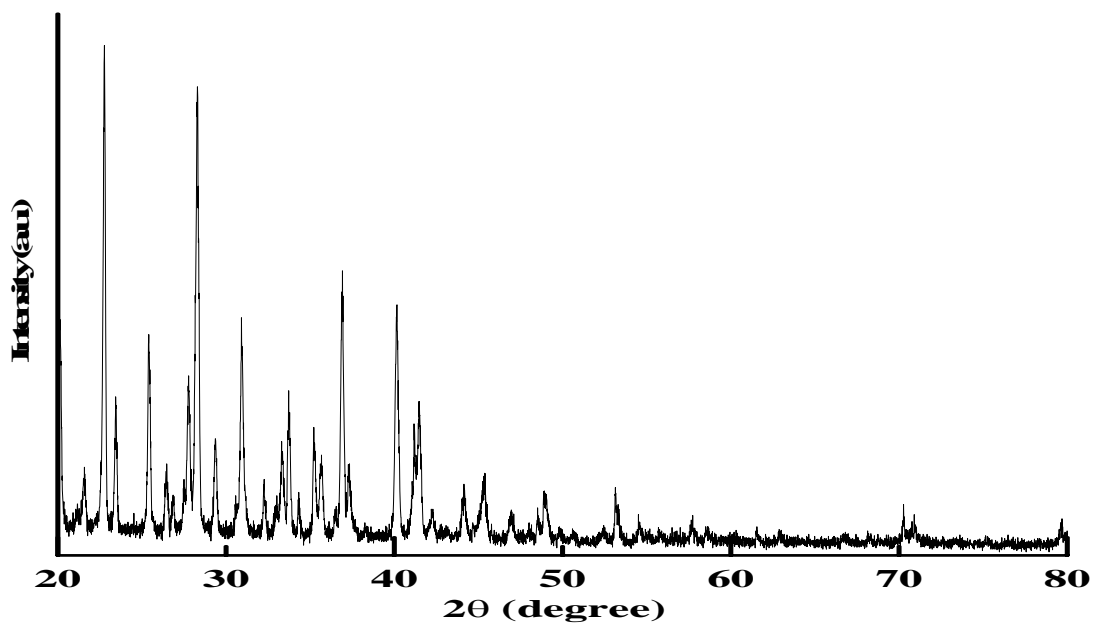
↑圖 3-5 鋅分子篩(取代)Zeolite A(shift)



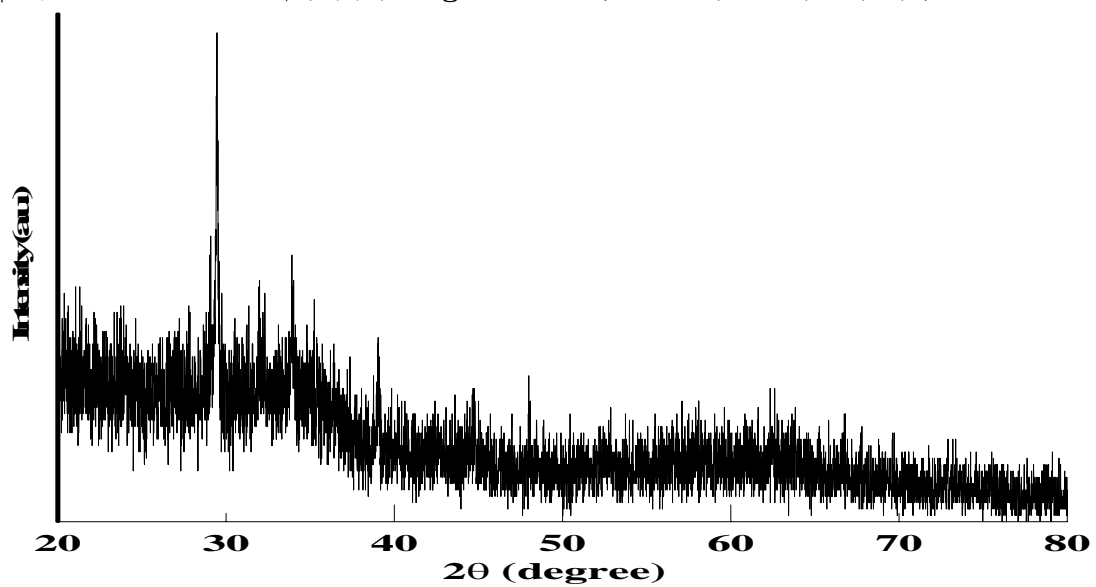
↑圖 3-6 錳分子篩(取代)Zeolite A, $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$



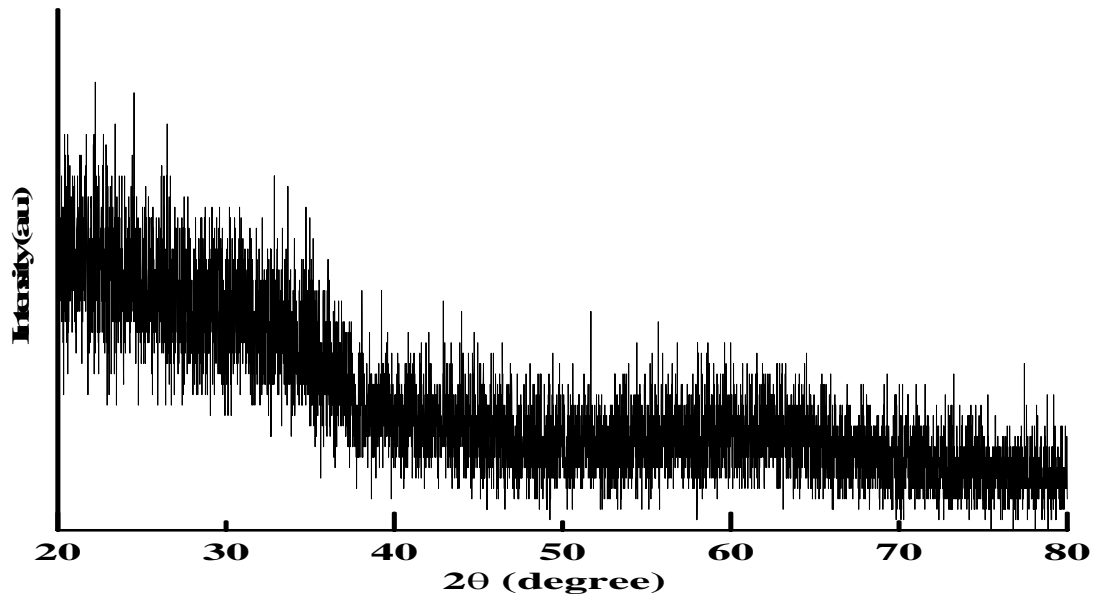
↑圖 3-7 空白分子篩(低矽)Zeolite A



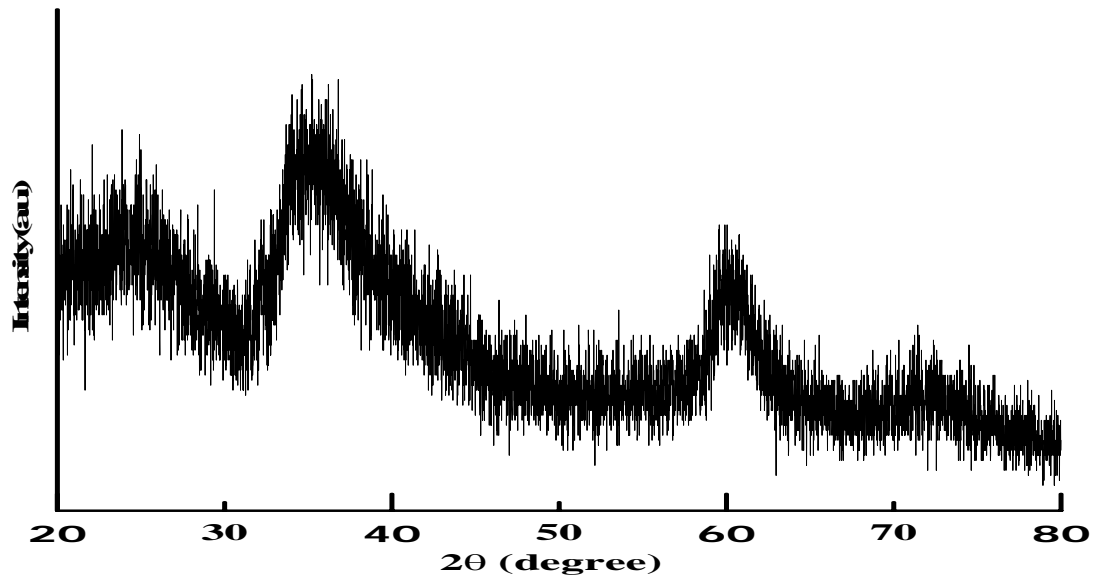
↑ 圖 3-8 空白分子篩(高矽)Margarite-2M1, $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Carboite



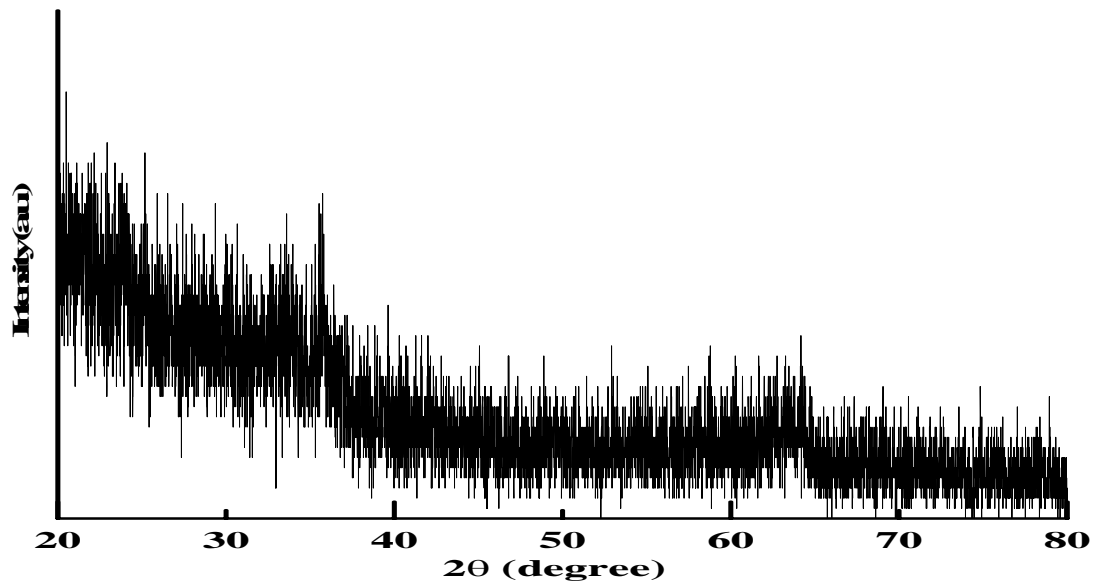
↑ 圖 3-9 鐵分子篩(合成)LZ-200, $\text{Na}_{2.12}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{8.06}$



↑圖 3-10 鐵分子篩(取代, 洗成中性) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Al_2O_3 , Al_2Fe



↑圖 3-11 鎳分子篩(取代, 已燒結) $\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$, Na_4SiO_4



↑圖 3-12 鐵分子篩(失敗, 燒結溫度過高) $\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3

評語

研究題目十分有趣設計簡單且具有相當的實用價值。未來可加強數據的解釋，例如：鐵若埋於分子篩內部，如何證明 H_2O_2 分子進入內層再進行反應。此外所測之 H_2O_2 值宜和其他方法之測值做一比較驗證所提方法之實用性。