

2025年臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

作品編號	030028
參展科別	化學
作品名稱	法拉第波輔助合成奈米鎳並應用於有機污染物的快速脫色 Nanostructured Nickel Synthesized through Faraday Waves and Its Application to Rapid Contaminants Decolorization
得獎獎項	四等獎

就讀學校	國立臺南女子高級中學
指導教師	陳俊佑 傅耀賢
作者姓名	沈筱喬 蔡芯宜

關鍵詞 法拉第波、鎳奈米粒子、有機物催化還原

作者簡介



我們是台南女中數理資優班的沈筱喬(右)和蔡芯宜(左)。熱忱驅使下，我們開始了化學研究，過程中雖時有困難，但每當以實驗驗證猜想，抑或發現意外的實驗結果時，總是能讓我們更喜歡化學，也更喜歡研究。

非常感謝陳俊佑老師與傅耀賢教授一路的陪伴與指導，我們才能完成這件作品。我們非常高興能夠擁有這段寶貴的研究經歷。

研究報告封面

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區 別：南區

科 別：化學科

作品名稱：法拉第波輔助合成奈米鎳並應用於染劑的快速脫色

Nanostructured nickel synthesized through Faraday wave and its
application to rapid dye decolorization

關鍵詞：法拉第波、鎳奈米粒子、有機物催化還原

編號：

摘要

超音波已廣泛用於奈米粒子的製備，然可聽聞音對奈米粒子製備的影響卻少有研究。本研究以簡易喇叭裝置產生可聽聞音並在溶液表面產生法拉第波及內部流動，來輔助製備奈米鎳。法拉第波是一種表面非線性駐波，透過調整容器形狀、振動頻率等，可產生不同波形。本研究嘗試在法拉第波輔助下，以化學還原法及電沉積法製備出不同性質的奈米粒子。SEM 量測並比較無輔助、法拉第波輔助、超音波輔助製備出的奈米鎳的形貌、分布的差異。並將其應用於有機物(即剛果紅、亞甲藍、4-硝基苯酚、2-硝基苯酚)之催化還原。而由 SEM 量測、催化還原結果及理論模擬反應熱可知，法拉第波確實能夠改善奈米鎳的粒徑大小、分散性、對氫的吸附能力及催化還原能力。

Abstract

Ultrasound has been widely applied in nanoparticle synthesis, yet studies on the effects of audible sound on nanoparticle formation are limited. This study utilizes a simple speaker setup to generate audible sound waves, inducing Faraday waves on the solution surface and internal flow to assist in synthesizing nickel nanoparticles (Ni NPs). Faraday waves are nonlinear standing waves on a surface that can produce various waveforms by adjusting parameters such as container shape and vibration frequency. Using Faraday wave assistance, we prepared Ni NPs with differing properties through chemical reduction and electrodeposition methods. SEM measurements were conducted to compare the morphology and distribution of Ni NPs synthesized without assistance, with Faraday wave assistance, and with ultrasonic assistance. These Ni NPs were then applied in the catalytic reduction of organic compounds, including Congo red, methylene blue, 4-nitrophenol, and 2-nitrophenol. Based on SEM results, catalytic reduction outcomes, and theoretical simulations of reaction heat, we confirm that Faraday waves improve Ni NP particle size, dispersibility, hydrogen adsorption capacity, and catalytic reduction efficiency.

壹、前言

一、研究動機

奈米粒子的合成方式主要分物理方法、物理化學方法及化學方法。物理方法有物理氣相沉積法、機械研磨法。^[1, 2] 物理化學法有溶膠凝膠法、水熱法、超音波法、微乳液法。^[3, 4, 5, 6] 化學方法有化學還原法、化學氣相沉積法等。^[7, 8] 然而，若以傳統的物理方法、化學方法等合成金屬奈米材料，並不易控制奈米金屬的粒徑大小、形貌與分散性。^[9] 且前述部分合成方法，對製備環境有較高的需求。如物理方法的能量消耗高、成本高，化學方法則可能需要在高溫高壓的情況下進行等。

以水溶液進行化學還原法以製備奈米粒子，在前述奈米粒子製備方法中，屬於操作上較為簡易的方法，使奈米粒子的發展有了突破性的成長。^[10] 水溶液還原保護法是目前奈米粒子的主流製備方法，可以透過還原劑及保護劑的選擇，控制奈米粒子尺寸及形貌。常見的還原劑及保護劑的組合如聯胺與檸檬酸鈉的混合物作為還原劑及保護劑、十二烷基硫酸鈉作為保護劑，或以硼氫化鈉作為還原劑、PVP 作為保護劑等組合。^[11] 然而，傳統製備奈米粒子所需要消耗的保護劑，也是奈米粒子應用於工業界的成本之一。

超音波應用於奈米粒子製備已有廣泛研究，如超音波頻率、照射時間、功率密度、超音波源（浴式和喇叭式）、磁力攪拌、初始溫度和反應器尺寸等變因對合成奈米粒子的影響都已有文獻可循，發展較為完備。^[12] 然而低頻率、低功率的可聽聞音(audible sound)對於奈米粒子的輔助效益卻鮮有人研究，雖然可聽聞音的聲強度不足，無法提供足夠能量以產生聲空化效應，並引發化學反應，但可聽聞音卻可影響流體內部流動並在表面產生法拉第波^[13](法拉第波相關性質如後述)。若以此現象而言，可聽聞音是否能輔助奈米粒子之形成仍屬未知。

本實驗設計上，選擇以鎳奈米粒子作為研究對象，並以簡易的化學還原法及電沉積法作為製備方法。在嘗試生成奈米鎳時，利用法拉第波以輔助奈米鎳的分散。本研究希望在法拉第波輔助下，能夠降低製程中保護劑的使用量。並在低保護劑、甚至在無保護劑的條件下，達到與傳統奈米粒子製程下相同甚至更佳的製備效果。

除了透過降低保護劑以減少製備奈米粒子的成本之外，亦期望透過調整法拉第波的存在有無、功率、波形等，來找出調整奈米粒子粒徑、形貌的可能性，開拓奈米粒子新的合成方式。

此外，面對工業廢水及民生用水中的各種污染源，如何減少污染、消除傾倒廢棄物及減少危險化學物質，在目前 SDGs 的全球策略上，是一個亟需解決的問題。^[14] 而目前已有多種廢水淨化方法，如生物處理、物理吸附、沉澱和離子交換等，但這些方法需經過二級處理過程才能較有效的去除污染物，以符合排放標準，也因此效益不高。^[15] 奈米粒子可作為催化劑，用來催化還原這些污染物質。^[16] 故本研究亦將所得之奈米粒子用於催化還原環境污染物，期望在法拉第波輔助下製備之奈米粒子，擁有優於傳統製備方法的奈米粒子的催化能力。

二、研究目的

- (一) 以法拉第波輔助進行奈米鎳的合成
- (二) 量測並分析不同變因對奈米鎳性質的影響
- (三) 比較法拉第波與超音波輔助製備奈米粒子效益的優劣
- (四) 將奈米鎳應用於催化還原有機環境污染物

三、研究問題

- (一) 以化學還原法製備奈米鎳，選擇適合的反應步驟、保護劑、適當的前驅物及保護劑濃度關係，以進行後續法拉第波輔助反應實驗。
- (二) 以可聽聞音輔助，以化學還原法及電沉積法製備奈米鎳。探討法拉第波有無、還原劑濃度、保護劑濃度、聲波頻率等對製備的奈米鎳顆粒大小及形貌的影響。
- (三) 以不同條件製備的奈米鎳催化還原有機污染物，並分析其反應情形。

四、文獻回顧

(一) 聲波(sound)：聲波必須有介質存在才能傳播，故為力學波，又稱機械波。聲波依頻率可分為三種：次聲波 (10^{-4} Hz-20 Hz)、可聽聞音 (20 Hz- 2×10^4 Hz) 和超音波 (2×10^4 Hz- 10^{12} Hz)。本研究涉及到可聽聞音及超音波，故以下回顧這兩者的相關研究：

1. 可聽聞音(audible sound)

「迄今為止，對可聽聞音的研究通常集中在物體如何產生、吸收、反射和傳播聲音。很少有研究集中在可聽聞音引起的生物效應及其可能的機制。」目前可聽聞音在生物醫學上的研究並不普遍。少數文獻如 Gu 等人在 2010 年發表之可聽聲音對大腸桿菌生長影響的初步研究。^[17] 該研究表明，在不同條件下，可聽聞音可能會促進抑或抑制大腸桿菌的生長。

可聽聞音在化學領域的研究也不多見。少數文獻如 Lee 及其團隊利用施加 20 Hz- 2×10^4 Hz 的聲波控制氧化還原反應及酸鹼中和反應中化學物質的擴散現象。^[18] 其裝置所發出的可聽聞音 (audible sound) 會影響流體的表面波和內部流動，出現類似於法拉第波的現象。該研究利用改變可聽聞音的頻率來改變法拉第波的波形，並控制反應物質的擴散行為，進一步影響藍瓶反應產生的圖案。

2. 超音波(ultrasound)

使用超音波 (用於化學研究之功率超音波頻率為 20 kHz-10 MHz^[19]) 的聲化學方法輔助製備奈米粒子已是一成熟的合成技術，例如使用超音波輔助製備金奈米粒子。^[12] 超音波輔助製備奈米粒子的原理為在施加的聲強度(即單位面積的功率)達該系統的閾值時，因聲空化效應，會自氣態雜質處產生空化氣泡，氣泡破裂時可提供系統高溫、高壓的反應條件。^[12, 20] 超音波在製備過程中可提供高能量環境，亦有助於奈米粒子的分散。^[19, 20]

(二) 法拉第波

法拉第波是一種非線性駐波，當一層液體進行垂直震盪加速，且激勵振幅超過臨界值時，該表面會形成以一半驅動器頻率震盪的駐波。而對於足夠大的容器，其表面波的模式大致與邊界無關，且可觀察到線狀、方形、六邊形、八倍準週期圖案等。^[21] 而液體中產生的波會由聲音的頻率、振幅、容器的形狀決定。

根據(一)、(二)，本研究期待在奈米粒子製程中，透過簡易喇叭裝置產生可聽聞音 (audible sound) 及進一步在溶液表面產生法拉第波及內部流動，來影響製備出之奈米粒子形貌、粒徑大小及分布，並將所得之奈米粒子用於催化等相關應用。

(三) 選擇鎳奈米粒子之原因

考慮到奈米粒子實際應用後的可回收性，我們以磁性金屬奈米粒子為目標。然而鈷金屬及鈷鹽的成本過高；製備奈米鐵雖成本低廉，但作為催化劑，其活性低於鎳，且容易氧化。^[20] 且在眾多奈米粒子中，奈米鎳有多種面向的應用，如作為催化劑及氫氣的儲存等。^[21] 因奈米鎳具有磁性，亦可應用在核磁共振（作為 MRI 造影劑）、藥物傳輸系統（作為靶向藥物輸送的載體）、磁性感測器等。^[20] 故本研究選擇製備鎳奈米粒子。

(四) 奈米鎳催化應用

奈米鎳相關文獻中，研究以金屬奈米粒子催化硼氫化鈉還原有機污染物是一個主流議題，如：以奈米鎳修飾的多孔碳催化還原 Hg(II)離子、亞甲藍(MB)、羅丹明 B (RhB)、(TErGO/Ni₃C-Ni) 奈米複合材料催化還原 Cr(VI)、亞甲藍(MB)、羅丹明 B(RhB)、溴酚藍 (BPB)、植物輔助的銅-銀和銅-鎳雙金屬奈米粒子催化還原 4-硝基苯酚(4-NP)、2-硝基苯酚(2-NP)、甲基橙(MO)、剛果紅(CR)和羅丹明 B (RhB)等。^[19,20,22]

又因本研究選用硼氫化鈉作為製程中的還原劑，直接將所得的奈米鎳溶液做後續的應用。以此方法則能夠減少將奈米鎳顆粒從溶液中分離出的步驟，除可減少過程中化學藥品浪費，亦可加速有機物還原實驗操作上的速度。故本研究採用此種方式，以奈米鎳催化還原常見的有機物，並觀察有、無法拉第波輔助下製備之奈米粒的催化能力差異。

貳、研究設備及器材

一、設備與器材

- (一) 紫外線-可見光光譜儀
- (二) 能量色散光譜儀(EDS)
- (三) 掃描式電子顯微鏡(SEM)
- (四) 超音波震盪機(DELTA DC900H_900W_40KHz)
- (五) 酸鹼度計
- (六) 電磁攪拌器
- (七) 滴定管

二、自製聲波控制模組 (Python 腳本如附錄 1)

- (一) 喇叭(DM-506_40 W -80 W_50 Hz-20 kHz)
- (二) 頻率放大器(EX-A5)
- (三) 電腦

三、自製電沉積法控制模組 (Arduino 腳本如附錄 2)

- (一) 透明導電玻璃 ITO
- (二) Arduino Uno

四、藥品

- (一) 硫酸鎳(Nickel(II) sulfate)
- (二) 檸檬酸鈉(Potassium sodium 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylate hydrate)
- (三) 硼氫化鈉(Sodium tetrahydridoborate)
- (四) 四正丁基溴化銨(Bromure de N,N,N-tributyl-1-butanaminium)
- (五) 亞甲藍(3,7-Bis(dimethylamino)phenothiazin-5-ium chloride)
- (六) 剛果紅(Dinatrium-3,3'-[4,4'-biphenyldiyl]di(E)-2,1-diazendiyl]bis(4-amino-1-naphthalinsulfonat)
- (七) 4-硝基苯酚(4-Nitrophenol)
- (八) 2-硝基苯酚(2-Nitrophenol)

五、實驗裝置

(一) 法拉第波輔助下進行化學還原法

於筆電中執行 Python 程式，將訊號放大器連接筆電與喇叭。頻率放大器的音量固定為 32，筆記型電腦的音量固定為 100。透過 Python 程式控制聲波的頻率、波形及振幅。

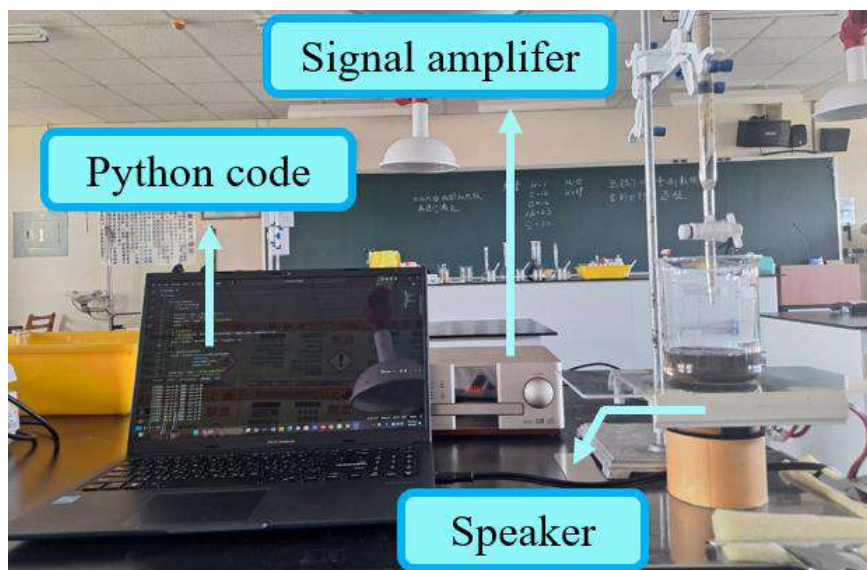


圖 1-化學還原法輔以法拉第波之實驗裝置圖(作者拍攝)

(二) 法拉第波輔助下進行電沉積法

陰極為透明導電玻璃 ITO，陽極為鎳片。透過 Arduino Uno 及程式控制反電壓及時間。



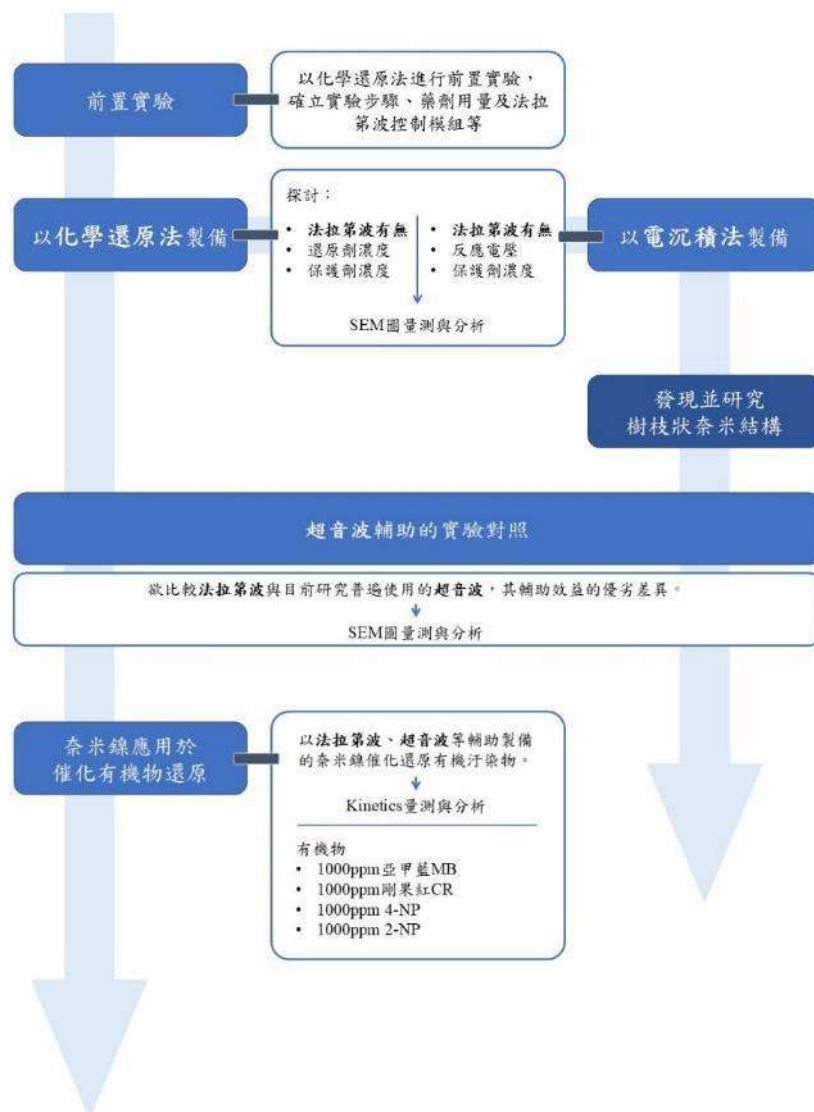
圖 2-電沉積法輔以法拉第波之實驗裝置圖(作者拍攝)

參、研究過程與方法

一、名詞定義

保護劑濃度：根據文獻，定義保護劑濃度為前驅物(硫酸鎳)與保護劑(檸檬酸鈉)之莫耳數比。^[20] 文獻中使用的保護劑濃度為 3：4。我們於前置實驗中改變濃度並以廷得耳效應進行初步評估後，選擇調整以 3：8 及 3：80 進行實驗。

二、研究架構圖



三、前置實驗：化學還原法製備奈米鎳

(一) 研究方法一：實驗變因及實驗步驟設定。在無聲波輔助的條件下，以化學還原法製備奈米鎳。以硫酸鎳作為前驅物，以硼氫化鈉作為還原劑。嘗試找出適合的滴定步驟、前驅物溶液濃度、保護劑種類及保護劑用量，以進行後續在有聲波輔助下的實驗。

1. 研究變因

(1) 以化學還原法進行反應步驟選擇：比較「用硫酸鎳溶液滴定還原劑加保護劑混合溶液」與「用還原劑加保護劑混合溶液滴定硫酸鎳溶液」兩種反應步驟。相關反應設備如圖 3 所示。



圖 3-化學還原法無法拉第波輔助之實驗裝置圖。(作者拍攝)

- (2) 前驅物濃度選擇：在其他條件固定下，比較不同濃度 10^{-1} M、 10^{-2} M、 10^{-3} M、 10^{-4} M 的硫酸鎳溶液製備奈米鎳之情形。
- (3) 保護劑種類及用量選擇：在其他條件固定下，調整保護劑濃度。^[20] 探討在保護劑濃度為 3：4、3：8、3：40、3：80，四種情況下，製備奈米鎳之情形。

2. 實驗方法

(1) 依前述各項變因進行奈米鎳製備。

(2) 奈米鎳成功製備的評估方式：

I. 先以雷射進行廷得耳效應測試，用於初步判斷奈米鎳是否成功合成。奈米鎳的廷得耳效應如圖 4 所示。

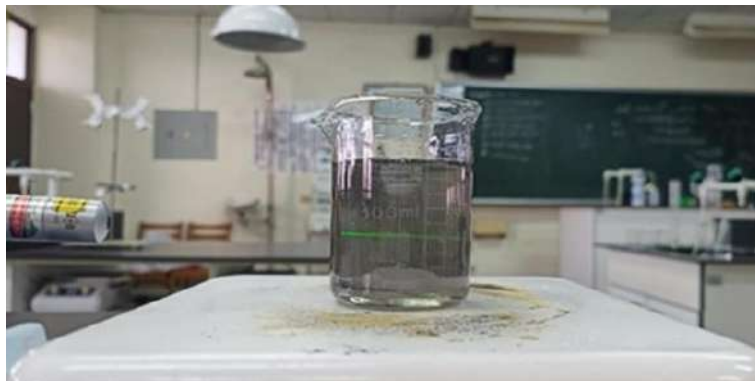


圖 4-無法拉第波輔助下以化學還原法製備的奈米鎳。使用雷射光照射，整杯溶液皆出現廷得耳效應。(作者拍攝)

II. 紫外光-可見光吸收光譜檢測：透過觀察製備出的奈米鎳溶液是否出現特徵峰，初步判斷奈米鎳是否成功合成。

(二) 研究方法二：以法拉第波輔助奈米鎳製備。將圖 3 的裝置加上一個可由程式控制之喇叭，其裝置與產生的法拉第波如圖 5 所示。前置實驗中先以 60 Hz 的可聽聞音進行反應。訊號放大器音量固定在 32。筆電音量固定在 100。在保護劑為檸檬酸鈉下，進行有無法拉第波輔助反應的對照實驗。

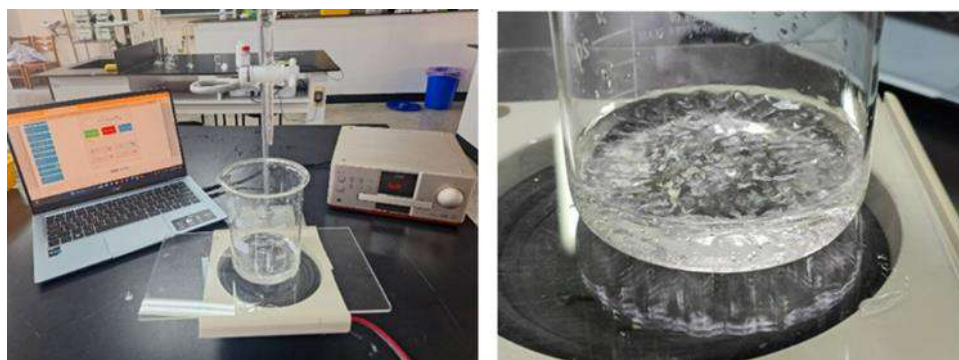


圖 5-左圖為有法拉第波輔助的初步實驗裝置圖。右圖為法拉第波生成形貌。(作者拍攝)

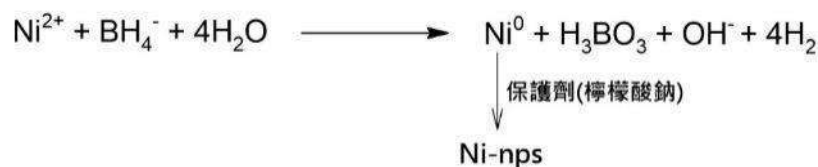
1. 研究變因：

- (1) 無法拉第波輔助下，以保護劑濃度 3：80 進行製備。
- (2) 有法拉第波輔助下，以保護劑濃度 3：8 進行製備。
- (3) 無法拉第波輔助下，以保護劑濃度 3：8 進行製備。

2. 實驗方法：評估方式同(一)之 2.之(2)。

四、奈米鎳製備實驗一：以化學還原法進行奈米鎳製備，並以法拉第波輔助

- (一) 反應原理：反應式 1 為 Ni(II)離子在檸檬酸鈉作為保護劑、以硼氫化鈉作為還原劑，還原形成奈米鎳的反應。^[22]



反應式 1-合成奈米鎳的反應式。(作者製圖)

- (二) 研究方法：以化學還原法製備奈米鎳，並使用自製聲波控制模組控制喇叭發出的聲音頻率和振幅。

(三) 研究變因

1. 探討法拉第波的有無，對奈米鎳的顆粒大小、形貌的影響。
2. 同 1.探討不同的還原劑濃度(1.0M、 10^{-1} M、 10^{-2} M)，對奈米鎳顆粒大小、形貌的影響。
3. 同 1.，透過改變不同的保護劑濃度(無、3：8、3：80)，探討其對奈米鎳的顆粒大小、形貌的影響。

(四) 實驗步驟

1. 配製硫酸鎳水溶液 10^{-3} M、硼氫化鈉水溶液 10^{-1} M。
2. 將適量的硫酸鎳水溶液加入滴定管，量取硼氫化鈉水溶液 63mL 加入 500mL 燒杯中，並根據變因及前述保護劑濃度定義，量取所需重量的檸檬酸鈉加入燒杯，攪拌直至完全溶解。
3. 以硫酸鎳水溶液滴定硼氫化鈉混合檸檬酸鈉水溶液，共滴加硫酸鎳水溶液 30mL，

滴定速度固定為每秒一滴。滴定過程中，無法拉第波輔助之樣本使用電磁攪拌器攪拌，轉速固定為 5；有法拉第波輔助者使用聲波控制模組，聲波頻率固定為 75 Hz，放大器音量固定為 32，筆電音量固定為 100。

4. 奈米鎳成功製備的評估方式

- (1) 利用雷射光初步觀察是否出現廷得耳效應，作為奈米鎳是否成功製備依據。
- (2) 進行掃描式電子顯微鏡及 EDX 量測，觀察樣本之形貌、粒徑大小及元素組成。

以下為量測前的準備步驟：

- I. 將化學還原法製備的膠體溶液以離心機離心（3500 rpm、20 分鐘）。
- II. 以滴管抽出上層溶液，將下層沉澱物收集至燒杯中，待其陰乾。
- III. 以碳膠黏附陰乾後的奈米鎳。

五、奈米鎳製備實驗二：以電沉積法進行奈米鎳製備，並以法拉第波輔助

- （一）研究方法：以化學還原法所得之試劑的適當濃度比例為基礎，使用電沉積法製備奈米鎳。以電沉積模組控制電沉積法的電壓、電流及時間。

（二）研究變因

1. 探討法拉第波的有無對奈米鎳的顆粒大小、形貌的影響。
2. 同 1.，探討不同反應電壓(3 V、4 V、5 V)對奈米鎳的顆粒大小、形貌的影響。
3. 同 1.，探討不同保護劑濃度(無、3:8、3:80)對奈米鎳的顆粒大小、形貌的影響。

（三）實驗步驟

1. 配製硫酸鎳水溶液 10^{-3} M。
2. 根據還原劑濃度，加入所需重量之檸檬酸鈉，攪拌使其溶解，配製成電鍍液。
3. 將適量電鍍液加入培養皿中，固定液體高度為 8 mm。
4. 陽極使用鎳片，陰極使用 ITO，將 ITO 垂直固定於溶液中，並使液面約略位於 ITO 的一半高度。
5. 使用電鍍模組，電壓依變因而定，電鍍時間固定為 30 分鐘。電鍍過程中，無法拉第波輔助之樣本靜置；有法拉第波輔助者使用聲波控制模組，聲波頻率固定為

75 Hz，訊號放大器音量固定為 32。筆電音量固定為 100。

6. 奈米鎳成功製備的評估方式：利用掃描式電子顯微鏡進行量測，觀察奈米鎳之粒徑、形貌及組成的物理性質。

六、超音波輔助的實驗對照

（一）化學還原法

1. 研究方法：以滴定方式製備奈米鎳，並使用超音波震盪機進行輔助。
2. 研究變因同二、之(三)之 2、3。
3. 實驗步驟：僅在滴定過程中，改以超音波震盪機輔助。震盪機內液體高度固定為 6cm。其餘實驗步驟同二。

（二）電沉積法

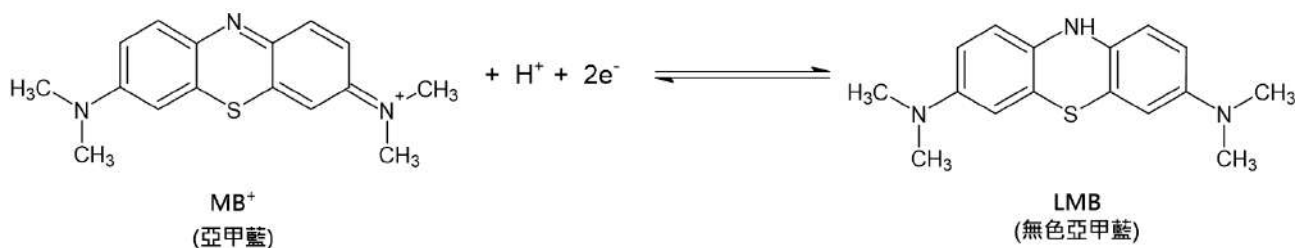
1. 研究方法：以電鍍方式製備奈米鎳，並使用超音波震盪機進行輔助。
2. 研究變因同三、之(三)之 2、3。
3. 實驗步驟：僅在電鍍過程中，改以超音波震盪機輔助。洗滌機內液體高度固定為 5.5cm。其餘實驗步驟同三。

七、奈米鎳應用於色素還原脫色

- （一）因本研究製備奈米鎳所用的還原劑為 NaBH_4 ，反應後所得的奈米鎳溶液會與殘留的 NaBH_4 共存。根據文獻，我們推測這樣的混合液可能具備還原剛果紅及亞甲藍的能力。^[24]因此將本研究的奈米鎳、 NaBH_4 混合溶液，進行此兩種色素的還原脫色反應。

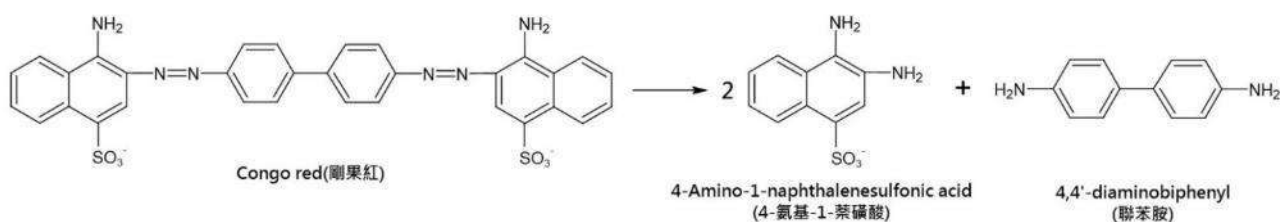
（二）反應原理：

1. 亞甲藍脫色機制：固體亞甲藍溶於水後，會解離出有機陽離子結構，稱為 MB^+ 。由反應式 2 可見，亞甲藍脫色反應中， MB^+ 結構中環的雙鍵會被還原、共軛 π 鍵斷裂，形成無色的 LMB。^[25]



反應式 2-亞甲藍的脫色機制。(作者製圖)

2. 剛果紅脫色機制：由反應式 3 可見，剛果紅脫色反應中，剛果紅的共振結構會被破壞，斷去氮-氮雙鍵並生成胺基，導致脫色。^[26]



反應式 3-剛果紅的脫色機制。(作者製圖)

(三) 研究方法

1. 奈米鎳製備條件：以化學還原法進行製備。固定還原劑濃度為 10^{-1}M ，保護劑濃度為 3：8。
2. 將奈米鎳用於亞甲藍、剛果紅的催化還原脫色。使用的染劑濃度皆固定為 2000 ppm，與奈米鎳溶液混合後即 1000 ppm。

(四) 研究變因

1. 將亞甲藍分別加入有法拉第波製備的奈米鎳溶液、無法拉第波製備的奈米鎳溶液、超音波製備的奈米鎳溶液及 10^{-1}M 的硼氫化鈉溶液中，進行吸光度量測及評估奈米鎳對色素的脫色能力。
2. 將剛果紅分別加入有法拉第波製備的奈米鎳溶液、無法拉第波製備的奈米鎳溶液、超音波製備的奈米鎳溶液、及 10^{-1}M 的硼氫化鈉溶液中，進行吸光度量測及評估奈米鎳之脫色能力。

(五) 實驗步驟

1. 以前述方法製備奈米鎳。
2. 使用移液管吸取 1.5 mL 之奈米鎳溶液(或硼氫化鈉溶液)至比色皿中，再使用移液管吸取 1.5 mL 之 2000 ppm 色素溶液至同一比色皿中，同時開始進行 UV-Vis 光譜掃描。使用動力學模式(Kinetics)掃描並收集數據。
3. 對數據進行繪圖並分析。

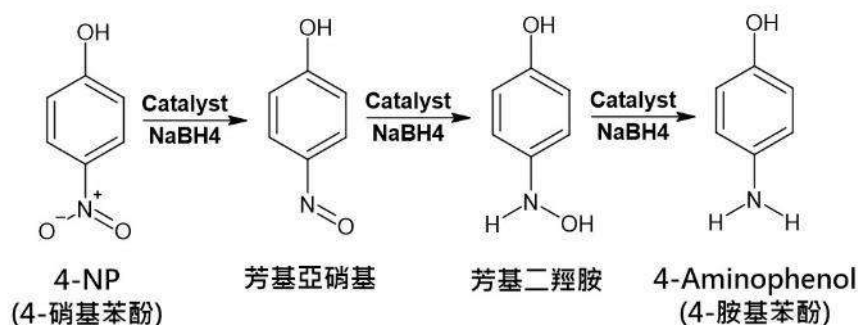
八、奈米鎳應用於其他有機污染物的還原

(一) 由七的實驗結果，可見法拉第波組的奈米鎳的催化能力優於無法拉第波及超音波組。

故進一步將法拉第波輔助製備的奈米鎳應用於 4-硝基苯酚(4-NP)及 2-硝基苯酚(2-NP)的催化還原，觀察其對於 4-硝基苯酚及 2-硝基苯酚的還原反應是否具有催化能力。

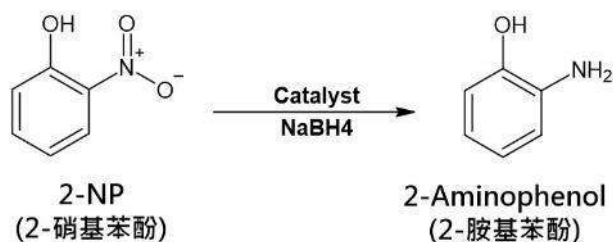
(二) 反應原理

1. 4-硝基苯酚還原機制：如反應式 4，4-硝基苯酚在催化劑及氫氣的作用下會還原為 4-胺基苯酚。此為連續三步驟的反應。4-硝基苯酚 ($\text{NO}_2\text{-Ar}$) 會先還原為芳基亞硝基 (NO-Ar)，然後還原為芳基二羥胺 ($\text{N(OH)}_2\text{-Ar}$)，最後轉化為 4-胺基苯酚 ($\text{NH}_2\text{-Ar}$)。[27]



反應式 4- 4-硝基苯酚的還原機制。(作者製圖)

2. 2-硝基苯酚還原機制：如反應式 5，2-硝基苯酚(2-NP)在催化劑及氫氣的作用下會還原成 2-胺基苯酚(2-AP)。



反應式 5- 2-硝基苯酚的還原機制。^[28] (作者製圖)

(三) 研究方法

1. 奈米鎳製備條件：以化學還原法進行製備。固定還原劑濃度為 10^{-1} M，保護劑濃度為 3 : 8。
2. 將奈米鎳用於 4-硝基苯酚及 2-硝基苯酚的催化還原反應。使用的有機物濃度皆固定為 2000 ppm，與奈米鎳溶液混合後即 1000 ppm。

(四) 研究變因

1. 將 4-硝基苯酚加入有法拉第波輔助製備的奈米鎳溶液，進行吸光度量測及評估奈米鎳對其的還原能力。
2. 將 2-硝基苯酚加入有法拉第波輔助製備的奈米鎳溶液，進行吸光度量測及評估奈米鎳對其的還原能力。

(五) 實驗步驟

1. 以法拉第波輔助製備奈米鎳。
2. 使用移液管吸取 1.5 mL 之奈米鎳溶液(或硼氫化鈉溶液)至比色皿中，再使用移液管吸取 1.5 mL 之 2000 ppm 有機物溶液至同一比色皿中，同時開始進行 UV-Vis 光譜掃描。使用動力學模式(Kinetics)掃描並收集數據。
3. 對數據進行繪圖並分析。

肆、研究結果與討論

一、前置實驗：化學還原法製備奈米鎳

(一) 實驗變因及實驗步驟設定

1. 以滴定管進行反應步驟選擇：比較「用硫酸鎳溶液滴定還原劑加保護劑混合溶液」與「用還原劑加保護劑混合溶液滴定硫酸鎳溶液」兩種反應步驟。實驗中發現，由於本研究採用硼氫化鈉作為還原劑，若使用後者方式滴定，硼氫化鈉在水中會逐步釋放出氫氣，干擾滴定速率，甚至在滴定尚未完成時便中途停止。故本研究採用前者的滴定方式。
2. 前驅物濃度選擇：在其他條件固定下，以 10^{-1}M 、 10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M 的硫酸鎳溶液製備奈米鎳。 10^{-1}M 和 10^{-2}M 的情況下，奈米鎳顆粒過大且易沉澱； 10^{-4}M 的情況下，濃度過低，廷得耳效應不甚明顯。故採用 10^{-3}M 作為後續實驗中奈米鎳溶液的濃度。
3. 保護劑種類及用量選擇：在其他條件固定下，調整保護劑的種類(TBAB 和檸檬酸鈉)及濃度。^[20] 探討保護劑濃度為 3：4、3：8、3：40、3：80，四種情況下製備奈米鎳之情形。
 - (1) 經測試發現，以 3：4 的比例製備時，奈米鎳顆粒過大且容易沉澱；3：40 和 3：80 製備情況較不穩定；而 3：8 經測試後，屬於較為合適的比例。後續實驗仍有改變保護劑濃度的需求，故採用 3：8 及 3：80 進行後續實驗。
 - (2) 經觀察發現，其他反應條件相同下，以檸檬酸鈉作為保護劑製備的樣本，其溶液中懸浮的奈米鎳顆粒粒徑明顯較以 TBAB 作為保護劑者小。故後續實驗皆使用檸檬酸鈉作為保護劑。

註：前述研究結果主要以廷得耳效應進行評估。然而，若加以使用紫外光可見光吸收光譜進行分析，依據目前的實驗結果，以硫酸鎳作為前驅物，硼氫化鈉作為還原劑，搭配 TBAB 或檸檬酸鈉作為保護劑製備出的奈米鎳，在 UV-Vis 光譜儀量測中均無明顯吸收峰。相關吸收峰數據如圖 6 所示。

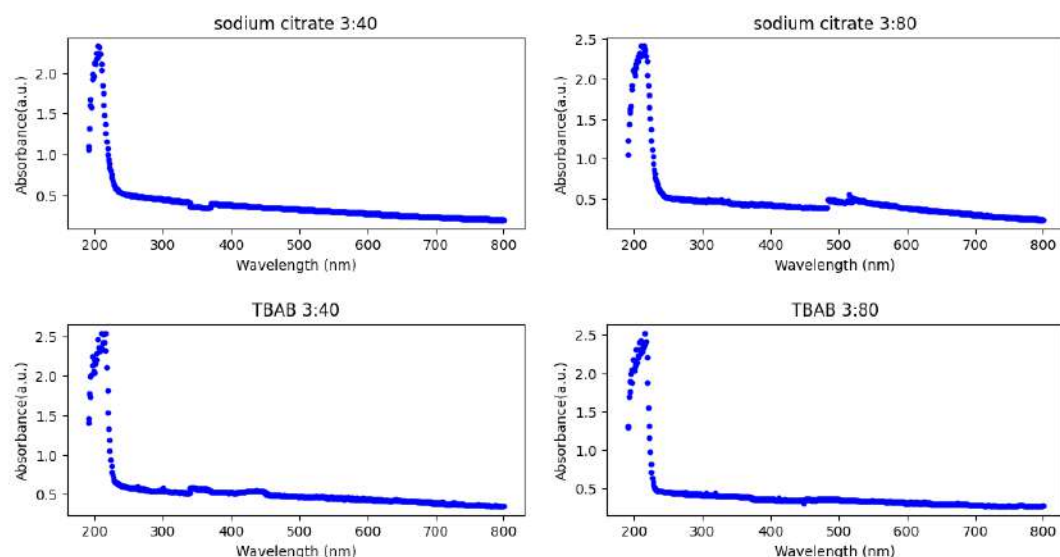


圖 6-不同保護劑及不同保護劑濃度下所得奈米鎳之 UV-Vis 吸收光譜圖。左上圖保護劑為檸檬酸鈉，保護劑濃度 3：40。右上圖為檸檬酸鈉，3：80。左下圖為 TBAB，3：40。右下圖為 TBAB，3：80。四張圖中皆無明顯吸收峰。(作者製圖)

(二) 以法拉第波輔助奈米鎳製備：在保護劑為檸檬酸鈉的條件下，進行有無法拉第波輔助反應的對照實驗。

1. 無法拉第波輔助下，以保護劑濃度 3：80 進行製備。此反應條件成功製備出奈米鎳，且透過雷射觀察到廷得耳效應，初步驗證奈米鎳之生成。
2. 有法拉第波輔助下，以保護劑濃度 3：8 進行製備。本實驗希望透過法拉第波輔助奈米粒子分散，所以進行了 1/10 的低保護劑濃度實驗。在該比例下，有法拉第波輔助進行實驗，所得結果依然能透過雷射產生明顯的廷得耳效應，故可初步驗證在低保護劑濃度下，在法拉第波輔助確實能生成奈米鎳。對照結果如圖 7 所示。

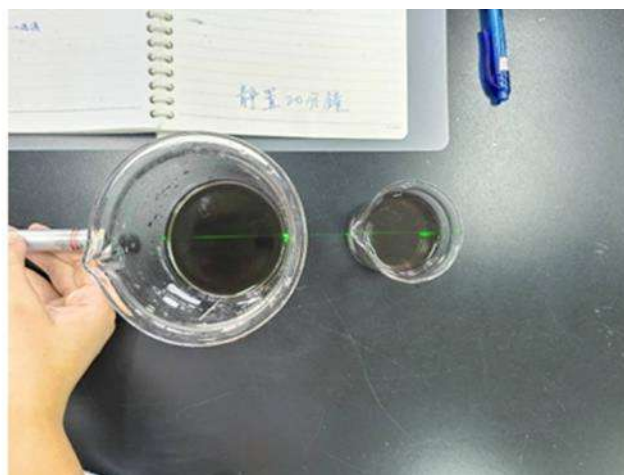


圖 7-兩圖中的左杯為法拉第波輔助，保護劑濃度 3：8 所得之奈米鎳粒子，右杯為沒有法拉第波輔助，保護劑濃度 3：80 所得之奈米鎳粒子。左圖為側視圖，右圖為俯視圖。經雷射觀察，兩杯都有明顯的廷得耳效應。(作者拍攝)

3. 無法拉第波輔助下，以保護劑濃度 3：8 進行製備。為了觀察在低保護劑濃度且無法拉第波輔助下生成之奈米粒子，故進行了對照實驗。在滴定過程中發現，所還原而得的金屬鎳顆粒相當大。當以雷射照射溶液時，僅能在燒杯邊緣觀察到較短的光路徑。而在燒杯中央幾乎無法觀察到廷得耳效應。這一結果使我們確信，低保護劑濃度下，法拉第波確實能有效輔助奈米粒子的生成。相關反應結果如圖 8 所示。透過法拉第波的輔助，可以將生成的奈米粒子有效地分散，並免於因保護劑濃度過低而造成奈米粒子凝聚。



圖 8-兩圖皆為在無法拉第波輔助下，保護劑濃度為 3：8，製備出的奈米鎳。左圖可以發現所得金屬鎳，顆粒明顯大顆。右圖以雷射照射溶液，僅有燒杯邊緣出現廷得耳效應。(作者拍攝)

二、奈米鎳製備實驗一：以化學還原法進行奈米鎳製備，並以法拉第波輔助

(一) 操作變因選擇：探討法拉第波的有無、還原劑溶液濃度、保護劑用量等因素對奈米鎳合成效果的影響。

(二) 以 SEM 圖及 EDX 圖研究不同因素下對於奈米鎳合成效果的影響。

1. 還原劑濃度

(1) 如圖 9 所示，在還原劑溶液濃度均為 1M 的(a)、(b)、(c)、(d)四組樣本中，都可於 SEM 圖中觀察到較大的結晶顆粒。再加以 EDX 圖分析，可發現結晶分布範圍內含有較高比例的 Na 元素，故推斷會產生該結晶形成是由於還原劑 (NaBH_4) 使用過量所致，如圖 10。且此條件下 (1M)，製備出的奈米鎳粒徑也較大，如圖 11。

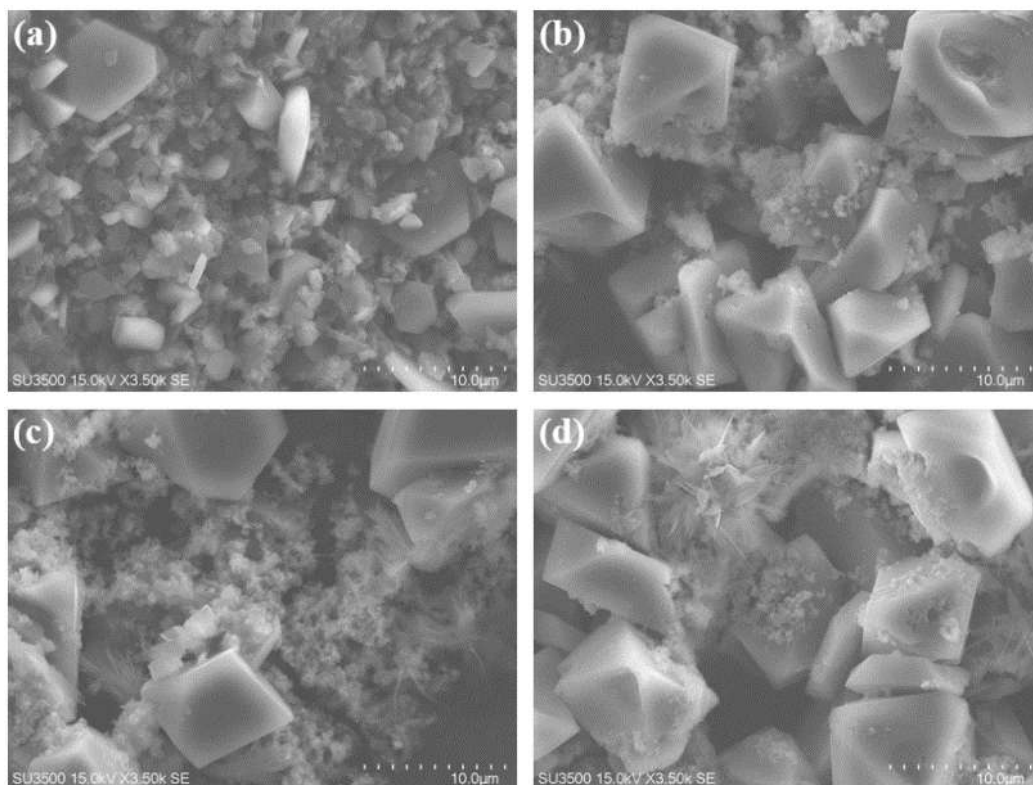


圖 9-(a)、(b)、(c)、(d)四組樣本皆使用還原劑濃度 1 M。(a)為在無保護劑、無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(b)樣本在無保護劑、有法拉第波輔助下製備。(c)樣本在保護劑濃度 3：8、無法拉第波輔助下製備。(d)樣本則為在保護劑濃度 3：8、有法拉第波輔助下製備。由四張圖中皆可見，圖中除有少量的奈米鎳顆粒外，亦有大量的結晶狀結構分布。

(作者製圖)

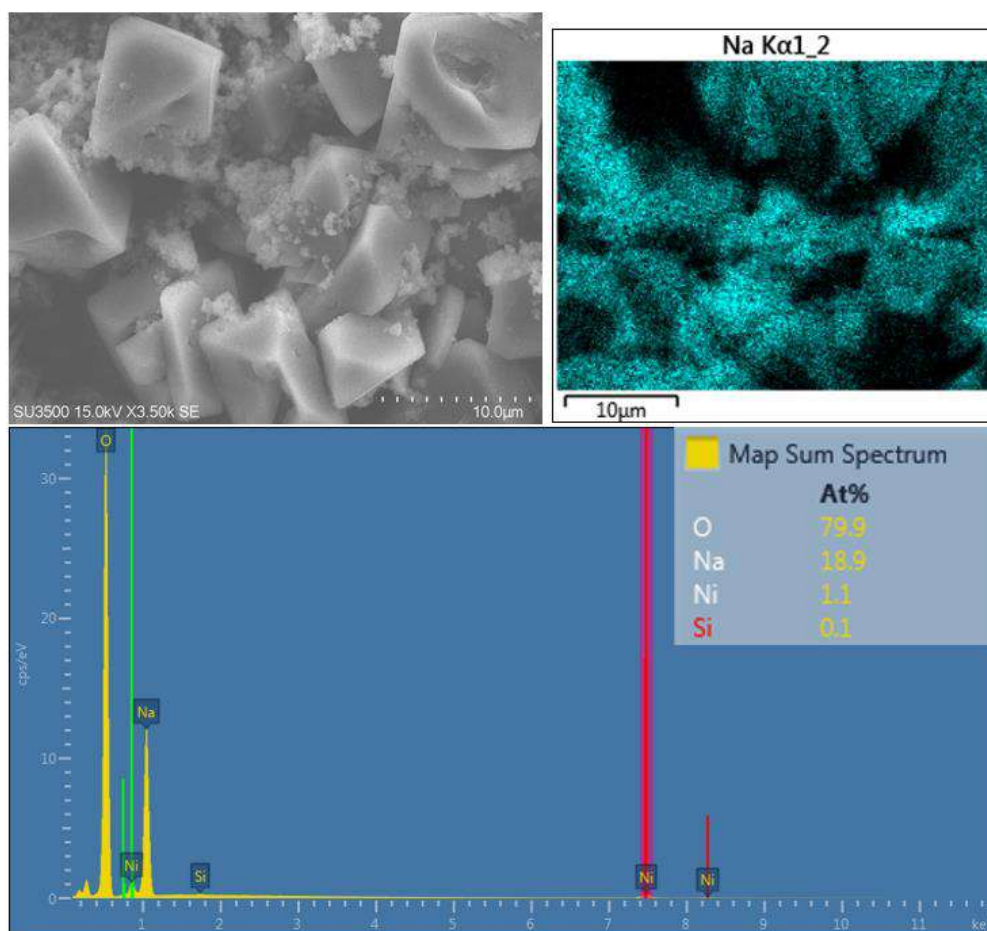


圖 10-由 EDX 圖可見，此樣本(即圖 7 樣本(b))中含有高比例的 Na 元素，且 Na 元素多分布在 SEM 圖中結晶處。綜合以本實驗使用之藥品進行推斷，該結晶是因還原劑(NaBH_4)使用過量而產生。(作者製圖)

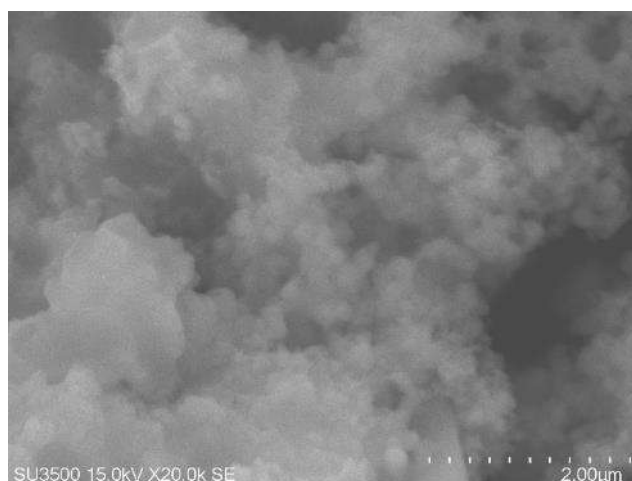


圖 11-由此圖可見，在還原劑濃度 1 M 下製備出的奈米鎳粒徑較大。(作者製圖)

(2) 在還原劑溶液濃度均為 10^{-2} M 的(a)、(b)、(c)、(d)樣本的 SEM 圖(圖 12)中可見：同樣無保護劑，並分別以無、有法拉第波製備的(a)、(b)樣本，其奈米鎳都呈現片狀，無法分辨出明顯的奈米鎳顆粒。同樣保護劑比例 3：8，分別以無、有法拉第波製備的 (c)、(d)兩樣本中，(c)樣本以前述方法處理後並未收集到顆粒，推測可能是此條件下還原出的奈米鎳過少。(d)樣本則無片狀結構，顆粒明顯。

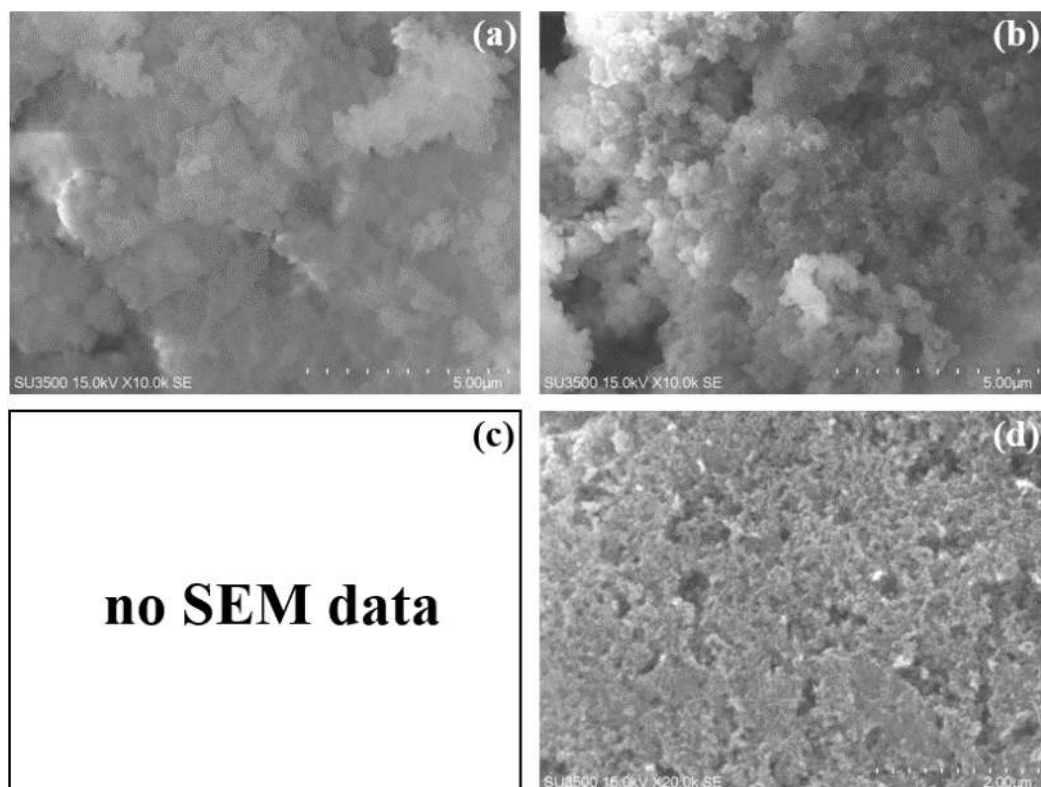


圖 12-(a)、(b)、(c)、(d)四組樣本皆為還原劑濃度 10^{-2} M。(a)為無保護劑、無法拉第波輔助。(b)樣本為無保護劑、有法拉第波輔助。(c)樣本為保護劑濃度 3：8、無法拉第波輔助。(d)樣本則為保護劑濃度 3：8、有法拉第波輔助。(a)、(b)樣本的奈米鎳都呈現片狀，難以分辨出奈米鎳顆粒。(c)樣本未收集到顆粒。(d)樣本無片狀結構，顆粒明顯。(作者製圖)

(3) 在還原劑溶液濃度皆為 10^{-1} M 的(a)、(b)、(c)、(d)樣本中，四者的奈米鎳顆粒都相較 1 M 及 10^{-2} M 情況下更為均勻且分散明顯，如圖 13。

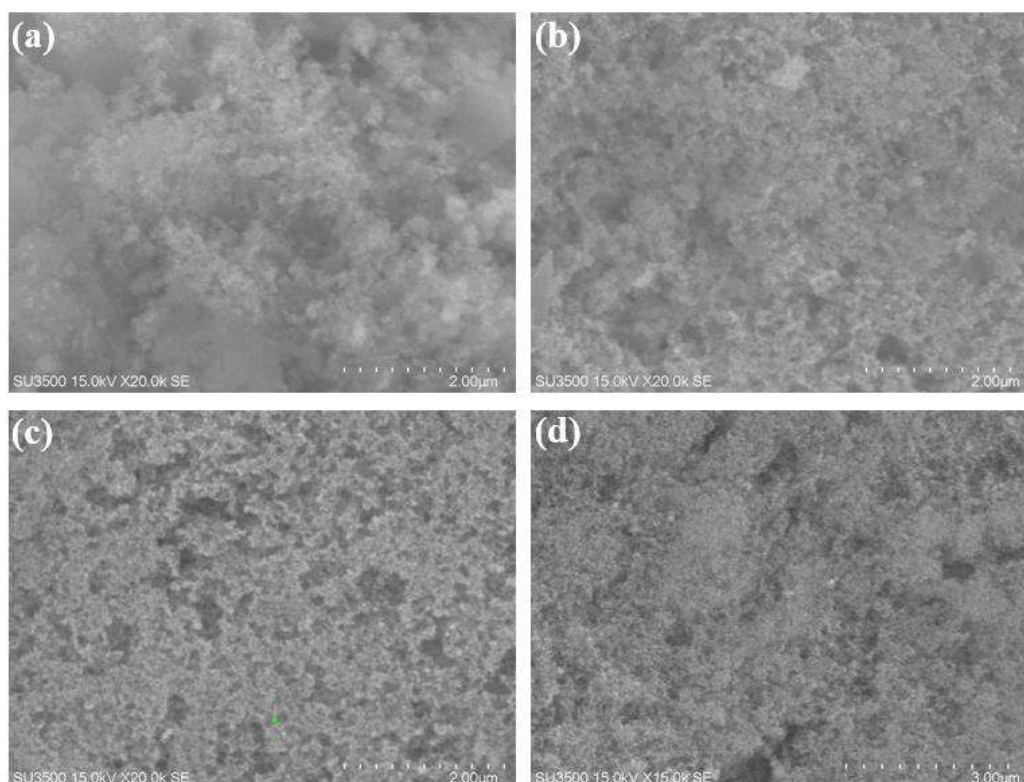


圖 13- (a)、(b)、(c)、(d)四組樣本皆使用還原劑濃度 10^{-1} M。(a)為在無保護劑、無法拉第波輔助的 SEM 圖。(b)樣本為無保護劑、有法拉第波輔助。(c)樣本為保護劑濃度 3：8、無法拉第波輔助。(d)樣本則為保護劑濃度 3：8、有法拉第波輔助。還原劑濃度為 10^{-1} M 的此四組樣本，其顆粒明顯較還原劑濃度 1 M 及 10^{-2} M 下更為均勻且小顆。(作者製圖)

(4) 結論：於還原劑濃度為 1 M、 10^{-1} M 及 10^{-2} M 三類樣本中，1 M 為過量且奈米鎳粒徑較大； 10^{-2} M 情況下則可能呈片狀，且製備情況不穩定。故還原劑濃度以 10^{-1} M 為最佳。

2. 保護劑濃度

(1) 由圖 14、15、16 的對照可見，固定在還原劑濃度 10^{-1} M 下，無論有無法拉第波輔助，保護劑濃度為 3：8 的樣本其奈米鎳的顆粒大小明顯較無保護劑、保護劑濃度 3：80 者更小，分布也更為均勻，故後續實驗採取保護劑濃度 3：8 進行。

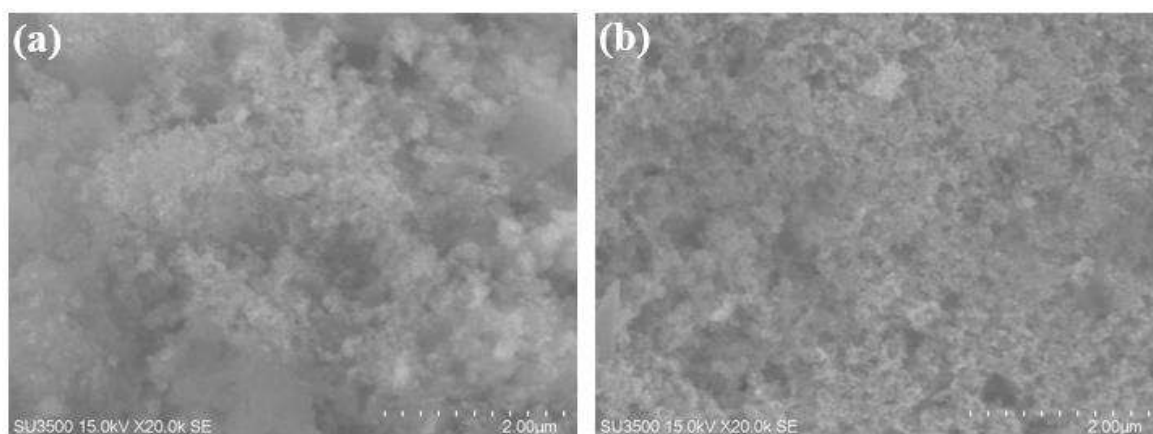


圖 14-此兩組樣本皆在還原劑濃度 10^{-1} M、無保護劑下製備。其中，(a)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(b)樣本則有法拉第波輔助。(作者製圖)

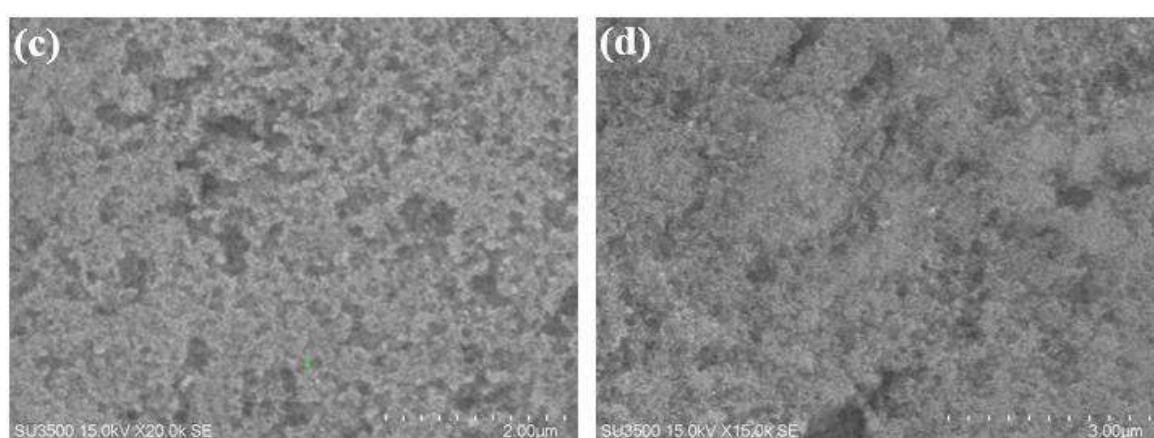


圖 15-此兩組樣本皆在還原劑濃度 10^{-1} M、保護劑濃度 3：8 下製備。其中，(c)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(d)樣本則有法拉第波輔助。(作者製圖)

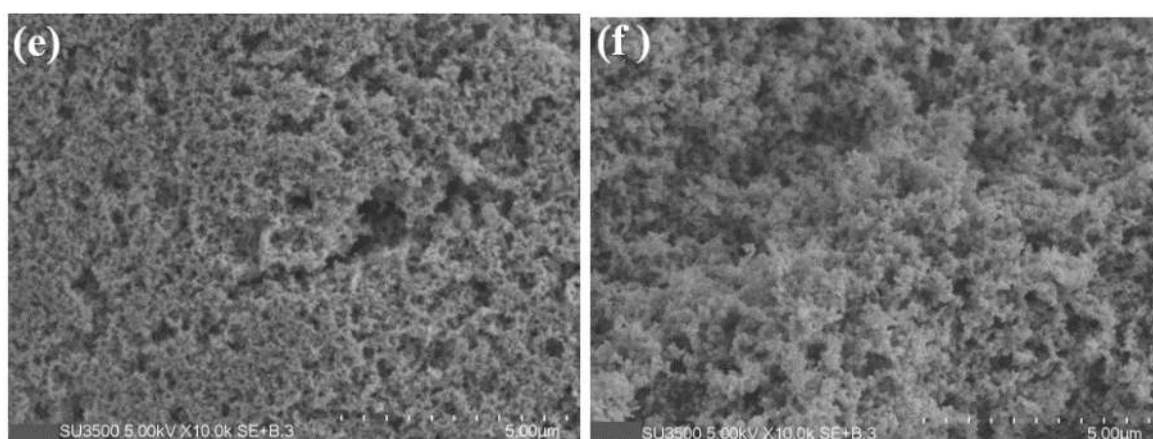


圖 16-此兩組樣本皆在還原劑濃度 10^{-1} M、保護劑濃度 3：80 下製備。其中，(e)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(f)樣本則有法拉第波輔助。(作者製圖)

3. 法拉第波輔助效益

(1) 如圖 17，在「(a)與(b)」和「(c)與(d)」兩組的對照中，可見在還原劑濃度為 10^{-1} M，且皆無保護劑時，有、無法拉第波造成的差異較明顯，亦即法拉第波的輔助效益較大；而在皆有保護劑時，有、無法拉第波造成的差異則較小。

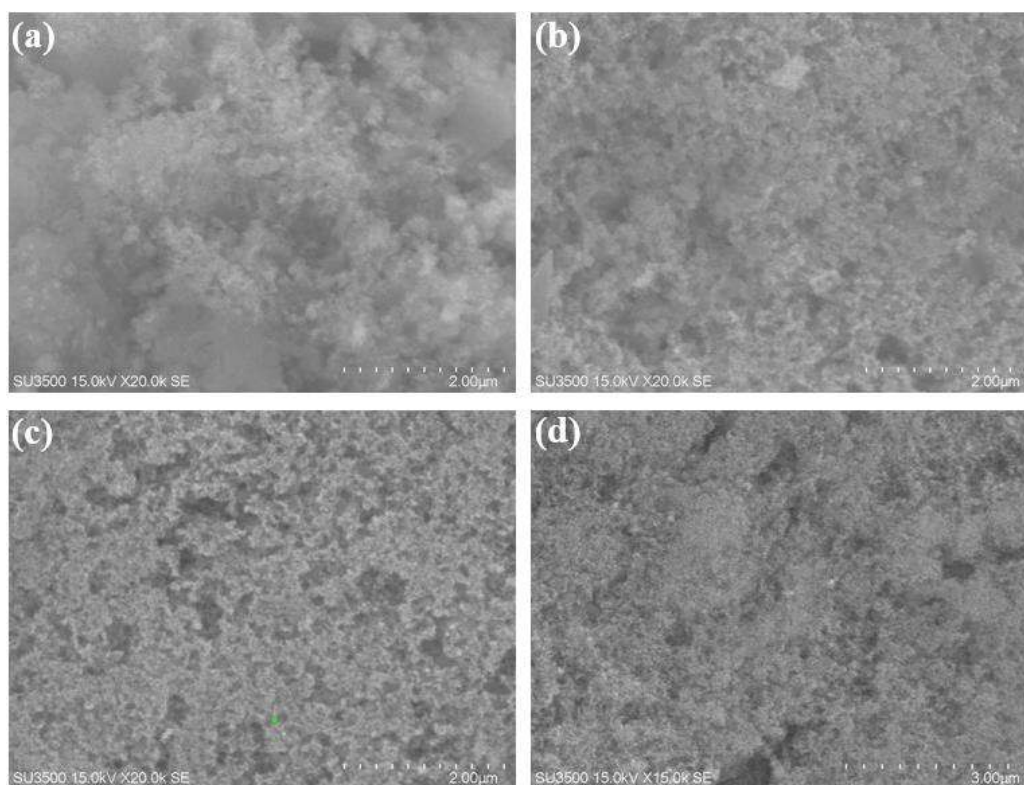


圖 17- (a)、(b)、(c)、(d)四組樣本皆使用還原劑濃度 10^{-1} M。(a)為在無保護劑、無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(b)樣本在無保護劑、有法拉第波輔助下製備。(c)樣本在保護劑濃度 3：8、無法拉第波輔助下製備。(d)樣本則為在保護劑濃度 3：8、有法拉第波輔助下製備。由四組樣本相互對照可見，相較於有保護劑的情況，在無保護劑時，有、無法拉第波造成奈米鎳的粒徑、分布等差異較明顯，亦即法拉第波的輔助效益較明顯。(作者製圖)

(2) 如圖 18，在(g)、(h)兩組樣本的對照亦可明顯發現，在還原劑濃度為 10^{-2} M，且保護劑濃度皆 3：8 時，法拉第波有非常明顯輔助效益：可使原本難以產生足量奈米粒子的情況，變得可行。

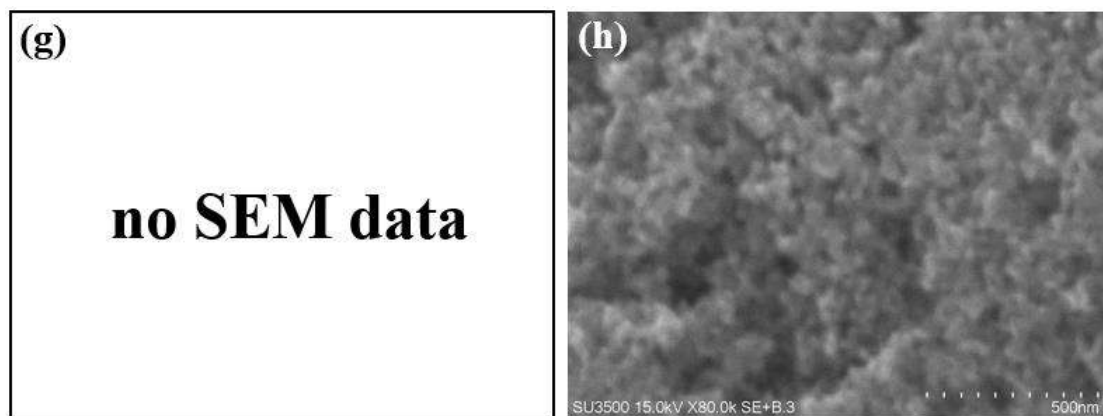


圖 18-此兩組樣本皆在還原劑濃度 10^{-2} M 、保護劑濃度 3 : 8 下製備。左圖(g)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳，並未收集到奈米鎳顆粒。右圖(h)樣本則有法拉第波輔助，則有收集到顆粒。故可發現，法拉第波輔助下可使原難以製備出奈米粒子之條件變得可以製備。(作者製圖)

(3) 結論：於化學還原法中，法拉第波確實有輔助效益，可改善在相同條件下奈米粒子的粒徑大小、分布均勻程度等。

三、奈米鎳製備實驗二：以電沉積法製備，並以法拉第波輔助

- (一) 保護劑用量選擇：透過在化學還原法中得出的結論為在保護劑濃度為 3 : 8 及 3 : 80 下合成奈米鎳的情況較佳，因此在電沉積法中採用這兩者比例條件進行實驗。
- (二) 操作變因選擇：探討法拉第波的有無、前驅物溶液濃度、保護劑用量等因素對奈米鎳合成效果的影响。
- (三) 以 EDX 圖用於初步判斷奈米鎳是否有合成成功，如圖 19 所示。由圖可見樣本中除了 ITO 玻璃中所含有的銦元素、氧元素外，也有一定比例的鎳元素存在。

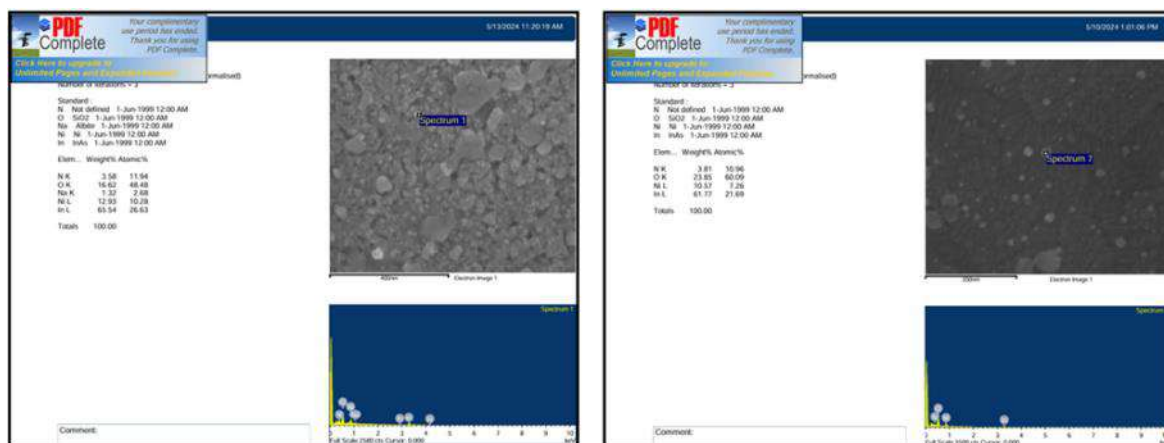


圖 19-在 EDX 圖中可看見有鎳元素的存在。(作者製圖)

(四) 以 SEM 圖研究不同因素對於奈米鎳合成效果的影響

1. 反應電壓

(1) 由圖 20、21、22 的對照可以發現，固定在保護劑濃度 3：8 下，無論有無法拉第波輔助，反應電壓 5 V 的樣本其奈米鎳分布明顯較反應電壓 4 V、3 V 者更為均勻，故後續大多數實驗採取反應電壓 5V 進行。

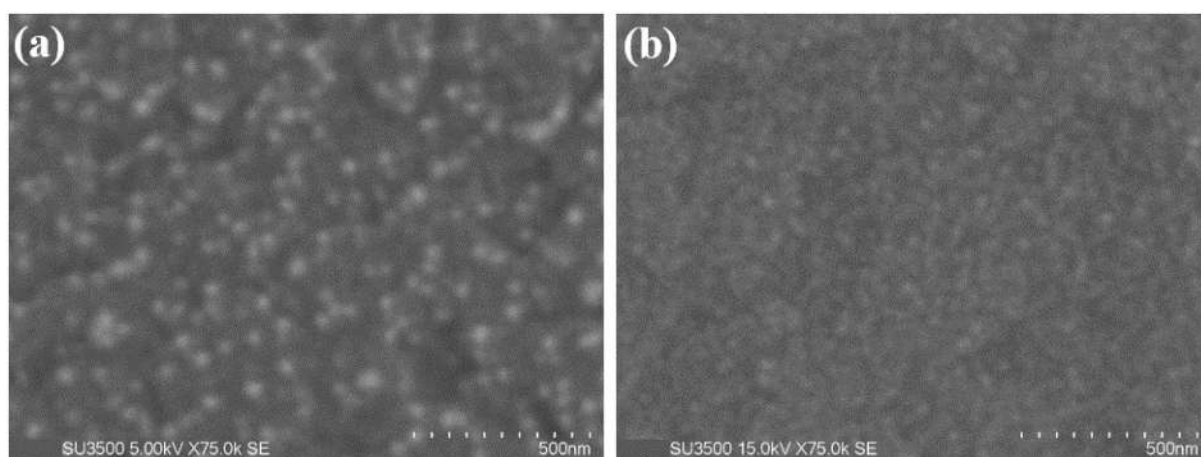


圖 20-此兩組樣本皆在反應電壓 3 V、保護劑濃度 3：8 下製備。其中，(a)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(b)樣本則有法拉第波輔助。(作者製圖)

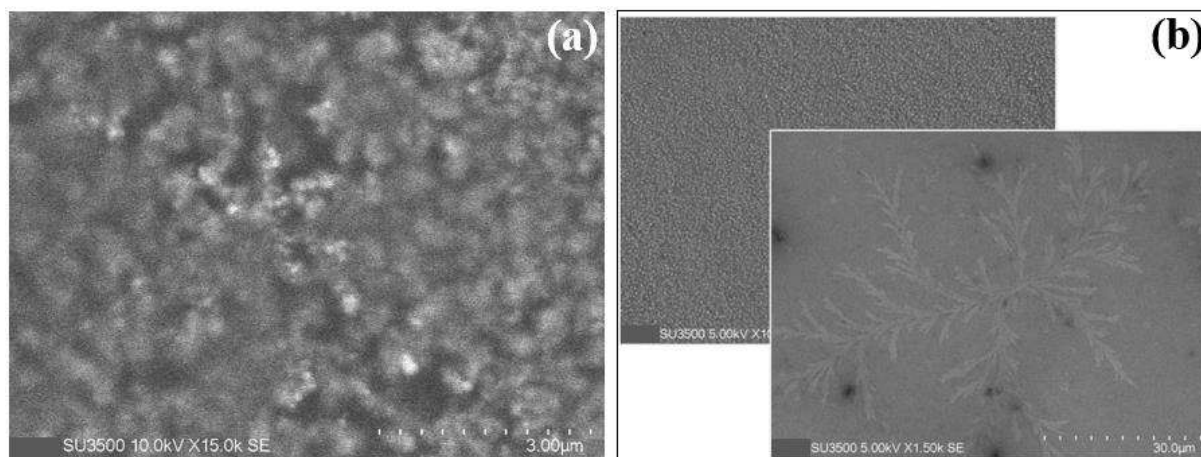


圖 21-此兩組樣本皆在反應電壓 4 V、保護劑濃度 3：8 下製備。(a)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(b)樣本則有法拉第波輔助。其中，(b)的反應條件下會出現特殊的樹枝狀結構，亦有一般的顆粒狀結構，其詳細研究如後述 4。(作者製圖)

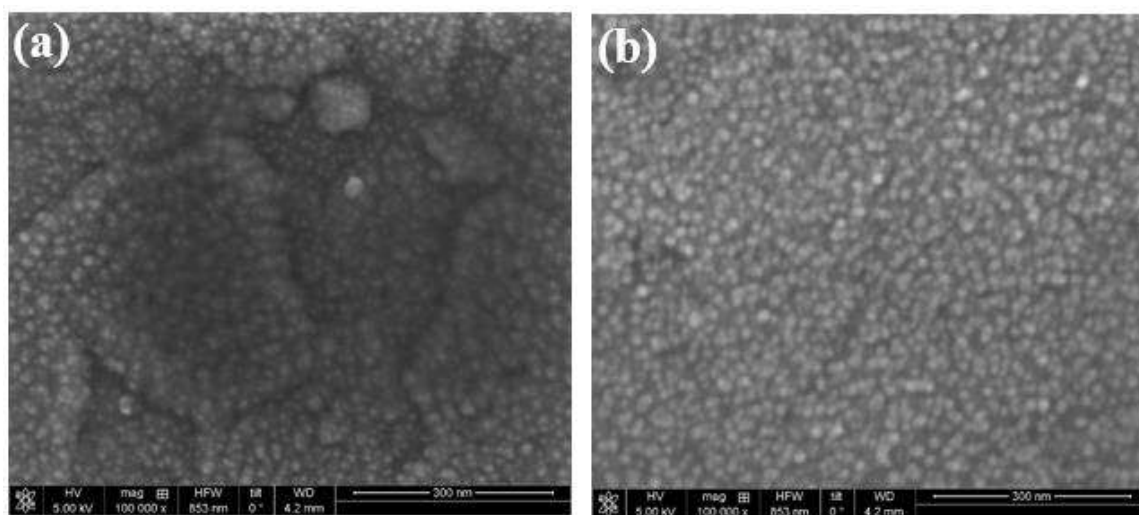


圖 22-此兩組樣本皆在反應電壓 5 V、保護劑濃度 3：8 下製備。其中，(a)為無法拉第波輔助下製備的奈米鎳的 SEM 圖。(b)樣本則有法拉第波輔助。(作者製圖)

2. 保護劑濃度

(1) 在其他條件固定下，皆有法拉第波輔助的兩組樣本，即保護劑濃度為 3：8 的 (a)以及保護劑濃度為 3：80 的(b)。觀察發現皆有法拉第波輔助的兩組中，保護劑濃度 3：8 的(a)相較於保護劑濃度 3：80 的(b)，其粒徑大小及顆粒分布都更均勻。因此認為 3：8 是較為恰當的比例，而 3：80 則過量。結果如圖 23 所示。

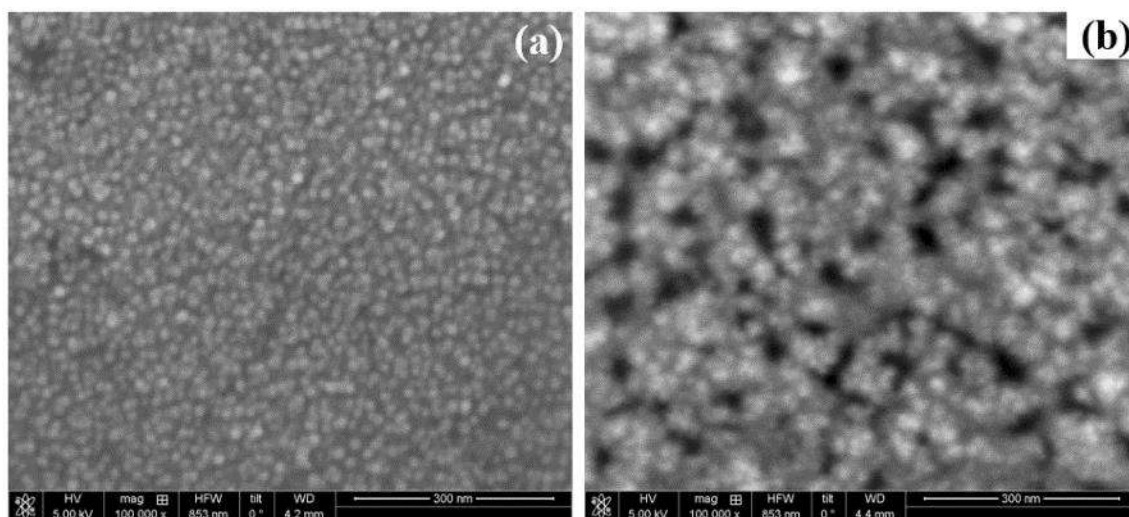


圖 23-(a)、(b)樣本皆在有法拉第波輔助下製備。其中，(a)為保護劑濃度 3：8 的 SEM 圖。(b)樣本則為保護劑濃度 3：80。由圖可見，在其餘反應條件相同時，相較於保護劑濃度為 3：80 的(b)，保護劑濃度為 3：8 的(a)的奈米鎳粒徑大小及顆粒分布都更均勻。(作者製圖)

3. 法拉第波輔助效益

- (1) 經觀察可發現，在皆無添加保護劑的兩組樣本中，有法拉第波輔助的(b)相較於無法拉第波輔助的(a)，其粒徑大小及顆粒分布都更均勻。結果如圖 24 所示。

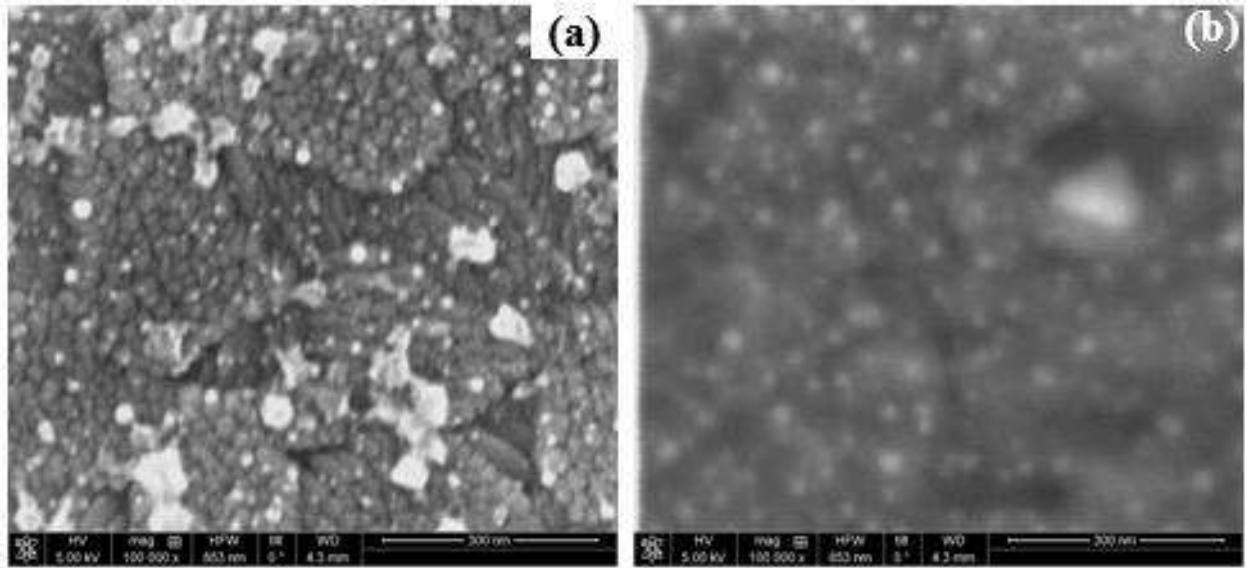


圖 24-在反應電壓 5 V 且皆無添加保護劑下，可以發現有法拉第波輔助的(b)相較於無法拉第波輔助的(a)，其奈米鎳粒徑大小及顆粒分布都更均勻。(作者製圖)

- (2) 同樣，在保護劑濃度為 3：8 下，經結果發現有法拉第波輔助下的(b)相較於無法拉第波輔助下的(a)，其粒徑大小及顆粒分布都更均勻。結果如圖 25 所示。

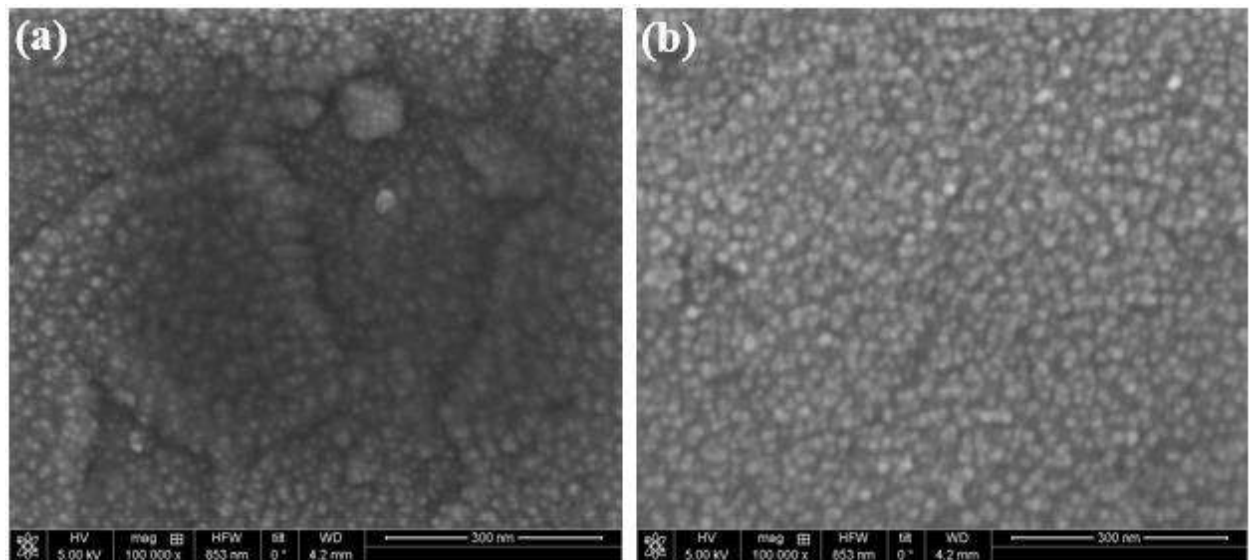


圖 25-在反應電壓 5 V 且保護劑濃度為 3：8 下，可以發現有法拉第波輔助的右圖(a)相較於無法拉第波輔助的左圖(b)所得的奈米鎳粒徑大小及顆粒分布都更均勻。(作者製圖)

(3) 同樣，在保護劑濃度為 3：80 下，經結果發現有法拉第波輔助下的(b)相較於無法拉第波輔助下的(a)其粒徑大小及顆粒分布都更均勻。結果如圖 26 所示。

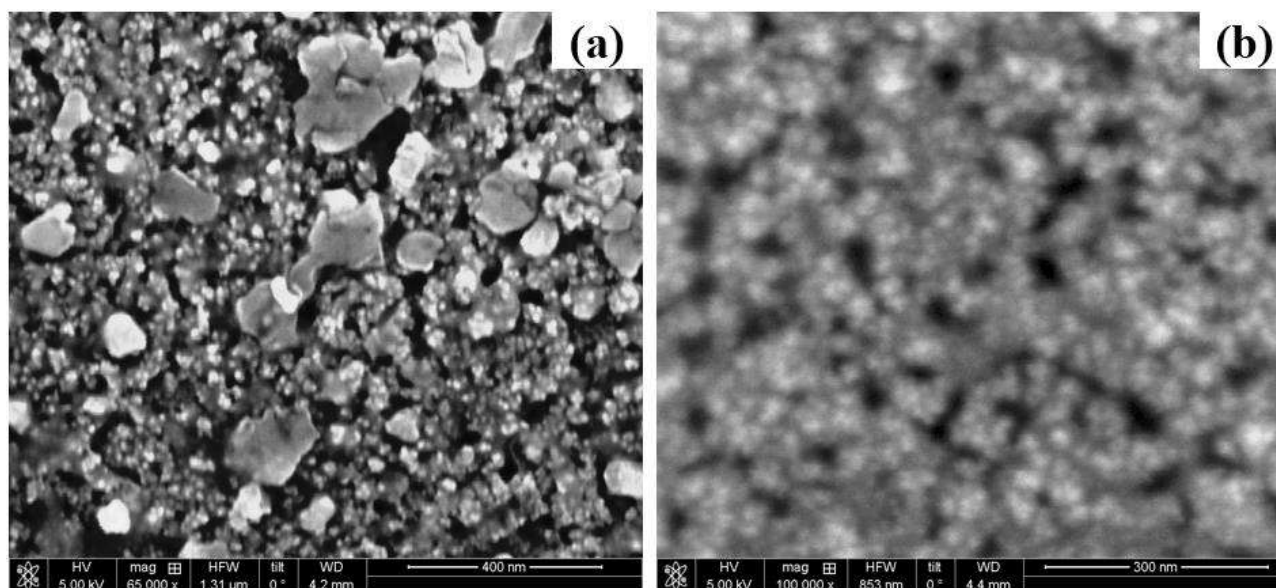


圖 26-在反應電壓 5 V 且保護劑濃度為 3：80 下，可以發現有法拉波輔助的右圖(b)相較於無法拉第波輔助的左圖(a)所得的奈米鎳粒徑大小及顆粒分布都更均勻。(作者製圖)

(4) 結論：於電沉積法中，法拉第波亦有輔助效益，可改善在相同條件下奈米粒子的粒徑大小、分布均勻程度等。

4. 樹枝狀奈米結構：於電沉積法實驗中，意外發現在電壓 4 V、保護劑濃度 3：8、有法拉第波輔助下，出現特殊的樹枝狀結構，如圖 27。故繼續往下探究。



圖 27-以電沉積法製備時，意外發現在電壓 4 V、保護劑濃度 3：8、有法拉第波輔助下，會出現特殊的樹枝狀奈米結構。(作者製圖)

- (1) 證明樹枝狀結構的可再現性：為證明其可再現性，以相同變因(電壓 4 V、保護劑濃度 3：8、有法拉第波)下製備了四組樣本。其中，兩組樣本出現樹枝狀結構。另外兩組則為一般的顆粒狀結構。故認為，在此實驗條件下，樹枝狀結構確有再現性，只不過為機率性出現。
- (2) 與其他實驗條件的對照：因發現該結構為機率性出現，為觀察在非法拉第波輔助下是否亦可產生該結構，故在固定電壓 4 V、保護劑濃度 3：8，分別以無法拉第波輔助及超音波輔助下，各重複置備了 4 組樣本。以下各呈現一組樣本。觀察發現，無法拉第波輔助及超音波輔助的樣本皆無法產生樹枝狀奈米結構(重複製備的樣本皆未見該結構)，如圖 28。

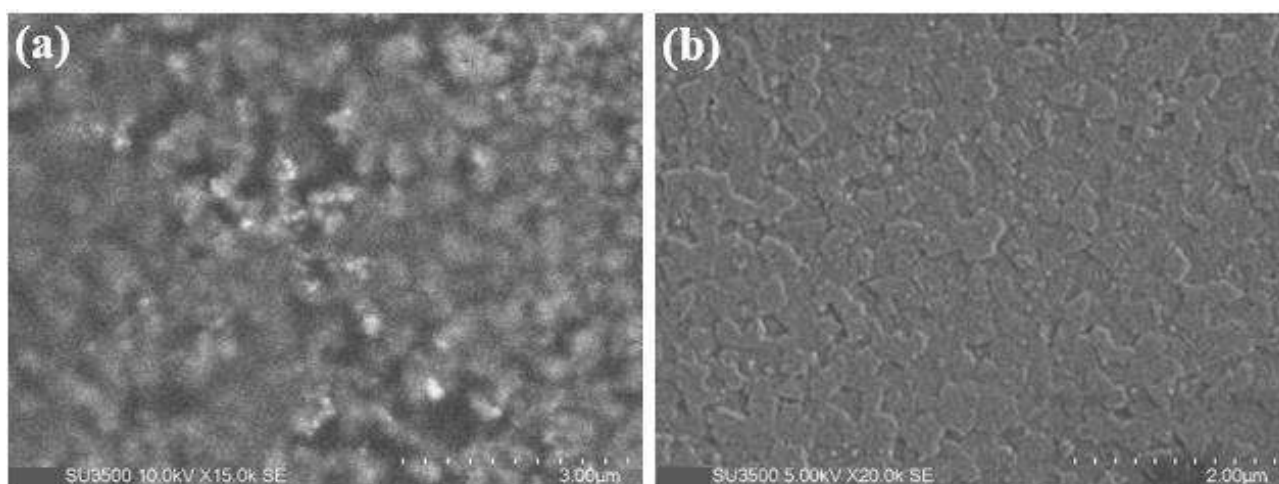


圖 28-(a)、(b)兩樣本同樣在電壓 4 V、保護劑濃度 3：8 下製備。(a)為無法拉第波輔助。(b)為超音波輔助。與圖 27(上圖)對照之下，無法拉第波輔助及超音波輔助的樣本在相同條件皆無法產生樹枝狀奈米結構。(作者製圖)

- (3) 結論：以電沉積法製備奈米鎳時，在特定條件下若以法拉第波輔助，能在一定機率下，出現樹枝狀奈米結構。而無輔助以及超音波輔助下則無。此結果成功開闢一條以可聽聲波輔助合成樹枝狀奈米結構的創新途徑。

四、 超音波輔助的實驗對照：因目前文獻中關於超音波輔助製備奈米粒子的研究已十分完整，是一個成熟的合成技術。為了比較高頻率、高功率的超音波與本研究所使用之低頻率、低功率的可聽聞音所產生的法拉第波，其輔助製備奈米鎳之效益。本研究關於超音波的實驗，皆是使用超音波震盪機作為輔助。

(一) 以化學還原法為製備方法

1. 實驗條件選擇：由前述研究結果可知，無論在有無法拉第波輔助下，還原劑濃度 10^{-1}M 、保護劑濃度 3：8 都是最佳的比例。故固定在此條件下，僅改變以法拉第波或是超音波輔助。

2. 以 SEM 圖研究奈米鎳的合成效果：法拉第波與超音波輔助效益對照

(1) 如圖 29，兩樣本對照可見，使用法拉第波輔助的樣本，其粒徑大小相較使用超音波輔助者小，分布亦較其均勻。

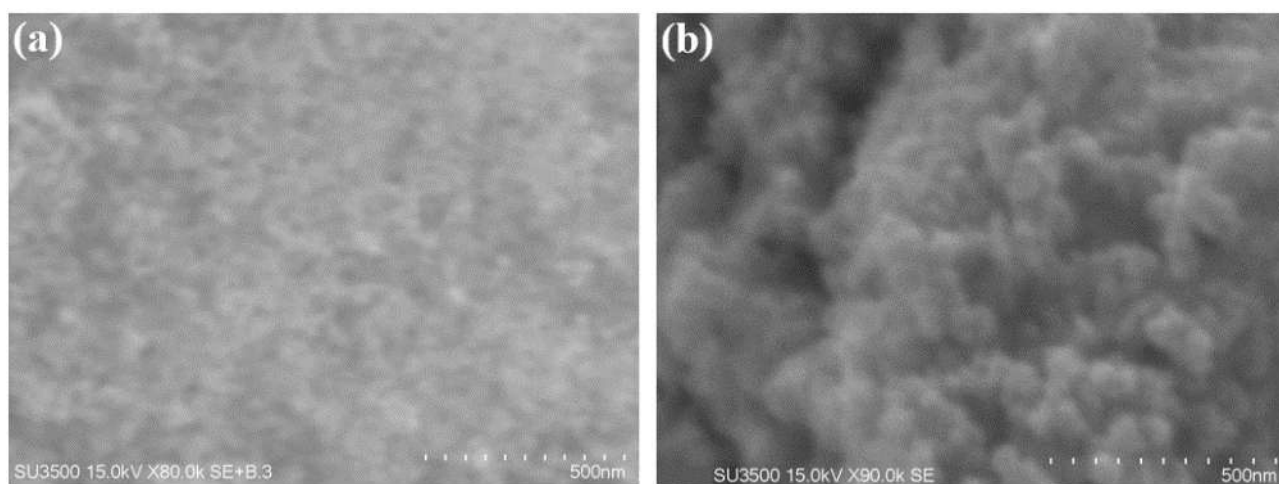


圖 29-(a)、(b)兩樣本皆為還原劑濃度 10^{-1}M 、保護劑濃度 3：8。(a)為法拉第波輔助。(b)為超音波輔助。使用法拉第波輔助的圖(a)，其粒徑大小較小，分布亦較其均勻。(作者製圖)

(二) 以電沉積法為製備方法

1. 實驗條件選擇：由前述研究結果可見，無論在有無法拉第波輔助下，電壓 5 V、保護劑濃度 3：8 都是最佳的比例。故固定在此條件下，僅改變是以法拉第波或是超音波輔助。

2. 以 SEM 圖研究奈米鎳的合成效果：法拉第波與超音波輔助效益對照

(1) 同樣由圖 30 的兩樣本對照可知，使用法拉第波輔助的樣本，其粒徑大小相較使用超音波輔助者小，分布亦較其均勻。

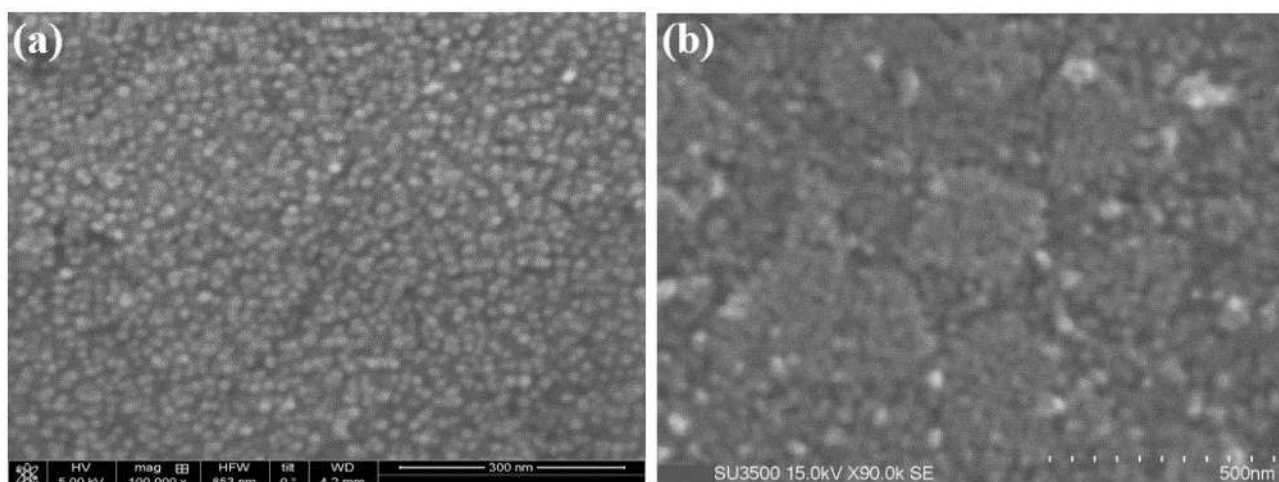


圖 30-(a)、(b)兩樣本皆在電壓 5 V、保護劑濃度 3：8 下製備。(a)為法拉第波輔助。(b)為超音波輔助。使用法拉第波輔助的左圖(a)，其粒徑大小較小，分布亦較其均勻。(作者製圖)

(三) 結論：無論使用化學還原法或電沉積法進行製備，法拉第波的輔助效益皆優於超音波。

五、奈米鎳應用於色素脫色

- (一) 奈米鎳製備條件：以化學還原法進行製備。固定在還原劑濃度 10^{-1} M，保護劑濃度 3：8。
- (二) 染劑選擇：剛果紅、亞甲藍。使用的染劑濃度皆固定為 2000 ppm，與奈米鎳溶液混合後即 1000 ppm。
- (三) 剛果紅脫色：自剛果紅與奈米鎳溶液混合開始以 UV-Vis 光譜儀進行 2 小時的動力學量測，量測波長為 492 nm。^[23]相關吸光度數據如圖 31。以下討論奈米鎳對剛果紅的催化還原能力，以及以不同輔助方式製備之奈米鎳催化還原能力的差異。

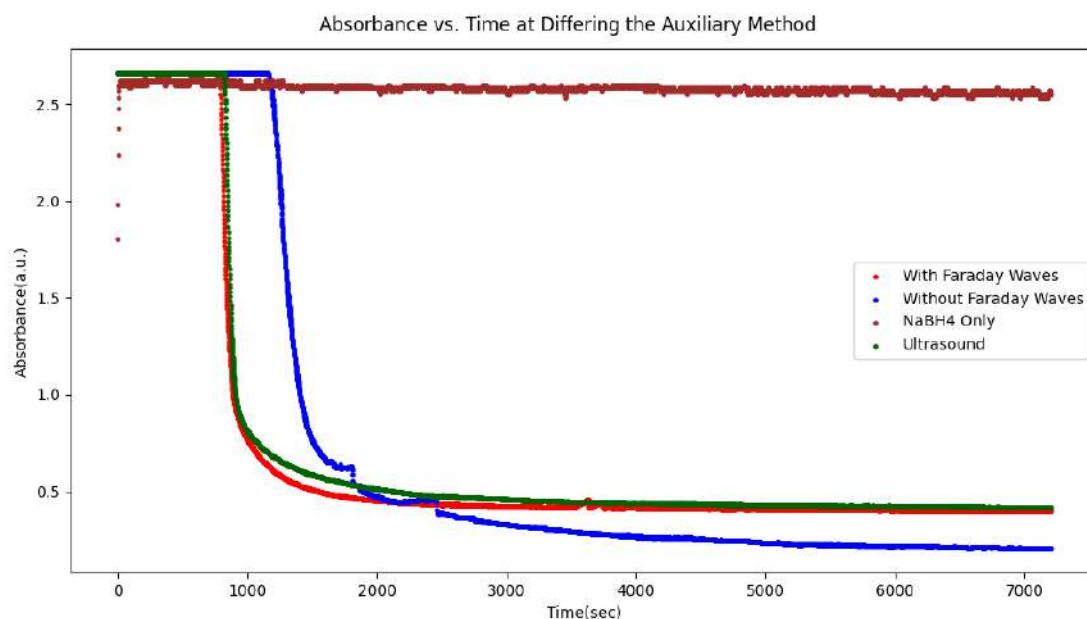


圖 31-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行動力學量測，所得之剛果紅吸光度與時間關係圖。圖中紅色曲線為剛果紅加上有法拉第波輔助下製備出的奈米鎳溶液。藍色曲線為添加無法拉第波輔助製備出的奈米鎳溶液。棕色曲線為僅添加硼氫化鈉水溶液(無奈米鎳)。綠色曲線為添加超音波輔助下製備出的奈米鎳溶液。(作者製圖)

1. 奈米鎳顆粒對於剛果紅還原的催化能力：從僅添加硼氫化鈉溶液(棕色曲線)的對照實驗可見，無論奈米鎳顆粒製備時有無法拉第波輔助，或是以超音波輔助，其都具有催化硼氫化鈉與剛果紅反應的能力。
2. 催化速率：
 - (1) 由紅色曲線可見，剛果紅在有法拉第波輔助製備出的奈米鎳的催化下，約在混合後的第 787 秒時開始快速下降，在 2000 秒時降到約 7.07 ppm。而後速率減緩，至量測結束(7200 秒)時剛果紅濃度約為 6.04ppm。
 - (2) 由綠色曲線可見，剛果紅在有超音波輔助製備出的奈米鎳的催化下，約在混合後的第 820 秒時開始快速下降，在 3188 秒時降到 7.07 ppm。而後速率減緩，至量測結束(7200 秒)時濃度為 6.42 ppm。
 - (3) 而由藍色曲線可見，在無法拉第波輔助製備出的奈米鎳的催化下，剛果紅約自第 1156 秒開始快速下降，在 2291 秒時降到約 7.07 ppm，而後持續下降，至量測結束(7200 秒)時濃度約為 2.38 ppm。

3. 法拉第波的輔助效益：

(1) 由紅、綠曲線的比較可以發現，法拉第波輔助以及超音波輔助的樣本，其剛果紅還原情形差不多，可見在此染劑中，法拉第波可達到與超音波相匹配的效果。且最終法拉第波輔助的樣本的剛果紅濃度略低於超音波。

(2) 再由紅、藍、綠三條曲線相比較可以發現，雖然最終無法拉第波組的剛果紅濃度略低於另兩者，然其還原速率較慢。若相較於有法拉第波與超音波組，較無法達到快速還原之效。

4. 最大吸收峰轉移：圖 32 為以法拉第波組的奈米鎳催化還原剛果紅前、後的吸光度圖。由圖可見，催化還原前、後的 $\lambda_{\max}$ 有所轉移，可見剛果紅被還原並產生新的物質。

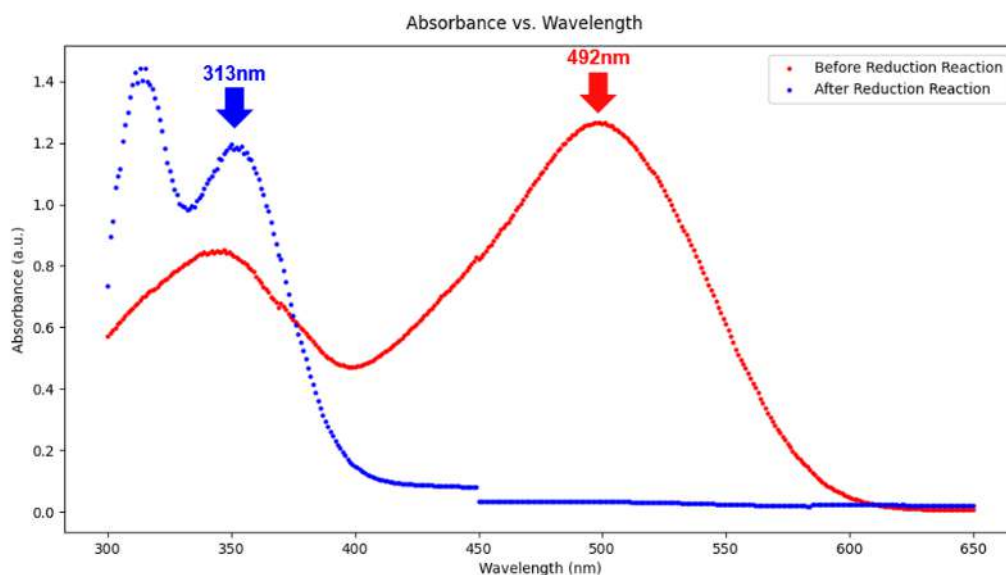


圖 32-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行吸光度量測，所得之剛果紅吸光度與波長關係圖。由紅色曲線可見還原前剛果紅的 $\lambda_{\max}=492\text{ nm}$ ，而還原後致 $\lambda_{\max}$ 移到 313 nm ，如藍色曲線。(作者製圖)

5. 計算速率常數 k 值：剛果紅的還原遵守偽一級動力學。即：

$$\ln(C_t/C_0) = k_{app}t$$

而其中，反應的速率常數(k_{app})可以以 $\ln(C_t/C_0)$ 與還原時間(min)的線性回歸圖形(即圖 33)計算。計算可得，在法拉第波組的奈米鎳輔助下，剛果紅還原反應的 $k_{app}=0.60\text{ min}^{-1}$ 。

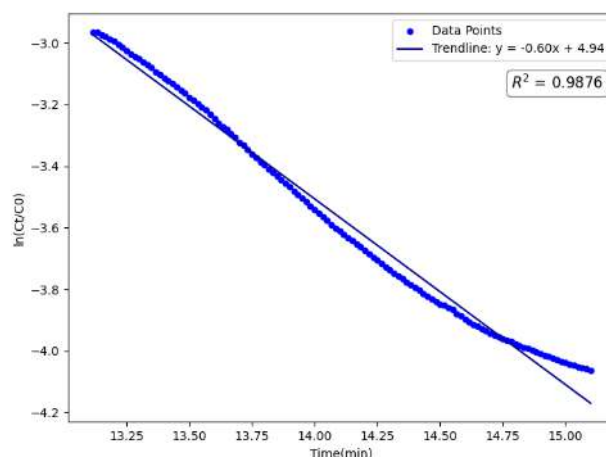


圖 33-CR 的 $\ln(C_t/C_0)$ 與時間的關係圖。實驗條件為：2000 ppm CR 水溶液 1.5 mL + 有法拉第波組的奈米鎳溶液 1.5 mL。(作者製圖)

6. 與其他文獻催化剛果紅還原的比較如表 1

表 1-文獻中研究之鎳奈米複合材料與本研究之法拉第波輔助的奈米鎳，對於剛果紅(CR)的催化還原能力比較。(作者製表)

catalysts	dye initial concentration (ppm)	reduction time (min)	catalyst amount (mg)	rate constant k (min^{-1})	reference
g-C₃N₄@Ni_xS_y_t	69.67	6	1	-	[24]
Cu-Ni/GP	34.83	6	10	-	[29]
Iron Oxide@AC	10	480	5	-	[30]
奈米 ZnO	20	30	20	-	[31]
法拉第波輔助製備之奈米鎳	1000	33.3	2.8×10^{-2} (計算量)	0.60	this work

註：本實驗量測濃度所使用的 UV-Vis 光譜儀，其能量測的吸光度最大範圍約在-3 到 3 之間，過高的濃度無法量測。因擔憂採用過高的濃度影響量測的準確性，此實驗中將最高吸光度設定在剛果紅濃度檢量線中量測到的最高數值(即 2.6647，剛果紅檢量線如附錄 3)。此數值以上都當作超出機器的量測範圍，但實驗上可確定從反

應開始時混和溶液中的剛果紅濃度為 1000 ppm，且低於 2.6647 的吸光度數值可準確換算為濃度(ppm)。也因無法呈現完整的濃度數值，故以吸光度對時間的關係圖呈現奈米鎳催化還原剛果紅的結果。

(三) 亞甲藍脫色：自亞甲藍與奈米鎳溶液混合開始以 UV-Vis 光譜儀進行 2 小時的動力學量測，量測波長為 664 nm。^[32]相關吸光度數據如圖 31。以下討論奈米鎳對亞甲藍的催化還原能力，以及以不同輔助方式製備之奈米鎳催化還原能力的差異。

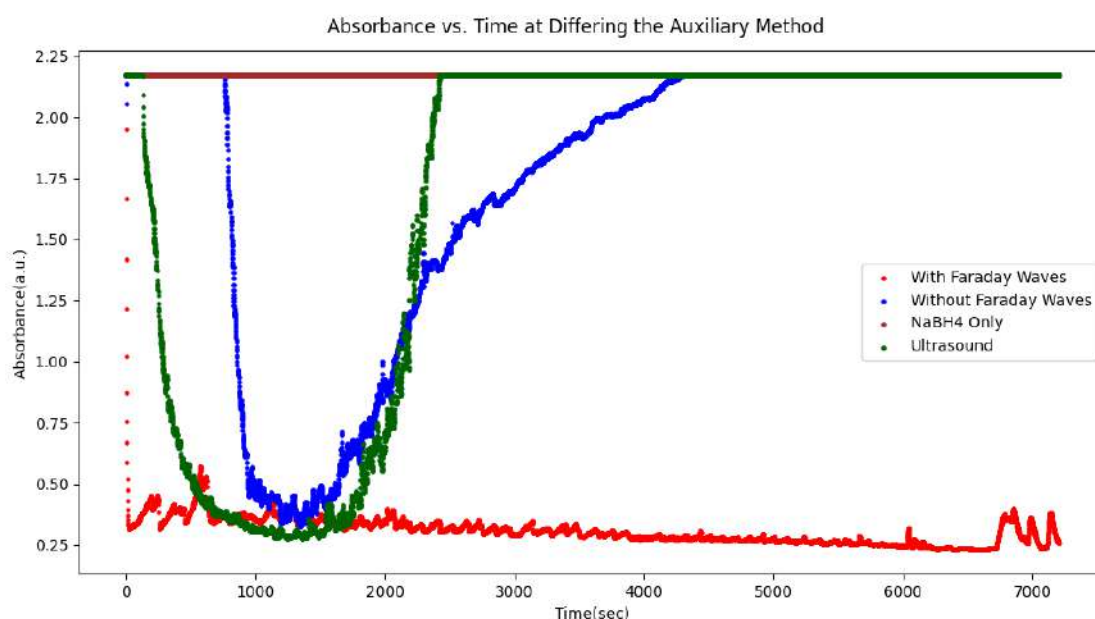


圖 34-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行動力學量測，所得之亞甲藍吸光度與時間關係圖。圖中紅色曲線為亞甲藍加上有法拉第波輔助下製備出的奈米鎳溶液。藍色曲線為添加無法拉第波輔助製備出的奈米鎳溶液。棕色曲線為僅添加硼氫化鈉水溶液(無奈米鎳)。綠色曲線為添加超音波輔助下製備出的奈米鎳溶液。(作者製圖)

1. 奈米鎳顆粒對於亞甲藍還原的催化能力：從僅添加硼氫化鈉溶液(棕色曲線)的對照實驗可見，無論奈米鎳顆粒製備時以有、無法拉第波輔助，或是以超音波輔助，其都具有催化硼氫化鈉與亞甲藍反應的能力。

2. 催化速率：

(1) 由紅色曲線可見，在有法拉第波輔助製備出的奈米鎳的催化下，約在混合後的 15 秒內就可將亞甲藍從 1000 ppm 降至 10 ppm 以下，而後速率減緩，至量測結束(7200 秒)時濃度為 6.3 ppm。

- (2) 由藍色曲線可見，在無法拉第波輔助製備出的奈米鎳的催化下，亞甲藍濃度約自 770 秒時起開始快速下降，在 1470 秒時降至最低(即 9 ppm)，之後濃度回升，至 4293 秒之後濃度已超出儀器可量測範圍。
- (3) 而由綠色曲線可見，超音波輔助製備出的奈米鎳，相較於無法拉第波者，其亞甲藍濃度更快開始下滑(約 135 秒時)，並在約 1490 秒時降至最低(即 6.8 ppm)。然而，此樣本的亞甲藍濃度卻也更快回升，在 2428 秒之後已超出可量測範圍。

3. 法拉第波的輔助效益：

- (1) 由紅、藍、綠曲線的比較可以發現，有法拉第波輔助製備出來之奈米粒子，其催化硼氫化鈉還原亞甲藍的能力明顯較另外兩者更佳。
- (2) 由紅、藍、綠三條曲線可見，有法拉第波組的奈米鎳不僅催化還原亞甲藍的能力較佳，其催化還原所得的無色亞甲藍(LMB)也更為穩定。
- (3) 承(2)，無色亞甲藍復色及有法拉第波組奈米鎳使其較穩定之推論：

空氣中的氧氣會與還原後的 LMB 反應，使其氧化回藍色的 MB，若在氫氣(還原劑)足夠的情況下，仍可再將其還原，而使整杯溶液呈現無色。然而，由於硼氫化鈉水溶液會一直釋出氫氣，導致作為還原劑的氫隨時間逸散，使整杯溶液的還原力下降。最終使整杯溶液復色。而其中，有法拉第波組中 LMB 穩定存在的時間較久的原因推測為，在法拉第波輔助下製備出來的奈米鎳粒徑較細，對於氫的吸附能力較佳，可使氫存在於溶液中的時間較久，進而讓整杯溶液可穩定在無色狀態。另外，目前鈀等金屬已大量應用於吸附氫及催化與氫相關反應，鎳金屬成本雖低，但其對於氫的吸附力亦劣於鈀、鈷。^[33] 然而在此實驗中，我們觀察到以法拉第波輔助製備出的奈米鎳顆粒較細、表面積較大，因而具有優異的吸附氫的效果。

4. 最大吸收峰轉移：圖 35 為以法拉第波組的奈米鎳催化還原亞甲藍前、後的吸光度圖。由圖 35 可見，催化還原前、後的 $\lambda_{\max}$ 逐漸降低，可見亞甲藍(MB)逐漸被還原成無色亞甲藍(LMB)。

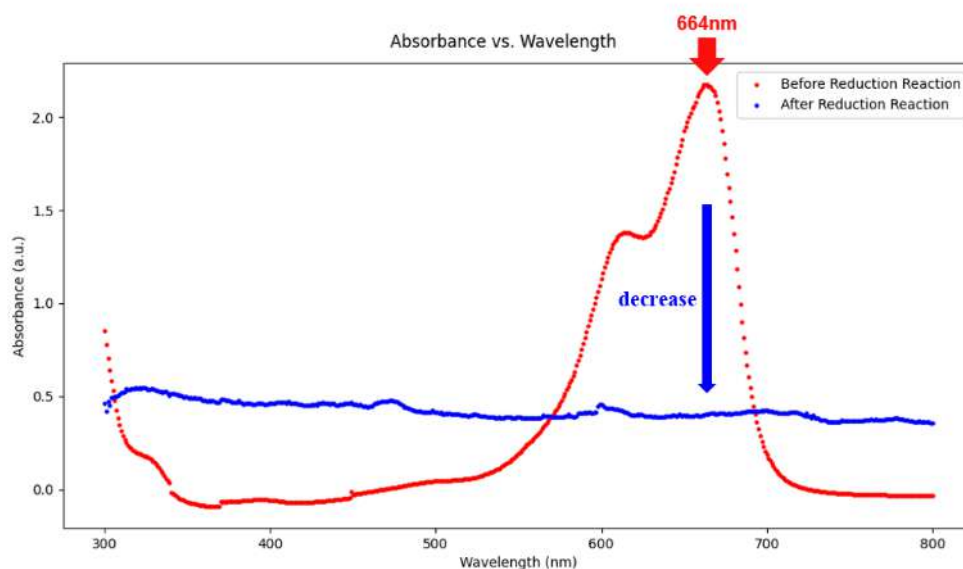


圖 35-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行吸光度量測，所得之亞甲藍吸光度與波長關係圖。由紅色曲線可見還原前亞甲藍(MB)的 $\lambda_{\max}=664\text{ nm}$ ，還原後形成無色亞甲藍(LMB)，以致 $\lambda_{\max}$ 降低，如藍色曲線。(作者製圖)

5. 計算速率常數 k 值：亞甲藍的還原遵守偽一級動力學。故反應的速率常數(k_{app})可以以 $\ln(C_t/C_0)$ 與還原時間(min)的線性圖(即圖 36)計算。計算可得，在法拉第波組的奈米鎳輔助下，亞甲藍還原反應的 $k_{\text{app}}=7.63\text{ min}^{-1}$ 。與文獻中的其他催化劑相比(表 2)，本研究使用更少的催化劑用量，且能在更短時間內高效催化還原更高濃度的染劑，其速率常數 k 值顯著高於其他研究結果。

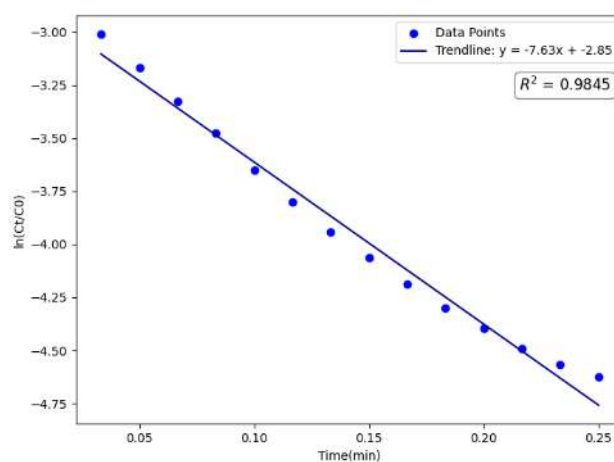


圖 36-MB 的 $\ln(C_t/C_0)$ 與時間的關係圖。實驗條件為：2000 ppm MB 水溶液 1.5 mL + 有法拉第波組的奈米鎳溶液 1.5 mL。(作者製圖)

6. 與其他文獻催化亞甲藍還原的比較如表 2

表 2-文獻中研究之鎳奈米複合材料與本研究之法拉第波輔助的奈米鎳，對於亞甲藍(MB)的催化還原能力比較。

catalysts	dye initial concentration (ppm)	reduction time (min)	catalyst amount (mg)	rate constant k (min^{-1})	reference
g-C ₃ N ₄ @Ni _x S _y _t	69.67	1	1	-	[24]
鎳奈米管陣列	9.60	1	100.0	2.220	[34]
鎳/CPM-1	9.60	13	2.0	0.583	[35]
鎳/CPM-2	9.60	13	2.0	0.571	[35]
TErGO/Ni ₃ C-Ni	31.99	0.5	2.0	-	[36]
NFCP	191.91	8	2.0	1.3804	[37]
Ni-Y 沸石	3.20	7	3	0.3	[38]
奈米 ZnO	15	120	325	-	[39]
法拉第波輔助製備之奈米鎳	1000	0.25	2.8×10^{-2} (計算量)	7.63	this work

註：如同剛果紅實驗結果所述。此實驗中將最高吸光度設定在亞甲藍濃度檢量線中量測到的最高數值(即 2.1731，亞甲藍檢量線如附錄 4)。可確定從反應開始時混和溶液中的亞甲藍濃度為 1000 ppm，且低於 2.1731 的吸光度數值可準確換算為濃度(ppm)。

六、奈米鎳應用於其他有機污染物的還原

- (一) 奈米鎳製備條件：以化學還原法進行製備並以法拉第波輔助。固定在還原劑濃度 10^{-1} M，保護劑濃度 3：8。
- (二) 有機物之選擇：4-硝基苯酚及 2-硝基苯酚。濃度皆固定為 2000 ppm，與奈米鎳溶液混合後即 1000 ppm。
- (三) 4-硝基苯酚還原：自 4-硝基苯酚與奈米鎳溶液混合開始以 UV-Vis 光譜儀進行 2 小

時的動力學量測，量測波長為 400 nm。^[41]相關吸光度數據如圖 31。以下討論奈米鎳對 4-硝基苯酚的催化還原能力，以及以不同輔助方式製備之奈米鎳催化還原能力的差異。

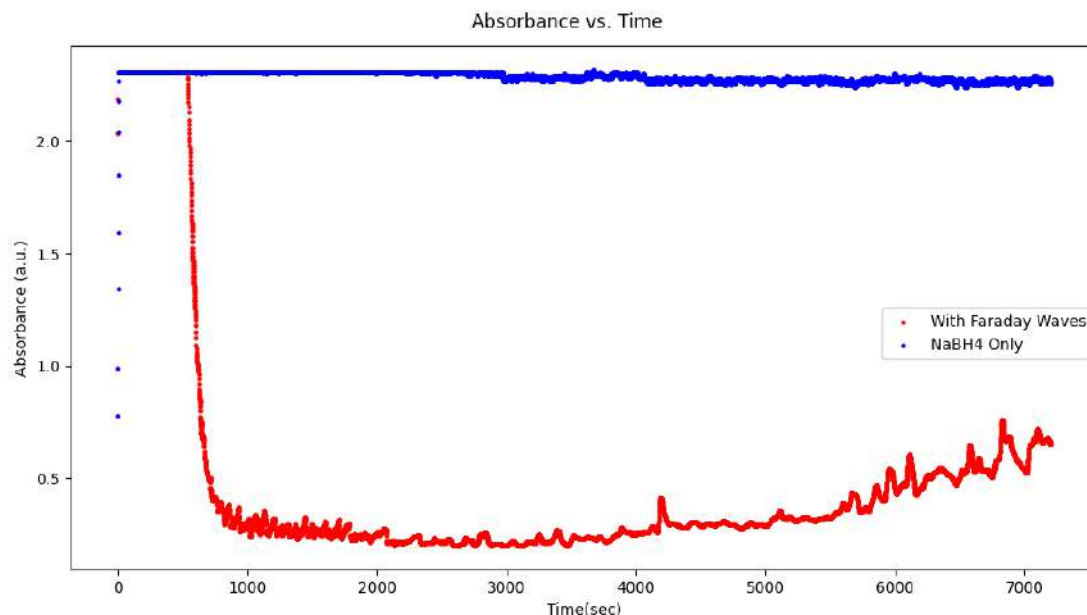


圖 37-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行動力學量測，所得之 4-硝基苯酚吸光度與時間關係圖。圖中紅色曲線為 4-硝基苯酚加上有法拉第波輔助下製備出的奈米鎳溶液。藍色曲線為僅添加硼氫化鈉水溶液(無奈米鎳)。(作者製圖)

1. 奈米鎳顆粒對於 4-硝基苯酚還原的催化能力：從僅添加硼氫化鈉溶液(藍色曲線)的對照實驗可見，在未添加催化劑(奈米鎳)下，硼氫化鈉無法在 2 小時內有效地將 4-硝基苯酚還原。故奈米鎳具有催化硼氫化鈉與 4-硝基苯酚反應的能力。
2. 催化速率：由紅色曲線可見，在有法拉第波組奈米鎳的催化下，4-硝基苯酚濃度約自 550 秒時開始快速下降，而後速率減緩，在 2593 秒時降至最低(即 1.10 ppm)。又自 4875 秒起緩慢回升，至量測結束(7200 秒)時濃度為 5.05 ppm。
3. 最大吸收峰轉移：圖 38 為以法拉第波組的奈米鎳催化還原 4-硝基苯酚前、後的全波段吸光度圖。由圖可見，催化還原前、後的 $\lambda_{\max}$ 有所轉移，可見 4-硝基苯酚被還原並產生新的物質(即 4-胺基苯酚)。^[27]

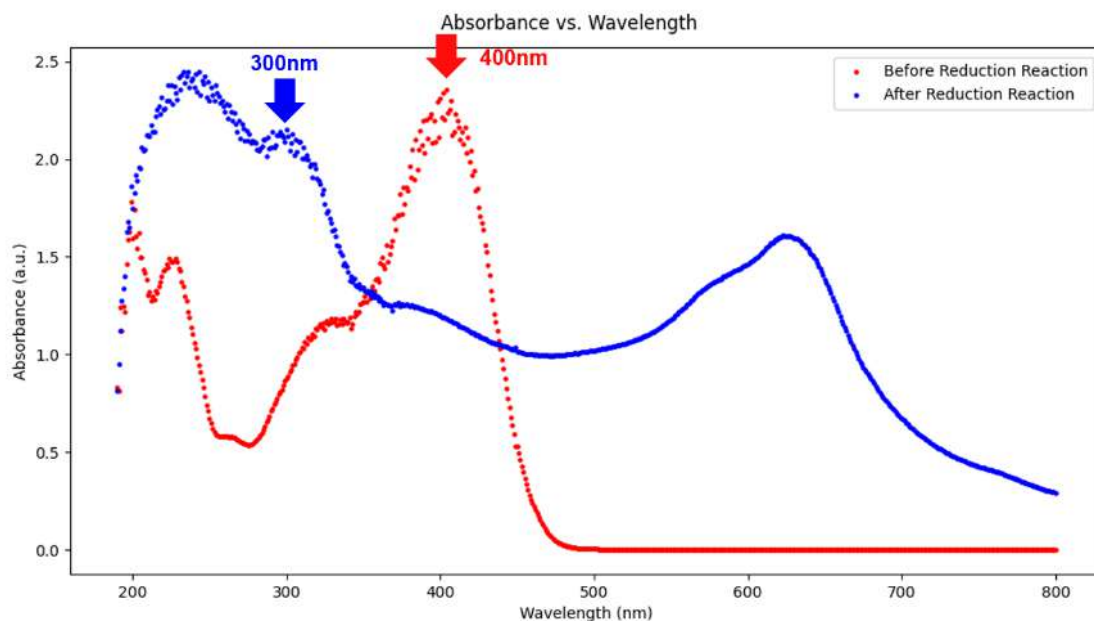


圖 38-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行全波段量測，所得之 4-硝基苯酚吸光度與波長關係圖。由紅色曲線可見還原前 4-硝基苯酚的 $\lambda_{\max}=400\text{ nm}$ ，還原後產生 4-胺基苯酚，以致 $\lambda_{\max}$ 移到 300 nm ，如藍色曲線。(作者製圖)

4. 計算速率常數 k 值：4-硝基苯酚的還原遵守偽一級動力學。故反應的速率常數(k_{app})可以以 $\ln(C_t/C_0)$ 與還原時間(min)的線性圖(即圖 39)計算。計算可得，在法拉第波組的奈米鎳輔助下，4-硝基苯酚還原反應的 $k_{\text{app}}=0.66\text{ min}^{-1}$ 。

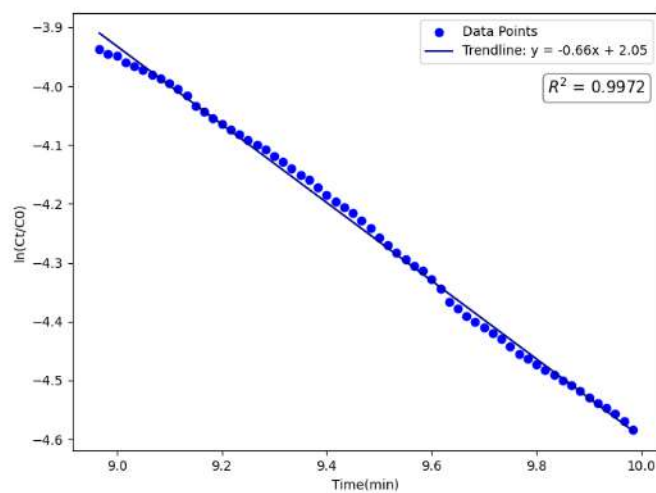


圖 39- 4-硝基苯酚的 $\ln(C_t/C_0)$ 與時間的關係圖。實驗條件為：2000 ppm 4-硝基苯酚水溶液 1.5 mL + 有法拉第波組的奈米鎳溶液 1.5 mL。(作者製圖)

5. 與其他文獻催化 4-硝基苯酚還原的比較

catalysts	dye initial concentration (ppm)	reduction time (min)	catalyst amount (mg)	rate constant k (min^{-1})	reference
$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{S. lavandulifolia} / \text{Ag}$	417.33	2	2	6.34×10^{-2}	[40]
$\text{gC}_3\text{N}_4 @ \text{Ni}_x\text{S}_y$	139.11	3	1	1.17	[41]
法拉第波輔助製備之奈米鎳	1000	15.8	2.8×10^{-2} (計算量)	0.66	this work

註：如同剛果紅實驗結果所述。此實驗中將最高吸光度設定在 4-硝基苯酚濃度檢量線中量測到的最高數值(即 2.3081，4-硝基苯酚濃度檢量線如附錄 5)。

(四) 2-硝基苯酚還原：自 2-硝基苯酚與奈米鎳溶液混合開始以 UV-Vis 光譜儀進行 2 小時的動力學量測，量測波長為 415 nm。^[42] 相關吸光度數據如圖 31。以下討論奈米鎳對 2-硝基苯酚的催化還原能力，以及以不同輔助方式製備之奈米鎳催化還原能力的差異。

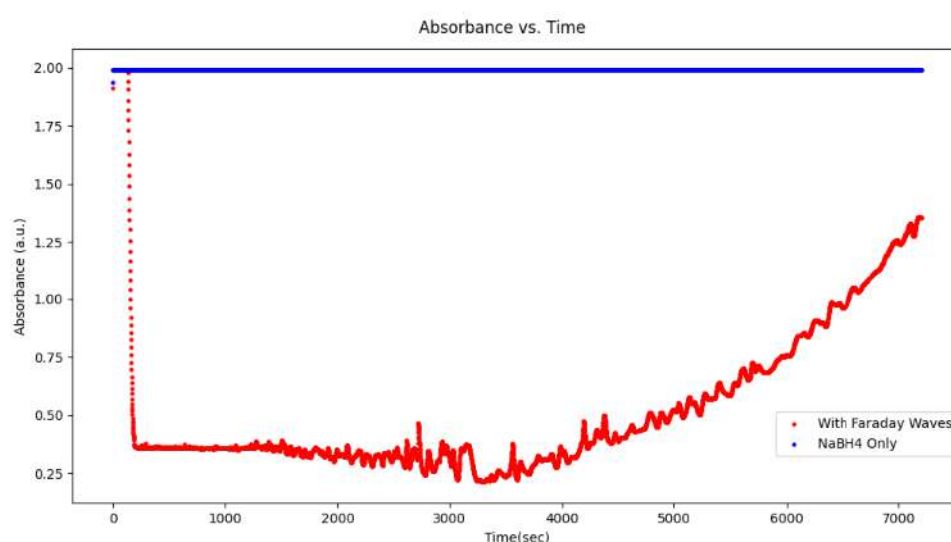


圖 40-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行動力學量測，所得之 2-硝基苯酚吸光度與時間關係圖。圖中紅色曲線為 2-硝基苯酚加上有法拉第波輔助下製備出的奈米鎳溶液。藍色曲線為僅添加硼氫化鈉水溶液(無奈米鎳)。(作者製圖)

1. 奈米鎳顆粒對於 2-硝基苯酚還原的催化能力：從僅添加硼氫化鈉溶液(藍色曲線)的對照實驗可見，在未添加催化劑(奈米鎳)下，硼氫化鈉無法在 2 小時內有效地將 2-硝基苯酚還原。故奈米鎳具有催化硼氫化鈉與 2-硝基苯酚反應的能力。
2. 催化速率：由紅色曲線可見，在有法拉第波組奈米鎳的催化下，亞甲藍濃度約在 120 秒至 210 秒之間快速下降，而後速率減緩，在 3252 秒時降至最低(即 7.81 ppm)。又自 4150 秒起緩慢回升，至量測結束(7200 秒)時濃度為 65 ppm。
3. 最大吸收峰轉移：圖 41 為以法拉第波組的奈米鎳催化還原 2-硝基苯酚前、後的吸光度圖。由圖可見，催化還原前、後的 $\lambda_{\max}$ 有所轉移，可見 2-硝基苯酚被還原並產生新的物質(即 2-胺基苯酚)。^[28]

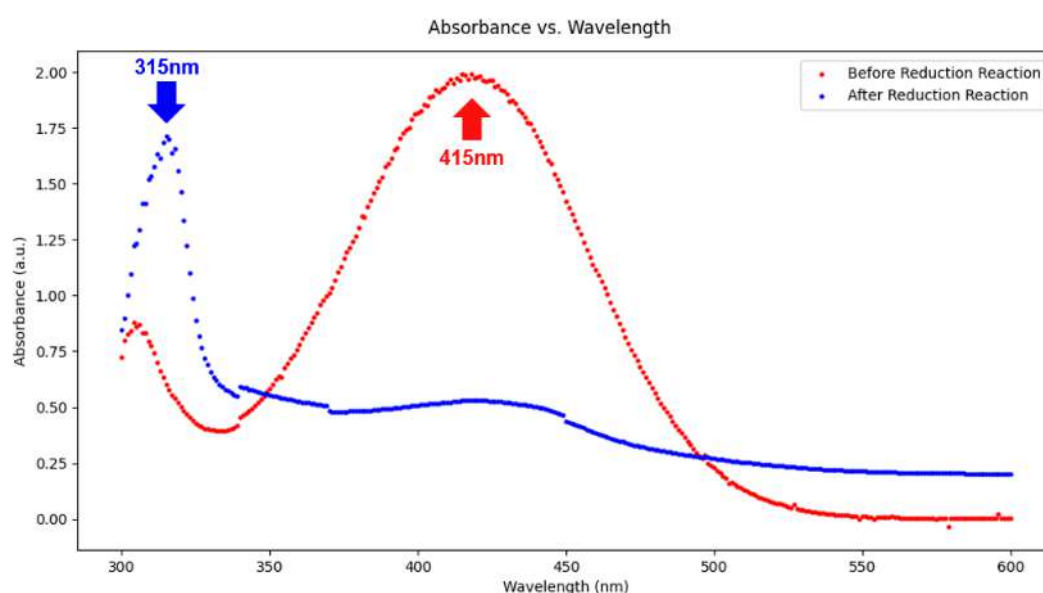


圖 41-此圖為以 UV-Vis 光譜儀進行吸光度量測，所得之 2-硝基苯酚吸光度與波長關係圖。由紅色曲線可見還原前 2-硝基苯酚的 $\lambda_{\max}=415\text{ nm}$ ，還原後產生 2-胺基苯酚，以致 $\lambda_{\max}$ 移到 315 nm，如藍色曲線。(作者製圖)

4. 計算速率常數 k 值：2-硝基苯酚的還原遵守偽一級動力學。故反應的速率常數(k_{app})可以以 $\ln(C_t/C_0)$ 與還原時間(min)的線性圖(即圖 42)計算。計算可得，在法拉第波組的奈米鎳輔助下，2-硝基苯酚還原反應的 $k_{\text{app}}=2.06\text{ min}^{-1}$ 。

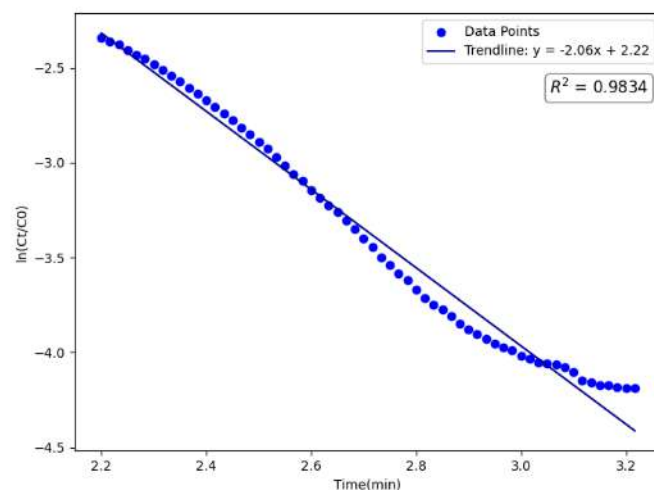


圖 42- 2-NP 的 $\ln(C_t/C_0)$ 與時間的關係圖。實驗條件為：2000 ppm 2-NP 水溶液 1.5 mL + 有
法拉第波組的奈米鎳溶液 1.5 mL。(作者製圖)

5. 與其他文獻催化 2-硝基苯酚還原的比較

catalysts	dye initial concentration (ppm)	reduction time (min)	catalyst amount (mg)	rate constant k (min^{-1})	reference
Ru/HHP	1389.2	2.5	0.5	5.75×10^{-2}	[43]
奈米 ZnO	10	300	2	-	[44]
法拉第波輔助製 備之奈米鎳	1000	3.22	2.8×10^{-2} (計算量)	2.06	this work

註：如同剛果紅實驗結果所述。此實驗中將最高吸光度設定在 2-硝基苯酚濃度
檢量線中量測到的最高數值(即 1.9928，2-硝基苯酚濃度檢量線如附錄 6)。

七、以理論計算討論有機物還原反應

(一) 雖然可以透過 UV-Vis 光譜儀來判斷有機物進行還原反應，但應需要其他的證據來證實有機物確實在奈米鎳的催化下進行了還原反應。然本研究的結果呈現，實驗所使用的有機物進行還原反應的速度相當快，此外，在經長時間放置下， NaBH_4 耗盡後，如無色亞甲藍(LMB)會因為空氣中的氧氣，使得無色亞甲藍會脫氫轉變為原本的亞甲藍(MB^+)。因此不容易以 NMR 進行有機物的結構分析。

(二) 本研究透過 DFT 進行有機物反應自由能的模擬，用以輔助反應是否能進行的佐證。相關模擬條件為：計算軟體：Guassian09，理論方法：B3LYP，基底函數：6-31G**，溶劑模式：CPCM, solvent=water。

(三) 理論計算實驗結果

1. 以亞甲藍進行反應自由能計算。其全反應式為： $\text{MB}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{LMB}(\text{aq})$ 。因為 $\text{H}^+(\text{aq})$ 難以用 DFT 方式評估，故選用 Goddarr 及其團隊所評估的數據， $G(\text{H}^+(\text{aq})) = -270.3 \text{ kcal/mol} = -0.43075 \text{ Hartrees}$ 。^[45] 而系統的電子在溶劑下的自由能計算方式為： $G(\text{e}^-(\text{aq})) = G(\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{aq})) - G(\text{H}^+(\text{aq})) = 0.5 \times (-1.1810204) - (-0.43075) = -0.15975851 \text{ Hartrees}$ 。故反應自由能計算： $\Delta G = G(\text{LMB}) - [G(\text{MB}^+) + G(\text{H}^+(\text{aq})) + 2 \times G(\text{e}^-(\text{aq}))]$
 $= (-1183.536491) - [(-1182.780794) + (-0.4307504) + 2 \times (-0.1597598)] = -0.0054273 \text{ Hartrees} = -3.41 \text{ kcal/mol}$
2. 由反應自由能為負值可知，該反應在熱力學上屬於自發性反應。且反應自由能較小，推測在奈米鎳的存在下，加速了 MB^+ 轉換成 LMB。但在 NaBH_4 耗盡後，氧氣容易將 LMB 脫氫反應成 MB^+ 。

伍、研究結論

一、試劑選擇的優勢

奈米鎳屬於磁性金屬，應用後具可回收再利用的特性。本研究選用硼氫化鈉作為還原劑，能減少將奈米鎳顆粒從溶液中分離的步驟，可以減少化學藥品的浪費，還能加速還原反應的進行。以檸檬酸鈉作為保護劑製備的樣本，其溶液中懸浮的奈米鎳顆粒粒徑明顯較以 TBAB 作為保護劑者更小。

二、奈米鎳結構分析

SEM 量測結果可知，以法拉第波輔助的化學還原法所合成的奈米鎳，其粒徑大小與顆粒分布相較於無法拉第波組及超音波組更為均勻。本研究能改善在低保護劑濃度或無保護劑下，所製備的奈米粒子粒徑、顆粒均勻等性質，亦可降低製備奈米粒子的保護劑使用量。同樣的輔助反應下，在電沉積法中也有相同的結果。進一步證實法拉第波輔助確實能帶來顯著效益。此外在電沉積法實驗中，發現具有機率性出現的樹枝狀奈米結構，本研究成功開闢一條以可聽聞音輔助合成樹枝狀奈米結構的創新途徑。相較於常見的超音波輔助法相比，法拉第波輔助，不僅功率更低，對各種變因的調控也更具彈性。

三、有機污染物之催化還原

透過法拉第波輔助合成的奈米鎳溶液，可以快速地催化還原亞甲藍、剛果紅、4-硝基苯酚及 2-硝基苯酚。依 UV-Vis 分析結果，對於亞甲藍及剛果紅而言，有法拉第波組的催化還原效果顯著優於無法拉第波組及超音波組。與其他文獻中作為催化劑的鎳奈米材料相比較，本研究所使用的法拉第波輔助製備的奈米鎳不僅製備方式更為簡易，催化效果也明顯出色許多，可以在極小量的催化劑催化下，於極短的時間還原超高濃度的有機染劑及污染物。

此外由亞甲藍反應的理論計算可以證實，此反應為自發性反應，推測奈米鎳可作為催化劑加速 MB^+ 轉換成 LMB。而從實驗數據可見，有法拉第波組奈米鎳樣本中除了還原速率更快，產生的 LMB 也更為穩定，可推論有法拉第波組奈米鎳的催化能力佳，吸附氫的能力也更好，吸附的氫促使反應持續向右進行，使溶液維持無色。

陸、未來展望與應用

本研究不同於以往研究多使用超音波輔助製備奈米材料，改以使用低頻率、低功率的可聽聞音產生之法拉第波。研究中使用之奈米材料為鎳奈米粒子，但在合理推測下，法拉第波亦可用於輔助製備各種奈米複合材料，為奈米材料的製備開拓一種新的研究方向。

透過法拉第波輔助合成的奈米鎳溶液，已成功催化還原亞甲藍、剛果紅、4-硝基苯酚及 2-硝基苯酚。未來，期望進一步探討奈米鎳溶液對更多類型有機污染物，如農藥等的催化還原能力，並將法拉第波輔助技術的研究範圍擴展至其他奈米金屬，如奈米銀與奈米銅等。希望此低成本、高效且簡便的方法，能在環境污染治理中獲得更廣泛的應用。

此外，在電沉積法中發現的樹枝狀奈米結構，目前僅在特定變因下具機率性的生成，未來期望透過變因的調控，使樹枝狀奈米結構的合成更具穩定性。

柒、參考文獻

- [1] Kruis, F., Fissan, H., & Rellinghaus, B. (2000). Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 69(1-3), 329-334. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00298-6)
- [2] Ghorbani, H. R. (2014). A review of methods for synthesis of Al nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(4), 1941-1949. <https://doi.org/10.13005/ojc/300456>
- [3] Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, W., & Zou, G. (2007). Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309(2), 307-311. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.037>
- [4] Fan, R., Chen, X. H., Gui, Z., Liu, L., & Chen, Z. Y. (2001). A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe₃O₄. *Materials Research Bulletin*, 36(3), 497-502. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00527-X](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00527-X)
- [5] Hernández-Perez, I., Maubert, A. M., Rendón, L., Santiago, P., Herrera-Hernández, H., Díaz-Barriga Arceo, L., Garibay Febles, V., Palacios González, E., & González-Reyes, L. (2012). Ultrasonic synthesis: Structural, optical, and electrical correlation of TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(9), 8832-8847. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)18035-7](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18035-7)
- [6] Richard, B., Lemyre, J.-L., & Ritcey, A. M. (2017). Nanoparticle size control in microemulsion synthesis. *Langmuir*, 33(19), 4748-4757. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00773>
- [7] Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, 6(1), 21-26. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0163-6>

- [8] Adachi, M., Tsukui, S., & Okuyama, K. (2003). Nanoparticle synthesis by ionizing source gas in chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(1A), L77-L79. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.L77>
- [9] Shirsath, S. R., Pinjari, D. V., Gogate, P. R., Sonawane, S. H., & Pandit, A. B. (2013). Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.05.015>
- [10] Karuppaiah, M., Hebalkar, N., & Rao, T. N. (2009). Synthesis and surface chemistry of nano silver particles. *Polyhedron*, 28(12), 2522. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.038>
- [11] Shalaby, M. S., Abdallah, H., Chetty, R., Kumar, M., & Shaban, A. M. (2019). Silver nano-rods: Simple synthesis and optimization by experimental design methodology. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 19, 100342. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100342>
- [12] Okitsu, K., Ashokkumar, M., & Grieser, F. (2005). Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: Effects of ultrasound frequency. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(44), 20673. <https://doi.org/10.1021/jp0549374>
- [13] Lee, I., Hwang, I., Mukhopadhyay, R. D., & Kim, K. (2022). Audible sound controlled blue bottle experiment. *Journal of Chemical Education*, 99(3), 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c01146>
- [14] Strokal, M., & Kroeze, C. (2020). Water, society and pollution in an urbanizing world: Recent developments and future challenges. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 46, 11. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2020.10.003>
- [15] Sharma, R. K., Arora, B., Sharma, S., Dutta, S., Sharma, A., Yadav, S., & Solanki, K. (2020). *In situ* hydroxyl radical generation using the synergism of the Co–Ni bimetallic centres of a developed nanocatalyst with potent efficiency for degrading toxic water pollutants. *Materials Chemistry Frontiers*, 4, 605. <https://doi.org/10.1039/C9QM00628A>

- [16] Cheng, N., Tian, J., Liu, Q., Ge, C. Q., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., & Sun, X. (2013). Au-nanoparticle-loaded graphitic carbon nitride nanosheets: Green photocatalytic synthesis and application toward the degradation of organic pollutants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(15), 6815. <https://doi.org/10.1021/am401802r>
- [17] Gu, S., Wu, Y., Li, K., Li, S., Ma, S., Wang, Q., & Wang, R. (2010). A pilot study of the effect of audible sound on the growth of *Escherichia coli*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78(2), 367–371. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.02.009>
- [18] Lee, I., Hwang, I., Mukhopadhyay, R. D., & Kim, K. (2022). Audible sound controlled blue bottle experiment. *Journal of Chemical Education*, 99, 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c01146>
- [19] Dheyab, M. A., Aziz, A. A., Jameel, M. S., Khaniabadi, P. M., & Mehrdel, B. (2020). Mechanisms of effective gold shell on Fe₃O₄ core nanoparticles formation using sonochemistry method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 104865. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104865>
- [20] Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- [21] Deraz, N. M. (2012). Formation and magnetic properties of metallic nickel nano-particles. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(5), 4608–4616. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19565-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19565-4)
- [22] Bashir, O., Khan, M. N., Khan, T. A., Khan, Z., & Al-Thabaiti, S. A. (2017). Influence of stabilizing agents on the microstructure of Co-nanoparticles for removal of Congo red. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.07.005>

- [23] Ismail, M., Khan, M. I., Khan, S. B., Khan, M. A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Green synthesis of plant supported Cu-Ag and Cu-Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.090>
- [24] Niu, B., Li, X., Lin, D., Chen, X., Chen, Z., & Guo, H. (2022). Highly efficient noble metal-free g-C₃N₄@NixSy nanocomposites for catalytic reduction of nitrophenol, azo dyes, and Cr(VI). *Inorganic Chemistry Communications*, 142, 109589. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109589>
- [25] Lee, S.-K., & Mills, A. (2003). Novel photochemistry of leuco-Methylene Blue. *Chemical Communications*, (18), 2366–2367. <https://doi.org/10.1039/B307228B>
- [26] Liu, J., Liu, A., Li, J., Liu, S., & Zhang, W. (2022). Probing the performance and mechanisms of Congo red wastewater decolorization with nanoscale zero-valent iron in the continuing flow reactor. *Journal of Cleaner Production*, 346, 131201. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131201>
- [27] Fu, Y., Huang, T., Jia, B., Zhu, J., & Wang, X. (2017). Reduction of nitrophenols to aminophenols under concerted catalysis by Au/g-C₃N₄ contact system. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.053>
- [28] Gopiraman, M., & Chung, I.-M. (2017). Multifunctional human-hair nanocomposites for oxidation of alcohols, aza-Michael reactions, and reduction of 2-nitrophenol. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 2169–2179. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0050-6>
- [29] Ismail, M., Khan, M. I., Khan, S. B., Khan, M. A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Green synthesis of plant supported Cu–Ag and Cu–Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.094>

- [30] Kumar, N., Khandegar, V., & Acharya, S. (2022). Optimization of Congo red dye by iron oxide@AC. In H. M. Dubey, M. Pandit, L. Srivastava, & B. K. Panigrahi (Eds.), *Artificial intelligence and sustainable computing: Algorithms for intelligent systems* (Chapter 10). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-16-1220-6_10
- [31] Alhasan, H. S., Omran, A. R., Al Mahmud, A., Mady, A. H., & Thalji, M. R. (2024). Toxic Congo red dye photodegradation employing green synthesis of zinc oxide nanoparticles using gum Arabic. *Water*, 16(15), 2202. <https://doi.org/10.3390/w16152202>
- [32] Veljović, D. N., Gurešić, D. M., Jokić, A. B., Vasić, V. M., & Laban, B. B. (2020). Solid-state synthesis of silver nanoparticles and their catalytic application in methylene blue reduction. *ChemistrySelect*, 5(40), 12689–12695. <https://doi.org/10.1002/slct.202001829>
- [33] Biehler, E., Quach, Q., & Abdel-Fattah, T. M. (2024). Application of palladium mesoporous carbon composite obtained from a sustainable source for catalyzing hydrogen generation reaction. *Journal of Composites Science*, 8(7), Article 270. <https://doi.org/10.3390/jcs8070270>
- [34] Li, X.-Z., Wu, K.-L., Ye, Y., & Wei, X.-W. (2022). Controllable synthesis of Ni nanotube arrays and their structure-dependent catalytic activity toward dye degradation. *CrystEngComm*. <https://doi.org/10.1039/D2CE00269A>
- [35] Veerakumar, P., Chen, S.-M., Madhu, R., Veeramani, V., Hung, C.-T., & Liu, S.-B. (2015). Nickel nanoparticle-decorated porous carbons for highly active catalytic reduction of organic dyes and sensitive detection of Hg(II) ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(44), 24892–24901. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07022>
- [36] Akram, M. Y., Hameed, M. U., Akhtar, N., Ali, S., Maitlo, I., Zhu, X.-Q., & Nie, J. (2019). Synthesis of high performance Ni₃C-Ni decorated thermally expanded reduced graphene oxide (TErGO/Ni₃C-Ni) nanocomposite: A stable catalyst for reduction of Cr(VI) and organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 366, 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.011>

- [37] Bernaoui, C. R., Bendraoua, A., Zaoui, F., Gallardo, J. J., Navas, J., Boudia, R. A., Djediai, H., Goual, N. H., & Adjdir, M. (2022). Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nanoparticles as reusable magnetic nanocatalyst for organic dyes catalytic reduction: Study of the counter anion effect. *Materials Chemistry and Physics*, 292, 126793. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126793>
- [38] Mekki, A., Mokhtar, A., Hachemaoui, M., Beldjilali, M., Meliani, M. F., Zahmani, H. H., Hacini, S., & Boukoussa, B. (2021). Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110597. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110597>
- [39] Jang, Y. J.; Simer, C.; Ohm, T. (2006). Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Research Bulletin*, 41(1), 67–77.
- [40] Shahriary, M., Veisi, H., Hekmati, M., & Hemmati, S. (2018). In situ green synthesis of Ag nanoparticles on herbal tea extract (*Stachys lavandulifolia*)-modified magnetic iron oxide nanoparticles as antibacterial agent and their 4-nitrophenol catalytic reduction activity. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 90, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.044>
- [41] Niu, B., Li, X., Lin, D., Chen, X., Chen, Z., & Guo, H. (2022). Highly efficient noble metal-free $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Ni}_2\text{S}_3$ nanocomposites for catalytic reduction of nitrophenol, azo dyes and Cr(VI) . *Inorganic Chemistry Communications*, 142, 109589. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109589>
- [42] Hameed, A., Aslam, M., Ismail, I. M. I., Salah, N., & Fornasiero, P. (2015). Sunlight induced formation of surface $\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ nanocomposite during the photocatalytic mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 444–451. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.022>

- [43] Gopiraman, M., & Chung, I.-M. (2017). Multifunctional human-hair nanocomposites for oxidation of alcohols, aza-Michael reactions and reduction of 2-nitrophenol. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(8), 2169–2179. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0113-2>
- [44] Assi, N., Mohammadi, A., Sadr Manuchehri, Q., & Walker, R. B. (2014). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticle synthesized by a microwave-assisted combustion method and catalytic activity for the removal of ortho-nitrophenol . *Desalination and Water Treatment*, 54(7), 1939–1948. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.891083>
- [45] Huang, Y., Nielsen, R. J., Goddard, W. A. III, & Soriaga, M. P. (2015). The reaction mechanism with free energy barriers for electrochemical dihydrogen evolution on MoS₂. *Journal of the American Chemical Society*, 137(20), 6692–6698. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03329>

捌、附錄

一、附錄 1：自製聲波控制模組 Python 程式腳本

```
# -*- coding: utf-8 -*-  
  
import pyaudio  
import numpy as np  
import time  
import threading  
  
def play_audio():  
    global is_playing  
    is_playing = True  
  
    duration = 1800 # 聲波持續時間 (秒)  
    frequency = 75 # 聲波頻率 (Hz)  
    sample_rate = 48000 # 取樣率 (每秒樣本數)  
    volume = 1  
  
    # 生成時間序列  
    t = np.linspace(0, duration, int(duration * sample_rate), endpoint=False)  
    # 生成正弦波信號  
    wave = volume * np.sin(2 * np.pi * frequency * t)  
  
    p = pyaudio.PyAudio()  
    stream = p.open(format=pyaudio.paFloat32,  
                    channels=1,  
                    rate=sample_rate,  
                    output=True)  
  
    chunk_size = 1024 # 每次寫入的樣本塊大小  
    num_chunks = len(wave) // chunk_size  
  
    start_time = time.time()  
  
    for i in range(num_chunks):  
        if not is_playing:  
            break  
        chunk = wave[i * chunk_size:(i + 1) * chunk_size]  
        stream.write(chunk.astype(np.float32).tobytes())
```

```

        current_time = time.time() - start_time
        print(f'已经播放: {current_time:.2f} 秒, 剩餘: {duration - current_time:.2f} 秒")

# 播放剩餘的樣本
if len(wave) % chunk_size != 0 and is_playing:
    stream.write(wave[num_chunks * chunk_size:].astype(np.float32).tobytes())

stream.stop_stream()
stream.close()
p.terminate()
print("播放完成")

def stop_playing():
    global is_playing
    input("按下 Enter 停止播放")
    is_playing = False

is_playing = False

# 啟動播放 thread
audio_thread = threading.Thread(target=play_audio)
audio_thread.start()

# 等待輸入以停止播放
stop_playing()
audio_thread.join()

```

二、附錄 2：自製電沉積法控制模組 Arduino 程式腳本

```

const int currentPin = 9;          // PWM 輸出引腳，控制電流
const int voltagePin = 10;        // PWM 輸出引腳，控制電壓

// 電流和電壓設定
const float defaultCurrent = 0.04; // 預設電流值 (單位: 安培)
const float defaultVoltage = 5.0;  // 預設電壓值 (單位: 伏特)

// 電鍍總時間 (單位: 毫秒)
const unsigned long platingTime = 1800000; // 30 分鐘

// 控制暫停和恢復

```

```

bool isPaused = false; // 用於標記是否暫停
unsigned long pausedTime = 0; // 紀錄暫停時間

void setup() {
    pinMode(currentPin, OUTPUT); // 設定電流引腳為輸出模式
    pinMode(voltagePin, OUTPUT); // 設定電壓引腳為輸出模式

    digitalWrite(currentPin, LOW);
    digitalWrite(voltagePin, LOW);

    Serial.begin(9600); // 初始化串口通信，設定波特率為 9600
}

void loop(){
    static bool platingStarted = false; // 用於標記電鍍是否已開始
    static unsigned long startTime = 0; // 紀錄電鍍開始的時間

    // 檢查串口是否有數據可用
    if (Serial.available() > 0) {
        // 讀取串口輸入
        char input = Serial.read();
        // 如果輸入為's'，開始電鍍程序
        if (input == 's' && !platingStarted) {
            setPlatingParameters(defaultCurrent, defaultVoltage); // 設定電鍍參數
            startTime = millis(); // 紀錄電鍍開始時間
            platingStarted = true; // 標記電鍍已開始
        }
        // 如果輸入為'p'，暫停電鍍
        else if (input == 'p' && platingStarted && !isPaused) {
            digitalWrite(currentPin, LOW); // 將電流引腳設為低電平
            digitalWrite(voltagePin, LOW); // 將電壓引腳設為低電平
            pausedTime = millis(); // 紀錄暫停時間
            isPaused = true; // 標記為暫停
            Serial.println("Plating paused."); // 通知已暫停
        }
        // 如果輸入為'r'，恢復電鍍
        else if (input == 'r' && platingStarted && isPaused) {
            setPlatingParameters(defaultCurrent, defaultVoltage); // 恢復電鍍參數
            startTime += millis() - pausedTime; // 調整開始時間以考慮暫停時間
        }
    }
}

```

```

    isPaused = false; // 標記為未暫停
    Serial.println("Plating resumed."); // 通知已恢復
}
}

// 如果電鍍已經啟動且未暫停，計算剩餘時間並顯示
if (platingStarted && !isPaused) {
    unsigned long elapsedTime = millis() - startTime; // 計算已經過的時間
    if (elapsedTime >= platingTime) {
        // 電鍍時間已達，停止電鍍
        digitalWrite(currentPin, LOW); // 將電流引腳設為低電平
        digitalWrite(voltagePin, LOW); // 將電壓引腳設為低電平
        platingStarted = false; // 標記電鍍已結束
        Serial.println("Plating finished."); // 通知已結束
    } else {
        // 顯示剩餘時間
        unsigned long remainingTime = platingTime - elapsedTime; // 計算剩餘時間
        Serial.print("Plating remaining time: ");
        Serial.print(remainingTime / 1000); // 將毫秒轉換為秒
        Serial.println(" seconds");
    }
}
}

void setPlatingParameters(float current, float voltage) {
    // 將電流值轉換為 PWM 脈衝寬度 (0-255 的範圍)
    int currentPWM = map(current, 0, 1, 0, 255);

    // 將電壓值轉換為 PWM 脈衝寬度 (0-255 的範圍)
    int voltagePWM = map(voltage, 0, 5, 0, 255);

    // 設定 PWM 輸出來控制電流和電壓
    analogWrite(currentPin, currentPWM);
    analogWrite(voltagePin, voltagePWM);

    // 顯示設定的電流和電壓值
    Serial.print("Setting current to: ");
    Serial.print(current);
    Serial.print(" A, Voltage to: ");

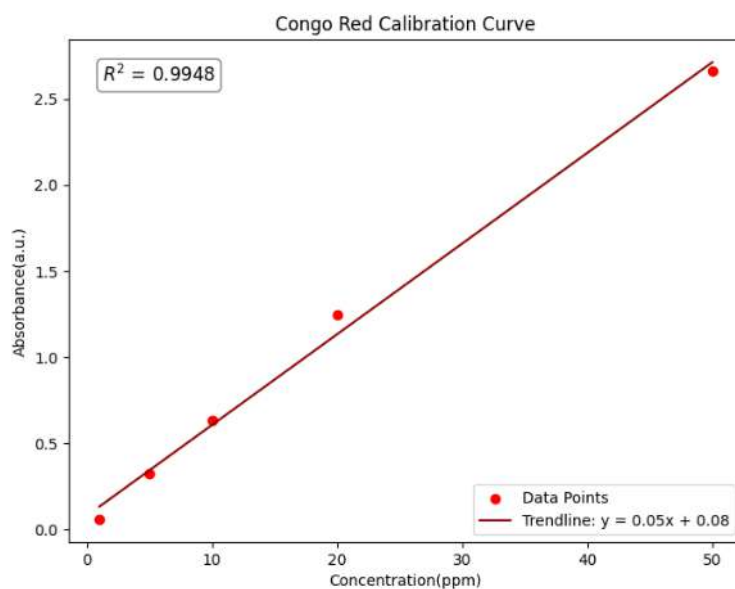
```

```

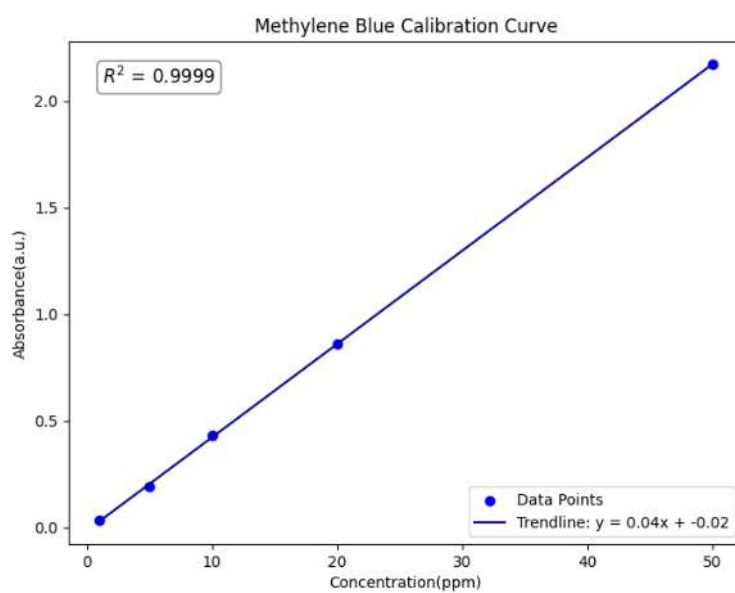
Serial.print(voltage);
Serial.println(" V");
}

```

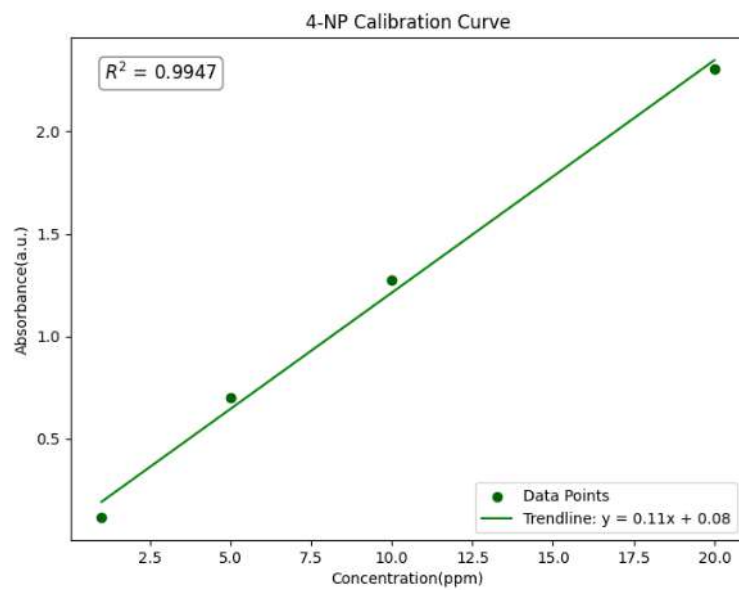
三、附錄 3：剛果紅檢量線。（作者製圖）



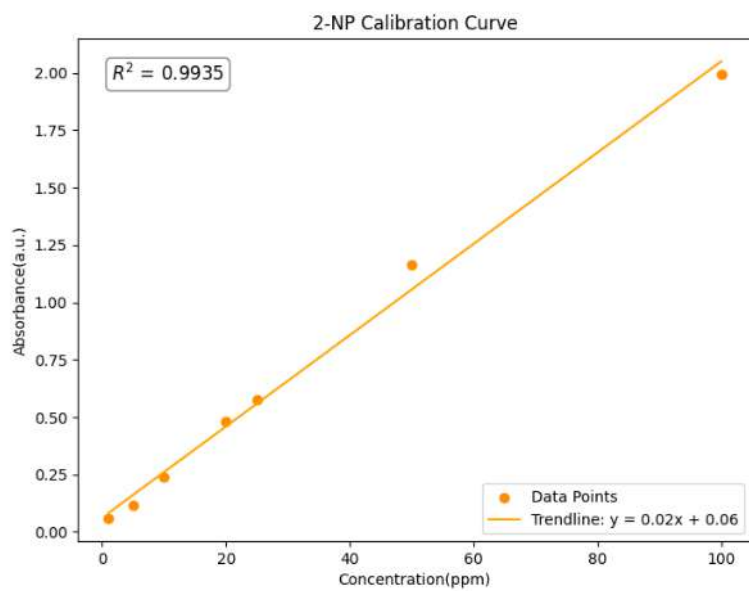
四、附錄 4：亞甲藍檢量線。（作者製圖）



五、 附錄 5：4-硝基苯酚檢量線。（作者製圖）



六、 附錄 6：2-硝基苯酚檢量線。（作者製圖）



七、理論模擬之分子結構最佳化座標

(一) 亞甲藍(MB⁺)

1. 真空下結構

%%chk=\data\akenmjclab13\MB-sin-opt.chk

opt b3lyp/6-31g(d,p)

MB-sin-opt

1 1

C	3.60788700	-1.42602700	-0.00009500
C	3.79771000	-0.00009500	-0.00006000
C	2.64196900	0.82787900	0.00002800
C	1.37367400	0.27643000	0.00003400
C	1.17721700	-1.15024300	-0.00000800
C	2.35443000	-1.96324900	-0.00007000
S	-0.00000500	1.36312100	0.00010100
C	-1.37368000	0.27642200	0.00006100
C	-1.17723000	-1.15024000	0.00008400
N	0.00000100	-1.78009100	0.00004700
C	-2.64197600	0.82787300	0.00004500
C	-3.79770600	-0.00010900	-0.00006600
C	-3.60789000	-1.42603400	0.00015800
C	-2.35442900	-1.96325800	0.00019500
N	5.04168500	0.53350400	-0.00010500
N	-5.04167400	0.53349900	-0.00037800
C	5.22759600	1.98601600	0.00008400
C	6.22925300	-0.32728700	-0.00011800
C	-6.22926900	-0.32726300	-0.00014300
C	-5.22756400	1.98601900	0.00001600
H	4.46474600	-2.08570300	-0.00013000
H	2.74679900	1.90512000	0.00008300
H	2.20430500	-3.03730500	-0.00008500
H	-2.74682600	1.90511100	0.00012100

H	-4.46475400	-2.08569900	0.00036100
H	-2.20430000	-3.03731300	0.00036500
H	4.78307400	2.44220200	-0.89117500
H	4.78335700	2.44195100	0.89161600
H	6.29258600	2.20914600	-0.00006500
H	6.25986600	-0.96220000	0.89133600
H	6.25960100	-0.96249700	-0.89136200
H	7.11873400	0.29957900	-0.00037100
H	-6.26033100	-0.96140300	0.89185900
H	-7.11874100	0.29961200	-0.00144300
H	-6.25920200	-0.96325200	-0.89083400
H	-4.78275600	2.44232600	-0.89103700
H	-6.29254500	2.20917400	-0.00043600
H	-4.78358000	2.44182100	0.89174800

2. 溶劑下結構

```
%chk=\data\akenmjclab13\MB-sin-opt.chk
# opt b3lyp/6-31g(d,p) scrf=(cpcm,solvent=water)
```

MB-opt-sol

1 1

C	-3.60986600	1.42635000	0.00003100
C	-3.79708200	-0.00053500	-0.00002100
C	-2.63974600	-0.82711100	-0.00001400
C	-1.37338500	-0.27399500	0.00000600
C	-1.17784400	1.15321600	0.00003900
C	-2.35683500	1.96396500	0.00005700
S	0.00000300	-1.36161500	-0.00000300
C	1.37338800	-0.27399100	-0.00000700
C	1.17784600	1.15321900	0.00003800
N	-0.00000100	1.78433200	0.00006400
C	2.63975100	-0.82710500	-0.00004000

C	3.79708400	-0.00052700	-0.00008900
C	3.60986600	1.42635800	0.00004400
C	2.35683300	1.96397000	0.00008700
N	-5.03805600	-0.53518300	-0.00007000
N	5.03805500	-0.53518300	-0.00023500
C	-5.22143100	-1.98804200	-0.00000800
C	-6.22702800	0.32286900	-0.00002200
C	6.22703800	0.32285500	-0.00010900
C	5.22141100	-1.98804400	0.00016200
H	-4.46767700	2.08433000	0.00005900
H	-2.74242200	-1.90417300	-0.00002700
H	-2.21235500	3.03882200	0.00009700
H	2.74243100	-1.90416700	-0.00003700
H	4.46767400	2.08434100	0.00016200
H	2.21235000	3.03882700	0.00019000
H	-4.77412200	-2.44159800	-0.89047600
H	-4.77433200	-2.44150600	0.89061500
H	-6.28608500	-2.21049400	-0.00012900
H	-6.25690300	0.95783900	0.89093600
H	-6.25670700	0.95818100	-0.89073700
H	-7.11332500	-0.30769500	-0.00025000
H	6.25726700	0.95731700	0.89120600
H	7.11332700	-0.30771900	-0.00107700
H	6.25638100	0.95867500	-0.89046500
H	4.77384700	-2.44181700	-0.89006400
H	6.28606100	-2.21051200	-0.00021500
H	4.77455000	-2.44127800	0.89102600

(二) 無色亞甲藍(LMB)

1. 真空下結構

%chk=\data\akenmjclab13\LMB-sin-opt.chk

opt b3lyp/6-31g(d,p)

LMB-sin-opt

0 1

C	-3.56926500	-1.34592500	0.28483800
C	-3.72030300	0.04623100	0.12195900
C	-2.57566500	0.77438500	-0.26713200
C	-1.36666300	0.13649700	-0.53770400
C	-1.22689300	-1.24989100	-0.37703700
C	-2.34554800	-1.96827400	0.05164700
S	-0.00000300	1.09401800	-1.17882300
C	1.36666700	0.13651300	-0.53770700
C	1.22688100	-1.24987500	-0.37696100
N	0.00000300	-1.88514200	-0.65110600
C	2.57566500	0.77439800	-0.26716500
C	3.72028600	0.04625200	0.12202800
C	3.56919500	-1.34586200	0.28512400
C	2.34546600	-1.96821500	0.05193900
N	-4.95124200	0.68104700	0.32328600
N	4.95125700	0.68105500	0.32319000
C	-4.97553600	2.12930100	0.43546900
C	-6.00269600	-0.05090400	1.00758500
C	6.00281800	-0.05100000	1.00722200
C	4.97554400	2.12929200	0.43563200
H	-4.40102700	-1.95767400	0.60939900
H	-2.61624600	1.85053400	-0.37665700
H	-2.26173500	-3.04215500	0.20418800
H	0.00001400	-2.87497900	-0.44645800
H	2.61625400	1.85054800	-0.37670400

H	4.40088400	-1.95758000	0.60993400
H	2.26161600	-3.04206500	0.20467700
H	-4.37370700	2.51281300	1.27601000
H	-4.60748900	2.59754900	-0.48353500
H	-6.00690800	2.45820600	0.57521500
H	-6.27778400	-0.95170700	0.44859500
H	-5.72770100	-0.35753600	2.03056700
H	-6.89333200	0.57730500	1.06684600
H	6.27751600	-0.95191700	0.44822600
H	6.89358300	0.57705900	1.06609900
H	5.72813900	-0.35747100	2.03034100
H	4.37367500	2.51264800	1.27621300
H	6.00691000	2.45816700	0.57549100
H	4.60754800	2.59770400	-0.48330800

2. 溶劑下結構

%chk=C:\Users\ASUS\Downloads\ref-coor\MB\LMB-sin-opt-sol.chk

opt b3lyp/6-31g(d,p) scrf=(cpcm,solvent=water)

LMB-sin-opt-sol

0 1

C	3.55945300	1.34335300	0.30132200
C	3.71513400	-0.05042600	0.13000500
C	2.57338100	-0.77595700	-0.27813500
C	1.36859000	-0.13099900	-0.55747200
C	1.22492200	1.25410500	-0.39119500
C	2.33999100	1.96967600	0.05714200
S	0.00000000	-1.08034900	-1.21643000
C	-1.36859100	-0.13099900	-0.55747300
C	-1.22492400	1.25410500	-0.39119600
N	-0.00000100	1.89208100	-0.68070800
C	-2.57338200	-0.77595800	-0.27813800
C	-3.71513500	-0.05042800	0.13000100

C	-3.55945500	1.34335000	0.30131900
C	-2.33999300	1.96967500	0.05713900
N	4.94159200	-0.68333000	0.33769700
N	-4.94159300	-0.68334100	0.33768200
C	4.96766800	-2.13578300	0.43906100
C	5.98755700	0.04349900	1.04426400
C	-5.98758600	0.04349600	1.04419800
C	-4.96763100	-2.13578900	0.43915100
H	4.38676300	1.95213800	0.64236300
H	2.61610800	-1.85124400	-0.39591700
H	2.25439600	3.04168600	0.21684100
H	-0.00000100	2.88000400	-0.46029100
H	-2.61611000	-1.85124400	-0.39592600
H	-4.38676200	1.95213500	0.64236700
H	-2.25439900	3.04168400	0.21684100
H	4.35945700	-2.52249000	1.27225700
H	4.60766200	-2.59840000	-0.48552400
H	5.99781100	-2.46233300	0.58666600
H	6.26737700	0.95175900	0.50112700
H	5.69757800	0.33403700	2.06648000
H	6.87606500	-0.58605200	1.10590600
H	-6.26733200	0.95178300	0.50106900
H	-6.87612100	-0.58602600	1.10574600
H	-5.69768100	0.33398900	2.06644900
H	-4.35939300	-2.52241800	1.27236300
H	-5.99776300	-2.46235400	0.58680300
H	-4.60763400	-2.59846700	-0.48540700

(三) 氫氣(H₂)

1. 真空下結構

```
%chk=C:\Users\ASUS\Downloads\ref-coor\MB\H2-sin-opt-freq-vac.chk
```

```
# opt freq b3lyp/6-31g(d,p)
```

```
H2-sin-opt-freq-vac
```

```
0 1
```

H	0.00000000	0.00000000	0.37139600
H	0.00000000	0.00000000	-0.37139600

2. 溶劑下結構

```
%chk=C:\Users\ASUS\Downloads\ref-coor\MB\H2-sin-opt-sol.chk
```

```
# opt b3lyp/6-31g(d,p) scrf=(cpcm,solvent=water)
```

```
H2-sin-opt-sol
```

```
0 1
```

H	0.00000000	0.00000000	0.37139600
H	0.00000000	0.00000000	-0.37139600

【評語】 030028

以簡易喇叭裝置產生可聽聞音並在溶液表面產生法拉第波及內部流動，來輔助製備奈米鎳。並將其應用於有機物(即剛果紅、亞甲藍、4-硝基苯酚、2-硝基苯酚)之催化還原。而由 SEM 量測、催化還原結果及理論模擬反應熱可知，法拉第波確實能夠改善奈米鎳的粒徑大小、分散性、對氫的吸附能力及催化還原能力。實驗裝置使用 Python 程式將訊號放大器連接筆電與喇叭。議題具跨域學習內涵。研究的熱情值得鼓勵。