

2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	100016
參展科別	工程學
作品名稱	鈦錳啦！藍「解」「除」橘！——探討MnO ₂ 及TiO ₂ 對亞甲藍及甲基橙的去除效果

就讀學校	國立中興大學附屬高級中學
指導教師	游宗憲
作者姓名	陳冠維

關鍵詞	<u>金屬氧化物、染料、吸附氧化</u>
-----	----------------------

作者簡介



大家好我是陳冠維，而我的隊友是梁瑀倩，我們來自興大附中數理資優班。我們從高一就開始了這個實驗，利用寒暑假及課餘時間一步一步的完成這個實驗。也就由這個實驗學到了很多實驗技巧及其他化工材料的知識、查找文獻的技能。

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區 別：台中市

科 別：工程學

作品名稱：鈦錳啦！藍「解」「除」橘！

——探討 MnO_2 及 TiO_2 對亞甲藍及甲基橙的去除效果

關 鍵 詞：金屬氧化物、染料、吸附氧化

編 號：

摘要.....	1
壹、研究動機.....	1
貳、研究目的.....	1
參、研究設備及器材.....	2
一、研究藥品.....	2
二、研究器材.....	2
肆、研究過程與方法.....	3
一、研究架構圖.....	3
二、研究原理.....	4
三、實驗步驟.....	5
(一) 製作不同金屬氧化物.....	5
(二) 以自製金屬氧化物去除染料.....	9
(三) 配製不同酸鹼值之染料溶液.....	10
(四) 生物試驗.....	10
伍、研究結果與討論.....	11
一、實驗粉體照片.....	11
二、不同金屬氧化物於不同變因下對染料去除率的影響.....	11
三、回收率與二次使用效果.....	13
四、生物試驗水質毒性.....	14
五、比較同種金屬氧化物對不同染料之去除率.....	16
六、比較不同反應溫度下二氧化鈦對甲基橙/二氧化錳對亞甲藍之去除率.....	17
七、比較不同反應酸鹼值下二氧化鈦對甲基橙/二氧化錳對亞甲藍之去除率.....	17
八、比較顆粒回收率與二次使用效果.....	19
九、比較生物試驗結果與溶液毒性.....	19
十、儀器分析.....	21
陸、結論.....	27
柒、參考資料及其他.....	29

摘要

本研究利用合成不同形狀 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{ZnO}$ ，藉由改變接觸面積進而提升染料去除率。在初實驗中將 9 種金屬氧化物與甲基橙/亞甲藍/甲基紫反應，發現 TiO_2 -甲基橙與 MnO_2 -亞甲藍之組合有較好的去除能力。在改變反應溫度的實驗中， TiO_2 -甲基橙之去除率隨著溫度上升而降低，當中以 25°C 海膽形表現最佳，而在 MnO_2 -亞甲藍的反應中，則以海膽形在 25°C 時表現最佳。最後改變染料溶液的 pH 值，發現 TiO_2 海膽形在 pH5.7 時表現較佳， MnO_2 則是在低 pH 時有較高的去除率，推測該結果與顆粒零電荷點及染料 pKa 值相關。透過 BET 與 PL 分析， TiO_2 海膽形及 MnO_2 海膽形有較佳的比表面積與氧化能力，故整體去除效果最佳。此外本實驗亦利用 LC-MS 驗證反應的確成功分解染料，且利用模式生物試驗證實處理後之溶液對生物毒性明顯降低。

壹、研究動機

水資源是人類生存的必須條件，在不利的地理條件下，原先仰賴雨水儲備的台灣，缺水情形隨著氣候變遷逐漸加劇，水資源處理再生勢必是我們將面臨的課題。而紡織染整工業在過程中使用大量對人體有害的化學物質，更是對水資源汙染造成強烈危害的罪魁禍首之一。而金屬氧化物被指出有利於去除廢水中的染料，且過程中無須施加其餘能源外力，故我們選擇此方向進行研究，希望藉由合成不同種類之金屬氧化物，使水中染料被去除，使人類在水資源處理的研究更進一步。

貳、研究目的

- 一、找出製作 TiO_2 、 MnO_2 、 ZnO 不同顆粒形狀的最佳條件。
- 二、比較不同金屬氧化物顆粒對三種染料(亞甲藍/甲基橙/甲基紫)去除率的影響。
- 三、比較 TiO_2 -甲基橙與 MnO_2 -亞甲藍之組合，尋找去除效果最佳之實驗溫度及顆粒形狀。
- 四、探討 TiO_2 海膽形在不同染料溶液 pH 值時對甲基橙去除效率的影響。
- 五、探討 MnO_2 海膽形在不同染料溶液 pH 值時對亞甲藍去除效率的影響。
- 六、將不同條件的金屬氧化物進行儀器分析(SEM、XRD、BET、PL、LC-MS)，並探討金屬氧化物不同之特性以及反應條件對染料去除率之影響。
- 七、比較以最佳條件處理後的甲基橙及亞甲藍溶液對斑馬魚及多齒新米蝦存活率的影響。

參、研究設備及器材

一、研究藥品及生物

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	鈦酸丁酯	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	亞甲藍
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	過硫酸鉀	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	甲基橙
NH_4HCO_3	碳酸氫銨	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$	甲基紫
KOH	氫氧化鉀	H_2SO_4	硫酸
NaOH	氫氧化鈉	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	一水硫酸錳
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	硝酸鋅	Tipaque CR-60-2	二氧化鈦(球狀)
$\text{HCl}_{(\text{aq})}$	氫氯酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
<i>Danio rerio</i>	斑馬魚	<i>Neocaridina denticulata</i>	多齒新米蝦

二、研究器材

燒杯、量筒、閃爍瓶、血清瓶、滴管、電子天平、刮勺、磁性攪拌子、電磁加熱攪拌器、濾紙、秤量紙、錫箔紙、烘箱、封口蠟膜、研鉢與杵、瑪瑙研鉢、抽濾裝置、酸鹼度計、高速離心機、可程式電氣高溫爐、往復式震盪水槽、多用途試管震盪器、無菌培養皿、X 光繞射分析儀 XRD、掃描式電子顯微鏡 SEM、比表面積與孔隙度分析儀 BET、螢光光譜儀 PL、紫外線可見光分光光譜儀 UV-Vis、液相層析質譜儀 LC-MS



圖 3-1 X 光繞射分析儀



圖 3-2 掃描式電子顯微鏡



圖 3-3 紫外線可見光分光光譜儀

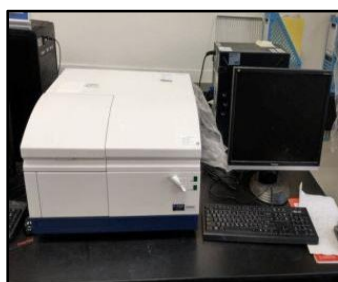


圖 3-4 螢光光譜儀



圖 3-5 液相層析質譜儀



圖 3-6 比表面積與孔隙度分析儀

肆、研究過程與方法

一、研究架構圖



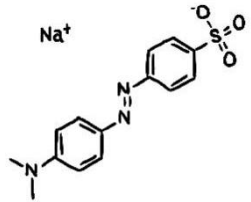
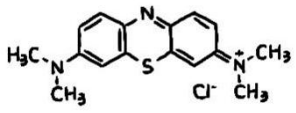
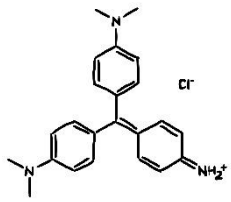
圖 4-1 研究架構圖

二、研究原理

(一) 吸附與氧化去除染料

吸附反應與物質之表面特性及分子間的作用力有關，被吸附物與吸附劑以不同的作用力彼此吸引，使被吸附物附著與吸附劑表面。而依據作用力的強弱分為物理吸附與化學吸附，物理吸附以凡德瓦力或是靜電力等較弱之作用力作為分子間的吸引力，其具有可逆性。而後者與化學鍵形成所產生的較強作用力相關，因牽涉到化學反應，其通常不可逆。因吸附反應發生在吸附劑之表面，可藉由改變吸附劑之表面積或是孔洞性質，使得反應接觸面積增加，進而促成較佳之吸附效能。而化學氧化分解則是當分子被吸附至吸附劑表面後，利用氫氧自由基的強氧化性質進行反應，破壞染料結構，達到去除染料之目的。

(二) 染料的性質

染料 性質	甲基橙	亞甲藍	甲基紫
結構式			
圖片編號	圖 4-2 甲基橙結構	圖 4-3 亞甲藍結構	圖 4-4 甲基紫結構
分子式	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{24}H_{28}N_3Cl$
種類	陰離子染料	陽離子染料	陽離子染料

(三) 試驗生物介紹

			
圖 4-5 成年斑馬魚(1 年)	圖 4-6 幼年斑馬魚(3 日)	圖 4-7 幼魚(解剖顯微鏡)	圖 4-8 多齒新米蝦

1. 斑馬魚(*Danio rerio*)

斑馬魚近年來成為研究脊椎動物及人類遺傳疾病的實驗模式生物，也被用於藥物篩選測試及毒物測試等實驗。模式生物指受廣泛研究，人類已完整掌握其生物特性的動物，對其研究可用以歸納出其他相似物種的實驗結果。以斑馬魚為模式生物，具備低成本、易觀察等優勢，以往也有許多實驗曾利用斑馬魚進行水中毒性物質的測試，本實驗選用孵化 3 日的斑馬魚幼魚，其對環境敏感度更高，用以測試我們處理過後的低濃度染料廢水之毒性。

2. 多齒新米蝦(*Neocaridina denticulata*)

俗名為黑殼蝦，能夠清潔水缸附著性藻類，也常見用於飼養餵食魚隻。而文獻中表明多齒新米蝦可作為陸地水域的生物指標，目前多齒新米蝦已被行政院環境保護署列為水質毒性檢測的模式生物。本實驗選用多齒新米蝦，其生存適應能力較斑馬魚佳，同時亦具備毒物檢測能力，用以測試我們處理後的染料廢水。

三、實驗步驟

(一) 製作不同金屬氧化物

1. 二氧化鈦海膽狀

- (1) 準備 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 12ml、35% $\text{HCl}(\text{aq})$ 9 ml
- (2) 將 $\text{HCl}(\text{aq})$ 逐滴加入 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ，需待白色混濁物消失後再加入下一滴
- (3) 滴入的同時，將其置於電磁攪拌器上攪拌
- (4) 所有的 $\text{HCl}(\text{aq})$ 滴完後，將其置於攪拌器攪拌 30 min 使其混合均勻
- (5) 將磁石取出後，倒入鐵氟龍，裝入高壓釜
- (6) 鎖緊螺絲後，放入高溫爐，反應 140°C 24 小時，設定每小時升溫 100°C

- (7) 將混合物取出，倒入離心管後加入去離子水，400rpm 10min 反覆離心三次
- (8) 去除管內上層溶液，將離心管用鋁箔紙包覆後戳洞，放入烘箱 50°C 24hr
- (9) 將粉末利用瑪瑙研鉢研磨呈細粉末狀後放入袋中保存

2. 二氧化鈦星狀

- (1) 方法同海膽形，反應物改為 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 15ml、35% $\text{HCl}(\text{aq})$ 5 ml
- (2) 方法同海膽形，高溫爐條件改為 180°C 24hr

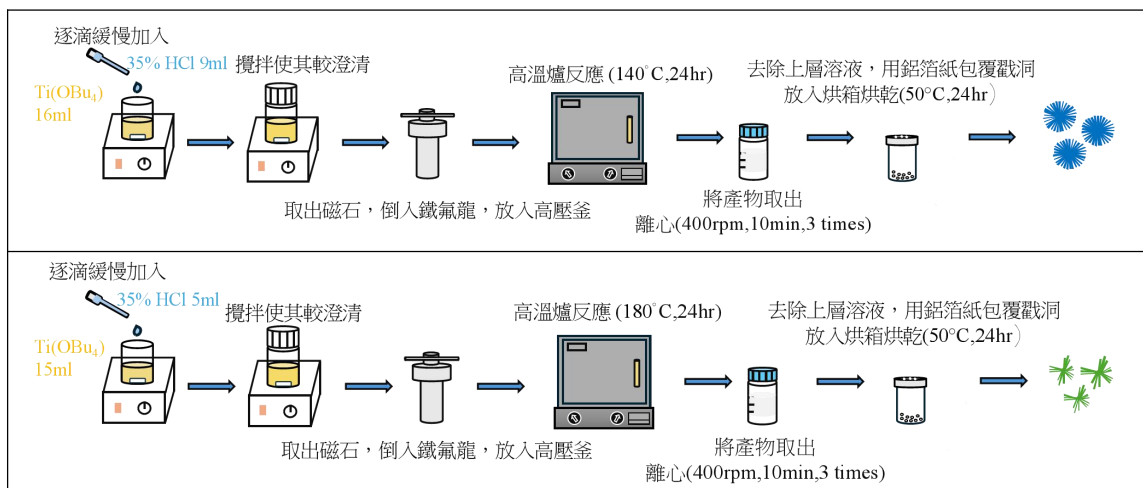


圖 4-9 二氧化鈦製作流程簡圖

3. 二氧化錳海膽形

- (1) 以 0.1L 配法為例，此做法底線處可視水量調整，本例為 0.1L 故皆*0.1
- (2) 準備 $0.05 \times 0.1 \times 169.02 \text{ g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $0.05 \times 0.1 \times 270.32 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、2ml $\text{H}_2\text{SO}_4(70\%)$
- (3) 將 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 倒入 0.1L 的去離子水中，並置於電磁攪拌器上攪拌
- (4) 待粉末完全溶解後，再加入 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，過程中持續攪拌
- (5) 待粉末完全溶解後，緩慢沿著器壁逐滴加入 2ml 的 $\text{H}_2\text{SO}_4(70\%)$
- (6) 置於 65°C 恆溫水浴槽反應 18hr
- (7) 使用 0.2 μm 濾紙利用抽氣過濾分離粉末，並利用去離子水潤洗
- (8) 將濾紙取下後置於塑膠培養皿，使用鋁箔紙包覆戳洞，放入烘箱 50°C 24h
- (9) 將粉末利用瑪瑙研鉢研磨呈細粉末狀後放入袋中保存

4. 二氧化錳花形

- (1) 以 0.3L 配法為例，此做法底線處視水量調整，本例為 0.3L 故皆*0.3
- (2) 準備 $0.05 \times 0.3 \times 169.02 \text{ g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $0.05 \times 0.3 \times 270.32 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

- (3) 將 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 倒入 0.3L 的去離子水中，並置於電磁攪拌器上攪拌
 - (4) 待粉末完全溶解後，再加入 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，過程中持續攪拌
 - (5) 待粉末完全溶解後，使用封口臘膜密封靜置於室溫下 3 日
 - (6) 重複 3.(7)~(9)
5. 二氧化錳球形
- (1) 準備 0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ 15ml、0.045mol NH_4HCO_3
 - (2) 將 NH_4HCO_3 倒入 0.2M $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ 15ml 中，並置於電磁攪拌器上攪拌
 - (3) 待粉末完全溶解後，將磁石取出，倒入鐵氟龍，裝入高壓釜
 - (4) 鎖緊螺絲後，放入高溫爐，反應 160°C 4 小時，設定每分鐘升溫 5.3°C
 - (5) 使用 $0.2\ \mu\text{m}$ 濾紙利用抽氣過濾分離粉末，並利用去離子水潤洗
 - (6) 將濾紙取下後置於塑膠培養皿，使用鋁箔紙包覆戳洞，放入烘箱 50°C 24h
 - (7) 將粉末取出倒入坩堝，放入高溫爐，反應 400°C 4 小時，設定每分鐘上升 5.3°C
 - (8) 重複步驟(5)~(6)
 - (9) 將粉末利用瑪瑙研鉢研磨呈細粉末狀後放入袋中保存

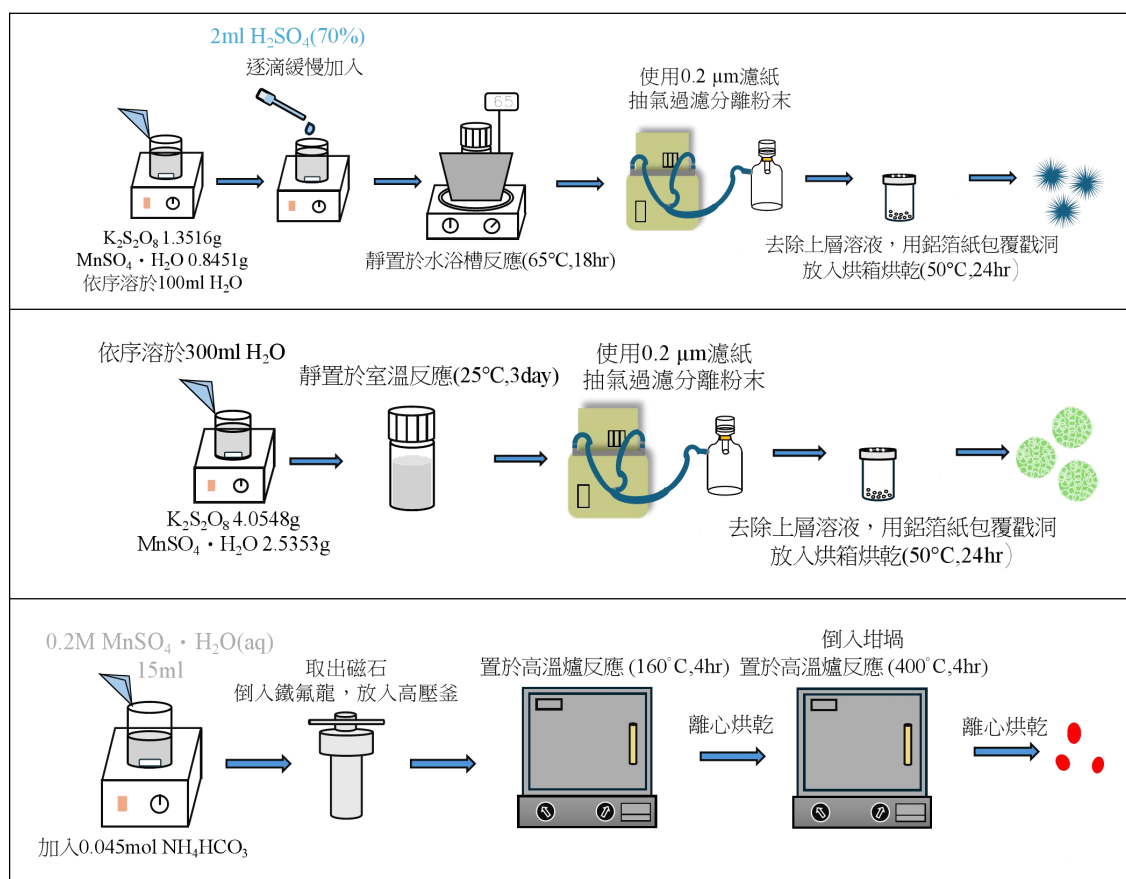


圖 4-10 二氧化錳製作流程簡圖

6. 氧化鋅星形

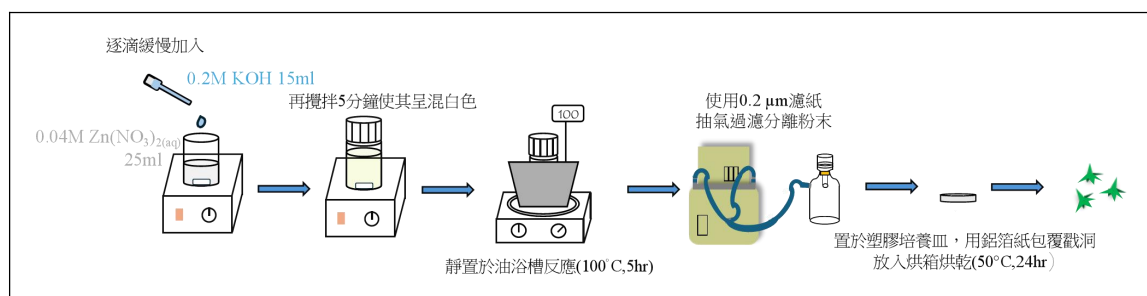
- (1) 製備 0.04M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 25 ml、0.2M $\text{KOH}(\text{aq})$ 15 ml
- (2) 將 $\text{KOH}(\text{aq})$ 逐滴加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 中(2min 內滴完)，同時置於電磁攪拌器上攪拌
- (3) 滴完 $\text{KOH}(\text{aq})$ 後，再攪拌 5 min
- (4) 立刻放入油浴槽反應 100°C 5hr
- (5) 使用 0.2 μm 濾紙利用抽氣過濾分離粉末，並利用去離子水潤洗
- (6) 將濾紙取下後置於塑膠培養皿，使用鋁箔紙包覆戳洞，放入烘箱 50°C 24h
- (7) 將粉末利用瑪瑙研鉢研磨呈細粉末狀後放入袋中保存

7. 氧化鋅花形

- (1) 製備 0.04M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 25 ml、1M $\text{KOH}(\text{aq})$ 15 ml
- (2) 將 $\text{KOH}(\text{aq})$ 逐滴加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 中，同時置於電磁攪拌器上攪拌
- (3) 滴完 $\text{KOH}(\text{aq})$ 後，再攪拌 2hr
- (4) 立刻放入油浴槽反應 100°C 5hr
- (5) 重複 6.(5)~(7)

8. 氧化鋅球形

- (1) 製備 0.066M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 37.5 ml、4M $\text{NaOH}(\text{aq})$ 12.5 ml
- (2) 將 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 置於 70°C 油浴槽
- (3) 待溫度穩定後，逐滴加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，同時攪拌
- (4) 滴完後繼續反應 3hr，置於 70°C 油浴槽同時攪拌
- (5) 重複 6.(5)~(7)



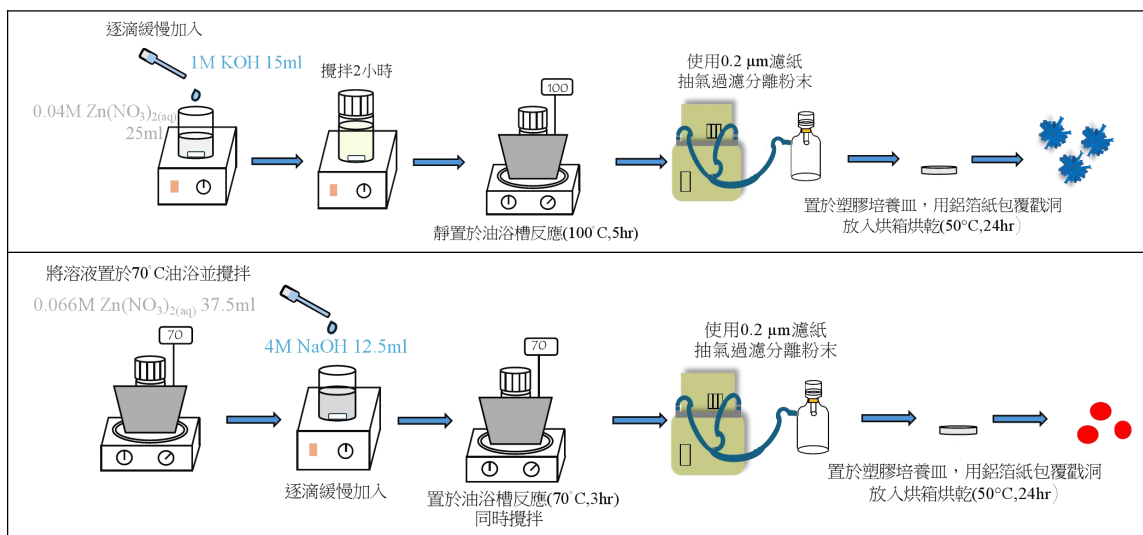


圖 4-11 氧化鋅製作流程簡圖

(二) 以自製金屬氧化物去除染料

1. 以二氧化錳去除亞甲藍為例
2. 配製 20ppm 亞甲藍染料溶液 100g
3. 取約 1ml 之溶液滴入雙面比色管內，進行 UV-Vis 檢測初始吸光值(abs₁)
4. 秤取 0.02g 的二氧化錳，加入 20g 20ppm 之染料溶液內
5. 利用試管震盪器使顆粒與溶液混合均勻，至底部無沉澱
6. 置於恆溫水浴槽 25°C 200rpm，反應 1hr
7. 取出 2ml 溶液滴入離心管，離心 3min 10000rpm
8. 取出第一次離心後底部澄清液約 1.5ml，再次離心 3min 10000rpm
9. 取底部澄清液 1ml，滴入雙面比色管，進行 UV-Vis 檢測反應後吸光值(abs₂)
10. 根據比爾定律，吸光值正比於染料濃度，利用 $(abs_1 - abs_2) / abs_1 * 100\%$ ，求得該反應之染料去除率(%)

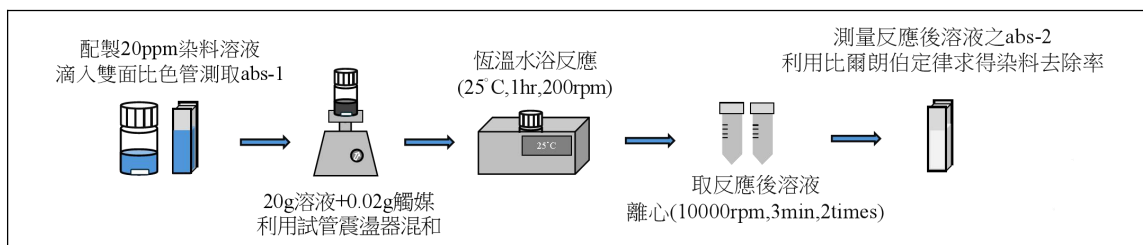


圖 4-12 染料去除實驗流程簡圖

(三) 配製不同酸鹼值之染料溶液

本方法為因應需要在不改變初始濃度的情況下，配取不同 pH 值之染料溶液。

本方法假設染料初始皆為 pH7，配製完後再重新測量真實 pH 值

1. 以配取 20ppm pH1 的亞甲藍染料溶液 20g 為例
2. 配製 40ppm 的亞甲藍染料溶液 20g 以及 0.2M HCl 20g
3. 將二者混合，即可得 pH1 之亞甲藍溶液
4. 利用 pH 計，取得真實酸鹼值

(四) 生物試驗

1. 配製亞甲藍及甲基橙樣品(20ppm 原液/處理後溶液/處理後 10X/處理後 100X)
2. 將樣品滴入培養皿內(培養皿直徑:斑馬魚 3.5cm/多齒新米蝦 5.5cm)
3. 滴入溶液體積:斑馬魚 5ml/多齒新米蝦 15ml
4. 觀察生物存活情形並記錄

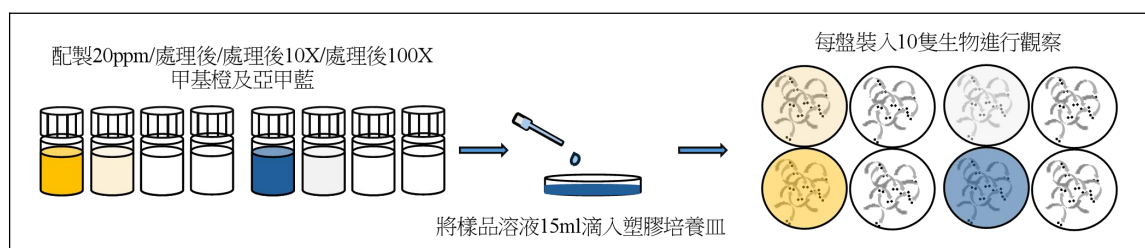
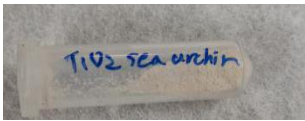
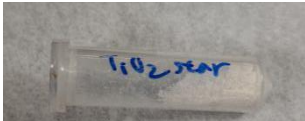
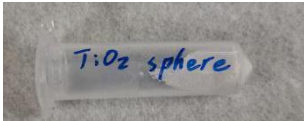
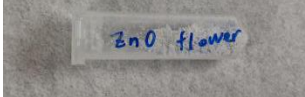
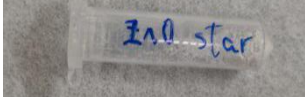
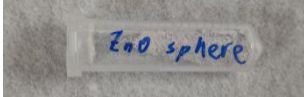


圖 4-13 生物試驗多齒新米蝦實驗流程簡圖

伍、研究結果與討論

一、實驗粉體照片

		
圖 5-1 二氧化鈦海膽形	圖 5-2 二氧化鈦星形	圖 5-3 二氧化鈦球形
		
圖 5-4 二氧化錳海膽形	圖 5-5 二氧化錳花形	圖 5-6 二氧化錳球形
		
圖 5-7 氧化鋅花形	圖 5-8 氧化鋅星形	圖 5-9 氧化鋅球形

二、不同金屬氧化物於不同變因下對染料去除率的影響

(一) 不同金屬氧化物對亞甲藍、甲基橙、甲基紫之去除率的影響

配製染料(亞甲藍、甲基橙、甲基紫)溶液 20ppm，維持其初始酸鹼值(亞甲藍 pH8.1；甲基橙 pH5.7；甲基紫 pH6.7)，取金屬氧化物各 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C/200rpm)反應 1hr，去除率數據如表 5-1。

表 5-1 各金屬氧化物對亞甲藍、甲基橙、甲基紫之去除率(%)

染料 形狀	甲基橙	亞甲藍	甲基紫
TiO ₂ 海膽形	50.16	0	1.81
TiO ₂ 星形	32.67	0	0
TiO ₂ 球形	0	0	0
MnO ₂ 海膽形	28.66	88.00	47.01
MnO ₂ 花形	5.37	24.12	11.74
MnO ₂ 球形	2.60	34.94	6.43
ZnO 星形	0.32	2.72	2.77
ZnO 花形	0.72	6.72	2.42
ZnO 球形	0.22	24.93	4.83

(二) 不同反應溫度下二氧化鈦三種形狀對甲基橙之去除率

配製甲基橙染料溶液 20ppm，維持其初始酸鹼值(pH5.7)，取二氧化鈦海膽形、球形、球形各 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C、40°C、55°C、70°C、85°C/200rpm)反應 1hr，去除率數據如表 5-2。

表 5-2 不同反應溫度下二氧化鈦三種形狀對甲基橙之去除率(%)

溫度 形狀	25°C	40°C	55°C	70°C	85°C
海膽形	50.16	32.85	11.86	14.85	13.62
球形	0.00	6.15	0.00	0.00	0.00
球形	32.69	20.66	43.60	20.68	1.02

(三) 不同反應溫度下二氧化錳三種形狀對亞甲藍之去除率

配製亞甲藍染料溶液 20ppm，維持其初始酸鹼值(pH8.1)，取二氧化錳海膽形、花形、球形各 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C、40°C、55°C、70°C、85°C/200rpm)反應 1hr，去除率數據如表 5-3。

表 5-3 不同反應溫度下二氧化錳三種形狀對亞甲藍之去除率(%)

溫度 形狀	25°C	40°C	55°C	70°C	85°C
海膽形	88.00	80.69	79.14	74.00	74.83
花形	24.12	31.18	58.47	74.68	78.01
球形	34.95	39.95	41.20	50.49	66.74

(四) 不同反應酸鹼值下二氧化鈦海膽形對甲基橙之去除率

使用實驗流程中所述之配製酸鹼值方法，取得 pH3.2、pH5.7、pH6.4、pH10.7 的甲基橙染料溶液(20ppm)，取二氧化鈦海膽形 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C/200rpm)反應，每 20 分鐘取一次樣品進行檢測，去除率數據如表 5-4。

表 5-4 不同反應酸鹼值下二氧化鈦海膽形對甲基橙之去除率(%)

時間 酸鹼值	1min	20min	40min	60min	80min
pH3.2	12.89	17.74	22.18	22.25	25.58
pH5.7	36.46	43.60	46.10	48.09	53.50
pH6.4	17.90	21.48	35.60	38.71	40.05
pH10.7	0	0	0	0.59	0

(五) 不同反應酸鹼值下二氧化錳海膽形對亞甲藍之去除率

使用實驗流程中所述之配製酸鹼值方法，取得 pH1.1、pH3.2、pH5.5、pH8.1 的亞甲藍染料溶液(20ppm)，取二氧化錳海膽形 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C/200rpm)反應，每 20 分鐘取一次樣品進行檢測，去除率數據如表 5-5。

表 5-5 不同反應酸鹼值下二氧化錳海膽形對亞甲藍之去除率(%)

時間 酸鹼值	1min	20min	40min	60min	80min
pH1.1	80.39	86.83	87.75	95.55	94.72
pH3.2	30.93	78.55	79.35	95.23	94.80
pH5.5	17.36	41.21	60.02	79.79	84.39
pH8.1	15.96	36.80	51.18	74.18	82.19

三、回收率與二次使用效果

(一) 二氧化鈦海膽形去除甲基橙之顆粒回收率與二次使用去除率

配製甲基橙染料溶液 20ppm/pH5.7，取二氧化鈦海膽形 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C/200rpm)反應 80min 後，將顆粒利用抽氣過濾從溶液中分離，利用 95%乙醇及去離子水反覆潤洗至顆粒表面回復白色，包覆鋁箔紙放入烘箱烘乾(50°C/24hr)，將顆粒取出稱重即可得顆粒回收率，數據如表 5-6。稱取處理過後之顆粒 0.02g，重複前述條件進行二次實驗，求其二次使用去除率，數據如表 5-7。

表 5-6 二氧化鈦海膽形去除甲基橙 顆粒回收率		表 5-7 二氧化鈦海膽形去除甲基橙 顆粒二次使用去除率	
初始質量	0.02g	首次去除率	54.55%
回收處理後質量	0.0183g	二次使用去除率	52.31%
顆粒回收率	91.5%	X	X

(二) 二氧化錳海膽形去除亞甲藍之顆粒回收率與二次使用去除率

配製亞甲藍染料溶液 20ppm/pH1.1，取二氧化錳海膽形 0.02g 加入 20g 溶液中，並置於震盪水浴(25°C/200rpm)反應 1hr 後，將顆粒利用抽氣過濾從溶液中分離，利用 95%乙醇及去離子水反覆潤洗 5 次，表面包覆鋁箔紙放入烘箱烘乾 (50°C/24hr)，將顆粒取出稱重即可得顆粒回收率，數據如表 5-8。稱取處理過後之顆粒 0.02g，重複前述條件進行二次實驗，求其二次使用去除率，數據如表 5-9。

表 5-8 二氧化錳海膽形去除亞甲藍之顆粒回收率		表 5-9 二氧化錳海膽形去除亞甲藍之顆粒二次使用去除率	
初始質量	0.02g	首次去除率	96.68%
回收處理後質量	0.0188g	二次使用去除率	94.86%
顆粒回收率	94.0%	X	X

四、生物試驗水質毒性

(一) 斑馬魚於處理後染料溶液之存活情況

配製甲基橙及亞甲藍 20ppm 原始溶液，利用前述實驗結果，以最佳條件處理原液，反應後將金屬氧化物顆粒移除，蒐集處理後之染料溶液，並以此配製 10X 及 100X 之稀釋溶液，共四組樣品各取 5ml 倒於專用培養皿(直徑 3.5cm)，每組加入 10 隻斑馬魚進行後續觀察。

表 5-10 不同條件下斑馬魚在甲基橙染料溶液中的存活個數(隻)

時間 溶液	0~16hr	24hr	32hr	40hr	48hr	56hr	64hr	72hr	80hr
Before	10	9	7	6	3	1	0	0	0
After	10	10	9	9	7	5	3	2	0
After 10X	10	10	10	10	9	9	7	7	6
After 100X	10	10	10	10	10	10	10	10	9

表 5-11 不同條件下斑馬魚在亞甲藍染料溶液中的存活個數(隻)

時間 溶液	0hr	8hr	16hr	24hr	32hr	40hr	48hr	56hr	64hr
Before	10	6	4	0	0	0	0	0	0
After	10	10	8	6	6	4	3	1	0
After 10X	10	10	10	10	10	10	10	10	9
After 100X	10	10	10	10	10	10	10	10	10

(二) 多齒新米蝦於處理後染料溶液之存活情況

利用前述實驗結果，以最佳條件處理甲基橙及亞甲藍 20ppm 原液，反應後將金屬氧化物顆粒移除，蒐集處理後之染料溶液，並以此配製 10X 及 100X 之稀釋溶液，共四組樣品各取 15ml 分別倒入直徑 5.5cm 之滅菌塑膠培養皿中，每組加入 10 隻多齒新米蝦進行後續觀察。

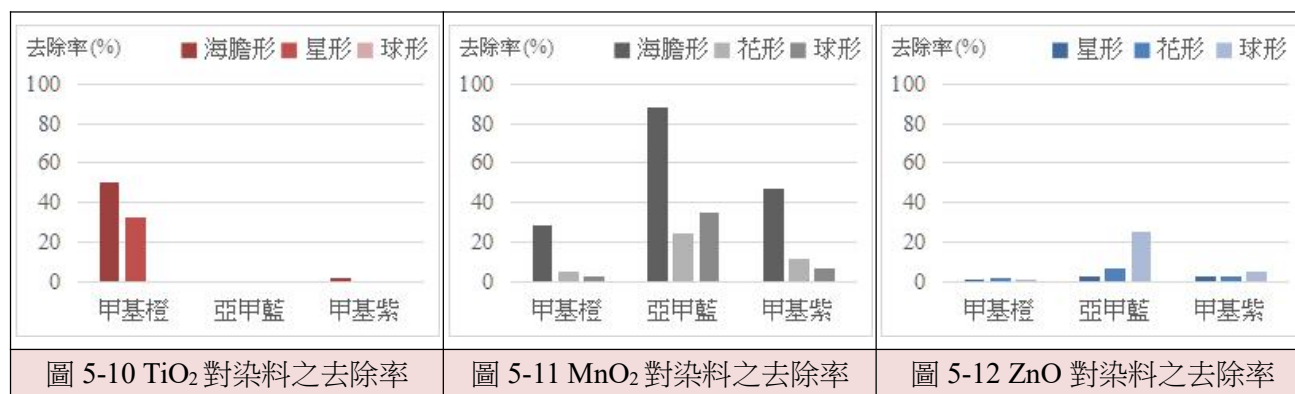
表 5-12 不同條件下多齒新米蝦在甲基橙染料溶液中的存活個數(隻)

時間 溶液	0~40hr	48hr	56hr	64hr	72hr	80hr	88hr	96hr	104hr
Before	10	7	7	5	4	2	0	0	0
After	10	10	10	7	7	4	3	1	0
After 10X	10	10	10	10	10	10	10	8	8
After 100X	10	10	10	10	10	10	10	10	9

表 5-13 不同條件下多齒新米蝦在亞甲藍染料溶液中的存活個數(隻)

時間 溶液	0~24hr	32hr	40hr	48hr	56hr	64hr	72hr	80hr	88hr
Before	10	7	5	1	0	0	0	0	0
After	10	10	10	9	7	7	5	2	0
After 10X	10	10	10	10	10	10	9	8	8
After 100X	10	10	10	10	10	10	10	10	10

五、比較同種金屬氧化物對不同染料之去除率



- (一) 圖 5-10 為二氧化鈦各形狀 0.02g 在 25°C/200rpm/1hr/pH 初始值(亞甲藍 pH8.1；甲基橙 pH5.7；甲基紫 pH6.7)的條件下，對 20ppm/20g 三種染料溶液之去除率長條圖，由此可知，整體而言二氧化鈦對甲基橙之去除效率較另二種染料高，海膽形與星形分別達到 50.16%及 32.67%，後續實驗皆將二氧化鈦作為去除甲基橙之反應物。且甲基橙屬於陰離子染料，由圖可發現二氧化鈦對於陰離子染料有較佳之去除效果，而對亞甲藍與甲基紫等陽離子染料接近無效。
- (二) 圖 5-11 為二氧化錳各形狀 0.02g 在 25°C/200rpm/1hr/pH 初始值(亞甲藍 pH8.1；甲基橙 pH5.7；甲基紫 pH6.7)的條件下，對 20ppm/20g 三種染料溶液之去除率長條圖，由此可知，整體而言二氧化錳對亞甲藍之去除效率較另二種染料高，海膽形與球形分別達到 88%及 34.94%，而對甲基橙效果則不佳，花形與球形分別只有 5.37%與 2.6%。後續實驗皆將二氧化錳作為去除亞甲藍之反應物。且亞甲藍與甲基紫屬於陽離子染料，由圖可發現二氧化錳對於陽離子染料有較佳之去除效果，而對陰離子染料效果則較差。
- (三) 圖 5-12 為氧化鋅各形狀 0.02g 在 25°C/200rpm/1hr/pH 初始值(亞甲藍 pH8.1；甲基橙 pH5.7；甲基紫 pH6.7)的條件下，對 20ppm/20g 三種染料溶液之去除率長條圖，由此可知，整體而言氧化鋅對所有染料之去除效率皆較差，故後續實驗我們沒有選擇氧化鋅作為去除染料之反應物。

六、比較不同反應溫度下二氧化鈦對甲基橙/二氧化錳對亞甲藍之去除率

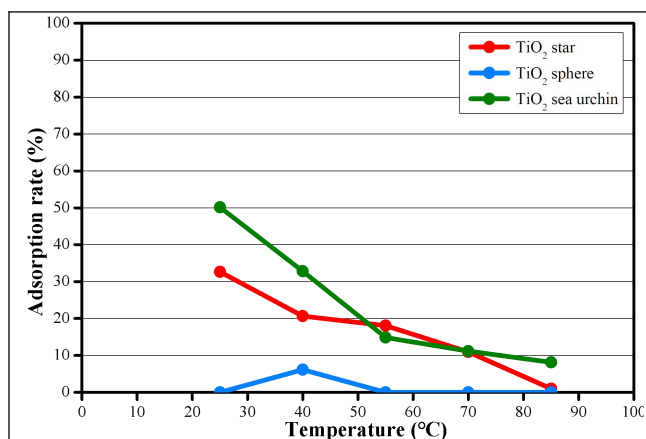


圖 5-13 TiO₂ 在不同反應溫度對甲基橙之去除率

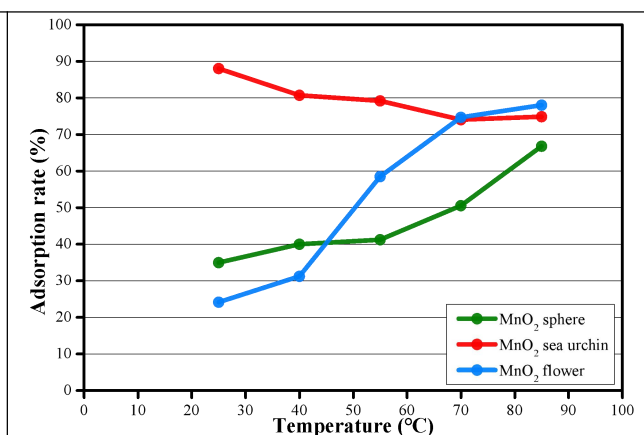


圖 5-14 MnO₂ 在不同反應溫度對亞甲藍之去除率

(一) 圖 5-13 為 TiO₂ 三種形狀在不同溫度下對甲基橙之去除率，由此可知 TiO₂ 對甲基橙之去除率明顯有隨著溫度升高而降低之趨勢，且海膽形效果最佳，故後續實驗我們選擇海膽形二氧化鈦作為去除甲基橙之反應物，且將反應溫度訂為 25°C，兼具優良去除效果且節約能源無須加溫等優點。

(二) 圖 5-14 為 MnO₂ 三種形狀在不同溫度下對亞甲藍之去除率，由此可知 MnO₂ 之球形與花形對亞甲藍之去除率有隨著溫度升高而升高之趨勢，但海膽形之去除率在低溫時即達飽和，隨著溫度升高而略降，考慮節能且海膽形最高之去除率(88.00%)也高於花形最高(78.01%)和球形最高(66.74%)。故後續實驗我們選擇海膽形二氧化錳作為去除亞甲藍之反應物，且將反應溫度訂為 25°C，兼具優良去除效果且節約能源無須加溫等優點。

七、比較不同反應酸鹼值下二氧化鈦對甲基橙/二氧化錳對亞甲藍之去除率

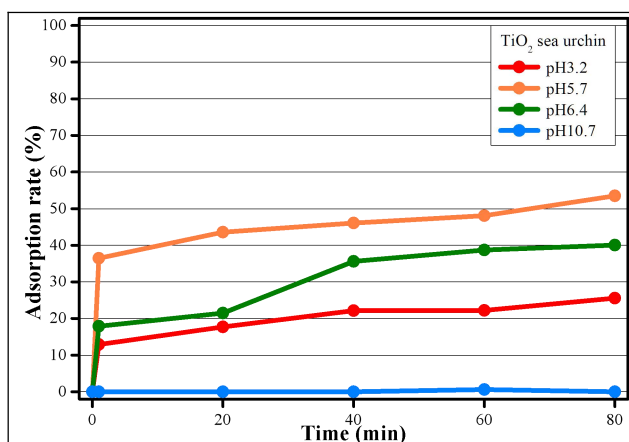


圖 5-15 TiO₂ 海膽形在不同 pH 下對甲基橙之去除率

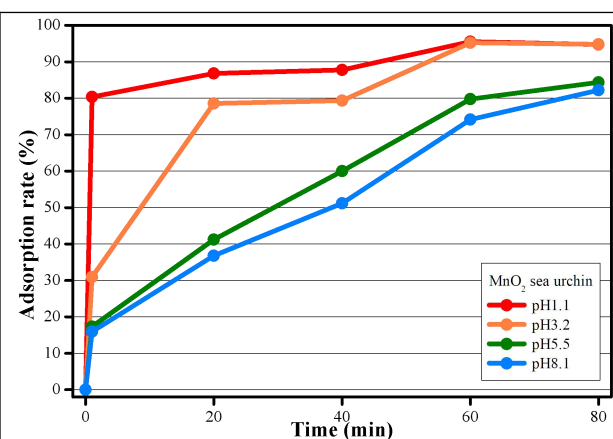


圖 5-16 MnO₂ 海膽形在不同 pH 下對亞甲藍之去除率

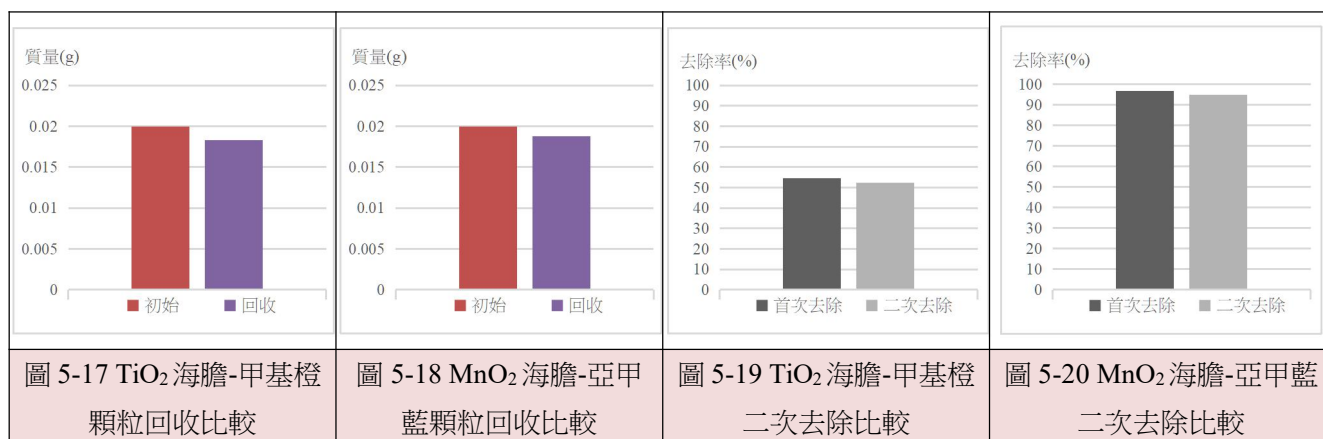
(一) TiO_2 海膽形在不同 pH 下對甲基橙的去除率

圖 5-15 為 TiO_2 海膽形在不同 pH 下對甲基橙去除率隨時間變化之折線圖，由圖可發現，混合均勻反應一分鐘後取樣，去除率明顯上升，而後續 20~80 分鐘則為緩慢上升至反應平衡。而從整體趨勢而言，可以發現 TiO_2 海膽形去除甲基橙反應並無隨著 pH 增減有直接關聯，惟可明顯發現在 pH10.7 的系統幾乎無去除效果，而在 pH5.7 時有較其他系統而言最佳的去除率，80 分鐘時達到 53.5%，pH6.4 則次之，在 80 分鐘時達到 40.05%。而 TiO_2 之零電荷點(pHpzc)為 6.5，在 $\text{pH}>6.5$ 的溶液中， TiO_2 表面會帶負電，而甲基橙為陰離子染料，根據庫倫定理，同性相斥使得 $\text{pH}>6.5$ 的系統中無法進行吸附反應，我們推論此為 pH10.7 無染料去除效果之原因。而甲基橙之 pKa 為 3.47，表示其在 $\text{pH}>3.47$ 時會有較好的解離效果，當 $6.5>\text{pH}>3.47$ 時，甲基橙解離較多陰離子且 TiO_2 表面帶正電，此時有最適合吸附之條件，故在此 pH 條件下亦可見有較佳之去除效果。

(二) MnO_2 海膽形在不同 pH 下對亞甲藍的去除率

圖 5-16 為 MnO_2 海膽形在不同 pH 下對亞甲藍去除率隨時間變化之折線圖，由圖可發現混合均勻反應一分鐘後取樣，pH1.1 系統內的去除率即飆升至 80.39%，可知在低 pH 下， MnO_2 海膽形去除亞甲藍的反應是非常快速的。而從整體趨勢可發現，當反應 pH 越低，亞甲藍有越好的效果，且去除反應約在 80 分鐘趨於穩定，具備處理時間快速之優勢，當反應時間到 60 分鐘時，pH1.1 的系統達到 95.55%的極高去除率，說明二氧化錳海膽形確實能夠有效去除亞甲藍，溶液呈色幾乎轉至透明。 MnO_2 之零電荷點(pHpzc)較低，其表面帶負電，適合與陽離子染料進行反應。而亞甲藍染料的 pKa 為 3.14，且為陽離子染料，代表其在 $\text{pH}<10.56$ 的環境中會有較佳的解離效果，且會隨著 pH 的降低越來越好，隨之靜電吸附量也增加，而圖表也呈現隨著 pH 降低後反應效果越好。

八、比較顆粒回收率與二次使用效果



(一) 二氧化鈦海膽形去除甲基橙之顆粒回收率與二次使用去除率

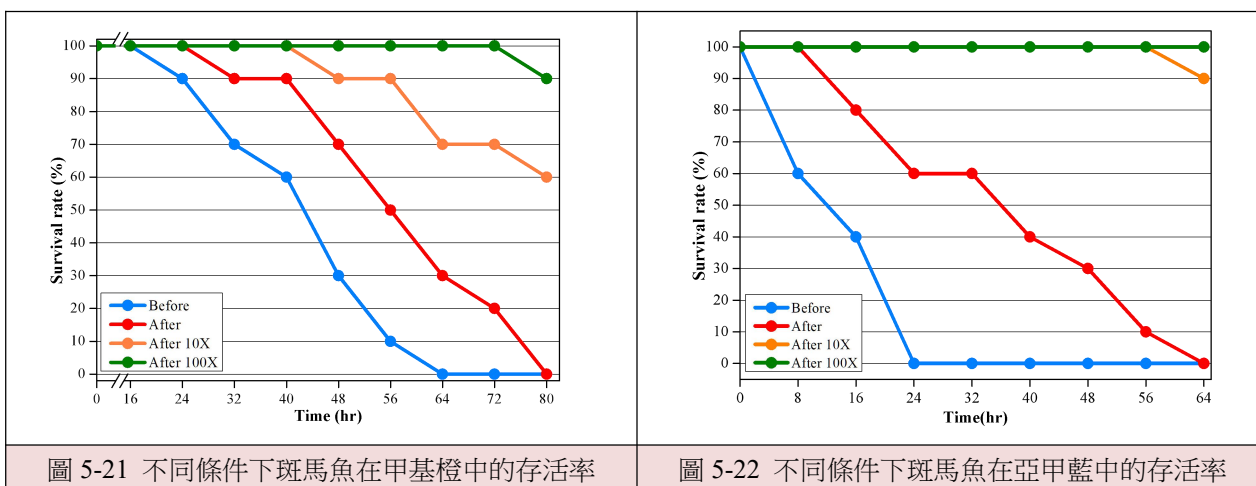
由圖 5-17 可知，經過我們處理後的二氧化鈦海膽形顆粒，重新稱重後相較原重可達到 91.5%的回收率，說明我們的顆粒是能夠藉由處理重新被分離取回的。

且由圖 5-19 可發現，我們的顆粒經過酒精與去離子水潤洗後，有良好的脫附效果，顆粒二次使用後去除率仍可達到 52.31%，說明我們的顆粒具有重複使用的優勢。

(二) 二氧化錳海膽形去除亞甲藍之顆粒回收率與二次使用去除率

由圖 5-18 可知，經過我們處理後的二氧化錳海膽形顆粒，重新稱重後相較原重可達到 94.0%的回收率，說明我們的顆粒是能夠藉由處理重新被分離取回的，且由於二氧化錳本身特性，其附著器壁的情形較二氧化鈦來的少，此也是造成二氧化錳高回收率的原因之一。而由圖 5-20 可發現，我們的顆粒經過酒精與去離子水潤洗後，顆粒二次使用後去除率仍可達到極高的 94.86%，說明我們的顆粒具備重複使用的優勢，具有一定的工業價值。

九、比較生物試驗水質毒性



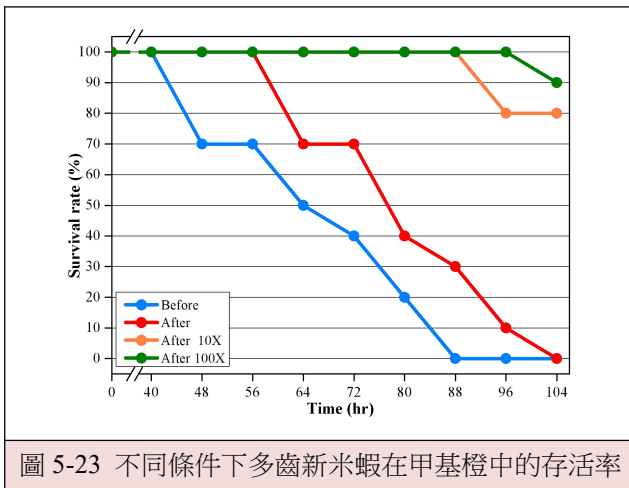


圖 5-23 不同條件下多齒新米蝦在甲基橙中的存活率

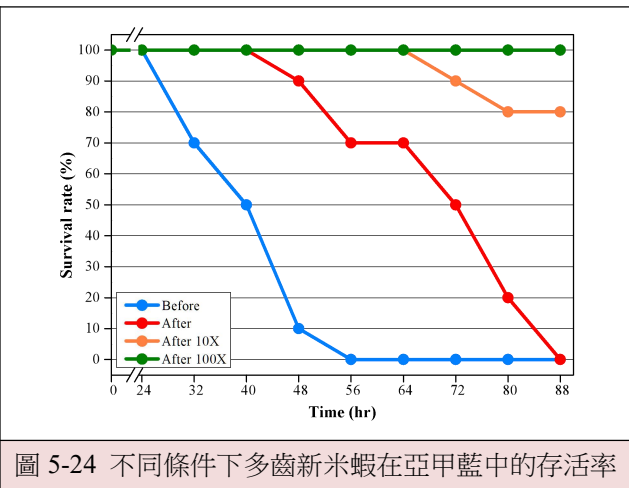


圖 5-24 不同條件下多齒新米蝦在亞甲藍中的存活率

(一) 不同條件下斑馬魚在甲基橙及亞甲藍中的存活率

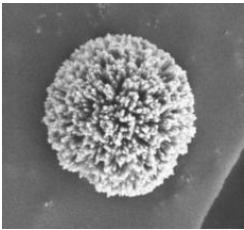
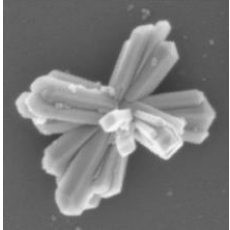
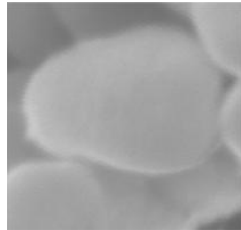
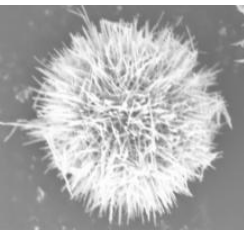
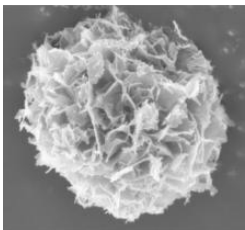
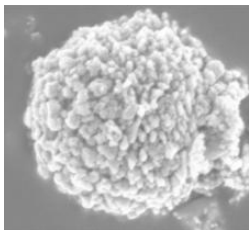
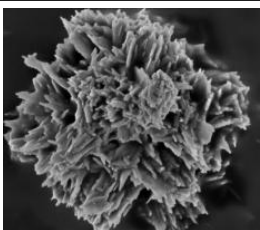
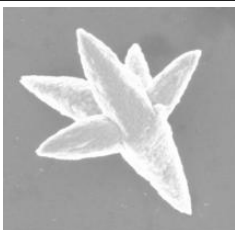
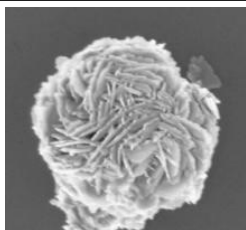
由圖 5-21 可看出，斑馬魚在甲基橙原液(Before)64hr 時已全數死亡，而經過一次處理後(After)的樣品溶液全數死亡的時間為 80hr，相較之下存活時間明顯提升，同時亦可證明經過我們的金屬氧化物法處理後，染料溶液並無產生有毒物質，並且能使生物的存活時間延長，毒性明顯降低。而我們利用 After10X 及 100X 的樣品模擬經過連續處理的染料溶液，發現其存活率表現更加優異，到 80hr 時存活率仍高達 90%。而由圖 5-22，斑馬魚在亞甲藍原液(Before)24hr 時即全數死亡，其死亡速度明顯較甲基橙快，我們推測其原因與亞甲藍本身毒性及反應性即較甲基橙強有關。而 After 全數死亡的時間為 64hr，存活時間明顯延長且效果較甲基橙佳，推測原因與亞甲藍去除率達 96%有關。在模擬連續處理方面，After 10X 與 100X 的存活率在 64hr 時高達 90%及 100%，生存率亦明顯提升。

(二) 不同條件下多齒新米蝦在甲基橙及亞甲藍中的存活率

由圖 5-23 可發現，多齒新米蝦在甲基橙原液(Before)88hr 時已全數死亡，相較斑馬魚其存活時間較長，推測其原因與斑馬魚幼魚本身較脆弱且生存與適應環境的能力較差有關。After 的樣品溶液全數死亡的時間為 104hr，存活時間明顯提升，可證明經過處理後的溶液並無產生有毒物質，並且能使生物生存時間延長，而 10X 與 100X 在 104hr 時存活率均在 80%以上。在圖 5-24 中，多齒新米蝦在亞甲藍原液(Before)56hr 時已全數死亡，而 After 則將全數死亡時間延長至 88hr，且 After10X 及 100X 在 88hr 存活率均高於 80%。存活趨勢與斑馬魚相似，均為在亞甲藍中死亡較快，且延長存活時間之效果亦在亞甲藍方面較佳。

十、儀器分析

(一) SEM—觀察金屬氧化物表面構造及粒徑大小

		
圖 5-25 TiO ₂ 海膽形 粒徑:2.5μm	圖 5-26 TiO ₂ 星形 粒徑:1.1μm	圖 5-27 TiO ₂ 球形 粒徑:0.2μm
		
圖 5-28 MnO ₂ 海膽形 粒徑:4.2μm	圖 5-29 MnO ₂ 花形 粒徑:2.2μm	圖 5-30 MnO ₂ 球形 粒徑:1.4μm
		
圖 5-31 ZnO 花形 粒徑:3.0μm	圖 5-32 ZnO 星形 粒徑:2.6μm	圖 5-33 ZnO 球形 粒徑:2.3μm

1. 圖 5-25 為之海膽形顆粒，在照片中可以看出相較於我們所購買之工業用球形顆粒，海膽形顆粒表面具有許多柱狀長條，可以大幅增加反應時的接觸面積，而圖 5-26 星形的柱狀結構雖沒有海膽形的密集，但對比球形之表面，其表面積應該也有所提升。
2. 圖 5-30 為我們所合成之球形 MnO₂，其表面密布細小的球形構造，而圖 5-28 的 MnO₂ 海膽形，其表面分布的長條偏向於針狀結構，與圖 5-25 的 TiO₂ 海膽形相比略有不同，但其密集的針狀對於提升接觸面積應該大有助益。圖 5-29 的花形顆粒表面分布類似蜂巢形薄層狀的相交結構，該特徵使得其表面積增加的幅度可能較其他形狀來的更大。

- 圖 5-33 為我們所合成之球形 ZnO，其表面密布條狀結構，而圖 5-31 的花形，其表面結構成形非常特殊，其層狀分布的結構與向外延伸的長條對於增加表面積應該有所助益。而圖 5-32 的星形顆粒，其成形類似圖 5-26，但其柱狀分布並無十分密集，故其表面積增加的幅度可能不高。
- 由 SEM 可知我們所合成之顆粒為微米級，結合表 5-1 之實驗結果，可發現其粒徑大小與去除效率之間並無明顯關聯，TiO₂ 球形雖具有最小的粒徑，但其卻沒有去除效果，故我們推論粒徑大小並非影響去除率之主因，其表面積也應納入考量，而後續我們也進行 BET 分析來證明。

(二) XRD—檢測金屬氧化物的晶體結構

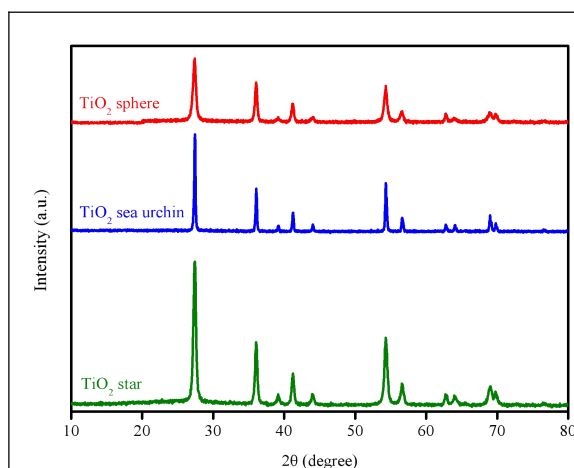


圖 5-34 TiO₂ 三種形狀之 XRD 圖

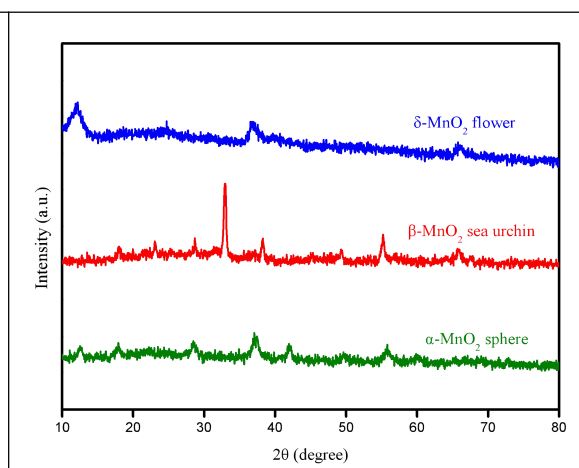


圖 5-35 MnO₂ 三種形狀之 XRD 圖

- 由圖 5-34 可發現，三種不同形狀的 TiO₂ 之 XRD 圖譜具有相同的特徵峰，此代表三種不同形狀的 TiO₂ 具有相同的晶體結構，且皆為金紅石晶相，故推測晶體結構並非造成同條件下 TiO₂ 三種形狀之顆粒有不同效果之原因。
- 由圖 5-35 可發現，三種不同形狀的 MnO₂ 之 XRD 圖譜具有不同的特徵峰，此代表三種不同形狀的 MnO₂ 具有不同的晶體結構，對照文獻後得知花形為 δ-MnO₂，海膽形為 β-MnO₂，而球形則為 α-MnO₂。

(三) BET—比表面積與孔隙度分析

藉由 BET 測量金屬氧化物之比表面積，孔洞體積及孔徑大小，用以比較同種金屬氧化物具有不同表面形狀時，所造成之染料去除效果差異。本實驗選用 TiO_2 及 MnO_2 各三種形狀，共 6 組顆粒進行分析。

表 5-14 比表面積與孔隙度分析(BET)結果

樣品名稱	比表面積 (m^2/g)	孔洞體積 (mm^3/g)	對應染料去除率 (%)
TiO_2 -海膽形	49.2	111.1	50.16
TiO_2 -星形	16.5	84.1	32.67
TiO_2 -球形	7.8	50.9	0
MnO_2 -海膽形	41.4	87.7	88.00
MnO_2 -花形	95.7	539.4	24.12
MnO_2 -球形	21.0	218.6	34.94

1. 由表 5-14，我們可以觀察到 TiO_2 海膽形之比表面積與孔洞體積顯著高於星形與球形，並且在相同初始條件下也具有較佳之甲基橙去除效果(50.16%)。相較之下，球形因其比表面積較小，導致反應時接觸面積減小，因此其去除效果不佳(0%)。星形之去除率相對於另兩種形狀表現中等(32.67%)，其比表面積與孔洞體積之數值亦同。綜上所述，可得知 BET 檢測結果與 TiO_2 各形狀對甲基橙之去除效果呈相同趨勢，故我們認為顆粒之比表面積與孔洞體積等物理性質，是影響 TiO_2 三種形狀對甲基橙去除率表現的原因之一。
2. 由表 5-14，我們發現 MnO_2 花形之比表面積與孔洞體積顯著高於海膽形及球形，但在相同初始條件下，其對亞甲藍的去除效果卻為三者中最差(24.12%)。與其對比，海膽形比表面積約為花形的一半，且孔洞體積為三者中最小，但其對亞甲藍的去除率(88%)卻明顯高於另外兩形狀。綜上所述，可得知 BET 檢測結果與 MnO_2 各形狀對亞甲藍之去除效果並無明顯關聯，故我們推論顆粒之比表面積與孔洞體積等物理性質，並非影響 MnO_2 三種形狀去除率表現之主因。

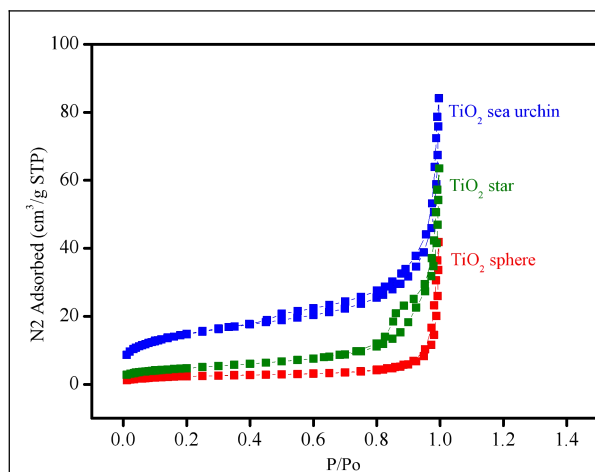


圖 5-36 TiO₂ 之氮氣吸脫附曲線圖

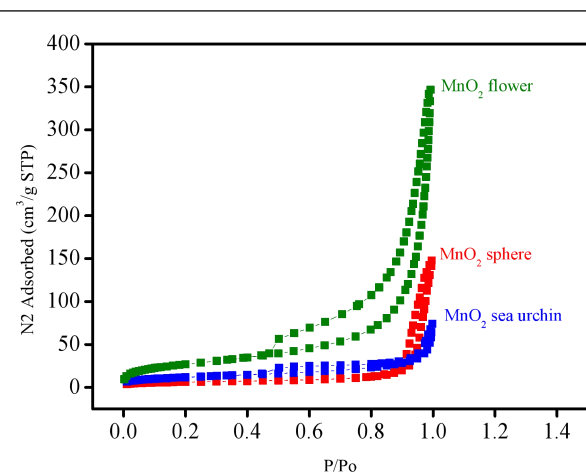
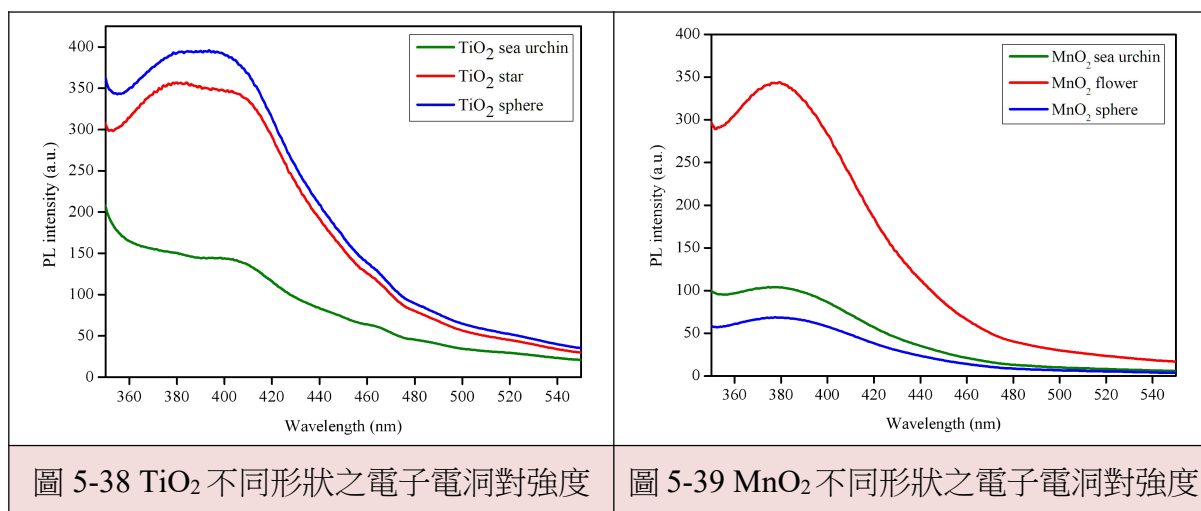


圖 5-37 MnO₂ 之氮氣吸脫附曲線圖

3. 由圖 5-36 中可以發現，TiO₂ 三種形狀在不同的比壓下，氣體吸附量均為海膽形>星形>球形，可印證當比表面積與孔洞體積較大時，其的確具有較好之吸附效果，且 TiO₂ 對甲基橙之去除率亦為海膽形>星形>球形。
4. 由圖 5-37 中觀察得知，MnO₂ 三種形狀在不同的比壓下，花形之氣體吸附量均明顯優於球形及海膽形，其乃源自於花形具有較大之比表面積與孔洞體積，故其具有較佳的吸附染料條件。但對比 MnO₂ 且對亞甲藍之去除率(海膽形>球形>花形)，兩者趨勢並不相符，故我們推論在 MnO₂ 對亞甲藍之去除過程中，粒子間的吸附量並非影響效果的主因，後續我們也進行了 PL 檢測，用以比較其氧化去除之能力。
5. 而由曲線形態觀察圖 5-36 及圖 5-37，可發現 6 條曲線在比壓趨近於 1.0 時，吸附量明顯突增，圖形皆趨近於 type III 之吸脫附曲線圖。此圖代表吸附分子間的親和力大於吸附分子與吸附材料表面之作用力，且 6 條曲線之遲滯迴圈為 H₃ 型，表示我們所合成之金屬氧化物其內部存在狹縫狀孔洞。

(五) PL—觀察其電子電洞對存在時間與反應性

PL 圖中的峰值代表其電子電洞對之強度，當強度越高時，電子電洞對結合速率越快，存在的時間也越短，因此會不利反應進行。本實驗選用 TiO_2 三種形狀與 MnO_2 三種形狀進行 PL 分析，用以比較同金屬氧化物之不同形狀的去除效果。



1. 由圖 5-38 可得知， TiO_2 海膽形之電子電洞對強度相較星形與球形明顯較低，代表其結合速率慢，存在時間也較長，利於反應進行。而在 $25^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{pH}5.7$ 去除甲基橙之實驗中，海膽形去除率也明顯較星形及花形來的高，我們認為該結果源自於海膽形本身具有較高之比表面積($49.2\text{m}^2/\text{g}$)能夠吸附更多染料，同時相較星形與花形其更具有存在時間更長之電子電洞對，更有利於氧化反應進行，故整體而言海膽形去除效果最佳。
2. 由圖 5-39，可發現 MnO_2 球形與海膽形之電子電洞對強度差異不大，代表其氧化還原反應效果相近，但結合表 5-11 之 BET 檢測結果，海膽形之比表面積約為球形的 2 倍，造成其吸附量較多，故在 $25^\circ\text{C}/1\text{hr}/\text{pH}8.1$ 去除亞甲藍之實驗中，整體去除效果仍較球形來的佳，而 MnO_2 花形相較海膽及球形雖具有極大的表面積，但其電子電洞對強度較高，不利於氧化反應之進行。故整體而言去除效果最高者為具有中等表現的比表面積，及較低強度電子電洞對之 MnO_2 海膽形。由此可知在亞甲藍染料去除的實驗中，比表面積雖然能增加顆粒表面之吸附量，但主要影響整體去除表現的仍為其氧化反應之能力。

(六) LC-MS—觀察染料去除前後產物差異性

LC-MS 可用以檢測樣品內各物質的分子量，並以樣品中含量最高的物質之分子量為背景值進行作圖。本實驗選用甲基橙、亞甲藍原液以及經金屬氧化物處理後的溶液，共四組樣品進行 LC-MS 分析，藉以證明染料去除實驗之反應機制。

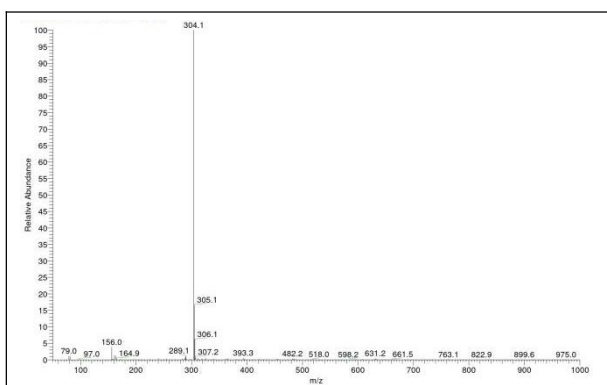


圖 5-40 甲基橙原液 LC-MS 分析圖

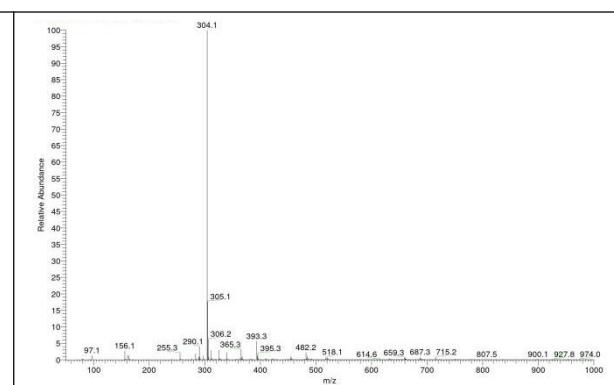


圖 5-41 甲基橙經 TiO₂ 去除後 LC-MS 分析圖

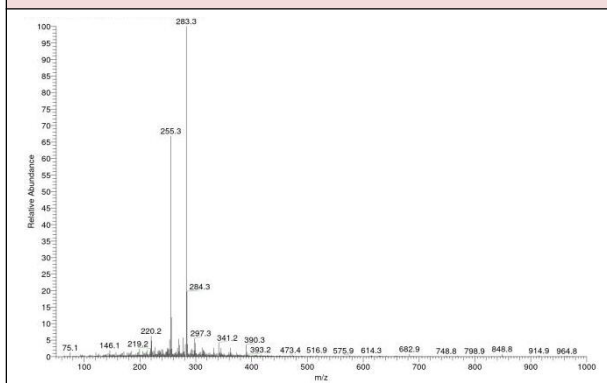


圖 5-42 亞甲藍原液 LC-MS 分析圖

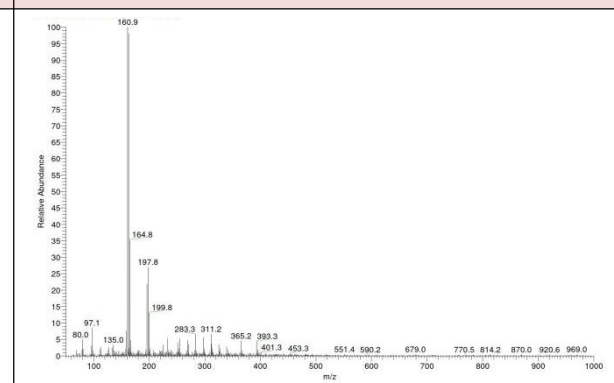


圖 5-43 亞甲藍經 MnO₂ 去除後 LC-MS 分析圖

1. 由圖 5-40 可看出，在甲基橙原液中 304(g/mol)為甲基橙 327(g/mol)在水中解離 Na 所產生之物質，其相對強度為 100%。而在圖 5-41，我們發現除了 304 以外還有其他波峰，惟甲基橙反應速度及效果可能較微弱，因此分解後所產生的新物質之波峰較不明顯，但仍可證明經處理後的染料溶液的確有新物質的產生，且結合前述生物試驗可佐證實驗所產生的新物質並無造成對生物更大的危害。
2. 由圖 5-42 可看出，我們推測亞甲藍原液中 283(g/mol)為亞甲藍 320(g/mol)在水中解離 Cl 所產生之物質，而 255(g/mol)則是解離 Cl 及 N₂脫離所產生，在樣品中占比均較高。而在圖 5-43 中，可以明顯看出原占比較高的物質幾乎都被分解，產生許多新物質的波峰，證明金屬氧化物的處理的確能夠行化學反應，有效分解進而去除溶液中的染料。結合前述生物實驗亦證明，這些新物質並無對生物產生更大的危害，處理後的溶液毒性也明顯降低。

陸、結論

一、本實驗成功製作出 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2/\text{ZnO}$ 金屬氧化物各種不同形狀之顆粒。

二、利用各金屬氧化物共九組樣品進行甲基橙/亞甲藍/甲基紫染料去除實驗

(一) 由實驗得知，改變顆粒形狀後，金屬氧化物對甲基橙去除率由高至低依序為：

TiO_2 海膽形 > TiO_2 星形 > MnO_2 海膽形 > MnO_2 花形 > MnO_2 球形。

(二) 由實驗得知，改變顆粒形狀後，金屬氧化物對亞甲藍去除率由高至低依序為：

MnO_2 海膽形 > MnO_2 球形 > MnO_2 花形 > ZnO 球形 > ZnO 花形 > ZnO 星形。

(三) 由實驗得知，改變顆粒形狀後，金屬氧化物對甲基紫去除率由高至低依序為：

MnO_2 海膽形 > MnO_2 花形 > MnO_2 球形 > ZnO 球形 > ZnO 星形 > ZnO 花形。

三、改變實驗之反應溫度，以 TiO_2 -甲基橙與 MnO_2 -亞甲藍之組合進行染料去除實驗

(一) 由實驗得知，在 TiO_2 -甲基橙的系統中，三種形狀在不同溫度之去除率排序均為：

25°C > 40°C > 55°C > 70°C > 85°C ，且**海膽形** > 星形 > 球形。

(二) 由實驗得知，在 MnO_2 -亞甲藍的系統中，三種形狀在不同溫度之去除率排序為：

1. **海 膽 形**： **25°C** > 40°C > 55°C > 70°C > 85°C 。

2. 花形/球形： 85°C > 70°C > 55°C > 40°C > 25°C 。

3. 考慮節能因素，故選擇 25°C 去除率 88.00% 的海膽形進行後續主要實驗。

四、改變實驗之 pH 值，以 TiO_2 海膽形-甲基橙與 MnO_2 海膽形-亞甲藍進行染料去除實驗

(一) 由實驗得知， TiO_2 海膽形-甲基橙的系統中，不同 pH 下之去除率排序為：

pH5.7 > pH6.4 > pH3.2 > pH10.7。

(二) 由實驗得知， MnO_2 海膽形-亞甲藍的系統中，不同 pH 下之去除率排序為：

pH1.1 > pH3.2 > pH5.5 > pH8.1。

五、將 9 種金屬氧化物進行儀器檢測 (SEM、XRD、BET、PL、LC-MS)

- (一) 由 SEM 圖可看出我們所合成之金屬氧化物的顆粒表面特徵皆有利於增加反應面積，且皆為**微米級**顆粒。
- (二) 由 XRD 圖可看出 TiO_2 三種形狀皆為金紅石相，故晶體結構應並非為影響去除率不同之原因。而 MnO_2 花形為 $\delta\text{-MnO}_2$ ，海膽形為 $\beta\text{-MnO}_2$ ，球形則為 $\alpha\text{-MnO}_2$ 。
- (三) 由 BET 分析，金屬氧化物比表面積大小排序為：
 - 1. TiO_2 海膽形 $>$ TiO_2 星形 $>$ TiO_2 球形。
 - 2. MnO_2 花形 $>$ MnO_2 海膽形 $>$ MnO_2 球形。
- (四) 由 PL 分析，金屬氧化物電子電洞對存在時間排序為：
 - 1. TiO_2 海膽形 $>$ TiO_2 星形 $>$ TiO_2 球形。
 - 2. MnO_2 海膽形 $\approx$ MnO_2 球形 $>$ MnO_2 花形。
- (五) 由 LC-MS 分析，藉由金屬氧化物反應，染料的确被分解成其他物質。
- (六) 綜合 BET 與 PL 分析， TiO_2 海膽形同時具有最大比表面積與最佳氧化能力，故其對甲基橙之去除率最高，而 MnO_2 海膽形比表面積表現雖遜於花形，但得益於其良好的氧化反應能力，其對亞甲藍之去除率仍為三形狀中最高。

六、由生物試驗檢測溶液毒性：

- (一) 相較染料原液，斑馬魚及多齒新米蝦在處理後的溶液中生存時間明顯延長。
- (二) 證明本實驗能夠降低溶液毒性，且反應後並無產生其他對生物有危害之物質。

七、未來展望：

本實驗成功合成多種形狀不同表徵之金屬氧化物，並藉由實驗篩選出最適之反應條件及組合，同時亦證實其能夠有效重複利用，且處理後的溶液能使模式生物存活時間延長，有效降低毒性。期望將來能製成**多孔性金屬氧化物隔板**置於廢水處理槽中，無需照光等外加能源即可反應，並藉由多道隔板提升染料去除率及可去除的染料種類，同時設計潤洗槽進行抽換以利工業化重複使用，為紡整工業廢水回收盡一份心力。

柒、參考資料及其他

- 一、Ding, Y., Yang, I. S., Li, Z., Xia, X., Lee, W. I., Dai, S., ... & Pan, J. H. (2020). Nanoporous TiO₂ spheres with tailored textural properties: controllable synthesis, formation mechanism, and photochemical applications. *Progress in Materials Science*, 109, 100620.
- 二、Wang, H. E., & Qian, D. (2008). Synthesis and electrochemical properties of α -MnO₂ microspheres. *Materials Chemistry and Physics*, 109(2-3), 399-403.
- 三、Wang, H. E., Lu, Z., Qian, D., Fang, S., & Zhang, J. (2008). Facile synthesis and electrochemical characterization of hierarchical α -MnO₂ spheres. *Journal of alloys and compounds*, 466(1-2), 250-257.
- 四、Chakraborty, S., Kole, A. K., & Kumbhakar, P. (2012). Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. *Materials Letters*, 67(1), 362-364.
- 五、Qu, J., Yang, Y., Wu, Q., Coxon, P. R., Liu, Y., He, X., ... & Ding, J. (2014). Hedgehog-like hierarchical ZnO needle-clusters with superior electron transfer kinetics for dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, 4(22), 11430-11437.
- 六、Sepulveda-Guzman, S., Reeja-Jayan, B., de La Rosa, E., Torres-Castro, A., Gonzalez-Gonzalez, V., & Jose-Yacaman, M. (2009). Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 172-178.
- 七、Khaksar, M., Amini, M., Boghaei, D. M., Chae, K. H., & Gautam, S. (2015). Mn-doped ZrO₂ nanoparticles as an efficient catalyst for green oxidative degradation of methylene blue. *Catalysis Communications*, 72, 1-5.
- 八、Ali, R., & Ooi, B. S. (2006). Photodegradation of new methylene blue N in aqueous solution using zinc oxide and titanium dioxide as catalyst. *Jurnal Teknologi*, 31, 41-42.
- 九、楊家銘. (2005). 奈米孔洞材料之物理吸脫附分析. *科儀新知*, (146), 32-38.

十、圖片出處總表：

編號	出處	編號	出處
圖 3-1	國立中興大學貴儀中心	圖 5-13	第一作者自行繪製
圖 3-2	國立中興大學貴儀中心	圖 5-14	第一作者自行繪製
圖 3-3	第二作者自行拍攝	圖 5-15	第一作者自行繪製
圖 3-4	國立中興大學貴儀中心	圖 5-16	第一作者自行繪製
圖 3-5	第二作者自行拍攝	圖 5-17	第一作者自行繪製
圖 3-6	國立中興大學貴儀中心	圖 5-18	第一作者自行繪製
圖 4-1	第二作者自行繪製	圖 5-19	第一作者自行繪製
圖 4-2	第二作者自行繪製	圖 5-20	第一作者自行繪製
圖 4-3	第二作者自行繪製	圖 5-21	第一作者自行繪製
圖 4-4	第二作者自行繪製	圖 5-22	第一作者自行繪製
圖 4-5	第二作者自行拍攝	圖 5-23	第一作者自行繪製
圖 4-6	第二作者自行拍攝	圖 5-24	第一作者自行繪製
圖 4-7	第二作者自行拍攝	圖 5-25	SEM 儀器分析
圖 4-8	第二作者自行拍攝	圖 5-26	SEM 儀器分析
圖 4-9	第一作者自行繪製	圖 5-27	SEM 儀器分析
圖 4-10	第一作者自行繪製	圖 5-28	SEM 儀器分析
圖 4-11	第一作者自行繪製	圖 5-29	SEM 儀器分析
圖 4-12	第一作者自行繪製	圖 5-30	SEM 儀器分析
圖 4-13	第一作者自行繪製	圖 5-31	SEM 儀器分析
圖 5-1	第二作者自行拍攝	圖 5-32	SEM 儀器分析
圖 5-2	第二作者自行拍攝	圖 5-33	SEM 儀器分析
圖 5-3	第二作者自行拍攝	圖 5-34	第一作者自行繪製
圖 5-4	第二作者自行拍攝	圖 5-35	第一作者自行繪製
圖 5-5	第二作者自行拍攝	圖 5-36	第一作者自行繪製
圖 5-6	第二作者自行拍攝	圖 5-37	第一作者自行繪製
圖 5-7	第二作者自行拍攝	圖 5-38	第一作者自行繪製
圖 5-8	第二作者自行拍攝	圖 5-39	第一作者自行繪製
圖 5-9	第二作者自行拍攝	圖 5-40	第一作者自行繪製
圖 5-10	第一作者自行繪製	圖 5-41	第一作者自行繪製
圖 5-11	第一作者自行繪製	圖 5-42	第一作者自行繪製
圖 5-12	第一作者自行繪製	圖 5-43	第一作者自行繪製

【評語】 100016

此一作品探討不同形狀金屬氧化物與接觸面積之改變對於染料去除率之影響。

1. 建議增加觀察結果之討論。
2. 建議應討論合成條件對形貌與結晶相的影響。
3. 使用貴重儀器時，應報導相關實驗參數。例如 SEM 應提供加速電壓、影像模式、scale bar 等；BET 應提供實驗溫度、資料分析模型等；XRD 應報導 X 光波長、掃描模式、步進大小等；LC-MS 應報導使用的管柱、動相組成、流速、游離方式、游離條件等。
4. 對於討論電子電洞的結合速率，僅有 PL 是不足的，需要以更高階的 TRPL 方能良好討論，但已遠遠超出中學範圍。
5. 對於不同 pH 的影響，同學以 zeta potential 的概念討論，既此，應量測與報導各 pH 下的 zeta potential、量測時的離子強度、等電位點等參數。

6. 以同學的討論，分子的去除似乎以吸附為主。若此，LC-MS 應不易觀察到被降解的分子片段，且應可將分子重新沖提出來並探討回收率。
7. 使用的氧化物半導體多有光活性，建議同學可以比較不同光強度，以及可能發生的光催化降解分子的能力，以便能釐清其去除效果是來自物理吸附或（光）化學降解。