

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	200014
參展科別	環境工程
作品名稱	合成二硫化鉬為基材之氣凝膠吸附環境毒性之 含硫分子
得獎獎項	四等獎

就讀學校 高雄市立高雄女子高級中學

指導教師 曾韋龍、呂雲瑞

作者姓名 周子菱、洪愛佳、李宜潔

關鍵詞 二硫化鉬奈米片、氣凝膠、恆溫吸附

作者簡介



大家好，我們是來自高雄女中二年級的周子菱、洪愛佳及李宜潔。我國環境污染處理問題上存有諸多疑慮，而有鑑於氣凝膠為目前新型之奈米材料，我們利用其低密度、多孔（可吸附分子）、奈米級材料等多種優點，與具選擇性之二硫化鉬二維奈米片結合用以吸附環境中含硫分子，以期改善汙染問題。在整個準備科展的過程中我們學習到許多課業外的知識，舉凡邏輯與批判性思考、實驗操作再至文書處理和口語表達等方面都有所收穫。很幸運有機會接觸科展及環工領域，這段時間的一切皆是我們成長路上的養分。

摘要

由於經濟需求，人們對於農藥的使用量增加，若善後工作處理不當，易使汙染落入環境中，造成生態汙染及食安疑慮，因此本研究製作二硫化鉬奈米片作為選擇性的二維吸附材料，在過程中產生結構上的缺陷，進行化學反應吸附環境中的毒性硫化物。並使其摻混於氣凝膠中，應用於水溶液中去除常見的農藥—得恩地。

透過合成以二硫化鉬為基材的氣凝膠，在定溫定壓及 pH 值範圍恆定的前提下，我們分別以吸附時間、起始濃度作為操作變因，研究其奈米級二維材料與其氣凝膠之移除率、最大吸附量和恆溫吸附模式，並與活性碳比較後，發現二硫化鉬奈米片具有特異性之有效吸附，氣凝膠易於回收並可增進其吸附量之優勢，進而達到去除汙染物的目的。

Abstract

Due to economic needs, people use more pesticides. If the aftermath is not handled properly, the pollution will easily fall into the environment, causing ecological pollution and food safety concerns. Therefore, this study made molybdenum disulfide nanosheets as a selective two-dimensional adsorbent material, which creates structural defects in the process, and undergoes a chemical reaction to adsorb toxic sulfur compounds from the environment. And make it blended in the aerogel, applied in the aqueous solution to remove the common pesticide - Thiram.

By synthesizing aerogels based on molybdenum disulfide, under the premise of constant temperature, constant pressure and constant pH range, we studied its nanoscale two-dimensional materials with adsorption time and initial concentration as operating variables. Compared with the removal rate, maximum adsorption capacity and constant temperature adsorption mode of aerogel, and compared with activated carbon, it is found that molybdenum disulfide nanosheets have specific and effective adsorption, and aerogel is easy to recover and can increase its adsorption capacity advantages, and then achieve the purpose of removing pollutants.

壹、前言

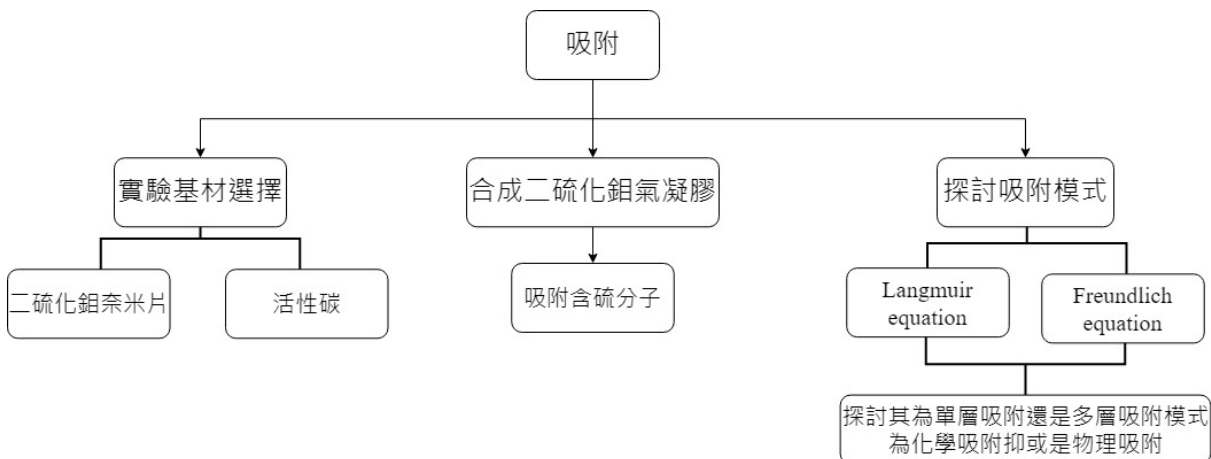
一、研究動機

隨著社會變遷及科技進步，大量的工業與農業廢水排入河川，不僅對生態造成汙染，亦成為健康的隱形殺手。某次新聞報導中，發現有機蔬菜竟然有農藥殘留，並檢出二硫代胺基甲酸鹽類殺菌劑，也就是俗稱的有機硫黃。其殺菌作用是微生物接觸後硫元素進入細胞內電子傳遞系統，被還原成硫化氫，而與多種蛋白質結合，造成傷害而致死。有機硫黃殺菌劑則包含本研究選用的有機硫磺農藥—得恩地(Thiram)，在臺灣氣候多變加上潮濕環境，農民對於農作物的施藥是不可避免的，但過多的農藥釋放於環境中，或殘留於農作物上，皆會造成人體健康及環境生態災害。且地殼中硫的含量豐富，而硫在環境中大多以化合物的形式存在，這些硫化物常造成自然生態的汙染，且此現象隨著科技發展日益嚴重。在了解到這一點後我們決定朝去除環境有毒含硫分子的方向研究，希望能找出可以有效去除硫的方法，為環境保護盡一份心力。

某天化學課時老師提到最新科技材料—氣凝膠，講到除了低密度以外，它含有多孔（可吸附分子）、奈米級材料等多種優點，激起了我們的探究興趣。氣凝膠具有許多功能，使它成為目前廣泛被科學家開發、應用、研究的材料。作為近幾年在國際上廣泛受到關注的材料，學術界已有許多以氣凝膠來檢測水質的研究，而我們認為若能有效利用氣凝膠優異的吸附性，並與具有高選擇性的奈米材料做結合，便可創造更多元的應用方式，因此我們將二硫化鉬與氣凝膠結合，使其成為可吸附環境中含硫分子的吸附劑。利用二硫化鉬結構中硫的缺陷，吸附農藥中含硫的有機分子得恩地(Thiram)，進而達到去除汙染物的目的。此外，氣凝膠亦具有許多功能。

二、研究目的及研究問題

- (一) 製備二硫化鉬奈米片，與活性碳粉末在相同重量下進行比較對於含硫農藥得恩地吸附效果。
- (二) 合成含二硫化鉬氣凝膠，檢測其基本相關性質。
- (三) 在恆溫下固定 pH 值，探討以二硫化鉬為基材之氣凝膠吸附行為模式與去除效果。






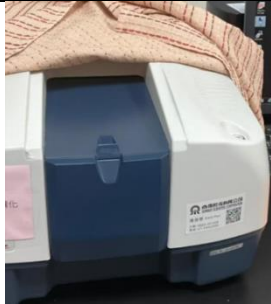
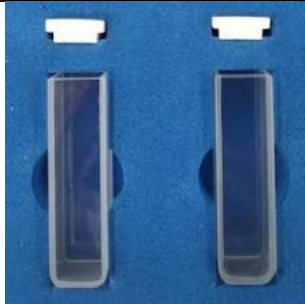


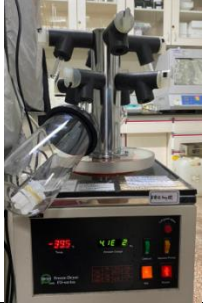





圖(一)本研究目的與問題

貳、研究方法或過程

一、研究設備及藥品

表(一) 本實驗設備

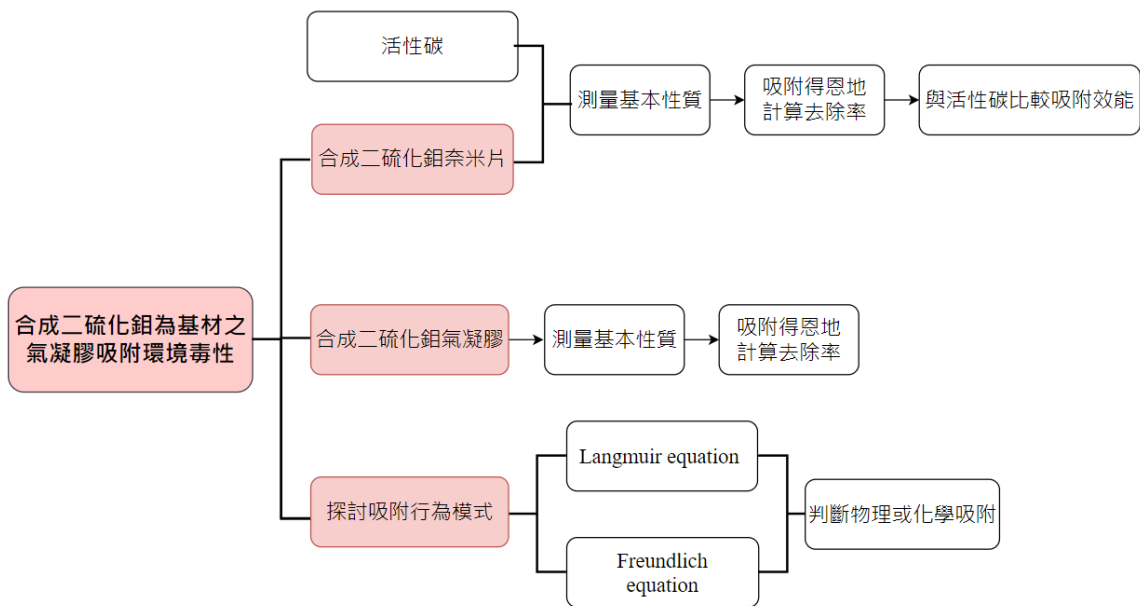
			
微量吸管與吸管尖	電磁攪拌器	恆溫水槽	高速離心機
			
超音波洗淨器	電子分析天平	分光光度計	比色管
			
試管振盪器	針筒	定量瓶	冷凍乾燥機
			
掃描式電子顯微鏡 SEM	穿透式電子顯微鏡 TEM	動態光散射儀 DLS	原子力顯微鏡 AFM

表(二) 主要實驗藥品

				
二硫化鉬 MoS ₂	二甲基甲醯胺 DMF	聚乙烯醇 PVA	得恩地 Thiram	市售活性炭

二、本研究架構

(一) 本研究流程



圖(二) 本研究架構圖

(二) 研究步驟簡述

1. 研究計畫擬定
2. 文獻參考及實驗基材選擇
3. 製備二硫化鉬奈米片
4. 比較二硫化鉬奈米片以及活性炭粉末的吸附效能
5. 製作氣凝膠
6. 氣凝膠性質量測
7. 吸附農藥-得恩地(Thiram)
8. 分析實驗數據
9. 整合成果並產出結論跟報告

三、文獻探討

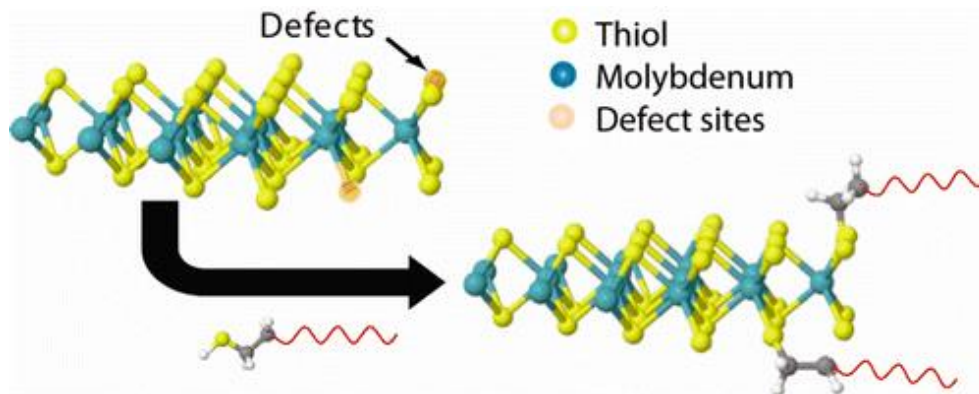
(一)實驗器材選擇

1. 二硫化鉬(MoS_2)

MoS_2 (molybdenum disulfide)，輝鉬礦的主要成分，屬於過渡金屬二硫化物(transition-metal dichalcogenides, TMDs)，與石墨結構相似，層與層之間是由凡德瓦力互相堆疊，為六方晶體結構。一般情況下不溶於酸、鹼及有機溶劑，但溶於熱硫酸中，在工業上是一個良好的潤滑劑。抗壓耐磨，主要用於高速、負荷重、高溫、高真空等工作條件下的運轉設備。

2. MoS_2 奈米片化學鍵結(吸附)

二硫化鉬奈米片在內部邊緣和周邊邊緣都具有晶格缺陷，而晶格缺陷是指晶體結構不遵守週期性的排列。在二硫化鉬中最常見的晶格缺陷是單一硫原子缺陷。在理想狀況下，一個硫原子有兩個價電子與鉬的電子產生配位共價鍵。但是某一硫原子的缺陷導致有兩個鉬的電子未有鍵結，使其形成不穩定分子，這種缺陷適用硫醇配體進行修飾，因此我們使用具有硫缺陷的二硫化鉬來進行選擇性吸附含硫農藥實驗，使其能夠作用於農藥吸附上。



圖(三) 二硫化鉬(MoS_2)與含硫分子鍵結原理

Ref. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135 (12), pp. 4584 - 4587

3. 聚乙烯醇(PVA)

使用聚乙烯醇(PVA)的原因主要為價格便宜、易合成且參考過先前以聚乙烯醇(PVA)為交聯劑的文獻。以我們在文獻看到曾經有被拿來選用過的聚合物來做比較，500 公克在同樣平台上的聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷(PVP)，前者價格為 150 元、後者價格為 700 元。且聚乙烯醇(PVA)是一個無毒、高結晶性及可溶於水的高分子聚合物，具有很好的薄膜性與親水性，故採用聚乙烯醇(PVA)作為交聯劑。

4. 氣凝膠

奈米級的多孔材料，由交附的分子組成，是氣體取代液體在凝膠中的位置製造而成。結構堅固，有良好的絕熱性和吸濕性(親水)、低密度、高比表面積、高孔隙率、優異的附載力等性質。上述這些特性，使得氣凝膠擁有極佳的吸附能力，因此本實驗選擇氣凝膠作為吸附劑。

5. 得恩地(Thiram)

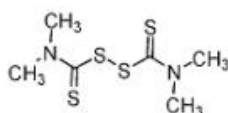
有機硫殺菌劑。Tetra methyl thiuram di-sulfide(TMTD)。C₆H₁₂N₂S₄。1931 年 Tisdal 及 Williams 首先發現，美國杜邦公司、德國拜耳公司、日本三共公司及荷蘭菲力浦公司皆有出品，為無色無臭結晶固體，化學性安定物質，易燃燒且毒性低。TMTD 多用以種子消毒、莖葉撒佈及土壤消毒，一般無藥害，但可能有黑色殘留。

· 農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：得恩地 (CIPAC No.24)

化學名稱：tetramethylthiuram disulfide; bis(dimethylthiocarbamoyl) disulfide (IUPAC). tetramethylthioperoxydicarbonic diamide (CA; 137-26-8)

化學結構：



分子式：C₆H₁₂N₂S₄

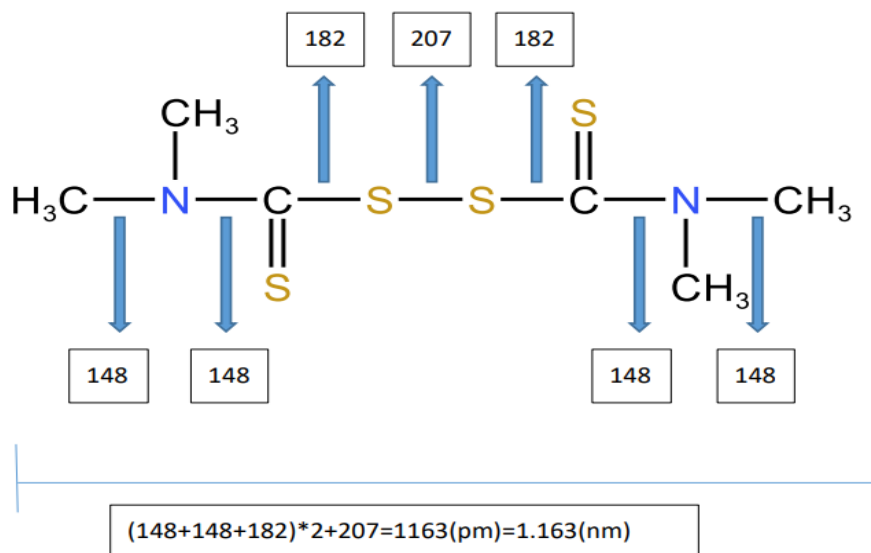
分子量：240.4

圖(四)得恩地基本性質示意圖

表(三)得恩地基本性質

pH 值	熔點	密度
6.75(攝氏 20 度)	攝氏 144~146 度	1.36g/cm ³

5. 推測得恩地之分子尺寸：



圖(五)得恩地分子大小

化學鍵	C-N	C-S	S-S
鍵長(pm)	148	182	207

圖(六)本研究分子之化學鍵長

(二)分光光度計原理

電子由較低能量之軌域被激發到較高能量之軌域時會吸收能量，紀錄具最大吸收處的波長，以此特定波長測樣品之吸光度(A)，並將吸光度(A)對樣品濃度(ppm)作圖，由比爾定律：

$$A = \varepsilon * C * L$$

(A:吸光度、 ε :莫爾吸光係數、C:濃度(ppm)、L:管長(1cm))

得一斜直線檢量線，透過此檢量線可利用內插法，由吸光度(A)求得待測樣品的濃度(C)。

(三)恆溫吸附模式

吸附相關實驗中，q 值(adsorption capacity，吸附量，q，mg/g)是一個重要的數據。其計算式定義為：

$$q_e = V(C_0 - C_e) / M$$

q_e =吸附劑質量之飽和吸附量(mg/g)

V=溶液體積(L)

C_0 =添加初始濃度(mg/L)

C_e =吸附後濃度(mg/L)

M=吸附劑質量(g)

(1)朗謬爾等溫吸附方程式(Langmuir isotherm)

Langmuir isotherm 一般用來描述被吸附物之平衡濃度和吸附材料表面吸附量之關係。此吸附模式主要假設有：

1. 吸附實質上是屬於單層附蓋。
2. 每一個吸附位址對吸附質之作用力是相同的。
3. 一個位置上吸附分子後，並不會影響其餘分子之吸附效應。

依據 Langmuir 的理論指出，吸附為一種動態平衡，當吸附速率等於脫附速率時，即吸附反應已達平衡，其等溫方程式如下：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1 + C_e \cdot K_L}{K_L \cdot Q_{max}} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

q_e = 單位吸附劑質量的吸附量(mg/g)

C_e = 吸附後溶質之濃度(mg/L)

q_m 、 K =Langmuir 之吸附常數

(2) 弗羅因德利希等溫吸附方程式 Freundlich Isotherm

Freundlich 曾深入研究吸附質與吸附劑之間的吸附現象，其方程式如下：

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

同取 \log = $\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C$
 $q_e =$ 單位吸附劑質量的吸附量 (mg/g)

$C_e =$ 吸附後溶質之平衡濃度 (mg/L)

k 與 n 為 Freundlich 模式之經驗常數

Freundlich Isotherm 在稀薄溶液中進行吸附實驗下，是一種最常用來解釋其吸附行為的模式。此方程式屬理想的多層吸附模式且吸附材的表面可以吸附多層物質，被吸附之各層物質仍具相當的吸附能力。

四、本實驗步驟

(一)合成二硫化鉬奈米片(文獻資料)

1. 製作懸浮液(Making suspension)

取 100 毫克重之二硫化鉬粉末以及 100 毫升之二甲基甲醯胺(Dimethylformamide)製作二硫化鉬懸浮液。因二甲基甲醯胺有機溶劑能與二硫化鉬表面有良好親和性的溶劑，加入二甲基甲醯胺更能使二硫化鉬粉末在下一步的分層奈米片層中有更好的效果。

2. 剝離(Exfoliation)

使用超音波清洗機(sonication)在攝氏 5 度的情況下讓懸浮液震盪 30 小時。使用液相剝離法將二硫化鉬粉末分層形成二硫化鉬奈米片(MoS₂ Nanosheets)。



圖(七)將懸浮液放在超音波清洗機震盪

3. 離心(Isolation)

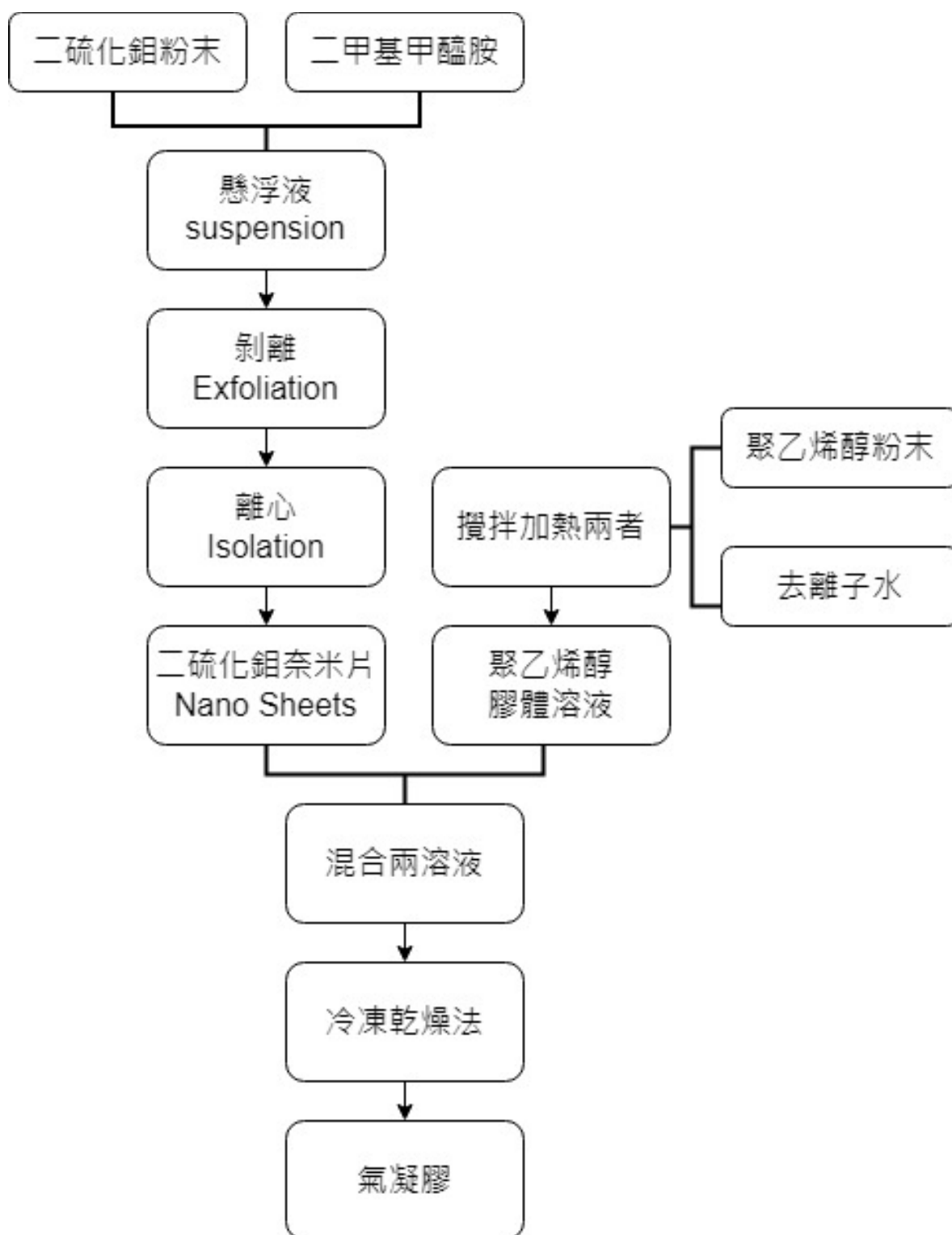
- (1)取 1 毫升的懸浮液放入離心機(轉速 4500rpm, 45 分鐘)
- (2)取出後取上清液 0.7 毫升再放入離心機(轉速 12000rpm, 45 分鐘)
- (3)取出後取下清液 0.35 毫升並加入去離子水至 1 毫升後放入離心機(轉速 12000rpm, 20 分鐘)，重複此步驟三次。

此步驟不僅可以將我們所需要的多層二硫化鉬奈米片取出(Few-layer MoS₂ Nanosheets)，還能利用不斷加水使二甲基甲醯胺(Dimethylformamide)之濃度下降。



圖(八)將二硫化鉬奈米片層溶液放入離心機

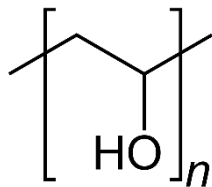
(二)製作含二硫化鉬之氣凝膠(本實驗室開發)



圖(九) 製作二硫化鉬氣凝膠流程圖

1. 製備聚乙烯醇(PVA)2%膠體溶液

取 0.4 公克的聚乙烯醇粉末分散放入 20 毫升的水中，接下來靜置一段時間，使 PVA 在冷水中溶脹。然後慢速勻速加熱至攝氏 260 度，同時慢攪拌使 PVA 溶解在水中得到聚乙烯醇 (PVA)膠體溶液。



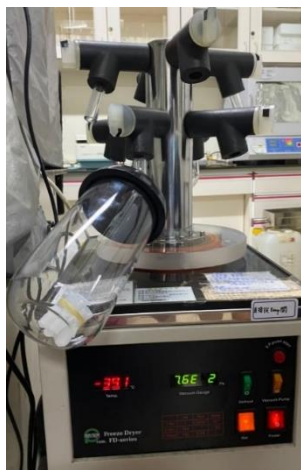
圖(十) 聚乙烯醇結構示意圖

2. 製備濕凝膠

將離心後的二硫化鉬奈米片層溶液與聚乙烯醇溶液依比例 1:1 的混合，高化學活性組分的化合物分散在溶劑中經過水解反應生成活性單體，活性單體聚合，形成溶膠，進而生成具有一定空間結構的凝膠。

3. 使用冷凍乾燥法得到以二硫化鉬為基材之氣凝膠

放入冷凍庫 3 小時，使其完全冷凍後再放入冷凍乾燥機得到氣凝膠。冷凍乾燥 (freeze drying) 是將我們混合的二硫化鉬奈米片溶液加上聚乙烯醇(PVA)形成膠體溶液後冷凍到冰點以下，使水轉變為冰，然後在較高真空下將冰轉變為蒸氣而除去物料可先在冷凍裝置內冷凍，再進行乾燥。



圖(十一)使用冷凍乾燥機製作氣凝膠

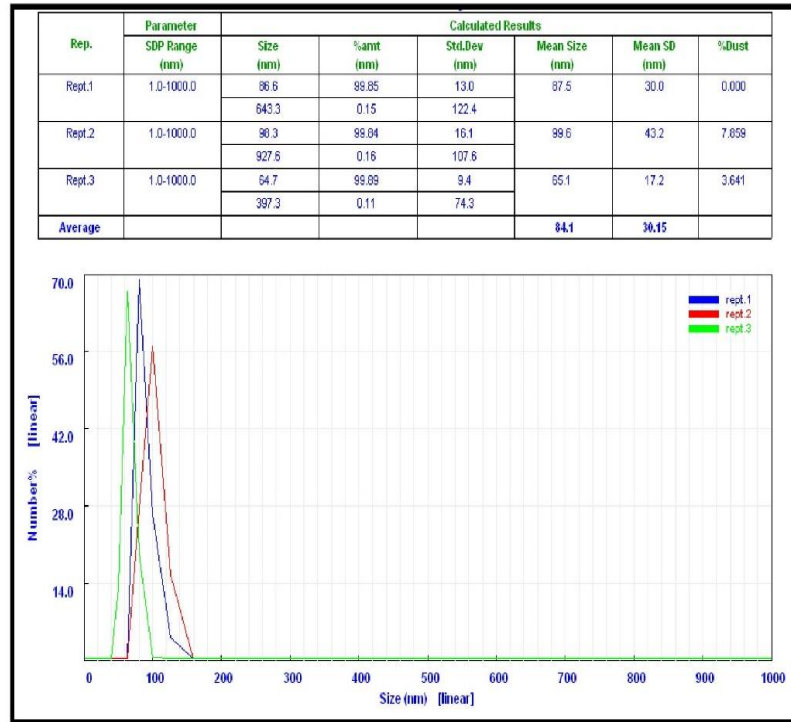


圖(十二) 本研究之二硫化鉬氣凝膠

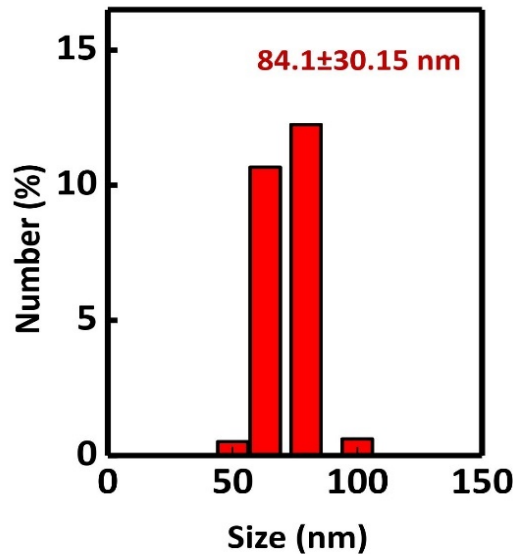
(三)本研究二硫化鉬奈米片及其氣凝膠的基本性質

1. 二硫化鉬奈米片的基本性質

奈米材料廣義上是三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍(1~100nm)，而由 DLS 的測量結果可見，水合直徑主要分布在 53.95~114.25 nm，平均為 84.10nm，故我們所製備的材料為二硫化鉬奈米片。



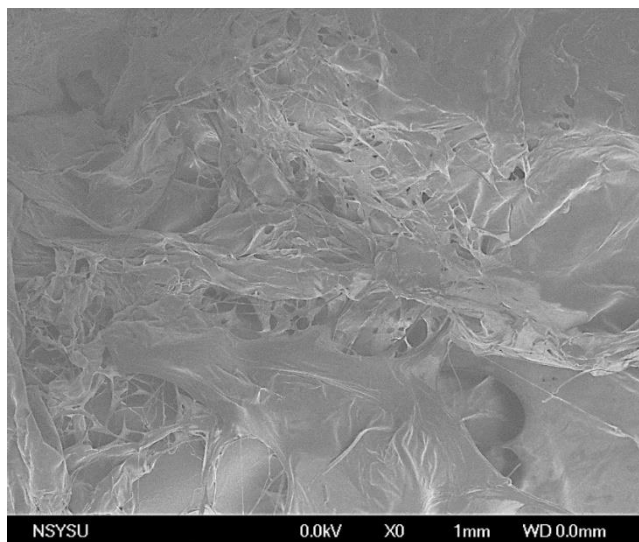
圖(十三)使用 DLS 量測二硫化鉬奈米片之粒徑



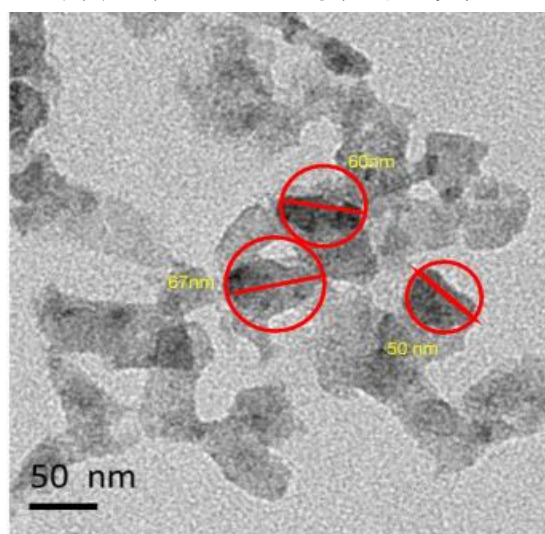
圖(十四)粒徑柱狀圖

2. 二硫化鉬氣凝膠的基本性質

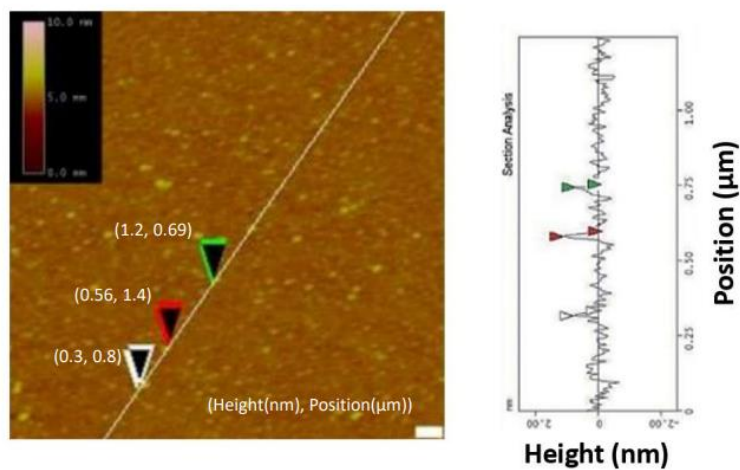
(1) 使用顯微鏡觀察其表面結構



圖(十五)使用 SEM 觀察氣凝膠表面



圖(十六)使用 TEM 觀察二硫化鉬氣凝膠中二硫化鉬粉末奈米片之大小



圖(十七)使用 AFM 觀察二硫化鉬氣凝膠表面形貌起伏

圖上標示之三點由左下往右上分別為(0.3nm, 0.8 μm)、(0.56nm, 1.4 μm)、(1.2nm, 0.69 μm)，由於內含二硫化鉬，造成其表面之隆起。從我們所製作出的氣凝膠通過SEM(掃描電子顯微鏡)、TEM(透射電子顯微鏡)以及AFM(原子力顯微鏡)三種不同顯微鏡可以得知我們所製成的氣凝膠為奈米級材料。

1. 以 SEM 掃描氣凝膠表面，可以看到其表面有許多孔洞，可看出其為多孔材料。
2. 使用 TEM 分析二硫化鉬粒徑大小約在 50~100 奈米間，且可看出其分散並包覆在氣凝膠中。

(2) 確認其為氣凝膠

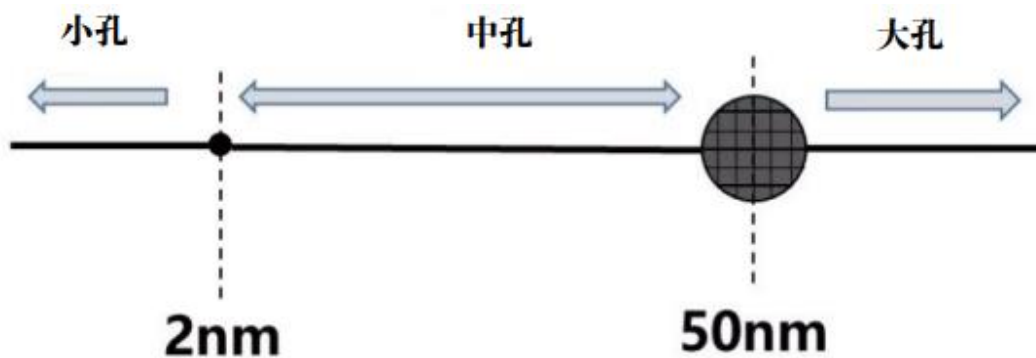
表(四) 本研究製成之氣凝膠之基本數據

Mass M	Volume V_t	Pore volume V_v
30mg	0.63cm ³	0.60cm ³
BET surface area	1400±5 m ² /g	
平均孔徑大小	1.43±0.05 nm	

(公式: $\phi = V_v / V_t$; $\rho = M / V_t$)

表(五) 目前文獻所得知之氣凝膠比較

種類	孔隙率 ϕ	比表面積 α	密度 ρ
二硫化鉬氣凝膠	95.43%	1400 ± 5m ² /g	47.62 mg/cm ³
氣凝膠(文獻)	99%以上	1000m ² /g 以上	3~50mg/cm ³



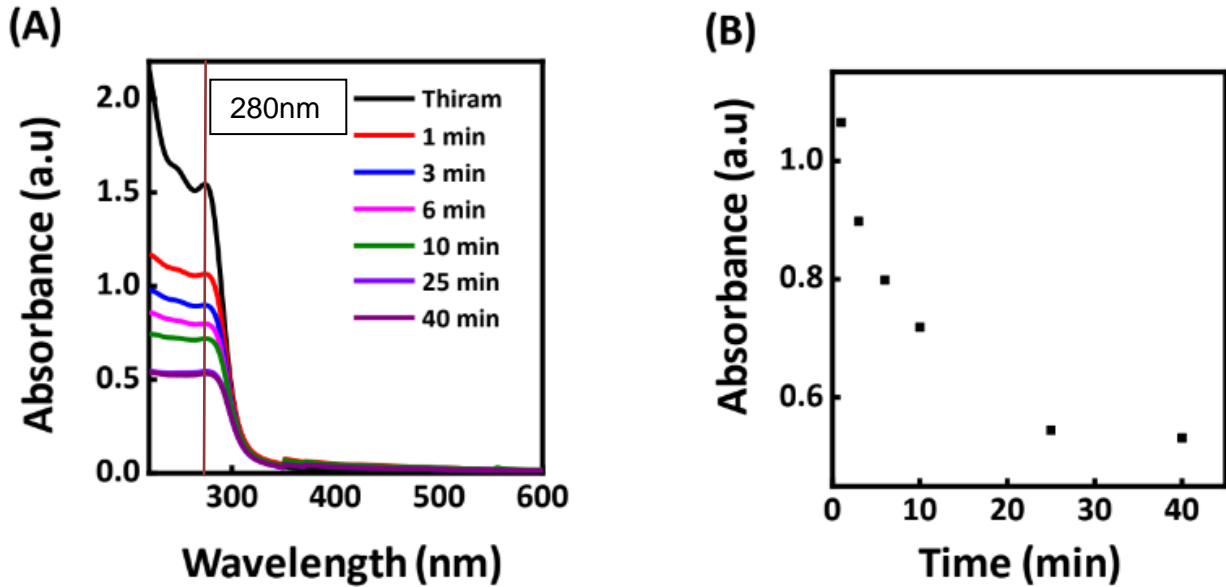
圖(十八) 吸附劑孔洞分類

本實驗主要使用 30mg 之氣凝膠，量測體積 V_t 為 0.63cm³、比表面積 α 為 1400 ± 5m²/g、孔徑體積 V_v 為 0.60cm³。可得知本研究的氣凝膠密度 ρ 為 47.62mg/cm³、平均孔徑大小為 1.43±0.05 nm、孔隙率可達 95.43%。與文獻中之其他氣凝膠對比，發現其符合一般數值範圍內，在吸附劑孔洞分類屬於小孔(比得恩地分子大)。

(四)不同光譜儀器性質檢測

1. 分光光度計

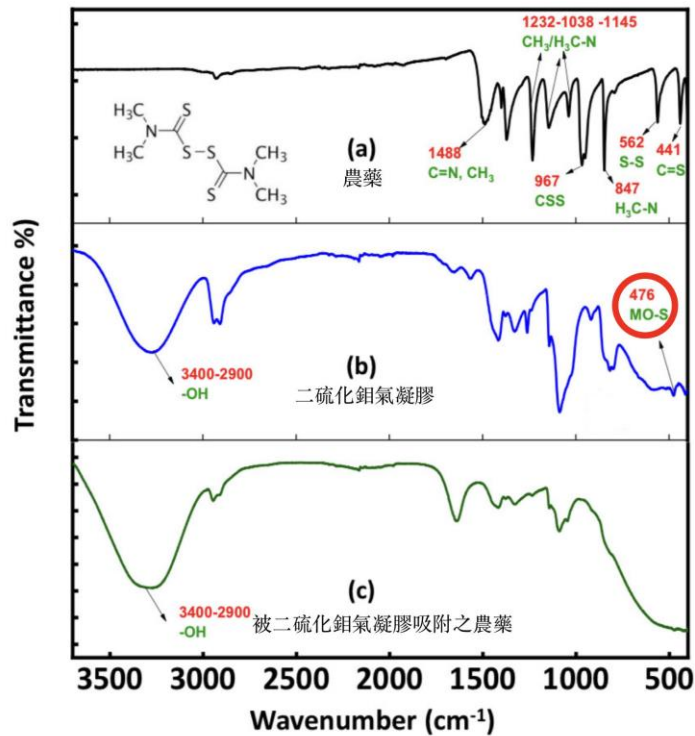
我們一開始先用不同濃度的德恩地去測試 UV-VIS 特徵波長(280nm)，測試本研究的二硫化鉬為基材之氣凝膠是否可吸附溶液中的含硫分子，可觀測到其隨時間變化有濃度下降趨勢。查詢資料後得知，雙硫鍵較會吸收波長在 200~300nm 間的紫外光，所以可以看到在被氣凝膠吸附過後的農藥相比原本農藥在 200~300nm 波長的光的吸收度是有明顯下降的。



圖(十九)使用分光光度計測量農藥濃度的下降趨勢

2. 使用傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)測量

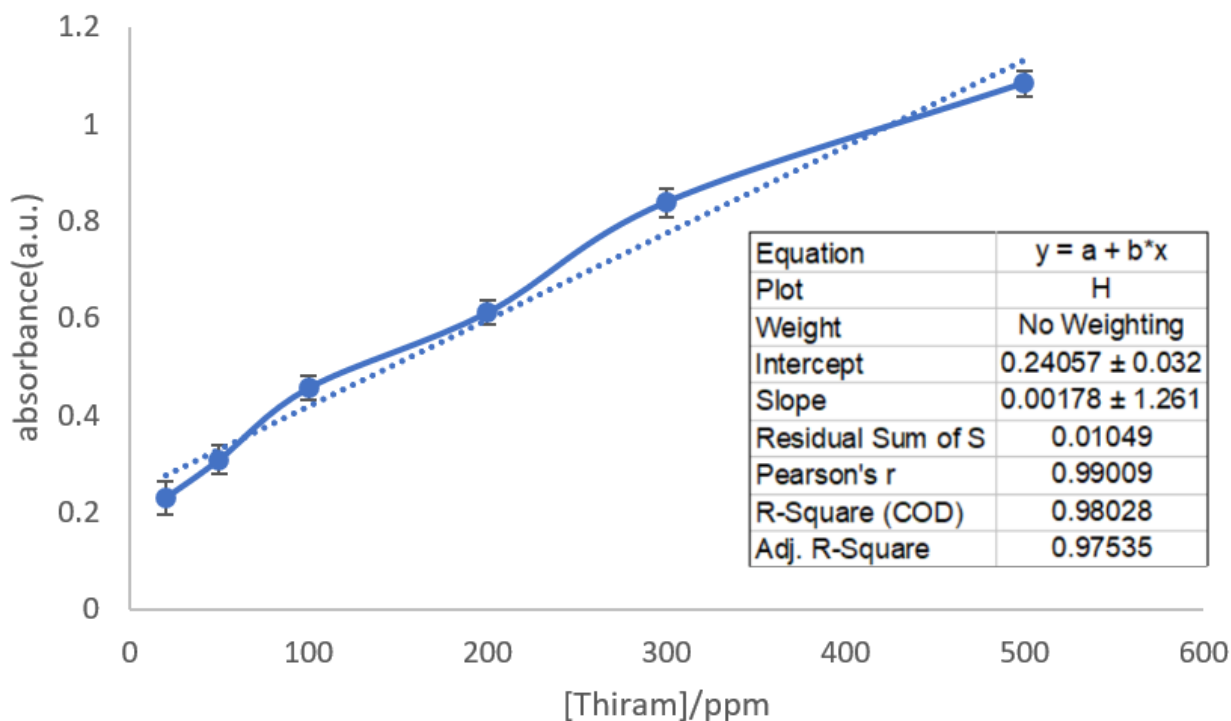
可以看到圖(b)中 476 和 822 cm^{-1} (分別對應到 $\text{M}_0\text{-S}$ 和 S-OH) 並沒有出現在圖(c)中。造成此現象的原因為 Thiram 中的雙硫鍵在吸收過程中附著到的二硫化鉬的鉬上。



圖(二十)傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)觀察農藥(a)、二硫化鉬氣凝膠(b)、被二硫化鉬氣凝膠吸附之農藥(c)所擁有的官能基。

3. 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作

(1) 配製標準品：在密閉空間中，先以 75% 乙醇配製成 1000 $\mu\text{g/mL}$ 母液(stock solution)，避光保存於 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 備用。實驗時先將農藥粉末放進母液中，使用電磁攪拌器在一定溫度 ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下使得恩地溶解，再利用超音波清洗機(sonication)讓其能夠完全溶解於母液中並加快他溶解的速率。依所需濃度以去離子水稀釋之。以分光光度計於波長 280nm 處測每一標準溶液之吸光度，然後繪製一吸光度與德恩地濃度(mg/L)之檢量線，以標準溶液濃度(mg/L)為 X 軸，吸光度為 Y 軸，經迴歸分析求得標準檢量線： $y=a + bx$ ， a 、 b 為常數。



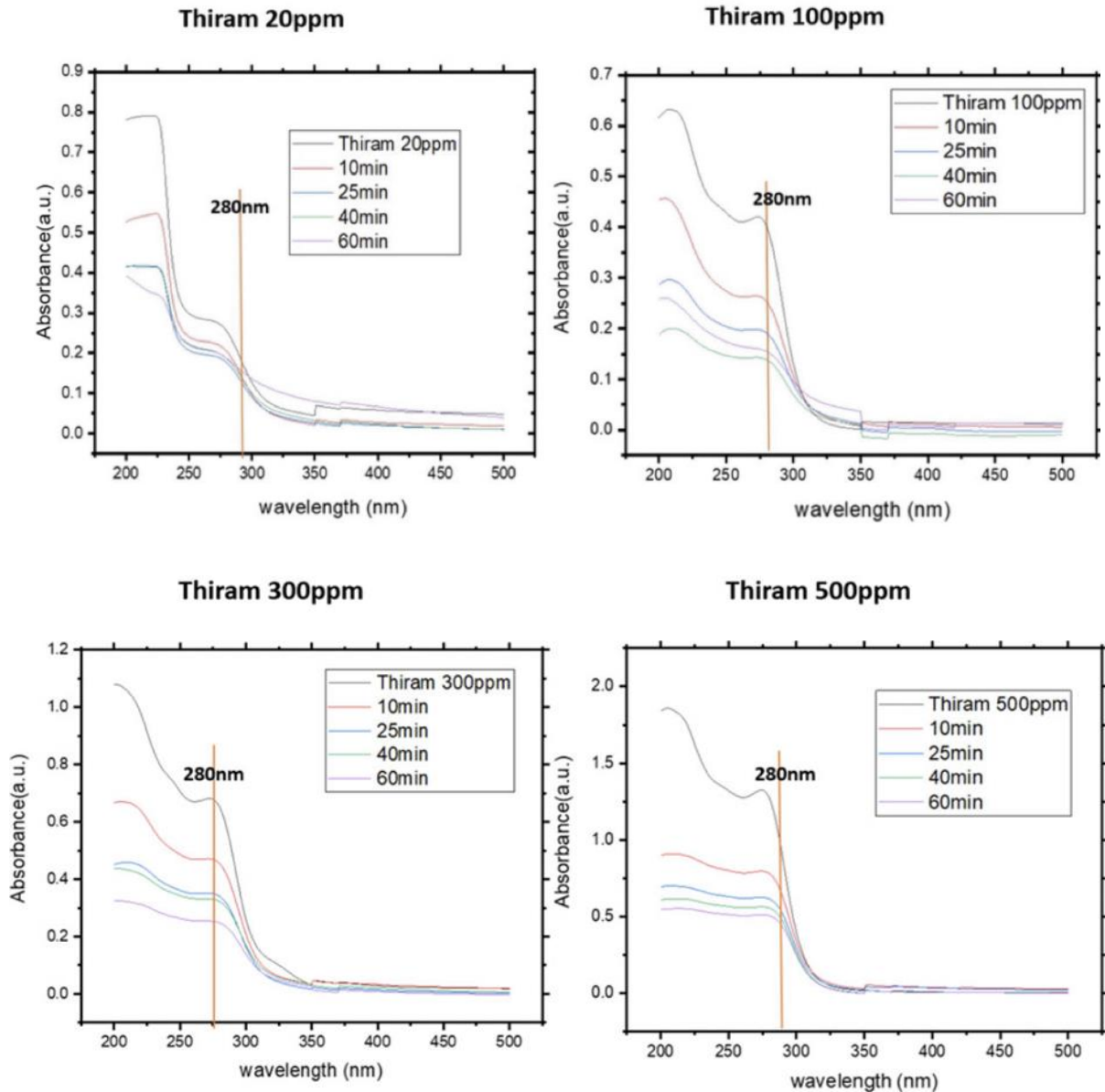
圖(二十一)得恩地檢量線 (20、50、100、200、300、500ppm)

(五)量測吸附平衡時間

1. 本實驗吸附平衡時間

配製不同濃度的德恩地溶液，加入相同重量的氣凝膠(本實驗中使用 0.03 公克)，改變時間(10、25、45、60mins)在溶液中進行吸附，以分光光度計測量是否達吸附平衡，可得知本研究達化學平衡之時間約為 60 分鐘。

2. 在攝氏 30 度(恆溫水槽)、一大氣壓、固定取 0.03 克重二硫化鉬氣凝膠，取四種不同(具有線性關係)的得恩地濃度(20、100、300、500 ppm)，測量吸附平衡時間(10、25、45、60mins)



圖(二十二) 四種不同濃度(具有線性關係) (20、100、300、500ppm)
約在 60 分鐘吸附後達到平衡

(六)本研究吸附步驟

1. 二硫化鉬奈米片以及活性碳

將二硫化鉬奈米片以及活性碳兩種不同吸附材料一毫克放至一毫升的去離子水中，再將吸附材料與含硫農藥混合使其吸附不同時間後，取兩者上清液使用分光光度計測量兩者吸光度。

控制變因:攝氏 30 度(恆溫水槽)、重量 1 毫克、1 大氣壓、得恩地濃度(50ppm)
pH=7.15

操控變因: 二硫化鉬奈米片以及活性碳兩種不同吸附材料、吸附不同時間以分光光度計測量其吸光度(10 分鐘、30 分鐘、12 小時、24 小時)

2. 本研究開發二硫化鉬氣凝膠

將相同重量的氣凝膠(本實驗中使用 0.03 公克)，放入不同濃度的農藥中進行吸附去觀察他的吸附效能如何。

控制變因:攝氏 30 度、一大氣壓、0.03 克重的氣凝膠、60 分鐘，pH=7.15

操縱變因:不同濃度的農藥溶液(50、100，200，300，500ppm)

3. 使用針筒校正法(自行研發)

因為氣凝膠在吸附時除了含硫分子也會吸附水分，故我們吸附後體積會下降而導致我們濃度也一同下降，此狀況會導致我們無法準確得知濃度、吸附最大量等數據，在計算吸附模式時也受到干擾。故我們將含硫分子的溶液以及氣凝膠放在針筒中，在吸附達到我們所需之時間後就將已吸附過的農藥排出放至一個容器中，針筒擠壓氣凝膠使其吸附的水分排出後蒐集吸附溶液數據。我們將氣凝膠吸附過後的農藥澄清液利用分光光度計測量他對紫外光的吸收度，吸收過後的農藥去測量其重量，利用這些數據去分析吸附效能。



圖(二十三)使用針筒校正法將吸附後農藥以及氣凝膠分離

(七)比較二硫化鉬奈米片以及活性碳的去除效能

1. 比較二硫化鉬奈米片以及活性碳兩種不同吸附材料吸附效能

根據相關文獻得知，市售活性碳主要為物理吸附，二硫化鉬奈米片則為化學吸附(鍵結)，故設定較長時間比較二硫化鉬奈米片以及活性碳兩者的吸附效率，將兩者放在同一環境中觀察他的吸附效能。

控制變因:攝氏 30 度(恆溫水槽)、重量 1 毫克、1 大氣壓、得恩地濃度(50ppm)

操控變因: 二硫化鉬奈米片以及活性碳兩種不同吸附材料、吸附不同時間

以分光光度計測量其吸光度(10 分鐘、30 分鐘、12 小時、24 小時)

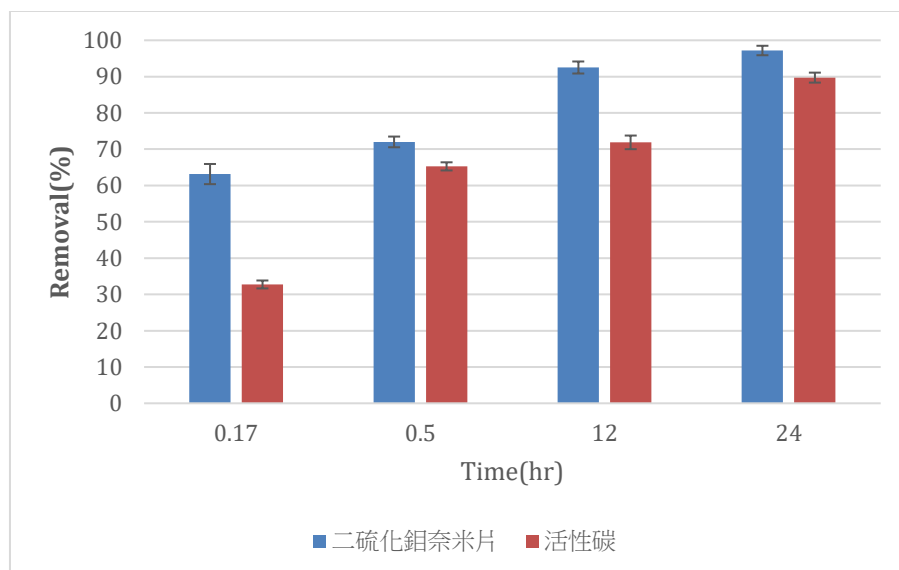
將二硫化鉬奈米片以及活性碳兩種不同吸附材料一毫克放至一毫升的去離子水中，再將吸附材料與含硫農藥混合使其吸附不同時間後，取兩者上清液使用分光光度計測量兩者吸光度。因雙硫鍵較會吸收波長在 200~300nm 間的紫外光，從下方的實驗結果可得知二硫化鉬奈米片對於含硫分子的吸附效能比較好。

表(六)二硫化鉬奈米片的移除率

Time(hr)	第一次實驗	第二次實驗	第三次實驗	平均值
0.17(10mins)	64.06%	60.04%	65.36%	63.15%
0.5	71.39%	70.95%	73.70%	72.01%
12	92.93%	93.93%	90.708%	92.51%
24	96.55%	98.70%	96.34%	97.19%

表(七)活性碳的移除率

Time(hr)	第一次實驗	第二次實驗	第三次實驗	平均值
0.17(10mins)	31.69%	32.65%	33.87%	32.74%
0.5	64.06%	65.50%	66.27%	65.27%
12	71.39%	70.30%	74.00%	71.88%
24	89.47%	91.20%	88.48%	89.72%



圖(二十四) 本研究二硫化鉬奈米片與活性碳去除德恩地之比較

由實驗結果可以看出，二硫化鉬奈米片在十分鐘內的去除率為 35~40%，得知二硫化鉬奈米片的吸附效能較活性炭更佳且速度更快，可以得知本研究二硫化鉬奈米片確實與含硫分子迅速發生化學反應，但在吸附時間拉長後兩者無太大差距。驗證之前文獻探討所述之二硫化鉬具有晶格缺陷，易與含硫分子進行鍵結，可得知其為化學吸附。

(八)二硫化鉬氣凝膠吸附農藥-得恩地(Thiram)

1. 吸附農藥

將相同重量的氣凝膠(本實驗中使用 0.03 公克)，放入不同濃度的農藥中進行吸附去觀察他的吸附效能如何。

控制變因:攝氏 30 度(恆溫水槽)、一大氣壓、0.03 克重的氣凝膠、60 分鐘，

pH=7.15

操縱變因:不同濃度的農藥溶液(50、100，200，300，500ppm)

2. 使用針筒校正法

因為氣凝膠在吸附時除了含硫分子也會吸附水分，故我們吸附後體積會下降而導致我們濃度也一同下降，此狀況會導致我們無法準確得知濃度、吸附最大量等數據，在計算吸附模式時也受到干擾。故我們將含硫分子的溶液以及氣凝膠放在針筒中，在吸附達到我們所需之時間後就將已吸附過的農藥排出放至一個容器中，針筒擠壓氣凝膠使其吸附的水分排出。



圖(二十五)使用針筒校正法將吸附後農藥以及氣凝膠分離

3. 計算二硫化鉬氣凝膠之去除率

蒐集吸附溶液數據我們將氣凝膠過後的農藥澄清液利用分光光度計測量他對紫外光的吸收度，吸收過後的農藥去測量其重量，利用這些數據去分析我們的吸附效能。

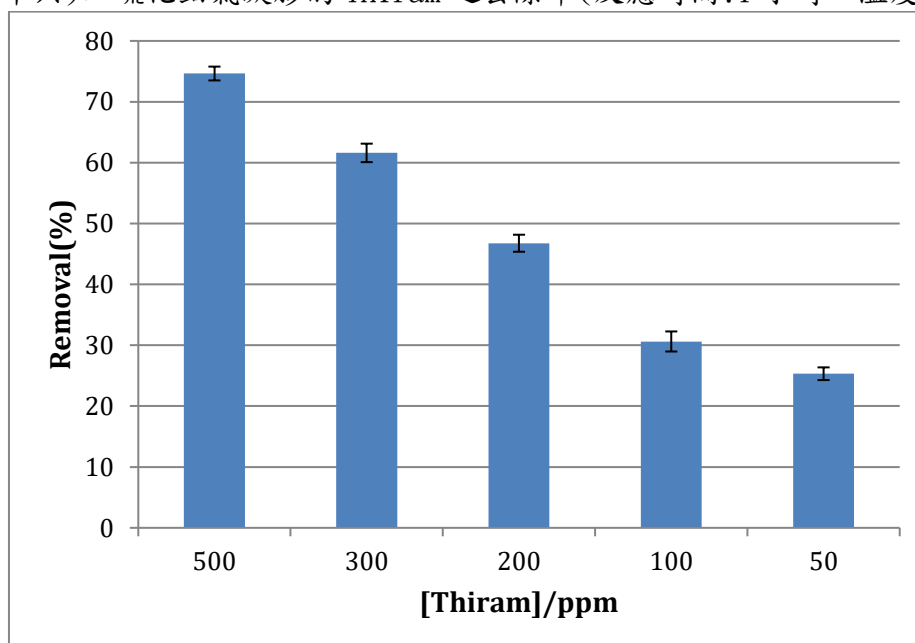
控制變因:攝氏 30 度(恆溫水槽)、一大氣壓、0.03 克重的氣凝膠、60 分鐘，
pH=7.15

操縱變因:不同濃度的農藥溶液(50、100，200，300，500ppm)

表(八)二硫化鉬氣凝膠吸附得恩地之去除率(%)

Removal	50ppm	100ppm	200ppm	300ppm	500ppm
第一次實驗	25.52%	30.93%	46.32%	74.03%	74.26%
第二次實驗	26.49%	28.47%	48.65%	71.12%	73.49%
第三次實驗	24.00%	32.47%	45.31%	73.70%	76.19%
平均值	25.32%	30.62%	46.76%	61.6%	74.65%

圖(二十六)二硫化鉬氣凝膠的 Thiram 之去除率(反應時間:1 小時、溫度:30°C)



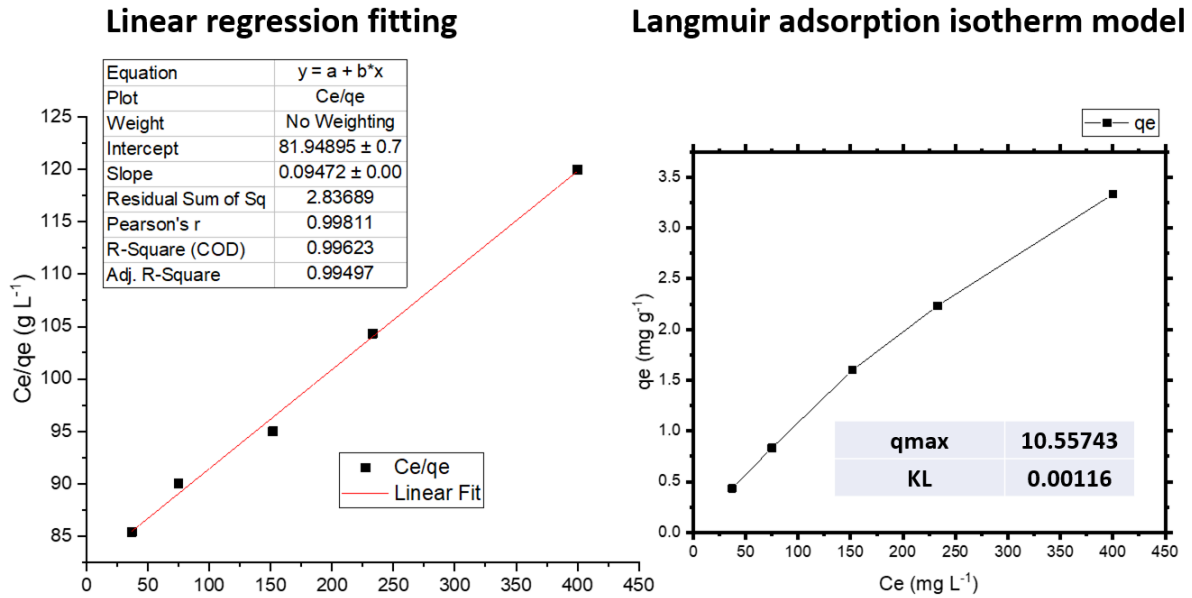
由圖可知，大濃度得恩地溶液的去除率較小濃度高，推測其原因為大濃度的得恩地溶液中含有較多的得恩地分子，因此可以增加農藥分子與二硫化鉬氣凝膠的接觸機率，故移除率也隨之提升。

參、研究結果與討論

一、恆溫吸附模式

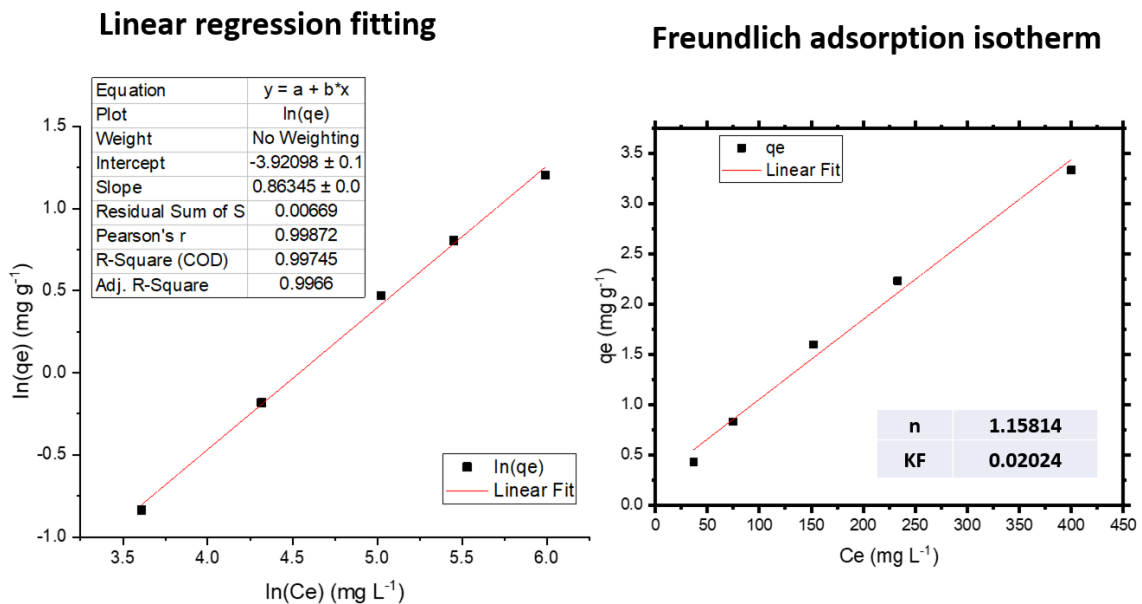
控制變因:攝氏 30 度(恆溫水槽)、一大氣壓、0.03 克重的氣凝膠、60 分鐘，
pH=7.15

(一)本研究含二硫化鉬氣凝膠的吸附模式



圖(二十七)Langmuir adsorption isotherm model 擬合

趨勢線擬和方程式	$y = 0.095x + 81.95$
R^2	0.99623
qmax	10.55743
KL	0.00116



圖(二十八)Freundlich adsorption isotherm model 擬合

趨勢線擬和方程式	$y=0.86x-3.92$
R^2	0.99745
n	1.15814
KL	0.02024

表(九)吸附 50、100、200、300、500ppm 平均數據(三重複平均值)

C_0 (初始濃度) mg/L	C_e (平衡濃度) mg/L	q_e (飽和吸附量) mg/g	C_e/q_e (g/L)	$\ln[C_e]$ (mg/L)	$\ln[q_e]$ (mg/g)
50	37	0.433	85.384	3.610	-0.836
100	75	0.833	90.122	4.317	-0.182
200	152	1.621	95.221	5.023	0.470
300	233	2.233	104.328	5.451	0.803
500	400	3.333	120.123	5.991	1.203

C_0 =初始濃度(mg/L)、 C_e =平衡濃度(mg/L)、 q_e =飽和吸附量(mg/g)

M=吸附劑質量(g) 二硫化鉬:0.001g、0.03 克重的氣凝膠

由上述數據可以得知，氣凝膠吸附模式皆符合朗謬爾與弗羅因德利希等溫吸附方程式，可以看到它同時具有兩種不同的吸附模式。

我們推論因氣凝膠中的二硫化鉬粒子是使用化學鍵結的方式將含硫分子吸附，應為化學吸附，具有朗謬爾等溫吸附模式，特別對於化學結構中裸露的硫原子上的孤對電子具有選擇。而本研究的氣凝膠本身是多孔比表面積大的材料，PVA 聚合物較不易與其他物質起反應，與活性炭吸附原理近似，為物理吸附模式，同時也符合弗羅因德利希等溫吸附方程式。

二、最大吸附量與去除率

(一)Langmuir adsorption isotherm model

趨勢線擬和方程式	$y=0.095x+81.95$
R^2	0.996
qmax	10.557
KL	0.001

(二)Freundlich adsorption isotherm model 擬合

趨勢線擬和方程式	$y=0.86x-3.92$
R^2	0.997
n	1.158
KL	0.020

為了實際上應用於農田廢水處理，所以選取德恩地 Thiram 毒性較小的含硫分子進行吸附能力之實驗。配置濃度達 20~500ppm 的溶液，在 24 小時吸附，使用針筒校正後，本研究含有二硫化鉬之氣凝膠在 60 分鐘的最大吸附量(q_{max})約為 10.56(mg/g)，在 500ppm 下的平均去除率 74.65%，這屬還不錯的吸附效能。由此得知，在處理農業業污水中有毒含硫分子確實可以達到改善排放之功效。

肆、結論與應用

一、結論

(一) 製備二硫化鉬奈米片，與活性碳比較在相同重量下，對於含硫農藥德恩地吸附效果。

二硫化鉬奈米片 24 小時的去除率可達 97.19%，得知二硫化鉬奈米片的去除效能較活性炭更佳且速度更快，可以得知二硫化鉬奈米片可與溶液中含硫分子產生化學鍵結，但在吸附時間拉長後兩者無太大差距。驗證之前文獻探討所述之二硫化鉬具有晶格缺陷，易與含硫分子進行鍵結，可得知其為化學吸附。

(二) 合成含二硫化鉬氣凝膠，檢測基本相關性質。

1. 以 SEM 掃描氣凝膠表面，可以看到其表面有許多孔洞，可看出其為多孔材料。
2. TEM 分析二硫化鉬粒徑大小約在 50~100 奈米間，且可看出其分散並包覆在氣凝膠中。
3. 本研究氣凝膠性質

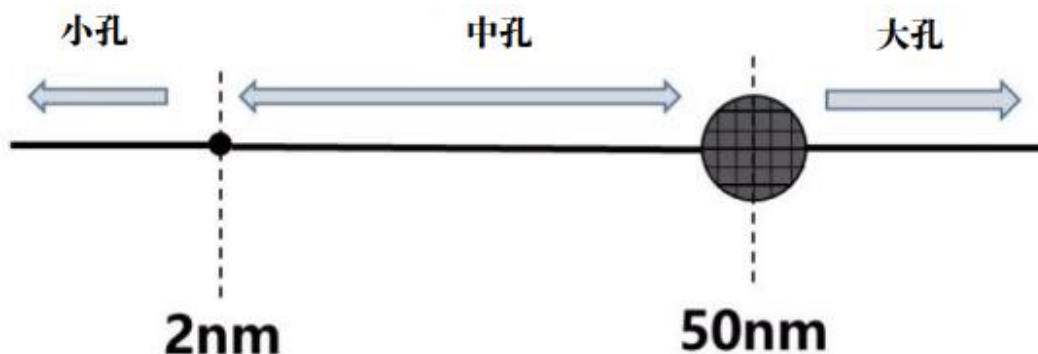
表(四) 本研究製成之氣凝膠之基本數據

Mass M	Volume V	Pore volume V
30mg	0.63cm ³	0.60cm ³
BET surface area	1400±5 m ² /g	
平均孔徑大小	1.43±0.05 nm	

(公式: $\varphi = V_v / V_t$; $\rho = M / V_t$)

表(五) 目前文獻所得知之氣凝膠比較

種類	孔隙率 φ	比表面積 α	密度 ρ
二硫化鉬氣凝膠	95.43%	1400 ± 5m ² /g	47.62 mg/ cm ³
氣凝膠(文獻)	99%以上	1000m ² /g 以上	3~50mg/ cm ³
市售活性碳	—	500~1500 m ² /g	80~600 mg/ cm ³



圖(十七) 吸附劑孔洞分類

本實驗主要使用 30mg 之氣凝膠，量測體積 V_t 為 0.63cm^3 、比表面積 α 為 $1400 \pm 5\text{m}^2/\text{g}$ 、孔徑體積 V_v 為 0.60cm^3 。可得知本研究的氣凝膠密度 ρ 為 $47.62\text{mg}/\text{cm}^3$ 、平均孔徑大小為 $1.43 \pm 0.05\text{nm}$ 、孔隙率可達 95.43%。與文獻中之其他氣凝膠對比，發現其符合一般數值範圍內，在吸附劑孔洞分類屬於小孔(比得恩地分子大)。

(三) 在恆溫下固定 pH 值，探討以二硫化鉬為基材之氣凝膠吸附行為模式與去除效果

1. 恆溫吸附模式探討

控制變因:攝氏 30 度、一大氣壓、0.03 克重的氣凝膠、60 分鐘，pH=7.15

等溫吸附方程式(adsorption isotherm)是描述吸附反應時吸附反應的平衡濃度和被吸附劑質量間的質量關係，恆溫(isotherm)意指此反應在等溫的狀態下所進行，吸附模式最早由 Freundlich 在 1907 所提出等溫吸附經驗式; Langmuir 在 1918 年提出單分子層(unimolecular layer)吸附理論而本研究將以此兩種模式進行。

化學吸附與化學反應相似，吸附速率隨溫度而增加，為一具有活化能的吸附現象，稱為活化吸附。因化學吸附靠與化學結合同性質之力吸附，故其吸附量有某一定值，不能無限增加。吸附的形成亦成單分子層，推論 Langmuir 較為符合化學吸附。

物理吸附時，則無飽和量的存在，且其形式亦可成多分子層。因此弗羅因德利希等溫吸附方程式適用於物理吸附，朗謬爾式適用於化學吸附。但有時不但物理吸附可用朗謬爾式，化學吸附亦可適用弗羅因德利希式。因為吸附劑之表面性質不均一，而數種相異吸附能的吸附現象混在一起所致。

表(十)物理吸附與化學吸附之比較

性質	物理吸附	化學吸附
吸聚力	凡得瓦力	化學鍵力
吸附熱	較小，與液化熱相似	較大，與反應熱相似
吸附速率	較快，不受溫度影響，一般不需要活化能	較慢，隨溫度升高而速率加快，需要活化能
吸附層	單分子層或多分子層	單分子層
吸附溫度	沸點以下或低於臨界溫度	無限制
吸附穩定性	不穩定，常可完全吸附	比較穩定，脫附時常伴有化學反應
選擇性	無選擇性	有選擇性

二、最大吸附量與去除率

本實驗利用二硫化鉬的晶格缺陷去選擇性吸附有毒的含硫分子，首先我們先將二硫化鉬奈米片與活性碳，在恆溫下(30 度)不同時間兩個不同的操控變因下，其平均去除率為 97.19%；吸附速率及去除率皆高於活性碳，應為化學吸附，這也與我們做出的「二硫化鉬具有晶格缺陷」此推論符合。

在比較兩者吸附效能後，我們考慮到實際應用方面，為了讓二硫化鉬奈米片能夠


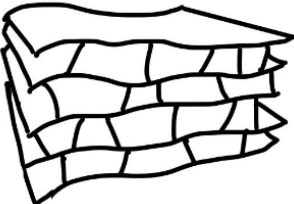
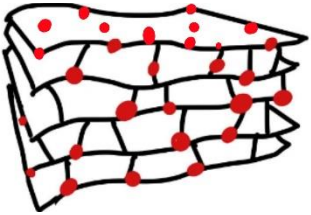
1. 在農田汗水中能進行長效吸附
2. 可以脫附使其重複利用
3. 更好回收使用後材料

我們選擇了氣凝膠做為了他的附載物質，將二硫化鉬奈米片加入氣凝膠中形成以二硫化鉬為基材之氣凝膠，以此去測試其吸附模式。

我們將以二硫化鉬為基材之氣凝膠去吸附不同濃度的得恩地並將其吸附至飽和後，去將其與朗謬爾等溫吸附方程式 Langmuir isotherm 及弗羅因德利希等溫吸附方程式 Freundlich Isotherm 兩者擬合。

與朗謬爾方程式擬合後的 R^2 為 0.99623，與弗羅因德利希方程式的 R^2 為 0.99745；由此可得知二硫化鉬氣凝膠吸附含硫分子得恩地與兩者恆溫吸附方程式都符合，此是因氣凝膠中的二硫化鉬粒子是使用化學鍵結的方式將含硫分子吸附，故他為單層之化學吸附；而氣凝膠本身是使用雙層之物理吸附模式。

表(十一) 吸附材質與活性碳吸附模式之探討

活性碳	氣凝膠	氣凝膠+二硫化鉬(紅點)
		
<p>活性碳的吸附模式為物理吸附。孔徑大小約在 10~30 μm 之間，屬於大孔材料。</p>	<p>一般氣凝膠具有大比表面積與孔隙率高特質。其孔徑大小約在 2~5nm 之間，屬於中孔材質。</p>	<p>吸附模式為物理加化學吸附。氣凝膠上方裸露的二硫化鉬屬於化學吸附，而氣凝膠因擁有較大的孔徑，使含硫分子可以進入內部，達到物理吸附的效果。</p>

三、本研究氣凝膠成本暨回收方式

二硫化鉬粉末 2.8 元/克，PVA 0.3 元/克，DMF 溶劑 0.38 元/克，除了貴重儀器設備(冷凍乾燥機)外，合成 1 克之二硫化鉬氣凝膠預估不到 1 元(約為 0.965 元)，成本低廉價格便宜，較適合做一次性吸附劑使用。

吸附完含硫農藥之廢棄物處理方法，建議可將吸附得思地(有機分子)氣凝膠(主要為 PVA)利用裝有可處理含硫氣體(SO_x)之排氣清淨裝置的高溫燃燒或焚化爐，加熱至 750°C 以上，等待 2 秒後銷毀後成為乾淨空氣排出，需注意含 Mo 金屬爐渣可回收再利用。

伍、參考文獻

1. Song Pin, Di Jun, Chen Haiping, Zhao Sirui, Wu Cao, Cao Xun, Wang Meiling, Xiong Jun, Ye Xinli. (2020). A three-dimensional porous MoS_2 -PVP aerogel as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *Metaterials Advances*, 1(4), 1~15.
2. Liu Qiongzheng, Yan Kun, Chen Jiahui, Xia Ming, Li Mufang, Wang Dong, Wu Changzheng, Xie Yi. (2021). Recent advances in novel aerogels through the hybrid aggregation of inorganic nanomaterials and polymeric fibers for thermal insulation. *Aggregate Wiley*, 2(2), 1~27.
3. Zhou Ting, Cheng Xudong, Pan Yuele, Li Congcong, Gong Lunlun. (2017). Mechanical performance and thermal stability of polyvinyl alcohol-cellulose aerogels by freeze drying. *ORIGINAL PAPER*, 7(4), 1~9.
4. Zhuang Yuan, Wang Xuechun, Zhang Lili, Dionysios D. Dionysiou, Shi Baoyou. (2019). Fe-Chelated polymer templated graphene aerogel with enhanced Fenton-like efficiency for water treatment. *Environment Science: Nano*, 6(11), 1~11.
5. J. , Am. Chem. soc. (2013). Ligand Conjugation of Chemically Exfoliated MoS_2 . *Journal of the American Chemical Society*, 135(12), 4584-4587.

【評語】 200014

本研究透過合成以二硫化鉬為基材的氣凝膠，研究其奈米級二維材料與其氣凝膠之農藥中含硫農藥的德恩地去除率、最大吸附量和恆溫吸附模式，並與活性碳比較，顯示二硫化鉬奈米片具有特異性之有效吸附功能。目前研究針對含硫農藥之去除，建議未來可以嘗試其他對環境影響更大之含硫污染物，如硫化氫等進行研究。