

# 明新科技大學 97 校內專題研究計畫成果報告

磁性奈米光觸媒之製備及其應用研究

## **The Preparation of Magnetic Nano-photocatalysts and its Application**

計畫類別：  整合型計畫  個人計畫

計畫編號：MUST-97- 化工 -02

執行期間：97 年 1 月 1 日至 97 年 9 月 30 日

計畫主持人：葉玉莉

共同主持人：劉聯惠

計畫參與人員：彭程豪

處理方式：除涉及專利或其他智慧財產權外得立即公開，

唯必要時本校得展延發表時限。

可立即對外提供參考

(請打√)  一年後可對外提供參考

兩年後可對外提供參考

執行單位：化學工程系所

## 中文摘要

奈米科技是把奈米(十億分之一米)之微細技術與組裝原子和分子的技術等微細世界來加以觀察和操作的技術,而其發展亦著重於在奈米尺度的材料中發現新的功能技術。因此而我國相關政策的制定會議中,亦指出『奈米科技』為我國未來產業發展的重點方向。

由於奈米光觸媒( $\text{TiO}_2$ )直接使用於廢水處理,具有相當程度的處理效果,且無二次污染之問題,但對於回收  $\text{TiO}_2$  粒子,卻產生極大之困難。

故本計劃擬製備具磁性之奈米光觸媒,使其擁有奈米  $\text{TiO}_2$  光催化劑的特性及優點,並期望以其磁性之功能,利用磁場加以回收達到固液分離之目的,亦即以鎳鋅系氧化鐵磁粉作為磁性之來源,並將將奈米光觸媒( $\text{TiO}_2$ )包覆在外層,形成具磁性之  $\text{TiO}_2$  光觸媒,探討其對於廢水處理之可行性。

Ni-Cu-Zn ferrite 是利用硝酸鐵、硝酸鎳、硝酸銅及硝酸鋅液以化學共沉法製成磁粉,再經過高溫熱處理增強其磁性,利用此磁粉作為結晶核,加入  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  溶液,再以  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液調整其 pH 值至中性,使其產生  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  膠態沉澱,加熱均勻攪拌混合,過濾後以不同溫度熱處理燒成粉體成為  $\text{TiO}_2$  /Ni-Cu-Zn ferrite 之磁性光觸媒顆粒,期能對於光觸媒廢水處理之應用能更具實用之價值。

**關鍵詞：**磁性  $\text{TiO}_2$  光觸媒、化學共沉法、高級氧化程序(AOP)

# Abstract

Nanotechnology is the technology of using tremendously small nano-sized( $10^{-9}$ ) technology by reconfiguring atom or molecular nano-world in order to investigate and practice the new achievement in industry. Its development focuses on the new nano-sized material and its application for all kinds of fields. Therefore our government during different policy making conferences pointed out that nanotechnology is one of the major key directions for our manufacturing industry .

Experimental treatment efficiency by using photocatalyst-TiO<sub>2</sub> alone for dye wastewater is quite impressive, especially for decolorization. Besides, the secondary pollution by the application of TiO<sub>2</sub> can be eliminated.. But, the difficulty of solids (TiO<sub>2</sub> ) and liquid (wastewater) separation problems exists and hard to solve.

Therefore this project will focus on the preparation of magnetic photo-catalysts which can be recycled by magnetic-field. In this research, iron oxides were used as cores which will be coated by TiO<sub>2</sub> via the chemical co-precipitation process.

The magnetic Ni-Cu-Zn ferrite were produced by using ferric nitrate , nickel nitrate and zinc nitrate via co-precipitation method. Then the annealed Ni-Cu-Zn ferrite powder is used as crystallization nuclei and Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solution and water is added into this Ni-Cu-Zn ferrite powder. Also, NH<sub>4</sub>OH solution is used to adjust the pH to neutral and Ti(OH)<sub>4</sub> gel forms. Before filtering, Ni-Cu-Zn ferrite powder and Ti(OH)<sub>4</sub> gel in the solution must be agitated and mixed completely. After filtering, the mixture of Ni-Cu-Zn ferrite powder and Ti(OH)<sub>4</sub> gel is calcined at different temperatures. The magnetic photocatalysts of Ni-Cu-Zn ferrite/ TiO<sub>2</sub> are produced and applied to the treatment of textile wastewater. The separation of nano-photocatalysts and wastewater will be investigated by the utilization of these magnetic photocatalysts.

**Keywords** : Magnetic TiO<sub>2</sub> catalysts , Chemical co-precipitation method , AOP(Advanced-oxidation-process)

# 目錄

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	III
第一章 前言.....	1
第二章 研究目的.....	2
第三章 研究理論.....	2
3-1 高級氧化程序(ADVANCED OXIDATION PROCESSES).....	2
3-2 奈米光觸媒類型.....	3
3-3 光觸媒反應理論.....	4
3-4 鐵氧磁粉之製備.....	5
3-4-1 機械研磨法.....	5
3-4-2 固態反應法.....	5
3-4-3 水熱合法.....	5
3-4-4 噴霧熱解法.....	5
3-4-5 玻璃結晶法.....	5
3-4-6 熔鹽法.....	6
3-4-7 共沉法.....	6
3-4-8 物質與微波的關係.....	6
3-5 二氧化鈦之製備.....	8
3-5-1 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition,CVD) .....	8
3-5-2 液相沉積法 (Liquid Phase Deposition,LPD) .....	8
3-5-3 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) .....	8
3-6 光源.....	9
3-7 光催化程序.....	9
3-7-1 光催化程序之反應溫度.....	9
3-7-2 光催化程序之pH影響.....	9
第四章 實驗步驟與材料.....	10
4-1 實驗材料.....	10
4-1-1 實驗藥品.....	10
4-1-2 實驗設備.....	10
4-2 實驗步驟及方法.....	11
4-2-1 利用化學共沉法合成鎳銅鋅鐵氧磁粉.....	11
4-2-2 磁性光觸媒之製備.....	13

4-2-3 磁性光觸媒降解FBL染料廢水實驗.....	14
第五章 結果與討論.....	15
5-1 鎳銅鋅鐵氧磁粉之阻抗分析儀分析鑑定.....	15
5-2 磁性光觸媒之XRD分析鑑定.....	16
5-3 磁性光觸媒降解染料廢水之TOC、ADMI讀數測量.....	18
第六章 結論.....	18
誌謝.....	19
參考文獻.....	20
附錄-A-1 實驗數據圖.....	22
附錄-A-2 實驗數據.....	29

# 第一章 前言

自從第一工業革命以來，人類開始製造污染，而污染的程度隨著科技的進步不斷的增加。由於人類使用化學品，化學燃料或生產過程均產生或多或少的污染，而奈米科技產業的發展方向似已不利用燃燒，腐蝕等化學方法來製造產品，而是轉往較清潔，有效的物理方法製造新的產品，如尚需化學方法，也將因奈米尺寸的關係大大減少了化學藥劑的用量，進而降低污染源，因此，奈米科技可視為「綠色」的「工業革命」。

根據日本的日立總合計畫研究所 2001 年的報告中指出：全球奈米市場預計在 2005 年和 2010 年將分別達到 9.76 兆和 132.9 兆日圓；而在 2005 年和 2010 年的五年內，奈米的產值成長的速度將會比前五年還要加快十幾倍。其中環境能源項下，全球由 2005 年預測約為 5.6 仟億日圓，而於 2010 年提升至 6.1 兆日圓，是故，目前重視奈米技術的國家，將可能成為二十一世紀的先進國家。正因如此，世界各國莫不重視奈米科技的發展。而台灣亦於 89 年之行政院科技顧問會議及九十年之全國科技會議，其結論亦指出奈米科技為我國未來產業發展之重點領域。

奈米光觸媒技術自 1972 年由日本學者 A.Fujishima 與 K.Honda 博士於著名權威雜誌 Nature 發表以光照射二氧化鈦電極可進行水的電解反應，生成氫和氧，此即為著名的『本多-藤嶋效應』。1990 年第一屆國際奈米科學技術會議在美國巴的摩爾召開，代表全世界正式開始發展『奈米科技』。1994 年 TOTO 公司與 A.Fujishima 等首先應用於建材商品上，並揭示其具有去汙、抗菌等功能。1997 年東京大學 K.Honda 教授提出以光觸媒作為『光清淨革命』之概念，掀起光觸媒之風潮。近年來此類研究在環境應用上則如雨後春筍般地更加蓬勃，尤其當人類面臨首次大規模病毒(嚴重急性呼吸道症候群；SARS)之嚴重危害，一些抑菌，抗菌的產品紛紛出籠之際，其中無害無機性材料的奈米二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )光觸媒尤其受到前所未有的重視。

奈米顆粒的高比面積及高化學活性，成為化學反應中的優良催化劑，可大幅提升反應過程中的轉化率及選擇率，提高產率並減少其他副產物的生成，有效降低環境污染，而達到清淨製程的效能。奈米與化工(含環工)的結合，不僅賦予化工(含環工)產業全新之面貌，更為人類生活的福祉帶來重大貢獻。

近來許多學者研究將奈米  $\text{TiO}_2$  粒子固定於各種基材上(如玻璃、石英、陶瓷及鋼材等)製成薄膜，能增加應用範圍，節省能源可重覆使用，避免二次污染。將  $\text{TiO}_2$  固定於各種基材上，卻造成減少表面積及較低的質傳速率而導致光催化劑活性減少，而由大量研究報告中，銳鈦礦結構(Anatase structure)比金紅石礦結構(Rutile structure)更具有光催化效果。

## 第二章 研究目的

染料廢水除了具有顏色外，尚有生物極難分解的特性，故需尋求高等的處理技術。目前國內所採用的技術除傳統的混凝之外，尚有活性碳吸附，臭氧氧化處理等，其中混凝處理產生大量的污泥，且造成二次污染，吸附，及臭氧費用成本甚高，且吸附亦產生二次污染之問題，而活性碳之再生亦所需甚昂，故高級氧化處理中對於半導體  $\text{TiO}_2$  光觸媒之催化氧化反應仍應運而生。〔1-14〕

本實驗室對於廢水之高級處理技術(三級處理)，曾進行一系列之吸附；混凝；Fenton 氧化法；UV/Fenton 法之研究，雖然吸附及 Fenton 法於生物難分解的染料廢水，具有相當高的處理效率，然因其產生二次污染之問題，後續之處理費用極為可觀，而又因紫外線對人體產生癌症之嚴重威脅，故本研究室曾利用可見光之光催化反應，並使用效率被肯定之奈米半導體  $\text{TiO}_2$  為光催化劑，進行染料廢水處理效率之研究，其研究成果則於“中國顆粒學會 2006 年會暨海峽兩岸顆粒技術研討會”(北京)上發表。

將  $\text{TiO}_2$  製作成粉體投入廢水中，雖其光催化分解效率高，然而使用後奈米  $\text{TiO}_2$  粒子回收不易，由於其懸浮於廢水中，要分離回收極微小的奈米  $\text{TiO}_2$  光催化劑非常不方便且造成時間上浪費，增加回收過程之費用。因此研究將奈米  $\text{TiO}_2$  粒子包覆在 Ni-Cu-Zn ferrite 奈米粒子外層，形成複合結構材料，變成磁性可分離的光催化劑〔17-24〕，不但能利用外加磁場增加光催化劑分離效果，解決在廢水中回收奈米  $\text{TiO}_2$  粒子之難度，且增加光催化劑在廢水中之應用效果。

## 第三章 研究理論

### 3-1 高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes)

傳統的生物程序無法對毒性物質直接有效的分解，因此有許多學者針對生物難分解性及高毒性物質進行處理技術的開發，在所有的物化處理程序中以高級氧化程序的處理效果最為顯著，由於此程序會產生強氧化力的氫氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )，具有十分高的氧化電位(2.8 eV,如表 3-1 所示)，能於廢水中進行非選擇性反應而將系統中的有機物去除；若系統能夠提供足量的氫氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )，可將有機物直接分解礦化，並不需要另一個處理單元與其串聯，因此不論是作為前處理程序或獨立處理程序均有相當優異的表現。已知的高級氧化程序(Advanced Oxidation Processes, AOP)中有  $\text{O}_3$ 、UV/ $\text{O}_3$ 、UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 、UV/ $\text{TiO}_2$ 、Fenton、UV/Fenton 等[13-14]。

表 3-1 各種氧化劑之氧化電位[34]

種類	化學式	氧化電位 (eV)
氟 (Flurine)	F <sub>2</sub>	3.06
氫氧自由基 (Hydroxyl Radical)	•OH	2.80
激態氧原子 (Atomic Oxygen)	•O	2.42
臭氧 (Ozone)	O <sub>3</sub>	2.07
過氧化氫 (Hydrogen Peroxide)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.77
過氧化氫自由基 (Perhydroxyl Radical)	•O <sub>2</sub> H	1.70
次氯酸 (Hypochlorous Acid)	HOCl	1.49
氯 (Chlorine)	Cl <sub>2</sub>	1.36

### 3-2 奈米光觸媒類型

TiO<sub>2</sub>光觸媒的類型可分為屬於正方晶系的金紅石(Rutile)型、銳鈦礦(Ana-tase)型及屬於斜方晶系的板鈦礦(Brookite)型等數種，三種晶型中以金紅石(Rutile)型最為穩定，而銳鈦礦(Anatase)型與板鈦礦(Brookite)型在高溫時(500~ 600°C)，會進行相的轉變而成為金紅石(Rutile)型的晶型。上述三種晶型結構均是以 TiO<sub>6</sub>的八面體為基本構造單位如圖 3-1 所示，三種晶型構造中又以銳鈦礦(Anatase)型與金紅石(Rutile)型較易取得或製備，但是銳鈦礦(Anatase)型的活性比金紅石(Rutile)型佳，故本實驗使用銳鈦礦(Anatase)型，如表 3-2 為二氧化鈦的基本性質。[15-16]

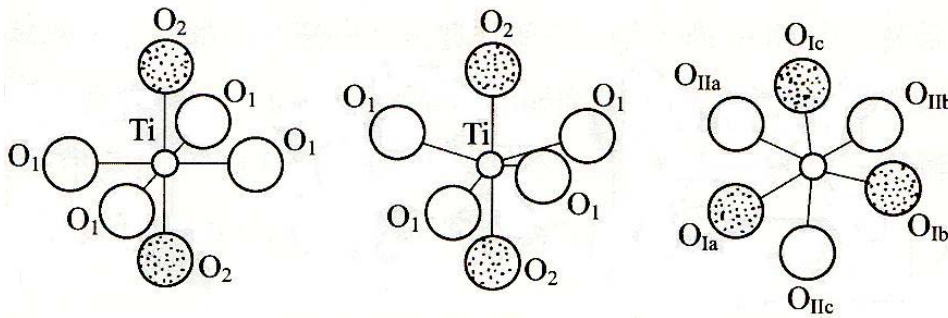


圖 3-1 金紅石(a)和銳鈦礦(b)及板鈦礦(c)的 TiO<sub>6</sub>八面體結構

表 3-2 二氧化鈦的基本性質

TiO <sub>2</sub> 類型	格子常數(a)	格子常數(b)	格子常數(c)	硬度	比重	折射率
銳鈦礦型	5.36Å	5.36Å	9.53 Å	5.5~6	3.90	2.56
金紅石型	4.59 Å	4.59 Å	2.96Å	7~7.5	4.27	2.61
板鈦礦型	5.14 Å	9.15 Å	5.44 Å	5.5~6	4.13	2.58



### 3-3 光觸媒反應理論

奈米光觸媒經光激發，產生一組各帶正電荷的“電洞(h<sup>+</sup>)”與負電荷的“電子(e<sup>-</sup>)”的載子。電洞具有強大的氧化能力，電子亦具有超強還原能力，電洞在經與 TiO<sub>2</sub> 上的水(H<sub>2</sub>O)反應後會製造出氧化威力超強的氫氧自由基(Hydroxide radical) 如·OH 可以破壞有害化合物進而礦化成為水和二氧化碳，電子與空氣中的氧(O<sub>2</sub>) 會產生超級氧離子( Super oxide anion) 如·O<sub>2</sub><sup>-</sup>有很強的殺菌能力以及破壞有機物化合物礦化成為水和二氧化碳由圖 3-2 可知。[13-16]

奈米光觸媒經光激發之反應機構如下：

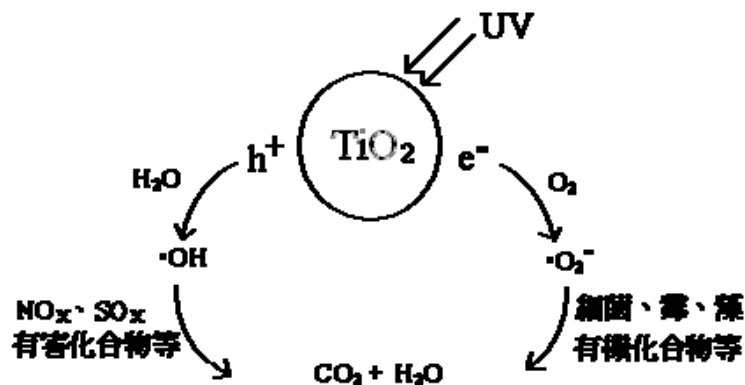
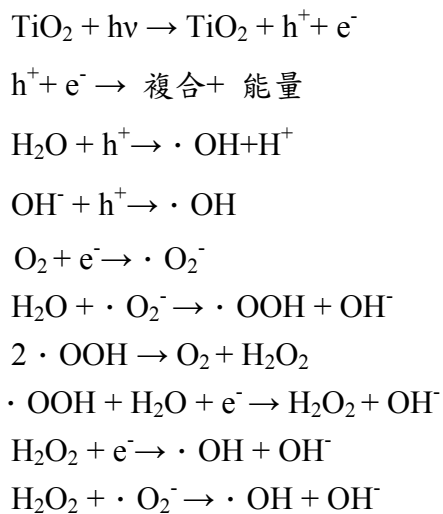


圖 3-2 光觸媒經紫外光(UV)激發處理污染物

## 3-4 鐵氧磁粉之製備

製備鐵氧磁粉方法甚多，共沉法為一簡單可達到原子級混合的方法，為本實驗使用之方法。

### 3-4-1 機械研磨法

機械研磨法是藉由堅硬的球狀物或柱狀物與粉體碰撞所產生更微細的體。使用此方法無法獲得奈米級的粉體，即使研磨的時間加長也無法獲得奈米及粉體，使用球磨的方法所獲得的粉體大小大約為  $0.2\ \mu\text{m}$ ，延長研磨時間有以下的缺點 (1)磨球經常時間的研磨會產生磨耗現象，會使研磨的粉體得到不純的物質。(2)會造成寬廣的粒徑分布。

### 3-4-2 固態反應法

固態反應法是將氧化物直接混合均勻後進行煅燒，以得到所要的組成及結晶相。在將煅燒後所得的塊體用球磨的方式加以磨細。此方法的缺點是氧化物粉末混合的均勻度只能達到平均粒徑約為  $1\ \mu\text{m}$ ，相當粗，而且球磨過程中會造成晶格缺陷。

### 3-4-3 水熱合法

水熱合法是液相中製備奈米粒子的一種方法。此方法一般是在  $100^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$  溫度下和高壓環境下使無機或有機化合物與水化合，通過對加速滲析反應和物理過程的控制，得到改進的無機物，再經由過濾、洗滌、乾燥，從而得到高純且超細的各類微粒子。水熱合成法可以採用兩種不同的實驗環境進行反應：其一為密閉靜態，即將金屬鹽溶液或其沉澱物置入高壓反應爐內，密閉後加以恆溫，在靜止狀態下長時間保溫；其二為密閉動態，即在高壓顯內加磁性轉子，密閉後將高壓爐置於電磁攪拌器上，在動態的環境下保溫。一般在動態反應條件下可以大大加快合成速率。此方法的優點為反應溫度低，但所得粉末飽和磁化值比較低(小於  $50\text{emu/g}$ )，如果想改善其磁性，通常還需要經過  $500^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$  的熱處理。

### 3-4-4 噴霧熱解法

噴霧熱解法的原理是將含所需陽離子的某種金屬鹽的溶液噴成霧狀，送入加熱設定的反應室內，通過化學反應生成微細的粉末粒子。此優點為可以方便地製備多組元的複合物質粉末粒子，其粒子分布均勻，而且粒子形狀好。從配製溶液到粒子形成，所花費的時間很短暫，幾乎是依個步驟可以完成。

### 3-4-5 玻璃結晶法

玻璃結晶法此法適用於製備 M 型與 W 型的六方晶鐵氧磁體粉末，粉末在合成過程中，先製成玻璃中間相，在經熱處理，鐵氧磁體粉末從玻璃中間析出(無

晶相變晶相)，此方法可以得到  $0.03\sim 0.08\ \mu\text{m}$  的粉體，粉徑分佈範圍雖然小，但不利於工業生產。此方法的特色是結晶生成時，玻璃層是界於銀鐵氧粉體粒子之間，可以防止粒子間的凝集，因此可獲得分散性良好的銀氧粉體。

### 3-4-6 熔鹽法

熔鹽法此方法是將氧化物或易分解的金屬鹽與易熔鹽混合加熱，使鹽熔化。熔融鹽具有濕潤粉末的效果，使粉末分散或溶解，同時氧化物等物質在融鹽內容易流動，使粉粒分散完全，且混合均勻。熔鹽法其組成元素及熔鹽皆從固態出發，因反應溫度較高造成粉體顆粒較大，其平均粒徑約為  $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。

### 3-4-7 共沉法-----（本實驗所使用之方法）

這種方法能將各種陽離子在溶液中實現原子級的混合。其主要構想是使溶液中某些特定的離子分別沉澱時，共存於溶液中的其他離子也和特定陽離子一起沉澱。溶液中金屬離子隨 pH 值的上升，按照滿足沉澱條件的順序依次沉澱，形成單一的或幾種金屬離子構成的混合沉澱。此方法所得的平均粒徑約為  $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。

### 3-4-8 物質與微波的關係

對微波而言物質大約分成三種：透明體、半透明體、非透明體。所謂透明是指完全不吸收微波，微波可毫無衰減的穿過物質，如絕緣體；而非透明，是指微波無法通過該物質，而完全反射，如金屬，半透明體，就是指微波進行該物質時部份被吸收，部分通過。

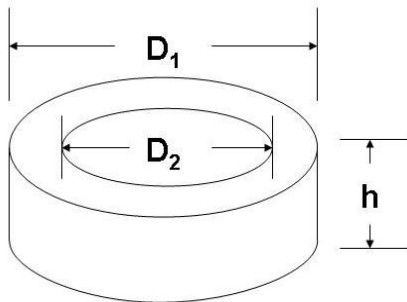
由於微波可穿透物質，使物質均加熱，不像傳統電器爐的加熱方式，熱是由物質表面慢慢至內部，因此使用微波加熱可縮短熱傳時間，故利用微波加熱不僅可使物質均勻加熱，並可縮短反應時間。

1940 年代飛利浦發明了 Ni-Zn 鐵氧磁體之後，鐵氧磁體便迅速發展了起來，其主要是以氧化鐵和其他鐵氧系或稀土族氧化物為成份的陶瓷材料。鎳鋅鐵氧磁體是一種軟磁，由於具有相當大的飽和磁化量，和電阻係數，高頻使用時能有較高的導磁率和低能量損失，故一般用以取代其他金屬磁性材料。高導磁性材料以易磁化、抗拒力小(Hc)、導磁率( $\mu_r$ )大、高磁速密度、磁帶損失小為必要條件。

1961 年，W.J.Schuele 等人利用化學沉澱法在  $100^\circ\text{C}$  以下水溶液製得極細的鈷系鐵氧磁體粉末。1970 年，Toshio Takada 等人，在含有亞鐵離子及其他二價金屬離子的水溶液中通入空氣氧化，將其溫度控制在  $100^\circ\text{C}$  以下，可製得大小約在  $0.05\sim 1.0\ \mu\text{m}$  之 spinel ferrite。1974 年及 1978 年 M.Kiyama 也利用相同之方法製造 Mn 系鐵氧磁體及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  系鐵氧磁體。1983 年，C.H.Lin 等人將鎳鋅鐵等之硫酸鹽溶液混合，加入氫氧化鈉溶液混合，讓其在鹼性環境下且溫度維持在  $50\sim 100^\circ\text{C}$  的恆溫槽通空氣反應，製得成分  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ，粉末顆粒大小約  $40\sim 120\ \mu\text{m}$  之超微粒粉體。1984 年，C.J.Chen 等人也利用硝酸金屬的溶液與聯胺( $\text{N}_2\text{H}_4$ )混合，

在 90°C 下反應，得到極細之鎳鋅系鐵氧磁體，顆粒約 3~30  $\mu\text{m}$ 。1995 年，Jen-Yan Hsu 等人，在 NiCuZn Ferrite 中添加  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，其是將三氧化二鐵、氧化鎳、氧化銅、氧化鋅在 720°C 下煅燒兩小時後，分別加入不同量之  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末， $\text{V}_2\text{O}_5$  之熔點為 690°C，期可在低溫燒結形成液相，而使鐵氧磁體燒結得到更緻密。1995 年，J.H.Nam 等人，將氧化鎳、氧化銅、氧化鋅、及  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  以乾式固態反應之方法，製造 NiCuZn Ferrite，燒結溫度為 950°C，其密度便可達到  $5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

生胚密度：規則形狀的生胚密度可直接由其重量及體積計算之，較複雜形狀的可用阿基米得原理測定，即將生胚浸入水中稱重，求其體積，但稱重之前先做浸油或封蠟處理，以免水浸入生胚內部之空孔中。



$$\text{體積 } \bar{V} = \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2) \times h$$

稱重  $\bar{W}$

$$\text{燒結體密度 } \rho = \frac{W}{V} [4.8 \sim 5.0 \text{g}/\text{cm}^3]$$

$$\text{體積收縮率} = \frac{\bar{V}_{\text{燒結}}}{\bar{V}_{\text{生胚}}}$$

$$\text{線收縮率} = (\text{體積收縮率})^3$$

$$\text{同樣體積下，如為空氣，則電感值 } L_0 = 2 \times 10^{-9} \times N^2 \times h \times \ln \frac{D_1}{D_2}$$

N-因數 h-cm 單位  $L_0$ -亨利

如磁體，其電感值  $L = L_0 \times \mu_r$

L 值由 LCR 測量得到

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad L = \frac{1}{4\pi^2 f^2 C} \quad \mu_r = \frac{L}{L_0}$$

$f$ :  $\frac{1}{\text{sec}}$  (Hz 赫斯) 頻率

C: 電容值 (pf  $10^{-12}$  fara 法拉)

$\mu_r$ : 導磁率

## 3-5 二氧化鈦之製備

二氧化鈦的製備方式很多，但研究較多且使用較廣的方法為溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Method)、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition,CVD) 及液相沉積法 (Liquid Phase Deposition,LPD) 等。其簡介如下[14-16]：

### 3-5-1 化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition,CVD)

化學氣相沉積法製備奈米粒子是利用揮發性的金屬化合物的蒸氣，通過化學反應生成所需的化合物，在保護氣體環境下快速冷凝，並沉積在基材表面的一種沉積技術，也可應用在奈米微粒的沉積。化學氣相沉積的機制可分為兩種，一種是反應物先形成固態生成物，再利用固態生成物的重量沉積在基材上；另一種是反應物經由擴散到基材附近，吸附到基材表面，反應生成固態生成物，而未反應物則與其他氣態副產物脫附。CVD 法的優點：(1) 可應用在許多不同的材質上；(2) 可控制觸媒的組成、結構及純度；(3) 適用於不同形狀的反應器。

### 3-5-2 液相沉積法 (Liquid Phase Deposition,LPD)

液相沉積法又稱為 Chemical Bath Deposition，最早用於製備 SiO<sub>2</sub>，後來廣泛地應用於金屬氧化物的製備，如 Ti、Sn、Zn、Fe、Cd 等。此法通常利用金屬氟化物當作起始物質，經由緩慢水解產生過飽和水溶液，再沉積於基材上的方法。LPD 的優點為簡單、可附膜於大面積或表面複雜的基材上，且可以得到規則的晶形。

### 3-5-3 溶膠-凝膠法 (Sol-Gel) (本實驗所使用的方法)

**溶膠 (sols)** 是將奈米級的分散相分散於連續的液相中，使奈米級粒子均勻的分佈在溶液中，除了粒子本身具有布朗運動作用，其表面由於水中酸鹼度的影響使粒子表面的氫氧基可能帶正電荷或負電荷，表面電荷會吸引水分子及其他離子而形成電雙層，因此不會產生沉澱作用。**凝膠 (gel)** 是一種膠體，其兩相均為連續相。

**溶膠-凝膠法**是製備奈米粒子的一種濕式化學法，其原理是利用金屬無機鹽及醇鹽為前驅物，溶質先溶於溶劑中形成均勻的溶液，溶質與溶劑產生水解或醇解後再經過縮合反應，生成聚集的溶膠，在經過時間的放置或乾燥處理，溶膠會逐漸轉變成凝膠，在經過熱處理除去水分及有機物後可得奈米顆粒。溶膠-凝膠法的優點：(1) 可使用具高純度的起始物，確保樣品之純度；(2) 反應過程為液體狀態，可提高樣品組成之均勻性；(3) 可製成任何形狀，如粉末、塊材、薄膜等；(4) 成本低。

溶膠-凝膠法是經由水解或醇解然後再經過縮合反應，生成聚集的凝膠，在經常時間的放置或是乾燥處理(熟化 aging)，溶膠會逐漸轉變為凝膠，在經熱處理除去水分及有機物後可得之產物。

表 3-3 表比較不同製備方法之優缺點

製備方法	優點	缺點
化學氣相沉積法(CVD)	生成之粒子均勻、純度高、粒徑小、活性高及化學反應性好。	須在高溫的環境下進行且過程複雜，成本較高，較不易製備。
液相沉積法 (Liquid Phase Deposition)	成本低、操作簡單、易於大量產及可製備複雜的化合物。	團聚嚴重、易引進雜質。
溶膠-凝膠法 (sol-gel)	粉體粒徑小、純度高且化學均勻性良好。可於低溫下製備，容易於製程中修飾或調控奈米粒子組成。	前趨物 (precursor) 原料價格高、有機溶劑有毒性以及高溫熱處理下會使顆粒快速團聚。

## 3-6 光源

光觸媒是應用光能以進行光催化反應的觸媒之一。一般觸媒反應包括一個不斷循環的程序，也就是觸媒表面的活性位置與反應物形成中間體，此中間體進行轉化與脫附而形成產物，並使觸媒表面的活性位置回復至原來狀態。因光觸媒的活性位置是藉由光對光觸媒的激發而形成的，故光源為催化光觸媒催化反應必需之條件[14-16]。

光觸媒 ( $\text{TiO}_2$ ) 能吸收的波長在紫外光範圍。紫外光依其波長可區分為：

- (1) 近紫外光區 (Near Ultraviolet, 300~400nm)
- (2) 遠紫外光區 (Far Ultraviolet, 200~300nm)
- (3) 極端紫外光區 (Extreme Ultraviolet, 100~200nm)

## 3-7 光催化程序

### 3-7-1 光催化程序之反應溫度

根據文獻[25]得知，對 UV/ $\text{TiO}_2$  而言在 10-70°C 的溫度範圍降解能力差異不大，因此溫度對光催化反應的影響很小幾乎可以忽略溫度的效應。

### 3-7-2 光催化程序之 pH 影響

跟據文獻[26-27]得知，對使用 UV/ $\text{TiO}_2$  處理甲基橙的研究顯示， $\text{TiO}_2$  (pH=3)，降解速率為最快，故增加觸媒之酸性亦成為提高光催化的方法之一，也在其它文獻記載上有類似的報導，但由於磁性光觸媒在 pH=3 以下時，其磁粉會被強酸侵蝕，導致磁性消失，故反應之 pH 應大於 3。

## 第四章 實驗步驟與材料

### 4-1 實驗材料

#### 4-1-1 實驗藥品

1. 染料：直接性 (Everdirect supra turquoise blue, FBL) 染料由台灣永光化學股份有限公司提供。(染料之結構如圖 4-1-A 所示)[15]
2. 硫酸鈦 ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ) 溶液 24%：試藥級，林純藥工業株式會社。
3. 氫氧化鈉 (NaOH)：試藥級，潤捷科技股份有限公司。
4. 氫氧化銨 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )：試藥級，島九藥品株式會社。
5. 過硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 85%、硫酸鎳( $\text{NiSO}_4$ )、硫酸銅( $\text{CuSO}_4$ )、硫酸鋅( $\text{ZnSO}_4$ )、硫酸亞鐵( $\text{FeSO}_4$ )、硝酸鎳( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸銅( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸鋅( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸鐵( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、COD 試劑等均由台灣默克股份有限公司提供。

#### 4-1-2 實驗設備

1. 總有機碳分析儀 (TOC)：型號-Model 1010，美國 O.I. Analytical 製造。
2. 真色色度分析儀 (ADMI)：型號-DR/4000V，美國 HACH 製造。
3. pH 計：型號-SP-701，台灣上泰儀器股份有限公司之產品。
4. X 光繞射儀：型號-XRD-6000，SHIMADZU。
5. 攪拌馬達，集廣企業有限公司。
6. 真空幫浦：型號 GAST-0211-V45F-G8CX，今日儀器股份有限公司。
7. LCR 阻抗分析儀：型號 4192A，台灣安捷倫科技股份有限公司。

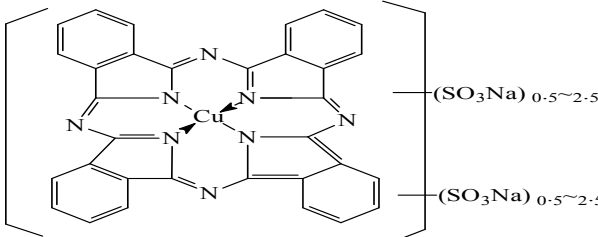
直接性染料 (Everdirect supra turquoise blue, FBL) C.I.碼：direct blue 199	$\lambda_{\max}$ (nm)
	606 和 329

圖 4-1A 染料之結構式及  $\lambda_{\max}$  值

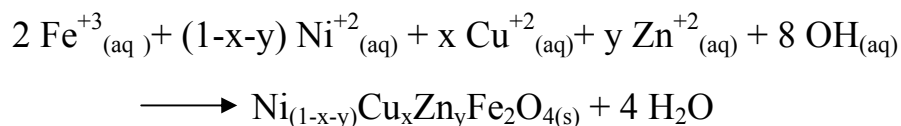
## 4-2 實驗步驟及方法

本實驗研究之內容分為：(a) 鎳銅鋅鐵氧磁粉製備；(b) 磁性光觸媒之製備  
(c) 探討其對於 FBL 染料廢水之降解效果。

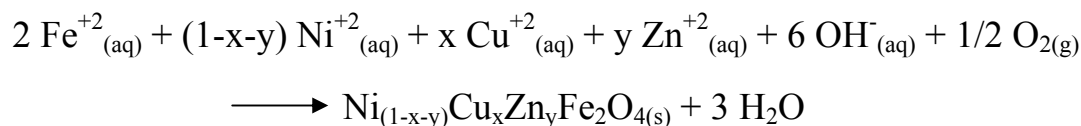
### 4-2-1 利用化學共沉法合成鎳銅鋅鐵氧磁粉

將硝酸鎳、硝酸銅、硝酸鋅及硝酸鐵(硫酸鎳、硫酸銅、硫酸鋅及硫酸亞鐵)  
依比例合成鎳銅鋅鐵氧磁粉，實驗流程圖如圖 4-2A，其反應式如下：

反應 1. 如下式：



反應 2. 如下式：





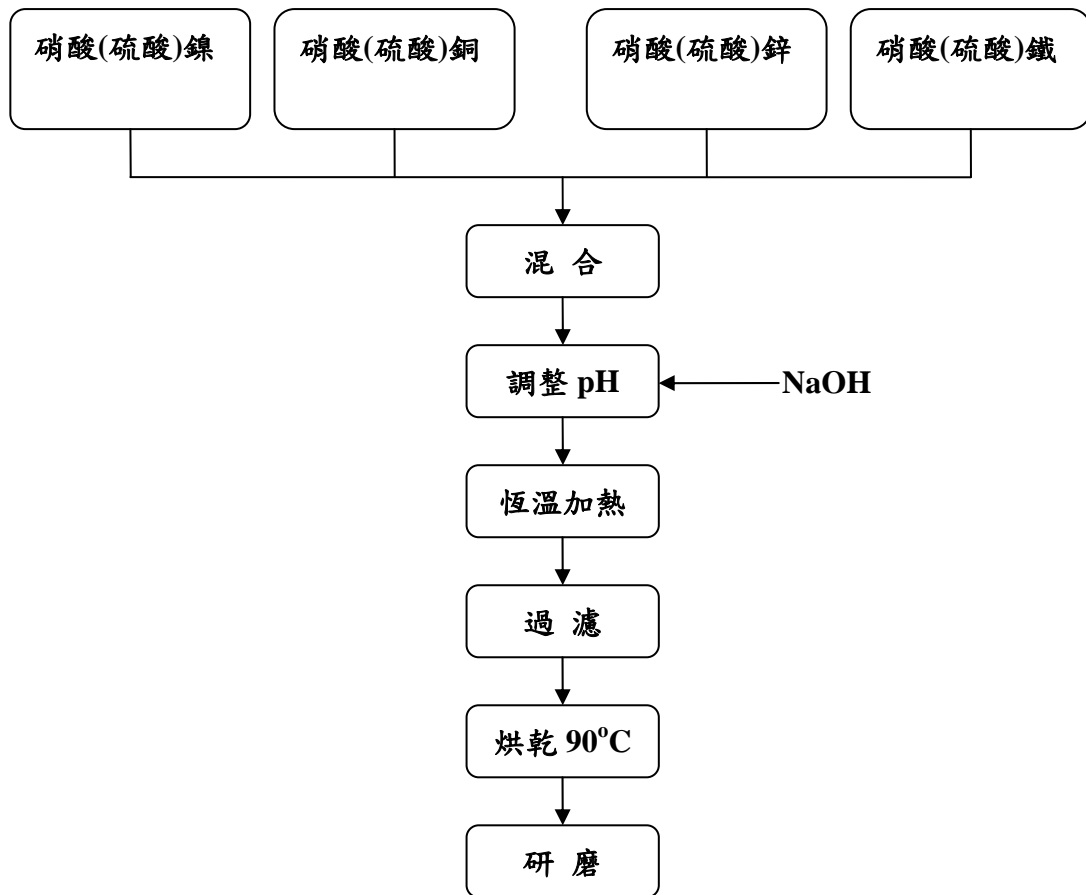
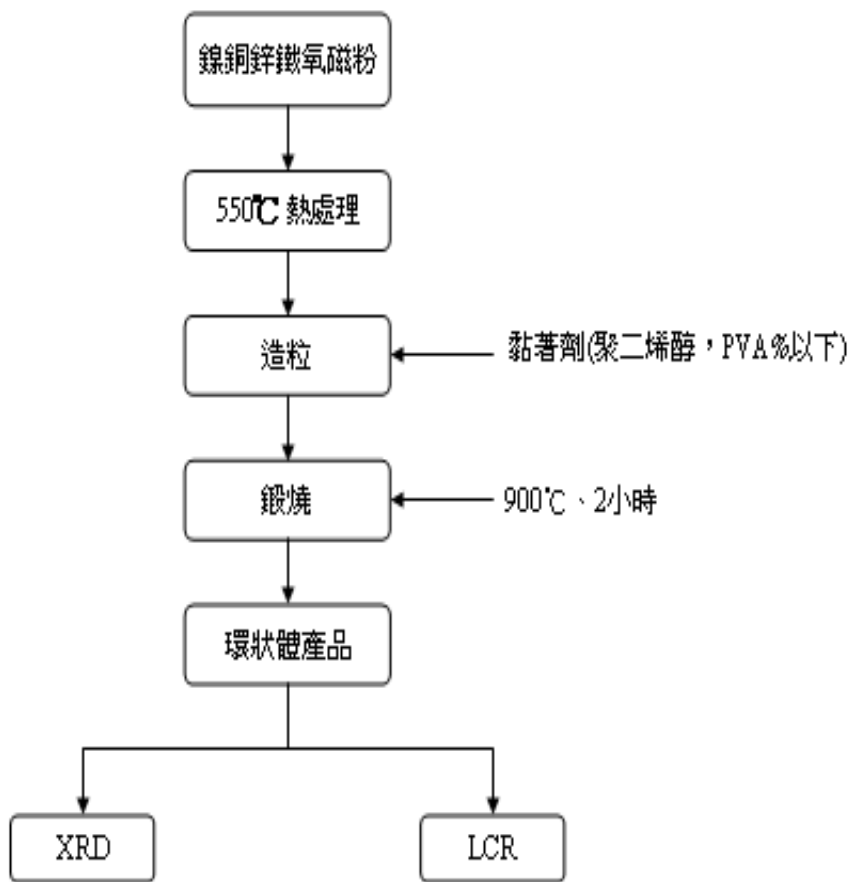


圖 4-2A 鎳銅鋅鐵氧磁粉製備流程

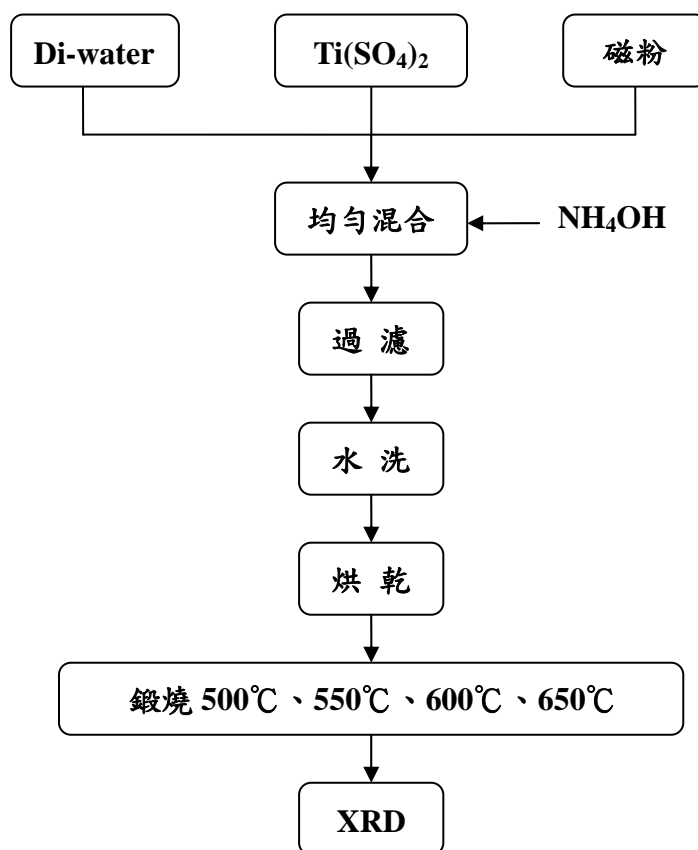
所製得之鎳銅鋅鐵氧磁粉經 550 °C 熱處理後，加入黏著劑 PVA(聚二烯醇，PVA1%以下)，模具成型後，以 900 °C 2h 燒結而得到燒結環狀體產品(實驗流程圖如圖 4-2B)，目的於增強其磁性密度至最大值，利用外磁場以便容易達到最大磁力。



4-2B 鎳銅鋅鐵氧磁粉冶金流程

## 4-2-2 磁性光觸媒之製備

將所製得之鎳銅鋅鐵氧磁粉，加入硫酸鈦溶液  $\{Ti(SO_4)_2\}$  及氨水溶液  $\{NH_4OH\}$ ，均勻混合半小時，形成氫氧化鈦  $\{Ti(OH)_4\}$  膠體沉澱及鎳銅鋅鐵氧磁粉之均勻混合體，經過  $550^\circ C$  鍛燒形成磁性光觸媒，並且披覆 1 次、2 次、3 次  $TiO_2$ 。實驗流程圖如圖 4-2C 所示。



4-2C 磁性光觸媒 TiO<sub>2</sub> 製備

### 4-2-3 磁性光觸媒降解 FBL 染料廢水實驗

本實驗設定於降解 COD=100ppm 之 FBL 染料廢水 2L，精秤 0.1912g 之 FBL 染料，加入 2L 之去離子水均勻攪拌其染料濃度即為 COD=100ppm，加入不同劑量之磁性光觸媒(鍛燒 550°C)，以太陽光照射 8 小時，於 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8hr 取樣分析，取樣之液體以 45μm MFS 過濾後，分析其 TOC 及 ADMI 讀數，實驗流程圖如圖 4-2D 所示。

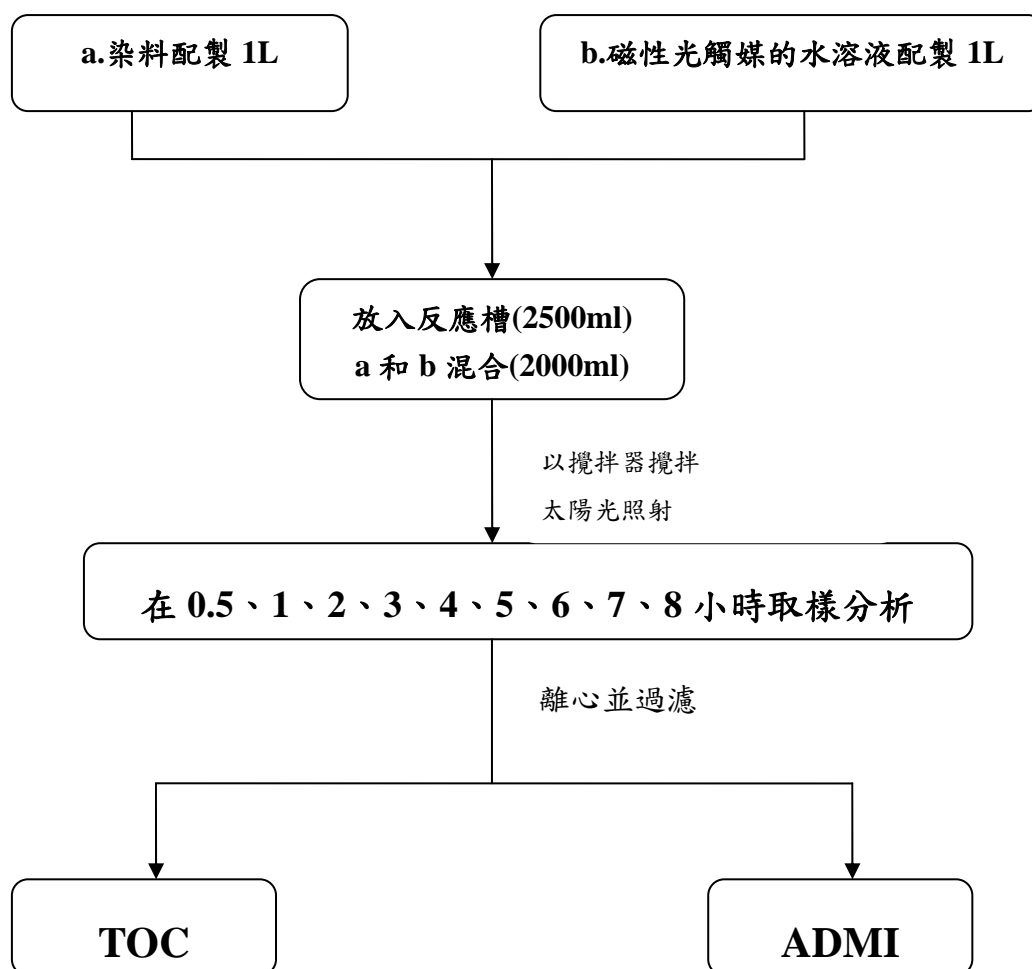


圖 4-2D NiCuZn/TiO<sub>2</sub> 降解染料廢水之實驗流程圖

## 第五章 結果與討論

本研究結果與討論分為二部份：(a)確認鎳銅鋅鐵氧磁粉性質(b)磁性光觸媒性質之探討；(c)磁性光觸媒降解 FBL 染料廢水之效果。

### 5-1 鎳銅鋅鐵氧磁粉之阻抗分析儀分析鑑定

將材料放在一個外加電場中，其內部的自由電荷受電場作用而產生極化現象。極化現象的發生會對材料的介電特性產生影響；阻抗分析儀可以在固定頻率

點或一段頻率(5Hz~1MHz)範圍內，量測樣品的阻抗（電感、電容和電阻）和相位等介電性質。

鎳銅鋅鐵氧磁粉壓環成型時，若可達理論密度即可產生最大之導磁率。分析之數據 **Table A-2-1**。

**Table A-2-1** 鎳銅鋅鐵氧磁粉之阻抗分析及特性分析

樣品	重量 W (g)	外徑 D <sub>2</sub> (mm)	內徑 D <sub>1</sub> (mm)	高 h(mm)	密度 ρ (g/cm <sup>2</sup> )	線收縮 率	L 值	導磁率 μ <sub>r</sub>
1 燒結前	2.47g	20.20	10.80	3.08	3.50	0.709	26.9	230.99
1 燒結後	2.39	17.58	9.48	2.91	4.78			
2 燒結前	2.39	20.20	10.80	3.01	3.47	0.71	27.0	234.21
2 燒結後	2.30	17.49	9.45	2.89	4.68			
3 燒結前	2.43	20.20	10.80	3.05	3.48	0.69	27.8	244.68
3 燒結後	2.37	17.52	9.47	2.85	4.87			

## 5-2 磁性光觸媒之 XRD 分析鑑定

X 光繞射儀藉由各化合物晶體組成原子及晶格平面之不同，以 X 光不同入射角度通過時，將在不同平面上產生不同之繞射強度，可得化合物特有之強度 (intensity) 與繞射角度 (2θ) 之圖譜，在與標準操作所得之化合物繞射圖比對，進而查出未知成分化合物之化學組成。本實驗所使用 X 光繞射操作條件如下：

- (1) 靶材質：銅 (Cu)。
- (2) 電流：30 (mA)。
- (3) 加速 (激發) 電壓：40 (kV)。
- (4) 掃描速度：2 (deg/min)。
- (5) 繞射角度 (2θ)：15~60 度之間。

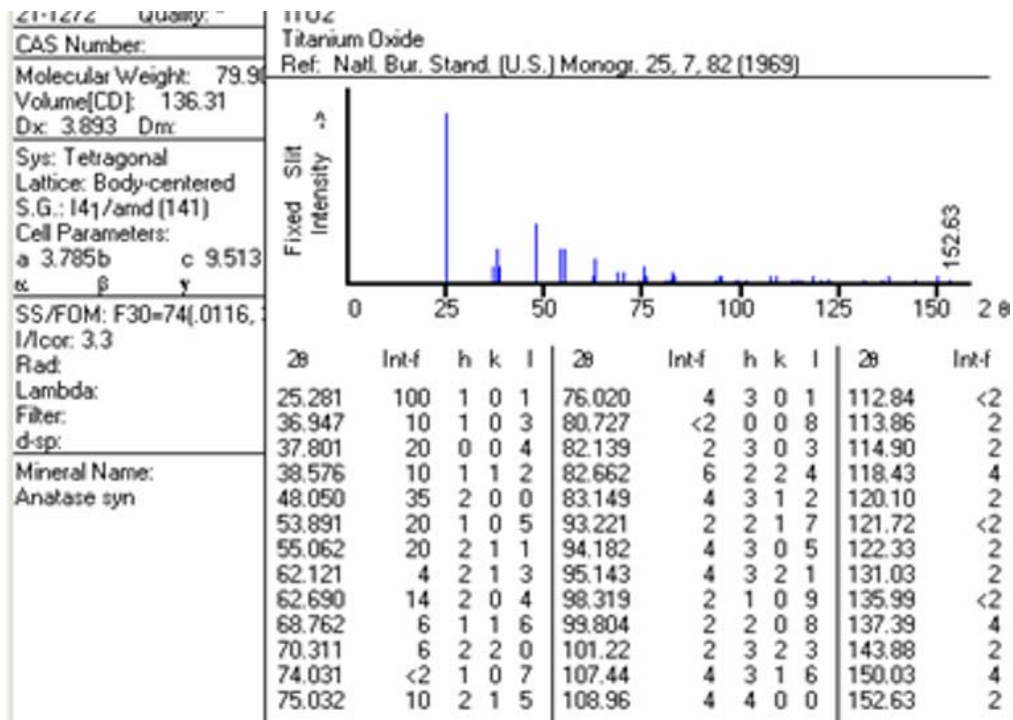


圖 5-2(a) 銳鈦礦 (Anatase) X 光繞射圖 (JCPDS 資料庫)

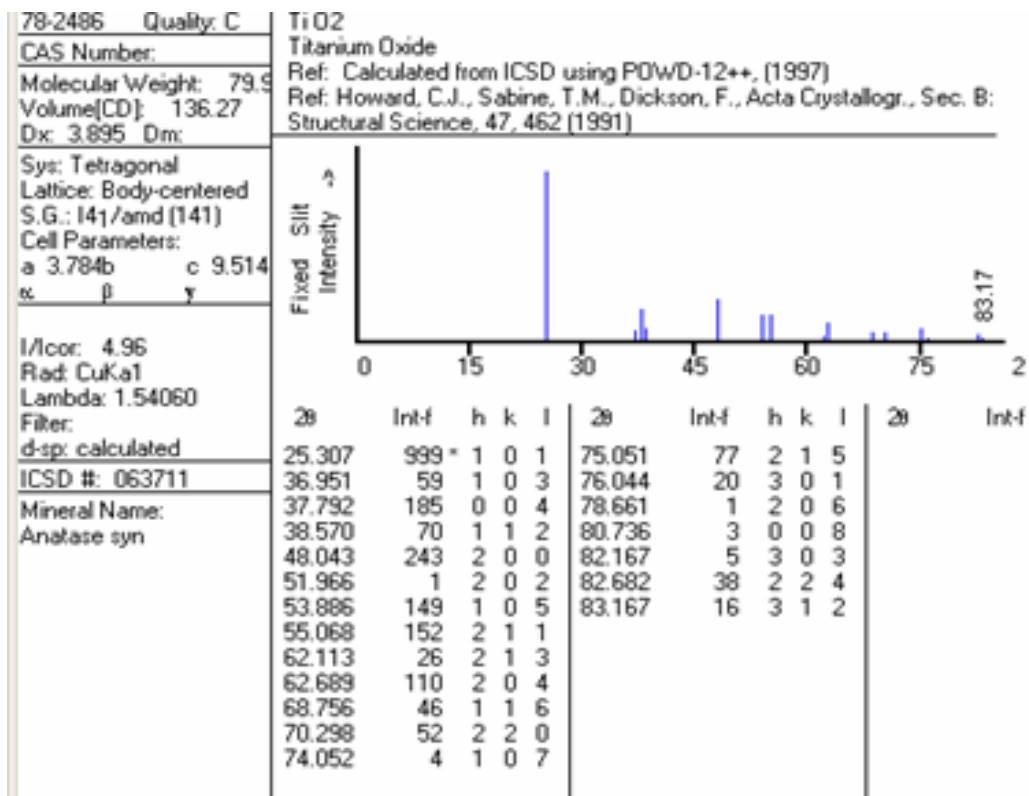


圖 5-2(b) 銳鈦礦 (Anatase) X 光繞射圖 (JCPDS 資料庫)

鎳銅鋅鐵氧磁粉 XRD 繞射圖，經過 JCPDS 標準資料庫比對後，可知粉末為尖晶石結構之鐵氧磁體無其他雜質，如圖 Fig A-1-5；被覆上  $\text{TiO}_2$  的鎳銅鋅鐵氧磁粉 (coating 1、coating 2、coating 3) 之磁性光觸媒 XRD 繞射圖，經過 JCPDS 標準資料庫比對後，得知鍛燒溫度在  $550^\circ\text{C}$  以下時，為銳鈦礦相 (Anatase) 特徵性繞射角，波峰主要出現於  $2\theta=25$  度附近，如圖 5-2(a)、5-2(b)。；反之在  $550^\circ\text{C}$  以上時，開始出現不明顯之金紅石相 (Rutile)，如圖 Fig A-1-6 ~ Fig A-1-11，所以本實驗使用鍛燒  $550^\circ\text{C}$  之磁性光觸媒進行染料廢水降解實驗。如圖 Fig A-1-12、Fig A-1-13

### 5-3 磁性光觸媒降解染料廢水之 TOC、ADMI 讀數測量

固定磁性光觸媒的劑量 (coating 1、coating 2、coating 3) 降解直接性染料 FBL (濃度  $\text{COD}=100\text{ppm}$ )，由 FigA-1-1 與 FigA-1-2 可得知 coating 1 的效果最佳，從 FigA-1-3 與 FigA-1-4 可看出，不論是 TOC 的讀數；還是 ADMI 的讀數都是趨近於 100%。反應達 3 小時後，降解染料廢水趨於穩定狀態，可知磁性光觸媒對於染料廢水有著極佳的降解效果。

## 第六章 結論

1. 利用化學共沉法製備鎳銅鋅鐵氧磁粉為一有效合成原子級之鐵氧磁體方法，且 XRD 繞射圖經 JCPDS 標準資料庫比對後，為尖晶石結構而無其他雜質。
2. 合成之磁性光觸媒降解染料廢水應用實驗中，在反應達 3 小時後，反應趨於穩定，且 TOC、ADMI 之讀數皆趨近 100%，效果顯著。
3. 對於磁性光觸媒降解染料廢水之應用實驗，去色效果甚佳，可能部份原因是磁性光觸媒之吸附反應。

4. 由於本實驗對於磁性光觸媒材料之製備，處於嘗試階段，在吸附及動力學模式尚有進一步探討之空間。

## 誌謝

感謝吾師 葉玉莉教授這一年來的指導與鼓勵，對於專題研究的訓練、課業的教導、思想的啟發、傳道、授業、解惑等各方面之全人教育，使我獲益良多，在此至上由衷的感謝。

感謝劉聯惠老師一年來細心教導與提攜，不僅在實驗遭遇困難時指點迷津，更讓我從中學習到更多的經驗，得以順利完成此專題訓練。

感謝邱慧美老師在閒暇之時，常常給予精神之勉勵，讓我在實驗失敗內心備受挫折之時得以振奮精神努力不懈。

此外，感謝專題實驗室的成員陳世杰、朱嘉豪、唐翊豪、陳家豪同學，在實驗期間的幫忙，也由於專題生們分工合作、不分彼此讓實驗得以順利進行而圓滿的成功。

藉由這次的專題訓練，讓我在專業領域方面學習到更多的學問與技能，不僅得到寶貴的知識在同儕間也培養了良好的人際關係。

最後將此實驗之成果與榮耀分享給大家，謝謝師長們的支持與鼓勵，辛苦了。



## 參考文獻

1. Tang, W. and An, H. (1995), Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous solution, *Chemosphere*, Vol.34, No.9, 4171-4183.
2. Tanaka, K., Padernpole, K. and Hisanaga, T. (1999), Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Wat. Res.*, 33, 327-333.
3. Wang, Y. (2000), Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension, *Wat. Res.*, Vol.34, No.3, 990-994.
4. Hung, C.H., Chiang, P.C., Yuan, C. and Chou, C.Y. (2001), Photocatalytic degradation of azo dye in TiO<sub>2</sub> suspended solution, *Water Science and Technology*, Vol.43, No.2, 313-320.
5. Al-Qaradawi, S. and Salman, S.R. (2002), Photocatalytic degradation of methylene orange as a model compound, *J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry* 148, 161-168.
6. Arslan, Idil, et al. (2000), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C versus TiO<sub>2</sub>/UV-A Treatment for reactive dye waste water, *J. of Env. Eng.*, October, 903-911.
7. Alaton, I.A. and Balcioglu, I.A. (2001), Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed reactive black 5, *J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry* 141, 247-254.
8. Liu, G.M., Li, X., Zhao, J., Horikoshi, S. and Hidaka, H. (2000), Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 153, 221-229.
9. Qu, P., Zhao, J., Shen, T. and Hidaka, Hisao (1998), TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO<sub>2</sub> colloidal solution, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 129, 257-268.
10. Couto, S.R., Dominguez, A and Sanroman, A. (2002), Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidized bed reactor, *Chemosphere*. 46, 83-86.
11. Zhan, H., Chen, K. and Tian, H. (1998), photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension II. The effect of pH values, *Dyes and Pigments*, Vol.37, No.3, 241-247.
12. Li, X.Z. and Zhao, Y.G. (1999), Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.39, No.10-11, 249-255.
13. Hsieh, Y.H., Wang, K.H., Ko, R.C. and Chang, C.Y. (2000), Photocatalytic

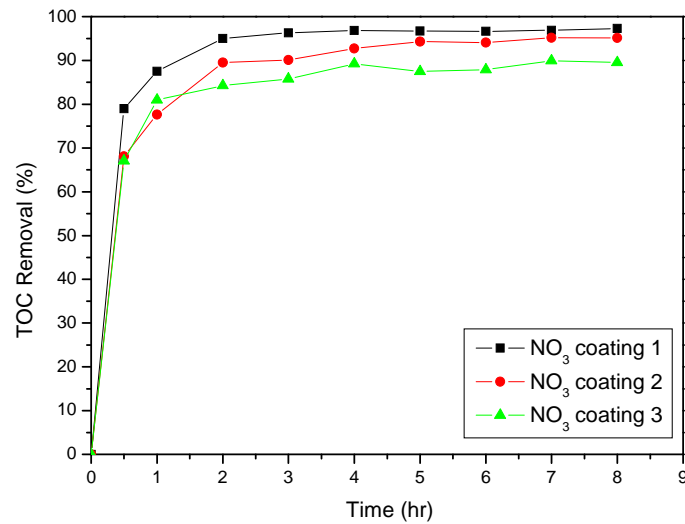
degradation of wastewater from manufactured fiber by TiO<sub>2</sub> suspensions in aqueous solution: a feasibility study, *Wat.Sci.Tech.*, Vol.42,no.5-6,95-99.

14. 高濂、鄭珊等“奈米光觸媒”五南圖書出版有限公司出版,2004年出版。
15. 蕭志學,“高級氧化程序—Solar/TiO<sub>2</sub>、Fenton、UV/Fenton及UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>對於染料廢水之降解研究及比較”,碩士論文,明新科技大學化學工程研究所,民國94年。
16. 沈培雯,“奈米 TiO<sub>2</sub> 及固定膜 TiO<sub>2</sub> 處理染料廢水之研究”碩士論文,明新科技大學化學工程研究所,民國95年。
17. 鄭振東. 實用磁性材料[M]. 全華科技圖書公司(中國台灣),1999.3-23
18. Gao,Y., Chen, B., Li,H and Ma,Y. “Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties” *Mater. Chem Phys.* 80, 348-355, 2003
19. Chung,Y. S., Park, S.B. and Kang, D.W. “Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst, *Mater. Chem. Phys.*, 86, 375-381, 2004
20. Lopez-Delgado Auroru, Felix A. “Synthesis of Nickel-Chromium-Zinc ferrite powers from stainless steel pickling liquor” *J. Mater. Res.*, 1999,14(8).
21. 金重勳. 磁性技術手冊[M]. 磁性技術協會(中國台灣),2002. P133-158.
22. 汪健民. 粉末冶金技術手冊[M]. 粉末冶金協會(中國台灣), 1994.49-76.
23. 山口喬柳田博. 磁性陶瓷[M]. 黃忠良,譯. 復漢出版社(中國台灣),1985.150-208.
24. 劉忠文,傅彥培,林正雄”可磁性分離的光催化之製作”,中國顆粒學會超微粒顆粒專業委員會第五屆年會暨海峽兩岸納米顆粒學術研討會,pp24-29.
25. Beata Zielińska, Joanna Grzechulska, Ryszard J. Kaleńczuk, Antoni W. Morawski,(2003)“The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide”, *Applied Catalysis B: Environmental* 45, 2003, pp. 293-300.
26. Kim,S.B. and Hong,S.C.(2002),Kinetic study for photocatalytic degradation of volatileorganic compounds in air using thin-film TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Applied Catalysis B:Environmental* 35,327-333.
27. 邱永亮、魏盛德,“染色化學(合)”,財團法人徐氏文教基金會出版,民國89年。

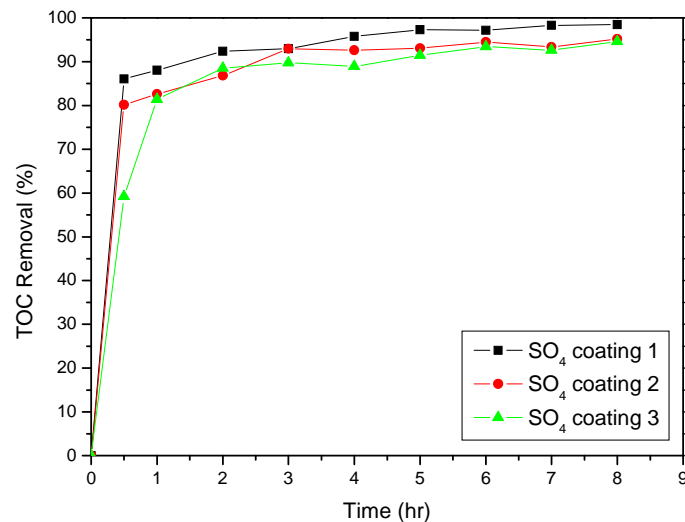
## 附錄-A-1 實驗數據圖

(1)由硝酸鎳銅鋅鐵所製備之鐵氧磁粉以下均稱 NO<sub>3</sub>。

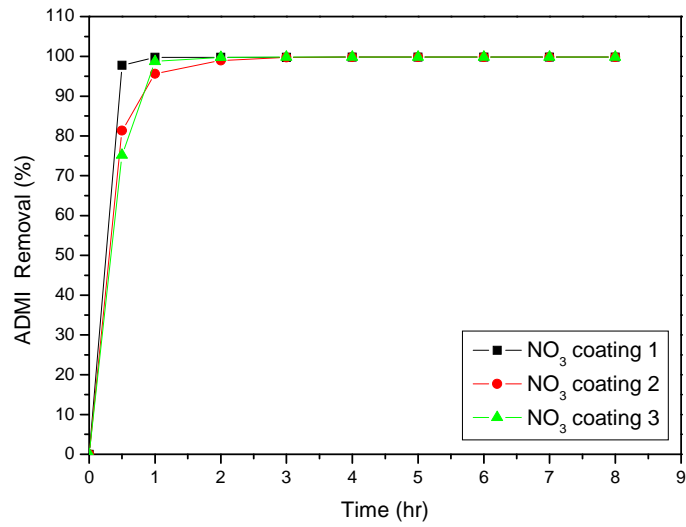
(2)由硫酸鎳銅鋅鐵所製備之鐵氧磁粉以下均稱 SO<sub>4</sub>。



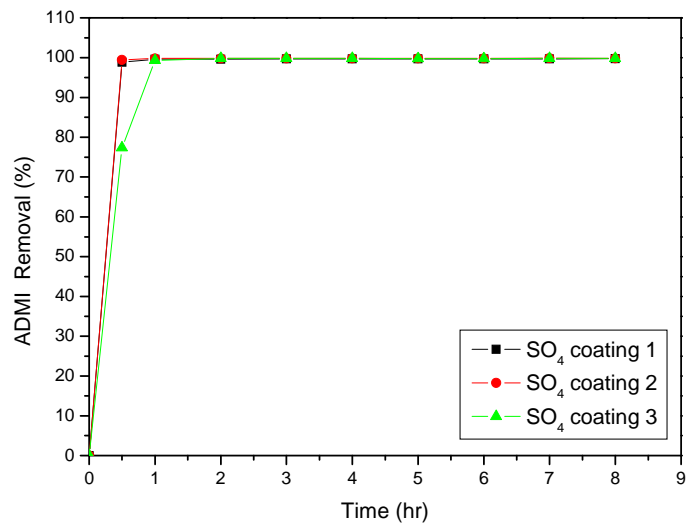
**Fig A-1-1** 固定磁性光觸媒的劑量(NO<sub>3</sub> coating 1、coating 2、coating 3)降解直接性染料(FBL 濃度 COD=100ppm) 之 TOC 去除率與時間之關係圖。



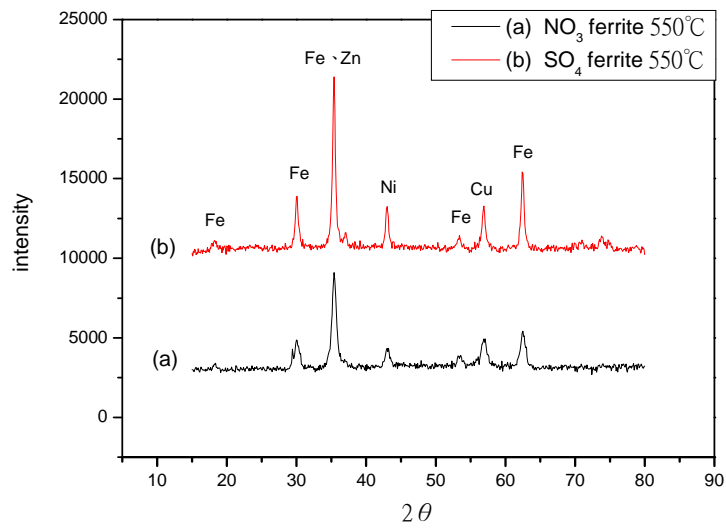
**Fig A-1-2** 固定磁性光觸媒的劑量(SO<sub>4</sub> coating 1、coating 2、coating 3)降解直接性染料(FBL 濃度 COD=100ppm) 之 TOC 去除率與時間之關係圖。



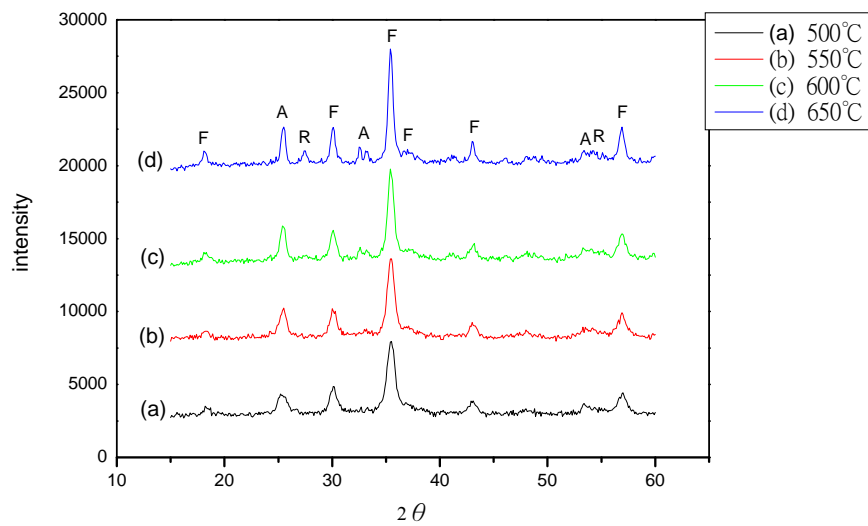
**Fig A-1-3** 固定磁性光觸媒的劑量(NO<sub>3</sub> coating 1、coating 2、coating 3)降解直接性染料(FBL 濃度 COD=100ppm) 之 ADM I 去除率與時間之關係圖。



**Fig A-1-4** 固定磁性光觸媒的劑量(SO<sub>4</sub> coating 1、coating 2、coating 3)降解直接性染料(FBL 濃度 COD=100ppm) 之 ADM I 去除率與時間之關係圖。

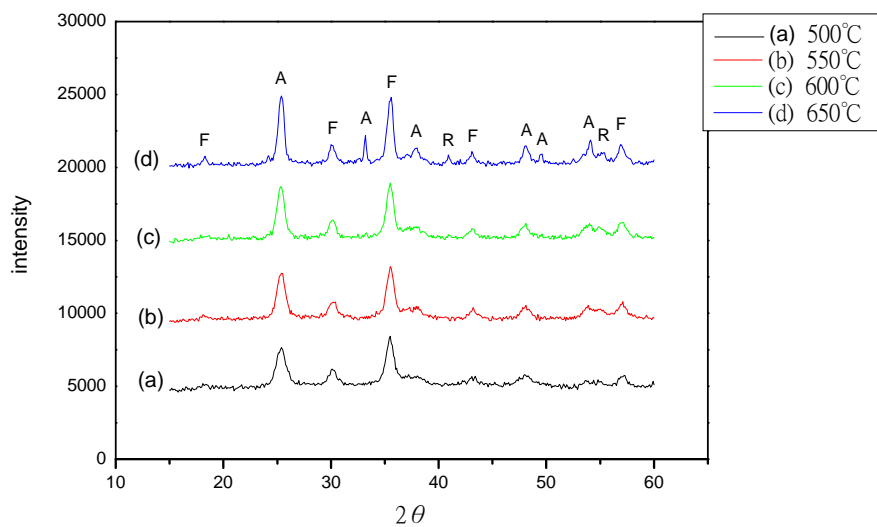


**Fig A-1-5**  $\text{NO}_3$ 、 $\text{SO}_4$  在  $550^\circ\text{C}$  下 XRD 特徵波峰

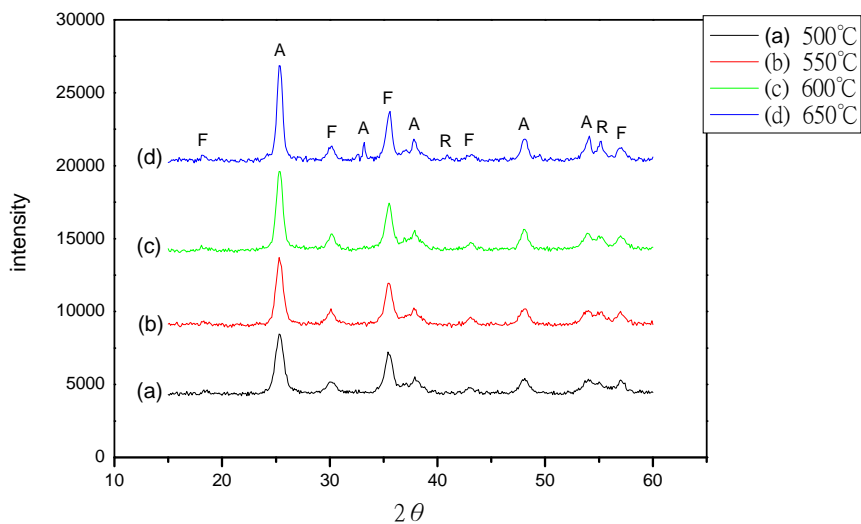


**Fig A-1-6**  $\text{NO}_3$  coating 1---(以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

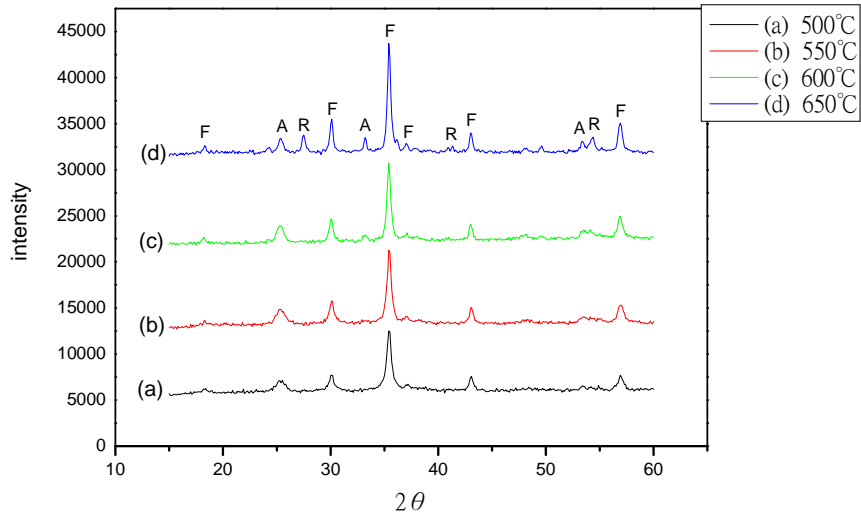
在  $500$ 、 $550$ 、 $600$ 、 $650^\circ\text{C}$  下 XRD 特徵波峰



**Fig A-1-7** NO<sub>3</sub> coating 2---(以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)  
在 500、550、600、650°C 下 XRD 特徵波峰

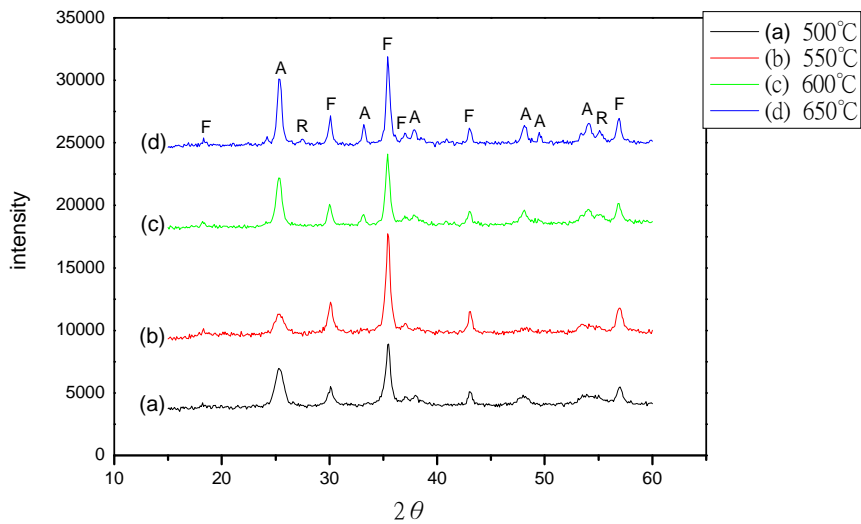


**Fig A-1-8** NO<sub>3</sub> coating 3---(以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)  
在 500、550、600、650°C 下 XRD 特徵波峰



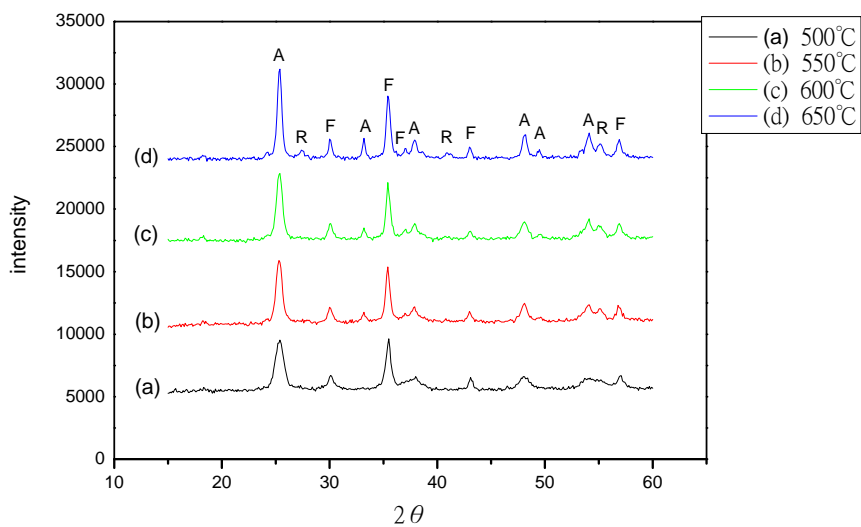
**Fig A-1-9** SO<sub>4</sub> coating 1---(以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

在 500、550、600、650°C 下 XRD 特徵波峰

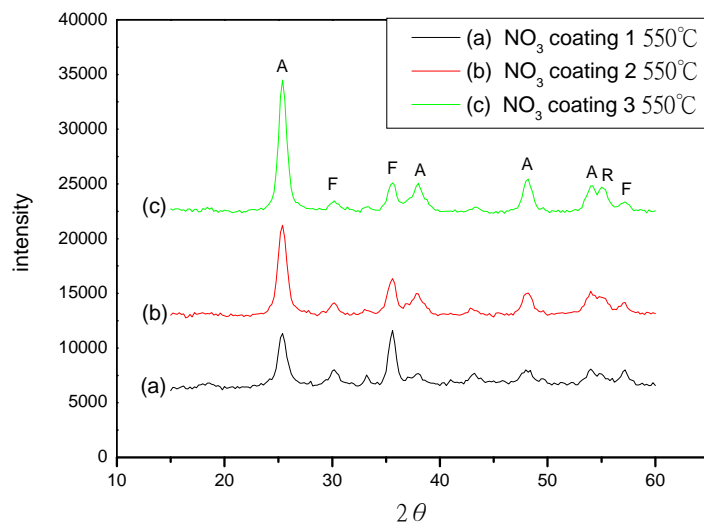


**Fig A-1-10** SO<sub>4</sub> coating 2---(以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

在 500、550、600、650°C 下 XRD 特徵波峰

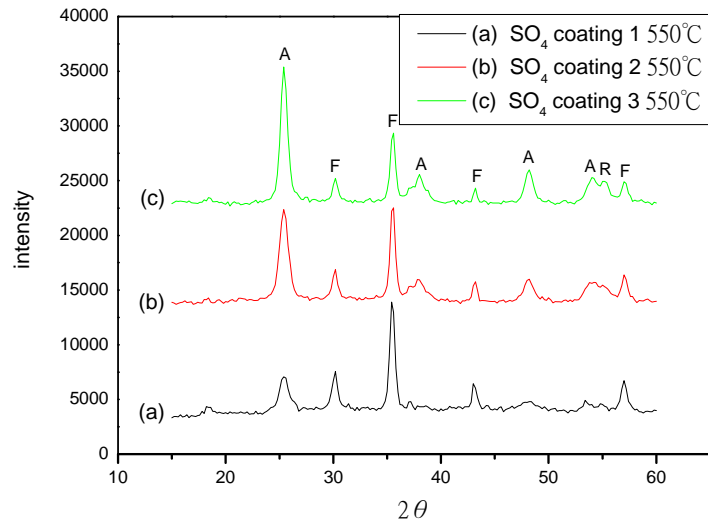


**Fig A-1-11** SO<sub>4</sub> coating 3---(以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)  
在 500、550、600、650°C 下 XRD 特徵波峰



**Fig A-1-12** NO<sub>3</sub> coating 1、coating 2、coating 3，在 550°C 下 XRD 特徵波峰  
(以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)





**Fig A-1-13** SO<sub>4</sub> coating 1、coating 2、coating 3，在 550°C 下 XRD 特徵波峰  
 (以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

## 附錄-A-2 實驗數據

**Table A-2-1** 鎳銅鋅鐵氧磁粉之阻抗分析及特性分析

樣品	重量 W (g)	外徑 D <sub>2</sub> (mm)	內徑 D <sub>1</sub> (mm)	高 h(mm)	密度 ρ (g/cm <sup>3</sup> )	線收縮 率	L 值	導磁率 μ <sub>r</sub>
1 燒結前	2.47g	20.20	10.80	3.08	3.50	0.709	26.9	230.99
1 燒結後	2.39	17.58	9.48	2.91	4.78			
2 燒結前	2.39	20.20	10.80	3.01	3.47	0.71	27.0	234.21
2 燒結後	2.30	17.49	9.45	2.89	4.68			
3 燒結前	2.43	20.20	10.80	3.05	3.48	0.69	27.8	244.68
3 燒結後	2.37	17.52	9.47	2.85	4.87			

**Table A-2-2** 染料：FBL (COD：100ppm)

平均光強度：0.6746mw/cm<sup>2</sup>

磁性光觸媒劑量：3g/L    光源：太陽光    溶液體積：2L    反應時間：8 小時

	TOC		ADMI	
	數值	去除率 (%)	數值	去除率 (%)
純染料	29.682	—	7400	—
30min	6.524	79.02	164	97.78
1hr	3.706	87.51	16	99.78
2hr	1.482	95	15	99.79
3hr	1.091	96.32	15	99.79
4hr	0.94	96.83	13	99.82
5hr	0.97	96.73	13	99.82
6hr	0.993	96.65	12	99.83
7hr	0.926	96.88	13	99.82
8hr	0.795	97.32	13	99.82

NO<sub>3</sub>-coating 1----- (以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

**Table A-2-3** 染料：FBL (COD：100ppm)平均光強度：0.3906mw/cm<sup>2</sup>

磁性光觸媒劑量：3g/L 光源：太陽光 溶液體積：2L 反應時間：8 小時

	TOC		ADMI	
	數值	去除率 (%)	數值	去除率 (%)
純染料	30.12	—	7500	—
30min	9.609	68.09	1400	81.33
1hr	6.733	77.64	325	95.66
2hr	3.156	89.52	73	99.02
3hr	2.98	90.1	19	99.74
4hr	2.18	92.76	12	99.84
5hr	1.703	94.34	15	99.8
6hr	1.786	94.08	14	99.81
7hr	1.447	95.19	10	99.86
8hr	1.457	95.16	11	99.85

NO<sub>3</sub>-coating 2----- (以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)**Table A-2-4** 染料：FBL (COD：100ppm)平均光強度：0.6705mw/cm<sup>2</sup>

磁性光觸媒劑量：3g/L 光源：太陽光 溶液體積：2L 反應時間：8 小時

	TOC		ADMI	
	數值	去除率 (%)	數值	去除率 (%)
純染料	29.96	—	7450	—
30min	9.861	67.08	1850	75.16
1hr	5.704	80.96	92	98.76
2hr	4.718	84.25	17	99.77
3hr	4.249	85.81	12	99.83
4hr	3.222	89.24	11	99.85
5hr	3.751	87.47	14	99.81
6hr	3.622	87.91	14	99.81
7hr	3.01	89.95	12	99.83
8hr	3.138	89.52	13	99.82

NO<sub>3</sub>-coating 3----- (以硝酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

**Table A-2-5** 染料：FBL (COD：100ppm)平均光強度：0.3906mw/cm<sup>2</sup>

磁性光觸媒劑量：3g/L 光源：太陽光 溶液體積：2L 反應時間：8 小時

	TOC		ADMI	
	數值	去除率 (%)	數值	去除率 (%)
純染料	31.02	—	7600	—
30min	5.184	86.06	84	98.89
1hr	4.581	88.07	26	99.65
2hr	3.282	92.39	26	99.65
3hr	3.103	92.99	21	99.72
4hr	2.257	95.81	20	99.73
5hr	1.799	97.33	21	99.72
6hr	1.843	97.19	23	99.69
7hr	1.512	98.29	21	99.72
8hr	1.454	98.48	16	99.78

SO<sub>4</sub>-coating 1----- (以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)**Table A-2-6** 染料：FBL (COD：100ppm)平均光強度：0.3906mw/cm<sup>2</sup>

磁性光觸媒劑量：3g/L 光源：太陽光 溶液體積：2L 反應時間：8 小時

	TOC		ADMI	
	數值	去除率 (%)	數值	去除率 (%)
純染料	30.333	—	7700	—
30min	6.022	80.14	41	99.46
1hr	5.273	82.61	12	99.84
2hr	3.984	86.86	13	99.83
3hr	2.127	92.98	12	99.84
4hr	2.238	92.62	12	99.84
5hr	2.085	93.12	14	99.81
6hr	1.674	94.48	14	99.81
7hr	1.999	93.4	10	99.87
8hr	1.462	95.18	13	99.83

SO<sub>4</sub>-coating 2----- (以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

**Table A-2-7** 染料：FBL (COD：100ppm) 平均光強度：0.6705mw/cm<sup>2</sup>

磁性光觸媒劑量：3g/L 光源：太陽光 溶液體積：2L 反應時間：8 小時

	TOC		ADMI	
	數值	去除率 (%)	數值	去除率 (%)
純染料	31.02	—	7600	—
30min	5.184	86.06	84	98.89
1hr	4.581	88.07	26	99.65
2hr	3.282	92.39	26	99.65
3hr	3.103	92.99	21	99.72
4hr	2.257	95.81	20	99.73
5hr	1.799	97.33	21	99.72
6hr	1.843	97.19	23	99.69
7hr	1.512	98.29	21	99.72
8hr	1.454	98.48	16	99.78

SO<sub>4</sub>-coating 3----- (以硫酸鎳銅鋅鐵當起始原料製備而得磁粉)

# 明新科技大學 97 年度 研究計畫執行成果自評表

計畫類別： <input type="checkbox"/> 任務導向計畫 <input type="checkbox"/> 整合型計畫 <input checked="" type="checkbox"/> 個人計畫 所屬院(部)： <input checked="" type="checkbox"/> 工學院 <input type="checkbox"/> 管理學院 <input type="checkbox"/> 服務學院 <input type="checkbox"/> 通識教育部 執行系別：化工系(中心) 計畫主持人：葉玉莉 職稱：教授 計畫名稱：磁性奈米光觸媒之製備及其應用之研究 計畫編號：MUST-97-化工-02 計畫執行時間：97年01月01日至97年09月30日					
計畫執行成效	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%; text-align: center; vertical-align: middle;">教學方面</td> <td style="padding: 5px;">           1. 對於改進教學成果方面之具體成效：  <u>對於高等廢水處理，尤其是AOP(高等氧化程序)之教學，能與國際接軌。</u>            2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效：  <u>學生獲得之培育：1 光觸媒氧化反應之了解。2 鐵氧磁體與TiO<sub>2</sub>之結合，在廢水處理上之實做及應用。3 整體高等氧化程序之了解。4 英文及研究論文撰寫之訓練。</u>            3. 其他方面之具體成效：<u>1. 學生研究精神與態度之建立。</u>  <u>2. 學生人際關係之培養。</u>  <u>3. 學生團隊合作之訓練。</u> </td> </tr> <tr> <td style="width: 15%; text-align: center; vertical-align: middle;">學術研究方面</td> <td style="padding: 5px;">           1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/>是 <input type="checkbox"/>否  <u>計畫名稱：液相沉積法製備奈米二氧化鈦薄膜及其在環工上之應用及與Sol-Gel法之比較</u>            2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/>已發表 <input checked="" type="checkbox"/>預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/>否  <u>發表期刊(研討會)名稱：未定</u>  <u>發表期刊(研討會)日期：___年___月___日</u>            3. 該計畫是否有要衍生產學合作案、專利、技術移轉 <input type="checkbox"/>是 <input type="checkbox"/>否  <u>請說明衍生項目：未定</u> </td> </tr> </table>	教學方面	1. 對於改進教學成果方面之具體成效： <u>對於高等廢水處理，尤其是AOP(高等氧化程序)之教學，能與國際接軌。</u> 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效： <u>學生獲得之培育：1 光觸媒氧化反應之了解。2 鐵氧磁體與TiO<sub>2</sub>之結合，在廢水處理上之實做及應用。3 整體高等氧化程序之了解。4 英文及研究論文撰寫之訓練。</u> 3. 其他方面之具體成效： <u>1. 學生研究精神與態度之建立。</u> <u>2. 學生人際關係之培養。</u> <u>3. 學生團隊合作之訓練。</u>	學術研究方面	1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <u>計畫名稱：液相沉積法製備奈米二氧化鈦薄膜及其在環工上之應用及與Sol-Gel法之比較</u> 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/> 已發表 <input checked="" type="checkbox"/> 預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/> 否 <u>發表期刊(研討會)名稱：未定</u> <u>發表期刊(研討會)日期：___年___月___日</u> 3. 該計畫是否有要衍生產學合作案、專利、技術移轉 <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <u>請說明衍生項目：未定</u>
教學方面	1. 對於改進教學成果方面之具體成效： <u>對於高等廢水處理，尤其是AOP(高等氧化程序)之教學，能與國際接軌。</u> 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效： <u>學生獲得之培育：1 光觸媒氧化反應之了解。2 鐵氧磁體與TiO<sub>2</sub>之結合，在廢水處理上之實做及應用。3 整體高等氧化程序之了解。4 英文及研究論文撰寫之訓練。</u> 3. 其他方面之具體成效： <u>1. 學生研究精神與態度之建立。</u> <u>2. 學生人際關係之培養。</u> <u>3. 學生團隊合作之訓練。</u>				
學術研究方面	1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <u>計畫名稱：液相沉積法製備奈米二氧化鈦薄膜及其在環工上之應用及與Sol-Gel法之比較</u> 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/> 已發表 <input checked="" type="checkbox"/> 預定投稿/審查中 <input type="checkbox"/> 否 <u>發表期刊(研討會)名稱：未定</u> <u>發表期刊(研討會)日期：___年___月___日</u> 3. 該計畫是否有要衍生產學合作案、專利、技術移轉 <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <u>請說明衍生項目：未定</u>				
成果自評	<p>計畫預期目標：1 利用化學共沉法製備磁粉。2 磁性光催化劑之合成。3 磁性 TiO<sub>2</sub> 處理染料廢水之高級氧化反應程序(AOP)。4 探討影響光觸媒高級氧化反應之因素。5 顏色去除及礦化之量測。</p> <p>計畫執行結果：合成之磁性光觸媒降解染料廢水應用實驗中，TOC、ADMI 之讀數皆趨近 100%，去除效果甚佳。</p> <p style="text-align: right;">預期目標達成率：90 %</p> <p>其它具體成效：藉由本次專題之研究，間接培養了學生們之團隊精神，不分你我齊心協力對於實驗工作之努力有目共睹。</p>				