

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 環境學科

052603

「磁」「明」無雙 — 磁性碘氧化鈇可見光光觸
媒對淨水效率之研究

學校名稱：臺中市立文華高級中等學校

作者： 高二 林浚瑋 高二 翁豪佑	指導老師： 李錡峰
---------------------------------	------------------

關鍵詞：磁性奈米粒子、可見光光觸媒、淨水

摘要

本研究成功以不同化學方法自製磁性奈米粒子，並利用水熱法(Solvothermal)合成可見光光觸媒碘氧化鈹($\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$)，再以不同比例複合出具磁性的光觸媒，藉由光降解結晶紫(Crystal Violet)染料實驗探討分解染料效率最佳之複合樣本，其最佳樣本為 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90%，反應速率常數達 0.1118 h^{-1} ，並運用一系列儀器檢測其特性並探討其與光催化效率之關聯性。此外，針對觸媒在生活中的應用性探討，在生活不同水質、極端pH值或是高濃度之有機汙染物均仍保持良好的降解效率，並以Arduino開發板搭配各項組件模擬小型淨水場，以達到自動化降解有機汙染物。另外，利用自製紫外光照光裝置模擬捕捉 CO_2 之光催化反應，並使用Arduino開發板之氣體偵測器確認生成化石燃料作為未來展望目標。

壹、前言

一、研究動機

隨著科技的不斷進步，在成衣工業中往往會使用大量人工染料，伴隨而來的便是含有人工染料的工業廢水。而遭到污染的工業廢水，如果未經妥善處理，便排放到大自然中，會造成環境污染。我們想要為保護環境盡一份心力，決定製作簡易污水處理裝置，並開始查詢相關資料。我們在歷屆科展中[1]-[5]，發現有關於磁性奈米粒子與光觸媒複合之研究，而其使用的光觸媒為二氧化鈦，其激發波段位於紫外光。紫外光只佔了太陽光的5%，而可見光佔了大約45%[6]，由於我們想製造能夠在自然光下運行的自動淨水裝置，我們選用了激發波段位於可見光的碘氧化鈹作為我們實驗的光觸媒。除此之外，為提高重複使用率，想到可以賦予光觸媒磁性，經過與老師討論之後，我們決定複合磁性奈米粒子與碘氧化鈹，使光觸媒可以受到磁力控制，方便回收工作的進行。

表 1 全國中小學科展光觸媒相關之文獻探討資料

科展作品	內容
61 屆丹鳳高中[1]	找出最佳合成比例之磁性奈米粒子，並對磁性奈米粒子進行研究。
60 屆高雄中學[2]	將氯化鐵及氯化亞鐵以化學共沉法合成磁性奈米粒子，並進行改良，使其能夠吸附重金屬。
60 屆瀛海高中附設國中[3]	開發較環保之方法製備二氧化鈦，並製作成薄膜及賦予磁性使光觸媒容易回收。
54 屆高雄女中[4]	探討 Fenton 法、Photo-Fenton 法及二氧化鈦和奈米磁性粒子降解染料之效果。
53 屆台南一中[5]	將磁性奈米粒子以化學共沉法與二氧化鈦光觸媒複合，並降解亞甲藍。

二、研究目的

- (一) 以硝酸鉍、碘化鉀等化合物，經水熱法在高壓釜中以 160°C 加熱四小時合成光觸媒 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 。
- (二) 改變不同鹼液 (NaOH 、 NH_3) 及不同亞鐵離子來源 (FeCl_2 、 FeSO_4) 探討合成磁性奈米粒子 (Fe_3O_4) 之最佳方法及原料。
- (三) 分別以化學共沉法及水熱法探討能夠穩定合成光觸媒之方法。
- (四) 將 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 及 Fe_3O_4 以不同重量比例進行複合並找出降解效率最佳之光觸媒。
- (五) 運用各項貴重儀器探討光觸媒之各項特性與光催化效率之關聯性。
- (六) 以 C++ 程式控制 Arduino 開發板並以光敏電阻數據控制幫浦進、出水，已達到自動化淨水之功能。
- (七) 評估光觸媒在生活中之應用性
 1. 探討光觸媒對高濃度有機染料的降解效率
 2. 探討光觸媒對多種生活常見水質之降解效率
- (八) 探討光觸媒對不同有機污染物 (水楊酸、亞甲藍) 之降解效率

三、文獻探討

(一)、光觸媒-光催化原理[7]

如圖 1 所示，光觸媒照到光源後，在光觸媒中之電子(e^-)從價帶躍遷到導帶，並且在原來的地方形成電洞(h^+)。電子和氧分子(O_2)形成超氧陰離子($\text{O}_2^{\cdot -}$)；電洞和環境中的水分子形成氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)和氫離子(H^+)，其均易與周遭物質產生氧化還原反應，進而達到分解汙染物、殺菌與去除臭味的效果。

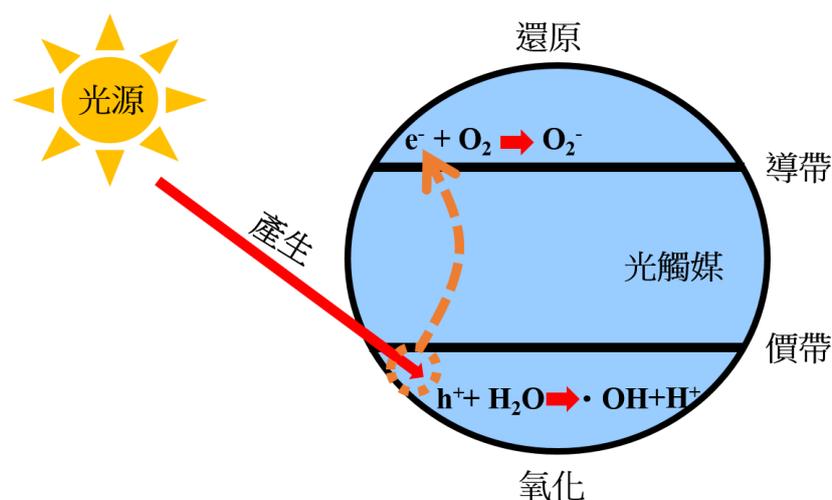


圖 1 光觸媒催化機制圖

(二)、 磁性奈米粒子[1]

為了探討最能表現出磁性奈米粒子之特性的最佳合成方法，從相關文獻中，找了一些常用的磁性奈米粒子之合成法，如下表 2 所示:

表 2 磁性奈米粒子之合成方法

製備方式	內容
化學共沉法	利用含有鐵離子和亞鐵離子的溶液互相混合，並加入鹼液之後，水洗和沉降，再烘乾成粉末。
水熱法	在高溫高壓下的水溶液或蒸汽等流體中合成。
粉碎法	用磁性粒子和界面活性劑混合並磨碎。
熱分解法	將磁性原材料融入有機溶劑，加熱分解出游離金屬後加入分散劑後分離，溶入載液。
氣相沉積法	利用揮發性金屬化合物蒸氣合成奈米粒子。
溶膠凝熱法	以易水解的金屬結合物為原料，並在某種溶劑中與水發生反應，經水解和縮聚過程逐漸膠化，再經乾燥和鍛燒得到所需氧化物之奈米粉末。

從上述中考量到操作的可行性，選擇化學共沉法和水熱法做比較。

(三)、 碘氧化鉍[8]

TiO_2 是能降解有機污染物跟處理廢水的常見光觸媒，但它具有寬能帶間隙，吸收光波段只位於紫外光區，電子電洞重組率極高、低電子轉移率等特性，造成光催化效果不佳，因此發展高效能可見光光觸媒變成重要研究課題。可見光光觸媒碘氧化鉍中，因 Bi、O 在跟鹵素進行鍵結時會產生 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 結構，與鹵素離子形成雙板交錯，其間接能帶可分離從價帶激發的電子，降低電子電洞重組率，提高光催化活性，在這之中，又以 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之光降解效率較佳，因此本實驗選用 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 來複合磁性奈米粒子。

貳、研究設備與器材

一、觸媒合成藥品

NaOH、NH₃、FeCl₂、FeSO₄、FeCl₃、KI、五水合硝酸鈹、乙二醇。

二、染料藥品

結晶紫 (CV)、亞甲藍 (MB)、水楊酸 (BHA)、NaOH、HCl。

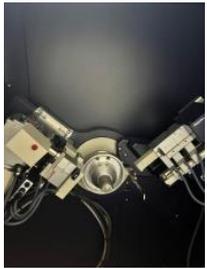
三、淨水裝置零件

Arduino UNO R3、光敏電阻模組、顏色感測器、馬達減速器、玩具馬達、麵包板、杜邦線、馬達水管、DC-DCUSB 生壓電源穩壓模組、瓶蓋、磁鐵、沉水馬達、USB LED 燈、燒杯、保鮮盒、攪拌子。

四、光還原二氧化碳零件

紫外燈管、散熱風扇、攪拌器，氣體偵測器。

五、儀器

離心機	XRD(X射線繞射儀)	DRS(紫外光漫反射光譜儀)	FTIR(傅立葉轉換紅外光光譜儀)
			
UV 光譜儀(紫外光分光光譜儀)	PL(光激發螢光光譜儀)	BET(表面積極孔分析儀)	SEM(掃描式電子顯微鏡)
			
水熱高溫爐	微量吸管	pH meter	微量天秤
			

鐵氟龍容器	高壓釜	攪拌器	容量瓶
			
玻璃砂芯漏斗	滴定管	瑪瑙研鉢	
			

參、研究過程與方法

一、研究架構



二、合成 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 之光觸媒

(一) 探討磁性奈米粒子之最佳合成法

表 3 不同鹼液及亞鐵離子來源合成磁性奈米粒子之方法[2][9]

亞鐵離子/鹼液	NaOH (5 M 3.148 mL)	NH_3 (0.5 M 50 mL)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.55602 g	(3) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.55602 g
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0812 g	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0812 g
$\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(2) $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2535 g	(4) $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2535 g
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0812 g	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0812 g

1. 先以不同反應物(FeCl_2 、 FeSO_4)與 FeCl_3 依照表 3(1)、(2)、(3)、(4) 的克數分別在 10 mL 蒸餾水中完全溶解。
2. 將兩杯溶液(FeCl_2 與 FeCl_3 或 FeSO_4 與 FeCl_3)混合並以磁石攪拌器攪拌。
3. 以每秒 2 滴之速率滴入依表 3 標註之鹼液(NaOH 、 NH_3)的濃度與體積於混合溶液中並持續攪拌 30 分鐘。
4. 等溶液內之黑色物體沉澱後，將上方澄清液吸出。
5. 倒入蒸餾水，重複清洗。
6. 放入烘箱烘乾後用研鉢磨成粉末並裝入藥粉罐。
7. 利用 XRD 鑑定出與 Fe_3O_4 之特徵峰一致性最高者，找出最佳合成磁性奈米粒子之方法。

(二) 合成碘氧化鉍光觸媒($\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$)[10]

1. 將五水合硝酸鉍 1.5 mmol 加入乙二醇 10 mL 攪拌至完全溶解。
2. 加入碘化鉀(KI) 1.5 mmol 攪拌至完全溶解。
3. 將溶液轉移至鐵氟龍反應器後以高壓釜鎖上，並以高溫爐水熱反應 160°C / 4hr。
4. 使用抽氣過濾法將 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 光觸媒做清洗後放入烘箱烘乾。
5. 用研鉢將烘乾後的光觸媒磨成粉末後裝至粉末罐以利後續實驗取用。

(三) 複合 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 光觸媒

表 4 光觸媒之樣本代碼與其合成之重量比例

樣本代碼	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 克數	Fe_3O_4 克數
Fe_3O_4	0 g	0.4 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -5 %	0.02 g	0.38 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -10 %	0.04 g	0.36 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -25 %	0.1 g	0.3 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -50 %	0.2 g	0.2 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -75 %	0.3 g	0.1 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90 %	0.36 g	0.04 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -95 %	0.38 g	0.02 g
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	0.4 g	0 g

1. 依表 4 以總重量 0.4 g 取不同重量比例之磁性奈米粒子及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 光觸媒並將樣本以代碼命名，例： $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -5 % 定義為 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 佔總重量百分比為 5 %，而 Fe_3O_4 佔總重量百分比為 95 %。
2. 加入乙二醇 10 mL 攪拌 30 分鐘。
3. 將溶液轉移至鐵氟龍反應器後以高壓釜鎖上。
4. 放入高溫爐進行水熱反應 $100^\circ\text{C}/4\text{hr}$ 。
5. 使用抽氣過濾法將 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 光觸媒做清洗後放入烘箱烘乾。
6. 用研鉢將烘乾後的複合光觸媒磨成粉末後裝至粉末罐以利後續實驗及檢測儀器使用。

三、光降解實驗[11]

- (一) 先用微量吸管取 1 mL 1000 ppm 之結晶紫(CV)加入 100 mL 容量瓶以蒸餾水加至刻度線，以調製出 10 ppm 之結晶紫。
- (二) 各取 0.025g 之不同重量比例的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 複合光觸媒置於放有 10 ppm 結晶紫之容量瓶。
- (三) 先各取樣 5mL 作為原液樣本後，為了使光觸媒及 CV 達到吸脫附平衡，將容量瓶置入照光箱以暗室攪拌 1 小時後再次取樣 5mL 作為暗室 1 小時之樣本。
- (四) 打開燈源後在 12 小時、24 小時、48 小時、72 小時分別取樣 5mL 以作為照光 12 小時、24 小時、48 小時、72 小時之樣本。
- (五) 為了避免使測吸收度之樣本殘留光觸媒，將樣本離心 5 分鐘後取出 4mL，再次離心 5 分鐘後取 3 mL 置於藥水瓶以利於樣本鑑定。
- (六) 利用分光光譜儀測定其吸收度以找出最佳降解效果之複合光觸媒。

(七) 改變染料為 10 ppm 之亞甲藍以及水楊酸，重複光降解實驗之步驟，以檢視該光觸媒分別對有色與無色的有機物污染物之降解效果。



圖 2.1

圖 2.2

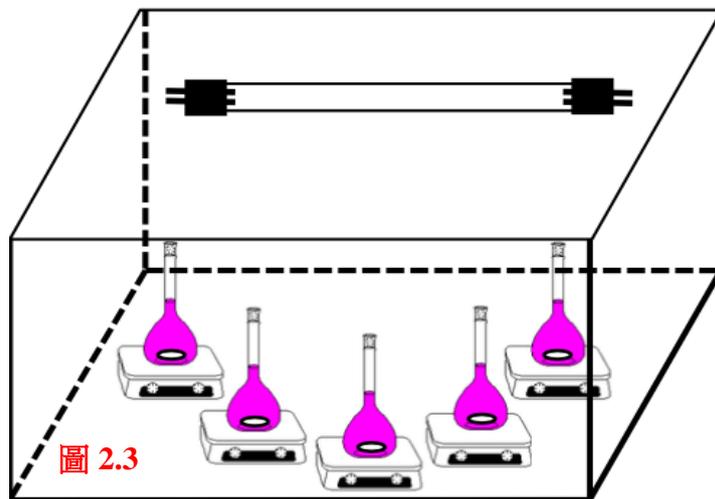


圖 2.3

圖 2.1、2.2 及 2.3 光降解裝置內部構造圖及示意圖

四、回收實驗[11]

- (一) 將透過 72 小時之光降解實驗找出之最佳降解效果之複合光觸媒分別取用 0.025g 置於數罐放有 10 ppm 結晶紫之容量瓶。
- (二) 同光降解實驗之方法在原液、暗室 1 小時及 72 小時取樣
- (三) 將樣本同光降解之離心方式離心 2 次後取樣 3 mL 置於藥水罐。
- (四) 將所有容量瓶內剩餘之光觸媒回收經抽氣過濾法清洗後送入烘箱烘乾。
- (五) 三輪結束後，利用 XRD 及紫外光分光光譜儀判斷出磁性光觸媒的特徵峰是否改變並評估其回收效率。

五、光觸媒材料特性分析

- (一) 以 XRD 檢視複合光觸媒是否具有 Fe_3O_4 及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之訊號。
- (二) 以 FTIR 檢視複合光觸媒是否具有 Fe_3O_4 及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之化學鍵震動訊號。
- (三) 以 SEM 及 EDS 檢視光觸媒之表面形狀與複合光觸媒之元素訊號。
- (四) 以光降解效率圖檢視最佳降解效果之樣本。
- (五) 以 PL 檢視電子電洞重組率之高低。
- (六) 以 DRS 檢視複合光觸媒之最佳激發波長及能帶間隙。
- (七) 以 BET 檢視複合光觸媒粉末之比表面積及孔洞大小。
- (八) 以 EPR 確認觸媒之光催化活性物種是否為 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 與 OH^{\cdot} 。

六、設計並製造淨水系統

- (一) 運用散熱風扇做出簡易的攪拌器。
- (二) 利用 C++ 在 Arduino 開發板上寫出簡易淨水系統的運行程式。
- (三) 以上述實驗找出之最佳複合光觸媒，模擬出小型的汙水處理廠。
- (四) 檢測汙水的淨化率。

七、評估光觸媒在生活中之應用性

- (一) 取用海水、排水溝水、稻田水、池塘水、河水，配製成 10ppm 之結晶紫並以 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 進行光降解實驗，探討降解效率之差異
- (二) 調整結晶紫染料濃度為 20、30、40 及 50 ppm，進行光降解實驗，以探討 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 對高濃度結晶紫之降解效率。
- (三) 以 HCl 及 NaOH 調整 10ppm 結晶紫之 pH 值為 2、3、11、12 並進行照光實驗，探討該光觸媒在極端 pH 值下對染料降解效率之影響。

肆、研究結果與討論

一、不同方法合成之磁性奈米粒子的 XRD 結果分析

由圖 3 可知，經由 X 射線繞射儀的測量，可以得出以四種不同製備方法合成之磁性奈米粒子大部分與 Fe_3O_4 -JCPDS-01-075-0449 有相同的特徵峰，代表此四種合成法皆能有效合成磁性奈米粒子，而在這之中，又以 FeSO_4 -NaOH 與 Fe_3O_4 -JCPDS-01-075-0449 之特徵峰一致性最高，因此我們後續實驗皆以此種製備方式合成。

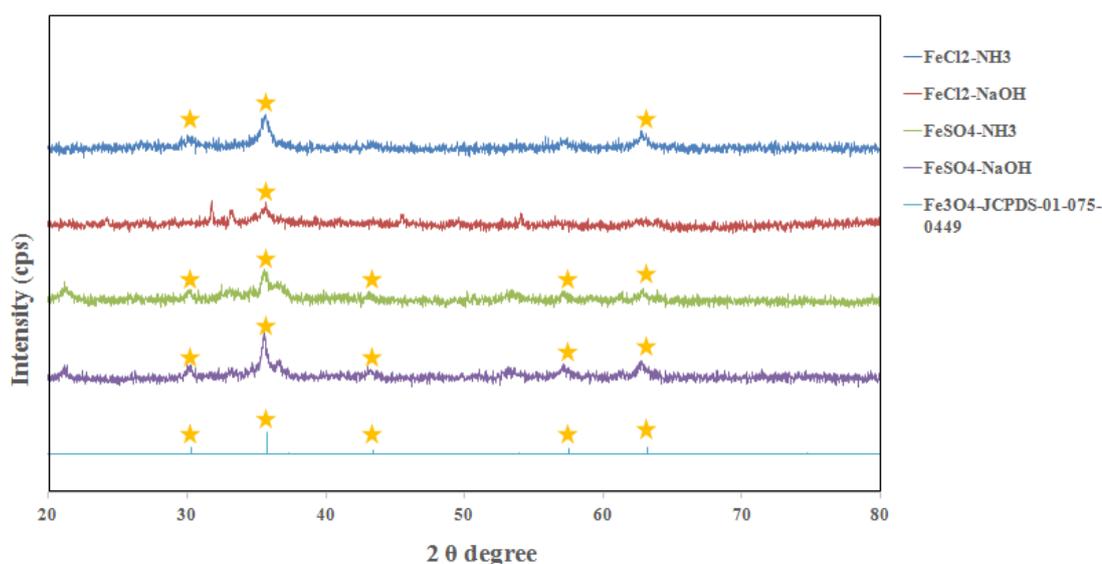


圖 3 不同方法合成磁性奈米粒子對比 Fe_3O_4 -JCPDS-01-075-0449 之 XRD 圖

二、不同重量比例複合之 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 的 XRD 結果分析

由圖 4 可知，有●的地方表現出磁性奈米粒子的特徵峰；有▲的地方表現出 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 的特徵峰。而在 25 ~ 95 % 中，發現在 25 ~ 35 °、45 °、55° 附近有和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 相似之特徵峰，但在 75 ~ 95 % 中，推測因 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 加入含量太少而未檢測出其特徵峰；在 5 ~ 50 % 中，發現在 30 °、35 °、45 °、60 ° 附近有和 Fe_3O_4 相似之特徵峰，但在 5 ~ 10 % 中，推測因 Fe_3O_4 加入含量太少而未檢測出其特徵峰。其中在 25 ~ 50 % 中，同時具有 Fe_3O_4 與 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之特徵峰，代表具有兩者之特性。因為藉由 XRD 無法鑑定出 5 ~ 10 %、75 ~ 95 % 是否同時具有 Fe_3O_4 與 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之特性，因此後續使用其它儀器檢測是否複合成功。

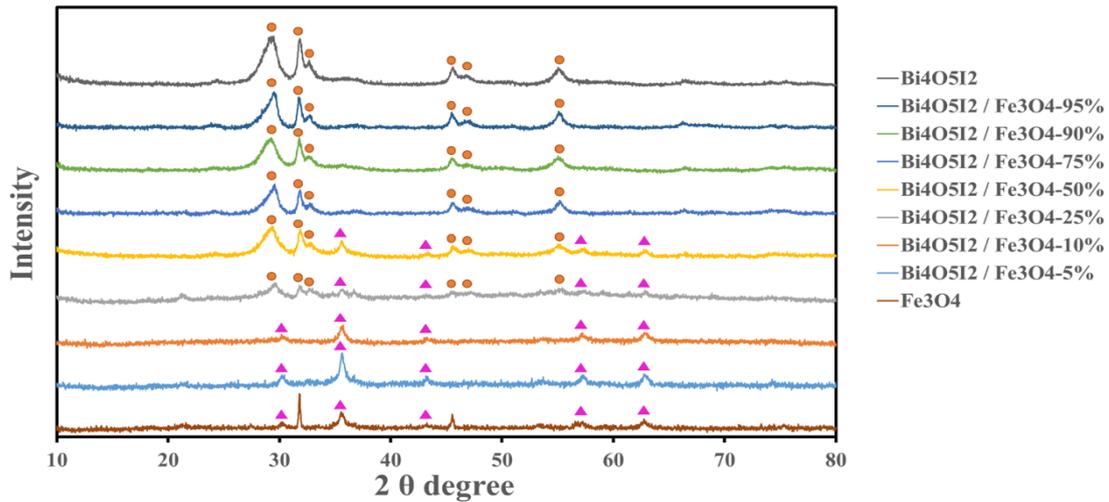


圖 4 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒之 XRD 圖

三、不同重量比例複合之 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的 FTIR 結果分析[12]

$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之 FTIR 吸收峰主要位於 1000 cm^{-1} 以下，在圖 5 的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 中可以觀察到 763 cm^{-1} 附近之吸收峰，主要應該是 Bi-O-Bi 基，另外， Fe_3O_4 中可以觀察到 583 cm^{-1} 附近之吸收峰主要為 Fe 和 O 之鍵結震動的訊號，在 1628 cm^{-1} 附近之訊號，應為樣本中殘留水分之震動訊號，而在 2400 cm^{-1} 附近觀察之明顯訊號則為儀器偵測到空氣中二氧化碳之訊號，從 583 cm^{-1} 觀察，可發現幾乎以所有比例複合之光觸媒都有看出鐵和氧元素鍵結震動之訊號，代表複合出來之光觸媒是具有磁性奈米粒子之特性。

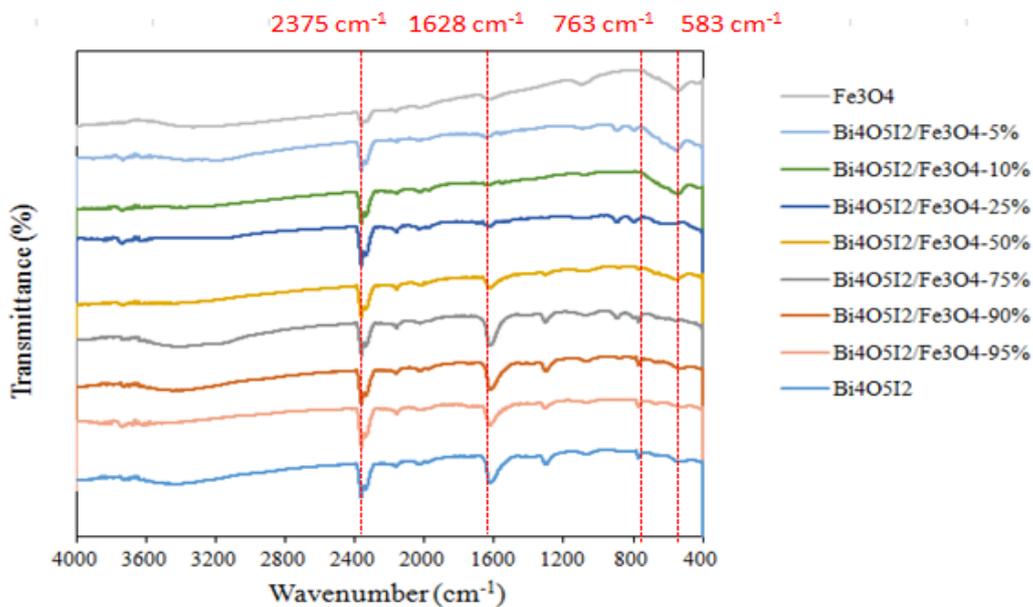


圖 5 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒之 FTIR 圖

四、不同重量比例複合之 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的 SEM 及 EDS 結果分析

由圖 6.2 可知磁性奈米粒子樣本主要組成元素為 Fe、O、C 與 Fe_3O_4 組成元素相同，而 C 為碳膠帶之訊號，由此可知該樣本沒有其他元素污染。同理，由圖 6.4 可知其主要組成元素為 Bi、I、O、C，沒有其他元素污染。而在圖 6.6 中可以發現其組成元素主要為 Fe、O、C、Bi、I、O，與我們複合的兩個樣本之主要成分相同。因此，我們推測此樣本應複合成功。

由圖 6.1 可觀測出磁性奈米粒子是由塊狀結晶所構成，由圖 6.3 可知 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 是由片狀結晶所構成。在圖 6.5 中我們可以發現 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 主要由片狀結晶構成，伴隨著少量的塊狀結晶，而此現象是因為該樣本的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 含量較高，以致於其外觀更偏向於 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ ，該現象的結果與前述的 XRD 樣本結果相似。

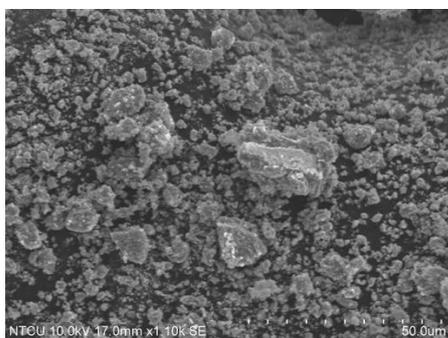


圖 6.1 Fe_3O_4 SEM 圖

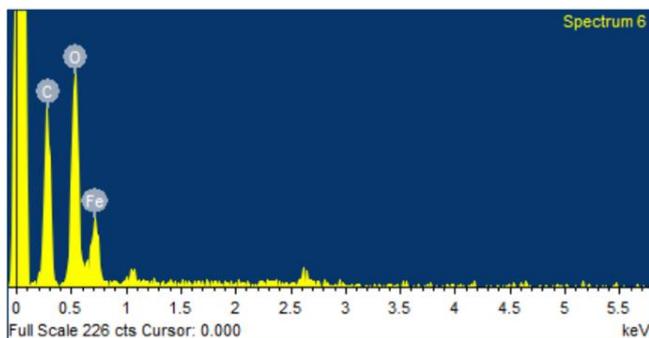


圖 6.2 Fe_3O_4 EDS 圖

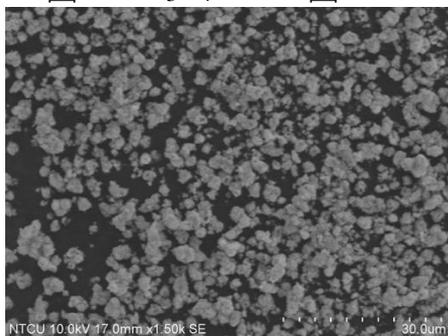


圖 6.3 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ SEM 圖

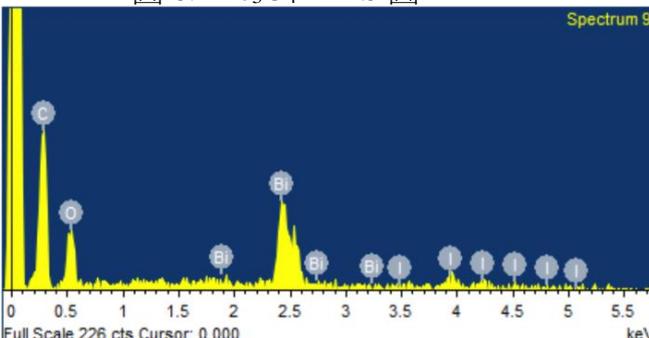


圖 6.4 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ EDS 圖

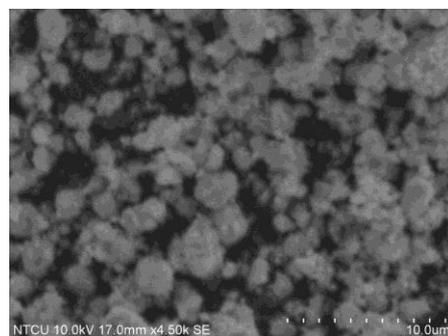


圖 6.5 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ SEM 圖

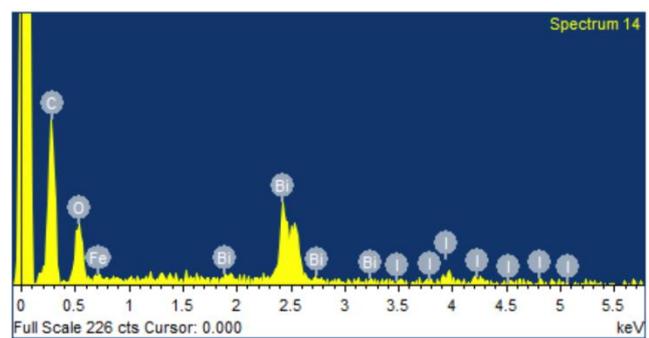


圖 6.6 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ EDS 圖

五、光降解實驗

圖 7.1 為各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒經可見光降解結晶紫(CV)之效率圖，在圖中的前 1 個小時有明顯濃度下降，主要為吸附作用的影響，而催化劑表面吸附作用符合 Langmuir -Hinshelwood (L-H) 模型，可以用一級動力學 [$dC/dt = -kC$, $\ln(C/C_0) = -kt$]來轉換降解效率圖(圖 7.2)， C_0 為初始濃度， C 為隨反應時間變化的濃度、 k 為反應速率常數，表 5 為根據降解效果之數據計算出之 k 值和 R^2 值。 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 的 k 值= 0.1118、 R^2 值= 0.9676，為複合後具磁性樣本中，降解效率最好者。然而，圖中在 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之線段只取到 48 小時作圖之原因為此純光觸媒在這個時候已將結晶紫的濃度降至為 0。另外，分析各樣本之 k 值，發現到此光觸媒分別與 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 及 Fe_3O_4 做比較，為前者之 0.95 倍，為後者之 31.9 倍，前者能顯現出在 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 中加入各比例之 Fe_3O_4 產生的光降解效果並無顯著的提升，但是 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 複合光觸媒只與純光觸媒 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 有些微的差距，而且還具有磁性使得光觸媒更方便回收，因此採用此觸媒來成為未來展望中淨水裝置之樣本；另一方面，由於後者之 R^2 值太小， k 值的比較較無顯著意義，但仍可從圖 7.1 的降解折線圖觀測到染料被 Fe_3O_4 降解，且 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 之降解效率較 Fe_3O_4 高出許多。

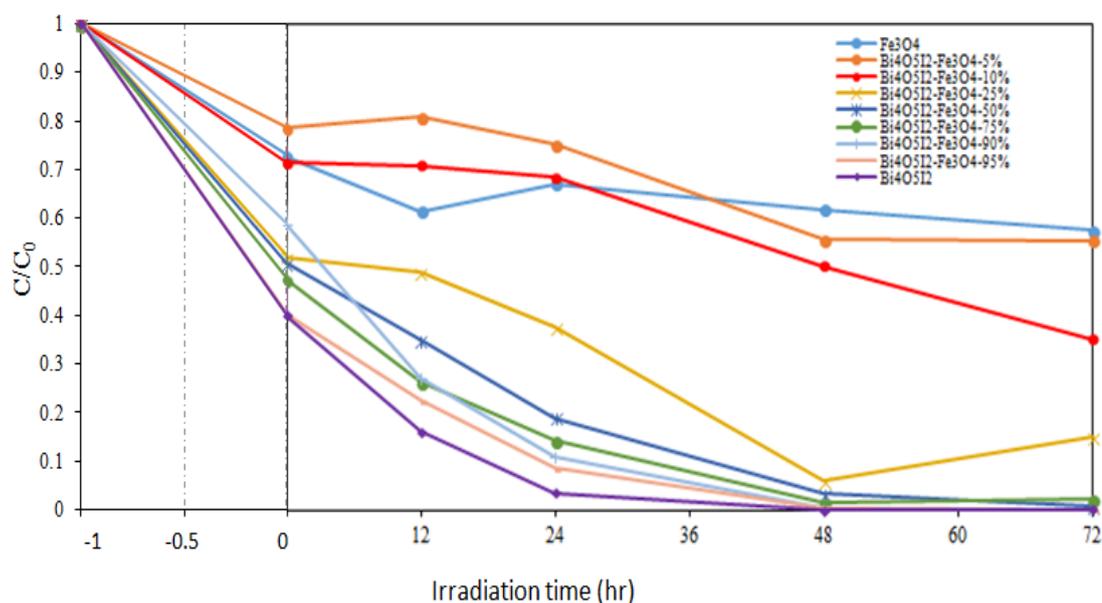


圖 7.1 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒經可見光降解 CV 之效率圖

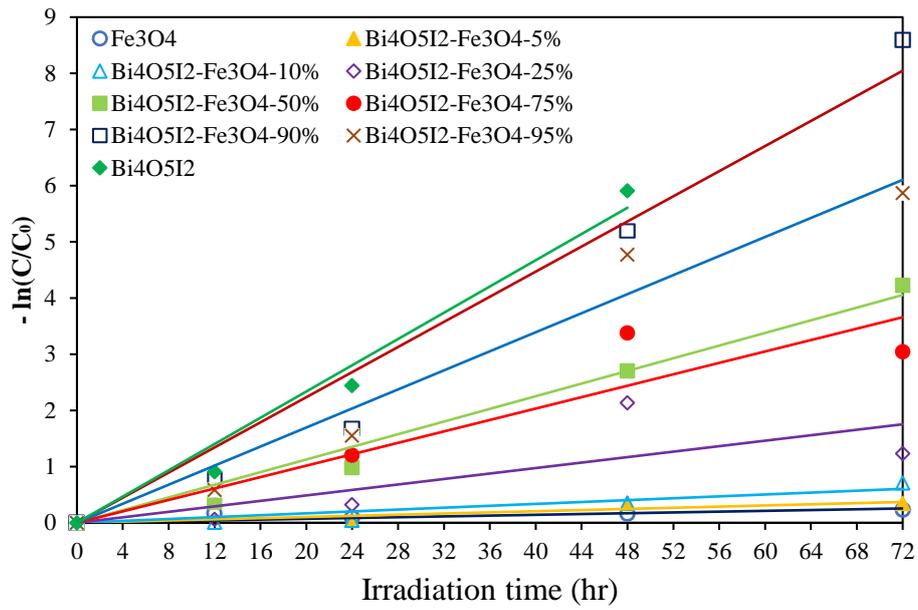


圖 7.2 各比例 Bi₄O₅I₂- Fe₃O₄ 複合光觸媒經可見光降解 CV 之效率圖

表 5 各比例 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄ 複合光觸媒之 k 值

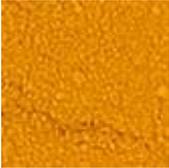
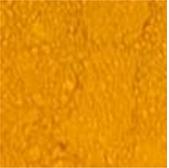
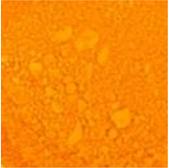
比例	Fe ₃ O ₄	5 %	10 %	25 %	50 %	75 %	90 %	95 %	Bi ₄ O ₅ I ₂
k 值	0.0035	0.0051	0.0176	0.0243	0.0563	0.0508	0.1118	0.0848	0.1168



-1 hr 0 hr 12 hr 24 hr 48 hr 72 hr

圖 7.3 結晶紫在 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90%降解下，各段時間取樣之顏色變化圖

表 6 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒之粉末圖

比例	Fe_3O_4	5 %	10 %	25 %	50 %
粉末圖片					
比例	75 %	90 %	95 %	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	
粉末圖片					

六、各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒之 PL 結果分析

光激發放射 (photoluminescence emission) 可以對光觸媒樣本的電子電洞重組率進行有效分析。而電子電洞重組率與光觸媒之催化活性密切相關，假如光觸媒之電子電洞重組率較高，自由基及高活性物質產生之數量便會下降，進而使光觸媒降解效率降低。圖 8.1 中 Y 軸座標值越高即代表電子電洞重組率高，反之，光譜強度較低或接近水平線即代表重組率低。該圖之光激發放射波長位於 350nm，較強吸收區間位於 440nm 左右，其中以 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 5\%$ (磁性奈米粒子比例最高) 最高，隨著 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 比例的上升，光譜強度隨之下降。比例高到 95% 時數據峰值極低，代表重組率偏低，光生電子電洞能有效分離。

在光降解實驗中我們得知 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 90\%$ 擁有最好之降解效率，而由圖 8.1 及圖 8.2 我們知道 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 95\%$ 及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 90\%$ 的電子電洞重組率較低，我們推測電子電洞重組率低是該樣本擁有良好降解效率的原因之一。而 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 95\%$ 及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之電子電洞重組率較 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 90\%$ 低，降解效率卻不及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - 90\%$ 之原因則運用後續儀器之結果進行解釋。

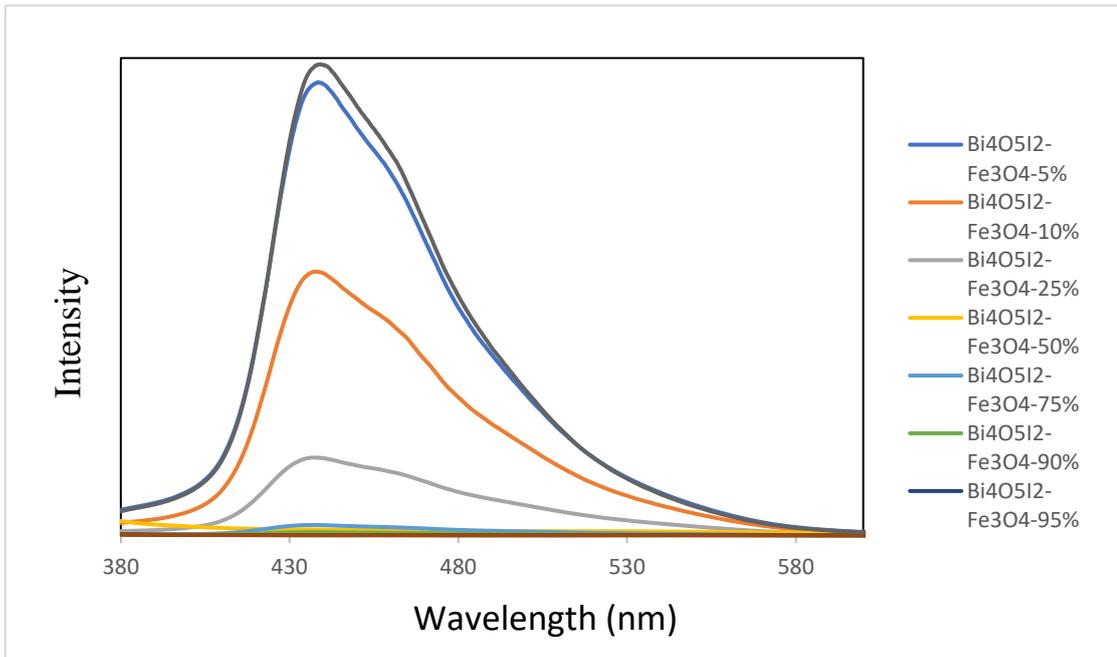


圖 8.1 各比例 Bi₄O₅I₂/ Fe₃O₄ 複合光觸媒之 PL 圖

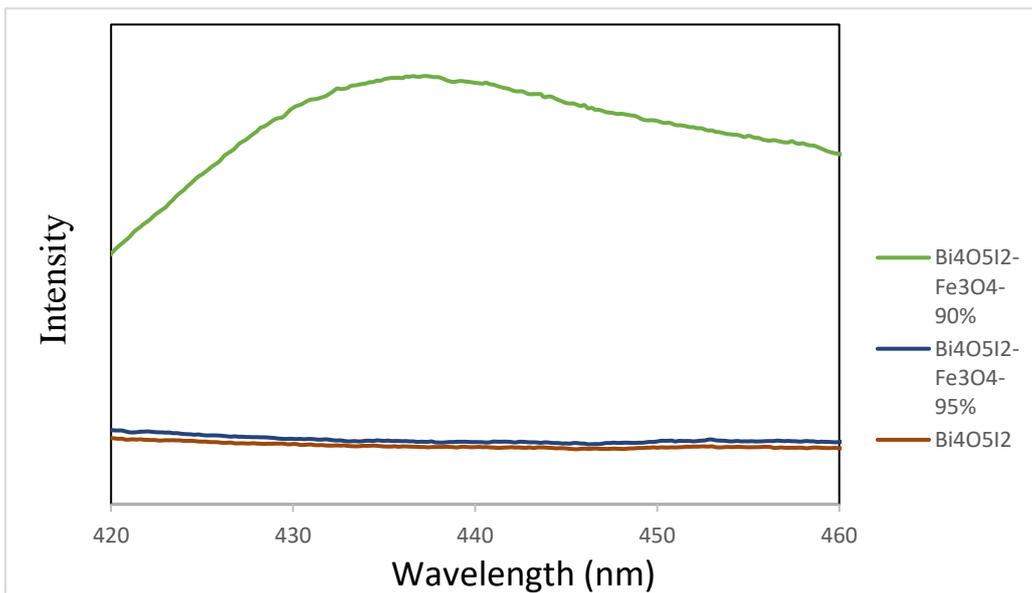


圖 8.2 各比例 Bi₄O₅I₂/ Fe₃O₄ 複合光觸媒在 420~460 nm 放大之 PL 圖

七、各比例 Bi₄O₅I₂- Fe₃O₄ 複合光觸媒之 DRS 結果分析

從紫外光-可見光漫反射光譜可以計算出樣品的激發波長與能帶(energy gap)，而表 7 所計算出之數據則是從圖 9.1 與圖 9.2 利用 Tauc plot 法[14]，以凹陷部分做出兩切線，並以交點找出各樣品之激發波長及能帶間隙，表 7 中顯示出在複合光觸媒之激發波長，皆位於可見光區域，代表此複合出來之光觸媒為可見光光觸媒。半導體能帶可以利用 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 公式來計算出， α 為吸收係數、 h 為普朗克常數、 ν 為光頻率、 A 為一常數、 E_g 為能帶，因為 Bi₄O₅I₂ 為間接躍遷的材料，所以我們用 n 值 = 4 來進行演算[13]，在表 7 中，得知 Bi₄O₅I₂ 之能帶間隙約為 2.88 電子伏特(eV)，而當複合光觸媒的比例大於或等於 50%時，能帶間隙約在 2.8 ~ 2.85 eV，略低於純 Bi₄O₅I₂，反之，當複合光觸媒的比例小於 50%時，能帶間隙幾乎都大於 2.8 eV，表示在加入 Fe₃O₄ 時，應取用比例為 50%以上之克數，才能達到降低能帶間隙的效果。從表 7 可以知道降解效果最佳之 90 % 複合光觸媒的能帶間隙約為 2.84 eV，數值略低於 Bi₄O₅I₂，推測能帶間隙降低能使電子較容易從價帶激發至導帶，而數值大於純 Fe₃O₄，複合光觸媒較不容易使電子與電洞重組，使得降解效率有達到提升的效果。

表 7 各比例 Bi₄O₅I₂- Fe₃O₄ 複合光觸媒之最佳激發波長及能帶間隙

sample	波長(nm)	能間帶差(eV)
Fe ₃ O ₄	471.47	2.64
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -5 %	429.27	2.92
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -10 %	444.72	2.87
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -25 %	410.50	2.94
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -50 %	442.17	2.79
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -75 %	440.42	2.84
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -90 %	436.86	2.84
Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -95 %	435.39	2.83
Bi ₄ O ₅ I ₂	429.58	2.88

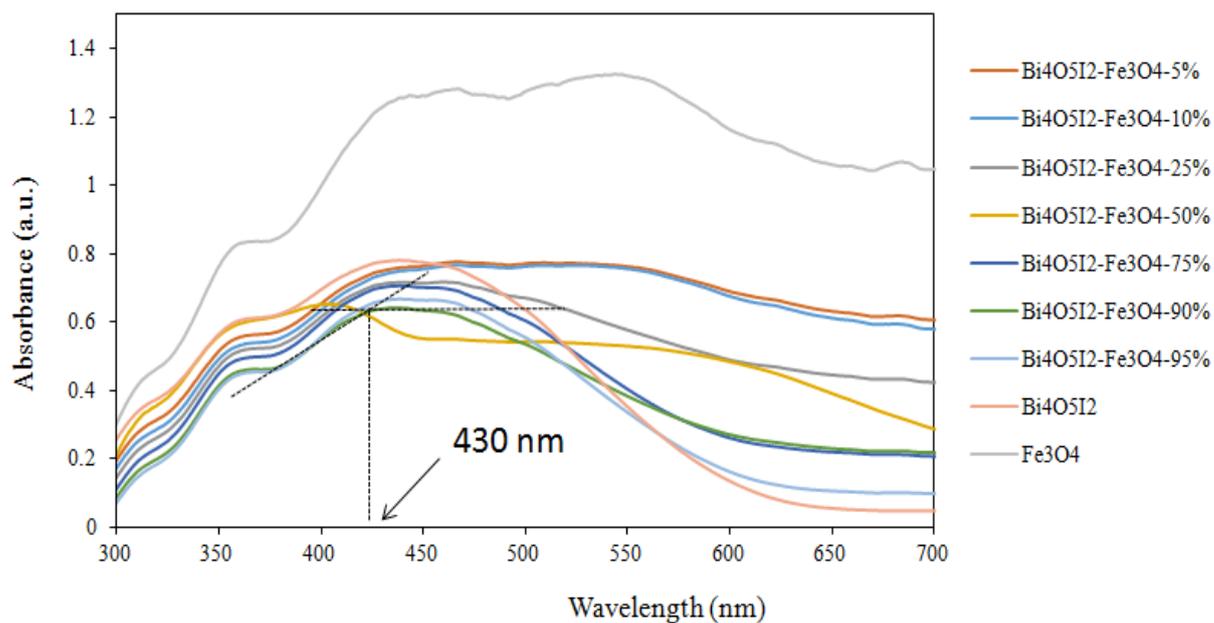


圖 9.1 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒之 DRS 吸收圖

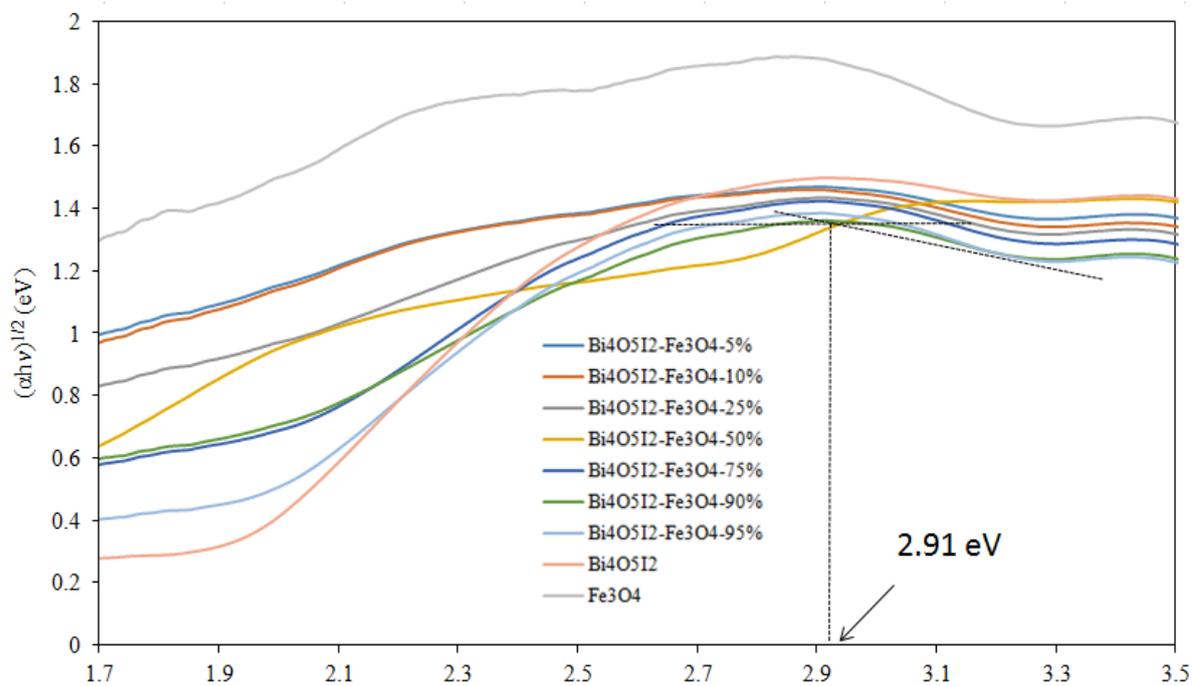


圖 9.2 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 複合光觸媒之能帶間隙

八、Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90%之 BET 結果分析[15] [16]

BET 是一種運用氣體的吸附與脫附，計算樣本比表面積及孔隙體積的方法。而本實驗使用的氣體為氮氣。當比表面積增加時，樣本的可反應面積增大，反應效率隨之增大。

由圖 10.1、圖 10.2、圖 10.3 可知，本研究所使用的 Fe₃O₄、Bi₄O₅I₂ 及 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90 %之氮氣吸脫附圖均為 IUPAC 所訂定之 Type IV 的 H3，與此同時三者之遲滯環範圍均由 P/P₀> 0.9，直至 P/P₀=1。IUPAC 的 Type IV 分類表示此樣本之表面有許多孔洞，氣體分子凝結在孔洞中，而因為孔洞數量較多，到了較低的壓力才可以觀測到大量吸附值之氣化。而從表 8 可知，Fe₃O₄ 之表面積為 59.8976 m²/g，Bi₄O₅I₂ 之表面積為 43.1105 m²/g，Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90 %之表面積為 49.0224 m²/g。由上述可知，樣本均具有中孔 (mesopore, size = 2~50 nm) 存在，Bi₄O₅I₂ 在複合 Fe₃O₄ 後比表面積及孔洞體積均有上升的跡象。這代表著附合之樣本與染料有著更大的可反應面積，而反應面積的上升會導致反應速率之上升。

表 8 Fe₃O₄、Bi₄O₅I₂ 與最佳複合光觸媒 Bi₄O₅I₂- Fe₃O₄-90%之比表面積及孔洞大小

樣本名稱	Fe ₃ O ₄	Bi ₄ O ₅ I ₂ - Fe ₃ O ₄ -90%	Bi ₄ O ₅ I ₂
比表面積(m ² /g)	59.8976	49.0244	43.1105
孔洞大小(nm)	11.2564	19.8730	17.1615

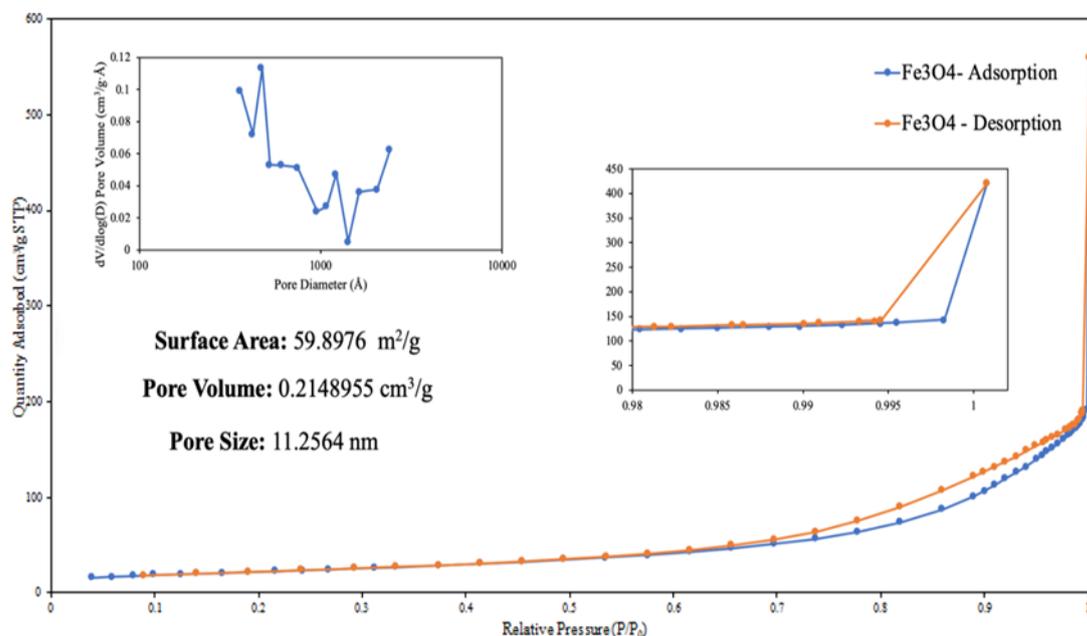


圖 10.1 Fe₃O₄ 之 BET 圖

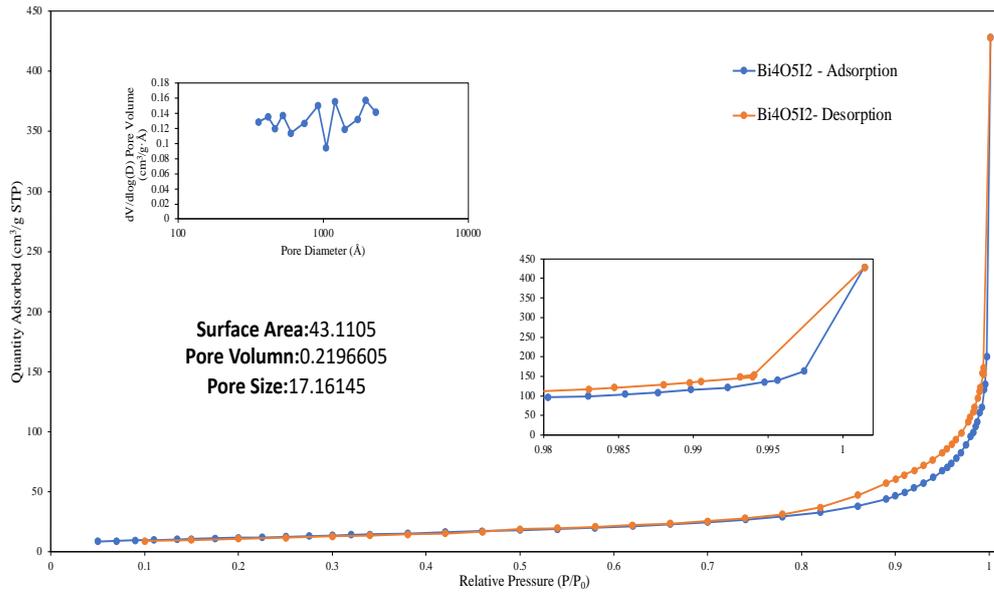


圖 10.2 Bi₄O₅I₂ 之 BET 圖

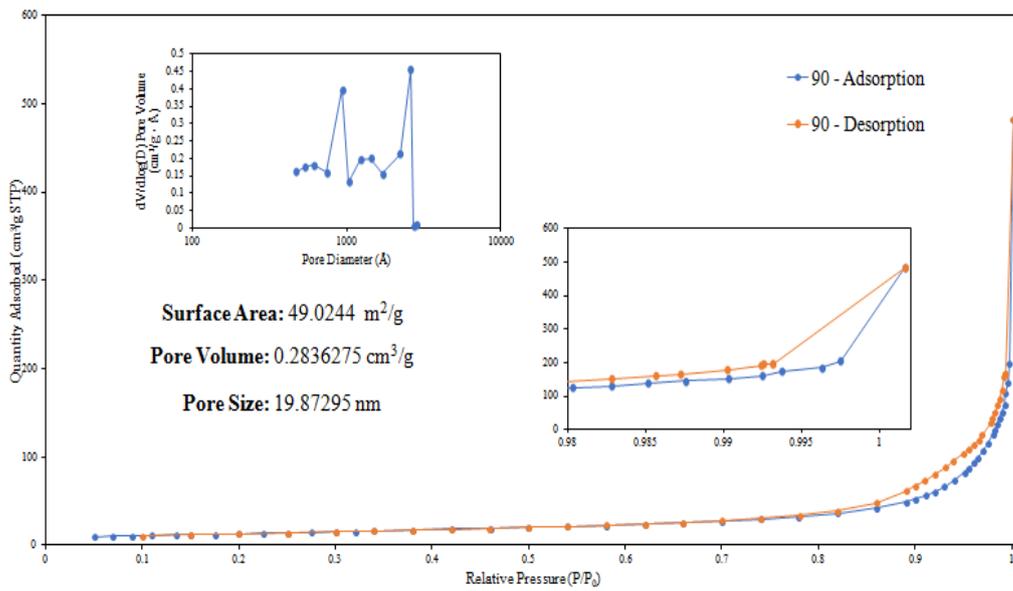


圖 10.3 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90 % 複合光觸媒之 BET 圖

九、回收實驗

從圖 11.1 可得知，在經由清洗烘乾後，複合光觸媒降解效果並沒有大幅下降，而是仍然具有於原來光觸媒降解效率的 90 % 以上，除此之外，從圖 11.2 顯示，複合光觸媒經 3 輪回收實驗後，XRD 之特徵峰無大幅改變，只是特徵峰強度稍微減弱，代表此複合光觸媒是能夠被重複使用，透過此實驗，我們得出我們的簡易淨水裝置若是使用此觸媒則能夠重複使用，而不用頻繁作替換，也能夠達到降解染料的效果，讓我們的淨水裝置也達到環保的效果。

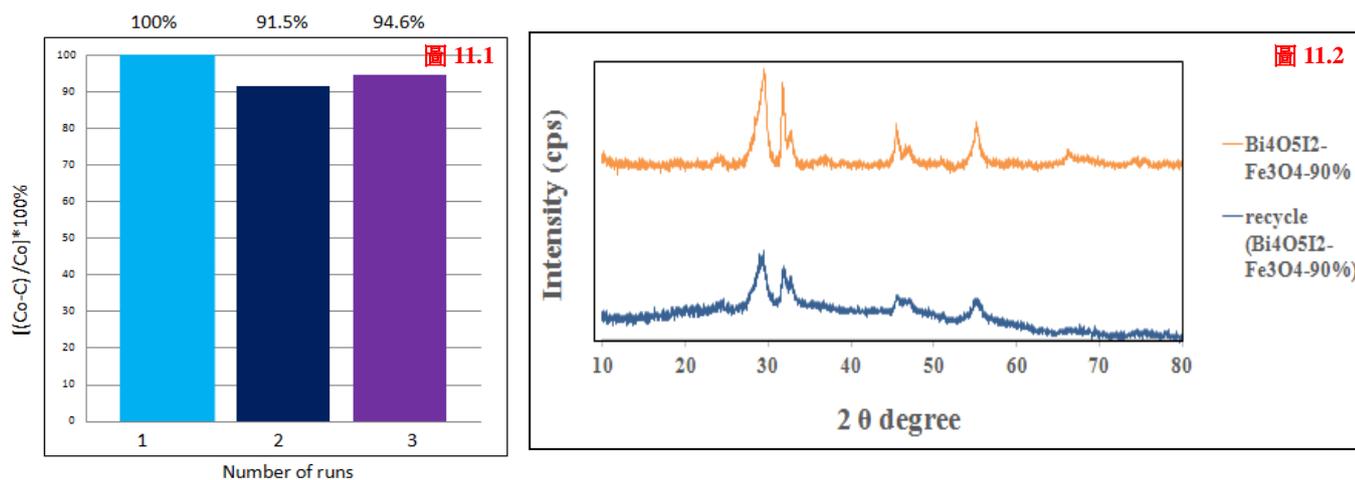


圖 11.1 Bi₄O₅I₂- Fe₃O₄-90 % 複合光觸媒經三輪回收實驗後之降解效果比例圖

圖 11.2 Bi₄O₅I₂- Fe₃O₄-90 % 複合光觸媒經三輪回收實驗後之 XRD 圖

十、Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90%降解效率分析之統整

光觸媒之降解效率會受電子電洞重組率、能帶間隙及比表面積影響，因此我們希望藉由 PL、DRS 及 BET 之結果，分析 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 為複合後降解效率最佳之原因。

根據表 9 最佳降解光觸媒之特性分析可得知。雖然 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 之電子電洞組率高於 Bi₄O₅I₂，但其比表面積及表面孔洞體積均大於 Bi₄O₅I₂。另外，雖然 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 比表面積略小於 Fe₃O₄，但其電子電洞重組率明顯低於 Fe₃O₄。由上表三儀器之結果可得知 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 集 Bi₄O₅I₂、Fe₃O₄ 兩種樣本之優點。我們推測是此原因促使 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 為複合後降解效率最佳之樣本。

表 9 最佳降解複合光觸媒之特性分析

儀器	分析
PL	由 PL 之結果可知 Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -90% 樣本的電子電洞重組率高於 Bi ₄ O ₅ I ₂ ，並明顯低於 Fe ₃ O ₄
DRS	由 DRS 之結果可知 Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -90% 樣本之能帶間隙高於 Bi ₄ O ₅ I ₂ 同時低於 Fe ₃ O ₄ ，不會過低而造成電子容易與電洞重組，也不會太高使得電子難以激發至導帶。
BET	由 BET 之結果可知 Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -90% 樣本之比表面積高於 Bi ₄ O ₅ I ₂ 而低於 Fe ₃ O ₄ ，另外 Bi ₄ O ₅ I ₂ -Fe ₃ O ₄ -90% 樣本表面孔洞體積大於 Fe ₃ O ₄ 及 Bi ₄ O ₅ I ₂ 。

十一、Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 於不同水質降解結晶紫之結果探討

根據圖 12 之數據可知在不同生活常見的水質中，光觸媒降解結晶紫 72 小時後之降解率皆維持在百分之九十九以上，代表該光觸媒在生活中常見幾種水質中皆具有良好的降解效率，顯示其在生活中的實際應用性。

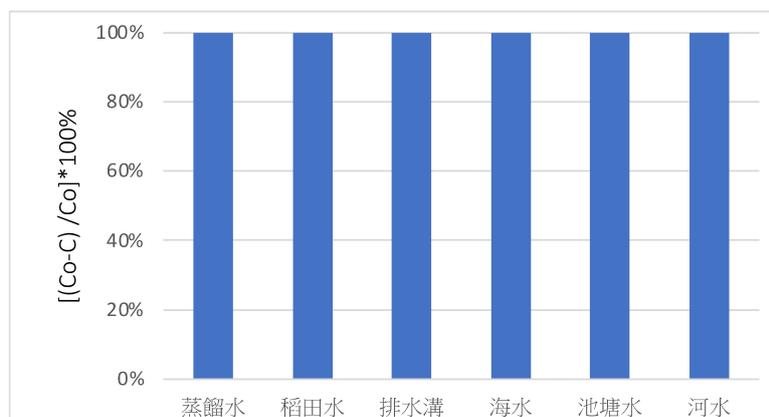


圖 12 Bi₄O₅I₂-Fe₃O₄-90% 於不同水質降解結晶紫之降解效率圖

十二、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -90%降解高濃度之結晶紫

由圖 13 可知照光反應 206 小時後，10 ppm 至 40 ppm 之濃度的染料之降解率皆達到 95% 以上。而 50 ppm 之染料降解率達到 75%。實驗結果可說明該光觸媒在降解較高濃度之光觸媒時，仍具有良好的降解效率。

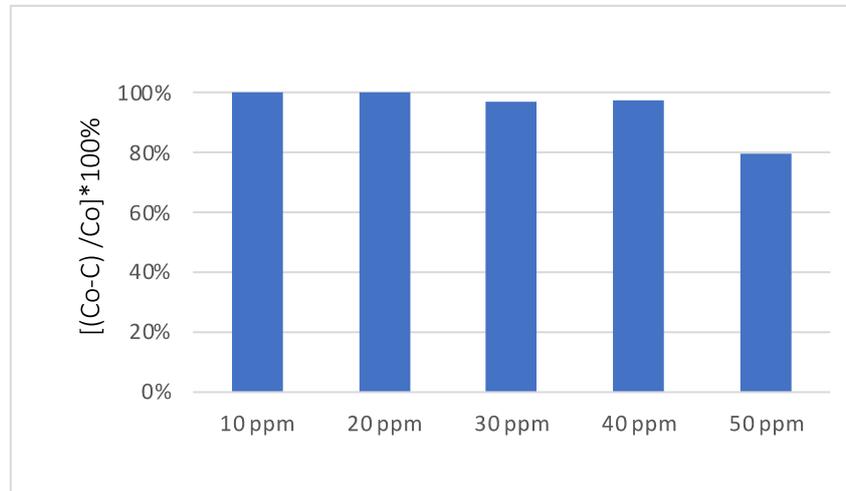


圖 13 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -90%降解高濃度之結晶紫

十三、 評估 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -90% 在極端酸鹼值下對結晶紫的光降解效率

由圖 14 可知，極端酸性會使得此光觸媒的降解效果下降，尤其是在 pH=2 的環境中；另一方面，pH=12 之降解效率仍維持在 95% 以上，在極端鹼性情況下仍有良好的降解效率。

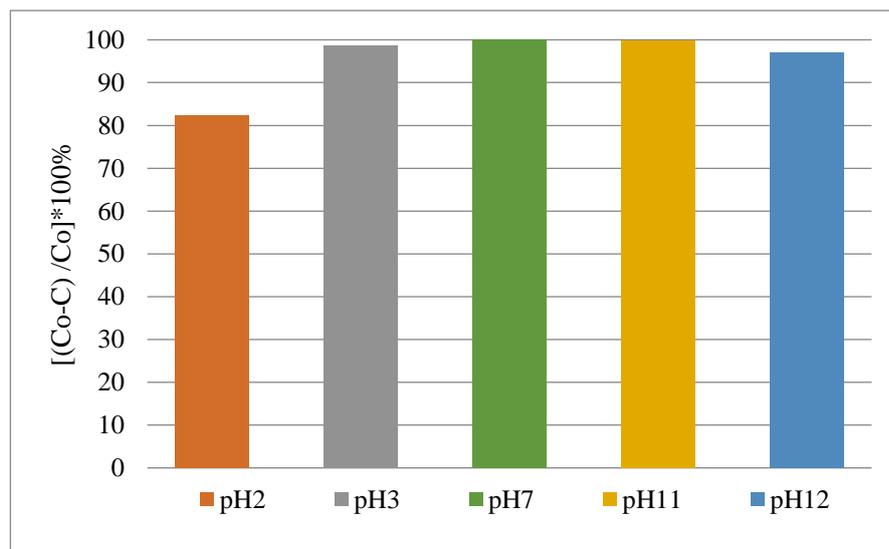


圖 14 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -90% 在極端酸鹼值下對結晶紫的光降解效率

十四、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 對不同有機污染物降解效率之評估

(一) 水楊酸

由圖 15 可得知，水楊酸在經由 72 小時的光降解實驗後，濃度降低至 4.45 ppm，由此可見該觸媒對透明物質水楊酸具有降解能力。

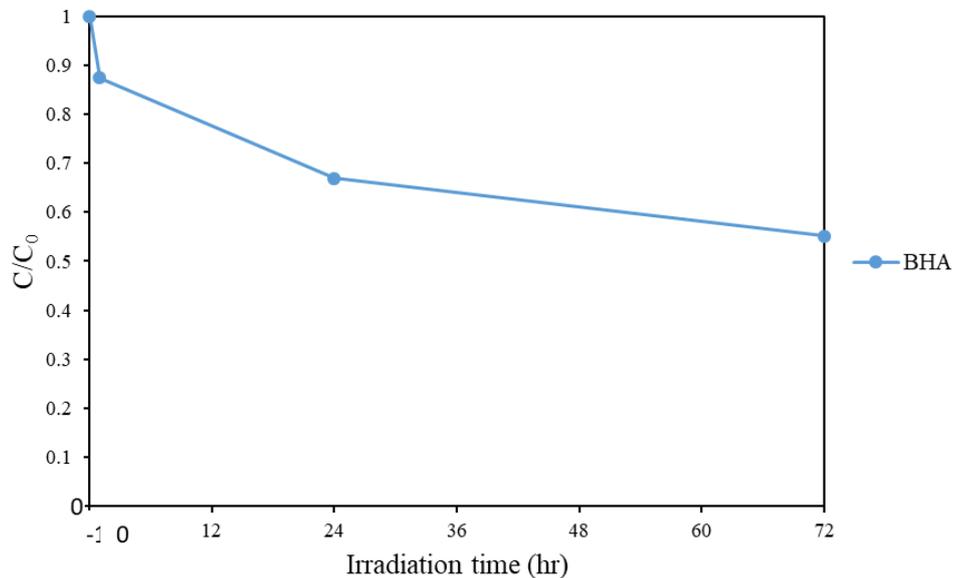


圖 15. $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 對水楊酸之降解效率圖

(二) 亞甲藍

由圖 16 可說明，經 72 小時的光降解反應後，亞甲藍的濃度逐漸下降，由此可見該觸媒對亞甲藍具有降解能力。

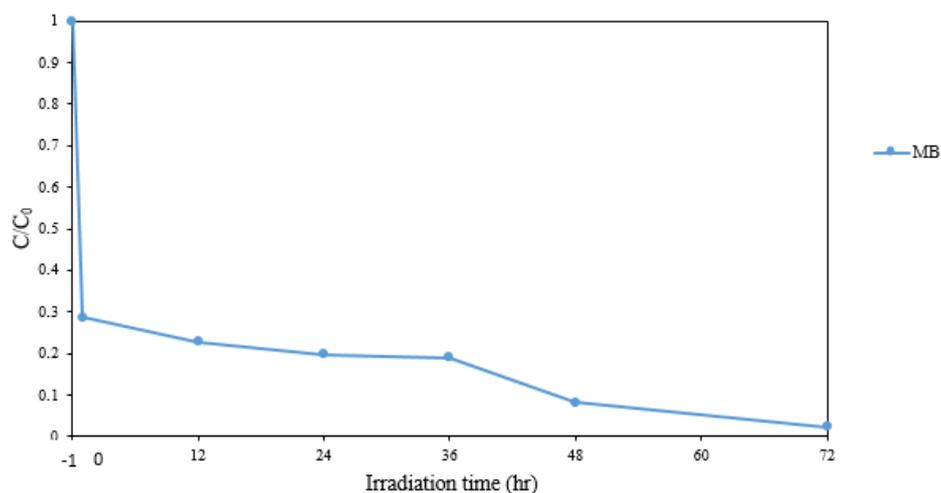


圖 16 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 對亞甲藍之降解效率圖

十五、 EPR 結果之分析

觸媒照到光源後，在光觸媒之電子(e^-)從價帶躍遷到導帶，並且在來的地方形成電洞(h^+)。電子和氧分子(O_2)形成超氧陰離子($O_2^{\cdot-}$)；電洞和環境中的水分子形成氫氧自由基($OH\cdot$)

我們可以運用電子順磁共振儀判斷光催化機制中，反應所產生的自由基種類。將 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)分別溶於水及甲醇中

分別能與光催化反應產生的 $OH\cdot$ 及 $O_2^{\cdot-}$ 進行反應，並以 150 W 氙燈作為可見光源，進行不同時間的照光檢測。下圖為 $Bi_4O_5I_2-Fe_3O_4-90\%$ 在 DMPO 分別溶於水溶液(17.1)及甲醇溶液(17.2)的 EPR 圖。圖 17.1 中可以發現在開始照光後，隨著時間增加，由 0 分鐘時的雜訊變為清楚的峰值

值，對比參考資料[17]可以確認光催化反應之自由基為 $O_2^{\cdot-}$ 。由圖 17.2 中可以發現在開始照光後，隨著時間增加，由 0 分鐘時的雜訊變為清楚的峰值，對比參考資料可以確認光催化反應之自由基為 $OH\cdot$ 。實驗結

果與預期之活性物種相符，為超氧陰離子($O_2^{\cdot-}$)及氫氧自由基($OH\cdot$)。

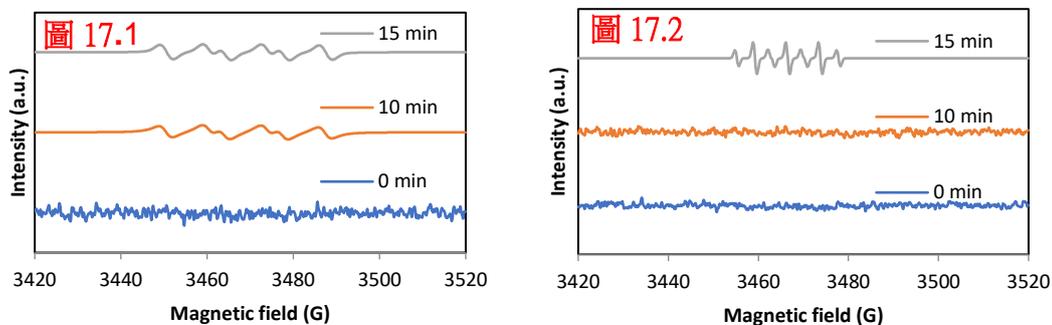


圖 17.1 觸媒於 DMPO 水溶液之 EPR 圖

圖 17.2 觸媒於 DMPO 甲醇溶液之 EPR 圖

十六、自動淨水裝置

本研究使用 Arduino UNO R3 開發板，除使用 Arduino 光敏電阻模組及顏色感測器外，其餘均使用生活上常見的物品進行裝置的建構，來實現簡易淨水裝置，包含結合玩具馬達、瓶蓋、磁鐵及馬達減速器製作攪拌器，USB LED 燈當作光源，以魚缸用之沉水馬達進行抽水。

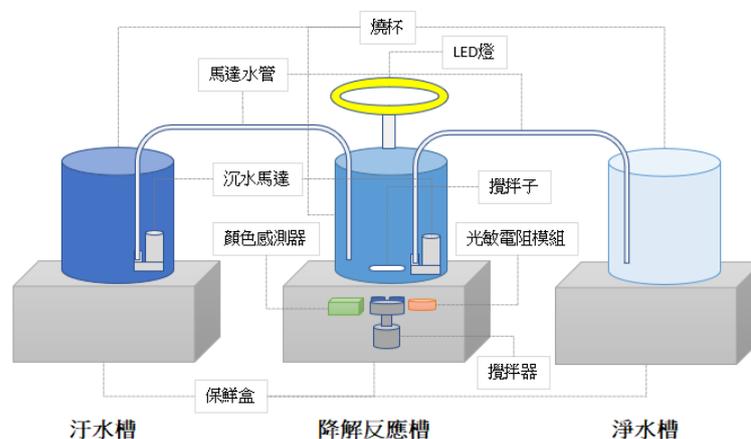


圖 18.1 淨水裝置設計示意圖

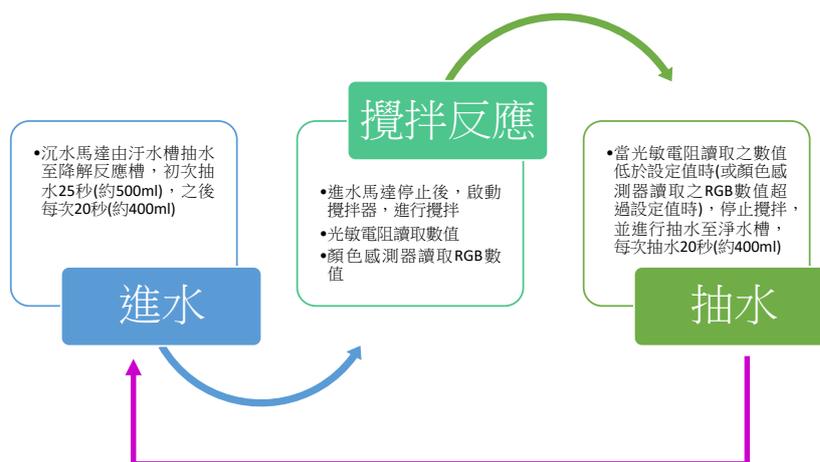


圖 18.2 淨水裝置步驟說明



圖 18.3 淨水裝置成品圖

伍、 、結論

一、XRD

- (一) 從不同合成磁性奈米粒子方法之 XRD 圖顯示出以 $\text{FeSO}_4\text{-NaOH}$ 之合成法與資料庫中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-JCPDS-01-075-0449}$ 之特徵峰一致性最高，因此後續實驗採用此穩定之合成方法。
- (二) 藉由各比例複合光觸媒 XRD 圖可看出 25 ~ 50 % 同時具有 Fe_3O_4 與 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之特性，但 XRD 無法鑑定出 5 ~ 10 %、75 ~ 95 % 是否分別含有 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 與 Fe_3O_4 ，因此需要用其它儀器檢測它們是否有複合成功。

二、FTIR

在 FTIR 圖中，可以發現 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 的元素鍵結的振動訊號有所改變，代表 Fe_3O_4 上的官能基被還原或複合上 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ ，而從 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 之複合光觸媒訊號可以發現兼具 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 及 Fe_3O_4 兩者之震動鍵結，代表光觸媒成功複合。

三、SEM 及 EDS

由 EDS 結果可知 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 之組成元素主要為 Fe、O、C、Bi、I、O，與複合的兩個樣本相同，可推測其複合成功。而由 SEM 影像可知 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 之外型較接近 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ ，這是因為樣本中 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之含量較高。

四、光降解實驗

以可見光降解結晶紫染料效率圖顯示出 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 之 90% 複合光觸媒為複合樣本中光降解效率最佳者，其 k 值達 0.1118 h^{-1} ，雖數值略小於純 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ ，但是它具有磁性奈米粒子之特性且降解效果只有比純 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 降低 5 %，因此此複合光觸媒成為我們自動淨水裝置所選用之樣本。

五、PL

由 PL 圖譜可知，將 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 加入 Fe_3O_4 進行複合會導致其電子電洞重組率上升，純 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之電子電洞重組率偏低，而加入 Fe_3O_4 進行複合後，隨加入的量增多，電子電洞重組率也隨之上升。由光降解實驗得知 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之樣本降解效率最佳，我們推測此結果與此樣本的電子電洞重組率的降低有關。

六、DRS

由 DRS 數據分析可知，激發波長全部位於可見光區域，代表複合光觸媒為可見光光觸媒，而 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 的能帶間隙約為 2.84eV ，介於 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 及 Fe_3O_4 之能帶間隙，適當的能帶間隙應是其擁有良好光降解效率的原因之一。

七、BET

由 BET 圖表可知， $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 再加入 Fe_3O_4 進行複合後，比表面積及孔洞體積都有上升的跡象，且具有中孔結構(mesopore, size = 2~50 nm)存在。由光降解實驗得知 90% 之樣本降解效率最佳，我們推測此結果與其比表面積及孔洞體積較大有關。

八、回收實驗

由回收實驗結果可得知， $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 樣本在重複使用之後，XRD 之特徵峰無大幅改變。另外，在重複使用三次後，其降解效率仍達到重複使用前的 90% 以上。由此可知，此樣本具有良好的重複使用能力。

九、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 於實際生活應用之評估

由上述一系列實驗結果得知，在降解不同水質中的染料方面， $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 樣本在幾種常見水質中依然保持 99% 以上的降解效率；針對降解高濃度結晶紫染料， $\text{CV}=40$ ppm 時仍具有較佳的降解能力；於不同極端 pH 值之染料降解條件下，具有 80~100 % 的降解效率。

十、以 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 降解不同有機污染物

藉由上述實驗結果顯示，該觸媒對於透明物質水楊酸與染料亞甲藍均具有降解能力。

十一、EPR

由 EPR 結果可確認 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 光催化反應中的自由基為超氧陰離子($\text{O}_2^{\cdot -}$)及氫氧自由基(OH^{\cdot})。

十二、自動淨水裝置

我們成功自製一款自動淨水裝置，能夠依照染料之降解情況，自動判定是否完成降解並重複進行降解污染物之動作。

十三、總結

由 XRD、FTIR、SEM 及 EDS 確認光觸媒與磁性奈米粒子成功複合，藉由光降解實驗探討探討不同重量比例複合樣本之降解效率並找到最佳降解效率之複合樣本。根據 PL、DRS、BET 之結果分析最佳樣本降解效率良好之原因，除了將觸媒進行回收實驗以確認該樣本是否具備重複使用之能力，也探討其在真實生活環境的實際應用性，並成功建立一款自動淨水裝置系統。

十四、未來展望

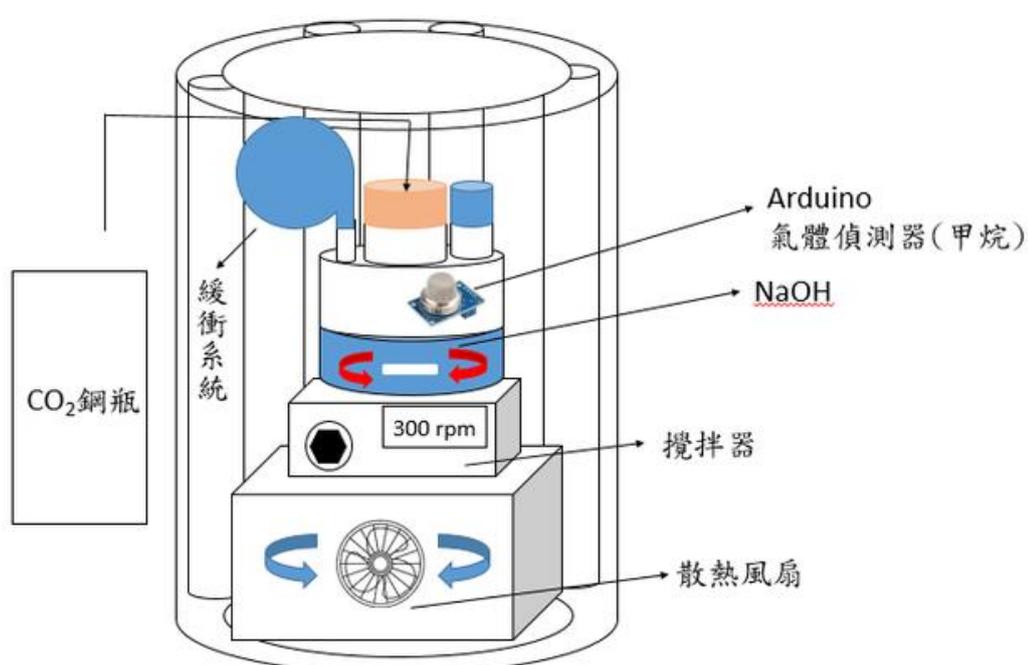
(一) 更換複合之光觸媒

我們希望能將鹵氧化銻光觸媒與其他光觸媒以不同比例進行複合，如： $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、GO 以及 RGO，接著同我們本次實驗進行一連串的儀器分析，找到最佳光降解效率且低電子電洞重組率之複合光觸媒，來與 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 之複合光觸媒進行比較，以取用較佳之光觸媒作為淨水裝置之樣本。

(二) 光還原反應

由參考文獻[18]得知， $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 能夠進行光還原 CO_2 產製甲烷之反應，因此我們自行設計一款照光裝置，在反應瓶中置入氫氧化鈉溶液，並通入二氧化碳模擬碳捕捉，並以 Arduino 開發板連結氣體偵測器，以探討其 CH_4 產物量，另外在錐形瓶旁連結氣球或橡皮管做為緩衝裝置，以調節壓力變化，並在下方使用循環扇進行散熱。在未來，我們還希望將此進行改良，讓開發版能夠連結 Wi-Fi，將數值傳至雲端系統，使我們能在遠端即能檢視光還原反應之效率。

裝置示意圖：



陸、參考文獻

- [1] 第 61 屆全國中小學科學展覽會，運「鐵」成「峰」-- 鐵磁流體的製備條件研究與磁場下的流變效應，王家瀚、徐士涵
- [2] 第 60 屆全國中小學科學展覽會「鐵」定吸引你-探討奈米磁性氧化鐵對重金屬離子的吸附效果，莊庭寧、陳柏璇
- [3] 第 60 屆全國中小學科學展覽會，回收式·自製光觸媒-廢水脫色大作戰，鄭伊宸、郭哲瑋、隋乙安
- [4] 第 54 屆全國中小學科學展覽會，新式光觸媒奈米磁鐵($\text{TiO}_2 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$)分解玫瑰紅染料之研究，鄭雅云、吳芃蓁、王雨莉
- [5] 第 53 屆全國中小學科學展覽會，鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討，邵冠鈞、鄭丞凱、蔡詠丞
- [6] 工研院期刊，台灣對隔熱應有的認識 What Taiwan Should Know about Heat Insulation，吳柏村
- [7] 科學 Online -光觸媒於環境污染物降解的應用
- [8] 國立臺中教育大學科學教育與應用學系碩士論文，碘氧化鈹複合氧化石墨烯或石墨相氮化碳之特性分析及其光催化降解有機汙染物之研究，周尚毅
- [9] 大甲高中化學演示實驗室之教學影片-鐵磁流體的合成 Synthesis offerrofluid
- [10] Rongan He , Shaowen Cao, Jiaguo Yu, Yanchao Yang Microwave-assisted solvothermal synthesis of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ hierarchical architectures with high photocatalytic performance
- [11] 國立臺中教育大學科學教育與應用學系暑期在職進修專班碩士論文，複合物 $\text{BiO}_p\text{Cl}_g/\text{BiO}_x\text{I}_y/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ：合成、特性及其光催化性質之研究，吳曉莉
- [12] Formation of $\text{BiOI}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ nanosheet composites with high visible-light-driven photocatalytic activity Hua An , Bo Lin , Chao Xue , Xiaoqing Yan , Yanzhu Dai , JinJia Wei , Guidong Yang
- [13] X. Zhang, Z.H. Ai, F.L. Jia, L.Z. Zhang. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Nanoplate Microspheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 747-753.
- [14] X. Xiao, C. Liu, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, L. Li, L. Wang, Oxygen-rich bismuthoxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light Photocatalytic properties, *Journal of Materials Chemistry*, 22 , 2012 , 22840-22843.
- [15] 科儀新知第二十六卷第六期 94.6，奈米孔洞材料之物理吸脫附分析 Physical Sorption Characterization of Nanoporous Materials，楊家銘
- [16] 國立臺中教育大學科學教育與應用學系碩士論文，以土壤及其製品作為催化劑前驅物轉酯化生質柴油之研究，林佳豪
- [17] Villamena, F. A., Locigno, E. J., Rockenbauer, A., Hadad, C. M., & Zweier, J. L., Theoretical and Experimental Studies of the Spin Trapping of Inorganic Radicals by 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline N-Oxide (DMPO). 1. Carbon Dioxide Radical Anion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006,10,13253-13258
- [18] Bai, Y., Ye, L., Wang, L., Shi, X., Wang, P., Bai, W., & Wong, P. K. (2016). $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ heterojunction with I_3^-/I^- redox mediator for enhanced photocatalytic CO_2 conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 98-104.

【評語】 052603

1. 本研究自製磁性奈米粒子，利用水熱法合成可見光光觸媒碘氧化鈹，再以不同比例複合出具磁性的光觸媒，藉由光降解結晶紫染料實驗探討分解染料效率最佳化條件，具有水質污染防治與產學研發精神。惟過去已有許多以光觸媒進行水質處理之相關作品，建議本主題可強調選擇光觸媒碘氧化鈹之重要性並比較目前最常被使用之二氧化鈦奈米光觸媒之結果說明，將更具科學實驗之精神與其未來實際之可行性。
2. 本作品嚐試製造淨水系統或污水系統及利用海水、河水、稻田水、排水等配製樣品來進行實驗，但作者對此部分的原理瞭解稍嫌不足，無法表現出應用價值。此外大部分參考文獻的年代未說明，格式也不符合，未來可再加強改進。
3. 建議說明每個實驗是幾次重複，並標明其標準偏差，較能顯現實驗結果的再現性，更具有科學分析之精神。

4. 建議列出此淨水系統處理染料過程，可能的干擾因子有哪些？此外在污染物降解實驗的討論建議再加強，包括如何確定降解過程不會產生中間產物以及較高結晶紫濃度下降解效率較差等問題。

作品海報

「磁」「明」無雙 —



磁性碘氧化鈇可見光光觸媒對淨水效率之研究

摘要

本研究成功以不同比例複合出具有磁性的光觸媒，藉由光降解結晶紫(Crystal Violet)染料實驗探討分解染料效率最佳之複合樣本，而其最佳為 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90%，反應速率常數達 0.1118 h^{-1} 。此外，運用多臺儀器分析光觸媒之特性，探討其特性與光催化效率之關聯性，並嘗試以 Arduino 晶片搭配各項組件以達到自動化降解汙染物及光還原二氧化碳產製甲烷。

研究目的

1. 以硝酸鉍、碘化鉀經水熱法在高壓釜以 $160^\circ\text{C}/4 \text{ hr}$ 合成 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$
2. 以不同鹼液及亞鐵離子來源探討奈米磁性粒子之最佳合成方法。
3. 以各重量比例複合出磁性光觸媒並探討降解效率最佳者。
4. 運用各項儀器探討光觸媒之各項特性與光催化效率之關聯性。
5. 改變濃度、pH值及不同水質探討光觸媒降解染料之應用性。
6. 以 Arduino 晶片板達到自動化淨水及光還原二氧化碳之功能。

研究動機

在歷屆科展中，關於磁性奈米粒子與光觸媒複合之研究，使用的光觸媒為二氧化鈦，激發波段位於紫外光。但紫外光只佔了太陽光的 5%，而可見光佔了大約 45%[6]，為了製造在自然光下可運行的自動淨水裝置，選用了激發波段位於可見光的碘氧化鉍作為我們實驗的光觸媒。為使觸媒方便回收，想到可以賦予光觸媒磁性，並進行一系列的研究探討與生活應用。

科展作品	內容
61屆丹鳳高中	找出最佳合成比例奈米磁性粒子，並對此進行研究
60屆高雄中學	以共沉法合成奈米磁性粒子，並改良使其能夠吸附重金屬。
60屆瀛海高中附設國中	以較環保之方法製備二氧化鈦，並賦予磁性使光觸媒容易回收
54屆高雄女中	探討Fenton法、Photo-Fenton法和奈米磁性粒子降解染料之效果
53屆台南一中	將奈米磁性粒子以共沉法與二氧化鈦複合，並降解亞甲藍

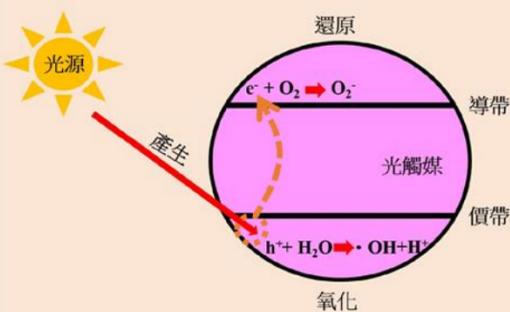
▲ 全國中小學科展光觸媒相關之文獻探討資料

研究器材

- 一. 藥品：NaOH、 NH_3 、 FeCl_2 、 FeSO_4 、 FeCl_3 、KI、五水合硝酸鉍、乙二醇。
- 二. 儀器：離心機、XRD(X射線繞射儀)、DRS(紫外光漫反射光譜儀)、FT-IR(傅立葉轉換紅外光光譜儀)、UV光譜儀(紫外光分光光譜儀)、PL(光激發螢光光譜儀)、BET(表面積極孔分析儀)、SEM(掃描式電子顯微鏡)、水熱高溫爐、pH meter、微量天秤。
- 三. 有機汙染物：結晶紫、亞甲藍、水楊酸。

文獻探討

光觸媒-光催化原理[7]



磁性奈米粒子之合成方法[1]

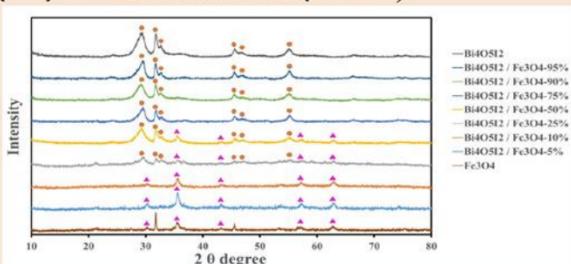
製備方式	內容
化學共沉法	利用含有鐵離子和亞鐵離子的溶液互相混合，並加入鹼液，水洗和沉降後，再烘乾成粉末。
水熱法	高溫高壓下在水溶液或蒸汽等流體中合成。
粉碎法	用磁性粒子和界面活性劑混合並磨碎。
熱分解法	將磁性原料融入有機溶劑，加熱分解出游離金屬後加入分散劑後溶入載液。
氣相沉積法	利用揮發性金屬化合物蒸氣合成奈米粒子。
溶膠凝熱法	以易水解的金屬結合物為原料，在某種溶劑中與水發生反應，經水解和縮聚過程逐漸膠化，再經乾燥和鍛燒得到所需氧化物奈米粉末。

碘氧化鉍[8]

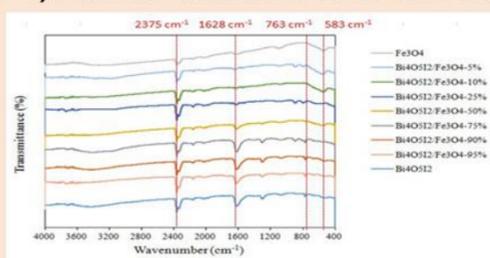
由於 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 結構與鹵素離子形成雙板交錯，該結構特性能夠有效分離從價帶激發的電子，降低電子電洞重組率，提高光催化活性，而在一系列 $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{I}_z$ 之中， $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 之光降解效率較佳，因此本實驗選用此光觸媒。

研究結果(一) 複合光觸媒之結構鑑定

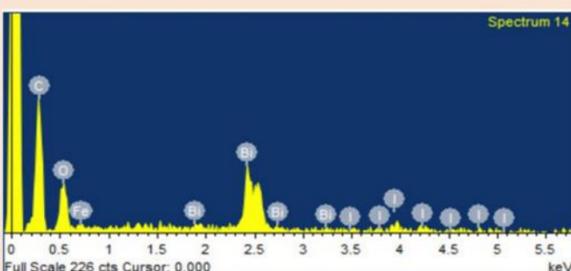
(一) X射線繞射儀(XRD)



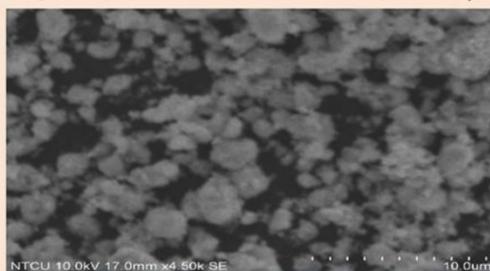
(二) 傅立葉轉換紅外光光譜儀(FT-IR)



(三) 能量散射光譜儀(EDS)

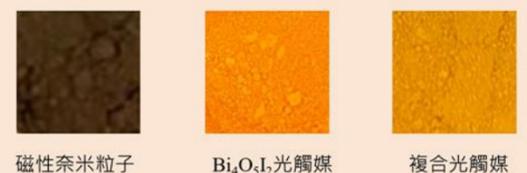


(四) 掃描式電子顯微鏡(SEM)



【討論】

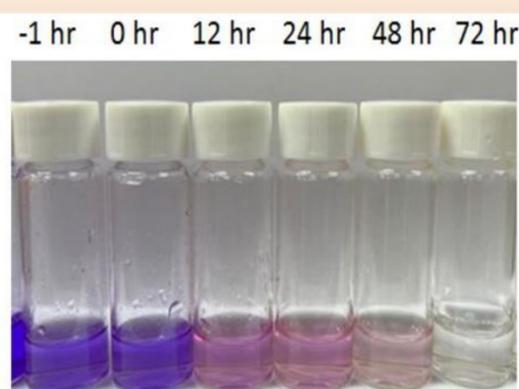
經由上述四項儀器檢測，我們可以從 XRD 之特徵峰、FT-IR 之吸收峰、EDS 偵測到之元素以及 SEM 之表面特徵來斷定本實驗成功複合出具有磁性之光觸媒。



▲ 光觸媒之粉末圖

研究結果(二) 複合光觸媒之光降解效率探討

(五) 光降解實驗



比例	Fe_3O_4	5%	10%	25%	50%	75%	90%	95%	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$
k 值	0.0051	0.0041	0.0084	0.0256	0.0563	0.0508	0.1118	0.0848	0.1168
R ² 值	0.7178	0.9350	0.8754	0.9220	0.9795	0.8594	0.9676	0.9646	0.9770

▲ 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 複合光觸媒之 k 值(速率常數) 及 R² 值

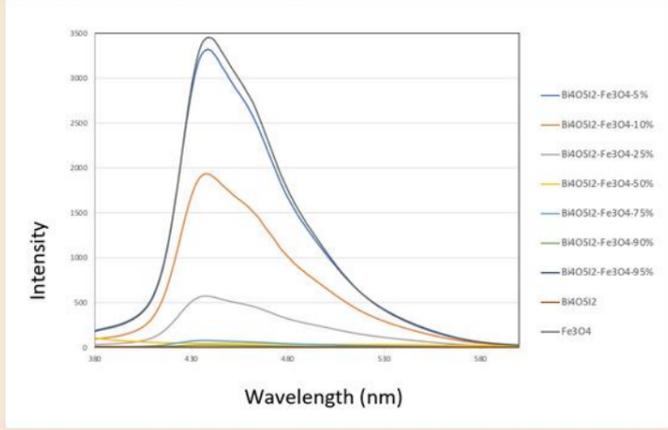
◀ CV在 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 降解下，各段時間取樣之顏色變化圖

【討論】

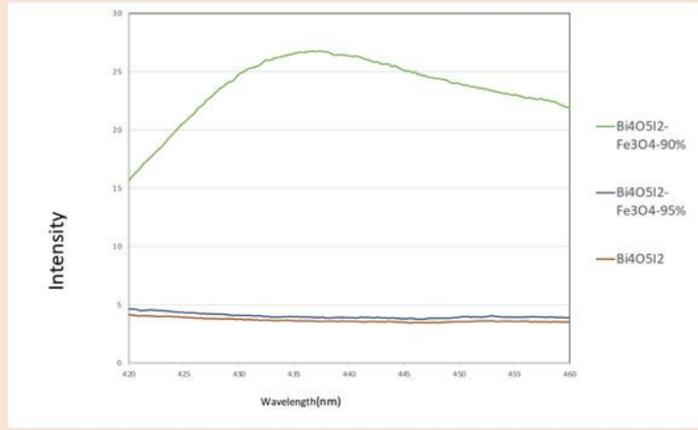
由圖及表顯示 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90%的k值= 0.1118 h^{-1} 、R²值= 0.9676，為複合後具磁性樣本中，降解效率最好者。

研究結果(三)光觸媒特性鑑定

(六)光激發螢光光譜儀(PL)



▲ 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 複合光觸媒之 PL 圖

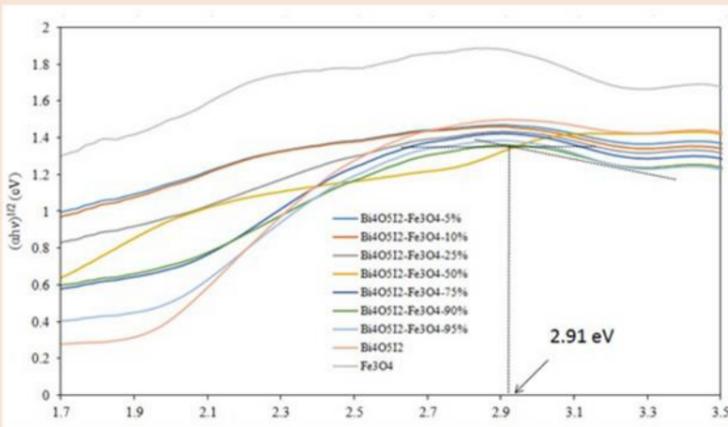


▲ 複合光觸媒在 420~460 nm 放大之 PL 圖

【討論】

由圖得知 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -95% 及 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 的電子電洞重組率較低，推測電子電洞重組率低是該樣本擁有良好降解效率的原因之一。

(七)紫外光漫反射光譜儀(DRS)



▲ 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 複合光觸媒之 DRS 圖

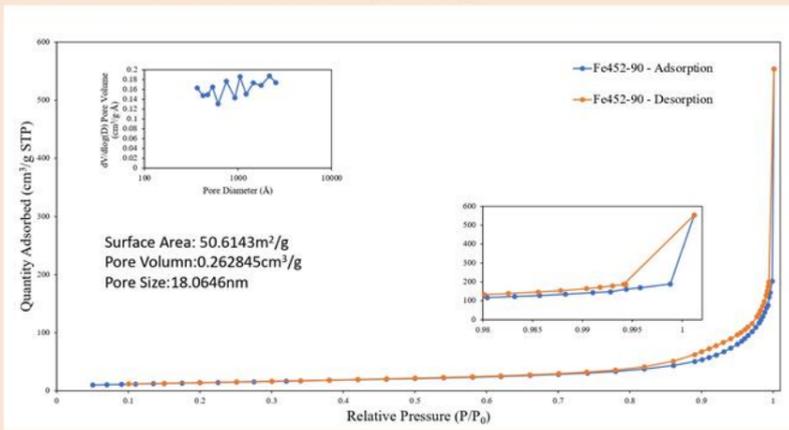
sample	波長(nm)	能間帶差(Ev)
Fe_3O_4	471.4706	2.641997
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -5%	429.2759	2.920588
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -10%	444.7273	2.873414
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -25%	410.5	2.940538
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -50%	442.1754	2.799873
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -75%	440.4286	2.847053
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90%	436.8667	2.843586
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -95%	435.3939	2.835461
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	429.5893	2.880841

▲ 各比例 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 複合光觸媒之最佳激發波長及能帶間隙

【討論】

表中複合光觸媒之激發波長，皆位於可見光區域，代表此為可見光光觸媒，而 90% 樣本之能帶間隙位於適當區域，推測為降解效率較佳之因素。

(八)表面積極孔分析儀(BET)



▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 複合光觸媒之 BET 圖

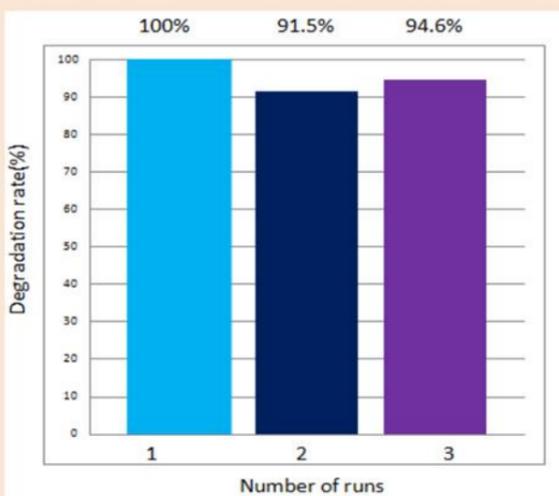
樣本名稱	Fe_3O_4	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90%	$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$
比表面積(m^2/g)	59.8976	49.0244	43.1105
孔洞大小(nm)	11.2564	19.87295	17.16145

▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 及 Fe_3O_4 之比表面積及孔洞大小

【討論】

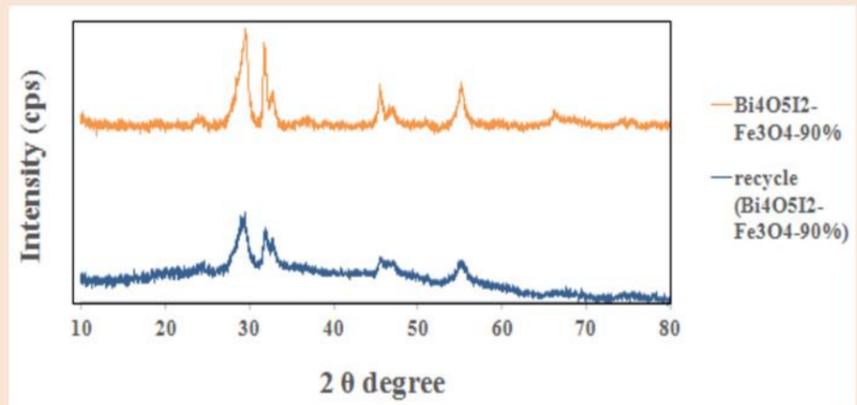
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 在複合 Fe_3O_4 後比表面積及孔洞體積均有所提升。這代表著複合樣本與染料有著更大的可反應面積，而觸媒反應面積的上升能提升反應速率，進一步影響光降解效率。

研究結果(四)觸媒實際生活應用之評估



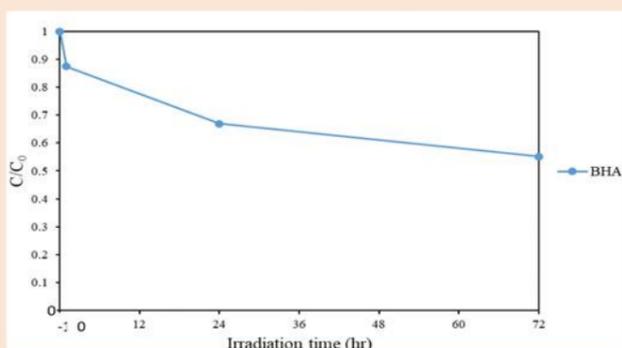
【討論】

由實驗結果可知，觸媒經多次反應後，複合光觸媒降解效果並沒有大幅下降；XRD 之特徵峰也無大幅改變，觸媒的結構應有一定的穩定性，推測其應具有一定的重複使用能力。

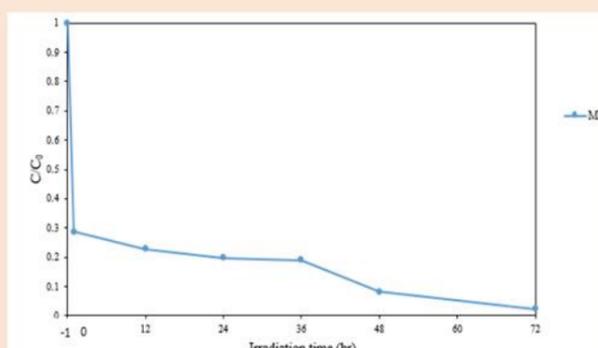


▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 複合光觸媒經回收實驗後之 XRD 圖

◀ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 複合光觸媒經回收實驗後之降解效果比例圖



▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 複合光觸媒以可見光降解 BHA 之效率圖

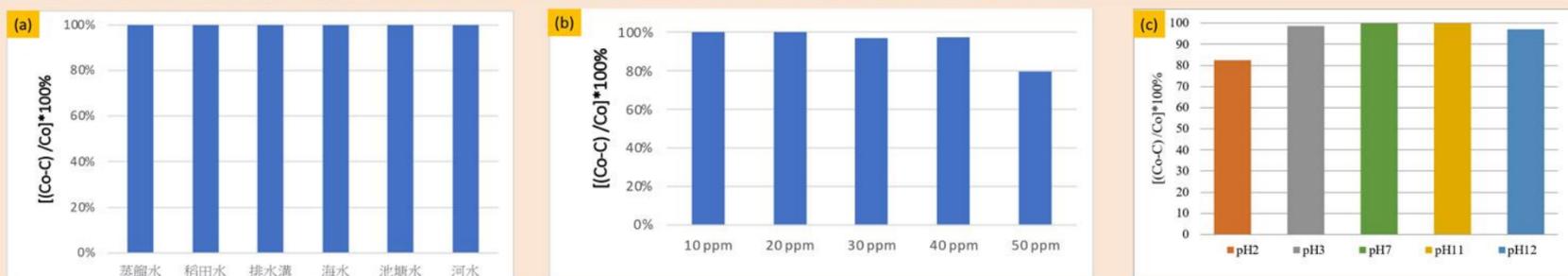


▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ - Fe_3O_4 -90% 複合光觸媒以可見光降解 MB 之效率圖

【討論】

水楊酸在經由 72 小時的光降解實驗後，濃度降低至 4.45 ppm，而亞甲藍的濃度也有逐漸下降的趨勢，由此可見該觸媒對透明物質水楊酸及亞甲藍皆具有降解能力。

研究結果(四)光觸媒實際生活應用之評估

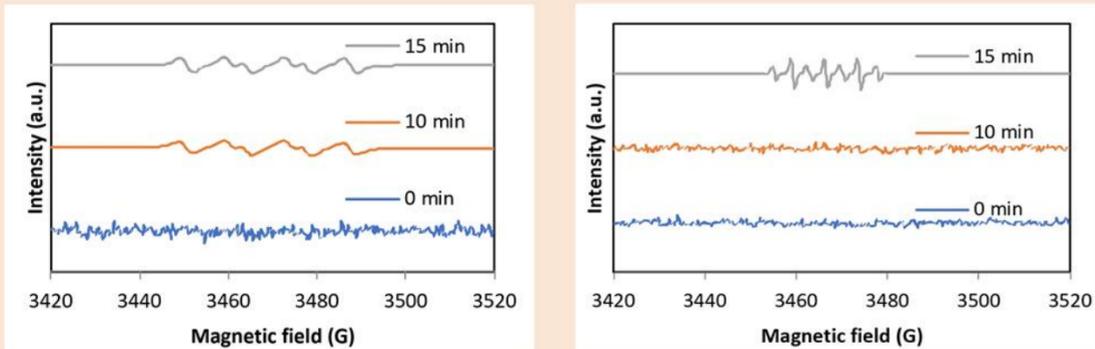


▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 複合光觸媒在(a)不同水質、(b)濃度及(c) pH值經可見光降解 CV之效率圖

【討論】

由上述一系列實驗結果得知，在圖(a)中， $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 樣本在幾種常見水質中依然保持99%以上的降解效率；而在圖(b)，針對降解高濃度結晶紫染料， $\text{CV}=40\text{ ppm}$ 時仍具有較佳的降解能力；在圖(c)中則得知於不同極端pH值之染料降解條件下，具有80~100%的降解效率。

研究結果(五) EPR結果之分析



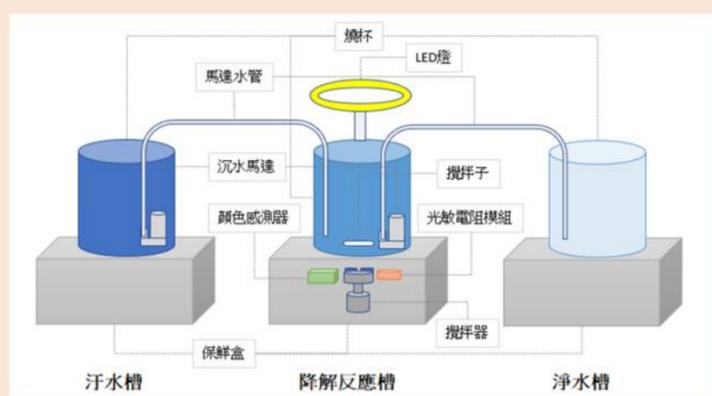
▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 樣本於 DMPO 甲醇溶液之 EPR 圖

▲ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 樣本於 DMPO 水溶液之 EPR 圖

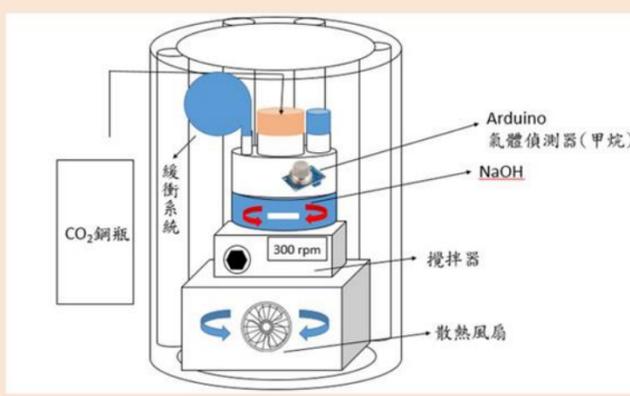
【討論】

左圖中可以發現在開始照光後，隨著時間增加，由零分鐘的雜訊變為清楚的峰值，對比參考資料[12]可以確認光觸媒光催化反應之自由基為 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。右圖中可以發現在開始照光後，隨著時間增加，由零分鐘的雜訊變為清楚的峰值，對比參考資料[12]可以確認光觸媒光催化反應之自由基應為 OH^{\cdot} 。實驗結果與預期之自由基種類相符，為 OH^{\cdot} 及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

研究結果(六)自製淨化裝置



▲ 自製淨水裝置之示意圖



▲ 自製光還原系統之示意圖

時間	0	24	48	72
甲烷含量	238	633	582	574

【討論】

$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 能夠進行光還原 CO_2 產製甲烷之反應，因此我們自行設計一款照光裝置，在反應瓶中置入氫氧化鈉溶液，並通入二氧化碳模擬碳捕捉，並以 Arduino 開發板連結氣體偵測器，以探討其 CH_4 產物量。另外在錐形瓶旁連結氣球或橡皮管做為緩衝裝置，以調節壓力變化，並在下方使用循環扇進行散熱。

結論

- 藉由 XRD 圖之特徵峰訊號、FT-IR 圖中之元素鍵結的振動訊號、EDS 結果的組成元素，以及 SEM 影像之粉末外型，得知本研究所複合之光觸媒具有原來觸媒兩者之特性。
- 以可見光降解 CV 效率圖顯示出 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-90\%}$ 複合光觸媒為複合樣本中光降解效率最佳者，其 k 值達 0.1118 h^{-1} ，因此訂為我們後續淨化裝置所選用之樣本。
- 經各項檢測，推測觸媒降解效率提升之原因是因為將 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 加入 Fe_3O_4 進行複合仍有較低的電子電洞重組率、適當的能帶間隙以及比表面積及孔洞體積的提升。
- 在自製淨化裝置方面，淨水裝置成功藉由光強度變化將水抽出，並達成自動淨水目的。另外，自製光還原裝置亦成功證明本研究合成之光觸媒能夠光還原二氧化碳以製備化石燃料。

未來展望

我們希望能將碘氧化鉍光觸媒與其他光觸媒以不同比例進行複合，如： $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、GO 等，接著同我們本次實驗進行一連串的儀器分析，找到最佳光降解且低電子電洞重組率之複合光觸媒，並與 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 之複合光觸媒進行比較，以取用較佳之光觸媒作為淨化裝置之樣本；或是調整淨化裝置，嘗試得到更好的光催化實驗結果。

參考資料

- 取自工研院期刊·台灣對隔熱應有的認識 What Taiwan Should Know about Heat Insulation·吳柏村
- 取自科學Online·光觸媒於環境污染物降解的應用
- 取自國立臺中教育大學科學教育與應用學系碩士論文·碘氧化鉍複合氧化石墨或石墨相氮化碳之特性分析及其光催化降解有機汙染物之研究·周尚毅
- 取自大甲高中化學演示實驗室之教學影片-鐵磁流體的合成 Synthesis of ferrofluid
- 取自 Rongan He, Shaowen Cao, Jiaguo Yu, Yanchao Yang Microwave-assisted solvothermal synthesis of $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ hierarchical architectures with high photocatalytic performance
- 取自國立臺中教育大學科學教育與應用學系暑期在職進修專班碩士論文·複合物 $\text{BiOI/g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOxIy}$ 之合成、特性及其光催化性質之研究·吳曉莉
- 取自 Formation of $\text{BiOI/g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet composites with high visible-light-driven photocatalytic activity Hua An, Bo Lin, Chao Xue, Xiaoqing Yan, Yanzhu Dai, JinJia Wei, Guidong Yang
- 取自 X. Zhang, Z.H. Ai, F.L. Jia, L.Z. Zhang. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX ($X = \text{Cl, Br, I}$) Nanoplate Microspheres. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112, 747-753.
- 取自 X. Xiao, C. Liu, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, L. Li, L. Wang. Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties. Journal of Materials Chemistry, 22, 2012, 22840-22843.
- 取自科儀新知第二十六卷第六期 94.6·奈米孔洞材料之物理吸脫附分析 Physical Sorption Characterization of Nanoporous Materials·楊家銘
- 取自國立臺中教育大學科學教育與應用學系碩士論文·以土壤及其製品作為催化劑前驅物轉酯化生質柴油之研究·林佳豪
- Villamena, F. A., Locigno, E. J., Rockenbauer, A., Hadad, C. M., & Zweier, J. L., Theoretical and Experimental Studies of the Spin Trapping of Inorganic Radicals by 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline N-Oxide (DMPO). 1. Carbon Dioxide Radical Anion. The Journal of Physical Chemistry A, 2006, 10, 13253-13258