

奈米金屬氧化物微波製備與污染物微波降解反應之研究

國立高雄師範大學化學系教授 徐永源
 國防大學理工學院應化系教授 汪成斌
 國防大學理工學院應化系博士候選人 賴特隆

一、前言

傳統加熱提供能量是一種效率低且需耗時以促使化學反應發生的方法，在微波能尚未被使用前，許多的化學反應都以此方式進行。微波能在化學領域使用的時間較晚，原因是微波用於通訊方面致使在其他領域的使用受到限制。在化學上的應用要溯自 1975 年使用此技術做為元素分析樣品前處理[1]。1986 年匈牙利科學家首次使用微波能量運用於浸置於有機溶劑中之土壤、棉花仔、及其它樣品中成份的萃取，亦發現了大幅度縮短時間與提高萃取物組成的良好效果[2]。微波可應用在萃取技術、有機合成、去污染處理、固定化技術等多方面研究。近年來以微波製備奈米金屬氧化物觸媒及以微波促進水中有機污染物的研究亦陸續展開，原因是與傳統的加熱進行化學反應相比較，微波方法提供了一些顯著的特性：迅速提供能量、產率與純度較高的生成物、不同型式結構的奈米粒子[3]並提高了反應速率。

二、微波反應原理

「微波」是一種頻率介於 300 MHz 至 300 GHz 的電磁波。物質對電磁波有吸收和反射的現象存在，不同波長的電磁波對物質反射和吸收的情況亦有差異。微波的波長可達米級數(meter)，所以微波被物質吸收會更深層，有別於傳統加熱（由表面累積熱量傳導致內層），而是直接由物質內部直接受熱，可大幅縮短加熱時間。不同的物質對微波的吸收是不同的，金屬無法吸收微波，故微波遇到金屬大部分被反射回去。微波對化學反應的作用，除了物質受熱的熱效應，還存在分子間的非熱效應作用。組成物質的極性分子會隨微波電磁場交變的方向使分子來回轉動，藉著極性分子的作用而轉換成熱能。由於電磁場交變的速度極快，導致微波能量轉變成熟能是相當

快速的[4]。

微波的熱效應和微波給予化合物中帶電粒子的能量有關。若物質中存在可自由移動的帶電粒子，於電場中則會產生電流的現象；但若帶電載體被固定於一個範圍內，此帶電載體將以振動的形態展現，以符合電場向量的一致性，此現象即所謂的介電極化(dielectric polarization)現象。介電極化可區分為：電子極化(electronic polarization)、原子極化(atomic polarization)、偶極子極化(orientation polarization)和界面極化(space charge polarization)等四種。微波場並不會引起電子及原子極化現象，因為微波交變電場的週期較此二種極化的鬆馳時間(relaxation time)還長，而偶極子和界面極化的馳豫時間與微波的頻率剛好有重疊處，所以介電質於微波場中主要是靠這兩種作用而進行微波加熱。介電質在微波場中的極化作用可視為對電場電流密度的耗損，介質的複介電常數 ϵ 為： $\epsilon' - i\epsilon''$ 。 ϵ' 為複介電常數的實部〔為物質的介電常數(dielectric constant)，表示物質被極化的能力，也可視為是物質阻止微波穿透的能力〕， ϵ'' 為複介電常數的虛部〔為物質的介電損耗(dielectric loss)，表示物質將電磁能轉換為熱能的效率〕。當物質在特定頻率和溫度下將電磁能轉化為熱能的能力可以該物質的耗損因子(dissipation factor)來判定。 $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ， $\tan \delta$ 為介質耗損因子；所以，物質的 ϵ' 值越大，對微波的偶合作用越強。極性分子與微波有較強的偶合作用；非極性分子與微波可產生弱偶合或不產生偶合作用。微波可以加速化學反應與促進生成物產率是由於它以 10^{-9} 秒為週期的速率迅速的轉換電磁輻射能給反應物質，導致非平衡狀態與瞬間局部高溫[5]。

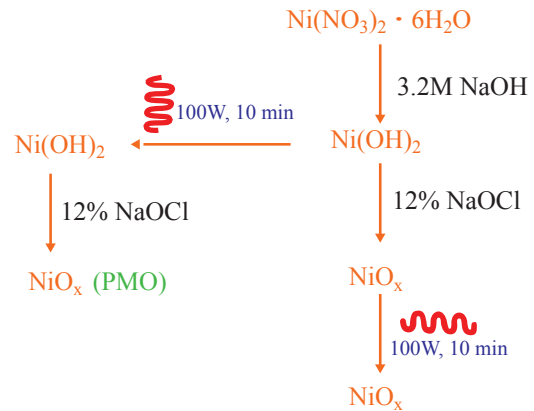
依據金屬氧化物與微波之間的相互作用，可以把金屬氧化物分成二類[6]：(1)高耗損物質（如： Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 Fe_3O_4 、

WO₃等)，這些物質對微波有很強的吸收能力，在微波場中升溫速率很快，因此對微波極為敏感，在微波場中有很高的活性；(2)低耗損物質（如：CaO、CeO₂、La₂O₃、SnO、TiO₂、Pb₃O₄等），這些物質在微波場中升溫速率很慢。一般高耗損金屬氧化物最適做為微波輔助催化反應的催化劑，而載體則適合以低耗損金屬氧化物為主。

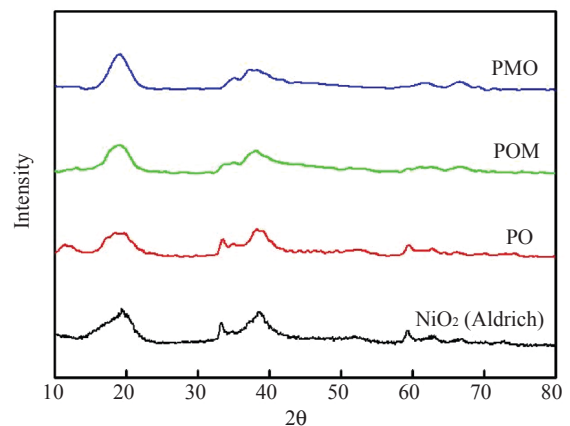
三、奈米金屬氧化物之製備

製備奈米金屬氧化物的有 precipitation、sol-gel、gas condensation、hydrothermal synthesis [7]等多種方法。與上述方法相較，微波電磁輻射與反應物確切的作用機制尚不清楚，但微波加熱特性可以有效的控制所製備奈米氧化物之物理及化學特性，例如純度、小粒徑、粒徑範圍分佈小，且較傳統加熱方法有快速、及較佳重現性等優點[8]。Fe₂O₃ [9]、Fe₃O₄ [10]、ZnO [11]、TiO₂ [12]、SnO [13]、Co₃O₄ [14]等奈米晶粒以微波方法合成，在近年來均有研究報導，其奈米生成物的特性均較傳統製備方法為佳，且可做多元的變化。氧化鎳是一種催化作用佳的氧化催化劑，對多電子氧具有選擇吸附的傾向，在有機物的氧化[15]、分解[16]、合成[17]有良好的催化性。同時，氧化鎳粉體廣泛的被用來當燃料電池的陰極[18]、光催化材料[19]及氣體感應器[20]。高價態的黑色氧化鎳，有幾種不同的物種：Ni₂O₃、Ni(OH)₃、Ni₂O₃·1.5H₂O、Ni₂O₃·2H₂O 和 NiOOH，可從 NiO 或 Ni(OH)₂ 製備[21]。NiOOH 的結構可以視為 NiO₂ 的層狀堆積，層內離子間主要是靠離子鍵的作用，層間靠凡德瓦力的作用維繫。而高價態的氧化鎳具有易釋出的氧，在催化的過程中可利用此活性氧進行氧化作用；高價態的氧化鎳，在室溫下氧的吸附型態主要是 O⁻，當溫度高於 235°C 時 O⁻ 將轉變為 O²⁻ 存在於 NiO[22]。

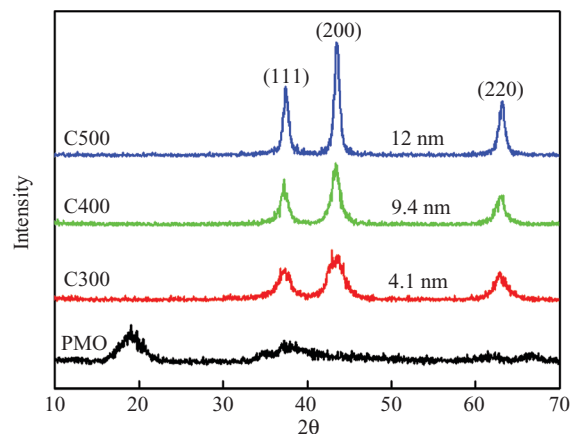
以微波方式製備奈米氧化鎳可由兩種途徑(圖一)：沈澱-微波-氧化法(PMO) [23]及沈澱-氧化-微波法(POM)。所得之黑色氧化鎳與沈澱-氧化法(PO)及商用 NiO₂ 經由 XRD (圖二)分析，由結果判斷所合成的氧化鎳物種應為高價態 NiO₂。進一步以 TPR (temperature-programed reduction)確認還原態，由圖三可以觀察到全部都有 2 個還原峰(R₁ 和 R₂)，還原峰可視為 NiO₂



圖一 NiO_x 之微波輔助製備程序



圖二 Aldrich、PO、PMO 及 POM 製備氧化鎳之 X 光繞射(XRD)圖譜



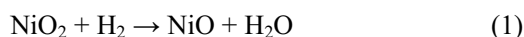
圖三 Aldrich、PO、PMO 及 POM 製備氧化鎳之層溫還原(TPR)圖譜

和 NiO 物種的還原行為。初始 NiO₂ 還原為 NiO 接著再還原為 Ni。下列二個方程式可說明隨溫度升高 TPR 變化的過程。

表一 Characteristics of PO, PMO, and POM nickel oxides.

Nickel oxide	non-stoichiometric chemical formula (predicted)	TG (weight loss, %)	TPR	
			T _{red} (°C)	N _{H₂} / N _{Ni}
PO	(NiO) _{0.8} (NiO ₂) _{0.2}	12	145,290	1.20
PMO	(NiO) _{0.4} (NiO ₂) _{0.6}	18	157,277	1.58
POM	(NiO) _{0.6} (NiO ₂) _{0.4}	14	176,351	1.38

TPR: temperature-programed reduction (程溫還原)

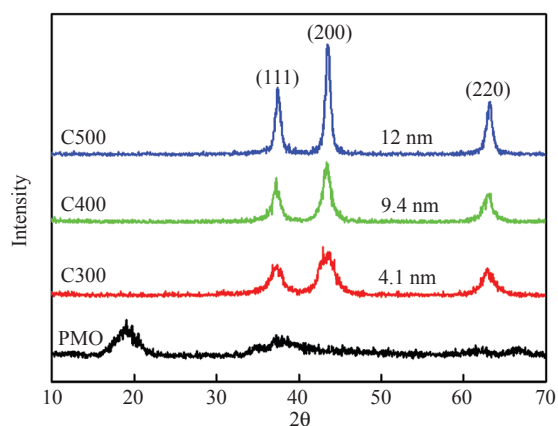


經微波程序製備的氧化鎳 R₁ 會往高溫偏移的現象且 N_{H₂}/N_{Ni} 比值也較高，此現象應與微波作用有關，相關的特性鑑定整理於表一。

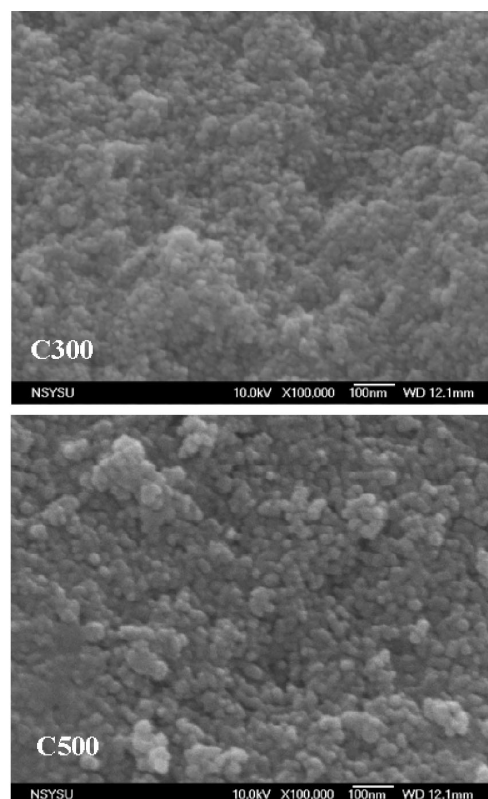
PMO 樣品分別煨燒 300°C、400°C 及 500°C，經 XRD (圖四) 分析發現，煨燒 300°C 以上完全轉變為 NiO (JCPDS 47-1049)，且經由 Debye-Scherrer 方程式估算平均粒徑分別為 4.1、9.4 及 12.0 nm，由 SEM (圖五) 亦可觀察 NiO 奈米粒子隨煨燒溫度升高粒徑增加的趨勢，並可獲得分布均勻的粒徑。

四、微波輔助酚類有機污染物催化降解反應

廢水中有機污染物處理方法有物理、化學、及生物方法，成本與處理效率不高是亟待解決的問題。奈米材料與技術的開發與應用，為實現高效率、低成本的水質處理開闢了新的途徑。目前，奈米材料與技術在水處理方面的主要應用包括：光催化[24]、光電催化[25]、吸附[26]、微生物[27]、消毒殺菌[28]和磁化[29]等方法。微波加熱輔助催化反應的機制曾被提出，觸媒受到微波照射時，觸媒表面各處的電場強度不同，在電場最強處會形成熱點(hot spots)，電場最強處會隨微波照射過程而變化，則此熱點會在觸媒的表面隨機發生[30]。由於微波反應的特性受到注意，以微波能來加速水中有機污染物的研究，在近年來陸續的展開，例如以微波促進高級氧化法(microwave-enhanced advanced oxidation process)降解 4-氯酚[31]，微波輔助光催化降解 4-硝基酚等[32]。微波可快速加熱，這些熱點溫度又比觸媒表面的平均溫度高許多，這是為什麼微波催化可降低反應溫度的原因[33,34]。



圖四 PMO、C300、C400 及 C500 氧化鎳之 X 光繞射(XRD)圖譜

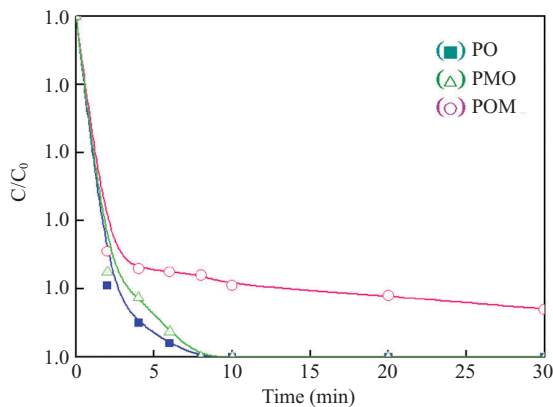


圖五 PMO 煨燒後樣品 C300 及 C500 之掃描式電子顯微影像(SEM)

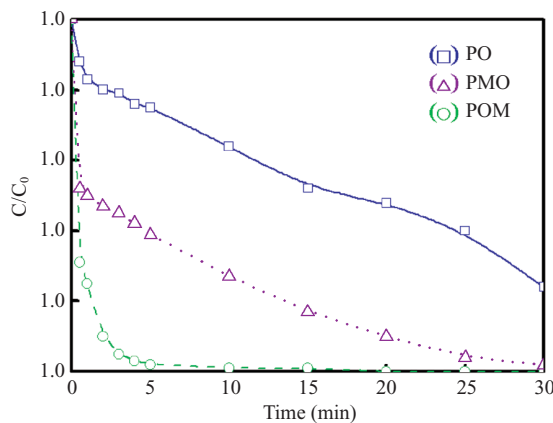
表二 Literatures on the degradation of phenolic compounds.

Pollutant	Method	Catalyst	Activity
phenol	MECD [34]	NiO _x	8 min, 100 %
4-chlorophenol	Microwave-enhanced AOP [32]	AOP	60 min, 100 %
4-chlorophenol	Catalytic oxidation [9]	NiO _x	20 min, 100%
4-chlorophenol	MECD [35]	NiO _x	25 min, 100 %
4-chlorophenol	MECD [10]	NiO _x	5 min, 100 %

MECD：微波輔助催化降解；Microwave-enhanced AOP：微波輔助高級氧化程序；Catalytic oxidation：催化氧化



圖六 比較氧化鎳觸媒於 pH = 7、40 °C 之微波輔助催化降解苯酚活性圈



圖七 氧化鎳觸媒於 pH = 7、40 °C 之微波輔助催化降 4-氯酚活性比較

以前述微波製備的奈米氧化鎳觸媒進行微波輔助催化 (microwave-enhanced catalytic degradation, MECD) 降解水中酚類有機污染物，發現較其他方法有更佳的降解效率[35]，由表二可以比較不同方法的差異。三種觸媒於 pH 7 及 40°C 降解 200 mg L⁻¹ 苯酚 (圖六) 及 4-氯酚 (圖七) 水溶液，均可於短時間內達到降解效果，但

是不同程序製備的觸媒降解不同污染物質，其活性表現也不盡相同，此結果應和微波與觸媒的作用有關，目前對其機制還不清楚尚待深入的探討。

五、結論

利用不同微波程序製備奈米材料，可依所需材料的特性調整微波的製備方式，微波在奈米材料的應用是需經設計以符合實際的需求。隨著微波的研究及發展，其應用性更廣泛、理論探討也更深入，在低溫催化環境有機污染物降解有更優異的效果，此應與吸波物質 (觸媒與有機污染物) 的消散因子 (dissipation factor) 有關，但仍須進一步研究以符合實際環境問題的解決。

參考文獻

- [1] A. Abu-Samia, J. S. Morris and S. R. Koirtyohann, *Analytical Chemistry*, **47**, 1475 (1975).
- [2] K. Granzler, A. Salgo, K. Valko and J. Chromatogr, **371**, 299 (1986).
- [3] S. F. Liu, I. R. Abothu and S. Lomerneni, *Mater. Lett.*, **38**, 344 (1999).
- [4] Z. Andrzej, *Critic. Rev. Anal. Chem.*, **25**, 43 (1995).
- [5] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, Matthews, NS (2002).
- [6] A. G. Whittaker and D. M. P. Mingos, *Inter. Microwave Power Institute*, **29**, 195 (1995).
- [7] H. Wang, J.-Z. Xu, J.-J. Zhu and H.-Y. Chen, *J. Crystl. Growth*, **244**, 88 (2002).
- [8] S. Komarneni, M. Bruno and E. Mariani, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1843 (2000).

- [9] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong and H. Y. Chen, *Mater. Lett.*, **50**, 341 (2001).
- [10] Y. B. Kholam, S. R. Dhage, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, P. P. Bakare, S. D. Kulkarni and S. K. Date, *Mater. Lett.*, **56**, 571 (2002).
- [11] J. Zhou, Z. Wang, L. Wang, M. Wu, S. Ouyang and E. Gu, *Superlatt. and Microstruct.*, **39**, 314 (2006).
- [12] A. V. Murugan, V. Samuel and V. Ravi, *Mater. Lett.*, **60**, 479 (2006).
- [13] D. S. Wu, C. Y. Han, S. Y. Wang, N. L. Wu and I. A. Rusakove, *Mater. Lett.*, **53**, 155 (2002).
- [14] W. W. Wang and Y. J. Zhu, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1929 (2005).
- [15] K. Nakagawa, R. Konaka and T. Nakata, *J. Org. Chem.*, **27**, 1597 (1962).
- [16] S. T. Christoskova and M. Stoyanova, *Wat. Res.*, **35**, 2073 (2001).
- [17] R. S. Drago, A. L. M. L. Mateus and D. Patton, *J. Org. Chem.*, **61**, 5693 (1996).
- [18] A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1168 (1996).
- [19] K. Yoshimura, T. Miki and S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2440 (1995).
- [20] H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda and M. Obara, *Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1081 (1996).
- [21] H. P. Hanson and W. O. Milligan, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1144 (1956).
- [22] A. Bielanski and J. Haber, *Marcel Dekker*, p94 (1991).
- [23] T. L. Lai, Y. Y. Shu, G. L. Huang, C. C. Lee and C. B. Wang, *J Alloys Compd.*, in press.
- [24] I. Ilisz, A. Dombi, K. Mogyorósi, A. Farka and I. Dékány, *Appl. Catal. B*, **39**, 247 (2002).
- [25] J. Kesselman, N. Lewis and M. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 2298 (1997).
- [26] K. J. Kim, C.-S. Kana and M. Y.-J. You, *Catalysis Today*, **111**, 223 (2006).
- [27] S. Meyer and H. Steinhart, *Chemosphere*, **40**, 359 (2000).
- [28] B. Guieysse, and G. Viklund, *Chemosphere*, **55**, 1493 (2004).
- [29] M. S. Vohra and K. Tanaka, *Wat. Res.*, **37**, 3992 (2003).
- [30] G. Bond, R. B. Moyes and D. A. Whan, *Catal. Today*, **17**, 427 (1993).
- [31] S. Horikoshi, A. Tokunaga, N. Watanabe, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Photochem. Photobio., A*, **177**, 129 (2006).
- [32] Z. Ai, P. Yang and X. Lu, *J. Hazard. Mater.*, **B, 124**, 147 (2005).
- [33] T. L. Lai, C. C. Lee, K. S. Wu, Y. Y. Shu and C. B. Wang, *Appl. Catal. B*, **Vol. 68**, 147 (2006).
- [34] T. L. Lai, W. F. Wang, Y. Y. Shu, Y. T. Liu and C. B. Wang, *J. Molecul. Cata. A: Chemical*, in press.
- [35] T. L. Lai, G. L. Huang, C. C. Lee, Y. Y. Shu and C. B. Wang, *Appl. Catal. B*, in review.