

同步輻射光譜分析在環境及分子科學研究上的應用

林錕松(元智大學化學工程系)

李志甫、楊耀文、張凌雲、湯茂竹、劉定國(國家同步輻射研究中心)

前言

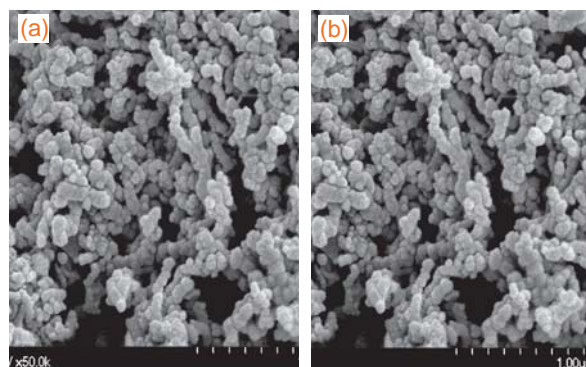
同步輻射所提供的高品質X光光源，對於深入探討元素在複雜系統中之狀態具有極大的優勢。其中X光吸收光譜可反映吸收原子的電子結構(如氧化價數及能階的佔有率)以及周圍的局部幾何結構(如原子種類、配位數、鍵距等)，使其成為環境或分子科學領域的極佳分析技術^[1-3]。由於能有效分析環境樣品之細微結構的特性，故已廣泛應用於觸媒、灰份、污染土壤、鏷米、微生物吸附重金屬(metal biosorption)、奈米碳管(carbon nanotube, CNT)及螯合(chelating)等分子環境科學(molecular environmental science)之研究。

近十多年來，美國的研究人員積極從事同步輻射光源應用於分子環境科學之研究，而污染物化學結構之瞭解將有助於未來環境污染防治及工程實務的研發。至於國內的相關研究亦正方興未艾，本文將介紹數例利用國家同步輻射研究中心設施進行實驗所獲致的成效。

奈米零價鐵粉去除受鉻污染水體之研究

國內水體受鉻金屬污染的情形十分嚴重，其對人體危害及環境之衝擊實不容忽視。奈米零價鐵粉(zero-valent iron nanoparticles)用來吸附並催化分解水中的毒性物質(如含氯有機物)或還原鉻金屬是近年來的熱門研究課題，其主要原因是此一處理技術具經濟、方便、效率高及直接加入水中單純化的優點，且較不易產生二次污染^[4]。

實驗結果證實奈米零價鐵粉對高濃度(500—4000 ppm) Cr(III, VI)之吸附去除效率非常

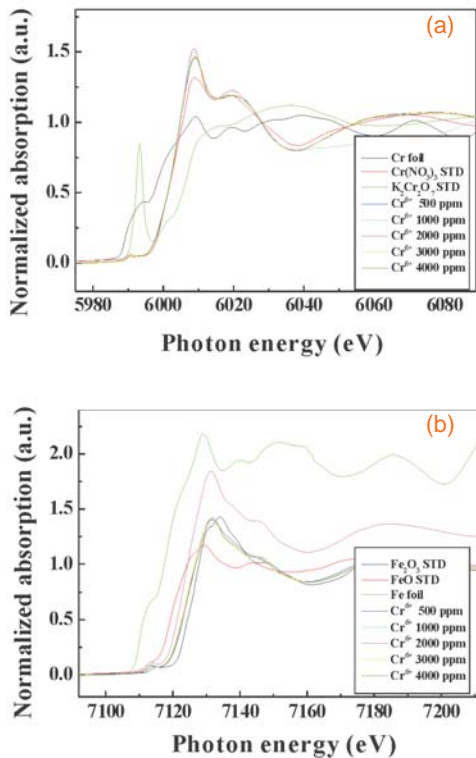


圖一 (a) 合成之奈米零價鐵粉及(b) 奈米零價鐵粉吸附 K₂Cr₂O₇(aq) 後之 FE-SEM 分析

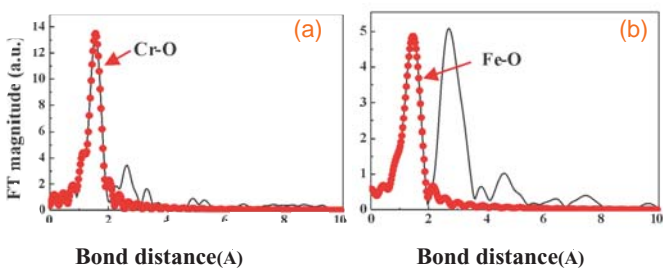
高，可達99%以上；而且可將Cr(VI)還原成Cr(III)，毒性因此減低將近千倍。FE-SEM分析(圖一b)顯示吸附鉻之奈米零價鐵粉結構呈不規則鬆散狀，可能是因部份奈米零價鐵被氧化生成氧化鐵非晶型結構，而且呈現由外層向內層氧化之收縮核心(shrinking core)，其中氧化鐵層厚度由Auger電子光譜可知約為40—80 Å。XPS亦顯示奈米零價鐵粉表面吸附鉻離子，並且進行電化學反應而形成氧化鐵。

圖二為吸附鉻之奈米零價鐵粉中鉻及鐵原子的XANES光譜，一般而言，吸收邊緣能量與原子的氧化價數有關，氧化價數愈高，化學偏移量即愈大。此特性可利用數種已知價數的鉻或鐵標準物與吸附含鉻溶液之奈米零價鐵粉樣品的吸收邊緣位置相互比較，即可得知鉻或鐵元素之氧化價數，實驗結果指出吸附鉻之奈米零價鐵粉中鉻或鐵分別以Cr(III)或Fe(III)為主。

EXAFS光譜分析(圖三)指出吸附鉻之奈米鐵粉中Cr-O及Fe-O鍵長分別為 $1.98 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 及 $1.97 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ，配位數則分別為4.6及4.1。本研究是一典型應用同步輻射光譜探討奈米金屬微粒吸附金屬及其在表面氧化還原反應之實



圖二 奈米零價鐵粉吸附 500 — 4000 ppm $K_2Cr_2O_{7(aq)}$ 後的(a)Cr 及(b)Fe K-edge 之 XANES 光譜



圖三 奈米零價鐵粉吸附 4000 ppm $K_2Cr_2O_{7(aq)}$ 後在(a) Cr 及 (b) Fe K-edge 之 EXAFS 經 Fourier transformation 所得結果

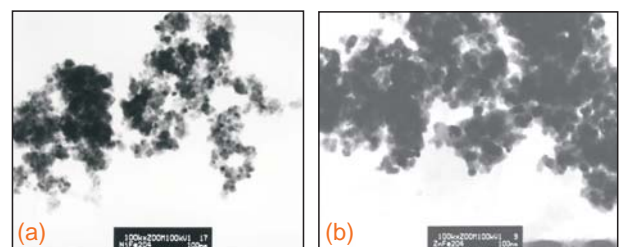
例，相當適合用來評估重金屬污染場址之現址復育技術。

奈米鎳鋅磁氧鐵礦分解 CO_2 之研究

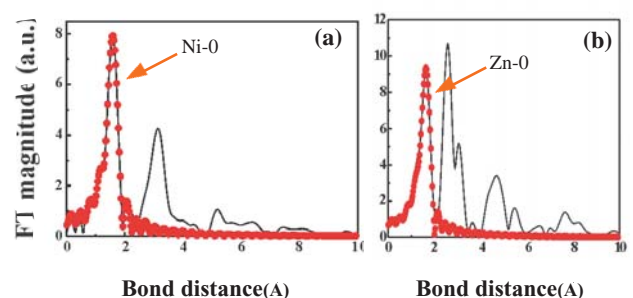
地球的溫室效應(greenhouse effect)會對環境及人類造成嚴重傷害。目前全球 CO_2 的排放量約佔溫室氣體總量的 55%，是以 CO_2 乃成爲全球控制溫室效應的主要減量對象⁵¹。本研究之主要目的是探討利用奈米鎳或鋅磁氧鐵礦(nanophase nickel or zinc ferrite)之特殊催化效果來分解 CO_2 。奈米鎳或鋅磁氧鐵礦是以水熱法合成，利用氫氣還原活化後再通入 CO_2 氣體與其接觸，

CO_2 分解反應是於 573 K 下進行。

圖四顯示奈米鎳或鋅 ferrite 粒徑皆約 20 — 30 nm。EXAFS 光譜(圖五)顯示中心原子第一配位層結構 Ni-O、Fe-O 與 Zn-O 之鍵距分別爲 1.99、1.87 與 1.99 Å，通氫活化後鍵距皆略微增長；而活化前 Fe 之氧化價數接近 +3，活化後則介於 +2 及 +3 之間。反應結果顯示奈米鎳、鋅 ferrite 於氫化後形成極度缺氧(oxygen deficient)狀態，以致能瞬間與 CO_2 中的 O 原子劇烈反應，使 CO_2 分解，而達到 CO_2 減量之目的。



圖四 合成態之奈米(a) $NiFe_2O_4$ 及(b) $ZnFe_2O_4$ 觸媒之 HRTEM 分析



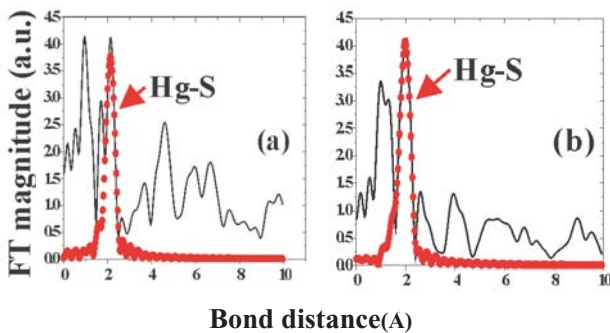
圖五 奈米磁氧鐵礦在(a)Ni 及(b)Zn K-edge 之 EXAFS 經 Fourier transformation 所得結果

基因轉植大腸桿菌吸附重金屬汞之光譜分析

近年來的研究推測汞結合蛋白 MerP (mercury-binding protein) 具有吸附與隔絕汞離子的特性，且不干擾其它存在於周圍空間的蛋白質作用之功能，使細菌對各類不同的有機汞具抗性，顯出 MerP 蛋白做爲汞離子生物吸附劑的潛力。因此利用基因工程技術，將其選殖(clone)在適當的載體後，再分別把含有來自革蘭氏陽性(G+B)及陰性菌(G-P)汞結合蛋白質基因 MerP 的選殖載體，轉形到宿主細胞大腸桿菌 BL21(DE3)

之中，並加入誘導劑IPTG，促使宿主細胞大量製造MerP，以進行重金屬鍵結特性之研究，同時利用空白試驗做為對照組，觀察經大量表現MerP後，對Hg結合能力之促進程度^[6]。

EXAFS數據(圖六)顯示BL21及G-P之Hg-S鍵距分別為2.52 Å及2.43 Å，配位數則分別為1.6及2.1。可能是因轉植後菌體表面之汞鍵結數目蛋白MerP或硫醇基(thiol)增加，使得Hg-S鍵結數目增加而鍵距減小，由此可瞭解轉植微生物吸附重金屬之可能途徑及機制。

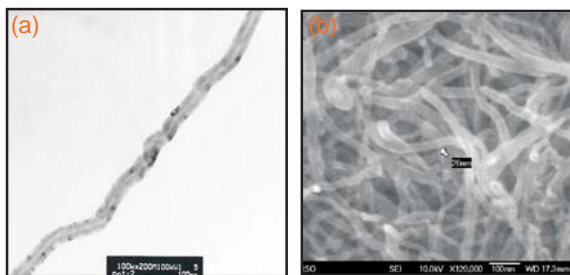


圖六 (a) 空白試驗(BL21) 及(b) 革蘭氏陰性菌(G-P) 汞結合蛋白質基因MerP的大腸桿菌BL21(DE3)在Hg L₃-edge之Fourier transformed EXAFS 光譜

合成奈米碳管所用觸媒材料之結構分析

奈米碳管特殊的結構使其具備特異的物化性質，在電性、場發射性、機械強度、熱穩定性、熱導效率與儲氫方面皆有優異的表現。

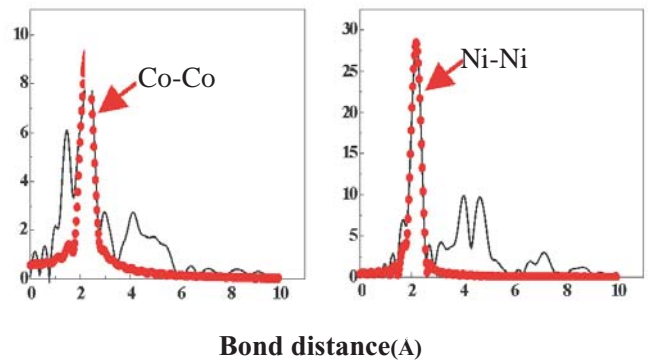
將苯及六氯苯置入高壓釜內做為碳源，以鉀或鈉為還原劑，在623 K下配合奈米Co/Ni觸媒經水熱法合成多層CNT，HRTEM(圖七)分析可



圖七 在623 K下以Co/Ni為觸媒前趨物合成之(a)竹節狀及(b)蠕蟲狀的多層奈米碳管之HRTEM分析

知其內徑為15—30 nm，長度達1500 nm，形狀則有竹節及蠕蟲狀^[7]。

圖八的EXAFS數據顯示奈米碳管純化時斷頭的鈷(Co-Co)及鎳(Ni-Ni)金屬觸媒微粒之鍵距分別為2.45 Å及2.48 Å，配位數則分別為4.0及5.9。由此結果可知原本離子態之Co/Ni，在合成過程中幾乎被完全還原成奈米金屬狀態，且以此為CNT成長導引之金屬觸媒微粒，粒徑大小約與CNT內徑相近。



圖八 奈米碳管斷頭之(a)鈷及(b)鎳金屬觸媒微粒的Fourier transformed EXAFS 光譜

參考文獻

- [1] J.-F. Lee, 化學 **53**, 280 (1995).
- [2] F. W. Lytle, J. Synchrotron Rad. **6**, 123 (1999).
- [3] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller, Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995).
- [4] S. M. Ponder and T. E. Mallouk, Environ. Sci. Technol. **34**, 2564 (2000).
- [5] V. K. Sankaranarayan and C. Sreekumar, Current Appl. Phys. **3**, 205 (2003).
- [6] P. K. Sharma, D. L. Balkwill, A. Frenkel, and M. A. Vairavamurthy, Appl. Environ. Microbiology **66**, 3083 (2000).
- [7] C. A. Dyke and J. M. Tour, J. Am. Chem. Soc. **125**, 1156 (2003).