

科技部補助專題研究計畫成果報告 期末報告

以鐵氧磁體及GAC-鐵氧磁體吸附綠色溶液-離子液體，微波觸媒
氧化法再生：不同金屬，合成方法，氧化劑添加，生物毒性及生物
可分解性評估(第3年)

計畫類別：個別型計畫
計畫編號：NSC 101-2221-E-040-006-MY3
執行期間：103年08月01日至104年07月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：張時獻

計畫參與人員：大專生-兼任助理人員：謝巧筠
大專生-兼任助理人員：劉又甄

處理方式：

1. 公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢
2. 「本研究」是否已有嚴重損及公共利益之發現：否
3. 「本報告」是否建議提供政府單位施政參考：是，環保署

中華民國 104 年 10 月 30 日

中文摘要：本研究用觸媒高級氧化法(catalyst-AOP)及觸媒高級還原法(catalyst-ARP)去除離子液體BMIMCl，並探討作用機制。在觸媒高級氧化部份，所用變數為觸媒CuFe2O4, 擔體GAC, 氧化劑為H2O2及persulfate，同時探討微波照射提升氧化分解催化分解BMIMCl可行性。本研究探討不同金屬觸媒高級氧化法對BMIMCl去除效果。實驗結果指出單獨使用CuFe2O4及GAC對BMIMCl吸附能力不高 (< 4%)。CuFe2O4/oxidants(H2O2, persulfate)無法有效破壞IL，GAC可以吸附微波造成熱點，本研究合成GAC- CuFe2O4做為觸媒，實驗結果指出MW/GAC-CuFe2O4/oxidants法仍無法有效去除BMIMCl。本研究同時以觸媒高級還原法處理BMIMCl，所用變數為還原劑NaBH4，金屬離子(Fe2+, Ni2+)及graphene oxide (GO) 擔體。實驗結果指出單純添加Fe2+, Ni2+, NaBH4及GO皆無法有效去除BMIMCl，另Ni2+/Fe2+/NaBH4系統去除BMIMCl效果亦不明顯。但添加GO至Ni2+/Fe2+/NaBH4系統卻可明顯去BMIMCl (86%)。本研究評估不同變數對Ni2+/Fe2+/NaBH4/GO系統去BMIMCl機制，推測主要原因應為Ni2+可以在GO表面還原Ni0，提升Ni0還原觸媒表面積，Fe2+亦可還原為Fe0，Fe0腐蝕時可釋放氫原子降解BMIMCl。在Ni2+/Fe2+/NaBH4系統中，最適合擔體為GO > graphite > GAC。最佳操作條件為NaBH4 = 1.6 g L-1, Fe2+ = 1 g L-1, Ni2+ = 0.6 g L-1, GO = 4 g L-1, pH 9，圖譜分析指出Ni2+/Fe2+/NaBH4/GO系統可以有效破壞BMIMCl之pyridine 鍵。由以上結果指出Ni2+/Fe2+/NaBH4/GO系統為一具潛力技術，可以有效破壞含BMIMCl廢水。

中文關鍵詞：觸媒高級還原法, Ni2+, Fe2+, NaBH4, 毒性分析

英文摘要：In this study, both catalyst-advanced oxidation process (catalyst-AOPs) and catalyst -advanced reduction process (catalyst-ARPs) were used to degrade ionic liquid BMIMCl. The factors responsible for the degradation of BMIMCl were also investigated. In the C-AOPs experiment, different variables were assessed, including the catalyst of CuFe2O4, GAC supporter, and the oxidants (H2O2 and S2O82-). Microwave irradiation was used to enhance the generation of OH. free radicals. Results show that the adsorption of BMIMCl onto CuFe2O4 and GAC were slight (0-4%). CuFe2O4/oxidants (H2O2, S2O82-) ineffectively destroy can not effectively destroy BMIMCl. Even though, the microwave irradiation can caused hot spots on the GAC surface and enhance the production of free radicals. However, MW/ GAC- CuFe2O4 /oxidants method still did not obviously destroy BMIMCl. In the catalytic-ARP experiment, different variables were used to investigate their influences on degradation of BMIMCl, including metal ions (Fe2+, Ni2+), reducing agent NaBH4, and different supporter (graphene oxide (GO), graphite powder, GAC). Experimental results indicate that the addition of Fe2+, Ni2+, NaBH4 or GO was unable to

degrade BMIMCl. The removal of BMIMCl by Ni²⁺/ Fe²⁺/ NaBH₄ mixture was low. However, adding GO to Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ system obviously destroyed BMIMCl up to 86%. The factors responsible for the degradation of BMIMCl by Ni²⁺/ Fe²⁺/ NaBH₄/GO system was investigated. It is presumably that Ni²⁺ that adsorbed onto the surface of GO was reduced to Ni⁰ by NaBH₄. Fe²⁺ was also be reduced to Fe⁰ by the reducing agent NaBH₄. The Fe⁰ corroded to Fe²⁺ and released the atom hydrogen that help the desotry of BMIMCl on the surface of Ni⁰. The suitable supporter for the Ni²⁺/Fe²⁺ +/ NaBH₄ system was the order of GO> graphite> GAC. Optimal operating conditions were NaBH₄ of 1.6 g L⁻¹, Fe²⁺ of 1 g L⁻¹, Ni²⁺ of 0.6 g L⁻¹, GO of 4 g L⁻¹ and pH 9. UV-visible spectra indicated that Ni²⁺ +/Fe²⁺ +/NaBH₄/GO system effectively destroyed the pyridine groups of BMIMCl. These above results indicate Ni²⁺/Fe²⁺/ NaBH₄/GO system is a potential technique for treatment of BMIMCl containing wastewater.

英文關鍵詞：Catalyst-advance reduction process, Ni²⁺, Fe²⁺, NaBH₄, toxicity evaluation

科技部補助專題研究計畫成果報告

(期中進度報告/期末報告)

以鐵氧磁體及 GAC-鐵氧磁體吸附綠色溶液-離子液體,微波觸媒氧化法再生:不同金屬,合成方法,氧化劑添加,生物毒性及生物可分解性評估 (第三年)

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：[101-2221-E-040-006-MY3](#)

執行期間：2014 年 8 月 1 日至 2015 年 7 月 31 日

執行機構及系所：[中山醫學大學公共衛生學系](#)

計畫主持人：張時獻

共同主持人：

計畫參與人員：謝巧筠, 劉又甄

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 ____ 份：

執行國際合作與移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告

期末報告處理方式：

1. 公開方式：

非列管計畫亦不具下列情形，立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

2. 「本研究」是否已有嚴重損及公共利益之發現：否 是

3. 「本報告」是否建議提供政府單位施政參考 否 是，____（請列舉提供之單位；本部不經審議，依勾選逕予轉送）

中 華 民 國 104 年 10 月 30 日

以鐵氧磁體及 GAC-鐵氧磁體吸附綠色溶液-離子液體，微波觸媒氧化法再生:不同金屬，合成方法,氧化劑添加,生物毒性及生物可分解性評估 (第三年)

摘要

本研究用觸媒高級氧化法(catalyst-AOP)及觸媒高級還原法(catalyst-ARP)去除離子液體 BMIMCl，並探討作用機制。在觸媒高級氧化部份，所用變數為觸媒 CuFe_2O_4 , 擔體 GAC, 氧化劑為 H_2O_2 及 persulfate，同時探討微波照射提升氧化分解催化分解 BMIMCl 可行性。本研究探討不同金屬觸媒高級氧化法對 BMIMCl 去除效果。實驗結果指出單獨使用 CuFe_2O_4 及 GAC 對 BMIMCl 吸附能力不高 (< 4%)。 CuFe_2O_4 /oxidants(H_2O_2 , persulfate)無法有效破壞 IL，GAC 可以吸附微波造成熱點，本研究合成 GAC- CuFe_2O_4 做為觸媒，實驗結果指出 MW/GAC- CuFe_2O_4 /oxidants 法仍無法有效去除 BMIMCl。

本研究同時以觸媒高級還原法處理 BMIMCl，所用變數為還原劑 NaBH_4 ，金屬離子(Fe^{2+} , Ni^{2+})及 graphene oxide (GO) 擔體。實驗結果指出單純添加 Fe^{2+} , Ni^{2+} , NaBH_4 及 GO 皆無法有效去除 BMIMCl，另 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 系統去除 BMIMCl 效果亦不明顯。但添加 GO 至 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 系統卻可明顯去 BMIMCl (86%)。本研究評估不同變數對 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統去 BMIMCl 機制，推測主要原因應為 Ni^{2+} 可以在 GO 表面還原 Ni^0 ，提升 Ni^0 還原觸媒表面積， Fe^{2+} 亦可還原為 Fe^0 ， Fe^0 腐蝕時可釋放氫原子降解 BMIMCl。在 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 系統中，最適合擔體為 $\text{GO} > \text{graphite} > \text{GAC}$ 。最佳操作條件為 $\text{NaBH}_4 = 1.6 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.6 \text{ g L}^{-1}$, $\text{GO} = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 9$ ，圖譜分析指出 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統可以有效破壞 BMIMCl 之 pyridine 鍵。由以上結果指出 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統為一具潛力技術，可以有效破壞含 BMIMCl 廢水。

關鍵字: 觸媒高級還原法, Ni^{2+} , Fe^{2+} , NaBH_4 , 毒性分析。

In this study, both catalyst-advanced oxidation process (catalyst-AOPs) and catalyst - advanced reduction process (catalyst-ARPs) were used to degrade ionic liquid BMIMCl. The factors responsible for the degradation of BMIMCl were also investigated. In the C-AOPs experiment, different variables were assessed, including the catalyst of CuFe_2O_4 , GAC supporter, and the oxidants (H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Microwave irradiation was used to enhance the generation of OH. free radicals. Results show that the adsorption of BMIMCl onto CuFe_2O_4 and GAC were slight (0-4%). CuFe_2O_4 /oxidants (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ineffectively destroy BMIMCl. Even though, the microwave irradiation can cause hot spots on the GAC surface and enhance the production of free radicals. However, MW/ GAC- CuFe_2O_4 /oxidants method still did not obviously destroy BMIMCl.

In the catalytic-ARP experiment, different variables were used to investigate their influences on degradation of BMIMCl, including metal ions (Fe^{2+} , Ni^{2+}), reducing agent NaBH_4 , and different supporter (graphene oxide (GO), graphite powder, GAC). Experimental results indicate that the addition of Fe^{2+} , Ni^{2+} , NaBH_4 or GO was unable to degrade BMIMCl. The removal of BMIMCl by $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ mixture was low. However, adding GO to $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ system obviously destroyed BMIMCl up to 86%. The factors responsible for

the degradation of BMIMCl by $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ system was investigated. It is presumably that Ni^{2+} that adsorbed onto the surface of GO was reduced to Ni^0 by NaBH_4 . Fe^{2+} was also be reduced to Fe^0 by the reducing agent NaBH_4 . The Fe^0 corroded to Fe^{2+} and released the atom hydrogen that help the desorption of BMIMCl on the surface of Ni^0 . The suitable supporter for the $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ system was the order of $\text{GO} > \text{graphite} > \text{GAC}$. Optimal operating conditions were NaBH_4 of 1.6 g L^{-1} , Fe^{2+} of 1 g L^{-1} , Ni^{2+} of 0.6 g L^{-1} , GO of 4 g L^{-1} and pH_0 9. UV-visible spectra indicated that $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ system effectively destroyed the pyridine groups of BMIMCl.

These above results indicate $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ system is a potential technique for treatment of BMIMCl containing wastewater.

Keywords: Catalyst-advance reduction process, Ni^{2+} , Fe^{2+} , NaBH_4 , toxicity evaluation.

1. 前言

離子液體由不同種類有機陽離子與陰離子組合。常溫下為液體狀，具熱及電化學穩定性，蒸汽壓極低，可代替有機溶劑溶解有機物，故被稱為綠色溶劑(Pham et al., 2010)。近年來，離子液體已開始被廣泛使用於不同工業用途，包括有機合成，催化反應、化學工業、燃料電池、能源、化學合成、催化、電池及生物催化等 (Pham et al., 2010; Zhang et al., 2011)。離子液體雖因其具低揮發性，被稱為綠色溶劑。但相關研究指出離子會危害人體健康及生態環境。對人體危害部分為，離子液體會有害於人體神經、心臟、呼吸及肝臟系統(Pham et al., 2010; Jodynis-Liebert et al., 2010)。

另離子液體流布至環境，因離子液體具生物毒性，需要進行評估。另離子液體因具生物難分解性所以長期累積於生物體內或環境(Pretti et al., 2011; Quijano et al., 2011)。目前對於離子液體處理方法以 AOPs 為主，亦有少部分研究以生物處理 (Siedlecka et al., 2008; Palomar et al., 2009; Zhang et al., 2011)。但因以上所用處理方法費用高，所需時間長或去除效率不高等因素，限制其應用。未來發展一有效快速之離子液體處理方法為一重要環境議題。

尖晶石鐵氧磁體(MFe_2O_4 , M 為二價金屬陽離子)，已被廣泛用於生物化學、微生物學、細胞生物學、分析化學及礦石開採等方面。亦鐵氧磁體亦可應用於吸附有機物及重金屬污染物，後經磁場快速去除(圖 2) (Wang et al., 2011; Hou et al., 2011)。近年來已有研究將鐵氧磁體結合於活性碳(Zhang et al., 2007; Ai et al., 2010)。例如 Zhang et al. (2007)合成 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 磁性複合材料，可用以處理 AO7。鐵氧磁體所含金屬具觸媒能力，經微波照射可以產生自由基氧化有機物(Lv et al., 2009; Zhang et al., 2011)。另微波照射同時可活化強氧化劑 H_2O_2 及 persulfate 產生自由基，可有效破壞有機物(Costa et al., 2009)。Yang et al.(2009)指出使用添加強氧化劑至 MW-ferrite/GAC 反應可以快速去除 AO7，主要除微波破壞外，活性碳及 ferrite 皆扮演觸媒，活化 PS 產生自由基如 sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)提升氧化速度。

由於 MW-ferrite 及 MW-ferrite/GAC 可用於吸附及催化破壞染料，添加強氧化劑

亦可有效提供 MW-鐵氧磁體系統氧化能力，應可有效去除離子液體。但目前以 MW-ferrite 及 MW-ferrite/GAC 去除離子液體相關研究極為有限；添加強氧化劑對於提升 MW-ferrite 及 MW-ferrite/GAC 破壞離子液體效果亦亟需深入探討，以達低成本、快速及有效處理離子液體之目的。另離子液體在被催化破壞後，其有機去除、生物毒性降解及生物可分解性是否增加亦需加以深入評估，本處理方法之處理原理及機制亦需深入研究。

近年來，新穎處理技術-高級還原法(advanced reduction processes, ARPs) 已被發展用以處理含氯有機物 (Vellanki and Batchelor, 2013; Liu et al., 2014)。但目前添加觸媒加速 ARP 處理含鹵素抗生素/抗菌劑相關研究則無。觸媒-加氫去氯法 (hydrodechlorination, HDC) 已被用於處理含氯有機物，其脫氯作用機制與 ARP 法不同。主要為觸媒-HDC 法以氫原子([H])，以氫解機制(hydrogenolysis mechanism)在觸媒表面去除含氯有機物之氯原子(Wei et al., 2014; Munoz et al., 2014)。使用 ZVI 則會因鐵腐蝕產生鐵氧化物產生覆蓋觸媒，降低觸媒活性等缺點(Wei et al., 2014; Munoz et al., 2014)。HDC 常用觸媒包括 Pd, Pt, Ni, Co, Cu 或其雙金屬等 (Wei et al., 2014; Pirard et al., 2014; Bonarowska et al., 2015)。觸媒對 HDC 效果與觸媒尺寸有關，所以可使用奈米觸媒提升 HDC 作用(Ren et al., 2014; Wei et al., 2014)。另觸媒除可以直接用於溶液外,亦可以固定在擔體(support)使用(Amorim et al., 2011; Fan et al., 2014)，以提升觸媒回收。

近年來氧化石墨烯(grapheme oxide, GO)則為強氧化劑處理石墨(graphite)而得，為一單層石墨 2D 奈米結構，高比表面積 $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Yu et al., 2015)，GO 由碳、氧、氫三元素組成，GO 表面有含氧功能基如 epoxide, carbonyl, hydroxyl 及 carboxyl 等，因石墨烯有大表面積，可做為理想的支撐基底(Feng et al., 2014)，做為與觸媒金屬離子結合，再以共還原法製備奈米觸媒/RGO，作為 HDC 擔體觸媒(Feng et al., 2014; Ren et al., 2014)。但目前觸媒/RGO 應用在 APR 處理含氯有機物相關研究則無。擔體觸媒-ARP 法處理 BMIMCl，擔體觸媒-ARP 處理液毒性及生物可分解性亦需要加以評估。

2. 材料與方法

(略)

3.0 結果與討論

3.1 觸媒高級氧化法對 BMIMCl 去除

本研究探討不同金屬觸媒高級氧化法對 BMIMCl 去除效果。首先金屬觸媒 (CuFe_2O_4)及 GAC 對 BMIMCl 吸附效果被評估，實驗結果指出單獨使用 CuFe_2O_4 及 GAC 對 BMIMCl 吸附能力不高 ($< 4\%$)。使用 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{oxidants}$ ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{persulfate}$)在有無微波照射(120 sec)情況下，對於 BMIMCl 去除亦被探討，實驗結果顯示不論有無微波照射(120 sec)， $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{oxidants}$ (H_2O_2 ,

persulfate)對 BMIMCl 去除能力很低 ($< 1\%$)。

因為 GAC 可以吸附微波，提升 GAC 產生 local hot spots，本研究同時合成 GAC-CuFe₂O₄ 做為觸媒，研究結果指出 MW/GAC-CuFe₂O₄/oxidants 法仍無法有效去除 BMIMCl，其可能原因為 BMIMCl 化學穩定性極高，雖然 MW/GAC-CuFe₂O₄/oxidants 可產生 local hot spots 促進高氧化性氫氧自由基 (OH[·])或硫酸根(SO₄²⁻)產生，但仍無法有效破壞 BMIMCl。為有效破壞 BMIMCl，本研究進一步，嘗試使用觸媒-高級還原法(catalyst-advanced reduction process)降解 BMIMCl。

3.2 觸媒高級還原法對 BMIMCl 去除

本研究探討觸媒高級還原法對 BMIMCl 去除，所探討變數包括金屬離子 Fe²⁺, Ni²⁺, 還原劑 NaBH₄,及 supporter 擔體 graphene oxide (GO)。GO 製備方法為 Hummer method (Hummer et al., 1958)。

首先探討 GO 對 BMIMCl 吸附能力，首先探討單一操作變數對 BMIMCl 去除能力。圖 1a 指出當 GO 劑量為 1 g L⁻¹, pH₀ = 9, 吸附時間為 30 分鐘時，GO 對 BMIMCl 吸附去除率僅 14%。本研究同時探討單獨添加 Ni²⁺ (0.6 g L⁻¹), Fe²⁺ (1 g L⁻¹), 或 NaBH₄ (1.6 g L⁻¹)時，反應 30 分鐘皆無明顯去除 BMIMCl (去除率 $< 1\%$)。本研究同時添加二個操作變數包括(Ni²⁺/NaBH₄, Fe²⁺/NaBH₄, Ni²⁺/Fe²⁺)及三個操作變數 (Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄)，研究結果指出，在處理時間 30 分鐘後，此一還原系統皆無法有效降解 BMIMCl ($< 1\%$)。本研究進一步探討，將 GO 添加對 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 系統去除 BMIMCl 影響，圖 1a 指出添加 GO 至 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 在處理 30 分鐘後即可明顯去除 86% BMIMCl。由於圖 1a 指出 GO 對 BMIMCl 吸附去除率僅 14%，且 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 系統無法有效去除 BMIMCl，表示 GO 在 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 系統中扮演一個重要角色，所以進一步深入探討不同操作變數在 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO 系統影響情形。

3.3 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO 降解 BMIMCl

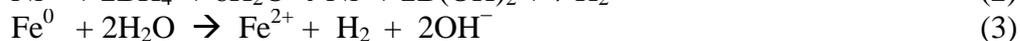
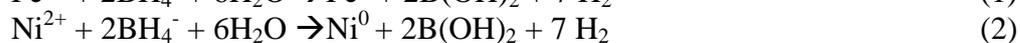
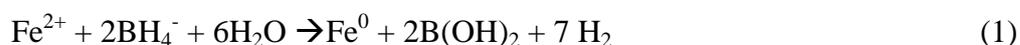
不同添加 GO 劑量對 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 去除 BMIMCl 影響被探討，所用 GO 劑量分別為 1, 2, 4 g L⁻¹,圖 1b 指出添加 GO 1 g L⁻¹時，隨著反應時間拉長，BMIMCl 去除率亦隨之增加。在處理 5 分鐘可以去除 29% BMIMCl，處理時間增加至 30 分鐘即可去除 39.6% BMIMCl。另增加 GO 劑量至 2 g L⁻¹ 及 4 g L⁻¹，分別有 82%及 85% BMIMCl 去除率。其可看出提供足夠劑量 GO (2-4 g L⁻¹)可加速 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 降解 BMIMCl。

不同溶液起始 pH 值 (pH₀)對 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO 降解 BMIMCl 影響被探討，圖 1b 指出 pH₀ 對 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO 降解 BMIMCl 影響很大，在 pH₀ 3, 7, 9 時，BMIMCl 去除率分別為 48, 61, 及 86%。Fe²⁺劑量對 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO 降解 BMIMCl 影響被探討，所使用 Fe²⁺劑量分別為 0, 0.5 及 1 g L⁻¹，雖然在 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄ 系統高劑量 1 g L⁻¹ Fe²⁺被使用仍無法有效去除 BMIMCl,但在 Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO 系統中發 0.5 g L⁻¹ Fe²⁺即可有效去除 BMIMCl (30 min, 66%)，

增加 Fe^{2+} 劑量至 1 g L^{-1} , 可再提升 BMIMCl 去除率 (30 min, 86%)。

圖 1f 指出當 Ni^{2+} 劑量為 0 g L^{-1} 時, $\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 對 BMIMCl 去除不明顯, 但當 Ni^{2+} 增加至 0.5 g L^{-1} 時, 可以發現 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 對 BMIMCl 去除率提升至 65%, 增加 Ni^{2+} 至 1 g L^{-1} 時, $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 對 BMIMCl 去除率提升至 86%。可見除 Fe^{2+} 外, Ni^{2+} 亦扮演重要去除角色。圖 1g 為不同 NaBH_4 對 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 降解 BMIMCl 影響, 可以看出當 NaBH_4 劑量為 0.5 g L^{-1} 時, BMIMCl 去除率為 64%, 增加 NaBH_4 劑量為 1 g L^{-1} 時, BMIMCl 劑量亦隨之增加。所以 NaBH_4 劑量提升對 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 有助於降解 BMIMCl。圖 1g 同時指出使用不同擔體對 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 去除 BMIMCl, 其可以指出最佳擔體為 $\text{GO} > \text{graphite} > \text{GAC}$ 。

在本系統中其可能反應式為 Fe^0 為活性金屬, 其可提供電子形成 $[\text{H}]$, Ni^0 觸媒可與活性金屬 Fe^0 形成活化金屬陽極(anode)及觸媒陰極(cathode)電偶(galvanic couple), 活性金屬會腐蝕產生 $[\text{H}]$, $[\text{H}]$ 則可以為電子無應者, 其可以有效還原污染物 (Devi and Saroha, 2015; Lin et al., 2015)。 (Liendo et al., 2012; Devi and Saroha, 2015), 其中 Fe^0 產生 $[\text{H}]$, 其會在 Ni^0 表面產生因加氫去除 BMIMCl (Zhou et al., 2013)



一般而言, Ni 及 Pd 為一觸媒金屬, 可以有效促使零價鐵在 Ni^0 原子表面形成氫原子, 主要機制為解離氫 $[\text{H}]$ 與含氯有機物吸附在觸媒表面, C-Cl 鍵會被切斷並加氫原子, 形成 cabene 鍵 (CH_2^{**}), 在本研究中 BMIMCl 可能吸附在觸媒 Ni^0 上以 dissociative 或 non-dissociative 型式存在, 觸媒型態主要為 singlet 或 triplet 態 (Shao et al., 2010; Ren et al., 2014; Martin-Martinez et al., 2015)。雖然 Pd 觸媒還原能力高, 但因其價格昂貴, 所以限制其應用。所以可以使用 Ni^0 為還原觸媒, 雖然 Ni^0 觸媒還原能力低於 Pd^0 , 但在本研究 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 可有效降解 BMIMCl, 其可能原因為 GO 表面具含氧功能基, 其可均勻吸附 Ni^{2+} , 經 NaBH_4 還原後, Ni^0 在 GO 表面均勻分佈, Ni^0 會有更大接觸表面積。所以更可以催化 NaBH_4 及 Fe^{2+} 去除 BMIMCl (Fu et al., 2014; Liu et al., 2015)。

另在本研究中發現在 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統中, 增加還原劑 NaBH_4 可以有效提升對 BMIMCl 去除, 其主要原因為一般 Ni^0/Fe^0 系統中, 其 Fe^0 具有一定還原容量, 當 Fe^0 反應為 Fe^{2+} 後即失去產 $[\text{H}]$ 作用, 無法繼續後續還原作用, 但在本 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統添加 NaBH_4 可以將 Fe^{2+} 還原為 Fe^0 , 進而持續產 $[\text{H}]$, 所以可以有效觸媒還原 BMIMCl (Fu et al., 2014; Liu et al., 2015)

3.4 圖譜分析及毒性評估

BMIMCl 經觸媒 AOP 及觸媒 ARP 處理前後圖譜變化同時被探討, 圖 2a 為 BMIMCl 原液 UV-Vis 吸光圖譜, 可以看其 BMIMCl 原液在 212 nm 有最大吸收光譜, 其主要為 pyridine 功能基 (Zhou et al., 2013)。圖 2a 同時指出 BMIMCl 經不同觸媒-AOP 處理後, 其 A_{212} 有些微下降, 其觸媒-AOP 對 BMIMCl 去除能力不佳。相對的,

以觸媒 ARP 處理 BMIMCl 時，發現 BMIMCl 溶液其 A_{212} 有明顯下降，表示 ARP 可以有效降解 BMIMCl 的 pyridine。

本研究同時以 *Vibrio fischeri* light inhibition test 評估 BMIMCl 液處理前後毒性，圖 2b 指出 BMIMCl 抑光值不高，其應為 BMIMCl 對於 *Vibrio fischeri* 菌呼吸電子傳遞系統無明顯抑制作用。同樣的，觸媒-AOP 處理液其抑光率亦不高 ($< 0.8\%$)，但以觸媒-ARP 處理後其抑光率反而提升，推測其原因應為中間產物或 ARP 液體貢獻部份毒性，所以在 ARP 處理後，需進一步加以去除。

4. 結論

- 實驗結果指出單獨使用 CuFe_2O_4 及 GAC 對 BMIMCl 吸附能力不高 ($< 4\%$)。 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{oxidants}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{persulfate})$ 無法有效破壞 IL，MW/GAC- $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{oxidants}$ 法亦無法有效去除 BMIMCl。
- 觸媒高級還原法(C-ARP)處理 BMIMCl，所用變數為還原劑 NaBH_4 ，金屬離子(Fe^{2+} , Ni^{2+})及 graphene oxide (GO) 擔體。實驗結果指出單純添加 Fe^{2+} , Ni^{2+} , NaBH_4 及 GO 皆無法有效去除 BMIMCl，另 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 系統去除 BMIMCl 效果亦不明顯。
- 添加 GO 至 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 系統卻可明顯去 BMIMCl (86%)。
- 本研究評估不同變數對 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統去 BMIMCl 機制，推測主要原因應為 Ni^{2+} 可以在 GO 表面還原 Ni^0 ，提升 Ni^0 還原觸媒表面積， Fe^{2+} 亦可還原為 Fe^0 ， Fe^0 腐蝕時可釋放氫原子降解 BMIMCl。
- 在 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4$ 系統中，最適合擔體為 $\text{GO} > \text{graphite} > \text{GAC}$ 。
- $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 對 BMIMCl 最佳操作條件為 $\text{NaBH}_4 = 1.6 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.6 \text{ g L}^{-1}$, $\text{GO} = 4 \text{ g L}^{-1}$ 及 $\text{pH}_0 9$ 。
- 圖譜分析指出 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統可以有效破壞 BMIMCl 之 pyridine 功能基 (A_{212})。
- 以上結果指出 $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$ 系統為一具潛力技術可以有效破壞含 BMIMCl 廢水。

參考文獻

- L.H. Ai, H.Y. Huang, Z.L. Chen, X. Wei, J. Jiang, 2010, Chemical Engineering Journal, 156, 243-249
- J.A. Baeza, L. Calvo, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, 2012, J. Catal., 293, 85-93
- N.S. Çiftçi, Ö. Metin, 2014, Int. J. Hydrogen Energy, 39, 18863-18870
- A.C.F.M. Costa, V.J. SBMIMCl va, D.R. Cornejo, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama, 2008, J. Magn. Mater., 320, 370-372 Today, 141, 361-366
- G. Fan, Y. Ren, C. Wang, B. Xu, F. Liu, 2014, Catal. Commun., 52, 22-25
- X.Y. Hou, J. Feng, X.H. Liu, Z.J. Fan, M.L. Zhang, 2011, J. Colloid Interface Sci., 353, 524-529
- J. Jodynis-Liebert, M. Nowicki, M. Murias, T. Adamska, et. M. Ewertowska, M. Kujawska, H. Piotrowska, A. Konwerska, D. Ostalska-Nowicka, J. Pernak, 2010, Regul. Toxicol. Pharm., 57, 266-273
- H.S. Kim, J.Y. Ahn, C. Kim, I. Hwang, 2014, Chemosphere, 113, 93-100
- T.L. Lai, C.C. Lee, C.B. Wang, 2008, Appl. Catal., B, 78, 151-157

S.S. Lv, X.G. Chen, Y. Ye, S.H. Yin, J.P. Cheng, M.S. Xia, 2009, *J. Hazard. Mater.*, 171, 634-639

M. Munoz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, 2014, *Appl. Catal., B*, 150-151, 197-203

M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.J. Rodriguez, 2013, *Water Res.*, 47, 3070-3080

M. Nie, Y. Yang, X. Wang, H. Li, W. Dong, 2014, *Chem. Eng. J.*, 246, 373-382

J. Palomar, S. Omar, S. Eser, J.J. Rodriguez, 2015, *Appl. Catal., B*, 162, 532-543

S.L. Pirard, J.G. Mahy, L. Raskinet, S.D. Lambert, 2014, *Microporous Mesoporous Mater.*

G. Quijano, A.B. Couvert, A. Amrane, G. Darracq, L. Paquin, D. Carrié, 2011, *Chem. Eng. J.*, 174, 27-32

Y. Rena, G. Fan, C. Wang, 2014, *J. Hazard. Mater.*, 274, 32-40

Y.Z. Ren, M. Franke, A. Ignaszak, P. Braeutigam, 2014, *Ultrason. Sonochem.*, 21, 2020-2025

P. Saharan, G.R. Chaudhary, S. Mor, 2015, *Ultrason. Sonochem.*, 22, 317-325

M. Stasiewicz, E. Mulkiewicz, R. J. P. Stepnowski, 2008, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 71, 157-165

B.P. Vellanki, B. Batchelor, 2013, *J. Hazard. Mater.*, 262, 348-356

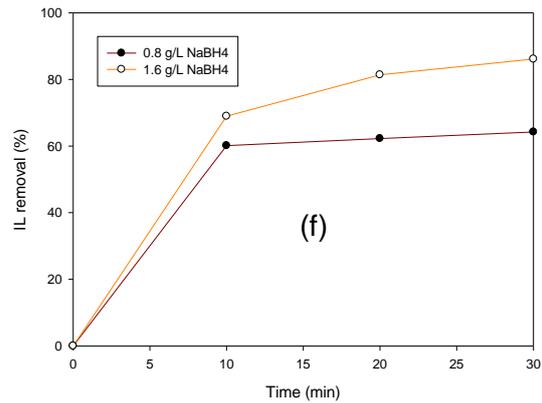
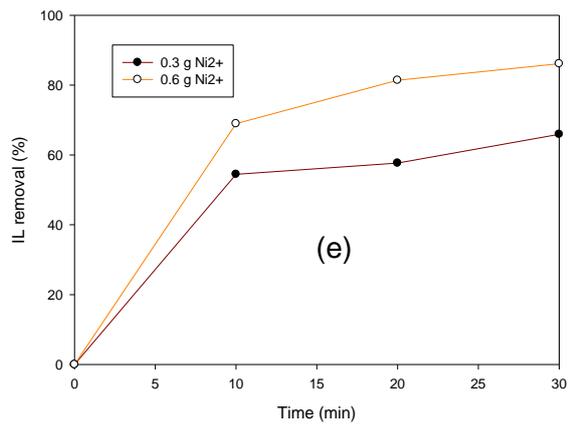
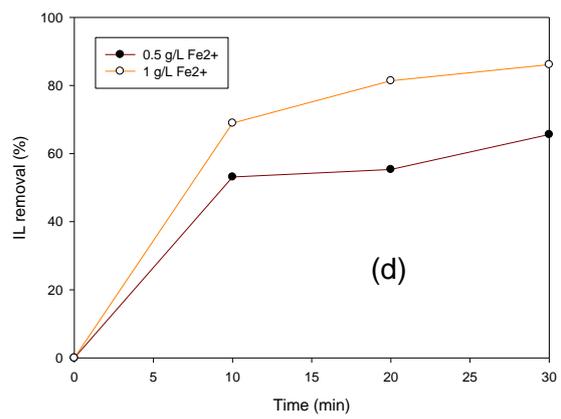
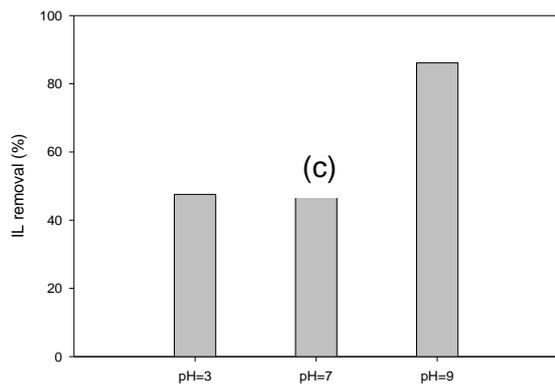
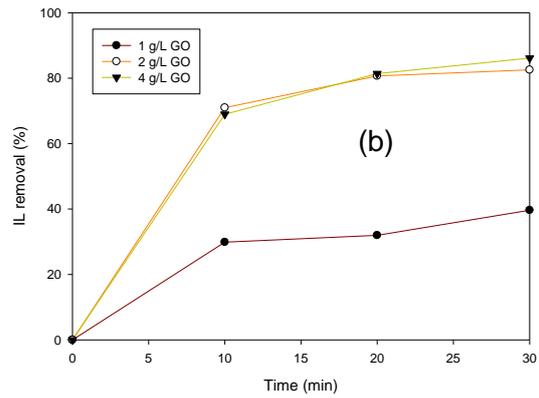
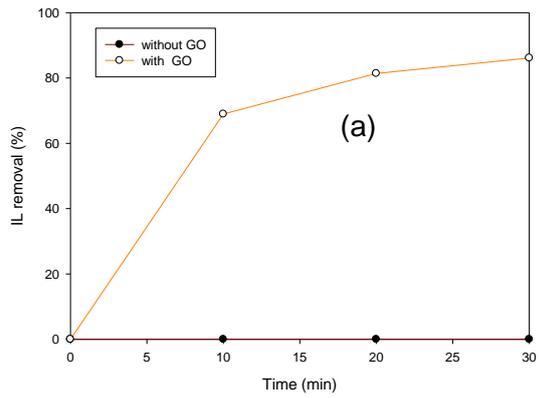
J. Wei, Y. Qian, W. Liu, L. Wang, Y. Ge, J. Zhang, J. Yu, X. Ma, 2014, *J. Environ. Sci.*, 26, 1162-1170

I.A. Witonska, M.J. Walock, S. Karski, 2014, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 393, 248-256

J. Zhou, Y. Han, W. Wang, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, 2013, *Appl. Catal., B*, 134-135, 222-230

T.P. Thuy Pham, C.W. Cho, Y.S. Yun, 2010, *Water Res.*, 44, 352-372

Y. Zhang, Z. Yang, D. Yin, Y. Liu, C.L. J. Shi, G.L. Yan, 2010, *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, 3470-3475



(g)

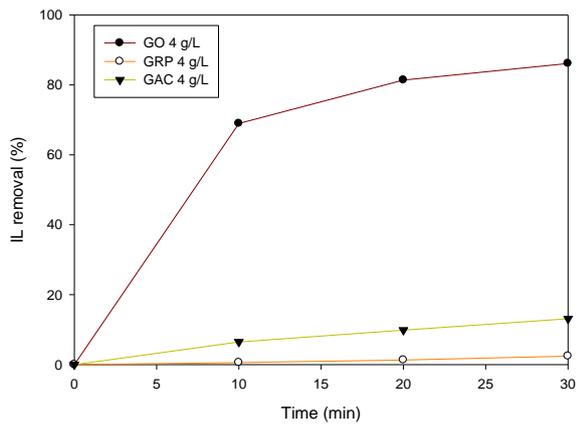


圖 1 觸媒高級還原法($\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$)對 BMIMCl 去除影響 (a)有無添加 GO, (b) 不同 GO 劑量, (c) 不同 pH_0 值, (d) 不同 Fe^{2+} 劑量, (e) 不同 Ni^{2+} 劑量, (f) 不同 NaBH_4 劑量, (g) 不同擔體, GO, graphite, GAC。若無特別提示，操作條件為 $\text{NaBH}_4 = 1.6 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.6 \text{ g L}^{-1}$, $\text{GO} = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 9$

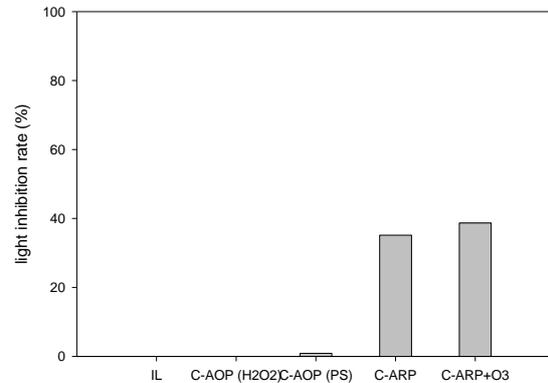
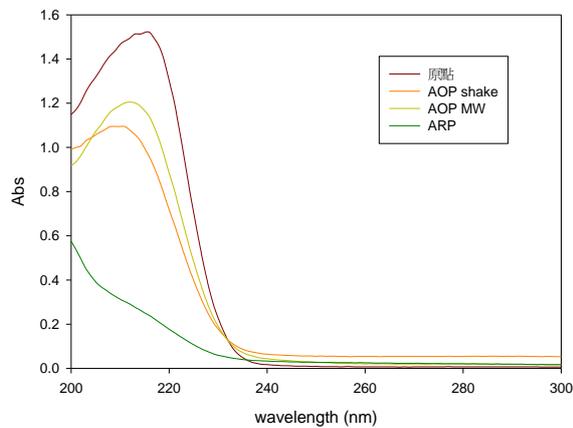


圖 2 觸媒高級氧化法(C-AOP)及觸媒高級還原法(C-ARP, $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{NaBH}_4/\text{GO}$)對 BMIMCl 溶液處理前後圖譜及生物毒性變化 (a)UV-Visible 圖譜, (b) *V. fischeri* light inhibition test 毒性試驗。

科技部補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2015/10/30

科技部補助計畫	計畫名稱: 以鐵氧磁體及GAC-鐵氧磁體吸附綠色溶液-離子液體, 微波觸媒氧化法再生: 不同金屬, 合成方法, 氧化劑添加, 生物毒性及生物可分解性評估
	計畫主持人: 張時獻
	計畫編號: 101-2221-E-040-006-MY3 學門領域: 環境工程
無研發成果推廣資料	

101年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：張時獻		計畫編號：101-2221-E-040-006-MY3					
計畫名稱：以鐵氧磁體及GAC-鐵氧磁體吸附綠色溶液-離子液體，微波觸媒氧化法再生：不同金屬，合成方法，氧化劑添加，生物毒性及生物可分解性評估							
成果項目			量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）
			實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比		
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	1	100%		
		研討會論文	0	1	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	0	1	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
其他成果	（無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文 本研究用觸媒高級氧化法(catalyst-AOP)及觸媒高級還原法(catalyst-ARP)去除離子液體BMIMCl，並探討作用機制。在觸媒高級氧化部份，不同金屬觸媒高級氧化法對BMIMCl去除效果。CuFe2O4/oxidants(H2O2, persulfate)及MW/GAC-CuFe2O4/oxidants法仍無法有效去除BMIMCl。以觸媒高級還原法處理BMIMCl，所用變數為還原劑NaBH4，金屬離子(Fe2+, Ni2+)及graphene oxide(GO)擔體。實驗結果指出單純添加Fe2+, Ni2+, NaBH4及GO皆無法有效去除BMIMCl，添加GO至Ni2+/Fe2+/NaBH4系統卻可明顯去BMIMCl(86%)。本研究評估不同變數對Ni2+/Fe2+/NaBH4/GO系統去BMIMCl機制，推測主要原因應為Ni2+可						

字敘述填列。)	以在GO表面還原NiO，提升NiO還原觸媒表面積，Fe ²⁺ 亦可還原為Fe ⁰ ，Fe ⁰ 腐蝕時可釋放氫原子降解BMIMCl。在Ni ²⁺ /Fe ²⁺ /NaBH ₄ 系統中，最適合擔體為GO> graphite > GAC。最佳操作條件為NaBH ₄ = 1.6 g L ⁻¹ ，Fe ²⁺ = 1 g L ⁻¹ ，Ni ²⁺ = 0.6 g L ⁻¹ ，GO= 4 g L ⁻¹ ，pH0 9，圖譜分析指出Ni ²⁺ /Fe ²⁺ /NaBH ₄ /GO系統可以有效破壞BMIMCl之pyridine 鍵。由以上結果指出Ni ²⁺ /Fe ²⁺ /NaBH ₄ /GO系統為一具潛力技術，可以有效破壞含BMIMCl廢水。
---------	--

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

科技部補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以100字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以100字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以500字為限）

本研究用觸媒高級氧化法(catalyst-AOP)及觸媒高級還原法(catalyst-ARP)去除離子液體BMIMCl，並探討作用機制。在觸媒高級氧化部份，不同金屬觸媒高級氧化法對BMIMCl去除效果。CuFe₂O₄/oxidants(H₂O₂, persulfate)及MW/GAC-CuFe₂O₄/oxidants法仍無法有效去除BMIMCl。

以觸媒高級還原法處理BMIMCl，所用變數為還原劑NaBH₄，金屬離子(Fe²⁺, Ni²⁺)及graphene oxide (GO) 擔體。實驗結果指出單純添加Fe²⁺, Ni²⁺, NaBH₄及GO皆無法有效去除BMIMCl，添加GO至Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄系統卻可明顯去BMIMCl (86%)。本研究評估不同變數對Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO系統去BMIMCl機制，推測主要原因應為Ni²⁺可以在GO表面還原Ni⁰，提升Ni⁰還原觸媒表面積，Fe²⁺亦可還原為Fe⁰，Fe⁰腐蝕時可釋放氫原子降解BMIMCl。在Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄系統中，最適合擔體為GO > graphite > GAC。最佳操作條件為NaBH₄ = 1.6 g L⁻¹, Fe²⁺ = 1 g L⁻¹, Ni²⁺ = 0.6 g L⁻¹, GO= 4 g L⁻¹, pH 9，圖譜分析指出Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO系統可以有效破壞BMIMCl之pyridine 鍵。由以上結果指出Ni²⁺/Fe²⁺/NaBH₄/GO系統為一具潛力技術，可以有效破壞含BMIMCl廢水。