

光觸媒進行人工光合作用

Artificial Photosynthesis by Photocatalysts

計畫編號：NSC-91-2214-E-002-021

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：吳紀聖 台灣大學化學工程研究所

計畫參與人員：曾怡享 陳志賢 羅健峰 台灣大學化學工程研究所

一、中文摘要

人工光合作用是降低大氣層中CO₂溫室氣體濃度並發展再生能源的最佳程序之一。以改良式溶凝膠法製備一系列Cu/TiO₂觸媒，進行CO₂光催化還原生成甲醇。在CO₂還原反應，UVC(254 nm)光源催化下，CuCl₂-1h與CuCl₂-3h的2wt% Cu/TiO₂觸媒，在28小時後可達甲醇產量為1000 μmol/g-catal。分析結果Cu/TiO₂觸媒表面的Cu並非單一價數，但主要價態為Cu⁺。

關鍵詞：光催化，二氧化碳，Cu/TiO₂，

Abstract

The artificial photosynthesis is one of the best processes to reduce CO₂ in the atmosphere as well as to develop renewable energy. A series of Cu/TiO₂ were prepared by a modified so-gel methods. Methanol was generated by the photocatalytic reduction of CO₂. The maximum methanol yield reached 1000 μmole/g-catal under 28 hours UVC (254 nm) irradiation using 2wt% Cu/TiO₂ by CuCl₂-1h and CuCl₂-3h methods. The Cu⁺ was the major species on the Cu/TiO₂ though multiple chemical status of Cu existed.

Keywords: photocatalysis, carbon dioxide, Cu/TiO₂.

二、緣由與目的

近年來二氧化碳之排放帶來的溫室效應，造成全球氣候變遷。藉由光觸媒，將太陽能轉成化學能儲存之技術，備受重視，但目前國內外之研究成果顯示，仍因受限於光轉化效率之低落，而無法普及應用。因此，若可改善光觸媒之光效率，使之具備實際應用之價值，利用光觸媒可將二氧化碳還原，轉變成可作為替代能源之甲醇等化學

品，則可同時解決環境與能源之議題。以光觸媒進行光催化還原CO₂生產碳氫化合物，是模擬植物光合作用，具有再生能源和降低CO₂的優點，是根本解決CO₂和能源的最佳選擇。

三、實驗

使用光觸媒二氧化鈦以光誘導的方式還原二氧化碳。Fig. 1 簡示觸媒製備，觸媒製備過程為加入Ti(OC₄H₉)₄、n-C₄H₉OH、CH₃COOH，以CuCl₂或Cu(CH₃COO)₂為前驅物，採改良式溶凝膠法並經150°C乾燥、500°C煅燒，製備出一系列不同Cu loadings之Cu/TiO₂。再利用UV光源(波長= 254 nm或365 nm)進行二氧化碳飽和水溶液之光催化還原反應，產物分析得甲醇及微量之溶氧[1]。

進行光催化實驗時，先以超高純度99.9999v%的二氧化碳通入含氫氧化鈉之光觸媒懸浮水溶液中，待二氧化碳飽和後，再以紫外光照射以進行二氧化碳之光還原反應，最後以GC-FID分析液相產物為甲醇，並且以溶氧偵測器測得少量氧氣。

以UV-Vis、SEM、XRD、XPS、XAS和EXAFS進行觸媒物性分析。

四、結果與討論

為探討進行二氧化碳光還原反應之最佳觸媒，首先根據之前之實驗結果[1]發現，銅含量2%的Cu/TiO₂觸媒有最佳之反應結果，因此本實驗之觸媒皆製備銅含量為2%之Cu/TiO₂觸媒。Fig. 2的TEM照片以銅前驅物在Ti溶膠水解8小時後加入製得的2%Cu/TiO₂觸媒，可發現製得的Cu/TiO₂粒徑小於20 nm。

Fig. 3則為固定為銅含量為2%，但是

CuCl₂前驅物在不同時間添加入溶膠製得的Cu/TiO₂觸媒光催化活性比較，隨著光催化時間的增加，甲醇產量提昇；比較照光時間28小時的甲醇產量發現，在Ti溶膠水解8小時後再加入CuCl₂的CuCl₂-8h觸媒產量約為260 μmol/g；若是將CuCl₂在溶凝膠水解之初即加入一起水解，CuCl₂-0h觸媒則會有兩倍以上的活性，約為600 μmol/g得甲醇生成；在Ti溶膠水解期間加入CuCl₂的CuCl₂-1h、CuCl₂-3h則展現更佳的活性，28小時後的甲醇產量可達1000 μmol/g。若比較四種觸媒的甲醇平均產率亦可發現，光催化速率依序為CuCl₂-3h > CuCl₂-1h > CuCl₂-0h > CuCl₂-8h。

為瞭解當光源波長增加對觸媒活性的影響，選用活性較佳的觸媒進行波長365 nm光源的活性測試。Fig. 4顯示以UVA為光源，各種不同條件製備的Cu/TiO₂的光催化活性，在之前的UVC光源光催化反應結果已知CuCl₂-3h觸媒有最佳的活性表現，24h產量高達600 μmol/g，但是當UV光源改用較長波長(365nm)的UVA時，CuCl₂-3h的光催化活性並非最佳的，此時甲醇產量僅有4 μmol/g，若將觸媒以氫氣還原後，由圖可見r-CuCl₂-3h的最後甲醇產量或平均產率亦有下降的趨勢；CuCl₂-0h觸媒的活性也不是很高，其甲醇產量上下跳動較不規則，並非隨著光源曝照時間增加而產量隨之增加；r-CuAc2-8h觸媒則是在12h後才開始可以偵測到甲醇的生成，24h後的產量與前述兩種觸媒相當，亦為4 μmol/g。相較之下，CuCl₂-8h觸媒在此光源下的產量最高，24h光照約有10 μmol/g的甲醇生成，但相較於UVC光源，產量仍僅有其5%。

Cu/TiO₂觸媒，利用TPR-TPD方式，由氫氣的消耗量估算觸媒表面的Cu含量，除以所添加的理論Cu含量，得銅的分散度。在XRD的分析實驗，由於Cu含量太低，且推測製得觸媒之Cu顆粒極小且分散，因此並未能觀察到任何有關Cu的繞射峰，推測Cu以微小粒子形式分散在TiO₂架構中。由XPS檢測觀察到Cu(2p)光電子束縛能的位置與形狀，可藉此分析其所表示Cu價位。分析結果推測製得一系列Cu/TiO₂觸媒表面的Cu並非單一價數，但主要價態為Cu⁺。為了更進一

步確定銅之價數與狀態，利用同步輻射光源進行X光吸收光譜的分析。

Fig. 5為不同CuCl₂與溶膠混合時間(0 ~ 8h)製得之觸媒的Cu FT-EXAFS圖譜，圖中顯示四種不同混合時間的觸媒，皆在1.5Å處有重疊之主要特性峰，並在0.9Å處有一肩峰；四者的差異主要出現於2.4 ~ 2.6Å的特性峰強度，對CuCl₂-3h觸媒而言，其在2.6 Å的特性峰強度高於其他三者兩倍，CuCl₂-8h與其波峰形狀相似，2.6Å與3Å的特性峰部分重疊；CuCl₂-0h與CuCl₂-1h則分別在2.6、2.4Å有特性峰。

由Fig. 5可發現屬於CuO的特性峰並不明顯，所存在的1.5Å特性峰，屬於Cu₂O的Cu-O鍵結，位於2.5Å主要特性峰則表示更外層的Cu(I)-O，由2.5Å這特性峰強度增強的結果顯示，當添加Cu量越多或是CuCl₂-3h的製程，將會有較大顆粒的Cu₂O產生[2]。

可見光下具有光催化效果的二氧化鈦光觸媒，是以摻合V的二氧化鈦，其UV-Vis吸收位置均較純的二氧化鈦偏向較長波長區域。結果在V/TiO₂發現 (Fig. 6)，隨著V的量越多，紅位移愈顯著。上述的結果代表當V摻入二氧化鈦的結構中時，其可改變二氧化鈦之整體能隙，進而達到吸收可見光波長的目的，其原因可能是因為V的3d orbital 在二氧化鈦的價帶與傳導帶中，形成其它的能階。

在薄膜光觸媒製備技術方面，採用浸漬覆膜法(Dip-coating)鍍於玻片和光纖，經500°C鍛燒後膜厚在60~600 nm，以ASTM標準的覆膜附著性測試，Fig. 7(a) SEM顯示其成膜狀況良好且附著性佳。Fig. 7(b) SEM顯示已鍍膜之光纖直徑約62 μm。

影響光催化之因素包括覆載金屬、表面OH基與內部Cl⁻離子因為分別扮演抓取電子或電洞的角色，金屬在TiO₂粒子內部及表面適當的分配比例、適當的OH比例將影響光激發電子電洞之抓取與傳遞，進而影響電子電洞的分離效果；較強的Cu與TiO₂作用力與粒子內部適量且均勻的Cu分布，將影響光電子的傳遞至表面之效率；觸媒表面金屬及OH基，呈現正電的表面將使得碳酸根易於吸附，因而促進光催化活性。

五、參考文獻

1. I-H. Tseng, W.-C. Chang, J. C.-S. Wu, Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts, *Applied Catalysis B* **37**, 37 (2002)

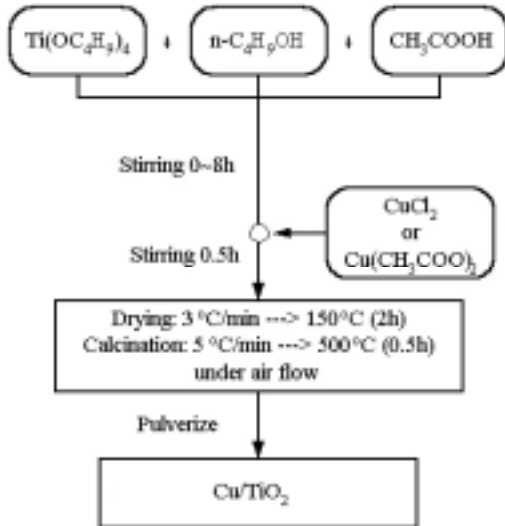


Figure 1: Procedure of sol-gel method to prepare Cu/TiO₂

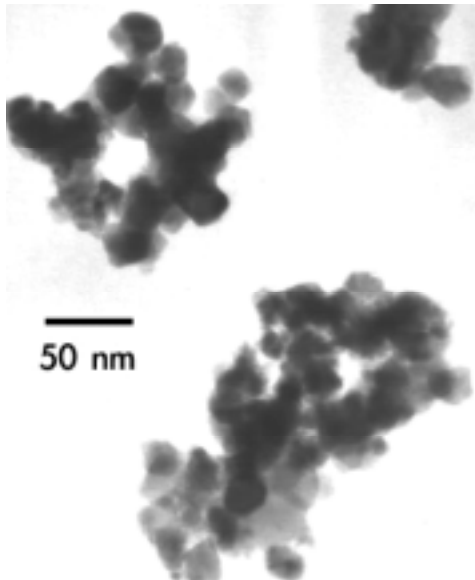


Figure 2: TEM of 2 wt% Cu/TiO₂

2. I-H. Tseng, J. C.-S. Wu, H.-Y. Chou, Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction *Journal of Catalysis*, in press 2003.

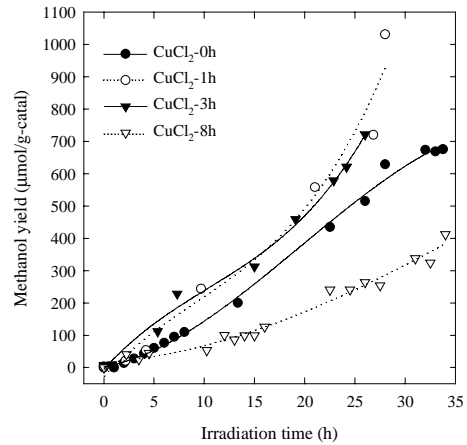


Figure 3: 混入溶膠時間(0、1、3、8h)對 2%Cu/TiO₂觸媒光催化活性之影響；使用光源為UVC (254nm)。

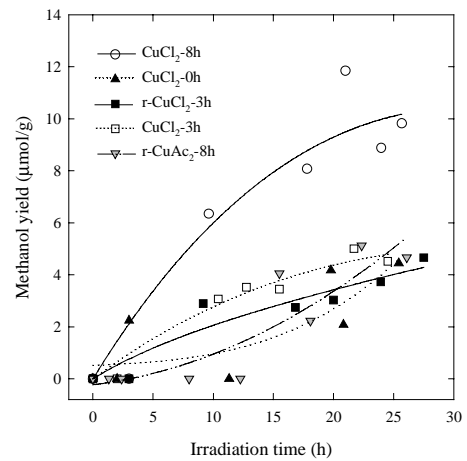


Figure 4：不同製程製得2%Cu/TiO₂觸媒之光催化活性；”CuCl₂、CuAc₂”表示金屬前驅物種類，”0、3、8h”表示Cu前驅物混入溶膠時間，”r-“表示觸媒經過氫氣還原；使用光源UVA (365 nm)

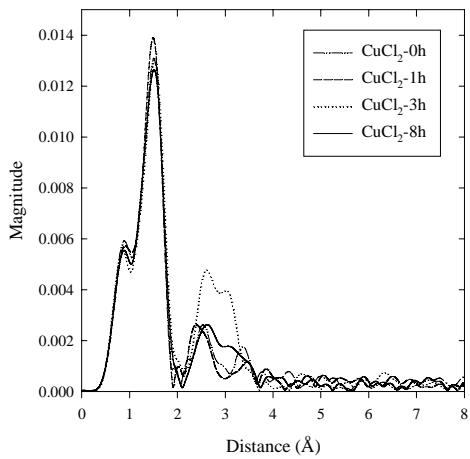


Figure 5: 以CuCl₂(s)為前驅物，混入溶膠時間(0、1、3、8h)對2%Cu/TiO₂觸媒Cu(Kα) FT-EXAFS圖譜之影響

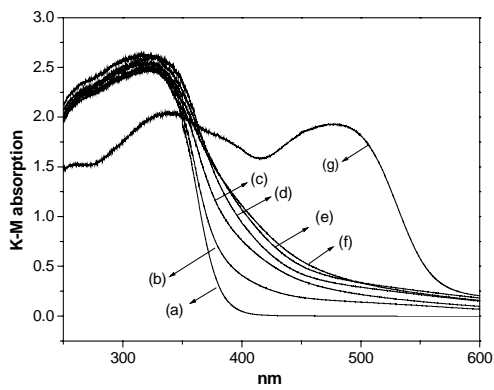
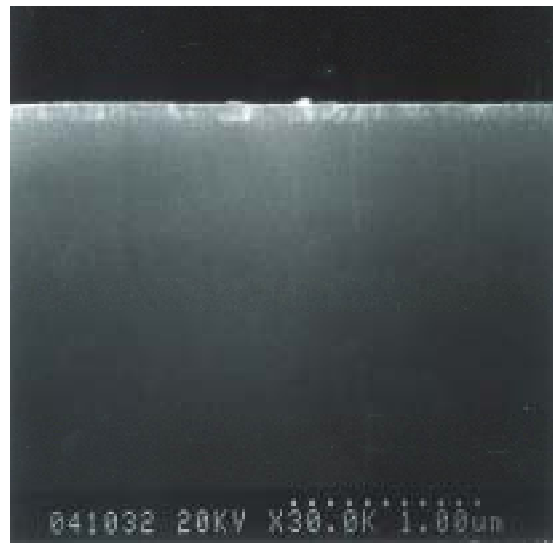
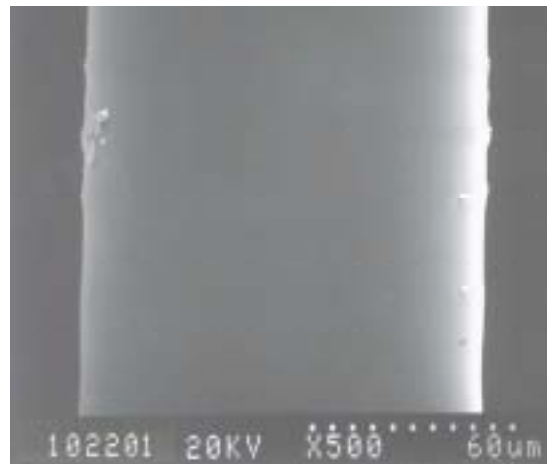


Figure 6: V/TiO₂經400°C-30min鍛燒之UV-VIS吸收光譜，(a)TiO₂、(b)V/Ti=0.01、(c)V/Ti=0.02、(d)V/Ti=0.029、(e)V/Ti=0.035、(f)V/Ti=0.052、(g)V₂O₅



(a)



(b)

Figure 7: (a)F-HXXS-3%-R20鍍膜光纖斷面SEM圖；(b)鍍膜光纖SEM圖