

迷你光纖反應器進行氣相光催化反應

(Vapor-phase photo reactions in an optical-fiber minireactor)

林宏明 吳紀聖*

國立台灣大學化學工程研究所

計畫編號：NSC 92-2214-E-002-029

*e-mail: cswu@ntu.edu.tw

摘要

近年來二氧化碳排放量不斷增加，迫使溫室效應日趨嚴重。因而如何有效將二氧化碳轉換成為再生能源是重要研究課題。本研究以改良的熱水解法製備 TiO₂ 覆膜液於酸性環境下製備而得。石英光纖(112 μm 直徑)首先於 500°C 下持溫 3 小時，去除光纖表面高分子樹脂。以 5M NaOH 進行清洗，乾燥後以 3 cm/min 的拉升速度進行浸鍍覆膜，在空氣中 500°C 煨燒可得均勻分佈於光纖表面 Cu/TiO₂ 覆膜，膜厚約為 53 nm。由電子顯微鏡觀測得知，光纖表面結構具有許多奈米級孔隙，觸媒顆粒略呈圓形。置入約 117 根之 Cu/TiO₂ 覆膜光纖於反應器，以 100W 高壓汞燈在不同光強度下，在穩定流動汽相下，進行二氧化碳光催化還原反應。於 75°C 反應條件下，改變二氧化碳與水汽分壓，探討對甲醇產率的影響。照光反應顯示當光強度增加時，將使甲醇產率隨之上升。甲醇產生速率與光強度的關係約為 0.45 次方。而由於競爭吸附的結果，使得二氧化碳與水汽分壓對於二氧化碳光還原反應有一最適值存在。實驗發現於 16 W/cm² 的光強度、平均滯留時間 85 分鐘下，具有最佳的光催化反應速率，甲醇產率為 0.45 μmole/g-cat · hr。

關鍵字: 光纖反應器，TiO₂ 光觸媒，二氧化碳還原，甲醇。

前言

近年來二氧化碳排放量不斷增加，迫使溫室效應日趨嚴重。因而如何有效將二氧化碳轉換成為經濟價值較高的產物之相關研究不斷被發表[1-5]。1979 年 Inoue[4]等人首先以

TiO₂、SiC、GaP 等半導體觸媒在水溶液下以 500W 高壓汞燈進行光催化還原反應，測得產物 HCHO 和 CH₃OH。為提高甲醇產率，Mizuno 等人[5]於水溶液中加入 NaOH，除了可提升二氧化碳溶解度外，也有利觸媒表面 OH 基的吸附。Marinangeli 與 Ollis 在 1977 年首先提出光纖反應器的構想，並以 TiO₂ 覆膜於光纖表面探究光衰減特性。直到 1994 年 Hofstadler[6]等人利用溶凝膠法製備 TiO₂ 懸浮液，以 dip-coating 方式使觸媒披覆於石英玻纖，並將空氣中水解後的光纖束置入套管進行 4-chlorophenol 之照光反應，光纖反應器才真正成型。本實驗所使用之光纖反應器，改良自羅健峰(2003)[7]之光纖反應器雛型。

實驗

本研究觸媒的製備乃是參照 Barbe' et al[8]前半段製備方式，並加以改良的熱水解法，TiO₂ 覆膜液於酸性環境下製備而得。首先稱取適量氯化銅做為銅的前驅物，使其溶於 0.1M(pH=0.94) 的硝酸溶液 (Nitric acid solution, HNO₃) 中。以四丁基醇氧化鈦 (Titanium butoxide, TBOT) 做為鈦的起始物，TBOT 與 HNO₃ 體積比為 1:6。混合後均勻攪拌加熱至 80°C，此過程中醇氧化鈦會與硝酸溶液中的水迅速產生水解，形成白色沉澱物。當溫度達 80°C 時加入增黏劑 Polyethylene glycol(PEG)，此後維持溫度在 80°C，均勻攪拌 8 小時，即完成 TiO₂ 覆膜液。製備流程如圖一所示。

為使光纖表面上所塗佈之觸媒，具有極佳黏著力且避免受到污染，於浸漬覆膜 (Dip-coating) 前須對基材做一清洗。首先於 500°C 下持溫 3 小時，目的在去除光纖表面

高分子樹脂。之後置入超音波震盪器以 5M NaOH 進行清洗，持續 1 小時。取出後再以純水清洗十分鐘，如此反覆五次，乾燥後即完成前處理程序。隨後以 3 cm/min 的拉升速度進行浸漬覆膜。

實驗時以高純度二氧化碳通過水飽和瓶，將水汽帶入反應器內做為還原反應中氫的來源。反應器溫度為 75°C，飽和瓶溫度為 2、22 和 50°C，操作壓力為 1.3、1.4 與 1.5bar。平均流速為 1cc/50sec。光纖總數為 117 根。反應器出口端銜接於 GC/FID，以 2 米長的 Porapak Q 管柱進行產物分析。反應之光纖束與氣相流動系統如圖二、圖三所示。經由高亮度的場發射掃描式電子顯微鏡觀察觸媒表面結構與覆膜厚度；以紫外光-可見光光譜儀測量觸媒的吸收波長並估算能隙能量；將覆膜於光纖表面之含銅二氧化鈦光觸媒，經熱處理程序後，裁切成每段約為 0.5 公分的光纖數十根，以碳膠帶貼於樣品載台，針對 C、Ti、O、Cu 四種元素進行 XPS 的分析。

結果與討論

由紫外光-可見光吸收光譜(圖四)得知，不同含量、不同前驅物的觸媒，大致上均在波長 368nm 之處開始有明顯的吸收，並將其吸收邊緣延伸至吸收度為零之交點可估算出觸媒的能隙能量約為 3.3 電子伏特。在 XPS 實驗中(圖五)，Ti(2p)訊號經 O(1s)、C(1s)校正後，可見到分別表示為 $2P_{3/2}$ 的 459.5eV 及 $2P_{1/2}$ 的 465.2eV，波峰相對強度約為 2:1，判定是標準 TiO₂ 的 Ti(2p)譜線。圖六為 SEM 在十萬倍倍率下所拍攝的觸媒表面。其中孔洞的生成乃因聚乙二醇於鍛燒程序中經分解後所留下。圖中顯示觸媒略呈圓形，直徑約為 16.7nm。此外由截面圖(圖七)看出，光纖表面所披覆之觸媒極薄，厚度約僅為 53 nm。

本研究以 100W 高壓汞燈為紫外光源，並分別在 16、8、1W/cm² 光強度(表一)下進行光催化還原反應。圖八為光強度對甲醇產率之影響。因紫外光提供激發光觸媒所需能量，故光強度大小將會影響電子電洞對產生數量。實驗顯示當光強度增加時，甲醇產率顯

著上升。經迴歸算得甲醇產生速率與光強度的關係約為 0.45 次方。

圖九、圖十分別為二氧化碳與水汽分壓對甲醇產率之影響。由以往論文得知，二氧化鈦經紫外光照射後呈現超親水性質[9]。在 TiO₂ 表面會形成氧的空缺(oxygen vacancy)，此一空缺有機會被水分子與二氧化碳分子的氧原子所佔據[10]。又二氧化碳為非極性分子，相較水分子而言，極不易吸附於二氧化鈦的表面，兩者有一競爭性吸附的機制存在。因此由實驗數據看出，二氧化碳與水汽分壓均有一最適值。

結論

以熱水解法製得之二氧化鈦光觸媒，可均勻分佈於光纖表面，粒徑為 16nm。照光反應顯示當光強度增加時，將使甲醇產率隨之上升。甲醇產生速率與光強度的關係約為 0.45 次方。而由於競爭吸附的結果，使得二氧化碳與水汽分壓對於二氧化碳光還原反應有一最適值存在。

參考文獻

1. Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., Ehara, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **396**, 21 (1995).
2. Yoneyama, H., *Catalysis Today* **39**, 169 (1997).
3. Saito, M., Fujitani, T., Takahara, I., Watanabe, T., Takeuchi, M., Kanai, Y., Kakumoto, T., *Energy Conversion and Management* **36**, 577 (1995).
4. Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., Honda, K., *Nature* **277**, 637 (1979).
5. Minuno, T., Adachi, K., Ohta, K., Saji, A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **98**, 87 (1996).
6. Hofstadler, K., Bauer, R., *Environ. Sci. Technol.* **28**, 670 (1994).
7. 羅健峰，奈米 TiO₂ 鍍膜與光纖反應器設計，國立台灣大學化學工程研究所，2003。
8. Christophe J. Barbe', Francine Arendse, Pascal Comte, Marie Jirousek, Frank

Lenzmann, Valery Shklover, Michael Gratzel, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 12 (1997).

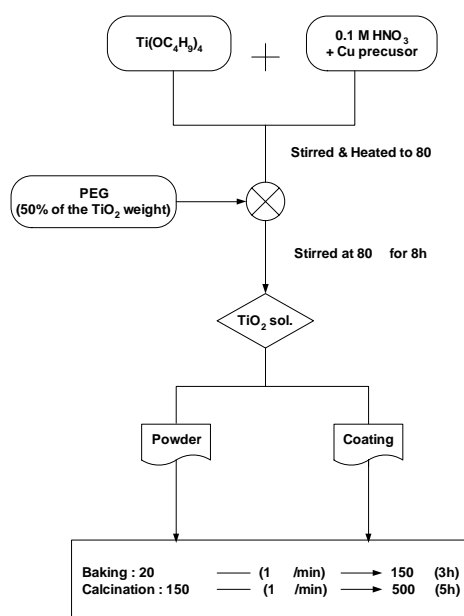
9. Adachi, K., Ohta, K., Mizuno, T., *Solar Energy* **53**, 2 (1994).

10. Ian, A., Alexis, T., *Journal of Catalysis* **172**, 222 (1997).

11. Liao, L.-F., Lien, C.-F., Shieh, D.-L., Chen, M.-T., Lin, J.-L., *Journal of physical chemistry B*:**106**, 11240 (2002).

表一：紫外光光強度

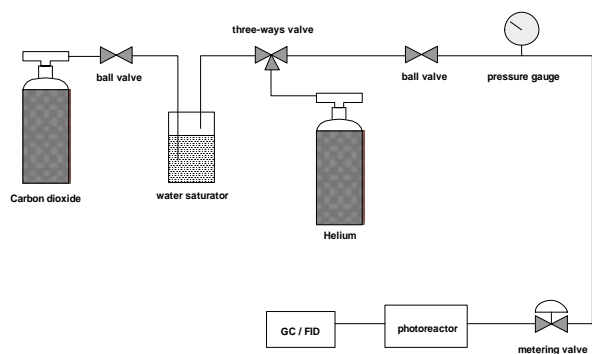
Total intensity	16W/cm ²	8W/cm ²	1W/cm ²
UV-A(365nm)	175mW/cm ²	98 mW/cm ²	12.324 mW/cm ²
UV-C(254nm)	187μW/cm ²	92μW/cm ²	16.57μW/cm ²



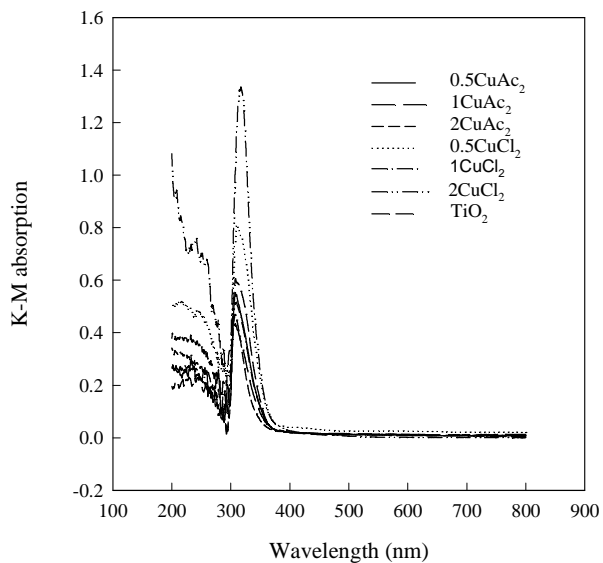
圖一：觸媒製備流程圖



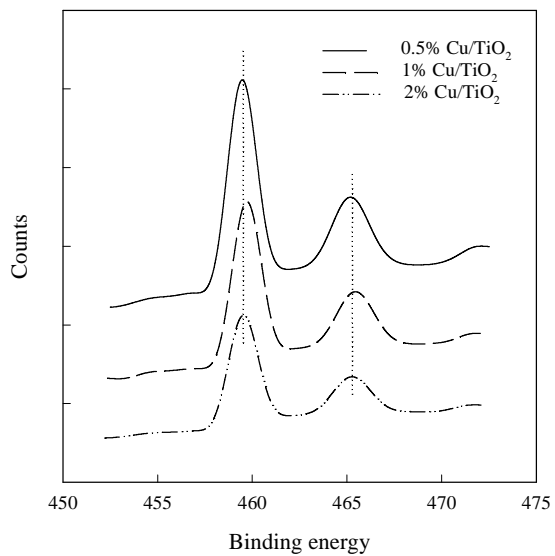
圖二：反應器光纖束



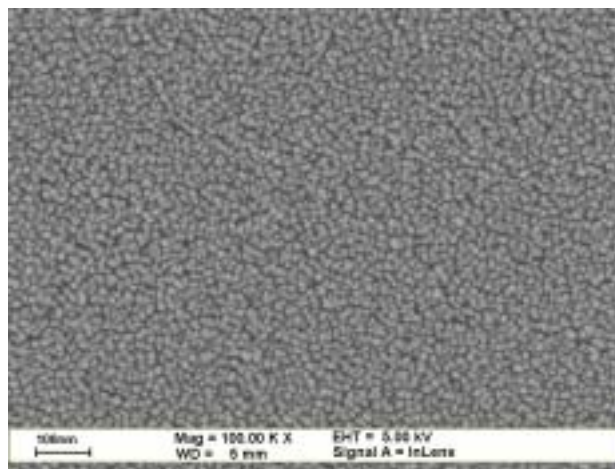
圖三：光還原反應流動系統裝置圖



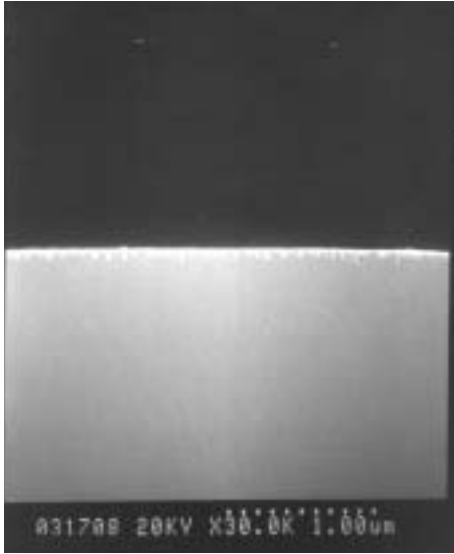
圖四：紫外光-可見光吸收光譜



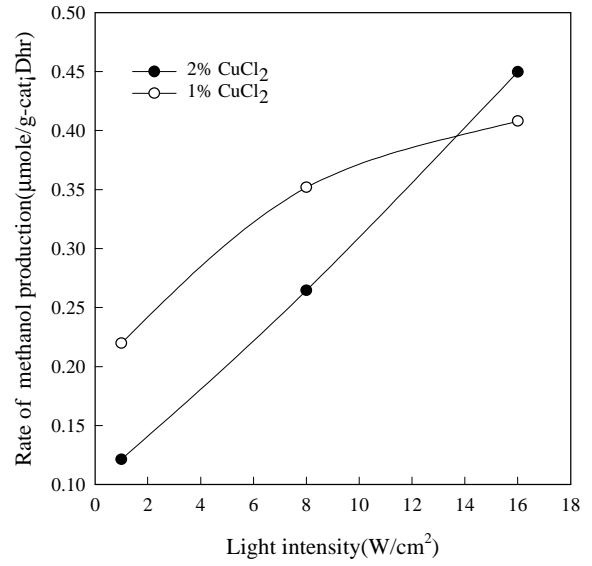
圖五：XPS(Ti 2p)圖譜-以氯化銅為前驅物



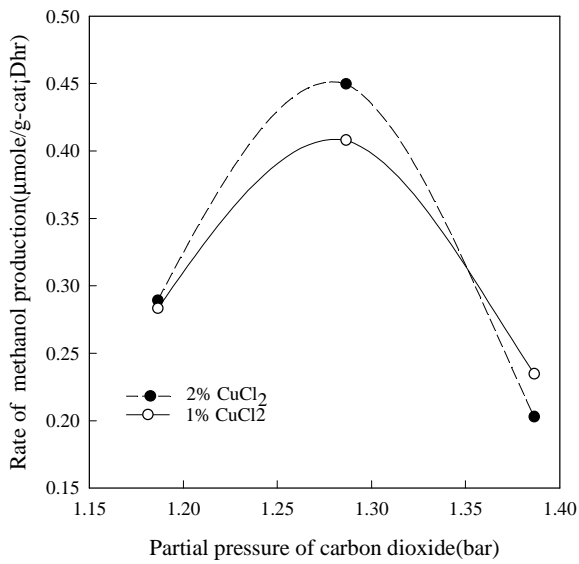
圖六：SEM 觸媒表面-1%Cu/TiO₂



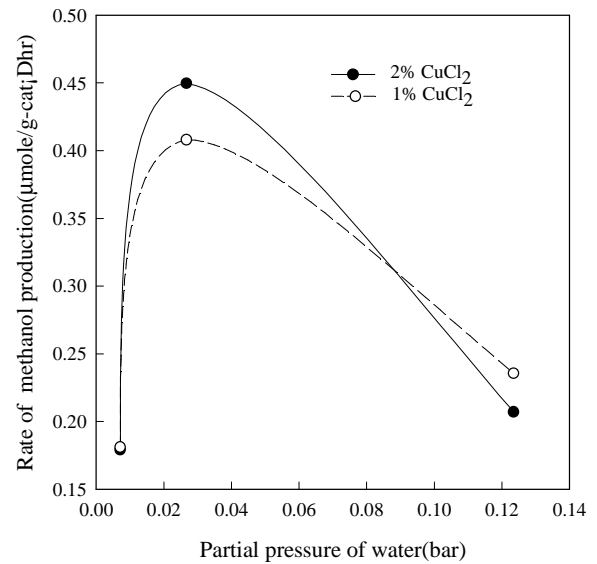
圖七：SEM 觸媒截面-1%Cu/TiO₂



圖八：光強度對甲醇產率之影響



圖九：二氧化碳分壓對甲醇產率之影響



圖十：水汽分壓對甲醇產率之影響