

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

多孔性 TiO₂ 對 CO₂ 光催化還原特性探討研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-009-044-MY2

執行期間：97 年 8 月 1 日至 99 年 7 月 31 日

執行機構及系所：國立交通大學 環境工程研究所

計畫主持人：張淑閔

共同主持人：

計畫參與人員：李宗諭、林宸嶢、古芝萍

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

赴國外出差或研習心得報告

赴大陸地區出差或研習心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

中 華 民 國 99 年 10 月 22 日

Abstract

We have prepared porous TiO₂, Zr-doped TiO₂ and Au-loaded TiO₂ photocatalysts with high specific surface areas (108-150 m²/g) using a templating sol-gel method. In addition, the photocatalytic behavior of these samples for CO₂ reduction was discussed in terms of their electronic structures, electron-transfer capability and CO₂ affinity. The high specific surface areas lead the porous samples exhibiting high CO₂ adsorption capacity of 24.45-29.33 mg-CO₂/g, while their surface hydrophilicity dominates their high adsorption coefficients of 85.25-102.25 g/mg. Under vacuum, the photoactivated TiO₂ catalyst showed Ti⁴⁺-O₂⁻ and Ti⁴⁺-O₃⁻ species, which result from surface trapped electrons and holes. In contrast, the Zr-doped TiO₂ and Au-loaded TiO₂ samples generated bulk trapped holes (Ti⁴⁺-O⁻-Ti⁴⁺-OH) because the doped Zr⁴⁺ ions and loaded Au nanoparticles introduce large amounts of surface hydroxyl radicals and conduct surface charges, respectively. The presence of CO₂ intensified the signals of the trapped electron and holes in the pure TiO₂ and Au-loaded TiO₂ samples. However, it reduced the intensity of the bulk trapped holes in the Zr-doped TiO₂. The photocatalytic reduction of CO₂ reveals that CH₄ was the only detectable product. In addition, the porous TiO₂ catalyst performed the generation rate of 0.03 ng/g-hr for CH₄, which is the highest value over those of Zr-doped TiO₂ (0.01 ng/g-hr) and Au-loaded TiO₂ (0.02 ng/g-hr) samples. The accumulated amount of CH₄ reached the highest level of 0.064 ng/g after 4-hr irradiation in the pure TiO₂-based system, and then declined. This phenomenon indicates the oxidation of CH₄. In contrast to the TiO₂ sample, the modified samples increased the accumulation of CH₄ progressively. The doped Zr⁴⁺ ions and loaded Au particles reduced the oxidation capability of TiO₂ catalyst via introducing unoccupied energy levels with high reduction potential. Therefore, an advanced photocatalyst, which exhibits high activity for CO₂ reduction, needs to contain high specific surface areas and low reduction potential in both conduction and valence band.

Keywords: TiO₂, mesoporous, photocatalytic reduction, CO₂

摘要

本研究利用模版溶膠-凝膠法與 Zr^{4+} /acetylacetone 相較於 Ti^{4+} /acetylacetone 錯合物較慢的水解縮合速率，成功製備多孔 TiO_2 與表面摻雜 $Zr-TiO_2$ 樣品，並以輻射還原法先製備奈米 Au 顆粒後，將其披附於多孔 TiO_2 表面，後續根據觸媒對 CO_2 吸附能力與表面電荷轉移分析，探討觸媒組成與電子結構對光催化還原 CO_2 行為的影響。以 P123 為模版的多孔 TiO_2 具 $108\text{ m}^2/\text{g}$ 高比表面積，主要孔徑分佈於 3.6 nm ，摻雜 Zr^{4+} 於 TiO_2 表面晶格後，使比表面積增加為 $150\text{ m}^2/\text{g}$ ，主要孔徑增大為 5.1 nm ，而由於奈米 Au 顆粒主要披附於 TiO_2 顆粒表面，未進入孔洞或遮蔽孔洞，因此 $Au-TiO_2$ 比表面積維持在 $103\text{ m}^2/\text{g}$ 。三種樣品對 CO_2 物理飽和吸附量為 $24.45\text{-}29.33\text{ mg-CO}_2/\text{g}$ ，吸附常數為 $85.25\text{-}102.25\text{ g/mg}$ ，相對於 P25 而言(飽和吸附量為 $9.88\text{ mg-CO}_2/\text{g}$ ，吸附常數為 59.53 g/mg)，自製樣品的高吸附量與吸附能力分別由比表面積與表面親水性貢獻。光活化的 TiO_2 在真空環境下可測得表面 $Ti^{4+}\text{-O}_2^-$ 與 $Ti^{4+}\text{-O}_3^-$ 的物種，分別為被侷限的電子與電洞，修飾 Zr^{4+} 離子的樣品由於表面 OH 基增加，電洞傾向穩定在內部晶格的 O 離子上，類似的現象也發現在 $Au-TiO_2$ 樣品，原因為 Au 的高功函數使表面電荷轉移其上， CO_2 增加單純 TiO_2 與 $Au-TiO_2$ 侷限電荷的量，然而， $3.0\text{ at.}\%$ $Zr-TiO_2$ 的侷限電荷量在 CO_2 氣氛下卻大幅減少。 CH_4 為唯一可偵測的還原產物，多孔 TiO_2 對於 CH_4 起使生成速率為 0.03 ng/g-hr ，反應速率隨反應時間增長而降低，於第四小時有 CH_4 最高累積量 0.064 ng/g ，隨後 CH_4 則隨時間而大幅消耗， $3.0\text{ at.}\%$ $Zr-TiO_2$ (0.01 ng/g-hr)與 $Au-TiO_2$ (0.02 ng/g-hr)對 CH_4 的初始產率雖不及單純 TiO_2 ，但卻避免產物在系統的氧化。 TiO_2 價帶的高還原電位為氧化還原產物的關鍵，而 $3.0\text{ at.}\%$ $Zr-TiO_2$ 與 $Au-TiO_2$ 的低還原速率來自於被降低的傳導帶位能，因此，先進的光催化還原 CO_2 觸媒應具備高比表面積與低的傳導帶與價帶還原電位。

關鍵字：二氧化鈦、中孔洞、光催化還原、二氧化碳

一、前言

近年來全球暖化的現象日趨嚴重，因而溫室效應氣體減量是現今刻不容緩的議題。二氧化碳(carbon dioxide, CO₂)為環境中含量最高的溫室效應氣體，目前處理 CO₂ 的方式主要有固定(fixation)與還原(reduction)兩種，其中以光催化方式還原 CO₂ 最受到重視，原因在於以光能還原 CO₂ 能產生化學能較高的碳氫化合物，在解決溫室效應氣體的同時，也提供再生能源的來源，是最能達到永續環境經營目標的方式。許多研究已指出半導體如 TiO₂¹、ZrO₂²、ZnS³、CdSe⁴、SrTiO₃ 及 SiC 等由於其傳導帶的還原電位均小於 0 V，因此均能有效地還原 CO₂，光催化還原 CO₂ 的機制為光觸媒傳導帶上電子經界面電荷轉移作用還原以化學性吸附於光觸媒表面的 CO₂，反應同時，需另有電子供給者(electron donor)如 triethylamine (TEA)及 H₂O 存在，電子供給者的作用除了與光觸媒價帶上的電洞作用維持系統中電荷平衡的狀態外，也避免電子電洞再結合以提高催化效率。

一般而言，光觸媒特性對光催化效率的貢獻可分為物理性與化學性兩方面，物理性部分主要為增加觸媒比表面積，以提高反應物與觸媒接觸機會，因此，多孔奈米結構材料製備包括 MCM-41、SBA15 與沸石等在近些年於催化領域受大極大重視。在化學部分，如何維持光電荷生命期與促進表面電荷轉移為提高光觸媒活性的另一主要目標，許多研究指出在觸媒表面沈積貴金屬奈米顆粒（如：Pt、Ru 或 Au）可以在兩者之間生成蕭基能障(Shottcky barrier)，使觸媒傳導帶上電子因位能差自發性轉移至貴金屬而分離電荷以提高電荷利用率，另外，摻雜不純物於光觸媒晶格中也可在結構中產生電荷捕捉中心，藉由電荷捕捉降低電荷再結合機率。摻雜物的含量與晶體位置決定對光催化活性的正向貢獻，當摻雜物含量過高時，過多晶格缺陷反而抑制電荷遷移至表面而降低催化活性，另外，我們在最近的研究中也證明將不純物摻雜於表面晶格將比摻雜於內部晶格更能提高光催化活性，原因為表面缺陷能誘使電荷自內部遷移至表面，並於表面抑制電荷再結合，同時，表面缺陷也形成化學吸附與催化反應的活性位置，促進反應物於表面吸附能力並促進電荷與反應物間的轉移能力，因而大幅提高光催化氧化效率。

光觸媒的化學組成對光催化還原 CO₂ 的活性扮演重要角色，Tseng et al.⁵ 以溶膠-凝膠法(sol-gel)製備 Cu⁺摻雜的 TiO₂ 奈米光觸媒，在 CO₂ 光催化還原成 CH₃OH 的研究中發現當 Cu⁺的含量為 2.0 wt.%時，在 6 小時的光催化反應中對 CH₃OH 的產率為 118 μmol/g，此產率比單純 TiO₂(4.7 μmol/g)與商用 Degussa P25(38.2 μmol/g)對 CO₂ 光催化還原的產率都要高，原因在於 Cu⁺大幅降低電荷再結合的機率。摻雜的物種、價態與在 TiO₂ 結構中分佈情形也會影響光觸媒的催化活性，Tseng et al.⁶ 在接續的研究中將 Cu⁺/TiO₂ 在空氣與 H₂ 中鍛燒，結果顯示在空氣中鍛燒時間越長，Cu⁺在 TiO₂ 表面的分佈比例越多，CH₃OH 的產率也越低，當鍛燒為 1 小時，25 % 的 Cu⁺摻雜量會分佈在 TiO₂ 表面，此時 CH₃OH 的產率最高，原因在於適量的表面摻雜物能維持電荷半生期，然而密度過高的表面摻雜物卻會促進電荷再結合機率，降低光催化活性。在 H₂ 環境中鍛燒會將 Cu⁺還原成 Cu⁰，由於 Cu⁰ 捕捉電子的能力低於 Cu⁺，因此光催化活性降低。當摻雜物質由 Cu⁺換成 Ag⁺時，TiO₂ 的光催化還原活性較差，雖 Ag⁺比 Cu⁺更容

易捕獲 TiO_2 傳導帶上的電子，但卻不易將得到的電子傳給 CO_2 ，因此光還原活性降低，同時 Ag^0/TiO_2 比 Ag^+/TiO_2 的活性更低。不同於 Tseng et al. 的研究結果，Pathak et al.⁷ 提出於 TiO_2 表面鍍上 Ag^0 能提高 TiO_2 光催化還原 CO_2 的效率，兩方研究的差異主要在於 Pathak et al. 將 Ag^0/TiO_2 分散於有機高分子 Nafion 的孔隙間，因此維持了 TiO_2 顆粒的高分散性與高反應活性。為將光觸媒有效分散以增加反應比面積，Anpo et al.⁸ 將 Ti^{4+} 以離子交換方式鑲嵌於 zeolite 表面，結果發現 Ti-zeolite 光催化活性比巨體 TiO_2 來的高，而再添加 Pt^0 於 Ti-zeolite 的結構中，更可增進光催化活性，原因在於 Pt 能扮演電子傳遞者的角色，能將 TiO_2 傳導帶上的電子有效地傳遞給 CO_2 進行還原反應。

除光催化還原活性外，目前研究的重點還包括催化反應選擇性，光催化還原 CO_2 的產物主要包括有 CO 、 HCOOH 、 HCHO 、 CH_4 及 CH_3OH ，其中 CH_3OH 可為清靜能源技術中的燃料來源，因此提高光催化還原 CO_2 為 CH_3OH 的選擇性引起多數研究者的重視，影響反應選擇性的因子包括反應物種、光觸媒種類與表面微結構。Kohno et al.⁹ 以 ZrO_2 為光觸媒，以 H_2 或 CH_4 為還原劑時，產物主要為 CO ，Fujiwara et al.¹⁰ 以 ZnS 為光觸媒，以 triethylamine 為還原劑時，產物主要為 HCOOH ，Anpo et al. 以 TiO_2 為光觸媒，以 H_2O 為還原劑時，產物主要為 CH_4 及 CH_3OH ，Yahaya et al.¹¹ 以熱力學角度探討光催化還原的選擇性時指出反應選擇性與光觸媒價帶的還原電位有關，以 TiO_2 、 NiO 及 ZnO 為例，三者傳導帶的還原電位分別為 -0.29、-0.5 及 -0.31V， NiO 較高的傳導帶還原電位使其在光催化還原 CO_2 的過程中能得到比其他兩者更高的 CH_3OH 產率，另外， CO_2 光催化還原為多電子轉移的過程，由 CO_2 轉化為 CH_3OH 涉及 6 個電子的轉移，而生成其他產物如 CO 與 HCOOH 為 2 個電子轉移， HCHO 為 4 個電子， CH_4 為 8 個電子轉移，雖然 CO_2 還原成 CH_3OH 的還原電位高於其他產物的還原路徑電位，但多電子的轉移仍會在動力學上限制 CH_3OH 的產量。Anpo et al.¹² 提出將 Ti^{4+} 鑲嵌在 SiO_2 微孔洞或中孔洞材料中，能大幅提高生成 CH_3OH 的選擇性，主要原因與 Ti^{4+} 的配位數有關， TiO_2 為 6 配位物質，然而將 Ti^{4+} 摻雜在 SiO_2 表面能使 Ti^{4+} 為 4 配位狀態，此 4 配位 Ti^{4+} 使電子-電洞的生命期由 nano-second 延長至 micro-second，因此化學吸附於光觸媒表面的 CO_2 能有足夠的時間還原成 CH_3OH 。此外， TiO_2 表面 OH 官能基越少，越能增加 CH_3OH 生成的選擇性，相似的結果也發生在 H_2O 含量較高的光催化還原系統中，相關原因仍不清楚。

本研究將利用模版溶膠-凝膠法(templating sol-gel)製備高催化活性的多孔 TiO_2 光觸媒，並利用摻雜物與 TiO_2 前驅物在螯和劑(acetylacetone)作用下不同的水解速率，將 Zr^{4+} 摻雜於 TiO_2 表面晶格，由於表面缺陷能扮演電荷捕捉中心(charge trapping center)與活性位址的角色，因此能達到高效率光還原 CO_2 的目的，另外表面摻雜離子造成的氧缺陷能使 H_2O 產生 H 自由基，提高產生 CH_3OH 的選擇性。由於不同摻雜物與系統環境因子如反應物濃度及光強度影響系統的催化效率，因此本研究將於不同反應條件下量測 CO_2 還原速率，以決定操作時的最佳條件，同時也將分析產物分佈，瞭解摻雜物與環境因子對選擇性催化的影響，爾後鑑定系統中自由基與觸媒反應前後表面化學組成與微結構狀態包括 Ti^{4+} 離子配位數、表面吸附能及物種，釐清摻雜物對 Ti^{4+} 配位數的影響，並探討不同表面微結構影響 CO_2 光

催化反應動力與機制的因素，建立製備轉化 CO₂ 為可用能源的先進材料基礎與技術。

二、實驗材料、方法與設備

2.1 多孔洞二氧化鈦的製備

本研究以共聚合物 Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol)(Pluronic P123, M= 5800, Sigma-Aldrich)為結構引導物質，先將 1.56g P123 溶於 46.8 ml 乙醇中均勻攪拌 30 分鐘，再加入 0.14 ml HCl (J. T. Baker, 36.5 wt%) 與 4.16 ml 去離子水繼續混和 30 分鐘。另外，將 12.0 ml 異丙氧鈦 (Titanium isopropoxide, TTIP, Acros, 98.0%)與 4.06 ml 乙醯丙酮(Acetylacetone, Acac, CH₃COCH₂COCH₃,99.5%, Fluka)混和，並將此混和液倒入先前的 P123 溶液中使前驅物在均勻攪拌的情況下進行水解縮和 1 小時，隨後於室溫靜置 48 小時，待溶劑揮發後，所得的膠狀物質繼續於 100 °C 下加熱 24 小時促使 TiO₂ 進一步縮合，爾後，將此固態樣品以 0.5 °C/min 昇溫速率至 400 °C，並於該溫度下鍛燒 4 小時以去除 P123 得到多孔 TiO₂。Zr 摻雜 TiO₂ 樣品的製備過程同於單純 TiO₂ 的製程，僅在 TTIP/Acac 混和液中以不同 Zr/Ti 比例加入正丙醇鋯(Zirconium(IV) tetra-propoxide, ZTP, Zr(OCH₂CH₂CH₃)₃, 70 %, Acros)，並藉由 Acac 與 TTIP 及 ZTP 不同錯合能力導致的不同水解縮合速率，使 Zr⁴⁺摻雜於 TiO₂ 表面晶格。奈米金負載的多孔 TiO₂，

2.2 材料鑑定

本研究以熱重分析儀(Thermal Analysis, TA, TA Instrument 5100)在空氣流量60 ml/min，昇溫速率 5 °C/min的條件下瞭解P123在熱處理過程熱裂解與樣品結構轉移情況，並利用比表面積分析儀 (Surface Area and Porosimetry Analyser, Tri-Star 3000) 量測中孔洞材料的孔洞結構，樣品先在真空120 °C抽氣 12小時以去除樣品中吸附之水分、氣體和揮發性有機污染物，再以氮氣於77 K下進行吸脫附反應，所得結果以BET與BJH模式計算比表面積與孔徑大小。使用X-光繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD, MAC Science, MXP-18)探討有機修飾中孔洞二氧化的的結晶型態，與計算其晶粒大小。材料電子結構則利用UV-vis光譜儀 (UV-vis spectroscopy, Hitach, U-3010) 於200-900 nm波長範圍量測反射率，再經由Kubelka-Munk公式轉換成吸收圖譜。另外，以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared, FT-IR, Horiba, FT-720)分析材料表面官能基，在波數400-4000 cm⁻¹的吸收模式下進行100次的掃描分析。至於材料表面各元素 (Ti⁴⁺與Zr⁴⁺)之相對比例則以鋁為靶材的光電子能譜儀 (X-ray induced Photoelectron Spectroscopy, XPS, ESCA PHI 1600)來鑑定。材料的細微結構分析以同步輻射中心的01C與16 A光束線量測樣品Ti與Zr *k*-edge的X光吸收光譜。

2.3 物化特性分析

本研究分析光觸媒對CO₂吸附能力與觸媒表面與CO₂間電荷轉移以瞭解光觸媒催化還原CO₂的能

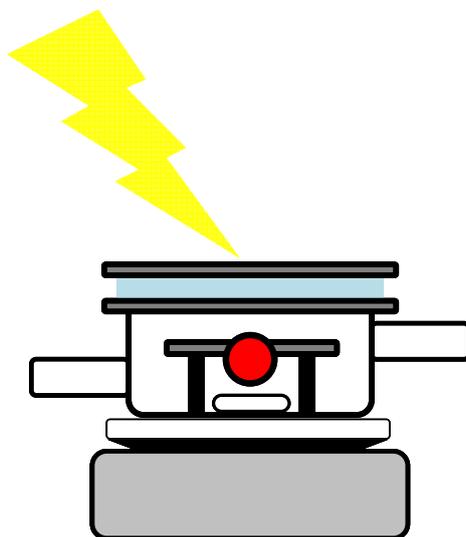
力。在等溫吸附實驗部分，先將樣品置於吸脫附管中，通入高純度N₂並以120 °C加熱12個小時去除水氣，爾後在273 K下進行CO₂(99.99 %)等溫吸附，所得吸附結果以Langmuir模式計算飽和吸附量與吸附常數，如下式所示：

$$\frac{P/P_0}{\theta} = \frac{1}{X_m K} + \frac{1}{X_m} P/P_0 \quad (1)$$

式中P與P₀為CO₂在273 K時的分壓與飽和壓力，θ為觸媒表面CO₂吸附量，X_m為觸媒表面CO₂飽和吸附量，K為吸附常數。表面電荷轉移以電子順磁共振(Electron Paramagnetic Resonance, EPR, Bruker)在X-band的頻率下量測。樣品置入分析管後先抽真空5小時以移除物理吸附的水氣，爾後在77 K下分別在黑暗與500 W Xe燈照光下掃描磁場吸收。隨後，通入CO₂於量測管，待吸附平衡後，同樣於黑暗與光照下量測磁場吸收。

2.4 光催化實驗

批次氣相光催化還原 CO₂ 系統設計如下。反應器為直徑約 8.5 cm，高為 5.5 cm，體積為 220 cm³ 的矮圓柱體，周邊以 Pyrex 玻璃，而上層受光處以石英玻璃製成，反應器內部置入不鏽鋼稱體以支持負載光觸媒的玻璃纖維濾紙，光觸媒以抽器過濾方式沈積在濾紙載體上，而在稱體下方放置一磁子，在反應過程中轉動造成空氣擾流以使系統均質化。光催化反應前先將觸媒在加濕的氧氣(O₂)環境中照光 12 小時，以光催化氧化方式清除表面有機污染物，爾後通入過水之高純度 CO₂(99.99 %)氣體，並利用調整通過加濕瓶氣流量與乾燥 CO₂ 氣流量的比例控制系統的含水量。通氣一個小時後密封反應槽，以 UV 光(305 nm, 12×8 W)照射進行 8 小時還原反應。CO₂ 與產物的定量分析由 GC-FID 與 GC-TCD (Thermo Trace GC Ultra)分析，分析管柱為 Supel-Q Plot。



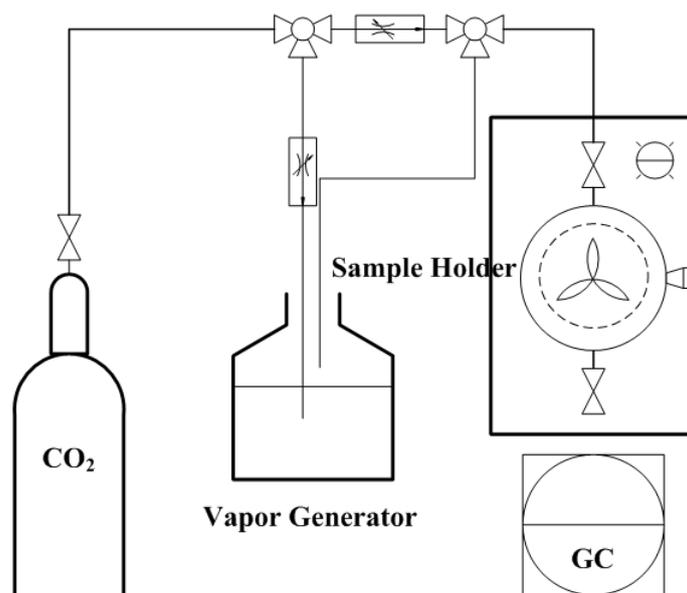


圖 1. 氣相光催化還原 CO_2 反應器與反應系統設計

三、結果與討論

3.1 微結構分析

圖 2 表示 P123-TiO₂ 的 TA 與 DTA 曲線，由圖可知在空氣熱處理下，P123 在 230-290 °C 進行裂解與部分氧化過程，在 290-450 °C 與氧氣進行劇烈反應形成 CO_2 氣體由樣品中移除，本研究將剛製成的樣品以 400 °C 在空氣下進行 4 小時鍛燒，估計可移除 99 % P123。鍛燒移除後的 TiO₂ 具多孔特性，圖 3 為 TiO₂ 的 N₂ 吸脫附曲線圖，在 P/P₀ 為 0.42-0.75 間明顯出現脫附遲滯現象，可知 TiO₂ 的中孔特性，由 BET 與 BJH 模式計算可得 TiO₂ 的比表面積為 108 m²/g，平均孔徑為 9.6 nm，孔洞主要集中在 3.6 nm，摻雜 3 at. % Zr⁴⁺ 於 TiO₂ 晶格中的樣品具有較高比表面積 150 m²/g，平均孔徑為 8.4 nm，但孔洞尺寸主要集中在 5.1 nm，可見 Zr⁴⁺ 幫助孔洞在熱處理過程中的穩定性，減少結構收縮。我們另外將 3 nm 的奈米 Au 顆粒以沈降方式披附在多孔 TiO₂ 表面，N₂ 吸脫附的結果顯示 Au-TiO₂ 樣品的比表面積為 103 m²/g，平均孔徑為 9.4 nm，此結果與單純 TiO₂ 相仿，因此奈米 Au 顆粒並未進入 TiO₂ 孔洞內，而主要沈積在 TiO₂ 具體顆粒的表層。

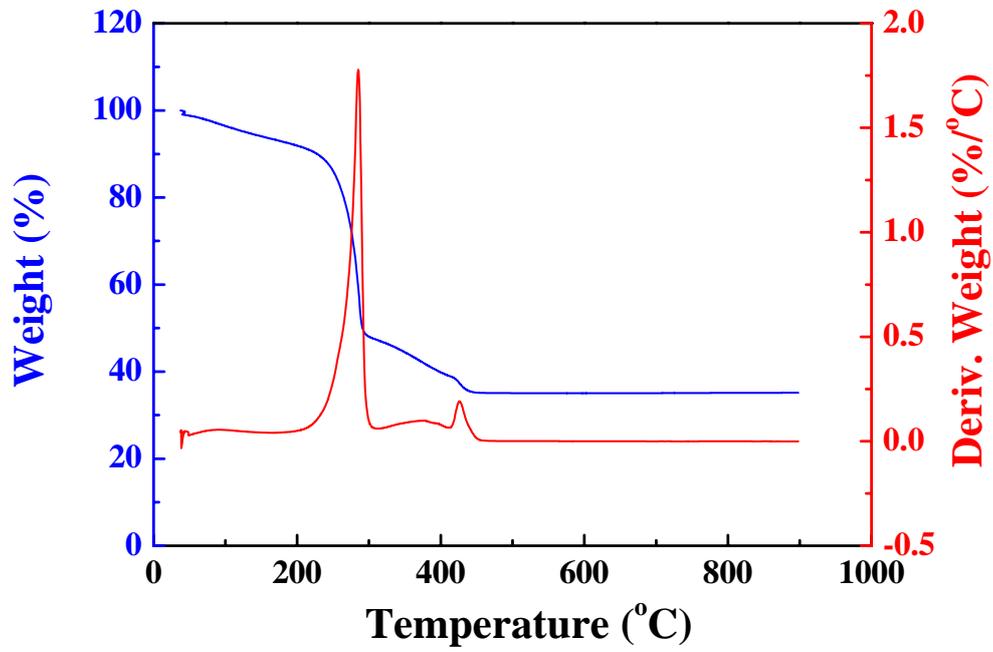


圖 2. P123-TiO₂ TA 與 DTA 曲線。

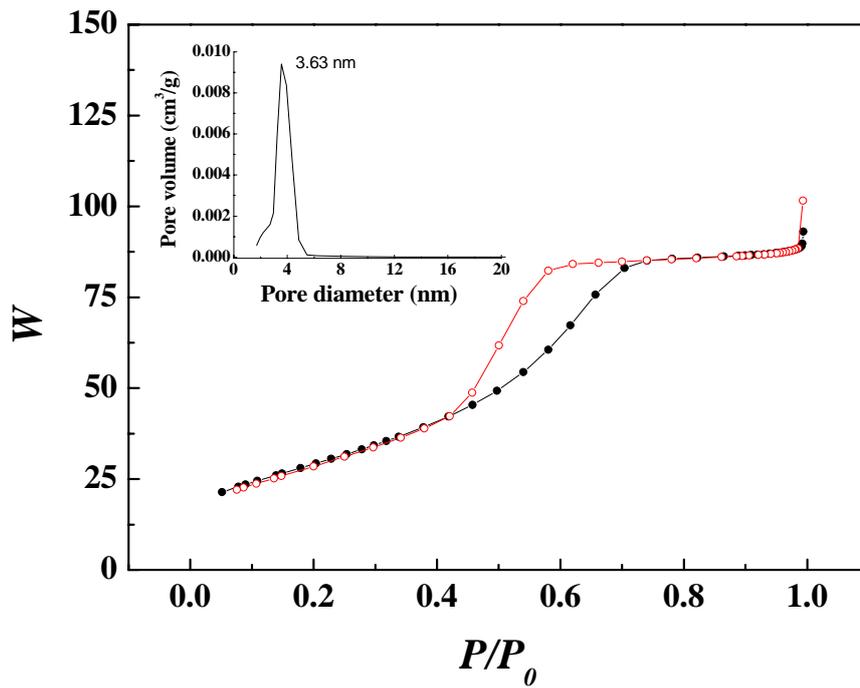


圖 3. 多孔 TiO₂ N₂ 吸脫附曲線圖。內插為 TiO₂ 孔徑分佈圖。

表 1. TiO_2 、3.0 at. % Zr- TiO_2 與 Au- TiO_2 的比表面積與平均孔徑

Sample	S_{BET} (m^2/g)	Average pore size (nm)	Central pore size (nm)
TiO_2	108	9.6	3.6
3.0 at.% Zr- TiO_2	150	8.4	5.1
Au- TiO_2	103	9.4	4.6

圖 4 為 TiO_2 與不同摻雜量 Zr^{4+} - TiO_2 的 XRD 圖，由圖可知未經鍛燒的初生 TiO_2 已具 anatase 結晶特性，相較於一般以溶膠-凝膠製備的無晶相樣品而言，本研究在低溫下所得結晶主要為 acetylacetonate 的貢獻，acetylacetonate 對 Ti^{4+} 的螯合作用降低 TiO_2 前驅物的水解縮合速率，因此使 TiO_2 形成時能產生動力學控制的 anatase 晶相，經 400°C 鍛燒後， TiO_2 未改變其晶相，然而結晶顆粒大小由 5.0 nm 成長至 9.6 nm。摻雜 Zr^{4+} 於 TiO_2 晶格中改變了 TiO_2 晶格常數，單純 TiO_2 (101) 晶面的 2θ 繞射峰位在 25.2° ，相對於 d-spacing 為 353 pm，摻雜 2.0 與 3.0 at. % Zr^{4+} 離子後，(101) 晶面的繞射角移至 25.6° 與 25.7° ，分別相當於 d-spacing 為 348 與 346 pm，由於 Ti^{4+} 與 Zr^{4+} 在六配位時的離子半徑分別 0.61 與 0.72 nm，因為此減少的 d-spacing 顯示 Zr^{4+} 不是以取代 Ti^{4+} 離子方式摻雜至 TiO_2 晶格內，因此推測 Zr^{4+} 離子存在於 TiO_2 晶格間隙間，而壓縮(101)晶面距離。而此影響在 Zr^{4+} 離子摻雜量大於 4.0 at. % 時即不明顯，此現象指出 Zr^{4+} 離子在 anatase 結晶內的溶解度有限，過多 Zr^{4+} 離子傾向自 TiO_2 晶粒離析出來，而當摻雜量大於 5.0 at.% 時，過多 Zr^{4+} 離子導入的缺陷使結晶性變的不明顯。

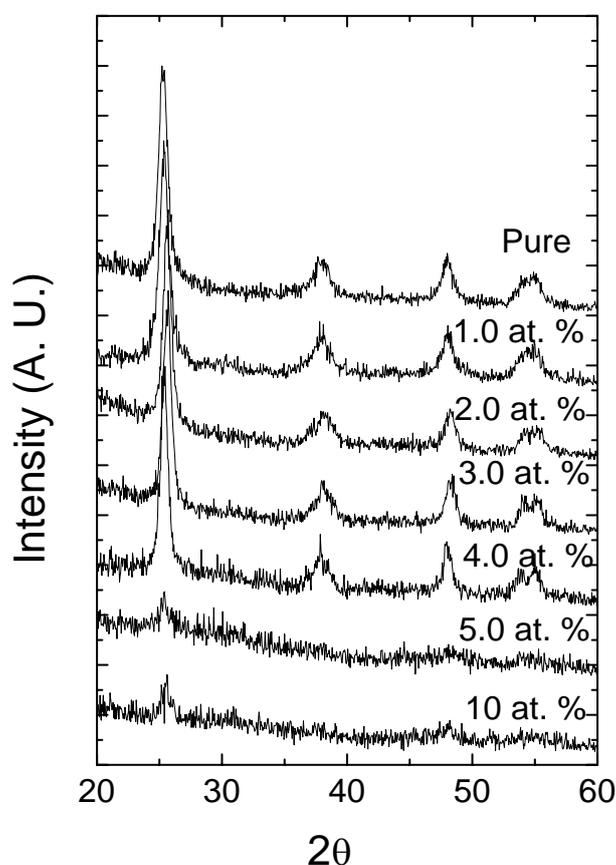


圖 4. 單純 TiO_2 與不同摻雜量 Zr- TiO_2 的 XRD 圖。

圖 5 為不同摻雜量 Zr-TiO₂ UV-vis 吸收曲線圖，圖中顯示 TiO₂ 在 402 nm 以下有明顯能帶躍遷吸收，相對於能隙為 3.08 eV，此能隙小於巨體 anatase TiO₂ 的能隙 3.20 eV，可見 TiO₂ 樣品帶有許多晶格缺陷，此缺陷來自於多孔結構的表面，可能是不完全燃燒的殘碳，或是 P123 劇烈氧化過程中造成 TiO₂ 表面氧空缺或 Ti³⁺ 的產生¹³。摻雜 1.0-10 at. % Zr⁴⁺ 於 TiO₂ 晶格中使 TiO₂ 的吸收邊緣產生不同程度的紅移現象，在 3.0 at. % 之下的紅移不甚明顯，而在 4.0-10 at. % 摻雜量下，TiO₂ 的吸收邊緣紅移至 517-554 nm，相對於能隙為 2.39-2.24 eV，由於 Zr⁴⁺ 在 TiO₂ 能階位在傳導帶上方 0.8 eV 位置¹⁴，因此 Zr-TiO₂ 的可見光吸收應屬晶粒間面缺陷或微區無晶相部分導致的能帶尾間的躍遷。¹⁵

為確認 Zr⁴⁺ 離子在 TiO₂ 結構中的分佈，我們利用 XPS 對 Zr-TiO₂ 進行表面元素比例分析，在 3.0 at. % Zr-TiO₂ 的樣品表面發現 Zr/Ti 元素比為 0.07，約為摻雜量的 2 倍，可知 Zr⁴⁺ 並非均勻分佈在 TiO₂ 結構中，而傾向累積在表面，此現象與 Zr⁴⁺ 及 Ti⁴⁺ 兩離子與 acetylacetonate 的錯合能力有關，Zr⁴⁺ 的配位數大於 Ti⁴⁺，因此與 acetylacetonate 的結合力較強，相對的，其水解縮和速率較 Ti⁴⁺ 慢，因此 TiO₂ 晶核會優先生成，爾後 ZrO₂ 再與後續生成的 TiO₂ 附著在 TiO₂ 表面，此不均勻摻雜現象也發生在以非水解性溶膠-凝膠法製備 Zr⁴⁺ 摻雜的 TiO₂ 奈米晶粒中¹⁶。為初步瞭解各摻雜量對 TiO₂ 光催化活性的影響，我們先以 RhB 為標的物分析 TiO₂ 對該染劑的脫色反應，結果發現 3.0 at.% Zr-TiO₂ 的樣品催化活性最高，除少量晶格 Zr⁴⁺ 離子抑制內部電荷再結合外，表面晶格缺陷也幫助內部電荷至表面遷移與表面轉移過程，使電荷利用率提高而增進光催化活性，本研究後續即以 3.0 at.% Zr-TiO₂ 進行光催化還原 CO₂ 的特性探討。

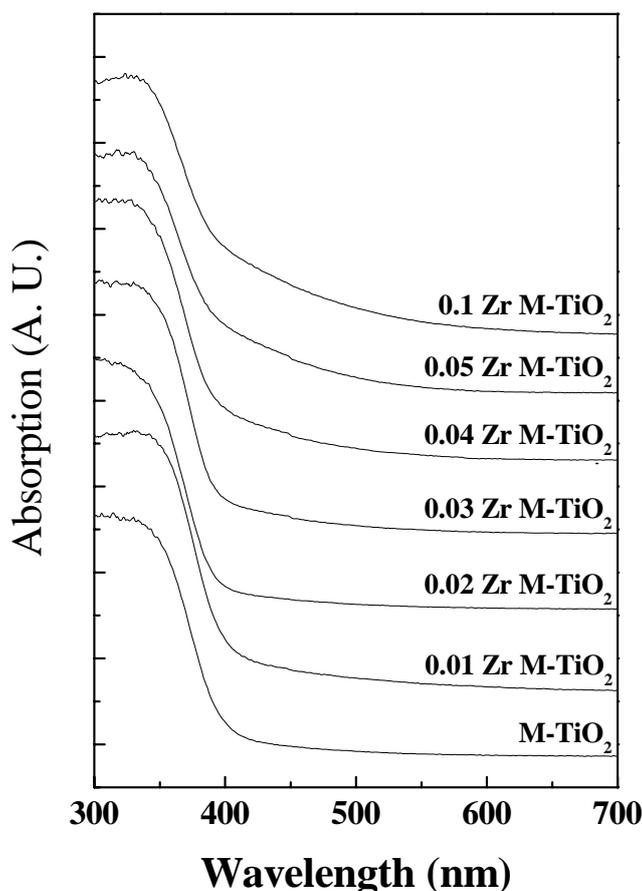


圖 5. 單純 TiO₂ 與不同摻雜量 Zr-TiO₂ 的 UV-vis 吸收圖譜。

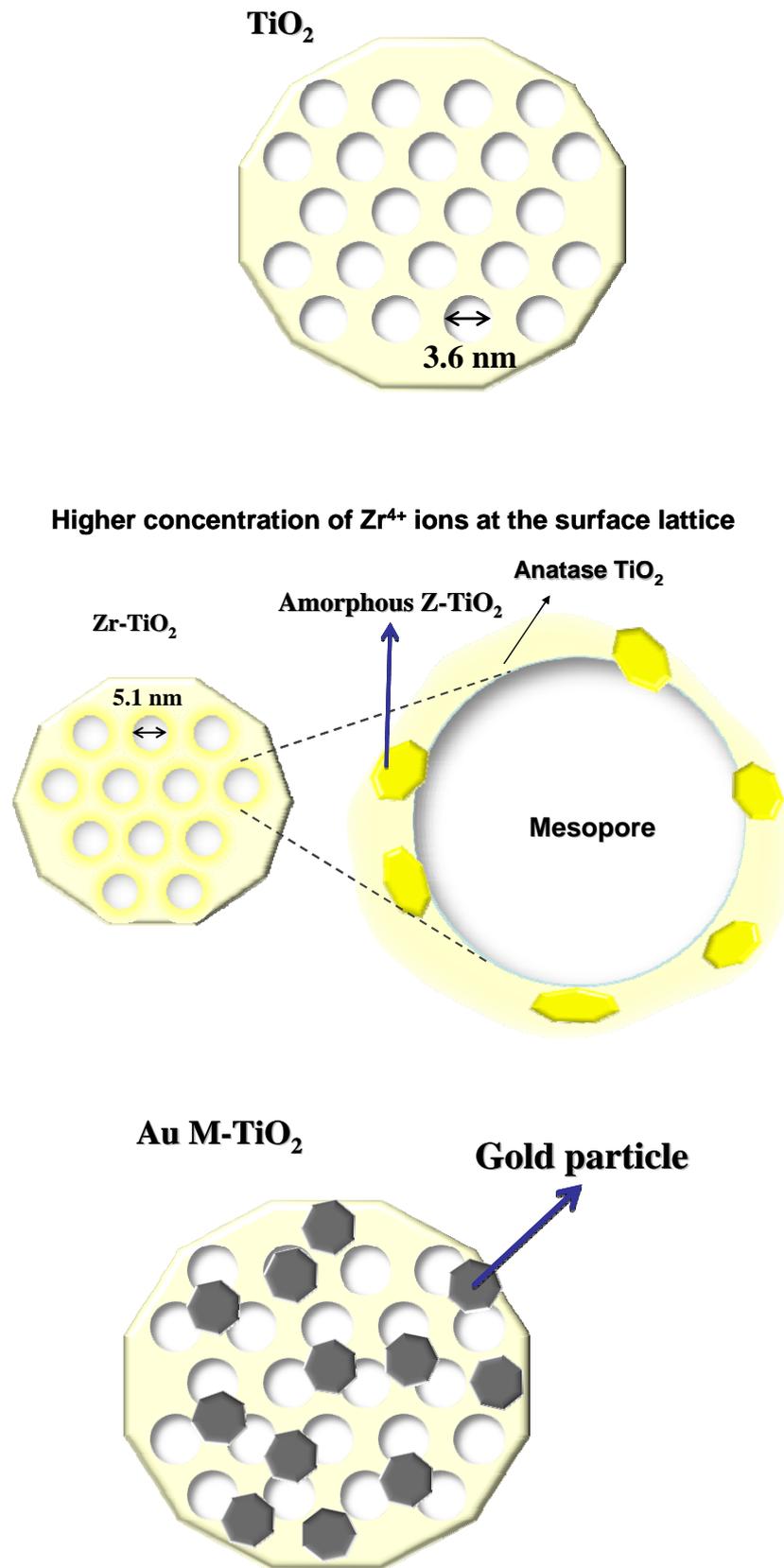


圖 6. 多孔 TiO₂、Zr-TiO₂ 與 Au-TiO₂ 結構示意圖。

3.2 CO₂ 等溫吸附特性

由於光催化效率與反應物在觸媒表面吸附能力有關，因此我們對單純多孔 TiO₂、3.0 at.% Zr-TiO₂ 與 P25 進行 CO₂ 等溫吸附實驗，在 273 度下，各樣品對 CO₂ 的等溫吸附曲線如圖 7 所示，在各平衡壓

力下，三種樣品對 CO₂ 吸附量的大小依序為 3.0 at. % Zr-TiO₂ > pure TiO₂ > P25。根據 Langmuir 等溫吸附模式，我們計算出各樣品對 CO₂ 的吸附常數與飽和吸附量，結果列於表 2。單純多孔 TiO₂ 對 CO₂ 的飽和吸附量為 24.45 mg/g，吸附常數為 102.25 g/mg，而 3.0 at. % Zr-TiO₂ 與 P25 樣品對 CO₂ 飽和吸附量分別為 29.33 與 9.88 mg/g，吸附常數分別為 85.25 與 59.53 g/mg，相對於單純 TiO₂，摻雜 Zr⁴⁺ 雖使 TiO₂ 比表面積增加 1.4 倍，但表面吸附 CO₂ 量的卻僅增加 1.2 倍，顯示吸附能力下降，此結果也與降低的吸附常數相映襯，我們以 XPS 分析樣品表面 OH/M(M 表示金屬)比例，發現 OH/M 在單純 TiO₂、3.0 at. % Zr-TiO₂ 與 P25 表面為 0.69、0.91 與 0.36，可見表面 OH 官能基密度越高，對 CO₂ 的吸附能力越強，另外，單純 TiO₂ 的孔徑比 3.0 at. % Zr-TiO₂ 樣品小，因此雖然其表面 OH 官能基略小於 3.0 at. % Zr-TiO₂，然而較小的孔徑因毛細作用力而使單純 TiO₂ 對 CO₂ 的吸附能力為三樣品中最大者。

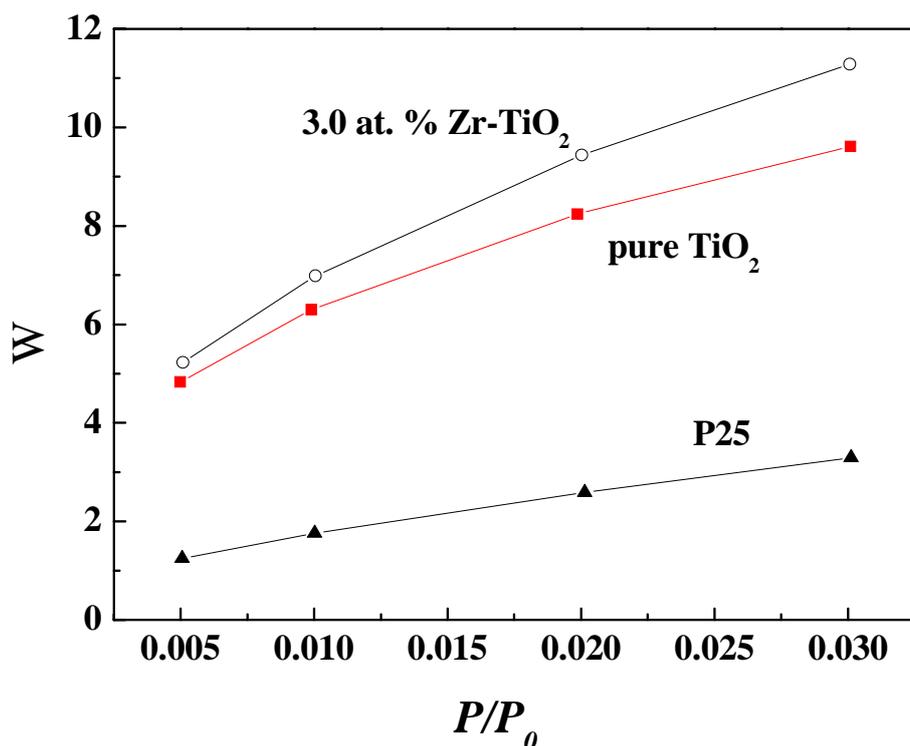


圖 7. 單純 TiO₂、3.0 at. % Zr-TiO₂ 與 P25 對 CO₂ 在 273 K 下的等溫吸附曲線。

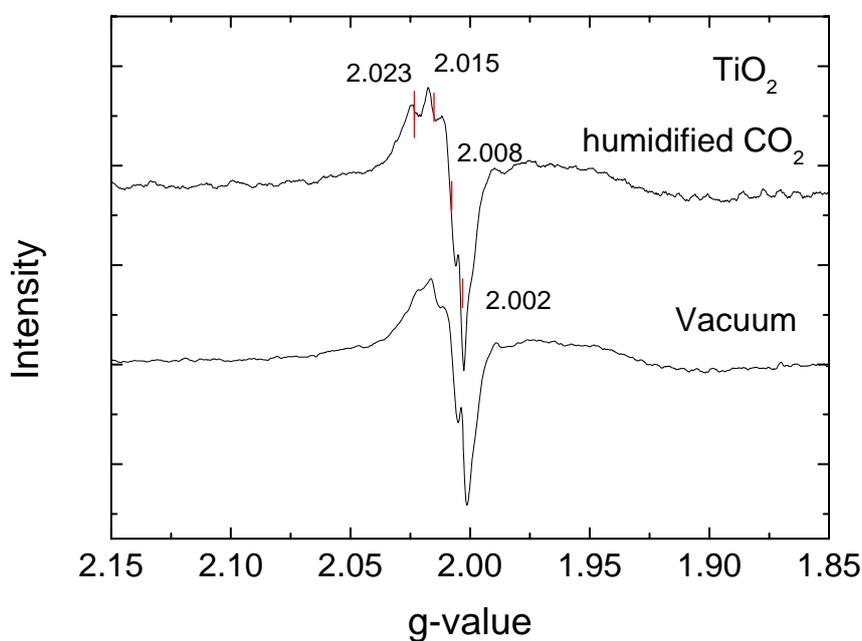
表 2. 單純 TiO₂、3.0 at. % Zr-TiO₂ 與 P25 對 CO₂ 飽和吸附量與吸附常數。

Sample	K (g/mg)	X _m (mg-CO ₂ /g)
Pure TiO ₂	102.25	24.45
3.0 at % Zr-TiO ₂	85.25	29.33
P25	59.53	9.88

3.3 表面電荷轉移能力

本研究以 EPR 分析光觸媒在單純 CO₂ 與含水 CO₂ 氣氛下電荷生成與轉移情形，圖 8 為單純 TiO₂、3.0 at. % Zr-TiO₂ 與 Au-TiO₂ 在真空下與加濕 CO₂ 氣氛下光照 5 分鐘後的 EPR 圖，在單純多孔 TiO₂ 的

樣品中，出現兩組 g 值組合，其中 g_1 , g_2 , 與 g_3 在 2.023、2.008 與 2.003 的組合代表表面氧氣接受 Ti^{3+} 形成 $Ti^{4+}-O_2^-$ 物種，而 g_1 , g_2 , 與 g_3 分別在 2.015、2.008 與 2.003 的組合則代表表面氧氣與電洞作用形成的 $Ti^{4+}-O_3^-$ 物種，Zr-TiO₂ 樣品由於表面帶有較多 OH 官能基，因此產生的物種傾向 $Ti^{4+}-O^-Ti^{4+}-OH^-$ (g_1 , g_2 , 與 g_3 分別為 2.023、2.012 與 2.002)，而沈積 Au 奈米顆粒於表面後， $Ti^{4+}-O_3^-$ 物種訊號降低，指出 Au 較高的功函數能吸引 TiO₂ 傳導帶上電子轉移其上，另外，也發現 Au 使 TiO₂ 表面捕捉電洞(trapped hole) 量減少，而內部 trapped hole ($Ti^{4+}-O^-Ti^{4+}-OH^-$) 的量增加，顯示 Au 不僅轉移電子，同時也轉移表面電洞。當樣品暴露於加濕 CO₂ 氣氛下時，三種樣品的表面物種與真空條件下的物種相同但相對強度卻有異，加濕 CO₂ 使單純多孔 TiO₂ 表面 trapped electron 與 hole 增加，可知電子直接由 TiO₂ 傳遞給 CO₂ 的能力不強，然而 CO₂ 與水氣混和產生的碳酸根離子 CO₃²⁻ 卻可能整合 Ti⁴⁺ 離子以穩定電荷，在含奈米 Au 的光觸媒表面，CO₂ 與 H₂O 抑制 TiO₂ 電洞至 Au 粒子的轉移，因此內部 trapped hole 的訊號提高，相反的，電荷在 3.0 at % Zr-TiO₂ 樣品表面有較佳的表面電荷轉移能力，在 CO₂ 與 H₂O 存在下內部 trapped hole 訊號降低。



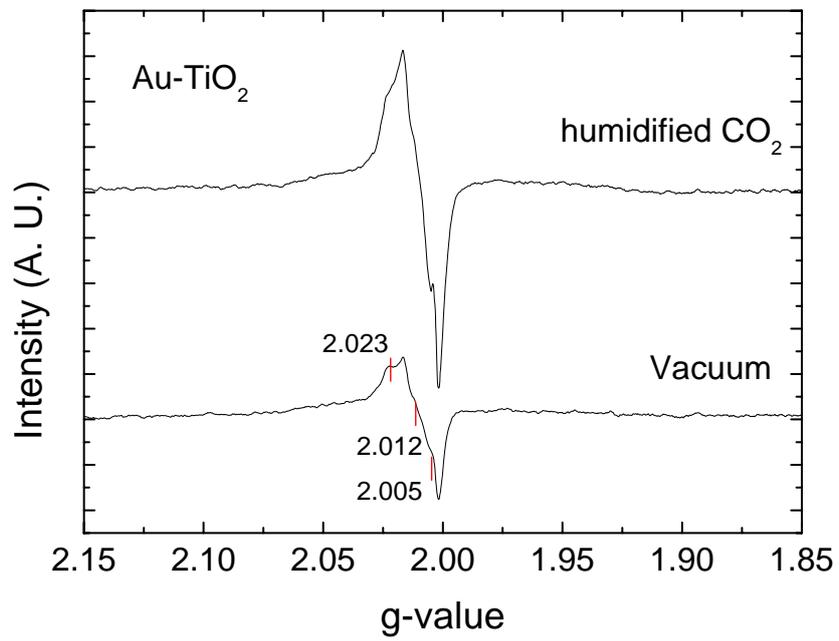
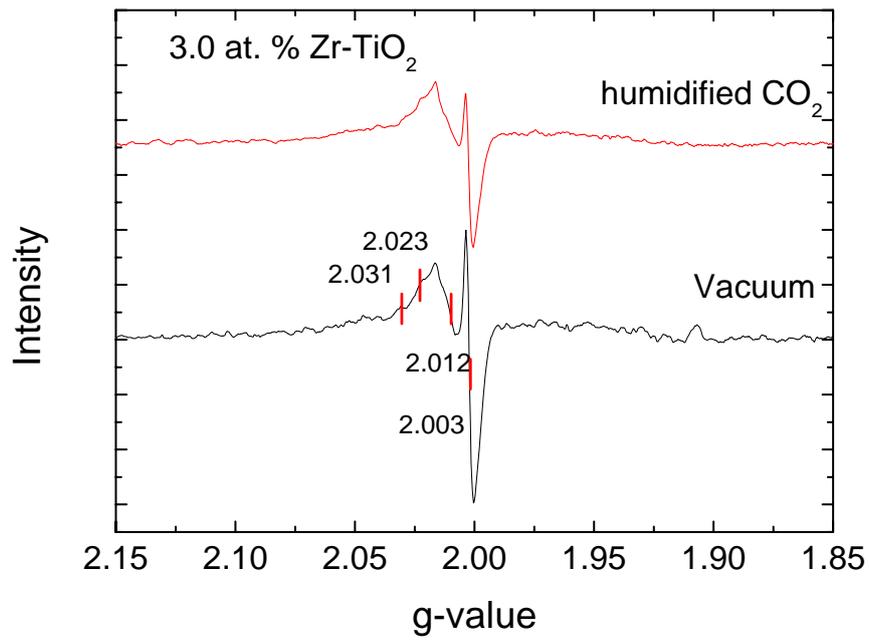
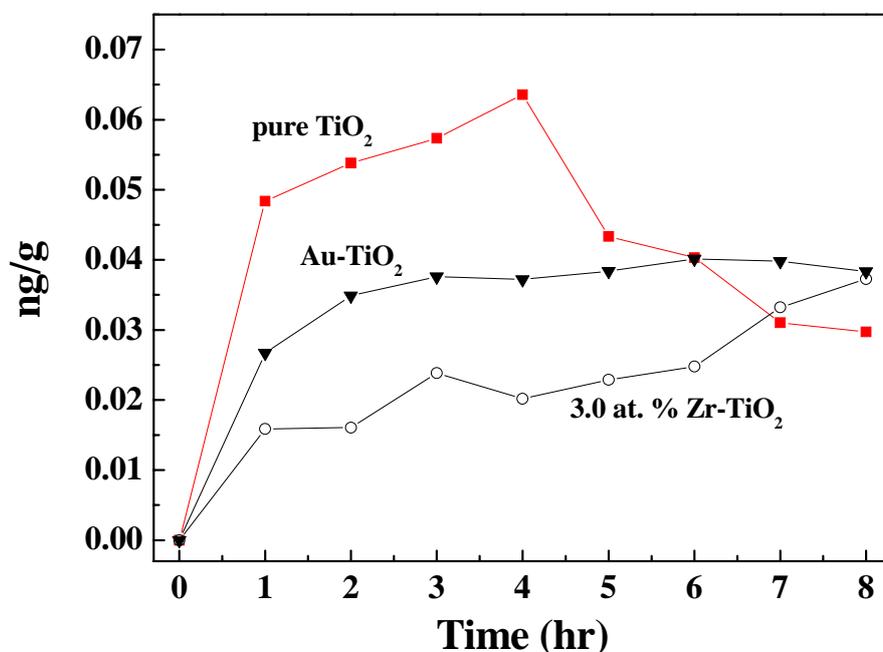


圖 8. 單純 TiO₂、3.0 at. %Zr-TiO₂ 與 Au-TiO₂ 在真空與加濕 CO₂ 氣氛下的 EPR 圖譜。

3.4 光催化還原 CO₂ 特性

本實驗經光催化還原 CO₂ 後，以 GC/FID 偵測反應產物，並與標準品停留時間比對，確定甲烷為唯一產物，將其特性波峰之積分面積代入檢量線公式計算產量，依其效率評估材料活性大小。圖 9 為光催化還原 CO₂ 的甲烷生成量，結果顯示單純 TiO₂ 在光還原四小時後到達最高產率 0.064 ng/g，其後便隨著反應時間逐漸降低至 0.030 ng/g，而 Au-TiO₂ 和 3.0 at. % Zr-TiO₂ 在反應八小時內之最高產率分別為 0.040 ng/g 和 0.037 ng/g，相較於單純 TiO₂，修飾後的光觸媒催化活性雖較 TiO₂ 低，但甲烷整體產率隨時間增長而增加，又以 3.0 at.% Zr-TiO₂ 樣品增加最快。TiO₂ 對 CO₂ 光催化還原為熱力學可行反應，然而催化反應的動力卻受光觸媒電子結構與產物濃度影響，單純 TiO₂ 在催化反應初期有最高光催化活性，然而隨 CH₄ 產量增加，也提高 CH₄ 與 H₂O 競爭氧化的機會，CH₄ 還原電位低於 H₂O，因此雖然系統濃度不高，但仍具有優先被氧化的機會，且氧化速率高於其生成速率而降低系統的 CH₄ 含量。另外，一般認為貴金屬的高功函數會提高電荷分離而增加 CO₂ 還原速率，然而在本研究中，奈米 Au 卻沒有促進 CH₄ 的生成速率，但相反的，它抑制 CH₄ 再氧化，由於 Au 的功函數為 5.31 eV，其相對應的 Fermi level 還原電位為 0.6 V，因此熱力學上，TiO₂ 傳遞至 Au 的電子並沒有能力還原 CO₂ 產生 CH₄，而在 Au-TiO₂ 系統中的 CH₄ 生成量應為裸露的 TiO₂ 還原 CO₂ 的貢獻，由於受 Au 覆蓋影響，因此 CH₄ 初始生成速率較低，另外，轉移至 Au 的電洞由於其氧化能力較 TiO₂ 價帶弱，因此避免 CH₄ 氧化。至於 3.0 at. % Zr-TiO₂ 對於光催化氧化活性雖較單純 TiO₂ 樣品高，然而在光催化還原 CO₂ 的活性卻受到限制，原因可能與樣品較小的能隙有關，Zr⁴⁺ 的存在在 TiO₂ 晶格中產生許多缺陷，雖使產生電荷的活化能降低，但在傳導帶下還原電位較高能帶尾(band tail)同時也降低觸媒還原 CO₂ 的能力，另一方面，與 Au-TiO₂ 樣品類似，3.0 at. % Zr-TiO₂ 樣品價帶上的能帶尾因也較低的還原電位，因此也抑制 TiO₂ 對 CH₄ 氧化的能力，總而言之，光催化還原的活性受比表面積與電子結構影響，為提高還原 CO₂ 並避免產物再氧化，先進光觸媒應具高比表面積、低傳導帶與價帶還原電位。



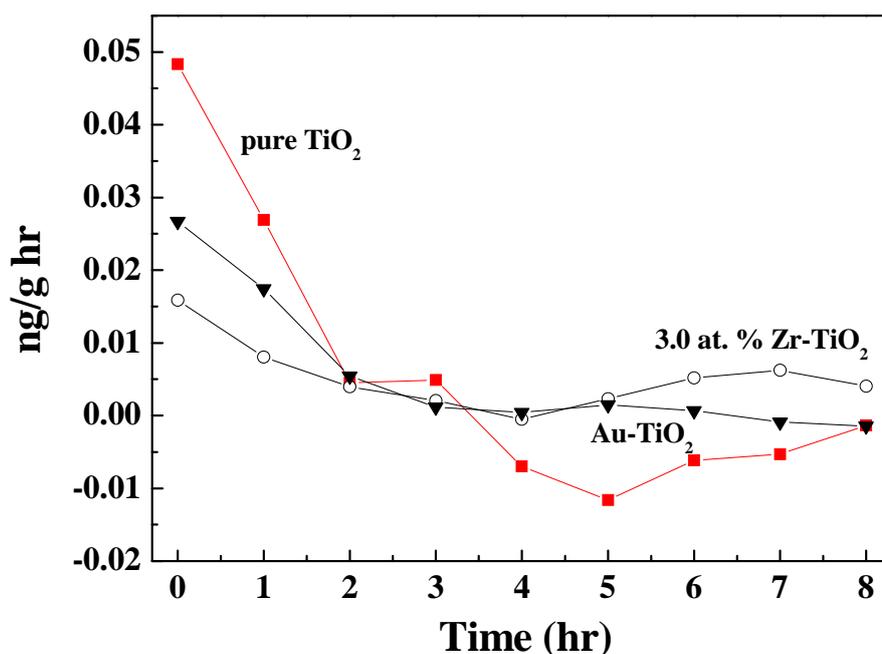


圖 9. 光催化還原 CO₂ 生成 CH₄ 的累積產量與時間相依的光催化活性圖。

四、結論

我們利用模版溶膠-凝膠法與 Zr⁴⁺/Ti⁴⁺ 不同水解縮合速率，成功地製備多孔 TiO₂ 與表面摻雜 Zr-TiO₂ 光觸媒，後續並以沈降法將奈米 Au 顆粒披附於多孔 TiO₂ 表面。結合電子結構、電荷轉移與光催化還原 CO₂ 實驗，我們認為表面電子結構主導光觸媒催化還原 CO₂ 的特性，傳導帶的還原電位決定還原 CO₂ 的速率，而價帶的還原電位影響產物在系統中的穩定度，本研究中 CH₄ 為光催化還原 CO₂ 唯一可被偵測產物，相對於其他兩種修飾的光觸媒，單純 TiO₂ 具有較高傳導帶還原電位，因此初始還原 CO₂ 的速率最高，然而觸媒的電洞或系統中 OH 自由基卻會氧化 CH₄，Au 的高功函數與 Zr⁴⁺ 造成 TiO₂ 傳導帶下的能帶尾使光觸媒還原 CO₂ 能力降低，然而，兩種物質同時也降低 TiO₂ 氧化能力以維持 CH₄ 產量，因此，先進還原 CO₂ 的光觸媒需具備三種條件：高比表面積、低傳導帶與價帶還原電位，以增加還原速率並避免產物消耗。

參考文獻

- (1) Yamashita, H.; Fujii, Y.; Ichihashi, Y.; Zhang, S. G.; Ikeue, K.; Park, D. R.; Koyano, K.; Tatsumi, T.; Anpo, M. *Catal. Today* **1998**, *45*, 221-227.
- (2) Kohno, Y.; Tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2635-2639.
- (3) Zheng, J. Y.; Yu, H.; Li, X. J.; Zhang, S. Q. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 1630-1635.
- (4) Wang, L. G.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, -.
- (5) Tseng, I. H.; Chang, W. C.; Wu, J. C. S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2002**, *37*, 37-48.

- (6) Tseng, I. H.; Wu, J. C. S. *Catal. Today* **2004**, *97*, 113-119.
- (7) Pathak, P.; Meziani, M. J.; Castillo, L.; Sun, Y. P. *Green Chem.* **2005**, *7*, 667-670.
- (8) Anpo, M.; Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Fujii, Y.; Honda, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2632-2636.
- (9) Yoshida, S.; Kohno, Y. *Catal. Surv. Jpn.* **2000**, *4*, 107-114.
- (10) Fujiwara, H.; Hosokawa, H.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Langmuir* **1998**, *14*, 5154-5159.
- (11) Yahaya, A. H.; Gondal, M. A.; Hameed, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 206-212.
- (12) Anpo, M.; Yamashita, H.; Ikeue, K.; Fujii, Y.; Zhang, S. G.; Ichihashi, Y.; Park, D. R.; Suzuki, Y.; Koyano, K.; Tatsumi, T. *Catal. Today* **1998**, *44*, 327-332.
- (13) Yun, H. J.; Lee, H.; Joo, J. B.; Kim, N. D.; Kang, M. Y.; Yi, J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, *94*, 241-247.
- (14) Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Madras, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20204-20212.
- (15) Chang, S. M.; Doong, R. A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4804-4810.
- (16) Chang, S. M.; Doong, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20808-20814.

五、研究成果自評

本研究計畫在兩年的執行時間內成功地完成先進光觸媒材料開發與光催化還原 CO₂ 的特性探討，在先進材料的開發上，我們由材料的微結構與電子特性探討摻雜方式對電荷利用機制與效率，創新提出表面摻雜方式對光催化活性的貢獻優於傳統整體晶格摻雜方式，並利用不同金屬錯合物間不同的水解縮合速率，開發表面摻雜不純物的技術。在光催化還原 CO₂ 反應上，我們明確證明修飾物與材料結構特性對還原速率與避免產物氧化的影響，提出先進光觸媒需具備高比表面積與低價帶與傳導帶還原電位。相關研究內容共發表 4 篇期刊論文，其中 3 篇在 *Applied catalysis B: Environmental* (IF: 5.252)，1 篇在 *The journal of physical chemistry C* (IF:4.224)，7 篇國內研討會論文，得到 2 個環工年會頒發的優秀論文獎與最佳英語發表獎，1 個美國化學學會(ACS)華盛頓年會環境化學學門的優秀研究獎 (Excellence of Award)，與 1 個材料研究學會(MRS)2009 年秋季年會的最佳海報獎提名。