

國立交通大學環境工程研究所
碩士論文

以負載銅、銀之改質二氧化鈦結合
MCM-41 進行光催化產氫之研究

**Photocatalytic reaction for H₂ production by Cu
and Ag/TiO₂ supported MCM-41**

研 究 生: 劉瑋婷

指 導 教 授: 白曠綾 教授

中 華 民 國 九 十 八 年 七 月

以負載銅、銀之改質二氧化鈦結合 MCM-41
進行光催化產氫之研究

Photocatalytic reaction for H₂ production by Cu
and Ag/TiO₂ supported MCM-41

研 究 生：劉瑋婷

Student: Wei-Ting Liu

指導教授：白曠綾 教授

Advisor : Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

誌謝

感謝恩師 白曠綾教授於研究所修讀期間的指導與教誨，不僅提供我充裕的實驗資源，也培養我獨立思考的實驗精神，在學術研究的態度與待人處世的方法上皆受益匪淺。在此獻上最誠摯的敬意與謝意，感謝老師對學生的愛護。同時，感謝諸位口試委員盧重興教授、張宗良教授及張淑閔教授，在百忙之中撥冗指導，口試時不吝指正，提出許多的寶貴意見與建議，讓學生的研究能夠更趨完整，在此致上我最深的謝意。

在兩年的研究生涯裡，獲得許多學長姐、同學與學弟妹的指導與幫助。首先，感謝建志學長對我研究上的協助，讓我的實驗能順利步上軌道及對於論文撰寫的協助，並不時的給予叮嚀與關心。同時也謝謝這兩年來實驗室及環工所的成員伴我成長，博士後研究 M. Karthik 及學長錦德、承業、亮毅、學詩、奕岑和文彬，同學祈緯、劉凱、建廷、于婷、伶秀、思穎、佳璇和姿吟，以及學弟、妹們侑霖、詩婉、祐菖、信元及婉婷，在遇到難題的時候能適時的提供協助幫我渡過難關，在歡笑的時候能一同分享喜悅，豐富了我兩年的碩士生涯。也謝謝在實驗上的鼎力相助的每位前輩，讓我可以再在艱困的環境中繼續下去。另外，感謝大學學長及同學世偉、佳民、奕蓁、敏葳和朝欽，在我低潮時期，能夠給予我最溫馨的鼓勵與安慰。

感謝我的家人，有你們的支持與包容讓我無後顧之憂，人生旅程增添了許多美好回憶；也謝謝在天上的爸爸，因為你的保佑，讓我在這兩年能夠順利完成碩士學業，在這裡我要跟你說，我往你的期望又再邁進一步了。

謹誌於交通大學環境工程研究所

中華民國九十八年七月

以負載銅、銀之改質二氧化鈦結合 MCM-41 進行光催化產氫之研究

研究生:劉瑋婷

指導教授:白曠綾 教授

國立交通大學研究所碩士班

摘要

利用二氧化鈦產氫之研究已相當廣泛，為提升光催化產氫效率，本研究將金屬銅及銀以光沉積法負載於二氧化鈦表面，並結合中孔洞分子篩 MCM-41，製備金屬負載二氧化鈦結合 MCM-41 之奈米複合材，以 SEM、TEM、XRD、BET、UV-Vis、螢光光譜及 ESCA 等不同鑑定方法分析光觸媒之表面型態、結構與特性。再利用不同操作參數進行光催化產氫之實驗，探討產氫效率以尋求最適操作條件。

研究結果顯示，當銅與銀金屬劑量分別為 4.76 wt% 及 2.36 wt%，及光觸媒與 MCM-41 之比例為 1:2 時，有較佳之產氫效率。探討不同光觸媒對於產氫效率之影響，負載銅與銀金屬後 TiO_2 之產氫量提升約 3.1-3.3 倍，推測金屬能有效抑制電子電洞對再結合。而光觸媒結合 MCM-41 後，產氫量亦可再增加 2.1-2.9 倍。探討其機制，MCM-41 不僅提供高比表面積，增加甲醇與光觸媒表面接觸機會，同時延遲電子回復，進而增加產氫效率；另外，由氧氣產生速率顯示，產氫來源應以甲醇重組居多。

關鍵詞: 氫氣、再生能源、綠能源、奈米複合材料、光觸媒、光催化

Photocatalytic reaction for H₂ production

by Cu and Ag/TiO₂ supported MCM-41

Student: Wei-Ting Liu

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Hydrogen production over TiO₂ catalysts composited with Cu/Ag metals and MCM-41 to form metal/TiO₂-MCM41 nanocomposite materials has been studied. The photocatalytic H₂ production rates were compared with those of pure TiO₂ and metal/TiO₂ photocatalysts. The surface and crystal structure analyses of photocatalysts were characterized by SEM, TEM, XRD, BET, UV/VIS, PL and ESCA analyses. To effectively increase the hydrogen production, the optimization parameters were also investigated in this study.

The results showed that the loading amount of Cu and Ag was 4.76 wt% and 2.36 wt% respectively, and the optimum ratio of photocatalysts and MCM-41 was 1:2 for maximizing the hydrogen yield rate. The amount of hydrogen generation was triply enhanced over metal loaded TiO₂ as compared to the pure TiO₂, which may be due to the presence of metal which suppressed e⁻/h⁺ recombination. And further supported the metal/TiO₂ on MCM-41 led to about 2.1-2.9 times higher than metal/TiO₂. The MCM-41 functioned as electron acceptor and as support matrix, it increased the contact probability between photocatalysts and methanol solution. According to the oxygen production rate, it showed that methanol was the major source for the hydrogen production.

Keyword: Hydrogen production, regenerable energy, green energy, nanocomposite, photocatalyst, photocatalysis.

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VI
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 光觸媒之特性.....	4
2.2 半導體分解水產氫原理.....	5
2.3 二氧化鈦之基本性質.....	7
2.4 二氧化鈦分解水產氫面臨之問題及改善方法.....	9
2.4.1 光分解水產氫之瓶頸.....	9
2.4.2 化學添加以提升產氫量.....	10
2.4.3 二氧化鈦改質提升光催化產氫效率.....	11
2.5 負載金屬改質二氧化鈦.....	18
2.5.1 負載金屬觸媒之製備方法.....	18
2.5.2 負載銅及銀改質二氧化鈦之應用.....	20
2.6 中孔洞分子篩 MCM-41 之基本特性與應用.....	23
2.7 半導體結合多孔洞材料於產氫之應用.....	25
2.8 產氫來源.....	27
第三章 研究方法與步驟.....	31
3.1 實驗流程.....	31
3.2 實驗設備及藥品.....	32

3.3	實驗材料製備	33
3.3.1	負載金屬改質二氧化鈦 (Cu/TiO ₂ 、Ag/TiO ₂) 材料製備	33
3.3.2	中孔洞材料 MCM-41	35
3.3.3	光觸媒/MCM-41 複合材料製備	37
3.4	分析儀器簡述	38
3.4.1	掃描式電子顯微鏡	38
3.4.2	穿透式電子顯微鏡	38
3.4.3	X 光繞射分析	39
3.4.4	比表面積分析儀	39
3.4.5	可見/紫外光光譜分析	40
3.4.6	化學分析能譜儀	41
3.4.7	螢光光譜儀	41
3.4.8	感應耦合電漿放射光譜儀	42
3.4.9	氣相層析儀	42
3.5	光催化分解水產氫之實驗流程	44
第四章	結果與討論	45
4.1	觸媒結構與性質分析	45
4.1.1	觸媒之形態鑑定	45
4.1.2	觸媒之結構鑑定	49
4.1.3	觸媒之 BET 表面積與 BJH 孔徑分布	50
4.1.4	觸媒之光譜特性分析	54
4.1.5	觸媒之化學能譜分析	56
4.2	觸媒光催化產氫效率測試	58
4.2.1	空白效率測試	58
4.2.2	商用光觸媒之影響	59
4.2.3	金屬負載量之影響	60
4.2.4	鍛燒溫度之影響	62
4.2.5	MCM-41 劑量之影響	64
4.2.6	光觸媒材料之影響	66

4.2.7 操作參數之影響	69
4.2.8 甲醇濃度之影響	71
第五章 結論與建議.....	73
5.1 結論.....	73
5.2 建議.....	74
第六章 參考文獻.....	75



表目錄

表 2.1	光觸媒改質產氫之方法.....	14
表 2.2	共觸媒特性.....	17
表 3.1	氫氣分析之 GC 操作條件.....	43
表 4.1	觸媒之比表面積、孔洞大小與體積.....	52
表 4.2	產氫速率比較表.....	70
表 4.3	光觸媒材料之產氫及產氧速率.....	72



圖目錄

圖 2.1	二氧化鈦光催化分解反應.....	4
圖 2.2	半導體光觸媒分解水的原理.....	5
圖 2.3	常見的半導體光觸媒的能隙結構圖.....	6
圖 2.4	二氧化鈦晶體結構(a)銳鈦礦相(b)金紅石相(c)板鈦礦相.....	7
圖 2.5	二氧化鈦相圖.....	8
圖 2.6	負載金屬 TiO ₂ 與純 TiO ₂ 之能階結構示意圖.....	11
圖 2.7	氮原子摻雜 TiO ₂ 之能隙圖.....	15
圖 2.8	染料敏化於可見光下光催化產氫之機制.....	16
圖 2.9	共觸媒產氫原理.....	17
圖 2.10	二氧化鈦之傳導帶及價帶與金屬之還原電位位置關係圖.....	19
圖 2.11	TiO ₂ -Ag-Se 系統於 pH 3.5 之能隙圖.....	21
圖 2.12	Ag/TiO ₂ 光催化機制示意圖.....	22
圖 2.13	M41S 之各種立體結構.....	24
圖 2.14	二氧化鈦與碳化矽(GS)複合物之產氫機制.....	25
圖 2.15	二氧化鈦結合沸石產氫機制.....	26
圖 2.16	犧牲試劑之反應機制.....	27
圖 2.17	Cu-TiO ₂ 分解甲醇水溶液產氫之機制.....	29
圖 2.18	Au/TiO ₂ 進行甲醇光催化重組反應機制圖.....	30
圖 3.1	研究架構圖.....	31
圖 3.2	Cu, Ag/TiO ₂ 光觸媒複合材料製備流程圖.....	34
圖 3.3	中孔洞分子篩之製備流圖.....	36
圖 3.4	光觸媒/MCM-41 複合材料製備流...圖.....	37
圖 3.5	氫氣檢量線.....	43
圖 3.6	光催化分解水產氫實驗系統示意圖.....	44
圖 4.1	材料之 SEM 分析結果.....	46
圖 4.2	Cu/TiO ₂ -MCM-41 之 EDS 訊號譜圖.....	47
圖 4.3	Ag/TiO ₂ -MCM-41 之 EDS 訊號譜圖.....	47
圖 4.4	材料之 TEM 分析結果.....	48

圖 4.5	材料之 XRD 分析圖譜.....	50
圖 4.6	氮氣吸附等溫線示意圖.....	53
圖 4.7	孔徑大小分布情形.....	53
圖 4.8	不同觸媒之 UV-vis 吸收光譜.....	55
圖 4.9	不同觸媒之螢光圖譜.....	55
圖 4.10	Cu/TiO ₂ 及 Cu/TiO ₂ -MCM-41 觸媒之 Cu(2p)XPS 圖譜.....	57
圖 4.11	Ag/TiO ₂ 及 Ag/TiO ₂ -MCM-41 觸媒之 Ag(3d)XPS 圖譜.....	57
圖 4.12	空白效率測試結果.....	58
圖 4.13	不同商用光觸媒之產氫效率.....	59
圖 4.14	不同 Cu 負載量之產氫效率.....	61
圖 4.15	不同 Ag 負載量之產氫效率.....	61
圖 4.16	不同鍛燒溫度之產氫速率圖.....	63
圖 4.17	Ag/TiO ₂ 於不同鍛燒溫度之 SEM 圖.....	63
圖 4.18	不同 MCM-41 劑量之產氫效率.....	65
圖 4.19	不同光觸媒之產氫趨勢圖.....	68
圖 4.20	不同光觸媒之產氫速率.....	68
圖 4.21	不同甲醇濃度之影響.....	72

第一章 前言

1.1 研究背景

近年來氫能源發展漸趨成熟，氫氣熱效率約為汽油的 3 倍，燃燒後所產生的水並不會對環境造成污染，且伴隨著燃料電池的推廣，造成氫氣的需求量將大為增加，燃料電池發電為電化學反應，因其不涉及燃燒且不受卡諾循環限制，理論效率可達 60-80%，再加上無污染排放，因此被認為是一種高效率、節能、減碳環保的發電方式。目前，產氫技術大致可以分為四種方式：熱分解、太陽光發電和電解相結合、生物質和光電化學分解等技術。倘若氫氣的來源可從太陽能催化水分解（water splitting）而來，應可解決未來能源的問題。日本學者 Fujishima 與 Honda（1972）利用 n 型二氧化鈦（ TiO_2 ）半導體電極作為陽極，以鉑材料作為陰極，開發出太陽能光電化學電池，不僅開啟光電化學分解水產氫之發展，並證實二氧化鈦經太陽光照射下可進行催化反應， TiO_2 因此成為廣泛應用於環境淨化、醫療及除汙的觸媒材料（Childs and Ollis, 1980; Zheng et al., 2000; Zuo et al., 2006）。

二氧化鈦是最早發現具有水分解能力的光觸媒，且相對而言具有較佳之化學穩定性、無毒性，然其能隙（band gap）約在 3.0-3.2 eV，可分解水的臨界光源落在可見光和紫外光的交界處，且其激發之電子-電洞對易產生再結合反應。

許多學者嘗試以負載金屬、摻雜非金屬離子、染料敏化及複合半導體等方式進行 TiO_2 之改質，其中金屬改質是研究焦點之一，而金屬於光催化反應中所扮演之角色為電子抓取基，使電子經轉移作用（Litter, 1999; Wu and Lee, 2004）延長存活時間，金屬短暫接收光電子後傳遞至吸附表面之反應物，降低電子-電洞對再結合機率，以提高光觸媒之活性進行催化反應。而光沉積法（Photodeposition method）

為金屬負載於光觸媒表面方式之一，其主要是依電化學性質，將溶液中金屬離子還原成粒徑較小之金屬顆粒而沉積於半導體上，有鑑於Cu及Ag之還原電位較高，有利於使用光沉積法負載於TiO₂表面，且兩金屬有極佳的導電度，因此選擇以Cu及Ag進行TiO₂觸媒改質之基材，兩者分別代表過渡金屬及貴重金屬進行光催化產氫反應之探討。

許多文獻將光觸媒結合吸附材應用於環境復育 (Yu et al., 2005) 及產氫 (Rayalu et al., 2007)，其中以微孔洞吸附材居多，而尚未發現相關文獻探討光觸媒結合中孔洞吸附材進行產氫之研究；若利用中孔洞吸附材之高比表面積特性，預期可增進吸附效率、提升反應活性位置，同時延遲電子回復達到電荷分離之效果。

故本研究將對二氧化鈦以金屬負載方式進行改質，針對不同操作參數進行產氫效率之探討，並以中孔洞分子篩MCM-41為載體，探討不同光觸媒對於產氫效率之影響。

1.2 研究目的

本研究之目的為利用光沈積法將硝酸銀及硝酸銅水溶液還原成金屬粒子，負載於二氧化鈦表面進行改質，且於光催化系統中，針對影響產氫因素進行最佳操作條件之探討，並結合中孔洞分子篩 MCM-41，預期可提升產氫效率。本研究之內容說明如下：

1. 以光沈積法製備金屬負載二氧化鈦 (Cu/TiO_2 、 Ag/TiO_2)。
2. 比較不同操作條件對於光催化產氫效率之影響，以期獲得較適之光觸媒材料及反應系統參數。
3. 利用機械混合方式，結合中孔洞材料，並探討金屬及 MCM-41 改質對於二氧化鈦進行產氫實驗之機制。
4. 針對氫氣來源及產氫機制進行探討。

第二章 文獻回顧

2.1 光觸媒之特性

光觸媒，簡言之藉由光激發在表面進行反應之觸媒，即在光的照射下，吸收光能轉變為化學能，再將化學能量傳遞至反應物，促進光催化反應發生。利用光催化反應可有效分解污染物質、去除空氣中的臭味或分解水中的雜質，進而達到去污、除臭、淨水等功效，使光觸媒成為具有相當發展潛力的綠色環保材料。

光觸媒最早是由日本東京大學的藤嶋昭 (Fujishima Akira) 教授於 1972 年經偶然發現，利用二氧化鈦單晶及白金作為電極成對配置形成閉合電路，並以水銀燈仿太陽光照射二氧化鈦，發現未通電流卻於兩電極均有氣體產生，經收集後加以分析發現，二氧化鈦電極及白金電極所產生之氣體分別為氧氣及氫氣 (如圖 2.1)，此光化學特性亦稱為本田-藤嶋效應 (Honda-Fujishima effect)。同時，由此研究發現可利用光觸媒進行分解水產生氫氣及氧氣，為光觸媒研究開啟了另一扇門。

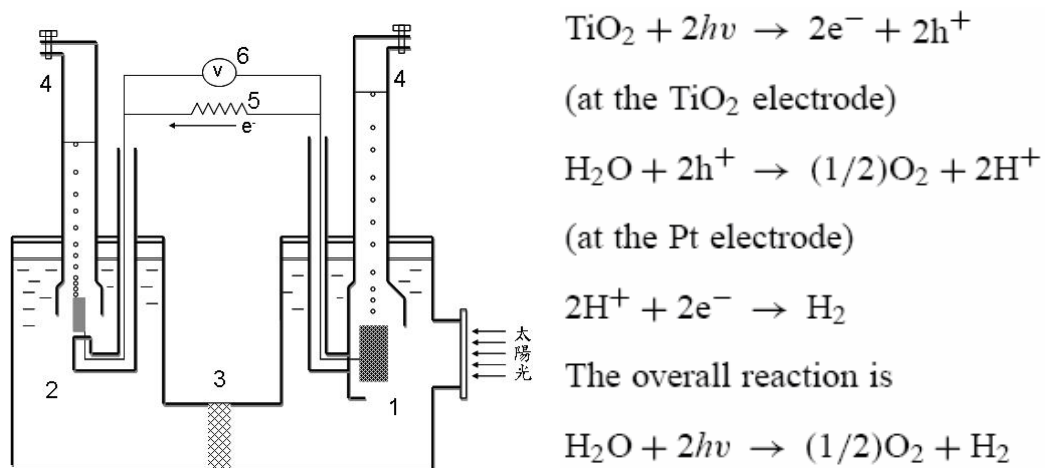


圖 2.1 二氧化鈦光催化分解反應。(1)陽極-二氧化鈦(2)陰極-白金(3)離子交換膜(4)集氣管(5)電阻(6)伏特計 (Fujishima et al., 2000)

2.2 半導體分解水產氫原理

近年來發現許多半導體材料都具有光觸媒特性，故以半導體光觸媒進行分解水產氫實驗，其原理基本上係利用半導體受到一大於或等於半導體能隙能量的光源激發，經激發後電子 (e^-) 由價帶 (valence band; VB) 躍遷至導帶 (conduction band; CB)，並於價帶形成電洞 (h^+)，電子電洞對分別對水產生氧化還原反應，其反應式表示如下 (Gratzel, 2001)：



經上式得水之氧化及還原位能差為 1.23 eV，故光觸媒若欲將水分解產生氫氣與氧氣，此半導體之能隙必須大於 1.23 eV，且其導帶能階必須低於水還原電位；而價帶的氧化能階必須高於水的氧化電位。藉由類似電解反應，電子對水進行還原反應而產生氫，而電洞則進行氧化反應而生成氧氣，如圖 2.2 所示。

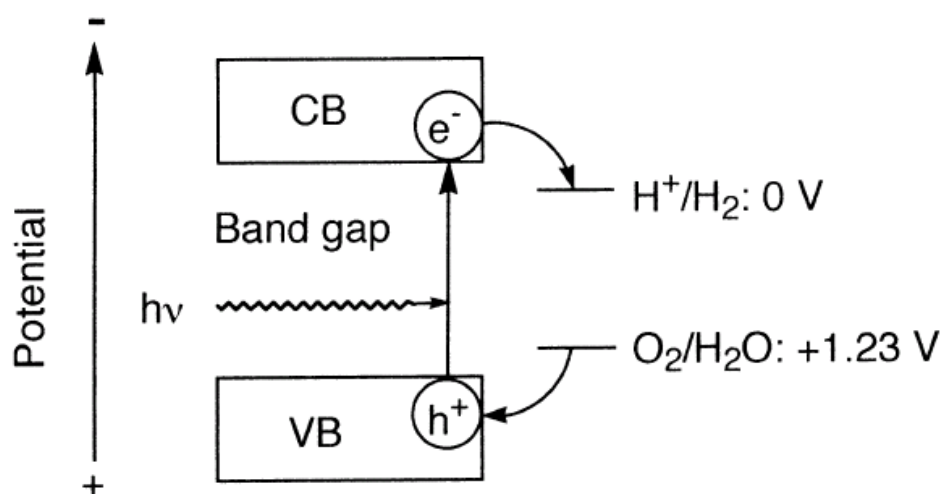


圖 2.2 半導體光觸媒分解水的原理 (Sayama et al., 1997)

傳導帶與價帶相對於水的氧化還原電位及能隙寬度皆會影響水解產氫之反應，傳導帶底部的能階位置可視為光激發電子的還原能力，而價帶頂端的能階位置則表示電洞的氧化能力。當光觸媒受到足夠能量之光激發，使電子躍升至傳導帶後，此時能量若高於表面反應物的還原電位，則反應將可進行。

一般將半導體分成以下四種（能隙結構如圖 2.3 所示）：(1)OR type；其價帶低，傳導帶高，此類半導體的氧化還原能力都足以進行水的氧化還原反應，理論上應該都會有氫氣及氧氣的釋出；(2)R type；表示只能進行水的還原反應；(3)O type；其價帶上緣位置深過 O_2/H_2O 電位，但導帶則明顯低於 H^+/H_2 電位，因此僅能進行氧化反應；(4)X type；若半導體的價帶與導帶邊緣位置恰落於 O_2/H_2O 電位與 H^+/H_2 電位中間，則將無法進行水的氧化或還原反應。

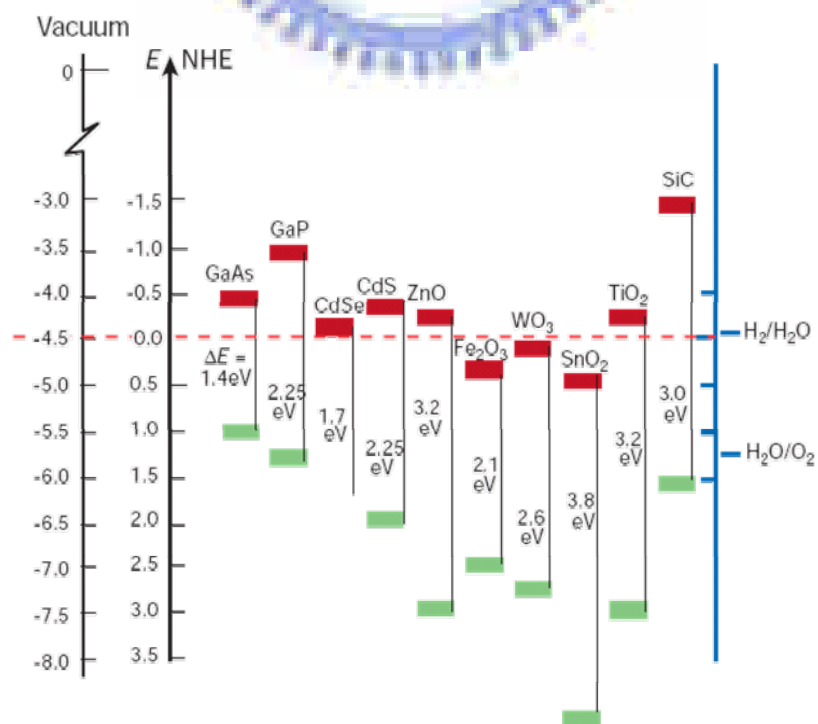


圖 2.3 常見的半導體光觸媒的能隙結構圖（Gratzel, 2001）

而 CdS、TiO₂、SiC 及 ZnO 等半導體，皆屬於 OR type 且其催化活性高，使其成為常見產氫半導體。然研究發現，部分半導體材料於酸或鹼性環境下易產生變質或經照光後發生光化學腐蝕現象。反觀二氧化鈦因具備物理、化學穩定性、環境友善性、不具腐蝕性及成本低廉等優點，而成為常見應用於分解水產氫之光觸媒。

2.3 二氧化鈦之基本性質

二氧化鈦為 n 型半導體的一種，天然的二氧化鈦，其結晶的種類可分為三種，分別為銳鈦礦型 (Anatase)、金紅石型 (Rutile) 與板鈦礦型 (Brookite)，三種晶形組成結構的基本單位皆為一個 Ti⁴⁺ 被六個 O²⁻ 包圍形成八面體結構，但彼此的形狀略有不同，差異性在於分子鏈結方式與鏈結彎曲度不同所造成的，晶型結構如圖 2.4 所示。

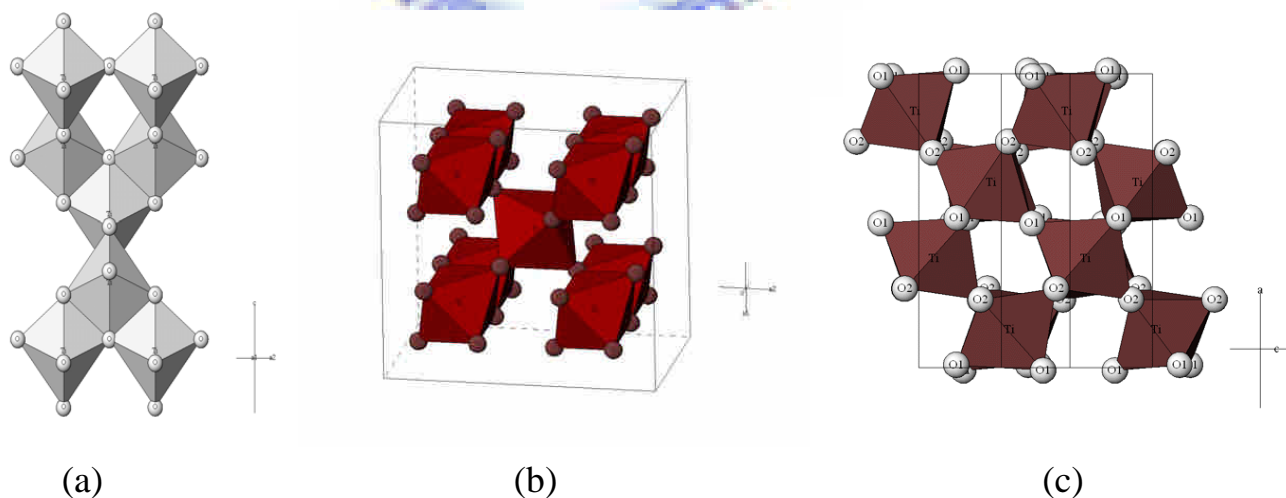


圖 2.4 二氧化鈦晶體結構(a)銳鈦礦相(b)金紅石相(c)板鈦礦

(Burdett et al., 1987)

其中，銳鈦礦和金紅石的結構具有較佳的光學活性，較常被應用在光催化反應上，而銳鈦礦由於能隙較大，因此在光激發後，相對具有較高之氧化還原能力 (Sclafani and Herrmann, 1998)，二氧化鈦晶

形結構會隨著溫度的上升而產生變化，當溫度超過 500 °C 時，銳鈦礦相會產生相轉變成金紅石相，二氧化鈦相圖如圖 2.5。在商業上最常見的二氧化鈦商品有 Dugussa P25 及 Merck 兩種，P25 的製成是在氧氣和氫氣環境於 1,200°C 高溫火燄中水解四氯化鈦 (TiCl₄) 而形成，其 BET 表面積約為 10~50 m²/g，anatase 約佔 85~90%，而 rutile 約佔 10~15% (Ohno et al., 2001)，由於此兩種組成穩定及價廉，已廣泛用來作為研究的對象。

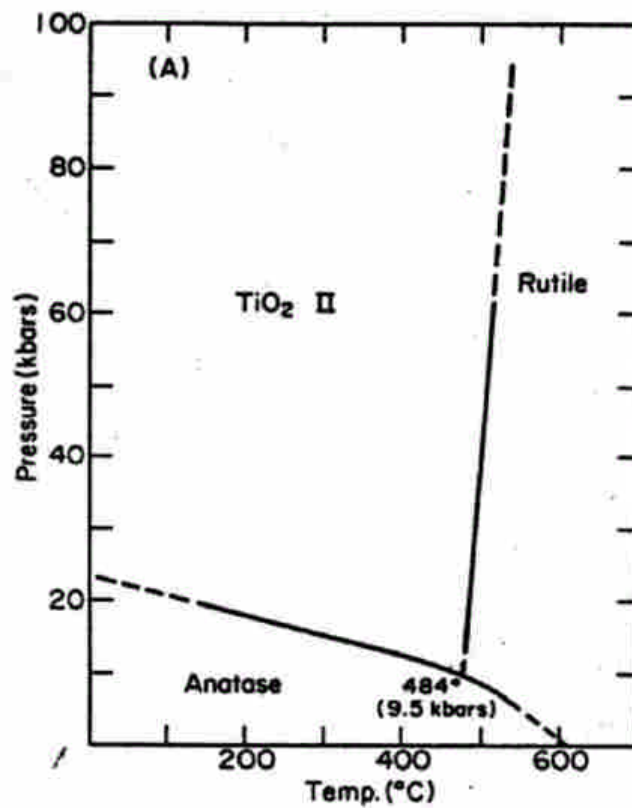


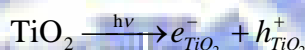
圖 2.5 二氧化鈦相圖 (Murray, 1987)

2.4 二氧化鈦分解水產氫面臨之問題及改善方法

2.4.1 光分解水產氫之瓶頸

雖然二氧化鈦包含上述之優點，應用於水解產氫具有潛力，然目前卻面臨到其太陽能轉換為氫能之效率太低，主要原因有三：

(1) 電子電洞對易再結合: TiO_2 經激發後產生電子及電洞 (反應式如下所示)，然 CB 之電子會快速地與 VB 之電洞進行再結合。



(2) 可逆反應快速： TiO_2 分解水形成之氫氣及氧氣易發生可逆反應。

(3) 無法應用於可見光之光源：當半導體吸收光源而產生電子躍遷時所需之最短波長為

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}$$

其中， λ 為入射光波長 (nm)、 h 為普瑯克 (Plank) 常數 ($h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)、 c 為光速 ($c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$)、 E_g 為能帶間隙能量。以二氧化鈦銳鈦礦為例，其能帶間隙為 3.2 eV，故需於紫外光源照射下方能產生催化作用。

欲解決上述三個問題，許多研究提出了包括化學添加及光觸媒改質等方法，以提升 TiO_2 分解水產氫之效率 (Ni et al., 2007; Yi et al., 2008)。

2.4.2 化學添加以提升產氫量

為抑制電子電洞對快速再結合造成產氫量下降，添加犧牲試劑 (sacrificial reagents) 於光催化反應中，將可降低電子與電洞再結合之現象發生，以提高產氫之效率。其工作原理為在含有電子供給者 (electron donor) 的水溶液中，光觸媒反應生成之電洞會與還原試劑進行不可逆的反應，使得光生成之電子與電洞的再結合率降低，電子能有效還原氫離子因而提高了分解水製氫的效率。

一般較常使用之犧牲試劑為 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid) 及碳氫化合物包括甲醇、乙醇、乙二醇 (Bamwenda et al., 1994) 及甲醛等有機化合物或無機離子 (ex. S^{2-}/SO_3^{2-} 及 I^-/IO_3^- 等)。Nada 等人 (2005) 以不同犧牲試劑對於 RuO_2/TiO_2 結合 1% 的活性碳光觸媒進行產氫反應，結果顯示添加有機化合物等作為電子提供者，可提升產氫效率且經比較後發現產氫量為：甲醇 > EDTA > 乙醇 > 乳酸。Galinska 與 Walendziewski (2005) 比較 Pt- TiO_2 於甲醇、EDTA 及 Na_2S 、NaI 及 $NaIO_3$ 等犧牲試劑下之產氫量，結果以甲醇之產氫量為最高，其原因為甲醇對於產氫量亦有所貢獻，經反應後甲醇之濃度會下降；而以 EDTA 及 Na_2S 等為犧牲試劑，則僅單純分解水產氫。

若污染物扮演電子供給者時，則光催化分解污染物與光催化產氫實驗則可同時發生。如 Li 等學者 (2003) 以草酸、甲酸及甲醛做為犧牲試劑，分別進行產氫效率之影響。結果顯示分解污染物同時會產生氫氣，且說明電子會由污染物傳遞至 TiO_2 表面，與光生成之電洞結合，以提升產氫。

此外，為抑制氫氣及氧氣的可逆反應，許多學者提出添加碳酸鹽等研究，結果亦顯示其可有效提升 H_2 及 O_2 之產量 (Sayama and Arakawa, 1992; Arakawa and Sayama, 2000)。

2.4.3 二氧化鈦改質提升光催化產氫效率

許多研究提出不同方法進行 TiO_2 之改質，包括添加金屬、非金屬離子摻雜、染料敏化及共觸媒等，經改質後之觸媒對催化效率皆有很大的提升，部分可使反應光譜延伸至可見光範圍。

(1) 添加金屬改質（詳見表 2.1）

若將二氧化鈦表面添加適當金屬，可增加其光催化之特性，主要目的有三，(a)負載金屬形成捕獲中心，將光激發出的電子轉移至負載的金屬顆粒上，而電洞留滯於二氧化鈦中，進而降低電子-電洞重組的機率（Serpone et al., 1995; Liu et al., 2004）(b)負載金屬的功用可改變二氧化鈦的物理特性，如粒徑、表面積及孔洞等性質（Choi et al., 1994）(c)負載金屬亦因取代或摻雜分別造成能階變窄或形成摻雜能階（如圖 2.6 所示）。

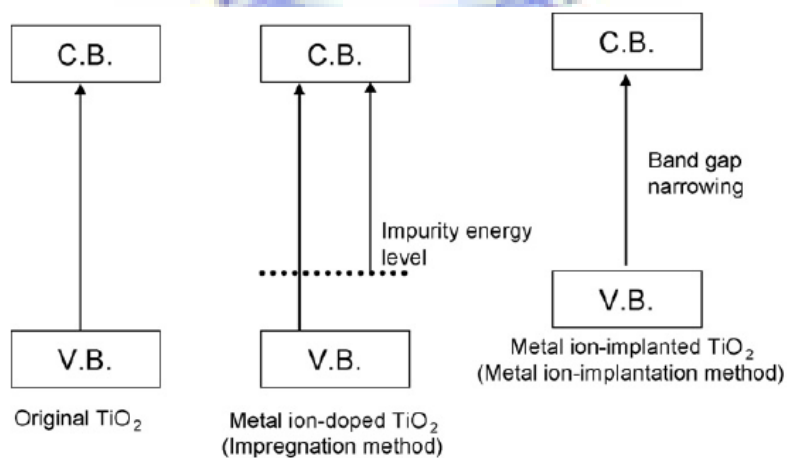


圖 2.6 負載金屬 TiO_2 與純 TiO_2 之能階結構示意圖

(Kitano et al., 2007)

近年來許多研究藉由金屬改質以提升光催化產氫之效果，負載物則包括半導體金屬、貴重金屬及鏽系氧化金屬等。文獻中比較不同金屬改質對產氫之影響，分述如下：

Karakitso 及 Verykios (1993) 以高溫擴散的方法將不同價數的金屬陽離子(W^{6+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ge^{4+} 、 In^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Li^{+})負載於 P25 上進行分解水反應，結果發現在高價數陽離子(W^{6+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+})存在下，隨著離子負載量增加，所得到氫氣的量越多；而在低價數陽離子(In^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Li^{+})存在下，隨著離子負載量增加，氫氣的量反而減少，原因為高價數的陽離子會造成二氧化鈦傳導帶內電子濃度增加，故費米能階 (Fermi energy level) 會因此而提昇，造成電子與電洞對可以有效分離，所以二氧化鈦光催化活性提升；反之低價數的陽離子無法為二氧化鈦傳導帶增加電子濃度，所以並無法間接的有效提昇二氧化鈦光催化活性。

Bamwenda 等人 (1995) 利用 Pt/TiO_2 及 Au/TiO_2 對乙醇水溶液進行光催化反應，並探討不同方法將含 Au 之先驅物還原成元素態至二氧化鈦粒子表面上，結果發現以光沉積法 (Photodeposition) 製成的 Au/TiO_2 其產生氫氣的量最多，其次依序分別為沉澱還原法 (Deposition-precipitation) 與含浸法 (Impregnation) 製成的 Au/TiO_2 。此外，在金屬負載量方面，發現雖然適量的金屬還原至二氧化鈦粒子表面有助於增加氫氣的生成量，但過多的金屬沉積卻讓二氧化鈦粒子表面全都被佔據，使得二氧化鈦沒有足夠表面積接受光照射產生電子-電洞對，反而降低了其光催化活性。

Moon 等學者 (2000) 以氧化硼進行二氧化鈦改質，比較不同鍛燒溫度製備 B/TiO_2 分解水之產氫量，最佳鍛燒溫度為 773 K，其次為 973 及 1173 K，最佳產氫效率為 21.9 $\mu\text{mol/h}$ 。

Korzhak 等學者 (2008) 說明以純 TiO_2 進行光催化乙醇水溶液產氫實驗，發現反應後水溶液成灰藍色，主要原因為經照光後生成之電子，還原 TiO_2 之 Ti^{+4} 形成 Ti^{+3} ，使得電子無法有效利用於還原氫離子

產氫作用。故其利用光沉積法將金屬 (Pb、Ag、Fe、Cu、Ni、Co) 負載於 TiO₂ 表面，並比較不同金屬負載對於產氫之影響，發現產氫量依序為 Cu>Ni>Ag，其原因為 Cu 之電子親和力較其他金屬高，而其他金屬包括 Co、Cd、Zn、Fe 及 Pb 則對於光催化產氫之提升沒有明顯助益。

Ikeda 等學者 (2001) 利用 Pump-Probe Diffuse Reflection Spectroscopy (PP-DRS) 偵測表面負載過渡金屬 (V、Cr、Fe、Co、Cu、Mo、W) 的二氧化鈦光觸媒光激發電子電洞的再結合速率，比較金屬種類與含量對於再結合速率及三種光催化反應 (甲醇氫化、醋酸氧化、Lysine 脫氨轉化成 PipeColinic Acid) 之影響。研究結果發現電子電洞的再結合速率常數大部分隨著金屬含量的增加而提昇，光催化活性因而下降，唯 W/TiO₂ 與 Cu/TiO₂ 於醋酸氧化反應有提升光催化效果，原因是 W⁺⁶/W⁺⁵ 與 Cu⁺²/Cu⁰ 可將捕捉到的電子快速傳遞至反應物。且其推論為 Cu²⁺/Cu 的標準還原電位約為 0.1V，比二氧化鈦的傳導帶下緣能量位置低，因此使得光激發電子還原 Cu，形成另一種輔助觸媒 (co-catalyst)。

表 2.1 負載金屬改質產氫之方法

光觸媒	溶液	光源	討論	Ref.
Cu/TiO ₂	41.67 % CH ₃ OH _(aq)	192 W UV lamp	負載銅後會造成能隙有下降之趨勢，吸收光波長有紅移之現象，產氫量明顯提升，Cu 添加量以 1.2 wt% 有最大產氫量；負載銅於 TiO ₂ 表面能有效提升產氫量，反之摻雜銅於 TiO ₂ 之晶格中卻會造成光催化活性下降。	(Wu and Lee, 2004)
Cu/TiO ₂	50% CH ₃ OH _(aq)	36 W UV lamps	探討觸媒鍛燒溫度對產氫之影響，結果顯示以 800°C 鍛燒後會使觸媒粒徑增加且比表面積下降，但產氫量卻較 500°C 高，其解釋 Cu _x O 才是影響產氫量之重要因素。	(Jeon et al., 2007)
Cu/TiO ₂	50 % CH ₃ OH _(aq)	36 W UV lamp	銅以 CuO 之型態存在於 TiO ₂ 表面，經還原後形成 Cu ⁺¹ 或 Cu ⁰ ，降低電子-電洞再結合率。	(Choi and Kang, 2007)
B/TiO ₂	-	400 W high pressure Hg lamp	觸媒鍛燒溫度為 773 K 時有最佳產氫效率，約為 21.9 μmol/h。	(Moon et al., 2000)
Ag/TiO ₂	50 % CH ₃ OH _(aq)	36 W UV lamp	比較以不同鍛燒溫度製備 Ag/TiO ₂ 對於產氫效率之影響，經熱處理後有 Ag _x O 之形成，電子將 Ag 離子還原成金屬態，而增加光催化效果。	(Park and Kang, 2008)
Au/TiO ₂	0.1 % CH ₃ OH _(aq)	400 W Xe arc lamp	Au 添加量為 2.0 wt% 時有最佳產氫量，然探討最佳劑量時，卻出現雙峰現象，其推論可能原因為 Au 負載於 TiO ₂ 表面上可能呈現兩種型態。	(Bowker et al., 2004)
Pt/TiO ₂	16.6 % C ₂ H ₅ OH _(aq)	500 W high pressure Hg lamp	利用孔洞結構試劑 PEG6000 (Polyethylene Glycols) 改質 Pt-TiO ₂ ，產氫量較未改質 Pt/TiO ₂ 之提升約 30%，主要因增加比表面積且使 Pt 分散於 TiO ₂ 表面更均勻。	(Sun et al., 2008)
Pt/TiO ₂	CH ₃ OH _(aq)	500 W high pressure Hg lamp	Pt 均勻分散於中孔結構之 TiO ₂ 奈米粉體上，使 TiO ₂ 之粒徑、比表面積等基本特性改變，並降低電子-電洞對再結合，以提升產氫效果。	(Yi et al., 2008)

(2) 摻雜非金屬離子改質

非金屬摻雜(如 N,F,C,S 等)之作用雖不若陽離子為再結合中心，但 TiO_2 經非金屬離子摻雜(以 N 為例)後，O 2P 之上會產生 N 2P，其能階變窄(由原來 3.2 eV 減少至 2.45 eV)造成紅移現象，延伸其吸收光譜至可見光範圍(Kobayakawa et al., 2005)，其原理如圖 2.7。

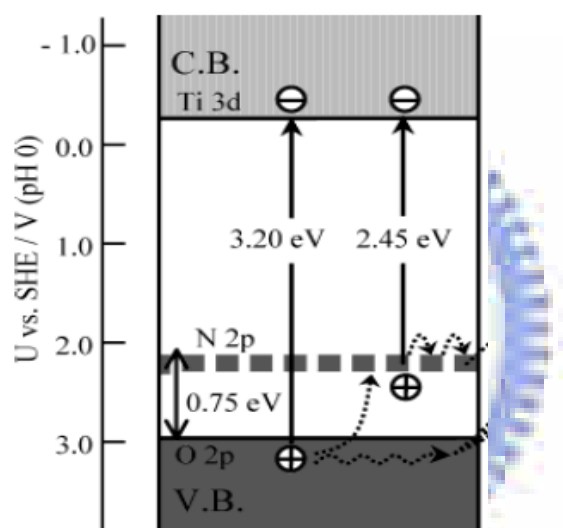


圖 2.7 氮原子摻雜 TiO_2 之能隙圖 (Nakamura et al., 2004)

Yang 等人(2006)以 Sol-Gel 法製備 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光觸媒，與純 TiO_2 進行產氫量之比較，結果顯示雖於 UV 光下沒有較佳的效果，經可見光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 照射下， $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 觸媒產氫效率明顯高於純 TiO_2 。

Torres 等(2004)將 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 進行光電化學分解水，經實驗證明以 N 摻雜後之 TiO_2 能有效應用於可見光下，因生成摻雜能階使躍遷至 CB 之電子更容易回復，造成電子-電洞對再結合機率較未改質之 TiO_2 為高。

(3) 染料敏化改質

染料經由化學或物理吸附方式，吸附到二氧化鈦觸媒上，在二氧化鈦表面進行敏化（Sensitization），染料當作敏化劑，其工作原理主要為吸收太陽光子後，產生電子-電洞對，電子注入 TiO₂ 膜的傳導帶（見圖 2.8），染料反應式如下。染料敏化讓二氧化鈦有效應用至太陽能電池，故稱為染料敏化電池或稱染料增感型太陽能電池，其由玻璃或薄膜基板、透明導電膜、TiO₂ 光電極、染料、電解質及基板上鍍有透明導電膜、鉑觸媒所構成。

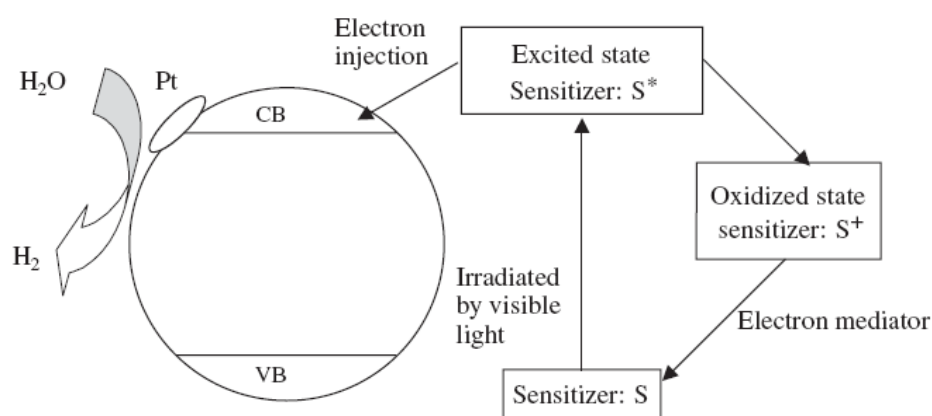


圖 2.8 染料敏化光催化產氫之機制 (Dhanalakshmi et al., 2001)



Li 及 Lu (2007) 利用 Eosin Y-sensitized Pt-loaded nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂(NTS)當作光電極，則電解液為 triethanolamine (TEA) 能有效應用於可見光 ($\lambda \geq 420$ nm)，然鉑金屬之負載量、pH 值及染料與 TiO₂ 光電極之重量比皆為產氫量之影響因子。

(4) 共觸媒改質

共觸媒 (Semiconductor coupling) 為另一個有效應用於可見光下產氫的方法。當能隙較大之半導體與低能隙半導體中較負之導電帶結合，CB 中的電子由能階較負之半導體注入能階較正之半導體，程序與染料敏化類似 (如圖 2.9)，許多文獻將 TiO_2 與其他如 CdS (So et al., 2004; Zhang et al., 2008)、 SiC (Keller and Garin, 2003) 及 WO_3 (Ohno et al., 1998) 等觸媒做結合。

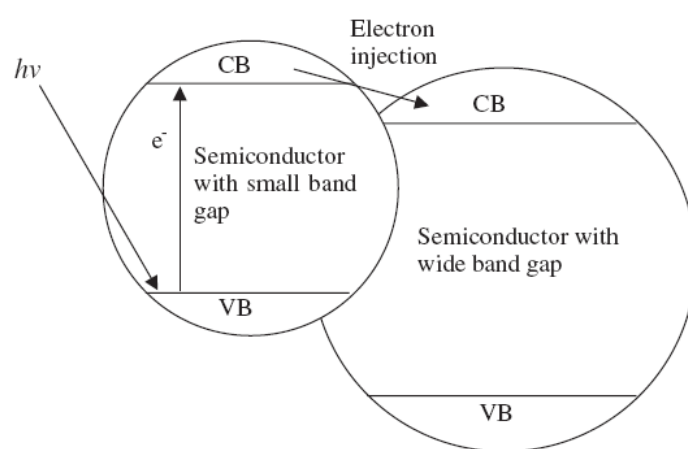


圖 2.9 共觸媒產氫原理 (Ni et al., 2007)

Nguyen 等學者 (2004) 首先結合 TiO_2 與非晶相的 SiO_2 ，結果顯示其對於產氫量雖有提升但效果不明顯，結合兩者有量子尺寸效應 (quantum-size) 及載體 (support effect) 之特性；再結合 RuS_2 使產氫量大幅提升，利用共觸媒原理以提升光催化效果，特性改變如表 2.2 所示。

表 2.2 共觸媒特性

Photocatalyst	Band gap energy (eV)	Doping density (m^{-3})	BET specific surface area (m^2/g)
SiO_2 (amorphous)	8.0-8.9	-	292
TiO_2 (P-25)	3.0	4.09×10^{24}	48
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	3.2	1.34×10^{27}	220
Supported RuS_2	2.5	-	-

2.5 負載金屬改質二氧化鈦

2.5.1 負載金屬觸媒之製備方法

上述之改質方式皆有許多學者進行研究，然卻有些缺點包括材料毒性強、染料感光劑分解損失等。而負載金屬則沒有上述之問題，利用二氧化鈦表面之導電性金屬作為捕捉電子基位 (Shallow charge trapping site)，主要原因為金屬之功函數 (work function, ϕ) 較二氧化鈦為高，蕭基特能障 (Schottky barrier) 的產生能促進電子由二氧化鈦躍遷至金屬表面，再將電子快速引導走，而延緩電子-電洞對再結合 (Tan et al., 2003)。

金屬負載於二氧化鈦之方法包括光沉積法 (Photodeposition method)、沉澱固著法 (Deposition-precipitation method) 及金屬植入法 (Impregnation method) 等 (Bamwenda et al., 1997)。

而光沉積法之原理為以紫外光照射 TiO_2 ，激發電子躍遷至傳導帶，水中的金屬離子被電子還原為元素態；其受到 TiO_2 的能階位置及金屬標準還原電位 (Standard reduction potential) 兩者間的相對位置所限制 (Litter, 1999) (如圖 2.10 所示)。

分為以下三類敘述：(1)若金屬的還原電位相對於 TiO_2 之傳導帶為正，電子會從高能量 TiO_2 之躍遷至低能量之金屬離子，使金屬離子經電子還原沉積於 TiO_2 表面上。而此類金屬包括貴金屬 Pt、Ag、Au 及 Pd 與過渡金屬 Fe 及 Cu 等。(2)若金屬的還原電位相對於 TiO_2 之傳導帶為負，則需要加入共添加物 (co-additive)，包括草酸及乙醇等有機化合物，經由光照生成還原力更強的自由基，還原溶液中金屬離子。此類金屬包括 Ni 及 Mn 等。(3)當金屬的還原電位遠負於 TiO_2 之傳導帶，僅能以靜電力吸附金屬，稱為光吸附效應 (Photoadsorption effect)，當 TiO_2 照光後，其表面產生高密度之負電荷，對帶正電之金

屬離子進行吸附；亦可利用改變 pH 值增加金屬之吸附能力。此類金屬為鹼金族 Na 及 K 與鹼土族金屬 Mg、Ca、Sr 及 Ba。

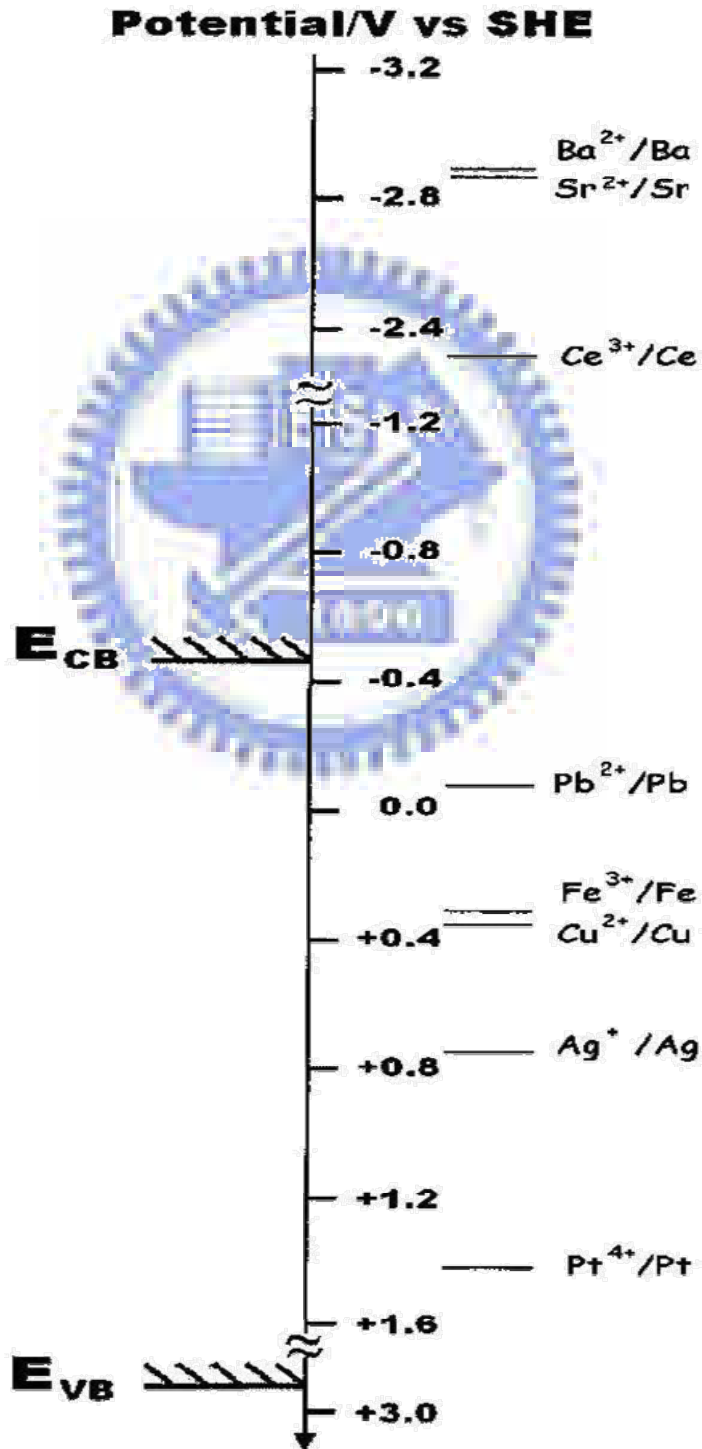
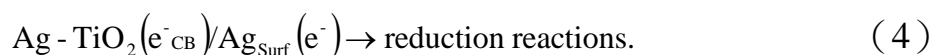
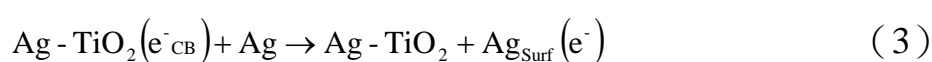
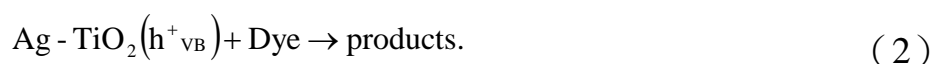
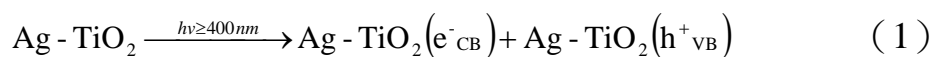


圖 2.10 二氧化鈦 (Degussa P-25) 之傳導帶及價帶與金屬之還原電位位置關係圖

2.5.2 負載銅及銀改質二氧化鈦之應用

貴金屬如 Au 及 Ag 等以塊材型態 (bulk form) 存在時，沒有明顯的催化效果。當其尺寸小至奈米尺寸時，其比表面積將大幅增加，使其具有高度之化學活性，如奈米銀本身即具有獨特之催化性 (Anandan et al., 2008)，由於其氧化還原電位高，有利於以光沉積法負載於二氧化鈦表面上。有鑑於 Ag 之還原電位與 TiO₂ 傳導帶有相近的電位，且 Ag 有極佳的導電性，而當銀照光後可再生還原毒化之 TiO₂ (Zhao and Yang, 2003)，且銀與 TiO₂ 之複合物相較於其他金屬皆有極佳之污染物去除效率，故許多研究顯示以 Ag/TiO₂ 光觸媒提升光催化效率，有效應用於光催化分解水、光電池 (Tatsuma and Suzuki, 2007) 及環境復育上。

Anandan(2008)等學者以 Ag/TiO₂ 進行染料降解反應，經 Ag 改質之 TiO₂ 有效增加表面活性位置，增進光降解效率。Ag/TiO₂ 降解染料之反應機制如下所示。



Tan (2003) 等人探討 Ag/TiO₂ 去除 Se⁺⁶ 離子的反應機制，電子容易由較低功函數之材料轉移至較高功函數之材料，而三者之功函數分別為 $\phi_{\text{TiO}_2} = 4.2 \text{ eV}$ 、 $\phi_{\text{Ag}} = 4.6 \text{ eV}$ 及 $\phi_{\text{Se}} = 4.8 \text{ eV}$ (電子傳遞示意圖如圖 2.11)。因此 TiO₂ 照光後激發之電子不僅直接還原 Se⁺⁶ 離子，且電子經由 Ag 金屬傳遞至 Se 粒子上，進而還原成 H₂Se 氣體，結果顯示 Se⁺⁶ 離子還原與 H₂Se 生成反應同時發生。

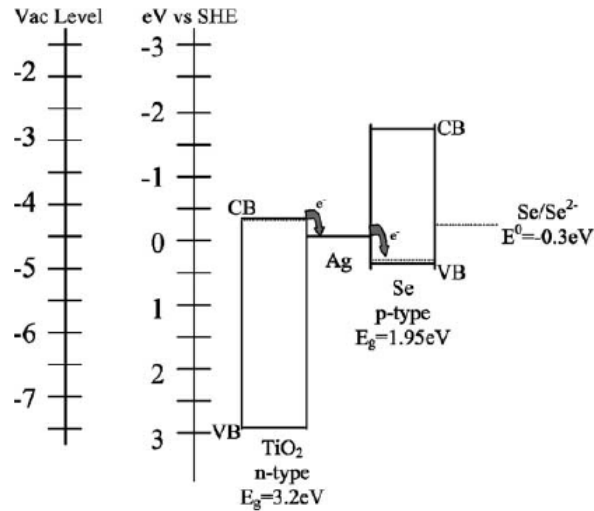
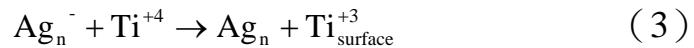
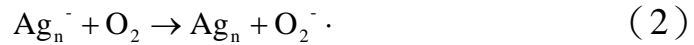


圖 2.11 TiO₂-Ag-Se 系統於 pH 3.5 之能隙圖

Liu 等(2004)探討含 Ag/TiO₂ 進行光催化之反應機制(圖 2.12)，提出當 Ag 適量添加於 TiO₂ 表面，Ag 之作用不僅當作抓取電子之基位以減少電子-電洞對再結合率，並生成光催化反應物種 O₂^{·-} 及 Ti_{surface}⁺³，其反應方程式如下：



然 Ag 負載量高於最佳劑量，因銀團聚使粒徑變大造成特性趨近於塊材型態的銀，反而成為電子-電洞對之再結合中心。



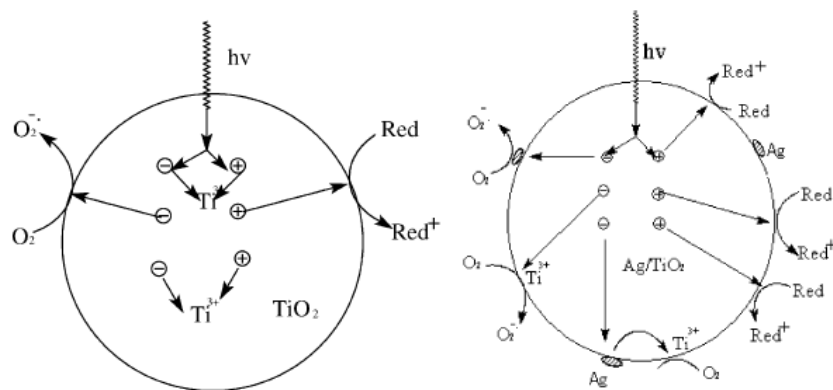


圖 2.12 Ag/TiO₂ 光催化機制示意圖

Park and Kang (2007 及 2008) 分別利用不同觸媒鍛燒溫度，對 Ag-TiO₂ 進行熱處理，並探討其對於產氫量之影響，結果顯示 Ag 及 Ag_xO 取代 Ti 之位址可降低能隙，使更多的電子能至價帶躍遷至導帶，因而增加甲醇之分解；而經熱處理之觸媒有 Ag_xO 之形成，而躍遷之電子會將 Ag 離子還原成金屬態的 Ag，進而降低電子-電洞對再結合率。

目前亦有許多學者將過渡金屬以光沉積法負載於 TiO₂ 上，而在許多過渡金屬中，銅觸媒佔有極重要的地位，其不僅作為選擇性觸媒還原 (selective catalytic reduction, SCR) 去除 NO 等污染物之觸媒 (Oliveira et al., 2009; Olsson et al., 2009)，並成為一種應用廣泛的通用型工業觸媒。而以銅結合 TiO₂ 之觸媒具有高催化活性及價格便宜的優點，且能改善觸媒之能隙以利用可見光源，故有許多文獻進行探討 (Arana et al., 2005; Bessekhoud et al., 2005)。

Chiang 等學者 (2002) 利用光沉積法將 Cu 負載於 TiO₂ 表面，進行液相中 cyanide 之分解，結果顯示負載銅能有效提升氧化效果，但當添加劑量超過最佳劑量時，因造成遮蔽效應，反而降低氧化速率。

2.6 中孔洞分子篩 MCM-41 之基本特性與應用

選擇適當之載體，可增加觸媒應用性或提高異相催化反應之進行。可藉著載體使觸媒穩定且均勻地分佈於其表面，而載體的作用則是提升觸媒反應面積及幫助觸媒對反應物的吸附以延長觸媒的壽命。此外，若載體本身能有效地吸附污染物，便能提高載體與觸媒周圍之反應濃度，進而提升催化反應速率。

將二氧化鈦負載於多孔性材料如矽鋁酸鹽沸石、二氧化矽與活性碳，進行光催化去除污染物研究 (Kitano et al., 2007; Huang et al., 2008) 發現，結合吸附材可提高反應速率，其原因為吸附劑使 TiO_2 能有效分散，並由於其高吸附性而提高目標反應物濃度於吸附劑與二氧化鈦界面，有利於光催化反應的進行。

依據國際純粹與應用化學聯合會 IUPAC 定義，孔洞物質依照孔徑的大小分為三類：微孔洞 (孔徑 $< 2 \text{ nm}$)，中孔洞 ($2\text{-}50 \text{ nm}$)，巨孔洞 ($> 50 \text{ nm}$) (Taguchi and Schuth, 2005)。1992 年美國 Mobil 研究團隊發表於 Nature 上 (Kresge et al., 1992)，其利用帶正電的界面活性劑為模板與帶負電的矽鋁酸鹽結合，開發出新型中孔洞分子篩-M41S 家族，相較於傳統微孔型的沸石，由於具有較大的孔徑，可以使較大的分子進入其中，因而在催化反應、光學、層析及製藥等領域有很大的應用願景，之後有相當多的研究關注其合成與應用。

M41S 家族依不同立體結構之排列方式可分為四類 (如圖 2.13 所示)：1. 一維孔道堆積成二維的六孔柱狀結構 (Hexagonal)：MCM-41；2. 三維立方體結構 (Cubic)：MCM-48；3. 二維層狀結構 (lamellar)：MCM-50；4. 分子有機八面結構 (molecular organic octomer)。

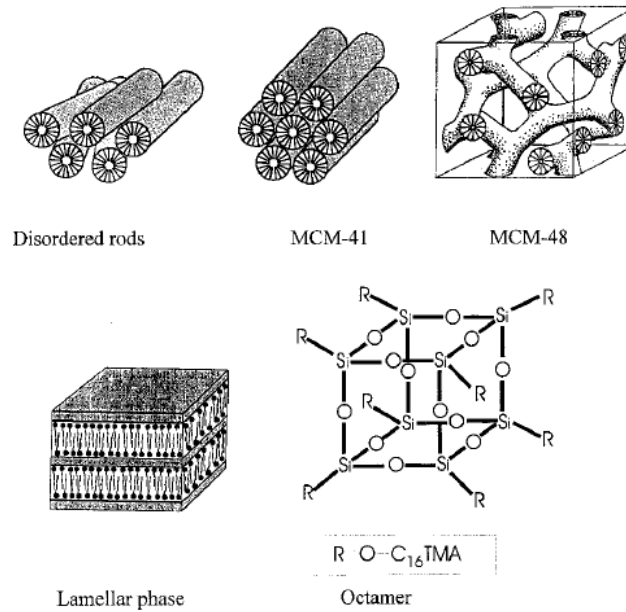


圖 2.13 M41S 之各種立體結構 (Selvam et al., 2001)

其中以 MCM-41 之結構穩定度高且製備容易而較受重視，其藉由界面活性劑濃度與疏水端碳氫鏈的長度的變化，製備具有高比表面積 ($700-1500 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔徑大小一致且具可調整性 (2-50 nm)、良好的熱及物化機械穩定、高催化活性等特性，且 MCM-41 表面具有高含量的 silanol group (Si-OH)，可利用改質方式將不同的材料填入孔洞中，作為金屬或半導體之擔體，應用於吸附、觸媒、光電及半導體等領域。

沸石型分子篩吸附去除 VOCs 時，如果沸石表面的孔道孔徑越大，越能讓 VOCs 迅速擴散至內，使其高比表面積的特性更能發揮其功用。

Sharma 等學者 (2008) 指出沸石及分子篩材料能將 TiO_2 有效分散於表面避免顆粒間的團聚而造成光散射，並提供高吸附量以協同作用 (synergistic effect) 幫助 TiO_2 光催化污染物；然中孔洞分子篩材料受到注意，主要由於其均勻結構、高比表面積及具有較大孔徑之特性。

2.7 半導體結合多孔洞材料於產氫之應用

半導體因化學穩定及價格便宜，且有良好的光催化能力，故廣泛應用於產氫領域。然半導體粉體為奈米尺寸，常因凡德瓦力而發生團聚之現象，造成光催化位置下降 (Kendall and Stainton, 2001)，且為了克服電子-電洞對快速再結合，逐漸發展出光觸媒結合多孔性材料，如沸石、分子篩及矽膠等作為光觸媒載體，使光觸媒能夠均勻分散其中，並且作為電子傳遞介質，延遲電子回復 (back electron transfer)，以提升光催化活性位址。

Ikeda 與 Kusumoto (2005) 將碳化矽 (Graphite silica, GS) 粉末與二氧化鈦混合後進行產氫測試，純 TiO_2 之產氫量僅為 $0.1 \mu\text{mol/h} \cdot \text{g}$ ，結合 GS 後產氫量提升 100 倍，因 GS 為天然礦物，主要成分包含石英 (SiO_2)、碳和許多種黏土成分，包括：絹雲母 (Sericite)、高嶺土 (Kaolinite) 等，因為在 GS 內的黏土成分可利用陽離子交換方式吸附溶液中的氫離子，因顆粒團聚作用與 TiO_2 結合，氫離子經 TiO_2 照光生成的電子進行還原，藉此增加氫的產量，反應機制如圖 2.14，分別說明 a：金屬離子與氫離子於 GS 內進行離子交換；b： TiO_2 與 GS 顆粒之團聚作用；c：電子於 GS 內還原 H^+ 生成 H_2 。

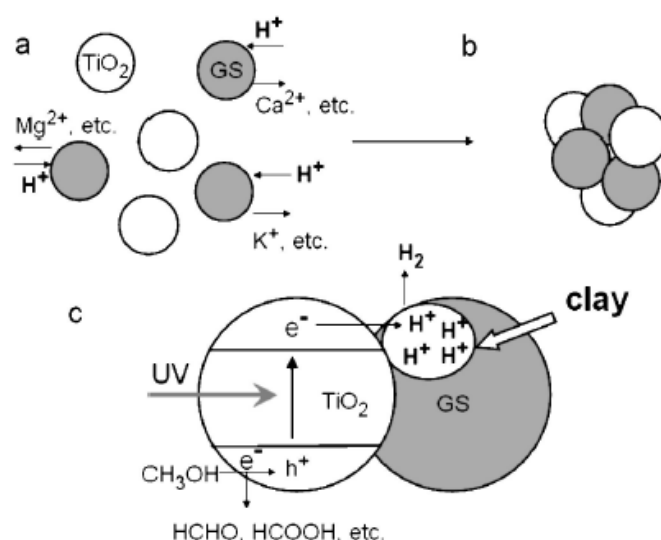


圖 2.14 二氧化鈦與碳化矽 (GS) 複合物之產氫機制

Sathish 等(2006)以沸石 (H-Y, HZSM-5 and H-β) 當做載體結合 CdS，進行產氫之比較，結果顯示原 CdS 之產氫速率為 $450\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ ，結合沸石後產氫速率提升約 1.48-2.26 倍，將 CdS 嵌入沸石之比表面積及粒徑與以塊材型態存在之 CdS 比較，比表面積增加而粒徑下降，則表示光催化位置增加，由 UV-vis 圖顯示吸收光譜發生藍移 (blue shift) 說明主要因粒徑下降所致。

Rayalu 等學者(2007)分別以 P25 及 TTIP(titanium isopropoxide) 結合沸石 (zeolite-Y) 並以金屬離子交換所得之材料進行產氫量比較。探討 TiO_2 與沸石之鍵結機制，因 TTIP 的動力直徑大於 zeolite-Y 的孔徑，經鍛燒後以 TiO_2 微粒型態存在於沸石表面。而沸石則扮演電子接受或提供者，電子會由 TiO_2 之 CB 經沸石轉移至金屬 (圖 2.15 所示)，因此結合沸石可有效降低電子-電洞對再結合率。

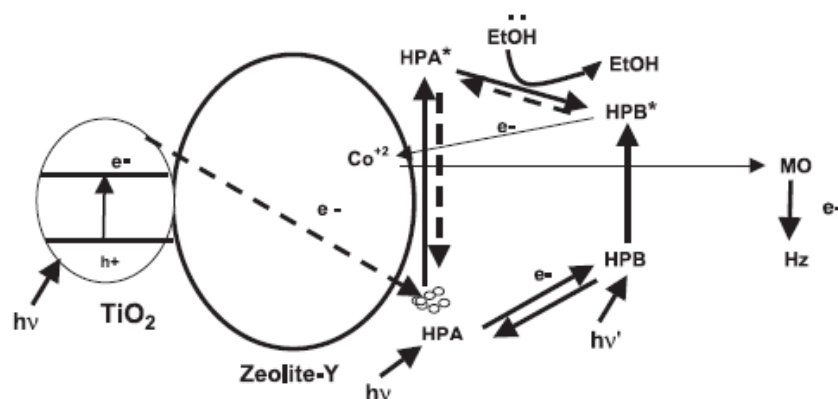


圖 2.15 二氧化鈦結合沸石產氫機制

2.8 產氫來源

Galinska 及 Walendziewski (2005) 分別利用不同犧牲試劑進行產氫實驗，研究結果發現當以甲醇為犧牲試劑時，產氫來源分別由水及甲醇所貢獻，於光催化反應後，甲醇濃度會下降，並且有微量之 CO_2 及 CH_4 生成，主要因分解甲醇之自由能 (0.7 eV) 低於分解水所需能量 (1.23 eV)，使得甲醇較易會進行反應 (Park and Kang, 2008)；而改變 Na_2S 及 EDTA 等作為犧牲試劑，則氫氣之來源僅為分解水所產生。

依上述之文獻顯示，利用甲醇水溶液進行產氫實驗之氫氣來源有二，其一為分解水產氫，而甲醇所扮演的角色為犧牲試劑（即為電子供給者）；另一直接由甲醇進行重組反應而得。

(1) 光催化分解水產氫實驗

於此反應中，甲醇所扮演之角色為犧牲試劑，即為電子供給者，目的為抑制電子-電洞對再結合。利用甲醇與 VB 中光生成之電洞產生不可逆之反應後，躍遷至 CB 之電子能有效還原氫離子而生成氫氣，故氫氣來源為分解水而得，而以甲醇為犧牲試劑之反應機制如圖 2.16 所示。Millard 及 Browker (2002) 指出，足夠的甲醇分子可捕捉光催化所產生的電洞，使電子-電洞對有效分離。

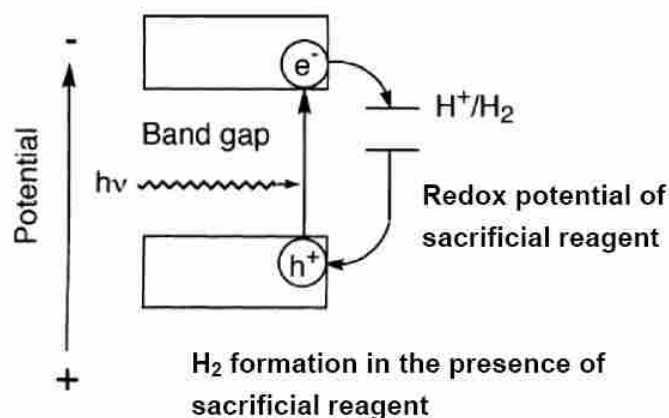
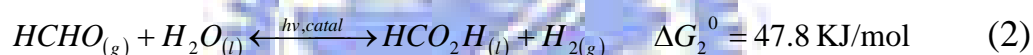


圖 2.16 犧牲試劑之反應機制

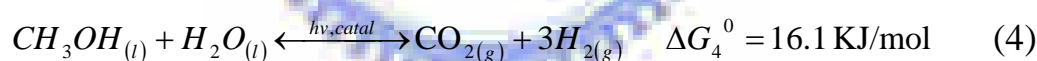
(2) 光催化甲醇重組產氫實驗

由於甲醇的氫碳比較高而且可以從許多生質能中獲得，目前已成為製備氫氣最主要的原料之一。有學者 (Kawai and Sakata, 1980; Wu and Lee, 2004; Wu et al., 2004) 利用甲醇水溶液在適當的金屬觸媒下進行紫外光甲醇重組反應 (Methanol reforming)，進行產氫實驗並提出光生成之電洞會氧化甲醇並有甲醛 (HCHO)、甲酸 (HCO₂H) 及 CO₂ 產出。

Sakata and Kawai 等人 (1980) 指出甲醇重組產氫的反應如下：



或是由 Chen 等學者 (1999) 將以上步驟整併成一個反應式：



反應 (1)、(2)、(4) 的自由能為正值，此反應在熱力學上不利於室溫下進行，所以我們必須提供一紫外光照光環境或加熱提高反應物位能使反應驅動。

Choi 及 Kang (2007) 利用自製 TiO₂ 及 Cu-TiO₂ 於批次系統下進行光催化甲醇水溶液產氫實驗，其將銅以 CuO 於 TiO₂ 表面上存在的方式與文獻 (Jeon et al., 2007) 將 Cu 注入 TiO₂ 的方式作比較，結果顯示前者對於產氫有較佳之效果，其原因為 CuO 會還原成 Cu₂O 或 Cu 金屬，以吸引激發的電子降低電子-電洞對再結合率，亦增加更多孤對之電洞，提高甲醇之分解反應 (反應機制如圖 2.17)，其利用電洞將水氧化形成氫氧自由基，再與甲醇反應而產氫。

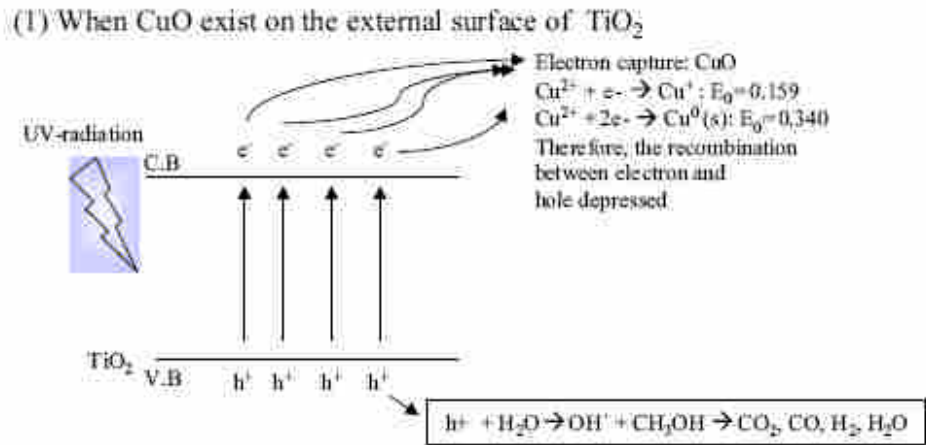


圖 2.17 Cu-TiO₂ 分解甲醇水溶液產氫之機制 (Choi and Kang, 2007)

Bowker 等 (2004) 則提出不同之甲醇重組機制，研究顯示於 TiO₂ 上摻雜適量金屬，可對醇類產生化學吸附以及脫氫效果。其利用初濕含浸法製備 Pd/TiO₂ 及 Au/TiO₂ 進行光催化分解甲醇水溶液反應，並探討其反應機制 (以 Au/TiO₂ 為例，見圖 2.18)。

- a. 未照射光源下，TiO₂ 表面之 Au 吸附甲醇後，甲醇轉化為甲氧基並脫氫，分解為 CO 後吸附於 Au 粒子表面。
- b. 經紫外光照射後，電子 (e⁻) 躍遷至導帶，TiO₂ 表面形成 Ti⁺³ 及氧化基 O⁻，O⁻ 在 Au 與 TiO₂ 介面作用。
- c. O⁻ 將 CO 氧化為 CO₂，O⁻ 離開 TiO₂ 形成空缺 (V)，e⁻ 還原 H⁺ 產氫。
- d/e. 甲醇吸附 Au 表面空缺，TiO₂ 表面空缺則被水分子填入，循環反應並釋出氫。

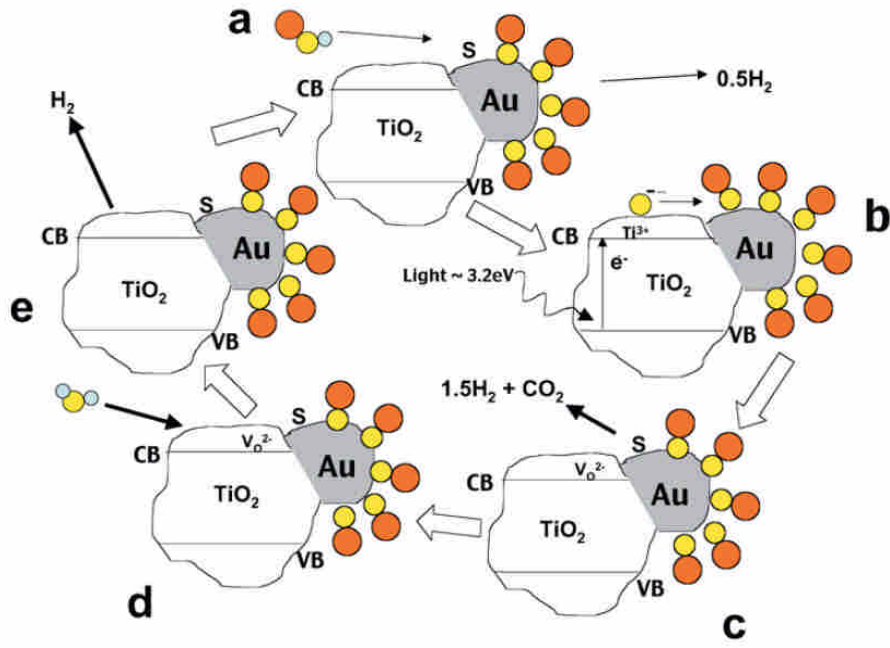


圖 2.18 Au/TiO₂ 進行甲醇光催化重組反應機制

第三章 研究方法與步驟

3.1 實驗流程

本研究以負載金屬之二氧化鈦結合中孔洞分子篩 MCM-41 作為觸媒，實驗製備之複合材料經由 SEM (Scanning electron microscopy)、TEM (Transmission electron microscope)、XRD (X-ray diffractometer)、BET (Specific surface area analysis)、UV/VIS (UV/VIS Spectrophotometer)、螢光光譜儀 (Fluorescence spectroscopy) 及 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 等儀器進行材料特性分析。

接著以實驗製備之樣品 Cu/TiO₂-MCM-41 與 Ag/TiO₂-MCM-41 利用光催化系統進行產氫之實驗，研究架構圖如圖 3.1 所示。



圖 3.1 研究架構圖

3.2 實驗設備及藥品

本研究所使用之實驗設備與藥品規格如下：

1. 氣相層析儀 (GC-TCD) : GC Model-7890A, Agilent, USA
2. 氣密式氣體注射針 (Syringe) : Hamilton Co., Nevada, USA, 體積 1 ml
3. 泡沫流量計 (Bubble meter) : Gilian Instrument Co., USA, 20-6000ccm
4. 質量流量控制器 (MFC, Mass Flow Controller) : mks, 1179A, range: 50 sccm, USA
5. 紫外燈管 (UV lamp) : Sparkie UVA-S 10W, 台灣, 主要波長為 365nm (28 cm×1.6 cm I.D.), 輸出功率 10 W。
6. 電磁攪拌器 : Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
7. 光強度計 (Light intensity meter) : 光譜範圍 UV 315-390 nm, IL 1400A, International Light, Newburyport, MA
8. 酸鹼度計 (pH meter) : inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German
9. 氮氣 (N₂) 氣體鋼瓶 : 99 % , 三福化工製 , Taiwan
10. 二氧化鈦 (TiO₂) : Degussa, VP Aeroperl. P25/20 ; 80% anatase, 20% rutile, BET area~50 m²/g, primary size ~25–30 nm, agglomerate size ~100 nm
11. 硝酸銀 (silver nitrate_AR, AgNO₃_crystal) : 六和
12. 硝酸銅 (copper nitrate) : 島久藥品
13. 甲醇 (Methanol) : ECHO, 純度 99.90%, 景明
14. 硫酸 (Sulfuric Acid, H₂SO₄) : 純度 98%, 六和
15. 偏矽酸鈉 (Sodium metasilicata, Na₂SiO₃ · 9H₂O) : 立信
16. 十六烷基三甲基溴化銨 (N-Cetyl-N,N, n-trimethylammonium bromide, CTAB) : 分析級 99%, Merck Co., Inc., Germany

3.3 實驗材料製備

3.3.1 負載金屬改質二氧化鈦 (Cu/TiO₂、Ag/TiO₂) 材料製備

本研究以光沈積法分別將硝酸銅 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 中銅離子 (Cu⁺²) 與硝酸銀 (AgNO₃) 中的銀離子 (Ag⁺) 還原，並披覆於 TiO₂ 粉體上，製備光觸媒 Cu/TiO₂ 與 Ag/TiO₂ 複合樣品。實驗流程表示如下圖 3.2 所示，首先取 250 毫升的去離子水加入 1 克的二氧化鈦後，利用 UV 燈照射 10 分鐘以去除二氧化鈦表層的雜質，並在 TiO₂ 懸浮液中加入硝酸銅/硝酸銀後，以過氧酸鹽調整 pH 值至 3.5 後，添加 0.01 克之蔗糖，蔗糖在此所扮演之角色類似犧牲試劑，與照光後之光生成之電洞反應，使電子能有效將銅及銀離子還原成奈米金屬顆粒，進而負載至 TiO₂ 表面，再次以 UV 燈照射 40 分鐘伴隨氮氣曝氣，最後將懸浮液過濾、水洗並放入烘箱以 110°C±5°C 乾燥 12 小時，即完成 Cu/TiO₂ 或 Ag/TiO₂ 光觸媒複合材料之製作。

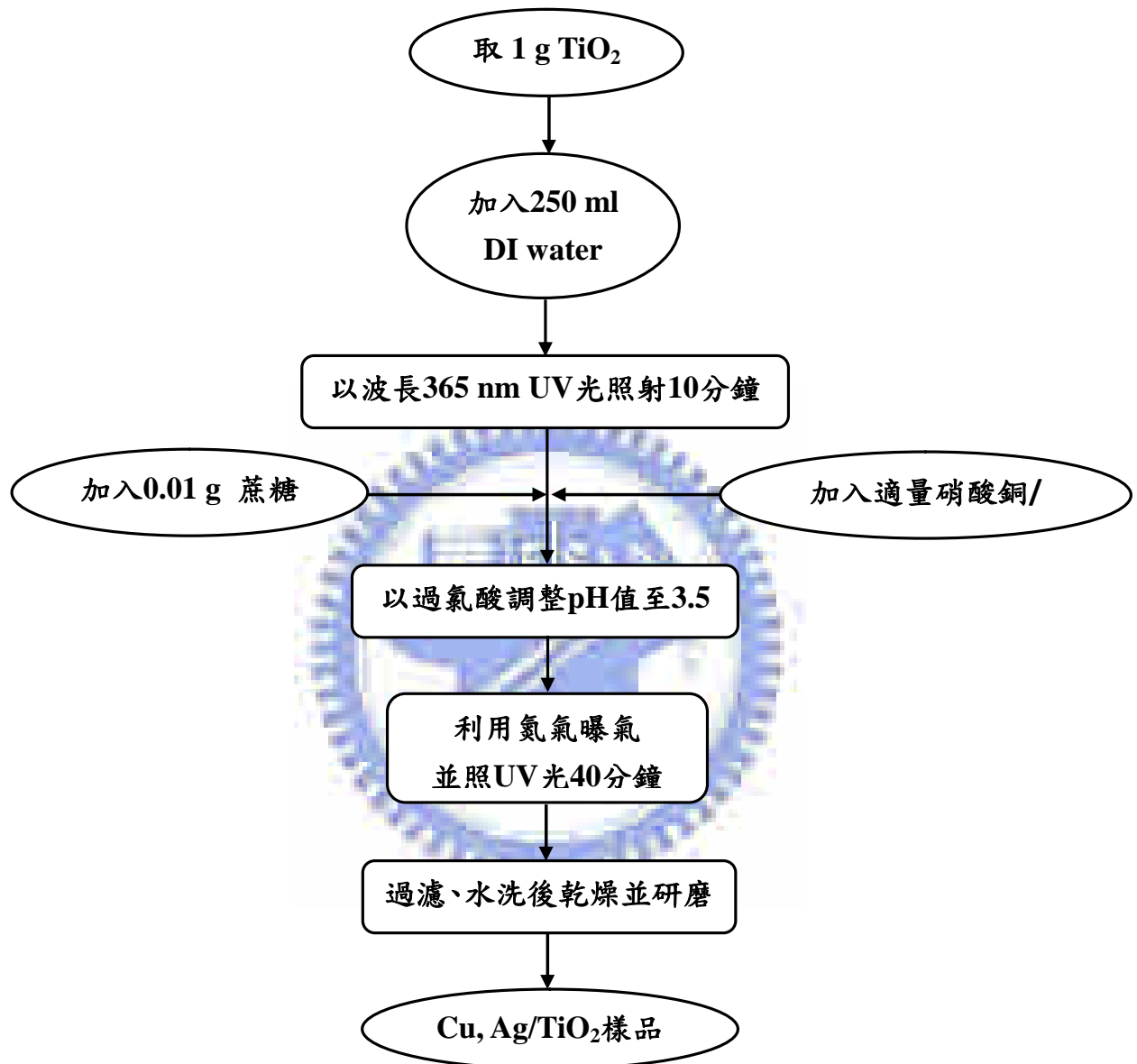


圖 3.2 Cu, Ag /TiO₂ 光觸媒複合材料製備流程圖

3.3.2 中孔洞材料 MCM-41

本研究以水熱法製備中孔洞分子篩 MCM-41，製備程序如圖 3.3，其合成比例為 $\text{SiO}_2 : 0.2\text{CTAB} : 0.89\text{H}_2\text{SO}_4 : 120\text{H}_2\text{O}$ ，其中十六烷基三甲基溴化銨 (CTAB) 為材料合成之界面活性劑。首先秤量 21.2 g 偏矽酸鈉溶於 80 ml 的去離子水中後，以電磁攪拌器攪拌 30 分鐘，其後將 4 N 硫酸溶液緩慢滴入，調整溶液 pH 值約 10.5 左右直到形成白色凝膠狀。

接著將 7.28 克的 CTAB 溶於 25 ml 的去離子水中攪拌，緩緩加入至凝膠溶液中後，再以電磁攪拌器攪拌 3 個小時。經攪拌完成後，將溶液倒至塗敷有鐵氟龍內襯之壓力釜中，並置入高溫爐中以 145°C 水熱法進行合成。經 36 小時後，將壓力釜取出冷卻後以抽濾法收集固體，反覆以去離子水清洗數次，將濾餅置於 110°C 之烘箱中乾燥 8 小時，而後將其研磨並置入 550°C 之高溫爐中鍛燒 10 小時。

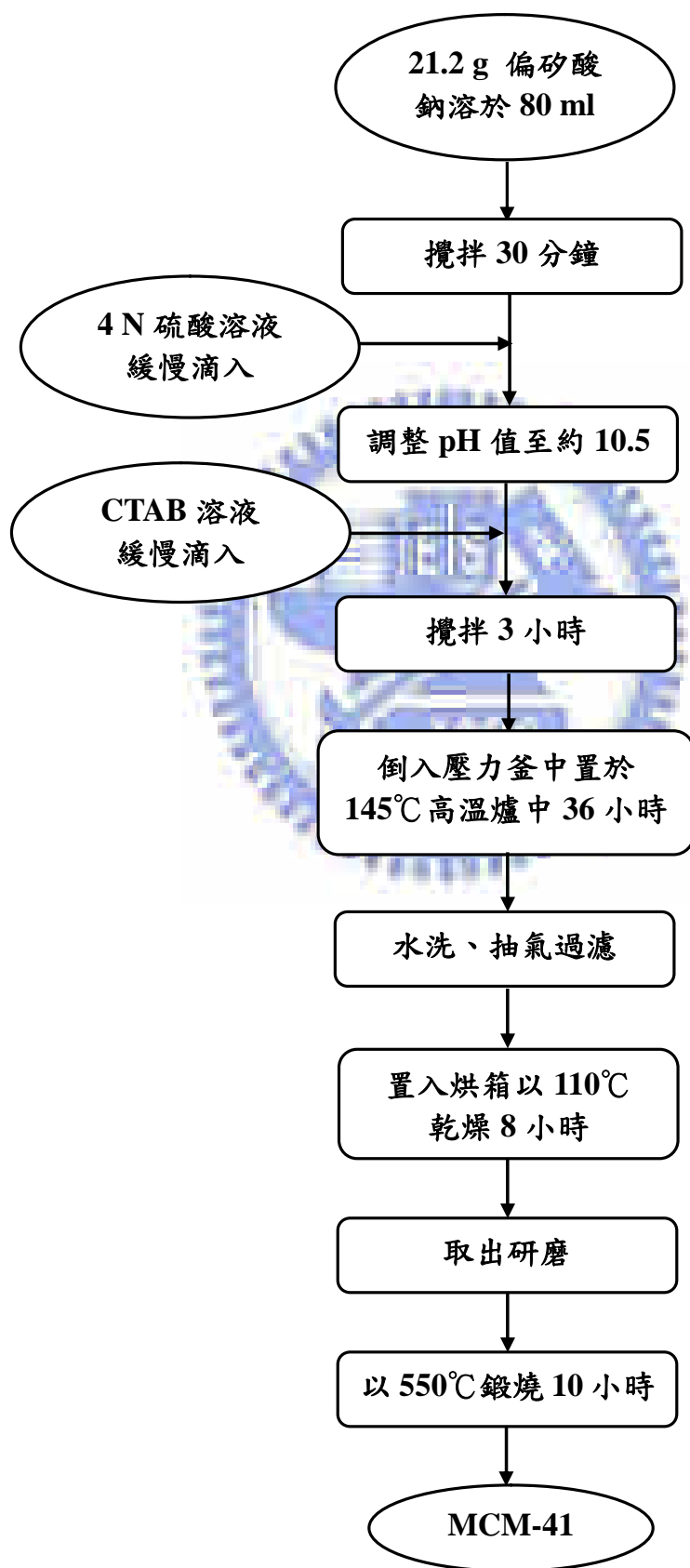


圖 3.3 中孔洞分子篩之製備流程圖

3.3.3 光觸媒/MCM-41 複合材料製備

本研究利用機械混合方式 (mechanical mixing) 製備光觸媒/MCM-41 複合材料，其製備流程如圖 3.4 所示。先取固定劑量之 MCM-41 再加入固定劑量之光觸媒後，加入 20ml 去離子水，以磁石攪拌 1 小時並配合超音波震盪 10 分鐘，最後以 120°C 乾燥後再以 450°C 鍛燒 6 小時得到光觸媒/MCM-41 複合材料成品。

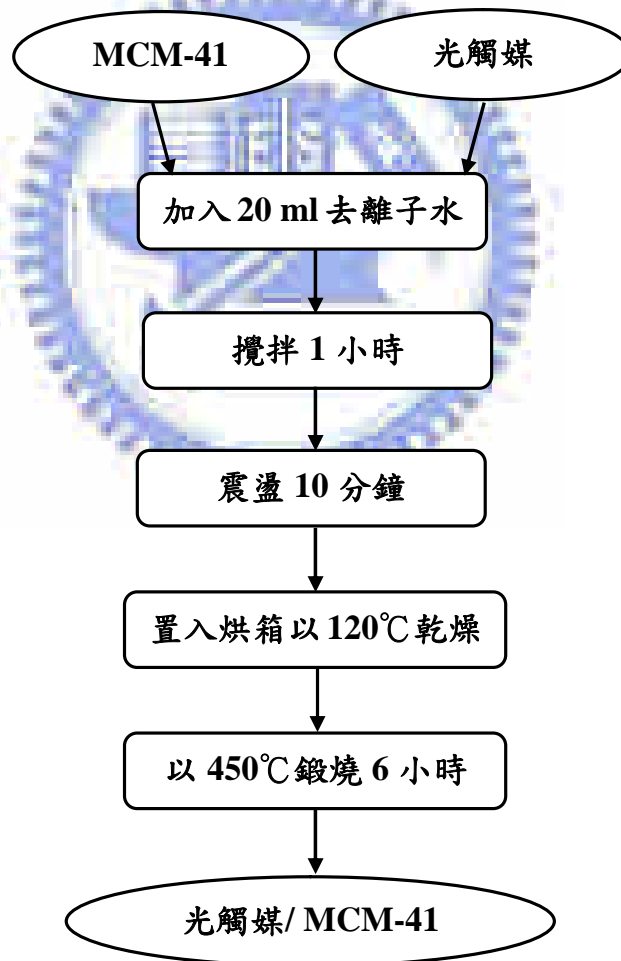


圖 3.4 光觸媒/MCM-41 複合材料製備流程圖

3.4 分析儀器簡述

3.4.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)

本研究使用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700I 高解析度場射掃描電子顯微鏡 (HR-SEM) 進行樣品表面形態分析，並利用能量散佈分析儀 Energy Dispersive Spectrometer (EDS) 進行特定位置表面材料成分分析。

SEM 之原理係利用加熱燈絲所發射出來的電子束經柵極聚焦，形成約幾十毫米大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾個奈米之電子射束再聚焦至試樣表面，由於在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子束在試樣上掃描，而透過高能電子束與物質交互作用產生各種電子訊號，訊號經檢測器 (detector) 接收後經放大器放大，然後送到顯像管成像，可觀察試樣表面型態。

而 EDS 之原理則是利用逆偏壓 (reverse-bias) 的 p-i-n 矽偵測器，此偵測器含有鋰 (Li) 雜質，每一入射 X 光會產生光電子，放出大部分能量形成電子-電洞對，由於外加電壓使得電子及電洞移動產生脈波，此電壓脈波以多頻道分析器 (multichannel analyzer; MCA) 加以計數，因此能同時偵測出偵測面上之所有元素。

3.4.2 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)

本研究使用中興大學奈米科技中心之 JEOL JEM 1210 高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM) 進行樣品形態分析，操作時之加速電壓為 200 KV。

其主要構造分別為電子槍、真空柱 (vacuum column) 及攝影室 (camera chamber) 三個部分。基本原理是利用電子槍提供陰離子電

子束，經過高電壓加速後，在真空柱中形成一條電子束並經過兩個電磁透鏡聚焦，聚焦後會使電子束直徑下降，使得電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，這些電子束再經過電磁透鏡，放大及聚焦後在螢光板上形成影像。

3.4.3 X 光繞射分析 (X-ray diffractometer, XRD)

本研究使用清華大學貴儀中心之 Rigaku X ray diffractometer 進行樣品的分析，廠牌及型號為日本 MAC Science, MXP18，該儀器以 Cu K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 為放射源，其操作電壓為 30 KV，電流為 20 mA，掃描範圍為 20-60 度，掃瞄速度 4 度/min。

XRD 原理為將 X 光入射樣品，因晶格的光柵作用產生繞射，當反射光角度滿足 Bragg 繞射公式($\lambda=2d\sin\theta$, λ 為 X 光入射波長, d 為晶面間距) 時，產生建設性干涉，造成圖譜上之繞射線，而繞射圖反映出晶格原子排列的情形及晶體結構。

XRD 之所以可以鑑定結晶性物質的存在，是因為粉末的某些角度之表面的結晶結構若是規律成某平面排列，當 X 光照射後會產生繞射現象。粉末內部的晶格排列情況皆會影響到繞射的角度及強度，因此可觀察出不同樣品的晶格差異，並鑑定出某結晶物質的存在。

3.4.4 比表面積分析儀 (Specific surface area analysis; BET)

本研究利用 micromeritics Tri-Star 3000 之比表面積分析儀量測樣品之比表面積、孔徑分布及孔洞大小，在量測前需於 180°C 下除氣 6 小時，通過脫氣可除去試樣表面原本吸附之物質，再於 77 K 環境下吸附氮氣以得到等溫吸附曲線圖。

比表面積技術是利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦力，當吸附氣體達到平衡時，測量平衡吸附壓力及吸附的氣體量，根

據 Brunauer、Emmett 及 Teller 三位學者於 1938 年提出之 BET 方程式，可求出樣品單分子層吸附量，並由此計算出樣品之比表面積。而 BET 法適用於粉末及多孔材料（包括奈米粉末及奈米級多孔材料）之比表面積測定。一般採用氮氣作為吸附氣體，若比表面積極小者可選用氬氣。

3.4.5 可見/紫外光光譜分析 (UV/VIS Spectrophotometer)

本研究所使用之分光光譜儀型號為 HITACHI U3012 UV/VIS Spectrophotometer 進行樣品之光學特性分析並以氧化鋁 (Al_2O_3) 作為參考物，儀器可偵測波長範圍為 190 ~ 900 nm，掃描速度為 60 nm/min。

其為一種分析材料透光率及反射率的儀器，其基本原理乃根據光電效應，利用火花放電方式，給予能量逼迫原子之外層電子逃逸到下一個軌道，當電子再返回到原軌道時，就會放出能量即為所謂光譜。其測定方法包含波長掃描 (wavelength scan) 及吸光度測定 (photometry)，可用於分析複合材料不同比例的光吸收度紅移或藍移的現象，透過元素吸收峰強度，轉換吸光度面積。因每一元素之原子結構不同，所以所獲得之光譜亦不同；利用全波段掃描粉體反射率 R ，經過吸光度換算 ($\text{Kubelka-Munk Abs} = (1-R)^2/(2 \times R)$)，可得粉體光吸收範圍。分析光觸媒的 UV-Vis 吸收光譜，可由其吸收峰起始曲線最大斜率處延伸所形成之傾斜線與基線延長線的交叉點決定出吸收波長，進而推算出光觸媒之能隙 (band gap) (Bao et al., 2001)。

3.4.6 化學分析能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

本研究利用台灣大學貴儀中心之 VG Scientific ESCALAB 250 化學分析電子能譜儀進行材料表面元素分析;儀器所使用之 X 光源為鋁靶 (Al K α , 最大能量為 15kV), 掃描後數據以 C 1s (Binding energy 為 284.6 eV) 校正。

ESCA 之基本原理為光電效應, 當原子受到 X 光照射激發出光電子, 光電子動能 (E) 如下所示:

$$E = h\nu - E_z - \omega$$

其中,

h : 普朗克常數, $6.626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}$

ν : X 光頻率

E_z : 電子束縛能

ω : 電子脫離固態表面束縛之功函數

由於不同元素有其特定電子束縛能, 其光電子動能也隨元素不同而有所變化, 因此利用光電子動能可辨別其元素種類。此外, 由於在化合物中不同原子間彼此利用價電子構成鍵結, 導致此原子之間會有電子傳輸之現象, 因此利用圖譜上化學位移, 可判斷化合物組成成分之化學式。

3.4.7 螢光光譜儀 (Fluorescence spectroscopy)

本研究所使用之螢光光譜儀為 HITACHI F2500 Fluorescence Spectrophotometer, 選定激發 (Excitation) 波長為 220 nm, 藉由光激發材料產生電子電洞對, 當電子電洞對再結合時會放出特定波長, 再以接收器接收訊號, 由此推測電子電洞對再結合率。可以由光譜中的特徵得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分, 或

是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息。

3.4.8 感應耦合電漿放射光譜儀 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES)

本研究所使用之感應耦合電漿放射光譜儀為 Perkin Elmer，型號為 Optima 3100 XL。感應耦合電漿放射光譜儀主體包括進樣系統、電漿、光學系統及偵測器四部份；其樣品溶液經由霧化器霧化後，進入混合腔篩選後直上電漿，並在電漿中激發、放光，再利用光學系統分光，偵測器偵測強度得到訊號數值。每一元素皆有其特定波長之光譜線，而當元素濃度越高，其放光之強度越強，ICP-AES 便利用此特性進行定性、定量。

3.4.9 氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC-TCD)

本研究所使用之氣相層析儀為 Agilent Technologies，型號為 7890A，其分析條件彙整如表 3.1 所示，並利用注射不同氫氣體積，轉換為濃度單位- μmole 與 GC 之積分面積配製氫氣檢量線（如圖 3.5 所示）。氣相層析儀主要作為定量分析的儀器，藉由不同物種在毛細層析管柱的停留時間不同而將物種分離，之後再由 Detector-TCD 分析，其原理是利用一惠斯頓電橋的裝置，當某一側通過兩股串聯電阻絲之氣體中含有試樣時，因為改變了氣體的導熱係數，致使兩側電阻絲溫度不同，電阻產生變化，利用產生訊號進行樣品分析。

表 3.1 氫氣分析之 GC 操作條件

Analytic Column
Type : 19095P-MSO(HP-MOLESIEVE)
Length : 30 m
Diameter : 0.53 mm
Oven temperature : 35°C
Injector temperature : 150°C
Detector : 熱導偵測器(Thermal conductivity detector) (200°C)

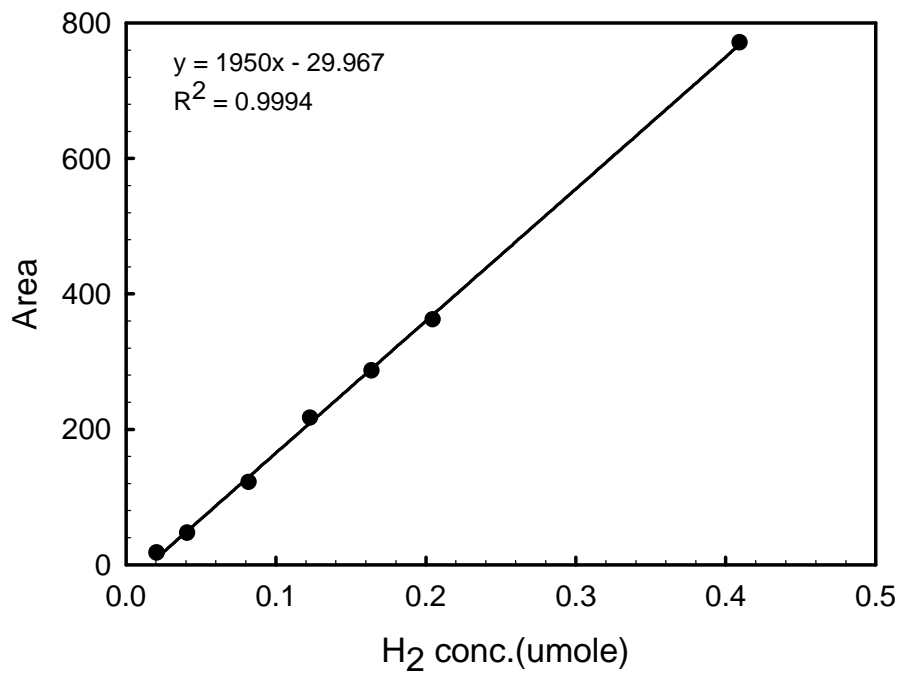


圖 3.5 氫氣檢量線

3.5 光催化分解水產氫之實驗流程

本研究以連續流式反應器作為產氫測試方法，實驗反應系統如圖 3.6 所示，本研究將 0.5 克的光觸媒粉體懸浮於 50% 之甲醇水溶液 (200 ml) 中，並以 16 支 10 瓦的燈管 ($\lambda=365\text{ nm}$) 為光源進行照射。實驗進行前，以光強度計進行紫外光強度之測定；其後以質量流量控制器控制一定流量之氮氣，以 50 ml/min 流量導入一小時，排出反應器內殘留氣體。

光催化產氫實驗過程中，將氮氣流速調整為 5 ml/min 後，即開啟光源、磁石攪拌器和散熱風扇。並於每 30 分鐘以氣密式氣體注射針 (抽取體積為 1 ml) 採一次樣，利用氣相層析儀 (Agilent Technologies 7890A, TCD) 進行分析。產氫量以各採樣點之濃度累加而得，而產氫速率則以 3 小時為單位時間進行計算。

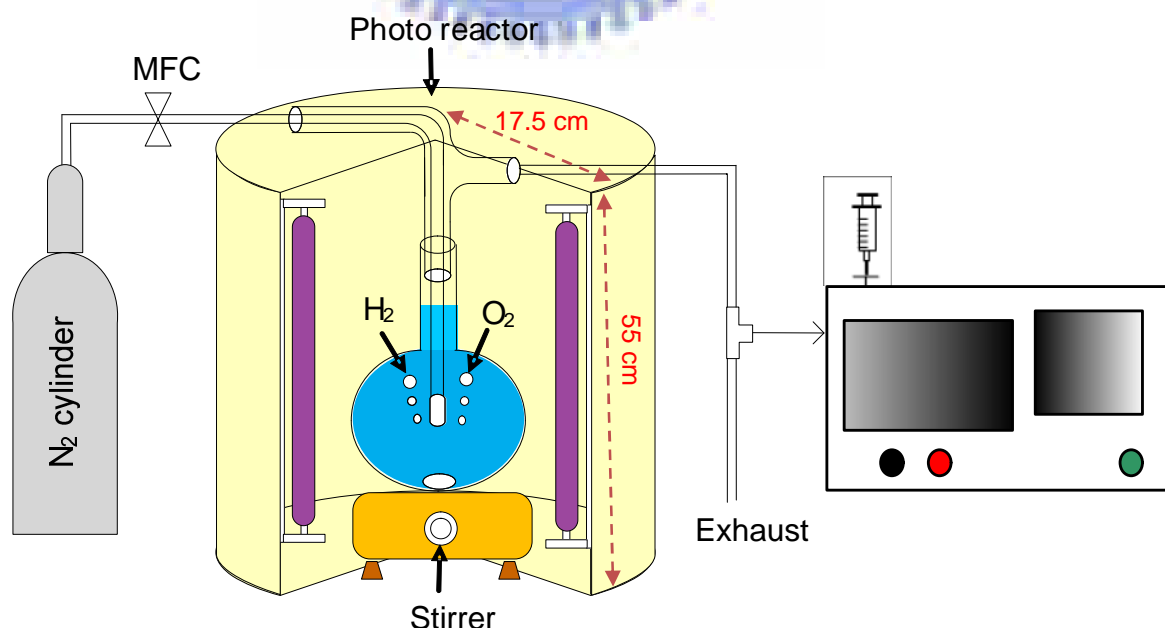


圖 3.6 光催化分解水產氫實驗系統示意圖

第四章 結果與討論

4.1 觸媒結構與性質分析

4.1.1 觸媒之形態鑑定

本研究利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察金屬改質與結合 MCM-41 後二氧化鈦粉體之微觀結構、形貌及粒徑大小, SEM (倍率為 50 kX) 拍攝結果如圖 4-1(a)-(f) 所示。由圖 4-1(a) 可觀察到商用光觸媒 P25 為粒徑約 18-22nm 之球形顆粒, 且顆粒大小分佈均勻。圖 4-1(b) 及 (c) 則為金屬負載二氧化鈦之 SEM 圖, 粒徑皆分布於 15-25 nm, 然受限於 SEM 之解析度, 無法判斷出奈米金屬是否分散於二氧化鈦表面, 故輔以 TEM 圖觀察。

圖 4-1(d) 顯示 MCM-41 以管狀型態呈現, 而將負載銅及銀改質二氧化鈦結合 MCM-41 後, 其 SEM 圖顯示於圖 4.1(e) 及 (f), Cu/TiO₂ 及 Ag/TiO₂ 分散於 MCM-41 表面, 測量其粒徑約為 18-25 nm; 並選取樣品 SEM 圖作一區域性之 EDS 分析 (圖 4.2 及圖 4.3), 觀察是否有添加改質金屬之訊號。由 EDS 圖譜可看出除了分別金屬 Cu 及 Ag 訊號之外, 同時出現 Si、Ti、O 等元素之波峰訊號, 研判 Si 主要為 MCM-41 所貢獻, 而利用二氧化鈦進行改質, 故有 Ti 之訊號峰, 且三個元素之訊號峰皆遠高於金屬所出現的之訊號峰。

圖 4.4(a)-(d) 分別為 Cu/TiO₂、Ag/TiO₂、Cu/TiO₂-MCM-41 及 Ag/TiO₂-MCM-41 之 TEM 分析結果 (倍率為 100 kX)。由圖 4.4 (b) 結果顯示, 銀金屬分散於 TiO₂ 表面 (箭頭所指之黑點), 其粒徑約為 2-8 nm, 證明以光沉積法可合成粒徑較小的金屬顆粒; 然由於光觸媒所放置之基材本身為銅網, 於觀察過程中將銅視為背景值, 故無法清楚顯示銅金屬顆粒。而從圖 4.4(c) 與 (d) 顯示 MCM-41 為排列均勻的六角柱狀之孔洞結構, 且光觸媒分散於表面。

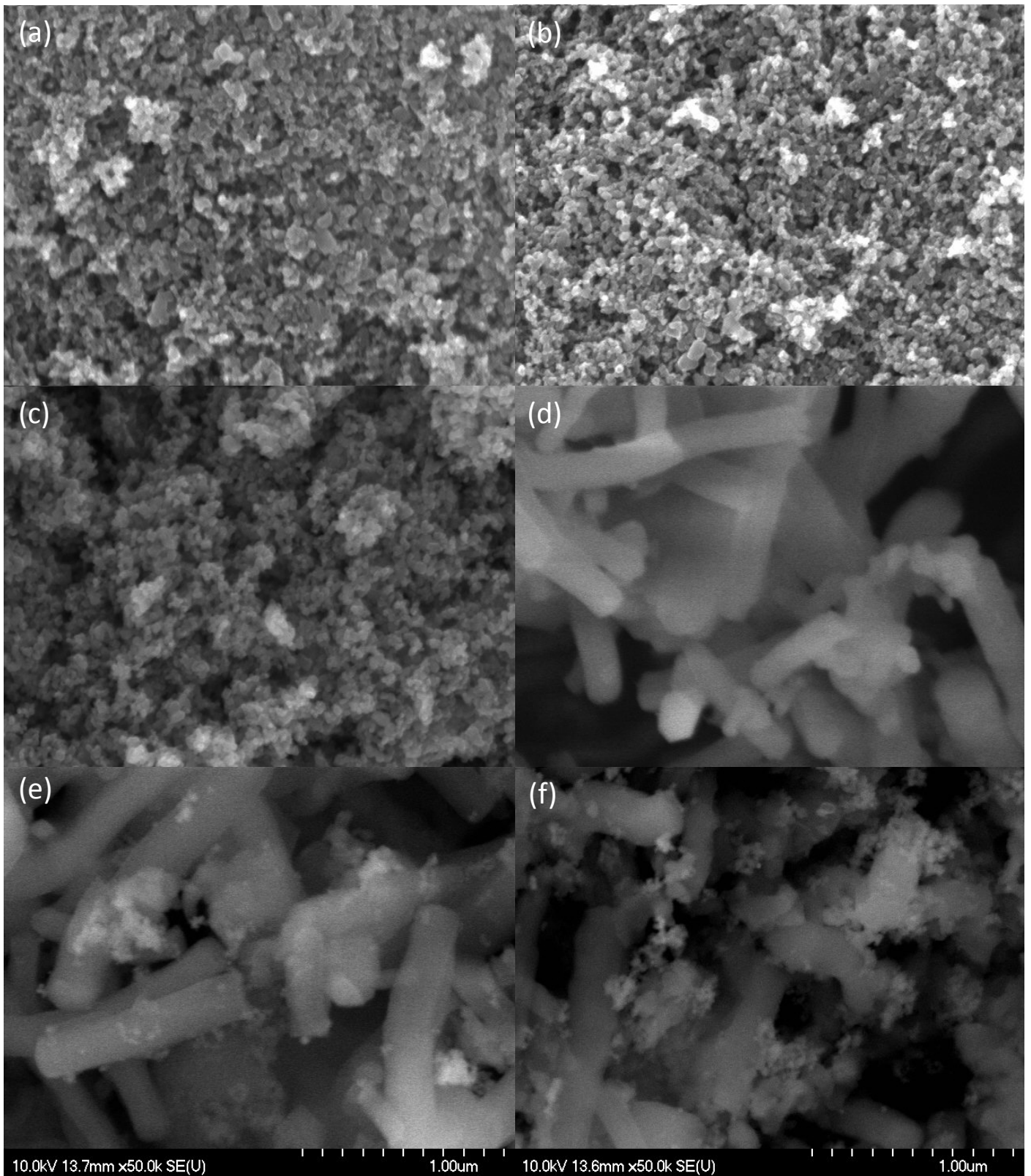


圖 4.1 材料之 SEM 分析結果

(a) TiO_2 (b) Cu/TiO_2 (c) Ag/TiO_2

(d) MCM-41 (e) $\text{Cu/TiO}_2\text{-MCM-41}$ (f) $\text{Ag/TiO}_2\text{-MCM-41}$

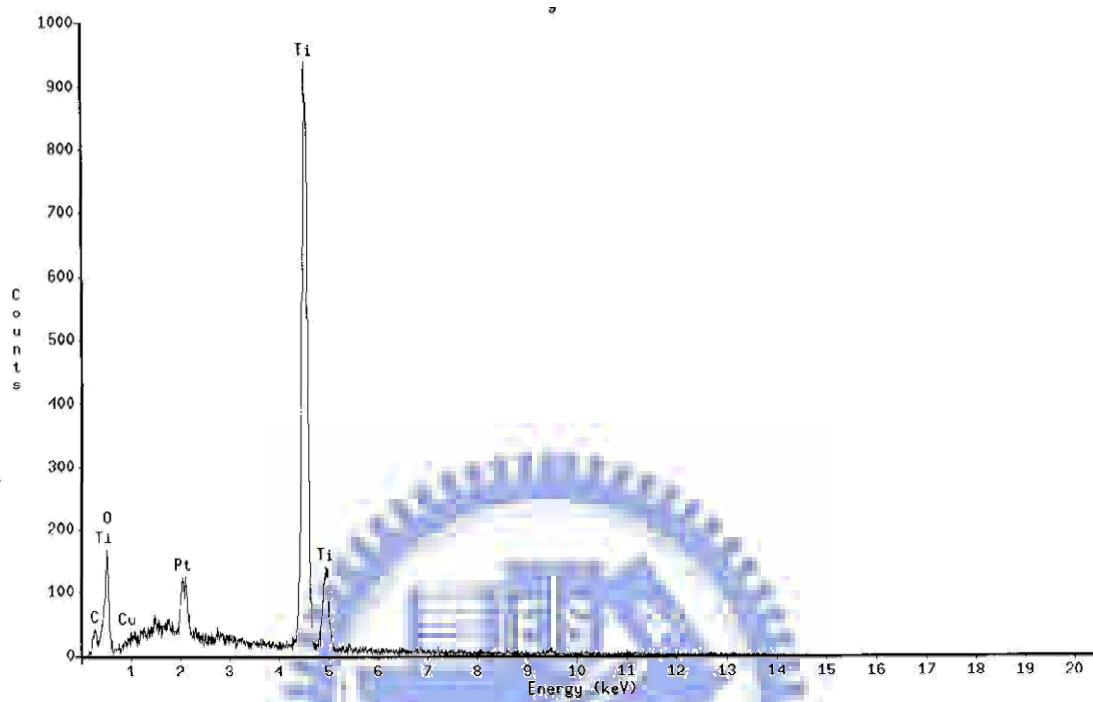


圖 4.2 Cu/TiO₂-MCM-41 之 EDS 訊號譜圖

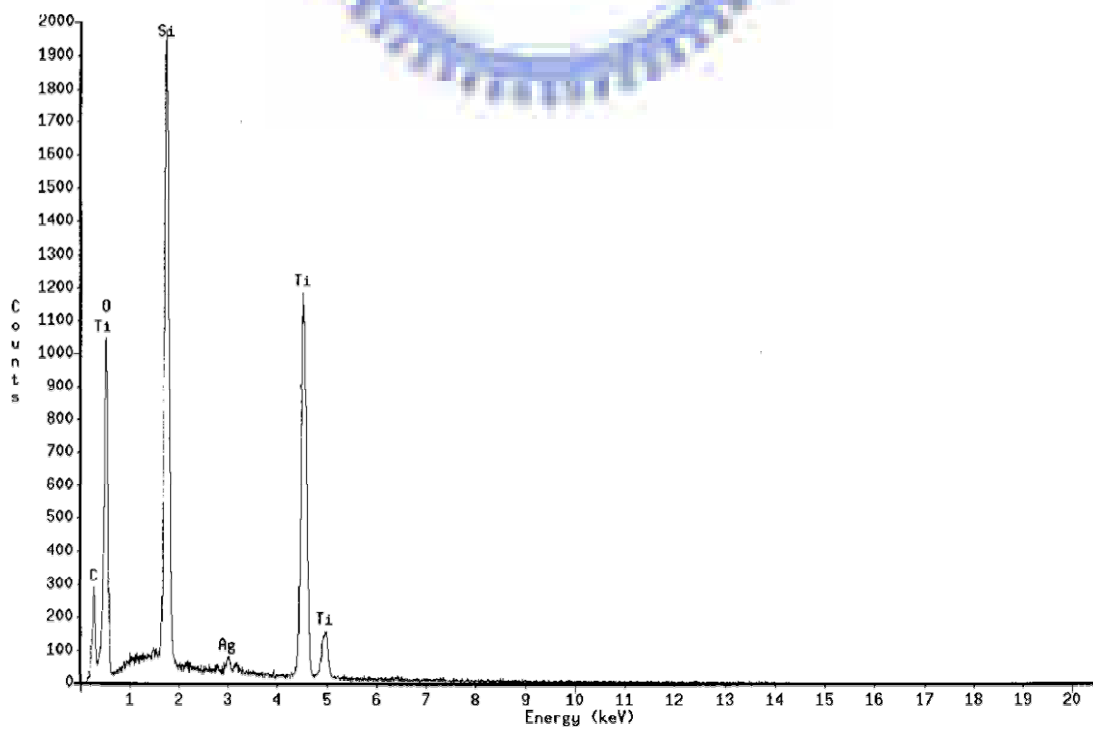


圖 4.3 Ag/TiO₂-MCM-41 之 EDS 訊號譜圖

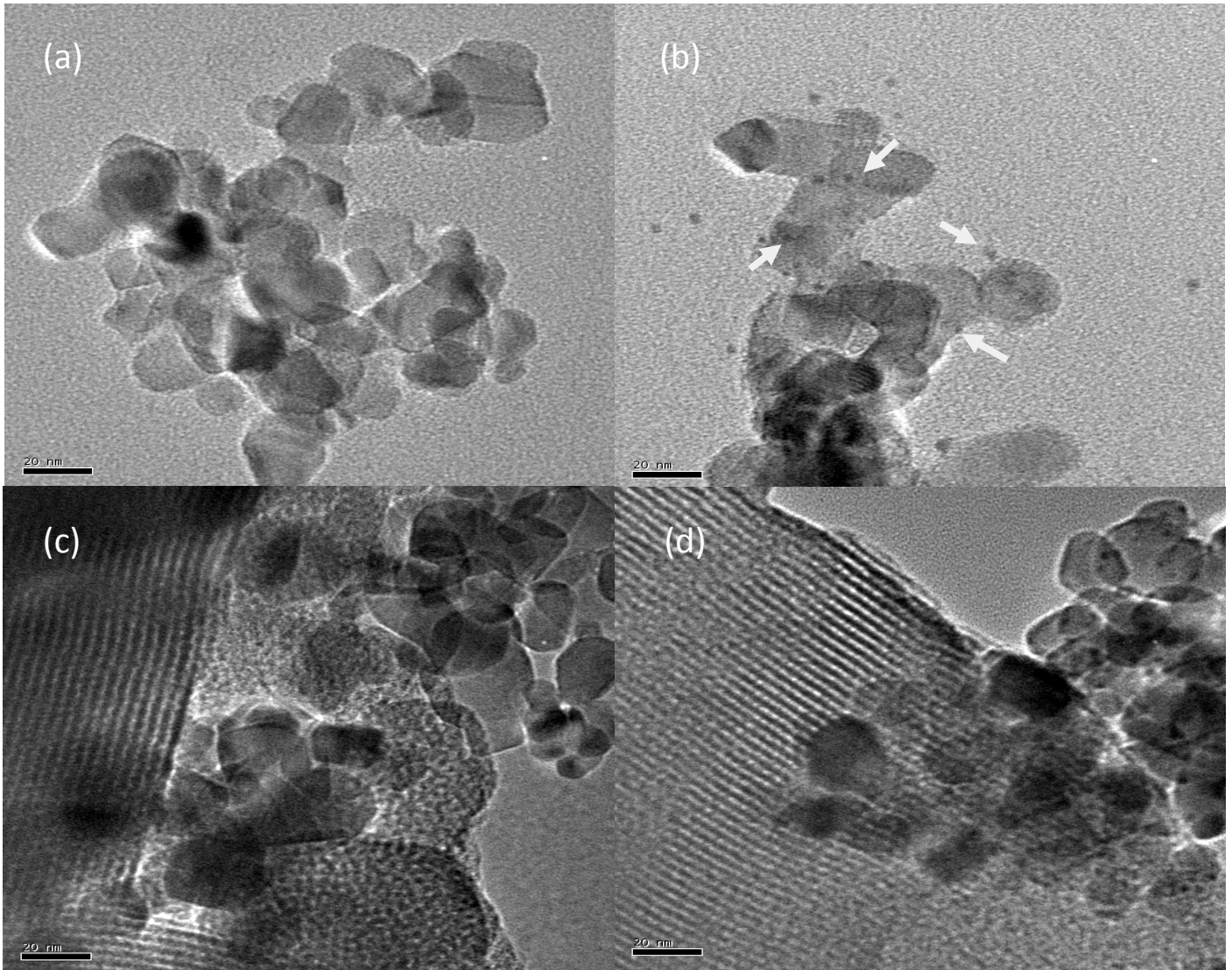


圖 4.4 材料之 TEM 分析結果

(a) Cu/TiO₂ (b) Ag/TiO₂ (c) Cu/TiO₂-MCM-41 (d) Ag/TiO₂-MCM-41

4.1.2 觸媒之結構鑑定

本實驗利用 X 光繞射分析 (XRD) 進行光觸媒改質前後之晶型分析及添加改質金屬之定性分析。圖 4.5 為改質後光觸媒與商用二氧化鈦 P25 之 XRD 圖譜，銳鈦礦 (Anatase) 主繞射波峰約在 25.4° 、 48.2° 、 55.2° ，金紅石 (Rutile) 則約於 27.5° 、 36.1° 、 54.4° 處出現訊號，結果顯示 Degussa P25 二氧化鈦成分以銳鈦礦晶型占大部分，金紅石晶型則占較少。而經金屬及 MCM-41 改質後之觸媒，不會對二氧化鈦晶型結構有所改變。而觀察 Ag/TiO_2 之 XRD 圖譜發現銀 (Ag_xO_x) 晶相在 38.4° 、 44.5° 有特徵訊號， Cu/TiO_2 之 XRD 圖譜則在 38.7° 有銅的波峰，但由於含量不高，特徵訊號亦不明顯。

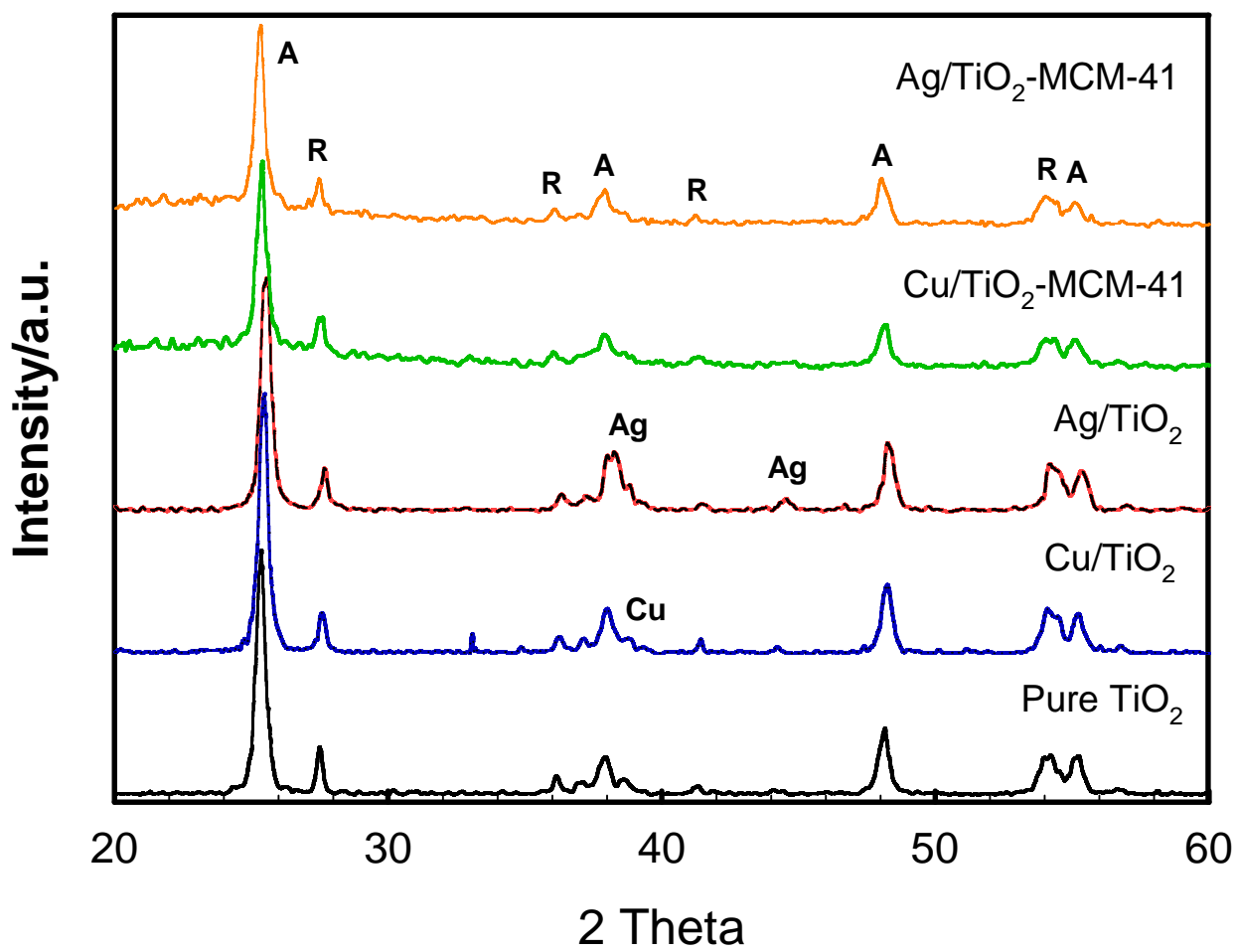


圖 4.5 材料之 XRD 分析圖譜

4.1.3 觸媒之 BET 表面積與 BJH 孔徑分布

將觸媒 BET 分析之結果彙整於表 4.1，經結果顯示商用二氧化鈦 P25 之比表面積為 $48.27 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以銀改質之 TiO_2 之比表面積 ($48.17 \text{ m}^2/\text{g}$)，較未改質稍微降低，此結果與文獻 (Liu et al., 2004) 相同；而添加銅後之比表面積則略為提升為 $50.86 \text{ m}^2/\text{g}$ ，但由此可知添加適量金屬對比表面積之影響不大。

製備之中孔洞分子篩 MCM-41 之比表面積為 $1006.25 \text{ m}^2/\text{g}$ ，結合金屬負載二氧化鈦後，比表面積及孔洞體積反而下降， $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 及 $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 之比表面積分別為 $733.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $711.82 \text{ m}^2/\text{g}$ ，由 SEM 得之 Cu/TiO_2 及 Ag/TiO_2 之粒徑約為 20-30 nm，而 MCM-41 之孔徑經分析僅 2.60 nm，故推測其原因，可能金屬負載二氧化鈦在 MCM-41 之結構外阻塞了孔洞所造成，無法進入 MCM-41 之結構中。

圖 4.6 為 MCM-41、 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 及 $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 之氮氣等溫吸附-脫附曲線圖；由結果可發現樣品皆在某一壓力範圍內有急遽上升的陡峭圖，這是由於在此壓力範圍內有大量氮氣吸附在孔洞內並在孔洞內發生毛細凝聚現象。根據國際純粹及應用化學會 (IUPAC) 之化學分類可知此樣品皆屬於第四型之氣體吸附型態，為典型中孔洞材料之吸附曲線 (Wang et al., 2006)。探討 MCM-41 之吸脫附曲線發現，其在 $P/P_0=0.3-0.4$ 間有一陡峭曲線，然結合金屬負載二氧化鈦後，此處曲線顯得較為平緩，此結果符合前述之孔洞體積及比表面積下降的原因；圖 4.7 為 MCM-41、 $\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 及 $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-MCM-41}$ 之孔徑大小分布圖，由此圖亦可顯示孔徑因結合金屬負載二氧化鈦後有下降之趨勢。

表 4.1 觸媒之比表面積、孔洞大小與體積

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$D_{\text{p, BJH}}(\text{nm})$	Pore Volume (cm^3/g)
TiO ₂ (P25)	48.27	-	-
Cu/TiO ₂	50.86	-	-
Ag/TiO ₂	48.17	-	-
MCM-41	1006.25	2.60	0.93
Cu/TiO ₂ -MCM-41	733.20	2.48	0.72
Ag/TiO ₂ -MCM-41	711.82	2.57	0.88

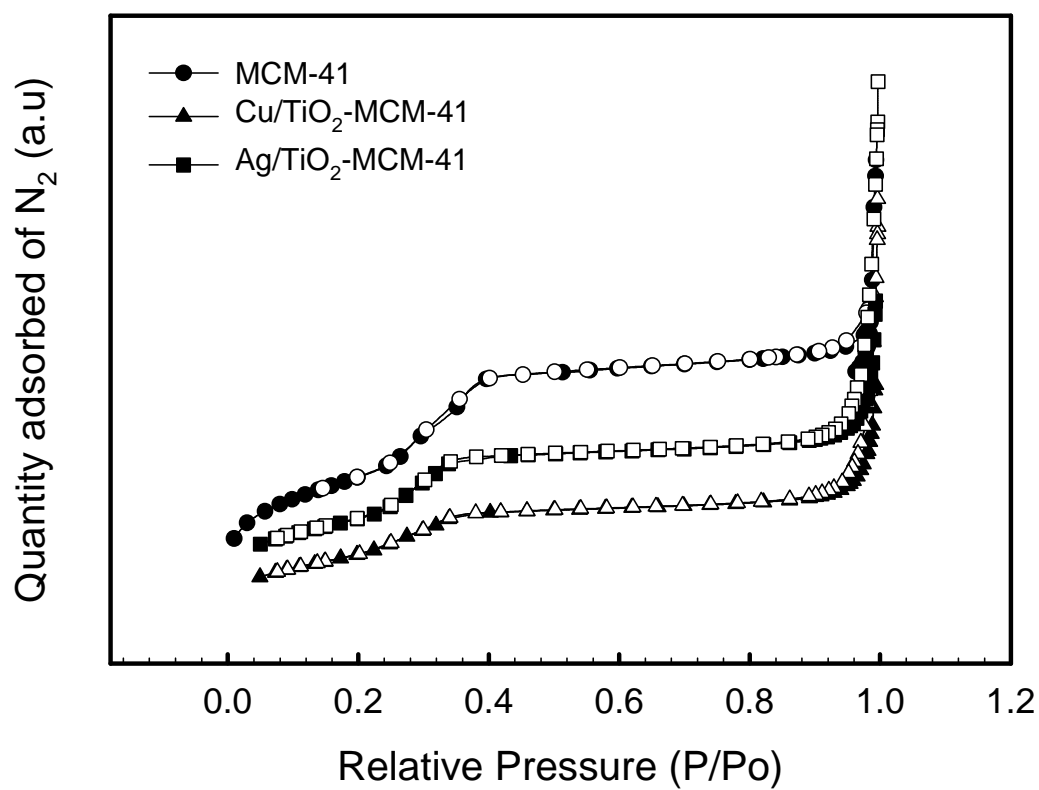


圖 4.6 氮氣吸附等溫線示意圖

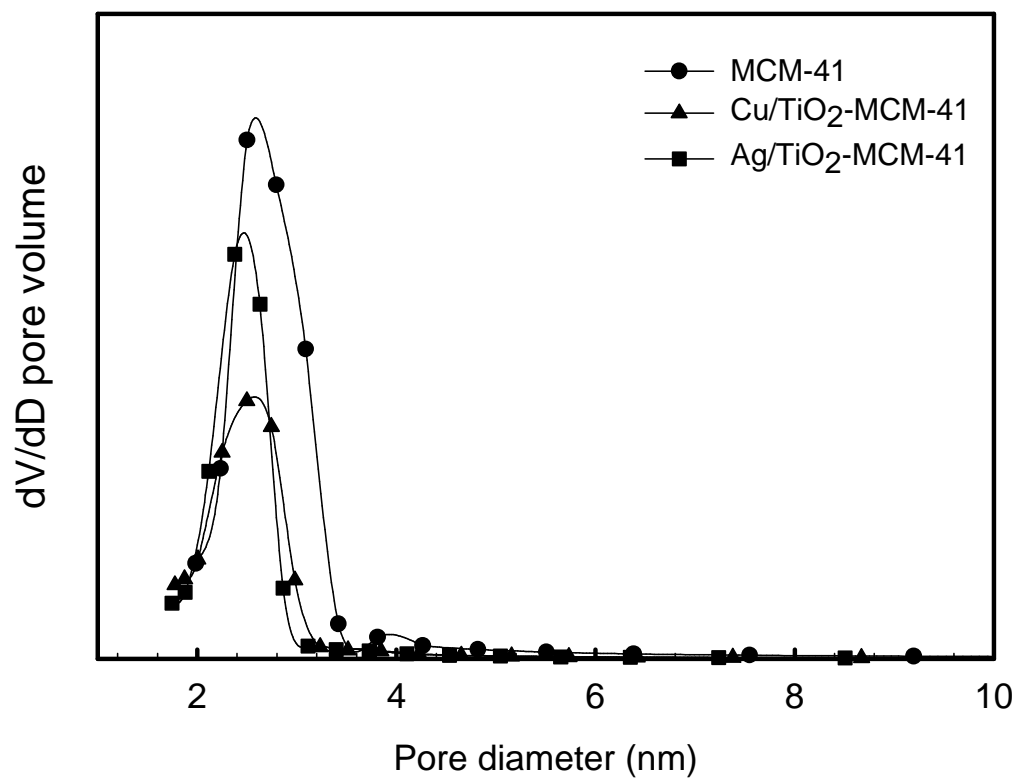


圖 4.7 孔徑大小分布情形

4.1.4 觸媒之光譜特性分析

圖 4.8 為純二氧化鈦(P25)、負載金屬二氧化鈦(Cu/TiO₂、Ag/TiO₂)及結合中孔洞分子篩 (Cu/TiO₂-MCM-41、Ag/TiO₂-MCM-41) 之 UV-VIS 吸收光譜。將製得觸媒裝填入固態樣品槽，量測其反射率，再將所得反射值以 Kubelka-Munk function 換算 ($Abs = (1-R)^2/(2 \times R)$)，用以表示固體觸媒之 UV-VIS 吸收圖譜，經由圖譜吸收邊緣 (absorption edge) 用雙切線法定出吸收波長。

結果顯示 MCM-41 並沒有明顯的吸收現象，代表其對光源並無反應性。而比較經金屬改質前後的 TiO₂，結果顯示金屬負載二氧化鈦之吸收邊緣皆有紅移的現象；然結合 MCM-41 後之吸收光譜，發現其吸收波長經計算後能隙有提升之現象。

圖 4.9 為本研究製備之光觸媒材料進行螢光光譜儀分析之圖譜，光激螢光 (photoluminescence, 簡稱 PL) 光譜之原理係利用選定之激發波長進行掃描，當樣品接收到大於或等於其能隙之激發光能量後，電子躍遷形成電子-電洞對，當電子電洞對再結合時，電子會與電洞輻射性的復合放出光子，發散 (Emission) 出特定之光波長，並由接收器測得。

本研究選定之激發波長為 220 nm 進行掃描，再利用光電倍增管讀取訊號，由圖 4.9 結果顯示觸媒在波長為 440 nm 時有一 PL 波峰，此為激發光源所放出之訊號，非電子-電洞對復合所產波峰。而波長範圍在 340-430 nm 時，會出現一個寬波峰，當波長約為 380 nm 時，則強度最強，應為電子電洞對再結合所放出之螢光訊號。經負載金屬及結合 MCM-41 後，其 PL 波峰強度降低，推測其可有效抑制電子電洞對再結合 (Yu et al., 2005)。

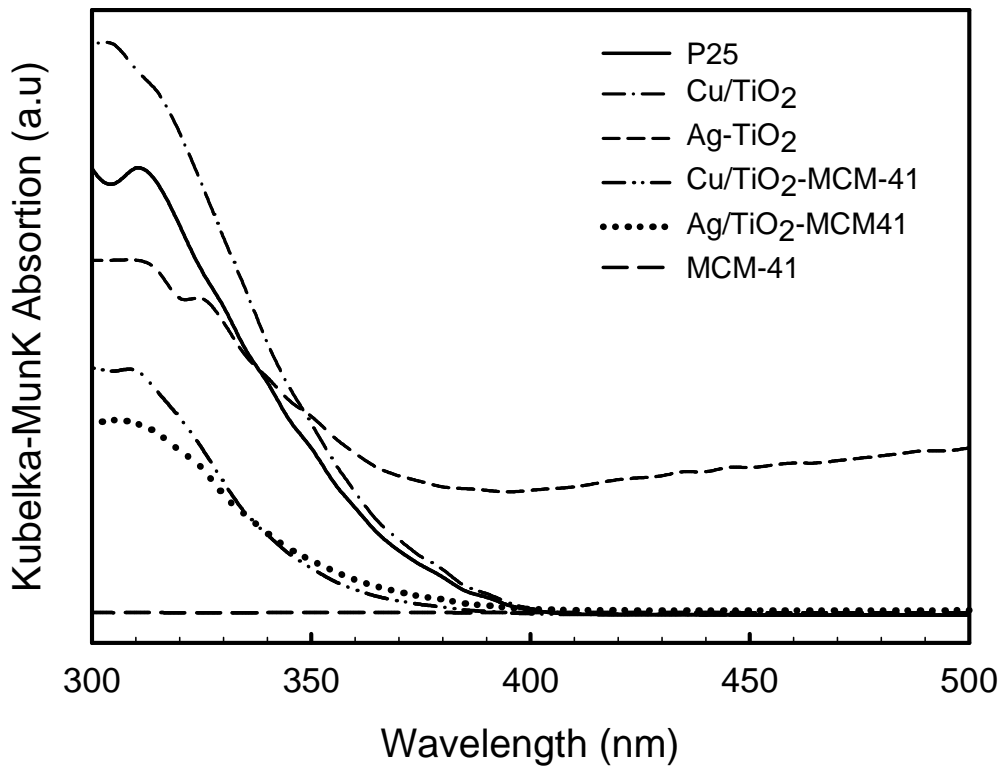


圖 4.8 不同觸媒之 UV-vis 吸收光譜

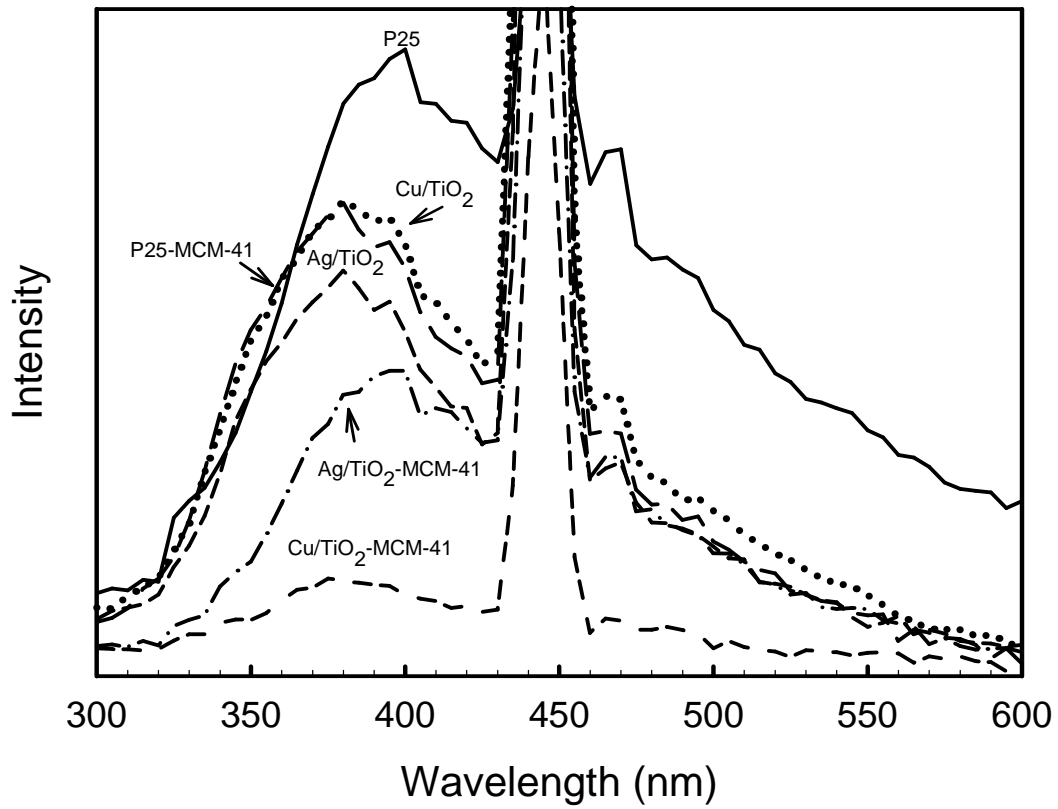


圖 4.9 不同觸媒之螢光圖譜

4.1.5 觸媒之化學能譜分析

本研究利用 ESCA 分析材料表面元素之化學狀態；儀器所使用之 X 光源為鋁靶 ($\text{Al K}\alpha$)，掃描後數據以 C 1s (Binding energy 為 284.6 eV) 校正。

以硝酸銅為前驅物，利用光沉積法製備 Cu/TiO_2 ，再結合 MCM-41，將此二觸媒進行 ESCA 分析，所得之 Cu(2p) 的局部掃描光電子能譜顯示於圖 4.10，於圖顯示 Cu/TiO_2 之 $2p_{3/2}$ 及 $2p_{1/2}$ 的分裂波峰分別在 932.8 eV 及 952.5 eV，而結合 MCM-41 後，Cu(2p) 的束縛能有些許增加，分別為 933.3 eV 及 952.4 eV，而文獻 (Wu and Lee, 2004; Jeon et al., 2007) 所顯示 Cu($2p_{3/2}$) 之束縛能分別為 Cu^0 : 932.4-932.5 eV 及 Cu_xO : 932.8-933.8 eV，且當銅為氧化態之狀態存在時，能譜圖會有搖昇譜線 (shake-up line) 出現，故由此推論 Cu/TiO_2 及 $\text{Cu/TiO}_2\text{-MCM-41}$ 之銅皆以氧化態存在，主要原因為在製備過程中皆於有氧狀態下進行乾燥程序，造成銅氧化。

而 Ag/TiO_2 則以硝酸銀為前驅物，再結合 MCM-41，圖 4.11 顯示 Ag(3d) 之的局部掃描光電子能譜， Ag/TiO_2 之 $3d_{5/2}$ 及 $3d_{3/2}$ 的波峰分別於 368.0 eV 及 373.8 eV，且其強度比約 5:3，依據文獻 (Kato et al., 2005; Wang et al., 2008) 指出， $\text{Ag}^0(3d_{5/2})$ 之束縛能為 368.1-368.3 eV，而 Ag 呈氧化態時之束縛能為 367.0-367.7 eV，故由此結果推論 Ag/TiO_2 之銀以 Ag^0 之狀態存在；當利用機械混合製備 $\text{Ag/TiO}_2\text{-MCM-41}$ ，其 ESCA 分析結果顯示，Ag(3d) 之束縛能有下降之趨勢， $3d_{5/2}$ 及 $3d_{3/2}$ 的分裂波峰分別位移至 366.2 eV 及 372.2 eV，推測其屬於 Ag_xO 之特性峰，主要由於機械混合時，以 450°C 進行觸媒鍛燒，造成銀的氧化。

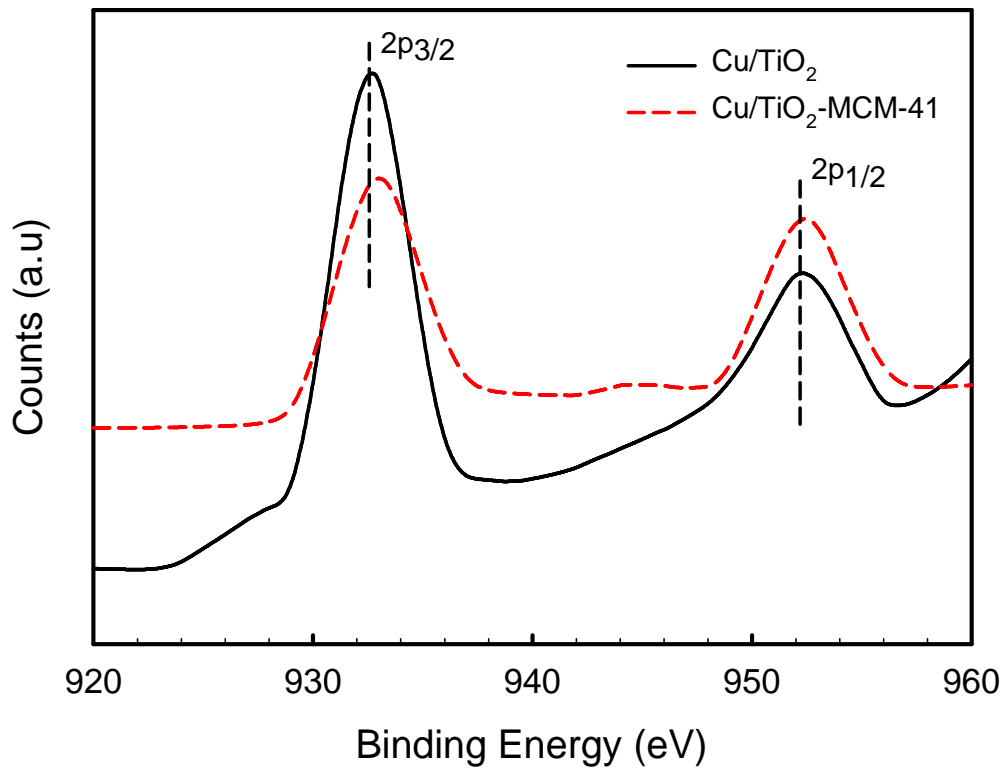


圖 4.10 Cu/TiO₂ 及 Cu/TiO₂-MCM-41 觸媒之 Cu(2p)XPS 圖譜

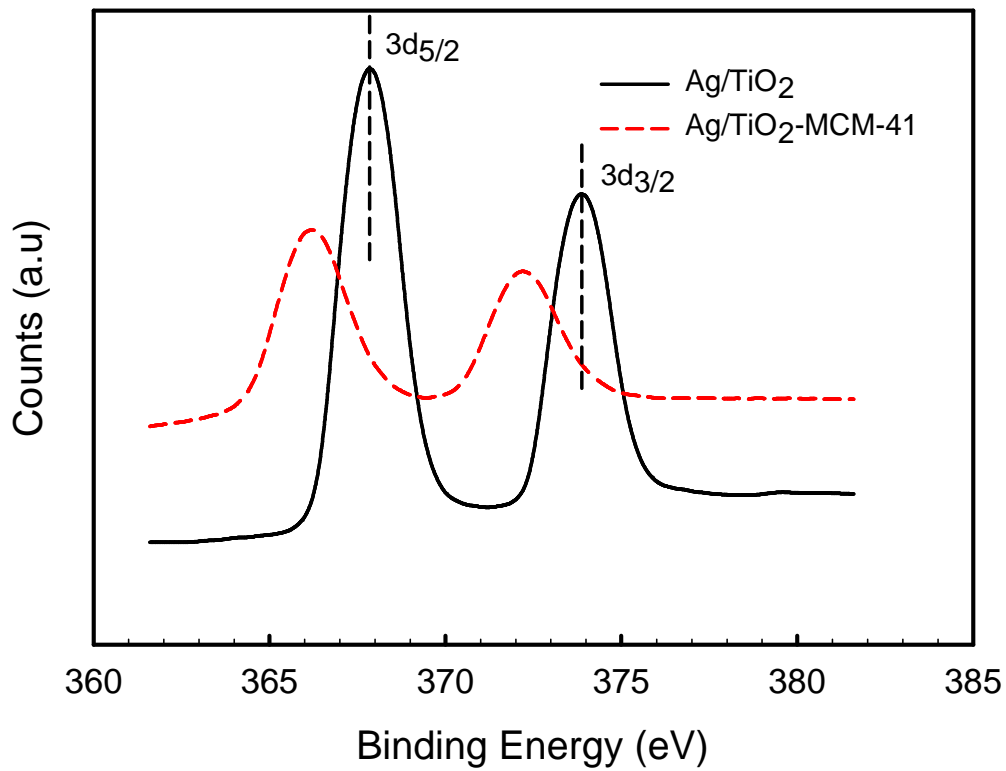


圖 4.11 Ag/TiO₂ 及 Ag/TiO₂-MCM-41 觸媒之 Ag(3d)XPS 圖譜

4.2 觸媒光催化產氫效率測試

4.2.1 空白效率測試

本實驗在無光照（光觸媒分別為 Cu/TiO_2 、 Ag/TiO_2 、 $\text{Cu/TiO}_2\text{-MCM-41}$ 及 $\text{Ag/TiO}_2\text{-MCM-41}$ ）之環境下進行產氫反應，結果顯示沒有氫氣之產生，證明試樣需外加光能量的照射，方能發生光催化產氫之反應；另外，無添加光觸媒（光源波長為 365 nm）之測試分為兩者，分別為未添加任何試樣及僅添加吸附材中孔洞分子篩 MCM-41 之環境下進行空白效率測試。圖 4.12 為空白效率測試結果，由實驗結果得知皆未有氫氣之產生，因此後續測試可忽略背景對產氫量之影響。

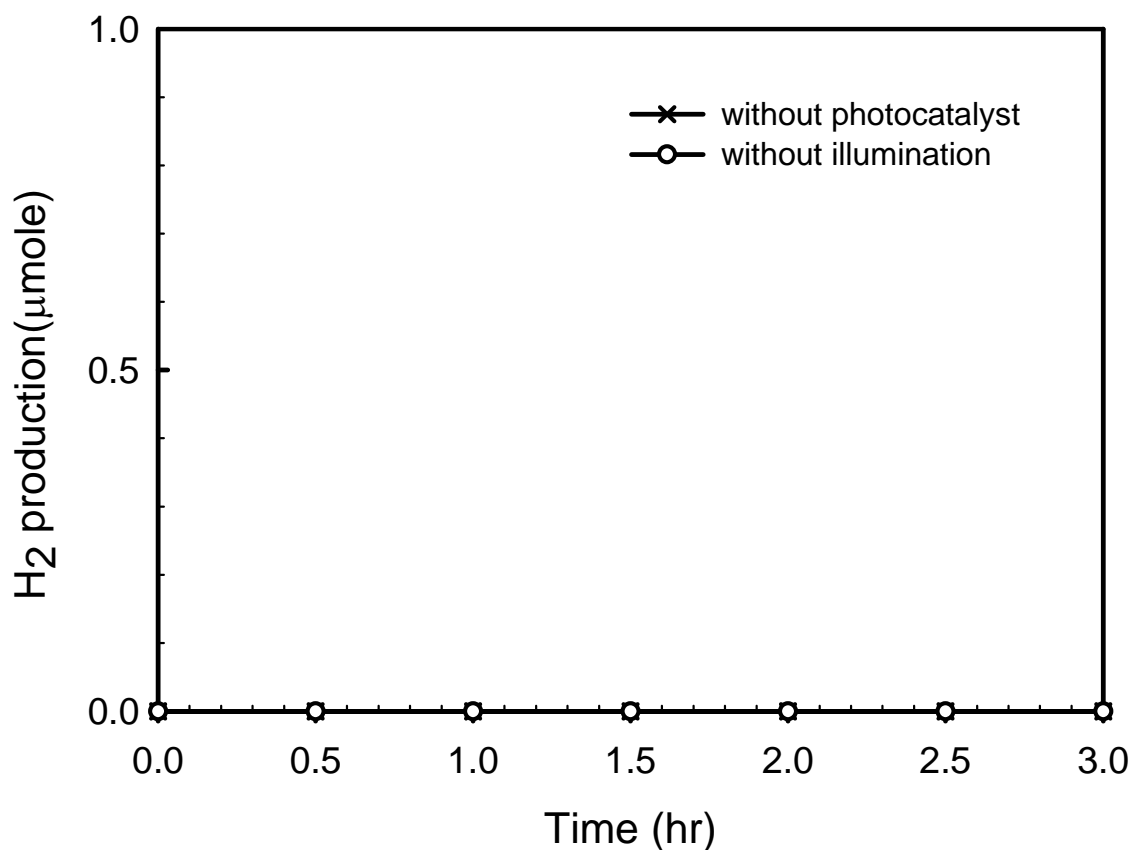


圖 4.12 空白效率測試結果

4.2.2 商用光觸媒之影響

圖 4.13 為比較兩種商用光觸媒 P25 及 ST-01 對於產氫量之影響。由圖顯示，以 P25 進行光催化甲醇水溶液之產氫量高於以 ST-01 者約 2.1 倍，故後續以 P25 作為改質之基材。

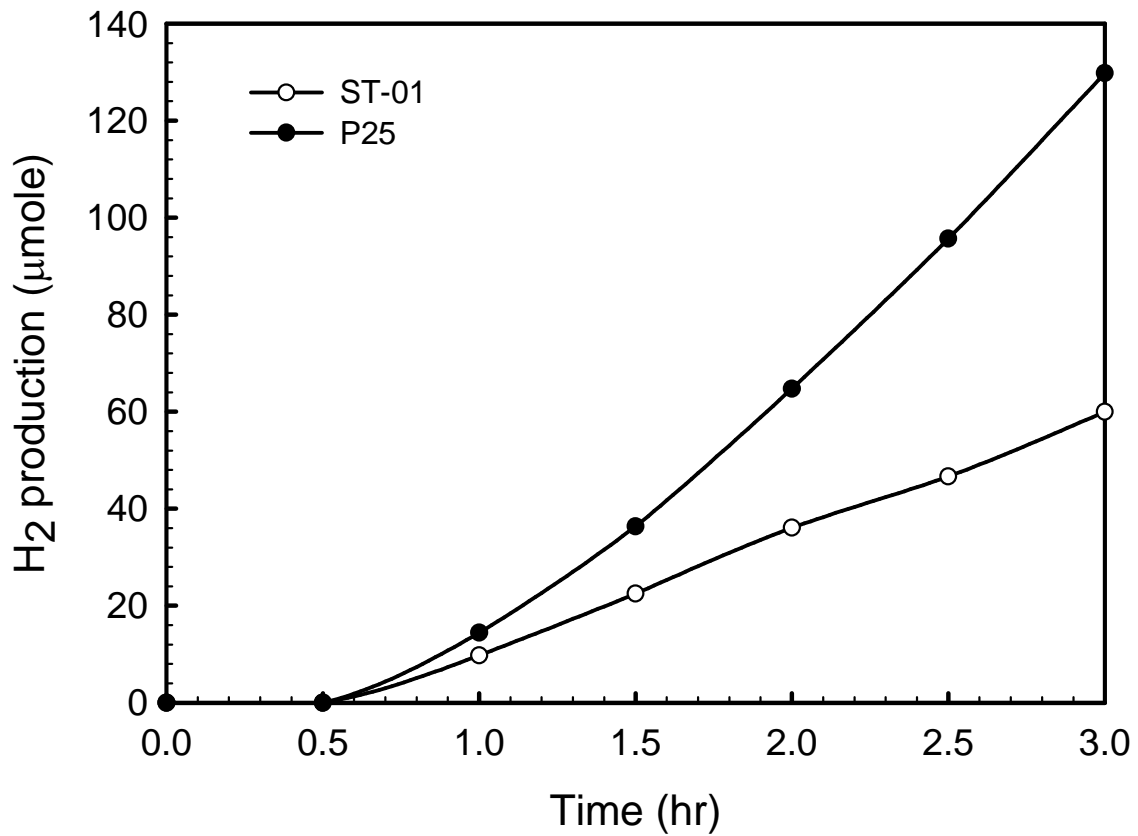


圖 4.13 不同商用光觸媒之產氫效率

4.2.3 金屬負載量之影響

本研究探討金屬劑量對於產氫效率之研究，圖 4.14 為銅金屬以 ICP-AES 分析後實際濃度為 0.58-6.35 wt% 之產氫速率，結果顯示當負載量為 4.76 wt% 有最佳之產氫速率 ($133.97\mu\text{mole/h}$)，由 ESCA 分析結果顯示，Cu 負載於 TiO_2 表面，由於乾燥程序於有氧環境，故 Cu 易氧化成 Cu_2O ，於文獻中說明 Cu_2O 能有效累積電子，而電洞氧化有機物，然當過多電子累積反而會增加電子-電洞對再結合。

圖 4.15 為不同銀負載量之產氫效率，結果顯示其負載劑量於 2.36 wt %，有最佳產氫速率 $142.59\mu\text{mole/h}$ ，增加負載量反而造成產氫量下降，可能原因為過多的銀金屬微粒於 TiO_2 表面造成聚集與堆結，使 TiO_2 之活性位置減少，造成觸媒效率下降 (Kuo et al., 2007)。而 Liu 等人 (2004) 於文獻中指出，當銀負載量低於最佳劑量時，其與激發出的電子產生反應，而有效分離電子-電洞對；然當負載量超過最佳劑量時，不僅造成金屬粒子團聚，反而成為電子-電洞對之再結合中心，且遮蔽光源抑制光催化反應，因而降低產氫效率。

由此研究顯示，雖然金屬負載對於光催化產氫之效率有益，然過多之金屬沉積於 TiO_2 表面，會造成受光面積下降亦或是形成電子-電洞對再結合中心，故以光沉積法將金屬負載於 TiO_2 表面皆有最佳負載劑量。

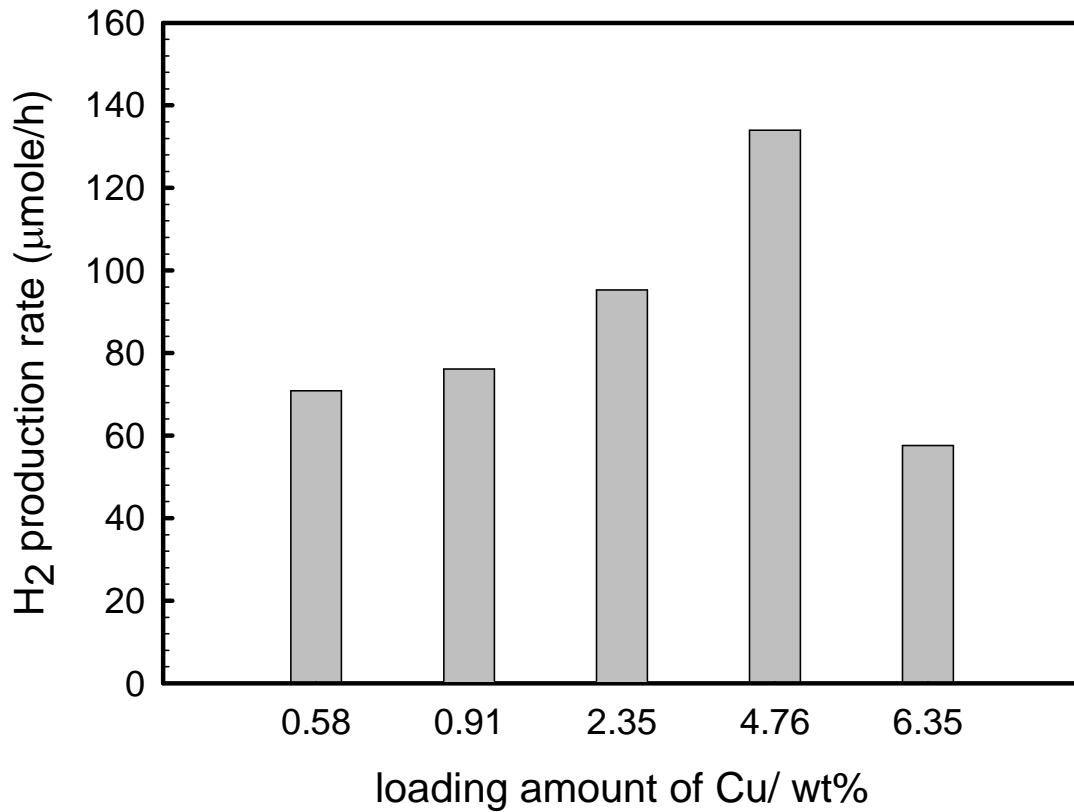


圖 4.14 不同 Cu 負載量之產氫效率

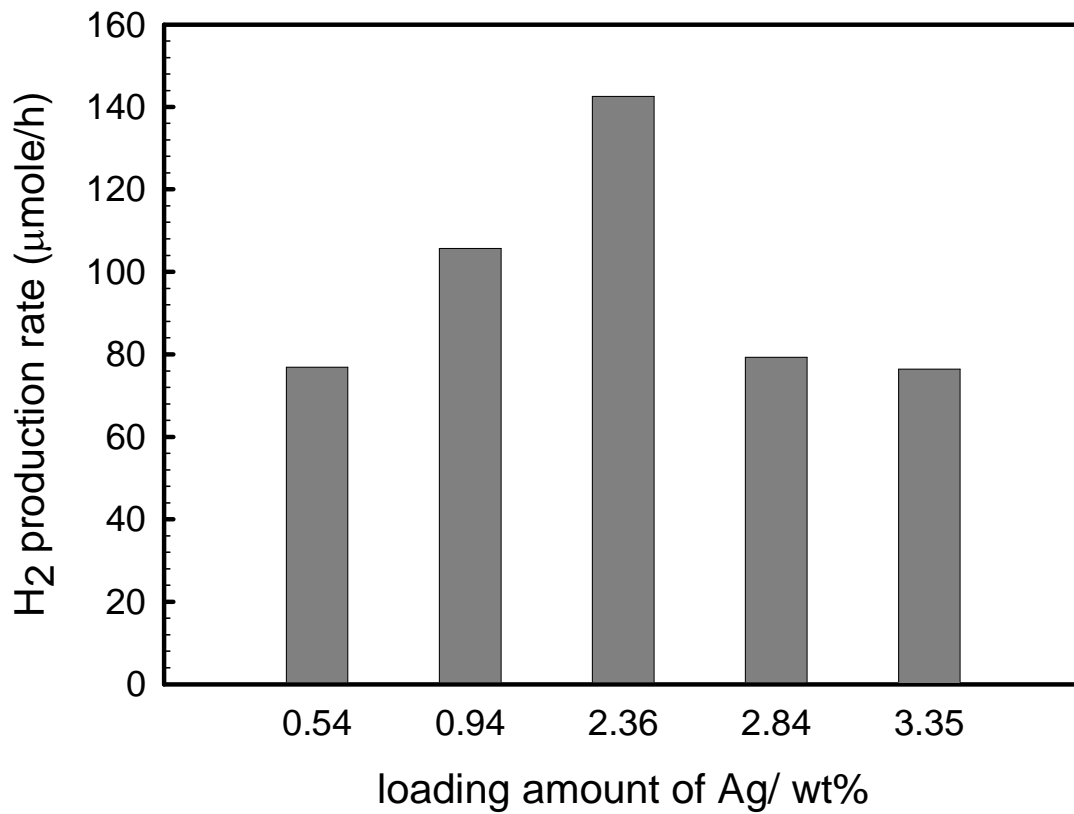


圖 4.15 不同 Ag 負載量之產氫效率

4.2.4 鍛燒溫度之影響

本研究係以不同溫度進行 Ag/TiO₂ 觸媒鍛燒，探討鍛燒溫度對於產氫速率之影響（如圖 4.16 所示），結果顯示經鍛燒後（200-800°C）之產氫速率較未鍛燒為低。經圖 4.17 中 Ag/TiO₂ 於不同鍛燒溫度之 SEM 分析結果顯示，隨著鍛燒溫度增加，燒結造成觸媒粉體團聚情況越明顯，此現象可能導致光催化效果下降。另外，由 ESCA 分析結果顯示，Ag/TiO₂ 之銀經鍛燒後，會形成 Ag_xO 氧化物；而金屬以元素態存在較氧化態更能有效抑制電子-電洞對再結合，故 Ag/TiO₂ 鍛燒後反而造成產氫量下降。Park and Kang (2007) 以 50-300°C 進行 Ag/TiO₂ 熱處理，結果顯示亦於 100°C 時有最佳產氫效率。



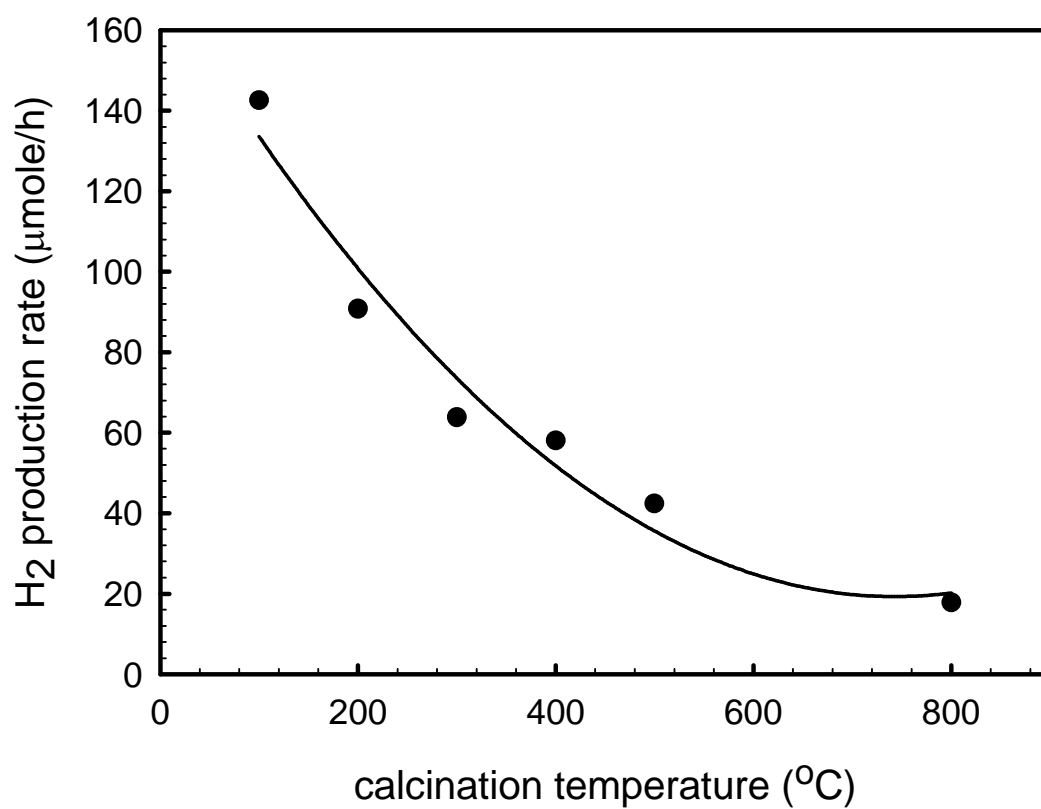


圖 4.16 不同鍛燒溫度之產氫速率圖

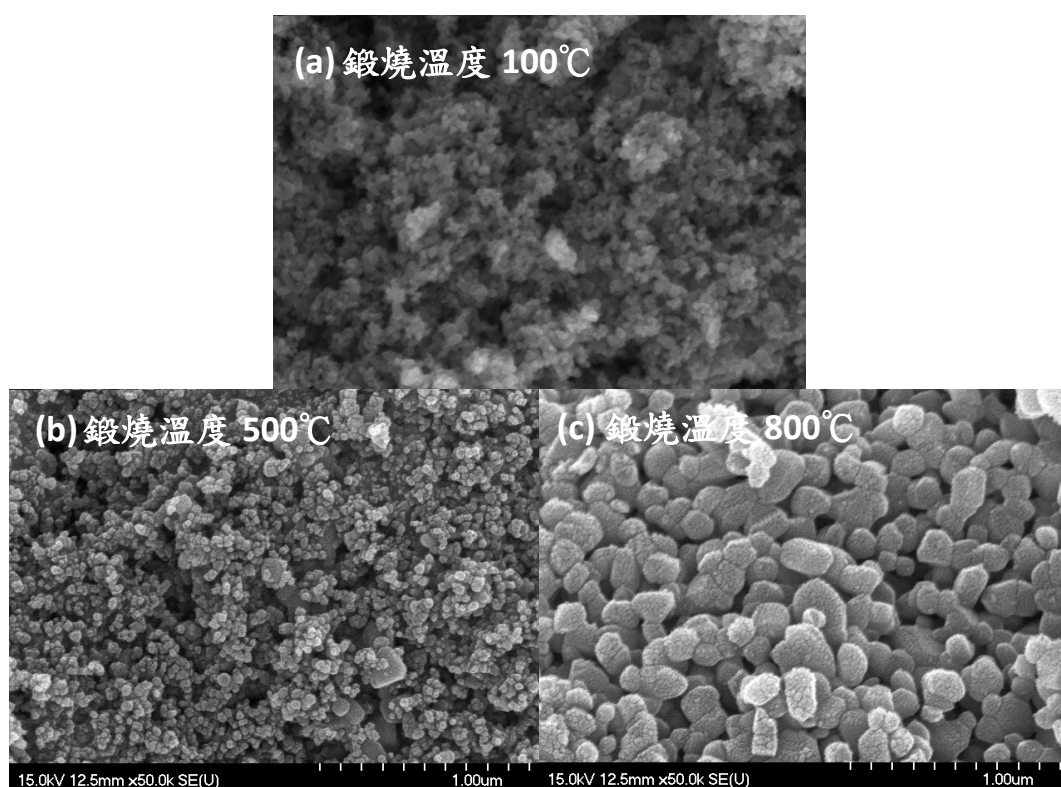


圖 4.17 Ag/TiO₂ 於不同鍛燒溫度之 SEM 圖

4.2.5 MCM-41 劑量之影響

本研究利用 0.5 至 3 克之中孔洞分子篩 MCM-41 與 TiO_2 (P25) 結合，探討不同比例複合物對於產氫速率之影響 (結果顯示如圖 4.18)，以純 TiO_2 進行產氫之效率為 $43.26 \mu\text{mole/h}$ ，而當結合 MCM-41 劑量由 0.5 增加至 1 克時，產氫速率亦有所提升，顯示適量之 MCM-41 有利於產氫反應；然 MCM-41 量高於 1 克，產氫量反而下降，可能原因為過量之 MCM-41 會抑制 TiO_2 之照光面積，而造成產氫量下降。因此當 TiO_2 與 MCM-41 之混合比例為 1:2 (即 0.5 克:1 克) 時，有最佳產氫量 $88.51 \mu\text{mole/h}$ ，與純 TiO_2 比較約提升 2 倍，故後續實驗將光觸媒與吸附材以 1:2 之比例混合。

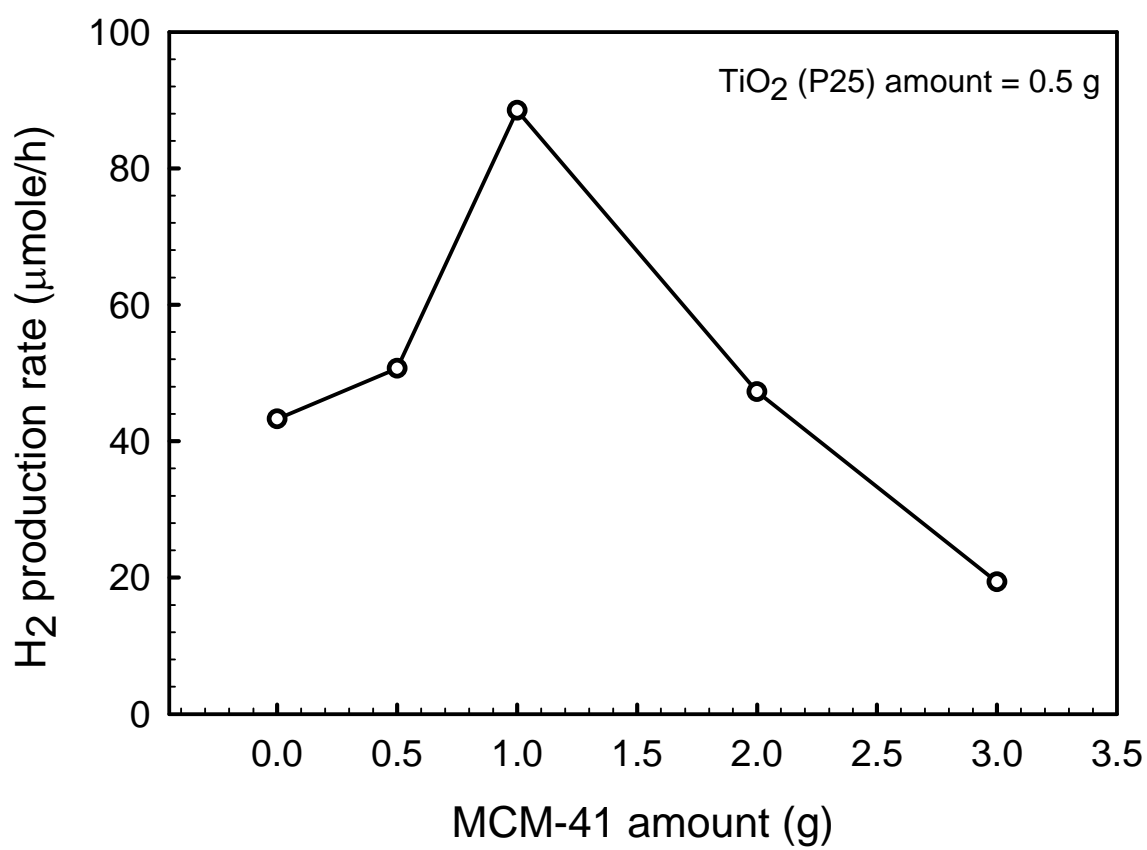


圖 4.18 不同 MCM-41 劑量之產氫效率

4.2.6 光觸媒材料之影響

本研究將貴重金屬及過渡金屬分別選擇其代表金屬 Ag 及 Cu 進行產氫反應之探討。圖 4.19 及圖 4.20 分別表示不同光觸媒材料之產氫趨勢及產氫速率，經 4.2.3 節探討金屬負載劑量所得之結果顯示，銅及銀之負載量分別為 4.76 wt% 及 2.36 wt% 有最佳產氫量。與純 TiO₂ (P25) 比較發現，經金屬改質後之 TiO₂ 產氫量提升約 3.1-3.3 倍，然負載銀之光催化效率較銅為佳。由於銀之功函數 (work function) 較 TiO₂ 高，故銀金屬負載於 TiO₂ 表面，形成電子累積中心，吸引受激發由價帶轉移至導帶之電子，可減少電子電洞於晶體內部再結合，因而有效提升產氫效率。

根據 ESCA 結果及標準還原電位表顯示 ($\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ 之 $E^0=0.799$ eV)，Ag 在 Ag/TiO₂ 中以元素態之形式負載於 TiO₂ 表面上，可吸引激發電子以減少電子-電洞對再結合的機會；然結合 MCM-41 之程序中經鍛燒後，Ag 反而形成氧化態，造成活性降低。

而 Cu 不論於 Cu/TiO₂ 或 Cu/TiO₂-MCM-41 中，皆以金屬氧化物 Cu_xO 存在，成為另一種半導體，其能隙分別為 CuO (1.7 eV) 及 Cu₂O (2.2 eV)，並可能與 TiO₂ 晶體形成複合型半導體材料。當光激發複合材料後，由於電位差之因素，電子以顆粒間電子傳遞 (interparticle electron transfer, IPET) 的方式在兩個半導體間轉移，達到分離電荷之目的 (Serpone et al., 1995)。由 Bessekhoud 等學者 (2005) 於研究中顯示，受 UV 光激發之 Cu₂O 與 TiO₂ 之複合半導體材料時，兩種皆會產生電子-電洞對，由於 Cu₂O 之導帶較負於 TiO₂ 之導帶，故電子由 Cu₂O 躍遷至 TiO₂，而達到電荷分離之效果。

光觸媒結合 MCM-41 之產氫量皆提升約 2.0-2.9 倍，顯示結合中孔洞分子篩 MCM-41 有利於提升產氫速率。其中以銅改質二氧化鈦結合 MCM-41 有最佳之產氫效率，為 388.21 μmole/h 較

Ag/TiO₂-MCM-41 之產氫速率 (326.59 μmole/h) 高。推測於機械混和過程中需以 450°C 進行鍛燒，使 Ag/TiO₂ 之光催化效果下降，造成其產氫效果較 Cu/TiO₂-MCM-41 為差。由 ESCA 之分析結果顯示，Ag/TiO₂ 中的銀經鍛燒後，會形成銀氧化物，元素之銀較氧化態有效抑制電子-電洞對再結合，故 Ag/TiO₂ 鍛燒後反而造成產氫量下降。原本研究初衷考慮到銀之成本較高，故選擇以銅替代，卻得到不同於預期之結果，顯示銅金屬負載於 TiO₂ 結合 MCM-41 後，效果較銀佳且成本大幅下降，故於後續應用可選擇以銅金屬進行改質之研究。

探討 MCM-41 所扮演之角色，由 BET 分析結果顯示，結合 MCM-41 後之比表面積較單純金屬負載 TiO₂ 大幅增加，且金屬負載 TiO₂ 與 MCM-41 之比例為 1:2。於水溶液中光催化反應，觸媒與溶液的接觸界面為氧化還原發生之處，MCM-41 提供高比表面積，推測其可提升光觸媒之光催化反應位置；且由文獻顯示 (Rayalu et al., 2007)，吸附材扮演電子接受或提供者，且根據螢光光譜儀分析結果，推測電子會由 TiO₂ 之 CB 經 MCM-41 轉移，因此結合 MCM-41 可有效降低電子-電洞對再結合率。

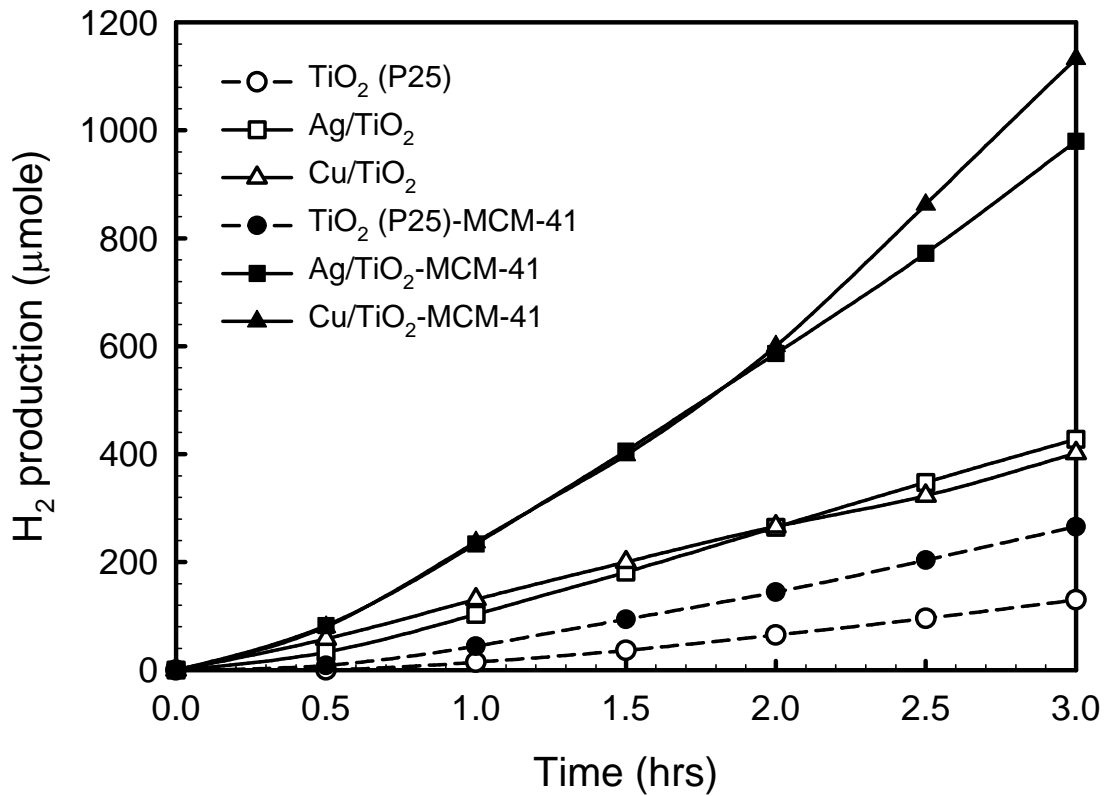


圖 4.19 不同光觸媒之產氫趨勢圖

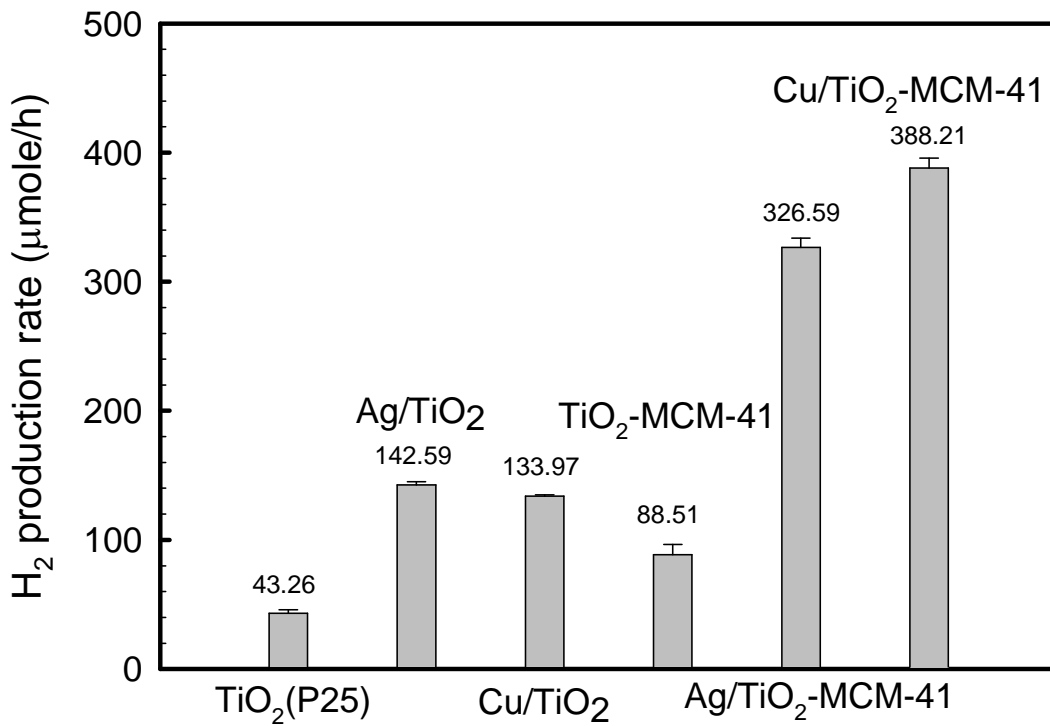


圖 4.20 不同光觸媒之產氫速率

4.2.7 操作參數之影響

本研究將進行前述之實驗結果與文獻比較，將產氫速率單位光能量、重量及時間表示($\mu\text{mol/h} \cdot \text{g} \cdot \text{W}$)，數據彙整於表 4.2，探討影響產氫量之主要因子。

首先進行商用 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ 之比較，以 Wu and Lee (2004) 之產氫效率為最高，因光能量僅以「瓦」表示，然不同波長之光能量密度不盡相同，且汞燈所放射之光源為全波段，即為其範圍分布由紫外光至紅外光，而 Wu and Lee (2004) 之波長範圍為 $\lambda < 300 \text{ nm}$ ，顯示光源強度對產氫量有相當之影響性。然亦可由比較表發現，以甲醇水溶液進行光催化產氫之產氫效率，較以乙醇水溶液為佳。

探討金屬負載 TiO_2 發現，若以自製 TiO_2 進行金屬改質，其產氫效率較高，且金屬改質方法對產氫效率亦有影響。另外，改質後的光觸媒粒徑亦與產氫效率有關。Park and Kang (2008) 及 Choi and Kang (2007) 之光源僅提供光照密度，故其產氫速率之計算僅供參考；其探討不同鍛燒溫度對於產氫量之影響，當鍛燒溫度為 500°C 時，粒徑為 $10\text{-}20 \text{ nm}$ ，然為 800°C 時，粒徑則為 $100\text{-}400 \text{ nm}$ ，產氫效率卻較好，其說明 800°C 時，銀以 Ag_xO 形態存在，較能抑制電子-電洞對再結合，以提升光催化產氫效果，此結果與本研所得之結果及文獻相反，仍有待商榷。

表 4.2 產氫速率比較表

類型	光觸媒	反應溶液	反應光源	最佳產氫量 ($\mu\text{mol/h} \cdot \text{g} \cdot \text{W}$)	參考文獻	備註
Commercial	P25	41.67 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	192 W UV lamp	1.34	(Wu and Lee, 2004)	Light source: $\lambda < 300 \text{ nm}$
		95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	1000 W Hg lamp	0.33	(Korzhak et al., 2008)	-
		16.7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	500W Hg lamp	0.03	(Sun et al., 2008)	-
		50 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	160 W UV lamp	0.54	This study	-
Modified by transition metal	Cu/TiO ₂	41.67 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	192 W UV lamp	13.33	(Wu and Lee, 2004)	Light source: $\lambda < 300 \text{ nm}$ Modified method: incipient-wetness impregnation
		50 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	3 W/cm ² UV lamps $\times 6$	7.29	(Choi and Kang, 2007)	Modified method: impregnation method Particle size: 30–50 nm
		95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	1000 W Hg lamp	0.8	(Korzhak et al., 2008)	-
		50 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	160 W UV lamp	1.67	This study	Modified method: Photodeposition method
Modified by noble metal	Ag/TiO ₂	4% $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	125W UV lamp	0.02	(Nada et al., 2005)	Particle size: 2–5 μm Commercial TiO ₂ modify
		95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	1000 W Hg lamp	0.4	(Korzhak et al., 2008)	-
		50 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	6 W/cm ² UV lamps $\times 6$	11.9	(Park and Kang, 2008)	Modified method: sol–gel method Particle size: 100–400 nm
		50 % $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	160 W UV lamp	1.78	This study	Modified method: Photodeposition method

4.2.8 甲醇濃度之影響

由前述之文獻回顧中說明，針對甲醇於光催化產氫反應所扮演之角色，各家學者眾說紛紜，一派說法認為甲醇是作為捕捉電洞之犧牲試劑，而主要產氫之來源為分解水；然另一派則說明甲醇即為氫氣之來源，其氫氣來自甲醇重組方式而得。故於本研究中以負載銅二氧化鈦 (Cu/TiO_2) 於 0-100 % 甲醇濃度進行光催化產氫測試 (圖 4.21)，以探討產氫之來源。結果顯示當甲醇濃度越高，產氫量亦相對提升，顯示甲醇濃度越高，觸媒活性位置吸附甲醇之機會增加，由此推測實驗所產生之氫氣來源主要應由甲醇重組所得。然當甲醇濃度超過 50% 時，產氫量增加效果並不顯著，推測由於甲醇重組主要是以電洞氧化的方式，若適量之水存在時，電洞首先氧化 H_2O 形成 OH 自由基， $\text{OH}\cdot$ 再去氧化甲醇生成氫氣，故適量之水有利於甲醇重組反應。

根據反應方程式顯示，光催化分解水亦會產生氧氣，而甲醇重組則不會有氧氣產出，故探討各光觸媒材料產氫及產氧速率 (如表 4.3 所示)。根據化學計量學 (stoichiometry)，以產氧速率推測氫氣分別來自分解水及甲醇重組之比例，結果顯示氫氣來自分解水而得之比例僅約 5.8-13.3%，大部分皆來自於甲醇重組，比例約 86.7-94.2%，由此顯示氫氣來源以甲醇為主。

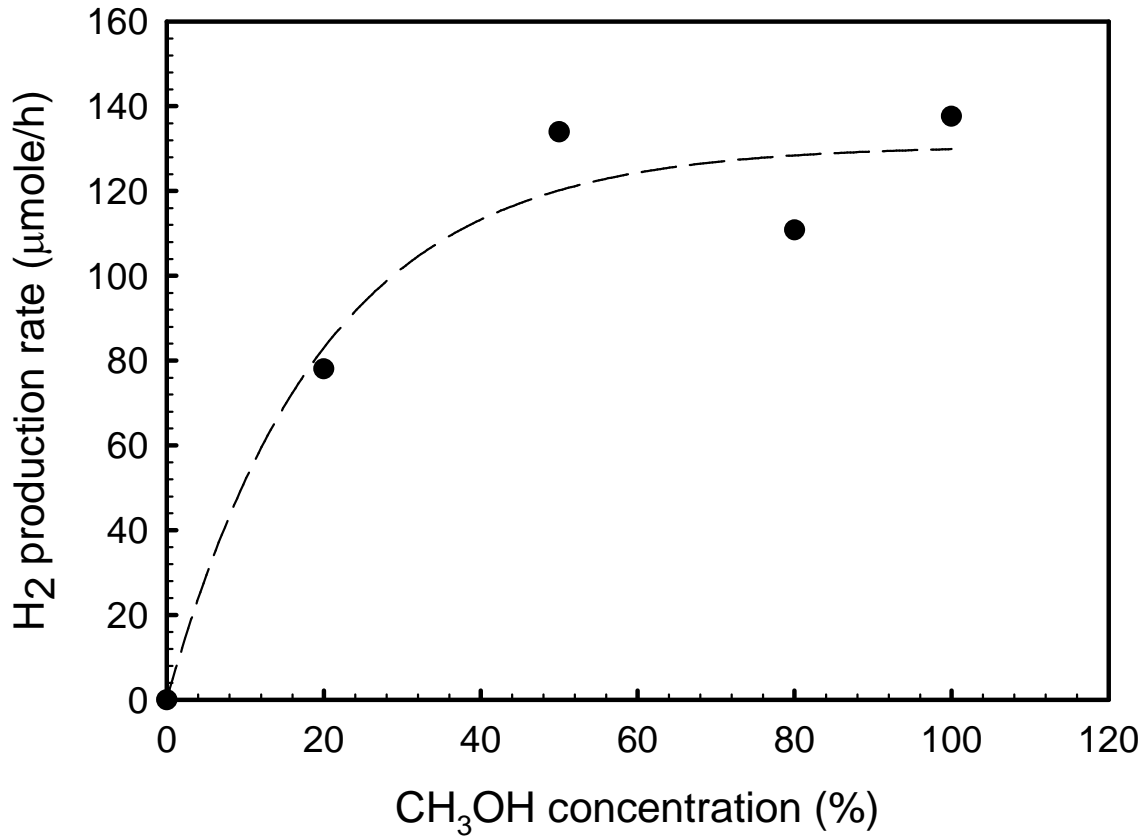


圖 4.21 不同甲醇濃度之影響

表 4.3 光觸媒材料之產氫及產氧速率

	Ag/ TiO ₂	Cu/TiO ₂	Ag/TiO ₂ -MCM-41	Cu/TiO ₂ -MCM-41
H ₂ production rate (μmol/h · g)	285.18	267.94	653.18	754.96
O ₂ production rate (μmol/h · g)	14.37	7.72	43.42	48.71
Water splitting (%)	10.1	5.8	12.9	13.3
H ₂ source	Methanol			
	Reforming (%)	89.9	94.2	87.1

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究主要探討負載金屬、負載金屬劑量、光觸媒與 MCM-41 之比例及甲醇濃度對產氫速率之影響，並以 SEM、TEM、XRD、BET、UV-VIS、螢光光譜及 ESCA 對觸媒進行鑑定。根據實驗結果歸納出以下幾點結論：

1. 本研究以光沉積法將金屬負載於 TiO_2 表面上，由 SEM 及 TEM 圖顯示，負載金屬對於光觸媒粒徑影響不大約 15-25 nm 左右，而合成之金屬顆粒粒徑約為 2-8 nm。
2. 由 BET 分析結果推測，金屬負載二氧化鈦僅會分散於 MCM-41 之表面，而無法進入 MCM-41 之結構中。
3. 探討金屬負載劑量，結果顯示金屬負載於 TiO_2 表面皆有最佳負載劑量。若劑量過少，使光催化反應之效果不明顯；然金屬劑量過多時，不僅造成遮蔽效應，亦可能因金屬團聚形成塊材，反而成為電子-電洞對再結合中心。
4. 由 TiO_2 與 MCM-41 比例之研究顯示，當 TiO_2 與 MCM-41 之混合比例為 1:2 時，有最佳產氫量，推測其可提供高比表面積，以提升光觸媒與甲醇之接觸機會，亦由螢光光譜結果得其可有效降低電子-電洞對再結合率；然過量之 MCM-41，可能因遮蔽效應造成光催化產氫效率下降。
5. 探討光觸媒材料對產氫速率之影響， Ag/TiO_2 之產氫量較 Cu/TiO_2 高，然結合 MCM-41 後，結果反而相反，推究其原因可能於鍛燒造成銀形成氧化物而降低其活性，銅則因形成氧化物與 TiO_2 結合成為複合半導體。

6. 由甲醇濃度增加產氫量隨著增加之結果，且由產氧速率推算氫氣來自甲醇之比例高達 86.7-94.2%，顯示產氫主要由甲醇重組所得。

5.2 建議

1. 將本研究之產氫量結果與文獻進行比較，發現產氫量未優於文獻，其原因可能為本研究利用之二氧化鈦為商用 $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ，故後續可以自製二氧化鈦再利用金屬改質，進行光催化產氫之實驗。
2. 本研究僅於紫外光下進行產氫實驗，後續實驗可進行光觸媒改質，能有效應用於可見光。



第六章 參考文獻

Anandan, S., Kumar, P. S., Pugazhenthiran, N., Madhavan, J. and Maruthamuthu, P. "Effect of loaded silver nanoparticles on TiO₂ for photocatalytic degradation of Acid Red 88", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008): 929-937.

Arakawa, H. and Sayama, K. "Solar hydrogen production. Significant effect of Na₂CO₃ addition on water splitting using simple oxide semiconductor photocatalysts", *Catalysis Surveys from Japan* 4 (2000): 75-80.

Arana, J., Rodriguez, C. F., Diaz, O. G., Melian, J. A. H. and Pena, J. P. "Role of Cu in the Cu-TiO₂ photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes", *Catalysis Today* 101 (2005): 261-266.

Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Kobayashi, T. and Haruta, M. "Photoinduced Hydrogen-Production from an Aqueous-Solution of Ethylene-Glycol over Ultrafine Gold Supported on TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 77 (1994): 59-67.

Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T. and Haruta, M. "Photoassisted Hydrogen-Production from a Water-Ethanol Solution - a Comparison of Activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 89 (1995): 177-189.

Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T. and Haruta, M. "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation", *Catalysis Letters* 44 (1997): 83-87.

Bao, D. H., Yao, X., Wakiya, N., Shinozaki, K. and Mizutani, N. "Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films", *Applied*

Physics Letters 79 (2001): 3767-3769.

Bessekhouad, Y., Robert, D. and Weber, J. V. "Photocatalytic activity of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterojunctions", *Catalysis Today* 101 (2005): 315-321.

Bowker, M., Millard, L., Greaves, J., James, D. and Soares, J. "Photocatalysis by Au nanoparticles: Reforming of Methanol", *Gold Bulletin* 37 (2004): 170-173.

Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson, J. W. and Smith, J. V. "Structural Electronic Relationships in Inorganic Solids-Powder Neutron-Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium-Dioxide at 15 and 295K", *Journal of the American Chemical Society* 109 (1987): 3639-3646.

Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H. and Bruning, H. "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO_2 and metallized TiO_2 suspensions. Part (I): Photocatalytic activity and pH influence", *Water Research* 33 (1999): 661-668.

Chen, Y. W. and Lin, H. Y. "Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene", *Journal of Porous Materials* 9 (2002): 175-184.

Chiang, K., Amal, R. and Tran, T. "Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide", *Advances in Environmental Research* 6 (2002): 471-485.

Childs and Ollis. "Is Photocatalysis Catalytic", *Journal of Catalysis* 66 (1980): 383-390.

Choi, W. Y., Termin, A. and Hoffmann, M. R. "Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO_2

Particles", *Angewandte Chemie-International Edition in English* 33 (1994): 1091-1092.

Choi, H. J. and Kang, M. "Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007): 3841-3848.

Choi, W. Y., Termin, A. and Hoffmann, M. R. "The Role of Metal-Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂ - Correlation between Photoreactivity and Charge-Carrier Recombination Dynamics", *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994): 13669-13679.

Dhanalakshmi, K. B., Latha, S., Anandan, S. and Maruthamuthu, P. "Dye sensitized hydrogen evolution from water", *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001): 669-674.

Fujishima, A. and Honda, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* 238 (1972): 37-38.

Fujishima, A., Tata N. R. and Donald A. T. "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000): 1-21.

Gratzel, M. "Photoelectrochemical cells", *Nature* 414 (2001): 338-344.

Galinska, A. and Walendziewski, J. "Photocatalytic water splitting over Pt-TiO₂ in the presence of sacrificial reagents", *Energy & Fuels* 19 (2005): 1143-1147.

Huang, M. L., Xu, C. F., Wu, Z. B., Huang, Y. F., Lin, J. M. and Wu, J. H. "Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite", *Dyes and Pigments* 77 (2008): 327-334.

Ikeda, M. and Kusumoto, Y. "Synergy effect of graphite silica and TiO₂

on photocatalytic hydrogen production", *Chemistry Letters* 34 (2005): 1106-1107.

Ikeda, S., Sugiyama, N., Pal, B., Marci, G., Palmisano, L., Noguchi, H., Uosaki, K. and Ohtani, B. "Photocatalytic activity of transition - metal - loaded titanium(IV) oxide powders suspended in aqueous solutions: Correlation with electron-hole recombination kinetics", *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001): 267-273.

Jeon, M. K., Park, J. W. and Kang, M. "Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase and rutile forms of Cu-TiO₂", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13 (2007): 84-91.

Karakitsou, K. E. and Verykios, X. E. "Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO₂ on Its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage", *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993): 1184-1189.

Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K. and Matsuzawa, S. "Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide", *Applied Catalysis B-Environmental* 57 (2005): 109-115.

Kawai, T. and Sakata, T. "Photocatalytic Hydrogen-Production from Liquid Methanol and Water", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1980): 694-695.

Keller, V. and Garin, F. "Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase", *Catalysis Communications* 4 (2003): 377-383.

Kendall, K. and Stainton, C. "Adhesion and aggregation of fine particles", *Powder Technology* 121 (2001): 223-229.

Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M. and Anpo, M. "Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts", *Applied Catalysis a-General* 325 (2007): 1-14.

Kobayakawa, K., Murakami, Y. and Sato, Y. "Visible-light active N-doped TiO₂ prepared by heating of titanium hydroxide and urea", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 170 (2005): 177-179.

Korzhak, A. V., Ermokhina, N. I., Stroyuk, A. L., Bukhtiyarov, V. K., Raevskaya, A. E., Litvin, V. I., Kuchmiy, S. Y., Ilyin, V. G. and Manorik, P. A. "Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 198 (2008): 126-134.

Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. "Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature* 359 (1992): 710-712.

Kuo, Y. L., Chen, H. W. and Ku, Y. "Analysis of silver particles incorporated on TiO₂ coatings for the photodecomposition of o-cresol", *Thin Solid Films* 515 (2007): 3461-3468.

Li, Q. Y. and Lu, G. X. "Visible-light driven photocatalytic hydrogen generation on eosin Y-sensitized Pt-loaded nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂", *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 266 (2007): 75-79.

Li, Y. X., Lu, G. X. and Li, S. B. "Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy", *Chemosphere* 52 (2003): 843-850.

Litter, M. I. "Heterogeneous photocatalysis-Transition metal ions in photocatalytic systems", *Applied Catalysis B-Environmental* 23 (1999):

89-114.

Liu, S. X., Qu, Z. P., Han, X. W. and Sun, C. L. "A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide", *Catalysis Today* 93-95 (2004): 877-884.

Millard, L. and Bowker, M. "Photocatalytic water-gas shift reaction at ambient temperature", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 148 (2002): 91-95.

Moon, S. C., Mametsuka, H., Tabata, S. and Suzuki, E. "Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂", *Catalysis Today* 58 (2000): 125-132.

Murray, J.L. "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys", *ASM International* (1987): 211-229.

Nakamura, R., Tanaka, T. and Nakato, Y. "Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes", *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004): 10617-10620.

Nada, A. A., Barakat, M. H., Hamed, H. A., Mohamed, N. R. and Veziroglu, T. N. "Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts", *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005): 687-691.

Nguyen, T. V., Kim, S. and Yang, O. B. "Water decomposition on TiO₂-SiO₂ and RuS₂/TiO₂-SiO₂ photocatalysts: the effect of electronic characteristics", *Catalysis Communications* 5 (2004): 59-62.

Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. and Sumathy, K. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11 (2007): 401-425.

Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. and Matsumura, M. "Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases", *Journal of Catalysis* 203 (2001): 82-86.

Ohno, T., Tanigawa, F., Fujihara, K., Izumi, S. and Matsumura, M. "Photocatalytic oxidation of water on TiO₂-coated WO₃ particles by visible light using Iron (III) ions as electron acceptor", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 118 (1998): 41-44.

Oliveira, M. L. M., Silva, C. M., Tost, R. M., Farias, T. L., Antonio, J.L. and Enrique R. C. "A study of copper-exchanged mordenite natural and ZSM-5 zeolites as SCR-NO_x catalysts for diesel road vehicles: Simulation by neural networks approach", *Applied Catalysis B-Environmental* 88 (2009): 420-429.

Olsson L., Sjobvall, H. and Blint, R. J. "Detailed kinetic modeling of NO_x adsorption and NO oxidation over Cu-ZSM-5", *Applied Catalysis B-Environmental* 87 (2009): 200-210.

Park, J. W. and Kang, M. "Synthesis and characterization of Ag_xO, and hydrogen production from methanol photodecomposition over the mixture of Ag_xO and TiO₂", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007): 4840-4846.

Park, M. S. and Kang, M. "The preparation of the anatase and rutile forms of Ag-TiO₂ and hydrogen production from methanol/water decomposition", *Materials Letters* 62 (2008): 183-187.

Rayalu, S. S., Dubey, N., Labhsetwar, N. K., Kagne, S. and Devotta, S. "UV and visibly active photocatalysts for water splitting reaction", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007): 2776-2783.

Sakata, T. and Kawai, T. "Heterogeneous Photocatalytic Production of Hydrogen and Methane from Ethanol and Water", *Chemical Physics*

Letters 80 (1981): 341-344.

Sayama, K. and Arakawa, H. "Significant Effect of Carbonate Addition on Stoichiometric Photodecomposition of Liquid Water into Hydrogen and Oxygen from Platinum Titanium (IV) Oxide Suspension", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1992): 150-152.

Sayama, K. Yoshida, R. Kusama, H. Okabe, K. Abe, Y. Arakawa, H. "Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ by a two-step photoexcitation reaction using a WO₃ suspension catalyst and an Fe³⁺/Fe²⁺ redox system", *Chemical Physics Letters* 277 (1997): 387-391.

Sclafani, A. and Herrmann, J. M. "Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 113 (1998): 181-188.

Selvam, P., Bhatia, S. K. and Sonwane, C. G. "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001): 3237-3261.

Serpone, N., Lawless, D. and Khairutdinov, R. "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles - Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor", *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995): 16646-16654.

Sharma, M. V. P., Kumari, V. D. and Subrahmanyam, A. "Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light", *Chemosphere* 72 (2008): 644-651.

So, W. W., Kim, K. J. and Moon, S. J. "Photo-production of hydrogen over the CdS-TiO₂ nano-composite particulate films treated with TiCl₄", *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004): 229-234.

Sun, W., Zhang, S. Q., Liu, Z. X., Wang, C. and Mao, Z. Q. "Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts", *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008): 1112-1117.

Taguchi, A. and Schuth, F. "Ordered mesoporous materials in catalysis", *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005): 1-45.

Tan, T. T. Y., Yip, C. K., Beydoun, D. and Amal, R. "Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions", *Chemical Engineering Journal* 95 (2003): 179-186.

Tatsuma, T. and Suzuki, K. "Photoelectrochromic cell with a Ag-TiO₂ nanocomposite: Concepts of drawing and display modes", *Electrochemistry Communications* 9 (2007): 574-576.

Torres, G. R., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist, C. G. and Lindquist, S. E. "Photoelectrochemical study of nitrogen-doped titanium dioxide for water oxidation", *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004): 5995-6003.

Wang, H. Y., Niu, J. F., Long, X. X. and He, Y. "Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions", *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008): 386-392.

Wang, X. X., Lian, W. H., Fu, X. Z., Basset, J. M. and Lefebvre, F. "Structure, preparation and photocatalytic activity of titanium oxides on MCM-41 surface", *Journal of Catalysis* 238 (2006): 13-20.

Wu, N. L. and Lee, M. S. "Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution", *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004): 1601-1605.

Wu, N. L., Lee, M. S., Pon, Z. J. and Hsu, J. Z. "Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution", *Journal of Photochemistry and Photobiology*

a-Chemistry 163 (2004): 277-280.

Yang, H. H., Guo, L. J., Yan, W. and Liu, H. T. "A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production", *Journal of Power Sources* 159 (2006): 1305-1309.

Yi, H. B., Peng, T. Y., Ke, D. N., Ke, D., Zan, L. and Yan, C. H. "Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures", *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008): 672-678.

Yu, Y., Yu, J. C., Chan, C. Y., Che, Y. K., Zhao, J. C., Ding, L., Ge, W. K. and Wong, P. K. "Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye", *Applied Catalysis B-Environmental* 61 (2005): 1-11.

Zhao, J. and Yang, X. D. "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review", *Building and Environment* 38 (2003): 645-654.

Zhang, Y. J., Yan, W., Wu, Y. P. and Wang, Z. H. "Synthesis of TiO₂ nanotubes coupled with CdS nanoparticles and production of hydrogen by photocatalytic water decomposition", *Materials Letters* 62 (2008): 3846-3848.

Zheng, H., Maness, P. C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L. and Jacoby, W. A. "Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 130 (2000): 163-170.

Zuo, G. M., Cheng, Z. X., Chen, H., Li, G. W. and Miao, T. "Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds", *Journal of Hazardous Materials* 128 (2006): 158-163.