

國立交通大學環境工程研究所
碩士論文

以金屬-Ti-MCM-41 光觸媒進行液相
二氧化碳光催化還原之研究

Study on liquid phase photocatalytic reduction
of CO₂ using metal-Ti-MCM-41 photocatalysts

研究生：宋志成

指導教授：白曠綾教授

中華民國一百年七月

以金屬-Ti-MCM-41 光觸媒進行液相二氧化碳光催化
還原之研究

Study on liquid phase photocatalytic reduction of CO₂
using metal-Ti-MCM-41 photocatalysts

研究生：宋志成

Student: Jhihcheng Song

指導教授：白曠綾教授

Advisor: Hsunling Bai



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 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

摘要

二氧化碳吸收技術中，乙醇胺與氨水為目前工業上最普遍被使用之吸收劑，故本研究之宗旨為利用乙醇胺與氨水為液相二氧化碳光催化還原之二氧化碳吸收劑，並將其兩者之二氧化碳光催化還原效率與文獻中常用之氫氧化鈉做比較，了解其可行性。而本研究使用之觸媒以 ICP-AES、XRD、BET、TEM、FTIR、UV-VIS 與 ESCA 等方法鑑定其物化特性。再利用不同操作參數進行二氧化碳光催化還原實驗，探討其二氧化碳還原效率，以尋求最適操作條件。

本研究首先利用水熱法合成光觸媒 Ti-MCM-41(100)，並以此光觸媒進行三種不同吸收劑之二氧化碳光催化還原測試。研究結果顯示當使用乙醇胺為吸收劑時，其有最高的二氧化碳還原產物甲烷之產量。而針對乙醇胺探討不同金屬(Ti, V, Zn, Zr, Mn, Mo)觸媒之催化效率，研究結果顯示當使用 Mo 與 Ti 雙金屬植入中孔洞材 MCM-41 中時有最高的甲烷產量。接著再針對此 Mo-Ti-MCM-41 雙金屬觸媒去探討不同金屬含量對於催化效率之影響，結果顯示當 Si/(Mo+Ti)之莫耳比為 50 時，其有最高的甲烷產量，甲烷產量可達 $1.83\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 。研究亦發現當反應溫度為 40°C 時甲烷產量明顯高於 25°C 。

關鍵字: 二氧化碳還原、乙醇胺、氨水、光觸媒、甲烷

Abstract

Among the carbon dioxide absorption technologies, the ethanolamine and ammonia are two of the most popular absorbents. Therefore, this research used ethanolamine and ammonia as liquid sorbents for the photocatalytic reduction of carbon dioxide so that the CO₂ can be absorbed and then reduced into valuable energy sources. The photocatalysts were prepared and their chemical and physical properties of the photocatalysts were analyzed by ICP-AES, XRD, BET, TEM, FTIR, UV-VIS and ESCA. To effectively increase the methane production rate by CO₂ reduction process, the optimization parameters were also investigated in this study.

The Ti-MCM-41(100) was firstly synthesized by hydrothermal method to evaluate the possibility of using CO₂ absorbents, ethanolamine and ammonia, as the reducing agents. The results showed that ethanolamine had a better CO₂ reduction efficiency and thus this study was then focused on using the ethanolamine as the absorbent and reducing agent. And several metals (V, Zn, Zr, Mn, Mo) were implanted into the mesoporous material of MCM-41 to form the metal-Ti-MCM-41 photocatalysts. The results showed that bi-metallic Mo-Ti-MCM-41(50) was the best photocatalyst for the CO₂ reduction to form methane, the best methane production rate was 1.83 μmol/g · hr. And when the reaction temperature was 40°C, the methane production rate was higher than that at 25°C.

Keyword: carbon dioxide reduction, ethanolamine, ammonia, photocatalyst, methane.

誌謝

時光飛逝，一轉眼兩年的碩士班生活即將要結束了。首先要感謝恩師 白曠綾教授於研究所期間的指導與教誨，培養我獨立思考以及邏輯能力，而在老師身上不僅學習到學術上的專業知識，也學習到做事積極樂觀的態度，讓我受益匪淺，在此獻上我最誠摯的謝意與敬意。同時也要感謝吳紀聖教授與林育旨教授於學生口試期間的指導，對學生論文提出許多寶貴的意見與建議，讓學生的研究可以更趨完整，在此致上我最深的謝意。

兩年研究所生活中，受到許多學長姐、同學以及學弟妹的指導與關心，讓我感覺就像身處在一個大家庭當中。首先感謝亮毅學長在我研究遇到瓶頸時，適時給予我建議與鼓勵，讓我研究能順利進行；也謝謝瑋婷學姐與嘉宏學長在我研究初期對於實驗架設的指導。另外，也要感謝實驗室的學長們承業、祈緯、劉凱、侑霖、祐菀於日常生活的關心；同屆的崇瑋、國華、詩婉、佳錡很高興能與你們一起打拼，互相鼓勵；而實驗室的新血紘宇、玫華、智傑、世元、Huy 有你們的加入也讓實驗室增添更多的趣事。很謝謝白 group 的每一位成員，讓我在繁忙的實驗之餘也能在球場上揮汗，以及一起出去旅行，有你們一起分享喜怒哀樂，讓我這兩年的碩班生活更加的豐富精彩。也謝謝小梨這兩年的鼓勵，讓我能完成碩班論文。

最後要感謝我最親愛的家人，有你們的鼓勵與支持我才能無後顧之憂的完成我的學業，你們是我最大的動力來源，也是我最好的避風港，謝謝你們！

宋志成 謹誌於

交通大學環境工程研究所

中華民國一百年七月

目錄

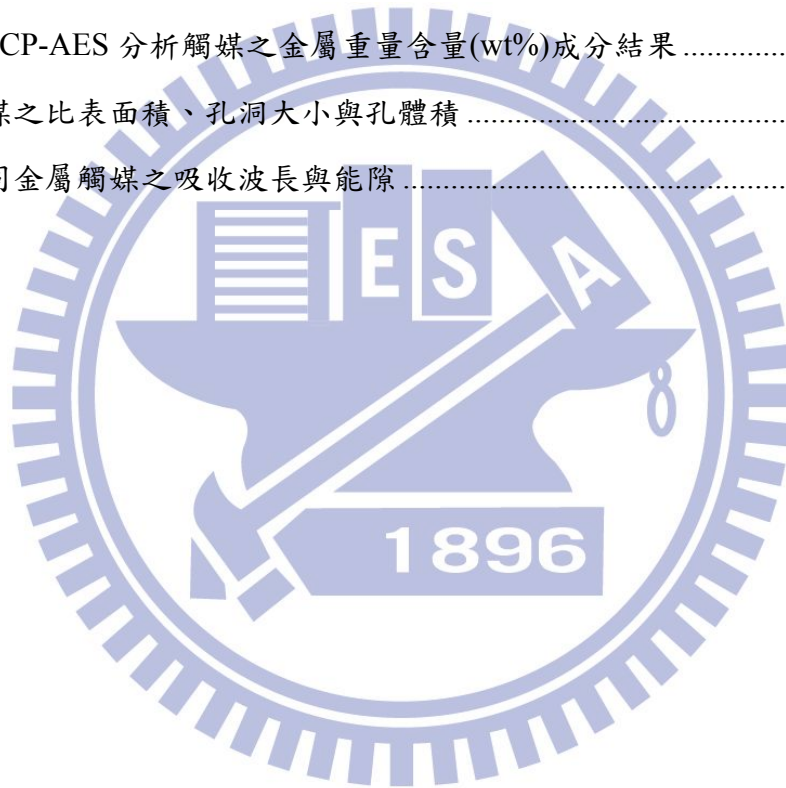
摘要	I
Abstract	II
目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 前言	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 光觸媒之簡介	4
2.2 中孔洞分子篩之簡介	6
2.2.1 中孔洞材 MCM-41 之基本特性	6
2.2.2 中孔洞材 MCM-41 之合成方法	8
2.2.3 中孔洞材 MCM-41 之合成機制	10
2.3 中孔洞材 MCM-41 之修飾	12
2.3.1 離子交換法(Ion-exchange)	15
2.3.2 濕式含浸法(impregnation)	15
2.3.3 骨架替代法(Substitution)	15
2.4 二氧化碳與溫室效應之介紹	18
2.5 二氧化碳光催化還原之反應路徑	20
2.6 金屬結合多孔性分子篩之光觸媒於 CO ₂ 還原之應用	22
2.7 二氧化碳光催化還原之影響因子	25
2.7.1 還原劑種類之影響	25
2.7.2 反應溫度之影響	27

2.7.3 反應壓力之影響.....	27
2.8 二氧化碳光催化還原產物之選擇性	29
第三章 研究方法與步驟.....	35
3.1 研究流程	35
3.2 實驗藥品及儀器設備	37
3.2.1 實驗藥品.....	37
3.2.2 實驗儀器設備.....	38
3.3 實驗方法	39
3.3.1 金屬 MCM-41 材料製備	39
3.3.2 分析儀器簡述.....	42
3.3.2.1 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES).....	42
3.3.2.2 高解析 X 光繞射儀(HRHRD).....	42
3.3.2.3 比表面積分析儀(BET)	43
3.3.2.4 穿透式電子顯微鏡(TEM)	44
3.3.2.5 傅立葉紅外線光譜分析(FTIR).....	44
3.3.2.6 紫外/可見光光譜分析(UV-Vis spectrophotometer).....	45
3.3.2.7 化學分析能譜儀(ESCA).....	46
3.3.3 產物分析-氣相層析儀	47
3.4 二氧化碳光催化還原之實驗流程	50
第四章 結果與討論.....	52
4.1 觸媒之物化特性分析	52
4.1.1 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀.....	52
4.1.2 高解析 X 光繞射儀.....	53
4.1.3 比表面積分析儀.....	56
4.1.4 穿透式電子顯微鏡.....	61
4.1.5 傅立葉紅外線光譜分析.....	64

4.1.6 紫外/可見光光譜分析	66
4.1.7 化學分析能譜儀.....	69
4.2 光催化還原測試	78
4.2.1 空白測試.....	78
4.2.1.1 無光照之空白測試.....	78
4.2.1.2 無光觸媒之空白測試.....	79
4.2.1.3 無二氧化碳之空白測試.....	81
4.2.2 不同吸收劑之影響.....	83
4.2.3 不同金屬觸媒之影響.....	85
4.2.4 Ti-MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 二氧化碳光催化還原效率比較...	91
4.2.5 金屬含量之影響.....	93
4.2.6 反應溫度之影響.....	95
4.2.7 液相樣品分析.....	98
第五章 結論與建議.....	99
5.1 結論	99
5.2 建議	100
第六章 參考文獻.....	102

表目錄

表 2-1 金屬結合孔洞材料之光催化相關應用之文獻	14
表 2-2 液相二氧化碳光催化還原相關文獻	31
表 2-2 液相二氧化碳光催化還原相關文獻(續).....	32
表 2-3 氣相二氧化碳光催化還原相關文獻	33
表 2-3 氣相二氧化碳光催化還原相關文獻(續).....	34
表 3-1 甲烷分析之 GC 操作條件.....	48
表 3-2 二氧化碳光催化還原之實驗參數	51
表 4-1 以 ICP-AES 分析觸媒之金屬重量含量(wt%)成分結果	52
表 4-2 觸媒之比表面積、孔洞大小與孔體積	60
表 4-3 不同金屬觸媒之吸收波長與能隙	67



圖目錄

圖 2-1 二氧化鈦光催化分解反應	4
圖 2-2 光觸媒反應路徑圖	5
圖 2-3 M41S 之各種立體結構	7
圖 2-4 MCM-41 之可能合成機制途徑	11
圖 2-5 離子交換法示意圖	17
圖 2-6 金屬以骨架替代法植入結構示意圖	17
圖 2-7 光觸媒結合多孔性分子篩應用於多種污染物之處理	22
圖 3-1 研究架構圖	36
圖 3-2 金屬 MCM-41 分子篩光觸媒之製備流程	41
圖 3-3 甲烷檢量線(低濃度).....	48
圖 3-4 甲烷檢量線(高濃度).....	49
圖 3-5 甲烷之 GC 分析圖譜範例.....	49
圖 3-6 二氧化碳光催化還原實驗系統示意圖	51
圖 4-1 不同金屬觸媒之 XRD 分析圖譜	54
圖 4-2 Mo-Ti-MCM-41 之 XRD 分析圖譜	55
圖 4-3 不同金屬觸媒之氮氣吸脫附曲線圖	57
圖 4-4 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之氮氣吸脫附曲線圖	58
圖 4-5 不同金屬觸媒之孔徑大小分布情形	59
圖 4-6 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之孔徑大小分布情形	59
圖 4-7 MCM-41 與不同金屬觸媒之 TEM 分析結果.....	62
圖 4-8 不同金屬觸媒之 TEM 分析結果.....	63
圖 4-9 MCM-41 與不同金屬觸媒之 FTIR 分析結果	65
圖 4-10 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之 FTIR 分析結果.....	65
圖 4-11 不同金屬觸媒之 UV-VIS 吸收光譜	68
圖 4-12 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之 UV-VIS 吸收光譜	68
圖 4-13 不同金屬觸媒之 ESCA 掃描光譜圖	72

圖 4-14 Mo-Ti-MCM-41ESCA 掃描光譜圖	73
圖 4-15 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜	74
圖 4-16 不同金屬觸媒之 Ti 元素局部掃描圖譜	75
圖 4-17 Mo-Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜	76
圖 4-18 不同金屬觸媒之 Ti 以外金屬元素局部掃描圖譜	77
圖 4-19 三種不同 CO ₂ 吸收劑之無光觸媒空白測試之甲烷產量	80
圖 4-20 三種不同 CO ₂ 吸收劑之無 CO ₂ 空白測試之甲烷產量	82
圖 4-21 不同 CO ₂ 吸收劑之二氧化碳光催化還原之甲烷產率	84
圖 4-22 Ti-MCM-41(200)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量	87
圖 4-23 V-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量	87
圖 4-24 Zn-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷累計產量	88
圖 4-25 Zr-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量	88
圖 4-26 Mn-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量	89
圖 4-27 Mo-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量	89
圖 4-28 不同觸媒之二氧化碳光催化還原之甲烷產率	90
圖 4-29 Ti-MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之二氧化碳光催化還原之甲烷產率	92
圖 4-30 不同金屬含量之二氧化碳光催化還原之甲烷產率	94
圖 4-31 不同反應溫度之二氧化碳光催化還原之甲烷產率	97

第一章 前言

1.1 研究背景

自工業革命後，由於人類開始發展石化工業與使用汽機車當交通工具，使得石化能源的需求日益增加，而在燃燒石化燃料與使用汽機車的過程中會排放出大量的 CO₂ 溫室氣體，造成地球溫室效應，使地球氣候產生巨大變化。在地球資源被大量消耗與溫室效應影響下，地球開始面臨環境惡化與氣候變遷等問題，為了使地球環境能夠永續發展，能源與環境保護這兩大議題也越來越受重視，故要如何降低 CO₂ 排放量與能源再生則是目前重要的課題。

自日本學者 Fujishima and Honda(1972)利用 n 型半導體二氧化鈦和鉑做為電極，在光照下可分解水變成氫氣與氧氣，證實二氧化鈦在光源照射下可進行催化反應，自此光觸媒的光催化能力即受到各界的廣泛注意與利用，包括應用於環境淨化、醫療及除污的觸媒材料 (Childs and Ollis, 1980; Huang et al., 2000; Zuo et al., 2006)。因此若能將光觸媒應用於 CO₂ 還原領域上，不僅能達成二氧化碳的減量，同時又可以生成具經濟價值的甲烷、甲醇等替代性能源。

Usubharatana et al. (2006)提及要提升 CO₂ 還原效率有三種方法，其一為選擇或改進光觸媒之效能，其二為改變還原劑之種類，其三則為就反應器之操作參數進行最佳化研究。

在改進光觸媒效能方面，許多學者嘗試以負載金屬、摻雜非金屬離子以及與多孔性分子篩結合等方式進行光觸媒之改質，其中在結合多孔性分子篩的部分，從 1992 年 M41S 問世後，由於其高比表面積與特殊的孔洞結構，使其在吸附與催化領域上受到廣泛的利用(Zhao et al., 1996)。因此，當金屬修飾 M41S 後，其在光催化效率上即有顯著的提升。Yamashita et al. (1998) 發現在 CO₂ 光催化還原反應上，Ti-MCM-41 與 Ti-MCM-48 比單純 TiO₂ 有較高的甲烷產率，三者甲烷產率分別為 3.5 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 、8 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 及 0.3 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 。

另外在還原劑的選擇上，因為 CO₂ 不易溶於水中，所以多數光催化還原二氧化碳反應若沒有在水中額外添加鹼性還原劑(或犧牲試劑)的情形下，其產物之產率均相當低。因此在一般之研究中，多會加入如氫氧化鈉為 CO₂ 吸收劑，或加入還原劑如 2-propanol 或 H₂ 等來提高產物產率，然而目前最具商業化潛能的 CO₂ 捕獲技術而言，應屬以乙醇胺與氨水為吸收劑之捕獲技術，且此技術均已進入商業化模廠測試階段，而此兩個吸收液因為具備-NH₂ 化學鍵，本身就具有還原能力，因此本研究直接以乙醇胺或氨水此類具備-NH₂ 鍵的 CO₂ 捕獲吸收液，做為二氧化碳光催化還原實驗之 CO₂ 吸收劑，並進一步進行催化反應。

1.2 研究目的

在 CO₂ 吸收技術上，乙醇胺與氨水是目前市面上最普遍被使用之吸收劑，而目前文獻中尚未見到以乙醇胺或氨水做為 CO₂ 還原反應之 CO₂ 吸收劑，故本研究之目的是探討乙醇胺與氨水做為 CO₂ 光催化還原反應吸收劑之可能性，如此一來便可有效整合 CO₂ 捕獲與還原這兩個處理流程。

本研究利用不同金屬植入 MCM-41 做為反應之光觸媒，並藉由改變不同的實驗參數，以提高 CO₂ 光催化還原反應之產率。而本研究之目的條列說明如下：

1. 利用骨架替代(substitution)之化學修飾方法，將金屬與 MCM-41 做結合，製備出光觸媒與中孔洞材料之複合材料。
2. 以乙醇胺與氨水取代文獻中常用之氫氧化鈉做為 CO₂ 吸收劑，並比較此三者二氧化碳光催化還原效率。
3. 比較不同金屬觸媒與操作參數對於 CO₂ 還原效率之影響，以期獲得最佳之製程參數條件。

第二章 文獻回顧

2.1 光觸媒之簡介

1972 年時，日本東京大學的 Honda 教授與其學生 Fujishima 在一次實驗過程中，發現利用二氧化鈦當電極陽極，以鉑為電極陰極形成一個電路迴路，在未通入電流的情況下，以水銀燈照射下於兩極都有氣體產生，之後經由分析發現陽極產生的氣體為氧氣，而陰極產生的氣體為氫氣（如圖 2-1），而此現象即被稱為本田-藤嶋效應 (Honda-Fujishima effect)。而此現象被發現後，光觸媒的特性就被廣泛研究與應用。

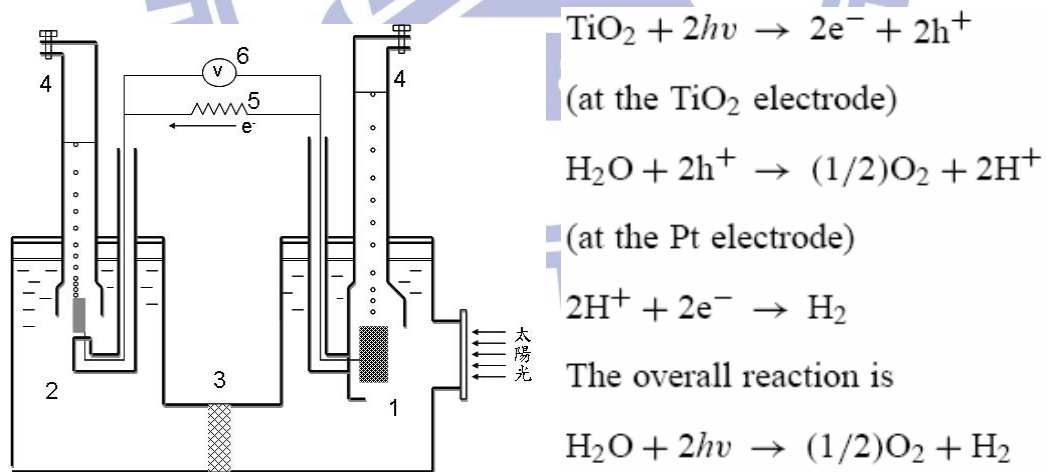


圖 2-1 二氧化鈦光催化分解反應。(1)陽極-二氧化鈦(2)陰極-白金(3)離子交換膜(4)集氣管(5)電阻(6)伏特計 (Fujishima et al., 2000)

由本田-藤嶋效應可知，光觸媒是利用光能激發觸媒後，使價帶的電子躍遷到傳導帶，並在價帶留下電洞，再利用此電子電洞對與觸媒表面之物質產生氧化還原反應，以達到降解或還原污染物之目的。而光觸媒受光激發後其產生的電子電洞對有四種可能的反應路徑(如圖 2-2)，路徑 A 為傳導帶的電子傳遞到觸媒表面還原電子接受者；路徑 B 為價帶的電洞遷移到觸媒表面氧化電子提供者；路徑 C 為電子電洞在觸媒內部發生再結合；路徑 D 為電子電洞在觸媒表面發生再結合。

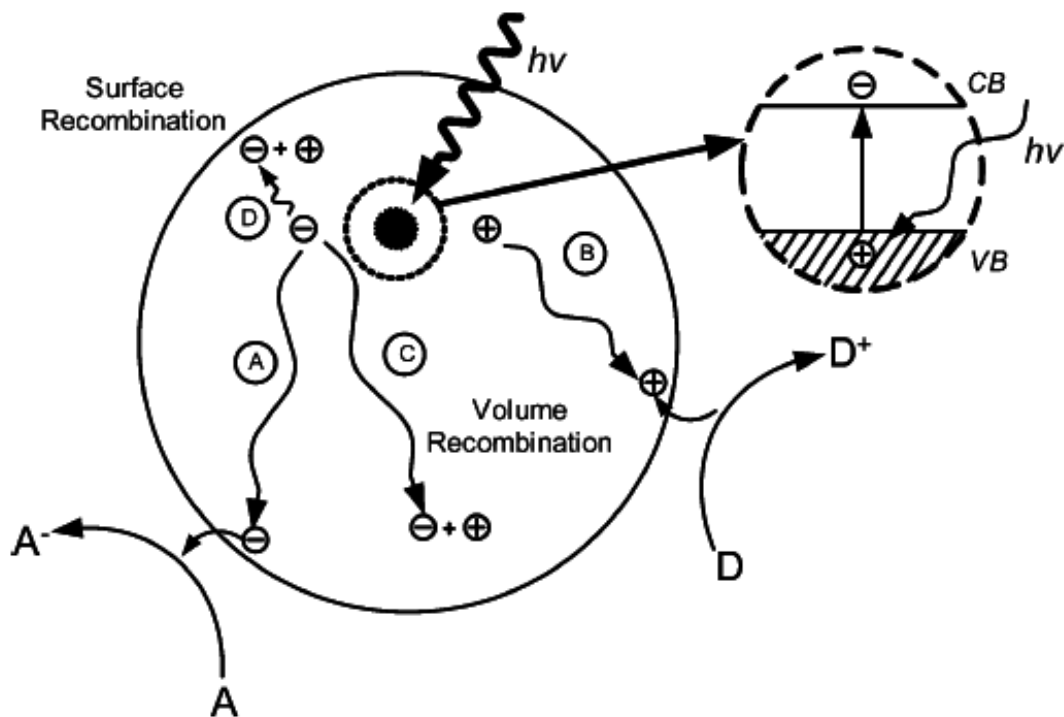


圖 2-2 光觸媒反應路徑圖(Usuharatana et al., 2006)

2.2 中孔洞分子篩之簡介

根據國際純粹與應用化學聯合會(IUPAC, The International Union of Pure and Applied Chemistry)之定義，孔洞材料依據其孔徑大小的不同而可區分成三類：微孔洞(孔徑 < 2 nm)，中孔洞(孔徑 2-50 nm)，巨孔洞(孔徑 > 50 nm) (Taguchi and Schuth, 2005)。早期工業常做一些小分子的催化，因其較不受孔洞尺寸之限制，所以當時只需微孔洞之沸石即可處理，然而因為隨著工業發展，需要處理的物質也由小分子漸漸出現大分子，因此微孔洞之分子篩因受到孔徑大小的限制也漸漸難以應用。

1992 年美國 Mobil 研究團隊將帶正電的界面活性劑與帶負電的矽鋁酸鹽結合，開發出中孔洞分子篩-M41S 家族(Kresge et al., 1992)，因為中孔洞材料的孔徑大小介於 2-50 nm，所以其較微孔洞更可以處理大分子物質，也因為中孔洞材料具有可調整的孔徑大小此優勢，所以之後中孔洞材料就被廣泛應用在大分子催化與醫學等領域。

2.2.1 中孔洞材 MCM-41 之基本特性

M41S 家族根據其不同的立體結構可以分成 MCM-41、MCM-48、MCM-50 以及分子有機八面結構(molecular organic octomer) (如圖 2-3 所示)，而 MCM-41 是屬於一維孔道堆積而成的六角柱狀結構

(Hexagonal); MCM-48 是屬於三維立方體結構(Cubic); MCM-50 是屬於二維層狀結構(Lamellar)。

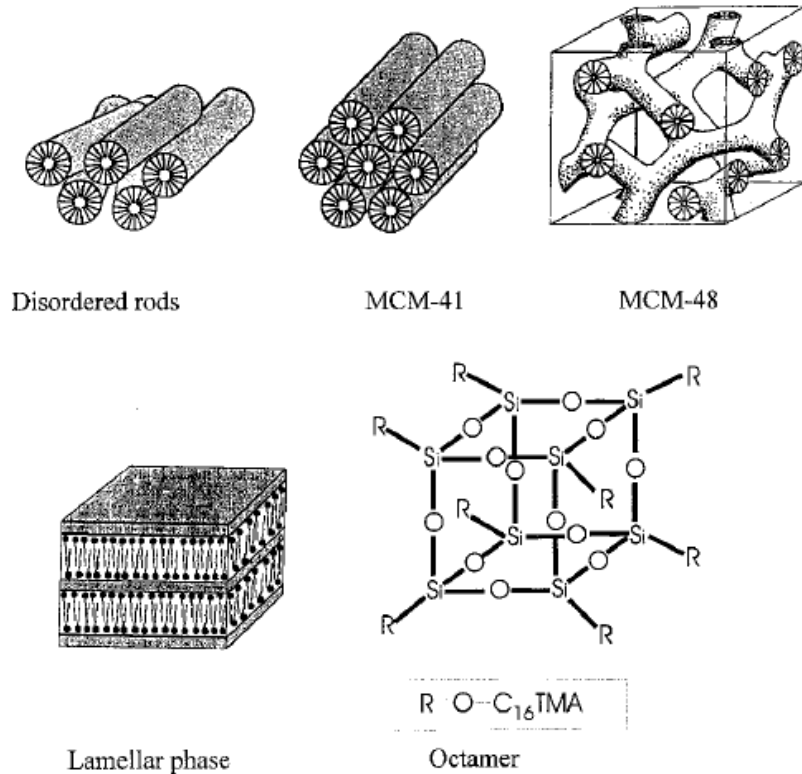


圖 2-3 M41S 之各種立體結構(Selvam et al., 2001)

其中 MCM-41 因為有容易製備、較佳的化學穩定性及均一性孔徑等優勢，所以最常被拿來廣泛的利用，且可藉著加入不同碳鏈長的界面活性劑來調整它的孔洞大小(Raman et al., 1996)，使其在應用上又更加廣泛。而 MCM-41 表面含有大量的羥基(Si-OH)，約有 $2.5-3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Jaroniec et al., 1998)，所以在吸附以及催化領域上都有不錯的成果。

2.2.2 中孔洞材 MCM-41 之合成方法

一般中孔洞材料的合成主要是以液晶模板機制形成，即為界面活性劑先聚合成微胞，接著無機矽酸鹽在微胞外圍形成無機骨架，最後再利用高溫鍛燒移除有機模板，形成無機孔洞材料，而目前常見的 MCM-41 合成方法為水熱法和常溫合成法。

(1) 水熱法(Hydrothermal synthesis)

水熱法是將適當合成比例的 MCM-41 前驅物混合攪拌後所得到的膠體溶液置於壓力釜內，接著在特定時間與溫度下反應，再將反應後的溶液過濾，之後將過濾後的固體烘乾、鍛燒，即可得 MCM-41 樣品，而水熱法因為有方法簡便且能大量生產等優勢，所以水熱法是目前合成 MCM-41 最普遍的方法。而中孔洞材料會因為其加入之合成藥品不同，或是添加劑量之比例不同而得到不同之孔洞結構。Vartuli et al. (1994)討論界面活性劑與矽源之合成比例對孔洞材料之影響，其結果發現當界面活性劑與矽源之比例為 0.6 時，其產物之孔洞結構是屬於 MCM-41；而當界面活性劑與矽源之比例為 1.0 時，其產物之孔洞結構則是屬於 MCM-48。

Koyano and Tatsumi (1997)則是在室溫下將四乙基矽酸鹽 (TEOS)、氫氧化四甲基銨(TMAOH)、乙醇與水混合均勻，並且加入不同碳鏈長之 CTAB 界面活性劑，均勻攪拌四小時，將其放入壓力釜

中在 100°C 反應 10 天，接著將溶液過濾、烘乾，最後以 540°C 鍛燒 6 小時。實驗結果指出，四種不同碳鏈長之界面活性劑(C₁₀、C₁₂、C₁₄、C₁₆)，其所得之樣品孔徑分別為 1.9nm、1.9nm、2.3nm、2.7nm，故可知當界面活性劑之碳鏈越長，其所得之樣品孔徑就越大。

(2) 常溫合成(Room temperature synthesis)

因為水熱法合成 MCM-41 的過程中需要控制溫度且需要在壓力釜密閉高壓環境中進行，所以開始有學者研究常溫合成的可行性，並且探討常溫合成出來的 MCM-41 樣品其結構與基本性質是否受影響。

Edler and White(1995)在室溫下混合矽酸鈉、水與界面活性劑，接著將混合後的溶液分別在室溫下反應 3、7、11、16 天，之後將溶液過濾，並且將固體部份烘乾，然後以 350°C 鍛燒。將此常溫合成的 MCM-41 與水熱法合成之樣品比較發現，兩者的物化特性十分相似，雖然常溫合成不用像水熱法需要在高溫與高壓的環境下合成，但常溫合成需比水熱法花費較多的時間。

Chatterjee et al. (1998) 則是嘗試將 TEOS、CTAB、鋁酸鈉、氫氧化鈉以及水在室溫下均勻攪拌，接著將其過濾、乾燥，最後以 600°C 鍛燒 10 小時，實驗結果指出此室溫下合成之樣品與水熱法合成之

樣品，其在物化特性上相當類似。

2.2.3 中孔洞材 MCM-41 之合成機制

MCM-41 之合成機制主要是帶正電的界面活性劑其具有一端親水和一端疏水的結構，所以當其溶於水中會自然聚集形成微胞的結構，接著再加入帶有負電的矽氧化合物，則帶有正電的界面活性劑和帶負電的矽氧化合物彼此會因為正負電相吸而結合，形成特殊的晶形結構，此過程即為液晶相模版法(Liquid crystal template)(Selvam et al., 2001)。而 MCM-41 的形成有兩個可能的路徑，如圖 2-4 所示，路徑一為界面活性劑的疏水端先在溶液中聚集形成微胞，露出帶正電親水端，接著微胞先濃縮或聚集自組裝(Self-assembly)成桿狀之結構，隨著微胞不斷形成而堆積成六角晶形的液晶相(Liquid Crystal Phase)，接著再與帶負電的矽氧化合物結合，即為 MCM-41 的前驅物質。路徑二為在微胞自組裝形成六角晶形堆積前，先加入矽酸鹽包覆界面活性劑形成的微胞，因為矽酸鹽的包覆使微胞間的斥力變小，使微胞彼此更容易聚在一起，最後再與矽酸鹽進一步的聚合，而得到六角晶形的 MCM-41。

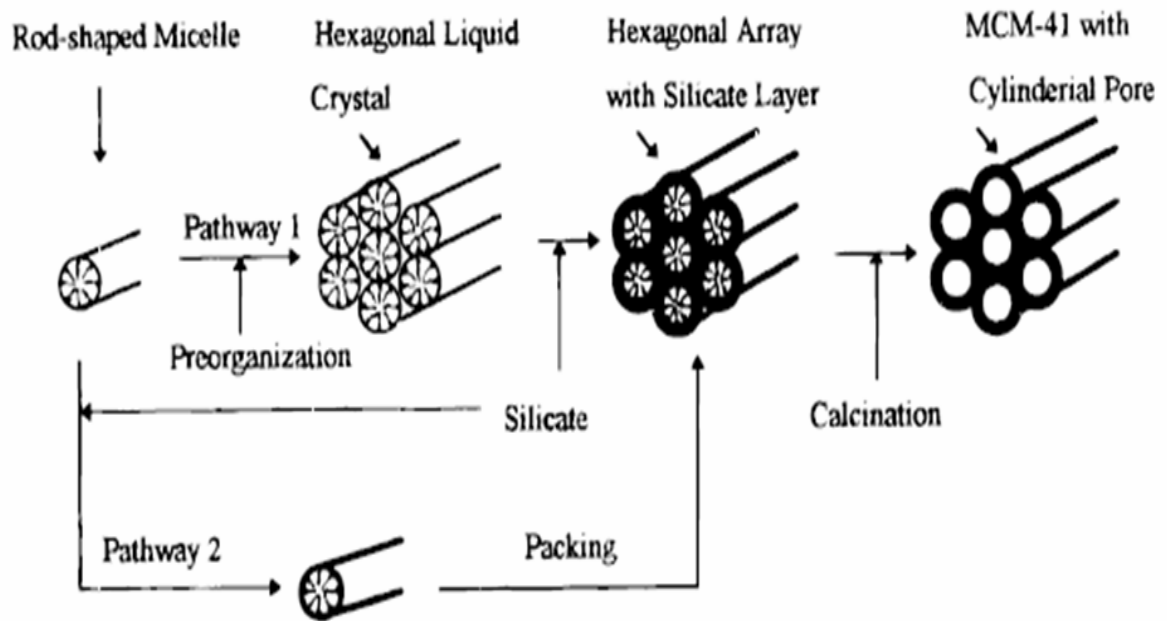


圖 2-4 MCM-41 之可能合成機制途徑(Zhao et al., 1996)



2.3 中孔洞材MCM-41之修飾

現今光觸媒已被應用在很多催化領域上，但因為有反應速率慢、催化效率不高以及容易因為中間產物而產生毒化降低使用壽命等問題，使得其發展受到限制。為了提升光觸媒的催化效率，開始有學者研究利用過渡金屬元素、金屬氧化物以及有機化合物植入孔洞分子篩，形成同時具有吸附與催化能力的孔洞材，因為孔洞材料大多具有高比表面積的特性，故將擔體植入孔洞結構後，能提高光觸媒的分散度，使光觸媒的催化能力獲得提升；另外，因為孔洞材料也具有高吸附能力的特性，所以如果能將污染物先吸附，便能提高觸媒周圍的反應物濃度，進而提升催化效率。

表 2-1 為金屬結合孔洞材料之光催化相關應用之文獻整理。而從文獻中可以發現 MCM-41、MCM-48 與 β zeolite 都曾被用來當作觸媒之金屬的載體。而應用的領域包括 CO_2 還原、水解產氫及一些有機物或污染物的降解。

Kitano et al. (2007)； Huang et al. (2008)將二氧化鈦負載於多孔性材料如二氧化矽、活性碳、矽鋁酸鹽沸石，利用光催化去除污染物，結果發現因為用多孔性材料當載體能有效提高光觸媒的分散度，並且由於其高吸附性，使觸媒周圍目標污染物的濃度增加，進而使催化效率獲得提升；Chen and Lin (2002)利用鈦與 MCM-41 做結合，由結果

得知 Ti-MCM-41 在甲苯的催化測試上比純 Si-MCM-41 有更佳的催化效率。

在眾多的載體當中，MCM-41 因為具有高比表面積、高水熱穩定性，以及均勻的孔洞結構等優勢，所以常被用來做為光觸媒的載體。而金屬或金屬氧化物修飾 MCM-41 其主要是將金屬或金屬氧化物鍵結於 MCM-41 之孔壁或結構中，而依照不同的鍵結反應方式又可分為離子交換法、濕式含浸法與骨架替代法三種。



表2-1 金屬結合孔洞材料之光催化相關應用之文獻

觸媒材料	製備方法	光催化之應用	Ref.
Ti-MCM-41、	Hydrothermal	CO ₂ reduction	Anpo et al. (1998)
Ti-MCM-41	Hydrothermal	CO ₂ reduction	Lin et al. (2004)
Ti-MCM-41	Hydrothermal	Photodegradation of methyl orange	Anandan (2008)
Ti-MCM-41、 Ti-Au-MCM-41	Hydrothermal	Photodegradation of propene	Sinha et al. (2003)
V-MCM-41	Hydrothermal	photooxidation of methane	Hu et al. (2005)
Ce-MCM-41 Ce-Al-MCM-41	Impregnation	Water splitting	Reddy et al. (2009)
Cr-MCM-41 Cr-Ti-MCM-41	Hydrothermal	Water splitting	Shen and Guo (2007)
TiO ₂ /Cr-MCM-41 TiO ₂ /Ce-MCM-41	Hydrothermal	Photodegradation of H ₂ S	Portela et al. (2008)
Ti-MCM-48	Hydrothermal	CO ₂ reduction	Anpo et al. (1998)
Ti-MCM-48	Sol-gel	Hydrogen evolution	Zhao et al. (2010)
Ti-β zeolite	Hydrothermal	CO ₂ reduction	Ikeue et al. (2001)

2.3.1 離子交換法(Ion-exchange)

如圖 2-5 所示，離子交換法是將金屬離子以離子交換的方式把孔洞材內的有機碳鏈置換掉，並在置換的位置產生一個催化活性位置。根據文獻資料，已有 Cu^{2+} (Poppl et al., 1995; Xu et al., 2000; Batista et al., 2005; Decyk, 2006)、 Al^{3+} (Koch et al., 1998)、 Zn^{2+} (Choi et al., 2002; Juarez et al., 2009)、 Mn^{2+} (Iwamoto and Tanaka, 2001; Sakthivel et al., 2005)、 Ti^{4+} (Yamashita et al., 1998) 等金屬離子成功以此法導入 MCM-41 中。

2.3.2 濕式含浸法(impregnation)

濕式含浸法需先將載體製備好，再將金屬擔體附載到載體上，故此方法金屬擔體通常大部分皆分布於載體表面。Zheng et al. (2000) 發現擔載了光觸媒 TiO_2 之 MCM-41 在酚(phenol)之催化能力上有明顯的提升。此外，其餘亦有文獻指出將 V (Luan and Kevan, 1997; Luan et al., 1997; Lang et al., 2002) 之金屬氧化物以類似方法成功擔載在孔洞材上。

2.3.3 骨架替代法(Substitution)

骨架替代法是在合成 MCM-41 時，當分子篩的骨架形成過程中加入金屬離子或是金屬氧化物，使金屬能夠在骨架形成時取代原本

MCM-41 骨架中矽的位置，如圖 2-6 所示，因為金屬的植入，使得此含有金屬的中孔洞材料同時有吸附與催化的功能。Yamashita and Anpo (2003)發現 Ti-MCM-41 在 CO₂ 催化還原實驗中比 Ti-Zeolite Y 有更好的還原效率。

而由於骨架替代法其是利用水熱一步合成方式將金屬植入 MCM-41 骨架中，故與兩步合成之濕式含浸法或離子交換法相比有較短的合成時間，且其金屬因較能均勻進入 MCM-41 之骨架中，也能降低金屬在載體表面形成團聚之現象，故本研究選用骨架替代法利用水熱一步合成方式進行觸媒之合成。



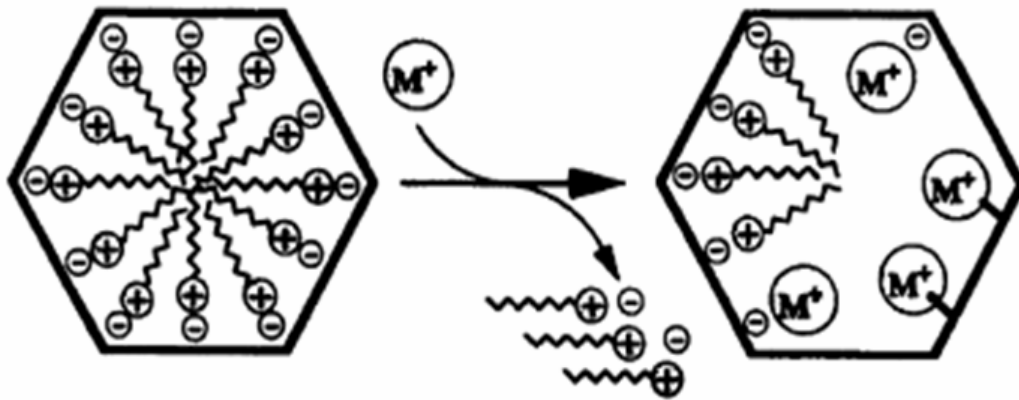


圖 2-5 離子交換法示意圖(林亮毅，2008)

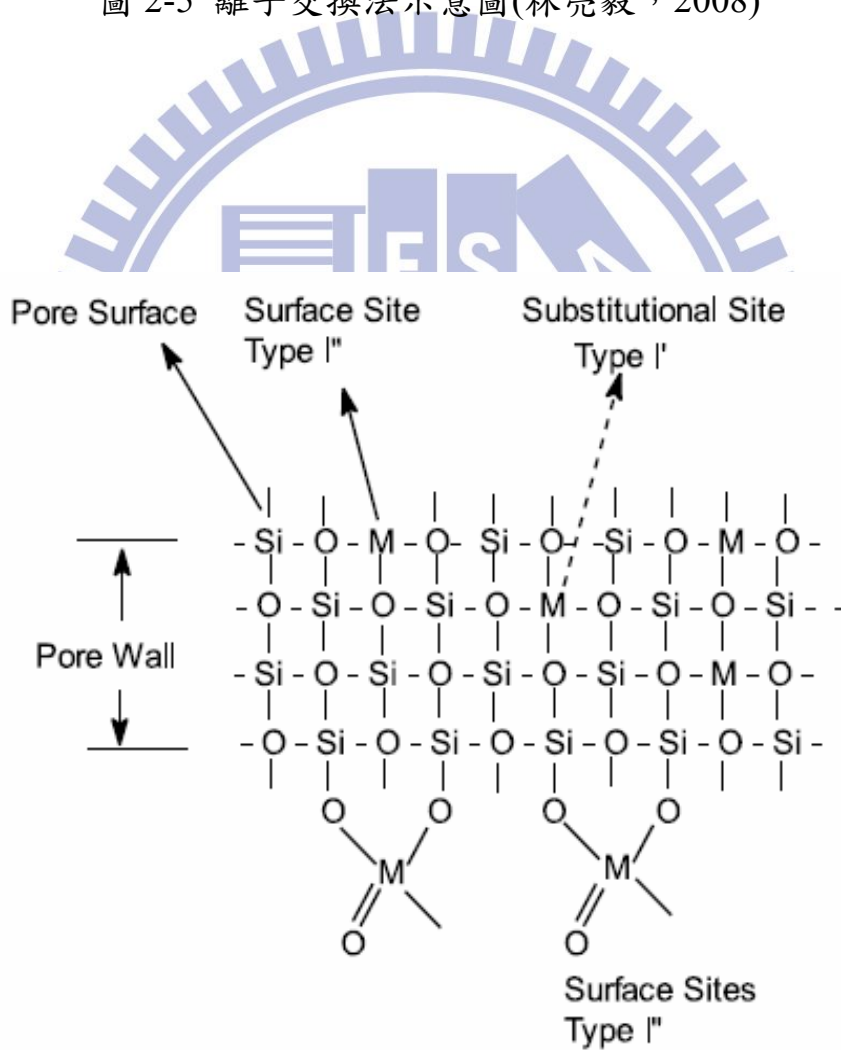


圖 2-6 金屬以骨架替代法植入結構示意圖(Chaudhari et al., 2001)

2.4 二氧化碳與溫室效應之介紹

溫室氣體 (Greenhouse Gas, GHG) 主要包含水氣、二氧化碳、甲烷、臭氧、一氧化二氮以及氟氣碳化物等，其中雖然大氣中水氣濃度最高，其對溫室效應的影響也最大，但因為大氣中的水氣含量值相對穩定，不像二氧化碳等其他溫室氣體有濃度累積的現象，所以較少被討論，而二氧化碳雖然是溫室氣體中全球暖化潛力最小的，但因為其濃度是除了水氣之外最高的，所以扣除水氣後，二氧化碳是對溫室效應影響最大的溫室氣體。

自工業革命後，因為人類開始使用大量石化燃料，使大氣中的二氧化碳濃度不斷攀升，根據聯合國 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 研究指出，大氣中的二氧化碳濃度在工業革命前約為 280ppmv，其預測在西元 2100 年時二氧化碳濃度會上升至 570ppmv，而如果人類對於二氧化碳沒有加以管制，到西元 2200 年二氧化碳濃度甚至會上升至 660ppmv，會導致全球氣候出現劇烈變化(Stewart and Hessami, 2005； Balat et al., 2009)。

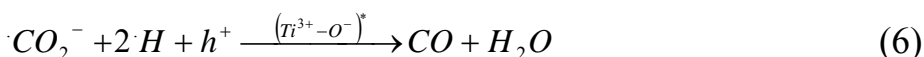
溫室效應主要是因為溫室氣體對於太陽輻射出來的短波長輻射吸收力較弱，故太陽輻射容易穿透大氣層入射至地球地表，接著地表會吸收部分輻射也會反射部份輻射回外太空，而反射的部份是以長波長輻射釋出，大氣中的溫室氣體對於長波長輻射吸收力較強，所以會

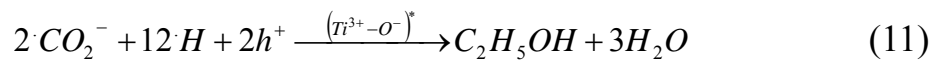
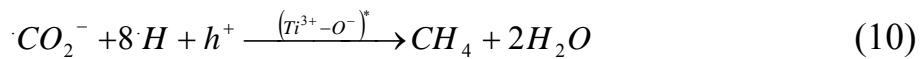
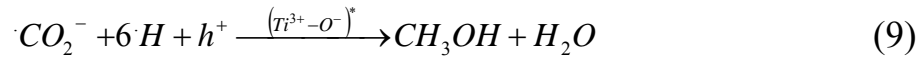
阻止能量再回到外太空，故會使地球有保溫的作用，此即為溫室效應(藍啟仁，1996)。因為溫室氣體會吸收地表反射出來的長波長輻射，所以當大氣中二氧化碳濃度越高時，會吸收越多的地表輻射，故地球溫度也會越來越高，當地球平均溫度升高時，會對全球氣候以及生態環境產生重大的影響，所以如何達成二氧化碳減量是目前重要的課題。



2.5 二氧化碳光催化還原之反應路徑

Inoue et al. (1979)首先利用 WO_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 GaP 、 SiC 等各種不同光觸媒於液相做二氧化碳還原，其產物包括甲醛、甲酸、甲醇、甲烷等，而此成果被發表後，二氧化碳還原實驗開始受到廣泛注意。其中二氧化碳還原之產物選擇性一直是大家努力探討的目標，因為使用不同的觸媒或是反應條件不同都可能會導致二氧化碳還原之產物不同，以 TiO_2 光觸媒為例，Koci et al. (2008)指出，液相二氧化碳還原其可能之反應路徑如下：





由以上方程式可知二氧化碳還原之原理，首先當光入射至光觸媒表面，電子會從O原子被激發到Ti原子，並形成電子電洞對(Eq. (1)、Eq. (2))，接著電洞會將水氧化成 H^+ 和 O_2 (Eq. (3))，而被光激發的傳導帶電子 e^- 會與 H^+ 反應形成 $\cdot\text{H}$ (Eq. (4))，同時傳導帶電子 e^- 也會與 CO_2 反應生成 $\cdot\text{CO}_2^-$ (Eq. (5))，最後根據不同比例的 $\cdot\text{CO}_2^-$ 和 $\cdot\text{H}$ 反應可生成包括一氧化碳、甲酸、甲醛、甲醇、甲烷及乙醇等產物(Eq.(6)-(11))。故如果能控制二氧化碳還原之反應路徑，便能使二氧化碳光催化還原有更廣泛的利用。

2.6 金屬結合多孔性分子篩之光觸媒於CO₂還原之應用

一般而言，光觸媒材料主要是金屬或過渡金屬之氧化物，由於其特殊的電子結構特性，當受光能量照射時，其能產生電子電洞對，而此電子電洞對能夠再進一步行氧化還原反應，使其有催化之效果。而目前常見的光觸媒包括硫化鎘 (CdS)、二氧化鋯 (ZrO₂)、氧化鋅 (ZnO)、鎳銻金屬氧化物 (NiO/InTaO₄)與二氧化鈦 (TiO₂)等。

由於光觸媒本身有容易團聚的現象，所以其在光催化的應用上光的利用率不佳，故開始有學者提出將光觸媒與多孔性分子篩結合，因為多孔性分子篩具有高比表面積以及特殊孔洞結構，所以光觸媒與多孔性分子篩結合後，可以提高光觸媒的分散度，以及可以降低光觸媒團聚的現象，使光觸媒的光利用效率能夠提升。圖2-7 為光觸媒結合多孔性分子篩應用於多種污染物處理之示意圖(Matsuoka and Anpo, 2003)。

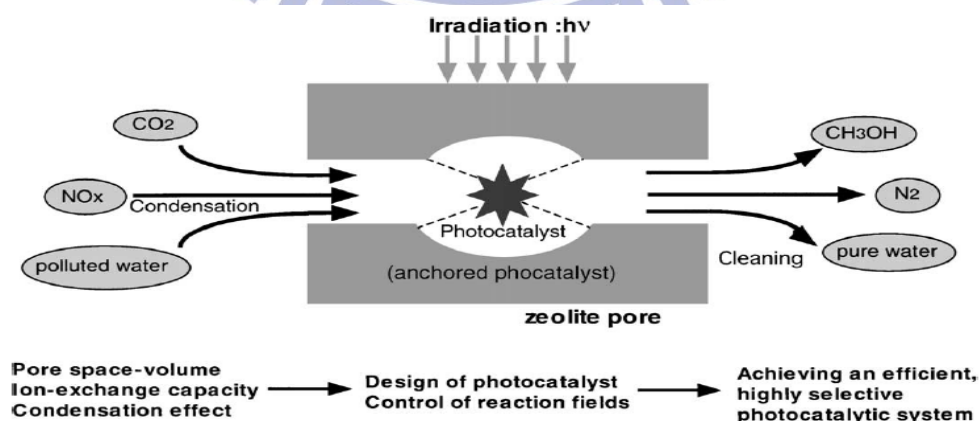


圖 2-7 光觸媒結合多孔性分子篩應用於多種污染物之處理

(Matsuoka and Anpo, 2003)

Anpo et al. (1998) 利用水熱法合成 Ti-MCM-41(Si/Ti=100)、Ti-MCM-48(Si/Ti=80) 以及 TS-1(Si/Ti=85) 等分子篩光觸媒，並且於 328K 溫度條件下，利用高壓汞燈($\lambda > 280\text{nm}$) 為燈源進行氣相二氧化碳光催化還原實驗，由結果發現主要產物有甲烷和甲醇，並且有一些微量產物包括一氧化碳、乙烯、乙烷和氧氣，而 Anpo et al. (1998) 也利用純分子篩做對照實驗，其發現當沒有置入鈦氧化物時就沒有產物生成，所以證明鈦氧化物在此分子篩光觸媒中扮演重要角色。

Anpo et al. (1995) 以多種光觸媒以及光觸媒結合多孔性材料做為氣相光催化還原二氧化碳的光觸媒，其中包含 $\text{TiO}_2/\text{Vycor glass}$ 、 TiO_2 、 Cu/TiO_2 以及單晶 TiO_2 。文中提到，相較於 TiO_2 、 Cu/TiO_2 以及單晶 TiO_2 ， $\text{TiO}_2/\text{Vycor glass}$ 此種複合材料由於 TiO_2 能夠均勻分散在多孔材料上，加上多孔材料具有特殊的孔洞結構，使得最終產物具有高度的選擇性。Yamashita et al. (1998) 利用離子交換法和含浸法合成不同含鈦比例之 Ti-oxide/Y-zeolite 分子篩光觸媒，並且用水熱法合成 Ti-MCM-41、Ti-MCM-48 以及 TS-1，並將這些分子篩光觸媒應用在二氧化碳還原實驗，由結果發現，以上分子篩光觸媒其甲烷和甲醇產量都高於純 TiO_2 ，原因為分子篩光觸媒具有較高比表面積，並且其觸媒分散度也較高，而 Yamashita et al. (1998) 也發現 Ti-MCM-48 為觸媒之甲烷和甲醇之產量高於 Ti-MCM-41 和 TS-1，其原因為 Ti-MCM-48 有

較大的孔洞大小和其為三維孔洞結構，故能容納較多的二氧化碳。

Ikeue et al. (2001) 則是利用OH⁻與F⁻ 離子分別做為結構引導劑 (structure-directing agent)以水熱法合成Ti-Beta zeolite，應用於二氧化碳還原反應中，其反應是利用100W的高壓汞燈做為燈源，並將反應溫度控制在323K，並同時與商用光觸媒P25以及同樣具微孔洞之TS-1進行效能比較。研究成果發現，Ti-Beta(OH)其有最佳的二氧化碳還原效果，探究其原因，由於Ti-Beta(OH)其表面屬於親水性能夠吸引較多水分子至其表面，在受到光激發時能夠產生較多量的(Ti³⁺-O⁻)*激發態，使得整體催化效能提升；然而Ti-Beta(F)其觸媒表面屬於疏水性，因此其整體催化效能較Ti-Beta(OH)來的低。

Sasirekha et al. (2006)利用濕式含浸法合成Ru/TiO₂，另外也用機械混合合成TiO₂/SiO₂和Ru-TiO₂/SiO₂，並將其應用於液相二氧化碳還原反應，其利用1000W的高壓汞燈為燈源，並把反應溫度控制在常溫，研究結果指出，其反應之產物包括氫氣、甲酸、甲醛、甲醇以及甲烷，而其也發現TiO₂/SiO₂的甲烷和甲醇產量都高於純TiO₂和Ru/TiO₂。

2.7 二氧化碳光催化還原之影響因子

2.7.1 還原劑種類之影響

在二氧化碳光催化還原反應中，還原劑扮演著重要角色，因為還原劑種類不同可能會影響光催化的效率以及最終的產物選擇性，而水因為有成本低廉與容易取得等優勢，故為被使用最廣泛之還原劑。Lo et al. (2007)利用商用TiO₂與ZrO₂為觸媒，分別用波長365nm和254nm之紫外光當激發光源，並且分別加入H₂和H₂O做為還原劑，由實驗結果發現，當觸媒為TiO₂時，同時加入H₂和H₂O當還原劑，其產物有甲烷、一氧化碳以及乙烷，而產率分別為8.21μmol/g、0.28μmol/g、0.2μmol/g；另外當觸媒為ZrO₂時，加入H₂當還原劑，其產物為一氧化碳，其產率為1.24μmol/g。

另外Teramura et al. (2010)利用LiTaO₃、NaTaO₃及KTaO₃當觸媒，並且利用H₂當還原劑，結果發現產物只有一氧化碳，而三種不同金屬的觸媒又以LiTaO₃有最高的一氧化碳產量，其反應24小時的產量為0.42μmol/g。

而液相二氧化碳光催化還原反應中，由於二氧化碳不易溶於水中，故開始有學者嘗試利用不同還原劑來提高二氧化碳還原的效率，Tseng et al. (2002)利用溶膠凝膠法合成TiO₂和Cu-TiO₂，並將其應用在液相二氧化碳還原實驗，作者同時在反應溶液中加入氫氧化鈉當還原

劑，而氫氧化鈉不只能提高二氧化碳在水中的溶解度，同時本身也能解離成OH⁻，其可以成為電洞掠奪者，故能降低電子電洞再結合的機會，而OH⁻還能進一步形成氫氧自由基進行催化反應，有助於提升二氧化碳還原的效果，而由其結果得知，此研究主要之產物為甲醇，當利用2wt% Cu/TiO₂當觸媒，其6小時的甲醇產量可以達到118μmol/g。

Dey and Pushpa (2006) 分別利用甲醇、乙醇與異丙醇做為還原劑，研究成果顯示乙醇與異丙醇其掠奪電洞的能力優於甲醇，可降低電子電洞對再結合的機率，因此其催化效能較佳。接著此團隊於隔年Dey and Pushpa (2007)的研究中，以TiO₂為觸媒，使用波長350nm為激發光源，並且加入異丙醇作為還原劑，進一步探討有無添加異丙醇對於二氧化碳光催化還原之影響，由研究結果發現，當有添加異丙醇時其反應10小時後甲烷累計產量為6.9μL，一氧化碳累計產量為13.9μL；當沒有添加異丙醇時，反應十小時後甲烷累計產量為1.8μL，一氧化碳累計產量為3.1μL，故可知當有添加異丙醇時其二氧化碳轉化效率能獲得提升，其原因為異丙醇本身也會被氧化成二氧化碳可提高反應物濃度，另外異丙醇也可以降低電子電洞對再結合。

Ulagappan and Frei (2000) 則是利用甲醇當還原劑，在氣相反應中以Ti-silicalite分子篩光觸媒進行催化，並以FT-IR進行連續式偵測。研究結果指出甲酸為主要的光催化產物，另外由實驗結果也測得少量

的一氧化碳和乙酸等副產物，而一氧化碳主要來自於甲酸之自然光解，乙酸則是來自於甲醇之氧化反應。

2.7.2 反應溫度之影響

二氧化碳光催化還原反應溫度提高，不僅可以加速二氧化碳分子移動速率，以提高二氧化碳與觸媒的接觸機率，另外提高溫度也可提供電子躍遷的能量，故預期二氧化碳之催化效果應可提升。Anpo et al. (1995)利用 TiO_2 進行二氧化碳還原反應，其研究結果指出當反應溫度為 323K 時，其二氧化碳還原的產物主要為甲烷、甲醇和一氧化碳，並且有微量的乙烯、乙烷和氧氣生成，而其研究結果也顯示反應溫度 323K 時主產物甲烷、甲醇和一氧化碳的產量都高於反應溫度 275K。

2.7.3 反應壓力之影響

在液相二氧化碳光催化還原實驗中，如能使二氧化碳溶於水中的量提高，因為反應物濃度增加，故預期二氧化碳還原之副產物產量也能提升，因為二氧化碳不易溶於水中，所以為了提升二氧化碳對於水的溶解度，通常都會在水中添加氫氧化鈉來幫助二氧化碳溶解。另一方面，也有學者藉由提高二氧化碳的壓力來提高二氧化碳的溶解度。

Mizuno et al. (1996)利用 TiO_2 進行液相二氧化碳光催化還原實驗，而此實驗探討不同二氧化碳壓力對於實驗結果之影響，其實驗結

果分別對所產生之氣相樣品與液相樣品做分析，在氣相樣品的部分，當二氧化碳壓力為常壓時，其沒有偵測到任何產物產量，當壓力增加到 0.5MPa 時，開始有甲烷生成，而當壓力再增加到 2.5MPa 時，其產物也開始出現乙烯和乙烷，而三者 在 2.5MPa 的壓力下產量分別為 甲烷 0.39 μ mole、乙烯 0.08 μ mole、乙烷 0.03 μ mole；在液相樣品的部分，當二氧化碳壓力為常壓時，即有微量的甲醇和甲酸生成，而甲酸的產量會隨著二氧化碳壓力增加而增加，當二氧化碳壓力為 2.5MPa 時其產量約 2.5 μ mole，但甲醇產量卻是在當壓力為 1MPa 時有 13 μ mole 之最高產量，之後隨著二氧化碳壓力增加產量反而下降，於二氧化碳壓力為 2.5MPa 時，產量下降到 1 μ mole。

Kaneco et al. (1998)同樣利用 TiO₂ 進行二氧化碳光催化實驗，並且加入異丙醇做為還原劑，其發現當提高二氧化碳壓力時，副產物甲烷的產量也隨之提升，當二氧化碳壓力為 0.2MPa 時，甲烷產量為 0.1 μ mole/g，當壓力升高為 0.75MPa 時，甲烷產量為 0.42 μ mole/g，當壓力提高到 1.6MPa 時，甲烷產量為 0.7 μ mole/g，當壓力達到 2.8MPa 時，甲烷產量可達到 1.2 μ mole/g。

Tseng et al. (2002)則是利用 Cu-TiO₂ 進行二氧化碳光催化實驗，並且在水溶液中加入氫氧化鈉提高二氧化碳溶解度，而其實驗也有探討二氧化碳壓力從 110kPa 至 135kPa 對於二氧化碳還原產物之影響，

其實驗結果指出當壓力從 110kPa 升至 125kPa 時，副產物甲醇濃度也由 175 $\mu\text{mole/g}$ 上升至 245 $\mu\text{mole/g}$ ，但當壓力再加大時，甲醇濃度卻往下降，當壓力為 135kPa 時，甲醇產量降至約 90 $\mu\text{mole/g}$ 。

2.8 二氧化碳光催化還原產物之選擇性

光催化二氧化碳還原之研究中，其副產物選擇性一直是受到關注的議題，然而至今二氧化碳光催化還原之途徑卻一直還是眾說紛紜，可能的原因為各個文獻所用之光觸媒物化特性差異大，而催化反應操作條件亦會對於副產物選擇性造成很大的影響，故將各文獻以液相反應與氣相反應分別整理於表2-2與表2-3。

二氧化碳還原之可能產物包括甲烷、甲醇、一氧化碳、醛類與酸類都有可能，故如何提高所需產物的選擇性即為一重要目標。文獻中有提到光觸媒本身化學鍵結狀態會影響最終產物的選擇度；如 Kohno et al. (1999)利用氫氣做為還原劑、Rh/TiO₂為觸媒光催化還原二氧化碳，其可將二氧化碳還原成一氧化碳；文中提到，當 Rh 沉積在 TiO₂ 表面同時以部分金屬狀態、部分金屬氧化物狀態存在時，其二氧化碳轉化率較全部以金屬狀態存在之 Rh/TiO₂ 來的更佳，然而產物選擇性由一氧化碳轉變為以甲烷為主。

而 Lo et al. (2007)利用溶膠-凝膠法製備表面酸化改質之 TiO₂/SO₄²⁻在紫外光照射下進行光催化還原二氧化碳。研究成果顯示

當利用氫氣做為還原劑時，主要產物為一氧化碳與甲烷，而副產物則是乙烯與乙烷。隨著反應溫度與二氧化碳流入濃度的提高，光催化轉化二氧化碳之轉化率亦隨之提高；此外反應過後由 FT-IR 分析在 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 表面發現有甲酸、甲醇、碳酸鹽生成。

Shioya et al. (2003) 指出，相較於一維柱狀孔洞結構之 Ti-MCM-41，具有三維立方結構之 Ti-MCM-48 更有利於氣體分子之傳輸，而其最終產物甲烷、甲醇的產率與選擇度上也較 Ti-MCM-41 來的高。此外，除了孔洞結構會影響產物選擇度，在多孔材上的光觸媒化學狀態亦會造成選擇度的不同。Shioya et al. (2003) 合成含有 Ti 之中孔洞薄膜材料以催化二氧化碳，而當中孔洞薄膜材料中之 Ti 含量越高時，其化學狀態會由原先四配位轉變為八配位，而其甲烷的選擇性也會隨著 Ti 含量越高而提升。

表2-2 液相二氧化碳光催化還原相關文獻

光觸媒	還原劑	實驗條件	主要產物	Ref.
TiO ₂	Water	990 W Xe lamp 293K ; 6.5MPa	HCOOH: 0.28μmol/g · hr	Kaneco et al. (1997)
TiO ₂ /SiO ₂	2-propanol	500W high-pressure Hg arc lamp, λ>300nm	Formate: 2.2μmol/h CO: 0.9μmol/h	Liu et al. (1997)
TiO ₂	2-propanol	4.2kW Xe lamp 293K ; 2.8MPa	CH ₄ : 0.43μmol/g · hr	Kaneco et al. (1998)
TiO ₂ /SiO ₂	Lithium nitrate, 2-propanol	500W high pressure Hg arc lamp, λ=280nm	Formate: 0.57μmol/h CO: 0.19μmol/h	Liu et al. (1998)
TiO ₂	Water	990W Xe lamp 308K ; 9MPa	HCOOH: 1.8μmol/g · hr	Kaneco et al. (1999)
Cu-TiO ₂	NaOH	8W Hg lamp, λ=254nm 123kPa	CH ₃ OH: 19.75μmol/g · hr	Tseng et al. (2002)

表2-2 液相二氧化碳光催化還原相關文獻(續)

TiO ₂ /SiO ₂	2-propanol	1000W high-pressure Hg lamp, $\lambda=365\text{nm}$	CH ₄ : 42.5 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$ CH ₃ OH: 11.7 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$	Sasirekha et al. (2006)
BiVO ₄	Water	300W Xe arc lamp, $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ 273K	C ₂ H ₅ OH: 22.6 $\mu\text{mol/h}$	Liu et al. (2009)
CoPc-TiO ₂	NaOH	500W tungsten-halogen lamp	HCOOH: 15 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$	Zhao et al. (2009)
Ag-TiO ₂	Water	8W Hg lamp, $\lambda=254 \text{ nm.}$	CH ₄ : 0.38 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$ CH ₃ OH: 0.4 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$	Koci et al. (2010)

表2-3 氣相二氧化碳光催化還原相關文獻

光觸媒	還原劑	燈源	主要產物	Ref.
ZrO ₂	H ₂	500W ultrahigh-pressure Hg lamp ; 25kPa	CO: 0.08μmol/g · hr	Kohno et al. (1997)
Ti-MCM-41	Water vapor	High-pressure Hg lamp, λ>280nm 328K	CH ₄ : 3μmol/g · hr	Anpo et al. (1998)
Pt-Ti-MCM-48			CH ₃ OH: 1.5μmol/g · hr CH ₄ : 12μmol/g · hr CH ₃ OH: 0.4μmol/g · hr	
Ti-β zeolite	Water vapor	100 W, λ>250nm 323K	CH ₄ : 5.9μmol/g · hr CH ₃ OH: 0.8μmol/g · hr	Ikeue et al. (2001)
MgO	H ₂	500 W ultrahigh-pressure Hg lamp 25kPa	CO: 0.68μmol/g · hr	Kohno et al. (2001)

表2-3 氣相二氧化碳光催化還原相關文獻(續)

MgO	H ₂ , CH ₄	500 W ultrahigh-pressure Hg lamp	CO: 1.6μmol/g · hr	Teramura et al. (2004)
Cu-TiO ₂	Water vapor	Hg lamp, λ=365nm 348K ; 1.29bar	CH ₃ OH: 0.41μmol/g · hr	Wu et al. (2005)
Carbon nanotube supported TiO ₂	Water vapor	15W UV lamp, λ=365nm Room temperature	CH ₄ : 14.7μmol/g · hr HCOOH: 18.6μmol/g · hr C ₂ H ₅ OH: 1μmol/g · hr	Xia et al. (2007)
LiTaO ₃ NaTaO ₃ KTaO ₃	H ₂	200W Hg-Xe lamp 303K	CO:0.02μmol/g · hr CO: 0.004μmol/g · hr CO: 0.002μmol/g · hr	Teramura et al. (2010)
Cu-TiO ₂ /SiO ₂	Water vapor	Xe arc lamp	CO: 60μmol/g · hr CH ₄ : 10μmol/g · hr	Li et al. (2010)

第三章 研究方法與步驟

3.1 研究流程

圖3-1為本研究之研究流程圖，首先以水熱法製備不同金屬植入MCM-41骨架中之光觸媒材料。實驗製備之複合材料經由ICP-AES、XRD、BET、TEM、FTIR、UV/VIS及ESCA等儀器進行材料特性分析。

接著以Ti-MCM-41(100)進行二氧化碳光催化還原測試，實驗先分別針對乙醇胺、氫氧化鈉及氨水三種CO₂吸收劑進行無照光、無光觸媒與無二氧化碳之空白測試，以確定二氧化碳還原產物之來源。

找出最佳CO₂吸收劑後，再針對此吸收劑進行不同金屬觸媒之探討；以及進行不同金屬含量以及不同反應溫度對於二氧化碳還原之影響，以找出最佳的實驗參數條件。

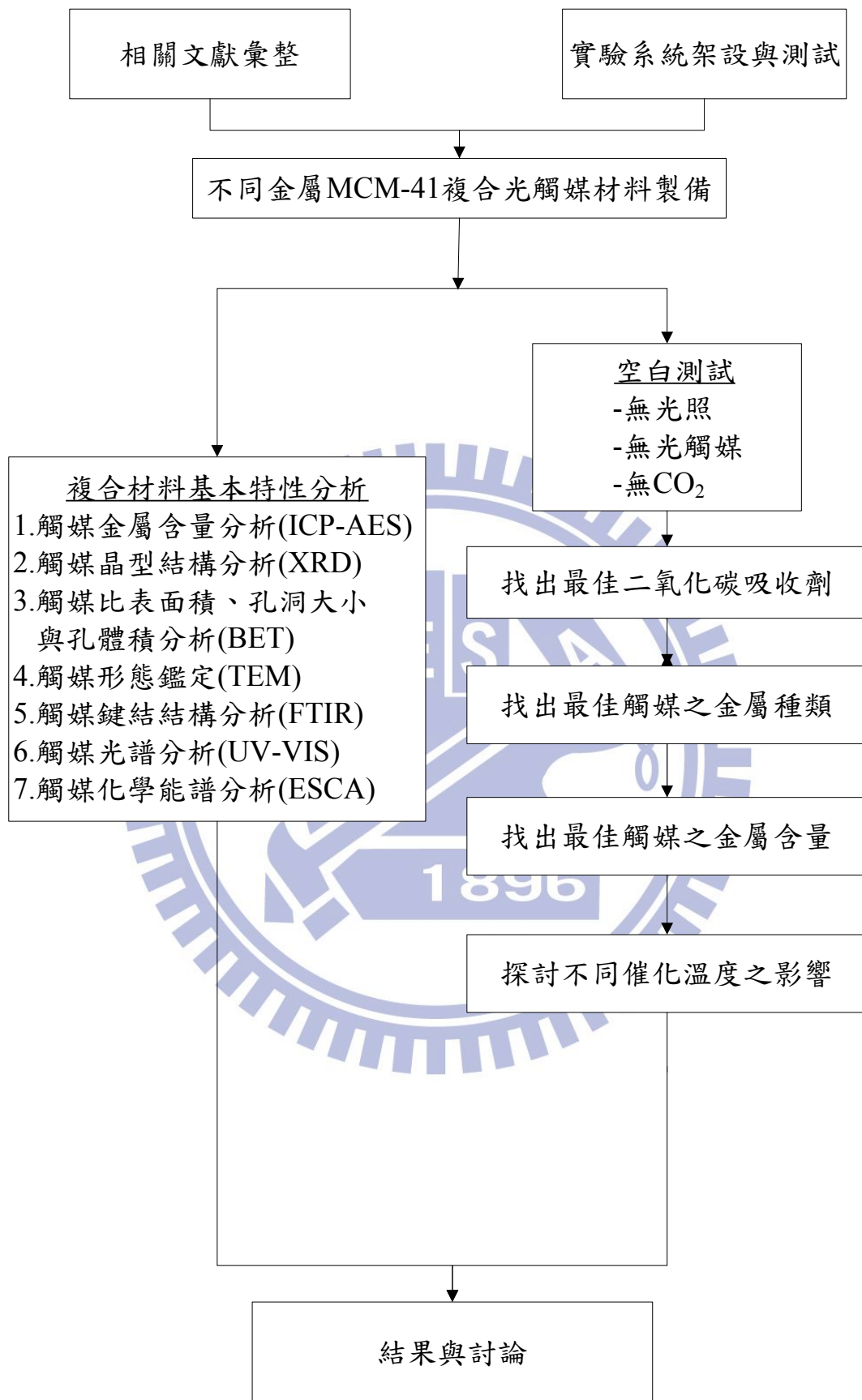


圖 3-1 研究架構圖

3.2 實驗藥品及儀器設備

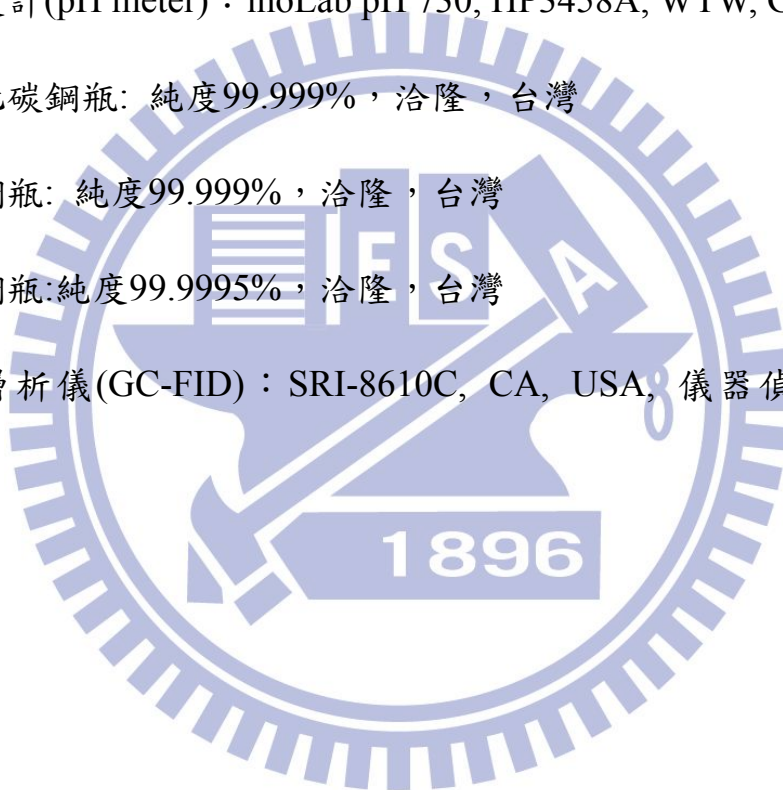
本研究所使用之實驗藥品與儀器設備規格如下:

3.2.1 實驗藥品

1. 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) : J.T. Baker
2. 硫酸氧鈦(Titanium oxysulfate, $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) : 分析級98%,
ACROS
3. 硫酸氧釩(Vanadyl sulfate hydrate, $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) : 分析級99.2%,
ACROS
4. 硫酸鋅(Zinc Sulfate, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : J.T.Baker
5. 硫酸鋯(Zirconium sulfate, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : Alfa Aesar
6. 硫酸錳(Manganese sulfate, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Riedel-de Haen
7. 鉬酸銨(Ammonium molybdate, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):
SIGMA-ALDRICH
8. 硫酸(Sulfuric Acid, H_2SO_4) : 純度 98% , Merck
9. 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.
10. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH): Riedel-de Haen
11. 乙醇胺(Ethanolamine, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$): 純度100%, Riedel-de Haen
12. 氨水(Ammonia water, NH_4OH): WAKO PURE CHEMICAL

3.2.2 實驗儀器設備

1. 採樣袋(Tedler Bag): SKC Inc., PA, USA, 體積 1L
2. 氣密式氣體注射針(Syringe) : SGE Co., Australia, 體積 1ml
3. 紫外燈管(UV lamp) : PHILIPS UV-C 9W, 主要波長為 254nm
4. 電磁攪拌器 : Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
5. 酸鹼度計(pH meter) : inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German
6. 二氧化碳鋼瓶: 純度 99.999%, 洽隆, 台灣
7. 甲烷鋼瓶: 純度 99.999%, 洽隆, 台灣
8. 氬氣鋼瓶: 純度 99.9995%, 洽隆, 台灣
9. 氣相層析儀(GC-FID) : SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1ppm



3.3 實驗方法

3.3.1 金屬 MCM-41 材料製備

本研究是利用水熱法將金屬離子植入MCM-41結構中，其莫耳合成比例為 $\text{SiO}_2 : x \text{ metal} : 0.2 \text{ CTAB} : 0.89 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ (x視材料Si/metal比不同而有所調整)。實驗流程表示如下圖3-2。合成步驟首先將21.2克偏矽酸鈉溶於100毫升去離子水，並依特定合成比例加入適量的金屬前驅物(先溶於20毫升4N硫酸中)，接著將溶液用電磁攪拌器攪拌30分鐘，之後再以4N硫酸調整酸鹼度至10.5左右，然後取7.28克CTAB溶於25毫升之去離子水中，緩慢加入至上述酸鹼值10.5之溶液中，接著再將此混合後的溶液同樣再用電磁攪拌器攪拌三小時；三個小時後將溶液盛裝於有鐵氟龍內襯的壓力釜中，放入溫度 145°C 之高溫爐中36個小時，之後將壓力釜置於室溫底下等待其降至常溫，然後利用抽氣過濾法並水洗收集固體，再將固體置於溫度 120°C 高溫爐中乾燥6小時，最後將乾燥完的樣品研磨並置入溫度 550°C 之高溫爐中鍛燒10小時，即可得金屬MCM-41之中孔洞分子篩樣品。

而本研究材料之命名與定義方式為: X-Y-MCM-41(Z)，其中X與Y為植入MCM-41中之金屬種類；而Z是指Si與金屬之莫耳數比，如為單金屬則 $Z=\text{Si}/X$ ；如為雙金屬則 $Z=\text{Si}/(X+Y)$ ， $X:Y=1:1$ 。例如Ti-MCM-41(200)表示其為Ti單金屬觸媒，且Si/Ti莫耳數比值為200；

而Mo-Ti-MCM-41(100)則表示其為Mo、Ti雙金屬觸媒，Si/(Mo+Ti)莫耳數比值為100，由於雙金屬觸媒兩個金屬比例為1:1，故可知其Si與個別金屬之比值為200。



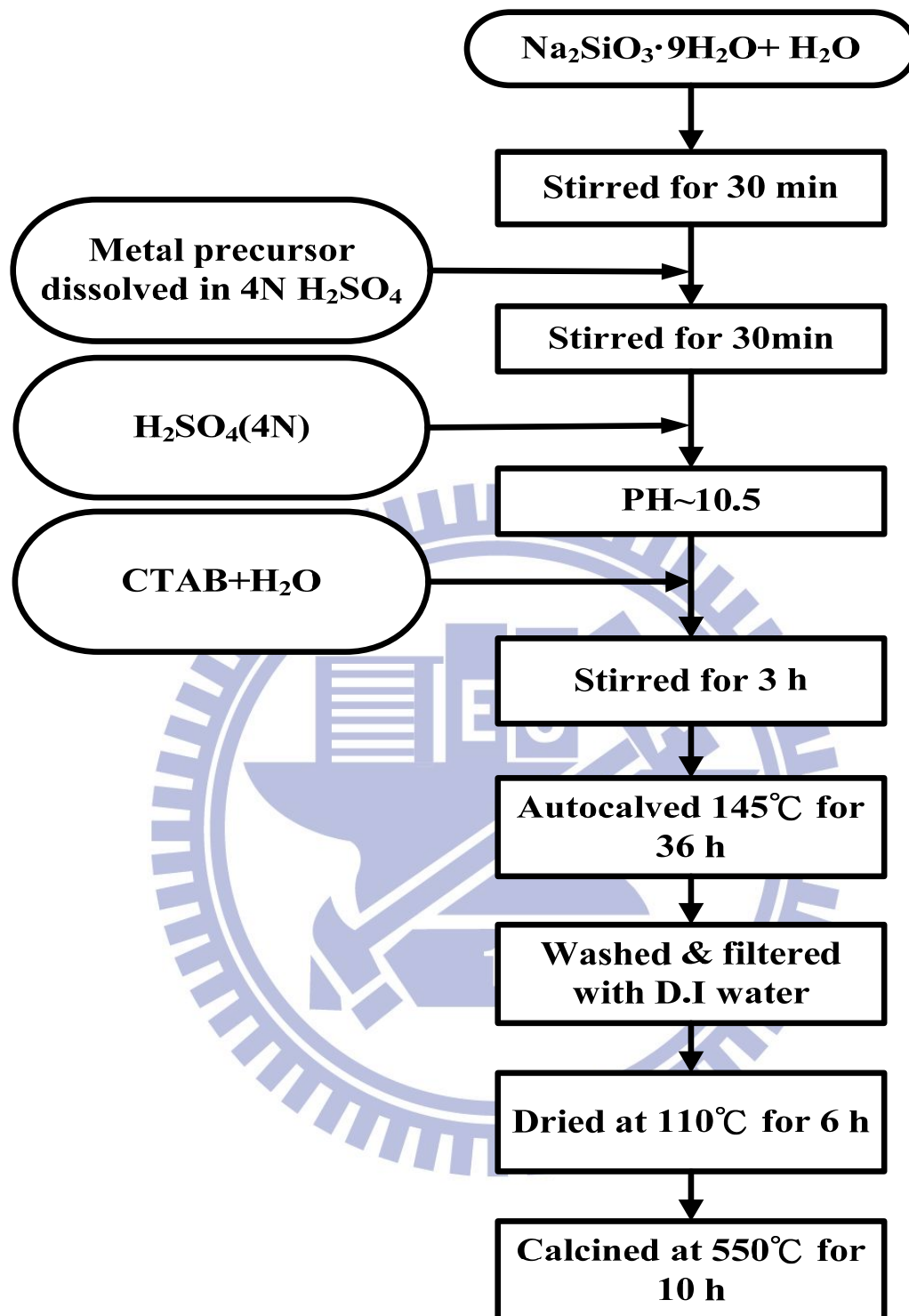


圖 3-2 金屬 MCM-41 分子篩光觸媒之製備流程

3.3.2 分析儀器簡述

3.3.2.1 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)

本研究使用清華大學貴儀中心之感應耦合電漿原子發射光譜分析儀進行觸媒金屬含量之分析，儀器型號為 Jarrell-Ash, ICAP9000，其金屬偵測極限可達 ppb，而進行分析前需將固體待測樣品以微波消化方式溶成液體。

ICP-AES 之原理為將樣品溶液導入由高頻電子感應所產生的高溫氫氣電漿中，因受熱使樣品發生去溶劑、分解、原子化或離子化及激發等過程，而受激發後待測元素會射出特徵光，隨著不同波長會形成光譜，根據光譜中各特徵光的波長進行定性分析，並根據光譜的強度積分進行定量分析。

3.3.2.2 高解析 X 光繞射儀(High Resolution X-ray Diffractometer, HRXRD)

本研究使用中興大學貴儀中心之高解析 X 光繞射儀進行樣品的結構分析，分析時以 Cu K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)為放射源，操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描範圍 2~30 $^{\circ}$ ，掃描速度 1 $^{\circ}$ /min。

X 光繞射原理為當 X 光入射至樣品表面時，因晶格的光柵作用會產生繞射現象，當入射光角度滿足布拉格繞射公式($\lambda=2d\sin\theta$)， λ 為

X 光入射波長， d 為晶面間距， θ 為入射角)時，會產生建設性干涉，形成圖譜上之繞射線，而經由繞射線可判斷出晶格的原子排列與晶體結構。

XRD 之所以可以鑑定物質的結晶情況，是因為若粉末之結晶有成規則排列，當 X 光入射後會產生繞射現象，而不同的晶面排列情況會產生不同的繞射角度與繞射強度，因此可以觀察出不同樣品的晶格差異，並鑑定出某結晶物質的存在。

3.3.2.3 比表面積分析儀(Specific surface area analysis, BET)

本研究所使用的比表面積分析儀型號為 Micromeritics, ASAP2000，其可量測樣品之比表面積、孔徑分布與孔洞大小。在進行量測時，樣品會先於 350°C (10^{-6} mbar) 下除氣 6 小時，再於 77K 溫度下進行氮氣之吸附，即可得等溫吸附曲線圖。

比表面積分析儀是利用存在於氣體分子與待測樣品表面之間的凡得瓦力，當吸附氣體達到平衡時，測量此平衡吸附時的壓力與氣體量，再利用於 1938 年被 Brunauer, Emmett 與 Teller 所提出的 Langmuir Isothermal 此等溫吸附方程式計算，即可得樣品之單層吸附量，並進一步算出樣品之比表面積。而 BET 法適用於粉末及多孔材料(包括奈米粉末與奈米級多孔材料)之比表面積測定，在量測之前皆需對樣品

進行除氣處理，排除原先吸附於樣品上之氣體，以提高樣品分析之準確度。而一般樣品是採用氮氣做為分析的吸附氣體，若進行比表面積極小之樣品，則吸附氣體可改選用氬氣。

3.3.2.4 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)

本研究利用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210 高解析穿透式電子顯微鏡進行樣品型態分析，其主要構造可分為電子槍、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，聚焦後可使電子束直徑變小，接著利用此電子束撞擊待測樣品，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和聚焦後可在螢光板上形成影像。本研究樣品進行分析前先將樣品置於乙醇中，利用超音波震盪器將樣品均勻分散於乙醇中，接著取少量滴於銅網上，待樣品乾燥即可進行分析，而本研究樣品進行分析時加速電壓為 120KV。

3.3.2.5 傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR)

本研究所使用的傅立葉紅外線光譜儀型號為 BRUKER, VECTOR 22，進行分析前先將待測樣品與 KBr 以重量比 1:40 比例均勻混合，

接著利用壓錠機將此混合樣品壓成片狀，接著置入分析儀樣品槽中進行分析，掃描波數設定為 600 至 4000cm^{-1} 。

傅立葉紅外線光譜儀之原理為利用紅外線為分析光源，由於不同分子鍵結會有不同振動與轉動之能階，當吸收適當頻率的紅外光後，其分子會從基態躍升至激發態，使入射光強度減弱，並在紅外光光譜中形成紅外光的吸收帶，而不同分子其有不同的振動能階，故可得其相對應之吸收帶，即為紅外線光譜圖。由於本研究之樣品為固態樣品，所以分子和分子間會彼此束縛，故只有振動光譜。

3.3.2.6 紫外/可見光光譜分析(UV-Vis spectrophotometer)

本研究所使用之分光光譜儀型號為 HITACHI U3012 UV/VIS Spectrophotometer，並以氧化鋁(Al_2O_3)為參考物，光譜掃描範圍為 200nm 至 800nm ，掃描速度為 $60\text{nm}/\text{min}$ 。

紫外/可見光光譜儀為一種分析材料透光率與反射率的儀器，其基本原理為根據光電效應，當紫外與可見光和分子作用時，使電子躍遷到另一能量較高的軌域，記錄吸收光之後電子於激發態時的振動模式，此吸收光強度對波長(λ)所得的圖，即為紫外與可見光譜。而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之紅移或藍移的現象。本研究利用波長掃描模式進行全波段掃描粉體反射率 R ，利用 Kubelka-Munk $\text{Abs}=(1-R)^2/(2\times R)$

此方程式將反射率換算成吸光度，即可知粉體之光吸收範圍。而在分析 UV-Vis 之吸收光譜時，吸收峰起始曲線最大斜率處延伸所形成之傾斜線，其與底部水平基線延長線的交叉點即為此光觸媒之吸收波長，進而可再算出光觸媒能隙 (Bao et al., 2001)。

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

本研究利用清華大學貴儀中心之化學分析電子能譜儀進行光觸媒表面元素分析，分析時所使用的 X 光源為鋁靶(Al Ka，能量 1486.6ev)，掃描後之數據以 C 1s(Binding energy 為 284.6ev)進行校正。

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 Eq. (12)所示：

$$E = h\nu - E_z - \omega \quad (12)$$

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，故其光電子動能也會有所不同，因此可以利用光電子動能不同之特性來判別其元素種類。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。

3.3.3 產物分析-氣相層析儀

本研究以氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC-FID) 做為產物定量分析之儀器，而本研究所使用的氣相層析儀型號為SRI-8610C，其分析條件彙整於表3-1。另外為了定量本研究所得之主要產物甲烷其濃度，則是配製不同濃度之甲烷標準品，以氣密針抽取1 mL注入GC，而烘箱分析溫度維持40°C，利用GC產生的訊號面積值與不同濃度做圖即可得到甲烷之檢量線，如圖3-3與圖3-4所示。

氣相層析儀主要是利用不同化合物在層析管柱中的停留時間不同而將化合物分離，接著 FID 檢測器將化合物燃燒離子化後得到電流訊號值，經由檢量線換算即可得到化合物之濃度。圖3-5為本研究之產物甲烷其標準品濃度為0.37 μ mol之GC分析圖譜，而甲烷在本研究所使用之GC條件下其停留時間為3.8分鐘。

表3-1 甲烷分析之GC操作條件

Analytic Column: Porapak Q
Length : 5m
Diameter : 1/8"
Carrier gas: 99.999% 氮氣
Oven temperature : 40°C
Injector temperater : 200°C
Detector : 火焰離子偵測器(Flame ionization detector) (250°C)

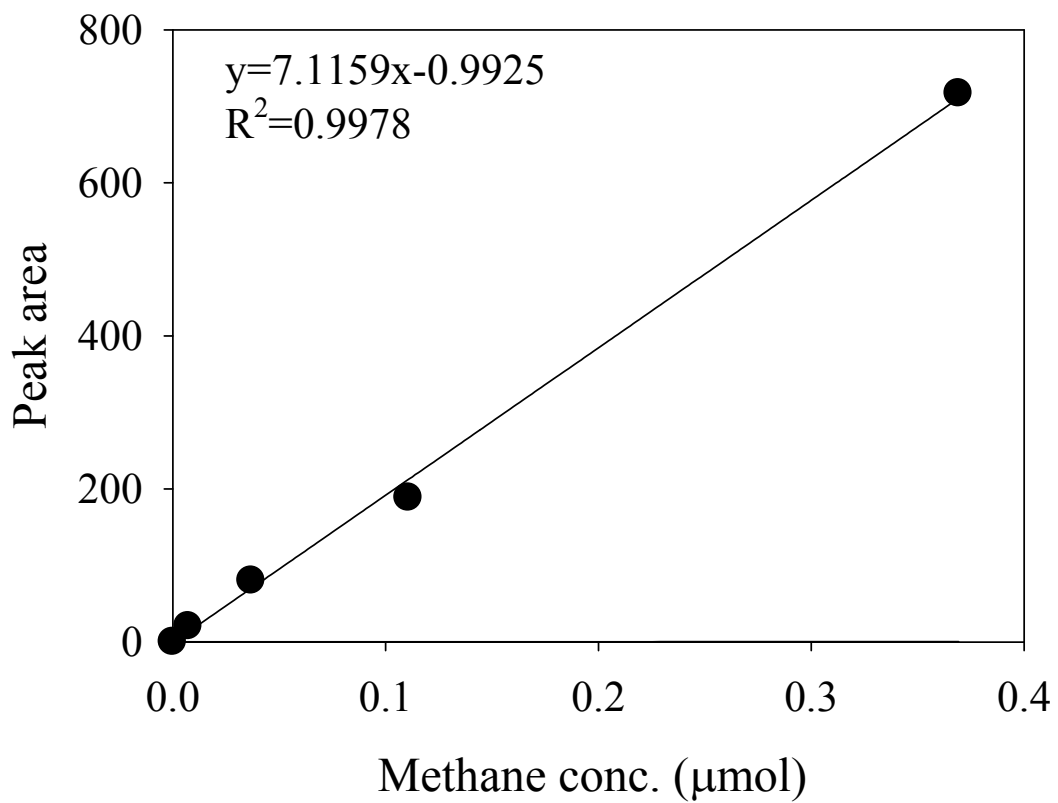


圖 3-3 甲烷檢量線(低濃度)

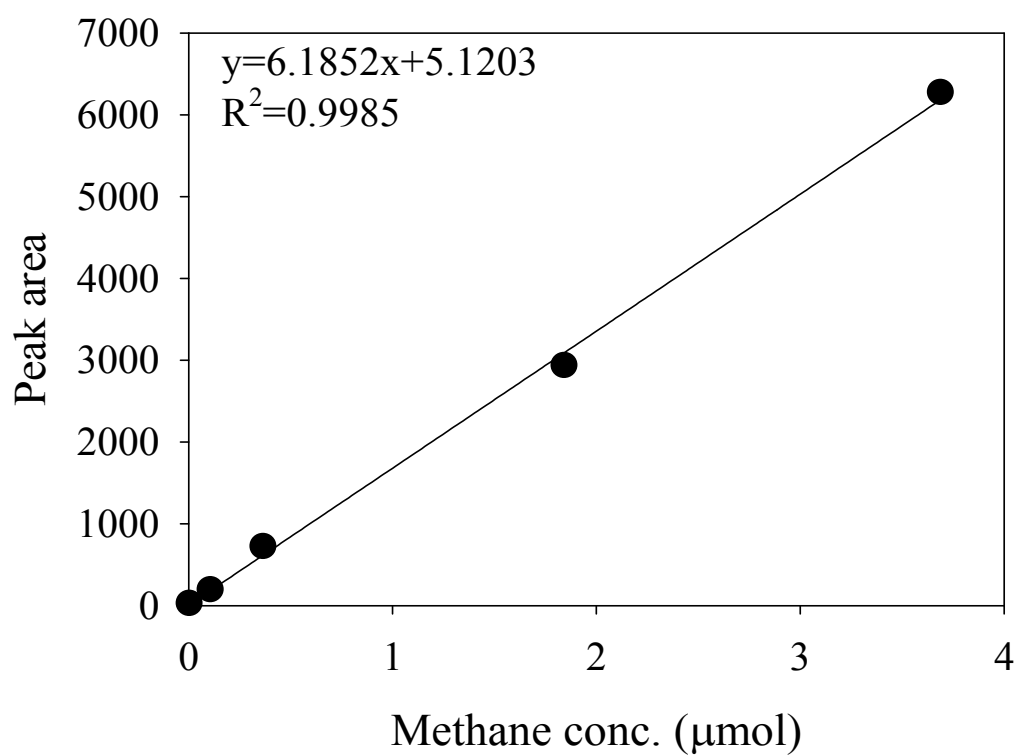


圖 3-4 甲烷檢量線(高濃度)

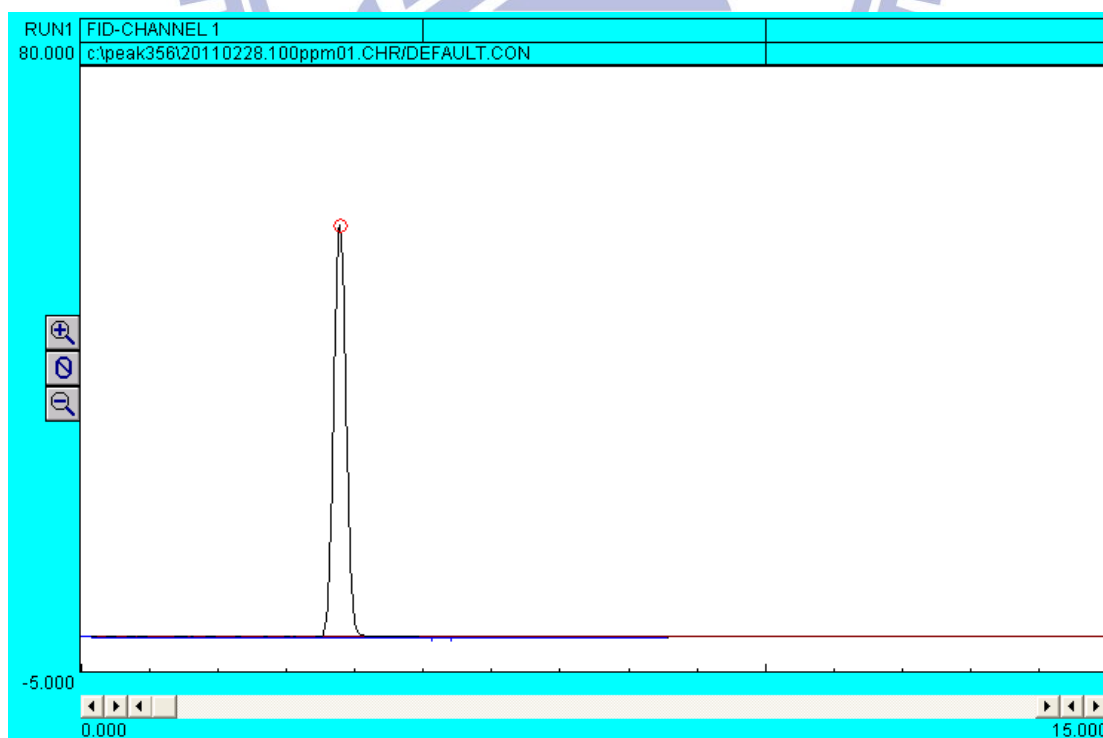


圖 3-5 甲烷之 GC 分析圖譜範例

3.4 二氧化碳光催化還原之實驗流程

本研究以批次式反應器做為二氧化碳光催化還原反應之測試方法，實驗之反應系統如圖3-6所示。本研究將0.2克光觸媒粉體懸浮於300毫升之去離子水中，並且加入0.2M的乙醇胺或氫氧化鈉或氨水做為二氧化碳的吸收劑，而在開燈反應前先用高純度二氧化碳鋼瓶氣體沖提反應器一小時，以確保反應器內除了二氧化碳外無其他氣體殘留，並且使二氧化碳能飽和溶解於溶液中，接著將出口閥關閉，調整進口端二氧化碳壓力，使整個反應器壓力維持約為 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ ，接著利用兩枝共9瓦且波長為254nm之紫外燈進行反應，並於紫外燈與反應器玻璃槽體最外緣之中間點測其總光強度為 $37\text{mW}/\text{cm}^2$ ，實驗進行時每30分鐘以氣密式注射針採集頂空之氣相樣品(抽取體積為1毫升)，總反應時間為四小時，最後利用GC-FID進行樣品分析。而本實驗之操作參數整理於表3-2。

表3-2 二氧化碳光催化還原之實驗參數

觸媒	0.2 g metal-MCM-41
CO ₂ 吸收劑	乙醇胺、氫氧化鈉、氨水(三者擇一)；0.2M
CO ₂ 進氣濃度	99.999%
反應溶液體積	300ml
反應壓力	2 kg/cm ²
反應溫度	40°C、25°C
燈源	9W, 254nm, 37mW/cm ²

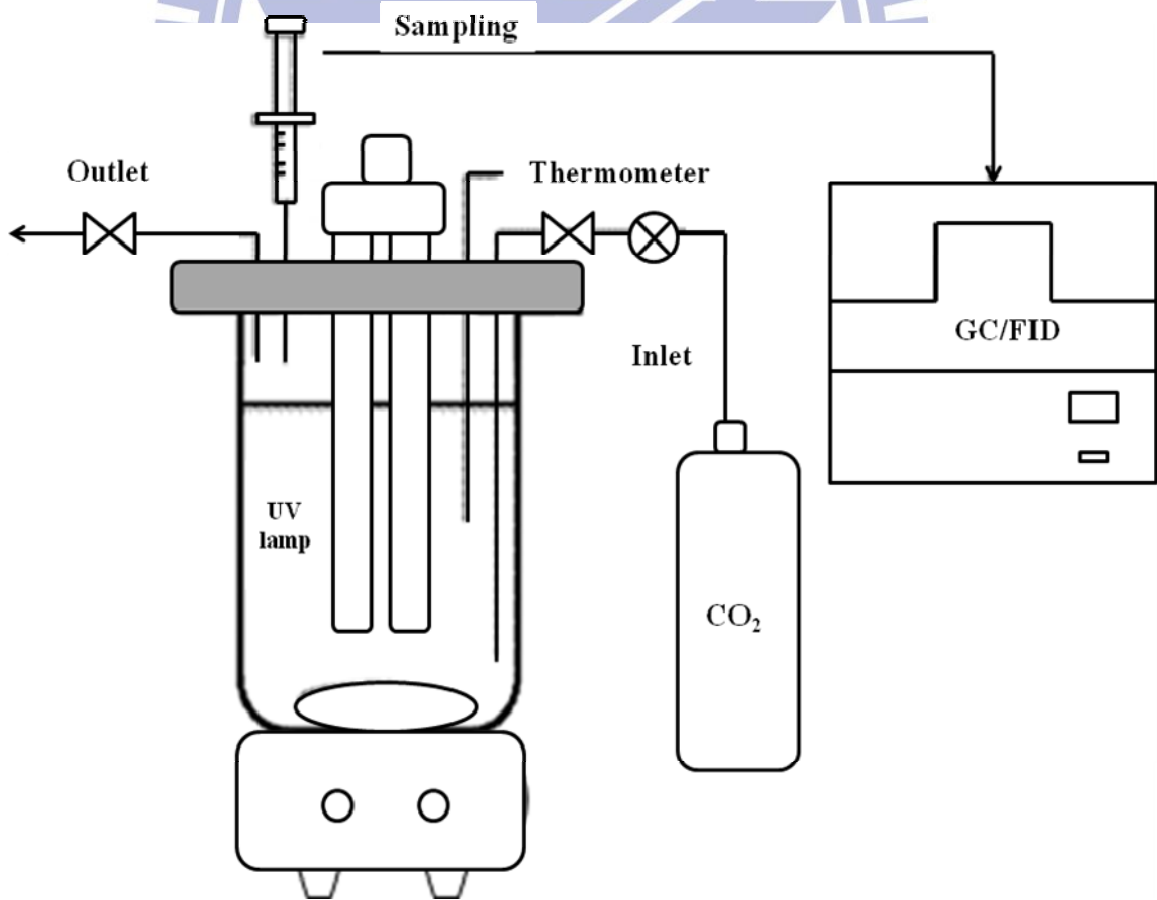


圖 3-6 二氧化碳光催化還原實驗系統示意圖

第四章 結果與討論

4.1 觸媒之物化特性分析

4.1.1 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀

表4-1為ICP-AES分析不同觸媒之金屬含量結果。在雙金屬部分其雙金屬是各以一比一之莫耳比進行合成，故Ti-MCM-41(200)與其他Si/Metal比例為100的雙金屬之理論Ti含量應相同，此部分經由ICP-AES分析結果可獲得印證，其Ti含量皆介於0.20至0.23wt%之間，顯示植入MCM-41中的Ti含量並不會受到不同金屬的影響；此結果同樣可由Ti-MCM-41(100)與Mo-Ti-MCM-41(50)Ti含量相近得到驗證。

表4-1 以ICP-AES分析觸媒之金屬重量含量(wt%)成分結果

Sample	Ti(%)	V(%)	Zn(%)	Zr(%)	Mn(%)	Mo(%)
Ti-MCM-41(100)	0.43	-	-	-	-	-
Ti-MCM-41(200)	0.21	-	-	-	-	-
V-Ti-MCM-41(100)	0.23	0.03	-	-	-	-
Zn-Ti-MCM-41(100)	0.22	-	0.54	-	-	-
Zr-Ti-MCM-41(100)	0.22	-	-	0.68	-	-
Mn-Ti-MCM-41(100)	0.20	-	-	-	0.39	-
Mo-Ti-MCM-41(25)	0.77	-	-	-	-	0.03
Mo-Ti-MCM-41(50)	0.47	-	-	-	-	0.01
Mo-Ti-MCM-41(100)	0.23	-	-	-	-	0.004

註：-表示無此金屬

4.1.2 高解析 X 光繞射儀

圖 4-1 為不同金屬觸媒之 XRD 分析圖譜。根據文獻指出，中孔洞材料 MCM-41 其圖譜在 $2\theta=2$ 至 10 度之間分別有(100)、(110)、(200)與(210)四個晶面，這些晶面為具有規則排列之六角柱狀結構(Kresge et al., 1992)。

經由圖 4-1 之結果可看出植入不同金屬後之觸媒，其特徵峰與文獻中純 MCM-41 相比，在(200)與(210)此兩個晶面無明顯的特徵峰強度，代表觸媒之孔洞結構規則度下降。推測其可能原因為當加入金屬前驅物進行合成反應時，金屬並沒有很均勻的進入 MCM-41 骨架結構中，也有可能是在 MCM-41 表面形成金屬氧化物，破壞原本中孔洞結構的均勻性，造成孔洞直徑變小與壁厚增加，但其六角柱狀結構卻沒有遭到破壞，顯示其仍維持 MCM-41 之中孔洞結構，此種特性在文獻上亦有提及(Kong et al. 2005)。另外，經由圖 4-2 不同金屬含量之 Mo-Ti-MCM-41 之 XRD 結果可以看出，隨著金屬含量的增加，其(100)與(110)兩個晶面的特徵峰強度則是有下降的趨勢，由此結果依然可以印證當加入金屬後，其金屬會造成孔洞結構均勻度降低。

傳統 TiO_2 銳鈦礦(Anatase)主要繞射波峰約在 25.4 度，金紅石(Rutile)則是約在 27.5 度。而從圖 4-1 與圖 4-2 之結果中，並無發現傳統 TiO_2 之特徵峰；根據文獻指出，在化合物中其 TiO_2 含量需超過

10wt%或是 TiO_2 顆粒大小需大於 3nm 以上才足以在 XRD 繞射圖譜上發現 TiO_2 之特徵峰。故可推測本研究之觸媒未發現 TiO_2 特徵峰其可能原因為如有少部分未植入 MCM-41 骨架中之 Ti 原子，其在表面形成的顆粒很小或是形成無特定晶相之氧化鈦，故在 XRD 中無法被偵測到。而從圖 4-1 與圖 4-2 之結果同樣沒有發現 V、Zn、Zr、Mn、Mo 之金屬氧化物訊號，故可推測較有可能之原因為金屬大部分皆已被植入 MCM-41 之骨架中。

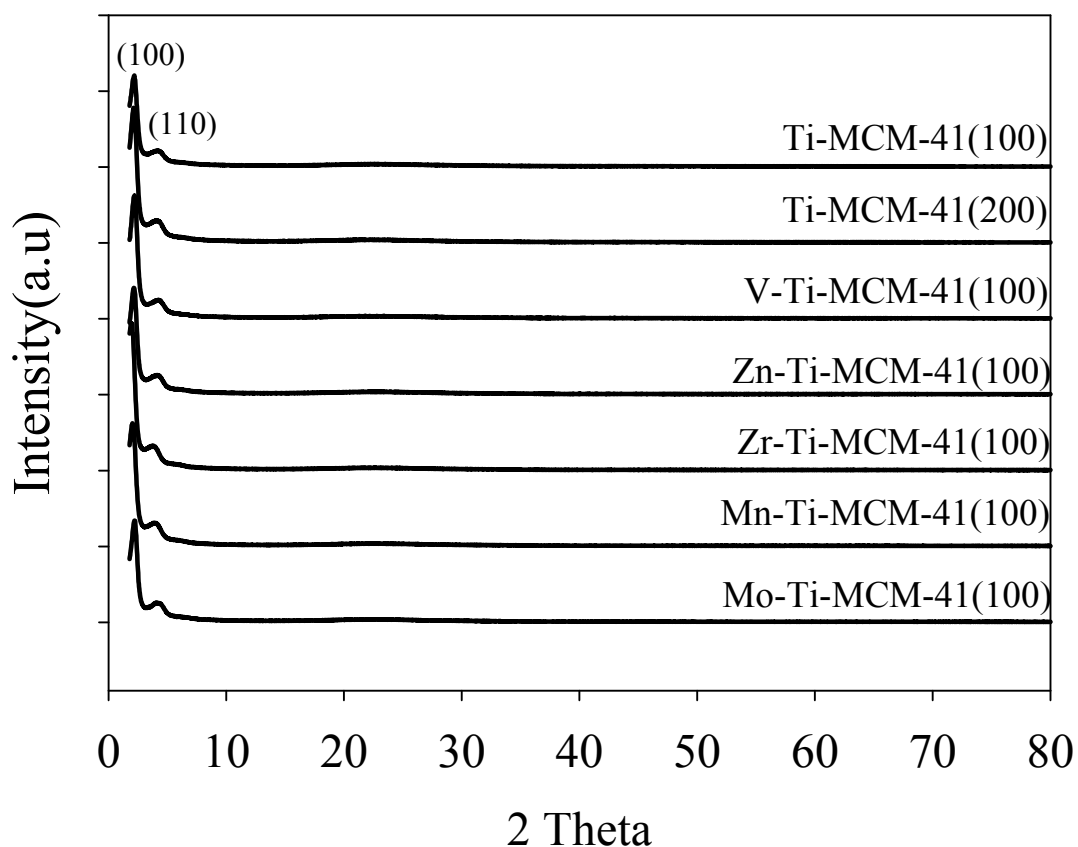


圖 4-1 不同金屬觸媒之 XRD 分析圖譜

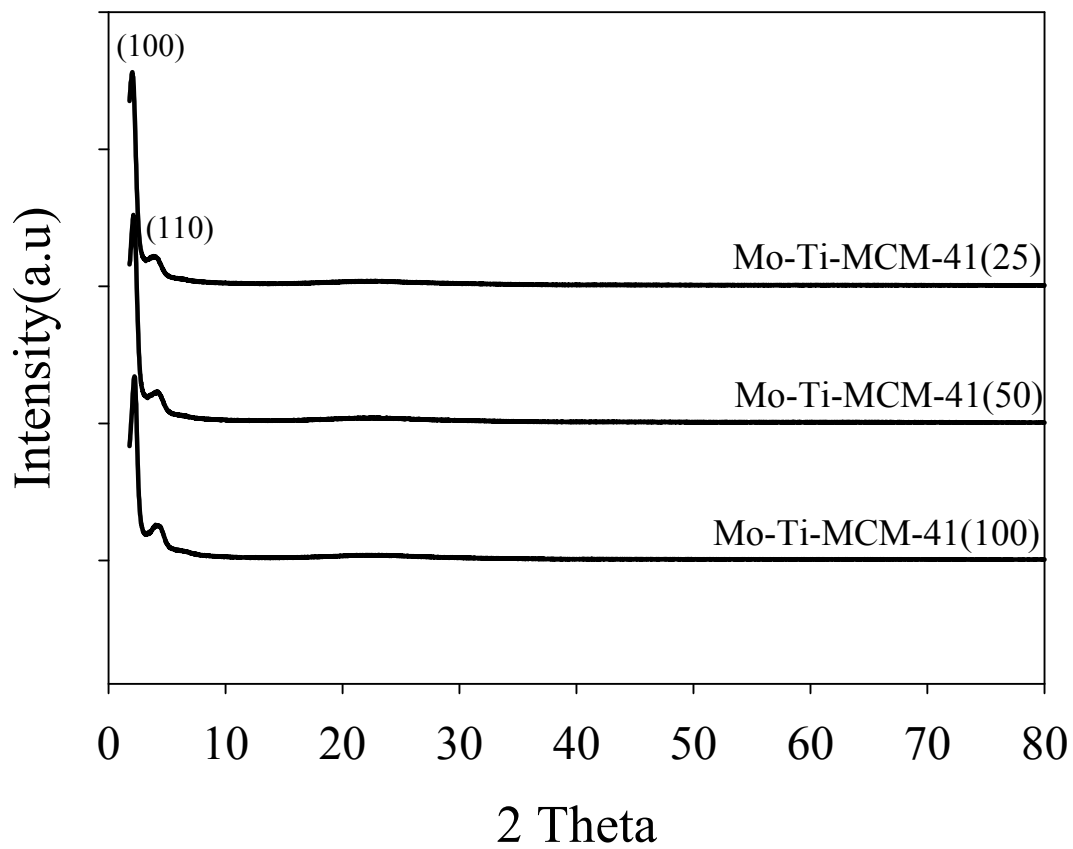


圖 4-2 Mo-Ti-MCM-41 之 XRD 分析圖譜

The caption is overlaid on a large, semi-circular watermark logo of National Sun Yat-sen University. The logo features a gear-like border and the year '1896' in the center.

4.1.3 比表面積分析儀

圖4-3與圖4-4為各種材料之氮氣吸脫附曲線圖。由結果可發現所有樣品在某一壓力範圍下，其氮氣吸脫附曲線圖皆有一急劇上升的現象，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)之定義可知本研究所有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)。

由圖4-3與圖4-4中可知，純MCM-41之氮氣吸脫附曲線在 $P/P_0=0.3$ 至 0.4 之間有一陡峭曲線，顯示其孔洞排列與孔洞大小之結構均勻度都不錯，然而當植入不同金屬後，此處曲線與純MCM-41相比則明顯平緩，表示當植入金屬後其結構之均勻度會下降(Kong et al., 2005)。另外Zr-Ti-MCM-41(100)與Mn-Ti-MCM-41(100)在 P/P_0 接近1的地方有出現一個迴圈，其表示觸媒孔洞結構並沒有非常的均勻，故形成觸媒顆粒間的間隙所造成，導致BET所測出其兩材料之孔體積有偏大的現象。

圖4-5與圖4-6為不同材料之孔徑分布結果，由純MCM-41之孔徑分布圖可看出未加入金屬之MCM-41其孔洞分布較為均勻，加入金屬後材料之孔洞均勻度則明顯下降，此結果也可與前述氮氣吸脫附結果相印證。

而以上之結果也可經由表4-2得知，加入金屬後之比表面積皆小於純MCM-41，而探討Mo-Ti-MCM-41不同金屬含量也可發現，金屬含量愈高，則其比表面積則愈低，此部分與文獻之結果相同(Selvaraj and Lee, 2005)，推測其原因可能為金屬在合成過程中並沒有完全植入MCM-41骨架中，而是少許在表面形成金屬氧化物，故會阻塞孔洞結構，造成材料之比表面積下降，破壞原本MCM-41之均勻孔洞排列，但由於在前述XRD之結果並無發現金屬氧化物的訊號，故可推測僅有非常少量金屬氧化物生成，大部分金屬主要還是被植入於MCM-41之骨架中。

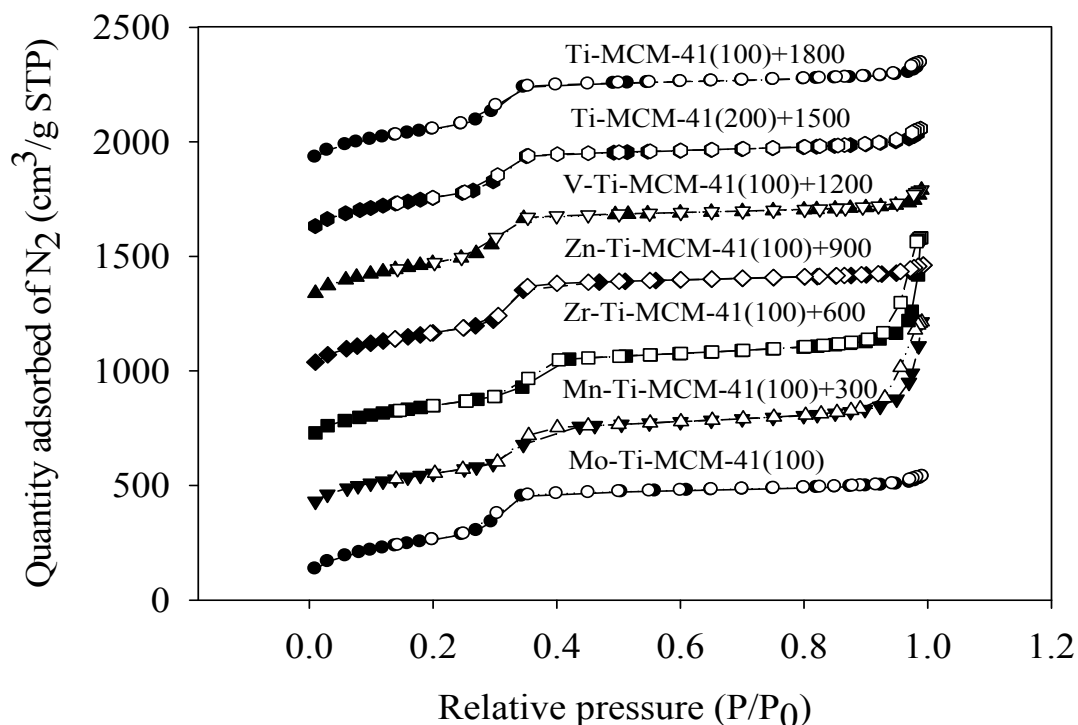


圖 4-3 不同金屬觸媒之氮氣吸脫附曲線圖(圖上各點之數值為原始數值分別由下而上累次加上 300 cm³/g 之數值)

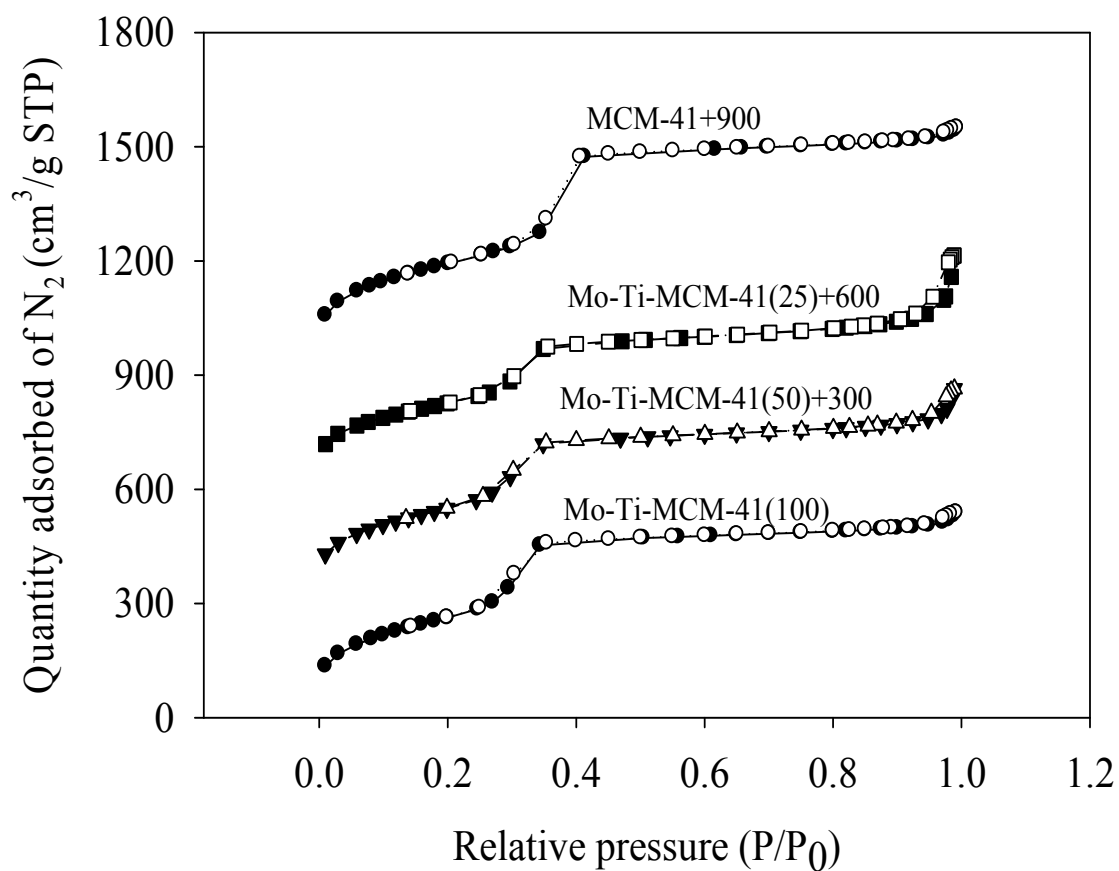


圖 4-4 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之氮氣吸脫附曲線圖(圖上各點之數值為原始數值分別由下而上累次加上 300 cm³/g 之數值)

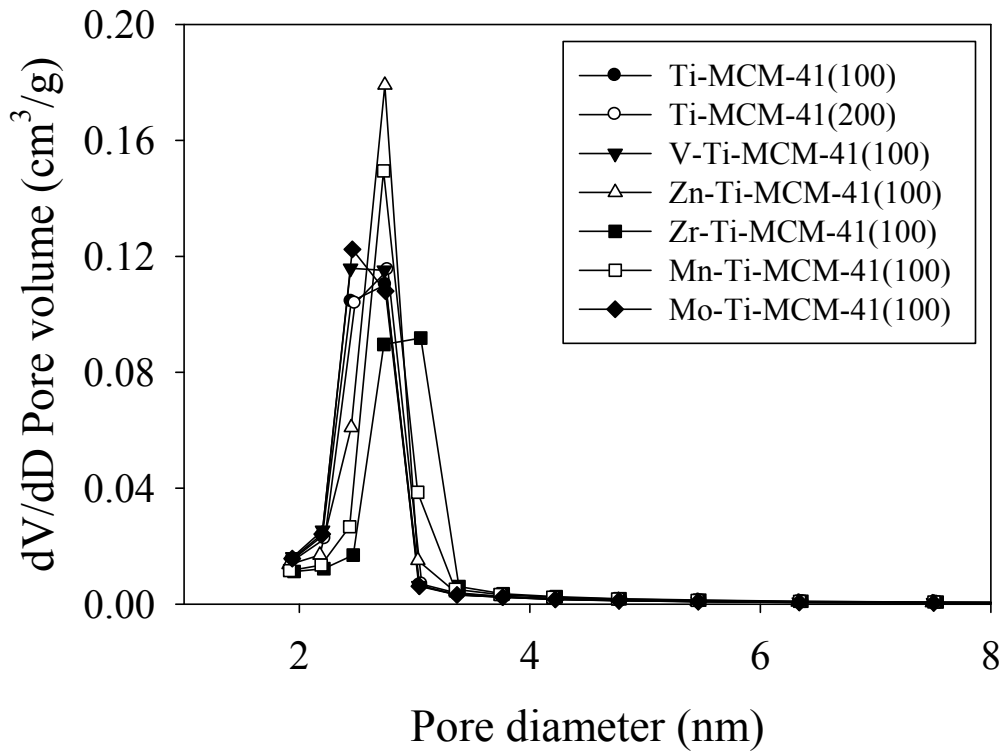


圖 4-5 不同金屬觸媒之孔徑大小分布情形

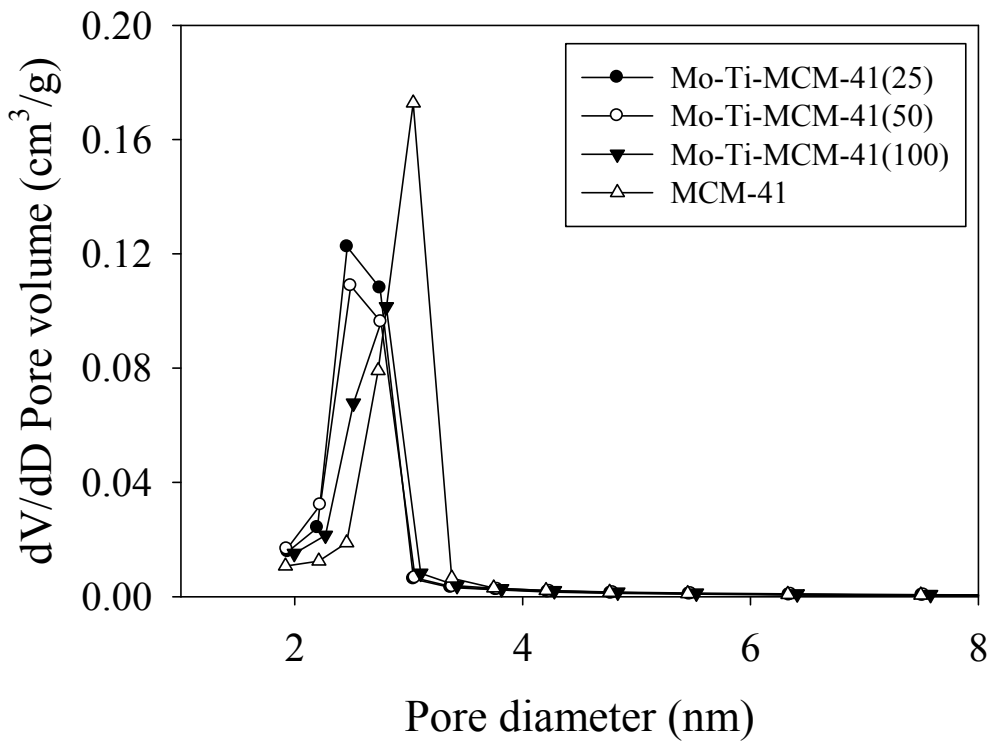


圖 4-6 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之孔徑大小分布情形

表4-2 觸媒之比表面積、孔洞大小與孔體積

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	DP, BJH(nm)	Pore volume(cm^3/g)
MCM-41	1065	3.1	1.1
Ti-MCM-41(100)	938	2.6	0.93
Ti-MCM-41(200)	939	2.6	0.95
V-Ti-MCM-41(100)	995	2.6	1.0
Zn-Ti-MCM-41(100)	977	2.7	0.95
Zr-Ti-MCM-41(100)	910	2.8	1.5
Mn-Ti-MCM-41(100)	924	2.7	1.5
Mo-Ti-MCM-41(25)	830	2.8	1.0
Mo-Ti-MCM-41(50)	919	2.5	0.96
Mo-Ti-MCM-41(100)	968	2.7	0.93

4.1.4 穿透式電子顯微鏡

圖4-7與圖4-8為各材料之TEM分析結果，其分析倍率為80000倍，由分析結果可看出未添加金屬之MCM-41其孔洞結構很均勻的排列，而當加入不同金屬後其孔洞結構規則性也隨之降低，但依然還是可以看出其保有孔洞結構，而此部分TEM之結果與前述XRD、BET分析結果也可以相印證。

而從圖4-8中的H、I與J三個不同金屬含量的Mo-Ti-MCM-41之分析結果可以看出，金屬含量較少的Mo-Ti-MCM-41(100)與Mo-Ti-MCM-41(50)其孔洞排列比金屬含量較多的Mo-Ti-MCM-41(25)之均勻度更好，再次證明植入金屬之MCM-41其孔洞排列會隨金屬含量增加而降低。

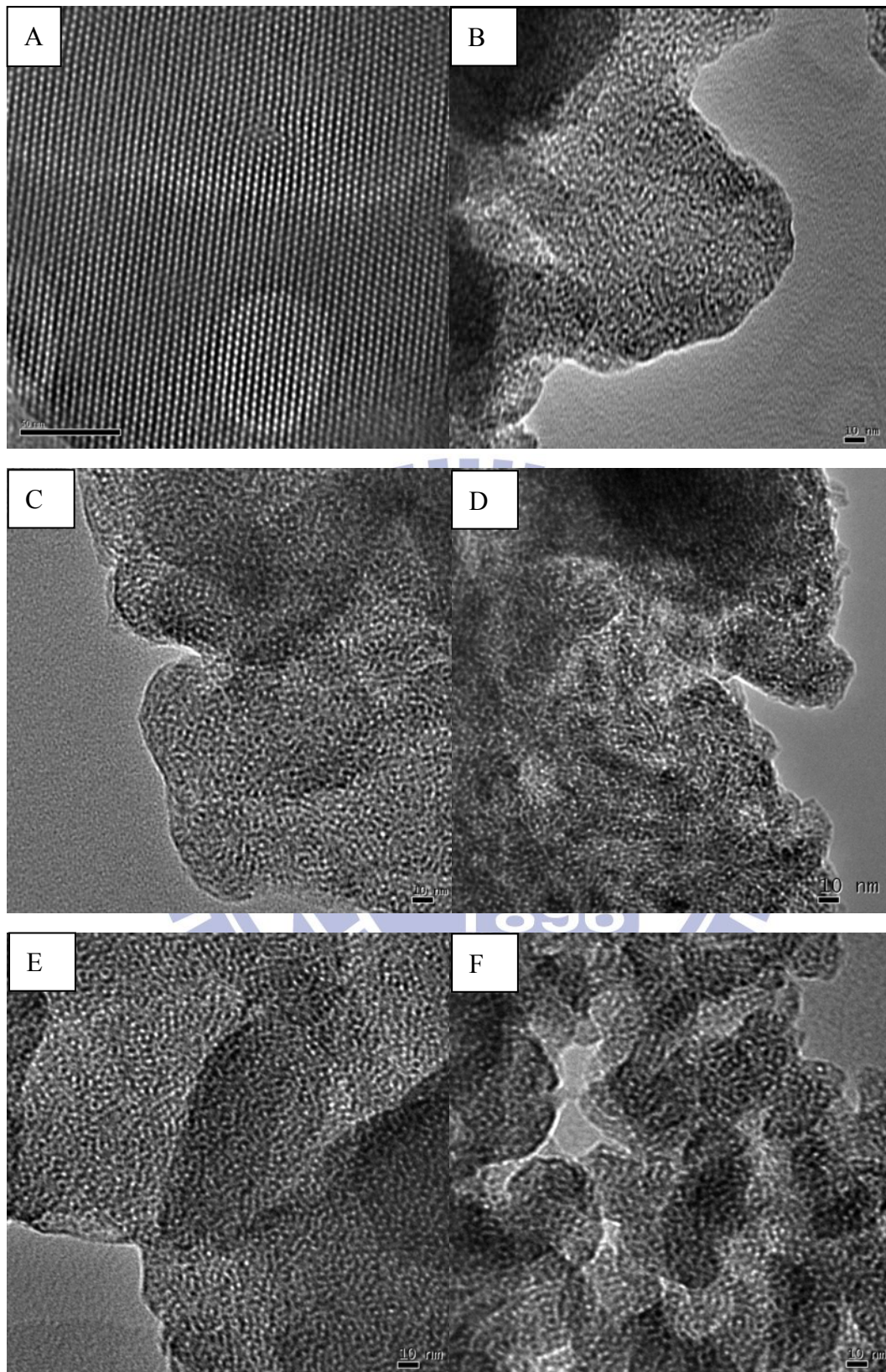


圖 4-7 MCM-41 與不同金屬觸媒之 TEM 分析結果(A)MCM-41
(B)Ti-MCM-41 (100)(C)Ti-MCM-41(200) (D)V-Ti-MCM-41(100)
(E)Zn-Ti-MCM-41(100) (F)Zr-Ti-MCM-41(100)

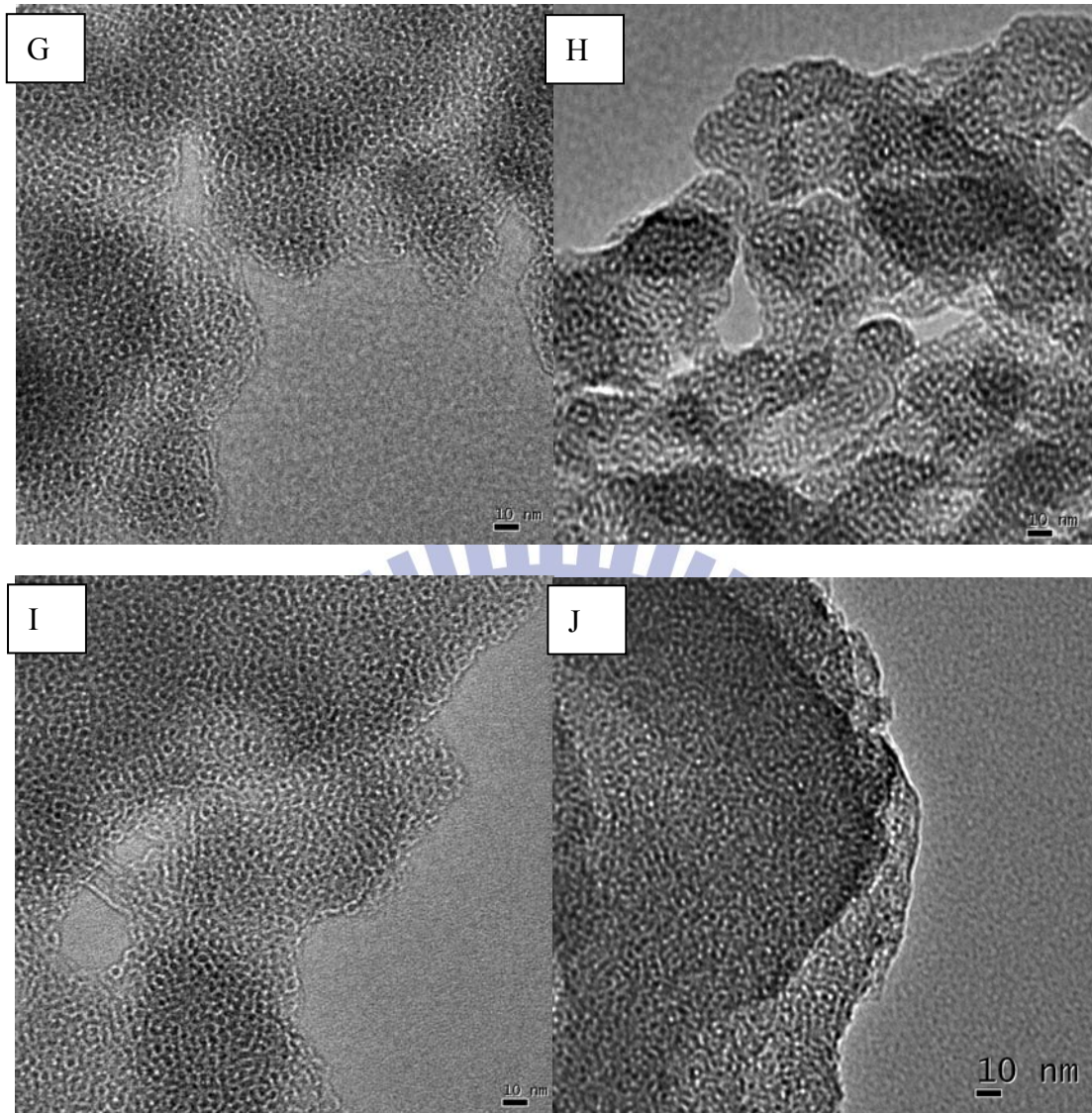


圖 4-8 不同金屬觸媒之 TEM 分析結果(G)Mn-Ti-MCM-41(100)
(H)Mo-Ti-MCM-41(25) (I)Mo-Ti-MCM-41(50) (J)Mo-Ti-MCM-41(100)

4.1.5 傅立葉紅外線光譜分析

圖4-9與圖4-10為本研究之材料FTIR分析結果。由結果可以發現MCM-41在 800cm^{-1} 、 1076cm^{-1} 與 1235cm^{-1} 存在三個譜峰，其代表MCM-41結構中Si-O-Si鍵結的振動(Chen and Lu, 1999)；而 968cm^{-1} 、 1639cm^{-1} 與 3500cm^{-1} 則為Si-OH或是 H_2O 之影響(Selvaraj and Lee, 2005)。

而由圖4-9與圖4-10之結果也可看出當植入金屬於MCM-41骨架中時，會造成 800cm^{-1} 與 1076cm^{-1} 這兩個譜峰往小波數偏移，這個現象根據文獻指出為原本Si-O-Si之鍵結其中Si被金屬取代，形成Si-O-M⁺之鍵結，故由此偏移之結果可知金屬確實有植入MCM-41骨架中(Rana and Viswanathan, 1998; Anunziata et al., 2008; Wang et al., 2011)。另外經由圖4-10之結果也可看出當提高金屬含量時，每個譜峰皆有往大波數移動的現象，此部分之結果也與文獻相符(Selvaraj and Lee, 2005)。

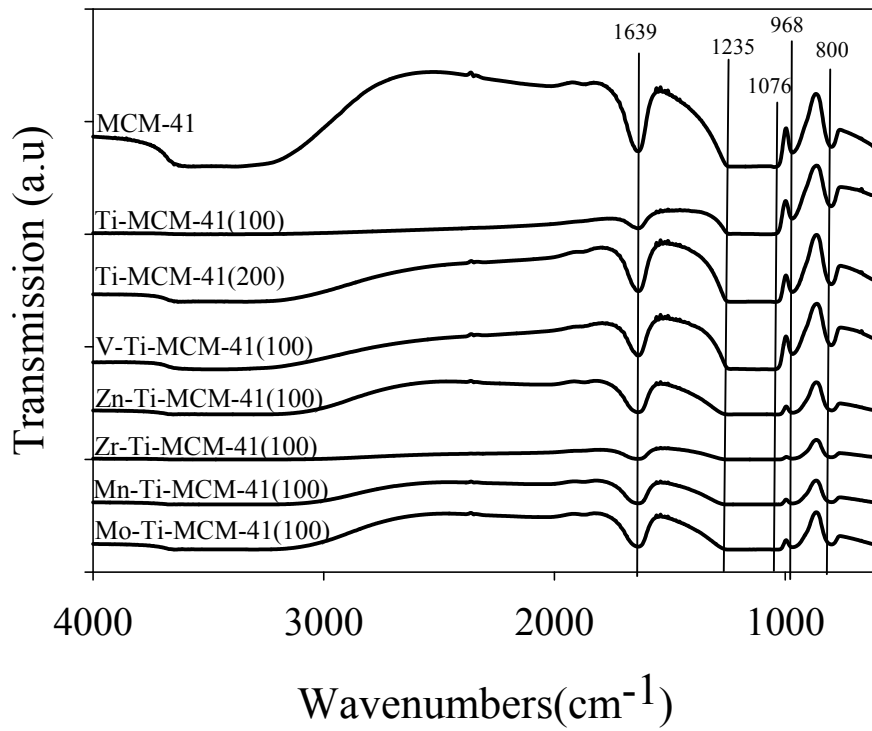


圖 4-9 MCM-41 與不同金屬觸媒之 FTIR 分析結果

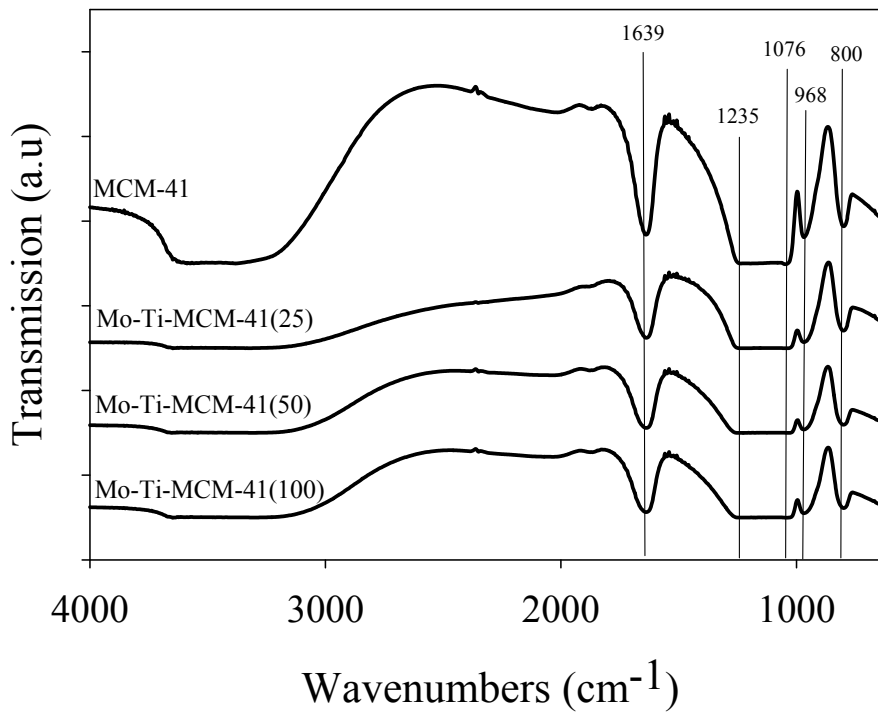


圖 4-10 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之 FTIR 分析結果

4.1.6 紫外/可見光光譜分析

圖4-11與圖4-12為各材料之UV-VIS吸收光譜分析結果。UV-VIS圖譜是由其吸收峰起始曲線最大斜率處延伸之傾斜線與基線延長線的交叉點決定出吸收波長，並可計算其能隙，結果整理於表4-3。

由UV-VIS分析結果可看出未添加金屬之MCM-41並沒有明顯的吸收現象，顯示其對於光源並無反應，其餘添加不同金屬之材料皆有明顯的吸收訊號，因此可得知金屬確實有進入MCM-41結構中。而從分析結果也可以看出全部材料之吸收波長皆介於254nm至280nm之間，故本研究選用254nm之波長燈源來進行實驗。另外由表4-3可知本研究所使用之材料其吸收波長皆小於商用P25，而此現象是由於本研究之TiO₂粒子尺寸較商用P25小，產生量子效應(quantum size effect)使吸收波長會有藍移的現象，而相同現象在文獻中亦有提及(Anpo and Takeuchi, 2003)。除此之外，亦有文獻指出Ti氧化物其吸光波長與bulk TiO₂相比會有藍移現象是因為Ti主要是以四配位的形式存在(Hwang et al., 2005)。

而Mn-Ti-MCM-41(100)吸收波長除了230nm外，於320nm還有另一個明顯吸收波峰，根據文獻指出其為Mn₃O₄以八面體存在時的吸收訊號(Zhang et al., 2002)，表示在製備Mn-Ti-MCM-41(100)時，有少量Mn沒有植入MCM-41骨架中，而是在MCM-41表面形成Mn₃O₄。

另外從圖4-12 不同金屬含量之Mo-Ti-MCM-41其UV-VIS結果也可看出，當提高金屬含量時，除了吸光之訊號強度增加外，其吸光波長也有往可見光移動之趨勢。Anpo and Takeuchi (2003)探討不同V含量之V-Ti-MCM-41時，同樣發現V含量越高其吸光波長有越往長波長移動之現象。

表4-3 不同金屬觸媒之吸收波長與能隙

樣品	吸收波長(nm)	能隙(ev)
Ti-MCM-41(100)	260	4.77
Ti-MCM-41(200)	255	4.86
V-Ti-MCM-41(100)	258	4.81
Zn-Ti-MCM-41(100)	254	4.88
Zr-Ti-MCM-41(100)	255	4.86
Mn-Ti-MCM-41(100)	265	4.68
Mo-Ti-MCM-41(25)	280	4.43
Mo-Ti-MCM-41(50)	260	4.77
Mo-Ti-MCM-41(100)	256	4.84

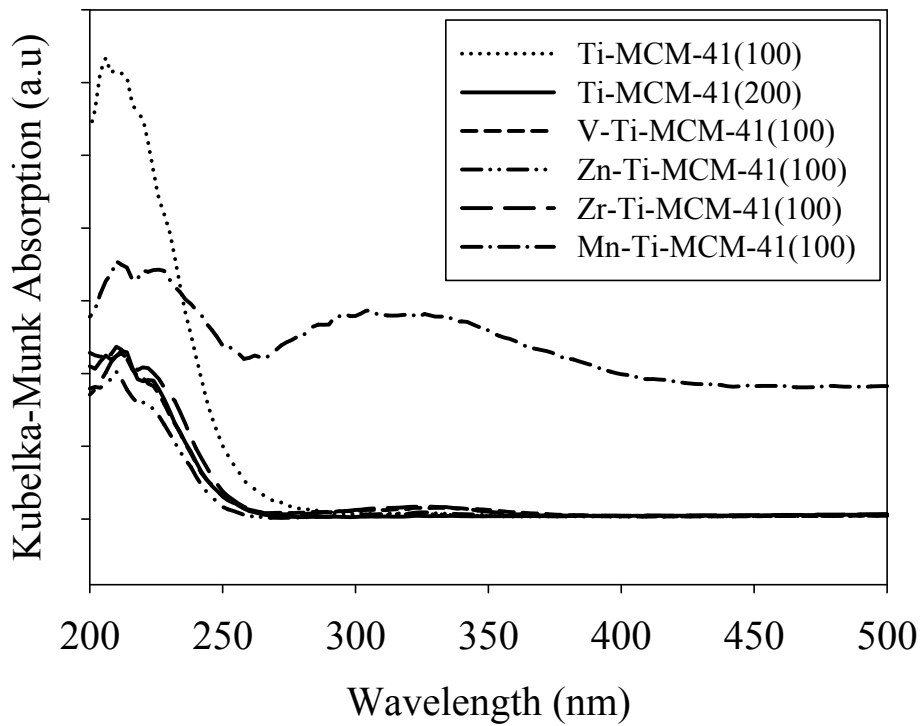


圖 4-11 不同金屬觸媒之 UV-VIS 吸收光譜

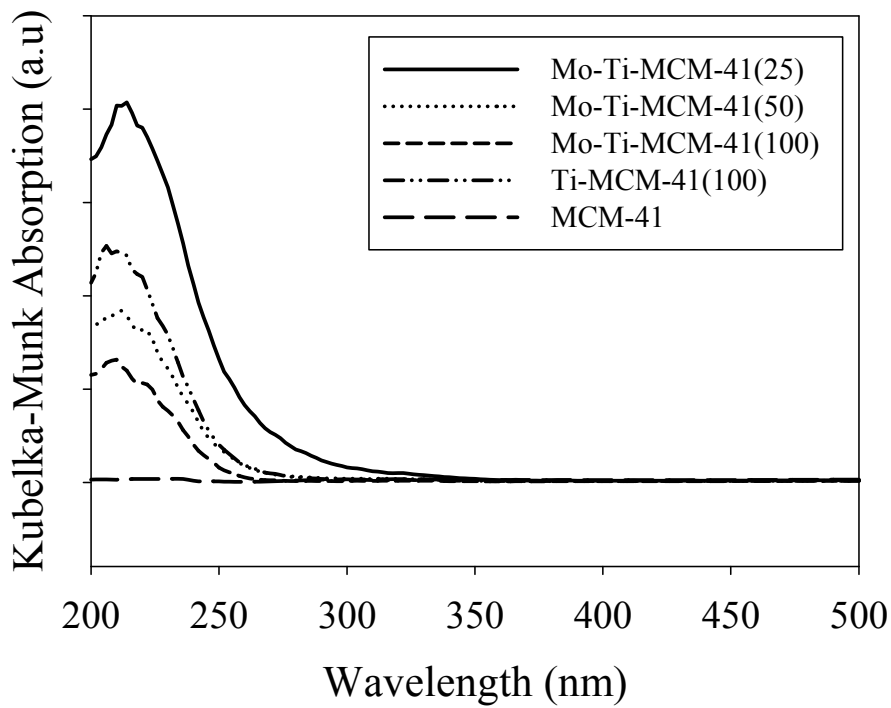


圖 4-12 MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之 UV-VIS 吸收光譜

4.1.7 化學分析能譜儀

本研究利用ESCA分析材料表面元素之化學狀態與氧化態；儀器使用之X光源為鋁靶(Al Ka，能量1486.6ev)，掃描後數據以C 1s (Binding energy為284.6ev) 校正。

圖4-13與圖4-14為本研究所使用之不同金屬其ESCA全元素掃描圖譜，由圖譜結果可發現Si、O與C三種元素。而Si與O為MCM-41結構中的主要元素，故可在掃描圖譜中清楚看到Si與O之訊號；而C則是因為材料本身會吸附空氣中之CO₂或是有機物，故在掃描圖譜上也能發現C之訊號。

在全元素掃描中，並無發現有其他金屬的訊號，推測原因為ESCA為一種表面分析儀器，其偵測之深度約為3-10nm，而本研究之材料是利用水熱法一步合成，故大部分金屬皆植入MCM-41之骨架中，所以材料表面之金屬含量相對於Si與O來說非常少，因此在全元素掃描圖譜中並無法明確發現金屬的存在。

圖4-15至圖4-17為各材料之Ti局部掃描分析結果，經由C 1s(284.6ev) 校正後，在分析圖譜上並沒有發現Ti 2p_{1/2}之訊號，其原因為由於金屬含量太少，故在分析圖譜上僅能偵測到訊號相對較強之Ti 2p_{3/2}其訊號。由結果可看出各材料之Ti 2p_{3/2}之Binding energy皆落在461ev至463ev之間，而根據文獻指出，Ti如果以四配位鍵結於MCM-41

之骨架中，其Ti $2p_{3/2}$ 之Binding energy為460ev，而如果Ti是以八配位TiO₂形式存在於MCM-41表面，則其Ti $2p_{3/2}$ 之Binding energy為458ev (Araujo et al., 2008； Eimer et al., 2008)。將各材料之Ti局部掃描之結果與文獻對照可發現本研究之材料其Ti $2p_{3/2}$ 之Binding energy較接近以四配位存在時的Binding energy，故可以得知本研究所使用之材料其Ti的化學環境皆以四配位為主，顯示Ti有成功植入於MCM-41骨架中。

圖4-18為各雙金屬觸媒Ti以外另一金屬元素的局部掃描分析結果，首先探討V-Ti-MCM-41(100)中的V元素，其結果如圖4-18(A)所示。根據文獻指出，當V以四配位鍵結時其V $2p_{3/2}$ Binding energy是介於515.7ev-515.4ev；如果是V₂O₅存在則其V $2p_{3/2}$ Binding energy是介於517.5ev-516.5ev (George et al., 2005)。但本研究中的V-Ti-MCM-41(100)此材料並無發現V $2p_{3/2}$ 之訊號，推測其原因為V 2p軌域其束縛能與O 1s能量接近，因此容易受到O 1s satellite line的干擾，造成訊號不明顯(Jha et al., 2006)。此外也有可能大部分的V皆已植入MCM-41之骨架中，故ESCA無法偵測到V。

接著探討Zn-Ti-MCM-41(100)中的Zn元素，結果如圖4-18(B)所示。本研究之Zn $2p_{3/2}$ 之Binding energy為1022ev，但根據文獻指出，Zn其金屬態(1021.8ev)與氧化態(1021.8ev-1022.3ev)之 $2p_{3/2}$ Binding energy過於接近，故無法從XPS分析結果中判斷Zn的鍵結價態(Albero

et al., 2008)。

另外，探討Zr-Ti-MCM-41(100)中的Zr元素，結果如圖4-18(C)所示。本研究Zr-Ti-MCM-41(100)中Zr $3d_{5/2}$ 之Binding energy為183ev，根據文獻指出，Zr以四配位鍵結於孔洞材料時其 $3d_{5/2}$ 之Binding energy介於182.8ev-183.3ev之間；以金屬氧化態ZrO₂存在時其 $3d_{5/2}$ 之Binding energy介於181.9ev-182.2ev之間(Liu et al., 2006； Jiang et al., 2011)。故可知本研究所使用之Zr-Ti-MCM-41(100)其Zr是以四配位鍵結於MCM-41之骨架中。

至於Mn與Mo其結果如圖4-18(D)至(F)所示。在局部掃描結果中沒有明顯訊號，推測原因可能因為Mn與Mo大部分皆植入MCM-41結構中，故偵測不到其訊號。

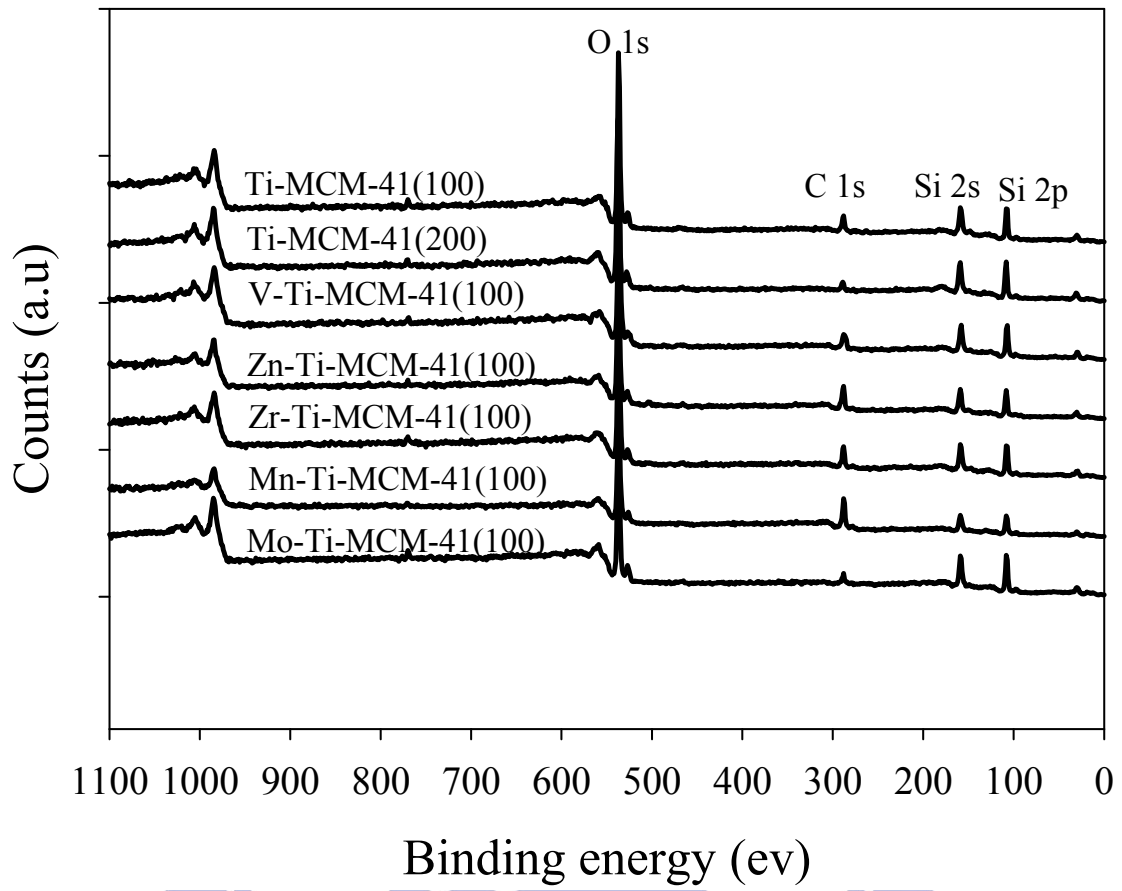


圖 4-13 不同金屬觸媒之 ESCA 掃描光譜圖

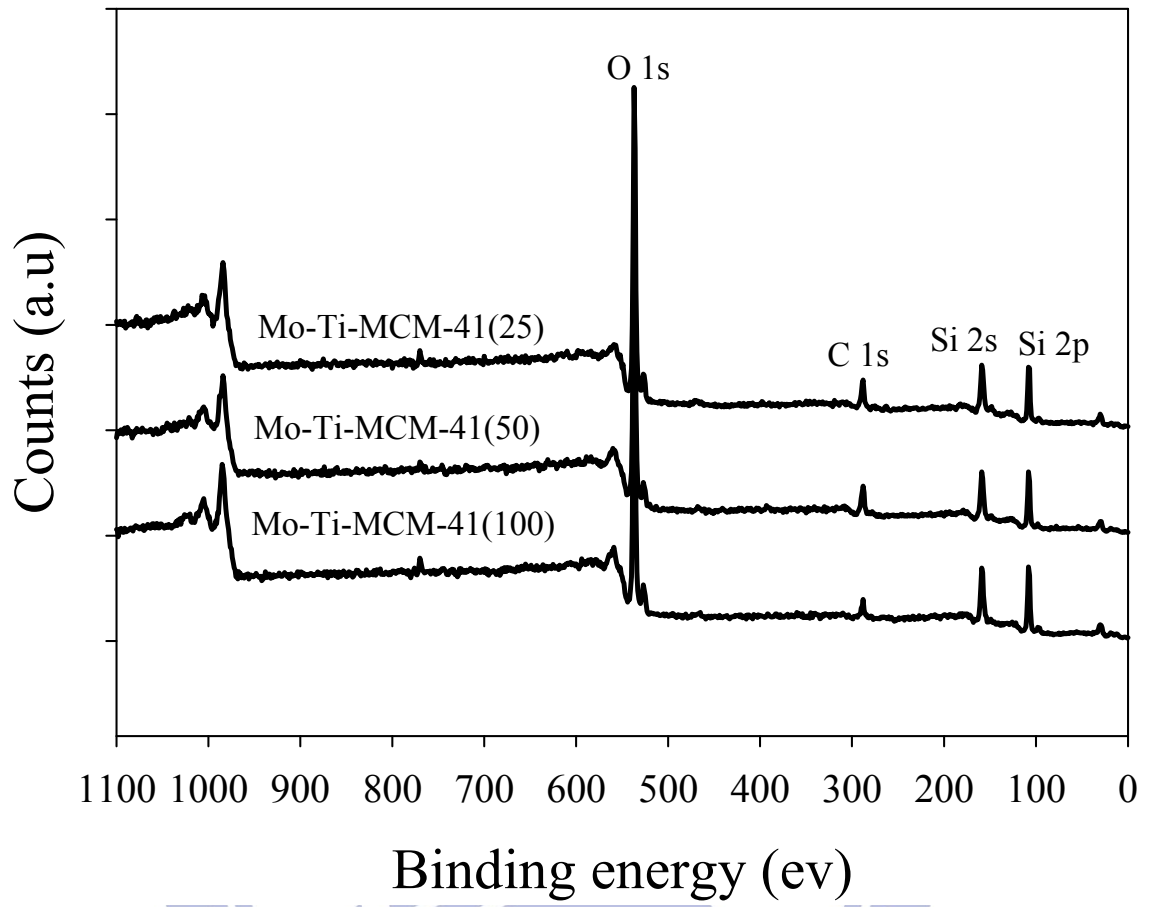


圖 4-14 Mo-Ti-MCM-41ESCA 掃描光譜圖

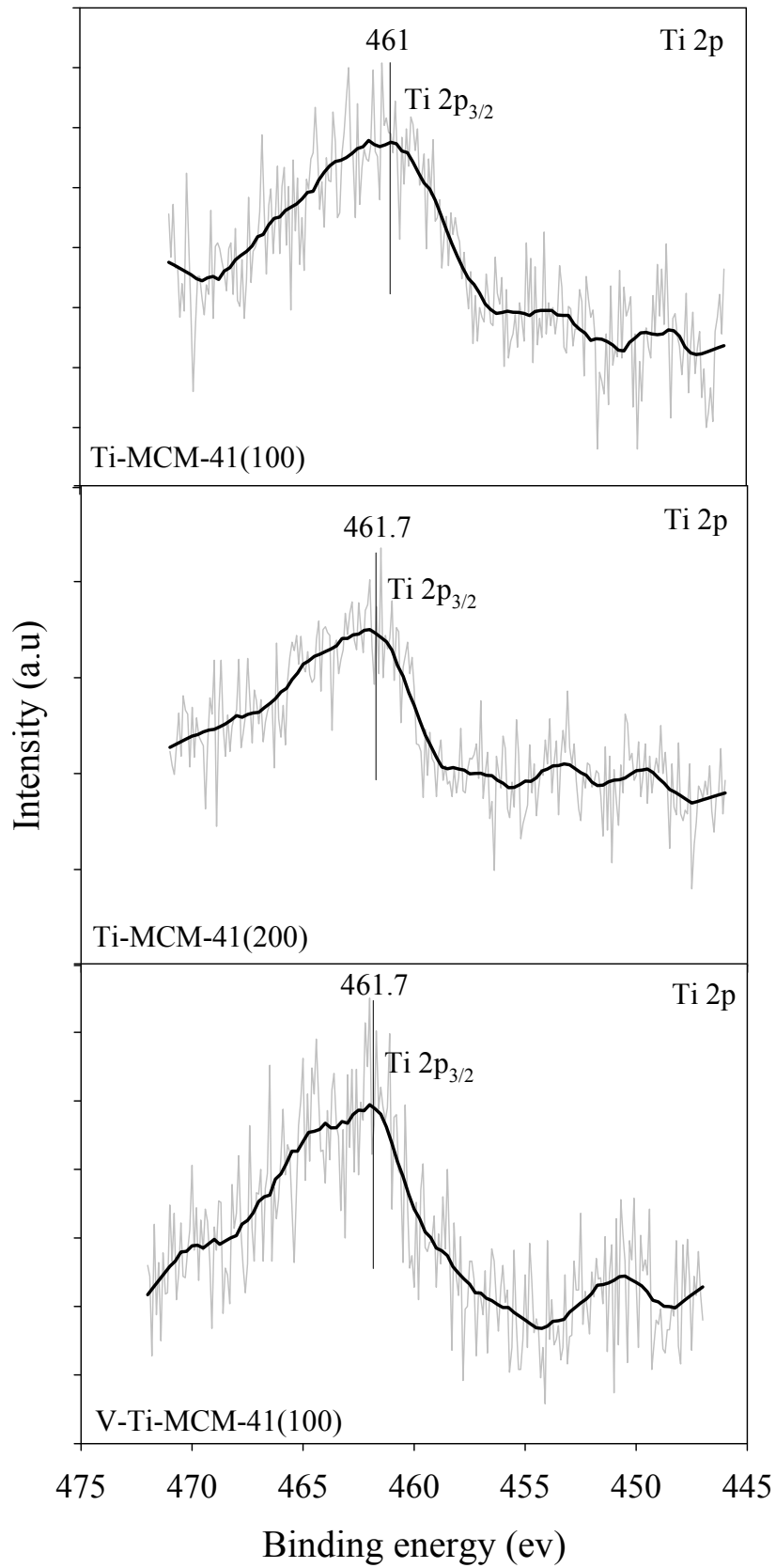


圖 4-15 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜

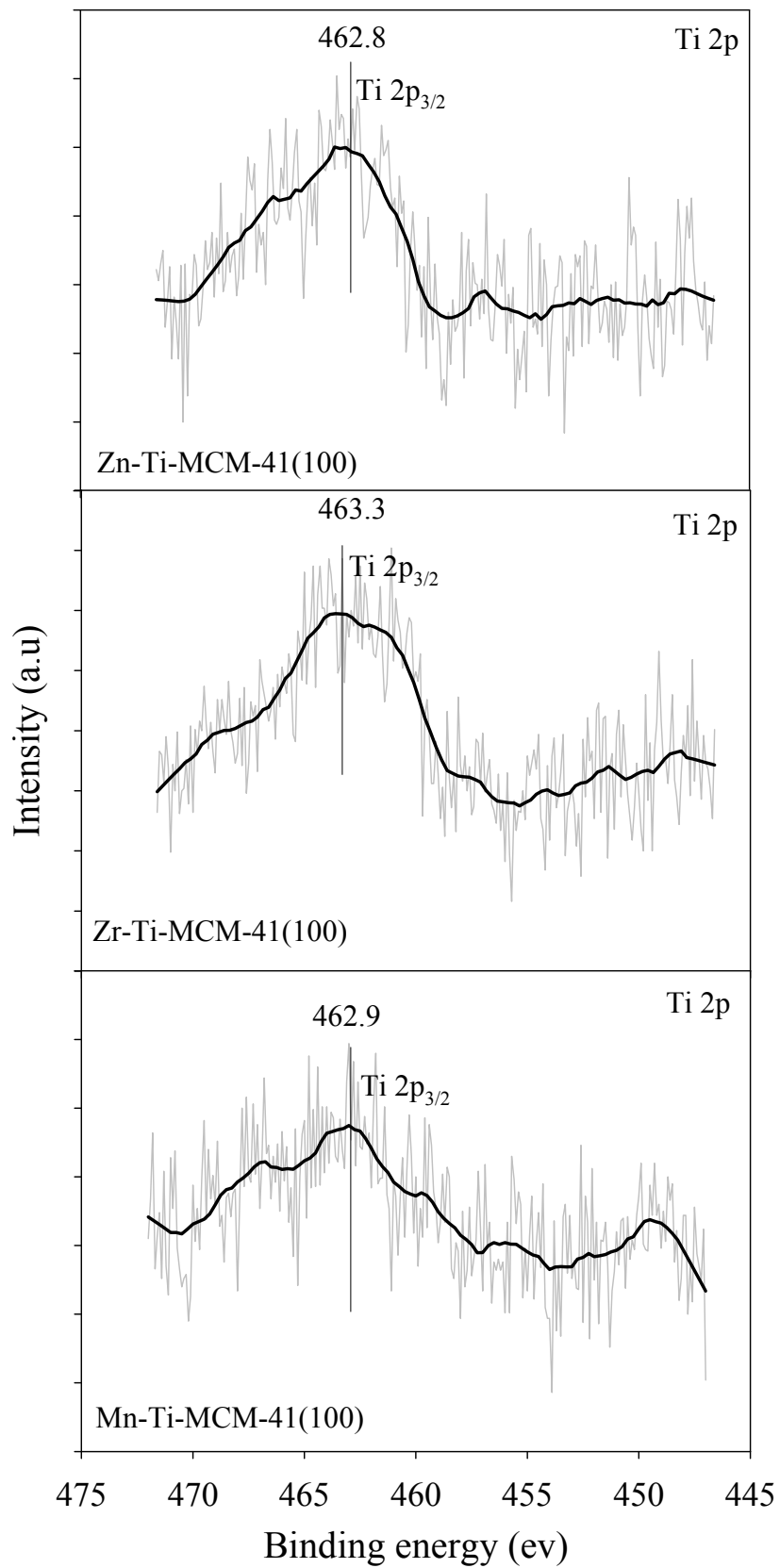


圖 4-16 不同金屬觸媒之 Ti 元素局部掃描圖譜

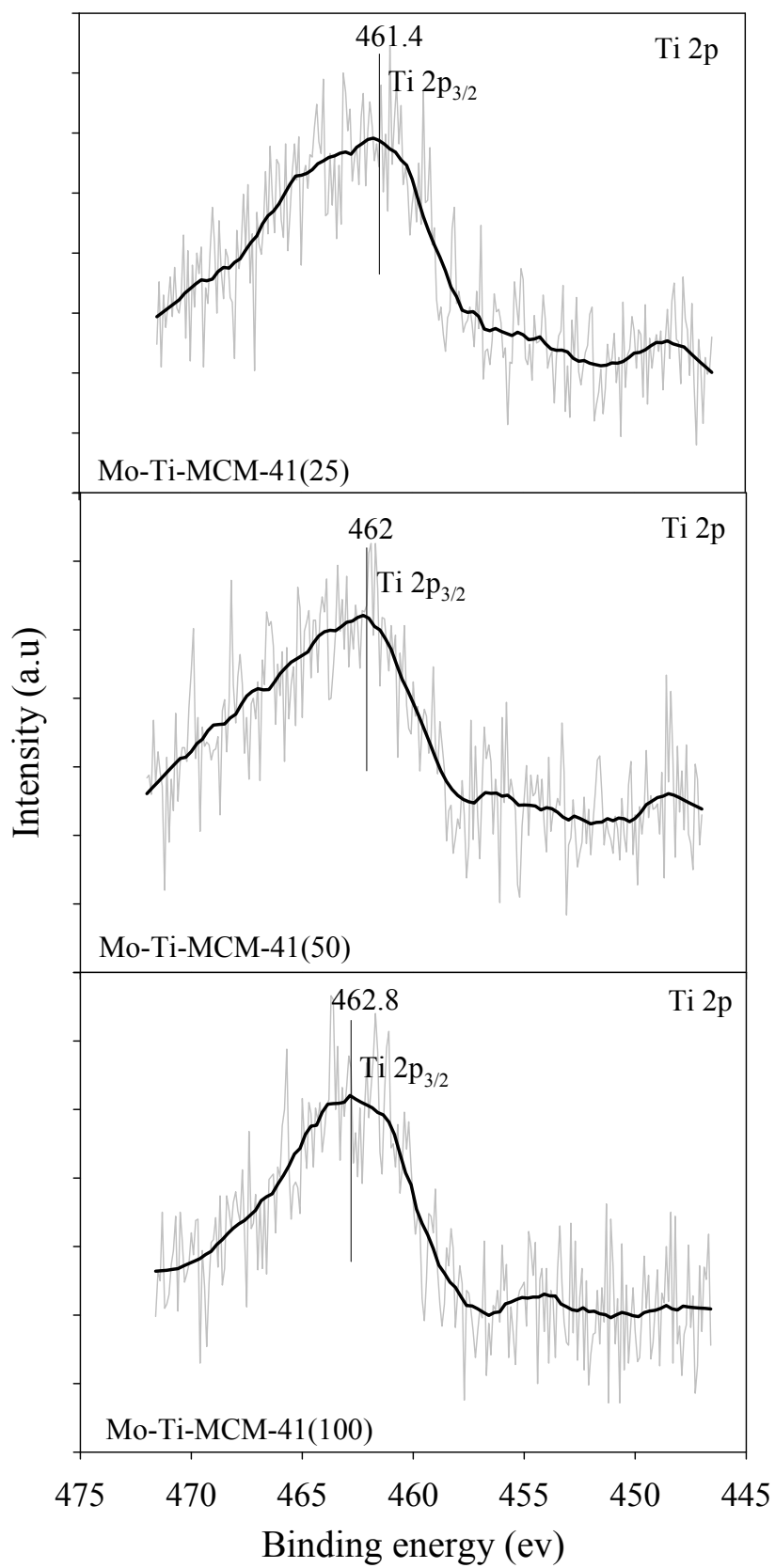


圖 4-17 Mo-Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜

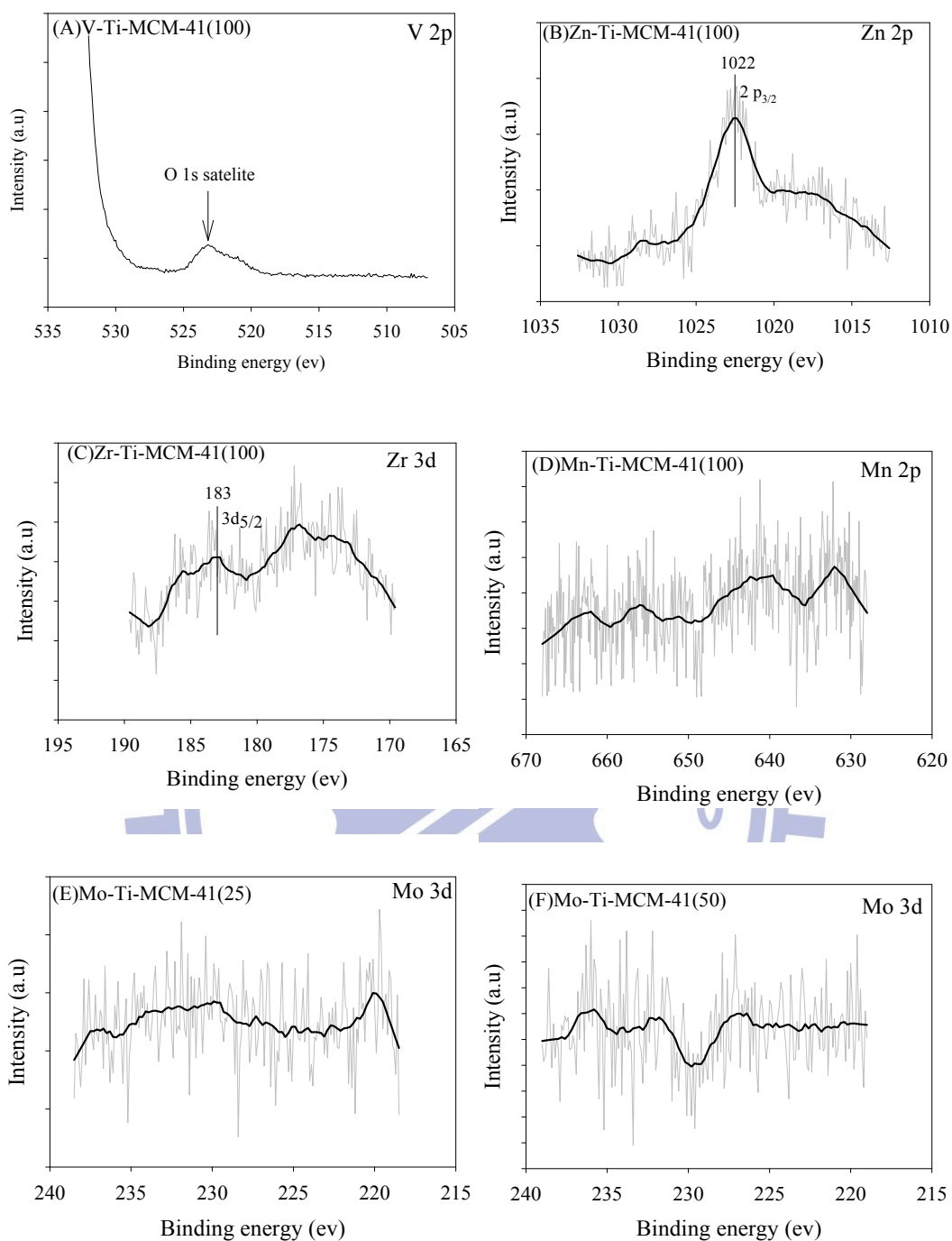


圖 4-18 不同金屬觸媒之 Ti 以外金屬元素局部掃描圖譜(A)V (B)Zn
(C)Zr (D)Mn (E)Mo (F)Mo

4.2 光催化還原測試

4.2.1 空白測試

本研究在進行二氧化碳光催化還原實驗前先進行一系列空白測試，以了解二氧化碳還原之產物來源。

4.2.1.1 無光照之空白測試

為了確認二氧化碳光催化還原之產物是來自於光源催化而生成，故本研究一開始分別針對乙醇胺、氫氧化鈉與氨水三種不同二氧化碳吸收劑，其反應濃度皆為 0.2M，且各放入 0.2 克 Ti-MCM-41(100) 光觸媒，通入 99.999% CO₂，但反應過程不照光的情況下，以總反應時間四小時並且每 30 分鐘採集氣相樣品一次進行分析，以確認是否有產物生成。

而根據本研究之無光照空白測試結果顯示，三種不同二氧化碳吸收劑其無光照空白測試皆沒有產物生成，故可知在沒有外加光源情況下，本研究之二氧化碳光催化還原反應其不會有自發反應發生。

4.2.1.2 無光觸媒之空白測試

在確認完無光照之空白測試後，接著為了確認二氧化碳光催化還原之產物是來自於光觸媒之催化，故利用沒有添加光觸媒之空白實驗來驗證，而本小節同樣再分別針對三種不同 CO₂ 吸收劑進行探討，而 CO₂ 吸收劑濃度同樣為 0.2M，實驗所使用之燈源為 9W 波長為 254nm 之紫外燈，CO₂ 濃度一樣為 99.999%。

結果如圖 4-19 所示，三種吸收劑中只有使用乙醇胺為吸收劑時，在沒有添加光觸媒的情況下會有些許產物甲烷生成，其四小時累計甲烷產量約為 0.25 μ mol。由於使用氫氧化鈉與氨水皆無發現甲烷產量，故推測使用乙醇胺為吸收劑之甲烷產量可能不是來自於二氧化碳還原而得，而是由於乙醇胺本身即為碳源，所以有可能被本研究所使用之光源直接分解成甲烷，所以為了確認甲烷之產量確實是來自於二氧化碳，故再以無二氧化碳之空白測試來釐清甲烷之來源。

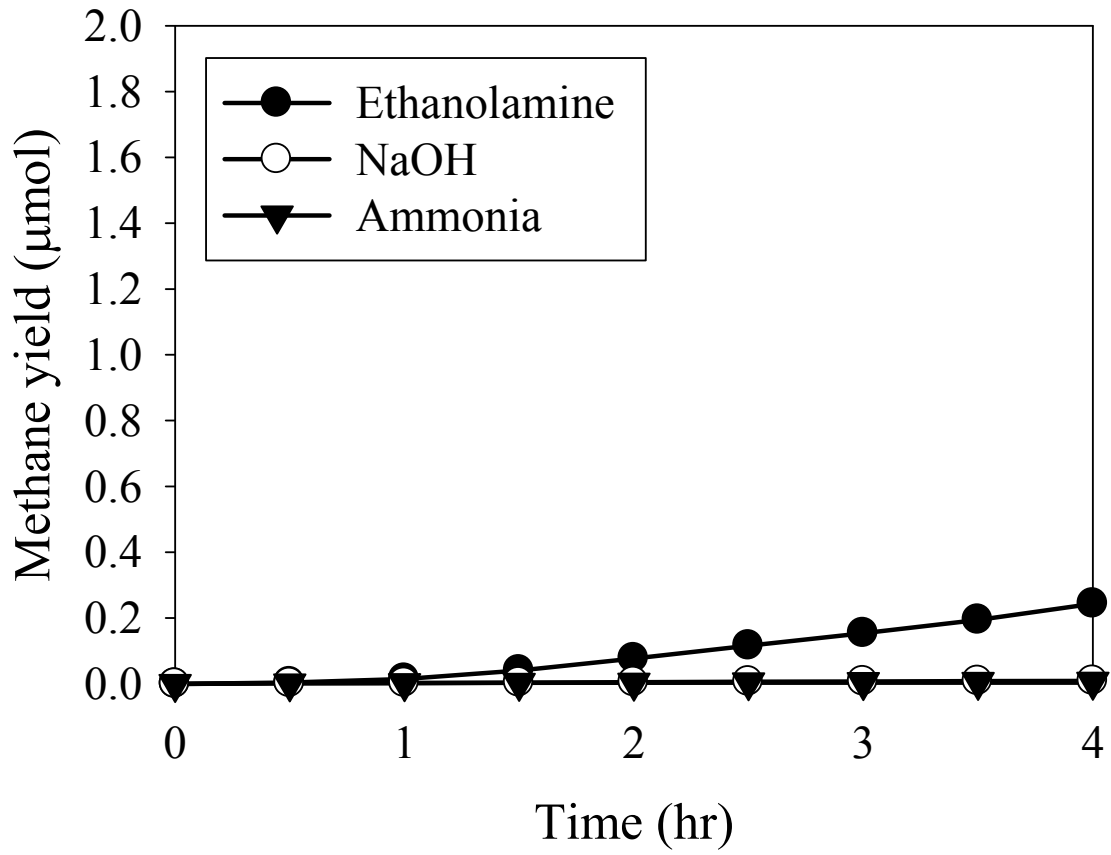


圖 4-19 三種不同 CO₂ 吸收劑之無光觸媒空白測試之甲烷產量
(反應溫度 40°C)

4.2.1.3 無二氧化碳之空白測試

為了確認二氧化碳光催化還原之產物是來自於二氧化碳，故本研究利用濃度為 99.9995%之氬氣取代二氧化碳進行實驗，同樣針對三種濃度分別為 0.2M 之 CO_2 吸收劑進行探討，而使用之觸媒同樣為 Ti-MCM-41(100)，燈源一樣是 9W 波長為 254nm 之紫外燈，以證明產物是經由二氧化碳轉換而得。

結果如圖 4-20 所示，在沒有二氧化碳參與反應之情況下，三種二氧化碳吸收劑皆可得到些許甲烷產量，其中又以乙醇胺所得到之甲烷產量最高，約為 $0.56\mu\text{mol}$ 。其原因與前 4.2.1.2 小節相同，推測因為乙醇胺本身為碳源，故本身可能會受到燈源影響而分解成甲烷，所以產量才高於氫氧化鈉與氨水。

另外圖 4-20 氫氧化鈉與氨水的部分，由於反應裡面並無添加任何碳源，但仍有少許甲烷生成，而從氨水重複測試之結果得知實驗誤差很小。故推測氫氧化鈉與氨水也會生成甲烷之可能原因為添加之觸媒表面可能有些許碳源殘留，或是所使用之氬氣鋼瓶可能含有少量的碳氫化合物，所以造成有甲烷之產量。所以要比較三種吸收劑之效率時要將此無 CO_2 之空白值扣除，才能代表真正從 CO_2 還原而得之產量。

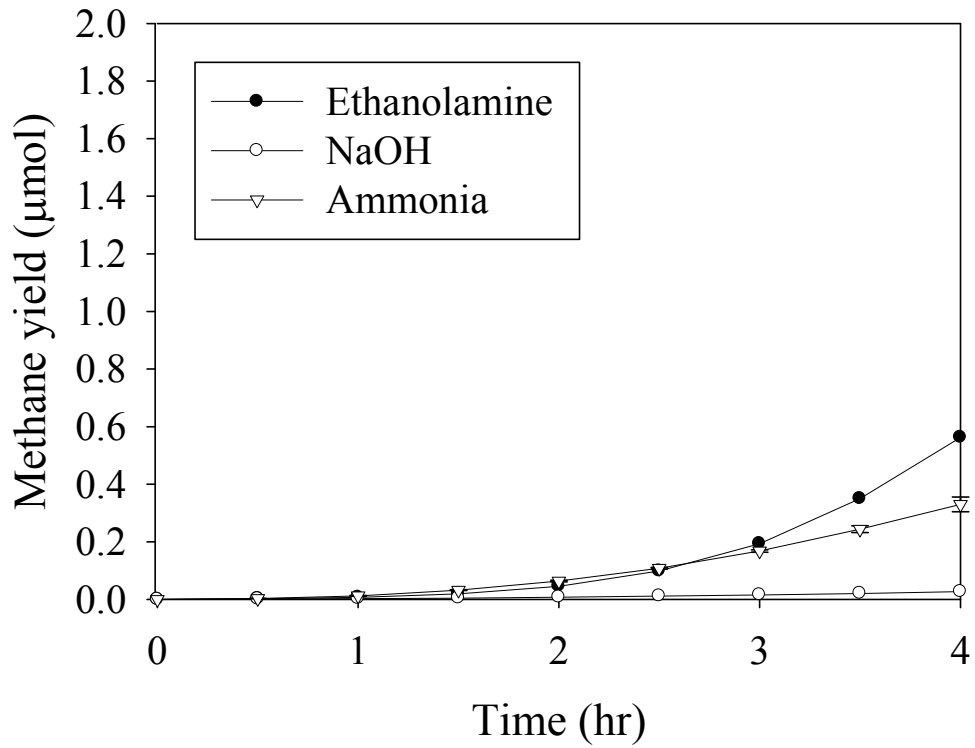
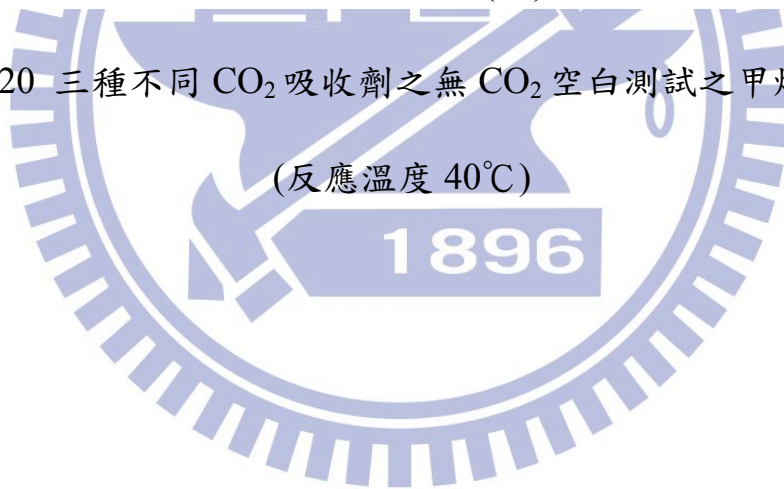


圖 4-20 三種不同 CO_2 吸收劑之無 CO_2 空白測試之甲烷產量
(反應溫度 40°C)



4.2.2 不同吸收劑之影響

在探討三種不同二氧化碳吸收劑對於二氧化碳還原效率之影響時，應將前述全部的空白實驗之影響排除。由前面 4.2.1.1 與 4.2.1.2 小節之空白實驗得知，沒有光照與沒有光觸媒之情況下，三種 CO₂ 吸收劑幾乎沒有甲烷產量生成，故可知本研究之二氧化碳還原反應需要燈源提供能量，並且要有觸媒的催化才能進行，所以此部分我們可將其忽略不考慮。

但從 4.2.1.3 小節得知，以乙醇胺為吸收劑，在沒有添加 CO₂ 的情況下，因為乙醇胺本身即為碳源，故其會被光催化分解為甲烷。另外氫氧化鈉與氨水的部分也有些許甲烷產量。所以為了得知真正從二氧化碳還原而得的甲烷產量，應將無二氧化碳之空白實驗的甲烷產量扣除，以獲得真正從二氧化碳轉換而來的甲烷產量。

圖 4-21 之結果為使用 Ti-MCM-41(100)當作觸媒，三種 CO₂ 吸收劑之二氧化碳還原產物甲烷的產量比較，而圖中之甲烷產量皆已扣除無二氧化碳之空白值，故圖中之結果為真正從二氧化碳還原而得之甲烷產量。由結果可以清楚看出當利用乙醇胺為吸收劑時其有最高的甲烷產量，約為 1.58 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$ ；而氫氧化鈉與氨水的部分則無明顯的甲烷產生。故由此結果可以得知乙醇胺對於二氧化碳還原有最佳之效率，所以本研究即選用乙醇胺為二氧化碳吸收劑，繼續進行後續實驗

之探討。

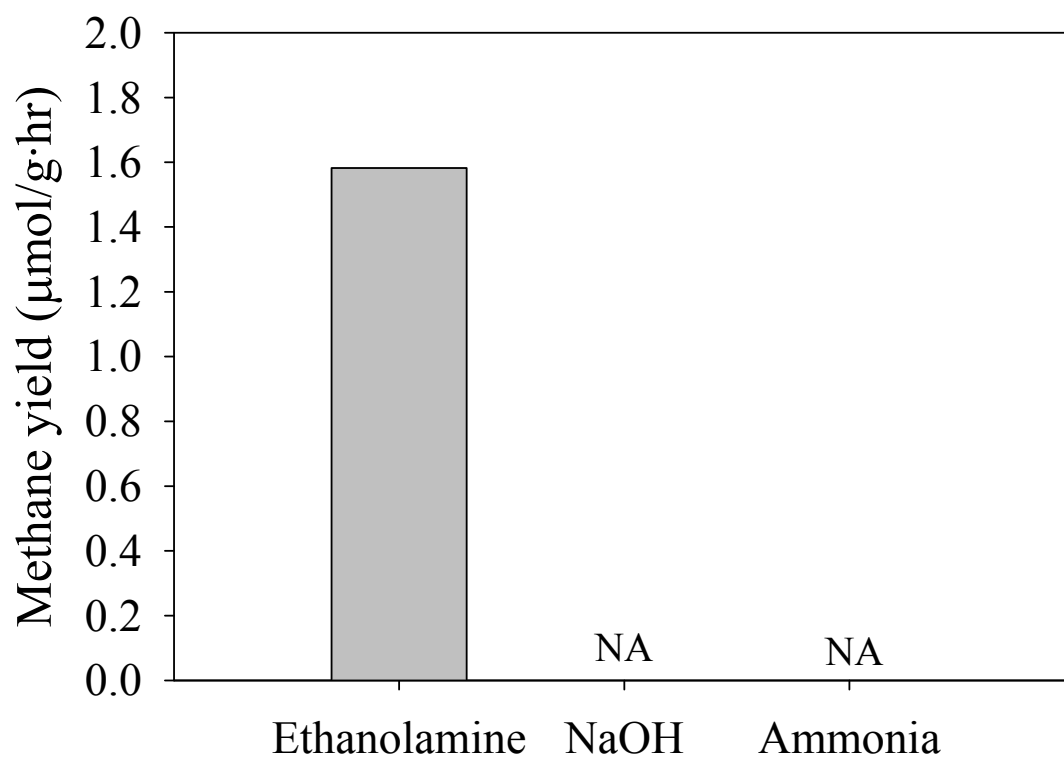


圖 4-21 不同 CO₂ 吸收劑之二氧化碳光催化還原之甲烷產率
(反應溫度 40°C)

4.2.3 不同金屬觸媒之影響

由 4.2.2 節得知，三種不同 CO₂ 吸收劑中，以乙醇胺為吸收劑時二氧化碳光催化還原之甲烷產量最高，故本節選定乙醇胺為吸收劑來探討不同觸媒對於二氧化碳光催化還原之影響。而本研究所使用之觸媒為一系列不同金屬植入中孔洞材料 MCM-41 骨架中所形成之複合材料。而本研究首先合成 Ti-MCM-41(200)之單金屬觸媒進行測試，接著固定 Ti 之含量合成其他不同金屬之雙金屬觸媒，故在相同 Ti 含量的基準點上，比較這些觸媒之催化效果。

由 4.2.1.3 小節之結果顯示，沒有添加二氧化碳時乙醇胺也會被光催化分解成甲烷，故本研究在探討不同金屬觸媒之催化能力時，會先進行不同觸媒之無二氧化碳之空白測試，接著扣除此空白測試值，以得知真正經由二氧化碳還原而得的甲烷產量。

圖 4-22 至圖 4-27 為不同金屬觸媒其各別有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量累計圖，由實驗結果可以看出，每個觸媒不管有無添加二氧化碳其甲烷產量皆會隨著反應時間增加而增加，另外，當有二氧化碳參與反應時，其甲烷產量也會明顯高於沒有二氧化碳，顯示甲烷產量確實有從二氧化碳還原而得，而兩者之間的差值即可表示從二氧化碳還原成甲烷的產量。

圖 4-28 為將圖 4-22 至圖 4-27 不同觸媒之甲烷產量扣除無二氧化

碳空白值之單位甲烷產率(以 $\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$ 表示)。由結果可發現 Mo-Ti-MCM-41(100)其反應四小時後的平均甲烷產量最高，可達約 $1.57\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$ 。而 Mn-Ti-MCM-41(100)甲烷產量最低，另外其他四個不同觸媒其產生之甲烷產量則無明顯差別。



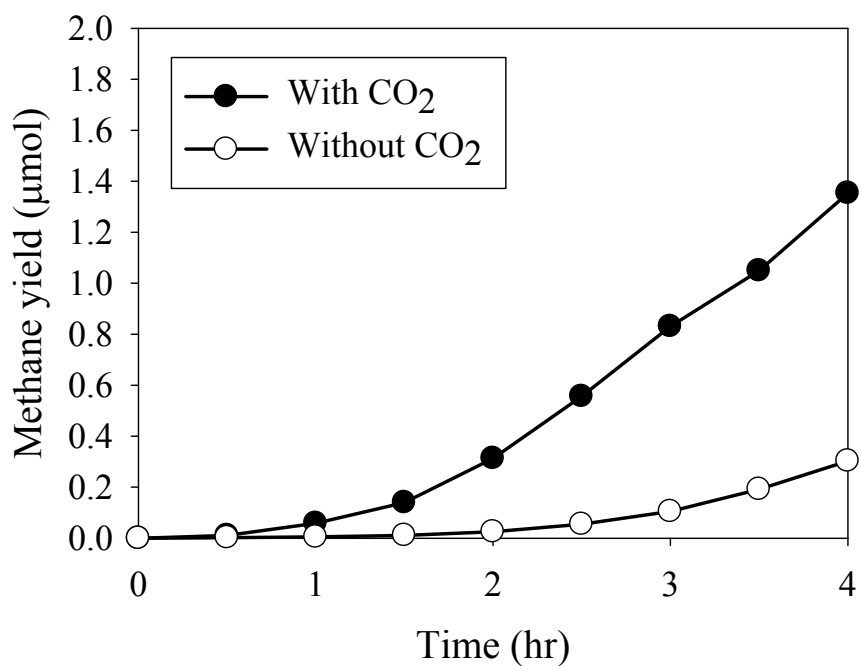


圖 4-22 Ti-MCM-41(200)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量

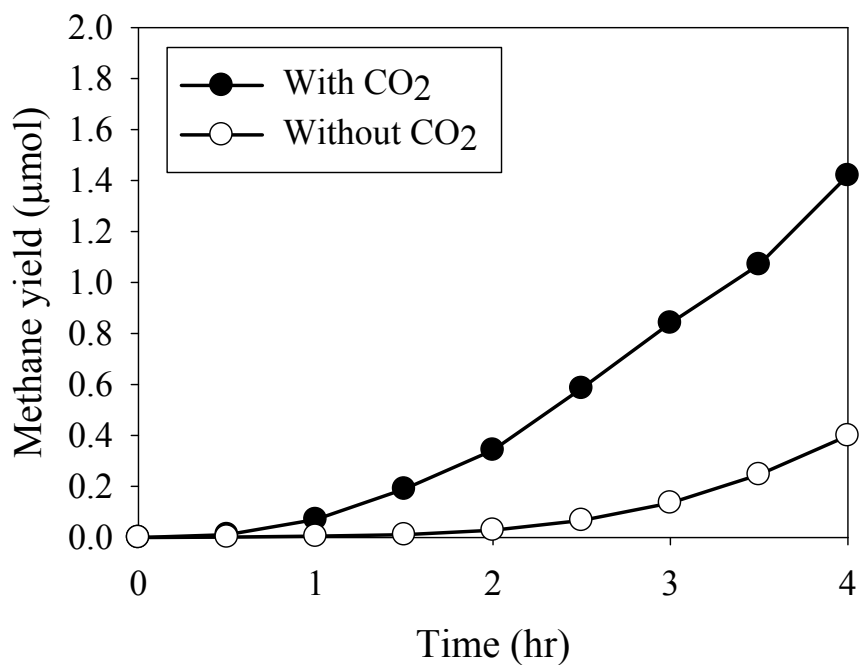


圖 4-23 V-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量

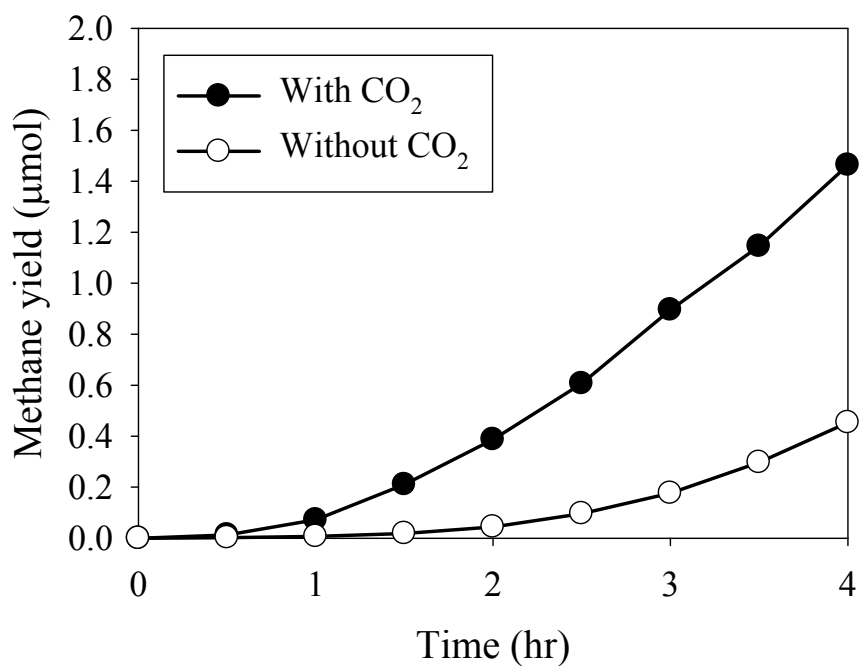


圖 4-24 Zn-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷累計

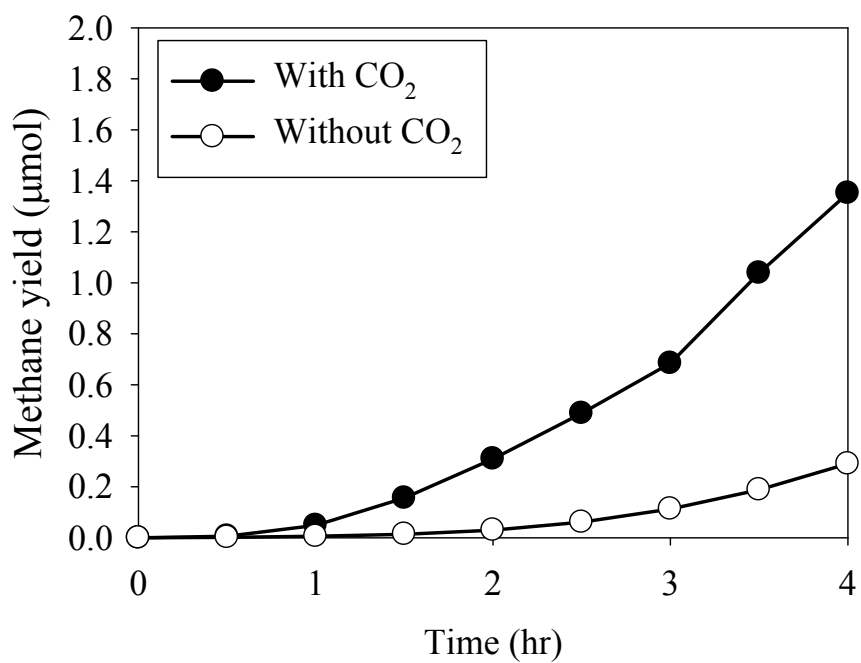


圖 4-25 Zr-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量

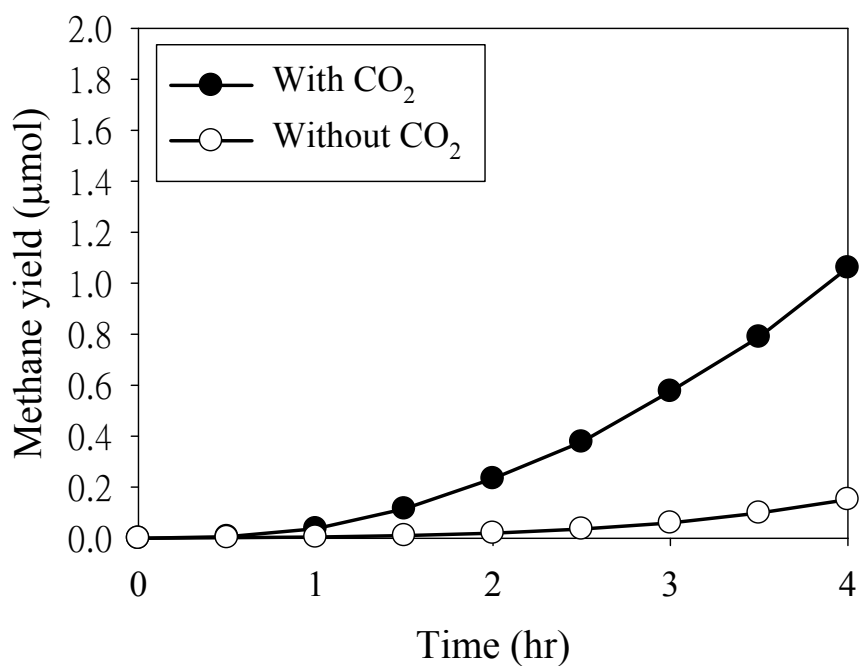


圖 4-26 Mn-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量

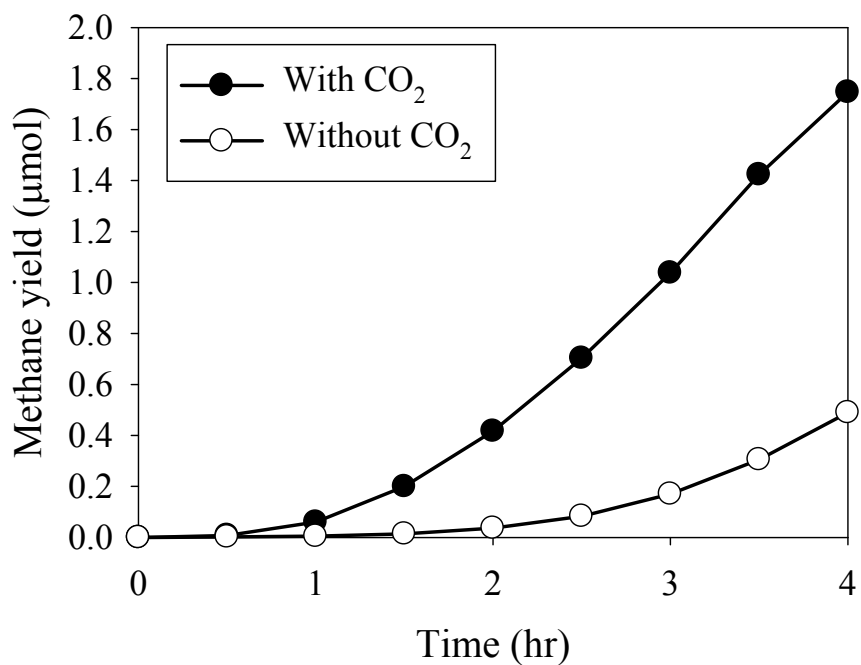


圖 4-27 Mo-Ti-MCM-41(100)之有無二氧化碳光催化還原之甲烷產量

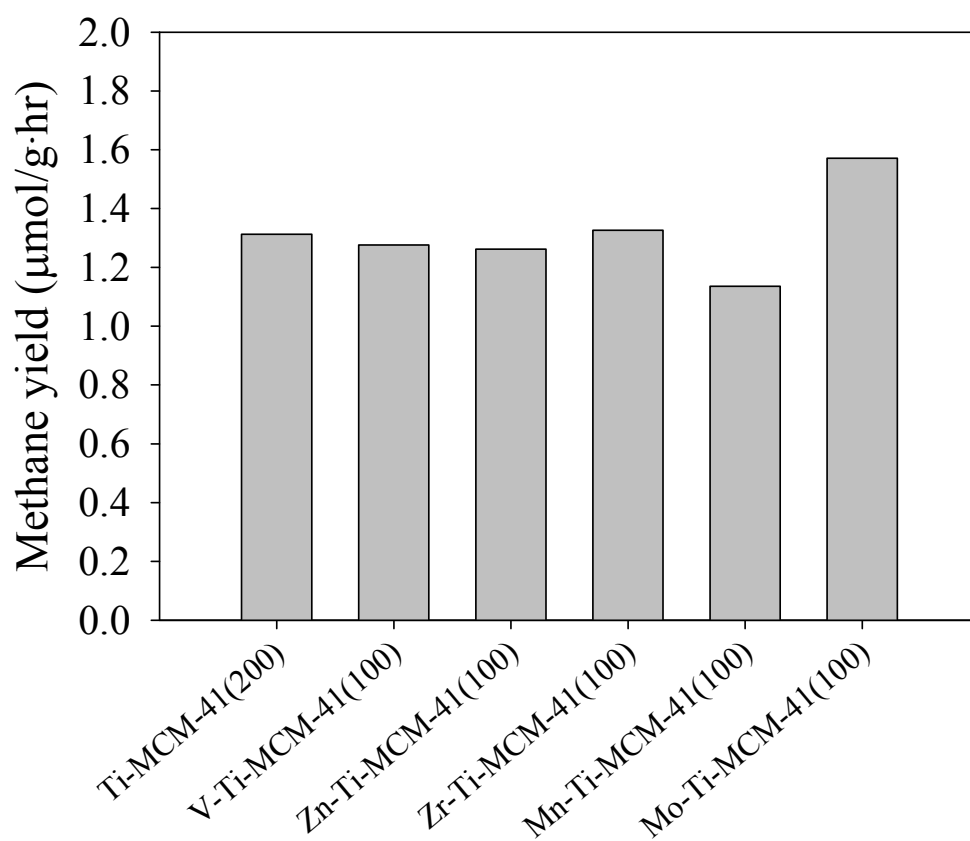


圖 4-28 不同觸媒之二氧化碳光催化還原之甲烷產率
(反應溫度 40°C)

4.2.4 Ti-MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 二氧化碳光催化還原效率比較

由 4.2.3 小節之結果得知固定 Si/Ti 莫耳數比值為 200 的情況下，Mo-Ti-MCM-41(100) 其二氧化碳光催化還原之甲烷產量高於 Ti-MCM-41(200)，故本小節繼續針對固定 Si/Ti 莫耳數比值為 100 之單金屬 Ti-MCM-41 與雙金屬 Mo-Ti-MCM-41 進行比較，以了解添加 Mo 金屬是否對於二氧化碳光催化還原之甲烷產量有提升之效果。

圖 4-29 為 Si/Ti 莫耳數比分別為 200 與 100 之 Ti-MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 其二氧化碳光催化還原之甲烷產量，而全部皆已扣除無二氧化碳之空白值。結果顯示不論固定 Si/Ti 莫耳數比值為 200 或 100，其添加 Mo 金屬之 Mo-Ti-MCM-41 皆比相同 Ti 含量之 Ti-MCM-41 有較高的甲烷產量，故可得知添加 Mo 金屬其能提升二氧化碳還原之甲烷產量。故後續繼續探討不同金屬含量之 Mo-Ti-MCM-41 對於二氧化碳光催化還原效率之影響，以期找出最佳金屬含量。

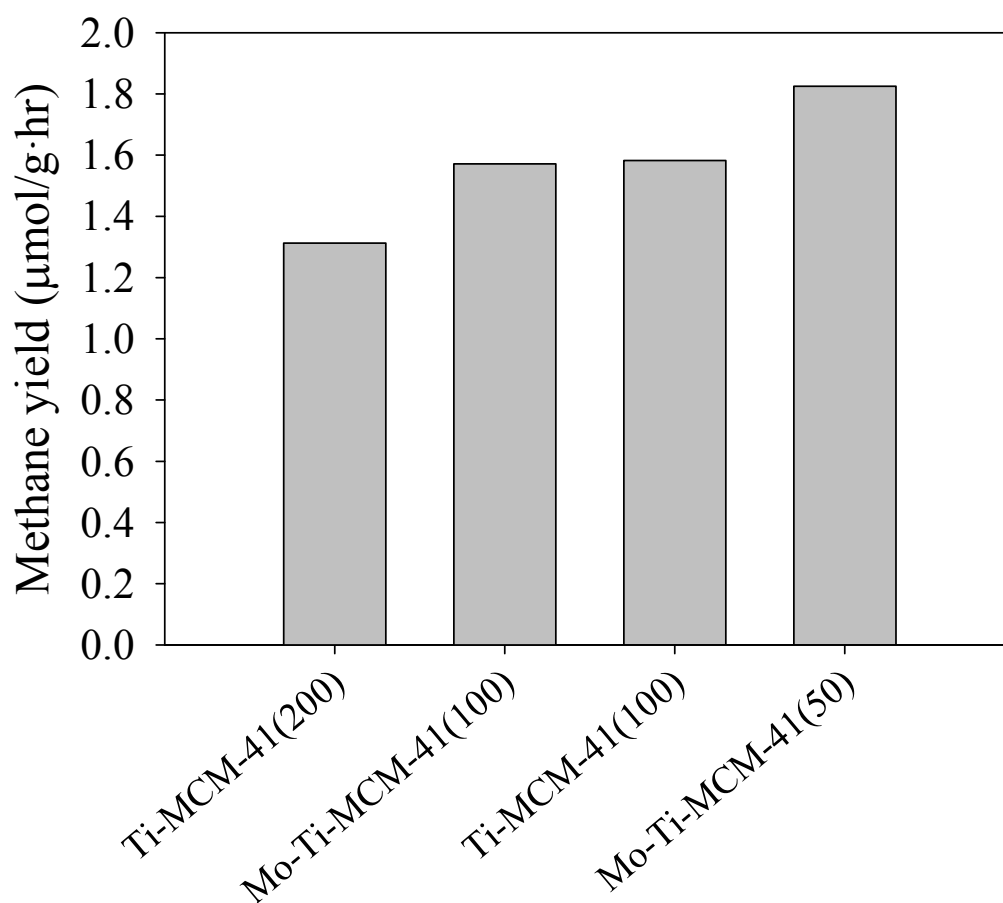


圖 4-29 Ti-MCM-41 與 Mo-Ti-MCM-41 之二氧化碳光催化還原之
甲烷產率(反應溫度 40°C)

4.2.5 金屬含量之影響

由 4.2.3 與 4.2.4 小節之結果可知，Mo-Ti-MCM-41 較其他金屬有較高之甲烷產量，故本研究選用此觸媒來探討不同金屬含量對二氧化碳還原效率之影響。

其結果如圖 4-30 所示，Mo-Ti-MCM-41(50)有最高之甲烷產量，其四小時平均產量可達 $1.83\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 。經由 BET 與 XRD 之分析結果可推測 Mo-Ti-MCM-41(50)高於 Mo-Ti-MCM-41(25)其原因為 Mo-Ti-MCM-41(50)有較高之比表面積與孔洞結構均勻度，故其反應位置較多，使其催化效果高於 Mo-Ti-MCM-41(25)。而 Mo-Ti-MCM-41(50)高於 Mo-Ti-MCM-41(100)其原因為 Mo-Ti-MCM-41(50)其金屬含量高於 Mo-Ti-MCM-41(100)，故可被激發之電子也較多，且 Mo-Ti-MCM-41(50)依然保有高比表面積，所以 Mo-Ti-MCM-41(50)有較高之甲烷產量。故可知在探討金屬含量之影響時，須同時考慮觸媒結構均勻度與比表面積以及金屬含量等參數，而本研究同時考慮以上之參數後，可得 Mo-Ti-MCM-41(50)此金屬比例有最佳的光催化效率。

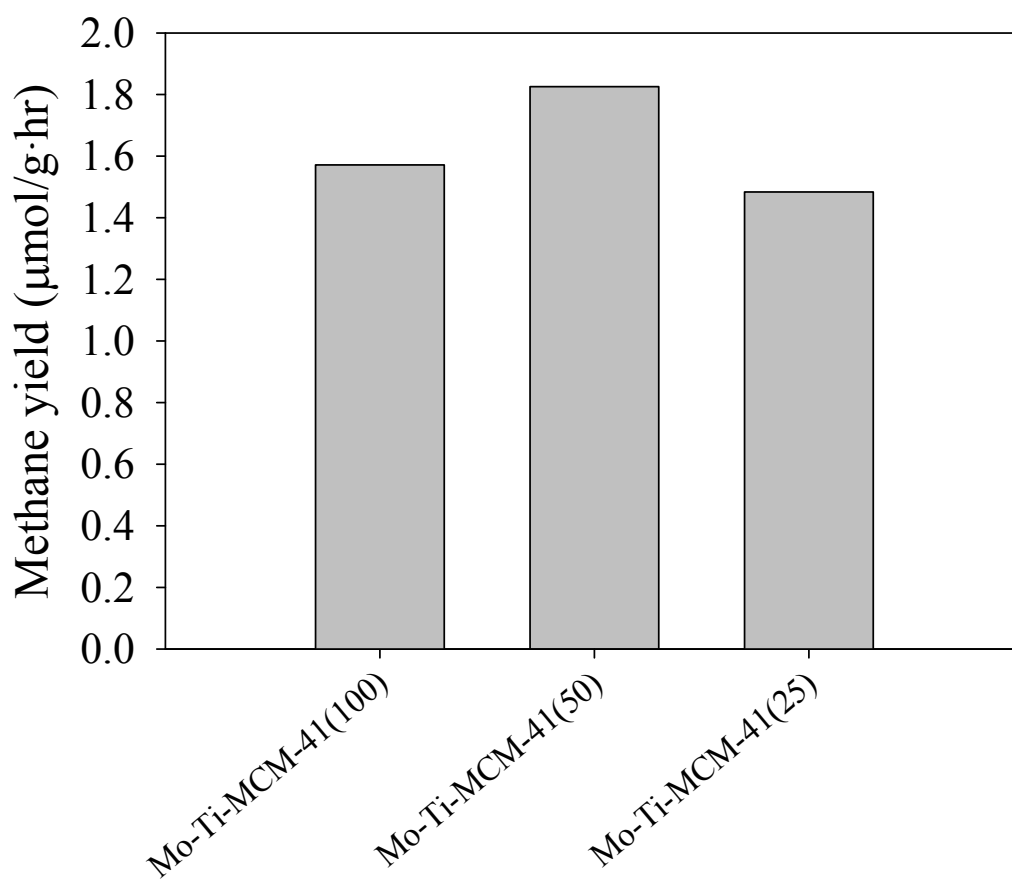


圖 4-30 不同金屬含量之二氧化碳光催化還原之甲烷產率
(反應溫度 40°C)

4.2.6 反應溫度之影響

由前述之結果可知，乙醇胺為本研究二氧化碳還原實驗之最佳吸收劑，且 Mo-Ti-MCM-41(50)有最佳的催化能力，故繼續針對乙醇胺與 Mo-Ti-MCM-41(50)去探討反應溫度之影響。

圖 4-31 之結果為反應溫度為 25°C 與 40°C 時，二氧化碳光催化還原之甲烷產量，而此部分之結果同樣皆已扣除無二氧化碳之空白值。由結果可以看出反應溫度 40°C 時其甲烷產量明顯高於 25°C，其四小時平均甲烷產量分別為 1.83 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 與 0.3 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，顯示提高溫度有助於二氧化碳還原成甲烷。而 Anpo et al. (1995) 同樣發現反應溫度 323K 其甲烷產量高於 275K。

高溫之二氧化碳光催化還原效率較高其原因可能為溫度提高可幫助觸媒克服其活化能，使觸媒活性提升；另外根據動力學，溫度較高也可加快 CO₂ 分子的移動速率，其應可增加與觸媒接觸之機會。

而本研究目前達到的最佳產率為 1.83 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，其與前述表 2-2 液相二氧化碳光催化還原相關文獻相比，甲烷產量明顯高於(Kaneco et al., 1998)與(Koci et al., 2010)。但 Sasirekha et al. (2006)利用 365nm，1000W 高壓汞燈其甲烷產量可達 42.5 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，雖然其使用之燈源波長較本研究更接近可見光，且甲烷產量明顯高於本研究之甲烷產量，但由於本研究所使用之燈源僅為 9W，故在考慮耗電功率此參數

後發現，Sasirekha et al. (2006)其甲烷產量為 $0.04\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr} \cdot \text{W}$ ；而本研究最高之甲烷產量則為 $0.2\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr} \cdot \text{W}$ ，故在同時考慮能源消耗的條件下，本研究利用乙醇胺為吸收劑其 CO_2 還原成甲烷之效果與文獻相比其成效還不錯。

探討本研究目前最佳甲烷產量 $1.83\mu\text{mol/g} \cdot \text{hr}$ 之量子效率 (Quantum efficiency)，計算時假設 9W ， 254nm 光強度為 37Mw/cm^2 之紫外燈其發光效率為 100% ，且假設所有光源皆被觸媒吸收，結果計算出量子效率為 0.0044% 。Li et al. (2010)利用 $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 為觸媒，使用之光源為氬弧燈，其波長界於 250nm 至 400nm ，光強度為 2.4mW/cm^2 ，而其量子效率為 1.41% 。故可知本研究之量子效率偏低，故未來可再改良觸媒以降低電子電洞對再結合的機率，或修改反應器以增進光的利用率，使量子效率能有效提升。

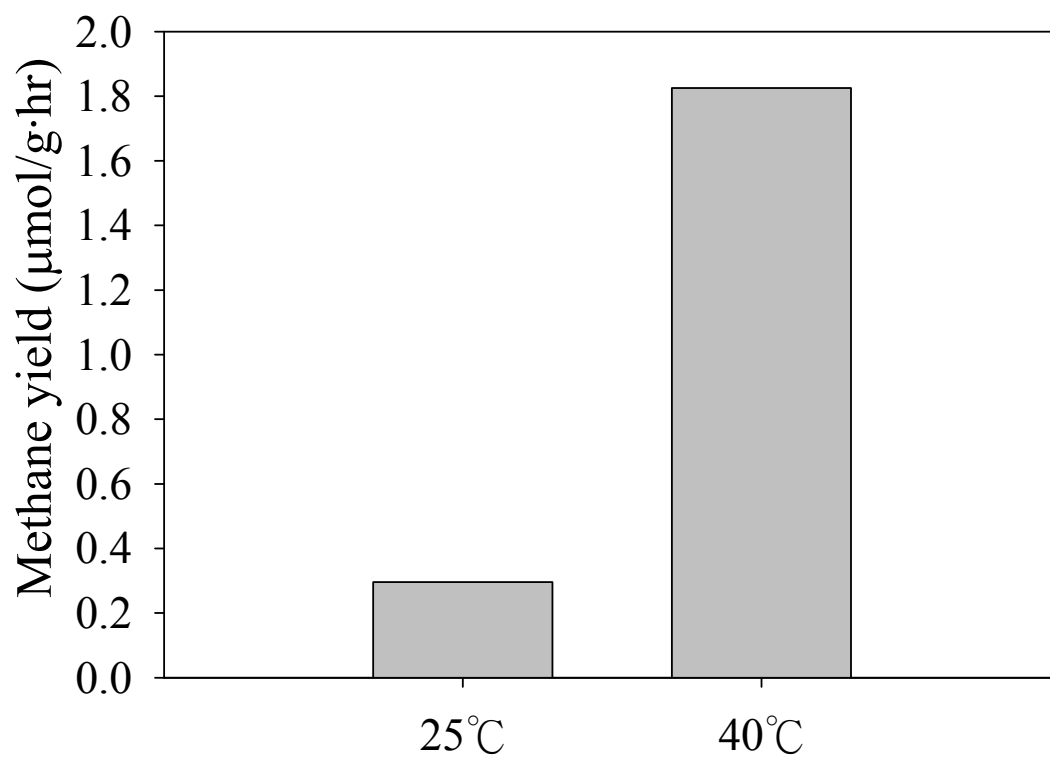


圖 4-31 不同反應溫度之二氧化碳光催化還原之甲烷產率



4.2.7 液相樣品分析

由於本研究在進行前述最佳二氧化碳吸收劑、最佳金屬觸媒、最佳金屬含量以及反應溫度等參數探討時，是採集反應器內頂空之氣相樣品進行產物分析，且由分析結果得知氣相樣品中主要產物只有甲烷，故本研究在進行不同參數之探討時主要以氣相產物甲烷產量來判斷催化效果，但液相二氧化碳光催化還原其在水溶液中亦有可能存在其他產物如甲醇，故本研究利用前述所得之最佳操作參數，以乙醇胺為吸收劑，觸媒為 Mo-Ti-MCM-41(50)，反應溫度 40°C 再進行一次相同實驗，但改以採集反應器內液相之樣品進行分析，而 GC 分析條件只調整烘箱溫度為 150°C，其餘條件皆與分析氣相樣品時相同，而在液相分析結果中並未發現任何產物生成，故可知本研究二氧化碳光催化還原實驗其主要產物為甲烷。

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究主要探討二氧化碳吸收劑、不同金屬種類及含量植入MCM-41骨架中之觸媒，以及光催化反應溫度對於CO₂光催化還原效率之影響。而從研究結果可歸納出以下幾點結論：

1. 由FTIR、UV-VIS及ESCA之材料鑑定結果可以得知本研究之金屬觸媒材料經由水熱法一步合成後，金屬確實可以植入中孔洞材MCM-41之骨架中，且其與二步合成之材料相比有觸媒更能均勻分布於材料上且不易脫落之優點。
2. 三種不同CO₂吸收劑中，以使用乙醇胺為CO₂吸收劑對於二氧化碳光催化還原有最佳的催化效率，而使用氫氧化鈉與氨水則是無明顯甲烷產物生成，證明以乙醇胺為CO₂吸收劑進行二氧化碳光催化還原其為可行之方法。
3. 當選定有最佳催化效率之乙醇胺為CO₂吸收劑時，探討不同金屬種類其催化效率，結果顯示植入雙金屬Mo與Ti之觸媒有最佳的催化能力。
4. 選定Mo-Ti-MCM-41探討不同金屬含量對於二氧化碳光催化還原之影響，可發現Mo-Ti-MCM-41(50)比Mo-Ti-MCM-41(100)及Mo-Ti-MCM-41(25)有較佳的催化能力。而Mo-Ti-MCM-41(50)高於

Mo-Ti-MCM-41(25)其原因為Mo-Ti-MCM-41(50)有較高之比表面積與孔洞結構均勻度，故其反應位置較多，使其催化效果高於Mo-Ti-MCM-41(25)；Mo-Ti-MCM-41(50)高於Mo-Ti-MCM-41(100)其原因為Mo-Ti-MCM-41(50)其金屬含量高於Mo-Ti-MCM-41(100)，故可被激發之電子也較多，且Mo-Ti-MCM-41(50)依然保有高比表面積，所以Mo-Ti-MCM-41(50)有較高之甲烷產量。

5. 探討乙醇胺與觸媒對於本研究CO₂還原之貢獻度，利用Mo-Ti-MCM-41(50)其有無光觸媒之實驗結果可知，有添加觸媒之甲烷產量為2.4μmol/g·hr，無添加光觸媒之甲烷產量為0.3μmol/g·hr，故可知乙醇胺對於產物甲烷之貢獻度約12.5%，觸媒本身之貢獻度則為87.5%。
6. 探討反應溫度之影響，可發現提高溫度可以提升二氧化碳光催化還原之甲烷產量，其原因為提高溫度使觸媒更容易克服其活化能。溫度提高也可加快CO₂分子的移動速率，其可增加與觸媒接觸之機會。

5.2 建議

1. 本研究由於反應器之限制，故無法於反應期間監測反應溶液其酸

鹼值之變化，故建議未來可再修改反應器，並監測酸鹼值之變化。

2. 目前本研究之光觸媒材料僅能應用於紫外光之範圍，而由文獻可知將過渡金屬植入MCM-41之骨架中可以提高觸媒之吸光波長，且本研究之UV-VIS分析結果顯示提高觸媒金屬含量其吸光波長會往可見光移動，由於本研究目前所使用之金屬觸媒可能金屬含量過少，故建議未來可將觸媒之金屬含量提高，使觸媒能利用於可見光範圍。



第六章 參考文獻

Albero, J. S., Escribano, A. S. and Reinoso, F. R. "Preparation and characterization of zinc containing MCM-41 spheres", *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008): 362–369.

Anandan, S. "Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptors", *Dyes and Pigments* 76 (2008): 535-541.

Anpo, M. and Takeuchi, M. "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation", *Journal of Catalysis* 216 (2003): 505–516.

Anpo, M., Yamashita, H., Ichinashi, Y. and Ehara, S. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396 (1995): 21–26.

Anpo, M., Yamashita, H., Ikeue, K., Fujii, Y., Zhang, S. G., Ichihashi, Y., Park, D. R., Suzuki, Y., Koyano, K. and Tatsumi, T. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts", *Catalysis Today* 44 (1998): 327-332.

Anunziata, O. A., Beltramone, A. R. and Cussa, J. "Synthesis at atmospheric pressure and characterization of highly ordered Al, V, and Ti-MCM-41 mesostructured catalysts", *Catalysis Today* 133–135 (2008): 891–896.

Araujo, R. S., Azevedo, D. C. S., Castellon, E. R., Lopez, A. J. and Jr, C. L. C. "Al and Ti-containing mesoporous molecular sieves: Synthesis, characterization and redox activity in the anthracene oxidation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008): 154–163.

Balat, M., Balat, H. and Oz, C. "Applications of carbon dioxide capture and storage technologies in reducing emissions from fossil-fired power plants ", *Energy Sources part A* 31 (2009): 1473-1486.

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.

Batista, M. S., Melo, R. A. A., Wallau, M. and Urquieta-Gonzalez, E. A. "A Cu/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve - Application in the abatement of NO in exhaust gases", *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 22 (2005): 433-442.

Chatterjee, M., Iwasaki, T., Hayashi, H., Onodera, Y., Ebina, T. and Nagase, T. "Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41", *Catalysis Letters* 52 (1998): 21-23.

Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A. J. and Sivasanker, S. "Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves", *Microporous and Mesoporous Materials* 50 (2001): 209-218.

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.

Chen, Y. W. and Lu, Y. H. "Characteristics of V-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999): 1893-1903.

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

Choi, J. R., Yoon, M., Yim, Y. H. and Jeoung., S. C. " Resonance Raman studies on Zn^{II} tetraphenylporphyrin encapsulated into MCM-41 and Cu^{II} AlMCM-41: catalytic ionization of Zn^{II} TPP and its central metal ion exchange", *Chemical Physics Letters* 351 (2002): 391-396.

Decyk, P. "States of transition metal ions in modified mesoporous MCM-41 and in microporous ZSM-5 studied by ESR spectroscopy", *Catalysis Today* 114 (2006): 142–153

Dey, G. R. and Pushpa, K. K. "Formation of different products during photo-catalytic reaction on TiO₂ suspension in water with and without 2-propanol under diverse ambient conditions", *Res. Chem. Intermed* 33 (2007): 631–644.

Dey, G. R. and Pushpa, K. K. "Methane generated during photocatalytic redox reaction of alcohols on TiO₂ suspension in aqueous solutions", *Res. Chem. Intermed* 32 (2006): 725–736.

Edler, K. J. and White, J. W. "Room-Temperature Formation of Molecular-Sieve Mcm-41", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1995): 155-156.

Eimer, G. A., Chanquia, C. M., Sapag, K. and Herrero, E. R. "The role of different parameters of synthesis in the final structure of Ti-containing mesoporous materials", *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (2008): 670–676.

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.

George, J., Shylesh, S. and Singh, A. P. "Vanadium-containing ordered mesoporous silicas: Synthesis, characterization and catalytic activity in the hydroxylation of biphenyl", *Applied Catalysis A: General* 290 (2005): 148–158.

Hu, Y., Higashimoto, S., Takahashi, S., Nagai, Y. and Anpo, M. " Selective photooxidation of methane into methanol by nitric oxide over V-MCM-41 mesoporous molecular sieves", *Catalysis Letters* 100 (2005): 35-37.

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.

Huang, Z., 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.

Hwang, J. S., Chang, J. S., Park, S. E., Ikeue, k. and Anpo, M. "Photoreduction of carbondioxide on surface functionalized nanoporous catalysts", *Topics in Catalysis* Vol. 35 (2005): 3–4.

Ikeue, K., Yamashita, H., Anpo, M. and Takewaki, T. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-beta zeolite photocatalysts: Effect of the hydrophobic and hydrophilic properties", *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001): 8350-8355.

Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. and Honda, K. "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders", *Nature* 277 (1979): 637-638.

Iwamoto, M. and Tanaka, Y. "Preparation of metal ion-planted mesoporous silica by template ion-exchange method and its catalytic activity for asymmetric oxidation of sulfide", *Catalysis Surveys from Japan* 5 (2001): 25-36.

Jaroniec, C. P., Kruk, M., Jaroniec, M. and Sayari, A. "Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes", *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998): 5503-5510.

Jha, R. K., Shylesh, S., Bhoware, S. S. and Singh, A. P. "Oxidation of ethyl benzene and diphenyl methane over ordered mesoporous M-MCM-41 (M=Ti, V, Cr): Synthesis, characterization and structure–activity correlations", *Microporous and Mesoporous Materials* 95 (2006): 154–163.

Jiang, T., Wu, D., Song, J., Zhou, X., Zhao, Q., Ji, M. and Yin, H. "Synthesis and characterization of mesoporous ZrMCM-48 molecular sieves with good thermal and hydrothermal stability", *Powder Technology* 207 (2011): 422–427.

Juarez, R., Padilla, A., Corma, A. and Garcia, H. "Transition metal containing zeolites and mesoporous MCM-41 as heterogeneous catalysts for the N-alkylation of 2,4-diaminotoluene with dimethylcarbonate", *Catalysis Communications* 10 (2009): 472–476.

Kaneco, S., Kurimoto, H., Ohta, K., Mizuno, T. and Saji, A. "Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid medium", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 109 (1997): 59–63.

Kaneco, S., Kurimoto, H., Shimizu, Y., Ohta, K. and Mizuno, T. "Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in supercritical fluid CO₂", *Energy* 24 (1999): 21–30.

Kaneco, S., Shimizu, Y., Ohta, K. and Mizuno, T. "Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a

positive hole scavenger", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115 (1998): 223–226.

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

Koch, H., Bohmer, U., Klemt, A., Reschetilowski, W. and Stocker, M. "Influence of ion exchange and calcination on pore size and thermal stability of MCM-41 with different Si/Al ratios", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 94 (1998): 817-820.

Koci, K., Mateju, K., Obalova, L., Krejčíková, S., Lacný, Z., Placha, D., Capek, L., Hospodkova, A. and Solcova, O. "Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂", *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010): 239–244.

Koci, K., Obalova, L. and Lacný, Z. "Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts", *Chemical Papers* 62 (1) (2008): 1–9.

Kohno, Y., Hayashi, H., Takenaka, S., Tanaka, T., Funabiki, T. and Yoshida, S. "Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 126 (1999): 117–123.

Kohno, Y., Ishikawa, H., Tanaka, T., Funabiki, T. and Yoshida, S. "Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide", *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001): 1108–1113.

Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T. and Yoshida, S. "Photoreduction of carbon dioxide with hydrogen over ZrO_2 ", *Chemical Communications* 1997 (1997): 841–844.

Kong, Y., Guo, X., Zhang, F., Jiang, S., Wang, J., Lu, Y. and Yan, Q. "Synthesis of Ti-containing MCM41 using $Ti(SO_4)_2$ as Ti source", *Materials Letters* 59 (2005): 3099-3101.

Kong, Y., Jiang, S. Y., Wang, J., Wang, S. S., Yan, Q. J and Lu, Y. N. "Synthesis and characterization of Cu-Ti-MCM41", *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005): 191-197.

Koyano, K. A. and Tatsumi, T. "Synthesis of titanium-containing MCM-41", *Microporous Materials* 10 (1997): 259-271.

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.

Lang, N., Delichere, P. and Tuel, A. "Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials", *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002): 203-217.

Lin, W., H, H. and Frei, H. "CO₂ Splitting by H₂O to CO and O₂ under UV Light in TiMCM-41 Silicate Sieve", *J. Phys. Chem. B* 108 (2004): 18269-18273.

Liu, B. J., Torimoto, T. and Yoneyama, H. "Photocatalytic reduction of

carbon dioxide in the presence of nitrate using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115 (1998): 227–230.

Liu, B. J., Torimoto, T., Matsumoto, H. and Yoneyama, H. " Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997): 187–192.

Liu, J. M., Liao, S. J., Jiang, G. D., Zhang, X. L. and Petrik, L. "Preparation, characterization and catalytic activity of Zr embedded MSU-V with high thermal and hydrothermal stability", *Microporous and Mesoporous Materials* 95 (2006): 306–311.

Liu, Y., Huang, B., Dai, Y., Zhang, X., Qin, X., Jiang, M. and Whangbo, M. H. "Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst", *Catalysis Communications* 11 (2009): 210–213.

Li, Y., Wang, W. N., Zhan, Z., Woo, M. H., Wu, C. Y. and Biswas, P. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010): 386–392.

Lo, C. C., Hung, C. H., Yuan, C. S. and Wu, J. F. "Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007):

1765–1774.

Luan, Z. H. and Kevan, L. "Electron spin resonance and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopies of vanadium immobilized at surface titanium centers of titanosilicate mesoporous TiMCM-41 molecular sieves", *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997): 2020-2027.

Luan, Z., Meloni, P. A., Czernuszewicz, R. S. and Kevan, L. "Raman spectroscopy of vanadium oxide species immobilized at surface titanium centers of mesoporous titanosilicate TiMCM-41 molecular sieves", *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997): 9046-9051.

Matsuoka, M. and Anpo, M. "Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 3 (2003): 225–252.

Mizuno, T., Adachi, K., Ohta, K. and Saji, A. "Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 98 (1996): 87–90.

Poppl, A., Hartmann, M. and Kevan, L. "Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Studies of Cu(II) Ion Coordination and Adsorbate Interaction in Ion-Exchanged AlMCM-41 Mesoporous Materials", *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995): 17251-17258.

Portela, R., Canela, M. C., Sanchez, B., Marques, F. C., Stumbo, A. M.,

Tessinari, R. F., Coronado, J. M. and Suarez, S. "H₂S photodegradation by TiO₂/M-MCM-41 (M = Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light", *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 643–650.

Raman, N. K., Anderson, M. T. and Brinker, C. J. "Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas", *Chemistry of Materials* 8 (1996): 1682-1701.

Rana, R. K. and Viswanathan B. "Mo incorporation in MCM-41 type zeolite", *Catalysis Letters* 52 (1998): 25–29.

Reddy, J. K., Suresh, G., Hymavathi, C. H., Kumari, V. D. and Subrahmanyam, M. "Ce (III) species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen production from water", *Catalysis Today* 141 (2009): 89–93.

Sakthivel, A., Hijazi, A. K., Yeong, H. Y., Kohler, K., Nuyken, O. and Kuhn, F. E. "Heterogenization of a manganese(II) acetonitrile complex on AlMCM-41 and AlMCM-48 molecular sieves by ion exchange", *J. Mater. Chem* 15 (2005): 4441-4445.

Sasirekha, N., Basha, S. J. S. and Shanthi, K. "Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006): 169–180.

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.

Selvaraj, M. and Lee, T. G. "A novel route to produce phthalic anhydride by oxidation of o-xylene with air over mesoporous V-Mo-MCM-41 molecular sieves", *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (2005): 39-51.

Shen, S. and Guo, L. "Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-incorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting", *Catalysis Today* 129 (2007): 414-420.

Shioya, Y., Ikeue, K., Ogawa, M. and Anpo, M. "Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique photocatalytic activity for the reduction of CO₂ with H₂O", *Applied Catalysis A: General* 254 (2003): 251-259.

Sinha, A. K., Seelan, S., Akita, T., Tsubota, S. and Haruta, M. "Vapor-phase epoxidation of propene over Au/Ti-MCM-41 catalysts: influence of Ti content and Au content", *Catalysis Letters* 85 (2003): 223-228.

Solsona, B., Blasco, T., Nieto, J. M. L., Pena, M. L., Rey, F. and Moya, A. V. "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes", *Journal of*

Catalysis 203 (2001): 443-452.

Stewart, C. and Hessami, M. "A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration-the Sustainability of a photosynthetic bioreactor approach", *Energy Conversion and Management* 46 (2005): 403-420.

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

Teramura, K., Okuoka, S., Tsuneoka, H., Shishido, T. and Tanaka, T. "Photocatalytic reduction of CO₂ using H₂ as reductant over ATaO₃ photocatalysts (A = Li, Na, K)", *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010): 565-568.

Teramura, K., Tanaka, T., Ishikawa, H., Kohno, Y. and Funabiki, T. "Photocatalytic reduction of CO₂ to CO in the presence of H₂ or CH₄ as a reductant over MgO", *Journal Physical Chemistry B* 108 (2004): 346-354.

Tseng, I. H., Chang, W. C. and Wu, J. C. S. "Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002): 37-48.

Ulagappan, N. and Frei, H. "Mechanistic Study of CO₂ Photoreduction in Ti Silicalite Molecular Sieve by FT-IR Spectroscopy", *J. Phys. Chem. A* 104 (2000): 7834-7839.

Usubharatana, P., McMartin, D., Veawab, A. and Tontiwachwuthikul, P.

"Photocatalytic Process for CO₂ Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006): 2558-2568.

Vartuli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, C. T., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Mccullen, S. B., Hellring, S. D., Beck, J. S., Schlenker, J. L., Olson, D. H. and Sheppard, E. W. "Effect of Surfactant / Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications", *Chemistry of Materials* 6 (1994): 2317-2326.

Wang, X., Lian, W., Fu, X., 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.

Wang, Y., Guo, Y., Wang, G., Liu, Y. and Wang, F. "Synthesis, characterization and catalytic activities of bimetallic modified MCM-41 for epoxidation of styrene", *J Sol-Gel Sci Technol* 57 (2011):185–192.

Wu, J. C. S., Lin, H. M. and Lai, C. L. "Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor", *Applied Catalysis A: General* 296 (2005): 194–200.

Xia, X. H., Jia, Z. J., Yu, Y., Liang, Y., Wang, Z. and Ma, L. L. "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O", *Carbon* 45 (2007): 717–721.

Xu, J., Yu, J. S., Lee, S. J., Kim, B. Y. and Kevan, L. "Electron spin

resonance and electron spin echo modulation studies of adsorbate interactions with cupric ion on the aluminum content in Cu-AlMCM-41 materials", *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000): 1307-1314.

Yamashita, H. and Anpo, M. "Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies.", *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 7 (2003): 471-481.

Yamashita, H., Fujii, Y., Ichihashi, Y., Zhang, S. G., Ikeue, K., Park, D. R., Koyano, K., Tatsumi, T. and Anpo, M. "Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves", *Catalysis Today* 45 (1998): 221–227.

Zhang, Q., Wang, Y., Itsuki, S., Shishido, T. and Takehira, K. "Manganese-containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 188 (2002): 189–200.

Zhao, D., Budhi, S., Rodriguez, A. and Koodali, R. T. "Rapid and facile synthesis of Ti-MCM-48 mesoporous material and the photocatalytic performance for hydrogen evolution", *international journal of hydrogen energy* 35 (2010): 5276-5283.

Zhao, X. S., Lu, G. Q. M. and Millar, G. J. "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41", *Industrial & Engineering Chemistry Research*

35(1996): 2075-2090.

Zhao, Z., Fan, J., Liu, S. and Wang, Z. "Optimal design and preparation of titania-supported CoPc using sol-gel for the photo-reduction of CO₂", Chemical Engineering Journal 151 (2009): 134-140.

Zheng, S., Gao, L., Zhang, Q. H. and Guo, J. K. "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41", Journal of Materials Chemistry 10 (2000): 723-727.

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.

林亮毅，"以 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 分子篩光觸媒同時處理 VOCs 及 NO_x 之研究"，國立交通大學環境工程研究所碩士論文 (2008)。

藍啟仁，"二氧化碳的利用與相關化學處理技術發展的現況" 台電工程月刊，民國 85 年 4 月，第 572 期，PP.42-55