

雙胞反應器進行光催化水分解結合 CO₂ 還原

李韋萱(Wei-Hsuen Lee), 吳紀聖*(Jeffrey Chi-Sheng Wu)

台灣大學化學工程所
Department of Chemical Engineering, National Taiwan University
*Email: cswu@ntu.edu.tw

摘要

全球暖化的嚴重性越趨受到關注，其造成了氣候劇烈的變遷及環境的影響，科學家嘗試了許多方法降低大氣層中溫室氣體的含量，其中以光觸媒還原二氧化碳成有機化合物，是一種無污染且又可消除溫室氣體的產生替代能源方式。本研究的創新性在於利用雙胞反應器系統進行水分解反應結合二氧化碳還原反應，延續實驗室前人使用雙胞反應器及Nafion薄膜[1]將產氧反應及還原反應系統隔開，避免了產物逆反應氧化的發生，還原端水分解半反應產氫作為二氧化碳光催化還原的氫源，期望達到增進二氧化碳還原成碳氫化合物的產率。利用WO₃於左端半反應器進行水分解半反應產氧，及在右端半反應器使用一系列不同的還原觸媒進行水分解產氫及二氧化碳光催化還原的反應。還原觸媒包含InTaO₄負載共觸媒ro-NiO, Cu; CuAlGaO₄負載共觸媒Pt, Cu, Rh, ro-NiO。InTaO₄用溶膠凝膠法製備，負載共觸媒ro-NiO, Cu為使用初濕含浸法；CuAlGaO₄採用固態熔融法製備，負載共觸媒Pt, Rh採用光沉積法。負載不同金屬具有不同還原效果，且對進行水還原產氫亦或進行二氧化碳還原具有選擇性。實驗以Fe³⁺/Fe²⁺為電子傳遞媒介於水溶液中，在pH值2.6下進行。以300W氙燈作為可見光源，使用以Fe³⁺前處理的Nafion 薄膜進行反應，在以Pt(1wt%)/CuAlGaO₄做為還原觸媒的情況下可以得到最佳的還原效果，產生氫氣0.43μmol/g•h，甲醇1.80μmol/g•h，一氧化碳0.16μmol/g•h。在此條件下可得到(H₂+3•CH₃OH+CO):O₂接近molar 2:1的比例，符合反應器兩端質量平衡。光量子效率估計約0.002%。

關鍵字：光觸媒水分解；二氧化碳光催化還原；雙胞反應器；人工光合作用

NSC Project no.: NSC 100-2221-E-002-137

簡介

隨著工業活動的發展，大氣層中的二氧化碳及氟氯碳化物、硫化物等氣體排放使的濃度與日俱增，導致環境有了劇烈的改變。二氧化碳在工業的排放中為非常大量且在大氣層中會吸收來自太陽光輻射至地球表面的紅外線能量，累積在地表導致溫度上升。

以太陽光作為能源的光觸媒還原二氧化碳反應，驅動能量來自於取之不盡用之不竭的太陽光，安全又無污染，經過還原後的產物為可再被回收利用的碳氫化合物。二氧化碳光催化還原有兩種主要途徑，一為利用飽和水蒸汽進行還原反應，另一為利用氫氣還原，以兩種反應的熱焓值及自由能做比較，發現以氫氣還原二氧化碳其可能性較高。而若額外通入氫氣進行二氧化碳光催化還原依舊是不符合效益的做法。

故在本研究中以創新做法，利用前人所使用的水分解雙胞反應器系統，於產氧端放入產氧觸媒WO₃，還原反應端放入一系列二氧化碳還原觸媒。還原觸媒使用可見光觸媒InTaO₄[2]及CuAlGaO₄附載共觸媒增進還原效果。此研究目的為利用雙胞反應器，將還原反應及氧化反應隔開，使還原效率提高，而還原半反應端利用水分解產氫半反應促進CO₂還原反應。

實驗方法

觸媒製備

InTaO₄用溶膠凝膠法製備[3]，在控制室溫下，溼度<40%的手套箱內進行，將計算好鈹鉬莫耳比為一比一的硝酸鈹加入溶劑甲醇50mL攪拌溶解，為使反應中pH值遠離InTaO₄等電點，利用滴入約0.2 mL 的硝酸使酯化反應溶液處在pH 值小於2的酸性條件，待攪拌均勻後加入鈹鉬莫耳比為一比一的五丁基醇氧化鈹和3ml醋

酸，Parafilm彈性膜封口保持反應一定濕度並以磁石均勻攪拌36 小時，製備完成溶膠液為乳白色，將溶膠液在80 °C 烘箱中乾燥，而後以每分鐘3°C 的升溫速率至1100 °C，以空氣鍛燒12小時後形成InTaO₄粉末，最後以瑪瑙研鉢研磨後得到觸媒粉末。CuAlGaO₄使用固態熔融法[4]將前驅物CuO、Al₂O₃、Ga₂O₃粉末依照化學劑量比Cu:Al:Ga = 1:1:1秤取0.709g的CuO、0.455g Al₂O₃以及0.836g Ga₂O₃，在研鉢中均勻混合，研磨好的灰色混和粉末再置入氧化鋁船型鉢內，然後在空氣中鍛燒，以速率2°C/min升溫至1150°C持溫十二小時，接著降溫後取出樣品後再以瑪瑙研鉢磨成細粉末避免粒子團聚後保存。SrTiO₃:Rh利用溶膠凝膠法製備，首先秤取3.1521g檸檬酸並溶於50ml的去離子水中，再加入溶於20ml的0.0209g的RhCl₃，接著秤取2.1163g的Sr(NO₃)₃加入溶液中，與檸檬酸的莫爾比為1:1.5，並滴入幾滴Glycol使其溶液反應時穩定，調整pH值，最後加入4.2387g的TBOT後開始做溶凝膠的反應。在手套乾燥箱中反應25小時後形成溶膠狀的溶液，置入80°C的烘箱中，接著在空氣通入的條件下進行鍛燒持溫10小時(10°C/min)以獲得更好的晶相，接著降溫後取出樣品後再以瑪瑙研鉢磨成細粉末避免粒子團聚後保存。CuAlGaO₄負載共觸媒Pt及Rh為利用光沉積法附載:依照觸媒的量計算所需要的前驅物水溶液體積，配成1wt.% 50mL H₂PtCl₆的水溶液以parafilm膜封住瓶口並在磁石攪拌器上攪拌，並以紫外光(320-500 nm)進行照射約90分鐘，讓Pt金屬光催化沉積在CuAlGaO₄光觸媒表面上，反應完成後H₂PtCl₆水溶液由淡黃色轉變為無色，可斷定光催化沉積的完成，而後以離心分離機進行至少三次離心確定無Cl⁻離子的殘留，再將溶液置於80°C烘箱乾燥，最後再將其取出研磨。而沉積Rh金屬也是利用相同的方法，只是前驅物改為使用RhCl₃，可得到觸媒Rh(2wt%)/CuAlGaO₄。利用含浸法的金屬為Cu、Ni。首先以Ni(NO₃)₂·6H₂O 為前驅物，配置計算好Ni/載體觸媒為 x wt.%比例的Ni(NO₃)₂水溶液(10 μg 載體觸媒)，藉由初溼含浸法將水溶液緩慢地滴於載體觸媒粉末表面上，此時載體粉末會吸入逐漸滴入的Ni(NO₃)₂溶液形成黏稠泥狀。仔細均勻攪拌後置於80 °C烘箱中乾燥而後在350 °C下鍛燒1小時，將其取出研磨成粉，之後將NiO/載體觸媒經還原—氧化前處理，先通入26.3%氫氣經六口式切換閥進入反應管內，並使用針閥調整流速，以皂泡流量計測量流速為30 ml/min，在500 °C下還原2 小時。而後等待反應器的溫度降至室溫後，再經由三向切換閥的切換將氣體更換為13.2%氧氣進行沖排(purge) 1小時，將管線中的原本存在氫氣吹

除。而後以相同的流速通入反應管，再升溫至200°C 下氧化1 小時，最後將處理後觸媒取出磨粉，即獲得ro-NiO/InTaO₄及ro-NiO/ CuAlGaO₄，負載Cu同樣使用初濕含浸法，配置2 wt%的Cu(NO₃)₂水溶液，取適量緩慢滴入CuAlGaO₄粉體表面，再鍛燒至450 °C 維持3小時，升溫速度為3°C/min。

陽離子交換膜前處理

使用的Nafion膜為Nafion-117，厚度178μm。裁取5*5cm²面積大小的膜[5]，將膜先以1:1的HNO₃煮沸4小時去除在製造過程所殘留在膜上的有機雜質;接著放入煮沸純水中1小時，再依序將膜浸泡在1M NaOH和1M HCl溶液中各4小時以調整膜上官能基的狀態，上述步驟重覆2次，再以大量的去離子水沖洗。至此稱為空白的薄膜(Nafion_blank)，若再把此膜浸泡在0.1M的FeCl₃溶液中24小時，調整膜上官能基成為所須的狀態，即稱為Nafion_Fe³⁺。

雙胞反應器反應

雙胞反應器的左端為產氧端，放入225ml的2mMFe³⁺離子溶液，以及0.31g產氧觸媒WO₃，右端為還原端，加入210ml的2mMFe²⁺離子溶液，以及0.29g還原觸媒，本實驗使用兩種不同觸媒，一為CuAlGaO₄，另一為InTaO₄，接著將兩邊溶液均用H₂SO₄調整pH值為2.6，再將已調整好狀態的Nafion(Fe³⁺ form)離子交換膜固定於兩單邊反應器中間，鎖好的反應器放於磁石攪拌器上攪拌。照光反應前，先通入高純度氫氣沖排左端反應器，右端反應器通以二氧化碳氣體，調整各系統60分鐘，目的將空氣對本實驗的影響降到最低，同時也讓右端反應器可充滿二氧化碳反應氣體在液相溶液中。而後使用GC偵測，確認產氧端完全偵測不到空氣，而還原端也偵測不到空氣及任何碳氫化合物於液相中，可測到二氧化碳溶解於水中及充斥於氣相中後，才開始進行照光反應。使用的光源為300 W氙燈，反應時間為6小時。在實驗過程中，每兩個小時會將還原端和產氧端內的氣體分別以GC-TCD來進行產物分析，液相中的產物也在每兩個小時抽取以GC-FID進行產物測量，最後反應至第六小時則會進行氣相GC-FID測量一氧化碳產物量。雙胞反應器實驗裝置圖見Figure 1

實驗結果

觸媒檢測

InTaO₄及CuAlGaO₄皆為可見光吸收觸媒，負載過金屬的InTaO₄其可見光波段吸收比例增加，Figure 2為

CuAlGaO₄負載不同種共觸媒，也可以發現其吸收波段的改變，其中負載Cu、Rh、Pt的吸光光譜非常近似，觸媒顏色皆接近磚紅色，負載NiO經過氧化還原後，顏色轉為黑色，故吸收波段大幅增加。

活性測試

使用InTaO₄於雙反應器進行活性測試的結果如下，產物隨時間的變化見Figure 3，雙胞反應器還原端使用可見光觸媒ro-NiO(3wt%)/InTaO₄，產氧端使用WO₃在300W氙燈的照射下，可以發現左端反應器可產生氧氣，氧氣平均產量1.25μmol/g·h；而右端反應器則有氫氣量產生，氫氣平均產量1.17μmol/g·h，皆隨著照光時間增加而增加，兩氣體於反應時間2小時即可測量到，另外右端液相中藉由GC-FID的偵測可在第6小時偵測到有乙醛的訊號，平均產量0.33μmol/g·h。而第6小時偵測氣相中的一氧化碳含量則約 10^{-7} mol/g，液相中的一氧化碳含量接近氣相含量，約為0.17μmol/g。使用CuAlGaO₄負載不同金屬做活性測試，發現1wt% Pt可以有最佳的還原效果，Figure 4為其產量隨時間變化圖，左端產氧速率2.64μmol/g·h，最佳的產氫產率可達到0.43μmol/g·hr，產甲醇產率達到1.80μmol/g·h，但甲醇產量在第六小時產量下降，推測可能產生其他碳氫化合物如：甲酸、乙醇，亦或是甲醇成為產氫犧牲試劑。過多的白金負載量會導致Pt的聚集[1]，使產率下降。當負載金屬使用NiO，即ro-NiO/CuAlGaO₄，產物隨時間變化見Figure 5，左端產生氧氣產率為1.02μmol/g·h，右端產生氫氣及一氧化碳，氫氣產率為1.72μmol/g·h，氣相一氧化碳的產量為1.43μmol/g，沒有偵測到其他碳氫化合物，因此負載ro-NiO較其他負載共觸媒而言，能有效助於產氫反應，而二氧化碳還原反應則是產生大量一氧化碳。

空白實驗

以Pt(1wt%)/CuAlGaO₄做為還原端觸媒，而氧化端以WO₃作為產氧觸媒，照光反應前在還原端及氧化端通入Ar氣體，產氧端可偵測到氧氣，產率為3.61μmol/g·h，還原端只能偵測到氫氣的生成，但產率很低，約0.32μmol/g·h，除此並沒偵測到碳氫化合物，液相及氣相中也沒有一氧化碳的存在。與還原端通入CO₂氣體的反應做比較，除了沒有得到碳氫化合物外，可觀察到其氫氣產量下降。推測原因為通入CO₂氣體的反應中所產生的甲醇有助於氫氣的產生。

因此空白實驗結果[6]可佐證在還原端通入CO₂氣體的反應，其所產生的甲醇及一氧化碳為來自CO₂氣體的碳源在進行還原反應。

反應終點取氣體

由於氣相一氧化碳的取點及計算產量方式為單以反應第六小時產量為準，而氣相產物通入GC-TCD時，取氫氣、氧氣產量及補充氣體的步驟會造成一氧化碳含量的稀釋，故此實驗所有氣相產物採用反應終點取點方式偵測。氫氣及氧氣產量不會受到稀釋因素影響，因其計算方式為將每兩個小時取點的產量做累加。此反應使用光源為氙燈，強度調整為AM1.5G。由於液相取點並不會影響氣相產物濃度，故維持兩小時取點，Figure 6為產物隨時間變化圖。左端半反應器得到氧氣六小時平均產率1.68μmol/g·h，右端半反應器六小時氫氣產率為0.05μmol/g·h，六小時甲醇產率為1.02μmol/g·h，產物皆隨著時間增加而上升，而右端氣相一氧化碳含量為0.72μmol/g，含量明顯上升。液相一氧化碳產物隨著時間而起伏，在0.06μmol/g與3.30μmol/g之間震盪。

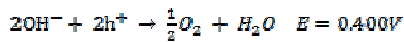
雙觸媒於還原端反應

於此實驗中，雙反應器的產氧端使用0.31g WO₃作為產氧觸媒，調配溶液及取點條件皆與前文一致，第一個差別在於本實驗使用AM1.5G的氙燈，由於已測試得到具有最佳效果的觸媒，故使用濾片調整光源強度並且濾掉紫外光部分波段；第二個差別為還原端使用兩種觸媒放在還原端：0.15g的Pt(1wt%)/CuAlGaO₄及0.15g Pt(0.8wt%)/SrTiO₃:Rh，Pt(1wt%)/CuAlGaO₄主要進行二氧化碳還原的反應，而Pt(0.8wt%)/SrTiO₃:Rh則是以水分解產氫半反應為主。目的為可進行有效產氫反應，及促進二氧化碳進行還原反應。

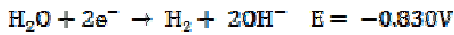
Figure 7為產量隨時間變化圖，為了避免產量數據受到還原端觸媒克數影響，此處產物計算使用μmol作為y軸單位。產氧端於第六小時可得到氧氣產量4.70μmol，還原端部分可在第二小時偵測到氫氣，最終產量為0.36μmol，甲醇於第四小時開始偵測到，產量為4.42μmol，但產量隨時間遞減，第六小時得到產量為2.84μmol，推測其原因為甲醇成為產氫反應的犧牲試劑，亦或產生其他碳氫化合物。還原端偵測得氣相CO含量為0.08μmol，還原端液相中一氧化碳含量為於0.27μmol~0.11μmol間震盪，證明了一氧化碳在液相中有被消耗以及產生。雙觸媒於還原端實驗結果證明，放入產氫觸媒與還原觸媒於還原端，相較於單只放入還原觸媒，可較有效進行還原反應，氫氣及甲醇量都有所提升。

雙反應器莫耳數平衡計算

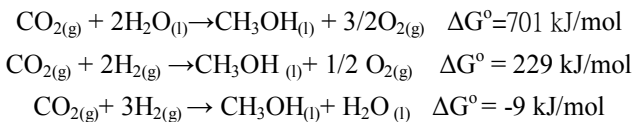
左端反應器中的產氧觸媒WO₃經由光激發後產生的電子用以還原Fe³⁺，而電洞可行水分解產氧半反應：



而還原端使用的觸媒其自由電子可進行產氫以及二氧化碳還原反應，電洞則是氧化 Fe^{2+} ：



以二氧化碳還原產生甲醇為例，有許多不同的反應路徑，同時也具備不同的自由能：



雖然反應器中同樣具備水及氫氣，但以水作為還原劑的反應其自由能為正值，以氫氣為還原劑的反應有利向右，而以產物為水的反應其自由能為負值，故計算電子數轉移以及莫耳比例計算時，假設產生的甲醇來自於第三個反應，可得到下式：

$$\frac{n_{\text{H}_2} + 5 \times n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + 3 \times n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{O}_2}} = 2$$

各個反應經過計算莫耳平衡比例以及光子效率結果如Table 1。當還原端觸媒還原能力差時，莫耳比例小於2，而還原效果佳時，如使用還原觸媒 $\text{Pt}(1\text{wt}\%)/\text{CuAlGaO}_4$ 、 $\text{Ro-NiO}(2\text{wt}\%)/\text{CuAlGaO}_4$ 即可得到比例接近2。因此無論觸媒間進行的是如何複雜的反應，我們所偵測到的結果產量顯示，其產率可達到化學平衡當量比，即 $(\text{H}_2 + 3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + 5 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{CO}) : \text{O}_2$ 比例為2:1，反應過程中必然經過了水分解反應，而產氫半反應所得到的氫原子或氫分子被利用於二氧化碳還原反應。

結論

本實驗利用雙胞反應器結合二氧化碳光催化還原以及水分解反應，在pH 2.6下於鐵離子傳遞媒介溶液反應，使用氙燈進行照光，利用 InTaO_4 及 CuAlGaO_4 負載不同金屬進行活性測試， $\text{Pt}/\text{CuAlGaO}_4$ 可得到最佳還原效果，可作為 CO_2 還原活性位置：產氧端利用 WO_3 進行水分解產氧半反應，還原端利用固態熔融法及光沉積法製得 $\text{Pt}(1\text{wt}\%)/\text{CuAlGaO}_4$ 進行水分解產氫半反應及 CO_2 光催化還原反應，得到氫氣 $0.43 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ ，甲醇 $1.80 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ ，一氧化碳 $0.16 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ ，且產物莫耳化學當量比符合2:1的比例。

使用雙胞反應器的特點在於利用 Nafion membrane 將產氧端及還原端溶液隔開，避免產物逆反應氧化的發

生，讓還原反應效果增加。而此實驗創新性在於利用還原觸媒進行水分解產氫半反應，並利用氫源進一步做 CO_2 還原反應。

未來可嘗試研究利用此雙胞反應器系統在不同酸鹼值環境下進行反應，期望達到更佳還原效率，並且將偵測氣相一氧化碳含量的方式做改進，以得到更精準數值。

參考文獻

- [1] S. C. Yua, J. C. S. Wu. "A novel membrane reactor for separating hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting", *Journal of Membrane Science*, **382**, pp. 291-299, 2011.
- [2] Z. Y. Wang, H. C. Chou, J. C. S. Wu, D. P. Tsai, G. Mul, "CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy", *Applied Catalysis a-General*, **380**, pp. 172-177, 2010.
- [3] H. C. C. H. C. Chen, J. C. S. Wu, H. Y. Lin, "Sol-gel prepared InTaO₄ and its photocatalytic characteristics", *Journal of Materials Research*, **23**, pp. 1364-1370, 2008.
- [4] S. K. Biswas, J. O. Baeg, B. B. Kale, R. K. Yadav, S. J. Moon, K. j. Kong, W. W. So, "An efficient visible-light active photocatalyst CuAlGaO₄ for solar hydrogen production", *Catalysis Communications*, **12**, pp. 651-654, 2011.
- [5] A. A. A. Goswami, A. K. Pandey, "Study of Self-Diffusion of Monovalent and Divalent Cations in Nafion-117 Ion-Exchange Membrane", *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, pp. 9196-9201, 2001.
- [6] T. W. K. Iizuka, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over Ag Cocatalyst-Loaded ALa₄Ti₄O₁₅ (A = Ca, Sr, and Ba) Using Water as a Reducing Reagent", *journal of the American Chemical Society*, **133**, pp. 20863-20868, 2011.

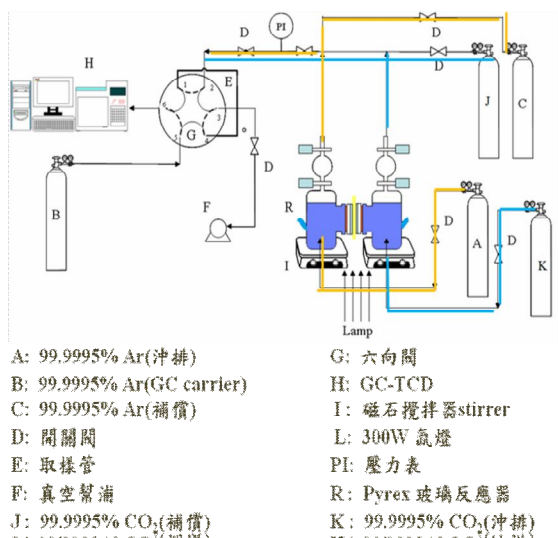


Figure 1 Twin reactor system.

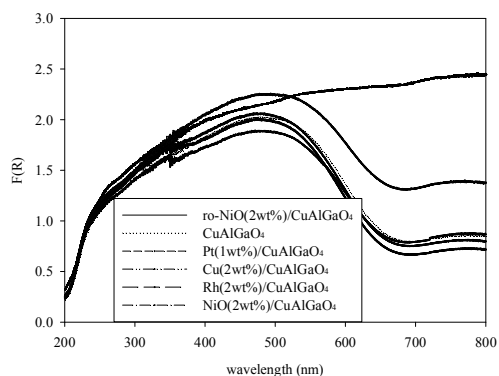


Figure 2 UV-Vis spectra for CuAlGaO₄ loading different metals.

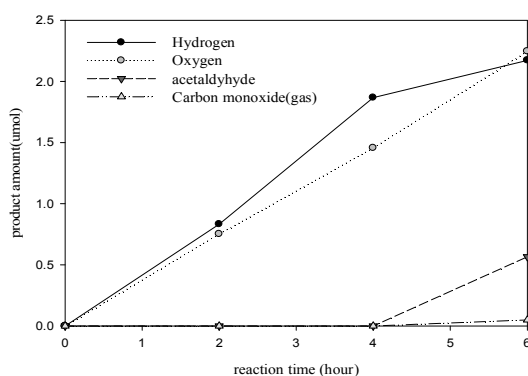


Figure 3 Reduction photocatalyst of ro-NiO(3wt%)/InTaO₄ under 300W Xe lamp irradiation in twin reactor.

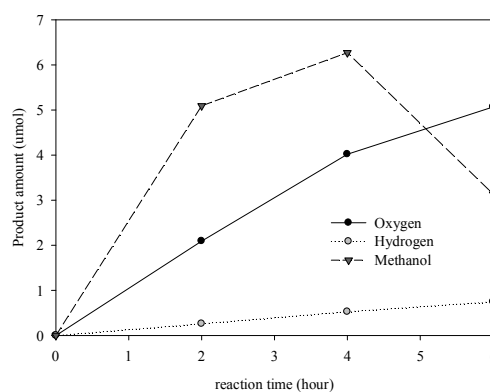


Figure 4 Reduction photocatalyst of Pt(1wt%)/ CuAlGaO₄ under 300W Xe lamp irradiation in twin reactor.

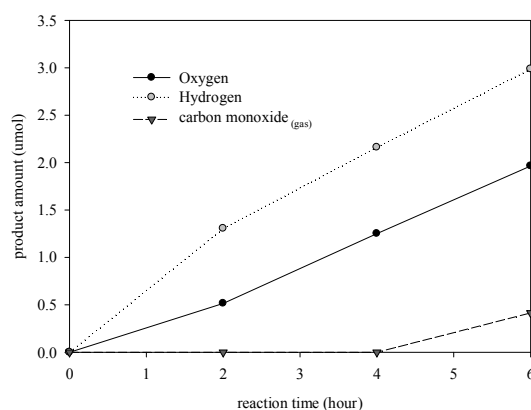


Figure 5 Reduction photocatalyst of ro-NiO(3wt%)/CuAlGaO₄ under 300W Xe lamp irradiation in twin reactor.

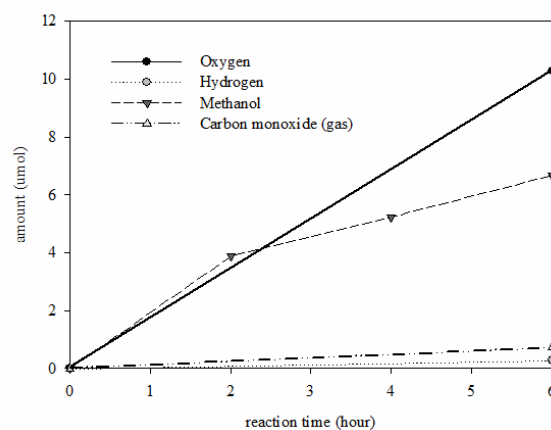


Figure 6 Reduction photocatalyst of Pt(1wt%)/CuAlGaO₄ under AM1.5G 300W Xe lamp irradiation in twin reactor (take gas sample after 6 hour reaction).

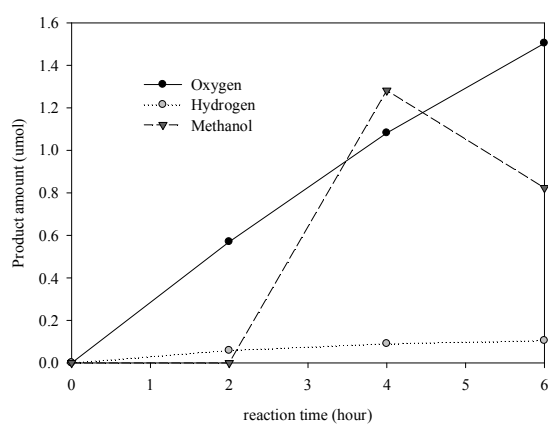


Figure 7 Pt(1wt%)/CuAlGaO₄ combine with Pt(0.8wt%)/SrTiO₃:Rh in reduction side soln. under AM1.5G 300W Xe lamp irradiation in twin reactor.

Table 1 Quantum efficiency and molar ratio of different reduction photocatalysts in twin reactor.

Photocatalyst in reduction side	Molar ratio	Quantum efficiency
ro-NiO (3wt%)/InTaO ₄	2.08	0.00094%
Pt(1wt%)/CuAlGaO ₄	2.05	0.0019%
Ro-NiO(2wt%)/CuAlGaO ₄	1.92	0.00065%
Pt(1wt%)/CuAlGaO ₄ Pt(0.8wt%)/SrTiO ₃ :Rh ^b	1.89	0.0051%
Pt(1wt%)/CuAlGaO ₄ ^{a,b}	1.95	0.0035%

a: 第六小時統一取氣體點, b: AM1.5G氙燈光源反應