

Photocatalytic hydrogenation of CO₂ reaction use visible light near ambient temperature and pressure

陳君穎^a, 吳紀聖^{a*}, 王偉洪^b

^a 國立台灣大學化學工程學系 ^b 中山科學研究院化學所

*Email: cswu@ntu.edu.tw

一、摘要

本實驗使用高效率的光觸媒，並利用可見光能進行 CO₂ 光催化轉化成有機碳化合物，更加入了 H₂ 來增加反應轉化率。本研究以 300W 氙燈作為可見光源，加入 H₂ 於液相及氣相單反應器中進行光觸媒氫化反應，探討氫氣以何種方式氫化二氧化碳。還原觸媒包含 GaN:ZnO 負載共觸媒 α -NiO, ; CuAlGaO₄ 負載共觸媒 Pt, Rh, 。GaN:ZnO 採用氫氣燒製，固態熔融法製備，負載共觸媒 α -NiO; 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。在做分析產物方面，我們較前人使用更精確的儀器進行專業分析，氫氣使用 GC-TCD 監測，甲烷、甲醇使用 GC-FID 監測，由於甲酸及甲醛在 GC 上偵測極限較大，甲酸使用 HPLC 作更精確分析，甲醛使用 Nash Method 作分析，也解決了在目前微量產物，分析不夠準確的問題。而比較產物後發現，在液相反應時以 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 0.43 μ mol, 甲烷 4.735 μ mol, 甲醇 97.30 μ mol/L, 甲醛 16.07 μ mol/L, 甲酸 263.04 μ mol/L。而比較過去實驗僅使用 CO₂ 還原而未加入氫氣時，有更高的 CO₂ 還原效率。此實驗結果證明，加入氫氣確實可以成功的提升二氧化碳還原效率。

二、背景

近年來排放二氧化碳帶來的溫室效應，造成全球氣候變遷。各個研究單位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，是一種無污染且改善二氧化碳產生的替代能源方式。但由於二氧化碳是一個相當穩定的化合物，在本研究中，使用了太陽光來提供能量達到還原二氧化碳的目的，在室溫及一大氣壓下，完成二氧化碳還原。雖然 H₂ 依然是近代重要發展的能源，但是目前水分解產氫已經有較成熟的發展，未來希望結合水分解產氫，再將此氫能加入 CO₂ 還原的實驗中。未來只要能夠將完整的水分解產氫的氫氣有效的供給二氧化碳還原端，將可以大大提升二氧化碳光催氫化之效率。

三、實驗方法

在二氧化碳加氫還原的實驗中，我們主要使用的氫化還原光觸媒 CuAlGaO_4 ，此光觸媒在一系列的光觸媒中有最好的效率。此光觸媒的製備是以高溫固態熔融法所製備。先秤取 CuO ： Al_2O_3 ： Ga_2O_3 莫耳數比為2:1:1，放入研鉢研磨約三十分鐘至外觀呈現均勻灰色，之後放入鍛燒爐中，以升溫速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 1150°C ，持溫12小時後緩慢降至室溫，使觸媒有足夠時間進行晶格重組，降低缺陷發生機會。鍛燒後的觸媒外觀呈現紅棕色，放入研鉢研磨成細粉狀保存。經查證Cu, Al, Ga等物質的沸點都遠高於 1150°C ，確認不會在高溫鍛燒過程中變成氣相逸散。 CuAlGaO_4 光觸媒合成簡易且不需任何摻雜就是可見光應答光觸媒。而為了增加光觸媒光催氫化的活性，我們會負載上貴重金屬，其中以負載Pt的 CuAlGaO_4 效果最好，而Pt是以光沉積法負載到 CuAlGaO_4 上的。

在進行光催化還原反應，將上述製備好的光觸媒，懸浮於二氧化碳之飽和水溶液中，並添加氫氧化鈉，再將此系統進行可見光之光催化還原反應。在該實驗中，我們使用批次反應器，300W的氙燈由反應器側邊照光射入溶液中，超高純度二氧化碳與20%氫氣都是先後由進氣口灌入溶液底部反應過程中，在固定間隔時間內，抽取少量液相樣品以多種方式進行微量產物分析。

在這個實驗中首要證實 H_2 分解+光催氫化 CO_2 是否有並聯進行？選用液相反應器並採用批次反應的原因有兩點；第一、水本身即可提供足量的氫源以作為還原二氧化碳的來源，如此可以比較通入氫氣與否對整體反應的影響。第二、水可以做為捕捉 CO_2 溶劑，使光觸媒與二氧化碳都在液相中，有利於反應的進行。還有也會針對於先後加入 H_2 或者 CO_2 ，對於實驗結果， H_2 是否與 CO_2 會產生競爭吸附於觸媒表面，而影響了轉化率。

為測試觸媒光催氫化活性，實驗設計區分成下列兩組，實驗組是通入二氧化碳和20vol %的氫氣，對照組是只通入二氧化碳進入水中，目的在於了解氫氣是否能有效提升二氧化碳還原的效果。光催化還原流動系統，反應前以鋁箔或紙箱蓋住反應器，不讓外界的光在反應前照射到觸媒，實驗前先以氫氣充提反應器一小時以確認將液相中的空氣和其他氣體沖掉，打進氣相層析儀(GC)測試確認無殘留物之後通入純的二氧化碳進入反應器中持續半個小時，使水中二氧化碳含量達到飽和。

光催化氫化 CO_2 反應詳細管線配置圖如下 Fig.1 所示。

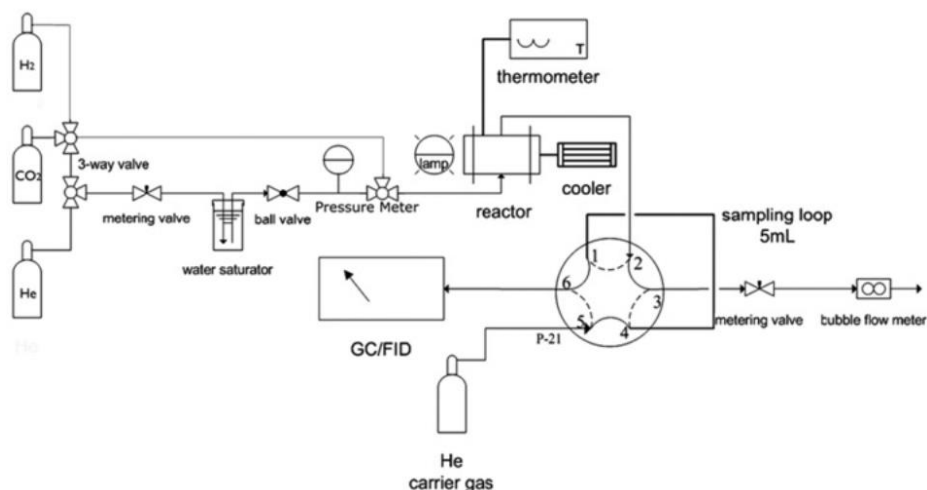


Fig.1 管線配置圖

而在分析產物方面，因為單純只使用 GC/FID，對於甲酸和甲醛的偵測極限相當高。所以我們僅使用 GC/FID 來偵測液相產物甲醇、乙醇，以及氣相產物甲烷。對於偵測極限較高的甲酸則是使用 HPLC 來進行高精度偵測，甲醛則是使用 Nash Method 來進行微量分析。

四、結果與討論

在實驗中分為氣相反應與液相反應，讓我們可以進一步推測在氫化二氧化碳的過程中主要是以液相氫氣作為還原劑還是由氣相氫氣作為還原劑。偵測產物時，氫氣使用GC-TCD監測，甲烷、甲醇使用GC-FID監測，甲酸使用HPLC作更精確分析，甲醛使用Nash Method作分析。在氣相反應中以Pt(1wt%)/CuAlGaO₄作為還原觸媒時可以獲得最佳的還原效果產生氫氣1.57μmol，甲烷23.54μmol。在液相反應時以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，甲烷4.735μmol，甲醇97.30μmol/L，甲醛16.07μmol/L，甲酸263.04μmol/L，如下圖Fig.2所示。可以看出氣相反應時得到較好的甲烷產量，但是對於二氧化碳的整體轉化率來說，液相反應得到較好的效果。

由於此次的實驗當中我們加入氫氣作為還原劑進行二氧化碳還原反應，比照對照組實驗：只有灌入高純度二氧化碳於反應中，而未加入氫氣共同反應，其餘條件皆相同的情況下，產率明顯增加了許多。所以我們可以確認氫氣的加入有助於二氧化碳光催氫化的效率。而又以先灌入20%氫氣再灌入高純度二氧化碳的順序有較好的氫化效率。在0小時偵測到灌入 $3.78 \times 10^{-3} \mu\text{mol}$ 的氫氣時，有最好的反應效果。太多的氫氣溶於水中會與主要反應物二氧化碳競爭，使得本來就不易溶於水中的二氧化碳在水中的比例更少，也因為H₂會與CO₂會產生競爭吸附於觸媒表面。所以太多的氫氣於水中反而不會有良好的效果。而這個實驗結果，有助於日後結合水分解產氫於二氧化碳還原反應中。

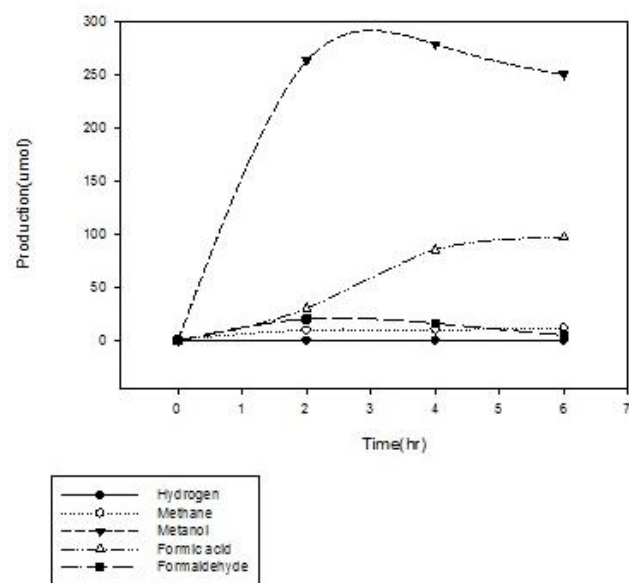


Fig. 2 各碳氫化合物產量隨時間之變化量

五、結論

比較產物後發現，在液相反應時以 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 0.43 μ mol，甲烷 4.735 μ mol，甲醇 97.30 μ mol/L，甲醛 16.07 μ mol/L，甲酸 263.04 μ mol/L。而比較過去實驗僅使用 CO₂ 還原而未加入氫氣時，有更高的 CO₂ 還原效率。此實驗結果證明，加入氫氣確實可以成功的提升二氧化碳還原效率。未來只要能夠將完整的水分解產氫的氫氣有效的供給二氧化碳還原端，將可以大大提升二氧化碳光催氫化之效率。往後會嘗試批次反應器中，同時進行氣相與液相的反應，探討產物的生成，進一步討論二氧化碳還原反應之途徑。

誌謝：作者感謝中山科學研究院經費支持，計畫編號 CSIST-808-V309(103)

六、參考文獻

1. K. A, Strategies for the Development of Visible-light-driven Photocatalysts for Water Splitting. vol: 33 (2004) page: 1534-1539.
2. A. Kudo, Photocatalyst material for water splitting. Catalysis Surveys from Asia, 7 (2003) 31-38.
3. K. M. a. K. Domen, New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. J. Phys. Chem. C, (2007) pp 7851-7861.
4. N. Serpone and E. Pelizzetti, Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Wiley, New York;

1989, p.

5. M. Gratzel, Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414 (2001) 338-344.
6. R. H. D. Andrew Mills, and David Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, . *Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
7. H. Kato, K. Asakura and A. Kudo, Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 3082-3089.
8. H. C. V. N. J.M.Smith, M.M.Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. (2005) 694.
9. H. C. Chen, H. C. Chou, J. C. S. Wu and H. Y. Lin, Sol-gel prepared InTaO₄ and its photocatalytic characteristics. *Journal of Materials Research*, 23 (2008) 1364-1370.
10. Z. Z. a. S. Z. X. Wang, Preparation of nano-crystalline SrTiO₃ powder in sol-gel process. *Mater. Sci. Eng. B*, 86 (2001) 29-33.
11. Swarthmore, Powder Diffraction File No.06-0416. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
12. Swarthmore, Powder Diffraction File No.25-0922. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
13. Swarthmore, Powder Diffraction File No.25-0391. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
14. Swarthmore, Powder Diffraction File No.89-4479. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
15. Swarthmore, Powder Diffraction File No.89-5899. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
16. Swarthmore, Powder Diffraction File No.85-1337. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
17. swarthmore, Powder Diffraction File No.87-1901. in JCPDS--International Center for Diffraction Data, (1997)
18. X. Y. D. Bao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 3767-3769.
19. S. T. M. M.R. Hoffmann, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.