

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemical Engineering

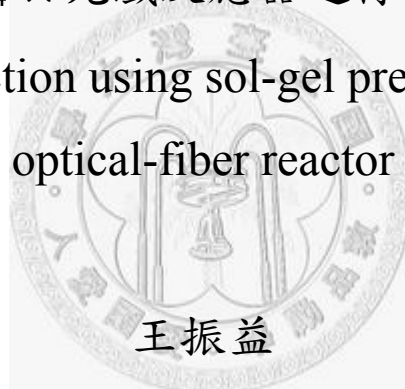
College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

溶凝膠法 InTaO_4 於光纖反應器進行 CO_2 光催化還原

CO_2 photoreduction using sol-gel prepared InTaO_4 in
optical-fiber reactor



Zhen-Yi Wang

指導教授：吳紀聖博士

Advisor: Jeffrey Chi-Sheng Wu, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008



致謝

才覺得剛看著學長姐們口試沒多久，轉瞬間自己的口試也結束了。短短兩年的研究所生涯，首先要感謝的是指導教授吳紀聖博士，在這兩年間教導我獨立研究的精神，對於我研究期間常犯的缺失給予容忍與諸多指導，以及教誨待人處事的方法，對於我未來踏入社會受益良多。也要感謝口試委員吳乃立教授以及工研院陳鏡夫博士，對於我論文的錯誤不吝給予指正。

感謝化工系共同儀器室譚小姐在預約儀器的幫忙，系上 XPS 王南惠小姐及 SEM、XRD 助教的儀器指導及操作，也三番兩次到思亮館及材料系貴重儀器中心打擾借用 SEM 與 TEM，謹向操作員們致謝。

感謝指導教授對於學術國際交流的用心，先後請來越南 Vinh 以及印度 Umesh 兩位博士後研究員，皆做與我的研究相同的領域，讓我得到相當多的實驗指導。捷克 Kamila 和英國劉冬這些同一領域的研究者親自來本實驗室進行短期學術參訪，也讓我們能夠互相討論實驗問題與學術交流。

感謝實驗室啟華、建呈、鈞振、朝偉、啟宏、怡亭、惠珍等學長姐的指教，議輝、姿樺、宏其學長姐在實驗各方面的許多幫忙與指導，怡菁、Amy 的互相督促實驗與論文，益盛陪我一起熬夜趕實驗，鎮嘉、立珊、思淳、珮吟學弟妹的幫忙處理雜事，Jolin 與維芝助理幫忙實驗室的報帳。也要感謝在研究困頓期間系上同學及社團彥君、傳佳...等眾多朋友們的加油打氣，還有爸媽在背後扮演堅強的後盾。這兩年要感謝的人非常的多，我在這邊一併感謝大家對我的幫忙，我會努力也幫助更多的人。



摘要

本研究使用 InTaO_4 可見光光觸媒進行二氧化碳還原反應，以解決二氧化碳溫室氣體問題並產生再生燃料。 InTaO_4 可以吸收可見光，有利於利用太陽光能，實驗是在氣相中進行光催化反應，利用溶凝膠法製備一系列銦鉭溶膠並負載 NiO 共觸媒，以浸漬覆膜法覆膜在光纖上鍛燒而成。由 SEM 照片可見一層薄膜覆蓋在光纖上。同一批溶膠鍛燒後的觸媒粉末，由 UV-VIS 圖譜可見 InTaO_4 粉體可吸收至可見光波長，負載鎳的觸媒亦然。X 光繞射圖譜顯示觸媒在 1100°C 鍛燒溫度為 InTaO_4 晶相。在光纖反應器內置入 216 根覆膜光纖，以 100W 可見光鹵素燈照射，通入二氧化碳及飽和水汽反應物，進行氣相光催化還原反應，並以 GC/FID 層析儀分析出主要產物為甲醇和少量碳氫化合物。反應在 25°C 的產率為 $11.05\mu\text{mol/g-hr}$ ，表示 $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 光觸媒在低溫下對 CO_2 還原反應即有良好的催化效果。而溫度提高到 75°C 後產率上升到 $20.47\mu\text{mol/g-hr}$ ，表示觸媒若應用在太陽光照射的反應，也能利用陽光帶來的熱增加反應產率。實際利用太陽光做反應產率也達到 $11.30\mu\text{mol/g-hr}$ ，與人工光源有相似的產率。

Abstract

CO₂ reduction was investigated in this work using InTaO₄ visible light photocatalyst to solve the greenhouse effects of CO₂ and to produce renewable energy. InTaO₄ is able to absorb visible light and allow the use of solar energy. The gas phase photo reduction was observed over a series of InTaO₄ and NiO loaded catalyst prepared by the sol-gel method, thereafter catalysts were dip coated on optical fibers and calcined. SEM micrographs show a thin film coated on the optical fiber. The UV-VIS spectra of powdered InTaO₄ as well as NiO loaded catalysts prepared via the same procedure indicate that both catalysts absorb visible light. XRD results of catalysts calcined at 1100°C show the crystallinity of InTaO₄. A photoreactor with 216 optical fibers and 100W halogen visible light source was used in the photo-reduction of CO₂. The production of methanol and traces other hydrocarbons were detected by GC/FID. The production rate of methanol at 25°C was 11.05 μmol/g-hr, indicating that NiO/InTaO₄ photocatalyst is able to reduce CO₂ at low temperature. Increasing the reaction temperature to 75°C increases the production rate to 20.97 μmol/g-hr. This suggests that if solar energy is used, the heat from sunlight may also increase the production rate. Using solar energy, the production rate was 11.30 μmol/g-hr which is comparable to the result using artificial visible light.

目錄

摘要	I
Abstract	II
目錄	III
圖目錄	VI
表目錄	X
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	2
2-1 原理	2
2-1-1 光觸媒反應之基本理論	2
2-1-2 光觸媒反應過程	4
2-2 二氧化碳的簡介	5
2-3 二氧化碳的固定	6
2-4 二氧化碳的光催化還原	7
2-5 鈦鈮觸媒簡介	10
2-5-1 觸媒結構	10
2-5-2 添加 NiO 改質觸媒	12
2-5-3 摻雜金屬改質觸媒	18
2-6 觸媒腹膜液製備方法-溶凝膠法	20
2-7 光纖反應器	24
2-7-1 光纖簡介	25
2-7-2 各式光纖反應器及其應用	28
2-8 增黏劑的影響	33
第三章 實驗方法	36
3-1 實驗藥品與器材	36

3-1-1 藥品	36
3-1-2 器材	37
3-2 觸媒覆膜液的製備	38
3-2-1 溶凝膠法(Sol-gel method).....	38
3-2-2 基材清洗	38
3-2-3 浸漬覆膜法(Dip-coating method)	38
3-3 觸媒特性分析原理與方法	44
3-3-1 儀器型號與規格	44
3-3-2 紫外光-可見光光譜儀(UV-VIS).....	45
3-3-3 X 光繞射儀(XRD).....	47
3-3-4 掃描式電子顯微鏡(SEM)	52
3-3-5 能量散佈光譜儀(EDS).....	53
3-3-6 穿透式電子顯微鏡(TEM).....	53
3-3-7 X 光光電子能譜儀(XPS).....	54
3-3-8 比表面積分析(BET).....	55
3-3-9 雷射光繞射法粒徑分析儀(Pore Size Distribution Analyzer).....	56
3-3-10 氣相管柱層析儀(GC).....	57
3-4 光催化活性檢測	58
3-4-1 光纖反應器	58
3-4-2 二氧化碳光催化還原	63
3-4-3 訊華軟體—SISC 色層分析數據處理系統	69
3-4-4 向日葵太陽光追蹤收集系統	71
第四章 觸媒特性分析與討論	72
4-1 銻鉬觸媒.....	72

4-2 觸媒檢測及特性分析	73
4-2-1 UV-VIS	73
4-2-2 XRD	74
4-2-3 SEM	75
4-2-4 EDS	77
4-2-5 TEM	78
4-2-6 XPS	80
4-2-7 BET	81
4-2-8 粒徑分佈	81
第五章 光催化還原實驗結果與討論	82
5-1 空白實驗	82
5-2 二氧化碳光催化還原	83
5-3 影響二氧化碳光催化還原之因素	87
5-3-1 溫度效應	87
5-3-2 太陽光強度效應	87
5-4 活性比較	88
第六章 結論	90
第七章 參考文獻	91
附錄	97
個人小傳	100

圖目錄

圖 2.1 半導體光觸媒之反應機制.....	3
圖 2.2 半導體光觸媒受光激發後的發生過程.....	3
圖 2.3 光觸媒反應的過程.....	5
圖 2.4 不同半導體於 pH=5.0 水溶液中的氧化還原電位能階圖	8
圖 2.5 InTaO_4 和 InNbO_4 的晶體結構(layered wolframite type): (a)沿 b 軸的圖示, (b)沿 c 軸的圖示.....	11
圖 2.6 InTaO_4 和 InNbO_4 電子能階示意圖(modified from[27]).....	11
圖 2.7 InTaO_4 和 InNbO_4 光觸媒的 UV-Vis 圖譜	12
圖 2.8 $\text{NiO}/\text{NaTaO}_3:\text{La}$ 光觸媒之水分解反應機制圖	14
圖 2.9 含浸不同 NiO 含量對 $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ 與 $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 光觸媒水分解製氫能力影響 (觸媒量: 0.5g)	14
圖 2.10 還原-氧化前處理製備雙層結構助觸媒及其光催化水分解反應機制圖	15
圖 2.11 SrM_2O_7 (M = Ta, Nb)光觸媒與 NiO 助觸媒之能帶圖	16
圖 2.12 鈦酸鹽與 $\text{NiO}/\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 光觸媒其光電子傳遞之機制圖	17
圖 2.13 (a)以傳統含浸法及(b)冷電漿法製備觸媒之介面結構圖	18
圖 2.14 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 之紫外光-可見光吸收能譜	19
圖 2.15 溶凝膠法技術與應用	24
圖 2.16 典型的光纖損失光譜.....	26
圖 2.17 不同傳播模態之光纖結構示意圖.....	27
圖 2.18 光反應器示意圖	28
圖 2.19 光纖反應器.....	29
圖 2.20 太陽能光纖反應器.....	30

圖 2.21 濾板式光纖反應器	31
圖 2.22 光纖反應器	32
圖 2.23 Snell's Law-光束傳導機制	32
圖 2.24 光纖反應器	33
圖 3.1 溶凝膠法製備 InTaO ₄ 觸媒之流程圖	40
圖 3.2 溶凝膠法製備 NiO/InTaO ₄ 觸媒之流程圖	41
圖 3.3 基材清洗步驟之流程圖	42
圖 3.4 拉升裝置:(a)無刷馬達 (b)數位式轉速器 (c)驅動器 (d)可調變 式電阻	43
圖 3.5 X-ray 繞射示意圖	48
圖 3.6 JCPDS 之 InTaO ₄ 特性峰圖譜	49
圖 3.7 JCPDS 之 In ₂ O ₃ 特性峰圖譜	49
圖 3.8 JCPDS 之 Ta ₂ O ₅ 特性峰圖譜	50
圖 3.9 JCPDS 之 Ni 特性峰圖譜	50
圖 3.10 JCPDS 之 NiO 特性峰圖譜	51
圖 3.11 電子束打到樣品表面所產生的訊號	52
圖 3.12 反應器主體結構圖 (單位:公分)	59
圖 3.13 不鏽鋼內件結構圖 (單位:公分)	60
圖 3.14 不鏽鋼骨架結構圖 (單位:公分)	61
圖 3.15 光源與反應器連接裝置 1: 光源轉接頭 2: 不鏽鋼圓盤	62
圖 3.16 高壓 Hg 燈燈源波長(320-500nm)分佈圖	62
圖 3.17 光纖反應器	65
圖 3.18 二氧化碳光催化還原流動系統	66
圖 3.19 恆溫槽溫度控制系統 上: 反應器置於水槽中 下: 水槽以管 子連接到恆溫槽	67

圖 3.20 GC/FID 甲醇氣體樣品積分圖譜.....	68
圖 3.21 甲醇積分面積對莫耳數之檢量線.....	68
圖 3.22 向日葵陽光追蹤收集系統 左：實驗場地，右：系統近照	71
圖 3.23 向日葵太陽光集光系統之波長分佈圖.....	71
圖 4.1 InTaO ₄ sol.....	72
圖 4.2 InTaO ₄ 與 NiO/InTaO ₄ 觸媒之紫外光-可見光光譜	73
圖 4.3 觸媒與前驅物之 X 光繞射圖譜.....	75
圖 4.4 覆膜光纖表面之 SEM 圖.....	76
圖 4.5 覆膜光纖表面之 3 萬倍 SEM 圖	76
圖 4.6 覆膜光纖橫截面之 3 萬倍 SEM 圖(no PEG).....	77
圖 4.7 EDS 分析圖譜	78
圖 4.8 NiO/InTaO ₄ 之 TEM 圖	79
圖 4.9 NiO/InTaO ₄ 觸媒 Ni(2p)之 XPS 圖譜.....	80
圖 4.10 InTaO ₄ 觸媒之粒徑分佈圖.....	81
圖 5.1 照光時間與甲醇產率之關係圖 (鹵素燈，反應器溫度 35°C， 光強度 327mW/cm ²)	85
圖 5.2 不同溫度對甲醇產率的影響 (鹵素燈，光強度 327mW/cm ²)	85
圖 5.3 以太陽光為光源之甲醇產率 (反應器溫度 29-32°C)	86
圖 5.4 不同光源對甲醇產率的影響 (Hg 燈光強度 110mW/cm ² ，鹵 素燈光強度 327mW/cm ²)	86
圖 A.1 dip-coating 拉昇系統 上：裝置圖 下：光纖近照	97
圖 A.2 觸媒粉末 左：InTaO ₄ 淺黃色，右：NiO/InTaO ₄ 黃色	98
圖 A.3 InTaO ₄ 之放大十萬倍 TEM 圖	98
圖 A.4 2008/6/22 太陽光實驗當天的氣溫變化圖 (from 中央氣象局， http://www.cwb.gov.tw/V5/observe/real/46692.htm)	99

圖 A.5 GC/FID 積分圖譜 (NiO/InTaO₄ 光纖, 反應器溫度 35°C, 鹵素
燈光強度 327mW/cm², 滯留時間 5000 秒, Pco₂=1.2bar) 99



表目錄

表 2.1 由低價產物轉變成其他有價值燃料的反應.....	7
表 2.2 光觸媒的氣體產生速率和物理性質.....	20
表 3.1 GC 參數.....	65
表 4.1 觸媒之晶粒大小.....	74
表 5.1 空白實驗.....	82
表 5.2 反應系統與甲醇產率之比較.....	89
表 A.1 甲醇檢量線之積分數據.....	99



第一章 緒論

近來溫室效應造成全球暖化問題愈加嚴重，而二氧化碳為最主要的溫室氣體，故減少大氣中二氧化碳濃度為現今主要課題之一。利用再生能源能減低化石燃料使用以減少碳排放，因此本研究利用光觸媒來還原二氧化碳，不僅利用太陽能來減少二氧化碳，且產物為碳氫化合物也可當作燃料，亦為一種解決能源問題的方案。

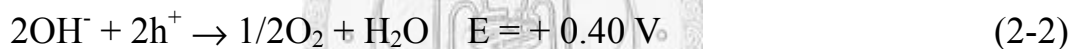
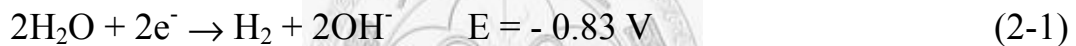
InTaO_4 為一種半導體光觸媒，它可吸收到可見光波長範圍，常被用來做光催化反應產氫與二氧化碳還原反應。在過去的研究發現添加 NiO 助觸媒對半導體觸媒的活性有很大的提昇[1]，而文獻上使用 NiO/ InTaO_4 粉體光觸媒還原 CO_2 可得到甲醇[2,3]。但粉末觸媒回收困難，較不易重複使用來催化反應，因此常以薄膜方式固定在玻璃基材或反應器內壁上，然而光的使用效率不佳，本研究使用 1977 年 Marinangeli 與 Ollis 首先提出的光纖反應器構想[4]，來提昇光的利用效率。本研究進一步以溶凝膠法製備光觸媒並覆膜在光纖上，充分利用光進行反應。

第二章 文獻回顧

2-1 原理

2-1-1 光觸媒反應之基本理論

光催化水分解製氫反應的原理為當光子照射到半導體光觸媒時，其能量將半導體表面之價帶電子(e⁻)激發躍升至傳導帶並在價帶形成電洞(h⁺)。這種由光產生的電子和電洞可分別與水反應進行氧化還原反應，其相似於電解反應。水分子得到電子後會產生還原反應而分解出氫氣；同樣的，水分子也因接受電洞產生的氧化反應而形成氧氣，這就是導致水分子能被分解的主要原因，其反應式如下：



由上式可知當半導體光觸媒之能隙大於水分解反應之氧化還原電位差 1.23 eV，並且其半導體之傳導帶邊緣能階較 H⁺/H₂ (E⁰ = 0V) 還原能階負，且價帶頂部的能階高度必須比 O₂/H₂O (E⁰ = 1.23V) 的氧化電位更具正值，即可用於進行水分解製氫反應。圖 2.1 清楚地顯示半導體光觸媒使水分解的基本原理。能帶間隙的寬度，價帶和傳導帶的電位對於半導體光觸媒材料而言，都是非常重要的因素。以 WO₃ 為例，其能隙約為 2.7 eV 雖然大於 1.23 eV，但其傳導帶能階為正，故其與水之光催化反應只能產生氧氣而無法產生氫氣[5]。

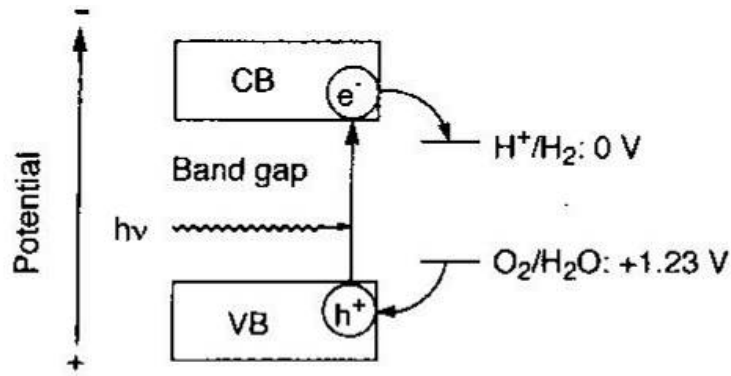


圖 2.1 半導體光觸媒之反應機制[6]

其它因素對於光催化性質的效應，像電荷的轉移、流動漂移率與光生成的電子和電洞壽命，也影響到光觸媒的性質，見半導體光觸媒受光激發後的發生過程。但以上這些性質都大大地受物質整體的性質（如結晶度）影響。另外，一些如光觸媒的表面積、反應活性位置等表面性質，依舊是相當重要。對於共觸媒(co-catalyst)，我們也時常在表面上含浸 Pt 和 NiO，主要是增加氫氣的活性位置(active sites)。因此，適當的整體特性和表面性質與適合的能帶結構才能真正符合光觸媒的需求。所以，我們可說光觸媒在現今研究中，是一種極具高功能性的材料[6]。

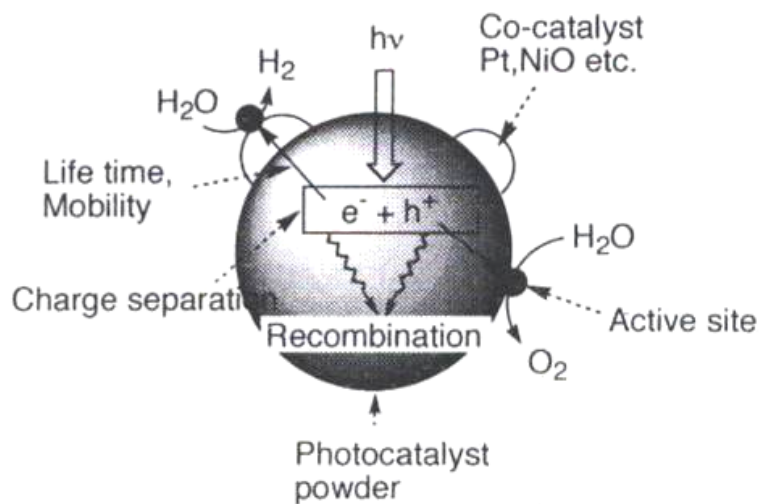


圖 2.2 半導體光觸媒受光激發後的發生過程[6]

2-1-2 光觸媒反應過程

圖 2.3 顯示光觸媒進行反應時的主要過程。光觸媒反應發生的第一步(i)，是由於光子被吸收而形成電子-電洞對(electron-hole pairs)。對可見光光觸媒而言，其能帶間隙應該要比 3.0eV ($\lambda > 420\text{nm}$)還要窄。而且，其價帶和傳導帶的位能應該要分別滿足水的還原和氧化位能。因此，為了設計光觸媒擁有這些性質，能帶工程學是必需的。

第二步(ii)包括了電荷分離和遷移至光觸媒表面活性位置這兩部分。此時，晶體結構和結晶性的好壞強烈地影響這些過程。其結晶性越好，則缺陷量就越少。缺陷在電子和電洞之間產生再結合的抑制性，導致光觸媒的活性降低。因此，擁有良好的結晶結構和高度表面積比起來是更為光觸媒所需要的，尤其像水分解這種 uphill 反應更是明顯。

光觸媒反應的最後的一步(iii)就是表面的化學反應。影響此步驟最重要的是光觸媒的表面特性（活性位置多寡）和光觸媒的量（表面積大小）。共觸媒如：Pt、NiO、RuO₂ 都經常被我們拿來含浸在光觸媒表面上，使其能增加活性位置而放出更多氫氣。那是由於對許多氧化物光觸媒而言，若沒有催化作用的協助，其傳導帶的位能是不足以使水還原產生氫氣。活性位置必須得到 4 個電子，才能使水產生氧化作用生成氧氣。雖然如此，但其實對這些氧化物光觸媒而言，若少了共觸媒的幫忙，其價帶的位能仍是足夠低，能使水被氧化產生氧氣。許多光觸媒也成為太陽能電池、黃磷和電介質等的材料。然而，光觸媒特性和其它特性之間最大的區別在於，化學反應與光觸媒的過程有關，但與其它特性無關[7]。

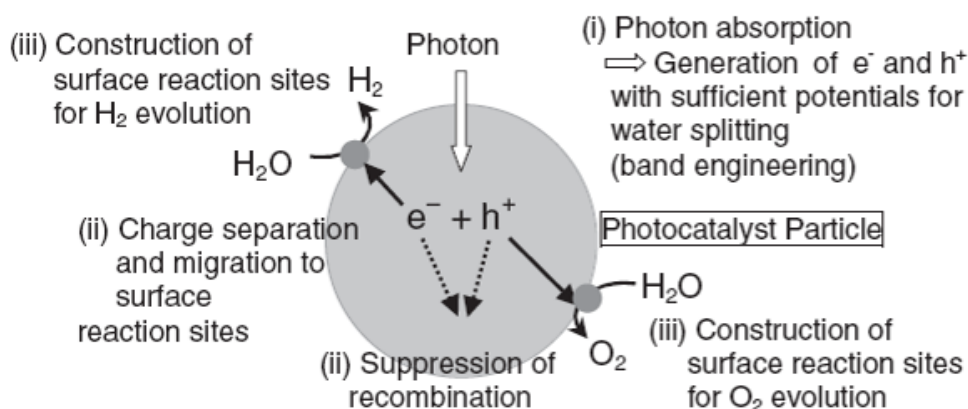


圖 2.3 光觸媒反應的過程[7]

2-2 二氧化碳的簡介

大氣中主要的溫室氣體有 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 O_3 、 N_2O 、CFCs、PFCs、HFCs 和 SF_6 等，而二氧化碳雖然為溫室氣體中全球暖化潛勢(Global Warming Potential, GWP)最小的，但因為其在大氣中的含量除了水汽之外最多，為對溫室效應影響最大的溫室氣體。二氧化碳近百年來成長幅度驚人，每年有 50~60 億噸碳由化石燃料變成二氧化碳，在大氣中的濃度從工業革命前的 280ppm 已升高到目前已達 384ppm [8]。

地球溫室效應形成的主要原因是當太陽光照射地球表面時，大約有 48% 左右的太陽光（主要為紫外光和可見光）將穿透大氣層而抵達地球表面，並被整個生態系所吸收應用。其中部份太陽光電磁波可於被吸收的過程中，由於能量的損失，轉變成波長較長的電磁波（例如紅外光），然後再被釋放出。由於地表上大氣層中存在會吸收紅外光的二氧化碳與水汽等溫室氣體，這些被釋放出的紅外光將會在通過大氣層過程中被再吸收，而這種再吸收作用將阻礙了紅外光重返外太空之機會，亦即表示該能量無法有效地從地球表面釋放出，造成了溫室效應[9]。

溫室效應造成的全球暖化有許多影響是長期性的，因此各國均相

當重視這個問題的嚴重性，並積極規範二氧化碳排放量之管制，並提倡節約能源，提高能源之使用效率。另外，如何有效降低大氣中二氧化碳的濃度，並將之轉變成其他經濟價值較高的化學品，為近年來許多研究人員所致力的目標。

2-3 二氧化碳的固定

目前已發展出可有效降低大氣中二氧化碳濃度，並進而加以循環利用的處理技術，有物理儲置法(physical storage)、化學固定法(chemical fixation)、生物固定法(biological fixation)等。其中以化學固定法為最佳方法，可將二氧化碳轉變成有價值的化學品。

由於二氧化碳與水皆無法吸收可見光，所以紫外光光源為直接光分解二氧化碳的主要選擇。Getoff et al. [10]利用光化學固定法(photochemical fixation)，以低壓汞燈為光源，將液態二氧化碳直接還原，得到甲醛、甲酸及一氧化碳等產物，而加入鐵離子可有效提高產率。在加入金屬離子以促進二氧化碳還原反應的研究裡，Åkermark et al. [11]提出 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{bipyridyl})_3^{2+}$ 、及 Cr^{2+} 的表現最好。

在二十世紀末就有人提出以電化學還原法(electrochemical reduction)將二氧化碳還原成甲酸[12]。以汞為陰極，0.05M 磷酸鹽緩衝液(pH=6.8)為電解液，在電池電位 3.5V，電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下，得到的庫倫效率(coulombic efficiency)為 81.5%。若欲使甲酸進一步還原成甲醇，最適條件是以錫為陰極，在 0.25M 甲酸和 0.1M 碳酸氫鈉溶液(pH=3.8)的環境下。

Hinogami et al. [13]於 1998 年利用光電化學還原法(photoelectron-chemical reduction)將二氧化碳還原成甲醇、乙烯與一氧化碳。藉由加入 Cu、Ag 及 Au 金屬來改質 silicon (p-type)電極。將水、二氧化碳、

氮氣等轉換成氫氣、甲烷、甲醇、氨氣等經濟價值高的化學物質或燃料，所牽涉的電子轉移數目、反應焓值變化(ΔH°)，以及自由能變化(ΔG°)或換算成電位(E)表示如表 2.1 [14-17]所示；從熱力學的角度看來，還原二氧化碳的 ΔG° 值均相當高，因此二氧化碳的還原是相當困難進行的反應。

表 2.1 由低價產物轉變成其他有價值燃料的反應[14-17]

反 應	ΔH° (kJ/mol) ^a	ΔG° (kJ/mol) ^b	n ^c	E (eV) ^d
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$	286.0	237	2	1.23
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{HCOOH}_{(l)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$	541.1	275	2	1.43
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{HCHO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	795.8	520	4	1.35
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 3/2 \text{O}_{2(g)}$	727.1	703	6	1.21
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CH}_4_{(g)} + 2 \text{O}_{2(g)}$	890.9	818	8	1.06
$\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{NH}_3_{(g)} + 3/2 \text{O}_{2(g)}$	765.6	678	6	1.17
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2^e$	467.3	480	4	1.25

^a: Enthalpy change at 298K, calculated from enthalpy of formation (ΔH_f°)[17].

^b: Gibb's Free energy change at 298K.

^c: No. of electrons transferred.

^d: Potential energy stored per electron transferred.

^e: Photosynthetic reaction.

2-4 二氧化碳的光催化還原

於 1979 年 Inoue 等人[18]首先利用 WO_3 、 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 GaP 、 SiC 等半導體光觸媒粉末懸浮在水溶液下進行二氧化碳光催化還原反應。但是不僅二氧化碳的轉化率很低，產物的選擇性也極差，甚至同一種觸媒在相同條件下進行二氧化碳光催化還原反應卻不具有再現性。其中以 SiC 之傳導帶能階位置與 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 之氧化還原電位最為偏離，因此具有較強的還原能力，甲醇的產率也為最高。圖 2.4 為不

同半導體在 pH=5.0 水溶液中的氧化還原電位能階圖[18]。

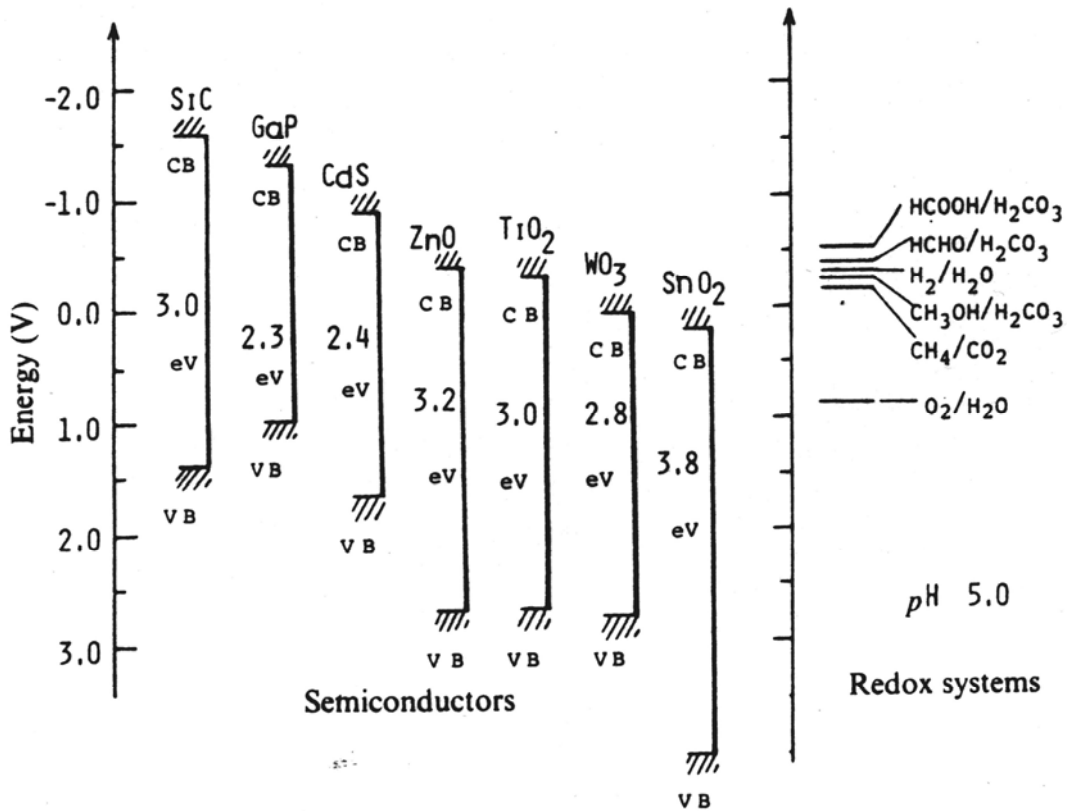


圖 2.4 不同半導體於 pH=5.0 水溶液中的氧化還原電位能階圖[18]

Adachi 等人[19]利用 Cu/TiO₂ 觸媒懸浮液在室溫高壓(28kg_f/cm²)的條件下進行 CO₂ 光催化還原反應。產物有甲烷、乙烷、乙烯，一開始產量隨照光時間增加而增加，但是在照光 12h 後部分觸媒的產量有持平不再增加的現象，其中甲烷可達最高產量約 20L/g。Kaneco 等人[20]為了克服 CO₂ 在水溶液中有低溶解度及 CO₂ 與水競爭還原的問題，將 CO₂ 高壓液化再利用 TiO₂ 粉體進行光催化還原反應；研究結果顯示反應中若缺乏氫的來源(proton source)，將不會有 CO₂ 還原反應進行。

Mizuno 等人[21]在高壓(~2MPa)CO₂ 光催化反應中，發現提昇 CO₂ 的壓力將使得氣相產物由甲烷轉變為較高碳數的乙烯、乙烷，液相的甲醇則有一最適壓力(1MPa)存在。同時為了提升液相系統中二氧化碳

的還原效率，在水溶液中加入 NaOH，其目的為增加 CO₂ 於水中的溶解度，同時藉由氫氧化鈉的解離增加水中 OH 基，測得液相產物有 CH₃OH、HCOOH、C₂H₅OH 和 CH₃CHO。

Henglein 等人[22]於 1984 年開始利用粒徑是奈米級的半導體(Q-Sc) ZnS 進行 CO₂ 光還原反應，生成的產物為甲酸鹽(formate); Yoneyama [23] 則發現 Q-ZnS 的粒徑大小明顯影響甲酸鹽的產率，ZnS 在 3~5nm 粒徑範圍內，由甲酸鹽計算的光量子效率(quantum efficiency)隨著粒徑增加而下降。研究指出，由於 ZnS 本身對於 CO₂ 還原成甲酸鹽已具備極強的還原能力，粒徑的減小雖然略微增加能隙的大小，但是對於還原能力的提昇卻有限，而觸媒總表面積因為粒徑減小的提昇對觸媒活性的影響卻也不顯著，但推測較小的粒徑對 CO₂ 的親和性增加。

Ichikawa 等人[24]利用多孔性 TiO₂ 觸媒薄膜與 Cu-ZnO 電觸媒(electrocatalyst)層的結合，當光源照射至觸媒薄膜後，產生的電子電洞對經有效的分離後，電洞可作為水分解之用而產生質子 H⁺，電子則可將在電觸媒表面的 CO₂ 還原成其他碳氫化合物。他們認為 Cu 為一極佳的電觸媒，因為 Cu 易於將電子轉移至 CO₂ 的反鍵結(anti-bonding)軌域；適量的添加 ZnO 可以促使 H 遷移至其表面，降低 H 原子在 Cu 表面的再結合，可延長銅觸媒的活性。另外 Ichikawa 等人亦提出一種 Rh-Mn 雙金屬觸媒，其中 Mn 可造成 CO₂ 的強化學吸附，Rh 則是有利於氫氣的解離吸附，如此雙重加強的結果將促使 CO₂ 更有效轉化成甲烷。

Xie 等人[25]以表面光電壓光譜(surface photovoltage spectrum)分析貴重金屬之負載(loading)對 TiO₂ 活性的影響。研究指出在波長 300~375nm 光源下，測得觸媒 Pd/RuO₂/TiO₂ 與 Pd/TiO₂ 光電壓最高分別為 600μV 和 300μV，其值均大於 pure TiO₂ 甚多。原因在於負載 Pd 或

Rh 金屬有助電子-電洞分離，且能加速內層(bulk)電荷的傳遞，此外 pure TiO₂ 照光所激發的電子會朝內部移動，故其表面光電壓較表面有負載金屬的觸媒來得小，不利於 CO₂ 還原反應的進行。實驗推測 Pd/RuO₂/TiO₂ 照光後生成的電子會傳至表面使 Pd⁰ 形成 Pd⁻，再進一步與 H 原子形成中間產物 Pd-H₂，最後和水溶液中的 HCO₃⁻ 生成甲酸鹽。Kohno 等人[26]利用 Rh/TiO₂ 為還原二氧化碳的光觸媒，實驗結果發現當 Rh 主要以金屬還原態存在時，觸媒活性較其為氧化態時小，主產物亦由 CO 轉為 CH₄。此結果同樣發生在 Rh 負載量增加時，故推測當負載量增加將使 Rh 傾向還原成金屬態。

2-5 鈦鈿觸媒簡介

除了 TiO₂ 系光觸媒之外，鈦/鈿系複合金屬氧化物光觸媒由於具有可見光催化性質，而在近年來引起廣泛的研究興趣。

2-5-1 觸媒結構

Zou 等人[27]在 2000 年提出了用固態鎔融反應法製備出 InTaO₄ 和 InNbO₄ 光觸媒。藉由粉末 X-光繞射分析儀(powder X-ray diffraction)的鑑定，顯示出這些光觸媒的晶體結構是相同的，皆屬 wolframite type。在每個單位晶胞(unit cell)內，包含了 InO₆ 和 NbO₆(TaO₆)兩個八面體(octahedron)，見圖 2.5。八面體的 TaO₆ 在 InTaO₄ 裡比 NbO₆ 在 InNbO₄ 裡的體積稍微膨脹一些，導致其有較長的晶格參數(lattice parameters)。InTaO₄ 和 InNbO₄ 的能帶間隙大約分別為 2.6 eV 和 2.5 eV，顯示在可見光區域波長能反應其光觸媒能力。不過由於 TaO₆ 裡的 Ta 是屬 5d 軌域而 NbO₆ 的 Nb 是 4d 軌域，因此造成兩者在傳導帶的位能高度上有所不同，導致這兩種化合物的光觸媒活性有些微的差異，其能階示意圖如圖 2.6 所示。

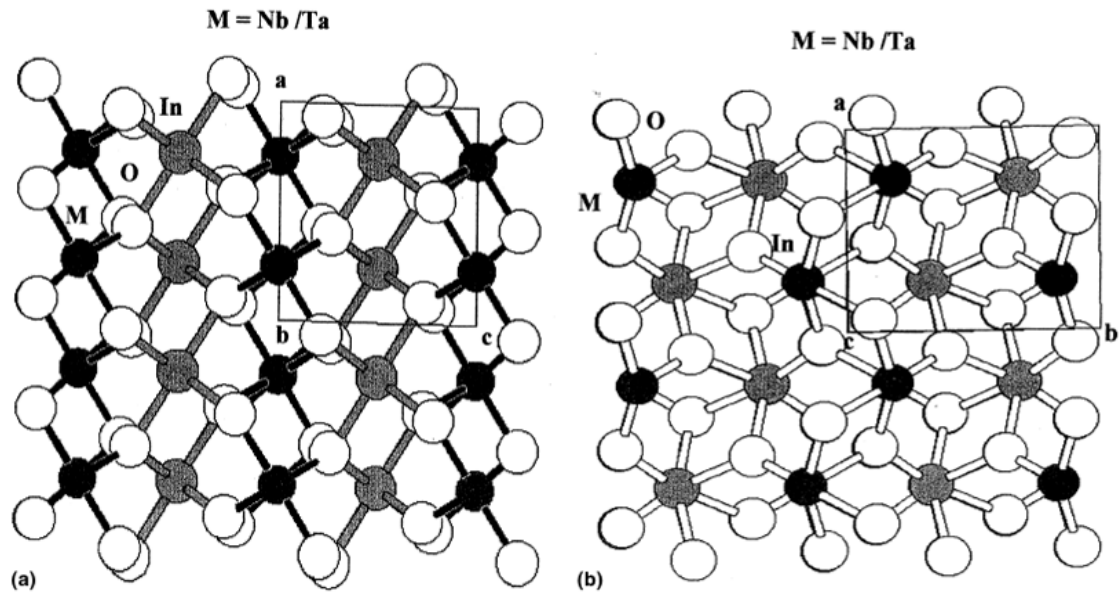


圖 2.5 InTaO_4 和 InNbO_4 的晶體結構(layered wolframite type)：

(a)沿 b 軸的圖示，(b)沿 c 軸的圖示[27]

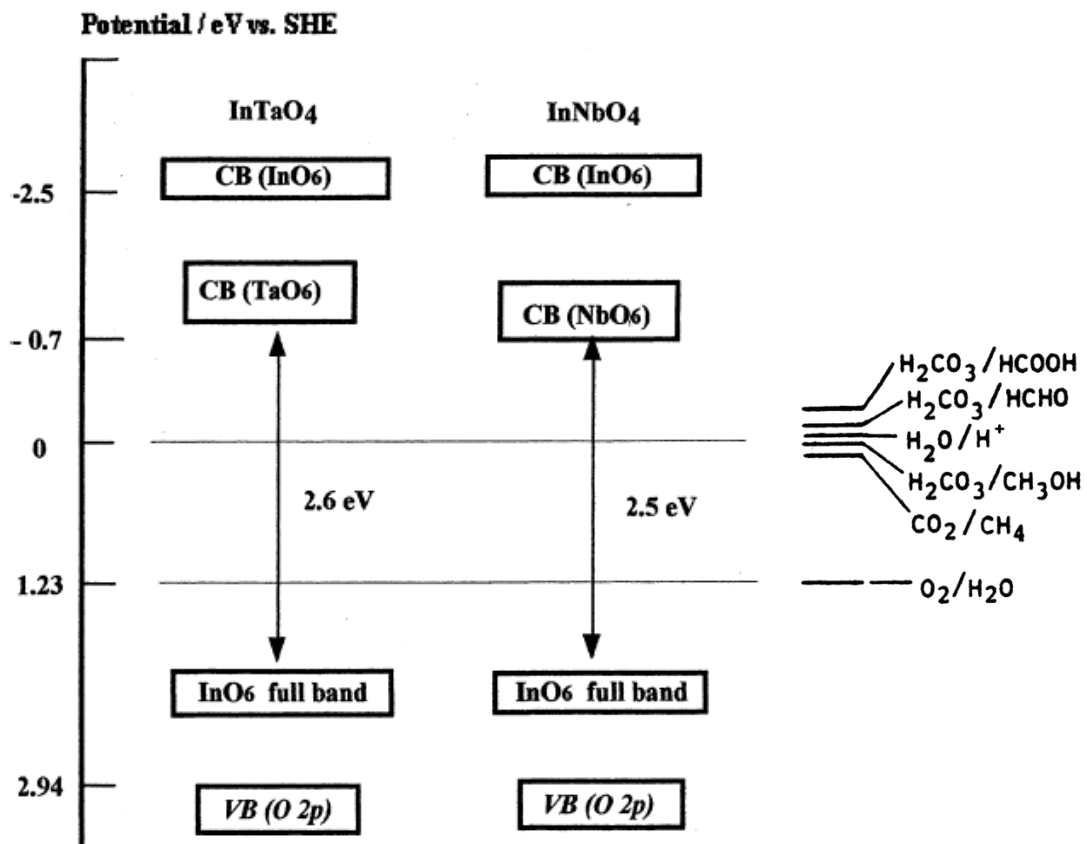


圖 2.6 InTaO_4 和 InNbO_4 電子能階示意圖(modified from[27])

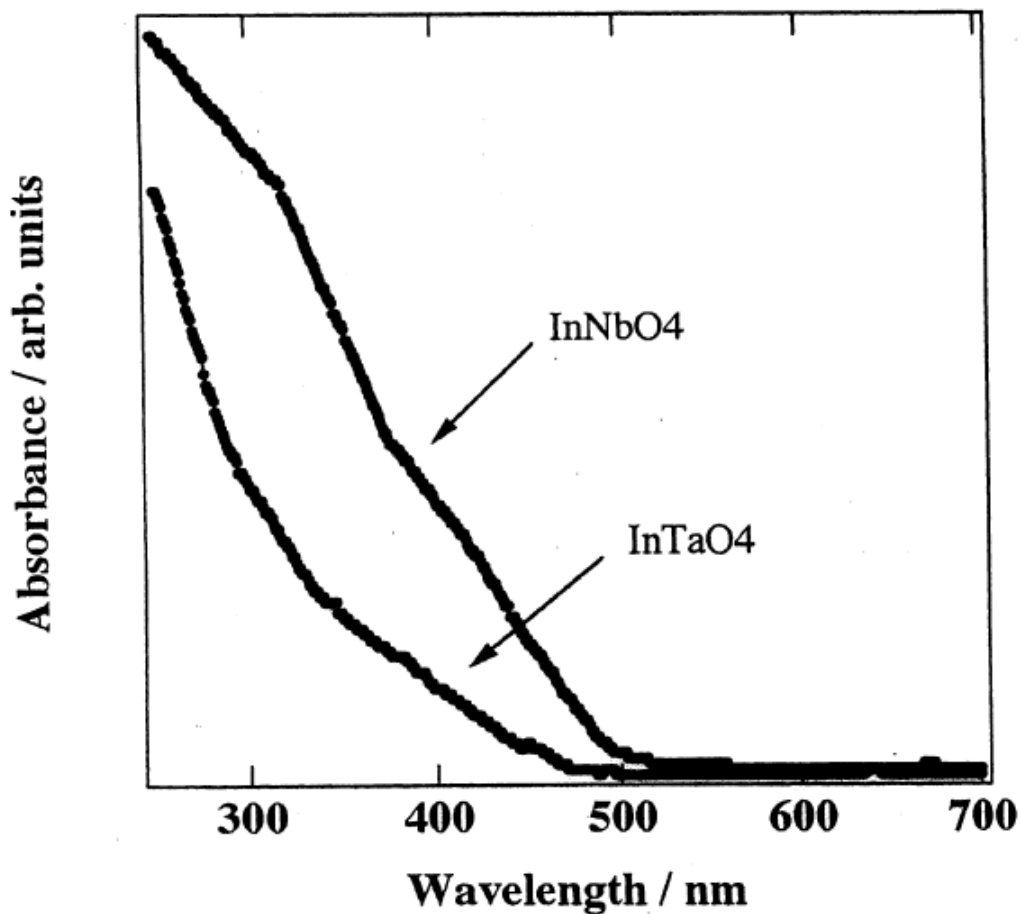


圖 2.7 InTaO₄ 和 InNbO₄ 光觸媒的 UV-Vis 圖譜[27]

Zhang [28]於 2007 年使用乙醯丙酮銻與氯化鈮為前驅物，與去水苯基醇在 200°C 下反應 24 小時，經離心收集並以丙酮與乙醇清洗後，置於空氣中乾燥，得到具有高結晶性以及 54 m²/g 高比表面積的 InNbO₄，在可見光照射下（波長大於 420 nm），其活性高於 TiO₂ 以及 C/TiO₂（中孔洞）。

2-5-2 添加 NiO 改質觸媒

為了提高效率，我們經常會在光觸媒表面上含浸共觸媒，增加更多活性位置。許多文獻皆指出，在半導體光觸媒上覆載 NiO 能有效增加反應活性。

Takahara 等人[29]在 2001 年提出，使用 ligand-assisted templating method 合成出中孔的(mesoporous) Ta_2O_5 ，藉由 X-光繞射分析儀(X-ray diffraction)、 N_2 吸附等溫分析(N_2 adsorption isotherm analysis)和穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy)的分析，發現其用於光觸媒有很好的穩定性。含浸 NiO 和經前處理(pretreatment)過的 Ta_2O_5 ，對於水分解更具有光觸媒活性。而經過含浸 NiO (產生氫氣的活化位置)和在高溫 673K 下進行前處理等活化作用後，中孔的結構更被發現維持於某種程度上。雖然中孔 Ta_2O_5 結構是非晶形的(amorphous)，但其光觸媒活性卻比結晶形的 Ta_2O_5 高。

Zou 等人[30]在 2001 年的研究顯示，添加 NiO_y 與 RuO_2 助觸媒均能提高 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ 光觸媒之可見光催化水分解反應活性。但含浸 1.0wt% $\text{NiO}_y/\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ 之產氫活性約為含浸 1.0wt% $\text{RuO}_2/\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ 的兩倍。因此助觸媒的種類對於水分解製氫反應之活性促進效應有極大的影響。

Kato 等人[31]在 2003 年的研究顯示，將 NiO 含浸於摻雜 La 元素之 NaTaO_3 光觸媒上，NiO 可在 $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ 觸媒顆粒的表面奈米台階上形成高度分散的奈米微粒，見圖 2.8。其研究結果發現含浸此種 NiO 超微粒子後的 $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ 光觸媒，可使光催化水分解反應之氫氣產率提高 9 倍之多。其中又以 $\text{NiO}(0.2\text{wt}\%)/\text{NaTaO}_3:\text{La}(2\%)$ 此種比例擁有最佳的產氫及產氧活性，其於紫外光下之光催化產氫與產氧活性分別高達 $19.8 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 和 $9.7 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ，此為目前文獻上活性最高的光催化水分解觸媒。並於 $\lambda=270 \text{ nm}$ 光源照射下之量子效率可達 56%。

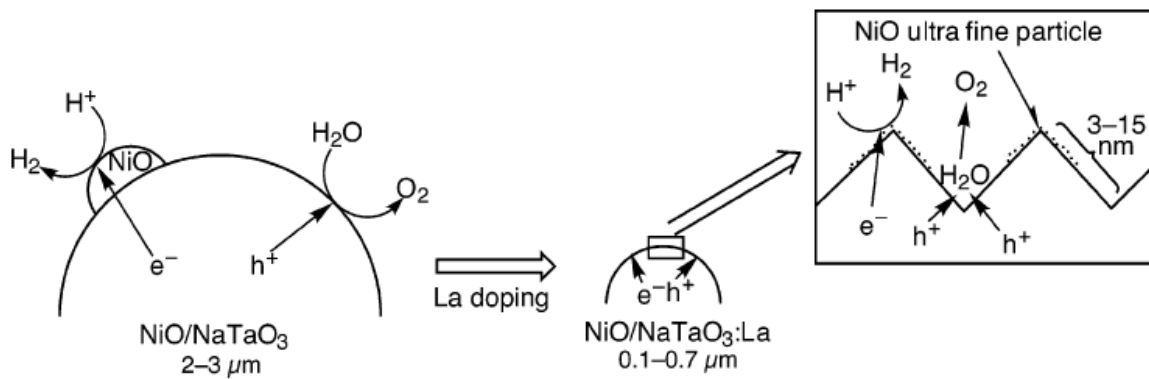


圖 2.8 NiO/NaTaO₃:La 光觸媒之水分解反應機制圖[31]

Shimizu 等人[32]在 2005 年的研究顯示，添加 NiO 助觸媒於 H₂La_{2/3}Ta₂O₇ 光觸媒可提高其在紫外光照射下其水分解製氫活性，其光催化活性明顯地隨著 NiO 添加量增加而增加，當 NiO 添加量至 2 wt% 時有最高的光催化活性，其產氫與產氧活性分別為 1.88 μmol h⁻¹g⁻¹ 和 0.918 μmol h⁻¹g⁻¹。然而，添加 NiO 助觸媒反而使 H₂SrTa₂O₇ 光觸媒水分解活性降低，其結果見圖 2.9。

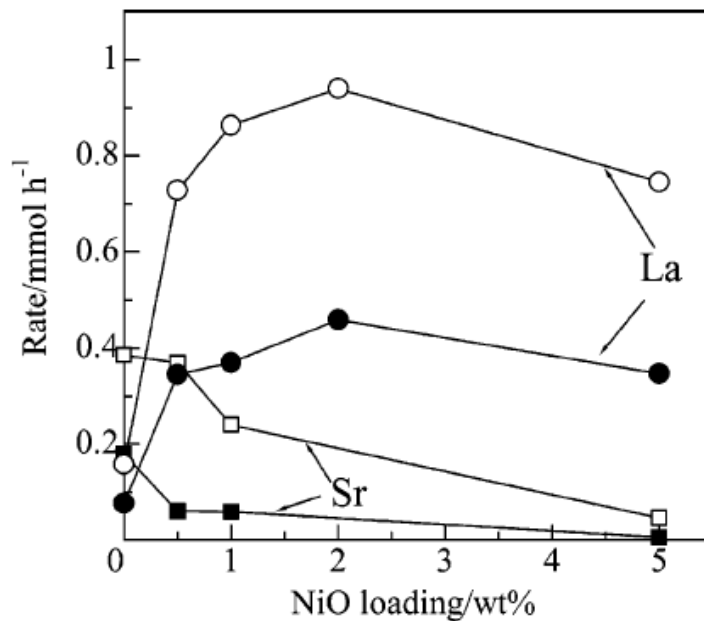


圖 2.9 含浸不同 NiO 含量對 H₂La_{2/3}Ta₂O₇ 與 H₂SrTa₂O₇ 光觸媒水分解製氫能力影響 (觸媒量: 0.5g) [32]

除此之外，助觸媒之合成及前處理方式亦對助觸媒於光觸媒表面之結構與光觸媒之水分解活性有很大的影響。

Domen 等人[33]在 1986 年的研究中發現，於 SrTiO_3 光觸媒表面含浸 NiO 粒子，並且經過 500°C 氫氣還原， 200°C 再氧化的前處理後，助觸媒 NiO 粒子會形成內層為 Ni 金屬，表面為 NiO 的雙層結構，見圖 2.10 所示。在光催化反應過程中，光激發電子必須跨越 SrTiO_3 -NiO 界面於 NiO 表面與水分子反應產生氫氣。當助觸媒為 Ni-NiO 的雙層結構時，光激發電子通過 SrTiO_3 -Ni 界面所需克服的能量障礙較 SrTiO_3 -NiO 低，因此使電子更容易經由 Ni 金屬到達 NiO 表面與水分子反應產生氫氣。所以此種 Ni-NiO 的雙層結構助觸媒有助於光催化水分解反應進行。

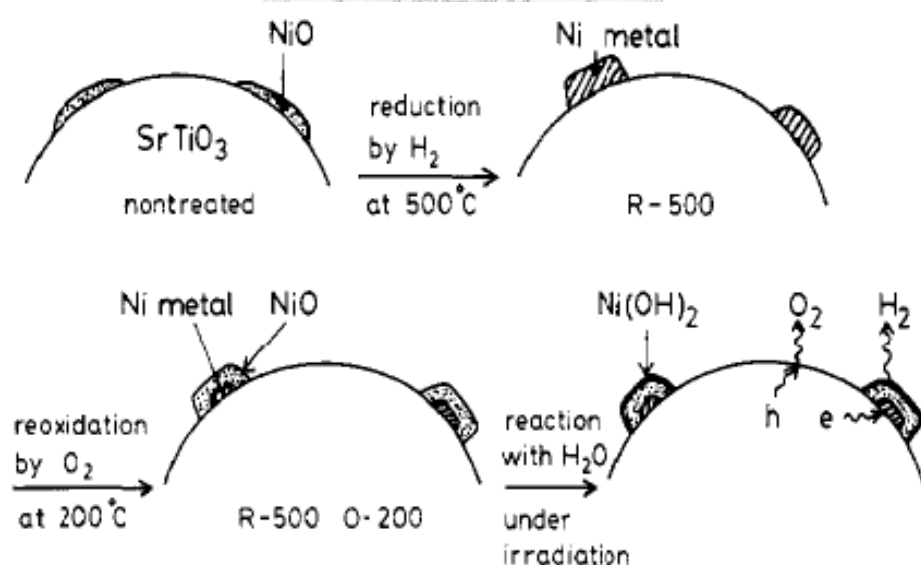


圖 2.10 還原-氧化前處理製備雙層結構助觸媒及其光催化水分解反應機制圖[33]

然而另一方面，Kudo 等人[34]在 2000 年的研究指出，經過還原-氧化前處理之雙層結構的 NiO_x 並不能提高 $\text{NiO}_x/\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 光觸媒的水分

解光催化活性。但是對於具有雙層結構的 $\text{NiO}_x/\text{SrNb}_2\text{O}_7$ 光觸媒，其活性較未經過還原-氧化前處理的 $\text{NiO}/\text{SrNb}_2\text{O}_7$ 提高了 10 倍。其原因為 SrTa_2O_7 之傳導帶邊緣高於 NiO 的傳導帶，故 SrTa_2O_7 之光激發電子不需經還原-氧化前處理便可穿越 SrTa_2O_7 - NiO 界面至 NiO 表面。而 SrNb_2O_7 之傳導帶邊緣能位與 NiO 近似，故對 SrNb_2O_7 光觸媒而言，助觸媒為 Ni - NiO 的雙層結構時，能使電子更容易經由 Ni 金屬到達 NiO 表面與水分子反應產生氫氣，有助於進行光催化水分解反應，其相關能階見圖 2.11 所示。

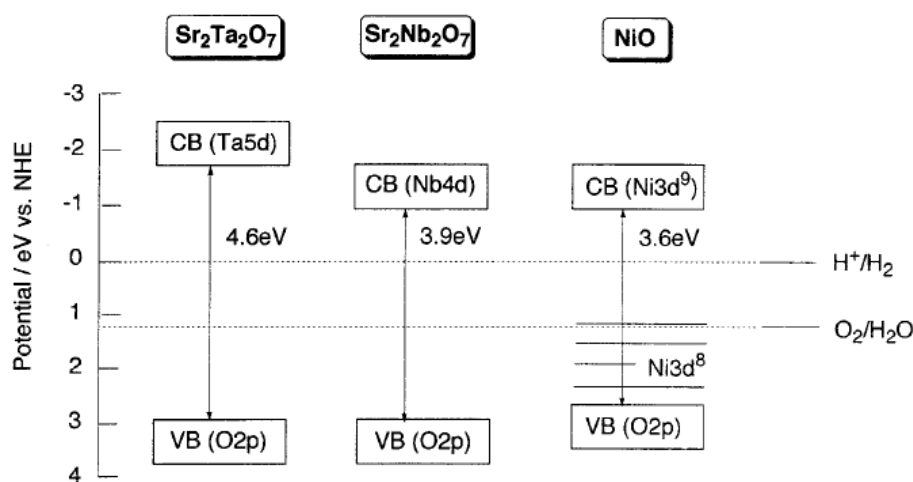


圖 2.11 SrM_2O_7 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) 光觸媒與 NiO 助觸媒之能帶圖[34]

Kato 等人[35]在 2003 年的研究中也發現，鈦酸鹽類的光觸媒其傳導帶邊緣低於 NiO 的傳導帶，故電子無法到達 NiO 表面與水分子反應產生氫氣。其必須經過還原-氧化前處理產生雙層結構的 NiO_x ，才能使電子經由 Ni 金屬層到達 NiO 表面，助於水分解反應進行。然而由於 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 光觸媒其傳導帶邊緣能位比 NiO 高，故光激發電子不需經還原-氧化前處理便可穿越 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ - NiO 界面至 NiO 表面進行水分解反應，其示意圖見圖 2.12。

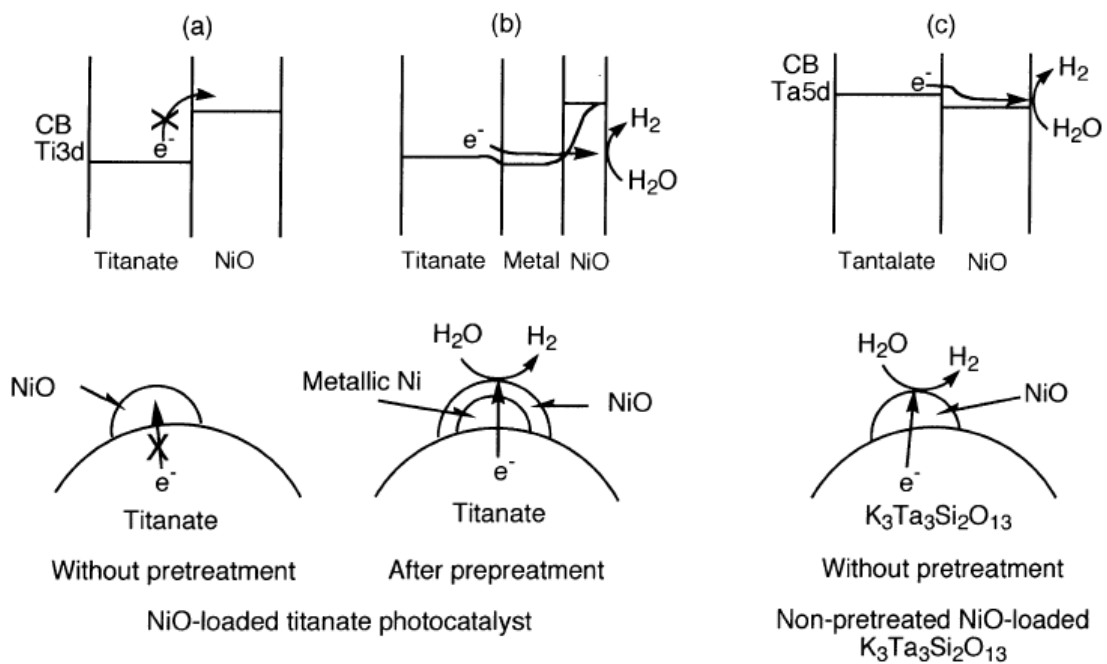


圖 2.12 鈦酸鹽與 NiO/K₃Ta₃Si₂O₁₃ 光觸媒其光電子傳遞之機制圖[35]

Zou 等人[36]在 2006 年的研究發現，使用傳統的含浸法製備出的 NiO/ Ta₂O₅ 光觸媒，在經熱處理的過程中，NiO -Ta₂O₅ 界面的 Ni 原子會擴散至 Ta₂O₅ 光觸媒結構中，進而影響光催化活性。然而若使用冷電漿法進行 Ni 氧化製備出的 NiO/Ta₂O₅ 光觸媒，可在 Ta₂O₅ 光觸媒表面上形成較小的 NiO 助觸媒顆粒。由於此法沒有經過高溫鍛燒的過程，因此 NiO -Ta₂O₅ 可形成一乾淨的界面，Ni 原子不會因熱擴散至 Ta₂O₅ 光觸媒結構中，見圖 2.13。結果顯示此方製備出的觸媒可促進電子傳輸及電子和電洞的分離，並且提供更多的活性基位置，進而提高其光催化水分解活性。

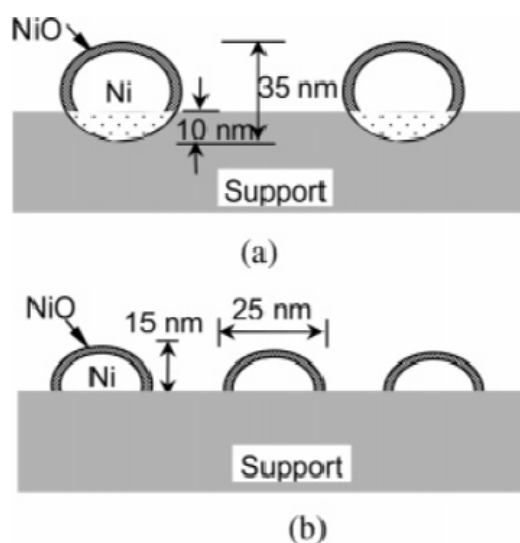


圖 2.13 (a)以傳統含浸法及(b)冷電漿法製備觸媒之介面結構圖[36]

2-5-3 摻雜金屬改質觸媒

Zou 等人[30]在 2001 年指出利用太陽能進行光觸媒分解水使其產生氫氣與氧氣的反應，可替人類帶來一種乾淨、環保且可再次更新的氫燃料。第一個適合用於水分解的光觸媒，或為了促進氫氣從碳水化合物中產生而利用植物行光合作用的原理，早在數十年前已開始發展。但早期的這些光觸媒皆是在紫外光輻射下才具有活性。然而紫外光只佔了地球接收太陽能的 4%，將其應用於光觸媒的催化過程仍不夠理想。於是，學者們目前正積極研發出，能在數量豐富（約佔地球接收太陽能量的 43%）且低能量的可見光下仍具有活性的光觸媒。但要如何在實際應用時達到高穩定性和高效率之重點，尚未被人們所掌握。這篇文獻顯示，將鎳摻雜至鉬鉭氧化物中所產生之一系列光觸媒 ($\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$, $x = 0\sim 0.2$)，能使水在可見光($\lambda > 420\text{nm}$)輻射區域的照射下，產生相當大量的氧氣和氫氣，其量子產率大約為 0.66%。從 UV-Vis 能譜的量測上可看出此 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 光觸媒粉末在可見光區($400\text{nm} < \lambda < 600\text{nm}$)有吸收，見圖 2.14。由於 Ni 的摻雜使得 InTaO_4 的能隙由 2.6 eV

降至 2.3 eV，此能隙的改變現象可歸因於未填滿的 Ni d 軌域貢獻。研究結果也建議，一旦光觸媒半導體系統的催化效率，能透過增加觸媒表面積和適當修改表面活性位置而獲得改善，則使用太陽能進行光觸媒水分解反應，也許能為乾淨的氫燃料提供一個可行的來源。

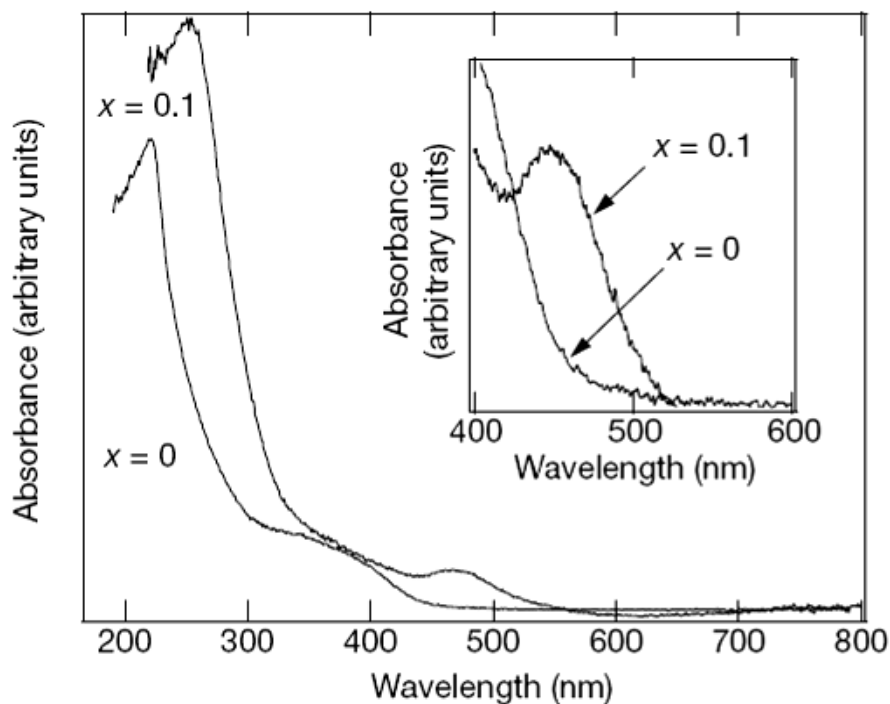


圖 2.14 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 之紫外光-可見光吸收能譜[30]

Zou 等人[37]在 2002 年提出的 $\text{In}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{TaO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)光觸媒結晶有同樣的晶體結構：wolframite type，monoclinic crystal structure with space group P2/c。在紫外線輻射下，用這些摻雜了不同原子的光觸媒進行實驗，發現從甲醇水溶液中分解出氫氣的速率有了極大的變化，其中又以 $\text{In}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TaO}_4$ 這種觸媒的活性最佳。另外，在可見光範圍的照射下($\lambda > 420\text{nm}$)，使用光觸媒 $\text{In}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{TaO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)分別從甲醇水溶液中產生出氫氣以及在硝酸銀水溶液中分解出氧氣，見表 2.2。

表 2.2 光觸媒的氣體產生速率和物理性質

Photocatalyst ^a	Surface area (m ² /g)	Rate of evolution (μmol h ⁻¹)			
		UV irradiation ^b , CH ₃ OH/H ₂ O		Visible light irradiation ^c , λ > 420 nm	
		H ₂	CO	CH ₃ OH/H ₂ O, H ₂	AgNO ₃ /H ₂ O, CO
InTaO ₄ ^d	1.35	270	15	1.2	0.8
In _{0.8} Mn _{0.2} TaO ₄	0.95	310	25	0.5	0.3
In _{0.8} Fe _{0.2} TaO ₄	0.82	80	4	Non-doped	Non-doped
In _{0.8} Co _{0.2} TaO ₄	0.93	370	35	0.6	0.6
In _{0.8} Ni _{0.2} TaO ₄	0.97	470	45	3.1	1.1
In _{0.8} Cu _{0.2} TaO ₄	0.81	100	5	Non-doped	Non-doped
TiO ₂ (P25)	53.8	550	15	Non-doped	Non-doped

^a Pt (0.1 wt.%) was loaded on the surface of powder catalyst.

^b 1.0 g powder catalyst under UV irradiation using 400 W high-pressure Hg lamp.

^c 0.5 g powder catalyst under visible light irradiation using 300 W Xe arc lamp.

^d The quantum yield at 402 nm was estimated to be 0.33% by using an interference filter (λ: 402 nm, half width: 15.3 nm).

Irie 與 Hashimoto[38]在 2005 年指出，InTa_{1-x}V_xO₄ (x = 50, 0.002, 0.005, 0.01) and InTaO_{4-y}N_y (y = 50, 0.048, 0.059)等光觸媒在可見光或紫外光的照射下進行 2-propanol 分解的能力已經被證實，使用 first principle 的計算後指出，InTa_{0.875}V_{0.125}O₈ 中，V 的 3d 軌域會在傳導帶中進行分裂，InTaO_{3.5}N_{0.5} 中 N 的 2P 軌域在價帶之上，這些分裂的軌域使得 InTaO₄ 參雜 N 或 V 後亦在可見光吸收範圍。

2-6 觸媒腹膜液製備方法-溶凝膠法

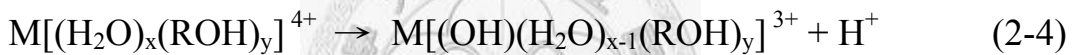
溶凝膠法(sol-gel method)是利用酸加醇行酯化反應逐漸產生水的特性，將反應物緩慢水解生成溶膠產物，此舉可避免產物水解太快導致顆粒太大並且可以有效控制到奈米等級，觸媒顆粒減小也達到增加比表面積的效果。在小顆粒溶膠狀態時鍛燒也容易生成較均勻的觸媒顆粒。溶凝膠法由於是液相，可以達到原子層級混合，相對於固態熔融反應法(solid state reaction method)混合較容易均勻，因此可以降低鍛燒與結晶溫度。在應用上屬於非常多元的製備技術，而且製備成本低廉，所以非常受到公司與廠商的青睞。而本實驗需將觸媒塗佈在光纖表面上形成薄膜，觸媒必須在液相（溶膠）狀態，因此也需用此法製

作。以下是溶凝膠製備方法加以說明，針對起始物(precursor)的不同可分為兩大類：

(1)無機鹽類(Inorganic salt)

將易溶於水的無機鹽類(硝酸鹽類或氯化鹽類)為起始物，製成含水溶液，以進行水解反應，在加入含羥基或可釋出羥基(OH⁻)的化合物(如NH₄OH)，促使其進行(聚)縮合反應而產生溶凝膠，此時可進一步塗佈形成薄膜，或形成膠體(gel)以製備成粉末或塊材(monolith)，然後乾燥、煅燒。就氯化鹽類為例，其水解與縮合反應如下所示：

Hydrolysis :



Condensation :

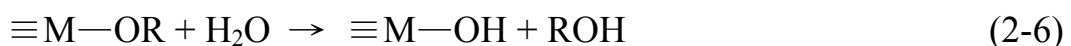


工業上常採用無機鹽類的製備方法，因此種起始物亦於取得且價格便宜，但溶凝膠過程中卻會引入額外的陰離子(如Cl⁻)，故製備過程中必須去除這些陰離子，產生多餘的麻煩。

(2)金屬烷氧化物(Metal-alkoxide)

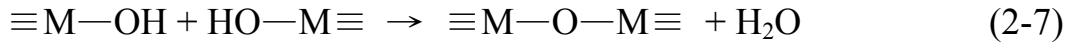
以金屬烷氧化物為起始物，溶於含有微量水分的溶液中進行水解與縮合反應，充分攪拌及反應作用下而形成溶凝膠，進而得到膠體(gel)或沉澱物(precipitate)。在溶凝膠過程中可進行薄膜塗佈，當進一步形成膠體或沉澱物時，便可製成粉末或塊材，然後乾燥、煅燒。

Hydrolysis :

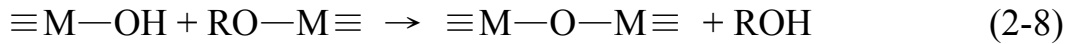


(H₂O 的 O 原子對 M 原子進行親核反應)

Condensation :

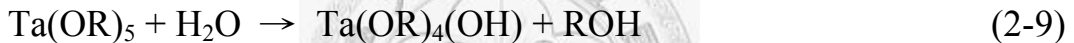


or ,



金屬烷氧化物是一種有機金屬化合物，通式為 M(OR)_n (R 為烷基，n 為 1~6 的整數)，由具 n 價的金屬元素(M)與烷基鍵結而成。對烷氧化鉭(tantalum alkoxide)而言，其水解與縮合反應式如下：

Hydrolysis :



Condensation :



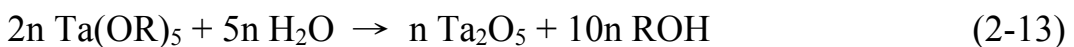
or ,



烷氧化鉭會以此方式進行聚縮合(Polycondensation)反應，若進行塗佈則會形成網狀薄膜結構或聚結沉澱再乾燥形成粉末。當反應中牽涉到兩個水分子時，則反應會停止：



所以，我們可以將烷氧化鉭的網狀反應以下式表示：



金屬烷氧化物的水解速率依賴金屬離子的特性與烷基的多寡而決

定，一般而言，金屬離子帶陽電性的多寡與水解速率成正比，週期表上由右至左，從上到下，其水解速率會遞增；就立體結構而言，正烷基鏈或烷基的支鏈增加會使水解速率遞減。就鈦而言，烷氧化鈦的水解速率非常快，若是直接將水加入，會快速水解而產生白色沉澱，所以通常不會直接加水使用。利用烷氧化鈦為起始物進行溶凝膠過程時，是先將烷氧化鈦溶入醇類中（如甲醇或正丁醇），加入適當的酸性物質（如 HCl 或 HNO₃）當觸媒，在以適當比例的去離子水和醇類混合，緩慢滴入烷氧化鈦與醇類的混合液中，以控制反應的水解速率。為了不使水解速率太快而瞬間產生白色的鈦氧化物凝塊，亦可將烷氧化鈦溶於醇類中，再加入酸觸媒後就長置於空氣中或可控制溼度的密閉箱中均勻攪拌，使烷氧化鈦與環境中的水汽分子進行水解反應。另有將醋酸(乙酸,CH₃COOH)作為酸觸媒，調製適當比例的烷氧化鈦、醇類、乙酸混合液，在隔離水汽的乾燥箱中均勻攪拌約十六小時以上，進行水解、縮合反應，由於醇類與乙酸會進行酯化反應，緩慢地釋出水分子，可得到顆粒均勻且較小粒徑的產物。

以金屬烷氧化物為起始物可製備出粒徑小且均勻的顆粒，且產物不會有移除不易的污染物出現，是一大優點。但由於溶凝膠過程中起始物本身易與空氣中的水分子發生水解現象，控制不易，會增加反應的不穩定性，是一項缺點。就成本而言，金屬烷氧化物比無機鹽類還要昂貴許多，較適合供實驗室中研究使用，不適用於工業化大量製造。以溶凝膠法能製備各式用途之薄膜，例如電致色變薄膜、螢光性薄膜、光電磁性薄膜、超導薄膜、及光催化薄膜等。圖 2.15 是溶凝膠法技術與應用圖解說明[39]。

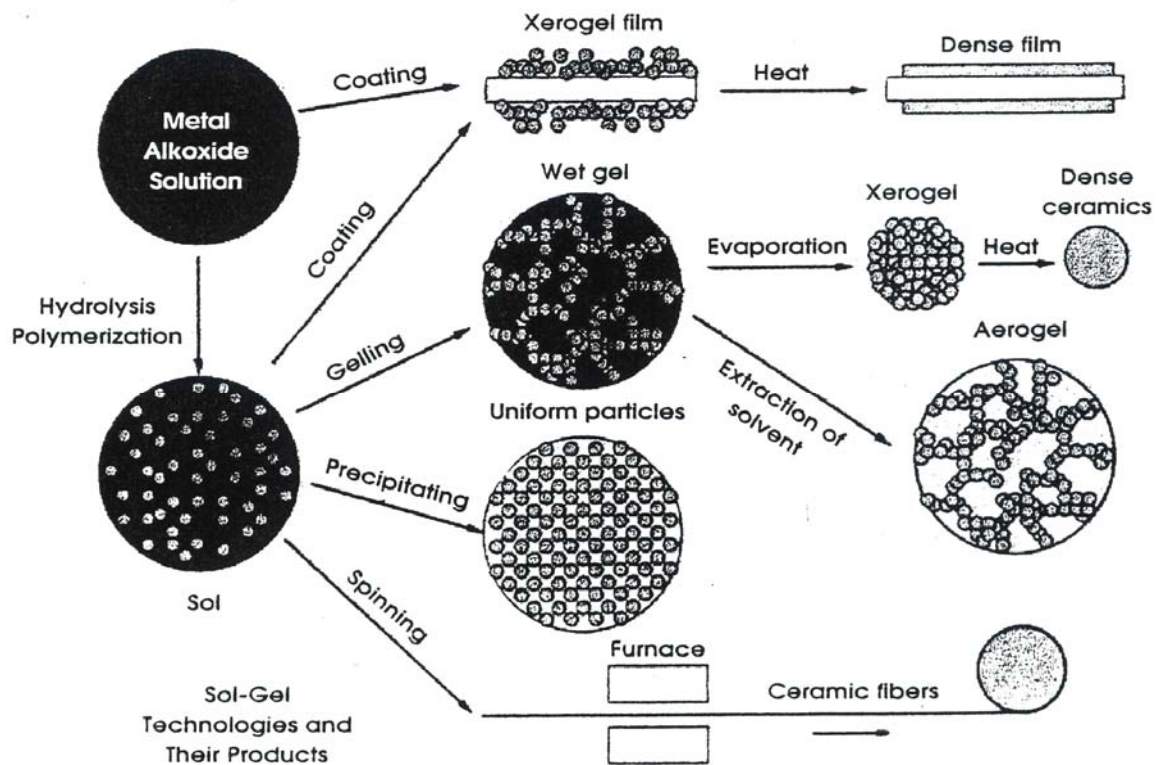


圖 2.15 溶凝膠法技術與應用[39]

由溶凝膠法製得的的覆膜液，本身並不具完好的晶相，需要在覆膜或製得粉末後，再經過高溫煅燒才可得到具備活性的晶相。

2-7 光纖反應器

以往光觸媒常以粉體或薄膜的型態，在液相或汽相中進行光催化反應。因其粉體體積小質量輕，反應後需經過分離步驟，回收困難又可能逐漸流失，因此常以薄膜方式固定在玻璃基板、反應器內壁或紫外燈管上[40-42]，然而光使用效率不高且反應物會有質傳阻力。於是在 1977 年 Marinangeli 與 Ollis[4]首先提出光纖反應器(optical-fiber reactor, OFR)的構想，希望藉由光纖具傳送光束以及高比表面積的特性，來提高光能的使用效率。

2-7-1 光纖簡介

光纖是光導纖維的簡稱，一般而言光纖材料可分為無機和有機材料兩大類。有機材料方面有聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)即俗稱的壓克力，其光損失較無機材料大、價格低；而無機材料目前以石英玻璃之光損失最低，且具有良好的安定性，主要成份為二氧化矽(SiO_2)。若為增大其折射率時，在製程上可加入二氧化鋯、氧化鋁和氧化磷等材料。反之，則加入三氧化二硼和氟等[43]。

光纖本質上為一軸對稱圓柱結構的介質光波導 (Optical Wave-guide)，自軸心往徑向方向可分為三種不同的構造：核心(core)、外殼(cladding)和保護層(jacket)。高折射率的纖芯(core)為光纖中負責傳遞光信號的部份，直徑一般為 $5\sim 50\mu\text{m}$ 。由光學原理可知，當光線由光密介質（折射率值較大的介質）射向光疏介質（折射率值較小的介質）時，折射光將偏離法線。若入射角大於臨界角度時，折射光將全部返回光密介質，此現象即為全反射。故在纖芯外，被覆一層直徑為 $125\mu\text{m}$ 的外殼，使得光線在核心中進行傳送。由於光纖十分纖細，為防止其受損，通常於外殼的外層塗佈上很薄的環氧基樹脂或是矽橡膠材質的保護層，以增加光纖強度。

光纖種類繁多，若就其傳播模態分類可分為單模與多模二大類，如圖 2.17。對單模光纖而言，其纖芯直徑約為 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，因此只容許單一模態的光束在核心中進行傳播。由於其芯徑較小，訊號傳輸時損失較低，故常用於遠距離的傳輸，如海底電纜。相較於纖芯直徑約在 $50\sim 100\mu\text{m}$ 之間的多模光纖而言，因芯徑大，故可提供多個路徑供多種光波傳遞，且於纖芯傳輸時有數種模態同時進行。因此不同路徑有著不同的傳播距離，致使傳輸訊號損失較高，適用於短距離區域網路的光通訊媒介。光纖傳輸損失值的大小除了與模態相關外，也視製造成

份、製造方法及光源波長而定。就內在損失方面，本質材料與雜質的吸收皆是其因素之一。對石英玻纖而言，二氧化矽在紫外線及紅外線光域均有一定的吸收光譜；紫外線之吸收主要是較強的光能激發造成電子躍遷，而紅外線的吸收則是分子振動所造成。當光纖材質中所含摻雜物與無法免除的不純物濃度愈高時，吸收度也將愈明顯，如過渡金屬離子及水分子。圖 2.16 為典型的光纖損失光譜。

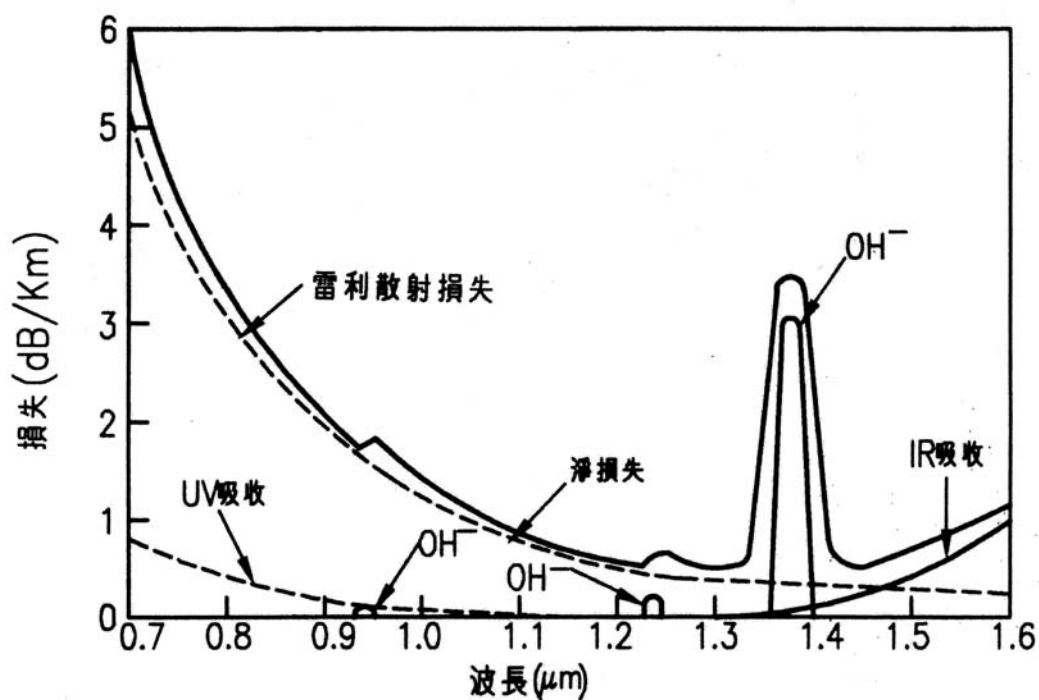


圖 2.16 典型的光纖損失光譜[43]

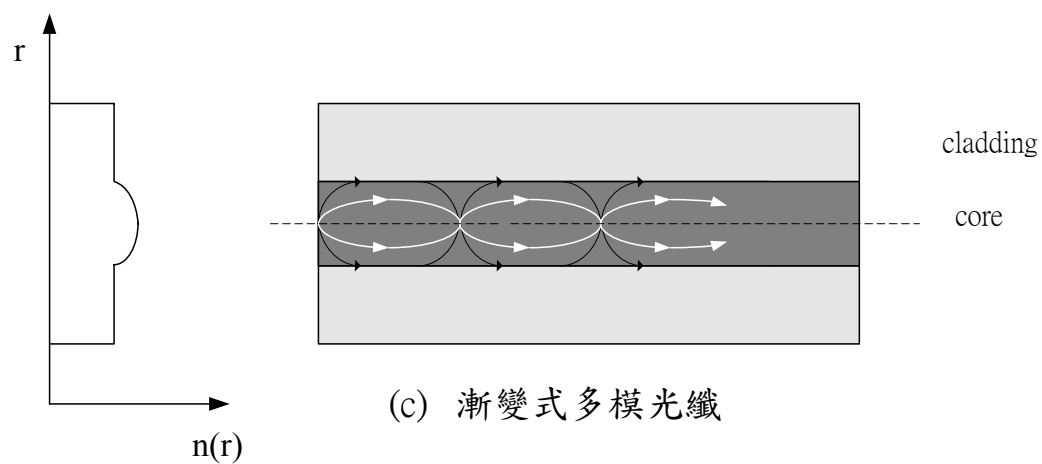
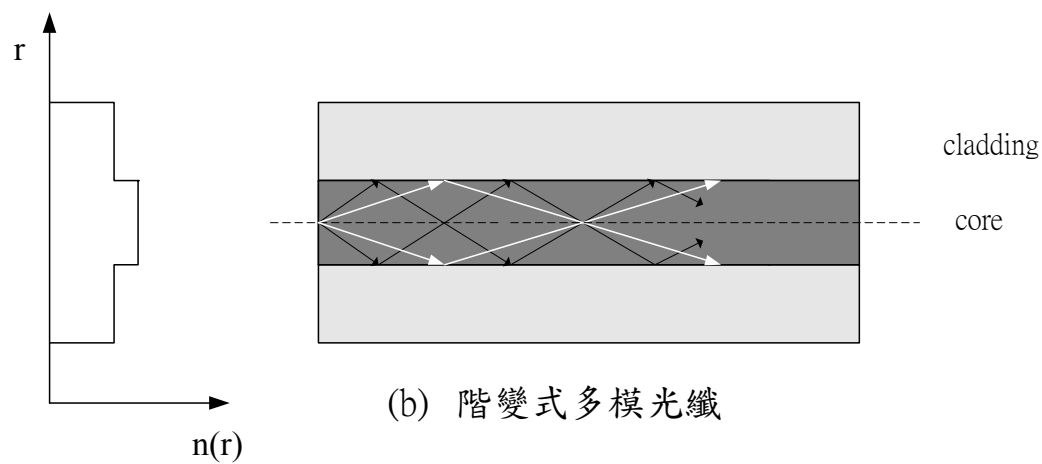
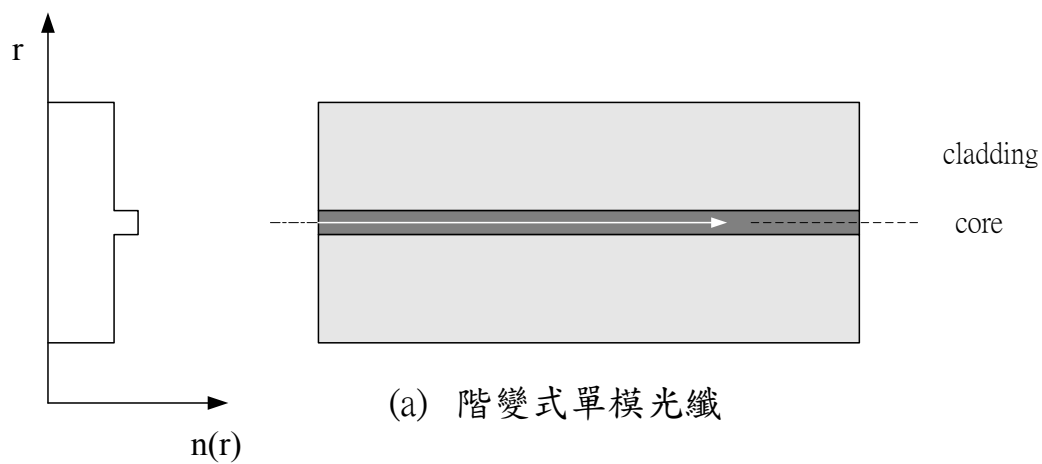


圖 2.17 不同傳播模態之光纖結構示意圖[43]

2-7-2 各式光纖反應器及其應用

1977 年 Marinangeli 與 Ollis[4]首先提出光纖反應器的構想時，同時發現，因傳輸高強度光能所伴隨產生的熱效應，會導致光纖材質的劣化。而直徑甚小的光纖如何有效組裝成為光反應器，亦是另一項挑戰。此後直到 1994 年 Hofstadler 等人[44]才真正發展出光纖反應器。研究中以溶凝膠法製備 TiO_2 覆膜液，並以 dip-coating 的方式拉升石英玻纖，經空氣中自然水解後得到白色的二氧化鈦薄膜。將覆膜後的光纖束置入裝有五片鐵氟龍隔板的圓形套管中，進行 4-chlorophenol 的光礦化(photomineralization)反應。以 300W 放電式氣體燈源提供紫外光，裝置中並加入可吸收紅外線及遠紅外線波長能量的水濾鏡(water filter)，藉此減少熱能對光纖的劣化。結果發現由於光導機制的改良，其光量子產率較傳統同大小之光反應器提高至 3~10 倍。光反應器如下圖 2.18 所示。

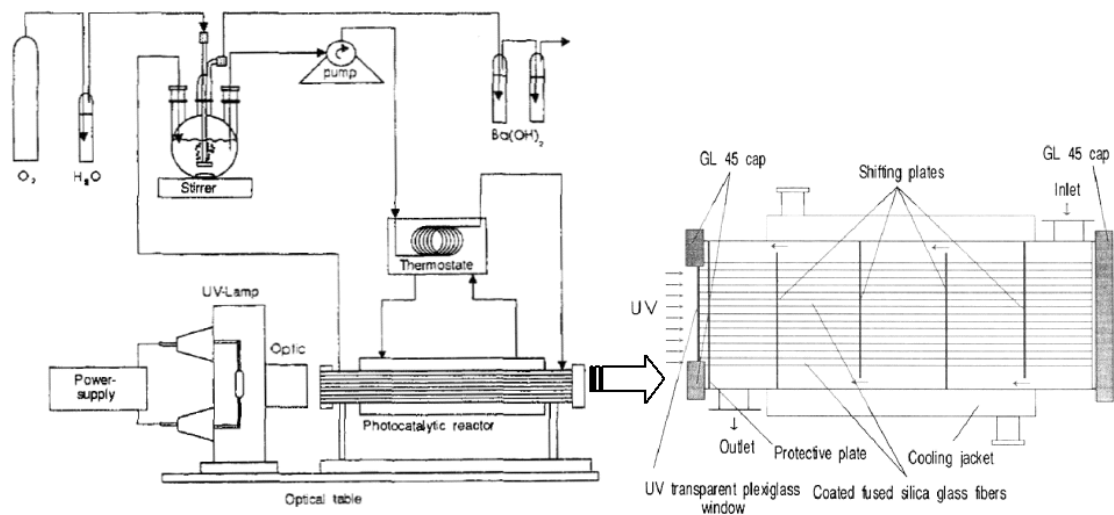


圖 2.18 光反應器示意圖[44]

1995-1996 年 Peill 與 Hoffmann[45,46]將光纖反應器（如圖 2.19）

應用於 4-chlorophenol、dichloroacetate、pentachlorophenol 有機物的分解上，並且進一步探討光量子效應與光能行進模式。實驗發現，光束入射角度與光纖直徑大小將影響光束在光纖內部的反射次數，且光強度衰減速率則為觸媒披覆厚度、入射角以及光纖本身吸光係數的函數。

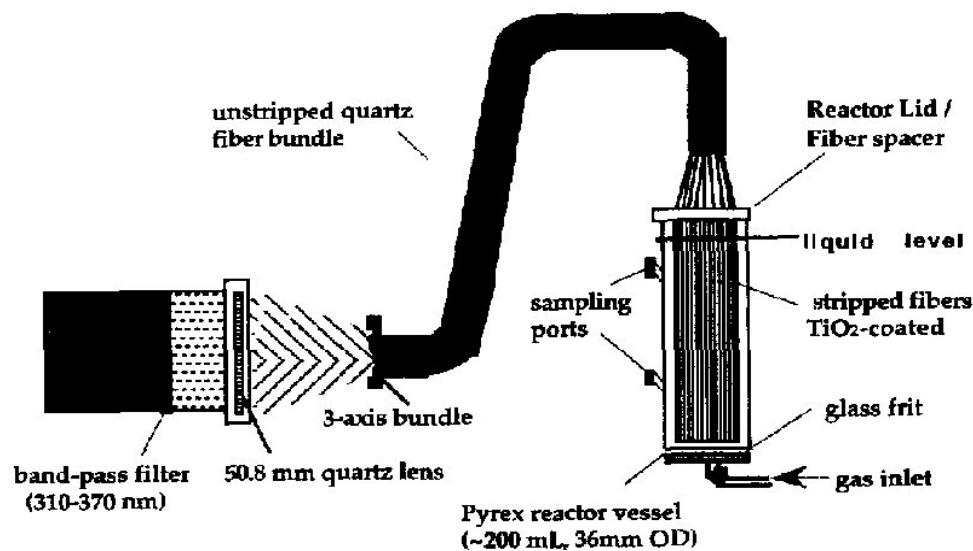


圖 2.19 光纖反應器[45]

1997 年 Peill 與 Hoffmann [47]將 15wt% TiO₂ (Degussa P25)懸浮液覆膜於光纖上，室溫下乾燥 24 小時後完成 TiO₂-coated Optical Fibers。同時設計出以太陽光為光源的太陽能光纖反應器 (Solar-Powered Photocatalytic Fiber-Optic Cable Reactor)，進行 4-chlorophenol 的光催化反應，反應器如圖 2.20 所示。

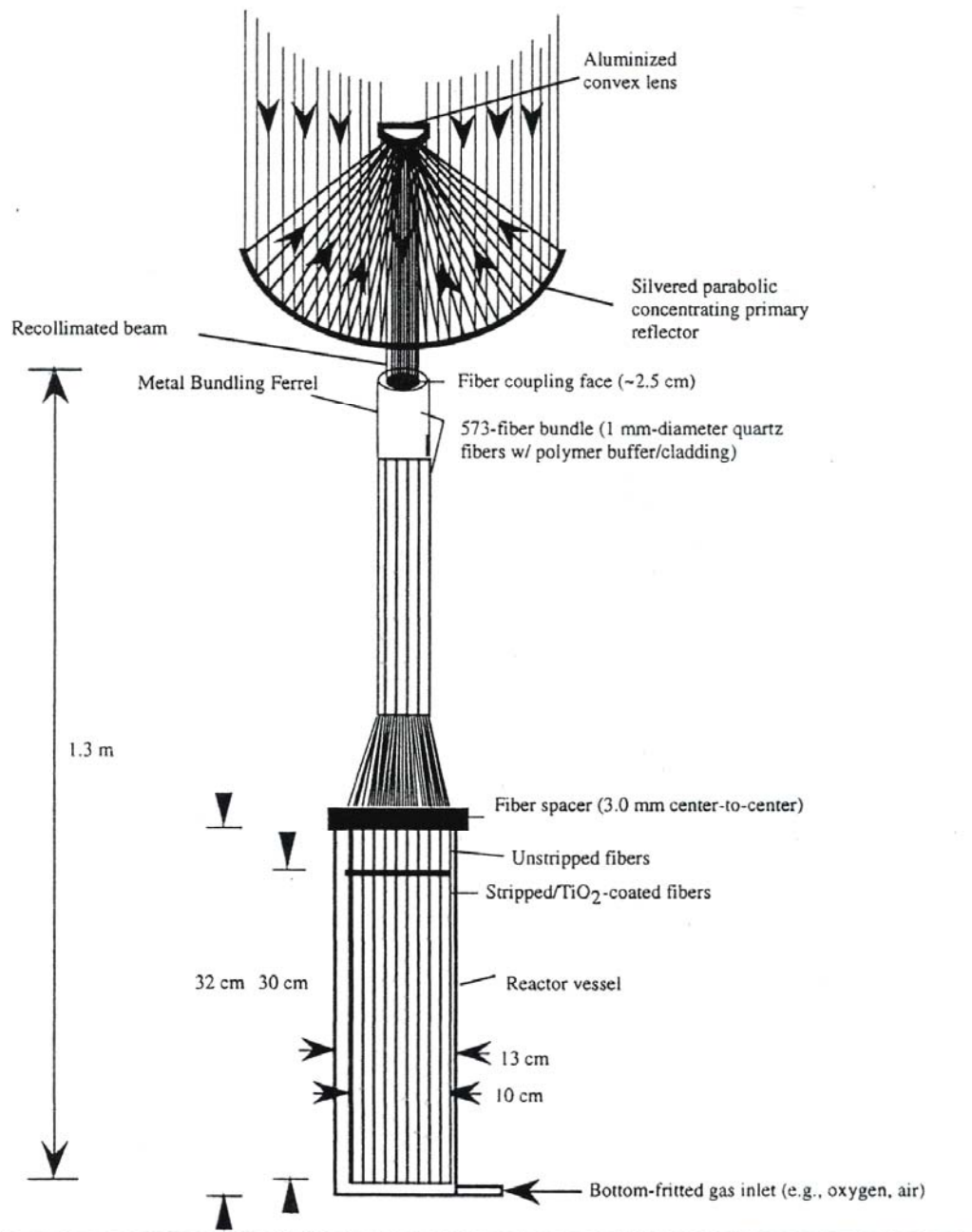


圖 2.20 太陽能光纖反應器[47]

2000 年 Sun 和 Nakajima 等人[48]在 18000 根直徑為 $125\mu\text{m}$ 的光纖上覆膜 3.6wt% TiO_2 (Degussa P25)，進行異丙醇氣相分解反應，希望當異丙醇通過光觸媒濾板(photocatalytic filter)後分解為無害的二氧化碳氣體。實驗時異丙醇流動方向與光纖排列方向互相垂直，而 $60\text{mW}/\text{cm}^2$ 紫外光則由光纖上端導入，如圖 2.21。另外，Sun 等人亦將 TiO_2 塗佈

於玻璃基板與蜂窩狀塊材(honeycomb monolith)上。結果發現，光纖反應器光分解能力均高於二者。

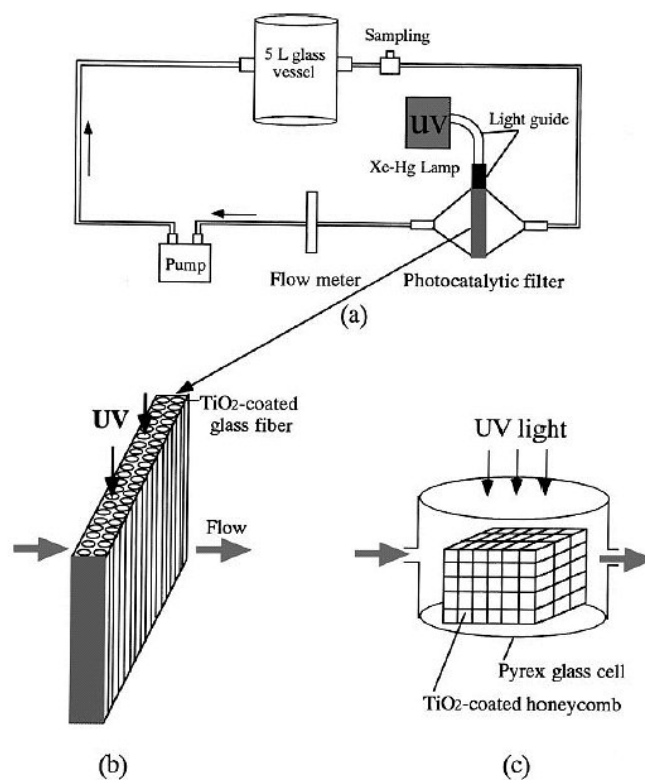


圖 2.21 濾板式光纖反應器[48]

2001 年 Choi 等人[49]於直徑 1mm 之光纖表面披覆 TiO_2 (Degussa P25) 薄膜，以氣相反相系統進行丙酮的光催化氧化反應。反應器主體為 30cm 長的不銹鋼管，內部置入 1~4 根光纖，利用一凸透鏡將 300W 氙燈光源導入，如圖 2.22。一般而言，石英折射率(n_1)為 1.4~1.5 而 TiO_2 折射率(n_2)為 2.4~2.9，由 Snell's Law 可知，光束將以部份反射與部份折射方式於光纖內進行傳遞，如圖 2.23(b)。研究發現，因反應物擴散方向與折射光行進方向相反，故必須於光所能穿透之觸媒層厚度與丙酮分子所能擴散之深度有所相接時才具有反應性。因此觸媒層厚度對丙酮轉化率具有一最適值。

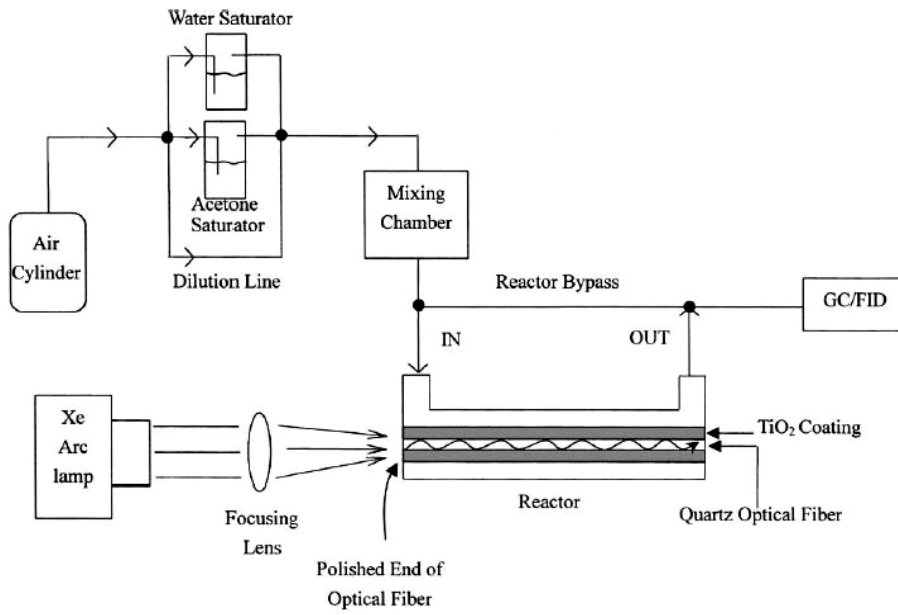
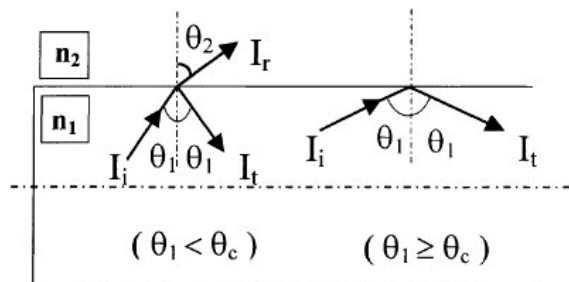


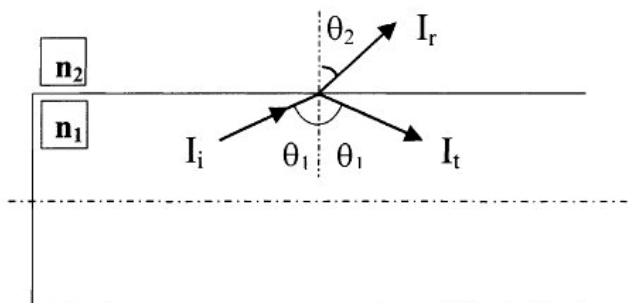
圖 2.22 光纖反應器[49]

a) $n_1 > n_2$



Refraction & Reflection Total Internal Reflection

b) $n_1 < n_2$



Refraction & Reflection for all θ_1 values

圖 2.23 Snell's Law-光束傳導機制[49]

2003 年 Wang 等人[50]以 TiO_2 (Degussa P25) 觸媒進行苯的光催化氧化反應。藉由 GC/mass 分析反應中間產物，FT-IR 觀察反應前後光纖表面所吸附的物質進而推測其反應機構。同時將反應速率定律式與實驗數據做一比較，以電腦模擬光纖長度、觸媒厚度與光強度三者之間的關係。

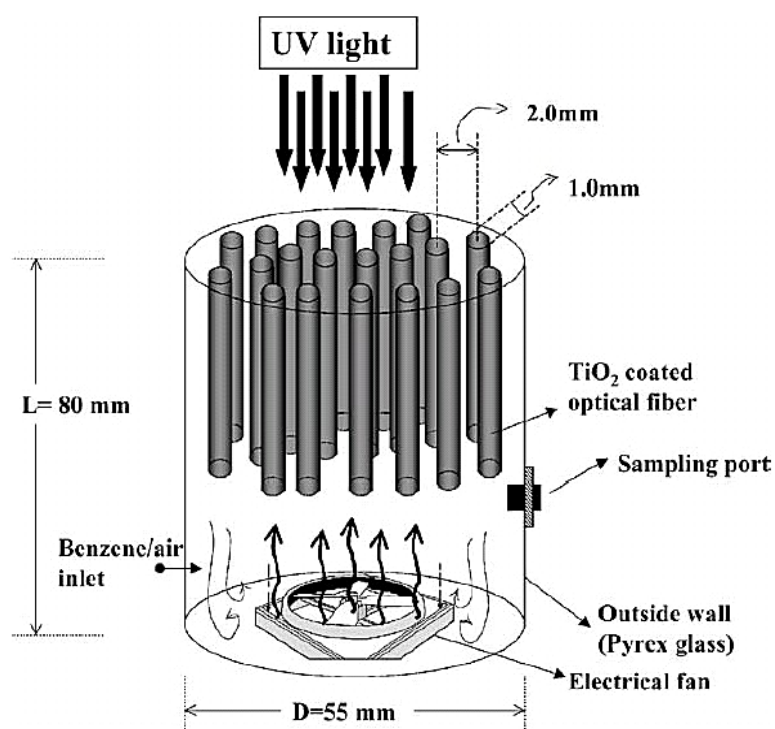


圖 2.24 光纖反應器[50]

2-8 增黏劑的影響

為了增加可反應的觸媒表面積，許多學者都藉由覆膜方式將觸媒固定在玻璃基材或反應器內壁上，然而如何將觸媒配置成良好的覆膜液，增加觸媒與基材間的附著力並維持觸媒活性，也是研究重點之一。最常使用的製備方法為溶膠-凝膠法[51,52]，並且加入聚乙二醇(PEG)來穩定覆膜液。聚乙二醇最主要的功能有二，第一是其可產生具多孔性質的薄膜，第二則是在浸漬覆膜時可減少液膜破裂的傾向。

Kato 等人[53]以烷氧化物混合不同含量之聚乙二醇，製備具 anatase 晶相之二氧化鈦，討論聚乙二醇的多寡對醋酸水溶液分解之影響。由掃描式電子顯微鏡結果可看出，製備時加入的聚乙二醇含量愈高時，表面所形成之孔洞與薄膜厚度也會愈大。而較大的孔徑可使反應物進入薄膜內部(bulk)與觸媒接觸的機會增加，因而提升觸媒活性。

Bu 等人[54]以溶膠-凝膠法製備二氧化鈦的覆膜液，加入 800、1000 及 2000 三種分子量以及 2-8g 不同重量的聚乙二醇，由實驗結果的 SEM 圖可看到 10nm 到 700nm 不等的孔洞直徑。其孔徑隨著聚乙二醇的分子量增加而增加，表面積(BET)則以分子量為 1000 的聚乙二醇為最大，並且有一最適添加量(2.0g/100mL)，最主要是因為孔徑愈大，孔洞數就會越少。

Sonawane 等人[55]在製備 Fe-TiO₂ 覆膜液的過程中加入分子量為 4000 的聚乙二醇，再以 1mm/s 的速度拉伸成膜。若無聚乙二醇加入之二氧化鈦薄膜成膜不甚完整，加入聚乙二醇之薄膜則無破裂或形成液滴，成膜也較厚，覆膜液黏度也多半較無聚乙二醇加入之覆膜液為高。

另外，Kato 與 Niihira [56]利用 FT-IR 比較聚乙二醇的加入與否對觸媒的影響。結果發現，加入聚乙二醇的觸媒於溫度 523K 下，C-H 鍵訊號變弱而碳酸氫根與碳酸根特性峰明顯變大，此應為聚乙二醇分解時產生之二氧化碳所形成的吸附，當溫度高達 723K 時，C-H 鍵訊號完全消失，亦即聚乙二醇完全分解。然而針對未加入聚乙二醇之觸媒而言，C-H 鍵訊號於 523K 下便消失殆盡。此二者之差異乃因聚乙二醇末端的 -OH 基與四異丙基醇氧化鈦的鈦原子之間存在 CH₂-O...Ti 的作用，使得增黏劑分解溫度上升。

Yu 等人[57]與 Kato 等人[53]在 XPS 與 FT-IR 的圖譜解析中均發現，於二氧化鈦製程中加入聚乙二醇具有提高表面-OH 基比例的特

性，由於氫氧基具有補捉電洞使自身氧化成氫氧自由基的能力，對於電子電洞再結合機制具抑制性，因而可提升觸媒的反應活性。

總結而言，光觸媒的種類、能隙大小、表面添加改質劑、二氧化碳的壓力、其他反應物或添加劑種類等都將改變二氧化碳的吸附方式以及生成的中間物種類，進而影響二氧化碳的光催化機制，導致生成不同的產物及轉化率。因此，本研究希望以簡易之溶凝膠製程，製備負載Ni金屬之 InTaO_4 觸媒，並期望使觸媒特性達到最佳的光催化活性。



第三章 實驗方法

3-1 實驗藥品與器材

本實驗 InTaO_4 與 1wt% $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 觸媒製備是以溶凝膠法製成覆膜液，再塗佈至光纖表面上。以下詳細介紹藥品器材與觸媒製程：

3-1-1 藥品

- (1) 硝酸銦 (Indium(III) nitrate, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) : 99.9% , Aldrich (383333) , CAS# 207398-97-8 , 友和 , 02-26000611 。
- (2) 五丁基醇氧化鉭 (Tantalum(V) butoxide, $\text{Ta}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_5$) : 98% , Aldrich (326135) , CAS# 51094-78-1 , 友和 。
- (3) 甲醇 (Methanol, CH_3OH) : >99.8% , Fluka (65543) , CAS# 67-56-1 , 友和 。
- (4) 醋酸 (Acetic acid, CH_3COOH) : 99.8% , J.T.Baker (9508-01) , CAS# 64-19-7 , 友和 。
- (5) 硝酸 (Nitric acid, HNO_3) : 69.5% , J.T.Baker (9598-00) , CAS# 7697-37-2 , 友和 。
- (6) 硝酸鎳 (Nickel(II) nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : min 97.0% , Nacalai Tesque (243-01) , CAS# 13478-00-7 。
- (7) 聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$) : Avg. molecular weight 400 , Sigma (P3265) , CAS# 25322-68-3 , 友和 。
- (8) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide pellets, NaOH) : min99% , Riedel-de Haën (30620) , CAS# 1310-73-2 , 友和 。
- (9) 超高純度二氧化碳 (Carbon dioxide, CO_2) : 99.999% (V) , total hydrocarbons <0.5ppm(V) , 三福化工 , 02-25214161 。

(10) 高純度氦氣(Helium, He)：99.995%，豐明氣體，02-29331892。

3-1-2 器材

- (1) 加熱磁石攪拌器(Stirrer/hotplate)：Corning，PC420。
- (2) 酸鹼度測量計(pH meter)：JENCO，6091。
- (3) 光纖(Optical fiber)：億通，02-22025448；石英蓋玻片(Quartz plate)。
- (4) 超音波震盪洗淨器(Ultrasonic cleaner)：Delta，DC300。
- (5) 管型高溫煅燒爐(Furnace)：Lenton，max. 1400°C，1100W，220V。
- (6) 高溫鍛燒爐(High temperature oven)：Kindleuro。
- (7) 手套箱(Glove box)：ScienceWare。
- (8) 烘箱(Dry oven)：DENG YNG，DH 400。
- (9) 無刷調速馬達組合：DC24V，30W，AXH230K-200，台灣東方馬達。
- (10) 數位式轉速器：SDM496，台灣東方馬達。
- (11) 直流電源供應器：output voltage 0~30V，max. current 3A，亞泰。
- (12) 熱電偶(Thermocouple)。
- (13) 紫外光高壓汞燈(UV Hg lamp)：EXFO, Acticure® 4000，filter 波長 320~500nm，量宏，02-22457305。
- (14) 可見光鹵素燈(Visible light halogen lamp)：燈座 LD500DC BK；燈管 KLight，J118mm 110V-130V 100W，日新。
- (15) 光強度偵測器(Photometer)：GOLDILUX，GRP-1，70234(meter)；GLP-1，70235(Illuminance)；GAP-1，70237(UVA)；GCP-1，70239(UVC)，阜拓，04-22607729。
- (16) 向日葵太陽光追蹤收集系統(Sunlight tracking system)：HIMAWARI，XD40S/6AS，利築，04-23582327。

3-2 觸媒覆膜液的製備

3-2-1 溶凝膠法(Sol-gel method)

以溶凝膠法製備 InTaO_4 之觸媒流程步驟，參考周[58]的方法，如圖 3.1 所示，在溼度控制 $<40\%$ 的手套箱內進行，將銦與鉭的前驅物 (precursor)硝酸銦與五丁基醇氧化鉭藥品預先以 $\text{In}:\text{Ta}$ 莫耳比=1:1 計算好重量，以 1.2mmol 為準則硝酸銦為 0.4685g 及五丁基醇氧化鉭 0.5mL，把硝酸銦溶於 25mL 甲醇溶液中，以磁石攪拌器攪拌至完全溶解後，依照 Zeta potential 的數據結果滴入 0.5mL 硝酸使溶液的 pH 值小於 2，之後加入五丁基醇氧化鉭與 3mL 醋酸，用 Parafilm 彈性膜封口緩慢攪拌，使甲醇與醋酸酯化緩慢產生水來水解五丁基醇氧化鉭，約 24 小時左右溶液會從透明隨著時間增加慢慢轉為乳白色溶膠液。

製備負載 1wt% Ni 的 $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 則在攪拌 24 小時後加入計算好 Ni 重量為 InTaO_4 1%的硝酸鎳，若要使用增黏劑聚乙二醇(PEG)則隨後加入 0.5mL，並繼續攪拌 24 小時，如圖 3.2。

溶膠形成之後塗佈覆膜在光纖上，剩餘的溶膠液乾燥後與覆膜光纖一起鍛燒成粉體觸媒，再將之研磨(pulverization)。

3-2-2 基材清洗

由於市售光纖有高分子包覆石英表面，必須事先用鍛燒爐以 500°C 燒除高分子。燒除完塗佈觸媒前需先清洗石英光纖表面上的高分子殘留及油污，因此以 NaOH 鹼液浸泡光纖並同時以超音波振盪器震盪清洗，並可增加表面 OH 基含量以提昇觸媒活性。實驗中以石英光纖及石英蓋玻片做為覆膜基材，詳細清洗步驟如圖 3.3。

3-2-3 浸漬覆膜法(Dip-coating method)

本實驗利用拉升裝置進行浸漬覆膜，使觸媒黏著於直徑 0.1mm 長

11cm 之光纖與 50×24mm 之蓋玻片上。利用無刷馬達，再由可調變式電阻裝置控制拉升速度，同時由數位式轉數器準確讀出，使拉升速度控制在每分鐘 3 公分。光纖的拉升是藉由黏貼於馬達軸承上之棉線所形成的轉動；棉線另一端綁上長尾夾，夾住雙面接貼有 11cm 長光纖的長型磁鐵條。將此光纖浸入 InTaO_4 或 NiO-InTaO_4 覆膜液 25 毫升的量筒內，靜置五分鐘後，以 3cm/min 的速度拉升。覆膜完畢後，放入高溫鍛燒爐進行熱處理程序：以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 1100°C ，並持溫 12 小時。



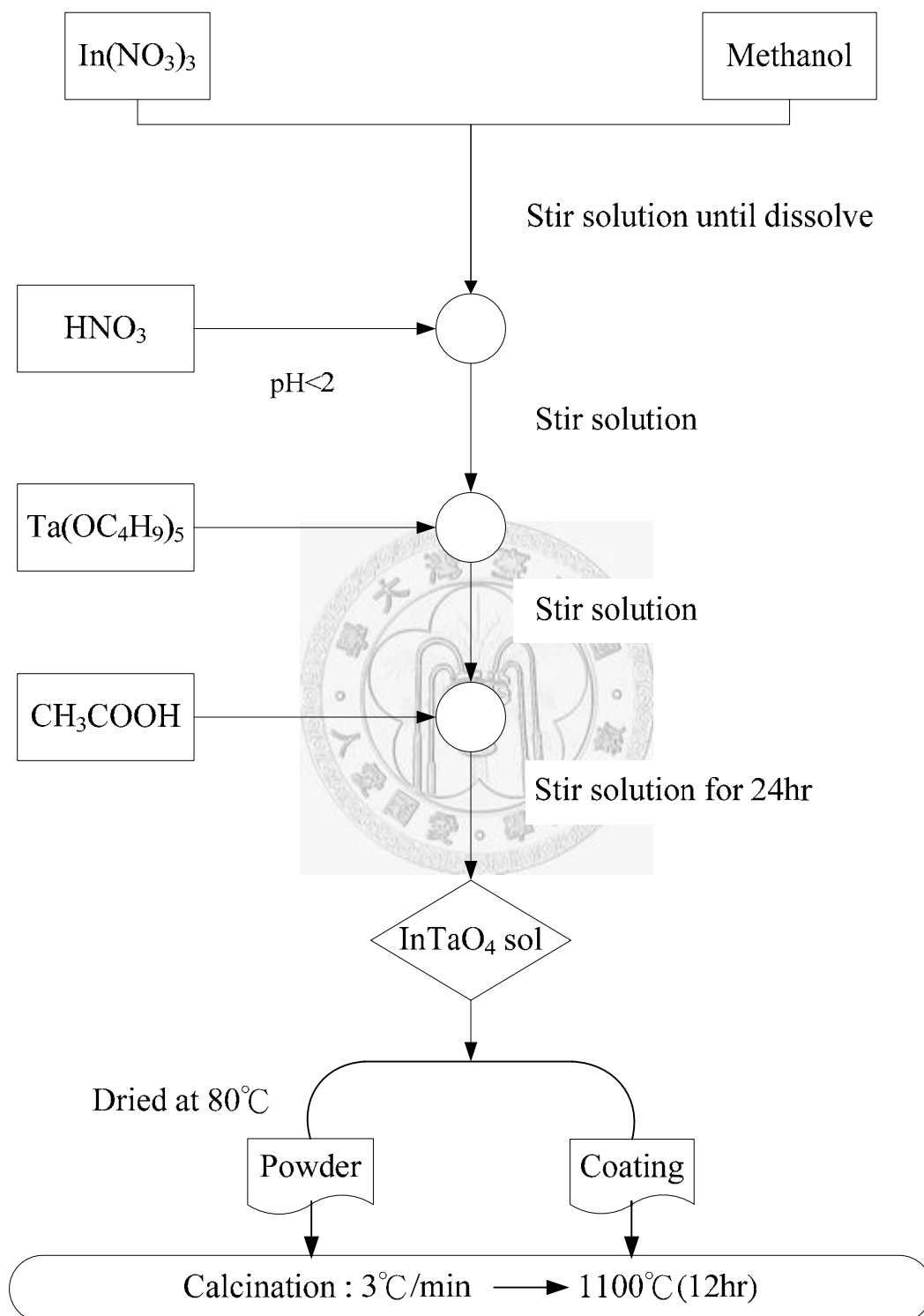


圖 3.1 溶凝膠法製備 InTaO₄ 觸媒之流程圖

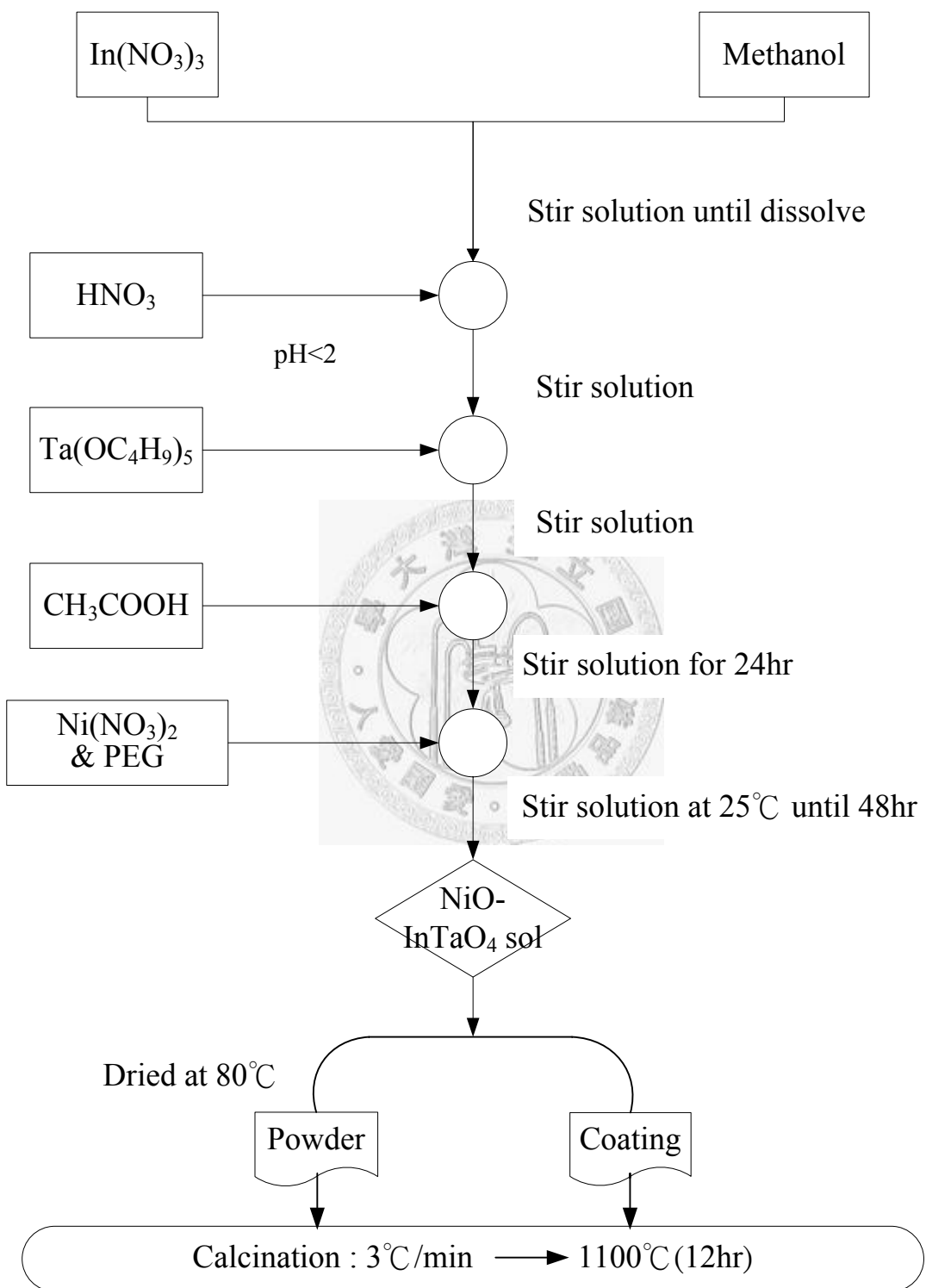


圖 3.2 溶凝膠法製備 NiO/InTaO₄ 觸媒之流程圖

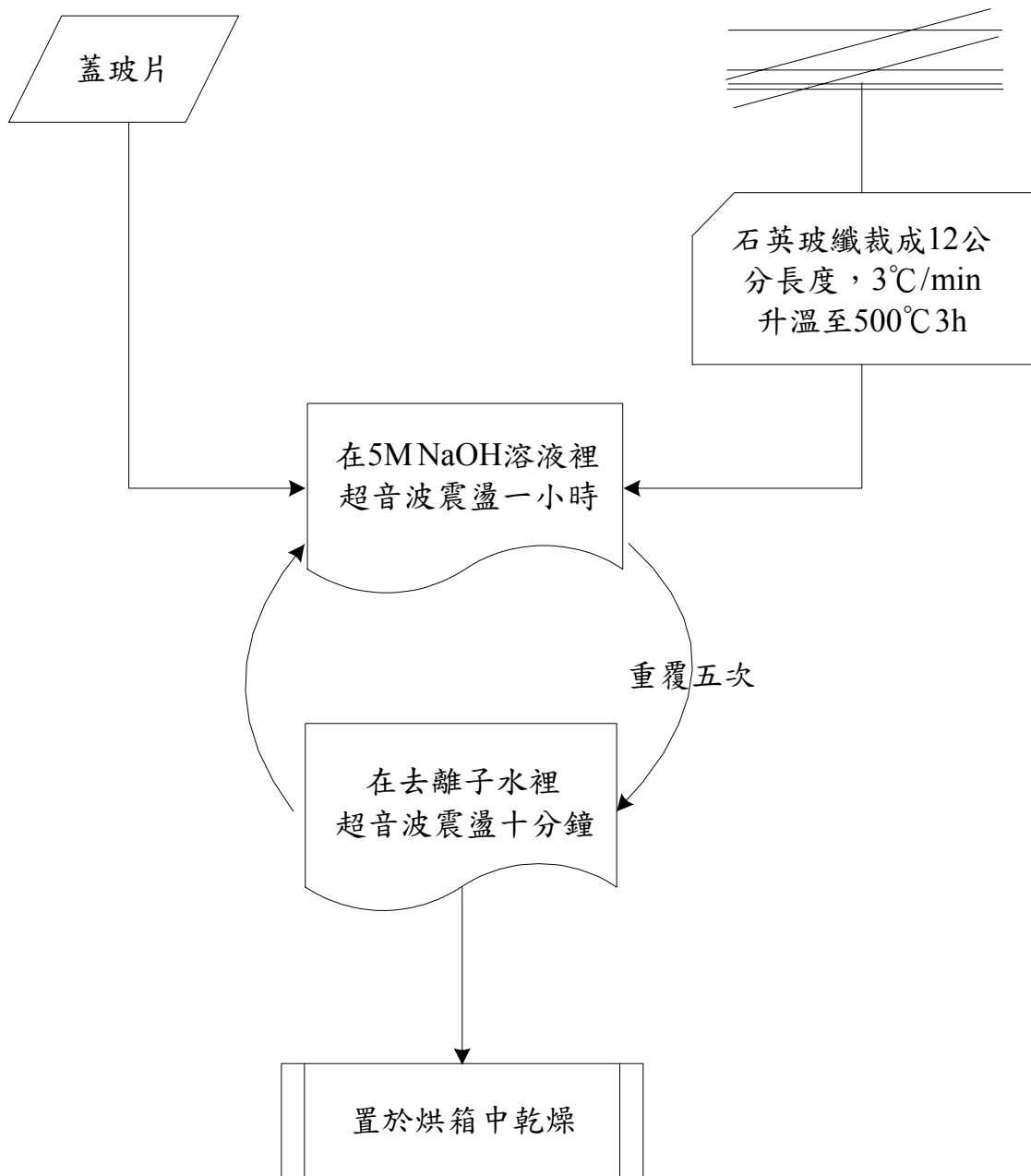


圖 3.3 基材清洗步驟之流程圖

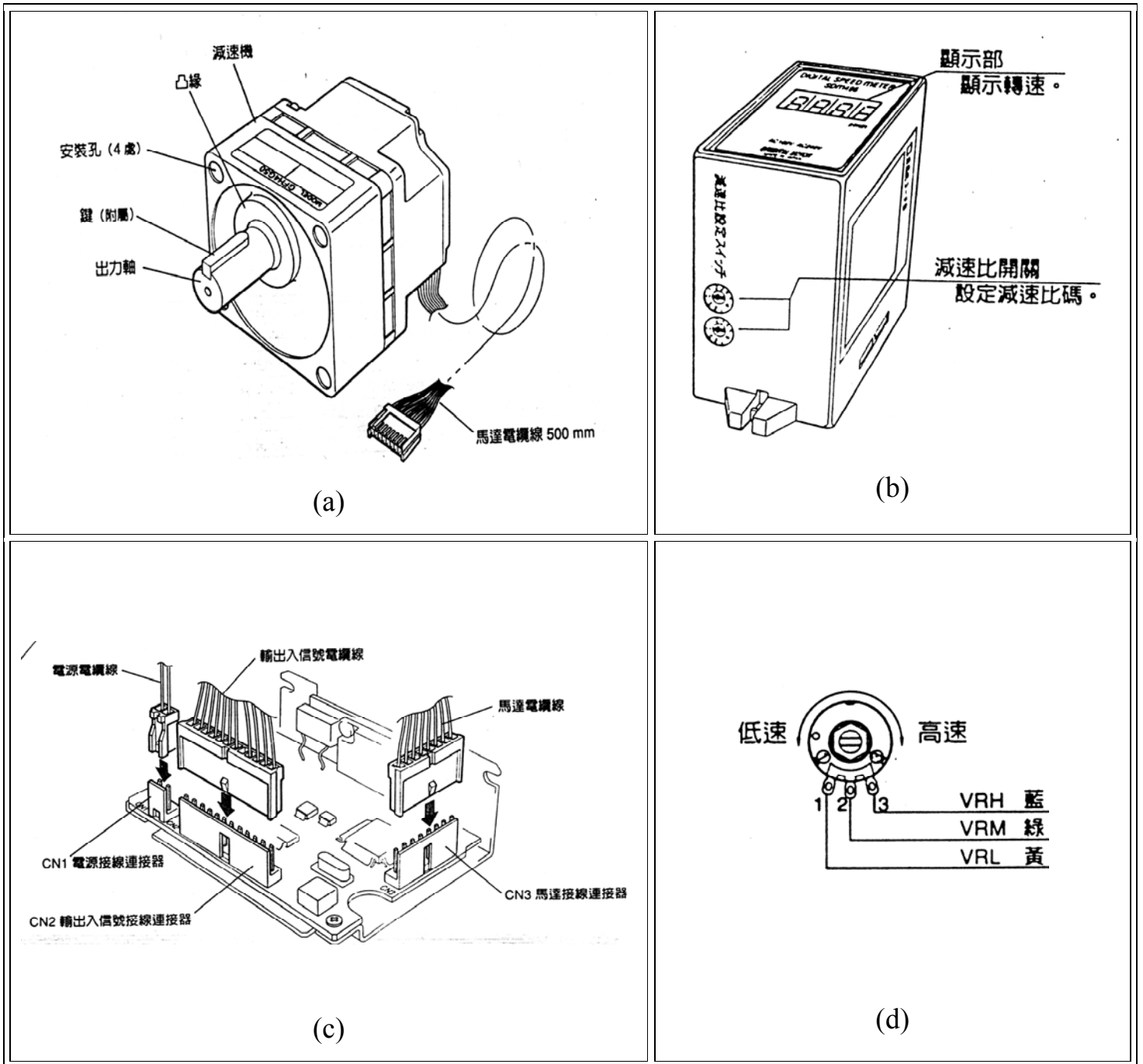


圖 3.4 拉升裝置：(a)無刷馬達 (b)數位式轉速器 (c)驅動器 (d)可調變式電阻

3-3 觸媒特性分析原理與方法

觸媒特性檢測依可行性而直接以覆膜光纖或用粉體觸媒檢測。

3-3-1 儀器型號與規格

- (1) 紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible Spectrophotometer, UV-VIS) :
VARIAN Cary100 , $\lambda = 200 \sim 800\text{nm}$ 。
- (2) X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD) : Philip X'Pert , Cu-K α 靶 ,
40kV , 30mA , $\lambda = 1.5418\text{\AA}$, $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$ 。
- (3) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron
Microscope, FE-SEM) : HITACHI S-800 。
- (4) X 光能量分散光譜儀 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer,
EDX) : Link eXL 。
- (5) 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM) :
HITACHI H-7100 。
- (6) X 光電子能譜儀(X-ray induced Photoelectron Spectroscopy, XPS) :
Thermo Theta , Al-K α 靶(1253.6eV) 。
- (7) 壓片機 : International Crystal Laboratories, USA 。
- (8) 比表面積分析儀(BET) : Micromeritics ASAP2000/C5-05 。
- (9) 雷射光繞射法粒徑分析儀(Pore Size Distribution Analyzer) : Malvern
Nano-ZS/ISO13321 。
- (10) 氣相管柱層析儀/火焰離子化偵測器(Gas Chromatography/Flame
Ionization Detector, GC/FID) : China Chromatography 9800 , 中國層
析 , 02-22991387 ; 管柱(column) : 2m Porapak-QS 80/100mesh , 新
丹 , 0800-098642 。
- (11) 取樣環圈(sample loop) : SUPELCO, for 6-port, 1/8 valves, 5.0cc 。

(12) 類比數位轉換介面盒(Analog-to-digital converter, ADC)：Model ADV24U-2/4ch，訊華，0800-065-123。

(13) 層析數據處理系統軟體：SISC Version 3.1，訊華。

3-3-2 紫外光-可見光光譜儀(UV-VIS)

分子對於輻射能的吸收性質取決於分子結構，一般涉及 UV-VIS 的吸收劑量皆為共價鍵中的電子或是非鍵結電子。InTaO₄ 為一種半導體，當給予價電子充分能量時，將使電子由共價帶被激發到傳導帶，當依序給予不同波長的光，只要能量等於或大於 InTaO₄ 中電子被激發的能量時，則會見到此能量下的光被大量吸收，藉由 UV-VIS Spectrum 可以測量出光觸媒對光的吸收波長範圍。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) [59]。

本實驗所使用的紫外光-可見光光譜儀為 VARIAN Cary-100，可測試粉體、薄膜和溶液的吸收光譜。對固體而言，為解決波長過小導致固態樣品過度散射，會量測散射的反射光，再運用 Kubelka-Munk 理論 (K-M theory) 估算出固體樣品的吸收強度，K-M remission function $F(R)$ 表示如下：

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (3-1)$$

K : Loss constant of absorption of incident light

S : Loss constant of scattering of incident light

R_{∞} : Reflectance measured by integrating sphere

$F(R_{\infty})$: Approximate absorbance

R_{∞} 是利用積分球(integrating sphere)量測到樣品的反射率(reflectance)，即假設一無限厚度固態樣品穿透度為零(zero transmission)，針對其反射光強度(diffusely reflected flux)與入射光強度之比值而得，通常樣品厚度約為 3 mm 即可達此要求。K 與 S 分別為樣品對入射光吸收(absorption)與散射(scattering)造成之損耗常數，通常 S 與入射波長無關，散射對 UV-VIS 光譜的影響只在於 y 軸的強度，因此 K-M remission function $F(R_{\infty})$ 即可定性表示固體的吸收光譜；S 與粒徑大小有關，因此在量測時應該將粉體研磨成 50 μm 以下均勻的粒徑。

在實際量測樣品 $R_{\infty}(\text{sample})$ 時，通常會同時量測一個幾近完全反射(100% reflectance)的標準樣品 BaSO_4 的反射強度 $R_{\infty}(\text{standard})$ ，因此真正量測到的是樣品與參考物質的比值 R_{∞}' ：

$$R_{\infty}' = \frac{R_{\infty}(\text{sample})}{R_{\infty}(\text{standard})} \quad (3-2)$$

經由所測得的吸收光譜，可知道 InTaO_4 粉體的吸收波長通常是在 470 nm 以下的可見光跟紫外光區，藉由臨界波長的公式可大略計算出能隙大小。

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \quad (3-3)$$

λ ：入射光波長(nm)

E_g ：半導體能隙(Band gap energy(eV))

當晶粒大小(grain size)降低到一定的程度時，能隙大小將有

quantum effect [60]，在奈米級的晶粒尺度下，能隙 E_g 將比一般 bulk 下的 E_g 漸趨增大，當晶粒大於 100nm 時，能階不會有明顯變化，但在小於 30nm 左右，能階將會急速增加。當發生 quantum effect 時，在 UV-VIS 吸收光譜可觀察出吸收波長會往短波長移動，便可估算出能隙的變化。

3-3-3 X 光繞射儀(XRD)

利用 X 光的特徵繞射圖譜，對所合成的觸媒進行晶型結構的測定。對於結晶的固體而言，其三度空間整齊排列的結構正好可視為一種光柵。當光源通過間距接近光源波長的雙狹縫時，將會產生繞射現象，如圖 3.5 [61]。一般 X 光的波長約在 1Å 左右，此長度剛好接近固體內原子和原子間的距離。樣品在受到單波長 X 光照射後，當粒子的某個晶格面(Lattice planes, hkl)與入射光具有 θ 角(Bragg's angle)，使得兩道光束的波程差為光束波長整數倍時，此時入射的 X 光將會在此晶格面發生繞射。

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad \text{Bragg's law} \quad (3-4)$$

其中， d 為晶格平面與平面間之距離， λ 為入射 X 光波長，而 n 為整數。由繞射後 X 光繞射強度的變化，以及利用 Scherrer equation 可估算出晶體的晶格大小(Crystal size)。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Scherrer equation} \quad (3-5)$$

t : 平均晶粒大小(Average crystal size)

λ : 入射 X 光波長(X-ray wavelength)

θ : X 光入射角(Bragg's angle)

B : 特性峰半高寬(Full-width at half maximum, FWHM)

$$B = (A^2 - C^2)^{1/2}$$

A : InTaO_4 主要特性峰之半高寬，單位：弧度

C : 為高結晶度標準物之半高寬（以 Si 為標準物），約 0.154°

一般 X 光的產生方式，乃是將加速的電子撞擊到金屬靶材，藉此將金屬靶材內的電子由低能階狀態激發到高能階狀態，當電子回到低能階狀態時，便可產生該原子的特性 X 光光譜，可區分為 K、L、M 等種類。本實驗是以 $\text{CuK}\alpha$ 為 X 光光源（波長 1.5418\AA ），並將觸媒粉體樣品均勻地平鋪在訂做的壓克力凹槽上，操作電壓設定為 40kV ，電流 30mA ，由 2θ 角 20° 掃瞄至 70° ，掃描速率 $0.08^\circ/\text{s}$ ，狹縫 $1/2$ & 1 。掃描速率愈慢，解析度愈高；選用較大的狹縫，繞射峰強度較大。

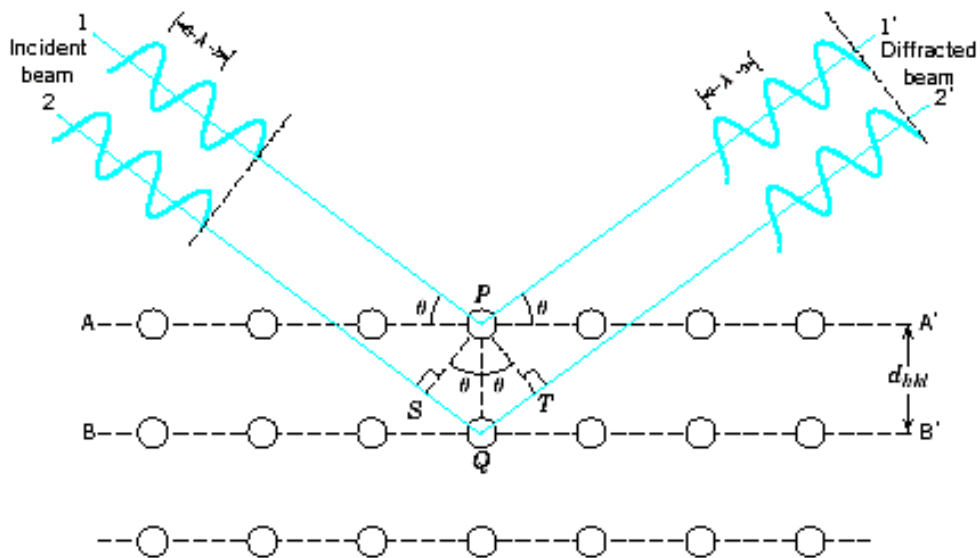


圖 3.5 X-ray 繞射示意圖[61]

有關本研究 InTaO_4 觸媒及前驅物等的 XRD 特性峰之標準品參考
 資料庫—JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)圖譜
 如下：

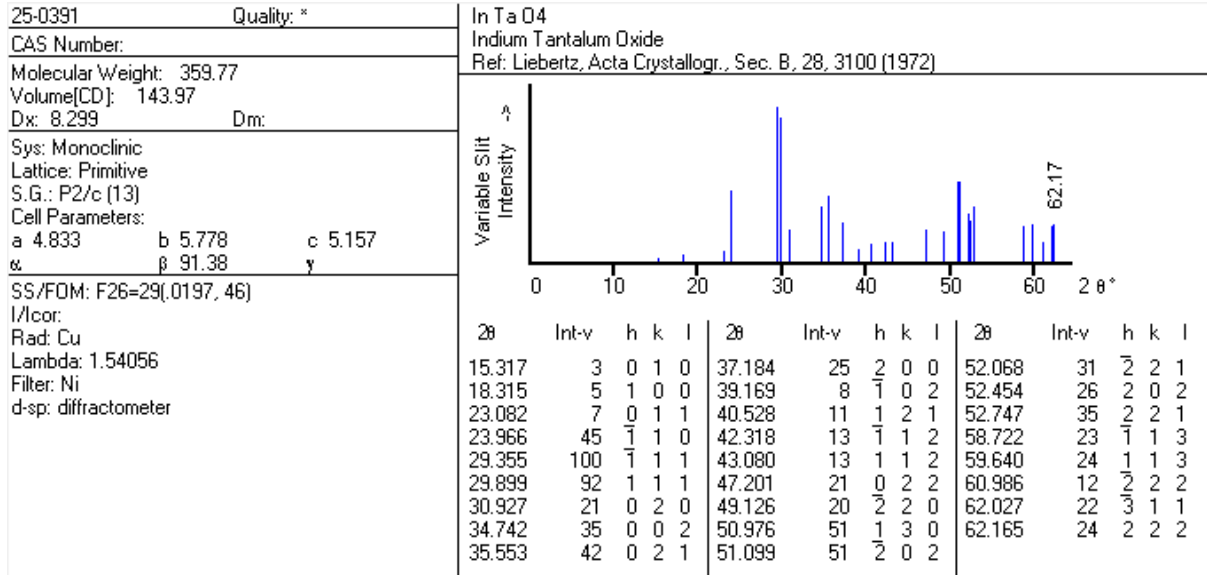


圖 3.6 JCPDS 之 InTaO_4 特性峰圖譜[62]

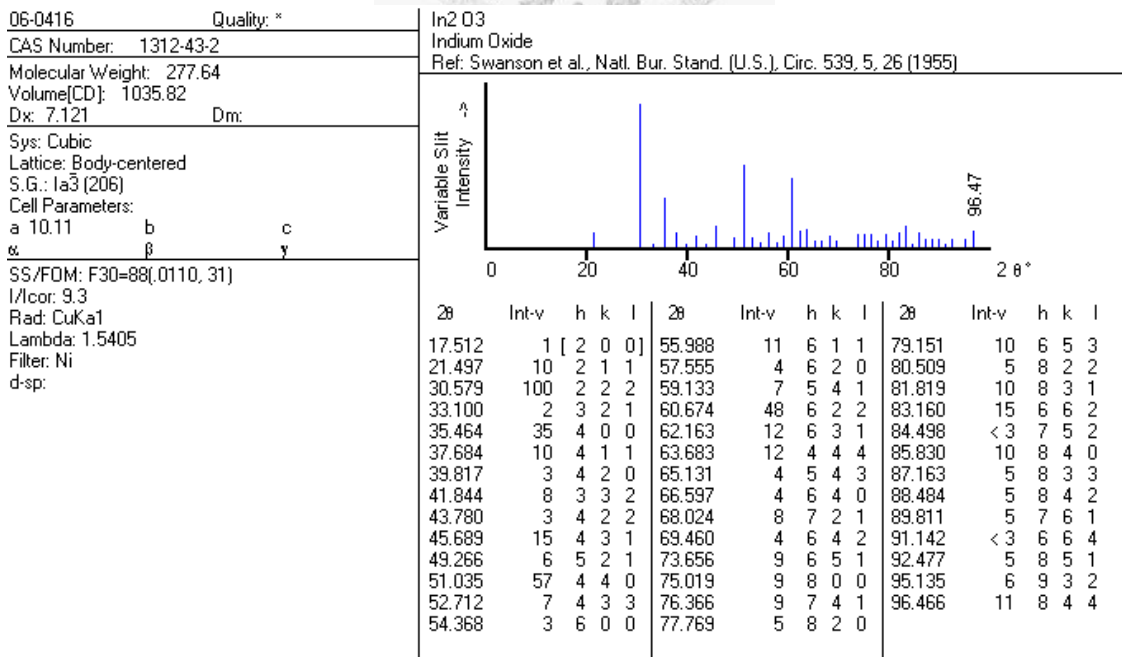


圖 3.7 JCPDS 之 In_2O_3 特性峰圖譜[63]

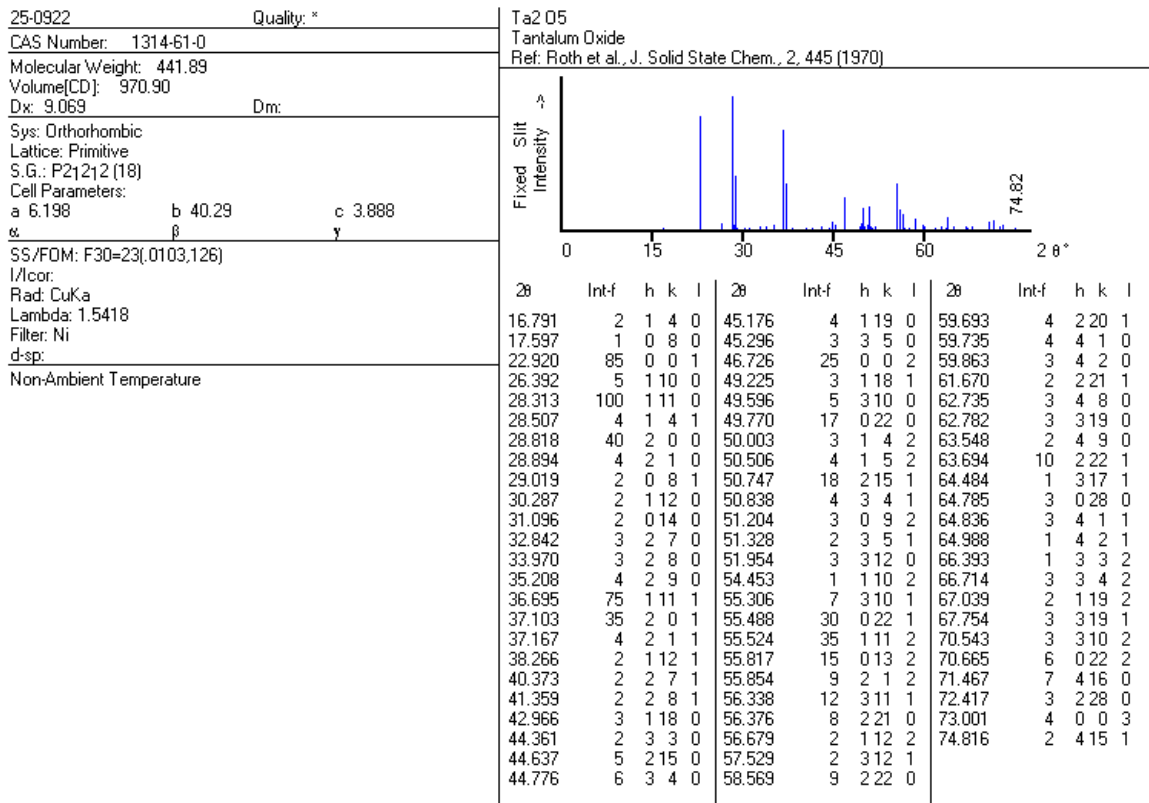


圖 3.8 JCPDS 之 Ta₂O₅ 特性峰圖譜[64]

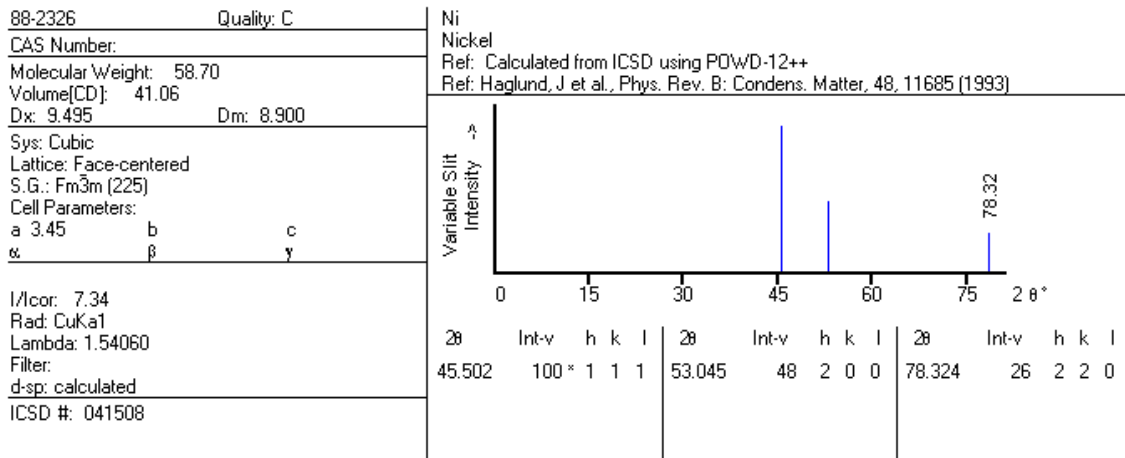


圖 3.9 JCPDS 之 Ni 特性峰圖譜[65]

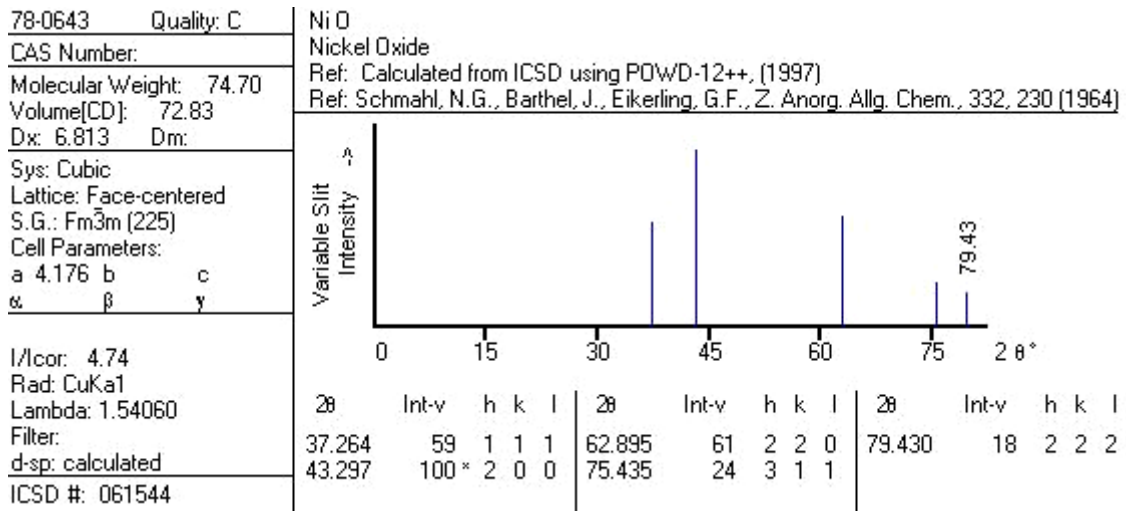


圖 3.10 JCPDS 之 NiO 特性峰圖譜[66]



3-3-4 掃描式電子顯微鏡(SEM)

一般電子顯微鏡大致可分為四部份：照明系統、成像電磁透鏡系統、試片室和影像訊號偵測記錄系統。在照明系統中發射電子束的電子槍有三種，鎢絲、LaB₆ 絲、以及場發射槍。場發射槍是利用加負電壓於一金屬尖端上，尖端直徑約小於 1000Å，所加強電場由此尖端吸出電子而形成發射電流，如此可產生小於 10nm 的電子聚焦點，而擁有極高的電流密度。聚焦的入射電子束可掃描試片表面，電子束與試片表面作用後，會產生不同訊號，其中的背向散射電子(backscattered electron)與二次電子(secondary electron)作為 SEM 的成像，可觀察到觸媒的微觀結構，而 X-ray 則用於 EDS 之元素分析[67]。由圖 3.11 可看到當電子束打到試片表面後產生的各種訊號。

本實驗利用掃描式電子顯微鏡觀察光纖表面觸媒覆膜層的分佈狀況及觸媒顆粒大小，進而判斷觸媒層的厚度。實驗前先將光纖裁切成 0.5cm 長，以碳膠帶貼於試片載台上，碳膠帶可增加樣品的導電性。由於光纖與觸媒皆為不良導體，所以必須先在表面鍍上一層金或白金，再進行觸媒影像的觀察以提高解析度。

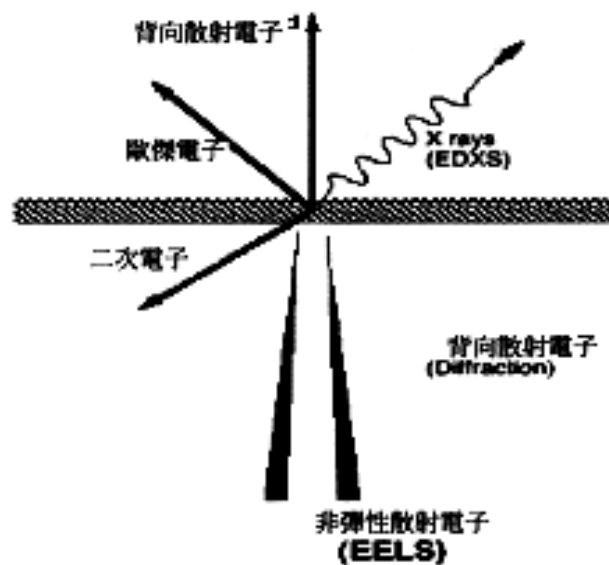


圖 3.11 電子束打到樣品表面所產生的訊號

3-3-5 能量散佈光譜儀(EDS)

本實驗所使用之掃描式電子顯微鏡具有 X 光偵測器，因而可做 EDS，進行表面元素的定性與相對定量分析。當原子的內層電子受到能量在 20 ~ 50keV 範圍之較強的入射電子束激發而脫離原子時，原子的外層電子將很快的遷降至內層電子的空穴並釋放出兩能階差能量，此能量可以 X 光的形式釋出。

由於各元素的能階差不同，因此分析此 X 光的能量即可鑑定試片的各組成元素。EDS 主要是由擴散鋰原子的矽晶接收器(Lithium Drifted Si p-i-n diode)為核心的固態偵測器，其中鋰原子是為了中和矽晶接收器中可能存在的其它雜質，減少電子電洞對的再結合中心，使偵測的效率更為準確。經電子束激發而放射出的 X 光穿過薄的鈹窗(Be Window)之偵測器，激發矽晶接收器產生電子電洞對，再轉換成電流，經放大器增強訊號後，進入多頻道分析器(Multichannel analyzer, MCA)計數，對樣品進行元素分析。此外，X 光分析較不適用於原子序小於 12 的輕元素，因為產生的背景雜訊太強，所以較不靈敏。

3-3-6 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡分析是一種利用穿透式電子束直接成像的影像觀察方式，其屬於一種破壞性檢測。與 SEM 不同的是，TEM 是測量穿透散射電子來成像。TEM 分析時，利用電子繞射所形成的對比，可以透過明視野及暗視野成像作為顯微組織型態觀察，而結合電子繞射圖譜來進行晶體結構分析鑑定[68]。對於單一金屬(monometallic)觸媒，XRD、TEM、化學吸附都可以用來檢測金屬粒子的大小，但對於多金屬(multi-metallic)觸媒，如果只有其中一種金屬能夠產生化學吸附的話，就必須倚賴 XRD 或是 TEM 等其他的方式來進行粒徑大小的量測。

因此，要了解兩金屬的聚集情況，除了 XRD 外，TEM 也是一個有力的分析工具。本研究以穿透式電子顯微鏡觀察 Ni 的負載情形。

由於電子容易散射或被物體吸收，故穿透力不高，固體樣品必須預先切成薄片，常用的方法有：超薄切片法、冷凍超薄切片法、冷凍蝕刻法、冷凍斷裂法等。粉末則懸浮於液體分散劑，滴在銅網上來觀察。本實驗中採用的 TEM 型號為 HITACHI H-7100。在樣品製作上，先秤量固定量的觸媒粉體懸浮於內含適量分散劑之玻璃瓶中，經過 10 分鐘左右的超音波震盪後，觀察瓶底是否會有沈澱現象，若無再從上層汲取懸浮液並滴於銅網(200 mesh)上，本實驗所使用分散劑為酒精。最後，將銅網送進 TEM 的試片室中，便可進行觀察及照相。

3-3-7 X 光光電子能譜儀(XPS)

X 光光電子能譜儀也稱化學分析電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)。XPS 的光源是以單一能量 X-ray(200 ~ 2000eV)照射固體樣品。靶材常用鎂靶(Mg-K α , 1253.6eV)或鋁靶(Al-K α , 1486.6eV)，而 Mg-K α 的光子通量(photo flux)較 Al-K α 高，因此經常以 Mg 做為 XPS 的靶材。XPS 原理是利用光電效應，當 X 光由材料表面入射進入材料內部，穿透樣品約 1~10 μ m，X 光會將原子內的核心電子(core electron)或鍵結電子(valence band)激發到激發態，靠近材料表面的激發態電子有機會逃逸到材料表面而進入儀器的真空系統，利用量測激發電子的動能，便可推算電子在被激發前在原子內的束縛能(binding energy)，其關係可由下式表示：

$$E_B = hv - K_E \quad (3-6)$$

其中 E_B 為原子內電子的束縛能（與原子及其所在環境有關）， $h\nu$ 是 X-ray 的能量（已知數值），而 K_E 為被激發電子的動能（由 XPS 測得）。雖然光子在樣品內的穿透力可達數 μm ，游離作用發生在較深處，但是因電子的平均自由徑(mean free path)僅數個 \AA ，所以只有在樣品表面 10\AA 以內的電子能夠不損耗能量的脫離表面，因此 XPS 常作為觸媒的表面分析。由於元素因為與週邊鍵結的元素不同，束縛能會有所改變，因此觸媒以 XPS 分析測得的束縛能可對應出觸媒表面元素的價態。本研究即以之來分析 InTaO_4 觸媒上覆載的 Ni 是否氧化。

X 光光電子能譜包括了各種核子電子、鍵結電子、歐傑電子(Auger electron)以及非彈性碰撞電子；其中核心電子、鍵結電子、歐傑電子的能量都會因化學元素不同而不同，同時也受化學元素的鍵結狀態不同而不同。因核心電子在 X 光波段的訊號最強，能量解析度最佳，所以 X 光光電子能譜儀都採用核心電子能譜來鑑定觸媒樣品表面所含不同元素的化學狀態，並藉由波峰面積推算各元素在表面的相對含量[69]。

實驗前先將經高溫鍛燒熱處理後的觸媒顆粒研磨成粉體，約需 0.2g 以壓片機 7ton 壓力壓片後貼於載台上，針對 Ni 元素進行 XPS 的分析。由於 InTaO_4 材料的導電性不佳，在經過 X 光激發產生光電子後，表面會有電荷累積的現象發生，此現象將影響游離的光電子動能，因此通常以碳的束縛能 $C(1s)=284.4\text{eV}$ 做為能量校正的標準。

3-3-8 比表面積分析(BET)

比表面積(specific surface area)是一個材料的參數並非性質，若量測的粉體顆粒都是完美球體，則比表面積參數可以經過轉換表示為具有相同表面積球體的直徑，但是由於粉末不可能為所謂的完美球體且顆粒大小也不盡相同，因此我們所測得的相當粒徑可能與實際有些差距。

量測觸媒比表面積最常被使用的方法是在 1938 年，由 Brumauer、Emmett 和 Teller 所提出的 BET 法。基本上是以 Langmuir isotherm 吸附為基礎，將其延伸為多層吸附，修正公式如下：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad (3-7)$$

V = 壓力為 P 時所吸附氣體的體積

V_m = 代表單層完全吸附時的氣體體積

P_0 = 實驗溫度下，吸附質（氣體）的飽和蒸氣壓

C = 和氣體吸附熱與凝結熱有關的常數

根據上式，以 $P/V(P_0-P)$ 對 P/P_0 作圖，應可得到一直線，其斜率 $S = (C-1)/CV_m$ ，截距 $I = 1/CV_m$ ，將可導出 $V_m = 1/(S+I)$ 。利用 V_m 及已知吸附分子的大小，就可以算出觸媒的比表面積。本實驗所使用的儀器型號為 Micromeritics ASAP2000/C5-05，首先將 InTaO_4 光觸媒在 150°C 下去除水氣以避免影響氣體吸附，又由於 InTaO_4 比表面積非常小，大約為 $1.35\text{m}^2/\text{g}$ [30]，所以必須改以 Ar 作為吸附氣體來修正（一般吸附氣體為 N_2 ），於液態氮下做量測。

3-3-9 雷射光繞射法粒徑分析儀(Pore Size Distribution Analyzer)

光散射分為動態與靜態兩種，而在此所用為以雷射光做為光源，應用靜態光散射原理，量測粉體的粒徑分佈。在原理部分，可大致將粒徑(d)與光波長(λ)的關係歸納為： $d \ll \lambda$ ，Rayleigh 散射； $d \approx \lambda$ ，Mie 理論； $d \gg \lambda$ ，Fraunhofer 繞射理論。在製備樣品上，可分為乾法量測與濕法量測，如果乾粉的樣品容易溶解於水或其他溶劑，或是會膨脹，

則一定要使用乾法量測[70]。

除了選取適用的光學理論之外，在製備樣品時，必須使得粒子均勻分散，以免因顆粒聚集而影響結果，本研究以酒精作為分散劑，使用的儀器型號為 Malvern Nano-ZS/ISO13321，使用 Small Volume Module。

3-3-10 氣相管柱層析儀(GC)

就分離混合物及其各成份而言，層析(Chromatography)是非常重要的技術。氣相層析的原理基本上是靠著將試樣氣化，藉著另一攜帶氣體(Carrier Gas)，如氮氣、氫氣、氬氣或氦氣帶動，通過一個分離用的管柱。管柱中充填了固相的載體，當試樣通過時，管柱中的載體會與試樣有相互吸引的拉力，一個化合物在管柱中行進的速度快慢則端視這兩種相反的作用力之淨值大小而定，不同的化合物其作用力之淨值可能不同，因此就會在行進速度上有所差異而導致分離，變換管柱中的充填物可造成不同的分離效果。就一台氣相層析儀(Gas Chromatography)而言，基本上可分為三大部份，注射器(Injector)，管柱(Column)，與偵測器(Detector)部份。注射器是用來將試樣注入，管柱的功能為分離，偵測器提供我們試樣通過的訊息。GC 可使用的偵測方式有很多種，最常見者有兩種，一為熱導偵測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)；另一為火焰離子化偵測器(Flame Ionization Detector, FID)。

3-4 光催化活性檢測

3-4-1 光纖反應器

實驗所使用的反應器可分成三個部分：(a)反應器主體(b)不鏽鋼內件(c)不鏽鋼骨架，如圖 3.12 ~ 14 所示。反應器主體為圓柱型玻璃管(Pyrex)，其上留有進料入口與產物出口端，以鐵弗龍製接頭填塞，並將八分之一吋不鏽鋼轉接頭旋入此鐵弗龍接頭內，使輸送管件與反應器主體得以結合。主體兩側以不鏽鋼圓盤及 O-ring 促使反應器玻璃主體完全達到密封狀態，其中一側附有石英窗口供光源通過，以進行光催化反應。

反應器主體內置入插滿光纖於 216 個洞的不鏽鋼內件，外部再以加熱帶包覆用以加熱反應器與管線，提高反應溫度，或接上恆溫槽(thermostat)以控制反應所需之升溫或降溫。於進料入口前端接上一個三通管，可使溫度探針(thermocouple)深入反應器以測得溫度。

本實驗所使用的光源主要為 100W 可見光鹵素燈，也測試了紫外光高壓汞燈與太陽光。光線經光纖液晶導管連接經設計過之不鏽鋼旋轉轉接頭(圖 3.15)，可調整光源的投射面積及強度，紫外光再經過厚約 3mm 之石英玻璃入射反應器內。燈源與石英窗口的距離設定為 5 公分。可見光鹵素燈在光纖反應器石英窗口的光強度經由光強度偵測器測得光強度為 327mW/cm^2 ，100W 汞燈為 110mW/cm^2 。

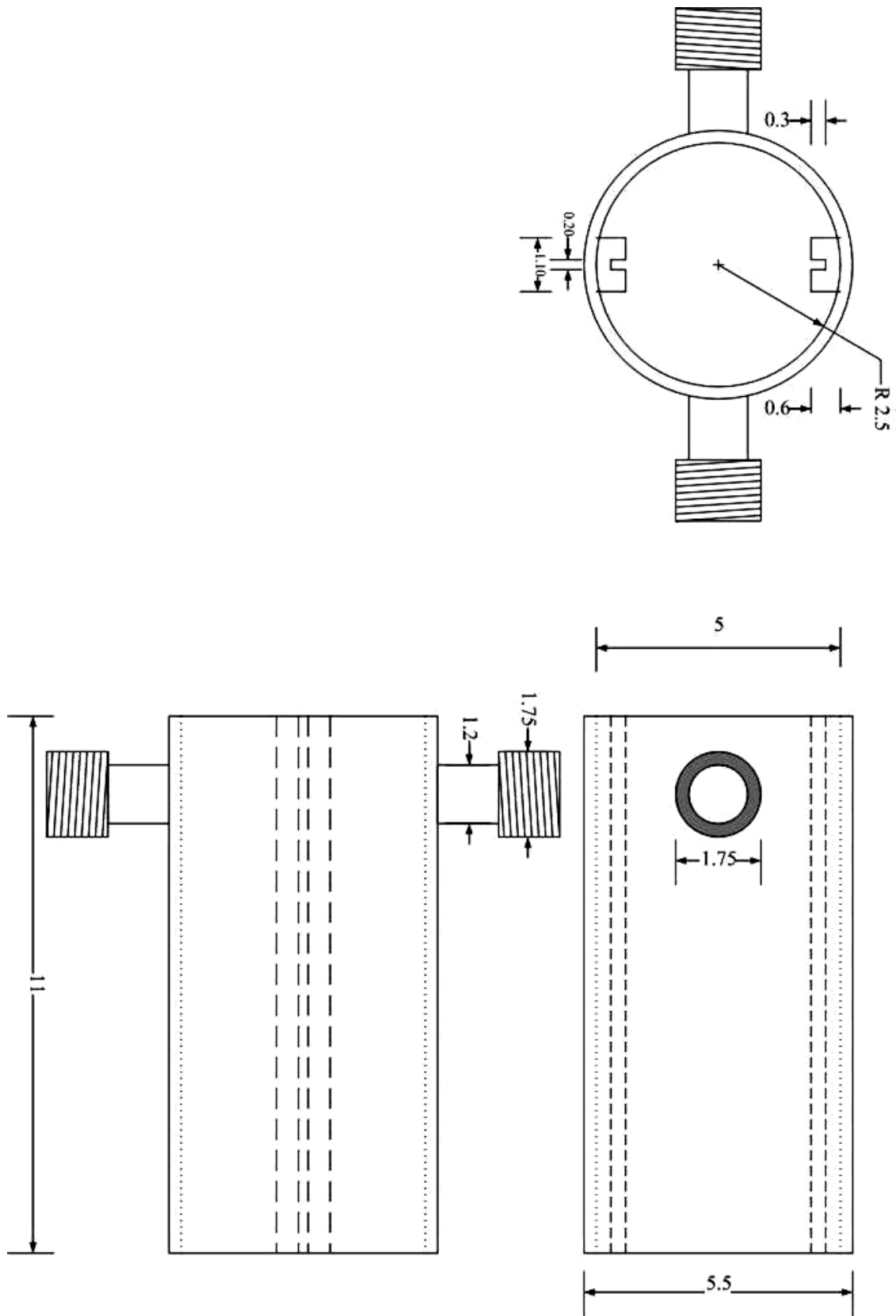


圖 3.12 反應器主體結構圖（單位：公分）

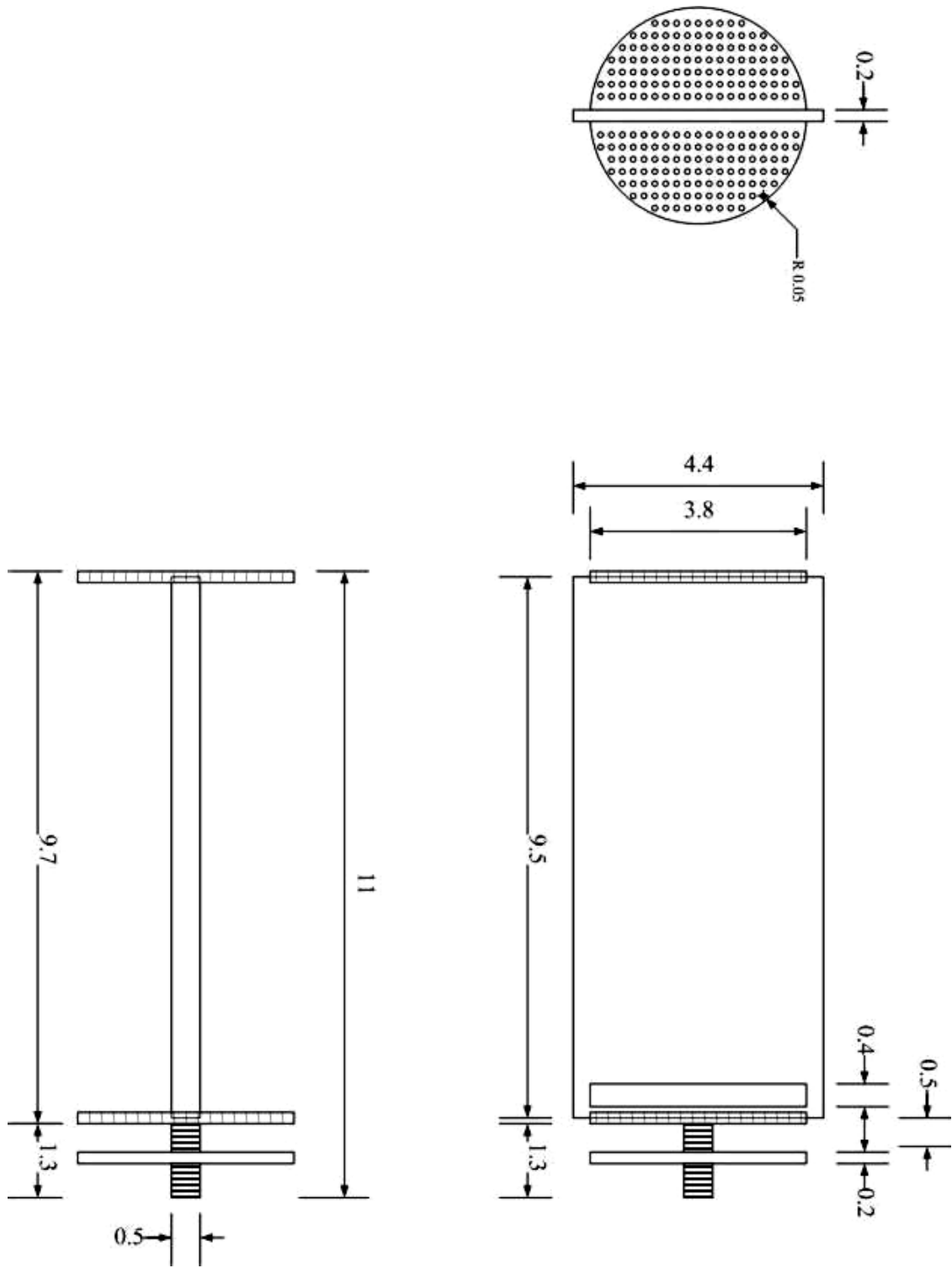


圖 3.13 不鏽鋼內件結構圖 (單位：公分)

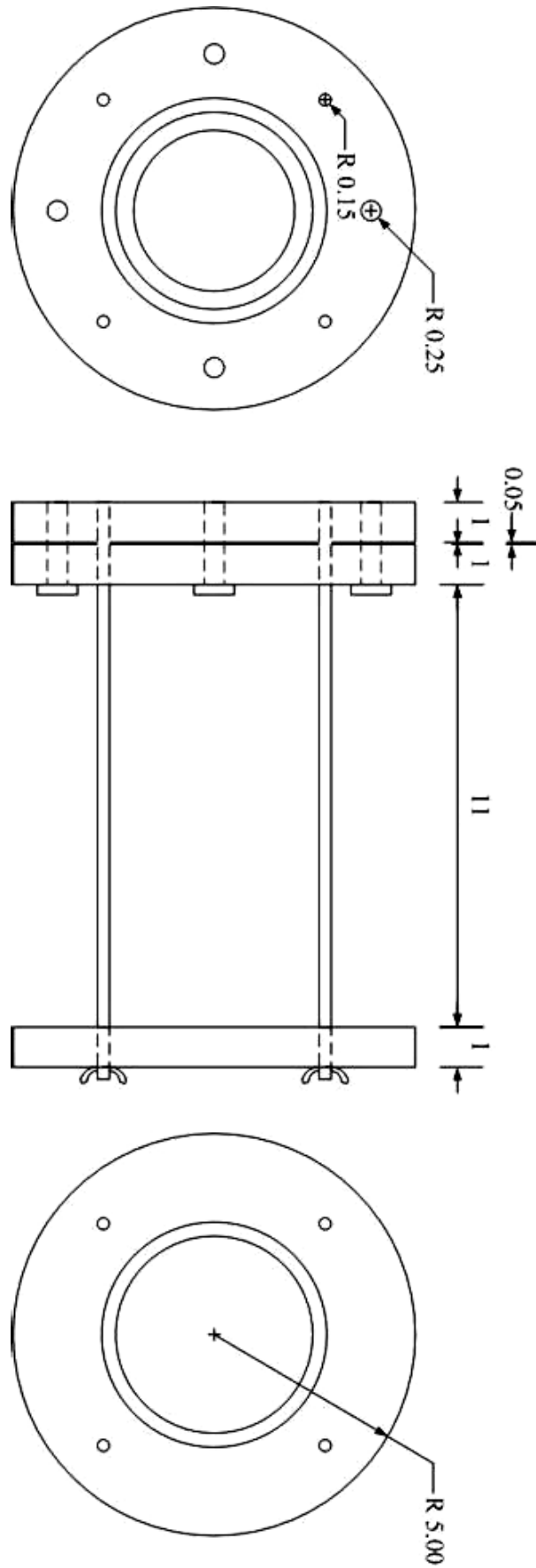


圖 3.14 不鏽鋼骨架結構圖 (單位：公分)

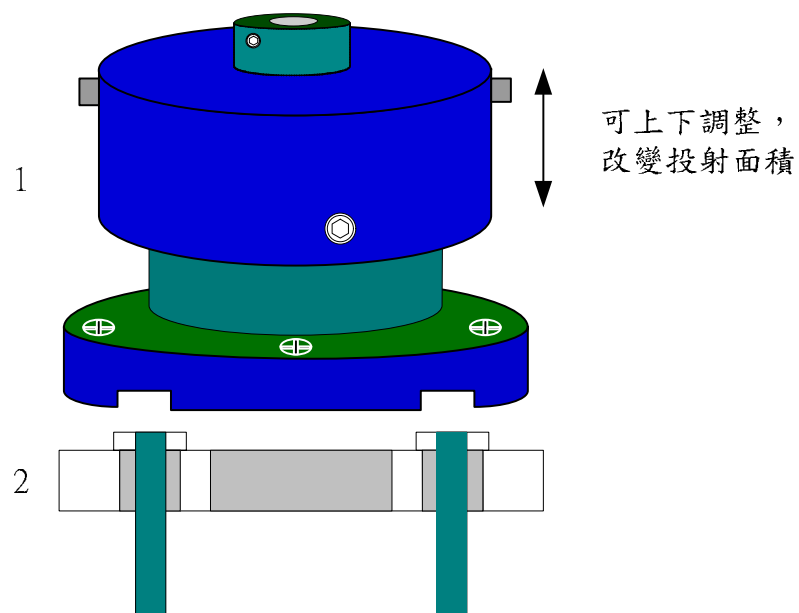


圖 3.15 光源與反應器連接裝置 1: 光源轉接頭 2: 不鏽鋼圓盤



Acticure / Novacure with 320-500nm filter

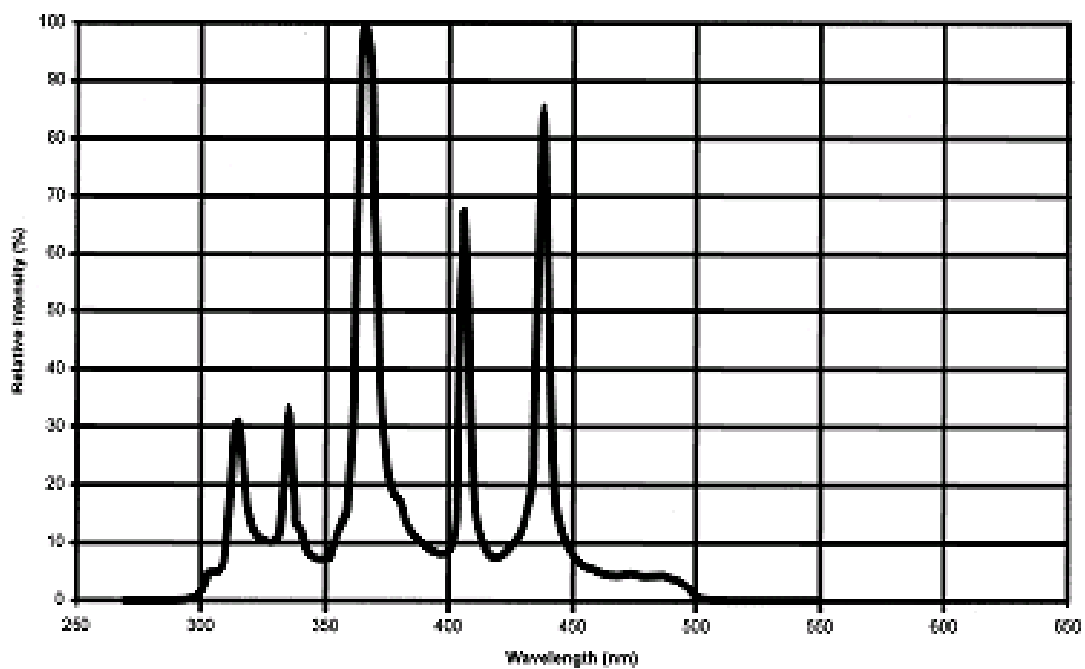


圖 3.16 高壓 Hg 燈燈源波長(320-500nm)分佈圖

3-4-2 二氧化碳光催化還原

為測試觸媒光催化活性，實驗以不鏽鋼套夾一圓柱玻璃管的光纖反應器，插有 216 根覆膜光纖（如圖 3.17），纏加熱帶或連接恆溫槽以控制溫度，並接上熱電偶測溫。二氧化碳光催化還原流動系統（如圖 3.18），反應前以氬氣沖提(purge)反應器一整夜，打進氣相層析儀(GC)測試確認無殘留物之後，開啟高純度二氧化碳鋼瓶，使二氧化碳通過裝有純水的飽和瓶，一併將飽和水汽帶進反應器內。藉由進口端之球閥與出口端之針閥來控制反應物滯留時間及反應器內的壓力。同時開啟加熱變壓器以控制纏繞於反應器玻璃管外之加熱帶，或連接恆溫槽冷卻系統以降溫，1 小時後當溫度及流量到達設定值，開燈進行照光反應。進行光反應時也將反應器與燈源以鋁箔罩住，可保護眼睛及避免外界光源影響反應。二氧化碳光還原反應方程式為：



實驗產物藉由 GC 進行分析定量。GC 使用的 Carrier gas 為高純度氬氣，在分析過程管柱壓力維持在 200kPa。GC 氬氣及空氣之壓力在點火後，分別維持在 GC 壓力表 50kPa 及 125kPa，GC 參數如表 3.1。一典型積分圖譜如圖 3.20 所示，由積分圖譜上可見一出現在 5.5 分鐘左右之波峰，此為甲醇訊號；至於 2.3 分鐘的波峰，在只以氬氣帶入水汽時仍可測得此波峰，但沒有 5.5 分鐘的波峰，因此視為層析管柱受到水的影響產生的訊號。反應時 CO₂ 流量由管線後方皂泡流量計控制在 2.5mL/min，亦即滯留時間為 5000 秒。為定量生成甲醇之莫耳數，先配製數種濃度(5、10、50ppm)之甲醇水溶液，在相同設定的條件下，

注入 1 μ L 已知濃度標準甲醇溶液於 GC，由 SISC 層析數據處理系統讀出特定波峰之積分面積值，將甲醇含量與積分面積回歸作圖，可得甲醇檢量線(calibration line)；反應進行中產物會流經 5mL 的取樣環圈(sample loop)，於取樣時間到達時，轉動六向閥(six-way valve)將 sample loop 內的產物帶入 GC 進行分析。將積分值(x)代入公式(3-9)，即可推算 5 毫升中的甲醇含量(y mol)：

$$y = 4.4625 \times 10^{-14} x \quad (3-9)$$

進而以下列公式推算出每單位時間、單位重量觸媒，所產生的甲醇產率(Y mol/g-hr)。

$$Y = \frac{\text{甲醇莫耳數(mol)}}{\text{取樣體積(mL)}} \times \text{流量} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \times \frac{1}{\text{觸媒重(g)}} \times \frac{60(\text{min})}{1(\text{hr})} \quad (3-10)$$



圖 3.17 光纖反應器

表 3.1 GC 參數

GC/FID	China Chromatography 9800
Packed column	2m Porapak QS
Injection temp.	150°C
FID temp.	150°C
Oven temp.	80°C
Carrier gas (He) flowrate	37.5mL/min

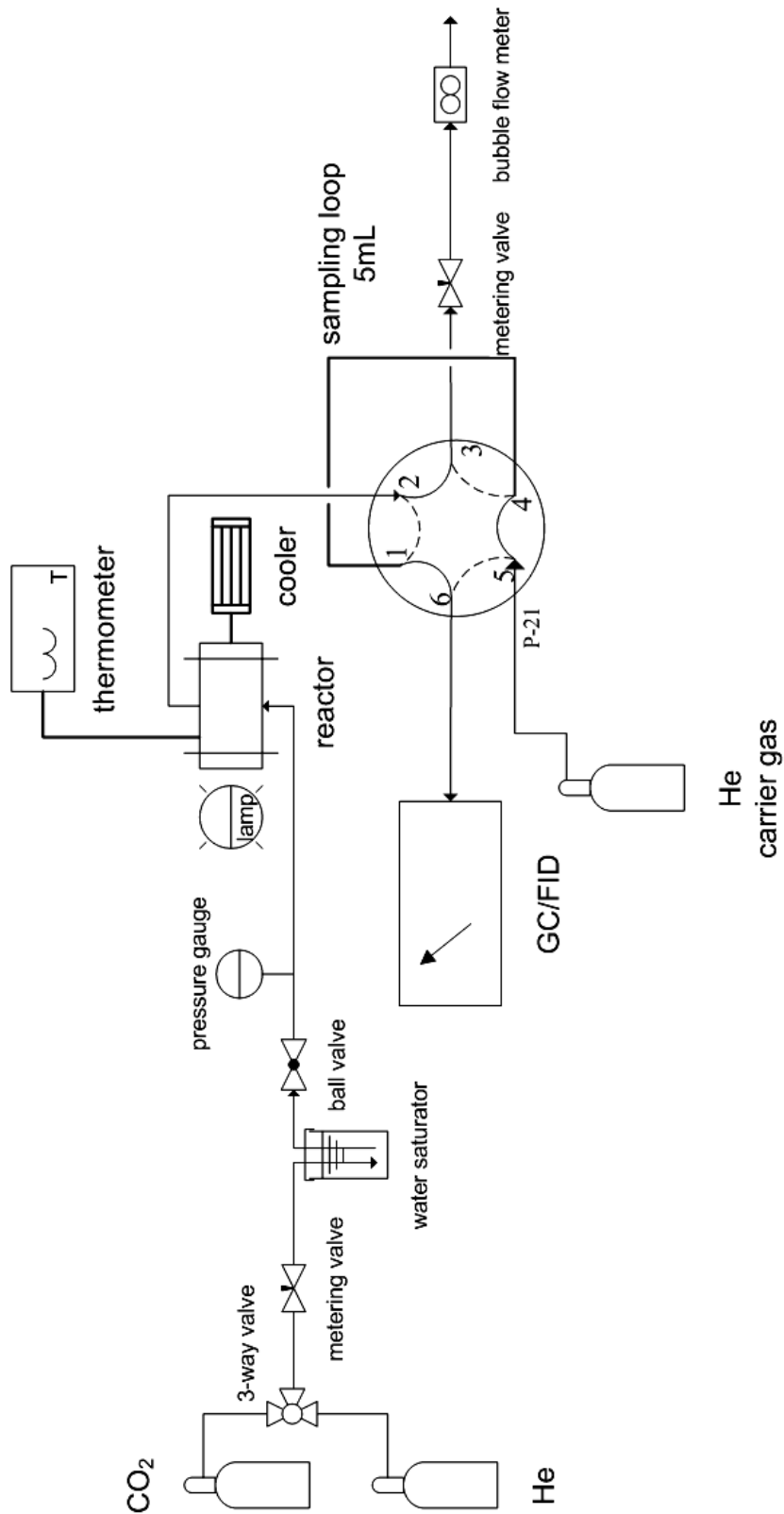


圖 3.18 二氧化碳光催化還原流動系統

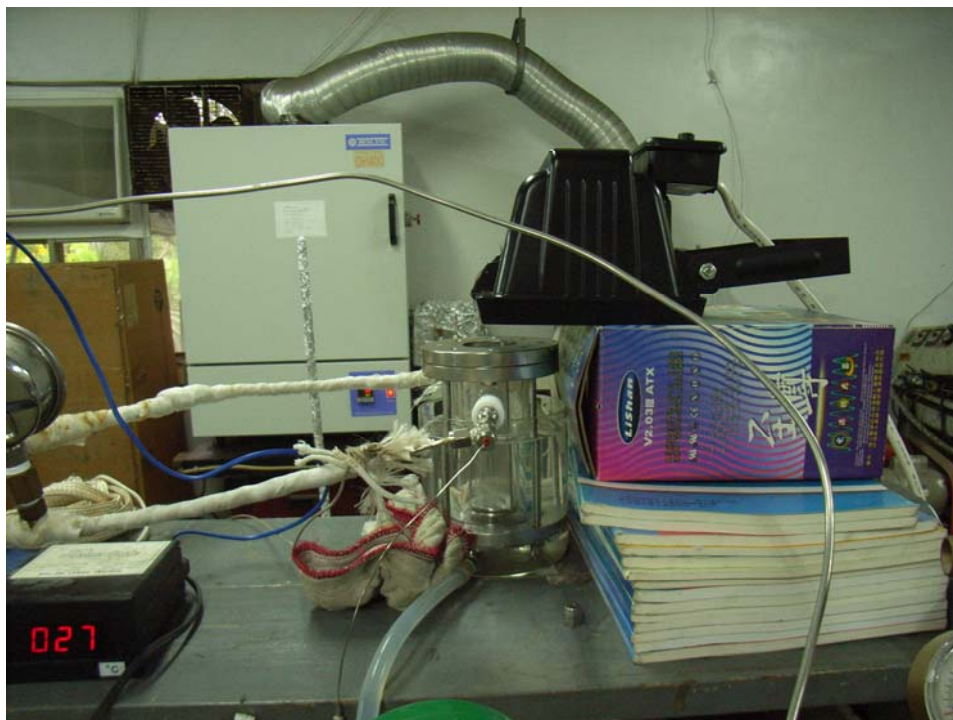


圖 3.19 恆溫槽溫度控制系統

上：反應器置於水槽中 下：水槽以管子連接到恆溫槽

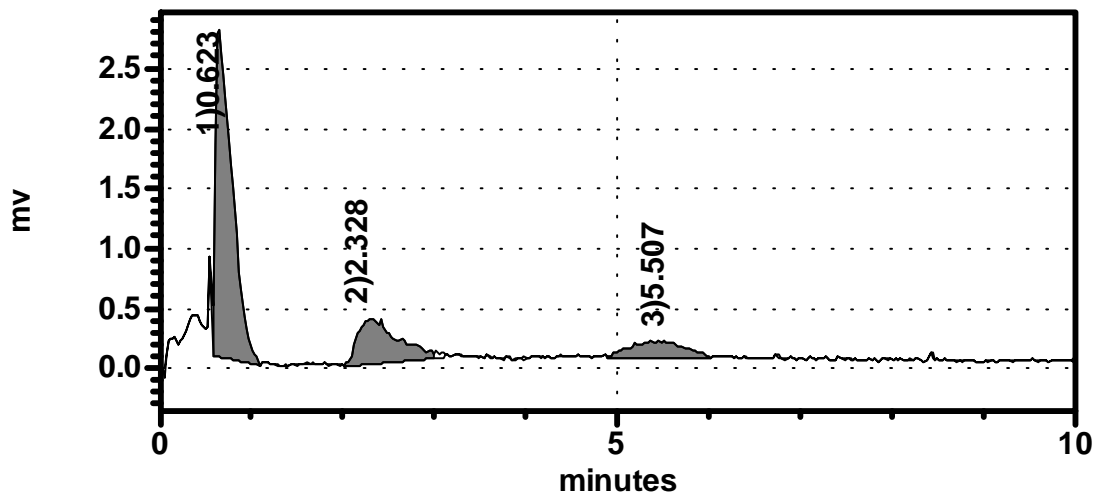


圖 3.20 GC/FID 甲醇氣體樣品積分圖譜

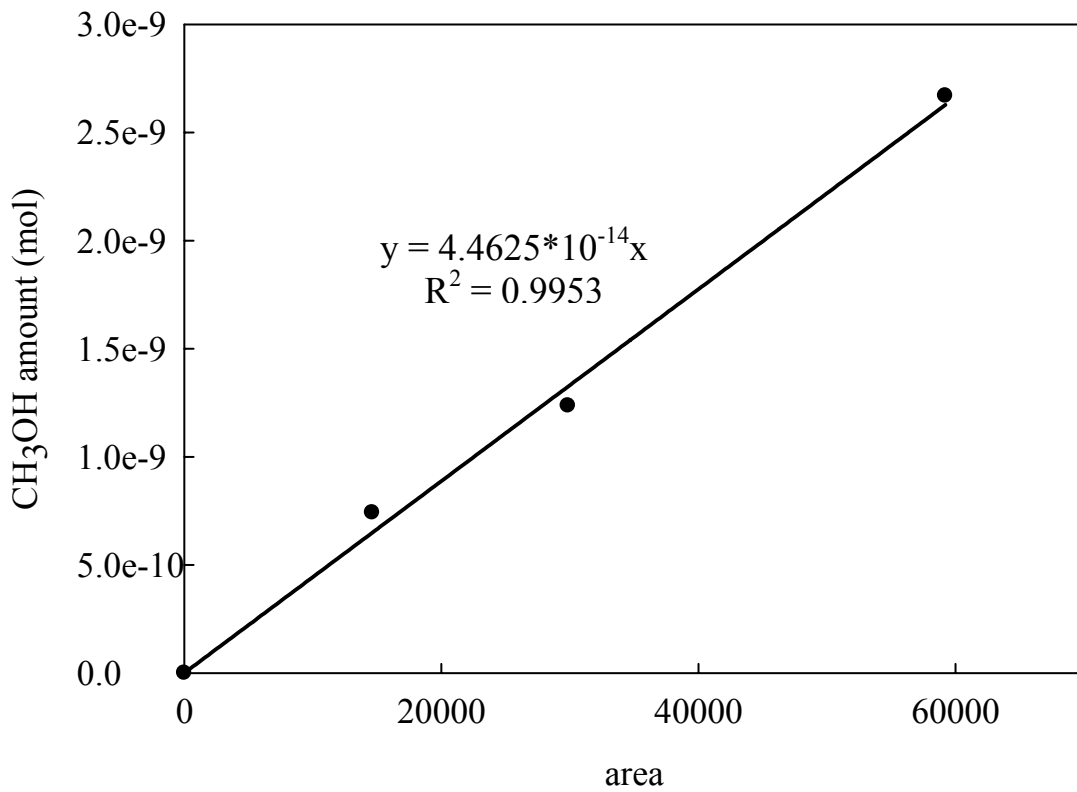


圖 3.21 甲醇積分面積對莫耳數之檢量線

3-4-3 訊華軟體—SISC 色層分析數據處理系統

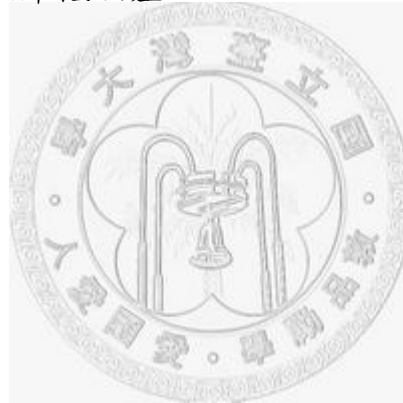
此數據處理系統可分為兩大部分：硬體部分為類比數位轉換介面盒(ADC)，軟體部分為色層分析數據處理系統。此系統可以應用於許多層析分析儀器如 LC、HPLC、GC、GPC、CE、SFC 等。這些儀器的共同點及都會有電壓訊號輸出，一般即稱為類比訊號(analog)，但此種訊號不能直接連到電腦，而必須透過介面轉換為數位訊號(digital)，才能被電腦接受，這個轉換的介面就是類比數位轉換介面盒(ADC，Analog to Digital Converter)。透過 ADC，GC 輸出的訊號轉成電腦可用的訊號後，再透過色層分析數據處理系統的積分參數設定，進而求得各成份波峰之積分面積值[71]。

積分參數包含了雜訊臨界點、半波峰之寬度、最小積分面積、積分區間、基線切割靈敏度值及自動扣除背景基線六項，另外還有特殊積分功能。雜訊臨界點（含上限及下限值）可決定波峰要積分的起始斜率值，其目的用於決定波峰的起點與終點，而所決定出來的波峰需達到半波峰之寬度（秒）以上，才會被判定為波峰並進行積分處理；所決定出來的波峰，其波峰面積要超過最小波峰面積($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)才算是波峰，否則將該波峰當作是雜訊峰；積分區間（分鐘）則決定了層析圖上某時間範圍內的波峰才進行積分處理，此外將不進行積分。基線切割靈敏度值可決定重疊峰的切割方式，也會影響波峰的終點位置，一般設定值越小，判定波峰終點會越早，否則相反。當層析圖上基線發生漂移時，則可用自動扣除背景基線功能，將漂移的基線扣除。

當一張層析圖非常複雜，例如有注射峰、負波峰、重疊峰及基線漂移等情形，此時就需要特殊積分功能。特殊積分共有四項：不積分區間、負波峰積分、拖尾峰積分及波前峰積分。不積分區間可分成十段來設定，即某些區間內的波峰將不進行積分計算；負波峰積分用於

有負波峰產生又需要積分該波峰面積時；拖尾峰積分用於有重疊峰產生且其波峰後端比前端寬度大許多時；波前峰積分則恰與拖尾峰相反，用於有重疊峰產生且其波峰前端比後端寬度大許多時。數據擇取的取點速率為 10 點/秒。

本實驗中因為甲醇產物的含量極低（ppm 等級），故利用 GC 分析時選擇最大的放大倍率(attenuator=1)，不僅甲醇波峰被放大，雜訊波峰亦被放大，而在定量甲醇時其波峰又有拖尾(tailing)現象。因為每次實驗狀況、注射方法、試樣狀態、試樣濃度等皆不相同，因此每張積分圖譜所使用的積分參數也隨之不同，這樣才能使切割出來的波峰面積較具代表性或較準確並降低誤差。



3-4-4 向日葵太陽光追蹤收集系統

向日葵太陽光集光導引系統“HIMAWARI”是使用透鏡採集太陽光，利用光纖進行傳輸，並通過照射器進行輸出的產品。系統裝置包含感測器（太陽定位）、聚光元件（採集、分離陽光）、機械裝置（追蹤太陽）、壓克力球罩（過濾紫外線）、光纖（傳送陽光）與全自動控制模組。本系統為6眼系統（型號6AS），包含6個聚光透鏡，實驗時將此機器放在系館樓頂空曠處，開啟機器開關後系統會自動偵測太陽位置並追蹤收集陽光，不需再做任何設定。收集到的陽光由光纖傳到實驗室以轉接頭與反應器連接，將光線照進反應器內進行光催化反應。

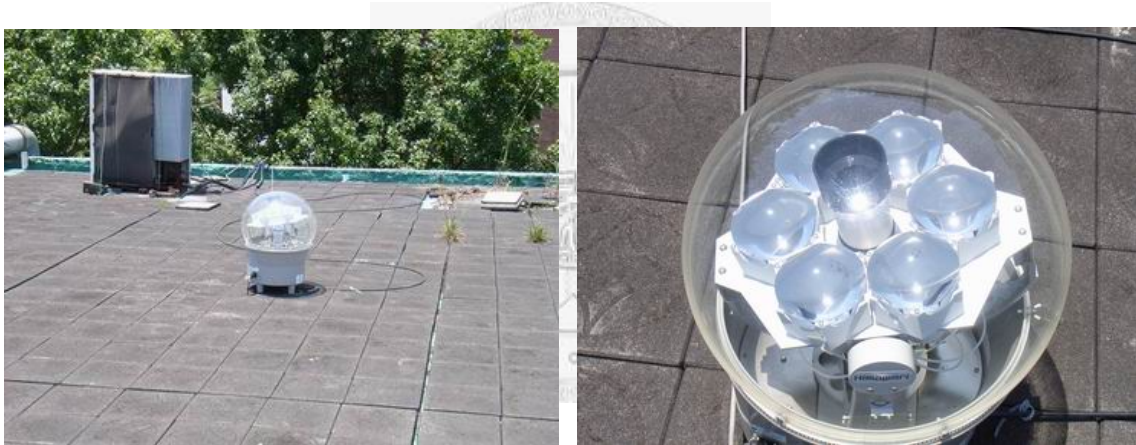


圖 3.22 向日葵太陽光追蹤收集系統 左：實驗場地，右：系統近照

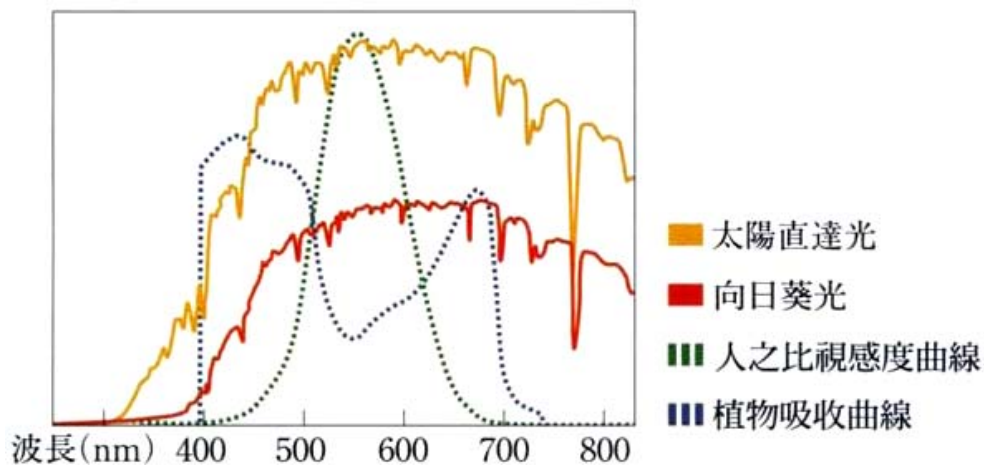


圖 3.23 向日葵太陽光集光系統之波長分佈圖

第四章 觸媒特性分析與討論

4-1 鈮鉭觸媒

In 與 Ta 的前驅物在控制低溼度的手套箱緩慢水解，但水解速度會受到醋酸的量影響，醋酸的量減少會使水解時間加長，約 24 小時溶液逐漸變白，如圖 4.1，並未分層。NiO/InTaO₄ 由於加入硝酸鎳的量不多，溶液顏色並未明顯變成綠色，與 InTaO₄ 一樣仍為乳白色。根據 Zeta potential 的測試結果[3]，InTaO₄ sol 的等電點(point of zero charge)在 pH 值接近 3 左右，因此一開始加硝酸使 pH 值到 2 以下，以免加醋酸之後降低 pH 值，離子在等電點附近時快速聚集沈澱成為凝膠(gel)，而使顆粒變大且較難以塗佈到光纖上。

在光纖上塗佈觸媒，送至鍛燒爐鍛燒後，將 216 根光纖稱重，扣除塗佈觸媒前的光纖重量，在光纖上的觸媒重約 0.0009g。

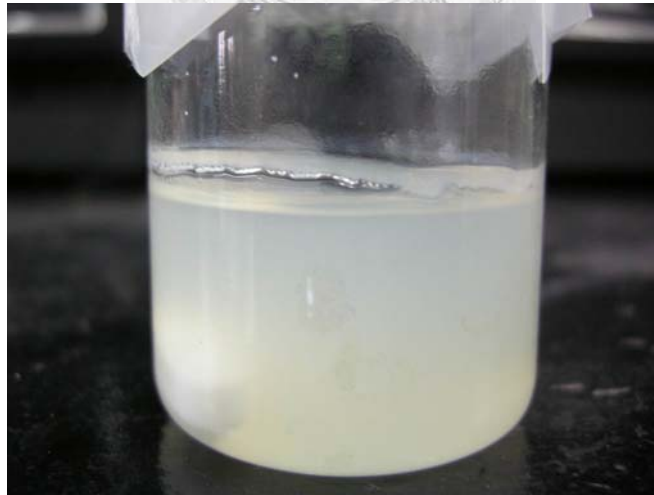


圖 4.1 InTaO₄ sol

4-2 觸媒檢測及特性分析

4-2-1 UV-VIS

InTaO₄ 觸媒粉末顏色為淡黃色，loading Ni 的 NiO/InTaO₄ 的顏色較 InTaO₄ 更黃一些。將觸媒粉末填入樣品槽，以 UV-VIS 光譜儀掃描 200-800nm 波長範圍，測定觸媒的吸收波長。由 UV-VIS 圖譜 (圖 4.2) 可知在約 450nm 之前皆可吸收，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，換算出光觸媒之能隙 (band gap) 約為 2.7eV，部份涵蓋可見光波長範圍 (400-700nm)，證明 InTaO₄ 為可見光觸媒。而 NiO/InTaO₄ 的圖譜在 400-500nm 間有吸收峰的存在，顯示 loading Ni 可以增加觸媒在可見光波長的吸收。

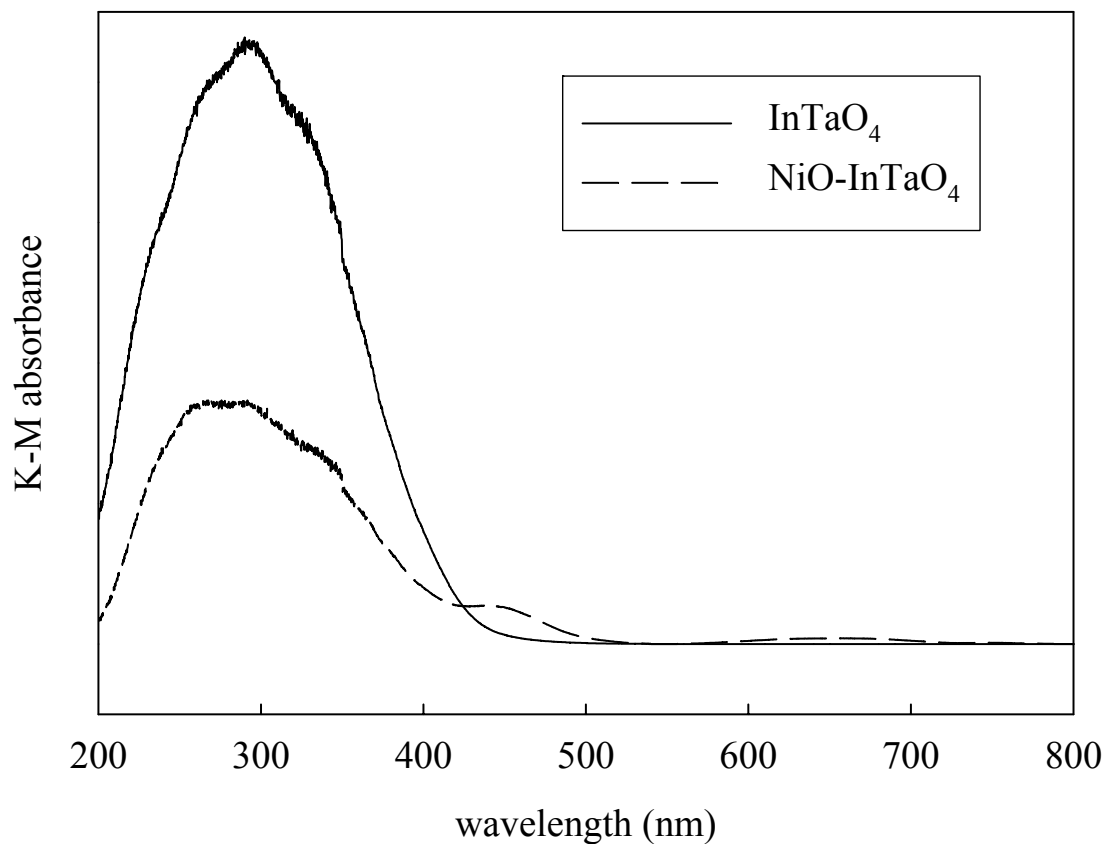


圖 4.2 InTaO₄ 與 NiO/InTaO₄ 觸媒之紫外光-可見光光譜

4-2-2 XRD

將粉體觸媒平鋪在凹槽，掃描 2θ 角 20° 至 70° 得到 XRD 圖譜如圖 4.3，對照 JCPDS 標準品參考資料庫，顯示觸媒為 InTaO_4 的晶相，而沒有前驅物 In_2O_3 與 Ta_2O_5 的特性峰，亦即觸媒未有前驅物的殘留。而 loading 1% Ni 的 $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 並沒有看到 Ni 或 NiO 的特性峰，表示 Ni 並未聚集而是分散的，或是含量太少。製備的 InTaO_4 的主要特性峰為 29.85° ， $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 為 29.87° ，與 JCPDS 標準圖庫（圖 3.6）的主要特性峰 29.36° 比較，約相差 0.5° ，此為不同 XRD 儀器造成之平移。依照 Scherrer equation (3-5 式) 可算出觸媒晶粒大小，如表 4.1。

表 4.1 觸媒之晶粒大小

Catalyst	Crystal size* (nm)
InTaO_4	69.3
$\text{NiO}/\text{InTaO}_4$	73.8

*由 XRD 圖譜主要繞射峰之半高寬代入 Scherrer equation 估算

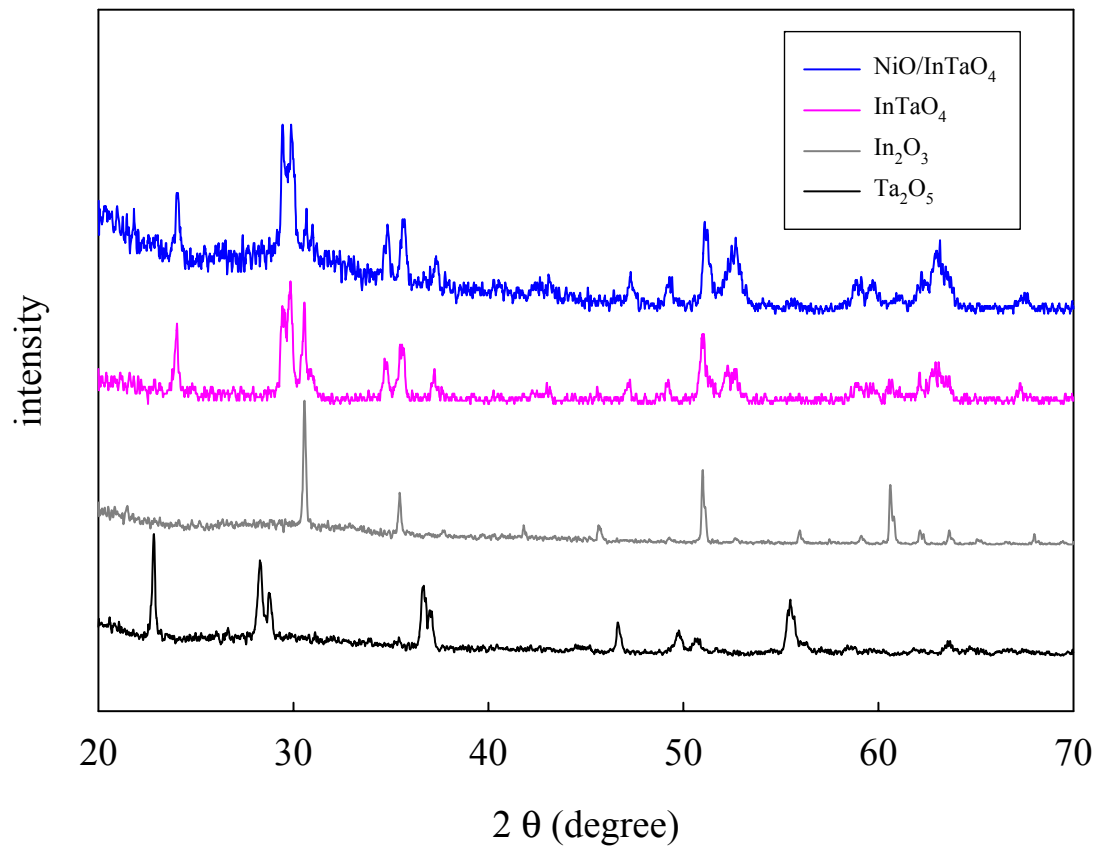


圖 4.3 觸媒與前驅物之 X 光繞射圖譜

4-2-3 SEM

藉由 SEM 可觀察光纖的表面覆膜情形。由圖 4.4 (a)(b)可看出，InTaO₄ 與 NiO/InTaO₄ 觸媒在光纖上覆膜並不均勻，可見薄膜的裂痕與裸露的石英光纖。因此嘗試加入增黏劑聚乙二醇，放大 3 萬倍的 SEM 圖（圖 4.5）可看出加了 PEG 的光纖覆膜(b)較未加 PEG 的(a)均勻。將光纖折斷來觀察 SEM 的橫截面（圖 4.6）顯示一層觸媒薄膜包覆在光纖上，InTaO₄ 覆膜的厚度由照片可得約為 140nm 左右。

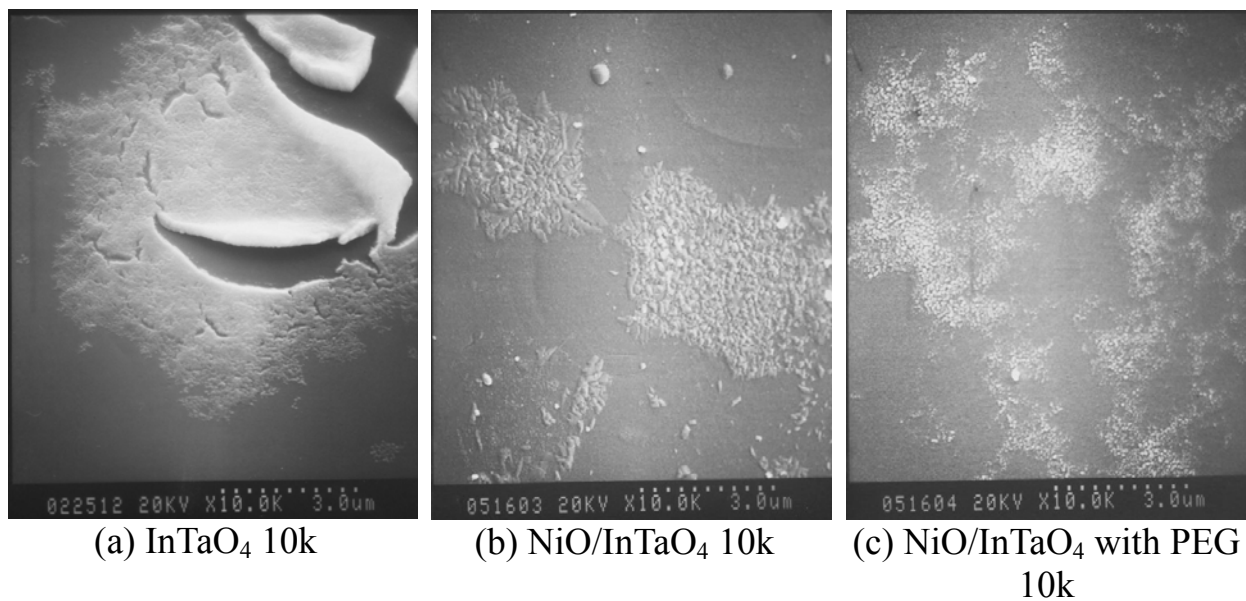


圖 4.4 覆膜光纖表面之 SEM 圖

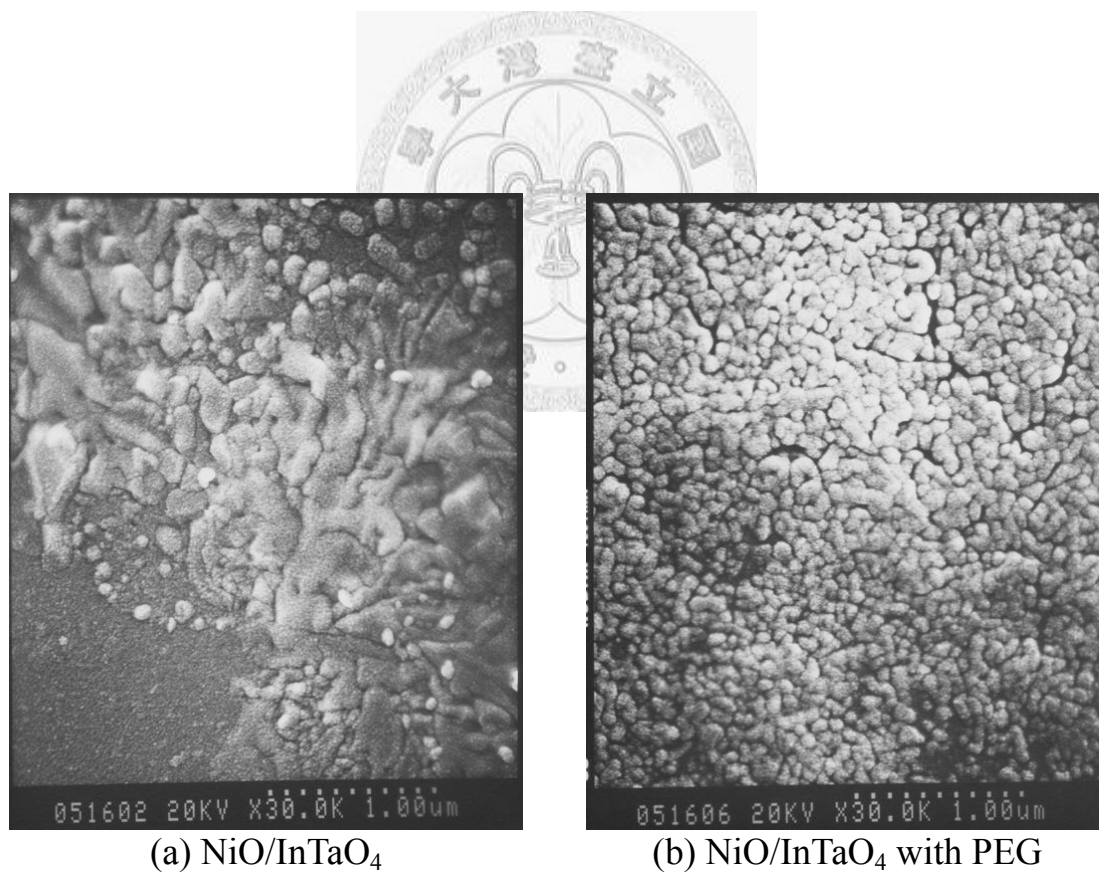


圖 4.5 覆膜光纖表面之 3 萬倍 SEM 圖

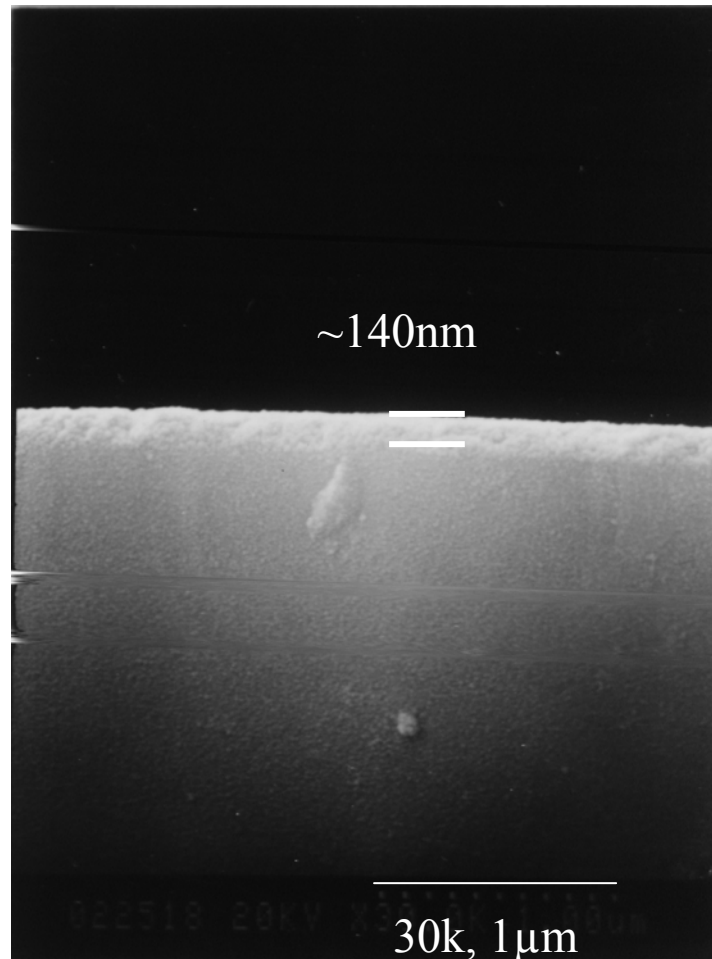
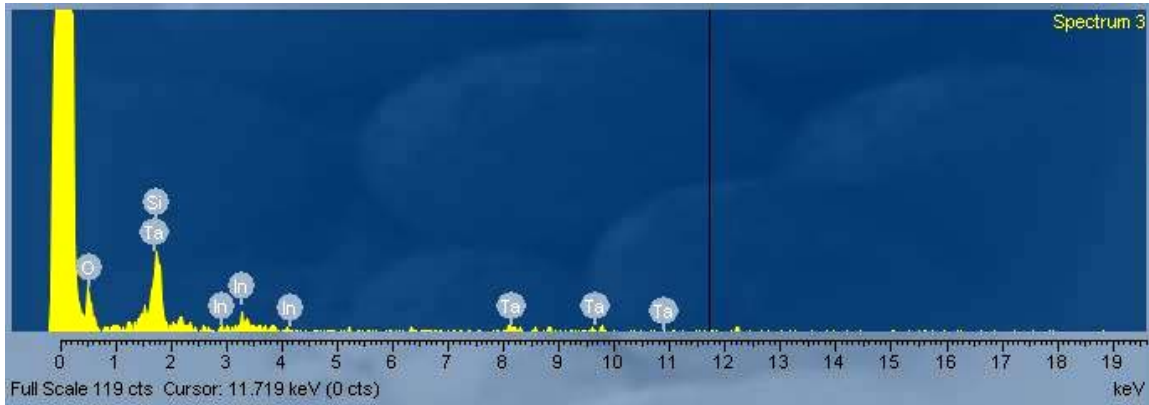


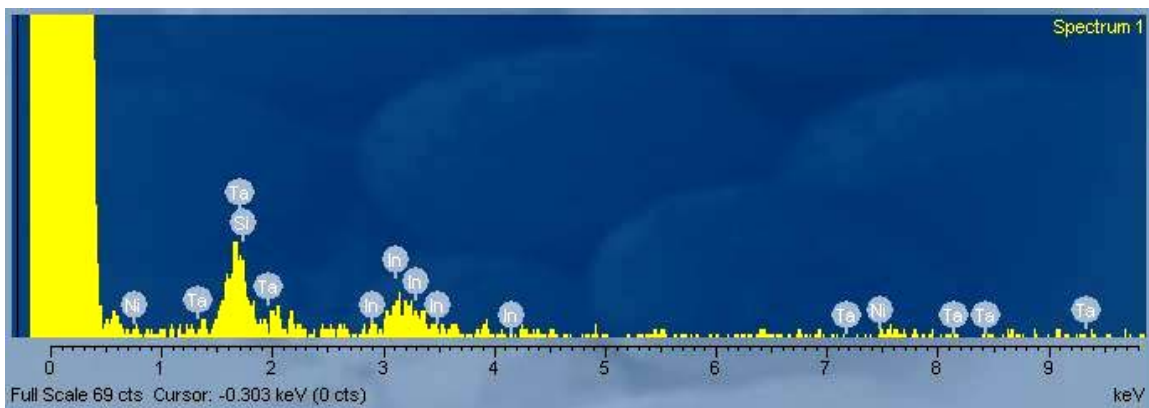
圖 4.6 覆膜光纖橫截面之 3 萬倍 SEM 圖(no PEG)

4-2-4 EDS

將覆膜光纖以 EDS 分析表面元素，由圖 4.7(a)分析出 In、Ta、O、Si 元素，其中 In、Ta、O 元素證明光纖上有 InTaO_4 覆膜的存在，而元素為石英光纖的成份。由圖 4.7(b)可見 In、Ta、O、Si 與 Ni，表示覆膜 NiO/InTaO_4 的光纖上確有含浸 Ni 的存在。



(a) InTaO₄

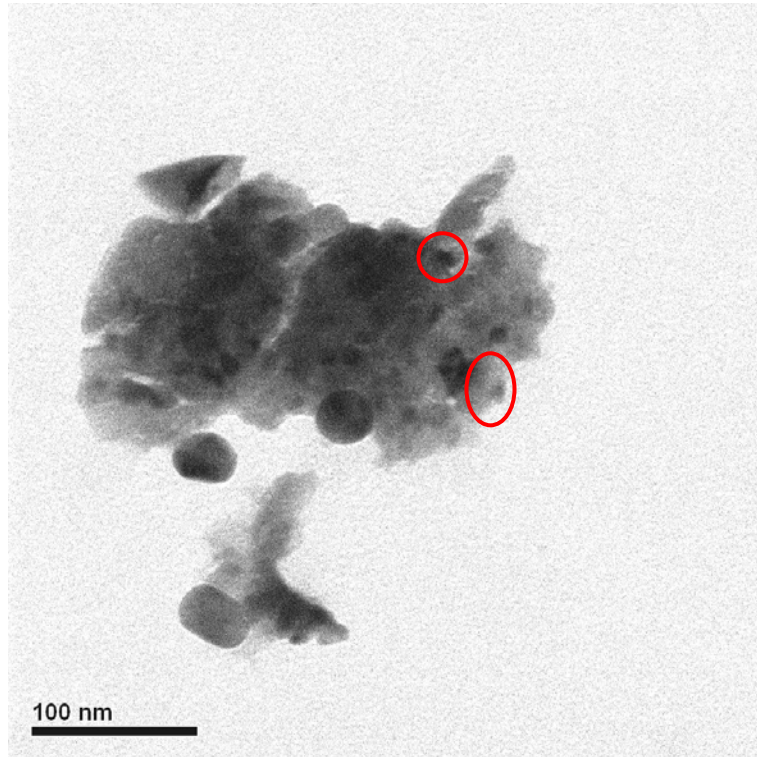


(b) NiO/InTaO₄

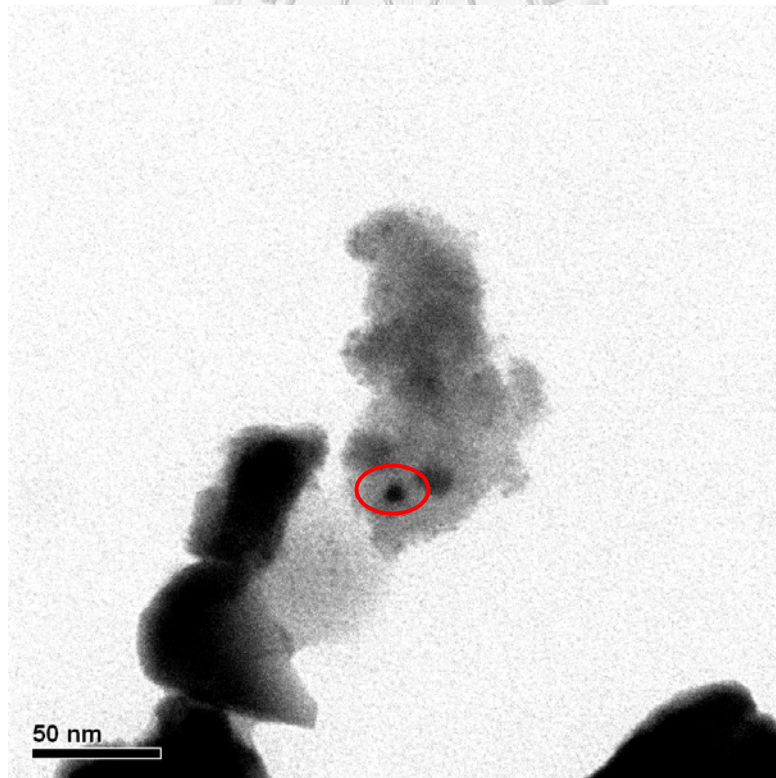
圖 4.7 EDS 分析圖譜

4-2-5 TEM

以穿透式顯微鏡比起掃描式顯微鏡可細微觀察觸媒表面上的結構。圖 4.8 為 NiO/InTaO₄ 之 TEM 圖，由(a)可看出 InTaO₄ 聚集成一團塊狀，由單顆的 InTaO₄ 可估計出顆粒大小為 50nm 左右。在 InTaO₄ 團塊中有數顆顏色較深的 NiO 小顆粒，顆粒大小約為 10nm。



(a) 放大倍率 20 萬倍



(b) 放大倍率 30 萬倍

圖 4.8 NiO/InTaO₄ 之 TEM 圖

4-2-6 XPS

XPS 是測定觸媒表面電子的束縛能(binding energy)，以之來分析觸媒表面的金屬電子價態(chemical status)。本實驗利用 XPS 測定覆載 Ni 在 InTaO_4 上的價態。將 $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 粉體觸媒經 XPS 檢測的分析結果於圖 4.9，XPS 圖譜會分裂成 $2p_{3/2}$ 與 $2p_{1/2}$ 兩個波峰，因為電子在 2p 軌域對稱之故。 $\text{Ni}(2p_{3/2})$ 的特性峰束縛能由圖看出在 855.7eV，由 Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[72]查得 NiO 的 $\text{Ni}^{2+}(2p_{3/2})$ 之束縛能為 853.5~854.5eV，亦即本實驗製備的助觸媒 Ni 的束縛能較高，接近 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 856.6eV [33]。

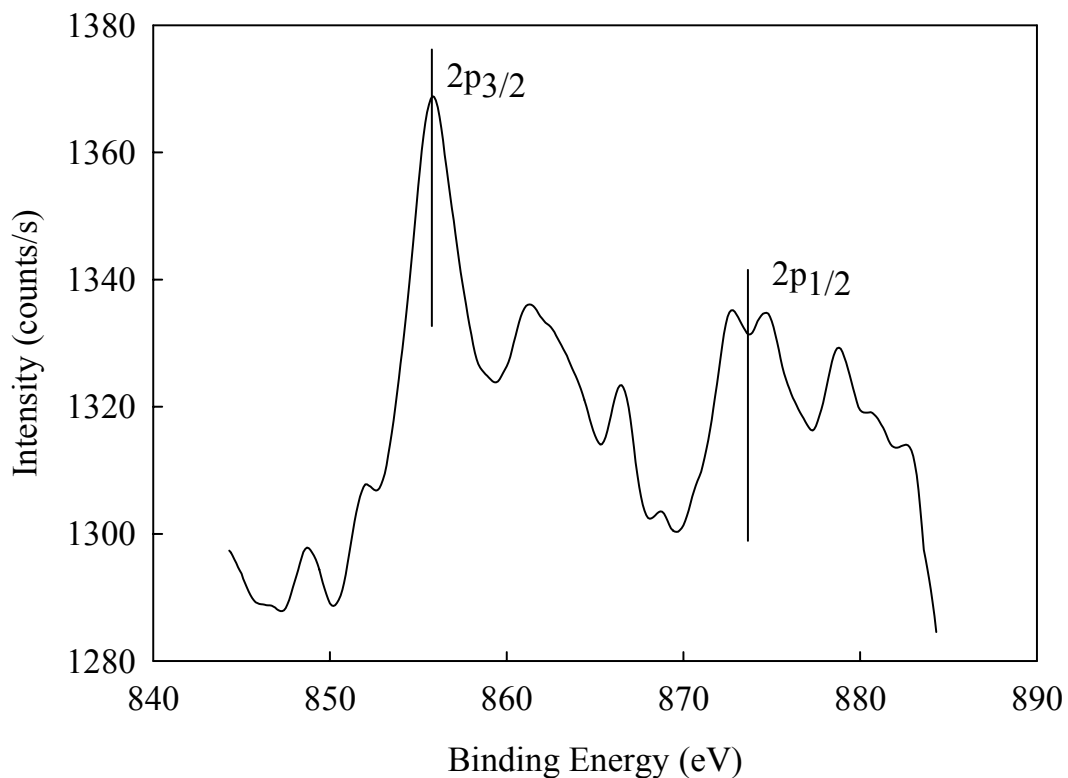


圖 4.9 $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$ 觸媒 Ni(2p)之 XPS 圖譜

4-2-7 BET

測定比表面積的方法有數種，本實驗以常用的 BET 法測定。但 BET 法有其限制，C 值即為判斷物質是否可用 BET 法的數值，若比表面積超過 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，C 值大於 300，則不適合用 BET 法來分析比表面積。若 C 值為負值或過高，可能樣品有微孔洞的存在，以 BET 測得的比表面積不夠準確[73]。NiO/InTaO₄ 粉體的比表面積測得為 $0.7773\text{m}^2/\text{g}$ ，比文獻的 InTaO₄ = $1.35\text{m}^2/\text{g}$ [30]略小。檢測結果 C 值為 16.692，未超過合理範圍限制，所以可信任此比表面積數據。

4-2-8 粒徑分佈

圖 4.10 為 InTaO₄ 粉體觸媒以體積為標準之粒徑分佈圖，樣品先浸在酒精裡，以超音波震盪 15min，震完再攪拌後取樣。結果粒徑分佈只有一個在 308.6nm 的峰值，表示觸媒的粒徑大小集中在同一個範圍，顆粒均勻。但數值偏大，應為觸媒顆粒在鍛燒後聚集的結果，因為在準備時發現震盪後仍然有沈澱物。

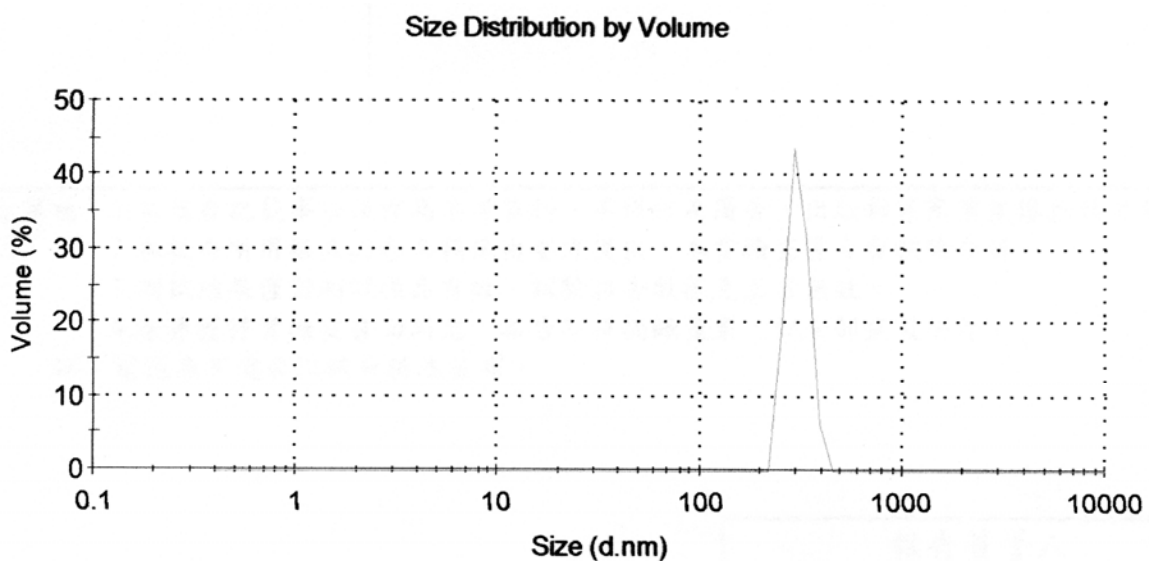


圖 4.10 InTaO₄ 觸媒之粒徑分佈圖

第五章 光催化還原實驗結果與討論

5-1 空白實驗

在進行二氧化碳光催化還原之前，必須先作空白實驗，以確定實驗所測得的甲醇為 InTaO_4 觸媒光催化還原二氧化碳而來。操作參數為：(一) 光纖 (二) NiO/InTaO_4 覆膜觸媒 (三) 可見光源及 (四) 反應氣體：高純度二氧化碳。空白實驗測試結果如表 5.1。由空白實驗 1 及 2 可知，二氧化碳在沒有觸媒的催化下，並不會有甲醇訊號產生。經實驗 3 的測試可知， NiO/InTaO_4 觸媒若無可見光照射，無法引發催化反應。將反應氣體改成氦氣通入反應器 (實驗 4)，結果沒有甲醇訊號產生，此證明了生成甲醇的碳源來自二氧化碳。經四種空白實驗結果可證實，本研究甲醇的生成，確實為利用 NiO/InTaO_4 光觸媒光催化還原二氧化碳後的產物。

表 5.1 空白實驗

Experiment ^a	Optical fiber	Catalyst (NiO/InTaO_4)	Vis. light	Reactant gas	CH_3OH
1	×	×	✓	CO_2	×
2	✓	×	✓	CO_2	×
3	✓	✓	×	CO_2	×
4	✓	✓	✓	He	×

^a:反應操作在滯留時間 5000 秒，室溫， $\text{PCO}_2=1.2\text{bar}$

5-2 二氧化碳光催化還原

本研究製備 NiO/InTaO₄ 觸媒測試對二氧化碳還原的光催化活性。將 216 根覆膜觸媒光纖經高溫鍛燒後插入反應器並組裝完畢後，先通入高純度氬氣沖提(purge)反應器內的空氣及污染物，打進氣相層析儀(GC)測試確認無殘留物之後，再通入帶有飽和水汽之 CO₂，調整 CO₂ 之流量與壓力至 2.5mL/min (即滯留時間 5000 秒) 與 1.2bar，1 小時後當溫度及流量到達設定值，開燈進行照光反應。反應每隔 1 小時轉動六向閥將在 sample loop 的產物送至 GC 分析產物中的碳氫化合物。

圖 5.1 是照光時間與甲醇產率之關係，光源為可見光鹵素燈。甲醇的產率由(3-9)及(3-10)式換算求得。由圖的曲線可知，CO₂ 還原反應在一開始時產率逐漸上升，第 2 小時後便下降，但在 4 小時後產率又開始增加，表示此反應的產率並不穩定。

本研究的反應系統為流動系統，將反應器溫度對每次反應每小時生成甲醇產率的最大量作圖，得到如圖 5.2 的關係圖。本實驗燈源為 100W 的鹵素燈，光源含有可見光與紅外光，如有紫外光也會因為鹵素燈的玻璃燈罩吸收紫外光之故，而被阻擋不會進入反應器。反應器吸收紅外光的能量，使得反應器溫度上升，需要用恆溫槽冷卻系統控制反應器至實驗所需的設定溫度。圖中顯示反應器的溫度與產率約成正相關的關係，表示反應與溫度有關，溫度提供能量使反應速率加快。反應溫度在 25°C 的產率為 11.05 μ mol/g-hr，表示 NiO/InTaO₄ 光觸媒在低溫下對 CO₂ 還原反應即有良好的催化效果。在 35°C 的產率為 12.26 μ mol/g-hr，而溫度提高到 75°C 後產率上升到 20.97 μ mol/g-hr，表示觸媒若應用在太陽光照射的反應，也能利用太陽光帶來的熱增加反應產率。

本實驗製備可見光光觸媒，最終目的為使用太陽光作為反應的能

量來源，為測試覆膜觸媒對太陽光的反應性，在 2008/6/22 以“HIMAWARI”向日葵太陽光追蹤收集系統，將太陽光導入光纖導管，以不鏽鋼轉接頭連接反應器使太陽光傳入光纖，測試觸媒活性。圖 5.3 為以太陽光為光源之甲醇產率圖，反應溫度在 30-32°C，最高產率達到 11.30 μ mol/g-hr；產率的高低由圖的趨勢可看出與太陽光強度有關。

由於本實驗使用的 NiO/InTaO₄ 觸媒吸收波長涵蓋紫外光與部份可見光範圍，進而測試使用不同光源照射覆膜光纖對甲醇產率的影響，結果見圖 5.4。光源有紫外光高壓汞燈，filter 波長為 320-500nm，光強度 110mW/cm²，反應溫度 26°C；可見光鹵素燈，光強度 327mW/cm²，反應溫度 25°C；以向日葵追蹤收集系統集光的太陽光源，即圖 5.3 之實驗。反應結果可見光的效率比紫外光的好，即使在溫度相近的情形下，同時可見光源強度也比較低，顯示本實驗製備的 NiO/InTaO₄ 觸媒確實可利用可見光波長範圍進行光催化還原反應。

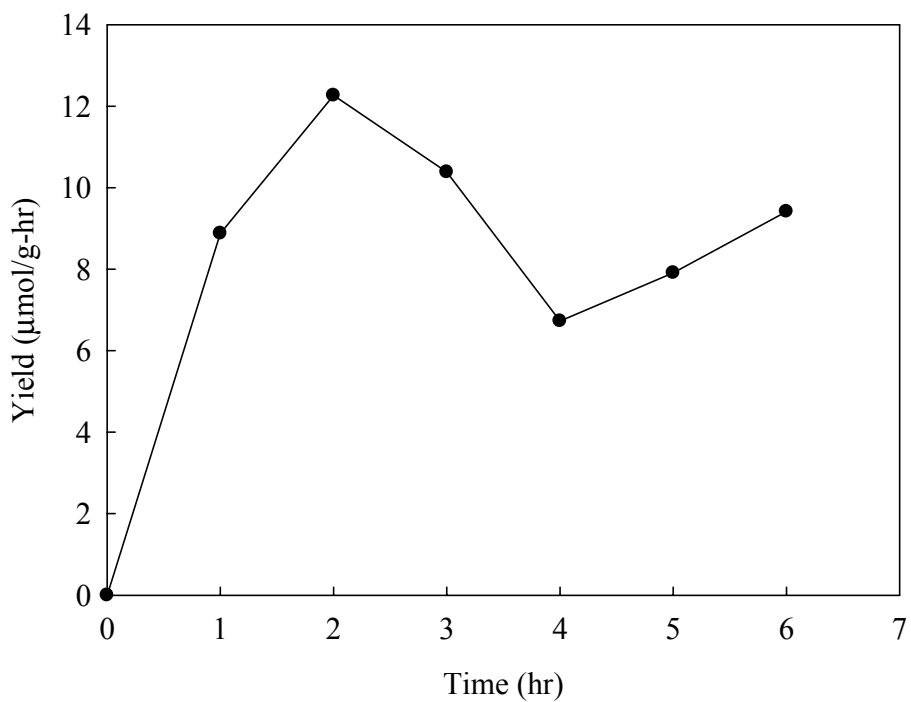


圖 5.1 照光時間與甲醇產率之關係圖

(鹵素燈，反應器溫度 35°C，光強度 327mW/cm²)

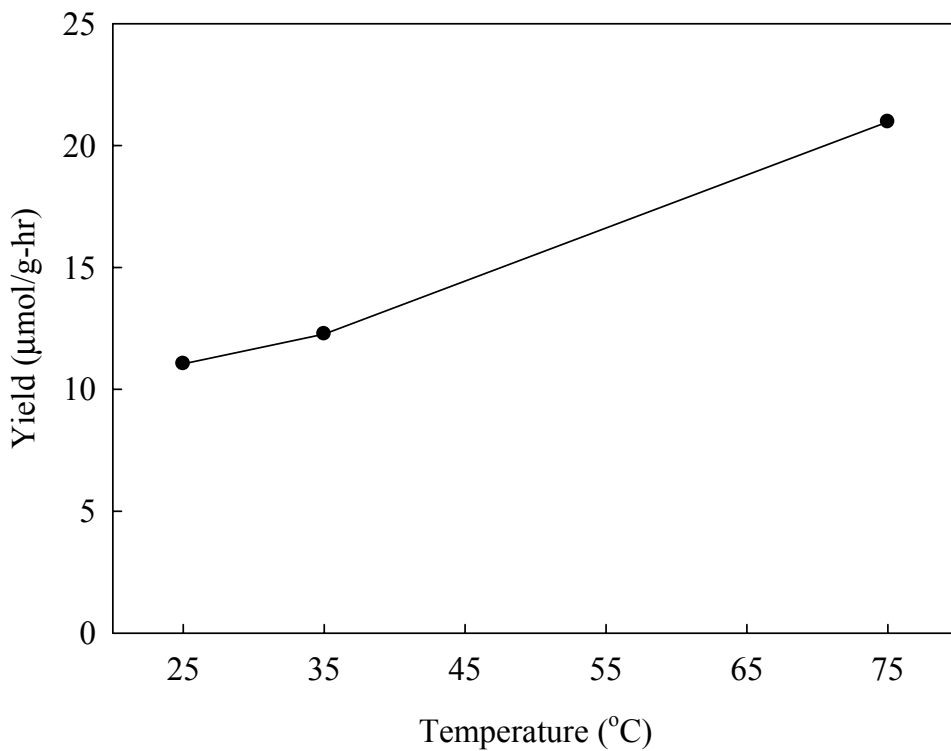


圖 5.2 不同溫度對甲醇產率的影響 (鹵素燈，光強度 327mW/cm²)

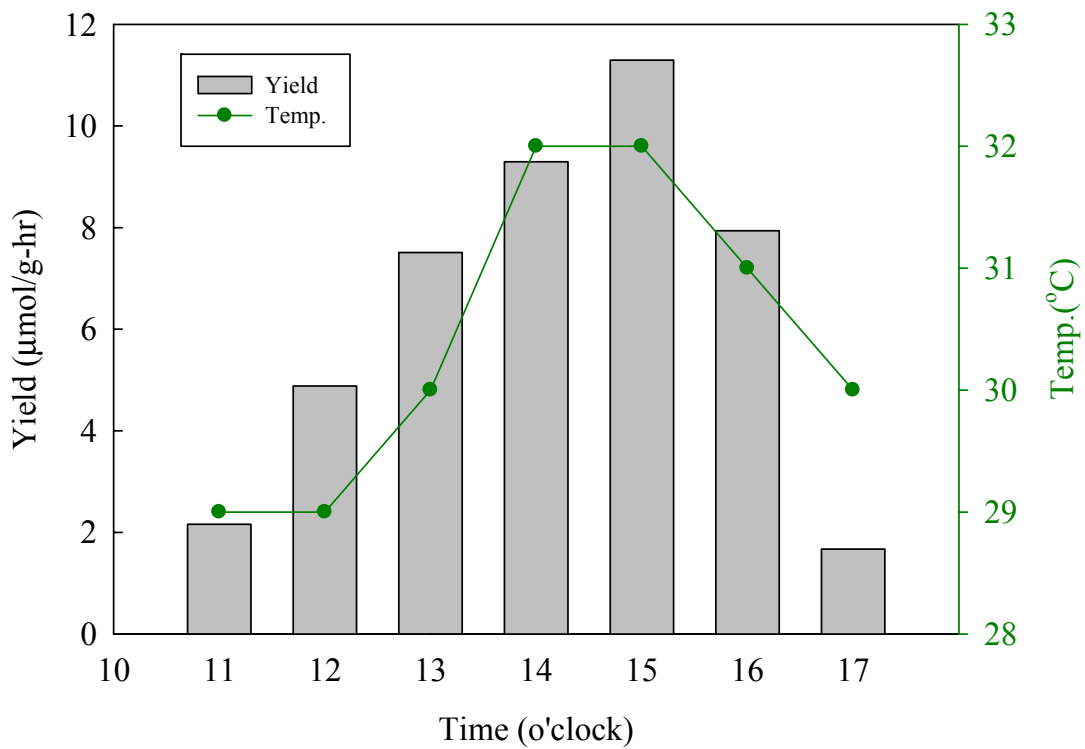


圖 5.3 以太陽光為光源之甲醇產率 (反應器溫度 29-32 $^{\circ}\text{C}$)

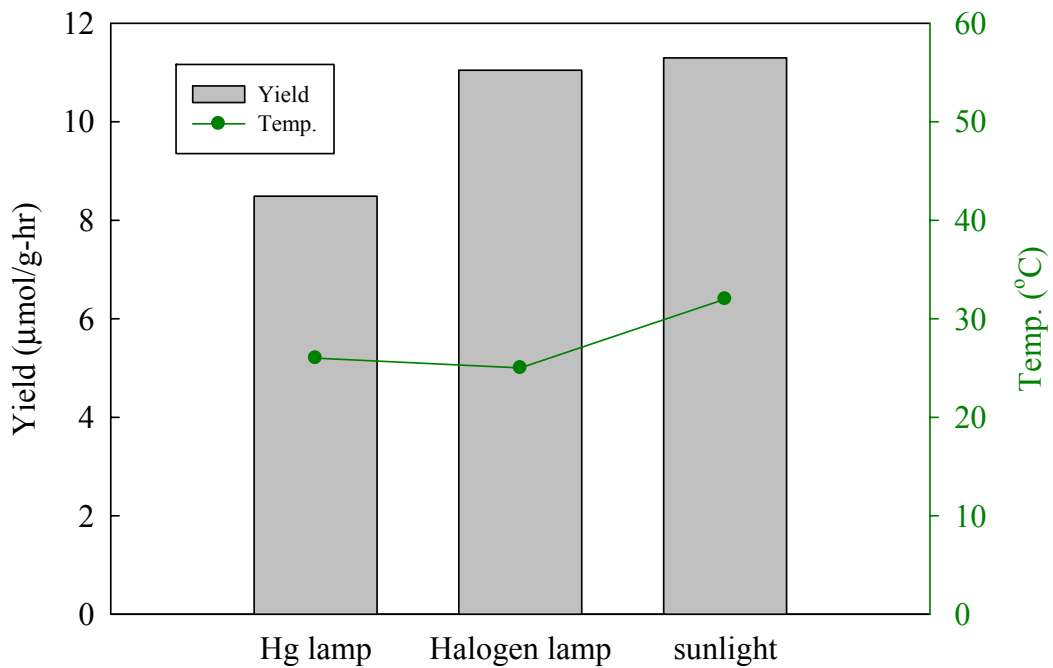


圖 5.4 不同光源對甲醇產率的影響

(Hg 燈光強度 110mW/cm^2 ，鹵素燈光強度 327mW/cm^2)

5-3 影響二氧化碳光催化還原之因素

5-3-1 溫度效應

在做二氧化碳還原的可見光反應實驗時，發現隨著光源加熱光纖反應器，溫度升高的結果也導致產率跟著上升，因此以恆溫槽連接反應器來固定每次反應溫度做不同溫度的產率影響。由結果顯示，產率與溫度幾成線性關係，表示光催化還原反應溫度愈大反應速率愈快，可由 Maxwell 速率分佈來解釋：溫度可視為分子的動能的巨觀現象，溫度愈大使得反應物分子的動能增加，分子動能曲線往動能高的地方移動，有更多的分子跨越活化能所需的分子動能而產生反應生成甲醇產物，因此產率會增加。但是觸媒的 adsorption 會隨溫度降低，所以升溫在異相觸媒會增加反應速率是有限度的。

5-3-2 太陽光強度效應

將可見光光觸媒實際應用到太陽光的光還原反應，會受到太陽光強度會不斷改變的因素影響。在實驗當天 2008/6/22 為夏至後一天，當天天氣極為炎熱，天空幾乎沒有雲朵擋住向日葵太陽光追蹤系統的集光，故進入光纖反應器的光強度純粹受到太陽隨著時間推移，對地球的照射角度改變而增減。因此理論上太陽在正午 12 點收集到的光強度會最強，但依實驗結果產率並未在此時最高，而是推移到下午 3 點。照先前實驗所得結果，溫度對甲醇的產率有一定的影響，必須將溫度因素一同考慮進來：依地球科學理論，雖然正午太陽直射地面，單位面積照光量最強，但由於地面物體吸熱之後再散熱到空氣中之故，在地面附近的氣溫通常會持續升溫到下午 2 點左右時為一天當中最高點。但按照中央氣象局的氣溫資料，2008/6/22 當天台北氣溫最高溫發生在下午 1 點左右，達到 36.2°C，為今年上半年以來最高溫紀錄。因此光

強度與溫度的推移關係，在正午 12 點光強度為最高，一小時後氣溫為最高點。同樣的，反應器溫度受到光照射而蓄熱上升，在下午 2 點與 3 點溫度最高，為 32°C(熱電偶溫度度數顯示只到整數位)，產率也較高。到下午 4 點過後光強度減弱到已無法持續給反應器增溫，溫度下降的結果產率亦跟著下降。總的來說，光強度的增減使得反應器的溫度改變，進而影響了產率的大小。

5-4 活性比較

將本研究結果與近年來相似的系統取最佳產率做一比較，如周[58]與吳[74]的結果，整理如表 5.2。本研究與前者的觸媒相同，但差別在周使用粉體觸媒運用到液相系統，本研究則將觸媒覆載在光纖上以氣相系統進行反應，與吳的系統相同，不過吳的觸媒是使用 TiO_2 。因此本研究可說是將周的觸媒利用到氣相系統反應，而採用吳的光纖反應器為氣相系統之基礎。實驗結果本實驗的產率較吳的高，可能原因為 InTaO_4 觸媒對光的使用效率較 TiO_2 的高，但光源一為可見光一為紫外光有所差異。而周的甲醇產率由於與本實驗的單位不相同，因為系統為不同相之故，較難比較，但單就數字來看為相同的數量級，顯示光纖反應器在觸媒量極少的情形下，仍有不錯的產率。

表 5.2 反應系統與甲醇產率之比較

系統	周[58]	吳[74]	本研究
系統	液相批次	汽相流動	汽相流動
光源	螢光燈管	UVA 高壓汞燈	可見光鹵素燈
光強度	10000Lux ^a	74mW/cm ^{2b}	327mW/cm ^{2c}
CO ₂ 分壓(bar)	>1	1.19	1.2
H ₂ O 含量(或分壓)	300mL	0.0284bar	0.0284bar
反應溫度	25°C	75°C	75°C
觸媒製備法	溶凝膠法	熱水解法	溶凝膠法
觸媒	1% NiO/InTaO ₄ 0.3g 粉末	1% Pt/TiO ₂ 1.118mg 覆膜	1% NiO/InTaO ₄ 0.9mg 覆膜
甲醇產率	28.0μmol/g	4.45μmol/g-hr	20.97μmol/g-hr

^a:光強度偵測器在兩隻環形燈管套住之反應器壁外偵測

^b:光強度偵測器距離反應器石英玻璃視窗後(不銹鋼內件前端)1cm 處

^c:光強度偵測器距離光源入射端 6cm 處(反應器石英玻璃視窗前)

第六章 結論

由 sol-gel 法製備 NiO/InTaO₄ 觸媒覆膜在光纖上，由 UV-VIS 圖譜可知 InTaO₄ 在約 450nm 之前皆可吸收，換算出能隙約為 2.7eV，而 NiO/InTaO₄ 在 400-500nm 間有吸收峰的存在，顯示 loading Ni 可以增加觸媒在可見光波長的吸收。XRD 圖譜顯示觸媒為 InTaO₄ 的晶相；而 loading 1% Ni 的 NiO/InTaO₄ 並沒有看到 NiO 的特性峰，表示 Ni 並未聚集而是分散的，或是含量太少。NiO/InTaO₄ 粉體的 BET 比表面積測得為 0.7773m²/g，比文獻的 InTaO₄=1.35m²/g 略小。藉由 SEM 觀察光纖的橫截面，顯示一層觸媒薄膜包覆在光纖上，InTaO₄ 覆膜的厚度由放大 3 萬倍的 SEM 照片可得約為 140nm 左右。XPS 可用來分析觸媒表面的金屬電子價態，將 NiO/InTaO₄ 觸媒經 XPS 的分析結果顯示，Ni(2p_{3/2})的特性峰束縛能在 855.7eV，比 NiO 的 Ni 之束縛能 853.5~854.5 eV 來的高，接近 Ni(OH)₂ 的 856.6 eV，表示鍛燒過後的 NiO/InTaO₄ 觸媒表面可能同時有 Ni(OH)₂ 的生成。

利用覆載 NiO/InTaO₄ 觸媒光纖做二氧化碳在水汽中之光催化還原反應的結果，以 GC/FID 測得生成主產物為甲醇，在反應 1 小時內即有甲醇的生成且達到穩定的產率。在 25°C 的產率為 11.05μmol/g-hr，表示 NiO/InTaO₄ 光觸媒在低溫下對 CO₂ 還原反應即有良好的催化效果。而溫度提高到 75°C 後產率上升到 20.97μmol/g-hr，表示觸媒若應用在太陽光照射的反應，也能利用陽光帶來的熱增加反應產率。實際利用太陽光做反應產率也達到 11.30μmol/hr，與人工光源有相似的產率，符合之前的假設。但 NiO/InTaO₄ 觸媒常用於水分解，對 CO₂ 光還原，NiO 是否是最佳的助觸媒，則有待研究其他金屬，如 Pt、Cu 與 Ag 等。

第七章 參考文獻

1. A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, T. Onishi, Photocatalytic Decomposition of Water over NiO-K₄Nb₆O₁₇ Catalyst, *Journal of Catalysis*, 111 (1988) 67-76.
2. P.-W. Pan, Y.-W. Chen, Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1546-1549.
3. H. C. Chen, H. C. Chou, J. C. S. Wu, H. Y. Lin, Sol-gel prepared InTaO₄ and its photocatalytic characteristics, *Journal of Materials Research*, 23 (2008) 1364-1370.
4. R. E. Marinangeli, D. F. Ollis, Photoassisted Heterogeneous Catalysis with Optical Fibers .1. Isolated Single Fiber, *Aiche Journal*, 23 (1977) 415-426.
5. K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe, H. Arakawa, 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.
6. A. Kudo, Photocatalyst for water splitting, *Catalysis Surveys from Asia*, 7 (2003) 31-38.
7. A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 1534-1539.
8. Greenhouse gas. 2008/7/11. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_gas
9. 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 572 期, 1996, 第 42-55 頁.
10. N. Getoff, G. Scholes, J. Weiss, Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions under the influence of radiation, *Tetrahedron Letters* (1960) 17-23.
11. B. Åkermark, U. Eklund-Westlin, P. Baeckström, R. Löf, Photochemical, metal-promoted reduction of carbon dioxide and formaldehyde in aqueous solution, *Acta Chemica Scandinavica B: Organic Chemistry and Biochemistry*, 34 (1980) 27-30.
12. P. G. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan, M. Steinberg, The electrochemical reduction of carbon dioxide, formic acid, and formaldehyde, *Journal of the Electrochemical Society*, 124 (1977) 1329-1338.
13. R. Hinogami, Y. Nakamura, S. Yae, Y. Nakato, An approach to ideal semiconductor electrodes for efficient photoelectrochemical

- reduction of carbon dioxide by modification with small metal particles, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 974-980.
14. T. Sakata, T. Kawai, Photosynthesis and photocatalysis with semiconductor powders, in M. Grätzel (editor), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, 1st ed., Academic press, New York, 1983, 331.
 15. V. Balzani, F. Scandola, Light-Induced and Thermal Electron-Transfer Reactions, in M. Grätzel (editor), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, 1st ed., Academic press, New York, 1983, 2.
 16. M. Halmann, Photochemical Fixation of Carbon Dioxide, in M. Grätzel (editor), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, 1st ed., Academic press, New York, 1983, 507.
 17. B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 3rd ed., Prentice-Hall, 1999.
 18. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*, 277 (1979) 637-638.
 19. K. Adachi, K. Ohta, T. Mizuno, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide, *Solar Energy*, 53 (1994) 187-190.
 20. S. Kaneco, H. Kurimoto, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji, Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid CO₂ medium, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 109 (1997) 59-63.
 21. T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta, A. Saji, 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.
 22. A. Henglein, M. Gutierrez, C. Fischer, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie*, 88 (1984) 1704.
 23. H. Yoneyama, Photoreduction of carbon dioxide on quantized semiconductor nanoparticles in solution, *Catalysis Today*, 39 (1997) 169-175.
 24. S. Ichikawa, Chemical conversion of carbon dioxide by catalytic hydrogenation and room temperature photoelectrocatalysis, *Energy Conversion and Management*, 36 (1995) 613-616.
 25. T. F. Xie, D. J. Wang, L. J. Zhu, T. J. Li, Y. J. Xu, Application of surface photovoltage technique in photocatalysis studies on modified TiO₂ photo-catalysts for photo-reduction of CO₂, *Materials Chemistry and Physics*, 70 (2001) 103-106.
 26. Y. Kohno, H. Hayashi, S. Takenaka, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology*

- a-Chemistry, 126 (1999) 117-123.
27. Z. G. Zou, J. H. Ye, H. Arakawa, Structural properties of InNbO_4 and InTaO_4 : correlation with photocatalytic and photophysical properties, *Chemical Physics Letters*, 332 (2000) 271-277.
 28. L. Z. Zhang, I. Djerdj, M. H. Cao, M. Antonietti, M. Niederberger, Nonaqueous sol-gel synthesis of a nanocrystalline InNbO_4 visible-light photocatalyst, *Advanced Materials*, 19 (2007) 2083-2086.
 29. Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. L. Lu, K. Domen, Mesoporous tantalum oxide. 1. Characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 1194-1199.
 30. Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature*, 414 (2001) 625-627.
 31. H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped NaTaO_3 photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 3082-3089.
 32. K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, K. Toda, Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden-Popper tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5161-5166.
 33. K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, H. Kuroda, Photocatalytic Decomposition of Water into H_2 and O_2 over NiO-SrTiO_3 Powder.1. Structure of the Catalyst, *Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 292-295.
 34. A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, Water Splitting into H_2 and O_2 on New $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 571-575.
 35. H. Kato, A. Kudo, Photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 over various tantalate photocatalysts, *Catalysis Today*, 78 (2003) 561-569.
 36. J. J. Zou, C. J. Liu, Y. P. Zhang, Control of the metal-support interface of NiO-loaded photocatalysts via cold plasma treatment, *Langmuir*, 22 (2006) 2334-2339.
 37. Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible light irradiation with M-doped InTaO_4 ($\text{M} = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni and Cu) photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 148 (2002) 65-69.
 38. H. Irie, K. Hashimoto, Visible light-sensitive InTaO_4 -based photocatalysts for organic decomposition, *Journal of the American*

- Ceramic Society, 88 (2005) 3137-3142.
39. 蔡金津, 奈米顆粒及薄膜之溶膠-凝膠技術, 化工資訊月刊, 第十五卷 (2001) 第 16-21 頁.
 40. Y. Ku, C. M. Ma, Y. S. Shen, Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile, *Applied Catalysis B-Environmental*, 34 (2001) 181-190.
 41. V. Keller, P. Bernhardt, F. Garin, Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 129-138.
 42. A. J. Maira, K. L. Yeung, J. Soria, J. M. Coronado, C. Belver, C. Y. Lee, Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 29 (2001) 327-336.
 43. 吳曜東, 光纖原理與應用, 全華科技圖書股份有限公司, 2001, 第 1-1~4-25 頁.
 44. K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environmental Science & Technology*, 28 (1994) 670-674.
 45. N. J. Peill, M. R. Hoffmann, Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Environmental Science & Technology*, 29 (1995) 2974-2981.
 46. N. J. Peill, M. R. Hoffmann, Chemical and physical characterization of a TiO₂-coated fiber optic cable reactor, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 2806-2812.
 47. N. J. Peill, M. R. Hoffmann, Solar-powered photocatalytic fiber-optic cable reactor for waste stream remediation, *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme*, 119 (1997) 229-236.
 48. R. D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto, TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 136 (2000) 111-116.
 49. W. Choi, J. Y. Ko, H. Park, J. S. Chung, Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone, *Applied Catalysis B-Environmental*, 31 (2001) 209-220.
 50. W. Wang, Y. Ku, Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 159 (2003) 47-59.
 51. U. Selvaraj, A. V. Prasadarao, S. Komarneni, R. Roy, Sol-gel fabrication of epitaxial and oriented TiO₂ thin-films, *Journal of the*

- American Ceramic Society, 75 (1992) 1167-1170.
52. K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert, Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings, *Applied Catalysis a-General*, 220 (2001) 79-92.
 53. K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid, *Journal of Materials Science*, 30 (1995) 837-841.
 54. S. J. Bu, Z. G. Jin, X. X. Liu, L. R. Yang, Z. J. Cheng, Fabrication of TiO₂ porous thin films using peg templates and chemistry of the process, *Materials Chemistry and Physics*, 88 (2004) 273-279.
 55. R. S. Sonawane, B. B. Kale, M. K. Dongare, Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel clip coating, *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 52-57.
 56. K. Kato, K. Niihara, Roles of polyethylene glycol in evolution of nanostructure in TiO₂ coatings, *Thin Solid Films*, 298 (1997) 76-82.
 57. J. G. Yu, X. J. Zhao, Q. N. Zhao, Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 7-14.
 58. 周宏其, 溶凝膠法製備 InTaO₄ 之鍍膜特性與光催化活性, 國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文, 2007.
 59. D. H. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 3767-3769.
 60. W. H. Lin, C. Cheng, C. C. Hu, H. S. Teng, NaTaO₃ photocatalysts of different crystalline structures for water splitting into H₂ and O₂, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 211904.
 61. W. D. Callister Jr., *Materials science and engineering : an introduction*, 3rd ed., Wiley, New York, 1994, p. w-1.
 62. Swarthmore, Powder Diffraction File Card No.25-0391, JCPDS--International Centre for Diffraction Data, 1997.
 63. Swarthmore, Powder Diffraction File Card No.06-0416, JCPDS--International Centre for Diffraction Data, 1997.
 64. Swarthmore, Powder Diffraction File Card No.25-0922, JCPDS--International Centre for Diffraction Data, 1997.
 65. Swarthmore, Powder Diffraction File Card No.88-2326, JCPDS--International Centre for Diffraction Data, 1997.
 66. Swarthmore, Powder Diffraction File Card No.78-0643, JCPDS--International Centre for Diffraction Data, 1997.
 67. H. Haapala, The use of SEM/EDX for studying the distribution of air pollutants in the surroundings of the emission source, *Environmental*

- Pollution, 99 (1998) 361-363.
68. D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer, New York and London, 1996.
 69. B. D. Ratner, D. G. Castner, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, in J.C. Vickerman (editor), Surface Analysis-The Principal Techniques, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997, Chapter 3, 43-98.
 70. 俞國平, 雷射光散射法, in 呂維明及戴怡德 (editor), 粉粒體粒徑量測技術, 高立圖書有限公司, 台北, 1998, 第六章.
 71. SISC 層析儀積分數據處理系統操作手冊(上), 訊華股份有限公司, 2005.
 72. J. F. Moulder, J. Chastain, R. C. King, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995.
 73. J. R. Anderson, M. Boudart, Catalysis: science and technology. v. 6, Springer-Verlag, Berlin; New York, 1984.
 74. 吳姿樺, M(Cu, Ag, Pt)/TiO₂ 覆膜光纖進行二氧化碳光催化還原, 國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文, 2006.



附錄

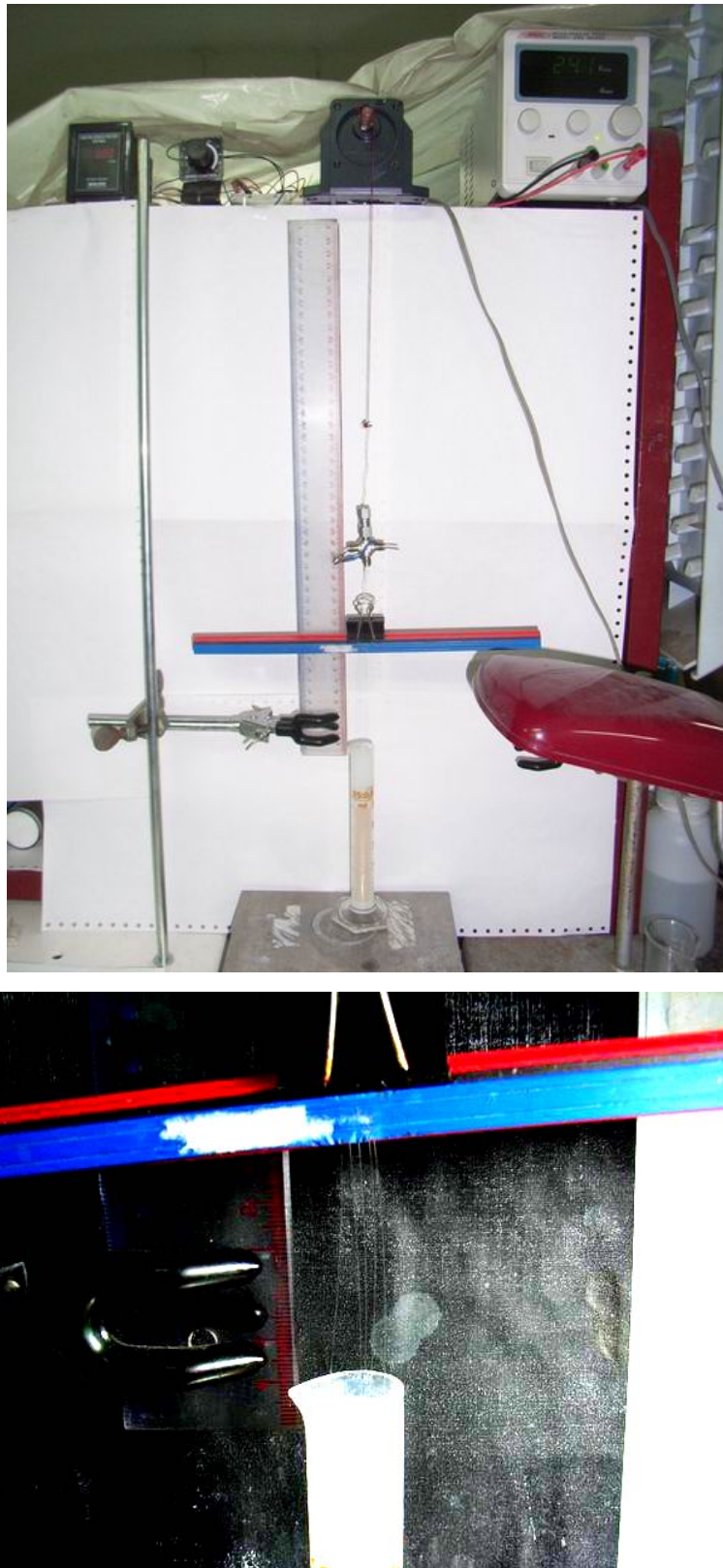


圖 A.1 dip-coating 拉昇系統 上：裝置圖 下：光纖近照



圖 A.2 觸媒粉末 左： InTaO_4 淺黃色，右： NiO/InTaO_4 黃色

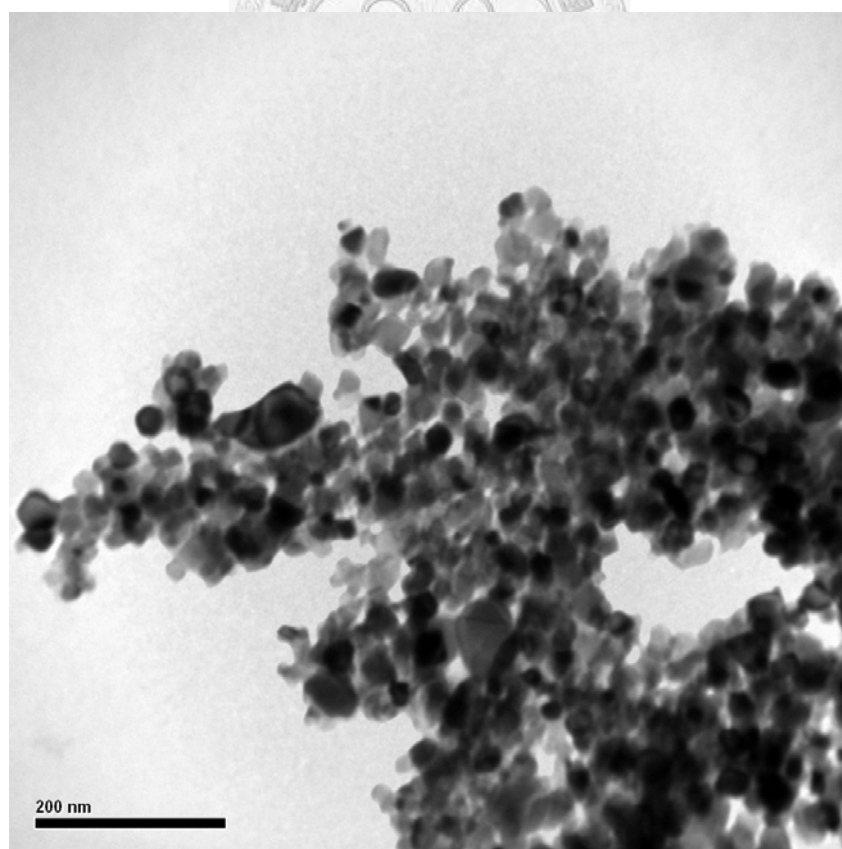


圖 A.3 InTaO_4 之放大十萬倍 TEM 圖

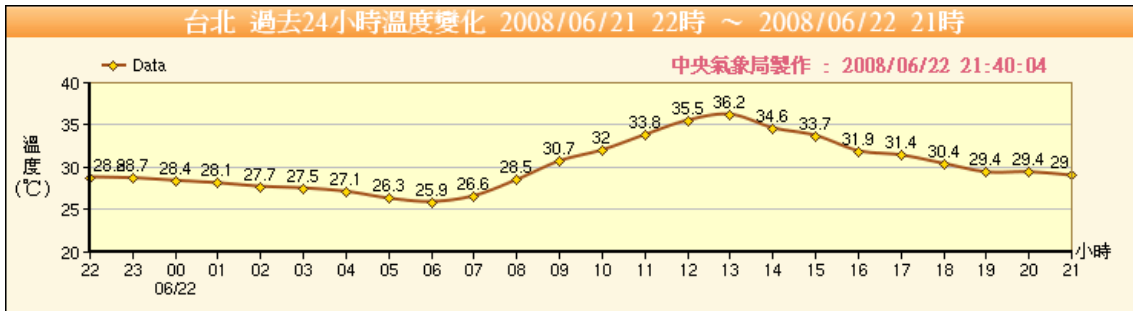


圖 A.4 2008/6/22 太陽光實驗當天的氣溫變化圖

(from 中央氣象局, <http://www.cwb.gov.tw/V5/observe/real/46692.htm>)

表 A.1 甲醇檢量線之積分數據

conc. (ppm)	area	CH ₃ OH (mol)
0	0	0
4.746	14635	7.41563E-10
7.91	29858	1.23594E-09
28.476	59224	2.66963E-09

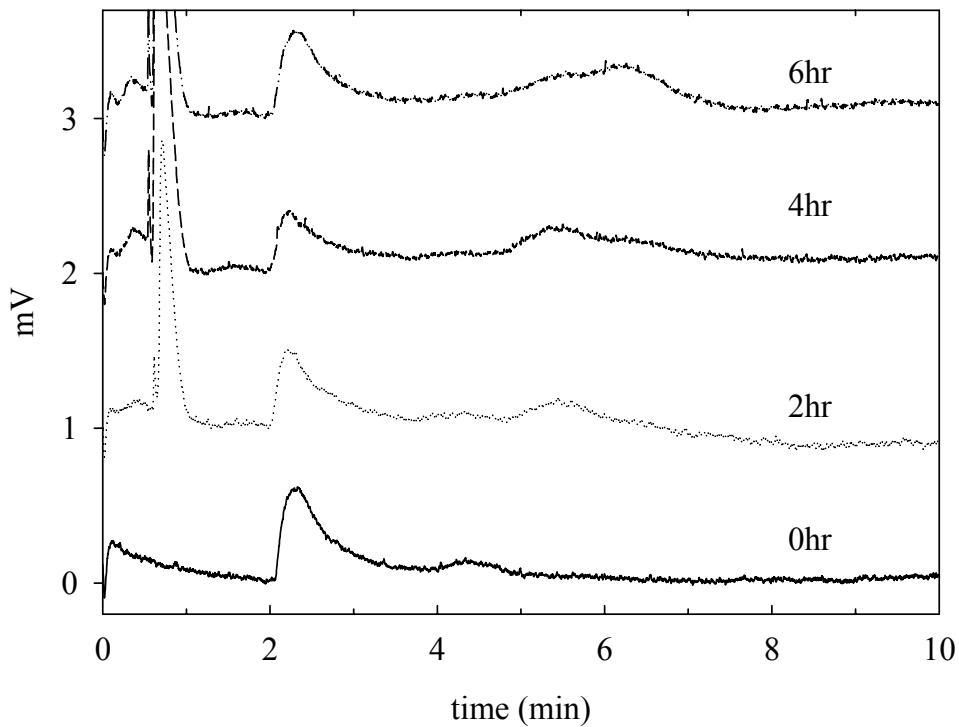


圖 A.5 GC/FID 積分圖譜 (NiO/InTaO₄ 光纖, 反應器溫度 35°C, 鹵素燈光強度 327mW/cm², 滯留時間 5000 秒, Pco₂=1.2bar)

個人小傳

振益生於民國七十二年九月八日，高雄市人，小時就讀高雄市光武國小、民族國中，民國八十八年聯招考上高雄中學。九十一年參加指考進入台大化工系，九十五年推甄上台大化工所，負笈北上六年後，九十七年九月將要去德國卡爾斯魯魯(Karlsruhe)工業大學交換學生一年。

