



逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

二氧化鈦、白金和碳化矽在酒精水溶液中
之光催化混成反應產氫

作者：謝秉諺

系級：材料三甲

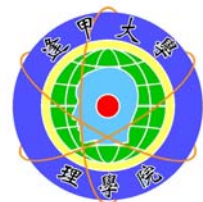
學號：D9478524

開課老師：孫佩鈴

課程名稱：氫能源科技

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：96 學年度 第一學期



中文摘要

氫氣為地球上最乾淨的能源是眾所皆知的事情，在「氫能源」系統中，光觸媒產氫是一種具實用且低成本的方式。為增加光觸媒的活性，使用助觸媒或共觸媒（Co-catalyst）是必要的，貴金屬中的白金最常被使用，尤其是白金二氧化鈦（Pt/TiO₂）在光觸媒產氫方面，有極佳的表現。而碳化矽（Graphite silica, GS）粉末與二氧化鈦混和，也會增加光觸媒的產氫量，主要是因為在 GS 內的黏土成分可吸附許多氫離子，可藉此增加氫的產量。本研究將探討 GS 加入 Pt/TiO₂ 以及 GS 加入 Pt+TiO₂ 兩種混合方式之產氫量，所使用的光觸媒 TiO₂ 其主要結構為銳鈦礦相，已知 TiO₂ 之銳鈦礦其能隙為 3.2eV，因此被廣泛用於光催化上。結果顯示 GS+Pt/TiO₂，氫氣產量會降低；GS+TiO₂+Pt，則氫氣產量會顯著的增加。由顆粒粒徑的分佈和 SEM 影像結果顯示，混合懸浮液中的 TiO₂、Pt 和 GS 會相互聚集反應。GS+TiO₂+Pt 的氫氣產率會增加是由於增加的電子傳遞鏈：TiO₂→Pt→GS。



關鍵字：二氧化鈦、光觸媒、氫能源、銳鈦礦

目 次

中文摘要.....	1
目次.....	2
（一）前言.....	3
（二）實驗材料與步驟.....	4
（三）結果.....	5
（四）討論.....	7
（五）結論.....	8
參考文獻.....	9



(一) 前言：

氫氣為地球上最乾淨的能源是眾所皆知的事情，在「氫能源」系統中，光觸媒產氫是一種具實用且低成本的方式。為增加光觸媒的活性，使用助觸媒或共觸媒 (Co-catalyst) 是必要的，貴金屬即常被用來當助觸媒，其中白金最常被使用，尤其是白金二氧化鈦 (Pt/TiO₂) 在光觸媒產氫方面，有極佳的表現，只不過缺點是 Pt/TiO₂ 價格太過昂貴。由文獻資料中可以得知碳化矽 (Graphite Silica, GS) 粉末和二氧化鈦混和，可增加光觸媒的產氫量。GS 為天然礦物，主要成分包含石英、碳和許多種黏土成分，包括：絹雲母 (Sericite)、高嶺土 (Kaolinite) 等，因為在 GS 內的黏土成分可吸附許多氫離子，藉此增加氫的產量。

日本 Fujishima Akira 教授在 1972 年最先發表利用 TiO₂ 光觸媒分解水製造氫氣。圖 1 即為 TiO₂ 產氫示意圖，TiO₂ 光觸媒分解水製造氫氣的機制為：TiO₂ 首先吸收光子，生成電子 (e⁻) 和電洞 (h⁺) 對，如式 (1)，電子為強還原劑，而電洞為強氧化劑。留在 TiO₂ 表面的電洞會氧化氫氧根離子 (OH⁻) 生成氧氣。電子經過外電路流向白金電極，把氫離子 (H⁺) 還原成氫氣。總反應如式 (2)。水被分解生成氫氣和氧氣所需要的能量，完全靠二氧化鈦所吸收的光子提供，不像電解水，必須要有外電流的介入才行。本研究即為探討 GS+Pt/TiO₂ 和 GS+Pt+TiO₂ 間產氫之行爲與機制。

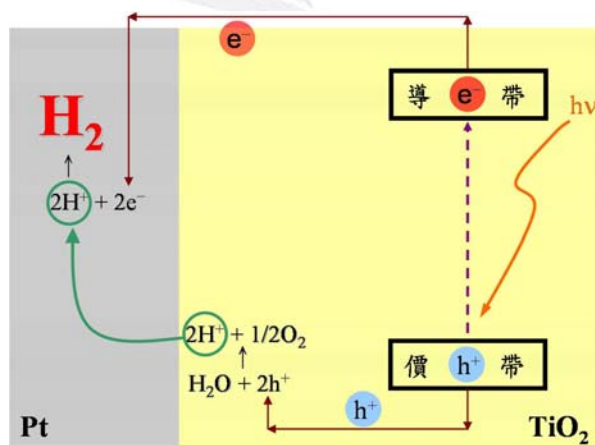
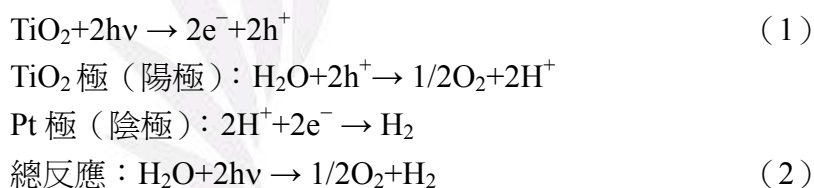


圖 1 TiO₂ 產氫示意圖

(二) 實驗材料與步驟：

本研究中所使用的光觸媒 TiO_2 其主要結構為銳鈦礦相。粉末為無空孔的多面體顆粒，平均粒徑約 20 nm，表面積約 $49.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。目前已知 TiO_2 共有 3 種相結構分別為金紅石、銳鈦礦、板鈦礦。金紅石因折射率佳，因此廣泛用於光學上；板鈦礦在自然界含量極少；銳鈦礦因為能隙 (3.2eV) 的關係，因而廣泛用於光催化上。GS 顆粒平均粒徑約 $3 \mu\text{m}$ ，表面積約 $11.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Pt 為純度 99.5% 的球狀粉末顆粒，平均粒徑約 $1 \mu\text{m}$ 。Pt/ TiO_2 則為使用光沉積法 (Photo-deposition) 製備 0.3 wt% Pt 於 TiO_2 顆粒上。

圖 2 為實驗流程圖。準備 154 c.c. 的錐形瓶，並放入 15 mg 的 TiO_2 或 Pt/ TiO_2 的粉末於內，加入 40 vol% 的酒精水溶液 (20 c.c.)，並用橡皮塞塞住瓶口，置於超音波震盪器中震盪 1 min。為了去除懸浮液中的氧氣，通入氫氣 1 hr 其流量為 1 c.c./min，配合磁石攪拌。完成除氧的步驟後，使用波長範圍在 300-400 nm 的超高壓水銀燈照射充滿氫氣氣氛的錐形瓶，則 TiO_2 產生的氫氣則藉由氣體色層分析儀來做定量的分析。為了瞭解 TiO_2 、GS 和 Pt 在水溶液間之顆粒粒徑分散性，使用雷射散射顆粒尺寸分析儀量測，比較有、無使用超音波震盪器之顆粒粒徑分布。為了瞭解 TiO_2 、GS 和 Pt 反應時之顆粒聚集，分別取 15 mg 的 TiO_2 、5 mg 的 GS 和 10 mg 的 Pt 一起加入 20 c.c. 的水中，使用磁石攪拌 20 min，取數滴溶液於鋁板上烘乾，進行 SEM 拍攝。

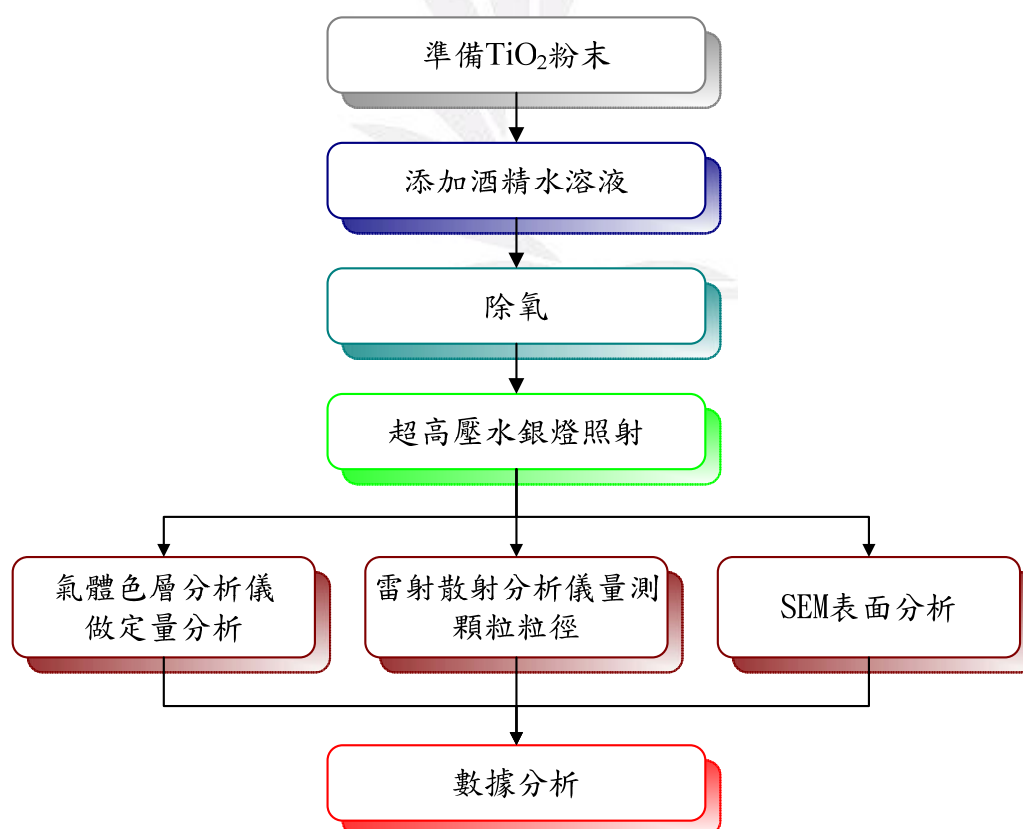


圖 2 實驗流程圖

(三) 結果：

圖 3 為時間對不同光催化劑在 40 vol%酒精水溶液中之產氫量的圖。由圖可知，不同光催化劑的組合中，產氫量隨時間增加而增加。TiO₂+GS 的氫氣釋放率為 11 μmol/h，TiO₂+Pt 為 107 μmol/h，如果將 GS 加入 TiO₂+Pt 中，氫氣釋放率增為 144 μmol/h，因此可知 GS 加入 TiO₂+Pt 中之混成反應可增加氫氣產生。相反地，Pt/TiO₂ 原本為 173 μmol/h，但加入 GS 之後，氫氣釋放率減少為 89 μmol/h，此狀況即指出 GS 加入 Pt/TiO₂ 中之混成反應不僅無助於產氫，反而降低產氫量。

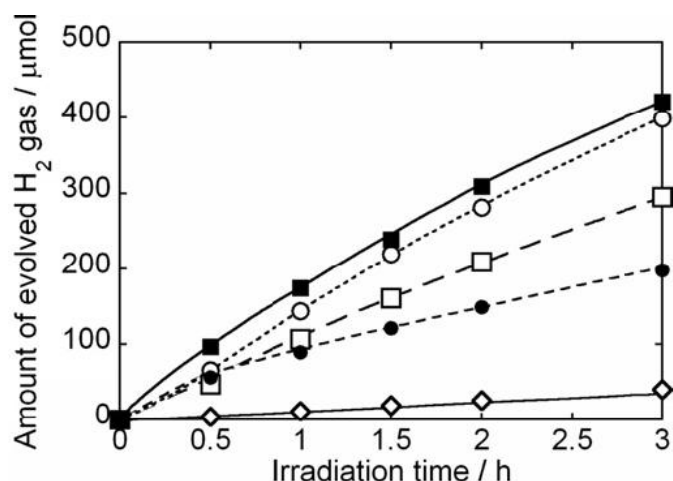


圖 3 時間對氫氣產量之關係圖。◇：TiO₂ (15 mg)+GS (15 mg)，□：TiO₂ (15 mg)+Pt(15 mg)，○：TiO₂ (15 mg)+GS (5 mg)+Pt (10 mg)，■：Pt/TiO₂ (15 mg)，●：Pt/TiO₂ (15 mg)+GS (15 mg)。

圖 4 為不同 Pt 和 GS 粉末的量加入含有 TiO₂ 的 40 vol%酒精水溶液中，經過 1 hr 的照射之氫氣產量，其中 TiO₂ 粉末為固定含量 15 mg。由圖中可知，單獨的 Pt 或 GS 粉末的添加其產氫量會隨添加量增加而增加。在 TiO₂+Pt+GS 系統中，其 Pt 和 GS 粉末的添加量總和為 15 mg，初始 GS 的添加量為 15 mg 而 Pt 的添加量為 0 mg 時，其整體產氫量只有 10 μmol/h，隨著 Pt 粉末的加入，產氫量逐漸增加，當 GS 為 5 mg 而 Pt 為 10 mg 時，可達最大產氫量 144 μmol/h。當 Pt 添加量增加至 15 mg 時，產氫量則隨之下降。在 TiO₂+Pt+GS 混成反應的最佳比例為 15 mg TiO₂+10 mg Pt+5 mg GS，此混成反應的產氫量遠大於圖中虛線表示的 (TiO₂+Pt) 混合 (TiO₂+GS) 之產氫量，此結果顯示 TiO₂、Pt 和 GS 共存可顯著的增加產氫量，且產氫機制亦不同。

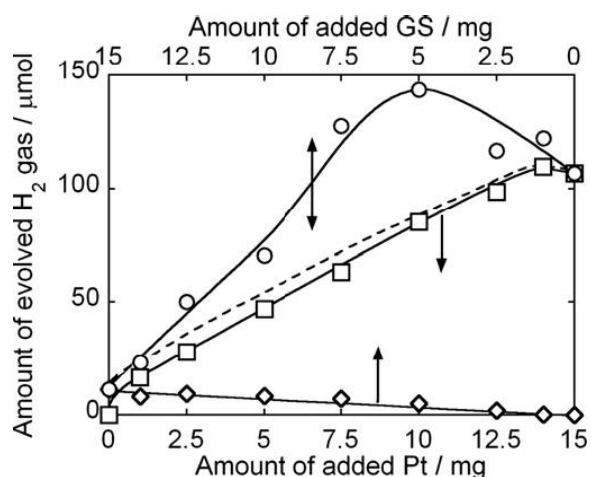


圖 4 不同 Pt 和 GS 粉末的量加入含有 TiO₂ 的 40 vol% 酒精水溶液中之氫氣產量。
○：GS+Pt，□：Pt，◇：GS，虛線為□和◇的總和。

圖 5 為酒精水溶液中添加不同粉末之懸浮液之粒徑分布情形。由圖中可發現 TiO₂、Pt 和 GS 的混合在超音波震盪後，會有較多且小的顆粒粒徑分布，而未使用超音波震盪，其粒徑為 4.5 μm 的發生機率最高，如圖 5 (d) 所示。這意味著 TiO₂+Pt+GS 在水溶液中會有相互聚集反應的效果。比較圖 5 (a) 和 (d)，在經過超音波震盪後，其粒徑大小分布曲線圖較為相似，這表示 TiO₂ 對於反應的貢獻較為重要。

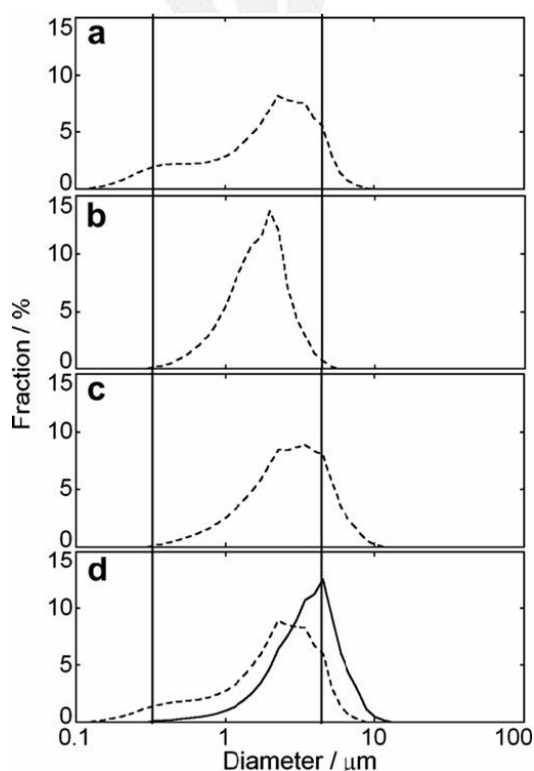


圖 5 酒精水溶液中，不同粉末的添加之粒徑大小分布：(a) TiO₂，(b) Pt，(c) GS 和 (d) TiO₂ (15 mg) + Pt (10 mg) + GS (5 mg)。實線為超音波震盪前，虛線為超音波震盪後。

圖 6 為分別取 15 mg 的 TiO_2 、5 mg 的 GS 及 10 mg 的 Pt 一起加入 20 c.c. 的水中，攪拌後取數滴溶液於鋁板上烘乾之 SEM 影像圖。由圖中可以觀察到 TiO_2 和 Pt 粉末會相互結合於 GS 的表面上，取圖 6 (a) 中的 B 的區域進行放大，如圖 6 (b) 所示。更可以證實 TiO_2 、Pt 和 GS 間會相互結合聚集而非獨立存在的個體。

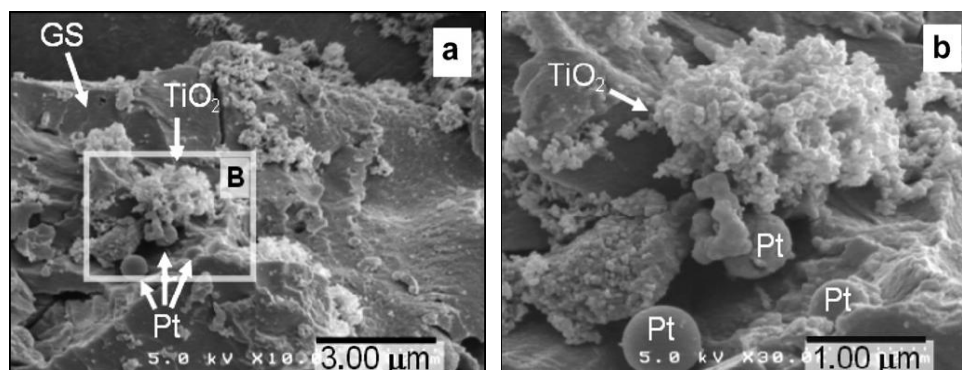


圖 6 懸浮液乾燥後的 TiO_2 、Pt 和 GS 混和的 SEM 圖。

(四) 討論：

GS 和 TiO_2 間合成反應的機制：

1. GS 顆粒內的黏土成分可以溶離 (Elute) 許多金屬離子和交換懸浮液中的氫離子，故 GS 表面變得比較親水性的且富氫離子的。
2. 藉由增加 GS，懸浮液的 pH 值會升至 8，當 pH 值大於 6.6 時， TiO_2^- 會佔據在 TiO_2 表面。而帶負電的 TiO_2 會和 GS 結合。
3. 產氫量的增加是藉由 GS 內黏土上的氫離子減少。由實驗結果可知，GS 表面的氫離子量、懸浮液間撞擊頻率和粉末間的結合程度，均是影響產氫量的重要因子。

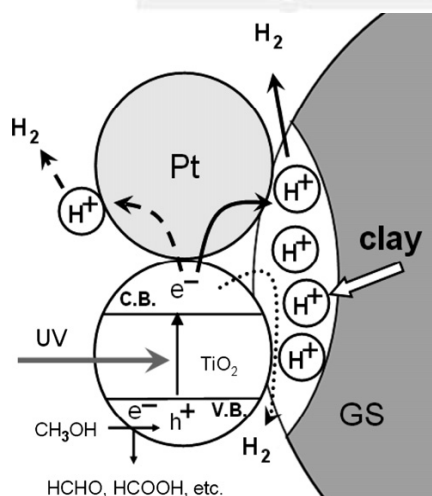


圖 7 在 TiO_2 、Pt、GS 混和物間產氫的電子傳遞鏈。虛線：平常路徑 ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Pt}$)，點線：平常路徑 ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{GS}$)，實線：新增路徑 ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{GS}$)。

Pt+TiO₂、GS+TiO₂ 間之產氫機制：光照至 TiO₂ 產生電子-電洞對，電子被激發到導帶，則電子傳到 Pt 和 GS (TiO₂→Pt、TiO₂→GS)，於 Pt、GS 上的氫離子結合成氫氣。由於 GS 之電子傳導能力較差，因此 GS+TiO₂ 產氫量較低。電洞為強氧化劑，因此可將水之 OH⁻ 氧化成 O₂ 或將酒精氧化醛、酸，使電洞還原。

當 TiO₂+Pt+GS 時，光照至 TiO₂ 產生電子-電洞對，電子被激發到導帶後，除了可依循 Pt、GS 的電子路徑外，還新增一個電子路徑就是電子傳到 Pt 後，再將電子傳到 GS 的氫離子(TiO₂→Pt→GS)，因而增加氫氣產生。當 GS 加入 Pt/TiO₂ 後，無法幫助氫氣產生，而會降低氫氣產生，有可能是由於 UV 照射到 GS 粉末會有過濾 UV 的效果。TiO₂ 在產氫上，由於受光，因而 TiO₂ 的表面呈現超親水性，此特性更有助於與酒精水溶液之接觸，有助於氫之產量。

(五) 結論：

爲了增加在酒精水溶液中的氫氣產量，因此將 GS 加入 Pt/TiO₂ 和將 GS 加入 Pt+TiO₂ 進行探討。結果顯示 GS+Pt/TiO₂，氫氣產量會降低；GS+TiO₂+Pt，則氫氣產量會顯著的增加。由顆粒粒徑的分佈和 SEM 影像結果顯示，混合懸浮液中的 TiO₂、Pt 和 GS 會相互聚集反應。GS+TiO₂+Pt 的氫氣產率會增加是由於增加的電子傳遞鏈：TiO₂→Pt→GS。



參考文獻

- [1] Miyuki Ikeda, Yoshihumi Kusumoto, Yohei Yakushijin, Shouichi Somekawa, Pascaline Ngweniform, Bashir Ahmmad. Hybridized synergy effect among TiO₂, Pt and graphite silica on photocatalytic hydrogen production from water-methanol solution. Catalysis Communications 8 (2007) 1943–1946.
- [2] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.
- [3] 陳陵援，半導體光觸媒—清潔生產化學品的利器，科學發展 400 期 (2006 年) 56 ~ 61。

