

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

第三名

052405

蛋蛋的幸福-探討以蛋殼製造光觸媒在可見光照
射下將 CO_2 還原為 CH_3OH 之效率

學校名稱：國立中興大學附屬高級中學

作者： 高二 陳紓嫻 高二 黃紀堯 高二 柯駿宇	指導老師： 陸 原 蔡怡安
---	-----------------------------

關鍵詞：光觸媒、 CaTiO_3 、光催化反應

摘要

本次實驗的目的是以蛋殼作為原料，比較水熱法與直接鍛燒法兩種製造光觸媒(CaTiO_3)的方法，探討其在可見光照射下，將 CO_2 還原成甲醇的效率。之後我們找出最佳反應觸媒後，以日光取代實驗室的光源，觀察其將二氧化碳轉換成甲醇反應效率。經由 CO_2 轉換成的甲醇可作為燃料使用，藉此捕捉碳、減緩全球暖化所造成的問題。目前以實驗室的光源照射，我們觸媒將二氧化碳還原成甲醇之效果最大可達 650ppm。在日光下的的轉換效率則約可以達到 77ppm。我們希望往後透過不同的配方與比例製造觸媒，提高觸媒反應效率，使觸媒除了在實驗室，更實際應用在日常生活中。

壹、研究動機

每次在早餐店吃早餐時，偶爾會看到店家把大量蛋殼 (CaCO_3) 丟掉，又剛好在基礎化學(二)學到奈米科技的應用-奈米光觸媒，於是我們上網搜尋，發現了光觸媒在化學中扮演重要的角色，其功能為催化光化學反應的催化劑。經過一些文獻上的參考，於是我們決定以蛋殼 (CaCO_3) 製造光觸媒 (CaTiO_3)。在回收廢棄物再利用的同時也將溫室氣體 (CO_2) 還原成有機物，達成降低碳排放，並檢測在不同變因下之觸媒反應效果。而為了印證我們觸媒反應的實驗結果，我們分別將我們製備的觸媒以 SEM (掃描式電子顯微鏡)、XRD (X 光繞射分析儀)、IR (紅外光譜儀)、BET (孔洞分析儀)、PL (螢光光譜儀) 等儀器分析其特性，找出影響觸媒反應的各種可能因素。

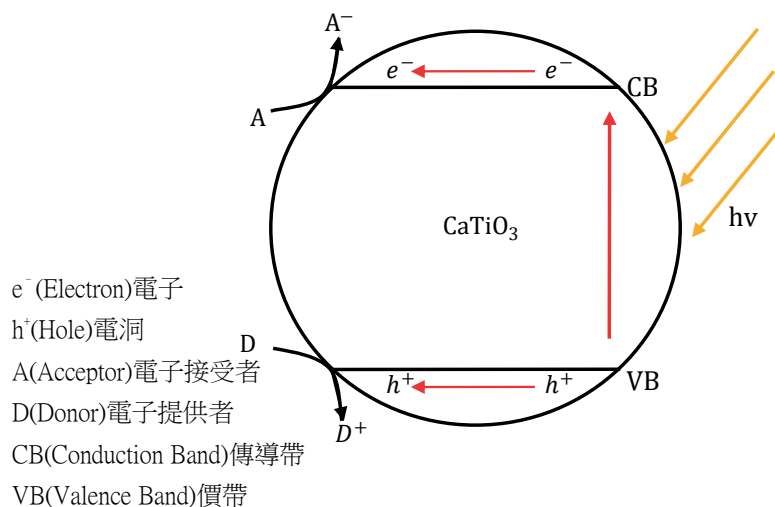


圖 1-1 光觸媒反應

光觸媒反應原理：

當光觸媒受到光線照射後，電子會從價帶躍遷至導電帶，因而產生電子—電洞對，其中電子具還原性，電洞具氧化性。電子電洞具有很強的氧化還原能力，可以將 CO₂、H₂O、O₂ 等反應物轉換成甲醇。以下是我們推測可能的化學反應：

SC/PC (光觸媒) \rightarrow e⁻ + h⁺ (電洞)

氧化半反應： $h^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$ $\cdot OH + OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + e^-$

還原半反應： $CO_3^{2-} + 6e^- + 6H_2O \rightarrow CH_3OH + 8OH^-$

貳、研究目的

- 一、以鍛燒法製作光觸媒(CaTiO₃)，進行光催化反應。
- 二、以水熱法製作光觸媒(CaTiO₃)，進行光催化反應。
- 三、將光觸媒(CaTiO₃)進行儀器分析。
- 四、以太陽光照射最佳觸媒，觀察其反應效率。

參、研究設備及器材

一、研究藥品

無水酒精、去離子水、二氧化鈦、5%葡萄糖水溶液、鈦酸四丁酯、氫氧化鈉、蛋殼

二、研究器材

燒杯(100ml、500ml)、磁性攪拌子、瓷濾斗、橡膠套環、濾紙、刮杓、溫度計、量筒、坩堝、秤量紙、固定夾、研鉢、錐形瓶、封口膜、滴定管、5 毫升針筒(含針頭)、塑膠軟管、滴管、腳架

三、研究儀器

抽氣過濾機、磁石攪拌器、烘箱、可程式電氣高溫爐、電子天平、掃描式電子顯微鏡 SEM、孔洞分析儀 BET、氣相層析儀 GC、光化學反應裝置、紅外線光譜儀 IR、螢光光譜儀 PL、X 光繞射分析儀 XRD



圖 3-3-1 磁力攪拌器



圖 3-3-2 抽水過濾裝置



圖 3-3-3 可程式電氣高溫爐



圖 3-3-4 氣相層析儀 GC



圖 3-3-5 光化學反應裝置



圖 3-3-6 紅外線光譜儀 IR



圖 3-3-7 X 光繞射分析儀 XRD



圖 3-3-8 螢光光譜儀 PL



圖 3-3-9 掃描式電子顯微鏡 SEM



圖 3-3-10 孔洞分析儀 BET

肆、研究過程與方法

一、研究架構圖

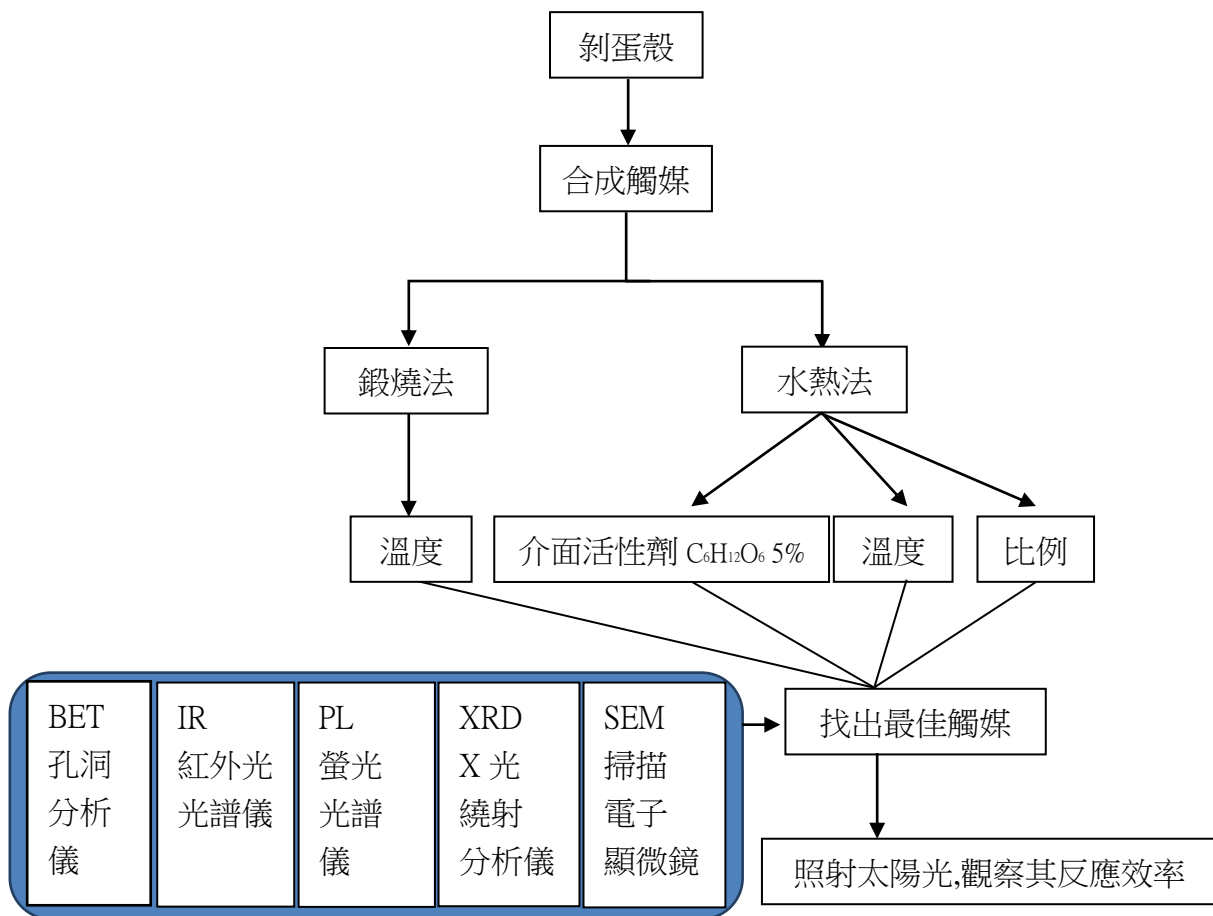


圖 4-1 研究架構圖

二、實驗步驟

(一)事前準備－製作碳酸鈣

- 1.將使用過後之早餐店蛋殼，洗淨並去除蛋膜。
- 2.將其放入高溫鍛燒爐鍛燒，將蛋殼之雜質去除。
- 3.鍛燒後，將其倒入研鉢中研磨並放入瓶中保存。

(二)以鍛燒法製成光觸媒

- 1.加入以蛋殼製成的碳酸鈣 0.01 莫耳及二氧化鈦 0.01 莫耳，並將其攪拌均勻。
- 2.將其放入高溫鍛燒爐，以不同溫度鍛燒，各觸媒配方比例，如表 4-2-2。
- 3.鍛燒後，將其倒入研鉢中研磨並放入樣品瓶中保存。

直接鍛燒法	Ca(mole)	Ti(mole)	鍛燒溫度(°C)
AC1T1-600	0.01	0.01	600
AC1T1-700	0.01	0.01	700
AC1T1-800	0.01	0.01	800

表 4-2-2 鍛燒法變因

(三)以水熱法製成光觸媒

- 1.加入無水酒精 80 毫升作為溶劑並放入磁性攪拌子，以轉速 600rpm 進行攪拌。
- 2.加入以蛋殼製成的碳酸鈣 0.01 莫耳、鈦酸四丁酯 0.01，0.02，0.03 莫耳，繼續攪拌直到均勻混合。
- 3.部分觸媒加入 5% $C_6H_{12}O_6$ (aq) 2ml 並混合以無水酒精 18ml、蒸餾水 2ml 調配之溶液，此時磁性攪拌子轉速調升至 700 rpm 直到完全均勻混和，各觸媒配方比例如表 4-2-3。
- 4.攪拌後，以 170°C 隔水加熱 8 到 12 小時，同時以轉速 400rpm 攪拌。
- 5.使用濾紙進行抽水過濾，並以去離子水清洗使之過濾完全。
- 6.待濾紙乾後，將濾紙取下，放入坩堝中並晾乾。
- 7.晾乾後，將沉積物用刮杓刮入小坩堝中，其後將其放入高溫鍛燒爐，以不同溫度鍛燒，各觸媒配方比例如表 4-2-3。
- 8.鍛燒後，將其倒入研鉢中研磨並放入瓶中保存。

水熱法	Ca(mole)	Ti(mole)	5% $C_6H_{12}O_6(aq)$	鍛燒溫度($^{\circ}C$)
HC1T1-600	0.01	0.01		600
HC1T1-700	0.01	0.01		700
HC1T1-800	0.01	0.01		800
HSC1T1-600	0.01	0.01	○	600
HSC1T1-700	0.01	0.01	○	700
HSC1T1-800	0.01	0.01	○	800
HC1T2-600	0.01	0.02		600
HC1T2-700	0.01	0.02		700
HC1T2-800	0.01	0.02		800
HSC1T2-600	0.01	0.02	○	600
HSC1T2-700	0.01	0.02	○	700
HSC1T2-800	0.01	0.02	○	800
HC1T3-600	0.01	0.03		600
HC1T3-700	0.01	0.03		700
HC1T3-800	0.01	0.03		800
HSC1T3-600	0.01	0.03	○	600
HSC1T3-700	0.01	0.03	○	700
HSC1T3-800	0.01	0.03	○	800

表 4-2-3 水熱法變因

三、GC(氣相層析儀)

原理主要為利用高溫將檢測物質揮發成氣體後，再讓這些氣相分子同時進入並通過一支長度為 30 或 60 公尺長的管柱(column)，各分子會依本身的質量、結構、親和力等先天上的差異在不同時間跑出管柱，而達到將不同分子分離的目的。本實驗透過此儀器測量甲醇溶液之濃度，並製作檢量線，以利測量 CO_2 與光觸媒反應所產生之甲醇濃度，進而觀察實驗數據。實驗樣品為表 4-2-2 中之觸媒、表 4-2-3 中之觸媒。

四、可見光照射二氧化碳將其還原為甲醇

(一)將製出之光觸媒 1 克加入裝有 200 毫升、0.2M 之氫氧化鈉水溶液中，

並添加磁性攪拌子，以轉速 600rpm 攪拌均勻。

(二)攪拌均勻後，將溶液通入二氧化碳 30 分鐘，並持續攪拌。

(三)將通入二氧化碳之溶液放入光化學反應裝置中，以可見光持續照射進行反應，

並以 300rpm 持續攪拌。

(四)抽取反應後氣體 1c.c.，並記錄 60 分鐘時的數據。

五、日光照射二氧化碳將其還原為甲醇

- (一)將製出之光觸媒 1 克加入裝有 200 毫升、0.2M 之氫氧化鈉水溶液中，並添加磁性攪拌子，以轉速 600rpm 攪拌均勻。
- (二)攪拌均勻後，將溶液通入二氧化碳 30 分鐘，並持續攪拌。
- (三)將通入二氧化碳之溶液放入光化學反應裝置中，以日光持續照射進行反應，並以 300rpm 持續攪拌。
- (四)抽取反應後氣體 1c.c.，並記錄 60 分鐘時的數據。



圖 4-5 日光照射圖

六、SEM(掃描電子顯微鏡)

藉由電子槍發射出電子，以及電磁透鏡的約束，成束的電子打到樣品上和樣品產生交互作用同時產生一系列的訊號，經由電腦運算呈現出樣品表面的模樣。經由此儀器觀察觸媒的構成以及外觀。實驗樣品為表 4-2-2 中之 AC1T1-600 以及表 4-2-3 中之 HSC1T1-80-600、HC1T1-80-600。

七、XRD(X 光繞射分析儀)

X 射線的波長和晶體內部原子面之間間距相近，晶體可以作為 X 射線的空間繞射光柵。即一束 X 射線照射到物體上時，受到物體中原子的散射，每個原子都產生散射波，這些波互相干涉，結果就產生繞射。繞射波疊加的結果使射線的強度在某些方向上加強，在其他方向上減弱。分析繞射結果，便可獲得晶體結構。經由此儀器可看出經由鍛燒法或水熱法產出之產物是否含光觸媒(CaTiO_3)之晶體結構，藉以佐證實驗的可信度。實驗樣品為表 4-2-2 中之觸媒以及表 4-2-3 中之 HSC1T1-80-600、HSC1T1-80-700、HSC1T1-80-800。

八、IR(紅外光光譜儀)

用來偵測分子的振動能量(或頻率)的技術，利用紅外光和分子作用所產生的分子振動的原理，來記錄分子吸收紅外光之後所呈的振動模式(vibrational modes)，記錄吸收光的相對強度對紅外光波長(λ)所得的圖，即稱為紅外光譜，有時也被稱為分子的指紋，作為鑑定分子之用。IR 紅外線光譜儀偵測產物形成之鍵結，佐證實驗的可信度。實驗樣品為表 4-2-2 中之觸媒以及表 4-2-3 中之 HSC1T1-80-600、HSC1T1-80-700、HSC1T1-80-800。

九、PL(螢光光譜儀)

分子吸收特定波長(UV)的光能，之後再放出較長波長光能(螢光)之現象。物質所放出螢光的強度會與其濃度成線性比例。其分析應用包含溶液中分子的定量測量與液相層析時的螢光測量。經由此儀器比較觸媒之電子電洞的結合速率，得出較好的觸媒。實驗樣品為表 4-2-2 中之 AC1T1-700、AC1T1-800 以及表 4-2-3 中之 HSC1T1-80-600、HSC1T1-80-700。


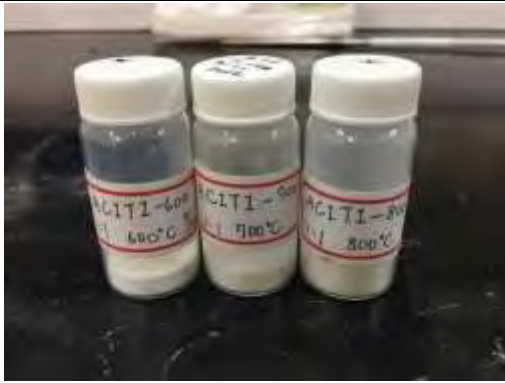


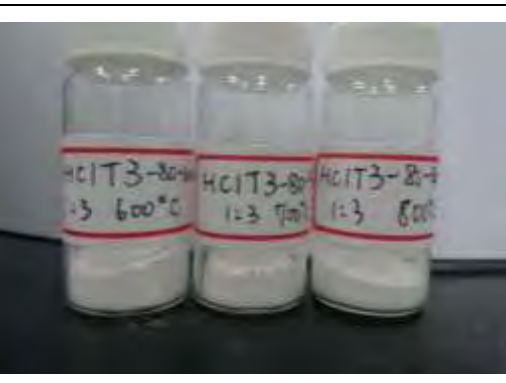

十、BET(孔洞分析儀)

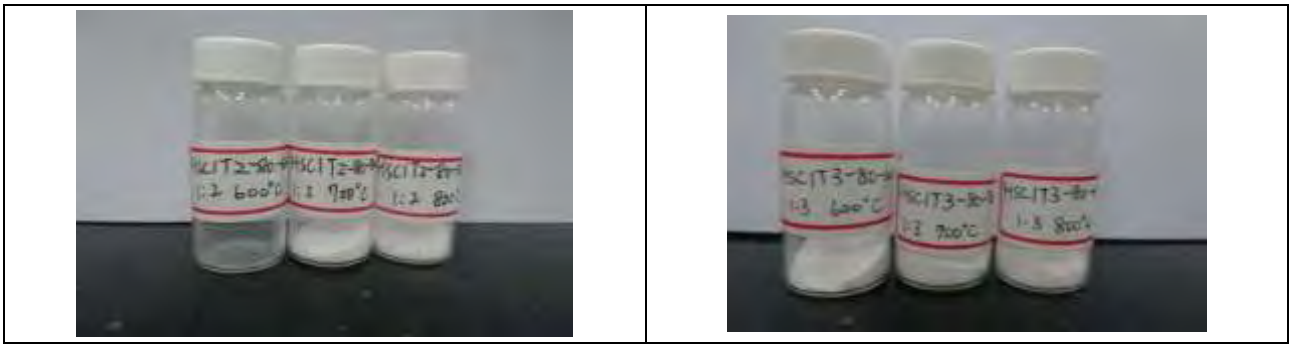
藉由氣體在不同壓力下所被孔洞吸附的體積，以及脫附出的的體積差異，可推斷其孔洞大小、樣式，並可藉由儀器程式準確算出觸媒的表面積。實驗樣品為表 4-2-2 中之 AC1T1-600 以及表 4-2-3 中之 HSC1T1-80-600、HC1T1-80-600。

伍、研究結果

一、觸媒

表 5-1 觸媒照片

鍛燒之蛋殼粉末	直接鍛燒法
	
水熱法(無界面活性劑)Ca : Ti=1 : 1	水熱法(無界面活性劑) Ca : Ti=1 : 2
	
水熱法(無界面活性劑)Ca : Ti=1 : 3	水熱法(有界面活性劑)Ca : Ti=1 : 1
	
水熱法(有界面活性劑) Ca : Ti=1 : 2	水熱法(有界面活性劑)Ca : Ti=1 : 3



二、製作甲醇檢量線

(一)先配置 25，50，100，200，400ppm 的甲醇水溶液，再將其轉換成氣態。

(二)打入氣相層析儀，觀察數據結果將其轉換成圖表，即為甲醇檢量線。

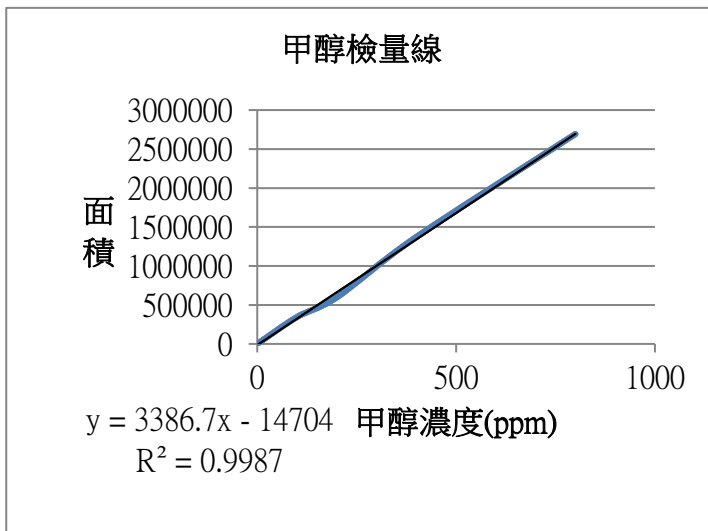


圖 5-2-1 甲醇檢量線

ppm	面積
0	0
100	344926
200	597344
400	1371855
800	2692455

表 5-2-2 甲醇檢量線濃度對照表

三、鍛燒法反應之甲醇濃度

直接鍛燒法	Ca(mole)	Ti(mole)	鍛燒溫度(°C)	濃度(ppm)
AC1T1-600	0.01	0.01	600	201.4
AC1T1-700	0.01	0.01	700	76.5
AC1T1-800	0.01	0.01	800	113.5

表 5-3 鍛燒法實驗數據

四、水熱法反應之甲醇濃度

水熱法	Ca(mole)	Ti(mole)	5% $C_6H_{12}O_6(aq)$	鍛燒溫度(°C)	濃度(ppm)
HC1T1-600	0.01	0.01		600	0.9
HC1T1-700	0.01	0.01		700	25.3
HC1T1-800	0.01	0.01		800	7.8
HSC1T1-600	0.01	0.01	○	600	621.7
HSC1T1-700	0.01	0.01	○	700	369.6
HSC1T1-800	0.01	0.01	○	800	361.7
HC1T2-600	0.01	0.02		600	1.6
HC1T2-700	0.01	0.02		700	16.7
HC1T2-800	0.01	0.02		800	247
HSC1T2-600	0.01	0.02	○	600	657.7
HSC1T2-700	0.01	0.02	○	700	604.1
HSC1T2-800	0.01	0.02	○	800	237.8
HC1T3-600	0.01	0.03		600	2.3
HC1T3-700	0.01	0.03		700	1.5
HC1T3-800	0.01	0.03		800	2.1
HSC1T3-600	0.01	0.03	○	600	308.1
HSC1T3-700	0.01	0.03	○	700	249
HSC1T3-800	0.01	0.03	○	800	287.1
日光HSC1T2-600	0.01	0.02	○	600	77.1
日光HSC1T2-700	0.01	0.02	○	700	36.5

表 5-4 水熱法實驗數據

五、比較鍛燒法與水熱法將 CO₂ 轉換成甲醇之效率

由圖 5-5 可知以相同比例之鈣與鈦 (Ca : Ti=1 : 1) 在各溫度中，鍛燒法的反應效果均較水熱法好。

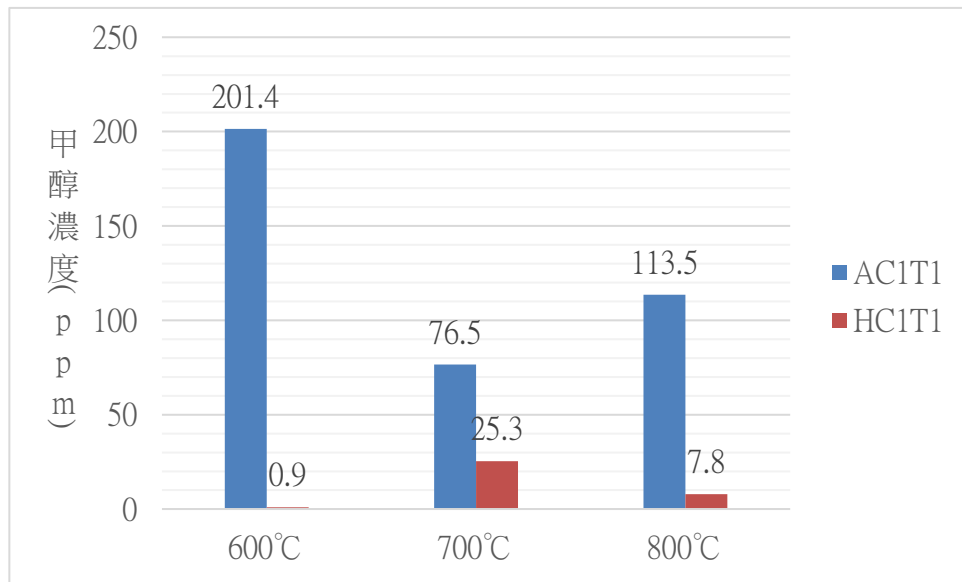


圖 5-5 相同比例之鈣與鈦在不同溫度下用鍛燒法及水熱法製成 CaTiO₃ 之反應效果圖

六、探討水熱法加入界面活性後與原先的差異

由圖 5-6 可知加入界面活性劑後的觸媒反應效果大幅上升甚至高於鍛燒法的反應效果。

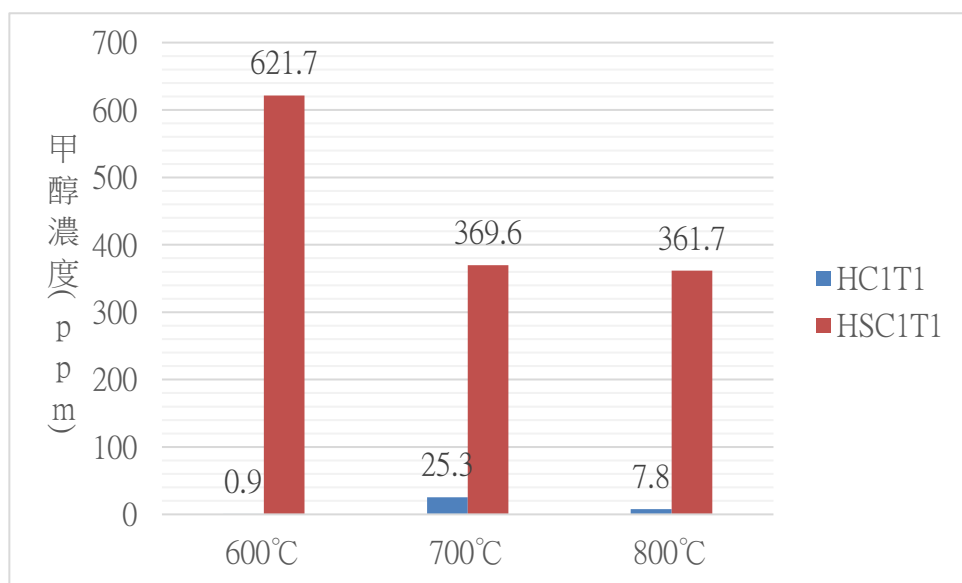


圖 5-6 有無界面活性劑之觸媒在不同溫度用水熱法製成 CaTiO₃ 之反應效果圖

七、比較不同比例之鈣碳以水熱法(加界面活性劑)製成 CaTiO_3 的差異，由圖 5-7 可知：

(一)在各比例中，600°C 均有較好的效果。

(二)600°C 時，1：1 與 1：2 的效果明顯高於 1：3 的效果。

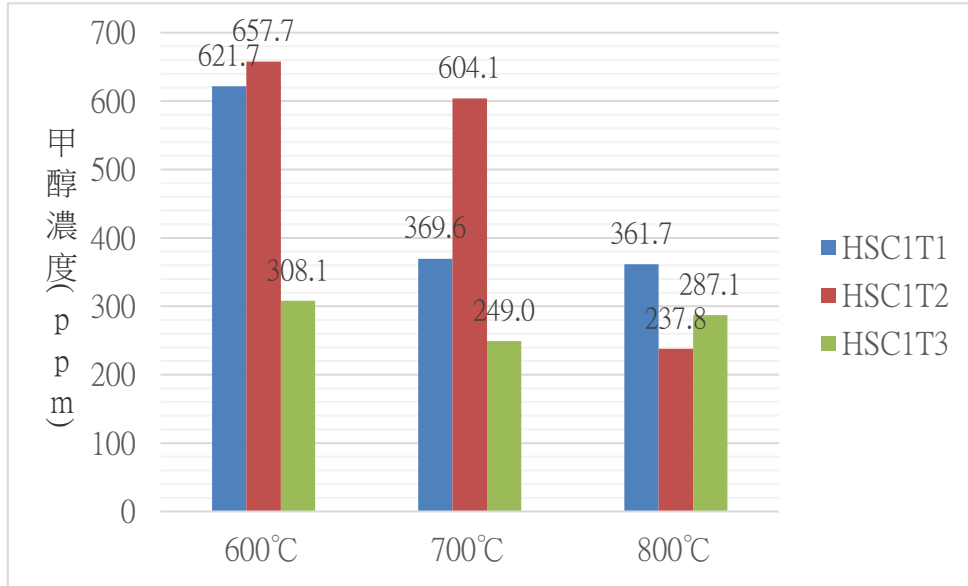


圖 5-7 不同比例之鈣與鈦加入界面活性劑在不同溫度下用水熱法製成 CaTiO_3 之反應效果圖

八、比較用日光照射同比例不同鍛燒溫度之鈣碳以水熱法(加界面活性劑)製成 CaTiO_3 的差異

由圖 5-8 可知鍛燒溫度 600°C 比 700°C 的效果更好。

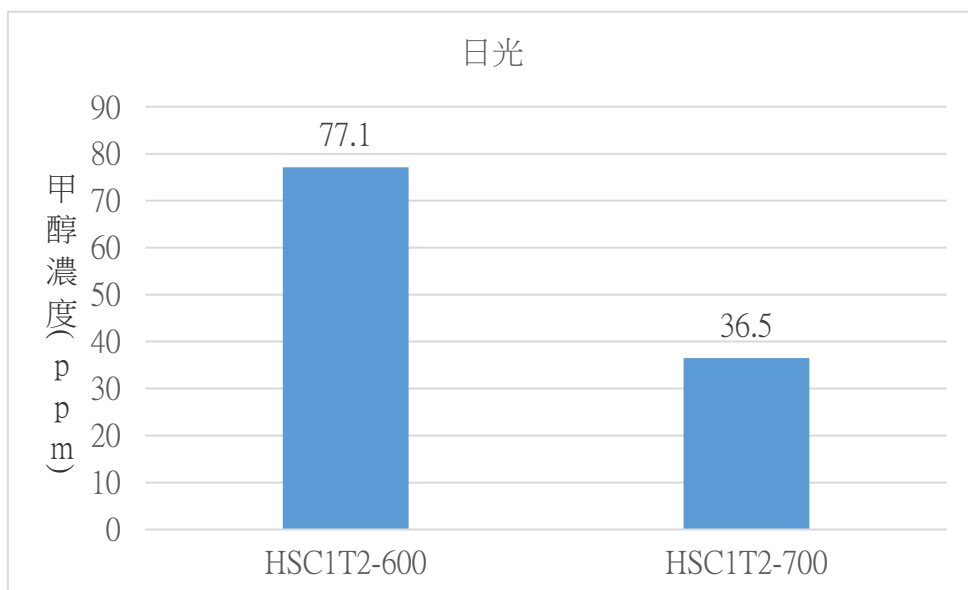
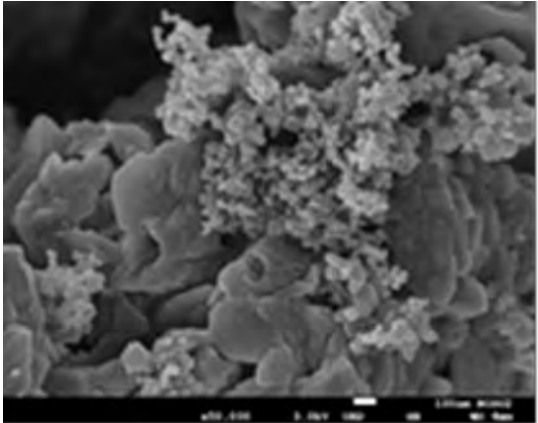
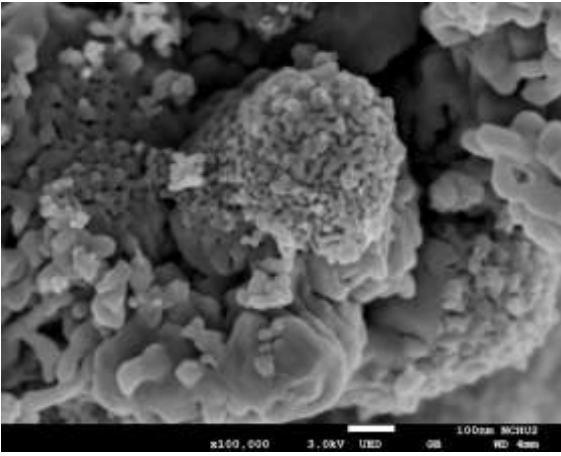
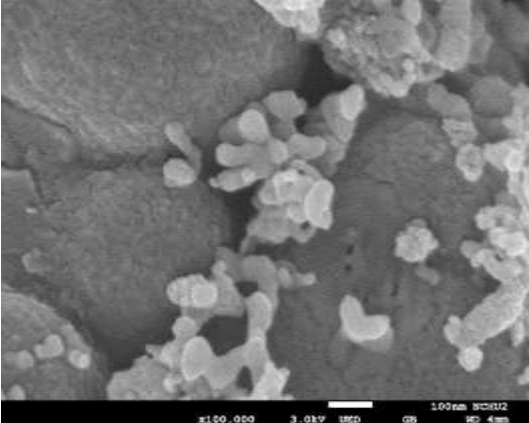


圖 5-8 同比例不同鍛燒溫度之鈣碳以水熱法(加界面活性劑)製成 CaTiO_3 之反應效果圖

九、儀器分析

(一)SEM(掃描電子顯微鏡)

<p>我們發現到此種觸媒表面排列較不具規則，代表以鍛燒法製造觸媒時，會產生較多雜質，這與 BET、XRD 的實驗結果相符。觸媒表面仍有發現部分孔洞，觸媒大小較不均勻，有些僅有約 30nm，但是也有大於 100nm 的。</p>	<p>圖 5-9-1-1 AC1T1-600</p>  <p>This SEM image shows a collection of irregular, porous particles. The particles vary in size and shape, with some appearing as small, rounded clusters and others as larger, more complex structures. The overall appearance is that of a non-uniform, porous material.</p>
<p>在水熱法加界面活性劑的圖中，能夠觀察到觸媒之表面形貌呈現以層狀的規則分佈，其珊瑚狀突觸大小大多約為 10-50 nm，此結果與 BET 之測定結果相符。除層狀分布之外，亦可觀察到部分類中空形微孔，我們將此歸因於界面活性劑將小分子在溶劑中有效分散，在進行高溫煅燒後，界面活性劑燒除後而殘留下的多孔性結構。此結構有助於增加比表面積以利於反應進行。</p>	<p>圖 5-9-1-2 HSC1T1-80-600</p>  <p>This SEM image displays a more regular, layered structure compared to the first sample. The particles are arranged in a somewhat ordered, coral-like pattern. The individual particles are smaller and more uniform in size, typically between 10 and 50 nm. There are also some larger, more complex structures visible.</p>
<p>我們發現此種觸媒表面排列並不均勻，而且表面觀察觸媒之顆粒分布較少，觸媒大小平均大多介於 10-50nm 之間。</p>	<p>圖 5-9-1-3 HC1T1-80-600</p>  <p>This SEM image shows a sparse distribution of irregular particles. The particles are smaller and more uniform in size, typically between 10 and 50 nm. There are also some larger, more complex structures visible.</p>

(二)元素分析

我們分別將鍛燒法與水熱法(加界面活性劑)作元素分析，比較下面兩表可看出以水熱法(加界面活性劑)製作出來的 CaTiO_3 較能產出與預期之原子比例 1 : 1 : 3 相符。

表 5-9-2-1 元素分析 AC1T1-600

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O K	67.97	84.49
Ca K	27.31	13.55
Ti K	4.72	1.96
Totals	100	

表 5-9-2-2 元素分析 HSC1T1-80-700

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O K	45.6	69.42
Ca K	29.35	17.84
Ti K	25.06	12.74
Totals	100	

(三)XRD 圖(X 光繞射分析圖)

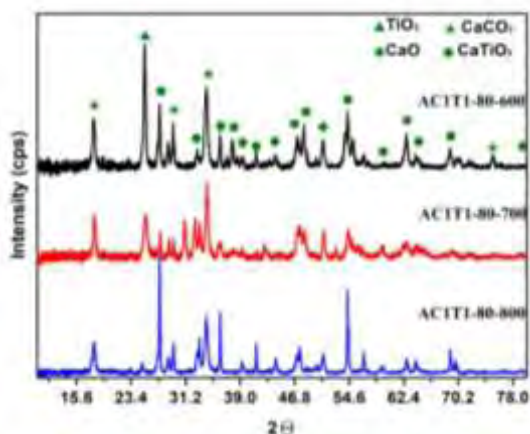


圖 5-9-3-1 鍛燒法

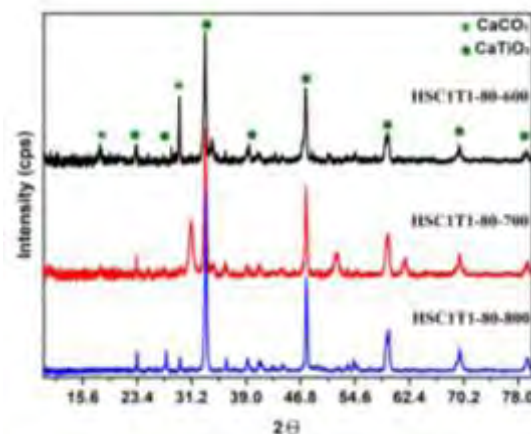


圖 5-9-3-2 水熱法（加界面活性劑）

比較鍛燒法與水熱法(加界面活性劑)之 XRD 圖，鍛燒法之產物除預期產物 CaTiO_3 外，含較多雜質（如 TiO_2 、 CaO 、 CaCO_3 ）。除此之外，我們還發現，當鍛燒溫度越高的時候，產物所含有的雜質較少。

(四)IR 圖(紅外光光譜圖)

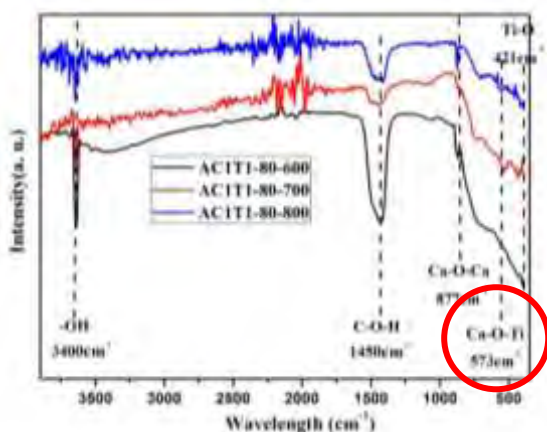


圖 5-9-4-1 鍛燒法

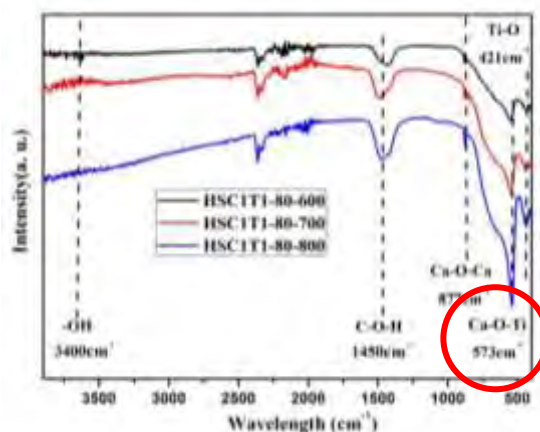


圖 5-9-4-2 水熱法（加界面活性劑）

由 IR 圖可發現：兩種方法所製造之觸媒在 573cm^{-1} 、 421cm^{-1} 時，都有產生 Ca-O-Ti 、 Ti-O 的鍵結，而 Ca-O-Ti 鍵結為產生降解所需之反應物，故兩種方法皆產生預期產物。

(五)PL 圖(螢光光譜儀)

經由此儀器比較觸媒與電子電洞的結合速率，若強度越強則與電子電洞結合速率越快，這樣不利於進行我們的反應。經由 PL 圖觀測電子電洞之結合速率，圖 5-9-5-1 中鍛燒法在 800°C 時之結合速率較 700°C 快，而圖 5-9-5-2 中水熱法加入介面活性劑之觸媒 700°C 時結合速率較 600°C 快，又電子電洞結合速率越快時降解效果越差，分析結果與數據相符。

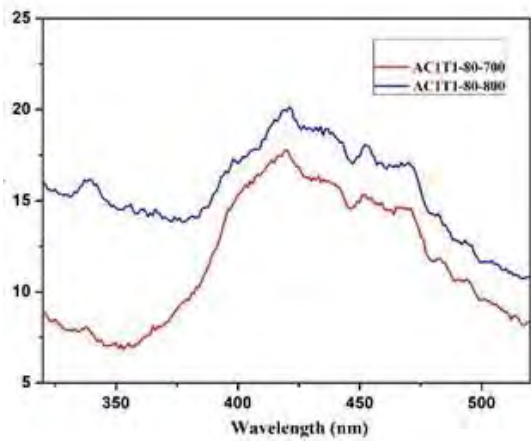


圖 5-9-5-1 鍛燒法

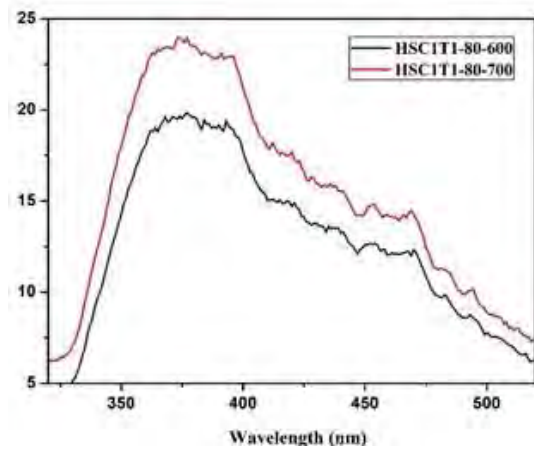


圖 5-9-5-2 水熱法

(六) BET 圖(孔洞分析儀)

1. (鍛燒法 AC1T1-600) 由 BET 圖形可知：觸媒的粒徑分布大多數是在 30~100nm 之間，顆粒較大，當壓力到達 0.9 左右時，吸附與脫附的量激增，圖形可看出遲滯現象較不明顯，可知孔洞所吸附的量造成之毛細現象不明顯，為狹縫型孔洞，表面積大小約為每克為 20.2m²。

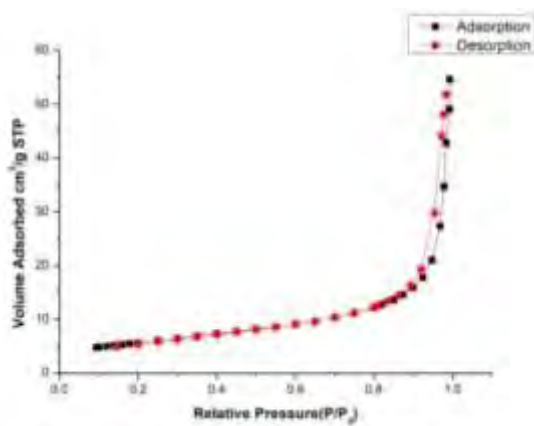


圖 5-9-6-1-1

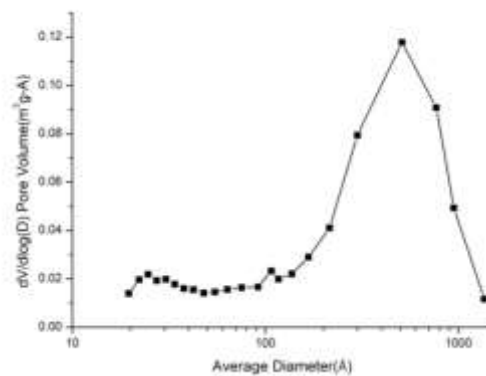


圖 5-9-6-1-2

2. (水熱法 HC1T1-80-600) 由 BET 分析圖可知，觸媒顆粒較鍛燒法小，大多數介於 10nm 附近，其表面積的大小為每克 29.1 m²，由圖形可看出，當相對壓力到達 0.7 的時候，因為吸附劑在孔洞凝結導致毛細現象造成吸附量大增，同時脫附曲線有遲滯現象，為典型的多孔性物質。

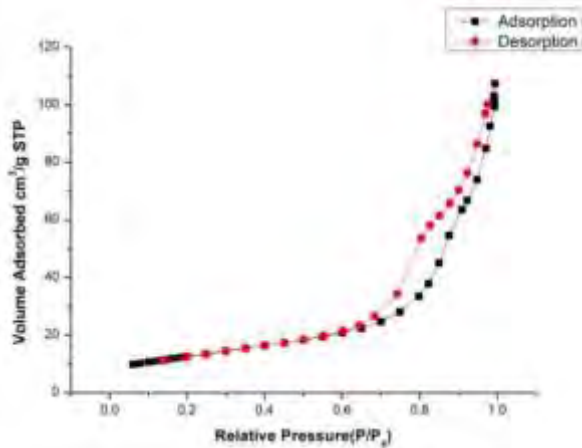


圖 5-9-6-2-1

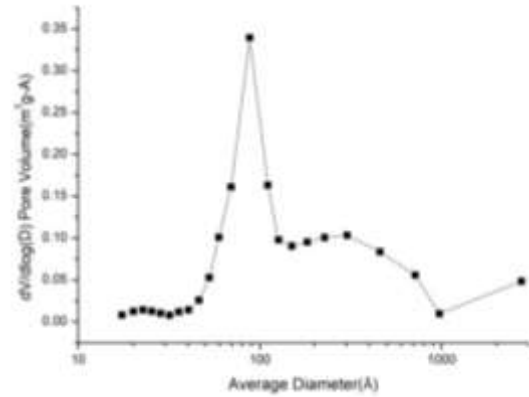


圖 5-9-6-2-2

3.(水熱法加介面活性劑 HSC1T1-80-600)由 BET 分析圖可知，觸媒顆粒較鍛燒法小，大多數介於 10nm 附近，也可以看出有觸媒團聚現象的產生，其表面積大小為每克 45.3 m²，為三種觸媒製造方法中最高的，由圖形可看出，當相對壓力到達 0.7 的時候，因為吸附劑在孔洞凝結導致毛細現象造成吸附量大增，同時脫附曲線有遲滯現象，為典型的多孔性物質。

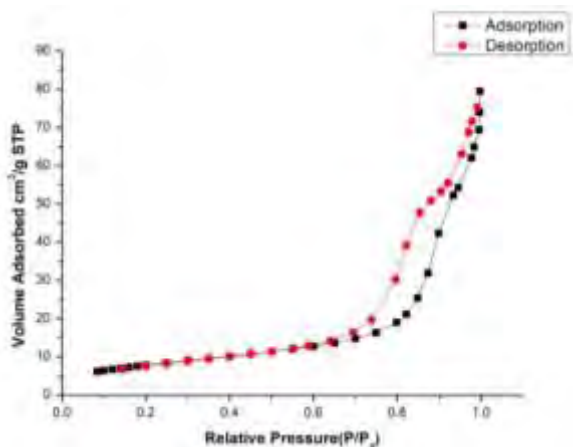


圖 5-9-6-3-1

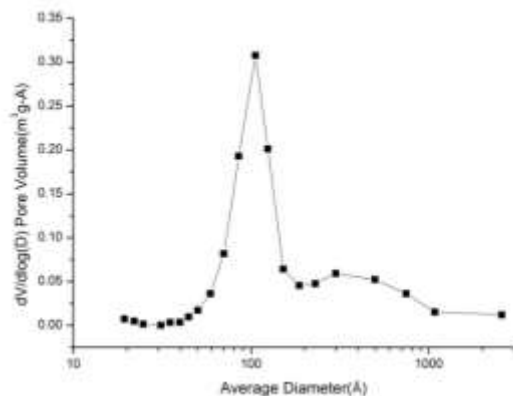


圖 5-9-6-3-2

陸、討論

一、鍛燒法與水熱法對觸媒反應之影響：

(一)可見光下反應性

由圖 5-5 可知在同樣的條件下，鍛燒法之反應效果較相同比例之水熱法好。

(二)SEM(掃描電子顯微鏡)

圖 5-9-1-1 與 5-9-1-3 可發現，鍛燒法或水熱法所形成之觸媒，表面堆積排列均不規則，但是以觸媒大小來判斷，是以水熱法的顆粒較小。

(三)BET(孔洞分析儀)

觸媒表面積水熱法 (29.1 m^2) 較鍛燒法 (20.2 m^2) 大，且水熱法孔洞屬於多孔性孔洞，鍛燒法為狹縫型孔洞。所以我們原本推論應該是水熱法的效果較好，但是實驗結果卻是鍛燒法較好。我們推測是因為以鍛燒法製造觸媒時，觸媒仍有較多未反應之雜質 CaO 氧化鈣，而氧化鈣與二氧化碳結合力較強，故有利於觸媒吸附二氧化碳所造成的。

二、有無界面活性劑(葡萄糖水溶液)對觸媒之影響：

(一)可見光下反應性，由圖 5-5 與 5-6 可知

1.無界面活性劑

沒有加入界面活性劑且由水熱法製成之觸媒降解的效果大多不佳。

2.有界面活性劑

當由水熱法加入葡萄糖製成之觸媒，其降解效果明顯提升，且降解效果比鍛燒法佳。

(二)SEM(掃描電子顯微鏡)與元素分析

1.由圖 5-9-1-1、5-9-1-2、5-9-1-3 三種製作觸媒方法之 SEM 可看出，水熱法加入界面活性劑製成的觸媒，其表面觸媒排列較為整齊，而且可看出有一些孔洞，有利於吸附二氧化碳，我們推測這有利於二氧化碳之光催化反應，且與實驗結果相符合。

2.由表 5-9-2-1 與表 5-9-2-2 元素分析圖中可發現，加入界面活性劑之觸媒較能形成與預想比例(Ca : Ti=1 : 1)相符之觸媒。

(三) BET(孔洞分析儀)

有 BET 的分析結果可發現，加入介面活性劑後的觸媒，其表面積大幅增加至 45.3 m^2 ，且觸媒粒徑大小較小，這些都有利於光催化反應之反應效率，這與實驗結果符合。

三、不同莫耳數比的鈣與鈦對觸媒之影響：

由表 5-4 可以判斷出，當鍛燒溫度相同，Ca : Ti 為 1 : 1 或 1 : 2 的時候，觸媒反應的效率其實差異不大，但是當 Ca : Ti 為 1 : 3 時，其觸媒反應性就大幅下降。

四、不同溫度下對觸媒之影響：

(一)可見光下反應性

1.圖 5-5 知鍛燒法之觸媒鍛燒溫度為 600°C 時皆有最佳的降解效果。

2.圖 5-5、5-6 知水熱法(無界面活性劑)之觸媒溫度對其無較大的影響。

3.圖 5-7 知水熱法(有界面活性劑)之觸媒在鍛燒溫度為 600°C 時皆有最佳的降解效果，我們推測可能是因為 600°C 時，觸媒雜質氧化鈣較其他溫度多，而氧化鈣對於二氧化碳有較強的吸附力 ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$)，有利於光催化反應進行，亦有可能是因為在 600°C 時，電子電洞結合速率較慢，自由電子與電洞有較長之反應時間所造成。

(二)PL 螢光光譜儀分析

1.圖 5-9-5-1 中鍛燒法在 800°C 時之電子電洞結合速率較 700°C 快，此不利於光催化反應之進行，故鍛燒法在 800°C 降解效果較 700°C 差。

2.圖 5-9-5-2 中比較水熱法加入界面活性劑之觸媒，700°C 時結合速率較 600°C 快，故水熱法在 700°C 時降解效果較差，上述分析與可見光下反應性得出之結果相符。

五、日光照射下之觸媒

(一)與可見光比較

由圖 5-7、5-8 可知照射日光比照射實驗室可見光的降解效果較差。

(二)以日光作為光源時，易受到實驗當日日照強度的影響。

柒、結論

一、由我們實驗結果與儀器分析，我們推論以下因素皆有可能影響光催化效果：

(一)觸媒表面積

(二)觸媒粒徑大小與堆積排列方式

(三)鈣與鈦兩種元素的比例

(四)鍛燒溫度

(五)電子電洞的結合速率

(六)光源種類

(七)雜質

二、根據本次研究成果，我們認為水熱法加入介面活性劑，鍛燒溫度 600°C，

鈣與鈦比例為 1：2 (HSC1T2-600) 時為本次研究之最佳條件。而在相同光源下，我們推測影響觸媒光催化反應效果因素中，最重要應為觸媒表面積：因為本次實驗，以水熱法加入介面活性劑的觸媒，被葡萄糖撐大了孔洞後，產生提升反應表面積的現象，所以皆具有良好的反應性。

三、以 CaTiO_3 作為光催化反應之觸媒將二氧化碳轉換成甲醇，經過我們上網查詢，有文獻轉換濃度可達 1000ppm 以上，而本次實驗最大值約 650ppm，尚有一段差距，或許是因為時間的不足，我們無法找到最佳反應條件所造成。但是我們日後仍會繼續研究，嘗試更多觸媒比例或界面活性劑之劑量，製造出反應活性更佳之觸媒，降低大氣中的二氧化碳，減緩溫室效應，為我們的環境盡一份心力。

捌、參考資料及其它

一、中華民國第 56 屆中小學科學展覽會 • 否極「鈦」來——無法吸收的可見光「銀」來幫

二、基礎化學（二）(泰宇版)

三、SEM 原理：

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%89%AB%E6%8F%8F%E7%94%B5%E5%AD%90%E6%98%BE%E5%BE%AE%E9%95%9C>

四、XRD 原理：

<https://zh.wikipedia.org/wiki/X%E5%B0%84%E7%BA%BF%E8%A1%8D%E5%B0%84%E4%BB%A>

[A](#)

【評語】 052405

本作品是以蛋殼作為原料，鍛燒製成的碳酸鈣，並與鈦酸四丁酯藉由水熱法或與二氧化鈦直接鍛燒法製造光觸媒(CaTiO_3)，探討在可見光照射下，將 CO_2 還原成甲醇的效率。題材具環境生態保護意義對地球永續有多重優勢，一方面使用日常生活中的資源回收做成有用光觸媒，將 CO_2 轉換成的甲醇可作為燃料使用，走向綠能也減緩全球暖化所造成的問題，值得鼓勵。整體而言，實驗結果分析內容清晰，觀念條理尚屬分明。

本作品採用不同配方及比例製作光觸媒，以提升二氧化碳還原成甲醇效率，具科學應用價值，實驗結果發現加入介面活性劑 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)5% 以水熱法製備的光觸媒將二氧化碳還原成甲醇之效果最大可達 650ppm，相當接近文獻最佳值。目前雖已有相當具體的成果，後續材料製備條件仍有優化空間，例如，去除蛋膜及蛋殼雜質，研磨至適當尺寸之操作方式，皆將影響後續光觸媒品質及還原反應效率。還有鍛燒法與水熱法僅考慮攝氏 600, 700, 800 三種溫度，但攝氏 600 卻最佳，為何不考慮攝氏 500 度。

本作品使用相當多元的分析工具，觀察其各別特性對於將二氧化碳轉換成甲醇反應效率可能的影響，建議多參考文獻，藉以解釋

影響轉化效率之因素。其他尚需改善的還有 GC 分析實驗，宜加入量測其他碳氫化合物產物，因甲醇可能並非唯一產物。

摘要

本次實驗的目的是以蛋殼作為原料，比較水熱法與直接鍛燒法兩種製造光觸媒(CaTiO₃)的方法，探討其在可見光照射下，將CO₂還原成甲醇的效率。之後我們找出最佳反應觸媒後，以日光取代實驗室的光源，觀察其將二氧化碳轉換成甲醇反應效率。經由CO₂轉換成的甲醇可作為燃料使用，藉此捕捉碳、減緩全球暖化所造成的問題。目前以實驗室的光源照射，我們觸媒將二氧化碳還原成甲醇之效果最大可達650ppm。在日光下的的轉換效率則約可以達到77ppm。我們希望往後透過不同的配方與比例製造觸媒，提高觸媒反應效率，使觸媒除了在實驗室，更實際應用在日常生活中。

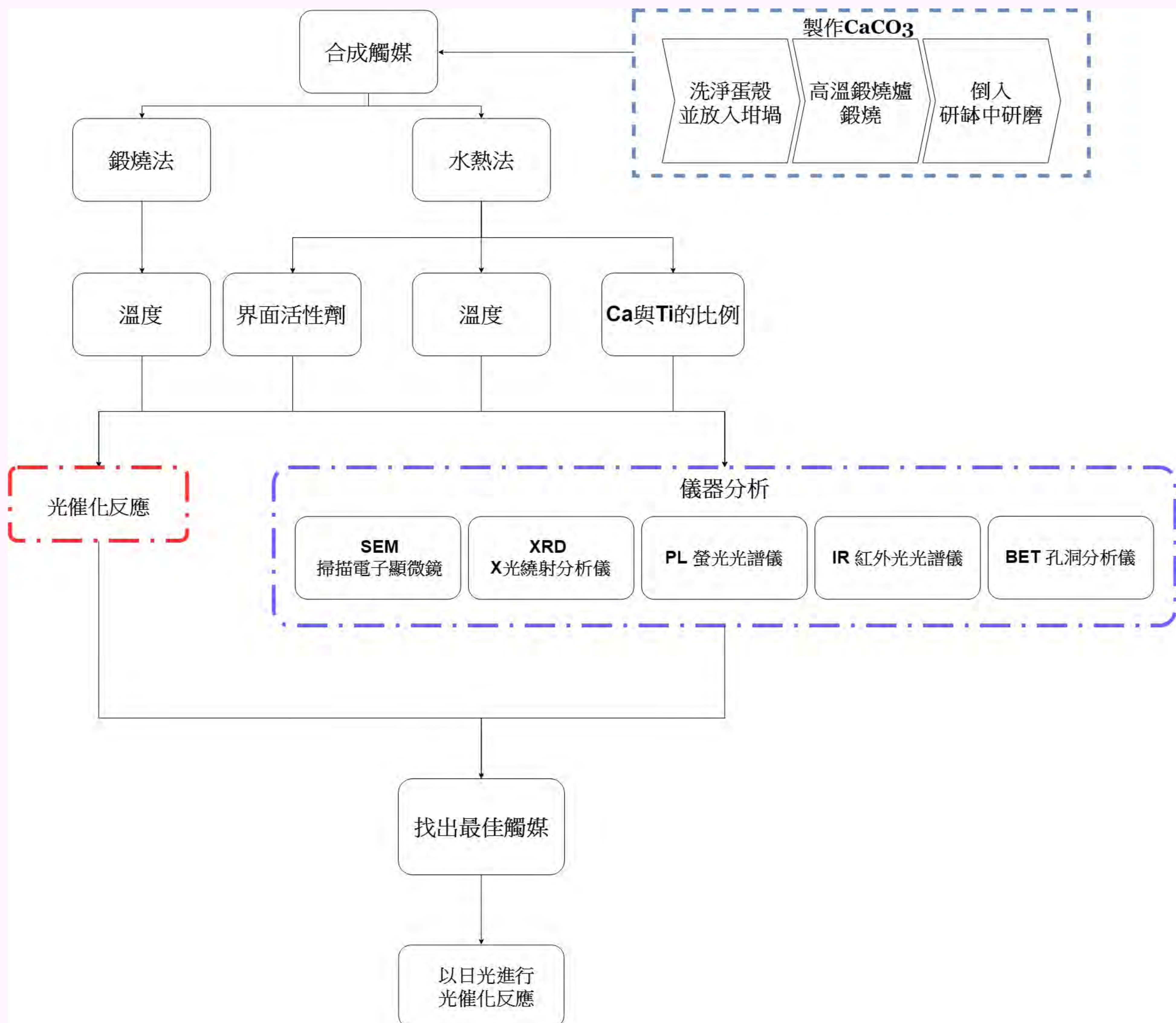
壹、研究動機與目的

- 一、以鍛燒法製作光觸媒(CaTiO₃)，進行光催化反應。
- 二、以水熱法製作光觸媒(CaTiO₃)，進行光催化反應。
- 三、將光觸媒(CaTiO₃)進行儀器分析。
- 四、以太陽光照射最佳觸媒，觀察其反應效率。

貳、研究藥品與器材

- 一、藥品：無水酒精、去離子水、二氧化鈦、5%葡萄糖水溶液、鈦酸四丁酯、氫氧化鈉、蛋殼
- 二、研究器材：燒杯(100ml、500ml)、磁性攪拌子、抽氣過濾機、瓷濾斗、橡膠套環、濾紙、刮杓、溫度計、量筒、坩堝、秤量紙、固定夾、研鉢、錐形瓶、封口膜、磁石攪拌器、烘箱、滴定管、5毫升針筒(含針頭)、塑膠軟管、滴管、腳架、相機、可程式電氣高溫爐、電子天平、掃描式電子顯微鏡SEM、孔洞分析儀BET、氣相層析儀GC、光化學反應裝置、紅外線光譜儀IR、螢光光譜儀PL、X光繞射分析儀XRD

參、研究過程與方法



肆、實驗結果與討論

一、觸媒效率

圖4-1-1 直接鍛燒法反應結果

直接鍛燒法	Ca(mole)	Ti(mole)	鍛燒溫度(°C)	濃度(ppm)
AC1T1-600	0.01	0.01	600	201.4
AC1T1-700	0.01	0.01	700	76.5
AC1T1-800	0.01	0.01	800	113.5

圖4-1-2 水熱法反應結果

水熱法	Ca(mole)	Ti(mole)	5%C ₆ H ₁₂ O ₆ (aq)	鍛燒溫度(°C)	濃度(ppm)
HC1T1-600	0.01	0.01		600	0.9
HC1T1-700	0.01	0.01		700	25.3
HC1T1-800	0.01	0.01		800	7.8
HSC1T1-600	0.01	0.01	○	600	621.7
HSC1T1-700	0.01	0.01	○	700	369.6
HSC1T1-800	0.01	0.01	○	800	361.7
HC1T2-600	0.01	0.02		600	1.6
HC1T2-700	0.01	0.02		700	16.7
HC1T2-800	0.01	0.02		800	247
HSC1T2-600	0.01	0.02	○	600	657.7
HSC1T2-700	0.01	0.02	○	700	604.1
HSC1T2-800	0.01	0.02	○	800	237.8
HC1T3-600	0.01	0.03		600	2.3
HC1T3-700	0.01	0.03		700	1.5
HC1T3-800	0.01	0.03		800	2.1
HSC1T3-600	0.01	0.03	○	600	308.1
HSC1T3-700	0.01	0.03	○	700	249
HSC1T3-800	0.01	0.03	○	800	287.1
日光HSC1T2-600	0.01	0.02	○	600	77.1
日光HSC1T2-700	0.01	0.02	○	700	36.5

二、鍛燒法&水熱法&界面活性劑

- 由圖4-2-1可知以相同比例之 (Ca:Ti=1:1) 在各溫度中，鍛燒法的反應效果均較水熱好
- 由圖4-2-2可知加入界面活性劑後的觸媒反應效果大幅上升且高於鍛燒法的反應效果。

➔ 反應效果: 界面活性劑 > 鍛燒法 > 水熱法

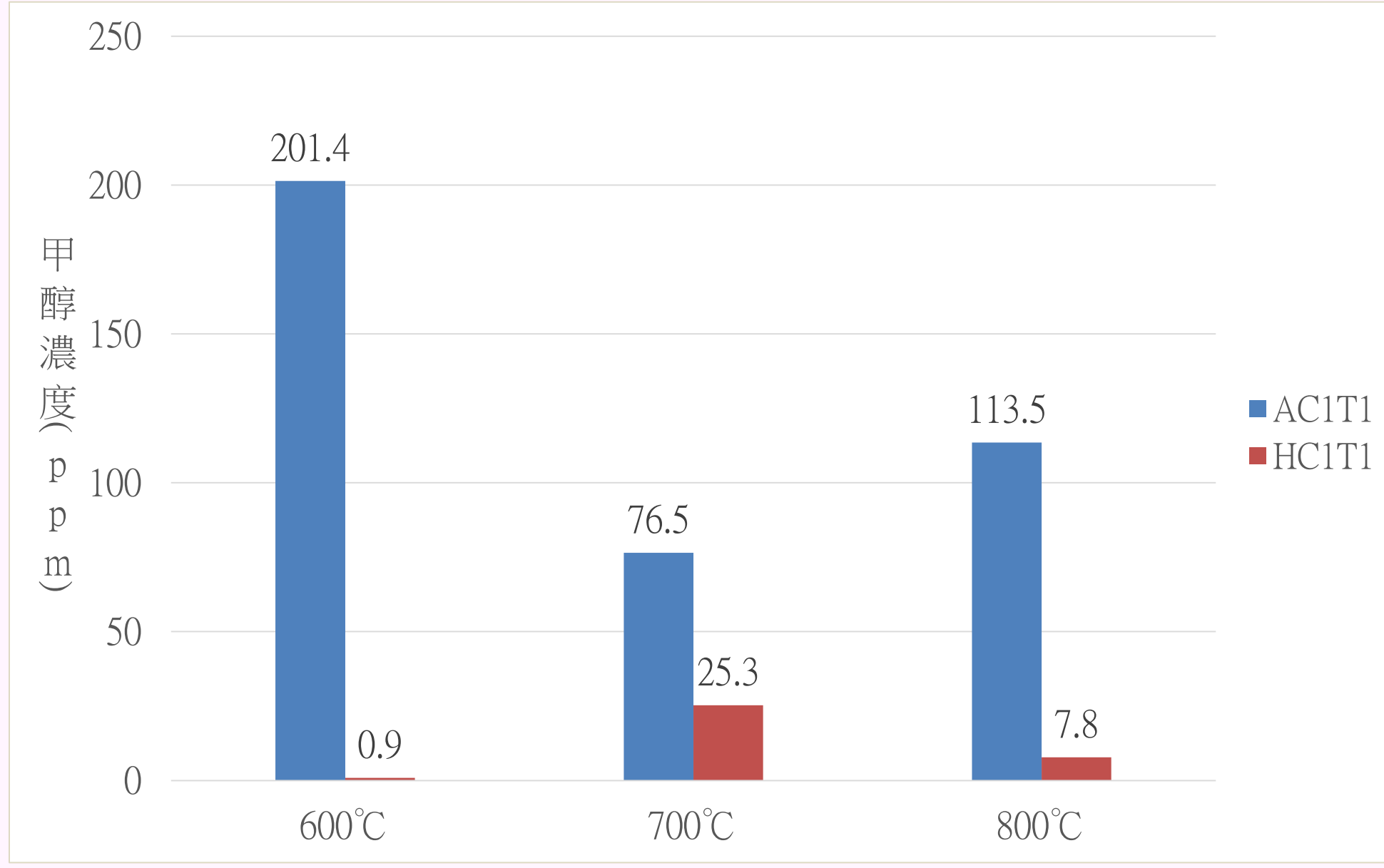


圖4-2-1 鍛燒法與水熱法(無界面活性劑)

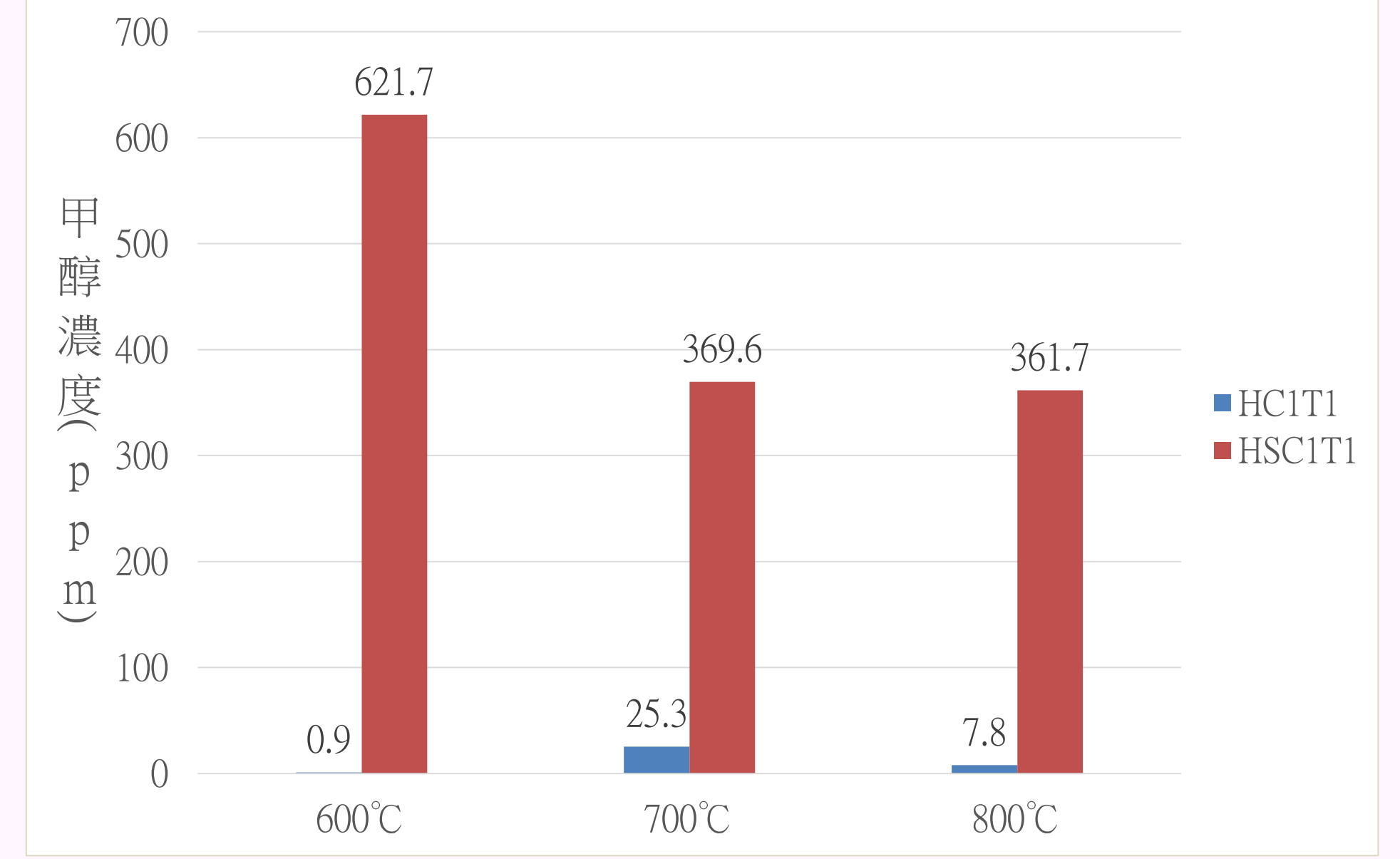


圖4-2-2 水熱法(有界面活性劑)與水熱法(無界面活性劑)

三、比例關係

- Ca:Ti在1:3時的反應效果最差
- 各比例中，600°C均有較好的效果

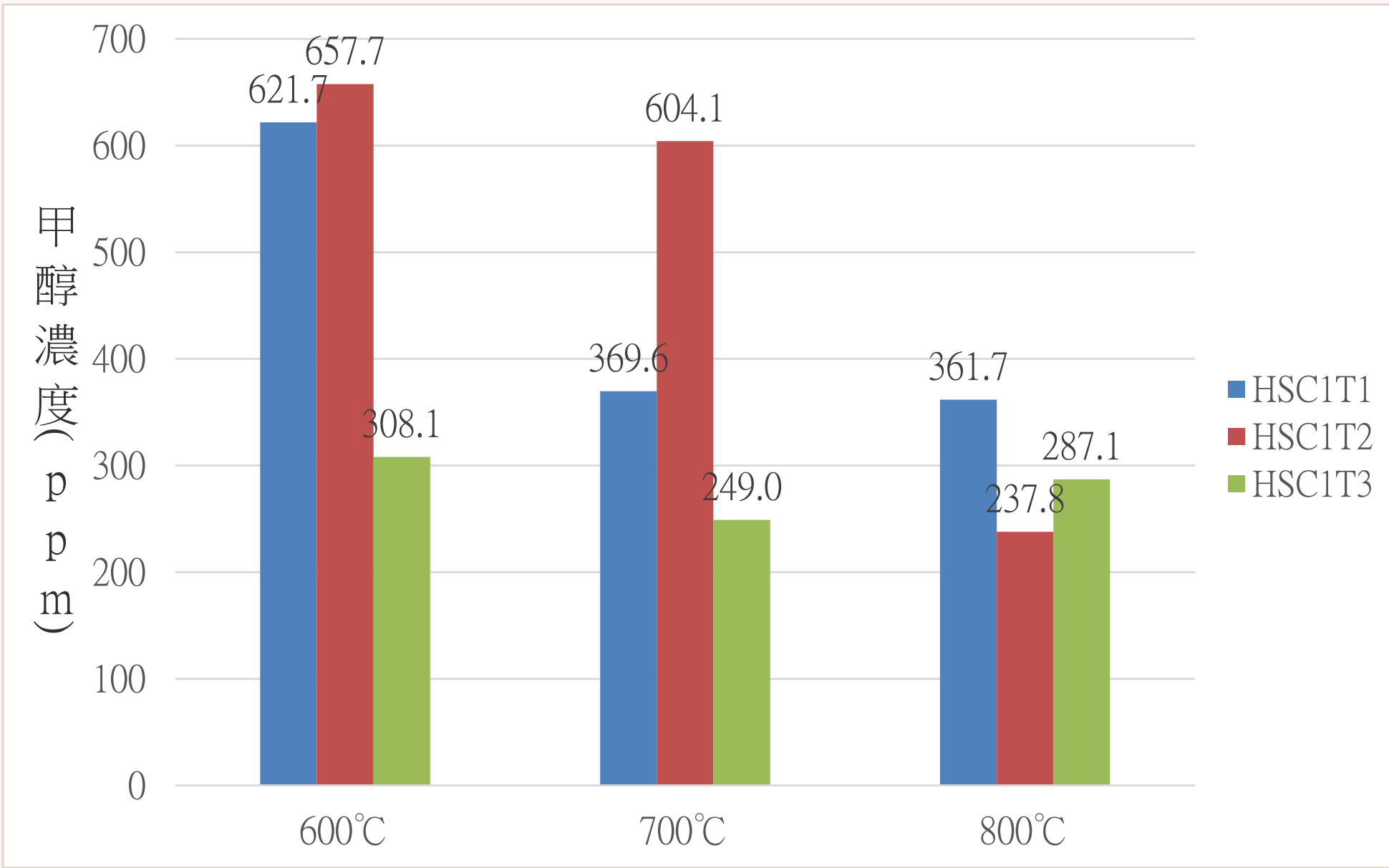


圖4-3 水熱法(有界面活性劑)

四、在日光下反應

由圖4-4可知鍛燒溫度600°C比700°C的效果更好。

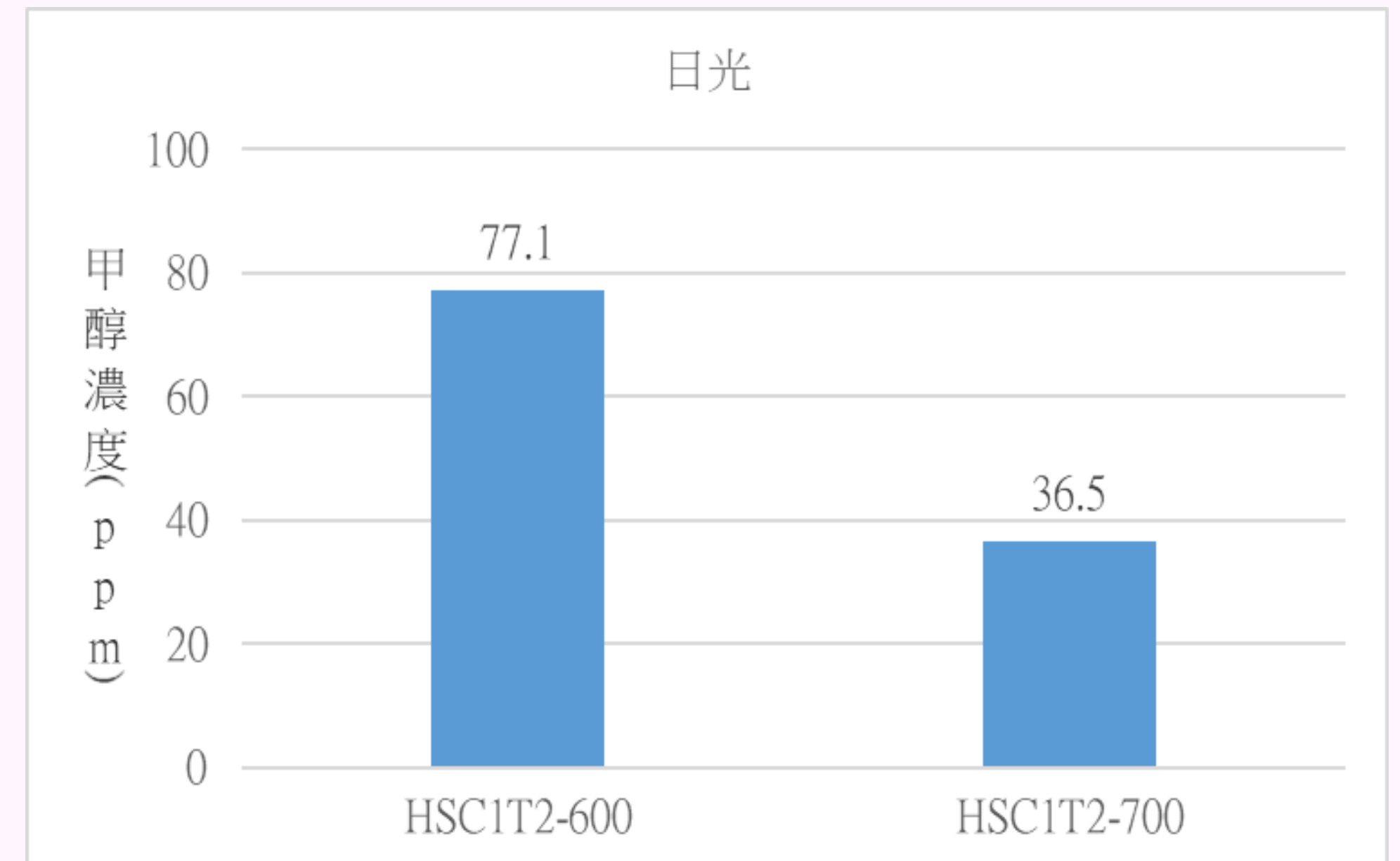


圖4-4 日光(有界面活性劑)

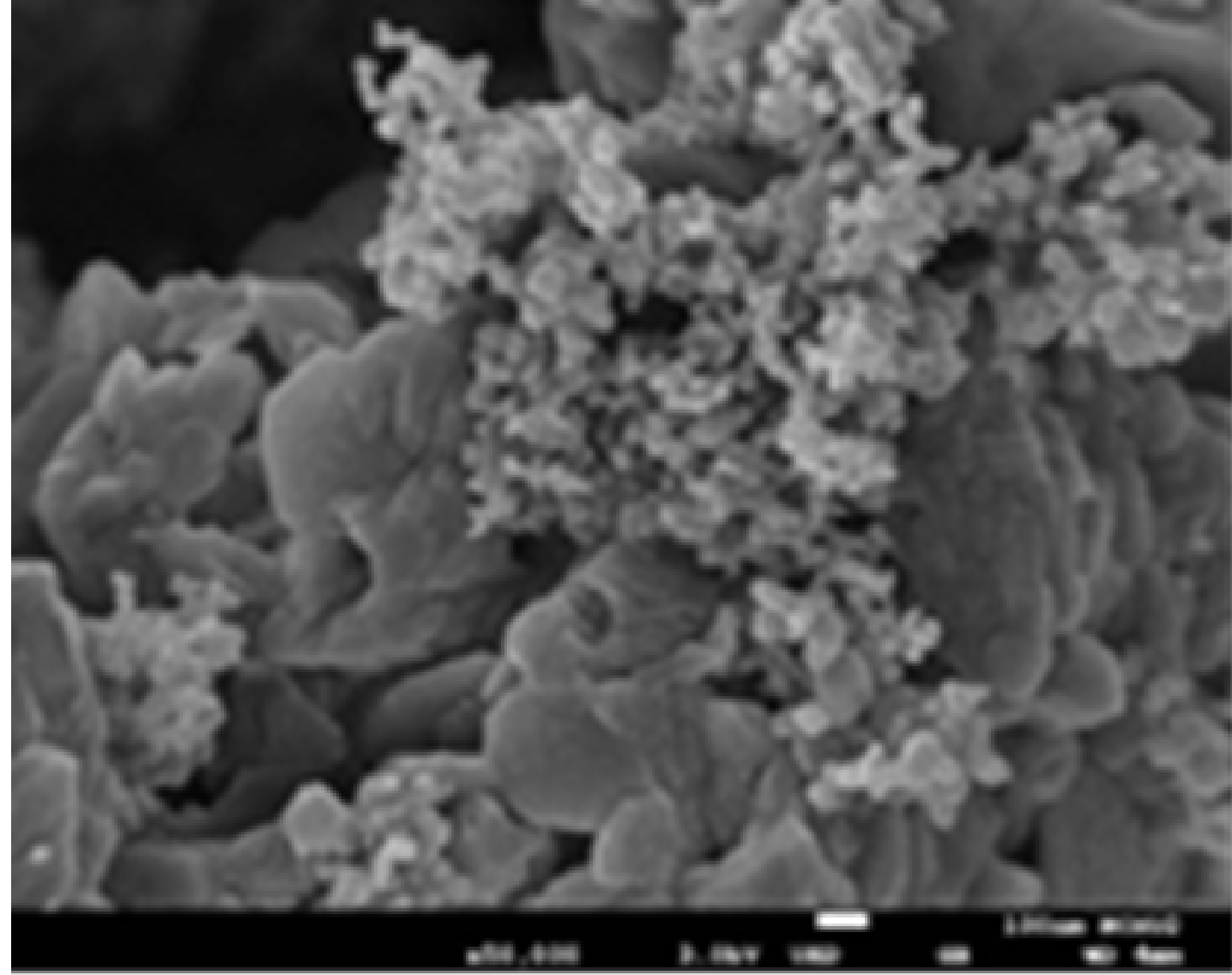
五、分析圖

(一)SEM(掃描電子顯微鏡)

直接鍛燒法

較不具規則，較多雜質。表面仍有部分孔洞，大小較不均勻，分布於30nm-100nm。

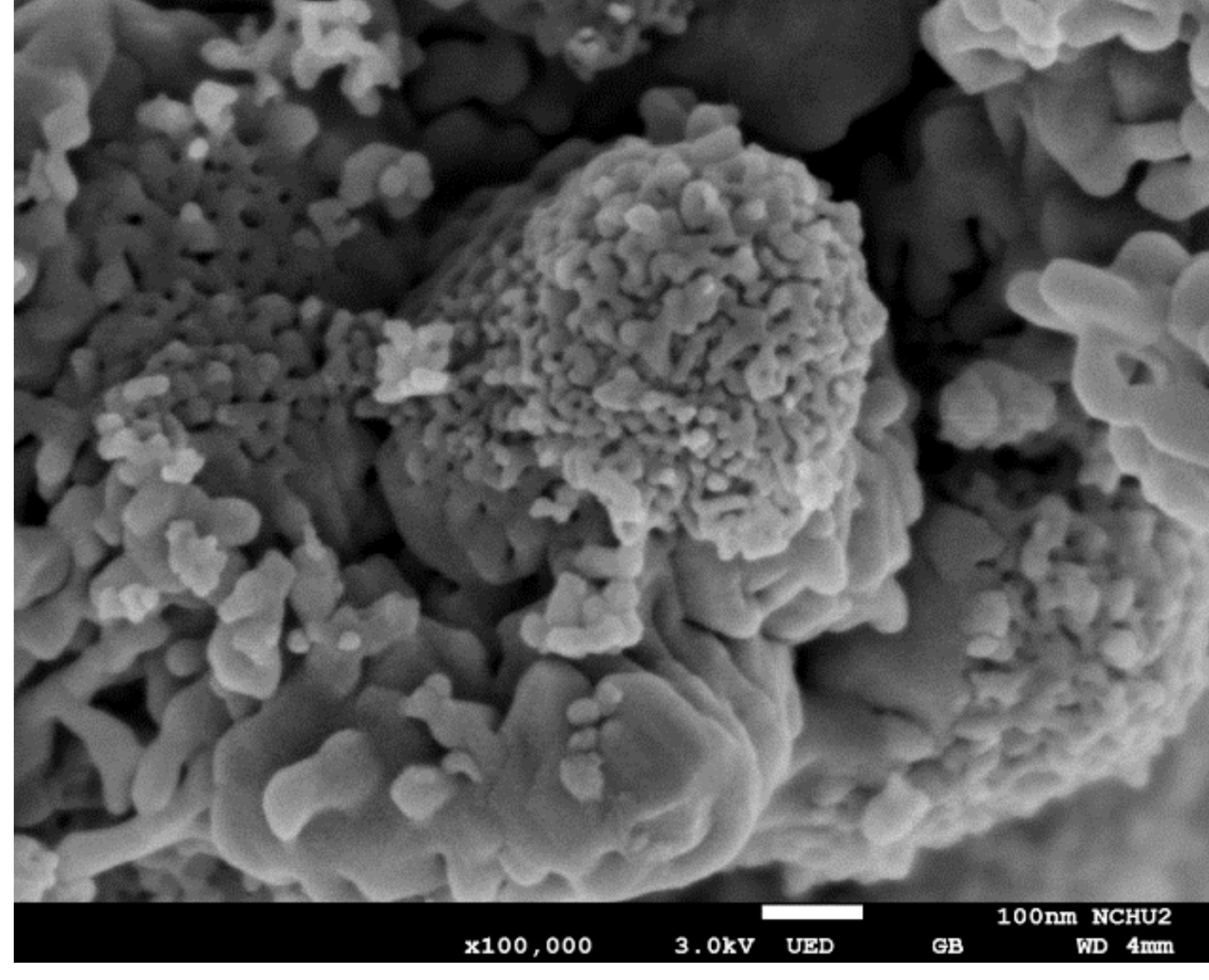
圖4-5-1-1 ACIT1-600



水熱法(有界面活性劑)

表面以層狀規則分佈，珊瑚狀突觸大小約為10-50nm。部分為中空形微孔，為多孔性結構。

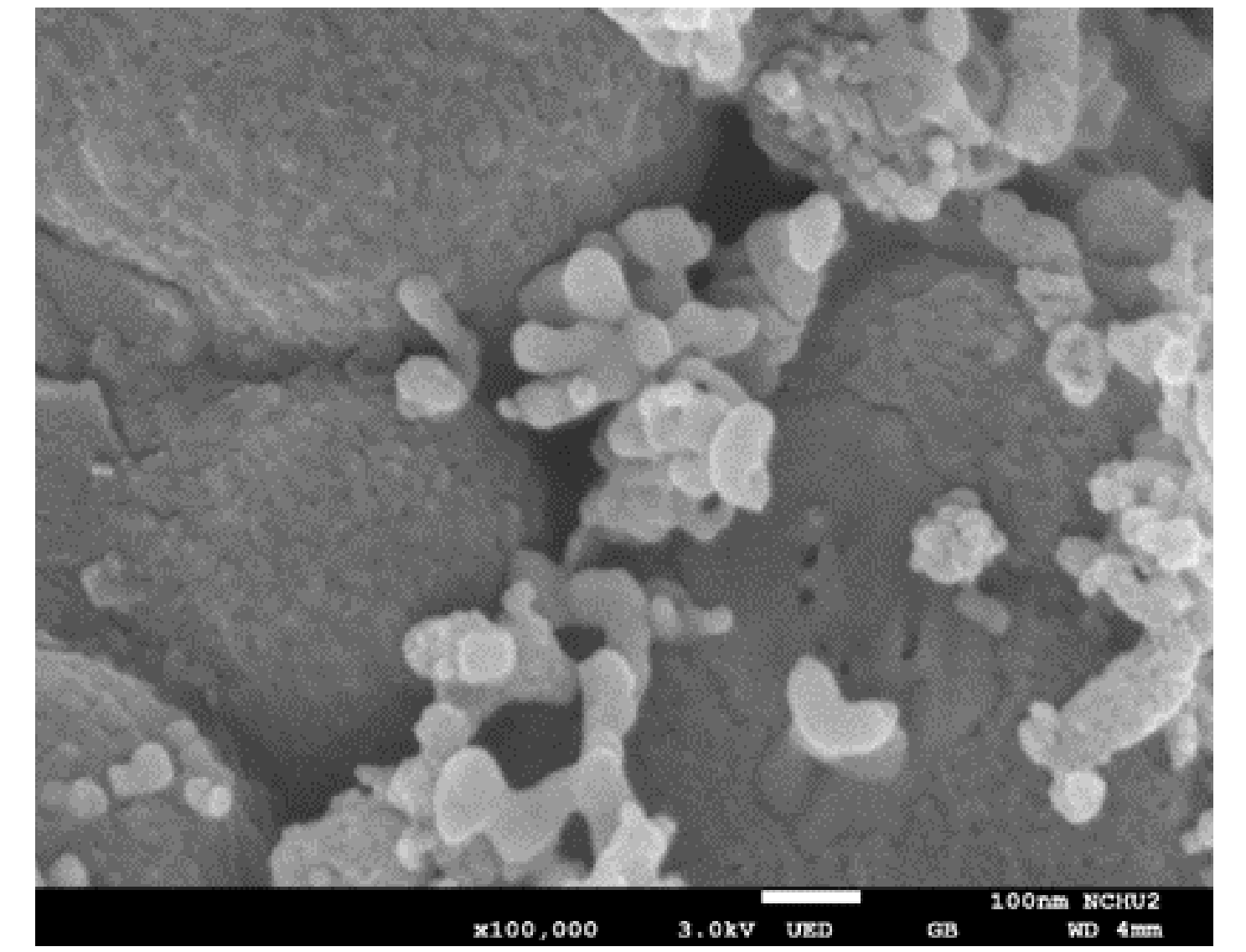
圖4-5-1-2 HSCIT1-80-600



水熱法(無界面活性劑)

表面排列並不均勻，觸媒之顆粒分布較少，大小平均大多介於10-50nm之間。

圖4-5-1-3 HCIT1-80-600



(二)元素分析

以水熱法(加界面活性劑)製作出來CaTiO₃較能產出與預期之原子比例1:1:3相符

表4-5-2-1 ACIT1-600

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O K	67.97	84.49
Ca K	27.31	13.55
Ti K	4.72	1.96
Totals	100	

表4-5-2-2 HSCIT1-80-700

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O K	45.6	69.42
Ca K	29.35	17.84
Ti K	25.06	12.74
Totals	100	

(三)XRD圖(X光繞射分析圖)

比較兩XRD圖，鍛燒法之產物除預期產物CaTiO₃外，含較多雜質(如TiO₂、CaO、CaCO₃)。而水熱法之產物所含有之雜質較少。

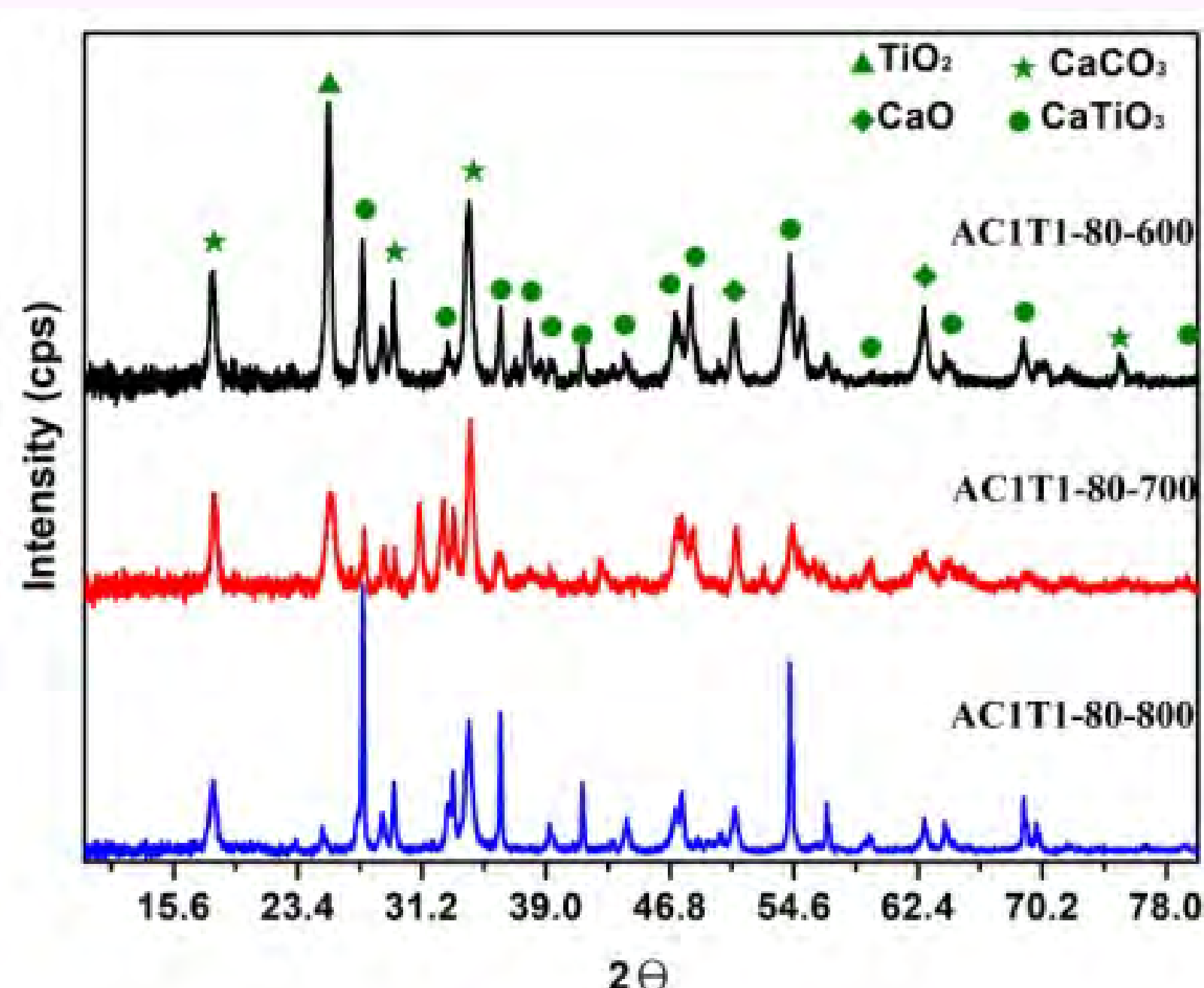


圖4-5-3-1 鍛燒法

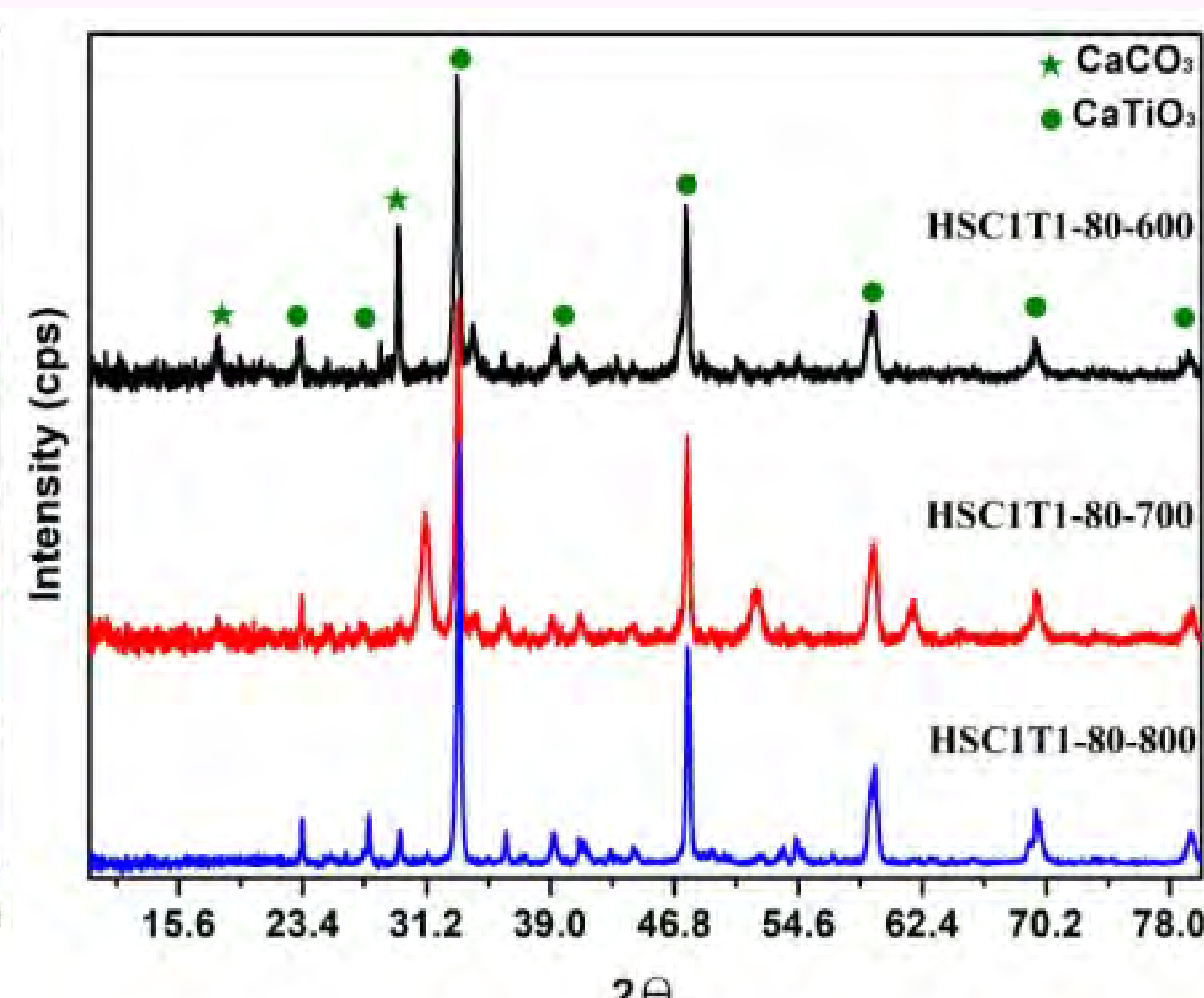


圖4-5-3-2 水熱法(加界面活性劑)

(四)IR圖(紅外光光譜圖)

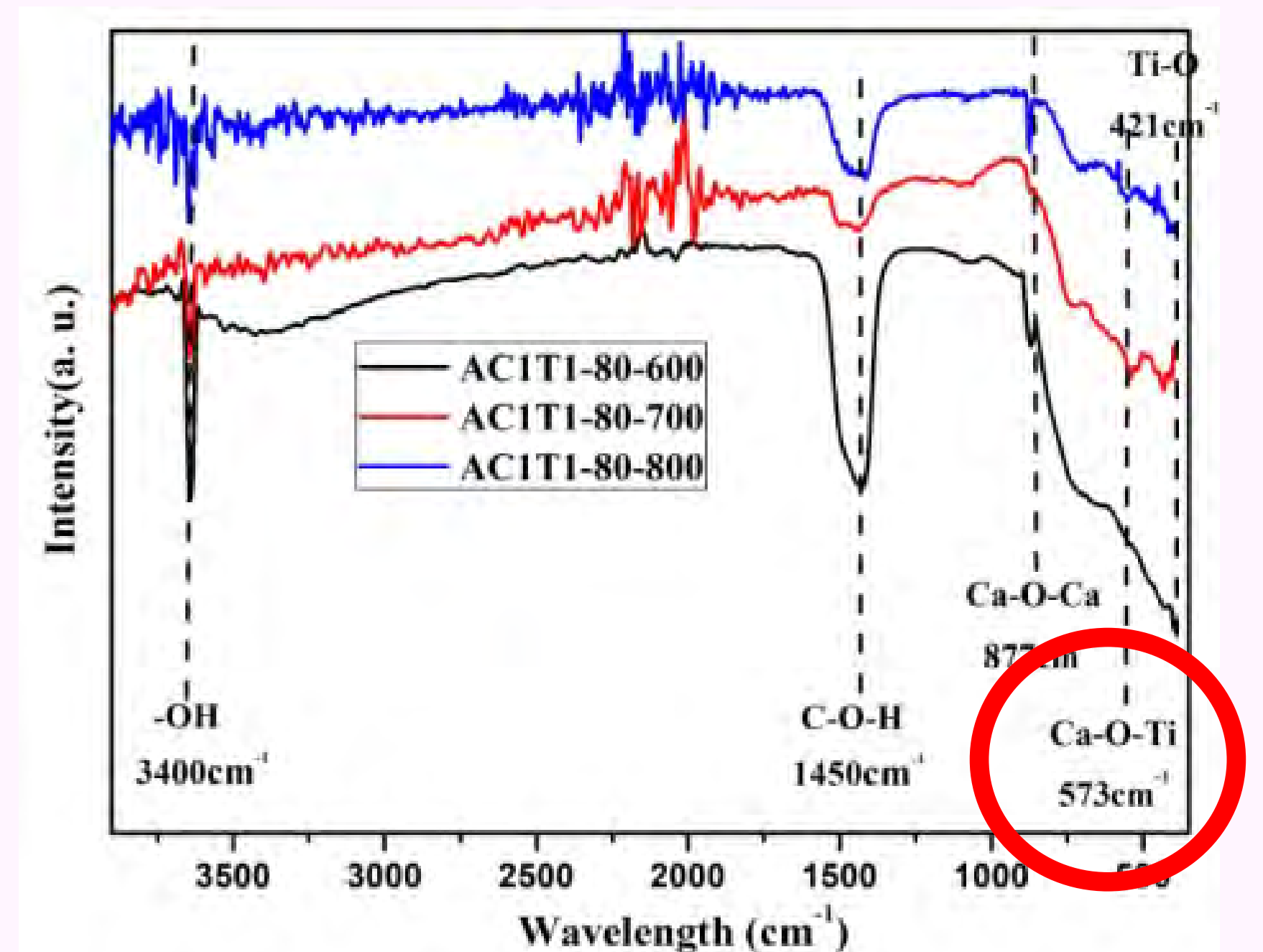


圖4-5-4-1 鍛燒法

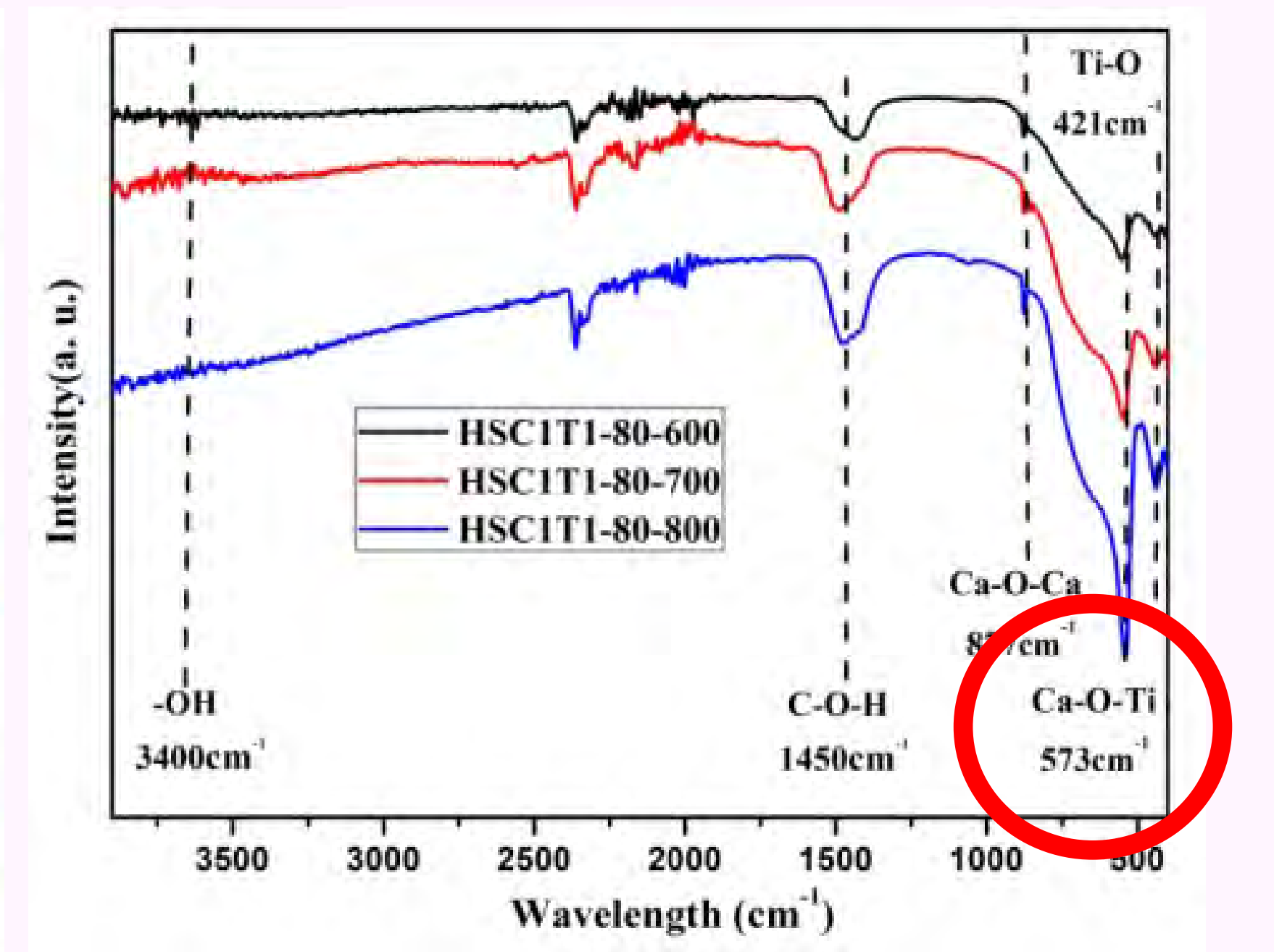


圖4-5-4-2 水熱法(加界面活性劑)

(五)PL圖(螢光光譜儀)

電子電洞結合速率越快時降解效果越差。鍛燒溫度較低時，結合速率較慢，故降解效果較好。

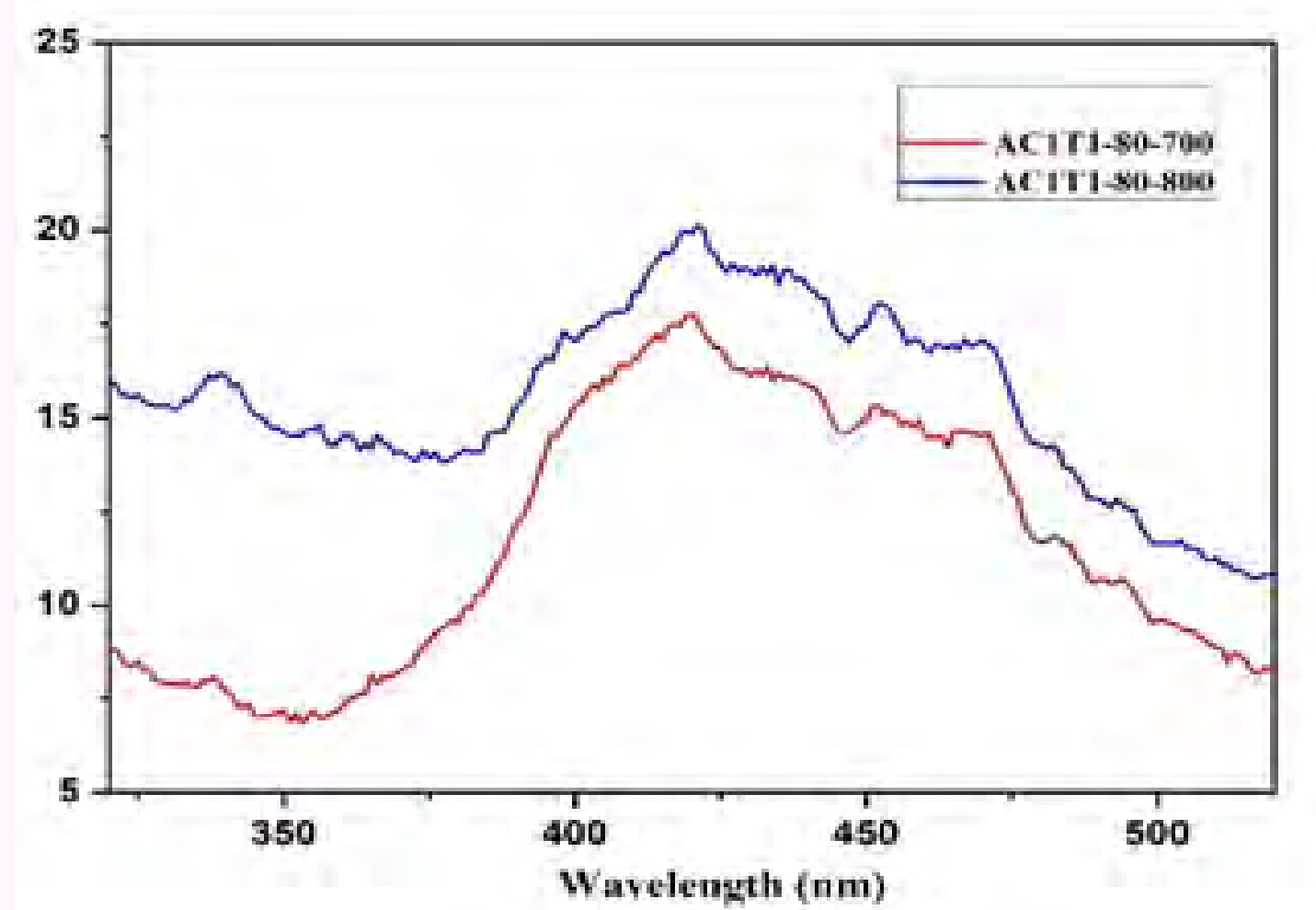


圖4-5-5-1 鍛燒法

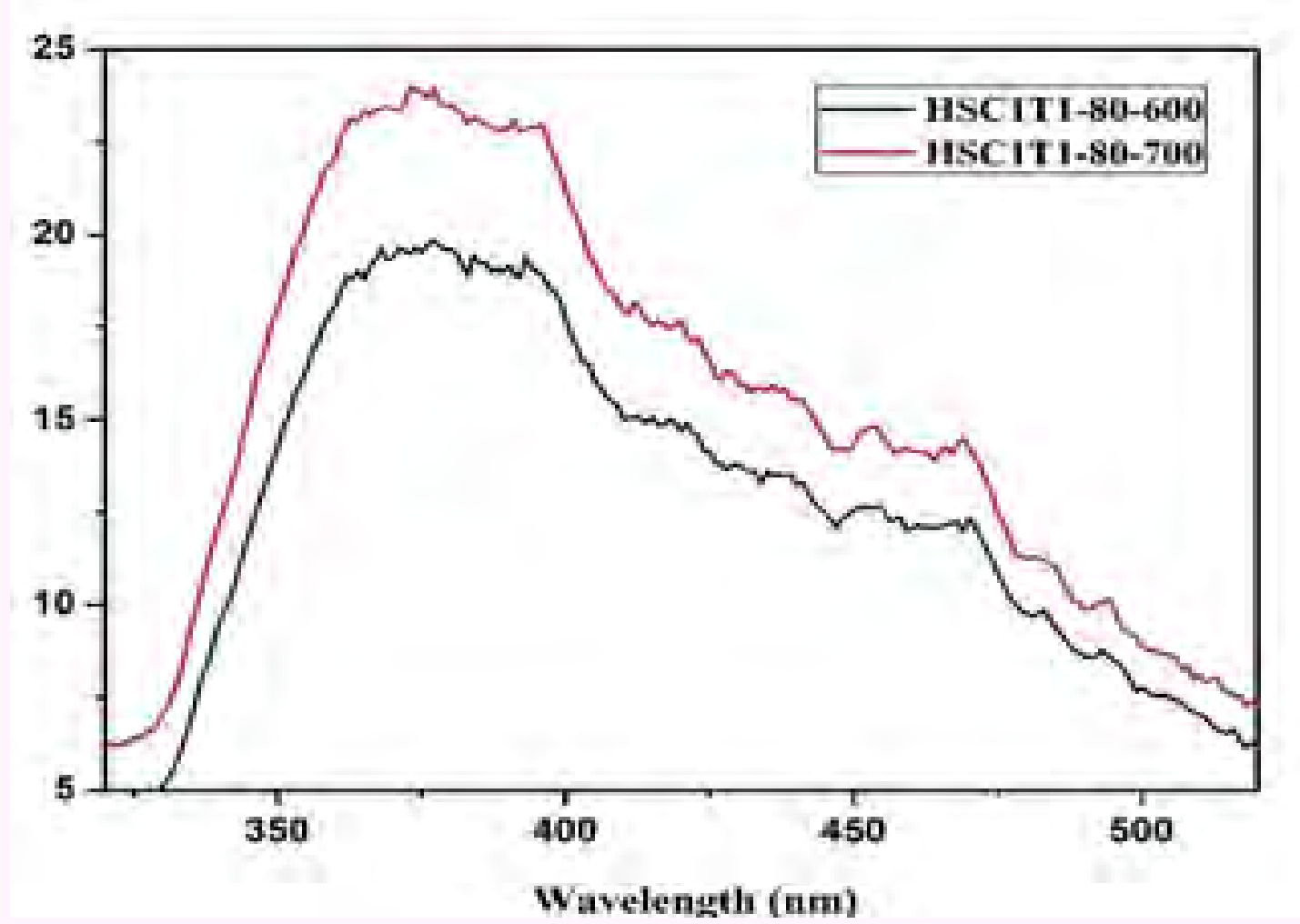


圖4-5-5-2 水熱法(加界面活性劑)

(六)BET圖(孔洞分析儀)

1. (鍛燒法AC1T1-600)：觸媒的粒徑分布大多數是在30~100nm之間，顆粒較大，表面積大小約為每克為20.2m²。

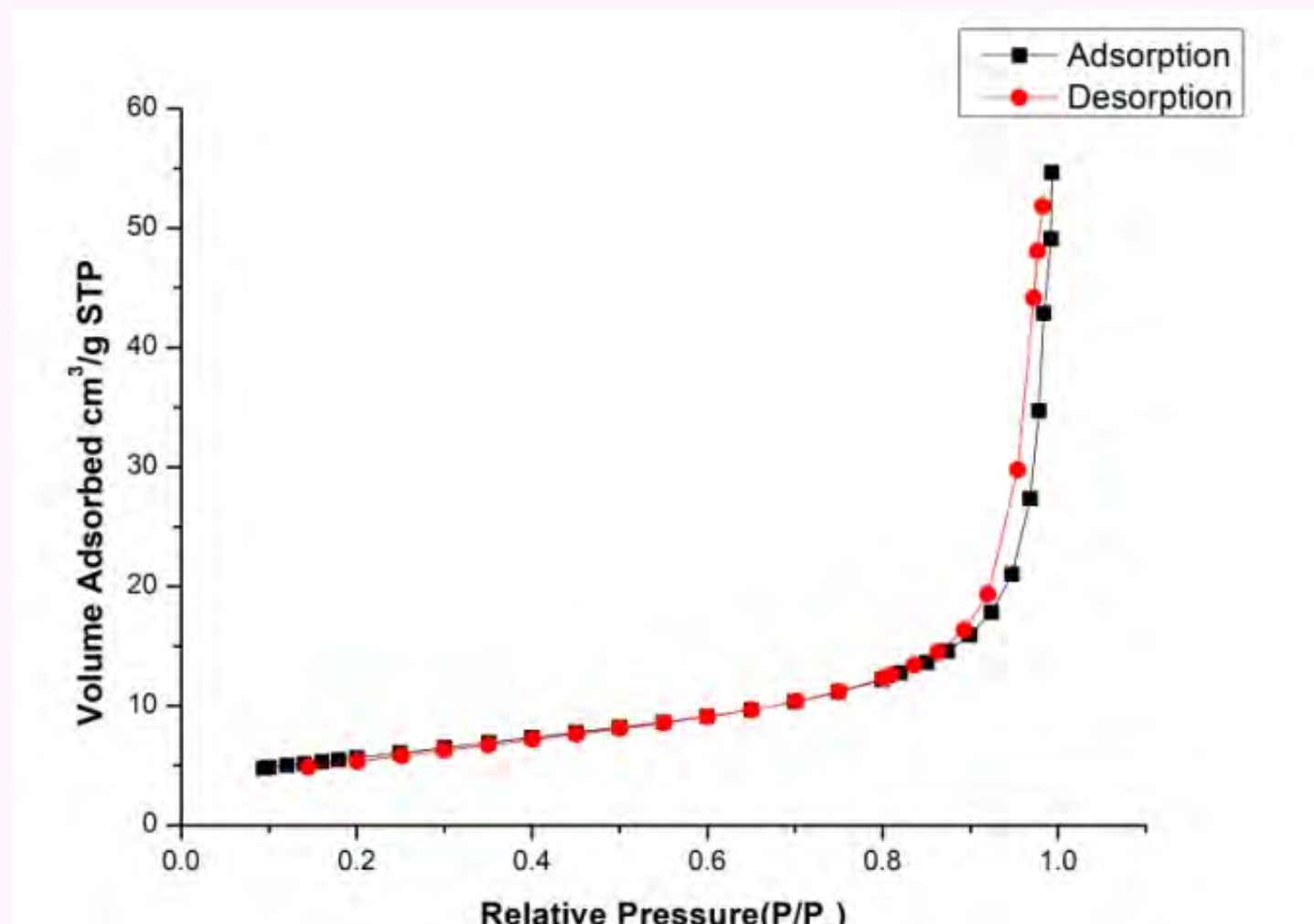


圖4-5-6-1-1

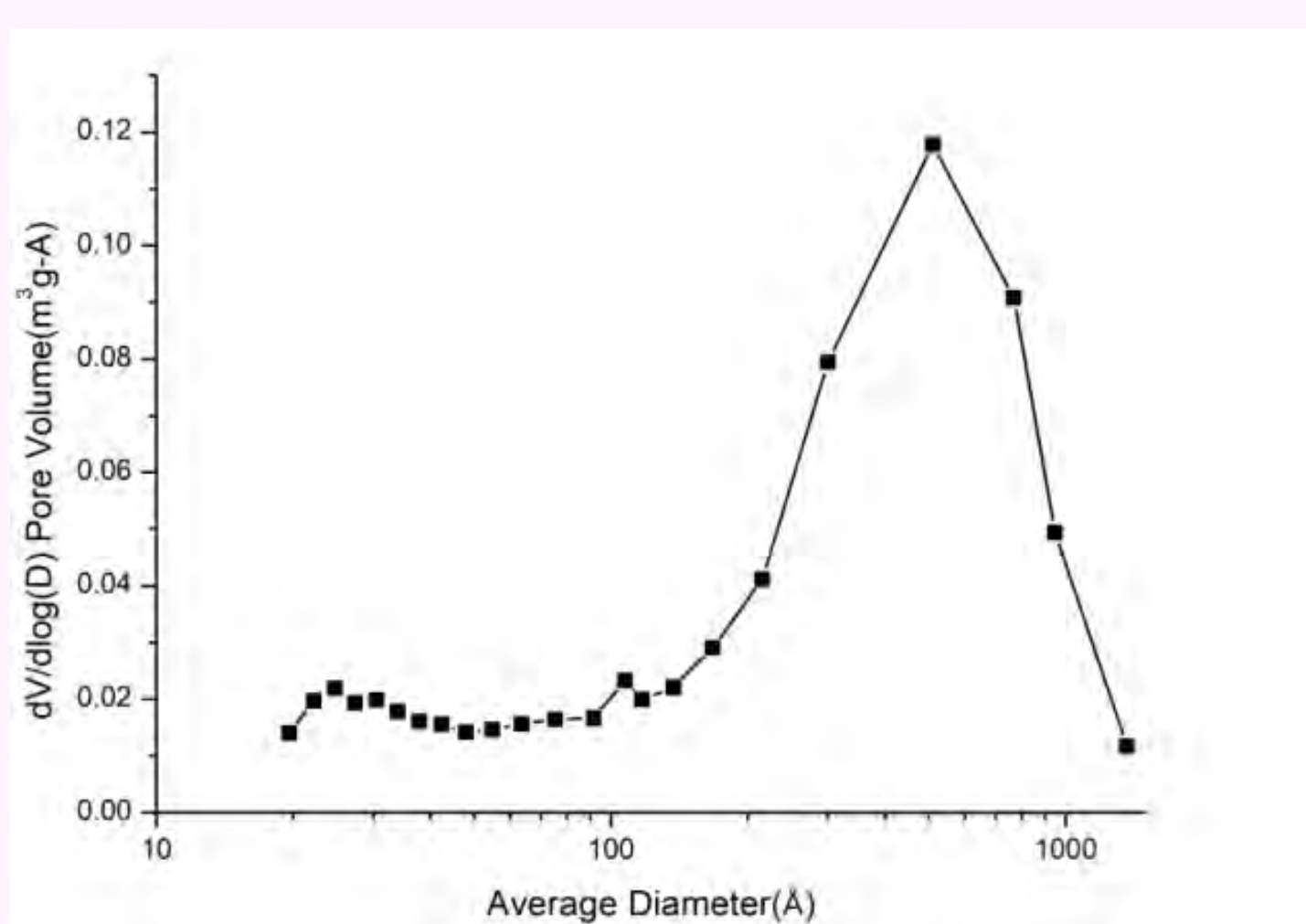


圖4-5-6-1-2

2. (水熱法HC1T1-80-600)：觸媒顆粒較鍛燒法小，大多介於10nm附近，其表面積的大小為每克29.1m²。

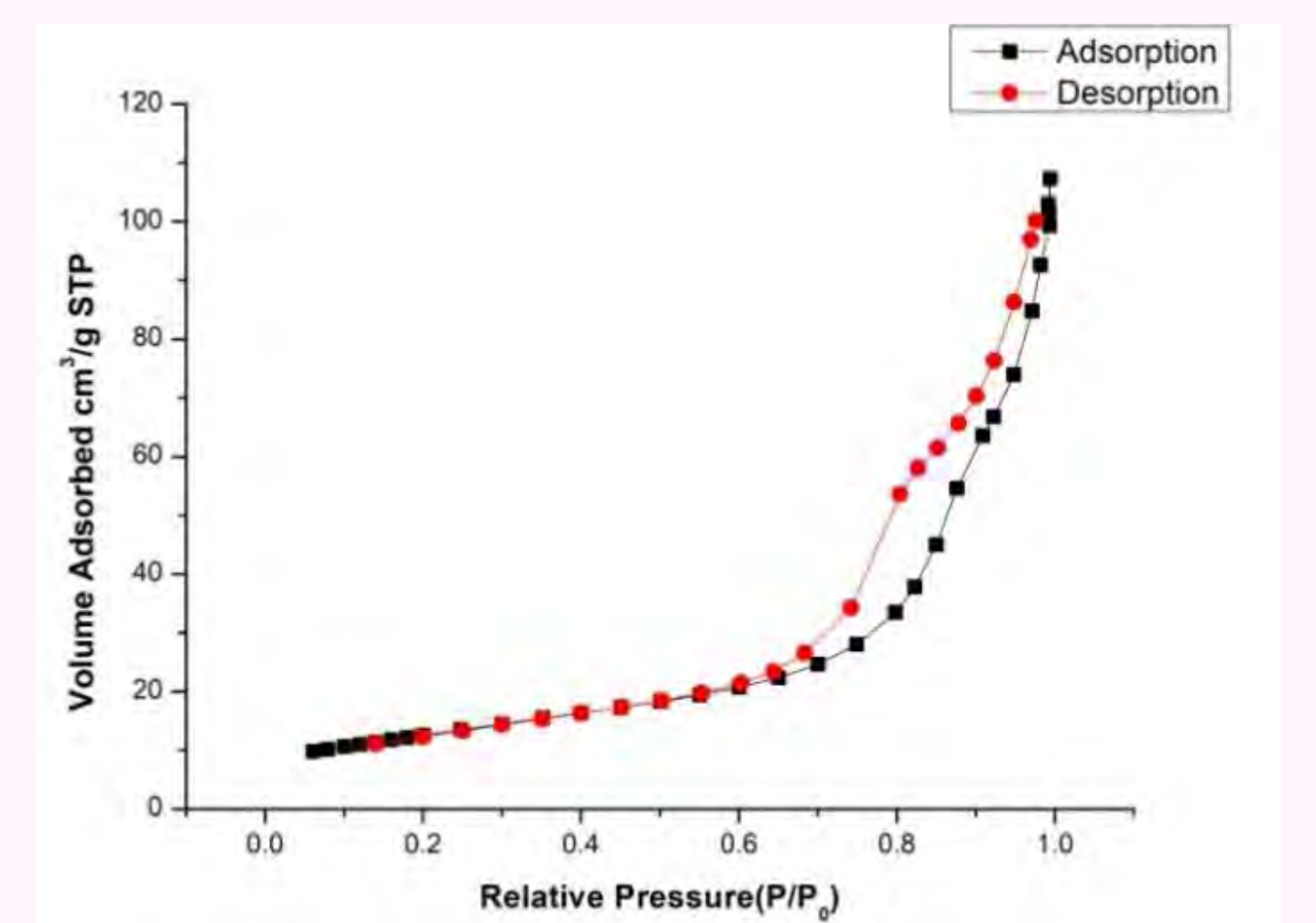


圖4-5-6-2-1

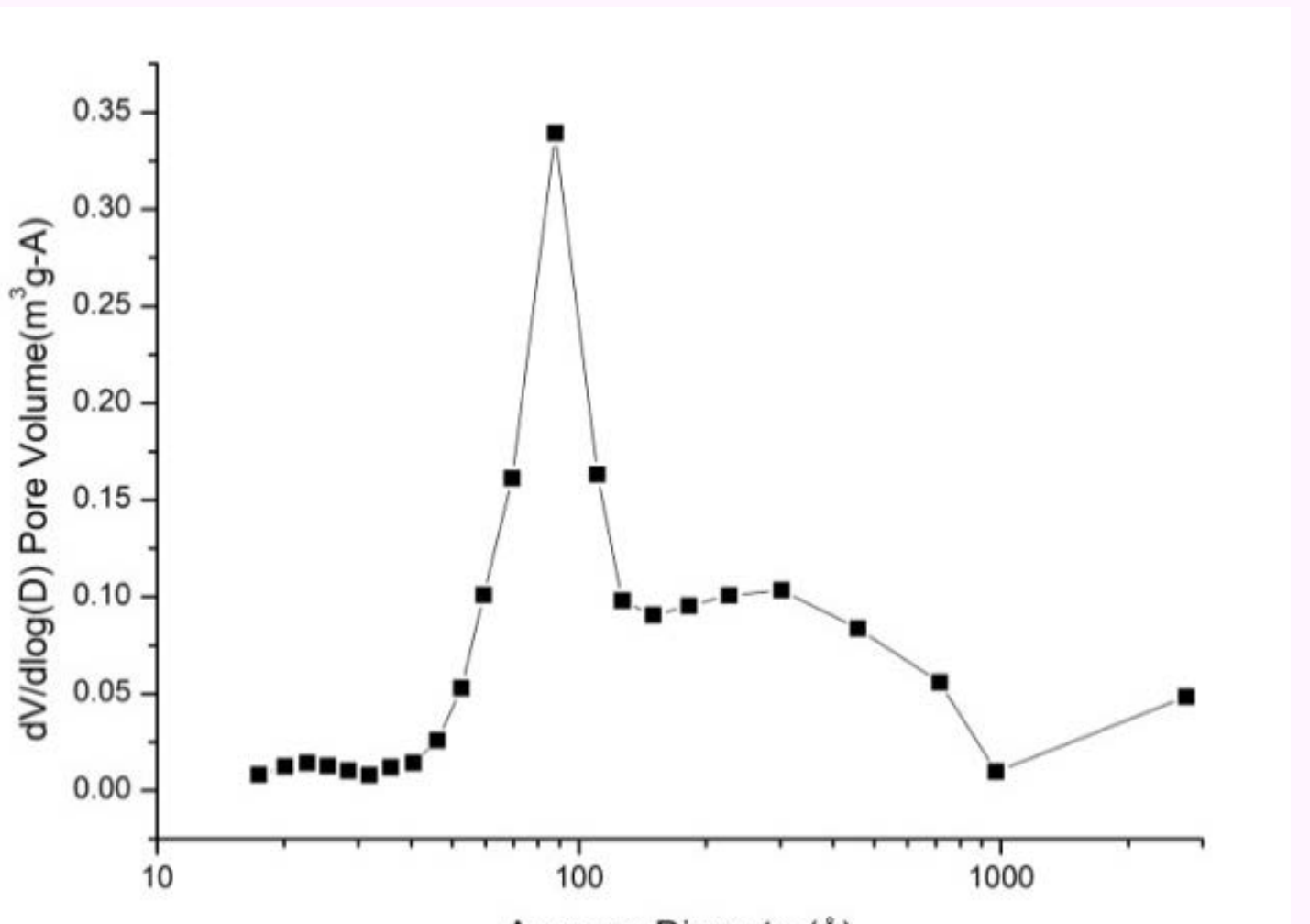


圖4-5-6-2-2

3. (水熱法加界面活性劑HSC1T1-80-600)：觸媒顆粒較鍛燒法小，大多介於10nm附近，其表面積大小為每克45.3 m²，為三種觸媒製造方法中最高的。

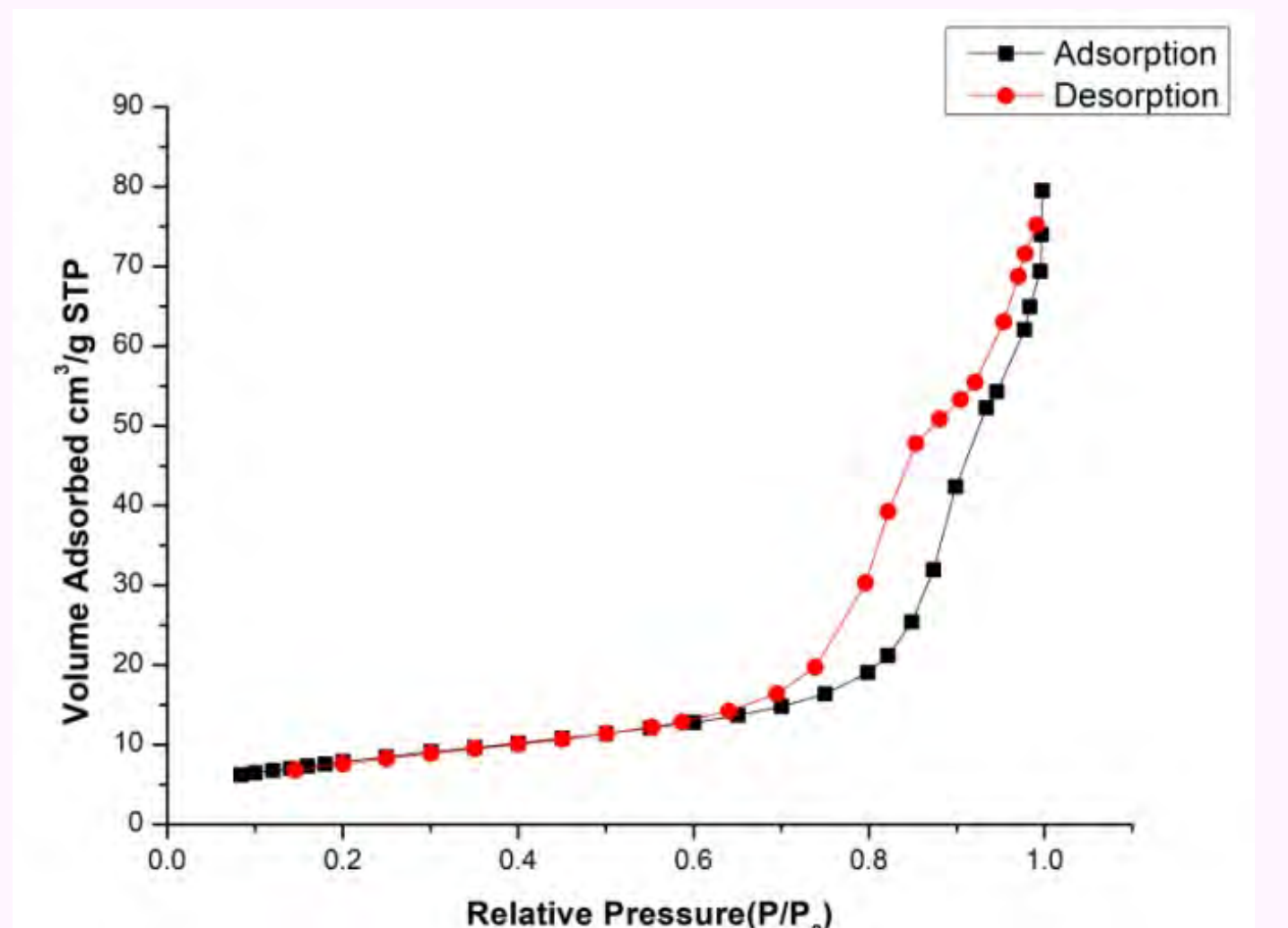


圖4-5-6-3-1

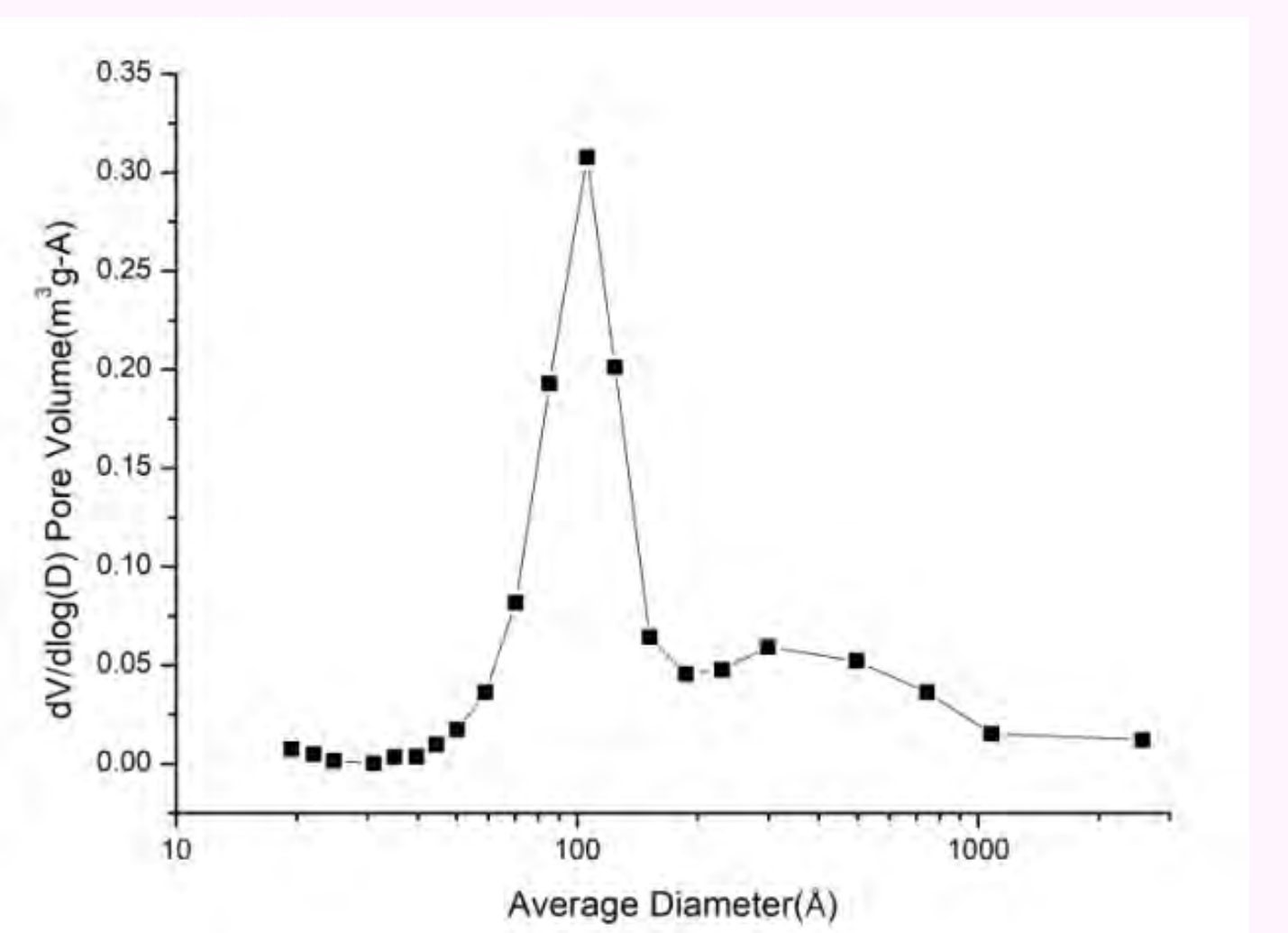


圖4-5-6-3-2

伍、結論

一、實驗結果：

- (一)反應效果:水熱法(有界面活性劑)>鍛燒法>水熱法(無界面活性劑)
- (二)Ca:Ti在1:1與1:2時有較佳的反應效果
- (三)各比例中，鍛燒溫度為600°C均有較好的效果

二、可能影響光催化效果的因素：

- (一)觸媒表面積
- (二)觸媒粒徑大小與堆積排列方式
- (三)鈣與鈦兩種元素的比例
- (四)鍛燒溫度
- (五)電子電洞的結合速率
- (六)光源種類
- (七)雜質

三、日光反應不如實驗室光源，我們認為與當日天氣與日照有關係。

四、觸媒HSC1T2-80-600為本次研究之最佳條件。

我們推測影響觸媒反應效果，最重要應為觸媒表面積。

五、我們認為水熱法加入界面活性劑的觸媒，因為被界面活性劑撐大孔洞，而增加反應表面積，所以具有良好的反應性。

陸、未來展望

一、嘗試更多觸媒比例或界面活性劑之配方，製造出反應活性更佳之觸媒。

二、以光觸媒CaTiO₃將二氧化碳轉換成甲醇，經過我們上網查詢，有文獻轉換濃度可達1000ppm以上，

而本次實驗最大值約650ppm，尚有一段差距，或許是因為時間的不足，我們無法找到最佳反應條件所造成。

因此我們希望可以找出更好的配方，提高降低大氣中的二氧化碳效果，減緩溫室效應，為我們的環境盡一份心力。

柒、參考資料

- 一、中華民國第56屆中小學科學展覽會•否極「鈦」來——無法吸收的可見光「銀」來幫
- 二、基礎化學(二)(泰宇版)