

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030026

參展科別 化學

作品名稱 雙金屬觸媒(Binary alloy catalyst)在二氧化碳
還原反應上的應用探討

得獎獎項

就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師 王禎翰、廖靜宜

作者姓名 陳慶彰、蔡昀佑

關鍵詞 雙金屬觸媒、CO₂RR、油胺油酸法

摘要

二氧化碳在大氣濃度中不斷飆升，進而加劇溫室效應。該如何降低二氧化碳的污染成為一個重要的議題，而其中將 CO₂RR 有很好的發展，運用電化學將二氧化碳經過金屬觸媒進行還原反應，得到的產物可以做為燃料電池的燃料來源或化工原料…等許多應用，被視為將來很有潛力的環保科技。

然而以銅做為觸媒雖然可以獲得多樣的產物，卻缺乏選擇性，因此我們決定以銀作為輔助，製作雙金屬觸媒，進行改善。

本實驗合成核殼結構的銅銀奈米粒子，並以碳黑作為載體，來製作金屬觸媒，可以防止銅在反應過程中氧化，並同時保留兩種金屬的特性。我們開始思考還原溫度如何影響雙金屬觸媒的生成，進而影響產物的選擇性。我們計劃以油胺油酸法合成銅銀金屬觸媒，改變溫度條件，並嘗試不同的金屬比例，尋找提升效率的最佳反應條件。

Summary

The soaring concentration of carbon dioxide in the atmosphere intensifies the greenhouse effect. How to reduce carbon dioxide pollution has become an important issue. Among them, CO₂RR (CO₂ reduction reaction) has a great development. Using electrochemistry to reduce carbon dioxide through metal catalysts. The obtained product can be used as fuel source for fuel cell, chemical raw material, and many other applications. It is regarded as an environmental protection technology with great potential in the future.

Although copper as a catalyst can obtain a variety of products, it lacks selectivity. Therefore, we decided to use silver as an aid to make bimetallic catalysts for improvement.

In this experiment, copper-silver nanoparticles with a core-shell structure were synthesized, and carbon black was used as a carrier to make a metal catalyst. It can prevent copper from oxidizing during the reaction while retaining the properties of both metals. We began to think about how the reduction temperature affects the formation of bimetallic catalysts, which in turn affects the selectivity of products. We plan to synthesize copper-silver metal catalyst by oleylamine-oleic acid method, change the temperature conditions, and try different metal ratios to find the best reaction conditions for improving efficiency.

壹、研究動機

近年來科技快速發展，為我們帶來方便的交通與發電方式，但也造成空氣汙染產生各種廢氣，使二氧化碳在大氣濃度中不斷飆升，進而加劇溫室效應，對地球環境造成不良影響。為了永續發展，各國開始注重環保上的議題，科學家們紛紛思索著該如何降低二氧化碳的汙染，並且將其轉換成對人類有益的材料，運用電化學將二氧化碳經過金屬觸媒進行還原反應，得到一氧化碳、甲烷、甲酸、乙烯、乙醇…等簡單的碳氫化合物，又稱 CO₂ Reduction Reaction(簡稱 CO₂RR)，是很好的發展，這些產物可以做為燃料來源或化工原料…等許多應用，被視為將來很有潛力的環保科技。

CO₂RR 產物的種類，則是受到金屬觸媒與反應途徑中間物的結合狀況所影響。依據純金屬觸媒與中間物吸附狀況大致可以分為三大類：主要產甲酸的 Sn.Pb.Hg.In；主要產一氧化碳的 Au.Ag.Zn.Pd；以及目前研究唯一具有多樣產物的 Cu，甚至能產生出多碳產物等，反應路徑推測如圖一，但也因此產物的選擇性有待改善。因此金屬觸媒選擇以 Cu 做為基底，加上第二金屬作為合金，以提高目標產物選擇性。純銀進行 CO₂RR 的反應途徑中，會造成中間物 COOH 的吸附，進而提升一氧化碳的生成。所以本實驗使用 CuAg，期望能藉由 Ag 來提升銅底觸媒的一氧化碳產率。

本實驗用油胺油酸法合成核殼結構的銅銀奈米粒子，並以碳黑作為載體，來製作金屬觸媒。核殼結構是將 Cu 做為核、Ag 作為殼，將 Ag 包裹在 Cu 的外面，防止 Cu 在反應過程中氧化，提升合金的穩定性，並同時保留兩種金屬的特性。此次研究將找出合成出雙金屬觸媒的最佳溫度及金屬比例，而提高 CO₂RR 的效率。

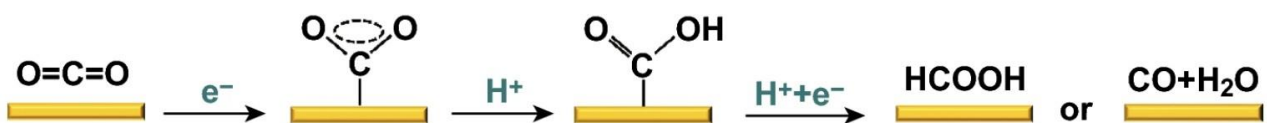


圖 1 CO₂ 在 Cu 催化劑上可能的反應機構

貳、研究目的及研究問題

- 一、尋找能提升效率的雙金屬觸媒最佳還原溫度
- 二、尋找銅銀雙金屬觸媒中金屬間的最佳比例使成本降低且提高效率
- 三、分析二氧化碳還原反應中的影響因素

參、研究設備及器材

一、儀器：

- (一) CHI(電化學分析儀)
- (二) SEM(掃描式電子顯微鏡)
- (三) EDS(能量色散型 X 射線螢光分析裝置)
- (四) GC(氣相層析儀)

二、藥品：

- (一) 碳黑(C)
- (二) 硝酸銀(AgNO_3)
- (三) 醋酸銅($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)
- (四) 油胺(Oleylamine)
- (五) 油酸(Oleic Acid)
- (六) 三正辛基膦(TOP)
- (七) 異丙醇(IPA)
- (八) 碳酸氫鉀(KHCO_3)
- (九) 氯化鉀(KCl)
- (十) 蒸餾水(H_2O)
- (十一) 玻璃珠(Glass Ball)
- (十二) 全氟磺酸聚四氟乙烯共聚物(簡稱 nafion，提高催化活性的溶劑)
(perfluorosulfonic acid-ptfe copolymer 5% w/w solution)
- (十三) 正己烷(Hexane)

三、實驗器材；

- (一) 燒杯
- (二) 三口瓶
- (三) 樣品瓶
- (四) 定量瓶
- (五) 針筒
- (六) 離心管
- (七) 熱電偶探針
- (八) 電磁攪拌器
- (九) 加熱包

肆、研究過程或方法及進行步驟

先分析固定金屬比例下的還原溫度，再調整觸媒上附著的金屬比例以尋找最佳效果的合金觸媒。

(一) 觸媒合成方式：

油胺油酸法：

1. 不同溫度相同比例：

先製備銅的前驅物溶液 A，將醋酸銅 0.45 mmol、油胺 9.5 ml、油酸 1.5 ml 加入三口瓶，並放入攪拌子，以適當升溫梯度達到 220°C 反應 2 小時，期間製備銀的前驅物 B，將硝酸銀 0.45 mmol、TOP 5ml 加入樣品瓶，超音波震盪 30 分鐘並冷藏，在銅的前驅物溶液還原完成後加入提前超音波震盪 30 分鐘的銀的前驅物，再以 180°C、210°C、220°C、240°C 反應 1.5 小時，待反應完成，溶液冷卻後取出，以正己烷作為洗劑進行離心，直到澄清，取金屬重量 40% 量的碳黑，加入離心後的樣品，以超音波震盪 30 分鐘，並離心，放置陰乾，即得不同溫度的 Cu₃Ag₃(Cu、Ag 莫爾數 3：3) 金屬觸媒。

2. 相同溫度不同比例：

先製備銅的前驅物溶液 A，將醋酸銅 0.45 mmol、油胺 9.5 ml、油酸 1.5 ml 加入三口瓶，並放入攪拌子，以適當升溫梯度達到 220°C 反應 2 小時，期間製備銀的前驅物 B，將硝酸銀 0.225 mmol、0.3 mmol、0.45 mmol、0.6 mmol、0.675 mmol 和 TOP 5 ml 加入樣品瓶，超音波震盪 30 分鐘並冷藏，在銅的前驅物溶液還原完成後加入提前超音波震盪 30 分鐘的銀的前驅物，再以 180°C 反應 1.5 小時，待反應完成，溶液冷卻後取出，以正己烷作為洗劑進行離心，直到澄清，取金屬重量 40% 量的碳黑，加入離心後的樣品，以超音波震盪 30 分鐘，並離心，放置陰乾，即得 180°C 的 Cu_xAg_y 金屬觸媒。

合成樣品

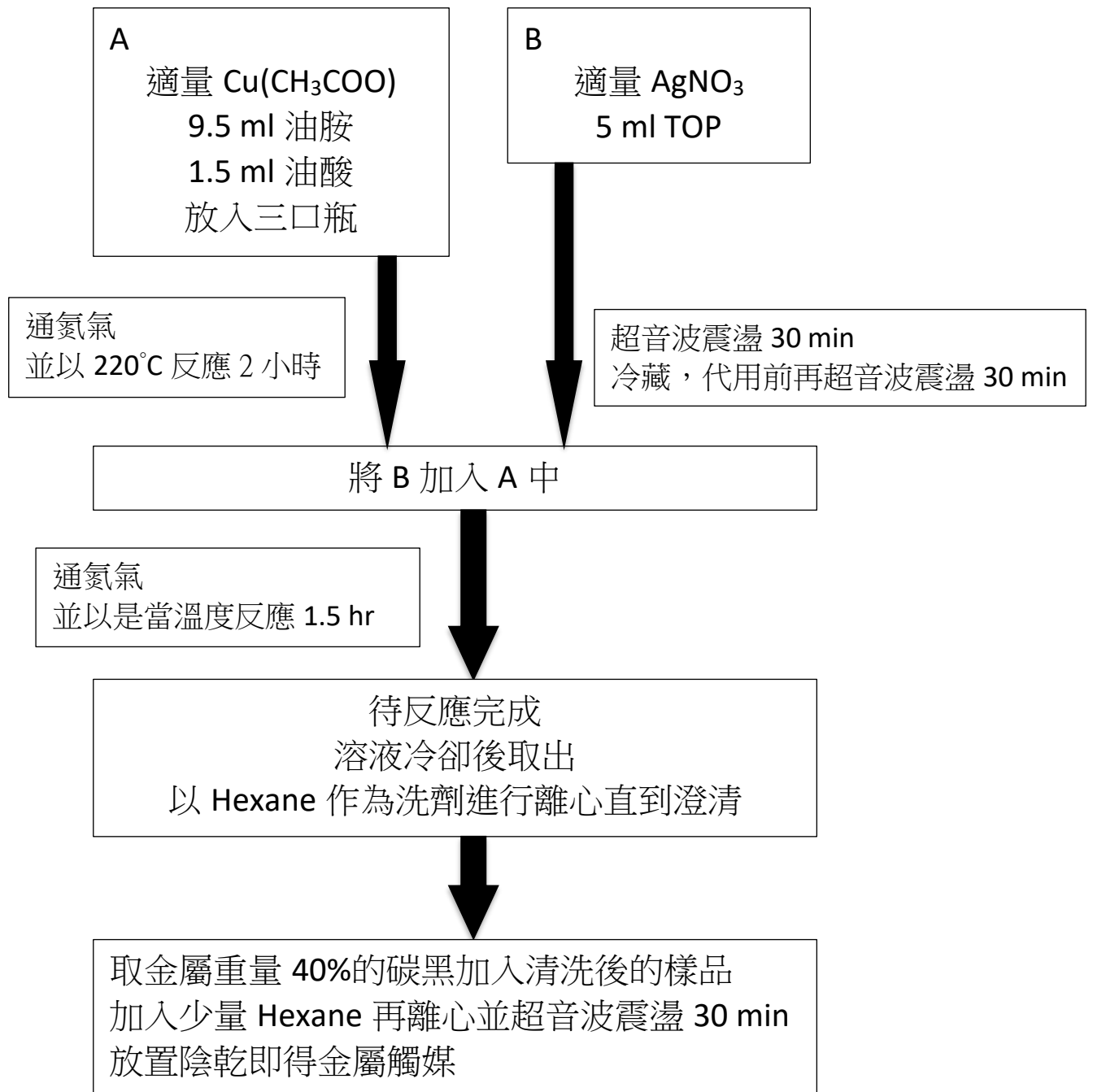




圖 2、3、4 實驗合成的產物

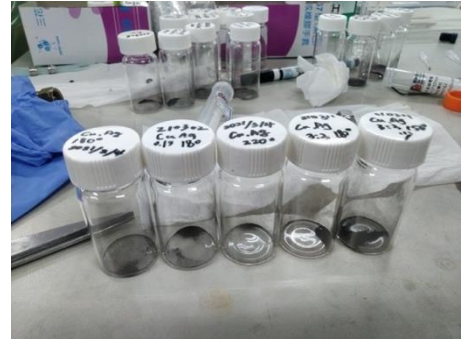


圖 5 反應的過程



圖 6 離心樣品

(二) 觸媒鑑定及檢測：先以 SEM/EDS 作觸媒材料鑑定，確認其金屬成分比例符合理論值，步驟如下。

1. SEM 掃描式電子顯微鏡抽真空，再破真空以利放入樣品
2. 將碳膠黏至載臺上，再將樣品平鋪至碳膠上
3. 將在台放入 SEM，再抽真空
4. 調整光圈、倍率及電壓，尋找適合位置的樣品形貌
5. 以 EDS 檢測樣品的元素組成原子比

後續再以循環伏安法(CV, cyclic voltammetry)和線性循環伏安法(LSV, linear sweep voltammetry)進行電化學檢測效能。



圖 7 SEM 掃描式電子顯微鏡

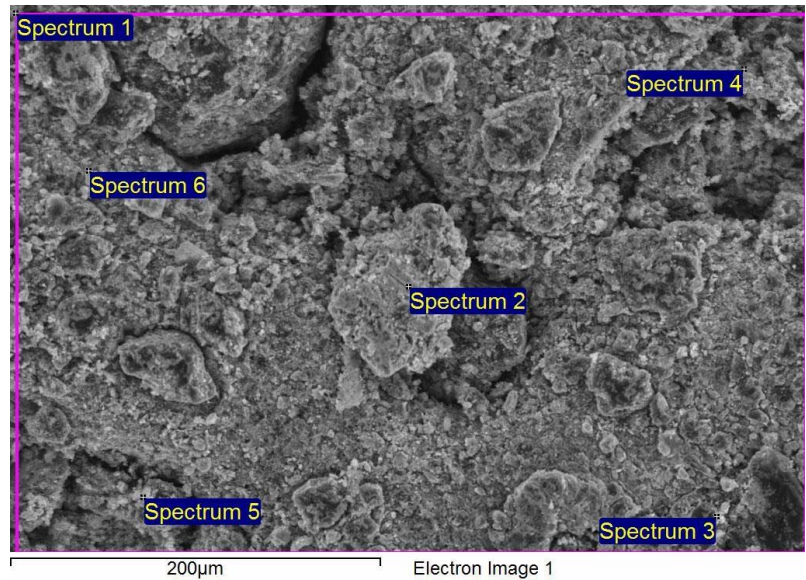


圖 8 樣品在 SEM 掃描式電子顯微鏡下的形貌

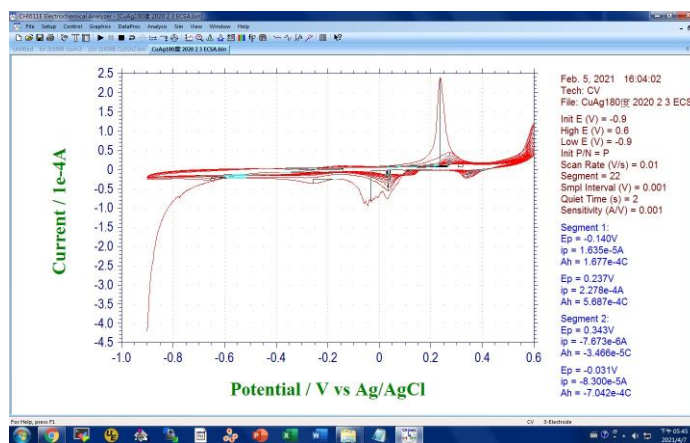


圖 9 循環伏安圖(CV)

(三) CO₂RR

1. 製作滴於電極表面之漿料(Ink)
 - (1) 取粉狀金屬觸媒至瓶中
 - (2) 加入適量的 IPA、Nafion 和玻璃珠
 - (3) 以超音波震盪 30 分鐘，得滴於電極表面之漿料(Ink)
2. 將漿料滴於玻璃碳電極表面(電化學)
 - (1) 一次滴 7ul Ink 至電極(不可有氣泡)
 - (2) 等待 15min 電極表面乾燥後再重複(一)，即得工作電極
3. 將漿料滴於碳紙電極表面(CO₂RR)
 - (1) 一次滴 7ul Ink 至電極(不可有氣泡)
 - (2) 等待 15min 電極表面乾燥後再重複(一)，即得工作電極
4. CO₂RR：以事先通入二氧化碳 30 分鐘的 KHCO₃ 二氧化碳飽和溶液作為電解液，並以氯化銀電極做為參考電極、白金絲作為輔助電極、碳紙作為工作電極，上述和攪拌子皆放入 H 型電解槽(H cell)，施加適當電壓還原通入電解槽的二氧化碳，並以 GC 測定產物一氧化碳的生成量。



圖 10 GC 氣相層析儀

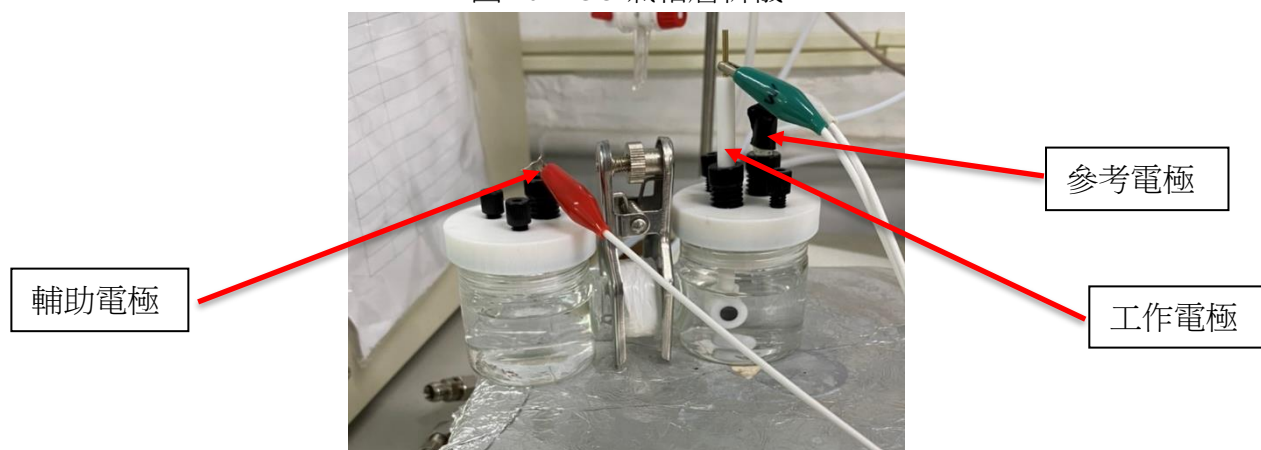


圖 11 電解槽

伍、實驗結果與討論

一、 能量散射光譜儀(EDS)

使用能量散射光譜儀(EDS)分析雙金屬觸媒的金屬還原百分比，觸媒藉由油胺油酸法以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 及 AgNO_3 作為前驅物，並分別以金屬比例和還原溫度作為變因進行合成，分析結果如下表所示。在同樣 3:3 的前驅物條件改變溫度合成觸媒， 180°C 、 220°C 下合成的比例大約都是銅:銀=1:5.77、 210°C 的是 1:1.75 和 240°C 的是 1:1.85，而同樣 180°C 條件下改變前驅物比例， Cu_3Ag_1 得到銅:銀=1:0.71， Cu_3Ag_2 是 1:2.46， Cu_3Ag_3 是 1:2.91， Cu_3Ag_4 是 1:3.80， Cu_3Ag_5 是 1:5.12。

不同還原溫度相同金屬比例

	Cu(%)	Ag(%)
Cu_3Ag_3 180°C	14.75	85.25
Cu_3Ag_3 210°C	36.29	63.71
Cu_3Ag_3 220°C	14.78	85.22
Cu_3Ag_3 240°C	35.11	64.89

相同還原溫度不同金屬比例

Sample	Cu(%)	Ag(%)
Cu_3Ag_1 210°C	58.55	41.45
Cu_3Ag_2 210°C	28.90	71.10
Cu_3Ag_3 210°C	25.59	74.41
Cu_3Ag_4 210°C	20.84	79.16
Cu_3Ag_5 210°C	16.35	83.65

二、電化學二氧化碳還原反應 (CO₂RR)

以相同速率對同溫度不同比例的樣品做 LSV，圖 11 為各觸媒的線性掃描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 結果，電壓掃描範圍從 0.6V 到 -2V，可以看出能達到的最大電流趨勢是 Cu₃Ag₁ > Cu₃Ag₂ > Cu₃Ag₃ > Cu₃Ag₅ > Cu₃Ag₄ 與能量散射光譜儀(EDS) 所測到的銀比例觀察起來可能具有關連性，隨著銀的比例越高，最大電流越小，推測其所具有的銀比例越高，可能是越具電化學活性的結構。而開始發生反應的電壓皆在 -1V 附近。此外，在 LSV 中所測到的是包含二氧化碳還原和產氫反應的總反應電流密度。

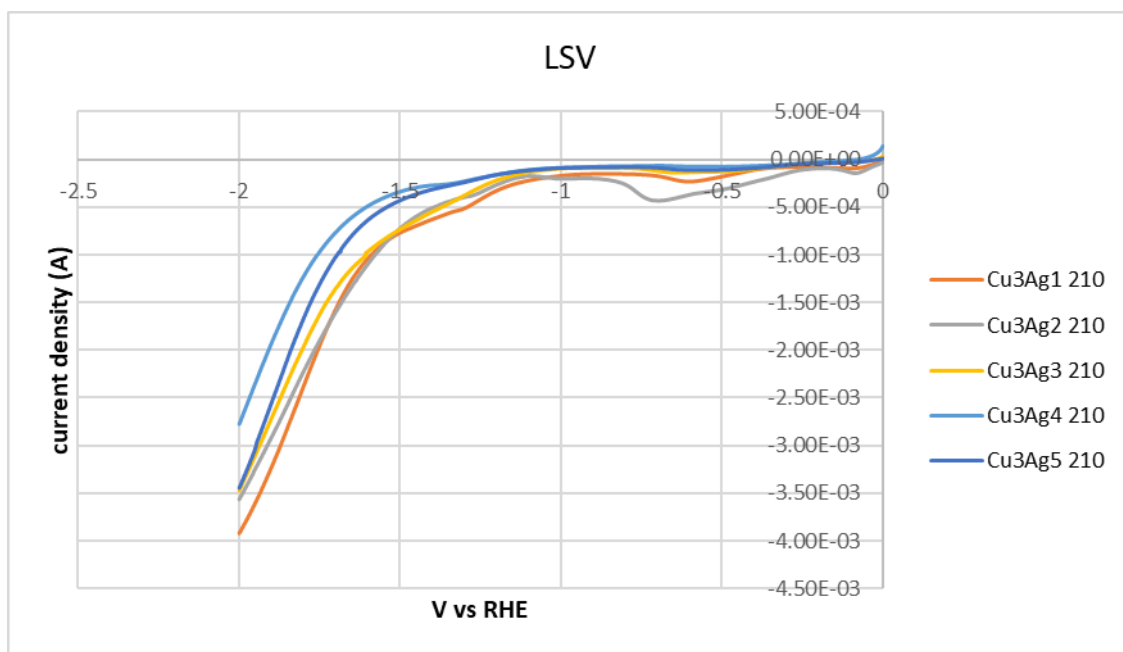


圖
12

Cu_xAg_y/C 使用碳紙電極之線性掃描伏安法 (LSV)

將每個樣品作為工作電極分別施以三種電壓-1.3V、-1.4V、-1.5V 一段時間進行 CO₂RR，並收集產物以 GC(氣體層析)做分析，可以在滯留時間(分鐘)0.5 和 2.1 左右分別觀察到 H₂ 和 CO 的波峰。

不同還原溫度相同金屬比例的樣品如圖 13、14、15 所示，Cu₃Ag₃ 180°C 的 H₂ 在-1.5V 時、CO 在-1.4V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag₃ 210°C 的 H₂ 在-1.5V、CO 在-1.3V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag₃ 220°C 的 H₂ 在-1.5V、CO 在-1.4V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag₃ 240°C 的 H₂ 在-1.3V、CO 在-1.5V 時法拉第效率最高。電壓為-1.3V 時，H₂ 和 CO 的法拉第效率分別在 240°C 和 210°C 合成條件下最高，電壓為-1.4V 時，H₂ 和 CO 的法拉第效率分別在 240°C 和 210°C 合成條件下最高，電壓為-1.5V 時，H₂ 和 CO 的法拉第效率分別在 240°C 和 210°C 合成條件下最高。

從 CO 的法拉第效率的結果看來，Cu₃Ag₃ 210°C 的 CO 產率大於其他溫度，而 210°C 也是能量散射光譜儀(EDS)所測結果得到銀含量最少的樣品，推測它具有最適合做為 CO₂RR 的觸媒結構。

在-1.3V、-1.4V、-1.5V 三種不同電壓下，Cu₃Ag₃ 210°C 皆具有較高的電流，推測是造成 CO 的法拉第效率較高的主要原因。

不同還原溫度相同金屬比例					
Sample	V vs. RHE	I(A)	H ₂ FE(%)	CO FE(%)	Total FE(%)
Cu ₃ Ag ₃ 180°C	-1.3	0.00182	45.24	10.05	55.29
	-1.4	0.00326	41.60	22.64	64.24
	-1.5	0.00539	35.73	25.13	60.86
Cu ₃ Ag ₃ 210°C	-1.3	0.00408	56.00	30.70	86.70
	-1.4	0.00730	63.59	24.64	88.23
	-1.5	0.01092	66.81	26.55	93.36
Cu ₃ Ag ₃ 220°C	-1.3	0.00343	65.57	19.38	84.95
	-1.4	0.00551	65.98	24.55	90.53
	-1.5	0.00825	70.72	20.57	91.29
Cu ₃ Ag ₃ 240°C	-1.3	0.00316	92.42	0.00	92.41
	-1.4	0.00704	87.97	0.00	87.97
	-1.5	0.00952	79.93	8.22	88.15

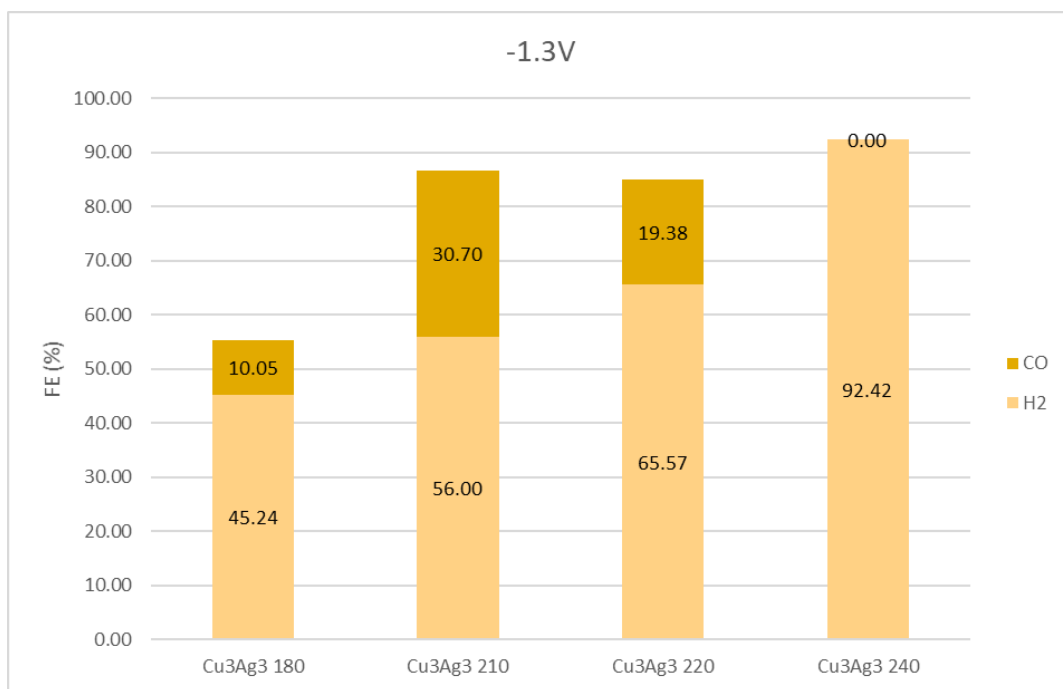


圖 13 Cu₃Ag₃/C 在 -1.3 V 下之總氣態產物法拉第效率

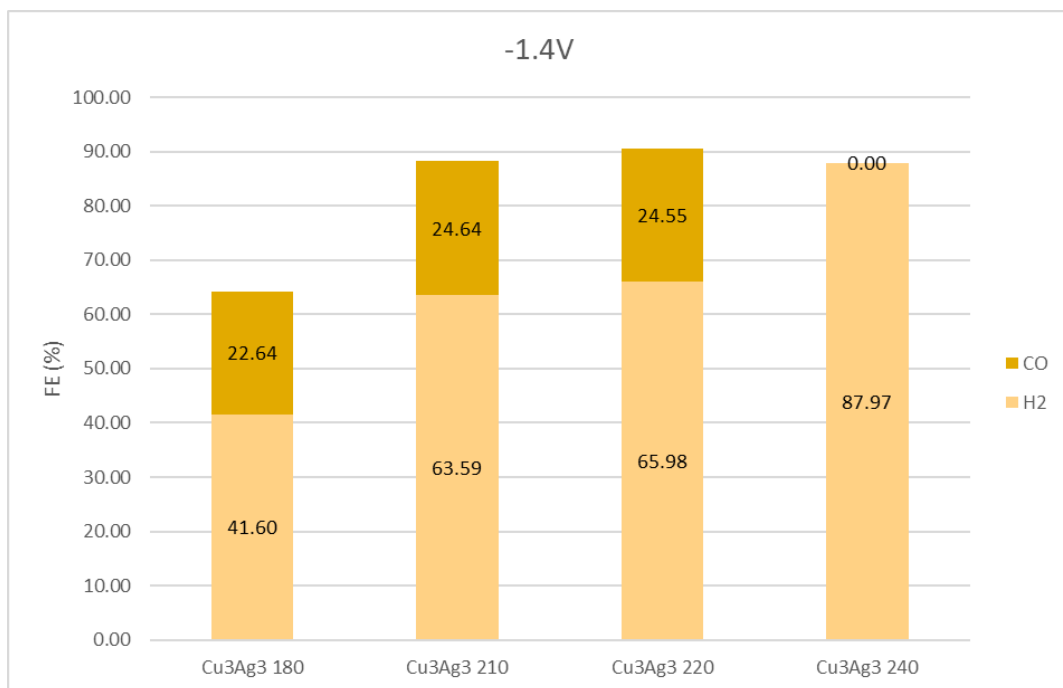


圖 14 Cu₃Ag₃/C 在 -1.4 V 下之總氣態產物法拉第效率

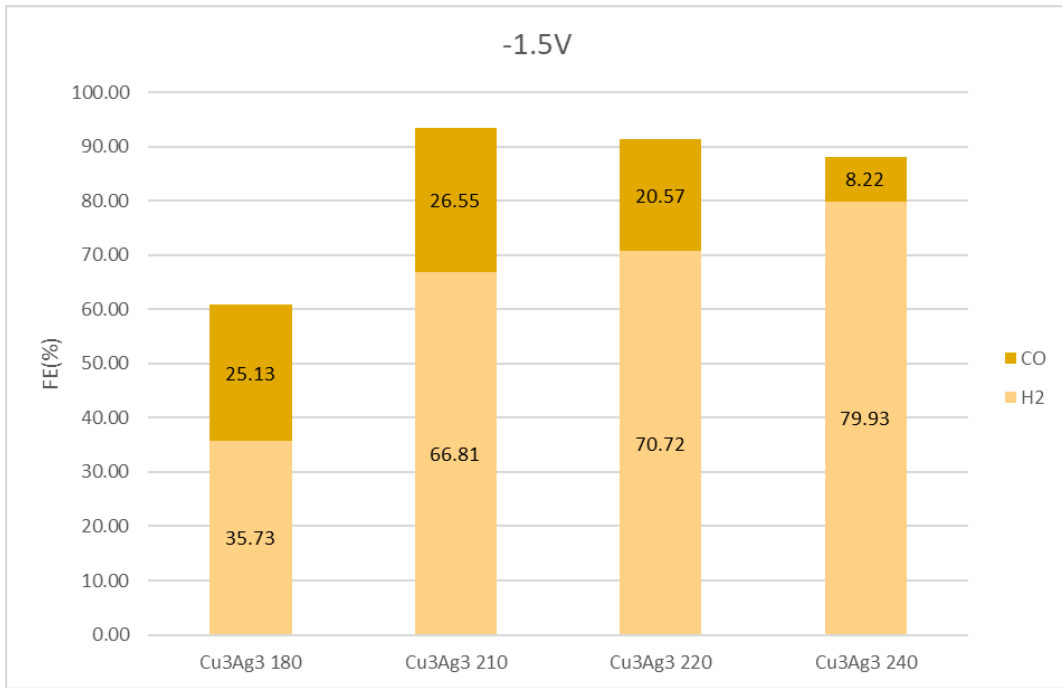


圖 15 Cu₃Ag₃/C 在 -1.5 V 下之總氣態產物法拉第效率

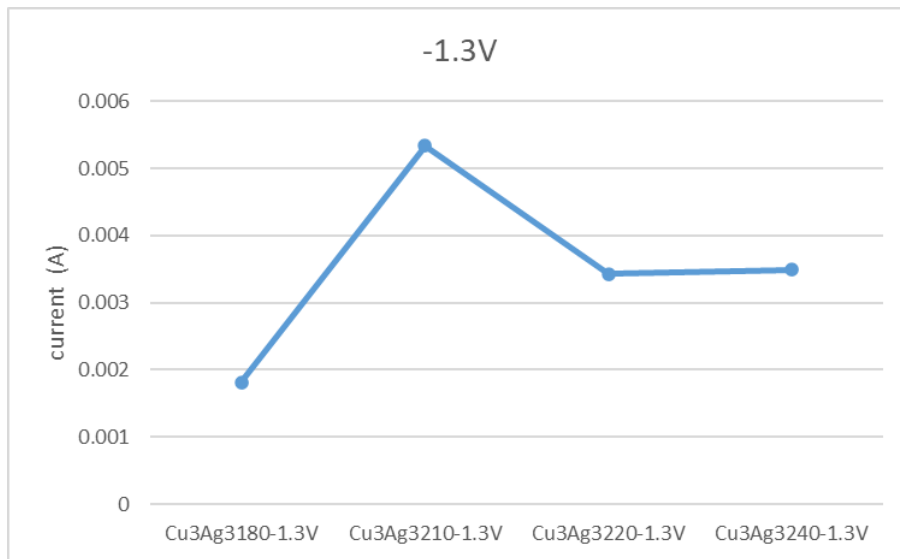


圖 16 CO₂RR 過程中 Cu₃Ag₃/C 在 -1.3 V 下所具有的電流

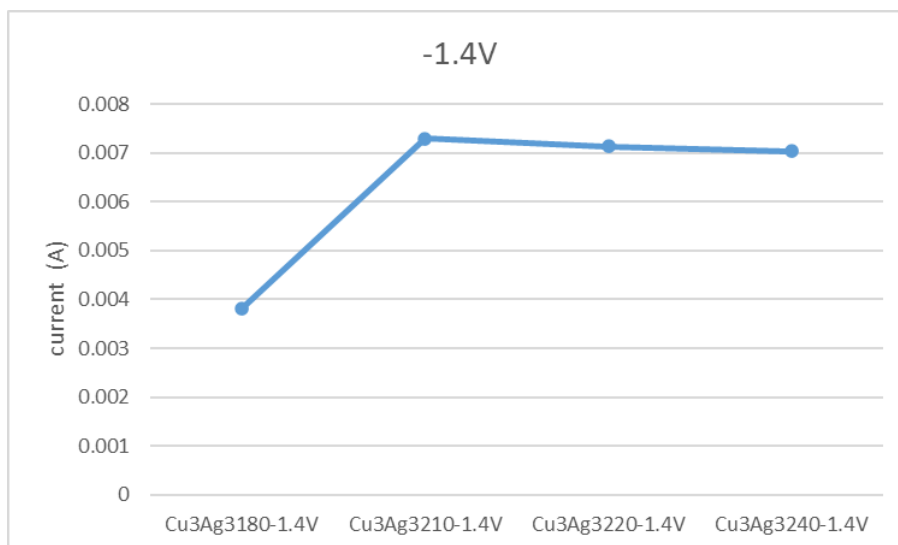


圖 17 CO₂RR 過程中 Cu₃Ag₃/C 在 -1.4 V 下所具有的電流

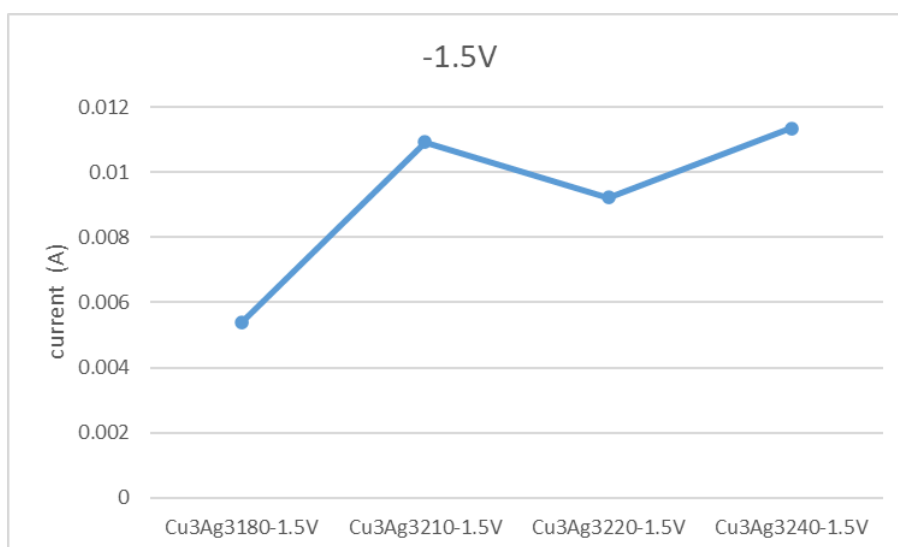


圖 18 CO₂RR 過程中 Cu₃Ag₃/C 在 -1.5 V 下所具有的電流

相同還原溫度不同金屬比例的樣品如圖 16、17、18 所示，Cu₃Ag_{1.5} 180°C 的 H₂、CO 在-1.4V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag₂ 180°C 的 H₂、CO 在-1.4V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag₃ 180°C 的 H₂在-1.5V 時、CO 在-1.4V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag₄ 180°C 的 H₂在-1.4V、CO 在-1.5V 時法拉第效率最高，Cu₃Ag_{4.5} 180°C 的 H₂在-1.4V、CO 在-1.5V 時法拉第效率最高。電壓為-1.3V 時，H₂ 在 Cu₃Ag_{4.5}、CO 在 Cu₃Ag_{1.5} 時法拉第效率最高，電壓為-1.4V 時，H₂ 在 Cu₃Ag₂、CO 在 Cu₃Ag_{1.5} 時法拉第效率最高，電壓為-1.5V 時，H₂ 在 Cu₃Ag₂、CO 在 Cu₃Ag₄ 時法拉第效率最高。

雖然目前法拉第效率沒有完整的趨勢可以觀察，但隨著銀的比例越高，CO₂ 轉換成 CO 的效果越好，可以推測銀的含量越多越能幫助 CO₂ 轉換成 CO。

相同還原溫度不同金屬比例					
Sample	V vs. RHE	I(A)	H ₂ FE(%)	CO FE(%)	Total FE(%)
Cu ₃ Ag ₁ 210°C	-1.3	0.00465	57.85	21.99	79.85
	-1.4	0.00712	56.04	11.93	67.98
	-1.5	0.01071	46.04	19.69	65.72
Cu ₃ Ag ₂ 210°C	-1.3	0.00319	34.13	22.62	56.75
	-1.4	0.00565	37.43	27.84	27.84
	-1.5	0.00881	35.34	27.19	62.53
Cu ₃ Ag ₃ 210°C	-1.3	0.00287	40.09	18.02	58.10
	-1.4	0.00484	31.86	34.12	65.98
	-1.5	0.00805	26.44	28.69	55.13
Cu ₃ Ag ₄ 210°C	-1.3	0.00236	23.32	26.55	49.87
	-1.4	0.00523	19.92	33.41	53.34
	-1.5	0.00769	19.05	42.71	61.76
Cu ₃ Ag ₅ 210°C	-1.3	0.00303	20.07	40.03	60.10
	-1.4	0.00523	15.63	45.63	61.25
	-1.5	0.00828	17.38	47.35	64.73

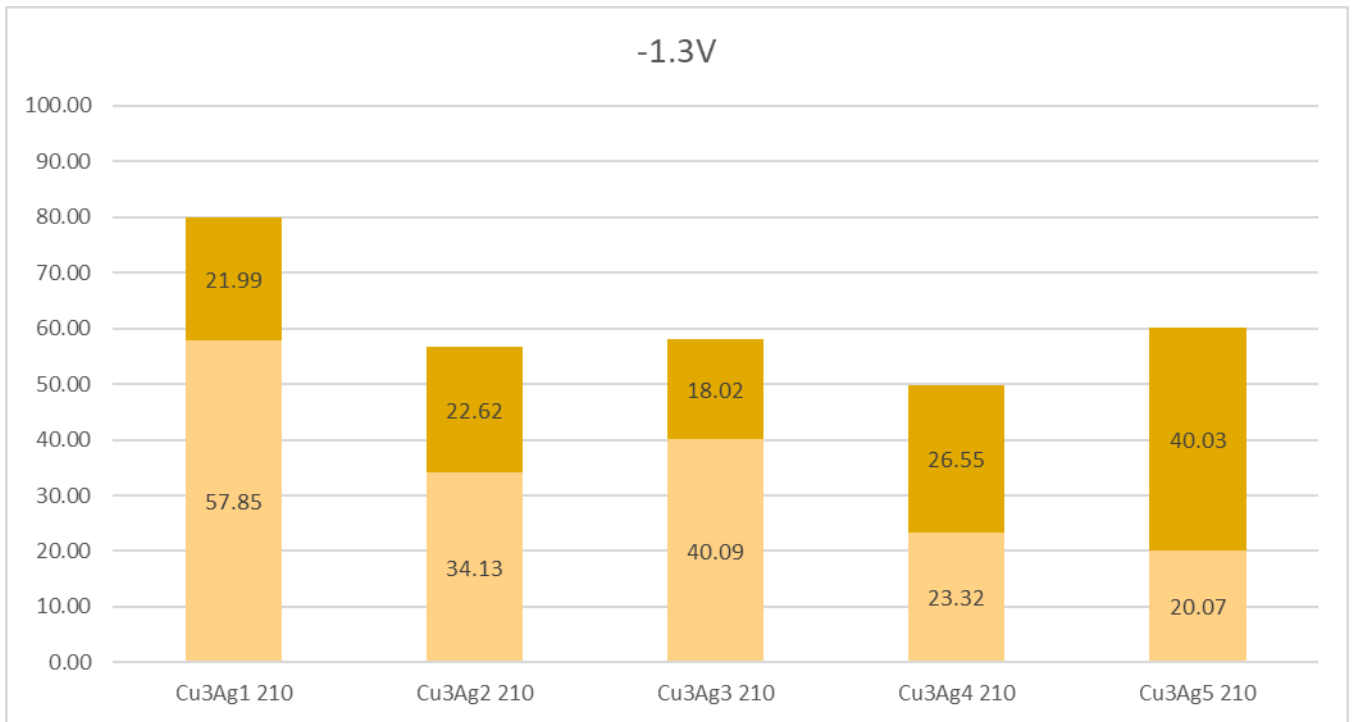


圖 19 Cu_xAg_y/C 在 $-1.3 V$ 下之總氣態產物法拉第效率

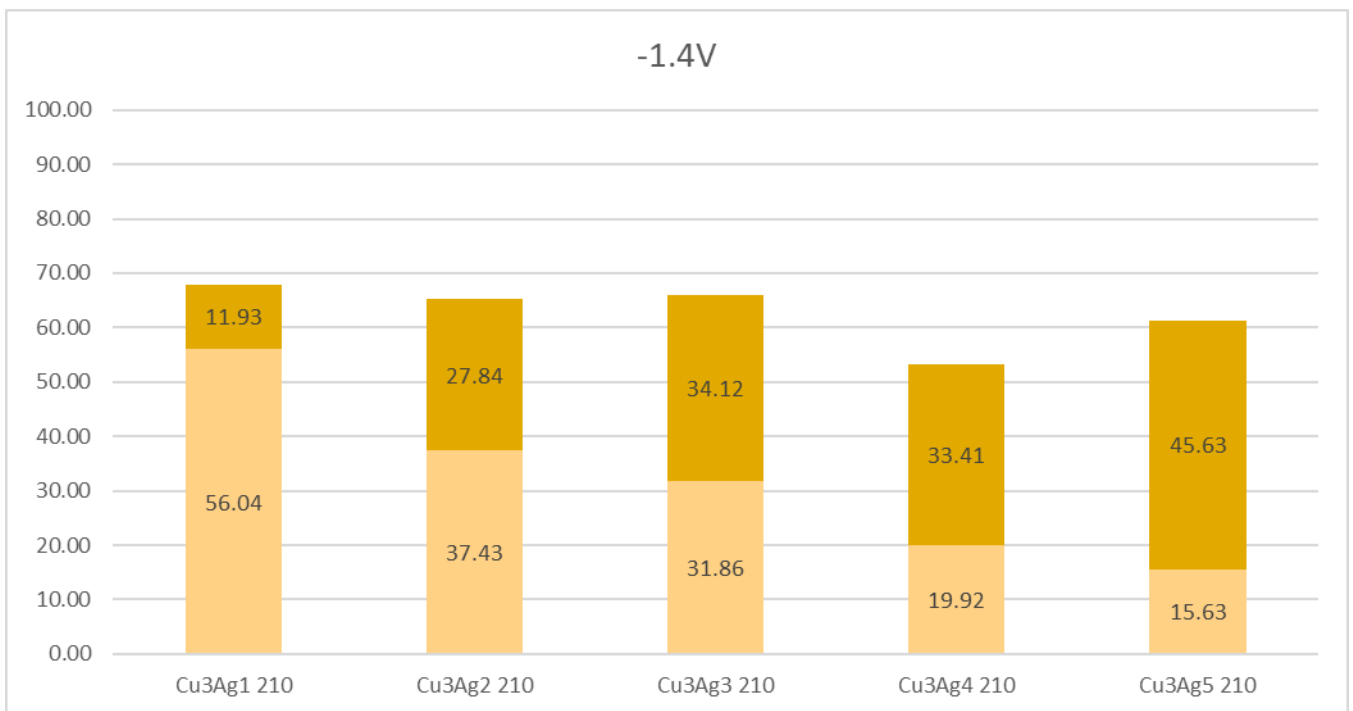


圖 20 Cu_xAg_y/C 在 $-1.4 V$ 下之總氣態產物法拉第效率

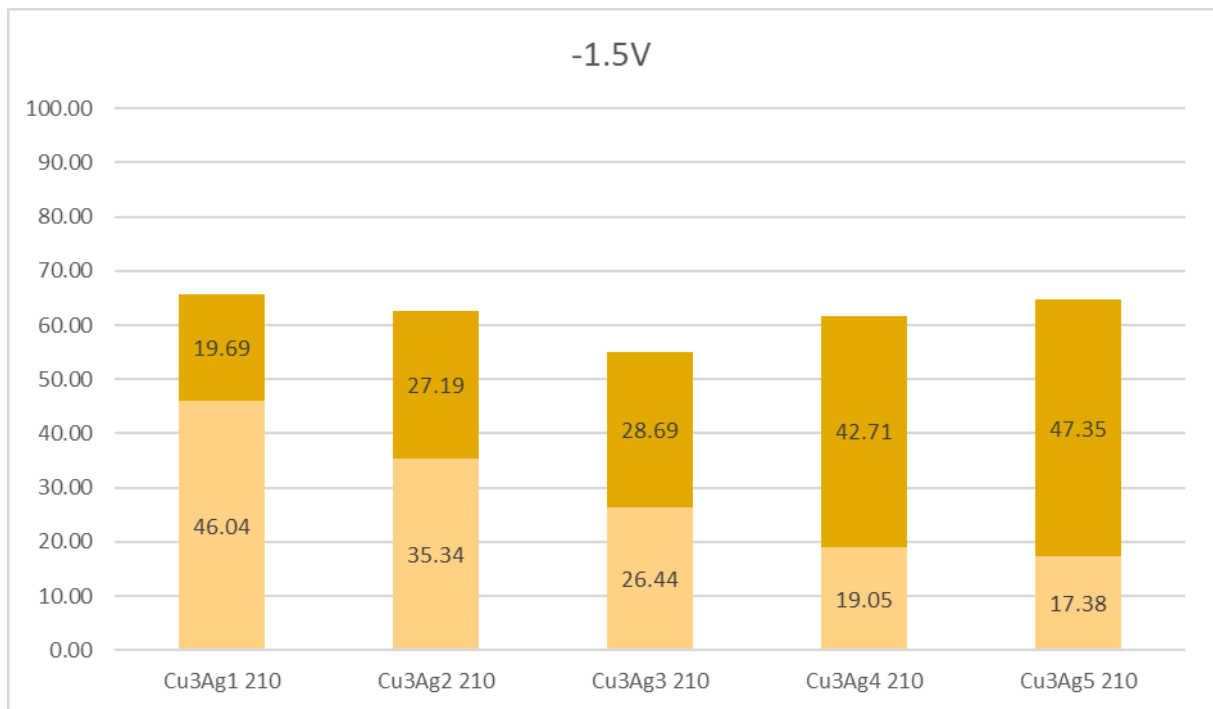


圖 21 Cu_xAg_y/C 在 -1.5 V 下之總氣態產物法拉第效率

陸、結論

- 一、本實驗使用油胺油酸法還原醋酸銅和硝酸銀，合成核殼結構的銅銀奈米粒子，並以碳黑作為載體，製作金屬觸媒。
- 二、本實驗發現 CO 產率最佳的醋酸銅還原溫度為 220°C、硝酸銀還原溫度為 210°C
- 三、本實驗發現 CO 產率最佳時銀的比例越高，轉換效率最好越好

柒、參考資料及其他

- 一、碳支撐銅銀核殼奈米觸媒於電化學二氧化碳還原反應 效能之研究(賴勇達)
- 二、碳支撐銅基奈米觸媒之電催化二氧化碳還原效能研究(楊為恩)
- 三、Superior CO₂ Electrochemical Reduction Performance over Cu@AuCu Catalysts at Ultrahigh Noble Metal Utilization Efficiency (Sheng Dai)
- 四、<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s40820-019-0293-x.pdf>

【評語】 030026

本作品是使用銅/銀雙金屬材料塗布在電極上做電催化還原二氧化碳的研究，這是目前很熱門的環保研究課題。作者製作出多種比例的銅/銀雙金屬材料，並成功地催化還原二氧化碳，實驗數據詳實。

針對研究內容有下列建議：

1. 計畫中沒有對製作出的銅/銀金屬的顆粒大小、分布情形等表面特性作觀察分析。
2. 電解還原的結果需要與已報導的方法做比較。