

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	200011
參展科別	環境工程
作品名稱	二氧化碳高選擇性轉化生成合成氣之碳中和工程
得獎獎項	二等獎 美國 ISEF 正選代表

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 陳浩銘、許名智

作者姓名 陳曦、張懷文

關鍵詞 二氧化碳還原、高選擇性合成氣、碳中和工程

作者簡介



大家好，我們是北一女中數理資優班的二年級學生張懷文(右)、陳曦(左)。很高興我們能有機會進入數資班並開始我們的專題研究，也因此拓展了視野，更是學到很多實驗的方法和技巧，也能展現對科學研究的熱忱。很榮幸能參與臺灣國際科展，讓我們能更精進自己！由衷的感謝實驗室的教授、給予我們許多幫助與支持的學長、指導老師，讓我們在科學研究的路上一起留下了特別的回憶。

摘要

近年來碳排放的淨零是全人類所想達成的共同目標，因此本研究透過油浴將鐵、鈷或鎳離子與配位基配位，並形成以 2-甲基咪唑為配體的前驅物沸石咪唑骨架，以及以雙氰胺和葡萄糖反應為配體的前驅物類石墨相氮化碳，再鍛燒形成可導電的催化劑。研究者分別以上述兩系列的金屬單分散催化劑，使用氣液分隔的氣體擴散電極進行電解人工光合作用，將 CO₂ 高選擇性地還原為 CO，並探討各催化劑產 CO 效率。本研究發現鎳金屬類石墨相氮化碳對 CO₂ 還原反應的選擇性極高，能使產 CO 效率達到 99%。而 CO 作為合成氣已有成熟的工業製程，能生成許多具經濟價值的產物，工業需求量非常大。未來若實際執行，則有助碳中和目標的達成。

Abstract

In our research, we produce atomically dispersed electrocatalysts by coordinating iron, cobalt, or nickel ions onto zeolitic imidazolate framework or N-doped carbon as precursors. We coordinate the ions by oil bathing and sinter them to form the conductive electrocatalysts. We do CO₂ reduction reaction (CO₂RR) with high selectivity in gas diffusion electrode, which separates the gas and the liquid phase, and discuss the CO Faraday efficiency (F.E.) of different catalysts. According to the results, the selectivity of CO₂RR done by the catalyst made by N-doped carbon with nickel ions is distinctly high, which makes the F.E. of CO close to 99%. Additionally, there are already mature manufacturing processes to make CO into syngas with which numerous economically valuable products are made. It'll surely be helpful in achieving the goal of carbon neutralization if implemented in the future.

壹、前言

一、研究動機

二氧化碳作為主要的溫室氣體，對全球升溫的貢獻約佔 55%。而近年來隨各國工業發展進步與不停的開發，二氧化碳排放量逐年上升，造成溫室效應加劇，引發氣候變遷，人類也因此飽受極端氣候的威脅，如何減少碳排放成為國際上棘手的議題。為了因應氣候變遷，聯合國 195 個成員國在 2015 年通過《巴黎協議》，希望能控制全球氣候上升溫度，並在 2050 年歸零二氧化碳排放達到碳中和。碳中和即為通過再生能源或再利用取代化石燃料，抵消自身產生的二氧化碳或溫室氣體排放量，實現相對的碳零排放。除此之外，許多歐盟、美洲國家與日韓等東亞國家都陸續立法或將 2050 碳中和目標納入政策議程，而年碳排約 2.6 億噸的臺灣也針對 2050 的碳中和目標，訂定了許多策略。

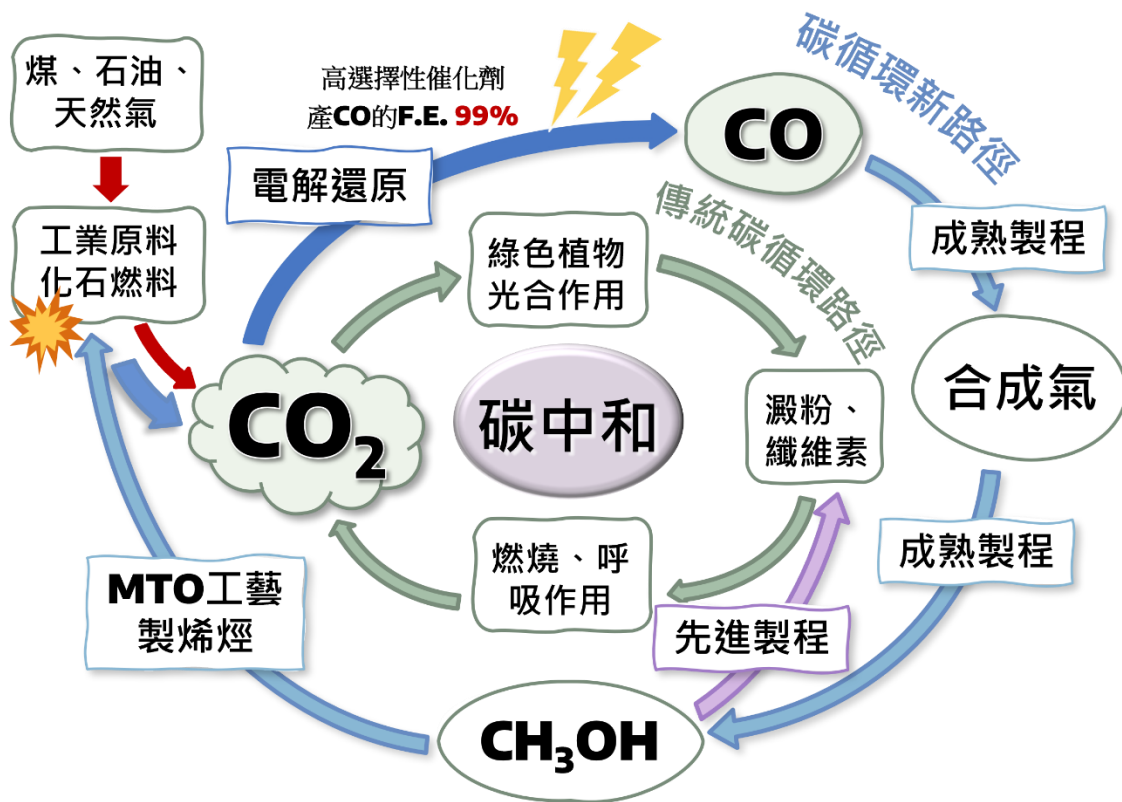


圖 1. 碳循環示意圖

因此，本研究以碳循環(如圖 1)為主要發想，希望能使用綠能，透過電催化做到將非常穩定的二氧化碳還原為工業原料再利用的目標。而現今已有不少二氧化碳還原再利用的實例，但大多產物過於複雜多元且在工業上的需求量不足，無法應付本研究所希望的龐大 CO_2 用量。以銅為例，銅在電解還原 CO_2 中可產生多種產物，包含甲烷、甲酸、乙烯、乙醇等，但就算能避免析氫的競爭反應並使產物達到高法拉第效率，也將面對產物純化與在工業應用上供過於求的問題，使得成本與回收利潤不成比例。因此研究者選擇使用非貴金屬的鐵、

鈷、鎳，高選擇性且高效率地生成一氧化碳，作為工業用量極大且可作為還原劑的合成氣，提供企業生產其他化學原料或能源產品，也能取代合成氣原先來自燃煤、天然氣與石油等的取得管道，有助於達成碳循環與碳中和等重要目標，同時，電解產物的利潤也能平衡企業所投資的電費，是雙贏的最佳解方。

二、研究目的

- (一) 合成兩種系列的催化劑，並分別鑲嵌鐵、鈷或鎳金屬離子，形成單分散原子催化劑。
- (二) 用掃描式電子顯微鏡和 X 光繞射儀鑑定金屬結構。
- (三) 對二氧化碳還原活性的電解電催化測試 (CO₂RR)，電解時用氣體擴散電極搭配三極系統進行電流變化的電化學分析，並使用 GC 分析產物。
- (四) 以 X 射線吸收光譜鑑定並探討合成最佳單分散原子催化劑的條件。

三、文獻回顧

(一) 催化劑材料

1. 金屬沸石咪唑骨架材料

根據文獻資料，金屬有機框架材料 (Metal Organic Framework, MOF) 是由有機配體和金屬離子或無機團簇經由配位鍵自組裝形成的多孔、高表面積且可吸附氣體的材料；其高密度的活性位點 (Active site) 及可調控孔徑的特性，有利於合成催化劑。多種金屬有機框架材料目前已被廣泛應用於氣體吸附與存儲、有害物質或重金屬的分離、蛋白質的提取以及催化等多種方面，是近年興起頗具研究價值的材料。

本研究將其應用於電催化劑的合成。在多種 MOF 中，研究者選擇使用沸石咪唑骨架材料 (Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIF)，結構如圖 2。ZIF 有較佳的水穩定性與熱穩定性，較不易因為吸收過多水分而減損儲存碳的能力，且能在更大的溫度範圍內作用。

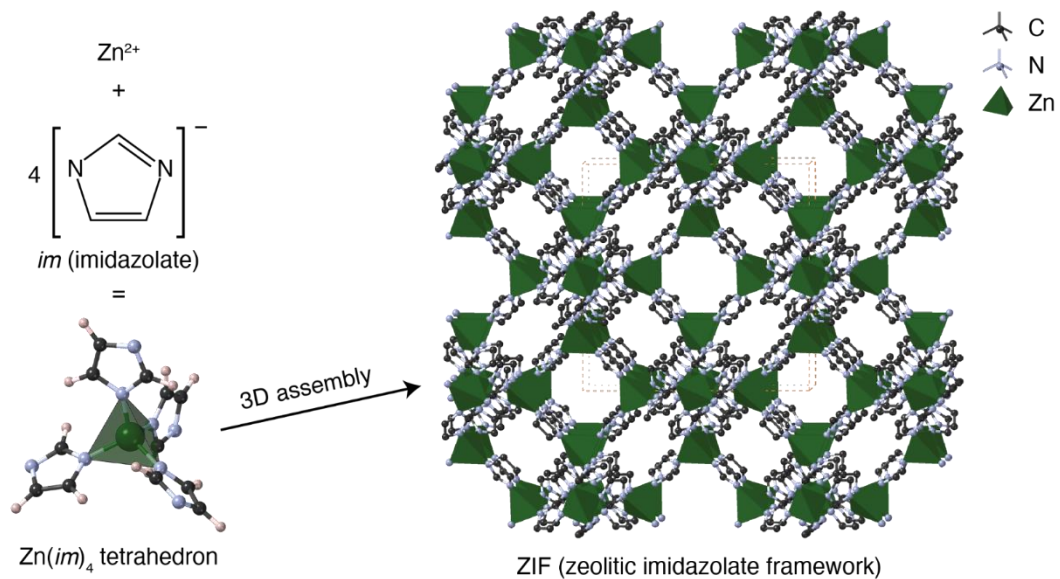


圖 2. 金屬沸石咪唑骨架材料結構圖 (Source: Zeolitic Imidazolate Framework – Wikipedia)

2. 類石墨相氮化碳鑲嵌金屬粒子

根據目前已有文獻資料，類石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 結構具有良好的熱穩定性與化學穩定性，合成容易、原料取得方便，能透過多種含氮有機物作為配體製備而成，且能夠取代過去使用之含重金屬的材料，不會造成環境汙染。目前廣泛被應用於光催化反應，包含光分解水製氫氣與氧氣、光催化還原二氧化碳、光催化有機污染物降解、催化劑載體和儲能材料等方面。此外，因為 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的平面層狀結構類似石墨烯，是由碳跟氮 sp^2 鍵結形成 (如圖 3.)，所以導電性佳，適合應用於電催化。

本研究使用雙氰胺加葡萄糖作為配體，透過熱聚合法，改變反應條件，合成出類石墨相氮化碳材料衍生的碳氮參雜奈米材料 N-doped Carbon，並將其作為電催化劑前驅體，應用於電催化還原二氧化碳。

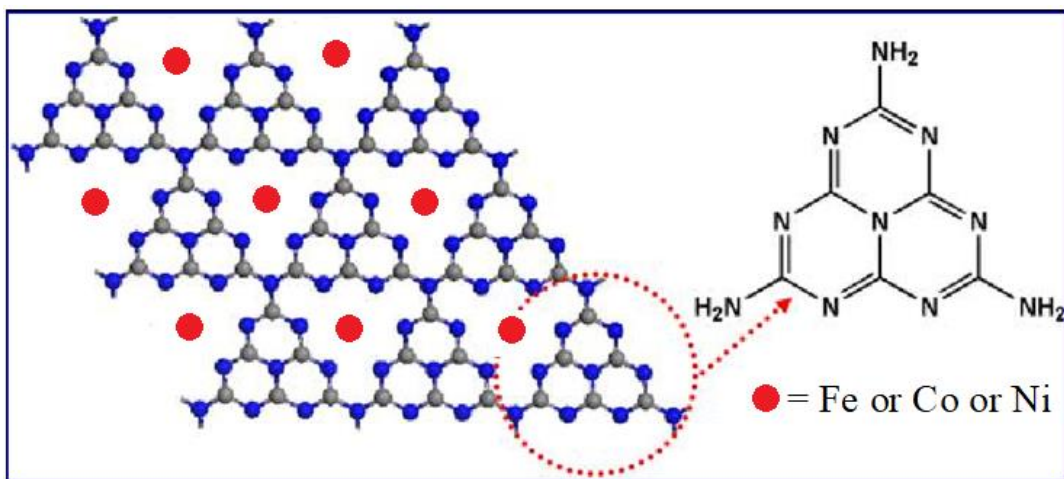


圖 3. 類石墨相氮化碳鑲嵌金屬粒子 (Graphene Carbon Nitride, NC) 結構圖

3. 金屬的選擇(詳見參考資料七)

現有的電催化劑材料中，金、銀、銅等金屬皆為常見材料。根據文獻資料，催化劑中不同中心金屬所具備的不同吸附能 (Binding energy)，影響反應物附著的時間；吸附越久，得到的電子越多，被還原的價數越高，因此影響產物的種類，也就決定了此金屬對催化還原二氧化碳反應的選擇性高低。例如銅、銀等金屬，擁有較高的 CO 吸附能，所以當 CO₂ 吸附並還原成 CO 之後，將會持續吸附並還原成更低價數的產物，因此會有甲烷、乙烯等有機產物。產物複雜會導致純化使用不易，且此方法耗費了額外的電能讓產物價數降低，因此本研究選用成本低且吸附能適中的鐵、鈷、鎳金屬合成電催化劑，在 CO₂ 還原成 CO 之後較易脫落，因此能夠產出大量的 CO，擁有較高的產物選擇性。

在 CO₂ 還原的反應路徑中，還原成 CO 為最不易達成的步驟。使用高選擇性金屬合成催化劑，催化還原 CO₂ 生成 CO 可供工業需求，再利用現今成熟製程將其轉化為其他具經濟價值之有機產物，最終產值可與耗費成本相抵，為目前最具效率及經濟利益之還原二氧化碳的方法。

貳、研究設備及器材

一、合成與鑑定用

離心機、描式電子顯微鏡 (SEM)、能量色散 X 射線光譜 (EDS)、加熱磁力攪拌器、超音波震盪機、X 光繞射儀 (XRD)、管式爐。

二、電解與分析產物用

氣體擴散電極系統 (Gas diffusion electrode, GDE)、阻抗分析儀、恆電位儀 (Potentiostat)、氣相層析儀 (GC)、流量控制器、泡沫鎳電極、鍍鐵氟龍碳纖維電極。

三、使用材料

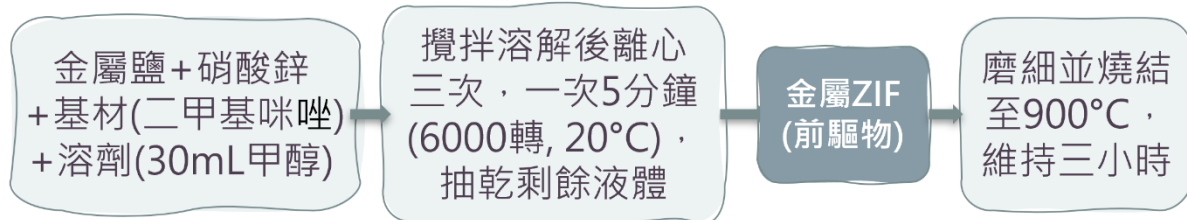
硝酸鋅、甲醇、乙醇、乙二醇、氫氧化鉀、2-甲基咪唑、葡萄糖、雙氰胺、氯化鐵、乙醯丙酮鈷、氯化鈷、硝酸鎳、四氯金酸、硼氫化鈉、活性碳。

參、研究過程或方法

一、研究過程

SACs@ZIF

變因：(1)金屬鹽(鐵、鈷、鎳) (2)金屬與鋅的質量比



變因：(1)金屬鹽(鐵、鈷、鎳) (2)溶劑(甲醇、水)比例
(3)金屬鹽水溶液濃度 (4)反應溫度

SACs@NC



二、研究方法

(一) 合成催化劑

1. 類沸石咪唑骨架材料(詳見參考資料五)

- (1) 將氯化鐵與硝酸鋅以莫耳數合 2 mmol，質量比分別為 1:20、1:40、1:80 的比例混合，並與 6.00409 mmol (1.314g) 的 2-甲基咪唑溶於 30 mL 甲醇中，使用磁攪拌子攪拌 24 小時，反應後溶液呈淡黃色膠狀。
- (2) 將上述溶液置於離心管中反覆離心三次 (20°C，轉速 6000 rpm，5 分鐘)，並傾析至液體剩下約 1 mL，將產物分別置於真空容器中抽乾至粉末狀。
- (3) 將產物粉末放入管式爐中，在氫氣環境下高溫燒結至 900°C，維持 3 小時後自然冷卻，研磨後呈黑色粉末狀，合成出沸石咪唑骨架鐵單分散原子催化劑 (Fe SACs@ZIF)。
- (4) 重複步驟 (1)~(3)，但氯化鐵改為乙醯丙酮鈷，合成出沸石咪唑骨架鈷單分散原子催化劑 (Co SACs@ZIF)。
- (5) 再重複步驟 (1)~(3)，但氯化鐵硝酸鎳 (硝酸鎳與硝酸鋅的比例分別為 1:2、1:5、

1:10)，合成出沸石咪唑骨架鎳單分散原子催化劑 (Ni SACs@ZIF)。

2. 石墨相氮化碳鑲嵌金屬粒子 (詳見參考資料六)

- (1) 將 2.5g 雙氰胺 (Dicyandiamide)、0.125g 葡萄糖粉末與 40mL 水混和，並油浴加熱至 45°C 以磁攪拌子攪拌至完全溶解。
- (2) 配置濃度為 12.5mM 的金屬鹽水溶液，逐步滴加上述金屬鹽水溶液 1mL 至步驟 1. 溶液中，並升溫至 90°C 蒸乾水分，留下前驅物固體結晶。
- (3) 將固體結晶磨至細粉狀，使用管式爐在氫氣環境下高溫燒結至 900°C，維持 2 小時後自然冷卻，研磨及過篩後呈黑色粉末狀。
- (4) 改以甲醇為溶劑時，將步驟 (1) 的 40mL 水改為 30mL 甲醇與 10mL 水，油浴加熱溫度改為 40°C、步驟 (2) 改為 65°C，其餘與上述步驟相同，合成出類石墨相氮化碳 (N-doped Carbon) 單分散原子催化劑 (SACs@NC)。

3. 金奈米粒子催化劑

- (1) 先在 100mL 乙二醇 (Ethylene Glycol) 中均勻分散於 90mg 活性碳後，加入 2mL 0.1M 四氯金酸 (HAuCl₄) 水溶液。
- (2) 將反應瓶內的氣體置換成氮氣環境 (Purging N₂)，再製備硼氫化鈉水溶液 (NaBH₄, 3mg/1mL)，逐步滴加 20mL 至步驟(1)製備的溶液，反應 90 分鐘。
- (3) 將溶液離心並儲存粉末。

(二) 電解

1. 將催化劑粉末於乙醇中均勻分散，以噴塗的方式均勻噴至於電極親水面上。
2. 研究者使用 1M 氫氧化鉀作為電解液、泡沫鎳 (Nickel Foam) 為陽極電極，以銅膠將電極與陰離子半透膜固定於聚四氯乙烯墊片上，並依照圖 4 順序組裝氣體擴散電解槽。

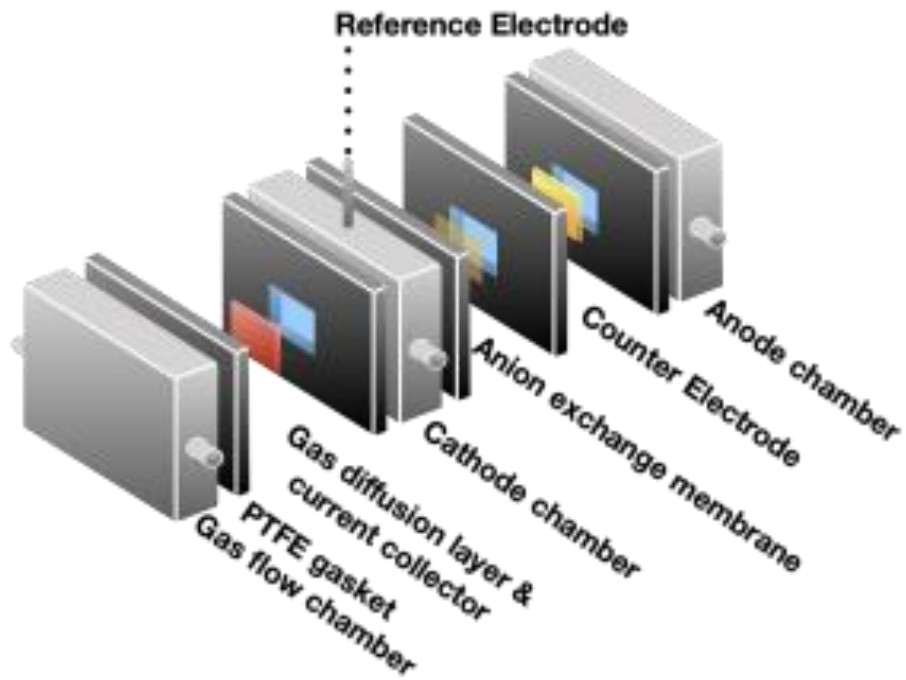


圖 4. 氣體擴散電解槽結構

圖 4.由左而右依序為氣體擴散層、陰極鍍鐵氟龍碳纖維電極、參考電極、陰離子半透模及陽極泡沫鎳電極，而各層以疏水性墊片 (PTFE，聚四氟乙烯) 分隔。

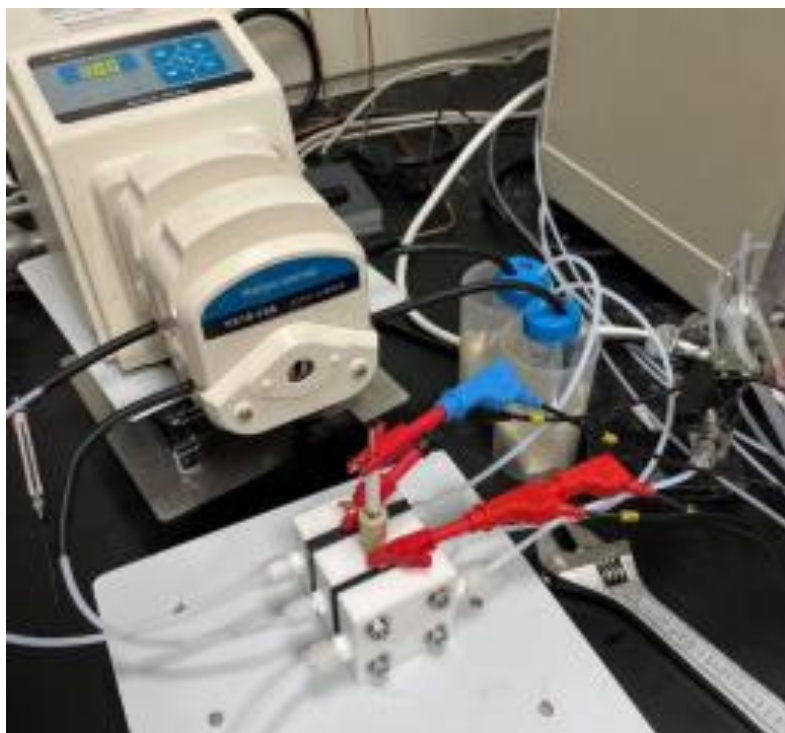


圖 5. 整體電解裝置

3. 如圖 5.使用三電極系統，於陰極室處接通電解液並使用蠕動馬達達成電解液的循環，於氣體擴散層通入 CO_2 ，搭配氣體流量控制器 (Mass Flow Controller, MFC) 穩

定其流量。最後再以鱷魚夾夾在用以固定電極的銅膠上通電，施以固定電壓進行電解反應。

4. 測量電流及產物濃度，產出氣體的濃度以氣象層析儀分析。

肆、研究結果

一、沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑的合成與鑑定

(一) 合成沸石咪唑骨架 (ZIF) 單分散金屬原子催化劑

合成出奈米金、Fe SACs@ZIF 和 Co SACs@ZIF 兩種 ZIF 單分散原子催化劑。

(二) X 光繞射光譜

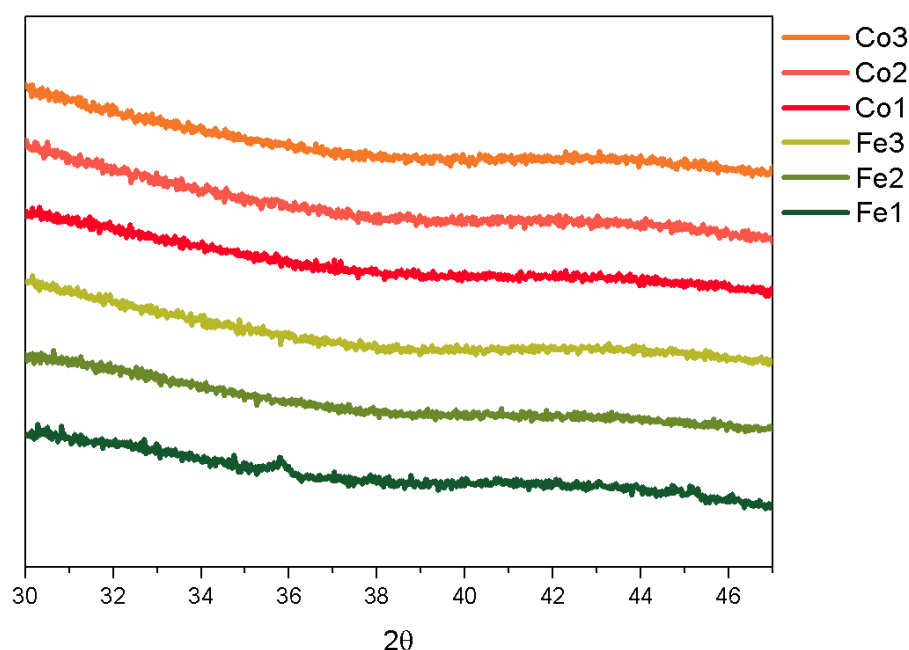


圖 6. 各單分散原子之 X 光繞射光譜 (XRD)

註：Co1、Co2、Co3 分別代表合成前驅物 ZIF 時，Co: Zn 質量比 1:20、1:40、1:80，Fe1、Fe2、Fe3 分別代表合成前驅物 ZIF 時，Fe: Zn 質量比 1:20、1:40、1:80。

[說明]

六條線皆無明顯繞射峰，表示金屬沒有團聚。

(三) 能量分散光譜

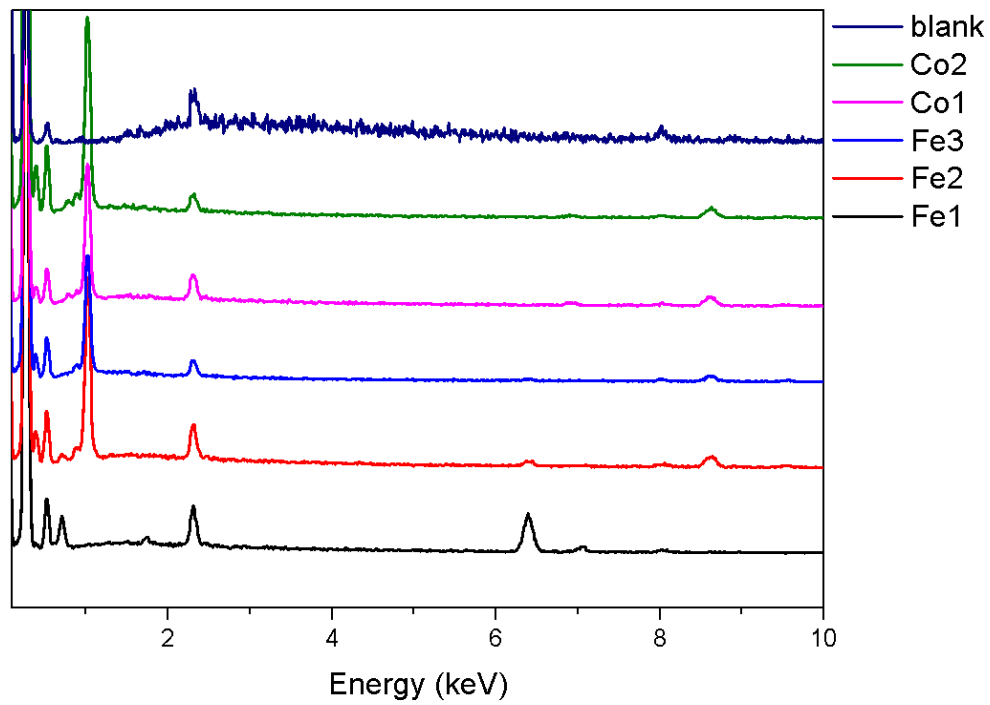


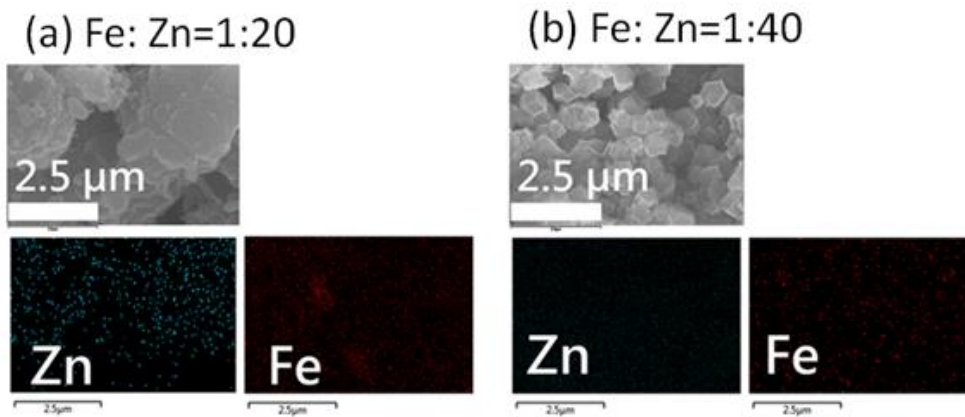
圖 7. 各單分散原子之能量分散光譜

註：Co1、Co2 分別代表合成前驅物 ZIF 時，Co: Zn 質量比 1:20、1:40。Fe1、Fe2、Fe3 分別代表合成前驅物 ZIF 時，Fe: Zn 質量比 1:20、1:40、1:80。

[說明]

所有催化劑都出現了相對應元素的峰，表示其含有應有的粒子。

(四) SEM 與 EDS 檢測



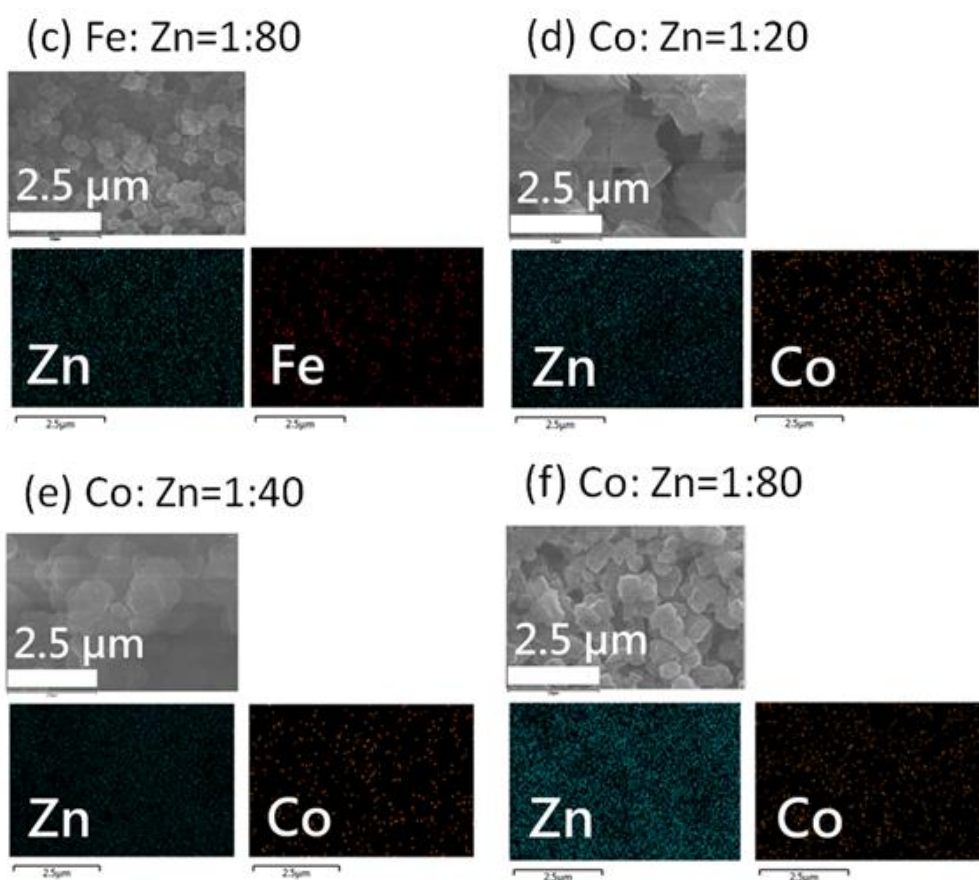


圖 8. ZIF 系列單分散原子催化劑之 SEM 影像

[說明]

催化劑呈微米級均勻分布狀態。

表 1. 使用 EDS 鑑定合成出的鐵單分散原子材料中含的元素比例*

	Fe:Zn=1:20	Fe:Zn =1:40	Fe:Zn =1:80
C (%)	96.6	96.73	97.94
Zn (%)	3.38	2.97	1.94
Fe (%)	0.02	0.31	0.1

*第一欄 Fe:Zn 為合成前驅物 MOF 時加入的鐵和鋅質量比

表 2. 使用 EDS 鑑定合成出的鈷單分散原子材料中含的元素比例*

	Co:Zn=1:20	Co:Zn=1:40	Co:Zn=1:80
--	------------	------------	------------

C (%)	96.68	97.27	97.28
Zn (%)	2.97	2.47	2.61
Co (%)	0.35	0.26	0.11

*第一欄 Co:Zn 為合成前驅物 MOF 時加入的鈷和鋅質量比

二、類石墨相氮化碳金屬單分散原子催化劑的合成與鑑定

(一) 合成類石墨相氮化碳金屬單分散原子催化劑

合成出 Fe SACs@NC、Co SACs@NC、Ni SACs@NC 三種單分散原子催化劑。

(二) X 光繞射光譜

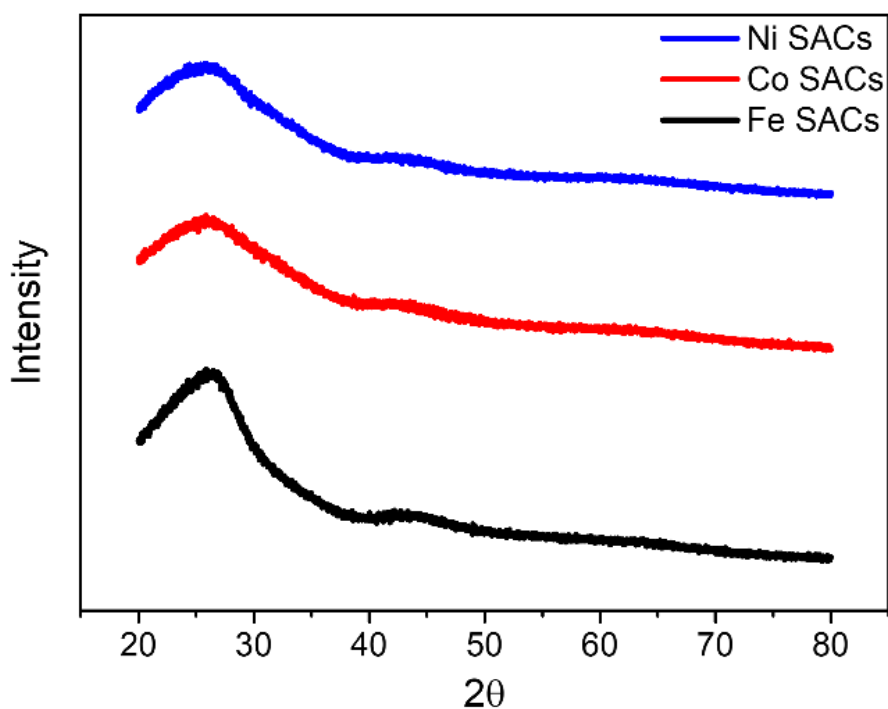


圖 9. 類石墨稀結構的單分散原子催化劑之 XRD 繞射圖。

[說明]

三條線皆無明顯金屬繞射峰，表示金屬沒有團聚。

(三) SEM 與 EDS 檢測

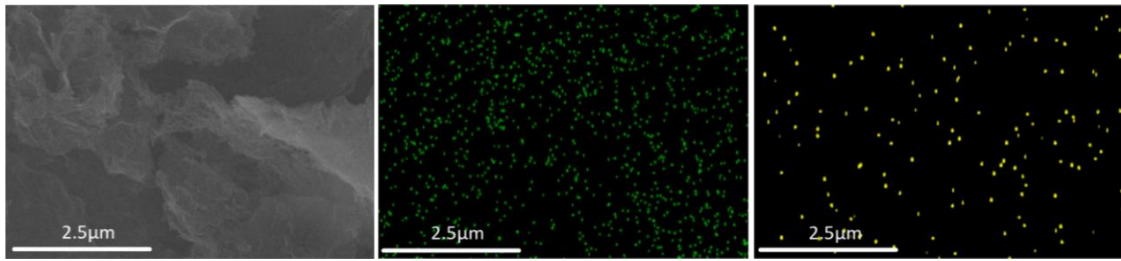


圖 10. Fe SACs@NC SEM (左) 與 EDS (中：N、右：Fe) 影像

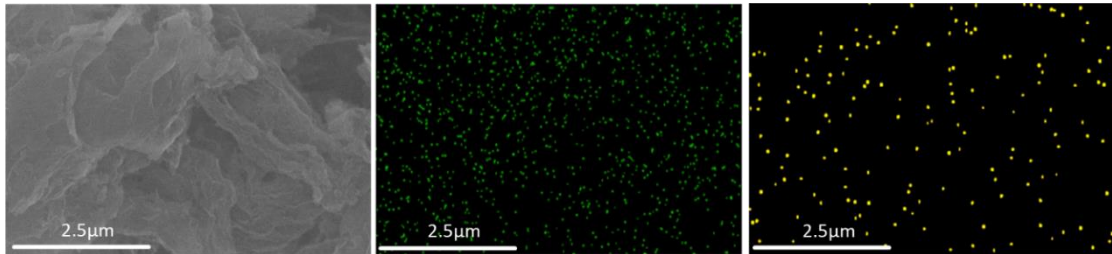


圖 11. Co SACs@NC SEM (左) 與 EDS (中：N、右：Co) 影像

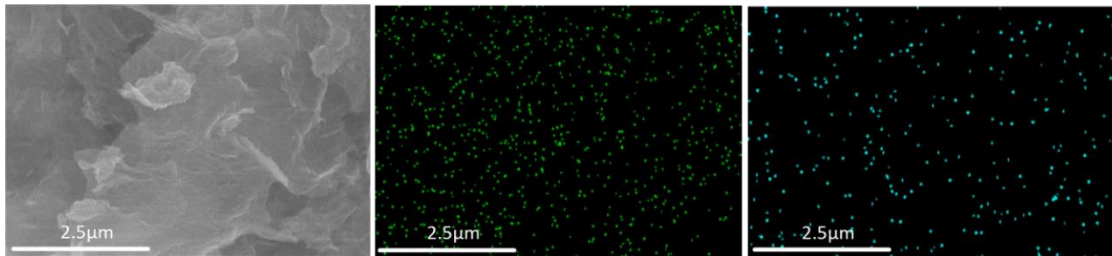


圖 12. Ni SACs@NC SEM (左) 與 EDS (中：N、右：Ni) 影像

[說明]

催化劑呈微米級均勻分布狀態。

表 3. 使用 EDS 鑑定 Fe SACs@NC, Co SACs@NC, Ni SACs@NC 所含之元素比例

	Fe	Co	Ni
C (%)	79.4	81.7	79.1
N (%)	20.5	18.2	20.5
金屬 (%)	0.08	0.1	0.4

三、電解還原二氧化碳與產物分析

(一) 沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑 (詳見 附錄 1.)

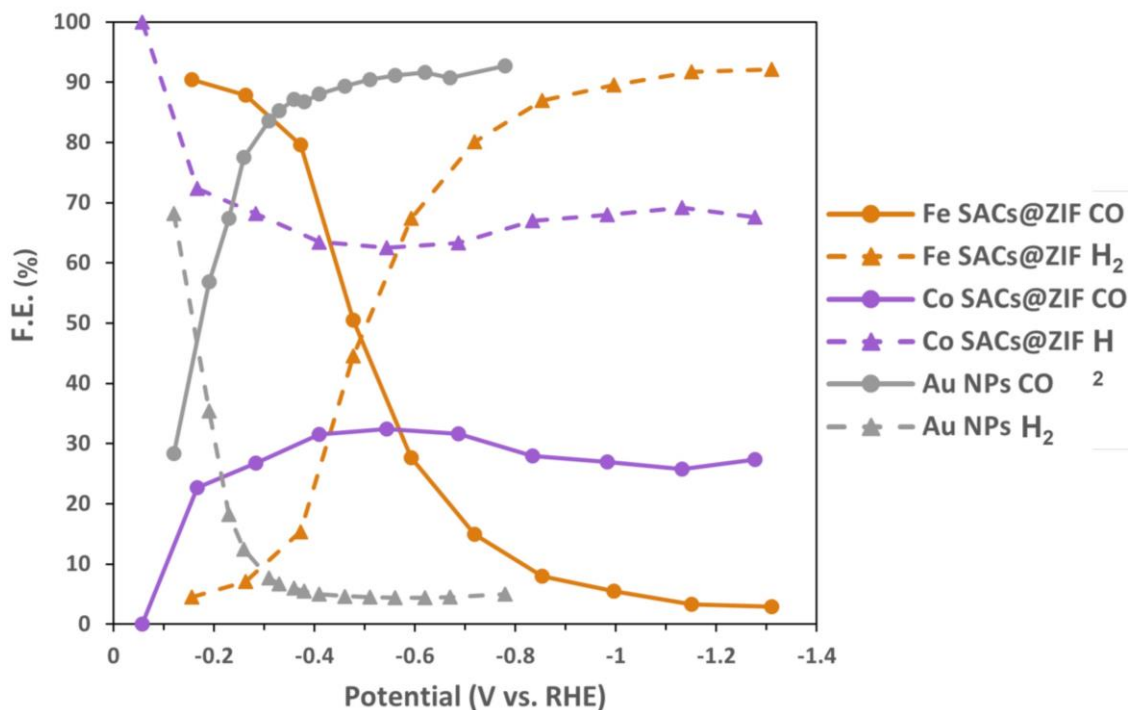


圖 13. 沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑電解還原產物的法拉第效率與電位關係圖
[說明]

鐵催化劑在低電位時有較金奈米粒子高的 CO 法拉第效率，卻隨電位增加急遽下降。

(二) 類石墨相氮化碳金屬單分散原子催化劑(詳見 附錄 2.)

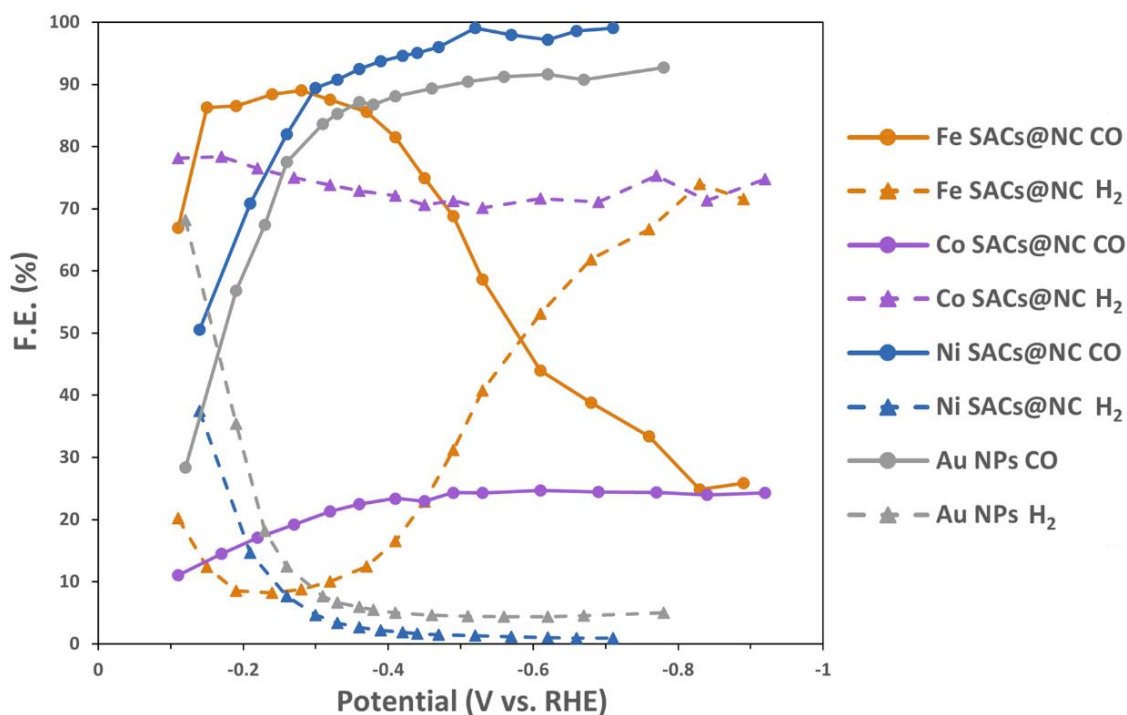


圖 14. 類石墨相氮化碳單分散金屬原子催化劑電解還原產物的法拉第效率與電位關係圖

[說明]

鎳催化劑在任何電位下 CO 法拉第效率皆高於金奈米粒子，且中高電位時穩定維持於 90% 以上。

(三) 電流密度

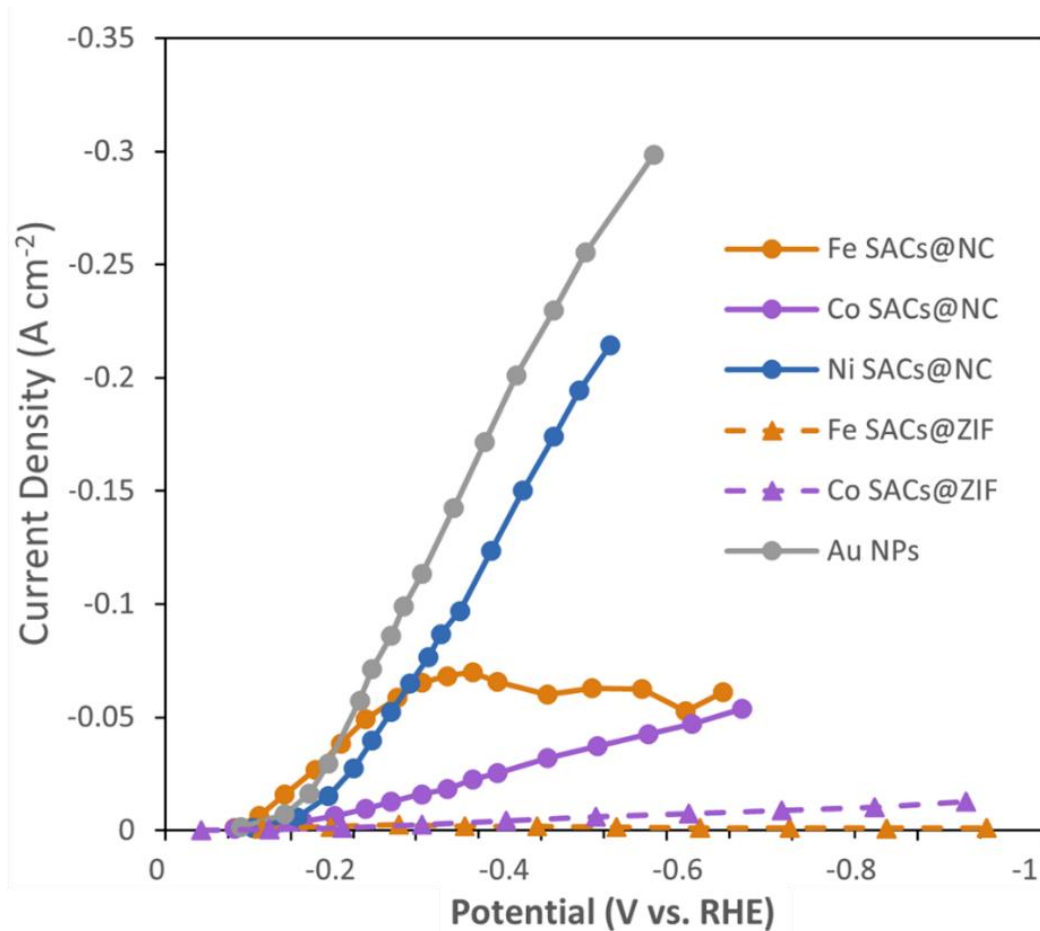


圖 15. 各種電催化產 CO 的法拉第效率及電流密度比較圖

[說明]

隨電位增加，鎳催化劑與金奈米粒子有類似的電流密度增加趨勢。

(四) XAS 結果圖

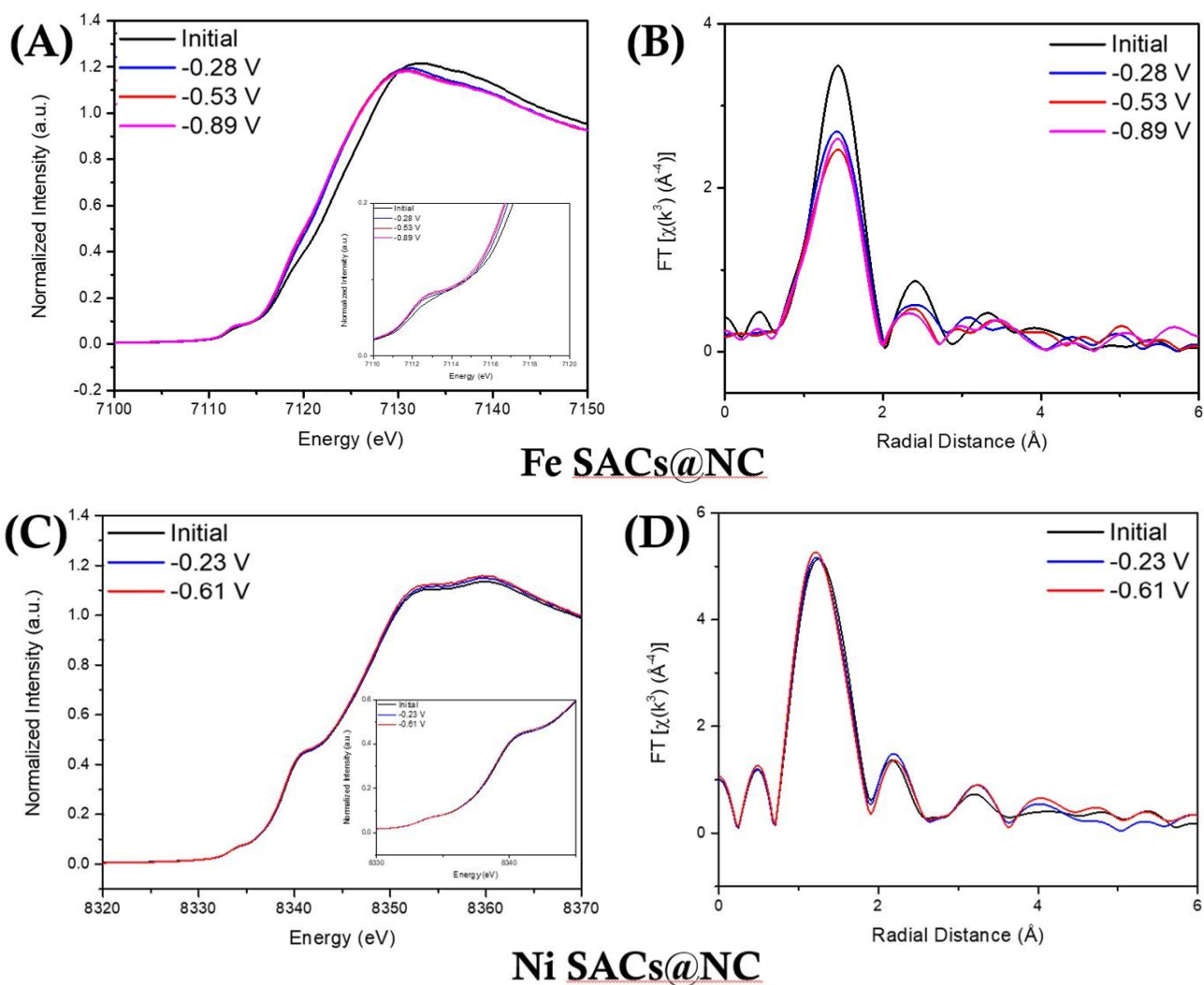


圖 16. 鐵與鎳的類石墨相氮化碳催化劑之 XAS 鑑定圖

[說明]

圖(B)、(D)中橫軸為距一金屬離子的距離，氮峰表示了金屬的分散，且隨電壓增加訊號減弱，表示金屬離子的還原。

表 4. 各催化劑的電壓、最佳法拉第效率與電流密度比較表

	施加電壓	最佳法拉第效率	電流密度
Fe SACs@ZIF	-0.16	90%	-0.006
Co SACs@ZIF	-0.54	32%	-0.004
Fe SACs@NC	-0.28	89%	-0.04
Co SACs@NC	-0.61	25%	-0.03
Ni SACs@NC	-0.52	99%	-0.12

Au NPs	-0.51	90%	-0.17
--------	-------	-----	-------

綜合考慮電壓、法拉第效率與電流密度後，可得 Ni SACsNC 為最佳的催化劑。

四、 五平方公分電極之電解檢測結果

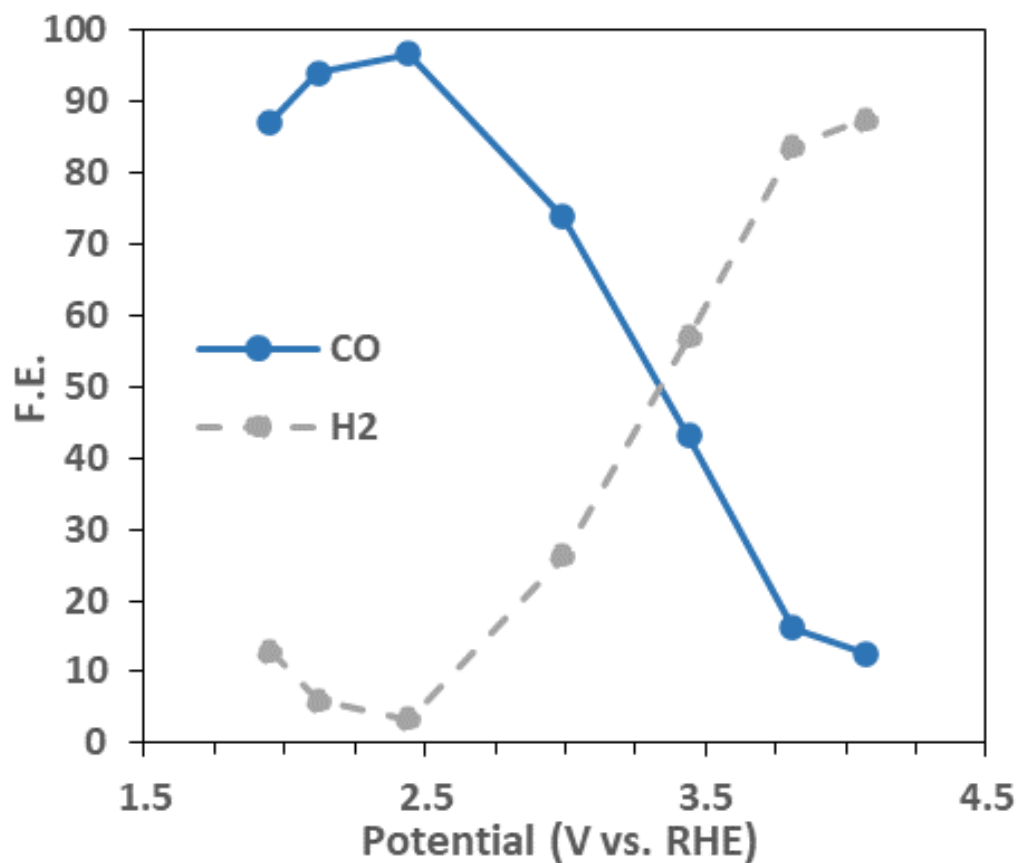


圖 17. Ni SACs@NC 使用五平方公分電極電解之結果

[說明]

鎳催化劑使用五平方公分電極時，在低電位時 CO 法拉第效率可達到 90% 以上。

伍、討論

一、沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑的合成與鑑定

(一) X光繞射光譜

由圖 6. 可得知，六條線皆無明顯繞射峰，表示金屬達成置換，沒有團聚的現象，成功合成出分散多孔的單分散原子催化劑。

(二) 能量色散光譜

圖 7. 中，在 Fe SACs@ZIF 約 6.2 ~ 6.4 KeV 以及 7 KeV 處分別出現了鐵的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 峰，在 Co SACs@ZIF 的結果中接近 7 KeV 的地方也出現了鈷的 $K\alpha$ 峰。而所有結果中都有出現的是在 8.5 ~ 8.9 KeV 的地方出現的鋅 $K\alpha$ 峰以及在約 0.1 KeV 處出現的碳 $K\alpha$ 峰。表示這些催化劑內都含有應有的粒子。

(三) SEM 與 EDS 檢測

圖 8. 中比例為合成前驅物 ZIF 時加入的金屬和鋅質量比。由圖 7. 可以看出，鐵、鈷粒子皆形成微米級顆粒，且均勻分布於催化劑中。

二、類石墨相氮化碳金屬單分散原子催化劑的合成與鑑定

(一) 合成催化劑

1. 合成 ZIF 單分散原子時，基材上所殘留鋅金屬會影響催化活性，因此研究者改以類石墨相氮化碳為基材，其結晶性與導電性較好，電子易轉移、反應較快，能降低催化劑中金屬價態改變的可能，避免催化活性被破壞。
2. 在合成類石墨相氮化碳的前驅物時，原先使用超音波震盪機將全部藥品溶解再真空抽乾的方式，發現藥品無法完全溶解或順利反應，因此改為油浴加熱的方式將其溶解並蒸乾。

(二) X光繞射光譜

圖 9. 為三種催化劑的 XRD 結果合併圖，圖中除了碳峰 ($2\theta = 27^\circ$ 、 42°) 之外，皆無其他明顯繞射峰，表示金屬沒有團聚的現象，成功合成出分散多孔的單分散原子催化劑。

(三) SEM 與 EDS 檢測

由圖 10.~12. 可以看出，鐵、鈷、鎳粒子皆形成微米級顆粒，且均勻分布於催化劑中。且雖然 Fe SACs@NC, Co SACs@NC, Ni SACs@NC 的顆粒較奈米級粒子大，但基材同樣具備多孔且表面積廣大的特性，因此能維持催化劑的高活性。

三、電解還原二氧化碳與產物分析

(一) 沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑

1. Fe SACs@ZIF 的產物法拉第效率 (Faraday Efficiency, F.E.) 受電位影響很大，低電位時 (-0.1 ~ -0.4V) 生成 CO 的 F.E. 介於 80~90%，並抑制析氫反應 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 的活性，但隨著電解電壓的增加，產 CO 的 F.E. 大幅下降，取而代之的是析氫反應的活性上升。此因在高電壓時催化劑中鐵的價數發生改變，而失去催化 CO₂ 還原的活性。
2. Co SACs@ZIF 在 -0.1V ~ -1.3V 的電位範圍內，生成 CO 的 F.E. 介於 20~30%，生成 H₂ 的 F.E. 則介於 60~70%。由於 Co SACs@ZIF 生成 CO 的 F.E. 很低，因此不適合做為還原 CO₂ 的電催化劑。
3. 金奈米粒子催化劑作為對照組。在低電位時 (-0.1 ~ -0.25V) 生成 CO 的 F.E. 明顯較低，但在電解電壓增加 (-0.3 ~ -0.8V) 時，生成 CO 的 F.E. 增加到 90% 且保持穩定狀態。
4. Fe SACs@ZIF 在電位 -0.1V ~ -0.2V 時，生成 CO 的 F.E. 超越金奈米粒子催化劑，且高達 90%；然而在 -0.2 ~ -0.7V 時，由於鐵離子被還原導致生成 CO 活性下降，金奈米粒子則仍有較佳的催化活性，較 Fe SACs@ZIF 適合作為還原 CO₂ 的催化劑。

(二) 類石墨相氮化碳金屬單分散原子催化劑

1. Fe SACs@NC 的催化活性表現與 Fe SACs@ZIF 類似，產物法拉第效率 (F.E.) 受電位的影響很大。Fe SACs@NC 低電位時 (-0.15V ~ -0.4V) 生成 CO 的 F.E. 接近 90%，優於 Fe SACs@ZIF 在同電位時的活性。同樣地，Fe SACs@NC 隨著電解電壓的增加，鐵離子被還原而失去催化 CO₂ 還原的活性，產 CO 的 F.E. 逐漸下降。
2. Co SACs@NC 的催化活性表現與 Co SACs@ZIF 類似，電催化產物較無專一性，在 -0.4V ~ -0.9V 的電位範圍內，生成 CO 的 F.E. 約 25%，生成 H₂ 的 F.E. 則約 70%，跟 Co SACs@ZIF 相當，所以也不適合做為還原 CO₂ 的電催化劑。
3. Ni SACs@NC 的催化活性表現則與 Fe SACs@ZIF 趨勢相反，Ni SACs@NC 生成 CO 的 F.E. 隨著電解電壓的增加而增加，在低電位 (-0.15V ~ -0.4V) 時，生成 CO 的 F.E. 由 50% 大幅增加至 90%；中低電位 (-0.3V ~ -0.5V) 時，生成 CO 的 F.E. 介於 90~95%；中高電位時 (-0.5V ~ -0.7V)，生成 CO 的 F.E. 高達 97~99%。
4. 在任何電位下，Ni SACs@NC 都優於 Au NPs，且在中高電位 (-0.5V ~ -0.7V) 時，生成 CO 的 F.E. 高達 97~99%。而在低電位 (-0.15V ~ -0.4V) 時則是 Fe SACs@NC 催化生成 CO 的活性最佳，F.E. 約為 90%。

(三) 電流密度

1. Ni SACs@NC 與 Au NPs 的電流密度均隨著電位升高而大幅增加，Co SACs@NC 的電

流密度隨著電位升高僅微幅增加，而 Fe SACs@NC 在 -0.4V ~ -0.9V 的電位範圍內，電流密度均不隨電位升高而改變。此外，在任何電位下，Ni SACs@NC 的電流密度都接近 Au NPs 的電流密度。

(四) XAS 結果圖

1. 在圖 16.(B)中可觀察到隨著施加電壓越來越大，氮鋒(最大鋒)的訊號則越來越弱，證明鐵離子從三價被還原為二價因而斷鍵。由參考資料一得知二價鐵效率遠不及三價鐵，由此可知以鐵離子為中心金屬的催化劑效率總是在電壓升高時大幅下滑的原因為鐵離子被還原，結構遭破壞。
2. 在圖 16.(B)與 16.(D)中，氮鋒位於距離中心金屬離子約 1.5 埃的位置，證明了金屬的分散。

四、五平方公分電極之電解檢測結果

1. 鎳催化劑使用五平方公分電極電解時，在低電位時即表現出 90% 以上的高法拉第效率，卻在中高電位時急遽下降。推測可能是催化劑在電極上的載量影響電解效能。

陸、結論與應用

一、結論

- (一) 全新合成的鎳金屬類石墨相氮化碳 (Ni SACs@NC) 做為電催化劑，能高選擇性地電解還原 CO₂ 生成 CO，法拉第效率在低電壓時便可高達 99%，且電流密度高。
- (二) 創新的電解裝置，使用分隔氣液相的氣體擴散電極及物質輸送的生產模式，電解液濃度及電流相當穩定，可大型化成具備工業量產規模的反應裝置。
- (三) 電催化劑搭配電解裝置能夠低耗能、高效率地將 CO₂ 轉化成 CO，利用成熟製程將 CO 轉成合成氣，再製造許多具經濟價值的有機產物，產值與耗電相比，具有經濟誘因。
- (四) 本研究開發碳循環的新路徑，使用綠色能源電催化還原 CO₂，最終的有機產物可做為新的燃料及工業原料，可減少或避免再開採使用化石燃料，斷絕新增碳排放的源頭，加速達成碳中和的目標，為人類永續發展做出極大貢獻。

二、應用

- (一) 碳中和工程新思維

目前進行還原二氧化碳以減緩溫室效應的研究非常多，然而都陷於以下困難，始終無法商業化：

1. 光催化雖然直接利用太陽能，然而轉換效率非常低。
2. 電催化雖然效率高，但消耗電能大。
3. 無論光催化或是電催化，主要的產物是 CO、H₂，次要產物為多種有機物，然而，若產物為 H₂ 對減少 CO₂ 沒幫助，若產物為多種有機物混合，不但難以分離純化，且多種有機物的工業需求量不大。

本研究的碳中和工程新思維是電催化還原 CO₂ 高選擇性生成 CO，因為從 CO₂ 生成 CO 是活化能最高，最困難的反應；本研究研發最佳催化劑，用最少的電能完成此反應，後續 CO 作為反應物已有成熟的工業製成，也因此的工業需求量非常大。

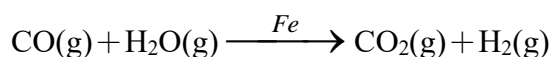
(二) 碳循環新路徑

本研究建議碳循環的新路徑如下：

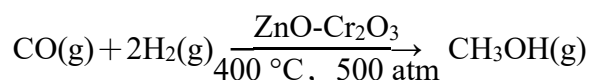
1. 研發最佳電催化劑，工業化大規模電催化還原 CO₂，低耗能、高選擇性生成 CO。設計每天消耗數噸 CO₂ 的大型反應器量產 CO。

2. 量產合成氣 (CO+H₂)

將 CO 與高溫水蒸氣混合，在鐵的催化下，將水還原為氫氣。



3. 合成氣再經催化生成甲醇。



4. 通過甲醇製烯烴 (MTO) 工藝，甲醇轉化成乙烯和丙烯，而這兩種化學物質是由石化工業中最大生產量的化學物質

現今第 2~4 項已是成熟的工業製程，全球每年需要非常大量的合成氣，而目前合成氣大多來自化石燃料，本研究的重點在第 1 項，只要達成第 1 項便可改變碳循環新路徑。

(三) 商業運轉經濟化

未來預計將氣體擴散電極大型化之後，配合廠商合作，將量產之高選擇性催化劑應用於還原二氧化碳反應，產生之大量 CO 合成氣，而 CO 作為反應物也已有成熟的工業製成，工業需求量非常大，可提供工廠進行多種工業反應，具有經濟效益，當此碳中和工程普及後，能提前達成碳中和的目標。

柒、參考資料及其他

一、參考資料

- (一) Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO Jun Gu, Chia-Shuo Hsu, Lichen Bai, Hao Ming Chen, Xile Hu¹ (Gu et al., **Science** 364, 1091–1094 (2019) 14 June 2019)
- (二) Interplay of Homogeneous Reactions, Mass Transport, and Kinetics in Determining Selectivity of the Reduction of CO₂ on Gold Electrodes Benjamin A. Zhang, Tuncay Ozel, Joseph S. Elias, Cyrille Costentin, and Daniel G. Nocera, (ACS Cent. Sci. 2019, 5, 1097–1105)
- (三) CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions Thomas Burdyny and Wilson A. Smith (Energy Environ. Sci., 2019, 12, 1442)
- (四) Cooperative CO₂-to-ethanol conversion via enriched intermediates at molecule–metal catalyst interfaces Fengwang Li, Yuguang C. Li, Ziyun Wang, Jun Li, Dae-Hyun Nam, Yanwei Lum, Mingchuan Luo, Xue Wang, Adnan Ozden, Sung-Fu Hung, Bin Chen, Yuhang Wang, Joshua Wicks, Yi Xu, Yilin Li, Christine M. Gabardo, Cao-Thang Dinh, Ying Wang, Tao-Tao Zhuang, David Sinton and Edward H. Sargent (| VOL 3 | January 2020 | 75–82 |)
- (五) Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug Harpreet Kaur, Girish C. Mohanta, Vandana Gupta, Deepak Kukkar, Sachin Tyagi (Journal of Drug Delivery Science and Technology 41 (2017) 106–112)
- (六) 一种镶嵌金属纳米粒子石墨烯的合成方法 李新昊, 吕利冰, 叶天南, 苏娟, 陈接胜 (2014)
- (七) Decoupling Strategy for Enhanced Syngas Generation from Photoelectrochemical CO₂ Reduction Sheng Chu, Pengfei Ou, Roksana Tonny Rashid, Huiyan Zhang, Jun Song, Zetian Mi Chu et al., iScience 23, 101390 August 21, 2020 ^a 2020 The Author(s).

捌、附錄

(一)附錄 1. ZIF 系列催化劑 CO₂RR 實驗數據

ZIF8									
Fe					Co				
potential	H2(FE)	CO(FE)	H2(current)	CO(current)	potential	H2(FE)	CO(FE)	H2(current)	CO(current)
-0.15539	4.5161	90.4839	-3.1564E-05	-0.0006324	-0.05741	100	0	-0.0009871	0
-0.26345	7.10307	87.89693	-0.00013144	-0.0016265	-0.16667	72.34478	22.65522	-0.001671	-0.0005233
-0.37245	15.37843	79.62157	-0.000482154	-0.0024963	-0.28329	68.20604	26.79396	-0.0031951	-0.0012551
-0.4778	44.51517	50.48483	-0.001736192	-0.001969	-0.40895	63.46521	31.53479	-0.0052995	-0.0026332
-0.59322	67.39095	27.60905	-0.004112677	-0.0016849	-0.54413	62.57122	32.42878	-0.0083697	-0.0043378
-0.71939	80.1076	14.8924	-0.007883641	-0.0014656	-0.68709	63.3356	31.6644	-0.0123589	-0.0061788
-0.85313	86.99735	8.00265	-0.01275498	-0.0011733	-0.83462	67.01801	27.98199	-0.0176272	-0.0073599
-0.99658	89.52057	5.47943	-0.018681468	-0.0011435	-0.98354	68.03191	26.96809	-0.022649	-0.0089781
-1.15049	91.7092	3.2908	-0.026201894	-0.0009402	-1.13146	69.20915	25.79085	-0.0277788	-0.0103518
-1.30983	92.12658	2.87342	-0.034130111	-0.0010645	-1.27755	67.62264	27.37736	-0.031594	-0.012791

(二)附錄 2. NC 系列催化劑 CO₂RR 實驗數據

N-doped									
Fe					Co				
potential	H2(FE)	CO(FE)	H2(current)	CO(current)	potential	H2(FE)	CO(FE)	H2(current)	CO(current)
-0.11	20.24064	66.93745	-3.28E-04	-0.00108	-0.11	78.0992	11.03216	-0.00458	-6.48E-04
-0.15	12.37039	86.27577	-9.32E-04	-0.0065	-0.17	78.38394	14.47501	-0.01033	-0.00191
-0.19	8.55103	86.54141	-0.00155	-0.0157	-0.22	76.44959	17.06906	-0.01733	-0.00387
-0.24	8.19872	88.41677	-0.00249	-0.02689	-0.27	75.01044	19.20132	-0.02501	-0.0064
-0.28	8.73399	89.04386	-0.00377	-0.03844	-0.32	73.82585	21.31661	-0.03305	-0.00954
-0.32	10.02143	87.54819	-0.00561	-0.04902	-0.36	72.87369	22.50019	-0.04134	-0.01276
-0.37	12.42583	85.60419	-0.0085	-0.05859	-0.41	72.09934	23.38414	-0.04941	-0.01602
-0.41	16.54976	81.53283	-0.01328	-0.06541	-0.45	70.62047	22.91804	-0.05686	-0.01845
-0.45	22.88364	74.89768	-0.02086	-0.06826	-0.49	71.27135	24.32128	-0.06567	-0.02241
-0.49	31.16229	68.79594	-0.03162	-0.0698	-0.53	70.10979	24.28407	-0.07286	-0.02524
-0.53	40.76171	58.63878	-0.04564	-0.06566	-0.61	71.60156	24.65828	-0.09242	-0.03183
-0.61	53.11969	43.93507	-0.07262	-0.06006	-0.69	71.06529	24.41691	-0.10817	-0.03716
-0.68	61.86513	38.76172	-0.10025	-0.06281	-0.77	75.29911	24.37941	-0.13131	-0.04251
-0.76	66.70952	33.39216	-0.12478	-0.06246	-0.84	71.2809	23.94649	-0.1401	-0.04707
-0.83	74.0172	24.85619	-0.15695	-0.05271	-0.92	74.75027	24.28799	-0.16573	-0.05385

Ni					Au_NP				
potential	H2(FE)	CO(FE)	H2(current)	CO(current)	potential	H2(FE)	CO(FE)	H2(current)	CO(current)
-0.14	37.49132	50.58006	-9.27E-04	-0.00125	-0.12	68.18581	28.36813	-0.00356	-0.00148
-0.21	14.61765	70.8486	-0.00118	-0.0057	-0.19	35.4031	56.83829	-0.00439	-0.00705
-0.26	7.65763	81.96242	-0.0014	-0.01504	-0.23	18.17815	67.36332	-0.00438	-0.01622
-0.3	4.64952	89.3929	-0.00143	-0.02742	-0.26	12.4734	77.49367	-0.00474	-0.02945
-0.33	3.34016	90.73805	-0.00146	-0.0396	-0.31	7.69617	83.62534	-0.00525	-0.05706
-0.36	2.63001	92.50127	-0.00149	-0.05244	-0.33	6.6713	85.28162	-0.00557	-0.07121
-0.39	2.18874	93.70906	-0.00151	-0.06479	-0.36	5.96538	87.16045	-0.00589	-0.08606
-0.42	1.85485	94.59168	-0.0015	-0.07657	-0.38	5.45315	86.78355	-0.00621	-0.09882
-0.44	1.65936	95.03399	-0.00152	-0.08683	-0.41	5.03681	88.08678	-0.00649	-0.11344
-0.47	1.49097	95.97076	-0.00151	-0.09701	-0.46	4.64179	89.322	-0.0074	-0.14244
-0.52	1.30121	99.07358	-0.00162	-0.12343	-0.51	4.48416	90.46374	-0.00851	-0.17168
-0.57	1.15025	97.96586	-0.00176	-0.14999	-0.56	4.37901	91.18258	-0.00966	-0.20115
-0.62	1.01181	97.16634	-0.00181	-0.17388	-0.62	4.39689	91.6173	-0.01102	-0.22968
-0.66	0.95013	98.55486	-0.00187	-0.19442	-0.67	4.50719	90.76713	-0.01268	-0.25544
-0.71	0.92823	99.03817	-0.00201	-0.21446	-0.78	5.02542	92.68684	-0.01618	-0.29836

【評語】 200011

本研究利用非貴金屬(鐵、鈷、鎳)離子形成前驅物為 2-甲基咪唑配體的沸石咪唑骨架和前驅物為雙氰胺、葡萄糖反應物的類石墨相氮化碳，再鍛燒生成可導電的催化劑，將上述兩系列的催化劑分別搭配使用氣液分隔的氣體擴散電極進行電解還原 CO_2 ，再由氣相層析儀分析產物並計算法拉第效率。目前合成出的鎳金屬類石墨相氮化碳催化劑(NiSACS@NC)最佳，在電位-0.52V 時，高選擇性生成 CO，其法拉第效率高達 99%，而目前已有成熟工業製程能將 CO 轉成合成氣，再製造許多具經濟價值的有機產物，此有助於加速達成「碳中和」，為人類永續發展做貢獻。建議在結果討論部分可加強數據統計分析。