

2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	030022
參展科別	化學
作品名稱	二氧化鋯量子點在文物修復與減碳科技應用的 潛力

就讀學校	屏東縣立枋寮高級中學
指導教師	李承典 張簡琦麗
作者姓名	鄒秉淳 楊梓吟

關鍵詞	<u>二氧化鋯量子點、二氧化碳轉換率、熱催化</u>
-----	----------------------------

作者簡介



我們是來自屏東縣立枋寮高中的鄒秉淳和楊梓吟，熱愛動手實作與探索自然科學的奧秘，十分高興能有機會參與這項研究，此研究主題讓我們深入探討了二氧化銦量子點的特性，並將其應用在古蹟的修護和減少碳排放，過程中，我們經歷了無數次的實驗與挑戰，感謝老師、教授及學長的指導，使我們得以產出這項研究。

2025 年臺灣國際科學展覽會

研究報告

區別：南區（編號由國立臺灣科學教育館統一填列）

科別：化學科

作品名稱：二氧化鋯量子點在文物修復與減碳科技應用的潛力

關鍵詞： 二氧化鋯量子點、二氧化碳轉換率、熱催化（最多三個）

編號：

（編號由國立臺灣科學教育館統一填列）

摘要

本研究成功以水熱法在 110°C 下合成了約 3.90 nm 大小的 ZrO_2 量子點 (QDs)。此設計的 ZrO_2 QDs 能隙為 5.03 eV (波長 $\lambda < 300$ nm)，在可見光和紫外光範圍內無明顯吸收特徵，呈現高度惰性和穩定性，適合應用於抗紫外線塗層或顏料。而 ZrO_2 QDs 表面豐富的氧空位與不同溫度下的 CO_2 轉化率及 CO/CH_4 產物選擇性相關。氧空位為帶部分正電的酸性活性位， CO_2 作電子受體為路易士酸。經氧氣環境加熱處理後的 ZrO_2 QDs 能提高 CO_2 轉化率且在低溫條件下選擇性較高能促進電子轉移生成 CH_4 (每分子 $8e^-$ 轉移)。不同金屬簇 (如 Fe、Ni、Co 和 Cu) 表面修飾後，Fe- ZrO_2 QDs 被證明為最佳催化劑，低溫下更有效促進 CH_4 生成，且優於 ZrO_2 QDs。這顯示 Fe 與 ZrO_2 間存在顯著的強金屬-載體相互作用 (SMSI)，提升 Fe 捕捉 CO_2 分子的能力。此特性突顯 ZrO_2 於碳減排技術的潛力，能有效將 CO_2 轉化為可再利用的碳基燃料或化學原料，為減少溫室氣體提供實用解決方案。

Abstract

In this study, ZrO₂ quantum dots (QDs) with an approximate size of 3.90 nm were successfully synthesized at 110°C using a hydrothermal method. The energy bandgap of ZrO₂ QDs, based on our design, was manipulated to 5.03 eV (wavelength $\lambda < 300$ nm) that shows no significant absorption feature in the regions of visible and ultraviolet energy and hence inert and stable under solar light. This renders them a kind of suitable material for the applications in UV-resistant coatings or pigments. In addition, the abundance of oxygen vacancies over the surfaces of ZrO₂ QDs oxygen was also found correlative with the rate CO₂ conversion and product selectivity of CO/CH₄ at different temperatures. The oxygen vacancies have been known the acidic active sites with positive charges and CO₂ molecules are of Lewis acid which denotes the electron acceptor. As a result, the ZrO₂ QDs after heating treatment under O₂ environment triggered not only a higher CO₂ conversion rate but also more efficient electron transfer to generate CH₄ (8e⁻ transfer per molecule) in a higher product selectivity at low temperatures. Upon the surface modifications with different metallic clusters of Fe, Ni Co, and Cu, the Fe-ZrO₂ QDs was found the most efficient catalyst promoting the formation of CH₄ at low temperatures, even better than the pristine ZrO₂ QDs. It indicates the existence of significant strong metal-support interaction (SMSI) between Fe and ZrO₂, by which the Fe facilitates the capture of CO₂ molecules over the catalyst active sites. This property highlights the potential of ZrO₂ in carbon reduction technologies, enabling the conversion of CO₂ into reusable carbon-based fuels or chemical feedstocks, offering a practical and effective approach to reducing greenhouse gases.

壹、前言

一、研究動機

古蹟作為歷史文化的重要象徵，承載著豐富的歷史記憶與文化價值。古蹟上的塗料是保護與維護這些珍貴遺產的重要一環。然而，隨著氣候變遷使得環境溫度隨之急遽改變，對於保護文化資產之塗料的脆化問題越來越嚴重，這使得古蹟的修復間隔變得愈加頻繁。修復工作不僅耗費大量的人力物力，也使得相關的經濟成本不斷增加，古蹟的保存變得愈加困難。因此，我們決定深入探討是否存在可替代的塗料，以降低脆化的機會。目前，古蹟上使用的主要塗料白色底漆是 TiO_2 奈米粉體(鈦白粉)與高分子載色體混合製成。 TiO_2 奈米粉因其優良的光觸媒性能，能在陽光的照射下進行催化反應，但這也使得它會因此逐漸破壞高分子載色體，在長時間暴露於陽光下容易導致底漆脆化，進而導致塗層的老化和剝落。基於這一點，我們考慮用 ZrO_2 來替代 TiO_2 。 ZrO_2 其能隙吸收能量範圍不在太陽光波長，因而不具備光觸媒效應，理論上，它在陽光照射下的脆化速度應該會比 TiO_2 慢。因此，我們希望通過使用白色的 ZrO_2 作為替代材料，來提高古蹟塗料的耐久性，從而降低維護和修復的頻率，減少相關的經濟支出，使古蹟的保存工作變得更加可行。

近年來，全球氣候變化問題日益嚴峻，溫室效應異常加劇，導致全球暖化現象愈加嚴重。自工業革命以來，全球溫度每年都有所上升，這一趨勢表明了溫室氣體排放對地球氣候系統的深遠影響。特別是 CO_2 ，作為主要的溫室氣體之一，其排放量的增加成為了全球關注的焦點。人類活動是 CO_2 增加的主要原因，包括燃燒化石燃料、工業排放、交通運輸等。儘管國際社會已經做出了一系列努力來應對這一問題，國際組織也相繼制定了各種應對措施，例如 1992 年簽署的《聯合國氣候變遷綱要公約》，隨後的《京都議定書》以及現行的《巴黎協定》，這些協議都提出了減少溫室氣體排放的目標，並設定了到 2050 年達到淨零排放的長遠目標。然而，儘管這些協議已經存在， CO_2 的排放量依然在持續上升，顯示出當前措施在遏制排放方面的困難。為了真正有效地減少 CO_2 的排放量，我們可以從根本上解決這一問題，即設法完全不排放 CO_2 。然而，這在當前技術水準和經濟條件下仍然非常困難，因為它需要巨額的資金投入和先進的技術支持。在日常生活中，我們無法完全脫離碳排放。例如在台灣，超過 80% 的電力來源仍來自火力發電、汽車和機車的排放、工廠的排放以及森林的砍

伐等行為也都在持續增加 CO₂ 的濃度。除了從源頭減少 CO₂ 的排放外，我們還可以在 CO₂ 產生後進行捕捉和處理。這包括將 CO₂ 捕捉到特定裝置中，並通過技術手段對其進行再利用，如氫化反應，將 CO₂ 轉化為 CH₄、CO 等具有再利用價值的化合物。ZrO₂ 被認為具有良好的催化性能，能夠在 CO₂ 還原過程中發揮有效作用，有助於減少 CO₂ 排放並促進其再利用。因此，我們決定探索使用 ZrO₂ 作為 CO₂ 還原反應的催化劑。

二、研究目的

- (一)尋求新世代的文物修復塗料
- (二)發展能有效熱減碳的觸媒科技
- (三)檢視量子點材料於上述兩項應用發展的優勢

貳、研究設備及器材

一、實驗設備與器材

1. 烘箱
2. 電子秤
3. 離心機
4. 超音波震盪器
5. 加熱電磁攪拌器
6. 水熱釜
7. 紫外線/可見光(UV-Vis)分光光譜儀
8. 高溫反應釜
9. 氣象層析儀 GC system，Agilent Technologies 7890B
10. CO₂ 鋼瓶(純度 99.999%)，慶豐氣體
11. H₂ 鋼瓶(純度 99.9995%)，慶豐氣體
12. He 鋼瓶(純度 99.9995%)，慶豐氣體
13. 零級空氣，慶豐氣體

14. 5% H₂+95% He 鋼瓶，慶豐氣體
15. O₂ 鋼瓶(純度 99.999%)，慶豐氣體
16. 高溫管式爐
17. XRD 儀器
18. 光催化裝置



圖 1：紫外線/可見光(UV-Vis)分光光譜儀
主要用於測量物質在紫外線（190-400 nm）和可見光（400-800 nm）範圍內的光吸收特性。(研究者拍攝)



圖 2：氣相層析儀 GC system
分離和定量分析揮發性化合物。
(研究者拍攝)



圖 3：XRD 儀器
研究材料在不同條件下（如溫度、壓力）
檢測材料的晶體結構和組成，並分析材料的
晶體缺陷和應力。(研究者拍攝)



圖 4：光催化裝置
利用光能激發光觸媒的電子促進材料
進行化學反應的系統。
(研究者拍攝)

二、藥品

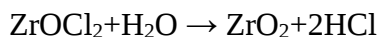
1. 二氯氧化鋯 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
2. 雙氧水 H_2O_2 (aq)
3. DI 水
4. 丙酮 CH_3COCH_3
5. 氯化鐵 FeCl_3
6. 六水合氯化鈷 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7. 六水合氯化鎳 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8. 氯化銅 CuCl_2
9. 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
10. 合成樹脂 Paraloid B-72
11. 氨水 NH_3

參、研究過程與方法

一、 ZrO_2 QDs 的製備

(一)原理

以水熱法製作 ZrO_2 粉末



(二)步驟

- (1) 將 3.825 g 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶於 60 ml 的水中，再加入 4.425 ml 的 H_2O_2 (aq)，攪拌 1 小時後放入水熱釜內。
- (2) 將水熱釜置入烘箱內(110 °C，24 小時)，反應後呈白色溶液。
- (3) 將溶液滴入離心管中，反覆離心三次(轉速 9000 rpm，10 分鐘)，將離心完的產物真空乾燥 3 個小時。
- (4) 將塊狀 ZrO_2 粉末研磨。

- (5) 透過穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 檢測奈米粒子，並計算其尺寸分布。
- (6) 利用 X 光繞射分析 (X-ray diffraction analysis, XRD) 判斷晶體結構、晶粒大小以及成份含量多寡。

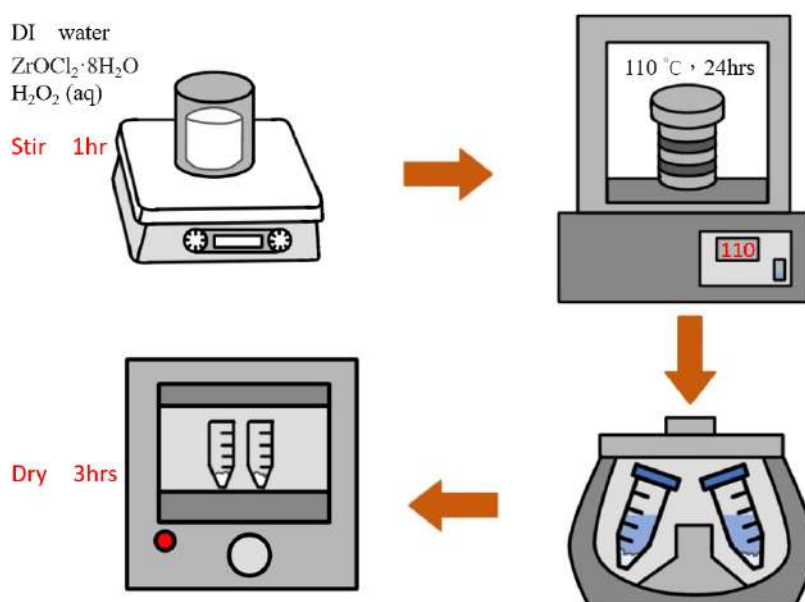


圖 5： ZrO₂ QDs 製作流程圖(研究者繪製)

二、ZrO₂ 作為塗料

(一)原理

就文獻[1][2]TiO₂ 的能隙 (energy gap) 取決於其晶體結構。常見的 TiO₂ 有兩種主要晶相：銳鈦礦 (anatase) 能隙大約為 3.2 eV 和 金紅石 (rutile) 能隙大約為 3.0 eV，它們的能隙有所不同。ZrO₂ 的能隙 (energy gap) 也取決於其晶體結構。ZrO₂ 主要有三種晶相：單斜相 (monoclinic) 約 5.0 - 5.4 eV、四方相 (tetragonal) 約 5.5 - 6.0 eV 和 立方相 (cubic) 約 6.0 - 7.8 eV，每種晶相的能隙略有不同。ZrO₂ 相較於 TiO₂ 具有更大的能隙，因此電子從導帶躍遷到價帶的難度更高。在太陽光的照射下，ZrO₂ 的光催化活性較低，這使其在暴露於光照時不易引發光催化反應從而減少對塗料的損害。這一特性使得 ZrO₂ 在需要長期暴露於光照的塗料應用中表現出更好的穩定性。

(二)步驟

1. 溶解樹脂

- (1) 將 20 克的合成樹脂加入 100 毫升的乙醇中。
- (2) 加熱至 50°C，並持續攪拌，直到樹脂完全溶解並形成均勻的溶液。

2. 結合 ZrO_2 粉末

- (1) 將適量的 ZrO_2 粉末逐步加入已溶解的樹脂溶液中，充分攪拌，使 ZrO_2 均勻分散於樹脂中。

3. 塗覆玻璃片

- (1) 使用刷子將混合好的 ZrO_2 塗料均勻地塗覆在玻璃片上。
- (2) 重複塗覆 7 次，每層塗覆後需等待乾燥，再進行下一次塗覆。

4. 玻璃片進行光催化

- (1) 將樣品分別放置在室外及室內進行光催化。
- (2) 每三個小時取下樣品並使用紫外線/可見光(UV-Vis)分光光譜儀檢測。

三、 CO_2 氫化反應

(一)樣品準備

以浸漬法製作四種不同金屬的 CO_2 氫化樣品(1wt%金屬鑲嵌在 ZrO_2 上)

- (1) 配置濃度為 0.01M 氯化銅、氯化鐵、六水合氯化鈷、六水合氯化鎳水溶液各 20 ml。
- (2) 將 200 mg ZrO_2 、0.01M 氯化鹽類水溶液、水混合成四種不同的溶液如下表 1，將攪拌子放入。

1wt% Fe	3.6ml 0.01M $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ + 6.4ml 水
1wt% Co	3.536ml 0.01M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ + 6.464ml 水
1wt% Ni	3.15ml 0.01M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ + 6.85ml 水
1wt% Cu	3.15ml 0.01M $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ + 6.85ml 水

表 1：製備四種內含不同金屬的 ZrO_2 QDs(研究者繪製)

(3)將配置好的溶液放上加熱電磁攪拌器(80°C，600 rpm)，攪拌至乾燥。

(4) 將粉末研磨粉碎後，轉移至管住高溫爐鍛燒還原金屬，鍛燒條件為 650 度在 5% 氫氣/氮氣的氣體環境中持續兩小時。

(二)光催化還原 CO_2

1.原理

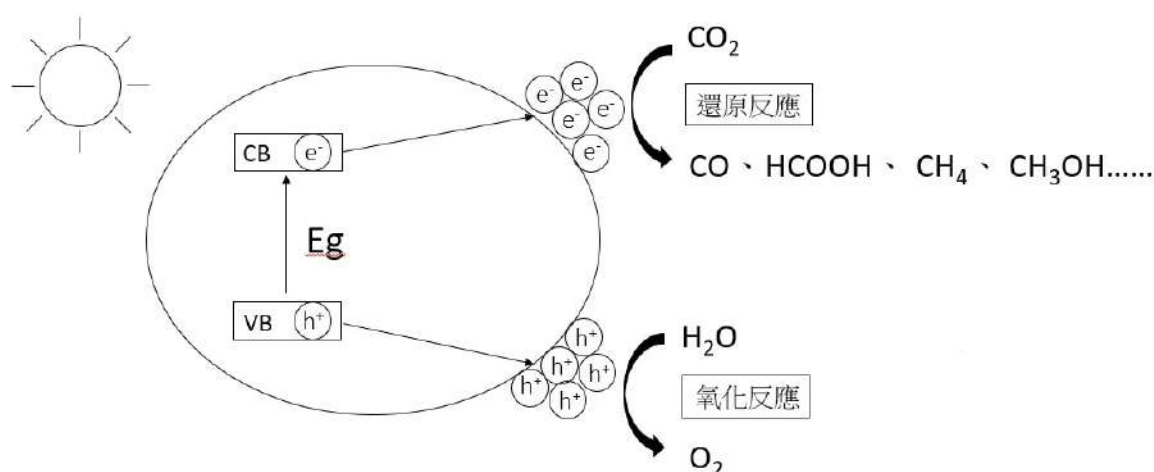


圖 6：光催化還原 CO_2 原理示意圖(研究者繪製)

當催化劑受能量大於或等於其能隙的光能照射時，位在價帶的電子會被激發至導帶，形成電子-電洞對。電子(e^-)和電洞(h^+)會因擴散作用，加上催化劑表面結構和缺陷，進而分離至催化劑表面，產生氧化還原反應。

2.步驟

(1) 將 100 mg 樣品放入高溫管氏爐內用 5% H_2 +95% He 處理(650°C、750°C、850°C，2 小時)。

(2) 將燒完的樣品做光催化(光波長 400nm~700nm，30 分鐘，300 瓦)。

(3) 將反應完的氣體(1c.c.)通入 GC 檢測。

(4) 換另一個樣品重複步驟(1)到步驟(3)，直到四個樣品都做完。

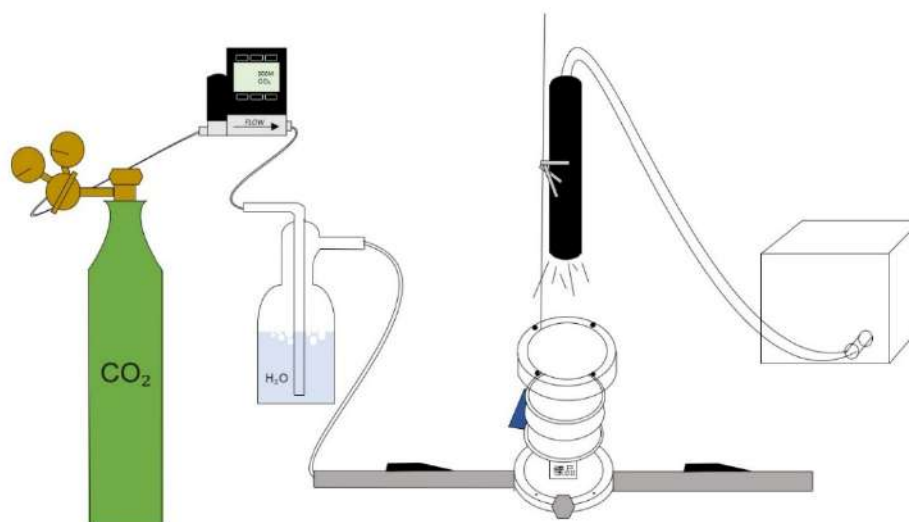


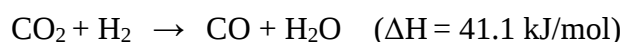
圖 7 光催化裝置示意圖(未依實際比例) (研究者繪製)

(三)利用 ZrO_2 QDs 進行熱催化還原 CO_2

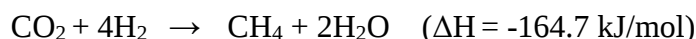
1.原理

熱催化指的是透過熱能驅動反應形成。因為 CO_2 是很穩定的氣體，要還原它必須克服很大的能量障礙，所以要有催化劑的存在，降低活化能。 CO_2 的其中一個氧會先吸附在催化劑的氧空缺上， CO_2 的碳-氧雙鍵會弱化，使反應更容易進行，熱催化還原 CO_2 主要有以下兩種反應：

(1)逆水煤氣反應



(2)甲烷化反應



通常在高溫下， CO 較容易產生，因為逆水煤氣反應是吸熱反應；在低溫下， CH_4 較容易產生，因為甲烷化反應是放熱反應。

2.步驟

i.摻加金屬 ZrO_2 樣品

- (1) 將 100 mg 樣品、200 mg 海砂混合，倒入 U 型管，並保持兩邊高度相同，在出口處塞入石英棉，避免樣品被氣體吹出來。
- (2) 放進高溫反應釜內，通入 36sccm He + 4sccm H_2 ，進行活化(750°C，2 bar，2 小時)。

(3) 將溫度降至 300°C，換通入 5sccm CO₂ + 15sccm H₂ (WHSV:12000 mL g⁻¹ h⁻¹)進行 CO₂氫化(2 bar，30 分鐘)。

(4) 將產物通入 GC 進行氣體檢測。

(5) 升至 400°C進行 CO₂氫化(2 bar，30 分鐘)重複步驟(4)，500°C、600°C同樣做法。

ii. 不同氧空缺 ZrO₂ 樣品

(1) 將 300 mg ZrO₂ 粉末倒入 U 型管，並保持兩邊高度相同，在出口處塞入石英棉，避免粉末被氣體吹出來。

(2) 放進高溫反應釜內，通入 36sccm He + 4sccm H₂，進行活化(750°C，2 bar，2 小時)。

(3) 將溫度降至 300°C，換通入 5sccm CO₂ + 15sccm H₂ (WHSV： 12000 mL g⁻¹ h⁻¹) 進行 CO₂氫化(2 bar，30 分鐘)。

(4) 將產物通入 GC 進行氣體檢測。

(5) 升至 400 °C進行 CO₂氫化(2 bar，30 分鐘)重複步驟(4)，500°C、600°C同樣做法。

(6) 換另一管粉末，重複步驟(1)至步驟(5)，步驟(2)改通入 36sccm He + 4sccm O₂。

(7) 換另一管粉末，重複步驟(1)至步驟(5)，步驟(2)改成通入 40sccm He。

(8) 換另一管粉末，重複步驟(1)至步驟(5)，步驟(2)換通入 40sccm He (200°C，2 bar，30 分鐘)。

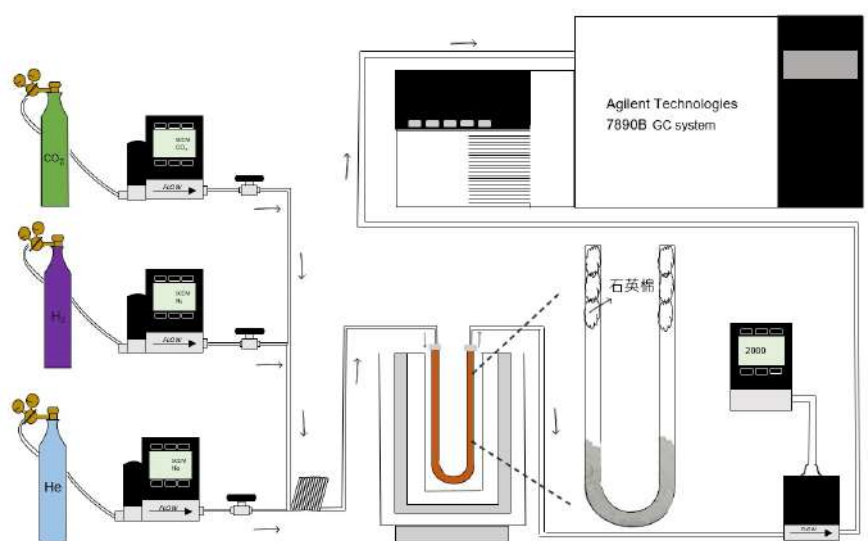


圖 8 熱催化裝置示意圖(未依實際比例) (研究者繪製)

肆、結果與討論

一、尋求新世代的文物修復塗料

(一) ZrO_2 QDs(TEM 影像型態觀察與探討)：

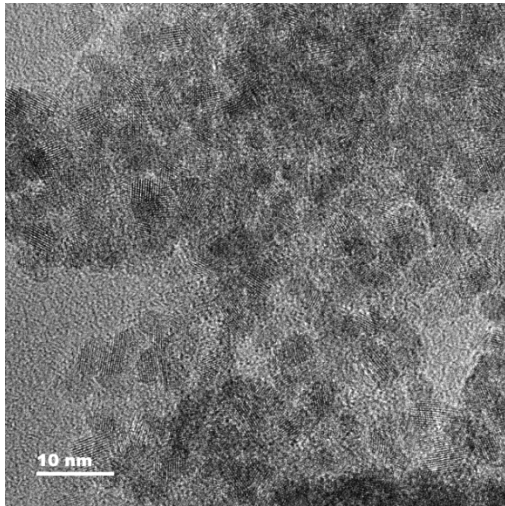


圖 9： ZrO_2 QDs TEM 影像(研究者拍攝)

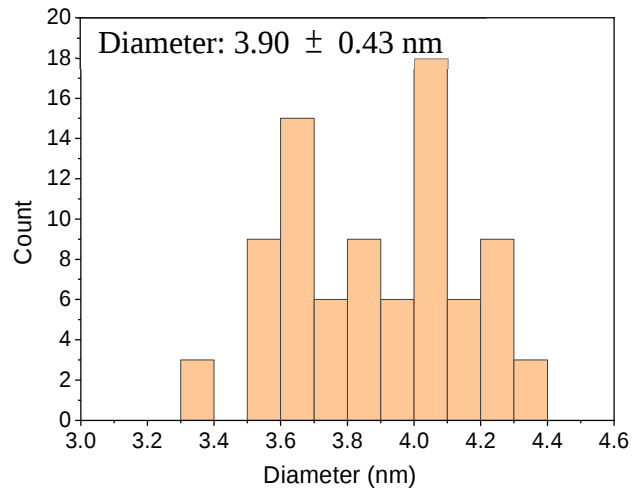


圖 10： ZrO_2 QDs 尺寸分布(研究者繪製)

討論：

利用簡單的水熱法，在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下成功合成 ZrO_2 量子點 (ZrO_2 quantum dots)，透過穿透式電子顯微鏡 (TEM) 影像 (圖 9) 統計出 ZrO_2 奈米粒子平均尺寸大小約為 3.90 nm (圖 10)，此結果顯示 ZrO_2 為零維(0D)的粒子 (三軸均 $< 10\text{ nm}$)，由於尺寸極小，後續添加在修復級顏料中，奈米粒子間排列會更緊密。

(二) ZrO_2 QDs 與 TiO_2 的比較：

1. ZrO_2 QDs 與 TiO_2 能隙測試

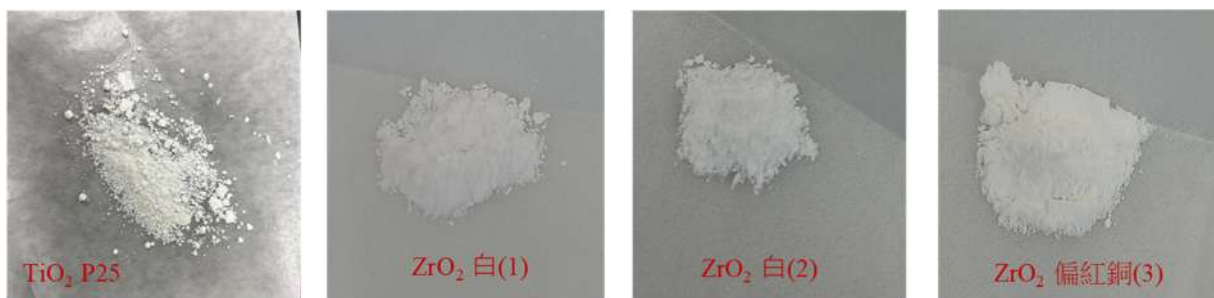
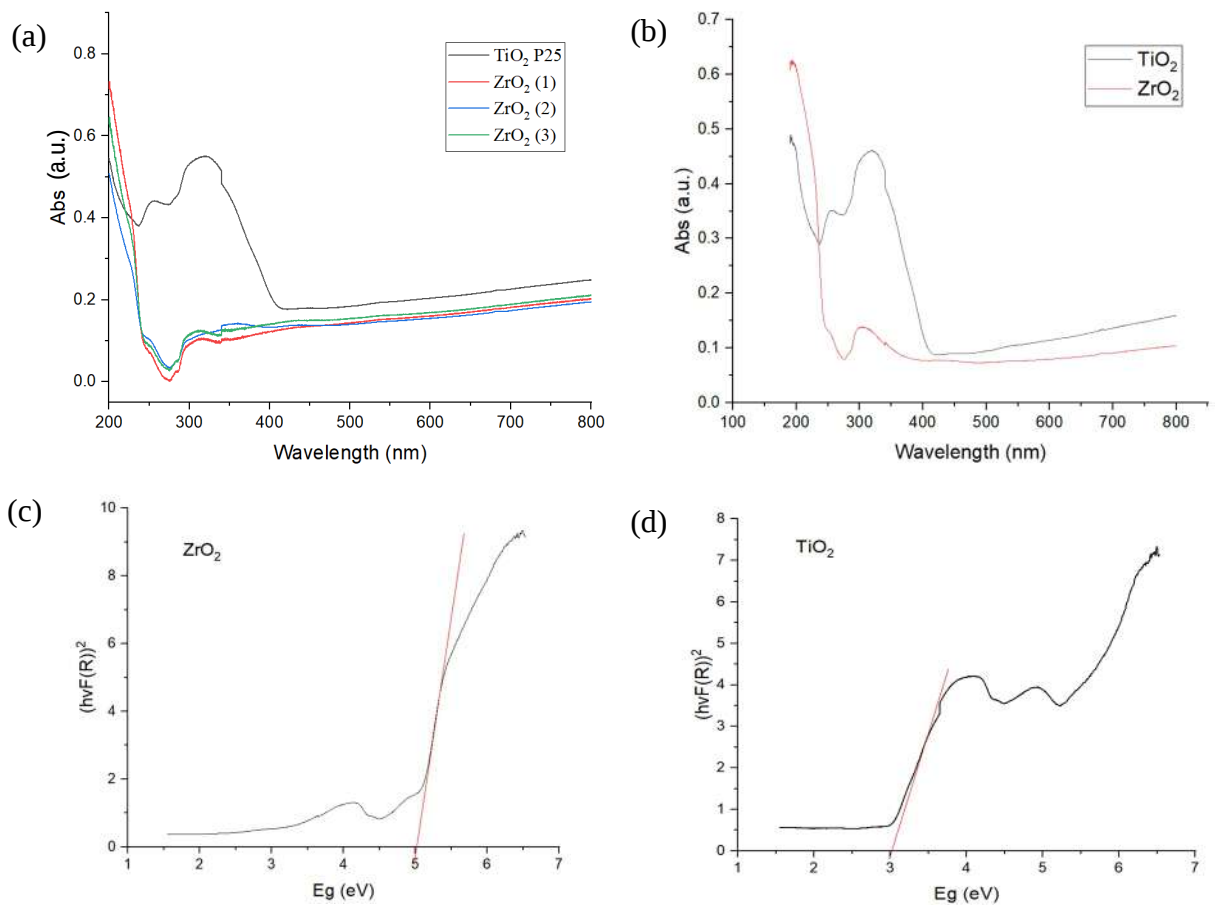


圖 11：三種 ZrO_2 QDs 與 TiO_2 (P25)粉末(研究者拍攝)



ZrO₂ 能階 $\approx 5.03\text{eV}$ 波長 $\approx 246.52\text{nm}$

TiO₂ 能階 $\approx 3.02\text{eV}$ 波長 $\approx 410.60\text{nm}$

圖 12：(a)、(b) ZrO₂ 與 TiO₂ UV-Vis 吸收光譜，(c)由圖(b)轉換的 ZrO₂ 能量圖譜及 (d) TiO₂ 能量圖譜。(研究者繪製)

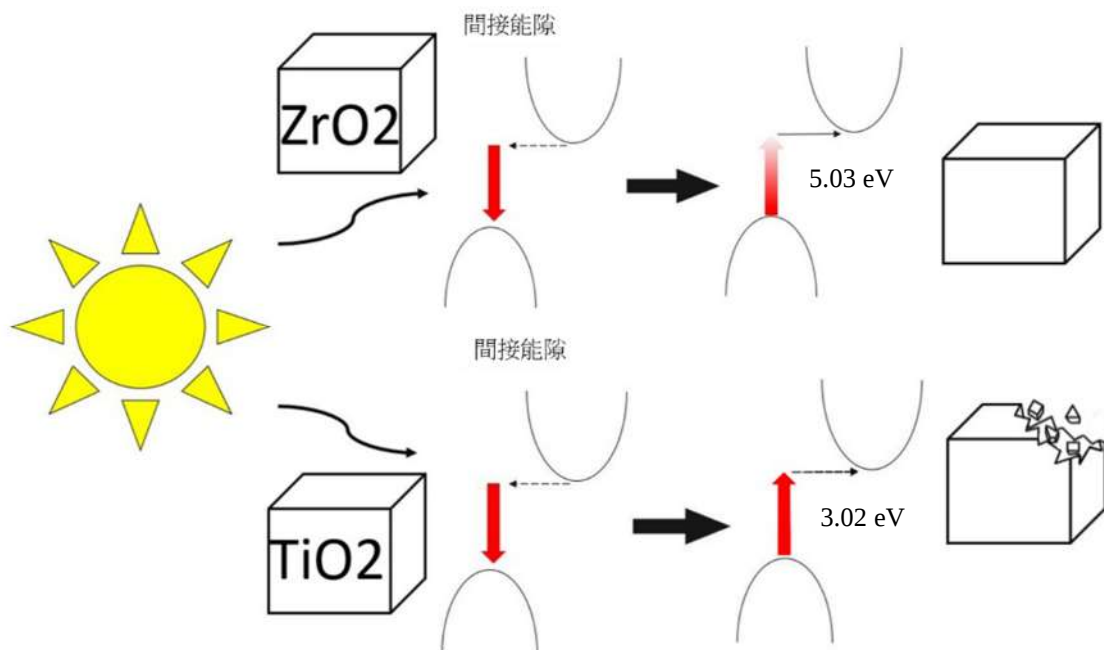


圖 13：ZrO₂ QDs 和 TiO₂ 間接能隙示意圖(研究者繪製)

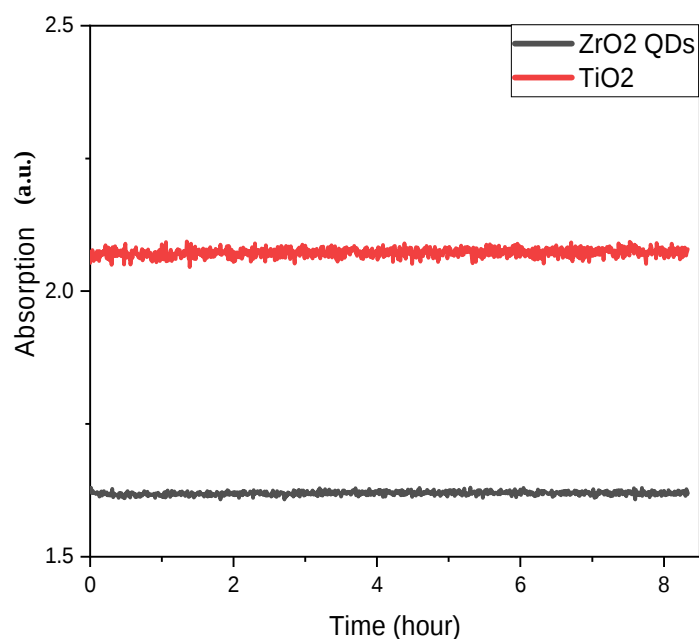


圖 14：ZrO₂ QDs (246.52nm)和 TiO₂(410.60nm)在固定波長下 8hrs 穩定度測試(研究者繪製)

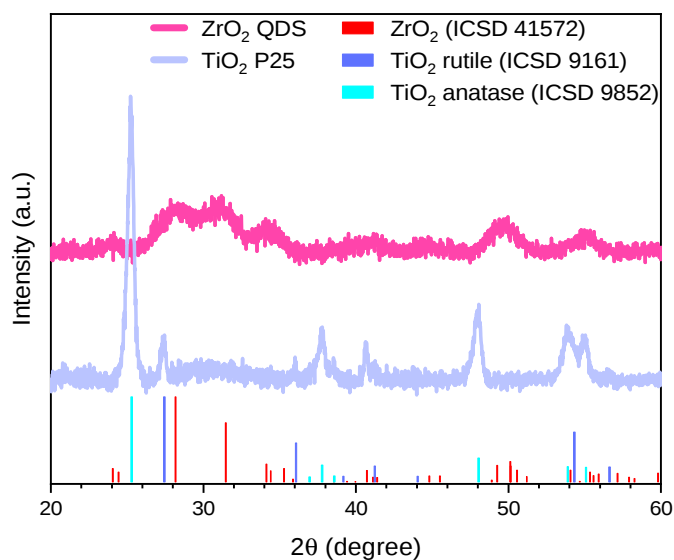


圖 15：ZrO₂ QDs 和 TiO₂(P25)的 X 光繞射光譜(XRD) (研究者繪製)

討論：

(1)透過紫外-可見分光光度 (UV-Vis) 測量紫外-可見光區的吸收光譜，發現 ZrO₂ 奈米粒子並無可見光區明顯之吸收光譜特徵峰，由其光譜資訊可以推論，此粒子在可見光波長下 (380 nm~ 760 nm) 較不會吸收太陽光在可見光區的能量，而在紫外光區的吸收光譜中 TiO₂ 有兩個明顯的特徵峰分別出現在 250~270nm(UVC)、300nm~350nm(UVB)之間，紫外光區的吸收將進而產生自由基破壞塗料及色料之化學結構。

(2)比較(1)~(3)三種製作出的 ZrO_2 粉末可以發現在吸收有些微的差異，主要在於 ZrO_2 粉末的成色並非呈現完全白色，其中顏色偏紅銅的 ZrO_2 (3)吸收光的量就對比其他的多。

(3)利用能隙計算出 ZrO_2 的波長 246.52nm，能階 5.03eV 和 TiO_2 的波長 410.60nm，能階 3.02eV，並利用此兩波長進行了 8hrs 穩定度測試，發現兩者在這波長下不會因時間而改變吸收度及能隙。

(4)自製的 ZrO_2 粉末的訊號和 ZrO_2 (ICSD)大致在相同位置，故可確認此粉末成分為 ZrO_2 ，無混雜其他物質。

2. ZrO_2 QDs 與 TiO_2 光催化探討

(1) 將上述合成的 ZrO_2 QDs 與市售之 TiO_2 ，塗附在玻璃基板上，並分別置於室內照光及室外太陽照光分別於 3hrs 及 6hrs 進行吸收光譜測試並比較其穩定度。

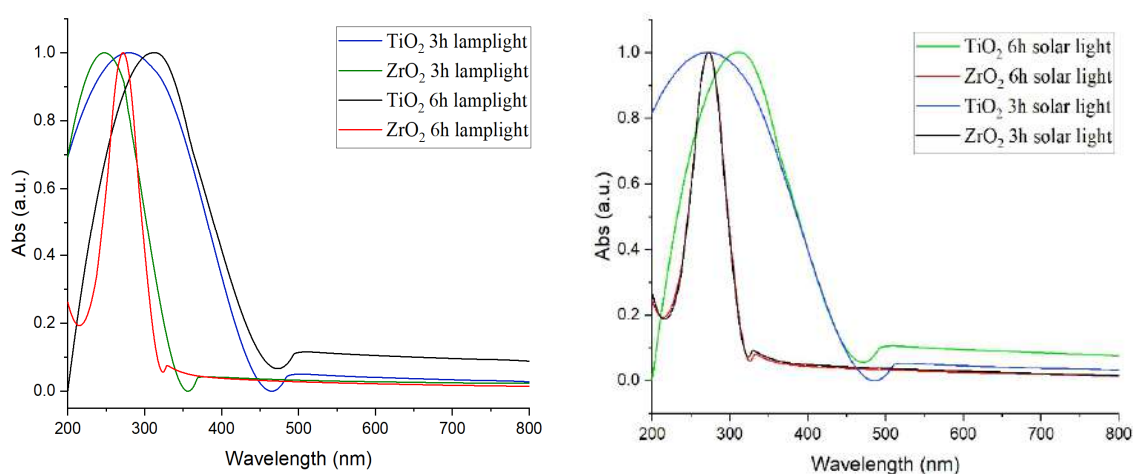
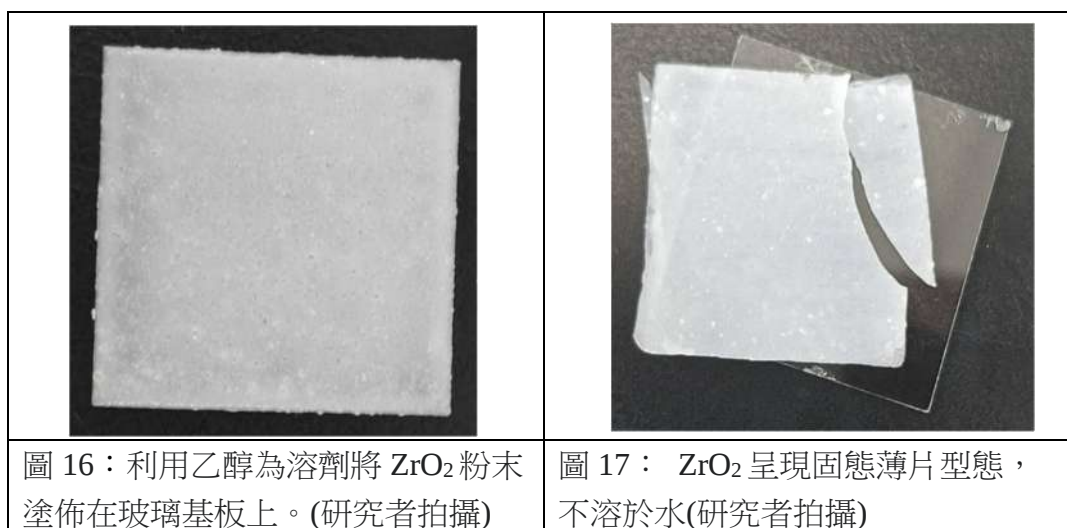


圖 18： ZrO_2 QDs 和 TiO_2 UV-Vis 光譜吸收度(研究者繪製)

討論：

從圖 18 中 ZrO_2 與 TiO_2 比較，吸收波長雖不在可見光範圍中。從照光時間長短發現，照光越久，吸收波段會呈現紅移情況，而 ZrO_2 在室內照光雖然會有紅移的現象但是其吸收波長落在 300 nm 以下的短波長，而室外太陽光照射下沒有呈現紅移現象但其吸收波長一樣在 300 nm 以下。 TiO_2 不管室內或室外照光其趨勢一致有紅移現象並逐漸往可見光波段，這會使得樣品在長期照光之下，使得材料本身發生破壞、損毀，最後會導致塗料跟著崩解，而不具有塗料保護的作用，因此 ZrO_2 有助於保持塗料穩定性，在修復塗料中具有更長的穩定性，免於陽光還原損壞。

二、發展能有效減碳的觸媒科技

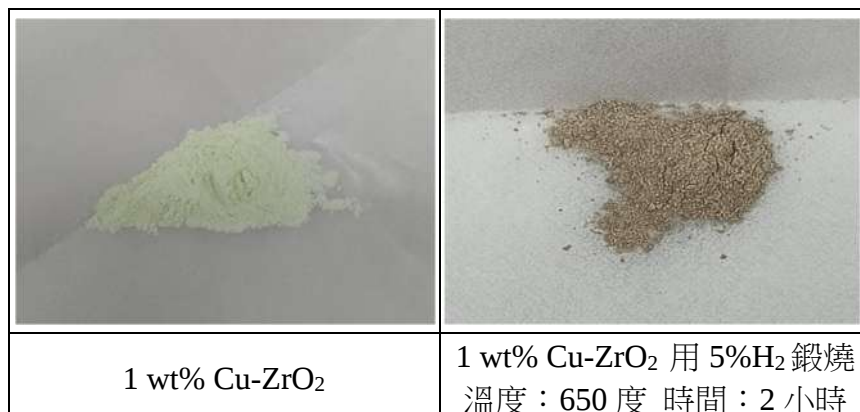
(一) 以浸漬法製作鑲嵌不同金屬的 ZrO_2 樣品



圖 19：摻雜不同金屬後的 ZrO_2 粉末(研究者拍攝)

(二)將合成的 Cu-ZrO_2 粒子光催化還原 CO_2 ：

(1)分別將 Cu-ZrO_2 及經 650°C 、 750°C 及 850°C 處理後的樣品進行光催化測試。



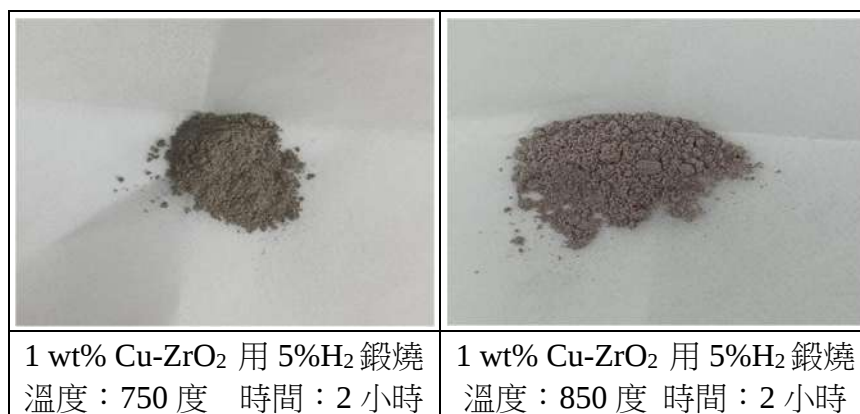


圖 20：摻雜金屬 Cu 後經不同溫度處理後的 ZrO_2 粉末(研究者拍攝)

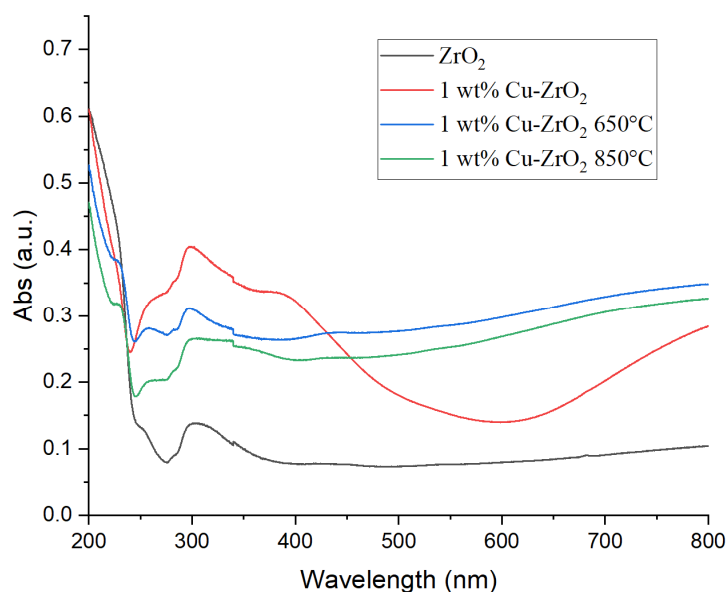


圖 21：摻雜金屬 Cu 的 ZrO_2 ，經過不同溫度的處理後的吸收光譜(研究者繪製)

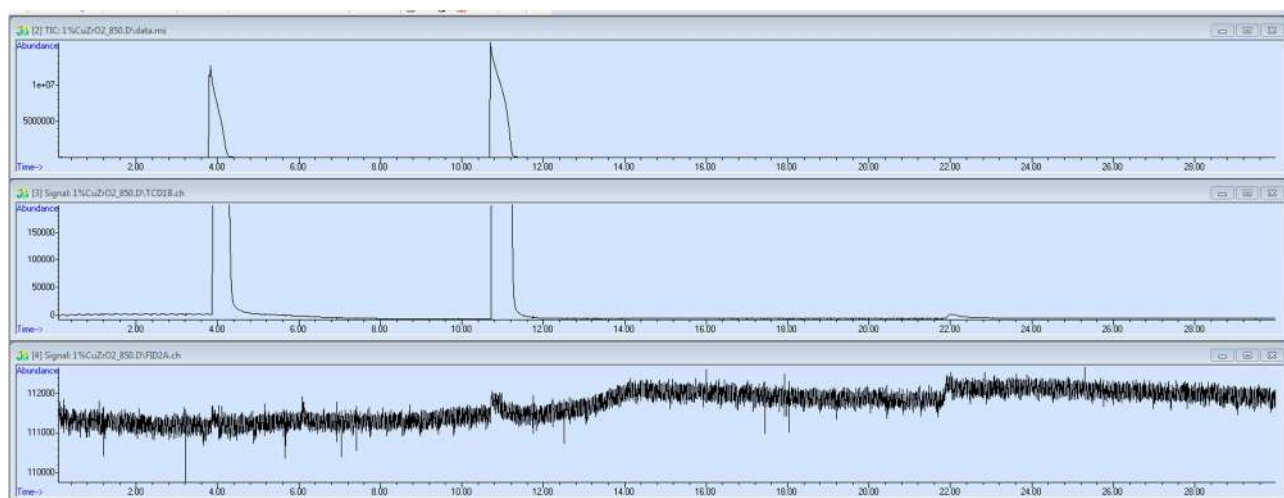


圖 22：GC 分析圖(850°C 1wt%Cu- ZrO_2 做光催產物) (研究者繪製)

討論：

1. ZrO_2 QDs 在 300 nm 的吸收來自於本身的晶格缺陷 (黑線)，而與銅離子混合完並未做燒結可見其粉末顏色呈現黃色，此時在接近 400 nm 的地方會產生一根由吸附銅離子產生的寬吸收峰，可能原因為吸附的 Cu^{2+} 引入了新的電子態或改變了 ZrO_2 QDs 缺陷態的電子結構，產生了新的電荷轉移躍遷。圖 20 中摻雜 Cu 的 ZrO_2 QDs 隨著處理溫度越高，產物的粉末顏色越黑，主因為高溫下金屬原子在氫氣還原的作用下，在氧空缺位置較易形成有顏色的金屬團簇，導致粉末顏色變深，因此提升 Cu- ZrO_2 QDs 整體吸收可見光的能力。由圖 21 即顯示 Cu- ZrO_2 觸媒同時擁有 ZrO_2 量子點的能隙吸收與缺陷吸收。但經越高溫燒結後促進粒子之間的相互接觸與熔合，整體粒子合併變大，結晶性變好，因此缺陷吸收峰下降且變更寬，推測主要是粒子尺寸的散射效應更高所導致的結果[3]。
2. 從圖 22 中可以發現，TCD 的圖中，只有兩根 peak，第一根是 H_2 ，第二根是 CO_2 ；由 FID 的圖中檢視，無任何 peak 訊號，因此推斷在光催下並無產物產生。
3. 用 850 °C 1wt% Cu- ZrO_2 做光催後，發現 CO_2 沒有受到還原，結果並無產物生成。雖然加入金屬及經過不同溫度處理後，能階變小，但是還是無法在照光下進行光催化。此結果可以初步驗證 ZrO_2 受到光催時的穩定度極佳，因此添加在顏料內保持穩定可不受受到陽光的照射而還原。

三、檢視量子點材料於上述兩項應用發展的優勢

(一) 利用 ZrO_2 QDs 進行不同氣體氧空缺測試

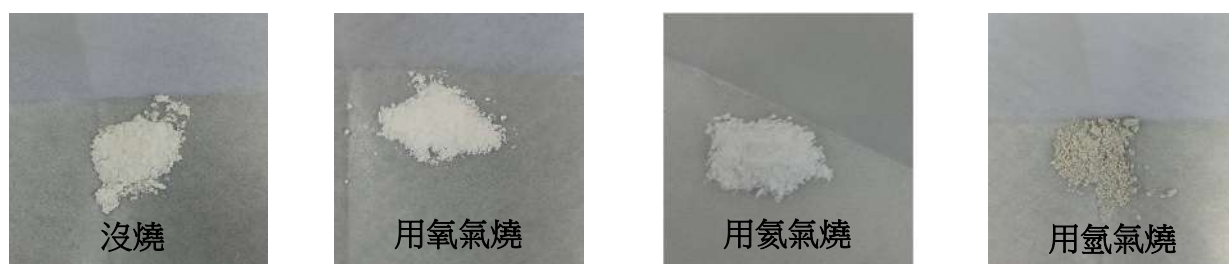


圖 23：以不同氣體燒過後的 ZrO_2 粉末(研究者拍攝)

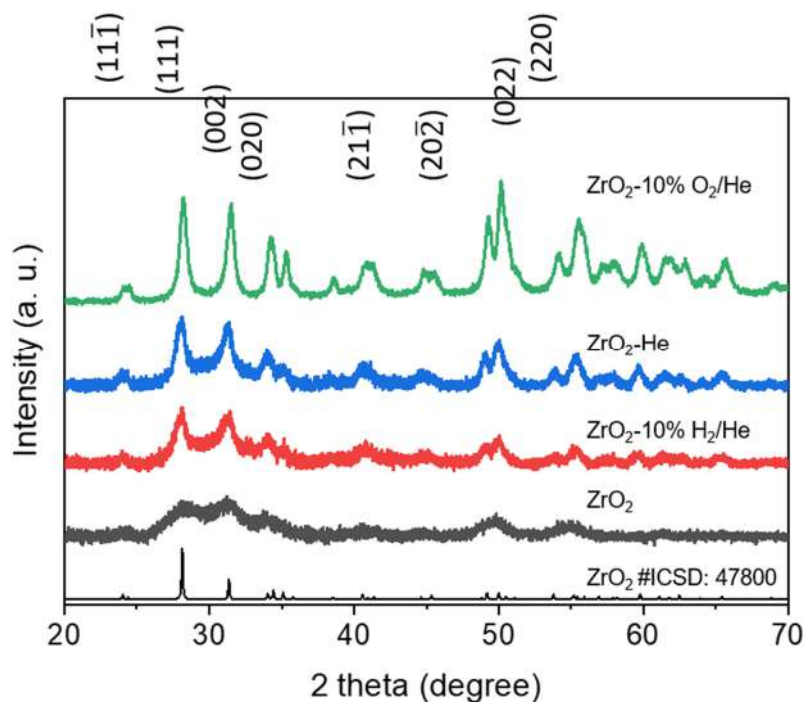


圖 24：用不同氣體燒過的 X 光繞射光譜 (XRD) (研究者繪製)

討論：

由 XRD 圖譜(圖 24)，峰型越尖代表結晶性越高；反之，則越低。當在 H_2 環境中加熱 ZrO_2 時， H 會取代部分 ZrO_2 中的 O^{2-} ，增加氧空缺的濃度，氧空缺的增加會降低量子點的結晶性，使得 XRD 峰形較寬、較不尖銳。在 O_2 環境中加熱 ZrO_2 時， O_2 會填補部分氧空缺，減少氧空缺的濃度，氧空缺減少後，結晶性提高，使得 XRD 峰形變得較尖銳。 He 為惰性氣體，對氧空缺的影響不大，因此，理論上在 He 中加熱的 ZrO_2 應該與未經加熱的樣品相似，但在 He 加熱過的樣品峰形仍比未加熱樣品的峰更尖，這是因為加熱過程中顆粒長大，導致結晶性提高。未加熱樣品的顆粒較小，結晶性也較低；經過加熱（無論在 H_2 、 He 或 O_2 環境中）後，顆粒變大，結晶性提高，因此加熱後的樣品峰形較尖。

(二)利用 ZrO₂ QDs 進行熱催化還原 CO₂

(1)不同氧空缺濃度的 ZrO₂ 進行熱催化後 CO₂ 轉換率及選擇性比較

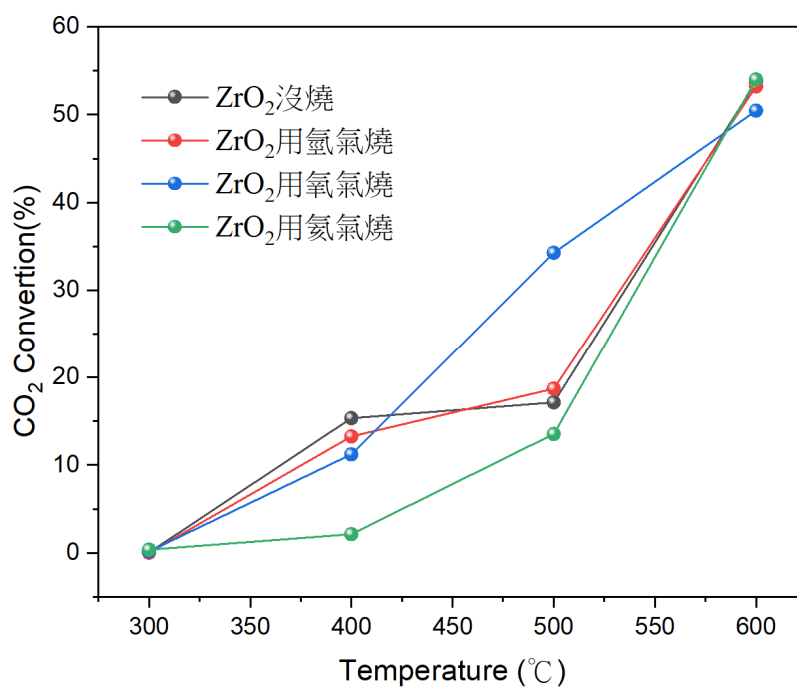


圖 25：用不同氣體燒過後，再進行熱催化的 CO₂ 轉換率(研究者繪製)

溫度 加入氣體	300°C	400°C	500°C	600°C
無添加	0.37%	15.35%	17.14%	53.74%
H ₂	0.24%	13.27%	18.71%	53.22%
O ₂	2.71%	11.23%	34.26%	50.46%
He	0.37%	2.13%	13.54%	54.00%

表 2：以不同氣體燒過後進行熱催化的 CO₂ 轉換率數值(研究者繪製)

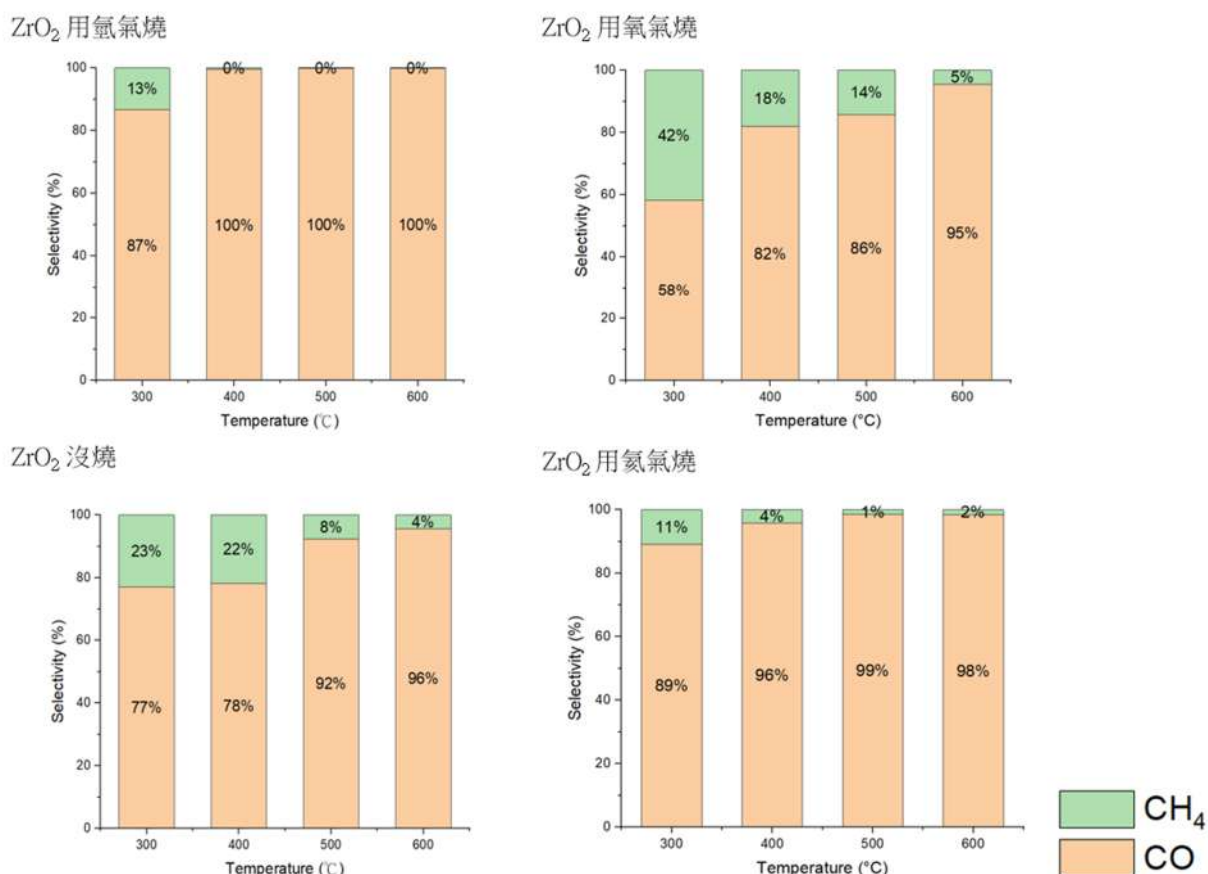


圖 26：用不同氣體燒過後，進行熱催化的氣體選擇性(研究者繪製)

討論：

1. 量子點表面的氧空缺是指氧化物材料，晶格中缺少氧原子的位置，該位置普遍為具有正電荷的活性位點，若自身為不利特定分子的吸附與活化，也可能在 ZrO₂ QDS 表面誘導產生額外的活性位點 [4]。然而對催化 CO₂ 氫化反應而言，CO₂ 分子屬於路易士酸(電子接收者)，帶些微正電荷的氧空缺會較不傾向捕捉 CO₂ 來促成反應或不利於電子轉移至 CO₂ 分子來進行還原。
2. 如圖 25 所示，在 300 °C 之下，因為溫度太低，普遍不利反應進行，不同觸媒所造成的 CO₂ 轉換率都偏低。在 400 °C，用氫氣鍛燒的轉換率明顯較其他條件偏低，推測因其氧空缺受小分子氫氣覆蓋，故 CO₂ 的吸附與活化不易進行。在 500 °C 以上，隨著溫度增加，各處沒轉換率皆略為增加，其中因為用 O₂ 處理的 ZrO₂ QDs 結構表面更穩定，不利 CO₂ 吸附的氧缺陷減少 這有助於氣體分子的有效吸附和反應，所以轉換率偏高。最後在 600 °C，四者的 CO₂ 轉換率皆提升到 50% 以上，因為熱能已遠超過了反應活化能的界線，轉換率大幅提升，因此無法反映出觸媒差異。

3. 不論用何種氣體鍛燒過的 ZrO_2 QDS， CH_4 選擇性皆隨溫度上升而下降，其主要原因為逆水煤氣反應 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^0 = 42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) 是吸熱反應，通常在高溫下， CO 較容易產生 (如下圖 27)；而在低溫下，因為甲烷化反應 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -164.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) 是放熱反應，所以 CH_4 較容易產生。
4. 因為表面正電荷氧空缺的存在，形成了除了吸放熱因素外，影響低溫產生甲烷分子比例高低的主要因素。用氧氣燒的，在 300°C - 500°C 時相對其他條件的觸媒，有最高 CH_4 的選擇性，其次是沒燒的，再來是用氫氣燒的，最後是用氮氣燒的。用氧氣鍛燒的觸媒如前所述， ZrO_2 QDs 結構表面更穩定，不利 CO_2 吸附的氧缺陷減少 這有助於氣體分子的有效吸附和反應。用氫氣鍛燒的觸媒， H_2 容易卡在氧空缺中與吸附於表面，致使 CO_2 與這些已吸附的 H_2 反應後隨即離開觸媒，容易僅進行逆水煤氣反應而只有少數電子轉移，甲烷化反應這個多電子轉移過程來不及發生。而用氮氣鍛燒的觸媒，使得鈍化的觸媒表面更不容易使 CO_2 停留，僅能與同時一起通入的 H_2 快速反應，觸媒產生的催化效果很不明顯，這點由它在 300°C - 500°C 都有非常低的 CO_2 轉換率即可佐證。
5. 選擇性標為 0% 時，不全代表完全沒有 CH_4 產生，而是在和 CO 的生成比較之下其相對比例極偏低。

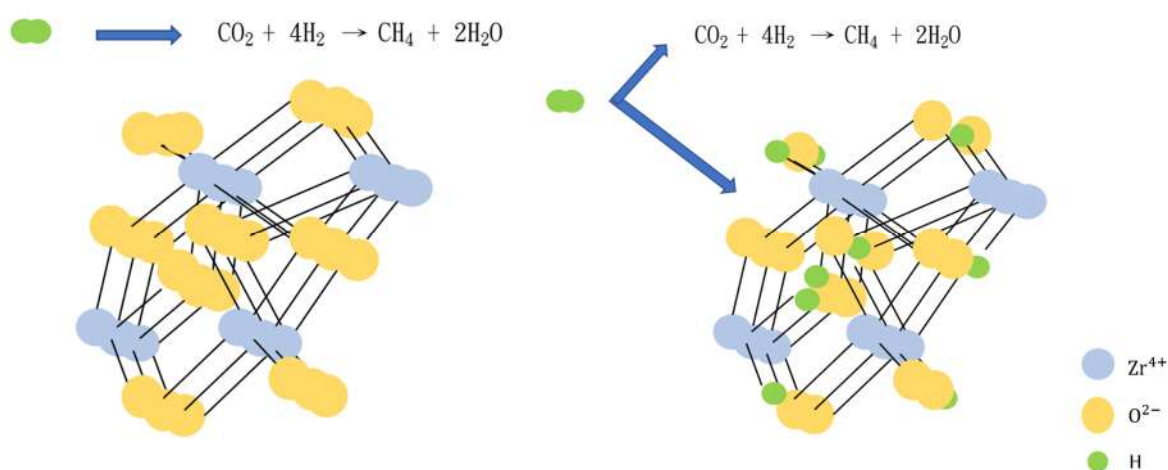
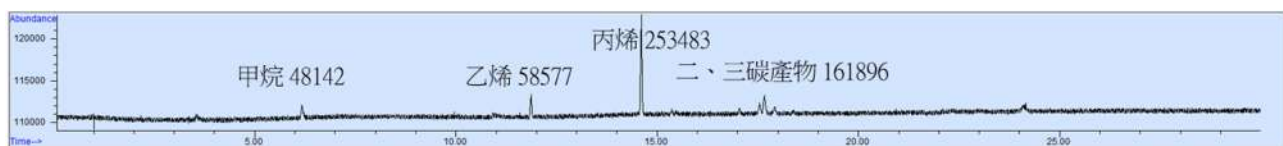


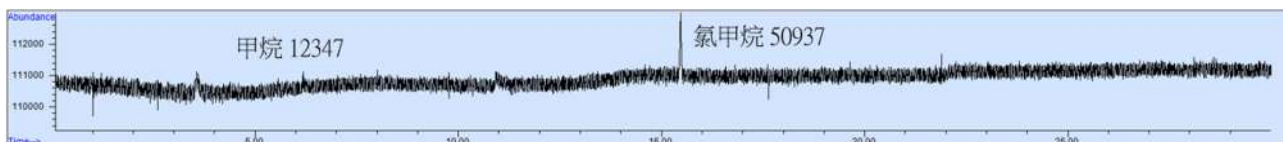
圖 27：用不同氣體燒過後，進行熱催化的氣體選擇性(研究者繪製)

(2)CO₂ 熱催化後產物通入 GC 進行氣體檢測分析：

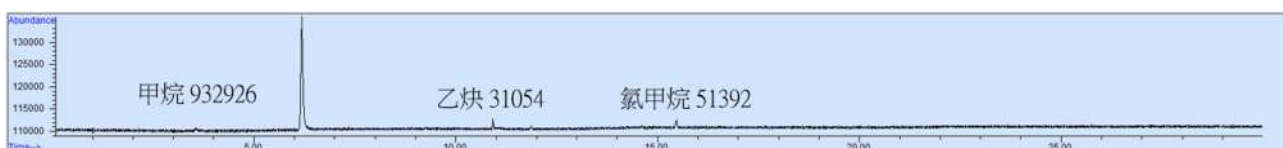
300°C 沒燒



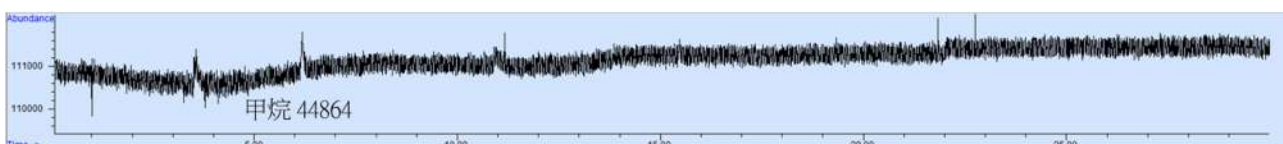
300°C 用氫氣燒



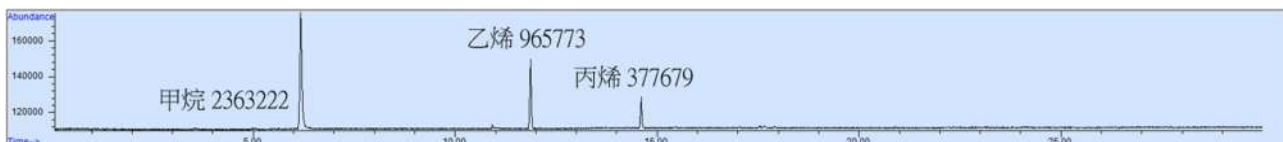
300°C 用氧氣燒



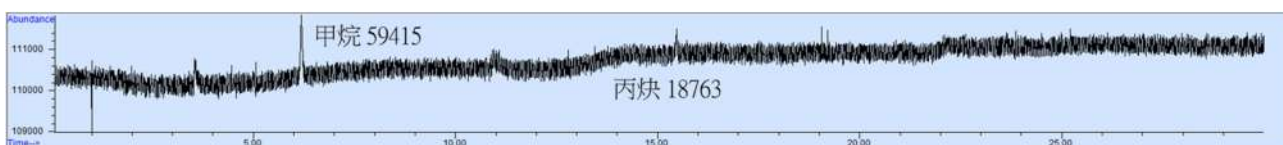
300°C 用氮氣燒



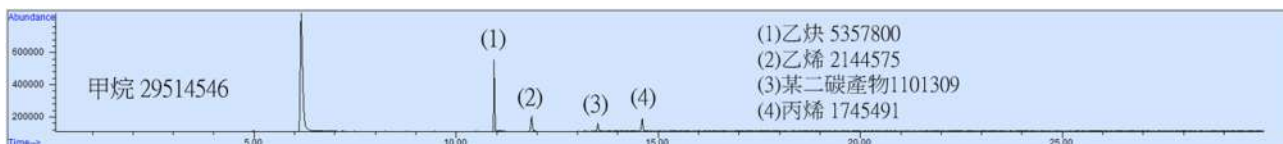
400°C 沒燒



400°C 用氫氣燒



400°C 用氧氣燒



400°C 用氮氣燒

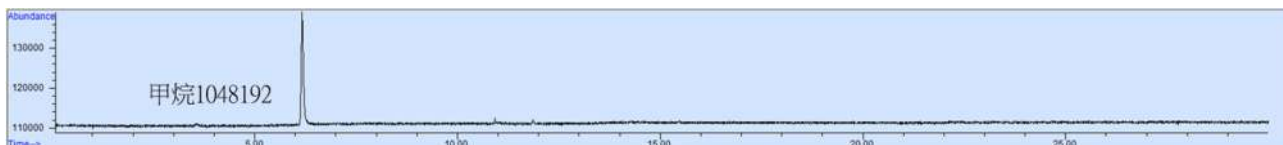


圖 28：GC 分析圖(ZrO₂ 以四種不同氣體狀態在不同溫度的產物) (研究者繪製)

討論：

1.產物種類: 300°C：沒燒的樣品>用氧氣燒的樣品>用氫氣燒的樣品>用氮氣燒的樣品；

400°C：用氧氣燒的樣品>沒燒的樣品>用氫氣燒的樣品>用氮氣燒的樣品。

2.由圖 28 可以發現，在低溫下(300°C、400°C)，產物除了 CH₄ 及 CO 外，還有其他產物，如：C₂H₂、C₂H₄、C₃H₆、C₃H₄，其可能原因氧化金屬表面的氧空缺提供了活性位點，有助於穩定過程中的中間體，並加速碳氫鍵的斷裂和重組，氧空缺可以通過捕捉或釋放氧原子來促進脫氫反應，使得飽和烴（如 CH₄）轉變為不飽和烴（如 C₂H₄、C₃H₆）。

3.經過 He 處理後反應轉換率較低，不飽和碳氫化合物的生成也降低，主要是因為其反應速率較慢，氧空缺未能充分被利用，CH₄ 轉化為不飽和碳氫化合物的效率也會降低；

CH₃Cl 則是可能於製作粉末時未離心乾淨的 Cl₂，與 CH₄ 產生 CH₃Cl。

(3)將四種不同金屬鑲嵌在 ZrO₂ QDs 上進行熱催化分析

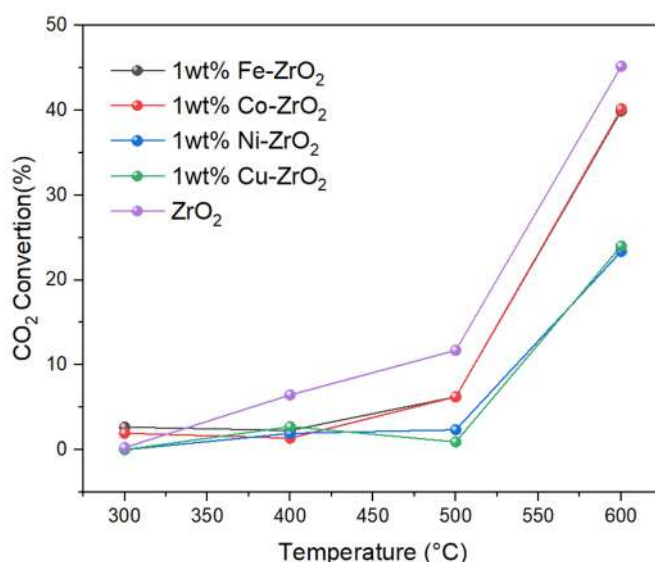


圖 29：摻雜不同金屬後的 CO₂ 轉換率比較(研究者繪製)

溫度 加入氣體	300°C	400°C	500°C	600°C
無添加	0.25%	6.46%	11.71%	45.19%
Fe	1.77%	3.65%	5.34%	39.04%
Co	1.90%	0.46%	5.35%	39.29%
Ni	0%	1.89%	1.46%	22.48%
Cu	0%	2.70%	0.03%	23.13%

表 3：摻雜不同金屬後的 CO₂ 轉換率數值(研究者繪製)

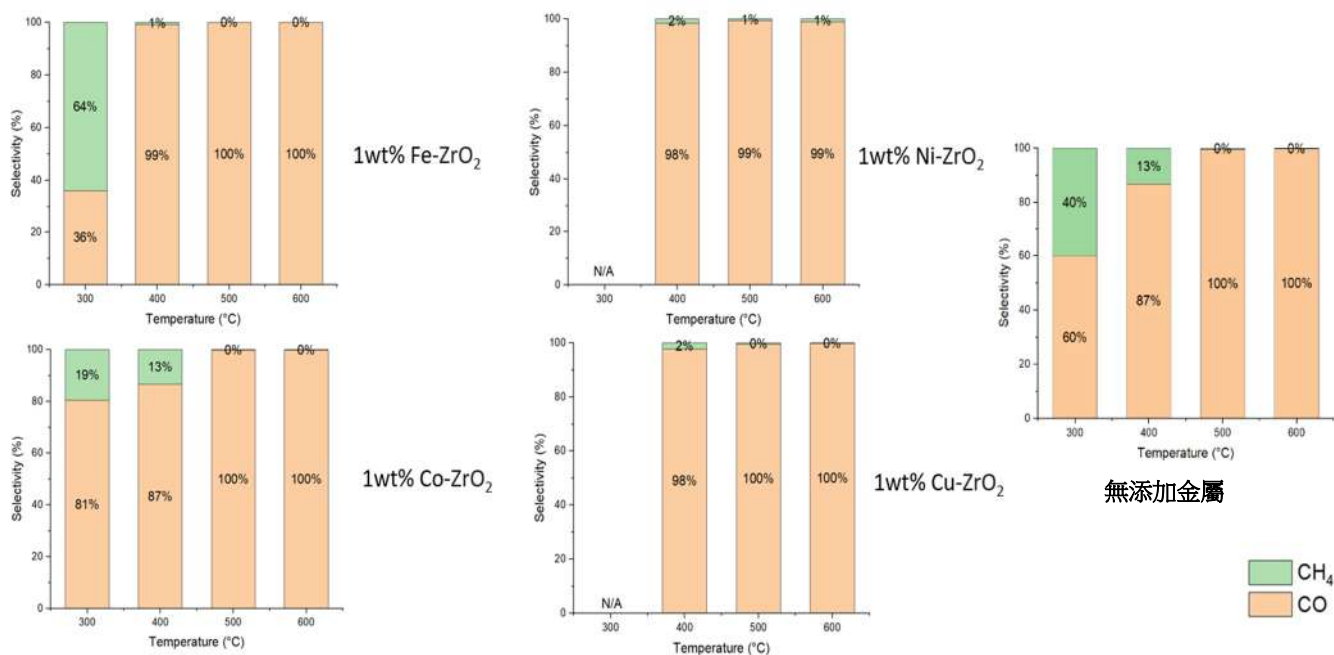


圖 30：摻雜不同金屬後的選擇性比較(研究者繪製)

討論：

1. 加了金屬後的 ZrO₂ QDs 轉換率比沒有添加金屬的還要低，原因是[5] (1)添加金屬後，催化劑表面的活性位點結構改變，從而減少 CO₂的吸附或還原效率、(2)改變了晶格結構使原有的氧空缺或晶格缺陷發生變化、(3)填補或穩定氧空缺，導致轉換率因而降低、(4) 金屬在高溫環境中會形成穩定的氧化物，這些氧化物不具備高效的 CO₂還原能力，從而影響整體催化效果。添加了 Fe 及 Co 的 ZrO₂ 轉換率的曲線大致一致，加了 Ni 和 Cu 的轉換率曲線大致相同。主要是由於氧化還原活性、氧空缺生成特性有所差異的關係，Fe 和 Co 具有多重氧化態（如 Fe³⁺/Fe²⁺和 Co³⁺/Co²⁺）易於參與電子轉移過程，從而在氧化反應或裂解反應中更具反應活性，Ni 和 Cu 則有相對穩定的氧化態（Ni²⁺和 Cu²⁺），摻雜於 ZrO₂ QDs 後會提供穩定的活性位點 [6]。

2. 不論添加何種金屬，CH₄ 選擇性皆隨溫度上升而下降，其主要原因為逆水煤氣反應是吸熱反應，通常在高溫下，CO 較容易產生；而在低溫下，因為甲烷化反應是放熱反應，所以 CH₄ 較容易產生。

3. 在 300°C，由於溫度較低，不利反應進行，CO₂ 幾乎沒有轉換，其中，1 wt% Ni-ZrO₂ 和 1 wt% Cu-ZrO₂ 完全沒有產物，摻雜 Ni 或 Cu 的氧化物在低溫下無法有效進行轉化，因這些金屬在較低溫度下的活性不足，無法有效觸發反應進行。

4.1 wt% Fe-ZrO₂ 在 300°C 有達 64% 的 CH₄ 選擇性，比純 ZrO₂ 還高，原因為 Fe 摻雜後，其與 ZrO₂ QDs 能達到最好的電子協同效應(Electronic Synergistic effect)，H₂ 停留在 Fe 活性位點與 CO₂ 停留在 ZrO₂ QDs 活性位點的共同反應時間充足，加上在較低溫，過程完全有利多電子轉移而促使甲烷形成。到達 400 °C 後，CH₄ 選擇性大幅降低，原因為高溫較向逆水煤氣反應，再加上表面重構，使 Fe 摻雜的氧化金屬表面活性位點發生變化。

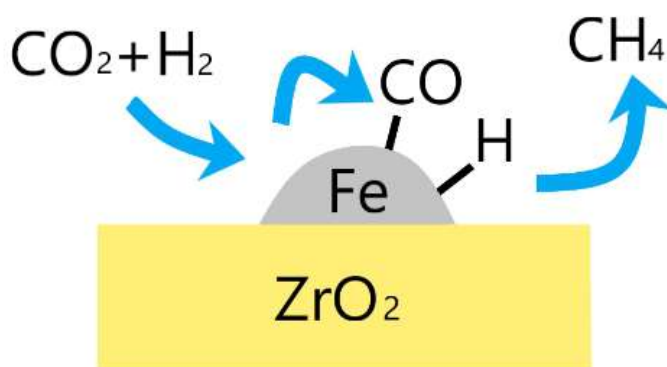
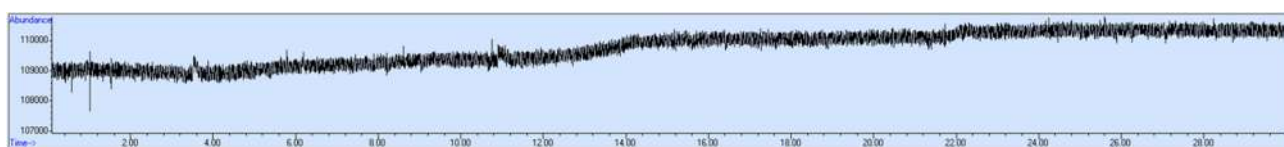
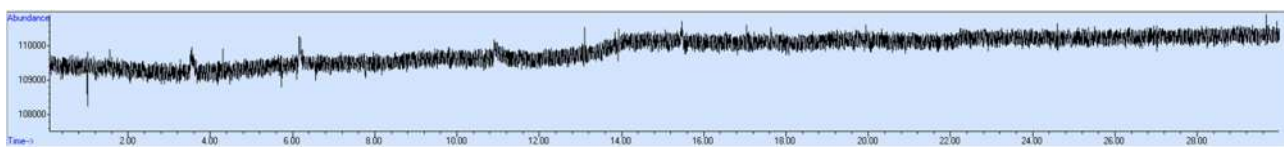


圖 30：添加 Fe 的 ZrO₂ 還原反應 $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 示意圖(研究者繪製)

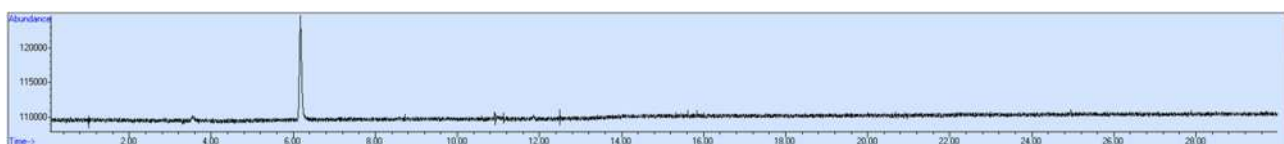
1 wt% Fe-ZrO₂ 300°C



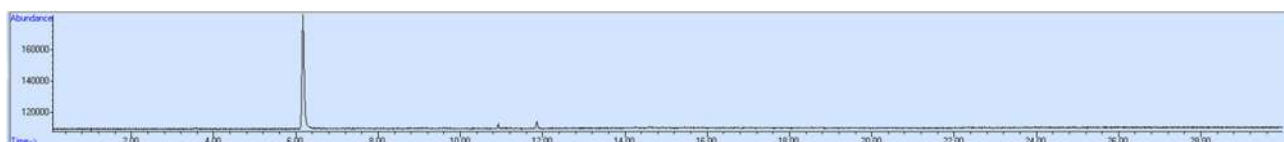
1 wt% Fe-ZrO₂ 400°C



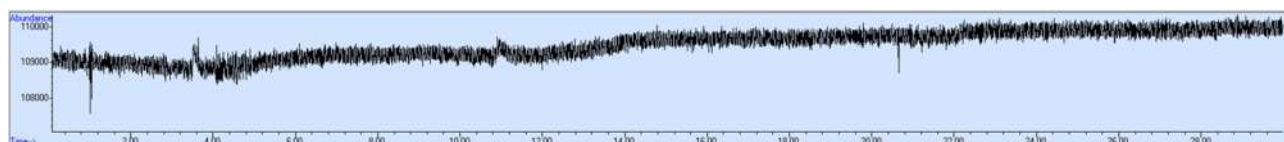
1 wt% Co-ZrO₂ 300°C



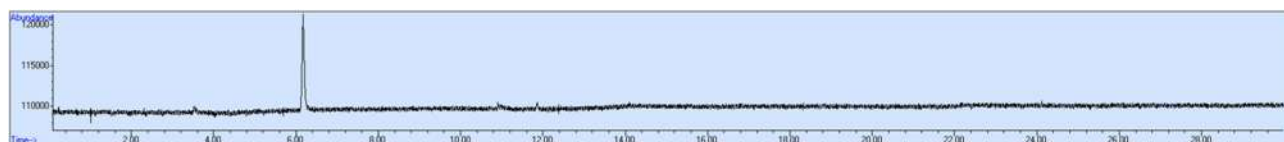
1 wt% Co-ZrO₂ 400°C



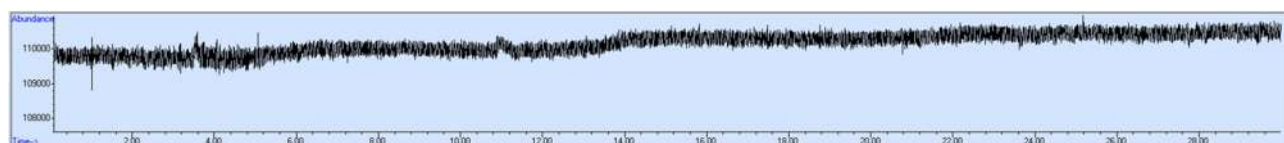
1 wt% Ni-ZrO₂ 300°C



1 wt% Ni-ZrO₂ 400°C



1 wt% Cu-ZrO₂ 300°C



1 wt% Cu-ZrO₂ 400°C

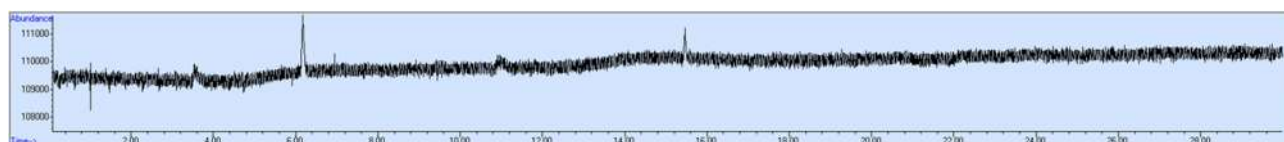


圖 31：GC 分析圖(ZrO₂ 添加四種不同金屬在不同溫度的產物) (研究者繪製)

討論：

圖 31 摻雜金屬後的 ZrO₂ QDs 在 300°C 及 400°C 下，相較於沒摻雜金屬的，會有較高純度的 CH₄ 和 CO，主要為金屬的活性中心能夠選擇性的促進 CO₂ 優先形成 CH₄ 或 CO，而不是分子結構較複雜的不飽和碳氫化合物，特別是在特定溫度範圍內更能有效引導氫化反應生成 CH₄，隨著溫度上升，反應的趨勢會偏向產生 CO，而選擇性也生成 CO 為主，摻雜鎳或銅的 ZrO₂ QDs 則在低溫下無法有效轉化 CO₂，主要為鎳和銅的催化活性相對較低，導致轉換率不明顯。因此，加入金屬後，有助於提升反應的選擇性，抑制副產物生成。

伍、結論與應用

一、結論

在本研究中，成功利用水熱法合成了尺寸約為 3.9 nm 的 ZrO_2 量子點 (QDs)，並探討了不同處理條件及金屬摻雜對其光吸收特性及 CO_2 氫化反應的影響。研究顯示， ZrO_2 QDs 在紫外光區及可見光區吸收較低，因而在長期照光條件下具備較佳的穩定性，不易因紫外線生成自由基破壞塗料，可以延長其在塗料的穩定性和抗降解能力。此外， ZrO_2 QDs 的晶格缺陷具有的活性位點的功能在 CO_2 氫化反應中扮演重要的角色，可進一步提高了 CO_2 轉化效率，有望達成有效減碳效果。

在金屬摻雜的影響方面，摻雜 Fe 的 ZrO_2 QDs 在低溫下展現了更高的 CH_4 選擇性，這主要歸功於其與 ZrO_2 QDs 間的電子協同效應，促進了多電子轉移過程，有利於甲烷生成。然而，隨著溫度升高，不同金屬摻雜的 ZrO_2 QDs 在反應產物選擇性上呈現顯著變化，促使反應更傾向於生成 CO，進一步增加了 CO_2 的轉換率。整體而言， ZrO_2 QDs 在不同溫度及金屬摻雜條件下能夠有效調控反應產物，提升了 CO_2 氫化反應的穩定性及選擇性，研究結果顯示出除了可在修復塗料的應用，還可提供長期的減碳潛力。

二、本研究未來之應用

(一) ZrO_2 QDs 應用於古蹟塗料之潛力

1. 環境友善性：

由於 ZrO_2 QDs 相對於 TiO_2 是較無毒的材料，可以用於更環保的修復古蹟，符合永續發展的需求。

2. 提高塗料的耐久性：

ZrO_2 QDs 在紫外線的吸收力較低，使其能夠提升塗料的整體耐久性，減少頻繁重塗的需求，並降低維護成本。

3. 抗菌：

未來可在 ZrO_2 QDs 粉末中添加抗菌物質，如：銀離子、銅離子，可進一步提高塗料的壽命。

(二) ZrO₂ QDs 在熱催化還原 CO₂中的優勢

1. 氧空位：ZrO₂ QDs 中的氧空位有助於 CO₂分子的活化和吸附。氧空位可以促進 CO₂的表面吸附，從而加速後續的反應步驟。這對於提高催化劑的 CO₂還原能力至關重要。ZrO₂ QDs 中的氧空位有助於 CO₂分子的活化和吸附。氧空位可以促進 CO₂的表面吸附，從而加速後續的反應步驟。
2. 產生多種產物：ZrO₂ QDs 進行不同處理後會有不同的反應及產物產生，可根據需求調整，將 CO₂轉換為有價值的物質，進行再利用。
3. ZrO₂ QDs 能作為載體，在高溫有效的將 CO₂ 氫化，將其轉換為其他有價值的物質，如：CH₄、CO、其他二、三碳產物。可幫助達成減碳及永續發展的目標，符合 SDGs 第 11 項永續城鄉及第 13 項氣候行動。

陸、參考文獻

- [1] Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., & Ingler Jr, W. B. (2002). Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 297(5590), 2243-2245.
- [2] Robertson, J. (2004). High dielectric constant oxides. *European Physical Journal - Applied Physics*, 28(3), 265-291.
- [3] Wang, Z. L. "Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.6 (2000): 1153-1175.
- [4] Sun, C., Li, H., & Chen, L. "Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications." *Energy & Environmental Science* 5.9 (2012): 8475-8505.
- [5] Zhao, Y., Liu, R., & Lu, J. (2017). *Impact of metal doping on oxygen vacancy formation and catalytic efficiency in metal oxide catalysts*. *Journal of Catalysis*, 352, 325-332. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.04.005.
- [6] Chen, C., Zhang, Y., & Dai, H. (2012). *Transition metal doping effects on metal oxide nanocatalysts: Activity, selectivity, and stability*. *Catalysis Science & Technology*, 2(2), 253-258. DOI: 10.1039/C1CY00347H.

【評語】 030022

以水熱法在 110°C 下合成了約 3.90 nm 大小的 ZrO_2 。此設計的 ZrO_2 能隙為 5.03 eV (波長 $\lambda < 300\text{ nm}$)，在可見光和紫外光範圍內無明顯吸收特徵。Fe 金屬簇表面修飾後，Fe- ZrO_2 被證明為最佳催化劑，低溫下更有效促進 CH_4 生成，且優於 ZrO_2 。這顯示 Fe 與 ZrO_2 間存在顯著的強金屬-載體相互作用 (SMSI)，提升 Fe 捕捉 CO_2 分子的能力。此特性突顯 ZrO_2 於碳減排技術的潛力，能有效將 CO_2 轉化為可再利用的碳基燃料或化學原料。材料的應用性可以有更多的表述。學生的研究努力值得鼓勵。