

2025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	二氧化碳捕捉術-銅鋅雙金屬奈米觸媒對二氧化碳還原反應效能及機制之研究(Carbon Dioxide Capture Technology: Study on the Efficiency and Mechanism of CO ₂ Reduction Reaction Using Copper-Zinc Bimetallic Nanocatalysts talyst)

就讀學校	臺北市私立復興實驗高級中學
指導教師	馬瑪宣 王禎翰
作者姓名	王星翰

關鍵詞 碳捕捉、銅鋅雙金屬奈米觸媒、二氧化碳還原反應

作者簡介



我叫王星翰，我現在就讀私立復興高中。我從小對體育充滿熱情，在籃球和足球方面分別拿過全國第一和第五。我喜歡和人互動，我常和大家一起玩耍，無論是老師、同學或是學長姐，我都把大家當成朋友，這不僅讓我每天開開心心，我也獲得了廣大的人脈。另外，我對音樂也有極大的興趣，正在學吉他，而我也是本校流行音樂社社長。

2025 年 台灣國際科學展覽會

作品說明書

區別:北區

科別:環境科學學科

作品名稱:二氧化碳捕捉術-銅鋅雙金屬奈米觸媒對二氧化碳還原反應效能及機制之研究(Carbon Dioxide Capture Technology: Study on the Efficiency and Mechanism of CO₂ Reduction Reaction Using Copper-Zinc Bimetallic Nanocatalysts talyst)

關鍵字:碳捕捉、銅鋅雙金屬奈米觸媒、二氧化碳還原反應

編號:

摘要

本研究以電化學二氧化碳還原反應(CO₂RR)技術將二氧化碳還原成高經濟能源燃料，使用水相合成法製備Cu/Zn銅鋅雙金屬奈米觸媒，改變金屬間的比例：Cu₂Zn₁、Cu₁Zn₁、Cu₁Zn₂以及通入N₂/O₂/H₂ 熱處理改變觸媒氧化態，而改變氧化態可以在化學性質、催化活性、電子結構等方面有重要影響使其催化出不同反應路徑，改變產物生產效率和選擇性。用能量散射光譜儀、X光繞射儀鑑定奈米觸媒間金屬比例和晶型；線性掃描伏安法和氣相層析儀探討二氧化碳還原法拉第效應和生產效能。結果發現Cu₂Zn₁-N₂能產生最多的CH₄，因改變氧化態使其效能高達53.03%；Cu₁Zn₂產生最多的CO，效能為44.99%，推論為鋅的比例較高所致。

Abstract

This study uses electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR) technology to reduce carbon dioxide into highly economical energy fuels, uses an aqueous phase synthesis method to prepare Cu/Zn copper-zinc bimetallic nanocatalysts, and changes the ratio of metals: Cu₂Zn₁, Cu₁Zn₁, Cu₁Zn₂ and Introducing N₂/O₂/H₂ heat treatment changes the oxidation state of the catalyst, and changing the oxidation state can have an important impact on chemical properties, catalytic activity, electronic structure, etc., allowing it to catalyze different reaction pathways and change product production efficiency and selectivity. Energy scattering spectrometer and X-ray diffractometer were used to identify the metal ratio and crystal form between nanocatalysts; linear scanning voltammetry and gas chromatography were used to explore the Faradaic effect and production efficiency of carbon dioxide reduction. The results found that Cu₂Zn₁-N₂ can produce the most CH₄, and its efficiency is as high as 53.03% due to changing the oxidation state; Cu₁Zn₂ can produce the most CO, with an efficiency of 44.99%, which is inferred to be due to the higher proportion of zinc.

壹、前言

一、研究動機

科技迅速發展，全球二氧化碳(CO₂)含量逐漸升高，氣候暖化日益嚴重，對於環境生態、水土資源、人類經濟活動與生命安全等造成很大的傷害。CO₂是溫室氣體之一，CO₂減排、捕捉、轉化、再利用等技術近年來受到重視，而轉化為其中的關鍵。利用可再生能源（如太陽能、風力發電）進行電化學還原二氧化碳反應(Carbon Dioxide Reduction Reaction, CO₂RR)被視為解決此問題的重要技術之一，可減少大氣中CO₂濃度，並產生燃料和其他有價值的多碳化學物（如一氧化碳、甲酸、乙醇、乙烯等），能同時減緩氣候變遷和能源短缺的問題，達到碳中和及環境永續的目的。

CO₂RR中，電解CO₂水溶液是乾淨又經濟的方法。從之前的參考資料中，已知用金屬銅作為催化材料可誘發深度還原，產生多種產物，但也因此，產物缺乏單一性是其缺點。我們希望透過此實驗，能找出有效產出單一產物的銅鋅合金觸媒中金屬間最佳比例。

二、研究背景

（一）電催化還原二氧化碳反應

電催化還原 (electrocatalytic reduction)可將二氧化碳還原成燃料或是其他物質，電催化還原使用電力以供應化學反應進行，並可再製造出燃料等能源以供使用，並可使用期此方法將大量燃料運用在工業上，由於其簡單的操作方法又環保使電催化還原二氧化碳被受關注。[1]

（二）CO₂RR 金屬觸媒分類

近期科學家發現還原產物與不同的金屬觸媒，反應路徑以及其中間產物密切相關[1]。CO₂⁻以氧原子與電極表面結合會生成*OCHO中間產物，進而形成甲酸(HCOOH)，其代表的金屬有：錫(Sn)、鉛(Pb)、汞(Hg)、銦(In)；若CO₂⁻以碳原子與電極表面結合，則會形成*COOH及*CO中間物，而再根據*CO的吸附能來決定其後續產物。當*CO的吸附能較弱，則會生成一氧化碳(CO)，其代表金屬有：金(Au)、銀(Ag)、鋅(Zn)、鈀(Pd)。當*CO吸附能較強時，*CO可以再深度還原成*COH或*CHO產生其他碳氫產物，其代表的金屬有銅(Cu)。[2]

(三) 銅觸媒的改良

因為銅觸媒在產物的選擇性及專一性上有些限制，於是後人正嘗試找出銅的專一性和選擇性。Raffaella Buonsanti 的團隊根據銅不同的形態與結構會影響其產物選擇性進行研究，發現Cu_{oh}傾向產生CH₄；Ryutaro Takahashi 的團隊在 1997 年也發現產物的選擇性，該團隊認為產物影響產物選擇性和氫和質子有關，而又發現CH₄的選擇性和電解液pH[3]值有關；Xi-Wen Du 的團隊認為CH₄的生成路徑有不同的部分，於是使用DFT計算發現銅的氧化態對於生成CH₄的路徑有不同的自由能，且Cu⁺和Cu²⁺對比於Cu再生成CH₄上更為有利。[4]

三、研究問題/目的

使用雙金屬觸媒是近期許多科學家常用的方法，以穩定中間體的方式來增加對於產物的選擇性。銅/鋅金屬則又受大眾關注，原因是因為銅/鋅金屬反應時相較其他金屬反應時較不會產生毒素，而其成本又較低。回顧前人的研究，大多著重於以銅為基底的二元金屬觸媒的改良方式，此次實驗我們除了延續加入二元金屬方法，也加入了熱處理的方式來改變銅的氧化態，希望合併兩種不同的改良方式，來提高將CO₂轉換為甲烷(CH₄)和一氧化碳(CO)的選擇性和效率。

(一)找出能有效產出的銅鋅合金CH₄觸媒中，金屬間最佳比例

(二)探討氧化前後（後處理）觸媒對還原性的差異

(三)分析影響此二氧化碳還原反應(CO₂RR)的因素

(四)探究銅鋅合金觸媒的催化原理

貳、研究藥品與設備

一、儀器：

儀器	型號
掃描式電子顯微鏡 (SEM)	JSM-6510
能量散射光譜儀 (EDX)	INCA350 X-ACT
X光粉末繞射儀 (XRD)	D8-Advance
氣相層析儀(GC)	GC-1000

二、器材：

器材	型號
氣體質量流量計	MW-1SLPM-D
攜帶式氣體偵測器	-
超音波震盪儀	-
加熱攪拌器	SP131015Q
微電腦數位控制器	DB-5010
燒杯	-
三口瓶	-
樣品瓶	-
定量瓶	-
針筒	-
離心管	-
熱電偶探針	-
電磁攪拌器	-

三、藥品：

藥品	英文名稱	化學式
氯化鋅	Zinc chloride	ZnCl_2
氯化銅	Copper(II) chloride Cupric chloride	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
碳黑	Vulcan XC-72	C
硼氫化鈉	Sodium Borohydride/SBH/ NaBH_4	NaBH_4
異丙醇	Isopropyl alcohol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
質子交換膜	Nafion™ NR212	PFSA/PTFE copolymer
碳酸氫鉀	Potassium hydrogen carbonate	KHCO_3
去離子水	Deionized water	H_2O
乙醇	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
碳紙	Toray Carbon paper (TGP-H-60)	C

參、研究過程與方法

此實驗合成的奈米觸媒為 Cu_xZn_y ，實驗過程共分為銅鋅觸媒製備、銅鋅觸媒鑑定以及銅鋅觸媒電化學活性測試等三個部分。

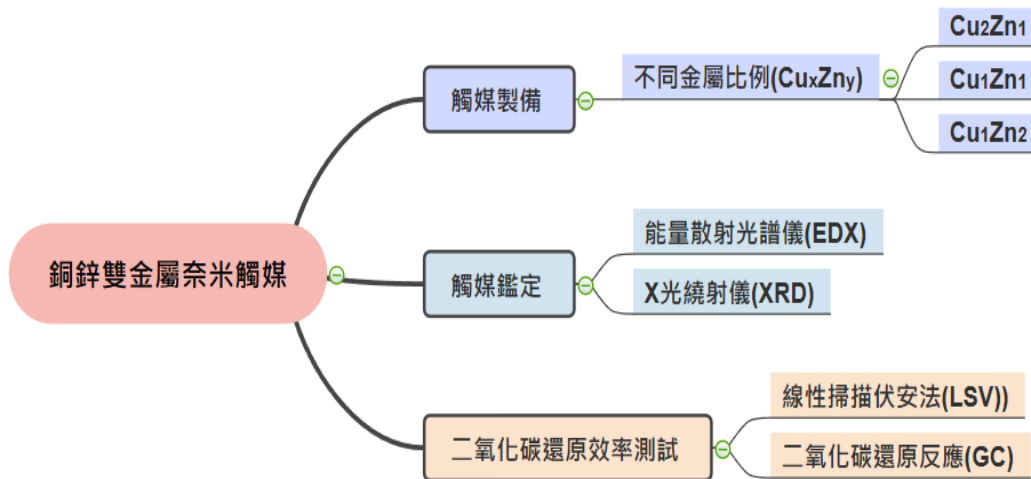


圖1：研究架構示意圖(作者製作)

說明:本實驗大綱如圖1 所示，使用水相合成法製造出 Cu_2Zn_1 、 Cu_1Zn_1 、 Cu_1Zn_2 三種樣品，再使用 EDX 和 XRD 鑑定三種奈米觸媒間的金屬比例和晶型，最後再進行電化學分析並使用 GC 測量三種奈米觸媒的法拉第效應。

一、實驗流程

(一)雙金屬奈米觸媒中銅鋅比例

本研究欲合成3種樣品，分別為 Cu_2Zn_1 、 Cu_1Zn_1 、 Cu_1Zn_2 ，圖2為合成步驟圖，下方將詳細介紹各流程。

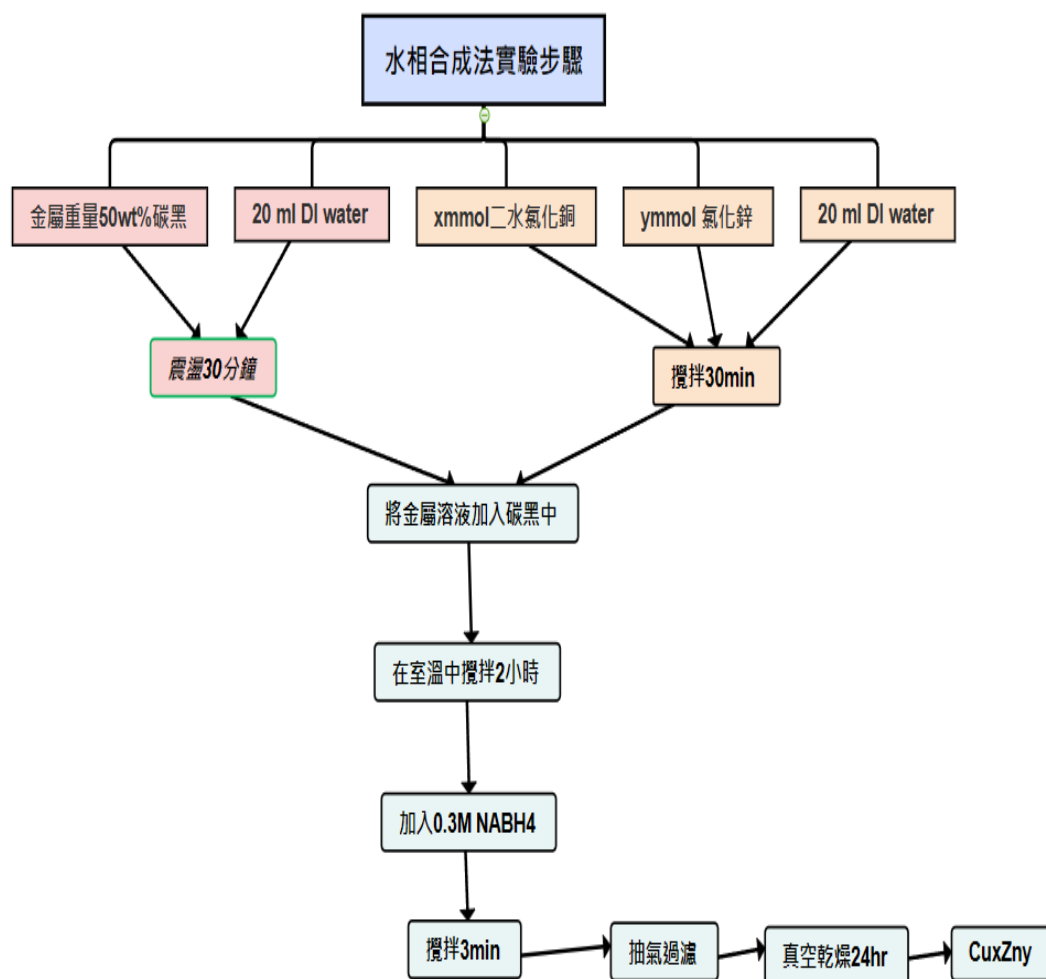


圖2：實驗步驟圖(作者製作)

(二)樣品製備水相合成步驟

目標產物金屬:碳粉比例為2:1

取100 mL 燒杯，將精秤過後的碳粉(圖3-A)倒入燒杯中，加DI water至刻度20 mL 處，並蓋上保鮮膜。將裝入碳粉的燒杯放入震盪機(圖3-B)中，使其均勻震盪30分鐘。(若碳粉懸浮於液體上可稍微攪拌)再取100 mL燒杯，精秤所需比例的 CuCl_2 (圖3-C)及 ZnCl_2 (圖3-D)(總金屬含量固定為1 mmol)後倒入燒杯中，放入磁石加DI water至刻度20處，並蓋上保鮮膜。將含有金屬的溶液放置於旋轉台(圖3-E)上，轉速調至6，使其均勻攪拌30分鐘。將攪拌均勻後的金屬溶液倒入均勻震盪後的碳粉溶液，並拿DI water 稍微潤洗燒杯，確認所有金屬溶液都加入其中。

將樣品放置於旋轉台上，轉速調至6，使其均勻攪拌2小時。

製備0.3 M NaBH_4 :精秤113 mg 的 NaBH_4 ，裝進離心管中，並加入DI water 至刻度10處。(加入DI water過程若看見冒泡，即為產生氫氣的過程)

取一滴管，將配製好的0.3 M NaBH_4 溶液加進樣品的燒杯中，蓋上保鮮膜繼續攪拌3分鐘。等待3分鐘過後將樣品進行抽氣過濾(圖3-F)。抽濾後的樣品放置於真空裝置，使其抽乾過夜，即可得到 $\text{Cu}_x\text{Zn}_y / \text{C}$ 的樣品。



圖3-A : 碳



圖3-B : 超音波震盪

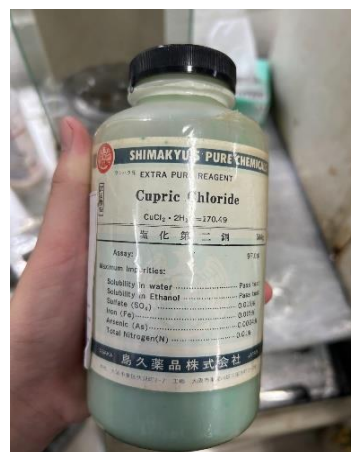


圖3-C : CuCl_2

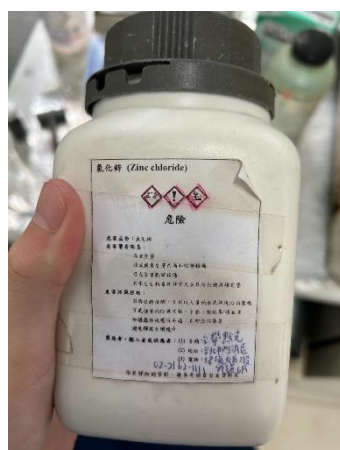


圖3-D : ZnCl_2



圖3-E : 旋轉台



圖3-F : 抽氣過濾裝置

圖3 : 銅鋅雙金屬奈米觸媒水相合成步驟所需材料(作者拍攝)

二、觸媒製備方法

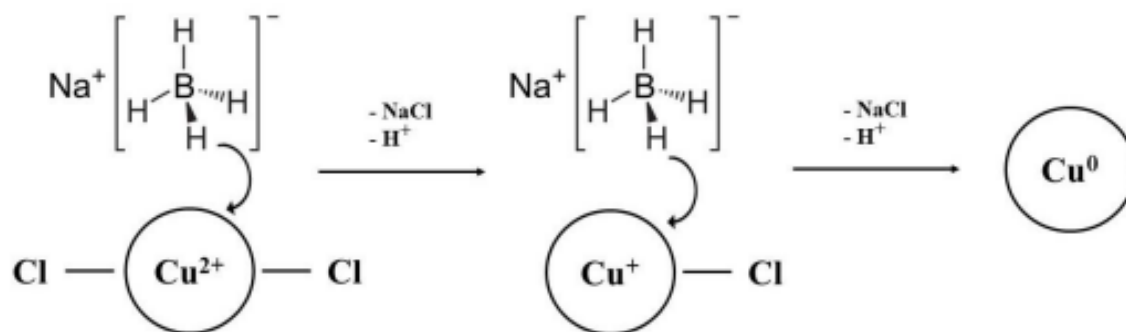


圖4：水相合成反應機制[5]

說明：先使用兩個燒杯，一杯加入金屬重量 50 wt% 的碳黑，另一杯則加入 x mmol 的二水氯化銅及 y mmol 的氯化鋅，x 和 y 加起來的總莫爾數固定為 1 mmol。

此實驗利用硼氫化鈉來還原不同金屬，先以不同前驅物比例找出效率最佳的樣品，最後將效率最佳的樣品分別進後處理，以此改變樣品氧化態。

三、鑑定樣品

為了研究本研究中合成的觸媒是否為符合預期，此時實驗利用儀器鑑定觸媒各項數值，鑑定元素比例樣品將以能量色散光譜儀 (EDX) 進行，其晶型、粒徑大小及晶格常數則使用粉末 X 射線繞射儀 (XRD) 進行鑑定。

(一) 能量色散光譜儀 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)

為鑑定觸媒中的金屬比例觸媒表面元素組成的比例，此實驗利用掃描式電子顯微鏡 (JSM 6510) 與能量色散光譜儀 (OXFORD INCA350X-ACT) 的儀器來鑑定成分。其運作原理是使用電子束撞擊樣品，部分能量移轉，使樣品的內層電子離開後產生空洞，此空洞就像一正電荷，吸引外層高能量軌道的電子填補進來。當高能量軌道電子填滿低能量軌道的空位時會有能量的變化，此能量會以 X 射線的形式釋放出來，我們蒐集這些 X 射線的強度和能量，就可知元素的特徵和觸媒的元素組成。



圖5：EDX/SEM儀器圖(作者拍攝)

(二)粉末 X 射線繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)

此實驗使用粉末 X 射線繞射儀，其型號為 Bruker D8-Advance 鑑定樣品結構。以方便了瞭解觸媒的晶格、粒徑大小(Grain size)及晶格常數(Lattice constant)，晶體中有著不同晶面，相同的晶面與晶面之間會存在著晶格間距(d)，以 X 光撞擊規則排列的樣品後，便會在其散射角度有散射峰進而造就圖譜，藉由分析圖譜可以得知樣品的晶格、粒徑大小及晶格常數。

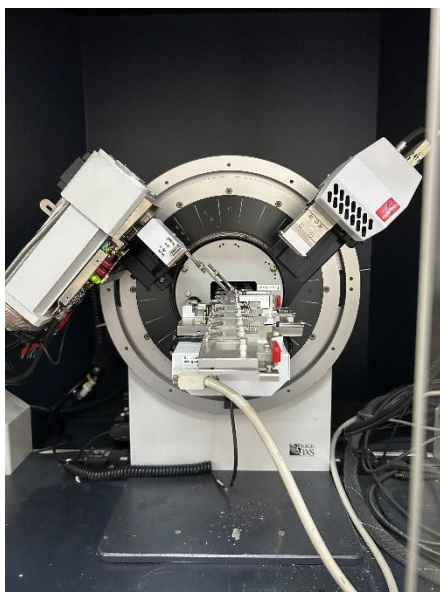


圖6：XRD儀器圖(作者拍攝)

四、樣品測試

本次實驗將使用 CHI-611E 電化學儀器來測試所製備的奈米觸媒的電化學活性。實驗中，我們採用 H 型電解槽 (H Cell) 和三電極系統進行測試。H 型電解槽的中央由質子交換膜 (Nafion™ 212) 隔開，只允許電荷通過，從而防止兩側反應互相干擾。

三電極系統的配置如下：

- 工作電極 (Working Electrode)：玻璃碳電極 (GCE) 或碳紙 (CP)
- 參考電極 (Reference Electrode)：氯化銀電極 (Ag/AgCl)
- 輔助電極 (Auxiliary Electrode)：白金絲 (Pt)

之後將介紹電化學的前處理、實驗方法以及儀器

(一)線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)

本研究通過線性掃描伏安法 (LSV) 來探討觸媒在 CO_2 還原反應 (CO_2RR) 中的起始電位和電壓範圍，並比較不同觸媒的電流密度大小。此外，通過觀察還原波峰的位置，亦可推測樣品的特性。實驗中，我們使用玻璃碳電極作為工作電極，並以 pH 值為 6.8 的 0.1 M 碳酸氫鉀 (KHCO_3) 水溶液作為電解液。在測試前，需將碳酸氫鉀水溶液通入二氧化碳 (CO_2) 30 分鐘，以達到飽和狀態再進行測試。

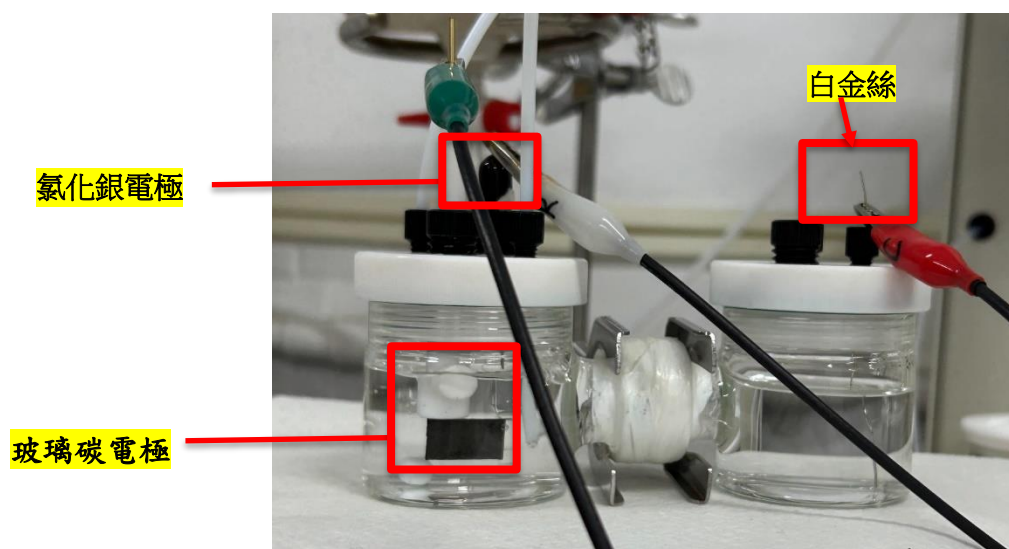


圖7：LSV電解槽(作者拍攝)

(二)二氧化碳還原反應 (CO₂ Reduction Reaction, CO₂RR)

本次研究利用計時安培法 (Amperometric i-t Curve) 和氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC) 來評估二氧化碳還原反應的產物選擇性和效能。我們使用已製備完成的玻璃碳電極作為工作電極，並選用 pH 約為 6.8 的 0.1 M 碳酸氫鉀 (KHCO₃) 水溶液作為電解液。在測試前，需將碳酸氫鉀水溶液通入二氧化碳 30 分鐘以達到飽和狀態，而工作電極所在的電解槽必須完全密封，以確保還原反應生成的氣體能夠順利送至 GC 進行檢測。在裝置搭建完成後，將其連接至 CHI-611E 電化學儀器，並以固定電壓測量電流變化。GC 部分使用的分子篩填充管柱 (MS-5A)，載氣為氫氣，偵測器為熱導偵測器 (Thermal Conductivity Detectors, TCD)，可依序分析氫氣、氧氣、氮氣、甲烷及一氧化碳的信號。



圖8：GC儀器圖(作者拍攝)

肆、研究結果與討論

一、前驅物比例對 Cu_xZn_y 在 CO_2RR 中的效能影響

本節將前驅物比例作為變因，使用硼氰化鈉作為還原劑，進行水相合成，探討在相同反應條件下，不同銅鋅比例對於二氧化碳還原反應 (CO_2RR) 效能及選擇性的影響，並同時對觸媒結構進行鑑定。實驗內容包括組成鑑定 (EDX)、結構鑑定 (XRD)，以及電化學活性測試。活性測試使用線性伏安法 (LSV) 測定 CO_2RR 觸媒的活性，並通過氣相層析 (GC) 計算法拉第效率 (FE) 來確定 CO_2RR 的選擇性與效能。



圖9：合成結果 Cu_xZn_y (作者拍攝)

圖9 為使用水相合成法所製造出的樣品，經過抽氣過濾再放入真空機24小時後即可得 Cu_xZn_y ，圖9中的紙團是抽氣過濾會用到的濾紙，此濾紙可方便雙金屬奈米觸媒樣品在抽氣過濾中黏附，能更方便收集雙金屬奈米觸媒。

二、以銅鋅合金奈米觸媒轉換CO₂示意圖

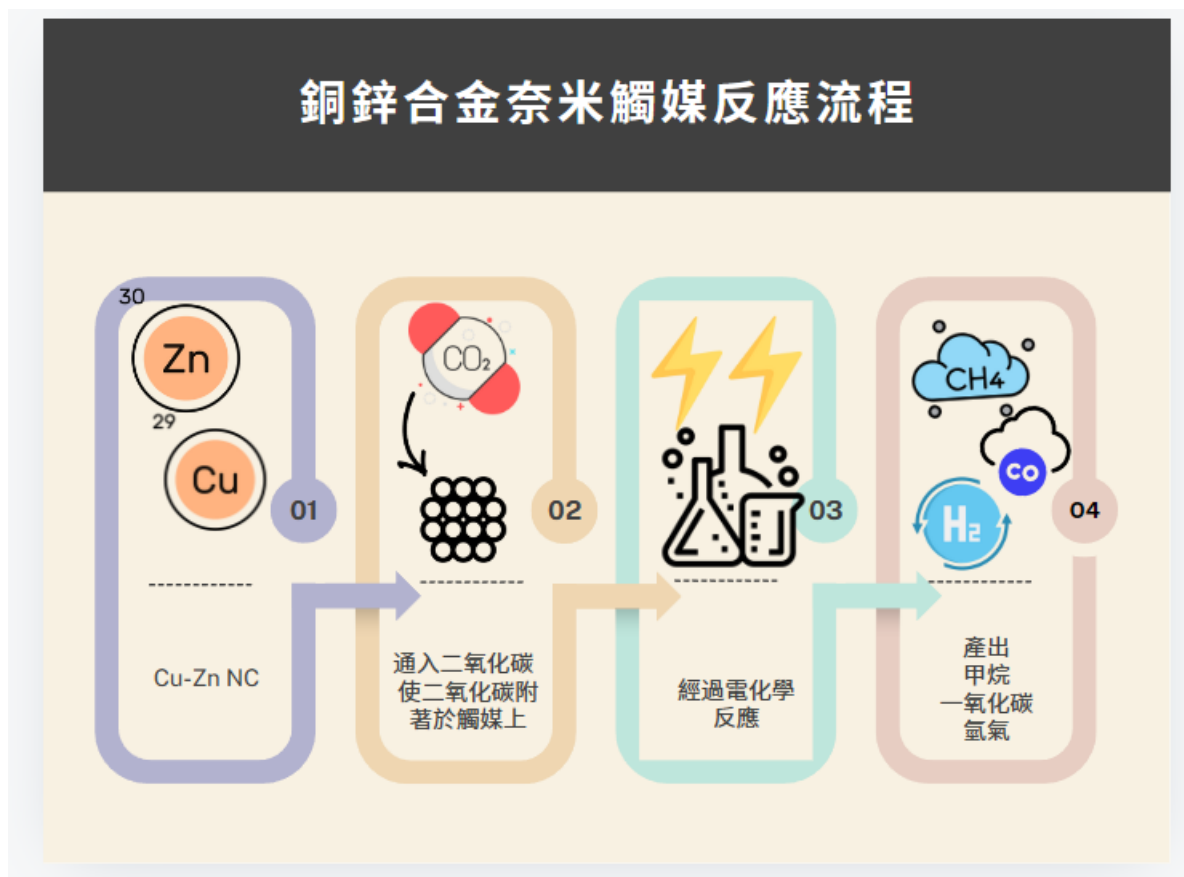


圖10：銅鋅合金奈米觸媒反應流程(作者製作)

在此反應中，先將奈米觸媒抹於碳紙電極上，再使用電解槽進行電化學反應(圖7)，經過電化學反應後可用GC(圖8)測量其法拉第效率，結果顯示最後可將CO₂還原成CH₄、H₂和CO，故可利用此技術進行能源轉換。

三、雙金屬奈米的EDX數據（表面組成比例 surface composition）

目的：檢測不同樣品合成的結果是否如預期比例，使用EDX進行檢測。

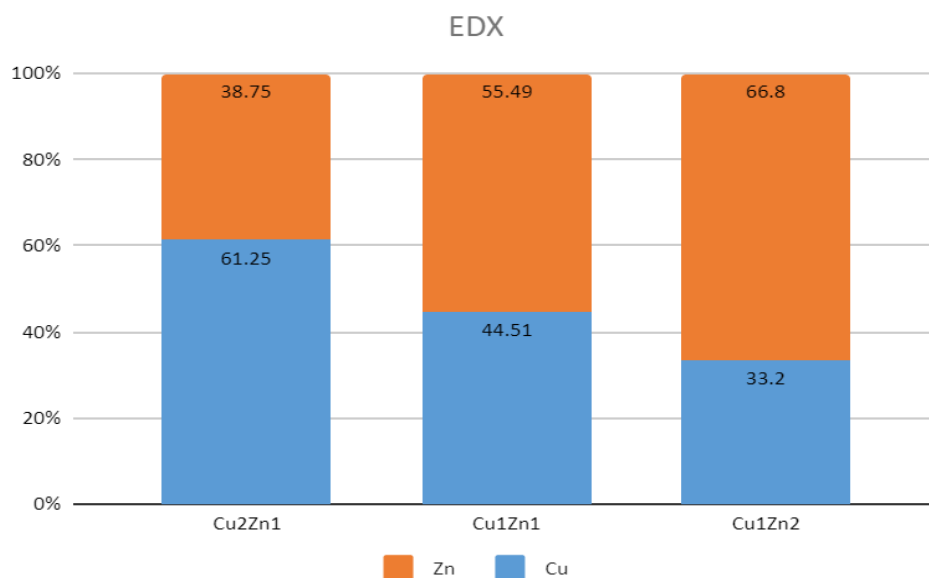


圖11：EDX檢測出不同比例(作者製作)

以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 作為前驅物，按照不同的比例進行水相合成，使用能量散射光譜儀 (EDX) 分析 Cu_xZn_y 表面元素組成，檢驗是否與預期一致。前驅物比例及樣品鑑定結果如圖 11 所示。從這些結果可以看出，Cu 和 Zn 的比例隨前驅物比例的變化而改變，因此證實前驅物比例與觸媒表面元素比例呈現正相關。根據 EDX 的結果，我們命名樣品為 Cu_2Zn_1 、 Cu_1Zn_1 、 Cu_1Zn_2 。

四、雙金屬奈米的XRD譜圖

此實驗透過粉末 X 射線繞射儀(XRD)鑑定不同樣品比例的結構、粒徑大小及晶格常數，再比較其差異。

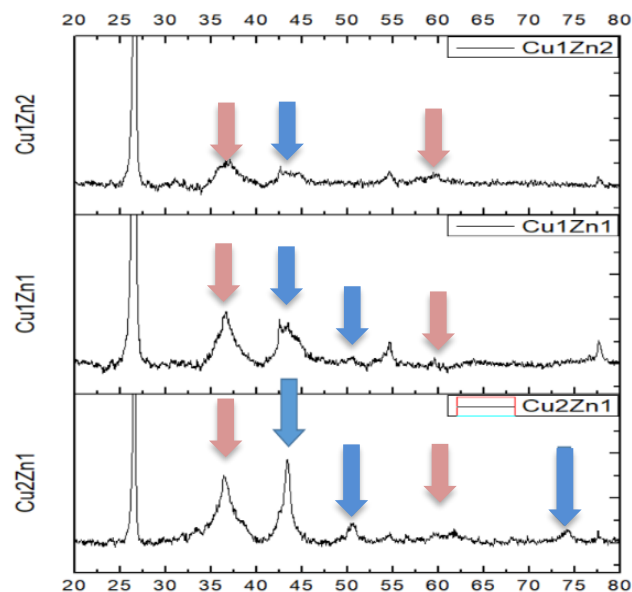


圖12：雙金屬奈米的XRD譜圖(作者製作)

在三種樣品的XRD數據中，在角度 43° , 51° , 75° 的位置都能看到Cu的波峰，而這是Cu的特徵峰，代表在此樣品中的確有Cu的存在，而在 37° , 60° 的位置為Zn的波峰，證明了此樣品的確含有Cu和Zn二種元素。

五、LSV

將樣品進行線性掃描伏安法，可得知電位變化的電流、電位變化的電流，電流密度，和一連串導入公式計算法拉第效率的數值。

六、CO₂RR

CO₂RR 是 二氧化碳還原反應 (CO₂ Reduction Reaction) 的縮寫。這是一種電化學反應，旨在將二氧化碳 (CO₂) 轉化為有價值的化學品或燃料，如一氧化碳 (CO)、甲烷 (CH₄)、甲醇 (CH₃OH) 或乙烯 (C₂H₄)。CO₂RR 通常使用電催化劑來促進這一轉化過程，並通過提供電能來驅動反應。

七、法拉第效率

法拉第效率 (Faradaic Efficiency, 簡稱 FE) 是用來衡量在電化學反應中, 電流效率的指標。具體來說, 它表示通過電極的電荷用於期望反應的比例, 與總電荷量的比率。就是有多少電能被有效轉化為目標化學反應的產物, 而不是浪費在副反應上。

法拉第效率的公式為:

$$FE (\%) = (n F \text{ moles of product}) / Q \times 100 \quad [6]$$

- n 是反應產物涉及的電子數
- F 是法拉第常數, 約為 96485 C/mol (庫倫每摩爾電子)
- **moles of product** 是生成的產物莫爾數
- Q 是總電荷量, 通常可以通過測量電流和時間計算

法拉第效率用於評估電化學反應的選擇性和效率。在二氧化碳還原反應 (CO₂RR)、水電解製氫等電化學反應中, 法拉第效率越高, 表示更多的電流被轉化為期望的化學產物, 而損失在副產物中的電能越少。

八、樣品比例對CO₂RR效能的影響(GC & LSV)

在此實驗中結合GC & LSV進行效能的計算, 將GC和LSV的數值導入公式中可計算其法拉第效率, 樣品內不同銅鋅二者比例會對產物多寡造成影響, 而在本實驗中, 目的是為了找出能產尺單一產物效率最高的樣品, 因此在本實驗中, 以三種不同的樣品進行測試。

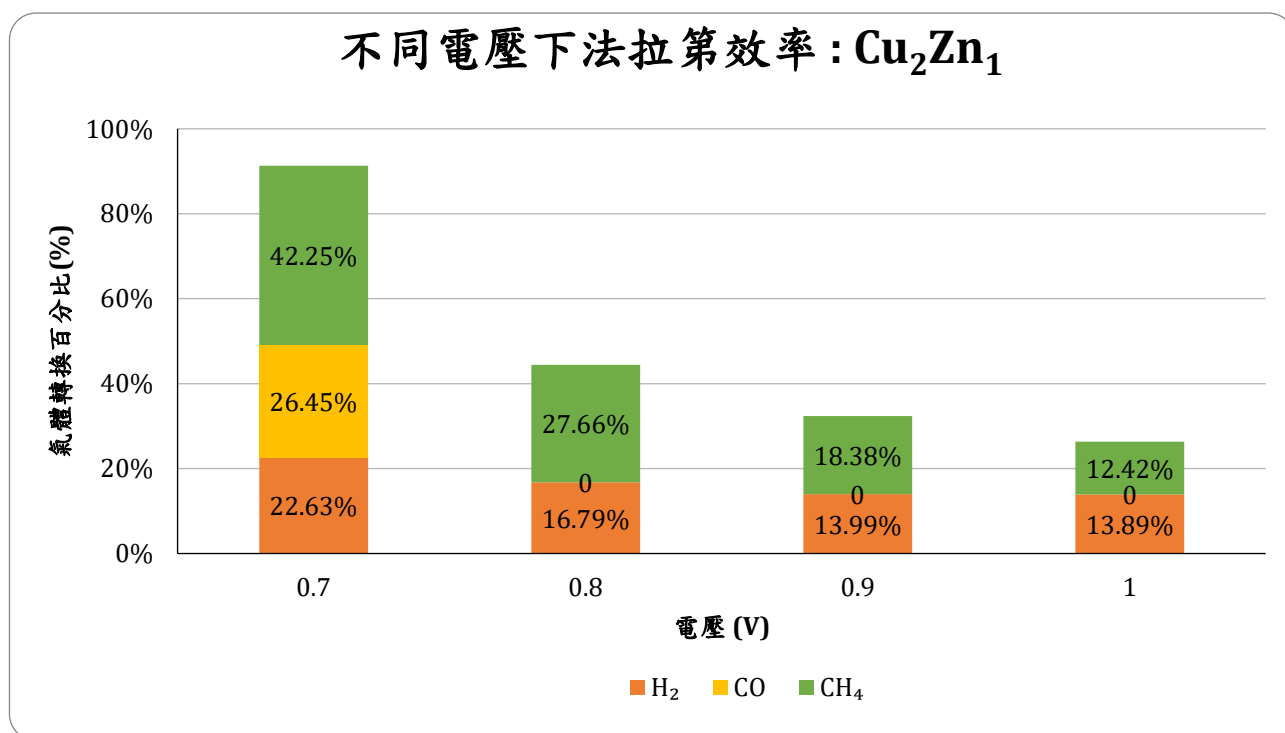


圖13 :Cu₂Zn₁在不同電壓下的法拉第效率(作者製作)

不同電壓下的法拉第效率： Cu_1Zn_1

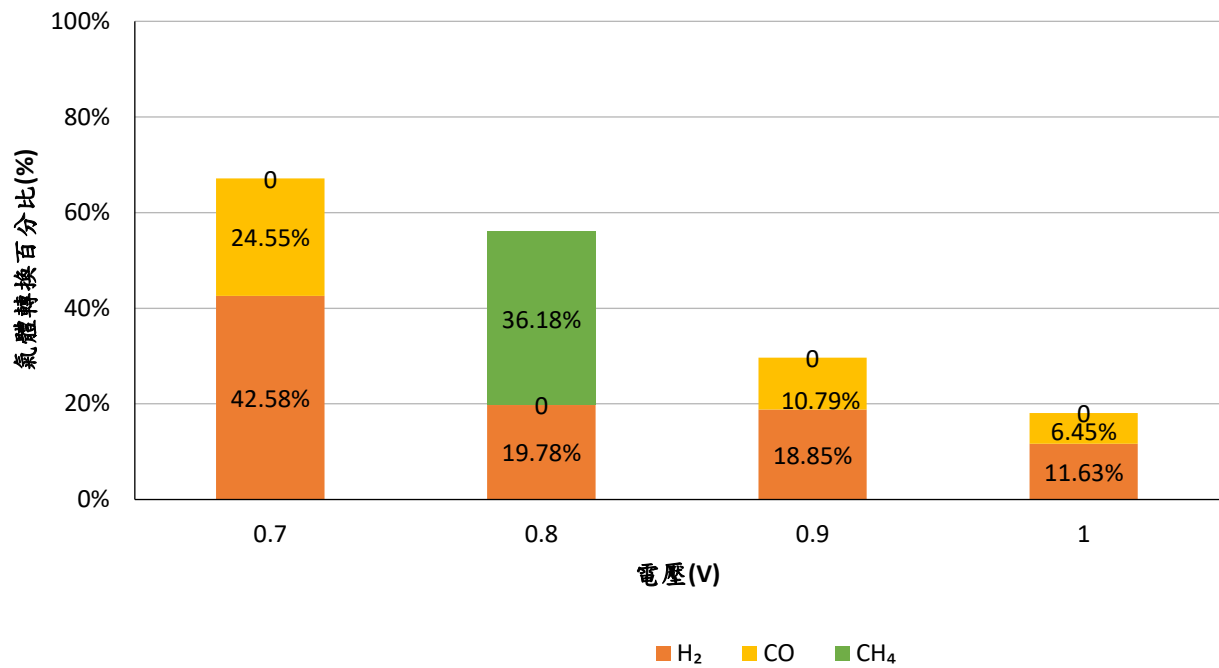


圖14： Cu_1Zn_1 在不同電壓下的法拉第效率(作者製作)

不同電壓下的法拉第效率： Cu_1Zn_2

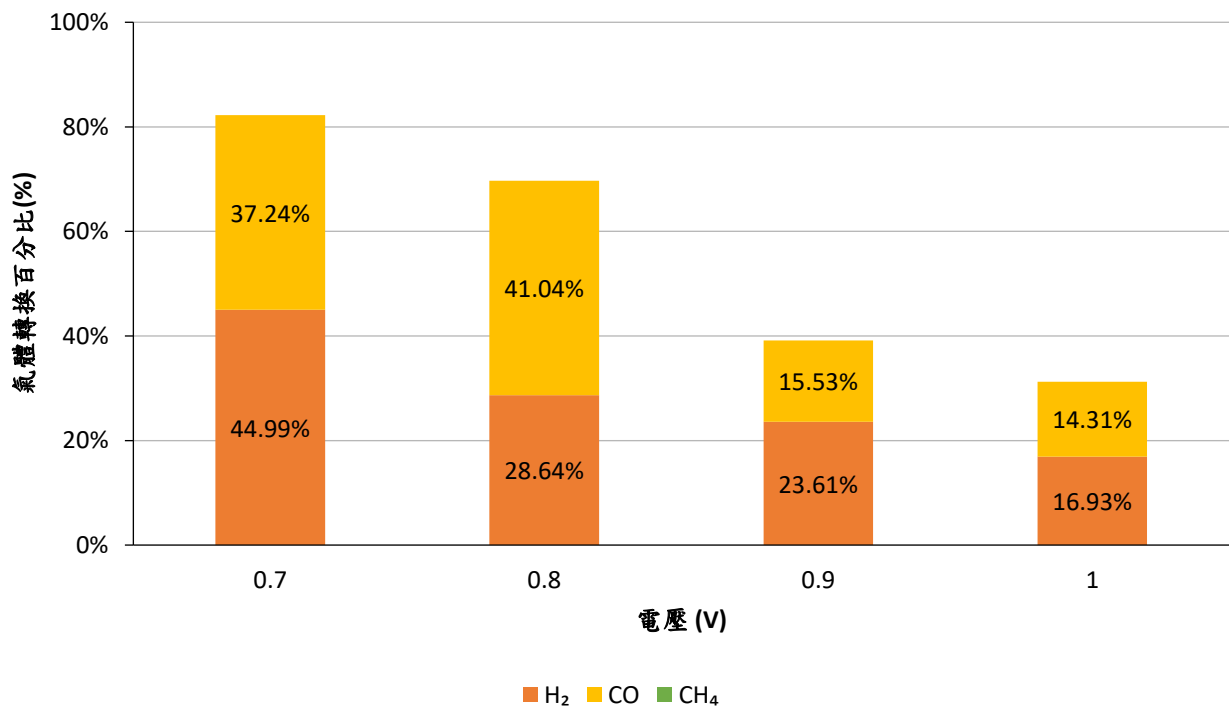


圖15： Cu_1Zn_2 在不同電壓下的法拉第效率(作者製作)

在圖13, 14, 15 中，我們發現在0.7V的電壓下法拉第總效應最高，推測在0.7V, 0.8V, 0.9V, 1.0V中，0.7V能夠將CO₂還原成最多燃料氣體，因此我們再用0.7V的數據進行第二次比較，如圖16。

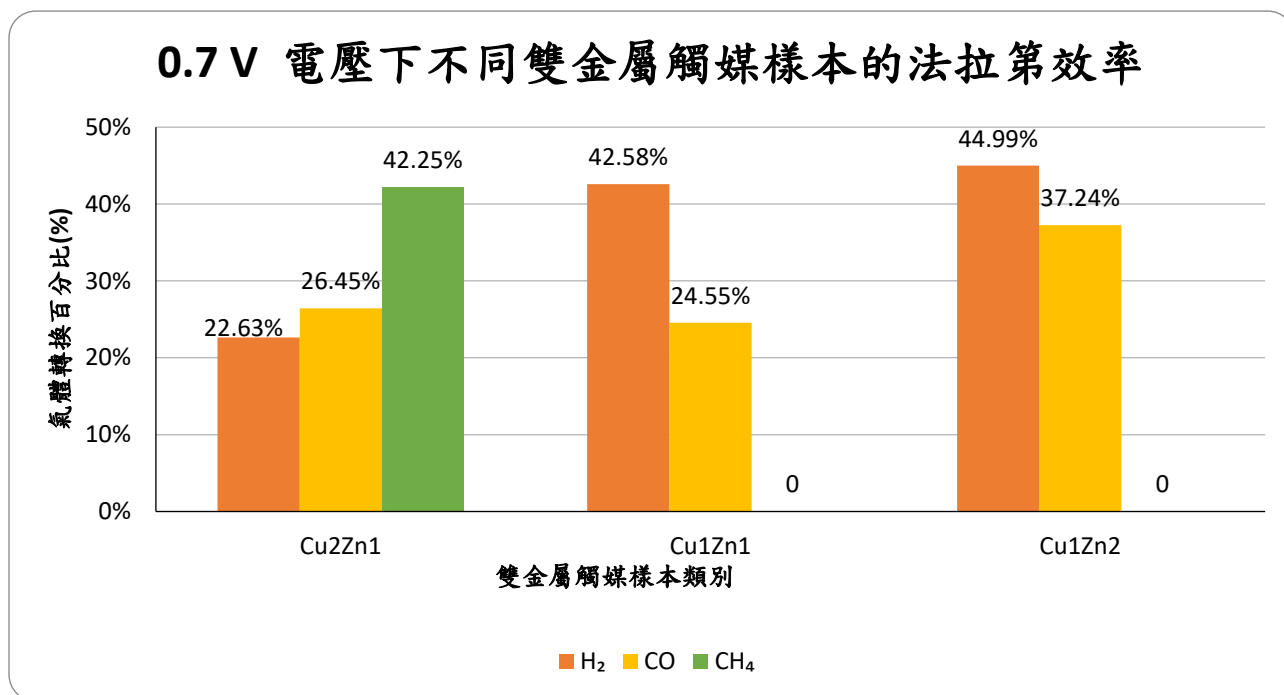


圖16: 在0.7V下，3種雙金屬觸媒樣本的法拉第效率(作者製作)

在圖16中，可發現在Cu₂Zn₁, Cu₁Zn₁, Cu₁Zn₂中，Cu₂Zn₁的法拉第總效率最高，表示Cu₂Zn₁能夠將同量的CO₂轉變成最多燃料氣體，Cu₂Zn₁對CH₄有最高的法拉第效率，代表此反應中能夠將CO₂還原出最多的CH₄，而Cu₁Zn₂對CO有最高的法拉第效率，代表此反應中能夠將CO₂還原出最多的CO。

九、Cu₂Zn₁ 和Cu₁Zn₂還原出較多CH₄ 和CO的原因

進一步分析，我們知道Zn²⁺有很低的還原電位(-0.76 V)，而Cu²⁺有較高的還原電位(+0.34 V)。因此，推測表面Cu應該都是以金屬態Cu(0)存在，而表面鋅應都是以氧化態(Zn²⁺) 存在。

在Cu₂Zn₁的催化劑中，有較多金屬態的Cu，所以進行還原反應時，可以讓CO₂還原到較低氧化態的CH₄。(CO₂中C價數為+4，CH₄中C價數為-4)。

反之，Cu₁Zn₂的催化劑中，有較多氧化態的Zn²⁺，所以外加的還原電壓有一部分會被分去還原鋅，因此，CO₂只能還原到較高氧化態的CO(C價數為+2)。

十、Cu₂Zn₁後處理

從圖16中發現Cu₂Zn₁有最高的法拉第效率，我們推測樣品的氧化態會影響其法拉第效率，於是我們將樣品通入H₂、N₂、O₂，再比較這三種雙金屬觸媒樣品的效能以及產物的專一性。

(一) Cu₂Zn₁-H₂、Cu₂Zn₁-N₂、Cu₂Zn₁-O₂的EDX數據（表面組成比例 surface composition）測量改變氧化態後的銅鋅比例是否有異動。

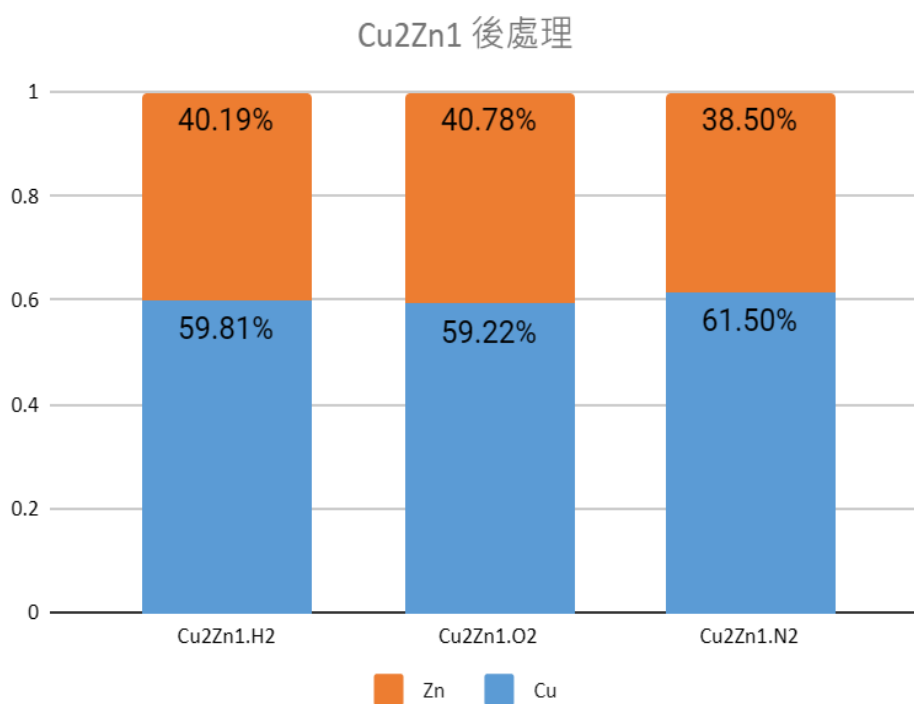


圖17：Cu₂Zn₁-H₂、Cu₂Zn₁-N₂、Cu₂Zn₁-O₂的EDX數據(作者製作)

說明：通入三種氣體後銅鋅觸媒比例約無改變，依舊符合Cu₂Zn₁比例。

(二) $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-H}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-N}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-O}_2$ 的 CO_2RR 效能(GC & LSV)

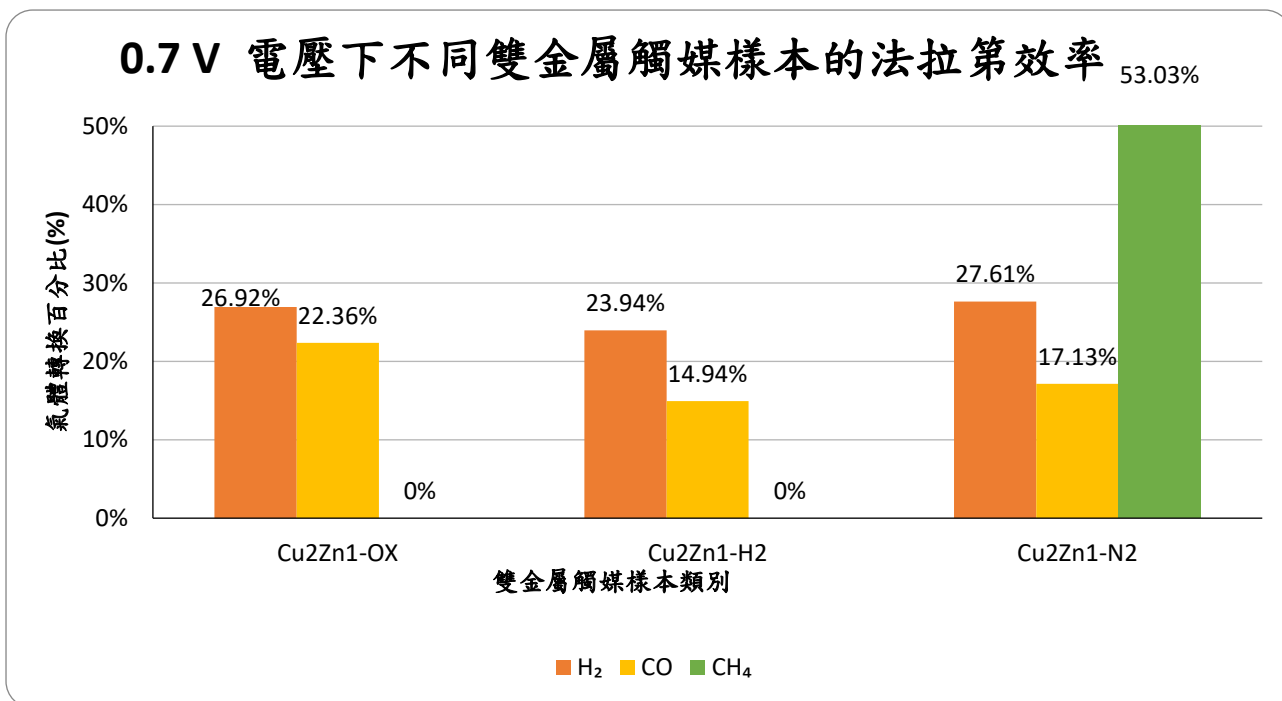


圖18: $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-H}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-N}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-O}_2$ 的法拉第效率(作者製作)

如圖18所示，在0.7V下，發現 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-N}_2$ 對 CH_4 有較高的選擇性，將原本的42.25%提升至53.03%，但 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-H}_2$ 和 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-O}_2$ 反而使 CH_4 的產率降低至0， $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-H}_2$ 和 $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{-O}_2$ 同時將 H_2 的產率提高，但降低了 CO 的產率。

十一、 Cu_2Zn_1 經 N_2 熱處理對催化效率提升的探討

加熱的過程 N_2 是不會解離， N_2 像是保護氣體。如果直接加熱會讓大氣中的 O_2 氧化金屬。所以 N_2 加熱可以看成只有加熱的影響只有物理變化，沒有化學的改變。

經 N_2 加熱後，晶體結構有所改變，推測應是金屬銅的原子半徑較大(140 pm)大於 Zn^{2+} 離子(74 pm)。而半徑較大Cu回跑到表面，讓表面有更多的Cu去幫助提升 CO_2 的還原反應。

伍、結論與應用

- 一、本研究使用之CO₂RR碳捕捉技術，有效將大氣中的二氧化碳濃度降低，降低溫室效應。
- 二、研究結果顯示，不同的金屬比例會對產物以及產率多寡造成影響，在Cu₂Zn₁, Cu₁Zn₁, Cu₁Zn₂中，Cu₂Zn₁的法拉第總效率最高，且對CH₄有最高的法拉第效率，而Cu₁Zn₂對CO有最高的法拉第效率。
- 三、研究結果顯示，樣品的氧化態會對產物的專一性和產率會造成影響，在Cu₂Zn₁-H₂, Cu₂Zn₁-O₂和Cu₂Zn₁-N₂中，Cu₂Zn₁-N₂對CH₄有最高的法拉第效率，而其產率大於Cu₂Zn₁，故要產生最多的CH₄使用Cu₂Zn₁-N₂最有利。而Cu₂Zn₁-H₂和Cu₂Zn₁-O₂會同時將H₂的產率提高，但卻降低了CO的產率。
- 四、我們以金屬還原電位來探討Cu₂Zn₁催化劑中，因有較多金屬態的Cu，可以讓CO₂還原到較低氧化態的CH₄；而Cu₁Zn₂催化劑中因有較多Zn²⁺離子，造成部分外加還原電壓被去還原鋅，因此，CO₂只能還原到較高氧化態的CO。
- 五、我們也推論經N₂熱處理後的Cu₂Zn₁因為晶體結構改變，而使晶體表面有更多的Cu去幫助提升CO₂的還原反應。
- 六、我們期望可利用此技術將大氣中的CO₂轉變成各種有效能源，例如：CH₄, CO, H₂，減少大氣中的二氧化碳濃度，減少溫室效應，為環保盡一份心力。

陸、參考資料

- [1] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, and M. Liu, "Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions," *Materials Today*, vol. 32, pp. 222-243, 2020.
- [2] J.-H. Zhou and Y.-W. Zhang, "Metal-based heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide and nitrogen: mechanisms, recent advances and perspective," *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 591-625, 2018.
- [3] Y. Hori, A. Murata, and R. Takahashi, "Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 85, no. 8, pp. 2309-2326, 1989.
- [4] R. Wang et al., "Engineering a Cu/ZnO x interface for high methane selectivity in CO₂ electrochemical reduction," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 1, pp. 273-280, 2020.
- [5] Composition and Thermal Treatment of Copper-Zinc Bimetallic Nanocatalysts for Electrochemical CO₂ Reduction Reaction Han-Yu Sun 2024, 6
- [6] Ren D, Ang B S H, Yeo B S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(12): 8239- 8247

【評語】 200011

本作品以水相合成法製備 Cu/Zn 雙金屬奈米觸媒，探討熱處理對其化學性質、催化活性、電子結構等之影響，以儀器鑑定之，並分析 CO₂ 還原之效能。建議可對能量平衡探討之。