

2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030007

參展科別 化學

作品名稱 單分散原子電催化二氧化碳還原

得獎獎項

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 許名智、陳浩銘

作者姓名 張懷文、陳曦

關鍵詞 單分散原子、二氧化碳還原

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，因此本研究以電催化劑幫助二氧化碳還原反應進行，降低反應所需電壓，同時提升產一氧化碳的法拉第效率。本研究一共嘗試兩種易於合成的材料作為催化劑前驅物，分別是沸石咪唑骨架和類石墨相氮化碳，搭配三種非貴金屬鐵、鈷、鎳配位合成催化劑。用 X 光繞射儀、掃描式電子顯微鏡以及能量色散 X 射線光譜儀鑑定結構後，使用氣相擴散電極搭配三電極系統，進行電解還原二氧化碳的反應，並使用氣象層析儀分析產物及計算其法拉第效率。根據實驗結果，發現以類石墨相氮化碳為前驅物的鎳催化劑有最佳的一氧化碳法拉第效率，在電壓約-0.5V 時接近 99%，超越以往文獻所即的效率，且具有高專一性及能源轉換率，成本低，可商業化量產。若配合使用非化石的綠色能源來電催化還原二氧化碳，必能達成碳零排放的目標。

Abstract

In this research, we produce atomically-dispersed catalysts with zeolitic imidazolate framework and g-C₃N₄ derived (N-doped carbon) as precursors for CO₂ reduction reaction, lower the voltage needed and improve the Faradaic efficiency of CO at the same time to help reaching the goal of zero carbon emissions. We synthesis the catalyst with iron, copper and nickel ions coordinating on the substrate. We use the X-ray diffraction, scanning electron microscope, and energy dispersive X-ray spectroscopy to assess the structure of it. We do the CO₂ reduction reaction in gas diffusion electrode with three electrode system, and then analyze the products by using gas chromatography and calculate the Faradaic efficiency. According to the results, the catalyst made by N-doped carbon with nickel has the best CO Faradaic efficiency, which is close to 99% at -0.5V and is better than that of the papers before. It also has high specificity of products, high energy conversion efficiency and a low cost which allow it to commercialize into mass production. If we do the CO₂ reduction reaction using non-fossil green energy, we may reach the goal of zero carbon emission.

壹、前言

一、研究動機

近年來因為二氧化碳排放過量，加劇溫室效應、全球暖化，因此如何減少碳排放是很重要的環境議題。目前主要的二氧化碳還原的電催化劑是貴金屬奈米粒子，而我們希望使用較低的成本達到更佳的效果，達到碳排放淨零的目標。

金屬有機框架材料可以自組裝合成，常應用於吸附氣體、光催化、電催化。光催化雖然可以直接利用太陽能，但效率不高，無法達到碳排放淨零的目標，所以我們選擇使用金屬有機框架材料作為電催化劑，又因為在水相中進行二氧化碳電解，會有析氫反應的競爭，因此我們要開發一種具有高專一性產一氧化碳的電催化劑。而生成的一氧化碳可以做為還原劑，進一步生成工業原料或燃料。

二、原理探討

(一) 催化劑材料

1. 金屬沸石咪唑骨架材料

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。

在多種 MOF 中，我們選擇使用沸石咪唑骨架材料(Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIF)，結構如圖 1。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。

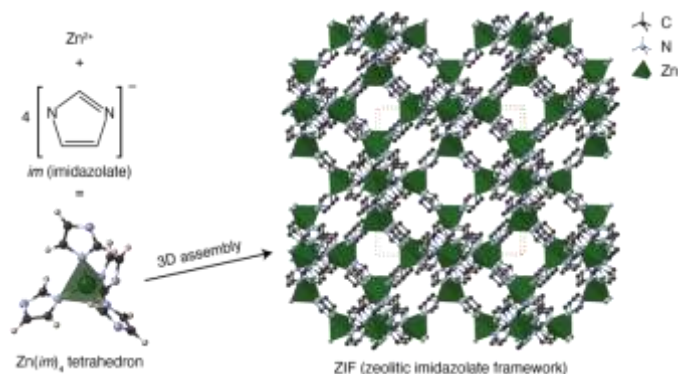


圖 1. ZIF8 結構圖(圖源：維基百科)

2. 類石墨相氮化碳(g-C₃N₄)鑲嵌金屬粒子

g-C₃N₄是一種類似石墨的平面層狀結構，由碳跟氮 sp² 鍵結形成。因為其良好的熱穩定性與化學穩定性，耐酸鹼且不含重金屬，目前廣泛應用於光催化反應，包含光分解水製氫氣、氧氣、光催化還原 CO₂、光催化降解有機污染物、催化劑載體和儲能材料等方面。

我們合成出 g-C₃N₄ 衍生的碳氮參雜材料 N-doped carbon 做為第二種催化劑基材，在中間鑲嵌金屬粒子(結構如圖 2.)製作成催化劑。除了多孔、大表面積的結構之外，更利用其較佳的導電性與結晶性，使反應進行時電子較容易轉移。

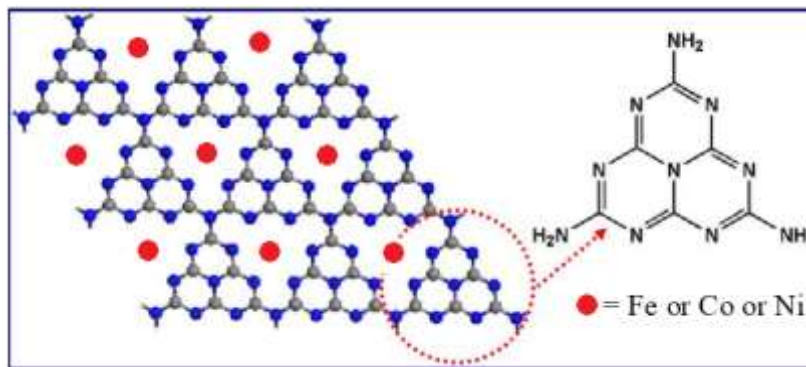


圖 2.類石墨相氮化碳鑲嵌金屬粒子結構圖

(二) 實驗裝置原理

1. 自製氣體擴散電解槽(Gas diffusion electrode, GDE)

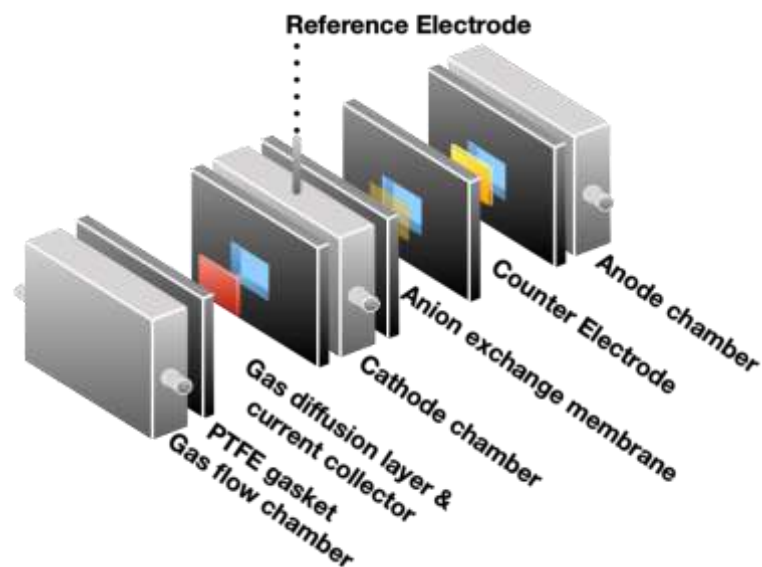


圖 3.自製氣體擴散電解槽(GDE)結構圖。

圖 3 為電解槽構造。由左而右依序為氣體擴散層、疏水性墊片(PTFE, 聚四氟乙烯)、陰極鐵氟龍碳纖維電極、參考電極、陰離子半透模以及陽極泡沫鎳電極。

反應物(二氧化碳)由管線輸入氣體擴散層(gas flow chamber), 而多餘的二氧化碳及生成的產物將由另一端輸出至 GC。電解液於陰極層(cathode chamber)輸入與輸出, 並透過蠕動馬達循環電解液。因系統設計氣相與液相分層, 固不必考慮二氧化碳之溶解度問題。此外, 因為我們使用的電解液為鹼性, 二氧化碳溶入後易與之發生中和反應。但因使用氣體擴散電極系統, 二氧化碳擴散後僅會在陰極表面短暫停留, 因此可幫助控制電解液酸鹼性。

2. 三電極系統電解裝置



圖 4.三電極系統電解裝置圖。

如圖 4.左上為蠕動馬達, 中央白色裝置為圖 3.電解槽。

鐵氟龍碳纖維陰極(工作電極)為主要進行反應的電極端, 選擇度上鐵氟龍的碳纖維電極能幫助達到疏水性; 輔助電極為工作電極的對電極, 使用表面積極大的泡沫鎳電極作為輔助電極進行還原反應, 能夠使三電極系統形成迴路, 維持電解液的電中性; 參考電極為工作電極電位的參考值, 我們使用浸於 3M 氯化鉀水溶液的銀/氯化銀電極為參考電極, 擁有可逆性與高穩定性, 近似理想非極化電極。實驗過程中, 我們使用以下公式將電位換算為標準氫電極(RHE):

$$\text{RHE(V 修正)} = V_{\text{原始}} + 0.21(\text{參考電極電位}) + 0.05916 * (\text{電解液 pH 值}) - IR * 8.5$$

三、 研究目的

- (一) 合成以金屬有機框架材料為前驅物的金屬單分散原子催化劑。
- (二) 用 X 光繞射儀(XRD)、能量色散 X 射線光譜儀(EDS)和掃描式電子顯微鏡(SEM)鑑定單分散金屬原子催化劑結構。
- (三) 以氣相擴散電極(GDE)搭配三電極系統進行電解，檢測單分散金屬原子對二氧化碳還原的電催化活性。
- (四) 優化合成單分散金屬原子催化劑的條件，提高生成一氧化碳的法拉第效率及能源轉換效率。

貳、 研究方法與過程

一、 研究設備與器材

- (一) 合成與鑑定用：離心機、掃描式電子顯微鏡(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) 分析產物用：恆電位儀(Potentiostat)、氣相層析儀(GC)、流量控制器、X 光吸收光譜儀(XAS)。
- (三) 使用藥品：硝酸鋅、甲醇、乙醇、乙二醇、氫氧化鉀、2-甲基咪唑、葡萄糖、二氰二胺、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。

二、 研究方法及步驟

(一) 合成單分散原子催化劑

1. 沸石咪唑骨架(ZIF)前驅物金屬單分散原子催化劑

- (1) 將氯化鐵與硝酸鋅以莫耳數和 2 mmol，鐵、鋅的質量比分別為 1:20、1:40、1:80 的比例混合並與 6.004 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，將產物分別真空抽乾至粉末狀。
- (3) 將產物粉末放入管式爐中燒結(900°C，3 小時)，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.(1)~1.(3)，但氯化鐵改換為乙醯丙酮鈷，合成出「沸石咪唑骨架鈷單分散原子催化劑(Co SACs@ZIF)」。

(5) 重複步驟 1.(1)~1.(3)，但氯化鐵改換為硝酸鎳，且鎳與鋅的質量比改為 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@ZIF8)」。

2. 類石墨相氮化碳(N-doped Carbon) 金屬單分散原子催化劑

(1) 將 2.5g 雙氰胺(Dicyandiamide)、0.125g 葡萄糖粉末與 30g 甲醇、10g 水混和，並油浴加熱至 40°C 以磁攪拌子攪拌至完全溶解。

(2) 配置濃度為 12.5mM 的氯化鐵水溶液，並逐步滴加 1mL 步驟 2.(1)溶液中，然後升溫至 65°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，使用管式爐在氬氣環境下高溫燒結至 900°C，維持 2 小時後自然冷卻，將產物研磨及過篩，合成出「類石墨相氮化碳(N-doped Carbon)鐵單分散原子催化劑(Fe SACs@NC)」。

(4) 重複步驟(1)~(3)，但步驟 2.(2)氯化鐵改換為氯化鈷，合成出「類石墨相氮化碳(N-doped Carbon)鈷單分散原子催化劑(Co SACs@NC)」。

(5) 重複步驟(1)~(3)，但步驟 2.(2)氯化鐵改換為氯化鎳，合成出「類石墨相氮化碳(N-doped Carbon)鎳單分散原子催化劑(Ni SACs@NC)」。

3. 金奈米粒子催化劑

(1) 將 90mg 活性碳均勻分散於 100mL 乙二醇(Ethylene Glycol)中，接著加入 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 3.(1)製備的溶液，反應 90 分鐘。

(3) 將溶液離心並儲存粉末。

(二) 鑑定單分散金屬原子光觸媒結構

1. 取微量樣品於玻璃盤中央，並使用 XRD 進行材料的鑑定，設定角度為 20°~80°，增加量為 0.02°，時間間隔為 1.5 秒。

2. 取微量樣品均勻分散於乙醇中，置放於玻璃盤中央，並使用 EDS、SEM 執行材料

的鑑定。

(三) 電解還原二氧化碳與產物分析

1. 將催化劑粉末於乙醇中均勻分散，以噴塗的方式均勻製備於電極親水面上。
2. 如圖 3.使用 1M 氫氧化鉀作為電解液、泡沫鎳(Nickel Foam)為陽極，以銅膠將電極與陰離子半透膜固定於聚四氟乙烯墊片上，組裝氣體擴散電解槽(GDE)。
3. 如圖 4.裝置三電極系統，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 CO₂，使用氣體流量控制器(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。測量電流及產物濃度，產出氣體的濃度以氣象層析儀(GC)分析。

參、 研究結果與討論

一、 沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑的合成與鑑定

(一) 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

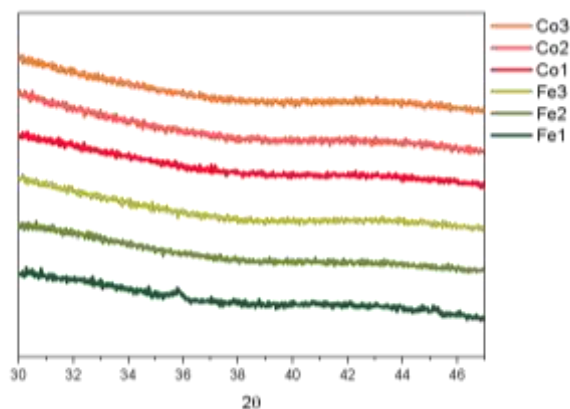


圖 5. Fe SACs@ZIF, Co SACs@ZIF 之 X 光繞射光譜(XRD)。

※ 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。

[討論]

由 XRD 圖可得知，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。

(三) 能量分散光譜

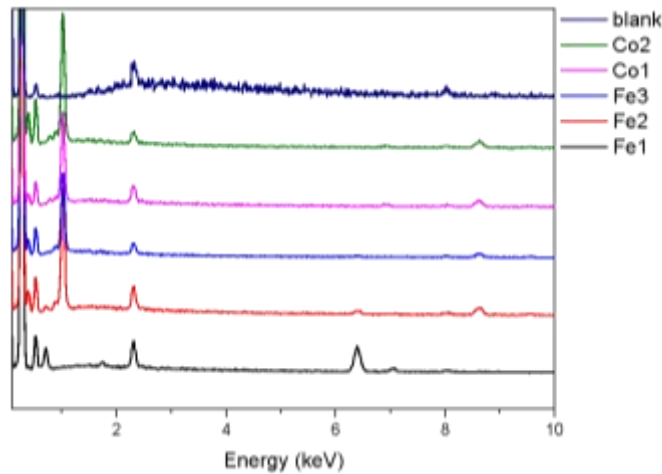


圖 6. Fe SACs@ZIF, Co SACs@ZIF 之能量分散光譜(EDS)

※ 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。

[討論]

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。

(四) EDS 檢測

表 1. 使用 EDS 鑑定 Fe SACs@ZIF 所含之元素比例。

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

(第一列 Fe: Zn 為合成前驅物 ZIF 時加入的鐵和鋅質量比)

表 2. 使用 EDS 鑑定 Co SACs@ZIF 所含之元素比例。

Co : Zn = 1 : X	X=20	X=40	X=80
C(%)	96.68	97.27	97.28
Zn(%)	2.97	2.47	2.61
Co(%)	0.35	0.26	0.11

(第一列 Co: Zn 為合成前驅物 ZIF 時加入的鈷和鋅質量比)

(五) SEM 影像

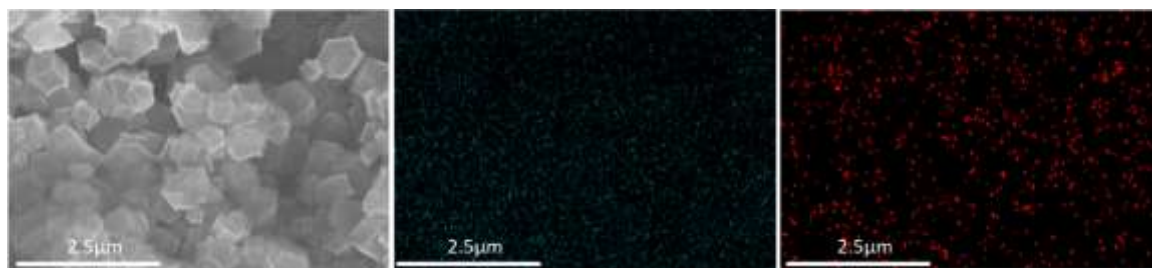


圖 7. Fe SACs@ZIF SEM(左)與 EDS(中：Zn、右：Fe)影像

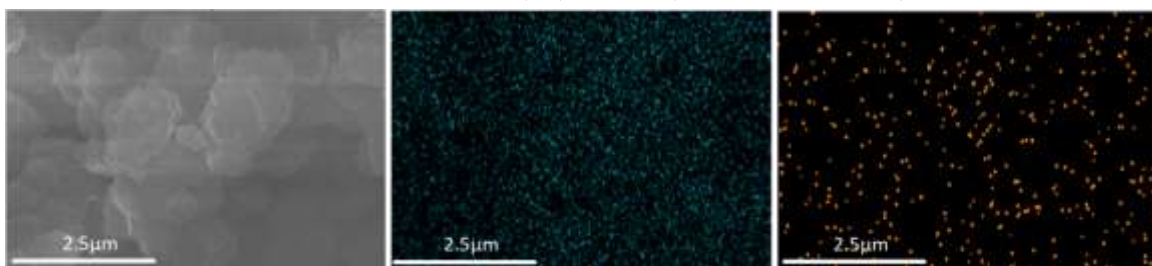


圖 8. Co SACs@ZIF SEM(左)與 EDS(中：Zn、右：Co)影像

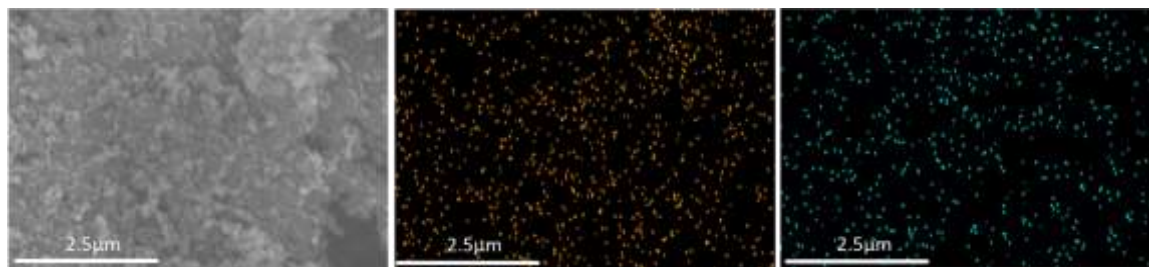


圖 9. Ni SACs@ZIF SEM(左)與 EDS(中：Zn、右：Ni)影像

[討論]

1. 由圖片可以看出，鐵、鈷粒子皆形成微米級顆粒，且均勻分布於催化劑中。
2. 雖然 Fe SACs@ZIF, Co SACs@ZIF 皆為微米級粒子，較奈米級粒子大，但因為基材表面積廣大、多孔的特性，內部孔洞也能進行反應，所以仍能維持催化劑的高活性。

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。

[討論]

1. 合成 ZIF 的單分散原子催化劑時，基材上殘留的鋅金屬會影響催化活性，因此我們另外嘗試以類石墨相氮化碳(N-doped carbon)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 N-doped carbon 的前驅物(石墨相氮化碳, g-C₃N₄)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

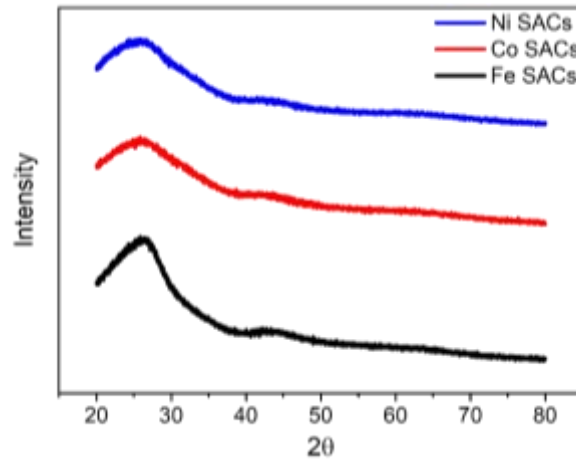


圖 10. Fe SACs@NC, Co SACs@NC, Ni SACs@NC 之 XRD 繞射圖。

[討論]

圖 10.中除了碳峰($2\theta \approx 27^\circ$ 、 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) EDS 檢測

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(%)	79.39	81.7	79.1
N(%)	20.53	18.2	20.5
金屬(%)	0.08	0.1	0.4

(四) SEM 影像

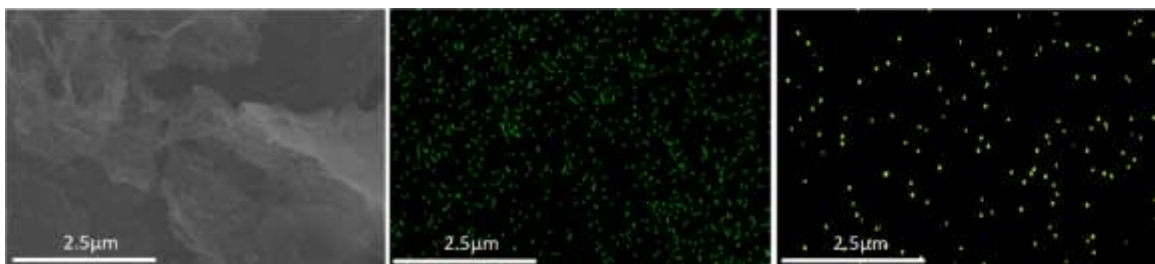


圖 11. Fe SACs@NC SEM(左)與 EDS(中：N、右：Fe)影像

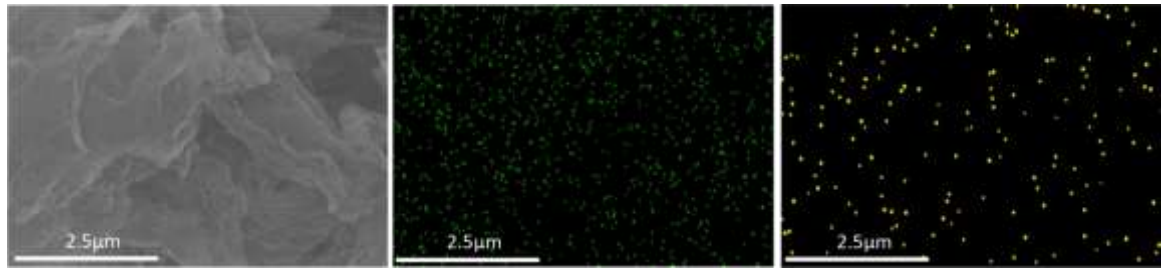


圖 12. Co SACs@NC SEM(左)與 EDS(中：N、右：Co)影像

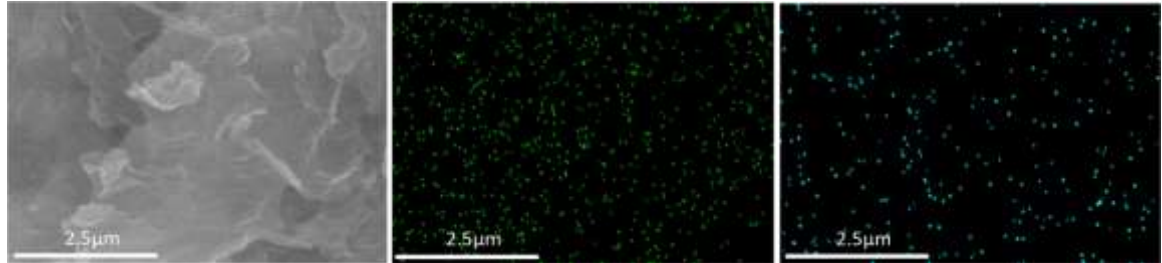


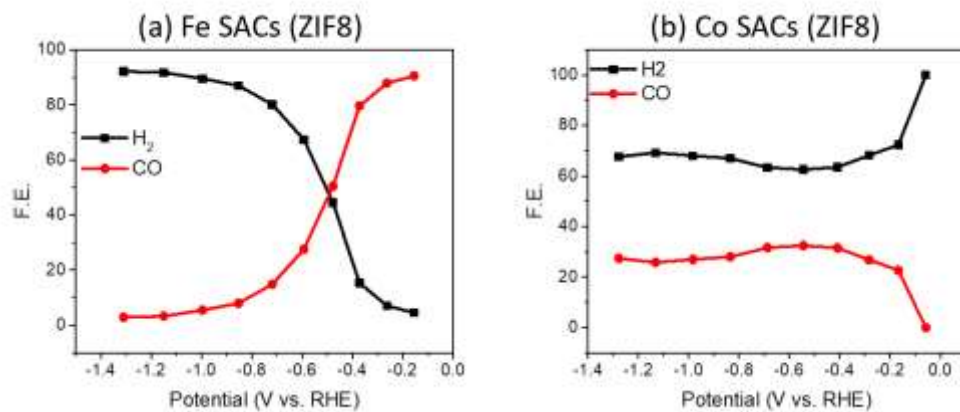
圖 13. Ni SACs@NC SEM(左)與 EDS(中：N、右：Ni)影像

[討論]

1. 由圖片可以看出，鐵、鈷、鎳粒子皆形成微米級顆粒，且均勻分布於催化劑中。
2. 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



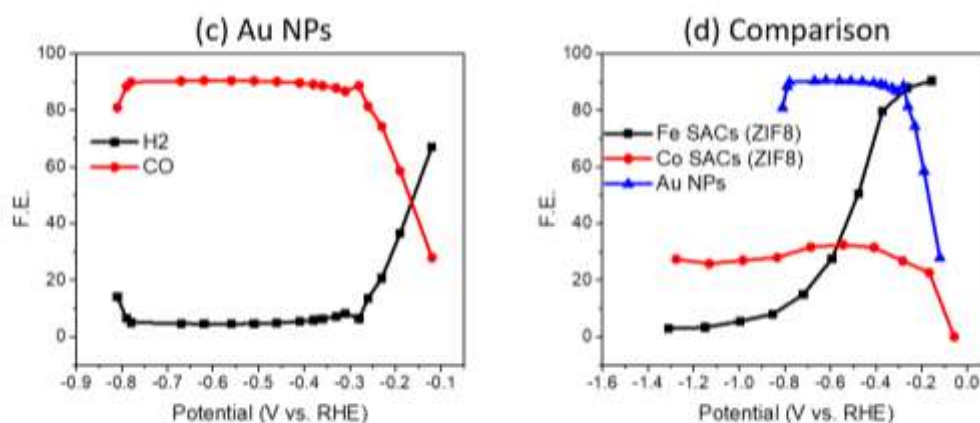


圖 14.沸石咪唑骨架金屬單分散原子催化劑電解還原產物的法拉第效率與電位關係圖。

圖(a)：FE SACS@ZIF；圖(b)：CO SACS@ZIF；圖(c)：金奈米粒；圖(d)為三者比較。

[討論]

1. FE SACS@ZIF 的產物法拉第效率(Faradaic 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 的電催化產物較無專一性，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. 由圖 14.(d)三種催化劑生成 CO 的 F.E.比較，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

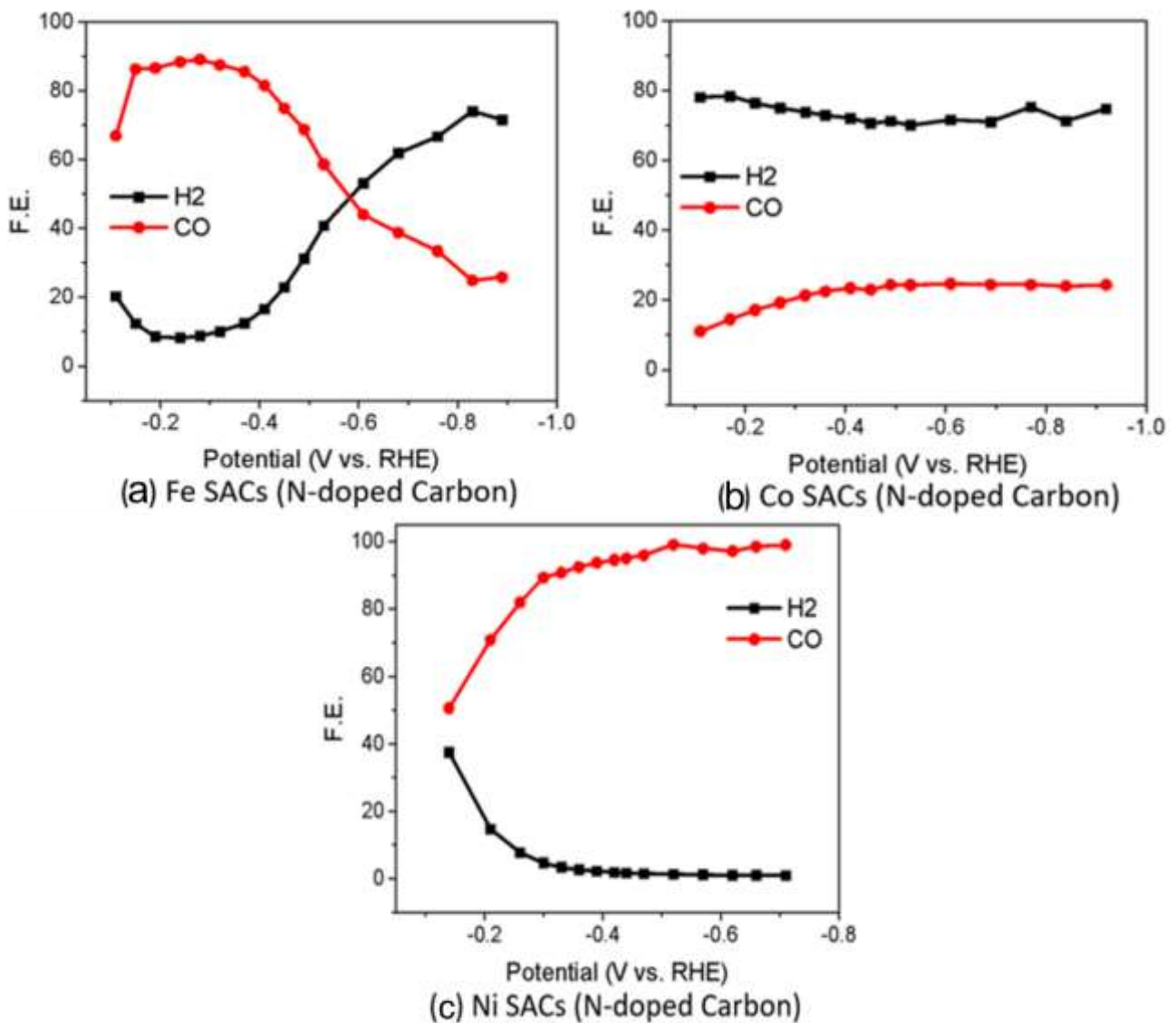


圖 15.類石墨相氮化碳單分散金屬原子催化劑電解還原產物的法拉第效率與電位關係圖。

圖(a)：Fe SACs@NC；圖(b)：Co SACs@NC；圖(c)：Ni SACs@NC

[討論]

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%。

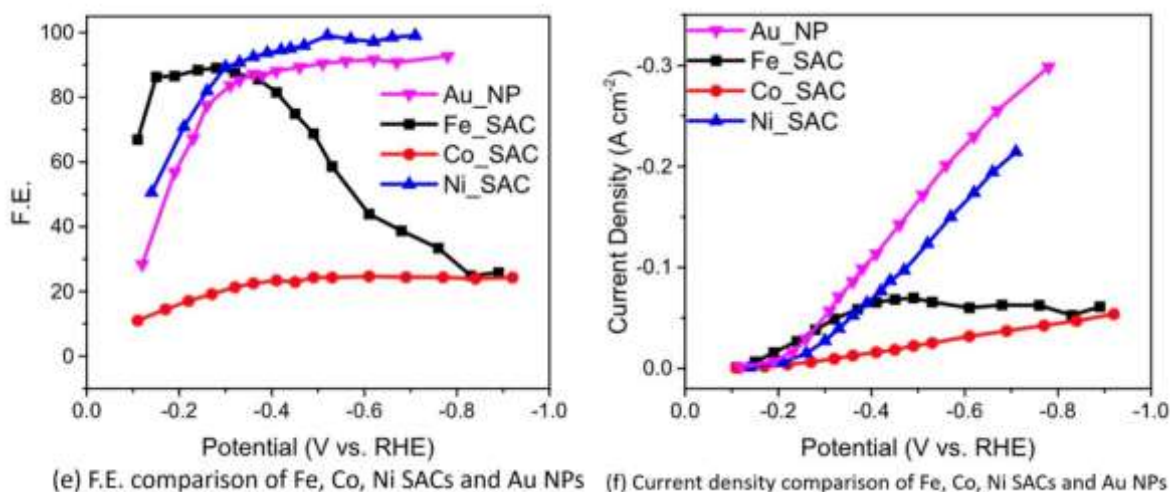


圖 16. 金奈米粒與 3 種 SACs@NC 電催化產 CO 的法拉第效率及電流密度比較圖。

[討論]

1. 由圖 16.(e) 各種催化劑產 CO 的法拉第效率比較，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%。
2. 由圖 16.(f) 各種催化劑的電流密度比較，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 的電流密度都略低於 Au NPs 的電流密度。

肆、 結論與應用

一、 結論

- (一) 金屬有機框架單分散原子材料作為還原二氧化碳的電催化劑，生成一氧化碳的法拉第效率與金屬及有機框架種類有關，金屬種類：鎳 > 鐵 > 鈷，有機框架種類：類石

墨相氮化碳 > 沸石咪唑骨架。

- (二) 兩種有機框架的鐵單分散原子催化劑在低電位生成 CO 的 F.E.均達 90%，但在高電位時三價鐵離子易被還原，失去催化生成 CO 的活性；鈷單分散原子催化劑生成 CO 的 F.E.則都在 30%以下；鎳單分散原子催化劑在中高電位時催化生成 CO 的 F.E.穩定且維持高活性。
- (三) 沸石咪唑骨架單分散金屬原子常被應用於電催化，然其基材會殘留鋅金屬而影響催化活性，類石墨相氮化碳(N-doped Carbon)單分散金屬原子則無此缺點，且整體的結晶性與導電性較好，電子較易轉移、反應較快，取金屬價態不易改變，能避免催化活性被破壞。
- (四) 本研究開發出以類石墨相氮化碳為前驅物之鎳單分散原子材料(Ni SACs@NC)作為還原二氧化碳的電催化劑，在任何電位下生成 CO 的 F.E.都優於金奈米粒子，尤其電位在-0.5V ~ -0.7V 時，生成 CO 的 F.E.更高達 97~99%。但在電流密度上仍然較標準的金奈米粒子差。
- (五) 氣體擴散電極(GDE)系統因能分隔氣液相，相較於傳統 Hcell，GDE 可解決二氧化碳溶解度低的問題，也能避免過多二氧化碳與電解液(碳酸氫鉀)酸鹼中和，幫助維持鹼性環境。
- (六) 各催化劑電解還原二氧化碳結果比較

1. 本研究各催化劑電解還原二氧化碳之結果比較(以法拉第效率為基準)

	最佳法拉第效率(%)	電壓(V)	電流密度(A/cm ²)
Fe SACs@ZIF	90	-0.2	-0.006
Co SACs@ZIF	30	-0.6	-0.004

	最佳法拉第效率(%)	電壓(V)	電流密度(A/cm ²)
Fe SACs@NC	90	-0.3	-0.05
Co SACs@NC	27	-0.5	-0.025
Ni SACs@NC	97	-0.5	-0.11

2. 本研究與各文獻材料電解還原二氧化碳之最佳結果比較

(1) 以效率為基準

	最佳法拉第效率(%)	電壓(V)	電流密度(A/cm ²)
Ni SACs@NC	97	-0.5	-0.11
Ag nano particles	60	-1.1	-
Fe ³⁺ -N-C/GDE	93	-0.45	0.1

二、 應用

- (一) 使用 Ni SACs@NC 電催化還原二氧化碳，在中電位(-0.5V)時生成 CO 的 F.E.即可接近 99 %，具有高產物專一性及高能源轉換率，且製作成本低。若能商業化量產，搭配非化石能源來電催化還原二氧化碳，必能達成碳排放量淨零的目標。
- (二) Ni SACs@NC 的高催化活性及高穩定性，也可應用於電催化分解空氣或水中的污染物。

三、 未來研究

- (一) 使用 XAS 鑑定材料，更進一步了解材料結構以及反應中金屬價數變化的情形。
- (二) 本實驗是在鹼性環境中進行電解，未來將調整電解液的 pH 值，篩選出最佳的電解環境。

伍、 參考文獻

1. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide Ruud Kortlever, Jing Shen, Klaas Jan P Schouten, Federico Calle-Vallejo, Marc TM Koper. The journal of physical chemistry letters 6 (20) 4073-4082, 2015
2. Insights into the electrocatalytic reduction of CO₂ on metallic silver surfaces Toru Hatsukade,^a Kendra P. Kuhl,^a Etosha R. Cave,^a David N. Abramo and Thomas F. Jaramillo^{*a}
3. Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO

Jun Gu¹, Chia-Shuo Hsu², Lichen Bai¹, Hao Ming Chen²*, Xile Hu¹*

4. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO₂ Reduction Using Two-Dimensional Materials Zhenyu Sun,¹* Tao Ma,¹ Hengcong Tao,¹ Qun Fan,¹ and Buxing Han²,*

5. Exclusive Ni–N₄ Sites Realize Near-Unity CO Selectivity for Electrochemical CO₂ Reduction Xiaogang Li,[†], || Wentuan Bi,[†], || Minglong Chen,[‡], || Yuexiang Sun,[†] Huanxin Ju,[§] Wensheng Yan,[§] Junfa Zhu,[§] Xiaojun Wu,[‡] Wangsheng Chu,[§] Changzheng Wu,^{*,†} and Yi Xie

【評語】 030007

本研究進行單分散原子電催化二氧化碳的還原反應，已進行 N-doped Carbon 為前驅物催化劑材料之製備、鑑定、及功能特性試驗。再進行電解還原二氧化碳的測試來獲取相關數據。

經氣體擴散電極(GDE)後是否仍為 CO_2 ？因使用氫氧化鉀為電解質，二氧化碳在 KOH 中將轉為 CO_3^{2-} 電解反應是利用二氧化碳的哪一種形態宜加釐清。因在研究過程還原產物的產生量很少，本研究擬以氣相層析分析還原產物，分離管柱及偵測器的選用影響很大，還有需不需要前濃縮才可測到，都是要注意的事項。