

2020 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

- 作品編號** 030030
- 參展科別** 化學
- 作品名稱** 發光基團與巴克球作為二氧化碳還原光觸媒之研究
- 得獎獎項** 大會獎：三等獎
美國材料資訊協會獎
- 就讀學校** 臺北市立第一女子高級中學
- 指導教師** 許名智、王立義
- 作者姓名** 解宛芸
- 關鍵詞** 發光基團、巴克球、二氧化碳還原

作者簡介



我是北一女中數理資優班的解宛芸，有幸高一就至臺大凝態研究中心進行專題研究，在不斷輪迴的實驗成功與失敗中，習得許多寶貴的相關知識，並學會克服挫折後成長。

感謝臺大凝態研究中心王立義教授，讓我進入實驗室學習；感謝王士豪學長，指導並協助我的實驗；感謝北一女中化學科許名智老師，在這兩年多以來各方面的諄諄教誨。

摘要

本研究使用巴克球 C_{60} 或巴克球衍生物 $PC_{61}BM$ 作為主催化劑，發光基團 DTBT 作為副催化劑，製成混摻催化劑並調控各種變因，進行光催化二氧化碳還原反應，期許能設計催化效果最佳之有機光觸媒，達到開發再生能源與減緩溫室效應之目標，甚至應用於殺菌與分解污染物等其他方面。

利用氣相層析儀進行二氧化碳還原產物之定性及定量分析，目前產物以一氧化碳為主、甲烷為輔，主、副催化劑混摻之產率優於單一催化劑，主催化劑選用 $PC_{61}BM$ 優於選用 C_{60} ，DTBT 與 $PC_{61}BM$ 混摻莫耳比為 1：1 時一氧化碳的產率最佳，而莫耳比為 2：1 時甲烷產率較佳。若在反應瓶中添加氫氣或增加水量，皆有助於提高甲烷的產率。在製程中添加奈米銀製成三元混摻元件，可大幅提升產率，是未來研究方向。

Abstract

Rising atmospheric levels of carbon dioxide and the depletion of fossil fuel reserves raise serious concerns about the effects on the global climate and future energy supply. Utilizing the solar energy to convert carbon dioxide into fuels could address both problems.

In this study, the photocatalysts on the reduction of carbon dioxide are prepared by using buckyball or PCBM blended with chromophore and nano silver to enhance the efficiency of photocatalytic reduction of carbon dioxide. Through the mechanism of this reaction, it can obviously reduce the carbon dioxide and obtain the products which are more useful, such as carbon monoxide and methane. Hence, it is feasible to slow down the greenhouse effect and the energy crisis. In addition, qualitative and quantitative analysis in the study was carried out by gas chromatography.

In conclusion, I found out that blending the same amount of PCBM, DTBT, and nano silver in mole as photocatalysts can reach the highest yield of both carbon monoxide and methane. In the future, I will keep designing different catalysts on photocatalytic reduction of carbon dioxide in order to find the most effective way to turn carbon dioxide into other organic matter.

一、前言

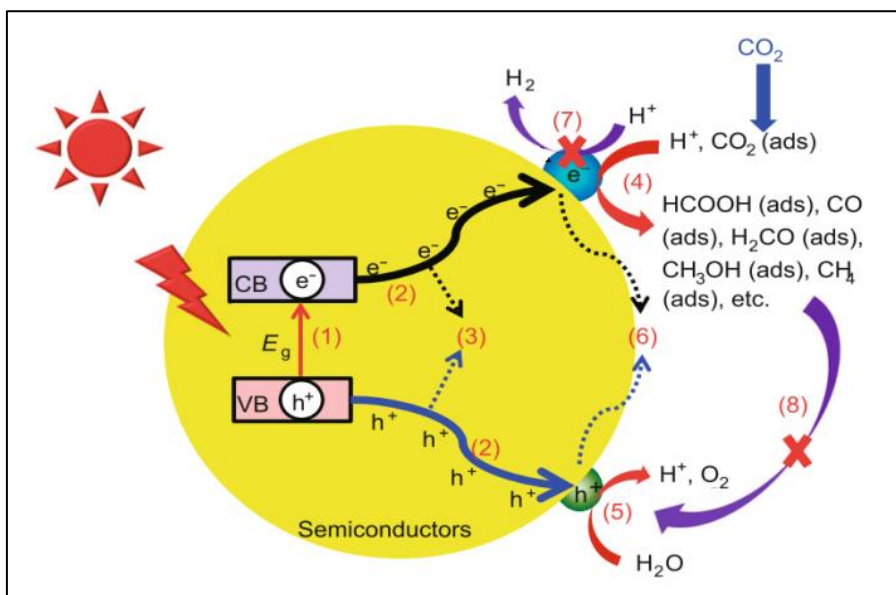
(一)、研究動機

自十八世紀工業革命以來，科技蓬勃發展，人類對於化石燃料的需求與日俱增，然而化石燃料是有限的資源，無法永續使用，我們終究要正視地球的資源一天天減少的事實，再加上大量使用化石燃料加劇了溫室效應，日益嚴重的全球暖化帶來了越來越頻繁且嚴重的災害，這也是我們不能逃避的問題。因此尋找合適的替代能源，並試圖減緩接踵而至的氣候災害，是人類非常迫切的課題。替代能源包括太陽能、生質能、風力、海洋能以及地熱等等，其中以太陽能最為取之不盡且用之不竭，並擁有相當強的能量，是近年來各國研究單位所重視的研究方向。因此本研究利用光觸媒還原二氧化碳之機制，期望能設計出效果最佳之催化劑，並以太陽光作為能量來源，將二氧化碳還原產生高附加價值之產物，以緩解溫室效應與化石燃料貧乏之問題。

本研究將巴克球或巴克球衍生物泛用導電材料、與作為染料之發光基團混摻使用，仿照太陽能電池之原理製成光觸媒元件，探討依不同比例混合所製成之元件，作為二氧化碳還原反應光觸媒對於產率之影響。另外，因為目標是未來能使用取之不盡、用之不竭的太陽光作為能量來源，以有效降低成本，所以本研究同時以氙燈模擬太陽光，作為墓遷的能量來源。而有機催化劑的部分，亦能透過化學合成的方式，改良光觸媒的結構設計，有助於大大提升二氧化碳還原之轉換率或產率。除此之外，將有機與無機催化劑合併使用，將基本的二元混摻系統升為三元，以達到最佳成果。若能達成本研究之目的，並大力推廣，那往後不只能夠減少人類燃燒化石燃料所排放之二氧化碳，只要搭配適當的光催化劑並給予照射足夠時間的太陽光，即可產生更高附加價值的經濟燃料，實是人類一大福祉。

(二)、研究原理

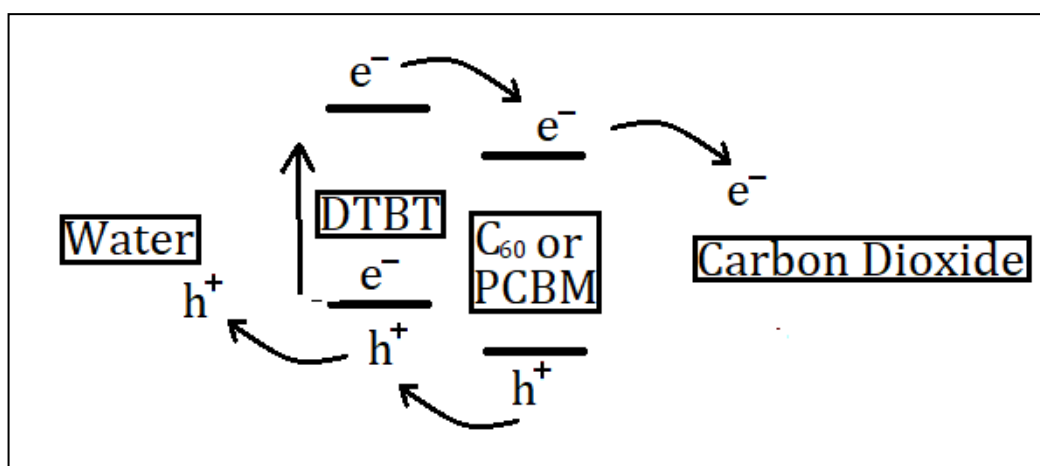
由於光觸媒還原二氧化碳之反應機制(如圖一所示)，是利用半導體材料照光後，產生一個受庫倫作用力所牽引之電子-電洞對，並透過擴散作用移動至半導體表面，電子於表面與二氧化碳作用可能產生一氧化碳(CO)、甲烷(CH₄)、乙烷(C₂H₆)以及甲醇(CH₃OH)、乙醇(C₂H₅OH)和丙酮(C₃H₆O)等產物，電洞則會移至催化劑表面與水反應生成氧氣。



圖一 光觸媒還原二氧化碳之反應機制圖

有研究團隊於 2018 年，將最常應用於高分子太陽能電池中作為電子受體材料的 $PC_{61}BM$ 進行二氧化碳電化學還原反應，得到少量的甲酸為產物。截至目前，尚無使用 C_{60} 催化二氧化碳光還原反應之報導。而在本研究中，除了使用 C_{60} 衍生物 $PC_{61}BM$ 之外亦擴充碳材的選擇，使用 C_{60} 本身作為 CO_2 光驅動反應的催化劑。由於 C_{60} 球體具有對稱性球體結構，其吸光範圍大都侷限於紫外光區，難以利用可見光區之光能產生激子，因此亦將有機共軛發光基團(Chromophore)與其混用，增加吸光能力。

而以半導體(C_{60} 、 $PC_{61}BM$)作為主催化劑，再將發光基團(DTBT)作為副催化劑摻入混合，其反應機制(如圖二所示)是利用兩者間不同的氧化還原電位，排列形成如電子樓梯般的途徑，使電子更容易到達二氧化碳表面，並將其還原，進而得到其他更有附加價值的產物。



圖二 主副催化劑參與二氧化碳還原反應機制圖

而以往類似的研究多半以無機化合物作為催化劑，並以電能作為能源，本研究則使用發光基團與巴克球或巴克球衍生物之混合物，取代造價較為昂貴的氧化金屬或硫化金屬，並期許能以太陽光作為能量來源，希望以較低成本但取得更高附加價值的產物與轉換效率。

(三)、研究目的

1. 合成發光基團 Dithiophene benzothiadiazole (DTBT)作為副催化劑。
2. 以 C60、PC61BM 與 DTBT 為材料，設計二氧化碳還原反應之半導體光觸媒。
3. 比較單一催化劑、C60 與 DTBT、PC61BM 與 DTBT 混摻光觸媒元件進行二氧化碳還原反應之產率。
4. 探討主、副催化劑混摻比例對光觸媒催化二氧化碳還原產率的影響。
5. 探討水量改變對光催化二氧化碳還原產物一氧化碳和甲烷產率的影響。
6. 探討添加氫氣與否對光催化二氧化碳還原產物一氧化碳和甲烷產率的影響。
7. 探討加入奈米銀製成三元光觸媒元件對光催化二氧化碳還原產率的影響。

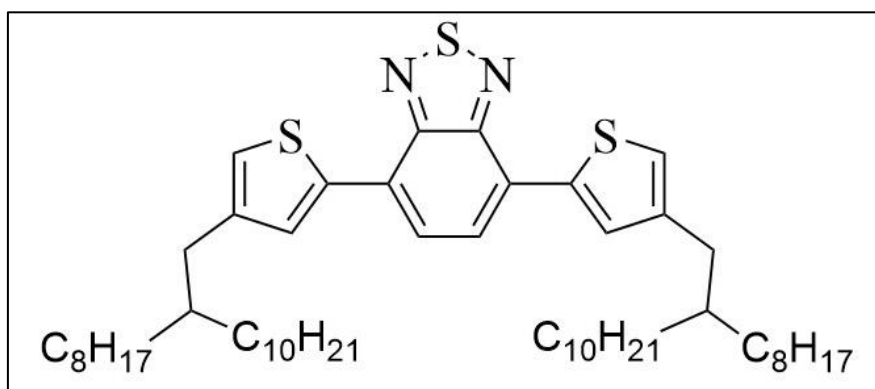
二、研究方法或過程

(一)、研究設備及器材

1. 研究設備：
 - (1) 超音波震盪機
 - (2) 氣相層析儀(SRI-GC)
 - (3) 氙氣燈(Xe lamp)
 - (4) 真空烘箱
2. 器材：
 - (1) 2×2公分之塑玻璃
 - (2) 真空球
 - (3) 微量吸量管(Micropipette)
 - (4) 5毫升氣密針

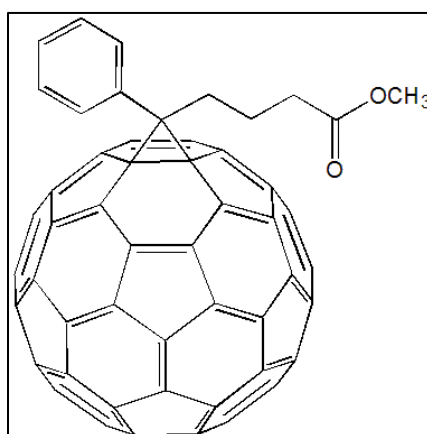
(二)、藥品

1. 巴克球 Fullerene (C_{60})，分子量 720
2. 發光基團 Dithiophene benzothiadiazole(DTBT) ，分子量 860



圖三 發光基團 Dithiophene benzothiadiazole(DTBT)

3. [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester([60]PCBM) ，分子量 910



圖四 [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)

4. 奈米銀 Ag，原子量 108
5. 乙醇 Ethanol(EtOH)
6. 去離子水(DI water)
7. 氯苯 Chlorobenzene(PhCl)
8. 丙酮 Acetone
9. 異丙醇 Isopropanol

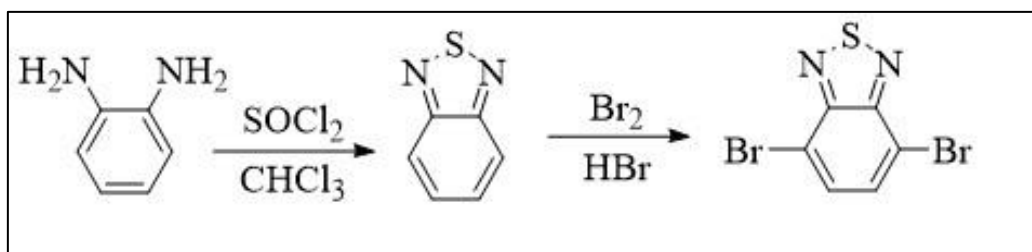
(三)、研究方法

1. 合成發光基團 Dithiophene benzothiadiazole (DTBT)。
2. 製備光觸媒元件。
3. 進行二氧化碳光催化還原反應。
4. 產物檢測與產率計算。

(四)、步驟

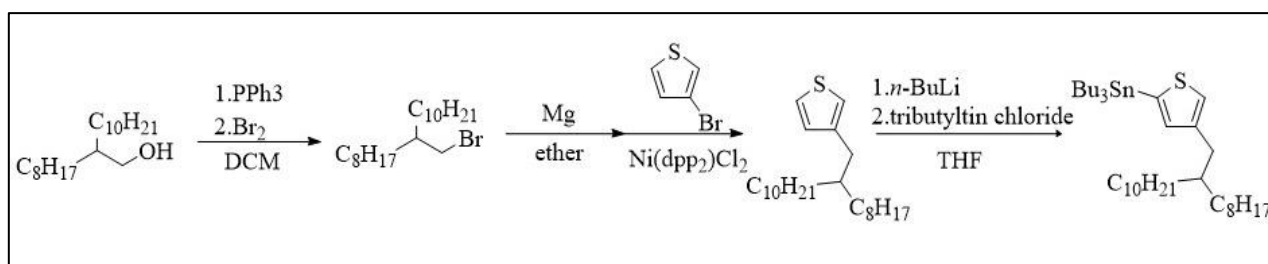
1. 合成發光基團 Dithiophene benzothiadiazole (DTBT)

(1) 如反應式一，以氯化亞砷試劑(Thionyl chloride reagent)將雙胺苯進行硫環化，再以溴水將硫環化之雙胺苯進行雙邊溴化。



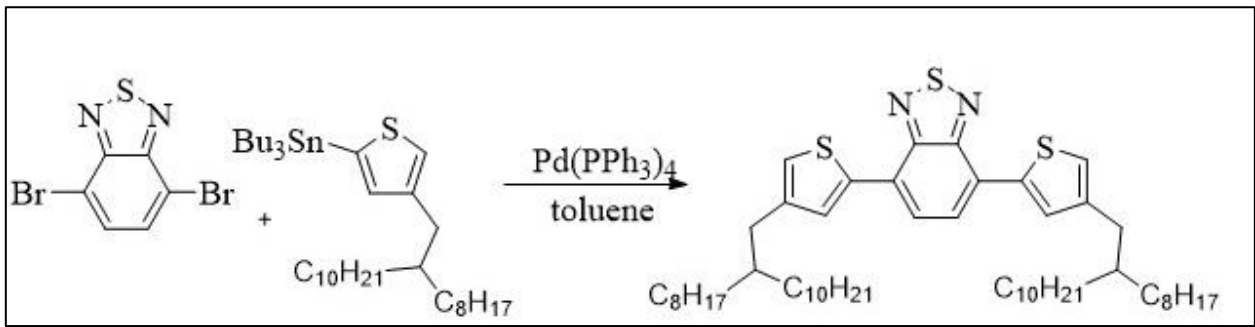
反應式一：雙胺苯硫環化以及雙邊溴化

(2) 如反應式二，要將帶有羥基之碳鏈 ($C_{20}H_{41}OH$) 進行雙分子親核取代 (S_N2) 之溴化反應，再以鎂片製成格里納試劑 (Grignard reagent)，將已完成溴化之碳鏈接入噻吩 (Thiophene)，並以正丁基鋰 ($n-BuLi$) 將二號位子加上正電後，再加入三丁基錫氯試劑 (Tributyltin chloride reagent) 進行錫化。



反應式二：碳鏈溴化、接入噻吩以及錫化

(3) 如反應式三，以四(三苯基膦)鈀 ($Pd(pph_3)_4$) 作為催化劑，將前二步驟所製備而得之產物，進行施蒂勒偶合反應 (Stille coupling)，將兩者相連接，便能得到最終之目標產物——發光基團 Dithiophene benzothiadiazole (DTBT)。



反應式三：將反應式一及反應式二之產物連接成發光基團 DTBT

2. 製備光觸媒元件

(1) 製備 DTBT、C₆₀與 PC₆₁BM 單一材料光觸媒元件：

A. 如表一所列重量，分別秤量 DTBT、C₆₀與 PC₆₁BM。

表一：DTBT、C₆₀與 PC₆₁BM 秤量的重量

DTBT(mg)	C ₆₀ (mg)	PC ₆₁ BM(mg)
4.3	3.6	4.6

B. 將三種材料分別加入三個樣品瓶中。

C. 分別加入 0.2mL 氯苯(PhCl)於樣品瓶中，作為溶劑。

D. 以超音波震盪機震盪約 1 小時，使其均勻混合。

E. 以微量吸量管吸取混合液，滴至塑玻璃上 (Drop-casting 製程) 後，自然風乾一天。

F. 將風乾後的元件放入真空球或真空烘箱中抽真空。

(2) 製備 DTBT 與 C₆₀ 混摻的複合光觸媒元件：

A. 將 DTBT 與 C₆₀ 依表二所列重量分別秤重。

表二：DTBT：C₆₀ 莫耳數比 0.7:1 時秤量的重量。

DTBT：C ₆₀ 莫耳數比	DTBT(mg)	C ₆₀ (mg)
0.7:1	2.9	3.6
0.7:1	1.2	1.4

B. 秤量規劃量的 DTBT 分別加入各樣品瓶中。

C. 秤量規劃量的 C₆₀ 加入已裝有 DTBT 的樣品瓶中。

D. 在樣品瓶中加入 0.2mL 氯苯 (PhCl) 作為溶劑。

- E. 以超音波震盪機震盪約 1 小時，使其均勻混合。
- F. 以微量吸量管吸取混合液，滴至塑玻璃上 (Drop-casting 製程) 後，自然風乾一天。
- G. 將風乾後的元件放入真空球或真空烘箱中抽真空。

(3) 製備 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻之光觸媒元件：

- A. 將 DTBT 與 PC₆₁BM 依表三所列重量分別秤重。

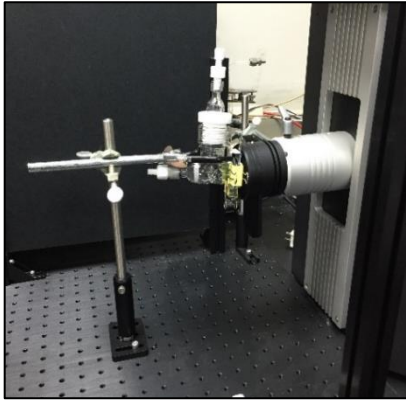
表三：DTBT：PC₆₁BM 不同莫耳比所需之量

DTBT：PC ₆₁ BM 莫耳數比	DTBT(mg)	PC ₆₁ BM(mg)
0.7:1	2.9	4.6
0.7:1	1.2	1.8
1:1	1.7	1.8
1.5:1	2.6	1.8
2:1	3.4	1.8
0.5:1	0.9	1.8

- B. 秤量規劃量的 DTBT 分別加入各樣品瓶中。
- C. 秤量規劃量的 PC₆₁BM 加入已裝有 DTBT 樣品瓶中。
- D. 分別加入 0.2mL 氯苯 (PhCl) 於樣品瓶中，作為溶劑。
- E. 以超音波震盪機震盪約 1 小時，使其均勻混合。
- F. 以微量吸量管吸取混合液，滴至塑玻璃上 (Drop-casting 製程) 後，自然風乾一天。
- G. 將風乾後的元件放入真空球或真空烘箱中抽真空。

3. 進行二氧化碳光催化還原反應

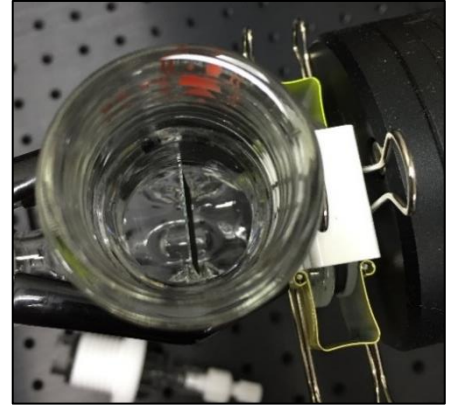
- (1) 將製備完成的光觸媒元件放入反應瓶中，並加入0.2 mL去離子水，作為電洞受體。



氙燈與反應瓶



反應瓶近圖



反應瓶內部

- (2) 以極高純度二氧化碳氣體清除反應瓶內空氣(Purge)，使反應瓶內充滿二氧化碳氣體。
- (3) 以 5 mL 氣密針取樣 3 mL 反應瓶內氣體，注入氣相層析儀(GC)中，測量反應前各氣體的含量作為背景值。
- (4) 將作為光源之氙燈的光強度調至一個太陽光，照射玻璃基材上的光觸媒，持續照光24小時，進行二氧化碳光催化還原反應。

4. 產物檢測與產率計算

- (1) 氣體之定性及定量分析：

將不同配置的氣體鋼瓶依次注入氣相層析儀(GC)中，逐一進行定性及定量分析。

- (2) 產物檢測：

完成定性及定量分析後，將照光反應 24 小時之產物，以 5 mL 氣密針取樣 3 mL，注入氣相層析儀(GC)中，鑑定產物及計算產量、產率。

- (3) 產率計算：

產率計算方式為「GC 圖之曲線所圍之面積」÷「定量分析圖直線斜率」×「反應瓶之容積」÷「定溫定壓下氣體莫耳體積」÷「催化劑之質量」÷「24 小時」，故本研究所選擇單位為 $\mu\text{mole} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。

5. 探討加入氫氣對還原產率的影響

- (1) 選用 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳數比為1：1(重量分別為1.7mg及1.8mg) 的光觸媒元件，以上述之方法進行二氧化碳光催化還原反應。
- (2) 改變反應條件，在灌入二氧化碳之後，再以氣密針注入3mL氫氣，才照光進行反應。

6. 探討水量對還原產率的影響

- (1) 選用 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳數比為1：1(重量分別為1.7mg及1.8mg) 的光觸媒元件，以上述之方法進行二氧化碳光催化還原反應。
- (2) 改變反應條件，將原本加入0.2 mL去離子水，分別改為加入 0.8 mL 及 2.0 mL去離子水，照光進行反應。

7. 探討加入奈米銀之元件進行反應對產率之影響

- (1) 製備 DTBT 與 PC₆₁BM 與 Ag 混摻之光觸媒元件：

表四：DTBT、PC₆₁BM 與 Ag 混摻所需之量

DTBT(mg)	PC ₆₁ BM(mg)	Ag(mg)
1.7	1.8	0.2

- A. 稱量 1.0mg 之 Ag 加入樣品瓶一中，並加入 1mL 氯苯 (PhCl)。
- B. 將樣品瓶一以超音波震盪機震盪 1.5 小時。
- C. 稱量規劃量的 DTBT 與 PC₆₁BM 加入樣品瓶二中。
- D. 樣品瓶一震盪 1.5 小時後，取其中 0.2 mL 加入樣品瓶二。
- E. 將樣品瓶二以超音波震盪機震盪約 1 小時，使其均勻混合。
- F. 以微量吸量管吸取混合液，滴至塑玻璃上 (Drop-casting 製程) 後，自然風乾一天。
- G. 將風乾後的元件放入真空球或真空烘箱中抽真空。
- H. 將製備完成的光觸媒元件放入反應瓶中，進行二氧化碳光催化還原反應。

(2) 製備 Ag 旋轉塗布於 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻元件上之光觸媒元件：

- A. 製備 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1:1 混摻之光觸媒元件
- B. 秤量 2.0mg 之 Ag 加入樣品瓶中，並加入 2mL 乙醇 (EtOH)。
- C. 以超音波震盪機震盪約 1 小時，使其均勻混合。
- D. 將瓶中溶液旋轉塗布 (Spin-coating 製程) 於 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1:1 混摻元件上，並改變轉速與時間等變因，如表五所示。

表五：Spin-coating 不同轉速與塗布時間

轉速(rpm)	時間(sec)
800	180
1000	60

- E. 自然風乾一天。
- F. 將製備完成的光觸媒元件放入反應瓶中，進行二氧化碳光催化還原反應。

三、研究結果與討論

(一)、合成發光基團 Dithiophene benzothiadiazole (DTBT)

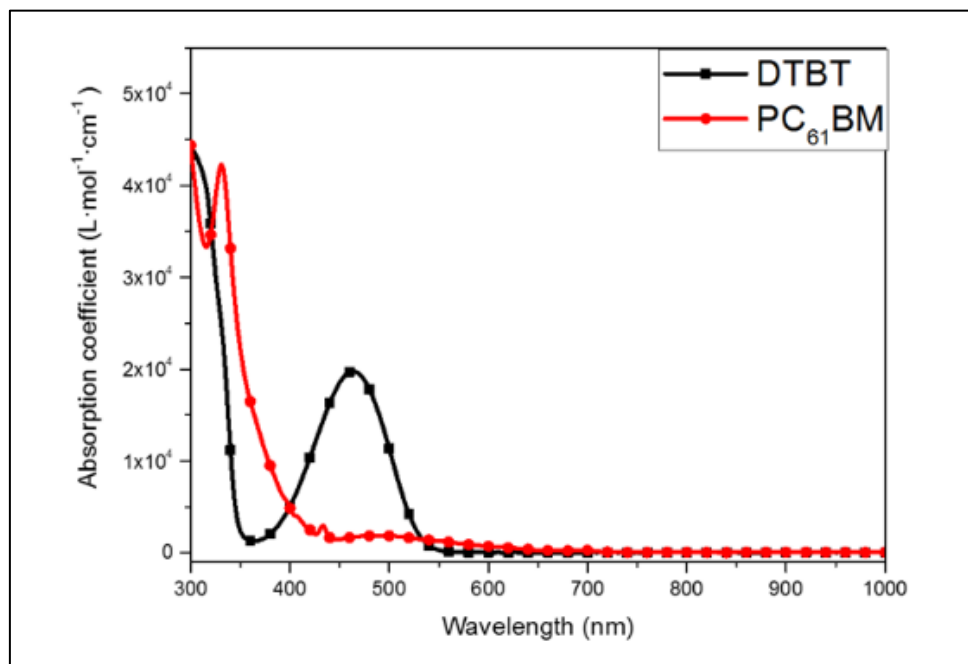
1. 研究結果：

- (1) 合成所得之發光基團DTBT為螢光橘色、且十分黏稠之液體，如圖五照片所示。



圖五 發光基團 DTBT

(2) DTBT的吸收光譜圖如圖六黑線所示，在350 nm以下、與350 nm至550 nm之間，各有一個相當顯著之吸收峰。



圖六 PC₆₁BM 與 DTBT 發光基團的吸收光譜圖

(3) 表六為DTBT之最高占據分子軌域 (HOMO)、最低未占分子軌域 (LUMO)與能隙 (Energy gap)。

表六：DTBT、PC₆₁BM 與 C₆₀ 的分子能階 (HOMO、LUMO) 與能隙(Eg)

Compound	HOMO	LUMO	Eg
DTBT	-5.30 eV	-3.00 eV	2.3 eV
PC ₆₁ BM	-6.47 eV	-3.67 eV	2.8 eV
C ₆₀	-5.87 eV	-4.18 eV	1.7 eV

2.討論：

(1) 本研究合成所得的發光基團DTBT為螢光橘色膠體，吸收光譜圖(圖六)顯示：DTBT在350nm以下與460nm附近(350nm至550nm之間)各有一個明顯的吸收峰；而主催化劑PC₆₁BM僅在波長400nm以下的紫外光區有吸收峰。太陽光主要是波長390nm至700nm之間的可見光，因此主催化劑PC₆₁BM無法有效吸收太陽光，而發光基團DTBT做為副催化劑，則能有效吸收太陽光而使電子激發至高能

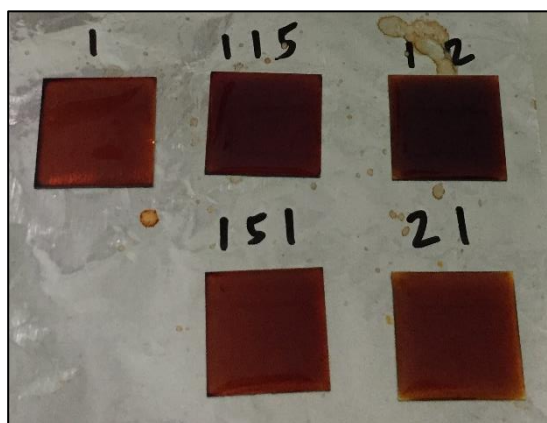
階。

- (2) 發光基團DTBT的激發電子可轉移至主催化劑PC₆₁BM或C₆₀，然後電子再轉移至二氧化碳使其還原，由表六可以看見：PC₆₁BM的LUMO比C₆₀的LUMO能階高，且PC₆₁BM的能隙比C₆₀的能隙大，所以主催化劑選用PC₆₁BM比選用C₆₀的效果佳。
- (3) 由表七結果得知，單獨使用主催化劑PC₆₁BM或C₆₀完全沒有光催化效果，因為他們幾乎不吸收可見光，而單獨使用DTBT雖然有催化效果，但效果不佳，唯有將發光基團DTBT作為副催化劑，與主催化劑PC₆₁BM或C₆₀混摻製成光觸媒，才能有效進行光催化二氧化碳還原反應。

(二)、製備光觸媒元件

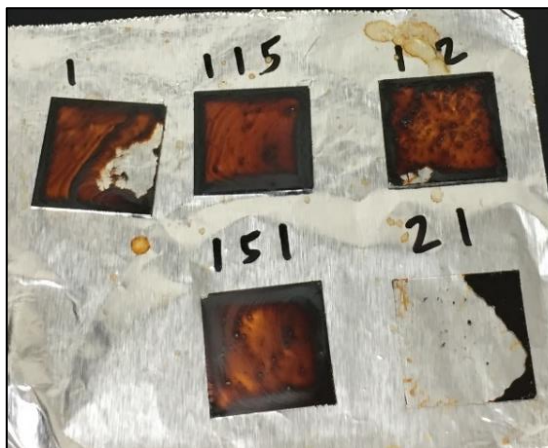
1.研究結果：

- (1) 超音波震盪後的溶液，以滴落塗布(Drop-casting 製程)之方式，塗布在塑玻璃上，如圖七所示。



圖七 Drop-casting 後尚未風乾之元件半成品

(2) 塗布後，風乾一天並抽真空完成的元件，如圖八所示。



圖八 風乾後並抽完真空之元件成品

2. 討論：

混摻副催化劑 DTBT 與主催化劑 $PC_{61}BM$ 或 C_{60} ，並以氯苯作為溶劑，所配置的混合溶液，以超音波震盪約 1 小時之後，混合得非常均勻。再用微量吸量管(Micropipette) 吸取、以滴落塗布 (Drop-casting 製程) 均勻滴布在塑玻璃片上，如圖七所示。自然風乾一天後秤重，扣除塑玻璃片重量，所秤得的淨重略大於原本規劃的催化劑重量，這是因為溶劑殘留的緣故，因而需要再將風乾後的元件抽真空以完全除去溶劑。最後製成的光觸媒元件，如圖八所示。

(三)、二氧化碳光催化還原反應

1. 單一材料催化劑的產率比較

(1) 研究結果：

- A. 分別將等莫耳數的 DTBT、 C_{60} 與 $PC_{61}BM$ 製成單一材料光觸媒元件，並各自進行 24 小時光催化二氧化碳還原反應。反應完成後，將產物以氣密針取樣 3 mL 注入氣相層析儀(GC)中分析，再將所得結果換算成產率並製成表格以便比較。
- B. 由表七可以看見：單一材料光觸媒的催化效率非常差，單獨使用 DTBT，只有微量的一氧化碳和極微量的甲烷生成，單獨使用 C_{60} 或 $PC_{61}BM$ ，則幾乎沒有光催化效果。

表七：DTBT、C₆₀、單一材料光觸媒的光催化產率

Catalysts	Catalysts Weight(mg)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
DTBT	4.3	15.55	0.04
C ₆₀	3.6	≐0	≐0
PC ₆₁ BM	4.6	≐0	≐0

(2) 討論：

根據表七，C₆₀、PC₆₁BM 單獨做為光觸媒使用時，幾乎沒有光催化效果，儀器無法偵測到一氧化碳或甲烷的生成。而單獨使用 DTBT 製成的光觸媒，僅有些微催化效果，一氧化碳產率為 15.55 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，甲烷產率為 0.04 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。

2. 以 C₆₀ 或 PC₆₁BM 作為二氧化碳還原反應主催化劑之比較

(1) 研究結果：

- A. 分別將 C₆₀ 與 DTBT、PC₆₁BM 與 DTBT 以莫耳比 0.7:1 混合，並各自進行 24 小時之光催化二氧化碳還原反應。反應完成之後，將產物以氣密針取樣 3 mL 注入氣相層析儀(GC)中分析，再將所得結果換算成產率並製成表格。
- B. 由表八可以看見：不論是一氧化碳或甲烷之產率，皆是 PC₆₁BM 與 DTBT 組較 C₆₀ 與 DTBT 組為高。

表八：DTBT 與 C₆₀ 混摻組和 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻組之產率

Catalysts	Catalysts Weight(mg)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
DTBT + C ₆₀ (0.7:1)	6.5	57.38	0.09
DTBT + PC ₆₁ BM (0.7:1)	7.5	66.55	0.19

(2) 討論：

- A. 將主、副催化劑混摻後，光催化效果大增。如表八所示，主、副催化劑以莫耳數比 0.7:1 混摻製成光觸媒元件，比較 DTBT 與 C₆₀ 混摻組以及 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻組，兩組照光

進行二氧化碳還原後的主要產物，均為一氧化碳及甲烷。

- B. 比較生成物一氧化碳的產率：DTBT 與 C₆₀ 混摻之元件進行反應所得的一氧化碳產率為 57.38 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，而 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻之元件的一氧化碳產率為 66.55 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。以 PC₆₁BM 當主催化劑比以 C₆₀ 當主催化劑，一氧化碳產率高出 9.17 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
- C. 比較生成物甲烷的產率：DTBT 與 C₆₀ 混摻之元件進行反應所得的甲烷產率僅有 0.09 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，而 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻之元件卻能達到 0.19 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。以 PC₆₁BM 當主催化劑甲烷產率約為以 C₆₀ 當主催化劑甲烷產率的 2.1 倍。

3. 單位面積上塗佈催化劑的重量對還原產率的影響

(1) 研究結果：

- A. 由於考量到之後會調整主副催化劑之莫耳比例，本研究為了避免因比例導致催化劑的量超過 2×2 公分之塑玻璃所能承載之上限，故而決定進行減量。
- B. 由表九可以看見：塗布之催化劑量控制在 5mg 以內之元件進行反應所得之產率，較催化劑量控制在 10mg 以內之元件更高。
- C. 無論塗布催化劑的重量多寡，DTBT 與 PC₆₁BM 混摻組的一氧化碳產率與甲烷產率皆較 DTBT 與 C₆₀ 混摻組為高，故本研究將選用 PC₆₁BM 作為主催化劑，繼續進行後續研究。

表九：DTBT 與 C₆₀ 組和 DTBT 與 PC₆₁BM 組減量前後之產率

Catalysts	Catalysts Weight(mg)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
DTBT + C ₆₀ (0.7:1)	6.5	57.38	0.09
DTBT + C ₆₀ (0.7:1)	2.6	59.59	0.02
DTBT + PC ₆₁ BM(0.7:1)	7.5	66.55	0.19
DTBT + PC ₆₁ BM(0.7:1)	2.9	88.68	0.32

(2) 討論：

- A. 光催化生成物產率是以單位質量催化劑照光反應 24 小時所得之產物莫耳數表示，因此本研究探討單位面積上塗布的催化劑重量對還原產率的影響：仍然維持主、副莫耳數比為 0.7 : 1 混摻製成光觸媒元件，但將重量減為原來的 0.4 倍，DTBT 與 C₆₀ 混摻之光觸媒元件重量由 6.5 mg 減為 2.6 mg，DTBT 與 PC₆₁BM 混摻之光觸媒元件重量由 7.5 mg 減為 2.8 mg。
- B. 根據表九的結果，減量後，DTBT 與 C₆₀ 混摻之元件的一氧化碳產率從 57.38 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 提升至 59.59 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，增加 2.21 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，甲烷產率則從 0.09 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 降至 0.02 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
- C. 根據表九的結果，減量後，DTBT 與 PC₆₁BM 混摻之元件的一氧化碳產率由 66.55 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 提升至 88.68 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，增加了 22.13 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，而甲烷產率則從 0.19 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 提升至 0.32 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，增加了 0.13 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
- D. 因為光催化二氧化碳還原反應僅在催化劑的表面進行，塗布層過厚會造成內層催化劑無法有效作用，塗布稀薄反而使單位質量催化劑有較高的產率，因此本研究的後續實驗都是以稀薄塗布進行，且選用效率較佳的 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻之元件進行研究。

4. 主、副催化劑混摻莫耳數比例對二氧化碳還原產率的影響

(1) 研究結果：

- A. 不同的主、副催化劑的混摻比例，會造成薄膜型態的不同，因此本研究改變主副催化劑混摻比例，探討其對二氧化碳還原產率的影響。

表十：不同莫耳比之 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻組之產率

DTBT 和 PC ₆₁ BM 的莫耳數比	Catalysts Weight(mg)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
0.5 : 1	2.7	51.46	0.30
0.7 : 1	2.9	88.68	0.32
1 : 1	3.5	92.23	0.25

DTBT 和 PC ₆₁ BM 的莫耳數比	Catalysts Weight(mg)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
1.5 : 1	4.4	67.34	0.23
2 : 1	5.2	6.27	0.41

- B. 由表十可以看見：主、副催化劑的混摻莫耳比為 1:1 時，其一氧化碳產率最高、而莫耳比偏離 1:1 時，一氧化碳產率均降低。
- C. 由表十可以看見：主、副催化劑的混摻莫耳比對甲烷產率的影響沒有規律性，本實驗組別中以莫耳比 2:1 組的甲烷產率最高、莫耳比 1.5:1 組的甲烷產率最低。

(2) 討論：

- A. 主、副催化劑的混摻比例不同，會造成薄膜型態的改變，因此本研究改變副催化劑 DTBT 與主催化劑 PC₆₁BM 的混摻比例，分別為 0.5:1、0.7:1、1:1、1.5:1、2:1，以探討其對二氧化碳還原產率的影響。
- B. 由表十可知，DTBT 和 PC₆₁BM 等莫耳數混摻，也就是主、副催化劑的混摻莫耳數比為 1:1 時，其一氧化碳產率最高，高達 $92.23\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，而莫耳數比偏離 1:1 時，一氧化碳產率均降低。
- C. 由表十可知，DTBT 和 PC₆₁BM 的混摻莫耳數比對甲烷產率有影響，但沒有規律性變化，本實驗組別中以莫耳比 2:1 組的甲烷產率最高，產率為 $0.41\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，莫耳比 1.5:1 組的甲烷產率最低。
- D. 實驗結果中，並非提高 DTBT 的比例便能提高產率，因為 DTBT 主要是做為副催化劑，利用它有效吸收太陽光，激發出電子轉移至主催化劑 PC₆₁BM，而主催化劑 PC₆₁BM 再傳遞電子給二氧化碳，本實驗固定主催化劑 PC₆₁BM 的莫耳數，而副催化劑 DTBT 的莫耳數由 0.5 倍增至 1 倍時，生成二氧化碳的量隨著增加，然而副催化劑 DTBT 的莫耳數由 1 倍增至 2 倍時，生成二氧化碳的量不再增加，反而因催化劑總重量增加，而使得計算得的產率降低。

- E. 光催化二氧化碳還原反應之甲烷產率仍然偏低，為提高甲烷產率，本研究在進行二氧化碳光催化還原反應的既有條件外，又調控其他變因，期望能有所突破。

5. 加入氫氣對還原產率的影響

(1) 研究結果：

- A. 氫氣可以作為氫原子之來源，可能與還原之二氧化碳反應，產生碳氫化合物之產物，因此本研究在既定反應條件下，額外加入微量氫氣，以探討氫氣有無對二氧化碳還原產率的影響。
- B. 由表十一可以看見：同樣使用 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1：1 之元件光催化進行二氧化碳還原反應，有添加 3.0 mL 氫氣的組別，其一氧化碳產率下降 $15.07 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ；甲烷產率則增加 $0.42 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，約為原本的 2.7 倍。

表十一：DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1：1，加氫對產率的影響

H ₂ (mL)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
0	92.23	0.25
3.0	77.16	0.67

(2) 討論：

- A. 光催化二氧化碳還原最容易生成的產物是一氧化碳，為了增加甲烷產率，本研究選擇在反應瓶內加入少量氫氣，以增加氫原子的來源，期望能提升甲烷之產率。
- B. 根據表十一，以 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1：1 混摻之元件進行光催化二氧化碳還原反應，添加少量氫氣後，一氧化碳產率由 $92.23 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 減少為 $77.16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ；甲烷產率由 $0.25 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 增加為 $0.67 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
- C. 甲烷產率微量增加，但增幅很大，可知氫氣之添加有助於甲烷產率只提升。
- D. 另外，由表十一可見，一氧化碳產率減少量遠多於甲烷產率增加量，顯示加入氫氣後，應當有其他有機物生成，將會是本實驗未來的研究方向。

6. 水量對還原產率的影響

(1) 研究結果：

- A. 水既是反應中之電洞受體，同時也作為氫原子之來源，因此本研究改變反應中所添加之去離子水量，探討不同水量對二氧化碳還原產率的影響。
- B. 由表十二可以看見：同樣使用 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1：1 之元件光催化進行二氧化碳還原反應，隨著反應瓶中所添加之去離子水量增加，一氧化碳產率降低，甲烷產率則升高。

表十二：DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1：1，水量對產率的影響

H ₂ O(mL)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
0.2	92.23	0.25
0.8	32.96	0.62
2.0	14.08	0.97

(2) 討論：

- A. 光催化二氧化碳還原最容易生成的產物是一氧化碳，為了增加甲烷產率，本研究增加反應瓶中之去離子水量，以增加氫原子的來源，期望能提升甲烷之產率。
- B. 由表十二可見，DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1：1 混摻之元件進行光催化二氧化碳還原反應，反應瓶中的水量由 0.2mL 增加為 2.0mL 時，一氧化碳產率從 $92.23 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 下降至 $14.08 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，而甲烷產率則從 $0.25 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 增加至 $0.97 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，甲烷產率增為 3.9 倍。
- C. 反應裝置照光進行催化反應時，反應瓶也因吸熱而升溫，瓶內的去離子水會大量氣化，添加的水量越多，瓶內水的蒸氣壓也越大。
- D. 上述結果顯示，隨著添加的水量增加，一氧化碳產率下降，而甲烷產率則增加，水作為反應中的電洞受體和氫原子的來源，增加水蒸氣濃度有助於提升甲烷的產率。
- E. 另外，由表十二可見，一氧化碳產率減少量遠多於甲烷產率增加量，顯示加入氫氣後，應當有其他有機物生成，將會是本實驗未來的研究方向。

7. 探討加入奈米銀之元件進行反應對產率之影響

(1) 研究結果：

- A. 原先選用的主副催化劑皆是有機材料，為了更進一步提升產率，本研究增加元件材料之選擇，在製程中添加奈米銀，改原本的二元混摻系統為三元混摻系統，探討其對二氧化碳還原產率的影響。
- B. 在製程中添加奈米銀的方式有兩種：一種是將奈米銀與主、副催化劑三者以等莫耳數混摻，產率結果如表十三所呈現；另一種是主副催化劑混摻塗布後，再將奈米銀旋轉塗布 (Spin-coating 製程) 於其表面上，產率結果如表十四所呈現。
- C. 由表十三可以看見：單獨使用奈米銀進行反應，一氧化碳產率較低，且幾乎沒有甲烷生成；而將 DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1:1 組，在製程中混摻等莫耳數奈米銀所得之元件，其反應所得之產率較為混摻奈米銀的組別大幅提升，一氧化碳產率增為 1.8 倍，甲烷更增為 8.3 倍。
- D. 由表十四可以看見：將奈米銀旋轉塗布在 DTBT 與 PC₆₁BM 之表面上，無論是一氧化碳或甲烷的產率，皆無法有效的提升。

表十三：DTBT 與 PC₆₁BM 莫耳比 1:1 組混摻同莫耳數 Ag 前後之產率

Catalysts	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
奈米 Ag	44.05	≈ 0
DTBT + PC ₆₁ BM(1:1)	92.23	0.25
DTBT + PC ₆₁ BM+Ag(1:1:1)	172.5	2.08

表十四：不同條件之 Ag 旋轉塗布於 DTBT 與 PC₆₁BM 混摻元件上之催化劑產率

轉速(rpm)	時間(sec)	CO Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)	CH ₄ Yield ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$)
800	180	50.85	0.10
1000	60	25.35	0.36

(2) 討論：

- A. 為了提升產率，本研究在製程中加入少量奈米銀，將原本之二元混摻系統，變成三元混摻，增加電子傳遞至二氧化碳之路徑，降低反應之能量障礙。
- B. 由表十三可見，單獨使用奈米銀作為光觸媒進行反應，效率極差；而將奈米銀、DTBT、PC₆₁BM 三者等莫耳數混摻製成元件，將其進行光催化二氧化碳還原反應，相較於未混摻奈米銀的組別，一氧化碳產率增加至 $172.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，為原本之 1.8 倍；而甲烷產率則增加至 $2.08 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，為原本之 8.3 倍。
- C. 根據上述結果，奈米銀可以吸附二氧化碳與一氧化碳，使一氧化碳得以更容易接受電子，而進一步還原成更低氧化態之產物；且當反應系統由二元混摻變成三元混摻，電子轉移到二氧化碳的路徑變多、反應的能量障礙也變低，因此產率顯著的提升。
- D. 由表十四可見，將奈米銀旋轉塗布在 DTBT 與 PC₆₁BM 之表面，產率並沒有提升。
- E. 奈米銀塗布在表面，反而造成 DTBT 無法有效吸光、減少 DTBT 與 PCBM 跟二氧化碳的接觸面積，而使產率下降。

四、結論與應用

(一)、結論

1. 合成之發光基團 DTBT 為螢光橘色膠體，其在 350 nm 至 550 nm (可見光波長段內)之間有很強的吸光，而主催化劑 PC₆₁BM 的主要吸光區位為波長 400 nm 以下，因此 DTBT 可更有效的吸收太陽光，激發更多電子至激發態並轉移至 PC₆₁BM，以便進行光催化反應。
2. 固定主、副催化劑莫耳比為 0.7:1 混摻製成元件，主催化劑選用 PC₆₁BM 比 C₆₀ 光催化產率高，DTBT 與 PC₆₁BM 混摻組照光反應後，生成一氧化碳的產率為 $66.55 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，生成甲烷的產率為 $0.19 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
3. 單位面積上催化劑的量影響每克催化劑的產率，在 4 cm^2 的塑玻璃上塗布催化劑由 7.5 mg 減為 2.9 mg，一氧化碳產率從 $66.55 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 提升至 $88.68 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，而甲烷產率從 $0.19 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$

¹ 提升至 $0.32\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。

4. 主、副催化劑的混摻比例差異，會造成薄膜型態上的不同，進而影響光催化產率，DTBT 與 PC61BM 莫耳比 1:1 混摻時，一氧化碳產率最高，達 $92.23\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ；DTBT 與 PC61BM 莫耳比 2:1 混摻時，甲烷產率最高，達 $0.41\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
5. 反應瓶中添加氫氣，甲烷產率提高 $0.42\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ ，為原本之 2.7 倍，有利於提升產物的附加價值。
6. 反應中去離子水做為電洞受體及氫原子來源，增加水量有助於提高甲烷產率，將水量由 0.2 mL 增至 2.0 mL，甲烷產率變為 3.9 倍，提升 $0.72\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 24\text{hr}^{-1}$ 。
7. 將奈米銀塗布在 DTBT 與 PC61BM 莫耳數比 1:1 之元件表面，阻礙 DTBT 有效吸光及光觸媒和二氧化碳接觸之面積，無法提升一氧化碳與甲烷之產率。
8. 奈米銀與 DTBT 與 PC₆₁BM 以莫耳數比 1:1:1 混摻製成之三元混摻光觸媒元件，可大幅提高光催化二氧化碳還原的產率，尤其是甲烷產率增為 8.3 倍之多。

(二)、應用

1. 根據目前的實驗結果，可以推論：除了一氧化碳和甲烷之外，應當還有其他有機產物生成，目前推測可能為甲醇、甲烷等，將來會從定性定量分析開始增加範圍，以增加檢測其他可能生成之產物。
2. 本研究的光觸媒照光能夠產生電子電洞對，所以可以將其應用在殺菌、分解污染物（如二氧化硫、二氧化氮等）之方面，增加應用範圍，提升光觸媒元件本身的附加價值。
3. 由實驗數據可見：在反應環境中添加氫氣，有助於提升甲烷的產率，因此未來亦可以嘗試將本研究之光觸媒應用在光催化水煤氣生成甲醇、甲烷等方面。
4. 本研究在光觸媒元件之製程中，添加奈米銀，三元混摻系統及金屬本身吸附氣體的能力，讓產率大幅提升，因此未來可以嘗試其他金屬，尤以在催化二氧化碳還原方面有相當成效的，例如：銅、鐵等，期許能更進一步突破現有產率。

五、參考文獻

1. Xiaoxia Chang, Tuo Wang and Jinlong Gong, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 2177, Pages 2161–2472
2. Shunji Xie, Qinghong Zhang, Guodong Liu and Ye Wang, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 35, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures
3. Severin N. Habisreutinger, Lukas Schmidt-Mende, and Jacek. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7372 – 7408
4. Zhipeng Chen, Kaiwen Mou, Shunyu Yao and Licheng Liu *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 11236

【評語】 030030

利用太陽能電池的能量直接轉換二氧化碳，是一個很聰明的永續做法，然而，對於產物的辨識、廣度可以再延伸一些，利用有機材料進行能量轉換，後進行固碳，是能夠完全的利用對自然有利的方法，思考的方向及對研究的熱情，值得鼓勵。