

【2021 全國科學探究競賽-這樣教我就懂】

高中 (職) 組 成果報告表單

題目名稱：「觸」心積慮-利用 MOFs 製作雙金屬磷化物觸媒

進行光催化水分解反應

一、摘要：

再生能源在近年來引起了許多注意，其中尤以氫氣的應用備受矚目，因其直接燃燒發電時的產物只有水，而水又可再分解產生氫氣，如此循環重複利用，並且存量充足、效率也高，其燃燒熱約 $1.42 \times 10^8 \text{ J/kg}$ ，三倍於燃燒汽油所得之熱能，是種十分乾淨的能源，因此做為氫氣來源之一的水分解也受到關注。然而水分解的反應效率很低，並不符合經濟效益，所以我們想要用催化劑提高反應效率，並將重點放在析氫反應。而金屬有機框架在催化的領域應用範圍很廣，我們試了不同方法來增進觸媒的催化能力，如：配製不同的成分混和比例、將觸媒經過不同的表面處理等，並且測試它們的效能和穩定性。結果顯示以 Co:Cu (5:1) 磷化後的效果最佳，其過電位僅 115 mv，國際上其他團隊的研究數據多為 130 到 200 以上，與文獻相比擁有相當好的催化性能。

二、探究題目與動機

現今析氫反應最好的催化劑為鉑，但貴金屬的量稀少、價格昂貴，而過渡金屬催化活性佳、價格較低，又金屬有機框架在催化的領域應用範圍很廣，其高表面積的優點可進一步提高催化活性，因此我們選擇這個題目，希望能測試出高性能且價格較低的觸媒。

三、探究目的與假設

一、研究 CoCu 不同比例的催化效果(選擇 1:1、2:1、5:1、9:1、14:1 之莫耳數比例)，
並測量其過電位及 Tafel

二、研究 CoCu 經過磷化處理後的催化效果

三、透過同步輻射技術進行 CoCu 的微結構分析

四、探究方法與驗證步驟

水分解反應

水電解反應可分為兩步，分別為產物為氫氣的析氫反應，與產物為氧氣的析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER)，而析氧反應中涉及四個電子轉移，相當於四個基元反應，造成其過電位比析氫反應還要來的高，為影響水分解效率中最主要的因素。

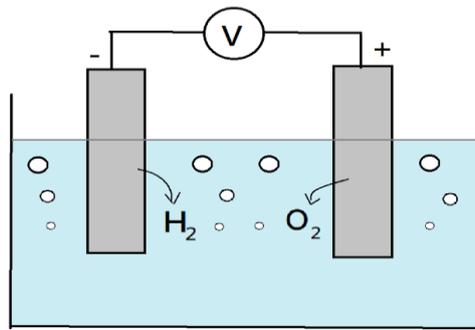


圖 (一)：水電解反應示意圖

金屬有機框架 MOFs

MOFs 是由無機金屬中心和有機配體組成。金屬離子可作為結點提供骨架中樞、形成分支，增強物理性質，並連接配體共同建構框架，為一種具週期性網狀結構的微孔材料，具備多孔性、高表面積、易於功能化、功能多樣性等特點，尤其在催化反應時特別出色，此外還可應用在分子辨識、氣體分離過濾、異相催化等領域。

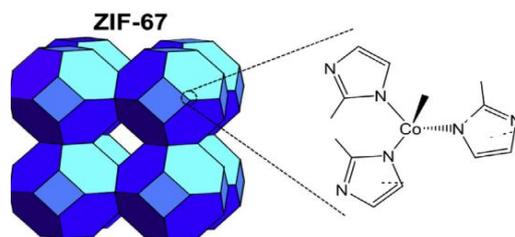


圖 (二) : Co 的 MOFs : ZIF-67 (參考資料五)

一、觸媒製作實驗流程



圖 (三) : 觸媒電極製作流程 (參考資料六)

(一)、基本製作

取金屬鹽類以 1:1、2:1、5:1、9:1、14:1 之莫耳數比例並加水混和。在金屬鹽溶液中加入氣泡鎳片，再加入配基(2-甲基咪唑)。搖晃使金屬與配基均勻附著於氣泡鎳之骨架上。

(二)、水熱合成法形成 MOFs

利用甲基咪唑作為金屬間之配基，以咪唑結構上的氮鍵結金屬，會在氣泡鎳片上形成金屬有機框架(MOFs)結構。此過程發生於氣泡鎳片在浸泡於金屬及配基之混和溶液後，進行水熱和成法時，(80°C 環境下、進行 24 小時)

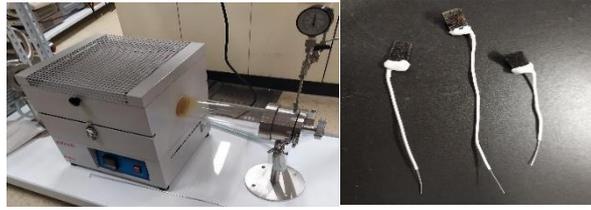
(三)、鍛燒

將已形成 MOFs 結構的氣泡鎳片，在高溫、純氮環境下鍛燒(600°C 環境下、進行 6 小時)。完成後 MOFs 結構會被包覆於碳膜中於氣泡鎳片上。

(四)、磷化:

將已形成 MOFs 結構的氣泡鎳片與次磷酸鈉在高溫環境中加熱(600°C 環境下、進行 6 小

時)燃燒過程與鍛燒相同。



圖(四)：磷化過程使用的管型爐

圖(五)：處理過後的觸媒樣本

二、實驗設計

(一)、由 Co 搭配 Cu，嘗試不同比例對活性的影響

而過渡元素具有 d 軌域上的電子能帶，使其活性較好，3d 軌域可以分成 $E_g(dz^2、dx^2-y^2)$ 及 $t_{2g}(d_{xy}、d_{yz}、d_{xz})$ 兩種，而 E_g 有空軌域的元素有利於跟水的氧原子共用電子，進而提升水分解的效率，例如 Mn^{3+} 、 Co^{4+} 、 Cu^{3+} 等，均有文獻佐證。而選擇兩種過渡金屬互相搭配可能發生協同效應使其價數發生改變進而提升其活性，例如鎳鐵的層狀雙氫氧化物便擁有極高的活性。因此，我們選用了最常與其他金屬進行搭配的 Co，以及同為過渡系的 Cu，作為第一次實驗的材料，並嘗試不同比例下與不同處理過後之催化效果。

(二)、實驗測量步驟

將觸媒鎳片接在陰極，進行析氫反應(HER)，而陽極固定連接 Pt 電極。電解液中鎳片固定沒入 $1cm^2$ 。

以 Ag/AgCl 作為標準電極插入溶液中。

以電化學分析測量儀器(CHI)測量析氫反應之實驗數據，得電流(A)與電位關係圖，並得到其過電位。

以軟體 Origin 9 分析實驗數據並製成圖表分析。

重複步驟(1)~(4)測量其餘樣本。

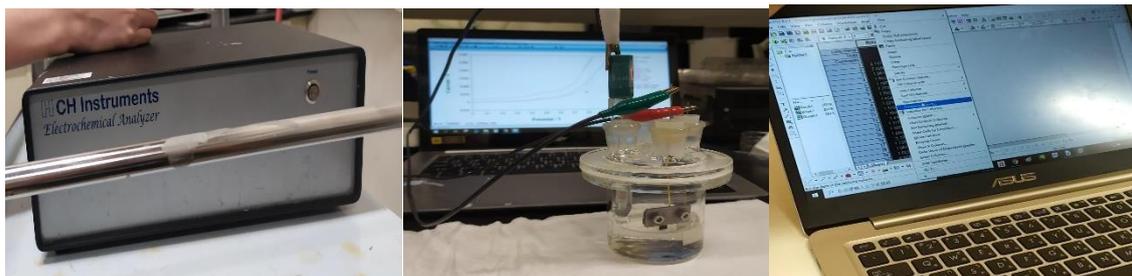


圖 (六) : 電解水時使用的電化學分析測量儀器(CHI) (左)

圖 (七) : 以樣品進行水電解實驗(中) 圖 (八) : Origin 9 分析數據(右)

伍、研究結果

一、實驗一: 磷化與未磷化的 CoCu 觸媒

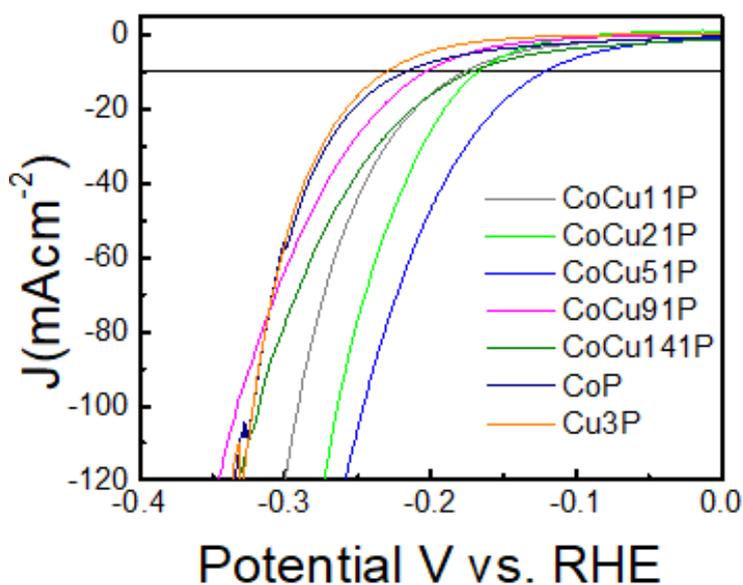


圖 (九) : CoCu 磷化後不同比例下磷化與未磷化電流密度與電位關係圖

表 (一) : 達 10mAcm⁻² 所需電位

CoCu 比例	1:1	2:1	5:1	9:1	14:1
過電位(mV)	177	167	122	203	172
Tafel mV/(log j)	112	75	108	100	140

單金屬	Co	Cu
過電位(mV)	217	230
Tafel (mV/(log j))	133	90

實驗一說明

在表 (一) 中可得知，經過磷化後的樣本在兩種比例下，皆優於為磷化的樣本。比例為 5 : 1 之樣品，其過電位皆低於其餘之樣本。由此可得出結論，CoCu5 : 1 之樣本為本實驗中最佳樣品，且其效果明顯優於其餘樣品。

五、結論與生活應用

一、不同比例的 CoCu 中，以 5 : 1 比例表現得最好。

二、磷化過的樣品皆比未磷化過的樣品表現出更好的效能。

參考資料

一、Fan, X., Chen, W., Pang, S., Lu, W., Zhao, Y., Liu, Z., & Fang, D. (2017).

Asymmetric supercapacitors utilizing highly porous metal-organic framework derived Co₃O₄ nanosheets grown on Ni foam and polyaniline hydrogel derived N-doped nanocarbon electrode materials. *Chemical Physics Letters*, 689, 162-168.

二、Lin, K. Y. A., & Chang, H. A. (2015). Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*, 139, 624-631.