

維他命 B12/氧化石墨烯觸媒於二氧化碳光還原之應用

許新城^{1,2}, 魏謝宇^{1,2}, 張又中^{1,2}, 黃信智¹, 杜鶴芸², 張孫堂¹, 林麗瓊³, *陳貴賢^{2,3}, *王丞浩¹

¹ 國立台灣科技大學 材料科學與工程學系

² 中央研究院 原子與分子科學研究所

³ 台灣大學 凝態科學研究中心

* chwang@mail.ntust.edu.tw

Abstract

隨著氣候劇烈變遷，令我們無法忽視大自然無聲的抗議，十九世紀以來，隨著科技發展與進步，其中一項顯著的改變即為大氣中二氧化碳濃度的升高，導致極端氣候接續發生，令科學家們亟欲致力於減少二氧化碳的研究，吾人選擇不耗能且極具環保之光還原法，將二氧化碳還原。本研究利用維他命B12修飾之氧化石墨烯(B12/Modified Hummer's GO)作為光觸媒，水氣為還原劑，使用300 W之鹵素燈照射，並以連續式進料方式進行二氧化碳還原，藉由氣相層析儀-火焰離子偵測器(GC-FID)測量產物大小，主要產物以甲醇為主，產率最大可達到 $0.55 \mu\text{mol g}^{-1}\text{-cat. hr}^{-1}$ ，與氧化石墨烯之光觸媒比較，其效能的提升係來自於增加可見光部分的吸收範圍，及B12添加之後，穩定性的增加。

Keywords: B12, Graphene oxide, Photoreduction, CO₂ reduction.

NSC Project No. : NSC 100-2218-E-011-013

1 Introduction

自人類有歷史以來，地球氣候的變遷起自於自然的發生。今日人類的活動卻嚴重地影響地球氣候，工業革命後大量的溫室氣體迅速地排放到大氣中，這些氣體使得原來的溫室效應更加強化，形成地球暖化現象，導致了地球均溫持續的上升。進而使得海平面升高、降雨量改變及氣候異常，將威脅人體健康、環境，甚至其他更多的生態體系。因為石化燃料之需求使世界各地大量投入石化工業，其科技發展所造成之環境汙染日趨嚴重。而大量的二氧化碳排放在近幾年來已成為重要的環境議

題，其為主要造成地球暖化之原因。如何減少大氣中二氧化碳濃度而減緩全球暖化，變成目前最重要的目標，針對二氧化碳的處理，科學家們提出了許多因應方式，如二氧化碳捕捉、掩埋、化學處理等，卻耗能且高成本運作[1, 2]，因此，為了可以節省成本、減少能耗、環境保護，以光還原的方式將二氧化碳轉換為一氧化碳、甲烷、甲醇等碳氫化合物之燃料，便被許多人廣泛的探討[3-6]。最初，光觸媒的選擇多為二氧化鈦，但為提升效能及增加二氧化鈦在可見光範圍的吸收，摻雜不同的金屬或氧化物等相繼被提出[5, 7, 8]，而其他光觸媒的研究陸續發表[9-13]。本研究為開發再生能源可降低化石燃料的使用，以減少碳排放。先前的研究發現，使用氧化石墨烯當作還原二氧化碳之光觸媒，GC/MS 量測到得到的產物有甲醇、甲酸、甲醛、一氧化碳等，主要產物為甲醇，是一個大有潛力的新光觸媒。為了進一步提升產率，吾人效仿許多文獻上所使用的方式，採用染料敏化的方式，增加反應與光子的捕捉[8, 14, 15]，再者，從 Grodkowski 等人的文章中了解到[16]，金屬鍵結之 Corrin 或 Corrole 結構，為一良好的光觸媒亦為良好的染料。因此，維他命 B12 修飾氧化石墨烯進行二氧化碳光還原反應，以期利用太陽能來減少二氧化碳排放，且產物為碳氫化合物也可當作燃料，可同時解決全球暖化與能源短缺問題，是可以達到兩全其美的解決方式。

2 Experiment

2.1 氧化石墨烯(GO)製備

氧化石墨烯主要是使用修改式氧化石墨烯(modified Hummer's GO) [17]，製備方法為混合0.5 g石墨粉末，0.375 g硝酸鈉及2.25 g過錳酸鉀並慢慢加入37.5 ml濃硫酸(95wt%)，混合過程皆用磁石攪拌並在冰浴中進行，其溫度接控制在20°C以下，反應一小時後移除冰浴，在

常溫下持續攪拌5天後，加入70 ml硫酸(5wt%)並保持在冰浴下一小時，加熱至98°C並維持2小時，其溶液顏色將會從原本的棕褐色改變為棕黃色，最後在降溫至約60°C時加入3 ml雙氧水終止氧化反應，此過程中將冒出大量氣泡，溶液顏色變為亮棕黃色。

2.2 維他命B12與GO混合(B12/GO)溶液

維他命B12(-5,6-dimethylbenzimidazolyl)cobamidecyanide, 友和貿易)結構如圖一，由文獻中可知，非常適於作為還原的觸媒[16, 18]，吾人以5~90 wt%之混合比例，配置B12/GO水溶液，置於超音波震盪槽震盪30分鐘後，以迴旋濃縮儀將溶劑分離，並將殘留的粉末放入真空烘箱中抽乾備用。

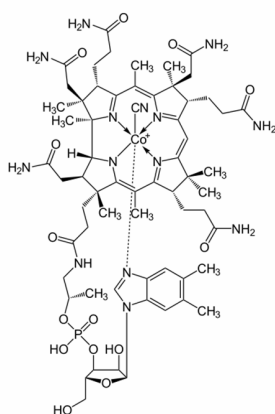


Figure 1 B12分子結構

2.3 光催化還原反應

光催化實驗係利用自行設計之批次光催化還原系統，如圖二，使用之反應器高度為10 cm、內徑為8 cm之不鏽鋼槽，反應器前後具有氣體採集孔，上蓋為可拆卸之石英玻璃組成，周圍以風扇等裝置，將反應槽環境溫度控制於30°C，300 W鹵素燈(Halogen lamp)作為光催化還原反應之光源，光源涵蓋大部分之可見光並接近太陽光之光譜。進行光催化還原實驗之前，先通入超高純度N₂(99.9999%)以清洗反應器及管線，使充滿氮氣1小時，再用高純度CO₂(99.9999%)並攜帶水氣，以流量4 sccm連續通入反應器中，至反應器充滿二氧化碳及水氣並維持一大氣壓之條件，再進行光催化還原反應。在光催化還原反應中，經由自動注射器之六向閥每30分鐘注入5 ml至氣相層析儀(中國層析GC-9800)，偵測器為火焰離子偵測器(GC-FID)，管柱是用2 m長之Porapak Q，Injection之溫度110°C、FID之溫度150°C、Oven之溫度130°C，氮氣當作載氣(Carrier gas)，流速控制在5

ml/min。

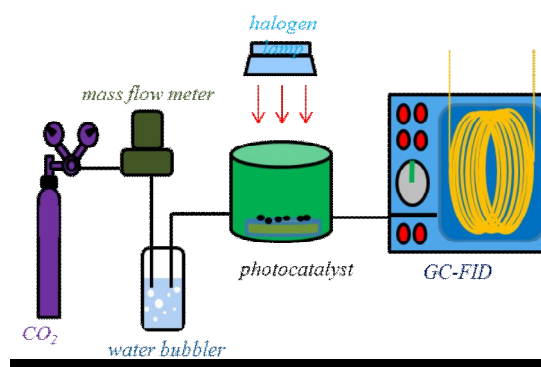


Figure 2 批次光催化還原系統

3. Results and Discussion

3.1 SEM 影像

由圖三可知，(a)(b)與(c)(d)分別為GO和B12/GO的形貌，為了清楚了解每一片氧化石墨烯之尺寸大小，將(a)中之粉末，以THF稀釋分散至10 ppm，滴至鍍有金薄膜的矽晶片上所看到的樣貌，大小約600 nm左右；(c)(d)係50 wt%B12/GO之樣貌，相同重量的B12與GO混合在一起後，GO的樣貌並無太大改變。

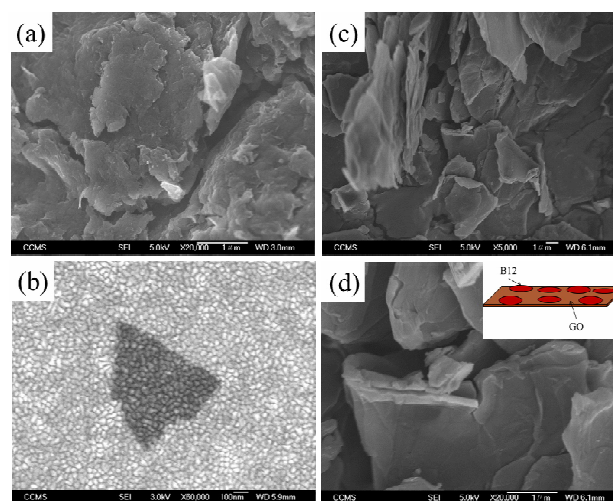


Figure 3 SEM images(a) (b) GO, (c) (d)50 wt% B12/GO之形貌。

3.2 紫外/可見光吸收圖譜分析

利用紫外/可見光光譜分析儀看氧化石墨烯之吸收峰特徵，在波長225~230 nm附近，最大吸收位置的波長(λ_{max})主要代表的是芳香族之C-C鍵，最大吸收位置的波長越大， $\pi \rightarrow \pi^*$ 之躍遷所需要的能量越小，波長大約在300 nm時有一吸收峰可視為 $n \rightarrow \pi^*$ ，其可代表C=O官能基之強弱。如圖四所示，隨著B12的添加，見光區域

的吸收，漸漸提升，且由0~100 wt.% B12的吸收看出，B12與GO的濃度多少主宰吸收光譜的表現，圖中的GO與5 wt.% B12/GO形成的是GO的主要吸收特徵，包含了少許的散射現象，且5 wt.% B12/GO能由圖中看到B12之特徵峰，表示GO受到B12的影響，表現在光吸收上；50~100 wt.% B12/GO所呈現的主要就是B12的吸收特徵，也顯示出原本GO的散射現象，因為高濃度的B12覆蓋而漸漸減少。

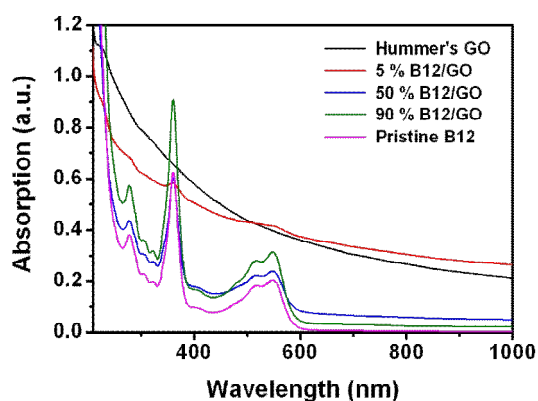


Figure 4 UV-vis 吸收圖譜

3.3 甲醇產率分析

從圖五的測試結果來看，吾人發現以5 wt.% B12/GO為光觸媒，進行二氧化碳光還原所得到的甲醇產率可達到0.55 $\mu\text{mole/g-cat. hr.}$ ，相較於0 wt.% B12/GO (0.09 $\mu\text{mole/g-cat. hr.}$)、50 wt.% B12/GO (0.15 $\mu\text{mole/g-cat. hr.}$)、90 wt.% B12/GO (0.04 $\mu\text{mole/g-cat. hr.}$)、100 wt.% B12/GO (0.04 $\mu\text{mole/g-cat. hr.}$)明顯提升，相信是B12以5 wt.%的添加，分散性較佳，在光吸收的部分，GO與B12相輔相成，使得產率能高於其他條件。且吾人發現，氧化石墨烯在效能表現上，經添加5 wt.% B12之後，呈現出較高穩定性。

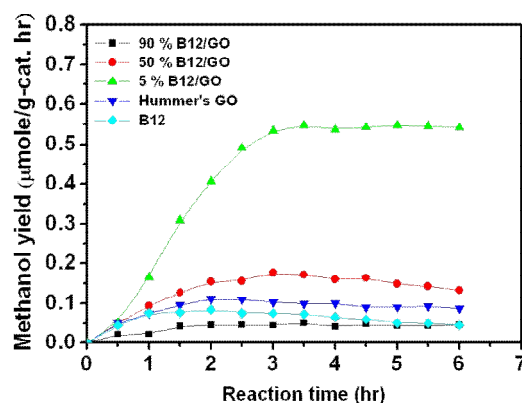


Figure 5 二氧化碳光還原之甲醇產率

3.4 能階位置分析

利用循環伏安法可量測電子由費米能階(Fermi level)躍遷至LUMO能階所需之電位，因此，可利用來探討氧化石墨烯與5 wt.% B12/GO之LUMO能階位置，如圖六所示。實驗中，0.1 M 四丁基高氯酸銨(Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)/乙腈(Acetonitrile, ACN)作為電解質，採用三極式量測，參考電極為Ag/AgCl(in ACN)，白金為輔助電極，利用玻璃碳(Glassy carbon)電極當作工作電極，掃描範圍為1 V ~ -2.5 V(vs. Ag/AgCl)，掃描速率為100 mV/s，以循環伏安法量測樣品對應onset之位置，即為還原電位，也就是LUMO能階位置。結果得知，氧化石墨烯與5 wt.% B12/GO之LUMO能階位置分別在-0.79 V與-1.27 V(vs. NHE)。得到的LUMO位置配合UV-vis吸收圖譜之能隙大小，便能推出HOMO位置。

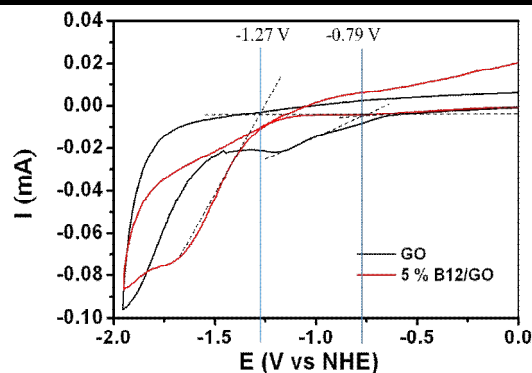
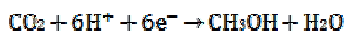
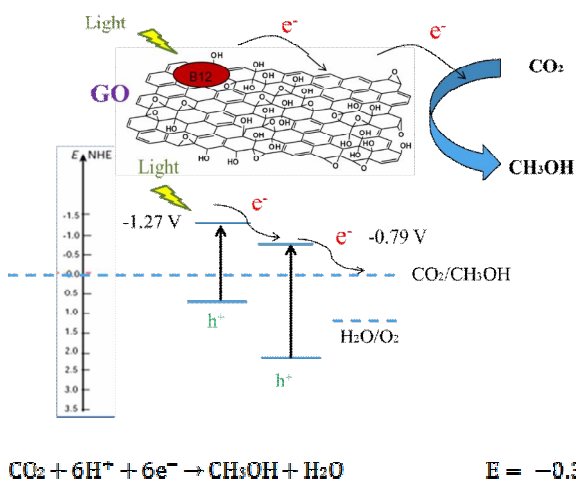


Figure 6 循環伏安法量測之LUMO能階位置

於文獻中提到[19]，於pH 7 vs. NHE下，二氧化碳還原成甲醇之電位為-0.38 V。如圖七所示，光子激發出能階較低的B12之電子，電子在未再結合之前，可躍至GO表面進行還原反應。



$$E = -0.38 \text{ V}$$

Figure 7 二氧化碳光還原能階圖

4 Conclusions

維他命B12修飾之氧化石墨烯(B12/Modified Hummer's GO)作為光觸媒，進行二氧化碳還原，藉由氣相層析儀-火焰離子偵測器(GC-FID)測量主要產物以甲醇為主，以5 wt.% B12/GO產率最大，可達到 $0.55 \mu\text{mol g}^{-1}\text{-cat. hr}^{-1}$ ，與氧化石墨烯之光觸媒比較，B12的添加具有以下優點，一為較低能隙的B12，增加被激發後的電子躍千；其二，可見光部分的吸收範圍增加；其三，穩定性在B12添加之後提升。因此，本研究仍在進行中，相信在最適化條件下的B12/GO，仍可再提升效能，並更深入了解其機制。

Acknowledgments

作者在此感謝教育部、中研院，及國科會計畫補助(NSC: 100-2218-E-011-013)

References

- [1] B.R. White Cm Fau - Strazisar, E.J. Strazisar Br Fau - Granite, J.S. Granite Ej Fau - Hoffman, H.W. Hoffman Js Fau - Pennline, H.W. Pennline, Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations--coalbeds and deep saline aquifers. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 53 (2003) 645-715.
- [2] Q. Zhang, Y. Li, E.A. Ackerman, M. Gajdardziska-Josifovska, H. Li, Visible light responsive iodine-doped TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ to fuels. *Applied Catalysis A: General*, 400 (2011) 195-202.
- [3] J.C.S. Wu, T.-H. Wu, T. Chu, H. Huang, D. Tsai, Application of Optical-fiber Photoreactor for CO₂ Photocatalytic Reduction. *Top. Catal.*, 47 (2008) 131-136.
- [4] P.-Y. Liou, S.-C. Chen, J.C.S. Wu, D. Liu, S. Mackintosh, M. Maroto-Valer, R. Linforth, Photocatalytic CO₂ reduction using an internally illuminated monolith photoreactor. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 1487-1494.
- [5] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu, P. Biswas, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 386-392.
- [6] S.C. Roy, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano*, 4 (2010) 1259-1278.
- [7] C. Wang, R.L. Thompson, J. Baltrus, C. Matranga, Visible light photoreduction of CO₂ using CdSe/Pt/TiO₂ heterostructured catalysts. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 48-53.
- [8] T.-V. Nguyen, J.C.S. Wu, C.-H. Chiou, Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight. *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2073-2076.
- [9] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 123-135.
- [10] G. Guan, T. Kida, T. Harada, M. Isayama, A. Yoshida, Photoreduction of carbon dioxide with water over K₂Ti₆O₁₃ photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight. *Applied Catalysis A: General*, 249 (2003) 11-18.
- [11] X. Li, J. Chen, H. Li, J. Li, Y. Xu, Y. Liu, J. Zhou, Photoreduction of CO₂ to methanol over Bi₂S₃/CdS photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20 (2011) 413-417.
- [12] P.-W. Pan, Y.-W. Chen, Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1546-1549.
- [13] S. Yan, L. Wan, Z. Li, Z. Zou, Facile temperature-controlled synthesis of hexagonal Zn₂GeO₄ nanorods with different aspect ratios toward improved photocatalytic activity for overall water splitting and photoreduction of CO₂. *Chemical Communications*, 47 (2011) 5632-5634.
- [14] T.W. Woolerton, S. Sheard, E. Pierce, S.W. Ragsdale, F.A. Armstrong, CO₂ photoreduction at enzyme-modified metal oxide nanoparticles. *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2393.
- [15] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, Visible-Light-Induced Selective CO₂

Reduction Utilizing a Ruthenium Complex Electrocatalyst Linked to a p-Type Nitrogen-Doped Ta₂O₅ Semiconductor. *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 5101-5105.

[16] J. Grodkowski, P. Neta, Cobalt Corrin Catalyzed Photoreduction of CO₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000) 1848-1853.

[17] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4 (2010) 4806-4814.

[18] S.-T. Chang, C.-H. Wang, H.-Y. Du, H.-C. Hsu, C.-M. Kang, C.-C. Chen, J.C.S. Wu, S.-C. Yen, W.-F. Huang, L.-C. Chen, M.C. Lin, K.-H. Chen, Vitalizing fuel cells with vitamins: pyrolyzed vitamin B12 as a non-precious catalyst for enhanced oxygen reduction reaction of polymer electrolyte fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 5305.

[19] T. Muckerman James, E. Fujita, Artificial Photosynthesis, in: *Chemical Evolution II: From the Origins of Life to Modern Society*, American Chemical Society, 2009, pp. 283-312.