



2012 中技社科技創意獎學金

CTCI Science and Technology Creativity Scholarship

仿生二氧化碳減量器

台灣大學 化學工程研究所 碩士班二年級 李健璋

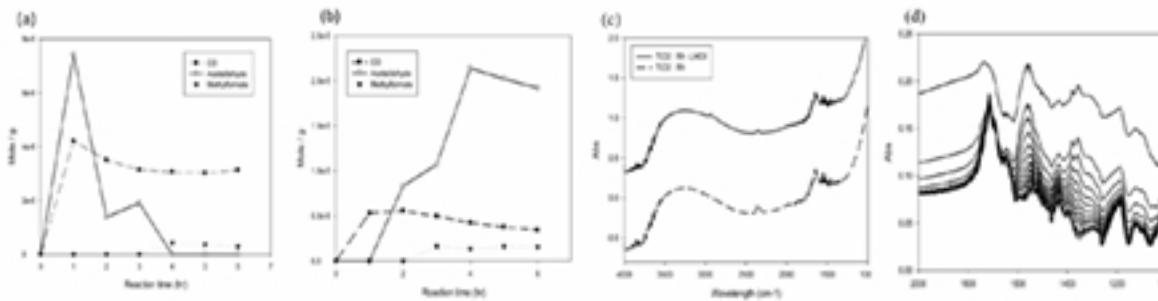
指導教授：吳紀聖 教授

創意重點

- ✓ 組合藻類蛋白質 light harvesting complex (LHCII) 與可見光觸媒
- ✓ 使植物行光合作用進行二氧化碳減排

創意成果

本實驗設計在於比較 $\text{TiO}_2\text{-Rh-LHCII}$ 與 $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ 於光催化二氧化碳還原的效果。了解 LHCII 物質是否能有效提升二氧化碳的還原效率。實驗設計大致如下，將 0.2 g 光觸媒分別均勻散佈在反應器中。以氮氣充填整個反應器並保有無機物殘存在反應器中。在使用 GC 測確認後，進入純度 99.999% 的 CO_2 30 分鐘，使溶液中 CO_2 在 DI water 中達飽和。不另外添加 NaOH 排出二氧化碳。將距離 30 公分外的瓦燈光源打開，開始光催化反應。實驗過程中每小時取樣以觀察產物類別以及產量隨時間的變化。結果如圖一所示，可以觀察到一氧化碳、乙醛、甲酸甲酯等產物。因為從 CO_2 還原成 CO 需要兩個電子的轉移， CO 被認定是還原 CO_2 必須看到的中間產物。證實反應進行方向是由二氧化碳還原而並非是有機物被降解。而在使用 $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ 光觸媒的反應過程中，如圖一(a)所示，乙醛是繼 CO 產生後所看到的第二產物，測得反應器中產量先是增加再隨時間減少，此現象從下兩種觀點討論：第一，吸附在觸媒表面的脂基已占滿觸媒表面活性位置，降低產率。第二，反應過程發生，氣氛將產物氧化。反應三小時後觀察到另一個產物甲酸甲酯的增加。甲酸甲酯應當是由甲醇和甲酸酯化反應所形成。但是從 GC 測量結果卻沒發現甲醇和甲酸有機物的生成，這有可能是產量過低，但於 GC 測量極限或是脂基和脂基在觸媒表面形成後來不及從觸媒表面脫附隨即反應形成脂酸。而在使用 $\text{TiO}_2\text{-Rh-LHCII}$ 作為光觸媒的過程中，如圖一(b)，同樣可觀察到此三種產物。說明了 LHCII 的添加並沒有改變反應機制，就產物產量觀察，乙醛產量相較於以 $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ 可提升九到十倍，除了產量明顯提升以外，LHCII 大幅增強了吸光效果，減緩反應發生的時間。從圖中可觀察到乙醛在六小時反應時間內的反應率較不明顯。另一產物甲酸甲酯則大的可提升四倍產量。使用添加 LHCII 蛋白質複合物各產物產量如下：(a) CO 反應六小時產量是 $3.43 \mu\text{mol/g}$ ，乙醛反應六小時產量是 $19.2 \mu\text{mol/g}$ ，甲酸甲酯反應六小時後產量是 $1.53 \mu\text{mol/g}$ 。由實驗結果可得知 LHCII 物質確實可有效提升產物的產量，而且減緩反應發生的時間。然而，產物的測得有兩個來源，一個是二氧化碳的還原反應，另一個是源自 LHCII 物質在反應過程中降解所釋放出的有機物。為了肯定產物來自於二氧化碳的還原，一系列的空白實驗將會進行以做確認。另外，LHCII 物質的添加對乙醛產量有較佳的提升效果，此結果將由 APCI/MS 與 *in-situ* FT-IR 觀察做確認。



圖一 (a) CO_2 還原結果 (b) CO_2 還原結果 (c) FT-IR (d) CO_2 還原結果



創意心得

本研究主要分成兩部分實驗，目標都是要提升二氧化碳的還原效果。第一部分使用 [light harvesting complex, LHCII] 液在 $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ 光觸媒表面，利用 LHCII 強吸光效果提升光源使用率，進而提升產率。而根據反應的結果，添加 LHCII 於光觸媒表面與 $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ 相比可以成功提升乙醛產率九倍，甲酸甲酯大概提升四倍左右。從實驗結果判斷產物並沒有因為 LHCII 物質的添加改變反應機制，而是針對產量有所提升。以 FT-IR、APCI/MS 分析，及實驗證 GC 測量結果及探討反應機制，甲酸甲酯的生成應當是由甲醇和甲酸反應後的結果，然而在 GC 中無法被觀察到是因為其產量低於 GC 的檢測極限。這兩種產物在 FTIR 和 APCI/MS 分析中都可以看到。一系列空白測試確定了產物來自於二氧化碳還原而非其他方面像是觸媒或觸媒表面的碳源。
由 *in-situ* FT-IR 和 GC 所測得的結果發現光催化還原二氧化碳都可以看到 CO 產物的生成，其他有機產物卻未必一樣。另外， CO 產物比其他 hydrocarbons 先被測到，可以簡單推測 CO 生成時間較其他產物還要早，而且可能是還原或其他產物尚未形成前的中間產物。從 GC 測得的結果中發現 CO 產物在最後沒有被消滅掉的趨勢，反而比較接近平衡狀態。在此推測認為還反生成，部分地種產物(甲醇、乙醛、乙酸等)又氧化成 CO ，導致最終產物產量呈現平衡狀態。