

國立臺灣師範大學化學系

碩士學位論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan Normal University

Master's Thesis

調節氮化硼材料活性以增強尿素氧化反應的選擇性

和反應性—DFT 研究

Modulating Boron Nitride Material Activity to

Enhance Selectivity and Reactivity

in Urea Oxidation Reactions – A DFT Study

郭芸安

Yun-An Kuo

指導教授：蔡明剛 博士

Advisor: Ming-Kang Tsai, Ph. D

中華民國 114 年 8 月

August 2025

致謝

感謝實驗室的栽培，尤其是蔡明剛老師、張鈞智老師，以及提供我很多思考方向的黃永宜助理、謝孟綺博士後研究員。最後感謝我的家人，給予最大限度的包容，能讓我完成碩論的撰寫。



摘要

本研究執行於微觀層次上分析氮化硼 (BN) 材料在尿素氧化反應中的吸附行為，並以富含缺陷與金屬摻雜的組織性 BN 線型與粒子型材料為研究對象。我們選用具備較高工程適用性的密度泛函理論 (DFT) 進行系統性先驗分析，並分別估算 $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 、平面 h-BN、N 缺陷 h-BN 及鎳摻雜系統的結構穩定性、電子結構、吸附能與反應自由能變化。

研究結果顯示，相較於 $B_{12}N_{12}$ 與 $B_{24}N_{24}$ 平面型的 h-BN 基材經 N 缺陷修飾後能顯著降低反應步驟的自由能變化，並提升電子傳輸能力與中間體的穩定吸附能力，是提升 UOR 能效的關鍵修飾策略。尿素分子在此系統中作為反應前驅步驟的關鍵吸附物，其吸附構型與結構合理性對後續反應的自由能具顯著影響。

此外，我們亦考察金屬 Ni 在 N 缺陷中摻雜的可能性，並分析其對吸附能與 UOR 反應的正負面影響。儘管 Ni 可提供穩定且對稱的吸附配位結構，然而其強鍵結特性可能限制中間體的結構重組與質子轉移，使反應電位決定步驟之能障上升，降低整體反應效能。與先前文獻所述 Ni-O-Ni 結構的選擇性缺陷相符，說明金屬摻雜未必一定能促進催化反應。

透過 N 缺陷工程修飾之平面 h-BN 在結構可調性、電子活化與反應動力學上皆展現卓越潛力。其具備原料豐富、製程簡易與環保應用潛力，有望應用於未來綠色能源轉換與尿素污染治理，提供新穎且可行之材料設計路徑。

關鍵詞：尿素氧化、氮化硼、密度泛函理論、缺陷工程、奈米材料、電催化

Abstract

This study conducted a microscopic-level analysis of the adsorption behavior of boron nitride (BN) materials in the urea oxidation reaction (UOR), focusing on defect-rich and metal-doped linear and particulate BN materials. Density functional theory (DFT), known for its engineering applicability, was adopted for systematic a priori analysis. Structural stability, electronic structure, adsorption energies, and changes in reaction free energies were calculated for $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, planar h-BN, nitrogen-defect h-BN, and Ni-doped systems.

The results reveal that planar h-BN modified with nitrogen defects demonstrates a significant reduction in the free energy changes during reaction steps and improved electron transport capability and intermediate adsorption stability compared to $B_{12}N_{12}$ and $B_{24}N_{24}$. These findings highlight defect engineering as a key strategy for enhancing UOR performance. The urea molecule, as a crucial adsorbate in the pre-reaction stage, exerts a significant influence on the free energy of subsequent reaction steps, depending on its adsorption configuration and structural feasibility.

Furthermore, we examined the possibility of Ni doping at nitrogen-defect sites and its dual effects on adsorption energy and UOR activity. Although Ni can offer stable and symmetrical coordination structures for adsorption, its strong bonding may hinder structural rearrangements and proton transfers of intermediates, raising the energy barrier at the rate-determining step and reducing overall catalytic efficiency. This aligns with literature findings that symmetric Ni–O–Ni structures exhibit undesirable selectivity, suggesting that metal doping does not inherently guarantee improved catalytic performance.

Planar h-BN modified via nitrogen defect engineering exhibits excellent tunability, electron activation, and reaction kinetics, offering a novel and feasible material design route for future applications in green energy conversion and urea pollution mitigation. With its abundant raw materials, simple synthesis process, and environmental potential, this material system represents a promising direction in electrocatalytic urea oxidation research.

Keywords: urea oxidation, boron nitride, density functional theory, defect engineering, nanomaterials, electrocatalysis

目次

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目次.....	iv
圖次.....	vi
第一章 緒論.....	1
1-1 至今尿素的發展.....	1
1-2 尿素造成的環境問題.....	1
1-3 尿素氧化反應.....	3
1-4 尿素氧化電化學催化材料 Ni.....	4
1-5 電化學催化尿素氧化的氮化硼材料.....	6
1-5-1 氮化硼奈米籠.....	7
1-5-2 平面六邊形氮化硼奈米片.....	8
第二章 方法.....	11
2-1 密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT)	11
2-2 局部密度近似、廣義梯度近似的演進與限制.....	12
2-3 混合泛函 (Hybrid Functionals).....	13
2-4 色散修正 (Dispersion Corrections) : Grimme D3(BJ).....	15
2-5 計算與分析工具.....	16
2-5-1 Gaussian 16.....	16
2-5-2 Multiwfn	16
2-5-3 Matlab	17
第三章 結果討論.....	18
3-1 氮化硼材料的結構最佳化.....	18
3-1-1 氮化硼奈米籠系列的結構最佳化.....	18
3-1-1-1 $B_{12}N_{12}$ 的結構最佳化.....	18
3-1-1-2 $B_{24}N_{24}$ 的結構最佳化.....	19
3-1-2 平面氮化硼奈米片系列的結構最佳化.....	20
3-1-2-1 平面 h-BN 的結構最佳化.....	20
3-1-2-2 平面缺陷 h-BN 的結構最佳化.....	21
3-2 尿素在氮化硼材料的吸附效果.....	22
3-2-1 $B_{12}N_{12}$ 的吸附效果.....	23
3-2-1-1 吸附能分析.....	23
3-2-1-2 吸附尿素前後的能帶分析.....	24
3-2-1-3 從投影態密度探討電子交互作用.....	25
3-2-2 $B_{24}N_{24}$ 的吸附效果.....	26

3-2-2-1	吸附能分析.....	26
3-2-2-2	吸附尿素前後的能帶分析.....	27
3-2-2-3	從投影態密度探討電子交互作用.....	28
3-2-3	平面 h-BN 的吸附效果.....	30
3-2-3-1	吸附能分析.....	30
3-2-3-2	吸附尿素前後的能帶分析.....	30
3-2-3-3	從投影態密度探討電子交互作用.....	31
3-2-4	平面缺陷 h-BN 的吸附效果.....	33
3-2-4-1	吸附能分析.....	33
3-2-4-2	吸附尿素前後的能帶分析.....	34
3-2-4-3	從投影態密度探討電子交互作用.....	37
3-3	尿素氧化步驟.....	38
3-3-1	反應步驟的相對自由能.....	39
3-3-2	水合反應的發生時機.....	41
3-3-2-1	立體障礙與空間可接近性.....	42
3-3-2-2	電子軌域貢獻分析.....	42
3-4	鎳金屬取代平面缺陷 h-BN 的空位.....	44
3-4-1	結構最佳化.....	44
3-4-2	尿素吸附能的分析.....	45
3-4-3	吸附尿素前後的能帶分析.....	46
3-4-4	從投影態密度探討電子交互作用.....	47
3-4-5	尿素氧化步驟的相對自由能.....	50
第四章	結論.....	53
參考文獻	55

圖次

圖 1. 尿素主要來自工業製程排放、生物含氮廢物、農業生產廢物，造成環境水資源優養化，形成缺氧區，引發水生生物死亡。進入地下水可能導致嬰兒藍血症狀的產生。.....	2
圖 2. 尿素氧化反應 (UOR) 與氧析出反應 (OER) 電化學催化的比較。.....	4
圖 3. 理論模擬探討對稱與非對稱 Ni 位點對尿素吸附與氧化的影響 ¹⁷ 。結果顯示非對稱 Ni-O-Ti 位點提供更佳的尿素吸附能與穩定的 C-N 鍵長，有助於促進選擇性 N ₂ 生成。圖中包含了 (a) 吸附能比較、(b, c) 電荷密度差圖、(d) COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) 分析以及 (e) 整體自由能反應路徑。.....	6
圖 4. 顯示在 6×6 超胞 (supercell) 中分別引入硼原子缺陷後，h-BN 的能帶結構變化。(a) 一個、(b) 兩個和 (c) 三個硼空位分別對應不同數量缺陷的情況，其對應的原子排列如上方所示。圖中下方則為費米能階附近的放大圖，呈現缺陷對電子能帶的局部影響 ²² 。.....	9
圖 5. B ₁₂ N ₁₂ 奈米籠的最佳化結構，展示以四元環為中心，相鄰 4 個六元環的面向。.....	19
圖 6. B ₂₄ N ₂₄ 奈米籠的最佳化結構，展示以八元環為中心，相鄰 4 個六元環與 4 個四元環的面向。.....	20
圖 7. 平面 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。.....	21
圖 8. 平面 N 缺陷 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。.....	22
圖 9. 平面 B 缺陷 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。.....	22
圖 10. B ₁₂ N ₁₂ 奈米籠吸附尿素的最佳化結構，(1) N 吸附的吸附構型，(2) O 吸附構型。.....	23
圖 11. B ₁₂ N ₁₂ 奈米籠吸附尿素前後的態密度 (Density of States, DOS)。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO-LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO-LUMO。.....	25
圖 12. B ₁₂ N ₁₂ 奈米籠吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為 B ₁₂ N ₁₂ 奈米籠 N 原子的 p 軌域投影態密度；綠色虛線為靠近尿素分子的平面 h-BN 之 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為 B ₁₂ N ₁₂ 奈米籠 B 原子的 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。.....	26
圖 13. B ₂₄ N ₂₄ 奈米籠吸附尿素的最佳化結構，(1) N 吸附的吸附構型，(2) O 吸附構型。.....	27
圖 14. B ₂₄ N ₂₄ 奈米籠吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO-LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO-LUMO。.....	28

圖 15.	$B_{24}N_{24}$ 奈米籠吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為 $B_{24}N_{24}$ 奈米籠 N 原子的 p 軌域投影態密度；黃線為 $B_{24}N_{24}$ 奈米籠 B 原子的 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。.....	29
圖 16.	平面 h-BN 吸附尿素的最佳化結構，其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。.....	30
圖 17.	平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO-LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO-LUMO。.....	31
圖 18.	平面 h-BN 吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為平面 h-BN 的 N 原子 p 軌域投影態密度；綠色虛線為靠近尿素分子的平面 h-BN 之 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為平面 h-BN 的 B 原子 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。.....	32
圖 19.	平面 N 缺陷 h-BN 吸附尿素的最佳化結構，(1) N 吸附的吸附構型，(2) O 吸附構型。其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。.....	34
圖 20.	平面 B 缺陷 h-BN 吸附尿素的最佳化結構。其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。.....	34
圖 21.	單一 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO-LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO-LUMO。.....	35
圖 22.	單一 B 缺陷平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前；黑色虛線為吸附前 HOMO-LUMO；紅線為吸附後；紅色虛線為吸附後 HOMO-LUMO。.....	37
圖 23.	單一 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為單一 N 缺陷平面 h-BN 的 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為單一 N 缺陷平面 h-BN 的 B 原子 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。.....	38
圖 24.	$B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 和 N-vacancy/h-BN 進行 UOR 的相對自由能計算。..	40
圖 25.	(1) $B_{12}N_{12}$ 的電位決定步驟，Step 4 → Step 5；(2) $B_{24}N_{24}$ 的電位決定步驟，Step 4 → Step 5；(3) N-vacancy/h-BN 的電位決定步驟，Step 3 → Step 4。.....	41
圖 26.	(1) UOR 第一步尿素吸附的態密度圖。(2) 第五步去除四個 H 原子的態密度圖。黑線為總態密度；藍線為 $B_{12}N_{12}$ 的 P 軌域投影態密度；紅線為 O 原子的 P 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO、LUMO。.....	43
圖 27.	Ni 摻雜在 N 缺陷平面 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。.....	45

- 圖 28. Ni 摻雜在 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素的最佳化結構，其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。(1) top 視角，(2) side 視角。...46
- 圖 29. Ni 摻雜在 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前，紅線為吸附後。.....47
- 圖 30. Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為 Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為 Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 B 原子 p 軌域投影態密度；藍線為摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 Ni 原子 p 軌域投影態密度；藍色虛線為摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 Ni 原子 d 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。.....50
- 圖 31. N-vacancy/h-BN 和 Ni@N-vacancy/h-BN 進行 UOR 的相對自由能計算。.....52



第一章 緒論

1-1 至今尿素的發展

尿素 (Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 是一種簡單但重要的含氮有機化合物，由碳 (C)、氫 (H)、氧 (O) 和氮 (N) 組成。其分子結構具有一個羰基 ($\text{C}=\text{O}$)，與兩個胺基 ($-\text{NH}_2$) 相連。這種對稱的結構使其具有極佳的水溶性與氫鍵作用，從而在生物體內的氮代謝及工業應用中發揮重要作用。

尿素最早由荷蘭醫師 Herman Boerhaave (1727) 在人類尿液中發現，但真正改變科學界對尿素認識的是德國化學家 Friedrich Wöhler 在 1828 年進行的一項關鍵實驗。他當時正嘗試從氰酸銨 (Ammonium Cyanate, NH_4OCN) 合成氰酸鹽，卻意外發現生成了尿素：



這是人類首次通過無機物合成出有機化合物，挑戰了當時流行的「活力論」(Vitalism)，該理論認為有機物只能由生物體內的「生命力」生成。Wöhler 的發現證明了有機化合物可以通過純粹的化學過程形成，為現代有機化學奠定了基礎。這一突破影響深遠，推動了合成有機化學的發展，也為日後更多人工合成化合物的研究鋪平了道路。

1-2 尿素造成的環境問題

尿素是當今最常用的氮肥之一，廣泛應用於農業生產、工業製程與環境技術。然而，儘管尿素在促進農作物生長和氮循環方面發揮了重要作用，其過量使用與

不當管理卻對環境造成嚴重影響，特別是在水污染、土壤劣化及溫室氣體排放等方面。這些問題不僅影響生態系統的穩定，也與全球氣候變遷密切相關。

尿素施用後易被降解為氨 (NH_3) 與硝酸鹽 (NO_3^-)，其中未被作物吸收的部分會進入地表水與地下水，導致水體污染 (圖 1)。當尿素進入水域時，其分解產物可能造成優養化 (Eutrophication)，引發藻華 (Algal Bloom) 現象。這些藻類大量繁殖後，會在分解過程中消耗水中氧氣，進而造成水生生物大量死亡，甚至形成缺氧區 (Dead Zone)，例如美國密西西比河流域與中國的太湖地區，均因農業氮污染而發生嚴重藻華問題。此外，硝酸鹽濃度過高的地下水也可能影響人類健康，特別是在飲用水硝酸鹽濃度超過 50 mg/L 時，可能導致嬰兒藍血症 (Methemoglobinemia)，影響血液攜氧能力。

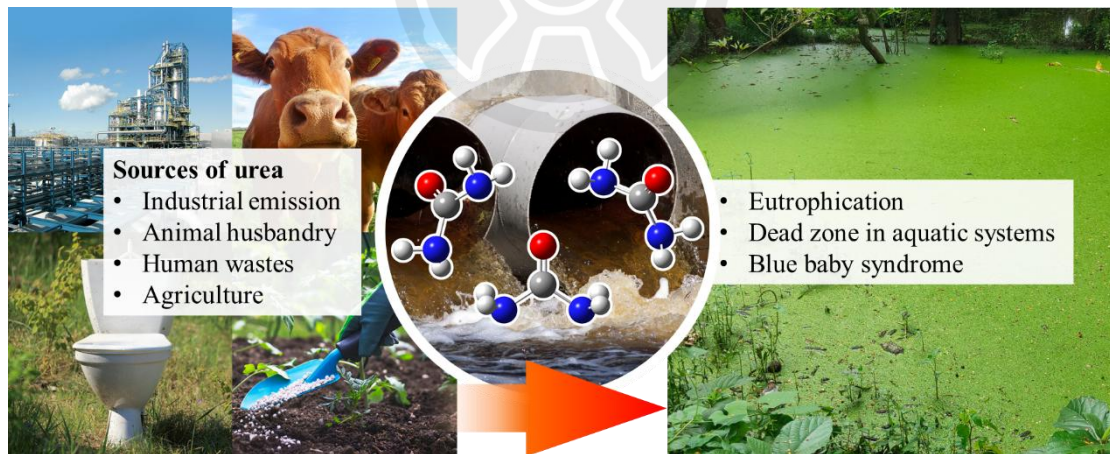


圖 1. 尿素主要來自工業製程排放、生物含氮廢物、農業生產廢物，造成環境水資源優養化，形成缺氧區，引發水生生物死亡。進入地下水可能導致嬰兒藍血症的產生。

長期施用尿素可能對土壤環境造成負面影響，主要體現在土壤酸化與微生物生態變化兩個方面。尿素在土壤中水解與微生物氧化過程中會釋放硝酸 (HNO_3)，

降低土壤 pH 值，進而影響作物的養分吸收效率。此外，土壤酸化也會增加重金屬（如鋁離子 Al^{3+} ）的釋出，對植物根系產生毒害，降低農業生產力。此外，尿素的施用可能破壞土壤中的氮循環平衡，導致硝酸鹽流失 (Nitrate Leaching)，影響土壤肥力，並進一步加劇水污染問題。

尿素在環境中的轉化過程與溫室氣體排放密切相關，其中最具影響力的是一氧化二氮 (N_2O)。在農業土壤中，尿素的微生物氧化作用會釋放氮氧化物 (NO_x)，並進一步轉化為 N_2O 。這種氣體的全球暖化潛能 (GWP) 是二氧化碳的 298 倍，是導致氣候變遷的重要因素之一。此外，尿素水解時釋放的氨氣 (NH_3) 可能與大氣中的二氧化硫 (SO_2) 和氮氧化物 (NO_x) 反應，形成細懸浮微粒 (PM2.5)，進一步影響空氣品質，對人體健康構成威脅。

1-3 尿素氧化反應

尿素作為蛋白質代謝的主要副產物，大量出現在人類及其他哺乳動物之排泄過程，最終進入廢水系統，形成廣泛常見的環境污染源¹⁻⁴。若未能及時或有效處理，尿素在水體中進一步分解時，會釋放氨等有害化合物，導致水質優養化，並對生態系統平衡構成嚴重威脅。由於尿素之化學組成富含氮元素 6.7 wt % (圖 2)，且具備高能量密度、無毒、穩定及不易燃等優勢，近年來被受關注，其視為可取代傳統氫氣儲存與運輸的新穎氫載體⁵⁻⁸。

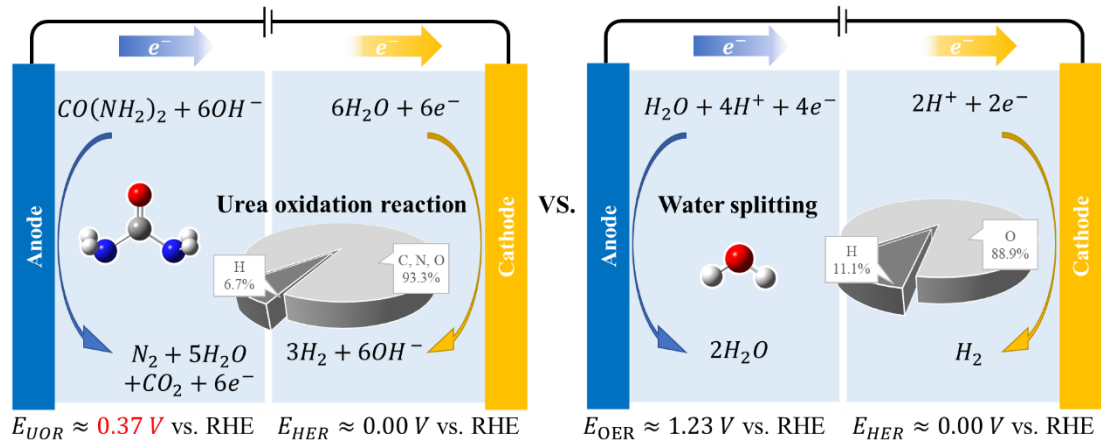


圖 2. 尿素氧化反應 (UOR) 與氧析出反應 (OER) 電化學催化的比較。

在電化學水分解過程中，尿素氧化反應 (UOR) 之熱力學電位僅約 0.37 V (相對可逆氫電極, RHE)，遠低於氧析出反應 (OER) 所需之 1.23 V (圖 2)，因此可顯著降低陽極反應能耗並同步提升氫產率⁹⁻¹²。此外，UOR 亦能與二氧化碳還原、氮還原或氧還原等陰極反應相結合，進一步減少系統總能耗¹³⁻¹⁵。基於此特性，透過 UOR 同時消滅廢水中的尿素污染並生產清潔能源，為兼具環境永續與能源需求的可行策略，並日益受到各方重視。

1-4 尿素氧化電化學催化材料 Ni

在電化學尿素氧化反應中，Ni 基材料因其成本低廉、電子結構可調性高和良好的催化活性，長期以來被視為核心的催化材料之一¹⁶。尤其是 NiO、Ni(OH)₂ 或 NiOOH 等氧化態形式，常被作為 UOR 催化中心，其在鹼性條件下展現出高電流密度與低過電位的特性。然而，近年研究發現，傳統的 Ni-O-Ni 連結結構在實際反應中存在顯著的選擇性問題，易導致副產物如氰酸鹽 (NCO⁻)、亞硝酸鹽 (NO²⁻) 的產生，進而降低反應對 N₂ 的選擇性與能源應用的價值¹⁷。

先前 Lu 等人的研究提出，利用蛋殼膜衍生的碳材料包覆 NiO 奈米粒子 (C@NiO)，不僅提升了比表面積與導電性，亦透過碳骨架穩定 Ni 位點，進一步改善了尿素吸附與活化能力¹⁶。該材料在 1.0 M KOH 和 0.33 M 尿素中，可於 1.46 V (vs RHE) 達到 25 mA cm^{-2} 的高電流密度，並展現出比傳統 Pt/C 更佳的催化表現。其理論計算指出 Ni(III) 物種與多孔碳骨架 (Porous Carbon Frameworks) 間的協同作用能有效降低 CO₂ 中毒，並促進反應活性位點的形成。

與此同時，Zhan 等人則進一步指出，對稱型的 Ni-O-Ni 結構會促進 C=N 鍵的提前共振破壞與過度氧化，導致非選擇性的副產物生成。為了克服此問題，他們設計了一種非對稱的 Ni-O-Ti 結構，其中 Ti 原子與 C=O 端形成氧親核性鍵結，有效穩定了尿素分子的共振結構並導向選擇性更高的 N₂ 生成路徑¹⁷。該系統在 1.40 V (vs RHE) 條件下，N₂ 選擇性可高達 99%，顯示出精細結構調控對於 UOR 選擇性的重要性。

其理論研究(如圖 3 所示)顯示，在 Ni-O-Ti 上，尿素的吸附能較強 (-1.53 eV)，並產生明顯的電子富集現象，有助於穩定 C-N 鍵與促進 N-N 鍵形成。相比之下，對稱 Ni-O-Ni 結構中，尿素的吸附較弱，且易導致 C=N 共振破壞與中間體過氧化，為其選擇性偏低的主因之一。該研究進一步建立了完整的自由能反應路徑圖 (圖 3e)，揭示 Ni-O-Ti 結構如何降低反應能障並避免副產物的生成。

綜上所述，Ni 雖為有效的 UOR 催化元素，但其催化行為高度依賴於其結構環境與電子特性。近年研究從多孔碳骨架封裝、氧親核元素摻雜到缺陷工程等方向，均指出簡單的 Ni 添加不足以保證反應選擇性與穩定性。因此，催化材料設計需朝向精細的位點控制與電荷分佈調控發展，以期實現高效、環保且具選擇性的尿素氧化技術。

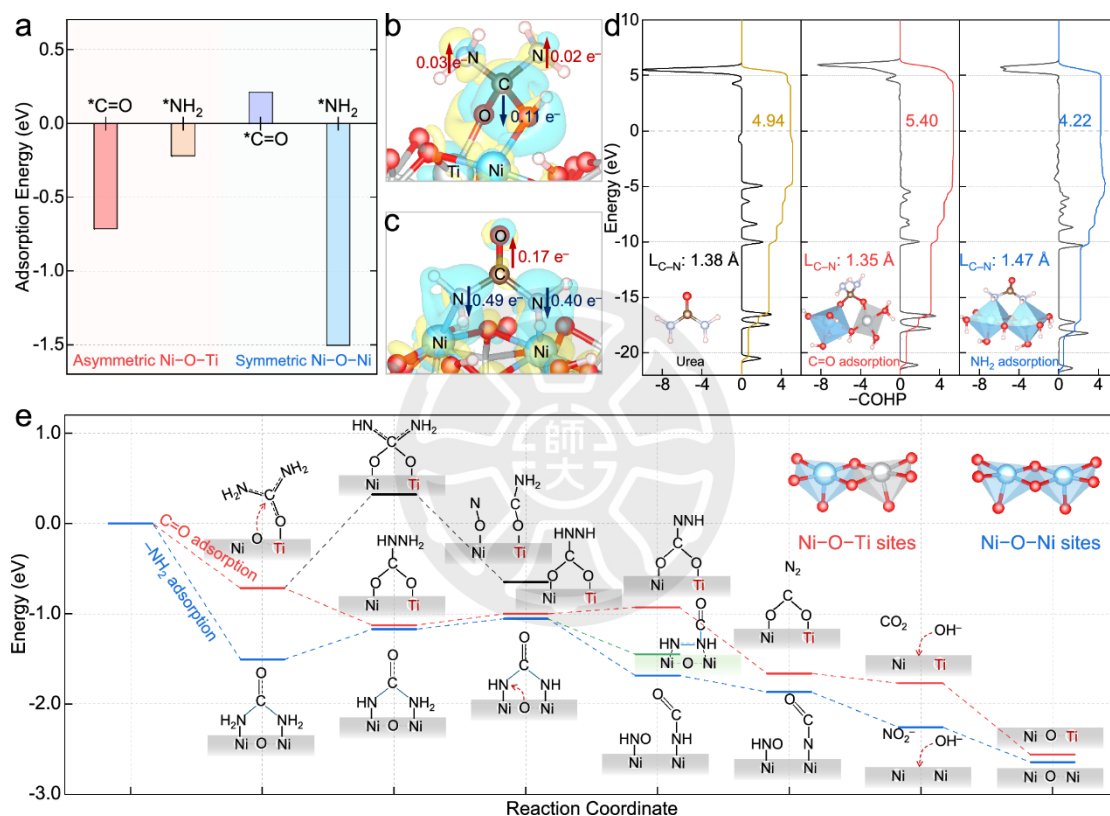


圖 3. 理論模擬探討對稱與非對稱 Ni 位點對尿素吸附與氧化的影響¹⁷。結果顯示非對稱 Ni-O-Ti 位點提供更佳的尿素吸附能與穩定的 C-N 鍵長，有助於促進選擇性 N₂ 生成。圖中包含了 (a) 吸附能比較、(b, c) 電荷密度差圖、(d) COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) 分析以及 (e) 整體自由能反應路徑。

1-5 電化學催化尿素氧化的氮化硼材料

承接 1-4 尿素氧化電化學催化材料 Ni 尿素氧化反應機制，為進一步提升催化反應的選擇性與穩定性，本篇研究選用 B₁₂N₁₂、B₂₄N₂₄ 奈米籠和單原子缺陷

的平面六邊形氮化硼 (h-BN)，先比較三種不同氮化硼材料的尿素氧化效果，再分別之後進行尿素氧化步驟的比較。

1-5-1 氮化硼奈米籠

氮化硼 (BN) 奈米籠 (B_xN_y , $x, y = 12, 24, 30, \dots$) 因其獨特的電子性質、高穩定性及其在催化與能源儲存方面的潛在應用而備受關注¹⁸。作為碳富勒烯的結構類似物，BN 奈米籠（特別是 $B_{12}N_{12}$ ）表現出卓越的化學與物理穩定性，使其適用於多種功能性應用¹⁸。與石墨烯及其他碳基奈米材料不同，BN 奈米籠具有寬能隙，並且可通過摻雜、結構修飾或與外部基底相互作用來調控其電子性質¹⁸。

BN 奈米籠最引人注目的特性之一是其作為電催化劑的潛力。近期有研究指出， $B_{12}N_{12}$ 及更大尺寸的 BN 奈米籠可作為氧還原反應 (ORR) 的高效催化劑，而 ORR 在燃料電池技術中至關重要¹⁹。基於密度泛函理論 (DFT) 計算，BN 奈米籠對 ORR 中間體的吸附能與鉑 (Pt) 基催化劑相當，顯示出其在能源應用中替代昂貴金屬的潛力¹⁸。此外，BN 奈米籠的曲率效應進一步提升了其催化性能，通過優化氧化物種及其中間體的吸附，促進了四電子還原途徑¹⁹。

除了催化應用外，BN 奈米籠與其他奈米材料（如石墨烯和 h-BN 奈米片）的相互作用也受到廣泛關注。研究表明， $B_{12}N_{12}$ 類富勒烯與石墨烯及 h-BN 的相互作用主要是弱的物理吸附，其吸附能範圍在 -0.03 至 -0.37 eV 之間¹⁸。然而，通過引入同核鍵 (B-B 和 N-N) 等結構修飾，可顯著改變 BN 奈米籠的電子性質及吸附行為¹⁹。

基於上述結果，BN 奈米籠作為新一代催化材料，本篇研究目的是進一步探討其結構修飾及關注其在尿素氧化催化中的潛力。

1-5-2 平面六邊形氮化硼奈米片

二維 (2D) 材料因其獨特的物理和化學性質而受到廣泛關注，使其成為奈米電子學、光電子學和催化領域的潛在應用材料²⁰。在這些材料中，h-BN 因其與石墨烯相似的結構而備受矚目，但其電子性質卻有所不同，使其成為一種卓越的絕緣材料²¹。單層 h-BN (又稱為“白色石墨烯”)由硼和氮原子交替排列形成蜂窩狀晶格，具有寬能隙 (~6 eV) 以及優異的熱穩定性和化學穩定性²¹。

其絕緣性仍限制其在電子元件中的應用。為改善其功能性，研究多採用缺陷工程與雜原子摻雜調整其電子結構與催化活性。其中一種方式為引入五元環與七元環等結構修飾，形成如 PAI-BN 等新型同素異形體，可誘導局部電子態，使能隙降至約 2.50 eV，展現類半導體特性²⁰。能帶間隙的可調性使 h-BN 有望應用於光電子學與光催化等對電子特性要求嚴格的領域。²⁰

除了可調控的電子結構外，h-BN 奈米片亦具備卓越的機械強度、化學惰性與熱穩定性，使其成為理想的保護塗層、氣體分離膜與催化材料²¹。這些特性使 h-BN 在電化學催化領域中備受矚目，特別是在 UOR 中的應用²⁰。由於 UOR 在尿素電解製氫過程中扮演關鍵角色，基於 h-BN 的催化劑設計已成為一個活躍的研究方向²⁰。近期的理論與實驗研究顯示，透過引入原子空位缺陷(如 B 缺陷或 N 缺陷)或摻雜金屬元素，可顯著提升 h-BN 的催化活性，藉由改變反應

物的吸附能、優化反應路徑並提高反應效率²¹。此外，h-BN 奈米材料亦被證實
在過渡金屬催化劑的載體設計中具有優異表現，進一步拓展其在能源轉換與儲存
技術領域的應用潛力²¹。

文獻指出，在平面 h-BN 中引入硼原子缺陷會在能隙中產生局域電子態，並
隨缺陷濃度增加，造成費米能階附近電子態密度上升，導致電子結構顯著變化。

圖 4 顯示，隨著 B 缺陷數量從一個增加至三個，不僅缺陷態密度明顯增加，其
能量展寬 (dispersion) 也隨之上升，反映缺陷態之間的耦合增強。這些變化有助
於提升電子傳輸能力，並暗示高濃度缺陷能有效改善原本絕緣性的 h-BN，增強
其導電性與潛在催化活性。因此，本研究選擇以缺陷修飾作為材料工程的核心策
略，進一步探討其對尿素吸附與氧化反應的電子結構調控與反應能障影響。²²

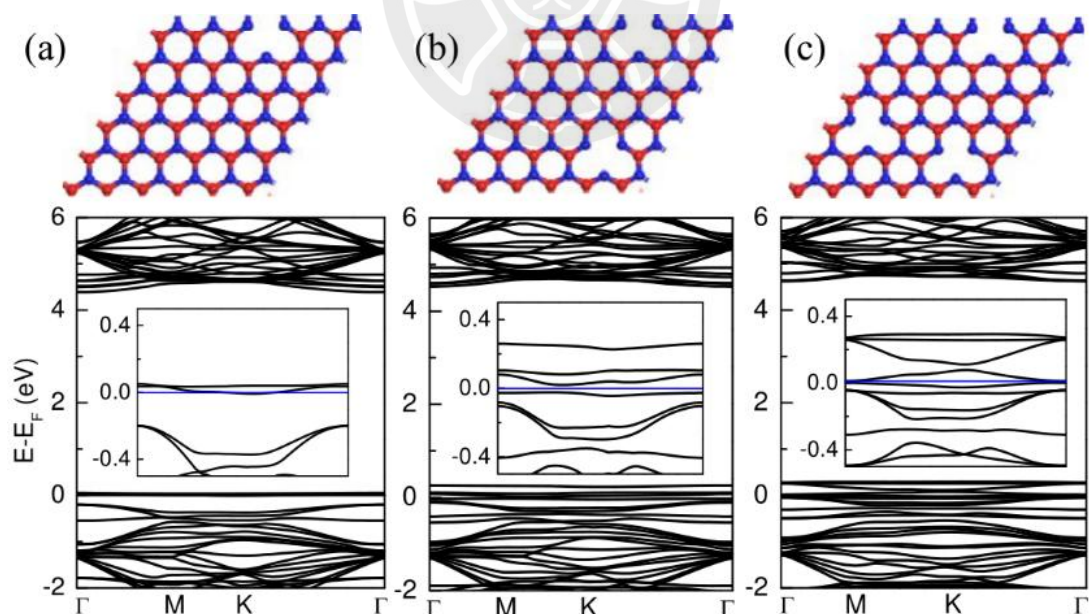


圖 4. 顯示在 6×6 超胞 (supercell) 中分別引入硼原子缺陷後，h-BN 的能帶結構變化。(a) 一個、(b) 兩個和 (c) 三個硼空位分別對應不同數量缺陷的情況，其對應的原子排列如上方所示。圖中下方則為費米能階附近的放大圖，呈現缺陷對電子能帶的局部影響²²。

本研究受到此概念啟發，利用密度泛函理論 (DFT) 計算同時探討硼原子缺陷和 N 缺陷對平面 h-BN 單層材料能隙與反應性的影響。結果顯示，與完美 h-BN 結構相比，硼原子缺陷和氮原子缺陷皆能顯著縮小 h-BN 材料的能隙，導致整體電子軟度提升。這樣的電子結構變化有助於促進電子轉移行為，進而提升材料在尿素氧化反應中的電催化效能。此發現突顯了缺陷工程在設計環保、高效 h-BN 電催化材料中的潛力與價值。總結本研究系統性探討多種 BN 基奈米材料的結構、電子性質與催化潛能，特別聚焦於其在尿素氧化反應中的應用前景。我們結合第一性原理計算與前人文獻資料，分析了包括 h-BN、 $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 及單原子缺陷的 h-BN 與金屬修飾後結構在內的多種系統，評估其在電子結構、穩定性與反應性上的差異。這些結果將加深對 BN 奈米材料電子與催化行為的理解，並為其在可持續能源轉換與環境淨化等領域的應用提供理論依據與材料設計指引。

第二章 方法

2-1 密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT)

DFT 是一種描述多體電子系統基態性質的理論²³，其核心概念為：系統的能量可視為電子密度 $n(r)$ 的泛函，而非傳統量子化學中所使用的多電子波函數 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 。這一概念最早由 Hohenberg 與 Kohn 所建立，其第一定理指出：對於任何一個具有非簡併基態的系統，其外部勢能 $v(r)$ 可由其基態密度 $n(r)$ 唯一決定 (除一常數外)：

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r}) + C$$

此一理論基礎保證，電子密度包含了描述系統基態所需的全部資訊。

Hohenberg–Kohn 第二定理則提出了一個變分原理，定義了總能量泛函 $E[n]$ ：

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int v(r)n(r) dr$$

其中， $T[n]$ 是電子動能泛函， $U[n]$ 是電子間交互作用能，第三項為電子與外部勢能的耦合。該定理指出：對所有可容許密度 $n(r)$ ，上述泛函在基態密度 $n_0(r)$ 時取最小值：

$$E[n] \geq E[n_0]$$

由於直接處理多體電子系統的動能與交互作用非常困難，Kohn 與 Sham 提出了實用的重組方式。他們引入一個假想的非交互作用系統，其電子密度與真實系統一致。這使得總能量泛函被分解為：

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int v(r)n(r) dr$$

其中：

- $T_S[n]$ 為非相互作用電子系統的動能，
- $E_H[n]$ 為經典庫倫相互作用 (Hartree energy)：

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

- $E_{xc}[n]$ 是交換-關聯能泛函 (exchange-correlation

functional)，包含所有因電子交換與量子關聯造成的誤差與修正。

Kohn-Sham 方程式因此寫為：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r)$$

其中：

- $v_H(r)$ 是 Hartree 位能；
- $v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$ 是交換-關聯位能；
- $\varphi_i(r)$ 是 Kohn-Sham 軌域，密度由它們給出：

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

此理論的精確度完全取決於交換-關聯泛函 $E_{xc}[n]$ 的形式。若 E_{xc} 為精確形式，則上述理論也將是精確的。然而，實際應用中， E_{xc} 須被近似。

2-2 局部密度近似、廣義梯度近似的演進與限制

最早的泛函近似為局部密度近似 (Local Density Approximation, LDA)，在自旋系統中為 LSDA (Local Spin-Density Approximation)，它假設交換-關聯能

密度可用均勻電子氣 (Uniform Electron Gas) 的結果局部描述：

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{UEG}}(n(r)) dr$$

其中 $\varepsilon_{xc}(n)$ 是來自於均勻電子氣的交換-關聯能每粒子值。

雖然 LDA 在固體與某些分子系統中提供合理結果，但在描述非均勻電子密度 (如化學鍵斷裂、反應能障、分子間作用) 時表現有限，常出現過度鍵結的問題。

為克服這些缺陷，發展出廣義梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)，其交換-關聯能依賴於密度與其梯度：

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = \int f(n(r), |\nabla n(r)|) dr$$

GGA 顯著改善了結構預測與熱化學準確性，常見例子如 PBE、BLYP 泛函。其平均鍵結能誤差遠低於 LDA，並能提供較佳的振動頻率與電荷密度。

然而，GGA 仍是一種半局域泛函，它無法正確描述非局域電子相關效應，尤其是色散力 (凡德瓦力)。這種相互作用源自於電子瞬時偶極之間的吸引，具有長程特性，GGA 形式中缺乏對這類交互作用的表述能力。

此外，在激發態能量、反應能障高度與弱鍵結系統 (如氫鍵、 π - π stacking) 中，GGA 亦有顯著限制。這些缺陷促成了後續如混合泛函 (hybrid functionals) 與色散校正 (如 Grimme D3) 的發展。

2-3 混合泛函 (Hybrid Functionals)

為了進一步提升 DFT 在化學應用中的準確性，特別是在預測鍵結能、激

發態與反應能障等性質方面，發展出了混合泛函 (hybrid functionals)。這類方法的核心思想是：將部分 Hartree-Fock (HF) 精確交換能與 DFT 泛函中的交換能混合，以修正純 GGA 泛函在交換作用上的系統性誤差。

混合泛函的理論依據來自於交換-關聯能的絕熱連結 (Adiabatic Connection) 公式，該公式描述在從非交互作用極限 ($\lambda = 0$) 到完全交互作用極限 ($\lambda = 1$) 下，交換-關聯能的漸變：

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)}{|r - r'|} h_{xc}(r, r') dr dr'$$

其中的交換-關聯能 h_{xc} 可表為耦合強度積分：

$$h_{xc}(r, r') = \int_0^1 h_{xc}^\lambda(r, r') d\lambda$$

在 $\lambda = 0$ 時，交換能具有非局域性，而純 GGA 無法再現這種特性。因此，混合泛函直接將 HF 精確交換能 E_x^{exact} 納入，形成如下混合形式：

$$E_{xc}^{\text{hybrid}} = E_{xc}^{\text{DFT}} + a_0(E_x^{\text{exact}} - E_x^{\text{DFT}})$$

其中 a_0 是調整非局域 HF 交換比例的經驗係數，常見值約為 0.20 (即 20% HF 交換)。此類方法顯著改善了 GGA 在過渡金屬、激發態、多重鍵、反應位能面等方面的誤差。代表性的混合泛函包括：

- B3LYP：結合了 Becke 的 3 參數交換項與 Lee-Yang-Parr 關聯泛函，也是本篇使用的計算方法。
- PBE0：將 25% HF 交換引入 PBE 泛函中。
- CAM-B3LYP、 ω B97X：進一步處理長程交換修正的變種。

2-4 色散修正 (Dispersion Corrections) : Grimme D3(BJ)

儘管混合泛函在交換能的處理上較 GGA 有顯著改進，但仍難以自然描述如凡德瓦力 (van der Waals, vdW)、 $\pi-\pi$ 堆疊與弱氫鍵等長程非共價作用，主因在於這些相互作用源自電子瞬時偶極間的吸引，具有明確的非局域特性。為補足此類泛函本質上的侷限，研究社群陸續發展出多種經驗型色散修正方法，其中以 Grimme 所提出的 D2、D3、D3(BJ) 與 D4 等模型最為常用。這些修正方法透過添加額外的能量項 E_{disp} ，補償 DFT 對色散能描述的不足，使總能量表示為：

$$E_{\text{total}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}^{\text{D3(BJ)}}$$

其中 D3(BJ) 為 D3 方法的改良版本，加入 Becke–Johnson 阻尼函數，以抑制短程重疊區域的過度校正。D3 校正的能量項具有以下形式，其中 C_n^{ij} 為色散係數， R_{ij} 為原子間距離， f_{damp} 為阻尼函數：

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{i,j} \sum_{n=6,8} \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n + f_{\text{damp}}(R_{ij})}$$

此一策略使得即便在使用 GGA 或混合泛函的情況下，亦能有效捕捉分子間的非共價相互作用行為，並顯著提升計算在含弱鍵結系統中的可信度。實務上，D3(BJ) 已被廣泛應用於各類含有氫鍵、 $\pi-\pi$ 堆疊與弱吸附作用的研究場景，包括有機分子的構象能分析、分子間相互作用能的預測，乃至於生物大分子或表面吸附系統的建模與評估，其準確度亦已在多項基準測試中獲得驗證。

2-5 計算與分析工具

為了進行本研究所需之氮化硼奈米材料的吸附行為、電子結構與 UOR 反應性分析，本研究以密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 作為主要理論架構，並透過 Gaussian 16 軟體加以實現與執行。除主體結構與反應之量子化學模擬外，我們亦輔以多種數值分析與後處理工具，以強化整體計算流程與結果詮釋。各項工具簡介如下：

2-5-1 Gaussian 16

本研究採用 Gaussian 16 軟體作為主要的量子化學計算平台，用以執行幾何結構最佳化、能帶計算、吸附能估算以及反應機制中各中間體與過渡態的自由能變化分析。該軟體支援多種交換-關聯泛函 (Exchange-Correlation Functionals) 與基組組合，具備高準確度與廣泛應用性，特別適用於模擬分子與材料系統中之電子性質與反應行為。

本研究中所有結構皆以 B3LYP 混合泛函為主進行最佳化計算，並輔以 Grimme D3(BJ) 色散修正，以提升在吸附與弱鍵結系統中的準確性。各類型材料（如 $B_{12}N_{12}$ 奈米籠、平面 h-BN 及其缺陷結構）與吸附分子（如尿素）之電子結構與吸附行為，均在幾何結構最佳化後進行能量比較與自由能差分析，作為反應機制與催化性能判斷之依據。

2-5-2 Multiwfn

Multiwfn 為一套多功能波函數分析軟體，主要用於本研究之後處理分析，

包括電子密度、分子軌域、投影態密度 (Projected Density of States, pDOS)、HOMO–LUMO 能階分布、電子密度分布與電荷組成分析 (這裡使用 Mulliken 分佈)。藉由 Multiwfn 所提供之高度客製化功能，可深入探討材料與吸附分子間之電子交互作用，並視覺化能階重組情形，協助解釋不同結構在吸附與催化活性上的差異。

此外，本研究聚焦於靜態電子結構與自由能變化的探討，雖未進行過渡態搜尋與反應座標分析，然透過 LUMO 組成與吸附構型的評估，仍可對潛在的反應活性與空間位相給予初步推論，作為日後深入動力學研究的基礎參考。

2-5-3 Matlab

為了增強數據呈現的可讀性與解釋性，本研究使用 Matlab 軟體進行數值資料的繪圖與可視化，包括自由能反應路徑圖、吸附能比較圖、能帶圖 (Band Structure)、pDOS 等。Matlab 具備高度圖像客製化功能，可有效結合理論數據與視覺表現，使複雜的電子性質變化與反應趨勢能以圖形方式直觀呈現，提升整體論文的圖文說明品質。

第三章 結果討論

3-1 氮化硼材料的結構最佳化

為了探討氮化硼材料在尿素吸附與氧化反應中的潛力，我們首先對一系列材料進行了幾何結構最佳化，包括 $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 、h-BN 以及其缺陷形式 (h-BN defect)。這些材料分別代表不同形貌 (奈米籠與奈米片)、尺寸與缺陷情形，能幫助我們評估結構因素對尿素吸附行為的影響。在本研究中，我們也特別關注缺陷對局部電子結構的影響，因此進一步探討在缺陷位置引入缺陷對尿素吸附與反應性的影響。由於 h-BN 原始材料為寬能帶間隙絕緣體，預期無法直接參與電子轉移反應，因此透過引入缺陷可望調整其電子性質與反應活性，進一步探討尿素吸附前後的能帶間隙變化與電子軌域的貢獻度。

3-1-1 氮化硼奈米籠系列的結構最佳化

在探討氮化硼材料於尿素氧化反應中之應用潛力前，我們首先針對不同結構形式的氮化硼進行結構最佳化分析，以確認其在理論計算下的穩定性與構型特徵。本節將首先聚焦於結構封閉且具三維彎曲曲率的奈米籠系列，包括 $B_{12}N_{12}$ 與 $B_{24}N_{24}$ 。這類結構不僅具備較高的幾何對稱性與穩定性，其封閉曲面可能為尿素分子的吸附提供多樣化的位向選擇，對於後續的吸附行為與反應性分析提供良好的幾何基礎。

3-1-1-1 $B_{12}N_{12}$ 的結構最佳化

從 $B_{12}N_{12}$ 最佳化的結構分析可知，該奈米籠由 6 個四元環與 8 個六元環構成（圖 5），共同形成一個 14 面體結構，具高度對稱性。所有 B-N 鍵長介於 1.43–1.49 Å 之間，顯示此結構具有良好的穩定性，適合作為後續尿素吸附與能帶分析的基礎模型。根據下列公式計算²⁴ 凝聚能 (Cohesive Energy, E_{coh}) 約為 -162.32 kcal/mol 。

$$E_{coh} = \frac{1}{N}(E_{nanocage} - xE_B - yE_N), N = x + y \quad \text{Eq. 1}$$

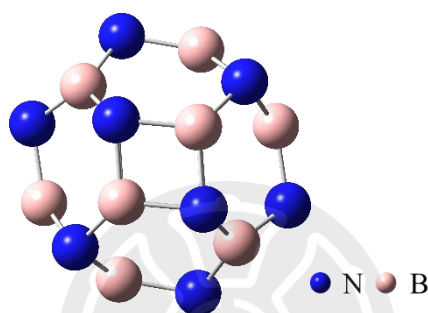


圖 5. $B_{12}N_{12}$ 奈米籠的最佳化結構，展示以四元環為中心，相鄰 4 個六元環的面向。

3-1-1-2 $B_{24}N_{24}$ 的結構最佳化

我們將奈米籠的尺度放大，得到 $B_{24}N_{24}$ 的結構由 6 個四元環、12 個六元環與 6 個八元環組成（圖 6），形成一個近似球形的多面體構型。相較於 $B_{12}N_{12}$ ， $B_{24}N_{24}$ 具有更多樣的幾何排列，進而提供了更大的表面接觸面積與多樣化的潛在吸附位向，可能有助於增強分子在表面的穩定吸附與反應機會。由 Eq. 1 計算²⁴ 凝聚能約 -166.64 kcal/mol ，相較 $B_{12}N_{12}$ 有更好的結構穩定性。

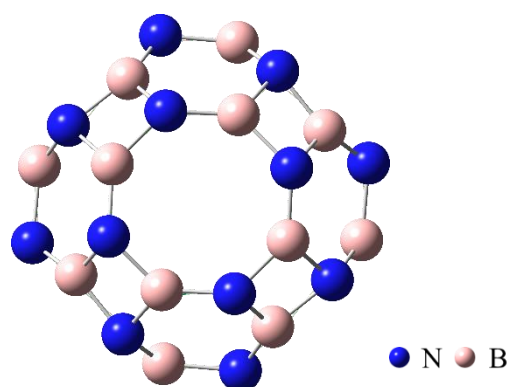


圖 6. $B_{24}N_{24}$ 奈米籠的最佳化結構，展示以八元環為中心，相鄰 4 個六元環與 4 個四元環的面向。

3-1-2 平面氮化硼奈米片系列的結構最佳化

除了三維結構的奈米籠材料，本研究亦納入二維單層結構的平面氮化硼奈米片進行探討。此類材料因其拓展性佳、可進行缺陷修飾與金屬摻雜，成為現今電催化研究中的熱門選擇。為全面比較不同幾何形貌對材料特性的影響，我們進一步設計了無缺陷之 h-BN 與具單一原子空位（N 缺陷與 B 缺陷）之平面結構模型。透過最佳化幾何結構，我們期望揭示不同缺陷形式對材料穩定性與電子性質的潛在影響，並為後續的吸附與反應動力學研究建立理論依據。

3-1-2-1 平面 h-BN 的結構最佳化

本研究所使用的 h-BN 模型是由 19 個 B 原子與 N 原子相鄰的六邊形所組成（圖 7），整體呈現蜂巢狀結構。在其邊緣位置，以氫原子進行飽和處理，以穩定邊緣未共享的電子。整體結構包含 72 個原子（B、N 與邊緣的 H），為單層的片狀結構，不含週期性邊界條件（Non-Periodic Boundary Condition），適合用於探討有限尺度下的吸附與反應行為。此模型已經經由 DFT 進行結構最佳化，確保其在基態下的穩定性。由公式 Eq.2 計算²⁴凝聚能約 -131.16 kcal/mol 。

$$E_{coh} = \frac{1}{N} (E_{h-BN} - xE_B - yE_N - zE_{H_2}/2), N = x + y + z \quad \text{Eq. 2}$$

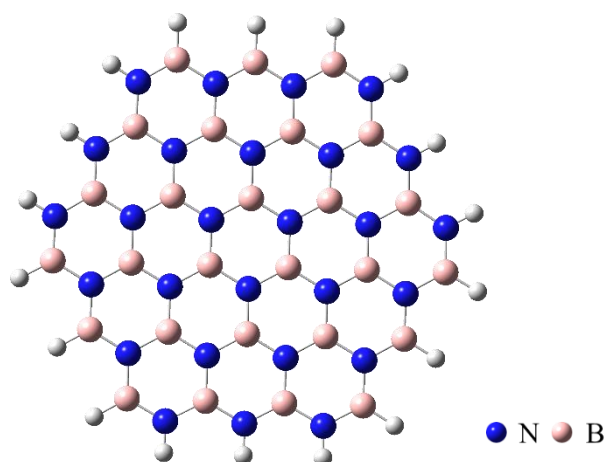


圖 7. 平面 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。

3-1-2-2 平面缺陷 h-BN 的結構最佳化

延續前述平面 h-BN 的模型，為了探討缺陷對電子結構與催化行為的影響，我們參考先前研究的概念，於六元環區域製造 B 缺陷(圖 8)與 N 缺陷(圖 9)的 h-BN 結構。這些缺陷是透過移除中心六元環區域的一個 B 或 N 原子所產生，並維持其餘邊緣氫飽和的設定。結構經過幾何

最佳化後，缺陷區域的局部扭曲與能量變化可為後續探討其催化潛力提供依據。

最佳化計算顯示，B 缺陷結構的凝聚能約為 -127.92 kcal/mol ；而 N 缺陷結構的凝聚能約為 -128.04 kcal/mol 。

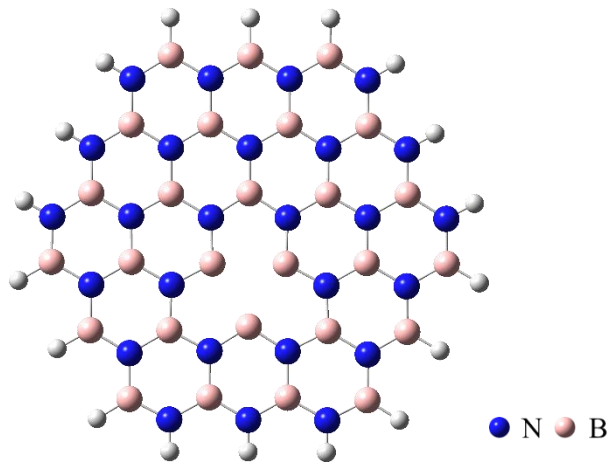


圖 8. 平面 N 缺陷 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。

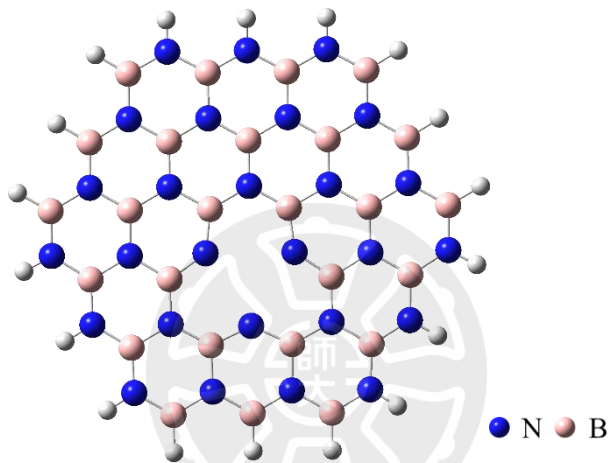


圖 9. 平面 B 缺陷 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。

3-2 尿素在氮化硼材料的吸附效果

為進一步探討上述不同結構於尿素氧化反應中的催化潛力，本節將針對尿素分子在各材料表面的吸附行為進行比較與分析。尿素的吸附為反應啟動的重要前驅步驟，其吸附能大小、吸附位置選擇與電子結構改變，皆與材料的反應活性密切相關。因此，我們分別分析尿素吸附於 $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 、平面 h-BN 與含缺陷 h-BN 上的吸附能、能帶變化與電子軌域組成情形，作為後續反應路徑探討的依據。

3-2-1 B₁₂N₁₂ 的吸附效果

3-2-1-1 吸附能分析

在 B₁₂N₁₂ 系統中，我們探討了兩種不同的尿素吸附構型：其一為 N 雙牙吸附構型（圖 10-1），即尿素的兩個氮原子同時與奈米籠表面鍵結；其二為 O 吸附構型（圖 10-2），即尿素的羰基氧原子作為單牙吸附至材料表面。

經結構最佳化後，O 吸附構型的吸附能約為 -20.82 kcal/mol ，而 N 吸附構型約為 -14.72 kcal/mol ，顯示 O 吸附構型具有較大的能量穩定性（吸附能較負），為兩者中較優秀的吸附模式。結果顯示 O 吸附構型的吸附能較為穩定，代表尿素與 B₁₂N₁₂ 之間具有較強的結合能力。

(1)

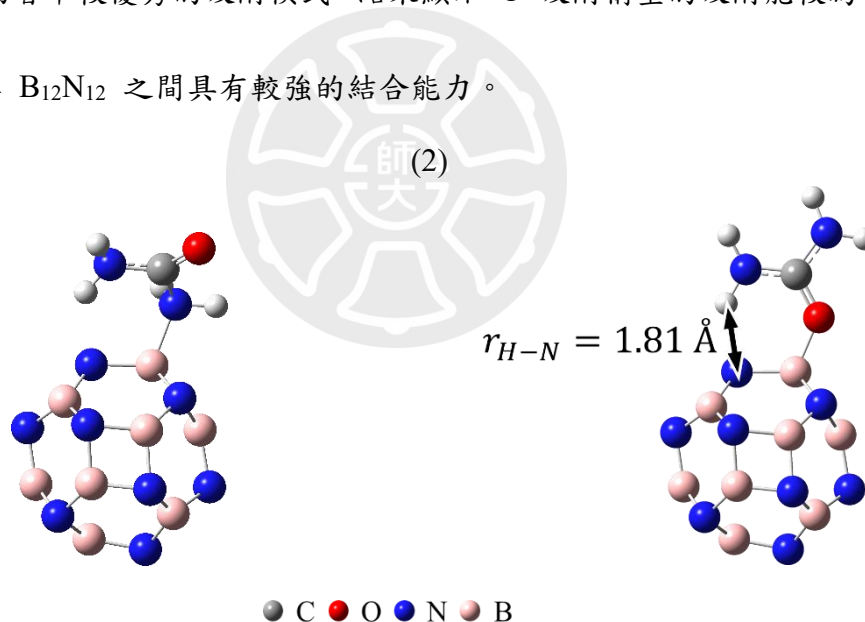


圖 10. B₁₂N₁₂ 奈米籠吸附尿素的最佳化結構，(1) N 吸附的吸附構型，(2) O 吸附構型。

儘管 O 吸附構型在吸附能方面顯示出較高的穩定性，然而其於後續尿素氧化反應的第一步中，所對應的相對反應能顯著高於 N 吸附構型，故在完整反應路徑模擬中不予納入。此判斷係基於動力學上的不利條件，而非熱力學吸附穩定

性之考量。後續材料亦遵循此原則，故不再重複說明。為補充其可能性，本文亦於尿素氧化步驟章節中，標註 O 吸附構型於第一步氧化反應之相對能量，供比較參考。

3-2-1-2 吸附尿素前後的能帶分析

在能帶分析中， $B_{12}N_{12}$ 奈米籠材料本身具有寬能帶間隙（約 6.87 eV），顯示其為典型絕緣體。尿素分子吸附於其表面後，能隙沒有明顯變化，顯示吸附行為對電子結構只有產生能量上的位移。從圖 11 可觀察到，HOMO 與 LUMO 能階皆略微向高能方向偏移，對應藍移現象。這樣的藍移表示吸附後系統的部分電子態去穩定化，可能源於分子軌域與材料表面軌域間的交互作用仍屬有限，未能形成穩定的軌域混成，因而導致能階上升。即便如此，能階的位移仍暗示材料具備一定的電子調變潛能，有助於後續反應步驟的電子活化。

這樣的電子態重分佈通常與軌域混成 (orbital hybridization) 現象有關，顯示吸附行為已不僅侷限於物理吸附，亦可能涉及部分電子交互作用。這些改變可進一步影響材料的電荷傳輸與反應物活化潛能，使原本絕緣性的 $B_{12}N_{12}$ 在特定條件下展現出潛在的催化反應能力。因此，尿素吸附所引發的藍移現象不僅反映電子能階的微調，也暗示該材料表面已具備一定的電子響應性，對後續反應步驟可能具有助益。

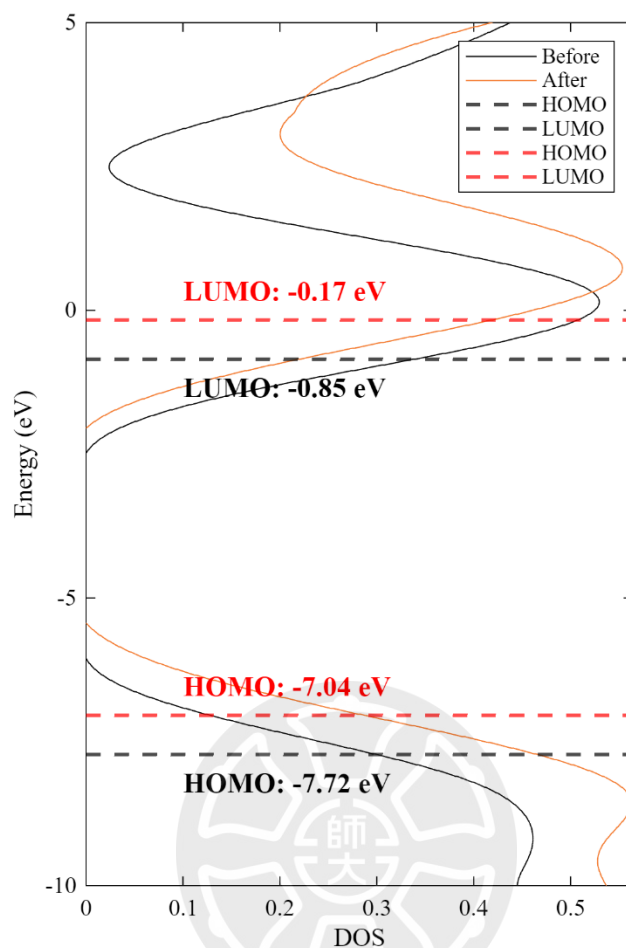


圖 11. $B_{12}N_{12}$ 奈米籠吸附尿素前後的態密度 (Density of States, DOS)。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO–LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO–LUMO。

3-2-1-3 從投影態密度探討電子交互作用

根據總態密度分析，吸附尿素後能帶間隙微幅下降，顯示分子吸附可能改變了材料的電子結構。為探討此電子結構變化是否源於材料與吸附分子之間的軌域交互作用，本研究分析了吸附後結構中各元素的 p 軌域投影態密度 (projected Density of States, pDOS)。從圖 12 中可觀察到，在 HOMO 以下能階範圍，材料

中 N 原子與尿素分子皆展現出明顯的電子態分佈，顯示此能階區域為兩者可能的軌域交互區。儘管此重疊並非發生於 HOMO 臨近能階，仍可視為基態結構中形成穩定吸附的可能證據，顯示材料與分子之間存在一定程度的電子交互作用。

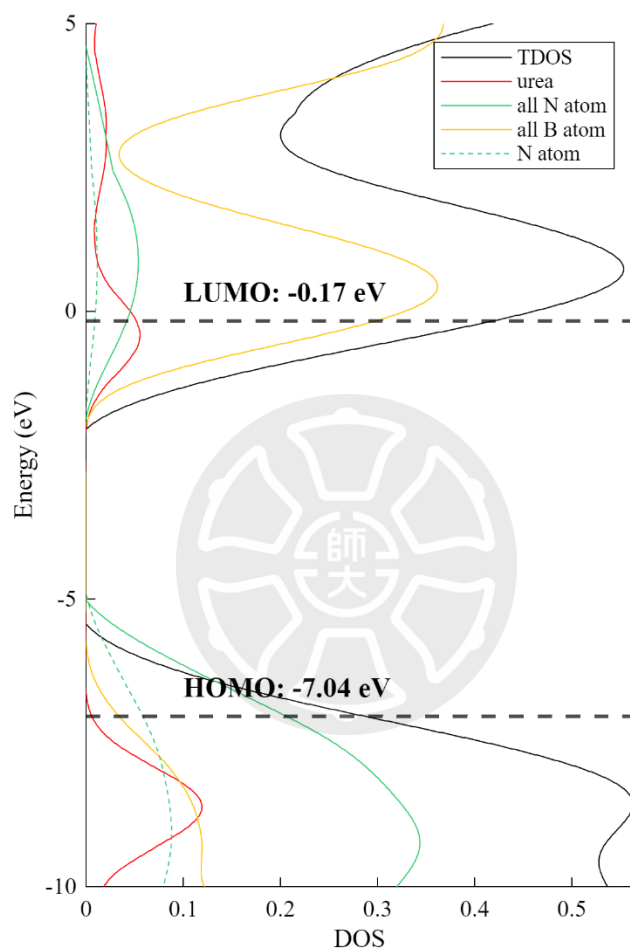


圖 12. $B_{12}N_{12}$ 奈米籠吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為 $B_{12}N_{12}$ 奈米籠 N 原子的 p 軌域投影態密度；綠色虛線為靠近尿素分子的平面 h-BN 之 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為 $B_{12}N_{12}$ 奈米籠 B 原子的 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。

3-2-2 $B_{24}N_{24}$ 的吸附效果

3-2-2-1 吸附能分析

在 $B_{24}N_{24}$ 系統中，分別探討尿素的 N 吸附構型（兩個氮原子同時鍵結於材料）與 O 吸附構型（羰基氧單點吸附）的吸附表現。吸附能計算結果顯示，O 吸附構型的吸附能為 -12.79 kcal/mol ，明顯優於 N 雙牙構型的 -7.74 kcal/mol ，顯示 O 吸附構型具有更高的穩定性。

從結構觀察可見，O 吸附構型中尿素的氮原子與材料表面形成長約 1.89 \AA 的氫鍵，顯示存在額外的弱交互作用，有助於提升穩定性。與 $B_{12}N_{12}$ 系統相比，吸附能變化趨勢一致，O 吸附構型在兩系統中皆表現出較高穩定性。此穩定性差異可能與構型間的氫鍵作用或局部電荷分布有關，惟後續反應模擬將顯示該構型在動力學上的不利性，故主要以 N 吸附構型進行反應路徑分析，相關補充資料亦將標示 O 構型作為比較。

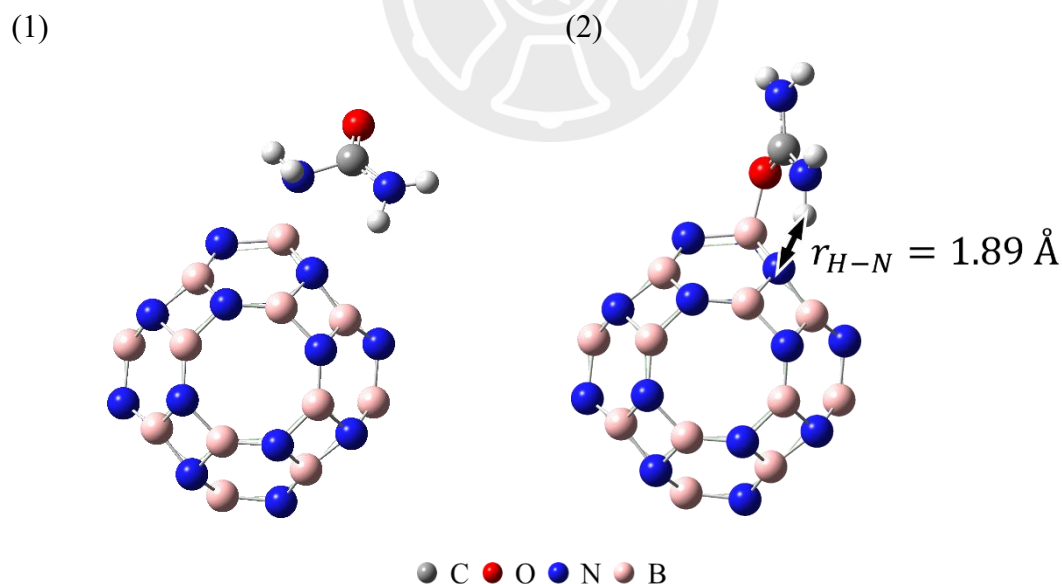


圖 13. $B_{24}N_{24}$ 奈米籠吸附尿素的最佳化結構，(1) N 吸附的吸附構型，(2) O 吸附構型。

3-2-2-2 吸附尿素前後的能帶分析

$B_{24}N_{24}$ 奈米籠亦為寬能隙材料 (約 6.49 eV)，尿素吸附後能隙略降至 6.41 eV。HOMO 與 LUMO 能階皆出現藍移，反映吸附導致的能階上升與電子穩定性降低。但程度不如 $B_{12}N_{12}$ 系統明顯，由於其結構較大且電子分佈均勻，局部擾動效果有限，整體電子結構調變幅度不大，對吸附行為的響應亦相對保守。

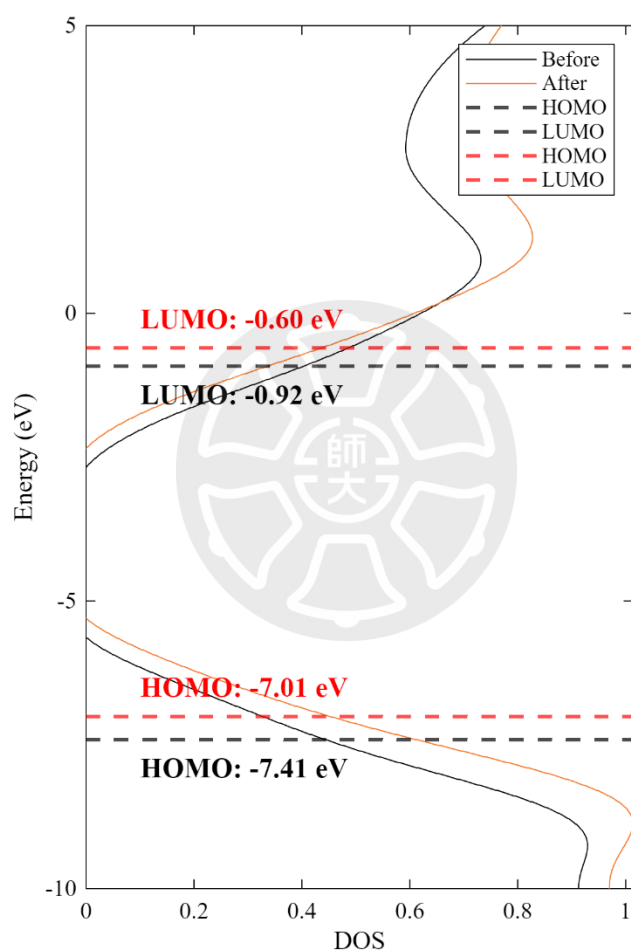


圖 14. $B_{24}N_{24}$ 奈米籠吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO–LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO–LUMO。

3-2-2-3 從投影態密度探討電子交互作用

從圖 15 中可觀察到， $B_{24}N_{24}$ 系統在吸附尿素後的 p 軌域分佈與 $B_{12}N_{12}$

系統相似。在 HOMO 以下附近的能階範圍內，材料的 N 原子與尿素分子皆貢獻出顯著電子態密度，顯示兩者在此能階上皆參與軌域組成。此結果支持兩者間可能存在基態下的軌域交互作用，進一步促進電子分佈再調整與吸附穩定化。與 $B_{12}N_{12}$ 的觀察一致， $B_{24}N_{24}$ 亦展現出類似的電子交互趨勢，反映此類 BN 奈米籠材料在分子吸附初期具備一定的電子互動能力。

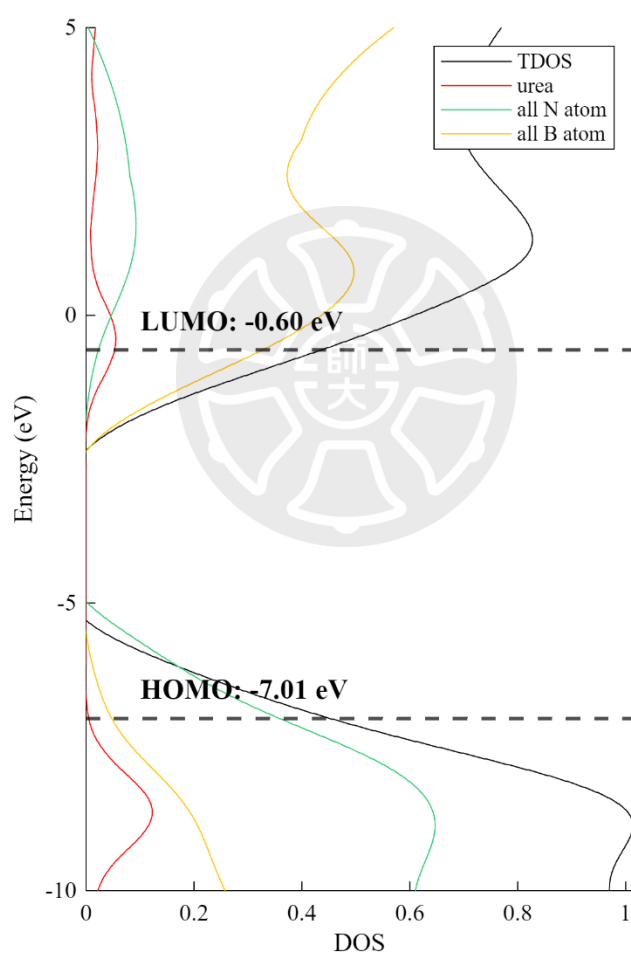


圖 15. $B_{24}N_{24}$ 奈米籠吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為 $B_{24}N_{24}$ 奈米籠 N 原子的 p 軌域投影態密度；黃線為 $B_{24}N_{24}$ 奈米籠 B 原子的 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。

3-2-3 平面 h-BN 的吸附效果

3-2-3-1 吸附能分析

相較於曲率明顯的 $B_{12}N_{12}$ 與 $B_{24}N_{24}$ 結構，平面 h-BN 材料與尿素的吸附行為具有不同特性。在本研究中，尿素分子以平行構型靠近 h-BN 表面進行吸附，兩者間無明顯特定吸附位點，屬於典型的弱作用吸附。吸附能計算結果為 -3.25 kcal/mol ，整體吸附強度明顯低於其他三維或缺陷材料，顯示純 h-BN 結構對尿素的吸附能力有限。

此行為可歸因於其均勻且缺乏活性位點的表面特性，吸附主要透過凡德瓦 (van der Waals, vdW) 或 $\pi - \pi$ 作用力實現。是否能藉由改變材料表面結構（如引入缺陷）進一步強化其電子交互作用，將在後續章節中探討。

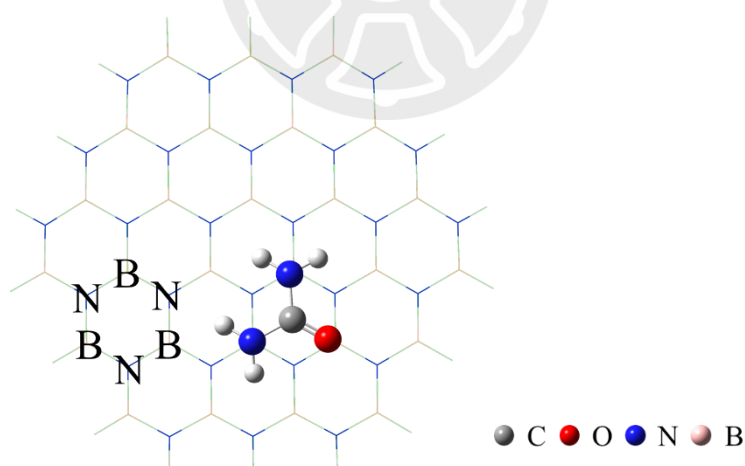


圖 16. 平面 h-BN 吸附尿素的最佳化結構，其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。

3-2-3-2 吸附尿素前後的能帶分析

在平面 h-BN 系統中，尿素吸附前後的能帶間隙分別為 6.47 eV 與 6.51 eV ，顯示吸附後能隙略有擴大，HOMO 與 LUMO 能級皆出現紅移現象，變化幅度

約為 -0.04 eV。由於吸附屬於非共價弱作用（如氫鍵或 vdW 力），系統未發生明顯的軌域重疊與電子重分佈。此現象在圖 17 的能帶變化中能觀察到，顯示尿素與平面 h-BN 間的相互作用屬於低反應性的物理吸附，催化潛力相對有限。

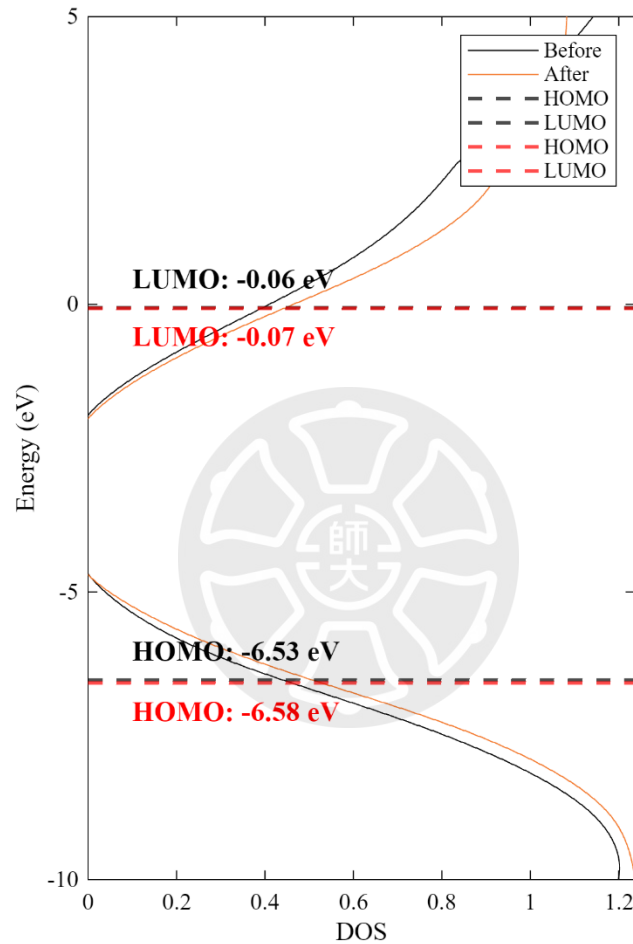


圖 17. 平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前的總態密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO–LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO–LUMO。

3-2-3-3 從投影態密度探討電子交互作用

在平面 h-BN 系統中，pDOS 分析顯示尿素分子在整體 HOMO 附近能階具有較高的電子貢獻，顯示其電子主要分佈仍集中於分子本身。此結果暗示吸

附後的電子重新分佈程度有限，尿素軌域可能尚未被材料有效穩定化，導致吸附態處於相對不穩定的狀態。圖 18 所示亦可見，材料中靠近尿素分子的 N 原子 p 軌域（綠色虛線）於佔用分子軌域的能階區間（及 HOMO 以下能階）有部分分佈，但在 HOMO 位置的強度相對較低。整體而言，平面 h-BN 表現出較弱的電子交互能力，吸附行為以物理作用為主，對後續反應的電子活化貢獻相對有限。

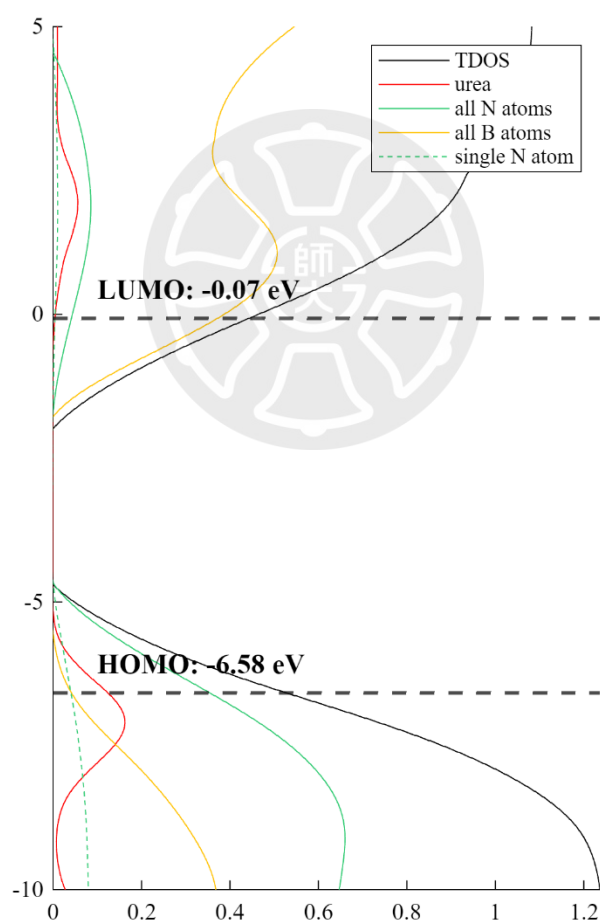


圖 18. 平面 h-BN 吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為平面 h-BN 的 N 原子 p 軌域投影態密度；綠色虛線為靠近尿素分子的平面 h-BN 之 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為

平面 h-BN 的 B 原子 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。

3-2-4 平面缺陷 h-BN 的吸附效果

基於平面 h-BN 系統的弱吸附特性，為提升其對尿素的電子互動與活化能力，我們進一步探討在其結構中引入缺陷後對吸附與能帶的影響。

3-2-4-1 吸附能分析

在具有 N 缺陷與 B 缺陷的 h-BN 結構中，尿素的吸附能明顯受到缺陷位點的影響。對於 N 缺陷結構，O 吸附構型的吸附能為 -29.20 kcal/mol ，而 N 吸附構型為 -11.66 kcal/mol ，差距顯著，顯示尿素偏好以 O 原子吸附於缺陷區域，且形成高度穩定的結合。相較於 N 缺陷結構所展現出的強吸附能力，B 缺陷結構的吸附能僅為 -6.60 kcal/mol ，顯示其對尿素的吸附穩定性相對較差。在吸附構型中，尿素傾向以平行方式與材料表面相互作用，表明其與缺陷位點的電子互動較為有限。

缺陷明顯改變了材料對尿素的吸附模式與穩定性，特別是在 N 缺陷中所展現的強吸附能力，可能有助於後續反應步驟的活化，相關電子與幾何結構變化將於後續章節中詳細討論。

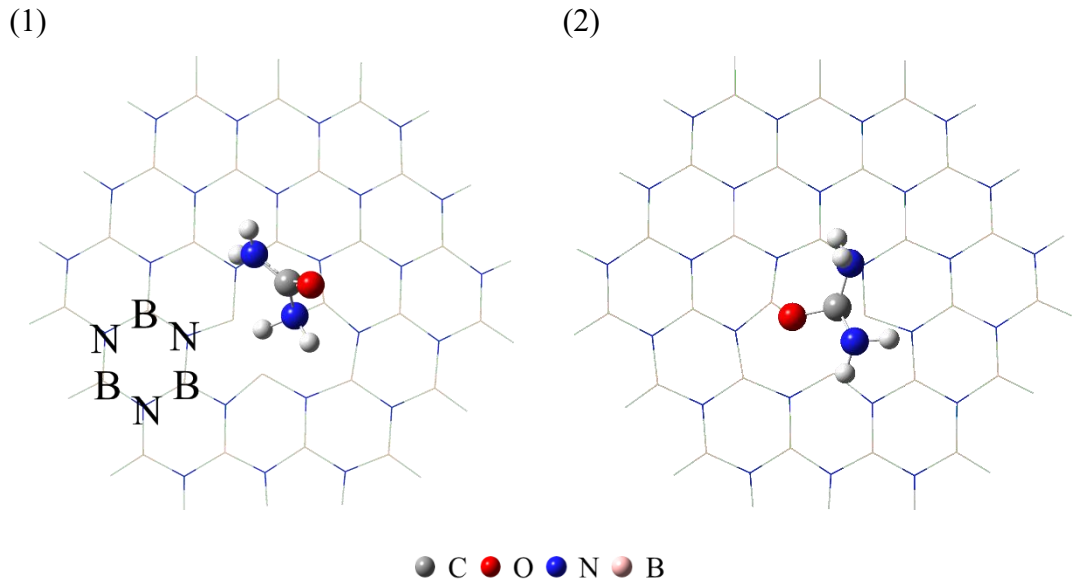


圖 19. 平面 N 缺陷 h-BN 吸附尿素的最佳化結構，(1) N 吸附的吸附構型，(2) O 吸附構型。其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。

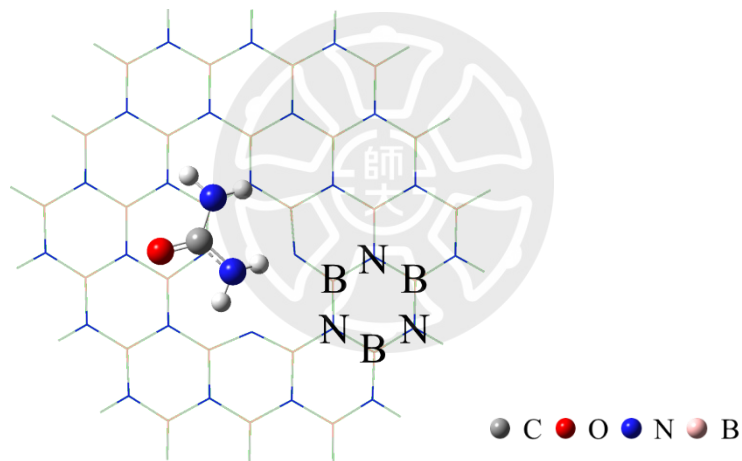


圖 20. 平面 B 缺陷 h-BN 吸附尿素的最佳化結構。其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。

3-2-4-2 吸附尿素前後的能帶分析

單一 N 缺陷平面 h-BN 結構的能帶間隙約為 2.97 eV，遠小於無缺陷的 6.47 eV，顯示缺陷有效破壞 π 共軛系統並提升導電性，為活化材料的關鍵因素之一。吸附尿素後，能隙變化極小 (+0.01 eV)，HOMO 與 LUMO 能階皆略微紅移，反映出吸附引起的輕微電子穩定化效應。整體電子結構仍趨於穩定，未形

成新的電子態，亦未改變缺陷所引起的局部電性與電子密度分佈，顯示該系統對分子吸附具有良好的能帶耐受性與穩定性。此特性可望在反應條件下維持穩定的催化平台，避免因吸附造成不利的電子結構擾動。

作為對照，雙 N 缺陷系統的能隙進一步縮小至約 1.54 eV，反映出缺陷濃度增加可大幅壓縮能隙，提升電子遷移性與潛在反應性，亦可能使得更多活性位點參與反應，有利於提升整體電催化效率。這些結果驗證了缺陷數量可作為有效調控電子結構與催化性能的策略，並提供進一步設計高活性材料的依據。

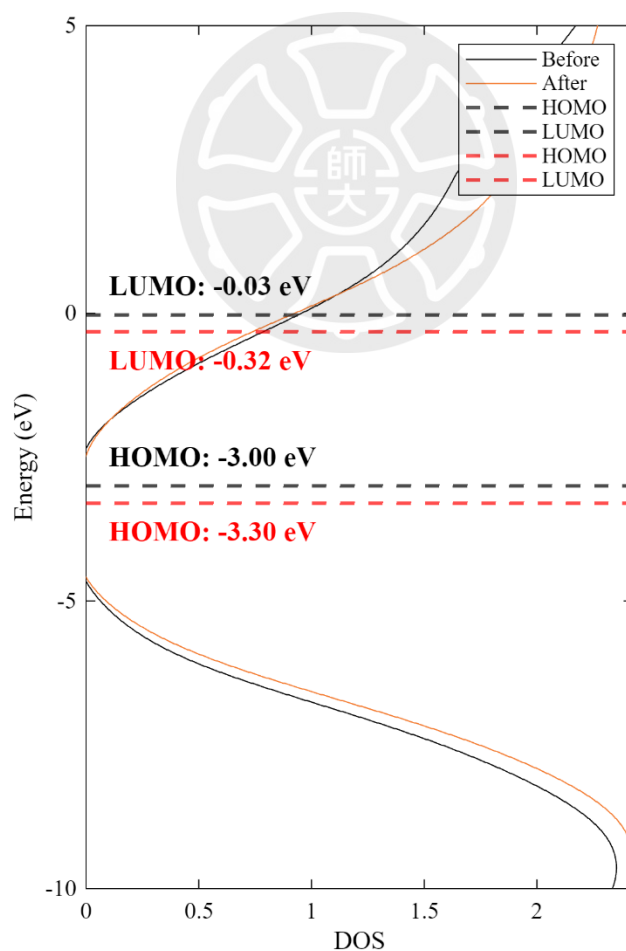


圖 21. 單一 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前的總態

圖 21 (續) 密度 (Total Density of States, TDOS)；黑色虛線為吸附前 HOMO–LUMO；紅線為吸附後的總態密度；紅色虛線為吸附後 HOMO–LUMO。

為補充單一 N 缺陷的電子結構探討，我們亦分析了 B 缺陷系統在不同缺陷數量與吸附狀態下的能隙變化。單一 B 缺陷結構之能隙為 2.85 eV，相較於無缺陷平面 h-BN 有明顯下降，顯示其缺陷對電子結構亦具有擾動效果。吸附尿素後，能隙進一步下降至 2.51 eV，HOMO 與 LUMO 能級皆發生紅移，顯示電子態整體向低能方向移動，反映吸附導致的電子穩定化與軌域重疊效應。儘管吸附構型較不理想，仍可能造成一定程度的電子耦合與局部密度重分佈。

在雙 B 缺陷系統中，能隙進一步下降至 0.78 eV，顯示缺陷濃度提高將顯著改變導電性與表面電子結構，可能促進反應物活化與電子轉移行為。綜上，B 缺陷系統雖結構位相不如 N 缺陷穩定，但其在電子結構調控上的效應仍具潛在價值。惟由於尿素分子吸附構型屬相互平面的物理吸附，後續電子交互作用分析不再討論。

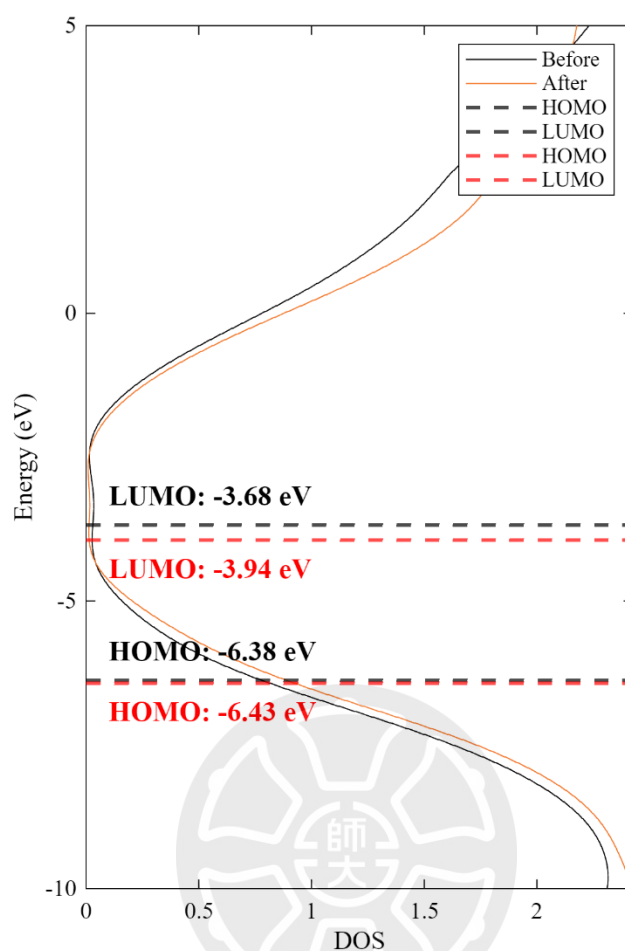


圖 22. 單一 B 缺陷平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前；黑色虛線為吸附前 HOMO–LUMO；紅線為吸附後；紅色虛線為吸附後 HOMO–LUMO。

3-2-4-3 從投影態密度探討電子交互作用

在具有 N 缺陷的平面 h-BN 系統中，pDOS 分析顯示其吸附尿素後的電子結構與完美 h-BN 明顯不同。由圖 23 可見，在 HOMO 以下能階附近，尿素分子與缺陷區鄰近的 N 原子均展現出明顯的電子態密度，顯示此區域可能存在局部的軌域交互作用。這樣的電子重疊反映出缺陷引入後，材料表面形成新的電子活性位點，有助於吸附分子的電子重新分佈與初始活化。

此外，該系統吸附後的 HOMO–LUMO 能隙約為 2.98 eV，顯著小於完美 h-BN 的 6.47 eV，顯示缺陷有效促進了電子能階的壓縮與電子遷移的可行性。整體而言，N 缺陷不僅改變了局部電子結構，也大幅提升了材料與分子間的電子互動能力，為後續的反應步驟提供更具活性的初始電子環境。

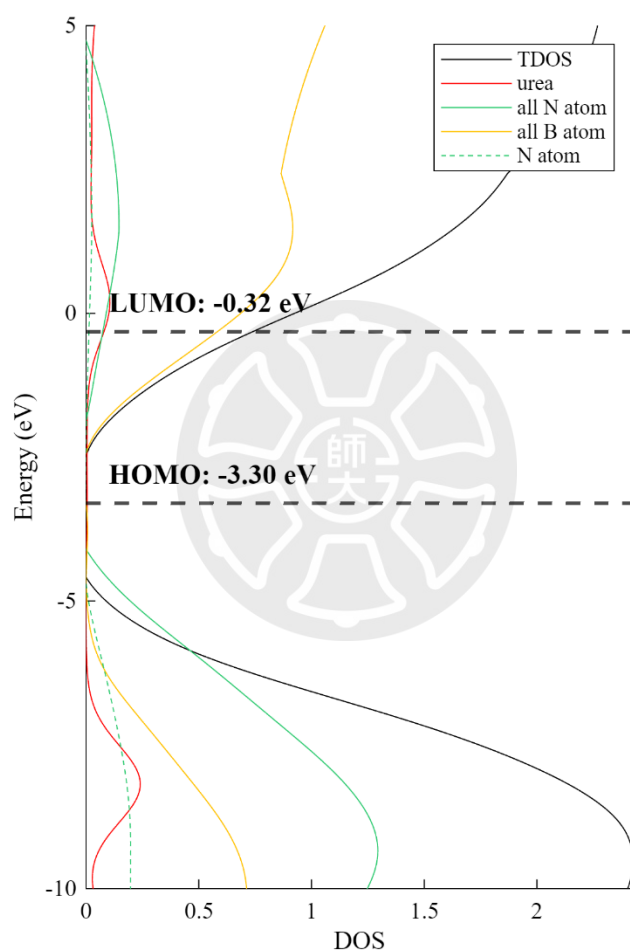


圖 23. 單一 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為單一 N 缺陷平面 h-BN 的 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為單一 N 缺陷平面 h-BN 的 B 原子 p 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO–LUMO。

3-3 尿素氧化步驟

在比較不同材料與缺陷結構對尿素分子的吸附行為與電子結構響應後，我們進一步分析其在尿素氧化反應中的實際催化潛力。以下章節將探討其反應步驟的熱力學變化、質子-電子共轉移步驟 (PCET) 機制與其合理性，並分析關鍵中間體所呈現之電子與幾何結構特徵。

3-3-1 反應步驟的相對自由能

為比較不同氮化硼基材料在 UOR 中的催化行為，本研究針對 $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 以及具有 N 缺陷的平面 h-BN (N-vacancy/h-BN)，進行完整反應步驟的相對自由能計算。結果如圖 24 所示，呈現出反應物至各中間體之間的能量變化，並揭示不同材料在動力學與熱力學層面的差異。

在 $B_{12}N_{12}$ 與 $B_{24}N_{24}$ 系統中，整體反應趨勢高度相似，分別於第四至第五步之間 (Step 4 → Step 5) 達到最大能障，對應自由能變化分別為 55.38 kcal/mol 與 52.00 kcal/mol ，為此兩者的潛在電位決定步驟 (Potential-Determining Step, PDS)。這裡判斷，可能是尿素氧化中間體的兩個 N 原子的靠近，造成圖 25 中的 $B_{12}N_{12}$ 和 $B_{24}N_{24}$ 原本的五元環破壞，形成較不穩定的四元環。從 N-N 之間距離的縮短程度可以看出來， $B_{12}N_{12}$ 縮短的距離較長，使得電位決定步驟的變化能較 $B_{24}N_{24}$ 來得大。相較之下，即便 N-N 之間距離縮短的距離最長，N 缺陷平面 h-BN 結構於第三至第四步之間 (Step 3 → Step 4) 出現最大自由能變化為 31.35 kcal/mol ，顯示缺陷修飾對反應活化能的顯著降低，有利於電子遷移與反應中間體穩定化。

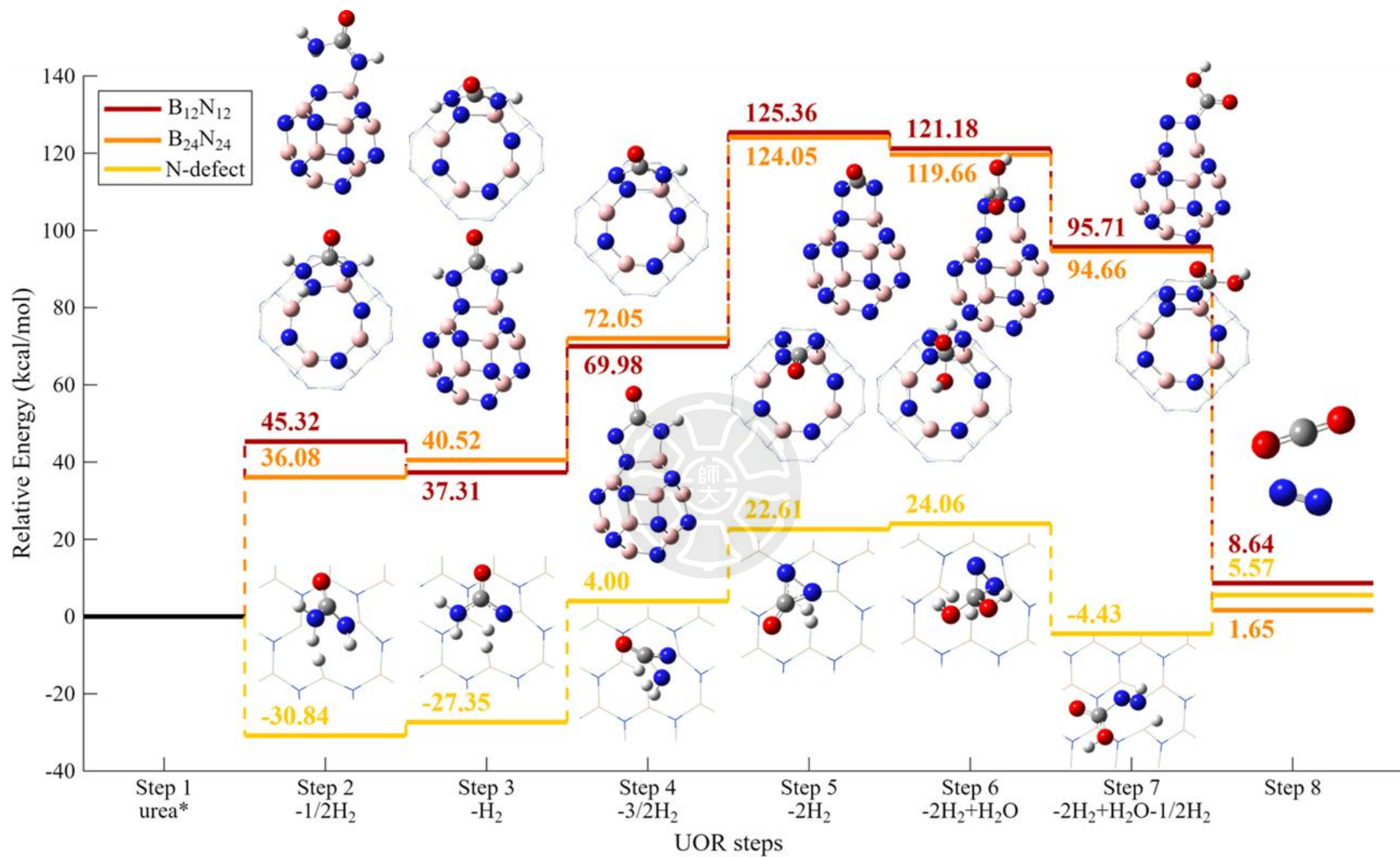


圖 24. $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$ 和 N-vacancy/h-BN 進行 UOR 的相對自由能計算。

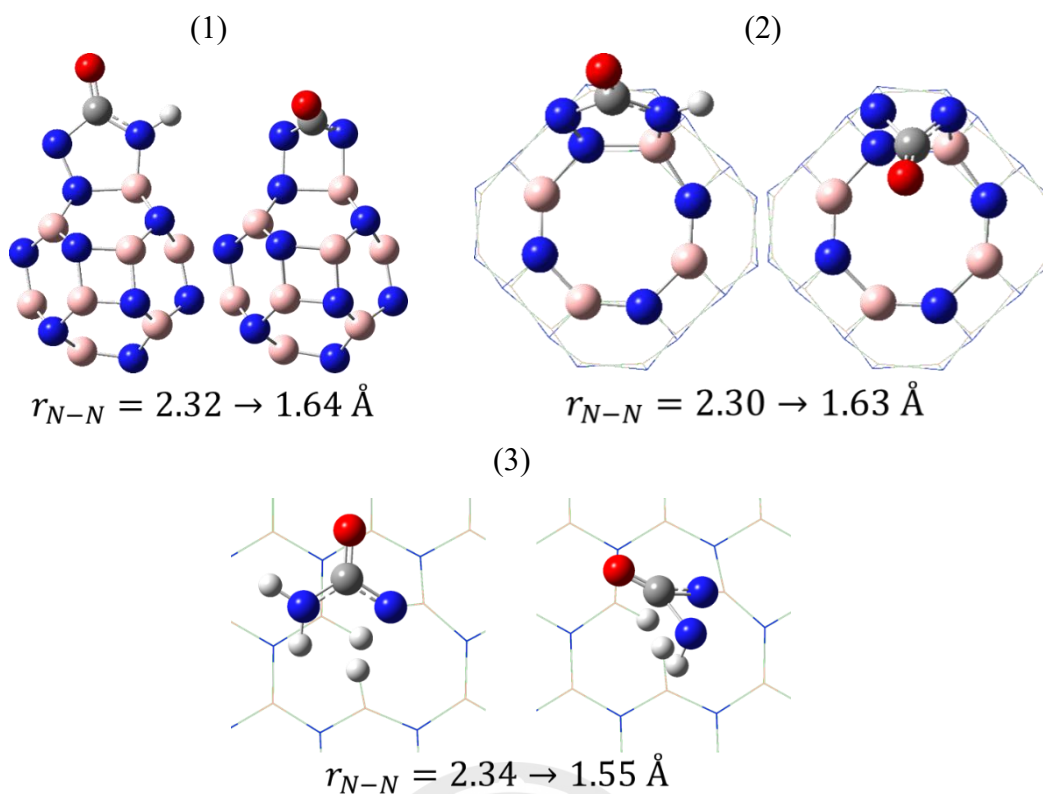


圖 25. (1) $B_{12}N_{12}$ 的電位決定步驟，Step 4 \rightarrow Step 5；(2) $B_{24}N_{24}$ 的電位決定步驟，Step 4 \rightarrow Step 5；(3) N-vacancy/h-BN 的電位決定步驟，Step 3 \rightarrow Step 4。

三種材料在尿素氧化反應中皆展現出自由能的高低變化，反應路徑呈現明顯能量差異。但平面型缺陷材料由於其電子結構可調性與反應位點的活性增強，展現出較佳的動力學潛力與反應可行性。雖然奈米籠材料在吸附穩定性與幾何結構上展現出良好特徵，具有作為模型系統進行機制探討的價值，但其反應過程中缺乏明顯放熱步驟，整體自由能變化偏高，顯示其催化效能有限，實際應用潛力相對較低。反觀具缺陷的平面 h-BN，除了在反應能障上具優勢，亦展現出可觀的放熱行為，為更具發展潛力之候選材料。

3-3-2 水合反應的發生時機

3-3-2-1 立體障礙與空間可接近性

儘管在每一反應步驟中，水分子的氧原子與尿素的羰基碳原子之間的平均距離約為 3.57 Å，接近凡德瓦接觸範圍，但由於碳原子並不具備接受氫鍵的能力，因此此距離不代表存在有效的氫鍵或配位作用。相較之下，我們觀察到水分子更傾向與尿素分子上未被去除的 H 原子（特別是胺基上的 N-H）形成氫鍵，鍵長約為 1.80–2.38 Å，屬於典型氫鍵距離範圍，顯示此相互作用較具穩定性與方向性。

此結果指出，水分子的初步穩定性主要源自與 N-H 的氫鍵網絡，而非與羰基 C 原子的直接作用。直到第五步後 H 原子移除，立體障礙解除，水分子才能靠近尿素的 O 原子或催化表面形成新的作用點。因此，水合反應的時機主要受空間可接近性與氫鍵選擇性支配，而非單純的原子間距離或電子空軌域分佈。

3-3-2-2 電子軌域貢獻分析

為釐清水合反應僅發生於第五步之後的電子條件，本節將針對第一步尿素吸附與第五步去除四個 H 原子，將兩者 LUMO 的電子組成進行原子貢獻度分析。其中，藉由比較基材與尿素的 O 原子的相對貢獻，推測 O 原子是否有足夠空軌域可提供水分子的孤對電子產生有效的鍵結。

在第一步構型中，LUMO 的主要貢獻來自於尿素本身的 C 與 O 原子，其中 C 原子佔比達 39.8%，O 原子亦達 19.7%。此分布雖顯示出部分空軌域聚集

於尿素的極性區域，但實際上並未顯示水分子得以有效進行配位反應的位相或方向性。亦可從圖 26 中觀察投影態密度 (pDOS)，O 原子之 p 軌域在 LUMO 附近峰值強度極低，此代表該軌域雖具有明確的局部分布，然而在整體電子態密度中所佔比例甚微，反映電子進入此軌域之機率偏低，實際提供水分子配位之電子空間仍顯不足。

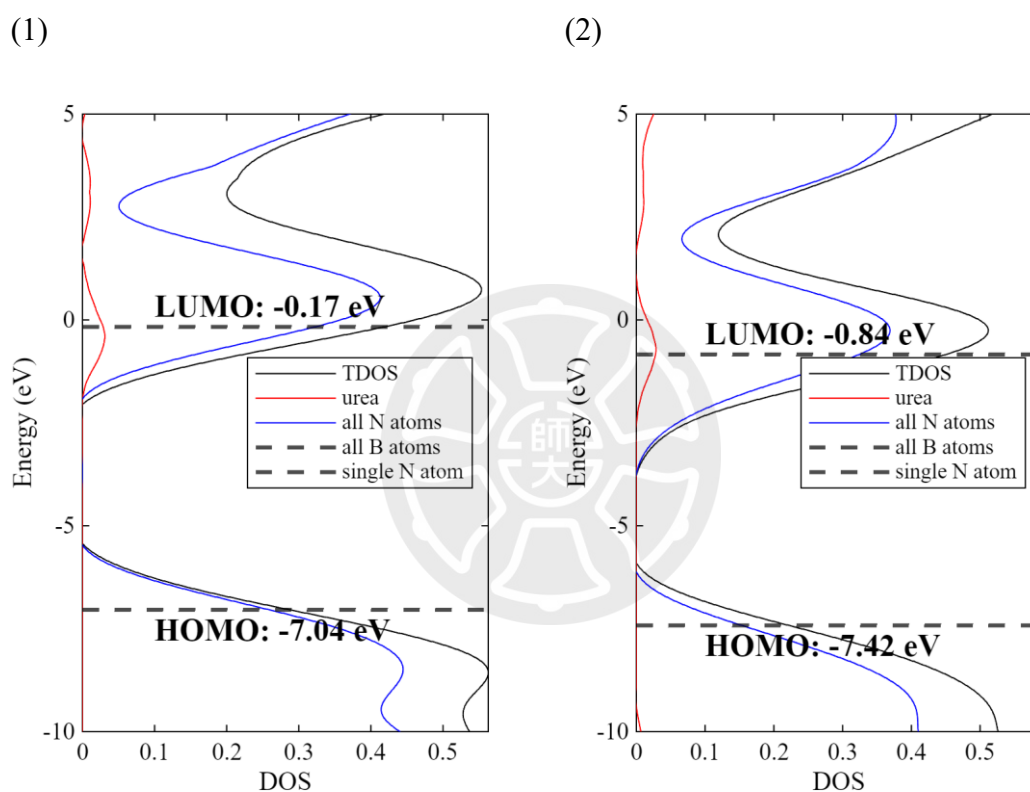


圖 26. (1) UOR 第一步尿素吸附的態密度圖。(2) 第五步去除四個 H 原子的態密度圖。黑線為總態密度；藍線為 $B_{12}N_{12}$ 的 P 軌域投影態密度；紅線為 O 原子的 P 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO、LUMO。

相較於第一步，去除四個 H 原子的第五步構型理應更具電子接納能力。然而，在 LUMO+5 軌域分析中，雖觀察到 O 原子有一定程度貢獻 (約 10.8%)，其能階已屬高層軌域，並非電子易進入的首選空軌域。此顯示電子驅動條件未顯

著改善，僅在幾何結構立體障礙解除後，才得以提供進一步反應空間。

綜合以上兩個步驟的說明，電子軌域的貢獻雖可提供一定依據，惟其作用並非主導水合反應發生的關鍵因素。實際水合僅於第五步發生，主要仍受到幾何可接近性與 H 原子阻礙之影響；而從軌域貢獻角度來看，並無顯著差異能驅動此反應，在能階與貢獻度分析中，水合反應仍非電子結構主導的結果，而偏向為立體限制解除後的幾何控制過程。

3-4 鎳金屬取代平面缺陷 h-BN 的空位

為了釐清金屬摻雜是否為提高尿素氧化性能的必要條件，我們進一步在前述表現最佳的缺陷型 h-BN (如 N 缺陷位點) 上，嘗試摻入過渡金屬 Ni，並探討其結構穩定性、尿素吸附能、軌域貢獻與氧化步驟的反應。

3-4-1 結構最佳化

為探討金屬摻雜對缺陷 h-BN 結構穩定性與潛在催化活性的影響，本研究於已建立之 N 缺陷 h-BN 單層材料中引入單一鎳原子 (Ni)，如圖 27 模擬其在缺陷空位中的配位情形。結構最佳化結果顯示，Ni 金屬原子可穩定嵌入原 N 原子移除後形成的空位，與鄰近三個 B 原子形成三配位結構，Ni-B 鍵長約為 1.90 Å，顯示出明顯的金屬-非金屬鍵結特性，並伴隨局部結構的輕微扭曲。

由 Eq. 3 計算凝聚能得到約為 -127.90 kcal/mol ，相較於未摻雜之 N 缺陷 h-BN 結構 (-128.04 kcal/mol) 凝聚能略微上升，代表引入 Ni 原子會造成

能量上些微不穩定，這可歸因於金屬原子與基材間的重建與電子重分佈所需之能量。然而，該結構所形成的金屬配位中心預期可顯著提升反應物的吸附能力與電子轉移效率，為後續尿素氧化反應提供潛在的高活性位點。此部分將於後續章節詳細分析其吸附能與反應性變化。

$$E_{coh} = \frac{1}{N} (E_{Ni@N-vacancy/h-BN} - rE_{Ni} - xE_B - yE_N - zE_{H_2}/2), \quad \text{Eq. 3}$$

$$N = r + x + y + z$$

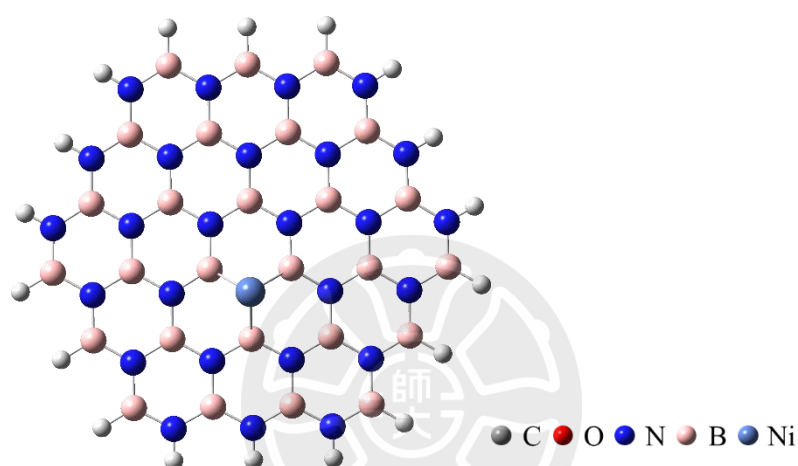


圖 27. Ni 摻雜在 N 缺陷平面 h-BN 單層奈米片的最佳化結構。

3-4-2 尿素吸附能的分析

在確認 Ni 原子可穩定嵌入 N 缺陷平面 h-BN 結構後，我們進一步探討尿素分子於此金屬修飾缺陷結構表面之吸附行為。吸附位相方面，延續前述分析策略並考量動力學路徑之合理性，本研究選擇 N 雙牙吸附構型進行後續探討，並排除 O 吸附構型以避免高能障路徑干擾結果判讀。

幾何結構最佳化後的構型顯示，如圖 28 的尿素分子以兩個胺基氮 ($-NH_2$) 對稱吸附於 Ni 金屬中心，形成鏡像對稱吸附構型，具有 Cs 對稱性。此構型穩

定且規整，Ni-N 鍵長約為 2.04 Å，為中等強度的金屬-配體鍵長，顯示穩固吸附配位。整體幾何結構未造成 Ni 基材的嚴重扭曲，Ni 金屬原子維持與三個 B 原子的三配位結構，說明材料具良好的結構容忍性與潛在反應穩定性。計算吸附能得到 -13.68 kcal/mol 。

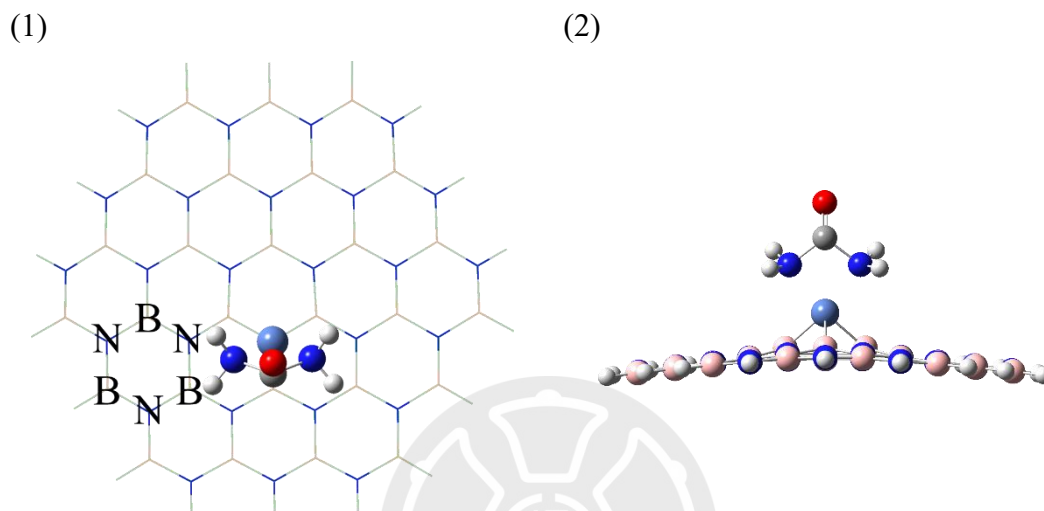


圖 28. Ni 摻雜在 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素的最佳化結構，其中以藍線為氮原子；粉紅線為硼原子；邊界為氫原子。(1) top 視角，(2) side 視角。

3-4-3 吸附尿素前後的能帶分析

在 Ni 摻雜 N 缺陷的系統中，吸附尿素前後能帶間隙由 2.36 eV 下降至 1.84 eV，顯示能隙縮小。從圖 29 中可見，HOMO 能階產生藍移 ($-3.31 \rightarrow -2.85 \text{ eV}$)，而 LUMO 則產生紅移 ($-0.95 \rightarrow -1.01 \text{ eV}$)，顯示吸附行為對不同能階產生不對稱的電子調變效應。這樣的能隙縮小可能有助於提升材料的電子傳輸與反應活性。

然而，整體軌域重疊程度有限，電子結構並未形成有利的能態壓縮，顯示吸附對反應活化的助益有限。Ni 原子所形成的對稱 N-Ni-N 配位結構雖有助於吸

附穩定性，但可能也抑制中間體的構型變化與電荷轉移，降低催化表現。此結果說明，即便具備金屬與缺陷雙重設計，若其電子結構缺乏足夠的可調變性，亦難實現理想的反應活性。

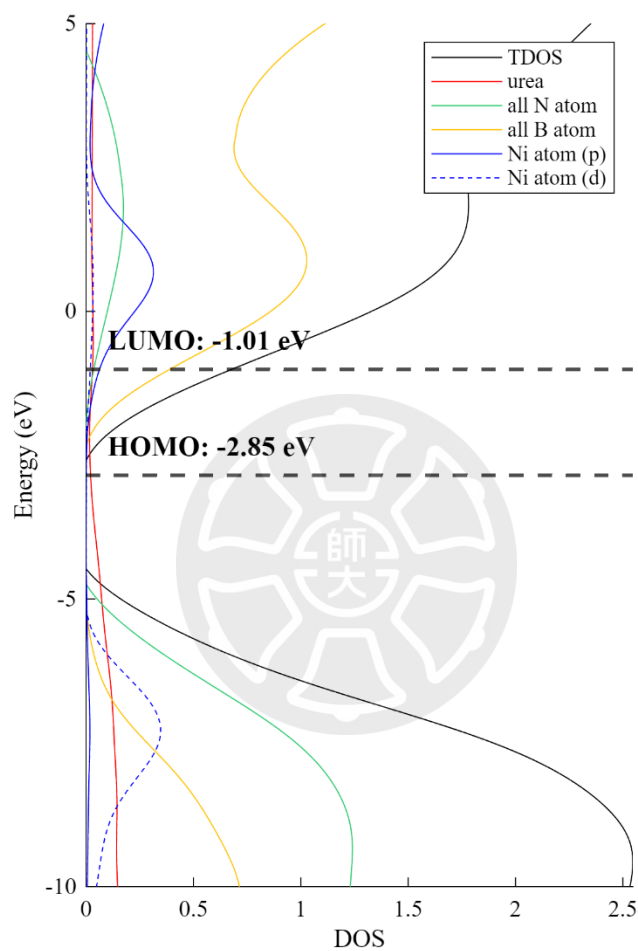


圖 29. Ni 摻雜在 N 缺陷平面 h-BN 吸附尿素前後的態密度。黑線為吸附前，紅線為吸附後。

3-4-4 從投影態密度探討電子交互作用

圖 30 揭示了 Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 結構後的電子結構變化與各元素對電子態的貢獻。首先，Ni 原子的 d 軌域(藍色虛線)在 HOMO 以下(-2.85

eV 附近) 有顯著的能量峰，顯示該金屬中心與基材形成穩定的軌域交互作用，且有效參與材料整體電子結構的重組。此結果印證了金屬摻雜策略可調控電子局域態分布，進而影響吸附與催化行為。

同時，Ni 的 p 軌域 (藍色實線) 在 LUMO (-1.01 eV) 附近亦具有有限的電子態分佈，代表其具備一定的電子接納能力，理論上可協助推進尿素氧化步驟中的電子轉移。然而，值得注意的是，該區域的總態密度峰值偏低，顯示電子進入這些能階的機率仍然有限，暗示該構型的電子活化效率可能尚未達理想值。

尿素分子 (紅線) 的電子態則主要集中於 HOMO 以下能階，顯示其在吸附後仍保留大部分原有電子結構，並以供電子體 (electron donor) 為主。LUMO 區域幾乎沒有明顯態密度峰，代表尿素並未有效混成至材料的低能階空軌域中，顯示其在該吸附狀態下的電子活化程度有限。此種吸附模式對後續的氧化步驟不利，尤其是涉及質子-電子共轉移 (PCET) 機制時，若材料與分子間缺乏充分軌域交互，將導致反應能障升高、動力學效率下降。

整體 HOMO-LUMO 能帶間隙由原始平面 h-BN 的約 6 eV 大幅縮小至 1.84 eV，顯示 Ni 摻雜與缺陷工程成功地調整了材料的導電性與電子柔軟度 (electronic softness)。此特性理論上應有助於提升電催化反應的進行效率，特別是在電子遷移與界面電荷傳輸過程中。然而，如圖 26 所示，Ni 原子與三個 B 原子構成三配位中心，吸附尿素後再形成 Ni-N 配位鍵，進一步增強吸附穩定性與反應活性。其電子密度分布穩定且缺乏反應性中心的變動，可能限制中間體在催

化位點上的吸附與脫附行為，導致反應不可逆或催化循環受阻，進而降低材料的反應效率與再利用潛力。

此外，該系統中 Ni 原子的配位結構與文獻中常被指出會導致選擇性下降的 Ni-O-Ni 架構相似，此類結構容易造成副反應（如形成氰酸根等不利產物）與高選擇性 UOR 機制相違背。因此，Ni 摻雜確實能有效改變材料電子結構並引入潛在活性中心，但若未能精準設計其配位環境，仍可能因其過度穩定的結構造成催化反應的動力學瓶頸。

最後我們可以理解成該 pDOS 的分析，提供了深入理解金屬摻雜對 BN 缺陷系統電子結構調控效應的依據，並揭示其對尿素氧化反應的潛在利弊。後續若欲提升反應效率與選擇性，可考慮進一步調控金屬中心的電子結構或引入多金屬配位設計，以突破目前穩定性與反應活性之間的權衡限制。

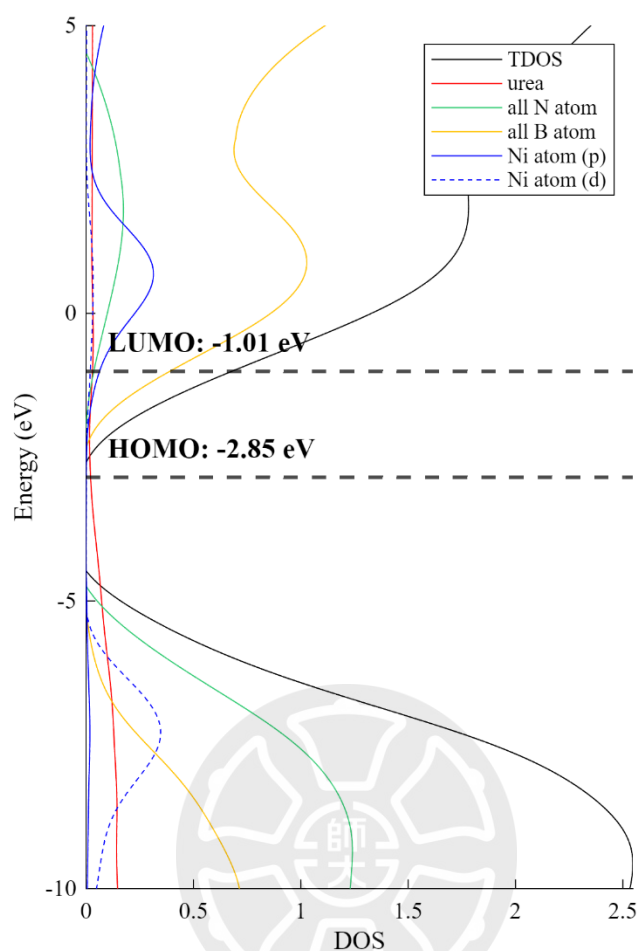


圖 30. Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 吸附尿素後的投影態密度。黑線為總態密度；紅線為尿素分子的 p 軌域投影態密度；綠線為 Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 N 原子 p 軌域投影態密度；黃線為 Ni 摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 B 原子 p 軌域投影態密度；藍線為摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 Ni 原子 p 軌域投影態密度；藍色虛線為摻雜於 N 缺陷型 h-BN 的 Ni 原子 d 軌域投影態密度；黑色虛線為 HOMO-LUMO。

3-4-5 尿素氧化步驟的相對自由能

在 Ni 摻雜 N 缺陷平面 h-BN 結構中，在圖 31 中的尿素氧化反應的電位決定步驟 (PDS) 由原本的 Step 3 → Step 4 明顯提前至 Step 2 → Step 3，且對應自由能障顯著上升至約 43.08 kcal/mol ，明顯高於未摻雜結構的

31.35 kcal/mol。此現象顯示，雖然 Ni 金屬中心具備提供配位吸附位的能力，但其強鍵結特性反而限制了中間體構型的重組與質子的順利脫離，導致反應初期即遇到較高的活化障礙。

此外，Ni 周圍形成的類 Ni-N-Ni 配位結構在電子與幾何結構上相當穩定，但穩定性過高反而不利於後續步驟的鍵結斷裂與轉化，造成整體反應自由能曲線前段急遽上升、後段趨於平緩。這樣的反應趨勢代表 Ni 的參與並未有效促進整體反應進程，反而抑制了尿素氧化的關鍵步驟，與部分文獻中指出 Ni-O-Ni 結構降低選擇性的觀察一致。總結而言，Ni 雖可強化吸附，但在本研究體系下，其導入並未降低反應能障，反而可能造成催化路徑的阻斷與活性下降。



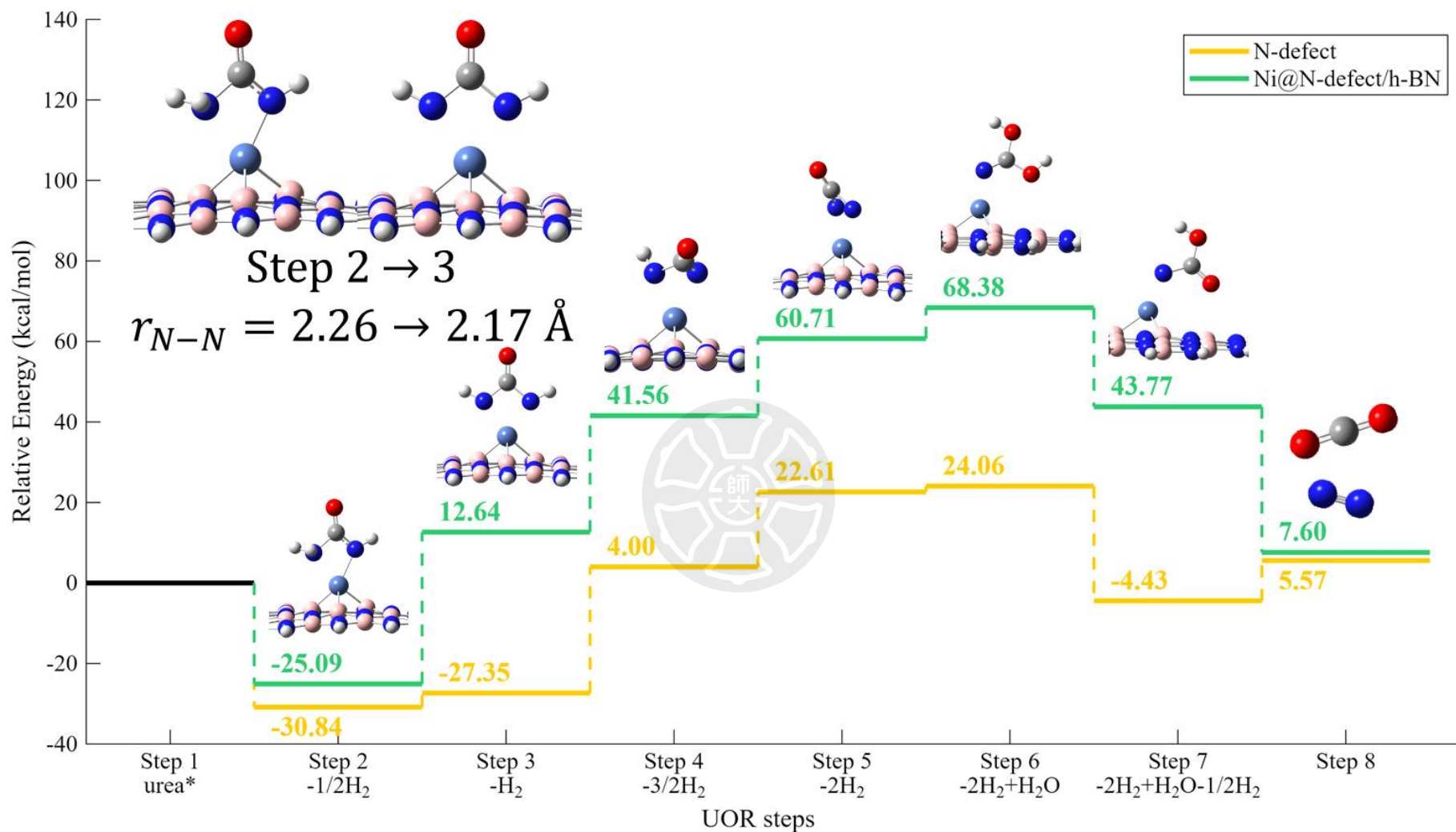


圖 31. N-vacancy/h-BN 和 Ni@N-vacancy/h-BN 進行 UOR 的相對自由能計算。

第四章 結論

本研究系統性比較了不同結構形式與修飾策略對氮化硼材料於尿素氧化反應 (UOR) 中表現之影響，涵蓋奈米籠結構 (如 $B_{12}N_{12}$ 、 $B_{24}N_{24}$)、平面型六方氮化硼 (h-BN)，以及其經由引入缺陷或金屬摻雜而修飾的衍生材料。這些材料分別代表不同的幾何構型、表面活性位點與電子結構特徵，使我們得以全面探討其在電催化反應中的行為差異與潛在應用價值。研究結果顯示，在奈米籠結構中， $B_{12}N_{12}$ 與 $B_{24}N_{24}$ 雖然由不同幾何構成，導致表面形貌上有所不同，但其吸附行為與電子結構變化表現極為相似，顯示奈米籠的尺寸大小對 UOR 效能並無決定性影響，且未能提供足夠反應動力學上的優勢。

相較之下，平面缺陷型 h-BN 材料，尤其是在其結構中引入 N 缺陷後，展現出更為顯著的能隙收斂與反應自由能降低，對於提升電催化性能產生實質效益。此一趨勢與相關文獻中所提出「缺陷可有效調控材料能隙、誘導局部電荷重新分佈並促進電子轉移行為」的觀點相互吻合，證實透過缺陷工程可大幅增強材料表現。此外，缺陷亦能在反應過程中形成穩定中間體吸附構型，降低能障，提升催化效率，對於實現綠色能源轉換技術具有指標意義。

針對金屬修飾策略，本研究亦進一步探討了在 N 缺陷位點摻雜過渡金屬鎳 (Ni) 的可能性。結果顯示，儘管 Ni 能穩定嵌入缺陷空位並與鄰近 B 原子形成良好的三配位結構，其吸附構型在幾何與對稱性方面亦具穩定性，但在實際尿素氧化反應中卻未能顯著改善整體催化活性。部分原因可能與 Ni-O-Ni 配位結

構的形成有關，該結構易導致反應選擇性下降與副產物生成，如氰酸根離子，進而不利於理想產物的產出。此現象說明金屬摻雜並非提升催化性能的萬靈藥，反而可能干擾原有缺陷誘導的電子活化行為，甚至抑制反應的關鍵步驟。

綜合上述分析，在所有比較系統中 N 缺陷平面 h-BN 結構於反應能障、電子結構調控與反應選擇性等方面皆具明顯優勢，為提升氮化硼材料 UOR 效能的最關鍵修飾策略。相對而言，奈米籠結構雖具模型系統之價值，但其實際應用潛力有限；而金屬摻雜策略則須更加審慎設計，以避免因結構不匹配或副反應導致催化效率下降。

總結而言，平面缺陷型 BN，特別是 N 缺陷修飾後的材料，為最具有發展潛力的電化學尿素氧化反應催化劑，其結構具擴展性、原料來源豐富且製程成本低廉，未來有望於環保技術與高效氫能源轉換等領域實現綠色且永續的尿素氧化應用，為氮循環與能源整合提供新穎且可行的材料設計路徑。

參考文獻

- (1) Yue, Z. H.; Yao, S. Y.; Li, Y. Z.; Zhu, W. X.; Zhang, W. T.; Wang, R.; Wang, J.; Huang, L. J.; Zhao, D. Y.; Wang, J. L. Surface engineering of hierarchical Ni(OH)₂ nanosheet@nanowire configuration toward superior urea electrolysis. *Electrochim. Acta* **2018**, *268*, 211–217.
- (2) Urbanczyk, E.; Maciej, A.; Stolarczyk, A.; Basiaga, M.; Simka, W. The electrocatalytic oxidation of urea on nickel-graphene and nickel-graphene oxide composite electrodes. *Electrochim. Acta* **2019**, *305*, 256–263.
- (3) Radenahmad, N.; Afif, A.; Petra, P. I.; Rahman, S. M.; Eriksson, S.-G.; Azad, A. K. Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells—A state-of-the-art review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *57*, 1347–1358.
- (4) Nguyen, N. S.; Das, G.; Yoon, H. H. Nickel/cobalt oxidedecorated 3D graphene nanocomposite electrode for enhanced electrochemical detection of urea. *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *77*, 372–377.
- (5) Zhang, J.-Y.; He, T.; Wang, M.; Qi, R.; Yan, Y.; Dong, Z.; Liu, H.; Wang, H.; Xia, B. Y. Energy-saving hydrogen production coupling urea oxidation over a bifunctional nickel-molybdenum nanotube array. *Nano Energy* **2019**, *60*, 894–902.
- (6) Rollinson, A. N.; Jones, J.; Dupont, V.; Twigg, M. V. Urea as a hydrogen carrier: a perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1216–1224.
- (7) Chen, S.; Duan, J.; Vasileff, A.; Qiao, S. Z. Size Fractionation of Two-Dimensional Sub-Nanometer Thin Manganese Dioxide Crystals towards Superior Urea Electrocatalytic Conversion. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3804–3808.
- (8) Sha, L.; Ye, K.; Wang, G.; Shao, J.; Zhu, K.; Cheng, K.; Yan, J.; Wang, G.; Cao, D. Hierarchical NiCo₂O₄ nanowire array supported on Ni foam for efficient urea electrooxidation in alkaline medium. *J. Power Sources* **2019**, *412*, 265–271.
- (9) Li, C.; Liu, Y.; Zhuo, Z.; Ju, H.; Li, D.; Guo, Y.; Wu, X.; Li, H.; Zhai, T. Local Charge Distribution Engineered by Schottky Heterojunctions toward Urea Electrolysis. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, No. 1801775.
- (10) Forslund, R. P.; Alexander, C. T.; Abakumov, A. M.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Enhanced Electrocatalytic Activities by Substitutional Tuning of Nickel-Based Ruddlesden–Popper Catalysts for the Oxidation of Urea and Small Alcohols. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2664–2673.

- (11) Wang, C.; Lu, H.; Mao, Z.; Yan, C.; Shen, G.; Wang, X. Bimetal Schottky Heterojunction Boosting Energy-Saving Hydrogen Production from Alkaline Water via Urea Electrocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, No. 2000556.
- (12) Jia, X.; Kang, H.; Yang, X.; Li, Y.; Cui, K.; Wu, X.; Qin, W.; Wu, G. Amorphous Ni(III)-based sulfides as bifunctional water and urea oxidation anode electrocatalysts for hydrogen generation from urea containing water. *Appl. Catal., B* **2022**, *312*, No. 121389.
- (13) Zhang, L.; Wang, L.; Lin, H.; Liu, Y.; Ye, J.; Wen, Y.; Chen, A.; Wang, L.; Ni, F.; Zhou, Z.; Sun, S.; Li, Y.; Zhang, B.; Peng, H. A Lattice-Oxygen-Involved Reaction Pathway to Boost Urea Oxidation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16820–16825.
- (14) Wang, L.; Zhu, Y.; Wen, Y.; Li, S.; Cui, C.; Ni, F.; Liu, Y.; Lin, H.; Li, Y.; Peng, H.; Zhang, B. Regulating the Local Charge Distribution of Ni Active Sites for the Urea Oxidation Reaction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 10577–10582.
- (15) Geng, S.-K.; Zheng, Y.; Li, S.-Q.; Su, H.; Zhao, X.; Hu, J.; Shu, H.-B.; Jaroniec, M.; Chen, P.; Liu, Q.-H.; Qiao, S.-Z. Nickel ferrocyanide as a high-performance urea oxidation electrocatalyst. *Nat. Energy* **2021**, *6*, 904–912.
- (16) Lu, S.; Hummel, M.; Gu, Z.; Wang, Y.; Wang, K.; Pathak, R.; Zhou, Y.; Jia, H.; Qi, X.; Zhao, X.; Xu, B. B.; Liu, X. Highly Efficient Urea Oxidation via Nesting Nano-Nickel Oxide in Eggshell Membrane-Derived Carbon. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 1703–1713
- (17) Zhan, G., Hu, L., Li, H. et al. Highly selective urea electrooxidation coupled with efficient hydrogen evolution. *Nat Commun.* **2024**, *15*, 5918.
- (18) J. Carreto Escobar, M. Salazar Villanueva, A. Bautista Hernández, D. Cortés-Arriagada, E. Chigo Anota, Interactions of B₁₂N₁₂ fullerenes on graphene and boron nitride nanosheets: A DFT study, *J. Mol. Graph. Model.*, **2019**, *86*, 27-34,
- (19) Chen, X.; Chang, J.; Yan, H.; Xia, D. Boron Nitride Nanocages as High Activity Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Synergistic Catalysis by Dual Active Sites. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (51), 28912–28916
- (20) Fei Hui, Chengbin Pan, Yuanyuan Shi, Yanfeng Ji, Enric Grustan-Gutierrez, Mario Lanza, On the use of two dimensional hexagonal boron nitride as dielectric, *Microelectronic Engineering*, **2016**, *163*, 119-133
- (21) J.M. Pontes, S. Azevedo, Structural, electronic, and optical properties of the PAI-BN monolayer: A first-principles study, *Chem. Phys. Impact.*, **2022**, *4*, 100074

- (22) H. Zeng, C. Zhi, Z. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, Y. Bando, D. Golberg, “White Graphenes”: Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 5049–5055.
- (23) W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 31, 12974–12980
- (24) Pereira Silva, A. L.; Varela Júnior, J. de J. G. Density Functional Theory Study of Cu-Modified B₁₂N₁₂ Nanocage as a Chemical Sensor for Carbon Monoxide Gas. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1926–1934

