

東海大學化學研究所

碩士學位論文

利用核殼結構的金銀奈米粒子表面電漿共振來  
增進三硫化鉬/石墨烯複合材的光催化產氫表現

**Enhancing the performance of MoS<sub>3</sub>/graphene  
composite photocatalyst toward hydrogen  
production by using the surface plasmon  
resonance based on the Au@Ag nanoparticles  
with core-shell structure**

研究生：陳俊哲

指導教授：林宗吾博士

中華民國 106 年 11 月

東海大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 陳俊哲 君所提之論文

利用核殼結構的金銀奈米粒子表面電漿共振來增  
進三硫化鉬/石墨烯複合材的光催化產氫表現

Enhancing the performance of MoS<sub>3</sub>/graphene  
composite photocatalyst toward hydrogen production  
by using the surface plasmon resonance based on the  
Au@Ag nanoparticles with core-shell structure

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 林宗吉 (簽章)

106 年 11 月 28 日

東海大學碩士班研究生  
論文口試委員審定書

化學系 碩士班 陳俊哲 君所提之論文

利用核殼結構的金銀奈米粒子表面電漿共振來增  
進三硫化鉬/石墨烯複合材的光催化產氫表現

Enhancing the performance of MoS<sub>3</sub>/graphene  
composite photocatalyst toward hydrogen production  
by using the surface plasmon resonance based on the  
Au@Ag nanoparticles with core-shell structure

論文口試委員會 召集人 莊曼傑 (簽章)

委員 何正龍

林秉吾

中華民國 106 年 11 月 28 日

# 中文摘要

氫氣已被視為是一個乾淨零污染且有效的燃料能源，氫燃燒並釋放出能量後轉換成水，對環境不會造成污染，可實現真正的零碳排放。由於傳統的產氫材料鉑(Pt)價格昂貴且數量少，沒辦法進行大規模的研究與應用，因此本研究致力於開發高效率、低成本的替代催化材。

本篇成功合成了金銀核殼奈米粒子並負載到三硫化鉬/還原氧化石墨烯上，形成一個光催化複合材，利用金銀核殼奈米粒子的表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)，並選用與金奈米粒子共振頻率相近的染料 Erythrosin Yellowish(ErY)來當光敏劑，增強光電轉換效率，讓光催化產氫效率提升。此外，隨著四硫代鉬酸鉍的濃度提升，三硫化鉬/還原氧化石墨烯複合材的產氫量也隨之提升，但金銀核殼奈米粒子/三硫化鉬/還原氧化石墨烯複合材卻沒有這樣現象，其中推測可能是因為四硫代鉬酸鉍的負載濃度過多，覆蓋住了金銀核殼奈米粒子降低了可見光的吸收，而當四硫代鉬酸鉍的濃度為 3mM 時，金銀核殼奈米粒子/三硫化鉬/還原氧化石墨烯的產氫量最高，與相同負載濃度的三硫化鉬/還原氧化石墨烯增加了 290%的產氫量，同時也做了許多控制實驗來驗證複合材中每個材料所扮演的角色，並利用螢光光譜儀、單光波長測試及光電流實驗來輔助證明，最後進行了複合材的長時間穩定性測試的實驗，綜合以上結果，我們探討了金銀核殼奈米粒子/三硫化鉬/還原氧化石墨烯的光催化產氫機制。

關鍵詞：光催化產氫、三硫化鉬、表面電漿共振

# Abstract

Hydrogen is considered a kind of energy fuels of cleanliness and usefulness. Hydrogen burning is the process of water transformation after releasing energy without pollution. Zero carbon emission can be achieved. However, Pt is too scarce and expensive to utilize widely. Therefore, this study is developing low cost and highly efficient catalyst for hydrogen evolution application in photocatalytic decomposition of water.

In this project, we successfully synthesized core-shell structure Au@Ag nanoparticles and loaded it with the MoS<sub>3</sub>/rGO. To form a photocatalytic composite, we chose the ErY as a photosensor which SPR is similar to the core-shell Au@Ag nanoparticles. Because of Surface Plasmon Resonance, photon effects greatly on the surface that improves quantum conversion efficiency and photocatalytic activity. Besides, as the concentration of ammonium tetrathiomolybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>) increased, the amount of hydrogen production by the MoS<sub>3</sub>/rGO composite also increased. However, there is not the same phenomenon the amount of the hydrogen production by MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO composite. We might predict that the coverage of gold and silver core-shell nanoparticles reduce the absorption of visible light because of the excessive load concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>. When the concentration of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> is 3mM, the amount of hydrogen products most highly by the MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO, and the MoS<sub>3</sub>/rGO with the same loading concentration increases 290% of the hydrogen production. We also do a lot of control experiments to verify the role of each material in the composite. To support the consequence, fluorescence spectrometer, single wavelength test and photocurrent experiments are used. We also do the composite long term stability test. Based on the above results,

we discussed the photocatalytic hydrogen production mechanism of  
MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO.

Key word: Photocatalytic hydrogen evolution, Molybdenum trisulfide, LSPR



# 總目錄

中文摘要.....	III
Abstract.....	IV
總目錄.....	VI
圖目錄.....	X
表目錄.....	XIII
第 1 章 前言.....	1
第 2 章 文獻回顧.....	3
2-1 光化學反應.....	3
2-2 光觸媒(Photocatalyst).....	4
2-3 光催化產氫.....	6
2-3-1 基本原理.....	6
2-3-2 反應機制.....	8
2-3-3 光催化材效能評估.....	9
2-3-3-1 光催化材的活性.....	9
2-3-3-2 光催化材的穩定性.....	10
2-4 光催化產氫發展近況與優化.....	10
2-4-1 改變光催化劑的吸收光範圍至可見光.....	12
2-4-1-1 摻雜金屬/非金屬離子(Doping metal/nonmetal ion)來降低能隙.....	12
2-4-1-2 透由固溶體(solid solution)來控制能帶結構.....	16
2-4-1-3 開發新型單相可見光催化劑.....	18
2-4-2 染料敏化光催化產氫.....	21
2-4-2-1 染料敏化光催化產氫機制.....	21
2-4-2-2 染料類型.....	22
2-4-2-3 敏化方式.....	25

2-4-3 增強電子電洞對分離.....	27
2-4-3-1 負載(Loading)助催化劑.....	27
2-4-3-2 半導體結合.....	31
2-4-3-3 修飾晶體結構和形貌.....	33
2-4-4 利用表面電漿共振增強光催化活性.....	35
2-4-4-1 金屬奈米粒子.....	35
2-4-4-2 核殼結構奈米粒子.....	37
2-4-4-3 表面電漿共振.....	38
2-5 過渡金屬硫化物在光催化產氫上的應用.....	41
2-5-1 過渡金屬硫化物的分類.....	41
2-5-2 過渡金屬硫化物在光催化產氫上的原理.....	41
2-5-3 過渡金屬硫化物光催化產氫上的應用.....	43
2-5-3-1 二硫化鉬( $\text{MoS}_2$ )光催化劑.....	43
2-5-3-2 二硫化鎢( $\text{WS}_2$ )光催化劑.....	43
2-5-3-3 二硫化鎳( $\text{NiS}_2$ )光催化劑.....	44
2-6 研究動機.....	46
第3章 實驗藥品、儀器鑑定與實驗方法.....	47
3-1 鑑定儀器.....	47
3-1-1 X光繞射分析儀.....	47
3-1-2 拉曼光譜儀.....	47
3-1-3 穿透式電子顯微鏡.....	48
3-1-4 紫外光/可見光吸收光譜儀.....	48
3-1-5 X光光電子能譜儀.....	49
3-2 實驗裝置.....	49
3-2-1 光催化反應系統.....	49
3-2-2 氣相層析儀/熱導偵測器.....	50



3-3 實驗條件與材料製備.....	50
3-3-1 氧化石墨烯(GO)合成.....	50
3-3-2 三硫化鉬/還原氧化石墨烯(MoS <sub>3</sub> /rGO)合成 .....	50
3-3-3 二硫化鉬/還原氧化石墨烯(MoS <sub>2</sub> /rGO)合成 .....	51
3-3-4 金銀核殼奈米粒子/還原氧化石墨烯(Au@ Ag / rGO ) .....	51
3-3-4-1 材料合成 .....	51
3-3-4-2 反應機制 .....	52
3-3-5 金銀核殼奈米粒子修飾三硫化鉬/還原氧化石墨烯複合材 (MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO).....	52
3-3-6 鐵、鈷、鎳之鉬硫化物合成.....	53
3-3-6-1 鐵鉬硫化物合成.....	53
3-3-6-2 鈷鉬硫化物合成.....	53
3-3-6-3 鎳鉬硫化物合成.....	53
3-3-7 光催化產氫實驗簡述.....	54
3-3-8 光電化學電極製備.....	54
3-3-9 複合材命名.....	54
3-4 氫氣的分析.....	55
3-4-1 氫氣的定性分析.....	55
3-4-2 氫氣的定量分析.....	56
3-5 觸媒活性的評估 .....	58
3-6 藥品資訊 .....	59
第 4 章 結果與討論.....	60
4-1 複合材料結構鑑定.....	60
4-2 複合材料組成鑑定.....	63
4-3 可見光下進行光催化產氫.....	67
4-3-1 複合材對產氫的影響.....	67

4-3-2 負載濃度對複合材光催化活性的影響.....	68
4-3-3 利用金銀核殼奈米粒子提升光催化活性.....	69
4-3-4 還原氧化石墨烯對催化材的影響.....	71
4-3-5 光催化產氫機制.....	74
4-3-6 銀奈米粒子表面電漿共振對光催化產氫的影響.....	75
第 5 章 結論與未來工作.....	77
第 6 章 參考資料.....	78



# 圖目錄

圖 1- 1 光電化學電池(photoelectrochemical cell ,PEC)示意圖。 .....	2
圖 2- 1 光催化水解反應原理圖。 .....	3
圖 2- 2 不同半導體能隙與還原電位圖。 .....	5
圖 2- 3 導帶與價帶在電解質水溶液中與 pH 值關係圖。 .....	7
圖 2- 4 光催化產氫反應機制圖。 .....	7
圖 2- 5 (a)太陽光在各波段強度；(b)在 AM1.5G(100W/cm <sup>2</sup> )照射下之理論光電流效率。 .....	11
圖 2- 6 摻雜金屬離子半導體之能階圖。 .....	13
圖 2- 7 (A)摻雜不同重量百分比的 Cu-ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 的 UV-Vis 吸收光譜圖。(B) 摻雜不同重量百分比的 Cu-ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> 其產氫表現圖。 .....	14
圖 2- 8 摻雜非金屬離子半導體之能階圖。 .....	15
圖 2- 9 ZnS、In(OH) <sub>3</sub> 、In(OH) <sub>y</sub> S <sub>z</sub> 、In(OH) <sub>y</sub> S <sub>z</sub> :Zn 能帶結構圖。 .....	16
圖 2- 10 通過固溶體來控制能帶結構。 .....	16
圖 2- 11 (A)GaN 與(Ga <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> )(N <sub>1-x</sub> O <sub>x</sub> )之能帶結構圖。(B) (Ga <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> )(N <sub>1-x</sub> O <sub>x</sub> )之 UV-Vis 吸收光譜圖。 .....	18
圖 2- 12 (A)在室溫下 In <sub>6</sub> NiTi <sub>6</sub> O <sub>22</sub> 、In <sub>3</sub> CrTi <sub>2</sub> O <sub>10</sub> 和 In <sub>12</sub> NiCr <sub>2</sub> Ti <sub>10</sub> O <sub>24</sub> 粉末的 UV-Vis 吸收光譜(B) (a)In <sub>6</sub> NiTi <sub>6</sub> O <sub>22</sub> 、(b)In <sub>3</sub> CrTi <sub>2</sub> O <sub>10</sub> 和(c)In <sub>12</sub> NiCr <sub>2</sub> Ti <sub>10</sub> O <sub>24</sub> 的能帶結構。 ..	19
圖 2- 13 (A)PbBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 的總能及部分能量狀態密度(B)鉛或鉍取代的鈣鈦礦氧化物能帶能量示意圖。 .....	20
圖 2- 14 三聚氰胺(melamine)單體與 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 結構圖。 .....	21
圖 2- 15 染料敏化光催化水解產氫示意圖。 .....	22
圖 2- 16 D-π-A 有機染料 LI-4 與鋅酞菁衍生物 Zn-tri-PcNc 的分子結構。 .....	25
圖 2- 17 染料敏化 MoS <sub>2</sub> /RGO 光催化產氫機制圖。 .....	26

圖 2- 18 Eosin Y 和 Rose Bengal 染料共敏化 graphene/Pt 機制圖。	26
圖 2- 19 使用 Pt 當助催化劑與光催化半導體之間的電荷轉移過程圖。	27
圖 2- 20 Rh/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 負載到(Ga <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> )(N <sub>1-x</sub> O <sub>x</sub> )及其在 Rh 及 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 奈米粒子上進行水解的反應機制。	29
圖 2- 21 負載 WC 的 CdS 奈米粒子光催化產氫機制圖。	30
圖 2- 22 二維平面石墨烯結構圖。	30
圖 2- 23 在可見光照射下，CdS/TiO <sub>2</sub> 的電荷分離示意圖。	32
圖 2- 24 負載 Pt 的 CdS 複合材料進行光催化產氫的反應機制圖。	32
圖 2- 25 光誘導 p-CuO <sub>2</sub> /n-WO <sub>3</sub> 光催化複合材進行水解反應。	32
圖 2- 26 銳鈦礦和金紅石混合的 TiO <sub>2</sub> 奈米粒子進行光催化產氫的電子傳輸途徑。	34
圖 2- 27 不同粒徑的金奈米粒子 UV-Vis 吸收光譜圖。(實線是 Turkevich 在 1954 年提出，虛線則是 Doremus 在 1964 年提出。)	36
圖 2- 28 銀奈米粒子水溶液的顏色隨著濃度而變化。	37
圖 2- 29 (a)Pd 核-Pt 殼型奈米粒子；(b)Pd 和 Pt 原子隨機分布合金奈米粒子。	37
圖 2- 30 表面電漿共振(SPR)機制圖。	38
圖 2- 31 (a)在紫外光下(b)在可見光下之 Au/N-TiO <sub>2</sub> 水解反應示意圖。	39
圖 2- 32 (a)在 TiO <sub>2</sub> 薄膜上的 Ag/SiO <sub>2</sub> 核殼奈米粒子之 SiO <sub>2</sub> 基質的 TEM 剖面圖；(b)在嵌入 AgNPs 的 SiO <sub>2</sub> 與 TiO <sub>2</sub> 界面處之近場增強振幅。	40
圖 2- 33 散射機制示意圖。	40
圖 2- 34 摻雜助催化劑的半導體之光催化產氫及有機物降解機制示意圖。	42
圖 2- 35 過渡金屬硫化物(MX <sub>2</sub> )晶體結構(a)MoS <sub>2</sub> 三維晶體結構(b)2H-MX <sub>2</sub> 和 1T-MX <sub>2</sub> 單晶結構。	42
圖 3- 1 光催化反應系統圖。	49
圖 3- 2 氫氣定性分析圖。	55

圖 3- 3 氫氣濃度之檢量曲線。	57
圖 4- 1 Au@Ag/rGO 形貌及結構的影像圖。	60
圖 4- 2 3-MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 形貌及結構的影像圖。	61
圖 4- 3 24-MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 形貌及結構的影像圖。	62
圖 4- 4 (a) MoS <sub>3</sub> /rGO XRD 繞射光譜圖 (b) MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO XRD 繞射光譜圖。	63
圖 4- 5 MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 的 XPS 分析圖譜(a)全譜、(b)硫譜、(c)鉬譜、(d)銀譜、(e)金譜、(f)碳譜、(g)氧譜。	65
圖 4- 6 MoS <sub>2</sub> /rGO 的拉曼光譜圖。	66
圖 4- 7 MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 的拉曼光譜圖。	66
圖 4- 8 不同複合材在相同附載量下，光催化產氫兩小時後的產氫量。	67
圖 4- 9 不同負載濃度的 MoS <sub>3</sub> /rGO、MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 複合材產氫量圖。	69
圖 4- 10 (a)ErY 與 Au@Ag UV 吸收光譜圖(b)在單一波長下進行光催化產氫。	70
圖 4- 11 ErY、MoS <sub>3</sub> powder in ErY、MoS <sub>3</sub> /rGO in ErY、MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 在 ErY 水溶液中的螢光光譜圖。	71
圖 4- 12 在可見光下，加入 ErY、TEOA 並調整 pH=8.6，並施加 0.5V(Ag/AgCl) 的光電流圖。	72
圖 4- 13 光催化產氫複合材穩定性測試。	73
圖 4- 14 染敏 MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 光催化產氫機制示意圖。	74
圖 4- 15 (a)在 0.4mM hemin 染料下 MoS <sub>3</sub> /rGO 與 MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 光催化產氫兩小時的產氫量圖;(b)在單一染料 ErY 與 hemin 及混和染料下 MoS <sub>3</sub> /Au@Ag/rGO 光催化產氫兩小時的產氫量圖;(c)ErY、hemin(in 3M KOH)與 Au@Ag/rGO UV-Vis 光譜圖。	76

# 表目錄

表 2-1 近年染料敏化應用於光催化水解產氫之相關文獻。.....	45
表 3-1 氣相層析儀分析氫氣之條件圖。.....	55
表 3-2 氫氣注射體積之濃度對應面積關係。.....	57
表 3-3 實驗所使用的藥品之規格及廠牌。.....	59



# 謝誌

在碩士這段時間中，除了學習到許多學術上的知識及培養發現問題、解決問題的能力外，更多的是學習上的精神與態度，並不斷調整自己的狀態，才能在學習過程中，能夠發揮其最大效益。即使在這段時間中實驗上遇到了許許多多的困難，有歡樂也有不如意，但很感恩身旁每個人給予支持與鼓勵，幫助我從困境中走出來，再次出發。

首先，感謝指導教授—林宗吾老師辛苦的指導，老師常常提醒著我要用心學習，才能從中發現問題，並培養獨立思考、嘗試及解決的能力，並鼓勵我們要多閱讀相關文獻並善用許多網路上的資源，將所得的知識應用到研究上面，也當研究遇到瓶頸時，能再次從相關文獻中找尋答案。這過程中雖然是辛苦的，但自己得到的也是最多的。

再來要感謝實驗室的各位，幸好一進來實驗室，就有貫中、閔謙等等的學長姐帶著我熟悉環境，陪著我一起探索實驗上的奧秘，以及有艾茵、鴻齊兩位同學不斷的陪伴、支持、加油及打氣，當然還有三位博士後研究員及廷宇、岱均、星儒、宜儒等學弟學妹們，一起互相扶持、往前邁進，讓我有滿滿前進的動力。

最後要感謝我的家人們，當我永遠的靠山，不論發生甚麼問題、不管他們會不會，總會在第一時間來幫助我，讓我順利的完成了碩士學位，很感恩有你們，很幸福！也祝未來各未在各自的旅途上，平安喜樂。

# 第 1 章 前言

隨著人口及經濟不斷的增加及成長，所需的能源也與日俱增，根據近期的 BP 報告「2030 年能源展望」，到了 2030 年，將會增加 13 億人口，同時也成為新的能源消費者。

化石燃料是相對低成本和高能量密度的熱門能源，但有限的化石燃料無法承受預計的能源需求。另一方面，煉油廠溫室氣體排放和化石燃料燃燒造成的全球暖化，正在成為最嚴重的環境問題之一。發展核能或許是另一個可以解決問題的策略，目前全球約有 430 座核能反應爐，但核能電廠的輻射安全與核廢料的後續處理都是令人擔憂的問題。因此在未來可以符合能源需求並避免製造環境污染的最佳選擇，就是使用綠色再生能源以取代化石燃料。

近年來，再生能源已逐漸成為一種新能源趨勢，包括太陽能、地熱、風力、水力、潮汐、生質能等。其中太陽能是取之不盡的自然資源，但因太陽光受到地理位置、季節、日夜的關係，加上太陽光照射到地球表面密度低、設備及成本仍然很高，所以很難有效的應用。

氫氣是一種無色、無味及無毒的可燃性氣體，在自然界含量豐富，大多與其他元素如氧或碳形成化合物，氫氣能源使用後的最終產物是水。近年來，普遍認為氫能是減少對石油依賴、降低空氣污染及溫室氣體排放的乾淨能源中極具潛力的替代能源。

在 1972 年，日本的兩位科學家 Fujishima 和 Honda，將二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )作為陽極、鉑板(Pt)作為陰極組成了電化學電池，並使用了 500W 的氫燈在紫外光照射下，在陽極會產生氧氣的氣泡，並有一電流流向陰極<sup>1</sup>。因為這項的發現開啟了光催化水解反應的先驅。自此，催化劑利用光能把水分解為氫氣與氧氣的反應，引起了氫氣能源科學家的重視，開始積極研究並開發可以更有效率地把水分解產生氫氣的光觸媒材料。



在近二十多年來科學家在紫外光光催化水分解反應的光觸媒研究上取得了很大的進展，但在太陽光譜中只有約5%的紫外光，如果要利用太陽光進行光催化水分解產氫反應，開發具可見光催化活性的水分解光觸媒是必須解決的難題。

可見光光催化水分解光觸媒的開發上，所面臨的三大挑戰是：

- (i)光觸媒的能帶位置必須是和光催化水分解反應的能帶位置相符
- (ii)光觸媒得能隙必須小於 3eV
- (iii)光觸媒在反應中必須能穩定長時間操作。

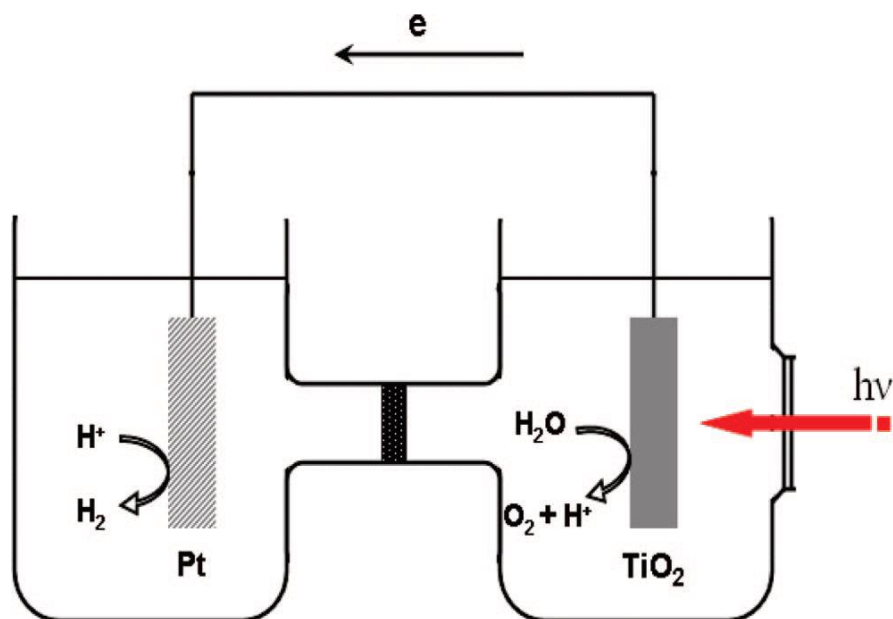


圖 1-1 光電化學電池(photoelectrochemical cell, PEC)示意圖。

# 第 2 章 文獻回顧

## 2-1 光化學反應

光化學反應是利用光觸媒將光能轉換成化學間接進行氧化或還原反應的化學反應。目前已有許多光觸媒的應用，例如：光催化二氧化碳轉換醇類<sup>2,3</sup>、汙染物分解<sup>4,5</sup>以及水分解<sup>6,7</sup>等，根據催化劑與反應物相界的不同可以區分為兩類：

### 1. 勻相光催化反應(Homogeneous photocatalysis)

指催化劑與反應物存在於共同物理相中的催化反應，一般發生在液相或氣相之中，依據催化劑的種類可以分為感光劑與氧化劑。

### 2. 異相光催化反應(Heterogeneous photocatalysis)

指催化劑與反應物存在於不同物理相中的催化反應，一般發生在固-液、固-氣兩相界之間，而本篇論文研究的光催化分解水產氫是屬於催化反應中固-液反應。

在光化學反應中，光催化水解產氫是屬於異相催化的反應，當半導體受到一個能量匹配或大於能帶間隙的激發光照射，價帶的電子會被激發後躍遷至導帶，導致電子電洞對分離，接著電子與電洞會分別移動至觸媒表面的活性位置，並與反應物進行氧化或還原反應。如圖 2-1

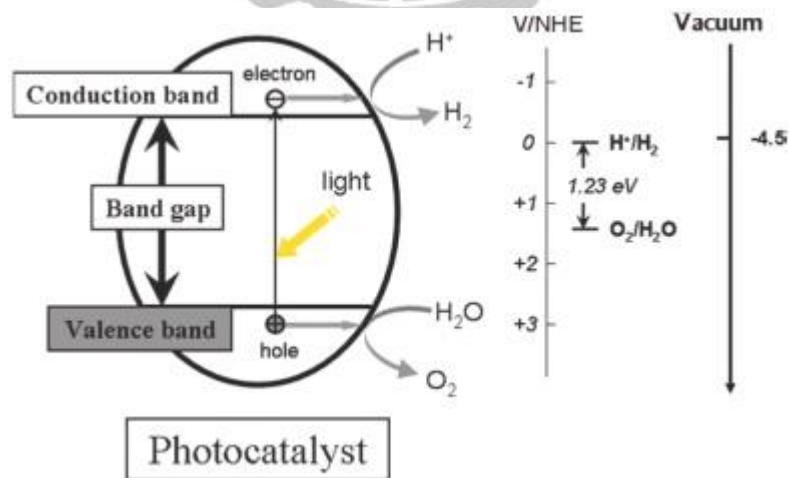


圖 2-1 光催化水解反應原理圖<sup>8</sup>。

## 2-2 光觸媒(Photocatalyst)

光觸媒是一種能將光子(photon)轉換變成載流子(charge carrier)的半導體材料，常見的光觸媒可分為金屬氧化物、金屬硫化物與有機分子這三大類，不同的半導體有著不同的能帶間隙，藉由光能量公式(式 2-1)帶入固態材料的最大吸收波長即可計算求得半導體的能隙大小，若能夠計算出觸媒價帶(valance band)與導帶(conduction band)在電位能勢上的位置，就能善加利用這些合適的光觸媒進行氧化還原反應。

$$E_g = h c / \lambda \quad (\text{式 2-1})$$

其中  $E_g$  為能帶間隙(eV)

$h$  為普郎克常數， $6.626 \times 10^{-34}(\text{J} \cdot \text{s})$

$c$  為真空下的光速， $3 \times 10^8(\text{m/s})$

$\lambda$  為最大吸收波長(nm)

圖 2-2 為不同半導體材料的能帶位能對應  $\text{H}^+$  與  $\text{O}_2$  的還原電位示意圖，當半導體的導帶位能高於  $\text{H}^+$  的還原電位時，才有機會作為光催化產氫的電極材料，如二氧化銦( $\text{ZrO}_2$ )、硫化鎘( $\text{CdS}$ )；或者當半導體的價帶位能低於  $\text{O}_2$  的還原電位才有機會作為光催化產氧的材料，如三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )、三氧化二鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )等。但大多數的半導體材料的能隙僅能匹配水的氧化或還原半反應，很少有能隙大於 1.23V 的觸媒可以同時進行水的氧化與還原反應，因此許多研究會添加犧牲劑(sacrificial agent)與助催化劑(cocatalyst)來協助光催化水解反應。

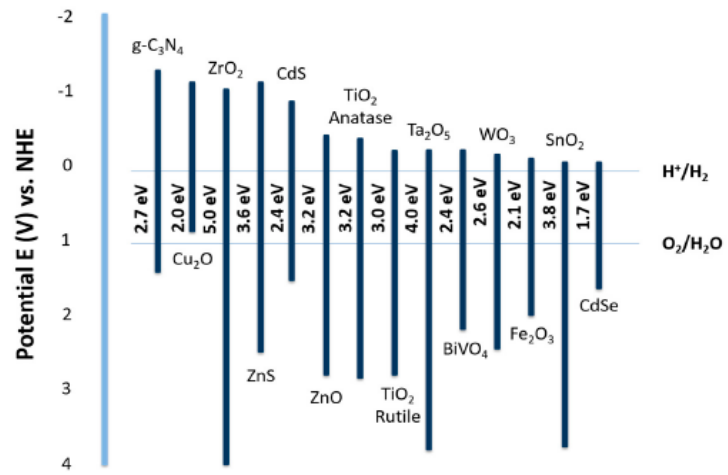


圖 2-2 不同半導體能隙與還原電位圖<sup>9</sup>。

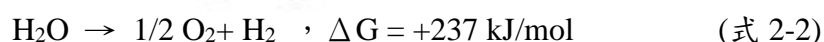


## 2-3 光催化產氫

### 2-3-1 基本原理

在 Fujishima 和 Honda 開創性的工作中，他們組成了一電化學電池並成功的將水分解成氫氣和氧氣，當二氧化鈦電極表面被紫外光照射時，會在陽極的二氧化鈦板上進行氧化反應並產生氧氣，同時在鉑板上產生氫氣。從使用具有半導體電極的光電化學電池出現的概念後，Bard<sup>10-12</sup> 將此概念應用在半導體顆粒或粉末作為光催化劑的光催化系統設計。光催化劑價帶的電子會被光激發而躍遷至導帶，而電洞會留在價帶中，因此產生了光生電子(e<sup>-</sup>)電洞(h<sup>+</sup>)對，而在此階段稱為光激發狀態，而導帶和價帶的能量差稱為能隙，同時光激發波長必須能有效的被半導體給吸收。在光激發狀態後，激發態的電子和電洞會分離並移動至光催化劑的表面。

在整個光催化分解水的反應過程中，光催化劑扮演著氧化劑與還原劑的角色，讓水分解成氫氣和氧氣，如圖 2-1 所示，水分解成氫氣和氧氣是非自發反應，需 237KJ/mol 的標準自由能或是 1.23eV 的能量才能使反應進行，如式 2-2。因此光催化劑的能隙能量(E<sub>g</sub>)應大於 1.23eV(<1000nm)才能使水進行分解反應，如果要利用可見光的話，其能隙能量為小於 3.0eV(>400nm)。



為了能使水進行氧化還原反應產生氫氣和氧氣，導帶和價帶的電位與能隙的匹配是相當重要的，水的還原與氧化電位必須在光催化劑的能隙內，也就是導帶位能必須比高於 H<sup>+</sup>的還原電位(0 V vs NHE)，價帶位能必須低於 O<sub>2</sub>的氧化電位(1.23V)。圖 2-2 顯示了一些半導體其導帶與價帶的電位，也可以發現有些半導體與水分解的氧化還原電位式匹配的。而能帶結構是為了符合熱力學，使水可以進行分解，其他因素像是：過電位、電荷分離、遷移率和光生電子電洞對的壽命都影響著光催化產氫反應，像是半導體的能帶邊緣也會隨著 pH 值的變化而變化，

如圖 2-3 所示。

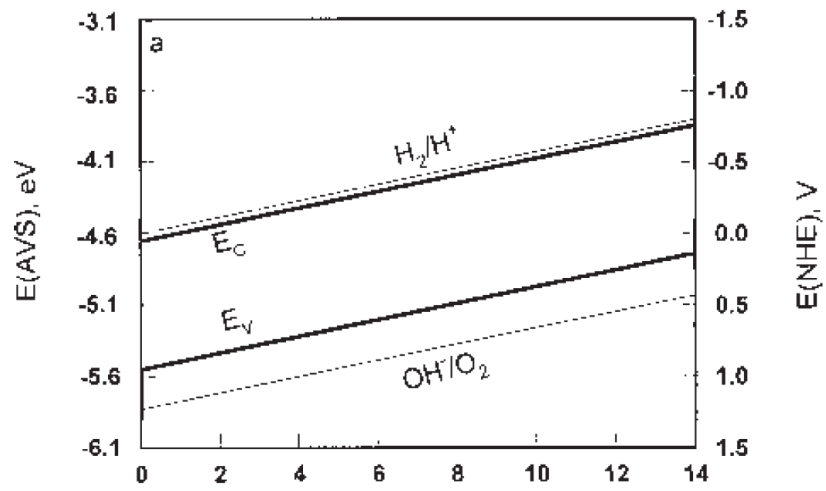


圖 2-3 導帶與價帶在電解質水溶液中與 pH 值關係圖<sup>13</sup>。

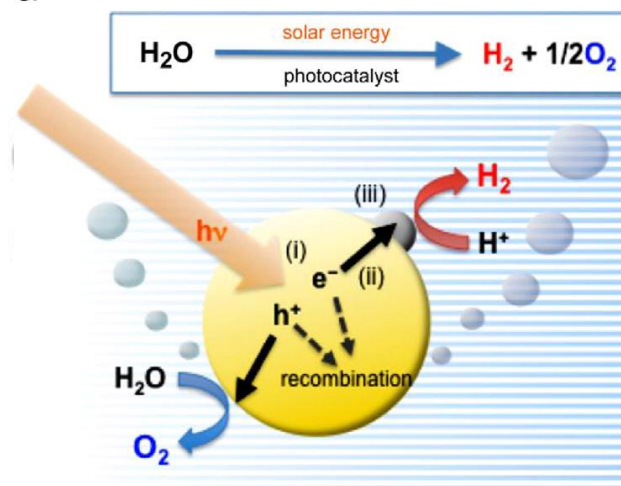


圖 2-4 光催化產氫反應機制圖<sup>14</sup>。

## 2-3-2 反應機制

在半導體的光催化反應涉及三個步驟：(i) 以超過半導體能隙的能量吸收光子，並在半導體中產生電子 ( $e^-$ ) 和電洞 ( $h^+$ ) 對；(ii) 電荷分離，隨後這些光生載流子在半導體顆粒中移動；(iii) 這些載體與各種化合物（例如； $H_2O$ ）之間的表面化學反應；電子和電洞也可以彼此重組而不參與任何化學反應。當光催化劑用於水分解時，導帶位能必須高於  $H^+$  的還原電位，產生  $H_2$ ，而價帶位能必須比低於  $O_2$  的還原電位，產生  $O_2$ ，如圖 2-1 所示。此外，在光照射下光催化劑必須在水溶液中穩定。Scaife 在 1980 年指出<sup>15</sup>，本質上難以開發一種氧化物半導體光催化劑，因需小於 0 電位的導帶和大於 1.23 電位的價帶，形成具有足夠窄的能隙 (i.e.,  $\leq 3.0eV$ )，讓可見光吸收。

為了能夠讓水進行氧化反應，價帶的邊緣必須超過水的氧化電位 +1.23V vs NHE (在 pH = 0 時)。基於以上參數，需要驅動水分解反應的半導體能隙的能量理論值為 1.23eV。

涉及光催化產氫的各個過程如圖 2-4 所示，包含了光催化劑的光吸收、產生激發的電荷載流子（電子和電洞）、電荷載體的複合、激發的載流子的分離、移動的電子和電洞、電荷載流子捕獲以及電荷載體傳送到水或其他分子。所有這些過程，都會影響半導體光催化劑最終產生的氫氣。由水與光催化劑表面處所激發的電子量決定了產生氫氣總量。在電子電洞對產生之後，電荷重組及分離、移動是半導體光催化劑內部的兩個重要競爭過程，極大地影響了水分解的光催化反應的效率。如果光生電子電洞對的再結合比例大，則會減少  $e^-/h^+$  數量。因此，有效的電荷分離和快速電荷載流子傳輸，避免任何電子/電洞再結合，對於光催化分解水產生氫氣是非常重要的。光生  $H_2$  和  $O_2$  的反應形成  $H_2O$  在光催化劑表面通常稱為“surface backreaction (SBR)”，此反應因減少了氫氣及產氫的析出量，造成對增強光催化活性有很大影響。抑制 SBR 有兩種主要方法：一種是將犧牲試劑加入到光催化反應中，另一種是在光催化劑的表面上將活性位點進行分離。

一般來說，犧牲劑通常作為電子的提供者或接受者，驅動了反應有另一個替代途徑，使它們被還原或氧化。考量到光催化水分解的基本機制和個別過程中，開發一高效半導體在可見光下驅動光催化分解產生氫氣和氧氣，有兩個關鍵：(1) 光催化劑應具有足夠窄的能隙( $1.23\text{eV} < E_g < 3.0\text{eV}$ )，既可以在可見光下，又具有正確的能帶位置；(2) 光催化劑中的光誘導電荷應有效分離，避免電子電洞對再結合。另外，兩個電荷載體必須移動到光催化劑表面，以在相應的光催化活性位點處進行氫氣或氧氣的析出。

最重要的是：經濟且高效的光催化系統，將光用來裂解水並轉換為氫氣，並含有犧牲劑的水溶液，可將光催化劑的表面上的逆反應可以達到最小化。

### 2-3-3 光催化材效能評估

在評估光催化材產生氫氣效能時，有兩項很重要的指標，一種是光催化活性，另一種是光催化穩定性。

#### 2-3-3-1 光催化材的活性

光催化水解產氫的活性可以直接計算產生氫氣的總量或間接在某一特定時間下量測從半導體轉移到水的電子量。在相同的光催化劑下，因不同的科學家的光催化產氫的裝置會有所不同，像是有內照射型和頂照射型的裝置，而燈源有氙燈和汞燈，會造成不同的氣體產生速率，難以對來自不同研究團隊和不同的光催化產氫反應系統做直接性的比較，如果將氣體產生速率統一為同一個單位時間下，那麼無論如何，要獲得各種結果之間的近似關係性似乎是有幫助的。而從勻相光化學系統中的總量子產率延伸來的(表觀)量子產率，評估光催化水分解產氫的活性變得相對重要。總量子產率和表觀量子產率分別為式 2-3 和式 2-4<sup>8</sup>，但因吸收的光子數量通常小於入射光的量，所以表觀量子效率小於總量子產率。

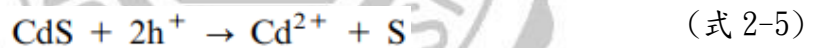


$$\text{Overall quantum yield (\%)} = \frac{\text{Number of reacted electrons}}{\text{Number of absorbed photons}} \times 100\% \quad (\text{式 2-3})$$

$$\begin{aligned} \text{(Apparent) Quantum yield (QY, \%)} &= \frac{\text{Number of reacted electrons}}{\text{Number of incident photons}} \times 100\% \\ &= \frac{2 \times \text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules}}{\text{Number of incident photons}} \times 100\% \text{ (for H}_2 \text{ evolution)} \\ &= \frac{4 \times \text{Number of evolved O}_2 \text{ molecules}}{\text{Number of incident photons}} \times 100\% \text{ (for O}_2 \text{ evolution)} \end{aligned} \quad (\text{式 2-4})$$

### 2-3-3-2 光催化材的穩定性

作為良好的光催化劑，除了高光催化活性及量子產率外，產氫及產氧也需有良好的穩定性，為了測試光催化劑的穩定性，需要長時間的實驗或重覆實驗，然而，光腐蝕被認為是導致光催化劑穩定性不佳的主要原因，特別是在金屬硫化物光催化劑上有這個致命的缺點：許多篇研究指出 CdS 經常用在光催化劑，但對於光催化產氫穩定性不佳，因為 S<sup>2-</sup>在 CdS 價帶中藉由光生電洞進行氧化的能力比水還要好，如式 2-5 所示<sup>16</sup>。



## 2-4 光催化產氫發展近況與優化

現階段已開發出一系列利用紫外光來激發的半導體光催化劑，依照其電子組態，可以將這些材料簡單分為三類：(1) d<sup>0</sup> 金屬 (Ti<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>、W<sup>6+</sup>和 Mo<sup>6+</sup>) 氧化物光催化劑；(2) d<sup>10</sup> 金屬 (In<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>和 Sb<sup>5+</sup>) 氧化物光催化劑；(3) f<sup>0</sup> 金屬 (Ce<sup>4+</sup>) 氧化物光催化劑，選擇這些元素是因為這些元素氧化物最外圍的電子不是未填滿就是全部填滿，在這樣的電子結構中不會產生未成對電子，如果出現了未成對的電子則會在移動過程中形成穩定的成對電子，造成電子電洞再結合，導致催化活性下降。

根據許多科學家們的研究指出，目前已超過 100 種金屬氧化物對於光催化反

應是有活性的，但這些半導體光催化劑的能隙較大，需使用紫外光( $\lambda < 400\text{nm}$ )才可以激發產生光生電子電洞對進行水解產氫反應。然而，有接近一半的太陽光照射到地球表面是落在可見光範圍( $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ )，所以必要大規模開發利用可見光進行光催化產氫，如果使用標準的太陽光譜可以計算出 100% 光催化水解的最大太陽能轉換效率，在紫外光波段的太陽能轉換效率只有 2%，但在可見光波段下，當波長 400nm 到 600nm 時其轉換效率為 16%，而在波長 400nm 到 800nm 時其轉換效率更高達 32%<sup>17</sup>，因此許多科學家開始致力於研究在可見光下進行光催化反應，讓太陽光可以更有效率得被應用，也讓光催化產氫的研究有大幅度的突破。

為了實現可以在可見光下進行光催化反應，目前在光催化半導體材料上仍有許多缺點及可以提升改善的地方，例如：半導體的能隙太高，需要吸收紫外光才能激發電子電洞對分離、導電性差等特性，這些因素皆會限制半導體光催化劑的光電轉換效率。另外在圖 2-5 中可以發現，太陽光能量主要集中在可見光波段，同時在可見光波段下的光電轉換效率較高，故理想的光催化劑應善用或吸收可見光波段才能達到較佳的光電轉換效率。

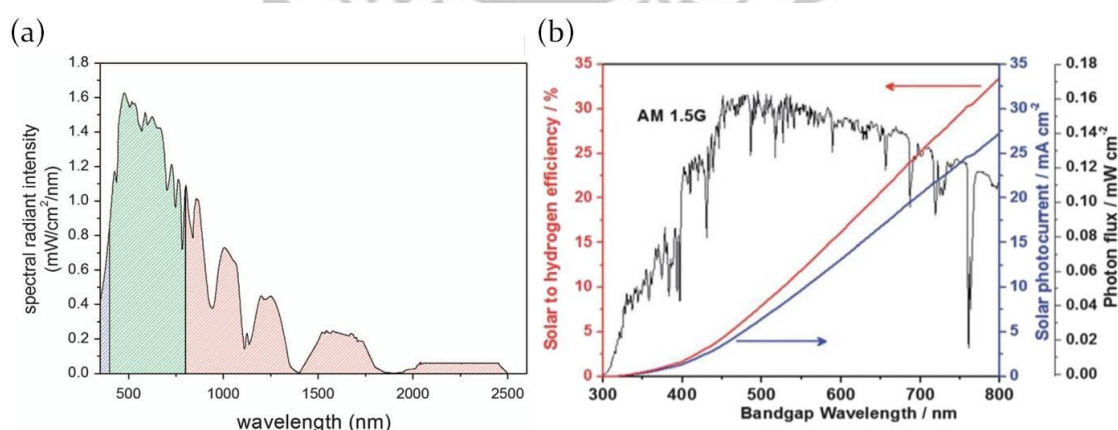


圖 2- 5 (a)太陽光在各波段強度<sup>18</sup>; (b)在 AM1.5G( $100\text{W}/\text{cm}^2$ )照射下之理論光電流效率<sup>19</sup>。

## 2-4-1 改變光催化劑的吸收光範圍至可見光

為了開發使用可見光的光催化劑，首先在紫外光照射下，使用二氧化鈦進行光催化產氫和產氧，並對一些窄的能帶半導體如 CdS 和  $\text{WO}_3$  進行研究，然而在可見光下進行光催化反應，發現 CdS 會發生很嚴重的光腐蝕現象<sup>20</sup>、 $\text{WO}_3$  的產氫效果不如預期<sup>21</sup>，因此科學家們開始進行了一連串的研究，想要提升 CdS 的光催化穩定性及將  $\text{WO}_3$  作為光電化學電池的電極，為了克服這些障礙，目前已開發許多在可見光下具有高活性的半導體光催化劑，最後在過去將近 30 年的研究基礎上，已開發並採用了幾種常見的方式，讓光催化劑可以在可見光下具有活性並將水進行氧化還原分解成氫氣和氧氣。

- (i) 摻雜金屬/非金屬離子來縮小能隙
- (ii) 利用固溶體來控制能帶結構
- (iii) 開發新型單相可見光催化劑
- (iv) 染料敏化光催化產氫

### 2-4-1-1 摻雜金屬/非金屬離子(Doping metal/nonmetal ion)來降低能隙

#### ◇ 摻雜金屬離子

開發可見光光催化劑有效的方法之一，就是摻雜金屬離子，讓能隙中產生新的能階，讓寬能帶半導體光催化劑在可見光中具有光催化活性，圖 2-6 說明了在摻雜金屬離子之後，產生高於原始價帶的供體能階或低於原始導帶的受體能階，讓寬能隙的光催化劑變小並能在可見光下具有光催化活性。而早在 1982 年 Borgarello 等人<sup>22</sup>發現利用  $\text{Cr}^{5+}$  摻雜  $\text{TiO}_2$  可以在可見光波段下進行水裂解產氫和產氧反應，目前有許多不同的金屬離子摻雜到  $\text{TiO}_2$  中並可以在可見光下(400~550nm)具有光催化活性，像是 Klosek 和 Raftery<sup>23</sup> 指出摻雜  $\text{V}^{4+}$  的  $\text{TiO}_2$  具有可見

光活性，因光生電子可以從 V 3d 供體能階到 TiO<sub>2</sub> 的導帶。

這些摻雜金屬離子半導體光催化劑不僅可以有助於在可見光下具有光催化活性，更可以做為電子電洞對再結合抑制劑，促進了電子電洞對分離並增加了光催化活性，但在某些例子中，摻雜金屬離子反而促使光生電子電洞對再結合，即使在 UV 光照射下其光催化活性也較低。例如 Shen 等人<sup>24</sup> 使用水熱法合成了一系列摻雜不同濃度的 Cu-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化劑，在摻雜銅離子之後，ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的可見光吸收強度及範圍明顯增強，如圖 2-7(A)，其中以摻雜 0.5wt% 的 Cu-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 在可見光下具有良最好的光催化活性，也發現了在摻雜濃度 0.0wt% 到 0.5wt% 時，產氫量隨著摻雜濃度提升而增加，而在摻雜濃度 0.5wt% 到 2.0wt% 時，產氫濃度反而開始下降，作者說明了在摻雜過多的銅離子做為電子電洞對再結合的反應位點，降低了光生電子的數量造成產氫效果也隨之降低。

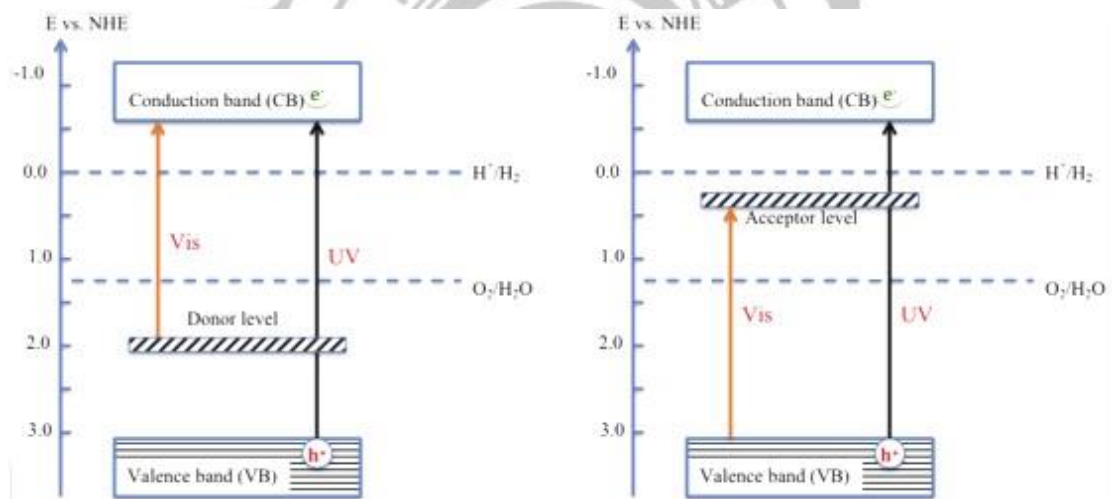


圖 2-6 摻雜金屬離子半導體之能階圖<sup>8</sup>。

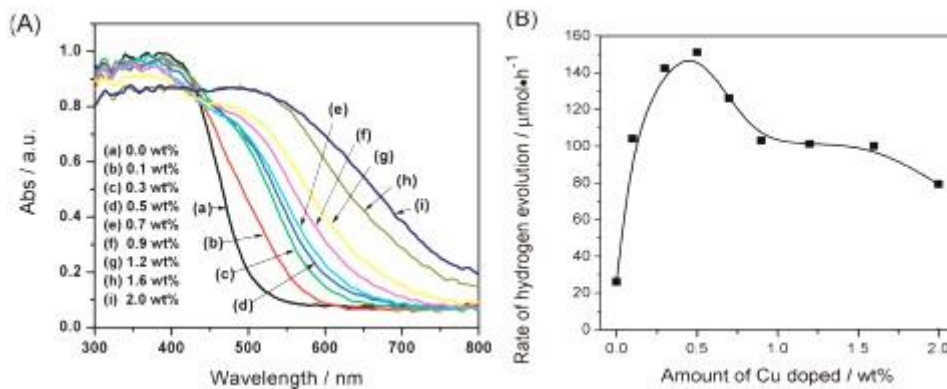


圖 2-7 (A) 摻雜不同重量百分比的 Cu-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 UV-Vis 吸收光譜圖。(B) 摻雜不同重量百分比的 Cu-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 其產氫表現圖。

#### ◇ 摻雜非金屬離子

摻雜非金屬離子是可以降低能隙使半導體成為可見光光催化劑如圖 2-8，並以修飾到紫外光光催化劑上做了廣泛性研究，像是 TiO<sub>2</sub> 或是 ZnO。摻雜非金屬離子通常將價帶邊緣向上移動，如圖所示，而不是像摻雜金屬離子，在能帶中形成供體能階。

使用各種非金屬離子(如 C、N、S 等)摻雜 TiO<sub>2</sub>，研究其光學及光催化活性，可以發現在吸收光譜中其吸收波長紅移到更長波段，使得在可見光區域下有更好的光催化活性。

例如：Sajith Kurian 等人<sup>25</sup> 利用在空氣下快速退火，將 TiO<sub>2</sub> 奈米管陣列表面進行改性和調節能帶，將此催化劑的能隙為 1.7eV，並將 TiO<sub>2</sub> 的光吸收範圍延伸至可見光區，詳細的研究結果表明因表層結構的改變，因碳具有低能帶，由取代及間隙的方式摻雜到氧缺陷空位，使催化材能隙從原本的 3.32eV 降低到 1.7eV。



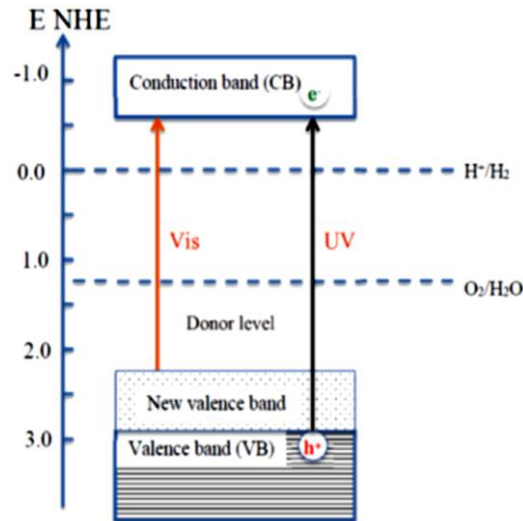


圖 2-8 摻雜非金屬離子半導體之能階圖<sup>8</sup>。

為了進一步提升可見光活性，利用非金屬共摻雜的方式，像是可以共摻雜 F/B、F/N、S/F 等方式摻雜到  $\text{TiO}_2$  上，可以提升可見光光催化活性，像是將 B/N 共摻雜並合成到  $\text{TiO}_2$  上<sup>26</sup>，因摻雜了 N 使材料具有可見光活性，而摻雜了 B 延長了載流子的活性，不僅讓催化材具有增強了可見光的吸收並具有高可見光光催化活性。

#### ◇ 共摻雜金屬/非金屬離子

近年來，許多科學家已發展出利用金屬/非金屬離子共摻雜的方式合成半導體光催化劑，其目的是為了改善在可見光下的光催化活性，而共摻雜金屬/非金屬離子的  $\text{TiO}_2$  常應用於污染物降解，例如  $(\text{Ce}+\text{C}、\text{I})^{27-28}$ 、 $(\text{Fe}+\text{N}、\text{C})^{29-30}$ 、 $(\text{Bi}+\text{S}、\text{C}、\text{N})^{31-32}$  等，另外 Lei 等人<sup>33</sup> 利用水熱法合成具有可見光活性的  $\text{In}(\text{OH})_y\text{S}_z$ 、 $\text{In}(\text{OH})_y\text{S}_z:\text{Zn}$  光催化劑， $\text{In}(\text{OH})_3$  因  $\text{S}^{2-}$  取代了  $\text{OH}^-$  使得能隙變小， $\text{S}^{2-}$  的取代量影響了  $\text{In}(\text{OH})_y\text{S}_z$  的光吸收範圍，而  $\text{Zn}^{2+}$  的摻雜量將  $\text{In}(\text{OH})_y\text{S}_z:\text{Zn}$  的吸收波段移至紫外光區域。在可見光下並使用  $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}$  作為犧牲劑， $\text{In}(\text{OH})_y\text{S}_z$  具有光催化活性，並隨著摻雜  $\text{Zn}^{2+}$  量的增加，光催化活性也隨之提升。而根據實驗的結果提出了  $\text{In}(\text{OH})_y\text{S}_z:\text{Zn}$  的能帶結構，其中價帶主要由 O 2p 及 S 3p 組合成的混成軌

域，導帶由 In5s5p 及 Zn4s4p 組合成的混成軌域，而更負的導帶能階提供了更大的熱力學驅動力將水還原成氫氣。

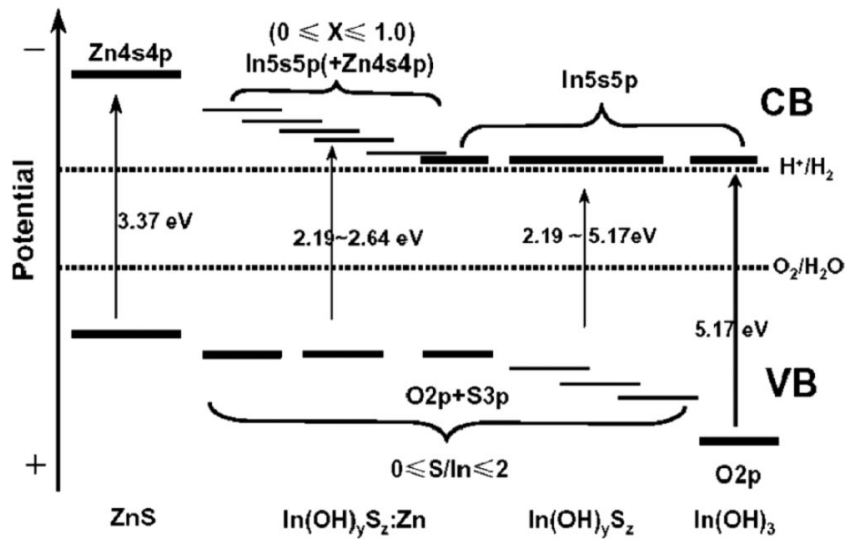


圖 2-9 ZnS、In(OH)<sub>3</sub>、In(OH)<sub>y</sub>S<sub>x</sub>、In(OH)<sub>y</sub>S<sub>x</sub>:Zn 能帶結構圖。

### 2-4-1-2 透由固溶體(solid solution)來控制能帶結構

除了使用異原子摻雜外，在寬和窄能隙的半導體形成固溶體是另一個可以控制光催化劑能帶的方式，可以藉由改變固溶體中的寬能帶和窄能帶的半導體組成比例來調節能隙和能帶結構，如圖 2-10 所示。

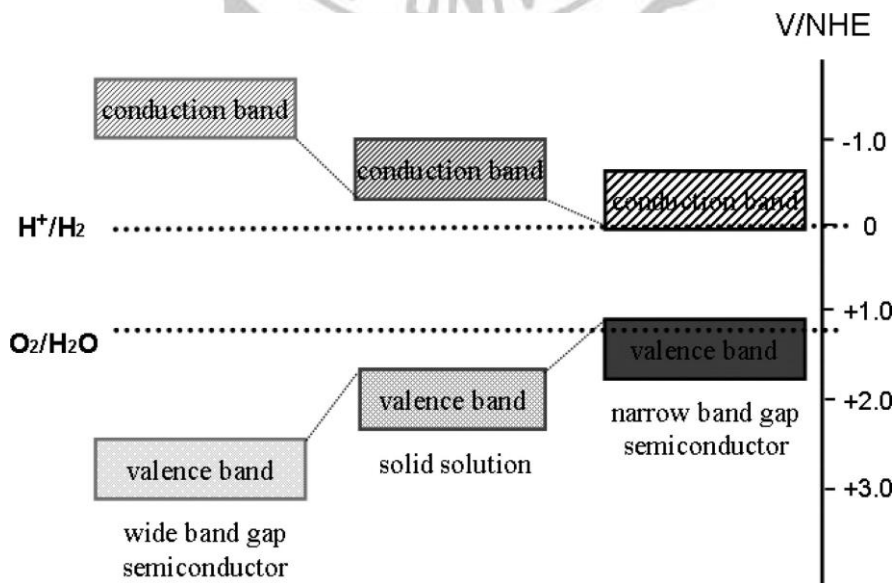


圖 2-10 通過固溶體來控制能帶結構<sup>8</sup>。

#### ◇ 硫化物固溶體

通過由寬能隙半導體的 ZnS 及窄能隙半導體的 CdS 組合形成的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  ( $0 < x < 1$ ) 硫化物固溶體，已經可以在可見光下進行光催化應用，利用共沉澱的方式合成  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  並在可見光下將  $\text{S}^{2-}-\text{SO}_3^{2-}$  作為犧牲劑，具有良好的光催化活性表現，Zhang 等人<sup>34</sup> 利用氧化前驅物進行熱硫化合成的  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  固溶體比一般的共沉澱法有更得光催化活性，當  $x=0.2$  時， $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  在波長 420nm 下具有最高的 10.23% 量子效率。

#### ◇ 氧化物固溶體

除了硫化物固溶體外，目前還研究了相同晶體結構的氧化物半導體光物理及光催化性質，探討其作為固溶體的可能性，像是 Zou 等人<sup>35</sup> 使用固態反應合成  $\text{BiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) 固溶體光催化劑，此催化劑所產生的氫氣是來在於溶液中的甲醇/水溶液及純水，儘管此光催化劑在可見光下沒有活性，但可作為開發新型可見光光催化劑的重要訊息。

#### ◇ 氮氧化物固體溶液

從有顏色的氮氧化物開始，通過熱解氮法製備新型的鈣鈦礦型的固溶體  $\text{LaTiO}_2\text{N}-\text{ATiO}_3$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ )<sup>36</sup>，因降低了導帶能帶和隨著  $x$  增加而價帶隨之提升並縮小了此材料的能隙，所以  $(\text{SrTiO}_3)_{1-x} \cdot (\text{LaTiO}_2\text{N})_x$  可在可見光的照射下實現光催化分解水反應而產生氫氣和氧氣。而自從 2005 年開始，Domen 團隊<sup>37</sup> 已經對 GaN-ZnO 固溶體進行了系統性的研究，希望可以作為在可見光照射下能夠將水分解為氫氣和氧氣的新型光催化劑，因 GaN 和 ZnO 個別的能隙較大 ( $> 3\text{eV}$ )，所以當結合成  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  理論上其能隙也會大於 3.0eV，但神奇的是 N 2p 和 Zn 3d 軌域混成時因 p-d 軌域互相排斥造成價帶上移到最大，但卻沒有影響到導帶能階的最小值，因此如圖 2-11 所示  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  的能隙變小，並且可以在可見光下進行水裂解產生氫氣和氧氣。



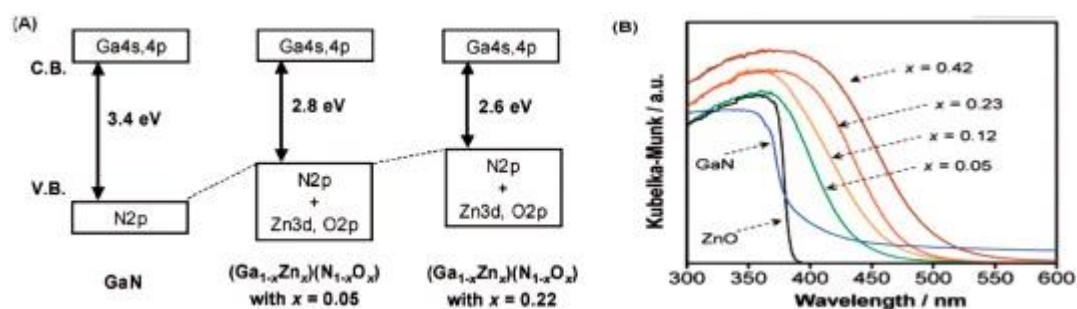


圖 2- 11 (A)GaN 與 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 之能帶結構圖。(B)  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 之 UV-Vis 吸收光譜圖<sup>38</sup>。

### 2-4-1-3 開發新型單相可見光催化劑

除了上述的幾個方式之外，利用金屬輔助調整能帶結構來合成許多新型的單相可見光異金屬氧化物光催化劑。而在此節中會簡述單相異金屬氧化物可見光光催化劑，利用 d、p、f 區金屬離子的最外層軌域組態將 d、s 和 f 軌域進行調節能帶結構及縮小能隙的光催化材料。

#### ◇ d 區金屬氧化物

將 d 區過渡金屬摻雜到 d 軌域的過渡金屬來縮小能隙並在能帶中產生一供體能階形成光催化活性半導體，而此類的光催化劑因供體能階會在能帶中產生光生電子電洞對再結合的複合中心，所以其活性也不高，因此預期希望 d 區過渡金屬可以有助於縮小單相異金屬氧化物光催化劑的能隙。像是 Yin 等人<sup>39</sup>的研究中，使用固態反應法合成了單相可見光光催化劑  $\text{BaCrO}_4$ ，因  $\text{Cr}^{6+}$  的 3d 軌域是空的，所以將  $\text{BaCrO}_4$  的能帶由  $\text{Cr}^{6+}$  3d 軌域和 O 2p 軌域決定了此半導體材料能隙為 2.63eV，因此在可見光下所激發而產生的光生電子可以由價帶的 O 2p 軌域躍升至導帶的  $\text{Cr}^{6+}$  3d 軌域。而 Defa Wang 團隊<sup>40</sup>利用  $\text{BaCr}_2\text{O}_4$  作為半導體光催化劑， $\text{BaCr}_2\text{O}_4$  中的  $\text{Cr}^{3+}$  3d 部分填滿軌域分裂成 Cr 3d- $t_{2g}$  和 Cr 3d- $e_g$  軌域，而因分裂成兩個軌域，因此會有兩種光激發路徑，分別為 Cr 3d- $t_{2g}$  到 Cr 3d- $e_g$  和 O 2p 到 Cr 3d- $t_{2g}$  並分別產生氫氣和氧氣。

此外，Defa Wang<sup>41</sup> 團隊進行系統性的研究三種氧化物半導體光催化劑  $\text{In}_6\text{NiTi}_6\text{O}_{22}$ 、 $\text{In}_3\text{CrTi}_2\text{O}_{10}$  和  $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  的能帶結構，他們使用不同的 3d 過渡金屬陽離子與部分填滿的 3d 軌域來闡述過渡金屬陽離子(Ni 和 Cr)對於光物理及光催化活性的影響， $\text{In}_6\text{NiTi}_6\text{O}_{22}$  中的 Ni 3d 軌域或  $\text{In}_3\text{CrTi}_2\text{O}_{10}$  中的 Cr 3d 軌域僅形成不連續的能帶，而  $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  中的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  因兩者共存，可透由混成軌域方式形成連續的 Ni 3d 和 Cr 3d 導帶及不分裂的 Ti 3d/In 5s5p 價帶，連續導帶及價帶的形成不僅降低了能隙能量並且增加了光生電子遷移率，因此與  $\text{In}_6\text{NiTi}_6\text{O}_{22}$  和  $\text{In}_3\text{CrTi}_2\text{O}_{10}$  相比， $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  在可見光下進行光催化反應的光催化活性有明顯增加許多。

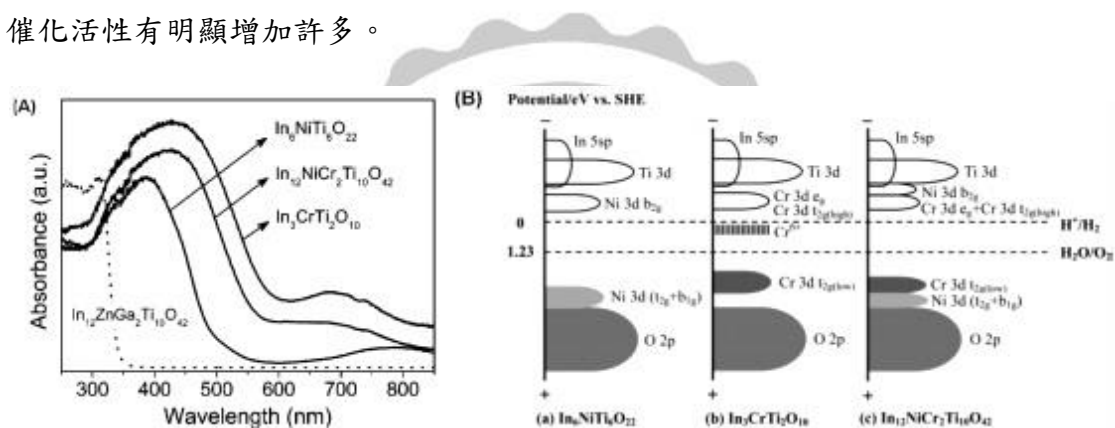


圖 2- 12 (A)在室溫下  $\text{In}_6\text{NiTi}_6\text{O}_{22}$ 、 $\text{In}_3\text{CrTi}_2\text{O}_{10}$  和  $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  粉末的 UV-Vis 吸收光譜(B) (a) $\text{In}_6\text{NiTi}_6\text{O}_{22}$ 、(b) $\text{In}_3\text{CrTi}_2\text{O}_{10}$  和(c) $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{24}$  的能帶結構。

#### ◇ p 區金屬氧化物

除了 d 區過渡金屬之外，來自於外層 s 軌域的 p 區金屬離子也能有效調節能帶結構，像是 Li 及其研究團隊<sup>42-43</sup> 發展出兩種二元鉛鈮酸鉛  $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  和  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$  可以做為可見光半導體光催化劑，與純  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  相比，這些鉛離子中的 Pb 6s 軌域和 O 2p 軌域的混成，提高了價帶能階並縮小了能隙，使得可以在可見光下具有活性；而 Kim 等人<sup>44</sup> 研究了一系列鉛半導體在紫外光及可見光下對光物理及光催化活性： $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  和  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ，他們發現含鉛的化合物( $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{K}_{0.5}\text{La}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Pb}_{0.75}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ )在可見光下具有活性並有良好的光催

化活性，歸因於這些含鉛化合物的 Pb 6s 和 O 2p 的混成軌域，提高了價帶的位置並縮小了能隙。

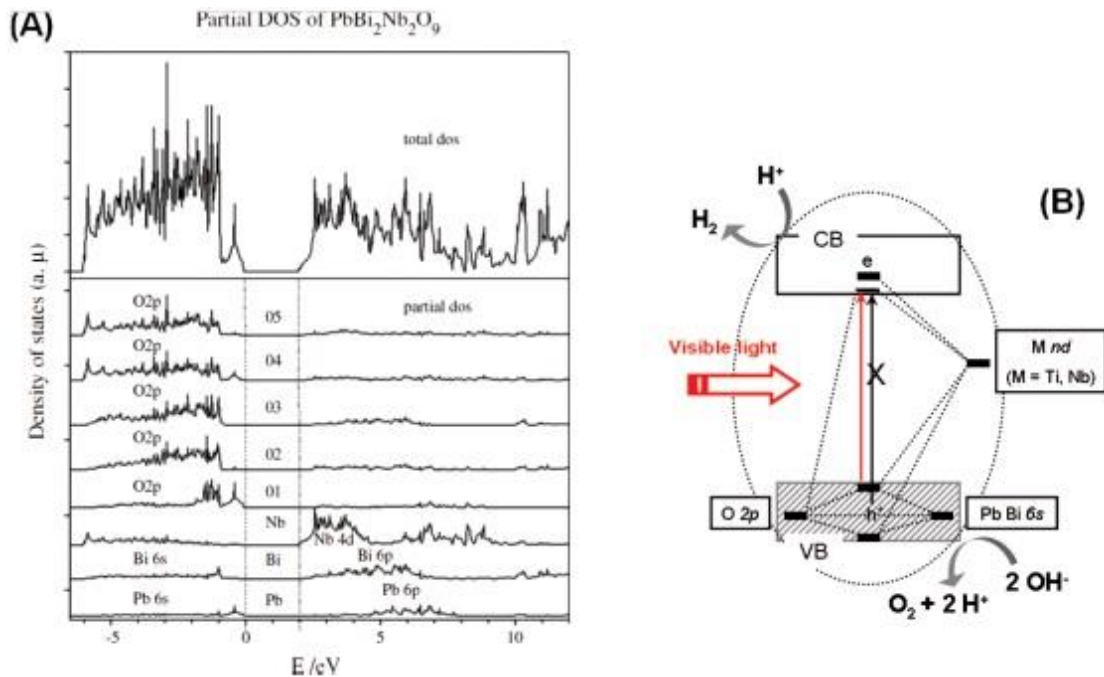


圖 2- 13 (A) $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  的總能及部分能量狀態密度(B)鉛或鈹取代的鈣鈦礦氧化物能帶能量示意圖。

#### ◇ f 區金屬氧化物

為了開發新的可見光半導體光催化劑，也開始研究關於稀土 4f 軌域金屬氧化物，目的是為了改變電子結構，可以使半導體對可見光具有活性。Zou 等人<sup>45</sup>研究稀土元素對  $\text{Bi}_2\text{RNbO}_7$  ( $R = \text{Y}$ 、稀土元素) 的能帶結構和光物理性質的影響，他們發現， $\text{R}^{3+}$  離子的 R 4f 軌域對於這些光催化劑的能帶結構非常重要，而可見光的吸收跟  $\text{R}^{3+}$  和  $\text{Nb}^{5+}$  離子間的 R 4f、Nb 4d 軌域混成有很大的關係，也就是稀土元素部分填滿的 R 4f 軌域能在能帶中產生新的能階，並且 4f-d 轉變導致這些光催化劑的能帶變窄。而 Tian 等人<sup>46</sup>開發了一系列含有金屬氧化物的光催化劑  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}$  ( $M = \text{Ta}$ 、Nb)，能夠在可見光照射並有犧牲劑的條件下產生氫氣和氧氣，是因為  $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}$  ( $M = \text{Ta}$ 、Nb) 由 Ta 5d (或 Nb 4d) 軌域形成的導帶及由 O 2p + Ta 5d (或 Nb 4d) 混成的價帶組成。而同時發現具有 4f-d<sup>10</sup>-d<sup>0</sup> 構型的燒綠石型化合物  $\text{Sm}_2\text{InMO}_7$  ( $M = \text{Ta}$ 、Nb) 是一個新的可見光光催化劑，同時也可以藉由結晶和

電子結構再次證明  $4f-d^{10}-d^0$  有可見光光催化活性。

#### ◇ 其他光催化劑

在近期科學家發表許多磷酸根半導體在可見光下進行光催化產氫有良好的光催化活性，例如硝酸銀水溶液<sup>47</sup>在可見光下進行產氧反應， $Ag_3PO_4$ 在波長小於480nm下具有約80%的量子效率。

在犧牲劑的協助下，通過熱縮合來開發無金屬的聚合物光催化劑  $g-C_3N_4$  可以在可見光照射下進行水的氧化還原反應產生氫氣和氧氣，而透過改變熱縮合條件來改變  $g-C_3N_4$  的電和光學性質，在完全縮合的狀態下  $g-C_3N_4$  的能隙為2.7eV，其價帶是來自於氮的pz軌域而導帶是來自於碳的pz軌域。將硫均勻取代  $g-C_3N_4$  中的氮離子，造成價帶變寬並跟提升的導帶做結合，所得的  $C_3N_{4-x}S_x$  在波長大於420nm的可見光下其產氫速率比  $g-C_3N_4$  高出了八倍<sup>48</sup>。

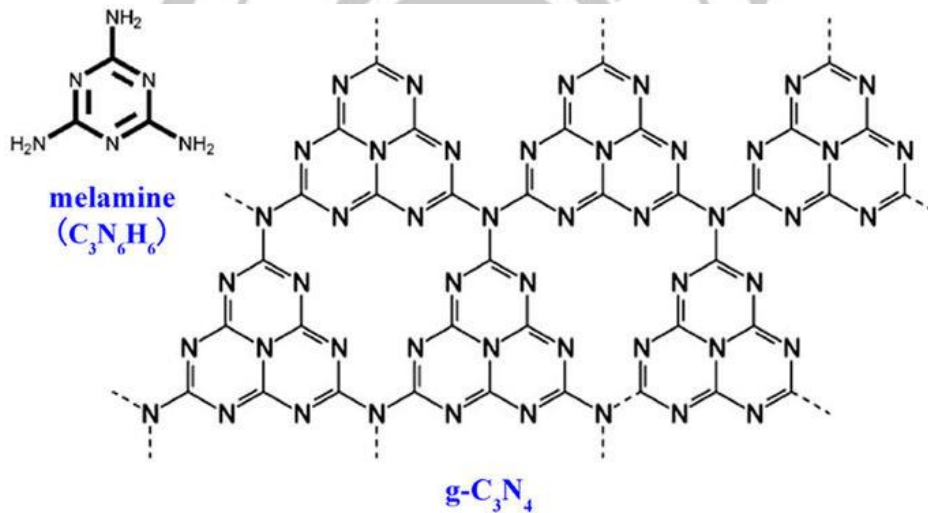


圖 2-14 三聚氰胺(melamine)單體與  $g-C_3N_4$  結構圖。

## 2-4-2 染料敏化光催化產氫

### 2-4-2-1 染料敏化光催化產氫機制

染料敏化光催化產氫機制如圖 2-15 所示：(1)當染料受到光的激發時，會從基態(dye)躍升至激發態(dye<sup>\*</sup>)；(2)激發態的染料利用螢光等方式掉回到基態；(3)

激發態的染料將激發的電子注入導帶；(4)失去電子產生的氧化態染料(dye<sup>+</sup>)，通過與電子給體反應而再生；(5)注入半導體電子回到 dye<sup>+</sup>而再變回到基態分子 dye；(6)電子從半導體導帶移動至表面；(7)負載的助催化劑捕獲電子而在其表面還原水產生氫氣。

由圖可以得知，對於染料敏化半導體來說，被激發的是染料分子而不是半導體，激發態的染料將電子注入半導體導帶，促使了染料的電荷分離。由步驟(1)、(3)、(4)、(6)和(7)構成了染料敏化光催化產氫的完整過程，而染料敏化過程中有兩個複合過程會降低染料的光的利用和電荷分離，即步驟(2)和(5)。根據以上分析，要實現有效的染料敏化光催化產氫，此系統需滿足以下條件：(a)在可見光下染料可以被激發要生至激發態；(b)激發態的染料可以有效的將激發電子注入半導體；(c)氫氣能在半導體表面快速生成(d)合適的再生劑(電子犧牲劑)使染料再生<sup>49</sup>。

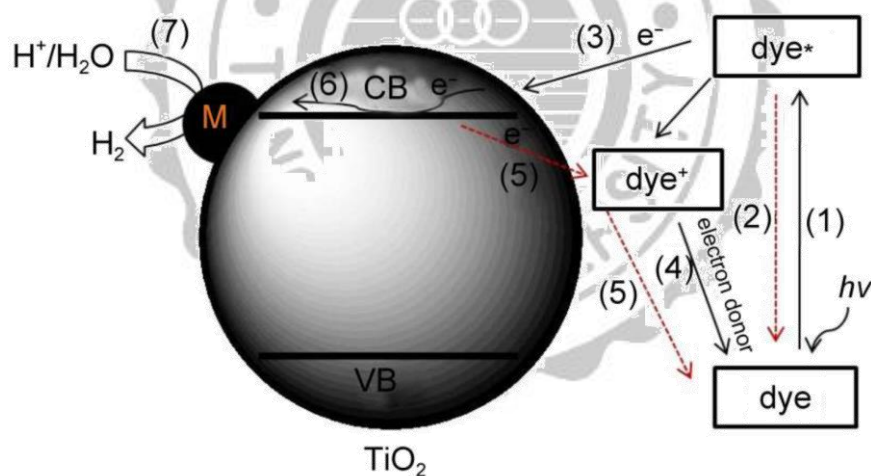


圖 2-15 染料敏化光催化水解產氫示意圖。

## 2-4-2-2 染料類型

根據染料敏化光催化產氫原理，染料光敏劑扮演吸收光能的作用，因此染料分子對於敏化產氫的活性扮演很重要的角色，一般做為光敏劑的染料應滿足以下幾個條件：



- (i) 分子本身具有寬的吸收光波段，而且莫耳係數大，這樣才能有效利用太陽光中可見光波段。
- (ii) 其電子最低未占據軌域(LUMO)的能量應高於半導體導帶邊緣的能量，有利於光激發染料的電子轉移；或半導體和染料能有良好的軌域重疊，有利於能量的傳遞。
- (iii) 光、熱等穩定性要好，且其激發態或氧化態在電子犧牲劑作用下再生能力要好。
- (iv) 能與半導體等基質材料表面有較牢固、有效的結合，這需與染料分子中含有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 等能與表面積才產生強的相互作用力的官能基團。

滿足上述要求的光敏劑主要有金屬有機錯合物與不含金屬的有機染料等。

#### ◇ 含金屬的有機染料

金屬錯合物可以分為兩類，一類是以鈦(Ru)金屬為主體的錯合物，另外一類則是非鈦金屬的錯合物。鈦金屬錯合物具有強吸光能力，因此很常被許多科學家拿來應用在光催化產氫上，例如早在1981年，Grätzel<sup>50</sup>就發表了利用乙二胺四乙酸(EDTA)作為犧牲劑，利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 作為光敏劑實現了在可見光下分解水產生氫氣。

而另一類非鈦金屬錯合物，主要是以金屬卟啉(Metal porphyrins, MP)和金屬酞菁(metal phthalocyanines, MPcs)為主，例如在2008年Hagiwara團隊<sup>51</sup>發表了利用鉻卟啉(Cr-TPP)在可見光下敏化一系列硫化物( $\text{SnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{NbS}_2$ 、 $\text{Ln}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$ )，其中 $\text{Ag}_2\text{S}$ 和 $\text{SnS}$ 被敏化後光催化活性均有顯著的提升。儘管金屬錯合物已被廣泛研究，但因其高成本及高毒性，促使了許多科學家找尋更好的替代品。

#### ◇ 不含金屬的有機染料

無金屬有機染料因其價格便宜、多樣性及高吸光能力，逐漸替代了原本的金屬錯合物，而無金屬有機染料可以分為三類：(i)咕嚕染料(Xanthene dyes)、(ii)陽離子有機染料(cation-organic dyes)、(iii) D- $\pi$ -A 染料。

咕嚕染料(Xanthene dyes)可以做為 Ru 錯合物良好的替代品因其可以吸收可見光，例如：黃色曙紅 Y(Eosin Y)、玫瑰紅 B(rhodamine B)、玫瑰紅 6G(rhodamine 6G)、赤蘚紅(erythrosine)、赤蘚紅 B(erythrosin B)、二碘螢光素(erythrosin yellowish)、螢光素(fluorescein)、曙紅(eosin bluish)、孟加拉玫紅(rose bengal)、螢光素納(uranine)和根皮紅(phloxin)，從分子結構可以發現咕嚕分子具有氧化蔥環，而且具有可解離的羧基和酚羥基，是一類二元酸，會隨著 pH 質增加，其結構會呈現內酯(lactone)、醌式(quinones)、單陽離子、兩性離子、雙陽離子等不同型式，因此這類染料的電子吸收光譜及熒光光譜會因 pH 質的不同而有所不同，一般最大吸收波長在 490~560nm 之間，這區段波長的光在太陽光譜中正好是相對較多的，另外咕嚕染料還有一個重要的特性就是他們的取代基效應(重原子效應，heavy-atom effect<sup>52</sup>)，一些含重原子(如鹵素) 咕嚕染料除了有很高的螢光量子產率外，還容易發生系間竄躍(intersystem crossing)，產生長活性的三重激發態，對於激發態將電子注入電子受體是極為有利的，通常含重原子的咕嚕染料其敏化產氫的活性高，而在 1985 年 Takeo Shimidzu 等人<sup>53</sup> 分析了此現象，並研究外加鹵素離子產生的外部重原子效應對咕嚕染料敏化產氫活性的影響，螢光素是一個具有很強的熒光發射的物質，其不同的基團取代後的衍生物熒光性也會有所改變，咕嚕染料跟其他物質作用後，也可以通過熒光光譜的變化來判斷電荷轉移的證據。

而陽離子有機染料像是噻唑橙(thiazole orange)、脈洛寧 Y (pyronin Y)、亞甲藍(methylene blue)、硫酸乙酰乙酸酯(thionine acetate)、番紅 O(safranin O)和吡啶橙鹽酸鹽(acridine orange hydrochloride)。

染料敏化太陽能電池中有機染料分子有種比較普遍的設計理念，及電子供體- $\pi$ -電子受體(D- $\pi$ -A)結構，鑒於 DSSC 與染料敏化光催化產氫原理上的類似性，近年來有許多學者也常是將前者的 D- $\pi$ -A 有機染料引入到染料敏化光催化產氫中，如 Peng 等人<sup>54</sup> 用吲哚基(indole) D- $\pi$ -A 染料 LI-4(如圖)在可見光/近紅外光區( $\lambda \geq 420\text{nm}$ )敏化負載 Pt 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，其產氫濃度為 233.8 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ，而 LI-4 與鋅酞菁衍生物 Zn-tri-PcNc 共敏化負載 Pt 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，其產氫濃度提升至 371.4 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 。

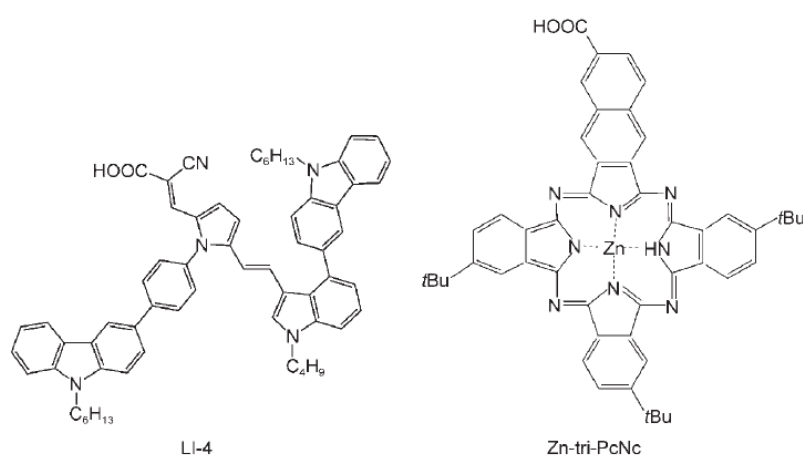


圖 2- 16 D- $\pi$ -A 有機染料 LI-4 與鋅酞菁衍生物 Zn-tri-PcNc 的分子結構。

### 2-4-2-3 敏化方式

#### ◇ 單一染料敏化

單一染料敏化顧名思義就是利用單一個染料進行敏化光催化水解產氫。以 Shixiong Min 等人<sup>52</sup> 的研究為例，作者使用 Eosin Y 作為光敏劑，透過物理吸附的方式吸附至 RGO 催化材的表面進行敏化(Sensitization)，其工作原理主要為吸收太陽光子後，產生電子電洞對，電子透過石墨烯注入二硫化鉬這個催化材的導帶上，來進行水的還原反應。另外三乙醇胺可以供給電子給氧化的染料還原，讓染料繼續保有活性。



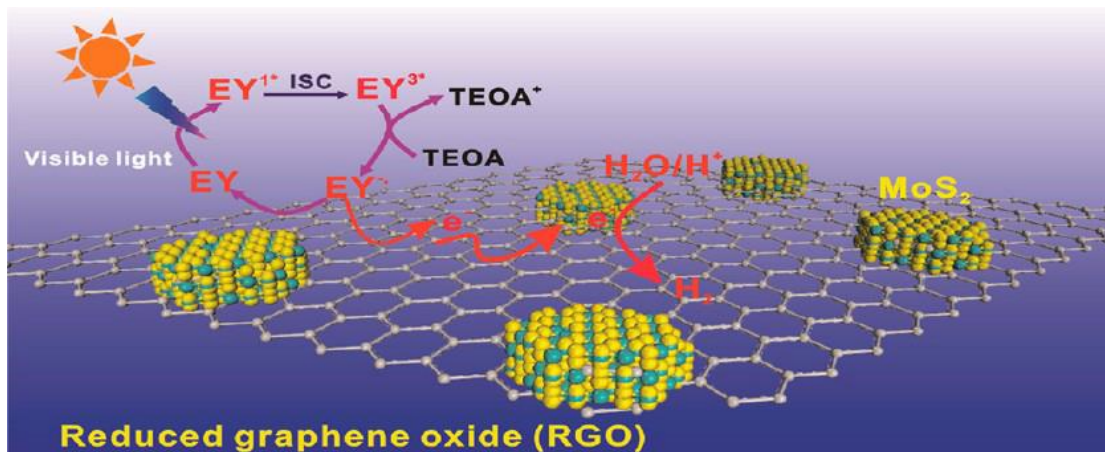


圖 2-17 染料敏化 MoS<sub>2</sub>/RGO 光催化產氫機制圖。

#### ◇ 多重染料共敏化

由於單一染料吸收光譜一般只限於單一波長範圍，不能充分利用可見光，多種染料共敏化能進一步擴展光的吸收範圍，是實現高效利用太陽光的途徑之一，近些年來，隨著越來越多的染料被用做光敏劑，染料的協同敏化效應越來越多被報導，如 Shixiong Min 團隊<sup>55</sup>使用雙染料共敏化的研究，將 eosin Y 和 rose bengal 作為光敏劑，使用雙光束單色光(520nm 和 550nm)，以提升 Pt 沉積在石墨烯上的產氫效率，結果表明，此系統量子效率達到 37.3%，其中 eosin Y 為 13.9% 而 rose bengal 為 21.7%，雙染料共敏化使用了更大範圍的光來進行反應，讓產氫的表現更加提升。

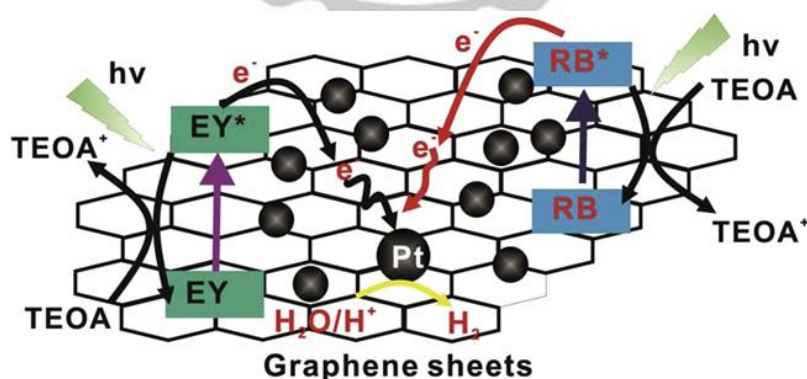


圖 2-18 Eosin Y 和 Rose Bengal 染料共敏化 graphene/Pt 機制圖。

## 2-4-3 增強電子電洞對分離

雖然目前使用如上述得一些方式來讓能隙縮小並可以在可見光下進行產氫，但光生電子電洞對分離的問題是嚴重影響光催化水分解過程中另一個關鍵的問題，為了提升光生電子的使用率並得到較高的光催化活性，必須有效分離光生電子電洞對以避免光生電子電洞對再結合並將光生電子轉移至催化活性位點上來確保降低氫氣和氧氣結合形成水。

### 2-4-3-1 負載(Loading)助催化劑

過渡金屬，特別是貴金屬，已廣泛備用在光催化水分解的有效助催化劑，以 Pt 為例，助催化劑和主體光催化劑之間的電荷轉移如圖 2-19。當貴金屬負載到光催化劑的表面上時，光生電子移動到主體光催化劑的表面，因貴金屬的費米能階低於半導體光催化劑的費米能階，所以光生電子會被留在貴金屬助催化劑上，同時光生電洞會從主體光催化劑移動至其表面上，讓光生電子電洞對能有效分離，接著光生電子及電洞分別作還原及氧化反應產生氫氣和氧氣。總體來說，分散在光催化劑表面上得助催化劑，有助於促進電子電對分離並降低再結合的發生，並提升了光催化活性。

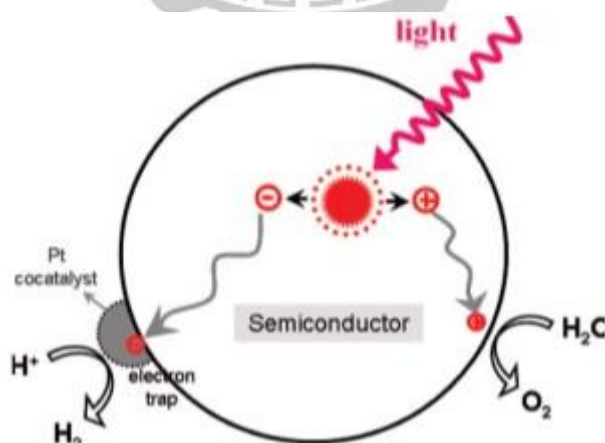


圖 2-19 使用 Pt 當助催化劑與光催化半導體之間的電荷轉移過程圖<sup>8</sup>。

#### ◇ 貴金屬助催化劑

貴金屬之一的鉑(Pt)金屬，被廣泛運用在許多不同種類的半導體光催化水分解反應中的助催化劑，例如：氧化物、硫化物、氮化物，所有這些研究都證實了可以增強光催化活性。而到目前為止在可見光下具有最高光催化活性都是來自負載 Pt 為助催化劑的光催化劑，而其他貴金屬如：Au、Ru、Pd、Ag、Rh 也被用來作為有效的助催化劑。例如 Liu 等人<sup>56</sup>觀察到當同時使用 Pt 和 Ru 當助催化劑時，其產氫速率高於單一使用 Pt 或 Ru，他們認為 Pt/Ru 負載到 LaTaON<sub>2</sub>(或 Y<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)有良好的光催化活性是與電子從光催化劑的導帶到助催化劑上的轉移有關，這阻礙了價帶中電子電洞對再結合發生並提高了電荷分離的效率。

#### ◇ 過渡金屬氧化物助催化劑

一些過渡金屬氧化物如 RuO<sub>2</sub>、NiO<sub>2</sub> 也是很普遍的水分解助催化劑，例如在一系列的(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)研究當中，Maeda 及其研究團隊<sup>57</sup>利用 Cr-M(M 為過渡金屬，例如 Fe、Co、Ni、Cu.....)作為一個混合的氧化物助催化劑，利用共浸漬的方法負載到(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)上。其中光催化活性最好的是在 623K 下進行鍛燒附載的 Rh-Cr 氧化混合物(1wt%Rh、1.5wt%Cr)，因負載 Rh-Cr 混和氧化物有助於主體光催化劑的電荷轉移至助催化劑上，另外可能負載 Rh-Cr 促進了活性位點的產生。此外，Maeda 及其研究團隊<sup>58</sup>還開發了貴金屬/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核殼奈米粒子做為助催化劑用於光催化水分解來產生氫氣。圖 2-20 說明了 Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核殼奈米粒子負載到(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)的水分解反應機制，其機制與其他的 Rh-Cr 混合氧化物助催化劑完全不同，在 Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核殼助催化劑中，Rh 促使了(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)電荷分離並將電子轉移至 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上，而 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 提供了產氫催化活性位點並防止在 Rh 上氫氣和氧氣結合成水。

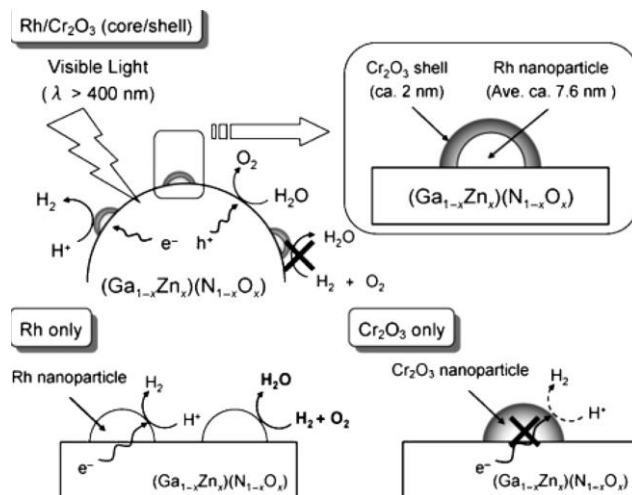


圖 2- 20 Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 負載到(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)及其在 Rh 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米粒子上進行水解的反應機制。

#### ◇ 非金屬氧化物助催化劑

除了貴金屬和過渡金屬氧化物之外，還研究了一些其他化合物，像是過渡金屬硫化物作為新型助催化劑。Zong 等人<sup>59</sup>開發了利用 MoS<sub>2</sub>作為助催化劑，也發現在相同的反應條件下，負載 MoS<sub>2</sub>的 CdS 其光催化活性比 Pt 附載 CdS 的產氫速率還要高，MoS<sub>2</sub>和 CdS 之間形成了接合，促使了電荷分離，使得 MoS<sub>2</sub>/CdS 具有良好的光催化活性。而 Jang 等人<sup>60</sup>也證明了碳化鎢(WC)具有作為光催化產氫的替代助催化劑的潛力，在可見光照射下與 Pt/CdS 相比，WC/CdS 光催化劑對於產氫具有優異的光催化活性，因為 WC 不僅提供了產氫的活性位點，並促進光生電子從 CdS 到 WC 的快速轉移，有效的電荷分離及增強光催化活性。

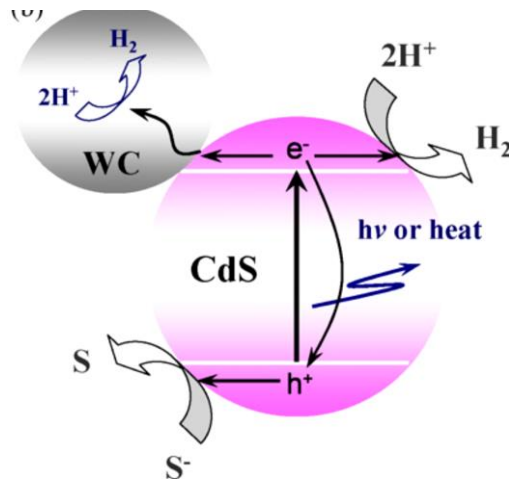


圖 2-21 負載 WC 的 CdS 奈米粒子光催化產氫機制圖。

#### ◇ 碳材

石墨烯(graphene)是由  $sp^2$  碳原子與旁邊相鄰的碳原子形成鍵結再向外延伸成六角蜂窩狀的平面結構，厚度約為一個碳原子大小，如圖 2-22。石墨烯具有獨特的能帶結構，其價帶與導帶相交於費米能階上，導致石墨烯具有零能隙半導體特性。在室溫下電子在石墨烯平面上的遷移率可高達  $10000\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上，也因此石墨烯很常被用在合成複合光催化材，使光生電子經由石墨烯的傳送至助催化劑上，抑制光生電子電洞再結合，並進行水的還原反應。

例如：Quanjun Xiang 等人<sup>61</sup>將二氧化鈦、石墨烯與二硫化鉬作結合形成一複合材料，在紫外光下使用乙醇為犧牲劑進行光催化產氫實驗。因石墨烯可有效的抑制光生電子電洞對再結合，並因其具有良好的遷移率，增進了界面間的電荷轉移，讓此複合材料有優異的表現。

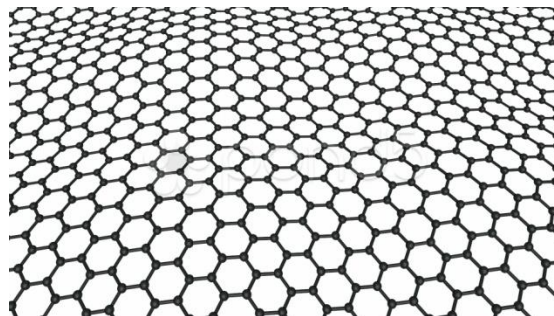


圖 2-22 二維平面石墨烯結構圖。

### 2-4-3-2 半導體結合

除了負載助催化劑之外，將多個半導體組合的方式通過形成異質界面結構將光生電子電洞對有效分離來提升光催化活性。CdS 是很常見的半導體可見光光催化劑，但在價帶中的光生電洞會進行自身氧化造成材料不穩定，而為了提升 CdS 的光催化活性和穩定性，CdS 被嵌入到不同種類的惰性基質和不同能帶的半導體(如： $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{LaMnO}_3$ )互相結合，而在這些複合材中，CdS/ $\text{TiO}_2$  已經有最廣泛的研究，其圖 2-23 所示，CdS 的導帶和價帶電位都比  $\text{TiO}_2$  還要負，所以可以在可見光照射下 CdS 的光生電子可以快速轉移到  $\text{TiO}_2$  上，而光生電洞就留在 CdS/中，這樣有利於電子電洞對分離，並抑制再結合提升光催化活性。

為了提高光催化劑穩定及其光催化活性，硫化物也常被嵌入到一些層狀金屬硫化物中，Shangguan 等人<sup>62</sup>發表了一系列 CdS 插層的金屬氧化物，採用直接與  $\text{Cd}^{2+}$  交換並接著進行硫化處理，他們發現這種 CdS 插層複合材料的產氫效果比單一的 CdS 產氫效果還要來的好，是因為光生電子從 CdS 到層狀的金屬氧化物奈米結構的快速轉移，如圖 2-24 所示。

為了使電荷有效分離，也有其他學者使用兩種半導體材料互相搭配，形成一直界面的結構，在半導體 A 的電子和半導體 B 的電洞形成再結合中心並有效分離電子電洞對，並在兩個半導體上分別進行產氫和產氧，藉由不同大小能隙結合的催化劑有機會可以吸收到較大範圍的吸收光，進而增加光生電子電洞對，提升光催化活性。例如 Hu 等人<sup>63</sup>發表了一種 p- $\text{CuO}_2$ /n- $\text{WO}_3$  的光催化複合材料來抑制電子電洞對再結合，如圖 2-25。



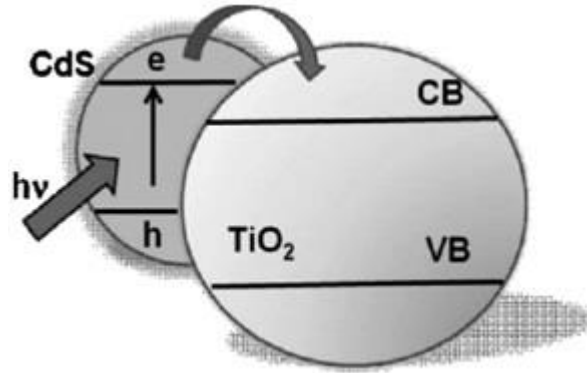


圖 2-23 在可見光照射下，CdS/TiO<sub>2</sub> 的電荷分離示意圖。

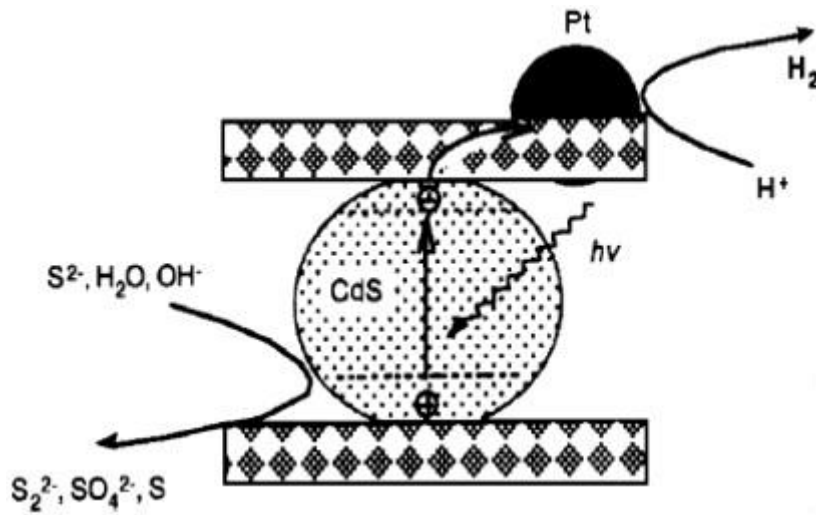


圖 2-24 負載 Pt 的 CdS 複合材料進行光催化產氫的反應機制圖。

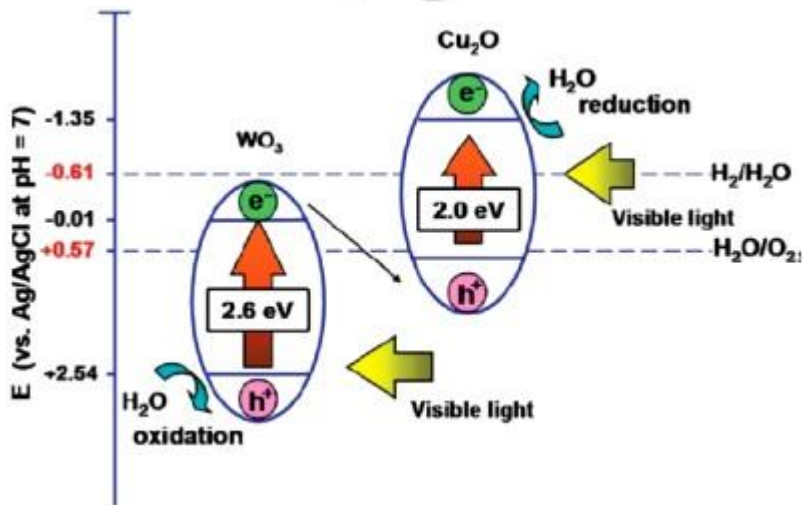


圖 2-25 光誘導 p-CuO<sub>2</sub>/n-WO<sub>3</sub> 光催化複合材進行水解反應。

### 2-4-3-3 修飾晶體結構和形貌

一般來說，光生電子電洞對的分離及轉移受到材料的晶體結構的缺陷和結構變型有很大影響，此外表面的特性像是粒子大小、表面積及表面結構和活性位點有很大關聯，因此為了增進電荷分離，目前已研究許多關於改善光催化晶體結構和型態，來提升光催化活性。

#### ◇ 修飾(Modification)晶體結構

目前已有許多報導證實了  $\text{TiO}_2$  的晶體結構影響了光催化活性，在純相的  $\text{TiO}_2$  中，銳鈦礦(anatase)的光催化活性比金紅石(rutile)還要好。銳鈦礦型的  $\text{TiO}_2$  其光激發電子可以被捕獲到銳鈦礦的氧空位中，讓光生電子可以更容易轉移到電子阱以參與光催化反應，防止電子電洞對結合。而金紅石  $\text{TiO}_2$  光催化活性不佳是因為光生電子被捕獲到金紅石結構的缺陷中並容易被近紅外光給激發。同時，在混相  $\text{TiO}_2$  中其光催化活性比純相還要好，以圖 2-26 為例，混相的銳鈦礦/金紅石  $\text{TiO}_2$  之間形成了連接界面，電子透過相位的轉移有利於電荷分離並提升光催化活性。另外根據研究指出具有較少晶格缺陷的高結晶性銳鈦型  $\text{TiO}_2$  對光催化活性有正相的影響，良好的結晶度導致電子傳輸性能增強，而晶格缺陷則成為電子電洞對再結合的複合中心，造成光催化活性下降<sup>8</sup>。

此外，Shen 等人<sup>65</sup>也發現在產氫過程中， $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的光催化活性會因 c 軸的晶面空間而有很大影響，隨著增加的 d(001)空間其產氫活性也隨之提升，作者認為隨著 d(001)空間增加造成  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  的結構變形而引起一個偶極矩，而偶極矩引起的內部電場被認為對於光生電子電洞對分離是有用了，同時也促進了光催化劑的活性。



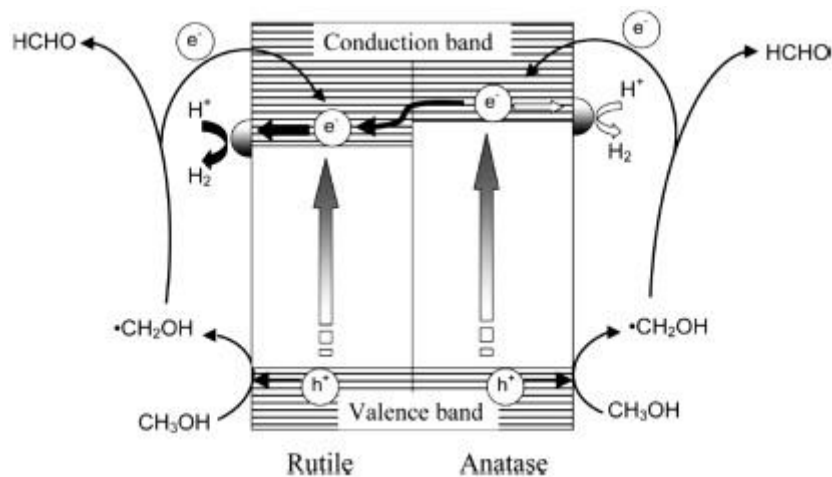


圖 2-26 銳鈦礦和金紅石混合的  $\text{TiO}_2$  奈米粒子進行光催化產氫的電子傳輸途徑 64。

#### ◇ 修飾晶體的形貌和大小

粒子尺寸是動力學中電子電洞對複合過程中的關鍵因素，特別在半導體奈米材料中，電子和電洞的移動是因為量子侷限效應的關係，一般來說粒徑的變小會造成有更大的表面積極增加表面活性位點，預期光催化產氫的效率會提升，像是 Lee 等人<sup>66</sup>就發表了在  $\text{NaTaO}_3$  較小粒徑及較高表面積情況下會增加半導體光催化劑的光催化活性，是因為增加了電子與電洞在材料表面上進行反應。

然而，光催化活性並不是隨著粒徑的減少而增加，就像 Wang 等人<sup>67</sup>就發表了利用  $\text{TiO}_2$  進行光降解氯仿的實驗，發現了在最佳粒徑下才會表現出最好的光催化活性，並不是最大也不是最小的粒徑，因為最小的奈米晶體會受到表面電荷重組的影響，同時 Balázs 及其研究團隊<sup>68</sup>研究了顆粒形狀對  $\text{TiO}_2$  光催化劑分解苯酚的活性影響，他們發現在 50-70nm 的粒徑下有最佳的光催化活性，而多面體的奈米晶體比球狀多面體的奈米晶體有著更好的光催化活性。

## 2-4-4 利用表面電漿共振增強光催化活性

金屬奈米粒子在科學許多領域及技術上有很重要的應用價值。在化學領域中，許多重要的催化劑是金屬，若能製成金屬奈米粒子將可大幅提升催化效率。此外，金屬奈米粒子具有獨特且強烈的吸光度，來自表面電漿共振，此特性受到表面吸附分子影響，故可作為感測器。許多研究報告顯示，金屬奈米材料不論是機械強度、磁性、耐磨耗性、加工性以及化學特性均大幅改善。因此，應用這些特性及其產生之附加價值，或有許多機會可創造出全新用途並開拓新市場。

### 2-4-4-1 金屬奈米粒子

#### ◇ 金奈米粒子

合成金奈米粒子或是金的膠體粒子(colloidal gold solition)，最早於 1618 年的 Antonii 的書中，當時是用來治病的，而到了 1857 年，Faraday 在  $CS_2$  中用磷來還原金的氯鹽( $HAuCl_4$ )，進而觀察到膠體溶液製成的薄膜，以機械施壓後形成的薄膜，其顏色會由藍紫色轉變為綠色的光學性質<sup>69</sup>。到了 1973 年，Frens 調整 Trisodium citrate 和金離子的比例，製備出 16~147nm 的金奈米粒子<sup>70</sup>。在 1994 年 Brust-Schiffrin 所發表的方法，是第一個製備出可以在空氣中仍相當穩定的金奈米粒子，利用 thiol ligands 鍵結在金的表面上，大小為 1.5~5.2nm 的金奈米粒子可以重複分離或分散到有機溶劑中不會導致聚集或分解<sup>71</sup>。

Turkevich 等人及 Doremus<sup>72</sup> 提出金奈米粒子的光學性質與其粒徑大小有關(圖 2-27)，當金奈米粒子大小範圍界於 2.6nm~10nm 時，在波長 520nm 下有一個相當高的吸收峰，在此粒徑範圍內，金奈米粒子的光學性質與粒徑大小是無關的。當粒徑大於 10nm 時，波長會紅移到長波長，若金奈米粒子粒徑由數個奈米增加到 30nm 以上時，由肉眼可以觀察出溶液顏色會由酒紅色變為藍灰色。

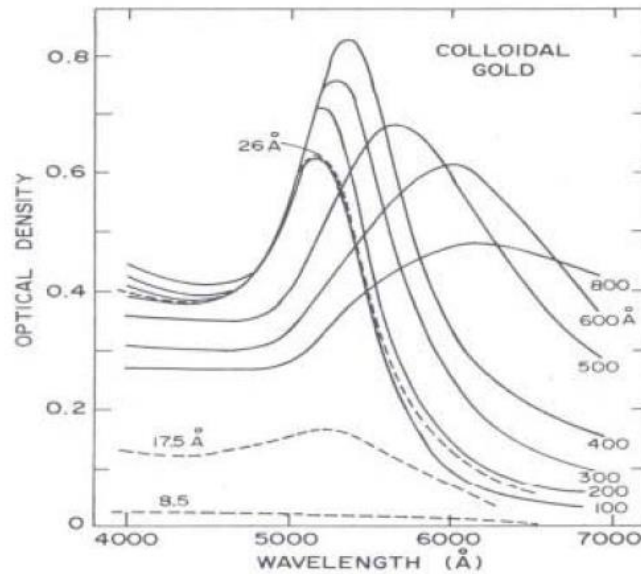


圖 2- 27 不同粒徑的金奈米粒子 UV-Vis 吸收光譜圖。(實線是 Turkevich 在 1954 年提出，虛線則是 Doremus 在 1964 年提出。)

#### ◇ 銀奈米粒子

銀奈米粒子有強的抗菌力，並可防止二次感染，其作用類似觸媒。有許多文獻指出<sup>73</sup>銀奈米粒子會讓細菌、病毒等病菌外層之蛋白酵素產生構形上的變異，進而造成系進新陳代謝降低，並進一步死亡。它會阻礙病毒等有害人體的外來生物生長，但卻不會使人類細胞毒化，如此結果將使病毒等有害消失於人體或食物中。早在 1938 年銀奈米粒子的殺菌能力已被發現，當時人們將銀幣放入牛奶中，可延長牛奶在空氣中的存放時間。現金，科學家們發現人體血液中其實存在許多奈米級的粒子，例如血液中的營養素或氧分子等，這觸動了科學家們使用奈米材料來進行殺菌的動機。

隨著銀奈米粒子的濃度增加，溶液顏色會隨著濃度變化而變化<sup>74</sup>。在銀奈米粒子的定性分析上，最常進的方式是透過紫外光—可見光光譜儀進行全波長掃描，從光譜可以清楚觀察到亮黃色的銀奈米粒子水溶液，並在波長 400nm 附近有特定的光譜吸收峰。

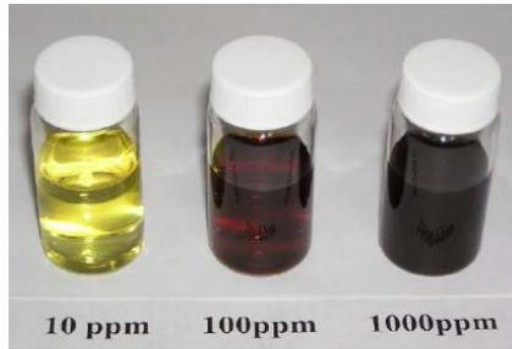


圖 2- 28 銀奈米粒子水溶液的顏色隨著濃度而變化。

#### 2-4-4-2 核殼結構奈米粒子

結合兩種或兩種以上的材料形成一個新的結構，此類奈米粒子統稱為混合型奈米粒子(Hybrid Nanoparticles)<sup>75</sup>。雙金屬或核型奈米粒子中，依金屬分布情況可以分為兩種形式，如圖(a)核殼型(Core-shell)是將奈米級厚度的Pd薄膜層鍍在Pt粒子表面上，另位一種則是金屬原子隨機分布的合金型，如圖(b)。

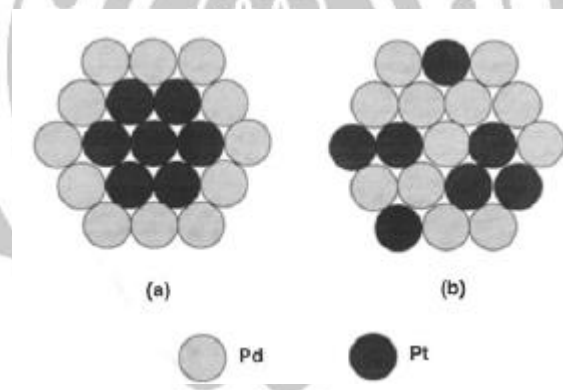


圖 2- 29 (a)Pd核-Pt殼型奈米粒子;(b)Pd和Pt原子隨機分布合金奈米粒子。

76

合金型是指兩種或多種金屬原子以金屬鍵方式結合，金屬原子均勻分布於粒子中，這類的奈米粒子，金屬會失去原本的特性，展現出新的物理及化學性質。而核殼型是指基中一種金屬為核，另一種金屬則在核外成長形成殼層這樣的結構，不僅保有雙金屬原本的特性，也改變了中欣合金表面的電性、功能性、活性，讓中心奈米粒子在溶劑中有兩好的分散性及穩定性，且因未受到第二元素的影響，也會具友先前沒有的光電性質及觸媒催化等功能。

### 2-4-4-3 表面電漿共振

當金屬奈米粒子受到與其具有相同共振波長的激發光照射時，會誘導金屬奈米粒子的電漿子進行震盪，而這現象稱為金屬的表面電漿共振效應。金屬奈米粒子的表面電漿共振吸收波長，會因其金屬的成分、粒徑、型狀及其周圍環境的介電常數而有所影響，像是球狀的金奈米粒子表面電漿共振吸收波長大約是 520nm，而球狀銀奈米粒子則因電荷密度較低使其震盪頻率較高，其共振吸收波長約為 400nm，而柱狀的金奈米粒子，因長軸與短軸的表面電子受到光激發所產生的震盪頻率也有所不同，因此可以觀察到兩個不同共振吸收波長，短軸的震盪頻率較高，吸收波長約在 560nm，長軸的吸收波長則隨著棒狀奈米粒子的徑長比較大而往長波長位移，其波長約在 650~900nm。

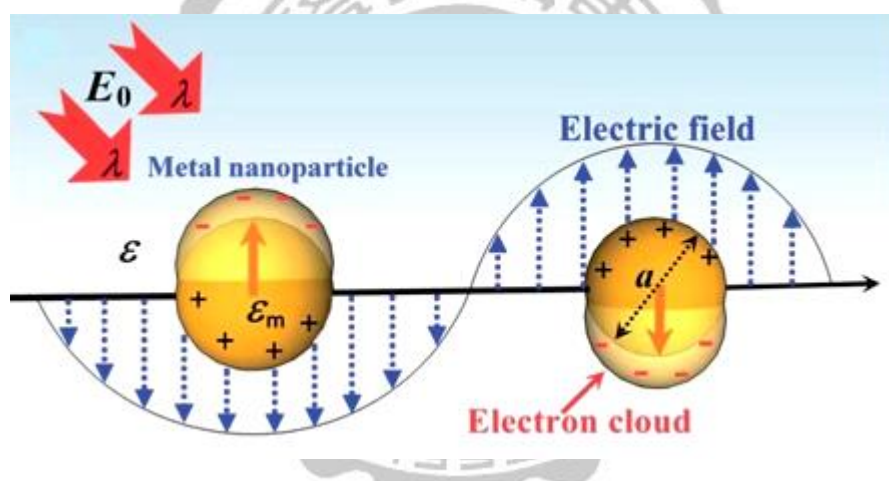


圖 2-30 表面電漿共振(SPR)機制圖<sup>77</sup>。

目前已有許多文獻，報導了利用金屬表面電漿共振效應來增強光催化反應，其增強光催化活性的機制有許多解釋，其中最常見的為電荷轉移、局部電場增強及光的散射三大類。

電荷轉移的機制類似於染料敏化系統，金屬奈米電漿子作為一光敏劑，吸收了共振光子並在表面電漿共振激發過程中形成的高能量電子轉移至半導體附近，這些高能量的電子可以突破金屬奈米粒子與半導體材料間的能量障礙，直接注入至半導體材料的導帶。

Weirong Zhao 等人<sup>78</sup>利用水熱法及光還原法合成 Au/N-TiO<sub>2</sub> 複合光催化半導體材料，在紫外可見光下進行光催化產氫實驗，結果表明，Au/N-TiO<sub>2</sub> 在紫外光及可見光下，其產氫速率分別為 26.17 $\mu\text{mol h}^{-1}$  及 412.60 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ，比沒有金奈米粒子的 N-TiO<sub>2</sub> 的產氫速率高出 37 倍和 19 倍，產氫速率分別為 0.69 $\mu\text{mol h}^{-1}$  和 21.56 $\mu\text{mol h}^{-1}$ 。作者說明金奈米粒子不僅延伸了可見光的吸收，利用其表面電漿共振效應，將高能電子跨越金屬與半導體間的能障並轉移至二氧化鈦的導帶上，同時也增加了太陽光的利用，讓此複合材料的光催化活性大幅度提升。

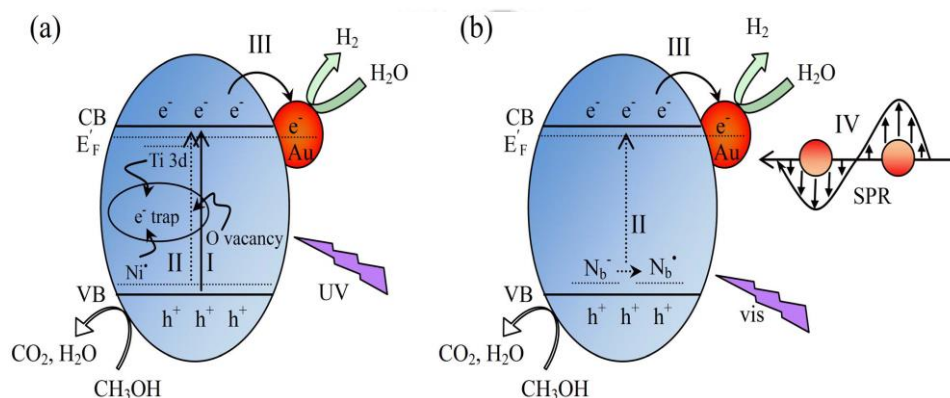


圖 2- 31 (a)在紫外光下(b)在可見光下之 Au/N-TiO<sub>2</sub> 水解反應示意圖。

局部電場增強的機制，在 2008 年由 Koichi Awazu 等人<sup>79</sup>在研究摻雜 TiO<sub>2</sub> 的 Ag/SiO<sub>2</sub> 核殼奈米複合光催化材的光催化活性研究時，所提出的機制。他們發現了 Ag/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的光催化活性會隨著 SiO<sub>2</sub> 的厚度降低而增加，並提出從金屬奈米粒子到半導體的輻射能量傳遞造成半導體有較高濃度的電荷載流子，也讓光催化活性提升。

為了設計複合光催化材料來增強進場效應的光催化活性，金屬奈米粒子的局部表面電漿共振與半導體的電子能隙有最大的重疊是很重要的，所以利用時域有限差分法(FDTD)來模擬近場下，在 TiO<sub>2</sub> 基質下並與 SiO<sub>2</sub> 基質的界面處嵌入了銀奈米粒子，如圖 2-32 所示，在銀奈米粒子周圍下，利用 400nm 激發光，其近場振幅可提高到七倍，此現象被利用來進行電漿共振光催化反應。



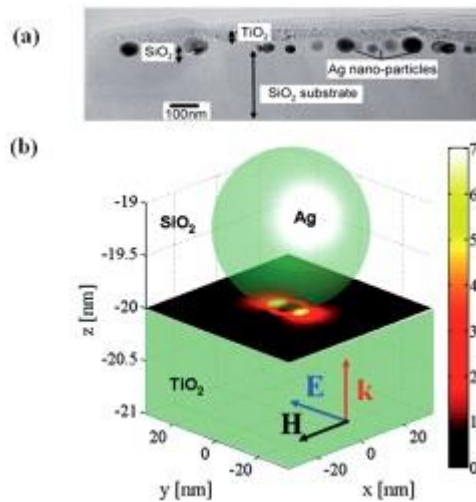


圖 2- 32 (a)在  $\text{TiO}_2$  薄膜上的  $\text{Ag/SiO}_2$  核殼奈米粒子之  $\text{SiO}_2$  基質的 TEM 剖面圖；  
(b)在嵌入  $\text{AgNPs}$  的  $\text{SiO}_2$  與  $\text{TiO}_2$  界面處之近場增強振幅。

電漿奈米粒子具有良好的散射效率，因此我們可以看到他們有許多不同顏色，散射效率隨著粒子的變大而增加，而散射機制通常適用於尺寸大於 50nm 的金屬奈米粒子，因其有強的散射光。

光的散射導致在奈米晶體之間有幾次光的反射，增加了奈米金屬電漿子與半導體複合材料中光子的平均路徑長度，使得半導體中的電子電洞對形成的速率增加，使光催化效率明顯的提升。

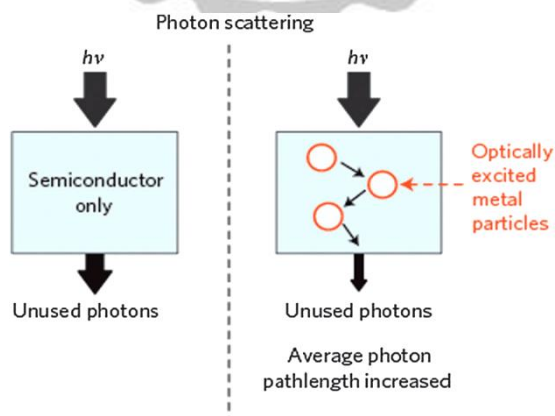


圖 2- 33 散射機制示意圖<sup>80</sup>。

## 2-5 過渡金屬硫化物在光催化產氫上的應用

### 2-5-1 過渡金屬硫化物的分類

過渡金屬硫化物(TMD)由外層的硫族元素(X)中間夾著過渡金屬原子(M)所組成的六邊體，其化學式為  $MX_2$ 。過渡金屬硫化物因其組成關係，使其具有多種特性，例如：二硫化鉬( $MoS_2$ )和( $WS_2$ )是 p 型半導體，已被廣泛使用作為助催化劑使得半導體光催化劑改變其性質，二碲化鎢( $WTe_2$ )和二硒化鈦( $TiSe_2$ )是類似石墨烯的半金屬特性，而單層或幾層的  $NbSe_2$  和  $VSe_2$  是金屬的特性，當與半導體結合時會產生蕭特基界面(schottky junction)。相同的過渡金屬硫化物材料，可以藉由改變晶體中的層數或堆疊順序，使其晶體結構而具有不同，造成具有不同的性質，具例來說， $MoS_2$  和  $WS_2$  有 2H 相的稜柱三角形及 1T 相的八面體形，2H 相的  $MoS_2$  是半導體，而 1T 相的  $MoS_2$  是具有金屬性質的，而兩相之間的轉換，可以藉由加入正丁基鋰(n-BuLi)將 2H 相轉為 1T 相，而可以使用紅外光激發將 1T 相轉為 2H 相。

### 2-5-2 過渡金屬硫化物在光催化產氫上的原理

在光催化產氫過程中，過渡金屬硫化物對提升半導體光催化劑的活性，扮演了三個不同的角色：

- (i) 過渡金屬硫化物具有二維層狀結構，可以作為半導體奈米粒子的有效載體，降低遷移率並提供更多活性位點，避免半導體聚集。此特性可以保持光催化劑的活性跟穩定性。
- (ii) 當過渡金屬硫化物作為助催化劑摻雜在半導體上，可以形成半導體—半導體或金屬—半導體界面，並形成更多界面，可以增強電荷分離及遷移速率，增強了光催化活性，如圖 2-34，通過光的照射，激發了半導體並產生光生電子電洞對，並將光生電子轉移到助催化劑上將  $H^+$  還原成  $H_2$ ，同時電洞可以移



動到氧化助催化劑上，並活化溶解的氧氣使污染物降解。

- (iii) 多種過渡金屬硫化物都有不同的相位，皆已被證實具有電化學產氫的活性。暴露的邊緣活性位點可以降低活化能進行光催化產氫。此外根據研究學者研究發現，奈米級的二硫化鉬是個良好的產氧助催化劑幫助產氧反應<sup>81</sup>。

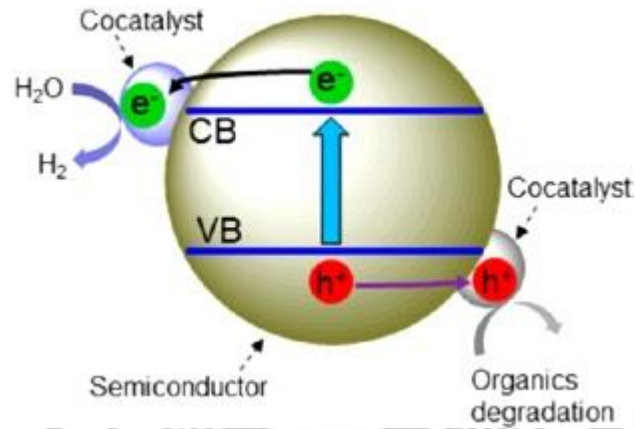


圖 2- 34 摻雜助催化劑的半導體之光催化產氫及有機物降解機制示意圖。

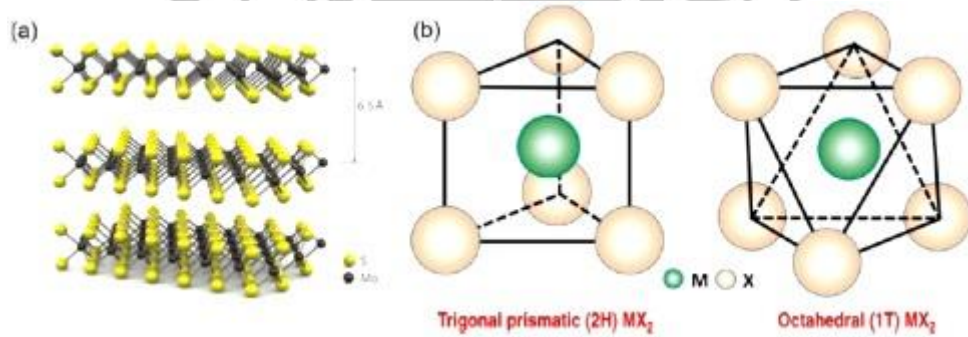


圖 2- 35 過渡金屬硫化物( $\text{MX}_2$ )晶體結構(a) $\text{MoS}_2$  三維晶體結構<sup>82</sup>(b) $2\text{H-MX}_2$  和  $1\text{T-MX}_2$  單晶結構<sup>81</sup>。

## 2-5-3 過渡金屬硫化物光催化產氫上的應用

### 2-5-3-1 二硫化鉬(MoS<sub>2</sub>)光催化劑

二硫化鉬是最常用來修是半導體的過渡金屬硫化物助催化劑，因二硫化鉬容易負載及低成本、高效益，所以被認為是在光催化產氫材料中，取代貴金屬的最佳替代材料。到目前為止，有許多半導體如 CdS、TiO<sub>2</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等材料上修飾了二硫化鉬來增強光催化活性，像是 Zong 等人<sup>83</sup>將 CdS 浸漬在(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 溶液中並在 H<sub>2</sub>S 環境下進行退火處理，合成了 CdS/MoS<sub>2</sub> 複合材，在相同條件下其光催化活性還高於 Pt/CdS。到目前為止 CdS/MoS<sub>2</sub> 光催化劑最優異的產氫表現是利用簡單的一鍋合成方式，將 CdO 作為 CdS 的前驅物，而油胺和油酸用來控制 CdS 奈米粒子合成在 MoS<sub>2</sub> 表面，此合成方式得到了直徑為 6-11nm 的 CdS 和單層的 MoS<sub>2</sub>，其產氫速率高達 1472 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ ，是單純只有 CdS(119 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ )產氫速率的 12 倍<sup>84</sup>。

### 2-5-3-2 二硫化鎢(WS<sub>2</sub>)光催化劑

二硫化鎢也是另外一種很常見的過渡金屬硫化物光催化助催化劑，與二硫化鉬相比，二硫化鎢更能以剝離成奈米片狀。Zong 團隊<sup>85</sup>使用浸漬-硫化的方式在 CdS 上修飾的二硫化鎢，光催化產氫速率提升至 420  $\mu\text{molh}^{-1}$ ，作者表明是因為在二硫化鎢及 CdS 之間形成了界面。在相同合成方法下，其產氫速率比 MoS<sub>2</sub>/CdS(540 $\mu\text{molh}^{-1}$ )還低了些，證明了 MoS<sub>2</sub> 助催化劑的效應高於 WS<sub>2</sub>。He 團隊<sup>86</sup>通過超聲/剝離的方式合成了 WS<sub>2</sub> nanosheets/CdS nanorods 複合材，與二硫化鉬相比，二硫化鎢奈米片更容易緊密的覆蓋在 CdS 表面上。在可見光照射下( $\lambda \geq 400\text{nm}$ )WS<sub>2</sub> 與 CdS 質量比為 1.6:1，其產氫速率可以達到 1222 $\mu\text{molh}^{-1}$ ，在 420nm 單色光照射下，其表觀量子效率為 28.9%

### 2-5-3-3 二硫化鎳( $\text{NiS}_2$ )光催化劑

二硫化鎳比硫化鎳的電阻還要小，因此二硫化鎳有著較好的電化學活性，也更有利於進行光催化產氫反應。Yin 等人<sup>87</sup>發表了將二硫化鎳修飾在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在可見光下進行光催化產氫實驗，當附載不同重量的二硫化鎳時，產氫效果都比單純  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  提升了許多，其中以負載量為 2wt% 時其產氫效果最佳，可以達到  $4.06 \mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ ，作者說明了因為二硫化鎳增進了光生電子電洞對的分離，使得此複合材具有高光催化活性表現。



下表整理了近期染料敏化光催化產氫並利用 MoS<sub>3</sub> 或 MoS<sub>2</sub> 當催化劑的相關文獻。

染料	催化劑	光源	犧牲劑	產氫效率	引用文獻
Erythrosin B	MoS <sub>3</sub>	300W $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	1190.0 $\mu\text{mol h}^{-1}$	Mingcai Yin et al. <sup>88</sup>
EY	MoS <sub>2</sub>	300W $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	35 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	Mingcai Yin et al. <sup>89</sup>
EY	MoS <sub>2</sub> /rGO	300W $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	83.8 $\mu\text{mol h}^{-1}$	Shixiong Min et al. <sup>52</sup>
EY	MoS <sub>2</sub> nanosheet/ TiO <sub>2</sub> nanowire	300W $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	16.7 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	Meng Shen et al. <sup>90</sup>
Erythrosin B	PVP-MoS <sub>3</sub>	300W $\lambda \geq 420\text{nm}$	TEOA	0.45 $\text{mmol h}^{-1}$	Wei Zhang et al. <sup>91</sup>
EY	TiO <sub>2</sub> -MoS <sub>x</sub>	100 $\text{mW/cm}^2$	TEOA	4790 $\mu\text{mol gcat}^{-1}$	Ghodsieh Malekshoar et al. <sup>92</sup>
EY	MoS <sub>2</sub> -G	1.3 $\text{W/m}^2$ $\lambda > 390\text{nm}$	TEOA	ca. 1200 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	Marcos Latorre-Sánchez et al. <sup>93</sup>
EY	S+MoS <sub>2</sub> /graphene	500W UV-Vis	TEOA	48.35 $\mu\text{L h}^{-1}$	Tiantian Jia et al. <sup>94</sup>

表 2-1 近年染料敏化應用於光催化水解產氫之相關文獻。

## 2-6 研究動機

氫氣能源的發展含蓋了製造、儲存、運輸及燃料電池等各方面，但如何讓氫氣有效率、低成本且大量的獲得，是目前最需考量的問題，才能讓氫氣成為新一代的替代性能源。

因此，我們選用低廉、高效益且易負載的三硫化鉬當助催化劑，利用石墨烯的高導電遷移的特性，當染料被激發產生光生電子電洞對時，光生電子會移動至石墨烯上，不僅增強了光生電子電洞對的分離並有效減少電荷結合外，同時也讓複合材的光催化活性大幅提升。

另外，我們也合成了核殼結構的金銀奈米粒子，因雙金屬奈米粒子外表包覆了另一層金屬，使原核心金屬更趨穩定外亦讓核心金屬受到外層金屬的特性影響，引發出不同於雙金屬性質的光、電學，進而讓核殼型奈米粒子合成的研究更加熱烈。而本實驗使用酪胺酸(Tyrosine)作為還原劑，是二十種常見胺基酸中，較少部分同時具有 R-group、COOH 和  $\text{NH}_3^-$  三者 pKa 的胺基酸；其中酪胺酸分子上  $\text{NH}_3^+$  的 N 與金奈米粒子可以形成鍵結穩定金核，並藉由 R-group 上的 OH 基，在鹼性條件下進行解離氫離子提供電子給銀離子還原成銀原子形成銀殼包覆金核殼奈米粒子等現象。

同時也選擇了 Erythrosin Yellowish(ErY)當作染料，因發現 ErY 在許多篇研究中具有良好的光催化活性，同時金奈米波長的吸收波長在 520nm，與金奈米粒子的 SPR 吸收波長 524nm 非常相近，想藉著金奈米粒子的表面電漿共振產生局部電場增強效應，來增強光的吸收，並更有效利用可見光，進而大幅度的增強提升光催化產氫活性。

# 第 3 章 實驗藥品、儀器鑑定與實驗方法

## 3-1 鑑定儀器

### 3-1-1 X 光繞射分析儀

本研究使用 X 光繞射分析 (Glancing Angle X Ray Diffraction, XRD) 來判斷樣品的組成，藉由高能電子撞擊銅鈹所釋放出的 X-ray 照射樣品產生散射現象，而散射波之間會產生建設性與破壞性的干涉並造成繞射光，可以鑑別樣品的晶型。儀器的型號為 PHILIPS X'PERT Pro MPD，操作電壓 40 kV，電流 30 mA，X-Ray 波長 0.154 nm，掃描角度 10-90 deg，掃速 2 deg/min，將所測得之繞射峰與 JCPDS Card 資料比對，進而確定樣品的結晶結構與成分組成。另外，可以藉由 Scherrer formula 來估算材料的粒徑大小。

Scherrer formula :  $D = 0.94\lambda / B \cos \theta$

D : 平均粒徑大小(A)

B : 繞射峰之半高寬(radian)

$\theta$  : 布拉格繞射角(Bragg angle)

$\lambda$  : X-ray 的波長(1.54056)

### 3-1-2 拉曼光譜儀

拉曼光譜 (Raman Spectroscopy) 可以用來研究分子的振動模式、結構、官能基及化學鍵結等，不同樣品的分子會有特定的振動模式，透過雷射的照射會產生所屬的散射現象，因此可用來定性不同的物質。而本研究所使用的儀器為共聚焦拉曼光譜系統 (Horiba Jobin Yvon iHR550)，光柵為 600 gr/mm，搭配 532 nm 的雷射作為激發光源，以及使用 50x 的物鏡聚焦。

### 3-1-3 穿透式電子顯微鏡

高解析穿透式電子顯微鏡（型號：JEOL JEM-2100F），其工作原理是利用穿透電子去觀察晶體中經加工處理後的差排結構，而且能直接觀測到次晶 (Submarine)、再結晶、潛變、多相晶體中差排與析出物交互作用等與物質機械性質有密切關係的許多現象。利用高解析度電子顯微鏡則可提供材料內部的形態及晶體原子結構，另外也可以做為材料的成分分析，能量分散光譜儀可用來觀察樣品元素的組成及分佈 (Line scanning 或 Mapping)。本研究可利用 HRTEM 影像對合成之樣品進行內部型態的觀察、結晶性與元素分佈之分析。

### 3-1-4 紫外光/可見光吸收光譜儀

使用型號 UV-1800 Shimadzu。光透過某一物質時，某些波長的光被該物質吸收，主要是由於部分光子能量符合物質的電子躍遷能量所造成光吸收現象。而不同物質的吸收光譜不同，這取決於物質的分子、原子結構，因此可用吸收光譜可以做定性分析來鑑別物質和推測樣品的結構；同時吸收光譜的強弱和物質的濃度有關，符合比爾定律，這個性質可用來做定量分析。

$$A = \epsilon bc$$

其中：A 為吸收度

$\epsilon$  為莫耳吸收係數，單位  $M^{-1}cm^{-1}$

b 為光通過路徑長，單位 cm

c 為溶液濃度，單位 M

### 3-1-5 X 光光電子能譜儀

化學分析電子能譜儀 (Electron Spectroscopy Chemical Analysis, ESCA)，又稱 X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，用來做樣品的表面定性與定量的化學分析方法。ESCA 的基本功能為全能譜分析 (survey analysis)、元素線掃描 (line scan)、化學成像 (chemical imaging)、與成分縱深分布 (depth profiling)。而本研究使用電子槍的伏特為 15 kV，功率 200 W，電子束大小 650~120  $\mu\text{m}$  的鋁鈹，解析度為 20 meV ~ 8 eV，誤差範圍 0.02~2.0 %。

## 3-2 實驗裝置

### 3-2-1 光催化反應系統

本實驗為自組裝的靜態密閉式光催化反應系統如圖 3-1，腔體屬於上照式不鏽鋼的反應槽，以 1/8 英吋的不鏽鋼金屬管件連接整個系統。搭配功率為 300 W 的 Xe 燈與光通過範圍為  $\lambda \geq 400\text{nm}$  的濾鏡來進行光催化產氫實驗。

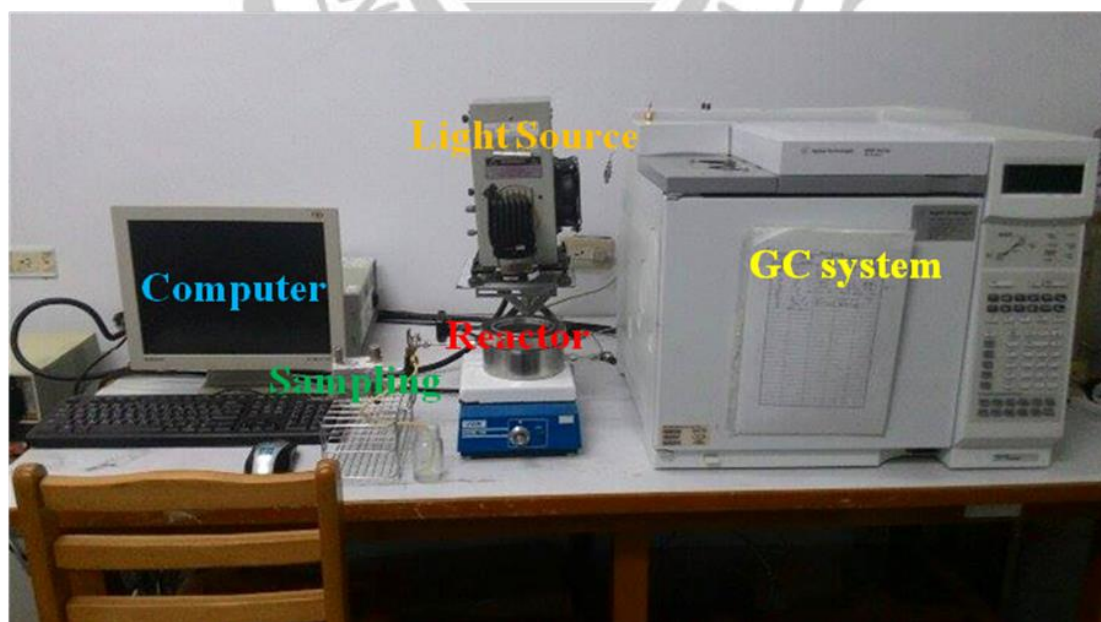


圖 3-1 光催化反應系統圖。



### 3-2-2 氣相層析儀/熱導偵測器

不同物質具有不同的特性，因此在固定相和移動相間會有不同的親和性，在管柱中的滯留時間也會不同。由於不同氣體的熱導係數不同，使兩側的電阻溫度產生差距，進一步將熱訊號轉換成電訊號來呈現，利用惠斯同電橋量測兩端電阻流過不同的氣體，可做出滯留時間與電訊號關係圖，藉由波峰的滯留時間來判斷是何種物質，並從波峰的積分面積來定量各個組成。而本實驗使用 Agilent 6890N Network GC System 的氣相層析儀以及 HP PLOT Molesieve 5A (30 m × 0.53 mm. × 25 μm, p/n: 19095P-MSO)的毛細管，使用熱導偵測器來偵測氫氣分子。

## 3-3 實驗條件與材料製備

### 3-3-1 氧化石墨烯(GO)合成

使用修正過的海默法製備大面積單層氧化石墨烯奈米薄片，將 1 克天然石墨與 12ml 硫酸混和持溫 80°C，進行 4.5 小時初步氧化，冷卻後震盪 4 至 6 小時。以 500ml 去離子水稀釋後過濾並烘乾。將氧化後的石墨置於 120ml 硫酸當中，加入 15g 過錳酸鉀攪拌 2 小時。再緩慢加入 250ml 去離子水，攪拌 2 小時，此步驟會產生高熱。隨後再加入 700ml 去離子水，並加入 30% 雙氧水 20ml，靜置隔夜後，收集上層液過濾並以 H<sub>2</sub>O : HCl=10 : 1 的溶液清洗移去多餘的金屬離子，再以前去離子水清洗移去多餘的酸，烘乾後可得 Graphene Oxide(GO)固體。

### 3-3-2 三硫化鉬/還原氧化石墨烯(MoS<sub>3</sub>/rGO)合成

取 30mgGO 溶於 10mL 水中，加入 70 μL 聯胺、700 μL NH<sub>3</sub>，加熱攪拌至 95 °C 1 小時。反應結束後用 DI water 清洗。接著加入不同濃度的四硫代鉬酸鉍，溶於 10mL 去離子水中，混和震盪 20 分鐘，反應 12 小時後，10000rpm 離心 20min，取出上層液，用 DI water 清洗下層液以去除多餘的四硫代鉬酸鉍，再加入 12M HCl 2 mL 攪拌兩小時，最後抽氣過濾及烘乾。

### 3-3-3 二硫化鉬/還原氧化石墨烯(MoS<sub>2</sub>/rGO)合成

取 30mgGO 溶於 10mL 水中，加入 70  $\mu$ L 聯胺、700  $\mu$ L NH<sub>3</sub>，加熱攪拌至 95 °C 1 小時。反應結束後用 DI water 清洗。接著加入不同濃度的四硫代鉬酸鉍，溶於 10mL 去離子水中，混和震盪 20 分鐘，反應 12 小時後，10000rpm 離心 20min，取出上層液，用 DI water 清洗下層液以去除多餘的四硫代鉬酸鉍，在 70 °C 下烘乾 overnight，最後將固體在 10% H<sub>2</sub>/Ar(g) 在 650°C 下通氣燒結一小時。

### 3-3-4 金銀核殼奈米粒子/還原氧化石墨烯(Au@ Ag / rGO )

#### 3-3-4-1 材料合成

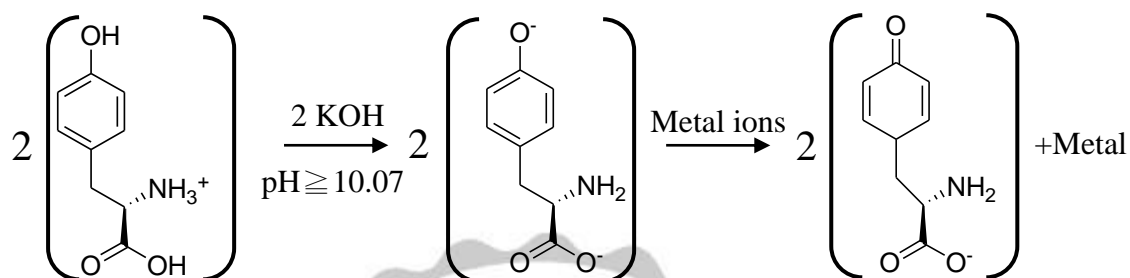
將 1mg 的 GO 溶在 10mL 去離子水中，並加入 10  $\mu$ L 0.5M HAuCl<sub>4</sub>，緩慢攪拌及加熱至 90 °C 後，加入 387  $\mu$ L 0.085M 檸檬酸鈉，變色後計時 10 分鐘，關閉加熱及攪拌，冷卻至室溫。

將溶液過濾移除自由的金奈米粒子後，再將濾紙上固體溶於 10mL 水中，並加入 10mL 10<sup>-3</sup>M Tyrosine 溶液，浸泡 12 小時。接著離心 8000rpm 15 分鐘，取下層液再加入水，離心 8000rpm 15 分鐘 2 次。

將下層固體溶於 10mL 水中，再用 3M KOH 調其 pH 值大於 10.25，並加入 1mL 1.25mM AgSO<sub>4(aq)</sub> 攪拌 1 小時後，再加熱至 100 °C，變色計時十分鐘後，關閉攪拌及加熱，冷卻至室溫後，離心 8000rpm 15 分鐘兩次，下層固體即為 Au@Ag/rGO。

### 3-3-4-2 反應機制

酪胺酸(Tyrosine)具有三個 pKa 值的特型，使得酪胺酸在不同 pH 值環境下，化學結構皆不同，主要由酪胺酸官能基的羧基(-COOH, pKa=2.20)、氨基(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, pKa=9.11)和酚基(phenolic group = 10.07)等解離出氫離子，各別結構式如下：



Tyrosine 溶液加入氫氧化鉀調整 pH 值後，會促使酪胺酸上的 phenol deprotonate，此 phenolate anions 會進行電子轉移到銀離子上，使銀離子還原成銀原子，因此酪胺酸上的 phenol 最後轉變為 ketone group 的形式，形成 2-amino-3-(4-oxocyclohexa-2,5-dienyl) propanoate<sup>95</sup>。

### 3-3-5 金銀核殼奈米粒子修飾三硫化鉬/還原氧化石墨烯複合材(MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO)

取 10 mg Au@Ag 溶液、不同濃度的四硫代鉬酸鉍，溶於 10mL 去離子水中，混和震盪 20 分鐘，反應 12 小時後，10000rpm 離心 20min，取出上層液，用 DI water 清洗下層液以去除多餘的四硫代鉬酸鉍，再加入 12M HCl 2 mL 攪拌兩小時，最後抽氣過濾，烘乾。

## 3-3-6 鐵、鈷、鎳之鉬硫化物合成

### 3-3-6-1 鐵鉬硫化物合成

取30mg GO溶於10mL水中，加入70  $\mu\text{L}$ 聯胺、700  $\mu\text{L}$   $\text{NH}_3$ ，加熱攪拌至95  $^\circ\text{C}$  1小時。反應結束後用DI water 清洗烘乾。接著加入不同濃度的四硫代鉬酸銨，溶於10mL去離子水中，混和震盪20分鐘，反應12小時後，10000rpm離心20min，取出上層液，用DI water 清洗下層液以去除多餘的四硫代鉬酸銨，接著加入一定量的氯化鐵， $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 產生沉澱，靜置30分鐘，待反應完全後，過濾，再烘乾。

### 3-3-6-2 鈷鉬硫化物合成

取30mgGO溶於10mL水中，加入70  $\mu\text{L}$ 聯胺、700  $\mu\text{L}$   $\text{NH}_3$ ，加熱攪拌至95  $^\circ\text{C}$  1小時。反應結束後用DI water 清洗烘乾。接著加入不同濃度的四硫代鉬酸銨，溶於10mL去離子水中，混和震盪20分鐘，反應12小時後，10000rpm離心20min，取出上層液，用DI water 清洗下層液以去除多餘的四硫代鉬酸銨，接著加入一定量的氯化鈷， $\text{Co}(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 產生沉澱，靜置30分鐘，待反應完全後，過濾，再烘乾。

### 3-3-6-3 鎳鉬硫化物合成

取30mgGO溶於10mL水中，加入70  $\mu\text{L}$ 聯胺、700  $\mu\text{L}$   $\text{NH}_3$ ，加熱攪拌至95  $^\circ\text{C}$  1小時。反應結束後用DI water 清洗烘乾。接著加入不同濃度的四硫代鉬酸銨，溶於10mL去離子水中，混和震盪20分鐘，反應12小時後，10000rpm離心20min，取出上層液，用DI water 清洗下層液以去除多餘的四硫代鉬酸銨，接著加入一定量的氯化鎳， $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 產生沉澱，靜置30分鐘，待反應完全後，過濾，再烘乾。

### 3-3-7 光催化產氫實驗簡述

取 10mg 複合材與 0.4mM 的染料於 15vol% 100ml 的 TEOA 溶液中，再使用超音波震盪 20 分鐘使之分散均勻，使用鹽酸調整溶液 pH 值，最後加入 0.4mM ErY。將反應槽置入實驗腔體，在進行實驗前先避光處理 1 小時，同時通入氫氣去除腔體中的氮氣及氧氣，再進行光催化產氫實驗。

### 3-3-8 光電化學電極製備

0.2mg 催化材溶於 0.2mL 乙醇中並加入 1.6  $\mu$ L 5wt% Nafion ( $\mu$ L)。將溶液全部滴於 ITO 電極上作為工作電極，將 Ag/AgCl、Pt 分別作為參考電極及輔助電極，並施加 0.5V(v.s.1.2044V RHE)的電壓。

電解液：85mLH<sub>2</sub>O+15mL TEOA+26mg(0.4mM)ErY，使用 5M HCl 調整 pH 值至 8.6。

### 3-3-9 複合材命名

1. Au@Ag：金銀核殼奈米粒子
2. 數字-MoS<sub>3</sub>/rGO：表示使用多少 mM 的四硫代鉬酸鉍合在還原氧化石墨烯上的複合材，例如：1.5-MoS<sub>3</sub>/rGO，表示使用了 1.5mM 的四硫代鉬酸鉍合在還原氧化石墨烯上。
3. 數字-MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO：表示使用多少 mM 的四硫代鉬酸鉍合在金銀核殼奈米粒子/還原氧化石墨烯上的複合材，例如：1.5-MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO，表示使用了 1.5mM 的四硫代鉬酸鉍合在金銀核殼奈米粒子/還原氧化石墨烯上。

## 3-4 氫氣的分析

### 3-4-1 氫氣的定性分析

我們使用表 3-1 的氣體分析方法，用 1ml 的氣密針取 0.2ml 的氫氣，從可以從圖 3-2 得知在這個分析方法下，在滯留時間為 2.7min 的時間點出現的訊號屬於氫氣的特徵峰。

分析方法檔名: 20141014. M	
進樣端溫度	40°C
偵測器(TCD)溫度	200°C
攜帶氣體	Ar
氣體流速	7.3ml/min
分析時間	6.25 min
爐體溫度	40°C

表 3-1 氣相層析儀分析氫氣之條件圖。

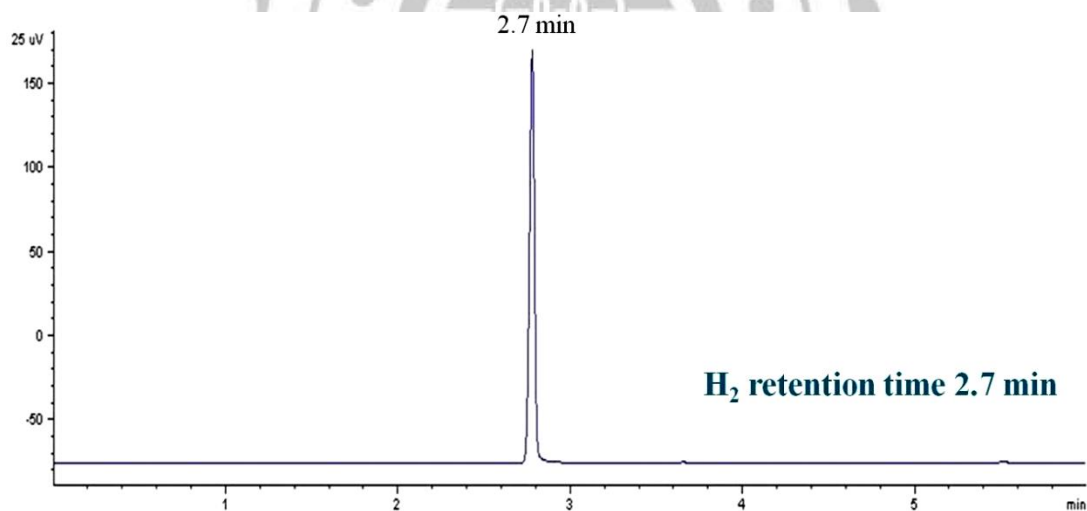


圖 3-2 氫氣定性分析圖。

### 3-4-2 氫氣的定量分析

從 1200ppm 及 100000ppm 二種已知濃度之氫氣瓶中，抽取不同體積的氫氣進行注射數次，利用理想氣體方程式( $n = \frac{PV}{RT}$ ，其中  $P = 1\text{atm}$ 、 $T = 298\text{K}$ ) 計算出對應的氫氣莫耳數，再將面積取平均值進行做圖得到氫氣濃度之檢量曲線。在光催化實驗中皆固定進樣的抽取體積 0.2ml，因此我們將得到的面積帶入檢量線後，必須經過式 3-1 的計算才是本實驗複合材的產氫莫耳數。

$$\text{反應槽中的氫氣莫耳數} = A \times \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{式 3-1})$$

其中: A 為實驗面積經過檢量線換算之氫氣莫耳數

$V_1$  為反應腔體扣除反應槽的體積為 475ml

$V_2$  為本實驗抽取氣體的體積 0.2ml

氫氣濃度	注射量 (ml)	氫氣 ( $\mu\text{mol}$ )	平均面積
1200ppm	0.1	0.004905	21.2
	0.2	0.009810	49.0
	0.4	0.019619	101.5
	0.6	0.029429	142.2
	0.8	0.039238	180.7
	1.0	0.049048	218.1
100000ppm	0.02	0.081747	500.3
	0.04	0.163494	1069.5
	0.06	0.245240	1746.1
	0.10	0.408734	2774.8

表 3-2 氫氣注射體積之濃度對應面積關係。

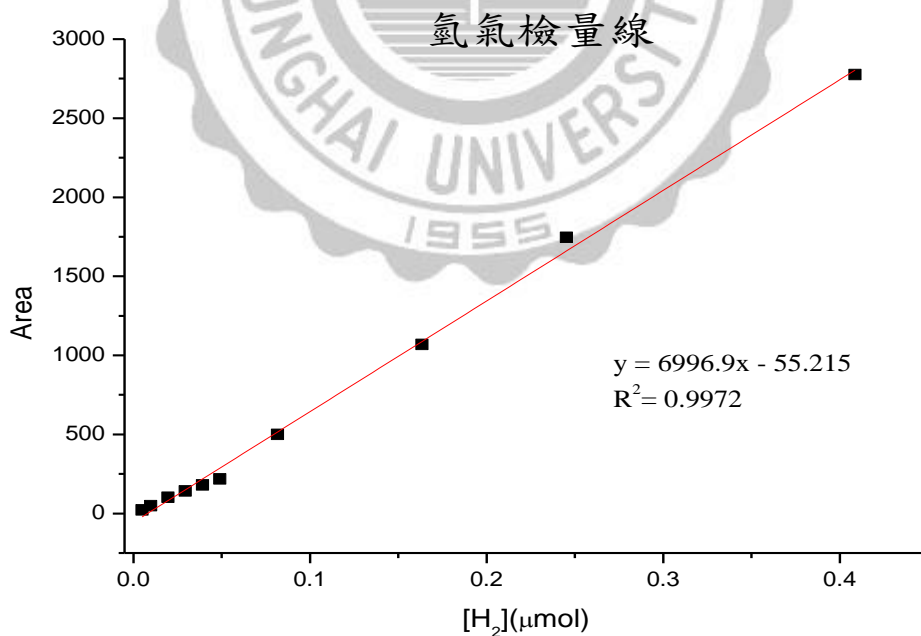


圖 3-3 氫氣濃度之檢量曲線。



### 3-5 觸媒活性的評估

#### 表觀量子效率 (Apparent quantum yield, AQY)

量子效率是評估觸媒活性的方式，表示觸媒能夠有效的利用光子轉換成可以提供反應的電子來進行反應。本研究使用 LI-COR LI-190R 光度計，量測裝有 $\geq 400\text{nm}$  濾鏡的 300W 氙燈，經由下列公式即可計算出該波段下的光子數目與量子效率。

$$\begin{aligned} \text{AQY}(\%) &= \frac{\text{Number of reacted electrons}}{\text{Number of incident photons}} \times 100\% \\ &= \frac{2 \times n \times w}{I \times S} \times 100\% \end{aligned} \quad (\text{式 3-2})$$

其中：n 為產氫速率，單位：mol/hg

w 為複合材重量，單位：g

I 為光度計量測之照度，單位：mol/cm<sup>2</sup> · s

S 為有效照光面積：50.3 cm<sup>2</sup>

### 3-6 藥品資訊

藥品	供應商	規格
四硫代鉬酸銨 ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ )	Alfa Aesar	99.95%
四氯金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	Alfa Aesar	99.99%
硫酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )	Merck	$\geq 98.5\%$
聯胺 ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )	SHOWA	80%
氨水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	Sigma	30-33%
鹽酸 ( $\text{HCl}$ )	Sigma	$\geq 37.0\%$
檸檬酸鈉 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )	SHOWA	99%
鉻胺酸 ( $4\text{-(HO)C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ )	Sigma	$\geq 99.0\%$
三乙醇胺 ( $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ )	ECHO	$\geq 98\%$
氯化鐵 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	SHOWA	99.0%
氯化鈷 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	SHOWA	95.0%
氯化鎳 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	SHOWA	96.0%
氯化血紅素 ( $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{ClFeN}_4\text{O}_4$ )	Alfa Aesar	>97%
二碘螢光素 ( $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{I}_2\text{Na}_2\text{O}_5$ )	Alfa Aesar	N/A

表 3-3 實驗所使用的藥品之規格及廠牌。

# 第 4 章 結果與討論

## 4-1 複合材料結構鑑定

圖 4-1 為金銀核殼奈米結構負載在還原氧化石墨烯之 TEM 影像圖。圖 4-1(a)~(c)為不同倍率下 TEM 影像圖，每顆金銀核殼奈米粒子平均分布在還原氧化石墨烯上，大小約為 30~40nm。圖 4-1(d)為在 40 萬倍下之 line scan 影像圖，可以很清楚看到，在影像深色部分，金的訊號相對較強，而在兩側淺灰色部分，則是銀的訊號相對較強，由此可以證明此奈米結構核為金、殼為銀的奈米粒子，圖 4-1(e)為 TEM 能量色散 X-射線光譜分析，從圖中可以得知此材料由碳、氧、金、銀所組成。

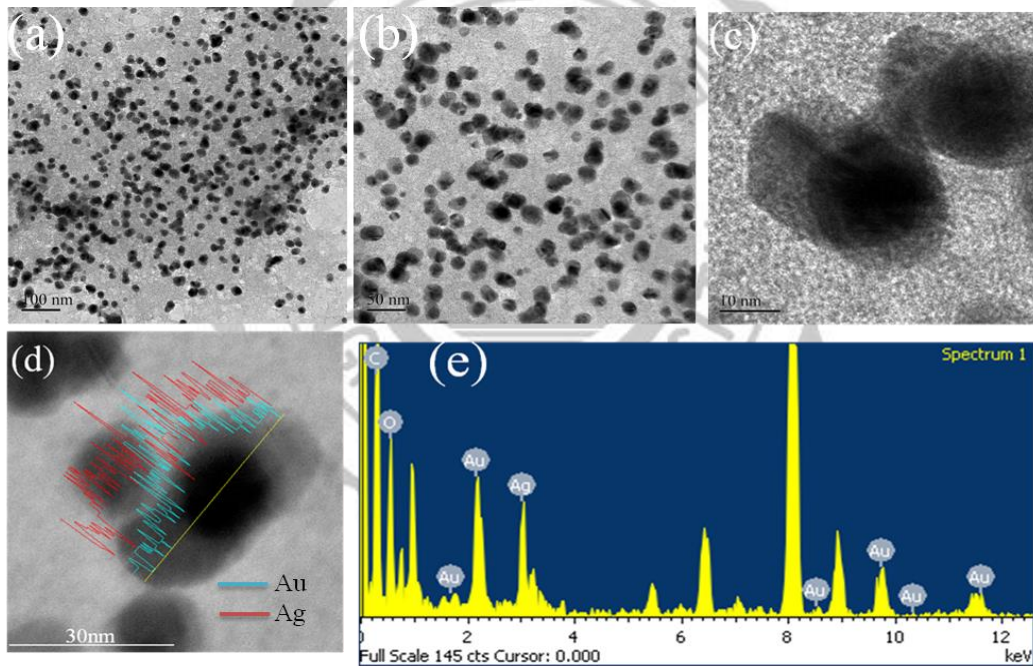


圖 4- 1 Au@Ag/rGO 形貌及結構的影像圖。

(a)、(b)、(c)不同倍率下的 TEM 影像圖(d)在 40 萬倍率下的 line scan 圖(e) EDS 全譜圖。

圖 4-2 是 3-MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的 TEM 影像圖。圖 4-2(a)為 TEM 的影像圖，淺灰色區塊為還原氧化石墨烯，深灰色部分則為三硫化鉬，圓球狀則是金銀核殼奈米粒子，圖 4-2(b)為 TEM 能量色散 X-射線光譜分析，從圖中可以得知此由硫、鉬、銀、金、碳、氧所組成，圖 4-2(c)~(h)為各個元素分布圖，在圖 4-2(c)、(d)中可以發現深灰色的硫、鉬分布集中在上方，而在圖 4-2(e)、(f)中可以發現銀金一樣集中分布在上方及右下方。

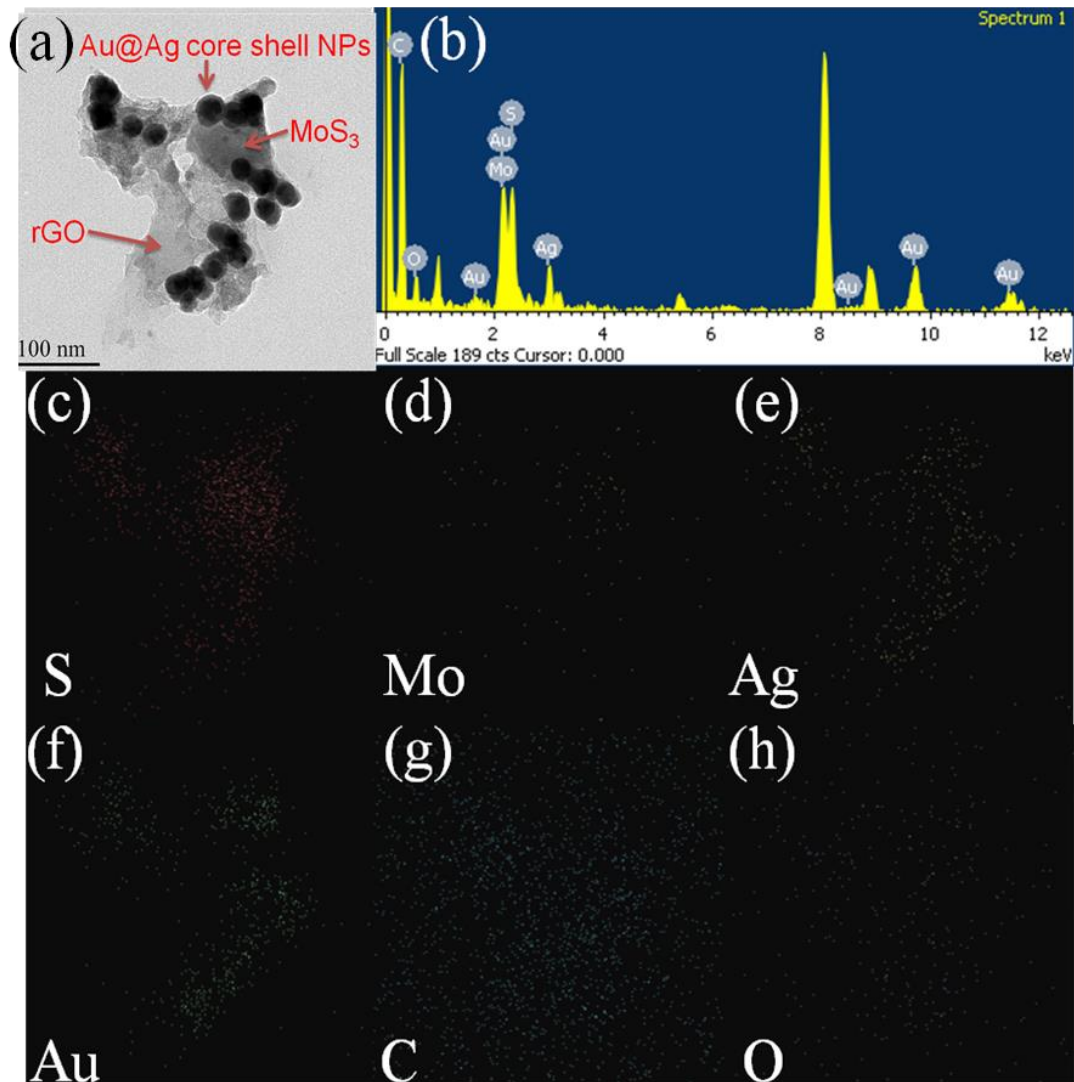


圖 4- 2 3-MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 形貌及結構的影像圖。

(a)為 TEM 影像圖，(b) EDS 全譜圖，(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) 分別為硫、鉬、銀、金、碳與氧元素的元素分佈圖譜。

圖 4-3 是 24-MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的 TEM 影像圖。與圖 4-2(a)相比，圖 4-3(a)(b) 深灰色三硫化鉬明顯變多了，在圖 4-3(c)(d)的硫、鉬元素分布圖中可以發現，相較於 3mM 三硫化鉬，24 mM 的三硫化鉬的硫、鉬元素分布圖譜的點密度比較高，證明了隨著四硫代鉬酸鉍的濃度增加，還原氧化石墨烯上的三硫化鉬也隨之變多。

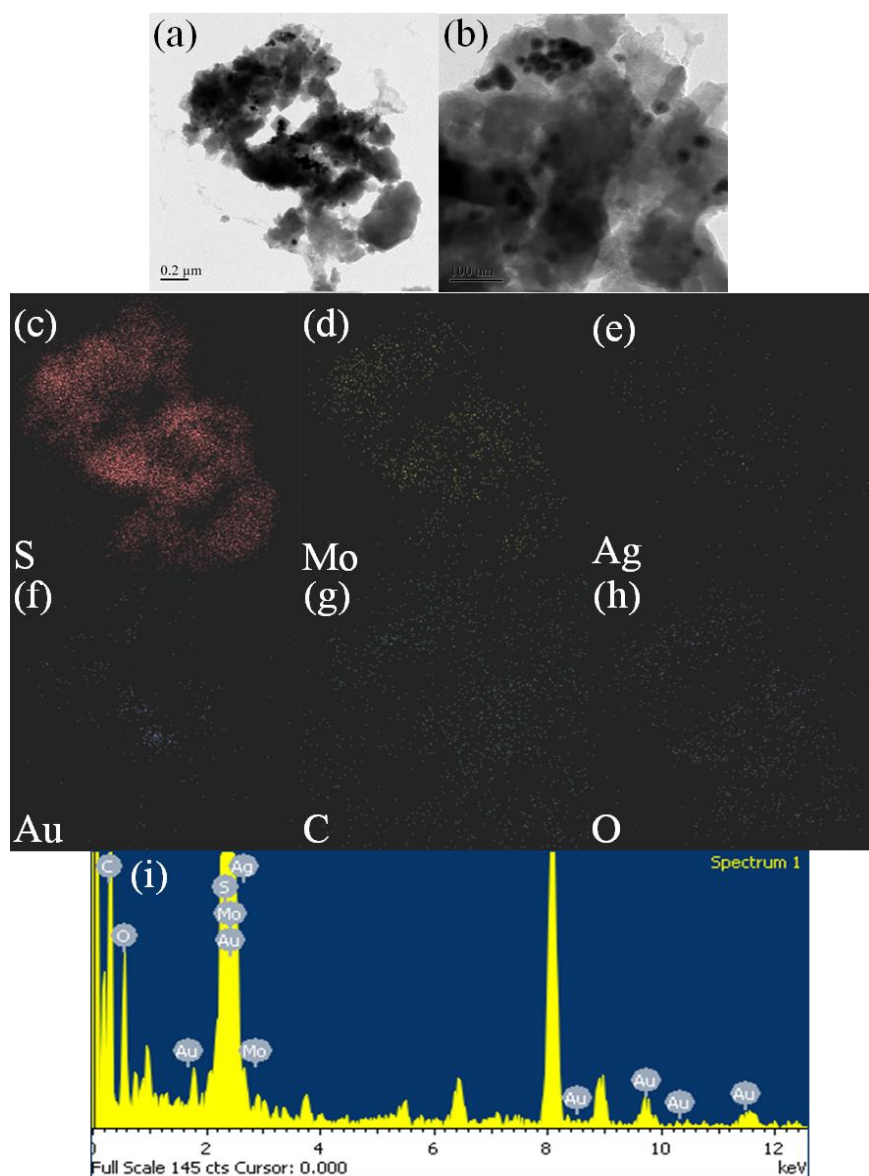


圖 4- 3 24-MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 形貌及結構的影像圖。

(a)、(b)為不同倍率的 TEM 影像圖，(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) 分別為硫、鉬、銀、金、碳與氧元素的元素分佈圖譜，(i) EDS 全譜圖。

## 4-2 複合材料組成鑑定

圖 4-4(a)為  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  XRD 光譜圖，繞射峰在  $23.28^\circ$  (002)、 $43.54^\circ$  (100)，經與其他文獻<sup>96-97</sup>比對後，確定這兩支繞射峰為 rGO 的訊號峰。

圖 4-4(b)為  $\text{MoS}_3/\text{Au}@Ag/\text{rGO}$  XRD 光譜圖，繞射峰在  $38.22^\circ$  (111)、 $44.34^\circ$  (200)、 $64.70^\circ$  (220)、 $77.58^\circ$  (311)分別對應到 JCPDS card No. 04-0784 及 JCPDS card No. 04-0783，分別對應到金跟銀的繞射峰。但從圖 4-4(a)及圖 4-4(b)中，都沒有任何  $\text{MoS}_3$  的繞射峰，猜測  $\text{MoS}_3$  可能是未定型(amorphous)的結構。

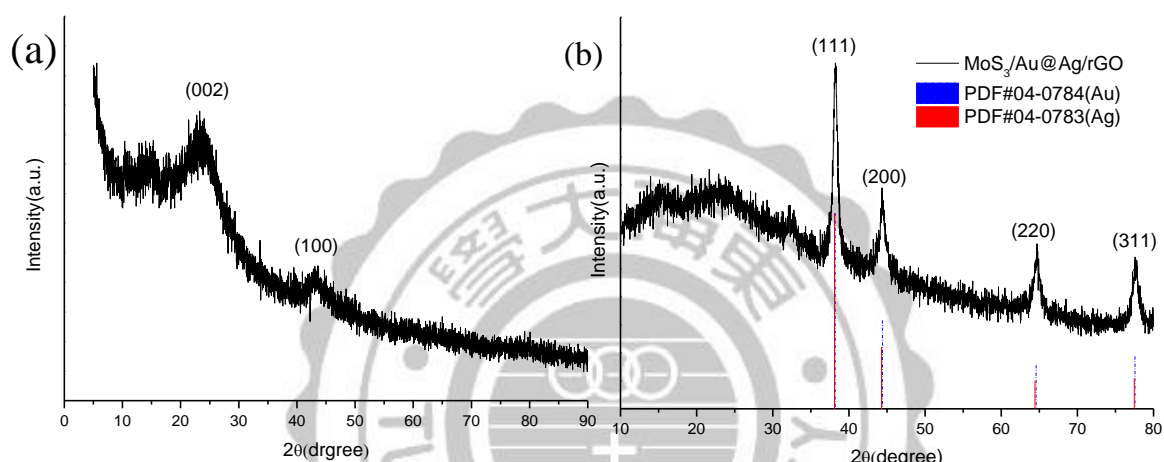


圖 4-4 (a)  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  XRD 繞射光譜圖 (b)  $\text{MoS}_3/\text{Au}@Ag/\text{rGO}$  XRD 繞射光譜圖。

圖 4-5 為 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 其鉬(Mo)、硫(S)、銀(Ag)、金(Au)、碳(C)、氧(O)原子的 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)，從圖 4-5(a)的全譜中可以得知此複合材的組成有鉬、硫、銀、金、碳和氧。

圖 4-5(b)中，S 譜經由擬合(fitting) 後，是由兩個 doublets 組成，在較高束縛能(binding energy)的一對 S 訊號峰(S 2p<sub>3/2</sub> =163.2eV；S 2p<sub>1/2</sub> =164.4eV)是作為橋接的 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>，另一對 S 訊號峰(S 2p<sub>3/2</sub> =163.2eV；S 2p<sub>1/2</sub> =162.1eV)則作為末端 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 訊號<sup>98</sup>。

圖 4-5(c)中，Mo 3d 譜的訊號由一個 doublet 組成，在 229.3eV 和 232.5eV 分別是氧化數為+4 價的 Mo 3d<sub>3/2</sub> 和 Mo 3d<sub>5/2</sub>。

根據個別元素譜圖的訊號峰面積可以計算出 Mo<sup>4+</sup>對 S<sup>2-</sup>原子比為 1:3.37，因此我們可以確定合成在還原氧化石墨烯上的是未定型的三硫化鉬。

圖 4-5(d)中，Ag 3d 譜的訊號由一個 doublet 組成，分別是 367.8eV 的 Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 374.0eV 的 Ag 3d<sub>3/2</sub>。

圖 4-5(e)中，Au 4f 譜的訊號由一個 doublet 組成，分別為 84.0eV 的 Au 4f<sub>7/2</sub> 和 87.8eV 的 Au 4f<sub>5/2</sub>。

圖 4-5(f)中，C 1s 譜由四個峰擬合而成，其中在 284.6eV 的訊號是以 C=C-C 的鍵結所組成，而 286.0eV、287.6eV、288.6eV 分別由 C-O、C=O、O-C=C 的鍵結所組成，參考其他文獻<sup>99</sup> 後發現，本實驗的氧化石墨烯是經聯氨及氨水還原後，C-O 訊號減弱許多，證明了材料是還原氧化石墨烯。

圖 4-5(g)中，O 1s 譜其訊號峰位置在 531.6eV。



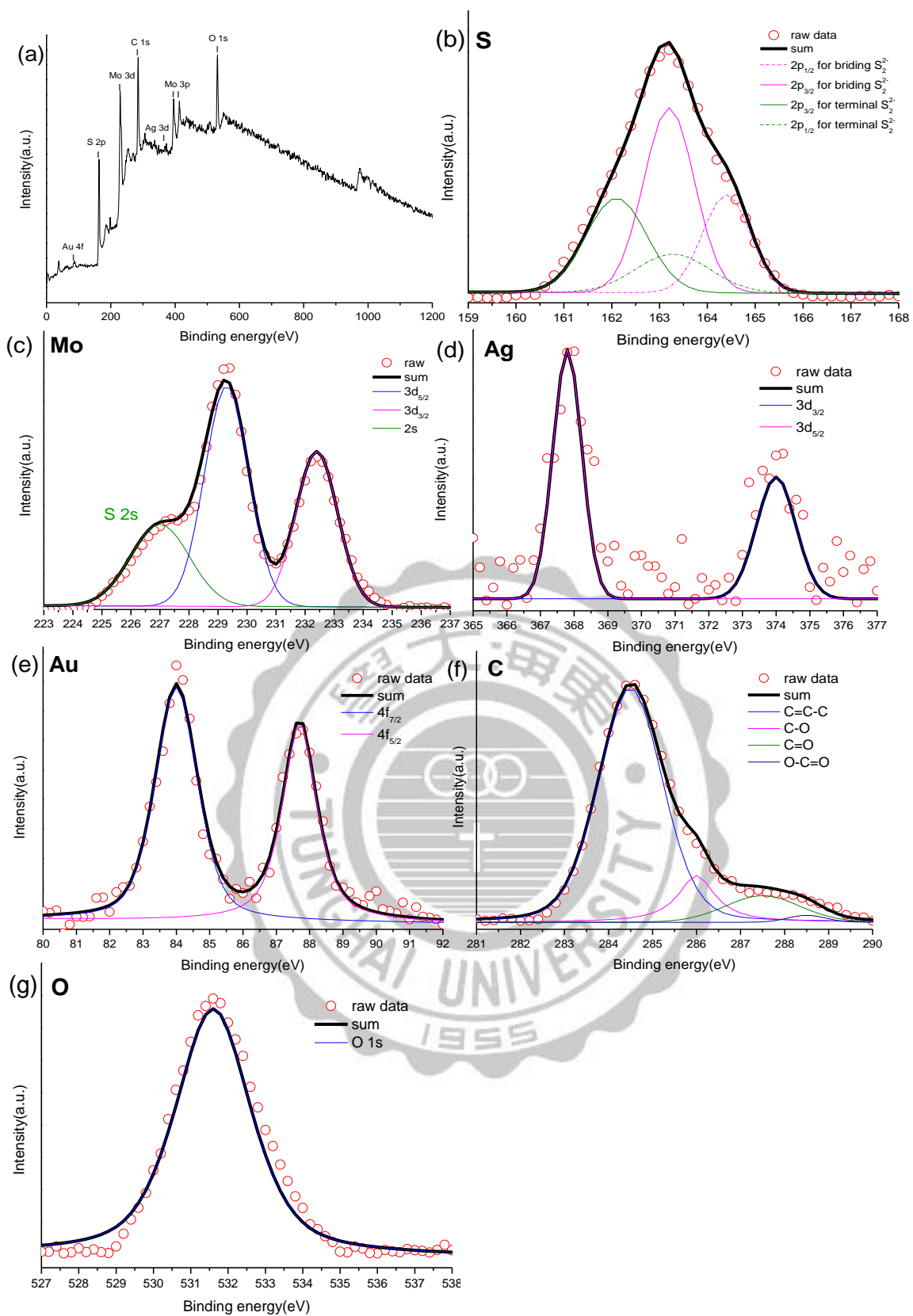


圖 4- 5 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的 XPS 分析圖譜(a)全譜、(b)硫譜、(c)鉬譜、(d)銀譜、(e)金譜、(f)碳譜、(g)氧譜。

圖 4-6 為 MoS<sub>2</sub>/rGO 的拉曼光譜圖，在圖 4-6(a)中，兩支訊號峰分別為 MoS<sub>2</sub> 的 in-plane 的 E<sub>12g</sub> (379cm<sup>-1</sup>)和 out-of-plane 的 A<sub>1g</sub> (404cm<sup>-1</sup>)的振動模式，而兩支訊號峰相差 27cm<sup>-1</sup>，為塊狀的二硫化鉬<sup>100</sup>。

圖 4-6(b)中，在 1343 cm<sup>-1</sup> 和 1597 cm<sup>-1</sup> 分別為還原氧化石墨烯的 D band 和 G band。

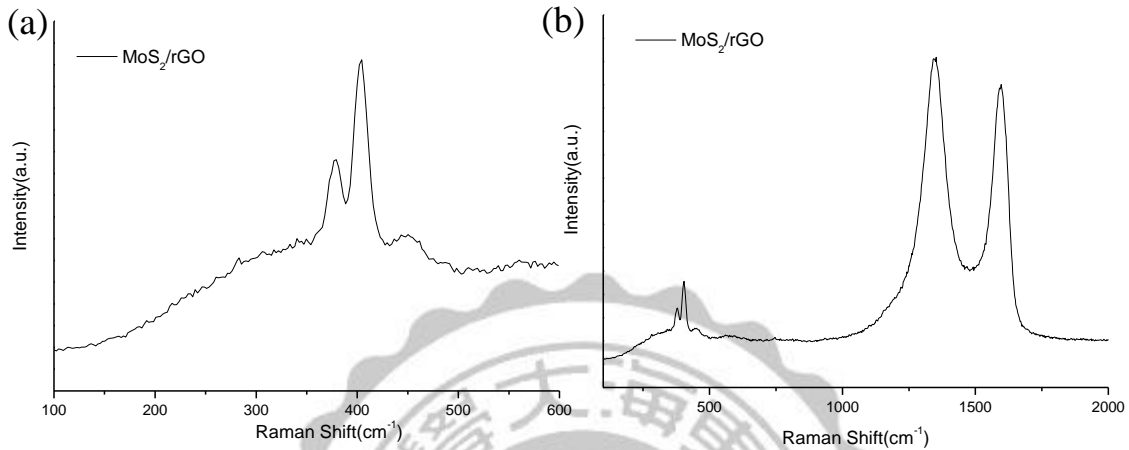


圖 4- 6 MoS<sub>2</sub>/rGO 的拉曼光譜圖。

圖 4-7 為 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 與 MoS<sub>3</sub>/rGO 的拉曼光譜圖，圖中可以看到分別在 1351cm<sup>-1</sup> 和 1591cm<sup>-1</sup> 有兩支訊號峰，分別為還原氧化石墨烯的 D band 和 G band，除此之外並沒有其他訊號峰。同時也發現因有金銀奈米粒子提供的表面增強拉曼散射(Surface Enhance Resonance Scattering, SERS)效應，使 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的 D band 和 G band 的訊號峰強度增強許多。

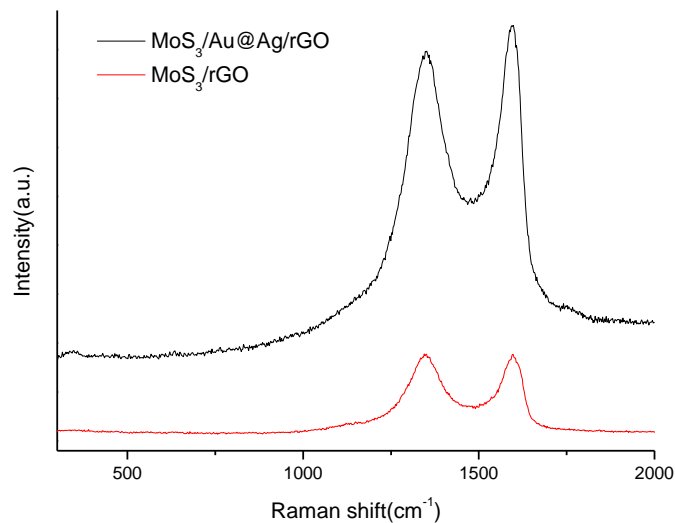


圖 4- 7 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的拉曼光譜圖。

## 4-3 可見光下進行光催化產氫

### 4-3-1 複合材對產氫的影響

比較不同催化材在相同濃度(3mM)的四硫代鉬酸銨合成後其產氫表現，圖4-8，首先 MoS<sub>3</sub> powder 產氫量 29.46 μmol；在加了碳材—還原氧化石墨烯之後，因還原氧化石墨烯可以傳輸光生電子到三硫化鉬上並將水還原產生氫氣，同時還原氧化石墨烯也抑制了光生電子電洞對再結合，讓光生電子更有效的被使用，而 MoS<sub>2</sub>/rGO、MoS<sub>3</sub>/rGO 產氫量分別提升到 36.41μmol 及 43.06μmol，其中推測因為製備 MoS<sub>2</sub>/rGO 催化材時，在 10% H<sub>2</sub>/Ar(g)在 650°C 下通氣燒結過程中，合成了有結晶性的 MoS<sub>2</sub>/rGO 同時造成催化活性位點數減少，所以產氫效果比 MoS<sub>3</sub>/rGO 還差<sup>101</sup>。當負載金奈米粒子後，因表面電漿共振效應(SPR)關係，產氫量到達 126.03μmol，在負載金銀奈米核殼粒子後，因同時有 400nmAgNPs 的 SPR 及 520nmAuNPs SPR，吸收了更多可見光，讓 ErY 可以產生更多光生電子，故其產氫量更是提升到 168.05μmol，比 MoS<sub>3</sub> powder 及 MoS<sub>3</sub>/rGO 提升了 470% 及 290% 倍。

另外，也取了 10mg 的 Au@Ag/rGO 催化材進行光催化產氫的實驗，發現其產氫效果不佳為 26.65μmol，說明了 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的產氫主要來源並不是來自於金銀核殼奈米粒子或是還原氧化石墨烯。

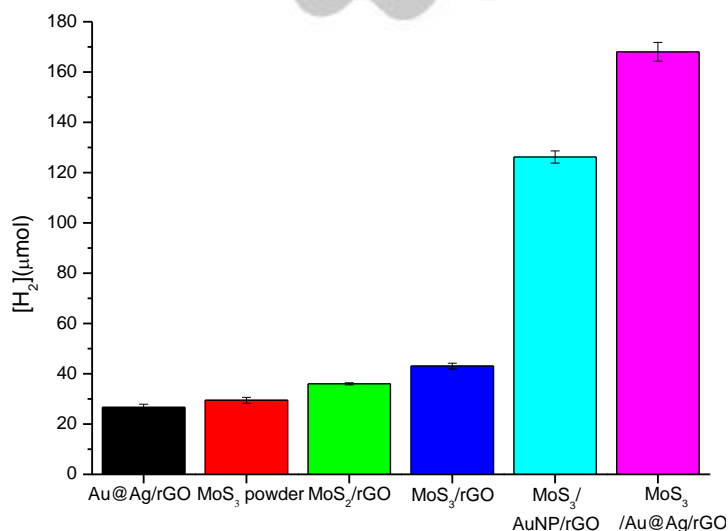


圖 4-8 不同複合材在相同附載量下，光催化產氫兩小時後的產氫量。

## 4-3-2 負載濃度對複合材光催化活性的影響

圖 4-9 為比較在不同濃度的四硫代鉬酸銨下合成  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  及  $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  光催化產氫的氫氣量圖。在  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  部分，隨著負載濃度增加，產氫量也隨之提升，在  $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  部分，從低濃度 1.5mM 到 3mM，產氫量也隨著四硫代鉬酸銨的濃度提升而提升，但當濃度為 6mM 及 12mM 時， $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  產氫量反而是隨著濃度上升而下降，可能是因為  $\text{MoS}_3$  負載濃度太高，覆蓋住了金銀核殼奈米粒子，減少了光的吸收使得產氫量降低。

在相同濃度下，當負載濃度為 1.5mM 時， $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  產氫量為  $35.82\mu\text{mol}$ ，負載金銀核殼奈米粒子在 rGO 上形成  $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  複合材其產氫量為  $43.05\mu\text{mol}$ ，提升了 20.18%；當負載濃度為 3.0mM 時， $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  的產氫量為  $43.06\mu\text{mol}$ ， $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  的產氫量大幅增加到  $168.05\mu\text{mol}$ ，增加了 290.27%；在負載濃度為 6.0mM 時， $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  產氫量為  $63.14\mu\text{mol}$ ， $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  的產氫量則是  $121.24\mu\text{mol}$ ，提升了 92.02% 的產氫量；當負載三硫化鉬濃度為 12mM， $\text{MoS}_3/\text{rGO}$ 、 $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  產氫量分別為  $115.85\mu\text{mol}$ 、 $118.84\mu\text{mol}$ ，在負載金銀核殼奈米粒子後，因表面電漿共振效應，使產氫量提升了 2.58%。

綜合以上結果可以發現，因為表面電漿共振效應，使得在負載了金銀核殼奈米粒子後的  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  產氫量提升。從低濃度 1.5mM 時增加 20.18%，後來隨著三硫化鉬負載量增加到了 290.27%、92.02%，最後在負載濃度為 12mM 時，產氫量增加 40.66%。其中以 3mM 為最佳的負載濃度，不會因濃度太低無法明顯表現出 SPR 的特性，也不會因負載濃度過多而負蓋住金銀核殼奈米粒子導致降低了光的吸收，是可以最明顯表現出金銀核殼奈米粒子的表面電漿共振效應來增進光催化產氫，也因此接下來的實驗都選擇使用 3mM 的四硫代鉬酸銨合在還原氧化石墨烯或金銀核殼奈米粒子/還原氧化石墨烯上來做更進一步的研究及探討。

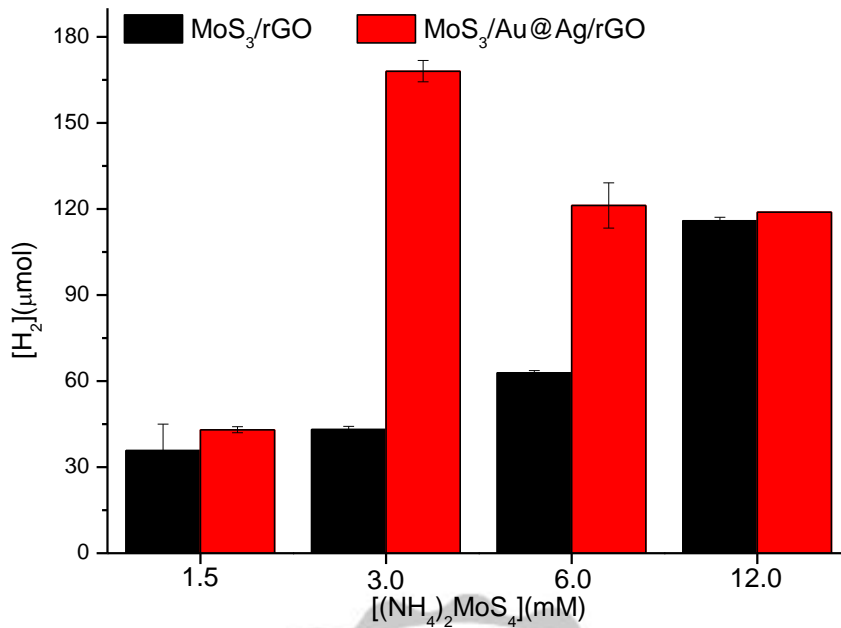


圖 4-9 不同負載濃度的 MoS<sub>3</sub>/rGO、MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 複合材產氫量圖。

### 4-3-3 利用金銀核殼奈米粒子提升光催化活性

圖 4-10(a)為 ErY 與 Au@Ag/rGO 的吸收光譜圖，發現 ErY(520nm)與 Au@Ag(524nm)具有良好的重疊關係，因此也利用了單波長的濾鏡(482nm、520nm、560nm)進行光催化產氫實驗，如圖 4-10(b)，在波長 482nm 時 MoS<sub>3</sub>/rGO、MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 產氫量分別為 19.86μmol、28.55μmol，產氫增加量 43.77%；而在波長 520nm 下 MoS<sub>3</sub>/rGO、MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 產氫量分別為 27.84μmol、105.50μmol，產氫增加量為 278.95%；最後在波長 560nm 下 MoS<sub>3</sub>/rGO、MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 產氫量分別為 0μmol、21.42μmol，從以上各波長產氫量的結果可以發現，在波長 520nm 時，MoS<sub>3</sub>/rGO、MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 產氫量是最多的，與圖 4-10(a)UV-Vis 吸收光譜對照下，可以發現當染料的吸收波長與金銀核殼奈米粒子在 520nm 重疊度是最高的、吸收強度最強、產氫量也是最多的，驗證了金銀奈米粒子與染料在相同波長下，利用金銀核殼奈米粒子的表面電漿共振增強了對光的吸收而產生更多光生電子，來有效提升光催化活性。在波長 482nm 或是 560nm 下，因 ErY 或是金銀核殼奈米粒子對光的吸收強度較弱，即便在波長 482nm 下，兩者吸收光還是有重疊，但因光吸收強度較弱，產氫效果也較不顯著。

同時，我們也利用表觀量子效率公式(式 3-2)來計算分別在 482nm、520nm、560nm 波長下其表觀量子效率(AQY)。

$$\text{在波長 } 482\text{nm 時, AQY\%} = \frac{2 \times 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \times 0.01 \text{ g}}{0.69 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \times 50.3 \text{ cm}^2} \times 100\% = 2.16\%$$

$$\text{在波長 } 520\text{nm 時, AQY\%} = \frac{2 \times 5.02 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \times 0.01 \text{ g}}{0.51 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \times 50.3 \text{ cm}^2} \times 100\% = 10.87\%$$

$$\text{在波長 } 560\text{nm 時, AQY\%} = \frac{2 \times 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \times 0.01 \text{ g}}{0.67 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \times 50.3 \text{ cm}^2} \times 100\% = 1.68\%$$

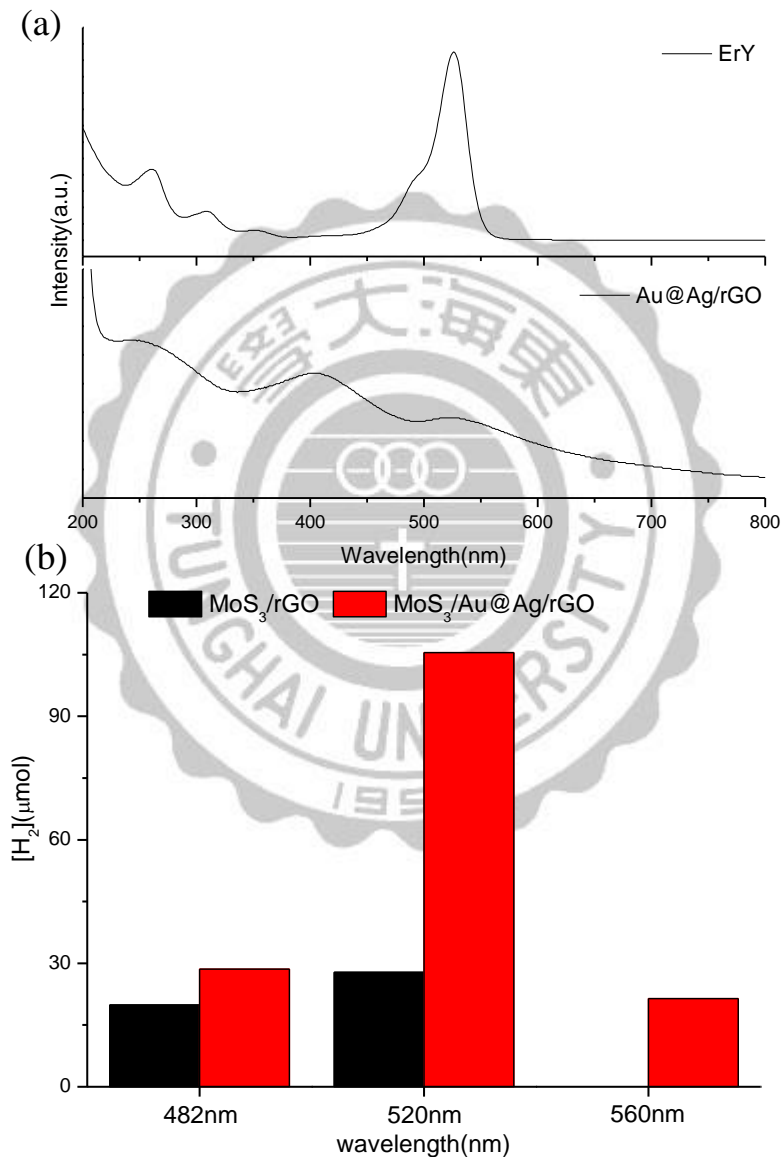


圖 4- 10 (a)ErY 與 Au@Ag UV 吸收光譜圖(b)在單一波長下進行光催化產氫。



此外，我們利用第三章提及的表觀量子效率公式(式 3-2)來計算 ErY 染敏金銀核殼奈米粒子/三硫化鉬/還原氧化石墨烯光催化產氫在  $\lambda \geq 400\text{nm}$  下，其表觀

$$\text{量子效率} = \frac{2 \times 8.05 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \times 0.01 \text{ g}}{1.36 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \times 50.3 \text{ cm}^2} \times 100\% = 6.54\%。$$

#### 4-3-4 還原氧化石墨烯對催化材的影響

為了證明在第 2 章回顧文獻裡面所提及的石墨烯等碳材可以抑制光生電子電洞對再結合並有效傳遞光生電子到助催化劑的表面活性位點上進行還原反應，我們利用螢光光譜儀，配置了四個等體積的 10mL 0.4mM ErY 溶液並在三個溶液中各別加入 1mg 的  $\text{MoS}_3$  powder、 $\text{MoS}_3/\text{rGO}$ 、 $\text{MoS}_3/\text{Au}@Ag/\text{rGO}$  複合材，在激發波長為 520nm 下的螢光光譜圖，如圖 4-11。

在單純只有 ErY 溶液時，因光的照射而激發產生光生電子電洞對，當光生電子從激發態回到基態時，所產生的螢光訊號。當  $\text{MoS}_3/\text{Au}@Ag/\text{rGO}$  及  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  加入到 ErY 溶液時，會發現螢光強度比單純 ErY 溶液及  $\text{MoS}_3$  powder 還要低，是因為當光照射到染料時，所產生的光生電子，經還原氧化石墨烯有效轉移並傳送到  $\text{MoS}_3$  上。

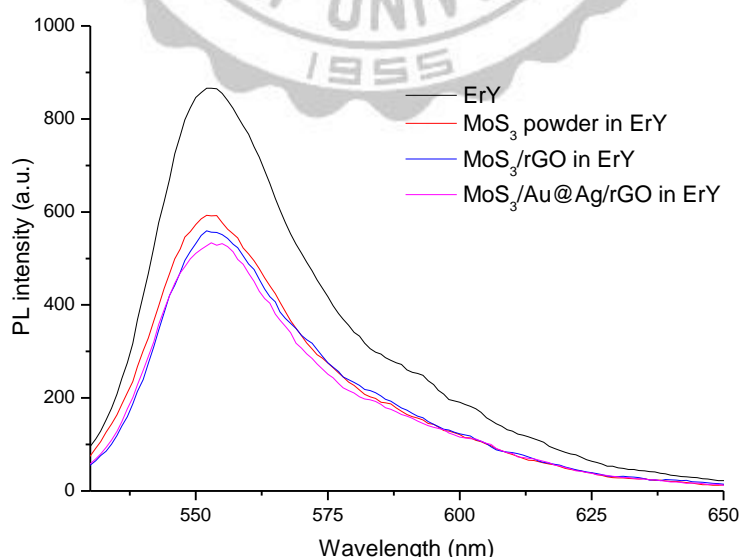


圖 4- 11 ErY、 $\text{MoS}_3$  powder in ErY、 $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  in ErY、 $\text{MoS}_3/\text{Au}@Ag/\text{rGO}$  在 ErY 水溶液中的螢光光譜圖。

另外，我們也使用電化學中的計時電流法來驗證金銀核殼奈米粒子表面電漿共振增強光催化產氫的效率，在圖 4-12 為 300W 的氙燈及濾鏡波長 $\geq 400\text{nm}$  的可見光下，施加  $0.5\text{V}(\text{v.s. Ag/AgCl})$  的電流並將複合材製備於 ITO 導電玻璃上進行光照開關的實驗。

由圖中可以發現，單純  $\text{MoS}_3$  powder 複合材，其電流密度變化約為  $1.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而當複合材為  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  時，其電流密度變化約為  $2.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，是因為還原氧化石墨烯有效的抑制光生電子電洞對再結合，使光生電子可以經由還原氧化石墨烯傳送到 ITO 電極上。

而  $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag}/\text{rGO}$  其電流密度約為  $3.3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，是因為  $\text{Au@Ag}$  的局部表面電漿共振關係，增強了光的吸收並讓染料產生更多的光生電子電洞對，並經由還原氧化石墨烯有效的抑制光生電子電洞對再結合並傳送到電極上。

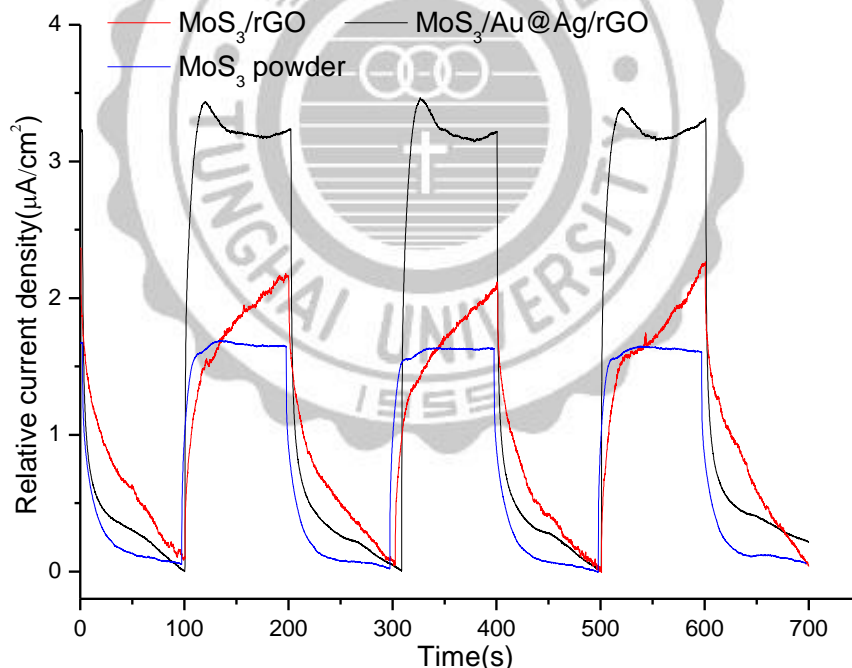


圖 4- 12 在可見光下，加入 ErY、TEOA 並調整  $\text{pH}=8.6$ ，並施加  $0.5\text{V}(\text{Ag/AgCl})$  的光電流圖。



為了要確認 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 此複合材的穩定性，我們也做了長時間複合材穩定性測量實驗的測試，每次兩小時共做了 5 次的循環，每次皆會將複合材過濾並用去離子水清洗再次使用並加入新的 15vol%TEOA 及 0.4mM ErY 進行光催化產氫，如圖 4-13。

在第一次光催化產氫實驗兩個小時後，產氫量為 163.68 $\mu$ mol，接下來的第四小時、第六小時、第八小時及第十小時的產氫量(維持率)分別為 161.0 $\mu$ mol(98.36%)、161.31 $\mu$ mol(98.55%)、156.25 $\mu$ mol(95.46%)及 149.46 $\mu$ mol(91.31%)，產氫量隨著反應時間逐漸降低，猜測是在每次催化材過濾清洗過程中所造成的損失<sup>88</sup>。

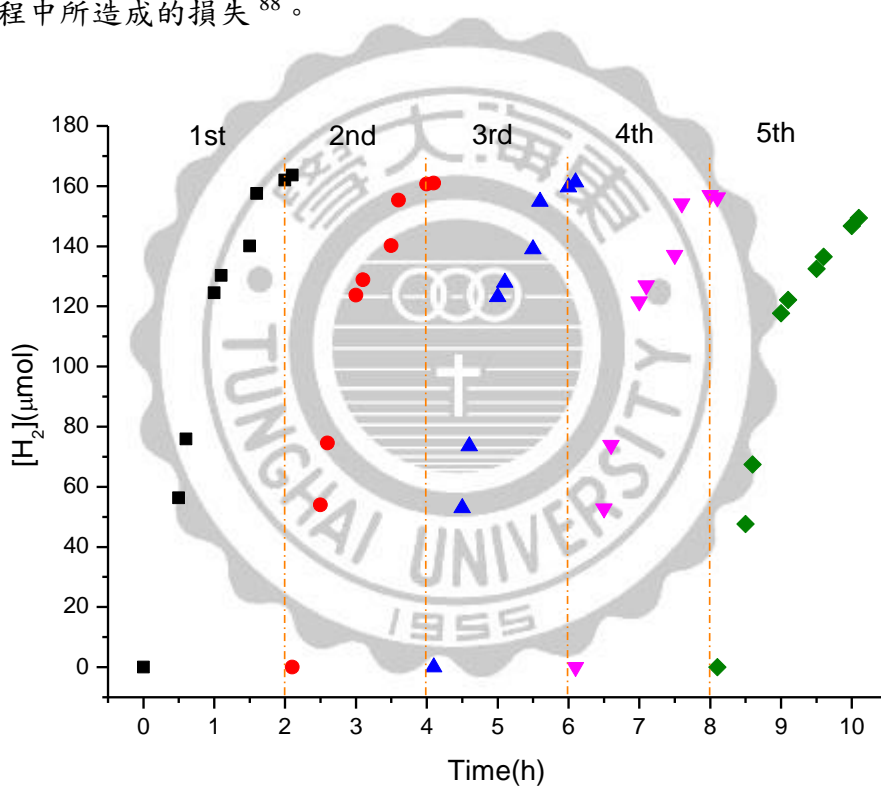


圖 4-13 光催化產氫複合材穩定性測試。

### 4-3-5 光催化產氫機制

最後綜合以上結論，我們構思出本研究系統光催化產氫機制示意圖(圖 4-14)，本系統中最為光敏劑的染料 ErY 具有多個苯環，因此會透過  $\pi-\pi$  交互作用力吸附在還原氧化石墨烯上，其中還原氧化石墨烯是提供染料吸附平臺，同時也作為電子傳遞的網絡，而複合材中的三硫化鉬僅是提供一個光催化產氫反應的位點，其材料本身不會參與氧化還原反應。在複合材上的金銀核殼奈米粒子因表面電漿共振會將 400nm 及 520nm 波段的光子凝聚於金銀核殼奈米粒子的表面上，因此在金銀核殼奈米粒子周圍的 ErY 便可以得到光子，並加強光生電子的轉換，而產生的光生電子再經由還原氧化石墨烯傳遞至三硫化鉬上進行光催化產氫進行  $H^+$  還原反應且進一步的提升光催產氫效率。

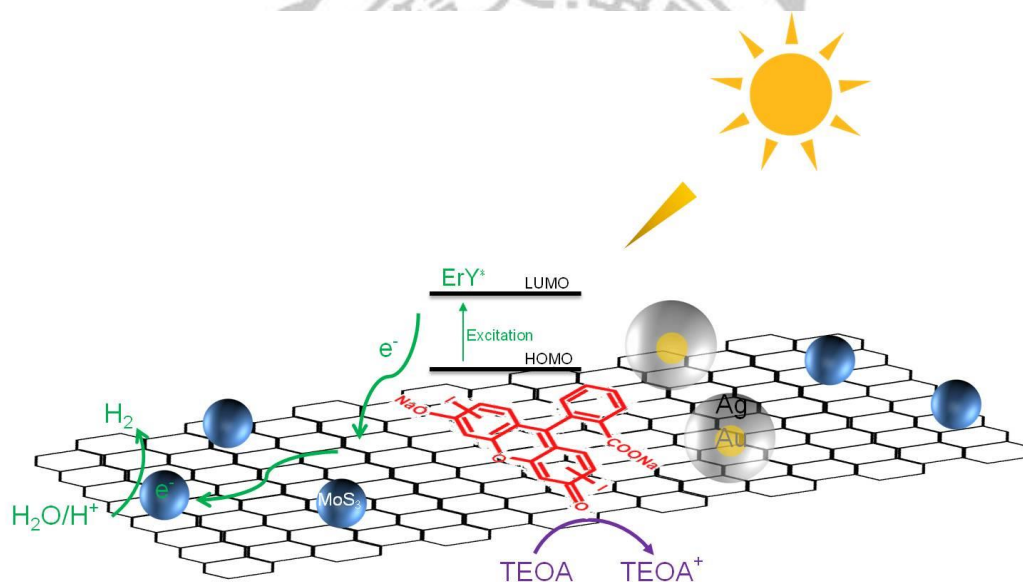
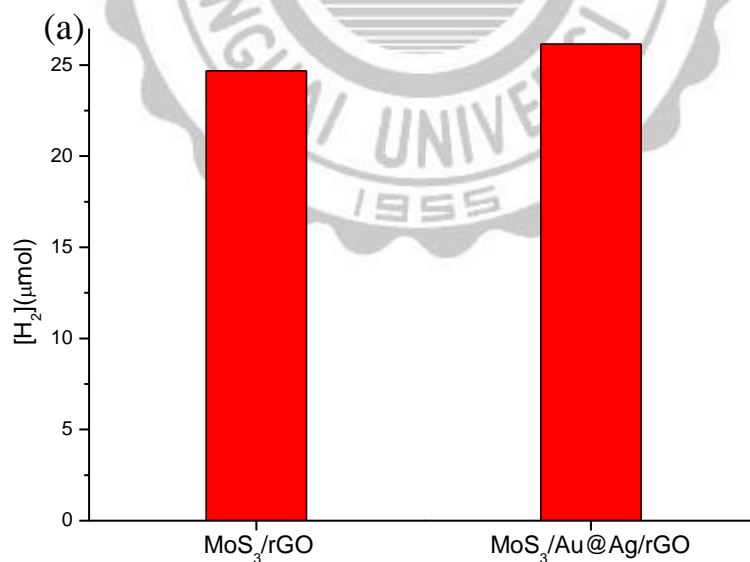


圖 4-14 染敏 MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 光催化產氫機制示意圖。

#### 4-3-6 銀奈米粒子表面電漿共振對光催化產氫的影響

本篇實驗使用波長 520nm 的 ErY，搭配 SPR 波長為 400nm 及 524nm 的 Au@Ag，而為了證明 400nm 銀奈米粒子對光催化產氫實驗的作用，也使用了波長 385nm 的 hemin 當作染料，在近 UV/Vis 波長下，取 10mg 複合材、15%vol TEOA 並調其 pH=8.6 進行光催化產氫實驗。

使用 MoS<sub>3</sub>/rGO 為複合材時，其產氫量在兩個小時的 hemin 溶液中，是 24.68 $\mu$ mol，而當選用 MoS<sub>3</sub>/coe shell/rGO 為複合材時，其產氫量在兩個小時下為 26.14 $\mu$ mol，只提升了 5.9%。而在混合染料的條件下，當使用 0.037mmol 的 ErY 與 0.003mmol 的 hemin(ErY : hemin=12:1)時，在其他條件不變下，MoS<sub>3</sub>/Au@Ag/rGO 的兩個小時產氫量為 158.01 $\mu$ mol，比相同條件下，只使用 0.037mmol 的 ErY，在兩個小時下其產氫量為 141.21 $\mu$ mol，產氫量提升了約 11.89%，證明了在波長 400nm 的表面電漿共振增強了光的吸收，讓 hemin 產生更多的光生電子電洞對，提升了光催化產氫活性。



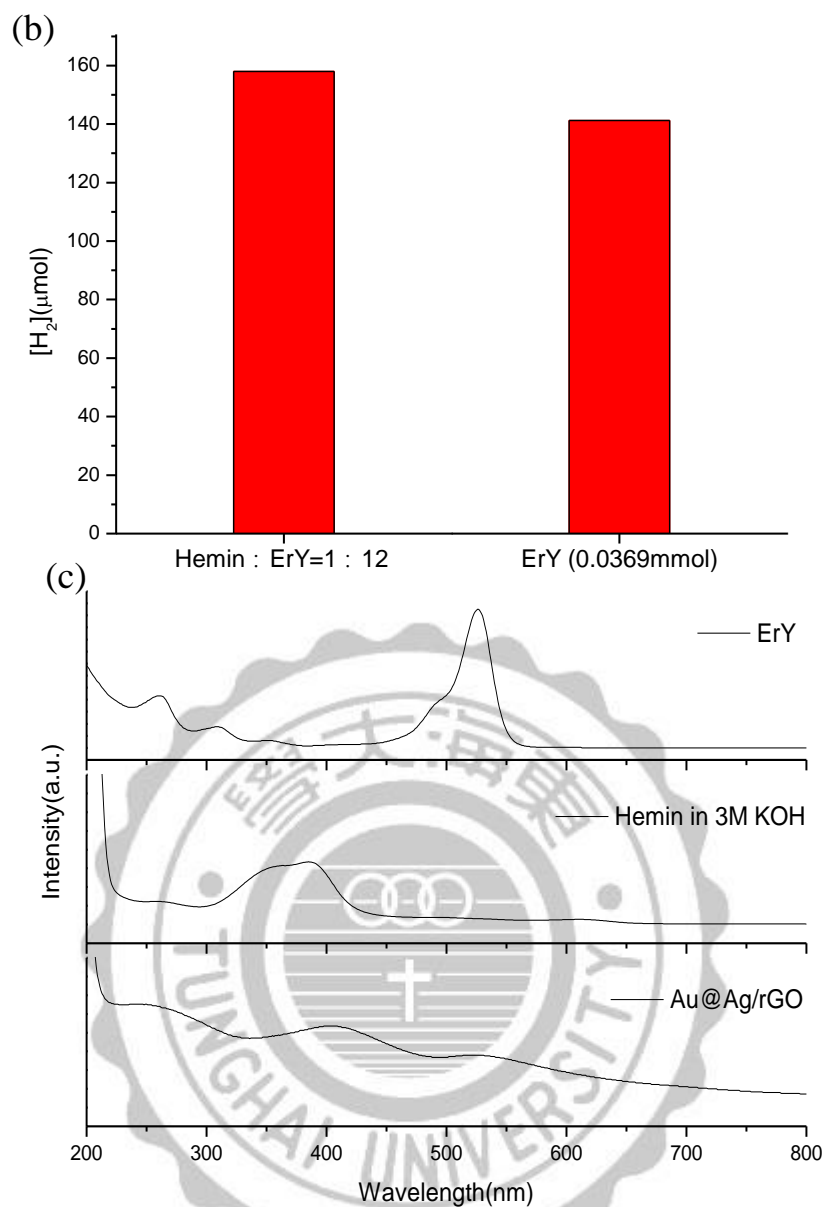


圖 4- 15 (a)在 0.4mM hemin 染料下  $\text{MoS}_3/\text{rGO}$  與  $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag/rGO}$  光催化產氫兩小時的產氫量圖;(b)在單一染料 ErY 與 hemin 及混和染料下  $\text{MoS}_3/\text{Au@Ag/rGO}$  光催化產氫兩小時的產氫量圖;(c)ErY、hemin(in 3M KOH)與  $\text{Au@Ag/rGO}$  UV-Vis 光譜圖。

## 第 5 章 結論與未來工作

本篇成功合成了金銀核殼奈米粒子並修飾三硫化鉬及還原氧化石墨烯複合材上，我們利用了金銀核殼奈米粒子的表面電漿共振效應增加的可見光的吸收，增強了染料—ErY 的光電轉換率，並利用還原氧化石墨烯的特性—高表面積及高遷移率，抑制了由染料吸收可見光轉換成的光生電子電洞對再結合，讓光生電子可以更有效的躍遷至三硫化鉬上進行產氫反應，讓光催化產氫活性大幅提升，其中當使用四硫代鉬酸銨濃度為 3mM 時，在兩個小時下所產生的氫氣濃度最高為 168.05 $\mu$ mol，並比同濃度沒有修飾金銀核殼奈米粒子的 MoS<sub>3</sub>/rGO 所產生的氫氣為 43.06 $\mu$ mol，增加了 290%。

而在未來應用上，因金、銀奈米粒子皆屬於貴金屬，為了降低複合材的成本，讓未來可以更有利於商業化、普及化，因此將貴金屬換成過渡金屬，在過渡金屬的可見光吸收峰與染料吸收峰互相匹配下，並加入碳材如石墨烯、奈米碳管及助催化劑，進行光催化產氫，不僅降低了成本也讓產氫效果也會更加提升。

## 第 6 章 參考資料

1. Akira Fujishima, Kenichi Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
2. Bao Pan, Shijian Luo, Wenyue Su, Xuxu Wang. *Appl. Catal., B: Environ.*, **2015**,168,458-464.
3. Yiming He, Yan Wang, Lihong Zhang, Botao Teng, Maohong Fan, *Appl. Catal., B: Environ.*, **2015**,168,1-8.
4. S. Malato , P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado , J. Blanco ,W. Gernjak, *Catalysis Today*, **2009**,147, 1–59.
5. Hang Gao, Guoxu He, Maobin Wei, Yongsheng Yan, *Fresen Environ Bullf*, **2013**,22,2682-2688.
6. D. Praveen Kumar, N. Lakshmana Reddy , M. Mamatha Kumari , B. Srinivas , V. Durga Kumari , B. Sreedhar , V. Roddatis , O. Bondarchuk , M. Karthik , B. Neppolian , M.V. Shankar, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **2015**,136,157-166.
7. Wei Zhang, Tianhua Zhou, Jianwei Zheng, Jindui Hong, Yunxiang Pan, Rong Xu, *ChemSusChem*, **2015**,8,1464-471.
8. Xiaobo Chen, Shaohua Shen, Liejin Guo, and Samuel S. Mao, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6503–6570.
9. Tahereh Jafari, Ehsan Moharreri, Alireza Shirazi Amin, Ran Miao, Wenqiao Song and Steven L. Suib, *Molecules*, **2016**, 21, 900.
10. Allen J. Bard, A. J., *J. Photochem.*, **1979**, 10, 59.
11. Allen J. Bard, *Science*, **1980**, 207, 139.
12. Allen J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 172.
13. Yong Xu, Martin A.A. Schoonen, *Am. Mineral*, **2000**,85, 543–556.
14. Ryu Abe, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2010**,11,179-209.
15. D.E.Scaife, *Solar Energy*, **1980**,25,41-54.

16. Akihiko Kudo and Yugo Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253–278.
17. B. Sorenson, *Renewable Energy*, Academic Press, Germany, **1979**, 316.
18. Kosei Ueno and Hiroaki Misawa, *NPG Asia Mater.*, **2013**, 5, e61.
19. Zhaosheng Li, Wenjun Luo, Minglong Zhang, Jianyong Feng and Zhigang Zou, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 347–370.
20. Dieter Meissner, and Rundiger Memming, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3476-3483.
21. Wilson Erbs, Jean Desilvestro, Enrico Borgarello, and Michael Gratzel *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4001-4006.
22. Enrico Borgarello, John Kiwi, Michael Gratzel, Ezio Pelizzetti, and Mario Visca, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2996-3002.
23. Sarah Klosek and Daniel Raftery, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2815-2819.
24. Shaohua Shen, Liang Zhao, and Liejin Guo, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2008**, 33, 4501-4510.
25. Sajith Kurian, Hyungtak Seo, and Hyeongtag Jeon, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 16811–16819.
26. Gang Liu, Yanning Zhao, Chenghua Sun, Feng Li, Gao Qing Lu, and Hui-Ming Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4516–4520.
27. Jingjing Xu, Yanhui Ao, Degang Fu, *Applied Surface Science*, **2009**, 256, 884-888.
28. Shuang Song, Jinjun Tu, Lejin Xua, Xing Xu, Zhiqiao He, Jianping Qiu, Jianguo Ni, Jianmeng Chen, *Chemosphere*, **2008**, 73, 1401-1406.
29. Beata Tryba. *Int. J. Photoenergy*, **2008**, 721824.
30. Xiang-Zhong Shen, Jun Guo, Zhi-Cheng Liu, Shan-Mei Xie, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254, 4726-4731.
31. Kangle Lv, Housong Zuo, Jie Sun, Kejian Deng, Songcui Liu, Xiaofang Li, Duoyuan Wang, *Hazard. Mater.* **2009**, 161, 396-401.
32. Ying Wang, Yan Wang, Yanling Meng, Hanming Ding, Yongkui Shan, *J. Phys.*

- Chem. C* **2008**, *112*, 6620-6626.
33. Zhibin Lei, Guijun Ma, Meiyong Liu, Wansheng You, Hongjian Yan, Guopeng Wu, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Kazunari Domen, Can Li, *J. Catal.*, **2006**, *237*, 322–329.
34. Kai Zhang, Dengwei Jing, Chanjuan Xing, Liejin Guo, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2007**, *32*, 4685 – 4691.
35. Zhigang Zou, Jinhua Ye, Hironori Arkawa, *Solid State Commun.*, **2001**, *119*, 471-475.
36. Wenjun Luo, Zhaosheng Li, Xiaojun Jiang, Tao Yu, Lifei Liu, Xinyi Chen, Jinhua Ye, Zhigang Zou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6717–6723.
37. Kazuhiko Maeda, Kentaro Teramura, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Nobuo Saito, Kenji Toda, Yasunobu Inoue, Hisayoshi Kobayashi, Kazunari Domen, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 20504-20510
38. Kazuhiko Maeda, Kazunari Domen, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7851-7861.
39. Jiang Yin, Zhigang Zou, Jinhua Ye, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *378*, 24–28.
40. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *373*, 191–196.
41. Defa Wang, Jinhua Ye, Hideaki Kitazawa, Takashi Kimura, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12848-12854.
42. Xiukai Li, Tetsuya Kako, Jinhua Ye, *Appl. Catal., A: Gen.*, **2007**, *326*, 1–7.
43. Xiukai Li and Jinhua Ye, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 13109-13116.
44. Hyun G. Kim, Olav S. Becker, Jum S. Jang, Sang M. Ji, Pramod H. Borse, Jae S. Lee, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 1214–1218.
45. Zhigang Zou, Jinhua Ye, and Hironori Arakawa, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 517-520.
46. Mengkui Tian, Wenfeng Shangguan, Jian Yuan, Li Jiang, Mingxia Chen, Jianwei Shi, Ziyuan Ouyang, Shijie Wang, *Appl. Catal., A: Gen.*, **2006**, *309*, 76–84.



47. Zhiguo Yi, Jinhua Ye, Naoki Kikugawa, Tetsuya Kako, Shuxin Ouyang, Hilary Stuart-Williams, Hui Yang, Junyu Cao, Wenjun Luo, Zhaosheng Li, Yun Liu & Ray L. Withers, *Nat.Mater.*, **2010**, *9*, 559-564.
48. Xincheng Wang, Kazuhiko Maeda, Arne Thomas, Kazuhiro Takanabe, Gang Xin, Johan M. Carlsson, Kazunari Domen, Markus Antonietti, *Nat. Mater*, **2008**, *8*, 76-80.
49. Liu Xing, Li Yue-Xiang, Peng Shao-Qin, Lai Hua, *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31*, 612-626.
50. Michael Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 1981, *14*, 376-384.
51. Hagiwara, H.; Matsumoto, H.; Ishihara, T. *Electrochemistry*, **2008**, *76*, 125-127.
52. Shixiong Min and Gongxuan Lu, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 25415–25424.
53. Shimidzu, T.; Iyoda, T.; Koide, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 35-41.
54. Xiaohu Zhang, Tianyou Peng, Lijuan Yu, Renjie Li, Qianqian Li, and Zhen Li, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 504–510.
55. Shixiong Min and Gongxuan Lu, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, *37*, 10564-10574.
56. Meiyong Liu, Wansheng You, Zhibin Lei, Guohua Zhou, Jianjun Yang, Guopeng Wu, Guijun Ma, Guoyou Luan, Tuyoshi Takata, Michikazu Hara, Kazunari Domen and Can Li, *Chem. Commun.*, **2004**, 2192-2193.
57. Takashi Hisatomi, Kazuo Miyazaki, Kazuhiro Takanabe, Kazuhiko Maeda, Jun Kubota, Yoshihisa Sakata, Kazunari Domen, *Chemical Physics Letters*, **2010**, *486*, 144–146.
58. Kazuhiko Maeda, Kentaro Teramura, Daling Lu, Nobuo Saito, Yasunobu Inoue, and Kazunari Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7806–7809.
59. Xu Zong, Hongjian Yan, Guopeng Wu, Guijun Ma, Fuyu Wen, Lu Wang, and Can Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7176–7177.
60. Jum Suk Jang, Dong Jin Ham, Narayanan Lakshminarasimhan, Won Yong Choi,

- Jae Sung Lee , *Appl. Catal.,A: Gen.*, 2008,346,149–154.
61. Qianjun Xiang, Jianguo Yu, and Mietek Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 6575–6578.
62. Wenfeng Shangguan, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 76–81.
63. Che-Chia Hu, Jun-Nan Nian, Hsisheng Teng, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **2008**, *92*, 1071–1076.
64. Yung Kent Kho, Akihiko Iwase, Wey Yang Teoh, Lutz Mädler, Akihiko Kudo, and Rose Amal, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 2821–2829.
65. Shaohua Shen, Liang Zhao, Liejin Guo, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2008**, *33*, 4501–4510.
66. Lee Yungi , Watanabe Tomoaki , Takata Tsuyoshi , Hara Michikazu , Yoshimura Masahiro , Domen Kazunari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 423
67. Chen-Chi Wang, Zhibo Zhang, Jackie Y. Ying, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 583–586.
68. Nándor Balázs, Károly Mogyorósi, Dávid F. Srankó, Attila Pallagi, Tünde Alapi , Albert Oszkó, András Dombi, Pál Sipos, *Appl. Catal., B: Environ.*, 2008, *84*, 356–362.
69. Frens, G. *Nature: Phys. Sci.*, **1973**, *20*.
70. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J., *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801~802.
71. Bohren, C. F.; Huffman, D. R.; Wiley: New York, 369–372.
72. Powell, J., *Science Digest*, 1978, 1–3.
73. 周更生; 李賢學; 高振裕; 盧育杰, *科學發展月刊*, **2006**, 32–39.
74. Cortie, M. B.; McDonagh, A. M., *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 3713–3735.
75. Toshima, N.; Yonezawa, T., *New J. Chem.*, **1998**, 1179–1201.
76. Chun-Hsien Chou and Fang-Chung Chen, *Nanoscale*, **2014**, *6*, 8444–8458.

77. Weirong Zhao, Zhuyu Ai, Jiusong Dai, Meng Zhang, *PLOS One*. **2014**, *9*
78. Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl, Junji Tominaga, Hirota Murakami, Yoshimichi Ohki, Naoya Yoshida, and Toshiya Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1676-1680.
79. Suljo Linic, Phillip Christopher and David B. Ingram, *Nat. Mater.*, **2011**, *10*, 911–921.
80. Faraday, M., *Philos. Trans.*, **1857**, *147*, 145-181.
81. Wenchao Peng, Yang Li, Fengbao Zhang, Guoliang Zhang, and Xiaobin Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, *56*, 4611–4626.
82. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio<sup>1</sup>, V. Giacometti and A. Kis, *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, *6*, 147–150.
83. Xu Zong, Hongjian Yan, Guopeng Wu, Guijun Ma, Fuyu Wen, Lu Wang, and Can Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7176–7177.
84. Junze Chen, Xue-Jun Wu, Lisha Yin, Bing Li, Xun Hong, Zhanxi Fan, Bo Chen, Can Xue, and Hua Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1 – 6.
85. Xu Zong, Jingfeng Han, Guijun Ma, Hongjian Yan, Guopeng Wu, and Can Li Xu Zong, Jingfeng Han, Guijun Ma, Hongjian Yan, Guopeng Wu, and Can Li, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 12202–12208.
86. Jie He, Lang Chen, Zi-Qi Yi, Chak-Tong Au, and Shuang-Feng Yin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, *55*, 8327–8333.
87. Lisha Yin, Yu-Peng Yuan, Shao-Wen Cao, Zhenyi Zhanga and Can Xue, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 6127–6132.
88. Mingcai Yin, Fangfang Jia, Fangfang Qiao, Pengfei Zheng, Wenli Zhang, Yaoting Fan, *Mater. Charact.*, **2017**, *128*, 148-155.
89. Mingcai Yin, Chaojun Wu, Fangfang Jia, Lijiao Wang, Pengfei Zheng and Yaoting Fan, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 75618–75625.

90. Meng Shen, Zhiping Yan, Lei Yang, Pingwu Du, Jingyu Zhang and Bin Xiang, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 15447–15449.
91. Wei Zhang, Tianhua Zhou, Jianwei Zheng, Jindui Hong, Yunxiang Pan, and Rong Xu, *ChemSusChem*. **2015**, *8*, 1464-1471.
92. Ghodsieh Malekshoar, AjayK.Ray, *Chemical Engineering Science*, **2016**, *152*, 35–44.
93. Marcos Latorre-Sánchez, Iván Esteve-Adell, Ana Primo, Hermenegildo García, *Carbon*, **2015**, *81*, 587-596.
93. Tiantian Jia, Molly M. J. Li, Lin Ye, Sam Wiseman, Guoliang Liu, Jin Qu, Keizo Nakagawa and S. C. Edman Tsang, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13496–13499.
95. 陳怡君, 利用酪氨酸為還原劑製備金銀奈米粒子及其性質的探討, **2010**
96. Satyendra K. Mishra, Sandeep N. Tripathi, Veena Choudhary, Banshi D. Gupta, *Sens. Actuators B Chem.*, **2014**, *199*, 190-200.
97. Lina Guo, Qin Zhong, Jie Ding, Zijian Lv, Wenkai Zhao and Zhiyong Deng, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 87869–87877.
98. Tsung-Wu Lin, Chia-Jui Liu, Jeng-Yu Lin, *Appl. Catal., B: Environ.*, **2013**, *134*, 75–82.
99. Mingshan Zhu, Zhi Li, Bin Xiao, Yongtao Lu, Yukou Du, Ping Yang, and Xiaomei Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 1732–1740.
100. Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2695e2700.
101. Heron Vrabel, Daniel Merki and Xile Hu, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 6136–6144.