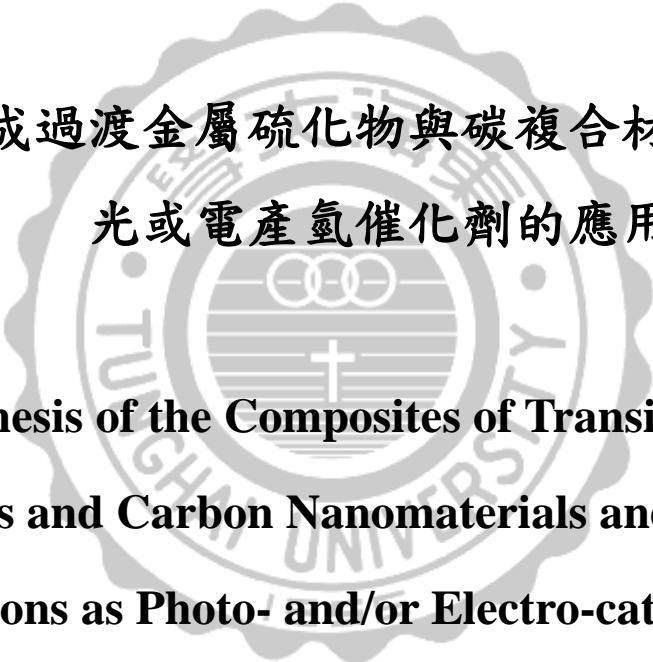


東海大學化學研究所

碩士學位論文

指導教授：林宗吾 博士

合成過渡金屬硫化物與碳複合材及其在
光或電產氫催化劑的應用

The seal of Tungshai University is a circular emblem with a scalloped border. It features a central cross, two interlocking rings, and the university's name in Chinese characters and English. The text 'TUNGSHAI UNIVERSITY' is visible around the inner edge of the seal.

**Synthesis of the Composites of Transition Metal
Sulfides and Carbon Nanomaterials and Their
Applications as Photo- and/or Electro-catalysts for
Hydrogen Evolution**

研究生：洪貫中

中華民國一〇四年六月

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 洪貫中 君所提之論文

合成過渡金屬硫化物與碳複合材及其在
光或電產氫催化劑的應用

Synthesis of the Composites of Transition Metal
Sulfides and Carbon Nanomaterials and Their
Applications as Photo- and/or Electro-catalysts
for Hydrogen Evolution

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 林宗吾 (簽章)

104 年 7 月 10 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 洪貫中 君所提之論文

合成過渡金屬硫化物與碳複合材及其在
光或電產氫催化劑的應用

Synthesis of the Composites of Transition Metal
Sulfides and Carbon Nanomaterials and Their
Applications as Photo- and/or Electro-catalysts
for Hydrogen Evolution

論文口試委員會 召集人 賴英健 (簽章)

委員 林正裕

林榮吉

中華民國 104 年 7 月 10 日

摘要

氫氣已被視為是一乾淨且有效的燃料能源，氫燃燒釋放出熱能後轉化為水，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價格昂貴且數量稀少無法大規模的應用，因此本研究致力開發高效率、低成本的替代催化劑。首先在第一章內容主要陳述電催化產氫與光催化產氫的基本原理及其反應機制，同時討論到目前觸媒發展的限制，以及改善觸媒活性的方法。第二章則是介紹本實驗的合成方法、使用的鑑定儀器，以及觸媒活性的評估方式。

第三章為中空二硫化鉬與碳複合材料的結果與討論，我們透過添加界面活性劑促使碳球形成中空的結構，然後二硫化鉬薄層插在碳球之表面，使二硫化鉬之暴露的活性邊緣大幅增加。有趣的是我們發現複合材在電化學測試中電流密度有逐漸增加的趨勢，我們推測在這活化的過程中包覆在表層的未定型碳會被移除導致產氫的活性增加。

第四章是金奈米粒子/硫化鎳/碳奈米管複合材料應用於光催化產氫的結果與討論，在本篇研究我們選用與金奈米粒子表面電漿共振頻率相近的染料 ErY，由於金奈米粒子的表面電漿共振效應讓更多的光子集中於複合材的表面，大幅的提高量子轉換效率，使得光催化產氫效率進一步提升。此外隨著金粒子的附載量提升，其光催化效率也隨之提升，但在附載量為 1.0wt% 時的光催化產氫效率達到飽和，在此我們藉由 ICP-MS 確認複合材上的金附載量尚未達到飽和，因此限制產氫活性的可能在於硫化鎳上。此外，我們使用 1M KOH 對催化劑進行活性處理，並發現經過活化可使光催化活性進一步的提升。最後我們探討金奈米粒子在光催化系統中扮演的角色，以及光催化的產氫機制。最後，第五章為此碩士工作的總結與建議。

關鍵詞：電催化產氫、光催化產氫、複合材料、硫化鉬、硫化鎳、表面電漿共振

Abstract

Hydrogen is considered the clean and efficient energy fuels because no pollution will be produced after energy released the hydrogen turn into water, will not pollution to environment, can achieve true zero carbon emissions. However, due to Pt catalyst Pt is a scarce metal, caused high cost and can't large scale application. Therefore, this study is developing low cost and highly efficient catalyst for hydrogen evolution application in electrocatalytic and photocatalytic decomposition of the water.

In Chapter 1, it is about the electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution basic principles and mechanisms, and review current hydrogen evolution related literature. Simultaneously, we discussed limit of the catalyst and proposed some improvement catalyst activity methods.

And Chapter 2, it is about experimental sections, investigating instrument , and activity assessments.

Chapter 3 is hollow MoS₂/C composites results and discussion. After adding SDS in the mix solution, making hollow sphere takes shape. Following, the lamellar Molybdenum disulfide embed on the surface. That makes nanocomposites expose more edge sites on surface. Interesting, during the linear sweep voltammetry, we find the current density increase by scan numbers. We propose the amorphous carbon at composite surface can be removed during the active process, that improved the current density.

Chapter 4 is plasmon enhanced dye sensitize Ni₃S₂/MWCNT composites in photocatalyst result and duscussion. In this project, we choose ErY as a photosenser which SPR is similar to AuNPs. Because of surface plasmon resonance let more photon concentrate on surface that improve quantum conversion efficiency and photocatacatalyst activity. Furthermore, we synthesised different dimention AuNPs

and loaded different amount of AuNPs on Ni₃S₂/MWCNT and discussion their influence in photocatalytic hydrogen evolution. Finally, Chapter 5 is the conclusion and future work.

Key word: Electrocatalytic hydrogen evolution, Photocatalytic hydrogen evolution, carbon composites, Molybdenum disulfide, Nickel sulfide, LSPR



誌謝

在這兩年來首先要感謝我的指導教授林宗吾老師以及賴英煌老師的指導與教誨，讓我在這兩年來受益良多，透過平時的討論培養我應有的思考邏輯以及正確的實驗態度，使我順利的完成碩士學業。

也要感謝在實驗室中同仁的幫忙，感謝家瑞、兆軒、和泓毅學長的尊尊教誨，其中特別感謝庭悌大大可以每天當我的垃圾桶以及提供無數實驗上的建議。另外亦要感謝友好實驗室的培碩大大跟我一起完成光催化產氫這個艱辛的任務。

也謝謝實驗室裡的學弟妹閔謙、芋蓁、鴻齊、俊哲、艾茵在實驗上的幫忙與協助。以及專題生彥誠、孟珊、采瑄、奕萱、品瑜在研究生涯中增添一些歡樂的氛圍。最後要感謝我的家人在我求學的過程能提供金錢上的支持以及關心，讓我能夠全新的投入研究，使我能夠準時的在兩年內完成學業。



目錄

摘要.....	I
Abstract.....	IV
誌謝.....	VI
目錄.....	VII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XII
第1章 緒論.....	13
1-1 前言.....	13
1-2 電催化水解反應.....	15
1-2-1 電化學產氫介紹.....	15
1-2-2 電化學產氫機制.....	15
1-2-3 產氫反應材料.....	17
1-2-4 替代鉑金屬的產氫材料——二硫化鉬.....	18
1-2-5 觸媒活性的優化.....	20
1-3 光催化水解反應.....	29
1-3-1 光化學反應.....	29
1-3-2 光觸媒.....	30
1-3-3 染料敏化光催化產氫.....	31
1-3-4 觸媒發展近況與活性優化.....	33
1-3-5 利用表面電漿子共振效應來增強光催化反應.....	35
1-4 實驗動機與目的.....	39
第2章 實驗藥品、鑑定儀器及實驗方法.....	40
2-1 鑑定儀器.....	40
2-1-1 X光繞射分析儀.....	40

2-1-2 拉曼光譜儀.....	40
2-1-3 穿透式電子顯微鏡.....	41
2-1-4 紫外/可見光吸收光譜儀.....	41
2-1-5 紫外可見光漫反射光譜儀.....	41
2-1-6 X-光光電子能譜儀.....	42
2-1-7 電漿耦合質譜儀.....	42
2-2 實驗裝置.....	42
2-2-1 恆電位儀.....	42
2-2-2 光催化反應系統.....	43
2-2-3 氣相層析儀/熱導偵測器.....	43
2-3 實驗條件與材料製備.....	44
2-3-1 電催化材料的製備.....	44
2-3-2 光催化材料的製備.....	45
2-4 氫氣的分析.....	47
2-5 觸媒活性的評估.....	50
2-5-1 電催化材之活性評估.....	50
2-5-2 光催化材之活性評估.....	51
量子效率 (Quantum efficiency, QE).....	51
第 3 章 二硫化鉬/未定型碳複合中空球應用於電化學產氫的催化劑.....	52
3-1 複合材料結構鑑定.....	52
3-2 複合材組成鑑定.....	53
3-3 形成中空複合碳球的機制探討.....	55
3-4 電化學產氫的表現.....	58
3-5 結論.....	63
第 4 章 利用表面電漿共振效應來增強光催化劑的產氫效率.....	64
4-1 Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之材料鑑定與光催化產氫表現.....	64

4-1-1 Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之結構鑑定.....	64
4-2 Au/Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之材料鑑定與光催化產氫表現.....	66
4-2-1 Au/Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之結構鑑定.....	66
4-2-2 pH 值對 Au _{15nm} /91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 光催化材的產氫影響.....	67
4-2-3 金奈米粒子的表面電漿共振效應對光催化材的產氫影響.....	67
4-3 光催化機制探討.....	72
4-4 結論.....	74
第 5 章 結論與未來工作.....	75
第 6 章 參考資料.....	76



圖目錄

圖 1- 1 產氫反應機制示意圖。	16
圖 1- 2 金屬催化材之氫束縛自由能對交換電流密度的火山區線圖 ⁵ 。	17
圖 1- 3 (a)單層二硫化鉬之結構 (b) 二硫化鉬的層距。	18
圖 1- 4 (a)MoS ₂ 成長在 Au(111)上之 STEM 圖像 (b)MoS ₂ 分子模型中 Mo 和 S 的邊緣位置。	19
圖 1- 5 (a)單純二硫化鉬 (b) 二硫化鉬-碳化矽複合材的 SEM 圖像。	19
圖 1- 6 (a)-(c)為反應不同時間的 TEM 影像圖；(d)形成中空球的示意圖。 . 20	
圖 1- 7 二硫化鉬之(a)SEM 影像圖；(B) (C)TEM 影像圖；(D)HRTEM 影像圖。 21	
圖 1- 8 不同複合材在電化學上的表現(a)LSV；(b)塔弗斜率；(c)循環穩定性測試。	22
圖 1- 9 (a)具豐富缺陷的二硫化鉬 SEM 影像圖；(b)二硫化鉬原子架構示意圖；(c)不同樣品的極化曲線；(d)不同樣品的塔弗曲線。	23
圖 1- 10 (a)鋰金屬誘導二硫化鉬結構之轉變；(b)不同組成的二硫化鉬之 LSV。	24
圖 1- 11 二硫化鉬的層數與電催化活性之關係(a)極化曲線圖；(b)塔弗斜率曲線圖；(c)交換電流密度與層數關係。	25
圖 1- 12 (a) 二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的合成反應示意圖 (b) 二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的 TEM 圖像 (c) 二硫化鉬奈米微粒的合成反應示意圖 (d) 二硫化鉬奈米微粒的 TEM 圖像。	26
圖 1- 13 (a)各種材料的催化活性比較 (b)各種材料的塔弗曲線 (c)此催化材與其他文獻的比較 (d)此催化材的穩定性測試。	26
圖 1- 14 (a)二硫化鉬六方堆積結構 (b)鈷摻入二硫化鉬。	27
圖 1- 15 二硫化鉬與二硫化鎢之鉬、鎢和硫邊緣在摻雜鈷離子前後 ΔG_{H^*} 。 . . 28	
圖 1- 16 (a)不同比例鈷對硫化鉬的催化產氫比較 (b)不同金屬離子對硫化鉬的催化產氫比較。	28
圖 1- 17 光催化水解反應原理示意圖。	30
圖 1- 18 不同半導體能隙與還原電位圖 ²⁶ 。	31
圖 1- 19 染敏 MoS ₂ /RGO 光催化產氫示意圖。	32
圖 1- 20 (a)太陽光在各波長的光強度；(b)在 AM1.5G(100mW/cm ²)照射下之理論光電流效率 ³⁵ 。	33
圖 1- 21 異原子摻雜半導體之能階圖。	34
圖 1- 22 量子點修飾光觸媒之示意圖 ²⁴ 。	35
圖 1- 23 電漿子之電荷轉移機制示意圖。	36
圖 1- 24 (a) Janus 和(b) core-shell 的 Au _{50 nm} -TiO ₂ 奈米結構的 TEM 圖，(c)在異丙醇溶液下的 UV-vis 吸收圖譜，(d) 理論計算模擬圖 ⁴⁸ 。	37
圖 1- 25 時間對產氫體積作圖；紫色為裸金，藍色為未定型 TiO ₂ ，黑色為	

Croe-shell Au-TiO ₂ ，紅色為 Janus Au-TiO ₂ ⁴⁸ 。	37
圖 1- 26 模擬 Janus Au-TiO ₂ 奈米結構在有 LSPR 情況下，照光產氫示意圖 ⁴⁸ 。	38
圖 1- 27 散射機理示意圖。	38
圖 2- 1 氫氣的定性分析圖。	48
圖 2- 2 氫氣濃度之檢量曲線。	49
圖 3- 1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的(a)SEM 影像圖；(b)(c)TEM 影像圖；(d) HRTEM 影像圖；(e)-(g)分別為碳、鉬與硫元素的 EDS 圖譜；(h)EDS 全譜。	53
圖 3- 2 二硫化鉬/未定型碳複合中空球之 XPS 圖譜。	54
圖 3- 3 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的 XRD 光譜圖。	55
圖 3- 4 (a)二硫化鉬複合碳材之 TEM 影像圖；(b)二硫化鉬/未定型碳複合中空球之 TEM 影像圖；(c)中空二硫化鉬複合碳材之 SEM 影像圖。	56
圖 3- 5 不同氫水濃度之二硫化鉬/未定型碳複合中空球(a)[氫水]= 0 M；(b)[氫水]= 0.3M；(c)[氫水]= 0.6M 之 SEM 影像；(d)[氫水]=0 M 之 TEM 影像；(e)[氫水]=0.6M 之 TEM 影像。	57
圖 3- 6 中空二硫化鉬複合碳材之形成機制示意圖。	57
圖 3- 7 二硫化鉬/未定型碳複合中空球在電催化產氫上的表現。	58
圖 3- 8 二硫化鉬/未定型碳複合中空球之活化前、活化中以及活化後的電化學交流阻抗分析。	59
圖 3- 9 不同氫水濃度之二硫化鉬/未定型碳複合中空球的電化學產氫表現。	60
圖 3- 10 比較碳球、合成二硫化鉬以及二硫化鉬/未定型碳複合中空球的(a)線性伏安掃描；(b)塔弗曲線。	61
圖 3- 13 活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球之電化學穩定性。	62
圖 4- 1 (a)附載量為 91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 之 TEM 影像圖；(b) Ni ₃ S ₂ 之粒徑分布圖；(c) 91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之 XRD。	64
圖 4- 2 不同附載量之 Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材在染料敏化光催化產氫結果。	65
圖 4- 3 (a)Au/91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 之 TEM 影像圖；(b)複合材中金奈米粒子之粒徑分布；(c)金奈米粒子之 HRTEM 影像圖；(d) Au/91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 之 XRD。	66
圖 4- 4 不同 pH 條件下的 Au _{15nm} /91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之照光三小時的總產氫量。	67
圖 4- 5 91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之(a)有無金的修飾對於光催化產氫的比較；(b)電漿子增強光電流實驗。	68
圖 4- 6 不同金附載量之 15 nm Au/91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之(a)光催化產氫表現；(b)照光三小時的總產氫量。	69

圖 4- 7 活化不同時間的 1.0wt% 12 nm Au/91wt% Ni ₃ S ₂ /CNT 複合材之光催化產氫結果。.....	70
圖 4- 8 附載量為 1.0wt% 15nm 的 Au/91wt%Ni ₃ S ₂ /CNT 之(a)光催化產氫穩定性測試; (b)實驗前後之 XRD 圖譜。.....	71
圖 4- 9 (a) 0.1%Au/91wt%Ni ₃ S ₂ /CNT, [ErY]=0, 15vol% TEOA, pH=8 條件下的光催化產氫的結果;.....	72
圖 4- 10 金奈米粒子與 ErY 之紫外可見光吸收光譜。.....	73
圖 4- 11 染敏 Ni ₃ S ₂ /CNT 之光催化產氫機制示意圖。.....	73

表目錄

表 1- 1 電解液液中，陽極與陰極的反應式如下 ⁴ ：.....	15
表 1- 2 近年染料敏化應用於光催化水解產氫之相關文獻.....	32
表 2- 1 金的體積與對應之理論附載量。.....	46
表 2- 2 氫氣 GC 之分析條件。.....	47
表 2- 3 氫氣注射體積之濃度對應面積關係。.....	49
表 3- 1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球之活化前、活化中以及活化後的電化學交流阻抗數據整理。.....	59
表 3- 2 電化學數據之整理.....	62
表 4- 1 ICP-MS 分析不同金附載量之樣品。.....	69
表 4- 2 光催化產氫之穩定性測試。.....	71

第 1 章 緒論

1-1 前言

自從工業革命以來我們的能源主要來自於化石燃料，因為化石燃料具有相對較低的成本，還有高能量密度。隨著科技的發展，人口密度與經濟逐年上升，根據國際能源署報告估計由 2013 年到 2035 年，全球的需求量會以每年 1.3 % 的速度增長。然而化石燃料為不可再生的一次性能源必會有消耗完的一天，再加上化石燃料的燃燒會伴隨產生諸多廢氣造成空氣汙染，也會造成全球氣候變遷及溫室效應惡化地球的環境，因此，為了求得經濟與社會的永續發展，必須尋找一個乾淨且低碳排放的替代能源。

近年來有許多學者意識到能源環境的議題，世界能源署開始向石油以外的能源物質發展，並以綠色能源為發展宗旨，希望能夠降低二氧化碳的排放。綠色能源不外乎是利用自然環境的資源來產生能量，是極具潛力的能源發展方向，而綠色能源大致分為下列幾種，例如風能、海洋能、地熱及生質能，以及目前正在發展的氫能^{1,2}。

氫氣是乾淨且極具經濟效益的燃料能源，燃燒產生能量同時只會生成水，並不會產生任何對環境造成汙染的物質。根據分析每 1000 克的氫氣燃燒後的熱量約為汽油的三倍，酒精的 3.9 倍，在提供能量方面顯然比目前的化石燃料來的高。最重要的是生產氫氣的原料可以是取自於水，而水是地球上最豐富的資源，因此氫能源技術的開發具有極大的社會與經濟效益³。

目前產氫的製程可分為下列數種：化石燃料產氫、生質產氫、光催化產氫和電化學產氫，以下依序介紹現今常用的產氫技術：

(1) 化石燃料產氫：主要以天然氣為原料，經由重組方式產生氫氣。為成本最低的產氫技術，此生產方法的同時也會產生大量的一氧化碳、二氧化碳等污染物。

(2) 生質產氫: 採用工業廢水及農副產品廢料為基質, 進行光合細菌連續培養, 在生產氫的同時可淨化廢水並獲得單細胞蛋白, 但該法目前還處於早期研究階段, 離工業應用還很遙遠。

(3) 光催化產氫: 為本論文研究的產氫技術, 利用光觸媒吸收太陽光的能量, 在不需供給任何電力的情況下, 便可分解水產生氫氣, 從能源角度來看, 此方法是最有發展潛力的產氫技術, 故為未來發展的一個重要方向。該技術的重點在於高效率的光催化轉換材料的開發與設計, 同時如何有效地提高電子電洞對分離以及有效的利用太陽光頻譜。

(4) 電化學產氫: 為本論文研究的產氫技術, 電解水產氫的基本反應式為 $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$, 該反應只要對電解槽通入直流電即可進行, 將處於穩定態的水分解反應產生氫氣和氧氣, 與其他產氫技術相比, 電解水產氫具有操作簡單、氫氣純度高及無污染等優點, 但由於需要白金等貴重金屬作為催化材料, 因此開發低成本高效率之替代催化材為現今研究的目標。

1-2 電催化水解反應

1-2-1 電化學產氫介紹

在傳統工業上電解水產氫是一項簡單的產氫方法，使用鉑金屬做為電極的材料，藉由施加一個大於-1.23V 的偏壓讓溶液中的離子產生極化現象，此時陽離子會向陰極移動並在電極上發生水的還原反應產生氫氣；而溶液中的陰離子會往陽極移動，並在電極上發生水的氧化反應產生氧氣。

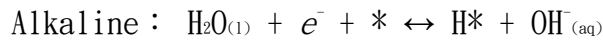
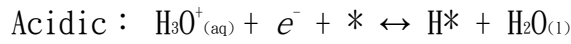
表 1- 1 電解液液中，陽極與陰極的反應式如下⁴：

陽極 (Anode)	陰極 (Cathode)
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
$E^0 = -1.23 \text{ V, at } 25^\circ\text{C, 1atm}$	$E^0 = 0 \text{ V, at } 25^\circ\text{C, 1atm}$
總反應：	
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	
$E^0 = -1.23 \text{ V, at } 25^\circ\text{C, 1atm}$	

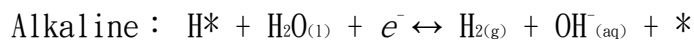
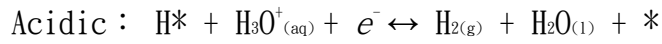
1-2-2 電化學產氫機制

在酸性或鹼性電解液中進行產氫反應，皆會涉及氫原子吸附與脫附的行為。如圖 1- 1 所示，當氫原子鍵結到催化材的表面的過程稱為 Volmer reaction，而氫原子脫附的過程可以依照氫原子的來源來區分。當催化材上的氫原子與來自於溶液中的氫離子結合，並脫附產生氫氣的過程稱為 Heyrovsky reaction；若是催化材上的相鄰兩氫原子結合並脫附稱為 Tafel reaction⁵。綜合以上氫原子的吸附與脫附的行為可大致將產氫的反應機制分為 Volmer - Heyrovsky reaction 與 Volmer - Tafel reaction，藉此來進一步的探討催化材產氫反應的動力學。

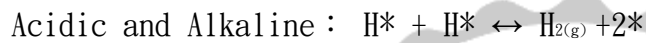
Volmer reaction



Heyrovsky reaction



Tafel reaction



*為催化材上的活性位置，H*為鍵結在催化材上的氫原子

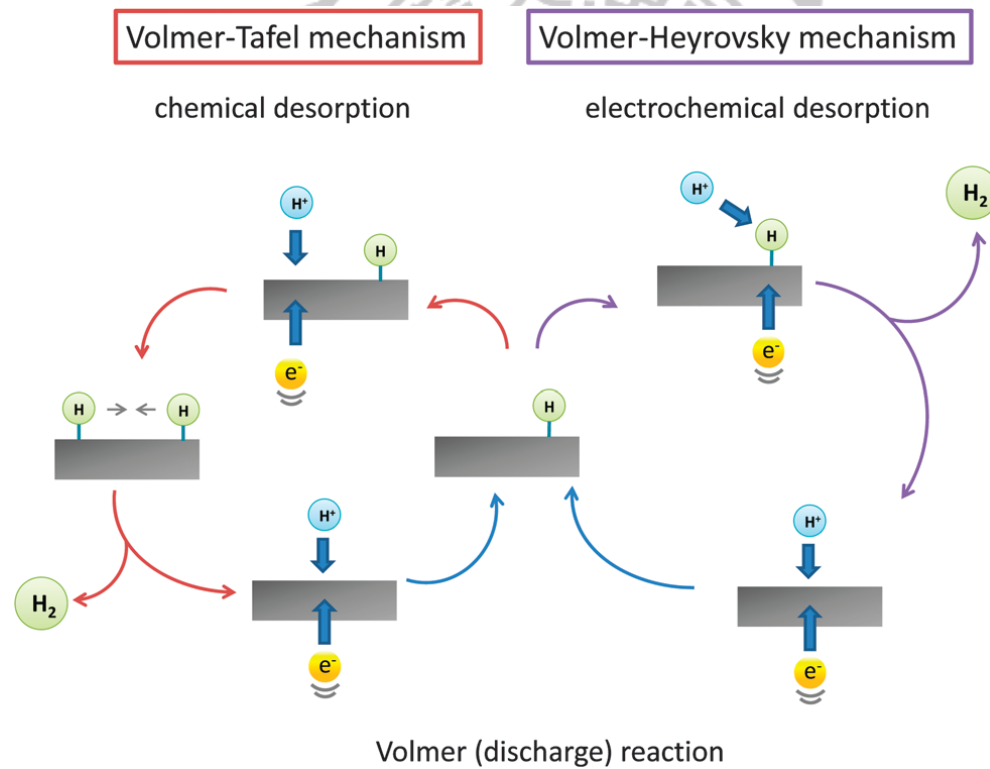


圖 1- 1 產氫反應機制示意圖。

1-2-3 產氫反應材料

一個合適的產氫材料必須能夠對氫原子發生鍵結，因此了解各個材料對於氫原子的吸附自由能就相當重要。Chorkendorff⁶等人經由密度泛函理論計算出各類金屬材料表面對於氫氣吸附的自由能。圖 1-2 為火山分布曲線圖形 (Volcano Plot)，從圖中可以得知氫原子對各類金屬表面的吸附自由能與交換電流密度。當氫原子吸附的自由能為負值時，表示該金屬表面對於氫氣的吸附為自發性行為，自由能越小則氫氣不容易從金屬表面脫附；反之，當氫原子的吸附自由能為正值時，表示金屬對氫氣的吸附屬於非自發性行為，自由能越大氫氣越不容易吸附至金屬表面。因此理想的產氫材料自由能必須落在 0 eV 附近，例如：鉑金屬。但是由於此類的金屬價格昂貴，若要大規模在產氫能源上應用必須要找尋其他低成本、高效能及穩定性的替代材料。

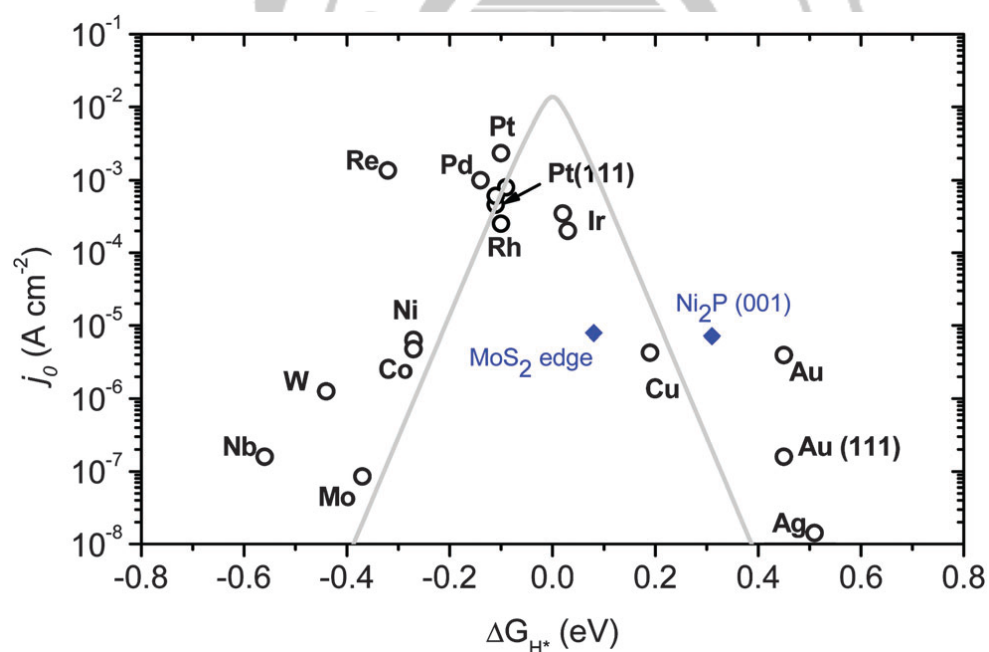


圖 1-2 金屬催化材之氫束縛自由能對交換電流密度的火山區線圖⁵。

1-2-4 替代鉑金屬的產氫材料—二硫化鉬

近年受石墨烯研究風潮，一些無機層狀材料如二硫化鉬⁷與二硫化鎢⁸等過度金屬硫化物受到許多研究學者的關注。其中，二硫化鉬屬於六方晶系結構，如3 (a)所示單層的二硫化鉬是六個硫以三角菱柱的形式與鉬原子配位而成。層與層之間以微弱的凡德瓦爾力作用，並以ABA(或BAB)的排列方式沿著二維的方向延伸如圖1-3 (b)所示二硫化鉬的層距為0.67nm。

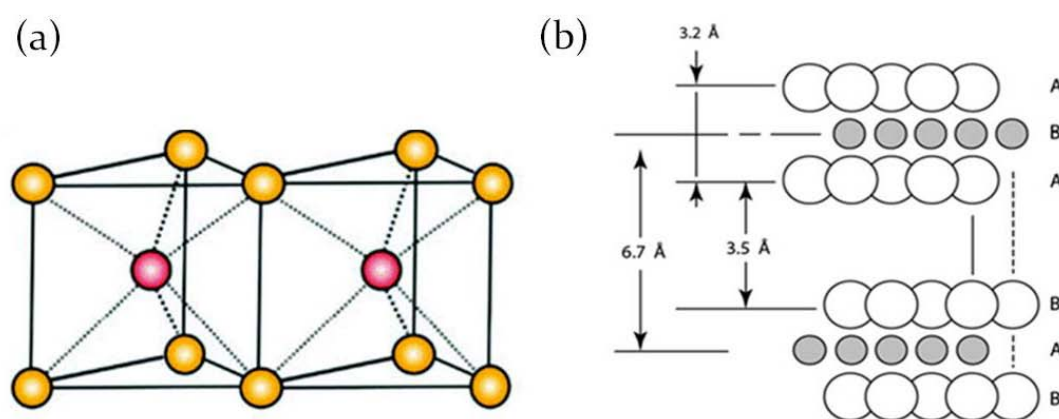


圖 1- 3 (a)單層二硫化鉬之結構 (b) 二硫化鉬的層距。

二硫化鉬最早是作為潤滑劑使用，近幾年開始被用於電催化產氫的材料。目前有許多文獻報導二硫化鉬的合成方式，Tributsch 等人⁹於1970年首次發表二硫化鉬在電化學產氫的文章，其中在密度泛函理論(DFT)研究顯示硫-鉬-硫片狀的邊緣為催化活性部位，特別是鉬[$\bar{1}010$]的邊緣被認為是最有利與氫鍵結的地方。根據 Helveg 等人的報導單層的二硫化鉬藉由沉積鉬在 Au(111)上且在二硫化氫的環境下燒結，結果形成一個截斷的三角形奈米薄片且露出鉬[$\bar{1}010$]的邊緣和硫[$\bar{1}110$]的邊緣。在圖1-4(a)中可藉由STM圖觀察到奈米薄板的邊緣為較亮的輪廓，藉由DFT計算證實，在邊緣較亮的輪廓具有導電性，全部的邊緣長度可藉由STM測定，並隨後顯示出測得的電化學產氫活性和奈米薄片的邊長相關。

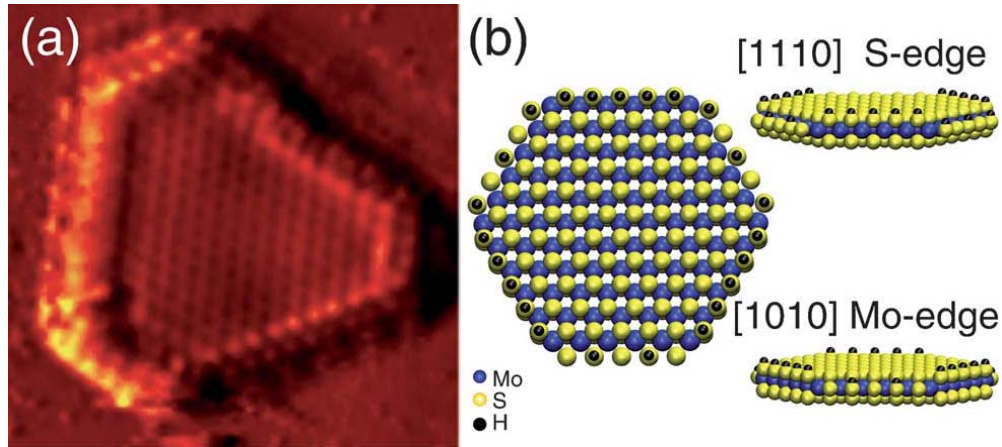


圖 1- 4 (a)MoS₂成長在 Au(111)上之 STEM 圖像 (b)MoS₂分子模型中 Mo 和 S 的邊緣位置。

Guo 等人則是混合四硫代鉬酸鉍與碳化矽，在含有聯胺的環境下使用水熱法製備二硫化鉬-碳化矽複合材，圖 1- 5(a)為沒有加入碳化矽時的 SEM 影像圖，從圖中可以發現二硫化鉬的表面光滑，而且有聚集的現象。在加入碳化矽後可以有效的降低二硫化鉬的團聚，從 SEM 上可以觀察到材料表面有褶皺的片狀結構，類似於奈米花的結構如(圖 1-5(b))，不僅有效的降低二硫化鉬平面層數外，其暴露邊緣的數也大幅提升。此外作者進一步使用 BET 證實二硫化鉬-碳化矽複合材的確比單純二硫化鉬的表面積來的大。

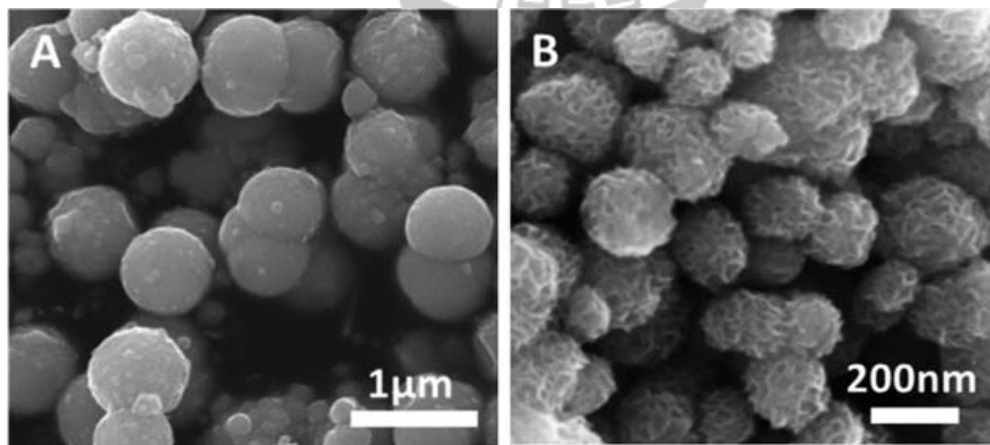


圖 1- 5 (a)單純二硫化鉬 (b) 二硫化鉬-碳化矽複合材的 SEM 圖像。

另外，Guogang Tang 等人¹⁰藉由添加適量的介面活性劑 F-127 經由水熱合成的方式來誘導中空二硫化鉬的形成，圖 1- 6 (a)-(c)依序是反應 4 小時、8 小時及 16 小時的 TEM 影像圖，從圖中可以發現不同的水熱時間對於複合材的形貌有明顯的變化，一開始二硫化鉬在溶液中成核，在第四個小時僅有一小部分形成片狀的結構；隨著水熱時間的拉長二硫化鉬開始往二維的方向生長，從 SEM 影像中可以發現片狀的結構增多；在第 16 個小時可以發現片狀的二硫化鉬自組裝形成奈米花的結構。

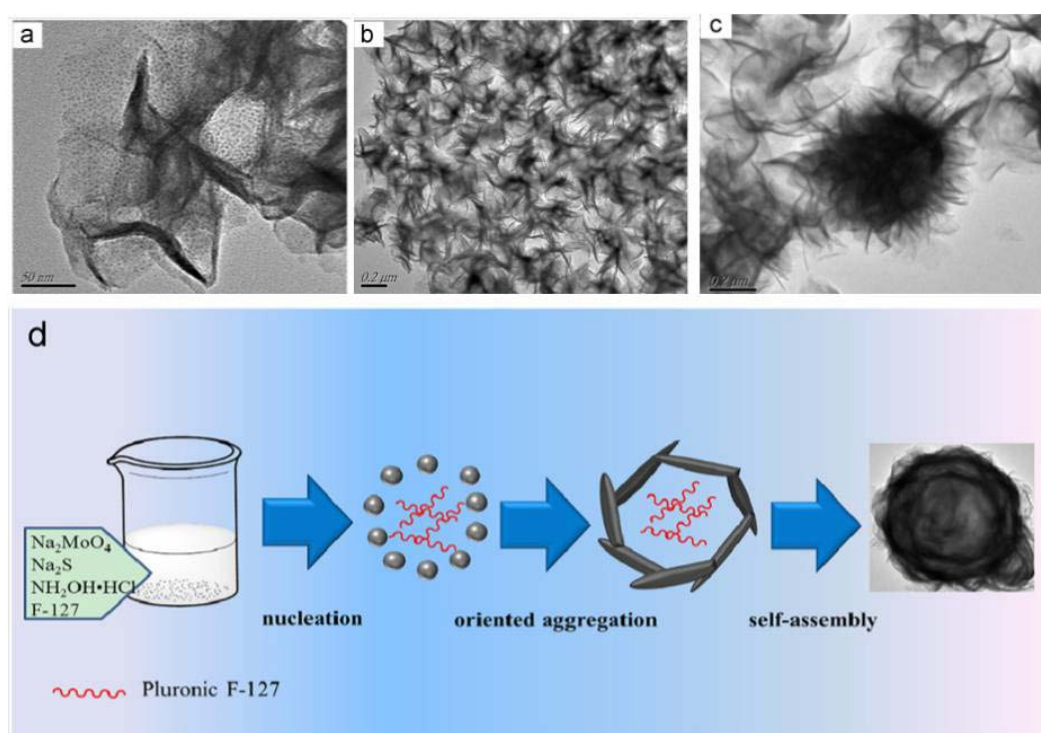


圖 1- 6 (a)-(c)為反應不同時間的 TEM 影像圖；(d)形成中空球的示意圖。

1-2-5 觸媒活性的優化

1-2-5.1 增加活性位置數目

目前已有許多文獻報導優化電催化產氫活性的方法，不外乎是提高材料的導電性、設計高比表面積的材料等增加活性位置的方式。Xiurong Yang 等人¹¹透過水熱法合成出具有高比表面積奈米花狀的二硫化鉬結構，從圖 1- 7 的 SEM 影

像圖中可以發現二硫化鉬呈現皺摺的形貌，而這些皺摺可以讓複合材裸露出更多的活性邊緣，提高活性表面積。比對 TEM 的影像可以發現二硫化鉬的邊緣暴露在外，因此可以預期能有效的提升其電催化的活性。

圖 1- 8 (a)中可以發現奈米花狀的二硫化鉬其電流密度僅次於鉑金屬且數值為 300 mA/cm^2 ，相較之下商用的二硫化鉬及合成的二硫化鉬其電流密度就顯得微乎其微。圖 1- 8(b)為各個材料的塔弗斜率曲線圖，單純的二硫化鉬及商用的二硫化鉬其塔弗斜率數值皆相當大，而奈米花狀的二硫化鉬其數值為 40 mV/dec ，與鉑金屬 30 mV/dec 相當接近，這也應證了邊緣數目為產氫的活性位置的論點。另外在 1000 圈的掃描後其電流密度並無衰退情形，說明了此材料具有一定的穩定性。

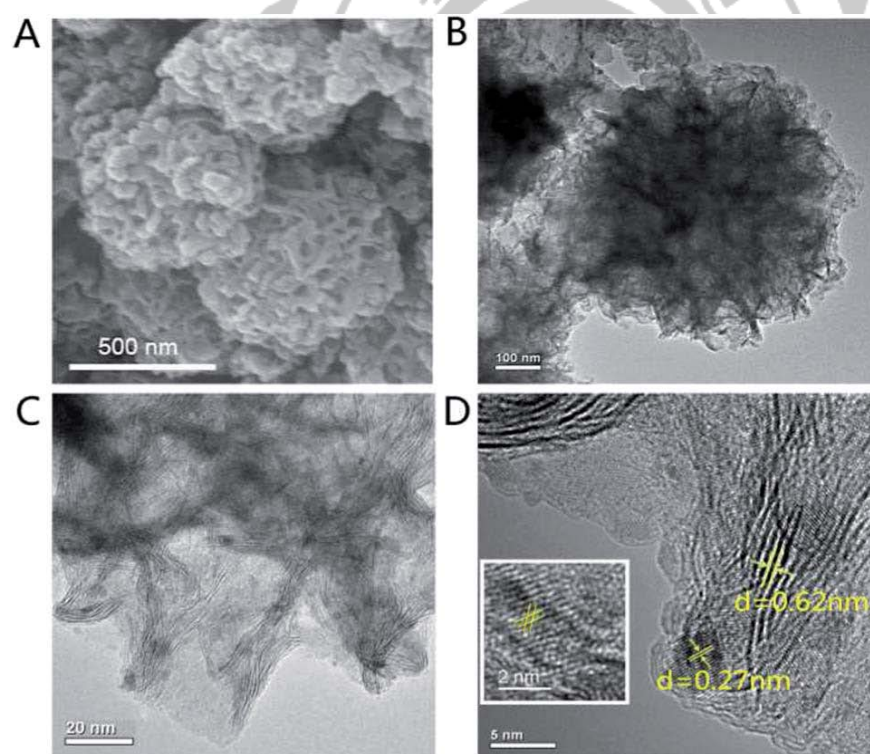


圖 1- 7 二硫化鉬之(a)SEM 影像圖；(B) (C)TEM 影像圖；(D)HRTEM 影像圖。

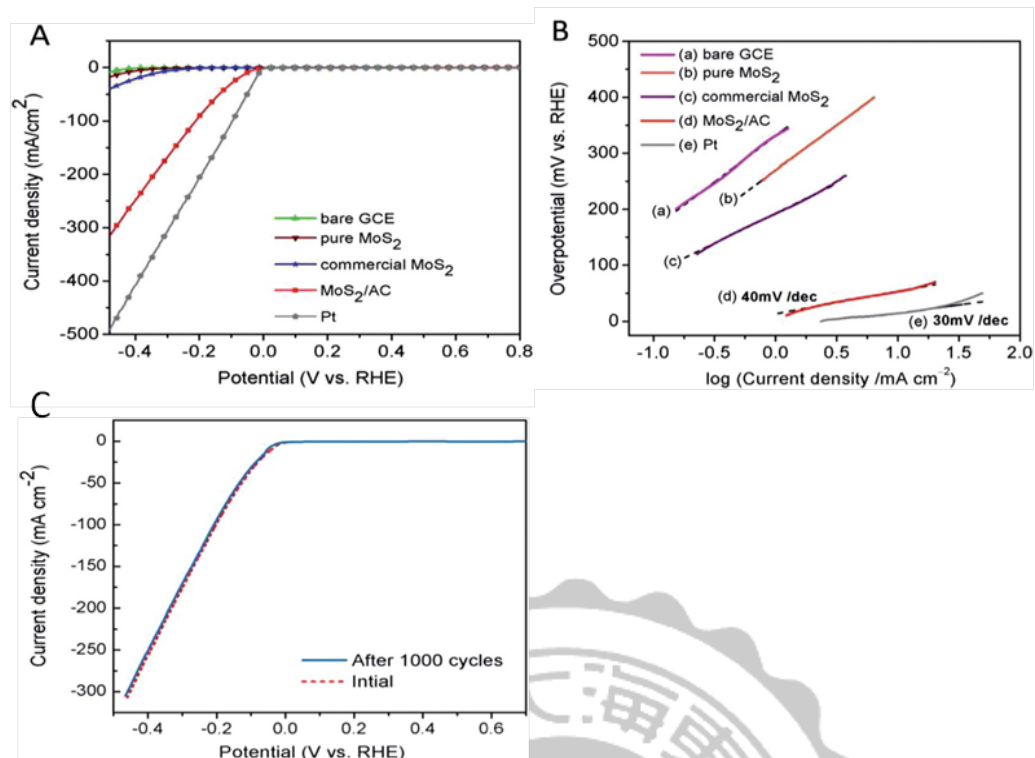


圖 1- 8 不同複合材在電化學上的表現(a)LSV；(b)塔弗斜率；(c)循環穩定性測試。

Junfeng Xie 等人¹² 則是透過加入高濃度的硫源合成具豐富缺陷的二硫化鉬。從圖 1- 9 (a)可以得知作者合成出來的二硫化鉬為類似於奈米花的皺狀的結構，過量的硫脲可以吸附在二硫化鉬晶體表面，部分的影響晶體成長，導致形成缺陷豐富的結構，圖 1- 9 (b)為富含缺陷的二硫化鉬的原子結構示意圖，從圖中可以發現具豐富缺陷的二硫化鉬暴露出的邊緣總長度增加。另外在電化學量測比較中（圖 1- 9 (c)）得知除了鉑金屬之外，富含缺陷的二硫化鉬擁有較佳產氫活性，其他不含缺陷以及片狀的二硫化鉬的產氫效率皆遠不及具缺陷的二硫化鉬。另外從圖 1- 9 (d)各個材料的塔弗斜率數值得計算更進一步的驗證富含缺陷二硫化鉬為這些材料中最具活性的一組，其塔弗數值為 50 mV/dec。

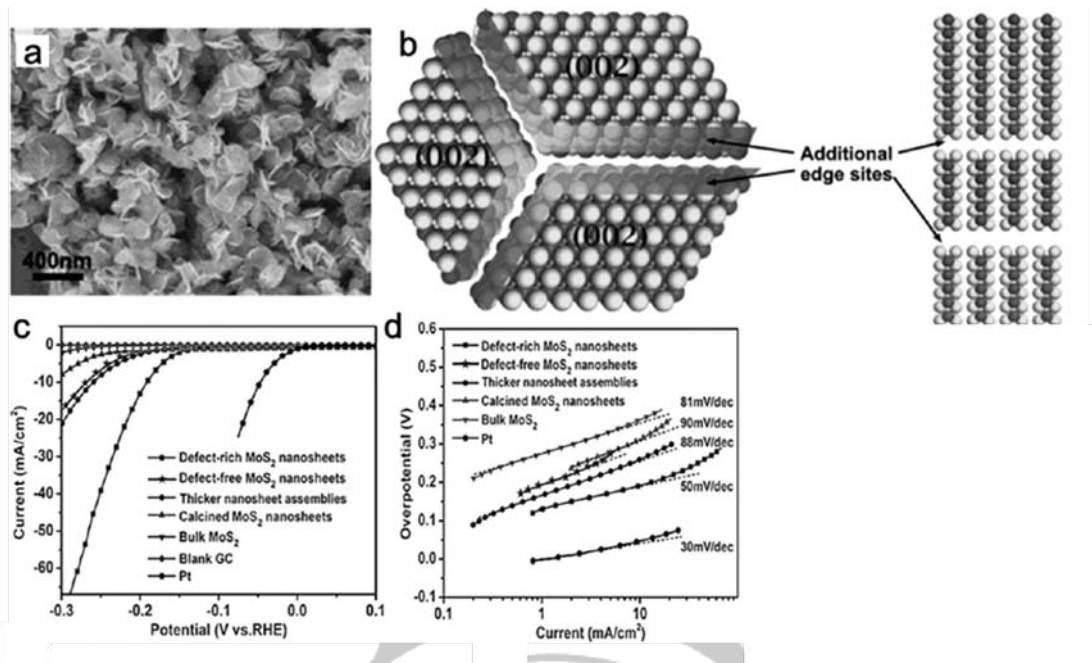


圖 1-9 (a)具豐富缺陷的二硫化钼 SEM 影像圖；(b)二硫化钼原子架構示意圖；(c)不同樣品的極化曲線；(d)不同樣品的塔弗曲線。

1-2-5.2 相轉換

一般文獻合成的二硫化钼皆屬於 2H-MoS₂ 的構型，但是其電化學產氫活性極低，Song Jin¹³ 等人利用鋰金屬插層對 2H-MoS₂ 進行化學剝離，讓二硫化钼的結構由 2H 轉換形成 1T，從結構上來觀察 2H 相的二硫化钼屬於三角稜柱；而 1T 的二硫化钼則是八面體的結構堆疊而成。另外，圖 1-10(b) 為不同構型二硫化钼與鉑金屬的電化學活性比較，在之前的研究指出 2H-MoS₂ 的導電性差的原因是 2H 相的活性位置在於其邊緣上，而在二硫化钼的平面位置幾乎無任何活性，因此其產氫活性僅有 25 mA/cm²。而經過相轉變之後的 1T-MoS₂ 除了二硫化钼的邊緣具有產氫活性之外，其平面也具有產氫的活性。因此其電催化活性提升至 200 mA/cm²，相較於 2H-MoS₂ 電流密度增加了 8 倍。另外右方插圖為不同相之塔弗斜率曲線，可以發現經過化學剝離其塔伏值由原本的 110 mV/dec 減少至 43 mV/dec，極具有產氫的潛力。

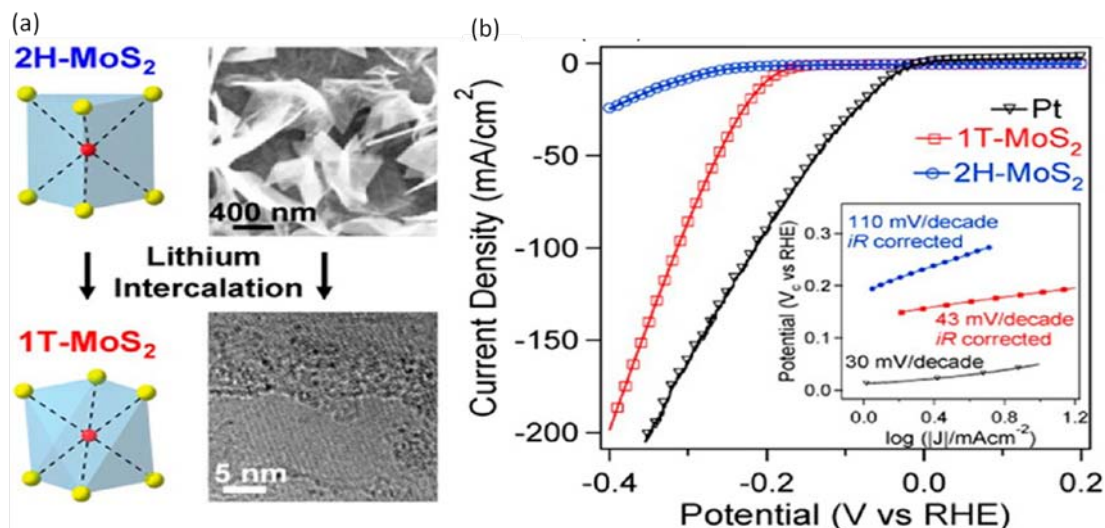


圖 1- 10 (a) 鋰金屬誘導二硫化鉬結構之轉變；(b) 不同組成的二硫化鉬之 LSV。

1-2-5.3 控制層數

Yifei Yu 等人¹⁴ 利用化學氣相層積法分別合出單層、雙層以及三層的片狀二硫化鉬，並探討二硫化鉬層數與電化學之間的關係。從圖 1- 11 (a) 可以發現二硫化鉬的層數與過電位成正比關係。亦即當二硫化鉬的層數增加，其過電位也會增加。這表示層與層之間有一定的電阻，當層數增加時其導電性會隨之下降。另外在圖 1- 11(b) 的塔弗曲線圖中亦有相同的趨勢，隨著層數增加可以觀察到塔弗斜率有變大的趨勢。此外作者比較不同層數的二硫化鉬與交換電流密度的關係，如圖 1- 11(c) 所示可以發現到隨著層數增加交換電流密度跟著遞減，並呈現出一個線性關係。綜合以上的資訊顯示二硫化鉬的層與層之間存在極大的電阻，使得電催化活性會受制於層數影響，當層數增加時會不利於電子的傳遞，使電催化的表現不佳，因此合成單層或少層的二硫化鉬將是改善電活性的主要指標。

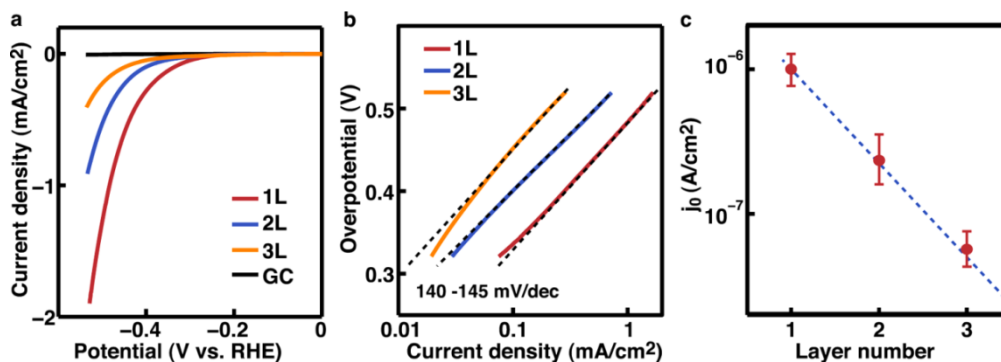


圖 1-11 二硫化鉬的層數與電催化活性之關係(a)極化曲線圖；(b)塔弗斜率曲線圖；(c)交換電流密度與層數關係。

1-2-5.4 結合碳材提升導電性

Hongjie Dai 等人¹⁵將氧化石墨烯、四硫代鉬酸鉍和聯胺溶解在二甲基甲醯胺 (DMF) 中，利用水熱法將二硫化鉬合成在石墨烯上，在反應中氧化石墨烯被還原成石墨烯，四硫代鉬酸鉍還原成二硫化鉬，從圖 1-12 中的 SEM 影像可發現沒有添加石墨烯的二硫化鉬樣品，二硫化鉬有明顯團聚的現象，而且擁有較大的粒徑。在摻雜石墨烯後可以有效的防止材料凝聚，從 SEM 影像中可以發現在石墨烯上有片狀二硫化鉬的樣貌，讓更多的活性位置暴出來。

在圖 1-13(a) 電化學的表現上，我們發現石墨烯並沒有產氫的活性，而單純二硫化鉬由於樣品嚴重聚集的原故，因此可以發現其電流密度極低。而摻雜石墨烯的複合材由於二硫化鉬均勻的分散在石墨烯上，不僅有效的降低二硫化鉬團聚的缺點之外，也大幅提升複合材的電導性，因此可以觀察到起始電位往右位移的現象。圖 1-13(b) 為各材料的塔弗曲線圖，可以觀察到二硫化鉬的塔弗斜率為 94mV/dec，在結合石墨烯後其塔弗斜率為 41mV/dec，可以得知產氫的機制屬於 Volmer-Heyrovsky。此外，在圖 1-13(c) 作者與其他文獻中二硫化鉬的催化活性做比較，發現它的複合材在當中最優越的。最後可從圖 1-13 (d) 發現此催化材經過 1000 次掃描仍維持一定的電化學活性，表示材料具有一定穩定性。

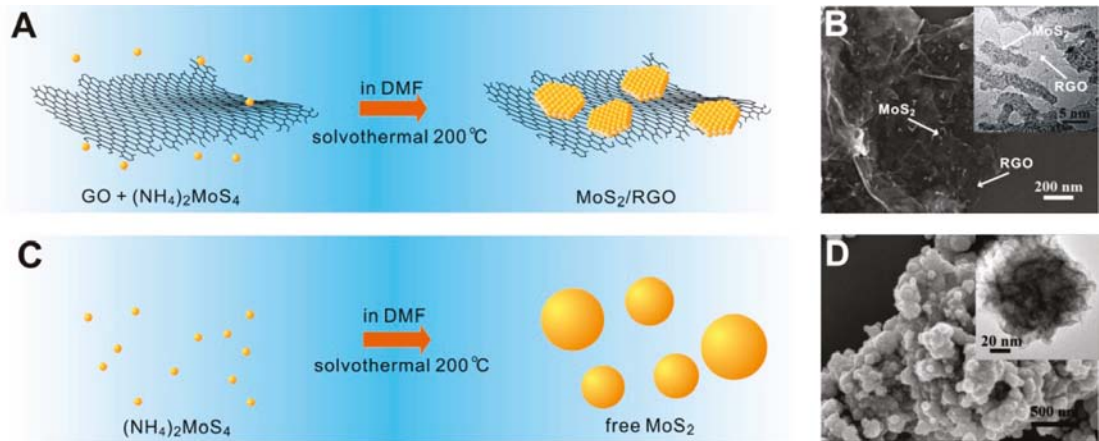


圖 1- 12 (a) 二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的合成反應示意圖 (b) 二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的 TEM 圖像 (c) 二硫化鉬奈米微粒的合成反應示意圖 (d) 二硫化鉬奈米微粒的 TEM 圖像。

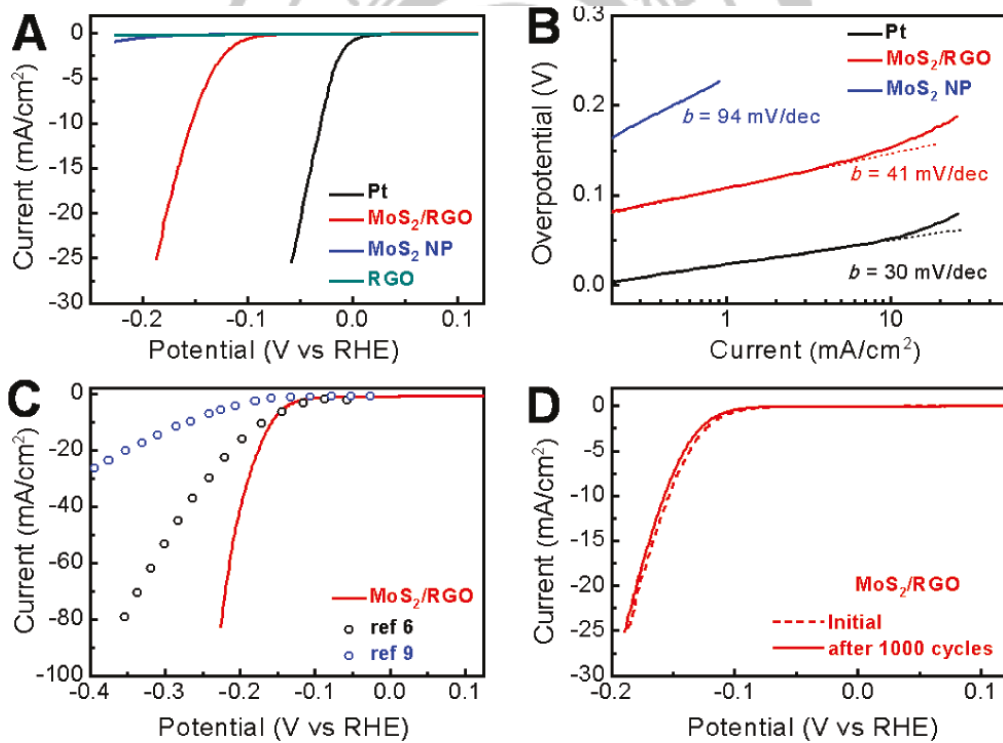


圖 1- 13 (a) 各種材料的催化活性比較 (b) 各種材料的塔弗曲線 (c) 此催化材與其他文獻的比較 (d) 此催化材的穩定性測試。

1-2-5.5 摻入金屬離子提升催化活性

在先前研究中我們得知二硫化鉬的產氫活性位置在於其邊緣的位置，根據密度泛函理論(DFT)計算，硫[1110]的邊緣對於氫原子的吸附自由能 ΔG_{H^*} 為0.18eV，而鉬[1010]的邊緣對於吸附氫原子的自由能 ΔG_{H^*} 經由計算得知為0.08eV，從 ΔG_{H^*} 的數值我們可以發現二硫化鉬主要的活性位置在於鉬[1010]的邊緣。

為了改善二硫化鉬的催化活性，Hu等人¹⁶透過鈷離子的摻雜來改變半導體能隙的結構，藉此來調整氫原子在硫[1110]邊緣吸附能，經由計算得知 ΔG_{H^*} 從原本的0.18eV降低至0.1eV，圖1-14為其示意圖。此外，二硫化鎢的結構與二硫化鉬類似，同時也具有電化學產氫活性，經過密度泛函理論計算，鎢邊緣的 ΔG_{H^*} 為0.22eV，硫邊緣的 ΔG_{H^*} 也為0.22eV，在摻入鈷後硫的 ΔG_{H^*} 會降到0.07eV，這說明了金屬的摻雜可以是材料更利於氫原子的脫附，進一步可以從電化學產氫實驗的結果來驗證理論的計算。

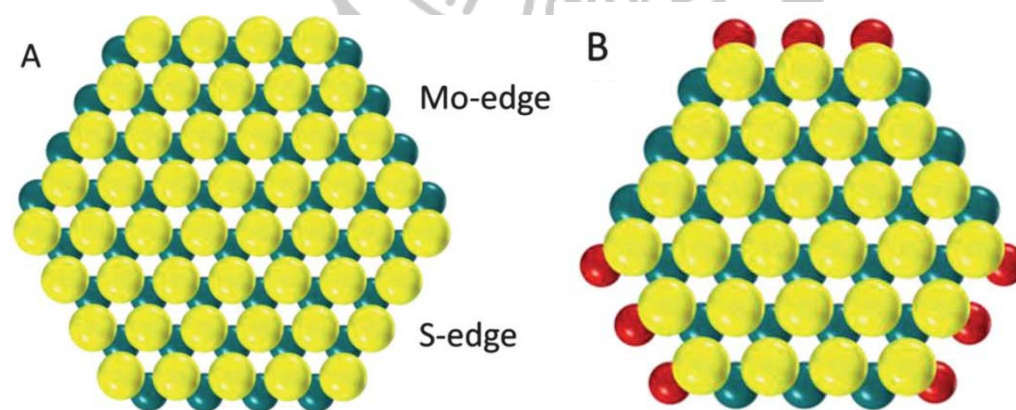


圖 1- 14 (a)二硫化鉬六方堆積結構 (b)鈷摻入二硫化鉬。

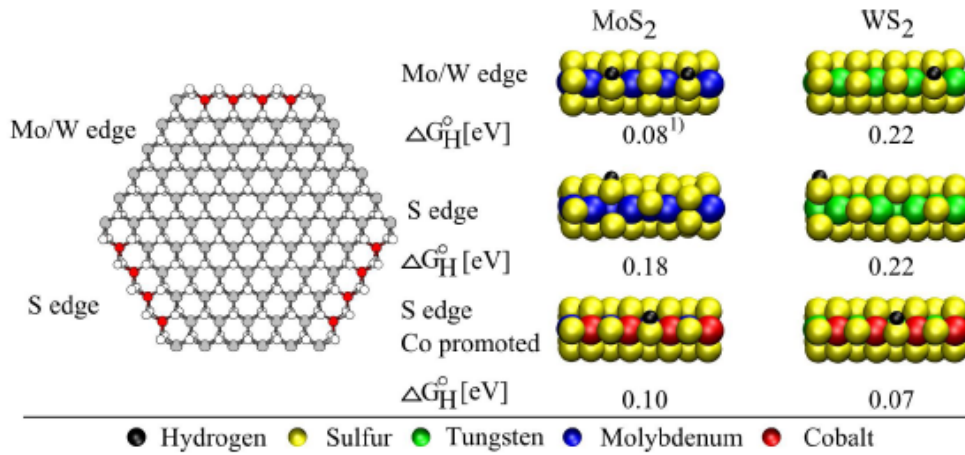


圖 1- 15 二硫化鉬與二硫化鎢之鉬、鎢和硫邊緣在摻雜鈷離子前後 ΔG_H^0 。

另外，作者進一步研究摻雜不同金屬離子的產氫活性。分別在電鍍液中加入鐵、鈷和鎳等離子，在電鍍時這些離子會同時被摻雜在硫化鉬的薄膜中，從圖 1-16(a)可以觀察到起始電位往右位移，表示鈷金屬的摻雜可以提升產氫活性，後續在鍍液中調整鈷離子與鉬的莫耳數比例，其催化活性也有所差異，其中鈷金屬離子對鉬的最佳比例為1:3。圖1-16 (b)顯示出不同離子其催化活性表現也不盡相同，其中以摻入鈷的硫化鉬催化活性最佳。

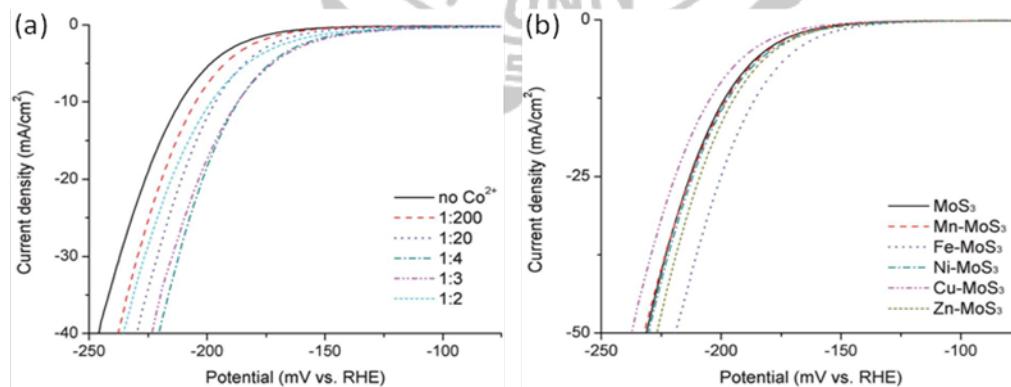


圖 1- 16 (a)不同比例鈷對硫化鉬的催化產氫比較 (b)不同金屬離子對硫化鉬的催化產氫比較。

1-3 光催化水解反應

1-3-1 光化學反應

光催化反應是利用光觸媒將光能轉換成化學能間接地進行氧化或還原的化學反應。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^{17,18}、污染物分解^{19,20}以及分解水等^{21,22}，根據催化劑與反應物之相界的不同可以區分為兩類：

1. 均相光催化反應 (Homogeneous photocatalysis)

指催化劑與反應物存在於共同的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的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是隸屬於催化反應中的固-液反應。

在光化學反應中，光催化水解產氫是隸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光照射，價帶的電子被激發後躍遷至傳導帶，導致電子-電洞對的分離，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和還原反應^{23,24}如圖 1- 17。

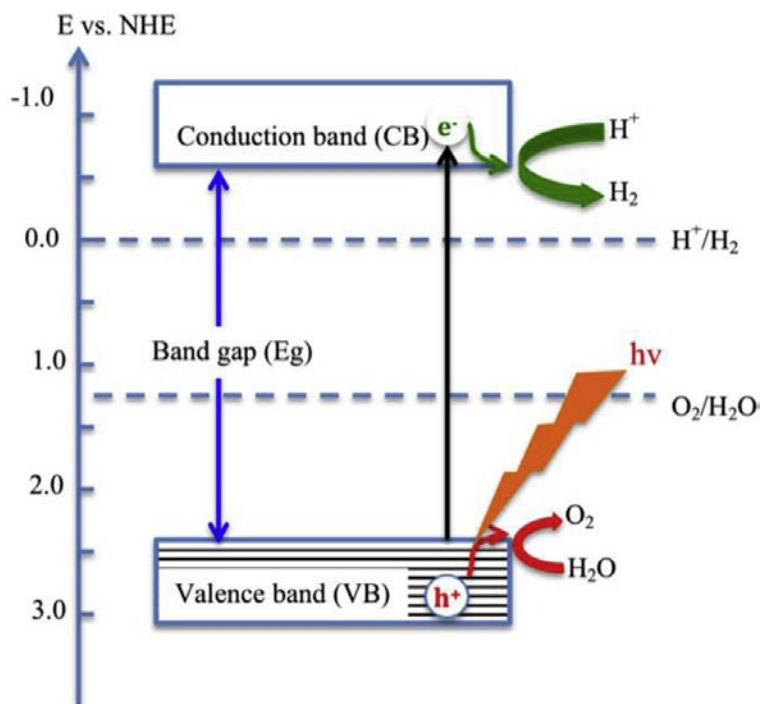


圖 1- 17 光催化水解反應原理示意圖。

1-3-2 光觸媒

光觸媒是一種能將光子轉換變成載流子的半導體材料，常見的光觸媒可分為金屬氧化物、金屬硫化物，以及有機分子這三大類²⁵，不同半導體有著不同的能帶間隙，藉由光能量公式(式 1- 1)帶入固態材料的最大吸收波長即可以計算求得半導體的能隙大小，若能夠計算出觸媒價帶與導帶在電位能勢上的位置，就能夠善加利用這些觸媒進行合適的氧化還原反應。

$$E_g = hc / \lambda \quad (\text{式 1- 1})$$

其中 E_g : 能隙 (eV)

h : 普朗克常數, 6.63×10^{-34} (J s)

c : 真空中之光速, 3×10^8 (m/s)

λ : 最大吸收波長 (nm)

圖 1- 18 為不同半導體材料的能帶位能對應 H^+ 與 O_2 的還原電位的示意圖，當半導體的導帶位能高於 H^+ 的還原電位才有機會做為光催化產氫的電極材料，如硫化鎘、硫化鋅與二氧化鈦等²⁶；或者半導體的價帶位能低於 O_2 的還原電位才有機會做為光催化產氧的材料，如三氧化鎢與三氧化二鐵等。但大多數半導體的能隙僅能匹配水的氧化或還原半反應，很少有能隙大於 1.23 V 的觸媒可以同時進行水的氧化與還原反應，因此許多研究常會添加犧牲劑與助催化劑來協助光催化水解反應。

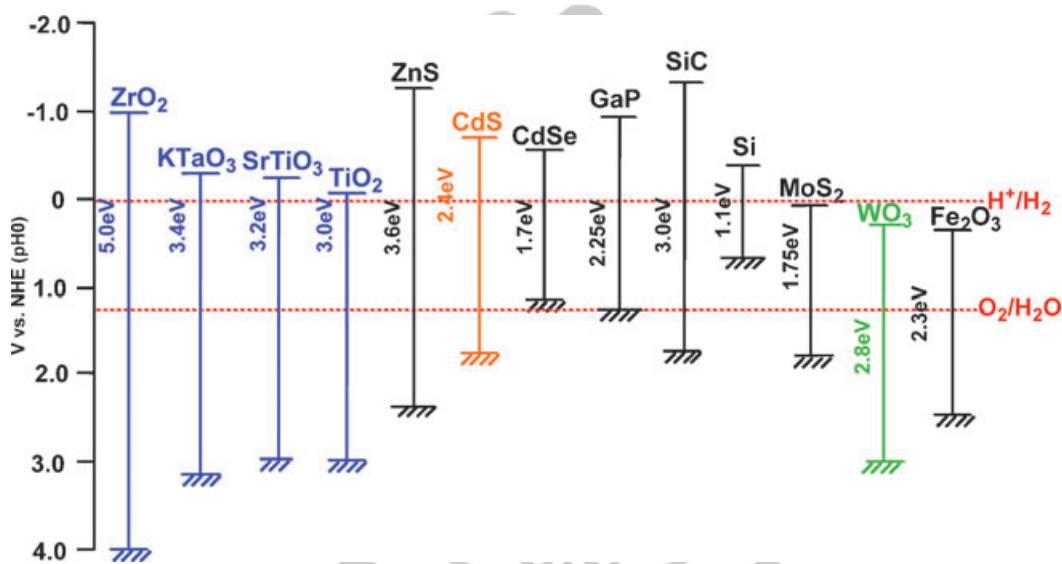


圖 1- 18 不同半導體能隙與還原電位圖²⁶。

1-3-3 染料敏化光催化產氫

基本的染料敏化光催化反應系統必須包含染料、催化劑，以及犧牲試劑這三個角色。其中催化劑為輔助的角色，可以降低反應的活化能，其本身並不會參與系統發生氧化或還原反應。而犧牲劑則是提供電子給染料進行還原形成一個氧化還原的迴路。以 Gongxuan Lu 等人²⁷的研究為例，作者使用 Eosin Y 做為光敏劑，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

這個催化劑的導帶上，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 1- 19 為染敏 MoS₂/RGO 光催化產氫示意圖。

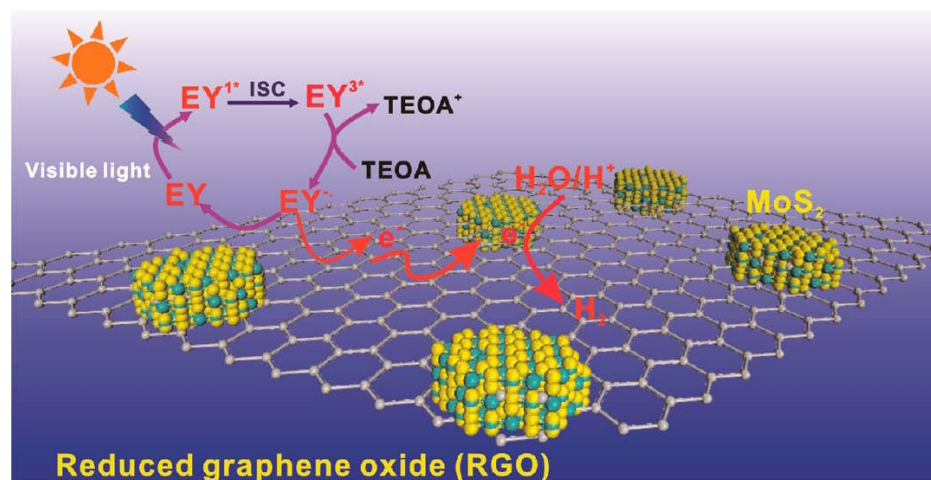


圖 1- 19 染敏 MoS₂/RGO 光催化產氫示意圖。

下表格整理了近五年染料敏化光催化產氫相關文獻整理及其產氫的效率，我們可以發現具有犧牲劑的系統其光催化產氫的效率皆落在數百個微莫爾的氫氣含量。而其中與本論文研究材料類似的文獻會以粗體標示進而與我們的結果做一個比較。

表 1- 2 近年染料敏化應用於光催化水解產氫之相關文獻

染料	催化劑	光源	犧牲劑	產氫效率	引用文獻
Zn-tri-PcNc	g-C ₃ N ₄ /Pt	300W Xe >420nm	ethanol	233.8umol/h	Tianyou Peng et al. ²⁸
ErY	NiS₂	300W Xe >420nm	TEOA	3.7mmol/h/g	Kazuhiko Maeda et al.²⁹
[Ir(pyb) ₂ (bpy)]	MoS _x C _y	300W Xe	TEOA	19mmol/h/g	Huan Pang et al. ³⁰
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	MoS ₂ /RGO	300W Xe		2mmol/h/g	
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	MoS ₂ /N-RGO	100W Xe		10.8mmol/h/g	

[Ru(bpy) ₃] ²⁺	MoS ₂	100W Xe		26mmol/h/g	
EY	MoS ₂ /RGO	300W Xe	TEOA	83.8umol/h/0.02 g	R. Rao et al. ³¹
ErY	NiS	300W Xe	TEOA	262.5umol/h/0.1 g	Gongxuan Lu et al. ²⁷
Eosin Y	RGO/Pt	300W Tn	TEOA	150umol/10h	Zhang Wei et al. ³²
ErY	Ni ₃ S ₂ /CNT	300W Xe >420nm	TEOA	5.32mmol/h/g	Shixiong Min et al. ³³
Eosin Y	graphene/Pt	300W Xe >420nm	TEA	5.8mmol/h/g	Xiong Wen Lou et al. ³⁴

1-3-4 觸媒發展近況與活性優化

然而目前光催化劑仍有許多缺點，如材料的能隙太寬，需要吸收紫外光才能激發電子電洞分離、或是較高的載子結合率、導電性差等性質，這些因素皆會限制觸媒的光電轉換效率。另外，從圖 1-20 太陽光的能量主要集中於可見光的波段且在可見光波段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的波段才能達到較佳的光電轉換效率。

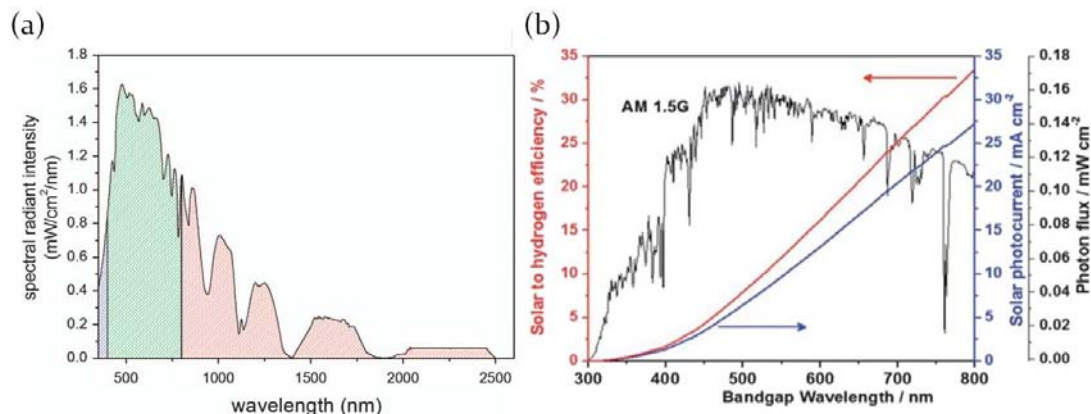


圖 1-20 (a)太陽光在各波長的光強度；(b)在 AM1.5G(100mW/cm²)照射下之理論光電流效率³⁵。

1-3-4-1 異原子摻雜 (Doping)

異原子的摻雜為最常使用來優化光催化效率的方法之一^{36, 37}。在太陽光頻譜中光子密度最高的範圍為可見光波段，透過異原子的加入可以在半導體的能隙中創造一個能階，這個能階位置依賴摻雜原子為電子予體或是受體，但皆在半導體中創造一個較短的能隙，使材料能夠利用可見光波段的光源。使觸媒提高對於可見光的利用，進而提升光催化效率，如圖 1- 21 所示。

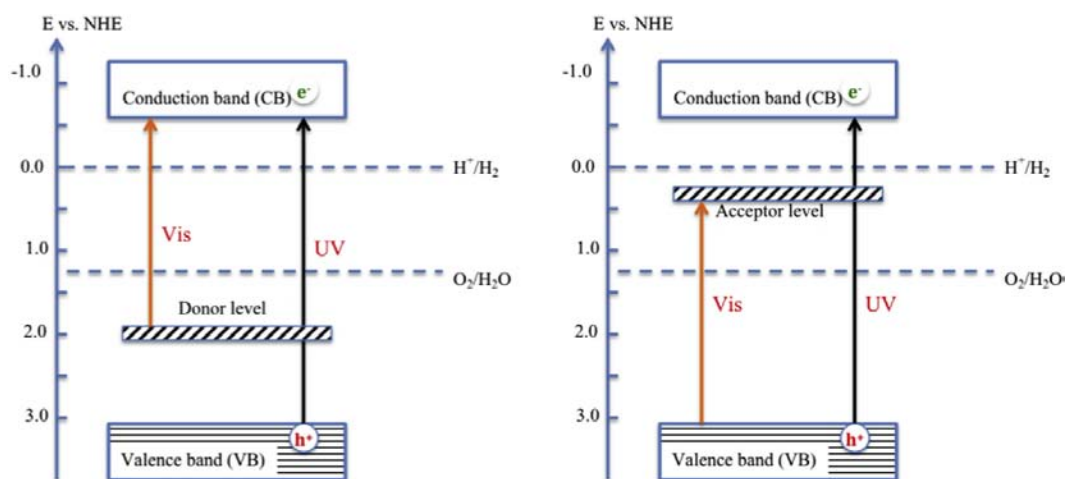


圖 1- 21 異原子摻雜半導體之能階圖。

1-3-4-2 量子點的修飾 (Quantum dot sensitization)

量子點修飾屬於敏化裡的一個環節，通過調整粒子的大小、消光係數來控制觸媒的能隙，皆能使量子點修飾達到一個優化的效果。硫化鎘通常具有較窄的能隙且可以吸收可見光，因此經常廣泛的應用於敏化能隙較大的半導體，使之有可見光的活性。例如：Hong Jin Fan 等人³⁸結合了硫化鎘與二氧化鈦，而二氧化鈦是眾所皆知的光觸媒，可以吸收紫外光波段的光造成電子電洞分離，在此作者使用具有可見光活性的硫化鎘進行修飾，形成異質結構後除了能夠增加可見光部分光子的吸收外，亦能促進界面間電荷的轉移，並有效的降低電荷復合機率。

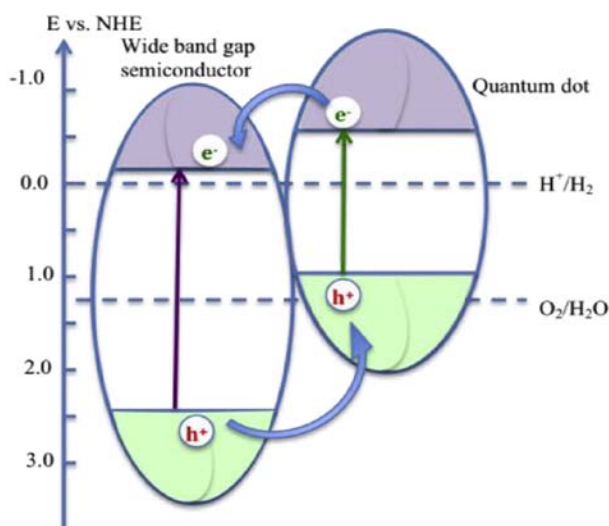


圖 1- 22 量子點修飾光觸媒之示意圖²⁴。

1-3-4-3 改善電荷遷移率

在一般情況下，半導體的電荷會受限於自身粒子的特性，電荷在遷移至表面的過程中會有所損耗，因此必須要設法降低電子電洞的結合率、縮短電荷至表面活性位點的距離。Zhiqun Lin 等人³⁹把鈇金屬修飾於二氧化鈦微陣列表面，由於鈇金屬對於氫原子的吸附自由能在 0 eV 附近，因此可以做為一個位點供給光化學反應的進行，並可以有效的減少觸媒的電荷復合率。另外 Fanke Meng 及 Daeyeon Lee 等人^{40,41}則是結合了石墨烯或奈米碳管等碳材，當觸媒受激光照射後產生的電子會引導至導電的碳材上，這不僅可以增強電子電洞的分離並有效的減少電荷結合之外，也讓觸媒活性大幅提升。

1-3-5 利用表面電漿子共振效應來增強光催化反應

當金屬奈米粒子受到與其具有相同共振波長的激光照射時，會誘導金屬奈米粒子的電漿子進行振盪，而這個現象又稱為金屬的表面電漿共振效應。通過改變奈米粒子的形狀、大小以及介電環境皆會影響奈米粒子表面電漿共振的結果^{42,43}。目前已有許多文獻利用金屬的表面電漿共振效應增強光催化反應，而其增強

光催化活性的機制有諸多解釋方式，最常見的為電荷轉移、局部電場增強以及光的散射三大類。

電荷轉移的機制首次於 2005 年被 Tatsuma 團隊⁴⁴提出，這個機制類似於染料敏化系統，作者將金屬奈米粒子修飾於二氧化鈦薄膜上，並在可見光照射下光電轉換效率有明顯的增強。在此，作者解釋金屬的表面電漿共振會使電子游離於金屬的表面，當這些電子做簡諧振盪時，部分高能電子足以跨越金屬與半導體界面的蕭基能障而轉移至二氧化鈦的導帶，進一步增強光催化反應。圖 1-23 為電荷轉移機制示意圖，這個機制除了用於光催化水解反應之外，亦有其他團隊使用這個機制來解釋光催化水解⁴⁵、甲基橙的降解⁴⁶以及甲醛的氧化等⁴⁷。

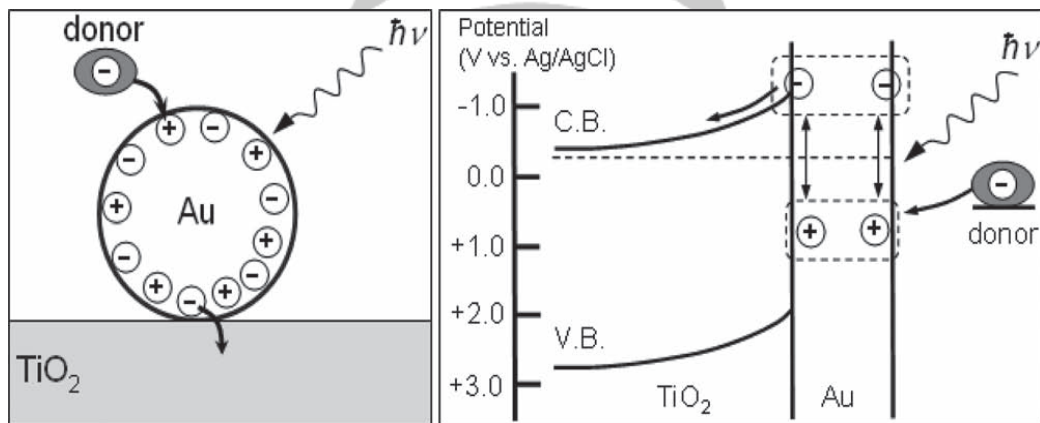


圖 1-23 電漿子之電荷轉移機制示意圖。

Ming-Yong Han 等人⁴⁸將 50nm 的金奈米粒子分散於異丙醇中，藉由水熱合成法控制不同的比例合出 core shell 與 Janus 兩種不同型態的結構。如圖 1-24 中(a-b)穿透式電子顯微鏡 (TEM)，灰色顆粒為 TiO_2 奈米粒子，黑色為 $\text{Au}_{50\text{nm}}$ 奈米粒子。圖 1-24 中(c-d)可以看到因為折射率和溶液中的介電環境改變有紅位移的現象發生。另外，從圖 1-25 可以發現單純金奈米粒子並沒有光催化活性，而且未定型的二氧化鈦光催化效率微乎其微，在結合金奈米粒子形成 Au/TiO_2 複合材後，由於金奈米粒子的局部表面電漿共振效應，增加了在特定吸收波長範圍的吸光率達到聚光的效果，在加上金奈米粒子可以作為電子-電洞分離時的電

子移動介質或是自身電子-電洞分離再將電子傳遞給 TiO_2 進行光催化反應⁴⁸，來增加光催化產氫效率，圖 1- 26 為電漿增強光催化產氫的機制圖。

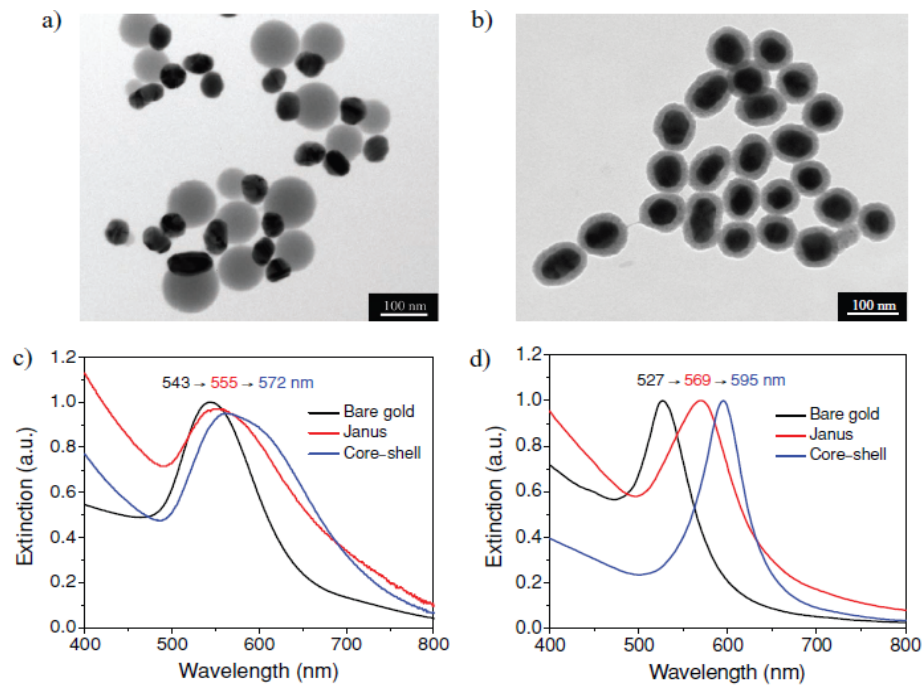


圖 1- 24 (a) Janus 和 (b) core-shell 的 $\text{Au}_{50\text{nm}}-\text{TiO}_2$ 奈米結構的 TEM 圖，(c) 在異丙醇溶液下的 UV-vis 吸收圖譜，(d) 理論計算模擬圖⁴⁸。

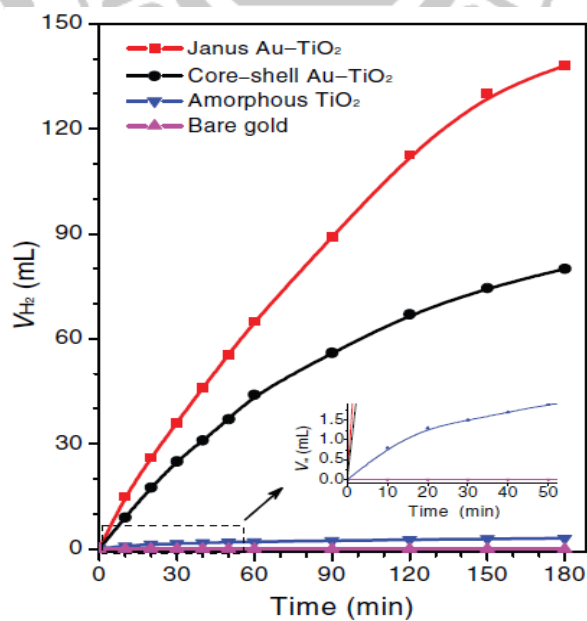


圖 1- 25 時間對產氫體積作圖；紫色為裸金，藍色為未定型 TiO_2 ，黑色為 Core-shell $\text{Au}-\text{TiO}_2$ ，紅色為 Janus $\text{Au}-\text{TiO}_2$ ⁴⁸。

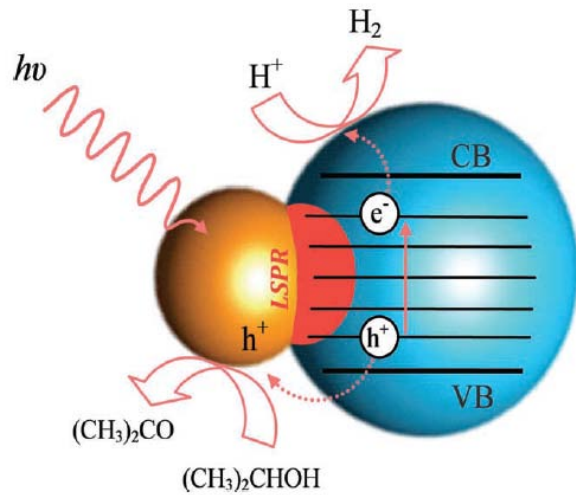


圖 1- 26 模擬 Janus Au-TiO₂ 奈米結構在有 LSPR 情況下，照光產氫示意圖⁴⁸。

Suljo Linic 等人⁴⁹ 提出散射機理解釋光催化效率的增強，在此金屬奈米粒子類似於一面鏡子，藉由表面電漿共振可以延長光子在觸媒表面的路徑，大幅的提升光子的利用。另外作者整理類似的文獻並發現奈米粒子尺寸大於 50 nm 時，由於具有較大的散射效率，因此大幅提高光的吸收使光催化效率明顯的提升。

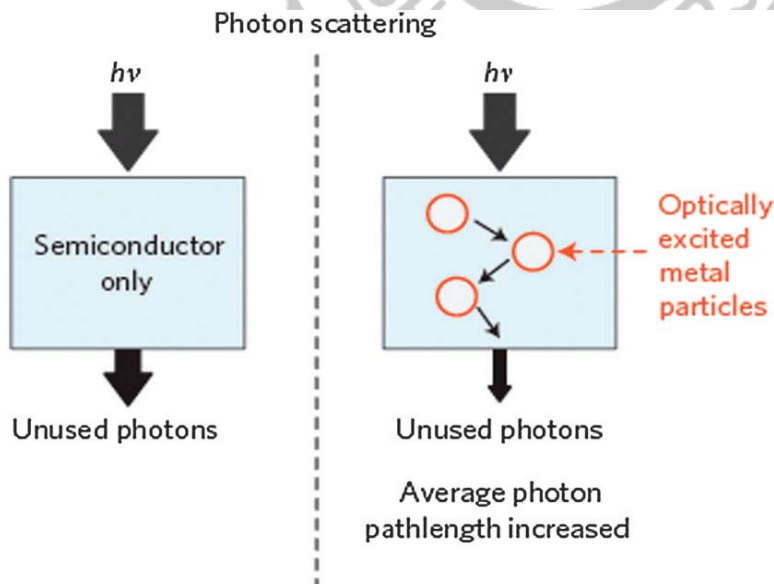


圖 1- 27 散射機理示意圖。

1-4 實驗動機與目的

氫能源發展涵蓋了製造、儲存、運輸以及燃料電池技術等層面，其中如何有效率獲得便宜以及大量的氫氣才能快速推動氫能源成為新的替代性能源。在第一章節回顧文獻，我們得知產氫催化活性與溶液跟材料介面間的表面積有關，表面積越大催化材的活性位置則是越多，故催化活性會更好。因此有許多研究開始針對設計一些具有高表面積的催化材，像是多孔性的材料、奈米花，或者是未定型的材料。另外，結合碳材可以降低奈米材料的聚集，更能提高複合材的導電性。鑒於上述理由，在本研究的第三個章節，我們透過簡易的水熱合成方法，使用 SDS 做為軟模板來合成中空二硫化鉬複合碳球，由於中空複合材具有高的比表面積，可以提供更多的活性位置進行產氫反應，因此我們預期在電催化產氫上會有優異的表現。在第四個章節，我們使用價格低廉的硫化鎳做為催化材，透過金屬的表面電漿共振產生的局部電場增強效應，以少量的金奈米粒子修飾，來提升 ErY 對於可見光波段光子的量子效率，進而增強光催化產氫的活性。

第 2 章 實驗藥品、鑑定儀器及實驗方法

2-1 鑑定儀器

2-1-1 X 光繞射分析儀

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，可以鑑別觸媒的晶型。本研究使用儀器的型號為 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 10-70 deg，掃速 2 deg/min，掃描後利用資料庫的圖譜比對鑑別材料的晶體結構。另外，可以藉由 Scherrer formula 來估算材料的粒徑大小。

$$\text{Scherrer formula: } D = 0.94 \lambda / B \cos \theta \quad (\text{式 2-1})$$

D：平均粒徑大小(A)

B：繞射峰之半高寬(radian)

θ ：布拉格繞射角(Bragg angle)

λ ：X-ray 的波長(1.54056)

2-1-2 拉曼光譜儀

不同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 50 x 的接物鏡聚焦。

2-1-3 穿透式電子顯微鏡

本研究使用的是場發穿透式電子顯微鏡 JEOL JEL-2100，原理是從陰極施加一個加速電壓 200kV 來發射電子，將電子束聚集到非常薄的樣品上，當電子束與樣品中原子碰撞後會改變方向產生立體角的散射形成明暗不同的影像，藉此可以觀察到樣品表面形貌，並透過能量色散 X 光射線光譜對觸媒粉末進行微區元素定性及半定量分析。

2-1-4 紫外/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（公式 2-2），這個性質可用來做定量分析。

$$A = \epsilon bc \quad (\text{式 2-2})$$

其中：A 為吸收度

ϵ 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

2-1-5 紫外可見光漫反射光譜儀

不同材料具有不同的性質，因此在特定波長下會有不同的反射率，進而出現不同的反射角度。而此儀器利用這個特性，使用雙光束來區分反射的程度其中包含參考光源及樣品光源，藉由偵測器測出相對的差異。

2-1-6 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 μm 的鋁鈹，解析度為 20 meV ~ 8 eV，誤差範圍 0.02~2.0 %。

2-1-7 電漿耦合質譜儀

本實驗使用 Perkin Elmer SCIEX ELAN 5000，感應耦合電漿質譜儀是一種多元素分析技術，待測樣品以酸性水溶液霧化 (Nebulize) 或固態剝蝕 (Ablation)、氣化 (Vaporization) 方式，導入高溫氫氣電漿，產生的離子，抽入真空系統，經過質量分析器和離子偵測器，由質荷比和離子數分別確認元素，定量濃度。

2-2 實驗裝置

2-2-1 恆電位儀

使用 AUTOLAB 公司的恆電位儀 (PGSTAT 128N)，它是電化學實驗量測上的重要儀器，具多種測量功能其中包括循環伏安法、線性伏安法、計時電位法以及交流阻抗測試。

2-2-2 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，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 燈與光通範圍為 400-700nm 的濾鏡來進行光催化產氫實驗。

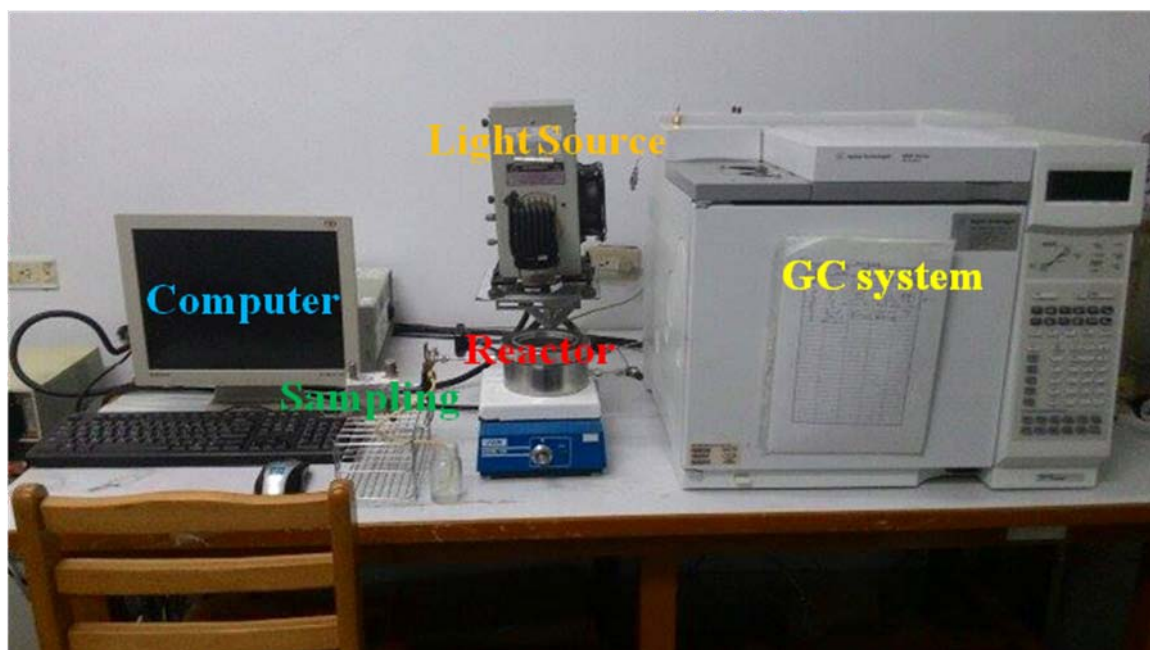


圖 2- 1 光催化反應系統圖。

2-2-3 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組流過不同的氣體，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。

2-3 實驗條件與材料製備

2-3-1 電催化材料的製備

2-3-1.1 二硫化鉬的合成

取 48 mg(0.23 mmol)鉬酸鈉、130 mg(1.07 mmol)半胱氨酸溶於 16 ml 水溶液中，接著超音波震盪 20 分鐘後，置入水熱釜中 180 °C 下反應 24 小時。冷卻至室溫後用水與乙醇抽氣過濾，並在真空烘箱中 60 °C 乾燥 12 小時。

2-3-1.2 中空碳球的合成

取 46 mg(10 mM)十二烷基硫酸鈉於 16 ml 的水溶液中，加入 95 mg(0.52 mmol)的葡萄糖，超音波震盪 20 分鐘後加入 1 ml 的氨水，置入水熱釜中 180 °C 下反應 24 小時。冷卻至室溫後用水與乙醇抽氣過濾，並在真空烘箱中 60 °C 乾燥 12 小時。

2-3-1.3 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的合成

依序取 46 mg(10 mM)十二烷基硫酸鈉、48 mg(0.23 mmol)鉬酸鈉、130 mg(1.07 mmol)半胱氨酸、95 mg(0.52 mmol)葡萄糖於 16 ml 的水溶液中，超音波震盪 20 分鐘後加入 1 ml 的氨水，置入水熱釜中 180 °C 下反應 24 小時。冷卻至室溫後用水與乙醇抽氣過濾，並在真空烘箱中 60 °C 乾燥 12 小時。

2-3-1.4 電極的製備

取 1 mg 的催化材加入 1 ml 的乙醇中並加入 8 ul 5wt%的 Nafion，超音波震盪 10 分鐘配製每 1 毫升含有 1 毫克的樣品分散液，使用微量滴管將分散的溶液滴在面積為 0.196cm²的銀電極上，加熱使乙醇蒸發，並控制每片銀電極上的樣品量為 50ug 來進行電化學測試。

2-3-2 光催化材料的製備

2-3-2-1 多壁碳奈米管的酸化

取市售的多壁奈米碳管 0.5 g 加入 100ml 濃硝酸中，以 120 °C 迴流反應 12 小時後，加水稀釋，過濾洗淨，使多壁奈米碳管表面帶有含氧官能團，以利奈米粒子的吸附。

2-3-2-2 合成金奈米粒子

取 0.5 M 的四氯金酸水合物 10 ul 加入 10 ml 的去離子水中，在 90 °C 下預熱 2 分鐘後加入 5 當量數的檸檬酸鈉做為還原劑(0.085M 的檸檬酸鈉 387ul)，以 120rpm 的轉速攪拌反應 10 分鐘後降至室溫，得到濃度 0.5 mM 的膠體金懸浮液，並置於 4°C 冰箱中保存。

2-2-2-3 製備硫化鎳碳奈米管複合材

取 8 mg 酸處理的 MWCNT 於 9 ml 的乙醇與 1ml 的去離子水中，依序加入 192 mg(0.81 mmol)氯化鎳水合物、76 mg(1 mmol)硫脲與 90 mg(0.5 mmol)葡萄糖，超聲波震盪 20 分鐘後加入 1 ml 的氨水，置入水熱釜中 180 °C 下反應 12 小時，降至室溫後使用水及乙醇抽氣過濾，再放置 60 °C 真空烘箱中乾燥 12 小時。

$$\text{Ni}_3\text{S}_2 \text{ wt\% in the composite} = \frac{\text{Mc} - \text{Mm}}{\text{Mc}} \times 100\%$$

其中，Mc 為合成後複合材的重量

Mm 為多壁碳奈米管的重量

2-2-2-4 金修飾硫化鎳碳奈米管複合材

從金膠體液中取不同體積 1ml、5ml、10ml，用 15000rpm 離心 15 分鐘將金膠體溶液濃縮成 1ml 的分散液。

取 8 mg 酸處理的 MWCNT 於 9 ml 的乙醇與 1ml 預濃縮的金溶液中，依序加入 192 mg(0.81 mmol)氯化鎳水合物、76 mg(1 mmol)硫脲、90 mg(0.5 mmol)葡萄糖與不同含量的金懸浮液，超聲波震盪 20 分鐘後加入 1 ml 的氨水，置入水熱釜中 180 °C 下反應 12 小時，降至室溫後使用水及乙醇抽氣過濾，再放置 60 °C 真空烘箱中乾燥 12 小時。

金在複合材之理論附載量：

$$\text{Au wt\%} = (C_i \times V \times M_i) / W \times 100\%$$

其中：C_i 為四氯金酸溶液濃度

V 為取的體積

M_i 為金的原子量

W 為複合材的總重

表 2- 1 金的體積與對應之理論附載量。

金膠體體積 [ml]	理論附載量 [wt %]
1	0.1
5	0.5
10	1.0

2-2-2-5 光催化實驗簡述

取 20 mg 的催化材與 26 mg(0.4mM)的 ErY 於 15 vol% 100 ml 的 TEOA 水溶液中，再使用超音波震盪 20 分鐘使之分散均勻，使用鹽酸調整溶液之 pH 值。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，再進行光催化實驗。

2-4 氫氣的分析

2-4-1 氫氣的定性分析

我們使用表 2- 2 的氣體分析方法，用 1ml 的氣密針取 0.2ml 的氫氣，從圖 2- 1 可以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。

表 2- 2 氫氣 GC 之分析條件。

分析方法檔名：20140812.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

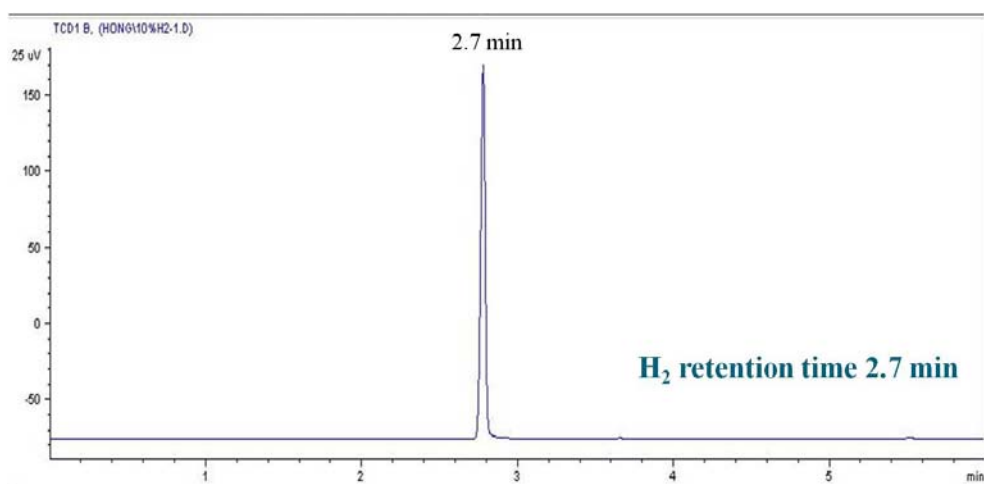


圖 2- 1 氫氣的定性分析圖。

2-4-2 氫氣的定量分析

從 1200ppm、3200ppm 以及 100000ppm 三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爾數，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 2-3 的計算才是本實驗催化材的產氫莫爾數。

$$\text{反應槽中的氫氣莫耳數} = A \times \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{式 2- 3})$$

其中：A 為實驗面積經過檢量線換算之氫氣莫爾數

V_1 為反應腔體扣除反應槽的體積為 0.6L

V_2 為本實驗抽取氣體的體積 0.2ml

表 2- 3 氫氣注射體積之濃度對應面積關係。

氣體濃度	注射量 (ml)	氫氣 (umol)	平均面積
1200 ppm	0.05	0.002452	26.5
	0.1	0.004905	57
	0.2	0.009810	107.6
	0.4	0.019619	190.2
3200 ppm	0.2	0.026159	264.7
	0.4	0.052318	504.4
	0.6	0.078477	766.6
	0.8	0.104636	988
	1.0	0.130795	1209.5
100000 ppm	0.05	0.204367	1786.1
	0.075	0.306550	2672.6
	0.1	0.408734	3572.9

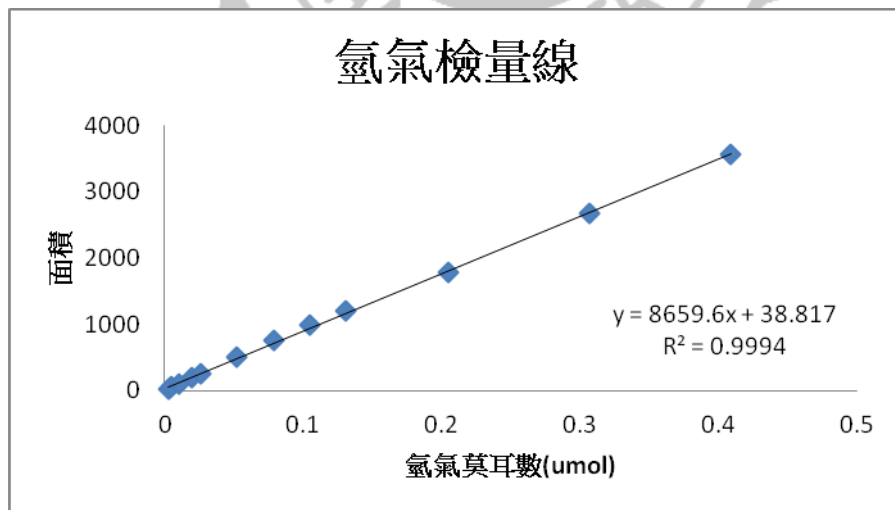


圖 2- 2 氫氣濃度之檢量曲線。

2-5 觸媒活性的評估

2-5-1 電催化材之活性評估

2-5-1-1 塔弗方程式

塔弗方程式用於評估催化材之催化活性表現，當施加一過電位與其產生的還原電流的關係式可以塔弗方程式表示，定義如下：

$$j = j_0 e^{-\eta/b} \quad (\text{式 2- 4})$$

其中 j ：電流密度

j_0 ：交換電流密度

η ：過電位

b ：塔弗斜率

理想的催化材在施加小的過電位的情況下即會產生較大的電流密度，因此根據式中，理想的催化材應有越低的塔弗斜率和越大的交換電流密度值。另外塔弗斜率值的大小與催化材的反應機制有關，若反應機制經由Volmer-Tafel過程，其理論的塔弗斜率值為29 mV/dec；若反應機制經由Volmer-Heyrovsky過程，其理論塔弗斜率值為38 mV/dec，如果Volmer reaction是反應速率決定步驟，則塔弗斜率值為116 mV/dec。因此可藉由實驗結果得知產氫反應機制，就以目前所知，Pt的塔弗斜率值為29 mV/dec，以非Pt等貴重金屬的催化材的塔弗斜率值最低為39 mV/dec。

2-5-1-2 交換電流密度

在電極反應處於平衡時，電極上的氧化反應速率等於還原反應速率，處於一個動態平衡時的反應速率叫做交換反應速率，相對應兩個反應方向進行的陽極反應和陰極反應的電流密度絕對值叫交換電流密度(j_0)，與電極材料本身的電催化特性和電極表面性質有關。

2-5-2 光催化材之活性評估

量子效率 (Quantum efficiency, QE)

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 COHERENT 手持式光度測量儀，量測裝有 400-700nm 濾鏡的 300W 氙燈在 520nm 波段下的照度取五點平均值為 0.122 (W/cm^2)，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。

$$\begin{aligned} \text{QE (\%)} &= \frac{\text{Number of reacted electrons}}{\text{Number of incident photons}} \times 100 \% && \text{(式 2- 4)} \\ &= \frac{n \times 2}{0.005I \times t \times S} \times 100 \% \end{aligned}$$

其中 n 為產氫速率，單位為 $mmol/h$

I 為光度計量測之照度，單位為 W/cm^2

t 為照光時間，單位為 h

S 為有效照光面積： $50.24cm^2$

($1 W/cm^2 = 0.005mmol/cm^2 s \quad \text{photon}$)

第 3 章 二硫化鉬/未定型碳複合中空球應用於 電化學產氫的催化劑

3-1 複合材料結構鑑定

圖 3- 1 為二硫化鉬碳複合材的 SEM 及 TEM 圖像，從圖 3- 1(a)可以發現二硫化鉬以片狀皺摺的型式呈現出一顆奈米花狀的結構，在圖 3- 1(b)-(c)TEM 圖像可以觀察到二硫化鉬是以片狀結構插層在碳球的表面，對照 SEM 影像可以觀察到複合材表面裸露出許多二硫化鉬的邊緣，圖中的小插圖為奈米碳球的粒徑分布，經過計算此複合材的平均球徑為 $1.07 \mu\text{m}$ ，圖 3- 1(d)是 HRTEM 影像圖可以觀察到二硫化鉬的晶格間距為 0.63 nm ，相當於二硫化鉬的(002)晶面。另外，從能量色散 X-射線光譜分析(見圖 3- 1(h))可以確認複合材的組成為 MoS_2 ，圖 3- 1(e)-(g)為各個元素分布圖，其中碳元素在球體中央較為稀疏，鉬和硫這兩個元素分布與碳元素相似，主要分布於球體的表面，因此可以進一步的確認該複合材為中空的結構。

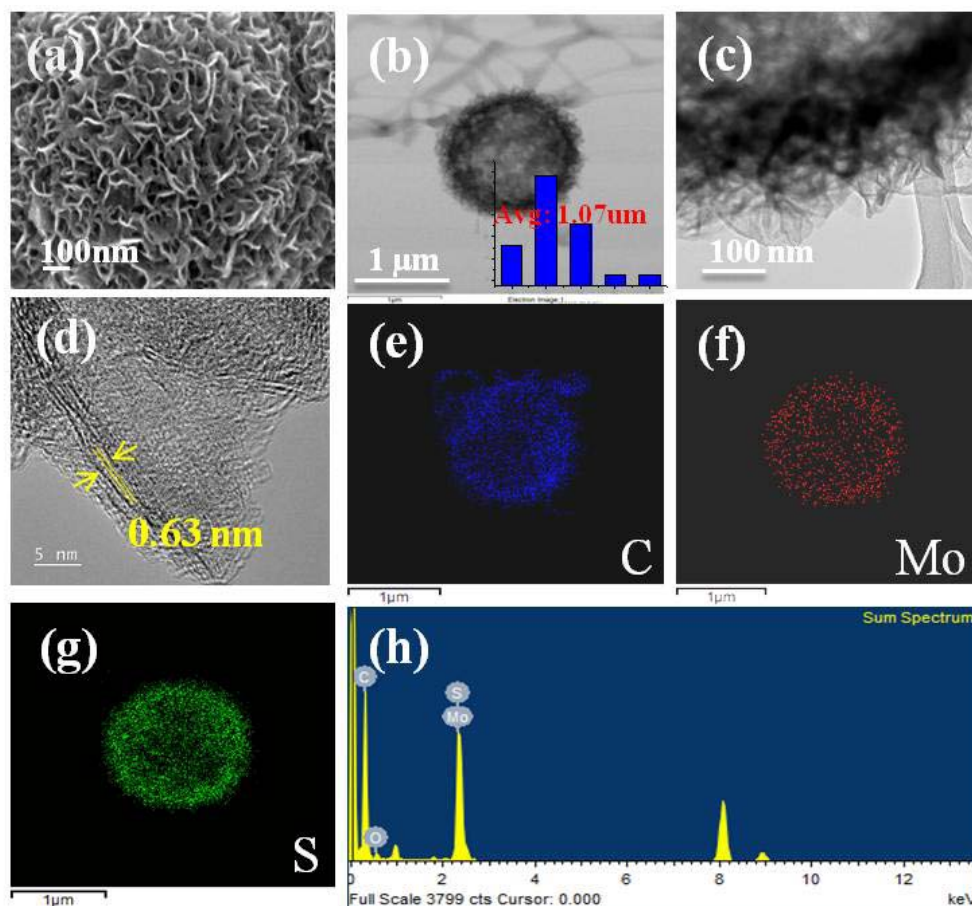


圖 3-1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的(a)SEM 影像圖；(b)(c)TEM 影像圖；(d) HRTEM 影像圖；
(e)-(g)分別為碳、鉬與硫元素的 EDS 圖譜；(h)EDS 全譜。

3-2 複合材組成鑑定

圖 3-2 為二硫化鉬/未定型碳複合中空球之鉬、硫和碳原子的 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy XPS)，從圖 3-2(a)和圖 3-3 的能量色散 X 射線光譜(Energy dispersive spectrometry EDS)的全譜中得知此樣品的組成元素包含鉬、硫、碳和氧這幾種元素。在圖 3-2(b)的碳譜中我們經由軟體分析碳原子的 1s 波峰是由五支訊號擬合(fitting)而成，其中在 284.6eV 主峰的位置是以 sp^2 混成的碳原子訊號，在 285.3eV 的位置是以 sp^3 混成的碳原子，另外在 286.2、287.2 和 288.9eV 可以見到碳-氧單鍵、碳-氧雙鍵和羧基中碳的訊號。

從鉬的圖譜 3-2(c)中顯示 Mo 3d 的波峰是由兩個 doublets 組成，在 229.6 和 232.9eV 分別是氧化數為+4 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}，另外在 232.6 和 235.8eV 則是屬於 MoO₃之 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 的訊號峰位置，而根據面積計算得知複合材含有 32%的三氧化鉬。而在圖 3-2(d)中我們擬合 S 譜在 162.5 和 163.7eV 有兩隻訊號峰，符合文獻中二硫化鉬的數值。各元素的圖譜中訊號峰的面積經過相對靈敏因子轉換後，可以計算出 Mo(IV)對 S(162.5 和 163.7eV)原子的比例為 1:2.2，與能量色散 X 射線光譜之鉬對硫元素比值匹配。

另外對照中空硫化鉬複合碳球之 XRD 光譜圖如圖 3- 3 所示，標示結晶面位置與 JPCDS card No. 37-1492 相符，圖中可以發現二硫化鉬之各晶面訊號峰有著較大的半高寬，並根據 Scherrer equation 關係式可以得知我們合出較小的二硫化鉬晶粒所導致。

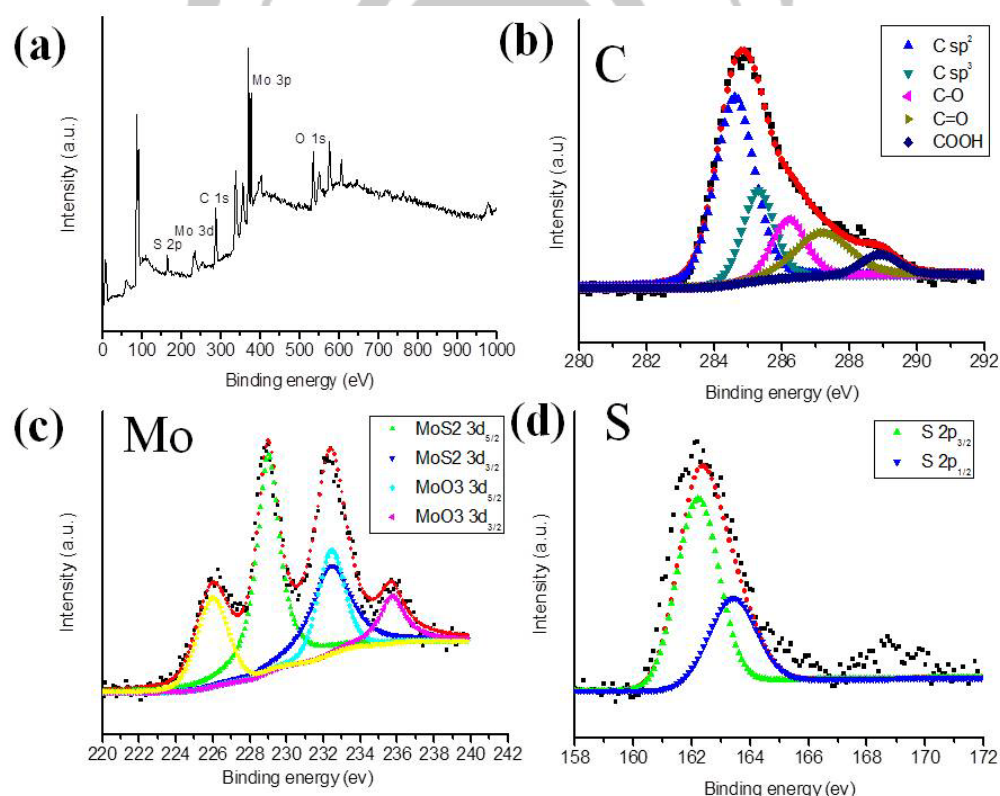


圖 3- 2 二硫化鉬/未定型碳複合中空球之 XPS 圖譜。

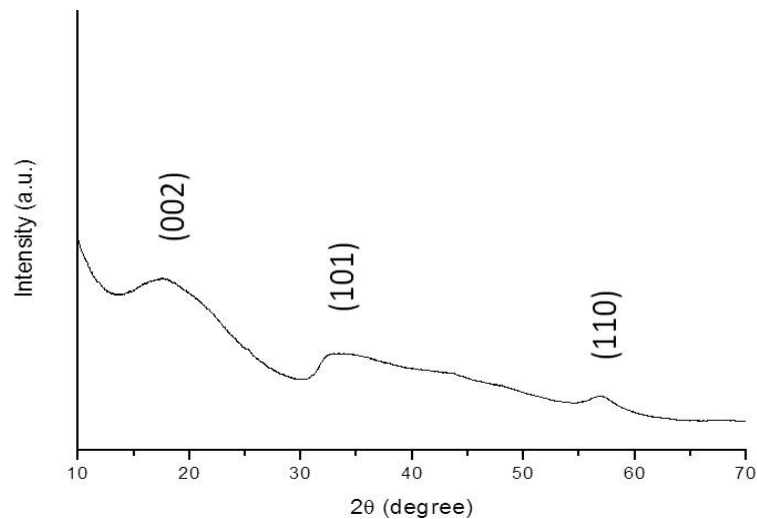


圖 3- 3 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的 XRD 光譜圖。

3-3 形成中空複合碳球的機制探討

圖 3- 4(a)為未添加界面活性劑之二硫化鉬碳複合材的 TEM 影像圖，我們可以發現複合材有聚集的現象發生，形成一個團簇的結構。圖 3- 4 (b)是經由十二烷基硫酸鈉(SDS)輔助合成的複合材料，當溶液中存有一定量的介面活性劑時，會促使複合材形成中空的結構。另外，在 SEM 影像(圖 3- 4 (c))我們觀察到複合材表面含有許多屬於二硫化鉬的皺摺；相較之下我們從破損球體觀察到內部的形貌平滑，並沒有任何皺摺的樣貌，因此我們推測我們的複合材是先形成中空的碳球，二硫化鉬再鑲嵌於球體的表面。

在 Dong Shin Yun⁵⁰ 等人的文章中提到碳在成長時會受制於溶液中氨水濃度的限制，因此我們試圖改變不同的氨水濃度，希望控制合出不同形貌的複合材。從圖 3- 5(a)SEM 影像結果可以發現當氨水濃度為 0 M 時，由於二硫化鉬被未定型碳包覆，外觀上看來較於平滑。當溶液中氨水濃度為 0.3 M 時如圖 3- 5(b)，因為氨水會抑制碳在複合材表面的成長，使得部分的二硫化鉬裸露。當氨水濃度提高至 0.6 M 如圖 3- 5(c)可以發現複合材表面裸露的二硫化鉬片狀的皺摺更為

明顯。另外，從圖 3- 5(d)的 TEM 影像圖中觀察到未添加氨水的二硫化鉬/未定型碳複合中空球其碳殼層具有一定的厚度，而與圖 3- 5(e)有添加氨水的中空碳球相比，可以明顯的發現碳殼的厚度比較薄，而且球體表面二硫化鉬的裸露程度較高。

圖 3- 6 為我們中空二硫化鉬碳球的形成機制示意圖。在我們實驗的系統選用 SDS 做為界面活性劑，當溶液中之介面活性劑到達臨界微胞濃度時，SDS 分子會在溶液中形成微胞，而微胞在溶液中會因為碰撞而聚集，形成更大的微胞，接著葡萄糖分子依序吸附於微胞表面，並在高溫條件下熟化形成中空的碳殼，同時二硫化鉬開始在碳殼的表面成核，並往二維的方向成長，最終形成片狀的二硫化鉬鑲嵌在碳球的表面。在反應的過程中若是沒有添加氨水的環境，則碳會不受限制的成長，最終會走向(I)的途徑大多數的二硫化鉬會被未定型碳包覆。當氨水存在於溶液時會抑制碳的成長，其反應路徑為(II)或(III)導向，其表面的形貌會隨著氨水的濃度增加而變得更加粗糙，中空複合材的碳殼也會比較薄，使多數的二硫化鉬裸露。

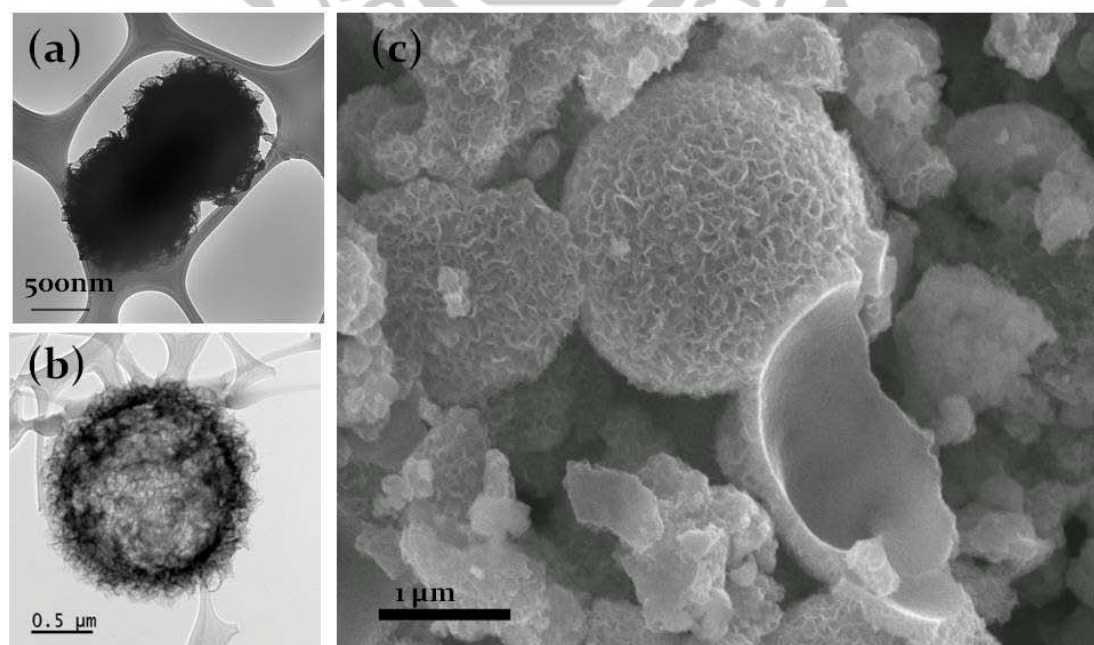


圖 3- 4 (a)二硫化鉬複合碳材之 TEM 影像圖；(b)二硫化鉬/未定型碳複合中空球之 TEM 影像圖；(c)中空二硫化鉬複合碳材之 SEM 影像圖。

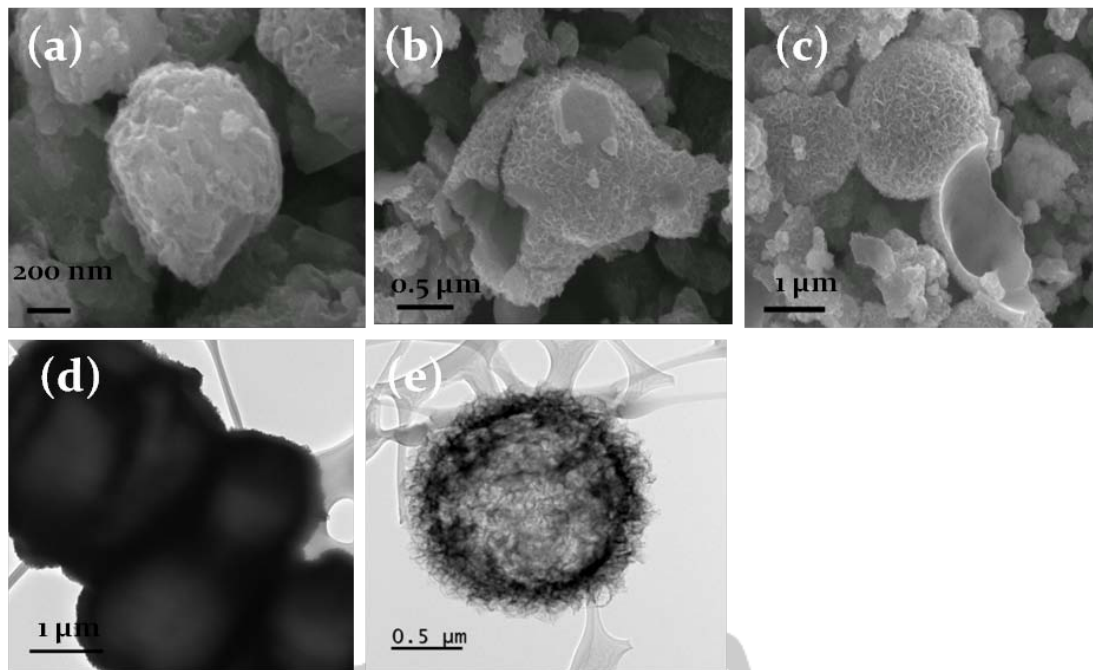


圖 3- 5 不同氨水濃度之二硫化鉬/未定型碳複合中空球(a)[氨水]= 0 M; (b)[氨水]= 0.3M; (c)[氨水]= 0.6M 之 SEM 影像; (d)[氨水]=0 M 之 TEM 影像; (e)[氨水]=0.6M 之 TEM 影像。

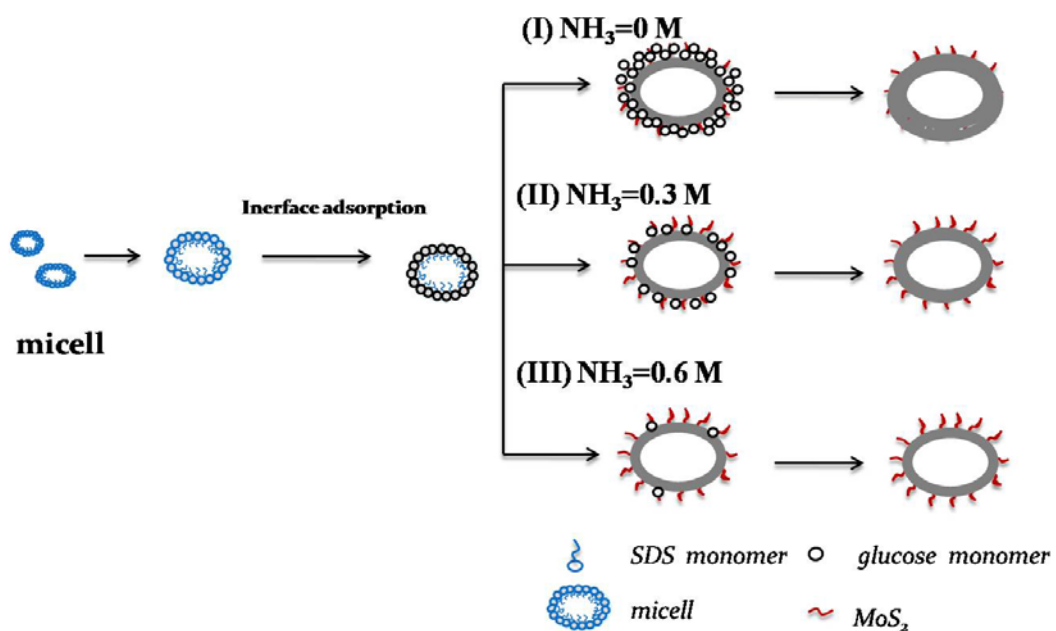


圖 3- 6 中空二硫化鉬複合碳材之形成機制示意圖。

3-4 電化學產氫的表現

一開始二硫化鉬/未定型碳複合中空球的電催化表現不是很理想，從 XPS 分析我們可以得知樣品中三氧化鉬的含量占整體的 32%，我們推測由於二硫化鉬複合材的表層被氧化形成三氧化鉬，因此不利於產氫反應的進行。有趣的是我們發現在 1 M 硫酸溶液下做線性伏安掃描電流密度會隨著掃描次數增加而增大(見圖 3- 7)。另外，Linyou Cao¹⁴ 的文章中有提及 MoO_3 可以藉由在硫酸溶液中以電化學掃描的方式來移除。因此為了驗證其中發生的機制，我們分別在 1M 硫酸溶液中使用線性伏安掃描進行不同時間的活化。此外，我們將活化前(0h)、活化中(24h)以及活化後(48h)的樣品使用交流阻抗分析，如圖 3- 8 所示。從表 3- 1 得知在活化前由於阻值過大無法擬合出一個數值，經過 24h 的活化複合材之 R_s 與 R_{ct} 分別為 5.11 及 105 Ω ，而活化 24h 後由於二硫化鉬的層數減少，其 R_s 與 R_{ct} 分別降低至 4.44 及 36.4 Ω 。

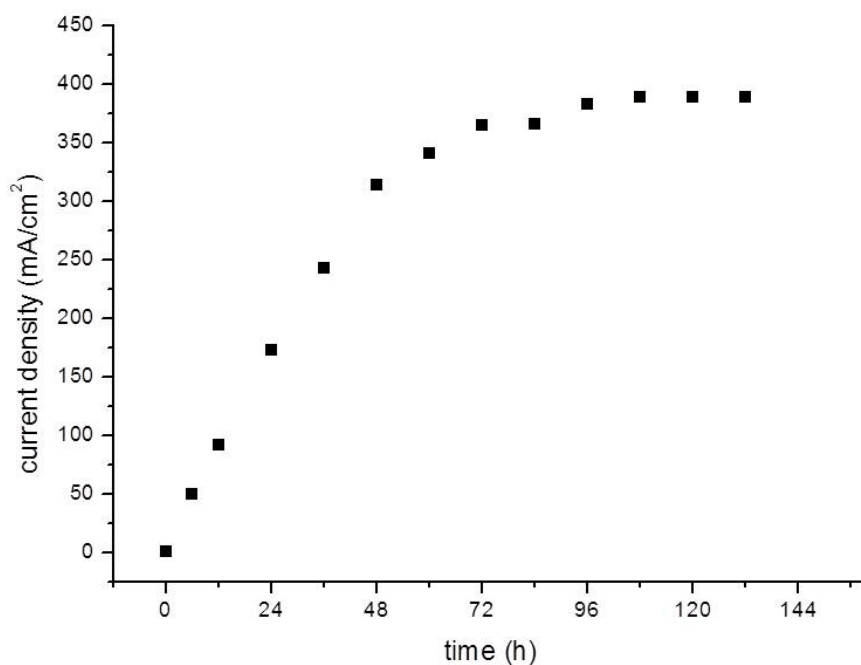


圖 3- 7 二硫化鉬/未定型碳複合中空球在電催化產氫上的表現。

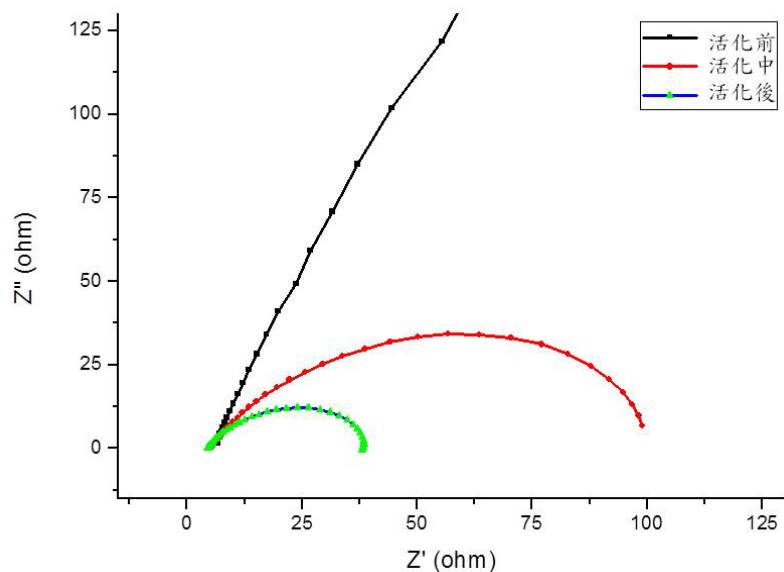


圖 3- 8 二硫化鉬/未定型碳複合中空球之活化前、活化中以及活化後的電化學交流阻抗分析。

表 3- 1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球之活化前、活化中以及活化後的電化學交流阻抗數據整理。

活化時間	R_s (Ω)	誤差	R_{ct} (Ω)	誤差
0h	-	-	-	-
24h	5.11	± 0.043	105	± 1.575
48h	4.44	± 0.041	36.4	± 0.473

在此我們提出兩個可能造成電流逐漸增大的機制。第一個可能是在酸性溶液下進行電化學掃描的過程，可能會將過量的未定型碳移除讓更多的二硫化鉬裸露。另外，在 Yifei Yu¹⁴ 的文章中也有提及少層的二硫化鉬可以讓電荷更容易傳遞，而且二硫化鉬在硫酸溶液下進行電化學的掃描會逐漸被氧化進而被剝離。因此推論第二的可能性是由於層數的變化所導致。由於電化學電流增強的情形尚有許多的疑慮，因此還有許多的討論空間。

此外，我們亦將這些不同氨水濃度的樣品拿來做電化學產氫表現，在 1M 硫酸下經過活化後疊圖比較如圖 3- 9。我們發現在未添加氨水的樣品，由於碳的成長沒有受到限制，從 SEM 影像中可以發現二硫化鉬整個被未定型碳包覆，因此在電化學產氫的活性比較差，在 -0.4V 的電位時的電流密度只有 108 mA/cm²；當氨水濃度為 0.3M 時，由於部分的碳在成長時受到抑制，使少部分的二硫化鉬曝露，其電化學產氫表現在 -0.4V 的電位時的電流密度為 234 mA/cm²。當氨水溶度提高至 0.6M 時，因為更多二硫化鉬裸露的關係，讓更多的活性位點暴露出來，其在 -0.4V 時的電流密度為 356 mA/cm²。

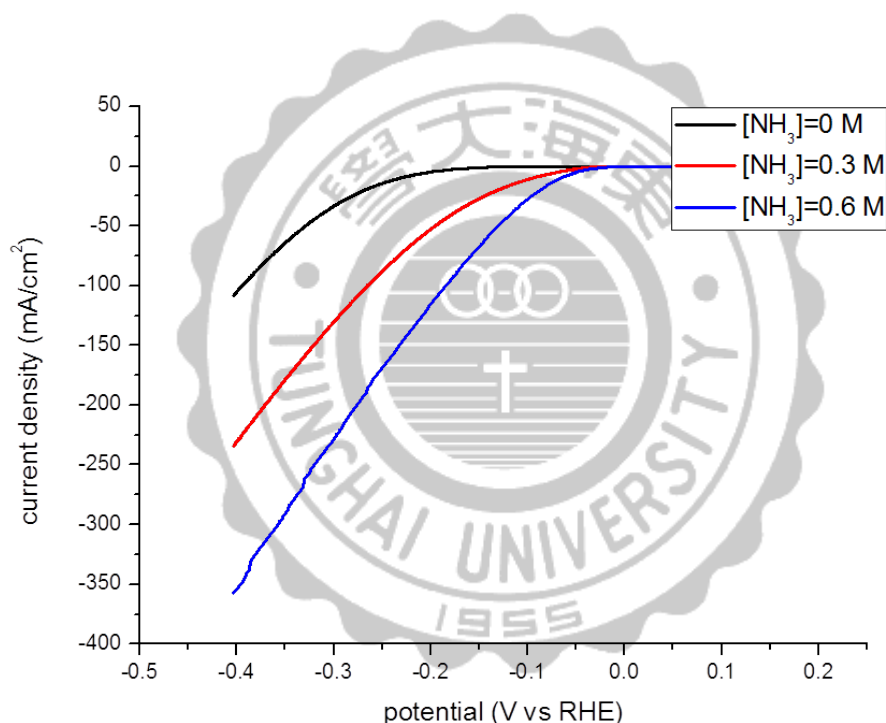


圖 3- 9 不同氨水濃度之二硫化鉬/未定型碳複合中空球的電化學產氫表現。

圖 3- 10 為控制實驗我們比較了銀電極、中空碳球、商用的二硫化鉬、合成的二硫化鉬以及二硫化鉬/未定型碳複合中空球的電化學產氫表現。從圖 3- 10(a) 中可以發現單純銀電極與碳球的電催化活性很小，商用的二硫化鉬在經過活化之後其電流密度為 124 mA/cm²，合成的二硫化鉬的電流密度為 170 mA/cm²，而我們

合成的中空二硫化鉬碳球的電流密度高達 $350\text{mA}/\text{cm}^2$ ，顯示我們合成的中空二硫化鉬複合碳球相較於片狀二硫化鉬擁有較多的活性面積，因此在電化學產氫上有優越的活性表現。圖 3- 10(b)為碳球、商用二硫化鉬、二硫化鉬以及二硫化鉬/未定型碳複合中空球之塔弗曲線圖，其中本實驗合成的二硫化鉬/未定型碳複合中空球的塔弗值為 $53\text{mV}/\text{dec}$ ，比對文獻的數值複合材電化學產氫的機制是屬於 Volmer - Heyrovsky。另外，表 3-2 為各個樣品活化前後之電流密度以及活化後的塔弗斜率以及交換電流密度。最後我們將活化後的樣品作穩定性測試如圖 3- 11 所示，在掃瞄 1000 圈內的電流密度皆維持於一個水平，表示我們合成的複合材料域有一定的穩定性。

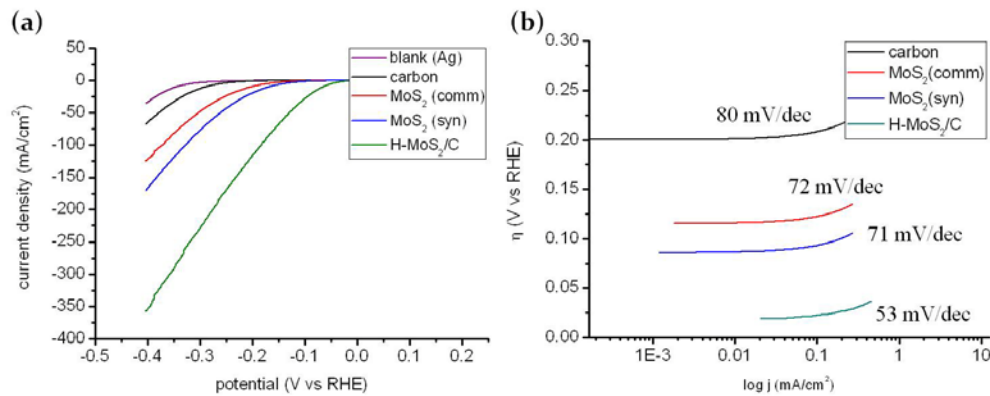


圖 3- 10 比較碳球、合成二硫化鉬以及二硫化鉬/未定型碳複合中空球的(a)線性伏安掃描；(b)塔弗曲線。

表 3- 2 電化學數據之整理

	在-0.25V電流密度 (mA/cm ²)		在-0.3V電流密度 (mA/cm ²)		Tafel slope (mV/dec)	Exchange current density (A/cm ²)
	活化前	活化後	活化前	活化後	活化後	活化後
Ag	0.065	1.2	0.067	3.43	-	-
C	0.067	3.9	0.083	12.84	80	-
MoS ₂ (syn)	0.177	24	0.437	48.39	72	6.39x10 ⁻⁵
MoS ₂ (comm)	3.813	43	8.625	77.51	72	2.55x10 ⁻⁵
H-MoS ₂ /C	0.061	170	0.079	229.44	53	3.57x10 ⁻⁴

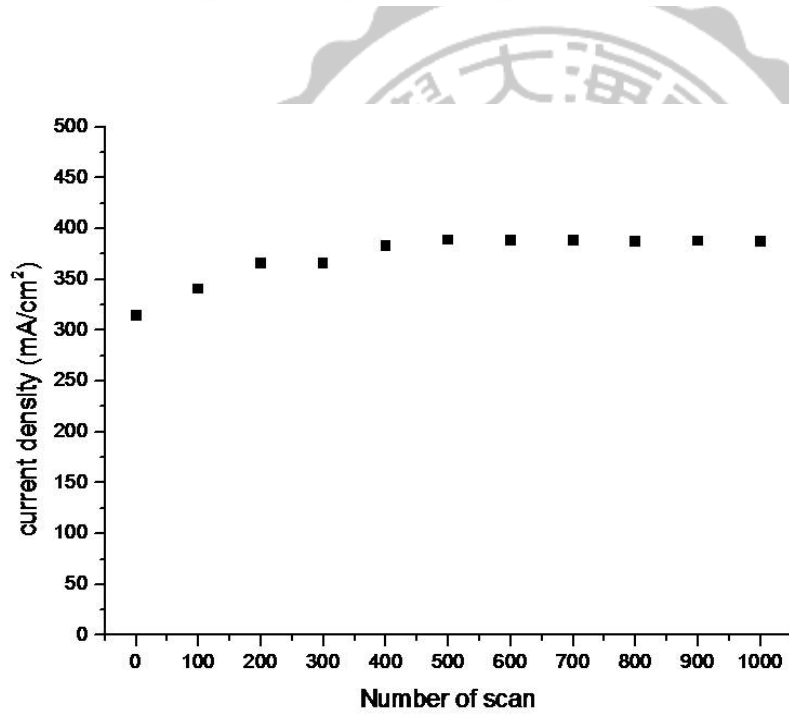


圖 3- 11 活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球之電化學穩定性。

3-5 結論

本篇以水熱法成功的合成中空的二硫化鉬複合碳球，透過 SDS 的誘導促使中空結構的形成，從 SEM 影像中我們發現複合材的內部形貌平滑，因此我們推測中空複合材是先形成中空碳球，二硫化鉬在鑲嵌於表面。

另外我們通過調整氨水的濃度來抑制碳的成長，讓更多的二硫化鉬暴露在球體表面，在電化學產氫表現上，我們發現複合材在硫酸溶液下做電化學掃描，電流密度有逐漸增大的趨勢，但其中電流密度增大的原因有許多因素，目前由於證據不足因此無法斷定其中發生的機制，但是可以確定透過在酸性的電解液下進行電化學掃描可以使複合材的電流密度提升，增加電化學產氫活性。

另外，我們亦比較活化的碳球、商用二硫化鉬以及合成二硫化鉬，其電流密度都遠遠不及二硫化鉬/未定型碳複合中空球，顯示我們合成的複合材具有較多的活性位置，而且在長時間掃描下也具有一定的穩定性。



第 4 章 利用表面電漿共振效應來增強光催化劑的產氫效率

4-1 Ni₃S₂/CNT 複合材之材料鑑定與光催化產氫表現

4-1-1 Ni₃S₂/CNT 複合材之結構鑑定

圖 4-1(a)為附載量為 91wt%的 Ni₃S₂/CNT 的結構鑑定，我們發現硫化鎳奈米粒子均勻的分布於碳奈米管上，圖 4-1(b)為硫化鎳的粒徑分布經過計算可以得知平均粒徑大小為 96nm，另外從圖 4-1(c) Ni₃S₂/CNT 之 XRD 圖譜，標示的晶面位置與 JCPDS card No. 30-0863 對照確定其組成為二硫化三鎳(Ni₃S₂)，除了在 2θ 為 25°的訊號峰是屬於碳奈米管的(002)晶面，其它的繞射峰皆是由硫化鎳提供。

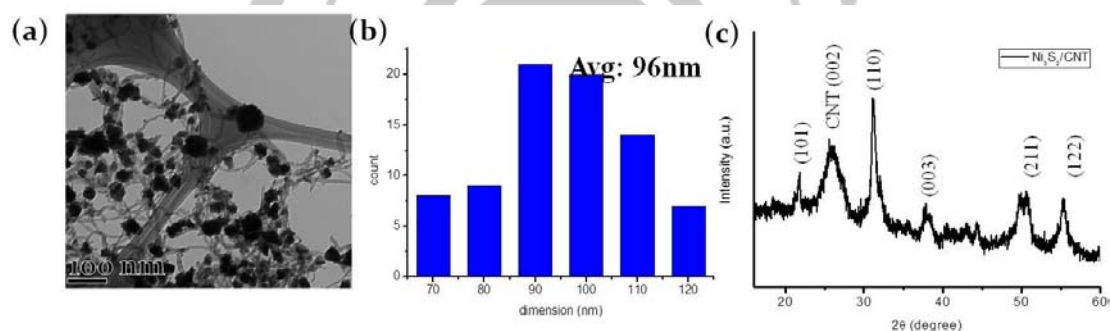


圖 4-1 (a)附載量為 91wt% Ni₃S₂/CNT 之 TEM 影像圖;(b) Ni₃S₂之粒徑分布圖;(c) 91wt% Ni₃S₂/CNT 複合材之 XRD。

在先前 Ting Zhu³⁴等人的文章中提及硫化鎳/碳奈米管複合材做為光催化產氫的應用，而其中硫化鎳可以做為產氫的活性位置。而本篇我們首先研究不同硫化鎳於碳管上的含量對於光催化水解產氫的影響，我們分別測試了附載量為 91、73、65 以及 52wt%的 Ni₃S₂/CNT 複合材，使用 0.4mM 的 ErY 溶液，並加入 15vol% 的三乙醇胺，使用 300W 的氬燈與 420nm 的紫外光波段之濾鏡進行光催化實驗。

從圖 4-2 照光三個小時硫化鎳附載量 91wt%、73wt%、65wt%與 53wt%的複合材其產氫效率分別為 4.90mmol/g·h、6.70mmol/g·h、8.90mmol/g·h 及 11.40mmol/g·h。可以發現隨著附載量的降低，複合材的光催化產氫效率有逐漸增加的趨勢。這現象與我們起初預期的相反，理論上附載量較高的硫化鎳複合材因為具有較多之活性位置，其光催化產氫活性較佳。但由於我們的光催化反應是染料敏化系統，因此會涉及到染料與複合材之間的作用力。而從結構上來觀察我們使用的染料 ErY 具有多個芳香環結構，因此跟碳奈米管的六環碳之間有著 $\pi-\pi$ 交互作用力，藉此吸附於碳米碳管上。當硫化鎳附載量為 91wt%時，碳管所裸露的表面積相對而言較少，因此可供染料吸附的的量少，同時在光催化的表現比較差。反之，硫化鎳附載量為 53wt%時碳管能提供染料吸附的表面積也比較多，光催化活性表現較佳。

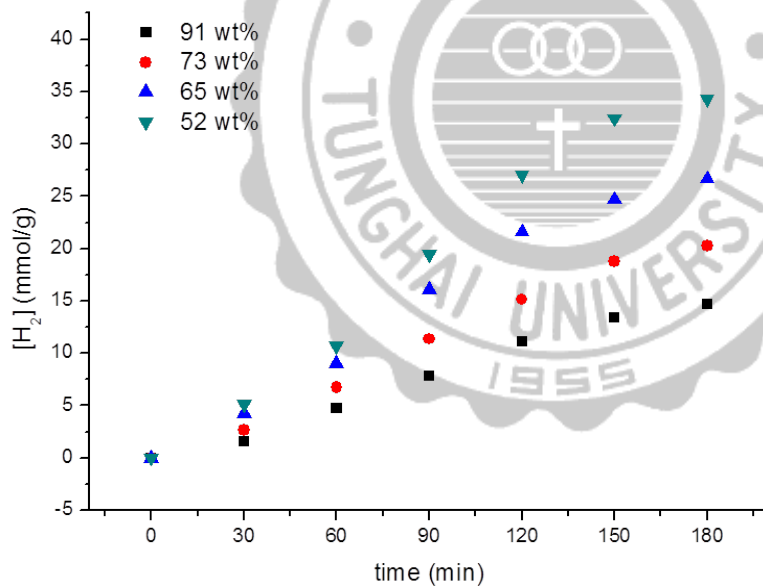


圖 4-2 不同附載量之 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNT}$ 複合材在染料敏化光催化產氫結果。

4-2 Au/Ni₃S₂/CNT 複合材之材料鑑定與光催化產氫表現

4-2-1 Au/Ni₃S₂/CNT 複合材之結構鑑定

圖 4- 3(a)為 15nm Au/91wt% Ni₃S₂/CNT 之 TEM 影像圖，我們可以確認金奈米粒子確實有修飾於複合材上。圖 4- 3(b)為金奈米粒子之粒徑分布圖，經過計算可以得到複合材上的金奈米粒子平均粒徑為 15nm。圖 4- 3(c)為金奈米粒子於 HRTEM 的影像圖，我們可以發現金奈米粒子的晶格間距為 0.2nm，比照文獻此間距屬於 Au (111)的晶面。另外，從圖 4- 23(d) 15nm Au/91wt% Ni₃S₂/CNT 的 XRD 圖譜中發現硫化鎳的繞射峰位置並無明顯的位移，訊號峰的半高寬也沒有變寬的現象發生，說明金奈米粒子的修飾並不會對硫化鎳的晶格造成缺陷，亦不會對硫化鎳的組成造成影響。但因為金奈米粒子的繞射峰與硫化鎳的(003)重疊，因此無法從 XRD 圖譜中辨別金奈米粒子是否成功的修飾於複合材上。

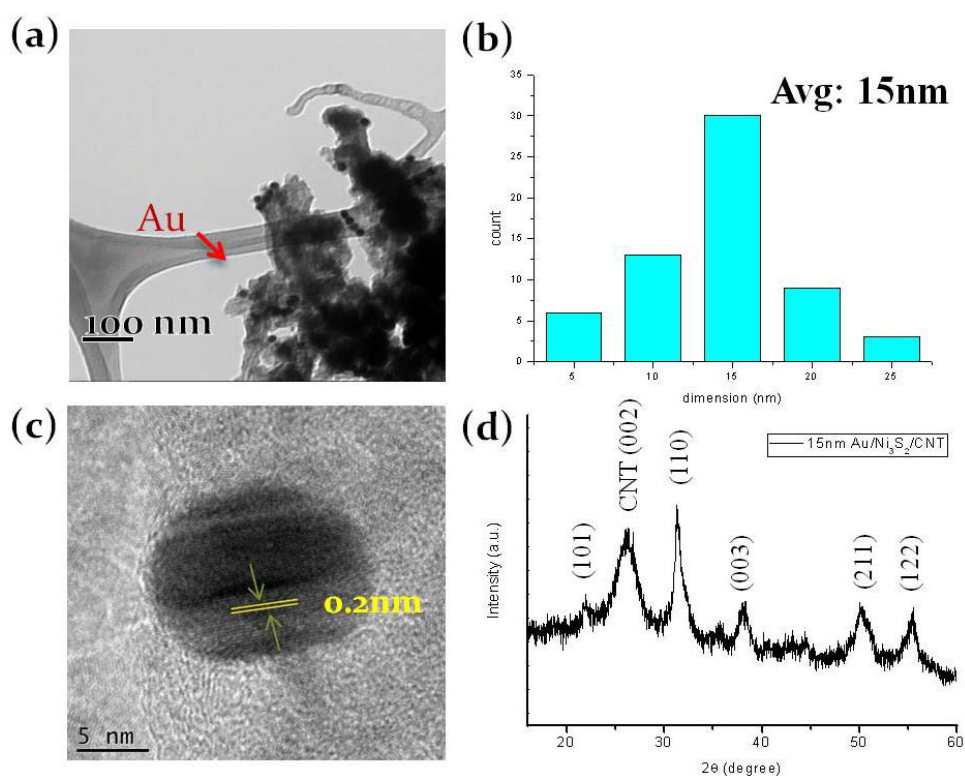


圖 4- 3 (a)Au/91wt% Ni₃S₂/CNT 之 TEM 影像圖;(b)複合材中金奈米粒子之粒徑分布;(c)金奈米粒子之 HRTEM 影像圖;(d) Au/91wt% Ni₃S₂/CNT 之 XRD。

4-2-2 pH 值對 Au_{15nm}/91wt% Ni₃S₂/CNT 光催化材的產氫影響

圖 4- 4 為不同 pH 環境下使用染料敏化硫化鎳/碳奈米管複合材之光催化產氫實驗結果，由於我們的複合材在酸性的環境下不穩定，因此在酸性的條件下並沒有產氫的表現；而當 pH 值為鹼性時，由於電位能勢沒有與產氫的電位匹配，不易於產氫反應的進行，因此在鹼性條件下產氫效率較差，三小時的總產氫量在 pH10 時有 6.55mmol/g，而在 pH12 時產氫總量則只有 1.76mmol/g。而在我們的系統中最適於產氫的條件是 pH 為 8 時，其三小時的總產氫量為 36.69mmol/g。

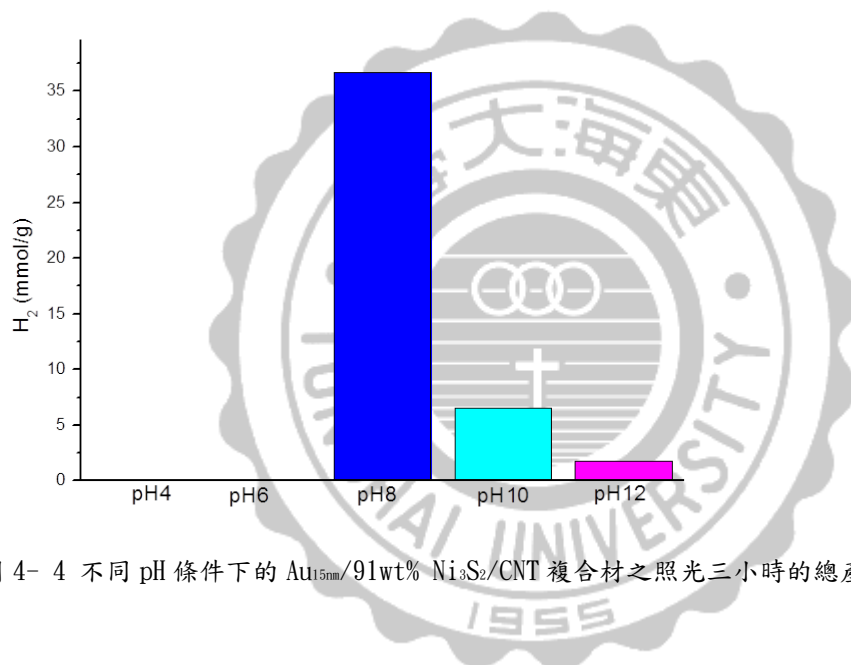


圖 4- 4 不同 pH 條件下的 Au_{15nm}/91wt% Ni₃S₂/CNT 複合材之照光三小時的總產氫量。

4-2-3 金奈米粒子的表面電漿共振效應對光催化材的產氫影響

圖 4- 5(a)是使用 0.4mM 的 ErY 染敏 Au_{15nm}/Ni₃S₂/CNT 的光催化產氫三小時之結果，我們發現在沒有金奈米粒子修飾的複合材，其光催化產氫的效率僅有 4.89mmol/g·h。而有修飾金奈米粒子的複合材由於電漿子的增強作用讓光催化效率提升至 9.90 mmol/g·h，相較於未修飾金的 Ni₃S₂/CNT 其效率提升了 2 倍。

另外，我們使用電化學中的計時電流法來驗證電漿子增強光催化產氫的效率，在圖 4- 5(c)的實驗是使用 300W 的氙燈與 420nm 的紫外光濾鏡，然後將我

們的複合材製備於 ITO 導電玻璃上進行光照開關的實驗。由圖中可以發現單純 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNT}$ 的電流變化微乎其微，因此可以忽略不計。紅色的線條是含有染料的瞬時光電流曲線，由於染料受到激光照射會產生電子電洞分離，因此在照光的時段我們可以看到電流瞬時的變化量為 $0.4\mu\text{A}$ 。藍色線條的是有金奈米粒子修飾的樣品，因為金屬的表面電漿共振會使更多的光子聚集在複合材的表面，因此在相同的照光時段內，染料會將更多的光子轉換成電子，其瞬間電流增加為 $0.8\mu\text{A}$ ，其增強因子也與光催化產氫的效率互相匹配。

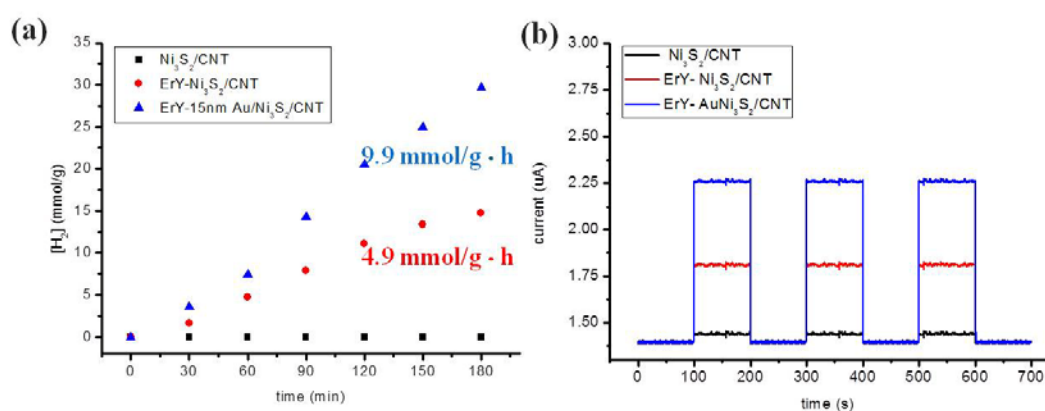


圖 4- 5 91wt% $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNT}$ 複合材之(a)有無金的修飾對於光催化產氫的比較；(b)電漿子增強光電流實驗。

另外我們研究不同金附載量的複合材在光催化的表現，從圖 4- 6(a)與(b)可以觀察到隨著金粒子附載量的提高其光催化產氫的活性也跟著提升，當金的附載量為 0.1wt%時的產氫活性為 $9.90\text{mmol/g} \cdot \text{h}$ ，但是我們將金附載量提高 5 倍至 0.5wt%時，其光催化效率卻只有 $10.79\text{mmol/g} \cdot \text{h}$ ，進一步我們將金的附載量提高至 1.0wt%，我們發現其光催化產氫活性為 $11.42\text{mmol/g} \cdot \text{h}$ 。從實驗的結果我們發現光催化產氫的效率並沒有與金的附載量成正比關係，從圖 4- 6(b)可以明顯地觀察到產氫濃度隨著金的附載量提高逐漸趨於平緩。

而從 ICP-MS 的結果見表 4- 1，可以發現金粒子實際的附載量隨著理論附載量增加而增加，因此我們可以確認光催化活性的飽和並不是金奈米粒子附載達到上限所造成。因此限制光催化活性的因子可能在於硫化鎳裸露之活性位點的數目。

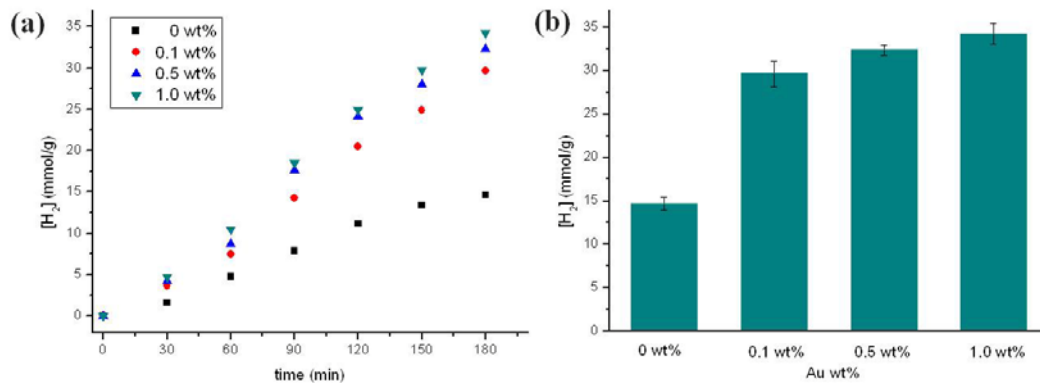


圖 4- 6 不同金附載量之 15 nm Au/91wt% Ni₃S₂/CNT 複合材之(a)光催化產氫表現；(b)照光三小時的總產氫量。

表 4- 1 ICP-MS 分析不同金附載量之樣品。

理論附載量	實際附載量(μg Au/mg)
0.1 wt%	ND
0.5 wt%	0.132
1.0 wt%	0.318

在我們研究團隊先前發表的文章⁵²中提及經過 KOH 溶液的處理可以移除催化劑表面的未定型碳，可以提高曝露出的表面積，因此在本研究中我們使用 1M KOH 對複合材進行鹼處理，我們研究不同活化的時間對於光催化產氫結果的影響，從圖 4- 7 可以發現經過 1 天的活化，由於硫化鎳表面的未定型碳被移除，使更多的活性位至裸露，在光催化產氫的效率上提升至 13.28mmol/g·h，而活化兩天的

複合材由於有更多的未定型碳被移除，因此光催化產氫的效率上升至 $17.91\text{mmol/g}\cdot\text{h}$ 。活化第三天的複合材其光催化產氫達到上限效率為 $18.48\text{mmol/g}\cdot\text{h}$ 。在活化第四天後複合材的效率為 $16.32\text{mmol/g}\cdot\text{h}$ ，這可能因為活化時間過久導致硫化鎳從碳管上剝離，使光催化產氫的活性下降。

此外，我們利用第二章提及的量子效率公式(式 2-5)來計算 ErY 染敏 $91\text{wt}\%$ $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNT}$ 光催化產氫在 520nm 的量子轉換效率只有 8% ，當我們附載 $1.0\text{wt}\%$ 的金奈米粒子於複合材上，由於金奈米粒子的局部電場增顯，因此在 520nm 的量子轉換效率提升為 20% ，經過鹼處理活化 3 天之後其量子轉換效率則進一步提升至 33% 。

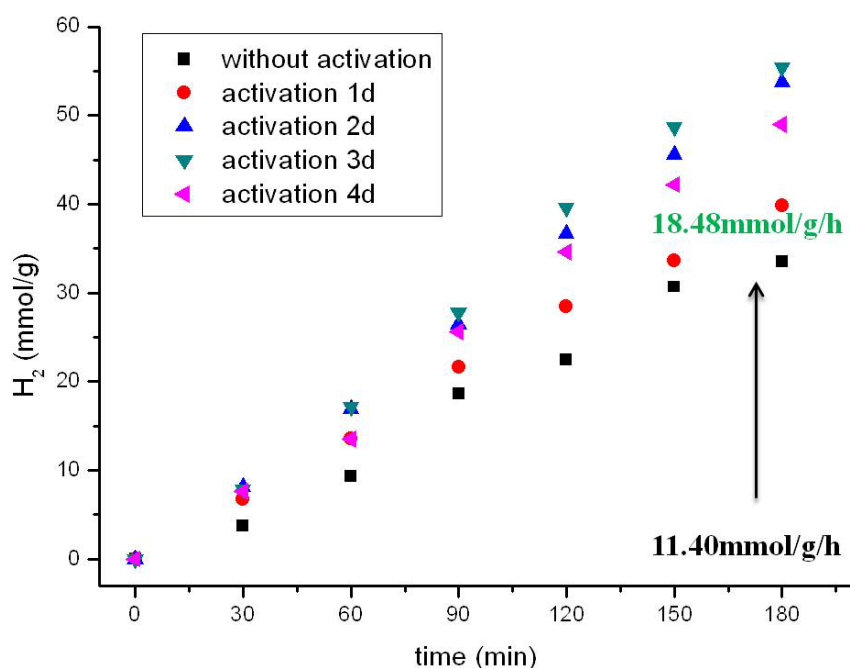


圖 4- 7 活化不同時間的 $1.0\text{wt}\%$ $12\text{ nm Au}/91\text{wt}\%$ $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNT}$ 複合材之光催化產氫結果。

圖 4- 8(a)是附載量為 $1.0\text{wt}\%$ 15nm 的 $\text{Au}/91\text{wt}\%\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{CNT}$ 複合材的光催化產氫穩定性測試，為了確定我們材料的穩定性我們取活化兩天產氫效率達到最大

值的催化材進行五個小時的照光實驗，可以發現在第三個小時後由於犧牲劑的濃度下降導致觸媒的效率開始降低，因此在第五個小時我們利用過濾的方式回收催化材，再重新加入 0.4mM 的 ErY 與 15vol% 的三乙醇胺進行第二次光催化實驗。在此我們重覆做了三次，並發現複合材在前三個小時的效率一致，在光催化的表現亦沒有明顯衰退發生，從圖 4- 8(b)實驗前與實驗後的 XRD 圖譜發現屬於硫化鎳的特徵峰並沒有位移，這說明我們的複合材經過光照實驗後不會影響組成，但是可以發現半高寬有些微變大，顯示硫化鎳晶粒有變小的現象發生。另外表 4- 2 整理了不同次數的光催化實驗在第三個小時及第五個小時的光催化產氫效率。

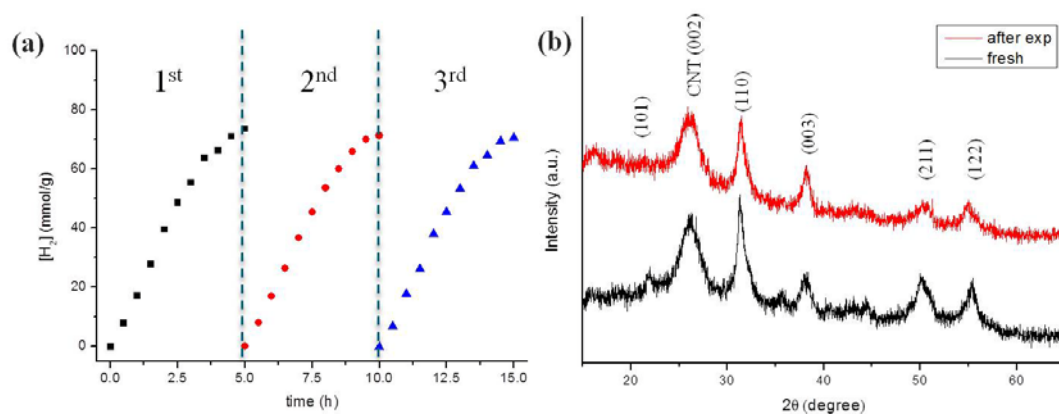


圖 4- 8 附載量為 1.0wt% 15nm 的 Au/91wt%Ni₃S₂/CNT 之(a)光催化產氫穩定性測試；(b)實驗前後之 XRD 圖譜。

表 4- 2 光催化產氫之穩定性測試。

第 n 次	第 3 小時產氫效率 (mmol/g · h)	第 5 小時產氫效率 (mmol/g · h)
1	18.48	14.75
2	17.92	14.28
3	17.83	14.12

4-3 光催化機制探討

為了瞭解光催化產氫的機制，我們做了一系列的實驗來確認各物質在光化學反應中扮演的角色。首先圖 4- 9(a)為 $[ErY]=0$ ，使用 0.1%Au/91wt%Ni₃S₂/CNT 在光催化產氫的結果，我們發現在沒有添加染料的條件下並沒有任何氫氣的產生，因此可以確認在光催化反應中使用的染料 ErY 是提供電子的重要來源，此外我們也排除金奈米粒子經表面電漿共振衰退所產生的熱電子轉移是無法解釋產氫效率提升。圖 4- 9(b)為在染料 ErY 濃度為 0.4mM 時的 0.1wt%Au/CNT 光催化產氫三小時結果，雖然有染料 ErY 的存在但卻缺乏最佳的產氫活性位置，因此在光催化產氫的表現上僅有 0.043mmol/g·h，同時也可以得知金奈米粒子的共催化效應對於光催化產氫的影響極低。

另外，在紫外可見光吸收光譜中(圖 4- 10)可以得知金奈米粒子的與 ErY 的最大吸收波長皆在 520nm，因此我們進一步的確認本研究中的金奈米粒子主要是藉由表面電漿共振將 520nm 波段的光子凝聚於金粒子的周圍，並增強臨近染料分子的光電子轉換。從圖 4- 95(a)比較有無修飾金奈米粒子的複合材，我們發現其光催化效率提升了 2 倍。

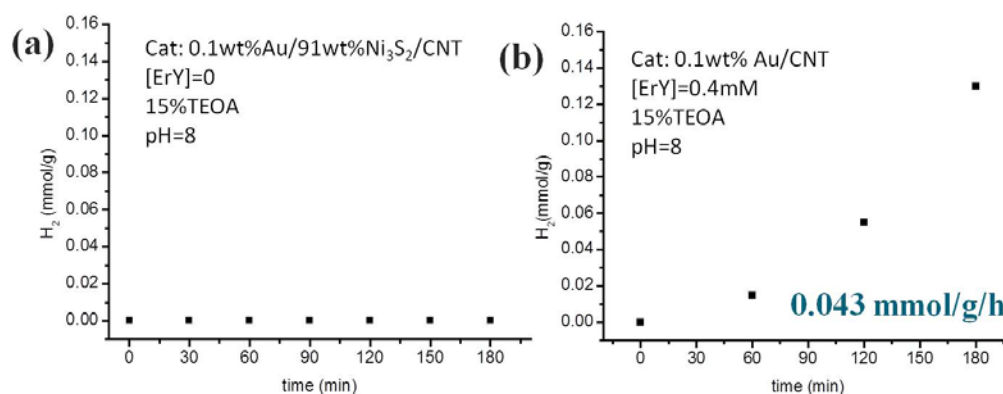


圖 4- 9 (a) 0.1%Au/91wt%Ni₃S₂/CNT, $[ErY]=0$, 15vol% TEOA, pH=8 條件下的光催化產氫的結果；
(b) 0.1%Au/CNT, $[ErY]=0.4mM$, 15vol% TEOA, pH=8 條件下的光催化產氫的結果。

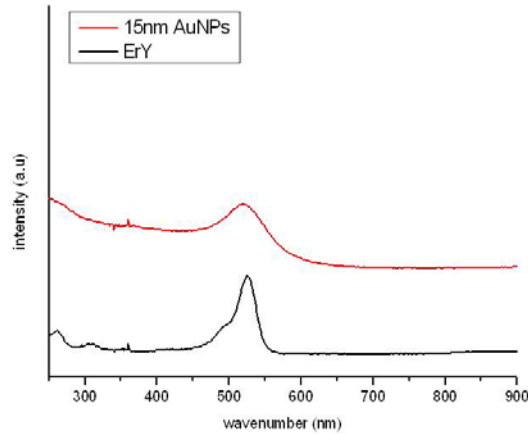


圖 4- 10 金奈米粒子與 ErY 之紫外可見光吸收光譜。

最後我們綜合以上的結果構思出本研究系統光催化產氫的電位能階圖以及示意圖(圖 4-11)。在本系統中做為光敏劑的染料 ErY 具有多個苯環，因此會透過 $\pi-\pi$ 交互作用力吸附至碳管上，其中碳管是提供染料吸附的平台，同時也作為電子傳遞的網絡，而複合材中的硫化鎳只是提供一個光催化產氫反應的位點，其材料的本身並不會參與氧化還原反應。在複合材上的金奈米粒子由於表面電漿共振會將 520 nm 波段的光子凝聚於金粒子的表面，因此在金奈米粒子周圍的 ErY 便可得到充分的光子，加強光電子的轉換，而產生的光電子再經由碳管傳遞至硫化鎳上進行 H^+ 的還原反應且進一步的提升光催化產氫效率。

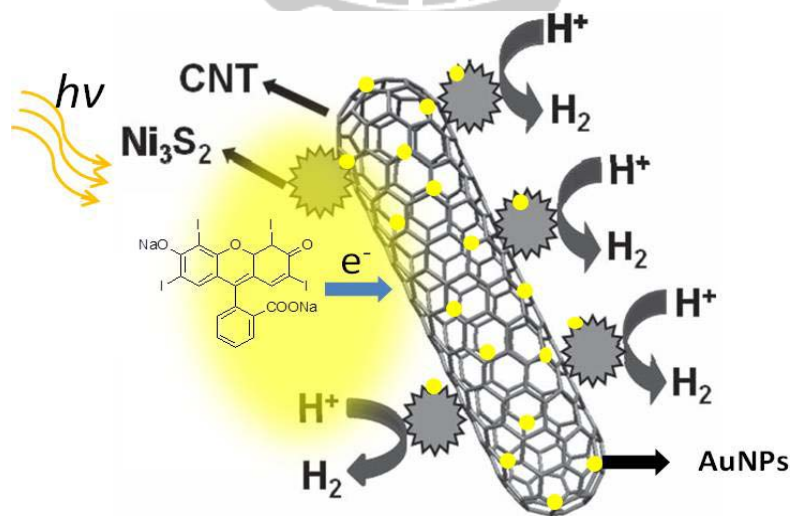


圖 4- 11 染敏 Ni_3S_2/CNT 之光催化產氫機制示意圖。

4-4 結論

本篇成功的將金奈米粒子修飾於硫化鎳/碳奈米管複合材上，藉由金奈米粒子的表面電漿共振可以將可見光區段的波長聚集於複合材的表面，進一步的提升 ErY 的電子躍遷且透過碳管傳遞電子到催化材-硫化鎳上進行產氫反應。此外，隨著金奈米粒子附載量的增加，光催化產氫的效率也隨之提升，但在附載量為 1.0wt%時由於複合材表面受到碳的包覆使光催化產氫的效率受到限制，經過 2 天 1M KOH 溶液的鹼處理成功地移除複合材表面的未定型碳後，使更多的活性位點曝露出來，故在光催化產氫的效率上可以提升到 18.48 mmol/g·h 的催化活性，經過計算其在 520nm 波段光的量子產率為 33%，遠優於表 1- 2 整理的近五年大部分觸媒之光催化的產氫效率。



第 5 章 結論與未來工作

本篇研究中的催化材皆結合了碳奈米管或未定型碳等碳材，這些碳材可以提供材料一個高導電的網絡，彌補催化材導電性差的缺陷。此外，碳材同時具備了高表面積的特性，而碳的摻雜可以降低材料的聚集，讓催化材均勻的分布在複合材的表面。

在第三章中我們雖然合出二硫化鉬/未定型碳複合中空球，經過電化學活化後雖然擁有優異的產氫表現，但是其中發生的機制尚有許多的疑慮，無法確切的說明中間的過程，因此還有許多可以討論的空間。在第四章中我們成功的將金奈米粒子修飾於硫化鎳與碳管複合材上，在此我們透過金奈米粒子的表面電漿共振效應凝聚該可見光波段的光源，進而提升 ErY 的光電轉換率。此類型的複合光催化材，不僅產氫效率佳且穩定性高，更重要的是金奈米粒子僅需 1 wt% 的附載就能提升量子效率從 8% 至 33%，此低附載量的金奈米粒子也不會增加複合光催化材的價格，因此極有潛力做為商業化的產氫光催化材。在未來也能應用此技術設計具有特殊結構的複合光催化材來達到最佳的產氫表現，如利用 3D 石墨烯作為載體，將 Au dendrite 電鍍於石墨烯上後再利用電化學方式沉積硫化鎳。

第 6 章 參考資料

1. Pudukudy, M.; Yaakob, Z.; Mohammad, M.; Narayanan, B.; Sopian, K., Renewable hydrogen economy in Asia—Opportunities and challenges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 743-757.
2. Midilli, A.; Dincer, I.; Ay, M., Green energy strategies for sustainable development. *Energy Policy* **2006**, *34* (18), 3623-3633.
3. 曲新生, 氫能源應用與燃料電池發展現況. *經濟前瞻* **2005**, (100), 113-121.
4. Wang, M.; Wang, Z.; Gong, X.; Guo, Z., The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *29*, 573-588.
5. Morales-Guio, C. G.; Stern, L.-A.; Hu, X., Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (18), 6555-6569.
6. Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I., Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *science* **2007**, *317* (5834), 100-102.
7. Zhang, X.; Huang, X.; Xue, M.; Ye, X.; Lei, W.; Tang, H.; Li, C., Hydrothermal synthesis and characterization of 3D flower-like MoS₂ microspheres. *Materials Letters* **2015**, *148*, 67-70.
8. Xu, S.; Li, D.; Wu, P., One-Pot, Facile, and Versatile Synthesis of Monolayer MoS₂/WS₂ Quantum Dots as Bioimaging Probes and Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Functional Materials* **2015**.
9. Laursen, A. B.; Kegnæs, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I., Molybdenum sulfides—efficient and viable materials for electro- and photoelectrocatalytic hydrogen evolution. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (2), 5577-5591.
10. Tang, G.; Wang, Y.; Chen, W.; Tang, H.; Li, C., Hydrothermal synthesis and characterization of novel flowerlike MoS₂ hollow microspheres. *Materials Letters* **2013**, *100*, 15-18.
11. Zhao, X.; Zhu, H.; Yang, X., Amorphous carbon supported MoS₂ nanosheets as effective catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution. *Nanoscale* **2014**, *6* (18), 10680-10685.
12. Xie, J.; Zhang, H.; Li, S.; Wang, R.; Sun, X.; Zhou, M.; Zhou, J.; Lou, X. W. D.; Xie, Y., Defect-Rich MoS₂ Ultrathin Nanosheets with Additional Active Edge Sites for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Materials* **2013**, *25* (40), 5807-5813.
13. Lukowski, M. A.; Daniel, A. S.; Meng, F.; Forticaux, A.; Li, L.; Jin, S., Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS₂ nanosheets.

Journal of the American Chemical Society **2013**, *135* (28), 10274-10277.

14. Yu, Y.; Huang, S.-Y.; Li, Y.; Steinmann, S. N.; Yang, W.; Cao, L., Layer-dependent electrocatalysis of MoS₂ for hydrogen evolution. *Nano letters* **2014**, *14* (2), 553-558.
15. Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H., MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7296-7299.
16. Yang, J.; Shin, H. S., Recent advances in layered transition metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (17), 5979-5985.
17. Pan, B.; Luo, S.; Su, W.; Wang, X., Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O over LaPO₄ nanorods deposited with Pt cocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**.
18. He, Y.; Wang, Y.; Zhang, L.; Teng, B.; Fan, M., High-efficiency conversion of CO₂ to fuel over ZnO/g-C₃N₄ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *168*, 1-8.
19. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.; Blanco, J.; Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today* **2009**, *147* (1), 1-59.
20. Gao, H.; He, G.; Wei, M.; Yu, X.; Huo, P.; Wang, D.; Cao, K.; Li, S.; Yan, Y., EFFECT OF SILVER DOPED INTO MoO₃ PHOTOCATALYST ON DEGRADATION OF METHYLENE BLUE. *FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN* **2013**, *22* (9 A), 2682-2688.
21. Kumar, D. P.; Reddy, N. L.; Kumari, M. M.; Srinivas, B.; Kumari, V. D.; Sreedhar, B.; Roddatis, V.; Bondarchuk, O.; Karthik, M.; Neppolian, B., Cu₂O-sensitized TiO₂ nanorods with nanocavities for highly efficient photocatalytic hydrogen production under solar irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *136*, 157-166.
22. Zhang, W.; Zhou, T.; Zheng, J.; Hong, J.; Pan, Y.; Xu, R., Water-Soluble MoS₃ Nanoparticles for Photocatalytic H₂ Evolution. *ChemSusChem* **2015**, *8* (8), 1464-1471.
23. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews* **1995**, *95* (1), 69-96.
24. Chen, J.; Yang, D.; Song, D.; Jiang, J.; Ma, A.; Hu, M. Z.; Ni, C., Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency. *Journal of Power Sources* **2015**, *280*, 649-666.
25. Ahmad, H.; Kamarudin, S.; Minggu, L.; Kassim, M., Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy*

Reviews **2015**, *43*, 599-610.

26. Kudo, A.; Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (1), 253-278.

27. Min, S.; Lu, G., Sites for high efficient photocatalytic hydrogen evolution on a limited-layered MoS₂ cocatalyst confined on graphene sheets—the role of graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (48), 25415-25424.

28. Zhang, X.; Peng, T.; Yu, L.; Li, R.; Li, Q.; Li, Z., Visible/NIR-Light-Induced H₂ Production over g-C₃N₄ Co-sensitized by Organic Dye and Zinc Phthalocyanine Derivative. *ACS Catalysis* **2014**.

29. Maeda, K., Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-Type Semiconductor Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Visible Light. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6* (3), 2167-2173.

30. Pang, H.; Wei, C.; Li, X.; Li, G.; Ma, Y.; Li, S.; Chen, J.; Zhang, J., Microwave-assisted synthesis of NiS₂ nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H₂ production. *Scientific reports* **2014**, *4*.

31. Maitra, U.; Gupta, U.; De, M.; Datta, R.; Govindaraj, A.; Rao, C., Highly Effective Visible-Light-Induced H₂ Generation by Single-Layer 1T-MoS₂ and a Nanocomposite of Few-Layer 2H-MoS₂ with Heavily Nitrogenated Graphene. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (49), 13057-13061.

32. Zhang, W.; Xu, R., Hybrid photocatalytic H₂ evolution systems containing xanthene dyes and inorganic nickel based catalysts. *international journal of hydrogen energy* **2012**, *37* (23), 17899-17909.

33. Min, S.; Lu, G., Dye-cosensitized graphene/Pt photocatalyst for high efficient visible light hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (14), 10564-10574.

34. Zhu, T.; Wu, H. B.; Wang, Y.; Xu, R.; Lou, X. W. D., Formation of 1D hierarchical structures composed of Ni₃S₂ nanosheets on CNTs backbone for supercapacitors and photocatalytic H₂ production. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2* (12), 1497-1502.

35. Ueno, K.; Misawa, H., Plasmon-enhanced photocurrent generation and water oxidation from visible to near-infrared wavelengths. *NPG Asia Materials* **2013**, *5* (9), e61.

36. Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S., Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (11), 6503-6570.

37. Shankar, K.; Basham, J. I.; Allam, N. K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Feng, X.; Paulose, M.; Seabold, J. A.; Choi, K.-S.; Grimes, C. A., Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (16), 6327-6359.

38. Luo, J.; Ma, L.; He, T.; Ng, C. F.; Wang, S.; Sun, H.; Fan, H. J., TiO₂/(CdS, CdSe, CdSeS) nanorod heterostructures and photoelectrochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (22), 11956-11963.
39. Ye, M.; Gong, J.; Lai, Y.; Lin, C.; Lin, Z., High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by palladium quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube arrays. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (38), 15720-15723.
40. Meng, F.; Li, J.; Cushing, S. K.; Bright, J.; Zhi, M.; Rowley, J. D.; Hong, Z.; Manivannan, A.; Bristow, A. D.; Wu, N., Photocatalytic water oxidation by hematite/reduced graphene oxide composites. *Acs Catalysis* **2013**, *3* (4), 746-751.
41. Tettey, K. E.; Yee, M. Q.; Lee, D., Photocatalytic and conductive MWCNT/TiO₂ nanocomposite thin films. *ACS applied materials & interfaces* **2010**, *2*(9), 2646-2652.
42. Warren, S. C.; Thimsen, E., Plasmonic solar water splitting. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (1), 5133-5146.
43. Hou, W.; Cronin, S. B., A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (13), 1612-1619.
44. Tian, Y.; Tatsuma, T., Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (20), 7632-7637.
45. Gomes Silva, C. u.; Juárez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; García, H., Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *133* (3), 595-602.
46. Yu, J.; Dai, G.; Huang, B., Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ nanotube arrays. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (37), 16394-16401.
47. Tang, J., Interaction between noble metal nanoparticles and light for contaminant decomposition. *ChemSusChem* **2010**, *3* (7), 800-801.
48. Seh, Z. W.; Liu, S.; Low, M.; Zhang, S. Y.; Liu, Z.; Mlayah, A.; Han, M. Y., Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation. *Advanced Materials* **2012**, *24* (17), 2310-2314.
49. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B., Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature materials* **2011**, *10* (12), 911-921.
50. Yun, D.-S.; Jang, H.-G.; Yoo, J.-W., Fabrication of uniform hollow silica nanospheres using a cationic polystyrene core. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2011**, *32* (5), 1534-1538.
51. Chung, D. Y.; Park, S.-K.; Chung, Y.-H.; Yu, S.-H.; Lim, D.-H.; Jung, N.; Ham,

H. C.; Park, H.-Y.; Piao, Y.; Yoo, S. J., Edge-exposed MoS₂ nano-assembled structures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nanoscale* **2014**, *6* (4), 2131-2136.

52. Lin, T.-W.; Liu, C.-J.; Dai, C.-S., Ni₃S₂/carbon nanotube nanocomposite as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte and enzyme-free glucose detection. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *154*, 213-220.

