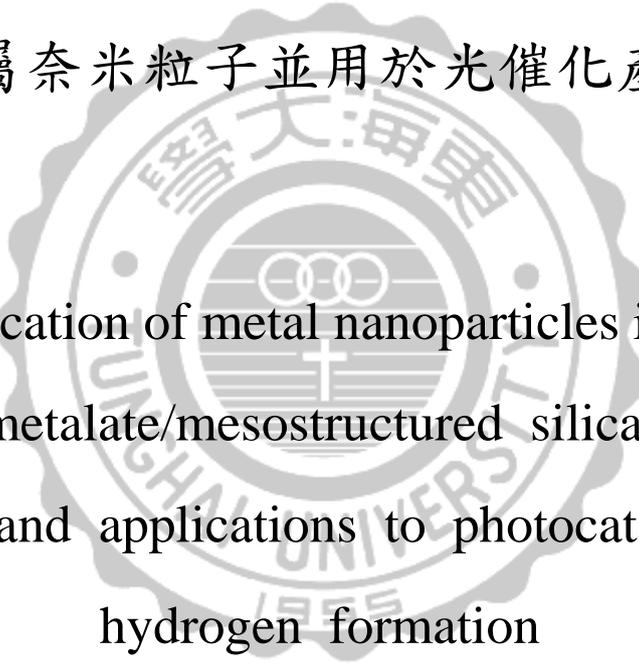


東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

多氧金屬酸/介孔二氧化矽混合薄膜中製備
金屬奈米粒子並用於光催化產氫



Fabrication of metal nanoparticles in the
polyoxometalate/mesostructured silica hybrid
films and applications to photocatalytic
hydrogen formation

研究生：蔡晉嘉

中華民國 105 年 1 月

中文摘要

本研究中利用本研究中利用多氧金屬酸化合物(POM)為嵌埋式光催化劑，透過離子交換方式，使金屬進入介觀結構(mesostructure)中，並利用光催化還原金屬離子形成金屬奈米粒子。

小角度 X 光散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)指出二氧化矽具有二維六角狀晶系結構(2D-hexagonal)，另外穿透式電子顯微鏡、熱重分析儀等儀器進行性質鑑定，可觀察出金屬混合薄膜之晶面間距約為 3.2 ± 0.1 nm，HRTEM 圖像顯示金屬粒徑約為 2.0 nm，緊密排列於介觀結構內。

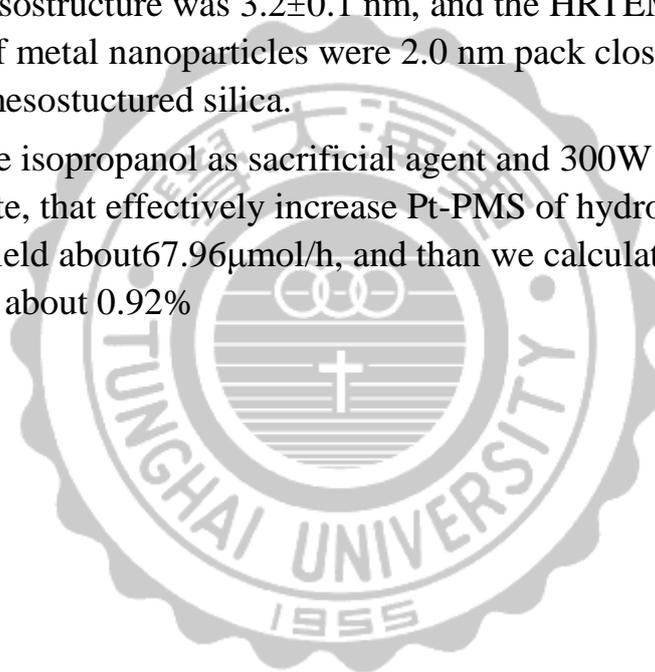
進行光催化產氫實驗，當中加入了異丙醇為犧牲試劑，以 300W 氙燈為光源進行實驗。在鉑金屬混合薄膜中可以得到其產氫效率可以達到 $67.96 \mu\text{mol/h}$ 然後換算其量子效率為 0.92%。

Abstract

In this study, metal nanoparticles were synthesized by simple photocatalytic method. The phosphotungstic acid (PTA) was used as immobilized photocatalyst to reduce metal ion to nanoparticles in mesoporous silica.

The result of small angle X-ray scattering (SAXS) indicates that the mesostructure of as-synthesized silica thin film is 2D-hexagonal, $p6mm$. In additional, the UV-vis spectrum (UV-vis), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analyzer (TGA) were used as characterization instruments. The TEM image show the pore to pore distance of mesostructure was 3.2 ± 0.1 nm, and the HRTEM image show the diameter of metal nanoparticles were 2.0 nm pack closely and uniformly in mesostuctured silica.

We add the isopropanol as sacrificial agent and 300W Xe lamp is used to irradiate, that effectively increase Pt-PMS of hydrogen evolution reaction, the yield about $67.96\mu\text{mol/h}$, and than we calculate the apparent quantum yield about 0.92%



目錄

第 1 章 緒論	1
1.1 前言.....	1
1.2 光催化水解反應.....	3
1.3 光觸媒發展與活性優化.....	6
1.4 中孔二氧化矽材料.....	9
1.5 磷鎢酸 (Phosphotungstic acid PTA).....	10
1.6 文獻回顧.....	11
1.7 研究動機與目的.....	14
第 2 章 實驗方法與儀器	15
2.1 藥品:.....	15
2.2 實驗條件與合成方法.....	16
2.2.1 <i>as-MCM-41</i> 薄膜製備.....	16
2.2.2 含多氧金酸化合物混合薄膜製備.....	16
2.2.3 複合薄膜 <i>metal-PMS</i> 製備.....	17
2.3 實驗儀器與原理.....	19
2.3.1 穿透式電子顯微鏡(<i>Transmission Electron Microscope TEM</i>).....	19
2.3.2 X 光能量散佈分析儀(<i>Energy Dispersive Spectrometer EDS</i>).....	20
2.3.3 熱重分析儀 (<i>Thermogravimetric analysis TGA</i>).....	20
2.3.4 掠角入射小角度散射(<i>Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering GISAXS</i>).....	21
2.3.5 弧光燈.....	21
2.3.6 光催化反應系統.....	22
2.3.7 氣相層析儀/熱導偵測器.....	23
2.4 氫氣分析.....	23
2.4.1 光催化實驗製備.....	23
2.4.2 氫氣的定性分析.....	24
2.4.3 氫氣校正檢量線.....	24
2.4.4 光催化材之活性評估.....	26

第 3 章 結果與討論	27
3.1 混合薄膜之介觀結構分析.....	27
3.2 穿透式電子顯微鏡量測.....	32
3.2.1 鉑金屬奈米粒子混合薄膜 Pt-PMS.....	32
3.2.2 金金屬奈米粒子混合薄膜 Au-PMS.....	35
3.2.3 鈦金屬奈米粒子混合薄膜 Ru-PMS.....	36
3.3 熱重分析.....	37
3.4 產氫應用.....	45
3.4.1 產氫條件設定.....	45
3.4.2 不同金屬共催化材實驗.....	47
3.4.3 不同比例 PTA 鉑金屬混合薄膜實驗.....	49
3.4.4 Pt-PMS-A 改變樣品負載量之實驗.....	51
3.4.5 量子產率 <i>apparent quantum yield</i> (A.Q.Y.).....	52
第 4 章 結論	53
第 5 章 參考文獻	54

圖表目錄

圖 1-1 volcano plot 火山曲線分布圖 ²	4
圖 1-2 光催化水解原理示意圖 ⁴	5
圖 1-3 不同半導體能隙與還原電位圖 ⁴	6
圖 1-4 氫氣及氧氣在犧牲劑下反應圖.....	8
圖 1-5 MCM-41 合成路徑.....	10
圖 1-6 M41S 系列結構示意圖(a)MCM-41(空間群 $p6mm$ ，二維六角狀晶系)、 (b)MCM-48(空間群 $Ia\bar{3}d$ ，立方晶系)、(c)MCM-50(空間群 $p2$ ，層狀晶系)	10
圖 1-7 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 陰離子的結構.....	11
圖 2-1 Pt-PMS/Au-PMS/Ru-PMS 複合薄膜合成路徑示意圖.....	19
圖 2-2 高壓 Xe 燈外觀.....	22
圖 2-3 光催化反應系統實驗圖.....	22
圖 2-4 氫氣、氧氣、氮氣定性分析圖.....	24

圖 2-5 氫氣濃度之檢量曲線	25
圖 3-1 PMS 之小角度散射 (SAXS)圖譜,由各種多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 C ₁₆ TAB 莫耳比例合成: 莫耳比 PTA / CTAB = (a) 0.014 (b) 0.00455 (c) 0.00273 (d) 0.0014.....	28
圖 3-2 PMS 之小角度 X 光散射(SAXS)圖譜,由不同多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 C ₁₆ TAB 莫耳比例所合成	29
圖 3-3 Pt-PMS 之小角度散射 (SAXS)圖譜,由各種多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 C ₁₆ TAB 莫耳比例合成: 莫耳比 PTA / CTAB = (a) 0.014 (b) 0.00455 (c) 0.00273 (d) 0.0014.....	30
圖 3-4 Pt-PMS 薄膜於氣液介面生長之 GISAXS 積分圖譜.....	31
圖 3-5 Pt-PMS 薄膜於氣液介面成長之 GISAXS 圖譜(a) PMS(b) H ₂ PtCl ₆ add (c) Pt-PMS.....	32
圖 3-6 (a) Pt-PMS 薄膜之 TEM 影像 (b)圖中線之數據譜.....	33
圖 3-7 (a) Pt-PMS 薄膜之 HRTEM 影像 (b)圖中線之數據譜.....	33
圖 3-8 (a)、(b) Pt-PMS 之 HRTEM 影像, (c) (b)圖中線之數據譜.....	34
圖 3-9 Pt-PMS 之 X 光能量散佈(EDX)圖譜.....	34
圖 3-10 (a) Au-PMS 薄膜之 TEM 影像 (b)圖中線之數據譜.....	35
圖 3-11(a)、(b)Au-PMS 薄膜之 HRTEM 影像.....	36
圖 3-12(a) Ru-PMS 薄膜之 TEM 影像 (b)圖中線之數據譜.....	36
圖 3-13 (a) (b)Ru-PMS 薄膜之 HRTEM 影像(c) (b)圖中線之數據譜	37
圖 3-14 Pt-PMS-D 之熱重分析曲線圖	40
圖 3-15 Pt-PMS-C 之熱重分析曲線圖.....	41
圖 3-16 Pt-PMS-B 之熱重分析曲線圖.....	42
圖 3-17 Pt-PMS-A 之熱重分析曲線圖	43
圖 3-18 不同 PTA 濃度下產氫效率結果	45
圖 3-19 PTA 之照光前後的吸收光譜	46
圖 3-20 不同金屬共催化材之光催化產氫結果	47
圖 3-21 不同 PTA 比例鉑催化材之光催化產氫結果	49
圖 3-22 Pt-PMS-A 樣品改變負載量實驗	51
表 1-1 近年來光催化劑及共催化劑相關文獻	12
表 2-1 藥品資料與縮寫	15

表 2-2 PMS 比例不同命名	17
表 2-3 Pt-PMS 比例不同命名.....	18
表 2-4 metal-PMS 命名	18
表 2-5 氫氣注射體積之濃度對應面積	25
表 3-1 Pt-PMS-D 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後， 樣品之殘留重量百分比	40
表 3-2 Pt-PMS-C 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後， 樣品之殘留重量百分比	41
表 3-3 Pt-PMS-B 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後， 樣品之殘留重量百分比	42
表 3-4 Pt-PMS-A 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後， 樣品之殘留重量百分比	43
表 3-5 不同(PTA/CTAB)比例樣品中成份分布	44
表 3-6 不同 PTA 濃度產氫效率	45
表 3-7 不同金屬共催化材效率	48
表 3-8 不同 PTA 比例光催化材效率	50
表 3-9 Pt-PMS-A 不同樣品負載量產氫效率.....	51

第1章 緒論

1.1 前言

目前化石燃料是人類生活中所依賴的能源，合計占能源總量的百分之八十以上，但根據科學研究發現，這些化石燃料已出現即將枯竭的警訊，化石能源並非是取之不盡用之不竭的，然而過度使用化石燃料所造成的全球暖化及氣候變遷已經為人類和環境帶來嚴重的衝擊。因此，目前開發乾淨且無污染的替代能源，已成為必要的發展¹。

綠色能源又稱可再生能源，為不會增加溫室氣體且可以重複利用的乾淨能源，主要來自於大自然中其中包括太陽能、水力、風力、地熱、氫氣、生質能。氫氣具有再生性，可由水中所製成，經化學反應後放出熱(電)能並生成水，如此循環，因此具有低污染、環保等優點。只要能克服儲存及運送障礙，便能成為永續能源。

氫氣是乾淨且無污染的綠色能源，燃燒後同時只會產生水，並不會有碳排放的問題。而每一公斤的氫氣燃燒後的能量約為汽油的三倍，在提供能量上比目前的化石燃料高。由於生產氫氣的途徑可以取自於水，水又為地球上主要資源，因此開發氫氣能源技術對於世界有極大的意義。

目前製氫方法可為下列幾種：化石燃料產氫、電解水產氫、生質物產氫、光催化產氫，分別依序介紹以上技術。

化石燃料產氫為目前成本較低的產氫技術，其原料大部分是化石燃料，由於生產氫氣的同時也會產生大量的一氧化碳、二氧化碳等溫室氣體，進而造成氣候變遷。因此此技術無法解決目前面臨可再生能源的問題。

電解水產氫為將處於穩定態的水分解反應產生氫氣和氧氣，而電解水產氫的反應式為 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ，該反應只需對電解槽通入直流電即可作用。其技術優點為操作簡單、無污染等，其缺點為催化材料需要白金等貴重金屬，但可以結合太陽能、風力、水力等可再生能源作為電力來源，具有高發展性的技術。

生質能產氫較常使用的方法有兩類，其中一類為將生質物反應生成氫氣、甲烷、一氧化碳、二氧化碳所組成的氣體，並進行氫氣分離純化。另一類為利用特殊的生物菌種進行產氫，但該方法目前處於研究階段。

光催化產氫為利用光觸媒吸收太陽光能量，在不提供任何電力下，即可以分解水產生氫氣，此技術為最具有發展性的產氫技術，為未來可再生能源發展的重要方向。此技術重點為高效率的光催化轉換材料，

有效地提高電子電洞對分離及有效地利用太陽光。

1.2 光催化水解反應

1.2.1 金屬催化材料

在催化反應的過程中，氫原子須能夠在金屬催化材料上進行鍵結，因此催化材料對於氫原子的吸附自由能相當重要。可以由圖 1-1 火山分布曲線圖(Volcano Plot)²，可以知道各種金屬表面對於氫原子的吸附自由能及交換電流密度。圖中左邊自由能為負值，代表為自發反應，表示金屬表面容易使氫原子吸附；右邊自由能為正值，為非自發反應，表示金屬表面不易使氫原子吸附，因此催化效率不佳。自由能趨近於零的金屬，為較理想的催化材料，其中以鉑金屬為最具有催化活性的金屬催化材料。

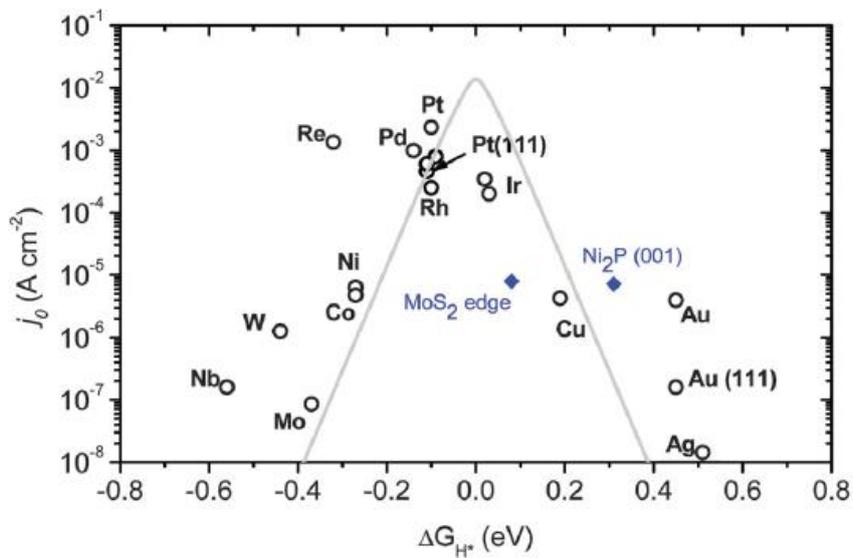


圖 1-1 volcano plot 火山曲線分布圖²

1.2.2 光催化反應

光催化反應是利用光觸媒吸收光能轉換成化學能，再使化學能傳遞至反應物進行氧化或還原的化學反應。而利用光催化反應可以分解汙染物質、除去空氣中的臭味及分解水中的雜質，具有去汙、除臭、淨水等功效。

最早的光催化反應由 1972 年日本東京大學的藤嶋(Fujishima) 及本田(Honda)，利用二氧化鈦塗於電極上及白金作為電極成對配置形成閉合電路，並以水銀燈仿太陽光照射二氧化鈦，發現未通電流卻發現兩電極均有氣體產生，經收集後加以分析發現，二氧化鈦電極及白金電極所產生之氣體分別為氧氣及氫氣，此實驗結果使光催化分解水產氫成為全世界發展的方向³。

1.2.3 光觸媒

光觸媒為將吸收來的光能使反應物化學反應變快的物質，而大部份的半導體材料具有光觸媒特性，不同半導體有不同的能帶間隙。然而使用光觸媒半導體進行水解產氫實驗，利用能隙的光源激發，經激發電子(e^-)由價帶(valence band VB)躍遷至導帶(conduction band CB)，並於價帶形成電洞(h^+)，在電子電洞對分別對水產生氧化還原反應，其反應式為下列



由上式得到水之氧化還原位能差為 1.23eV，因此光觸媒將水分解成氫氣與氧氣，此能隙必須大於 1.23eV，則導帶能階須低於水還原電位；價帶能階須高於水的氧化電位。類似於電解反應，電子電洞對分別產生氫氣與氧氣。如圖 1-2 所示

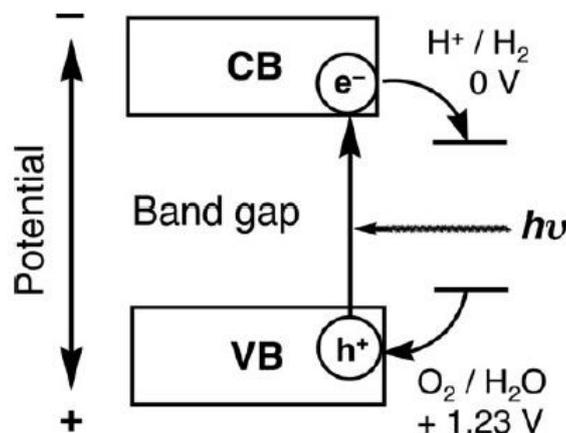


圖 1-2 光催化水解原理示意圖⁴

圖 1-3 在文獻中指出，不同半導體材料都有其不同的能隙大小及氧化還原電位位置。從圖中發現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。

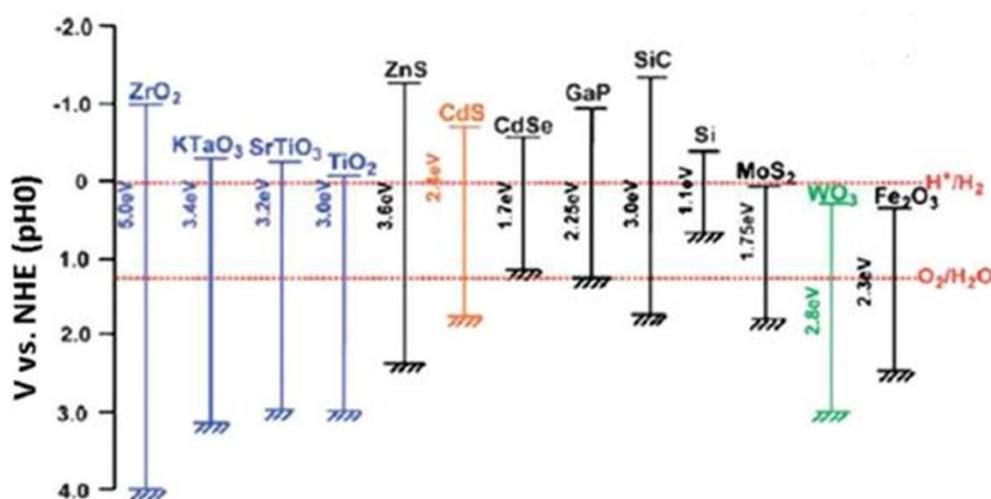


圖 1-3 不同半導體能隙與還原電位圖⁴

1.3 光觸媒發展與活性優化

1.3.1 光分解水產氫面臨問題

雖然二氧化鈦具有水解產氫之能力，但其將太陽能轉換為氫能已知效率太低，主要原因為：

電子電洞對容易再結合，二氧化鈦經由激發後產生電子及電洞，然後導帶之電子會快速地與價帶之電子進行結合。

可逆反應快速，二氧化鈦分解水形成氫氣及氧氣後易發生可逆反應回水。

可見光無法當有效之光源，半導體吸收光源而產生電子躍遷時所需之最短波長，而二氧化鈦其能隙為 3.2eV，需要在紫外光源照射下才能產生作用。

欲解決上述3個問題，許多研究提出了包括化學添加及光觸媒改質等方法，以提升二氧化鈦分解水產氫之效率^{5,6}。其原理為在含有電子供給者 (electron donor) 的水溶液中，光觸媒反應生成之電洞會與還原試劑進行不可逆的反應，使得光生成之電子與電洞的再結合率降低，電子能有效還原氫離子因而提高了分解水製氫的效率。

1.3.2 化學添加以提升產氫量

為了使電子電洞對再結合速度降低，添加犧牲試劑(sacrificial reagents)於光催化反應中，以提高產氫效率，如同圖1-4中使用 Ag_2S 及 Ag_2SO_3 作為犧牲劑所表示。一般常使用之犧牲試劑為碳氫化合物有甲醇、乙醇及甲醛等有機化合物⁴。

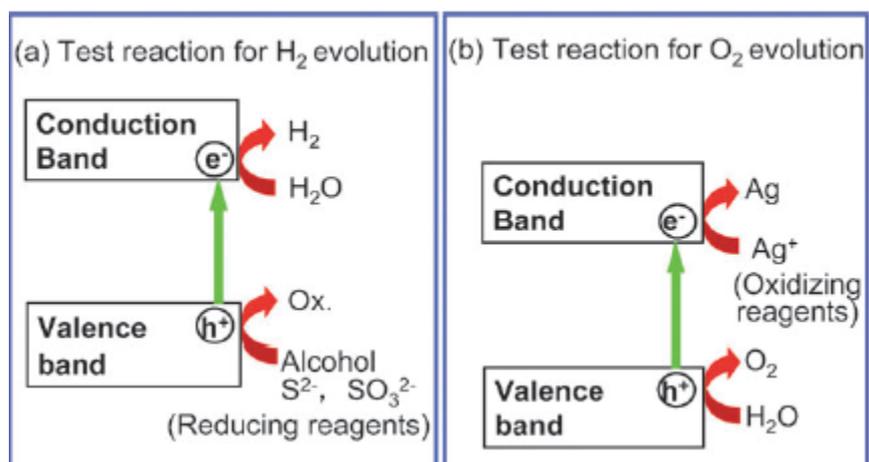


圖 1-4 氫氣及氧氣在犧牲劑下反應圖

2010年Reng-Jang Wu⁷等人以溶膠-凝膠法自製二氧化鈦，並且在製備過程中添加奈米碳管，在300W氙燈照射，以甲醇為犧牲試劑，其氫氣產率可達到3836 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ ，但在150W氙燈照射下，其氫氣產率皆在20 $\mu\text{mol/h}\cdot\text{g}$ 左右。

1.3.3 負載金屬觸媒之製備方法

負載金屬利用二氧化鈦表面之導電性金屬捕抓電子基位，主要為金屬之功函數較二氧化鈦高，可以促進電子由二氧化鈦躍遷至金屬表面，再將電子快速引導走，延緩電子電洞對再結合⁸。金屬負載於二氧化鈦之方法包括光沉積法（Photodeposition method）、沉澱固著法（Deposition-precipitation method）及金屬植入法（Impregnation method）⁹等

1.4 中孔二氧化矽材料

1960 年左右，具有三維結構的矽鋁鹽材料，已開始廣泛地運用在石油的裂解、氫化、小分子的催化反應，但由於多孔材料受限於本身孔洞的範圍，因此應用受到諸多的限制，直至 1992 年美國美孚(Mobil)公司利用帶正電的四級銨鹽界面活性劑在水溶液中形成微胞，作為模板，再加入矽源透過自組裝的方式，最後移除模板，形成具有規則性排列的中孔洞結構奈米矽材(如圖 1-4)，並且可透過改變界面活性劑濃度與合成條件，製備不同結構的中孔二氧化矽材料，如二維六角狀晶系(2D hexagonal)，空間群 $p6mm$ 的 MCM-41、立方晶系(cubic)，空間群 $Ia\bar{3}d$ 的 MCM-48、層狀晶系(lamellar)，空間群 $p2$ 的 MCM-50¹⁰，統稱為 M41S(結構如圖 1-5)。其晶面間距介於巨孔(>50 nm)與微孔(<1 nm)之間，因此稱為介觀結構(Mesostructure)¹¹，介於這個尺度範圍時，孔洞結構其化學與物理性質具有與巨孔迥異的特殊表現。其特性包含製備容易、高的比表面積($\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$)、高熱穩定性、有序孔洞結構，並可透過改變製程與界面活性劑碳鏈長度，提供不同孔徑大小及不同型態的孔洞材料，吸引許多學者的注意，並嘗試運用於催化、吸附劑、生物醫學等方面¹²⁻¹⁴。因此由上述優點，本研究使用中孔二氧化矽材作為光催化產氫的載體，來進行本研究中的光催化產氫實驗來探討產氫效率。

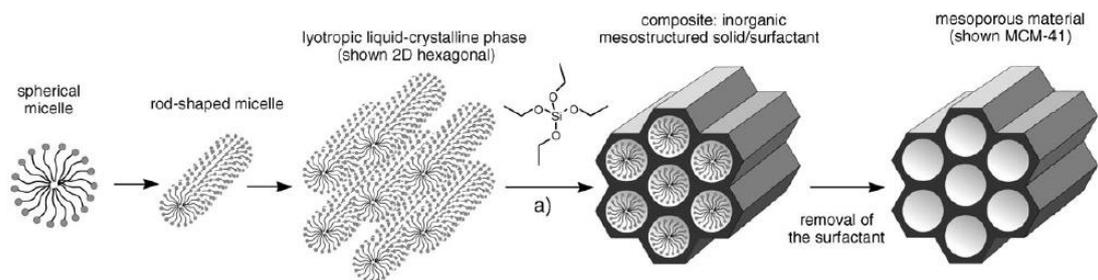


圖 1-5 MCM-41 合成路徑

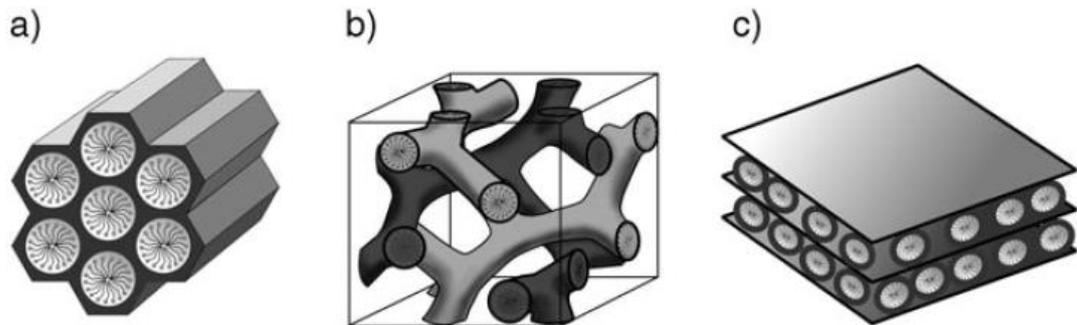


圖 1-6 M41S 系列結構示意圖(a)MCM-41(空間群 $p6mm$ ，二維六角狀晶系)、(b)MCM-48(空間群 $Im\bar{3}d$ ，立方晶系)、(c)MCM-50(空間群 $p2$ ，層狀晶系)

1.5 磷鎢酸 (Phosphotungstic acid PTA)

磷鎢酸 (Phosphotungstic acid) 為本實驗所使用的多氧金屬酸化合物，其分子式為 $H_3PW_{12}O_{40}$ ，分子量為 2880.2 g/mol 。1933 年 J. F. Keggin¹⁵ 發現磷鎢酸的結構，並於 1934 年將結構型式命名為 Keggin 的構造，此結構包括做為中心的四面體 PO_4 ，以及與四面體的每個面所結合的三個八面體結構 W_4O_{12} 。由於 PTA 具有強酸性、穩定的結構及可重複氧化還原等特性，目前在工業、廢金屬回收¹⁶

及光催化反應¹⁷等綠色化學應用相當廣泛。

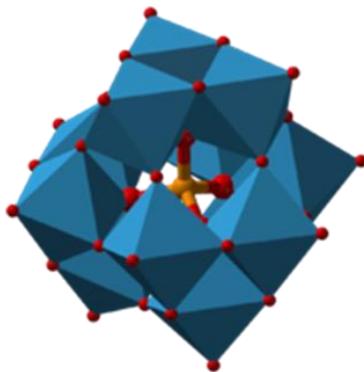


圖 1-7 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 陰離子的結構

在 2014 年 Leroy Cronin¹⁸ 等學者利用了多氧金屬酸 $H_6[SiW_{12}O_{40}]$ 結合貴重金屬進行電催化產氫實驗，成功水解產氫在其實驗量為 0.1 mg Pt/C 1% 時成功達到 2861 (mmol/h·mg)，表示多氧金屬酸化合物在催化產氫的應用上是可有所發展。

1.6 文獻回顧

在光催化產氫的發展，應用於二氧化鈦為光催化劑結合貴重金屬作為共催化劑然而以鉑金屬為主。近年來在文獻上不只受限於使用二氧化鈦為主要催化劑，開始有其他金屬的氧化物為催化材及開始研究以非貴重金屬為主的半導體催化材，而其他非貴重金屬取代貴重金屬擔任共催化劑(co-catalyst)，如硫化鎘、硫化鋅、三氧化二鐵等。從表 1-1 文獻中在以 CH_3OH 為犧牲劑的系統下其產氫效率為 14.4~500 (μ

mol/h)，A.Q.Y.(apparent quantum yield)其值接近於 1%。以 C_3N_4 為催化劑的優點為窄的能隙約 2.8eV，在可見光下有所反應，穩定性好，但其電子電洞對易結合。然而近年來使用了 TEOA(Triethanolamine) 為犧牲劑後可以發現產氫效率有所突破到 3327~11200($\mu\text{mol/h/g}$)及 A.Q.Y.有所突破到 7.5%以上到 33.4%，表示在光催化反應系統上有所突破。

表 1-1 近年來光催化劑及共催化劑相關文獻

催化劑	共催化劑	光源	犧牲劑	產氫效率 ($\mu\text{mol/h/g}$)	A.Q.Y.
g- C_3N_4	1 wt% RGO, 1.5% Pt	300W Xe >400 nm	CH_3OH	451	2.6% ¹⁹
Hollow C_3N_4 nanospheres	3 wt% Pt	300W Xe >420 nm	TEOA	11200	7.5% ²⁰ (420 nm)
$(Ga_{0.82}Zn_{0.18})(N_{0.82}O_{0.18})$	$Rh_{2-x}Cr_xO_3$	300W Xe >400 nm	H_2SO_4 (pH 4.5)	1271	17.3% ²¹ (400 nm)
Conjugated C_3N_4	3 wt% Pt	300W Xe ≥ 420 nm	TEOA	14800	8.8% ²² (420 nm)
g- C_3N_4	3 wt% Pt	300W Xe ≥ 420 nm	TEOA	3327	26.5% ²³ (400 nm)
InGaN/MC-540	Rh	300 W Xe	CH_3CN and EDTA	65000	0.3% ²⁴ (525–600 nm)
LaTiO ₂ N	Pt	300 W Xe	CH_3OH	30 $\mu\text{mol/h}$ (0.2g)	0.15% ²⁵

Ta ₃ N ₅	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	10μmol/h (0.2g)	0.1% ²⁶
Sm ₂ Ti ₂ S ₂ O ₅	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	22μmol/h (0.2g)	0.3% ²⁷
Cs ₂ Ti ₂ O ₅	Pt	450 W Hg	CH ₃ OH	500μmol/h (1g)	²⁸
SrTiO ₃ :Cr/Sb	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	78μmol/h (0.5g)	²⁹
SrTiO ₃ :Cr/Ta	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	70μmol/h (1g)	³⁰
SrTiO ₃ :Rh	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	117μmol/h (0.3g)	³¹
SnNb ₂ O ₆	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	14.4μmol/h (0.3g)	³²
TiO ₂	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	3300	³³
rutile/anatase TiO ₂	Pt	300 W Xe	CH ₃ OH	6700	³⁴
TiO ₂	Pt	150 W Xe λ <420nm	CH ₃ OH	497000	65.7% ³⁵

1.7 研究動機與目的

在產氫技術發展中，文獻上以二氧化鈦為光催化劑，貴重金屬為共催化劑，在其成本上及技術上無法有所突破。而磷鎢酸(PTA)具有氧化還原特性及光催化反應¹⁷。因此本實驗中利用磷鎢酸(PTA)作為光催化反應中的光催化劑並結合貴重金屬粒子作為共催化劑搭載在介孔二氧化矽薄膜中。

介孔二氧化矽薄膜擁有高表面積、單一孔徑與熱穩定性高等特色；多氧金屬酸化合物具有氧化還原性、光催化性，且重複的進行多次氧化還原反應仍能保持穩定的結構等特性，然而在介孔二氧化矽薄膜中製備金、鈦、鉑奈米粒子，並利用光化學系統探討產氫反應，並在製備中改變 PTA 的比例，探討其產氫效率。

第2章 實驗方法與儀器

2.1 藥品：

藥品詳細資料與縮寫如表 2-1。實驗用水均為二次去離子水，比阻抗值為 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 2-1 藥品資料與縮寫

中文名稱	英文名稱	化學式與簡寫	CAS No.
四乙基矽	Tetraethyl orthosilicate	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ TEOS	1978-10-4
十六烷基三 甲基溴化胺	Cetyltrimethylammooium bromide	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ C_{16}TAB	57-09-0
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	7647-01-0
磷鎢酸	Phosphotungstic acid	$\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ PTA	12067-99-1
六氯鉑金酸	Chloroplatinic acid hexahydrate	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_2PtCl_6	18497-13-7
四氯金酸	Gold(III) chloride hydrate	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ HAuCl_4	16961-25-4
五氯釷酸鉀	Potassium pentachlororuthenate(III) hydrate	$\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ K_2RuCl_5	14404-33-2
異丙醇	2-Propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	67-63-0

2.2 實驗條件與合成方法

2.2.1 as-MCM-41 薄膜製備

as-MCM-41 合成參考 J. L. Ruggles 等人³⁶的製備條件，並稍加修改。此合成方法以陽離子界面活性劑，C₁₆TAB 為模板，在 HCl 所提供的酸性條件下，加入 TEOS 進行水解縮合反應，過程中伴隨著二氧化矽、氯離子與 CTA⁺微胞的自組裝。最後，在氣液界面上形成具二維六角晶形結構之二氧化矽薄膜。詳細實驗步驟如下，將 0.40 g CTAB 溶在稀釋後的 HCl 水溶液中，經攪拌使 CTAB 溶解。接著在劇烈攪拌下加入 TEOS，並維持攪拌 5 分鐘，將溶液倒至培養皿中，加蓋，並熟成 12 小時。取出生長於氣液界面之 as-MCM-41 薄膜。使用的化學品莫耳比為 $\text{H}_2\text{O}:\text{CTAB}:\text{HCl}:\text{TEOS} = 100:0.086:1.81:0.28$ 。

2.2.2 含多氧金酸化合物混合薄膜製備

多氧金酸化合物混合薄膜，PTA embedded mesostructure silica (PMS) film，在 as-MCM-41 的製備過程中，額外加入 PTA。將 0.40 g CTAB 溶在稀釋後的 HCl 水溶液中，經攪拌使 CTAB 溶解，加入 PTA 水溶並攪拌 10 分鐘。接著在劇烈攪拌下加入 TEOS，並維持攪拌 5 分鐘，將溶液倒至培養皿中，加蓋，熟成 12 小時。取出生長於氣液界

面之 PMS 薄膜。使用的化學品莫耳比為 $H_2O : CTAB : HCl : TEOS : PTA = 100 : 0.086 : 1.81 : 0.28 : K$ 。 $K=1.20 \times 10^{-4}$ 、 2.35×10^{-4} 、 3.92×10^{-4} 、 1.20×10^{-3} 。其 PTA 合成時的濃度為後面實驗探討變因，在此由莫耳數比改變去加以命名區分如表 2-2 所表示。

表 2-2 PMS 比例不同命名

PTA 莫耳數比 (K)	命名	對應比例
1.20×10^{-2}	PMS-10A	100
1.20×10^{-3}	PMS-A	10
3.92×10^{-4}	PMS-B	3.3
2.35×10^{-4}	PMS-C	2
1.20×10^{-4}	PMS-D	1

2.2.3 複合薄膜 metal-PMS 製備

在氣液界面生成的混合薄膜 PMS 熟成 12 小時後，使用針筒於氣液界面處，緩慢注入 1 毫升金屬前驅物水溶液，透過與溴離子離子交換作用下進入 PMS 膜中並靜置六個小時後。接者在薄膜上方，以 300W 高壓 Xe 燈照射 1.5 小時，利用 PTA 還原特性使金屬離子還原成金屬奈米粒子，此薄膜為 metal-PMS；使用的化學品莫耳比為 $H_2O : CTAB : HCl : TEOS : PTA : Metal = 100 : 0.0824 : 1.74 : 0.264 : 1.20 \times 10^{-4} :$

0.0226 合成示意如圖 2-1 中所表示。

如同 2.2.2 中所說的改變不同 PTA 莫耳數為探討變因一樣依序命名為 Pt-PMS-A、Pt-PMS-B、Pt-PMS-C、Pt-PMS-D 如表 2-3 所表示，而金屬金及鈦為變因其命名為 Au-PMS-A、Ru-PMS-A 如表 2-3 所表示。

表 2-3 Pt-PMS 比例不同命名

PTA 莫耳數比 (K)	命名
1.20×10^{-3}	Pt-PMS-A
3.92×10^{-4}	Pt-PMS-B
2.35×10^{-4}	Pt-PMS-C
1.20×10^{-4}	Pt-PMS-D

表 2-4 metal-PMS 命名

metal	PTA 莫耳數比(K)	命名
Au	1.20×10^{-3}	Au-PMS-A
Ru	1.20×10^{-3}	Ru-PMS-A

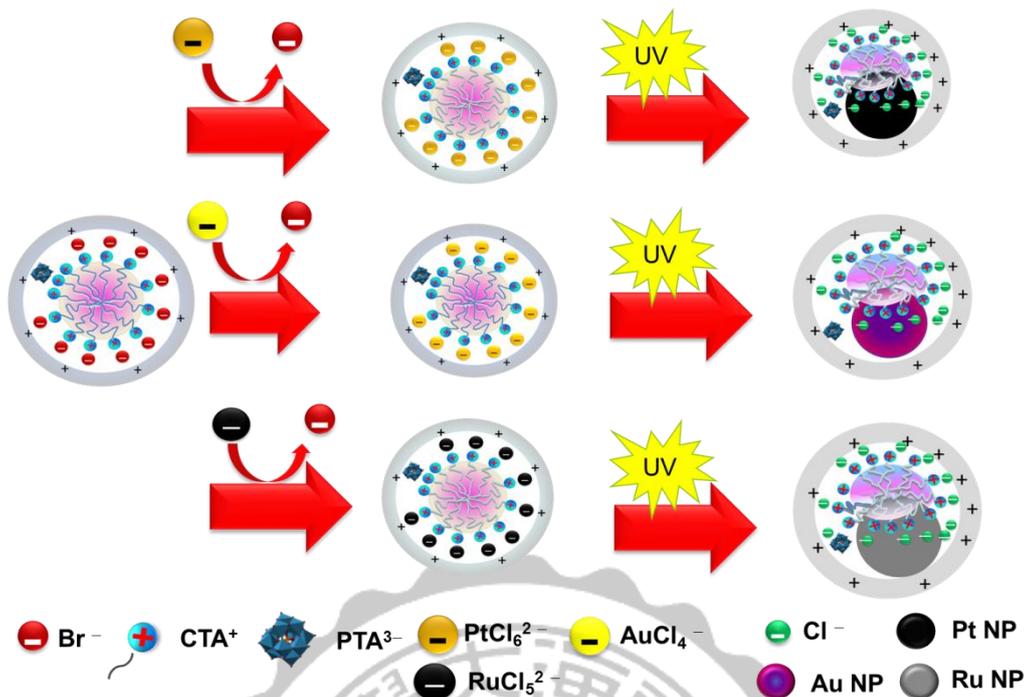


圖 2-1 Pt-PMS/Au-PMS/Ru-PMS 複合薄膜合成路徑示意圖

2.3 實驗儀器與原理

2.3.1 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope TEM)

穿透式電子顯微鏡為顯微觀察技術，以電子束照射超薄試片，與試片產生繞射、散射作用。繞射與散射後的電子束經不同路徑通過透鏡與光圈等，形成明暗對比的影像。影像再以螢光板或 CCD (Charge-coupled device) 相機收集。

JEOL JEM-1400 為國立中興大學貴重儀器中心之穿透式電子顯微鏡，操作電壓分別為 120 KV。

2.3.2 X 光能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer EDS)

電子束照射固態材料表面時，除了產生一系列彈性及非彈性散射外，亦會有特性 X 光(characteristic X-rays)與歐傑電子的產生，當原子內層受到外來光源照射而激發時，內層電子會很快的降遷至內層的電洞，並放出相當於兩能階能量差之 X 光，由於各元素之能階差不同，故測量其能量差或波長即可得知元素組成。

近年來，在穿透式(或掃描式)電子顯微鏡上附加 X 光能量散佈分析儀已成為材料分析研究上非常重要的工具。當利用電子顯微鏡觀察樣品之某一特定區域時，可利用 X 光能量散佈分析儀，進行化學成分鑑定與分析。

2.3.3 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis TGA)

熱重分析方法為量測樣品隨溫度上升時的重量變化。此種方法需要高準確的重量、溫度與溫度變化分析。當樣品溫度持續升高時，其組成物質開使蒸發，裂解、氧化等，樣品重量會隨之損失。

本實驗使用 TG 儀器為，Exstar 6000 TG/DTA 6200，樣品載盤為 Pt 材質。

2.3.4 掠角入射小角度散射(Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering GISAXS)

掠角入射小角度散射為新穎且多功能的奈米量測技術。可觀測薄膜、厚膜表面與基板表面之結構形態。GISAXS 由兩種技術組合成：GID (Grazing Incidence diffraction)，利用反射元件，使 X 光以極小夾角照射於樣品表面，觀測其繞射現象；SAXS (Small Angle X-ray Scattering)，以穿透方式量測樣品結構，其量測範圍約在 1 至 100 nm。

GISAXS 使用國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center) BL23A 實驗站之裝置。

2.3.5 弧光燈

弧光燈，又稱為電弧燈，是一種人造燈具，以電弧產生光源，屬於氣體放電燈的一種。含有兩個電極，通常是以鎢製成，在電極之間，以氣體隔開。於燈泡中充填氣體，通常分成氬、氫、氬、氫、鈉、鹵化物及水銀等，當燈管被點燃後，兩端電極將會因電弧放電而產生光線。

本實驗所使用的弧光燈為 ORIEL 66983 Xe Arc Source ，功率：300 w，波長範圍：200~2500 nm 而本實驗中其主要使用的波長範圍為 400nm 以下，如圖 2-2。圖中右側為操控面板，左側為燈源，右側為電源供應器。



圖 2-2 高壓 Xe 燈外觀

2.3.6 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 燈來進行光催化產氫實驗。

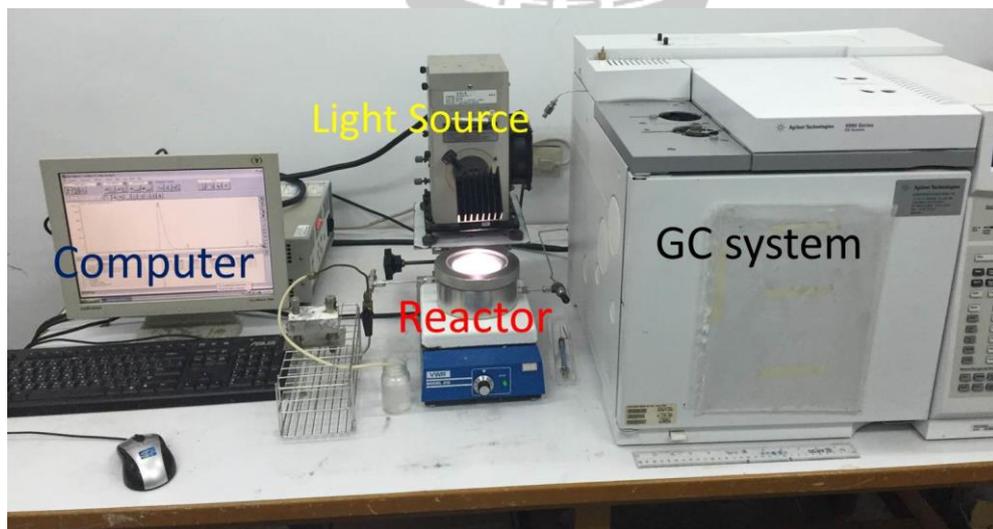


圖 2-3 光催化反應系統實驗圖

2.3.7 氣相層析儀/熱導偵測器

利用各種物質特性不同，在固定相及移動相中會有不同的分佈，產生各種物質在層析管柱中的滯留時間不同，藉由控制溫度、壓力、流速來達到分離的效果，並可以從分離的時間判斷各成分為何化合物，達到定性的效果。

熱導偵測器(TCD)其原理為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。

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. × 50 μm, p/n: 19095P-MSO)的層析管柱，使用熱導偵測器來偵測氫氣分子。

2.4 氫氣分析

2.4.1 光催化實驗製備

取不同克數的催化材與 40 ml (3.0×10^{-3} M PTA) 40 ml 0.5 M H_2SO_4 及 20 ml 異丙醇混合成 100 ml 的混合水溶液並倒入反應槽中。將反應槽放入實驗腔體，在進行實驗前先避光處理 1~1.5 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。實驗光源為 300W 弧光燈。

2.4.2 氫氣的定性分析

在滯留時間 6.2min 下，攜帶氣體流速 7.3ml/min，TCD 溫度 200°C。

而氫氣、氧氣、氮氣的訊號分別為 2.6min 3.5min 5.6min 如圖 2-4。

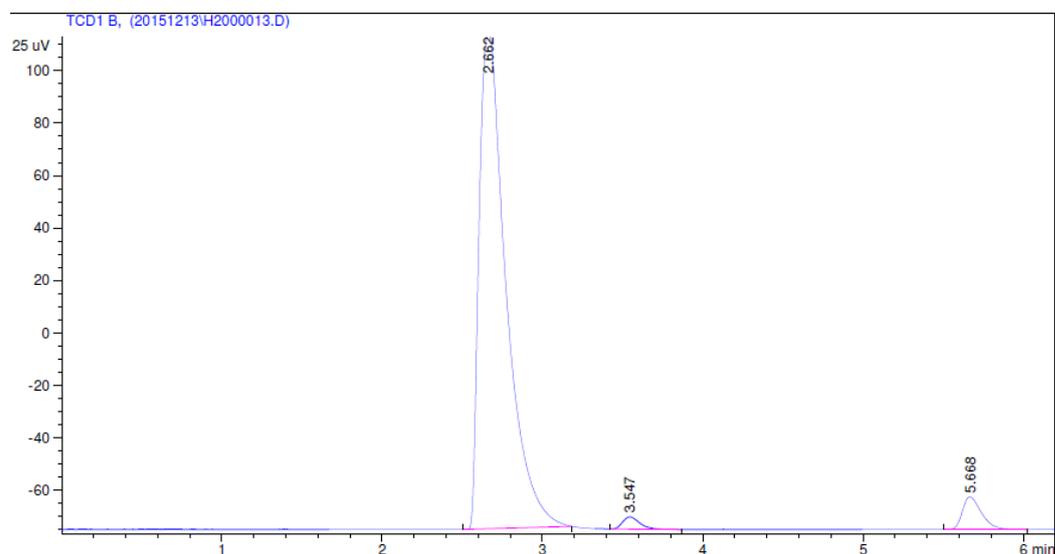


圖 2-4 氫氣、氧氣、氮氣定性分析圖

2.4.3 氫氣校正檢量線

從 1200ppm、100000ppm 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($PV = nRT$ ，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 0.4ml，因此將得到的面積帶入檢量線後，必須經過式 2-1 的計算才是本實驗催化材的產氫莫爾數。

$$\text{反應槽中的氫氣莫耳數} = A \times \frac{V_1}{V_2} \quad \text{式 2-1}$$

A 為實驗面積經過檢量線換算得到之氫氣莫爾數

V_1 為反應腔體扣除反應槽的體積為 0.60 L

V_2 為本實驗使用氣密針抽取氣體的體積 0.40 ml

表 2-5 氫氣注射體積之濃度對應面積

氣體濃度 ppm	注射量 (ml)	氫氣 (umol)	平均面積
1200	0.1	0.0049	25.3
	0.2	0.0098	55.3
	0.3	0.0147	87.9
	0.4	0.0196	103.4
	0.6	0.0294	157.5
	0.8	0.0392	190.1
10000	0.1	0.1635	1079.6
	0.04	0.2452	1739.4
	0.06	0.4087	2796.6

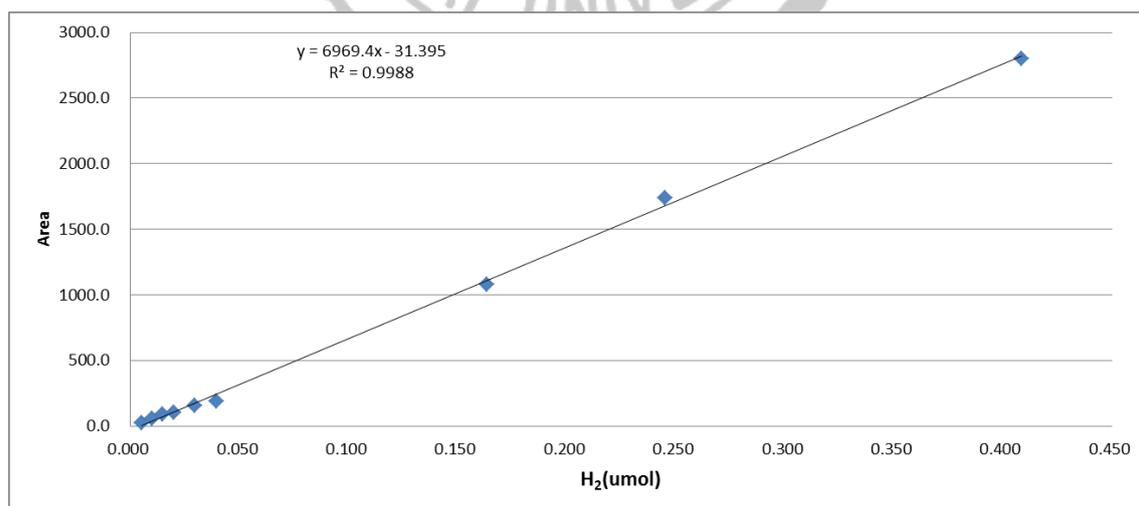


圖 2-5 氫氣濃度之檢量曲線

2.4.4 光催化材之活性評估

Apparent quantum yield(A.Q.Y.%)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³⁷。

$$\text{A.Q.Y.(\%)} = \frac{2 \times \text{Number of H}_2 \text{ molecules evolved}}{\text{Number of incident photons}} \times 100$$

式 2-2

H₂ molecules evolved 為實驗中所得數值

incident photons 為光子數



第3章 結果與討論

3.1 混合薄膜之介觀結構分析

圖 3-1 為以不同濃度多氧金屬酸化合物 PTA 與界面活性劑莫耳比，合成之 PMS，利用小角度 X 光散射進行結構鑑定，其 PTA 與界面活性劑莫耳比為 0.014、 4.55×10^{-3} 、 2.73×10^{-3} 、 1.40×10^{-3} 。由 SAXS 圖中可以觀察到其結構沒有因為 PTA 濃度的改變造成其 q 值有所位移。散射波向量變化 $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta$ ，由波長與散射角 θ 決定，由莫耳比 0.0014 中的繞射峰位於 $q = 0.1430$ 、 0.247 、 0.286 \AA^{-1} ，分別為 (10)、(11)、(20) 晶面之繞射，晶面間距 (d -spacing) 為 4.39、2.54、2.19 nm，且 (10) 與 (11) 晶面間距比為 1.73，屬典型二維六角晶形結構。

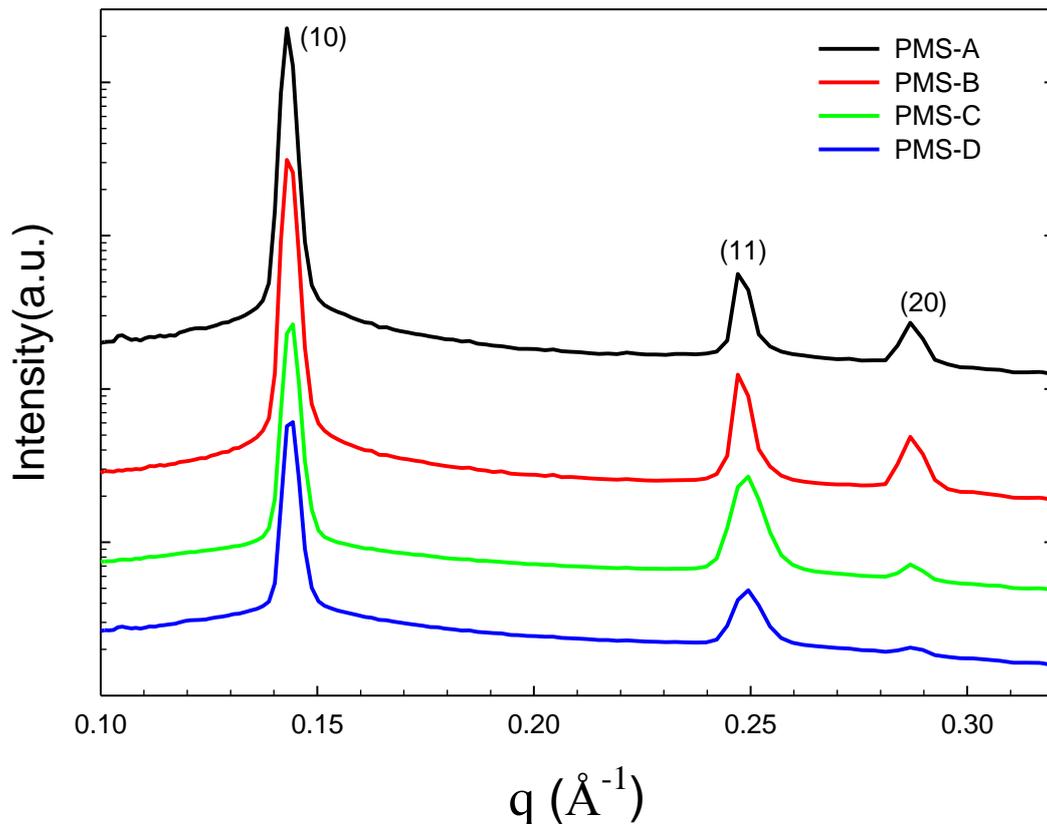


圖 3-1 PMS 之小角度散射 (SAXS) 圖譜，由各種多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 $C_{16}TAB$ 莫耳比例合成：莫耳比 PTA / CTAB = (a) 0.014 (b) 0.00455 (c) 0.00273 (d) 0.0014

圖 3-2 為探討不同多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 $C_{16}TAB$ 莫耳比例分別為 0.0014、0.014、0.14，分別為 PMS-D、PMS-A、PMS-10A 其中可以發現到比例到達 0.14 時其(11)晶面的繞射訊號峰消失，表示 PTA 量的增加會使晶體有序性降低。

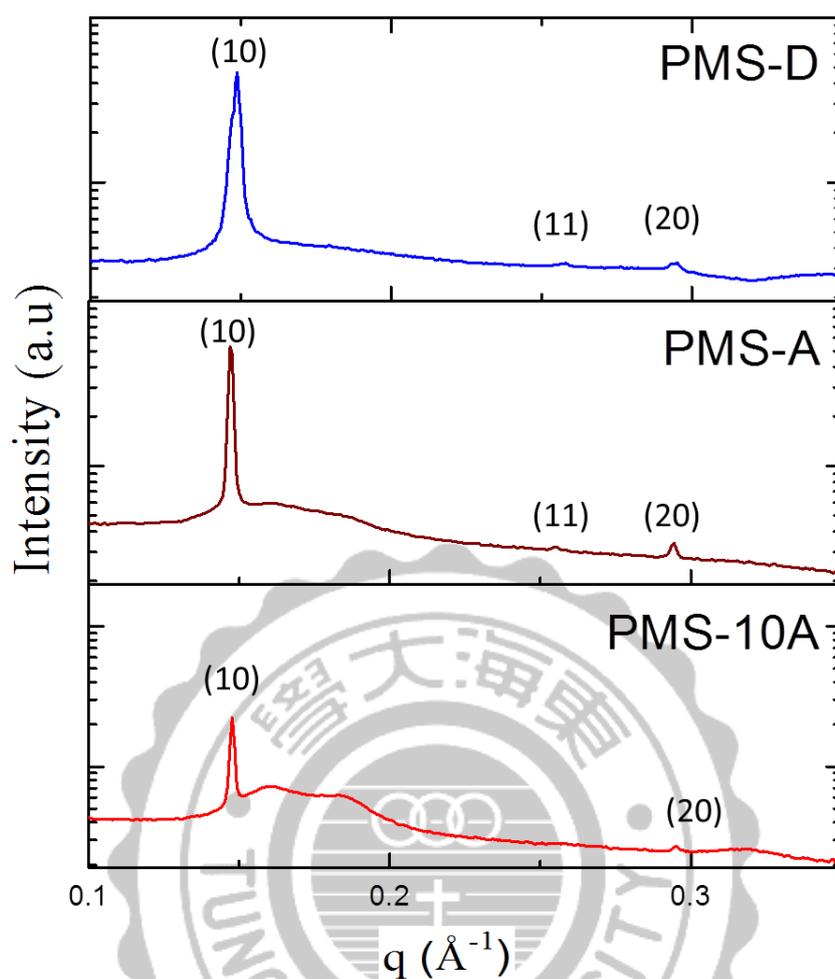


圖 3-2 PMS 之小角度 X 光散射(SAXS)圖譜，由不同多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 C₁₆TAB 莫耳比例所合成

圖 3-3 為 Pt-PMS 薄膜以圖 3-1 中所使用比例的 PMS 加入鉑金屬溶液進行製備並探討其結構。從圖中觀察到 Pt-PMS-A 的繞射峰較其他不同比例的 Pt-PMS 有明顯的位移，其 $q=0.163$ 、 0.282 、 0.322\AA^{-1} 分別為(10)、(11)、(20)之晶面，其晶面間距為 3.855、2.228、1.951nm，然而其晶面(10)、(11)間距比為 1.73，其結構依舊為二維六角晶形結

構。運用 Debye-Scherrer equation，可計算其 domain size 大小其 domain size 在 100nm 左右。圖 3-3 中(b)、(c)、(d)其(10)繞射峰為 0.158、0.157、0.157Å⁻¹ 表示其比例在與鉑金屬溶液進行製備時對結構的影響不大。

Debye-Scherrer equation
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$
 式 3-1

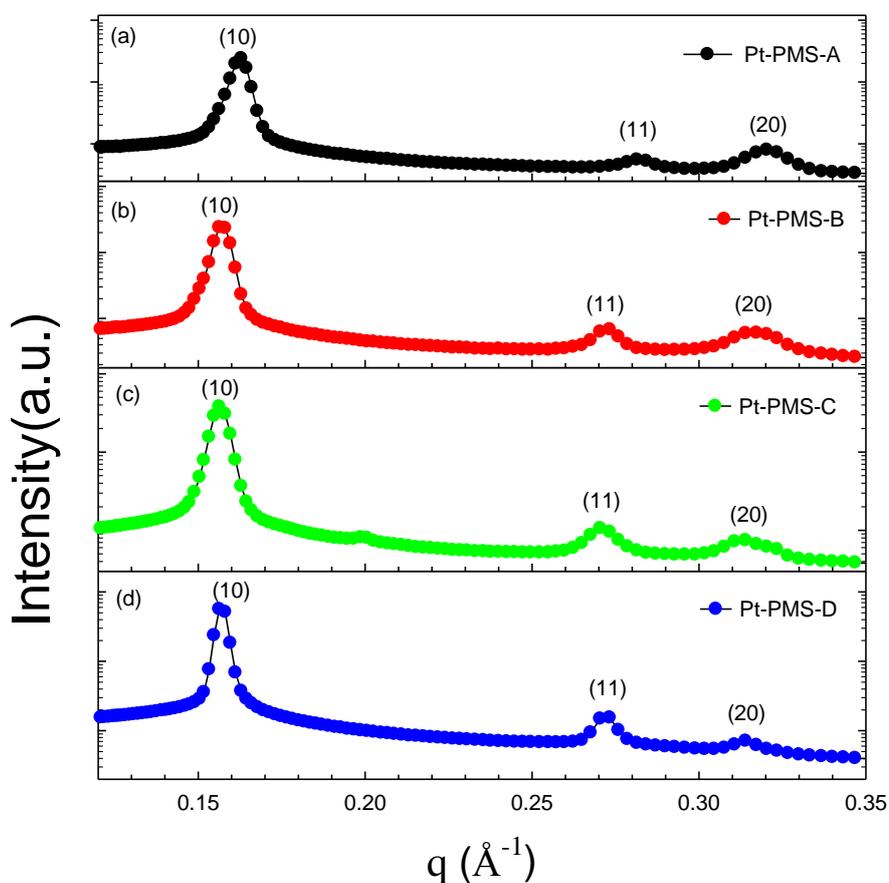


圖 3-3 Pt-PMS 之小角度散射 (SAXS) 圖譜，由各種多氧金屬酸 PTA 與界面活性劑 C₁₆TAB 莫耳比例合成：莫耳比 PTA / CTAB = (a) 0.014 (b) 0.00455 (c) 0.00273 (d) 0.0014

圖 3-4 為圖 3-3 中(d)比例的 Pt-PMS 進行 GISAXS 測量，在圖 3-4(a)中可以看到 PMS 繞射點(10)、(11)、(20)晶面對應 q 為 1.42、2.58、 2.87 nm^{-1} ，其晶面間距為 4.41、2.435、2.19 nm。在圖 3-4(b)及圖 3-4(c)隨著六氯鉑酸加入及鉑金屬粒子被還原後，發現其 q 值位置保持在原來位置上且結構上沒有太大的轉變。而圖 3-4(b)中在 PMS 薄膜加入後在加入六氯鉑酸時，於 $q = 2.1 \text{ nm}^{-1}$ 所形成的繞射峰，推論為 PtCl_6^{2-} 與 CTAB 上帶正電之四級胺鹽類，彼此的靜電作用力所造成的現象，當照光還原後，六氯鉑酸還原成鉑奈米粒子，六氯鉑酸濃度顯著下降，而繞射峰強度也明顯下降。

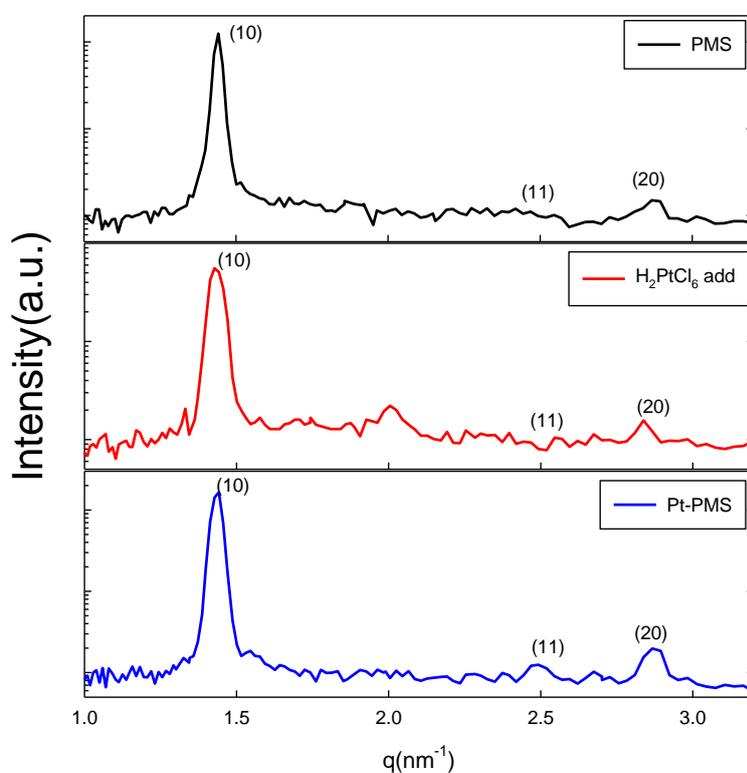


圖 3-4 Pt-PMS 薄膜於氣液介面生長之 GISAXS 積分圖譜

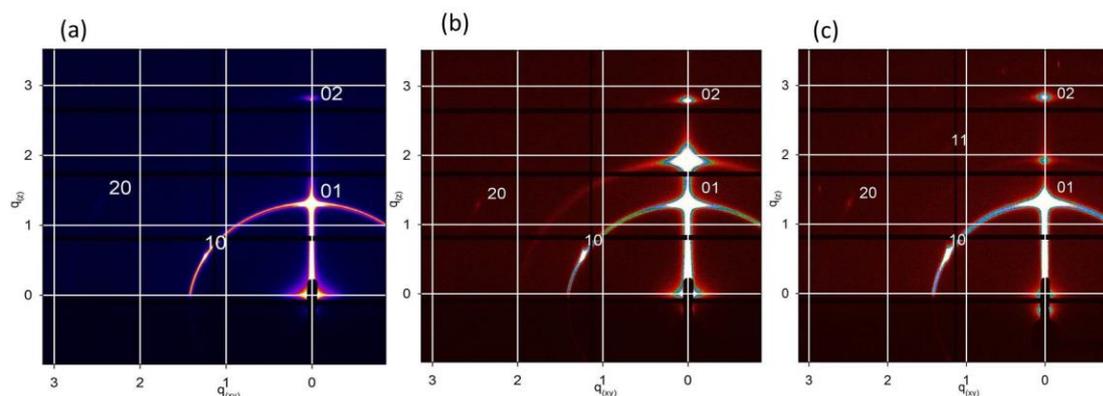


圖 3-5 Pt-PMS 薄膜於氣液介面成長之 GISAXS 圖譜(a) PMS(b)
H₂PtCl₆ add (c) Pt-PMS

3.2 穿透式電子顯微鏡量測

3.2.1 鉑金屬奈米粒子混合薄膜 Pt-PMS

圖 3-6 為 Pt-PMS 薄膜的 TEM 圖像，可以發現到 PMS 為高有序性的薄膜，且 Pt-PMS 延平行薄膜方向具層狀排列，其平均晶面間距為 3.2 ± 0.1 nm；圖 3-7 為 Pt-PMS 薄膜的 HRTEM 圖像，可清楚見到其有序的層狀排列，其中較深色影像為鉑奈米粒子，較淺色影像為二氧化矽，鉑奈米粒子電子密度較高為深色。

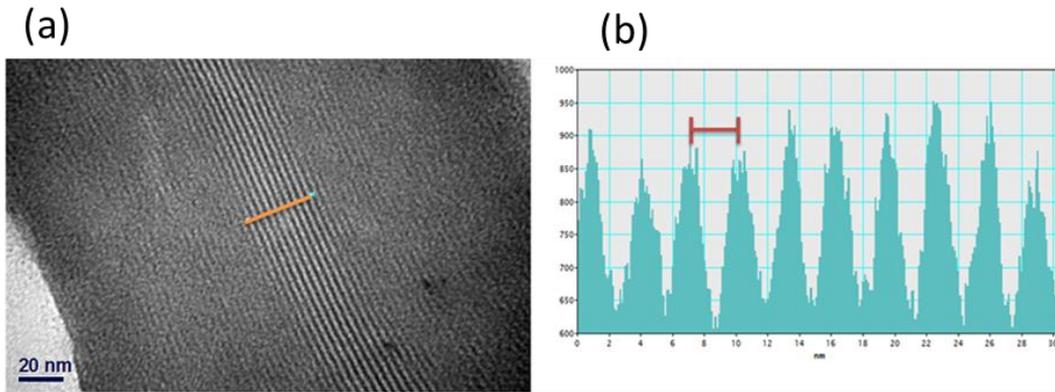


圖 3-6 (a) Pt-PMS 薄膜之 TEM 影像 (b)圖中線之數據譜

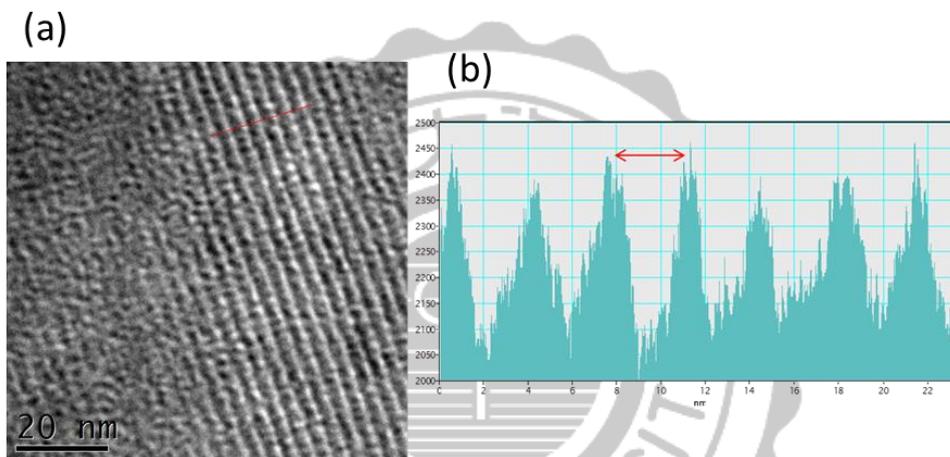


圖 3-7 (a) Pt-PMS 薄膜之 HRTEM 影像 (b)圖中線之數據譜

為了瞭解鉑奈米粒子，在孔道分布情形和大小，還有確認鉑奈米粒子存在於孔道結構中，進行高解析度穿透電子顯微鏡與 X 光能量散佈(EDX)分析量測；由圖 3-8(a)可觀察到，鉑奈米粒子以高密度分布於 PMS 孔道結構中。圖 3-8(b)顯示，鉑奈米粒子延二維結構之孔道分佈，圖 3-8(c)為(b)之線數據譜(line profile)，顯示鉑奈米粒子間呈現有序的排列，粒子間彼此分佈有一定的間距，觀察其結構內晶粒大小為 $1.8 \pm 0.2 \text{ nm}$

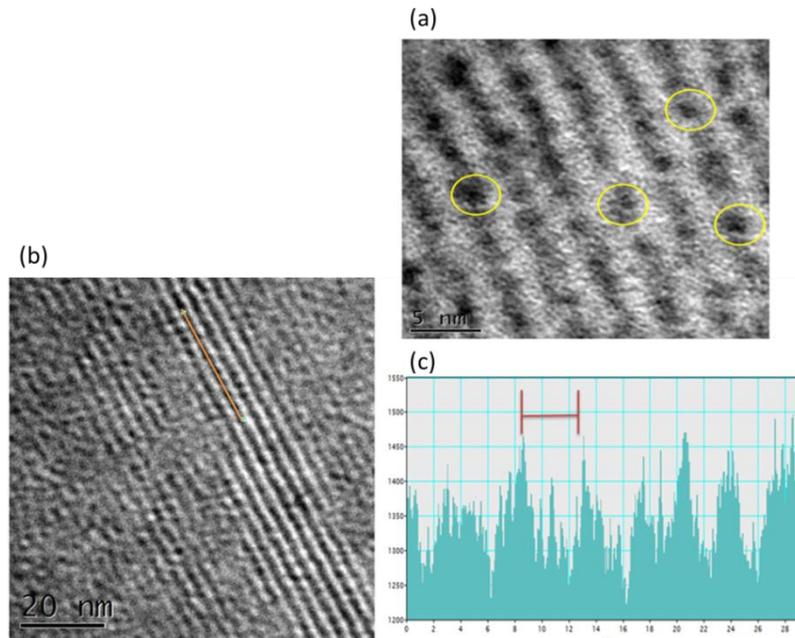


圖 3-8 (a)、(b) Pt-PMS 之 HRTEM 影像，(c) (b)圖中線之數據譜

X 光能量散佈圖，圖 3-9 顯示，Pt-PMS 薄膜材料中的元素組成：Si、O、W 以及鉑奈米粒子 Pt，證實鉑奈米粒子分散於 PMS 薄膜中。(圖 3-9 中，Cu、C 之訊號源自於試片基材，銅網)

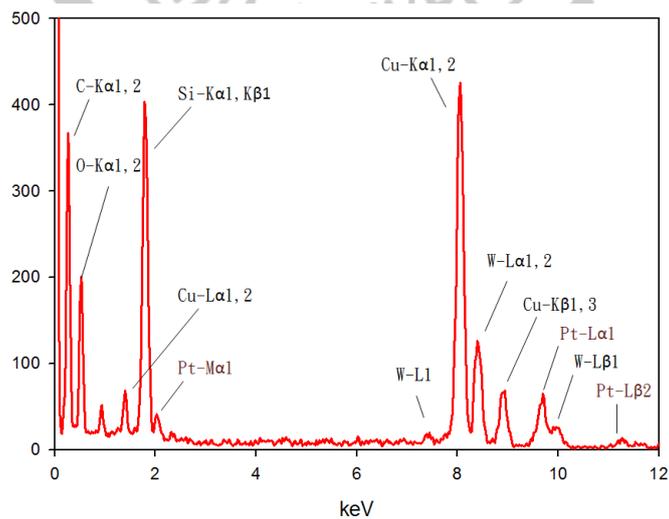


圖 3-9 Pt-PMS 之 X 光能量散佈(EDX)圖譜

3.2.2 金金屬奈米粒子混合薄膜 Au-PMS

圖 3-10 為 Au-PMS 薄膜穿透式電子顯微圖像結果可見，延平行薄膜方向有層狀排列，且具有高度有序性其平均晶面間距為 3.2 ± 0.2 nm。圖 3-11 為 Au-PMS 的 HRTEM 圖像，由圖 3-11(a) 可清楚觀察出，金奈米粒子以極高密度分佈於 PMS 介觀結構中，黃圈內即為金奈米粒子，且其粒徑為 1.7 ± 0.2 nm。圖 3-11 (b) 中，可看出，金奈米粒子延著二維結構之通道方向分佈。

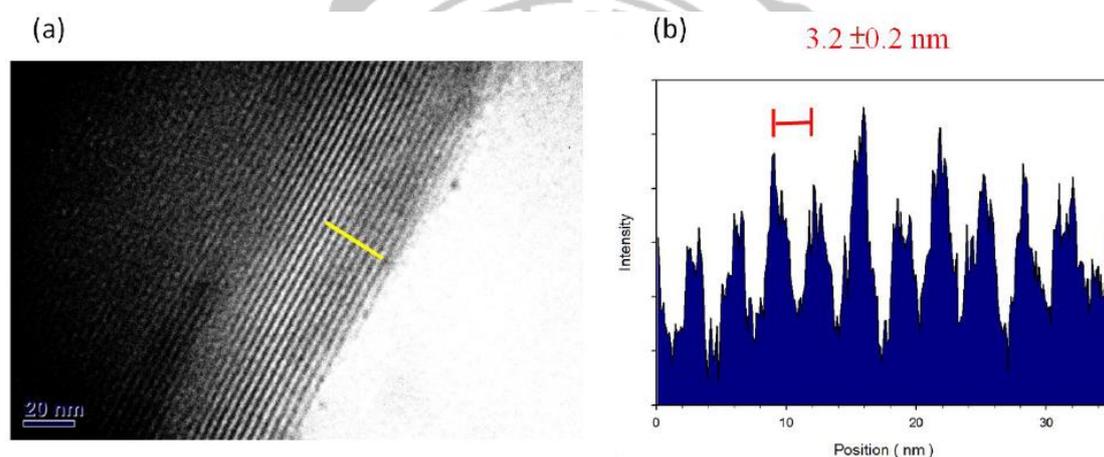


圖 3-10 (a) Au-PMS 薄膜之 TEM 影像 (b)圖中線之數據譜

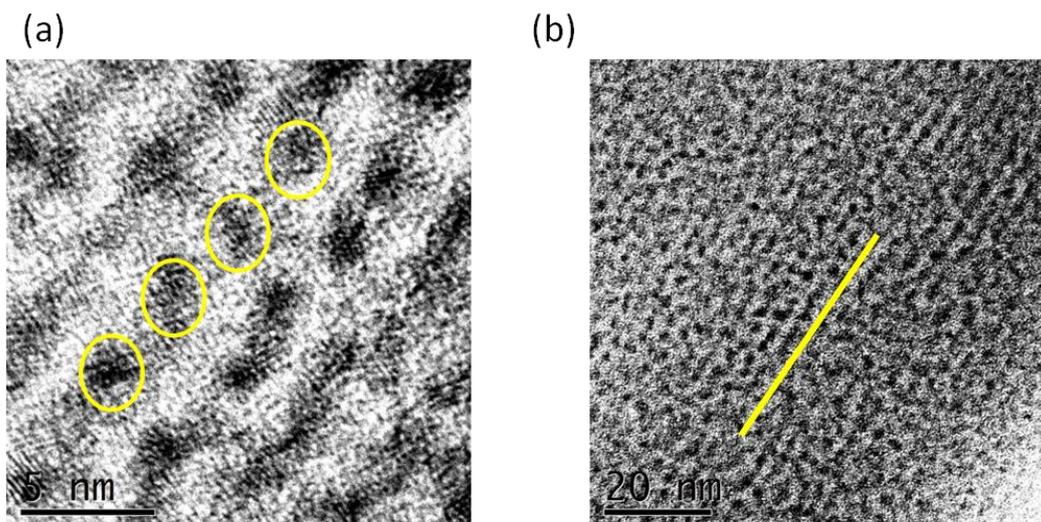


圖 3-11(a)、(b)Au-PMS 薄膜之 HRTEM 影像

3.2.3 鈦金屬奈米粒子混合薄膜 Ru-PMS

圖 3-12 為 Ru-PMS 薄膜 TEM 影像亦可觀察到薄膜內鈦金屬的均勻排列以及相當高的分布密度，平均晶面間距為 3.1 ± 0.2 nm。圖 3-13 為 Ru-PMS 薄膜 HRTEM 影像其晶粒大小為 1.7 ± 0.2 nm。

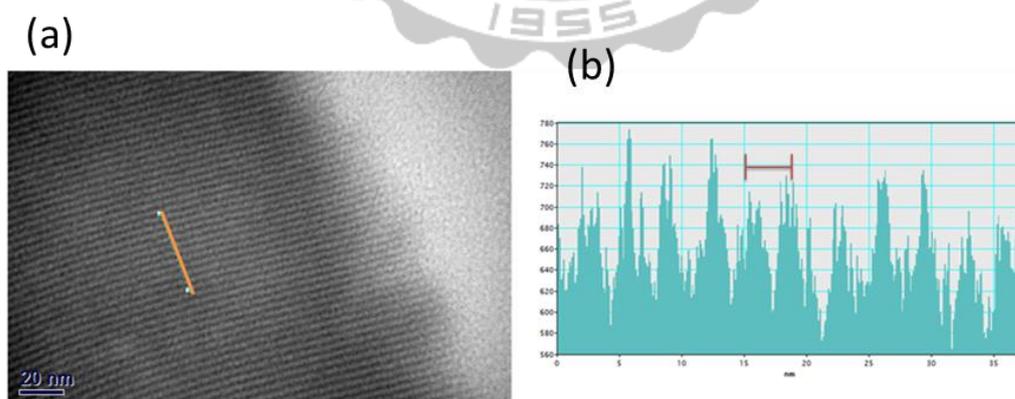


圖 3-12(a) Ru-PMS 薄膜之 TEM 影像 (b)圖中線之數據譜

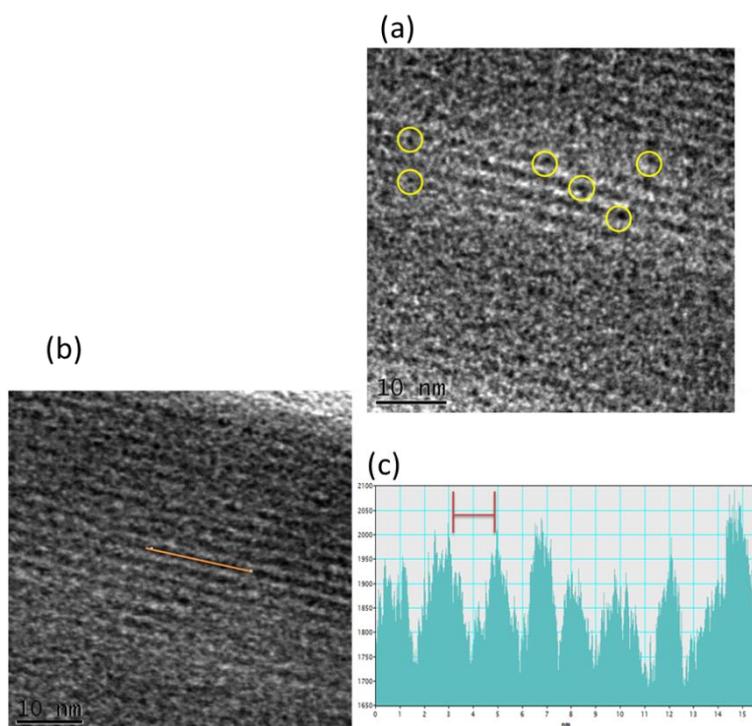


圖 3-13 (a) (b) Ru-PMS 薄膜之 HRTEM 影像 (c) (b) 圖中線之數據譜

在探討三種製備金屬混合薄膜 TEM 量測後，得知其晶面間距在 3.2 ± 0.2 nm 及金屬粒子晶粒大小約為 2.0 nm，表示金屬奈米粒子在混合薄膜中大小相近及延著二維結構之通道方向生長。

3.3 熱重分析

圖 3-14 為樣品 Pt-PMS-D 之熱重分析曲線圖，實驗升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $25-800^{\circ}\text{C}$ ，並於 100°C 和 800°C 時各持溫十與二十分鐘，熱重損失計算，如表 3-1，結果顯示，界面活性劑 CTAB 在 200°C 至 500°C 間有大幅重量損失，這是碳氫鍊與銨鹽的分解，

當溫度達 800 °C 時，CTAB 殘餘重量為零，完全分解；PTA 在 115 °C 後損失了 3.97%，主要是由 PTA 結晶水分解所致，由結果觀察可知，PMS 重量損失較 MCM 低，這是因為 PMS 在合成時多了 PTA 的成份，而 PTA 在 800 °C 的重量損失僅損失 3.97%，所以 PMS 的重量損失整體較低。同樣的，Pt-PMS 樣品與 PMS 相比，重量損失又更低，因為其成分多出了鉑奈米粒子，鉑奈米粒子於 800°C 幾乎不會有重量損失，所以 Pt-PMS 複合薄膜整體重量損失較 PMS 更低。

為了進一步估算複合材料中成份的重量百分比，假設，第一，複合材料由 100-800 °C 之重量損失由 CTAB 和 PTA 所造成，第二，假設在複合材料合成過程中，CTAB 不會損失。如表 3-1，為了去除吸附水的干擾，最後以 Final / Initial weight(%) 作為計算，將各式複合材料分為兩種成份 A、B 來處理，例如 as-MCM-41 成份分為 CTAB 和二氧化矽，PMS 成份分為 as-MCM-41 和 PTA，Pt-PMS 成份分為 PMS 和鉑奈米粒子； A_{loss} 為 A 之重量損失百分比， A_{remain} 為 A 之殘留重量百分比，B 也是如此，A、B 之重量百分比以 X、Y 表示，則：

$$(式 3-2) \quad X+Y=1$$

$$(式 3-3) \quad \frac{X \times A_{remain} + Y \times B_{remain}}{X(A_{remain} + A_{loss}) + Y(B_{remain} + B_{loss})} \times 100\% = \frac{final}{initial} \times weight(\%)$$

解聯立方程式後，即可獲得 A、B 之含量比。

首先計算 as-MCM-41 的重量百分比組成，as-MCM-41 主要為 CTAB 和二氧化矽所構成，其中 CTAB 在 800°C 即完全分解，剩下二氧化矽；as-MCM-41 殘留之重量為 37.95%，即為二氧化矽的重量百分比，CTAB 的重量百分比則為 62.05%，則 $W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{CTAB}} = 0.3795 : 0.6205$ 。

接著計算 PMS 的重量百分比組成，PMS 由 as-MCM-41 和 PTA 所組成，PTA 800°C 後殘留之重量百分比為 95.41%，PMS 800°C 後殘留之重量百分比為 40.28%，為二氧化矽和 PTA 所組成，失去的重量百分比為 CTAB 和少量 PTA 所貢獻，計算結果可得 $W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{CTAB}} : W_{\text{PTA}} = 0.3635 : 0.5943 : 0.0422$ 。

計算 Pt-PMS 複合薄膜重量百分比組成，Pt-PMS 由 CTAB、TIPB、二氧化矽、PTA 和鉑奈米粒子所組成，Pt-PMS 在 800 °C 殘留之重量百分比為 47.22%，將 A、B 代入 PMS、Pt-NPs(Platinum nanoparticles)，可得 Pt-PMS 之重量百分比組成為 $W_{\text{SiO}_2} : W_{\text{CTAB}} : W_{\text{PTA}} : W_{\text{Pt-NPs}} = 0.3213 : 0.5252 : 0.0373 : 0.1162$ 。

熱重分析結果顯示，當加入新成份的，PTA、Pt-NP 時，重量損失便減少，這是因為添加的新成份在 800 °C 範圍內，熱穩定性高，也證實這些添加物能有效的與二氧化矽材結合，形成新的複合材料。

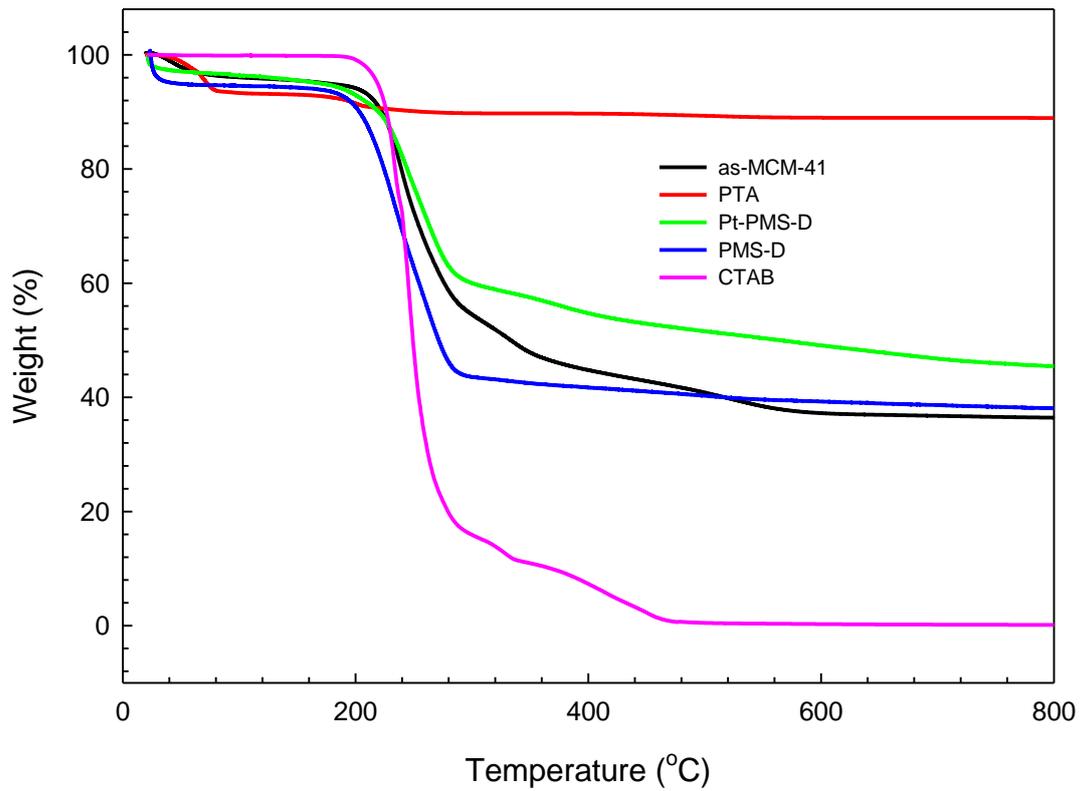


圖 3-14 Pt-PMS-D 之熱重分析曲線圖

表 3-1 Pt-PMS-D 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後，樣品之殘留重量百分比

sample	Initial Temp (°C)	Initial weight (%)	Final temp (°C)	Final weight (%)	Weight loss (%)	Final/initial weight (%)
CTAB	109	99.86	800	0.05	99.81	0.05
PTA	109	93.22	800	88.94	4.28	95.41
as-MCM-41	109	95.96	800	36.42	59.54	37.95
PMS	109	94.51	800	38.07	56.44	40.28
Pt-PMS	109	96.28	800	45.46	50.72	47.22

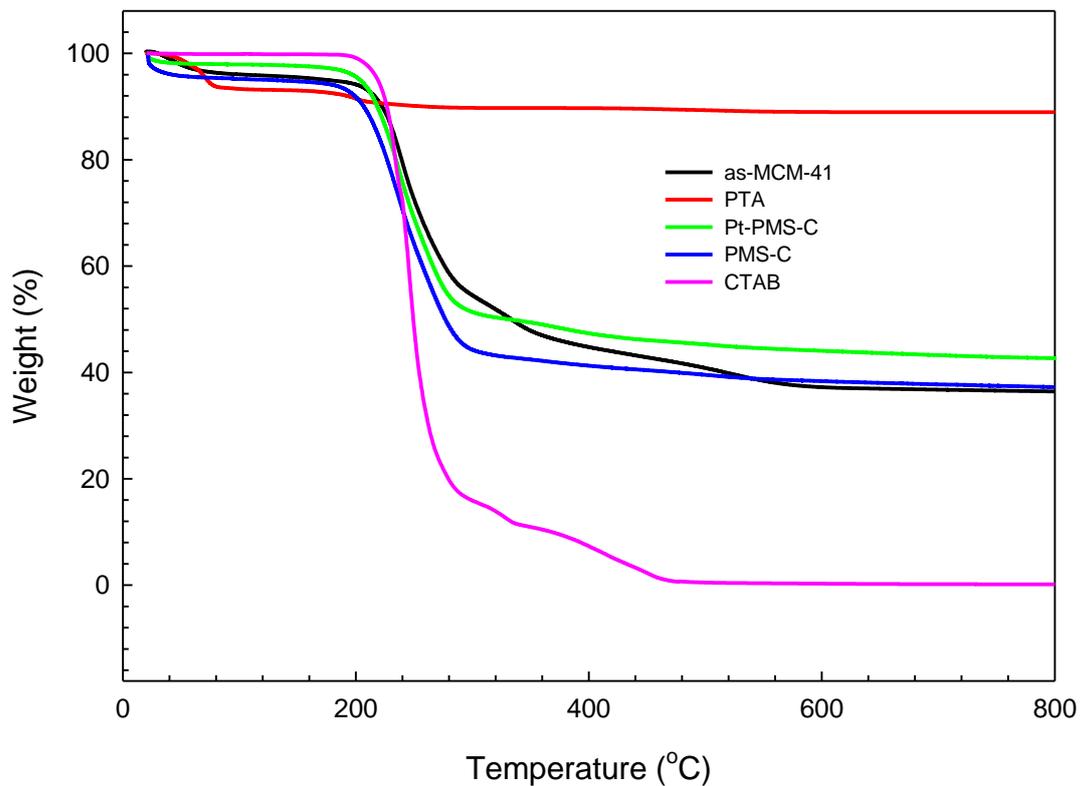


圖 3-15 Pt-PMS-C 之熱重分析曲線圖

表 3-2 Pt-PMS-C 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後，樣品之殘留重量百分比

sample	Initial Temp (°C)	Initial weight (%)	Final temp (°C)	Final weight (%)	Weight loss (%)	Final/initial weight (%)
CTAB	109	99.86	800	0.05	99.81	0.05
PTA	109	93.22	800	88.94	4.28	95.41
as-MCM-41	109	95.96	800	36.42	59.54	37.95
PMS	109	95.12	800	37.25	57.87	39.16
Pt-PMS	109	97.90	800	42.66	55.24	43.58

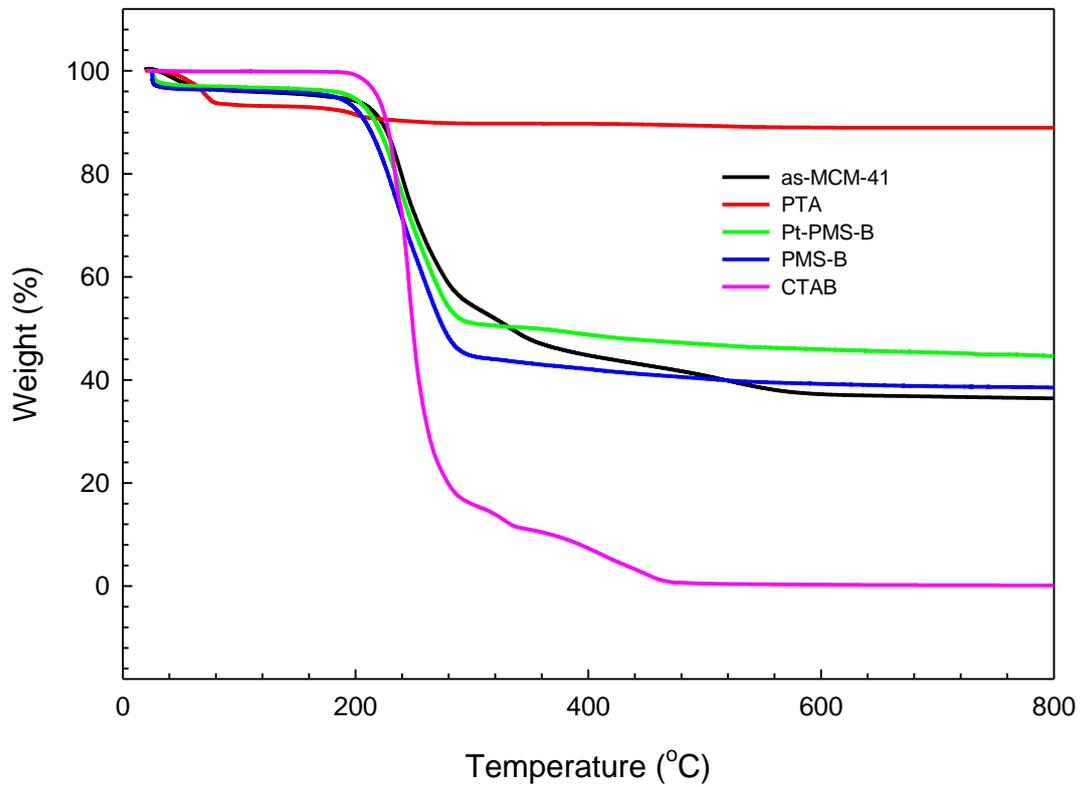


圖 3-16 Pt-PMS-B 之熱重分析曲線圖

表 3-3 Pt-PMS-B 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後，樣品之殘留重量百分比

sample	Initial Temp (°C)	Initial weight (%)	Final temp (°C)	Final weight (%)	Weight loss (%)	Final/initial weight (%)
CTAB	109	99.86	800	0.05	99.81	0.05
PTA	109	93.22	800	88.94	4.28	95.41
as-MCM-41	109	95.96	800	36.42	59.54	37.95
PMS	109	96.09	800	39.28	56.81	40.88
Pt-PMS	109	96.76	800	44.60	52.16	46.09

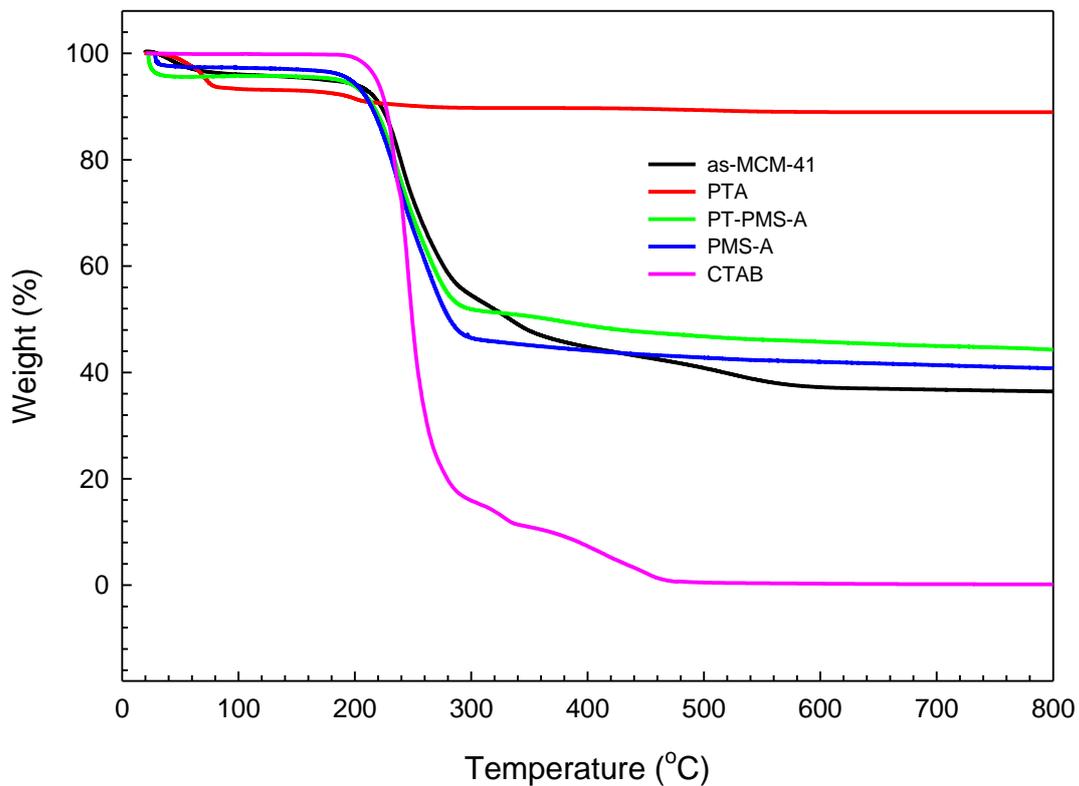


圖 3-17 Pt-PMS-A 之熱重分析曲線圖

表 3-4 Pt-PMS-A 熱重分析結果，Final / Initial weight (%) 為不考慮物理吸附水後，樣品之殘留重量百分比

sample	Initial Temp (°C)	Initial weight (%)	Final temp (°C)	Final weight (%)	Weight loss (%)	Final/initial weight (%)
CTAB	109	99.86	800	0.05	99.81	0.05
PTA	109	93.22	800	88.94	4.28	95.41
as-MCM-41	109	95.96	800	36.42	59.54	37.95
PMS	109	97.25	800	40.78	56.47	41.93
Pt-PMS	109	95.76	800	44.28	51.48	46.24

表 3-5 不同(PTA/CTAB)比例樣品中成份分布

Sample	W _{SiO₂}	W _{CTAB}	W _{PTA}	W _{Pt}
As-MCM-41	37.95	62.05		
PMS-D	36.41	59.53	4.06	
Pt-PMS-D	32.18	52.61	3.59	11.62
PMS-C	37.15	60.74	2.11	
Pt-PMS-C	34.45	56.33	1.95	7.27
PMS-B	36.02	58.89	5.09	
Pt-PMS-B	32.85	53.70	4.64	8.81
PMS-A	34.01	57.06	6.93	
Pt-PMS-A	32.31	52.83	6.413	7.422

由上述表 3-5 比例中可以發現到 PTA 比例增加其 Pt 奈米粒子的比例也會有所下降，然而在 PTA 與 Pt 奈米粒子的比例也會影響著其氫氣效率的差別，在有 PTA 的作用下，傳遞電子到 Pt 奈米粒子下才會有所作用，因此由此表結果可以預測到 Pt-PMS-A 的產氫效率會是最好的，在相同的實驗條件下。

3.4 產氫應用

3.4.1 產氫條件設定

此實驗中的溶液由 PTA 40ml H₂SO₄ 0.5 M 40ml 異丙醇 20 ml 混合成 100 ml 溶液進行實驗。其中以 PTA 為變因以 1.5×10^{-3} M 3.0×10^{-3} M 6.0×10^{-3} M，催化材以 Pt-PMS-A 5.0 mg 進行產氫效率實驗。

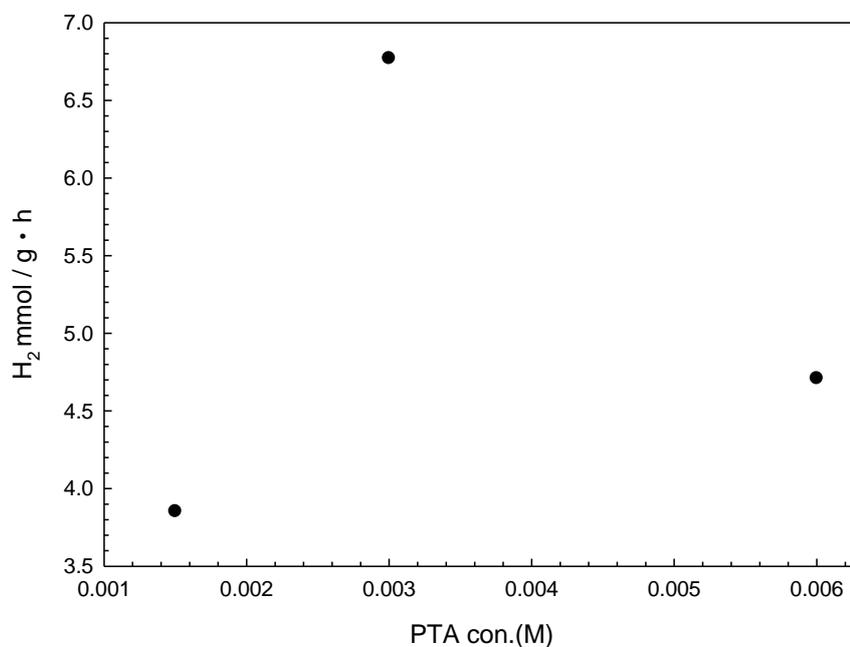


圖 3-18 不同 PTA 濃度下產氫效率結果

表 3-6 不同 PTA 濃度產氫效率

PTA con. (M)	efficiency (mmol/h · g)
1.5×10^{-3}	3.85
3.0×10^{-3}	6.77
6.0×10^{-3}	4.71

由圖 3-18 中可以得知 PTA 3.0×10^{-3} M 所進行的產氫效率達到 $6.77 \text{ mmol/h} \cdot \text{g}$ 可以達到較高效率。雖然 PTA 6.0×10^{-3} M 濃度較高，無法持續增加效率，可能為 PTA 濃度較高與材料中的催化劑及共催化劑，達到飽和量無法使產氫反應快速進行，因此在實驗上達到較好的產氫效率，選擇 PTA 3.0×10^{-3} M 進行實驗。

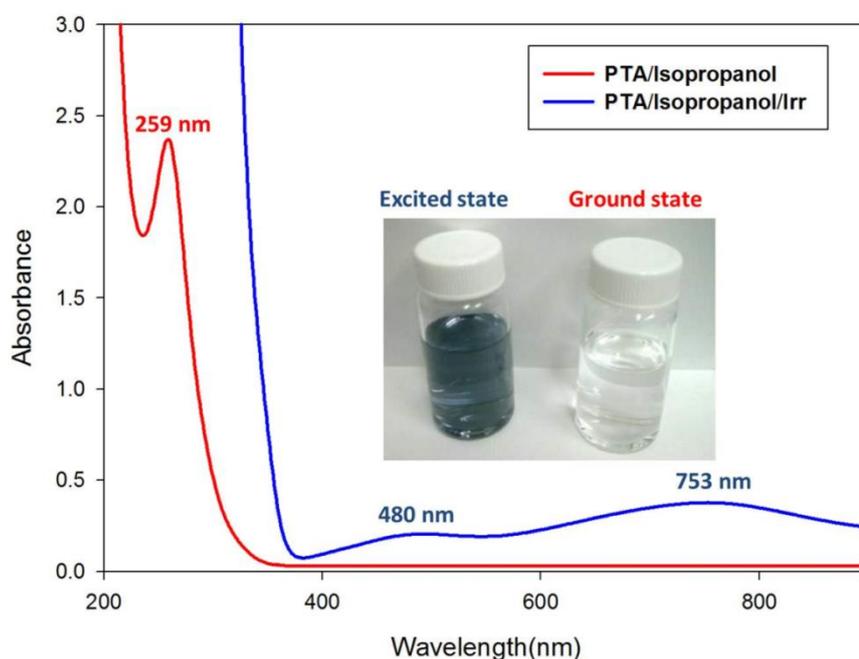


圖 3-19 PTA 之照光前後的吸收光譜

由紫外可見光吸收光譜儀觀測 PTA 照光前後的變化，圖 3-19 為加入異丙醇的 PTA 照光前後吸收光譜，最大吸收波長為 259 nm，此為 PTA 的吸收訊號，溶液為透明無色；將含有異丙醇之 PTA 溶液照光後，溶液會呈現深藍色，在吸收光譜上呈現雙峰狀，最大吸收波長在 753 nm。根據文獻³⁸，當 PTA⁻ 溶液最大吸收波長在 750 nm 附近時，代表為提供一個電子轉移的還原劑。

3.4.2 不同金屬共催化材實驗

此實驗目的在於探討不同金屬奈米粒子作為共催化劑與 PTA 光催化劑結合，進行光催化產氫實驗其產氫效率不同。然而實驗樣品量皆為 5.0 mg 為相同條件下進行。

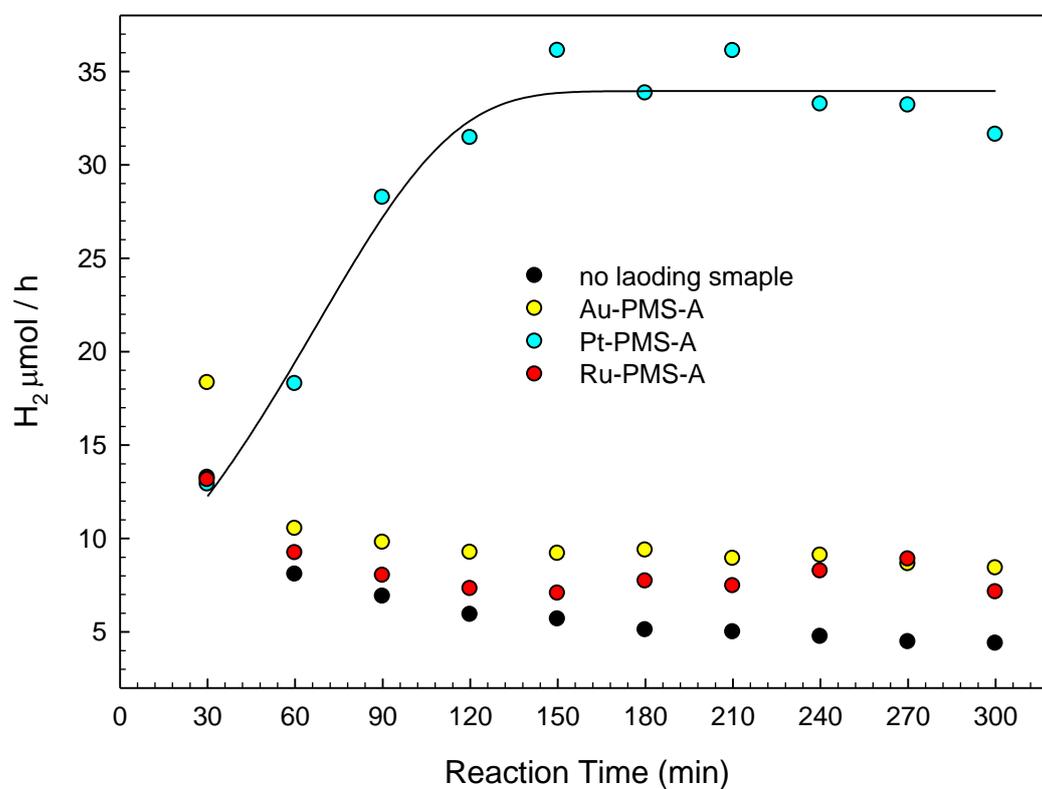


圖 3-20 不同金屬共催化材之光催化產氫結果

表 3-7 不同金屬共催化材效率

	efficiency($\mu\text{mol/h}$)
Pt-PMS-A	33.83
Au-PMS-A	9.36
Ru-PMS-A	7.70
No sample	5.09

在圖 3-20 中，分別探討了不同金屬與 PTA 結合下的產氫效率，在單純只有溶液下的光催化產氫實驗，其效率也有 $5.09 \mu\text{mol/h}$ ，主要是因 PTA 與異丙醇會進行反應產生丙酮和氫氣。而金和鈦金屬效率分別只有 9.36 及 $7.70 \mu\text{mol/h}$ ，主要為金屬對氫離子的吸附能不同而使其產氫速率沒有明顯效果，可以從圖 1-1 火山曲線圖²中可以印證此結果。而在加入鉑金屬混合薄膜後得到了 $33.83 \mu\text{mol/h}$ ，對比於無添加薄膜實驗效率，其產氫效率增加了 6 倍。對應著金和鈦金屬催化材的產氫效率，表示著在加入金屬混合薄膜後，對於光催化產氫實驗皆是有效果。

3.4.3 不同比例 PTA 鉑金屬混合薄膜實驗

此階段實驗目的為比較 TGA 計算上 PTA 比例及鉑金屬奈米粒子比例對於產氫效率的影響。然而實驗樣品量皆為 5.0 mg 為相同條件下進行。

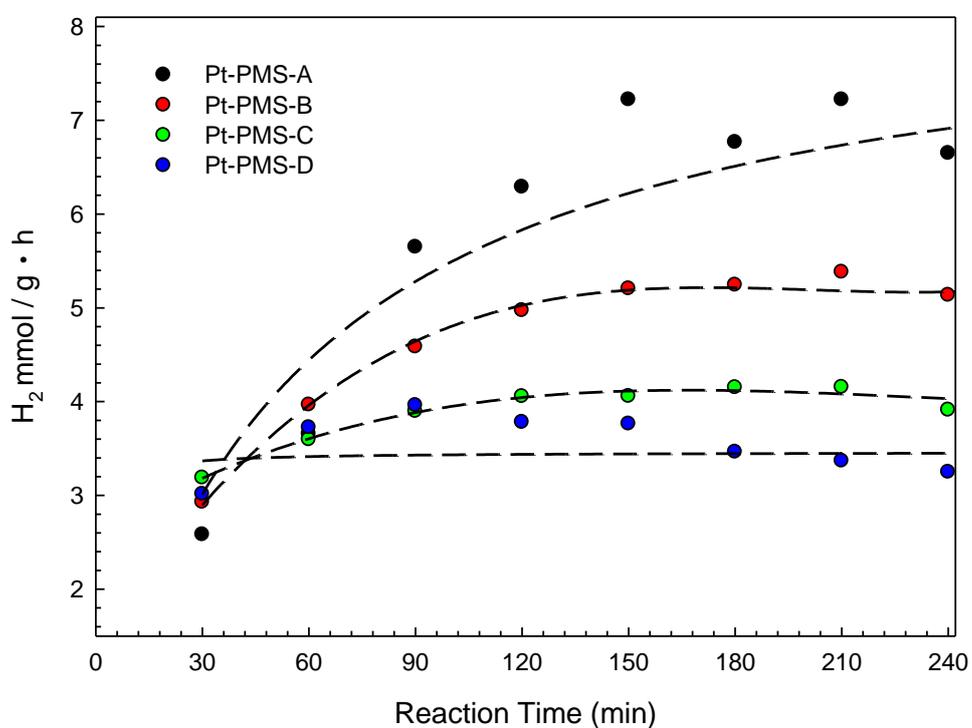


圖 3-21 不同 PTA 比例鉑催化材之光催化產氫結果

表 3-8 不同 PTA 比例光催化材效率

	efficiency(mm ³ /h · g)
Pt-PMS-A	6.77
Pt-PMS-B	5.24
Pt-PMS-C	4.15
Pt-PMS-D	3.46

在圖 3-19 中為探討改變合成 PTA 比例對光催化產氫的影響，從 Pt-PMS-A 的產氫效率達到 6.77 mmol/h · g 可以明白 PTA 的量增加會使效率有所增加。而由 Pt-PMS-A 產氫效率對應 Pt-PMS-D 產氫效率也增加了 2 倍之多。因此隨著 PTA 比例增加可以使產氫效率有所提升，但是在前面圖 3-11 有所提到隨著 PTA 比例提高，其原本材料的二維六角結構有序性將會改變並沒有向下探討的結果。

3.4.4 Pt-PMS-A 改變樣品負載量之實驗

此部分實驗為使用前述所得到較好產氫效率的 Pt-PMS-A 樣品進行光催化產氫實驗探討其產氫效率飽和值

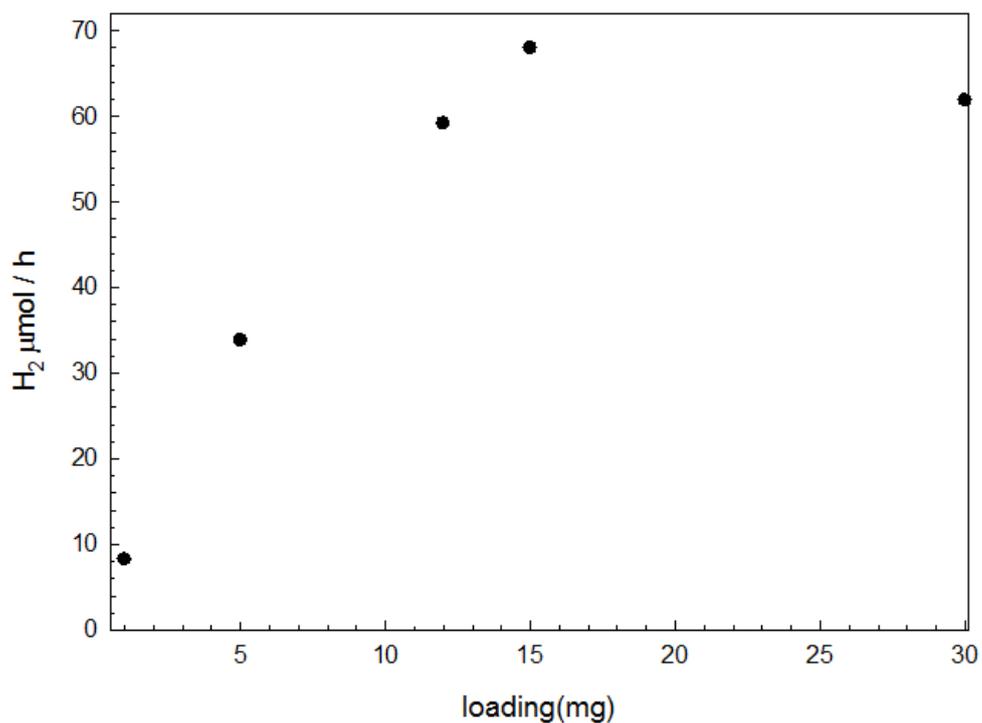


圖 3-22 Pt-PMS-A 樣品改變負載量實驗

表 3-9 Pt-PMS-A 不同樣品負載量產氫效率

Pt-PMS-A loading (mg)	efficiency(μmol/h)
1	8.23
5	33.83
12	59.16
15	67.96
30	61.87

從圖 3-22 中改變樣品負載量其產氫效率有所提升，然而負載量達到 12(mg)時的產氫效率為 $59.16(\mu\text{ mol/h})$ ，而 15.0(mg)時的產氫效率為 $67.96(\mu\text{ mol/h})$ ，然而樣品量達到 30.0(mg)時其產氫效率為 $61.87(\mu\text{ mol/h})$ 表示著當樣品量為 15(mg)時其產氫效率是有所飽和的。表示著催化劑飽合的產氫效率在 $67(\mu\text{ mol/h})$ 左右。

經由上述 3 種不同變因實驗後，可以發現到其白金貴重金屬與 PTA 催化的效果最好。在本論文中表 1-1 使用鉑金屬為共催化劑並以醇類為犧牲劑進行光催化產氫效率相比，可以發現本光催化產氫系統效率並無相距太多。

3.4.5 量子產率 apparent quantum yield (A.Q.Y.)

將上述 Pt-PMS-A 5mg 產氫效率帶入式 2-2，可以得知其值為 0.45%，以實驗最大產氫效率 Pt-PMS-A 15 mg 去進行計算其 A.Q.Y. 為 0.92%。可以發現本系統 A.Q.Y. 為 0.92% 接近於 1%，優於文獻上以醇類為系統的 A.Q.Y.。

第4章 結論

在本研究中改變了不同金屬擔任共催化劑下，金屬有鉑、金、鈦貴重金屬，可以知道鉑金屬仍然是共催化劑主要使用金屬，其中在不添加任何金屬混合薄膜下，其效率為 $5.09 \mu\text{mol/h}$ 。雖然添加了金屬混合薄膜，金和鈦的產氫效率不是有所明顯，但是在加入金屬混合薄膜後，都是有產氫反應，表示本研究中以 PTA 為光催化劑及貴重金屬擔任共催化劑進行光催化實驗的想法是可行。然而將此系統產氫效率可以有所提升主要因為擔任犧牲劑的異丙醇，犧牲劑添加可以使光催化劑中電子電洞對再結合速度變慢以提升產氫效率。當中以鉑金屬催化材有所效果達到了 $33.83 \mu\text{mol/h}$ ，以不添加催化材實驗相比其效率增加有 6 倍之多。之後在改變不同 PTA 比例合成條件中可以明白其濃度增加對於光催化產氫的效率是可以有所增加的，從 $17.31 \mu\text{mol/h}$ 到 $33.83 \mu\text{mol/h}$ 。在改變樣品量實驗中可以發現到此系統中鉑金屬催化材的產氫效率飽和值於 $60 \mu\text{mol/h}$ 。然而在 A.Q.Y.值中以 Pt-PMS-A 15 mg 產氫效率為 0.92% 接近於 1%，因此相比於文獻上類似系統可以發現本論文系統效率及 A.Q.Y.較為良好。

第5章 參考文獻

- (1) Pudukudy, M.; Yaakob, Z.; Mohammad, M.; Narayanan, B.; Sopian, K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *30*, 743.
- (2) Morales-Guio, C. G.; Stern, L.-A.; Hu, X. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6555.
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (4) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 253.
- (5) Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 401.
- (6) Yi, H.; Peng, T.; Ke, D.; Ke, D.; Zan, L.; Yan, C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 672.
- (7) Wu, R.-J.; Ju, Y.-D.; Jeng, C.-C. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10*, 4213.
- (8) Tan, T. T. Y.; Yip, C. K.; Beydoun, D.; Amal, R. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *95*, 179.
- (9) Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catalysis Letters*, *44*, 83.
- (10) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3216.
- (11) *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1.
- (12) Corma, A.; Navarro, M. T.; Perezpariente, J.; Sanchez, F. *PREPARATION AND PROPERTIES OF TI-CONTAINING MCM-41*; Elsevier Science Publ B V: Amsterdam, 1994; Vol. 84.
- (13) Sayari, A. *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 1840.
- (14) Neumann, R.; Khenkin, A. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2643.
- (15) Keggin, J. F. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1934**, *144*, 75.
- (16) Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 851.
- (17) Hori, H.; Hayakawa, E.; Koike, K.; Einaga, H.; Ibusuki, T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *211*, 35.
- (18) Rausch, B.; Symes, M. D.; Chisholm, G.; Cronin, L. *Science* **2014**, *345*, 1326.
- (19) Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7355.

- (20)Sun, J.; Zhang, J.; Zhang, M.; Antonietti, M.; Fu, X.; Wang, X. *Nat Commun* **2012**, 1139.
- (21)Li, Y.; Zhu, L.; Yang, Y.; Song, H.; Lou, Z.; Guo, Y.; Ye, Z. *Small* **2015**, 11, 871.
- (22)Zhang, M.; Wang, X. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7, 1902.
- (23)Martin, D. J.; Qiu, K.; Shevlin, S. A.; Handoko, A. D.; Chen, X.; Guo, Z.; Tang, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 9240.
- (24)Kibria, M. G.; Chowdhury, F. A.; Trudeau, M. L.; Guo, H.; Mi, Z. *Nanotechnology* **2015**, 26, 285401.
- (25)Kasahara, A.; Nukumizu, K.; Hitoki, G.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 6750.
- (26)Hara, M.; Hitoki, G.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Kobayashi, H.; Domen, K. *Catalysis Today* **2003**, 78, 555.
- (27)Ishikawa, A.; Takata, T.; Matsumura, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kobayashi, H.; Domen, K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 2637.
- (28)Kudo, A.; Kondo, T. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 777.
- (29)Kato, H.; Kudo, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 5029.
- (30)Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, 163, 181.
- (31)Konta, R.; Ishii, T.; Kato, H.; Kudo, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 8992.
- (32)Hosogi, Y.; Shimodaira, Y.; Kato, H.; Kobayashi, H.; Kudo, A. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 1299.
- (33)Shi, J.; Chen, J.; Feng, Z.; Chen, T.; Lian, Y.; Wang, X.; Li, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 693.
- (34)Zhang, J.; Xu, Q.; Feng, Z.; Li, M.; Li, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 1766.
- (35)Han, B.; Hu, Y. H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 18927.
- (36)Ruggles, J. L.; Holt, S. A.; Reynolds, P. A.; White, J. W. *Langmuir* **2000**, 16, 4613.
- (37)Yu, Y.-G.; Chen, G.; Hao, L.-X.; Zhou, Y.-S.; Wang, Y.; Pei, J.;

Sun, J.-X.; Han, Z.-H. *Chemical Communications* **2013**, 49, 10142.

(38)Varga Jr, G.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. *Inorganic Chemistry* **1970**, 9, 662.

