

國立臺灣大學理學院化學所

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis



利用鈮酸鉍光陽極將苯甲醇以光電化學形式氧化為苯甲醛

Photoelectrochemical Oxidation of Benzyl Alcohol to

Benzaldehyde Utilizing BiVO_4 Photoanode

鄺浚忠

Chun-Chung Kuang

指導教授：姜昌明 博士

Advisor: Chang-Ming Jiang, Ph.D.

中華民國 113 年 10 月

October 2024

國立臺灣大學理學院化學所

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis



利用鈮酸鉍光陽極將苯甲醇以光電化學形式氧化為苯甲醛

Photoelectrochemical Oxidation of Benzyl Alcohol to

Benzaldehyde Utilizing BiVO₄ Photoanode

鄺浚忠

Chun-Chung Kuang

指導教授：姜昌明 博士

Advisor: Chang-Ming Jiang, Ph.D.

中華民國 113 年 10 月

October 2024

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

NTU Master Thesis

Oral Defense Approval Form

利用鈮酸鉍光陽極將苯甲醇以光電化學形式氧化為苯甲醛

Photoelectrochemical Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde

Utilizing BiVO₄ Photoanode

本論文係 鄭浚忠 君 (學號 R11223186) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 113 年 10 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department / Institute of Chemistry on 3, October 2024 have examined a Master's Degree Thesis entitled above presented by Chun-Chung Kuang (R11223186) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員(Committee Members)：

姜 容 明

(指導教授 Advisor)

陳浩銘

陳俊頌


李君婷

系主任、所長

陳振中

(Dept./Institute Chair's Signature and Seal)

誌 謝



時光飛逝，居然到了要寫誌謝的時候，說明這場名為碩士學位的馬拉松終於快跑完了。在這一路上，我實在是必須感謝一大堆人，否則這篇論文恐怕早就胎死腹中。首先，最衷心的感謝獻給我的指導教授姜昌明教授，您總是在我偏離正軌的時候適時拉我一把，讓我避免走得太遠。老師的指導讓我在學術上得以成長，這份論文的完成，離不開您的悉心教導和耐心，祝福老師未來無論是升職還是發表都能順順利利。接著感謝口委陳俊顯、陳浩銘與李君婷三位教授：陳俊顯老師開設的電化學課程對我的研究幫助真的非常重要，也在我口試完後給予了我很大的肯定；陳浩銘老師提供了光譜實驗的幫助以及實驗設計的一些想法，口試過程也點出了我可以做得更好的部分；李君婷老師在口試時點出了一些身為專業的電化學學者比較會質疑的面向，讓我可以加以修正，真的也很感謝老師。然後，我要感謝實驗室的夥伴們：馮弟弟，師大的好夥伴，雖然你常常跟我講一些很低能的話、傳一些沒梗的迷因，但也多虧你教我很多交流電的知識。鈦酸鈹大師冠竹，你在我剛進實驗室時教了我很多關於 BiVO_4 的背景知識，這對一個菜鳥來說簡直如同救命繩索。陳小文，幫我做了很多實驗，沒有你，這篇論文根本無法完成，而且你讓實驗室的日子變得不那麼無聊，希望你可以準時畢業。頂維，CMJ 實驗室的代表，有你在實驗遇到問題時總能找到解決方法，很讓人安心，很強。然後是黃彥鈞，像你這麼完美的人是我努力追求的目標，但麻煩你不要再跟我搶寶寶了。最後，還要感謝我的家人，謝謝你們提供金援讓我能走到這一步，不必在念書時還要擔心會不會吃不飽。這篇的論文的完成，不只是我一個人的努力，更是大家共同支持的結果，再次謝謝你們。

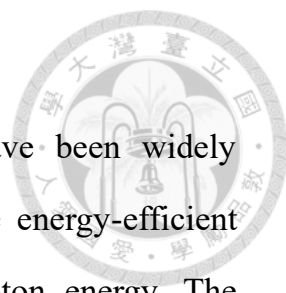
中文摘要



近年來，光電催化 (photoelectrocatalysis, PEC) 領域已被廣泛應用於有機分子的氧化，相較於電催化，結合了光子能量能夠提供更節能的合成方法。光電化學反應中的半導體/電解質界面為非勻相催化中的產物選擇性提供了獨特的反應途徑。然而，儘管具有這些優勢——尤其是在有機溶劑中，對表面中間產物和效率損失途徑的全面理解仍然不足。在本論文中，我們深入研究了釩酸鉍 (bismuth vanadate, BiVO_4) 光陽極在乙腈中，以不同的氧化還原介導劑，間接氧化苯甲醇為苯甲醛的光電性能。我們的研究揭示了光化學轉換速率受限的現象，歸因於有害表面態的形成，導致光生載子嚴重複合或氧化還原介導劑無法完全再生。基於先前研究強調在水性介質中的析氧反應，我們假設在 BiVO_4 中引入鉬 (molybdenum, Mo) 摻雜可以調節表面態的密度。我們的實驗努力取得了顯著的成果，實現了近乎 100% 的法拉第效率和約 $18.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 的轉化率。值得注意的是，這是目前為止使用光電催化方法合成苯甲醛的最高產率與法拉第效率，凸顯了其作為光驅動有機分子轉化之半導體材料的強大潛力。

關鍵字：光電催化、釩酸鉍光陽極、苯甲醇氧化反應、氧化還原介導劑、表面態

Abstract



In recent years, photoelectrochemical (PEC) cells have been widely employed for oxidizing organic molecules, offering a more energy-efficient alternative compared to electrocatalysis by harnessing photon energy. The semiconductor-electrolyte junction in PEC cells provides a unique avenue for product selectivity in heterogeneous catalysis. However, despite these advantages, a comprehensive understanding of surface intermediates and efficiency loss pathways, especially in organic solvents, is still lacking. Herein, we delved into the performance of bismuth vanadate (BiVO_4) photoanodes in the indirect oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in acetonitrile, using various redox mediators. Our investigations revealed a constraint on the light-to-chemical conversion rate, attributed to the formation of detrimental surface states, leading to serious recombination of photogenerated carriers and incomplete regeneration of redox mediator. Building upon prior research highlighting oxygen-evolution reactions in aqueous mediums, we hypothesized that the introduction of molybdenum (Mo) doping into BiVO_4 could tune the density of surface states. Our experimental efforts yielded remarkable results, achieving close to 100% Faradaic efficiency and a conversion rate of $\sim 18.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. Notably, this represents the highest yield and Faradaic efficiency for the synthesis of benzaldehyde using the PEC method to date, showcasing the potential of BiVO_4 photoanodes as a promising candidate for light-driven organic transformation processes.

Keywords: Photoelectrocatalysis, bismuth vanadate photoanode, benzyl alcohol oxidation, redox mediator, surface states

目次



口試委員會審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iii
Abstract.....	iv
目次.....	v
縮寫對照表.....	viii
圖次.....	x
表次.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1. 前言.....	1
1.2. 光電催化水分解反應.....	2
1.3. 光電極材料的選擇.....	4
1.3.1. 半導體材料的能隙與異質介面能帶對齊.....	4
1.3.2. 光生載子的有效分離與傳輸.....	5
1.3.3. 長期穩定性與高催化活性.....	5
1.4. 常見的光電極材料.....	6
1.5. 光電催化水分解面臨的挑戰.....	8
1.6. 有機系統下的光電催化反應.....	10
1.6.1. 簡單醇類的氧化反應.....	11
1.6.2. C-H 鍵官能基化或氧化.....	11
1.6.3. C-H/C-H 鍵偶合反應.....	12
1.6.4. C-H/N-H 鍵偶合反應.....	13
1.6.5. C-H/P-H 鍵偶合反應.....	15
1.7. BiVO ₄ 光陽極.....	17
1.7.1. 晶體結構.....	17
1.7.2. 電子結構.....	18
1.7.3. 製備方法.....	19
1.8. 研究苯甲醇氧化之動機.....	21
1.8.1. 苯甲醛的重要意義.....	21
1.8.2. 以光電催化形式驅動苯甲醇氧化反應之優勢.....	21
1.8.3. 半導體/電解質介面的動態學.....	22
第二章 實驗技術和原理.....	23
2.1. 金屬-有機分解合成法.....	23
2.2. X 光繞射分析.....	25
2.3. 拉曼光譜法.....	27
2.4. 紫外/可見光光譜法.....	29

2.5. X 光光電子能譜分析.....	31
2.6. 掃描式電子顯微鏡.....	33
2.7. 氣相層析法.....	35
2.8. 直流電化學分析方法.....	38
2.8.1. 伏安法.....	39
2.8.2. 計時電流法.....	42
2.9. 電化學交流阻抗譜分析.....	43
2.9.1. 阻抗.....	43
2.9.2. 電路元件.....	45
2.9.3. 等效電路.....	47
第三章 薄膜的製備與表徵.....	51
3.1. FTO 基材.....	51
3.1.1. 基材的前處理.....	51
3.1.2. FTO 薄膜之 XRD 圖譜.....	52
3.1.3. FTO 薄膜之 SEM 圖像.....	53
3.1.4. FTO 薄膜之 Raman 光譜.....	54
3.1.5. FTO 薄膜之 UV-Vis 光譜.....	55
3.2. BiVO ₄ 光陽極.....	56
3.2.1. BiVO ₄ 光陽極的製備.....	56
3.2.2. BiVO ₄ 光陽極之 XRD 圖譜.....	58
3.2.3. BiVO ₄ 光陽極之 SEM 圖像.....	59
3.2.4. BiVO ₄ 光陽極之 Raman 光譜.....	60
3.2.5. BiVO ₄ 光陽極之 UV-Vis 光譜.....	61
3.3. X 光光電子能譜.....	63
3.3.1. O 1s 能譜.....	63
3.3.2. Bi 4f 能譜.....	65
3.3.3. V 2p 能譜.....	66
3.3.4. Mo 3d 能譜.....	67
第四章 光電催化苯甲醇氧化反應.....	69
4.1. 反應條件.....	69
4.2. 氣相層析法.....	71
4.2.1. 定性分析.....	71
4.2.2. 定量分析.....	72
4.3. 純 BiVO ₄ 光陽極的光電催化性能.....	74
4.3.1. 光電流的量測.....	74
4.3.2. 四小時的光電催化測試.....	76
4.3.3. 添加醋酸對光電催化性能的影響.....	78
4.4. Mo:BiVO ₄ 光陽極的光電催化性能.....	81

4.4.1. 光電流的量測.....	81
4.4.2. 四小時的光電催化測試.....	82
4.5. 表面態對光電催化性能的影響.....	85
4.5.1. 本質表面態.....	85
4.5.2. 異質表面態.....	90
4.6. 電化學阻抗譜的研究.....	95
4.7. 開路電壓的量測.....	97
4.8. 反應機構.....	99
4.9. 光電轉換效率.....	102
第五章 結論.....	104
參考文獻.....	105

縮寫對照表



ABPE	Applied Bias Photon-to-Current Efficiency
BAD	Benzaldehyde
BnOH	Benzyl Alcohol
BzOH	Benzoic Acid
CA	Chronoamperometry
CB	Conduction Band
CE	Counter Electrode
CV	Cyclic Voltammetry
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
F.E.	Faraday Efficiency
FCOT	Fused-Silica Open Tubular Column
FID	Flame Ionization Detector
FTO	Fluorine-Doped Tin Oxide
FWHM	Full Width at Half Maximum
GC	Gas Chromatography
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HOAc	Acetic Acid
LSV	Linear Sweep Voltammetry
MeCN	Acetonitrile
MOD	Metal-Organic Decomposition
NHPI	N-Hydroxyphthalimide
NHS	N-Hydroxysuccinimide
NTPC	Nano-Tube Photonic Crystal

OER	Oxygen Evolution Reaction
PEC	Photoelectrocatalysis
PLOT	Porous-Layer Open Tubular Column
RE	Reference Electrode
SCOT	Supported-Coated Open Tubular Column
SEI	Secondary Electron Image
SEM	Scanning Electron Microscope
SHE	Standard Hydrogen Electrode
t-BuOOH	tert-Butyl Hydroperoxide
TCD	Thermal Conductivity Detector
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl
UV/Vis	Ultraviolet and Visible Spectroscopy
VB	Valence Band
WCOT	Wall-Coated Open Tubular Column
WE	Working Electrode
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

圖次

圖 1-1 光電催化水分解反應之過程。	2
圖 1-2 (a) n 型半導體能隙與水分解反應之關係圖 (b) AM 1.5G 太陽光譜。	4
圖 1-3 常見金屬氧化物半導體之能帶電子分佈圖。	6
圖 1-4 光電催化 (a) 直接與 (b) 間接氧化反應。	10
圖 1-5 (a) 環己烯氧化為環己酮與 (b) 四氫化萘氧化為 1-四氫萘酮的光電 催化性能 (c) 光電催化四氫化萘氧化的反應機構。	12
圖 1-6 C-H/C-H 鍵偶合反應之反應機構。	13
圖 1-7 (a) C-H/N-H 鍵偶合反應之反應機構 (b) 苯甲醚、吡啶與 HFIP 之間 的氫鍵作用。	14
圖 1-8 C-H/P-H 鍵偶合反應之反應機構。	16
圖 1-9 單斜白鎢礦 BiVO_4 之晶體結構。	18
圖 1-10 (a) tz- BiVO_4 與 (b) ms- BiVO_4 之能隙示意圖。	19
圖 2-1 布拉格繞射示意圖。	26
圖 2-2 不同之拉曼散射行為對應之分子振動能階。	27
圖 2-3 (a) 雙電極系統與 (b) 三電極系統。	38
圖 2-4 (a-g) 循環伏安圖譜上各點的濃度分佈圖 (h) 典型的循環伏安圖譜 (i) 循環伏安實驗施加電位與時間之關係圖。	40
圖 2-5 複數平面上的交流阻抗示意圖。	44
圖 2-6 蘭德斯等效電路與電化學系統之對應圖。	47
圖 2-7 高頻區簡化之蘭德斯等效電路。	48
圖 2-8 高頻區對應之奈奎斯特圖。	49
圖 2-9 低頻區簡化之蘭德斯等效電路。	49
圖 2-10 低頻區對應之奈奎斯特圖。	50
圖 2-11 綜合高頻區與低頻區對應之奈奎斯特圖。	50
圖 3-1 FTO 薄膜的 XRD 圖譜。	52
圖 3-2 FTO 薄膜的 (a) 俯視與 (b) 橫斷面 SEM 圖像。	53
圖 3-3 FTO 薄膜的拉曼光譜。	54
圖 3-4 FTO 薄膜的 (a) UV-Vis 吸收光譜與 (b) 直接躍遷的陶克圖。	55
圖 3-5 BiVO_4 光陽極製程之示意圖。	56
圖 3-6 BiVO_4 光陽極的 XRD 圖譜。	58
圖 3-7 (a, b) BiVO_4 光陽極 (c, d) 1% Mo: BiVO_4 光陽極 (e, f) 3% Mo: BiVO_4 光陽極的俯視與橫斷面 SEM 圖像。	59

圖 3-8 BiVO ₄ 光陽極的拉曼光譜。	60
圖 3-9 BiVO ₄ 光陽極的 (a) UV-Vis 吸收光譜與 (b) 直接躍遷的陶克圖。	61
圖 3-10 BiVO ₄ 光陽極的在 O 1s 區域的 X 光光電子能譜。	63
圖 3-11 BiVO ₄ 光陽極在 Bi 4f 區域的 X 光光電子能譜。	65
圖 3-12 BiVO ₄ 光陽極在 V 2p 區域的 X 光光電子能譜。	66
圖 3-13 BiVO ₄ 光陽極在 Mo 3d 區域的 X 光光電子能譜。	67
圖 4-1 光電催化苯甲醇氧化反應之實驗條件。	70
圖 4-2 各標準溶液的氣相層析圖譜。GC 圖譜分別對應到純乙腈溶劑 (深藍線)、乙腈與吡啶的混合溶液 (綠線)、乙腈與 NHS 的混合溶液 (深藍線)、乙腈與苯甲醇的混合溶液 (紅線)、乙腈與苯甲醛的混合溶液 (淺藍線)、乙腈與苯甲酸的混合溶液 (紫線)。	71
圖 4-3 (a) 不同濃度之苯甲醛標準溶液的氣相層析圖譜 (b) 根據苯甲醛標準溶液所得 GC 峰之相對面積與其對應之濃度繪製的檢量線。	72
圖 4-4 以 100 mV/s 的掃描速率測量純 BiVO ₄ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於僅含電解質溶液 (藍線)、添加吡啶 (綠線)、添加 N-羥基琥珀醯亞胺 (橙線) 以及添加苯甲醇 (紅線)。	75
圖 4-5 以 100 mV/s 的掃描速率測量純 BiVO ₄ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於僅含電解質溶液 (藍線) 以及添加苯甲醇 (紅線)。	76
圖 4-6 純 BiVO ₄ 光陽極在 (a) 前 120 秒與 (b) 連續四小時的光電催化下記錄的 j-t 曲線。	77
圖 4-7 利用純 BiVO ₄ 光陽極在四小時的光電催化後得到的 GC 圖譜。	78
圖 4-8 (a) 以 100 mV/s 的掃描速率測量純 BiVO ₄ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於僅含電解質溶液 (藍線)、添加吡啶 (綠線)、添加 N-羥基琥珀醯亞胺 (橙線)、添加醋酸 (紫線) 以及添加苯甲醇 (紅線) (b) 純 BiVO ₄ 光陽極在添加與未添加醋酸之條件下記錄的 j-t 曲線。	79
圖 4-9 利用純 BiVO ₄ 光陽極在添加與未添加醋酸條件下得到的 GC 圖譜。	80
圖 4-10 以 100 mV/s 的掃描速率測量 (a) 1% Mo:BiVO ₄ 光陽極與 (b) 3% Mo:BiVO ₄ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於電解質溶液 (藍線)、添加吡啶 (綠線)、添加 N-羥基琥珀醯亞胺 (橙線) 以及添加苯甲醇 (紅線)。	82
圖 4-11 (a) 1% Mo:BiVO ₄ 光陽極與 (b) 3% Mo:BiVO ₄ 光陽極在四小時連續光電催化下的 j-t 圖。	83
圖 4-12 純 BiVO ₄ 光陽極在黑暗與照光條件下以 1000 mV/s 的掃描速率記錄的 CV 圖。循環伏安法是在 0.1 M 的 Na ₂ SO ₄ 水溶液 (pH=6.8) 中進行的。	86
圖 4-13 將工作電極電位保持在 2.0 V vs. Ag/AgCl，並以 AM 1.5G 模擬太陽光照射持續 120 秒後，立即關光在黑暗條件下以 2000 mV/s 的掃描速率記	

錄 (a) 純 BiVO ₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO ₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO ₄ 光陽極四圈的 CV 圖。循環伏安法是在 0.1 M 的 Na ₂ SO ₄ 水溶液 (pH=6.8) 中進行的。(d) BiVO ₄ 與 Mo:BiVO ₄ 光陽極在 0.1 M 的 Na ₂ SO ₄ 水溶液中的 LSV 圖。.....	88
圖 4-14 BiVO ₄ 與 Mo:BiVO ₄ 光陽極 (a) 在 300 秒的光電催化下所記錄的 j-t 曲線與 (b) j _{ss} /j ₀ 值。.....	89
圖 4-15 (a) 純 BiVO ₄ 光陽極在八小時的光電催化下記錄的 j-t 曲線。在催化四小時後加入額外的 NHS。(b) 加入的 NHS 當量數與光電流密度的關係圖。.....	90
圖 4-16 純 BiVO ₄ 光陽極在不同介導劑介導的光電催化苯甲醇氧化所記錄的歸一化 j-t 曲線。.....	91
圖 4-17 推測的 NHS 在 BiVO ₄ 光陽極表面的特異性吸附行為。.....	92
圖 4-18 將工作電極電位保持在 1.60 V vs. Ag/AgCl，並以 AM 1.5G 模擬太陽光照射持續 120 秒後，立即關光在黑暗條件下以 2500 mV/s 的掃描速率記錄 (a) 純 BiVO ₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO ₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO ₄ 光陽極四圈的 CV 圖。循環伏安法是在 NHS 介導苯甲醇氧化反應的條件下 (圖 4-1) 進行的。(d) BiVO ₄ 光陽極在連續四小時的光電催化苯甲醇氧化所記錄的歸一化 j-t 曲線。.....	93
圖 4-19 推測的 e-SS 機制與 Mo 摻雜對其影響之示意圖 (a) 純 BiVO ₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO ₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO ₄ 光陽極。以箭頭的粗細程度定性地表載子複合的數量。.....	94
圖 4-20 (a) 純 BiVO ₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO ₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO ₄ 光陽極在光照條件下驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化反應之奈奎斯特圖。施加偏壓為 0.8 V vs. Ag/AgCl，交流振幅為 25 mV，頻率範圍為 0.5-1,000,000 Hz。(d) 量測阻抗圖譜時所記錄的 j-t 曲線。.....	95
圖 4-21 BiVO ₄ 光陽極在黑暗與照光條件下開路電壓與時間的關係圖。.....	97
圖 4-22 以純 BiVO ₄ 光陽極驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化反應在掃描速率為 (a) 2000 mV/s (b) 1000 mV/s (c) 500 mV/s (d) 100 mV/s 的 CV 曲線。.....	100
圖 4-23 BiVO ₄ 光陽極驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化之反應機構。.....	101
圖 4-24 純 BiVO ₄ 光陽極驅動的 NHS 介導苯甲醇氧化反應在黑暗與照光條件下的 LSV 圖。.....	102

表次

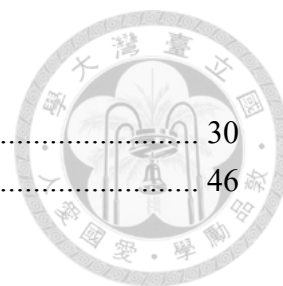


表 2-1 不同 γ 值與其對應之半導體能隙性質	30
表 2-2 常見電路元件之比較表.....	46
表 3-1 陶克分析計算之 BiVO_4 光陽極直接能帶隙值	62
表 3-2 透過擬合 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極之 XPS Mo 3d 峰獲得的 Mo^{6+} 相對含量。 68	
表 4-1 透過擬合 BiVO_4 與 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極之 XPS O 1s 峰獲得的 O_v 相對含量。	64
表 4-2 純 BiVO_4 光陽極的光電催化結果.....	77
表 4-3 添加醋酸對純 BiVO_4 光陽極光電催化性能的影響。	80
表 4-4 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極的光電催化結果。	83
表 4-5 以 BiVO_4 光陽極將苯甲醇氧化為苯甲醛的光電化學研究比較	84

第一章 緒論



1.1. 前言

在全球人口迅速增長的今天，傳統化石燃料的使用所帶來的環境和氣候變化問題，使得對於綠色能源的需求成為一個極為迫切的議題。在這種情況下，促使科學家尋找高效率的能源儲存和轉換方式。氫氣作為零碳排放且具高能量密度（~140 MJ/kg）的能源載體，擁有巨大的潛力可以取代傳統的化石燃料。此外，太陽能是最豐富、最乾淨的可再生能源來源，每年到達地球陸地上的太陽能量約為 36,000 TW，比 2050 年全球的預估年能耗還高出三個數量級¹。因此，若能有效地利用太陽能，則可以大大減輕能源和環境問題。自從 1972 年發現本多-藤嶋效應 (Honda-Fujishima effect)，證明了 n 型的 TiO₂ 電極能夠透過吸收紫外光實現光激發電化學水分解產氫後²，光電催化 (photoelectrocatalytic, PEC) 領域至今已蓬勃發展。本文將從光電催化水分解的領域開始介紹，包含原理以及其衍伸到催化有機底物的領域，並且針對釩酸鉍 (bismuth vanadate, BiVO₄) 光陽極光電催化苯甲醇氧化反應做深入研究，以探討光陽極半導體/電解質介面，如表面態或氧化還原介導劑等因素對該催化反應效率之影響。

1.2. 光電催化水分解反應

光電催化反應大致上可以拆分為三大步驟：(I) 光子吸收、(II) 光生載子的分離與傳輸與 (III) 表面反應。以圖 1-1 所示由光陽極搭配金屬陰極組成之系統為例。

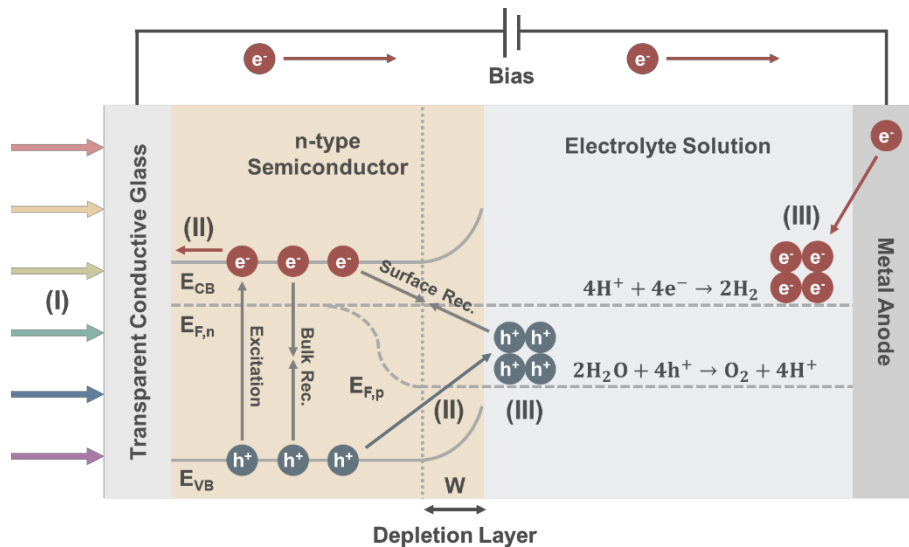


圖 1-1 光電催化水分解反應之過程。

當擔任陽極的 n 型半導體材料吸收能量高於其能帶隙能量的光子時，價帶 (valence Band, VB) 中的電子被激發至未佔據的導帶 (conduction band, CB)，分別在導帶與價帶中產生受激電子以及電洞。理想狀況下電洞會往電解液界面移動，而電子往反方向由背接觸層 (back contact layer) 傳導出光陽極，經外電路傳輸到金屬陰極，進行析氫反應 (hydrogen evolution reaction, HER) 並將水還原成氫氣。但是半導體內的載子運動受到遷移率 (mobility) 的限制，若是載子遷移率過低，很大一部分的光生載子會無法有效分離，而在材料本體進行重新結合 (bulk recombination)。對於受內置電場與外部偏壓幫助而成功抵達電極表面的

電洞，也只有一定的機率能轉移至電解質溶液中，驅動析氧反應 (oxygen evolution reaction, OER) 並將水氧化成氧氣；其餘的表面電洞會藉由表面態與導帶中的光生電子進行重新結合 (surface recombination)，降低整體的能量轉換效率。





1.3. 光電極材料的選擇

1.3.1. 半導體材料的能隙與異質介面能帶對齊

以水分解反應為例，該反應發生所需之最小吉布斯自由能約為 237 kJ/mol，對應 1.23 V 的額外偏壓。這意味著光電極至少需吸收能量為 1.23 eV 的光子始能驅動水分解反應。但是，若考慮光電化學裝置存在不可避免的能量損失，如電極/導線間存在的電壓降或用來驅動反應所需的額外過電位，經驗上所需提供的光子能量必須大於 1.6 eV 以上才可以達到理想的光電催化效能。再者，根據圖 1-2 (b) 之太陽光譜³，波長位於 390 nm 以下的陽光強度會迅速下降，這使得能隙大於 3.2 eV 的半導體材料都難以成為光電催化水分解的首選。因此，通常會選用能隙大小介於 1.6 eV 至 3.2 eV 的半導體材料來當作水分解的光電極。理論上，光電極價帶的電位必須較 O₂/H₂O 的氧化還原電位 1.23 V vs. SHE (standard hydrogen electrode, SHE) 更正；導帶的電位必須較 H⁺/H₂ 的氧化還原電位 0.0 V vs. SHE 更負，如此才能在沒有外部偏壓存在時進行光催化水分解。否則，就需要額外的偏壓來補償 OER (或 HER) 的過電位，藉此尋求更高的光電催化水分解效能。

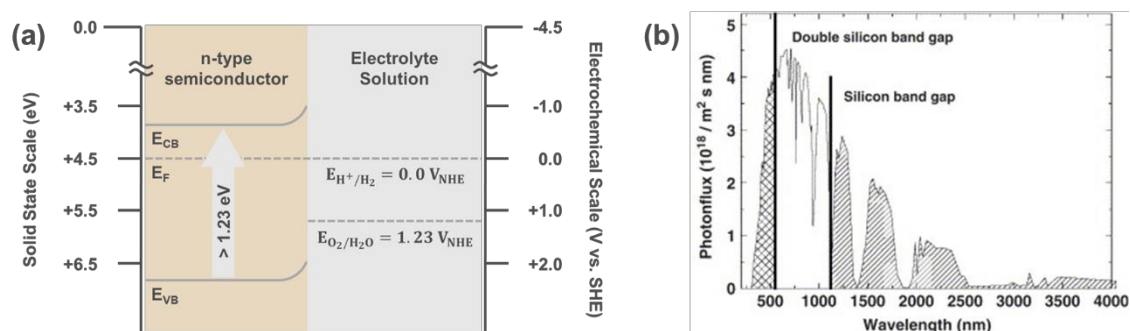



圖 1-2 (a) n 型半導體能隙與水分解反應之關係圖 (b) AM 1.5G 太陽光譜³。

1.3.2. 光生載子的有效分離與傳輸



光電極的主要功能是吸收入射光能並轉換為電子和電洞，進而催化目標反應。但是，在吸光後的所有步驟中，光誘導產生的電子/電洞對都可能會在半導體材料的本體或表面發生重組，無法參與氧化或還原的過程。因此，優秀的光電極不僅需要具有良好的光吸收能力，亦需具有卓越的光生載子的分離及傳輸效率，藉此最大程度地提高光能轉化效率。光生載子的分離及傳輸效率主要與半導體材料的內在特性（如電洞、電子的遷移率）與外在特性（如表面積、結晶度）有關。

1.3.3. 長期穩定性與高催化活性

對於實際應用和商業化，光電極的穩定性至關重要。具有高穩定性的光電極意味著即使在惡劣的操作條件下，例如長時間暴露於強光、強酸或強鹼的環境下，依然能保持其催化活性和光吸收特性。最理想情況是能夠在相同的條件下重複使用多次後，依然可以得到幾乎不變的催化結果。此外，具有對目標反應的高催化活性，不僅可以降低驅動反應的過電位，並避免過多光生載子在材料表面重組，亦可加速反應速率，使光電極在相同的時間內，能夠生產出更多的目標產物。

1.4. 常見的光電極材料

在過去的幾十年來，金屬氧化物得力於其低廉的成本、良好的化學穩定性和適當的能隙位置與大小等諸多特點，成為太陽光驅動水分解產氫的理想催化劑之一。金屬氧化物受其 VB 和 CB 的組成而表現出不同的能隙大小，通常 VB 與 O 2p 軌域性質相關，而 CB 則受過渡金屬 s、d 或 p 軌域性質的影響⁴。例如 ZnO (3.4 eV)、Ga₂O₃ (4.5 eV) 和 Al₂O₃ (8.8 eV) 由於 O 2p 和金屬 s 軌域的高離子特性而具有較大的能隙； α -Fe₂O₃ (d⁵, 2.2 eV) 和 Cu₂O (d¹⁰, 2.1 eV) 含有 dⁿ 電子組態的過渡金屬陽離子，具有較窄的能隙，使它們能夠吸收可見光。

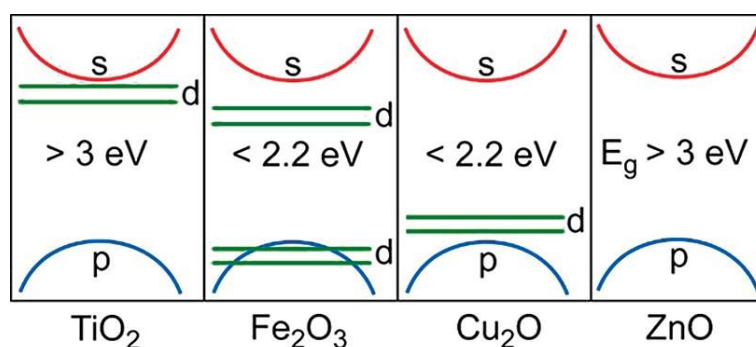
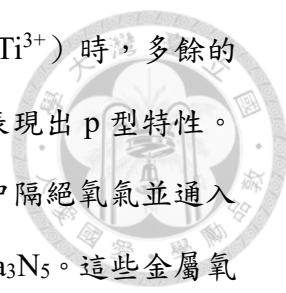


圖 1-3 常見金屬氧化物半導體之能帶電子分佈圖⁴。

此外，透過結合兩種金屬陽離子形成三元氧化物，可以調整金屬氧化物的能隙和能帶位置，如能隙為 2.4 eV 的 BiVO₄，透過空的 Bi 6p 軌域與 O 2p 相互作用導致價帶最大值處之能量上升，進而縮小能隙⁴。

需要強調的一點是，許多過渡金屬氧化物常因固有缺陷而表現出 n 型或 p 型半導體的特徵，例如在 TiO₂ 中，由於大部分的 Ti 已被氧化為

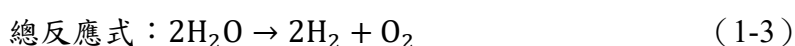
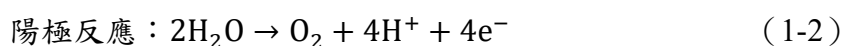
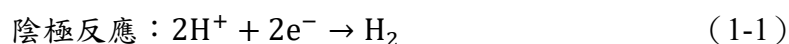


最高價態 (Ti^{4+})，當材料本體中出現少部分缺陷 (如 Ti^{3+}) 時，多餘的電子會使其表現出 n 型特性；同理 NiO 或 Cu_2O 就會表現出 p 型特性。除了金屬氧化物以外，人們也可以在製備材料的過程中隔絕氧氣並通入氮氣，得到可用於光電催化水分解的金屬氮化物，如 Ta_3N_5 。這些金屬氧/氮化物還可以透過結構修飾、摻雜、組合、助催化劑負載和保護層沉積等方法，進一步提高其催化效能與穩定性。總之，正因為這些功能性過渡金屬氧/氮化物的多樣性，使人們在太陽光輔助電催化的領域中，至今仍投入相當多的研究。

1.5. 光電催化水分解面臨的挑戰

儘管在 1.4 小節提及了金屬氧化物的諸多優點，但這些材料仍存在著本身的侷限性。例如，多數的金屬氧化物具有較差的電導率，導致較短的電子/電洞擴散長度和較差的光生載子分離效率，進而使得電子-電洞對更傾向在材料本體中與表面上再結合，增加驅動水分解反應的過電位，降低光電催化效能。因此，如何抑制光生載子再結合的問題，將成為提升材料催化水分解析氫能力的困難之一。

除了金屬氧化物固有的限制之外，水分解反應的發生也存在一些困境。水分解反應是由兩個半反應所組成，即陽極水氧化反應與陰極水還原反應：



其中，OER 的過程牽涉到四個電子與四個質子的轉移，必須遵循多步驟的反應機構而導致活化能的累積⁵，使得 OER 成為動力學緩慢的反應，進而增加驅動 OER 的過電位。不僅如此，OER 緩慢的動力學會導致電洞在光陽極表面累積，這些在表面累積的少數載子可能會經歷再結合，或是轉而氧化分解材料本身，即光腐蝕 (photocorrosion)，影響其催化性能或穩定性。最重要的是，由於氧化還原反應必須同時發生並同時進行，陽極 OER 緩慢的動力學將拖累陰極 HER 的發生，這導致光電催化水分解的最終目標——產氫的效率下降。因此，為了解決 OER 緩慢動力學的問題，科學家研究了許多方法來改善載子複合或光腐蝕等問題：如奈米化結構^{6,7}、異原子摻雜⁸⁻¹¹、異質材料組合¹²⁻¹⁴、助催化劑負載¹⁵⁻

¹⁸ 與表面保護層沉積 ¹⁹⁻²¹。這些方法通常能夠透過增加載子分離效率解決電子-電洞對複合的損失，或透過將半導體/電解質介面改性解決材料表面光腐蝕的問題。

然而，前述的幾個解決辦法無法根本上的解決問題，因為系統內依然存在著 OER 的發生。因此，為了繞開 OER 的固有限制，科學家們直接將溶劑由水替換成有機溶劑 ²²⁻²⁴，執行氧化或偶合反應。至此，光電催化開始在有機化學的領域內大放異彩。

1.6. 有機系統下的光電催化反應

由於陰極的析氫反應為光電催化的宗旨，因此有機系統下的光電催化反應，大部分都是由光陽極引導的有機物質氧化反應。迄今為止，幾乎所有關於光電催化有機物質氧化的方式，以兩類型為主：直接氧化和間接氧化反應。如圖 1-4 所示，在直接氧化反應中，有機物直接在電極表面上發生氧化，因此若目標反應物之活性較差，要維持高產率或高選擇性則較為困難。而在間接氧化反應中，光生電洞先將氧化還原介導劑（redox mediator）氧化為高活性的反應中間體，接著這些反應中間體再透過氧化目標有機物質回歸原始型態，形成催化循環。其中，間接氧化反應可以透過選用適當的介導劑，實現更複雜或困難的有機物氧化反應乃至合成反應²⁵。

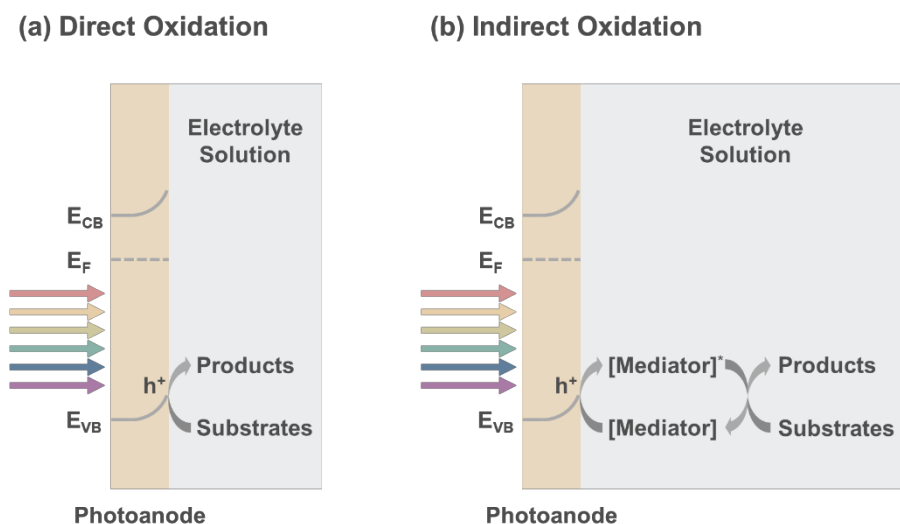


圖 1-4 光電催化 (a) 直接與 (b) 間接氧化反應。

1.6.1. 簡單醇類的氧化反應

由於有機物質（如醇類）中，C-O 鍵的氧化電位較低，相較於水氧化反應，醇類的氧化過程是更容易發生的。因此，透過在溶液中添加合適的醇類，取代陽極的析氧反應，不僅可以做到幾乎完全避免 OER 根本上的問題，而且陽極的產物將由低附加價值的氧氣轉變為高附加價值的有機物，提高該領域的研究價值。

Zhao 的研究團隊透過臨場摻雜 Au 原子的方式製備 Au/TiO₂ 奈米管光子晶體 (nano-tube photonic crystal, NTPC) 光陽極，以光電催化形式將苯甲醇氧化為苯甲醛²⁶。由於 Au 奈米顆粒的摻雜，顯著提高了 Au/TiO₂ NTPC 的 PEC 性能，使苯甲醇的轉化率高達 84.68%，且選擇性大於 99%。此外，苯甲醇在陽極表面表現出高氧化效率的同時，也促進了陰極氫氣的產量，高達 143.83 μmol/cm²。該反應實現了以醇類氧化替代陽極析氧反應，可以達到促進陰極析氫的效果，證實這種技術是一種新的能源生產的思路與發展方向。

1.6.2. C-H 鍵官能基化或氧化

為了實現更複雜的光電化學轉化，如 C-H 鍵官能基化或氧化，Sammis 及 Berlinguette 的研究團隊將溶劑由水替換成乙腈，並加入 N-羥基琥珀醯亞胺 (N-hydroxysuccinimide, NHS) 及過氧化叔丁醇 (tert-butyl hydroperoxide, t-BuOOH) 分別充當氧化還原介導劑及氧來源，以 W 摻雜 BiVO₄ 光陽極進行光電化學氧化四氫化萘 (tetralin) 至 1-四氫萘酮 (1-tetralone)²²。NHS 可以作為半導體與反應物之間電荷轉移載體，類似於 NHS 充當反應物電催化的勻相催化劑，非但能夠快速地將電洞從半導體中提取出來，亦可加速目標反應的氧化速率。以 GC-MS 對產物進行定

量分析，確認在 24 小時的光電催化實驗下，四氫化萘的轉化率達 75%，且法拉第效率更高達 93%，證實了光電催化技術不只能應用於簡單醇類的氧化，亦可用於較複雜有機分子的轉化。

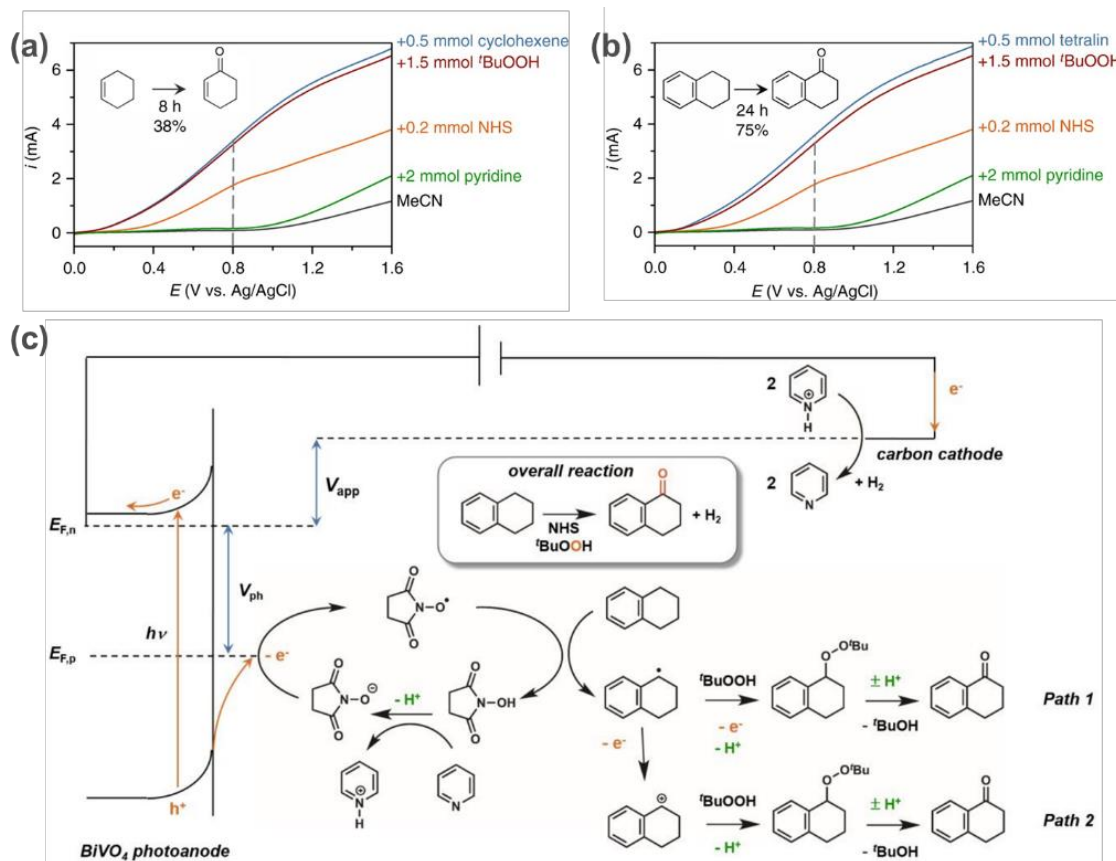


圖 1-5 (a) 環己烯氧化為環己酮與 (b) 四氫化萘氧化為 1-四氫萘酮的光電催化性能 (c) 光電催化四氫化萘氧化的反應機構²²。

1.6.3. C-H/C-H 鍵偶合反應

前面的例子可以發現，光電催化反應可以在溫和的光照條件或偏壓下，表現出很好的氧化還原能力，因此用於有機物質氧化的選擇性及轉化率都相當高。當然，亦可將光電催化技術應用於有機合成反應。Wu 和 Kim 的研究團隊利用 BiVO_4 光陽極，在藍光 LED 的照射下將 2-苯基-

1,2,3,4-四氫異喹啉（2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline）與丙二腈（malononitrile）偶合成 5,12a-dihydroindolo[2,1-a]isoquinoline-12,12(6H)-dicarbonitrile²⁷。即使在不施加偏壓的情況下，其產率仍然可達 72%。他們也嘗試用此策略將丙二腈與其他的 N-芳香基四氫異喹啉偶合，亦可達到中等至優異的產率。這項實驗證實了光電催化技術在有機合成的領域表現出了巨大的潛力。

根據以上的實驗結果，他們提出了 C-H/C-H 鍵偶合可能的反應機構（圖 1-6）。

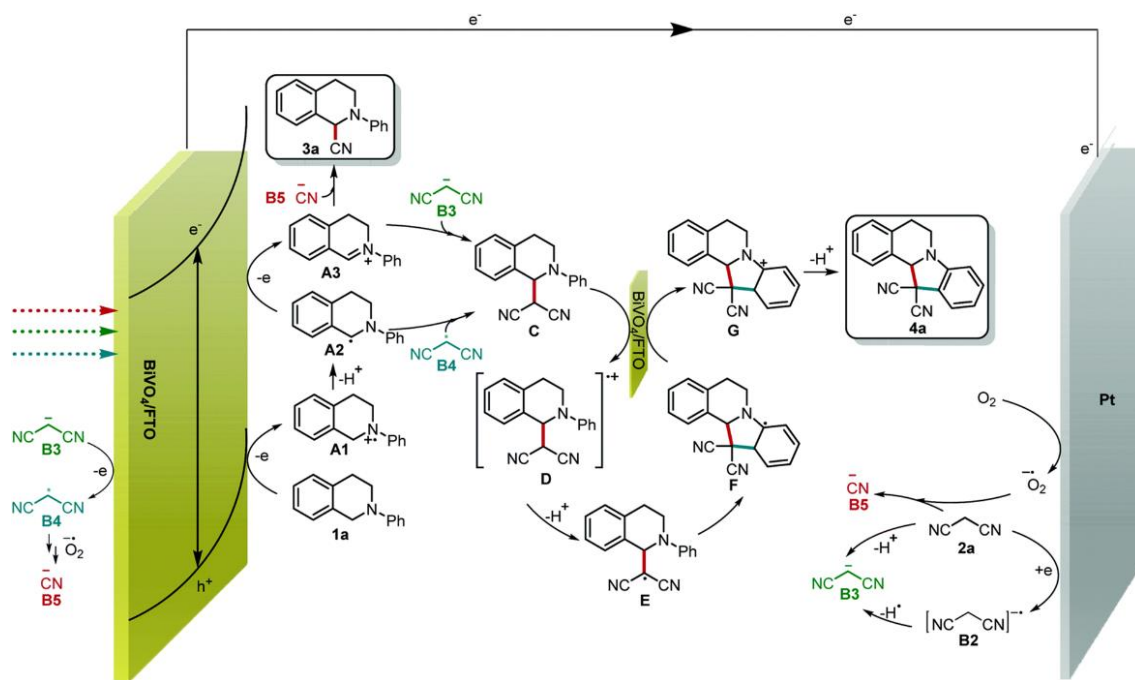


圖 1-6 C-H/C-H 鍵偶合反應之反應機構²⁷。

1.6.4. C-H/N-H 鍵偶合反應

含氮的芳香雜環廣泛存在於藥物、農業化學品或天然分子（如血紅

素、葉綠素等)，因此需要一種高效率的合成方式來製造這種含 C-N 鍵的化合物。然而，傳統的製備方法往往需要高溫、高電位或過量催化劑的參與。因此，Hu 的研究團隊設計了一個有效的合成方法：利用奈米多孔的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光陽極在藍光 LED 的照射下，將苯甲醚 (anisole) 及其衍生物，與吡唑 (pyrazole) 偶合成各種含氮芳香雜環²⁴。他們發現，在使用 LiClO_4 作為輔助電解質，並以六氟異丙醇 (hexafluoroisopropanol, HFIP) 與甲醇 4:1 的混合液體充當溶劑時，產率達到了 77%，並且呈現了不尋常的鄰位選擇性——鄰位異構物佔了 86%。根據已知的化學推測，這可能是由於溶劑與反應物中間體之間的氫鍵作用所致。此外，他們發現光照條件下的起始電位 (onset potential, E_{onset}) 相較於黑暗條件下低了 0.9 V，證實了透過光輔助電催化的方式是一種更為節能的合成方法。值得一提的是，他們還宣稱奈米多孔的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光陽極可以在相同的條件下重複使用超過 10 次，依然可以得到類似的胺化結果。

根據以上的實驗結果，他們提出了 C-H/N-H 鍵偶合可能的反應機構 (圖 1-7)。

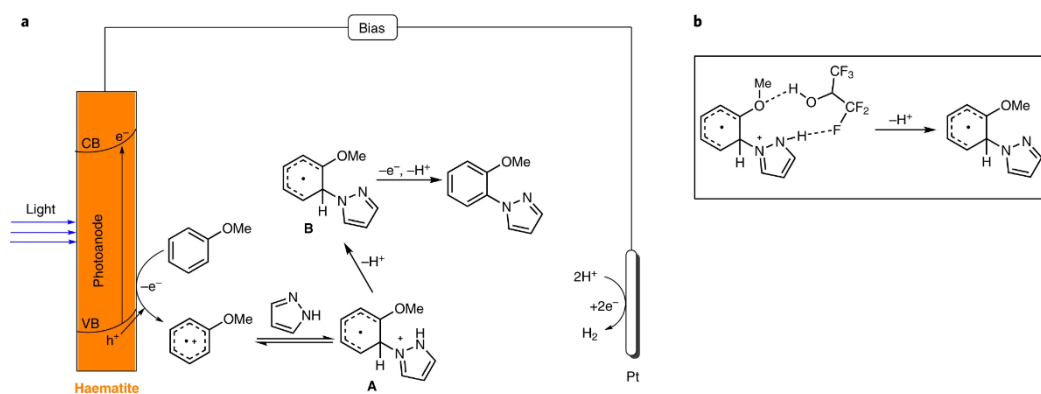


圖 1-7 (a) C-H/N-H 鍵偶合反應之反應機構 (b) 苯甲醚、吡唑與 HFIP 之間的氫鍵作用²⁴。

首先，富含電子的苯甲醚先被光生電洞氧化為自由基陽離子。在 HFIP 的作用下，吡啶傾向攻擊苯甲醚鄰位之位向，並生成鄰位的加成物。最後，鄰位的加成物透過失去一個電子與兩個質子，形成含氮的芳香雜環。

1.6.5. C-H/P-H 鍵偶合反應

與有機氮分子類似，有機磷分子亦廣泛存在於農業化學品或天然分子中，並且是材料化學及生物化學中重要的化合物。然而，傳統的合成方法往往需要過量催化劑的參與。有鑑於此，Wu 的研究團隊設計了一個有效的合成方法：利用 BiVO₄ 光陽極在藍光 LED 的照射下，將 2-苯基-1,2,3,4-四氫異喹啉 (2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) 及其衍生物與氧化磷化合物，透過介導劑 N-羥基鄰苯二甲醯亞胺 (N-hydroxyphthalimide, NHPI) 偶合成為一系列具有 C-P 鍵的衍生物，並保有中等至優異的產率²⁸。此外，他們比較了有/無 NHPI 的存在下，產生 5.0 mA 的 (光) 電流所需要的偏壓分別為 0.1 V vs. Ag/AgCl 與 0.5 V vs. Ag/AgCl，表明了透過介導劑充當電荷轉移的電催化劑，具有更快的氧化速率，能夠實現較困難的氧化反應。

根據以上的實驗結果，他們提出了 C-H/P-H 鍵偶合可能的反應機構，(圖 1-8)。

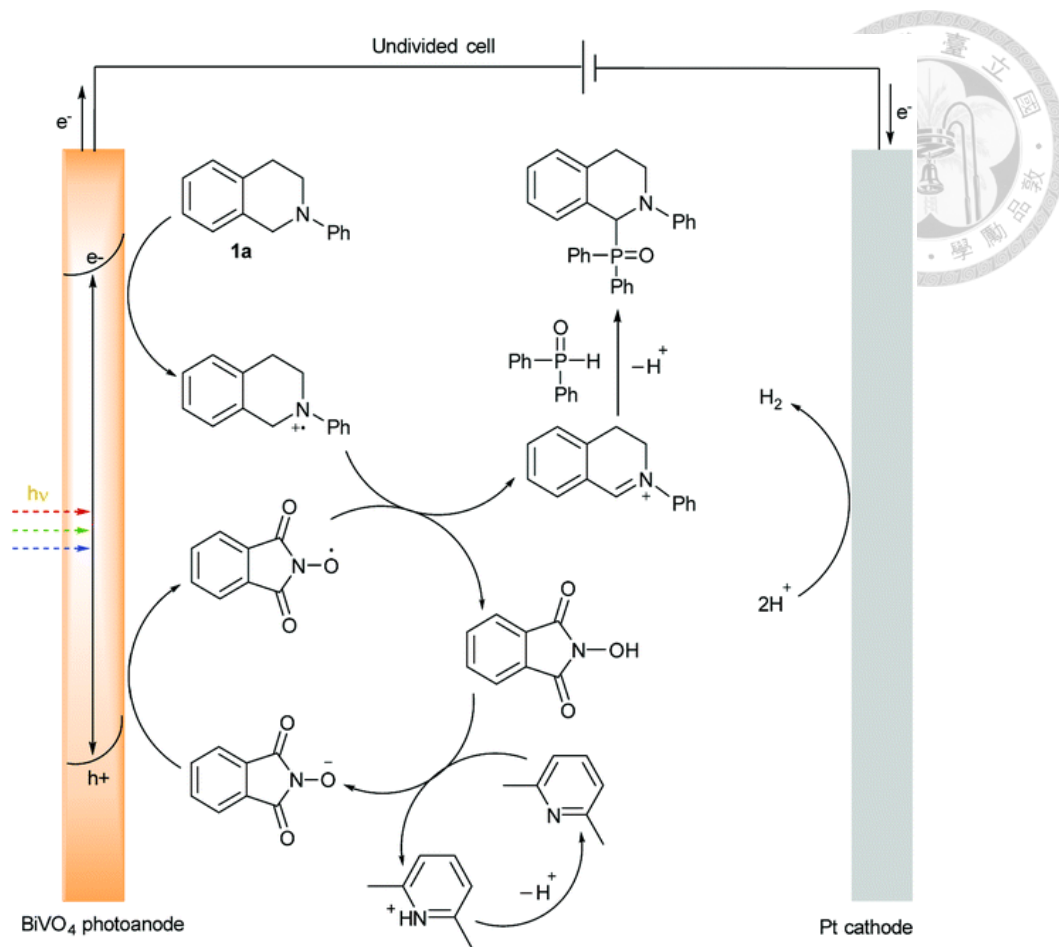


圖 1-8 C-H/P-H 鍵偶合反應之反應機構²⁸。

首先，NHPI 被 2,6-二甲基吡啶 (2,6-lutidine) 去質子化形成 NHPI 陰離子，NHPI 陰離子再被光生電洞氧化為 NHPI 自由基。之後，2-苯基-1,2,3,4-四氫異喹啉的自由基陽離子被 NHPI 自由基氧化後，形成亞胺離子中間體。最後，亞胺離子中間體透過親核攻擊氧化磷的缺電子中心，形成具 C-P 鍵的最終產物。

1.7. BiVO₄ 光陽極

自 1998 年日本化學家工藤昭彥 (Akihiko Kudo) 首次利用 BiVO₄ 粉末，在可見光的照射下，成功地對含 Ag⁺ 的水溶液中進行了光解，實現了水的析氧反應後²⁹，BiVO₄ 以卓越的吸收可見光之能力，成為近二十年來最有前途的光（電）催化材料之一。

BiVO₄ 的導帶幾乎位於 0.0 V vs. SHE，而價帶位於 2.4 V vs. SHE 的位置。這種得天獨厚的能帶位置與能帶隙大小 (2.4 eV)，加上本身具有尚佳的穩定性，使得 BiVO₄ 成為近年來用於光電催化水分解最具前途的材料。然而，BiVO₄ 的載子遷移率較差，導致較短的載子擴散長度 (~10 nm) 以及嚴重的本體（或表面）再結合現象。這意味著大部分的光生電洞無法穿過半導體/電解質介面參與水氧化反應，使得 BiVO₄ 表現出較差的 OER 動力學。因此，有關於純 BiVO₄ 的研究所報導之光電流密度，仍遠低於其在 AM 1.5G 光照下 7.5 mA/cm² 的理論值。

1.7.1. 晶體結構

目前在實驗室合成的 BiVO₄ 多為白鎢礦 (scheelite, s) 及鈷石 (zircon, z) 型結構。白鎢礦型可透過改變溫度，在單斜 (monoclinic, m) 相與四方 (tetragonal, t) 相間發生相轉變；而鈷石型結構僅具四方相。對於水氧化反應來說，單斜白鎢礦相之 BiVO₄ 具最優異的催化活性³⁰。

如圖 1-9 所示，單斜白鎢礦結構中，每個 V 陽離子與四個 O 陰離子配位，形成 VO₄³⁺ 四面體；而每個 Bi 陽離子與八個 O 陰離子配位，其中八個 O 陰離子皆來自八個不同的 VO₄³⁺ 四面體單元。

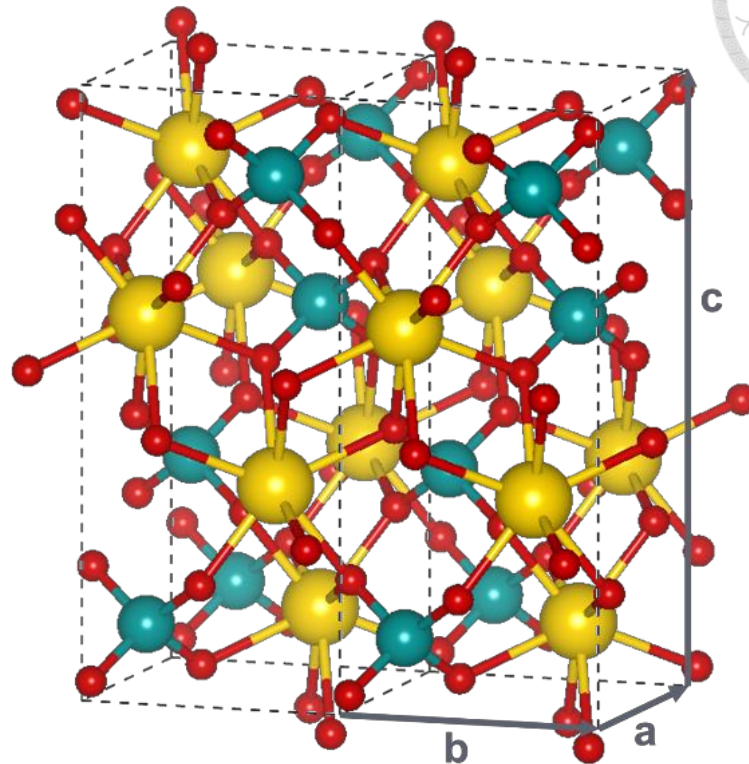
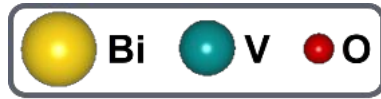


圖 1-9 單斜白鎢礦 BiVO_4 之晶體結構。

1.7.2. 電子結構

單斜白鎢礦 BiVO_4 (ms- BiVO_4) 中 O-O 鍵的長度與四方鋇石 BiVO_4 (tz- BiVO_4) 相比較長，使 O 2p 的電子和 Bi^{3+} 的孤對電子間之排斥力下降，從而縮減了其能隙³¹，如圖 1-10 所示。

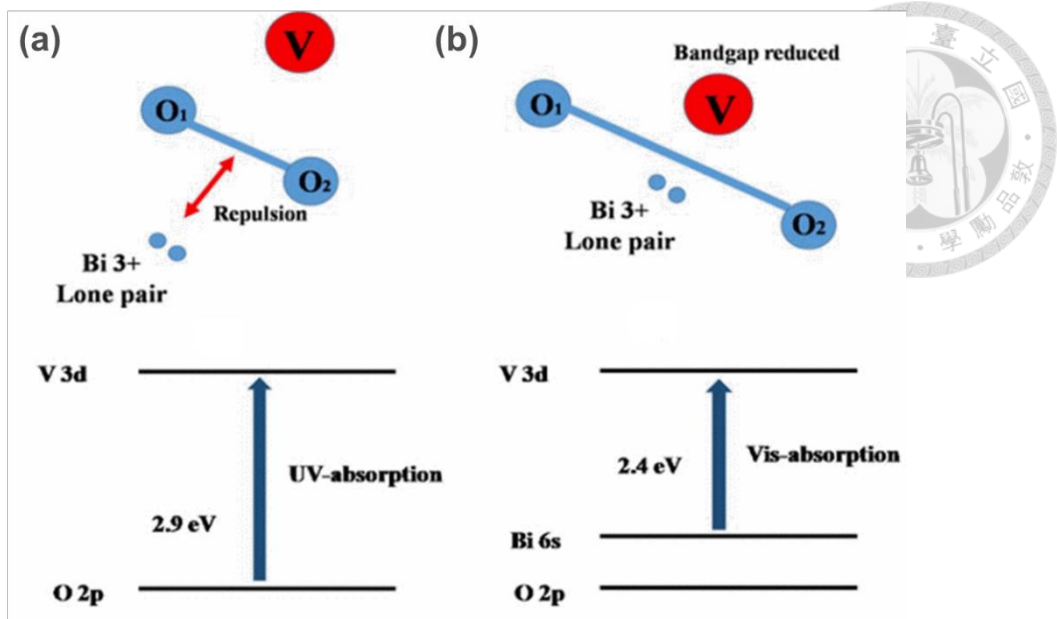


圖 1-10 (a) tz-BiVO₄ 與 (b) ms-BiVO₄ 之能隙示意圖³¹。

tz-BiVO₄ 之電子躍遷發生在 O 2p 軌域與空的 V 3d 軌域之間，這對應於約 2.9 eV 的能隙；而 ms-BiVO₄ 之電子躍遷發生在 Bi 6s + O 2p 的混成軌域與空的 V 3d 軌域之間，對應於約 2.4 eV 的能隙，因此可以更有效地利用可見光，提升光催化性能。

此外，ms-BiVO₄ 載子的有效質量也顯著低於其他結構，因此成為了其具有優異光催化活性的原因之一。ms-BiVO₄ 導帶內最低的電子有效質量 (effective mass of electron, m_e^*) 與價帶內最低的電洞有效質量 (effective mass of hole, m_h^*) 約為 0.3 m_0 ，其中 m_0 為電子的折合質量。越輕的載子越有機會穿過半導體/電解質介面，執行催化反應。

1.7.3. 製備方法

由於用於光(電)催化理想 BiVO₄ 結構為 ms-BiVO₄，這導致 BiVO₄ 的光催化活性非常依賴於合成技術，因為其表面形貌、晶體結構和相形

成皆與採用的合成方式相關。在過去的幾十年的研究之下， BiVO_4 薄膜已可透過化學或物理的方式沉積，包含金屬-有機分解法³²⁻³⁴、水熱合成法³⁵⁻³⁷、電化學沉積法³⁸⁻⁴⁰、靜電噴塗法⁴¹⁻⁴³等方式。其中，金屬-有機分解法因其操作簡易、成本低廉、高通量、高均勻性且無需真空的製程條件等優勢，成為最受歡迎也最有前景的技術。

1.8. 研究苯甲醇氧化之動機



1.8.1. 苯甲醛的重要意義

苯甲醛 (benzaldehyde, BAD) 是最簡單的芳香醛類化合物，具有杏仁般的香味，在工商業應用中具備很高的價值。在香料工業中，它用於製備杏仁油、桂花油等多種香料；在醫藥方面，它是許多藥物的前驅物，如抗癌藥、鎮靜劑。此外，苯甲醛也被用於塑膠、樹脂及染料的生產。傳統的苯甲醛合成方法雖然效率高，但通常涉及有毒催化劑並可能伴隨較高比例之副產物的產生，導致其化學選擇性不佳。因此，發展高效且環保的苯甲醛合成方法在現代化學中具有重要的意義。而光電催化的技術恰恰提供了一種綠色合成路徑，可以在較溫和的條件下進行反應，減少環境污染並提高化學選擇性。

1.8.2. 以光電催化形式驅動苯甲醇氧化反應之優勢

光電催化苯甲醇 (benzyl alcohol, BnOH) 氧化反應作為光催化與電催化結合的一種新興合成方法，具有許多優點：

- (I) 易於分離：光催化劑材料通常被塗佈固定在透明的導電電極上，因此可以輕易地與催化系統分離，可以節省苯甲醛後續純化之步驟。
- (II) 反應控制：透過改變施加的偏壓大小，可以有效控制苯甲醇氧化反應的產率。
- (III) 高選擇性：常溫常壓的溫和條件使得氧化過程朝向特定方向發展，具備高選擇性，苯甲醇氧化後生成之苯甲醛，不會進一步被氧化為苯甲酸 (benzoic acid, BzOH)。

- (IV) 節能：吸光材料產生的光電壓可用於驅動反應，因此相較於純電催化苯甲醇氧化反應更加節能。

然而，光電催化形式執行苯甲醇氧化反應的過程，往往因光催化劑的不穩定、光生載子的低分離率或其他更複雜的因素，導致其催化效率不如理想上來的高。因此，需要更深入的研究來理解並解決催化效率較低的結果。

1.8.3. 半導體/電解質介面的動態學

由於氧化反應是發生在光電極表面，因此研究半導體/電解質介面的動態學具有重要意義，這些理論對於理解光電催化反應機構及優化反應條件非常重要。以下是本論文關於介面動態主要的研究方向：

- (I) 介面載子傳輸：當光生電洞經擴散至半導體電極表面時，他們需要穿過半導體/電解質介面，以進行催化反應。在這個過程中，介面的接觸物理，如能帶彎曲、能帶匹配或表面態等性質，將直接影響載子傳輸能力，進而影響催化效率。因此，如何改善材料上述性質，是研究的一大挑戰。
- (II) 表面電荷轉移：光生載子需經由半導體/電解質介面參與電化學反應。若目標反應具有較緩慢的動力學，則其對應之反應速率通常也會非常低。因此，如何改善表面電荷傳輸的效率，亦為一大研究課題。
- (III) 介導劑的作用：在苯甲醇氧化的過程中，可以引入介導劑來降低反應的過電位，提高光電催化的反應速率。然而，介導劑在表面引發的複雜作用還缺乏嚴謹的研究，因此需要在這方面進行更多著墨，以此選擇最佳的介導劑，優化反應條件。

第二章 實驗技術和原理




本章重點在於 BiVO_4 薄膜的製備過程以及如何表徵這些樣品。2.1 節介紹了薄膜沉積的方法。2.2-2.7 節討論了各種結構、形態、光學表徵、產物鑑定之方法及其原理。最後，2.8-2.9 節介紹了（光）電化學測量的詳細信息，包括直流（DC）和交流（AC）方法與原理。

2.1. 金屬-有機分解合成法

金屬-有機分解（metal-organic decomposition, MOD）是合成金屬氧化物薄膜或粉末的一種簡單且低成本之技術。一般來說，常見的 MOD 法主要包含以下五個步驟：

- (I) 前驅液的製備：為了確保金屬有機前驅物（如硝酸鈹、乙醯丙酮氧鈳）在空間上是均勻分散的，會選用適當溶劑（如醋酸、乙醯丙酮）來溶解前驅物。溶劑分子可以穩定金屬陽離子以防止沉澱。另外，可以透過此步驟調整溶液的黏度和對基材的親和力，以利後續能夠沉積一層均勻覆蓋的非晶態薄膜。
- (II) 塗佈（coating）：前驅液可以透過許多方法塗佈在基材表面上，常見的方式有旋轉塗佈（spin coating）、含浸塗佈（dip coating）和噴霧塗佈（spray coating），根據對薄膜品質的要求會選用不同的塗佈方式。其中，旋轉塗佈法是製備高品質薄膜的一種相對高效率且可控之方法。首先將前驅液滴在基材表面上，調整至適當的塗佈參數（如轉速、加速度），之後透過旋轉基材使液體在基材表面均勻分佈，從而沉積一層均勻且平坦的前驅物薄膜。

- 
- (III) 溶劑揮發：製備前驅液的溶劑通常為有機溶劑，儘管這些溶劑很容易在塗佈過程中就揮發掉，但仍有可能殘留一部份留在薄膜中。因此，常會將剛沉積完的薄膜在較後續熱處理低溫的溫度下做預加熱，以移除殘留之溶劑分子，促進金屬螯合有機薄膜(metal-chelated organic thin film)的形成與固化，使其結構更加緻密與穩定。
- (IV) 高溫熱解(pyrolysis)：高溫熱解的過程中，金屬螯合有機薄膜中的有機物被燃燒成水氣、二氧化碳、一氧化氮等無機氣體，以形成具有化學計量比的弱結晶性金屬氧化物薄膜。透過重複步驟(II)到步驟(IV)，可以製備厚度更厚的薄膜，同時填補前一層薄膜的缺陷部分。
- (V) 退火(annealing)：將高溫熱解完的薄膜置於高溫下，並在一定時間內進行加熱處理，然後緩慢冷卻至室溫。主要目的是消除材料內部的應力、晶體缺陷，同時促進晶體生長和晶粒尺寸的成長，提高薄膜的結晶度。退火的溫度、時間和氣氛條件可以根據要求進行調整，例如在氧氣氣氛下加熱可以製備高氧化態的金屬氧化物薄膜；而在氮氣氣氛下加熱則可以製備金屬氮化物薄膜。

2.2. X 光繞射分析



X 光繞射 (X-Ray diffraction, XRD) 是一種重要的材料分析技術。X 光的波長介於 0.01 nm 至 10 nm 間，該數量級恰巧與固態材料中規則排列的原子距離相當。對於具長程有序結構之晶態材料，當 X 光入射至其中時，就會與 X 光產生干涉作用。考慮到原子週期性的排列，這些干涉作用存在著固定的相位關係，意即特定方向的干涉作用彼此增強，產生建設性干涉；而非特定方向的干涉作用彼此消長，產生破壞性干涉。透過固態材料中 N 個原子 ($N \sim 10^{23}$ 個) 的干涉作用相互疊加，形成繞射現象，在 XRD 圖譜上就會在特定角度觀察到繞射峰的出現。而對於不具長程有序結構的非晶態材料，其 XRD 圖譜往往會是漫散射峰導致的帶狀寬譜。

XRD 的圖譜所帶來的重要資訊大致上分為三種：(I) 繞射峰的位置、(II) 繞射峰的強度及 (III) 繞射峰的峰寬。晶態材料的晶格常數與對稱性，將決定繞射峰發生的位置；原子種類、晶體結構及結晶的優選方位，將決定繞射峰的強度；結晶性與晶粒大小，將決定繞射峰的峰寬。因此，可以透過上述資訊的判定，利用 XRD 圖譜對晶體材料做定性或定量分析。

X 光繞射發生的必要條件，可以由圖 2-1 以及方程式 2-1 的布拉格定律 (Bragg's law) 描述。

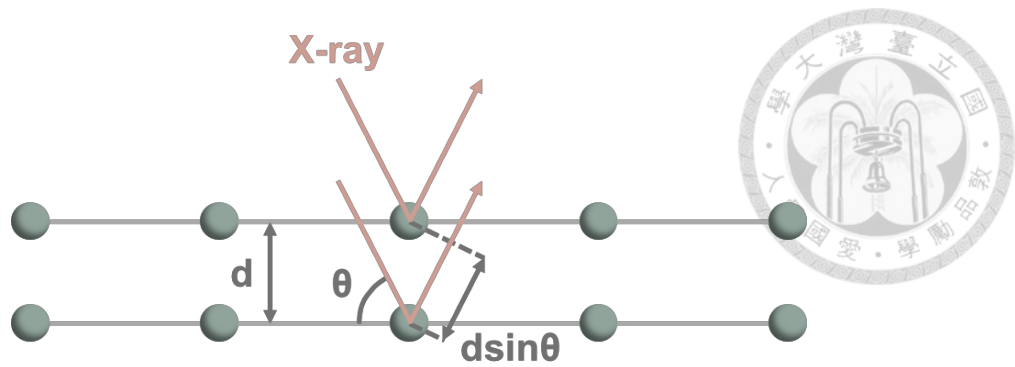


圖 2-1 布拉格繞射示意圖。

$$\text{Bragg's law: } n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-1)$$

其中， n 為正整數 (1, 2, 3, ..., n)， λ 為 X 光的波長， d 為晶體中原子平面間的距離， θ 為 X 光與散射平面的夾角。根據布拉格定律，僅有當相鄰兩晶面之 X 光光程差為波長之整數倍時，方會看到彼此增強的繞射峰。此外，透過入射已知波長的 X 光，可以得知晶面距離，進行結構分析。

XRD 圖譜尚可透過方程式 2-2 的謝樂公式 (Scherrer equation) 來計算平均晶粒大小：

$$\text{Scherrer equation: } D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (2-2)$$

其中 D_{hkl} 為垂直於 (hkl) 面之晶粒的平均尺寸； K 為謝樂常數； λ 為 X 光的波長； β 為繞射峰之半高寬； θ_{hkl} 為 (hkl) 面之繞射峰。根據謝樂公式，晶粒越大，所得之 XRD 圖譜繞射峰會越尖銳化，反之則寬化。因此，可以根據繞射峰峰寬變化判定晶粒大小變化，用作定性分析；亦可直接計算晶粒平均尺寸，用作定量分析。

2.3. 拉曼光譜法



拉曼光譜 (Raman spectroscopy) 主要是透過入射光子與分子的散射作用來得到含化學鍵或官能基資訊的拉曼訊號。如圖 2-2，根據入射光子與分子不同的交互作用，可以分為三種散射行為：(I) 絕大部分 (>99.999%) 入射光子與處於振動基態的分子進行彈性碰撞，兩者之間無能量上的交換，因此散射光子能量不變，稱為瑞利散射 (Rayleigh scattering)。(II) 極少部分入射光子與處於振動基態的分子行非彈性碰撞，且入射光子提供能量給介質分子，導致散射光子能量下降，往長波長方向位移，稱為斯托克-拉曼散射 (Stokes Raman scattering)。(III) 更少部分入射光子與處於振動激發態的分子行非彈性碰撞，且介質分子提供能量給入射光子，導致散射光子能量上升，往短波長方向位移，稱為反斯托克-拉曼散射 (Anti-Stokes Raman scattering)。

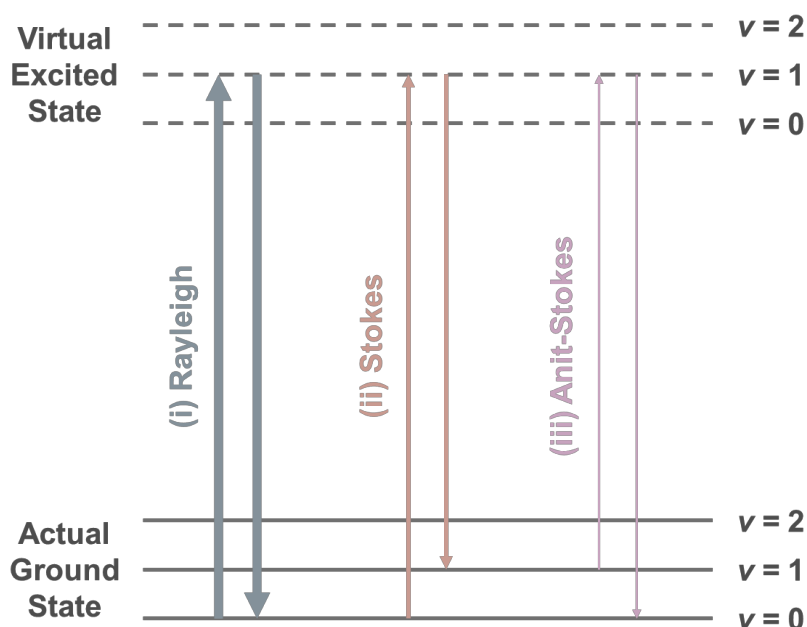



圖 2-2 不同之拉曼散射行為對應之分子振動能階。



在拉曼光譜的領域裡，即是透過上述兩類拉曼散射產生的拉曼位移 (Raman shift)，來表徵材料分子的化學鍵或對稱性。另外，根據波茲曼分佈，處於振動基態的分子數遠大於處於振動激發態的分子數，因此斯托克-拉曼散射的強度遠大於反斯托克-拉曼散射。由於拉曼散射強度極低，因此高強度、高方向性及單一波長的雷射光為拉曼光譜的理想光源，常見於拉曼光譜的雷射光源為藍光雷射 (455 nm)、綠光雷射 (532 nm) 及紅光雷射 (633 nm)。臨場拉曼光譜則是對反應物進行實時監測，利用拉曼特徵峰其強度或位置隨時間的變化推斷其成分或濃度等資訊，進行定性、定量或半定量分析。

本研究使用配備波長 532 nm 之綠光雷射的顯微拉曼光譜儀 (UniNano Tech-UniDRON) 以獲得拉曼光譜。雷射功率設定為 2.5 mW，曝光時間為 5 秒，每張拉曼光譜是 30 次顯微掃描的平均結果。

2.4. 紫外/可見光光譜法

紫外/可見光光譜 (ultraviolet and visible spectroscopy, UV/Vis)，顧名思義是以紫外光至可見光波段 (200 nm ~ 800 nm) 之電磁波照射樣品，研究樣品在各個波長電磁波下光吸收的相對強度。由於材料中的價殼層電子吸收紫外/可見光後，會從較低電子能階躍遷至較高電子能階，該能量差異具有特徵性，因此可以用於化合物結構判定或者性質表徵。另外，由於電子能階的躍遷時常伴隨著振動、轉動能階的躍遷，使得 UV/Vis 光譜常常是一個帶狀連續寬譜。物質對光的吸收行為可以用方程式 2-3 的比爾-朗伯定律 (Beer-Lambert law) 描述：

$$\text{Beer-Lambert law: } A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \alpha \cdot b \cdot c \quad (2-3)$$

其中，A 為吸光度；T 為透光度； I_0 為入射光的強度； I_t 為穿透光的強度； α 為莫耳吸收係數；b 為吸收介質的厚度，一般以公分為單位；c 為吸光物質的莫耳濃度。此外，UV/Vis 光譜技術亦可透過數學公式轉換，應用於固態半導體材料能隙的量測，稱為陶克圖 (Tauc plot)。陶克圖是根據方程式 2-4 得出：

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2-4)$$

其中， α 為莫耳吸收係數；h 為普朗克常數； ν 為入射光頻率；B 為經驗常數； E_g 為半導體材料的能隙， γ 為經驗指數，如表 2-1，根據不同類型的能隙有不同的 γ 值。

表 2-1 不同 γ 值與其對應之半導體能隙性質



γ	Nature of the transition
1/2	direct allowed transitions
3/2	direct forbidden transitions
2	indirect allowed transitions
3	indirect forbidden transitions

以 $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ 對 $h\nu$ 作圖，得到的圖形即為陶克圖。將陶克圖曲線之線性區域外插至橫坐標，得到的值即為材料的能隙值。

本研究使用 Jasco V-770 光譜儀以獲得 UV/Vis 光譜，測量的波長範圍為 250 nm ~ 1000 nm，每 0.5 nm 收集一個數據。在測量生長在 FTO 導電玻璃上的薄膜時，以乾淨的 FTO 基材作為背景參考值；而在測量反射光譜時，則使用鋁鏡作為背景參考值。透射光譜與反射光譜皆採用 5° 入射角量測，並繪製 1-T-R 與入射光子能量之關係圖，藉此消除干涉效應。其中，T 和 R 分別代表透射率 (transmittance) 與反射率 (reflectance)。

2.5. X 光光電子能譜分析

X 光光電子能譜 (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是現今最常被用於材料表面分析的一種方法——透過偵測 X 光照射樣品表面時所激發之內層光電子和歐傑電子 (Auger electron) 的動能，從而得到特定成分之特徵峰。透過判定峰強度、形狀或位置，可以判斷材料表面之元素組成、含量及價態等重要資訊，非常適合用於元素的半定量或定性分析。

XPS 常用 Al K_{α} (1486.7 eV) 或 Mg K_{α} (1253.7 eV) 作為已知能量之 X 光光源來激發材料的內殼層電子，受激後飛出之光電子動能 ($E_{kinetic}$) 可以由方程式 2-5 描述：

$$E_{kinetic} = E_{photon} - E_{binding} - \Phi \quad (2-5)$$

其中， E_{photon} 為入射 X 光光子之能量； $E_{binding}$ 為特定原子軌道上的電子結合能，根據不同的原子軌道會有不同的結合能； Φ 為材料表面的功函數 (work function)，其值對應於電子自費米能階躍遷至真空能階所需之能量。根據公式可以發現，若固定激發光源的能量，則光電子之動能僅與結合能和元素種類有關，因此我們可以透過計算電子結合能來定性分析材料表面的元素組成，或者透過計算峰值面積來半定量元素含量。

此外，當原子處於不同之化學環境時，其電子結合能也會發生改變。一般來說較高氧化價態意味著已失去較多電子，因此會導致電子結合能上升；反之，較低氧化價態之原子，其電子結合能會下降。因此，XPS 可以透過結合能的變化判斷分析元素之氧化態相對變化。

本研究使用 ULVAC PHI 5000 Versa Probe 光電子能譜儀來獲取 XPS 數據，該儀器配有 Al K_{α} (1486.7 eV) 作為 X 光光源。所有的 XPS 數據

皆以 CasaXPS 軟體分析，並選擇 Shirley 背景將背景信號扣除，採用 Lorentzian 方式進行分峰擬合。



2.6. 掃描式電子顯微鏡



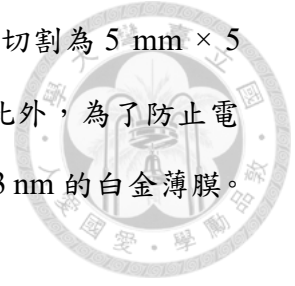
掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 是透過聚焦的電子束來掃描樣品表面，從而生成樣品表面的影像的一種電子顯微鏡。SEM 的基本工作原理是透過電子槍發射高能電子，經過多組電磁透鏡聚焦作用後，形成一束極細的電子束，接著透過掃描線圈的作用下，控制電子束在樣品表面進行二維空間的掃描。當電子束與撞擊樣品表面時，會伴隨各種不同訊號的產生，如二次電子、背向散射電子或特徵 X 光等。這些訊號發生在距離樣品表面不同的深度距離，可以根據需求選擇合適的偵測器使用。SEM 主要透過偵測二次電子 (second electron) 與背向散射電子 (backscattered electron) 來產生微觀影像，若連接能譜儀則可透過偵測樣品發射的特徵 X 光對樣品表面進行元素組成分析，這種技術稱為能量色散 X 光譜分析 (energy-dispersive X-Ray spectroscopy, EDS)。

二次電子是高能電子束撞擊樣品表面後，將核外電子撞離樣品表面而被釋放出來的電子。由於二次電子來自較淺的深度且具較低能量 (<50 eV)，因此它能夠更好的展現樣品表面的微觀形貌。此外，由於二次電子發生的深度較淺，電子作用區內的束斑大小與入射之電子束相去不遠，這使二次電子成像解析度最高。

背向散射電子則是當高能電子束撞擊表面時，樣品中規則排列的原子將少部分電子束反彈回去而產生的電子，因此其能量較高 (\leq 入射光能量) 且作用深度較深。根據經驗，原子序越大，背向散射電子的產量越多。因此背向散射電子的成像，不僅可以提供表面形貌資訊，還能夠粗略地進行定性分析，研究表面元素組成情況。

本研究使用配有冷場發射槍 (Hitachi SU8220) 之掃描式電子顯微鏡 (JEOL JSM-7600)，並以二次電子成像 (secondary electron image, SEI) 模式獲取 SEM 圖像。其中，加速電壓被設定為 10.0 kV，而工作距離則

視樣品而定。對於俯視或橫斷面 SEM 圖像，樣品皆被切割為 5 mm × 5 mm 大小的小方塊，再以雙面碳膠黏於樣品載台上。此外，為了防止電荷聚積效應，在拍攝 SEM 圖像前先在樣品表面濺鍍 1-3 nm 的白金薄膜。



2.7. 氣相層析法

氣相層析法 (gas chromatography, GC) 是一種被廣泛應用於分離並定量/定性樣品中各成分的分析化學技術，其原理是基於不同物質在動相 (mobile gas phase) 和靜相 (stationary phase) 兩相之間，具有不同的分配行為，使各成分在管柱間的滯留時間 (retention time) 不同，進而達到分離的目的。物質在兩相之間的分配行為可以用分配係數 (partition coefficient, K_c) 來描述：

$$K_c = \frac{[A]_s}{[A]_m} \quad (2-6)$$

其中 $[A]_s$ 與 $[A]_m$ 分別代表某物質 A 在動相與靜相之間的濃度。分配係數也與溫度有關，因此可以透過溫控程式 (temperature program) 來改善不同化合物的分離。

GC 儀器主要由四大組件構成：

- (I) 載氣 (carrier gas)：載氣即為 GC 系統的移動相，其作用是沿著分離管柱運送樣品至偵測器。載氣需要具有移動速度快、擴散性高的性質，且必須具有一定的化學惰性，以避免與樣品內物質產生交互作用。常見的載氣為氦氣及氮氣，不同載氣對分離效率的影響可以由方程式 2-7 的格雷方程式 (Golay equation) 來描述：

$$\text{Golay equation: } H = \frac{B}{u} + (C_s + C_m)u \quad (2-7)$$

其中 H 為理論板高 (theoretical plate height)，它與層析波峰加寬的效應相關；B 為縱向擴散係數 (longitudinal diffusion coefficient)，可以透

過降低移動相的溫度抑制該值； C_s 與 C_m 分別為物質在固定相和移動相的質傳係數 (mass transfer coefficient)，可以透過調整移動相的溫度影響該值； u 為移動相的線性流速。一般來說， H 值越小，層析波峰越窄，分離效率越高。

- (II) 樣品注射系統 (sample injection system)：液態樣品將在此區以專用注射針注入高溫的氣化室以達到完全氣化。為了獲得最具再現性的樣品注射，如今較新的 GC 儀都會搭配自動進樣系統。自動進樣系統的再現性非常好，重複樣本的標準差通常低至 0.3%。常見的注入方式大致上可以分為三種：分流 (split)、不分流 (splitless) 以及管端注射 (on-column)。分流注射是只將部分樣品注入，其餘則排棄，適用於高濃度樣品。不分流注射是將全部樣品注入，適用於較低濃度樣品。管端注射則是不加熱注入口，直接將樣品在分析管柱前注入，因此可以分析熱不穩定樣品。根據需求選用不同的注射方式，可以提高對樣品的定性/定量能力。
- (III) 分離管柱 (separation column)：分離管柱是 GC 儀中最重要的元件，用於 GC 的管柱可分為填充式管柱 (packed column) 與毛細管管柱 (capillary column) 兩類，而毛細管管柱因內部中空，又稱開管式管柱 (open tubular column)。主流的開管式管柱有四種，第一種為多孔層開管式管柱 (porous-layer open tubular column, PLOT)，其固體靜相顆粒直接貼於內壁，較適合用於氣固相層析。第二種為管壁塗佈開管式管柱 (wall-coated open tubular column, WCOT)，其液膜靜相塗於內壁，可藉由加長管柱長度提升管柱分離效率。第三種為熔融矽開管式管柱 (fused-silica open tubular column, FCOT)，FCOT 為新式的 WCOT，其將管柱原本的玻璃材質替換成熔融矽材質，具有 (I) 更小的內徑及更薄的管壁、(II) 更佳的化學惰性、(III) 更高的柔軟性、(IV) 單位長度更高的理論板數等優點。第四種為支撐物塗佈開管式管柱

(supported-coated open tubular column, SCOT)，SCOT 在塗上液膜靜相前，先塗上惰性的多孔固體支撐物，可以增加吸附面積，減少靜相厚度，並且可以防止液膜靜相在高溫下剝離。另外，分離管柱位於可調控溫度之烘箱內，因此可以藉由溫控程式，由較低溫以連續、逐步的方式提高溫度，形成溫度梯度，使得沸點範圍較廣的待分離混合物可以在不同的溫度區間各自分離出，為 GC 最重要的分離法寶。

(IV) 偵測器 (detector)：常用於 GC 的偵測器為熱導偵測器 (thermal conductivity detector, TCD) 與火焰離子化偵測器 (flame ionization detector, FID)。TCD 的原理是當載氣中有分析物進入時，產生熱傳導的變化，反應為電阻或電位的變化被偵測。TCD 可以做到不破壞、可回收分析樣品，因此適用於低濃度或高貴樣品分析，但是其靈敏度與偵測極限 ($\sim 10^{-8}$ g/mL) 較差。FID 的原理則是以 H_2 /Air 的混合氣體，將分析物全數燃燒、裂解成離子形式，產生電流變化被偵測。FID 相較於 TCD 有更好的線性範圍，且其靈敏度與偵測極限 ($\sim 10^{-13}$ g/s) 較佳，因此成為現今最常被用於 GC 的偵測器。不過，FID 因將分析物全數燃燒，因此無法回收樣品。

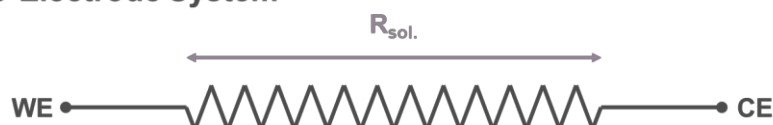
本研究使用的氣相層析儀 (SHIMADZU GC-2010) 配有 Trajan™ BP1 熔融矽開管式管柱 ($60\text{ m} \times 0.53\text{ mm ID} \times 3.0\text{ }\mu\text{m}$)。使用自動進樣器將 1 μL 的樣品溶液一次性注入，並以氮氣作為載氣，載氣流速為 3.0 mL/min。分析管柱的起始溫度為 60°C，保持 1 分鐘後，以 10.0°C/min 的速率升溫至 100°C 並保持 10 分鐘，再以 20.0°C/min 的速率升溫至 150°C 並保持 3 分鐘。接著，以 40°C/min 的速率升溫至 250°C 並保持 3 分鐘。最後，以火焰離子偵測器偵測電流變化訊號，並轉換為氣相層析圖譜。

2.8. 直流電化學分析方法



一般來說，常見的電化學系統分為雙電極系統與三電極系統，如圖 2-3 所示。

(a) Two-Electrode System



(b) Three-Electrode System

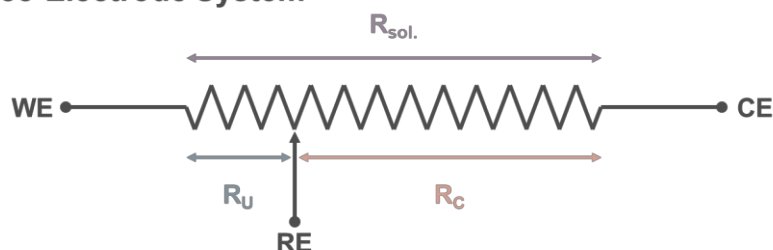


圖 2-3 (a) 雙電極系統與 (b) 三電極系統。

在雙電極系統中，當電流自對電極 (counter electrode, CE) 流向工作電極 (working electrode, WE) 時，因電解質溶液存在一本徵電阻 (solution resistance, R_{sol})，根據克希荷夫電壓定律 (Kirchhoff's voltage law)，CE 與 WE 之間會因此存在大小為 iR_{sol} 的電壓降，這將使得 WE 的電位偏離實際施加的偏壓非常多，導致固定或控制 WE 的電位變得十分困難。因此，可以透過引入參考電極 (reference electrode, RE)，將系統改良為三電極系統。三電極系統中，會將 WE 與 RE 在空間上設置地非常接近，因此，儘管系統仍存在不可補償電阻 (uncompensated resistance, R_U)，但已經大幅地將可補償電阻 (compensated resistance, R_C) 自系統中排除，能夠較為精確控制工作電極的電位。

WE 為電化學分析法主要觀測的電極，因為所研究之氧化還原反應將在該電極表面發生。RE 為一電阻極大、電位值已知且固定的電極，旨是提供一個固定的參考電位。而 CE 則是為了構建完整的電流迴路而必須存在的電極，因為工作電極上另一半的氧化還原反應將在此處發生，通常會選用高化學惰性的物質（如鉑片、鉑絲或碳棒）來當作 CE，以免溶出無關乎實驗之離子，進而影響實驗結果。

本研究使用 Autolab PGSTAT204 恆電位儀來獲取所有與直流電化學相關的實驗數據。

2.8.1. 伏安法

伏安法 (voltammetry) 是現今最被廣泛使用的電化學方法之一。當我們從一初始電位對系統施加一個隨時間變化的電位至終點電位時，溶液中的氧化還原物質在特徵電位下，會發生氧化或還原反應，因而產生氧化還原電流，又稱法拉第電流 (Faradaic current)。若電位掃描範圍僅侷限於單次掃描，即電位由初始電位掃描至終點電位後隨即結束量測，且電位隨時時間的變化量為線性的，這種方法稱為線性掃描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV)；而若電位由初始電位至終點電位後，又再返回起始電位，這種單圈甚至可執行多圈的電化學掃描方式，稱為循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV)。

假設存在一可逆且受擴散控制之電化學反應：



其化學平衡可由方程式 2-9 的能斯特方程式 (Nernst equation) 描述：



$$\text{Nernst equation: } E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (2-9)$$

其中 R 與 O 分別為某物質之還原與氧化形式；E 為特定條件下之氧化還原平衡電位； E^0 為標準條件下之氧化還原平衡電位；R 為理想氣體常數；T 為溫度；n 為電子轉移數；F 為法拉第常數； C_R 與 C_O 分別為 R 與 O 在電極表面之濃度。當執行 CV 實驗時，電位會隨著時間改變，因此電極表面物質濃度之比值會隨能斯特方程式變化，以達到化學平衡。對應之循環伏安圖譜會如圖 2-4 (h) 所示：

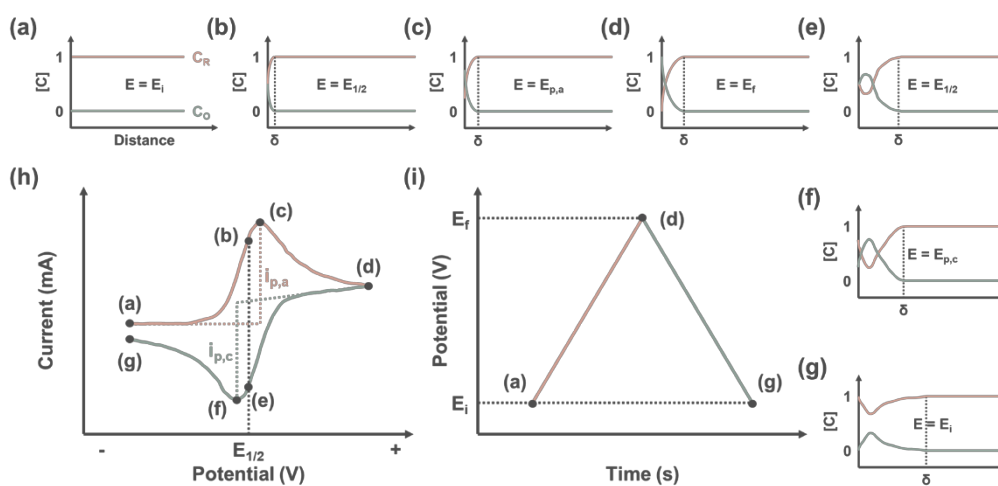


圖 2-4 (a-g) 循環伏安圖譜上各點的濃度分佈圖 (h) 典型的循環伏安圖譜 (i) 循環伏安實驗施加電位與時間之關係圖。

當電位由 (a) 掃描至 (b) 時，電極表面部分的 R 被氧化為 O，使得電極表面之 C_R 恰巧與 C_O 相等，如圖 2-4 (b)，此時施加之電位又稱半波電位 (half-wave potential, $E_{1/2}$)。 $E_{1/2}$ 與物質特性相關，但與物質濃度無關，因此可用作定性分析之依據。

當電位繼續由 (b) 掃描至 (c) 時，觀察到陽極峰值電流 (anodic peak current, $i_{p,a}$)，對應之電位即為陽極峰值電位 (anodic peak potential, $E_{p,a}$)。電位繼續由 (c) 掃描至 (d)，由於擴散層 (diffusion layer, δ) 隨時間 (t) 慢慢變厚 ($\propto t^{1/2}$)，R 擴散至電極表面的速率下降，使電極表面 R 被消耗的速率趕不上 R 被補充的速率，電流因此下降，稱為擴散極限 (diffusion limit)。

當電位由 (d) 折返掃描至 (e) 時，開始進行還原反應。電位繼續由 (e) 掃描至 (f)，觀察到陰極峰值電流 (cathodic peak current, $i_{p,c}$)，對應之電位即為陰極峰值電位 (cathodic peak potential, $E_{p,c}$)。電位繼續由 (f) 掃描至 (g)，即回歸初始電位，理論上此時的電流值應與初始相同，但在實務上常常觀察到折返掃描之電流較低。這是因為初始濃度分佈與最終濃度分佈不同，如圖 2-4 (a) 與圖 2-4 (g) 所示，其對應之濃度梯度不同，電流值自然有些許差異。

值得一提的是，在伏安譜所表現出之峰值電流將會遵守方程式 2-10 的蘭德斯-舍夫契克方程式 (Randles-Sevcik equation)：

$$\text{Randles-Sevcik equation: } i_p = 0.446nFAC^0 \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (2-10)$$

其中， n 為氧化還原反應之電子轉移數； F 為法拉第常數 (96485 C/mol)； A 為工作電極之幾何表面積； C^0 為氧化還原物質的初始濃度； v 為電位掃描速率； D 為氧化還原物質的擴散係數； R 為理想氣體常數 (8.314 J/K·mol)； T 為系統溫度。若得到之伏安圖譜與蘭德斯-舍夫契克方程式偏離，代表研究之氧化還原反應並不是完全受擴散控制的反應，而可能是多步反應的組合。此外，若一單電子轉移的反應在循環伏安圖譜上表現出 $i_{p,a}$ 與 $i_{p,c}$ 之比值為 1，且 $E_{p,a}$ 與 $E_{p,c}$ 的差值接近 56.5 mV，則

該反應為可逆反應；反之則為準可逆反應或不可逆反應。



2.8.2. 計時電流法

計時電流法 (chronoamperometry, CA) 的原理是在 WE 和 RE 之間施加一個脈衝電位，量測電流與時間之函數關係的一門電化學技術。結合菲克定律 (Fick's law) 與拉普拉斯變換 (Laplace transform)，可以計算出一個擴散控制的電化學反應，電流應遵守方程式 2-11 的科特雷爾方程式 (Cottrell equation)：

$$\text{Cottrell equation: } i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C^0}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2-11)$$

其中， n 為氧化還原反應之電子轉移數； F 為法拉第常數 (96485 C/mol)； A 為工作電極之幾何表面積； D 為氧化還原物質的擴散係數； C^0 為氧化還原物質的初始濃度； t 為操作實驗的時間。由科特雷爾方程式可以發現，以 $it^{1/2}$ 對 t 做圖，將會得到一條水平線。而若圖形偏離科特雷爾方程式，則可能表示所研究之電化學反應並非單純由擴散控制，而可能是多步反應的組合，因此 CA 圖可用來判斷反應的類型。此外，假定 CA 圖上的電流響應全部來自法拉第電流，則透過圖形曲線下面積可以計算出反應物所消耗之電荷量，進而用於定量分析。

2.9. 電化學交流阻抗譜分析

電化學阻抗譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是一種相對較新的電化學分析技術，其方法是透過對電化學系統施以一個交流電位訊號，並量測系統回饋之交流電流訊號。透過等效電路對回饋訊號做擬合後，可以分析電極表面發生的電化學反應，如反應的動力學、電雙層或離子擴散的機制。

本研究使用 Zennium Pro 恆電位儀來獲取所有與交流電化學相關的實驗數據。

2.9.1. 阻抗

在我們熟悉的直流電化學系統中，電阻 (resistance, R) 可以方程式 2-12 的歐姆定律 (Ohm's law) 來量化其與系統電壓 (voltage, V) 與電流 (current, I) 的關係：

$$\text{Ohm's Law: } R = \frac{V}{I} \quad (2-12)$$

將此概念延伸套用至交流電的概念中，我們將阻抗 (impedance, Z) 定義為交流電在電路傳輸過程中所受到阻礙的能力，可以方程式 2-13 來描述之：

$$Z = \frac{\dot{V}}{\dot{I}} \quad (2-13)$$

其中， \dot{V} 為交流電的電壓； \dot{I} 為交流電電流訊號。由於交流電具有特

定頻率，因此對系統施以交流電電壓，類似於對系統對系統輸入微擾訊號，在 EIS 量測中，輸入訊號通常可以用正弦波來描述。而 EIS 技術的核心所在即是透過這些不同的微擾訊號，得到不同頻率下電化學系統之阻抗訊息。

阻抗是一個複數，分為實部 (real part, $Z_{Re.}$) 與虛部 (imaginary part, $Z_{Im.}$):

$$Z(\omega) = Z_{Re.} + jZ_{Im.} \quad (2-14)$$

利用向量形式在複數平面上表達，阻抗所包含之大小 ($|Z|$) 以及相位差 (Ψ) 更為清楚：

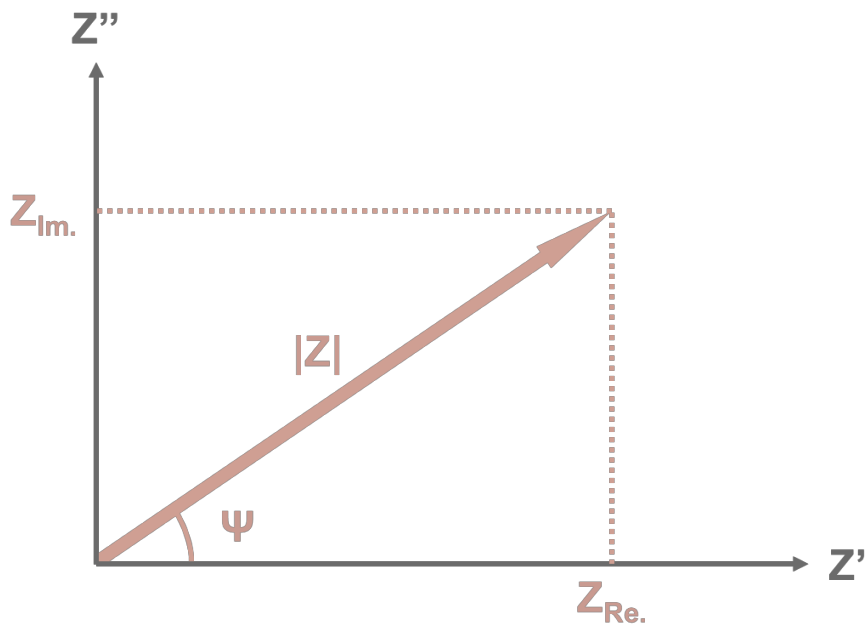


圖 2-5 複數平面上的交流阻抗示意圖。

因此，EIS 的圖譜也是以阻抗的實、虛部作為 X、Y 兩軸，進行後續

等效電路的擬合與分析。



2.9.2. 電路元件

在 EIS 技術中，常以不同特性的簡單電路元件，如電阻、電容與電感，來表達發生在電極表面複雜的物理、化學反應，並構建一個完整的等效電路模擬電化學反應的系統。

(I) 電阻 (resistance) :

電阻之阻抗 Z_R 與頻率無關，其相位差為 0° ，為純實部阻抗。在等效電路中，電阻元件用以模擬電流流經各種不同異質介面或物質時，受到阻礙的能力。

(II) 電容 (capacitance) :

電容為給定電壓下，電容器儲存電荷的能力。當交流電僅以單一正弦波表示時，電容之阻抗 Z_C 可以方程式 2-15 表示：

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2-15)$$

其中， j 為虛數單位； ω 為角頻率； C 為電容值。根據公式得知，高頻區時 Z_C 將趨近於 0，這將導致 $+90^\circ$ 的相位差，為純虛部阻抗。在等效電路中，電容元件用以模擬電極/電解質介面，因複雜原因引起的電荷積累效應。



(III) 電感 (inductance) :




電感為電路中電流發生改變時，所產生之感應電動勢抵抗電流變化的能力。當交流電僅以單一正弦波表示時，電感之阻抗 Z_L 可以方程式 2-16 表示：

$$Z_L = j\omega L \quad (2-16)$$

其中， j 為虛數單位； ω 為角頻率； L 為電感值。根據公式得知，高頻區時 Z_L 非常大，這將導致 -90° 的相位差，為純虛部阻抗。在等效電路中，電感元件用以模擬電流通過產生磁通量與感應電動勢，抵抗電流變化的情況。

電阻、電容及電感的比較可參見表 2-2。

表 2-2 常見電路元件之比較表

	Resistance	Capacitance	Inductance
Element			
Impedance	$Z_R = R$	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	$Z_L = j\omega L$
Phase shift	0°	$+90^\circ$	-90°

2.9.3. 等效電路



EIS 技術所使用之等效電路以蘭德斯等效電路 (randles equivalent circuit) 最為常見，圖 2-6 顯示了蘭德斯等效電路與電化學系統之對應行為。

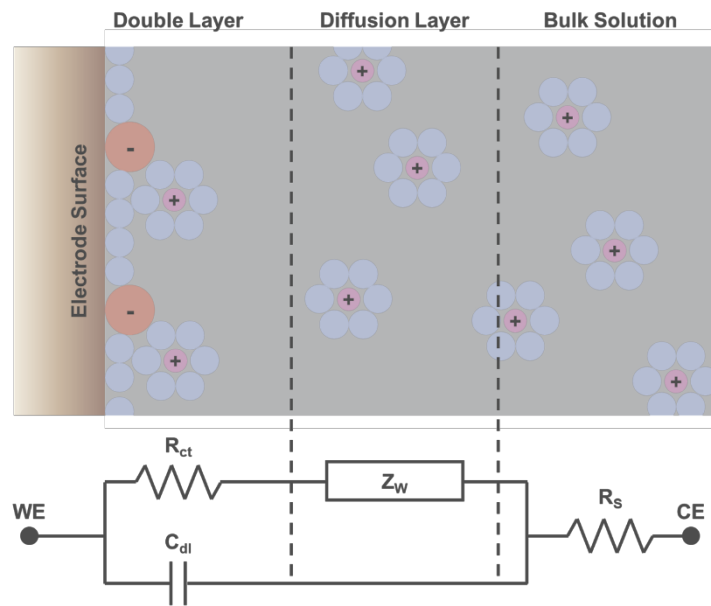


圖 2-6 蘭德斯等效電路與電化學系統之對應圖。

其中， R_s 對應到外電路的等效電阻，包含本體溶液或電線連接之阻抗等； C_{dl} 表示靠近電極表面之電雙層的電容行為； R_{ct} 表示電極表面電化學反應之電荷轉移電阻； Z_w 為韋伯阻抗 (warburg impedance)，對應到不同的頻率下，溶液中離子擴散之阻抗。韋伯阻抗可視為無數個串聯的電阻電容並聯元件，因此同時具有電阻與電容的特性，可以方程式 2-17 描述：

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (2-17)$$



其中， σ 為韋伯係數，在穩定的系統下通常是一個常數。根據公式可以得知韋伯阻抗是一個具有 -45° 相位差之元件，這也是為何我們常常在奈奎斯特圖 (nyquist plot) 看見一條 45° 的斜直線。此外，韋伯阻抗也與頻率相關，因此有必要分別討論高頻與低頻時，韋伯阻抗對系統的影響：

(I) 高頻區的韋伯阻抗：

根據公式可得知高頻區 Z_w 趨近於 0，因此等效電路可以不必考慮韋伯阻抗的貢獻，意即，等效電路可以簡化為圖 2-7。

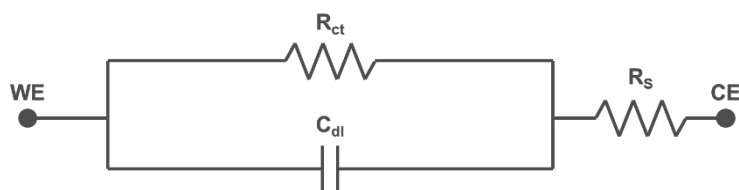


圖 2-7 高頻區簡化之蘭德斯等效電路。

等效電路由一個 RC 耦合的組件串聯 R_s 所主導，因此其對應之奈奎斯特圖為一半圓，高頻截距為 R_s ，而低頻截距為 $R_s + R_{ct}$ ，如圖 2-8 所示。

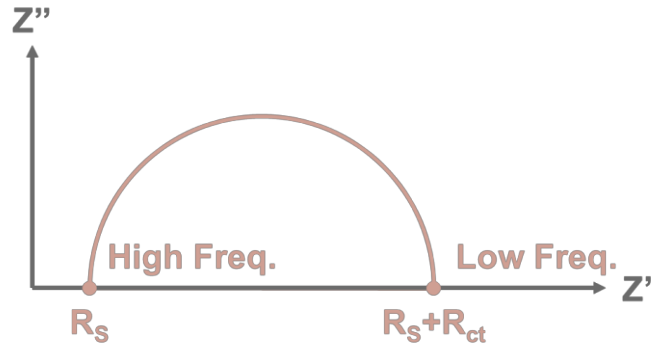


圖 2-8 高頻區對應之奈奎斯特圖。

(II) 低頻區的韋伯阻抗：

當頻率較低時，等效電路上的 C_{dl} 將被視為斷路，因其對應之阻抗極大。因此，等效電路由 R_s 、 R_{ct} 與 Z_w 串聯電路主導，由圖 2-9 示之。



圖 2-9 低頻區簡化之蘭德斯等效電路。

而由於 Z_w 與生俱來之 -45° 相位差，在奈奎斯特圖即會出現一條與 X 軸夾 45° 角之斜直線，如圖 2-10 所示。

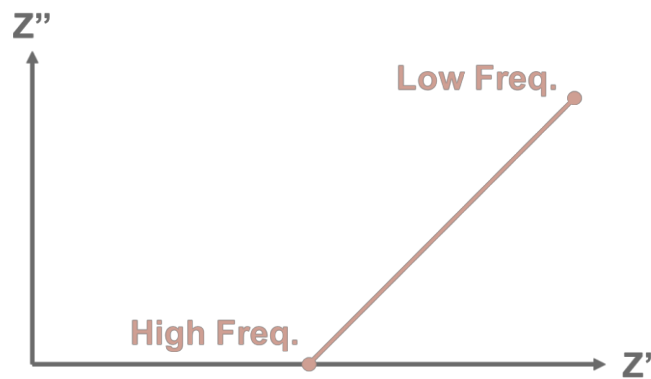




圖 2-10 低頻區對應之奈奎斯特圖。

綜合 (I) 與 (II)，可得蘭德斯等效電路之奈奎斯特圖將會以一個半圓與一條斜直線所構成，如圖 2-11 所示。

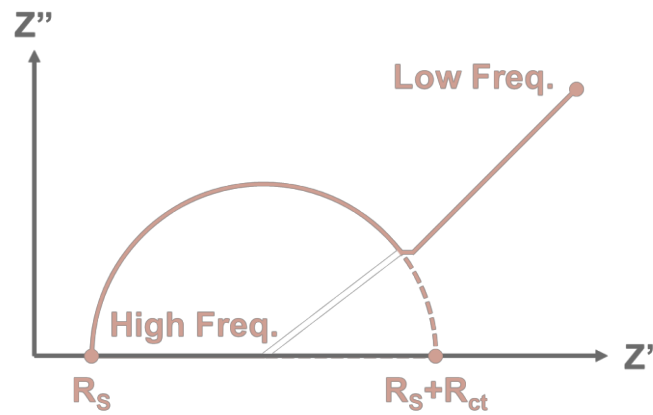


圖 2-11 綜合高頻區與低頻區對應之奈奎斯特圖。

根據奈奎斯特圖與等效電路擬合之數據，我們即可以對電化學系統做諸多分析與探討，包含塊材的載子傳輸能力、擴散長度或載子壽命，以及電極表面載子複合或表面態相關資訊。

第三章 薄膜的製備與表徵



3.1. FTO 基材

3.1.1. 基材的前處理

為了執行（光）電化學實驗，所有製備的 BiVO_4 薄膜皆沉積在鍍有氟摻雜氧化錫（fluorine-doped tin oxide, FTO）薄膜之導電玻璃上，以 FTO 薄膜充當電子傳輸層使用。將 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 之 FTO 導電玻璃（TEC-7, Sigma Aldrich）切成 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 之小方塊後，將其置入超音波清洗機，以去離子水震盪清洗 5 分鐘，以移除 FTO 基材表面之碎玻璃或灰塵。接著，將 FTO 基材轉移至 10%（w/w）的中性清潔劑水溶液中，並加入 10 mL 的 0.1 M 氫氧化鉀水溶液，震盪清洗 15 分鐘。結束後，以去離子水將 FTO 基材表面上殘留的清潔劑徹底清除，再將 FTO 基材轉移至乙醇、異丙醇溶劑中，依前述順序以超音波清洗機分別震盪清洗 15 分鐘。

最後，將 FTO 基材轉移至紫外臭氧清洗機中清洗 20 分鐘，所得之乾淨 FTO 基材始能用於後續 BiVO_4 的薄膜沉積。

3.1.2. FTO 薄膜之 XRD 圖譜

對所使用的 FTO 導電玻璃進行了 X 光繞射分析。如圖 3-1，薄膜表現出的多個繞射峰符合 SnO₂ 的金紅石結構 (COD-2104743)，這些峰值表明所使用之 FTO 薄膜具有多晶的結構。此外，沒有觀察到與氟化錫相關的任何雜質繞射峰，表明氟離子皆已完全進入 SnO₂ 的晶格中⁴⁴。

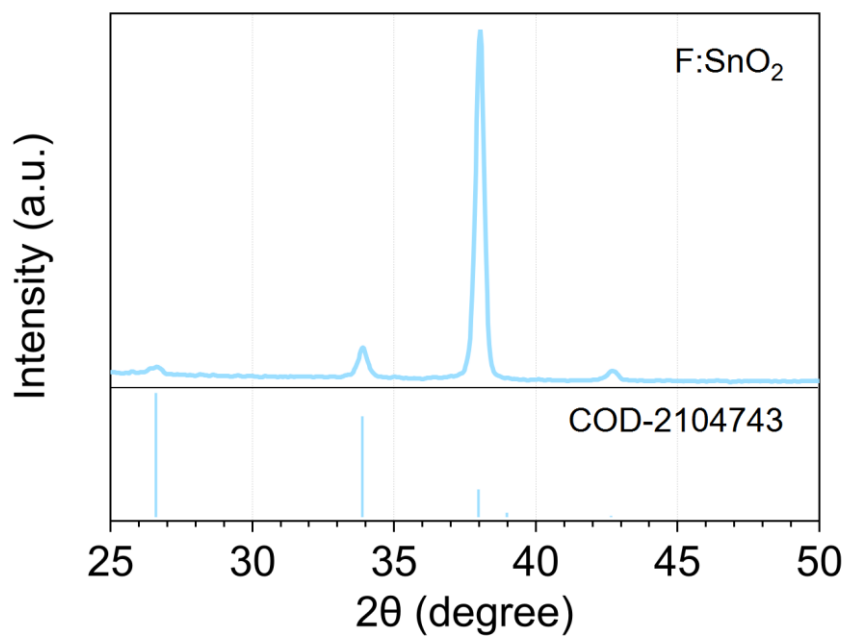


圖 3-1 FTO 薄膜的 XRD 圖譜。

3.1.3. FTO 薄膜之 SEM 圖像

如圖 3-2 (a)，俯視的 SEM 圖像顯示了 FTO 薄膜的表面形貌與晶粒大小，該薄膜是由直徑 100 nm~200 nm 的金字塔型多晶奈米顆粒組成，具有緻密、連續且粗糙的形貌特徵。此外，如圖 3-2 (b)，橫斷面的 SEM 圖像顯示所使用之 FTO 薄膜具有約 560 nm 之厚度，這項資訊對於後續判斷 BiVO₄ 的薄膜厚度非常重要。

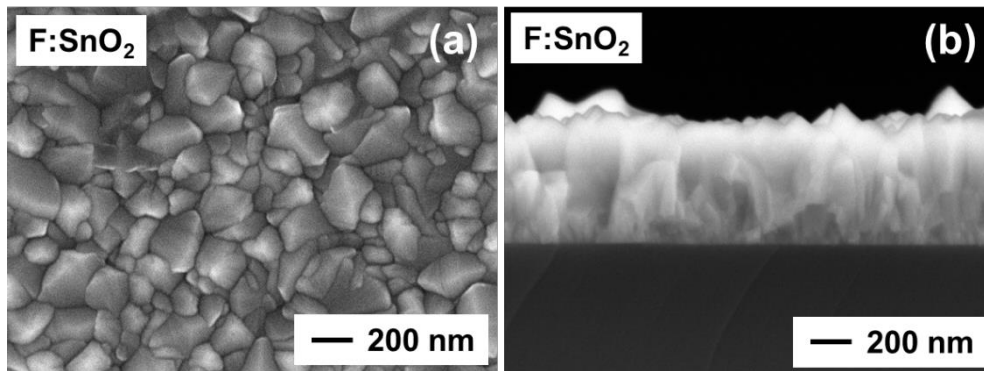


圖 3-2 FTO 薄膜的 (a) 俯視與 (b) 橫斷面 SEM 圖像。

3.1.4. FTO 薄膜之 Raman 光譜

為了確定所製備之 FTO 薄膜的晶態結構，我們進行了拉曼光譜的量測（圖 3-3）。在 555.7 cm^{-1} 觀察到的峰被認為是來自於紅外活性的偏振訊號，它伴隨著平行於晶軸的振動⁴⁵。然而，目前對於該峰振動模式的形成原因尚不清楚，推測可能與材料內部的氧空位有關⁴⁶。 781.1 cm^{-1} 處的低強度峰可歸因於 Sn-O 鍵的不對稱伸縮模式⁴⁷，而位於 1095.8 cm^{-1} 處的拉曼峰則與 Sn-O₂ 的對稱伸縮模式相關⁴⁸。此外，由於所使用之 FTO 薄膜具有奈米尺寸的小顆粒，這可能導致聲子的限制效應，並使 951.1 cm^{-1} 處產生未知拉曼峰的訊號⁴⁹。

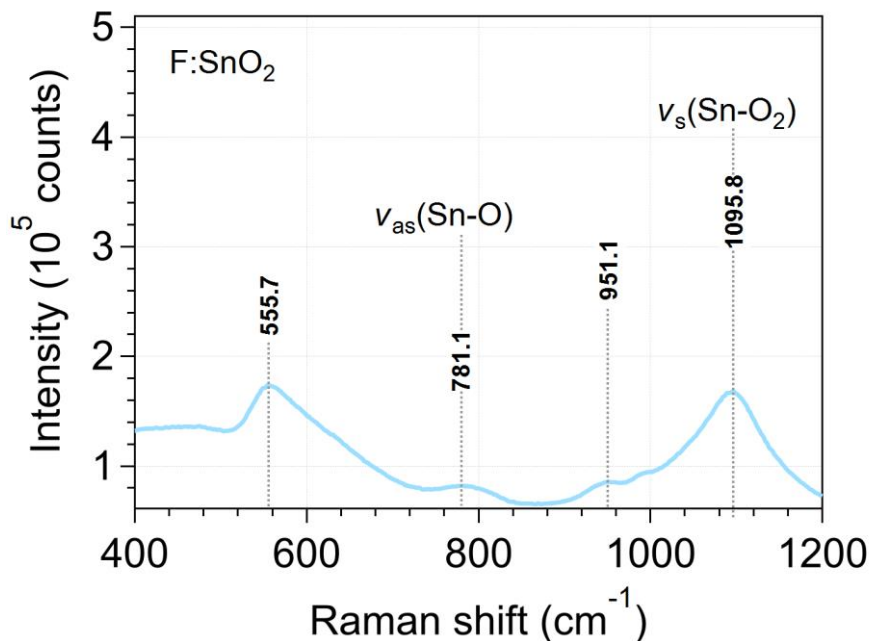


圖 3-3 FTO 薄膜的拉曼光譜。

3.1.5. FTO 薄膜之 UV-Vis 光譜

由於 FTO 導電玻璃是透光的，我們在透射模式下測量了其 UV-Vis 光譜。經過穿透率和反射率校正後，得到的吸收光譜如圖 3-4 (a) 所示，僅在波長約 325 nm 處觀察到單一吸收峰，表明 FTO 薄膜吸收可見光的能力是可以被忽略的。此外，為了進一步了解 FTO 薄膜的能帶隙值，我們利用陶克圖對吸收光譜進行了分析。將圖 3-4 (b) 線性區外插至背景吸收值，可以得到 FTO 薄膜的能帶隙值約為 3.8 eV，這與先前文獻報導的氟摻雜氧化錫材料之能帶隙值一致⁵⁰。

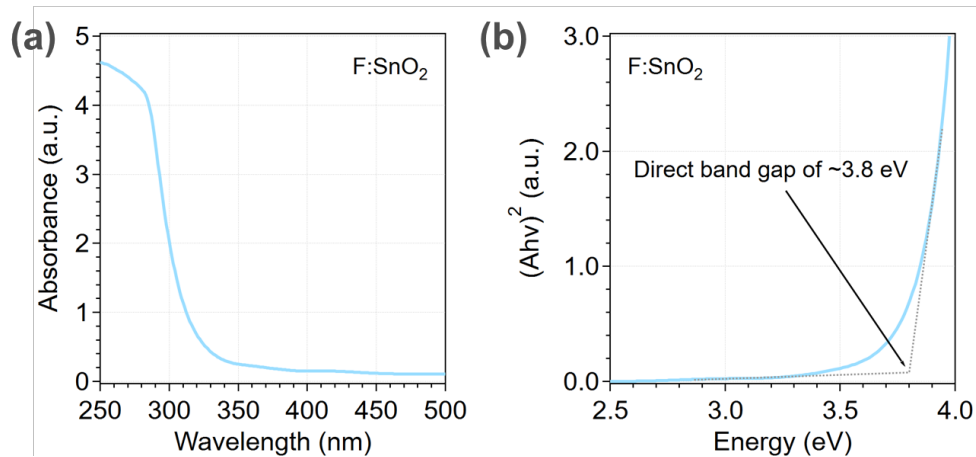


圖 3-4 FTO 薄膜的 (a) UV-Vis 吸收光譜與 (b) 直接躍遷的陶克圖。

3.2. BiVO₄ 光陽極



3.2.1. BiVO₄ 光陽極的製備

關於純 BiVO₄ 光陽極的製備方式是根據先前文獻的方法並加以改良的⁵¹，詳細的製程可參見圖 3-5。首先，將 Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.36 mmol, 174.6 mg) 粉末與 VO(acac)₂ (0.36 mmol, 95.5 mg) 粉末分別加入至 0.9 mL 的冰醋酸與 6.0 mL 的乙醯丙酮中，以超音波震盪機震盪 15 分鐘確保完全溶解，分別得到透明澄清的鉍前驅液以及深綠色之釩前驅液。接著，將釩前驅液加入至鉍前驅液中，以超音波震盪機震盪 30 分鐘，確保內部溶質完全均質化，得到蔚藍色的 BiVO₄ 前驅液。最後，以針筒過濾器 (Dismic-25HP, PTFE, 0.2 μm) 過濾 BiVO₄ 前驅液，方能用於後續薄膜的沉積。

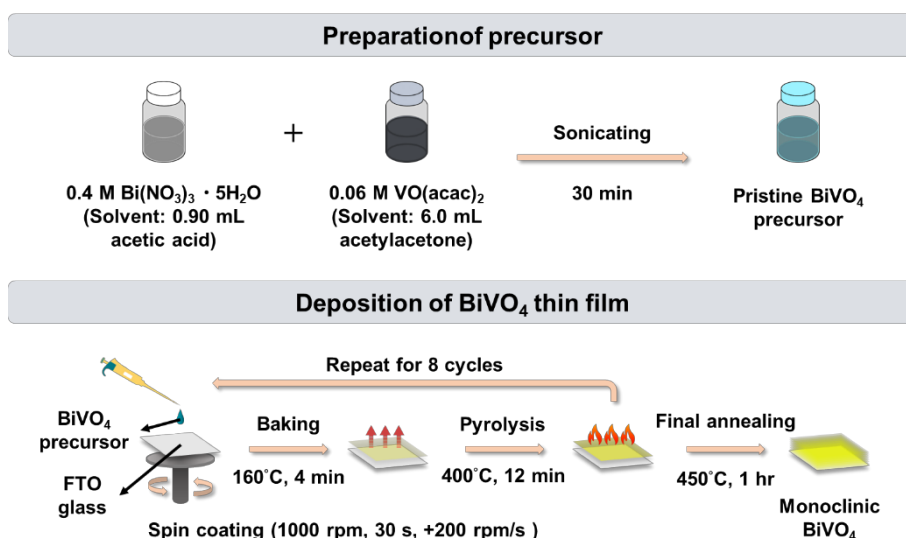



圖 3-5 BiVO₄ 光陽極製程之示意圖。

本研究皆採用旋轉塗佈法在 2.5 cm × 2.5 cm 的 FTO 透明導電玻璃



基材上製備純 BiVO_4 薄膜。將 $125 \mu\text{L}$ 的 BiVO_4 前驅液以 1000 rpm 的旋轉速度及 200 rpm/s 的加速度旋塗在的乾淨 FTO 玻璃上 30 秒，之後將基材轉移至 160°C 加熱板上靜置 4 分鐘以移除殘留之有機溶劑，再轉移至 400°C 箱爐高溫熱解 12 分鐘。將上述過程重覆 8 次以獲得所需厚度之薄膜。最後，將樣品在 450°C 下退火 1 小時，始得高結晶性之純 BiVO_4 光陽極。

此外，為了獲得不同 Mo 摻雜百分比的 Mo:BiVO_4 薄膜，將 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 及 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 的莫耳數比調整為 $0.99:0.01$ 和 $0.97:0.03$ ，以前述配製前驅液之方式分別得到 1% 和 3% 的 Mo:BiVO_4 前驅液。接著，如製備純 BiVO_4 薄膜之方式，重複旋塗和退火過程以製備所需厚度之高結晶性 1% 和 3% 的 Mo:BiVO_4 光陽極。

3.2.2. BiVO₄ 光陽極之 XRD 圖譜



對所製備的 BiVO₄ 光陽極進行了 X 光繞射分析。如圖 3-6，無論是純 BiVO₄ 或 Mo:BiVO₄ 光陽極，其 XRD 圖譜均與 BiVO₄ 的單斜白鎢礦晶體結構 (COD-9013437) 一致。並且，除了可歸因於 FTO 基材的附加繞射峰 (以★符號標記) 之外，沒有觀察到與其他雜質 (如 MoO₃) 相對應的繞射峰，表明摻雜的鉬離子皆已完全進入 BiVO₄ 的晶格之中。此外，所有的光陽極均表現出類似的 XRD 圖譜，說明微量的 Mo 摻雜對 BiVO₄ 的晶體結構影響很小。

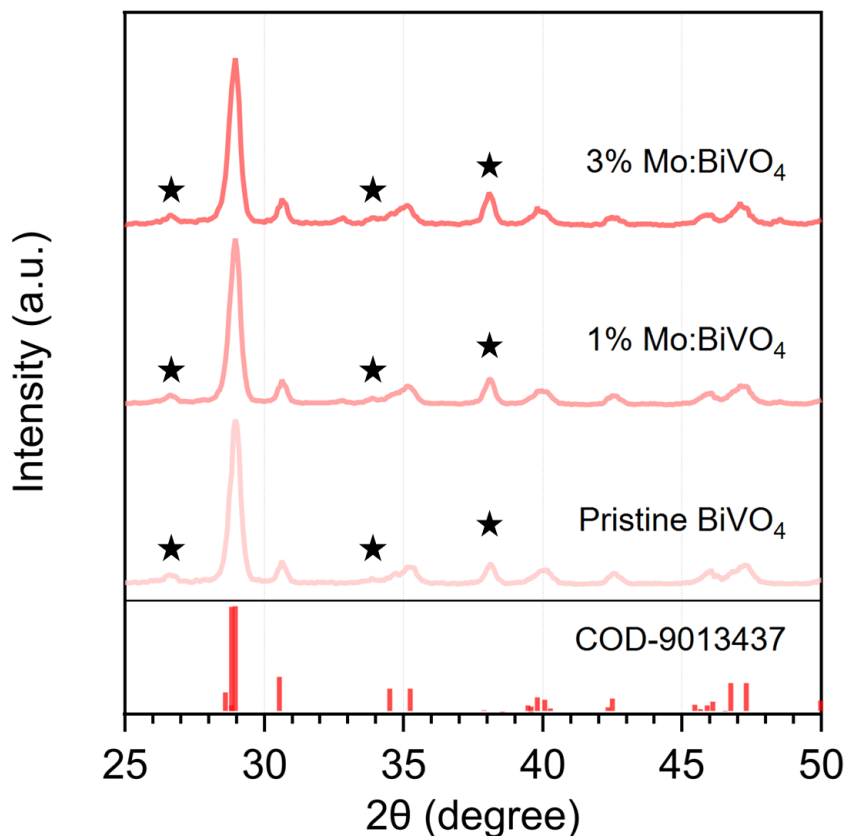


圖 3-6 BiVO₄ 光陽極的 XRD 圖譜。

3.2.3. BiVO₄ 光陽極之 SEM 圖像

如圖 3-7 (a, c, e)，俯視的 SEM 圖像顯示了純 BiVO₄ 與 Mo:BiVO₄ 光陽極的表面形貌特徵與晶粒大小。純 BiVO₄ 光陽極是由直徑 100 nm ~ 200 nm 的蠕蟲狀奈米顆粒組成的多孔結構，這種多孔結構將使光陽極表面與電解質溶液接觸面積擴大，有助於提升光電催化的效能^{52,53}；而 1% Mo:BiVO₄ 光陽極表現出更緻密的表面形貌與最小的平均粒徑 (~100 nm)，意味著電洞只需移動更短的距離便可抵達固液介面進行反應，這可能是 1% Mo:BiVO₄ 光陽極具有較優異催化性能的原因之一⁵⁴；3% Mo:BiVO₄ 光陽極的形貌特徵與 1% Mo:BiVO₄ 光陽極類似，但其平均粒徑略大 (~150 nm)。此外，如圖 3-7 (b, d, f)，橫斷面的 SEM 圖像顯示經 8 層旋塗法製備的 BiVO₄ 或 Mo:BiVO₄ 光陽極均具有相近的厚度 (~150 nm)，這意味著所有電極在光電催化過程表現出的差異將與薄膜生長的厚度無關。

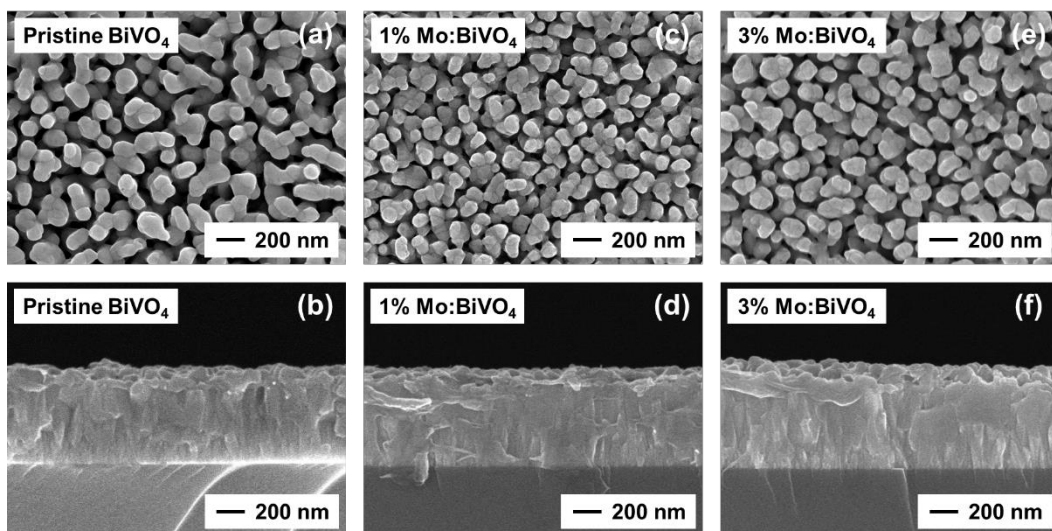


圖 3-7 (a, b) BiVO₄ 光陽極 (c, d) 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 (e, f) 3% Mo:BiVO₄ 光陽極的俯視與橫斷面 SEM 圖像。

3.2.4. BiVO₄ 光陽極之 Raman 光譜

為了確定所製備之 BiVO₄ 光陽極的晶態結構，我們進行了拉曼光譜的量測 (圖 3-8)。在 327.4 與 365.9 cm⁻¹ 分別對應到 VO₄³⁻ 四面體結構的不對稱與對稱彎曲模式⁵⁵。707.9 cm⁻¹ 處的低強度峰與 V-O 鍵的不對稱伸縮模式相關⁵⁶。拉曼光譜的主峰位於 824.1 cm⁻¹，歸因於 V-O 鍵的對稱伸縮模式⁵⁷。隨著 Mo 摻雜濃度上升，主峰會向低頻輕微位移，證明鉬離子成功取代釩離子並進入 BiVO₄ 的晶格之中^{54, 55}。此外，557.5 與 1094.1 cm⁻¹ 的兩個寬峰是來自於 BiVO₄ 薄膜底層的 FTO 基材拉曼訊號^{45, 48}。

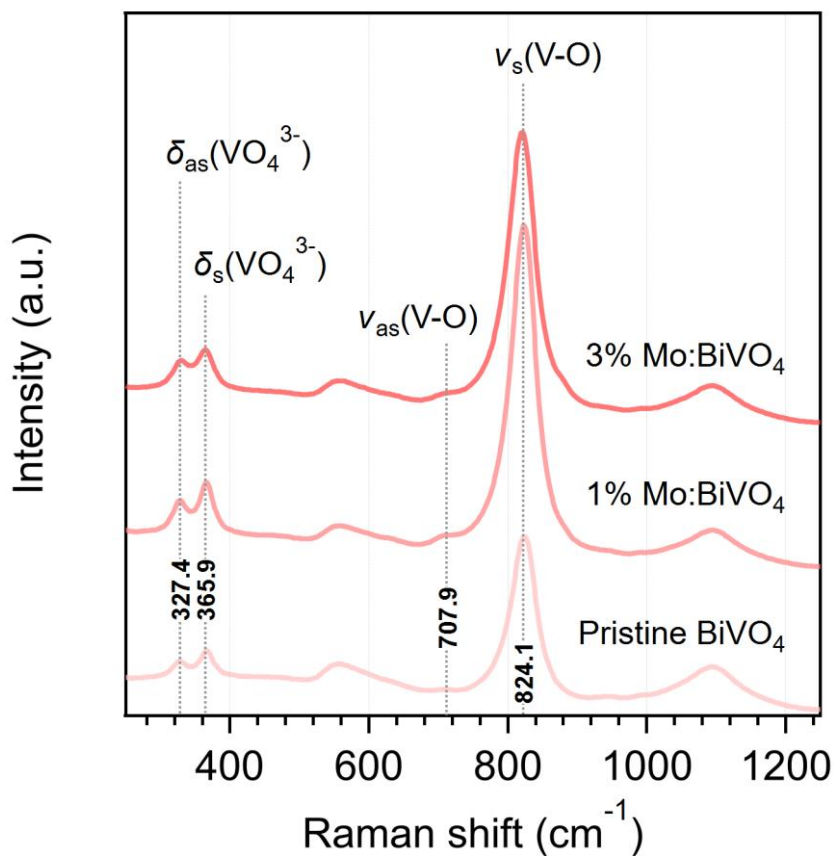


圖 3-8 BiVO₄ 光陽極的拉曼光譜。

3.2.5. BiVO₄ 光陽極之 UV-Vis 光譜

由於所製備的 BiVO₄ 光陽極均是透光的，我們在透射模式下測量了其 UV-Vis 光譜。經過穿透率和反射率校正後，得到的吸收光譜如圖 3-9

(a) 所示，對於純 BiVO₄ 或 Mo:BiVO₄ 光陽極，皆表現出類似的光吸收活性，這意味著電極之間光吸收的差異對其光催化性能的影響不大。其中，約 500 nm 的吸收帶邊對應於鉍和釩酸鹽中心的電荷轉移過程³⁵。

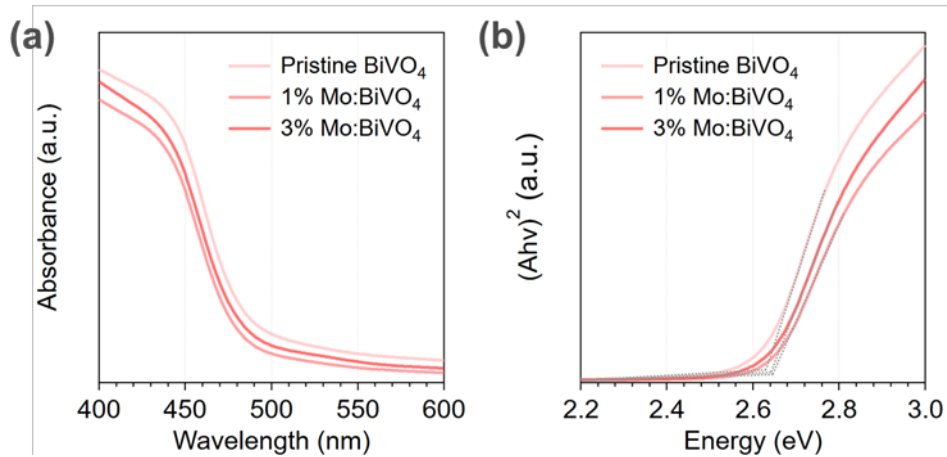


圖 3-9 BiVO₄ 光陽極的 (a) UV-Vis 吸收光譜與 (b) 直接躍遷的陶克圖。

為了進一步研究材料的光學性質，我們利用陶克圖對吸收光譜進行了分析。從圖 3-9 (b) 可以觀察出，純 BiVO_4 光陽極、1% Mo:BiVO_4 光陽極與 3% Mo:BiVO_4 光陽極的直接能帶隙計算值分別為 2.63 eV、2.65 eV 與 2.64 eV (表 3-1)，這與文獻中報導的單斜白鎢礦相 BiVO_4 的數據基本一致⁵⁸⁻⁶¹。

表 3-1 陶克分析計算之 BiVO_4 光陽極直接能帶隙值

Photoanodes	Direct Bandgap (eV)
Pristine BiVO_4	2.63
1% Mo:BiVO_4	2.65
3% Mo:BiVO_4	2.64

3.3. X 光光電子能譜



3.3.1. O 1s 能譜

圖 3-10 顯示了純 BiVO_4 與 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極在 O 1s 區域的 XPS 圖譜。對於純 BiVO_4 來說，O 1s 的訊號可以反褶積為三個訊號，分別落在結合能為 529.5、530.6 及 531.9 eV 的位置。

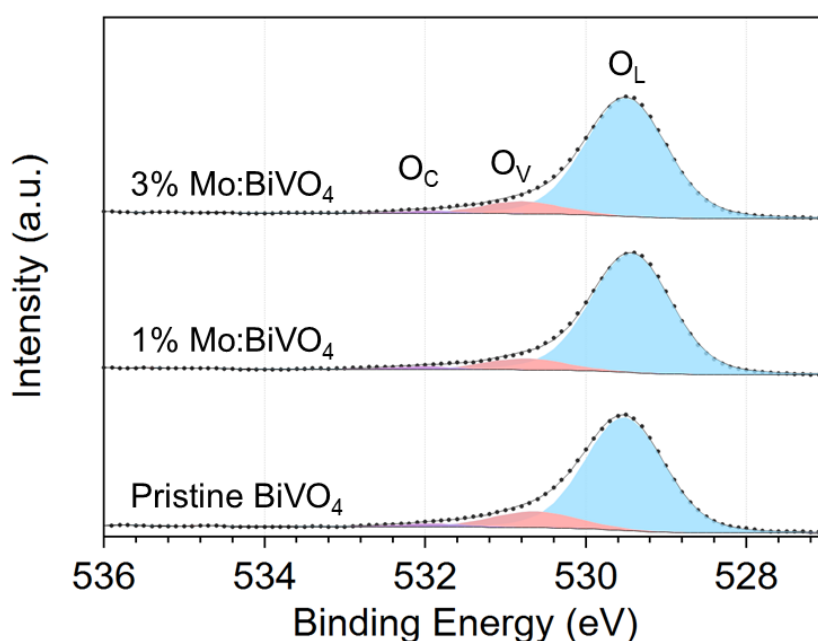


圖 3-10 BiVO_4 光陽極的在 O 1s 區域的 X 光光電子能譜。

第一根峰被認為是形成 BiVO_4 晶體結構的晶格氧 (Lattice oxygen, O_L) 訊號；第二根峰與表面氧懸鍵或不均勻表面缺陷位點形成的氧空位 (Oxygen vacancy, O_V) 相關；而落在較高結合能區的第三根峰則被認為與表面化學吸附的氧 (Chemisorbed oxygen, O_C) 物質相關，如水分子或羥基物質⁶²。

此外，氧空位對於氧化物半導體的光電催化性能有至關重要的影響⁶³⁻⁶⁵。因此，我們透過 O_L 與 O_V 的面積，來計算各個光陽極中氧空位的相對含量，結果如表 4-1 所示。



表 4-1 透過擬合 BiVO_4 與 Mo:BiVO_4 光陽極之 XPS O 1s 峰獲得的 O_V 相對含量。

Photoanodes	O_V / O_L (%)
Pristien BiVO_4	16
1% Mo:BiVO_4	10
3% Mo:BiVO_4	11

3.3.2. Bi 4f 能譜

圖 3-11 顯示了純 BiVO₄ 與 Mo:BiVO₄ 光陽極在 Bi 4f 區域的 XPS 圖譜。在 BiVO₄ 薄膜所含元素中，Bi 4f 區域的 XPS 圖譜峰形最為簡潔，並且表現出一組因自旋—軌道耦合效應而分裂的雙峰，位於結合能為 158.8 與 164.1 eV 的位置，分別歸因於 Bi³⁺ 4f_{7/2} 與 Bi³⁺ 4f_{5/2} 的訊號⁶⁶。

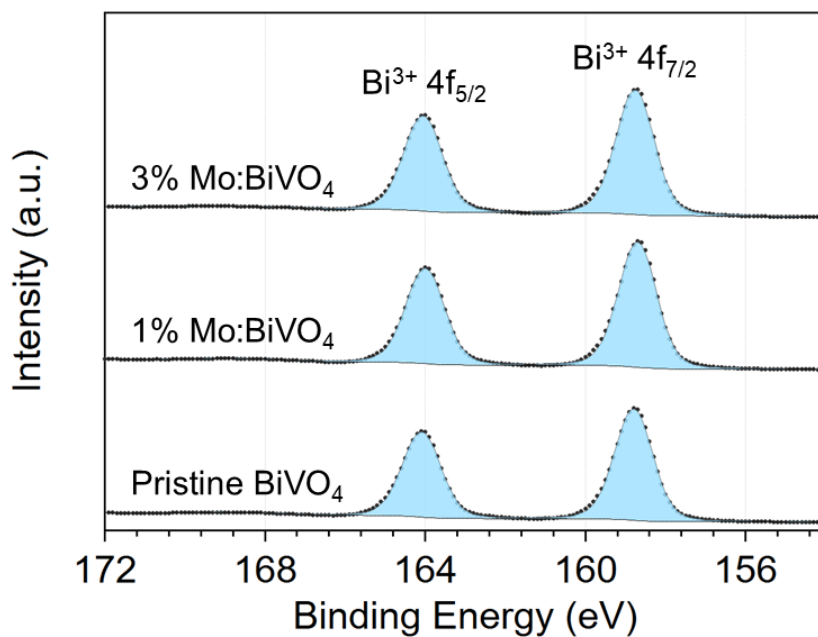


圖 3-11 BiVO₄ 光陽極在 Bi 4f 區域的 X 光光電子能譜。

3.3.3. V 2p 能譜

圖 3-12 顯示了純 BiVO₄ 與 Mo:BiVO₄ 光陽極在 V 2p 區域的 XPS 圖譜。其中，位於結合能為 516.4 與 523.9 eV 的一組分裂雙峰，可分別對應到 V⁵⁺ 2p_{3/2} 與 V⁵⁺ 2p_{1/2} 的訊號⁶⁷。理論上，由自旋—軌道耦合效應引起的每組雙峰應具有相同的半峰全寬 (Full Width at Half Maximum, FWHM)。然而，V 2p 的兩個分裂峰卻顯示出截然不同的 FWHM。這種現象在先前的文獻中被報導過⁶⁸，將會導致 V⁵⁺ 2p_{1/2} 的訊號高度比預期的要低得多。

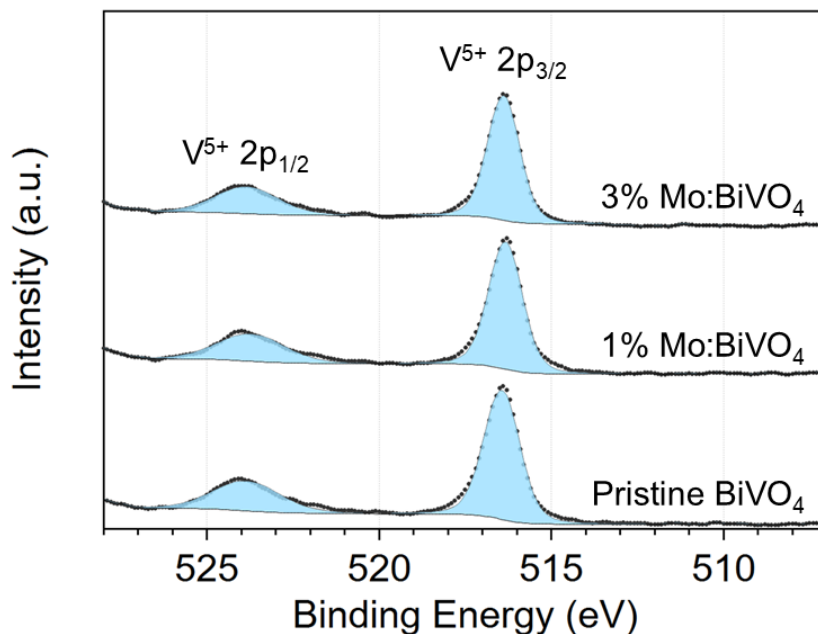


圖 3-12 BiVO₄ 光陽極在 V 2p 區域的 X 光光電子能譜。

3.3.4. Mo 3d 能譜



圖 3-13 顯示了 Mo:BiVO₄ 光陽極在 Mo 3d 區域的 XPS 圖譜。Mo 3d 區域的擬合是透過保持 3d 雙峰間距(~3.2 eV)來進行的，並且所有 BiVO₄ 光陽極的誤差範圍皆在 0.1 eV 之內。

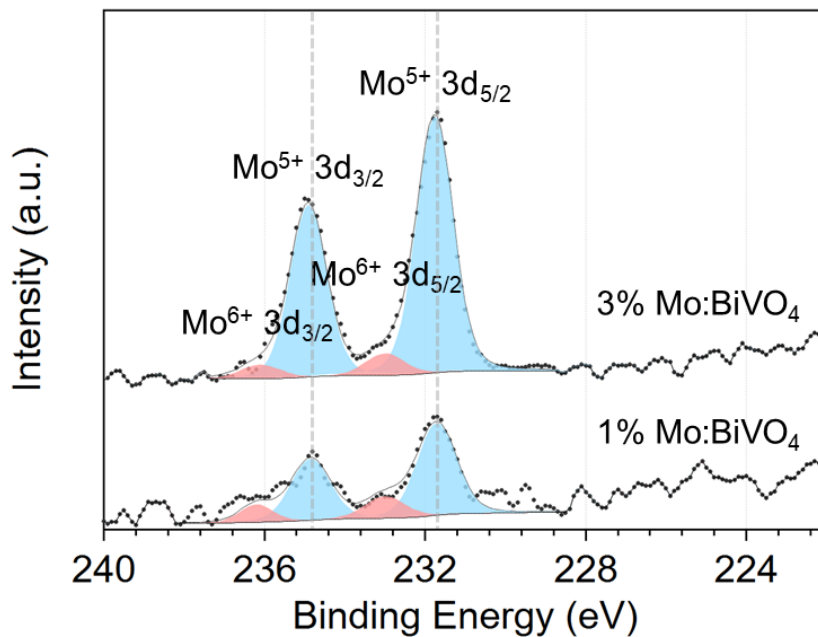


圖 3-13 BiVO₄ 光陽極在 Mo 3d 區域的 X 光光電子能譜。

位於結合能為 231.7 與 234.9 eV 的一組分裂峰可分別對應到 Mo⁵⁺ 3d_{5/2} 與 Mo⁵⁺ 3d_{3/2} 的訊號；而結合能為 233.0 與 236.2 eV 的另一組分裂峰則可分別歸因於 Mo⁶⁺ 3d_{5/2} 與 Mo⁶⁺ 3d_{3/2} 的訊號⁶⁹。所有的 Mo:BiVO₄ 光陽極均顯示鉬摻雜主要以 Mo⁵⁺ 的形式存在於 BiVO₄ 中，其次才是 Mo⁶⁺，表明大多數的 Mo⁶⁺ 在摻雜過程中被還原為 Mo⁵⁺，這可能導致非晶態 MoO_x 物質的形成。隨著鉬摻雜濃度上升，Mo 3d 峰會朝向更高結合能的方向位移，這與先前的文獻觀察到的現象一致⁷⁰。更重要的是，

我們透過將 Mo^{6+} 的峰面積除以 Mo^{5+} 的峰面積來計算 Mo^{6+} 的相對含量 (表 3-2)，觀察到 1% $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極 Mo^{6+} 的相對含量遠高於 3% $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極，在先前的文獻中亦發現類似的結果⁶⁹。因此，相對高的 Mo^{6+} 濃度，可能是導致 1% $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極具有較優異光電催化性能的原因之一。

表 3-2 透過擬合 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極之 XPS Mo 3d 峰獲得的 Mo^{6+} 相對含量。

Photoanodes	Area (Mo^{6+}) / Area (Mo^{5+})
1% $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$	0.25
3% $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$	0.09

第四章 光電催化苯甲醇氧化反應



4.1. 反應條件

本論文以苯甲醇氧化反應作為一模型反應，研究其透過光電催化氧化生成苯甲醛的過程，旨在理解有機相中半導體/電解質界面的動態學，並探討影響催化反應效率的種種因素。若無特別說明，本研究所有光電催化實驗皆在一未分離之三電極光電化學反應槽中進行，以 BiVO_4 或 Mo:BiVO_4 光陽極 ($1.00 \text{ cm} \times 1.25 \text{ cm}$) 作為工作電極，鉑片作為對電極， Ag/AgNO_3 作為準參考電極，並以二茂鐵之標準還原電位作為內標，將參考電位由方程式 4-1 與 Ag/AgCl 參考電極做轉換：

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgNO}_3} + 0.356 \text{ (V)} \quad (4-1)$$

光電化學的量測是在 AM 1.5G 模擬太陽光下進行的，採用背面照光形式以尋求較好的光電催化效能⁷¹，詳細的實驗條件如圖 4-1 所示。在 20 mL 的 100 mM LiClO_4 乙腈 (acetonitrile, MeCN) 溶液中，依順序加入吡啶 (pyridine, 2 mmol, 100 mM)、N-羥基琥珀醯亞胺 (NHS, 0.2 mmol, 10 mM) 以及苯甲醇 (BnOH, 0.5 mmol, 25 mM)。NHS 作為一種透明無色且可溶的有機化合物，可以有效地將光生電洞自電極表面介導至電解質溶液；而吡啶則提供弱鹼性環境，因此可以將後續添加的 NHS 去質子化。此外，選用乙腈作為溶劑的原因有二：(I) 乙腈為極性非質子溶劑，因此相較於常見的非極性有機溶劑，鹽類在乙腈中具有較高的溶解度。(II) 乙腈的沸點為 82°C ，該值恰好足夠高，因此可以大幅降低光電催化過程中電解液的揮發；同時也足夠低，因此可以直接使用氣相層析法

分析產物，並且不會產生任何額外的背景干擾。

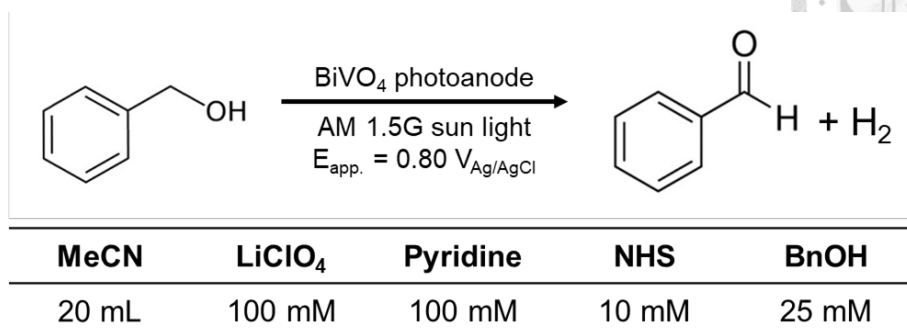


圖 4-1 光電催化苯甲醇氧化反應之實驗條件。

4.2. 氣相層析法



4.2.1. 定性分析

在光電催化之後取樣電解質溶液，以氣相層析法分析樣品。為了進行 GC 峰分配，將樣品溶液所得的 GC 圖譜與標準溶液中的峰值進行比較（圖 4-2）。

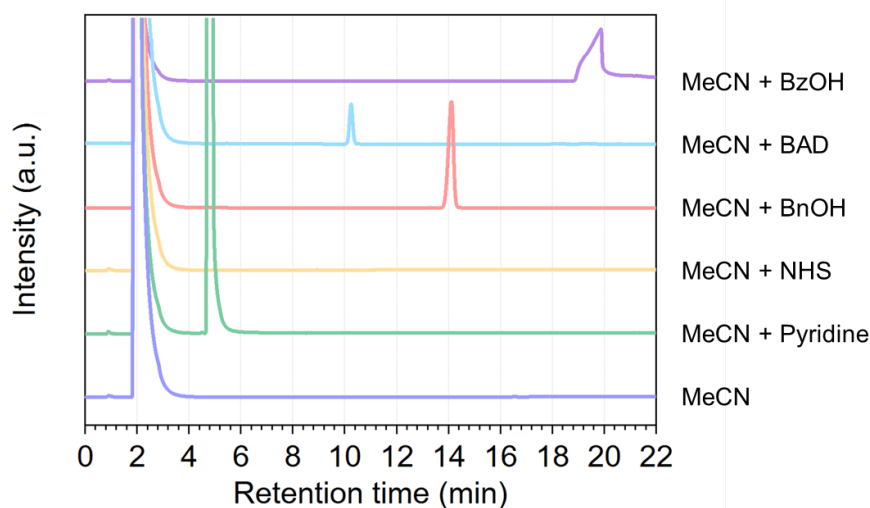


圖 4-2 各標準溶液的氣相層析圖譜。GC 圖譜分別對應到純乙腈溶劑（深藍線）、乙腈與吡啶的混合溶液（綠線）、乙腈與 NHS 的混合溶液（深藍線）、乙腈與苯甲醇的混合溶液（紅線）、乙腈與苯甲醛的混合溶液（淺藍線）、乙腈與苯甲酸的混合溶液（紫線）。

需要提及的一點是，在乙腈與 NHS 的混合溶液的 GC 圖譜中，除了可歸因於乙腈溶劑的 GC 峰外，沒有觀察到任何與 NHS 相關的 GC 峰。這可能是因為 NHS 在我們設定的層析條件之下沒有辦法被有效分離。

4.2.2. 定量分析

為了進行產物的定量分析，製備了一系列已知濃度的苯甲醛標準溶液，並使用相同條件執行氣相分析，結果如圖 4-3 (a) 所示。將標準溶液所得 GC 峰之相對面積與對應之濃度繪製成如圖 4-3 (b) 之檢量線，以此獲得催化後所得之苯甲醛濃度與莫耳數。而苯甲醛產率的計算方式如方程式 4-2 所示。

$$\text{Yield } (\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}) = \frac{n_{\text{BAD}}}{A_{\text{geo}} \times T} = \frac{n_{\text{BAD}} (\mu\text{mol})}{1.25 (\text{cm}^2) \times T (4 \text{ hr})} \quad (4-2)$$

其中， n_{BAD} 為透過氣相層析法定量之苯甲醛莫耳數； A_{geo} 為光陽極的幾何表面積； T 為光電催化的時長。

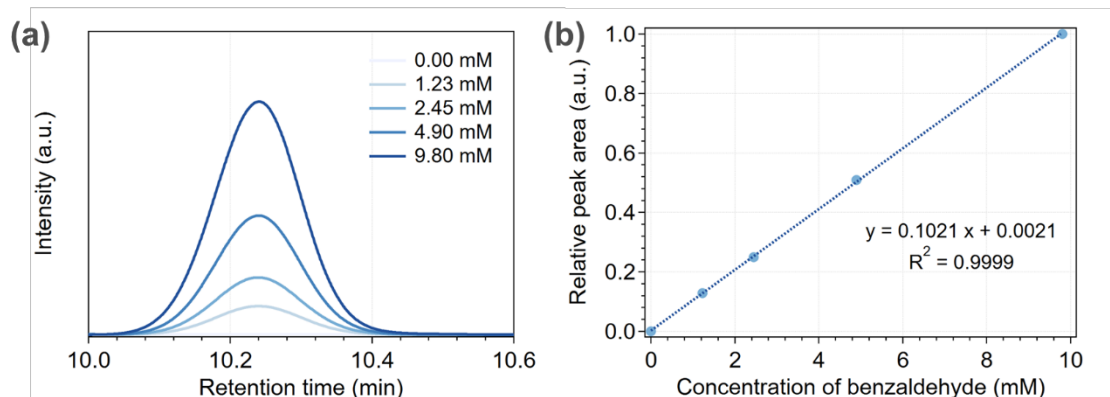


圖 4-3 (a) 不同濃度之苯甲醛標準溶液的氣相層析圖譜 (b) 根據苯甲醛標準溶液所得 GC 峰之相對面積與其對應之濃度繪製的檢量線。

除產率外，也計算了苯甲醇氧化為苯甲醛之法拉第效率 (Faraday efficiency, F.E.)。法拉第效率的計算方式如方程式 4-3 所示。

$$\text{F. E. (\%)} = \frac{N \times n_{\text{BAD}} \times F}{Q} = \frac{2 \times n_{\text{BAD}} (\text{mol}) \times 96485 (\text{C/mol})}{Q (\text{C})} \times 100\% \quad (4-3)$$

其中，N 為苯甲醇氧化為苯甲醛所牽涉的電子轉移數； n_{BAD} 為透過氣相層析法定量之苯甲醛莫耳數；F 為法拉第常數；Q 為恆電位儀輸入的電荷總量。

4.3. 純 BiVO₄ 光陽極的光電催化性能



4.3.1. 光電流的量測

在進行連續四小時的光電催化之前，首先在 AM 1.5G 模擬太陽光的照射下測量線性掃描伏安圖。圖 4-4 記錄了在 100 mM 過氯酸鋰的乙腈溶液中，純 BiVO₄ 光陽極產生的光電流曲線。對於僅含電解質的條件下，在 1.2 V vs. Ag/AgCl 的電位以下沒有觀察到明顯的氧化電流。在添加 2 mmol 的吡啶後，光電流的起始電位由 1.2 V vs. Ag/AgCl 向陰極位移至 0.5 V vs. Ag/AgCl，這種現象被認為是來自於吡啶提供的弱鹼性環境，使溶液中的殘留水分 (H₂O) 被去質子化為 OH⁻，而 OH⁻ 相較於 H₂O 更容易被氧化為 O₂ 釋出⁷²，因此能夠產生較大的光電流以及較負的起始電位。之後，繼續添加 0.2 mmol 的 NHS，觀察到光電流的急遽上升，且其起始電位再度向陰極位移至 0.1 V vs. Ag/AgCl。此外，在 0.8 V vs. Ag/AgCl 觀察到明顯的氧化峰 (圖 4-4 的虛線處)，歸因於 NHS 陰離子 (NHS⁻) 被光生電洞氧化為 NHS 自由基 (NHS•) 的證據。因此，若無特別說明，本研究在乙腈中執行的所有光電催化反應均在外加偏壓為 0.8 V vs. Ag/AgCl 下進行，藉此產生具電化學活性的 NHS•，並執行間接的氧化反應。最後，繼續添加 0.5 mmol 的苯甲醇，未觀察到起始電位有明顯位移，表明該起始電位下光電流的主要貢獻依舊來自於 NHS⁻ 的氧化。值得一提的是，在加入苯甲醇後，位於 0.8 V vs. Ag/AgCl 下的光電流密度從 1.75 mA/cm² 小幅度提升至 2.36 mA/cm²，這可能是由於 NHS• 被苯甲醇快速消耗的過程促使 NHS⁻ 被氧化的速率更快，因此將會具有更高的氧化電流。

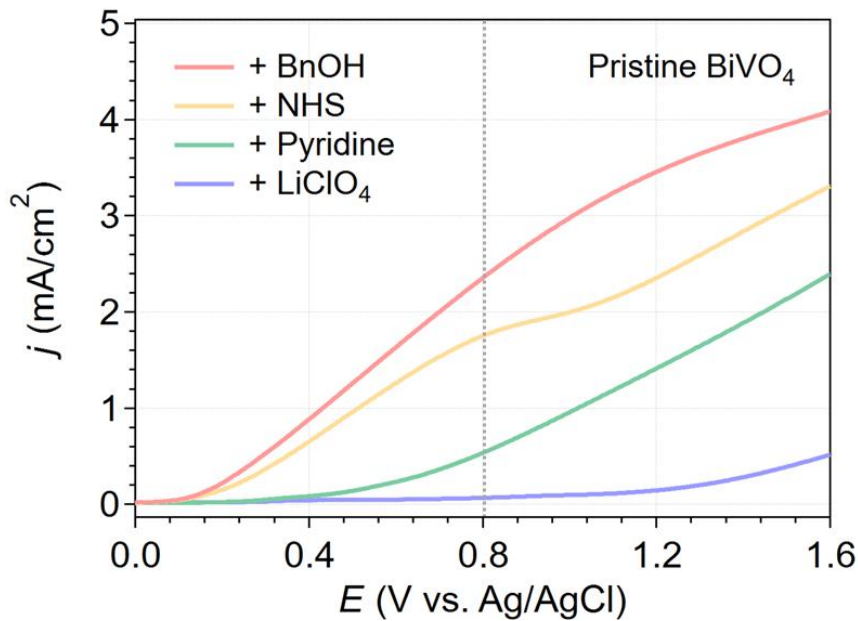


圖 4-4 以 100 mV/s 的掃描速率測量純 BiVO₄ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於僅含電解質溶液（藍線）、添加吡啶（綠線）、添加 N-羥基琥珀醯亞胺（橙線）以及添加苯甲醇（紅線）。

為了確認苯甲醇在外部偏壓為 0.8 V vs. Ag/AgCl 時是否具顯著的電化學活性，即苯甲醇是否能夠透過純 BiVO₄ 光陽極被直接氧化為苯甲醛（或苯甲酸），我們同時量測了在沒有吡啶及 NHS 的條件下之光電流曲線（圖 4-5）。結果表明，苯甲醇被直接氧化的起始電位約落在 1.0 V vs. Ag/AgCl，這使在 0.8 V vs. Ag/AgCl 的電位下所能產生的光電流非常小 (<0.1 mA/cm²)。因此，相較於透過 NHS 介導的間接氧化反應，苯甲醇被純 BiVO₄ 光陽極直接氧化的反應是可以被忽略的，即苯甲醇在外部偏壓為 0.8 V vs. Ag/AgCl 時幾乎不具電化學活性。

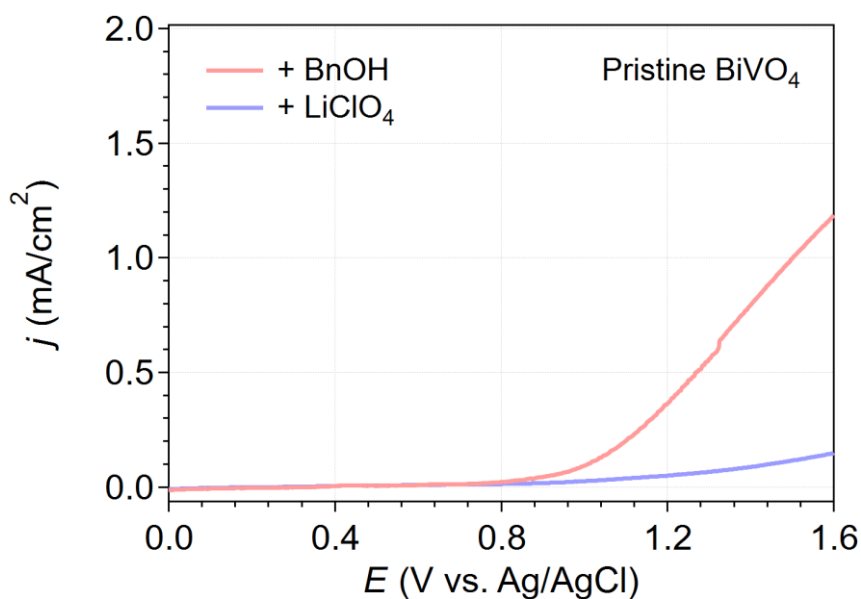


圖 4-5 以 100 mV/s 的掃描速率測量純 BiVO₄ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於僅含電解質溶液（藍線）以及添加苯甲醇（紅線）。

4.3.2. 四小時的光電催化測試

在經過了 4.3.1. 小節中一系列的光電催化測試後，我們確認了純 BiVO₄ 光陽極可以在 NHS 介導的間接苯甲醇氧化反應中具有高達 2.36 mA/cm² @ 0.8 V vs. Ag/AgCl 的光電流密度。帶著這個樂觀的消息，我們隨即記錄了連續四小時光電催化的 j-t 曲線。為了確保總電流的主要貢獻是來自於光電流而非暗電流，我們在催化的過程中先保持在黑暗條件，一段時間後再提供 AM 1.5G 的模擬太陽光源。如圖 4-6 (a)，在黑暗條件下的電流密度小於 1 μA/cm²；相比之下，開光瞬間產生的光電流密度為 2.14 mA/cm²，與圖 4-4 觀察到的結果相當。然而，圖 4-6 (b) 顯示儘管純 BiVO₄ 光陽極具有相對高的光電流密度，但這些光電流將會在催化的過程中快速衰減。在連續四小時的催化後，僅存的光電流不及原先的 10%。

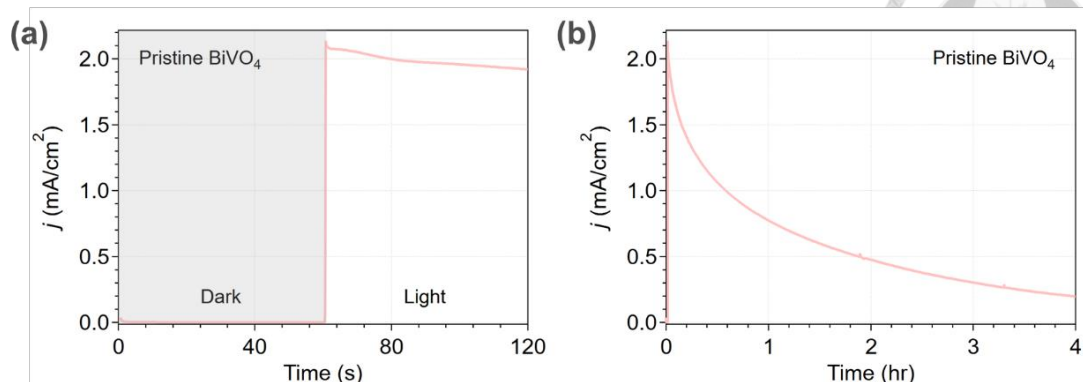


圖 4-6 純 BiVO₄ 光陽極在 (a) 前 120 秒與 (b) 連續四小時的光電催化下記錄的 j-t 曲線。

在經歷了四小時的光電催化之後，以氣相層析法分析電解質溶液。結果如表 4-2 所呈現，純 BiVO₄ 光陽極因其較差的穩定性，導致苯甲醛的產率僅為 9.1 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 。

表 4-2 純 BiVO₄ 光陽極的光電催化結果

Photoanodes	Yield ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	F.E. (%)
Pristien BiVO ₄	9.1	94.4

所幸，對於苯甲醇氧化為苯甲醛的反應來說，純 BiVO₄ 光陽極表現出 94.4% 的法拉第效率 (Faraday efficiency, F.E.)，這項結果表明在催化過程中光腐蝕效應幾乎可以被忽略。此外，在 GC 圖譜 (圖 4-7) 中沒有觀察到與苯甲酸相關的雜質峰，表明該反應在純 BiVO₄ 光陽極上具有極高的選擇性，可以將一級醇氧化為醛類，且沒有後續氧化為羧酸的過程。

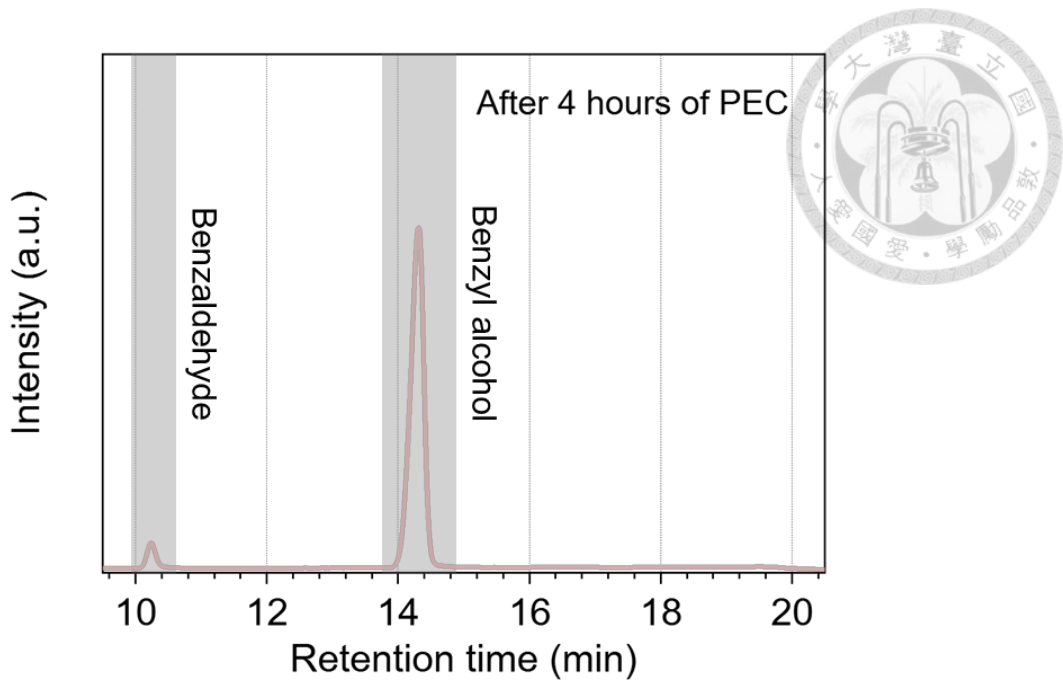


圖 4-7 利用純 BiVO_4 光陽極在四小時的光電催化後得到的 GC 圖譜。

最後但同樣重要的，儘管在添加 NHS 前，系統中存在水氧化反應所產生的電流（圖 4-4），表明水氧化過程可能會與 NHS 介導的苯甲醇間接氧化互為競爭性反應。但接近 100% 的法拉第效率排除了這個可能，證實了 NHS 介導的苯甲醇間接氧化反應相對於水氧化反應更容易被驅動。

4.3.3. 添加醋酸對光電催化性能的影響

由於純 BiVO_4 光陽極在連續四小時的催化之後，光電流密度僅為開光瞬間的 9.2%。對於這種現象，需要進一步的研究。根據先前的結果，以光電化學形式生產苯甲醛的法拉第效率接近 100%，我們首先排除了純 BiVO_4 光陽極在催化過程中受到的光腐蝕效應。因此，我們初步推測是溶液中的質子源不足，使陰極的氫氣析出反應發生不易，導致整個氧化還原反應電路的構建失敗。

根據上述的推測，我們嘗試在溶液中加入醋酸 (acetic acid, HOAc, 1 mmol, 50 mM) 以確保質子源的充足。圖 4-8 (a) 顯示，添加醋酸後，在 0.8 V vs. Ag/AgCl 下的光電流未有明顯提升。而在添加苯甲醇後，光電流密度上升至 $2.43 \text{ mA/cm}^2 @ 0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ，且其變化的趨勢與未添加醋酸之條件下相似 (圖 4-4)。接著，以相同的電化學條件量測純 BiVO_4 光陽極在含醋酸之溶液中的光電催化穩定性。如圖 4-8 (b) 所示，在含有豐富質子源的條件之下，純 BiVO_4 光陽極僅表現出略微提升的穩定性，四小時後的光電流密度依然相對較低。這些結果表明，系統下質子源的不足並不是造成純 BiVO_4 光陽極具有較差穩定性的元凶。因此，需要更進一步的深入研究，以探討造成這種現象的主要原因。

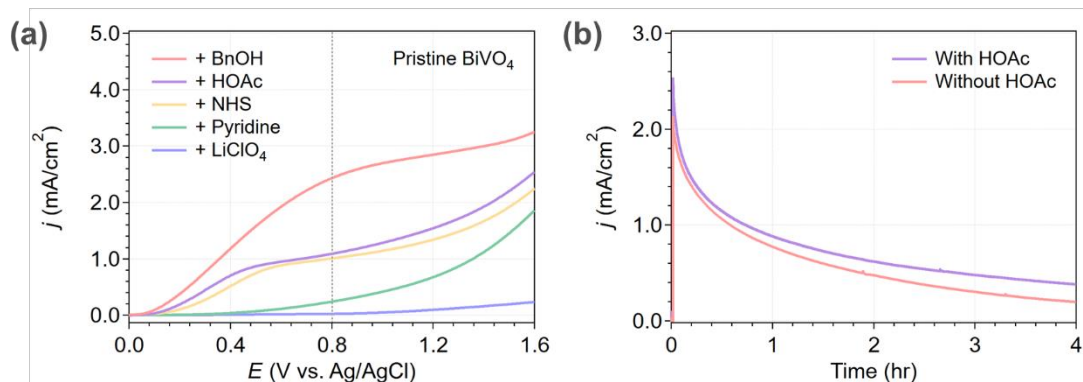


圖 4-8 (a) 以 100 mV/s 的掃描速率測量純 BiVO_4 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於僅含電解質溶液 (藍線)、添加吡啶 (綠線)、添加 N-羥基琥珀醯亞胺 (橙線)、添加醋酸 (紫線) 以及添加苯甲醇 (紅線) (b) 純 BiVO_4 光陽極在添加與未添加醋酸之條件下記錄的 j-t 曲線。

最後，將歷經四小時光電催化後的電解質溶液以氣相層析分析，結果如表 4-3 所呈現。由於添加醋酸後，光電流的穩定性略微提升，使產率也從原先的 $9.1 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 \cdot \text{h}$ 小幅上升至 $11.6 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2 \cdot \text{h}$ 。

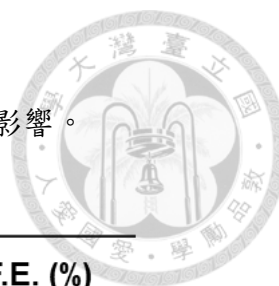


表 4-3 添加醋酸對純 BiVO₄ 光陽極光電催化性能的影響。

Conditions	Yield ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	F.E. (%)
With HOAc	11.6	85.2
Without HOAc	9.1	94.4

然而，在添加醋酸後，法拉第效率從 94.4% 下降至 85.2%。並且，在 GC 圖譜（圖 4-9）也發現與苯甲酸相關的峰。這項結果表明，儘管添加醋酸後可以略微增加光電催化的穩定性與產率，但其帶來的酸性環境更容易使苯甲醛進一步被氧化為苯甲酸，在先前的文獻也有觀察到類似的現象⁷³。因此，為了保留較高的選擇性，在後續的光電催化實驗中均不額外添加醋酸。

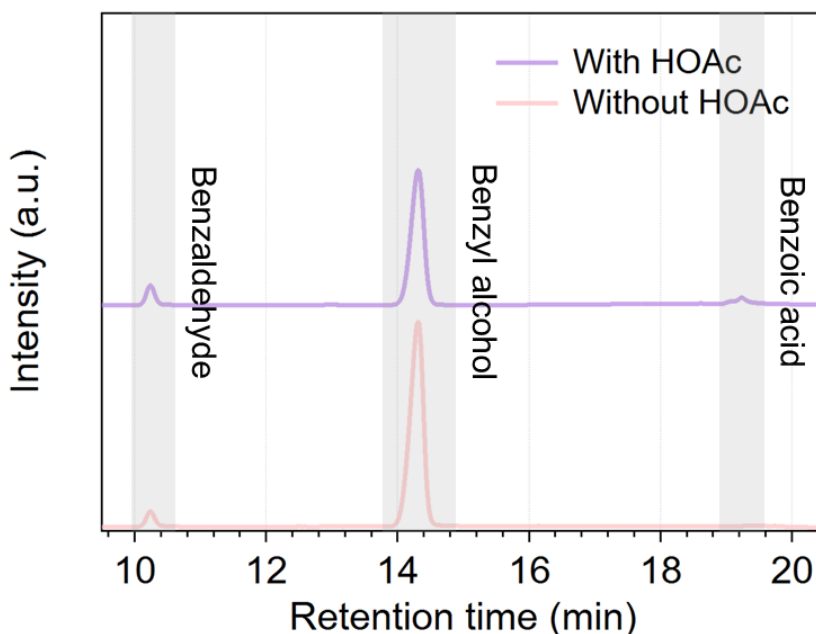


圖 4-9 利用純 BiVO₄ 光陽極在添加與未添加醋酸條件下得到的 GC 圖譜。

4.4. Mo:BiVO₄ 光陽極的光電催化性能

摻雜被認為是改善半導體光電極光電催化性能最有效且最簡易的方式之一。一般來說，摻雜異金屬離子可以提升半導體本體中的電荷載子濃度，進而增加材料的電導率以促進光生載子的分離與傳輸效率。因此，為了解決 4.3.小節中純 BiVO₄ 光陽極在光電催化苯甲醇氧化反應面臨的問題，我們首先採用了 Mo 摻雜的策略。

4.4.1. 光電流的量測

圖 4-10(a)與(b)分別記錄了 1% Mo:BiVO₄ 光陽極與 3% Mo:BiVO₄ 光陽極在乙腈溶液中產生的光電流曲線。除了光電流密度的差異之外，兩者表現出幾乎完全一樣的光電流趨勢與變化。對於僅含電解質的條件下，光電流的起始電位約為 0.9 V vs. Ag/AgCl。在添加吡啶之後，起始電位向陰極位移至 0.4 V vs. Ag/AgCl。與純 BiVO₄ 光陽極相比，Mo:BiVO₄ 光陽極在僅含電解質或添加吡啶後均表現出較低的起始電位與較高的氧化電流，這項結果表明 Mo:BiVO₄ 光陽極對於水氧化反應來說具有更高的催化活性。接著，繼續添加 NHS，同樣觀察到起始電位的負移以及 0.8 V vs. Ag/AgCl 下被認為是 NHS⁻被氧化為 NHS•的氧化峰。最後，繼續添加苯甲醇，未觀察到起始電位有明顯位移。最重要的是，與純 BiVO₄ 光陽極相比(圖 4-4)，Mo:BiVO₄ 光陽極在添加苯甲醇前後的光電流變化非常不顯著 (@ 0.8 V vs. Ag/AgCl)。這項結果表明 Mo:BiVO₄ 光陽極無需依靠後續苯甲醇的添加來提升 NHS⁻的消耗速率，進而提升光電流；而是本身對於 NHS⁻的氧化反應即具備較為優異的催化活性。然而，1% Mo:BiVO₄ 與 3% Mo:BiVO₄ 光陽極在 0.8 V vs. Ag/AgCl 的偏壓下僅分別具有 1.86 mA/cm² 與 1.58 mA/cm² 的光電流密度，均低於純 BiVO₄ 光陽

極在相同條件下所量測得到的光電流密度 (2.36 mA/cm^2)，這種現象通常只在過度摻雜的光電極中觀察到^{69, 74}。因此，對於相對低濃度 Mo 摻雜 ($\leq 3\%$) 的 BiVO_4 光陽極，光電流的下降原因還需要更深入的研究。

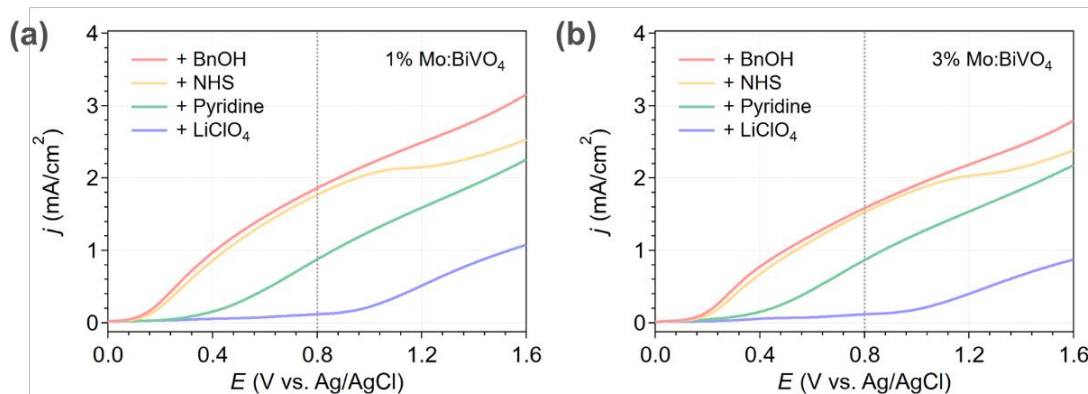


圖 4-10 以 100 mV/s 的掃描速率測量 (a) $1\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 光陽極與 (b) $3\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 光陽極所得的 LSV 圖。光電流曲線對應於電解質溶液 (藍線)、添加吡啶 (綠線)、添加 N-羥基琥珀醯亞胺 (橙線) 以及添加苯甲醇 (紅線)。

4.4.2. 四小時的光電催化測試

在經過了 4.4.1. 小節中一系列的光電催化測試後，我們確認了 $1\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 光陽極與 $3\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 光陽極可以在 NHS 介導的間接苯甲醇氧化反應中分別具有 1.86 mA/cm^2 與 $1.58 \text{ mA/cm}^2 @ 0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 的光電流密度。隨後，我們記錄了連續四小時光電催化的 $j-t$ 曲線。圖 4-11 (c) 與 (d) 顯示 $1\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 與 $3\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 光陽極在開光瞬間分別可以達到 1.76 mA/cm^2 與 1.47 mA/cm^2 的光電流密度，與圖 4-10 觀察到的光電流值相當。此外，無論是 $1\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 與 $3\% \text{ Mo:BiVO}_4$ 光陽極，均表現出遠高於純 BiVO_4 光陽極的光電催化穩定性，在連續四小時的催化後依然分別保有初始光電流的 53.5% 與 63.2% 。這些結果表明，

儘管 Mo 摻雜後光電流略微下降，但隨之帶來的卓越穩定性卻讓這項交易變的值得。

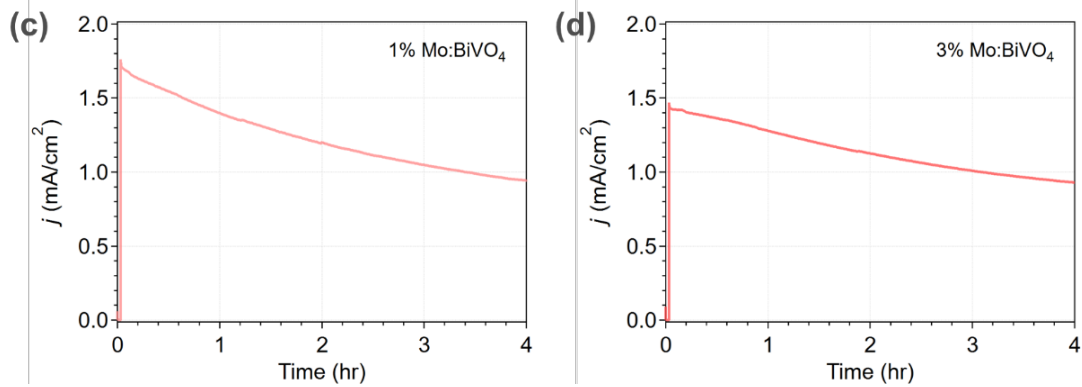


圖 4-11 (a) 1% Mo:BiVO₄ 光陽極與 (b) 3% Mo:BiVO₄ 光陽極在四小時連續光電催化下的 j - t 圖。

最後，在歷經了連續四小時的光電催化後，以氣相層析法分析電解質溶液，結果如表 4-4 所呈現。

表 4-4 Mo:BiVO₄ 光陽極的光電催化結果。

Photoanodes	Yield ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	F.E. (%)
1% Mo:BiVO ₄	18.0	97.8
3% Mo:BiVO ₄	16.2	94.9

由於 Mo 摻雜顯著提升了光電流的穩定性，使得產率大幅提高。當使用 1% Mo:BiVO₄ 光陽極與 3% Mo:BiVO₄ 光陽極時，苯甲醛的產率分別高達 18.0 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ 與 16.2 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ，均遠高於當使用純 BiVO₄

光陽極時的產率。此外，在保持高產率的同時，Mo:BiVO₄ 光陽極也能維持接近 100% 的法拉第效率。這些結果表明，Mo 摻雜可以提升 BiVO₄ 光陽極在光電催化過程的穩定性，從而提高苯甲醇氧化反應的產率，並保持高選擇性。最重要的是，這是目前為止使用 BiVO₄ 光陽極進行光電催化方法合成苯甲醛的最高產率與法拉第效率^{22, 75-77} (表 4-5)，展示出 Mo:BiVO₄ 光陽極作為光電催化有機分子轉化之半導體材料的卓越潛能。

表 4-5 以 BiVO₄ 光陽極將苯甲醇氧化為苯甲醛的光電化學研究比較

Group	Photoanode	Reaction Media	Redox Mediator	Bias (V vs. Ag/AgCl)	Yield ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$)	F.E. (%)
Li <i>et al.</i> (2017) ²²	7% W:BiVO ₄	0.1 M LiClO ₄ in MeCN	NHS	0.8	8.5	N.R.
Terry <i>et al.</i> (2020) ⁷⁵	BiVO ₄	0.1 M TBAPF ₆ ^[a] in MeCN	Nitrate radical	1.2	N.R.	99±9
McMillan <i>et al.</i> (2022) ⁷⁶	BiVO ₄	0.1 M TBAPF ₆ in MeCN	TEMPO	0.65	3.5	85±5
McMillan <i>et al.</i> (2023) ⁷⁷	WO ₃ /BiVO ₄	0.1 M TBAPF ₆ in MeCN	TEMPO	0.65	9.5	66±1
This work	1% Mo:BiVO ₄	0.1 M LiClO ₄ in MeCN	NHS	0.8	18.0	97.8

^[a] Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆)

4.5. 表面態對光電催化性能的影響

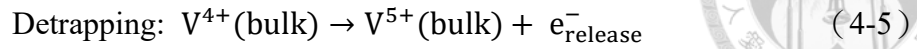
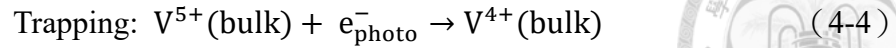
為了深入研究純 BiVO₄ 光陽極與 Mo:BiVO₄ 光陽極之間存在的顯著光電催化性能差異，設計了一系列實驗去表徵 BiVO₄ 光陽極的表面狀態，這些表面態可分為本質表面態 (intrinsic surface state) 與異質表面態 (extrinsic surface state)。其中，本質表面態可歸因於 BiVO₄ 光陽極表面本身存在的一些缺陷態或陷阱態；異質表面態的形成被認為與 NHS 的特異性吸附行為有關，將在本節中有更詳細的論述。

4.5.1. 本質表面態

本質表面態 (intrinsic surface state) 被認為可以在光電催化過程中起到至關重要的作用，因為它們可以充當光電極表面上的活性反應位點 (i-SS) 或是光生載子的複合中心 (r-SS)。Zandi 等人早在 2016 年提出 α -Fe₂O₃ 光陽極的表面狀態與水氧化反應的第一個步驟有關，並且透過臨場的紅外光譜將表面反應的中間體歸因於 α -Fe₂O₃ 光陽極表面四價的鐵氧雙鍵物質 (Fe^{IV}=O) ⁷⁸。類似地，BiVO₄ 光陽極也具有與本質表面態相關的電容特性，即光生載子在表面累積的現象 ^{79, 80}。因此，利用了一系列的循環伏安法實驗，以此來表徵純 BiVO₄ 光陽極表面之電容行為。

由於先前的文獻報導聲稱 BiVO₄ 光陽極在緩衝溶液中具有顯著的光充電效應 (photocharging effect) ⁷⁹，因此我們首先在 0.1 M 的 Na₂SO₄ 水溶液 (pH=6.8) 進行 CV 實驗，以此來減低光充電效應的干擾。

圖 4-12 顯示了純 BiVO₄ 光陽極在黑暗與照光條件下的 CV 曲線，位在 0.45 V vs. Ag/AgCl 的一組可逆氧化還原峰，被認為是 BiVO₄ 光陽極本體中 V⁵⁺/V⁴⁺ 的氧化還原反應 ^{81, 82}，對應捕獲/解捕獲光生電子的過程 ⁸⁰。



在這個過程中形成的 V^{4+} 中間體將會誘導表面氧空位 (O_V) 的形成⁸³，從而增強表面吸附氧/羥基物質的能力⁶⁵，形成活性的反應位點，即 i-SS。

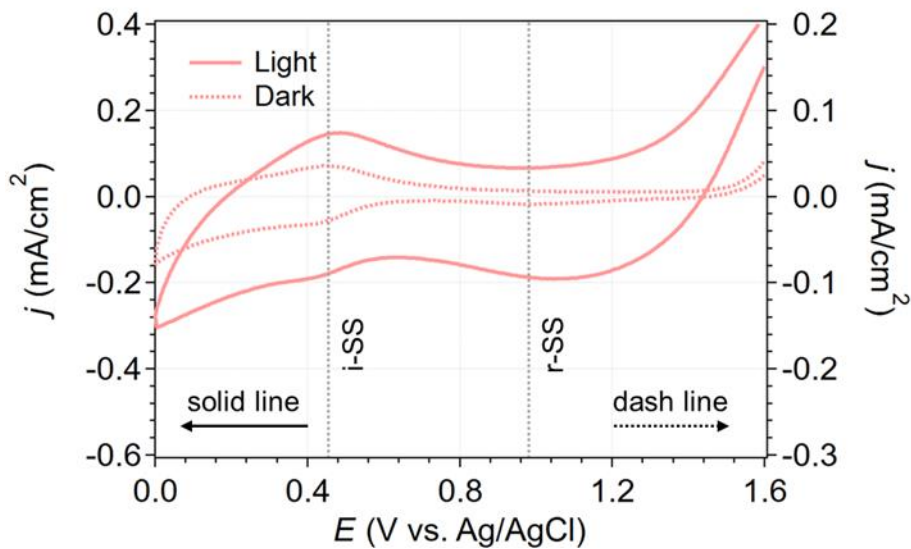
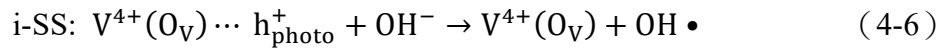
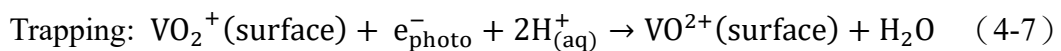


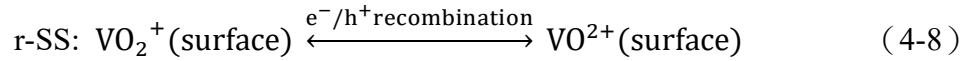
圖 4-12 純 BiVO_4 光陽極在黑暗與照光條件下以 1000 mV/s 的掃描速率記錄的 CV 圖。循環伏安法是在 0.1 M 的 Na_2SO_4 水溶液 ($\text{pH}=6.8$) 中進行的。

而位在 $1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 的不可逆峰，可歸因於 BiVO_4 光陽極表面 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 的還原反應⁸⁴，對應捕獲光生電子的過程⁸⁰。





由於該過程是不可逆的，一旦有光生載子進入該陷阱態，脫陷阱的過程將會非常緩慢，進而形成載子的複合中心，即 r-SS。



從上面的結果可以發現，i-SS 與 r-SS 的形成原因可分別對應到本體中與表面上 V^{5+} 物質的減少（或 V^{4+} 物質的形成）。因此，為了清楚了解 V^{5+} 物質的還原行為以及鉬摻雜對表面態的影響，我們將電位保持在 2.0 V vs. Ag/AgCl 的高偏壓下，利用 AM 1.5G 模擬太陽光持續照射 120 秒，以充分氧化光陽極上的表面態。之後，立即關閉光源，在黑暗條件下測量 BiVO_4 與 Mo:BiVO_4 光陽極四圈的 CV 圖。如圖 4-13 (a, b, c) 所示，第一圈的 CV 曲線在 0.45 V vs. Ag/AgCl 與 1.0 V vs. Ag/AgCl 的電位下觀察到兩個顯著的陰極峰，分別對應 i-SS 與 r-SS。此外，由於表面態具有電容的放電行為，這些峰的強度在第二圈後顯著地減少，且在後續的第三、四圈保持相等的強度。

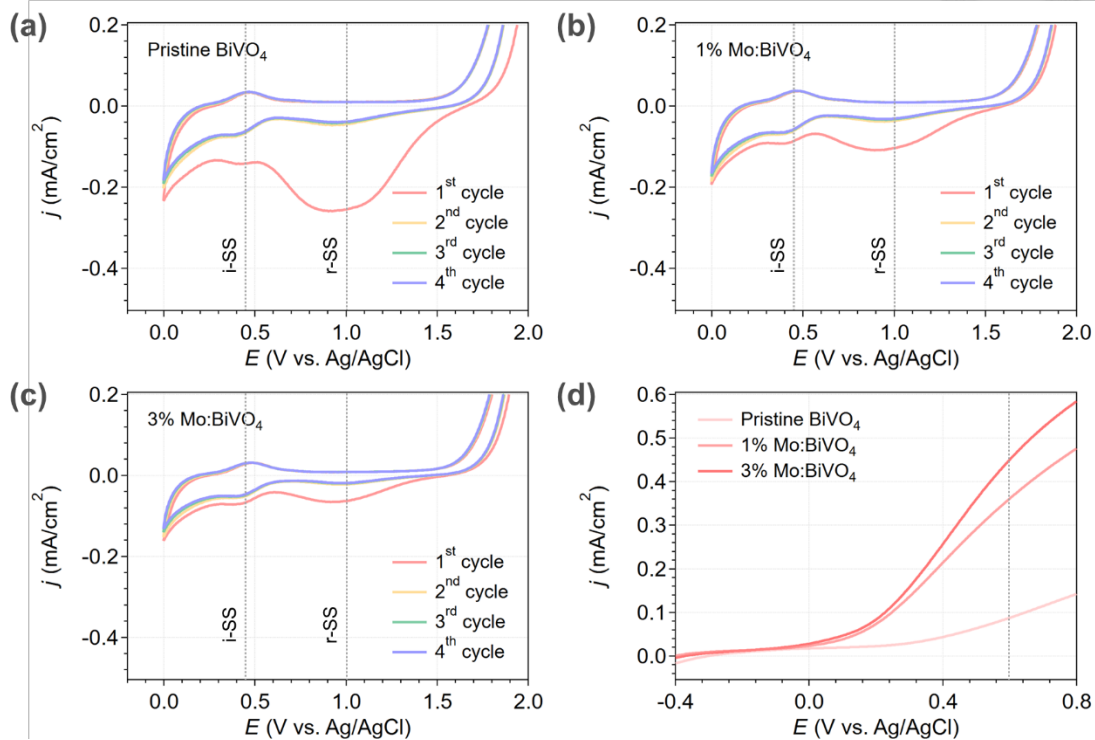


圖 4-13 將工作電極電位保持在 2.0 V vs. Ag/AgCl，並以 AM 1.5G 模擬太陽光照射持續 120 秒後，立即關光在黑暗條件下以 2000 mV/s 的掃描速率記錄 (a) 純 BiVO₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO₄ 光陽極四圈的 CV 圖。循環伏安法是在 0.1 M 的 Na₂SO₄ 水溶液 (pH=6.8) 中進行的。(d) BiVO₄ 與 Mo:BiVO₄ 光陽極在 0.1 M 的 Na₂SO₄ 水溶液中的 LSV 圖。

隨著 Mo 摻雜濃度上升，i-SS 的濃度下降，表明純 BiVO₄ 光陽極表面具有最多的 O_v 物質，與 XPS 擬合的結果 (表 4-1) 相符合。更重要的是，r-SS 濃度在摻雜 Mo 後顯著地被鈍化，表明 Mo:BiVO₄ 光陽極的表面複合被抑制，這同時也是摻雜樣品具有較高的光電催化穩定性的關鍵因素。此外，圖 4-13 顯示了 BiVO₄ 與 Mo:BiVO₄ 光陽極在 0.1 M 的 Na₂SO₄ 水溶液中的線性掃描伏安圖，在 0.6 V vs. Ag/AgCl 的電位下所能產生的光電流密度遵循 3% Mo:BiVO₄ 光陽極 > 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 > 純 BiVO₄ 光陽極的順序。這項結果表明光電催化的性能主要由 r-SS 濃度主

導，而不是 i -SS。

最後，我們在 0.1 M 的 Na_2SO_4 水溶液中量測了 BiVO_4 與 Mo:BiVO_4 光陽極在 0.6 V vs. Ag/AgCl 的光電催化穩定性。圖 4-14 (a) 顯示所有光陽極經過一段時間後會達到穩態光電流 (steady state photocurrent, j_{ss})，並遵循 3% Mo:BiVO_4 光陽極 > 1% Mo:BiVO_4 光陽極 > 純 BiVO_4 光陽極的順序，與圖 4-13 (d) 的 LSV 圖觀察到的一致。此外，從圖 4-14 (a) 獲得了 j_{ss} 與開燈瞬間產生之光電流 (initial photocurrent, j_0) 的比值。 j_{ss}/j_0 值可以用 BiVO_4 光陽極表面電子-電洞的複合行為來解釋，該過程會導致負電流疊加到光電流上⁸⁵。純 BiVO_4 光陽極表現出最低的 j_{ss}/j_0 值，意味著在開光瞬間，光生載子會經歷嚴重的重組過程。相反，1% Mo:BiVO_4 與 3% Mo:BiVO_4 光陽極的 j_{ss}/j_0 值分別達到 66% 與 76%，表明載子的複合過程較為緩慢，與圖 4-13 (a, b, c) 觀察到 r-SS 濃度減少的順序一致。

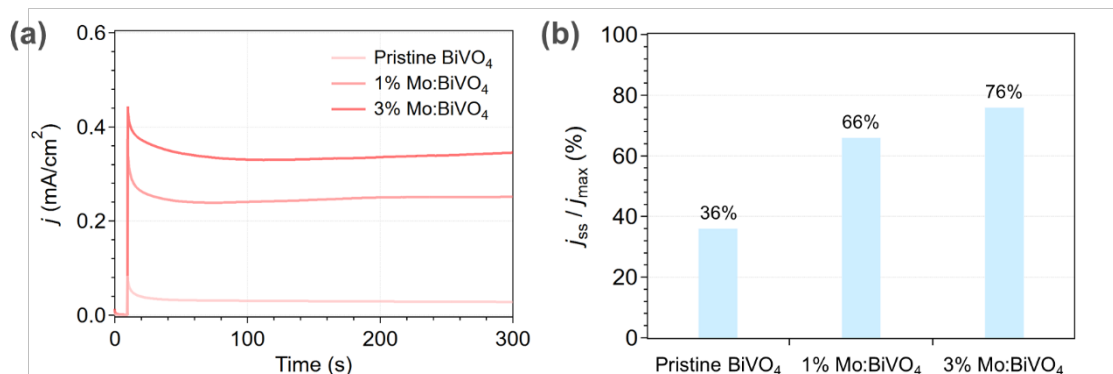


圖 4-14 BiVO_4 與 Mo:BiVO_4 光陽極 (a) 在 300 秒的光電催化下所記錄的 j - t 曲線與 (b) j_{ss}/j_0 值。

4.5.2. 異質表面態

除了 BiVO_4 光陽極的本質表面態可能會影響苯甲醇氧化反應的效率以外，NHS 的再生能力也與光電催化的性能息息相關——因為該反應實際上是由具電化學活性的 $\text{NHS}\cdot$ 所驅動的。我們推測，NHS 在純 BiVO_4 光陽極上可能存在不完全再生的現象，最終導致光電流衰減。而不完全再生通常是兩種原因導致的：一、NHS 被分解，因此無法參與後續的間接氧化；二、NHS 吸附並毒化了電極表面，使得光電流下降。因此，設計了一系列實驗來研究 NHS 在純 BiVO_4 光陽極的電化學行為。圖 4-15 顯示了純 BiVO_4 光陽極在八小時的光電催化苯甲醇氧化反應下所記錄的 j - t 曲線，我們在催化四小時後加入額外的 NHS (0.2 mmol)，觀察到光電流雖急遽上升，但未恢復至與起始相當的值，並在後續四小時內以相似的速率快速衰減，表明即使補充新鮮的 NHS，也無法緩解光電流衰減的問題，排除了 NHS 被分解的可能性。

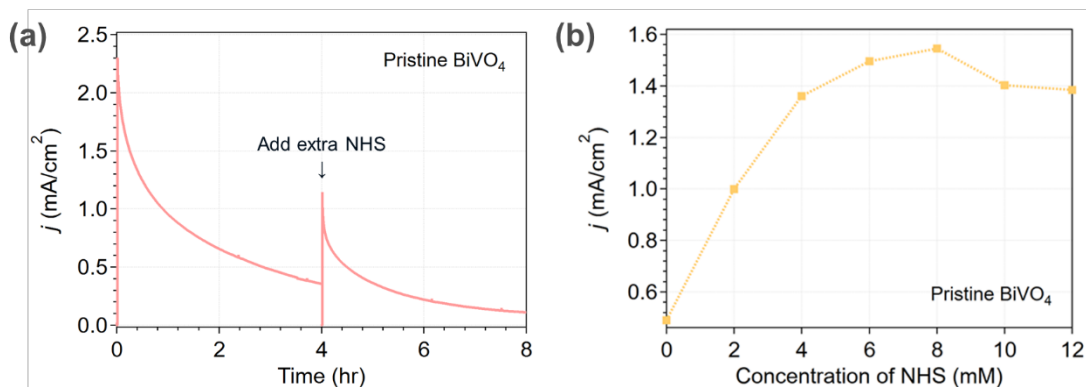


圖 4-15 (a) 純 BiVO_4 光陽極在八小時的光電催化下記錄的 j - t 曲線。在催化四小時後加入額外的 NHS。(b) 加入的 NHS 當量數與光電流密度的關係圖。

為了研究 NHS 濃度對光電流密度的影響，我們將 NHS 分次加入至

含 100 mM 的過氯酸鋰與吡啶的乙腈溶液中。圖 4-15 (b) 清楚地表明隨著 NHS 濃度增加，光電流漸漸地上升並達到峰值。然而，繼續增加 NHS 濃度，光電流反而下降，並保持穩態，這可能是 NHS 吸附在電極表面，佔據了表面的活性位點所導致的。

當我們將介導劑更換為其他常見的電化學催化劑，如 N-羥基鄰苯二甲醯亞胺 (N-hydroxyphthalimide, NHPI) 及 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物 (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)，並以相同的條件執行四小時的光電催化苯甲醇氧化反應。圖 4-16 顯示了純 BiVO_4 光陽極在不同介導劑下所記錄的 j-t 曲線，清楚地表明只有在 NHS 存在的條件下會表現出快速的光電流衰減，側面印證了 NHS 毒化純 BiVO_4 光陽極的行為。

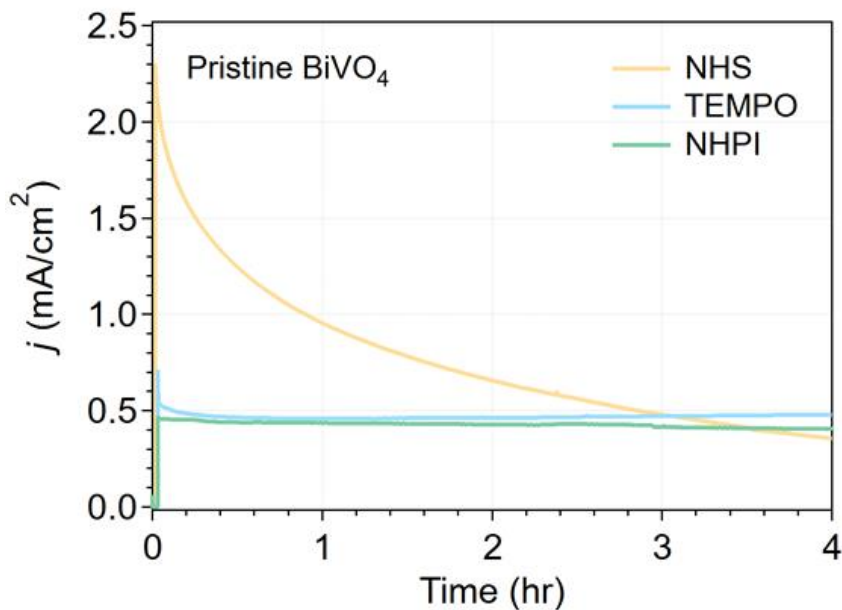


圖 4-16 純 BiVO_4 光陽極在不同介導劑介導的光電催化苯甲醇氧化所記錄的歸一化 j-t 曲線。

基於上述結果，我們初步懷疑 NHS 在催化的過程中，對 BiVO_4 光

陽極可能存在特異性吸附的行為，牽涉的機制如圖 4-17 所示。NHS 被去質子化後形成的 NHS^- ，一部分會吸附在 BiVO_4 光陽極的表面上，使 NHS 無法有效地再生形成 $\text{NHS}\cdot$ ，並驅動苯甲醇氧化反應，最終導致光電流的快速衰減。

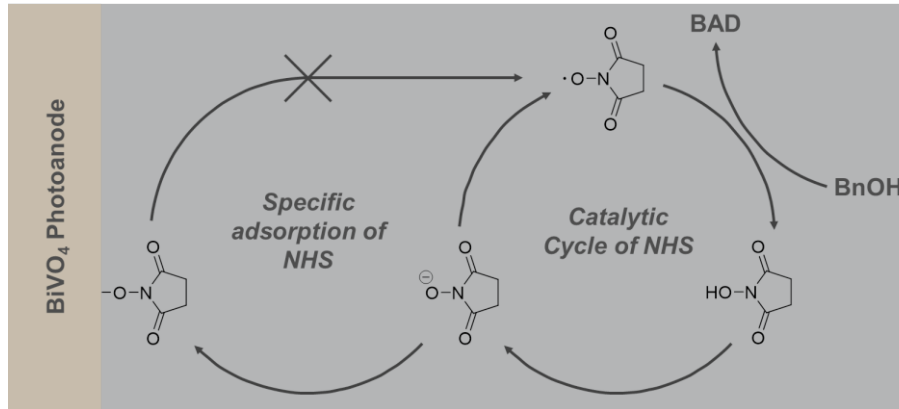


圖 4-17 推測的 NHS 在 BiVO_4 光陽極表面的特異性吸附行為。

前述的結果揭示，NHS 可能存在的吸附行為是導致光電流快速衰減的原因之一。因此，為了清楚了解 NHS 的吸附行為對於光陽極/電解質溶液介面電荷傳輸的影響，我們進行了與圖 4-13 類似的 CV 量測。首先，將電位保持在 1.60 V vs. Ag/AgCl 的高偏壓下，利用 AM 1.5G 模擬太陽光持續照射 120 秒，以充分氧化溶液中的 NHS。之後，立即關閉光源，在黑暗條件下測量 BiVO_4 與 $\text{Mo}:\text{BiVO}_4$ 光陽極四圈的 CV 圖。如圖 4-18 (a, b, c) 所示，第一圈的 CV 曲線在 0.72 V vs. Ag/AgCl 的電位下觀察到不可逆的陰極峰，且該峰並不隸屬於任何本質表面態 (i-SS 或 r-SS)，這表明該現象是由溶液中其他物質引起的介面電荷傳輸異常，而非 BiVO_4 光陽極本身。有鑑於先前對 NHS 毒化 BiVO_4 光陽極表面的猜測，我們暫時先將觀察到的陰極峰定義為與 NHS 吸附行為相關的異質表面態，即 e-SS。此外，由於 e-SS 同樣具有電容的放電行為，該峰的強度在

第二圈後顯著地減少，且在後續的第三、四圈保持相等的強度。這項結果表明，e-SS 具有捕獲光生載子的作用，並且由於其不可逆的性質，因此將會充當載子的複合中心。

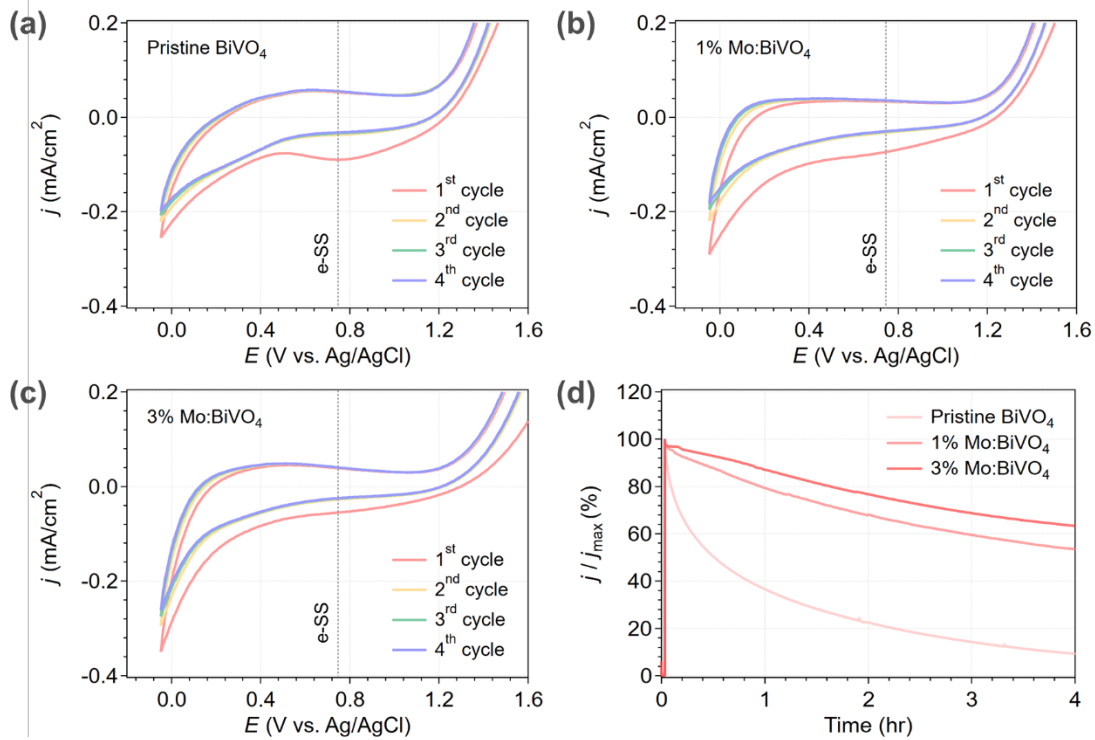


圖 4-18 將工作電極電位保持在 1.60 V vs. Ag/AgCl，並以 AM 1.5G 模擬太陽光照射持續 120 秒後，立即關光在黑暗條件下以 2500 mV/s 的掃描速率記錄 (a) 純 BiVO₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO₄ 光陽極四圈的 CV 圖。循環伏安法是在 NHS 介導苯甲醇氧化反應的條件下 (圖 4-1) 進行的。(d) BiVO₄ 光陽極在連續四小時的光電催化苯甲醇氧化所記錄的歸一化 j-t 曲線。

有趣的是，純 BiVO₄ 光陽極表現出最高濃度的 e-SS，清楚地表明 NHS 對其具有最強烈的吸附行為。而隨著 Mo 摻雜濃度上升，e-SS 的濃度隨之下降。圖 4-18 (d) 顯示了純 BiVO₄ 與 Mo:BiVO₄ 光陽極在連續四小時的光電催化苯甲醇氧化所記錄的歸一化 j-t 曲線，其穩定性遵循 3%

Mo:BiVO₄ 光陽極 > 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 > 純 BiVO₄ 光陽極的順序，與 e-SS 濃度下降趨勢相同，說明 Mo 摻雜可以有效抑制 NHS 在電極表面吸附的能力，進而提升光電催化的穩定性。

綜合上述結果，我們推測 NHS 在催化的過程中，對 BiVO₄ 光陽極存在特异性吸附的行為，毒化光陽極表面，進而形成 e-SS。其中，e-SS 作為載子複合的中心，將會導致光電流的快速衰減。圖 4-19 描繪了 e-SS 的機制與 Mo 摻雜對於 e-SS 濃度的影響。在純 BiVO₄ 光陽極中，NHS 對其具強烈吸附行為，產生高濃度的 e-SS，導致載子在表面發生大量複合。而隨著 Mo 摻雜後，NHS 更傾向於進入催化循環，而不是吸附在電極表面，因此 e-SS 的濃度受到抑制，表面複合的速率下降，進而提升光電流的穩定性。

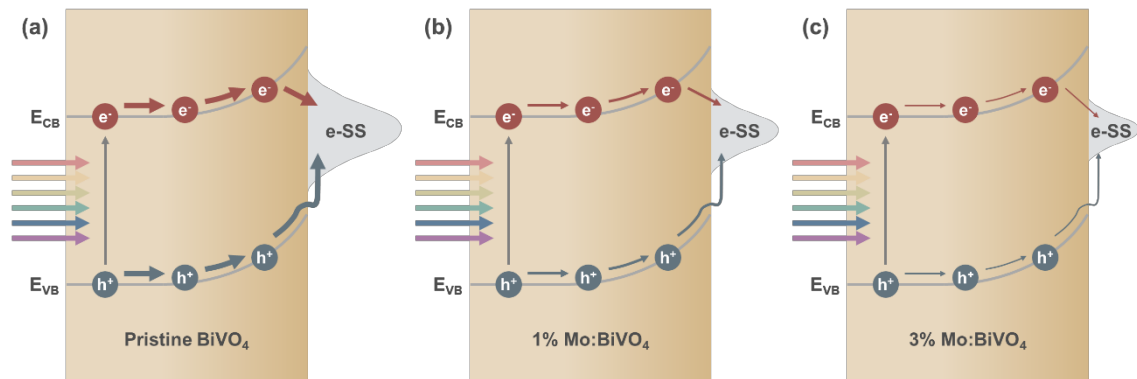


圖 4-19 推測的 e-SS 機制與 Mo 摻雜對其影響之示意圖 (a) 純 BiVO₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO₄ 光陽極。以箭頭的粗細程度定性地表示載子複合的數量。

4.6. 電化學阻抗譜的研究

為了研究 BiVO₄ 光陽極表面和電解質溶液之間的電荷轉移過程，我們在光電催化苯甲醇條件下（圖 4-1）每 20 分鐘量測一次系統的電化學阻抗。圖 4-20 (a, b, c) 分別顯示了純 BiVO₄ 光陽極、1% Mo:BiVO₄ 光陽極與 3% Mo:BiVO₄ 光陽極的奈奎斯特圖，曲線的半圓直徑代表電極表面之電化學反應的電荷轉移電阻（charge transfer resistance, R_{ct}）。

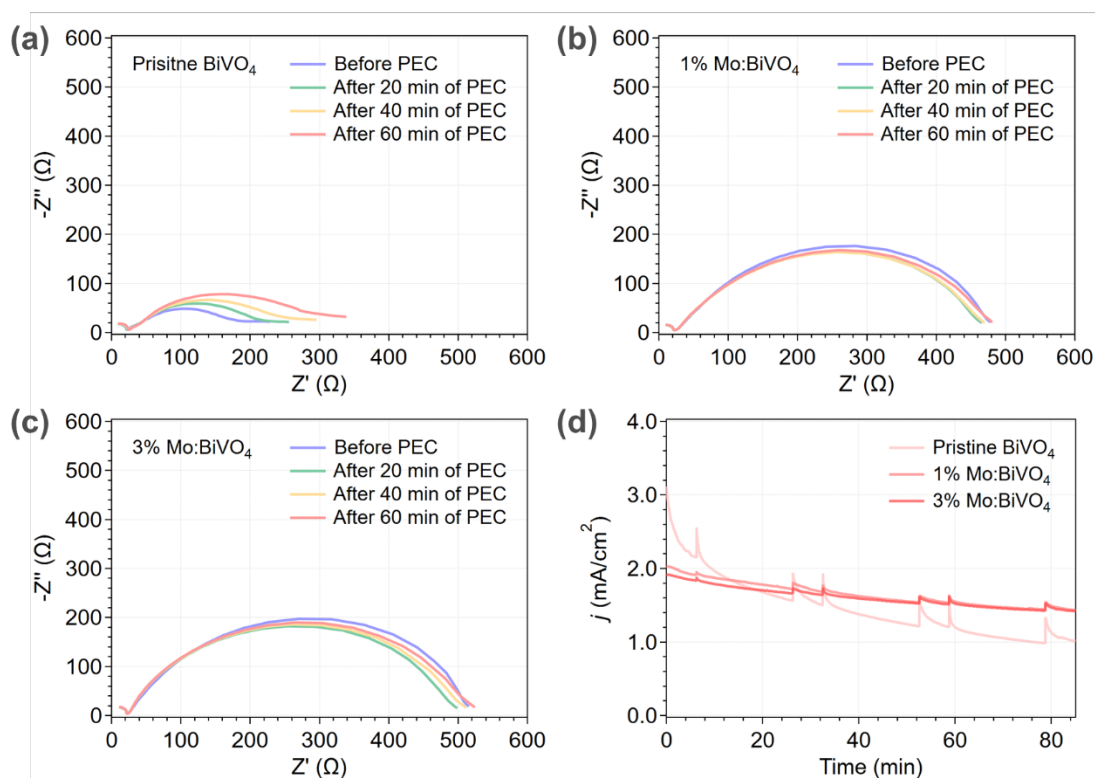


圖 4-20 (a) 純 BiVO₄ 光陽極 (b) 1% Mo:BiVO₄ 光陽極 (c) 3% Mo:BiVO₄ 光陽極在光照條件下驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化反應之奈奎斯特圖。施加偏壓為 0.8 V vs. Ag/AgCl，交流振幅為 25 mV，頻率範圍為 0.5-1,000,000 Hz。(d) 量測阻抗圖譜時所記錄的 j-t 曲線。

其中，圖 4-20 (a) 表明純 BiVO₄ 光陽極的 R_{ct} 會隨著催化時間逐漸擴大，意味著電荷轉移過程逐漸變得困難，這種現象的來源可能與 BiVO₄ 光陽極在 4.3.節討論的本質表面態與異質表面態有關。相比之下，圖 4-20 (b, c) 清楚地顯示在 Mo 摻雜後，R_{ct} 隨著時間未有顯著改變，這進一步支持了 Mo 摻雜對 BiVO₄ 光陽極性能提升的結論。

需要額外說明的一點是，在圖 4-20 (d) 可以發現，純 BiVO₄ 光陽極在進行催化約 30 分鐘後，其光電流值始低於 Mo:BiVO₄ 光陽極。然而，純 BiVO₄ 光陽極奈奎斯特圖中的半圓直徑（對應到 R_{ct}），在整個量測電化學阻抗的過程中，均小於 Mo:BiVO₄ 光陽極。這種矛盾的現象可能是來自於電化學阻抗和 j-t 曲線測量的條件。雖然兩者都是在同一樣品上進行量測，但電化學阻抗是在一個小的交流電壓擾動下進行的，這可能導致量測過程無法顯現出純 BiVO₄ 光陽極隨著時間增加而逐漸惡化的光電催化性能。這種情況在電化學測量中並不罕見，尤其是在涉及複雜反應的介面現象時。

4.7. 開路電壓的量測



為了研究純 BiVO_4 與 Mo:BiVO_4 光陽極複合行為，我們執行了開路電壓(open circuit, V_{oc})的量測。圖 4-21 清楚地顯示純 BiVO_4 與 Mo:BiVO_4 光陽極在暗—光—暗條件下的開路電壓變化。

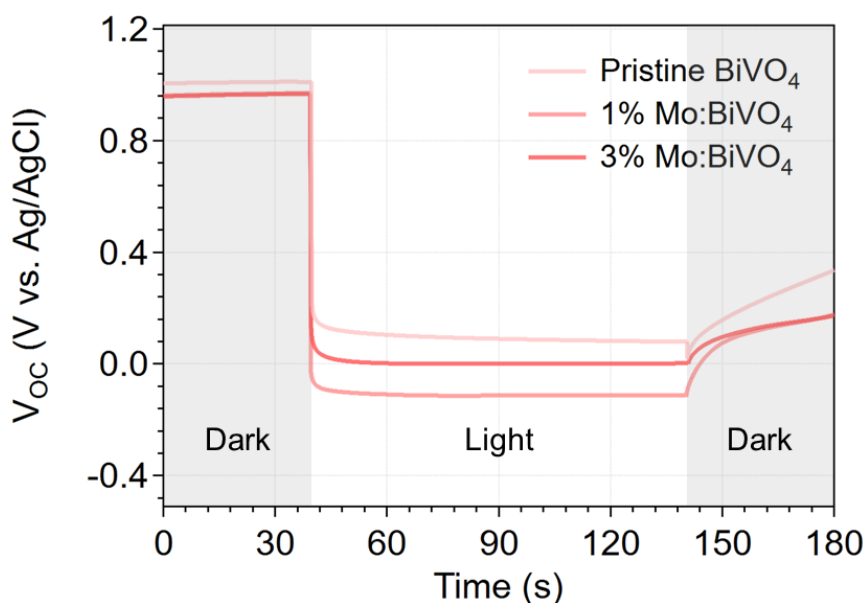


圖 4-21 BiVO_4 光陽極在黑暗與照光條件下開路電壓與時間的關係圖。

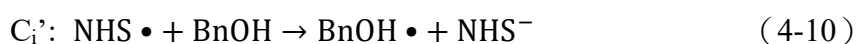
在 40 秒開光的瞬間，所有光陽極均表現出 V_{oc} 的急遽下降，並且在短時間內達到穩態。這種行為可以歸因於光激發後大量光生電子的累積，並與載子複合等耗散過程達到平衡⁸⁶。當在 140 秒照明停止後，耗散過程佔據主導地位，導致 V_{oc} 上升，並且上升的速率遵循純 BiVO_4 光陽極 $>$ 1% Mo:BiVO_4 光陽極 $>$ 3% Mo:BiVO_4 光陽極的順序。此外，僅有純 BiVO_4 光陽極在關燈瞬間表現出尖銳的突起曲線。眾所周知，這種現象歸因於光陽極表面存在大量缺陷位點，使關燈後大量的光生載子在極短的時間內發生複合，從而在計時電位圖中表現出尖峰⁸⁷。綜合上述結果，

Mo 摻雜確實有助於抑制 BiVO_4 光陽極表面的載子複合現象，進而提高電荷分離能力。



4.8. 反應機構

為了研究以 NHS 介導的苯甲醇氧化之反應機構，我們在純 BiVO₄ 光陽極的系統下進行了不同掃描速率的 CV 實驗。圖 4-22 顯示，隨著掃描速率的下降，該化學反應的 CV 曲線中，陽極掃描曲線與陰極掃描曲線逐漸趨於重疊，這是 E_rC_i' 反應的典型特徵⁹¹，我們可以利用下列的化學反應式描述之。



CV 曲線的變化來自於在較快的掃描速率時，如圖 4-22 (a, b)，由 E_r 反應的擴散控制主導，因此可以明顯地觀察到一組隸屬於 NHS 的氧化還原峰；而在較慢的掃描速率時，如圖 4-22 (c, d)，由 C_i' 反應的動力控制主導，這導致 NHS• 有足夠的時間被苯甲醇消耗，因此觀察不到與 NHS• 相關的還原峰，導致其陽極掃描曲線與陰極掃描曲線發生重疊。這項開創性的結果清楚地表明，對於 NHS 存在的條件之下，反應確實是先透過 BiVO₄ 光陽極提供的電洞將 NHS⁻ 氧化為 NHS•，再透過 NHS• 間接地將苯甲醇氧化為苯甲醛。

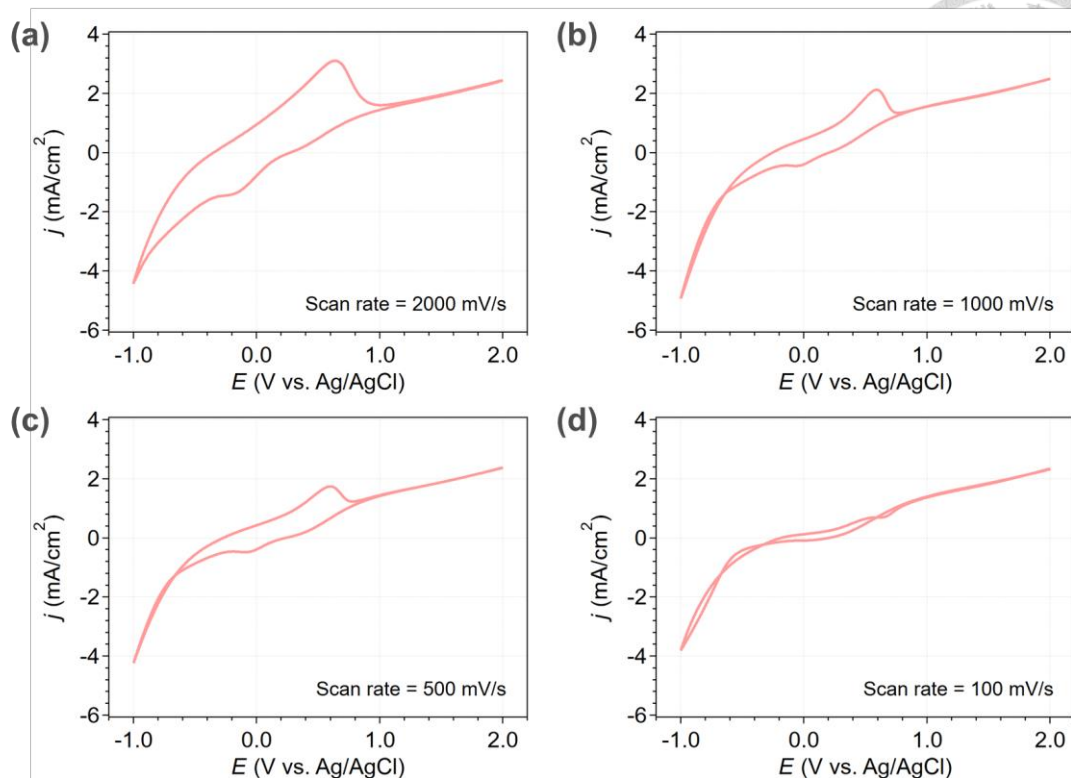


圖 4-22 以純 BiVO_4 光陽極驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化反應在掃描速率為 (a) 2000 mV/s (b) 1000 mV/s (c) 500 mV/s (d) 100 mV/s 的 CV 曲線。

根據所有的研究成果，提出了利用 BiVO_4 光陽極驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化反應之反應機構(圖 4-23)。首先， BiVO_4 光陽極在 AM 1.5G 模擬太陽光的照射下，形成電子-電洞對。其中，激發電子往背接觸層傳導出光陽極，經外電路流至白金片對電極進行還原反應並生成氫氣。同時，吡啶將 NHS 去質子化後形成 NHS^- ，其中一部分的 NHS^- 吸附在電極表面，形成異質表面態；另一部份的 NHS^- 則被光陽極提供的電洞氧化為 $\text{NHS}\cdot$ 。這些 $\text{NHS}\cdot$ 再藉由氧化苯甲醇至苯甲醇自由基的過程，回復成初始形式之 NHS，形成催化循環。最後，苯甲醇自由基再被另一個 $\text{NHS}\cdot$ 分子氧化，生成苯甲醛。

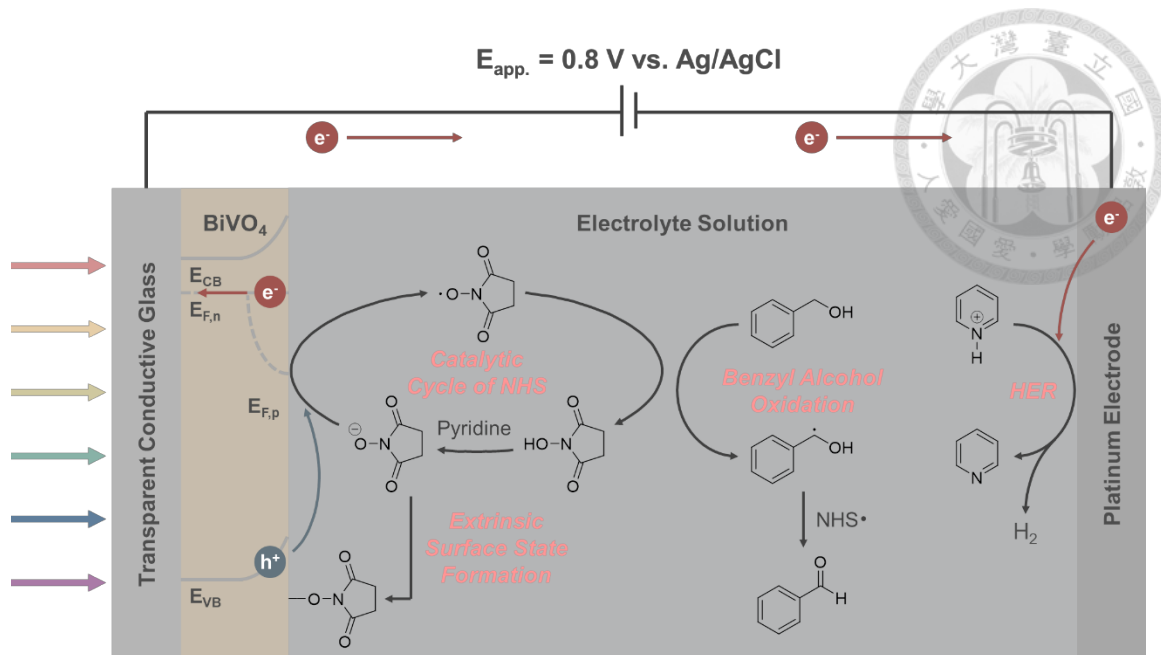


圖 4-23 BiVO₄ 光陽極驅動 NHS 介導的苯甲醇氧化之反應機構。

4.9. 光電轉換效率



最後，在光電催化的系統中，吸收光源所帶來的節能效果是最令人感興趣的結果之一。因此，我們測量了黑暗與照光條件下苯甲醇氧化的線性掃描伏安圖。圖 4-24 清楚地表明在黑暗與照光條件下， NHS^- 被氧化為 $\text{NHS}\cdot$ 發生的電位分別為 2.16 V vs. Ag/AgCl 與 0.80 V vs. Ag/AgCl，並且在後續添加苯甲醇後皆能達到約 2.36 mA/cm^2 的（光）電流密度。該項結果表明，由於 BiVO_4 光陽極的光吸收效應，在照光條件下所需施加的偏壓減少了 1.36 V，相當於節能 63%。

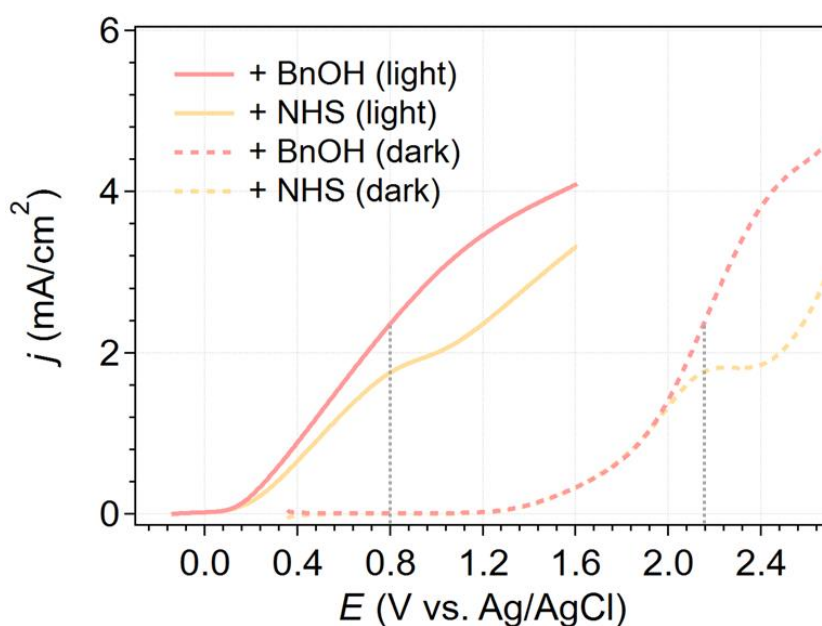


圖 4-24 純 BiVO_4 光陽極驅動的 NHS 介導苯甲醇氧化反應在黑暗與照光條件下的 LSV 圖。

除此之外，我們也計算了外加偏壓光電轉換效率 (applied bias photon-to-current efficiency, ABPE)。我們參考了 Sammis 與 Berlinguette 研究團

隊的做法²²，將 2.16 V vs. Ag/AgCl 定義為 NHS 在 BiVO₄ 光陽極上的偽標準氧化電位，並利用方程式 4-11 計算光電催化系統的 ABPE。

$$ABPE(\%) = \frac{j_{ph}(E_{NHS} - E_{app.})}{P_{in}} \quad (4-11)$$

其中， j_{ph} 為反應所產生之光電流密度 ($\sim 2.36 \text{ mA/cm}^2$)； E_{NHS} 為 NHS 在 BiVO₄ 光陽極上的偽標準氧化電位，即 2.16 V vs. Ag/AgCl； $E_{app.}$ 為提供的外加偏壓，在我們的條件下為 0.80 V vs. Ag/AgCl； P_{in} 對應到 AM 1.5G 模擬太陽光的照明功率，即 100 mW/cm^2 。透過計算，我們的 BiVO₄ 光陽極 ABPE 為 3.2%，高於多數水氧化反應相關文獻的 BiVO₄ 光陽極⁸⁸⁻⁹⁰。這項結果表明，在有機相系統中，BiVO₄ 光陽極能以比水相系統更高的能源效率生成更高價值的目標產物，凸顯了其作為光驅動有機分子轉化之半導體材料的潛力。

第五章 結論



總之，我們深入研究了 BiVO_4 光陽極在乙腈中，以 N-羥基琥珀醯亞胺 (NHS) 作為氧化還原介導劑，間接氧化苯甲醇為苯甲醛的光電性能。我們的研究揭示，純 BiVO_4 光陽極的光電化學轉換速率受限的主要原因有二：其一是 BiVO_4 光陽極 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 的表面反應形成的本質表面態 r-SS；其二是 NHS 在 BiVO_4 光陽極表面的特異性吸附行為所產生的異質表面態 e-SS。這些有害表面態在光陽極表面充當載子的複合中心，影響半導體/電解質介面的電荷傳輸，導致光電催化性能下降。透過引入鉬摻雜，我們成功調節了表面態的密度，取得了 $18.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 的高產率與接近 100% 的法拉第效率。最後，我們運用簡單的電化學方法證實了 NHS 介導苯甲醇氧化的反應機制。儘管提高苯甲醛產率仍是未來的挑戰，但這些深入的理解有助於設計太陽能驅動的有機分子轉化或有機合成反應。

參考文獻



- (1) Barber, J. Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 185-196.
- (2) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37-38.
- (3) Strümpel, C.; McCann, M.; Beaucarne, G.; Arkhipov, V.; Slaoui, A.; Svrcek, V.; del Cañizo, C.; Tobias, I. Modifying the Solar Spectrum to Enhance Silicon Solar Cell Efficiency—An Overview of Available Materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (4), 238-249.
- (4) Walsh, A.; Yan, Y.; Huda, M. N.; Al-Jassim, M. M.; Wei, S. H. Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (3), 547-551.
- (5) Song, J. J.; Wei, C.; Huang, Z. F.; Liu, C. T.; Zeng, L.; Wang, X.; Xu, Z. C. J. A Review on Fundamentals for Designing Oxygen Evolution Electrocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (7), 2196-2214.
- (6) Berglund, S. P.; Flaherty, D. W.; Hahn, N. T.; Bard, A. J.; Mullins, C. B. Photoelectrochemical Oxidation of Water Using Nanostructured BiVO₄ Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (9), 3794-3802.
- (7) Rahman, G.; Joo, O. S. Photoelectrochemical Water Splitting at Nanostructured α -Fe₂O₃ Electrodes. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37* (19), 13989-13997.
- (8) Zhang, M. L.; Luo, W. J.; Li, Z. S.; Yu, T.; Zou, Z. G. Improved Photoelectrochemical Responses of Si And Ti Codoped α -Fe₂O₃ Photoanode Films. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (4), 3.
- (9) Abdi, F. F.; Firet, N.; van de Krol, R. Efficient BiVO₄ Thin Film Photoanodes

Modified with Cobalt Phosphate Catalyst and W-doping. *ChemCatChem* **2013**, *5* (2), 490-496.

(10) Luo, W. J.; Wang, J. J.; Zhao, X.; Zhao, Z. Y.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Formation Energy and Photoelectrochemical Properties of BiVO₄ After Doping At Bi³⁺ Or V⁵⁺ Sites With Higher Valence Metal Ions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (3), 1006-1013.

(11) Cao, D. P.; Luo, W. J.; Feng, J. Y.; Zhao, X.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Cathodic Shift of Onset Potential for Water Oxidation on a Ti⁴⁺ Doped Fe₂O₃ Photoanode by Suppressing the Back Reaction. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (2), 752-759.

(12) Gao, C. M.; Wei, T.; Zhang, Y. Y.; Song, X. H.; Huan, Y.; Liu, H.; Zhao, M. W.; Yu, J. H.; Chen, X. D. A Photoresponsive Rutile TiO₂ Heterojunction with Enhanced Electron-Hole Separation for High-Performance Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (8), 6.

(13) Ye, K. H.; Li, H. B.; Huang, D.; Xiao, S.; Qiu, W. T.; Li, M. Y.; Hu, Y. W.; Mai, W. J.; Ji, H. B.; Yang, S. H. Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting by Combining Work Function Tuning and Heterojunction Engineering. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 9.

(14) Chai, H.; Gao, L. L.; Wang, P.; Li, F.; Hu, G. W.; Jin, J. In₂S₃/F-Fe₂O₃ Type-II Heterojunction Bonded by Interfacial S-O for Enhanced Charge Separation and Transport in Photoelectrochemical Water Oxidation. *Appl. Catal., B* **2022**, *305*, 10.

(15) Wang, D. E.; Li, R. G.; Zhu, J.; Shi, J. Y.; Han, J. F.; Zong, X.; Li, C. Photocatalytic Water Oxidation on BiVO₄ with the Electrocatalyst as an Oxidation Cocatalyst: Essential Relations between Electrocatalyst and Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (8), 5082-5089.

(16) Li, M. X.; Luo, W. J.; Cao, D. P.; Zhao, X.; Li, Z. S.; Yu, T.; Zou, Z. G. A Cocatalyst-Loaded Ta₃N₅ Photoanode with a High Solar Photocurrent for Water Splitting upon Facile Removal of the Surface Layer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (42), 11016-

11020.

(17) Kim, T. W.; Choi, K. S. Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. *Science* **2014**, *343* (6174), 990-994.

(18) Tsyganok, A.; Klotz, D.; Malviya, K. D.; Rothschild, A.; Grave, D. A. Different Roles of Fe_{1-x}Ni_xOOH Cocatalyst on Hematite (α -Fe₂O₃) Photoanodes with Different Dopants. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 2754-2759.

(19) Hisatomi, T.; Le Formal, F.; Cornuz, M.; Brillet, J.; Tétreault, N.; Sivula, K.; Grätzel, M. Cathodic Shift in Onset Potential of Solar Oxygen Evolution on Hematite by 13-Group Oxide Overlayers. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (7), 2512-2515.

(20) Le Formal, F.; Tétreault, N.; Cornuz, M.; Moehl, T.; Grätzel, M.; Sivula, K. Passivating Surface States on Water Splitting Hematite Photoanodes with Alumina Overlayers. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (4), 737-743.

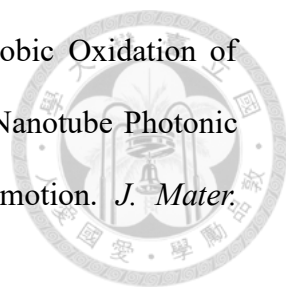
(21) Zhang, Y.; Zhang, X. T.; Wang, D.; Wan, F. X.; Liu, Y. C. Protecting Hydrogenation-Generated Oxygen Vacancies in BiVO₄ Photoanode for Enhanced Water Oxidation with Conformal Ultrathin Amorphous TiO₂ Layer. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *403*, 389-395.

(22) Li, T. F.; Kasahara, T.; He, J. F.; Dettelbach, K. E.; Sammis, G. M.; Berlinguette, C. P. Photoelectrochemical Oxidation of Organic Substrates in Organic Media. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 5.

(23) Tateno, H.; Miseki, Y.; Sayama, K. Photoelectrochemical Oxidation of Benzylic Alcohol Derivatives on BiVO₄/WO₃ Under Visible Light Irradiation. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (12), 3283-3287.

(24) Zhang, L.; Liardet, L.; Luo, J. S.; Ren, D.; Grätzel, M.; Hu, X. L. Photoelectrocatalytic Arene C-H Amination. *Nat. Catal.* **2019**, *2* (4), 366-373.

(25) Reid, L. M.; Li, T. F.; Cao, Y.; Berlinguette, C. P. Organic Chemistry at Anodes and Photoanodes. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2* (9), 1905-1927.

- 
- (26) Wu, Z.; Wang, J.; Zhou, Z.; Zhao, G. Highly Selective Aerobic Oxidation of Biomass Alcohol to Benzaldehyde by an In Situ Doped Au/TiO₂ Nanotube Photonic Crystal Photoanode for Simultaneous Hydrogen Production Promotion. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 12407-12415, 10.1039/C7TA03252H.
- (27) Gong, M.; Huang, M. M.; Li, Y. B.; Zhang, J. Y.; Kim, J. K.; Kim, J. S.; Wu, Y. J. Harnessing Visible-Light Energy for Unbiased Organic Photoelectrocatalysis: Synthesis of *N*-Bearing Fused Rings. *Green Chem.* **2022**, *24* (2), 837-845.
- (28) Wang, J.-H.; Li, X.-B.; Li, J.; Lei, T.; Wu, H.-L.; Nan, X.-L.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. Photoelectrochemical Cell for P–H/C–H Cross-Coupling with Hydrogen Evolution. *ChemComm* **2019**, *55* (70), 10376-10379, 10.1039/C9CC05375A.
- (29) Kudo, A.; Ueda, K.; Kato, H.; Mikami, I. Photocatalytic O₂ Evolution under Visible Light Irradiation on BiVO₄ in Aqueous AgNO₃ Solution. *Catal. Letters* **1998**, *53* (3-4), 229-230.
- (30) Tokunaga, S.; Kato, H.; Kudo, A. Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (12), 4624-4628.
- (31) Noor, M.; Mamun, M. A. A.; Matin, M. A.; Islam, M. F.; Haque, S.; Rahman, F.; Hossain, M. N.; Hakim, M. A. Effect of pH Variation on Structural, Optical and Shape Morphology of BiVO₄ Photocatalysts. In *10th ICECE*, 20-22 Dec. 2018, 2018; pp 81-84.
- (32) Galembeck, A.; Alves, O. L. BiVO₄ Thin Film Preparation by Metalorganic Decomposition. *Thin Solid Films* **2000**, *365* (1), 90-93.
- (33) Zhong, D. K.; Choi, S.; Gamelin, D. R. Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by "Co-Pi" Catalyst-Modified W:BiVO₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (45), 18370-18377.
- (34) Abdi, F. F.; van de Krol, R. Nature and Light Dependence of Bulk Recombination

- in Co-Pi-Catalyzed BiVO₄ Photoanodes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (17), 9398-9404.
- (35) Li, H. B.; Liu, G. C.; Duan, X. C. Monoclinic BiVO₄ with Regular Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115* (1), 9-13.
- (36) Xi, G. C.; Ye, J. H. Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoplates with Exposed {001} Facets and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Properties. *ChemComm* **2010**, *46* (11), 1893-1895.
- (37) Obregón, S.; Caballero, A.; Colón, G. Hydrothermal Synthesis of BiVO₄: Structural and Morphological Influence on the Photocatalytic Activity. *Appl. Catal., B* **2012**, *117*, 59-66.
- (38) Dall'Antonia, L. H.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Timmaji, H.; Myung, N.; Rajeshwar, K. Electrosynthesis of Bismuth Vanadate Photoelectrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13* (5), D29-D32.
- (39) Myung, N.; Ham, S.; Choi, S.; Chae, Y.; Kim, W. G.; Jeon, Y. J.; Paeng, K. J.; Chanmanee, W.; de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K. Tailoring Interfaces for Electrochemical Synthesis of Semiconductor Films: BiVO₄, Bi₂O₃, or Composites. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7793-7800.
- (40) Seabold, J. A.; Choi, K. S. Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (4), 2186-2192.
- (41) Dunkle, S. S.; Helmich, R. J.; Suslick, K. S. BiVO₄ as a Visible-Light Photocatalyst Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 11980-11983.
- (42) Li, M. T.; Zhao, L. A.; Guo, L. J. Preparation and Photoelectrochemical Study of BiVO₄ Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2010**, *35* (13), 7127-7133, ; Proceedings Paper.
- (43) Liu, X.; Liu, Y.; Su, J. Z.; Li, M. T.; Guo, L. J. Facile Preparation of BiVO₄

Nanoparticle Film by Electrostatic Spray Pyrolysis for Photoelectrochemical Water Splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (38), 12964-12972.

(44) Ren, Y.; Zhao, G.; Chen, Y. Fabrication of Textured SnO₂: F Thin Films by Spray Pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258* (2), 914-918.

(45) Kim, C.-Y.; Riu, D.-H. Raman Scattering, Electrical and Optical Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films with (200) and (301) Preferred Orientation. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148* (3), 810-817.

(46) Barakat, M. A.; Shaban, M.; El Sayed, A. M. Structural, Ultrasonic and Spectroscopic Studies of Tin Oxide Thin Films; Effect of Ir and (Ni, Ir) Double Doping. *Mater. Res. Express* **2018**, *5* (6), 066407.

(47) Wang, J.; Lu, C.; Liu, X.; Wang, Y.; Zhu, Z.; Meng, D. Synthesis of Tin Oxide (SnO & SnO₂) Micro/Nanostructures with Novel Distribution Characteristic and Superior Photocatalytic Performance. *Mater. Des.* **2017**, *115*, 103-111.

(48) Patil, P.; Kavar, R.; Seth, T.; Amalnerkar, D.; Chigare, P. Effect of Substrate Temperature on Structural, Electrical and Optical Properties of Sprayed Tin Oxide (SnO₂) Thin Films. *Ceram. Int.* **2003**, *29* (7), 725-734.

(49) Kaur, J.; Shah, J.; Kotnala, R.; Verma, K. C. Raman Spectra, Photoluminescence and Ferromagnetism of Pure, Co and Fe Doped SnO₂ Nanoparticles. *Ceram. Int.* **2012**, *38* (7), 5563-5570.

(50) El Akkad, F.; Paulose, T. A. Optical Transitions and Point Defects in F: SnO₂ Films: Effect of Annealing. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *295*, 8-17.

(51) He, Y. J.; Zhang, H. P.; Wang, Z. Y.; Zheng, Z. K.; Wang, P.; Liu, Y. Y.; Cheng, H. F.; Zhang, X. Y.; Da, Y.; Huang, B. B. Photoelectrochemical Oxidation of Amines to Imines and Production of Hydrogen through Mo-Doped BiVO₄ Photoanode. *ACS Omega* **2022**, *7* (15), 12816-12824.

(52) Cesar, I.; Kay, A.; Gonzalez Martinez, J. A.; Grätzel, M. Translucent Thin Film



Fe₂O₃ Photoanodes for Efficient Water Splitting by Sunlight: Nanostructure-Directing Effect of Si-Doping. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (14), 4582-4583.

(53) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (43), 10639-10649.

(54) Rettie, A. J.; Lee, H. C.; Marshall, L. G.; Lin, J.-F.; Capan, C.; Lindemuth, J.; McCloy, J. S.; Zhou, J.; Bard, A. J.; Mullins, C. B. Combined Charge Carrier Transport and Photoelectrochemical Characterization of BiVO₄ Single Crystals: Intrinsic Behavior of a Complex Metal Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (30), 11389-11396.

(55) Li, L.; Yang, X.; Lei, Y.; Yu, H.; Yang, Z.; Zheng, Z.; Wang, D. Ultrathin Fe-NiO Nanosheets as Catalytic Charge Reservoirs for a Planar Mo-Doped BiVO₄ Photoanode. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (47), 8860-8870.

(56) Zhou, D.; Qu, W.; Randall, C.; Pang, L.; Wang, H.; Wu, X.; Guo, J.; Zhang, G.; Shui, L.; Wang, Q. Ferroelastic Phase Transition Compositional Dependence for Solid-Solution [(Li_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_{1-x}][Mo_xV_{1-x}]O₄ Scheelite-Structured Microwave Dielectric Ceramics. *Acta Mater.* **2011**, *59* (4), 1502-1509.

(57) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E.; Eckert, H.; Jefferson, D. A. Vanadium (V) Environments in Bismuth Vanadates: A Structural Investigation Using Raman Spectroscopy and Solid State 51V NMR. *J. Solid State Chem.* **1991**, *90* (2), 194-210.

(58) Wang, G.-L.; Shan, L.-W.; Wu, Z.; Dong, L.-M. Enhanced Photocatalytic Properties of Molybdenum-Doped BiVO₄ Prepared by Sol-Gel Method. *Rare Met.* **2017**, *36*, 129-133.

(59) Huang, M.; Bian, J.; Xiong, W.; Huang, C.; Zhang, R. Low-Dimensional Mo:BiVO₄ Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Activity. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (8), 3602-3609.

(60) Xie, R.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, B.; Zhang, X.; Song, M.; Ma, Y. Facile and Ligand-

Free Synthesis, Phase Transformation, Structures and Phase-Dependent Optical Properties of BiVO₄ Nanocrystals. *J. Alloys Compd.* **2018**, *765*, 405-411.

(61) Petruleviciene, M.; Savickaja, I.; Juodkazyte, J.; Grinciene, G.; Ramanavicius, A. Investigation of BiVO₄-Based Advanced Oxidation System for Decomposition of Organic Compounds and Production of Reactive Sulfate Species. *Sci. Total Environ.* **2023**, *875*, 162574.

(62) Wang, S.; He, T.; Yun, J. H.; Hu, Y.; Xiao, M.; Du, A.; Wang, L. New Iron-Cobalt Oxide Catalysts Promoting BiVO₄ Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (34), 1802685.

(63) Wang, W.; Strohbeen, P. J.; Lee, D.; Zhou, C.; Kawasaki, J. K.; Choi, K.-S.; Liu, M.; Galli, G. The Role of Surface Oxygen Vacancies in BiVO₄. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (7), 2899-2909.

(64) Selim, S.; Pastor, E.; Garcia-Tecedor, M.; Morris, M. R.; Francas, L.; Sachs, M.; Moss, B.; Corby, S.; Mesa, C. A.; Gimenez, S. Impact of Oxygen Vacancy Occupancy on Charge Carrier Dynamics in BiVO₄ Photoanodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (47), 18791-18798.

(65) Hu, J.; Zhao, X.; Chen, W.; Su, H. B.; Chen, Z. Theoretical Insight into the Mechanism of Photoelectrochemical Oxygen Evolution Reaction on BiVO₄ Anode with Oxygen Vacancy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (34), 18702-18709.

(66) Li, J.; Guo, L.; Lei, N.; Song, Q.; Liang, Z. Metallic Bi Nanocrystal-Modified Defective BiVO₄ Photoanodes with Exposed (040) Facets for Photoelectrochemical Water Splitting. *ChemElectroChem* **2017**, *4* (11), 2852-2861.

(67) Cooper, J. K.; Gul, S.; Toma, F. M.; Chen, L.; Glans, P.-A.; Guo, J.; Ager, J. W.; Yano, J.; Sharp, I. D. Electronic Structure of Monoclinic BiVO₄. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (18), 5365-5373.

(68) Biesinger, M. C.; Lau, L. W.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface

Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257 (3), 887-898.

(69) Yalavarthi, R.; Zbořil, R.; Schmuki, P.; Naldoni, A.; Kment, Š. Elucidating the Role of Surface States of BiVO₄ with Mo Doping and a CoOOH Co-Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting. *J. Power Sources* **2021**, 483, 229080.

(70) Kumar, S.; Ahirwar, S.; Satpati, A. K. Insight into the PEC and Interfacial Charge Transfer Kinetics at the Mo Doped BiVO₄ Photoanodes. *RSC Adv.* **2019**, 9 (70), 41368-41382.

(71) Liang, Y. Q.; Tsubota, T.; Mooij, L. P. A.; van de Krol, R. Highly Improved Quantum Efficiencies for Thin Film BiVO₄ Photoanodes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (35), 17594-17598.

(72) Tayyebi, A.; Soltani, T.; Lee, B. K. Effect of pH on Photocatalytic and Photoelectrochemical (PEC) Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 534, 37-46.

(73) Marotta, R.; Di Somma, I.; Spasiano, D.; Andreozzi, R.; Caprio, V. Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde in Water by TiO₂/Cu(II)/UV Solar System. *Chem. Eng. J.* **2011**, 172 (1), 243-249.

(74) Rohloff, M.; Anke, B.; Zhang, S.; Gernert, U.; Scheu, C.; Lerch, M.; Fischer, A. Mo-Doped BiVO₄ Thin Films–High Photoelectrochemical Water Splitting Performance Achieved by a Tailored Structure and Morphology. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1 (8), 1830-1846.

(75) Terry, B. D.; DiMeglio, J. L.; Cousineau, J. P.; Bartlett, B. M. Nitrate Radical Facilitates Indirect Benzyl Alcohol Oxidation on Bismuth (III) Vanadate Photoelectrodes. *ChemElectroChem* **2020**, 7 (18), 3776-3782.

(76) Klinova McMillan, N.; Lopez, D. A.; Leem, G.; Sherman, B. D. BiVO₄ Photoanodes for TEMPO-Mediated Benzyl Alcohol Oxidation in Organic Media.

ChemPlusChem **2022**, *87* (10), e202200187.

(77) McMillan, N. K.; Wortley, J.; Nguyen, K.; Lopez, D. A.; Leem, G.; Sherman, B. D. Heterojunction WO₃-BiVO₄ Photoanodes for TEMPO-Mediated Benzyl Alcohol Dehydrogenation in Organic Media. *ACS Appl. Eng. Mater.* **2023**, *1* (11), 3122-3133.

(78) Zandi, O.; Hamann, T. W. Determination of Photoelectrochemical Water Oxidation Intermediates on Haematite Electrode Surfaces Using Operando Infrared Spectroscopy. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (8), 778-783.

(79) Chen, H.; Li, J. G.; Yang, W.; Balaghi, S. E.; Triana, C. A.; Mavrokefalos, C. K.; Patzke, G. R. The Role of Surface States on Reduced TiO₂@BiVO₄ Photoanodes: Enhanced Water Oxidation Performance through Improved Charge Transfer. *ACS Catal.* **2021**, *11* (13), 7637-7646.

(80) Shi, Q.; Murcia-López, S.; Tang, P. Y.; Flox, C.; Morante, J. R.; Bian, Z. Y.; Wang, H.; Andreu, T. Role of Tungsten Doping on the Surface States in BiVO₄ Photoanodes for Water Oxidation: Tuning the Electron Trapping Process. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 3331-3342.

(81) Trzesniewski, B. J.; Digdaya, I. A.; Nagaki, T.; Ravishankar, S.; Herraiz-Cardona, I.; Vermaas, D. A.; Longo, A.; Gimenez, S.; Smith, W. A. Near-Complete Suppression of Surface Losses and Total Internal Quantum Efficiency in BiVO₄ Photoanodes. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (6), 1517-1529.

(82) Gromboni, M. F.; Coelho, D.; Mascaro, L. H.; Pockett, A.; Marken, F. Enhancing Activity in A Nanostructured BiVO₄ Photoanode with A Coating of Microporous Al₂O₃. *Appl. Catal., B* **2017**, *200*, 133-140.

(83) Zhang, Y.; Guo, Y.; Duan, H.; Li, H.; Sun, C.; Liu, H. Facile Synthesis of V⁴⁺ Self-Doped, [010] Oriented BiVO₄ Nanorods with Highly Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (44), 24519-24526.

(84) Jin, J.; Fu, X.; Liu, Q.; Liu, Y.; Wei, Z.; Niu, K.; Zhang, J. Identifying the Active

Site in Nitrogen-Doped Graphene for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ Redox Reaction. *ACS Nano* **2013**, 7 (6), 4764-4773.

(85) Fàbrega, C.; Monllor-Satoca, D.; Ampudia, S.; Parra, A.; Andreu, T.; Morante, J. R. Tuning the Fermi Level and the Kinetics of Surface States of TiO_2 Nanorods by Means of Ammonia Treatments. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (40), 20517-20524.

(86) Zhang, Y.; Wang, D.; Zhang, X. T.; Chen, Y.; Kong, L. N.; Chen, P.; Wang, Y. L.; Wang, C. H.; Wang, L. L.; Liu, Y. C. Enhanced Photoelectrochemical Performance of Nanoporous BiVO_4 Photoanode by Combining Surface Deposited Cobalt-Phosphate with Hydrogenation Treatment. *Electrochim. Acta* **2016**, 195, 51-58.

(87) Xing, Z.; Ren, F.; Wu, H. Y.; Wu, L.; Wang, X. N.; Wang, J. L.; Wan, D.; Zhang, G. Z.; Jiang, C. Z. Enhanced Pec Performance of Nanoporous Si Photoelectrodes by Covering HfO_2 And TiO_2 Passivation Layers. *Sci. Rep.* **2017**, 7.

(88) Zhang, J. N.; Huang, Y. C.; Lu, X. Y.; Yang, J. D.; Tong, Y. X. Enhanced BiVO_4 Photoanode Photoelectrochemical Performance via Borate Treatment and a NiFeO_x Cocatalyst. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9 (24), 8306-8314.

(89) Fang, W. Q.; Qin, A.; Lin, Y. M.; Xu, R.; Fu, L. A Highly Enhanced Photoelectrochemical Performance of BiVO_4 Photoanodes Modified with CoPi Groups by Increasing Energy Band Bending, Accelerating Hole Separation and Improving Water Oxidation Kinetics. *Sustain. Energy Fuels* **2022**, 6 (4), 1075-1083.

(90) Zhang, Y. J.; Xu, L. C.; Liu, B. Y.; Wang, X.; Wang, T. S.; Xiao, X.; Wang, S. C.; Huang, W. Engineering BiVO_4 and Oxygen Evolution Cocatalyst Interfaces with Rapid Hole Extraction for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Catal.* **2023**, 13 (9), 5938-5948.

(91) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, 2022.