

國立臺灣大學工學院化學工程學系

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

無共觸媒二維異質結構光觸媒水分解產氫

Two-dimensional Heterostructural Photocatalyst without
Cocatalyst for Hydrogen Evolution

葉淳霖

Chun-Lin Yeh

指導教授：吳紀聖 博士

Advisor: Chi-Sheng Wu, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024



口試委員審定書



國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

無共觸媒二維異質結構光觸媒水分解產氫

Two-dimensional Heterostructural Photocatalyst without Cocatalyst
for Hydrogen Evolution

本論文係葉淳霖(R11524040)在國立臺灣大學化學工程所完成之碩士學位論文，
於民國 113 年 7 月 29 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 / Graduate Institute of Chemical Engineering on
29th, July, 2024 have examined a Master's Thesis entitled above presented by Chun-Lin Yeh
(R11524040) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

游文岳

黃朝偉

(指導教授 Advisor)

吳紀聖

廖英志

系(所、學位學程)主管 Director:

誌謝



自大三專題生時期以來，便有幸能加入觸媒化學實驗室，接受吳紀聖教授的指導，一晃眼過去，我也即將告別碩士班學生的身分，迎接新的挑戰。仔細回想起來，這幾年做研究的道路無疑是坎坷的，過程中常有不遂人意的時候，所幸在這段旅途中，能遇到許多貴人的指點與幫助，我才得以順利完成這本碩士論文。

首先，我最感謝的就是吳紀聖教授，在碩士班的兩年，總能給迷茫的我一點指引的方向，及時遏止我錯誤的嘗試與想法，使觸媒系統不再複雜化，讓我不至於誤入歧路。每週一次的 seminar 是採取英文進行，同時教授也鼓勵我們開口發問，故在這段期間內，我也很感謝教授在無形間培養了我們發掘問題的能力以及開口發問的勇氣；並且，在 seminar 中，您每次對我的批評與指導，都讓我受益良多，不只訓練我的思考邏輯，也使我得以更加完善我的報告技巧。也很感謝教授願意給我前往斯洛維尼亞進行實驗室參訪的機會，這次出國的機會不只開闊了我的國際觀，也讓我有機會與斯洛維尼亞的學者有交流的機會，是一次非常珍貴的經驗。同時，感謝游文岳教授、黃朝偉教授擔任我的碩士論文口試委員，於口試過程中，提出許多本論文的不足之處，也給予了許多建設性的建議，讓此篇論文更加完善。I would like to express my sincere gratitude to Dr. Kržmanc, Blaž, Rok, Zoja, Joyal in Jožef Stefan Institute. I appreciate for your support and guidance during my time in Slovenia.

再來，我想感謝實驗室內幫助過我的成員們。首先是佳靜，謝謝你總是幫我們處理好實驗室的雜事，讓我們得以專注在研究上，也謝謝你願意在環安衛規定變嚴格的時期，幫忙重新整理實驗室內的各项文件，大幅減輕我跟宜均的壓力；感謝學長裕洋、榆觀、俊毅的教導，讓我在剛進實驗室時就能進入狀況；感謝學長姐嚴毅、芮齊、立旻、芃宇、Zia，在研究上，你們總能在我遇到撞牆期能給予許多建議跟幫助，而平常你們也會分享許多有趣的事，讓實驗室變成充滿樂趣的地方；感謝學姊彥涵，最開始當我還是實驗室菜鳥的時候，你願意在百忙之中抽空與我討論我在閱讀文獻時遇到的問題，而在你交換歸國後，不只跟我們分享申請德國交換的經驗，



在我考托福、申請交換學生時給了我許多幫助，也給予我們許多在實驗上的建議，讓我能更加完善此篇論文；感謝宜均，共事兩年來，你每次都說我們只是同事，我好難過，但還是很感謝你在實驗室跟我一起鬧，大概整個實驗室最吵的就是我們兩個；感謝睿林，你心態真的超穩，每次看你老神在在的樣子，我焦慮的情緒就會減緩許多，真的很感謝你們兩個，每次我有事不能來實驗室的時候都幫我把事情處理好，辛苦你們了，祝你們未來工作順利！感謝 Yen、Elicia、Ake，每次與你們的交流大概都變成我的英文口說練習，也很感謝你們每次帶回來的東南亞零食，真的好吃，特別感謝 Yen，在斯洛維尼亞的期間，真的感謝你的照顧跟幫助；最後是對韻心學姊還有奕愷、映慈，這一年來感謝你們願意聽我的各種抱怨，以後觸媒化學實驗室的大小事就要麻煩你們處理了，祝你們一切順利。

感謝系羽的朋友們，雖然我從碩士班後就沒再去練習了，但平常還是有機會可以跟你們約打球運動和約出遊真的是太好了，跟你們相處心情總能好上許多；感謝觸媒及表面化學實驗室的昱碩、致豪還有膜過濾實驗室的侑叡，在我去你們實驗室借儀器分析時，教我操作方式，並針對數據給出許多意見，與你們的討論總讓我受益良多。感謝粉粒體實驗室的俊吉先生、曉萍小姐、沚瑄、化工系貴儀的南惠小姐及丹瑋小姐所提供的樣品的鑑定技術支援。

最後，我也要感謝我的家人，在我求學的路上，不論我做甚麼決定都始終支持我，讓我沒有後顧之憂，也在我壓力太大，感覺快到極限時願意跟我聊聊，讓我能夠有一個能傾訴的管道。感謝你們從小到大的教導，讓我能健康、順利的成長，完成這段碩士班的旅途。

這段碩士班的時間，受到太多人的幫助，族繁不及備載，無法一一列出，謹以此篇論文作為紀念，謝謝各位。

葉淳霖 謹誌

國立臺灣大學化學工程研究所

中華民國一百一十三年七月

中文摘要



於石油日漸枯竭造成的能源危機下，尋求新的替代能源方案為當今之首要任務。氫氣因其高能量密度，作為新興能源是未來可期的。當利用光催化水分解產氫時，因水資源取之不盡的特色，且程序上乾淨無碳排，是永續綠色能源。

現階段光觸媒之挑戰主要來自於過快的電子電洞再結合速率。為解決此困境，傳統光觸媒常利用貴金屬共觸媒作為電子陷阱，將電子捕捉於表面，提高電子在觸媒表面反應之機率。本研究則是藉將鈦酸鋇、氮化碳兩種光觸媒混合，形成異質結構，分離電子/電洞，從而降低電子電洞於再結合之機率，進一步提升光催化水分解產氫活性。本研究發現，對氮化碳觸媒，利用一步剝離法可有效提高其剝離程度，其中以鍛燒 2 小時之氮化碳 gCN_OS2 具有最高之剝離程度，其產氫活性為 7.18 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ；而對搭配之鈦酸鋇觸媒，使用 2 mol% 鎳摻雜、升溫速率 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之水熱法製備的鈦酸鋇 STOH1，其小粒徑有利於電子流通，將其與氮化碳混合後，可有效降低混合觸媒之阻抗。而混合觸媒 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 於紫外光照射下，以三乙醇胺為犧牲試劑時，最高產氫活性可達 285.4 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，為純氮化碳觸媒活性的 39.7 倍。

於鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒中，其氫氣還原之反應位點由鈦酸鋇轉移至氮化碳上，形成 Z 型系統，不僅提高反應之驅動勢能，亦能顯著降低電子電洞對之再結合速率。

藉單波長 LED 光源進行之活性測試結果，當僅氮化碳被激發而鈦酸鋇未被激發時，活性大幅下降，故可認為兩觸媒間確實有交互作用，Z 型系統對活性提升至關重要。透過 Z 型系統之結構，在無共觸媒附載的情況下，電子電洞再結合被有效抑制，仍可有效提升其光催化產氫活性。如此一來，相較傳統光觸媒，因無貴金屬共觸媒之附載，便可有效降低製備成本，提高光觸媒之發展性。

關鍵字：光催化水分解、鈦酸鋇、氮化碳、Z 型系統、氫能

Abstract



Because of the energy crisis, seeking new alternative energy solutions is important today.

Hydrogen, with its high energy density, is a promising energy source. When hydrogen is produced from photocatalytic water splitting, the inexhaustible nature of water resources and the carbon-free process qualify it as a sustainable green energy.

The current challenge for photocatalysts is the rapid recombination rate of electron-hole pairs. To address this issue, traditional photocatalysts often load noble metal cocatalysts on the surface as electron traps to capture electrons, which could increase the probability of surface reaction. This study combines strontium titanate (STO) and carbon nitride (gCN) photocatalysts, forming a heterostructural photocatalyst to separate electrons and holes and to reduce the recombination probability of electron-hole pairs, leading to the further increasing of hydrogen evolution activity. Here we show that the gCN catalyst could be effectively exfoliated using the one-step exfoliation method, gCN_OS2, exhibits the highest degree of exfoliation and demonstrates the highest hydrogen production efficiency of 7.18 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$. For STO catalyst, 2Ni:STOH1 prepared by hydrothermal method with a heating rate of 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and doped by nickel could possess small particle size to be conducive to electron transport. When compounded with gCN, it effectively reduced the impedance. Under UV irradiation and using triethanolamine as a sacrificial agent, 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 achieved a maximum hydrogen production activity of 285.4 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$, which is 39.7 times higher than that of the pure gCN catalyst.

For Ni:STO/gCN catalyst, the hydrogen reduction active sites transfer from STO to gCN, forming the Z-scheme system. This not only enhances the driving potential of the reaction but also significantly reduces the recombination rate of electron-hole pairs.

The results of activity tests conducted using a single-wavelength LED light source indicate a significant decrease in activity when only gCN is excited while STO remains

unexcited. This suggests the interaction between the two catalysts and the critical importance of the Z-scheme system for enhancing activity. Through the Z-scheme system structure, the recombination of electron-hole pairs is effectively suppressed even without noble metal cocatalyst loading, thereby significantly enhancing photocatalytic hydrogen production activity. Thus, compared to traditional photocatalysts, the absence of noble metal cocatalysts can effectively reduce preparation costs and enhance the potential for photocatalyst development.

Keywords: Photocatalytic water splitting, Strontium titanate, Graphitic-carbon nitride, Z-scheme system, Hydrogen.

CONTENTS



口試委員審定書	i
誌謝	ii
中文摘要	iv
Abstract	v
CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF TABLES	xix
代號說明	xx
第 1 章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究動機與目標	3
1.3 論文總覽	4
第 2 章 文獻回顧	5
2.1 光觸媒	5
2.1.1 類石墨相氮化碳	8
2.1.2 鈦酸鋇	17
2.1.3 利用水熱法合成小粒徑鈦酸鋇	21
2.2 複合材料	23
2.2.1 Z 型系統(Z-scheme system)	24
2.2.2 鈦酸鋇-氮化碳	27
2.3 光催化水分解	29
2.4 以犧牲試劑輔助進行水分解	32
2.4.1 甲醇	33
2.4.2 三乙醇胺	35

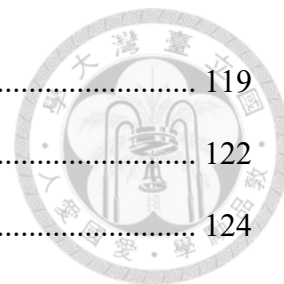
第 3 章 實驗方法	39
3.1 化學藥品與實驗儀器介紹	39
3.1.1 藥品	39
3.1.2 氣體	40
3.1.3 儀器	40
3.2 光觸媒的合成	42
3.2.1 類石墨相氮化碳觸媒合成	42
3.2.1.1 熱剝離法	42
3.2.1.2 一步剝離法	42
3.2.2 鈦酸鋇觸媒之合成	43
3.2.2.1 熔鹽法	43
3.2.2.2 水熱法	44
3.2.3 鈦酸鋇觸媒與氮化碳觸媒之混合	46
3.3 觸媒材料特性分析原理	47
3.3.1 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)	47
3.3.2 紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer, UV-Vis)	49
3.3.3 熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)	51
3.3.4 場發掃描式電子顯微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope, FESEM)	52
3.3.5 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)	54
3.3.6 高解析度穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)	55
3.3.7 比表面積與孔洞分布測量儀(BET Surface Area Analysis)	56
3.3.8 X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	57
3.3.9 電化學阻抗圖譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)	59
3.3.10 光致發光光譜(Photoluminescence, PL)	62



3.4 氣相層析法(Gas Chromatography, GC).....	63
3.5 氣相層析檢量線之製作	65
3.5.1 氫氣檢量線製作	65
3.5.2 氫氣產量換算	66
3.6 光反應系統	66
3.6.1 紫外光燈源及其光譜	66
3.6.2 光催化水分解系統	67
第 4 章 觸媒性質分析與討論	69
4.1 XRD 繞射分析	69
4.1.1 鈦酸鋇系列觸媒圖譜分析	69
4.1.2 類石墨相氮化碳系列觸媒圖譜分析	70
4.1.3 鈦酸鋇-氮化碳系列觸媒圖譜分析	71
4.2 UV-Vis 紫外光-可見光光譜分析	73
4.2.1 鈦酸鋇系列觸媒光譜分析	73
4.2.2 類石墨相氮化碳系列觸媒光譜分析	74
4.2.3 鈦酸鋇-氮化碳系列觸媒光譜分析	75
4.3 FTIR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)紅外線光譜分析	76
4.4 EPR(Electron Paramagnetic Resonance)電子順磁共振圖譜分析	78
4.5 TGA 熱重分析	79
4.6 SEM 電子顯微鏡分析	81
4.6.1 類石墨相氮化碳系列觸媒影像分析	81
4.6.2 鈦酸鋇系列觸媒影像分析	82
4.6.3 鈦酸鋇-氮化碳觸媒影像分析	84
4.7 EDS 能量分散光譜分析	86
4.7.1 鎳摻雜鈦酸鋇觸媒元素分析	86
4.7.2 鈦酸鋇-氮化碳觸媒元素分析	86

4.8 HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscope)電子顯微鏡分析	90
4.8.1 類石墨相氮化碳系列觸媒影像分析	90
4.8.2 鈦酸鋇-氮化碳觸媒影像分析	91
4.9 BET 比表面積分析	93
4.10 XPS 表面元素分析	95
4.10.1 鎳摻雜鈦酸鋇混合前後之比較	96
4.10.2 鎳摻雜鈦酸鋇之鎳 2p 軌域圖譜分析	97
4.10.3 氮化碳混合前後之比較	98
4.11 Mott-Schottky 能帶分析	100
4.12 EIS 電化學阻抗分析	101
4.13 PL 光致發光光譜	103
4.14 Photocurrent 光電流分析	105
第 5 章 光催化水分解	106
5.1 鈦酸鋇之產氫活性測試	107
5.1.1 鈦酸鋇製備方法對光催化產氫活性之影響	107
5.1.1.1 熔鹽法製備鈦酸鋇	107
5.1.1.2 水熱法製備鈦酸鋇	107
5.1.2 金屬混摻之鈦酸鋇	108
5.2 類石墨相氮化碳觸媒之產氫活性測試	110
5.2.1 熱剝離法	110
5.2.2 一步剝離法	110
5.3 鈦酸鋇-氮化碳系列觸媒之產氫活性測試	112
5.3.1 犧牲試劑之影響	112
5.3.2 製備方法之影響	115
5.3.3 異質光觸媒反應機構	117

5.3.4 過渡元素摻雜之影響	119
5.3.5 鈦酸鋇對氮化碳比例之影響	122
5.3.6 摻雜原子濃度之影響	124
5.3.7 氮化碳剝離時間之影響	125
5.4 單波長雷射光活性測試暨量子效率計算	127
第 6 章 結論	130
參考資料	131
個人小傳	138



LIST OF FIGURES



Figure 1-1 Illustration of the mechanism of photocatalyst ^[1]	1
Figure 2-1 Mechanism of photocatalysts ^[1]	6
Figure 2-2 Cations used in photocatalysts (Red region for d ⁰ elements, green region for d ¹⁰ elements) ^[4]	7
Figure 2-3 Band structure of d ⁰ and d ¹⁰ photocatalysts ^[4]	7
Figure 2-4 (A) β -C ₃ N ₄ , (B) α -C ₃ N ₄ , (C) g-C ₃ N ₄ , (D) p-C ₃ N ₄ , and (E) c-C ₃ N ₄ (Carbon and nitrogen atoms are described by gray and blue respectively) ^[6]	8
Figure 2-5 The structure of g-C ₃ N ₄ with amino groups (Carbon, nitrogen and hydrogen atoms are described by gray, blue, and white respectively) ^[7]	9
Figure 2-6 Structure evolution of g-C ₃ N ₄ ^[8]	10
Figure 2-7 (a)(b)(c) SEM images of g-C ₃ N ₄ nanofibers with different magnification, (d) XRD patterns of (a) triazine g-C ₃ N ₄ and (b) heptazine g-C ₃ N ₄ ^[9]	10
Figure 2-8 The strategy of g-C ₃ N ₄ chemical exfoliation ^[11]	12
Figure 2-9 The strategy of g-C ₃ N ₄ ultrasonication exfoliation ^[12]	12
Figure 2-10 (a)-(e) SEM images, (f)-(i) TEM images of g-C ₃ N ₄ from different exfoliation ^[14]	13
Figure 2-11 Charge transfer and separation mechanism of g-C ₃ N ₄ ^[15]	13
Figure 2-12 Weight loss of carbon nitride ^[16]	14
Figure 2-13 Morphology of g-C ₃ N ₄ during thermal exfoliation process ^[16]	14
Figure 2-14 XRD pattern of g-C ₃ N ₄ before and after exfoliation ^[11]	15
Figure 2-15 UV-Vis absorption spectra of (a) bulk g-C ₃ N ₄ , (b) exfoliated g-C ₃ N ₄ ^[17] . .	15
Figure 2-16 (a) TEM image, (b) AFM result, (c) surface height of untreated g-C ₃ N ₄ , and (d) TEM image, (e) AFM result, (f) surface height of exfoliated g-C ₃ N ₄	16
Figure 2-17 Structure of perovskite ABX ₃ ^[20]	17

Figure 2-18 The current bound of Goldschmidt's tolerance plane (Red plane: $T=1.05$, Gray plane: $T=1.00$, blue plane: $T=0.77$) ^[21]	18
Figure 2-19 SEM images of (a)-(f) 6-facet, (g)-(l) 18-facet SrTiO_3 nanocrystals with photodeposition of noble metals or metal oxides cocatalyst ^[22]	19
Figure 2-20 Doping of (a) trivalent cations and (b) pentavalent cations in SrTiO_3 ^[28] ...	20
Figure 2-21 TEM images of Cr-doped SrTiO_3 synthesized at (a) 80°C , (b) 120°C , (c) 160°C , and (d) 200°C ^[32]	22
Figure 2-22 Three types heterojunctions ^[33]	23
Figure 2-23 The history of Z-scheme ^[34]	24
Figure 2-24 Z-scheme with (a) redox mediator, (b) solid-state mediator, and (c) internal electric field ^[36]	25
Figure 2-25 Band position of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ Z-scheme system ^[42]	26
Figure 2-26 Comparison of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ contents of $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ from TG(Thermogravimetry) and expected values ^[45]	27
Figure 2-27 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SrTiO}_3$ Z-scheme system (a) before (b) after Pt coating ^[46]	28
Figure 2-28 (a) TEM image and (b) EDS mapping results of Pt- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SrTiO}_3$ ^[46]	28
Figure 2-29 Timeline: The key development of overall water splitting using particulate photocatalysts ^[1]	29
Figure 2-30 Time dependence of H_2 , O_2 , and CO_2 production in the Pt- TiO_2 aqueous system ^[48]	30
Figure 2-31 (a) Crystal structure of $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ ($x = 0 - 0.67$), (b) UV-Vis spectra of $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ series ^[52]	30
Figure 2-32 Conduction band and valence band position of different semiconductor ^[56]	31
Figure 2-33 Oxidation of TEOA (Triethanolamine) ^[61]	35
Figure 2-34 H_2 evolution reaction with different sacrificial agents from (a) TiO_2 (b) g-	

C ₃ N ₄ (c) Zn _{0.5} Cd _{0.5} S ^[59]	36
Figure 2-35 H ₂ evolution of g-C ₃ N ₄ with different sacrificial agents ^[60]	37
Figure 2-36 SEM images of photodeposition Au on TiO ₂ using (a) MeOH (Methanol), (c) TEOA, and EDS mapping of photodeposition Au on TiO ₂ using (b) MeOH, (d) TEOA ^[66]	38
Figure 3-1 The preparation of gCN using thermal exfoliation method.....	42
Figure 3-2 The preparation of gCN using one-step exfoliation method.....	43
Figure 3-3 The preparation of bulk CN.....	43
Figure 3-4 The preparation of STO using flux method.....	44
Figure 3-5 The preparation method of STO using hydrothermal method.....	45
Figure 3-6 The preparation of STO/gCN combined catalyst.....	46
Figure 3-7 Diffraction of incident X-ray beam by atomic planes ^[67]	47
Figure 3-8 Illustration of basic principle of XRD ^[68]	48
Figure 3-9 Illustration of integrating sphere in UV-Vis DRS ^[69]	50
Figure 3-10 The Tauc plots of different phases TiO ₂ from P25 (An: anatase, Ru: rutile), calculated by (a) direct band gap: n=0.5, (b) indirect band gap: n=2 ^[70]	51
Figure 3-11 Illustration of instrument of TGA ^[71]	51
Figure 3-12 Illustration of instrument of SEM ^[72]	53
Figure 3-13 Illustration of a scanning electron beam incident on a solid surface ^[73]	53
Figure 3-14 Illustration of electron source: (a) tungsten filament, (b) LaB ₆ tip, and (c) sharp tungsten tip ^[72]	54
Figure 3-15 The process of the emission of the characteristic X-rays ^[74]	54
Figure 3-16 Illustration of instrument of TEM ^[75]	55
Figure 3-17 (a) Photoelectron, (b) X-ray fluorescence, and (c) Auger electron from X-ray bombardment of a surface ^[77]	57
Figure 3-18 Illustration of monochromator of XPS ^[77]	58

Figure 3-19 Illustration of instrument of XPS ^[77]	58
Figure 3-20 (a) Equivalent circuit of an electrochemical cell. (b) Substitution of Z_f into R_s and C_s , or into R_{ct} and Z_w ^[78]	60
Figure 3-21 Impedance plane plot for (a) low frequencies and (b) high frequencies, and (c) the equivalent circuit of a system in high frequencies ^[78]	61
Figure 3-22 The equilibrium between n-type semiconductor and solution ^[79]	62
Figure 3-23 PL process ^[80]	63
Figure 3-24 Wheatstone bridge in TCD ^[81]	64
Figure 3-25 H_2 calibration line.	66
Figure 3-26 OmniCure S1500 UV lamp source.	67
Figure 3-27 OmniCure S1500 Lamp Spectra.	67
Figure 3-28 Illustration of experiment setup.	68
Figure 4-1 XRD patterns of (a) STO, (b) doped STO _{H1}	69
Figure 4-2 XRD patterns of (a) fast scan, (b) slow scan of gCN.	71
Figure 4-3 XRD patterns of (a) STO _{H1} /gCN_OS2, (b) 2Co:STO _{H1} /gCN_OS2, (c) 2Mn:STO _{H1} /gCN_OS2, and (d) 2Ni:STO _{H1} /gCN_OS2.	72
Figure 4-4 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of STO.....	73
Figure 4-5 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of doped STO _{H1}	74
Figure 4-6 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of gCN.	74
Figure 4-7 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of STO/gCN.....	75
Figure 4-8 FTIR spectra of 2Ni:STO _{H1} , gCN_OS2 and 10% 2Ni:STO _{H1} /gCN_OS2 catalysts.	77
Figure 4-9 EPR patterns of doped STO _{H1}	78
Figure 4-10 TGA results of STO _{H1} , gCN_OS2, X% STO _{H1} /gCN_OS2 (X=5, 10) and 15% 2Ni:STO _{H1} /gCN_OS2.	80
Figure 4-11 SEM images of (a)(b) bulk CN, (c)(d) gCN_T, (e)(f) gCN_OS2, and (g)(h)	

gCN_OS3.	82
Figure 4-12 SEM images of (a)(b) STOF, (c)(d) STOH2, (e)(f) STOH1, and (g)(h) 2Ni:STOH1.....	83
Figure 4-13 SEM images of (a)(b) 5% STOF/gCN_T, (c)-(f) 5% STOH2/gCN_T, (g)(h) 5% STOH1/gCN_OS2, (i)(j) 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2, (k)(l) 15% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.....	85
Figure 4-14 EDS mapping of 2Ni:STOH1.....	86
Figure 4-15 EDS analysis result of 5% STOH2/gCN_T for (a) STO region, (b) gCN region.....	87
Figure 4-16 EDS mapping analysis result of 5% STOH2/gCN_T.....	88
Figure 4-17 EDS mapping analysis result of 5% STOH1/gCN_OS2.	88
Figure 4-18 EDS analysis result of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.....	89
Figure 4-19 EDS mapping analysis result of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.....	89
Figure 4-20 TEM images of (a)(b) gCN_OS2, (c)(d) gCN_OS3.....	90
Figure 4-21 (a) TEM image, (b) SAED images of gCN_OS2, and (c) TEM image, (d) SAED images of gCN_OS3.	91
Figure 4-22 (a)(b) TEM images of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.	92
Figure 4-23 SAED patterns of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.	92
Figure 4-24 BET surface area plot of gCN_OS2.	93
Figure 4-25 Langmuir surface area plot of gCN_OS2.	94
Figure 4-26 XPS survey scan pattern of gCN_OS2, 2Ni:STOH1, and X% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 (X=3, 5, 10).....	95
Figure 4-27 XPS (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s patterns of 2Ni:STOH1 and 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.....	97
Figure 4-28 XPS Ni 2p pattern of 2Ni:STOH1.....	98
Figure 4-29 XPS (a) C 1s, (b) N 1s patterns of gCN_OS2 and 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.	

.....	99
Figure 4-30 Mott-Schottky analysis of (a) gCN_OS2, STO _H 1, 5% STO _H 1/gCN_OS2, (b) doped STO _H 1.	100
Figure 4-31 EIS analysis of gCN_OS2, STO _H 1, and 10% Ni:STO _H 1/gCN series catalysts.	102
Figure 4-32 PL spectra of doped STO/gCN catalyst.	104
Figure 4-33 PL spectra of 10% XNi:STO _H 1/gCN_OS2 catalyst (X=1, 2, 3).	104
Figure 4-34 Photocurrent results of 10% Ni:STO _H 1/gCN series catalysts.	105
Figure 5-1 H ₂ evolution rate of 5% STOF/gCN_T catalysts under different sacrificial agent condition.	113
Figure 5-2 SEM images of gCN_T after reaction under (a) no sacrificial agent, (b) MeOH, (c) TEOA condition.	113
Figure 5-3 H ₂ evolution rate of STO/gCN series catalysts from different preparation methods.	116
Figure 5-4 Illustration of (a) STOF/gCN_T, (b) STO _H 2/gCN_T, (c) STO _H 1/gCN_OS2 (gCN and STO are described by orange and gray respectively).	116
Figure 5-5 Illustration of Z-scheme system of STO/gCN catalyst.	118
Figure 5-6 H ₂ evolution rate of doped STO _H 1/gCN_OS2 series catalysts.	121
Figure 5-7 Illustration of the mechanism of combined catalysts for (a) STO/gCN, (b) Co:STO/gCN, (c) Mn:STO/gCN, and (d) Ni:STO/gCN.	121
Figure 5-8 H ₂ evolution rate of X% 2Ni:STO _H 1/gCN_OS2 series catalysts.	123
Figure 5-9 (a) 10% 2Ni:STO _H 1/gCN_OS2, (b) 15% 2Ni:STO _H 1/gCN_OS2.	123
Figure 5-10 H ₂ evolution rate of XNi:STO _H 1/gCN_OS2 series catalysts (X=1, 2, 3).	126
Figure 5-11 H ₂ evolution rate of 10% 2Ni:STO _H 1/gCN_OSX series catalysts (X=1, 2, 3, 4).	126

Figure 5-12 The comparison of UV-Vis spectra and IQE results of 10%
2Ni:STOH1/gCN_OS2.....129



LIST OF TABLES



Table 2-1 The characterization of g-C ₃ N ₄ from different exfoliation method (UCN: untreated bulk carbon nitride, UHCN: thermal exfoliation, UACN: chemical exfoliation, USCN: ultrasonication exfoliation, UWCN: one-step exfoliation) ^[14]	12
Table 2-2 Photo-oxidation and photoreduction process in doped SrTiO ₃ ^[29]	21
Table 2-3 The characterization and hydrogen evolution rate of SrTiO ₃ synthesized under different condition ^[32]	22
Table 2-4 Permittivity, oxidation potential, and H ₂ evolution rate from 20% sacrificial agent solution ^[59]	34
Table 3-1 The transition metal doped in SrTiO ₃	43
Table 3-2 The parameters of GC-TCD	60
Table 4-1 Crystal size of STO series catalysts	65
Table 4-2 Specific surface area of gCN series catalysts.....	89
Table 4-3 Conduction band and valence band of gCN_2hr, STO1, and doped STO1...	95
Table 4-4 Resistance of gCN_2hr, STO1, and 10%Ni:STO1-gCN series catalysts	97
Table 5-1 H ₂ evolution rate of STO series catalysts using methanol as sacrificial agent	101
Table 5-2 H ₂ evolution rate of doped STO1 series catalysts using methanol as sacrificial agent	102
Table 5-3 H ₂ evolution rate of gCN series catalysts using TEOA as sacrificial agent.	104
Table 5-4 pH values of 10 vol% sacrificial agent aqueous solution	105
Table 5-5 AQE results of 10%2Ni:STO1-gCN_2hr under different wavelength condition	120

代號說明



觸媒代號	光觸媒	剝離處理
bulk CN	g-C ₃ N ₄	-
gCN_OS1	g-C ₃ N ₄	One-step exfoliation (calcination 1 hours)
gCN_OS2	g-C ₃ N ₄	One-step exfoliation (calcination 2 hours)
gCN_OS3	g-C ₃ N ₄	One-step exfoliation (calcination 3 hours)
gCN_OS4	g-C ₃ N ₄	One-step exfoliation (calcination 4 hours)
gCN_T	g-C ₃ N ₄	Thermal exfoliation

觸媒代號	光觸媒	混摻金屬	製備方式	升溫速率
STOF	SrTiO ₃	-	Flux method	10 °C/min
STOH1	SrTiO ₃	-	Hydrothermal method	1 °C/min
STOH2	SrTiO ₃	-	Hydrothermal method	2 °C/min
2Co:STOH1	SrTiO ₃	2 mol% Co	Hydrothermal method	1 °C/min
2Mn:STOH1	SrTiO ₃	2 mol% Mn	Hydrothermal method	1 °C/min
1Ni:STOH1	SrTiO ₃	1 mol% Ni	Hydrothermal method	1 °C/min
2Ni:STOH1	SrTiO ₃	2 mol% Ni	Hydrothermal method	1 °C/min
3Ni:STOH1	SrTiO ₃	3 mol% Ni	Hydrothermal method	1 °C/min

觸媒代號	鈦酸鋇對氮化碳比例
3% STO/gCN	3 : 100
5% STO/gCN	5 : 100
10% STO/gCN	10 : 100



第1章 緒論

1.1 研究背景

自第一次工業革命以來，世人開始將化石燃料應用於工業上，並且需求隨之增加，近年來，隨科技發展，世人對化石燃料之需求更進一步升高，伴隨膨脹的需求，化石燃料逐漸稀缺，對於能源危機的意識感，促進世人開始尋找替代的能源方案；另一方面，於 2023 年聯合國氣候變遷大會(COP28)上，世界氣象組織宣布，與工業化前相比，全球平均溫度已上升 $1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且同時 2023 年亦是人類史上最熱的一年，隨全球平均氣溫上升，海平面的上升及物種的滅絕促使世人反思全球暖化的議題，作為溫室氣體，過量的二氧化碳排放為全球暖化之元兇，為減緩全球暖化，加速化石燃料的淘汰是必須的。而為了避免新能源使用時仍會生成二氧化碳從而加速全球暖化，替代能源的方案須同時符合永續、乾淨兩要素，如此一來，新能源便不須擔憂耗竭的問題。

於能源的選擇上，太陽光能一直以來都是可用之選項，以太陽光作為能源，作為自然資源，利用太陽光能之成本極低，同時，太陽壽命漫長，在其衰亡之前，太陽光能可謂是取之不盡、用之不竭的乾淨能源，然而，太陽光能自身並不穩定，有天氣等因素干擾，故需將太陽光能轉為其他形式之能源，以拓寬其應用。

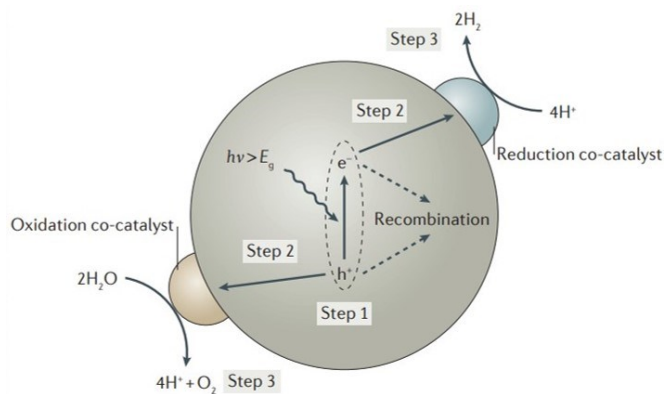


Figure 1-1 Illustration of the mechanism of photocatalyst^[1].



光觸媒為一種利用光能激發之觸媒，其機制如 Figure 1-1 所示^[1]，觸媒受光照後，電子克服能隙之障礙躍遷至導帶，電子激發後於價帶形成電洞，兩者各自於表面進行還原、氧化反應，故適當能隙之光觸媒，可用以吸收太陽光能進行後續反應之轉化。光催化常用於水分解、汙染物降解、二氧化碳還原等領域，亦可見光觸媒與環境保護等議題有高度相關性。

光催化水分解產氫則是可行之新興能源方案，地球的水資源豐富，海洋面積超過 70 %，藉光催化所進行之水分解產氫，並無添加任何含碳化合物，故整個程序具有零碳排之特性。同時，氫氣為能量密度極高(141.8 MJ/kg)之能源，經燃燒後會再度轉為水氣，不會產生額外碳排放，可透過水的循環達成永續利用之目標。



1.2 研究動機與目標

為將光能轉換為易保存之化學能，本研究嘗試透過光催化水分解進行產氫反應。利用光能所進行之光催化反應，由於光源來自於自然光，故不需耗費額外之能源進行反應；同時，相較於工業上產氫仰賴蒸氣重組(Steam Reforming)的方式製造氫氣，水分解產氫可達綠氫之標準，於生產過程無二氧化碳等溫室氣體之排放，故為一未來可期且乾淨之能源。

然而，現階段光觸媒效率仍然不足，因其低活性，致使光觸媒仍難以投入工業上進行運用。為使光觸媒之應用層面擴展，無數學者研究、修飾多種光觸媒，以提升光觸媒利用光能之效率，即光量子效率(Apparent Quantum Efficiency, AQE)。

若想有效提升觸媒活性，有多種方式可降低電子電洞對再結合速率：其一，添加犧牲試劑，清除反應中不必要之電子或電洞；其二，於表面附載共觸媒，捕捉電子，延長電子於觸媒表面之存活時間；其三，然而，多數光觸媒需藉貴金屬共觸媒附載於其上才具有良好之活性。

為拓寬光觸媒之發展性，本研究嘗試藉由異質結構光觸媒用以降低電子電洞對之再結合。本研究利用二維結構之類石墨相氮化碳作為光觸媒，將其剝離，增加其層狀結構之比例，利用其比表面積高、能隙合適等優點，進行光催化產氫反應，同時，搭配合適之犧牲試劑以提升光催化產氫之效率。更進一步地，將其與化學穩定性高之鈦酸鋇觸媒混合並對鈦酸鋇進行過渡金屬之混摻處理，以縮小其能隙以控制氧空缺數量，形成 Z 型系統，促進電子電洞對之分離。為節省光觸媒之成本，本研究透過利用 Z 型系統以期替代貴金屬共觸媒，於無共觸媒系統中，仍有良好的產氫活性。

1.3 論文總覽

本研究將鈣鈦礦結構之光觸媒鈦酸鋇與二維共軛結構材料氮化碳混合，並透過比較鈦酸鋇之製備方法、摻雜金屬之選用及摻雜濃度、氮化碳之前處理方法、兩混合觸媒之比例以及犧牲試劑的選用，以了解兩觸媒於此系統中之交互作用以及各自於水分解產氫反應中扮演之角色。

於第一章節中，會簡單介紹本研究之背景、起源以及目標；第二章節為文獻回顧，循光觸媒之歷史的脈絡，整合水分解產氫相關文獻，以及整理鈦酸鋇、氮化碳觸媒之性質，並含 Z 型系統之介紹；第三章節為本研究之實驗方法，會介紹本研究中所使用之藥品、設備、觸媒製備方法之流程、鑑定儀器之原理以及光催化反應設備之架設；第四章節為觸媒之性質之分析各項分析；第五章節為光催化水分解，觸媒的活性測試，以了解不同犧牲試劑對觸媒活性之影響，同時，藉測試不同配方製備觸媒之產氫活性，並與第四章節之結果交互參照，以探討最佳化之觸媒製備配方；第六章節則為實驗結論，對本研究之結果進行總結。



第2章 文獻回顧

2.1 光觸媒

觸媒，是一類雖參與反應，卻於反應前後其化學組成、質量及性質不變之物質。經觸媒參與之反應，其反應所需之活化能降低，可視為由觸媒額外提供一條活化能較低之反應途徑。藉觸媒進行之反應，其平衡位置雖不受影響，但可用於加快反應速率，或是改變反應中產物之選擇率，故於化學工業上常可見觸媒之應用。

觸媒之機制可分成三部分：反應物及產物之外部擴散、反應物及產物之內部擴散及表面反應。然而，以微觀角度看待，觸媒表面之吸脫附及反應為優先考慮之目標，此步驟中，觸媒之表面修飾或改質皆是為提升此步驟之效率，從而提高觸媒之反應速率。

光觸媒，其能量來源於光能。光觸媒技術之發展歷史並不長，1972 年，由藤嶋(Fujishima)和本多(Honda)團隊首次提出二氧化鈦之光催化性質，於電極系統中，當電極受光照射時，浸泡於水溶液中的二氧化鈦電極會產生氣泡，經證實為氧氣後，也發現氫氣由另一端之鉑電極生成，此現象為光電效應之一種，為本多-藤嶋效應(Honda-Fujishima Effect)^[2]，也開創後續光觸媒發展之基石，由此，無數學者踏入光觸媒之研究領域。

於反應中，觸媒受光照後會響應，被激發從而產生活性，提升反應效率。光觸媒受激發之步驟如 Figure 2-1 所示^[1]，可分為三步驟：一是電子躍遷，光觸媒受光激發後，電子接收能量由價帶躍遷至導帶，實現電子、電洞對之分離；二是電子、電洞之擴散，經電子電洞對分離後，兩者分別由光觸媒內部擴散至表面；三是表面反應，抵達表面之電子與電洞，分別與觸媒表現吸附之分子進行還原及氧化反應。對光觸媒而言，有三因素影響其活性甚鉅：於第一步驟中，光源之波長須為優先考量之因素，若能量不足以使電子躍遷，光觸媒自身便不會響應，故當光源能量大於光觸媒之能隙時，電子電洞得以分離，產生活性；電子、電洞對之再結合，此因素

往往是現代光觸媒活性提升之瓶頸^[3]，由於電子於觸媒內部存活時間通常僅是微秒尺度，故多數電子會躍遷回價帶導致無法擴散至表面進行反應，造成光觸媒之效率低下等問題；而表面反應亦是因素之一，因擴散至表面之電子其存活時間甚短，往往需藉由共觸媒捕捉電子或是增加觸媒之比表面積以提升活性位點之數量，增加電子於表面反應之機率，才得以提升活性。

氧化物光觸媒可分為兩大類群：空 d 軌域的 d^0 電子組態觸媒，以及填滿之 d 軌域的 d^{10} 電子組態觸媒，兩類群所對應之過渡元素離子如 Figure 2-2 所示，而若有氧化物之電子組態含有半滿之 d 軌域，則其光響應之效率一般較差^[4]。近年來， d^{10} 電子組態觸媒的研究也成為一新興領域，相較於 d^0 觸媒， d^{10} 觸媒受幾何型態的影響更大，其活性可受偶極矩之影響^[5]；另一方面， d^0 組態與 d^{10} 組態類似，作為 d^0 電子組態觸媒之代表，鈦酸鋇及二氧化鈦皆為著名之光觸媒，於各領域上皆受到廣泛之研究。

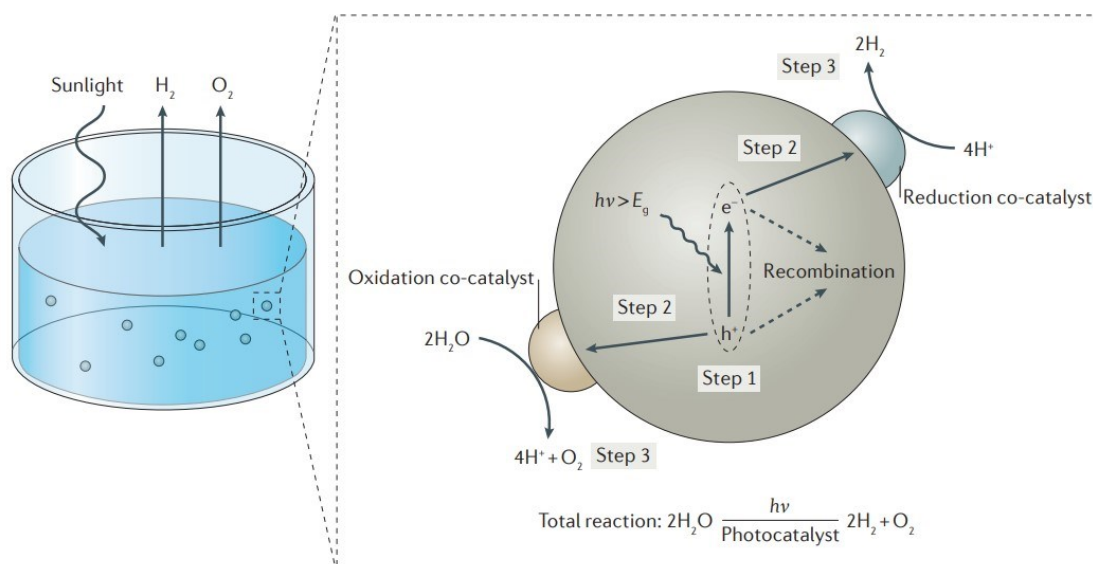


Figure 2-1 Mechanism of photocatalysts^[1].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Ln:	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
An:	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 2-2 Cations used in photocatalysts (Red region for d^0 elements, green region for d^{10} elements)^[4].

兩類觸媒之能帶組成可見 Figure 2-3，雖價帶皆由氧或氮的 2p 軌域組成，差異在於 d^0 觸媒之導帶由空的 d 軌域形成，而 d^{10} 觸媒則由混成之 s、p 軌域形成^[4]。

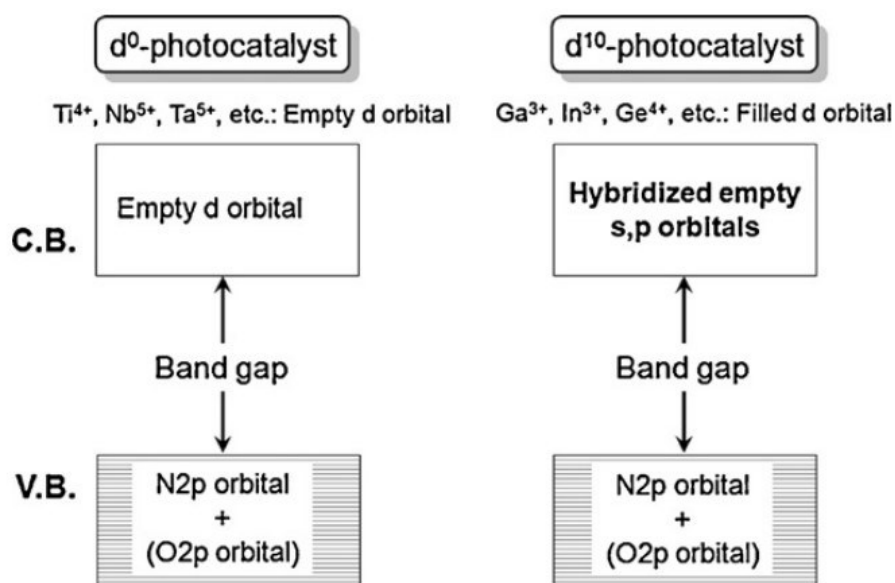


Figure 2-3 Band structure of d^0 and d^{10} photocatalysts^[4].



2.1.1 類石墨相氮化碳

自 20 世紀起，對氮化碳結構之研究愈發蓬勃，泰特(Teter)等人預測氮化碳有五種結構，分別為 α -C₃N₄、 β -C₃N₄、p-C₃N₄(pseudocubic，準立方相)、c-C₃N₄(cubic，立方相)及 g-C₃N₄(graphitic，類石墨相)，其結構如 Figure 2-4 所示^[6]，其中，前四種結構皆為硬質結構，擁有良好之熱穩定性；另一方面，g-C₃N₄ 雖質地較軟，於常溫常壓環境下於五種形態中是為最穩定之結構。

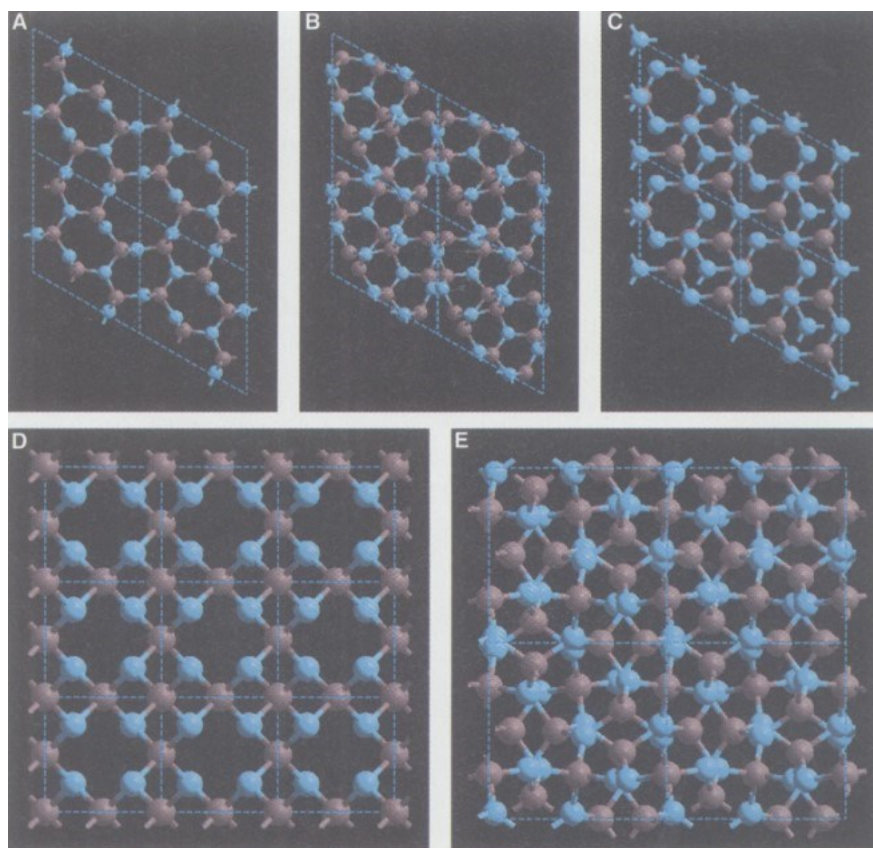


Figure 2-4 (A) β -C₃N₄, (B) α -C₃N₄, (C) g-C₃N₄, (D) p-C₃N₄, and (E) c-C₃N₄ (Carbon and nitrogen atoms are described by gray and blue respectively)^[6].

類石墨相氮化碳為二維層狀結構材料，其平面上為重複之七嗟(Heptazine)單元，由碳原子及氮原子所交錯的 sp² 混成軌域六邊形環，以及 π 共軛結構，如 Figure 2-5 所示^[7]，同時，雖於分子式上可見氮化碳中僅有碳、氮兩元素且莫耳數比為 3:4，然而，實際上氮化碳結構中可見少許氫原子，其存在於結構末端，與氮原子相連形

成胺基結構。

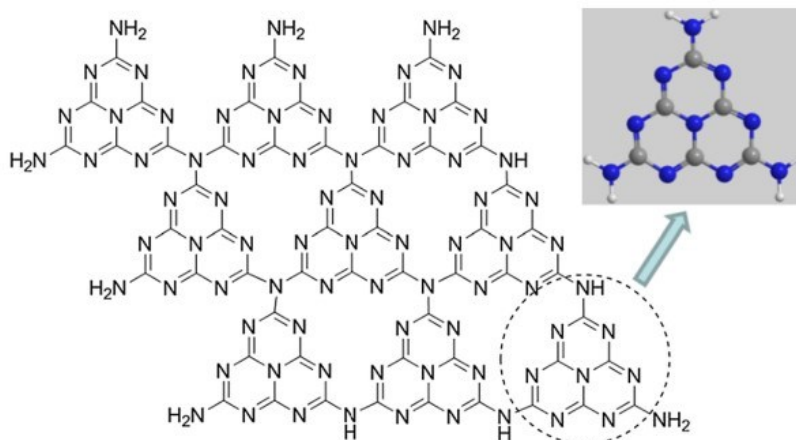


Figure 2-5 The structure of g-C₃N₄ with amino groups (Carbon, nitrogen and hydrogen atoms are described by gray, blue, and white respectively)^[7].

類石墨相氮化碳為一 n 型半導體，其能隙大小約為 2.87 eV 左右，合適的能隙大小使其可對可見光波長區段之光源有所響應，同時，因氮化碳觸媒常溫常壓下化學穩定性佳，導致其於光觸媒研究上可佔有一席之地，亦被應用於水分解產氫反應領域中。

類石墨相氮化碳製備之前驅物常為富氮前驅物，包括尿素、乙二胺、雙氰胺、三聚氰胺等，於高溫鍛燒過程中，由尿素、乙二胺等具 C-N 單鍵之化合物開始，自身曾經熱聚合，轉為三嗪(Triazine)結構之三聚氰胺乃至七嗪結構之蜜勒胺(Melem)，而後，經製備條件與手法之差異，可形成三嗪或七嗪之重複單元類石墨相氮化碳，氮化碳結構之演變如 Figure 2-6 所示^[8]，而兩種類石墨相氮化碳之差異由繞射圖譜及表面形貌影像可見 Figure 2-7^[9]，三嗪之氮化碳形貌為奈米管狀結構，且其因重複單元排列較密集，特徵峰位於 $2\theta = 17.4^\circ$ ，高於傳統七嗪之層狀結構氮化碳($2\theta = 12.7^\circ$)。

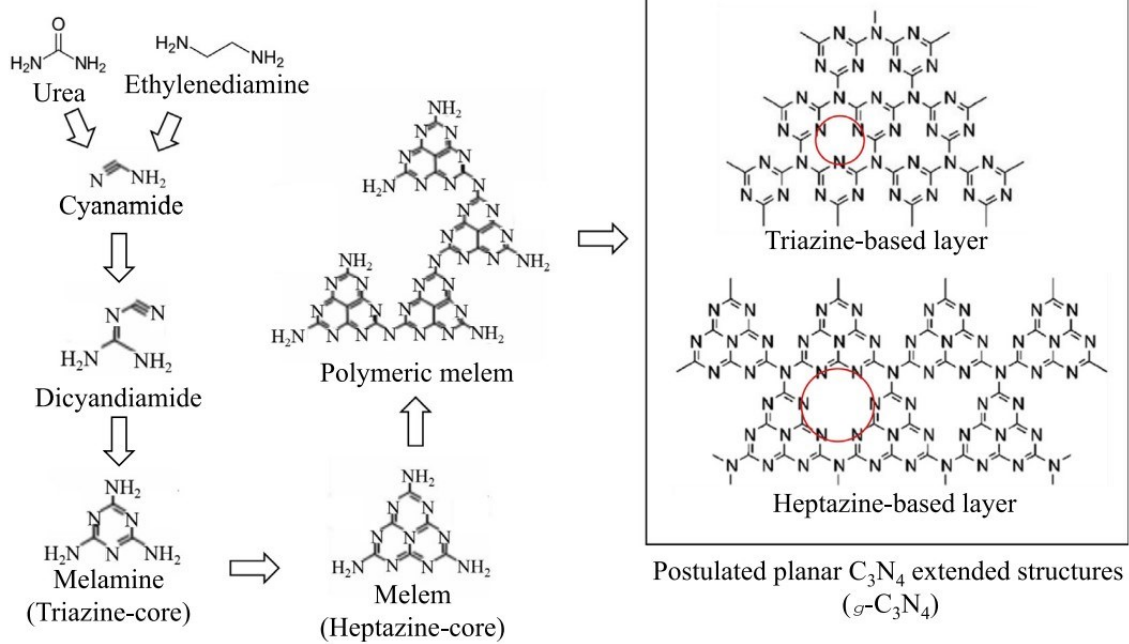


Figure 2-6 Structure evolution of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[8].

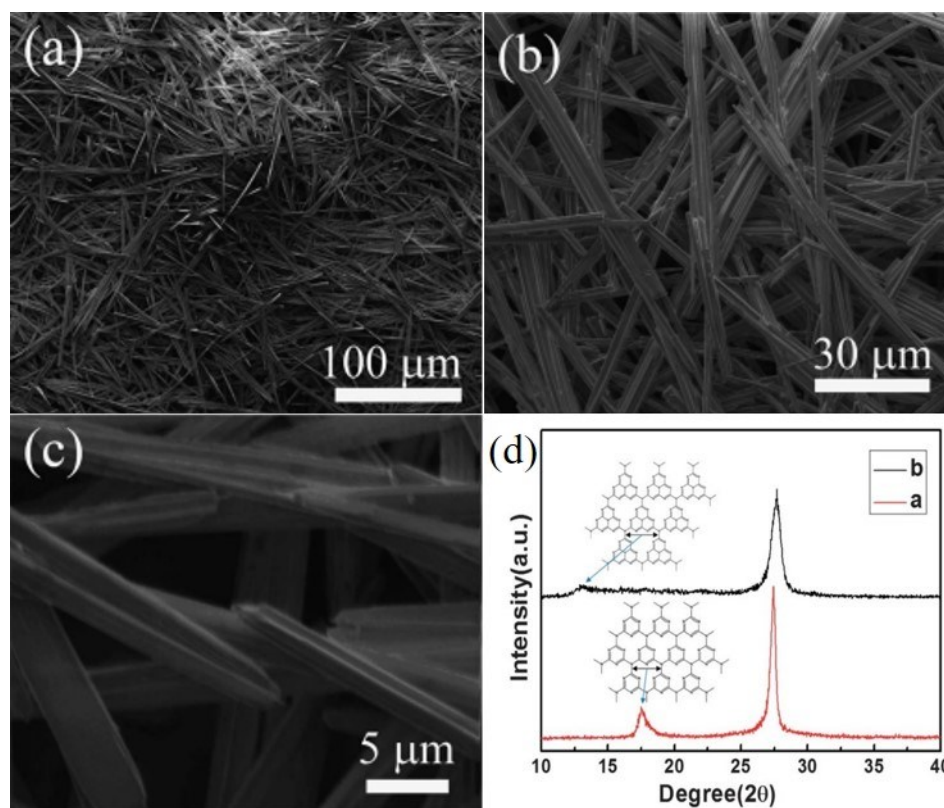


Figure 2-7 (a)(b)(c) SEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanofibers with different magnification, (d) XRD patterns of (a) triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and (b) heptazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[9].

未經處理之類石墨相氮化碳具有多項不利於光催化反應之特性：阻抗大，不利於電子之流通；電子電洞再結合速率快，故電子受光激發後，難以擴散至觸媒表面與表面吸附分子進行反應；比表面積小，於等重量之觸媒比較下，氮化碳之活性位點較少，從而導致較慢之反應速率^[10]。然而，經剝離處理後，其層狀結構更加明顯，不僅比表面積大幅提升，電子擴散至表面路徑減短，電子、電洞易於擴散至表面進行反應，降低電子電洞再結合之可能，故經剝離處理後，氮化碳觸媒可有效提升其光催化活性。

類石墨相氮化碳之剝離手法多樣，旨在減弱氮化碳層與層間之凡德瓦吸引力，增加層狀氮化碳中層間間距，使氮化碳由三維結構之塊材轉為二維層狀結構，常見之剝離手法包括熱剝離法(Thermal Exfoliation)、化學剝離法(Chemical Exfoliation)、超音波震盪剝離法(Ultrasonication Exfoliation)及一步剝離法(One-Step Exfoliation)，利用不同手法所製備之氮化碳，其剝離程度也有所差異。熱剝離法是由於鍛燒程序中，氮化碳被鍛燒爐內之高溫空氣氧化，藉以降低凡德瓦力，呈現類似蝕刻(Etching)之效果，故剝離程序得以實現；化學剝離法由剝離石墨製成石墨烯之哈默法(Hummers' Method)改良而成，是藉氧化還原反應及嵌入(Intercalation)以實現氮化碳之剝離，因氮化碳難以抵抗強氧化酸(Oxidizing Acids)之氧化，同時由於硫酸會嵌入層與層之間的空隙，致使其成為單層氮化碳結構，其機制如 Figure 2-8 所示^[11]；超音波震盪剝離法是將氮化碳懸浮於溶劑中，藉由施加超音波震盪，溶劑中會因空蝕現象(Cavitation)產生氣泡，而氣泡破碎後之脈衝(Impulsion)可破壞原有之氮化碳結構，使其轉為層狀結構，其示意圖如 Figure 2-9 所示^[12]；一步剝離法是對傳統剝離法之改良，傳統氮化碳之製備需鍛燒及剝離兩步驟，於一步剝離法中，藉將前驅物置於氨氣環境下進行高溫鍛燒，當前驅物轉為氮化碳時，其層與層之間的間距會因氨氣之氣泡而增加，故達成剝離之目的^[13]。經四種剝離方法後，其形貌與比表面積皆有所差異，如 Table 2-1、Figure 2-10 所示^[14]，經硫酸處理之氮化碳會團聚；經超音波震盪之氮化碳層狀結構明顯；經熱處理之氮化碳粒徑較小；而經一步剝離法之氮化碳其形貌類似於未經處理之氮化碳，而由比表面積結果可得，經一步剝離

法之氮化碳，其比表面積高且孔隙體積(Pore volume)大，足見其為二維奈米片(Nanosheets)之結構^[15]，同時，因氮化碳之層狀結構之孔隙度提升，故電子擴散至表面路徑進一步縮短，如 Figure 2-11 所示^[15]，光催化活性得以提升。

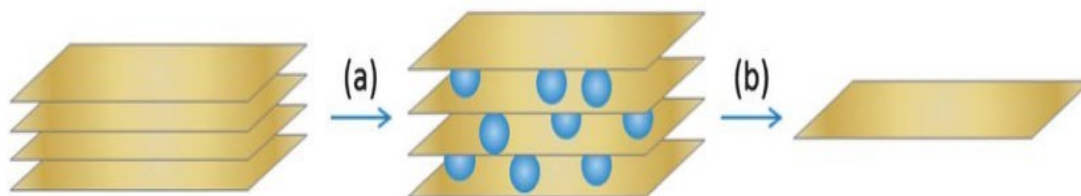


Figure 2-8 The strategy of g-C₃N₄ chemical exfoliation^[11].

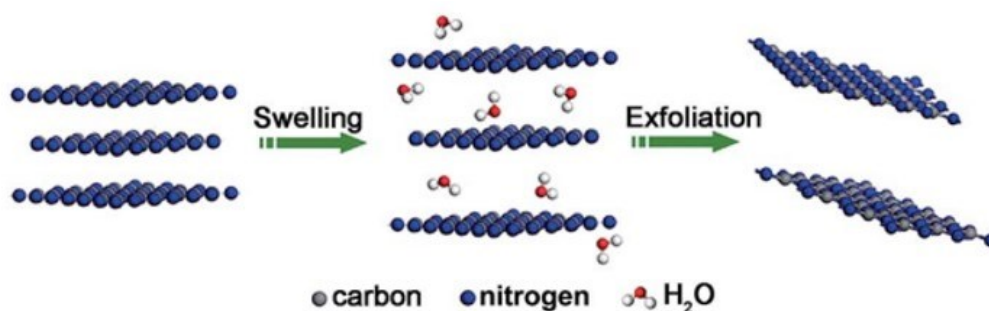


Figure 2-9 The strategy of g-C₃N₄ ultrasonication exfoliation^[12].

Table 2-1 The characterization of g-C₃N₄ from different exfoliation method (UCN: untreated bulk carbon nitride, UHCN: thermal exfoliation, UACN: chemical exfoliation, USCN: ultrasonication exfoliation, UWCN: one-step exfoliation)^[14].

Samples	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Interlayer distance (nm)	Ratio of C/N	Yield to UCN	Yield to urea
UCN	44.91	0.497	0.328	0.805	–	4.8%
UHCN	72.14	0.616	0.324	0.737	47.5%	2.3%
UACN	16.45	0.242	0.323	0.892	58.1%	2.8%
USCN	69.73	0.592	0.326	0.768	14.7%	0.7%
UWCN	146.62	0.908	0.328	0.784	–	7.3%

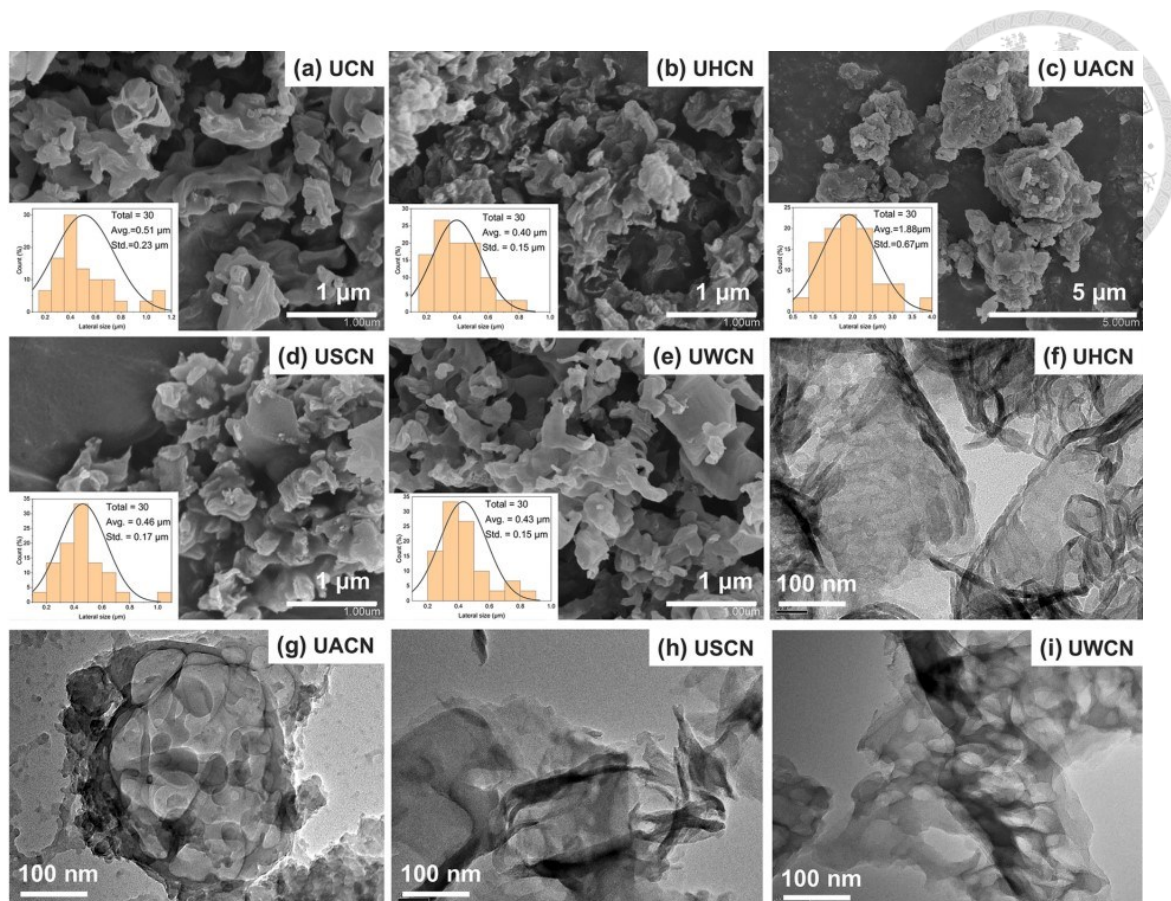


Figure 2-10 (a)-(e) SEM images, (f)-(i) TEM images of g-C₃N₄ from different exfoliation^[14].

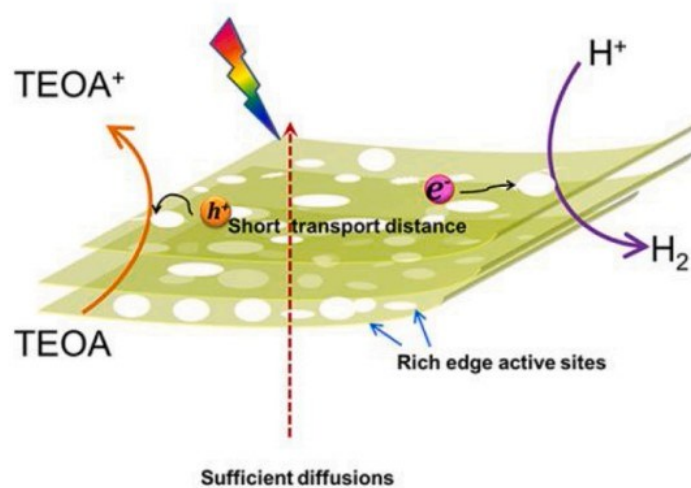


Figure 2-11 Charge transfer and separation mechanism of g-C₃N₄^[15].

相較於常溫常壓下氮化碳觸媒之高穩定性，其於高溫環境下熱穩定性極差，如 Figure 2-12 所示^[16]，自 400 °C 開始便自行熱分解，直到 600 °C 全數分解完畢為止，故高溫鍛燒之時間及溫度對氮化碳之形貌至關重要。如 Figure 2-13 所示^[16]，隨鍛燒溫度之提升，氮化碳表面受空氣氧化而蝕刻，轉為非層狀結構。

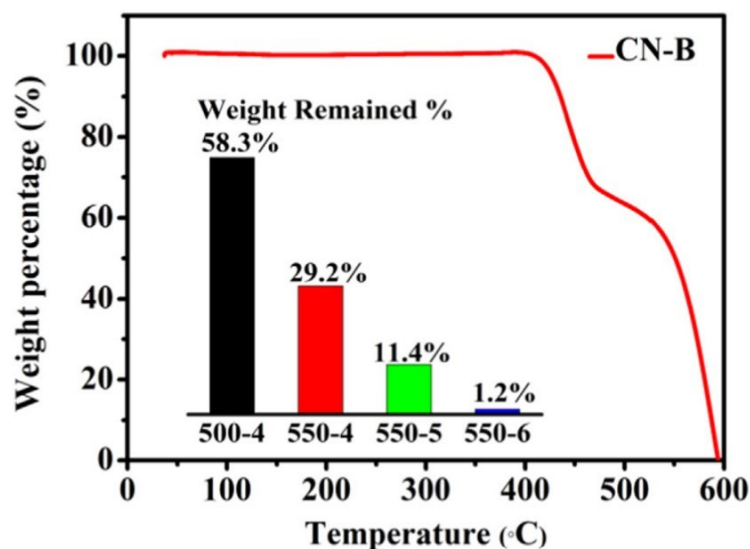


Figure 2-12 Weight loss of carbon nitride^[16].

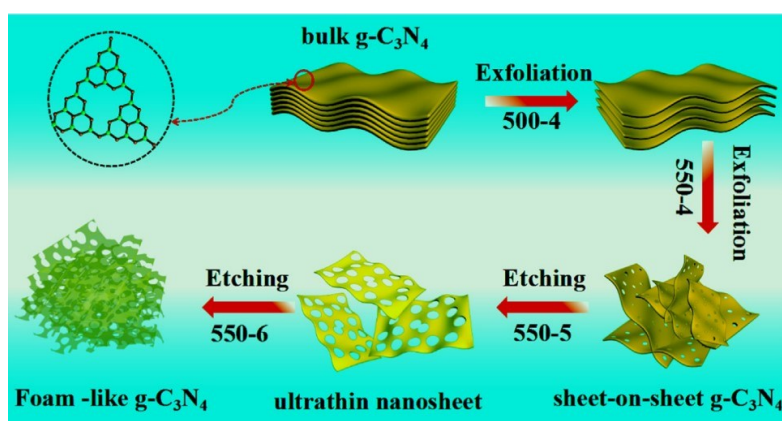


Figure 2-13 Morphology of g-C₃N₄ during thermal exfoliation process^[16].

對於類石墨相之氮化碳觸媒，其剝離程度對光催化效率有所影響。比表面積可間接確認氮化碳經剝離處理之效果，隨層狀結構愈見明顯，可認為比表面積也會有所上升。而多篇文獻指出，可利用不只一項氮化碳之特徵藉以推測其剝離程度。如

Figure 2-14 所示^[11]，由於繞射角之位置會與與氮化碳層間間距成反比，故與未經處理之氮化碳相比，可見象徵層間間距之(002)特徵峰向左偏移，顯示經剝離處理之氮化碳層狀結構受外力影響而撐大，進而剝離；以能隙改變而言，如 Figure 2-15 所示^[17]，可見經剝離之氮化碳具量子尺寸效應(Quantum Size Effect)^[18]，當材料由三維結構轉至二維結構，粒徑隨之縮小時，導帶、價帶位置逐步遠離，進而導致能隙之擴大。

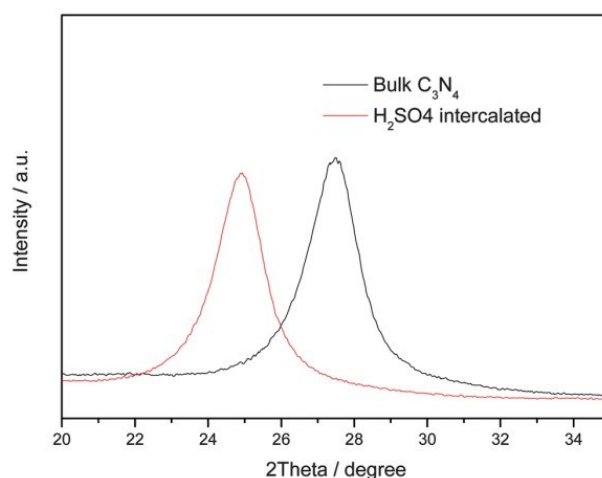


Figure 2-14 XRD pattern of g-C₃N₄ before and after exfoliation^[11].

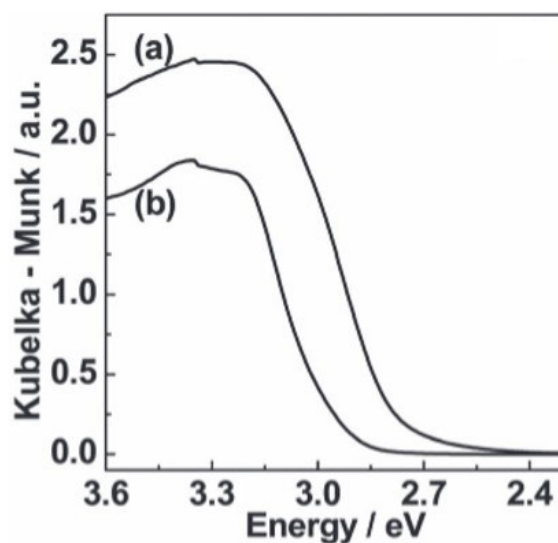


Figure 2-15 UV-Vis absorption spectra of (a) bulk g-C₃N₄, (b) exfoliated g-C₃N₄^[17].

另一方面，氮化碳之層狀堆疊結構，由影像(Figure 2-16 (a), (d))結果可見，經剝離處理後之氮化碳由原先多層結構轉為單層氮化碳結構，同時，測得之表面平均高度(Figure 2-16 (b)-(c), (e)-(f))，也可見由 2.4 nm 降至 0.4 nm，足見其剝離處理之效果^[19]。

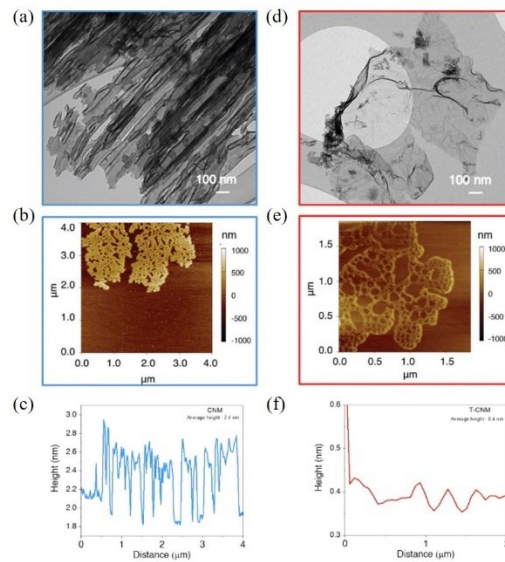


Figure 2-16 (a) TEM image, (b) AFM result, (c) surface height of untreated g-C₃N₄, and (d) TEM image, (e) AFM result, (f) surface height of exfoliated g-C₃N₄.



2.1.2 鈦酸鋇

鈦酸鋇為一鈣鈦礦結構之材料，鈣鈦礦之結構通式為 ABX_3 ，於無機化學中，A、B 位點為相異之金屬陽離子，A 與周圍 X 原子形成 12 配位，且其離子半徑通常較大；B 配位數為 6，且其離子半徑小，常為過渡元素金屬；X 位則是陰離子，常見為鹵素或氧離子，其結構如 Figure 2-17 所示^[20]，故鈦酸鋇中亦可見 B 位點之鈦離子的 TiO_6 八面體結構。鈣鈦礦材料之穩定性可由金施密特容忍因子 (Goldschmidt's Tolerance Factor) 判斷，公式如 Eq. 1，當容忍因子值在 0.77 至 1.05 間(Figure 2-18)，此鈣鈦礦之結構趨於穩定，當值越接近 1 時，此結構越趨近於理想之立方體結構^[21]。

$$T = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{Eq. 1}$$

T：金施密特容忍因子

R_A ：A 原子之離子半徑

R_B ：B 原子之離子半徑

R_X ：X 原子之離子半徑

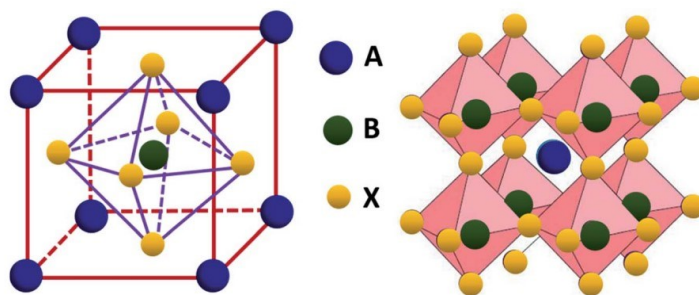


Figure 2-17 Structure of perovskite ABX_3 ^[20].

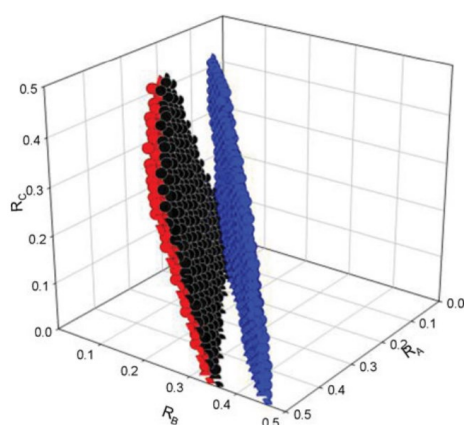


Figure 2-18 The current bound of Goldschmidt's tolerance plane (Red plane: $T=1.05$, Gray plane: $T=1.00$, blue plane: $T=0.77$)^[21].

鈦酸鋇作為 n 型半導體材料，其化學穩定性高，且具有抗光腐蝕等優點，可使其在反應前後之結構差異不大，可延長觸媒之使用壽命，同時，其合適之能帶位置，使其得以被廣泛應用於各項光觸媒領域中，而於光催化水分解產氫反應中的應用亦不在少數。

鈦酸鋇之製備方式多樣，包括固相反應法(Solid-State Reaction Method)、水熱法(Hydrothermal Method)、及熔鹽法(Molten Salt Method/Flux Method)等，利用不同製備法所得之鈦酸鋇其晶相等性質皆會有所差異。固相反應法是傳統製備鈦酸鋇常用之方法，係利用固態之金屬鹽類或氧化物前驅物混合，並於高溫下鍛燒，使反應物相互融合，其後，於緩慢之降溫過程中，使觸媒得以緩慢長晶，提高觸媒之結晶性。水熱法與溶膠凝膠法(Sol-Gel Method)類似，利用金屬之有機前驅物，將其溶於溶劑中，再經長時間中低溫下的鍛燒處理，以合成觸媒，由此方法製得觸媒因鍛燒溫度不足以使其結晶，故具有粒徑小、結晶性較低等特徵。熔鹽法則是固相反應法之改良，透過於前驅物中額外加入熔點低於鍛燒溫度之鹽類，使原先之固相熔融態反應轉變為溶於液態鹽類溶液中之液相反應，其後，於緩慢降溫過程中，熔鹽作為飽和溶液，使觸媒晶體緩慢析出，由此，相較固相反應法，製備之觸媒具有結晶性更高且更為均勻之特徵。

鈦酸鋇之晶體結構可由電子顯微鏡觀察，利用傳統製備方法所得之鈦酸鋇為立方體之結構，其結構於樣品結晶性高時清晰可見。同時，若利用光沉積法沉積共觸媒於立方體結構之鈦酸鋇上，可見沉積之共觸媒對晶面位點並無偏好，故可知其並無還原端及氧化端之位點差異(Figure 2-19 (a)-(f))。然而，近年來，隨鈦酸鋇之晶面與結構逐漸被研究，藉特定參數，可調控鈦酸鋇生長之晶面，藉此可觀察到鈦酸鋇於還原端及氧化端於多面體結構下之活性位點差異，藉共觸媒之沉積，其還原端位點位於(100)面，而其氧化端位點位於(110)面(Figure 2-19 (g)-(l))，藉反應位點的分離以實現電子電洞對之分離^[22]。利用水熱法合成之鈦酸鋇，其形貌亦可在特定參數下被調控，形成二維結構之鈦酸鋇^[23]。

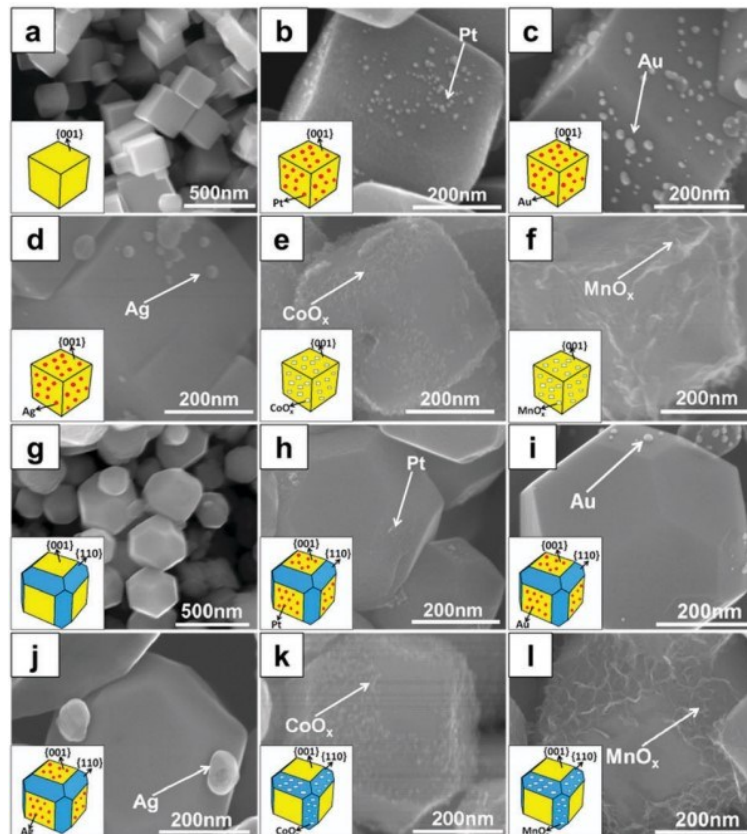


Figure 2-19 SEM images of (a)-(f) 6-facet, (g)-(l) 18-facet SrTiO₃ nanocrystals with photodeposition of noble metals or metal oxides cocatalyst^[22].

鈦酸鋇之價帶由 O 2p 軌域決定；而導帶則由 Ti 3d 軌域決定^[24]，然而，此兩者間的距離導致了鈦酸鋇之過寬的能隙，使其在吸收光的效率上有所缺陷，僅能對

波長小於紫外光的光源產生響應。透過對鈦酸鋇進行混摻，因混摻元素之額外軌域被添加入鈦酸鋇中，造成其能帶位置之改變，於過渡金屬中，錳摻雜鈦酸鋇中，其導帶會由 Ti 3d 軌域及 Mn 3d 軌域混成^[25]，從而降低電子躍遷所需能量，故能隙因摻雜而縮小；鈷摻雜鈦酸鋇中，其能帶與 Co 3d 軌域混成，導致其能隙縮小^[26]；鎳摻雜鈦酸鋇中，則是 Ni 3d 軌域對其導帶及價帶皆有貢獻^[27]。同時，有文獻指出鈦酸鋇內部氧空缺與活性之關聯性，鈦酸鋇內部之晶格氧與空氣中之氧氣達平衡，生成氧氣之同時，亦於原位形成氧空缺，如 Eq. 2 所示，然而，於此平衡過程中，除氧空缺(V_O)之產生外，為保持電荷守恆，電子電洞再結合位點三價鈦(Ti^{3+})亦會生成導致觸媒失活。低價態過渡金屬之摻雜，如 Figure 2-20 所示，可導入額外之氧空缺，避免三價鈦之生成^[28]。

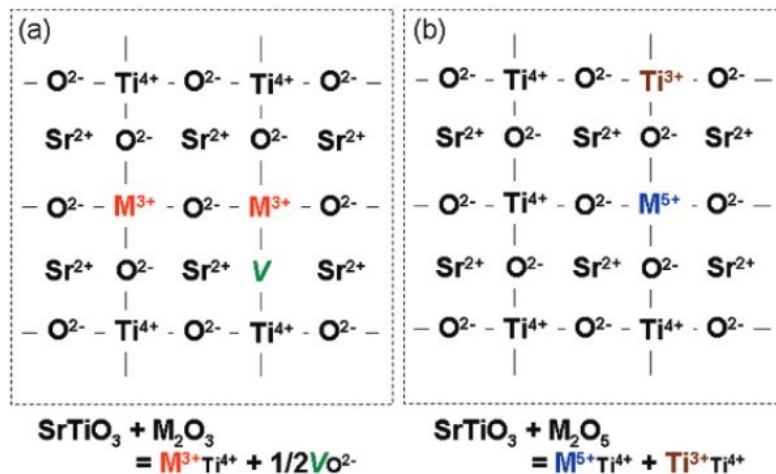
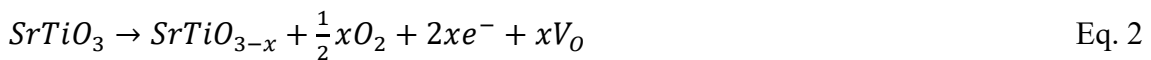


Figure 2-20 Doping of (a) trivalent cations and (b) pentavalent cations in $SrTiO_3$ ^[28].

經過渡元素摻雜之鈦酸鋇，因過渡元素之離子半徑與鈦類似，故金屬離子會取代晶格中之鈦離子，然而，其電荷之不平衡，導致混摻之離子會於內部受光激發時產生氧化還原反應，依摻雜原子之差異，其反應如 Table 2-2 所示^[29]。

Table 2-2 Photo-oxidation and photoreduction process in doped SrTiO₃^[29].

Impurity ions	Photo-oxidation	Photoreduction	Method of observation	
			EPR	Optical
Fe, Mo	Fe ³⁺ → Fe ⁴⁺	Mo ⁶⁺ → Mo ⁵⁺	Fe ³⁺ , Mo ⁵⁺	Fe ⁴⁺ , Mo ⁵⁺
Ni, Mo	Ni ²⁺ → Ni ³⁺	Mo ⁶⁺ → Mo ⁵⁺	Ni ²⁺ , Ni ³⁺ , Mo ⁵⁺	Ni ³⁺ , Mo ⁵⁺
Fe	Fe ³⁺ → Fe ⁴⁺	unknown [possibly Fe ³⁺ -V _O → Fe ³⁺ -V _O (e)]	Fe ³⁺ , Fe ³⁺ -V _O (e)	Fe ⁴⁺
Ni	Ni ²⁺ → Ni ³⁺	Ni ³⁺ -V _O (e) → Ni ³⁺ -V _O (2e)	Ni ²⁺ , Ni ³⁺ , Ni ³⁺ -V _O , Ni ³⁺ -V _O (2e)	Ni ³⁺ , Ni ³⁺ -V _O (2e)
Co	Co ³⁺ → Co ⁴⁺	Co ³⁺ → Co ²⁺	Co ²⁺	Co ⁴⁺
Cr	Cr ³⁺ → Cr ⁴⁺	unknown	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺
Mn, V	no significant PC effect		Mn ⁴⁺	

2.1.3 利用水熱法合成小粒徑鈦酸鋇

結晶度與粒徑是光觸媒中重要的參數之二，觸媒中原子有序地排列即為高結晶度之觸媒，一高結晶度之觸媒可降低觸媒中之缺陷，如晶格空位(Vacancy Defect)或晶界(Grain Boundary)，此類缺陷因易捕獲電子及電洞，故為光觸媒中電子電洞再結合位點；另一方面，小粒徑之晶粒使受光照激發的電子擴散至表面之路徑縮短，利於表面反應的同時，降低電子電洞再結合速率^[30]。

透過水熱法合成之鈦酸鋇，其結晶度低，然而晶粒粒徑大幅縮小，且不易有雜質的特性，使其仍為製備光觸媒之常見方法之一。水熱法製備方法與熔鹽法不同，因其低溫之鍛燒環境，無法使前驅物熔融混合後再長晶，取而代之，藉由前驅物中之二氧化鈦可溶於鹼性環境中，從而於低溫環境下進行液相反應，其反應機構如 Eq. 3、Eq. 4 所示^[31]：



同時，於水熱法中，鍛燒之溫度及時間是影響鈦酸鋇之表面形貌之關鍵，隨水熱鍛燒溫度之上升，由 TEM 電子顯微鏡影像(Figure 2-21)可見，其多孔粒子粒徑上升，是因溫度之上升造成奈米粒子間之作用力上升而團聚，形成此多孔結構，故可見觸媒整體之粒徑大小之上升趨勢及比表面積之下降趨勢，且當於同樣條件下進行產氫活性測試時，由 Table 2-3 可見水熱法鈦酸鋇活性可高於固相反應法鈦酸鋇

3 倍以上^[32]。

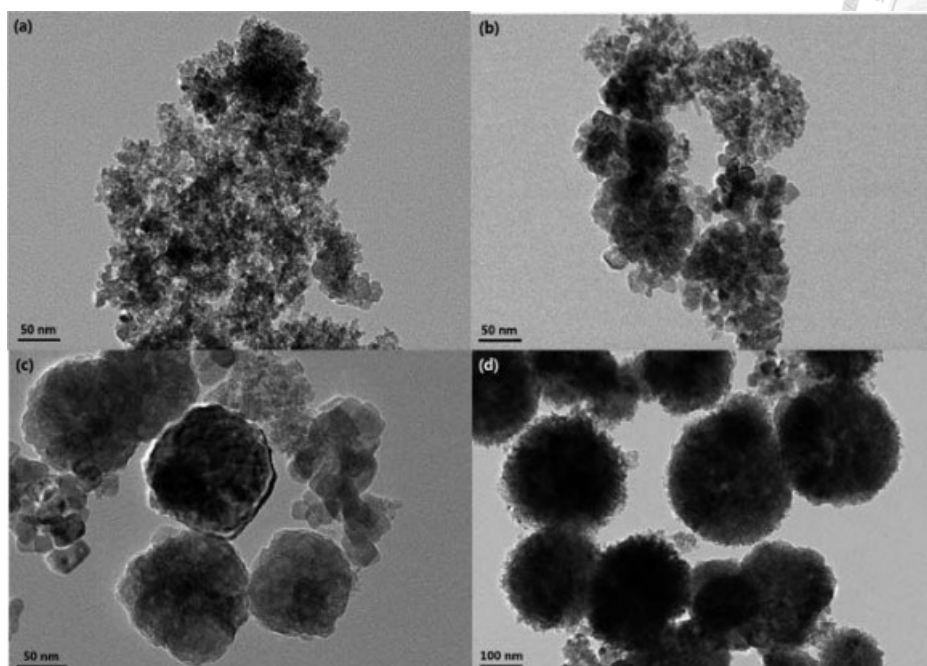


Figure 2-21 TEM images of Cr-doped SrTiO₃ synthesized at (a) 80 °C, (b) 120 °C, (c) 160 °C, and (d) 200 °C^[32].

Table 2-3 The characterization and hydrogen evolution rate of SrTiO₃ synthesized under different condition^[32].

Synthesized Condition	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Grain size (nm)	H ₂ evolution rate (μmol h ⁻¹)
80 °C, 24 h	65.4	18.2	6.7
120 °C, 24 h	32.7	20.7	25.4
160 °C, 24 h	24.3	22.6	34.3
200 °C, 24 h	19.3	30.7	82.6
Solid State Reaction	4.5	-	21



2.2 複合材料

現階段之光觸媒仍有效率提升之空間，其中電子電洞再結合為待解決之議題之一，為解決此問題，近年來，複合材料之發展愈發蓬勃，多種觸媒材料之間的交互作用亦有所研究。當觸媒反應系統內使用兩種材料時，材料之間的界面為材料間作用之關鍵。

因光觸媒皆為半導體，兩半導體材料間其導帶與價帶位置不盡相同，當兩者互相接觸，而能帶位置有所差異時，電子會因勢能差異而透過界面於材料間流動，此時，因電子與電洞之聚集位置在相異材料上，從而使得電荷分離，延長電荷存在時間，提升光觸媒系統之活性。

對一半導體複合材料，其兩相異材料間之接面，可稱為異質結(Heterojunction)或異質接面，而依據其能帶位置之差異，有三種主要類型之異質結模型(Figure 2-22)^[33]，第一型異質結中，A 材料之能隙小於 B 材料，且能帶位置被 B 材料包夾，故受光激發後，電子與電洞皆會流向 A 材料，於 A 材料中累積；第二、三型異質結性質類似，受光激發後，電子由 B 材料流至 A 材料，而電洞則相反，形成電荷分離之效果。

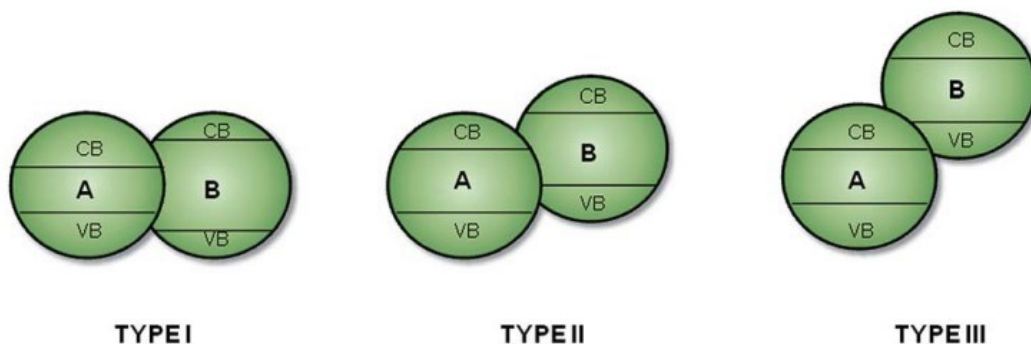


Figure 2-22 Three types heterojunctions^[33].



2.2.1 Z 型系統(Z-scheme system)

傳統第二型異質結光觸媒雖能提供電荷分離之效果，然而，實際電子、電洞之活性位點分別位於 A 材料及 B 材料，相較於接觸之前，B 的導帶與 A 的價帶位置，新的能帶位置反而造成反應驅動勢能(Driving Potential)的減弱。為解決此問題，於光觸媒之複合材料系統的選用上，有一類觸媒可形成 Z 型系統，於電荷分離的同時，反而得以提升驅動勢能。

Z 型系統之歷史發展變遷如 Figure 2-23 所示^[34]，起源於雙反應系統，1979 年，巴德(Bard)團隊等人提出 Z 型系統之概念，藉額外添加的電子傳遞者(Electron Mediator)連接兩個分別進行氧化及還原反應的光催化系統^[35]。如 Figure 2-24 (a)所示^[36]，兩種光觸媒各自被添加入系統中且各自反應，然而，為減少電子電洞對再結合機率，電子傳遞者之功能類似犧牲試劑，用以清除多餘的電子及電洞，而電子傳遞者因需同時符合兩條件：一是有能力同時清除電子及電洞，二是需於系統內循環利用，故電子傳遞者常使用能互相氧化還原之離子對，如鐵離子與亞鐵離子、碘離子與碘酸根離子等離子對^[37]。

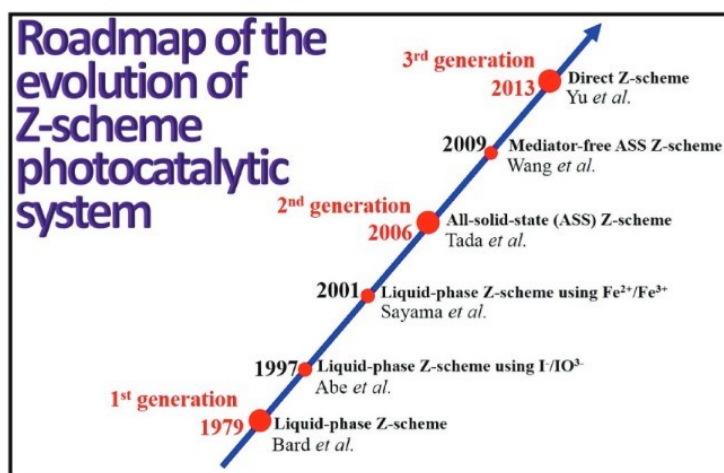


Figure 2-23 The history of Z-scheme^[34].

然而，溶液中電子傳遞者由於自身會氧化還原，其逆反應反而與光催化系統競爭，如碘離子的受電洞氧化之反應會與產氧反應競爭^[38]，同時，電子傳遞者自身也

會額外吸光，造成光源之使用效率降低，為克服上述阻礙，固態 Z 型系統隨之發展，由多田(Tada)團隊於 2006 年首次提出^[39]。固態 Z 型系統與第二型異質結光觸媒的差異不僅體現於其電子流向，Z 型系統可依據兩種光觸媒之狀況，將系統分為直接接觸與非直接接觸兩大類。對於非直接接觸之 Z 型系統，其電子傳遞者被金屬導體取代，如 Figure 2-24 (b)所示^[36]，由於電子流通路徑不再需通過溶液轉換，縮短電子傳遞路徑，可有效提升電子傳遞之能力，近年來，以石墨烯或碳量子點(Carbon Quantum Dots, CQDs)作為電子傳輸導體的可能性也逐步被研究^[40]。而不需電子傳遞者的 Z 型系統概念，於 2009 年被首次提出，利用 ZnO/CdS 光觸媒組合進行產氫反應^[41]，僅仰賴兩觸媒間之界面傳遞，其示意圖如 Figure 2-24 (c)所示^[36]，而完善之理論則於 2013 年被提出，由均勻混合的氮化碳和二氧化鈦組成之混合觸媒，且氮化碳覆於二氧化鈦上^[42]。

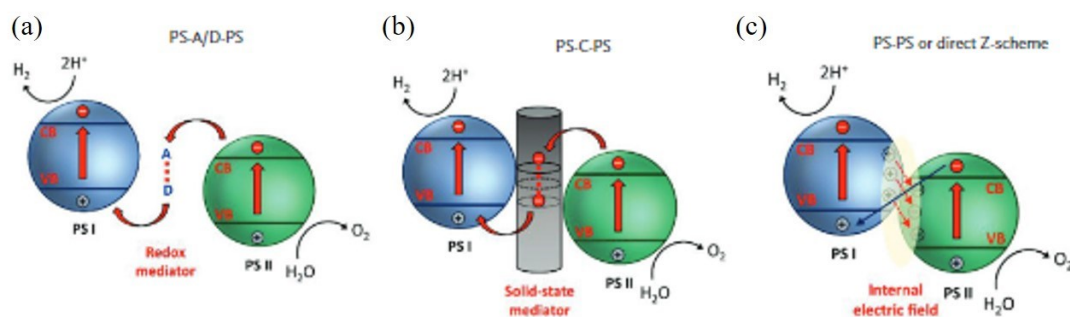
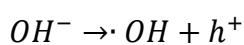


Figure 2-24 Z-scheme with (a) redox mediator, (b) solid-state mediator, and (c) internal electric field^[36].

Z 型系統之形成源自於光觸媒間的費米能階(Fermi level)差異^[43]，因 PS I 觸媒之費米能階高於 PS II 觸媒之費米能階，於電子電洞受光激發分離後，電子會與第二型異質結系統光觸媒類似，同樣地由 PS I 觸媒流向 PS II 觸媒，然而，此舉導致 PS I 觸媒與 PS II 觸媒分別攜帶正電與負電，此時，界面提供一低阻抗之路徑，電子反向由 PS II 觸媒之導帶流向 PS I 觸媒之價帶再結合，同時，由於電子排斥力之影響，由 PS I 觸媒流向 PS II 觸媒的電子已可忽略不計，從而於保留反應驅動勢能的

同時，實現電子電洞對之分離。

第二型異質結系統及 Z 型系統，可利用反應產物進行判別，於氮化碳-二氧化鈦系統中，兩者之能帶位置如 Figure 2-25 所示，可見純氮化碳觸媒之價帶位置為 1.83 V，無法進行氧化電位為 2.7 V 之反應(Eq. 5)，然而，因於氮化碳-二氧化碳混合觸媒系統中，可見氫氧自由基之生成，故可認為此為二氧化鈦價帶之貢獻。由於依照傳統第二型異質結系統之理論無法形成氫氧自由基，故此混合觸媒為 Z 型系統^[42]。



Eq. 5

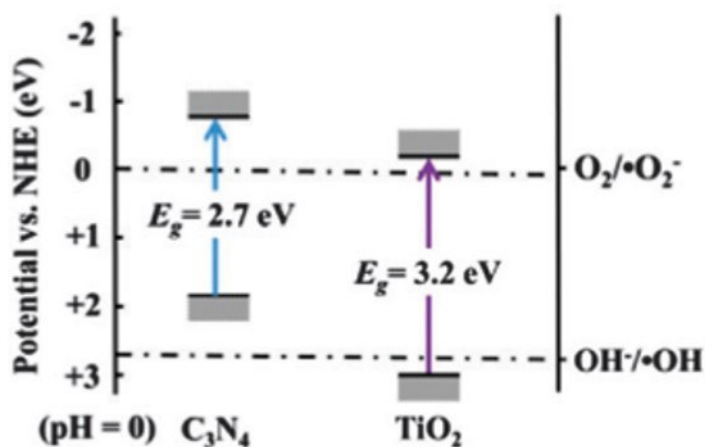


Figure 2-25 Band position of g-C₃N₄/TiO₂ Z-scheme system^[42].

2.2.2 鈦酸鋇-氮化碳

氮化碳成本低廉，具高化學穩定性，能隙窄導致吸光效率佳且其二維共軛結構有利於電子傳輸，故氮化碳得以被廣泛用於異質結構(Heterostructure)上^[44]。另一方面，鈦酸鋇雖具高化學穩定性，然而鈦酸鋇自身電子電洞再結合速率高，且過寬的能隙使其僅能吸收紫外光，為降低其再結合速率，將其與氮化碳混合，以提升其光催化活性。然而，氮化碳因熱穩定性低，經高溫鍛燒程序後其質量會有所損失，故將其與鈦酸鋇混合之觸媒，其比例與預期(Figure 2-26)會有所差異^[45]。

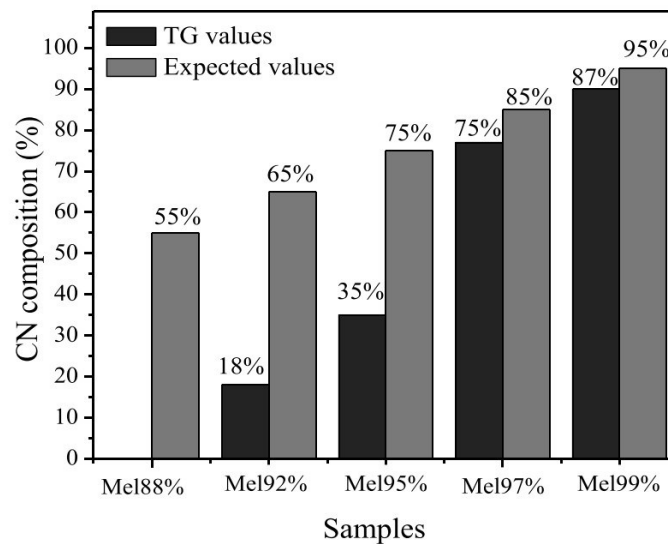


Figure 2-26 Comparison of g-C₃N₄ contents of SrTiO₃/g-C₃N₄ from TG(Thermogravimetry) and expected values^[45].

鈦酸鋇-氮化碳系統之混合觸媒，其機制如 Figure 2-27 (a)所示，而鈦酸鋇、氮化碳，可藉觸媒之元素分析確認於混合觸媒上之分布(Figure 2-28)。當利用鉑作為共觸媒，作為活性位點，電子會由氮化碳轉移至鉑共觸媒上，從而進行反應(Figure 2-27 (b))^[46]。

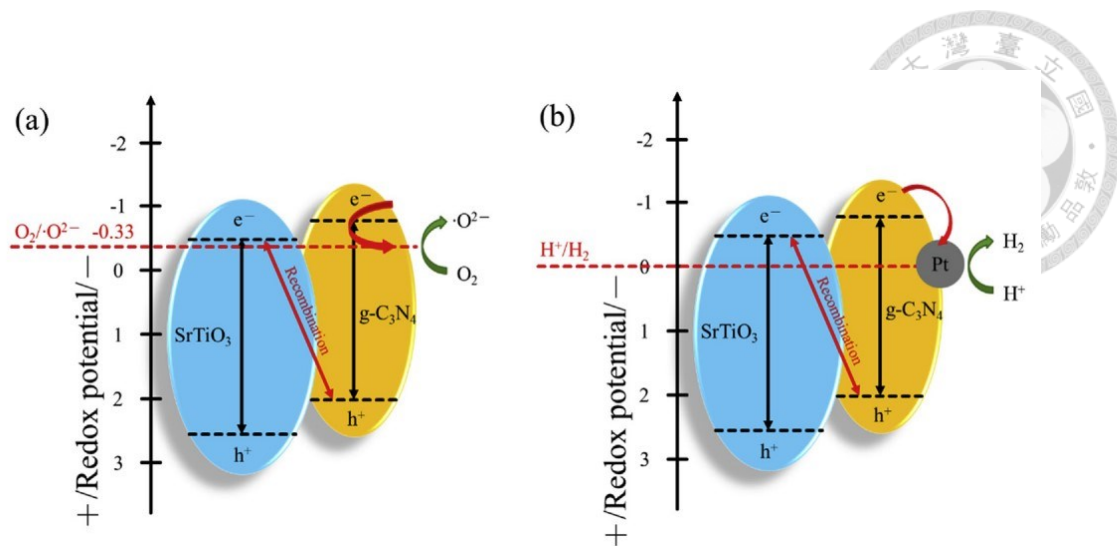


Figure 2-27 g-C₃N₄/SrTiO₃ Z-scheme system (a) before (b) after Pt coating^[46].

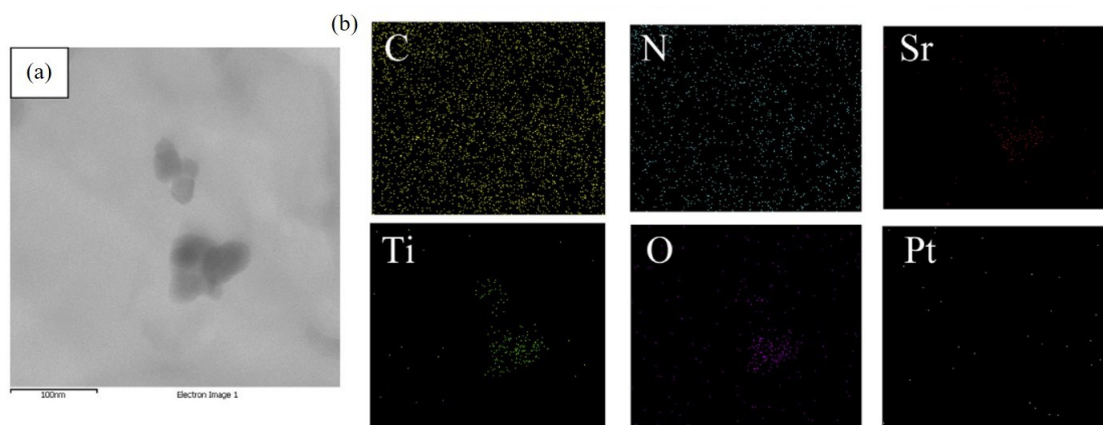


Figure 2-28 (a) TEM image and (b) EDS mapping results of Pt- g-C₃N₄/SrTiO₃^[46].



2.3 光催化水分解

自本多-藤嶋效應發現以來，水分解產氫便是可期的研究主題。不仰賴電化學，僅以光觸媒進行之反應，雖有文獻將其應用於氣相之水蒸氣分解，儘管有偵測到符合化學計量之氫、氧氣比例，然而，仍然成效不彰^[47]，為使電子擴散至表面路徑縮短，全水分解光觸媒之粒徑大小約為數微米至數百奈米^[4]。而光觸媒用以進行水分解之發展史則如 Figure 2-29 所示^[1]，於 1980 年，二氧化鈦^[48]及鈦酸鋇^[49]作為液態水分解之光觸媒被分別提出，經由開關燈測試，確實可見光觸媒之產氫活性(Figure 2-30)^[48]；此後，各類氧化物光觸媒被研究，包含層狀結構之 $K_4Nb_6O_{17}$ 觸媒^[50]，或是對價帶位置進行調整，價帶位置以鉍之 6s 軌域取代氧之 2p 軌域，得以響應可見光之 $BiVO_4$ 觸媒^[51]；自 2002 年起，非氧化物之光觸媒被逐漸提出，包括氮氧化物或是硫氧化物；近十年來，光觸媒對響應波長之要求越來越嚴格，將 $LaTaO_2N$ 與 $LaMg_{\frac{2}{3}}Ta_{\frac{1}{3}}O_3$ 混合(Figure 2-31 (a))，製備能吸收波長超過 600 nm 可見光(Figure 2-31 (b))之光觸媒^[52]，同時，不含金屬之氮化碳觸媒亦於此時期被提出，作為共軛高分子進行水分解產氫反應^[53]。

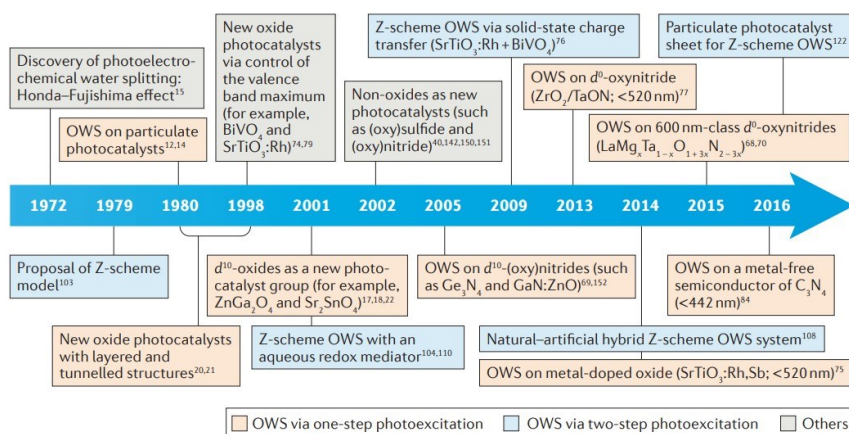


Figure 2-29 Timeline: The key development of overall water splitting using particulate photocatalysts^[1].

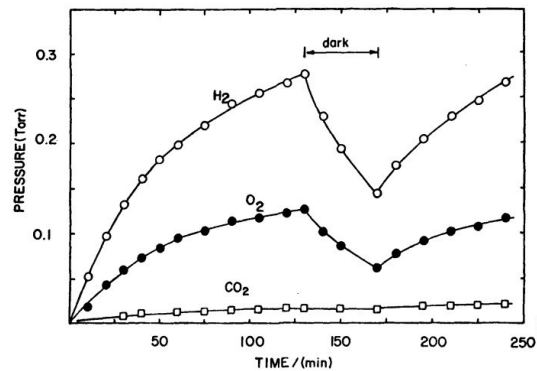


Figure 2-30 Time dependence of H₂, O₂, and CO₂ production in the Pt-TiO₂ aqueous system^[48].

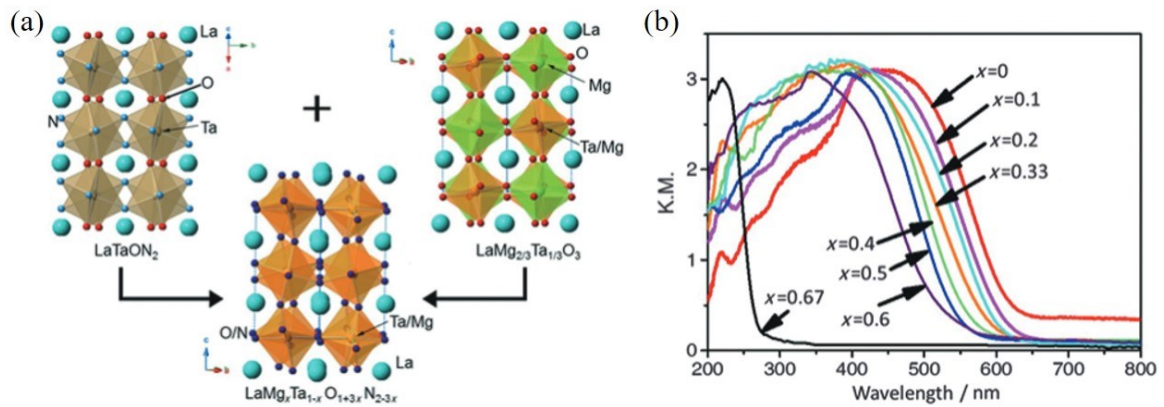


Figure 2-31 (a) Crystal structure of LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x} ($x = 0 - 0.67$), (b) UV-Vis spectra of LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x} series^[52].

近年來，為尋求乾淨、大規模化生產之替代能源，利用光觸媒進行水分解生成氫氣之研究正逐步被重視^[54]。全水分解製備氫氣、氧氣之全反應式可見 Eq. 6，因其自由能 $\Delta G^0 > 0$ ，並不被熱力學所偏好，並非為自發反應^[55]。光觸媒可提供一全新之反應途徑，受光激發後，電子於導帶進行還原反應，電洞於價帶進行氧化反應，而水分解之還原、氧化半反應則分別如 Eq. 7、Eq. 8 所示^[4]，於中性環境下，氫離子還原電位為-0.41 V，而水分子氧化電位為 0.82 V，故若進行光催化全水分解反應，光源之能量需大於 1.23 V，即波長需小於 1008 nm，而於光觸媒之選用上，觸媒之能帶需橫跨兩電位方能進行，而常見光觸媒之電位如 Figure 2-32 所示^[56]，

可見鈦酸鋇、二氧化鈦、氮化碳皆有能力進行全水反應，而氧化鎢等觸媒，因其能帶限制，故僅能進行產氧反應。

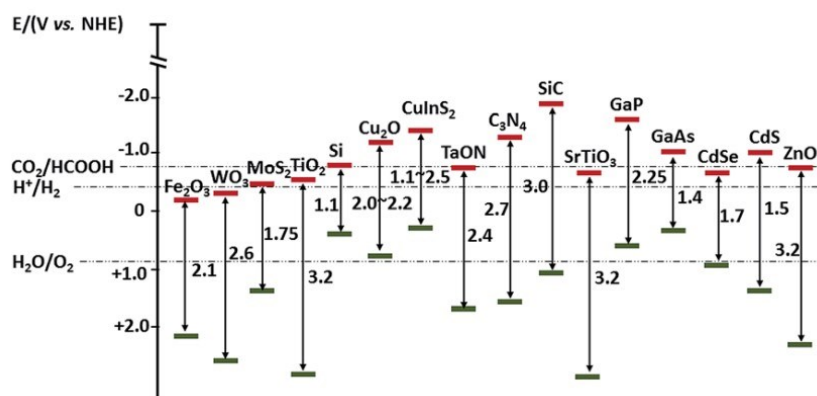


Figure 2-32 Conduction band and valence band position of different semiconductor^[56].





2.4 以犧牲試劑輔助進行水分解

光觸媒之電子受激發後會移至表面，於表面與受吸附分子進行反應，然而，當反應物穩定性高，難以被氧化或還原時，多數電子未待反應開始，便與電洞再結合從而失去活性，此時，於系統中額外添加犧牲試劑可改善此問題。

犧牲試劑，顧名思義為於光催化反應中，犧牲自身，代替其中一端之反應物進行氧化或還原之反應的試劑。於光催化反應中，因需同時進行氧化還原反應，當其中一方半反應之反應速率慢，為速率決定步驟(Rate Determining Step)時，另一方之半反應速率便受影響而減緩。而犧牲試劑，其反應活性相較於原反應物來得高，同時其反應電位位置亦在光觸媒價帶與導帶之間，且與光觸媒間之驅動勢能往往高於原反應物。故犧牲試劑可用以替代非目標之反應物，消耗電子或電洞，藉以提升其半反應之速率，由此，速率決定步驟可能轉為目標之半反應，使光觸媒之作用提升。

於水分解反應中，中性環境下，其還原端及氧化端之半反應分別如前一節之 Eq. 7、Eq. 8 所示，可見還原端產氫僅需 2 個電子，然氧化端產氧卻需 4 個電子，故產氧端常為速率決定步驟。

而依據產氫、產氧反應之需求，可適用不同犧牲試劑，產氫反應之常用犧牲試劑包括甲醇、三乙醇胺、乳酸、硫化鈉等；而產氧反應之常用犧牲試劑則包括硝酸銀、三氯化鐵、碘酸鈉等^[57]。透過犧牲試劑，可分別藉由消耗對應之電洞或電子，以提升氫氣或氧氣之產率，唯缺點是，經添加犧牲試劑之系統，因其電洞或電子被犧牲試劑消耗後，對應之氧氣或氫氣因競爭反應而難以生成，故並非為全水分解反應。



2.4.1 甲醇

對常見之無機光觸媒材料，如二氧化鈦、鈦酸鋁等，於水分解產氫反應中，甲醇常用作為犧牲試劑添加於水溶液中，其水溶液呈現接近中性之弱酸性。甲醇之氧化電位為 1.05 V，略低於氫之標準電極電位下，水分子之氧化電位 1.23 V，於反應上可提升光催化之驅動勢能，故於反應中與水分子競爭，替代水分子進行氧化反應。

於光催化水分解產氫反應中，水分子受電洞氧化後產生氫氧自由基，於純水中，氫氧自由基易於再結合為水分子，降低光催化之效率；而甲醇可藉與氫氧自由基反應生成自由基分子，進而氧化為甲醛，最終由甲酸轉為二氧化碳，同時，於反應過程所產生之氫離子，可與電子結合產生氫氣，其反應機構如 Eq. 9 - Eq. 14 所示，而其總反應式則如 Eq. 15 所示^[58]，故可見甲醇於清除電洞之同時，溶液中氫離子濃度亦上升，提升進一步提升光觸媒產氫之活性。



相較於其餘醇類犧牲試劑，對二氧化鈦光觸媒而言，其水分解產氫活性卻與其他醇類犧牲試劑有明顯差異，然而，甲醇之氧化電位卻並未與其他醇類，如乙醇之氧化電位有明顯差距，故可見仍有其他因素影響犧牲試劑與光觸媒產氫活性之關聯，犧牲試劑之電容率(Permittivity)是另一影響產氫活性之關鍵，如 Table 2-4^[59]所示，可見甲醇之電容率高於乙醇，將兩者綜合考慮後，即可得犧牲試劑種類與水分解產氫效率之關聯。

Table 2-4 Permittivity, oxidation potential, and H₂ evolution rate from 20% sacrificial agent solution^[59].

Sacrificial reagents	Permittivity	Oxidation potential (eV)	H ₂ evolution rate (μmol h ⁻¹ g ⁻¹)
Methanol	31.2	1.05	599
Ethanol	25.7	1.1	111
Ethylene glycol	38.9	1.54	116
Triethanolamine	29.3	0.56	1197
Methylamine	17.9	0.75	279
Ethylamine	11.9	0.8	101
Ethylenediamine	12.9	0.76	84.2



2.4.2 三乙醇胺

三乙醇胺為一三級胺，胺上之氮原子全數由乙醇基取代，由於中央氮原子上存在一組孤對電子，故其與其水溶液皆具弱鹼性。於類石墨相氮化碳光觸媒之水分解產氫系統中，三乙醇胺常作為犧牲試劑添加入系統中。三乙醇胺之氧化電位為 0.56 V，與甲醇類似，同樣略低於水分子之氧化電位 1.23 V，於反應上可提升光催化之驅動勢能。

於光催化水分解產氫反應中，與甲醇和氫氧自由基反應不同，三乙醇胺藉電洞直接氧化，其後，隨自身之進一步氧化，不僅可多次消耗電洞，同時也可產生氫離子，其反應機構如 Eq. 16 - Eq. 19 所示^[60]，也可見其氧化之位點，是位於氮原子上 (Figure 2-33)^[61]，同時，水溶液中之氫離子濃度提升，可提升光觸媒產氫之效率。

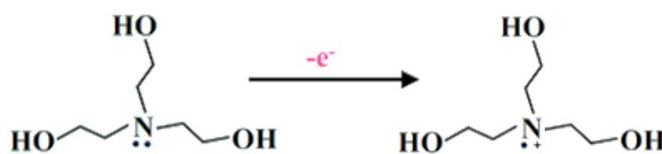
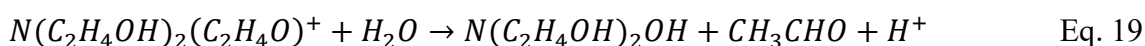
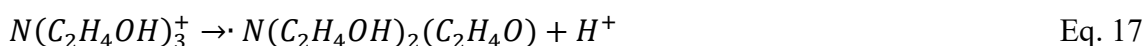


Figure 2-33 Oxidation of TEOA (Triethanolamine)^[61].



比較具有不同官能基之犧牲試劑，可見於不同光觸媒之系統下，其產氫活性具有明顯差異，如 Figure 2-34 所示^[59]，除氧化電位與電容率等關鍵因素，亦須考慮犧牲試劑與光觸媒表面之作用力，可決定此犧牲試劑於系統中捕捉電洞的能力，可依照古依-查普曼理論(Gouy-Chapman Theory)(Eq. 20)^[62]，藉此電雙層之模型，可由溶液與觸媒之性質，得表面電荷密度 σ_s ，進一步確認犧牲試劑之效果。



$$\sigma_s = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon RT}{F} \sin\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right)$$

σ_s ：表面電荷密度

ε_0 ：真空電容率

ε ：介電常數

R ：氣體常數

T ：溫度

F ：法拉第常數

Ψ_0 ：固體之表面電位

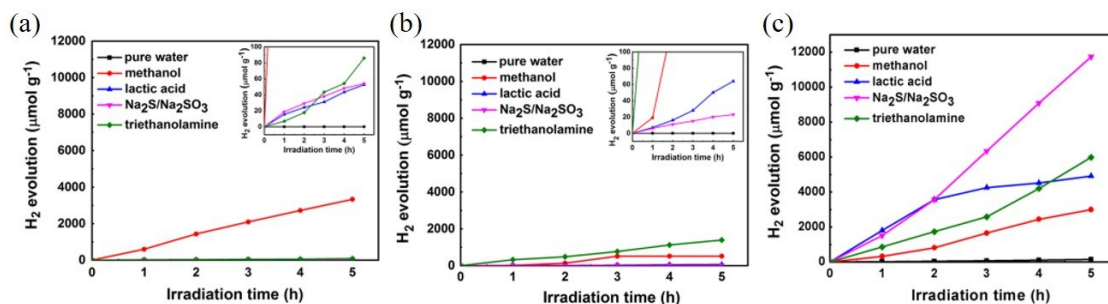


Figure 2-34 H₂ evolution reaction with different sacrificial agents from (a) TiO₂ (b) g-C₃N₄ (c) Zn_{0.5}Cd_{0.5}S^[59].

對氮化碳系統，於光催化水分解產氫時，以三乙醇胺為犧牲試劑之產氫活性高於其他犧牲試劑(Figure 2-35)^[60]。由於氮化碳觸媒結構末端與胺基相連的 π 共軛結構於反應中易受光腐蝕(photocorrision)影響而導致結構受損^[60, 63]，然而，三乙醇胺之胺基相較氮化碳之胺基更具活性，從而保護氮化碳之結構，同時，其作為犧牲試劑，不僅可有效消耗溶液中之電洞，亦並可作為配位基^[60, 64]，提升觸媒於水溶液的分散性，且同時提升水分子與氮化碳觸媒間之作用力^[60, 65]，故於氮化碳光催化水分解系統中，產氫效率得以被有效提升。

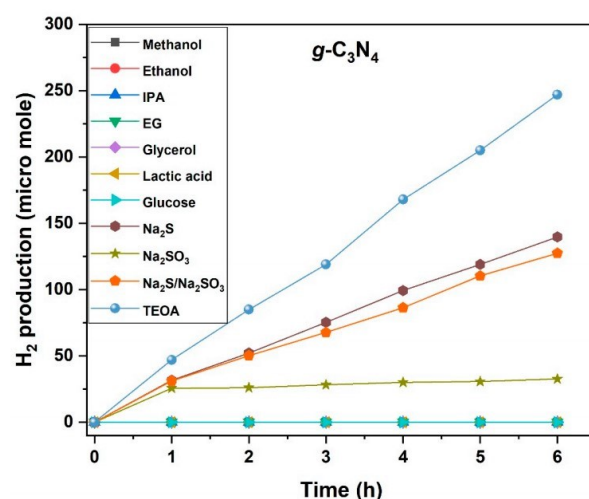


Figure 2-35 H₂ evolution of g-C₃N₄ with different sacrificial agents^[60].

於光催化水分解反應前，共觸媒之附載可利用光沉積法製備。於光沉積共觸媒於光觸媒表面之反應時，亦可利用犧牲試劑以提升金屬離子還原至光觸媒表面之效率。當以二氧化鈦為光觸媒時，可見不同共觸媒於光沉積時選用之犧牲試劑差異，如附載金原子作為共觸媒時，利用三乙醇胺作為犧牲試劑效果會遠好於利用甲醇作為犧牲試劑，由影像(Figure 2-36)可見，兩者之共觸媒之粒徑大小分別為 56 nm 及 73 nm，足見共觸媒之表面形貌及分散性因犧牲試劑而有所差異，從而對活性有所影響^[66]。

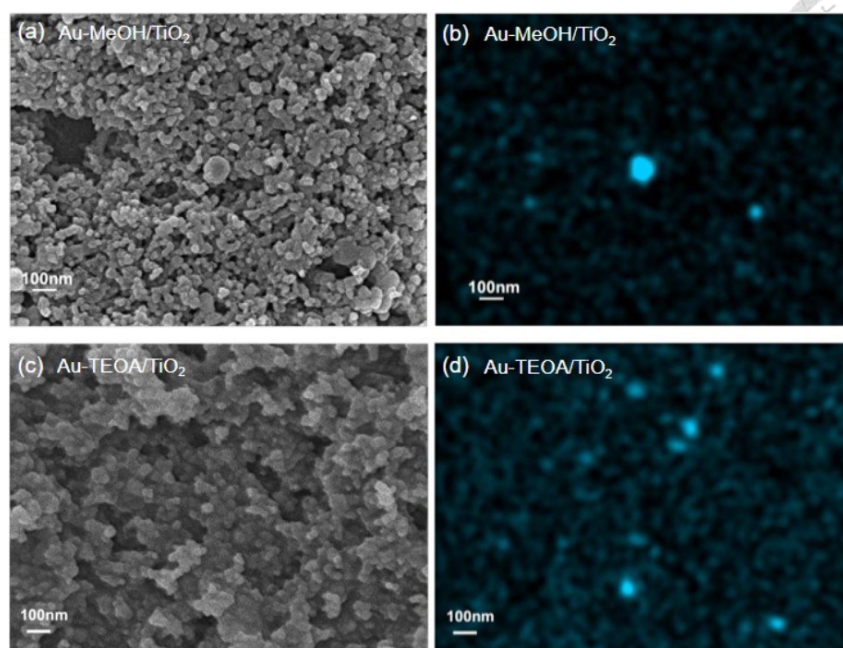


Figure 2-36 SEM images of photodeposition Au on TiO_2 using (a) MeOH (Methanol), (c) TEOA, and EDS mapping of photodeposition Au on TiO_2 using (b) MeOH, (d) TEOA^[66].

第3章 實驗方法



3.1 化學藥品與實驗儀器介紹

3.1.1 藥品

- (1) 碳酸鋇(Strontium carbonate, SrCO_3) : 99%; Thermo Fisher , 台灣友和代理
- (2) 二氧化鈦(Titanium oxide, TiO_2 , P25) : 99.5%; Aldrich , 台灣友和代理
- (3) 氯化鋇六水合物(Strontium chloride hexahydrate, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 99+%; Thermo Fisher , 台灣友和代理
- (4) 尿素(Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) : 99+%; J.T.Baker , 台灣友和代理
- (5) 硝酸鋇四水合物(Strontium nitrate tetrahydrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 99%; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (6) 乙二醇(Ethylene glycol, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$) : 99+%; J.T.Baker , 台灣友和代理
- (7) 鈦酸四丁酯(Titanium butoxide, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) : 99+%; Thermo Fisher , 台灣友和代理
- (8) 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH) : 98+%; Honeywell , 台灣友和代理
- (9) 異丙醇(Isopropanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) : 99.8+%; Honeywell , 台灣友和代理
- (10) 氯化錳四水合物 (Manganese(II) chloride tetrahydrate, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 99+%;Aldrich , 台灣友和代理
- (11) 硝酸鈷六水合物(Cobalt(II) nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 98.0-102.0%; Thermo Fisher , 台灣友和代理
- (12) 硝酸鎳六水合物(Nickel(II) nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : 98%; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (13) 甲醇(Methanol, CH_3OH) : 99.8%; Honeywell , 台灣友和代理
- (14) 三乙醇胺(Triethanolamine, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) : 99+%; Aldrich , 台灣友和代理

(15) 乳酸(Lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) : 88.0-92.0%;Aldrich , 台灣友和代理

(16) pH 捲型試紙(Acid alkali test paper) : Whatman



3.1.2 氣體

(1) 氬氣(Argon gas, Ar): 99.999% ; 豐明興業

(2) 高純度氬氣(Argon gas, Ar):99.9995% ; 豐明興業

(3) 氬氣標準氣(Mixture of hydrogen and argon): 0.3% H_2 , 99.7%Ar ; 三福氣體

3.1.3 儀器

(1) 方形鍛燒爐 (Muffle Furnace) : Kindleuro Company Ltd.

(2) 加熱攪拌器 (Stirrer) : PC420D, Corning

(3) 離心機 (Centrifuge) : Z206A, Hermle Labortechnik

(4) 超音波細胞破碎機 (Sonicator) : Qsonica Q125

(5) 水流抽氣機 (Water Pump Aspirator) : AS-3, NewLab Instruments Co., Ltd.

(6) 烘箱 (Oven) : DH400, Deng Yang Instruments

(7) 250 μL 氣密注射針 (Gas-tight Syringe) : 1MR-VLL-GT, Trajan Scientific & Medical

(8) 氣相層析儀-熱傳導度偵測器 (Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector, GC-TCD) : China Chromatography 2000 ; Column : Molecular Sieve 5A mesh 80/100, Agilent Technologies

(9) 超音波震盪水槽 (Ultrasonic Bath) : DC300, Delta New Instruments

(10) 200 W 高壓汞燈 (200 W High Pressure Mercury Lamp) : Series 1500, OmniCure

(11) UV LED 面光源 (UV LED AreaCure) : BK-AreaCure-5050 UV LED Module, Brightek Co., Ltd.

(12) 光強度計 (Optical Power Meter) : Model 843-R, Newport

(13) 熱堆疊式光感測器 (Thermopile Sensor) : 919P-003-10, Newport

- 
- (14) 比表面積與孔隙分佈分析儀 (Specific Surface Area & Pore Size Distribution by Gas Adsorption Method) : ASAP2010, Micromeritics
- (15) X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD) : SmartLab SE, Rigaku
- (16) 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA) : SDT650, TA Instruments
- (17) 超高解析場發射電子顯微鏡 (FEI Ultra-High Resolution FE-SEM with low vacuum mode) : NovaTM NanoSEM 230
- (18) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) : Spectrum 100, Perkin Elmer
- (19) X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) : ULVAC-PHI, Quante
- (20) 紫外光/可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer, UV-Vis) : CARY 300nc, Agilent Technologies



3.2 光觸媒的合成

3.2.1 類石墨相氮化碳觸媒合成

3.2.1.1 熱剝離法

流程如 Figure 3-1 所示，將 20 g 尿素於陶瓷研鉢中磨碎後置入氧化鋁坩堝中，並蓋上坩堝上蓋，於方形鍛燒爐中以 5 °C/min 升溫至 520°C，持溫 3 小時，並自然降溫至室溫後取出，以研鉢磨碎後，進一步地，將氮化碳塊材置入坩鍋中並蓋上上蓋，以 5 °C/min 升溫至 500 °C，持溫 2 小時，待自然降溫至室溫後，磨碎收集至樣品瓶中，即得熱剝離法製備氮化碳 gCN_T。

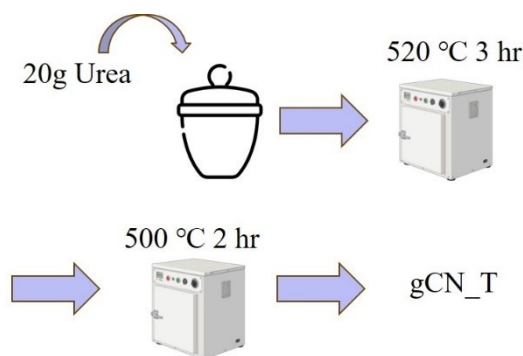


Figure 3-1 The preparation of gCN using thermal exfoliation method.

3.2.1.2 一步剝離法

流程如 Figure 3-2 所示，15 g 尿素於陶瓷研鉢中磨碎與 20 mL 純水於燒杯中均勻攪拌混合，待尿素完全溶解後，將尿素水溶液倒入氧化鋁坩堝中，蓋上上蓋，以 15 °C/min 的升溫速率升溫至 550 °C 並持溫 X 小時，待自然降溫回室溫後，磨碎並收集至樣品瓶中，得一步剝離法製備之氮化碳 gCN_OSX。於此程序中，若將尿素直接進行鍛燒而不溶於水中，即得塊材氮化碳(bulk CN)，則如 Figure 3-3 所示。

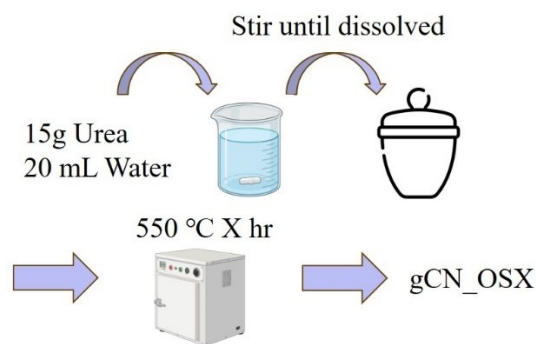


Figure 3-2 The preparation of gCN using one-step exfoliation method.

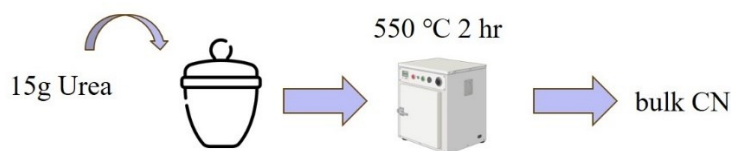


Figure 3-3 The preparation of bulk CN.

3.2.2 鈦酸鋇觸媒之合成

3.2.2.1 熔鹽法

流程如 Figure 3-4 所示，將鈦酸鋇觸媒之前驅物(10 mmol SrCO_3 、10 mmol TiO_2 及熔鹽 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)置於陶瓷研鉢中，研磨 30 分鐘至混合均勻後，轉置於氧化鋁坩堝，放入方形鍛燒爐中，以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 進行鍛燒，持溫 2 小時，結束後降溫階段以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率退火至室溫。待鍛燒結束後，將純水加入氧化鋁坩堝，以超音波水槽進行震盪，使鈦酸鋇能自坩堝中脫離並分散於水中且使得熔鹽溶於水中，其後利用幫浦式馬達及減壓過濾裝置進行多次過濾以確保熔鹽徹底洗出。將濾餅置於 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘乾，待完全乾燥後，以研鉢磨碎後將粉體鈦酸鋇觸媒收集至樣品瓶中，可得熔鹽法製備之鈦酸鋇 STOF。

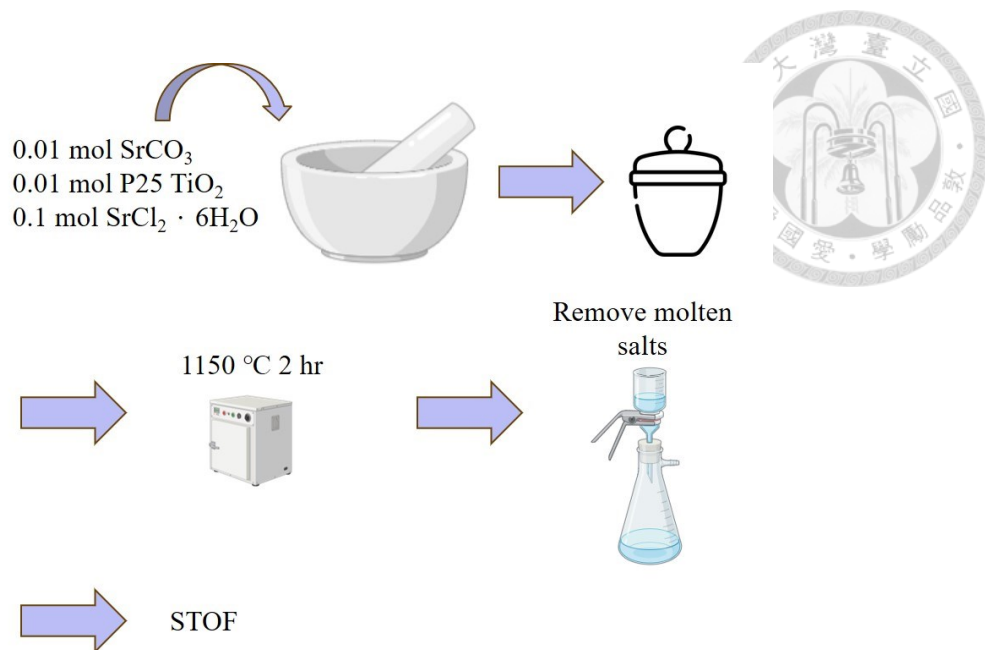


Figure 3-4 The preparation of STO using flux method.

3.2.2.2 水熱法

流程如 Figure 3-5 所示，將 40 mL 乙二醇置於燒杯中，加入 40 mmol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，並視實驗條件加入不同比例欲摻雜之金屬前驅物(如 Table 3-1 所示)後攪拌均勻，以隔水加熱升溫至 80 °C，待 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 完全溶解後，加入 40 mmol 鈦酸四丁酯，加入後溶液中會有膠狀固體懸浮產生，待鈦酸鋇前驅物溶液內部液體揮發成為凝膠後，加入 25 mL 5M NaOH 水溶液，攪拌 30 分鐘後關閉加熱設備，將溶液轉移至鐵氟龍罐中，以水熱釜進行加熱，升溫速率為 $X^\circ\text{C}/\text{min}$ ，持溫 24 小時後待其自然降溫至室溫。將反應後之溶液以清水沖洗並離心，當離心結束後之上層澄清液以 pH 試紙測試後 pH 值接近 7 的時候，即可結束離心，並將下層沉澱置於 60 °C 烘箱，待完全乾燥後，以陶瓷研鉢磨碎，可得水熱法製備之鈦酸鋇 STO_{HX}。

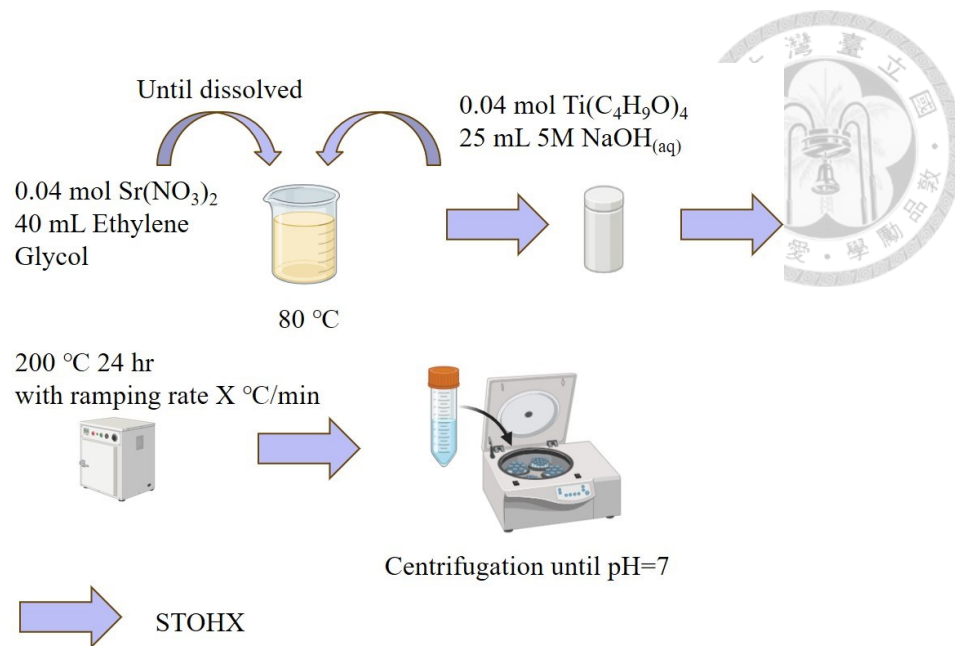


Figure 3-5 The preparation method of STO using hydrothermal method.

Table 3-1 The transition metal doped in SrTiO_3 .

	Ionic radius (pm)	precursor
Mn^{2+}	67	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Co^{2+}	74.5	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ni^{2+}	69	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.2.3 鈦酸鋇觸媒與氮化碳觸媒之混合

取 0.25 g 氮化碳觸媒，並依實驗條件與不同比例之鈦酸鋇觸媒混合。於本研究中，X% STO/gCN 之觸媒即表示鈦酸鋇對氮化碳之重量比為 X：100，將混合後之粉末加入 50 mL 50 vol% 異丙醇水溶液中並利用超音波細胞破碎機進行探針震盪 1 小時，待兩者混合均勻後，其後利用幫浦式馬達及減壓過濾裝置進行過濾。將濾餅置於 100 °C 烘箱待完全乾燥後，轉置於氧化鋁坩堝中，蓋上上蓋，以 5 °C/min 升溫至 500 °C，持溫 3 小時，待自然降溫至室溫後，磨碎收集至樣品瓶中，其流程如 Figure 3-6 所示。

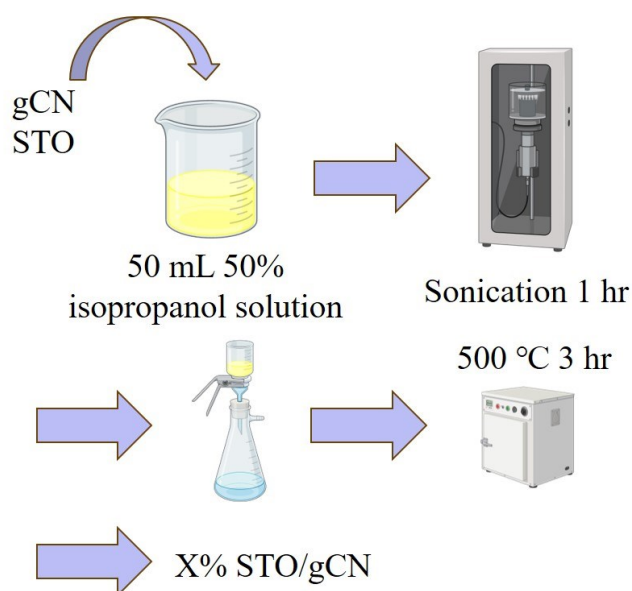


Figure 3-6 The preparation of STO/gCN combined catalyst.



3.3 觸媒材料特性分析原理

3.3.1 X 光繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)

XRD 於晶體學上被廣泛的應用，常用於晶體內部的結構分析，並進一步地應用於晶粒大小及晶粒間的晶界狀況的分析。其基本原理是基於布拉格方程式 (Bragg's Law)，其形式如 Eq. 21 所示。由於 X 光的波長等級近似於晶格原子的間距，故若所鑑定的材料具有規則排列結構之結晶，則 X 光入射時，晶格中原子的間距可視為光柵，從而產生繞射圖形。當 X 光抵達不同層的晶格原子並反射時，會因為路徑長的差異從而形成光程差。當晶格間原子的距離為 d ，且入射角為 θ 時，如 Figure 3-7 所示^[67]，因路徑 AB、BC 長度分別與路徑 DG、HF 長度相等，其路徑差為 GEH，可見任兩道光之間的光程差即為 $2d\sin\theta$ ，當其與入射光的波長呈整數倍時，便會產生建設性干涉。同時，又因每種材料的結構不同，故繞射圖形得以成為鑑定樣品種類的依據之一。

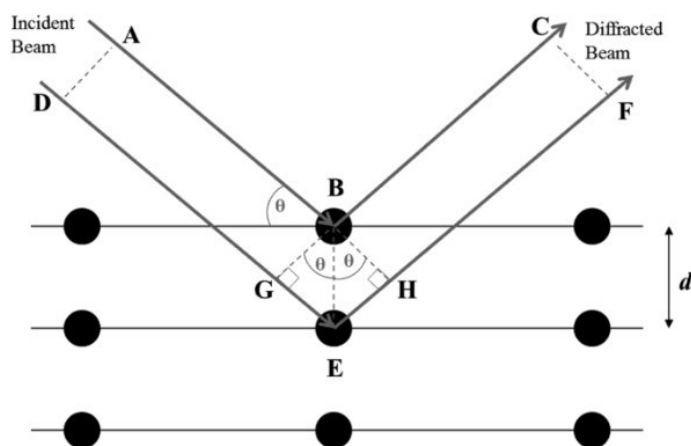


Figure 3-7 Diffraction of incident X-ray beam by atomic planes^[67].

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Eq. 21

d ：不同層之晶格原子間之距離

θ ：X 光入射光與晶面之夾角



n ：整數

λ ：X 光波長

XRD 之架構可如 Figure 3-8 所示^[68]，其入射光源與樣品之夾角即為 θ ，於掃描中光源位置會移動，以改變射入樣品之入射角，而 XRD 圖譜中橫軸則是依照偵測器與入射光之角度，故為 2θ 。

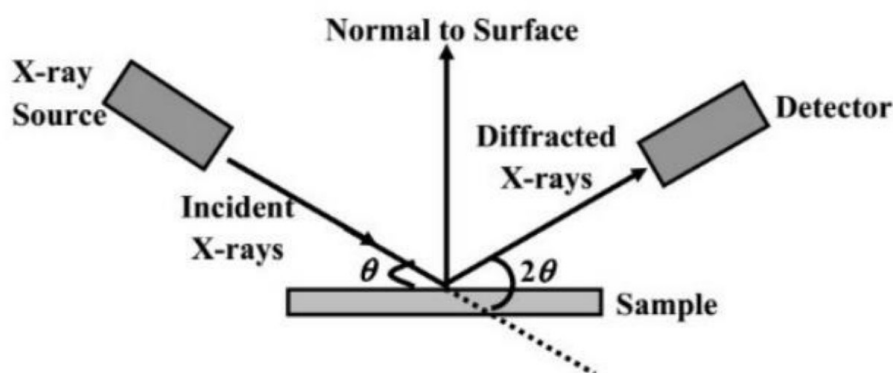


Figure 3-8 Illustration of basic principle of XRD^[68].

XRD 圖譜的特徵峰的峰寬會受到晶粒尺寸大小、內部應力、晶格缺陷與儀器自身等因素所影響，若假設僅由晶粒尺寸大小決定峰寬，則可藉由謝樂公式 (Scherrer Equation) 將兩者聯繫在一起，如 Eq. 22 所示。當樣品的晶粒越小，則其特徵峰之半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 會拓寬；形狀常數 K 會隨樣品晶型而改變，以立方晶系為例， K 值為 0.9^[68]。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 22}$$

D ：晶粒平均尺寸

K ：形狀常數

λ ：X 光波

β ：繞射特徵峰之半高寬

θ ：X 光入射光與晶面之夾角

於本研究中，XRD 使用 Cu 為靶材，故 X 光為波長 1.5418 Å 的 CuKα 波。進行分析前，將粉體平鋪於石英載台上，並利用玻片將其表面壓平，送入儀器的粉體專用載台進行測量，以 15°/min 的速率由 5°掃描至 90°；而氮化碳觸媒則以 15°/min 的速率由 5°掃描至 50°，並額外進行以 1.5°/min 的速率由 25°掃描至 30°的慢速掃描。

3.3.2 紫外光-可見光光譜儀(UV-Visible spectrometer, UV-Vis)

UV-Vis 藉由改變光源的波長，可測得材料在不同波長下的吸收度、穿透度或是反射率，故在材料的光學性質鑑定上被廣泛運用。一般使用上，其原理如 Eq. 23 所示，藉由比較入射光強度 I_0 與通過樣品後之光強度 I ，可測得樣品之吸收度。

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Eq. 23}$$

A：吸收度

I_0 ：入射光強

I：通過樣品後之出射光強

然而，對於固體樣品，因光難以通過，穿透度太低導致無法以傳統方式測量，故改以紫外光-可見光漫反射光譜(UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS)的方式進行測量，當入射光照射至固體樣品時，在內部晶面上會重複反射、折射及吸收，最終可藉由積分球收集其漫反射光的訊號，其架構如 Figure 3-9 所示，從而換算樣品之吸收度^[69]。庫貝爾卡-蒙克方程式(Kubelka-Munk Equation)可用以計算固體樣品之吸收度，如 Eq. 24、Eq. 25 所示。

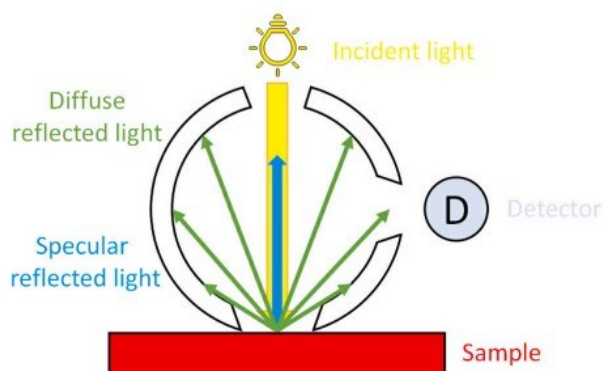


Figure 3-9 Illustration of integrating sphere in UV-Vis DRS^[69].

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{R_{\infty}} \quad \text{Eq. 24}$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty, \text{sample}}}{R_{\infty, \text{standard}}} \quad \text{Eq. 25}$$

$F(R_{\infty})$ ：庫貝爾卡-蒙克函數

K：吸收係數

S：散射係數

R_{∞} ：無限厚樣品之反射率

此外，對於半導體材料而言，由 UV-Vis DRS 之吸收度之結果，也可進一步透過陶克圖(Tauc Plot)的方法計算出其能隙大小，此方法依賴 Eq. 26 中吸收常數 α 與能隙之間的關係，其中因為半導體材料本身之能隙種類可大致分為直接能隙或間接能隙，指數 n 亦有所區別。以本研究所使用之鈦酸鋇及氮化碳觸媒為例，兩者皆為直接能隙，故 n 值為 0.5。

$$(ah\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 26}$$

α ：吸收常數

h：普朗克常數

ν ：頻率

n：指數



B：常數

E_g ：能隙寬度

同時，因 α 會與吸收度 A 呈正比，故 Eq. 26 可轉為 Eq. 27 的形式，差別僅在於係數 B 之不同。將 DRS 所得之圖譜結果經轉換過後，如 Figure 3-10 對斜線最明顯的區段進行迴歸，作此區段之切線，此切線延伸與橫軸之交點即為此半導體材料之能隙，而根據直接或間接能隙，其作圖所得之能隙亦有所差別^[70]。

$$(Ah\nu)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 27}$$

A：吸收度

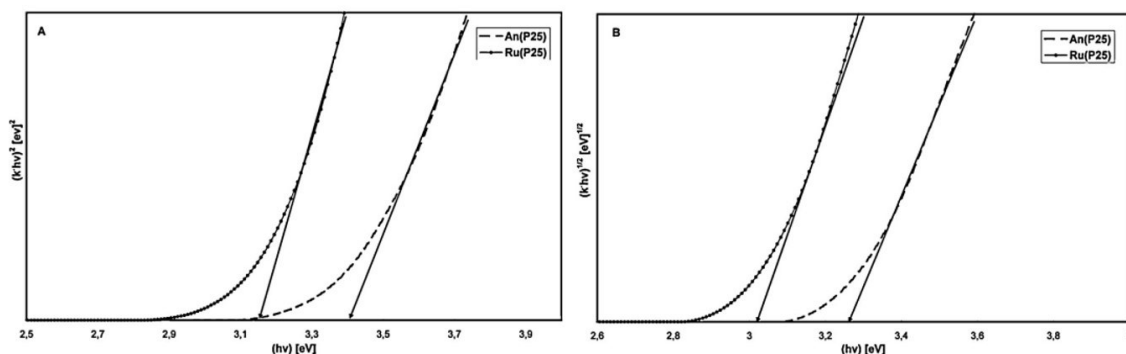


Figure 3-10 The Tauc plots of different phases TiO₂ from P25 (An: anatase, Ru: rutile), calculated by (a) direct band gap: $n=0.5$, (b) indirect band gap: $n=2$ ^[70].

3.3.3 熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)

TGA 可用以測量樣品隨溫度變化之重量變化，藉以得知其熱穩定性或是混合物樣品組成之資訊。樣品置入坩堝中，送入腔體內部後，利用參考坩堝進行重量校正，腔體內部溫度受熱電偶控制，隨溫度升高，熱穩定性較低之樣品會經歷蒸發、熱裂解等過程，從而使其重量產生變化，同時，於過程中，載流氣體由側面進入腔體並離開，流過樣品表面帶走分解之產物，如 Figure 3-11 所示^[71]。

Figure 3-11 Illustration of instrument of TGA^[71].

於本研究中，將 3~5 mg 的觸媒置於 90 μL 的氧化鋁坩堝上，於氮氣環境下，先將溫度升至 100 度進行平衡以脫附表面之水分子，其後以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升溫至 800 $^{\circ}\text{C}$ 並記錄其重量變化。



3.3.4 場發掃描式電子顯微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope, FESEM)

相較於傳統光學顯微鏡，放大倍率可至 30 萬倍乃至更高的 SEM 已是現今應用最廣泛的用以觀測材料之表面形貌及結構的儀器之一。與傳統光學顯微鏡不同，電子顯微鏡之成像是利用電子束之掃描。電子源自於電子槍，受經帶正電的陽極吸引而加速，並透過改變通過電磁透鏡組之電流，可改變內部磁場，進一步對 SEM 腔內電子行進的路徑進行控制，透鏡組中的兩種透鏡分別具有決定圖像之解析度及使電子束聚集於樣品上之功能。同時，透鏡組也會配備有一掃描線圈，可用以偏折電子束使其於樣品表面上進行二維平面之掃描(Figure 3-12)^[72]。

經電子束與樣品表面之交互作用後，會產生不同類型的電子或輻射(Figure 3-13)^[73]，而 SEM 偵測器主要所偵測的是電子束與樣品經彈性碰撞後的背向散射電子(Backscattered Electrons)以及經電子束撞擊樣品表面而脫離表面束縛的二次電子(Secondary Electrons)。二次電子因能量極低，小於 50 eV，故僅由樣品表面約 10 nm 深處產生之電子才可能被偵測到，因此能呈現樣品表面之形貌及結構變化。

FESEM 與 SEM 之差別在於選用之燈源不同，於真空中，場發射燈絲源藉高能電場作用於鎢絲上，使電子產生，並穿隧脫離陰極而發射，相較於傳統鎢燈絲及六硼化物之燈絲源，因發射面積小(Figure 3-14)，有亮度更高，導致影像解析度高，且燈絲壽命更長之優點^[72]。

於本研究中，將待測樣品置於 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱乾燥整天以去除表面吸附水分子，其後取少量樣品黏於碳膠上，並將表面鍍鉑用以增加其導電性，避免電荷累積，增加圖像解析度。

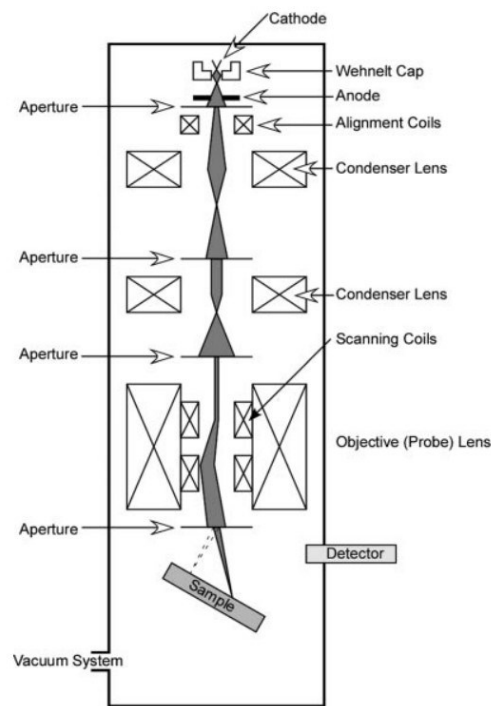


Figure 3-12 Illustration of instrument of SEM^[72].

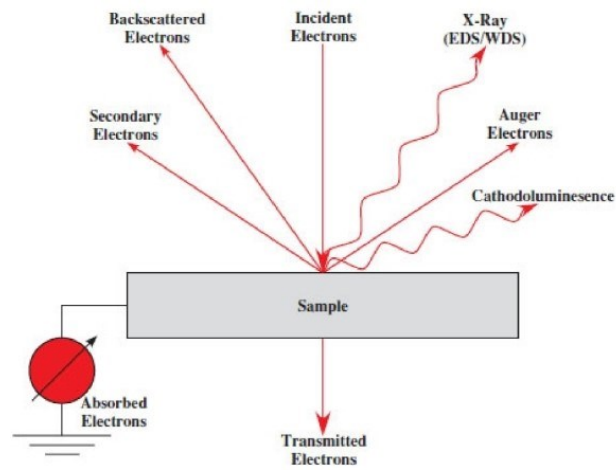


Figure 3-13 Illustration of a scanning electron beam incident on a solid surface^[73].

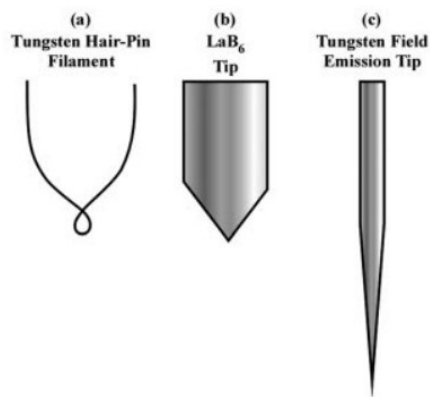


Figure 3-14 Illustration of electron source: (a) tungsten filament, (b) LaB₆ tip, and (c) sharp tungsten tip^[72].

3.3.5 能量分散光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

本研究中所使用之 SEM 為 NovaTM NanoSEM 230，有同時搭載 EDS 之功能，以特徵 X 光進行材料表面元素之定量、定性分析。當高能量之電子束撞擊材料表面時，外層電子躍遷至激發態，其後，電子躍遷回較低能階時，能量以 X 光形式放出，此 X 光即為特徵 X 光，如 Figure 3-15 所示^[74]。因不同元素的能階不盡相同，故特徵 X 光可用以判別材料表面之元素。

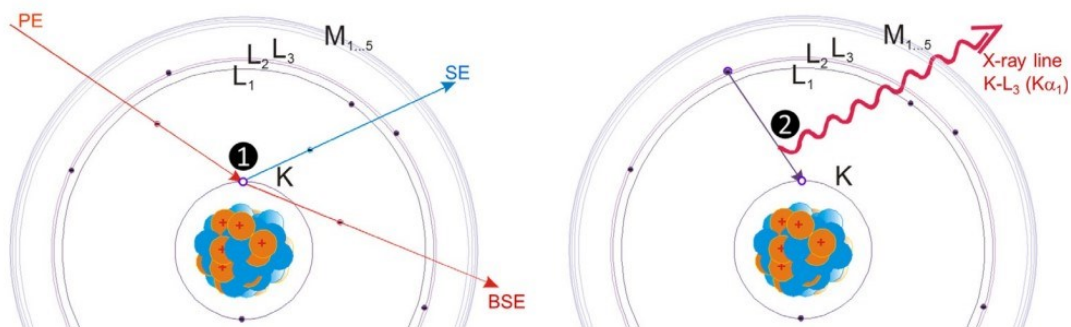


Figure 3-15 The process of the emission of the characteristic X-rays^[74].

3.3.6 高解析度穿透式電子顯微鏡(High Resolution

Transmission Electron Microscope, HRTEM)

與用以觀測表面形貌的 SEM 不同，TEM 可用以提供材料內部的型態與晶體結構。與 SEM 相比，TEM 所使用之工作電壓更高，透過高電壓，電子得以被加速，從而得到足夠的能量穿透薄片樣品，並被樣品另一端之偵測器接收，為此，樣品厚度通常須小於 100 nm，電子束才得以穿透。

TEM 之基本構造如 Figure 3-16 所示^[75]，與 SEM 類似，其成像來自於電子束之穿透，電子受陽極吸引而加速由陰極發射，通過作為透鏡的電磁線圈，使得 TEM 腔內的電子路徑被控制，得以聚焦於樣品上。電子穿透樣品時，會與樣品內部結構產生交互作用，有不同程度之散射，這些多次散射的彈性散射電子(Elastic Scattered Electrons)與直接穿透電子(Transmitted Electrons)，會受後續之透鏡引導，形成明暗對比之影像，從而用以判斷樣品中之晶體結構。

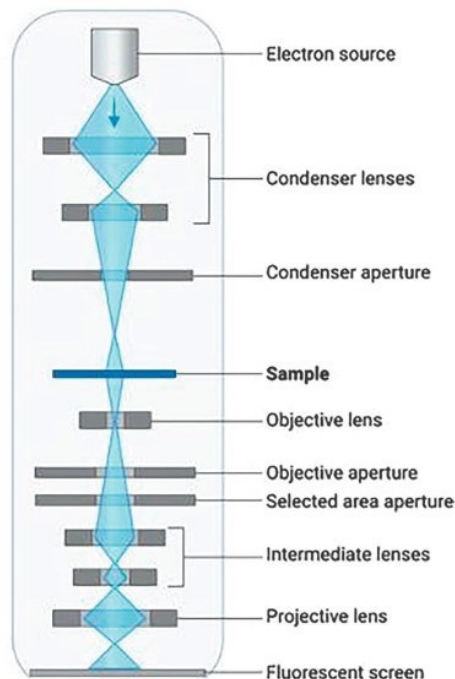


Figure 3-16 Illustration of instrument of TEM^[75].

擇區電子繞射(Selected-area Electron Diffraction, SAED)是一項用以研究晶體材料之技術，於 TEM 中，利用中間透鏡(Intermediate Lenses)或擇區光圈(Selected-area

Aperture)選取樣品中的特定範圍，得其電子繞射訊號，由於選取範圍僅數微米，故可得微觀結構之繞射圖譜，對於單晶結構，可得明顯繞射點；而對於多晶結構，因電子束同時照射於多顆晶粒上，故會形成環狀繞射圖形。

於本研究中，將 5 mg 觸媒與 20 mL 酒精均勻混合，取 3 μ L 溶液滴於銅網上，於 100 $^{\circ}$ C 烘箱乾燥整夜後去除酒精與表面水分子，避免影像之干擾。

3.3.7 比表面積與孔洞分布測量儀(BET Surface Area Analysis)

BET 理論是由布魯諾爾(Brunauer)、艾米特(Emmett)與泰勒(Teller)所共同提出之氣體吸附模型理論，基於朗繆爾吸附理論(Langmuir Adsorption Theory)之改良，於以下幾點前提下，單層氣體吸附模型可擴展至適用於多層氣體吸附：氣體可吸附於固體表面上無數層、各層吸附之氣體分子間無交互作用力，且朗繆爾吸附理論對每一單層吸附之氣體分子皆成立。由此，BET 理論之公式可如 Eq. 28 所示^[76]，藉改變壓力，可利用此公式求得單層吸附體積 V_m 。

於本研究中，吸附氣體選用常用之氮氣，先以 105 $^{\circ}$ C 加熱處理 8 小時對樣品表面進行脫水及除氣避免後續測量時因仍有其他吸附分子之殘餘導致的誤差，其後將系統抽至真空，以液態氮維持低溫利於氮氣物理吸附於樣品表面，並以 5 點不同的壓力： $\frac{P}{P_0} = 0.06、0.08、0.12、0.16、0.20$ 進行測量，藉迴歸計算可得樣品之比表面積。

$$\frac{1}{V(\frac{P_0}{P}-1)} = \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad \text{Eq. 28}$$

P：平衡壓力

P_0 ：飽和蒸汽壓

V：平衡氣體吸附體積

V_m ：單層氣體吸附體積

C：BET 常數

3.3.8 X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS 是現今被廣泛運用的表面鑑定分析方法之一，可以得知表面之元素價態、結構及周遭環境。其原理是基於光電效應，藉高能之 X 光激發樣品，使內層電子脫離表面(Figure 3-17 (a))^[77]，僅最表面的 1~10 nm 的電子才會被偵測到，其後藉偵測器測量光電子之動能，又每台 XPS 皆會有自身之功函數 ϕ ，電子之束縛能可由 Eq. 29 計算而得。

由於每種元素皆有特徵的束縛能，且原子周遭環境會造成其價態之改變，氧化態越高導致束縛能之提升，故可對表面元素進行定性分析。同時，XPS 中的電子能量分析儀用以記數不同能量之光電子，使得 XPS 亦能對表面元素進行定量分析。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad \text{Eq. 29}$$

E_B ：電子束縛能

E_K ：電子動能

ϕ ：XPS 之功函數

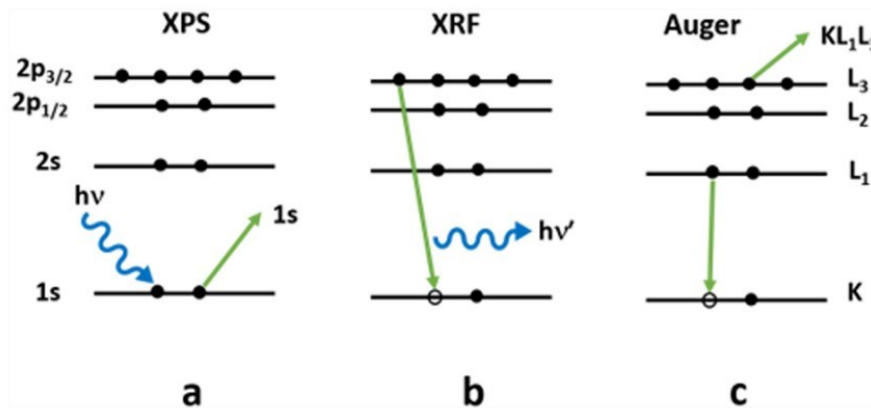


Figure 3-17 (a) Photoelectron, (b) X-ray fluorescence, and (c) Auger electron from X-ray bombardment of a surface^[77].

同時，隨內層電子經激發後，外層電子會躍遷至內層而發螢光(Figure 3-17 (b))，而因 XPS 之偵測器僅偵測電子，故此螢光無法被偵測到；然而，此類螢光可進一步激發外層電子，如 Figure 3-17 (c)所示^[77]，由此過程游離之電子稱為歐傑電子

(Auger Electron)，可被偵測器接收，故於 XPS 圖譜中，可見高束縛能處有歐傑電子之特徵峰，與光電子之差異在於歐傑電子動能不變，其特徵峰會隨靶材改變而改變，而光電子則相反。

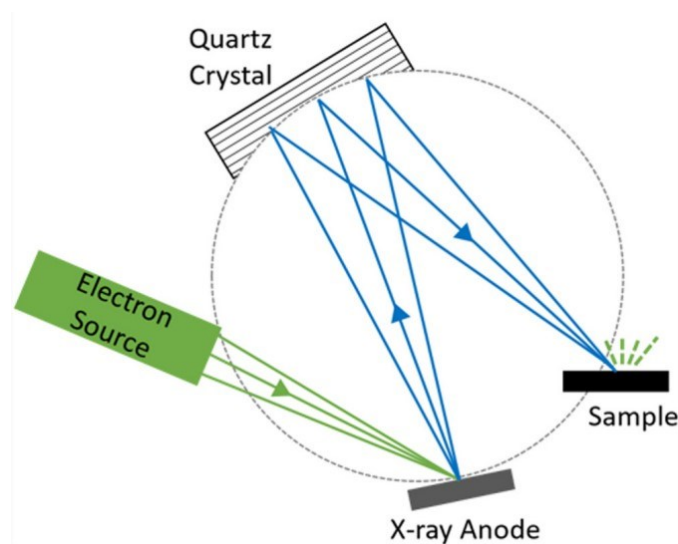


Figure 3-18 Illustration of monochromator of XPS^[77].

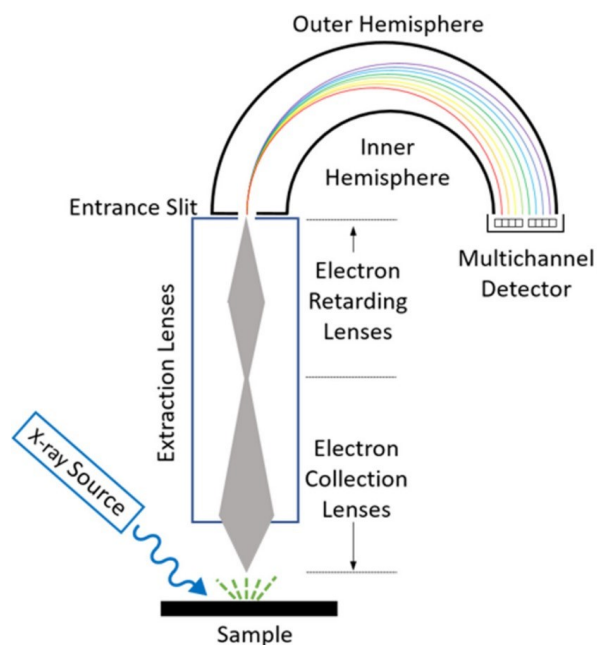


Figure 3-19 Illustration of instrument of XPS^[77].

XPS 常使用鋁或鎂作為陽極靶材，並使用石英晶體作為單色器以分離不同波

長之 X 光，提高鋁或鎂之 K α 單色光與其他波長 X 光之訊號比，如 Figure 3-18 所示^[77]；XPS 亦包含真空系統，藉高真空技術可將腔體內部壓力降低從而降低電子與內部殘餘氣體碰撞的機率以及減少殘餘氣體吸附於樣品表面干擾鑑定之可能；同時，XPS 常配備有離子槍，可利用氬離子轟擊樣品表面以清潔表面或是進行縱深測試；XPS 之偵測器前有一半球型之能量分析器，藉由施加一靜電場使具動能之光電子偏移，分離不同能量之電子，使具特定能量之電子得以通過出口進入偵測器內，其架構如 Figure 3-19 所示^[77]。

於本研究中，所用 XPS 採用鋁作為陽極靶材，最佳真空度可達 2×10^{-9} mbar，且於測量前，以離子槍使用氬離子清洗表面 5 秒去除表面雜質。

3.3.9 電化學阻抗圖譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

EIS 是電化學實驗系統中一種測量系統內阻抗之技術，由於交流電之電流會隨頻率變化而變化，系統內阻抗亦會隨之改變，故可測量不同頻率下之系統阻抗。在交流電系統中，阻抗為一複數，形式是 Eq. 30，故 EIS 之圖譜分別以阻抗之實部及虛部為其 X、Y 軸。

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad \text{Eq. 30}$$

$Z(\omega)$ ：系統內阻抗

ω ：交流電之頻率

Z_{Re} ：阻抗實數部分

Z_{Im} ：阻抗虛數部分

於測量上，可將系統中阻抗分為四部分，包括：電解液與電極之內電阻(R_{Ω})、質傳、電子於樣品表面的電荷傳遞及電雙層間的電容(C_d)，其電路模型可視為 Figure 3-20 (a)，而溶液內部之阻抗可分為串聯電阻 R_s 及偽電容(Pseudocapacity, C_s)或是電荷轉移電阻 R_{ct} 及瓦爾堡阻抗(Warburg Impedance, Z_w)，如 Figure 3-20 (b)。

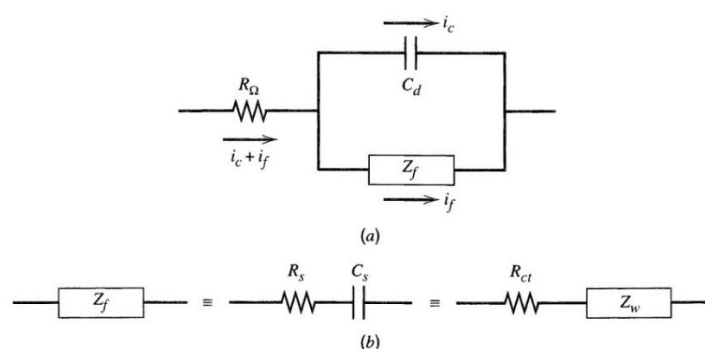


Figure 3-20 (a) Equivalent circuit of an electrochemical cell. (b) Substitution of Z_f into R_s and C_s , or into R_{ct} and Z_w ^[78].

當交流電之頻率低時，電容視同斷路，系統之等效電路可視為其餘三者串聯之結果，此時 Z_{Re} 與 Z_{Im} 之關係可簡化為一條斜率為 1 的直線，為 Eq. 31，其圖譜近似於 Figure 3-21 (a)；當交流電頻率高時，質傳之效應不明顯，電子於樣品中之傳遞為主要阻抗，系統之等效電路可視為是電容與樣品電阻並聯後再與內電阻串聯，此時圖譜上可見一半圓，此半圓之直徑為樣品電阻，而半圓左側與橫軸之交點為溶液內電阻，此時電路模型可近似為 Figure 3-21 (b)，而其結果圖譜則近似 Figure 3-21 (c)^[78]。

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_\Omega - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad \text{Eq. 31}$$

σ : R_s 或 $\frac{1}{\omega C_s}$ 對 $\omega^{-\frac{1}{2}}$ 之斜率

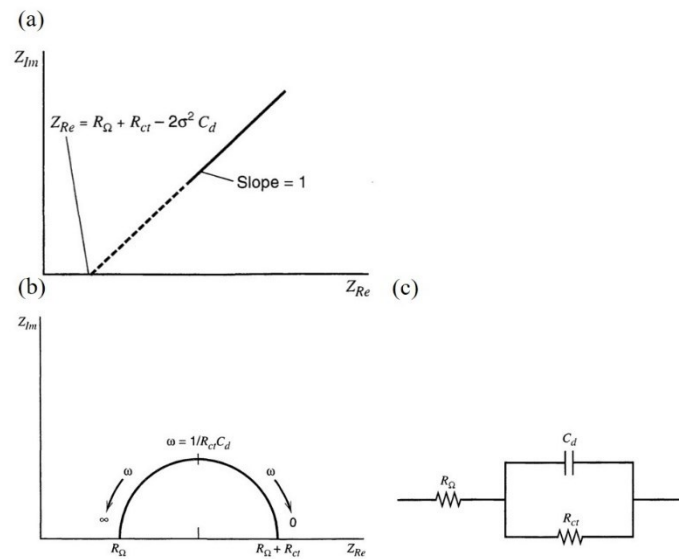


Figure 3-21 Impedance plane plot for (a) low frequencies and (b) high frequencies, and (c) the equivalent circuit of a system in high frequencies^[78].

於 EIS 測量之同時，亦同時將數據可進行莫特-肖特基方程式(Mott-Schottky Equation)之處理，對半導體材料而言，其能帶位置決定其所能進行的反應之限制，對複合材料而言，更能確定兩材料間之能帶相對位置。n 型半導體之導帶位置可由平帶(Flat Band)位置直接得知。當 n 型半導體樣品接觸電解質溶液時，因兩者間費米能階之差異，使電子會由樣品流至溶液，其後，由於樣品表面因電子缺乏而帶正電荷，形成阻礙阻擋電子流動，最終達到樣品、溶液之費米能階平衡。此時，調整一外加電壓，使樣品恢復至未接觸溶液時之狀態，此外加電壓即為平帶電壓，又導帶與平帶之差異可忽略，故可得知樣品之導帶電位，其過程如 Figure 3-22 所示^[79]。

EIS 數據經 Eq. 32 處理後^[79]，因 $\frac{k_B T}{e}$ 項過小可忽略，直線與橫軸之交點即為平帶電位。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_D} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{Eq. 32}$$

C：界面電容

e：電子電荷

ε ：相對介電常數



ϵ_0 ：相對介電常數

N_D ：摻雜濃度

V ：外加電位

V_{FB} ：平帶電位

k_B ：波茲曼常數

T ：溫度

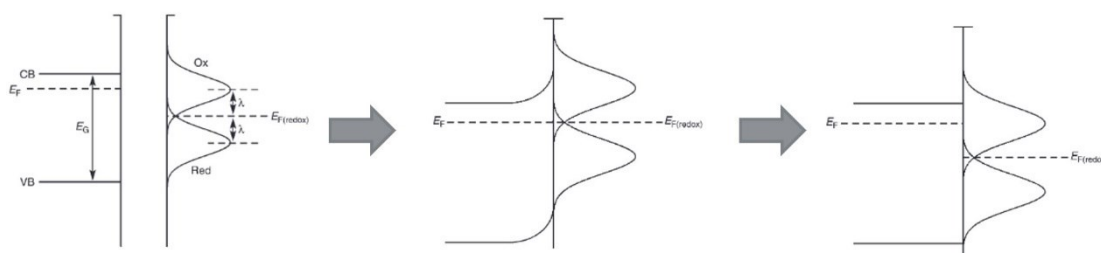


Figure 3-22 The equilibrium between n-type semiconductor and solution^[79].

於本研究中，將 5 mg 待測觸媒、250 μL 酒精及 15 μL nafion 溶液混合後以超音波震盪 20 分鐘使其均勻混合，取 3 μL 的此樣品溶液均勻滴於 3 mm^2 的電極上，待乾燥後浸入電解質溶液中。本研究選用之電解質溶液為 1 M 硫酸鈉溶液，輔助電極為鉑，參考電極則為銀/氯化銀電極。所得數據經 Eq. 33 換算後，由銀/氯化銀參考電極系統轉為標準氫電極系統。

$$V_{NHE} = V_{Ag/AgCl} + 0.1952 + 0.0592 \times pH \quad \text{Eq. 33}$$

3.3.10 光致發光光譜(Photoluminescence, PL)

光致發光原理基於光電效應，利用高能量之激發光照射於光觸媒樣品上，其後，樣品的電子便會由價帶躍遷，同時於價帶之原處產生一電洞，形成電子電洞對，然因其有壽命限制，電子會躍遷回價帶導致電子電洞再結合，同時因過程中一部份能量會以熱的形式逸散，從而樣品會發出較原激發光波長更長的螢光，如 Figure 3-23 所示^[80]。藉光致發光光譜，可呈現出不同樣品中電子電洞再結合速率之大致差異，圖譜中，所發出之螢光強度越強者，通常可表示為其電子電洞之再



結合程度越高，不利於光觸媒之反應進行。

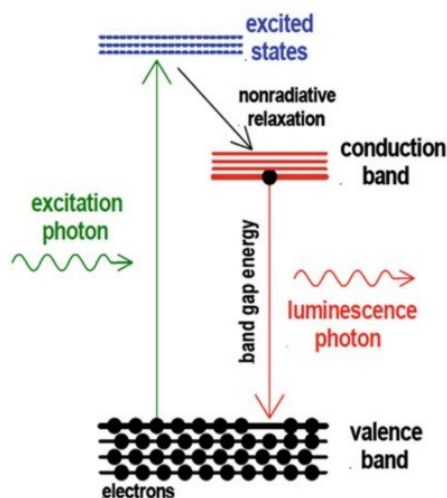


Figure 3-23 PL process^[80].

於本研究中，將 5 mg 觸媒與 10 mL DI 水均勻混合，取部分溶液於 PL 樣品槽，並設定激發光為 350 nm，螢光掃描波段為 400 nm 至 650 nm。

3.4 氣相層析法(Gas Chromatography, GC)

GC 可用以進行對氣相混合物之分離。對於氣相混合物而言，藉由不同氣體於管柱內部之滯留時間差異，實現混合物之分離，從而進行定量之分析。

當混合物藉動相(Mobile Phase)之載流氣體於管柱內部流動時，同時會受到動相及固定相(Stationary Phase)的作用力影響，由於管柱內固定相對不同氣體之吸引力大小的差異，會使得混合物內部各氣體之流動速率產生差異，致使其離開管柱進入偵測器之時間有別，故可藉由更改載流氣體之流速，或是更換管柱內之固定相以調控各氣體分子之滯留時間，且可由滯留時間及訊號之積分面積分別對樣品進行定性及定量之分析。

GC 之常見的偵測器包括火焰游離檢測器(Flame Ionization Detector, FID)及熱導率檢測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)等，本研究所分析之產物主要為氫氣，故採用適用於無機氣體及小型有機化合物的 TCD。

TCD 之原理乃是藉由樣品氣體與載流氣體之熱導率差異產生訊號而得。TCD 內部有一恆定電流通過惠斯同電橋，如 Figure 3-24 所示^[81]，並因通過電阻而產生熱量，而當載流氣體與樣品氣體分別通過 TCD 內部之惠斯同電橋的電阻 R_4 與 R_3 時，由於兩股氣體間的導熱程度不同，使得電橋兩側的溫度產生變化，從而使兩側電阻出現差異，故電橋兩端之電位差異即生成訊號。

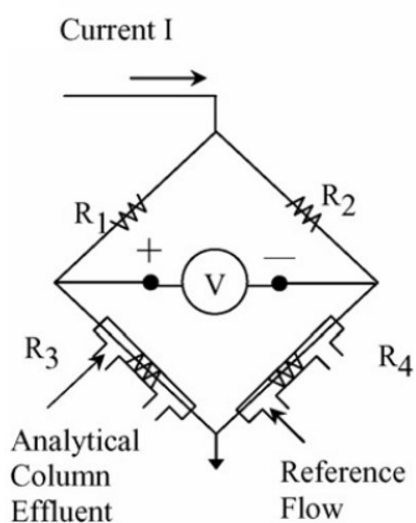
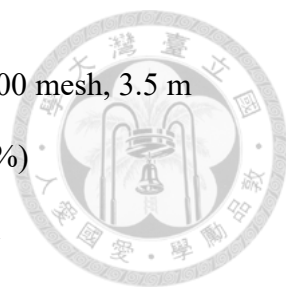


Figure 3-24 Wheatstone bridge in TCD^[81].

本研究中所使用之氣相層析儀各項參數詳見 Table 3-2。

Table 3-2 The parameters of GC-TCD

GC model	China Chromatography 2000
Detector	TCD



Column	Molecular Sieve 5A, 80/100 mesh, 3.5 m
Carrier Gas	Ar (99.9995 %)
Flow Rate	20 mL/min
Injection Temperature	50 °C
TCD Temperature	50 °C
Oven Temperature	60 °C
TCD Electric Current	60 mA

3.5 氣相層析檢量線之製作

本研究係利用光觸媒於密閉反應器內照光以進行水分解產生氫氣之反應，其後將反應器中之氣體注入 GC-TCD 中進行定量分析。由於本研究中使用犧牲試劑以輔助水分解，故僅需進行氫氣檢量線之製作。

3.5.1 氫氣檢量線製作

本研究所使用氫氣標準品為含 0.3 vol% 氫氣及 99.7% vol% 氫氣之混合氣高壓鋼瓶，將其連接集氣瓶，曝氣 10 分鐘以排出內部空氣。利用 250 μ L 氣密針進行取樣，分別取 50、100、150、200、250 μ L 的氣體注入 GC-TCD 內，每種體積皆取樣三次將所得訊號之線下面積進行平均，再藉理想氣體方程式求出該體積氣體內之實際氫氣含量。由此五組數據加上零點數據，即可進行迴歸分析，得訊號線下面積與氫氣莫耳數之檢量線公式，如 Figure 3-25 與 Eq. 34 所示。

$$Y = 8.00 \times 10^{-8} X \quad \text{Eq. 34}$$

Y：氫氣之莫耳數(μ mol)

X：GC-TCD 之訊號線下面積

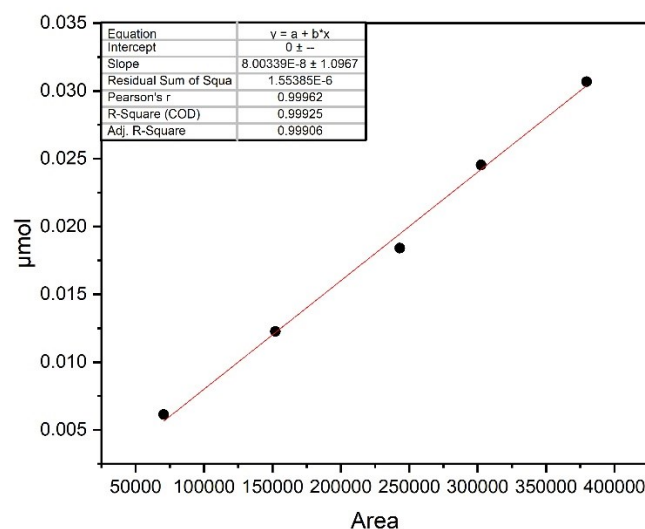


Figure 3-25 H₂ calibration line.

3.5.2 氫氣產量換算

本研究中所得之氫氣產量，因 GC-TCD 之注射管柱體積為 0.3 mL，且因反應氣體積 310 mL 中，氣體部分佔 210 mL，故須進行體積換算，系統中之實際氫氣總量由 Eq. 35 可得。

$$Y' = Y \times \frac{210}{0.3} \quad \text{Eq. 35}$$

Y' ：反應器系統內實際氫氣總莫耳數

3.6 光反應系統

3.6.1 紫外光燈源及其光譜

以 200 W 高壓汞燈作為光反應之紫外光源，如 Figure 3-26，其光譜則如 Figure 3-27，另有搭載波長 320 nm~500 nm 之濾片。



Figure 3-26 OmniCure S1500 UV lamp source.

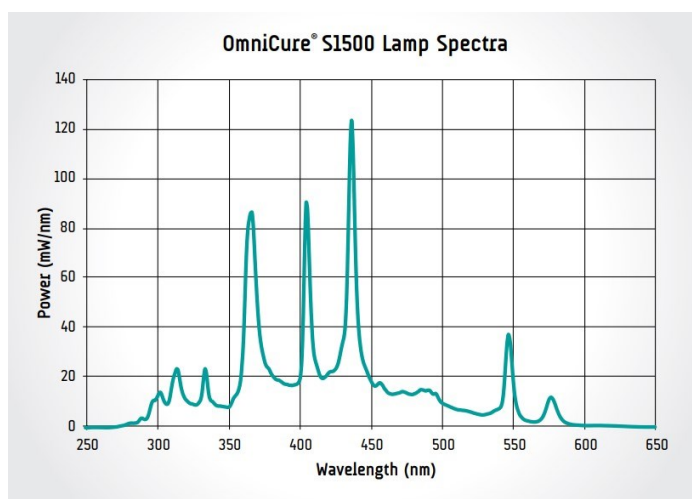


Figure 3-27 OmniCure S1500 Lamp Spectra.

3.6.2 光催化水分解系統

本研究將 10 mg 之光觸媒置於 100 mL 之 10 vol% 混有犧牲試劑的水溶液中，以超音波震盪 20 分鐘使觸媒能均勻分散於溶液中，其後將系統組裝如 Figure 3-28 所示並利用氬氣對溶液進行曝氣 20 分鐘以去除系統內之空氣。待曝氣結束後，以氬氣將反應器內部蓄壓，使表壓固定於 0.2 kgw/cm。

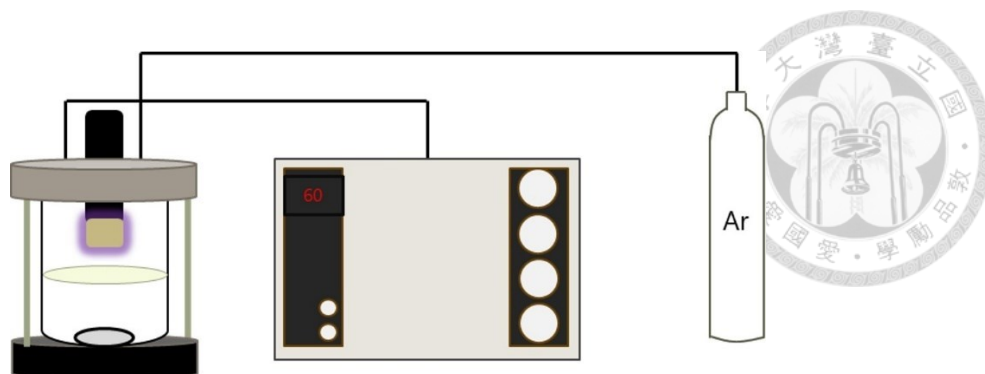


Figure 3-28 Illustration of experiment setup.

以紫外光燈進行三小時之反應，期間每隔一小時進行一次氣體產物取樣，取樣前將反應器與 GC 以管線連接，以真空幫浦去除管線內之氣體。短暫開啟反應器出口端閥件令樣品氣體擴散進入管線，再以六向閥使氣體通入 GC-TCD 進行分析，所得訊號藉氫氣之檢量線換算實際之莫耳數。



第4章 觸媒性質分析與討論

4.1 XRD 繞射分析

4.1.1 鈦酸鋇系列觸媒圖譜分析

本研究以熔鹽法以及水熱法進行鈦酸鋇(SrTiO_3)之製備，並分別命名為 STOF 及 STOHX，其中 X 表示水熱法製程中之升溫速率，並對此類觸媒進行 XRD 圖譜分析，如 Figure 4-1 (a)所示，與標準圖譜 JCPDS #35-0734 比對，分別代表(100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(300)、(310)、(311)、(222)的特徵峰 $2\theta = 22.8^\circ$ 、 32.4° 、 39.9° 、 46.5° 、 52.3° 、 57.8° 、 67.8° 、 72.5° 、 77.2° 、 81.7° 、 86.2° 皆有出現。對比以熔鹽法與水熱法合成之鈦酸鋇，可發現熔鹽法所得之鈦酸鋇 XRD 訊號強度極高且半高寬相對較窄，根據 Eq. 22 的謝樂公式，半高寬越窄之樣品，其晶粒尺寸越大，故本研究藉(110)面求出晶粒大小，如 Table 4-1 所示。

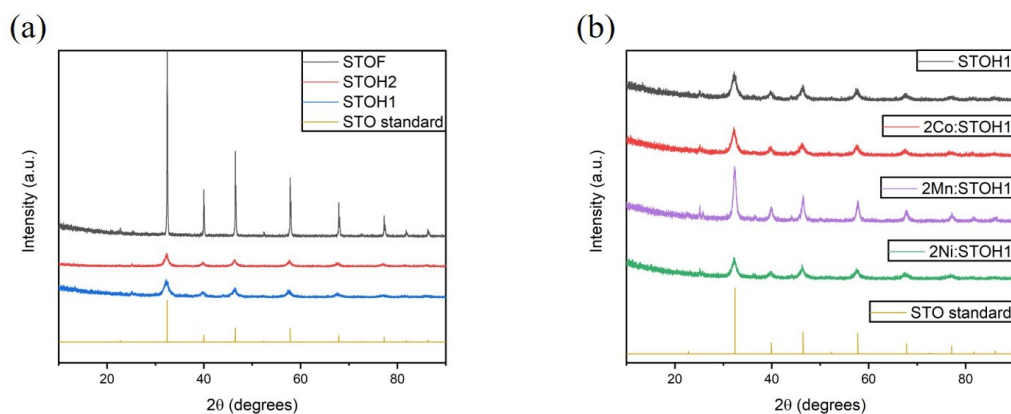


Figure 4-1 XRD patterns of (a) STO, (b) doped STOH1.

以熔鹽法所製備之鈦酸鋇，於高溫下於熔鹽 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的環境下晶粒較易成長，故可成長至粒徑大小為 120.7 nm 之晶體；另一方面，以水熱法所製備之鈦酸鋇，因在相對低溫下成長，故晶粒大小較小，會接近無定形(Amorphous)固體。對光觸媒而言，結晶性佳之觸媒利於電子於晶體內部流通，且因缺陷與晶界較少，影

響光觸媒活性甚鉅之電子電洞再結合位點亦會減少，然而，晶粒大之觸媒因電子由內部傳遞至表面所需距離長，電子電洞尚未傳遞至表面即再結合，從而影響活性，本研究利用水熱法製備鈦酸鋇以得小粒徑之晶體，並藉降低升溫速率以提高其結晶性，從而製得小粒徑卻具結晶性之觸媒。

為增加鈦酸鋇觸媒吸光之能力，本研究藉摻雜的方式將過渡金屬原子摻入鈦酸鋇之晶格中以降低其能隙大小，此類觸媒命名為 XM:STOH1，其中 X 表示摻雜之金屬與鈦酸鋇之莫耳比率；M 為摻雜金屬種類；1 則表示升溫速率為 1 °C/min，XRD 圖譜結果如 Figure 4-1 (b)所示，可發現摻雜金屬對鈦酸鋇之 XRD 特徵峰並無影響；而其晶粒大小則如 Table 4-1 所示。

Table 4-1 Crystal size of STO series catalysts.

Catalyst	Size (Å)
STOF	1207
STOH2	108
STOH1	94.4
2Co:STOH1	76.4
2Mn:STOH1	127.3
2Ni:STOH1	74.1

4.1.2 類石墨相氮化碳系列觸媒圖譜分析

本研究利用尿素合成類石墨相氮化碳(gCN)，並利用不同方式對其進行剝離以使其增加層狀結構，減少電子於觸媒內部傳遞至表面之路徑以降低電子電洞在內部之再結合機率。氮化碳之 XRD 特徵峰有兩個，一是來自 $2\theta = 12.7^\circ$ 的平面上重複的單元；二是來自 $2\theta = 27.4^\circ$ 的層狀結構堆疊。在氮化碳經剝離後，其層狀堆疊結構之距離會些微改變，根據 Eq. 21，當 θ 向左偏移，表示層狀堆疊空間中層與層之距離變大，意味著剝離程度提高。如 Figure 4-2 所示，可見經 2 小時鍛燒處理之

一步剝離法的氮化碳 gCN_OS2 具有最高之剝離程度，而熱剝離處理之氮化碳 gCN_T 則可見其剝離結果並不理想。

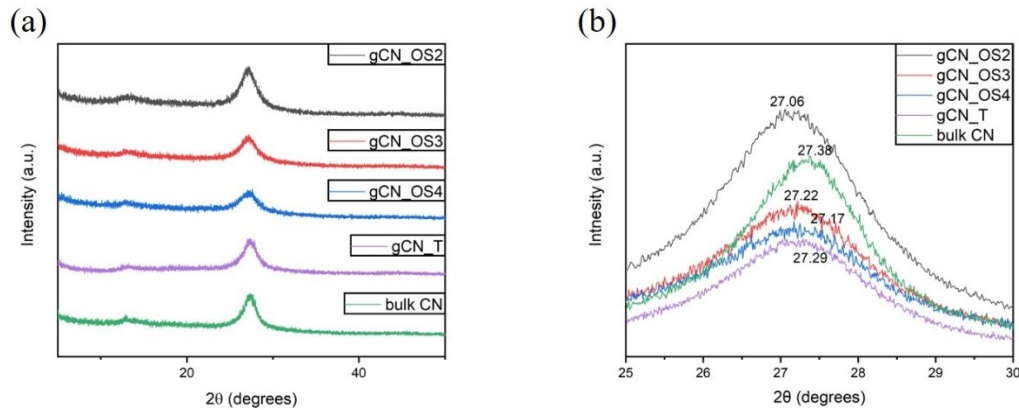


Figure 4-2 XRD patterns of (a) fast scan, (b) slow scan of gCN.

4.1.3 鈦酸鋇-氮化碳系列觸媒圖譜分析

本研究將鈦酸鋇與氮化碳經不同重量比例混合並鍛燒，與鈦酸鋇及氮化碳之 XRD 圖譜對比。如 Figure 4-3 (a)所示，於鈦酸鋇-氮化碳與鈦酸鋇之特徵峰皆清晰可見，且隨鈦酸鋇比例上升，屬於鈦酸鋇之特徵峰訊號強度亦會上升，而屬於氮化碳之特徵峰訊號強度則會有所下降；於 Figure 4-3 (b)中，鈷摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒中，與未摻雜鈦酸鋇類似，當鈦酸鋇比例較低，如鈦酸鋇對氮化碳之比例為 3：100 時，鈦酸鋇幾乎無明顯繞射訊號，然而隨鈦酸鋇比例上升，鈦酸鋇之特徵峰訊號強度亦會上升，可見兩者之混合；於 Figure 4-3 (c)的錳摻雜鈦酸鋇-氮化碳之混合觸媒中，錳摻雜鈦酸鋇可能因結晶性較高(Figure 4-1 (b))，即使鈦酸鋇於混合觸媒中的比例較低，其繞射訊號仍然明顯可見，於錳摻雜鈦酸鋇混合觸媒系統中，相較其他過渡金屬摻雜之鈦酸鋇混合觸媒系統，鈦酸鋇的繞射特徵峰強度也更為明顯，而與鈷摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒系統同樣，隨鈦酸鋇比例上升，鈦酸鋇之特徵峰訊號強度便有所上升；而於 Figure 4-3 (d)中，可見鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳之 XRD 圖譜，當鈦酸鋇之比例較低時，同樣隨鈦酸鋇比例上升，特徵峰訊號強度

亦會上升，然而，於本研究中可見，當 2 mol% 鎳摻雜之鈦酸鋇對氮化碳之比例提高至 15 wt% 或以上時，XRD 圖譜上會僅剩鈦酸鋇之特徵峰，由後續章節可知於氮化碳於 500 °C 大氣環境下會全數分解，因與鈦酸鋇間有產生作用力才得以留存，故當鈦酸鋇比例過高時，兩種材料易各自聚集，從而導致鈦酸鋇無法阻止氮化碳熱分解，而經鍛燒程序後，實際留存之氮化碳比例則可見第 4.5 節中之熱重分析結果。

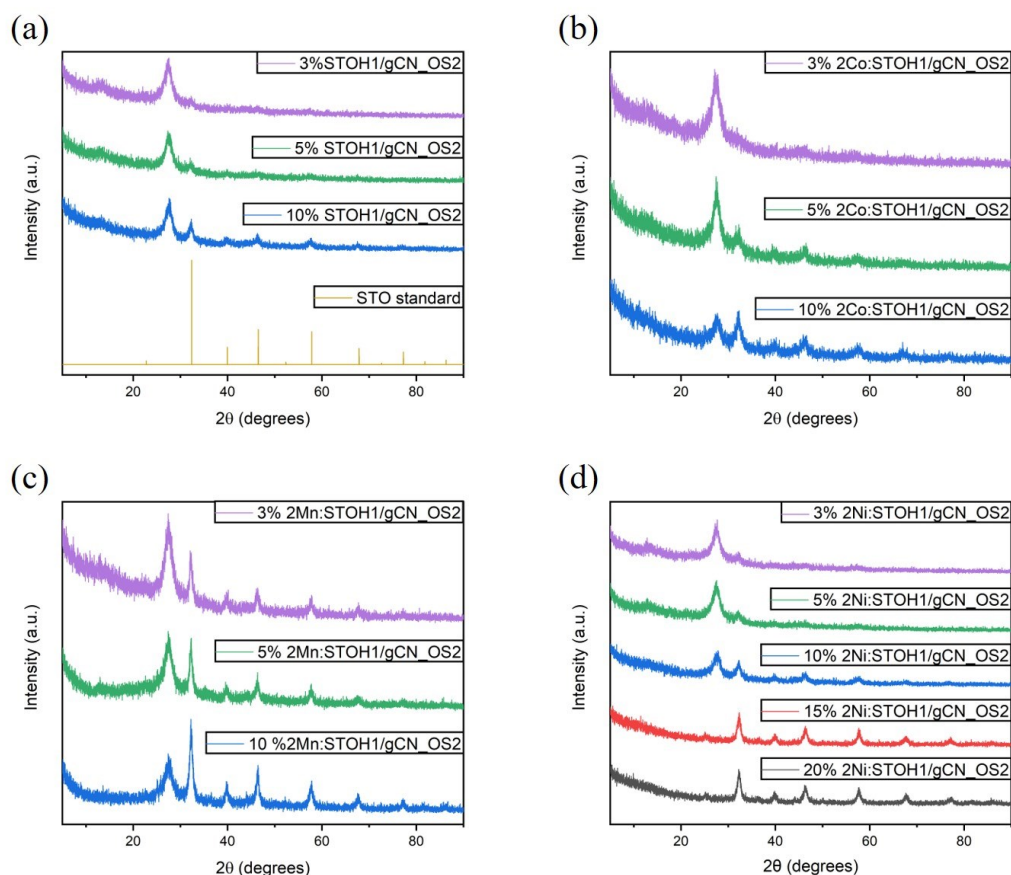


Figure 4-3 XRD patterns of (a) STO/H/gCN_OS2, (b) 2Co:STO/H/gCN_OS2, (c) 2Mn:STO/H/gCN_OS2, and (d) 2Ni:STO/H/gCN_OS2.



4.2 UV-Vis 紫外光-可見光光譜分析

4.2.1 鈦酸鋇系列觸媒光譜分析

本研究藉 UV-Vis DRS 進行鈦酸鋇系列觸媒之吸光度測試，對比水熱法及熔鹽法製備之鈦酸鋇之光譜結果，如 Figure 4-4 (a)所示，光譜結果皆類似，唯升溫速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 水熱法製備的鈦酸鋇 STOH1 之觸媒於可見光區段之吸收較其他兩者高。而後，藉 Eq. 27 之換算，可得鈦酸鋇觸媒之 Tauc 圖，如 Figure 4-4 (b)，其斜線段之切線與橫軸之交點即為能隙，由結果顯示，鈦酸鋇之能隙落於 3.21 至 3.25 eV 之間，可見經不同製備法所製得鈦酸鋇能隙差異並不大。

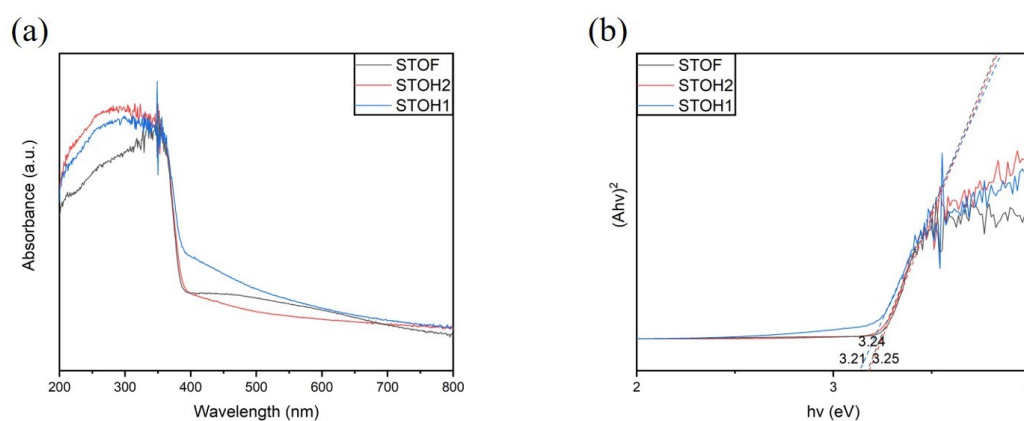


Figure 4-4 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of STO.

為使鈦酸鋇之能隙變窄，本研究嘗試利用錳、鈷、鎳、銅等金屬原子摻雜入鈦酸鋇晶體中。Figure 4-5 (a)為有摻雜過渡金屬之鈦酸鋇的吸收光譜，觸媒之可見光波段吸收大幅上升，這是來自過渡金屬元素中 d 軌域的吸收，而將其轉換至 Tauc 圖如 Figure 4-5 (b)後，可發現此類吸收與能隙關聯性並不高。

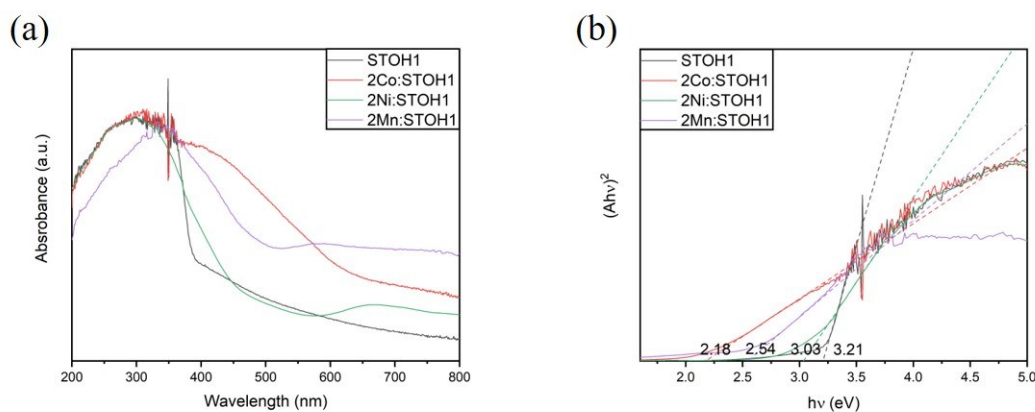


Figure 4-5 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of doped STO1.

4.2.2 類石墨相氮化碳系列觸媒光譜分析

本研究利用 UV-Vis DRS 同時鑑定氮化碳系列觸媒之能隙及剝離程度。層狀堆疊的氮化碳隨剝離程度上升，尺寸變小，受量子限制效應(Quantum Confinement Effect)的影響，能隙亦會變寬。氮化碳系列觸媒經不同時間的鍛燒，其剝離程度亦有所區別，其吸收光譜及 Tauc 圖分別如 Figure 4-6 (a)、(b)所示，結果顯示雖然差距微小，但仍可見 gCN_OS2 觸媒之能隙略大於其餘兩觸媒，可推測於剝離程度上 gCN_OS2 較另兩者為佳，與 Figure 4-2 之 XRD 圖譜結果相符。

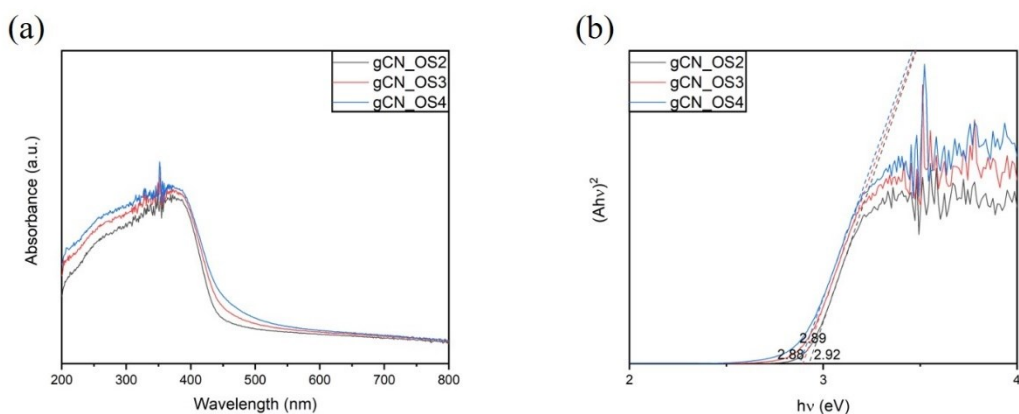


Figure 4-6 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of gCN.

4.2.3 鈦酸鋇-氮化碳系列觸媒光譜分析

經不同重量比例混合之鈦酸鋇-氮化碳觸媒，其吸收光譜如 Figure 4-7 (a)所示，而其能隙皆介於鈦酸鋇與氮化碳兩觸媒之間，如 Figure 4-7 (b)所示，且隨鈦酸鋇比例之增加，其能隙亦會變寬，3%、5%及 10%鈦酸鋇混合之觸媒能隙大小分別為 2.93 eV、2.97 eV 及 2.98 eV，略為增加，逐漸接近鈦酸鋇之能隙。

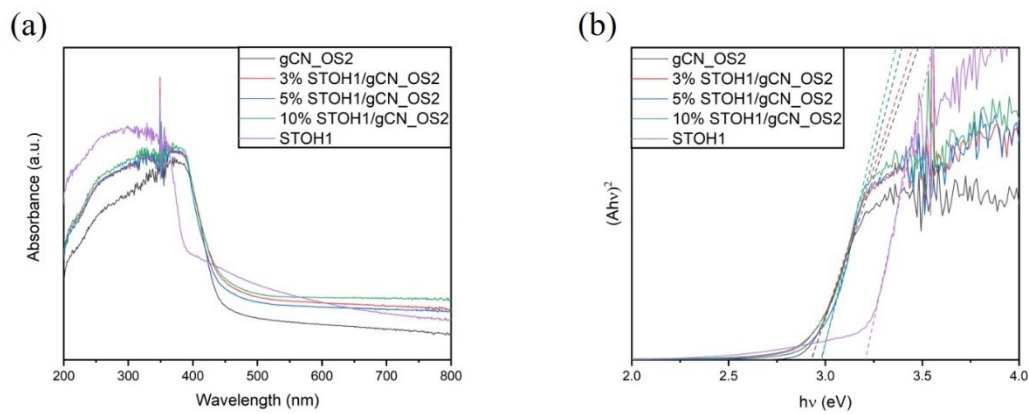


Figure 4-7 (a) UV-Vis Spectra, (b) Tauc plot of STO/gCN.

4.3 FTIR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)

紅外線光譜分析

對於鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒，除 XRD 圖譜等方式確認其混合，亦可利用 FTIR 紅外線光譜對其鍵結進行確認。當紅外線與樣品作用，如反射、穿透後，若樣品具有偶極矩，則樣品分子會吸收紅外線，造成分子之振動。同時，因不同鍵結形式會造成吸收之能量有所差異，光程差不同之兩道紅外線形成之干涉圖譜便會有所不同，經傅立葉轉換後，即可見樣品之特徵峰圖譜。

於本研究中，光譜結果可見 Figure 4-8，於氮化碳觸媒 gCN_OS2 中，位於 810 cm^{-1} 與 881 cm^{-1} 處之峰來自環狀的均三嗪(s-triazine)結構與其於平面上重複排列形成之七嗪結構^[82]，故亦可由此確認本研究所合成之氮化碳為七嗪並非為三嗪結構； 1250 cm^{-1} 至 1638 cm^{-1} 之特徵峰群，則來自於芳香環中 C-N 及 C=N 共軛結構之振動；於 3145 cm^{-1} 處，則可見一較寬的峰，是為 N-H 之伸縮振動(Stretching Vibration)^[83]。於鎳摻雜鈦酸鋇觸媒 2Ni:STOH1 中，由 566 cm^{-1} 及 890 cm^{-1} 處，分別可見晶格中之鈦氧鍵及鋇氧鍵之特徵峰^[83]；而於 1459 cm^{-1} 及 1632 cm^{-1} 之峰，則來源於表面吸附之分子，分別代表 C-H 鍵^[84]及水分子彎曲振動(Bending Vibration)之 O-H 鍵；於 3442 cm^{-1} 處亦有一較寬的峰，推測可能為晶格中之氫氧基振動，如 Ti-OH 或是 Sr-OH 鍵結^[83]。於混合觸媒 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 中，由於鈦酸鋇含量較少，其特徵峰並不明顯，但仍可見訊號較小之鋇氧鍵以及 3000 cm^{-1} 至 3690 cm^{-1} 處，由兩觸媒共同構建之特徵峰，故可再次確認兩觸媒之混合是成功的。

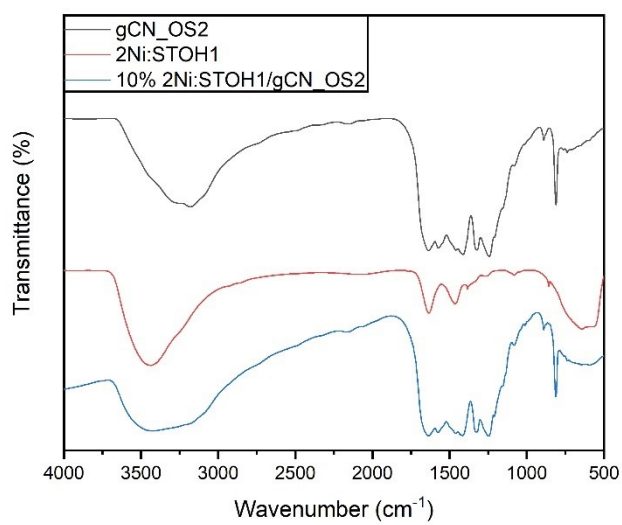


Figure 4-8 FTIR spectra of 2Ni:STOH1, gCN_OS2 and 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 catalysts.

4.4 EPR(Electron Paramagnetic Resonance)電子順磁

共振圖譜分析

於原子中，成對的電子可見其相反之自旋性。當施加一外加磁場，自旋之電子會受磁場影響而產生磁共振之現象，同時，又因此現象利用電子之順磁性，故可稱為電子順磁共振，然而，當電子成對時，因相反的自旋方向，使得其磁性會互相抵銷，故只有不成對之電子，如自由基等粒子才能測得磁共振之現象。

於本研究中，氧空缺為鈦酸鋇晶格內自然存在之缺陷，其可用以捕捉電子，從而減緩電子電洞再結合之反應；然而，為保持電荷守恆，氧空缺之生成常伴隨晶格中三價鈦離子之生成，與氧空缺不同，三價鈦離子會造成觸媒之失活，故此反應須被抑制。

透過 EPR 圖譜，如 Figure 4-9 所示，鈦酸鋇觸媒有一波峰訊號，由於此訊號之 g 值為 2.00，故可確認此峰為氧空缺之特徵峰，而由結果可見，經過渡金屬摻雜後，鈦酸鋇之氧空缺訊號有所減弱，而鎳摻雜鈦酸鋇之訊號強度為 $2\text{Ni:STOH1} > 1\text{Ni:STOH1} > 3\text{Ni:STOH1}$ ，由於氧空缺數量同時可代表捕捉電子的缺陷數量以及三價鈦離子之缺陷數量，故相較純鈦酸鋇，訊號減弱代表三價鈦離子之生成被有效抑制，然而，由於 1 mol% 及 3 mol% 鎳摻雜之訊號較 2 mol% 鎳摻雜弱，也代表其較難捕捉電子，可推測其反應能力有所下降，而這也與後續章節之活性測試結果相符。

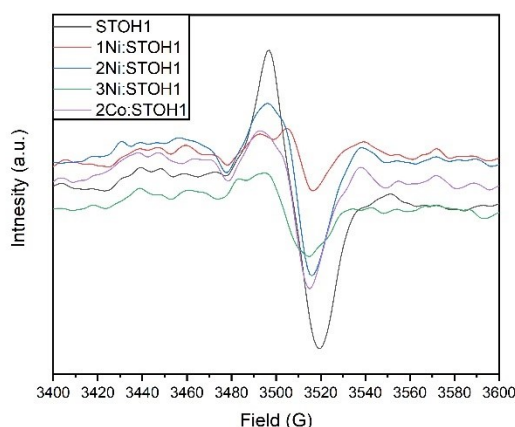


Figure 4-9 EPR patterns of doped STO H1.



4.5 TGA 熱重分析

由於氮化碳觸媒於高溫下極不穩定，易自行熱分解，將其與鈦酸鋇觸媒混合並鍛燒時，部分氮化碳觸媒會分解造成重量損失，故鈦酸鋇對氮化碳之實際質量比率較原先混合時之理想值高。

由於鈦酸鋇之熱穩定性高，於高溫下之重量損失相較氮化碳並不高，可忽略不計；而純氮化碳於高溫下會全數分解，故可認為鈦酸鋇-氮化碳之異質結構觸媒於高溫下之重量損失來自於氮化碳。由於樣品於 100 °C 前明顯有之重量損失，將 100 °C 後之重量損失進行校正後，其結果如 Figure 4-10 所示。

隨溫度逐步上升至 800 °C，樣品內之氮化碳盡數受熱而分解，樣品坩堝中所剩之重量僅源於鈦酸鋇觸媒，故可回推鈦酸鋇對氮化碳之比例，依 TGA 結果中剩餘之鈦酸鋇比例，可見經鍛燒過後，系統內鈦酸鋇之比例確實有上升。於本研究中，以鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒 STO₁H₁/gCN_OS₂ 作為基準，其餘製備法或參數有所調整之混合觸媒系統，皆以此結果為準，並不額外進行 TGA 熱重分析測量系統中之鈦酸鋇比例。

然而，當鈦酸鋇對氮化碳之混合比例提升至 15:100 時，經鍛燒後其殘餘質量為 96.19 %，靠近純鈦酸鋇之 97.56 %，與第 4.1.3 節中 Figure 4-3 (d) 之 XRD 圖譜結果吻合，故可推測此系統中幾乎僅剩鈦酸鋇，而無氮化碳存在。

儘管如此，當鈦酸鋇與氮化碳觸媒之原始混合比例較低時，經鍛燒後可見皆仍為氮化碳主導之系統，亦即其層狀結構所帶來之較短的電子擴散路徑仍然存在，從而提升光觸媒之反應活性。

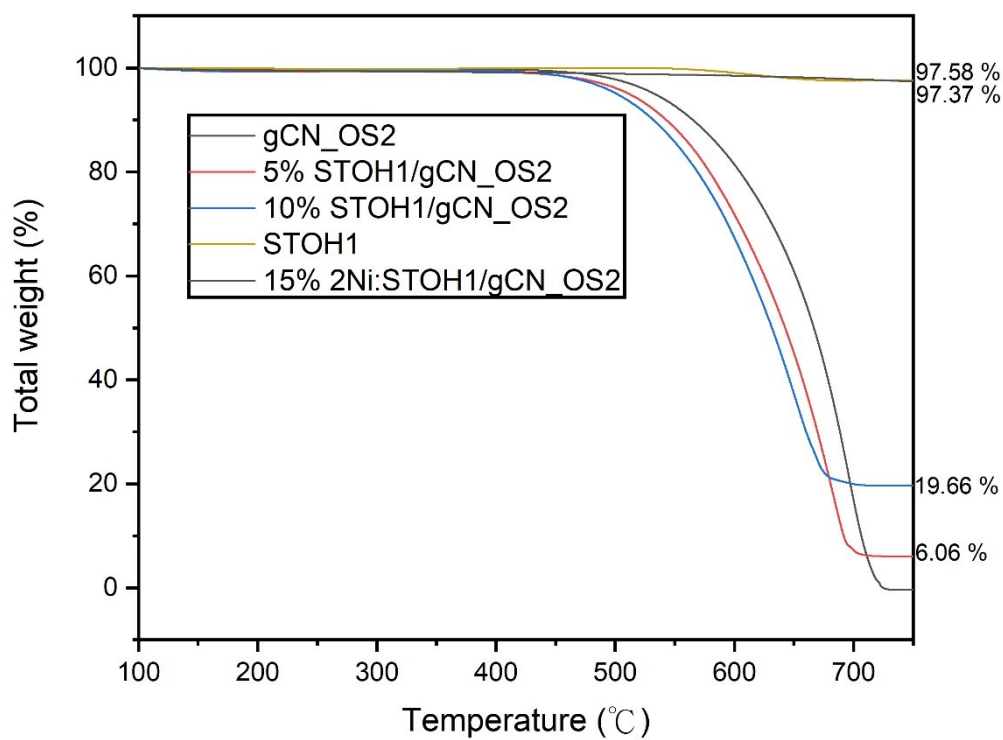


Figure 4-10 TGA results of STO H1, gCN_OS2, X% STO H1/gCN_OS2 (X=5, 10) and 15% 2Ni:STO H1/gCN_OS2.



4.6 SEM 電子顯微鏡分析

4.6.1 類石墨相氮化碳系列觸媒影像分析

本研究藉 SEM 電子顯微鏡以觀察氮化碳之表面形貌，因氮化碳熱穩定性差，製備方法與製備時之鍛燒持溫時間差異皆會對其形貌產生影響。

Figure 4-11 (a)、(b)為未經剝離處理之氮化碳塊材之影像，影響中雖仍可見其仍有層狀結構，且為大片鋪平之狀態，但仍與其他層之氮化碳相連，為團聚狀態，並未完全分散，可推測是由尿素製備氮化碳時，氮化碳本身就會有此結構，但因未經剝離處理，故層與層之間仍有作用力，故未分離。

Figure 4-11 (c)、(d)為經熱剝離處理之氮化碳觸媒之影像，相較於氮化碳塊材，其表面形貌上團聚感降低，層狀結構更為明顯，然而，與氮化碳塊材類似，其層與層之間仍糾纏在一起，故可推測經熱剝離處理之氮化碳其剝離程度並不高。

Figure 4-11 (e) - (h)為經一步剝離處理之氮化碳觸媒之影像，其中 Figure 4-11 (e)、(f)為鍛燒兩小時之觸媒 gCN_OS2 表面形貌，可見其層狀結構明顯，且相較於氮化碳塊材，氮化碳上之孔洞明顯增多，可推測是於高溫鍛燒下，部分氮化碳會受熱分解，故於結構上可見孔洞產生；Figure 4-11 (g)、(h)為鍛燒三小時之觸媒 gCN_OS3 表面形貌，相對於 gCN_OS2，其層狀結構明顯變小，且變為突起之手狀結構，可推測是因氮化碳熱穩定性差，故當鍛燒時間過長時，其表面會蜷縮，如紙張被揉皺之情況，故可見其表面形貌上之明顯差異。

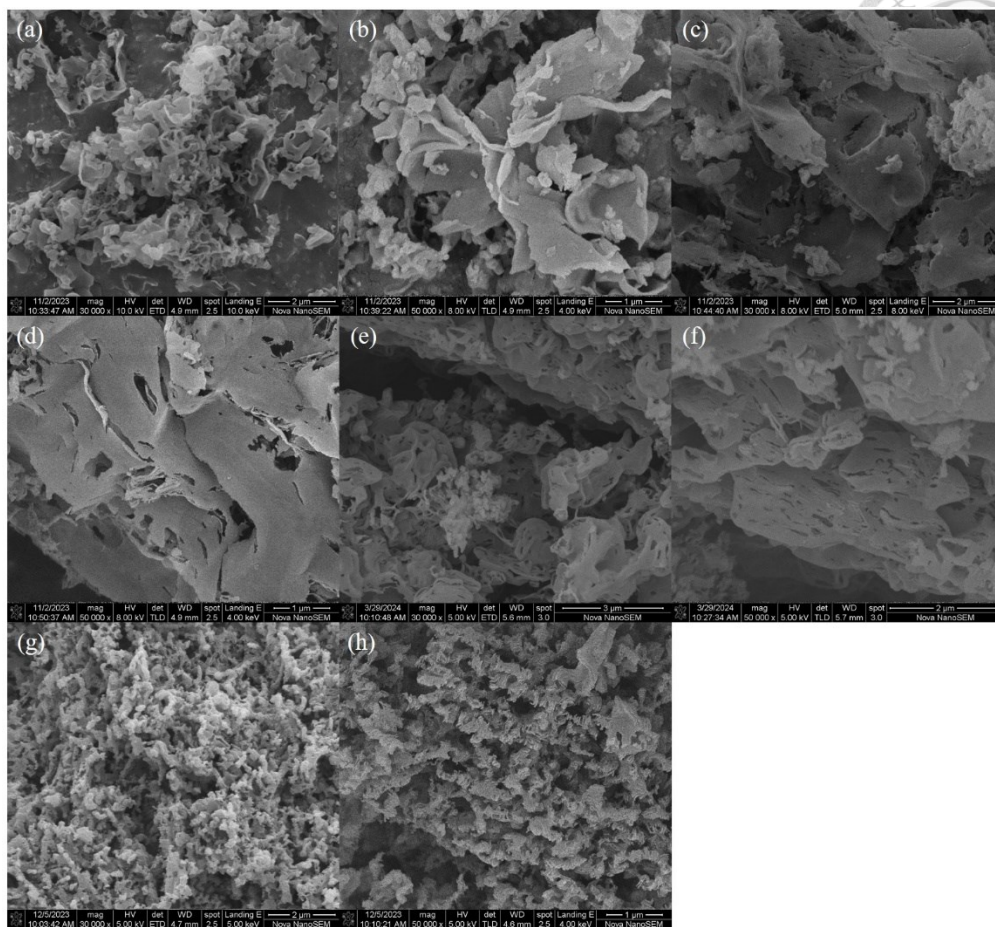


Figure 4-11 SEM images of (a)(b) bulk CN, (c)(d) gCN_T, (e)(f) gCN_OS2, and (g)(h) gCN_OS3.

4.6.2 鈦酸鋁系列觸媒影像分析

因鈦酸鋁之製備方法與製備時之鍛燒參數差異皆會對其形貌產生影響，故本研究藉 SEM 電子顯微鏡以觀察鈦酸鋁之表面形貌。

Figure 4-12 (a)、(b)為經熔鹽法製備之鈦酸鋁，經高溫鍛燒且含有熔鹽輔助製備之鈦酸鋁，其晶體之立方晶系結構清晰可見，同時，與先前 Figure 4-1 (a)中 XRD 之結果相符，藉熔鹽法製備之鈦酸鋁不僅結晶性高，也具有粒徑較大的特點。

另一方面，Figure 4-12 (c)、(d)為經水熱法製備之鈦酸鋁 STO_{H2}，相較於熔鹽法製備之鈦酸鋁，表面形貌上有明顯差異，不僅粒徑小，其結晶性也不高，於低倍

率之電子顯微鏡下難以見到其晶粒之邊界，近似於無定型之狀態；而本研究透過調整鈦酸鋇製備時之升溫速率，STOH1 之 SEM 影像則如 Figure 4-12 (e)、(f)所示，基本上與 STO2 之影像類似，此點同樣可由 Figure 4-1 之 XRD 結果確認。同時，由 Figure 4-12 (g)、(h)亦可見，經鎳摻雜後之鈦酸鋇 2Ni:STOH1，其 SEM 影像與未摻雜之 STO1 類似，故可推測於鈦酸鋇中摻雜鎳與否並不影響其表面形貌。

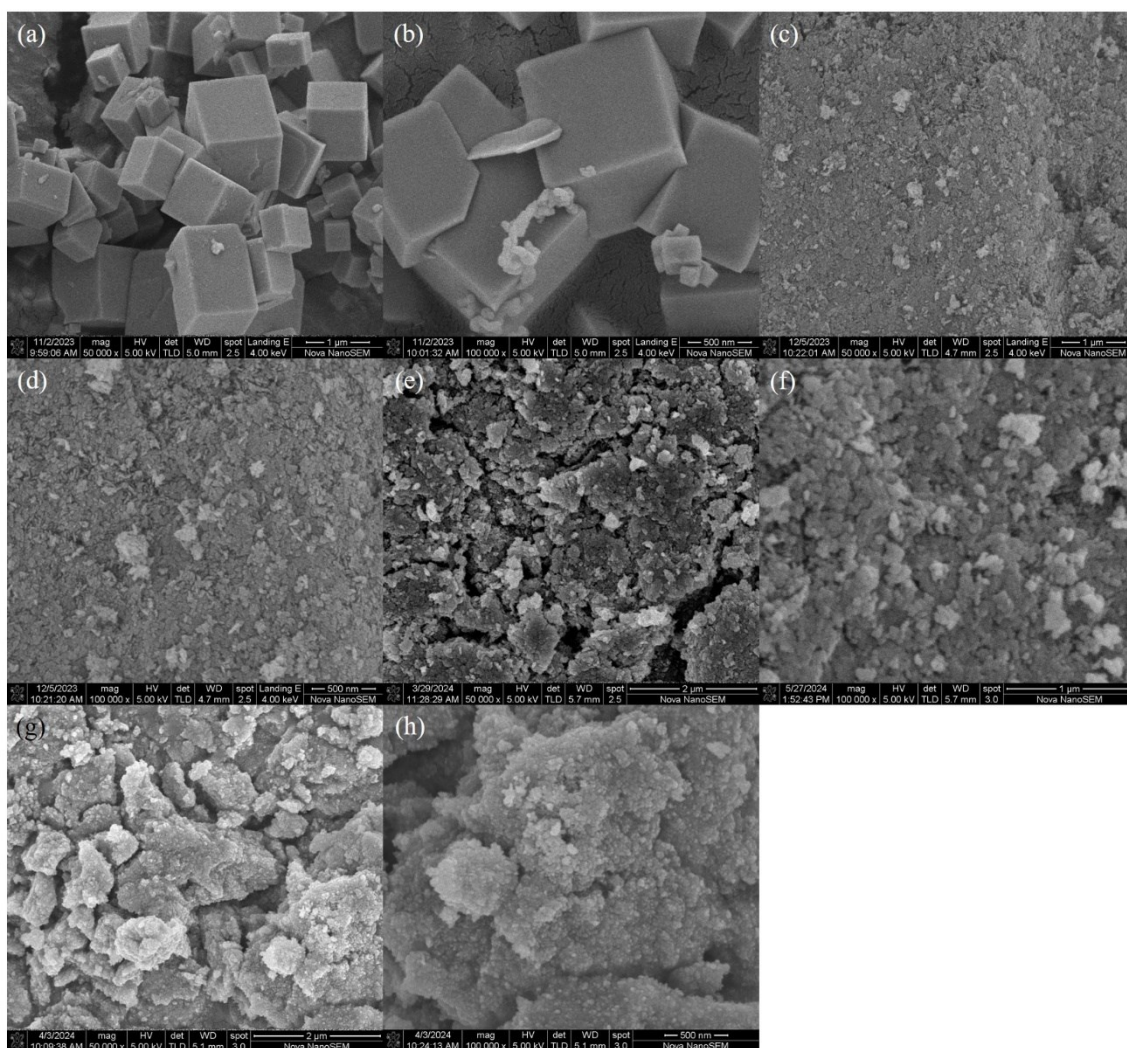


Figure 4-12 SEM images of (a)(b) STOF, (c)(d) STO2, (e)(f) STO1, and (g)(h) 2Ni:STOH1.



4.6.3 鈦酸鋇-氮化碳觸媒影像分析

為確認鈦酸鋇與氮化碳間之混合狀況，本研究首先利用 SEM 對其表面之混合狀況進行初步觀察。同時，對以不同製備手法之鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒之混合狀況進行比較。

Figure 4-13 (a)、(b)為熔鹽法製備之鈦酸鋇與熱剝離氮化碳混合觸媒 5% STOF/gCN_T 之 SEM 影像，由於氮化碳與鈦酸鋇之比例，圖中多是以層狀結構為主之氮化碳，儘管如此，仍可見高結晶性之立方體鈦酸鋇，由於鈦酸鋇分布廣且分散，故可推測兩觸媒間確實混合均勻。

然而，Figure 4-13 (c) - (f)為水熱法製備之鈦酸鋇與熱剝離氮化碳混合觸媒 5% STOH2/gCN_T 之 SEM 影像，由於水熱法製備之鈦酸鋇粒徑小，容易團聚之緣故，於 SEM 影像中難以找到分散之鈦酸鋇，鈦酸鋇明顯聚集，Figure 4-13 (c)、(d)為鈦酸鋇區域，而 Figure 4-13 (e)、(f)則為氮化碳區域，且兩者間有明顯邊界，故可推測兩者間並無均勻混合。

另一方面，鈦酸鋇與一步剝離法氮化碳混合後，Figure 4-13 (g)、(h)為 5% STOH1/gCN_OS2 混合觸媒之影像，由影像中可見表面形貌以氮化碳觸媒為主，但由後續 Figure 4-17 之 EDS 分析，可推測鈦酸鋇被藏於氮化碳之下，混合均勻。

經鎳摻雜鈦酸鋇與一步剝離法氮化碳混合後，Figure 4-13 (i)、(j)為 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒之影像，由影像中可見氮化碳觸媒與鎳摻雜鈦酸鋇均勻混合，無明顯之團聚或分離之現象；然而，對於 15% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒之影像，如 Figure 4-13 (k)、(l)所示，已無氮化碳之存在，與 Figure 4-10 之 TGA 結果相符。

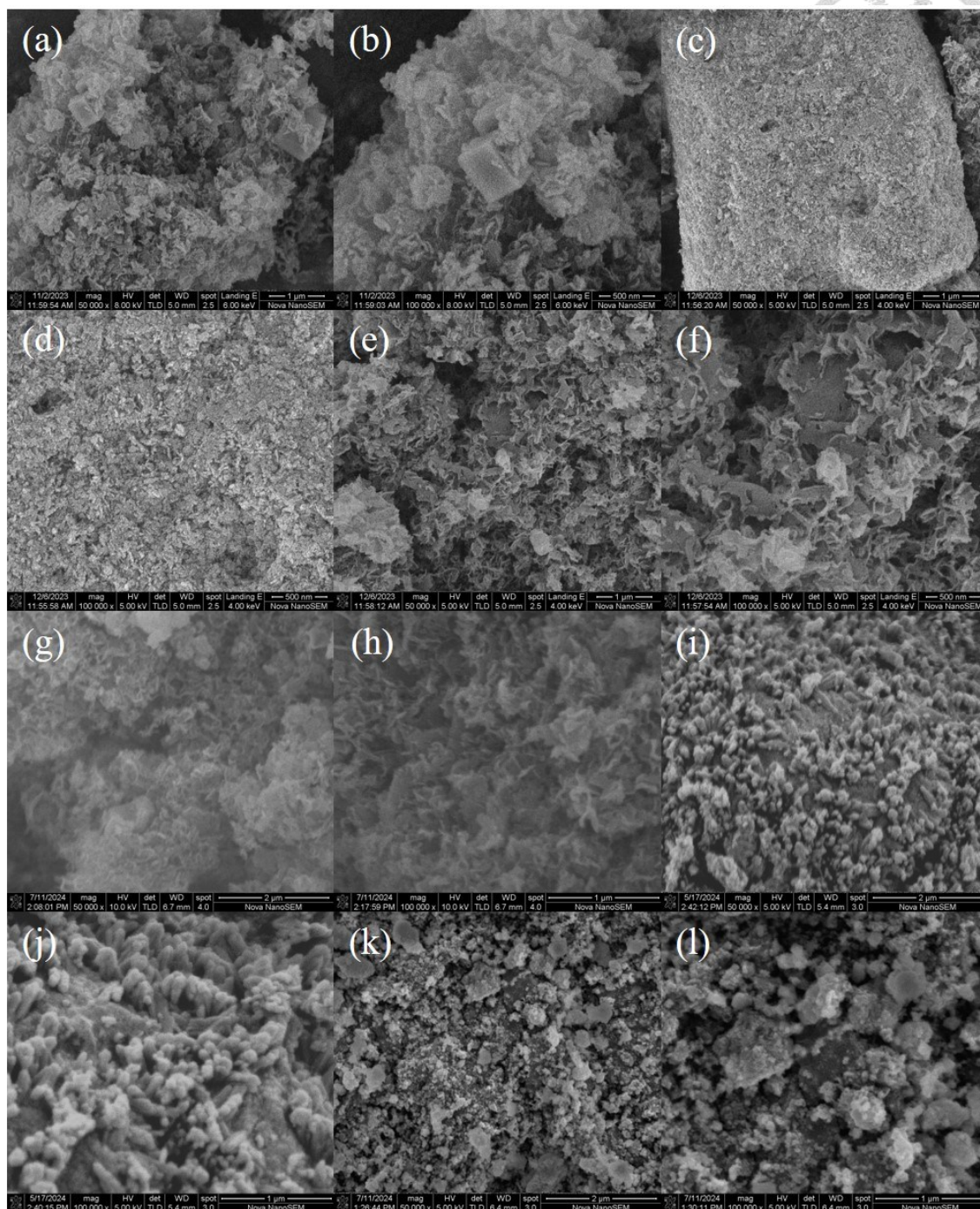


Figure 4-13 SEM images of (a)(b) 5% STOF/gCN_T, (c)-(f) 5% STOH2/gCN_T, (g)(h) 5% STOH1/gCN_OS2, (i)(j) 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2, (k)(l) 15% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.



4.7 EDS 能量分散光譜分析

4.7.1 鎳摻雜鈦酸鋇觸媒元素分析

為探討鎳摻雜對鈦酸鋇之影響，同時也為確認鎳元素於鈦酸鋇表面之分布狀況，故本研究使用 EDS 中 Mapping 功能對鎳摻雜鈦酸鋇觸媒進行確認。

由 Figure 4-14 可見，對照 SEM 影像中鈦酸鋇之分布，鎳元素確實廣泛分布於鈦酸鋇中，同時，由於 EDS 元素分析探測深度約為 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，故可推測鎳元素是為均勻摻雜於鈦酸鋇中。

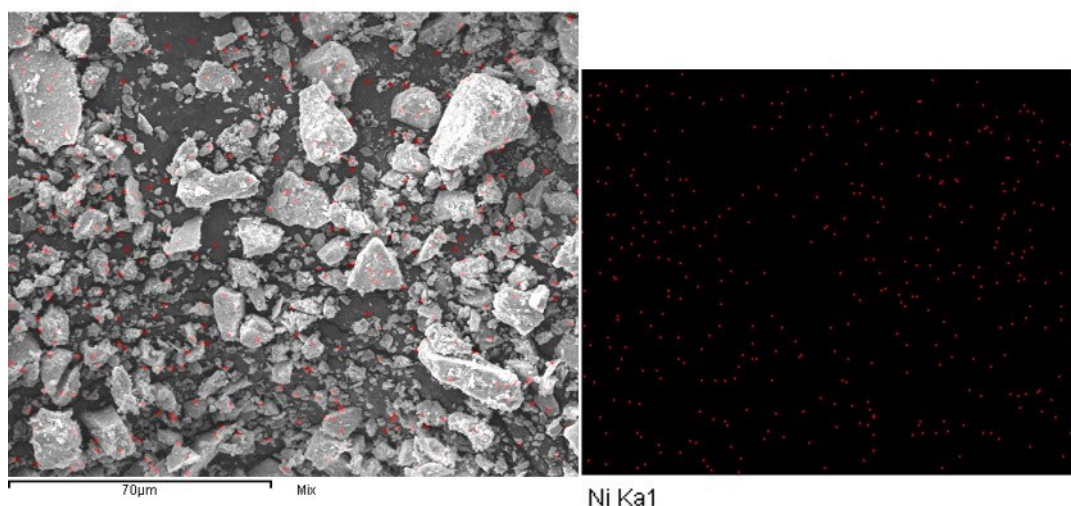


Figure 4-14 EDS mapping of 2Ni:STOH1.

4.7.2 鈦酸鋇-氮化碳觸媒元素分析

對於水熱法所製備之鈦酸鋇，因粒徑小，且常團聚成一塊，於 SEM 影像中，時常難以將其與氮化碳觸媒進行區分，故為探討於前一節 SEM 影像中，鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒何者為鈦酸鋇之問題，本研究利用 EDS 之元素分析對觸媒之局部進行分析。

對於 Figure 4-15 (a) 中的 5% STOH2/gCN_T 混合觸媒，分別對中心之團塊及其兩側進行 EDS 元素分析，可確認中心是由團聚而成之鈦酸鋇，由元素分析可見兩者近乎獨立，尤其是於中心團塊中，無法測得氮元素之訊號，其碳元素之訊號可能來自附近之碳膠或下層之部分氮化碳觸媒。

另一方面，於 Figure 4-15 (b) 中，於低倍率之 SEM 影像進行 EDS 元素分析時，可見大顆粒觸媒團塊中，無鈦、鋇之訊號，可見大顆粒觸媒中鈦酸鋇含量極低，故可由 EDS 結果再次推測兩觸媒間易各自獨立團聚，導致於影像中會單獨出現鈦酸鋇及氮化碳顆粒之現象，故可見混合並不均勻。

更進一步地，於本研究中使用 EDS 中 Mapping 功能分別對 5% STOH2/gCN_T 混合觸媒中特徵的鋇及氮元素進行分析，其結果如 Figure 4-16 所示，再次確認鈦酸鋇會有團聚的狀況，與氮化碳難以混合。

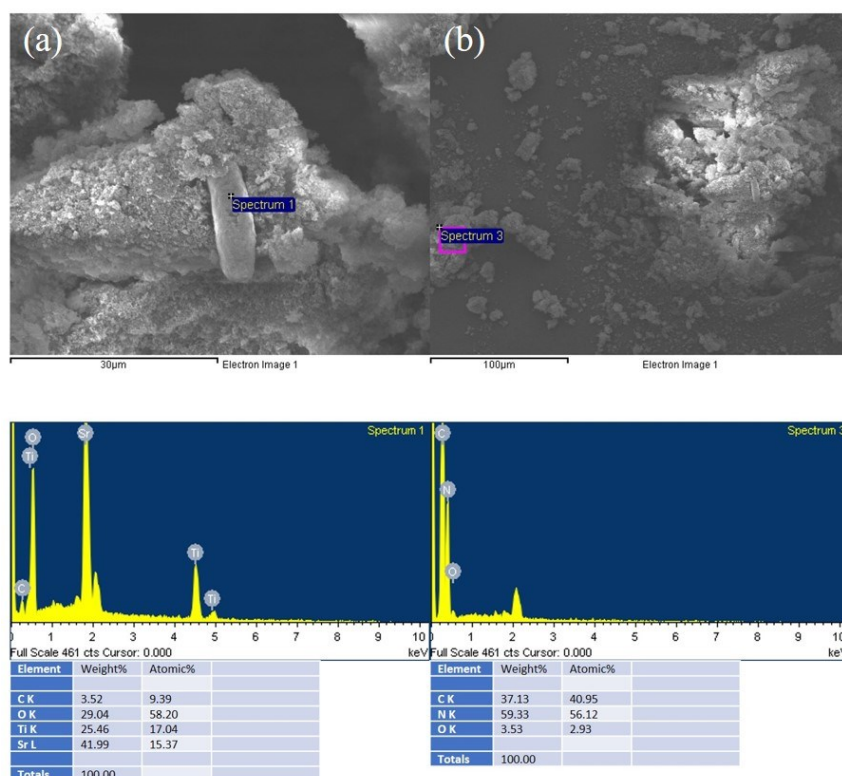


Figure 4-15 EDS analysis result of 5% STOH2/gCN_T for (a) STO region, (b) gCN region.

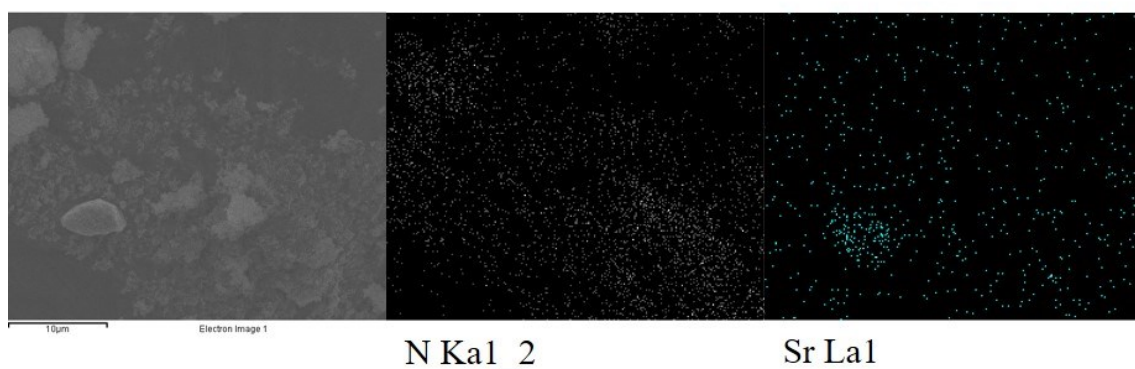


Figure 4-16 EDS mapping analysis result of 5% STOH2/gCN_T.

由於無法分辨 5% STOH1/gCN_OS2 混合觸媒表面鈦酸鋇存在與否，故本研究使用 EDS 中 Mapping 功能分別對 5% STOH1/gCN_OS2 混合觸媒中特徵的鋇及氮元素進行分析，其結果如 Figure 4-17 所示，確認於樣品中可同時出現兩者的訊號，故可認為混合良好。

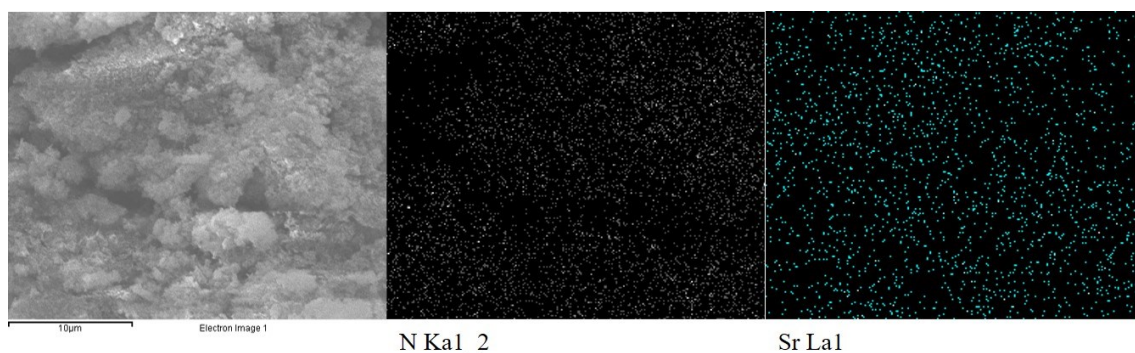


Figure 4-17 EDS mapping analysis result of 5% STOH1/gCN_OS2.

而對於 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒，如 Figure 4-18 可見，於 EDS 分析中由於大顆粒中同時可見鈦酸鋇、氮化碳之訊號，故可認為兩觸媒並無明顯分離之現象。

同樣地，於本研究中使用 EDS 中 Mapping 功能分別對 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒中特徵的鋇及氮元素進行分析，其結果如 Figure 4-19 所示，再次確認於顆粒中可同時出現兩者的訊號，故可認為混合良好。

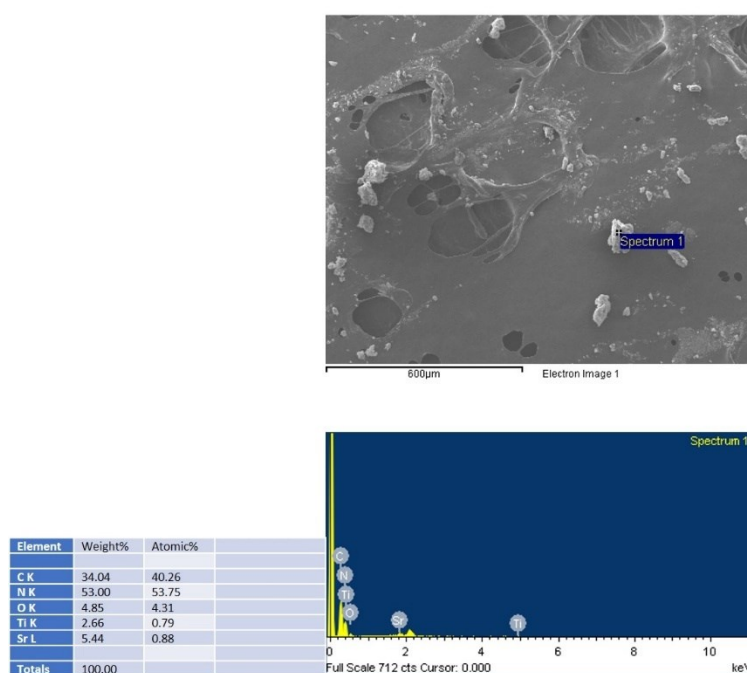


Figure 4-18 EDS analysis result of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.

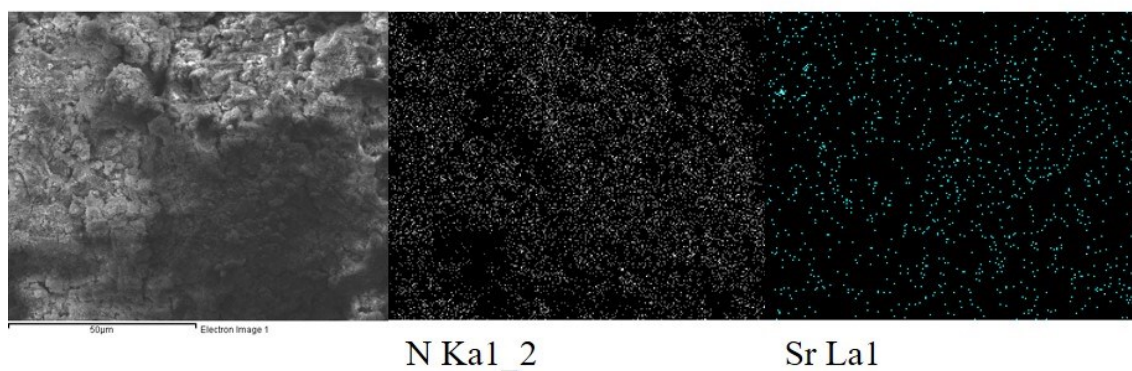
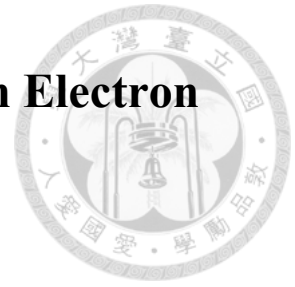


Figure 4-19 EDS mapping analysis result of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.

4.8 HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscope)電子顯微鏡分析



4.8.1 類石墨相氮化碳系列觸媒影像分析

本研究藉 TEM 電子顯微鏡以觀察氮化碳之形貌，因氮化碳熱穩定性差，製備時鍛燒持溫時間差異對其形貌之影響。

比較鍛燒兩小時及三小時之氮化碳，其 TEM 影像結果如 Figure 4-20 所示，由於 TEM 影像中顏色深淺可用以觀察樣品堆疊的狀況，Figure 4-20 (a)、(b)中之觸媒為 gCN_OS2，其片狀結構較為大片且連貫；反觀 Figure 4-20 (c)、(d)中的 gCN_OS3 觸媒，其影像中片狀結構減少，推測是氮化碳結構於高熱中彎曲並自行聚集、堆疊，故可認為過度加熱以導致氮化碳之形貌會被破壞，而影響於後續活性測試章節會深入討論。

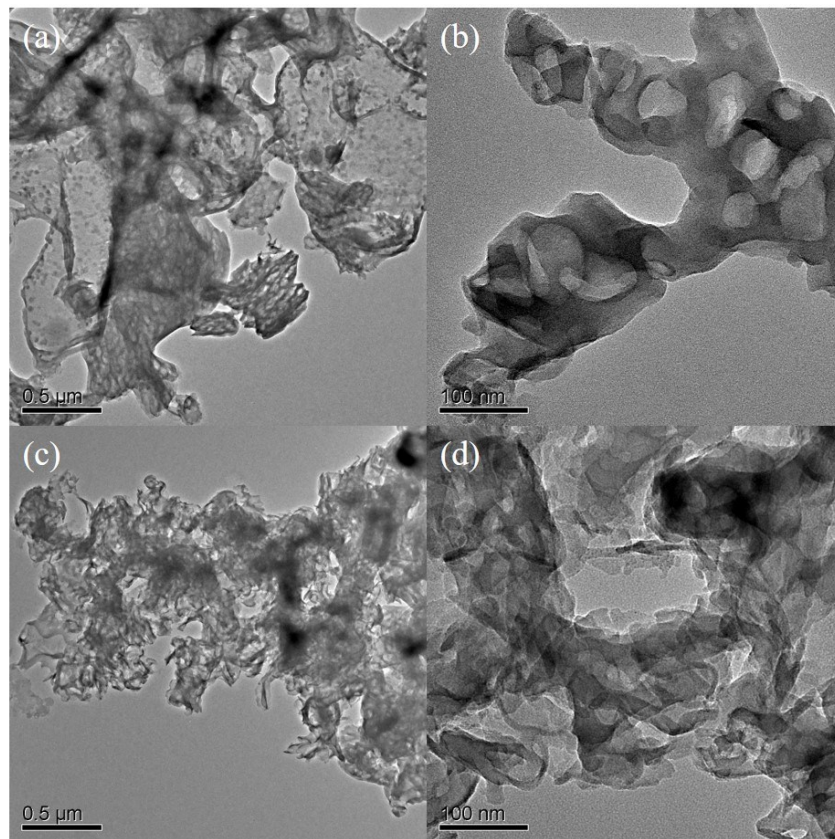


Figure 4-20 TEM images of (a)(b) gCN_OS2, (c)(d) gCN_OS3.

Figure 4-21 為氮化碳觸媒之 SAED 圖譜，可觀察觸媒之繞射現象，然而，不論是 gCN_OS2 或是 gCN_OS3 觸媒，其圖譜上皆無明顯訊號，接近於無定型之結構，因此推測氮化碳經剝離處理後其片狀結構堆疊鬆散，並不規律，故難以產生繞射訊號。

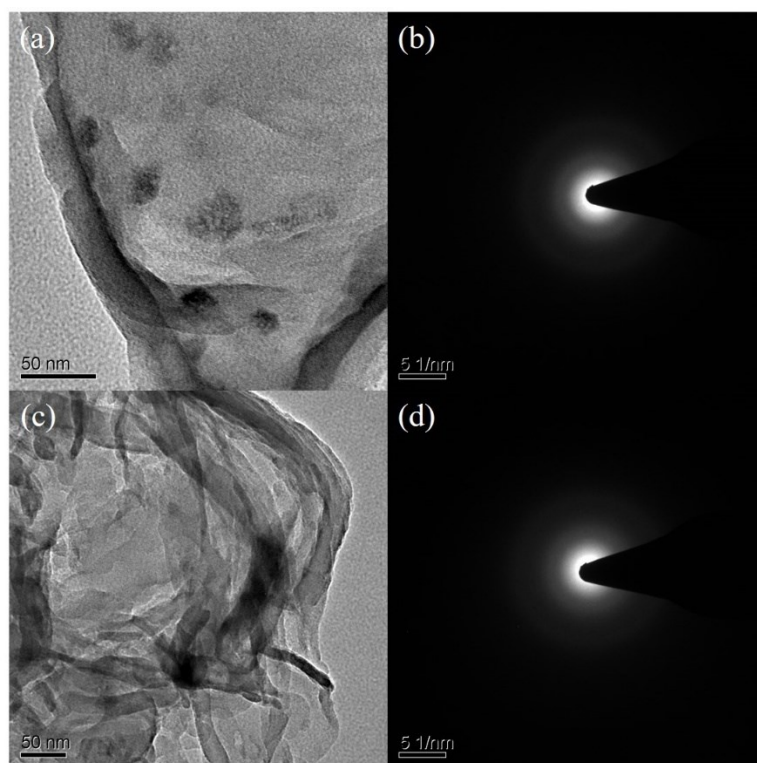


Figure 4-21 (a) TEM image, (b) SAED images of gCN_OS2, and (c) TEM image, (d) SAED images of gCN_OS3.

4.8.2 鈦酸鋇-氮化碳觸媒影像分析

為確認鎳摻雜鈦酸鋇及氮化碳間內部混合之狀況，故採用 TEM 電子顯微鏡進行觀察，樣品為 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2，其影像結果如 Figure 4-22 所示，於氮化碳之結構間，有幾團黑色陰影，而提高放大倍率後也可見，黑色陰影是聚集之小晶粒材料，由於此團塊廣泛分布於氮化碳材料中，故可認為兩材料確實有均勻混合。

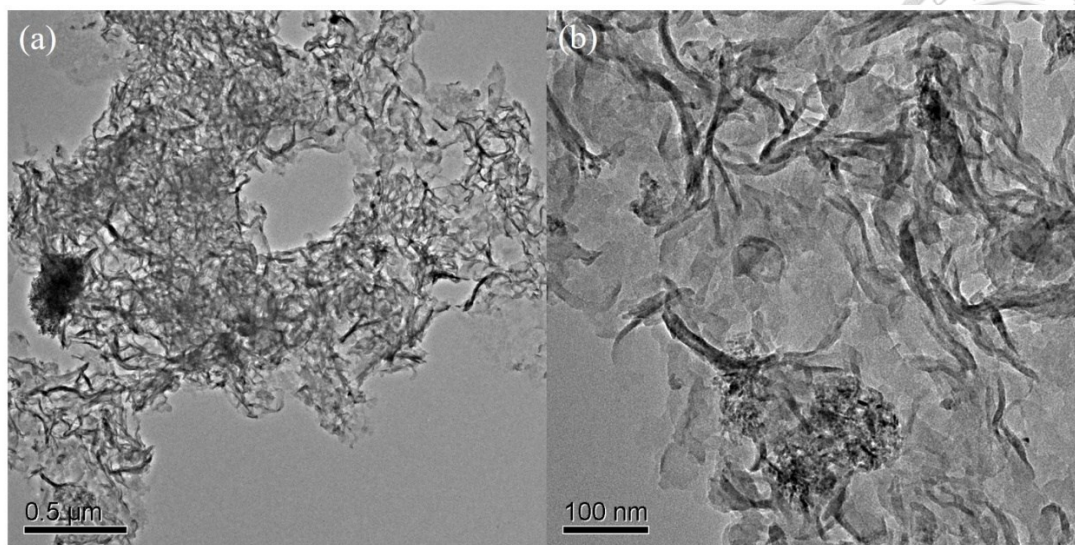


Figure 4-22 (a)(b) TEM images of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.

而為進一步確認黑色團塊中小晶粒材料是否為鎳摻雜鈦酸鋁，對其進行 SAED 圖譜分析，其結果 Figure 4-23 所示，有許多深淺不一之繞射環，可能是因材料並非單晶結構，僅是無序堆積之晶粒，故朝各方向之繞射點可繞成環，而環之半徑由倒晶格空間回推後，可確認分別代表鈦酸鋁結構中訊號較強的之(110)、(111)、(200)、(211)、(220)晶面，故由 SAED 圖譜確認，TEM 影像中黑色晶粒團塊確實為鎳摻雜鈦酸鋁。

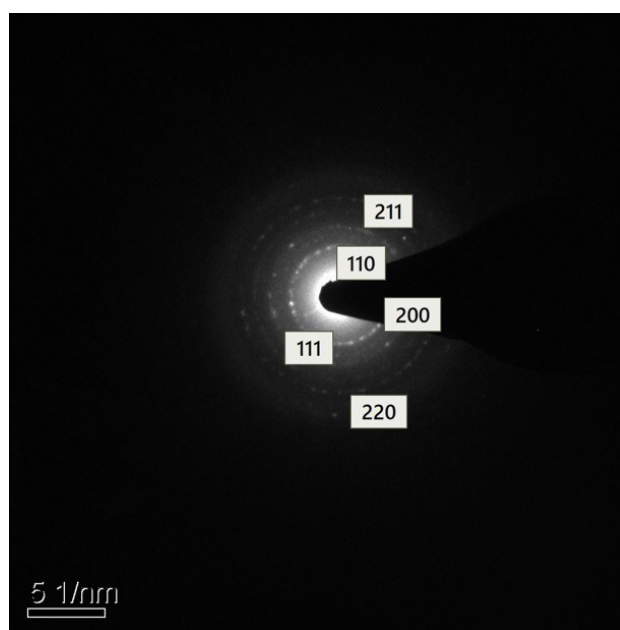


Figure 4-23 SAED patterns of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.



4.9 BET 比表面積分析

本研究藉比表面積分析以鑑定氮化碳系列觸媒之剝離程度，由於堆疊之氮化碳經剝離後會轉為層狀結構，從而致使比表面積上升。隨比表面積上升，可認為氮化碳內部之電子流至表面之路徑會縮短，利於發生反應，經氮氣之物理吸附測試後，本研究分別利用 BET 多層吸附模型(Figure 4-24)與 Langmuir 單層吸附模型(Figure 4-25)進行擬合，其相關係數(Correlation Coefficient)分別為 0.9999 及 0.9988，可見氮化碳由 BET 多層吸附模型更符合實驗數據，故可推測氮化碳系列觸媒皆為 BET 之多層吸附模型，且比表面積如 Table 4-2 所示，可見經剝離處理後，觸媒比表面積相較氮化碳塊材皆有提高。同時，可見於一步剝離法中，鍛燒時間拉長後，gCN_OS3 及 gCN_OS4 兩觸媒相較 gCN_OS2 比表面積有所下降，由先前幾節之 TEM 影像、XRD 圖譜中可推測，鍛燒時間過長狀況下，蜷縮、皺褶之氮化碳彼此間團聚、摺疊，反而導致比表面積之下降。對於剝離程度之比較，大致與 Figure 4-2 之 XRD 結果相符，然而，熱剝離處理氮化碳之比表面積卻異常地高，僅低於 gCN_OS2 觸媒，故可由 SEM 影像推測，gCN_T 雖具有大片之片狀結構提高其比表面積，卻因彼此交錯而無法提高其層間間距，故由各項鑑定結果皆可認為，於本研究中，剝離程度最高之觸媒應為 gCN_OS2。

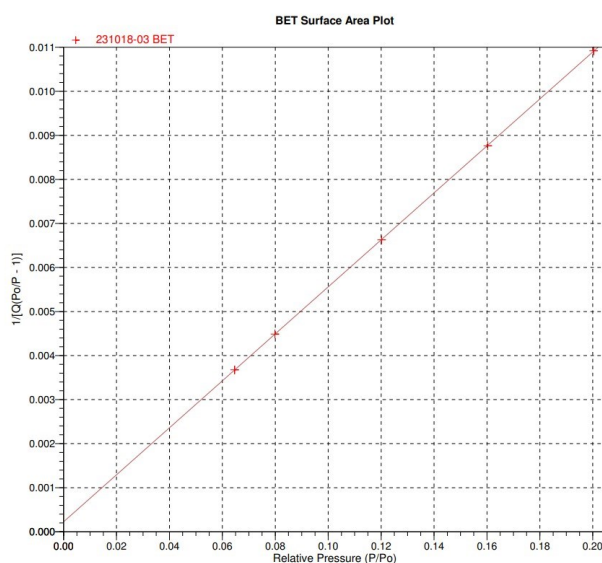


Figure 4-24 BET surface area plot of gCN_OS2.

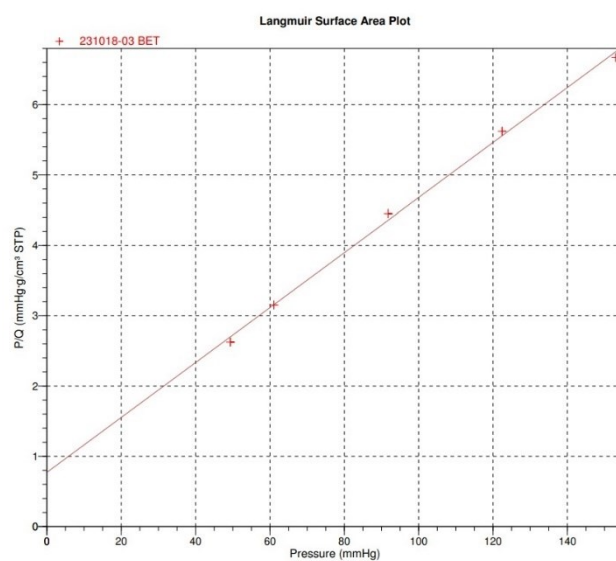


Figure 4-25 Langmuir surface area plot of gCN_OS2.

Table 4-2 Specific surface area of gCN series catalysts.

Catalyst	Specific surface area (m ² /g)
bulk CN	41.4683
gCN_T	72.5496
gCN_OS2	81.2823
gCN_OS3	51.7754
gCN_OS4	53.7777



4.10 XPS 表面元素分析

藉 XPS 之圖譜，可見樣品表面元素之價態，並對比鈦酸鋇及氮化碳觸媒於混合前後束縛能的改變。於本研究中，鈦酸鋇觸媒所進行分析的元素為鋇、鈦、氧三者；而氮化碳觸媒則是進行碳、氮兩元素的分析。同時，本研究也有進行全圖譜掃描，以確認有無遺漏。

於本研究中，首先對樣品進行全波段之掃描，如 Figure 4-26 所示，於結果中，含鈦酸鋇之混合觸媒，皆可見鈦、鋇之特徵峰，顯示鈦酸鋇於觸媒表面上仍可見。然而，於純鋁摻雜鈦酸鋇之圖譜中，可見鈉元素之特徵峰，可推測是水熱法中所用之氫氧化鈉並未完全去除，殘留於鈦酸鋇上之緣故。

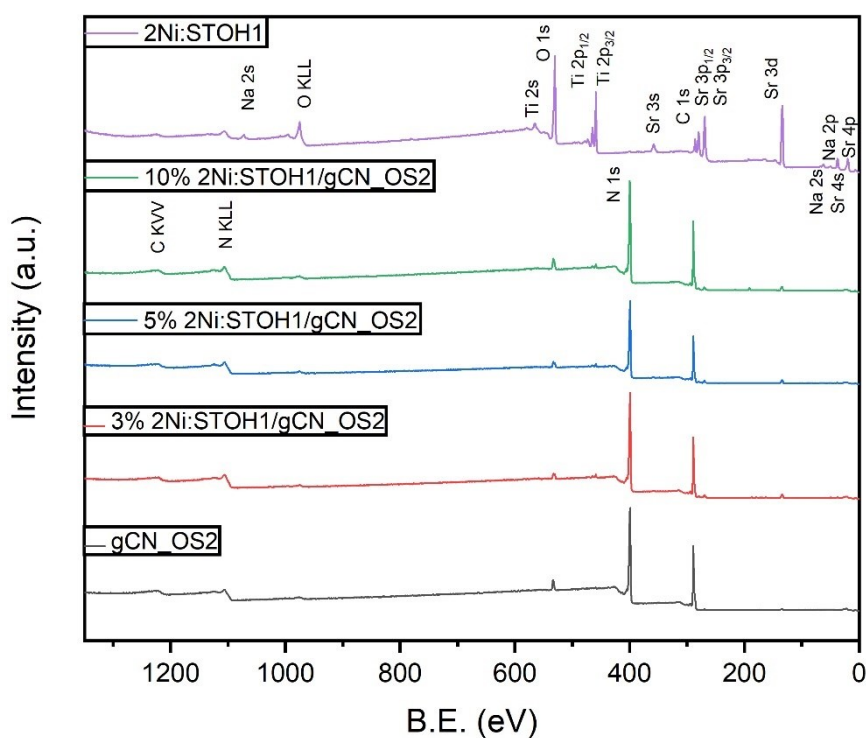


Figure 4-26 XPS survey scan pattern of gCN_OS2, 2Ni:STOH1, and X% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 (X=3, 5, 10)



4.10.1 鎳摻雜鈦酸鋇混合前後之比較

本節將針對二種觸媒：鎳摻雜鈦酸鋇(2Ni:STOH1)及鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳(10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2)的鋇、鈦、氧三種元素的束縛能特徵峰分別進行分析。此外，因混合後之鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳觸媒中鈦酸鋇與氮化碳之重量比為 1:10，鈦酸鋇之訊號強度弱，故混合觸媒之 XPS 圖譜訊號經放大 100 倍呈現。

以鋇的 3d 軌域而言(Figure 4-27 (a))，混合前的束縛能特徵峰位於 132.2 eV 及 134.0 eV，分別代表 2 價鋇的 $3d_{5/2}$ 及 $3d_{3/2}$ 分裂軌域，而與氮化碳混合後，其束縛能有所提升，3d 軌域的兩分裂峰分別位於 132.8 eV 及 134.5 eV；對於鈦的 2p 軌域(Figure 4-27 (b))，其特徵峰同樣分裂成兩個，於鎳摻雜之鈦酸鋇中，分別是 457.6 eV 的 $2p_{3/2}$ 軌域及 463.3 eV 的 $2p_{1/2}$ 軌域，代表於此樣品中鈦為四價鈦，而在混合後，兩特徵峰同樣有向高束縛能偏移之現象，分別提升至 458.1 eV 及 463.8 eV；而對氧的 1s 軌域(Figure 4-27 (c))，鎳摻雜鈦酸鋇之圖譜可分為兩個特徵峰，一是代表負二價氧離子，位於 528.8 eV 處，另一個特徵峰則是代表觸媒表面化學吸附的氧，位於 530.6 eV 處，而在混合後，負二價氧離子偏移至 529.4 eV，與鈦、鋇的 XPS 圖譜相同，其特徵峰亦向高束縛能偏移，可見混合後鈦酸鋇觸媒整體偏向帶正電，而值得注意的是，化學吸附氧的訊號大幅上升，推測氮化碳較易吸附水氣^[85]，才導致混合後之觸媒有此種改變。

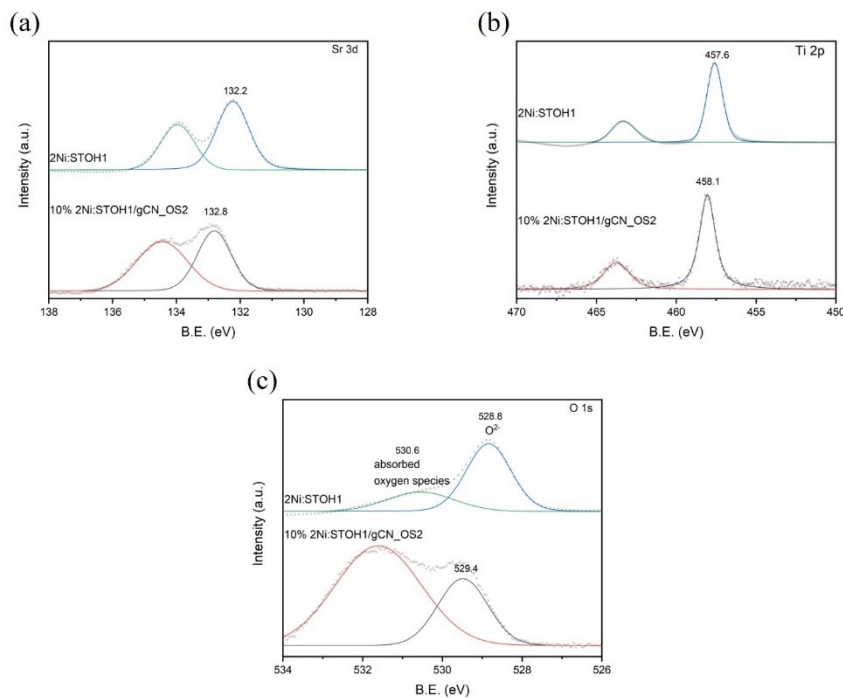
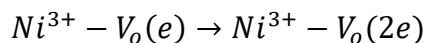
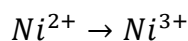


Figure 4-27 XPS (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) O 1s patterns of 2Ni:STOH1 and 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.

4.10.2 鎳摻雜鈦酸鋇之鎳 2p 軌域圖譜分析

本節將針對鎳摻雜鈦酸鋇觸媒中摻雜於內部的鎳元素利用分峰後之束縛能特徵峰所在位置，進行價態分析。

對於鎳的 2p 軌域(Figure 4-28)，經分峰後可分成五根特徵峰，分別包含二價鎳的兩分裂峰：位於 854.6 eV 的 $2p_{3/2}$ 軌域及位於 872.8 eV 的 $2p_{1/2}$ 軌域；同樣也包含兩衛星峰，位於 861.0 eV 及 878.6 eV 處；同時，於圖譜中亦可發現於 854.6 eV 特徵峰下，有一訊號較弱，位於 856.1 eV 的三價鎳的特徵峰。由 XPS 圖譜結果顯示，鎳於鈦酸鋇內部之價態多為二價鎳，而又因鎳於摻雜後會取代鈦酸鋇中鈦的位置，價態改變會使得內部結構產生氧空缺，故於照光刺激後，內部的鎳與氧空缺會進行自發性的氧化還原反應，從而產生三價鎳，反應式如 Eq. 36、Eq. 37 所示^[29]。



Eq. 36

Eq. 37

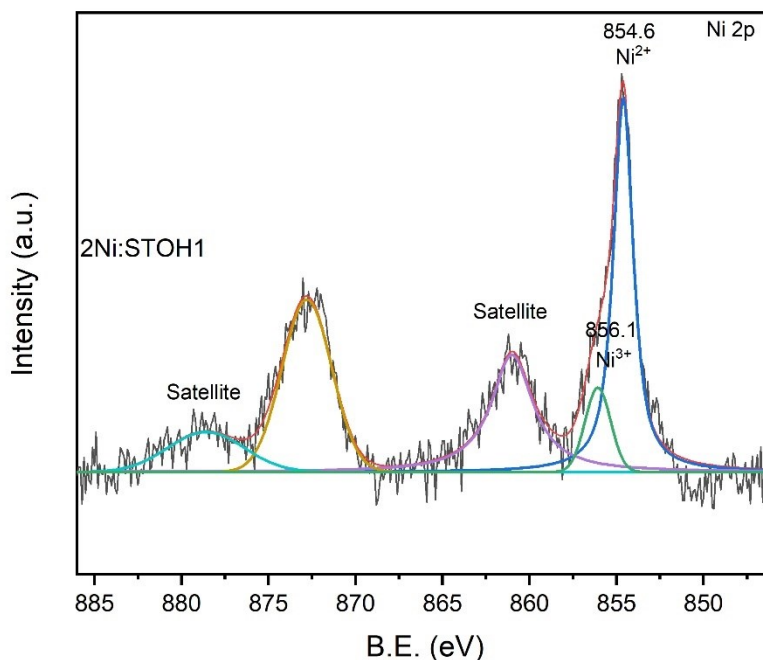


Figure 4-28 XPS Ni 2p pattern of 2Ni:STOH1.

4.10.3 氮化碳混合前後之比較

本節將針對二種觸媒：氮化碳(gCN_OS2)及鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳(10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2)的碳、氮二種元素的束縛能特徵峰分別進行分析。

對於碳的 1s 軌域(Figure 4-29 (a))，為對樣品之束縛能進行校正，故將碳碳單鍵之特徵峰固定在 284.5 eV 處，另一方面，另一根特徵峰則是與氮鍵結之碳的 sp² 混成軌域，位於 287.8 eV 處，而在混合後，特徵峰位置並無改變。而以氮的 1s 軌域而言(Figure 4-29 (b))，混合前的束縛能特徵峰位於 398.3 eV、399.9 eV 及 400.9 eV，分別代表 C-N=C 鍵結、N-C₃ 鍵結及末端的氮氫鍵，而在與鎳摻雜鈦酸鋇混合後，其束縛能幾乎無變動，僅有些許下降，意即混合後電子密度有些許增加，三特

徵峰分別位於 398.3 eV、399.8 eV 及 400.8 eV。

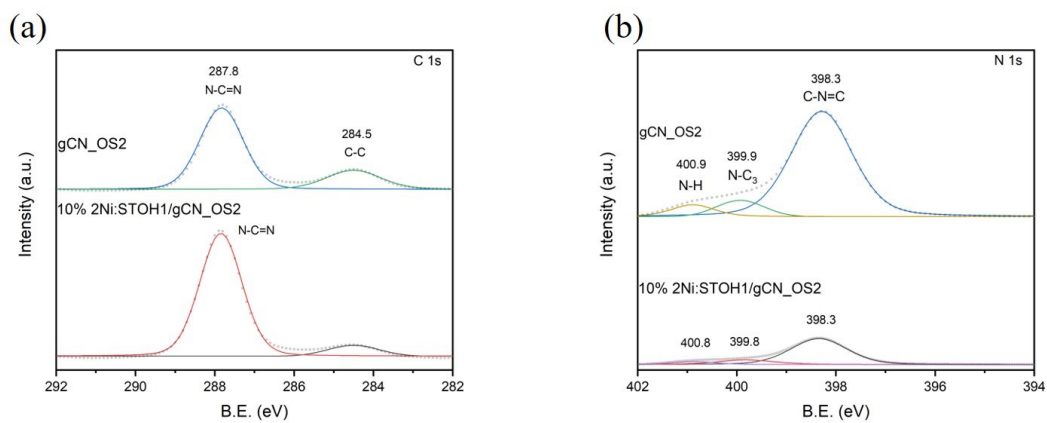


Figure 4-29 XPS (a) C 1s, (b) N 1s patterns of gCN_OS2 and 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.



4.11 Mott-Schottky 能帶分析

本研究分別對鈦酸鋇系列觸媒及氮化碳觸媒進行莫特-肖特基之能帶分析，由於所使用之兩材料皆為 n 型半導體，故所測得之平帶位置近似於導帶位置。鈦酸鋇系列觸媒及氮化碳觸媒之結果如 Figure 4-30，圖譜之斜線段之切線與橫軸交點電壓經 Eq. 33 換算可得 pH=7 時，於標準氫電極參照下之導帶位置，並依 DRS 之結果計算其價帶位置，結果如 Table 4-3。

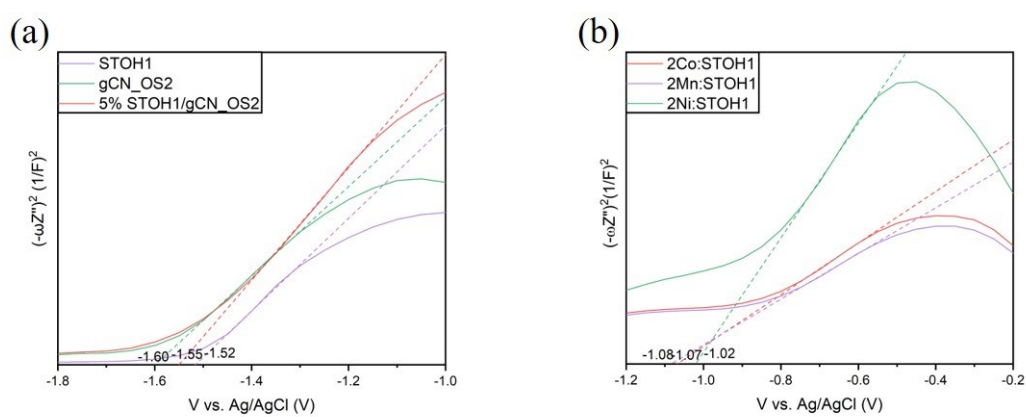


Figure 4-30 Mott-Schottky analysis of (a) gCN_OS2, STO1, 5% STO1/gCN_OS2, (b) doped STO1.

Table 4-3 Conduction band and valence band of gCN_OS2, STO1, and doped STO1.

Catalyst	Band Gap (V)	Conduction Band (V)	Valence Band (V)
gCN_OS2	2.92	-0.99	1.93
STO1	3.21	-0.91	2.30
2Co:STO1	2.18	-0.46	1.72
2Mn:STO1	2.54	-0.47	2.07
2Ni:STO1	3.03	-0.41	2.62

結合鈦酸鋇觸媒、鎳摻雜鈦酸鋇、鈷摻雜鈦酸鋇及氮化碳觸媒能帶位置之結果以及後續章節活性測試之結果，於第 5.3.4 章節可分別建構出混合觸媒之模型。



4.12 EIS 電化學阻抗分析

藉 EIS 分析，可得觸媒於不同頻率的交流電下之阻抗，並利用電化學模型，可推得電子於觸媒中流動所遭遇之阻抗。本研究分別對鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳系列混合觸媒、氮化碳及鈦酸鋇觸媒進行阻抗分析，且所使用之交流電頻率範圍為 1 Hz ~ 30000 Hz。

其 EIS 阻抗結果如 Figure 4-31 所示，高頻部分圖譜近似一半圓，而低頻處則因質傳效應愈發明顯而成一斜直線。由結果可見，氮化碳觸媒之電阻遠大於鈦酸鋇觸媒，然而，將兩者混合後，混合觸媒之電阻值會迅速降低，其半圓之圖形近似於純鈦酸鋇觸媒。經模型擬合後，此半圓為高頻率交流電下，與電容 C_d 並聯之電荷轉移電阻 R_{ct} ，而其與橫軸之截距則為電子在電解液中所遭遇的阻抗 R_Ω ，如 Figure 3-21 (c)所示，故可得各觸媒之實際電子轉移的阻抗值，如 Table 4-4，雖相較純鈦酸鋇觸媒電阻有所提升，但差異並不大，故可推測鈦酸鋇能提供電子流通的低電阻路徑，利於電子之流通，故於實際產氫活性測試時，有利於電子流通至觸媒表面進行反應，此點由後續活性測試章節的產氫效率提升亦可見一斑。

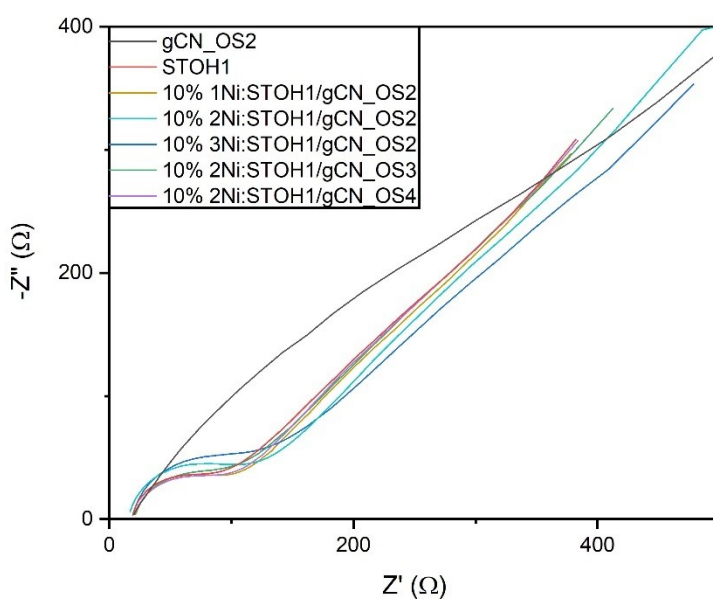


Figure 4-31 EIS analysis of gCN_OS2, STOH1, and 10% Ni:STOH1/gCN series catalysts.

Table 4-4 Resistance of gCN_OS2, STOH1, and 10% Ni:STOH1/gCN series catalysts.

Catalyst	Resistance, R_{ct} (Ω)
gCN_OS2	1033.9
10% 1Ni:STOH1/gCN_OS2	94.83
10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2	99.864
10% 2Ni:STOH1/gCN_OS3	89.748
10% 2Ni:STOH1/gCN_OS4	118.12
10% 3Ni:STOH1/gCN_OS2	92.16
STOH1	80.345



4.13 PL 光致發光光譜

藉 PL 光譜可測量樣品中電子電洞再結合程度，本研究將激發光之波長設定於 350 nm，可同時激發鈦酸鋇及氮化碳之電子，使之躍遷至導帶，且因螢光之波長較所吸收之波長更長，故螢光光譜之掃描波段為 400 nm 至 650 nm。

PL 光譜之結果如 Figure 4-32 所示，當 PL 訊號強度越低，即電子電洞再結合程度越弱，意味電子更易於表面產生反應，從而對產氫活性有所提高。對於混合觸媒系統，其 PL 訊號強度排序為：錳摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒>未摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒>鈷摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒>鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒，也與後續章節之活性測試結果相符。

而對於鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒系統，本研究嘗試改變鎳摻雜原子的濃度，對其再結合速率進行比較，如 Figure 4-33 所示，其 PL 訊號強度趨勢為 2 mol% 鎳摻雜>1 mol% 鎳摻雜>3 mol% 鎳摻雜，此結果也與其後的活性測試章節呼應。

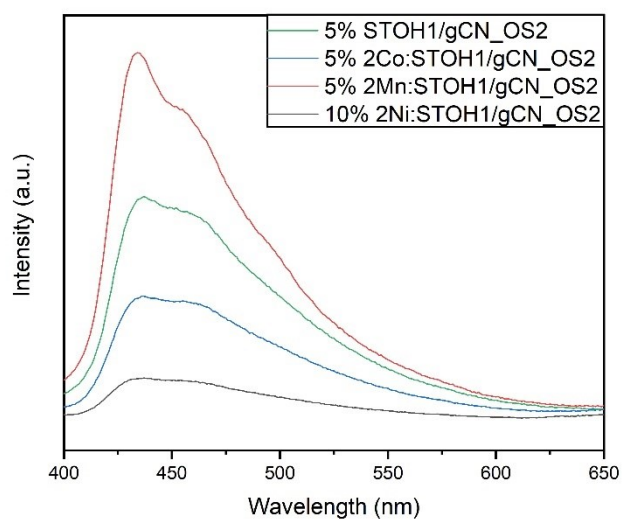


Figure 4-32 PL spectra of doped STO/gCN catalyst.

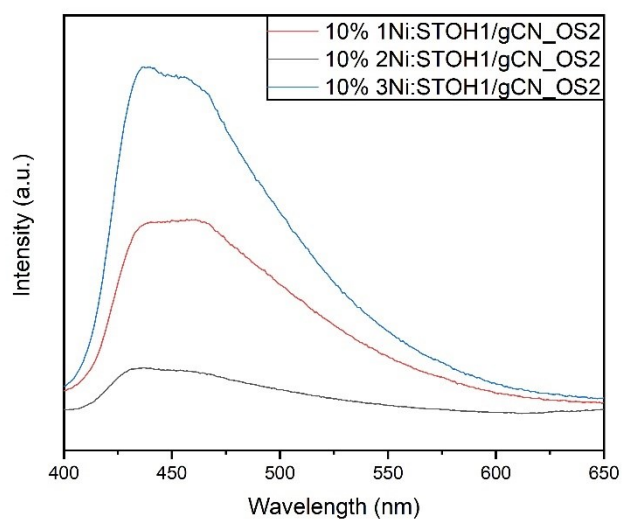


Figure 4-33 PL spectra of 10% XNi:STOH1/gCN_OS2 catalyst (X=1, 2, 3).



4.14 Photocurrent 光電流分析

光觸媒經照光後電子電洞對分離，電子流動至表面經電極可產生電流，故為光電流。本研究將紫外光燈直射浸於硫酸鈉水溶液中附於電極上的光觸媒樣品，並每 120 秒切換燈源開關一次以觀察於開、關燈狀態下電流之變化。

經測試後，其結果如 Figure 4-34 所示，可見所有樣品皆對紫外光照射之變化非常敏感，隨光源之開關，其電流便立即產生變化，同時，由於無光照時電流趨近於 0，故可認為電流完全來自於光觸媒中響應光源而激發的電子。於本研究中進行光電流測試的樣品中，10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 觸媒於光源開啟時，光電流增長幅度最大且單位重量下觸媒之電流量也最高，也可與後續章節之活性測試結果呼應。

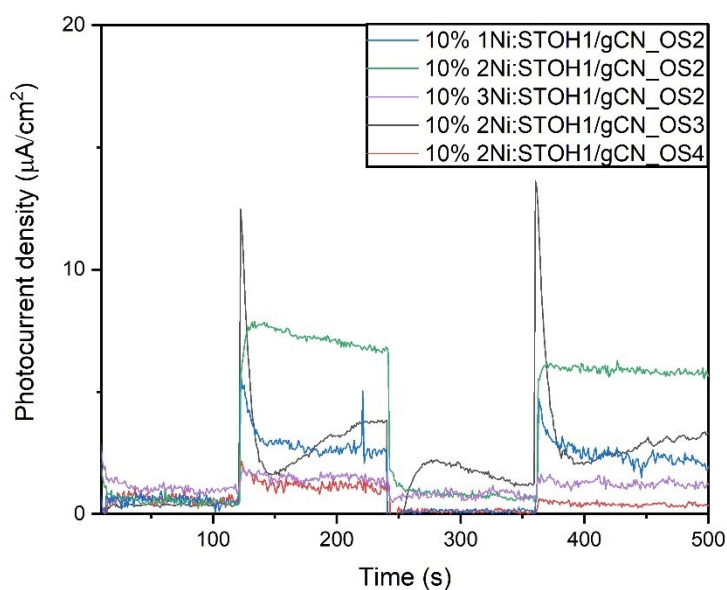


Figure 4-34 Photocurrent results of 10% Ni:STOH1/gCN series catalysts.

第5章 光催化水分解



本研究以二維異質結構光觸媒於一封閉反應器進行水分解產氫，故須同時考慮兩種產氫用之光觸媒、合適的犧牲試劑及光源變化所帶來的影響。於產氫之光觸媒上，本研究選擇使用鈦酸鋇與類石墨相氮化碳分別進行改質後混合鍛燒而成之系統；犧牲試劑則考慮常用之犧牲試劑—酸性環境之乳酸、中性環境之甲醇及鹼性環境之三乙醇胺進行活性測試。

於第 5.1 章節，本研究利用水熱法及熔鹽法進行鈦酸鋇之製備，並更改其鍛燒參數以得不同粒徑大小之鈦酸鋇並探討其在含有甲醇做為犧牲試劑的水溶液中之反應活性。進一步地，於合成鈦酸鋇時添加不同的金屬前驅物進行混摻，並測試其光觸媒產氫活性，以利應用於後續與氮化碳混合之系統。

於第 5.2 章節，本研究利用氮化碳作為主要之產氫光觸媒，藉不同的剝離方式增加其表面積，並藉二維結構提升其產氫效率，並探討其在含有三乙醇胺作為犧牲試劑的水溶液中之反應活性。

於第 5.3.1 章節，對鈦酸鋇-氮化碳系統，藉犧牲試劑以消耗系統中之電洞，從而降低電子電洞之再結合速率，故於本研究中，比較三種不同犧牲試劑對此系統所造成的活性差異，以決定後續產氫活性測試所使用之犧牲試劑。

於第 5.3.2 章節，本研究利用不同製備方式所得之鈦酸鋇、氮化碳觸媒混合，藉以探討觸媒形貌、混合程度對此系統的產氫活性之影響。

於第 5.3.3-5.3.6 章節，對不同比例之鈦酸鋇-氮化碳光觸媒進行活性測試、並探討對鈦酸鋇、氮化碳之反應機構，及混摻、改質對此系統的產氫活性之影響。

於第 5.4 章節，將原先活性測試所使用的光源由高壓汞燈改為單波長之 LED 燈，故可用以計算光觸媒之光量子效率，並比較該光觸媒於不同波長下之產氫效率。



5.1 鈦酸鋇之產氫活性測試

本研究首先利用鈦酸鋇觸媒作為光觸媒，將其分散於以甲醇作為犧牲試劑的 10 vol% 水溶液中，測試此系列觸媒於高壓汞燈照射下之產氫活性。因鈦酸鋇之能隙約為 3.25 eV，僅會對波長小於 381 nm 的紫外光有所反應。於光照射下，鈦酸鋇內部之電子被激發至導帶，形成電子電洞對分離，並藉甲醇之較低的氧化電位以提升鈦酸鋇價帶之驅動勢能，從而氧化甲醇去除電洞避免電子電洞再結合速率。

5.1.1 鈦酸鋇製備方法對光催化產氫活性之影響

5.1.1.1 熔鹽法製備鈦酸鋇

於本節中，鈦酸鋇係利用熔鹽法進行製備，即利用額外添加之大量無機鹽類，於固相之反應中，提升鈦酸鋇之結晶性。於高溫環境下，鍛燒溫度會超過鹽類之熔點，此時添加鹽類會熔化而稱為熔鹽。熔鹽於坩堝中作為溶劑，使反應前驅物成為飽和溶液，其後，在緩慢降溫之過程中，鈦酸鋇晶體會於溶液中自發性地成核析出，且逐漸成長，最終得高結晶性之鈦酸鋇觸媒。

高結晶性之光觸媒有利於電子於內部之傳遞，且晶界較少亦減少電子電洞將此作為再結合位點的機率故得以提高電子存活時間。然而，大粒徑之晶體同樣會增長電子擴散路徑，增加於內部的電子電洞再結合機率，且表面無搭載共觸媒或是未進行表面修飾的純鈦酸鋇觸媒，表面有效無法捕捉電子，使電子滯留在表面，故產氫活性並不高，如 Table 5-1 所示，STOF 之產氫速率僅 4.79 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 。

5.1.1.2 水熱法製備鈦酸鋇

於本節中，本研究使用水熱法製備鈦酸鋇，即於高壓、相對低溫之環境下製備之鈦酸鋇。於密閉反應容器中，藉氫氧化鈉水溶液作為本研究鈦酸鋇製備之介質，當開始加熱溫度上升，水蒸發使得密閉容器內部形成高壓環境，前驅物於其中溶解、



反應並重新結晶形成鈦酸鋇。

經水熱法所形成之結晶粒徑小，幾近於無定型材料，可減少電子於內部之擴散路徑，故可減少內部中電子電洞對再結合的可能，如 Table 5-1 所示，與熔鹽法製備之鈦酸鋇相比，STOH2 及 STOHI 之產氫活性大幅提升。

然而，無定型材料意味其擁有大量晶界作為再結合之可能位點，故仍需確認電子擴散路徑長與晶界多寡間的平衡。於本研究中，為使水熱法所製備之鈦酸鋇粒徑結晶性提高，並同時考慮到鈦酸鋇製備時長等因素，將升溫速率由 2 °C/min 降低為 1 °C/min，於更為平緩的溫度變化下，晶體易於成長，而如 Table 5-1 所示，由活性測試亦可見 STOHI 之產氫活性高於 STOHI2，其活性確實有因結晶性提升而提升。

Table 5-1 H₂ evolution rate of STO series catalysts using methanol as sacrificial agent.

	H ₂ evolution rate (μmol/g*hr)
STOF	4.79
STOHI2	67.44
STOHI	136.2

5.1.2 金屬混摻之鈦酸鋇

升溫速率 1 °C/min 的鈦酸鋇觸媒於甲醇水溶液中於高壓汞燈的紫外光照射環境下有良好的產氫活性，然而本研究所用之高壓汞燈波長範圍，約在 320 nm–500 nm 範圍，因鈦酸鋇觸媒之能隙過大，無法完全吸收所有光，造成能量的額外浪費。

為增加鈦酸鋇之吸收光之波長，本研究藉過渡元素之摻雜以降低鈦酸鋇之能隙。經摻雜後之鈦酸鋇，雖如 Figure 4-5 之 DRS 結果所示，其能隙大小由小到大排列為 2Co:STOHI < 2Mn:STOHI < 2Ni:STOHI，但活性卻無直接關聯，且相較於無摻雜之鈦酸鋇，活性測試結果可見 Table 5-2，三種經摻雜之鈦酸鋇活性皆大幅

下降，其原因推測有二：其一，經摻雜後，鈦酸鋇之導帶價帶位置皆有改變，如 Table 4-3 所示，經摻雜後，三者之導帶位置皆非常靠近氫氣還原電位，導致由電位差所驅動的能力幾近沒有；其二，對於摻雜之過渡金屬元素，2 mol%摻雜濃度並不一定為最適摻雜濃度，同時，對於鈦酸鋇，摻雜可能會使內部缺陷增加，增加電子電洞再結合之可能，從而降低反應活性，綜上所述，故即使溶液中有甲醇作為犧牲試劑，也難以利用此類觸媒產生氫氣。

Table 5-2 H₂ evolution rate of doped STOHI series catalysts using methanol as sacrificial agent.

	H ₂ evolution rate (μmol/g*hr)
2Co:STOH1	5.35
2Mn:STOH1	4.66
2Ni:STOH1	8.88



5.2 類石墨相氮化碳觸媒之產氫活性測試

本研究利用氮化碳作為主要基底之光觸媒，與鈦酸鋁相同，作為光觸媒，經光照射後，電子被激發至導帶進行還原反應，而於氮化碳系列觸媒中，與鈦酸鋁觸媒不同，改為將其分散於以三乙醇胺作為犧牲試劑的 10 vol% 水溶液中，測試此系列觸媒於高壓汞燈照射下之產氫活性。

然而，未經剝離之氮化碳塊材具有比表面積小、阻抗大、電子電洞再結合速率快等缺點，除能隙較小外相較其他光觸媒並無優勢，如 Table 5-3 所示。因此，於本節中，本研究將探討利用經不同剝離方法處理過後的氮化碳之產氫活性差異，並與氮化碳塊材之活性進行比較。

5.2.1 熱剝離法

尿素經高溫鍛燒後可聚合轉變為氮化碳，然而此時的氮化碳並未完全剝離，仍維持類似於塊材的狀態，需進行進一步之處理。

於熱剝離法中，氧氣扮演重要的角色，在高溫鍛燒程序中，氮化碳塊材會受熱氧化，由於氮化碳中層與層之間的凡德瓦作用力薄弱，故於高溫下難以抵抗空氣氧化，進一步導致氮化碳形成層狀結構。Table 5-3 為熱剝離氮化碳觸媒之產氫活性測試結果，於無搭載共觸媒之條件下，產氫效率甚低。

5.2.2 一步剝離法

於製備時，透過將尿素溶於水中再進行高溫鍛燒的手法，可省去傳統製備氮化碳時需先後進行熱聚合及剝離兩步驟從而導致的耗時及產率低等問題。

在高溫鍛燒程序中，溶於水中之尿素在聚合階段，水中會產生氫氧化銨，其後，隨溫度上升，水會蒸發產生氣泡，從而使氧化鋁坩堝內部成為氫氣環境，同時於此過程中，由尿素形成之聚合物亦會被氫氣影響，形成無數大氣泡，導致氮化碳塊材內部層與層之間距離被撐開，形成層狀結構。然而，當於高溫環境時間過長，氫氣

逸散，在無法協助氮化碳剝離的同時，氮化碳受自身熱穩定性影響，自身會向內蜷縮，如第 4.9 節之比表面積結果所示，導致比表面積下降。

由 Table 5-3 之活性結果亦可見，同樣，縱使未搭載共觸媒之氮化碳觸媒自身產氫活性低落，相較於 gCN_OS2，gCN_OS3 及 gCN_OS4 之活性仍是有所下降，於 gCN_OS4 觸媒中，推測其因過長之鍛燒時間，結構受損，故活性甚至不如未經剝離處理之 bulk CN 觸媒。

Table 5-3 H₂ evolution rate of gCN series catalysts using TEOA as sacrificial agent.

	H ₂ evolution rate (μmol/g*hr)
bulk CN	3.00
gCN_T	4.15
gCN_OS2	7.18
gCN_OS3	4.74
gCN_OS4	0.47



5.3 鈦酸鋇-氮化碳系列觸媒之產氫活性測試

本研究藉由嘗試改變製備鈦酸鋇及氮化碳觸媒時的各項參數及兩者間的混合比例，製備一系列的鈦酸鋇-氮化碳觸媒。於本節中，將於高壓汞燈的紫外光環境下測試此類觸媒之產氫活性，並探討其活性差異可能之原因。

5.3.1 犧牲試劑之影響

於本節中，本研究探討犧牲試劑種類的選用對光觸媒水分解產氫活性之影響。犧牲試劑作為提高光觸媒活性的方式之一，可以於水分解反應中間接降低電子電洞再結合機率，從而提升電子的存活壽命，以提高產氫反應的效率。

於全水反應中，電子進行會還原反應產生氫氣，而電洞則進行氧化反應將水氧化產生氧氣，然而，於中性水溶液中，使水氧化之氧化電位為 0.81 V，不只於熱力學的層面上難以被氧化，反應速率上亦欠佳，故氧化反應時常成為速率決定步驟。

為此，氧化電位較低，反應活性高的犧牲試劑被廣泛應用於產氫反應當中，作為純水氧化的替代品，被添加入水溶液中。由此，氧化端無法產生氧氣，轉而氧化犧牲試劑，故於本研究之系統中，無氧氣之產出。

本研究所選用之犧牲試劑為甲醇、三乙醇胺及乳酸，三者的官能基及其水溶液之 pH 值皆不同，如 Table 5-4 所示，故各自被應用於不同系統的光觸媒上。由於本研究所使用之光觸媒為鈦酸鋇-氮化碳之混合觸媒，因兩觸媒分別適合應用在甲醇及三乙醇胺作為犧牲試劑的環境下，再加上對兩種觸媒系統皆有活性的乳酸，進行產氫活性測試比較，以決定後續產氫活性測試之環境。

Table 5-4 pH values of 10 vol% sacrificial agent aqueous solution.

Sacrificial agent	Lactic acid	Methanol	Triethanolamine
pH value	1.71	6.33	10.74

本研究於本節中利用熔鹽法鈦酸鋇與熱剝離氮化碳之混合觸媒分別進行三種犧牲試劑的活性測試，結果如 Figure 5-1，可見產氫活性最高混合觸媒是於 10% 三乙醇胺水溶液中的 5% STOF/gCN_T。由於混合觸媒之主體仍為氮化碳，縱使於甲醇及乳酸水溶液中，其活性亦不低，但仍不及三乙醇胺作為犧牲試劑時之環境。

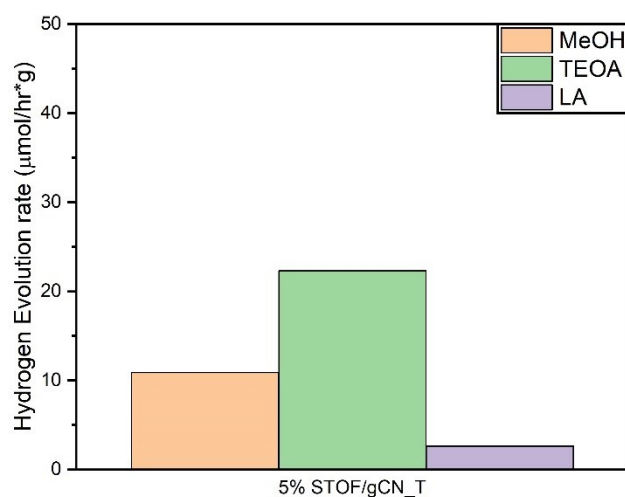


Figure 5-1 H₂ evolution rate of 5% STOF/gCN_T catalysts under different sacrificial agent condition.

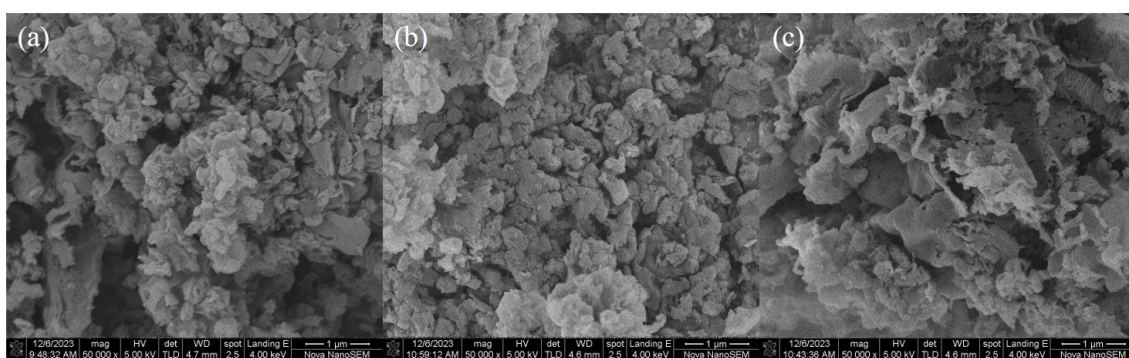


Figure 5-2 SEM images of gCN_T after reaction under (a) no sacrificial agent, (b) MeOH, (c) TEOA condition.

為探究氮化碳觸媒於三乙醇胺環境下高活性之原因，本研究利用 SEM 觀察氮化碳觸媒表面形貌於反應前後之變化，如 Figure 5-2 所示，可見相較於反應前之層

狀結構，於純水及甲醇水溶液的氮化碳於反應過後表面變得破碎，晶界變多從而導致電子電洞再結合位點增加，使得活性降低；另一方面，於三乙醇胺水溶液的氮化碳反應前後差異較小，這可能是因為三乙醇胺的胺基活性較氮化碳之胺基活性來得高，替代氮化碳進行氧化反應，從而避免氮化碳於反應中的光腐蝕使結構破壞造成的活性降低。



5.3.2 製備方法之影響

於本節中，本研究將探討利用不同方式製備的鈦酸鋇及氮化碳，對於混合觸媒之產氫活性所帶來之影響。

於本研究中前一節結果中可見，熔鹽法鈦酸鋇與熱剝離氮化碳混合觸媒於三乙醇胺作為犧牲試劑的水溶液中有良好的產氫活性，如 Figure 5-1，活性最高之 5% STOF/gCN_T，產氫速率達 $22.32 \mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，由先前第 4.6.3 章節中 Figure 4-13 之 SEM 表面形貌影像可見，高結晶性之鈦酸鋇被包裹於氮化碳中，且無團聚之現象，可推測因熱剝離氮化碳與熔鹽法鈦酸鋇之尺寸類似，故可以均勻混合，從而提高產氫活性。

然而，當本研究嘗試將鈦酸鋇之晶粒尺寸降低，轉而使用產氫活性更高之水熱法鈦酸鋇替代熔鹽法鈦酸鋇時，結果如 Figure 5-3 所示，其產氫活性大幅度降低，以同樣混合比例的混合觸媒 5% STOH2/gCN_T 為例，其產氫速率降低至 $5.87 \mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，與熔鹽法鈦酸鋇混合觸媒相比，活性相差約 3.8 倍，同樣地，由 Figure 4-13 中 SEM 之表面形貌可見此系統之問題，推測兩觸媒間形貌之示意圖分別如 Figure 5-4 (a)、(b)所示，不同於被氮化碳包裹的熔鹽法鈦酸鋇，由於水熱法鈦酸鋇之粒徑小，鈦酸鋇自身團聚現象嚴重，可能是因較高的凡德瓦力於混合中會自發團聚從而提高穩定性，更於 Figure 4-13 (c)可見鈦酸鋇與氮化碳間有明顯的界線，亦可由 Figure 4-16 之 EDS Mapping 結果再次驗證，足見兩者間有相分離之現象，不利於電子傳遞，導致產氫活性遽降。

本研究藉改變水熱法鈦酸鋇製備時之升溫速率對其粒徑大小及結晶性進行調控，由 STOH2 改為 STOH1，並同時替換熱剝離氮化碳為一步剝離兩小時之氮化碳觸媒，以示意圖如 Figure 5-4 (c)所示，高比表面積之氮化碳能更好地包裹小晶粒之鈦酸鋇，使其混合均勻，結果如 Figure 5-3 所示，相較於 STOH2/gCN_T 之混合觸媒，其活性有所提升，且於 Figure 4-13 中 SEM 之表面形貌可見，確實鈦酸鋇與氮化碳觸媒混合狀況較為均勻，且因其小粒徑，故更進一步提升其產氫活性，速率達

30.15 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ °

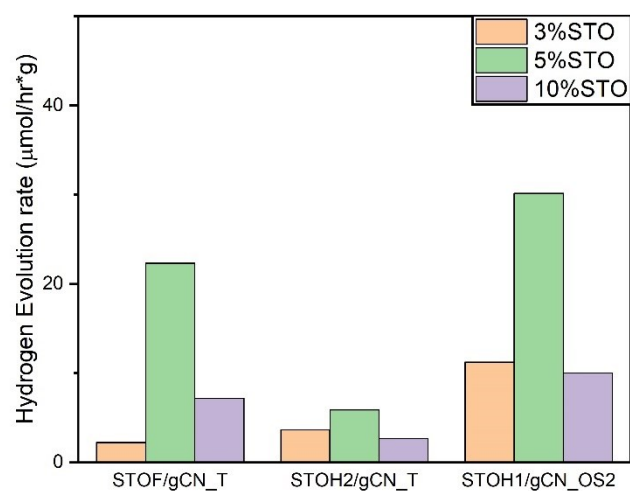


Figure 5-3 H_2 evolution rate of STO/gCN series catalysts from different preparation methods.

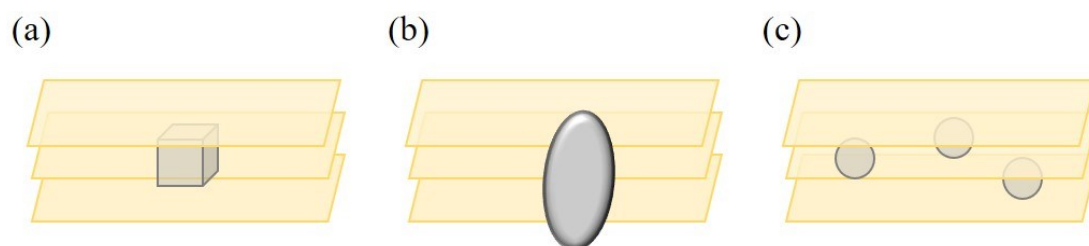


Figure 5-4 Illustration of (a) STOF/gCN_T, (b) STOH2/gCN_T, (c) STOH1/gCN_OS2 (gCN and STO are described by orange and gray respectively).



5.3.3 異質光觸媒反應機構

本研究所使用之光觸媒為鈦酸鋇及氮化碳之混合觸媒，對於雙觸媒之混合系統，根據兩種觸媒間之交互作用及內部電子流向的可能，於水分解反應中，會影響系統之反應機構及活性位點之位置，故於本節中，將探討此混合觸媒內部之反應機構。

對於雙光觸媒之系統，當能帶位置有差異時，可能會形成第二型異質結系統(Figure 2-22)或是 Z 型系統(Figure 2-24 (c))。於本研究中的鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒中，如 Table 4-3 能帶分析結果所示，氮化碳之導帶、價帶位置皆分別高於鈦酸鋇之導帶、價帶，若兩者為第二型異質結系統，則電子由氮化碳流至鈦酸鋇，電洞則由鈦酸鋇流至氮化碳，故其還原、氧化之活性位點分別位於鈦酸鋇及氮化碳上；另一方面，若兩者可形成 Z 型系統，則鈦酸鋇之電子會流至氮化碳從而與氮化碳中的電洞再結合，故還原、氧化之活性位點則是分別位於氮化碳及鈦酸鋇上。

同樣地，藉 Table 4-3 的能帶分析與 Table 5-2 中金屬混摻之鈦酸鋇的產氫活性結果可知，受摻雜之鈦酸鋇其導帶位置降低，接近氫還原電位，故活性下降；然而，於後續 5.3.4 節之混合觸媒活性測試結果(Figure 5-6)所示，活性反而大幅上升，若此混合觸媒系統為第二型異質結系統，則電子由氮化碳流至受摻雜鈦酸鋇上，縱使電子電洞分離能降低再結合速率，大幅降低的驅動勢能對此系統為負面影響，故可排除此種可能；另一方面，若此系統為 Z 型系統，則活性位點仍位於氮化碳上，混合後之觸媒對受摻雜鈦酸鋇而言，得以避免於靠近氫還原電位之導帶進行反應，可見驅動勢能增加使其產氫速率得以上升，故可利用此活性結果，推測此混合觸媒之系統為 Z 型系統，而其反應機構示意圖則可如 Figure 5-5 所示。

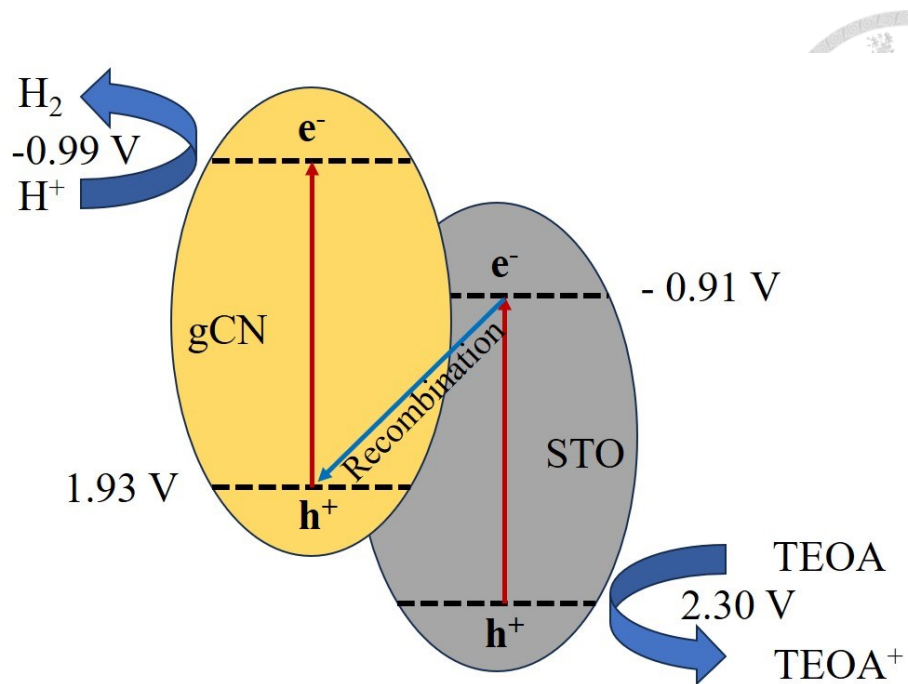


Figure 5-5 Illustration of Z-scheme system of STO/gCN catalyst.



5.3.4 過渡元素摻雜之影響

由於本研究所使用之鈦酸鋇之能隙極大，為 3.25 eV，故為增加其吸光的波長效率、調控氧空缺數量，並同時為改變鈦酸鋇之能帶位置，將少量過渡金屬前驅物於製備時混入其中，如此可得含有過渡金屬摻雜之水熱法鈦酸鋇。

於本研究中，經錳、鈷、鎳摻雜鈦酸鋇與氮化碳之混合觸媒的產氫活性結果由 Figure 5-6 可見，活性最高的混合觸媒是 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2，其產氫速率可達 285.4 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，而其次則是 5% 2Ni:STOH1/gCN_OS2，其產氫速率亦有 55.69 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ；然而，對於錳摻雜鈦酸鋇混合觸媒來說，其活性最高的 5% 2Mn:STOH1/gCN_OS2 產氫速率僅有 10.92 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，與無摻雜鈦酸鋇混合觸媒相比，活性有所下降，對於不同混合觸媒系統，其活性大小與 PL 光譜(Figure 4-32)強度相反，與預測之趨勢相同。

然而，對於經摻雜後鈦酸鋇混合觸媒系統，活性多數相較於單純之鈦酸鋇觸媒來得高，由先前第 4.11 章節中莫特-肖特基之能帶分析結果(Table 4-3)所示，本研究選用之摻雜之錳、鈷、鎳元素皆不僅會降低鈦酸鋇導帶位置，亦同時會改變其價帶位置，而其反應機構也對活性產生影響。

由 Table 4-3 能帶分析中鈦酸鋇及氮化碳之能帶位置可知，無摻雜鈦酸鋇之導帶位置與氮化碳僅相距 0.08 V；而錳摻雜鈦酸鋇之狀況與其類似，雖然導帶位置降低使得吸光效果增加，然而其價帶位置提升至 2.07 V，與氮化碳之價帶位置僅差 0.14 V，導致使得兩觸媒接觸時，電子、電洞於兩觸媒間流動的驅動力不足，導致兩觸媒間交互作用下降，縱使兩觸媒具有合適的導帶、價帶位置，可形成 Z 型結構，分別如 Figure 5-7 (a)及 Figure 5-7 (c)所示，最終依然會使得鈦酸鋇之電子難以流至氮化碳觸媒，從而造成活性無法有明顯的提升。

另一方面，鈷摻雜鈦酸鋇混合觸媒因能隙縮短，其價帶位置為 1.72 V(Table 4-3)，低於氮化碳之價帶，從而無法形成 Z 型系統，然而，因其吸光能力的提升，電子電洞雖會聚集於鈷摻雜鈦酸鋇觸媒上，其反應機制如 Figure 5-7 (b)所示，但其過小的

能隙一定程度上彌補了此缺點，故同樣對活性有所提升。

而對於鎳摻雜鈦酸鋇之混合觸媒，於摻雜後不僅導帶位置改變，同時相較於無摻雜鈦酸鋇，價帶位置亦從 2.34 V 變為 2.62 V(Table 4-3)，對於 Z 型系統，其驅動勢能又進一步增加。由於鎳摻雜鈦酸鋇及氮化碳兩種觸媒之合適的能帶位置，電子由鈦酸鋇流動至氮化碳並與氮化碳之電洞再結合，從而大幅降低電子電洞之再結合速率，其反應機制如 Figure 5-7 (d)所示

另一方面，當氮化碳與鎳摻雜鈦酸鋇混合後，如 EIS 阻抗圖譜(Figure 4-31)可知，相較於氮化碳觸媒，混合觸媒之阻抗皆有所降低，可推測電子更易於混合觸媒中流動，故可見其產氫活性得以提升。



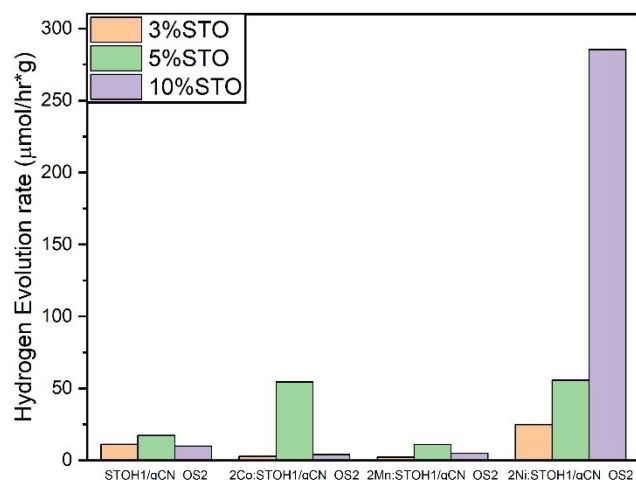


Figure 5-6 H₂ evolution rate of doped STO/H1/gCN_OS2 series catalysts.

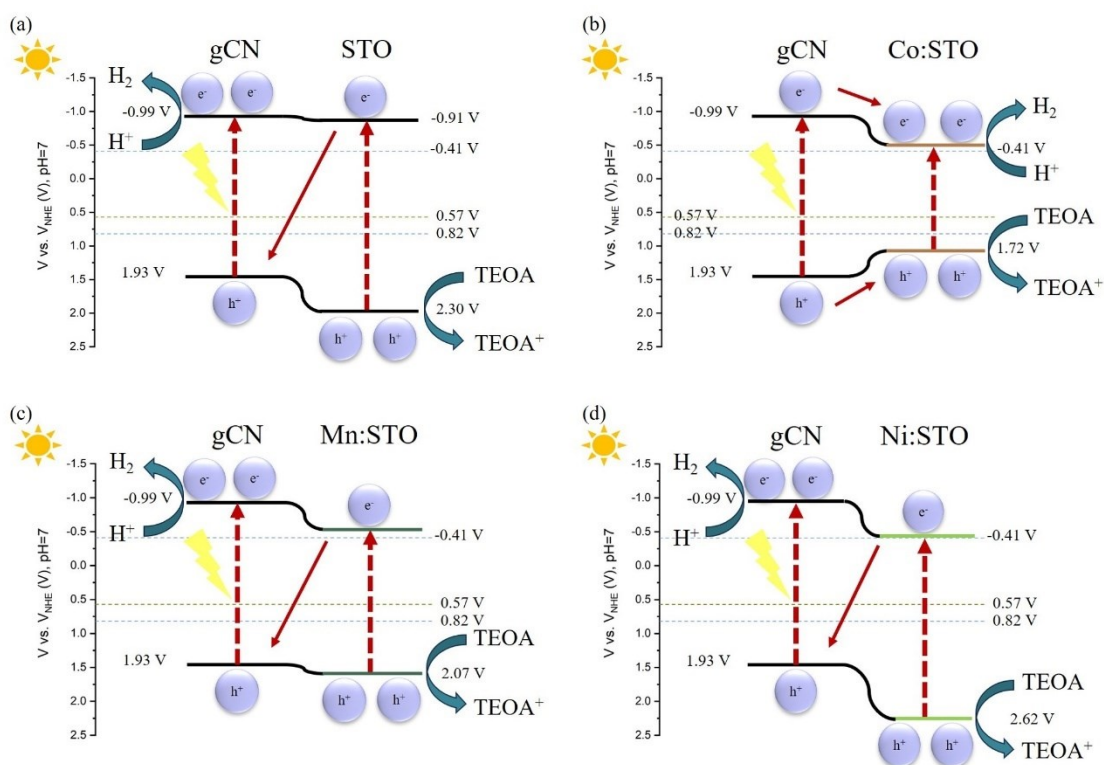


Figure 5-7 Illustration of the mechanism of combined catalysts for (a) STO/gCN, (b) Co:STO/gCN, (c) Mn:STO/gCN, and (d) Ni:STO/gCN.



5.3.5 鈦酸鋇對氮化碳比例之影響

於本研究中，鈦酸鋇對氮化碳之比例至關重要，因混合觸媒之產氫活性來源於兩觸媒之間的交互作用力，若鈦酸鋇之含量太少，會使得與氮化碳間之作用力變得微弱，雖然仍會有 Z 型系統產生，但對於活性之影響有限；另一方面，鈦酸鋇之含量過多時，鈦酸鋇易自發性團聚，導致無法與氮化碳有所作用，產氫活性會有所影響。同時，依照上節之活性測試結果，故於本節中，本研究會嘗試最佳化活性最高的鎳摻雜鈦酸鋇對氮化碳之比例。

活性測試之結果如 Figure 5-8 所示，當鎳摻雜鈦酸鋇濃度低時，混合觸媒之產氫速率隨濃度上升而上升，推測是因當鈦酸鋇含量上升，Z 型系統中鈦酸鋇受激發的電子數目更多，利於清除氮化碳之電洞，降低電子電洞再結合機率，提高活性位點氮化碳上之電子存活時間，從而提升其產氫效率。

然而，此趨勢直到鎳摻雜鈦酸鋇對氮化碳比例為 1:10 時達到高峰，其後隨鈦酸鋇之比例上升，活性反而遽降，推測這是因為當鈦酸鋇濃度過高，會受凡德瓦力吸引，傾向自身團聚，故無法於高溫鍛燒時支撐氮化碳，於 500 °C 環境下，氮化碳受熱分解，由第 4.1.3 節中 XRD 圖譜結果亦可見僅剩餘鈦酸鋇之特徵峰，同時，以肉眼觀察鍛燒完後混合觸媒，一般鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒之顏色會如 Figure 5-9 (a) 可見，仍為以氮化碳為主體之淡黃色；而當混合鎳摻雜鈦酸鋇比例超過 10% 時，鍛燒完後之混合觸媒顏色如 Figure 5-9 (b)，由淡黃色轉為棕色，且因經秤重後發現，其重量幾乎等重於所添加之鈦酸鋇，同時與第 4.1.3 節中 Figure 4-3 (b) 之 XRD 圖譜結果及第 4.5 節中 Figure 4-10 之 TGA 分析結果相符，此系統僅有鈦酸鋇，而顏色轉變則可能是由於高溫鍛燒環境中，鈦酸鋇表面受高溫分解之氮化碳殘留物毒化的緣故，同時，因表面活性位點被毒化，導致活性大幅降低。

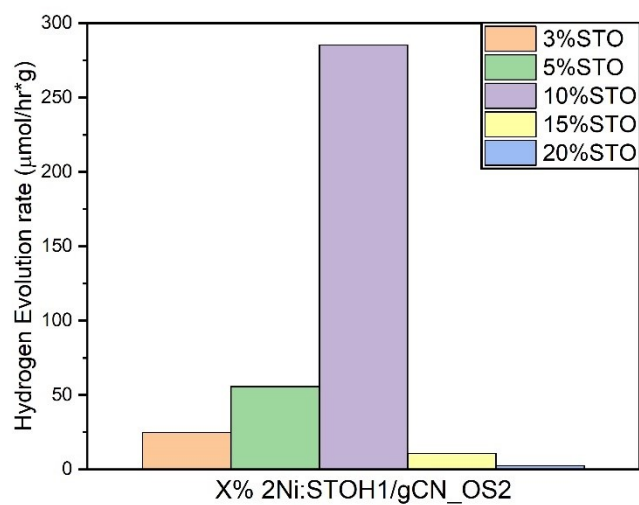


Figure 5-8 H₂ evolution rate of X% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 series catalysts.

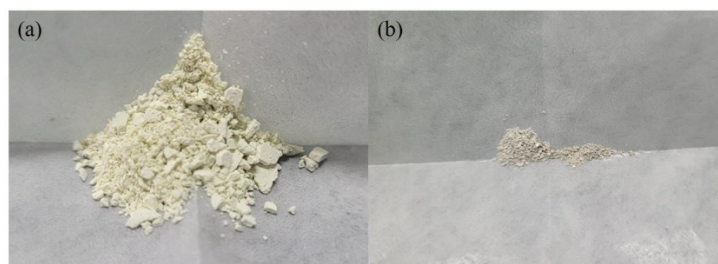


Figure 5-9 (a) 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2, (b) 15% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.



5.3.6 摻雜原子濃度之影響

於本節中，因 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒具有最高的產氫活性，同時，也藉能帶分析可確定鎳摻雜鈦酸鋁擁有最合適之能帶位置，故於本研究中，將鈦酸鋁中鎳元素之摻雜濃度作為變因，嘗試找出最佳鎳摻雜濃度。

於光觸媒領域中，電子電洞再結合速率是長久以來的問題，而於光觸媒晶格內部混摻其他元素，在改變能隙、調控氧空缺以提升活性的同時，混摻時鎳會置換鈦酸鋁內部之鈦原子，導致的晶格缺陷亦能作為電子電洞再結合之位點，因此過高濃度的金屬元素混摻，反而會對混合觸媒之活性造成負面影響。

本研究中所用之過渡金屬之摻雜濃度由製備時前驅物比例決定，初始濃度時硝酸鎳對硝酸鋁之莫耳數比為 2:100，其結果如先前所述。承此結果，本研究嘗試對兩前驅物間之莫耳數比進行增減，分別為 1:100 及 3:100，其後，測試其與氮化碳混合觸媒之活性，結果如 Figure 5-10 所示，於混合觸媒中，最佳活性之鎳摻雜鈦酸鋁為 2Ni:STOH1，而若鎳元素之摻雜濃度有所上升或下降，皆會造成活性之大幅下降，此結果可由第 4.4 節中的 EPR 結果(Figure 4-9)可見，2Ni:STOH1 之氧空缺數量最多，即可以有效捕捉電子，減緩鈦酸鋁內部電子電洞之再結合，從而增加電子存活壽命，增加電子流至氮化碳之機率；另一方面，3Ni:STOH1 雖具有最少的氧空缺數量，即最少的三價鈦離子缺陷數量，但難以捕捉電子，故可能因為較高的電子電洞再結合速率，而導致其活性之降低。其活性結果可由第 4.13 節之 PL 光譜(Figure 4-33)結果所見，可確認 3Ni:STOH1 之確實具有最高電子電洞再結合速率，從而降低其活性；而活性結果亦可由第 4.14 節中的光電流測試結果中(Figure 4-34)確認，10% 2NiSTOH1/gCN_OS2 混合觸媒亦於紫外光照環境下擁有最強的響應，故同樣反應於產氫活性上。



5.3.7 氮化碳剝離時間之影響

於本研究中，氮化碳之剝離程度對氮化碳觸媒之活性影響甚鉅，隨氮化碳剝離程度上升，其比表面積上升，亦即其活性位點也會變多；同時，也可見其能隙、晶格間距變寬。在其堆疊之塊材尺寸縮小時，即電子擴散至表面之路徑縮短，而由於氮化碳觸媒熱穩定性差，於高溫鍛燒爐中持溫時間長短之差異，影響表面形貌甚多，故氮化碳之剝離時間可代表氮化碳之剝離程度之高低。

於本節中，為探討氮化碳剝離程度對混合觸媒之影響，故由產氫活性最好之混合觸媒 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 開始，嘗試改變製備氮化碳時之鍛燒時間，且其餘參數不變，其產氫活性測試結果如 Figure 5-11 所示。於結果中可見，10% 2Ni:STOH1/gCN_OS1 具有次好的產氫活性，代表因鍛燒時間不長，氮化碳觸媒未受熱氧化而被破壞結構，故仍保有一定活性，而其餘混合觸媒之活性與比表面積呈正相關，而鍛燒時間超過兩小時後，混合觸媒活性皆大幅下降，由於氮化碳之熱穩定性差，故可推測於過長的鍛燒時間後其形貌變化導致活性之下降。

由第 4.6.1 節中 Figure 4-11 之 SEM 及第 4.8.1 節中 Figure 4-20 之 TEM 之影像結果，皆可見鍛燒兩小時之氮化碳其片狀結構明顯較鍛燒三小時之氮化碳明顯，同時也經比表面積測試(Table 4-2)、XRD 結果(Figure 4-2)及吸收光譜結果(Figure 4-6)可見，鍛燒兩小時之氮化碳確實剝離程度高於另外兩者。於過長的鍛燒時間，即鍛燒三小時以上氮化碳後，受熱反而會使自身開始彎曲、蜷縮，從而再次回到近似於堆疊塊材的狀態，是故，可以推測其與鈦酸鋇混合時，已經堆疊的氮化碳不僅難以與鈦酸鋇混合，其堆疊的效果亦增長內部擴散至表面之途徑，不利於電子電洞對之分離，造成活性之降低。

由第 4.14 節中的光電流測試結果(Figure 4-34)可明顯看出，鍛燒時間大於三小時之氮化碳混合觸媒，其照射紫外光時的光電流響應相較於鍛燒兩小時之氮化碳混合觸媒大幅降低，此測試結果也與產氫活性測試結果呼應。

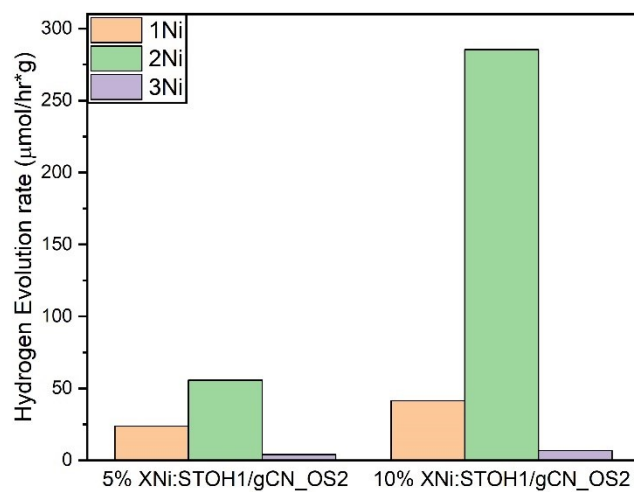


Figure 5-10 H_2 evolution rate of XNi:STOH1/gCN_OS2 series catalysts (X=1, 2, 3).

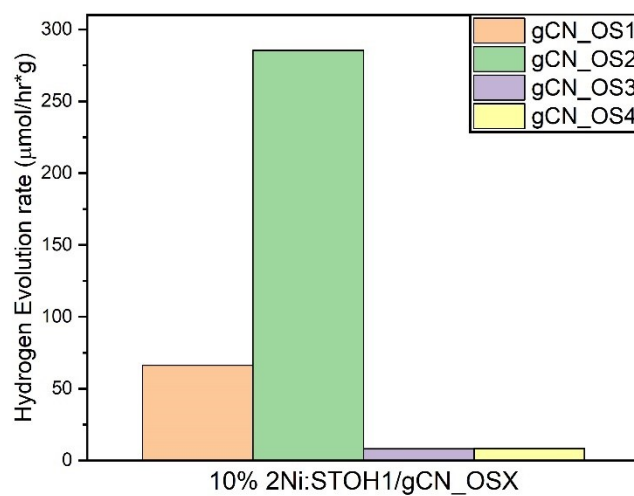


Figure 5-11 H_2 evolution rate of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OSX series catalysts (X=1, 2, 3, 4).

5.4 單波長雷射光活性測試暨量子效率計算



對於產氫活性最佳之混合觸媒 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2，為進一步探討其量子效率，即其吸收光能並實際能將其轉化為化學能之能力；同時，由於原高壓汞燈於光譜，為連續光譜，為探討混合觸媒於不同波長下之反應活性，故於本研究中，改變光源為 LED 單波長面光源。

由於光觸媒之活性與入射光強度有關，功率越強，反應活性即會有所上升，為弭平不同光催化系統間之差距，光觸媒之活性可以光量子效率形式表示，於本研究中，與單純計算產氫速率不同，利用內部量子效率 (Internal Quantum Efficiency, IQE) 同時將入射光強度及溶液實際吸收光子數納入考量，可更為客觀之評估光觸媒之活性，故其公式如 Eq. 38：

$$IQE = \frac{\text{numbers of photoelectrons per hour}}{\text{numbers of photons absorbed per hour}} \quad \text{Eq. 38}$$

對於每小時所產生之光電子數，可由光觸媒之產氫速率推算，由於於產氫半反應中，每產生一莫耳氫氣，需兩莫耳電子參與反應，故其計算公式可如 Eq. 39 所示：

$$\begin{aligned} \text{numbers of photoelectrons per hour} = \\ 2 \times H_2 \text{ evolution rate } \left(\frac{\text{mol}}{\text{hr} \cdot \text{g}} \right) \times \text{weight}(\text{g}) \times 6.02 \times 10^{23} \left(\frac{1}{\text{mol}} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 39}$$

而對於每小時所吸收之光子數，則可由光度計進行測量，可藉由將入射光透過犧牲試劑水溶液後之光強減去入射光透過光觸媒水溶液後之光強，以求得光觸媒實際對光之吸收，同時，由於光度計之偵測面積為 0.71 cm^2 ，而光源映照於反應器上之光斑面積為 19.7 cm^2 ，故進行面積校正後，即可得實際光觸媒吸收之光強，再將其除以每個光子所帶之能量，可求得吸收之光子數，如 Eq. 40 所示：

$$\begin{aligned} \text{numbers of photons absorbed per hour} = \\ \frac{\text{Power of light absorbed by catalyst (W)} \times 3600 \left(\frac{\text{s}}{\text{hr}} \right) \times \frac{19.7 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2} \right)}{0.71 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2} \right)}}{\frac{hc}{\lambda}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 40}$$

h：普朗克常數



c ：光速

λ ：波長

於本研究中，所使用之 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒系統中，利用光源波長為 360 nm、380 nm、405 nm 及 450 nm，為紫外光至紫光之範圍，其量子效率如 Table 5-5 所示。同時，將結果與 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 之 UV-Vis 吸收光譜進行對照，如 Figure 5-12 所示，量子效率整體與吸收度之趨勢類似，可見 385 nm 之 IQE 略高於 365 nm，由於於兩種波長測試下，觸媒之產氫活性相近，故當於 365 nm 測試時，推測因觸媒吸收光子較多，故其 IQE 會略低 385 nm 測試之結果。然而，另一方面，波長為 405 nm 與 450 nm 時之數據卻明顯偏低。由於本研究所使用之混合觸媒中鎳摻雜鈦酸鋁能隙為 3.03 eV，可吸收之波長下限為 409 nm，與所使用之波長 405 nm 接近，而 450 nm 波長之光源則無法激發鎳摻雜鈦酸鋁，故推測於混合觸媒系統中，當鈦酸鋁無法有活性時，Z 型系統則無法正常運作以降低電子電洞再結合速率，此時，系統內僅剩氮化碳仍具有反應活性，然而，如第 5.2 節中氮化碳活性測試結果可見，gCN_OS2 產氫活性低落，僅 7.18 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，故當鈦酸鋁未被激發時，活性大幅降低，故可認為 Z 型系統確實對混合觸媒之活性提升有重大的貢獻。

Table 5-5 IQE results of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 under different wavelength condition.

Wavelength (nm)	365	385	405	450
IQE (%)	0.98	1.02	0.21	0.0017

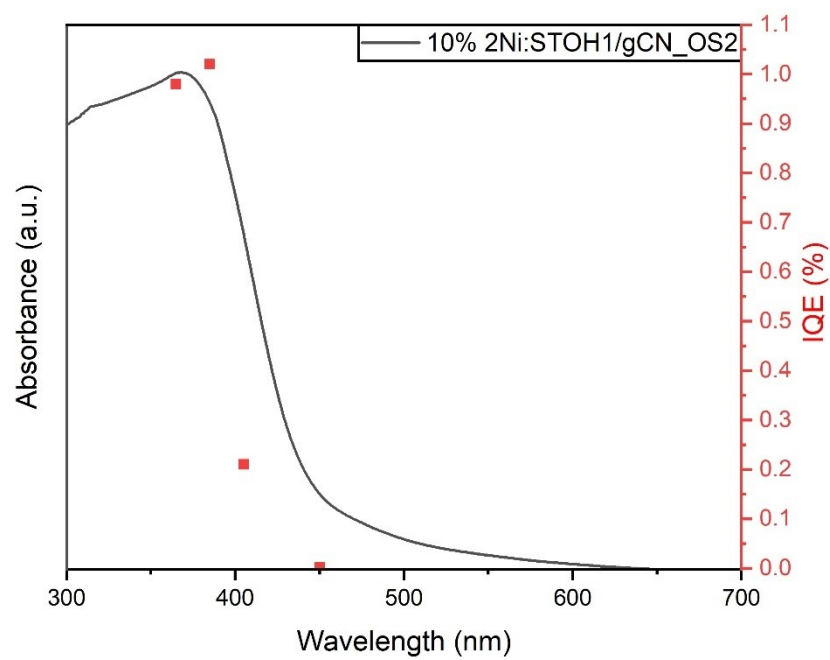


Figure 5-12 The comparison of UV-Vis spectra and IQE results of 10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2.

第6章 結論



以利用鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒進行水分解產氫氣之反應中，氮化碳觸媒透過一步剝離法對氮化碳進行剝離處理，實現比表面積之增加以及得到厚度更薄之層狀結構，二維結構有利於縮短電子擴散至表面之路徑，經兩小時鍛燒程序之氮化碳 gCN_OS2，將其與傳統熱剝離法之氮化碳相比，不僅氮化碳之剝離程度更高，亦將製備、剝離程序合一，從而節省時間成本；另一方面，透過水熱法製備之鈦酸鋇，顆粒粒徑大幅縮小，同時於程序中，將升溫速率降至 1 °C/min 之鈦酸鋇 STOH1，其結晶性亦有所提高，故利於電子內部傳輸。對鈦酸鋇進行過渡元素金屬混摻處理，不僅降低能隙，使鈦酸鋇吸光波長提升，同時減少鈦酸鋇三價鈦缺陷，降低電子電洞再結合機率。

於產氫反應水溶液中犧牲試劑之選用上，三乙醇胺應用於氮化碳為主體之光催化系統上非常優秀，藉由其胺基之反應，能保護觸媒免於光腐蝕造成之結構破壞，故氮化碳得以維持其層狀結構，提升光催化產氫活性。

對於混合觸媒之系統，5% STOH1/gCN_OS2 具有最高之產氫效率 30.15 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，兩觸媒之均勻混合使得觸媒間有合適界面促使電子流通，提升電子於激發態之存活時間。經鎳摻雜之鈦酸鋇，因導帶位置之提昇，故難以進行產氫反應，然而將其與氮化碳混合後，為形成 Z 型結構，依兩觸媒之能帶位置，可確認經鎳摻雜之鈦酸鋇因導帶、價帶位置皆有所上升，反而利於 Z 型結構，具有最強之驅動勢能。於本研究中，10% 2Ni:STOH1/gCN_OS2 混合觸媒因氮化碳之剝離程度最高、2 mol%鎳摻雜所得合適的氧空缺數量以及兩觸媒得以均勻混合之比例，故於無共觸媒之輔助下，可得 285.4 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ 的高產氫效率。

將此觸媒進行單波長 LED 光源測試，於 385 nm 波長光激發下，產氫活性更可達 374.2 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$ ，IQE 也可達 1.02 %。對於鎳摻雜鈦酸鋇-氮化碳混合觸媒系統，透過 Z 型結構，在無共觸媒附載的情況下，仍可有效提升其光催化產氫活性，避免額外成本，從而拓寬光觸媒的未來發展性。

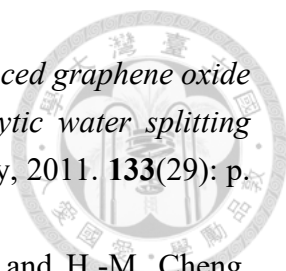
參考資料

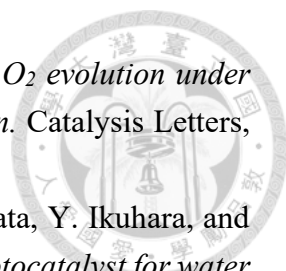


1. Chen, S., T. Takata, and K. Domen, *Particulate photocatalysts for overall water splitting*. Nature Reviews Materials, 2017. **2**(10): p. 1-17.
2. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
3. Guo, Q., C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, *Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges*. Advanced Materials, 2019. **31**(50): p. 1901997.
4. Maeda, K., *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2011. **12**(4): p. 237-268.
5. Inoue, Y., *Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d₀-and d₁₀-related electronic configurations*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(4): p. 364-386.
6. Teter, D.M. and R.J. Hemley, *Low-compressibility carbon nitrides*. Science, 1996. **271**(5245): p. 53-55.
7. Zhang, N., L. Wen, J. Yan, and Y. Liu, *Dye-sensitized graphitic carbon nitride (gC₃N₄) for photocatalysis: a brief review*. Chemical Papers, 2020. **74**: p. 389-406.
8. Inagaki, M., T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, *Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials*. Carbon, 2019. **141**: p. 580-607.
9. Gao, J., Y. Zhou, Z. Li, S. Yan, N. Wang, and Z. Zou, *High-yield synthesis of millimetre-long, semiconducting carbon nitride nanotubes with intense photoluminescence emission and reproducible photoconductivity*. Nanoscale, 2012. **4**(12): p. 3687-3692.
10. Hong, J., D.K. Hwang, R. Selvaraj, and Y. Kim, *Facile synthesis of Br-doped g-C₃N₄ nanosheets via one-step exfoliation using ammonium bromide for photodegradation of oxytetracycline antibiotics*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019. **79**: p. 473-481.
11. Xu, J., L. Zhang, R. Shi, and Y. Zhu, *Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(46): p. 14766-14772.
12. Dong, X. and F. Cheng, *Recent development in exfoliated two-dimensional gC₃N₄ nanosheets for photocatalytic applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(47): p. 23642-23652.
13. Lu, X., K. Xu, P. Chen, K. Jia, S. Liu, and C. Wu, *Facile one step method realizing scalable production of gC₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂*

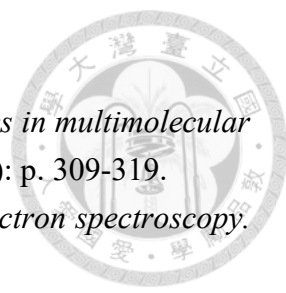
- evolution activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(44): p. 18924-18928.
14. Zhang, M., Y. Yang, X. An, J. Zhao, Y. Bao, and L.-a. Hou, *Exfoliation method matters: The microstructure-dependent photoactivity of g-C₃N₄ nanosheets for water purification*. *Journal of Hazardous Materials*, 2022. **424**: p. 127424.
 15. Li, G., Z. Xie, S. Chai, X. Chen, and X. Wang, *A facile one-step fabrication of holey carbon nitride nanosheets for visible-light-driven hydrogen evolution*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. **283**: p. 119637.
 16. Li, Y., M.-Q. Wang, S.-J. Bao, S. Lu, M. Xu, D. Long, and S. Pu, *Tuning and thermal exfoliation graphene-like carbon nitride nanosheets for superior photocatalytic activity*. *Ceramics International*, 2016. **42**(16): p. 18521-18528.
 17. Niu, P., L. Zhang, G. Liu, and H.M. Cheng, *Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(22): p. 4763-4770.
 18. Alivisatos, A.P., *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. *science*, 1996. **271**(5251): p. 933-937.
 19. de Medeiros, T.V., A.O. Porto, H.A. Bicalho, J.C. González, R. Naccache, and A.P.C. Teixeira, *The effects of chemical and thermal exfoliation on the physico-chemical and optical properties of carbon nitrides*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021. **9**(24): p. 7622-7631.
 20. Yi, Z., N.H. Ladi, X. Shai, H. Li, Y. Shen, and M. Wang, *Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?* *Nanoscale Advances*, 2019. **1**(4): p. 1276-1289.
 21. Tidrow, S.C., *Mapping comparison of Goldschmidt's tolerance factor with Perovskite structural conditions*. *Ferroelectrics*, 2014. **470**(1): p. 13-27.
 22. Mu, L., Y. Zhao, A. Li, S. Wang, Z. Wang, J. Yang, Y. Wang, T. Liu, R. Chen, and J. Zhu, *Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO₃ exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting*. *Energy & Environmental Science*, 2016. **9**(7): p. 2463-2469.
 23. Pan, L., H. Mei, G. Zhu, S. Li, X. Xie, S. Gong, H. Liu, Z. Jin, J. Gao, and L. Cheng, *Bi selectively doped SrTiO_{3-x} nanosheets enhance photocatalytic CO₂ reduction under visible light*. *Journal of colloid and interface science*, 2022. **611**: p. 137-148.
 24. Piskunov, S., E. Heifets, R. Eglitis, and G. Borstel, *Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study*. *Computational Materials Science*, 2004. **29**(2): p. 165-178.
 25. Wu, G., P. Li, D. Xu, B. Luo, Y. Hong, W. Shi, and C. Liu, *Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes*. *Applied Surface Science*, 2015. **333**: p. 39-47.
 26. Patial, S., V. Hasija, P. Raizada, P. Singh, A.A.P.K. Singh, and A.M. Asiri,

- Tunable photocatalytic activity of SrTiO₃ for water splitting: strategies and future scenario*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(3): p. 103791.
27. Alarab, F., K. Hricovini, B. Leikert, L. Nicolaï, M. Fanciulli, O. Heckmann, C. Richter, L. Prušakova, Z. Jansa, and P. Šutta, *Photoemission study of pristine and Ni-doped SrTiO₃ thin films*. Physical Review B, 2021. **104**(16): p. 165129.
 28. Takata, T. and K. Domen, *Defect engineering of photocatalysts by doping of aliovalent metal cations for efficient water splitting*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(45): p. 19386-19388.
 29. Faughnan, B., *Photochromism in Transition-Metal-Doped SrTiO₃*. Physical Review B, 1971. **4**(10): p. 3623.
 30. Ye, J. and Z. Zou, *Visible light sensitive photocatalysts In_{1-x}M_xTaO₄ (M= 3d transition-metal) and their activity controlling factors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(2-4): p. 266-273.
 31. Huang, S.-T., W.W. Lee, J.-L. Chang, W.-S. Huang, S.-Y. Chou, and C.-C. Chen, *Hydrothermal synthesis of SrTiO₃ nanocubes: Characterization, photocatalytic activities, and degradation pathway*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. **45**(4): p. 1927-1936.
 32. Yu, H., S. Ouyang, S. Yan, Z. Li, T. Yu, and Z. Zou, *Sol-gel hydrothermal synthesis of visible-light-driven Cr-doped SrTiO₃ for efficient hydrogen production*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(30): p. 11347-11351.
 33. Moniz, S.J., S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.-X. Guo, and J. Tang, *Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(3): p. 731-759.
 34. Low, J., C. Jiang, B. Cheng, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, and J. Yu, *A review of direct Z-scheme photocatalysts*. Small methods, 2017. **1**(5): p. 1700080.
 35. Bard, A.J., *Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors*. Journal of Photochemistry, 1979. **10**(1): p. 59-75.
 36. Ng, B.J., L.K. Putri, X.Y. Kong, Y.W. Teh, P. Pasbakhsh, and S.P. Chai, *Z-scheme photocatalytic systems for solar water splitting*. Advanced science, 2020. **7**(7): p. 1903171.
 37. Tai, Y.-Y., J.C. Wu, W.-Y. Yu, M.M. Kržmanc, and E. Kotomin, *Photocatalytic water splitting of improved strontium titanate for simultaneous separation of H₂ in a twin photoreactor*. Applied Catalysis B: Environmental, 2023. **324**: p. 122183.
 38. Li, H., W. Tu, Y. Zhou, and Z. Zou, *Z-Scheme photocatalytic systems for promoting photocatalytic performance: recent progress and future challenges*. Advanced science, 2016. **3**(11): p. 1500389.
 39. Tada, H., T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, and K. Tanaka, *All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO₂ three-component nanojunction system*. Nature materials, 2006. **5**(10): p. 782-786.

- 
40. Iwase, A., Y.H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, and R. Amal, *Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(29): p. 11054-11057.
 41. Wang, X., G. Liu, Z.-G. Chen, F. Li, L. Wang, G.Q. Lu, and H.-M. Cheng, *Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures*. Chemical communications, 2009(23): p. 3452-3454.
 42. Yu, J., S. Wang, J. Low, and W. Xiao, *Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme gC₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(39): p. 16883-16890.
 43. Maček Kržmanc, M., N. Daneu, A. Čontala, S. Santra, K.M. Kamal, B. Likozar, and M. Spreitzer, *SrTiO₃/Bi₄Ti₃O₁₂ nanoheterostructural platelets synthesized by topotactic epitaxy as effective noble-metal-free photocatalysts for pH-neutral hydrogen evolution*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **13**(1): p. 370-381.
 44. Ahamad, T. and S.M. Alshehri, *Fabrication of Ag@ SrTiO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for H₂ production and the degradation of pesticides under visible light*. Separation and Purification Technology, 2022. **297**: p. 121431.
 45. Ferreira, M.A., G.T. da Silva, O.F. Lopes, V.R. Mastelaro, C. Ribeiro, M.J. Pires, A.R. Malagutti, W. Avansi Jr, and H.A. Mourao, *Fabrication of SrTiO₃/g-C₃N₄ heterostructures for visible light-induced photocatalysis*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. **108**: p. 104887.
 46. Tan, C.-E., J.-T. Lee, E.-C. Su, and M.-Y. Wey, *Facile approach for Z-scheme type Pt/g-C₃N₄/SrTiO₃ heterojunction semiconductor synthesis via low-temperature process for simultaneous dyes degradation and hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(24): p. 13330-13339.
 47. Schrauzer, G. and T. Guth, *Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **99**(22): p. 7189-7193.
 48. Sato, S. and J. White, *Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts*. Chemical Physics Letters, 1980. **72**(1): p. 83-86.
 49. Lehn, J., S. JP, and R. Ziessel, *Photochemical water splitting continuous generation of hydrogen and oxygen by irradiation of aqueous suspensions of metal loaded strontium titanate*. 1980.
 50. Kudo, A., A. Tanaka, K. Domen, K.-i. Maruya, K.-i. Aika, and T. Onishi, *Photocatalytic decomposition of water over NiO-K₄Nb₆O₁₇ catalyst*. Journal of catalysis, 1988. **111**(1): p. 67-76.

- 
51. Kudo, A., K. Ueda, H. Kato, and I. Mikami, *Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution*. *Catalysis Letters*, 1998. **53**(3): p. 229-230.
 52. Pan, C., T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, and K. Domen, *A complex perovskite-type oxynitride: the first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015. **54**(10): p. 2955-2959.
 53. Zhang, G., Z.-A. Lan, L. Lin, S. Lin, and X. Wang, *Overall water splitting by Pt/gC₃N₄ photocatalysts without using sacrificial agents*. *Chemical science*, 2016. **7**(5): p. 3062-3066.
 54. Maeda, K. and K. Domen, *Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges*. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010. **1**(18): p. 2655-2661.
 55. Ye, S., C. Ding, and C. Li, *Artificial photosynthesis systems for catalytic water oxidation*, in *Advances in Inorganic Chemistry*. 2019, Elsevier. p. 3-59.
 56. Zhao, J., X. Wang, Z. Xu, and J.S. Loo, *Hybrid catalysts for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide: a prospective review on semiconductor/metal complex co-catalyst systems*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(37): p. 15228-15233.
 57. Lin, S., H. Huang, T. Ma, and Y. Zhang, *Photocatalytic oxygen evolution from water splitting*. *Advanced Science*, 2021. **8**(1): p. 2002458.
 58. Chen, Z., X. Jiang, C. Zhu, and C. Shi, *Chromium-modified Bi₄Ti₃O₁₂ photocatalyst: Application for hydrogen evolution and pollutant degradation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **199**: p. 241-251.
 59. Wang, M., S. Shen, L. Li, Z. Tang, and J. Yang, *Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts*. *Journal of materials science*, 2017. **52**: p. 5155-5164.
 60. Kumaravel, V., M.D. Imam, A. Badreldin, R.K. Chava, J.Y. Do, M. Kang, and A. Abdel-Wahab, *Photocatalytic hydrogen production: role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts*. *Catalysts*, 2019. **9**(3): p. 276.
 61. Liu, Z., J. Li, Z. Chen, M. Li, L. Wang, S. Wu, and J. Zhang, *Photocatalytic conversion of carbon dioxide on triethanolamine: Unheeded catalytic performance of sacrificial agent*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023. **326**: p. 122338.
 62. Hesleitner, P., N. Kallay, and E. Matijevic, *Adsorption at solid/liquid interfaces. 6. The effect of methanol and ethanol on the ionic equilibria at the hematite/water interface*. *Langmuir*, 1991. **7**(1): p. 178-184.
 63. Ran, J., G. Gao, F.-T. Li, T.-Y. Ma, A. Du, and S.-Z. Qiao, *Ti₃C₂ MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light*

- photocatalytic hydrogen production*. Nature communications, 2017. **8**(1): p. 13907.
64. Wang, J., K. Feng, B. Chen, Z.-J. Li, Q.-Y. Meng, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, and L.-Z. Wu, *Polymer-modified hydrophilic graphene: A promotor to photocatalytic hydrogen evolution for in situ formation of core@ shell cobalt nanocomposites*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **331**: p. 247-254.
 65. Wang, B., J. Zhang, and F. Huang, *Enhanced visible light photocatalytic H₂ evolution of metal-free g-C₃N₄/SiC heterostructured photocatalysts*. Applied Surface Science, 2017. **391**: p. 449-456.
 66. Inaguma, A., H. Nagakawa, S. Kamata, and M. Nagata, *Influence of Sacrificial Reagents on the Photodeposition Reaction of Cocatalysts*. Advanced Energy and Sustainability Research, 2024: p. 2300295.
 67. Unruh, D.K. and T.Z. Forbes, *X-ray diffraction techniques*. Analytical geomicrobiology: a handbook of instrumental techniques, 2019: p. 215-237.
 68. Fatimah, S., R. Ragadhita, D.F. Al Husaeni, and A.B.D. Nandiyanto, *How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method*. ASEAN Journal of Science and Engineering, 2022. **2**(1): p. 65-76.
 69. Morozzi, P., B. Ballarin, S. Arcozzi, E. Brattich, F. Lucarelli, S. Nava, P.J. Gómez-Cascales, J.A. Orza, and L. Tositti, *Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters*. Atmospheric Environment, 2021. **252**: p. 118297.
 70. Apopei, P., C. Catrinescu, C. Teodosiu, and S. Royer, *Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **160**: p. 374-382.
 71. Saadatkhah, N., A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, and J. Chaouki, *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020. **98**(1): p. 34-43.
 72. Scheu, C. and W.D. Kaplan, *Introduction to scanning electron microscopy*. In-situ electron microscopy: Applications in physics, chemistry and materials science. Weinheim, DEU: Wiley-VCH Verlag, 2012: p. 3-37.
 73. Brandon, D. and W.D. Kaplan, *Microstructural characterization of materials*. 2013: John Wiley & Sons.
 74. Hodoroaba, V.-D., *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in Characterization of Nanoparticles*. 2020, Elsevier. p. 397-417.
 75. Mulyaningsih, N.N. and R. Sapundani, *Analysis of Osteoporosis by Electron*

- 
- Microscopy*, in *Electron Microscopy*. 2022, IntechOpen.
76. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American chemical society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
 77. Stevie, F.A. and C.L. Donley, *Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020. **38**(6).
 78. Bard, A.J., L.R. Faulkner, and H.S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2022: John Wiley & Sons.
 79. Gelderman, K., L. Lee, and S. Donne, *Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation*. Journal of chemical education, 2007. **84**(4): p. 685.
 80. Shinde, K.N., S. Dhoble, H. Swart, K. Park, K.N. Shinde, S. Dhoble, H. Swart, and K. Park, *Basic mechanisms of photoluminescence*. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting, 2012: p. 41-59.
 81. Cruz, D., J. Chang, S. Showalter, F. Gelbard, R. Manginell, and M. Blain, *Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab™*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **121**(2): p. 414-422.
 82. Yang, J., Y. Liang, K. Li, G. Yang, K. Wang, R. Xu, and X. Xie, *One-step synthesis of novel K⁺ and cyano groups decorated triazine-/heptazine-based g-C₃N₄ tubular homojunctions for boosting photocatalytic H₂ evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **262**: p. 118252.
 83. Konstas, P.-S., I. Konstantinou, D. Petrakis, and T. Albanis, *Synthesis, characterization of g-C₃N₄/SrTiO₃ heterojunctions and photocatalytic activity for organic pollutants degradation*. Catalysts, 2018. **8**(11): p. 554.
 84. Agustina, F.R., B. Suherman, L.U. Hasanah, N.F.S. Puspita, D.K. Sandi, F. Nurosyid, E. Handoko, and Y. Iriani. *Preparation of Nickel (Ni) doped SrTiO₃ and effects of sintering temperatures on its properties as photocatalyst*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2023. IOP Publishing.
 85. Mei, P., J. Xiao, X. Huang, A. Ishag, and Y. Sun, *Enhanced Photocatalytic Reduction of U (VI) on SrTiO₃/g-C₃N₄ Composites: Synergistic Interaction*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2022. **2022**(7).

個人小傳



葉淳霖出生於桃園市，幼時舉家搬遷至台北市中山區生活。於求學階段分別就讀台北市立雙蓮國小、私立延平中學附設國中部、私立延平中學高中部，並於學測時考取國立臺灣大學化學工程學系。於大三期間，就任系學會美宣部長；同時，於專題研究上，加入由吳紀聖教授所主持的觸媒化學實驗室，研究內容以鈦酸鋇光催化水分解產氫氣為主。於大四期間，通過研究所推甄之途徑，錄取國立臺灣大學化學工程系研究所，並以碩士身份就讀。於研究所期間，於吳紀聖教授所主持的觸媒化學實驗室進行研究，研究主題為二維異質化結構光催化水分解產氫氣，並參與科技部與斯洛維尼亞等國家之歐盟計畫，發展氫能源應用之可能性。就讀期間，透過光催化水分解主題之研究，於 2024 年獲得台灣國際催化研討會(TICC2024)之海報競賽佳作。