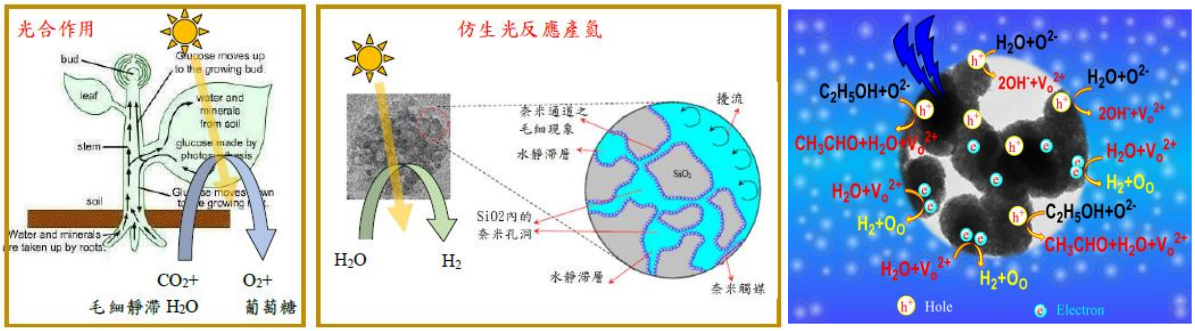
郭東昊教授-材料製程研究室-功能性陶瓷材料

(一) 光催化產氫之研究

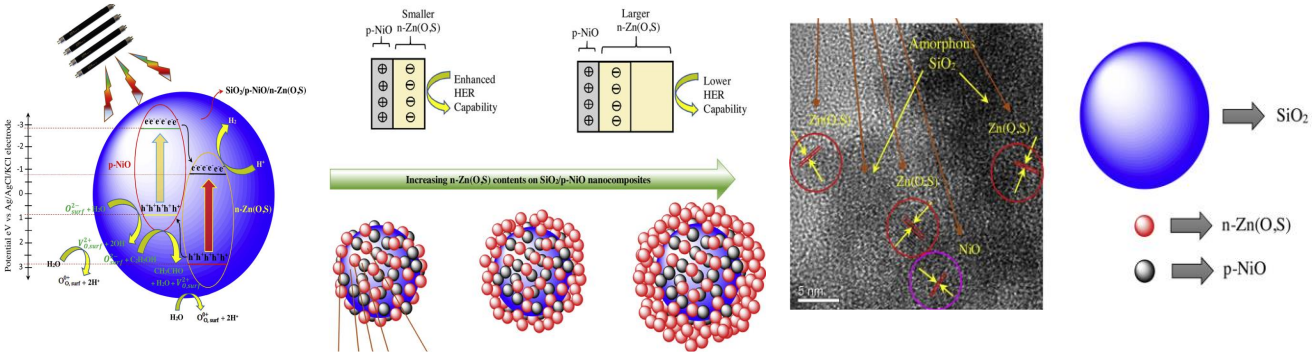
(1) 仿生產氫 --- 具有毛細現象下所形成的功能的奈米多孔 SiO_2 球/(Zn,Ni)(O,S)光觸媒，來強化光催化產氫: ACS Appl. Mater. Interfaces (2019).

利用毛細管現象所達到靜滯層的促氫光反應，實則模仿植物光合作用。植物由樹根微管束經毛細管現象吸水，傳輸到樹葉，於靜滯水存在條件下，經光照執行光合作用，類似本研究，靜滯水存在下，光催化劑經光照執行光催化產氫反應。設計使用有 6.22 nm 大孔徑的 SiO_2，其不僅允許 (Zn,Ni)(O,S)能覆蓋多孔載體，甚至於披覆光催化劑後，還允許孔隙/通道能夠穿透 SiO_2 球而未將孔隙/通道阻塞。此現象的發生係因 SiO_2 有 6.22 奈米孔徑足夠大，足以讓(Zn,Ni)(O,S)納米粒子在內部生長。所得奈米多孔 SiO_2 球/(Zn,Ni)(O,S)光觸媒其孔隙/通道為外部擾流液體提供毛細管現象，讓液體經毛細現象流入滲透到內部的孔隙/通道，形成靜滯層液體，此停滯液體增加與光催化劑接觸的停留時間，遠較擾流液體於光催化劑表面的停留久與碰撞多，進而增進光催化產氫反應。最高 HER 速率為 41.1 mmol $g^{-1}cat.h^{-1}$，這項工作最高的產氫速率大大提高了約 8.4 倍。此 HER 結果顯示，利用奈米多孔 SiO_2 球作為基材來培育催化劑顆粒，是提高光催化產氫性能的一個好主意。



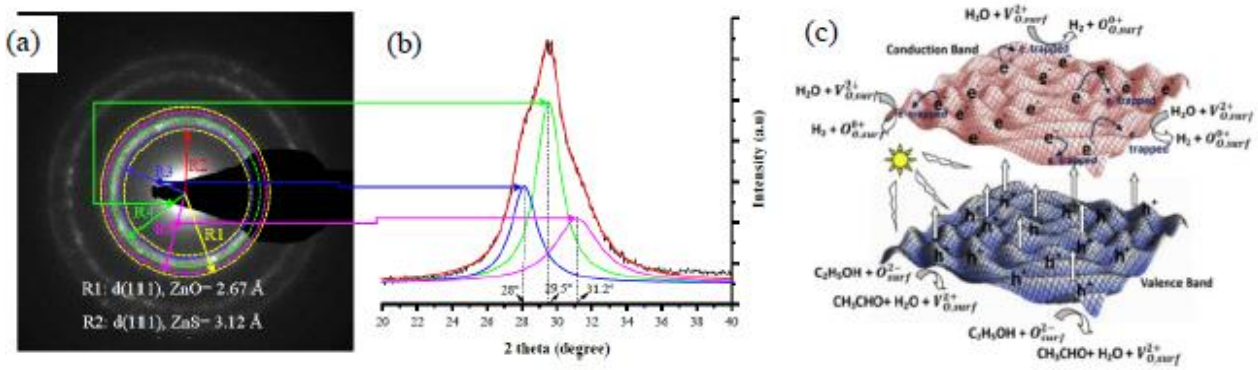
(2) 奈米 PN 二極體產氫 ---以微米孔洞 SiO_2 球與 Ag_2O 製作出具有 PN 二極體接面結構的次微米 SiO_2 球/p-Ag_2O/n-Zn(O,S)光觸媒，來促進光催化產氫: Applied Catalysis B: Environmental (2020), ACS Applied Energy Materials (2019).

雖然 p-n 異質接面的概念在光催化核@殼形式已被使用，但其反應主要涉及染料降解和化學轉化。本研究以 Ag_2O/Zn(O,S)核@殼型 p-n 奈米二極體的概念，為提高光催化 HER 速率提供了一個範例。p-n 異質接面的概念主要藉由光生電子與電洞受 p-n 接面處的內建電場促進電子向外層 n-Zn(O,S)處遷移，而電洞則被驅動向內層 p-Ag_2O 處遷移，強化載子分離、避免載子復合，讓載子執行光催化產氫反應。最高 HER 速率為 9,200μmol.$g^{-1}cat.h^{-1}$。為了證明增強 n 型半導體的概念以提高還原反應，p-Ag_2O 的位置被特意地更改為外層，形成 SiO_2/Zn(O,S)/Ag_2O(SZA)的配置，以進行對照實驗，其 HER 速率為 4,600 μmol.$g^{-1}cat.h^{-1}$，如圖 8-1b 所示，比 SiO_2/Ag_2O/Zn(O,S)低了 50%。HER 性能下降結果說明，外層 p-Ag_2O 會覆蓋活性和有用的表面反應點，不僅減少了反應的面積，而且還引入了不受歡迎的電洞。經由多孔 SiO_2 球的協助下，Ag_2O 核@Zn(O,S)殼型 p-n 奈米二極體已成功應用於增強光催化產氫反應。



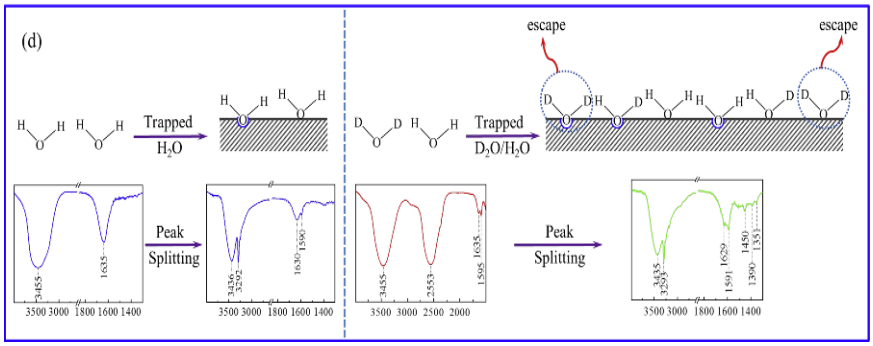
(3) 援引增益型 LED 發光效率的一維量子井能帶結構的觀念，提出三維量子井能帶結構，首次引入光觸媒領域，來促進光催化產氫: International Journal of Hydrogen Energy (2017)

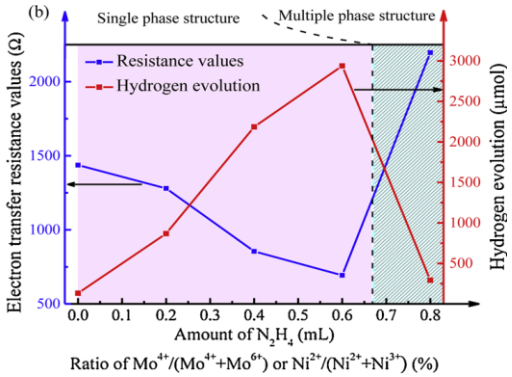
三維量子井的能帶結構主要由固溶體結構的寬廣的電子繞射峰(下圖 a)所推得的結果。由寬廣繞射得到不同(111)的晶格常數 d1、d2、d3、d4、、、(下圖 a,b)；每一個 d 值所對應的是不同的能隙值，進而得到如波浪連續狀的三維量子井能帶(下圖 c)。此能帶結構讓光生電子與電洞分別往波谷與波峰順利遷移而有效分離。此氧硫組成的波動表現出 Compositional Disordering，此類組成波動的現象，較難出現於高溫製程的觸媒。



(4) 表面活性氧的動態產氫機制提出 International Journal of Hydrogen Energy (2017)

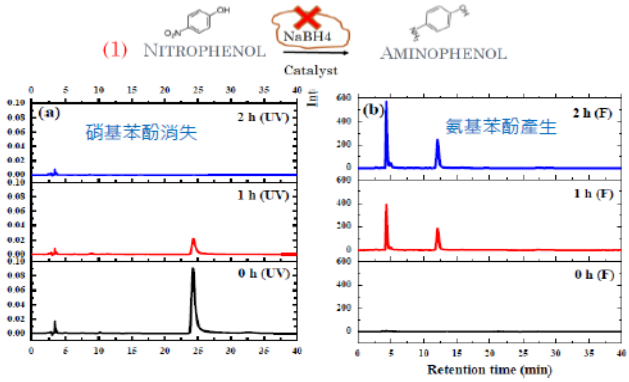
傳統光催化產氫的機制，屬惰性光觸媒反應機制，光觸媒的功能只產生光生電子與電洞，並分離載子水，電洞用於水的氧化: $H_2O + 2h \rightarrow 2H^+ + 1/2\ O_2$；電子用於質子的還原產氫: $2H^+ + 2e' = H_2$。但我們提出動態的產氫機制，於此反應下，光催化劑參與反應，粉體顏色由白色轉為灰色，象徵氧空位的形成，可維持 10 小時的線性產氫速率。停下實驗隔日再執行產氫反應前，光催化劑回復為白色粉體，可繼續執行線性的光催化產氫反應。此觸媒呈現出可逆的表面動態反應與遲滯回復現象。由此現象我們提出如下的表面動態反應的機制。同時利用聯胺來控制氧空位濃度，證實該濃度對產氫重要性。





(二) 光催化氫化轉化反應之綠色化學研究:

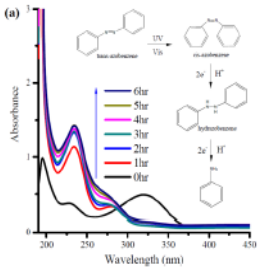
(1) 硝基苯酚轉化為氨基苯酚的氫化反應: Journal of Hazardous Materials (2019), International Journal of Hydrogen Energy (2019)

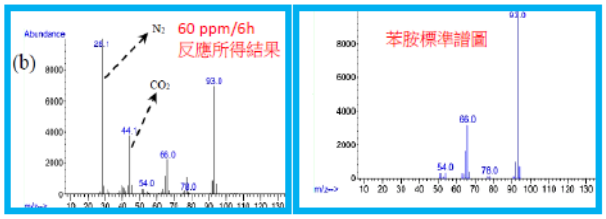


此反應用於氫化反應的檢測平台，用於了解氫化反應成功與否，因此，目前的發表有上五百篇以上，但沒有一件報導不添加還原劑，如硼氫化鈉，來提供氫化所需的質子。我們實驗室展示: 反應指有觸媒、10%乙醇溶液、光源、硝基苯酚轉的

反應物種，可達到完全轉化且沒有中間產物或副產物。此研究啟發於產氫機制的應用，係以異價摻雜於產氫觸媒來限制吸附氫原子於觸媒表面的移動能力，達到減慢吸附氫 $H_{(ad)} + H_{(ad)} \rightarrow H_2$ 反應，增長吸附氫與化學物種之間的反應時間，達到化學氫化轉化的目的。

(2) **偶氮苯轉化為苯胺的氫化反應:** ACS Applied Materials & Interfaces (2020), Catalysis Science and Technology (2019).



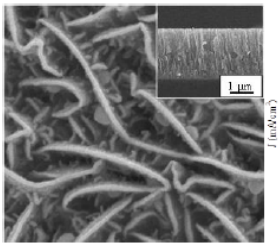


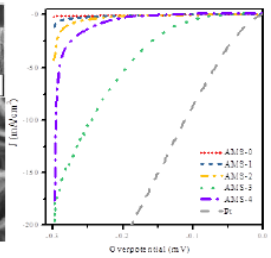
偶氮苯係兩苯環以 N=N 雙鍵所連結的簡單偶氮化合物。現有 2018 報導係以產氫最經典的 Pt/TiO_2 光觸媒進行氫化轉化反應，但反應僅能完成第一階段使偶氮苯轉成二苯肼，無法達成二苯肼再次氫化變成苯胺。我們成功地以相同氫化思維: 以異價摻雜於產氫觸媒來限制吸附氫原子於觸媒表面的移動能力，達到減慢吸附氫 H(ad) + H(ad) → H_2 反應，增長吸附氫與化學物種之間的反應時間，達到化學氫化轉化偶氮苯轉成苯胺的目的，再次驗證綠色化學氫化反應的可行性，也是第一次應用於偶氮苯轉成苯胺的成功案例。

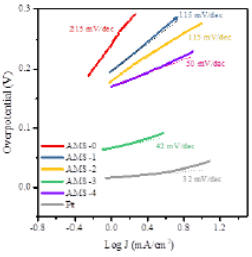
(三) 濺鍍技術製作電催化劑於產氫應用

(1) 製作葉片豎立狀 Ag-MoS2 電催化劑於酸性浴產氫應用

以水熱法與氣相反應法製作二維 MoS_2 於電解水產氫研究上，已經是數據建立完善的研究課題。 資料知識顯示: 活性邊緣位點、表面缺陷和 S-Mo-S 層間夾層金屬等方式，可改善層狀組織的 MoS_2 其電催化活性，但目前沒有一項報導能夠製作出以上三項機制共存的 MoS_2 電催化劑。我們實驗室於此電催化產氫研究的第一項研究，就是以簡單與一步法的濺鍍技術製作葉片豎立狀 Ag-MoS_2 電極應用於產氫。於 0.5 M 硫酸浴中，10 vol.%-Ag/MoS_x 於 100 mA/cm^2 電流密度下可得 250 mV 過電位與 42 mV/dec 塔菲爾斜率。我們的濺鍍技術所形成的 Ag-MoS2 電催化膜，因層狀豎立於基板上裸露出活性位點、c 底面形成有硫空位與鉬錯位的缺陷底面且有伴隨缺陷的電漿子、銀金屬存在於層與層間增強電漿子電子的遷移或增強導電度，使 Ag-MoS_2 濺鍍膜有別於其他製程，因為熱平衡製程的水熱法與氣相反應法不會有極度缺硫的 MoS_2，就不會形成鉬錯位與電流密度的提升。此實驗展現不同於以往的電極製作，有利於大面積的電極製作與快速導入產業應用。

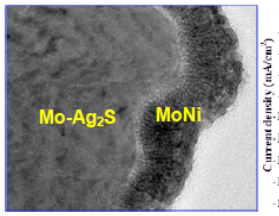


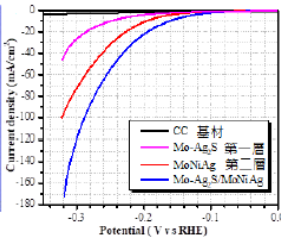


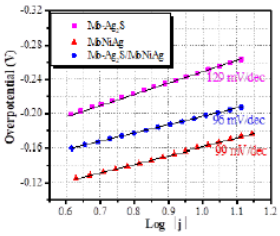


(2) 製作 Mo-Ag2S/MoNi 雙層膜電催化劑於鹼性浴產氫應用

我們實驗室於此電催化產氫研究的第二項研究，就是以濺鍍技術**進行**兩次沉積以獲得雙層膜，其中第一層膜提供優異的電催化劑沉積，第二層提供於鹼性浴中所需的保護膜，以利鹼性浴的產氫反應。所得雙層膜於 10 和 100 mA/cm^2 的電流密度所需的過電位分別為 0.16 和 0.28 V，遠低於個別單層於 10 和 100 mA/cm2 電流密度所需的過電位，最佳的雙層結構其塔菲爾斜率值為 96 mV/dec。

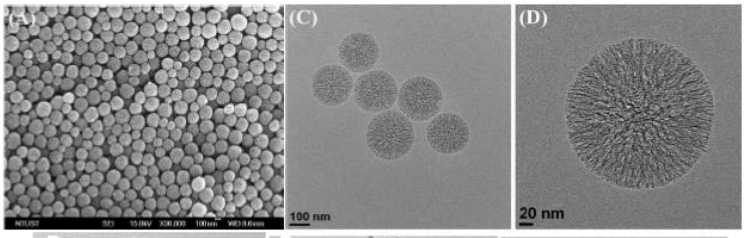




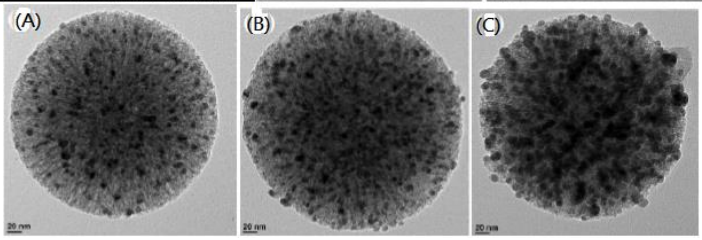


(四) 奈米材料與環境整治之研究:

(1) 觸媒載體:



目前我們開發的介孔 SiO2 球，能有達 90%以上高的產率，其比表面積達 1020 m^2/g，孔洞總體積為 2.2 cm^3/g，平均孔徑為 8.6 nm。近來蓬勃發展的金屬有機框架(MOF)多孔材料，BET 比表面積可達 7,000 cm^2/g 以上，孔徑最高至 9.8 nm。

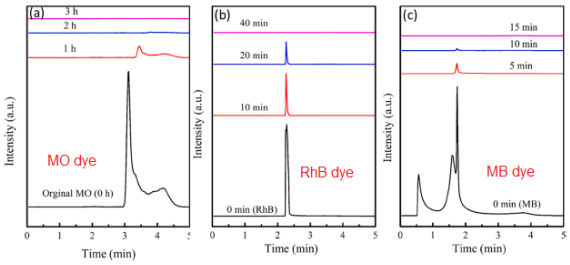


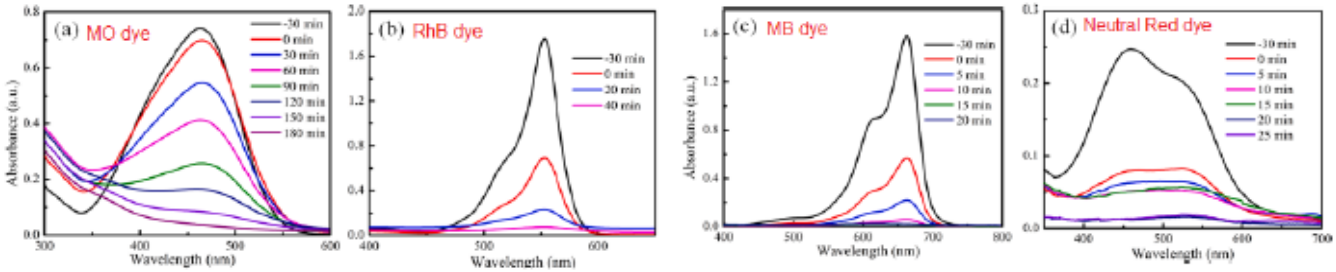
(2) 光觸媒於觸媒載體:

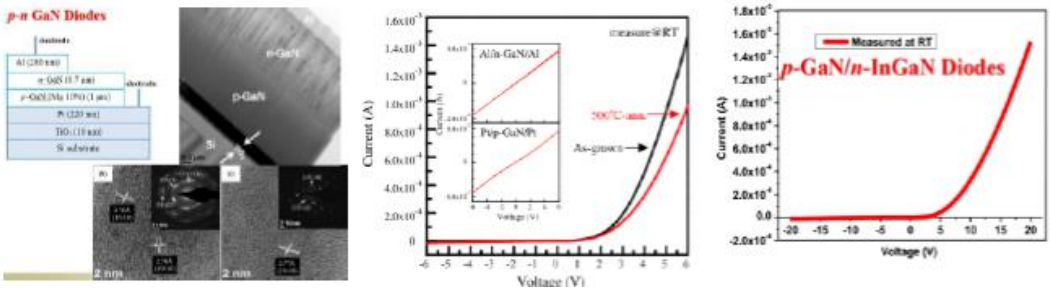
利用介孔或微孔材料乘載奈米氧化物觸媒，可讓氧化物觸媒均勻分散，僅需使用少量觸媒就能具有加倍的光催化能力。

(3) 奈米材料於環境汙染整治:

以吸收光譜與 HPLC 層析法驗證 $Bi_2(O,S)_3/Mo(O,S)_2$ 觸媒於可見光下可快速降解四種染料: 陰離子型 MO、陽離子型 RhB、陽離子型 MB、中性 NR，如下圖所示，其中， HPLC 分析說明了染料是完全降解，沒有危害性副產物。染料降解實驗中有數項挑戰(a) 可進行可見光降解，(b) 光觸媒降解的染料沒有選擇性與針對性，(c) 於普遍標準染料濃度下的降解需完全、沒有有害副產物且降解快速、(d) 製程簡易與原料充足。往往光觸媒於環境整治的文獻報導，僅選擇性報導特定染料的降解研究，其實採用單一種光觸媒要同時能降解陰離子型與陽離子型染料是十分難的問題與挑戰。此挑戰其內容涉及需有數種活性物種的存在，不可僅有單一活性物種執行任務，與材料特性與設計有極大關係。





(五) III-V 氮化物薄膜與元件:

目前主要研究的濺鍍薄膜系統包括：GaN, InGaN Mg-p-GaN, Mg-p-InGaN, n-AlInGaN, Zn-GaN, Zn-InGaN, Sb-GaN, Sn-GaN, Cu-GaN 等不同 III-V 氮化物系列的半導體薄膜及與 p/n 二極體與 p-MOS 半導體元件。本實驗室採用濺鍍法來製作 III-V 氮化物，有機會開發便宜之功率電子元件、薄膜太陽能應用、應用於光催化薄膜應用。