

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

第一名

探究精神獎

052407

磷酸銀修飾二硫化錫奈米複合結構：應用於光
催化二氧化碳還原反應

學校名稱：臺北市立第一女子高級中學

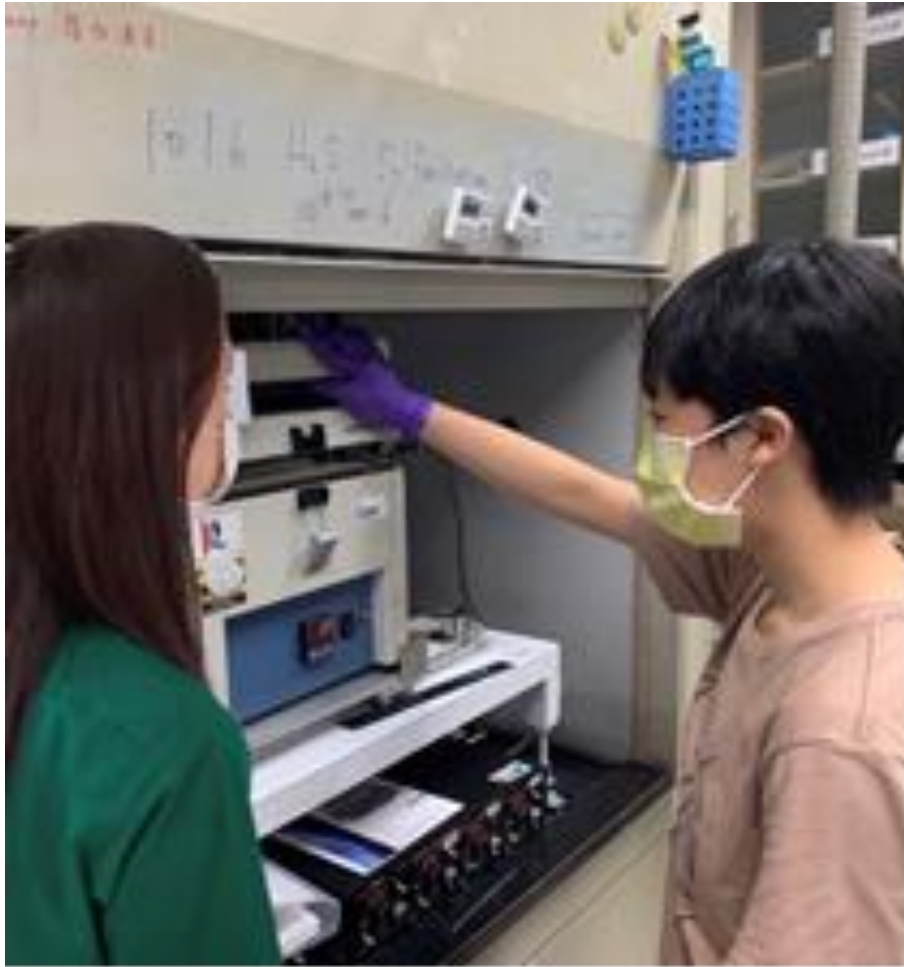
作者： 高二 陳 蓁 高二 黃文薇	指導老師： 黃光照
---------------------------------	------------------

關鍵詞：光觸媒、奈米複合材料、人工光合作用

得獎感言

陳蓁：從校內科展、北市科展，到剛結束的全國科展，這一路上難關重重，幸運的是，在每個階段我們都遇到不同的貴人相助。在感到無比榮耀的此刻，我想感謝符芳裕學長的耐心指導；黃光照老師細心地陪伴；陳美勇教授的經驗傳授；以及介壽國中在第一時間告知我們更新的資訊，還有辦理聯合成果發表，讓我們模擬評審的場景。這些養分都澆灌了我們的成長，使我們在面對評審提問時能從容不迫，報告作品時更大方自信，終使評審們認可我們一年半的研究成果，榮獲大會第一名以及探究精神獎的佳績。最後，我想謝謝我的研究夥伴——黃文薇，使我在做研究的路上有人能互相扶持。

黃文薇：我覺得很榮幸能夠贏得這兩個獎項。首先，要感謝一路上支持和協助我們的教授、學長、老師和家人朋友們，讓我們能夠順利完成一年半的專題研究。過程中遇到了不少挑戰，除了實驗上遇到問題，也花了不少時間在閱讀論文，理解一些艱深的觀念。從一開始連自己專研题目的背景知識都不太了解，到後來，釐清了許多觀念、熟悉實驗步驟，也能夠有自信的解釋給評審聽。這段時間實在是成長了許多。準備科展的過程，除了讓我口說能力進步了許多，也學會將艱深的觀念以簡潔的文字解釋。最後，我還想感謝我的夥伴陳蓁。謝謝妳陪我做實驗、騎腳踏車去實驗室（某次還撞車）、改報告、討論問題、讀論文、在等結果的時候陪我聊天等等。現在高中生活告一段落了，不過研究還沒結束。希望未來也能一起加油！



於台大凝態中心進行研究並操作實驗儀器

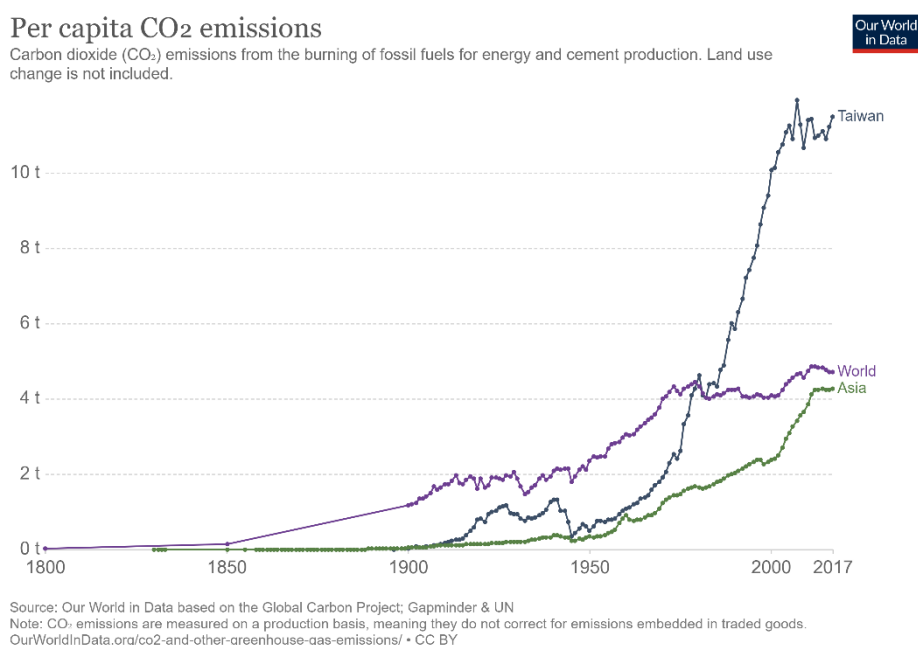


參加全國科展前討論報告內容與問題

摘要

本研究利用水熱法合成 C-SnS₂光觸媒，再藉由化學水浴沈澱法(CBP)將Ag₃PO₄奈米顆粒還原在 C-SnS₂ 表面，得到複合半導體Ag₃PO₄@C-SnS₂。我們分別以C-SnS₂和Ag₃PO₄@C-SnS₂進行人工光合作用，將二氧化碳還原為可用能源，並探討兩者的差異。藉由電子顯微鏡、X光繞射儀、紫外-可見光光譜儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀、X光光電子能譜儀和氣相層析儀，分析樣品的晶體結構、能隙、吸光範圍和二氧化碳還原反應的氣體產物。最後，發現複合物Ag₃PO₄@C-SnS₂的光化學量子效率較純的C-SnS₂高，也就是此複合物能有效的提升二氧化碳還原效率。

壹、研究動機



圖一、燃燒化石燃料的人均二氧化碳排放量

隨著科技日新月異的發展，人類活動所產生的二氧化碳排放量逐年上升。而又由圖一所提供的資訊，不難發現，在2017年時，台灣人均燃燒化石燃料所排放的二氧化碳，約莫是世界或亞洲平均的2至3倍之多^[1]。二氧化碳雖然扮演著維持溫室效應、讓地球維持於適合人類生存的氣溫，這般不可或缺的重要角色，但其排放量過高仍會使溫室效應加劇。而近幾年二氧化碳排放量的升高也使得全球平均氣溫隨之逐年上升，所以，如何減少如火力發電廠燃燒化石燃料的碳排量，並將其轉換為可用能源，就顯得相當重要。

現今各國已發展出多種將二氧化碳回收、儲存、再利用的技術，主要分為物理與化學兩種方法：物理法包含了物理吸收、物理吸附與低溫冷凝，主要重點在回收與儲存；化學法則是二氧化碳重組、以光觸媒還原二氧化碳產生可利用之產物，著重於再利用。而目前將二氧化碳轉換為有機物的技術，以電化學催化與光催化還原為主。其中光催化還原是利用太陽光作為能量來源，不需要像電化學催化一樣供給電能使其產生催化反應，自然也就不會在系統運作過程中產生額外的二氧化碳。

考量到成本以及對環境的影響，本研究將以光催化二氧化碳還原為研究方向，開始進行相關研究，並由儀器分析結果來探討其中的物理與化學性質。最後，希望能夠將其應用至如火力發電廠等燃燒化石燃料產生大量二氧化碳的工廠，將其運作所產生的二氧化碳還原為可利用的有機物，減少排放至大氣的二氧化碳量，為減緩全球暖化盡一份心力。

貳、研究目的

- 一、以水熱法合成C-SnS₂
- 二、調整Ag₃(PO₄)_{1-x}中的x值，並探討樣品的性質
- 三、以複合半導體Ag₃PO₄@C-SnS₂進行人工光合作用，提升SnS₂材料的二氧化碳還原效率(PCQE)

參、研究設備及器材

一、實驗器材

器材名稱	用途
電子秤	N/A
秤量紙	N/A
滴管	N/A
容量瓶	N/A
量筒	N/A

磁石攪拌器	使溶質在溶劑中分散均勻
水熱罐	盛裝溶液以進行水熱法加熱
水熱釜	將水熱罐置於其中並旋緊，使水熱罐維持在一定的壓力範圍內進行水熱法加熱
烘箱	加熱水熱釜
離心管	盛裝放入離心機之溶液
離心機	分離懸浮液中液態與固態物質
試管振盪器	使溶質在溶劑中分散均勻
凍乾機	使冷凍後的樣品在高真空、低溫的環境下升溫，此時因低於其三相點(0.01°C、4.58Torr)，樣品中的水分會直接昇華成氣體並被凍結在冷凝器上，而達到乾燥的目的

二、實驗藥品

藥品名稱	英文名稱(化學式)	廠牌
去離子水	DI water	N/A
乙醇	C ₂ H ₅ OH	N/A
十二水合磷酸鈉	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	Sigma-Aldrich
硝酸銀	AgNO ₃	Sigma-Aldrich
五水四氯化錫	SnCl ₄ · 5H ₂ O	Sigma-Aldrich

半胱氨酸	L-Cysteine	Sigma-Aldrich
液態氮	Liquid Nitrogen	N/A

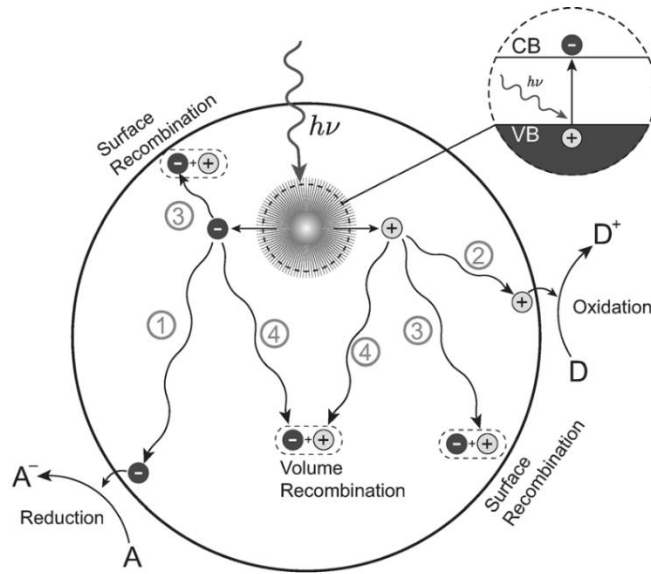
三、分析儀器

儀器名稱	用途
掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)	以高能電子束打在樣品上，觀察其微觀結構
X光繞射儀(XRD)	以X光繞射分析材料的晶體結構
紫外-可見光光譜儀(UV-Vis)	取得樣品的吸光光譜，得知其吸收波長範圍
傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)	利用分子間的振動模式吸收特定紅外線能量，來鑑別出分子的官能基
X光光電子能譜儀(XPS)	以X光照射在樣品上，由 X光光電子分析樣品所含元素，以及其化學態和電子態
氣相層析儀(GC)	以氣相層析分離並辨識出氣體產物的種類
太陽光模擬器	提供光照以進行光催化反應

肆、研究過程或方法

一、研究原理

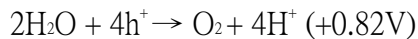
(一) 二氧化碳還原原理



圖二、光催化半導體進行氧化還原反應示意圖

以植物行光合作用中的二氧化碳還原反應為發想，使用半導體作為光觸媒，進行人工光合作用。光觸媒可以吸收光能，在光照下催化化學反應。當入射的光子的能量夠大時，可使半導體價帶(VB)的電子躍遷至導帶(CB)，並在價帶留下電洞(h^+)，形成電子電洞對。於材料表面，電洞可將 H_2O 氧化成 O_2 ，而電子則是將 CO_2 還原成碳氫化合物（如 CH_4 、 C_2H_5OH 、 CH_3CHO 等）。

水氧化的淨反應式如下：



二氧化碳還原的淨反應式如下(產物以甲烷為例)：



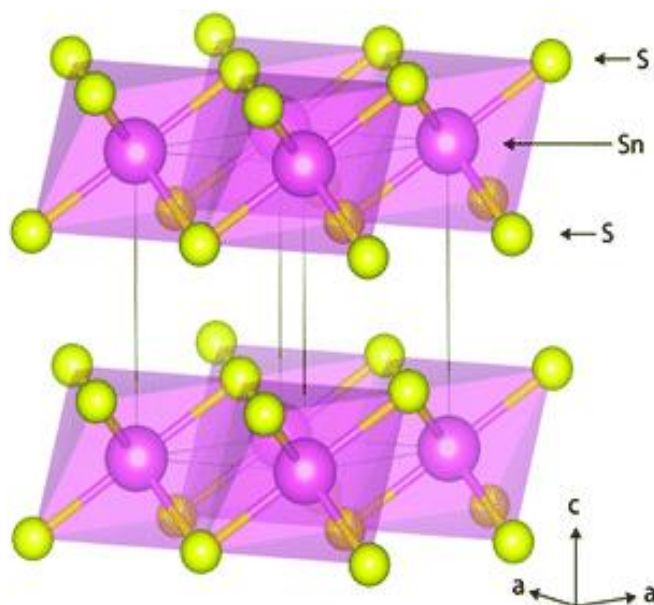
其中所需的光子能量取決於半導體的能隙大小，而價、導帶的電位則會對應到不同的氧化還原反應。導帶電位的量值需高於還原反應電位，反應才會進行；價帶電位的量值需高於氧化反應電位，反應才會進行。

(二) 選取材料之原因

於2018年，由Indrajit Shown帶領的科學團隊於Nature Communications發表以摻碳之二硫化錫應用於光催化二氧化碳還原之研究^[2]；另外，於2010年，磷酸銀被發現為半導體氧化物材料，並具有良好的氧化活性^[5]。參考上述文獻後，本研究欲將磷酸銀修飾於含碳二硫化錫表面，形成複合物。預期能減少單一材料內電子和電洞的復合，並活化二氧化碳分子，進而提高二氧化碳還原反應的效率。

(三) 選取材料之特性

1. 含碳之二硫化錫(C-SnS₂)



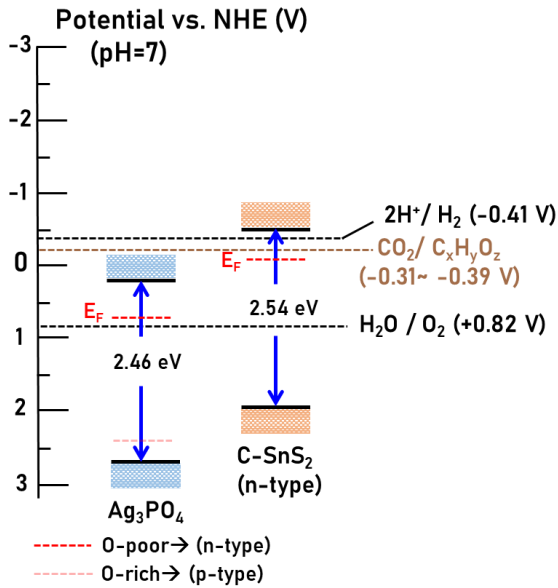
圖三、二硫化錫的結構圖

- (1) 屬於N型半導體
- (2) 能隙約為2.54 eV
- (3) 吸光範圍包含可見光
- (4) 具有高光催化能力、選擇性和穩定性^[2]

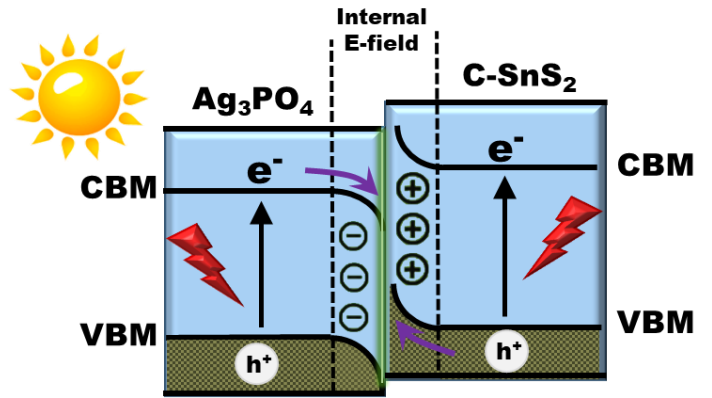
2. 磷酸銀(Ag₃PO₄)

- (1) 富氧時屬於P型半導體^[3]，貧氧時屬於N型半導體^[4]
- (2) 能隙約為2.46 eV^[5]
- (3) 光催化氧化能力強

(四) Ag_3PO_4 @ C-SnS_2 複合材料之 Z-scheme



圖四、 Ag_3PO_4 和 C-SnS_2 的 VB、CB 位置



圖五、Z-scheme 示意圖

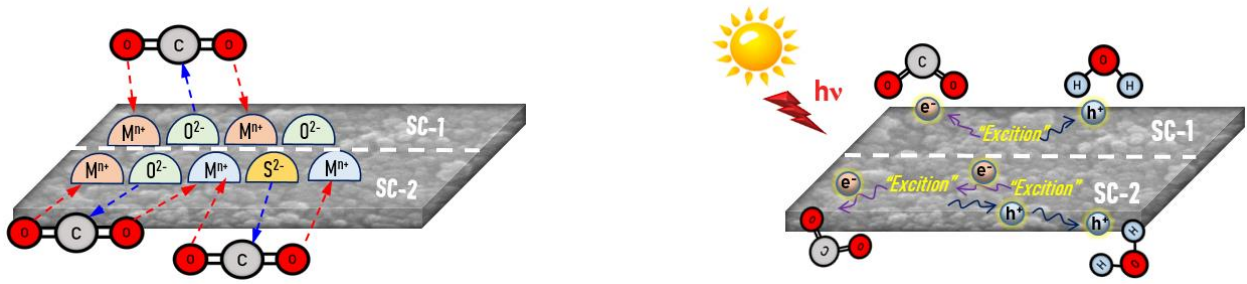
參考前人的研究後，我們決定選用上述兩種半導體，合成複合材料。期望能藉由兩者共同參與反應，提升二氧化碳反應效率。

我們由文獻上得知 Ag_3PO_4 和 C-SnS_2 的 VB、CB 位置(圖四)，並推測在異質結構的介面會形成 Z-scheme^[4]。圖五為 Z-scheme 的示意圖。由於兩邊的電子濃度不同，因此在界面處，會形成局部性的電場，造成 Ag_3PO_4 的 CB 和 C-SnS_2 的 VB 彎曲，並使 Ag_3PO_4 的 CB 的電子和 C-SnS_2 的 VB 的電洞結合。由於載子傳輸的型態如 Z 字母，因此稱為 Z-scheme。

Z-scheme 可減少單一材料內電子和電洞的復合，留下更多的電洞在 Ag_3PO_4 的 VB，以及更多的電子在 C-SnS_2 的 CB，提升載子分離效率。

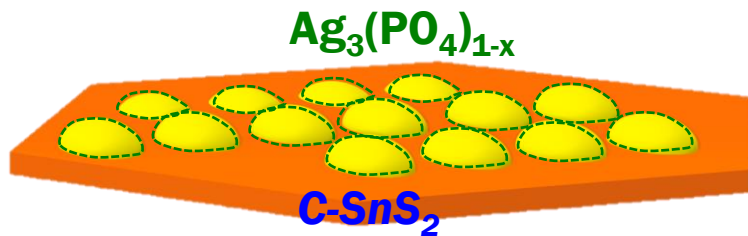
另外，圖四也顯示各反應所需的反應電位。對照能帶的電位位置，得知 Ag_3PO_4 的價帶可進行水的氧化反應，而 C-SnS_2 的導帶則是進行二氧化碳的還原反應。由 Ag_3PO_4 負責氧化、 C-SnS_2 負責還原反應，我們推測可提升二氧化碳還原效率(PCQE)。

(五) 以光催化表面活化二氧化碳分子(CO₂ Activation over Catalytic Surface)



圖六、二氧化碳分子於半導體表面活化示意圖(左圖為照光前，右圖為照光時)

照光前(左圖)，因分子中各元素傾向攜帶的電荷互相吸引，二氧化碳分子會與複合半導體表面的磷酸銀形成如路易斯酸鹼對的形式，此時二氧化碳分子會被吸附於半導體表面，而透過調整磷酸銀的組成比例、結構、於二硫化錫表面的分布密度，可以間接調整二氧化碳分子的吸附狀況。而二氧化碳藉由電子轉移被活化，形成更多帶有自由基的二氧化碳，可進一步與質子或其他化學物質反應^[6]，這將使照光進行光催化二氧化碳還原反應時(右圖)的反應效率更為提升。



圖七、Ag₃PO₄@C-SnS₂示意圖

二、研究流程

(一) 以水熱法(Hydrothermal method)合成C-SnS₂

1. 在60ml 去離子水加入五水四氯化錫(SnCl₄ · 5H₂O) 350.6 mg, 0.001 mol 和半胱氨酸(L-Cysteine) 605.8mg, 0.005mol
2. 在溶液中放入磁石，並將其置於攪拌機上，轉30分鐘
3. 將溶液倒入水熱罐，並放入水熱釜中，將其鎖緊
4. 將水熱釜放入180°C 烘箱，24 小時後取出，得C-SnS₂ 沉澱溶液
5. 等自然冷卻後，以離心機將溶液進行離心，進而分離溶質與溶劑（轉速9000rpm, 10分鐘）。倒掉上層溶液後，加乙醇至40ml再進行離心，反覆進行此步驟4次
6. 放入烘乾箱，取得C-SnS₂ 結晶
7. 利用鉢與杵將C-SnS₂ 磨成粉末

(二) 合成Ag₃(PO₄)_{1-x} (x=±0.8、±0.6、±0.4、±0.2、0)

1. 取40ml去離子水
2. 在上述溶劑中加入硝酸銀(AgNO₃)610mg和十二水合磷酸鈉(Na₃PO₄ · 12H₂O) 820.8/729.6/638.4/547.2/456/364.8/273.6/182.4/91.2mg (x值依序由-0.8至0.8)
3. 在溶液中放入磁石，放置於磁石攪拌器上轉30分鐘（轉速600rpm）
4. 將溶液倒入離心管，並放入離心機中離心（轉速9000rpm,5分鐘）
5. 取出離心管，並將離心管的上層溶液倒掉後，加入5ml去離子水
6. 將離心管搖晃均勻後放入液態氮中，使其結凍
7. 放入凍乾機中，等粉末乾燥後取出

(三) 以化學水浴沉澱法(Chemical Bath Precipitation)合成Ag₃PO₄@C-SnS₂

1. 在40ml去離子水中加入5ml乙醇
2. 在上述溶劑中加入硝酸銀(AgNO₃)610mg和C-SnS₂ 100mg
3. 在溶液中放入磁石，放置於磁石攪拌器上轉10分鐘
4. 在溶液中加入十二水合磷酸鈉(Na₃PO₄ · 12H₂O)456mg，再轉30分鐘
5. 將溶液倒入離心管，並放入離心機中離心（轉速9000rpm, 5分鐘）
6. 將離心管的上層溶液倒掉

7. 加入40ml去離子水，以試管振盪器將溶液混均勻，放入離心機中離心（轉速9000rpm, 5分鐘）
8. 重複步驟6~7
9. 將離心管的上層溶液倒掉後，加入5ml去離子水，並將離心管放入液態氮中，使其結凍
10. 放入凍乾機中，等粉末乾燥後取出

（四）實驗儀器原理

1. 掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)：

穿透式電子顯微鏡是用來鑑定樣品的粒徑大小並觀察樣品微觀結構的儀器。聚集高能量電子束射向極薄的樣品，使電子與樣品中的原子發生碰撞進而產生散射，透過觀察與分析經影像處理後的明視野像與暗視野像，可了解樣品的微觀結構，如粒徑大小、晶面方向及晶面間距等。

2. X光繞射儀(XRD)：

X光繞射儀，又稱為週期性原子排列的指紋，是用於分析固體晶體結構及原子排列狀態(如平均粒度、結晶度、張力和晶體缺陷)的儀器。以高能電子撞擊銅鈹產生X光後，X光進入待測物晶格內並與原子交互作用產生繞射，接著再以建設性干涉 (Constructive interference) 或破壞性干涉 (Destructive interference) 的型式離開樣品。經解析後，方可得知晶體結構及原子排列的狀態。

3. 紫外-可見光光譜儀(UV-Vis)：

紫外-可見光光譜儀是以不同波段的電磁波連續光譜作為光源照射樣品(6.5eV~0.46eV，波長190nm~2700nm)，再經由離開樣品的電磁波強度變化找出樣品的吸光光譜，得知其吸收光波長範圍。

4. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)：

傅立葉轉換紅外線光譜儀是在得到分子的紅外線光譜後，經傅立葉轉換得到化合物的振動光譜，可應用於鑑定化合物的儀器。首先，使紅外線經過干涉裝置後再打在樣品上，分子中的鍵結發生振動或轉動時會同時吸收紅外光能量，其產生的光譜即為紅外線光譜。藉紅外線光譜的研究，我們可以了解分子的結構、振動鍵或轉動鍵的性質，同時也能鑑定某一化合物在樣品中的存在與含量。

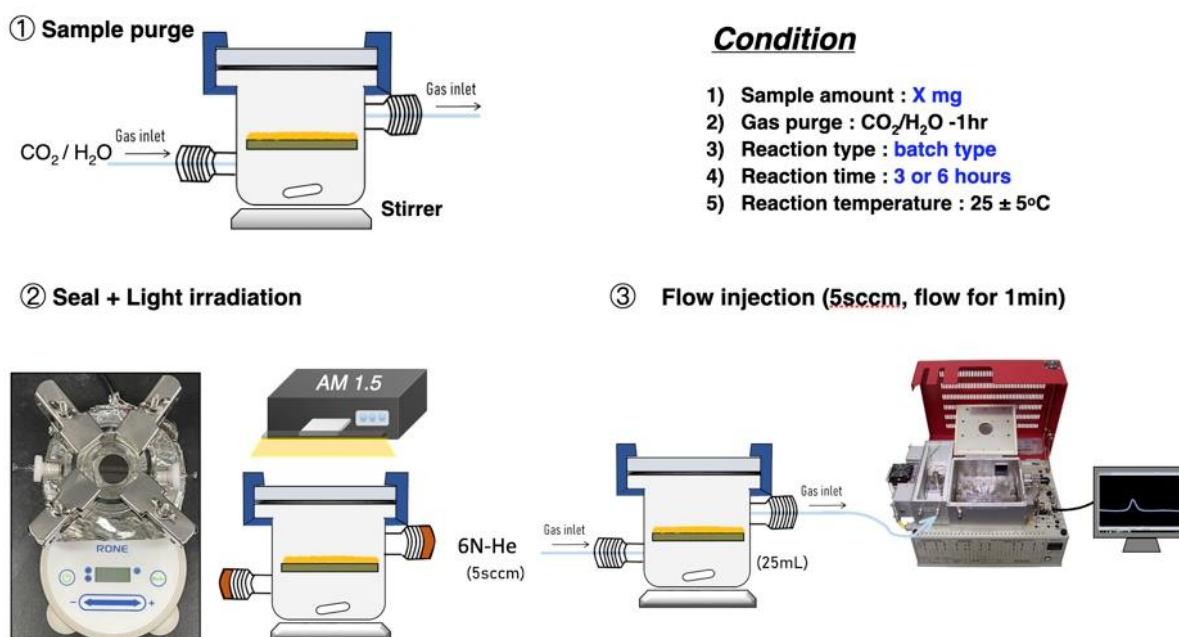
5. X光光電子能譜儀(XPS)：

X光光電子能譜儀是用於判斷所含元素的化學態和電子態的儀器。以常見的單色 Al 或單色 Mg 作為X光光源，當內殼層電子受高能光子激發至激態，材料表面附近的高能電子有機會逃逸，成為X光光電子。透過分析X光光電子的能量及數目，可以將相對強度對結合能或光電子的動能作圖，得到光電子能譜圖，用以了解樣品的元素組成種類和電子組態。

6. 氣相層析儀(GC-FID+HID)：

氣相層析儀(GC)是利用欲分析之氣體與固定相親和度不同而產生分離效果的儀器。而火焰游離偵測器(FID)和氦游離偵檢器(HID)的作用分別是偵測出有機分子和永久氣體。我們將GC-FID+HID和反應裝置連接，使反應所得的氣體產物分離，並以電腦記錄其訊號。將其訊號轉換，便可得到光化學量子效率(PCQE)。

其中反應裝置為玻璃製的容器，內有待測的樣品，而玻璃容器兩側各有管線連接。首先，在室溫下($25 \pm 5^\circ\text{C}$)，將 CO_2 過水並持續通入容器一小時。接著，再將兩側的氣閥關閉，使系統密閉，並以AM1.5照射，進行二氧化碳還原反應。最後，再以氦氣將產生的產物帶入GC-FID+HID進行產物種類和濃度的分析。



圖八、反應裝置示意圖

伍、研究結果

一、材料外觀



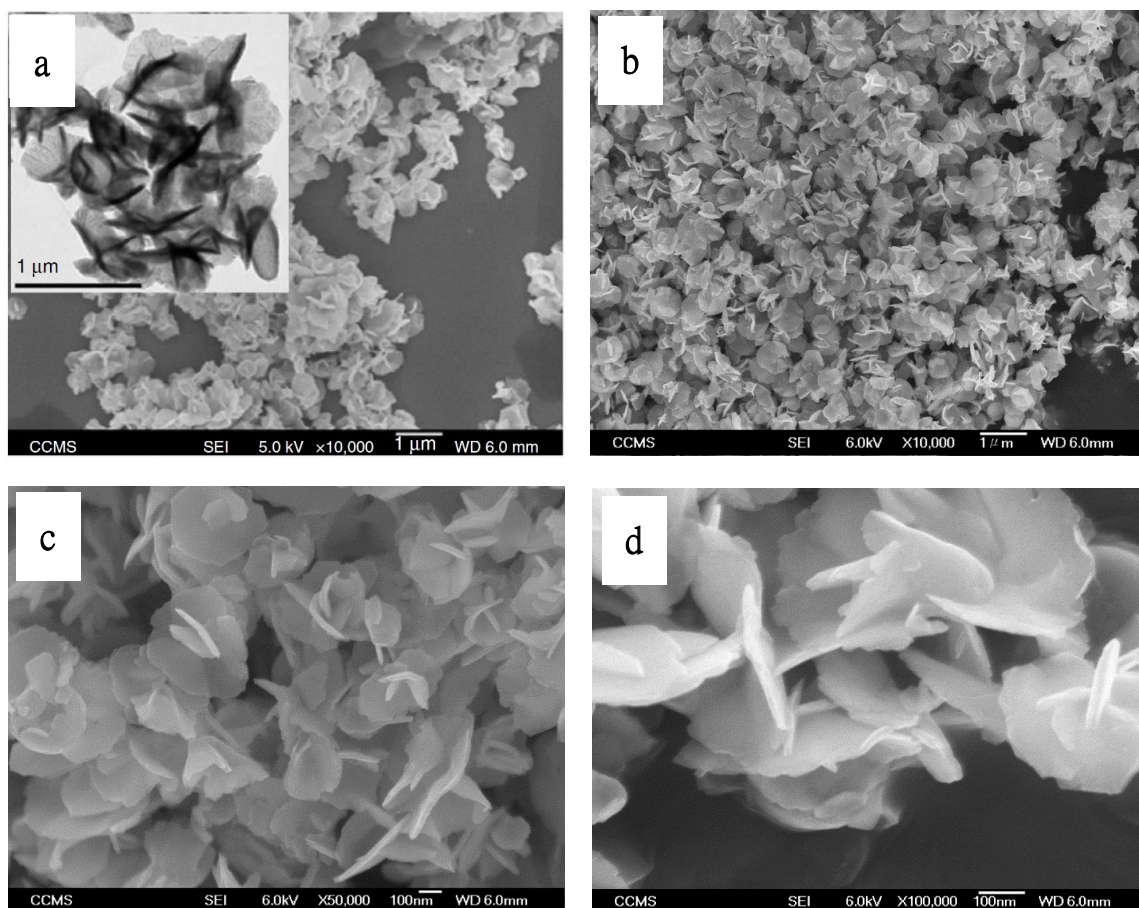
圖九、C-SnS₂粉末



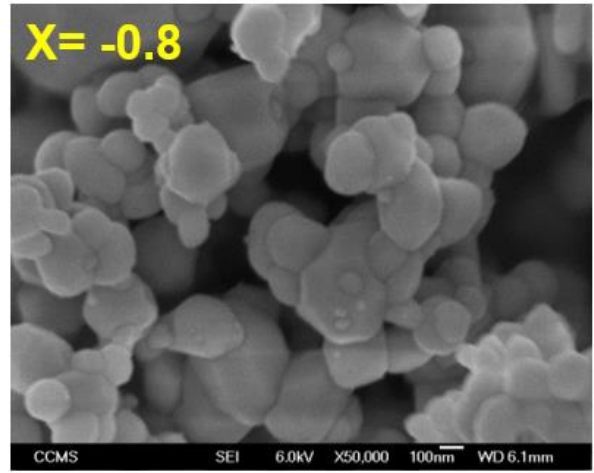
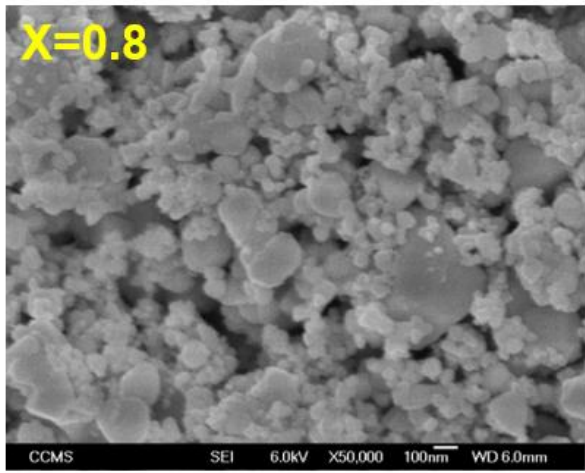
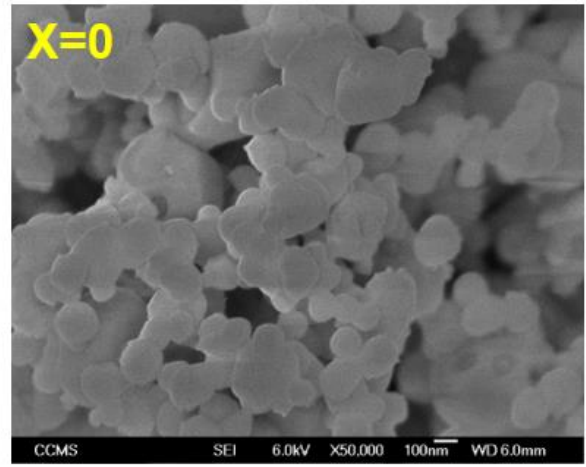
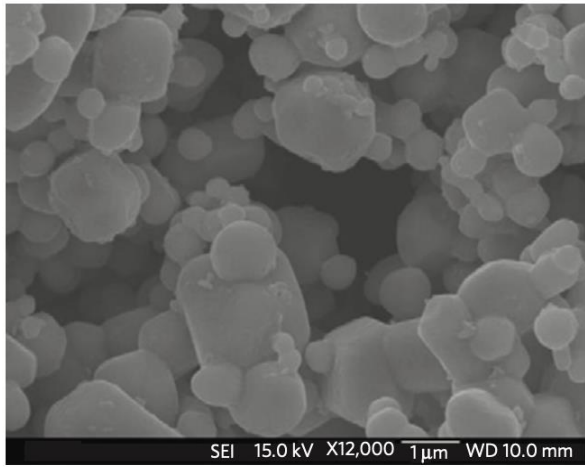
圖十、Ag₃PO₄@C-SnS₂粉末

二、材料性質分析

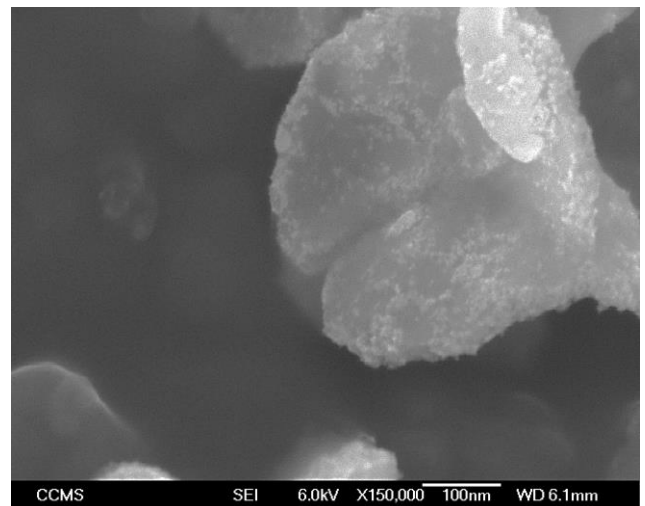
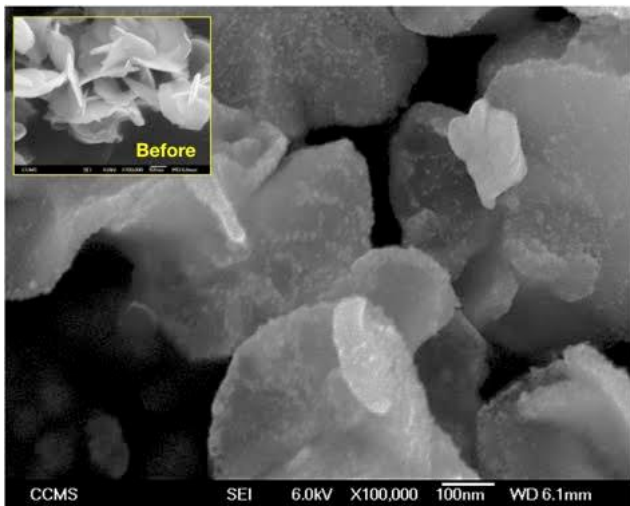
(一)SEM



圖十一、C-SnS₂粉末在SEM掃描下的結構



圖十二、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}$ 於SEM掃描下的結構



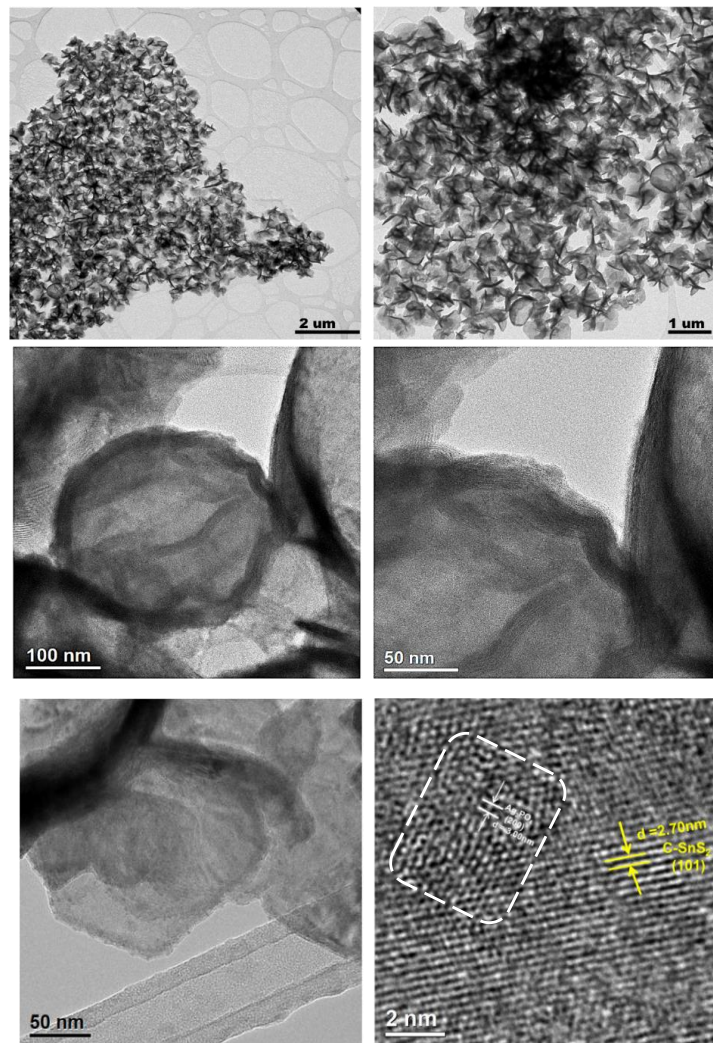
圖十三、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 粉末於SEM掃描下的結構

圖十一中，a為參考文獻中，C-SnS₂在SEM掃描下的結構，b~d則是本研究所合成的C-SnS₂粉末在SEM掃描下的結構。可看出本研究以水熱法合成的 C-SnS₂呈奈米花(Nanoflower)的結構，與文獻中的外觀吻合。

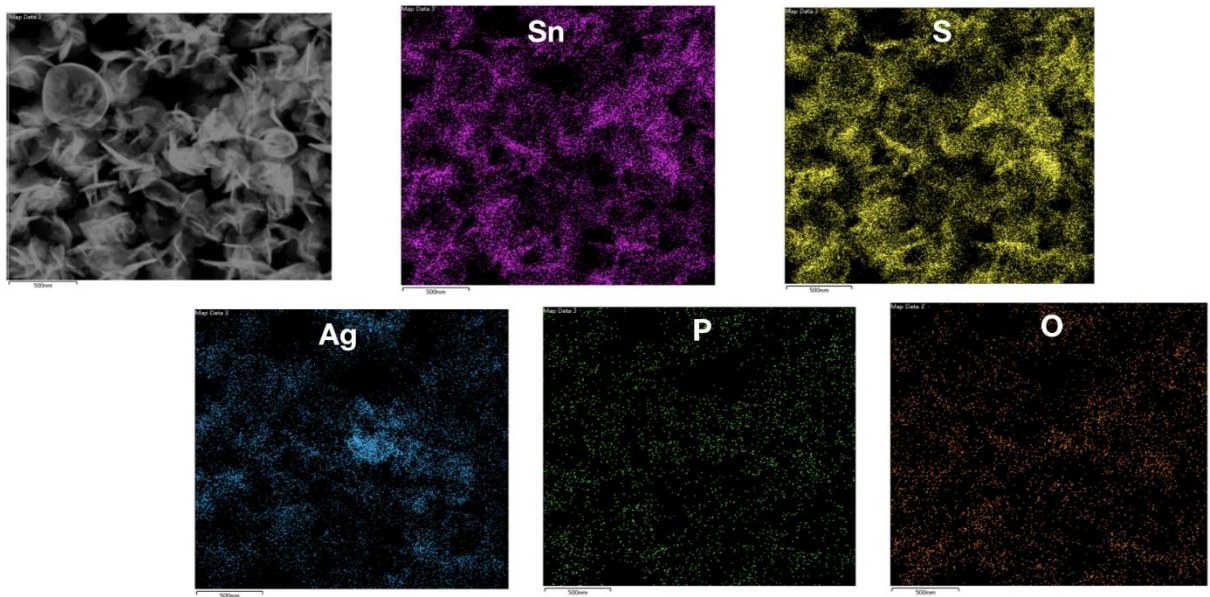
圖十二為Ag₃(PO₄)_{1-x}的影像，左上角為參考文獻中的影像，其餘三張則是X值分別為0、0.8以及-0.8的影像。可以看出，不論是在X>0 (Ag poor) 還是 X<0 (Ag rich) 的情況，Ag₃PO₄皆為球狀顆粒，在外觀上並無太大改變，和參考文獻相符。

圖十三為複合材料Ag₃PO₄@C-SnS₂之影像，和圖十一中未經修飾的C-SnS₂相比，可發現C-SnS₂奈米花瓣上多出了許多均勻分布的Ag₃PO₄小顆粒，顯示Ag₃PO₄成功的修飾於C-SnS₂表面，粒徑也大幅縮小(約為5奈米)。

(二)TEM



圖十四、Ag₃PO₄@C-SnS₂於TEM觀測下之微觀結構

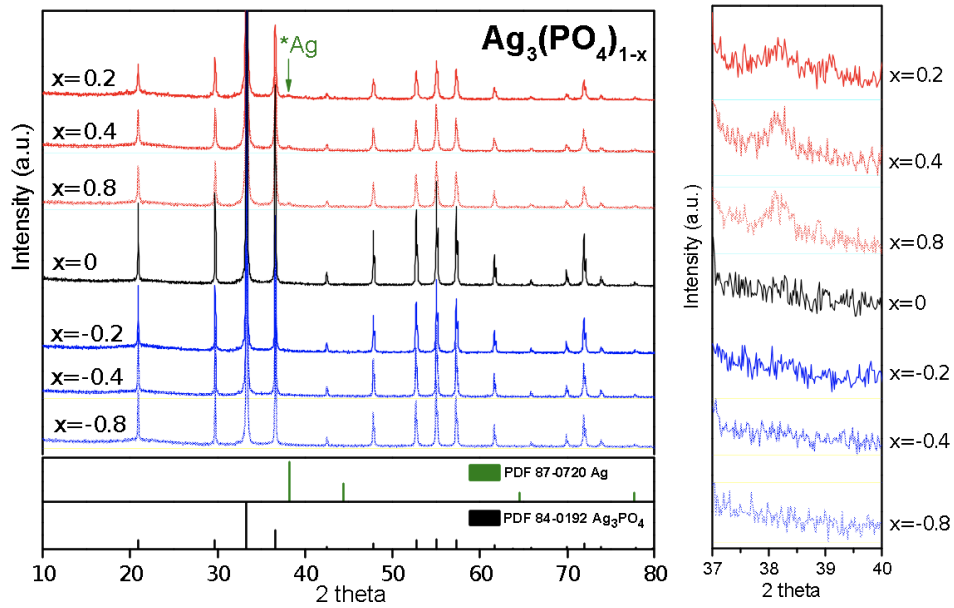


圖十五、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 於TEM觀測下，各元素之分布情形

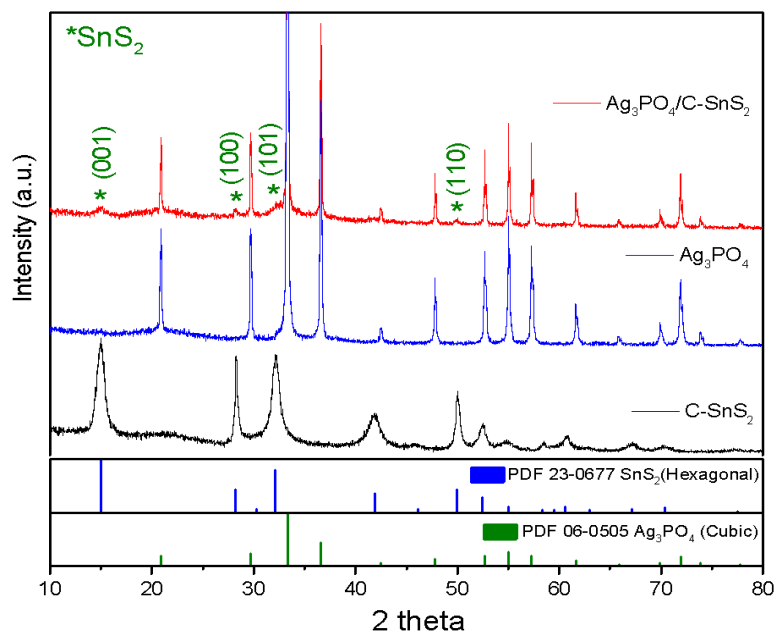
TEM比SEM的解析度來得更高，所以由圖十四可以看見 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 更微觀的結構。其中， d 是兩晶面之間間距，可以看出 C-SnS_2 層狀的週期性排列，而白框的區域則是 Ag_3PO_4 的結構，呈球狀，分布於 C-SnS_2 表面。

由圖十五可以看到 Sn、S、Ag、P、O 各個元素的分布情形，點越密集處（也就是亮度越高處）代表此元素在該處的濃度越高，而圖中顯示 Ag_3PO_4 中所含的各元素 Ag、P、O 皆均勻地修飾在 C-SnS_2 表面。

(三)XRD



圖十六、 $Ag_3(PO_4)_{1-x}$ 在XRD分析下的訊號圖

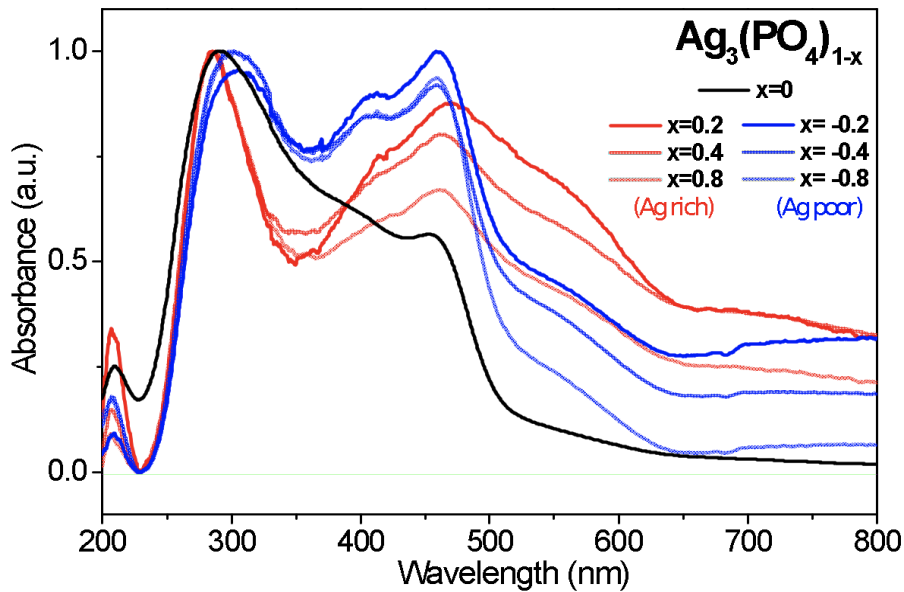


圖十七、 $Ag_3PO_4@C-SnS_2$ 、 Ag_3PO_4 、 $C-SnS_2$ 在XRD分析下的訊號圖

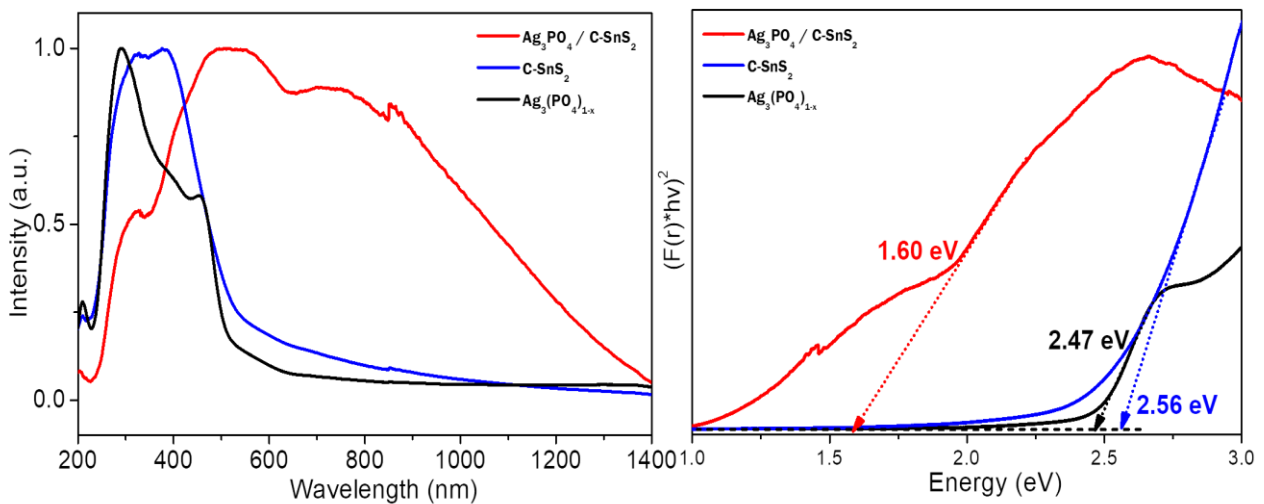
圖十六是我們調整 Ag 和 P 的配製濃度，透過XRD產生的分析圖。圖中可以發現，當我們設定的X值 >0 ，也就是 Ag 濃度相對較大時，Ag 的峰值較為明顯。（右圖為左圖綠色標記處的放大圖）

圖十七則是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 、 Ag_3PO_4 、 C-SnS_2 的分析圖。圖中可以看到，在紅線上，也就是樣品 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的分析中，有偵測到微量 C-SnS_2 的訊號。

(四)UV-Vis



圖十八、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}$ 在不同X值下的吸收光譜圖



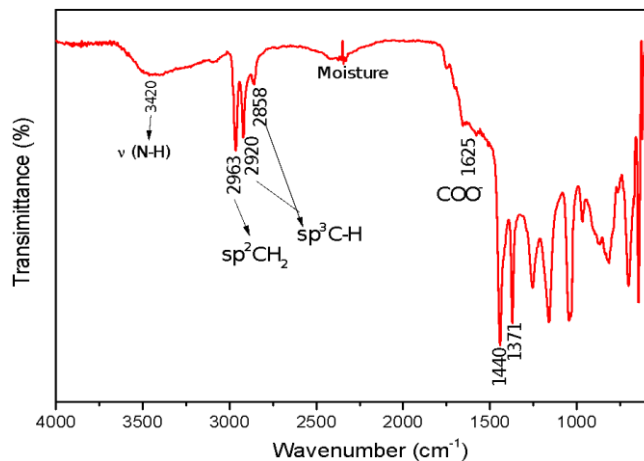
圖十九、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 、 Ag_3PO_4 、 C-SnS_2 的吸收光譜圖

圖十八是 Ag 和 P 在不同的相對濃度下的吸收光譜，可以看到，在 $X > 0$ ，也就是銀的比例高(Ag rich)的時候， Ag_3PO_4 擁有更大的吸光範圍。

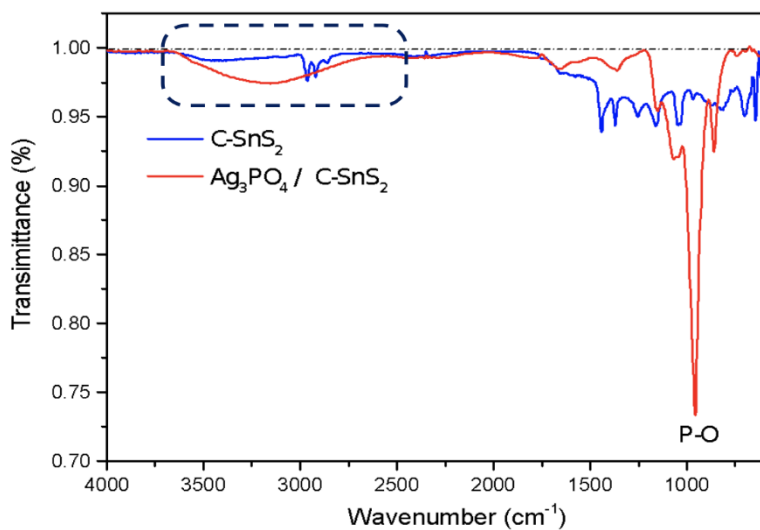
圖十九(左)是我們合成 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 時所使用到的材料的吸收光譜，其中可以發現，當 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 形成複合式半導體時，其吸光範圍會比 Ag_3PO_4 或是 C-SnS_2 單獨存在時都來得

大，且吸光範圍幾乎涵蓋了可見光波段，甚至延伸至近紅外光波段。而圖十九(右)是由圖十九(左)經過轉換後得到的材料能隙大小，可以發現 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的能隙減少至 1.6 eV。

(五)FTIR



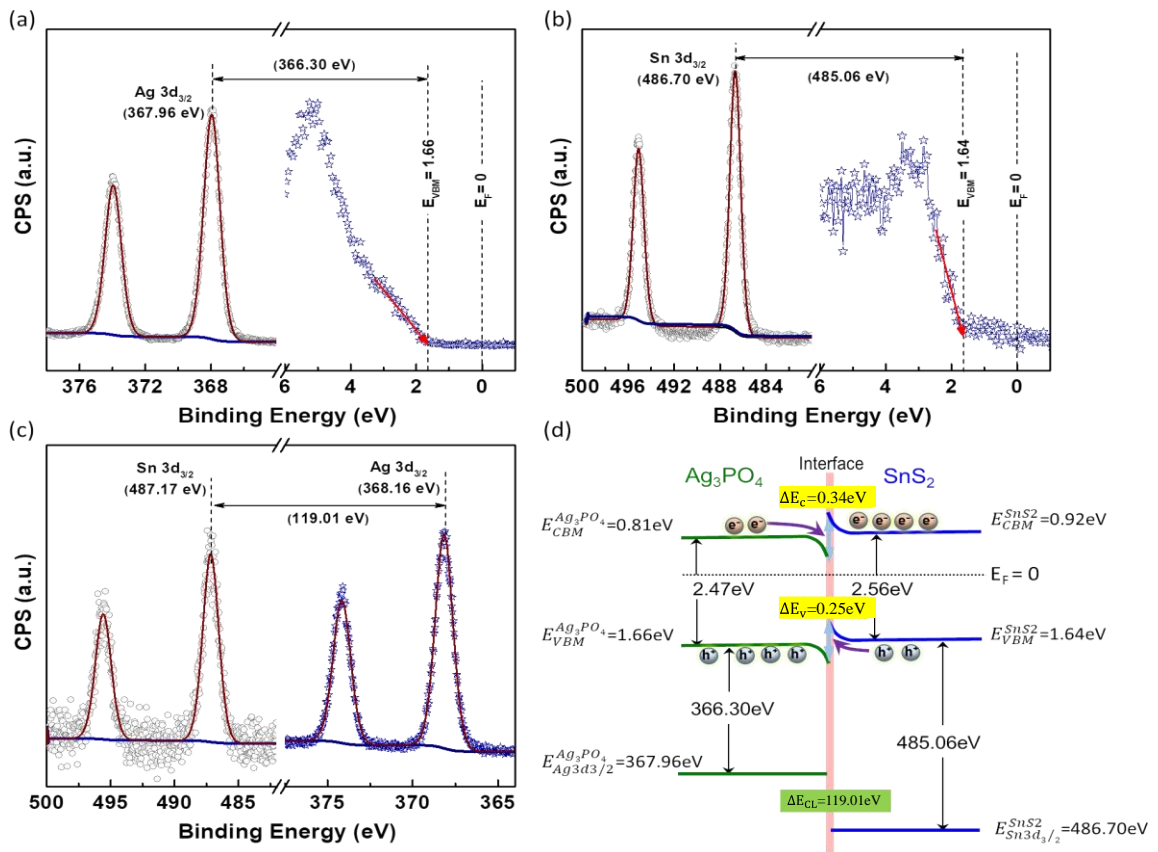
圖二十、C-SnS₂在FTIR分析下所含的官能基



圖二十一、C-SnS₂與 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 在FTIR分析下所含的官能基

由圖二十可以看出C-SnS₂表面所帶有的官能基，其中多為雜質。而由圖二十一可以看出，我們合成的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 表面變得較為乾淨，雜質的訊號減弱了許多，變成平滑曲線(藍框處)。另外，也偵測到明顯的P-O官能基訊號。

(六)XPS



圖二十二、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 奈米異質結構的XPS分析圖譜與能帶結構示意圖

圖二十二中，圖(a)-(c)為 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 奈米異質結構的XPS分析圖譜，而(d)為能帶結構示意圖。其中，經由參考文獻中的公式計算後^[7]，可以得知：

$$\Delta E_v = 366.30 + 119.01 - 485.06 = 0.25 (\text{eV})$$

$$\Delta E_c = 0.25 + 2.56 - 2.47 = 0.34 (\text{eV})$$

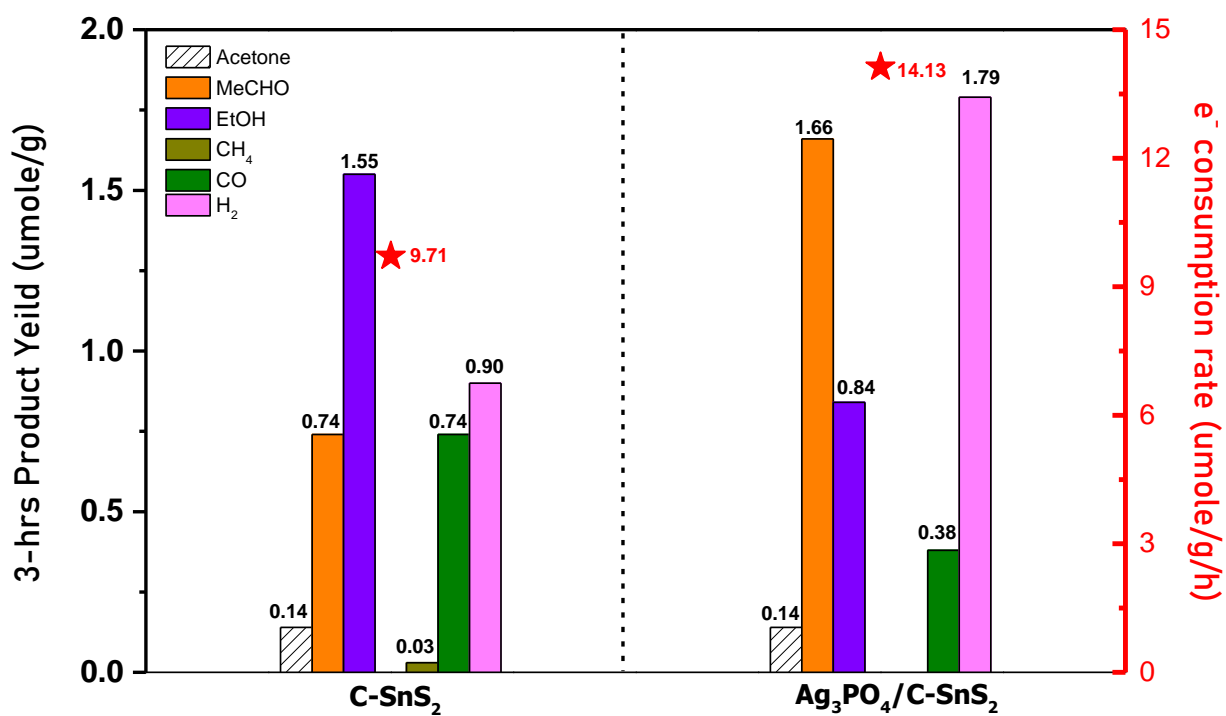
而由於

$$\Delta E_v > 1.66 - 1.64 = 0.02 (\text{eV})$$

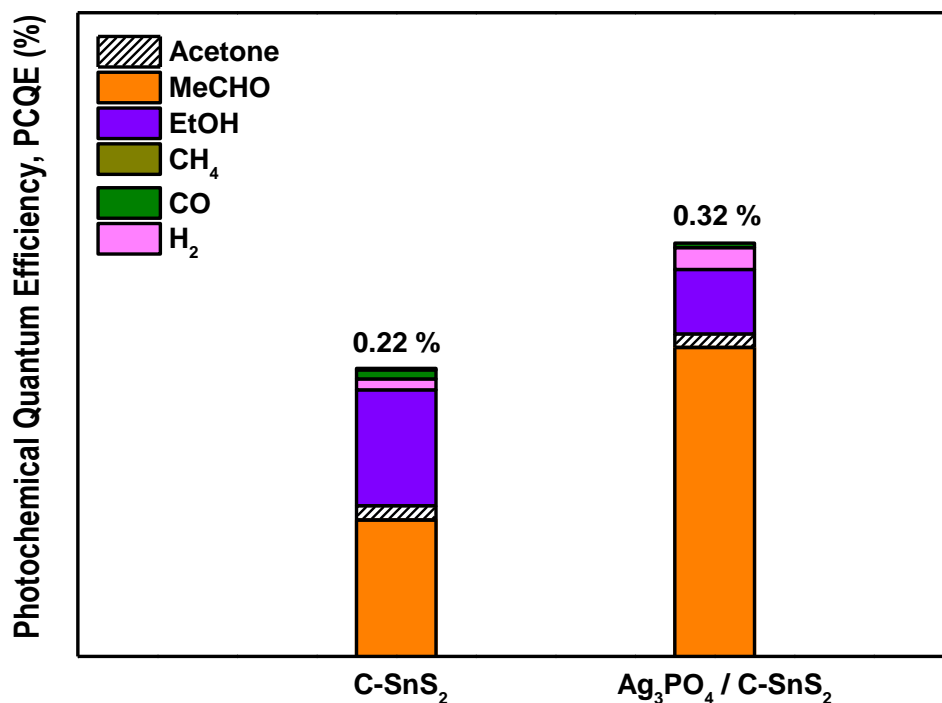
$$\Delta E_c > 0.92 - 0.81 = 0.11 (\text{eV})$$

因此在介面處， Ag_3PO_4 的能帶會向下彎曲，而 C-SnS_2 的能帶則向上彎曲，形成如先前所推論之 Z-scheme 結構，如(d)所示。

(七)GC



圖二十三、C-SnS₂(左)和Ag₃PO₄@C-SnS₂(右)進行二氧化碳還原反應所得產物



圖二十四、C-SnS₂(左)和Ag₃PO₄@C-SnS₂(右)的PCQE

圖二十三為C-SnS₂和Ag₃PO₄@C-SnS₂通入CO₂反應3小時後所累積的產物，由左至右依序為丙酮、乙醛、乙醇、甲烷、一氧化碳及氫氣。可以看出Ag₃PO₄@C-SnS₂的產物中，乙醛和氫氣的產量皆比C-SnS₂高，而乙醇產量則是較低。而圖中的星星則表示材料的電子消耗速率 (electron consumption rate)，C-SnS₂為9.71(μmole/g/h)，Ag₃PO₄@C-SnS₂則是14.13(μmole/g/h)。

圖二十四中，C-SnS₂和Ag₃PO₄@C-SnS₂的PCQE是由圖二十三的數據轉換而來。可看出Ag₃PO₄@C-SnS₂的PCQE為0.32%，高於C-SnS₂的0.22%。

陸、討論

一、樣品性質的探討

(一) C-SnS₂的粉末呈土綠色，Ag₃PO₄@C-SnS₂則是接近黑色。

(二) SEM的影像中，Ag₃PO₄還原於C-SnS₂表面後，相較於單獨存在時粒徑大幅縮小，是因為C-SnS₂材料表面帶有負電荷所致。

(三) XRD的圖中，可以看到Ag₃PO₄@C-SnS₂中C-SnS₂的訊號並不明顯，可能是因為Ag₃PO₄的結晶性好，訊號太強。

(四) UV-Vis的分析中，圖十九複合材料的吸收度大幅上升，但非兩材料的線性疊加，而從右圖可以看出能隙也下降了許多，推測可能是因為氧缺陷或是反應過程中產生了Ag₂S。但由於XRD的分析中並沒有偵測到Ag₂S的訊號，所以推論是由氧缺陷所造成的。

二、二氧化碳還原效率的探討

光化學量子效率(PCQE) = (電子數*CH產物莫耳數*亞佛加厥數) / (吸收光子數*面積*時間)

電子消耗速率(electron consumption rate) = 反應電子數*產量 / 時間

PCQE和電子消耗速率可作為判斷二氧化碳還原效率的指標，也因此可看出，Ag₃PO₄@C-SnS₂的效率較單純的C-SnS₂高。由XPS的分析結果，我們推測是Ag₃PO₄@C-SnS₂在形成複合結構時，界面形成Z-scheme，使載子分離效率提升、並活化二氧化碳分子，使二氧化碳還原效率升高。

柒、結論

一、材料合成：

- (一) 用水熱法可以成功合成 C-SnS₂二維材料
- (二) Ag₃PO₄ 奈米顆粒可藉由化學沈澱法還原在 C-SnS₂表面

二、材料性質分析:

- (一) SEM,TEM 呈現 Ag₃PO₄ 奈米顆粒 (size~5nm) 均勻的修飾於C-SnS₂表面上
- (二) XRD 顯示 Ag₃PO₄和C-SnS₂都是多晶結構
- (三) UV-Vis 光譜顯示 Ag₃PO₄和C-SnS₂的能隙個別是 2.47和 2.56 eV左右，而奈米複合材料Ag₃PO₄@C-SnS₂ 的能隙降至 1.60 eV，能使吸光範圍變大
- (四) GC 顯示Ag₃PO₄@C-SnS₂ 樣品能產生更多乙醛(MeCHO)和氫氣(H₂)，PCQE也較高，可能是因為奈米複合材料有更多的載子參與二氧化碳還原反應
- (五) 由XPS的分析結果，可以繪製出複合材料的能帶結構圖，顯示介面處的能帶彎曲方向符合我們先前的預期，也就是 Z-scheme。因此，可合理推論Ag₃PO₄@C-SnS₂複合物會使Ag₃PO₄的CB的電子和C-SnS₂的VB的電洞結合，降低單一材料的電子電洞復合率。

三、二氧化碳還原效率 (PCQE)：

Ag₃PO₄@C-SnS₂的效率較高，其PCQE約為 C-SnS₂ 的1.45倍

捌、參考文獻資料

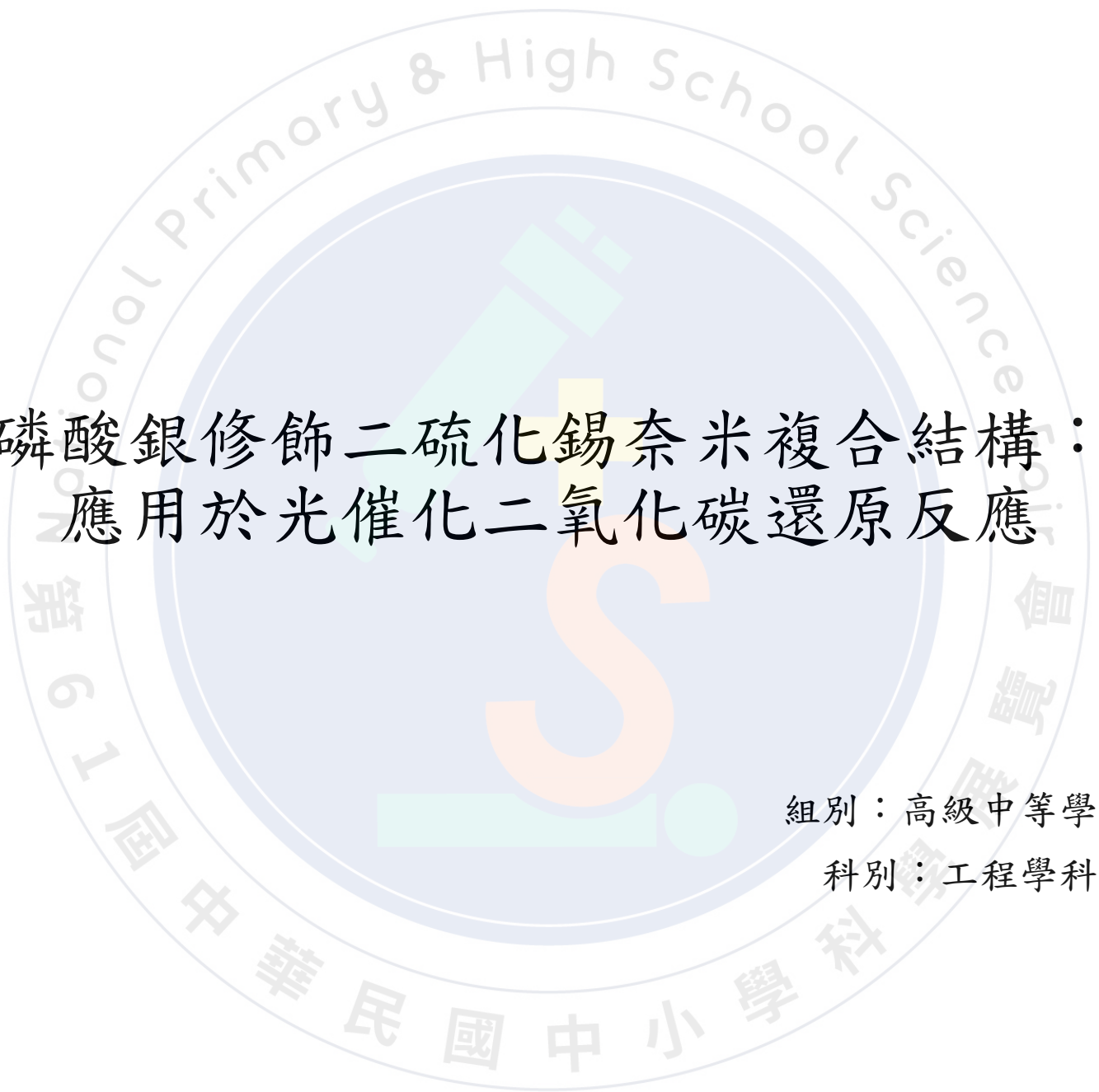
- [1] Hannah Ritchie, Max Roser(2020). CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. Retrieved from <https://ourworldindata.org/co2/country/taiwan>
- [2] Indrajit Shown, Satyanarayana Samireddi, Yu-Chung Chang, Raghunath Putikam, Po-Han Chang, Amir Sabbah, ..., Kuei-Hsien Chen(2018). Carbon-doped SnS₂ nanostructure as a high-efficiency solar fuel catalyst under visible light. Nature Communications, 9, 169.
- [3] Wen Wang, Hua-Bin Fang, Yan-Zhen Zheng, Yanke Che, Xia Tao, & Jian-Feng Chen(2015). In situ template-free synthesis of a novel 3D p - n heteroarchitecture Ag₃PO₄/Ta₃N₅ photocatalyst with high activity and stability under visible radiation. RSC Adv., 5, 62519-62526.

- [4] Mingyuan Xie & Tailiang Zhang(2018). One-pot, facile fabrication of a Ag₃PO₄-based ternary Z-scheme photocatalyst with excellent visible-light photoactivity and anti-photocorrosion performance. *Applied Surface Science*, 436, 90 – 101.
- [5] Zhiguo Yi, Jinhua Ye, Naoki Kikugawa, Tetsuya Kako, Shuxin Ouyang, Hilary Stuart-Williams,···, Ray L. Withers(2010). An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature Materials*, 9, 559 – 564. Retrieved from <https://www.nature.com/articles/nmat2780>
- [6] Dr. Andrea Álvarez, Marta Borges, Juan José Corral-Pérez, Joan Giner Olcina, Lingjun Hu, Dr. Damien Cornu,···, Prof. Atsushi Urakawa(2017). CO₂ Activation over Catalytic Surfaces. *Chemistry Europe*, 18, 3135 – 3141.
- [7] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, & S. P. Kowalczyk(1980). Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. *Phys. Rev. Lett.* 44, 1620.
- [8] 李耀昌、陳慶曰（2005）。高解析傅立葉轉換紅外光譜顯微術之原理與應用。科儀新知，3，20 – 24。

【評語】 052407

本作品引用文獻 C-SnS₂ 奈米結構對 CO₂ 還原具有高效率光催化作用，利用水熱法合成 C-SnS₂ 光觸媒，再藉由化學水浴沈澱法，將 Ag₃PO₄ 奈米顆粒還原在 C-SnS₂ 表面，得到複合半導體 Ag₃PO₄@C-SnS₂，透過光合作用提升二氧化碳還原為碳氫化合物等能源，本研究內容具新穎性，同時深入探討有關光吸收與能帶結構，研究結果提供應用參考價值。所製備複合半導體，藉由精密儀器分析鑑定樣品之晶體結構、能隙與吸光範圍，並利用氣相層析儀分析二氧化碳還原反應產生的氣體產物，實驗過程具科學嚴謹度。本作品為目前重要研究課題，宜多引用參考文獻，並將實驗結果與參考文獻現有結果進行驗證比較，以凸顯本作品之研究亮點。

作品簡報



磷酸銀修飾二硫化錫奈米複合結構：
應用於光催化二氧化碳還原反應

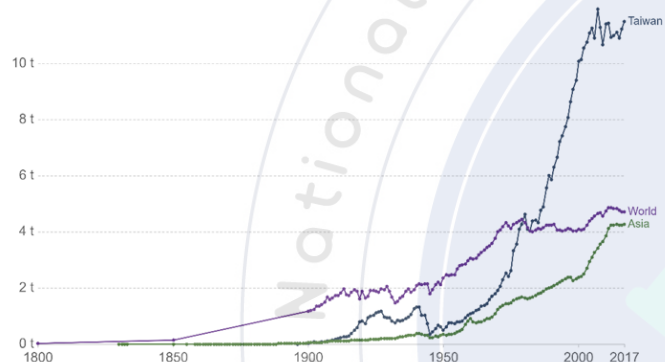
組別：高級中等學校組

科別：工程學科(二)

前言

Per capita CO₂ emissions

Carbon dioxide (CO₂) emissions from the burning of fossil fuels for energy and cement production. Land use change is not included.



圖一、燃燒化石燃料的人均二氧化碳排放量
(來源：Our World in Data)

研究目的

1. 以水熱法合成 $C-SnS_2$
2. 調整 $Ag_3(PO_4)_{1-x}$ 中的 x 值，並探討樣品的性質
3. 以複合半導體 $Ag_3PO_4@C-SnS_2$ 進行人工光合作用，
提升 SnS_2 材料的二氧化碳還原效率 (PCQE)

二氧化碳還原

電催化

本研究

光催化

- 即人工光合作用
- 將二氧化碳轉為可用的有機物
- 不需額外輸入能量



研究背景

C-SnS₂

- 已用於光催化二氧化碳還原 (2018)
- 具有良好的光催化能力



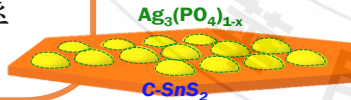
Ag₃PO_{4(1-x)}

- 具有良好的氧化活性(2010)
- 尚未運用於二氧化碳還原
- 可調式的能帶結構

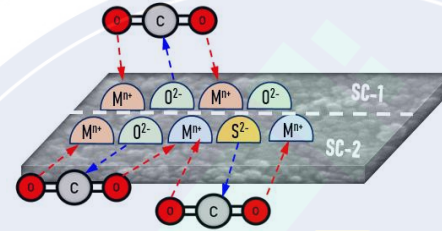


Ag₃PO₄@C-SnS₂

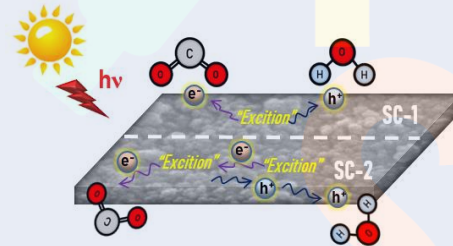
- 活化 CO₂ 分子
- 降低載子復合率



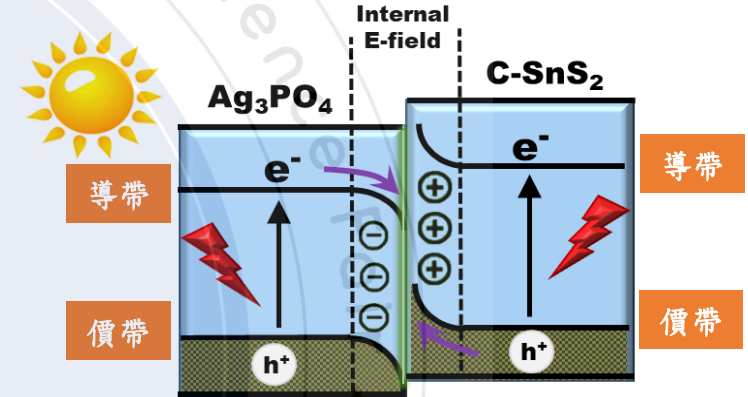
照光前



照光後

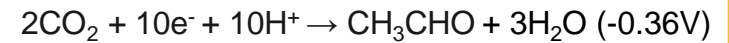
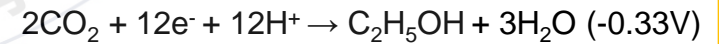
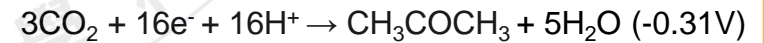
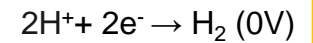
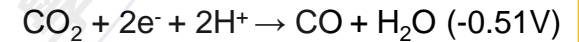
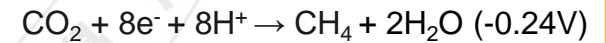
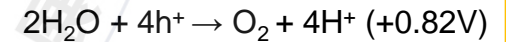


圖二、活化 CO₂ 分子



圖三、Z-scheme 示意圖

化學反應式



研究方法

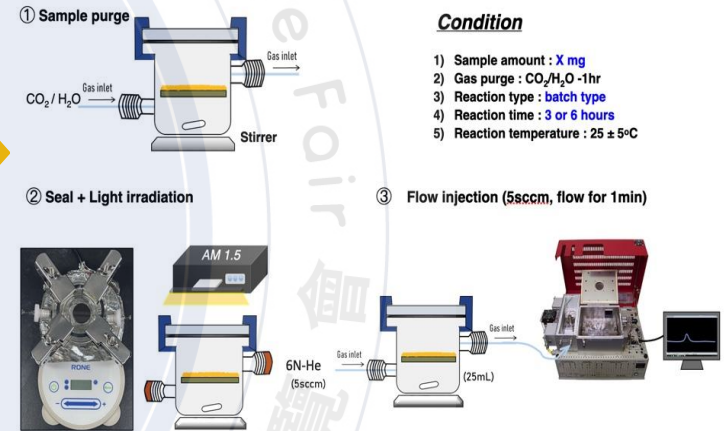
以水熱法合成 $C-SnS_2$

合成 $Ag_3(PO_4)_{1-x}$
($x = -0.8 \sim 0.8$)

以化學水浴沉澱法合成
 $Ag_3PO_4@C-SnS_2$

電子顯微鏡(SEM/TEM)
X光繞射儀(XRD)
紫外-可見光譜(UV-Vis)
傅氏紅外光譜(FTIR)
X光光電子能譜儀(XPS)

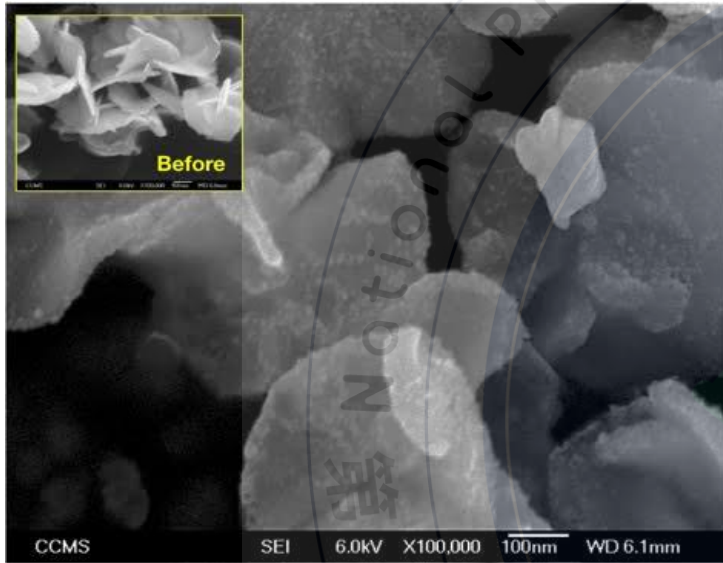
以氣相層析儀(GC)檢測
二氧化碳還原反應產物



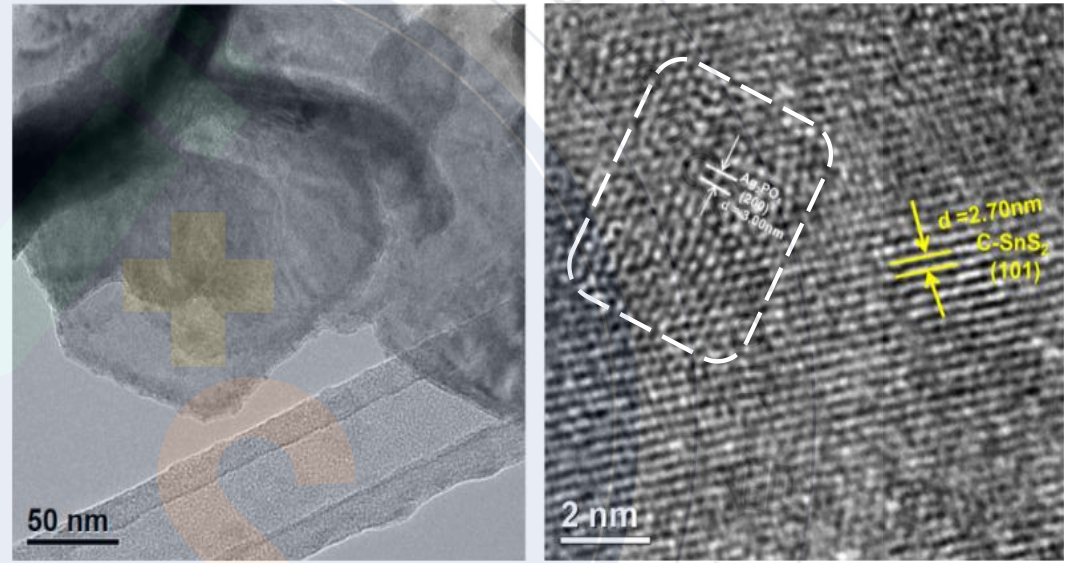
圖四、反應裝置圖

最後將 GC 的結果換算成光化學量子效率 PCQE
並比較 $C-SnS_2$ (對照組)和 $Ag_3PO_4@C-SnS_2$ (實驗組)的效率

研究結果與討論 — SEM/TEM



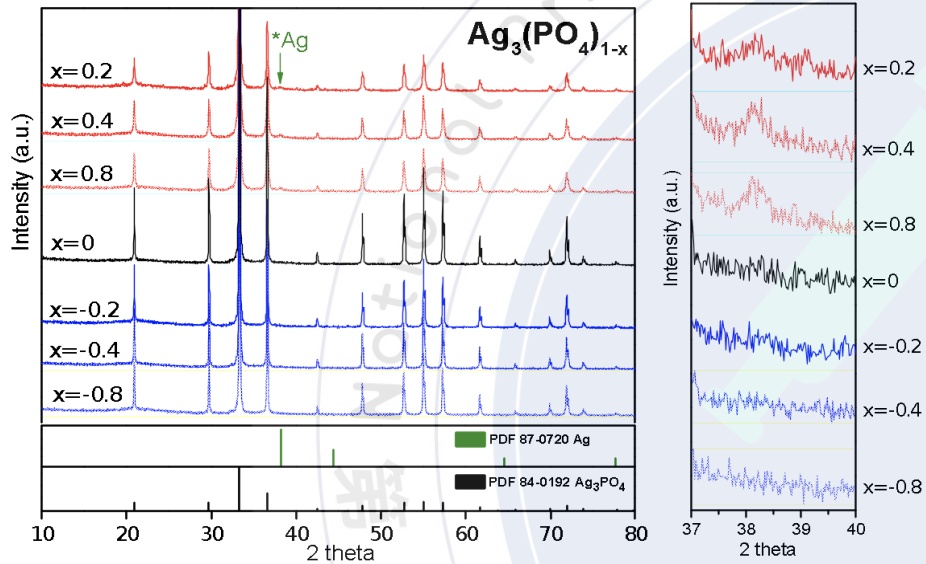
圖五、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的 SEM 圖
(左上角為 C-SnS_2 修飾前的對照圖)



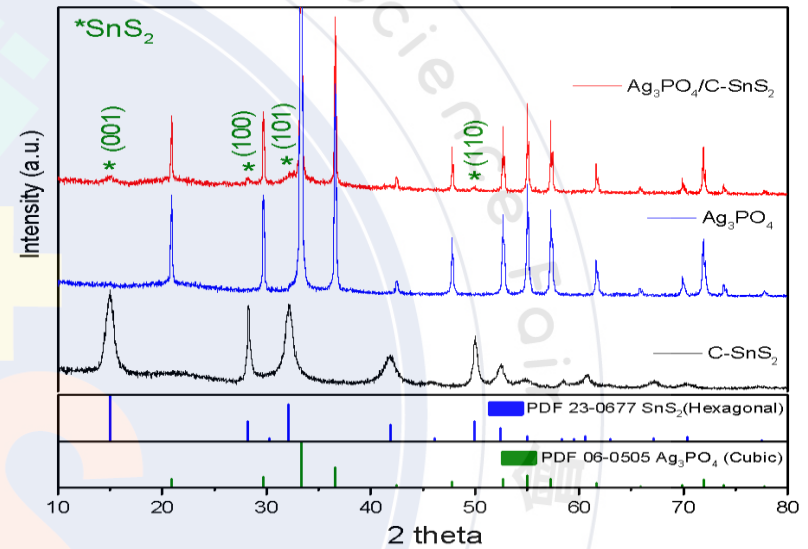
圖六、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的 TEM 圖

- Ag_3PO_4 成功修飾於 C-SnS_2
- TEM 呈現更加微觀的結構
- C-SnS_2 呈層狀的週期性排列
- Ag_3PO_4 呈球狀，分布於 C-SnS_2 表面(白框處)

研究結果與討論 — XRD



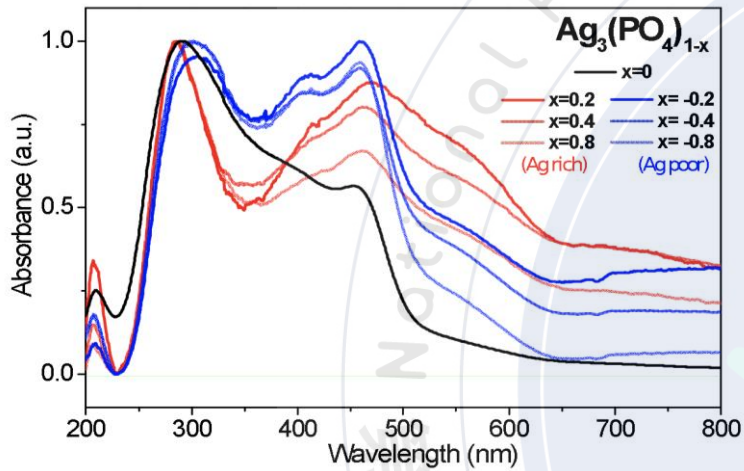
圖七、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}$ 的 XRD 訊號圖



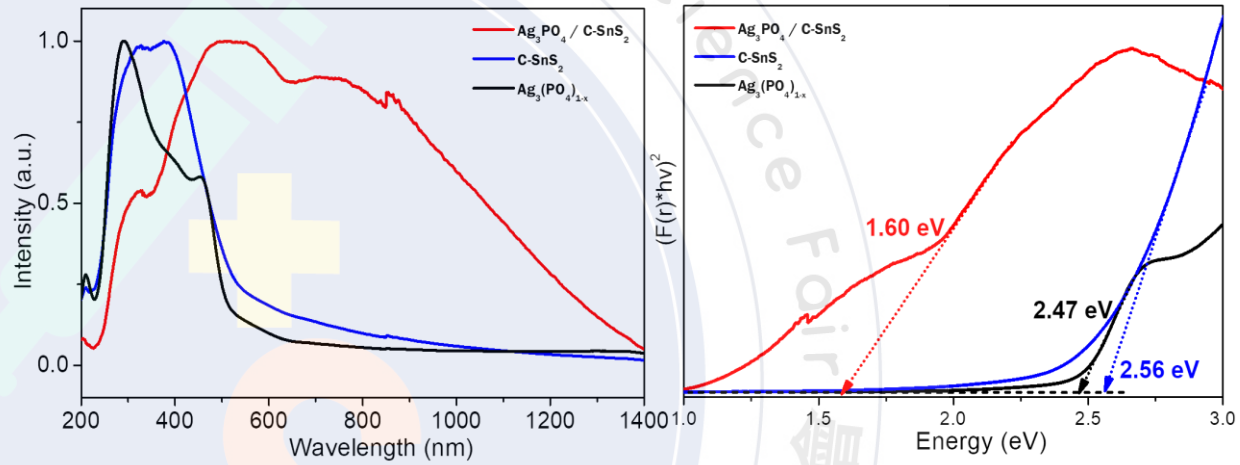
圖八、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 、 Ag_3PO_4 、 C-SnS_2 的 XRD 訊號圖

- 當設定的 X 值 >0 (Ag 濃度較大)，Ag 的峰值較為明顯
- 右側欄位為左圖 *Ag 峰值的放大圖
- $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的分析中，有偵測到微量 C-SnS_2 的訊號
- C-SnS_2 的訊號不明顯，可能是因為 Ag_3PO_4 的結晶性較好，訊號較強

研究結果與討論 — UV-Vis



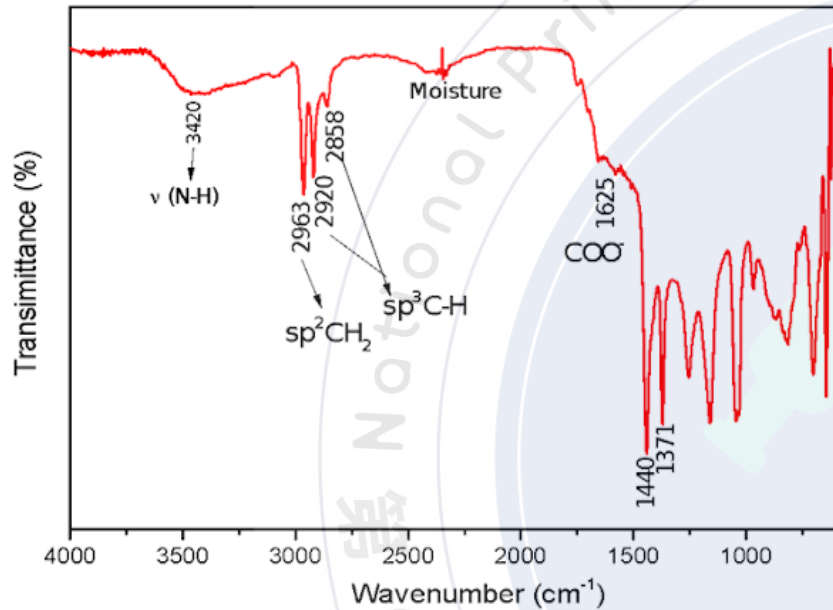
圖九、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}$ 的吸收光譜圖



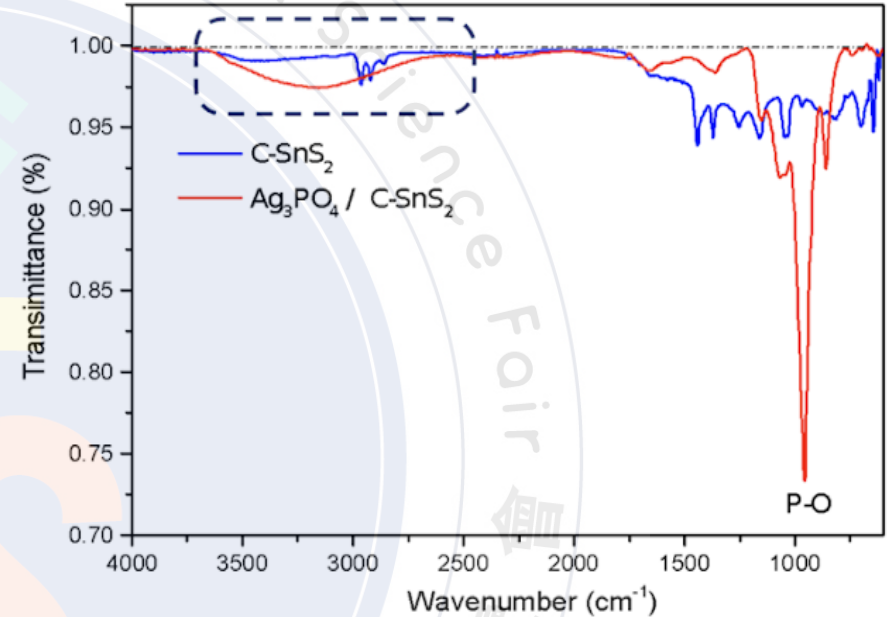
圖十、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 、 C-SnS_2 、 Ag_3PO_4 的吸收光譜圖

- $x > 0$ (Ag 濃度較高) 時， $\text{Ag}_3\text{PO}_4(1-x)$ 擁有更大的吸光範圍
- 在 400 ~ 600 nm 處有 Ag 的共振峰
- $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的吸光範圍最大
- $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 吸光範圍涵蓋了可見光波段，甚至延伸至近紅外光波段
- $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的能隙減少至 1.6 eV

研究結果與討論 — FTIR



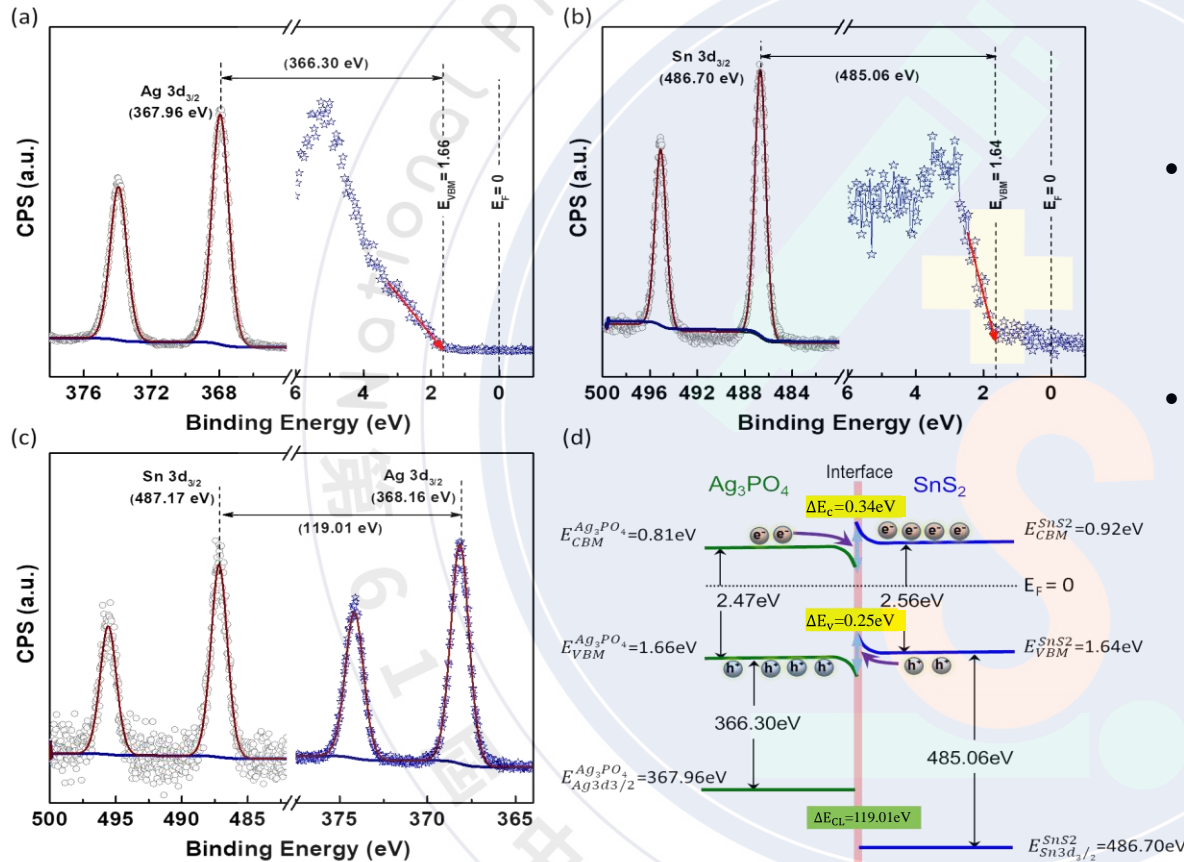
圖十一、C-SnS₂ 在 FTIR 分析下所含的官能基
(右圖藍框處的放大圖)



圖十二、C-SnS₂ 和 Ag₃PO₄@C-SnS₂
在FTIR分析下所含的官能基

- C-SnS₂ 表面所帶有的官能基多為雜質
- 含碳的雜質可能為反應不完全所致
- Ag₃PO₄@C-SnS₂ 表面雜質的訊號減弱了許多，變成平滑曲線 (藍框處)
- Ag₃PO₄@C-SnS₂ 偵測到明顯的 P-O 官能基訊號

研究結果與討論 — XPS

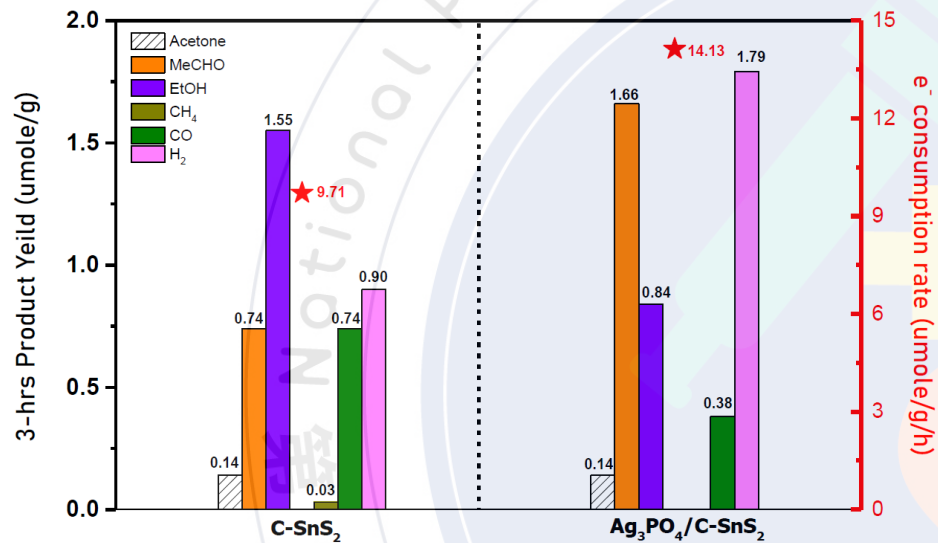


- 圖 (a)-(c) 為 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 奈米異質結構的 XPS 分析圖譜，圖 (d) 為能帶結構示意圖
- 由參考文獻中的公式計算及推論，在介面處， Ag_3PO_4 的能帶會向下彎曲，而 C-SnS_2 的能帶向上彎曲，符合 Z-scheme 的結構。

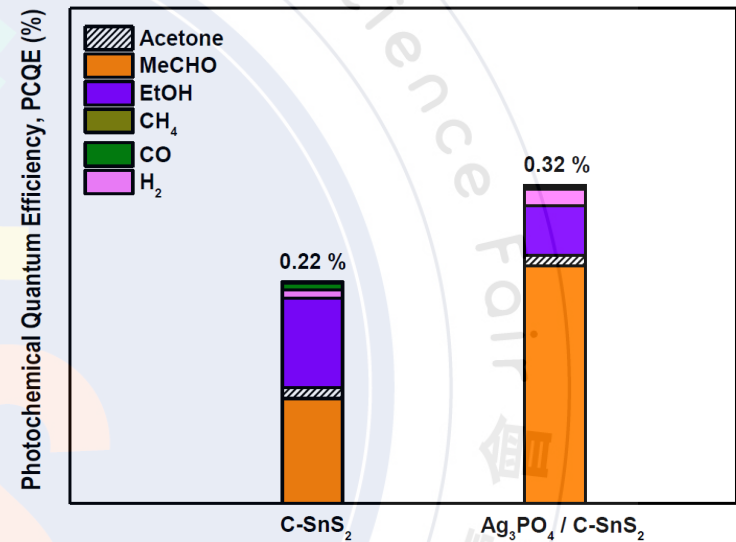
圖十三、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 奈米異質結構的 XPS 分析圖譜與能帶結構示意圖

研究結果與討論 — GC

註：PCQE = (電子數*CH產物莫耳數*亞佛加厥數) / (吸收光子數*面積*時間)



圖十四、C-SnS₂ (左) 和 Ag₃PO₄@C-SnS₂ (右) 進行二氧化碳還原反應 (3小時) 所累積的產物



圖十五、C-SnS₂ (左) 和 Ag₃PO₄@C-SnS₂ (右) 的PCQE

- Ag₃PO₄@C-SnS₂ 的乙醛和氫氣的產量皆較高，乙醇產量則是較低
- Ag₃PO₄@C-SnS₂ 的電子消耗速率較高 (紅色星星)
- 光化學量子效率(PCQE)由左圖的數據轉換而來，可代表二氧化碳的還原效率
- Ag₃PO₄@C-SnS₂ 的 PCQE 為 0.32 %，高於 C-SnS₂ 的 0.22 %

結論

1. 成功合成 $C-SnS_2$ 、 $Ag_3(PO_4)_{1-x}$ 與複合材料 $Ag_3PO_4@C-SnS_2$
2. $Ag_3PO_4@C-SnS_2$ 的吸光範圍上升，涵蓋了可見光波段，能隙也大幅下降
3. $Ag_3PO_4@C-SnS_2$ 能帶結構符合Z-scheme
4. $Ag_3PO_4@C-SnS_2$ 的 PCQE 為 $C-SnS_2$ 的 **1.45倍**，二氧化碳還原效率顯著提升
5. 未來可望應用於火力發電廠，將其燃燒化石燃料產生的二氧化碳轉為可用能源

參考資料

1. Indrajit Shown et al.(2018). Carbon-doped SnS_2 nanostructure as a high-efficiency solar fuel catalyst under visible light. Nature Communications, 9, 169.
2. Zhiguo Yi et al.(2010). An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. Nature Materials, 9, 559–564.
3. Mingyuan Xie & Tailiang Zhang(2018). One-pot, facile fabrication of a Ag_3PO_4 -based ternary Z-scheme photocatalyst with excellent visible-light photoactivity and anti-photocorrosion performance. Applied Surface Science, 436, 90–101.
4. Wen Wang et al.(2015). In situ template-free synthesis of a novel 3D p–n heteroarchitecture Ag_3PO_4/Ta_3N_5 photocatalyst with high activity and stability under visible radiation. RSC Adv., 5, 62519-62526.
5. E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, & S. P. Kowalczyk(1980). Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. Phys. Rev. Lett. 44, 1620.