

2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	100011
參展科別	工程學
作品名稱	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
得獎獎項	四等獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 黃光照、陳貴賢

作者姓名 陳蓁、黃文薇

關鍵詞 光觸媒、奈米複合材料、人工光合作用

作者簡介



大家好！我們是黃文薇(左)和陳蓁(右)，目前為台北市立第一女子高級中學科學班的學生。我們在高一時，開始到大學端進行本專題研究，主題為光催化二氧化碳還原反應，利用奈米複合結構作為光觸媒，將二氧化碳轉換為可用的有機物。很慶幸能夠有機會進行本研究，並參加本次的國際科展。我們希望能將這次的研究結果和大家分享，提升大家對二氧化碳與全球暖化相關議題的關注。而我們未來也會持續進行更深入的研究，期望能為減緩全球暖化盡一份心力。

摘要

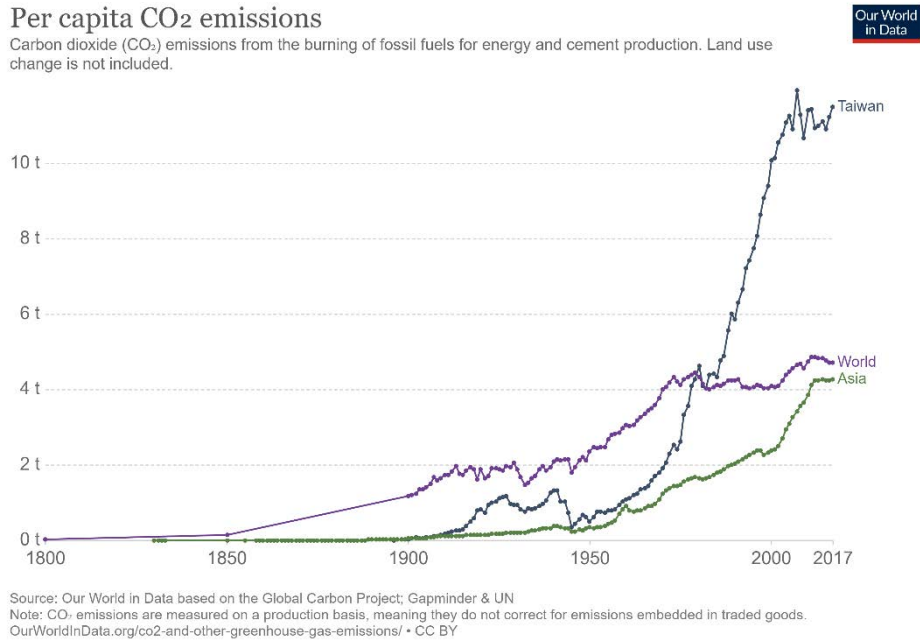
本研究利用水熱法合成 C-SnS₂ 光觸媒，再藉由化學水浴沈澱法(CBP)將 Ag₃PO₄ 奈米顆粒還原在 C-SnS₂ 表面，得到複合半導體 Ag₃PO₄@C-SnS₂。接著再分別以 C-SnS₂ 和 Ag₃PO₄@C-SnS₂ 進行人工光合作用，將二氧化碳還原為可用能源，並探討兩者之差異。藉由電子顯微鏡、X 光繞射儀、紫外-可見光光譜儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀、X 光光電子能譜儀和氣相層析儀，分析樣品的晶體結構、能隙、吸光範圍和二氧化碳還原反應的氣體產物。最後，我們發現複合物 Ag₃PO₄@C-SnS₂ 的光化學量子效率較純的 C-SnS₂ 高，也就是此複合物能有效的提升二氧化碳還原效率。

Abstract

Global carbon dioxide emissions have significantly increased in the past century, primarily due to human activities, causing Earth's temperature to rise quickly. Scientists have developed several techniques to capture, store, and utilize carbon dioxide to cope with the problem. This study focuses on the photocatalytic reduction reaction of CO₂, also known as artificial photosynthesis, to turn CO₂ into solar fuels as an alternative energy source. Employing the hydrothermal method, we synthesized C-SnS₂ as a base nanosheet and adopted an ion-exchange approach to construct Ag₃PO₄ nanoparticles upon C-SnS₂. The Z-scheme interface between Ag₃PO₄/C-SnS₂ photocatalysts will be the crucial point for the enhanced photoreduction reaction of CO₂. We did a series of measurements to understand the properties of these photocatalysts. With scanning electron microscopes (SEM), X-ray diffraction (XRD), gas chromatography (GC), and several surface-related studies, we compared the physical and chemical properties of C-SnS₂ and Ag₃PO₄/C-SnS₂ nanostructured materials. The results reveal that the Z-scheme Ag₃PO₄/C-SnS₂ heterostructure increases the material's light absorption (bandgap reduction), forming the spike type interface (prevent photocarrier recombination), and modifies surface species (functional group construction). Overall, the performance of photocatalytic CO₂ reduction of Z-scheme Ag₃PO₄/C-SnS₂ reaches a PCQE of about 0.0189%, 3.74 times higher than the pristine C-SnS₂.

壹、前言

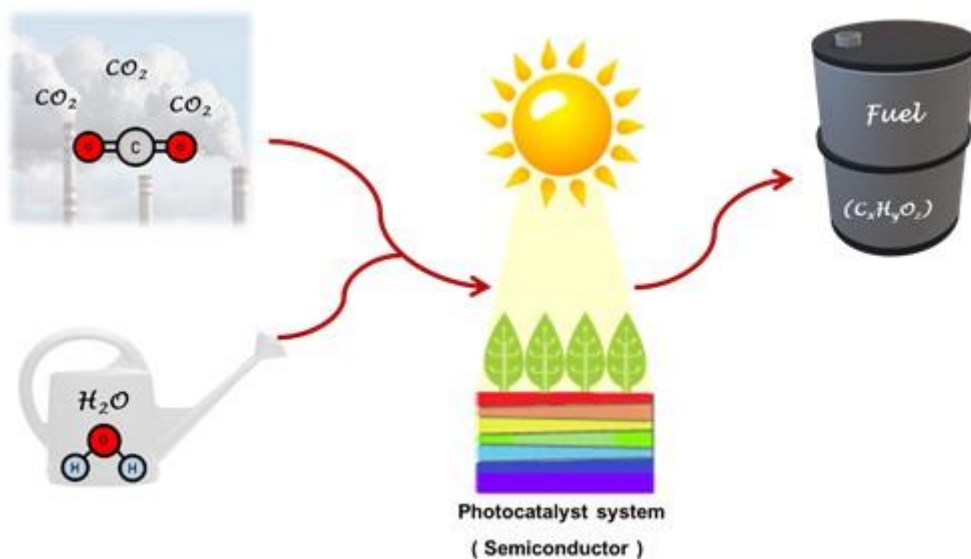
一、研究動機



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，如下頁圖二所示。



圖二、以太陽能作為能量來源進行光催化二氧化碳還原反應示意圖

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。

二、研究目的

- (一) 以水熱法合成 $C-SnS_2$
- (二) 合成 Ag_3PO_4 和 $Ag_3PO_4@C-SnS_2$
- (三) 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)

三、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、4.58 Torr)，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	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
半胱氨酸	L-Cysteine	Sigma-Aldrich
液態氮	Liquid Nitrogen	N/A

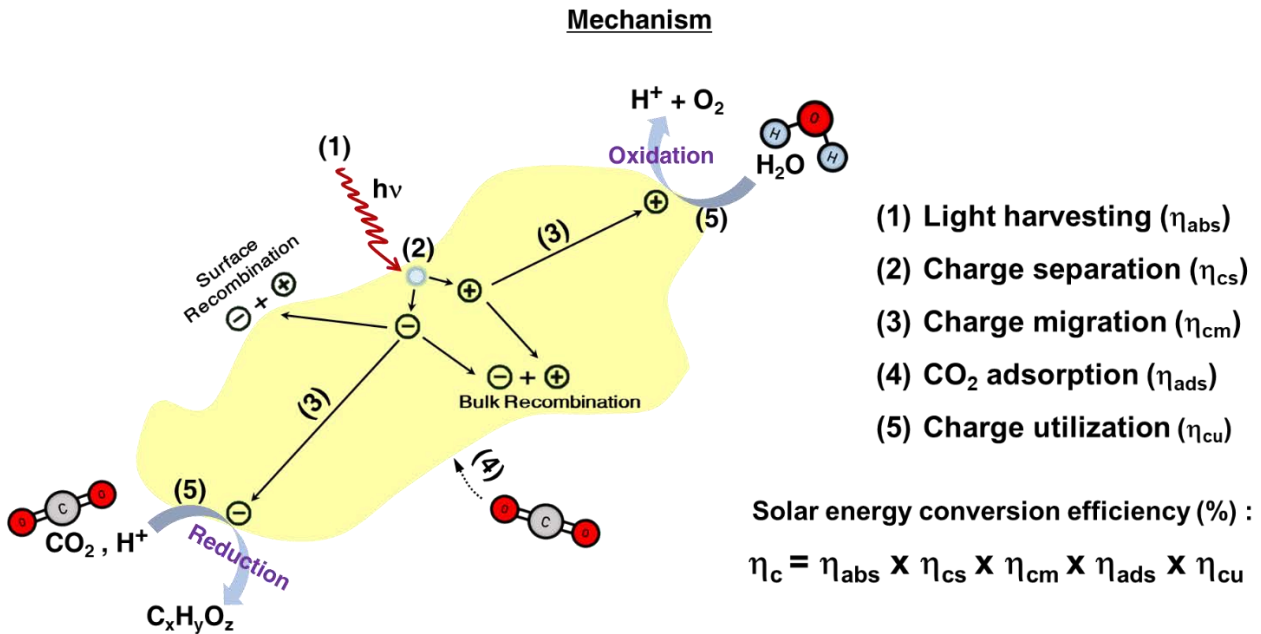
(三) 分析儀器

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

貳、研究方法及過程

一、研究原理

(一) 二氧化碳還原原理

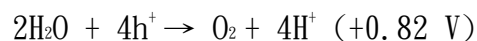


圖三、光催化半導體進行氧化還原反應示意圖

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。如圖三所示，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，部分電子電洞對複合，另一部分則經遷移後分別進行氧化與還原反應：由電洞負責進行氧化反應，將H₂O氧化成O₂和H⁺；而電子則進行還原反應，將吸附於材料表面之CO₂以及氧化反應所產生之H⁺還原成碳氫化合物(C_xH_yO_z)。

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)：



由圖三中 (1) 照光(Light harvesting)、(2) 電子電洞對分離(Charge separation)、(3) 電子遷移(Charge migration)、(4) 二氧化碳吸附(CO₂ adsorption)、(5) 電荷利用(Charge utilization) 各步驟之效率相乘，可得材料的太陽能轉換效率 η_c (%)：

$$\eta_c = \eta_{abs} \times \eta_{cs} \times \eta_{ads} \times \eta_{cu}$$

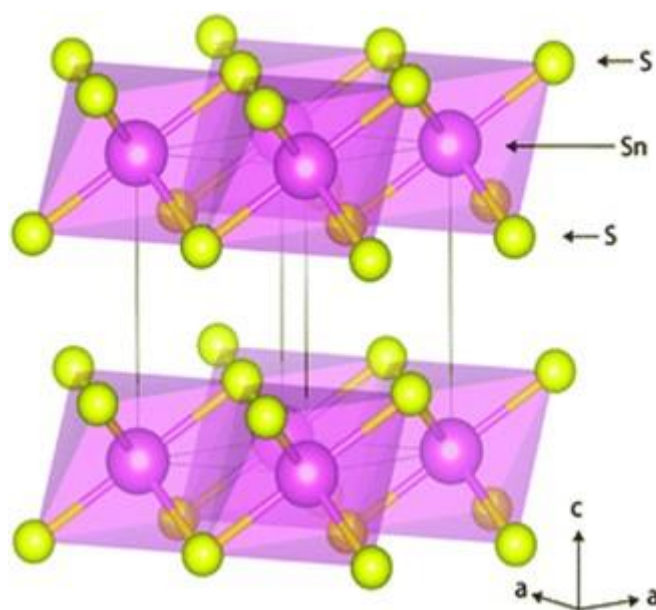
其中所需的光子能量取決於半導體的能隙大小，而價、導帶的電位則會對應到不同的氧化還原反應。導帶電位的量值需高於還原反應電位，反應才會進行；價帶電位的量值需高於氧化反應電位，反應才會進行。

(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)



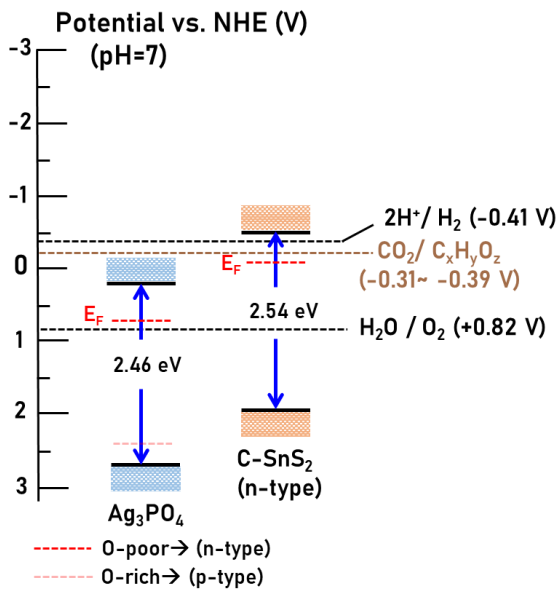
圖四、二硫化錫的結構圖

- (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]

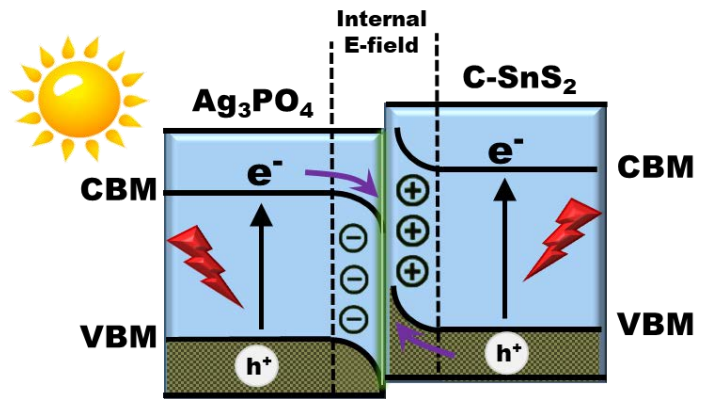
2. 磷酸銀(Ag_3PO_4)

- (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) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{C-SnS}_2$ 複合材料之Z-scheme



圖五、 Ag_3PO_4 和 C-SnS_2 的VB、CB位置



圖六、Z-scheme示意

圖

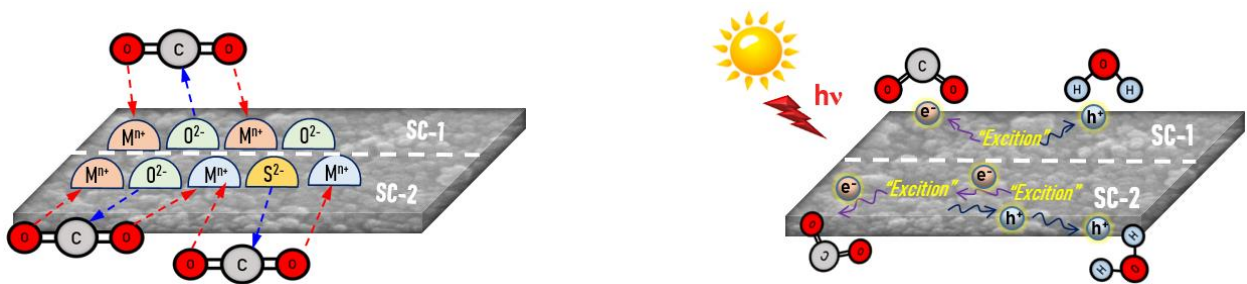
參考前人的研究後，我們決定選用上述兩種半導體，合成複合材料。期望能藉由兩者共同參與反應，提升二氧化碳反應效率。

我們由文獻上得知 Ag_3PO_4 和 C-SnS_2 的VB、CB位置(圖五)，並推測在異質結構的介面會形成Z-scheme^[4]。圖六為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-SnS₂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Ag₃PO₄的VB，以及更多的電子在C-SnS₂的CB，提升載子分離效率。

另外，圖五也顯示各反應所需的反應電位。對照能帶的電位位置，得知Ag₃PO₄的價帶可進行水的氧化反應，而C-SnS₂的導帶則是進行二氧化碳的還原反應。由Ag₃PO₄負責氧化、C-SnS₂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)



圖七、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。



圖八、C-SnS₂、Ag₃PO₄、Ag₃PO₄@C-SnS₂示意圖

二、研究流程

(一) 以水熱法(Hydrothermal method)合成C-SnS₂

- 和
1. 在60 ml 去離子水加入五水四氯化錫(SnCl₄ · 5H₂O) 350.6 mg, 0.001 mol
 - 半胱氨酸(L-Cysteine) 605.8 mg, 0.005 mol
 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9000 rpm, 10分鐘）。倒掉上層溶液後，加乙醇至40 ml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40 ml去離子水
2. 在上述溶劑中加入硝酸銀(AgNO₃) 610 mg和十二水合磷酸鈉(Na₃PO₄ · 12H₂O) 820.8/729.6/638.4/547.2/456/364.8/273.6/182.4/91.2 mg
- (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600 rpm）
4. 將溶液倒入離心管，並放入離心機中離心（轉速9000 rpm, 5分鐘）
5. 取出離心管，並將離心管的上層溶液倒掉後，加入5 ml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40 ml去離子水中加入5 ml乙醇
2. 在上述溶劑中加入硝酸銀(AgNO₃) 610 mg和C-SnS₂ 100 mg
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)456 mg，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9000 rpm, 5分鐘）
6. 將離心管的上層溶液倒掉

7. 加入40 ml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9000 rpm, 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5 ml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，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(6.5 eV~0.46 eV，波長190 nm ~ 2700 nm)，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)：

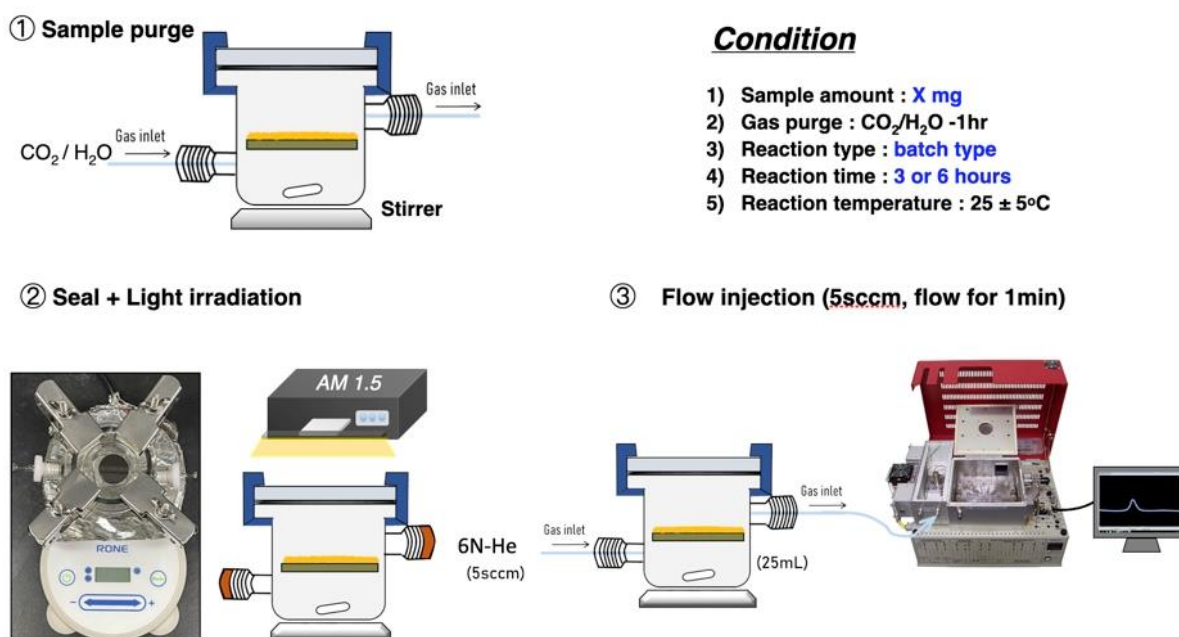
傅立葉轉換紅外線光譜儀是在得到分子的紅外線光譜後，經傅立葉轉換得到化合物的振動光譜，可應用於鑑定化合物的儀器。首先，使紅外線經過干涉裝置後再打在樣品上，分子中的鍵結發生振動或轉動時會同時吸收紅外光能量，其產生的光譜即為紅外線光譜。藉紅外線光譜的研究，可以了解分子的結構、振動鍵或轉動鍵的性質，同時也能鑑定某一化合物在樣品中的存在與含量。

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。

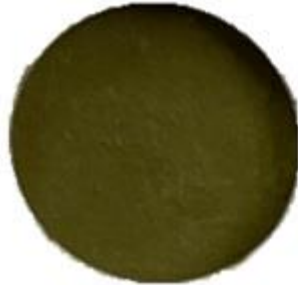


圖九、反應裝置示意圖

參、研究結果與討論

一、材料外觀

【研究結果】



圖十、C-SnS₂粉末



圖十一、Ag₃PO₄@C-SnS₂粉

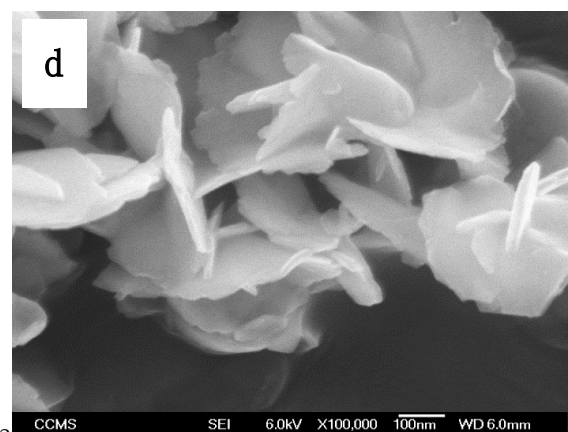
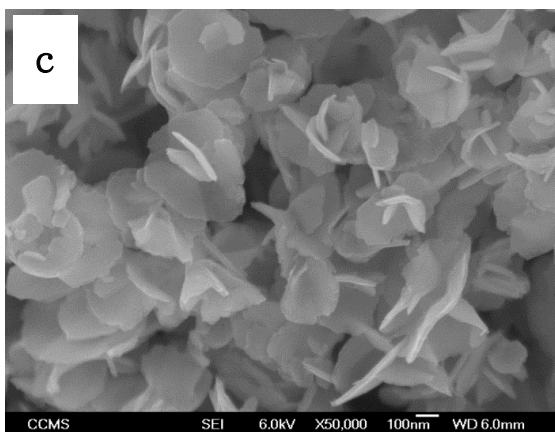
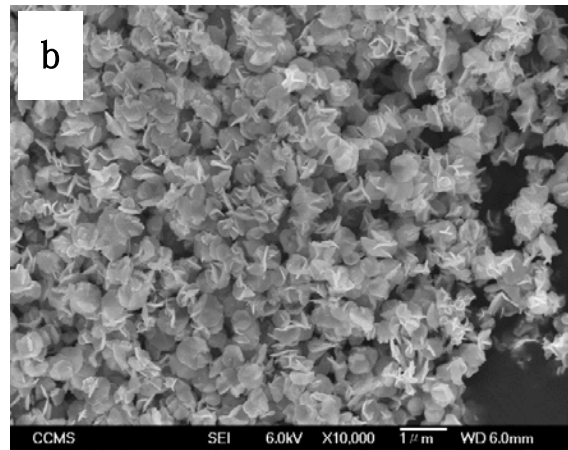
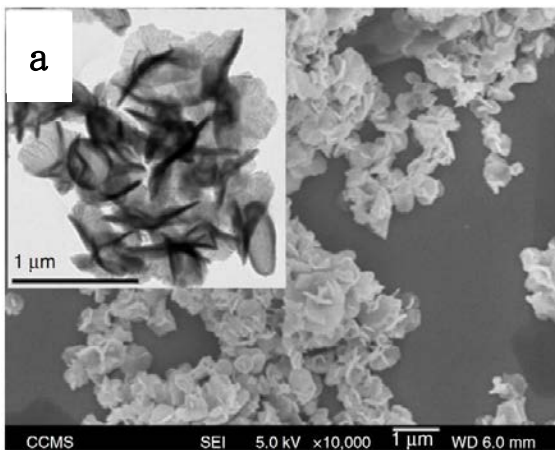
末

【研究討論】

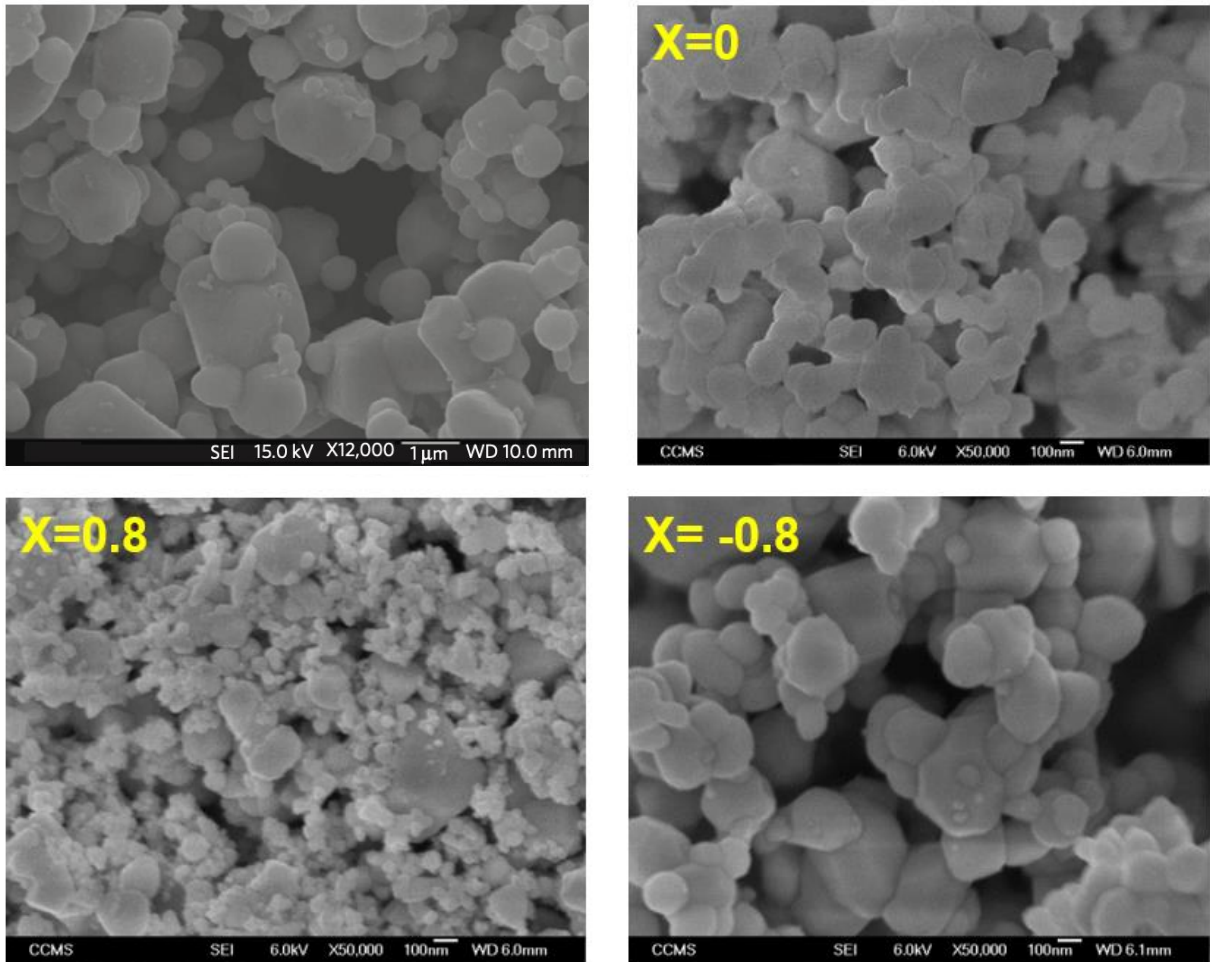
C-SnS₂的粉末呈土綠色，Ag₃PO₄@C-SnS₂則是接近黑色。

二、材料性質分析 - SEM

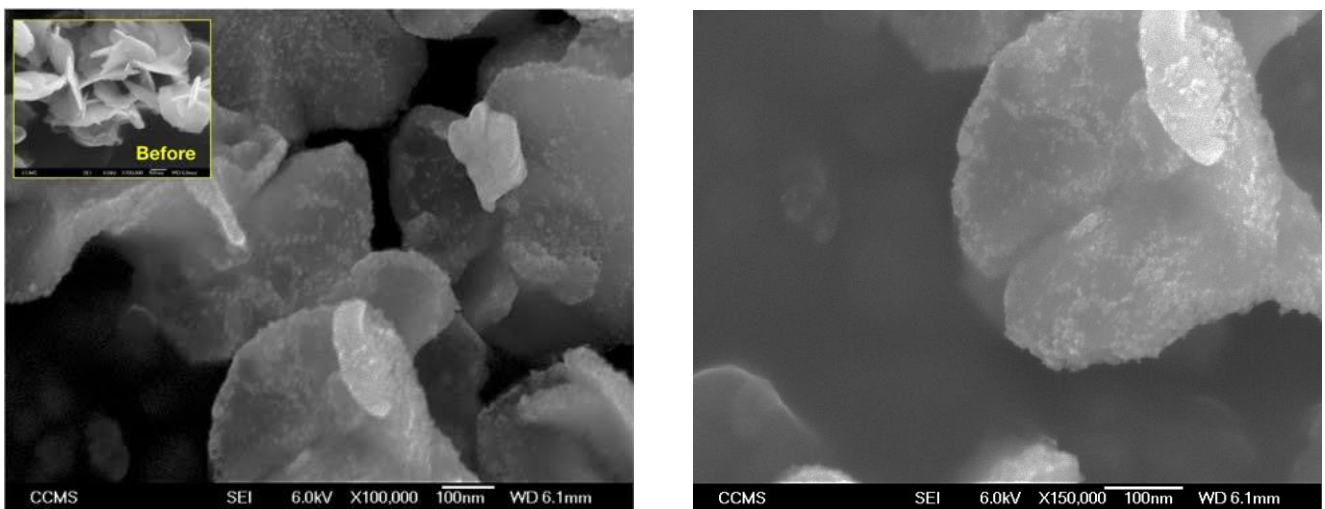
【研究結果】



圖十二、C-SnS₂粉末在SEM掃描下的結構



圖十三、Ag₃(PO₄)_{1-x}於SEM掃描下的結構



圖十四、Ag₃PO₄@C-SnS₂粉末於SEM掃描下的結構

圖十二中，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。

圖十三為Ag₃(PO₄)_{1-x}的影像，左上角為參考文獻中的影像，其餘三張是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。

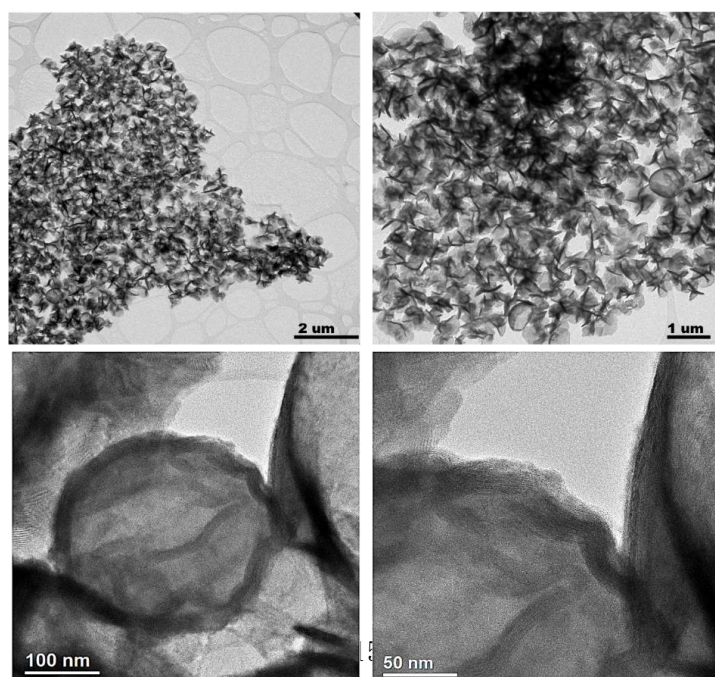
圖十四為複合材料Ag₃PO₄@C-SnS₂之影像，和圖十二中未經修飾的C-SnS₂相比，可發現C-SnS₂奈米花瓣上多出了許多均勻分布的Ag₃PO₄小顆粒，顯示Ag₃PO₄成功的修飾於C-SnS₂表面，粒徑也大幅縮小(約為5奈米)。

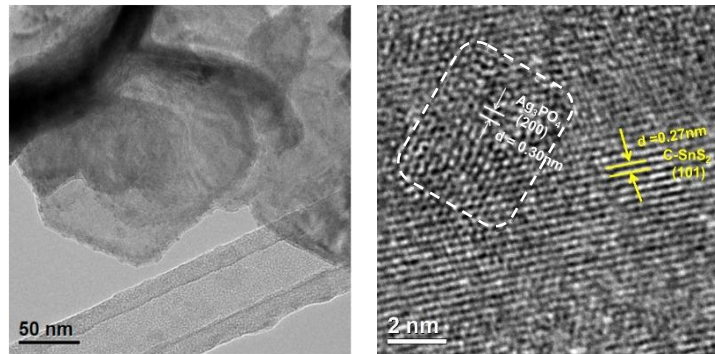
【研究討論】

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。

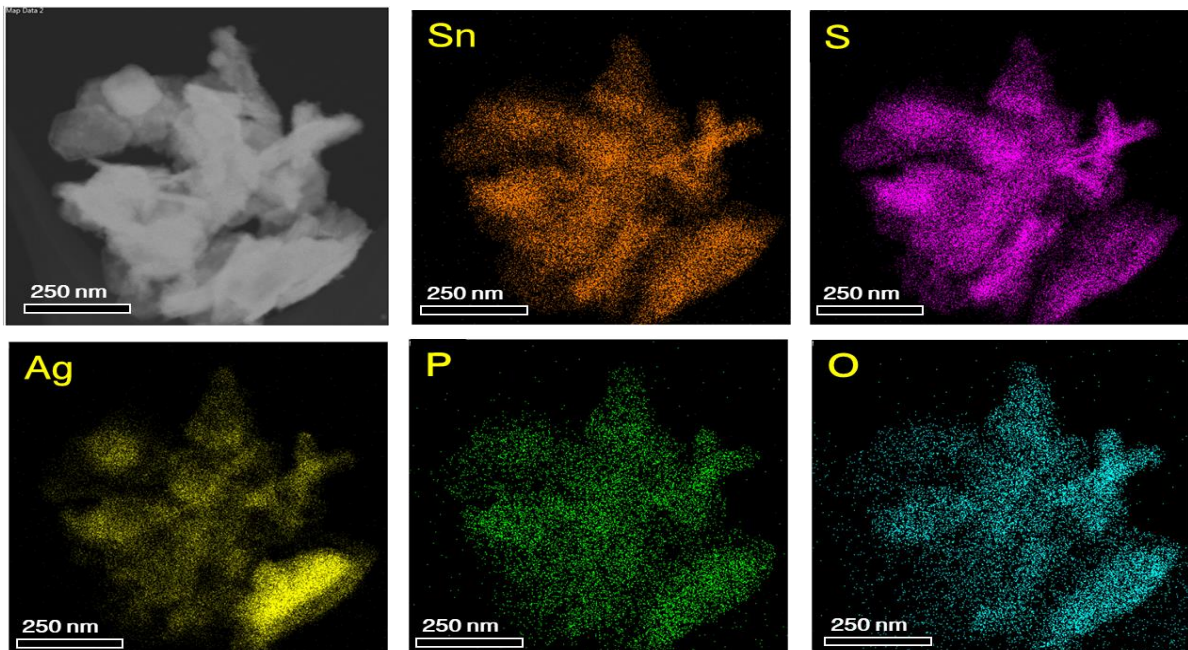
三、材料性質分析 - TEM

【研究結果】





圖十五、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 於TEM觀測下之微觀結構



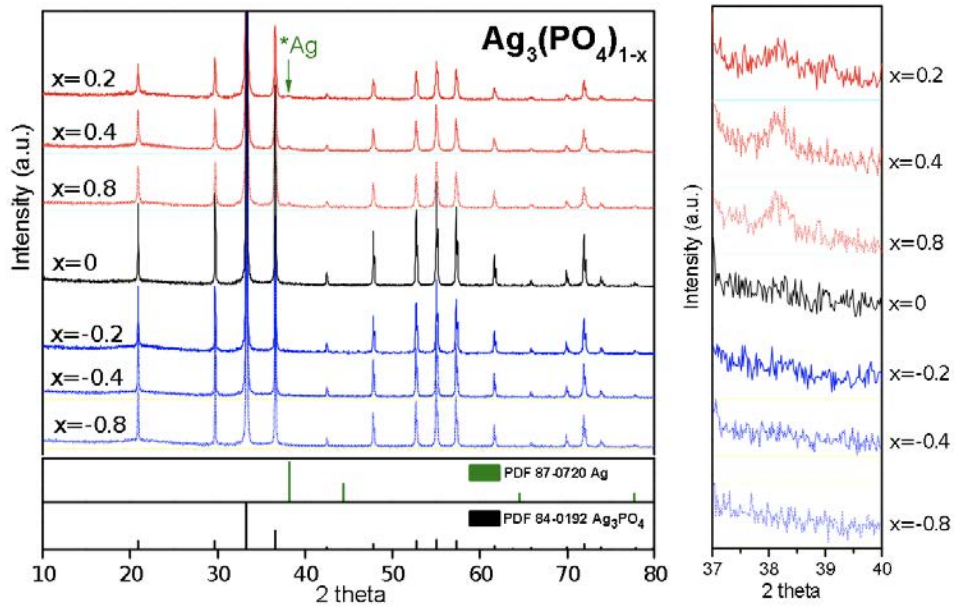
圖十六、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 於TEM觀測下，各元素之分布情形

TEM比SEM的解析度來得更高，所以由圖十五可以看見 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 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。

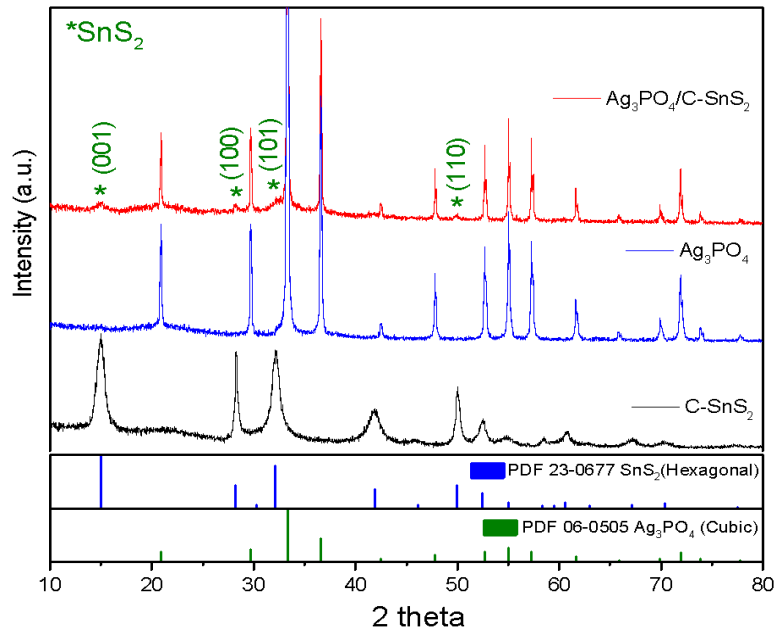
由圖十六可以看到 Sn、S、Ag、P、O 各個元素的分布情形，點越密集處（也就是亮度越高處）代表此元素在該處的濃度越高，而圖中顯示 Ag_3PO_4 中所含的各元素 Ag、P、O 皆均勻地修飾在 C-SnS_2 表面。

四、材料性質分析 - XRD

【研究結果】



圖十七、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}$ 在XRD分析下的訊號圖



圖十八、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{C-SnS}_2$ 、 Ag_3PO_4 、 C-SnS_2 在XRD分析下的訊號圖

圖十七是我們調整 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）

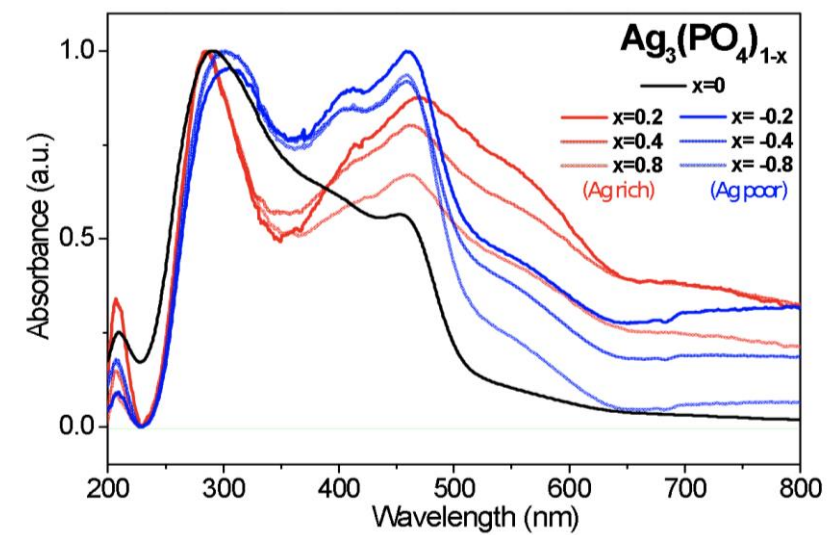
圖十八則是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 、 Ag_3PO_4 、 C-SnS_2 的分析圖。圖中可以看到，在紅線上，也就是樣品 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 的分析中，有偵測到微量 C-SnS_2 的訊號。

【研究討論】

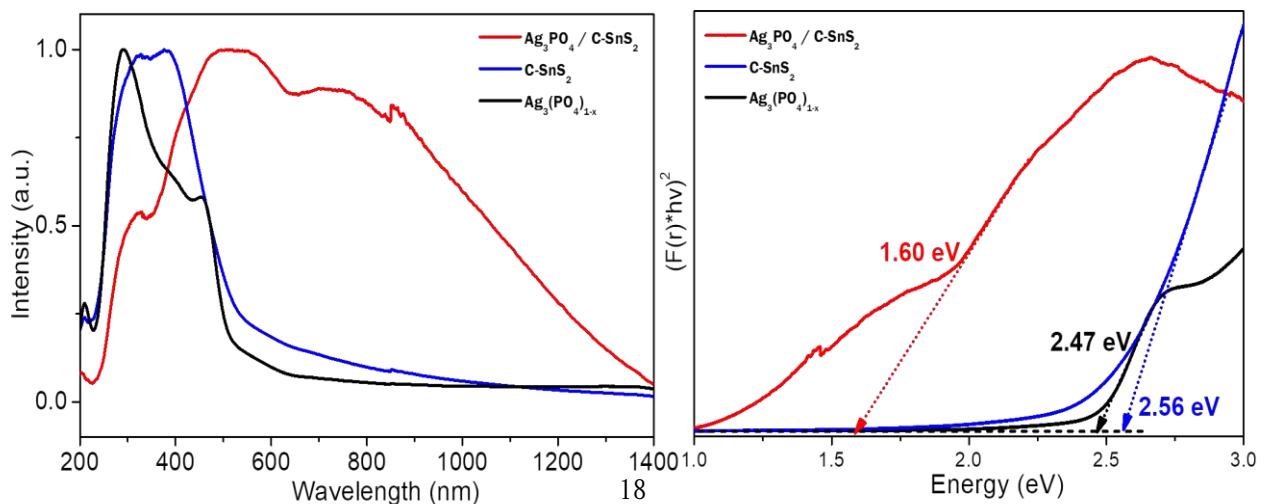
由圖十八可以看到， $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C-SnS}_2$ 中 C-SnS_2 的訊號並不明顯，可能是因為 Ag_3PO_4 的結晶性好，訊號太強。

五、材料性質分析 - UV-Vis

【研究結果】



圖十九、 $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}$ 在不同X值下的吸收光譜圖



圖二十、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C}-\text{SnS}_2$ 、 Ag_3PO_4 、 $\text{C}-\text{SnS}_2$ 的吸收光譜圖

圖十九是 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。

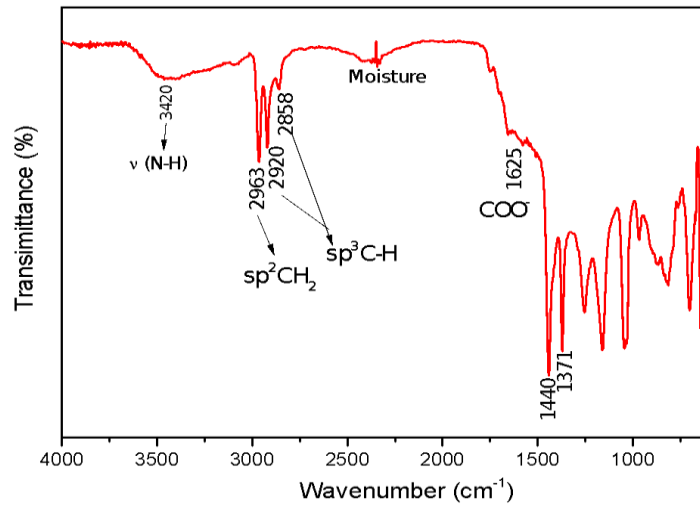
圖二十(左)是我們合成 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C}-\text{SnS}_2$ 時所使用到的材料的吸收光譜，其中可以發現，當 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C}-\text{SnS}_2$ 形成複合式半導體時，其吸光範圍會比 Ag_3PO_4 或是 $\text{C}-\text{SnS}_2$ 單獨存在時都來得大，且吸光範圍幾乎涵蓋了可見光波段，甚至延伸至近紅外光波段。而圖二十(右)是由圖二十(左)經過轉換後得到的材料能隙大小，可以發現 $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{C}-\text{SnS}_2$ 的能隙減少至 1.6 eV。

【研究討論】

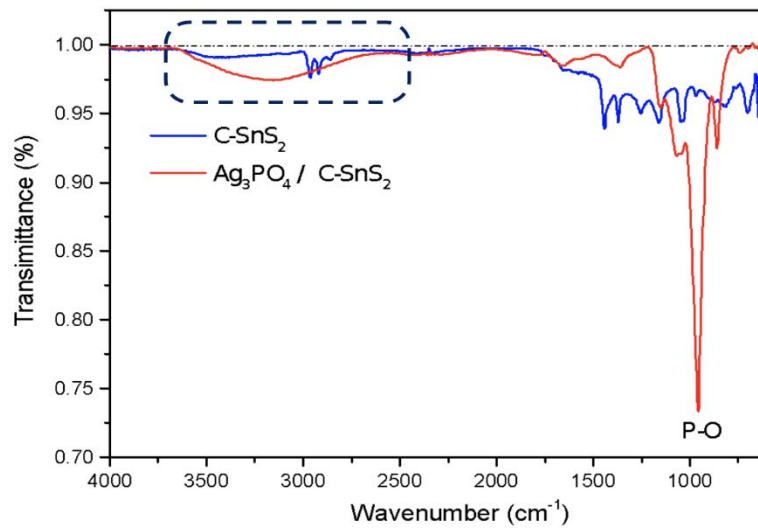
UV-Vis的分析中，圖二十複合材料的吸收度大幅上升，但非兩材料的線性疊加，而從右圖可以看出能隙也下降了許多，推測可能是因為氧缺陷或是反應過程中產生了 Ag_2S 。但由於XRD的分析中並沒有偵測到 Ag_2S 的訊號，所以推論是由氧缺陷所造成的。

六、材料性質分析 - FTIR

【研究結果】



圖二十一、C-SnS₂在FTIR分析下所含的官能基

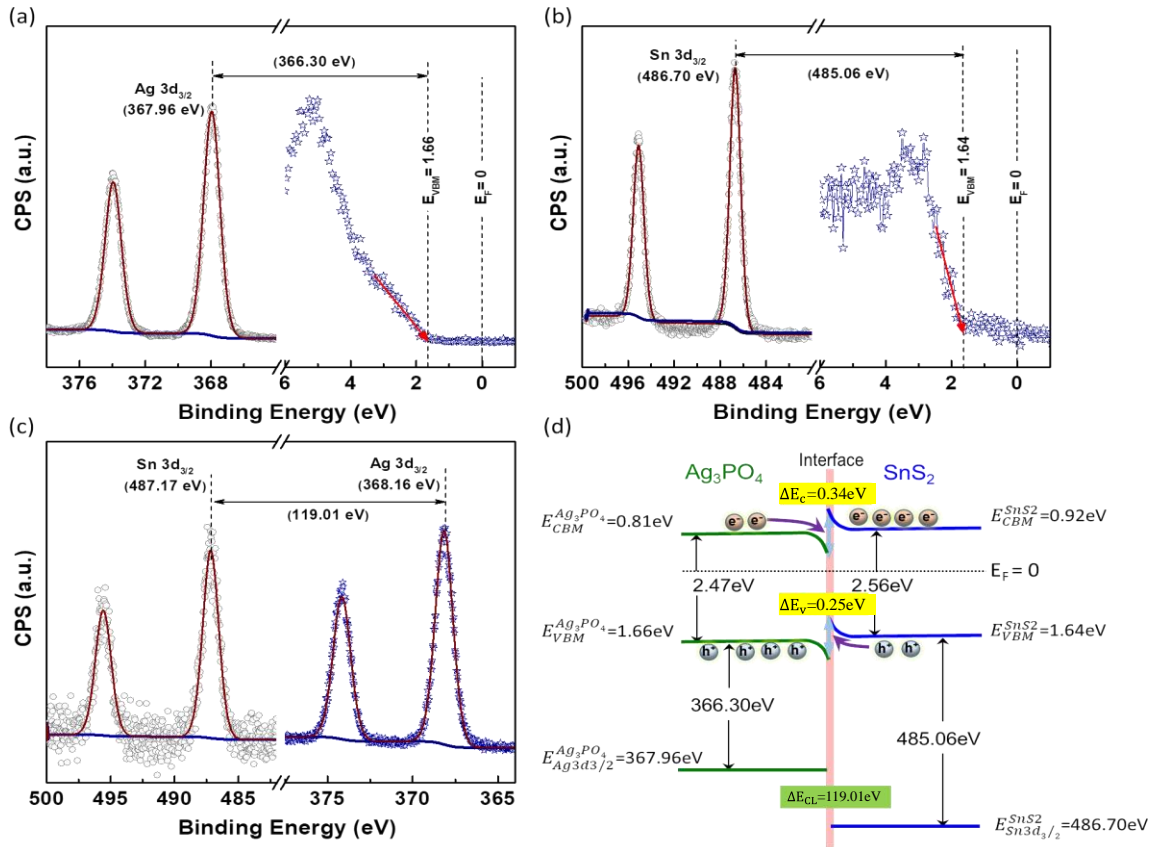


圖二十二、C-SnS₂與Ag₃PO₄@C-SnS₂在FTIR分析下所含的官能基

由圖二十一可以看出C-SnS₂表面所帶有的官能基，其中多為雜質。而由圖二十二可以看出，我們合成的Ag₃PO₄@C-SnS₂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。

七、材料性質分析 - XPS

【研究結果】



圖二十三、Ag₃PO₄@C-SnS₂奈米異質結構的XPS分析圖譜與能帶結構示意圖

圖二十三中，圖(a)-(c)為Ag₃PO₄@C-SnS₂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

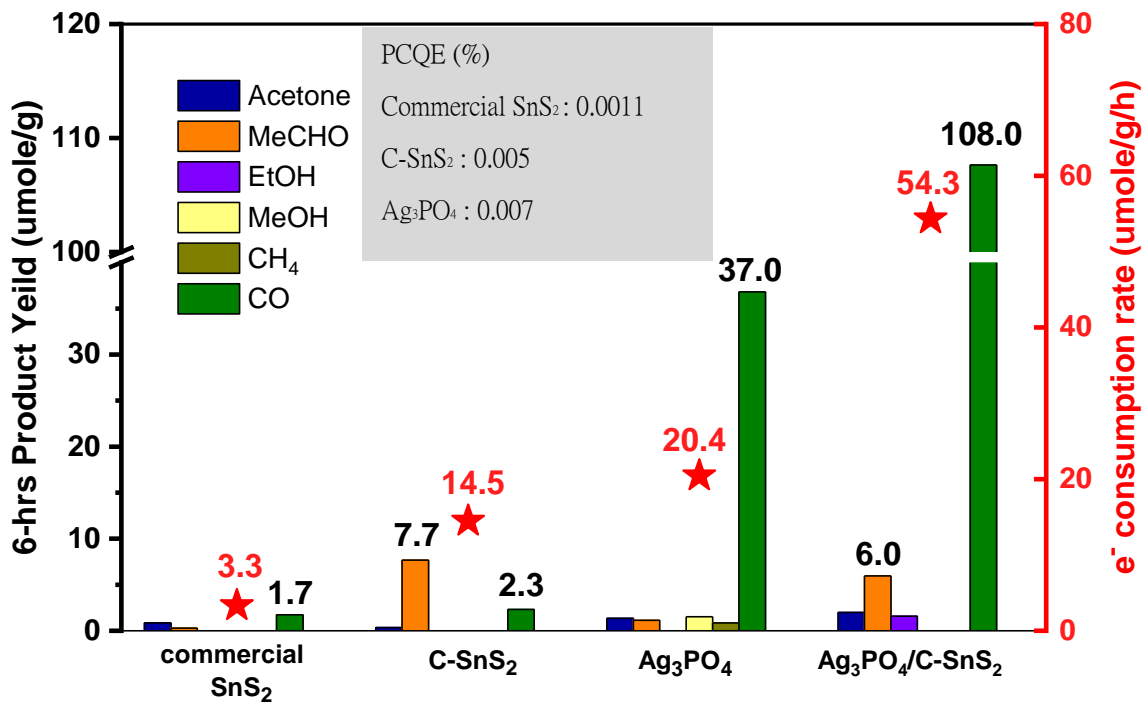
$$\Delta E_v > 1.66 - 1.64 = 0.02 (\text{eV})$$

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

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。

八、二氧化碳還原反應結果分析 - GC

【研究結果】



圖二十四、商業型SnS₂、C-SnS₂、Ag₃PO₄和Ag₃PO₄@C-SnS₂進行二氧化碳還原反應的產物

圖二十四中，列有各材料通入CO₂反應6小時後所累積的產物，包含丙酮、乙醛、乙醇、甲醇、甲烷和一氧化碳。其中Ag₃PO₄@C-SnS₂生成的一氧化碳的產量最高，達108 μmole/g。而圖中的星星則表示材料的電子消耗速率(electron consumption rate)，C-SnS₂為14.5(μmole/g/h)，Ag₃PO₄為20.4(μmole/g/h)，Ag₃PO₄@C-SnS₂則是54.3(μmole/g/h)。

最後，透過公式也可算出Ag₃PO₄@C-SnS₂的PCQE達0.0187%，為所有材料中最高者。

【研究討論】

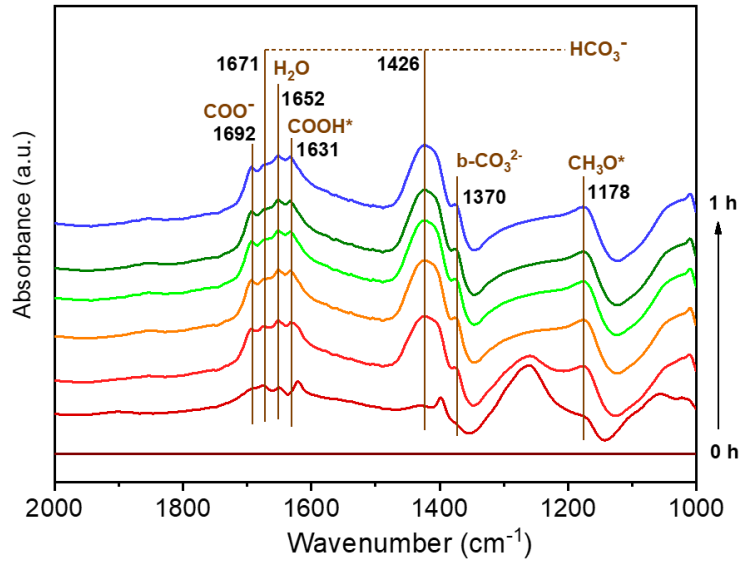
光化學量子效率(PCQE) = (電子數*產物莫耳數*亞佛加厥數) / (光子數*材料克數*面積*時間)

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。

九、二氧化碳還原反應過程分析 - In-situ FTIR

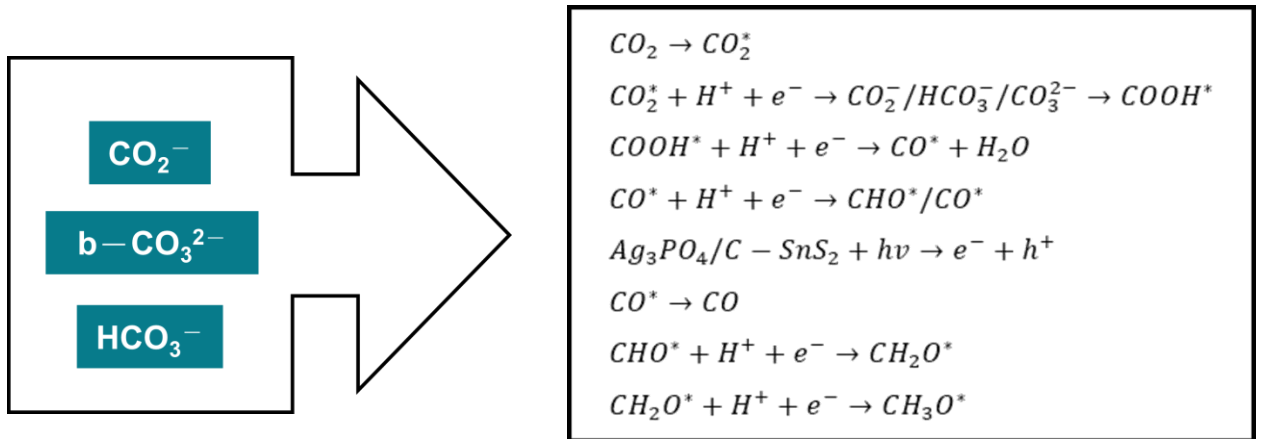
【研究結果】



圖二十五、Ag₃PO₄@C-SnS₂進行二氧化碳還原反應時的表面分析

由圖二十五可看出在反應過程中，Ag₃PO₄@C-SnS₂表面出現的各種化學物質。其中CO₂⁻、b-CO₃²⁻和HCO₃⁻皆為二氧化碳分子活化後所產生的產物。

【研究討論】



根據化學反應式推斷，Ag₃PO₄@C-SnS₂表面所生成的物質有助於進行後續的化學反應，產生如COOH*和CH₃O*等物質，可促進後續C₂-C₃產物的生成。

肆、結論與應用

一、研究結論

(一) 材料合成：

1. 用水熱法可以成功合成 C-SnS₂ 二維材料
2. Ag₃PO₄ 奈米顆粒可藉由化學沈澱法還原在 C-SnS₂ 表面，形成複合結構

(二) 材料性質分析：

1. SEM, TEM 呈現 Ag₃PO₄ 奈米顆粒 (size~5nm) 均勻的修飾於C-SnS₂表面上
2. XRD 顯示 Ag₃PO₄和C-SnS₂都是多晶結構
3. 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
4. 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Z-scheme的理論預測。

(三) 二氧化碳還原效率(PCQE)：

1. GC 顯示Ag₃PO₄@C-SnS₂ 樣品具有最高的電子消耗速率，而In-situ FTIR則提供了反應過程中材料表面的作用機制。綜合以上結果，可推斷效率提高的主因是Z-scheme的載子傳輸改善以及表面二氧化碳分子的活化。
2. Ag₃PO₄@C-SnS₂的效率最高，其PCQE約為 C-SnS₂ 的3.74倍。

二、研究應用

藉由光催化反應機制，本研究不外加額外的偏壓，使用半導體直接把光能轉化為化學能，利用磷酸銀和含碳二硫化錫複合物吸附二氧化碳分子，將其還原成不同種類的太陽能燃料。此外，磷酸銀具有可調適的能帶結構，在室溫下透過調整製程的濃度，找出最佳合成光觸媒複合材料的參數，可直接利用於光催化二氧化碳還原反應。未來我們希望能將材料應用於工廠，除了可以減低因燃燒石化材料產生過多的二氧化碳，並將這些二氧化碳重新利用並轉換成綠色能源，或是更具經濟價值的化學原料，以形成良好的碳循環圈。

伍、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, Amr 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】 100011

該研究以異質半導體光觸媒材料針對溫室氣體之二氧化碳進行還原以其衍生可利用資源，切合現今全球暖化議題。以下幾點建議提供參考：

1. 以 Z-scheme 的概念進行設計異質半導體材料接合之能階介面定義，研究成果以學理概念與實際材料合成與光化學還原測試，確實提升原有 C-SnS₂ 材料之二氧化碳還原效率，雖轉化效能仍舊偏低，但已可將二氧化碳轉化成有熱值之氣體燃料，建議可以嘗試計算其轉化之氣體燃料熱值，以其應用於轉化之燃料來源。
2. 唯結論中提到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，此部分建議需加以了解火力發電廠釋放出來之氣體種類、溫度、壓力等，再行下結論之未來應用。