

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 環境學科

第三名

052612

二維材料/有機半導體複合材料高靈敏有毒氣體
偵測

學校名稱：臺中市私立明道高級中學

作者： 高二 陳伊柔 高二 鄭舒聿	指導老師： 施峰熙
---------------------------------	------------------

關鍵詞：二氧化氮、二硫化鉬(MoS₂)、聚吡咯(PPy)

摘要

空氣，含有許多有害物質，像是懸浮微粒、二氧化碳、含氮化物等，當我們深入探討空氣污染的相關資訊，就了解到二氧化氮正是空氣污染中最危險的氣體，更是造成許多疾病的原因之一。因此，我們決定製作以偵測二氧化氮為主的感測器。經由文獻探討，使用 MoS_2/PPy 複合材料製作空氣感測器，先以水熱法製作二硫化鉬，再以化學沈澱法將 PPy 結合成感測器。在 SEM 及 XPS 材料特性分析中證實 MoS_2/PPy 異質結構有效合成，然後利用此感測器對二氧化氮吸附與脫附的時間及感測器響應值，了解其效能；最後，探討二氧化氮吸附機制，了解感測器偵測原理。我們希望藉由此研究，提高感測器靈敏度，進而加以改善，越靈敏的感測器則越能及時探測有毒氣體，將有效爭取時間做好危機處理。

壹、前言

一、動機

前陣子出現的人工智慧 ChatGPT 以對話的方式提供人們所需的資訊，為我們的生活帶來新的變化。在人工智慧崛起的時代，AI 機器人作為國家重點研究發展項目，是一種模仿人體五官的仿生技術，以此達到和人一樣的視覺、聽覺、嗅覺、味覺和觸覺…。目前可以透過觸控板、光感測器、聲音感測器模仿人的觸覺、視覺和聽覺，但像味覺和嗅覺這類對於化學藥品更為敏感的部位尚未開發成熟。其中，鼻子作為嗅覺器官，卻無法透過機器人的協助確保我們呼吸的空氣品質，導致空氣污染不斷傷害我們健康。利用偵測氣體的元件可以作為未來「電子鼻(Electronic nose)」技術的發展，當此元件用於機器人的有害環境偵測，可以避免人們在危險環境下工作(農業科技決策資訊平台，2021)¹。

目前校園空氣品質相關業務，是由指派專責人員於每日上午 8 時及下午 1 時至「空氣品質監測網」查詢「空氣品質指標 (AQI)」²，並依指標懸掛相對應空氣品質旗幟。而根據國家衛生研究院環境醫學所調查，指出空氣中的 NO_2 (二氧化氮)才是帶來更多疾病的主因(盧映慈，2019)³、(騰龍，2015)⁴。所以，透過這次的科展，我們想要研究一款二硫化鉬搭配聚吡

略的複合材料作為感測器，體積小、輕量化，可以即時、準確的量測二氧化氮，甚至可以在測量的同時通過物質轉換還原降解、減緩毒性。以此確保人們生存環境的空氣品質，減少空氣汙染的危害，危害氣體偵測是乃消極目的，但如果可以利用偵測器體將有毒氣體吸附、還原、降解或轉換為有用物質，就是解決環境中有害物質的方法的積極方式。

二、簡介

(一) 研究背景-空汙的嚴重性與危害

2020年4月4日，聯合國曾經調查117個國家、6000多個城市空汙狀況，分析報告顯示，世界上99%的人口呼吸道的空氣是不符合世界衛生組織的標準。美國健康效應研究所也有評估，空汙的危害超越癌症，使全球人民縮短1.8年的平均壽命；同時也指出如果空汙問題持續延燒，將會威脅到剛出生嬰兒，減少三年以上的平均壽命(遠見編輯部，2020)⁵。而空汙對於我們日常的影響會引起許多呼吸道症狀，台灣常見的相關症狀例如氣喘、鼻炎、異位性皮膚炎等等。除此之外，研究顯示三分之一的台灣人口受過敏所苦，發生年齡更從原先的二到三歲提早下降到一歲(今周刊，2021)⁶。上述可知，空氣汙染對於我們的危險性，顯見改善刻不容緩。

(二) 關於二氧化氮(NO₂)

二氧化氮呈現紅棕色，主要是由氮氧化物氧化，再透過使分子吸收可見光或紫外線使其電子躍遷的光化學反應產生。生活中，工廠的燃燒物、汽機車的廢氣等等都會產生二氧化氮(盧映慈，2019)³。它本身就對人體有害，只要稍微接觸到，就有咳嗽、呼吸急促，或是噁心想吐、眼睛痠痛，還會危害身體，造成抵抗力下降，嚴重時更會引發黃斑部病變、糖尿病、氣喘、胎兒心臟病(盧映慈，2019)⁷。通常二氧化氮對人體造成危害的最小濃度單位為ppm(如下表一)，但我們的感測器可以感測到濃度單位ppd，更高靈敏，有效預防受到二氧化氮傷害(安全資料表，2019)⁸。

表一、二氧化氮人體危害表

濃度(ppm)	人體危害
0.2~1	有味道
5~10	刺激鼻腔咽喉
15~25	咳嗽、呼吸困難、頭痛、噁心
25~100	產生嚴重症狀(肺炎、支氣管炎)
150	致命肺水腫

(三) 聚吡咯(Pyrrol, PPy)

化學式為 C_4H_4NH ，是一種有機導電聚合物，低成本、在空氣中狀態穩定、在室溫下擁有良好導電性，經常用在電子器件以及化學傳感器，也是本實驗以它作為材料之一的原因(維基百科，2022)⁹。

(四) 關於二硫化鉬(MoS_2)

二硫化鉬是過度金屬二硫族化物 Transition-metal dichalcogenide (TMD)，一種二維材料，因為其晶體結構類似石墨烯，僅有單層原子厚度，且擁有接觸面積大、電阻低、極佳的電流開關比等優點，近年來開始被考慮應用於感測器、整流器、能源元件等方面(維基百科，2022)¹⁰。

(五) 目前現有的氣體感測方式

使用金屬氧化物半導體氣體感測器、光學式氣體感測器及電化學氣體感測器。以半導體式感測器為例，此感測器主要是藉由氣體的吸附而改變導電率，透過不同的導電率，進而得知被測氣體的成分和濃度。接著再觀察電阻的數值變化，檢測特定氣體(蕭文澤，2020)¹¹。

三、研究目的

- (一) 以水熱法合成二硫化鉬，再以化學沈澱法將 PPy 與之結合，製作二硫化鉬/聚吡咯高靈敏感測器。
- (二) 探討二硫化鉬-聚吡咯複合材料製成的空氣感測器偵測二氧化氮的濃度範圍。
- (三) 測量二硫化鉬-聚吡咯複合材料空氣感測器吸附和脫附二氧化氮的時間，探討偵測氣體的效率。
- (四) 模擬瞭解二硫化鉬-聚吡咯空氣感測器反應機制，並嘗試找出提高靈敏度方式。

貳、研究設備及器材

一、實驗儀器

名稱	用途
超聲波震盪機	混合攪拌溶液
加熱板	加熱溶液
鐵氟龍高壓釜	水熱法合成 MoS ₂ 使用
離心機	分離混合物質
指叉型機板	MoS ₂ /PPy 氣體感測器基板
電錶(Keithley 2400)	測量氣體感測器電阻變化
氣體分析儀 (2B Technologies Model 714)	控制目標氣體濃度
一氧化二氮氣瓶	目標氣體原料
氣體感測盒	測量氣體感測器密閉腔體
電腦	紀錄蒐集實驗數據

二、實驗器材及藥品

器 材	
燒杯	離心管
滴管	
藥 品	
鉬酸鈉(Na ₂ MoO ₄)	去離子水
硫化鈉(Na ₂ S)	二苄基二硫化物(C ₁₄ H ₁₄ S)
乙醇(C ₂ H ₅ OH)(99.8%)	吡咯(C ₄ H ₄ NH)
硫酸銨(NH ₄) ₂ SO ₄	丙酮(CH ₃ COCH ₃)
一氧化二氮(Dinitrogen oxide)	

參、研究過程或方法

一、文獻探討：

藉由文獻探討發現半導體氣體感測器具有高靈敏度、反應時間短及成本低廉等優點，一直是有毒空氣感測器研究重點，在過去的十年中，對石墨烯作為氣體感測器進行了廣泛的研究，雖然石墨烯具有二維層狀材料反應靈敏優點，但零帶隙限制了其發展與適用性。同樣是二維層狀材料二硫化鉬 MoS_2 具有半導體性質、帶隙和層狀結構而具有獨特的性能和應用 (A.A. Ramanathan,2018)¹²，所以，將 MoS_2 半導體材料選定為我們氣體感測器研究方向。

二維層狀材料 MoS_2 ，具有大表面積比、載流載子遷移率高、表面活性強、吸附係數高等特點，在室溫氣體感測器的發展中備受關注，但是，原始的 MoS_2 氣體傳感器仍然存在傳感響應低、恢復過程緩慢及恢復不完全等缺點，並不利於氣體感測器的設計，為了改善以上缺點，科學家提出不同策略，如設計不同樣態(Morphology design)、提升空乏層(Vacancy promotion)、貴金屬修飾(Noble metal decoration)、摻雜不同元素(Element doping)、光激發(Light assistance)及複合材料的結構(Construction of composites) 等。由實驗成果證明， MoS_2 複合材料的結構是目前改善 MoS_2 氣體感測器最有效的方法之一，複合結構是由異質材料組成，目前有金屬氧化物半導體、過渡金屬硫化物或過度金屬碳化物及其它功能材料等組成；我們選擇金屬氧化物半導體類的聚吡咯(PPy)組成我們氣體感測器複合材料，因為 MoS_2 /PPy 異質結構可以改變兩種材料接觸面的電子轉移，改變異質結構勢壘，增加氣體的響應值。

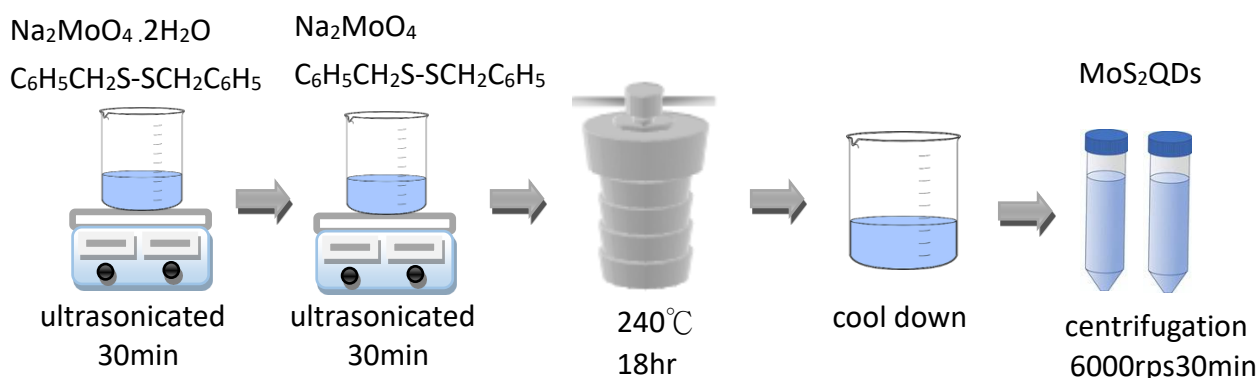
在文獻研究中， MoS_2 氣體感測器在室溫下對 NO_2 及 NH_3 反應較靈敏，我們選擇對人體傷害較大的 NO_2 為偵測目標氣體(Xu Tian,et al.,2022)¹³，期望可以偵測到 ppm 等級以下濃度，達到比一般市售感測器更靈敏的目標，未來再擴展至其它有毒氣體。

二、材料製備：

首先，我們會以水熱法製作二硫化鉬，並以化學沈澱法將 PPy 與之結合，以製成 MoS₂/PPy 複合材料。接著，我們會將 MoS₂/PPy 分散液滴在指叉型基版上，製成感測器。最後，將感測器放置於測量基座上，將數據記錄下來。

(一) 二硫化鉬(MoS₂)製備

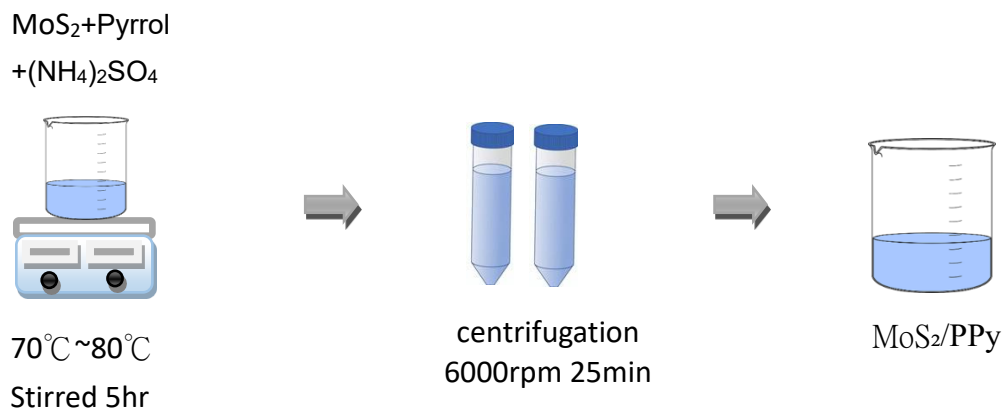
以水熱法製備二硫化鉬，流程如圖一所示，首先量取 0.4g 的 Na₂MoO₄並加入 30ml 的去離子水，量取 0.38g 的二苄基二硫化物混合 30ml 的 99.8%乙醇，利用超聲波震盪 30 分鐘。接著將二苄基二硫化物溶液和 Na₂MoO₄(aq)超聲波震盪 30 分鐘，倒入 100ml 的鐵氟龍高壓釜中，以 240 度加熱 18 小時，然後冷卻至室溫，經過洗滌後即可得到 MoS₂混合物。最後，將 MoS₂混合物利用離心機分離，得到上面清澈液體為 MoS₂QDs 懸浮液。



圖一、二硫化鉬水熱法

(二) 二硫化鉬/聚吡咯(MoS₂/PPy)合成

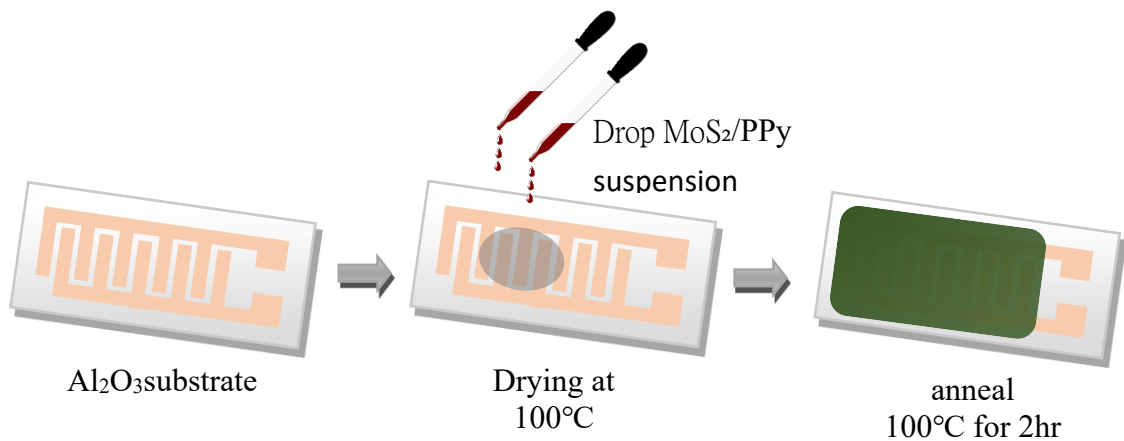
以共沉澱法合成二硫化鉬和聚吡咯，首先以酒精為溶劑，以莫爾濃度 1：1：1 的比例加入吡咯、硫酸銨及二硫化鉬三種化學物質，接著將混合液放置在加熱板上，以 70 到 80 度的溫度，利用磁石攪拌器攪拌五小時，接著以 6000rpm 離心機分離溶液 25 分鐘，利用離心機把作為氧化劑的硫酸銨分離，取得更純的 MoS₂/PPy 分離液，如圖二所示。



圖二、二硫化鉬/聚吡咯合成圖

(三) 氣體感測器製造

在製作指叉型電極 Al₂O₃ 基板的流程中，首先用乙醇和丙酮清洗具有指叉型電極的 Al₂O₃ 基板。接著將分散液 MoS₂/PPy 滴在基板上，在攝氏 100 度下乾燥，重複以上步驟直到 MoS₂/PPy 覆蓋整個電極，如圖三所示。最後在室溫冷卻後接上電極接腳，作為氣體感測器。



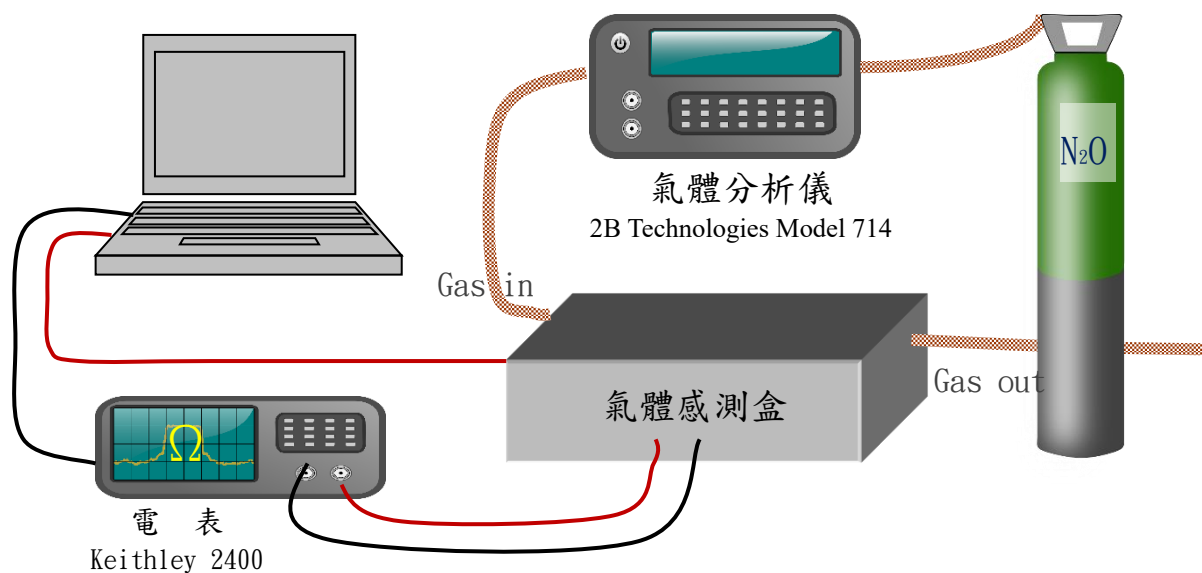
圖三、氣體感測器製造流程

(四) 氣體量測流程

將製作完成的氣體感測器(指叉型電極)放置在氣體量測盒裡，固定於量測基座上，使用焊錫將基板接腳與電錶接線連接；電錶連接電腦，利用 labview 可以即時觀測訊號及紀錄量測數據。氣體量測盒內同時架設溼度探測器，溼度探測器可同步監控氣體量測盒裡濕度狀態。

量測前先完成準備動作，連接一氧化二氮(N_2O)鋼瓶，將氣體分析儀打開，經由氣體分析儀轉換為 NO_2 ，將校正後設定測量濃度，利用氣體分析儀控制進入量測盒 NO_2 氣體。開始測量前，先利用氣體分析儀打入空氣，量測盒中的空氣當作載流氣體，當電阻值及濕度穩定後，按下氣體分析儀，通入 NO_2 氣體，開始量測並記錄數據。

通入 NO_2 氣體 1000 秒後，按下氣體分析儀控制鈕，關閉 NO_2 氣閥。接著讓載流氣體通入量測盒 1000 秒，讓 NO_2 氣體排出量測盒；重複以上步驟三次，量測三個循環，確認量測過程穩定性，實驗架構如圖四所示。



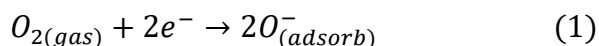
圖四、氣體量測系統裝置

三、氣體感測原理：

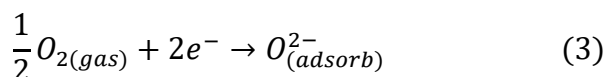
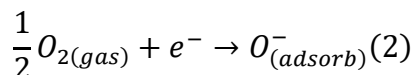
常見的氣體感測器分為光學式、電化學式及半導體式，光學式感測器具有響應速度快與使用壽命較長特性，但是，體積龐大且價格不斐，量測需再在具溫控之室內空間，不適合戶外環境監測；電化學式感測器擁有高精度特性，但在高濕度環境下無法正常工作，且有使用期限過短因素，同樣也不適合在戶外環境監測；因此小型半導體式氣體感測器製程成本低廉，具高精密度特性是戶外空氣品質監測最佳選擇。

半導體式氣體感測器又稱為化學電阻式(chemiresistive)氣體感測器，工作原理是偵測氣體分子吸附於金屬氧化物表面時，導電性(電阻值)將產生變化，電阻值變化率與氣體濃度有線性關係，因此可由電阻變化率得知氣體濃度(蕭文澤，2020)¹¹。

氣體分子吸附引起的感測器電學性質的變化主要與氧氣的化學吸附有關，氧氣分子通過從半導體傳導帶吸引電子吸附在氧化物材料表面，如(1)式所示。



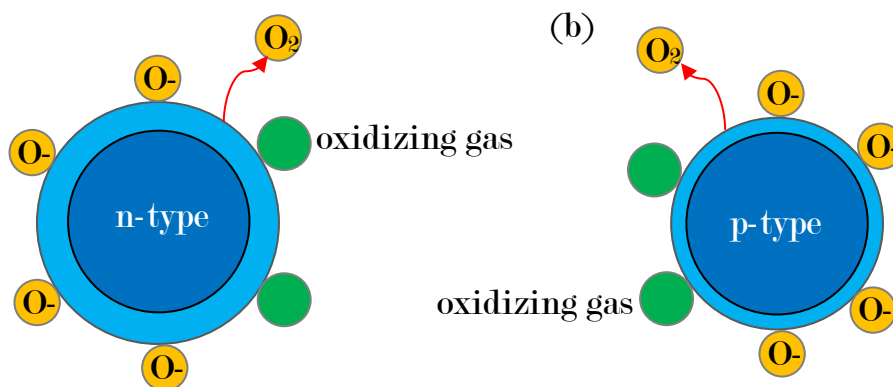
在室溫環境下，氧氣分子由傳導帶捕獲電子，形成單氧離子(O⁻)或雙氧離子(O₂⁻)，如 2-2 式及 2-3 式所示。



半導體氧化物材料因電荷載子不同，可分成 n 型(電子載子)和 p 型(電洞載子)半導體材料。目標氣體依氧化還原能力分為還原性氣體及氧化性氣體，若為還原性氣體，如一氧化碳(CO)、一氧化氮(NO)及二氧化硫(SO₂)氣體，會與氧離子(O⁻及 O²⁻)產生還原反應，提供氧化物電子。反之，若目標氣體為氧化性氣體，如二氧化氮(NO₂)、二氧化碳(CO₂)及臭氧(O₃)，會帶走氧化物表面電子(Yeonhoo Kim,2018)¹⁴。

氣體感測器採用 n 型半導體材料時，n 型半導體中多數載流子是電子，所以 n 型半導體傳導帶中的電子被吸附的氧分子捕獲，氧氣會以陰離子(O⁻及 O²⁻)的離子吸附型態在氧化物表面，在氧化物表面形成空乏層(depletion layer)，當感測器與氧化性目標氣體作用，目標氣體

吸附在半導體表面時，會吸收表面自由電子，當自由電子數下降，造成空乏層增大，n 型半導體導電能力下降，電阻值增加，如圖五(a)所示。



圖五、n/p 型半導體對氧化氣體作用機制圖

若氣體感測器採用 p 型半導體材料時，感測機制將與 n 型半導體相反，p 型半導體中多數載流子是電洞，當感測器與氧化性目標氣體作用，目標氣體吸附在半導體表面時，會吸收表面自由電子，造成電洞數目增加，空乏層會縮小，p 型半導體導電能力上升，電阻值減小，如圖五(b)所示。將不同半導體材料與目標氣體作用機制整理如表二。

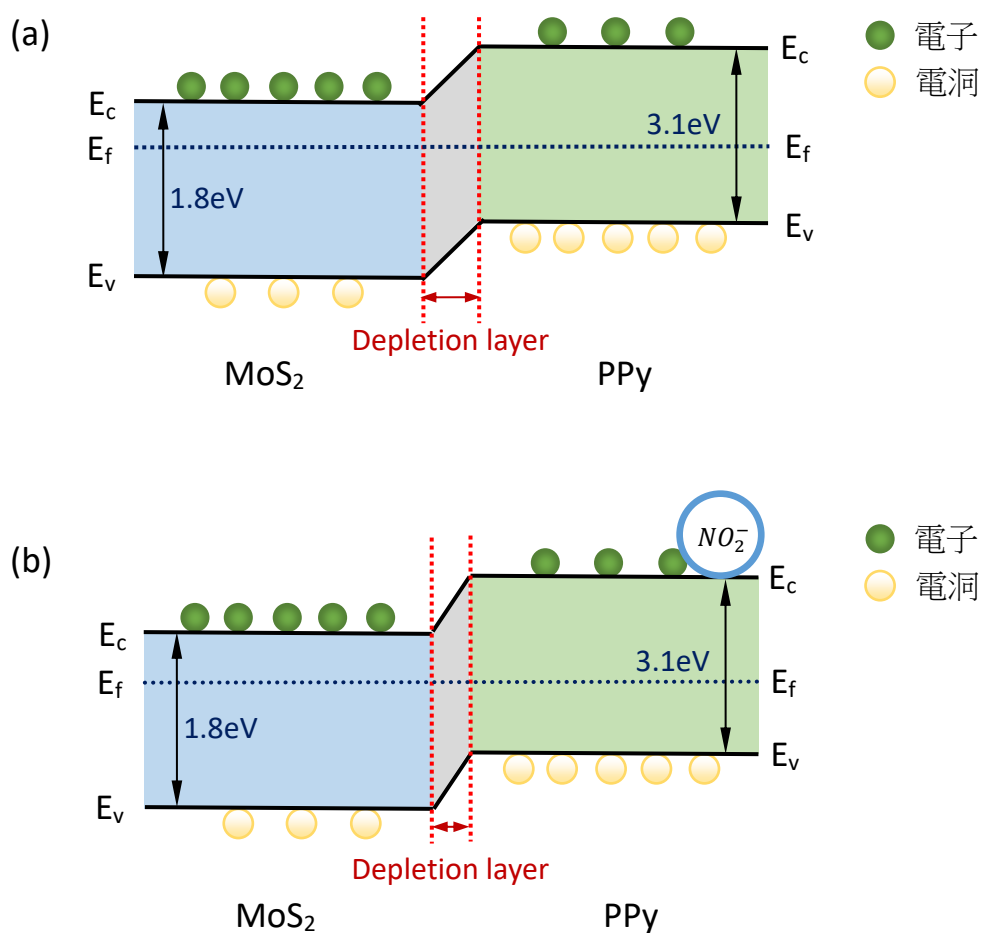
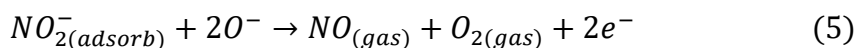
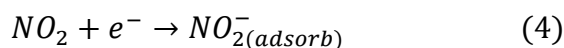
表二、n/p 型半導體對氧化/還原氣體作用機制表

	主要載子	氧化性氣體	還原性氣體
n-type	電子	電阻上升	電阻下降
p-type	電洞	電阻下降	電阻上升

我們的實驗採用 MoS₂/PPy 複合材料，MoS₂ 粒子利用 PPy 連接，兩個異質材料結合可以提高載子遷移率，半導體材料的導電性受載子的種類、密度及遷移率影響，在相同的載子濃度下，載子遷移率越高，越容易受電場驅使而移動，材料的電導率也會升高，材料電阻值會因此下降(略識之無，2018)¹⁵。

MoS₂/PPy 複合材料感應器，MoS₂ 為 n 型半導體，PPy 為 p 型半導體，當偵測的目標氣體為氧化性氣體(如 NO₂)，量測電阻值下降，從實驗結果可以發現 MoS₂/PPy 感應器表現出 p 型半導體特性，因此推論氧化性氣體(如 NO₂)吸附在 PPy 上。

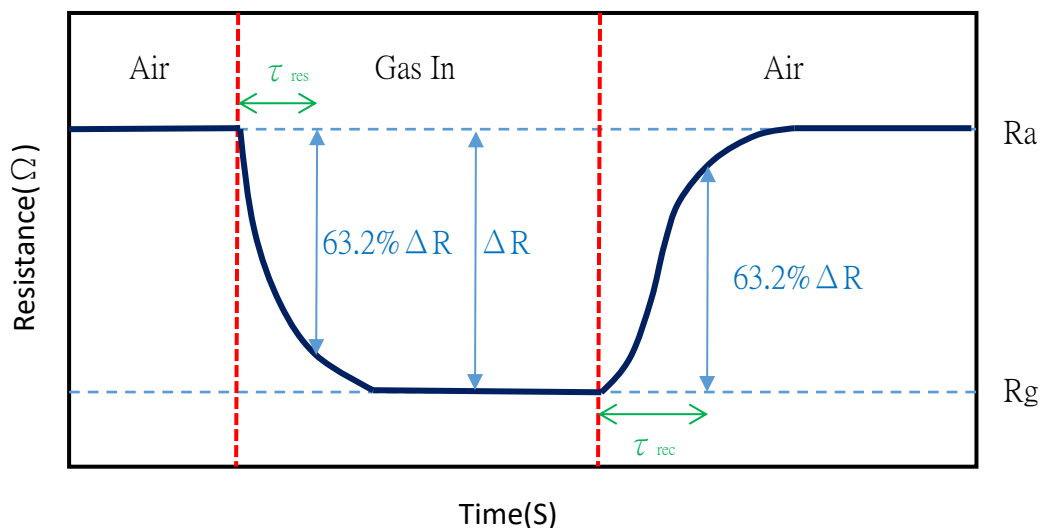
如圖六(a)，感應器在未通入 NO₂ 氣體前，複合材料與大氣中的氧分子產生吸附，並在材料表面產生一些氧離子，如(2)式及(3)式；如圖六(b)，當 NO₂ 氣體進入感測器時，由於 NO₂ 分子會與離子狀態物質作用，產生電離現象，如(4)式。由於二氧化氮電子親和力大於氧的電子親和力，因此很容易從表面吸附氧身上捕獲電子，釋放電子到 PPy 材料表面捕獲電洞，如(5)式，空乏區因此減小，降低異質結構勢壘，導致量測電阻值下降(Xu Tian,2022)¹³。



圖六、MoS₂/PPy 氣體感測

四、氣體感測器分析方法：

氣體感測器的優劣可以由以下指標加以分析：響應值 (Response, 簡稱 R)、響應時間 (Response time, 簡稱 T_{res}) 以及復原時間 (Recovery time, 簡稱 T_{rec})。



圖七、響應時間與回復時間示意圖

1. 響應值 R(response)：定義為未接觸目標氣體分子的電阻相對於通入目標氣體電阻的比值。

$$\text{響應值 } R = \frac{R_a}{R_g} \quad (6)$$

式中， R_a ：未接觸目標氣體分子的電阻值

R_g ：通入目標氣體感測器電阻值

由式(6)知，未接觸偵測氣體分子的電阻值 R_a 越大，通入偵測氣體感測器電阻值 R_g 越小，感測器響應指標值就會越大，表示感測器性能較好。通常濃度越大電阻值變化量 ΔR 也越大，若能在低濃度下也能有好的響應值，代表儀器具有高靈敏度特性。

2. 響應時間 τ_{res} (response time)：通入目標氣體，電阻值 $R(t)$ 從 R_a 開始隨時間變化，變化曲線趨近負指數形式，依式(7)作函數擬合，當電阻值變化量為 $63.2\% \Delta R$ 時，所需要的時間，稱為響應時間 τ_{res} ，如圖七所示。感測器的響應時間可以得知感應器對偵測氣體反應的快慢，判斷器體感應器的好壞。

$$R(t) = R_a - \Delta R \times e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7)$$

式中， R_a ：未接觸目標氣體分子的電阻值

ΔR ：通入目標氣體前後感測器電阻值變化量

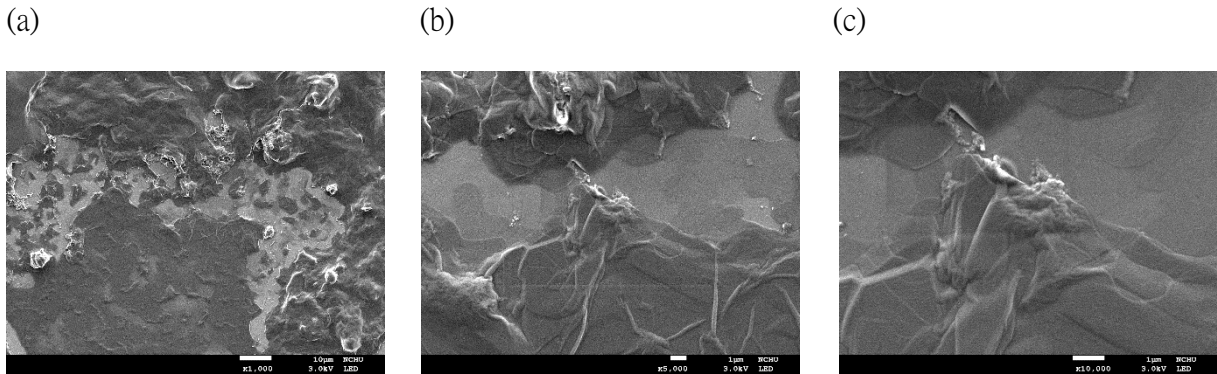
t ：通入偵測氣體時間

3. 回復時間 τ_{rec} (recovery time)：關掉目標氣體，電阻值 $R(t)$ 從 R_g 開始變化，變化曲線趨近負指數形式，作函數擬合，當電阻值變化量為 $63.2\% \Delta R$ 時，所需要的時間，稱為回復時間 τ_{rec} ，如圖七所示。感測器的回復時間 τ_{rec} 可以得知感應器對偵測氣體回復的快慢，判斷器體感應器是否能快速反應器體濃度的變化(Yeonhoo Kim,2018)¹⁴、(Li, J.,2003)¹⁶。

肆、研究結果

一、掃描電子顯微鏡(SEM)及能量色散 X 射線光譜儀(EDS)分析：

(一) 掃描電子顯微鏡(SEM)：



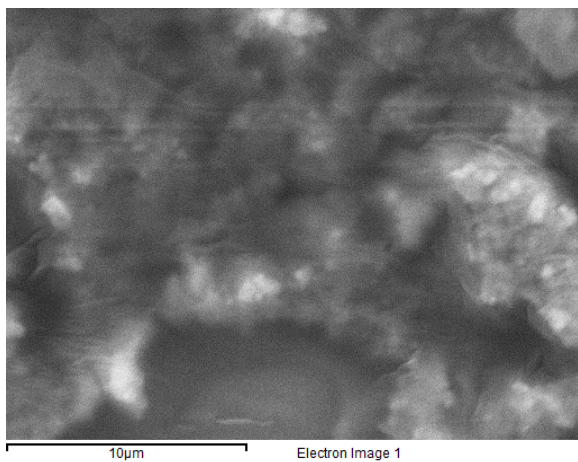
圖八、MoS₂/PPy 掃描電子顯微鏡(SEM)影像

圖八為 MoS₂/PPy 掃描電子顯微鏡(SEM)影像，由(a)至(c)分別為放大 1000 倍、5000 倍及 10000 倍，透過影像可以發現 MoS₂外面包覆著一層 PPy，部分 MoS₂並未完整包覆，所以可以發現淺色(白色)MoS₂露出表面；我們針對此處作能量色散 X 射線分析光譜圖。

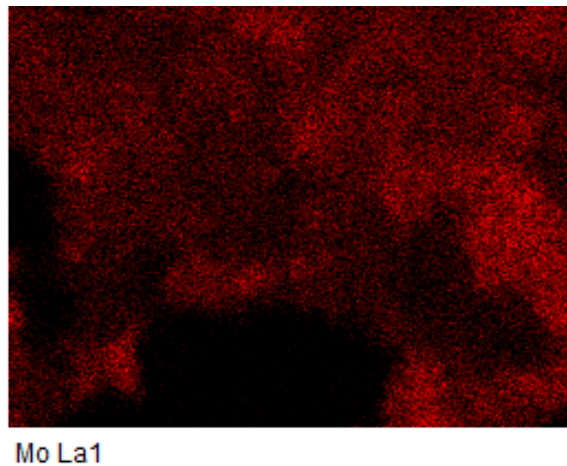
(二) 能量色散 X 射線光譜儀(EDS)分析：

圖九(a)為 MoS₂/PPy 的 SEM 圖像，將圖九(a)作 SEM EDS-mapping 得到圖九(b)~(f)，圖中分別顯示 Mo、S、C、N 及 O 五種元素分佈情形，從圖中可以發現各種元素在材料上均勻分佈；另外，圖十是用圖九(a)做範圍能量色散 X 射線分析光譜圖，由圖中可以看到材料中存在著 C、N、O、S 及 Mo 五種元素，分析各種元素在材料中所佔重量比及原子數比，統計如表三；從統計數據可以發現 Mo 與 S 元素比大約是 1：1.8，相較於 C 比例較低，代表 MoS₂大部分為 PPy 所包覆。

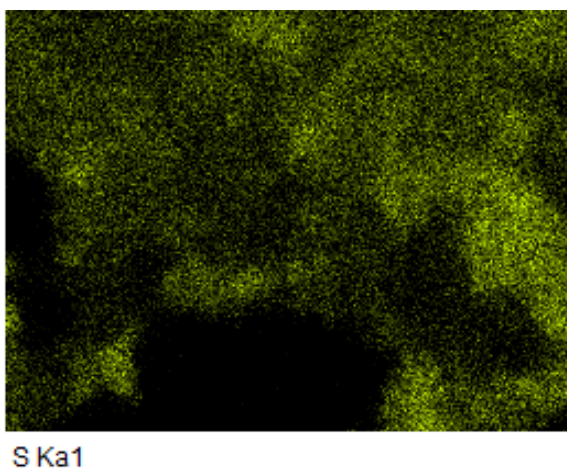
(a)



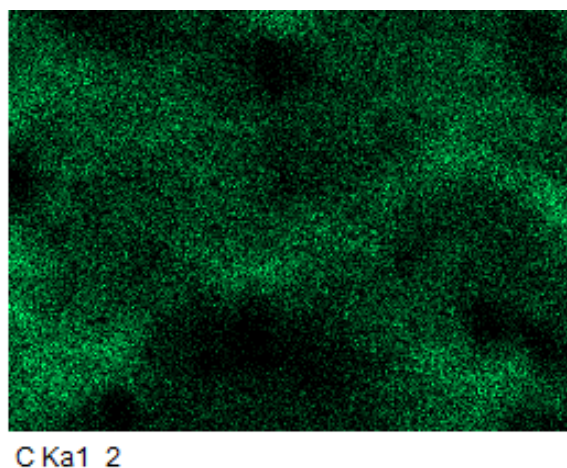
(b)



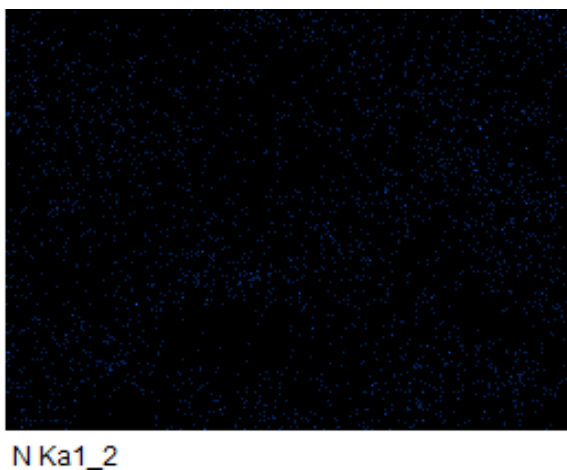
(c)



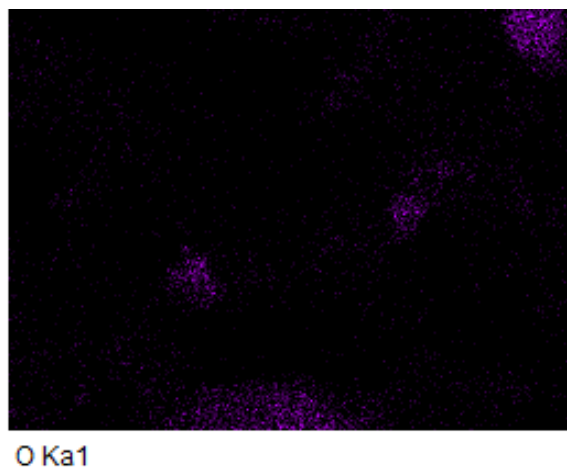
(d)



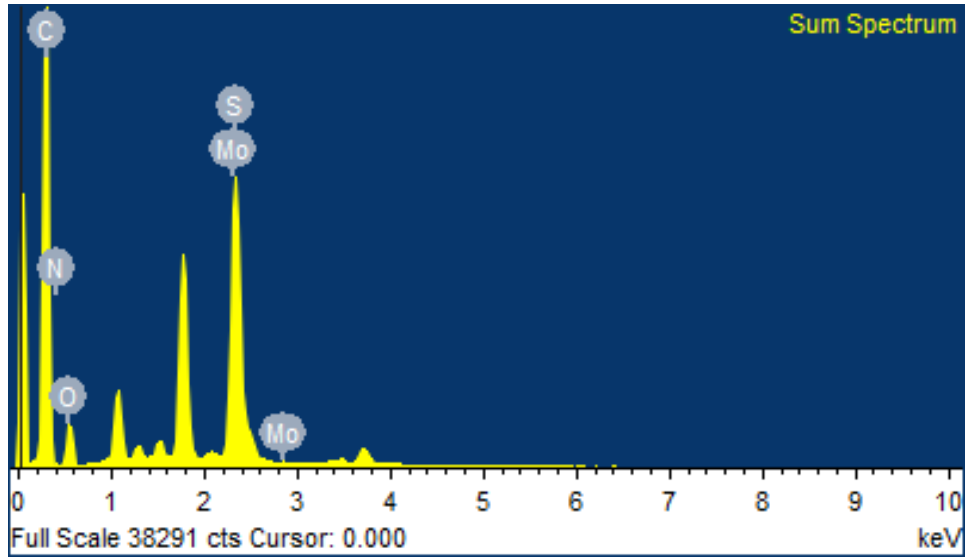
(e)



(f)



圖九(a)、SEM 影像(b)Mo、(c)S、(d)C、(e)N、(f)O 之元素 Mapping 圖



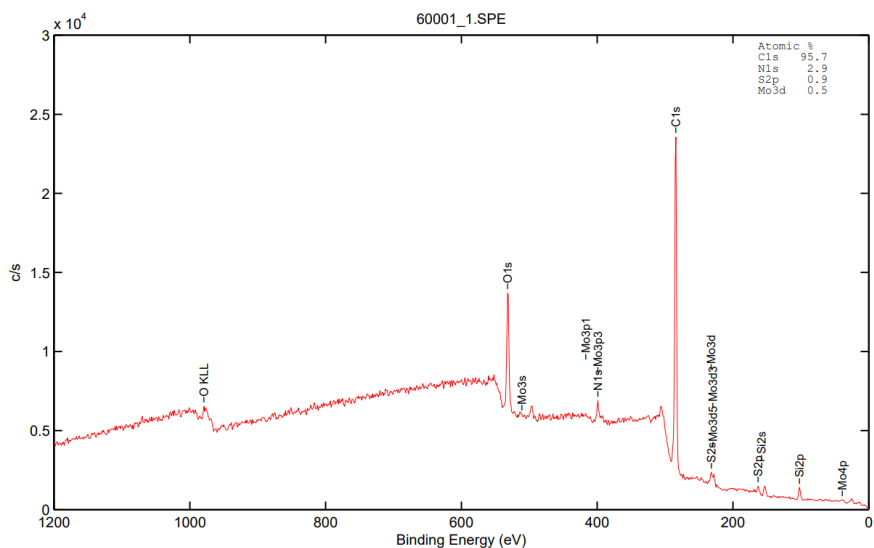
圖十、MoS₂/PPyEDS 能量分布圖

表三、MoS₂/PPyX 射線光譜材料元素成分表

Element	C K	N K	O K	S K	Mo L
Weight(%)	71.16	3.64	8.64	6.12	10.47
Atomic(%)	84.37	3.70	7.66	2.72	1.55

二、X 射線光電子能譜(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析：

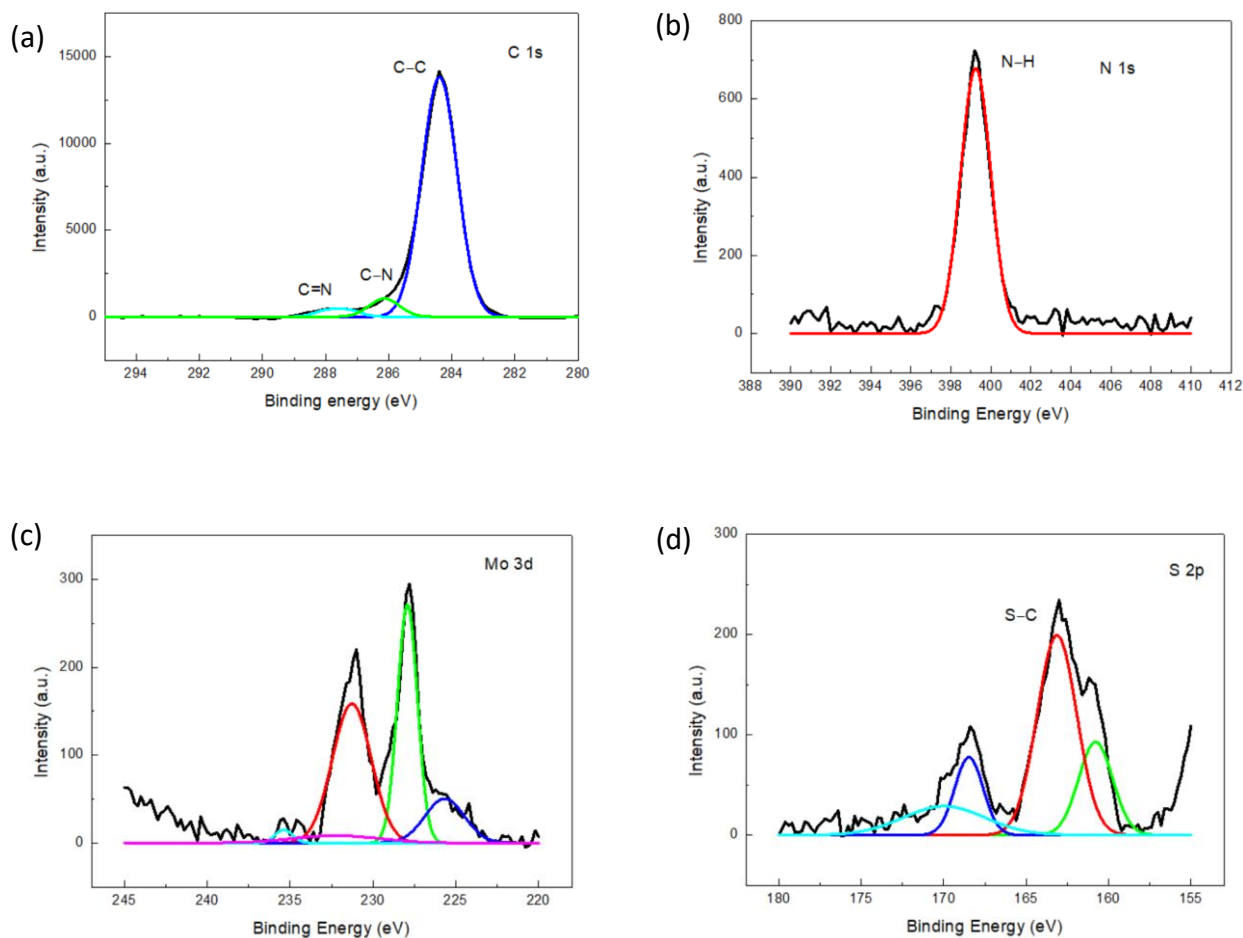
(一) X 射線光電子能譜(XPS)全譜分析：



圖十一、MoS₂/PPy X 射線光電子能譜(XPS)全譜分析圖

由圖十一、X 射線光電子能譜(XPS)全譜分析圖可以發現 Mo 元素的 Mo3s、Mo3p₁、Mo3p₃、Mo3d、Mo3d₃、Mo3d₅ 及 Mo4P 峯線，S 元素的 S2s、S2p，C 元素的 C1s，N 元素的 N1s，O 元素的 O1s、OKLL；可以確認氣體感測器是由 MoS₂ 及 PPy 兩種材料組成。

(二) X 射線光電子能譜(XPS)窄區掃描分析：



圖十二、MoS₂/PPy X 射線光電子能譜(XPS)窄區掃描圖

圖十二、MoS₂/PPy X 射線光電子能譜(XPS)窄區掃描圖，在圖十二(a)中 C1s 元素的 C-C 284.5eV(13200a.u.)能譜相對 C-N286.5eV(13200a.u.)及 C=N287.3eV(13200a.u.)能譜强度高，代表複合材料中 PPy 中 C-C 佔有較高濃度。在圖十二(b)中，N-H399.2V(720a.u.)能譜強度相對較弱。

圖十二(c)中，可以觀察到 MoS₂ 的 Mo 3d 區域的 XPS 光譜，光譜中有兩個特徵峰，Mo 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 的峰位分別為 227.9 eV 和 231.0 eV，表明這是由於 MoS₂ 的 Mo (IV) 氧化態，並且還有一個弱峰位於在 225.6 eV 歸因於 S2s。此外，在 235.4 eV、231.6 eV 和 228.8 eV 處的其他三個弱峰是 Mo3d_{3/2} 和 Mo3d_{5/2}，歸因於 Mo(VI)氧化態。

圖十二(d)中，可以觀察到 MoS₂ 的 Sp 區域的 XPS 光譜，在 163.1 eV 和 161.2 eV 處有兩

個強峰，它們被分配給 S2-的 S2p1/2 和 S2p1/3 結合能。S 2p 光譜由具有低結合能的 S 2p3/2 和 2p1/2 雙峰主導，特徵峰分別為 161.2 eV 和 163.1 eV。168.4 eV 處的峰值可歸因於硫酸根的存在。

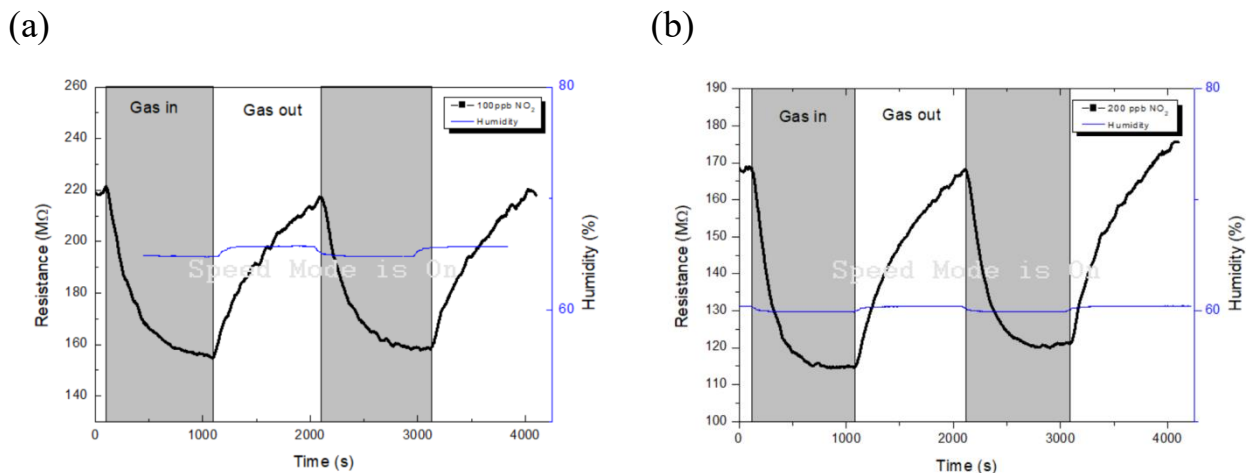
我們利用分析軟體進行數據之對應元素波峰擬合(peak fitting)，由數據可以獲得相對應元素之峰值擬合後的面積(如表四)，藉由相對應靈敏因子計算，可以獲得我們材料的 Mo : S 元素比約為 1 : 2.3。可知元素大抵為 MoS₂，其中可能有小部分硫元素被析出。藉由 XPS 數據可以得知 MoS₂/PPy 異質結構是成功的被合成。

表四、複合材料 MoS₂/PPy 中鉬與硫元素比估算表

	Peak center	Arsa	R.S.F	Area/R.S.F
S2s	225.70177	251..25178		
3d 5/2	227.93145	542.85102	1.993	272.378836
3d 3/2	231.34123	1071.66262	1.328	806.974864
3d(MoO3)	234.67057	264.84069		
			3.321	565.900129
S 2p 3/2	284.36	593.59	0.445	1333.91011
Mo : S		565.9/1333.91		0.42424158

二、氣體感測器量測分析：

(一) 二氧化氮濃度 100ppb 及 200ppb 量測：



圖十三、MoS₂/PPy 在二氧化氮濃度 100ppb 及 200ppb 響應值變化圖

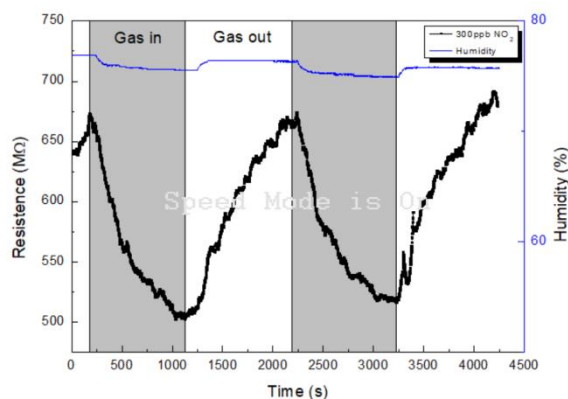
在室溫環境下，利用 MoS₂/PPy 偵測不同濃度二氧化氮 NO₂ 造成電阻值變化，控制氣瓶通入二氧化氮氣體 1000 秒，然後關閉氣閥，讓系統回復時間同樣為 1000 秒，二氧化氮濃度分別為 100ppb 及 200ppb 如圖十三(a)~(b)所示，當通入二氧化氮時 MoS₂/PPy 電阻值及濕度產生變化，因溼度變化不大(小於 1%)，我們可以確認量測過程濕度幾乎不影響實驗結果。

在圖十三(a)中通入二氧化氮氣體 100ppb，電阻值由 280MΩ 下降至 160MΩ 左右，濕度變化在 1% 範圍內；圖十三(b)通入二氧化氮氣體增至 200ppb，電阻值由 168MΩ 下降至 115MΩ 左右，濕度變化在 1% 範圍內。

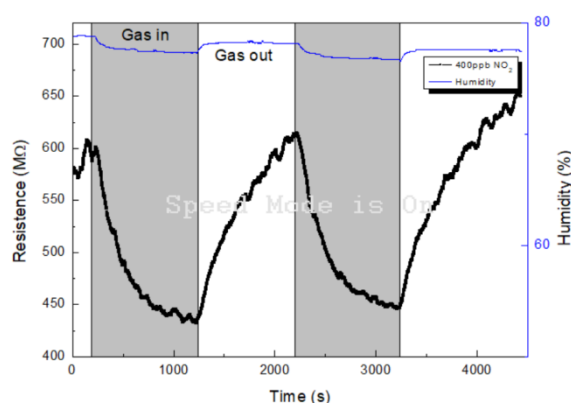
由圖十三(a)~(b)發現，當通入二氧化氮氣體後，MoS₂/PPy 產生吸附現象，電阻下降；關閉氣閥，氣體脫附，電阻上升。由水熱法合成 MoS₂ 為 n 型半導體材料，氧化聚合的 PPy 為 p 型材料，MoS₂/PPy 為 p-n 異質結構，二氧化氮氣體屬於氧化性氣體，所以，氣體吸附主要發生於 PPy 之 p 型材料，通入二氧化氮氣體會與吸附氧分子作用釋放電子到 PPy 表面，捕獲 MoS₂ 中的電洞，使 MoS₂/PPy 中 p-n 界面空乏區減小，造成電阻下降。

(二) 二氧化氮濃度 300ppb 及 400ppb 量測：

(a)



(b)



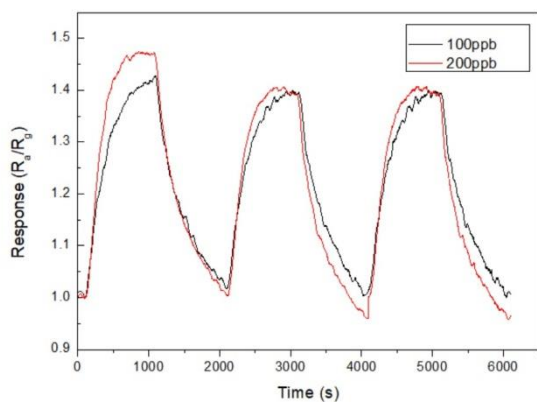
圖十四、MoS₂/PPy 在二氧化氮濃度 300ppb 及 400ppb 響應值變化圖

為了取得更多數據，我們改用不同二氧化氮濃度 300ppb 及 400ppb，在不同時間進行實驗，如圖十四(a)~(b)所示，同樣在室溫環境下，利用 MoS₂/PPy 偵測不同濃度二氧化氮 NO₂ 造成電阻值變化，控制氣瓶通入二氧化氮氣體 1000 秒，然後關閉氣閥，讓系統回復時間同樣為 1000 秒，當通入二氧化氮時 MoS₂/PPy 電阻值及濕度產生變化，同樣溼度變化不大(小於 1%)，我們確認濕度幾乎不影響實驗結果。

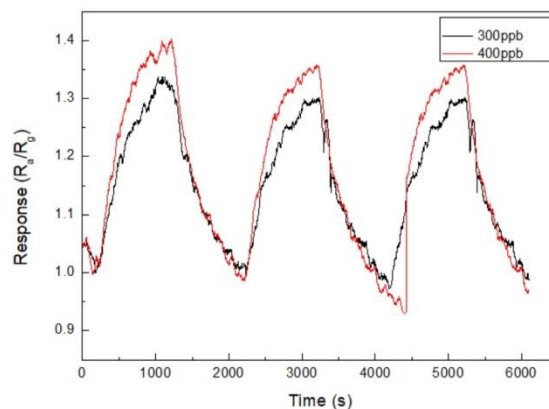
在圖十四(a)通入二氧化氮氣體增為 300ppb，電阻值由 630MΩ 下降至 510MΩ 左右，濕度變化在 1% 範圍內；圖十四(b)通入二氧化氮氣體增至 400ppb，電阻值由 575MΩ 下降至 420MΩ 左右，濕度變化在 1% 範圍內。

(三) 響應值 R :

(a)



(b)



圖十五、MoS₂/PPy 在不同濃度二氧化氮響應值隨時間變化圖

利用 Orange 分析軟體分析 MoS₂/PPy 在不同濃度二氧化氮響應值隨時間變化，如圖十五(a)所示；將 MoS₂/PPy 在 NO₂ 濃度 100ppb 及 200ppb 對響應值 R(式 6)作圖，取三個循環平均響應值及標準差，如表五；發現 MoS₂/PPy 在 NO₂ 濃度 100ppb 及 200ppb 時，感應器隨 NO₂ 濃度增加而增加，代表濃度越高感應器越靈敏，同時也驗證 MoS₂/PPy 可以吸附 ppb 等級的氣體。

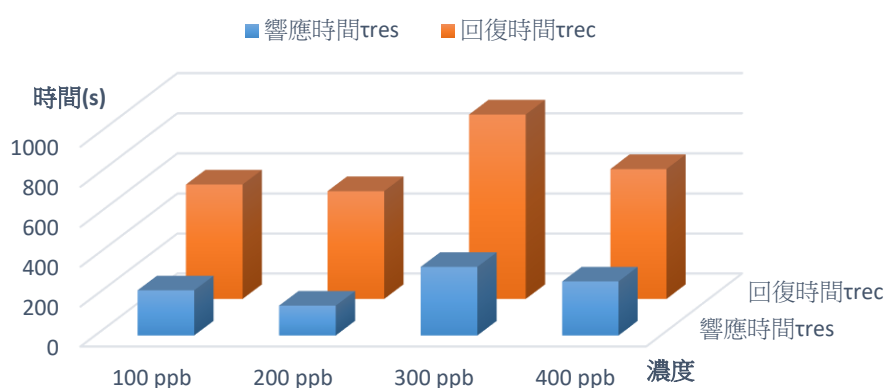
另外，將 MoS₂/PPy 在 NO₂ 濃度 300ppb 及 400ppb 對響應值 R(式 6)作圖，如圖十五(b)所示，同樣取三個循環平均響應值及標準差，如表五；發現 MoS₂/PPy 在 NO₂ 濃度 300ppb 及 400ppb 時，感應器隨 NO₂ 濃度增加而增加，代表濃度越高感應器越靈敏，同樣也可證明 MoS₂/PPy 可以吸附 ppb 等級的氣體。

由於 NO₂ 濃度 300ppb 及 400ppb 的量測，是在濃度 100ppb 及 200ppb 量測完間隔一個半月後才進行，造成靈敏度偏低現象，由此結果可以推測：感應器在長時間後量測靈敏度會有下降現象，但仍可驗證氣體濃度越高感應器越靈敏，MoS₂/PPy 在不同 NO₂ 氣體濃度下的平均響應度整理如表五。

表五、MoS₂/PPy 在不同 NO₂ 氣體濃度下的平均響應度

	100 ppb	200 ppb	300 ppb	400 ppb
響應值 R	1.38	1.42	1.31	1.36
標準差	0.03	0.04	0.02	0.02

(四) 響應時間及回復時間：



圖十六、MoS₂/PPy 在不同濃度 NO₂ 響應及回復時間變化圖

利用式(7)作函數擬合，可以推算 MoS₂/PPy 在不同 NO₂ 氣體濃度響應 τ_{res} 及回復時間 τ_{rec} ，整理如表六，MoS₂/PPy 在不同濃度 NO₂ 響應及回復時間變化如圖十六，不同濃度 NO₂ 響應時間 150 秒至 350 秒之間，不同濃度 NO₂ 回復時間 540 秒至 920 秒之間，吸附速度較脫附時間短。

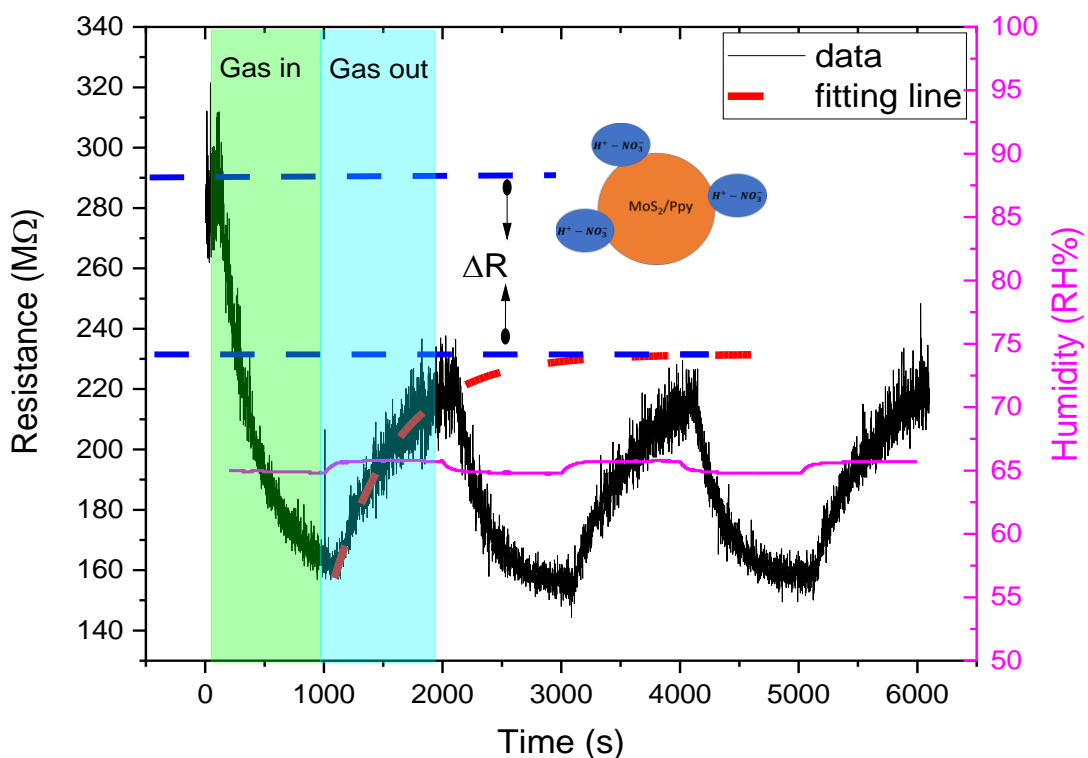
表六 MoS₂/PPy 在不同 NO₂ 氣體濃度響應及回復時間

	100 ppb	200 ppb	300 ppb	400 ppb
響應時間 τ_{res}	226.43	149.79	344	271
回復時間 τ_{rec}	573.18	539.95	922	650

伍、討論

利用水熱法製作 n 型 MoS_2 ，為了改善原始的 MoS_2 氣體傳感器缺點，透過共沉澱法合成 PPy，使用 MoS_2/PPy 複合材料進行氣體感測。在 EDS 分析中，Mo : S 元素比約為 1 : 1.8，原子數比較 C 低，代表 MoS_2 大部分為 PPy 所包覆；在 XPS 材料特性分析中證實 MoS_2/PPy 異質結構是成功的被合成，材料中 Mo : S 元素比約為 1 : 2.3，可知元素大多為 MoS_2 ，其中可能有一小部分硫元素被析出。

由於實驗條件限制，我們先選擇 NO_2 為我們偵測目標氣體，在利用軟體分析並計算響應值 R 約為 1.31~1.42，代表 MoS_2/PPy 氣體感測器相當靈敏；響應時間約在 150 秒至 350 秒之間，回復時間約在 540 秒至 920 秒之間，吸附速度較脫附時間短。



圖十七、 MoS_2/PPy 在二氧化氮濃度 100ppb 響應值變化圖

在 MoS_2/PPy 在不同濃度二氧化氮濃度響應值變化圖中發現：在動態電阻-時間測量氣體感測曲線，電阻無法回復到原點而略有變化(ΔR)，如圖十七所示，我們將對氣體吸附的穩

定進一步理論探討，我們利用 Gaussian 16 package 的密度泛函理論 (Density functional theory) 來計算每一個吸附步驟的能量，利用此能量可以分析吸附是否穩定。在 Hartree-fock 理論中¹⁸，能量具有以下形式：

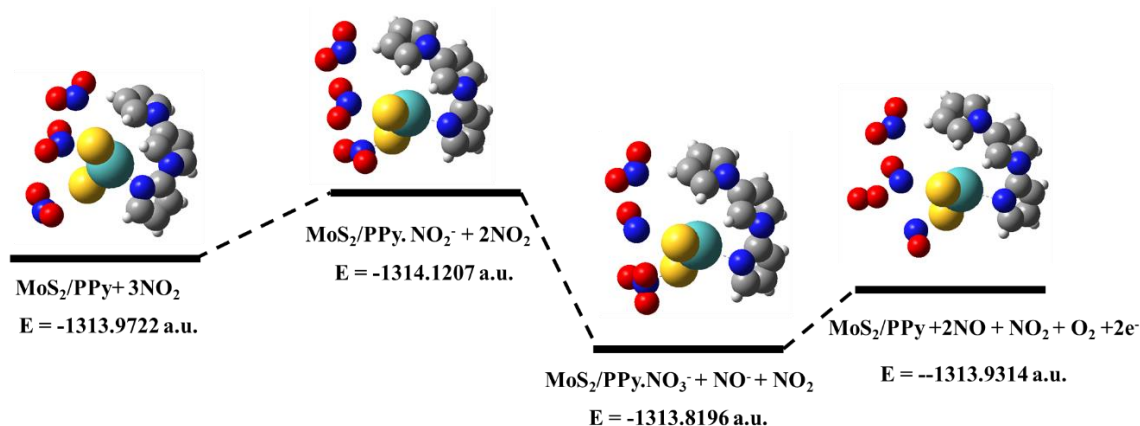
$$E_{HF} = V + \langle hp \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

其中：P 為密度矩陣(The density matrix)

$\langle hp \rangle$ 為單電子的能量(The one-electron (kinetic + Potential energy))

$\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$ 為古典電子排斥力(The classical coulomb repulsion of the electron)

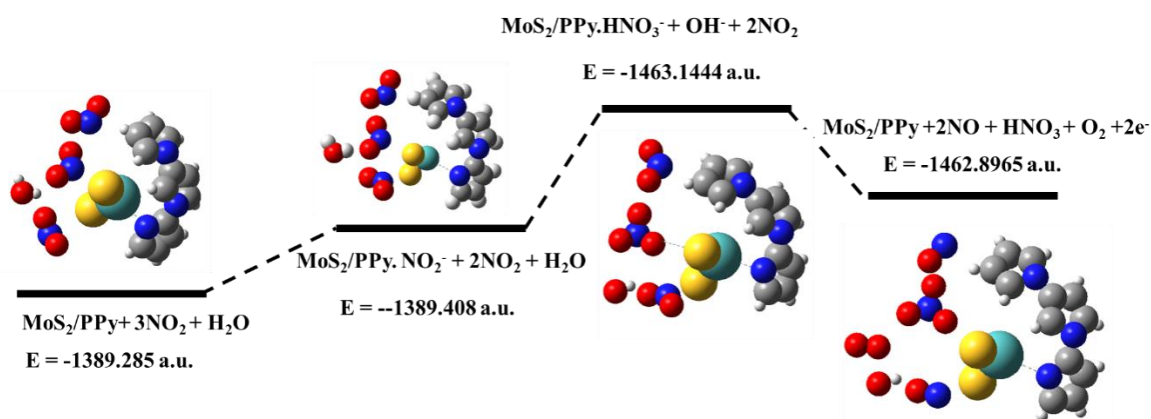
$\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ 為電子的量子特性的交換能(The exchange energy resulting from the quantum (fermion) nature of electrons)



圖十八、MoS₂/PPy 與二氧化氮反應機制示意圖

利用上面的分析我們探討材料與氣體吸附能量變化，將每一吸附步驟的能量變化，標明於圖十八中，由這分析可以得知氣體是否能與材料有交互作用。圖十八中可以得知：在第一步驟，當 MoS₂/PPy 在 NO₂ 氣體環境下時，系統的能量大約為-1313.97 a.u；在第二步驟，氣體吸附於材料上，由圖可以得知系統的能量開始增加至-1314.1207 a.u，為了這一步驟進行，我們必須額外給予外部能量以利其反應。而在第三步驟，當 NO₂ 分子藉由吸附與 MoS₂/PPy 發生相互作用而有電子交換發生，可以發現能量再次下降至-1313.8196 a.u。最後可由數據發現，NO₂ 分子向 MoS₂/PPy 提供電子，並將 NO₂ 轉化為 NO 和 O₂，其能量為-1313.93 a.u。吸附後整體系統能量降低，可以證明二氧化氮氣體分子是可以成功被 MoS₂/PPy 吸附，且進行電子交換，因

此可以利用此材料作為氣體偵測。

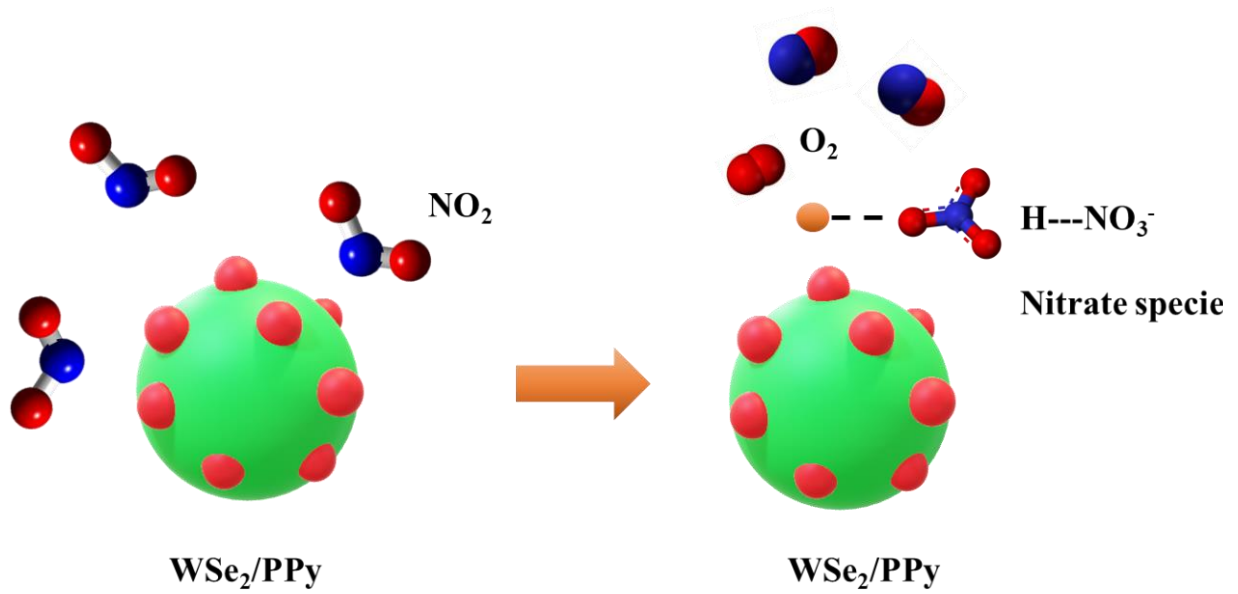


圖十九、MoS₂/PPy 與二氧化氮及水分子反應機制示意圖

我們進一步考慮大氣中有水分子的存在，用以探討 MoS₂/PPy 材料與 NO₂ 相互作用期間濕度的影響。如圖十九所示，由於 NO₂ 為強氧化性氣體，水分子將被轉化為氫氧根離子(羥基)。而後羥基分子將氫氧根離子 H + 與 NO₃-結合，最終這些分子(在最後一步中)轉化為 HNO₃，由模擬數據可以發現這反應是需要吸熱。因此，當加上外部電能將可以順利進行 NO₂ 轉化為 HNO₃，可以使得系統的總外部電位能降低。正如圖十九，第一步驟所觀察到的那樣，我們需要一些外部能量來使 NO₂ 分子與 MoS₂/PPy 相互作用，但由於能量不足，系統將無法達到其原始位置。因此，在動態電阻-時間測量氣體感測曲線，我們發現電阻無法回復到原點而略有變化，這可以說明有些氣體被吸附在材料表面上，因此 NO₂ 氣體分子無法及時脫附而引起。由這數據也可以說明，若是將此材料置於濕度下有些 NO₂ 氣體分子將以 H⁺-NO₃⁻ 形式吸附於材料表面，因此若有更多的 NO₂ 氣體分子吸附於 MoS₂/PPy 上，如圖二十所示，NO₂ 濃度將被大量降低，甚至被還原。

圖十七為在 65%相對濕度下進行的實驗，由圖可以發現電阻值無法回復到原點，由紅色擬合曲線可以觀察到即使長時間，電阻仍然無法回復到原點，依據模擬的結果可以判斷此行為可能是由於 NO₂ 在有濕度的環境下，形成 H⁺-NO₃⁻ 形式吸附於材料上。當新的氣體通入後，由於材料上有足夠的吸附位點，因此材料與氣體做電子交換而再次呈現電阻下降。

但由於操作環境的因素，因此不會再有更多的 $\text{H}^+\text{-NO}_3^-$ 被吸附於材料上。若僅以電阻來看電阻下降 46%，可見有相當數量的 NO_2 分子被吸附轉化為 $\text{H}^+\text{-NO}_3^-$ 。



圖二十、二氧化氮氣體分子吸附於 MoS_2/PPy 示意圖

陸、結論

MoS₂/PPy 複合材料感測器具有大表面積比、表面活性強、製作方法簡單、在室溫下不用退火、不用照光即可量測等特點，由實驗數據和理論分析，可以得知 MoS₂/PPy 可以被用於當作有毒氣體 NO₂ 感測器，其可偵測到 100 ppb 遠低於對人類健康有危害的濃度，這結果遠比目前一些感測器能測到 100 ppm NO₂ 的靈敏度更高(Xu Tian, 2022)¹³、(Xue Bai,2021)¹⁷。

從圖 18 的模擬探討材料與氣體吸附能量變化，發現若在吸附過程給予外部能量，將可加速其反應，提高感測器靈敏度；同時也驗證 MoS₂/PPy 可以吸附 NO₂ 氣體分子，證明此材料可作為氣體偵測使用。

另外，考慮大氣中水分子參與反應，如圖十九所示，由實驗和理論模擬結果，也可以發現材料可以吸附 NO₂ 氣體分子並且將其以 $H^+ - NO_3^-$ 形式吸附於材料上，我們認為此材料初步可以達到將有毒氣體濃度降低的可能性，減少空氣汙染的危害，危害氣體偵測是一消極目的，但如果可以利用此材料將有毒氣體吸附、還原、降解或轉換為有用物質是解決環境中有害物質的方法的積極方式。

柒、參考文獻資料

1. 農業科技決策資訊平台(2021年2月19日)。 <https://reurl.cc/b7D1nr>
2. 行政院環境保護署(2022年11月30日)。空氣品質監測網。 <https://reurl.cc/il3bk2>
3. 盧映慈(2019年9月24日)。「國衛院報告出爐，NO₂超過PM2.5成為最毒空氣」。 <https://heho.com.tw/archives/57020>
4. 騰龍(2015年11月27日)。漫話英倫：倫敦面臨21世紀「大霧霾」威脅。BBC NEWS。 https://www.bbc.com/zhongwen/trad/uk/2015/11/151127_britain_focus_london_smog
5. 遠見編輯部(2020年5月30日)。空汙恐將減少全人類平均餘命1.8年，高於癌症影響。 <https://www.gvm.com.tw/article/90422>
6. 今周刊(2021年11月9日)。空氣污染指數怎麼看？空汙的影響遠比你想的大！這些都是空氣污染來源。 <https://reurl.cc/d7mXG2>
7. 盧映慈(2019年9月24日)。「NO₂到底有多毒？會造成黃斑部病變、糖尿病等4大疾病！」。 <https://heho.com.tw/archives/57031>
8. 安全資料表(2019/09/02)，二氧化氮 (Nitrogen Dioxide)。 <https://reurl.cc/rLrNRb>
9. 維基百科(2022年12月28日)。吡咯。 <https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E5%90%A1%E5%92%AF>
10. 維基百科(2022年12月28日)。二硫化鉬。 <https://reurl.cc/9V7gVa>
11. 蕭文澤、薛丁仁、黃國政(2020年6月)。金屬氧化物半導體氣體感測器用材料回顧。科儀新知第223期。
12. A.A. Ramanathan(2018). Defect Functionalization of MoS₂ nanostructures as toxic gas sensors: A review. University of Jordan, Amman-11942, Jordan. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/305/1/012001/pdf>
13. Xu Tian, Shanli Wang, Haoyu Li, Mengyao Li, Ting Chen, Xuechun Xiao and Yude Wang (2022). Recent advances in MoS₂-based nanomaterial sensors for room-temperature gas detection: a review. Check for updates. Royal Society of Chemistry. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/sd/d2sd00208f>
13. Yeonhoo Kim (2018), Chemoresistive gas sensing properties of two-dimensional materials, Ph.D. dissertation of Seoul National University. <https://s-space.snu.ac.kr/bitstream/10371/140612/1/000000149993.pdf>
15. 略識之無(2018)，揭開隱藏一百四十年的「載子」秘密—霍爾效應的新發現，財團法人國立自然科學博物館文教基金會。 <https://reurl.cc/V8zYKy>
16. Li, J., Lu, Y., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., Meyyappan, M(2003). Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection. NANOLETTERS, 2003, 3, 7, 929-933.
17. Xue Bai, He Lv, Zhuo Liu, Junkun Chen, Jue Wang, Baihe Sun, Yang Zhang, Ruihong Wang, Keying Sh(2021). Thin-layered MoS₂ nanoflakes vertically grown on SnO₂ nanotubes as highly effective room-temperature NO₂ gas sensor. Journal of Hazardous Materials, Volume 416, 15.
18. 第二章計算理論原理(2023年2月20日)，國立臺灣師範大學。 https://www.chem.ccu.edu.tw/~hu/Web_Lib/QC_Tutorial/qchem.pdf

【評語】 052612

本作品之目標是製作偵測二氧化氮為主的氣體感測器，以水熱法合成二硫化鉬，再以化學沉澱法將 PPY 與之結合，製作二硫化鉬/聚吡咯之感測器，探討其偵測二氧化氮的濃度範圍，探討偵測氣體效率、反應機制及提高靈敏度的方式。作品的感測濃度可低到 100 ppb，具實用價值，與申請專利之潛力。建議未來實際應用應考慮其他影響感測器靈敏度的因子，如其他氣體或粒狀物等，以及與目前市面上其他類似功能感測器的比較。

作品海報

The background is a light beige color with several decorative elements: a large blue circle in the top left, a large brown circle in the top right, a large dark teal circle in the bottom right, and a large light green circle in the bottom left. Scattered throughout are smaller circles and dots in yellow, brown, and grey.

二維材料/有機半導體複合材料高靈敏有毒氣體偵測

摘要

空氣，含有許多有害物質，像是懸浮微粒、二氧化碳、含氮化物等，當我們深入探討空氣污染的相關資訊，就了解到二氧化氮正是空氣污染中最危險的氣體，更是造成許多疾病的原因之一。因此，我們決定製作以偵測二氧化氮為主的感測器。經由文獻探討，使用 MOS_2/PPy 複合材料製作空氣感測器，先以水熱法製作二硫化鉬，再以化學沈澱法將PPy結合成感測器。在SEM及XPS材料特性分析中證實 MoS_2/PPy 異質結構有效合成，然後利用此感測器對二氧化氮吸附與脫附的時間及感測器響應值，了解其效能；最後，探討二氧化氮吸附機制，了解感測器偵測原理。我們希望藉由此研究，提高偵測器靈敏度，進而加以改善，越靈敏的探測器則越能及時探測有毒氣體，將有效爭取時間做好危機處理。

壹、前言

一、動機：

在人工智慧崛起的時代，AI機器人作為國家重點研究發展項目，利用偵測氣體的元件可以作為未來「電子鼻(Electronic nose)」技術發展，機器人因此感測器可用於有害環境偵測(農業科技決策資訊平台, 2021)¹。

透過這次的科展，我們想要研究一款二硫化鉬搭配聚吡咯的複合材料作為感測器，體積小、輕量化，可以即時、準確的量測二氧化氮，甚至可以在測量的同時通過物質轉換還原降解、減緩毒性。以此確保人們生存環境的空氣品質，減少空氣污染的危害，危害氣體偵測是乃消極目的，但如果可以利用偵測器將有毒氣體吸附、還原、降解或轉換為有用物質，就是解決環境中有害物質的方法的積極方式。

二、研究目的：

- (一)以水熱法合成二硫化鉬，再以化學沈澱法將PPy與之結合，製作二硫化鉬/聚吡咯高靈敏感測器。
- (二)探討二硫化鉬-聚吡咯複合材料製成的空氣感測器偵測二氧化氮的濃度範圍。
- (三)測量二硫化鉬-聚吡咯複合材料空氣感測器吸附和脫附二氧化氮的時間，探討偵測氣體的效率。
- (四)模擬瞭解二硫化鉬-聚吡咯空氣感測器反應機制，並嘗試找出提高靈敏度方式。

貳、研究設備及器材

一、實驗儀器：

名稱	用途
超聲波震盪機	混合攪拌溶液
加熱板	加熱溶液
鐵氟龍高壓釜	水熱法合成 MoS_2 使用
離心機	分離混合物質
指叉型機板	MOS_2/PPy 氣體感測器基板
電錶(Keithley 2400)	測量氣體感測器電阻變化
氣體分析儀(2B Technologies Model 714)	控制目標氣體濃度
一氧化二氮氣瓶	目標氣體原料
氣體感測盒	測量氣體感測器密閉腔體
電腦	紀錄蒐集實驗數據

二、實驗器材及藥品：

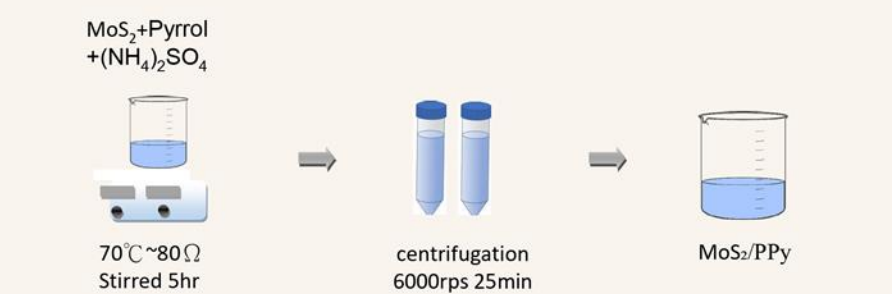
器材	
燒杯	離心管
滴管	
藥品	
鉬酸鈉(Na_2MoO_4)	去離子水
硫化鈉(Na_2S)	二苄基二硫化物($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}$)
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)(99.8%)	吡咯($\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$)
硫酸銨($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	丙酮(CH_3COCH_3)
一氧化二氮(Dinitrogen oxide)	

參、研究過程或方法

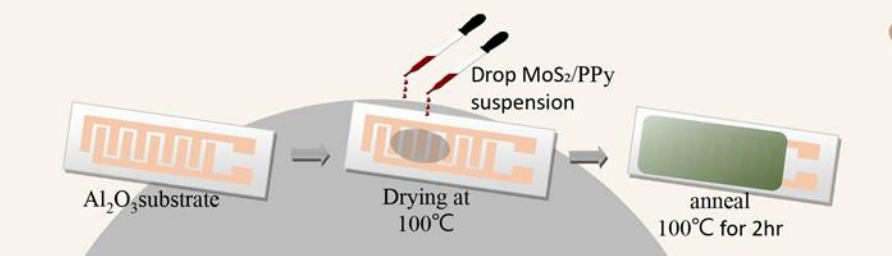
一、材料製備：



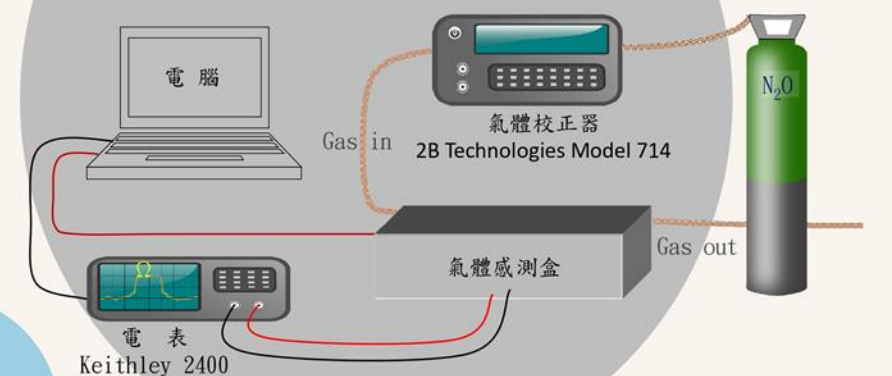
圖一、二硫化鉬水熱法



圖二、二硫化鉬/聚吡咯合成圖



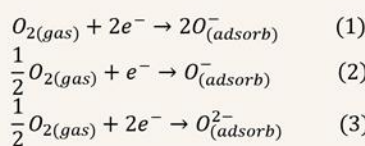
圖三、氣體感測器製造流程圖



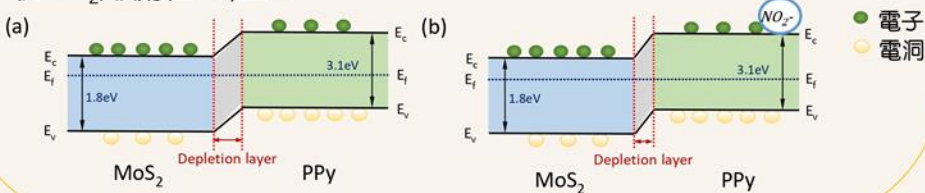
圖四、氣體量測系統裝置圖

二、氣體感測原理：

半導體式氣體感測器工作原理是偵測氣體分子吸附於金屬氧化物表面時，導電性(電阻值)將產生變化，因此可由電阻變化率得知氣體濃度(蕭文澤, 2020)¹¹。氧氣分子通過從半導體傳導帶吸引電子吸附在氧化物材料表面，如(1)式



MoS_2/PPy 複合材料感測器， MoS_2 為n型半導體，PPy為p型半導體，當偵測的目標氣體為氧化性氣體(如 NO_2)，量測電阻值下降，從實驗結果可以發現 MoS_2/PPy 感測器表現出p型半導體特性，因此推論氧化性氣體(如 NO_2)吸附在PPy上。



圖五、n/p型半導體對氧化氣體作用機制圖

三、氣體感測器分析方法：

1、響應值R(response)：定義為未接觸目標氣體分子的電阻相對於通入目標氣體電阻的比值。

$$\text{響應值 } R = \frac{R_a}{R_g} \quad (6)$$

R_a ：未接觸目標氣體分子的電阻值

R_g ：通入目標氣體感測器電阻值

2、響應時間 τ_{res} (response time)：電阻值R(t)從 R_g 開始隨時間變化，變化曲線趨近負指數形式，依式(7)作函數擬合，當電阻值變化量為63.2% ΔR 時，所需要的時間，稱為響應時間 τ_{res} ，如圖七所示。

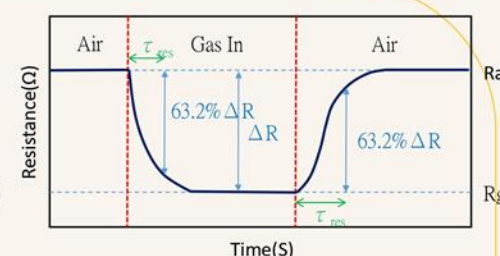
$$R(t) = R_a - \Delta R \times e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7)$$

R_a ：未接觸目標氣體分子的電阻值

ΔR ：通入目標氣體前後感測器電阻值變化量

t：通入偵測氣體時間

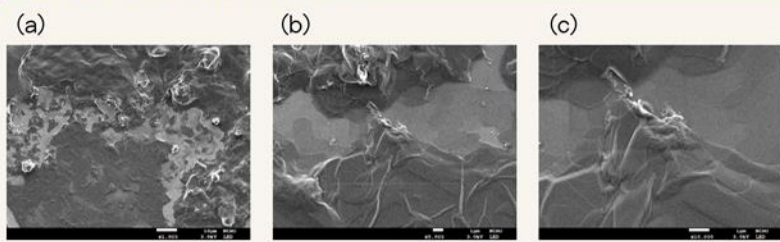
3、回復時間 τ_{rec} (recovery time)：關掉目標氣體，電阻值R(t)從 R_g 開始電阻值變化，變化曲線趨近負指數形式，作函數擬合，當電阻值變化量為63.2% ΔR 時，所需要的時間，稱為回復時間 τ_{rec} ，如圖七所示。判斷器體感測器是否能快速反應器體濃度的變化(Li, J.,2003)¹⁶。



圖七、響應時間與回復時間示意圖

肆、研究結果

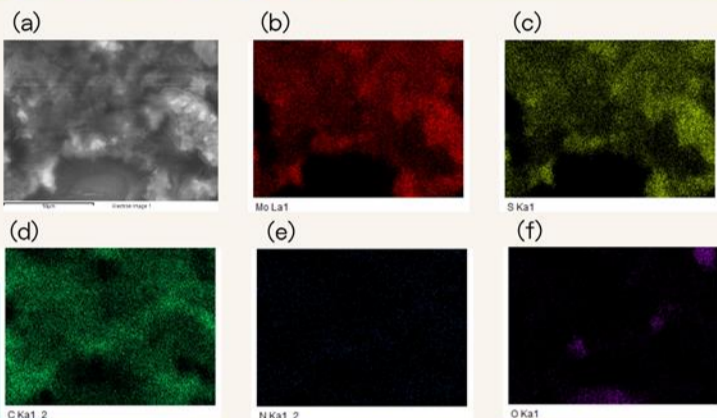
一、掃描電子顯微鏡(SEM)：



圖八、MoS₂/PPy掃描電子顯微鏡(SEM)影像

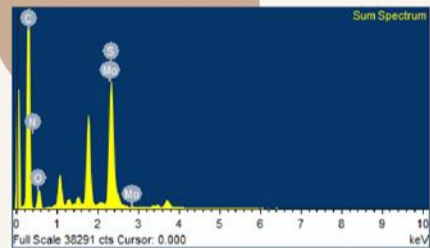
圖八為MoS₂/PPy掃描電子顯微鏡(SEM)影像，由(a)至(c)分別為放大1000倍、5000倍及10000倍，透過影像可以發現MoS₂外面包裹著一層PPy，部分MoS₂並未完整包裹，所以可以發現淺色(白色)MoS₂露出表面；我們針對此處作能量色散X射線分析光譜圖。

二、能量色散X射線光譜儀(EDS)：



圖九(a)、SEM影像(b)Mo、(c)S、(d)C、(e)N、(f)O之元素Mapping圖

圖九(a)為MoS₂/PPy的SEM圖像，將圖九(a)作SEM EDS-mapping得到圖九(b)~(f)，圖中分別顯示Mo、S、C、N及O五種元素分佈情形，從圖中發現各種元素在材料上均勻分佈；另外，圖十是用圖九(a)做範圍能量色散X射線分析光譜圖，由圖中可以看到材料中存在著C、N、O、S及Mo五種元素，分析各種元素在材料中所佔重量比及原子數比，統計如表三；從統計數據可以發現Mo與S元素比大約是1：1.8，相較於C比例較低，代表MoS₂大部分為PPy所包裹。

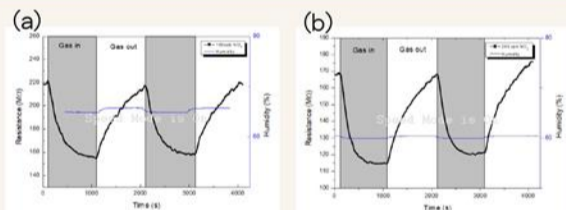


圖十、MoS₂/PPyEDS能量分布圖

表三、MoS₂/PPyX射線光譜材料元素成分表

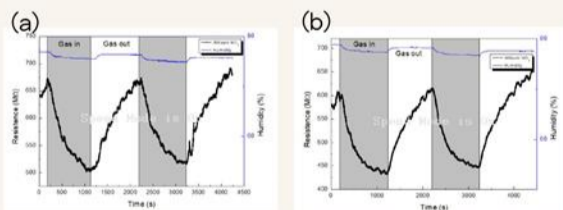
Element	CK	NK	OK	SK	MoL
Weight(%)	71.16	3.64	8.64	6.12	10.47
Atomic(%)	84.37	3.70	7.66	2.72	1.55

四、氣體感測器量測分析：



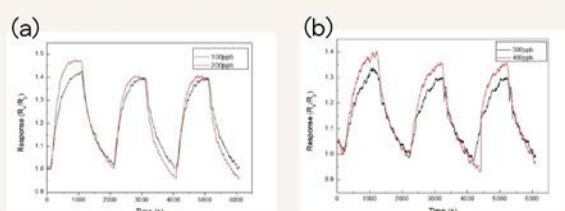
圖十三、MoS₂/PPy在二氧化氮濃度100ppb及200ppb響應值變化圖

在室溫環境下，在圖十三(a)中通入二氧化氮氣體100ppb，電阻值由280MΩ下降至160MΩ左右；圖十三(b)通入二氧化氮氣體200ppb，電阻值由168MΩ下降至115MΩ左右；為了取得更多數據，我們改用不同二氧化氮濃度300ppb及400ppb，在圖十四(a)通入二氧化氮氣體增為300ppb，電阻值由630MΩ下降至510MΩ左右；圖十四(b)通入二氧化氮氣體增至400ppb，電阻值由575MΩ下降至420MΩ左右；溼度變化不大(小於1%)，我們確認溼度幾乎不影響實驗結果。



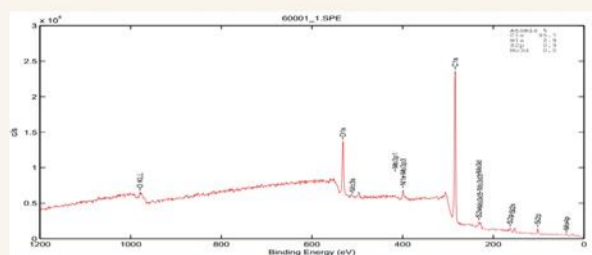
圖十四、MoS₂/PPy在二氧化氮濃度300ppb及400ppb響應值變化圖

實驗數據發現MoS₂/PPy產生吸附現象，電阻下降；關閉氣閥，氣體脫附，電阻上升。由水熱法合成MoS₂為n型半導體材料，氧化聚合的PPy為p型材料，MoS₂/PPy為p-n異質結構，二氧化氮氣體屬於氧化性氣體，所以，氣體吸附主要發生於PPy之p型材料，通入二氧化氮氣體會與吸附氧分子作用釋放電子到PPy表面，捕獲MoS₂中的電洞，使MoS₂/PPy中p-n界面空乏區減小，造成電阻下降。



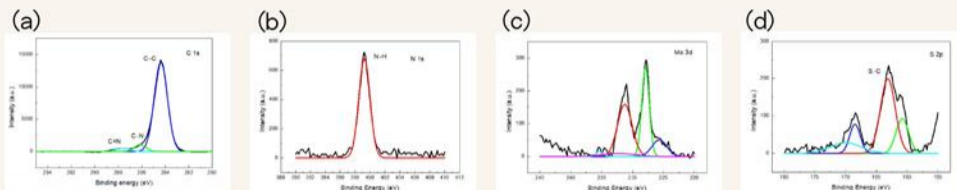
圖十五、MoS₂/PPy在不同濃度二氧化氮響應值隨時間變化圖

三、X射線光電子能譜(XPS)：



圖十一、MoS₂/PPy X射線光電子能譜(XPS)全譜分析圖

由圖十一、X射線光電子能譜(XPS)全譜分析圖可以發現Mo元素的Mo3s、Mo3p1、Mo3p3、Mo3d、Mo3d3、Mo3d5及Mo4p峯線，S元素的S2s、S2p，C元素的C1s，N元素的N1s，O元素的O1s、OKLL；可以確認氣體感測器是由MoS₂及PPy兩種材料組成。



圖十二、MoS₂/PPy X射線光電子能譜(XPS)窄區掃描圖

在圖十二(a)中C1s元素的C-C284.5eV(13200a.u.)能譜相對C-N286.5eV(13200a.u.)及C-N28736eV(13200a.u.)能譜强度高，代表複合材料中PPy中C-C佔有較高濃度。在圖十二(b)中，N-H399.2(720a.u.)能譜強度相對較弱。

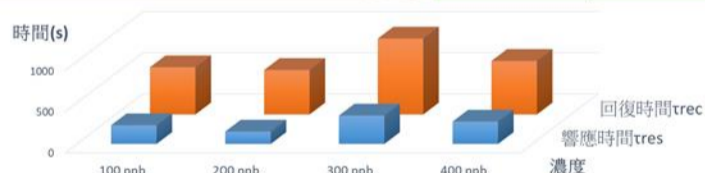
圖十二(c)中，可以觀察到MoS₂的Mo3d區域的XPS光譜，光譜中有兩個特徵峰，Mo3d5/2和3d3/2的峰位分別為227.9 eV和231.0 eV，表明這是由於MoS₂的Mo(IV)氧化態，並且還有一個弱峰位於在225.6 eV歸因於S2s。此外，在235.4 eV、231.6 eV和228.8 eV處的其他三個弱峰是Mo3d3/2和Mo3d5/2，歸因於Mo(VI)氧化態。

圖十二(d)中，可以觀察到MoS₂的Sp區域的XPS光譜，在163.1 eV和161.2 eV處有兩個強峰，它們被分配給S2-的S2p1/2和S2p1/3結合能。S 2p光譜由具有低結合能的S 2p3/2和2p1/2 雙峰主導，特徵峰分別為161.2 eV和 163.1 eV。168.4 eV處的峰位可歸因於硫酸根的存在。

我們利用分析軟體進行數據之對應元素波峰擬合(peak fitting)，由數據可以獲得相對應元素之峰值擬合後的面積(如表四)，藉由相對應靈敏因子計算，可以獲得我們材料的Mo：S元素比約為1：2.3。可知元素大抵為MoS₂，其中可能有小部分硫元素被析出。藉由XPS數據可以得知MoS₂/PPy異質結構是成功的被合成。

表四、複合材料MoS₂/PPy中鉬與硫元素比估算表

Peak center	Arsa	R.S.F	Area/R.S.F
S2s	225.70177	251.25178	
3d 5/2	227.93145	542.85102	1.993
3d 3/2	231.34123	1071.66262	1.328
3d(MoO3)	234.67057	264.84069	
		3.321	565.900129
S 2p 3/2	284.36	593.59	0.445
S 2p 1/2			1333.91011
Mo : S	565.9/1333.91		0.42424158



圖十六、MoS₂/PPy在不同濃度NO₂響應及回復時間變化圖

利用Orange分析軟體分析MoS₂/PPy在不同濃度二氧化氮響應值隨時間變化，如圖十五(a)所示；將MoS₂/PPy在NO₂濃度100ppb及200ppb對響應值R(式6)作圖，取三個循環平均響應值及標準差，如表五；發現MoS₂/PPy在NO₂濃度100ppb及200ppb時，感應器隨NO₂濃度增加而增加，代表濃度越高感應器越靈敏，同時也驗證MoS₂/PPy可以吸附ppb等級的氣體。

另外，將MoS₂/PPy在NO₂濃度300ppb及400ppb對響應值R(式6)作圖，如圖十五(b)所示，同樣取三個循環平均響應值及標準差，如表五；發現MoS₂/PPy在NO₂濃度300ppb及400ppb時，感應器隨NO₂濃度增加而增加，代表濃度越高感應器越靈敏，同樣也可證明MoS₂/PPy可以吸附ppb等級的氣體。

由於NO₂濃度300ppb及400ppb的量測，是在濃度100ppb及200ppb量測完間隔一個半月後才進行，造成靈敏度偏低現象，由此結果可以推測：感應器在長時間後量測靈敏度會有下降現象，但仍可驗證氣體濃度越高感應器越靈敏。

表五、MoS₂/PPy 在不同 NO₂氣體濃度下的平均響應度

	100 ppb	200 ppb	300 ppb	400 ppb
響應值R	1.38	1.42	1.31	1.36
標準差	0.03	0.04	0.02	0.02

利用式(7)作函數擬合，可以推算MoS₂/PPy在不同 NO₂氣體濃度響應τ_{res}及回復時間τ_{rec}，整理如表六及圖十六，不同濃度NO₂響應時間150秒至350秒之間，不同濃度NO₂回復時間540秒至920秒之間，吸附速度較脫附時間短。

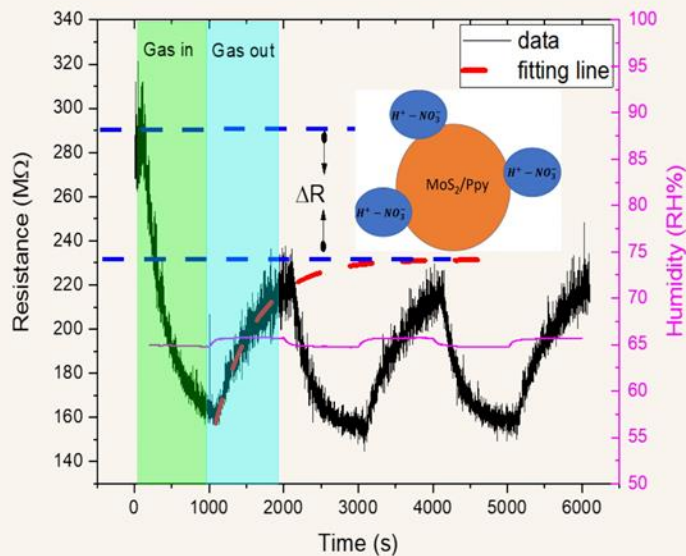
表六 MoS₂/PPy 在不同 NO₂氣體濃度響應及回復時間

	100 ppb	200 ppb	300 ppb	400 ppb
響應時間τ _{res}	226.43	149.79	344	271
回復時間τ _{rec}	573.18	539.95	922	650

伍、討論

利用水熱法製作n型MoS₂，為了改善原始的MoS₂氣體傳感器缺點，透過共沉澱法合成PPy，使用MoS₂/PPy複合材料進行氣體感測。在EDS分析中，Mo：S元素比約為1：1.8，原子數比較C低，代表MoS₂大部分為PPy所包覆；在XPS材料特性分析中證實MoS₂/PPy異質結構是成功的被合成，材料中Mo：S元素比約為1：2.3，可知元素大多為MoS₂，其中可能有小部分硫元素被析出。

由於實驗條件限制，我們先選擇NO₂為我們偵測目標氣體，在利用軟體分析並計算響應值R約為1.31~1.42，代表MoS₂/PPy氣體感測器相當靈敏；響應時間約在150秒至350秒之間，回復時間約在540秒至920秒之間，吸附速度較脫附時間短。



圖十七、MoS₂/PPy在二氧化氮濃度100ppb響應值變化圖

在MoS₂/PPy在不同濃度二氧化氮濃度響應值變化圖中發現：在動態電阻-時間測量氣體感測曲線，電阻無法回復到原點而略有變化(ΔR)，如圖十七所示，我們將對氣體吸附的穩定進一步理論探討，我們利用Gaussian 16 package的密度泛函理論 (Density functional theory)來計算每一個吸附步驟的能量，利用此能量可以分析吸附是否穩定。在Hartree-fock 理論中¹⁸，能量具有以下形式：

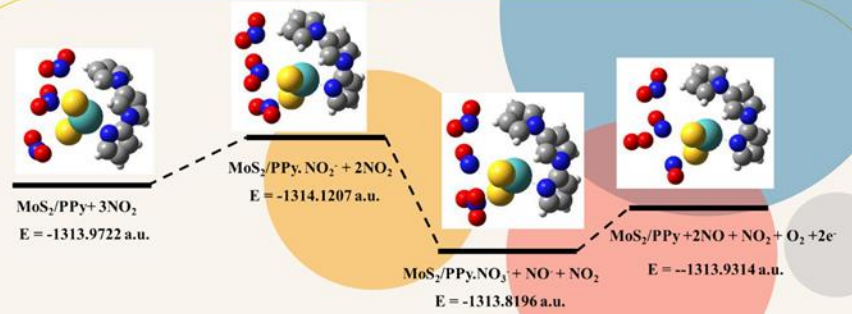
$$E_{HF} = V + \langle hp \rangle + \frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle - \frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$$

P：密度矩陣(The density matrix)

$\langle hp \rangle$ ：單電子的能量The one-electron (kinetic + Potential energy)

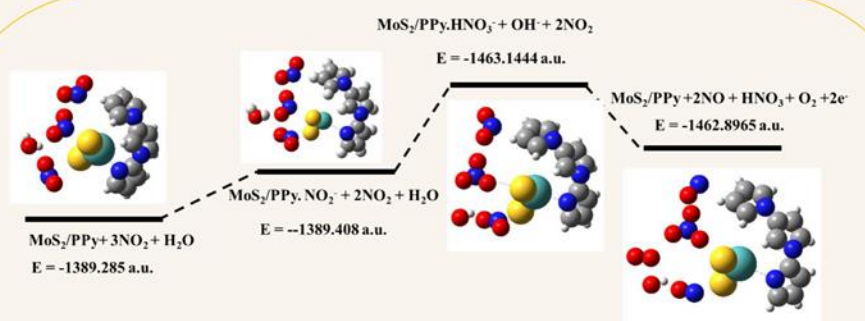
$\frac{1}{2} \langle PJ(P) \rangle$ ：古典電子排斥力(The classical coulomb repulsion of the electron)

$\frac{1}{2} \langle PK(P) \rangle$ ：電子的量子特性的交換能T (he exchange energy resulting from the quantum (fermion) nature of electrons)



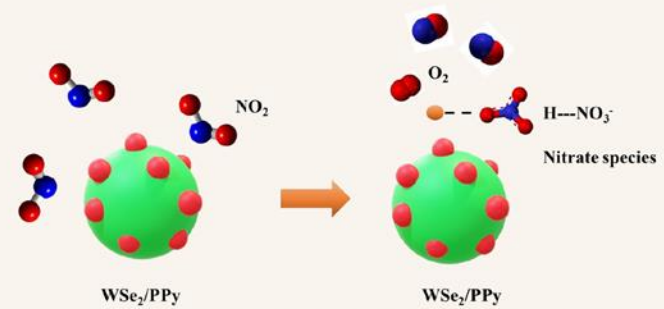
圖十八、MoS₂/PPy與二氧化氮反應機制示意圖

探討材料與氣體吸附能量變化，將每一吸附步驟的能量變化，標明於圖十八中：在第一步驟，當MoS₂/PPy在NO₂氣體環境下時，系統的能量大約為-1313.97 a.u.；在第二步驟，氣體吸附於材料上，系統的能量開始增加至-1314.1207 a.u.，必須額外給予外部能量以利其反應；在第三步驟，當NO₂分子藉由吸附與MoS₂/PPy發生相互作用而有電子交換發生，能量再次下降至-1313.8196 a.u.；最後可由數據發現，NO₂分子向MoS₂/PPy提供電子，並將NO₂轉化為NO和O₂，其能量為-1313.93 a.u.，吸附後整體系統能量降低，可以證明二氧化氮氣體分子是可以成功被MoS₂/PPy吸附，且進行電子交換，因此可以利用此材料作為氣體偵測。



圖十九、MoS₂/PPy與二氧化氮及水分子反應機制示意圖

進一步考慮大氣中有水分子的存在探討濕度的影響，如圖十九所示，由模擬數據可以發現第二步驟是需要吸熱；因此，當加上外部電能將可以順利進行NO₂轉化為HNO₃，可以使得系統的總外部電位能降低，由於能量不足，系統將無法達到其原始位置，因此，在圖十七中動態電阻-時間測量氣體感測曲線，我們發現電阻無法回復到原點而略有變化，依據模擬的結果可以判斷此行為可能是由於NO₂在有濕度的環境下，形成H⁺-NO₃⁻形式吸附於材料上。當新的氣體通入後，由於材料上有足夠的吸附位點，因此材料與氣體做電子交換而再次呈現電阻下降。若僅以電阻來看電阻下降46%，可見有相當數量的NO₂分子被吸附轉化為H⁺-NO₃⁻，如圖二十所示，NO₂濃度將被大量降低，甚至被還原。



圖二十、二氧化氮氣體分子吸附於MoS₂ / PPy示意圖

陸、結論

MoS₂/PPy複合材料感測器具有大表面積比、表面活性強、製作方法簡單、在室溫下不用退火、不用照光即可量測等特點，由實驗數據和理論分析，可以得知MoS₂/PPy可以被用於當作有毒氣體NO₂感測器，其可偵測到100 ppb遠低於對人類健康有危害的濃度，這結果遠比目前一些感測器能測到100 ppm NO₂的靈敏度更高(Xu Tian, 2022)¹³、(Xue Bai,2021)¹⁷。

從圖18的模擬探討材料與氣體吸附能量變化，發現若在吸附過程給予外部能量，將可加速其反應，提高感測器靈敏度；同時也驗證MoS₂/PPy可以吸附NO₂氣體分子，證明此材料可作為氣體偵測使用。

另外，考慮大氣中水分子參與反應，如圖十九所示，由實驗和理論模擬結果，也可以發現材料可以吸附NO₂氣體分子並且將其以H⁺-NO₃⁻形式吸附於材料上，我們認為此材料初步可以達到將有毒氣體濃度降低的可能性，減少空氣汙染的危害，危害氣體偵測是一消極目的，但如果可以利用此材料將有毒氣體吸附、還原、降解或轉換為有用物質是解決環境中有害物質的方法的積極方式。

柒、參考文獻資料

1. 農業科技決策資訊平台(2021年2月19日)。https://reurl.cc/b7D1nr
2. 行政院環境保護署(2022年11月30日)。空氣品質監測網。https://reurl.cc/jl3bk2
3. 盧映慈(2019年9月24日)。「國衛院報告出爐，NO₂超過PM2.5成為最毒空氣」。https://heho.com.tw/archives/57020
4. 騰龍(2015年11月27日)。漫話英倫：倫敦面臨21世紀「大霧霾」威脅。BBC NEWS。https://www.bbc.com/zhongwen/trad/uk/2015/11/151127_britain_focus_london_smog
5. 遠見編輯部(2020年5月30日)。空汙恐將減少全人類平均壽命1.8年，高於癌症影響。https://www.gvm.com.tw/article/90422
6. 今周刊(2021年11月9日)。空氣污染指數怎麼看？空汙的影響遠比你想象的！這些都是空氣污染來源。https://reurl.cc/d7mXG2
7. 盧映慈(2019年9月24日)。「NO₂到底有多毒？會造成黃斑部病變、糖尿病等4大疾病！」。https://heho.com.tw/archives/57031
8. 安全資料表(2019/09/02)，二氧化氮 (Nitrogen Dioxide)。https://reurl.cc/rLrNRb
9. 維基百科(2022年12月28日)。吡咯。https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E5%90%A1%E5%92%AF
10. 維基百科(2022年12月28日)。二硫化鉬。https://reurl.cc/9V7gVa
11. 蕭文澤、薛丁仁、黃國政(2020年6月)。金屬氧化物半導體氣體感測器用材料回顧。科儀新知第223期。

12. A.A. Ramanathan(2018). Defect Functionalization of MoS₂ nanostructures as toxic gas sensors: A review. University of Jordan, Amman-11942, Jordan.https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/305/1/012001/pdf
13. Xu Tian, Shanli Wang, Haoyu Li, Mengyao Li, Ting Chen, Xuechun Xiao and Yude Wang (2022). Recent advances in MoS₂-based nanomaterial sensors for room-temperature gas detection: a review. Check for updates. Royal Society of Chemistry. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/sd/d2sd00208f
14. Yeonhoo Kim (2018). Chemoresistive gas sensing properties of two-dimensional materials. Ph.D. dissertation of Seoul National University. https://s-space.snu.ac.kr/bitstream/10371/140612/1/000000149993.pdf
15. 略識之無(2018)，揭開隱藏一百四十年的「載子」秘密—霍爾效應的新發現，財團法人國立自然科學博物館文教基金會。https://reurl.cc/V8zYKy
16. Li, J., Lu, Y., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., Meyyappan, M.(2003). Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection. NANOLETTERS, 2003, 3, 7, 929-933.
17. Xue Bai, He Lv, Zhuo Liu, Junkun Chen, Jue Wang, Baihe Sun, Yang Zhang, Ruihong Wang, Keying Sh(2021). Thin-layered MoS₂ nanoflakes vertically grown on SnO₂ nanotubes as highly effective room-temperature NO₂ gas sensor. Journal of Hazardous Materials, Volume 416, 15.
18. 第二章計算理論原理(2023年2月20日)，國立臺灣師範大學。https://www.chem.ccu.edu.tw/~hu/Web_Lib/QC_Tutorial/qchem.pdf