

# 中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

高級中等學校組 化學科

050201

微波輔助加熱法於製備鈷摻雜氧化鋅奈米結構  
於光催化分解水產生氫氣之研究

學校名稱： 臺中市立臺中女子高級中等學校

作者：	指導老師：
高二 劉栗妏	吳榮修

關鍵詞： 光催化、氧化鋅、鈷摻雜

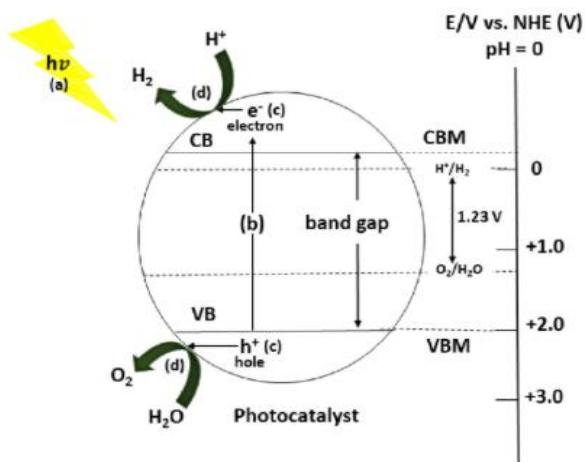
# 摘要

本研究透過微波輔助加熱法合成 Co 摻雜於 ZnO 之粉體，並嘗試改變犧牲試劑種類及濃度，以探討最佳產氫效率的比例。研究結果顯示，以 0.1g 乙酸鈷摻雜於 ZnO，且使用 0.1Na<sub>2</sub>S 做為犧牲試劑，其產氫效率較未摻雜者高出一倍以上。另以 SEM 、XRD 與 BET 儀器分析，顯示 Co 成功進入晶格，材料表面形成更緻密的網狀結構，且比表面積增加為原始的三倍，因此能帶來更高的產氫效率。未來期待能使氫能源的製備往永續能源方向再邁進一步。

## 壹、前言

### 一、研究動機

近年來化石燃料的過度消耗，使得對環境污染以及能源危機成為人們需面臨的挑戰，於是我們不得不發展出可行的替代方案，而氫能因副產物少等特性，成為極具潛力的綠色能源。光催化產氫為低污染的一種製氫方式，其原理為透過對應波長的光的照射，氧化鋅中電子將其由價帶躍遷至導帶生成光生電子，並與水中氫離子發生還原反應產生氫氣，而留下電洞則是與水分子發生氧化反應產生氫離子與氧氣。



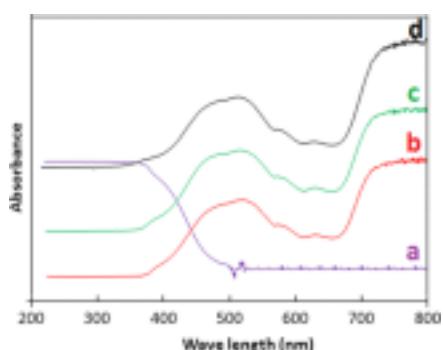
圖一、光催化產氫機制圖(截自 MoS<sub>2</sub>-Based Nanocomposites for Photocatalytic Hydrogen Evolution and Carbon Dioxide Reduction)

ZnO 具備低成本、低污染、易與金屬與金屬氧化物反應之特性，所以常用於光催化反應，可由於 ZnO 其能隙較大，僅能吸收紫外光，導致光利用效率低。本研究藉由摻雜 Co，將 ZnO 原始結構加以改質，以提升產氫效率。

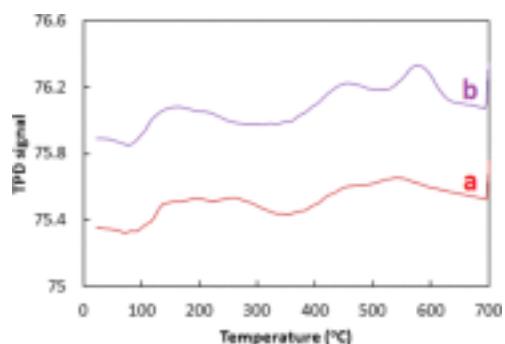
在常用製備方法中，通常會加入犧牲試劑，其目的為分別接收光激發所形成的電洞，進行不可逆的氧化還原反應，使材料分別僅進行產生氫氣之反應，進而提升效率。例如，甲醇或 TEOA(三乙醇胺)常作為犧牲試劑，在光催化分解水產氫中使用，它們自身被氧化，而水被還原產生氫氣，本研究也將以犧牲試劑作為變因，探討其對產氫效率之影響。

## 二、文獻探討

在 2021 年的一篇論文[1]中，將 Co 以不同濃度摻雜於 ZnO 中，作為光降解甲基橙染料的催化劑，其中提到摻雜 Co 後活性增強，肇因於 Co 的加入抑制電子電洞對複合，也由於 ZnO 3.3eV 之寬帶隙，僅能接收紫外光之輻射，於是摻雜有 3d 軌域之過渡金屬來縮短帶隙(圖一)，因摻雜金屬通常佔據 ZnO 的價帶以及導帶之間，光生電子在此被捕獲，複合率降低，增加光催化活性。(圖二)



圖二(來源： Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange )



圖三 (來源： Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange )

在上述研究[1]中以草酸鋅鎢燒合成 ZnO，而 Co-ZnO 粉體則是以化學沉澱法合成。而本研究則是透過微波輔助水熱法合成 ZnO 與 Co-ZnO 粉體，為一更穩定和製程時間較短之方法，後將合成之粉體應用於光催化分解水產生氫氣，在過去的文獻中[2]，有摻雜不同濃度 Co 於 ZnO 的奈米結構之探討，卻未有更深的應用，本研究將深入探討摻雜不同濃度的 Co 對於產氫效率之影響。

### 三、研究目的

本研究以微波輔助加熱法為基礎合成粉體，並於合成過程中加入乙酸鈷，以改變原始結構，探討合成與產氫過程中各項變因造成的影响。

(一) 探討摻雜不同克數乙酸鈷對產氫效率之影響

(二) 探討不同犧牲試劑及其濃度對產氫效率之影響

(三) 以材料分析來了解氧化鋅摻雜前後差異

## 貳、研究設備與器材

### 一、實驗器材

器材名稱	規格與說明	數量
電子天平	精準度達小數點後第四位	1
鐵氟龍管	50mL	4
多功能型微波消化器	800 瓦 12 度/分	1
離心機	7600 轉	1
熱風循環烘箱	75 度 12 小時	1
石英產氫瓶	41 毫升	4
太陽光源模擬器	LED 100%10 瓦	1
氣密針	1mL	1

### 二、實驗試藥

試藥	名稱	分子量	廠牌	純度
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	尿素	60.06	BAKER-ANALYSED	99%
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	檸檬酸鈉	294.10	SHOWA	99%

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	乙酸鋅	219.50	SHOWA	99.0-100.5%
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	乙酸鈷	249.08	Alfa Aesar	97%
Na <sub>2</sub> S	硫化鈉	240.182	Sigma-Aldrich	98+%
CH <sub>3</sub> OH	甲醇	32.04	AENCORE	99.9%
TEOA	三乙醇胺	149.188	Sigma-Aldrich	99%
AA	左旋抗壞血酸	176.12	VETEC	99%

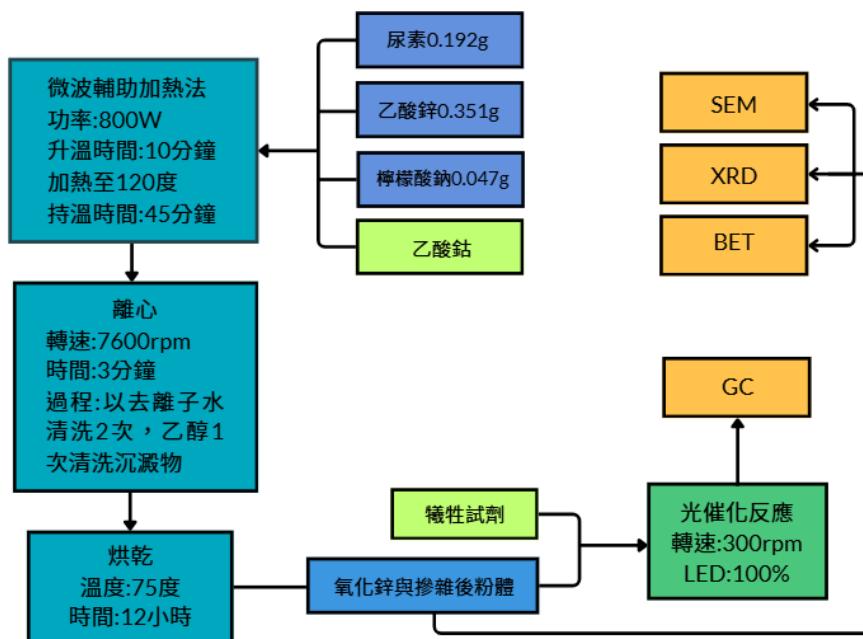
### 三、檢測儀器

- (一) SEM (Scanning Electron Microscope) —— 掃描式電子顯微鏡
- (二) XRD (X-ray Diffraction) —— X 光繞射儀
- (三) GC (Gas Chromatograph) —— 氣相層析儀 —— 可分析樣品中各種成分的含量
- (四) BET(BET surface area analyzer) —— 比表面積分析儀

## 參、研究過程與方法

### 一、研究流程

我們首先以摻雜金屬種類來做測試，接著測試不同犧牲試劑種類以及其最佳之濃度，最後測試最佳摻雜金屬克數，以尋找最佳條件。

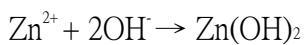
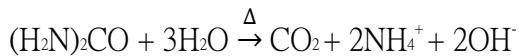


圖四、研究流程圖（由本人親自繪製）

### (一) 合成原理：

本研究透過均相沉澱法搭配微波輔助加熱來合成 ZnO、Co-ZnO，

化學反應式如下:



尿素加熱水解，緩慢釋放 OH<sup>-</sup>，使 Zn<sup>2+</sup> 均勻沉澱形成 Zn(OH)<sub>2</sub>，最後轉化為 ZnO，而以微波輔助水熱法可克服容器加熱不均勻的缺點，並縮短反應時間，檸檬酸鈉可螯合 Zn<sup>2+</sup>，防止離子間過快沉澱，使得合成物顆粒均勻，減少凝聚。

## 二、實驗流程

### (一) ZnO 合成：

將 $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$  (0.351g)、 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  (0.047g)、 $(NH_2)_2CO$  (0.192g)溶解於40mL 去離子水中，並以 800W 的功率加熱 10 分鐘至 120°C，並持續加熱 45 分鐘，將含沉澱之懸浮液離心(7600rpm)並烘乾 12 小時(75°C)。

### (二) Co-ZnO 合成：

將 $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$  (0.351g)、 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  (0.047g)、 $(NH_2)_2CO$  (0.192g)、 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$  (0.1、 0.05、 0.025、 0.0125) 各溶解於 40mL 去離子水中，並以 800W 的功率加熱 10 分鐘至 120°C，並持續加熱 45 分鐘，將含沉澱之懸浮液離心(7600rpm)並烘乾 12 小時(75°C)。

### (三) 光催化產氫反應：

將 ZnO(或 Co-ZnO)0.02g、犧牲試劑( $Na_2S$ 、AA、TEOA)濃度(0.2、0.1、0.05M)、50mL 去離子水混合加入產氫瓶中，用氮氣進行曝氣，再將產氫瓶置於太陽模擬器中以 10W、300rpm 進行 2 小時反應。

### (四) 產氫效率測定：

將產氫瓶取出，用氣密針抽取 1mL 液面上方氣體，打入氣象層析儀(GC)進行測量。再以 GC 所收集之數據搭配該台機器所使用之檢量線，進一步將產氫面積換算為產氫效率。

檢量線之換算如下：

$$X = (A + 239.34) / 71967$$

A 為產氫面積，239.34 及 71967 為常數

$$\text{產氫效率} = (X + V1) / W \times V2 \times T$$

V1 為產氫瓶中扣除溶液所剩之體積，W 為粉體重，V2 為溶液體積，T 為反應時間 (hr)。

就本研究而言，V1=11, W=0.05, V2=0.02, T=2

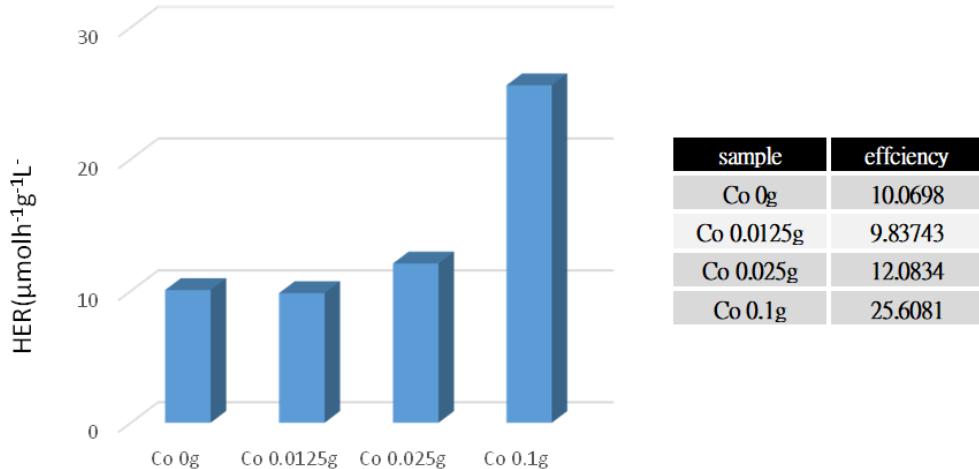
### (五) 形貌分析：

以表層式電子顯微鏡(SEM)、X 光繞射儀(XRD)、比表面積量測儀(BET)進行分析。

## 肆、研究結果

### 一、產氫反應結果

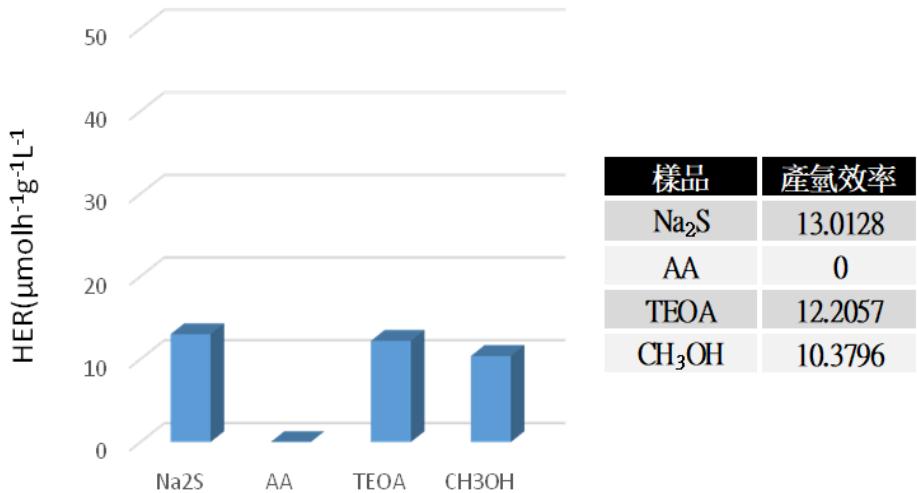
#### (一) 不同 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ 摻雜克數之產氫效率



圖五、摻雜克數之產氫效率差異（由本人親自繪製）

在犧牲試劑  $Na_2S$  濃度為 0.1M 的條件下，添加 0.1 克的 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$  明顯具有較高的產氫效率，而摻雜其他克數的 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$  則與純  $ZnO$  的產氫效率相較之下無明顯落差。

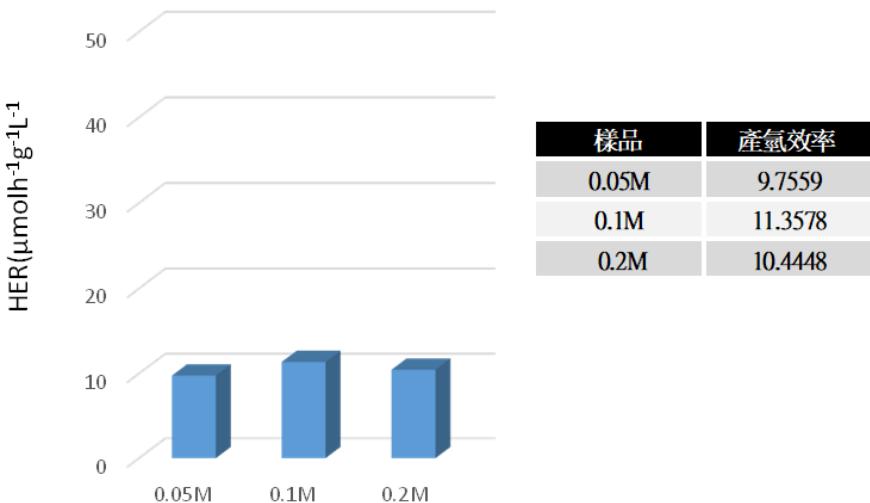
#### (二) 不同犧牲試劑種類之產氫效率



圖六、不同犧牲試劑種類之產氫效率差異（由本人親自繪製）

犧牲試劑濃度為 0.1 M 的條件下， $Na_2S$  之產氫效率較三乙醇胺(TEOA)、甲醇高出些許，而左旋抗壞血酸(AA)最終產氫效率為 0 。

### (三) 不同犧牲試劑濃度之產氫效率



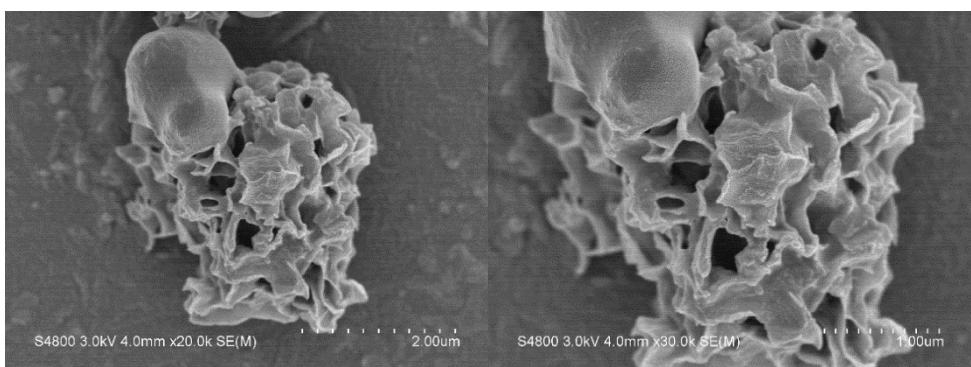
圖七、不同犧牲試劑濃度之產氫效率差異（由本人親自繪製）

在以 Na<sub>2</sub>S 作為犧牲試劑的情況下，相較於犧牲試劑種類、摻雜金屬克數之變因，犧牲試劑濃度對產氫效率較無顯著影響。

## 二、材料特性分析

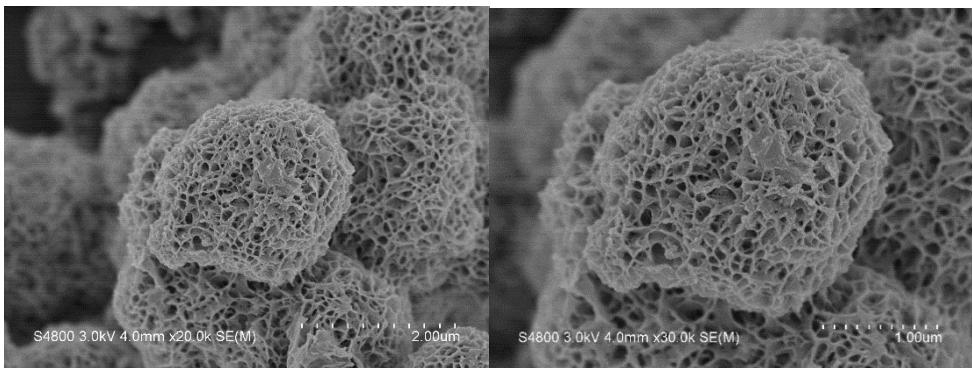
### (一) SEM 影像

1. 未摻雜之 ZnO：未摻雜 Co 之 ZnO 呈現層狀結構，顆粒與孔隙較大。



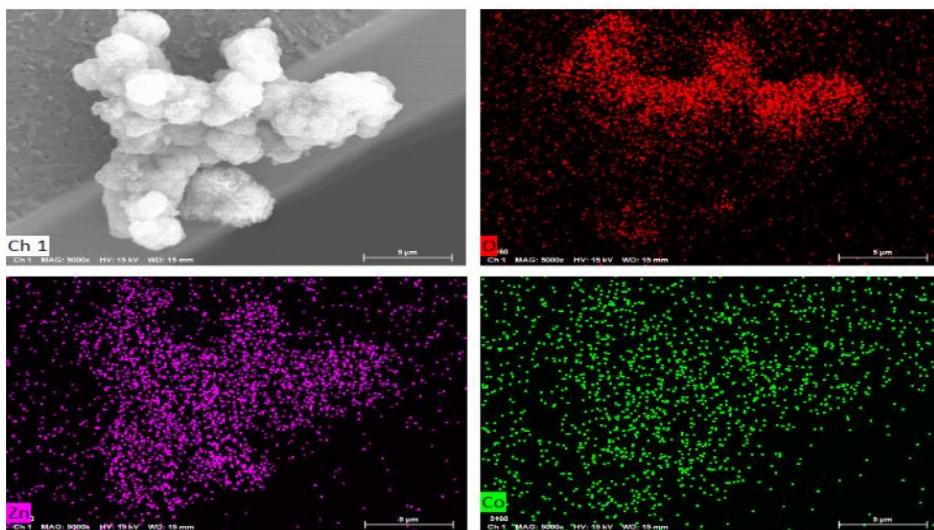
（由本人拍攝）

2. ZnO-Co 0.1g：摻雜 Co 後，材料顆粒有減小趨勢，呈現網狀結構。



(由本人拍攝)

## (二) EDS mapping 及能量色散 X 射線譜影像



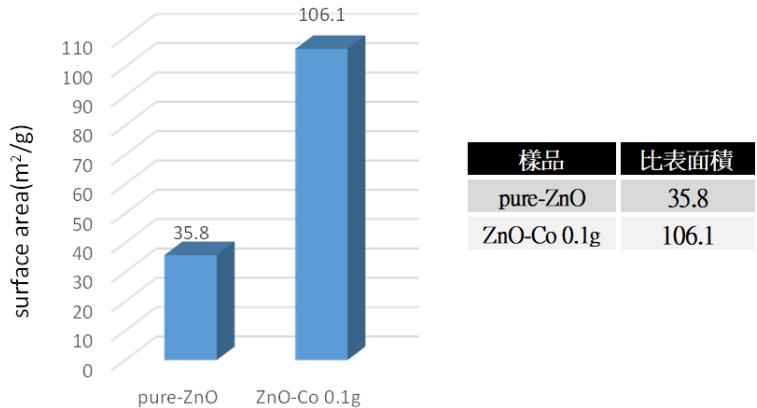
圖八、EDS (mapping) (由本人拍攝)

Spectrum 1						
	Atomic Element number	Net counts	Mass Concentration /%	Norm. mass concentration /%	Norm. atomic concentration /%	$1\sigma$ /mass%
Zn	30	1004	7.59	60.22	29.51	0.59
O	8	2712	4.22	33.48	67.06	0.12
Co	27	257	0.79	6.30	3.42	0.12
		Sum	12.61	100.00	100.00	

圖九、EDS(各元素含量比例). (由本人整理)

由元素分布圖可以看出各元素在材料上的均勻性，O、Co、Zn 元素分布密集且均勻，EDS 圖可以看見 Co 最後摻入的比例為 3.42at%。

## (三) BET 檢測

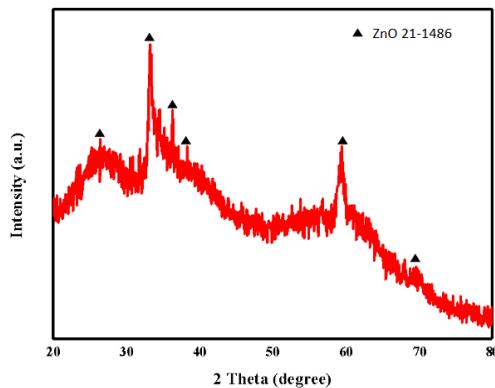


圖十、摻雜前後比表面積差異(由本人親自繪製)

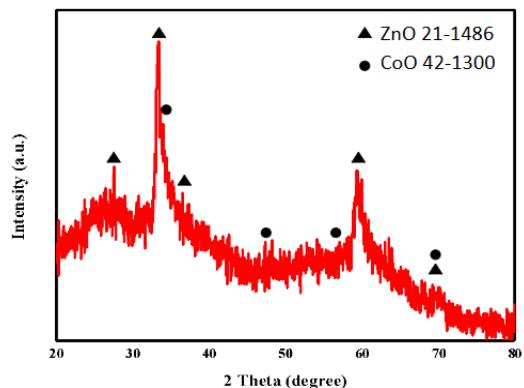
摻雜後之 ZnO 之比表面積約為摻雜前之 3 倍，使得材料之反應速率獲得提升。

#### (四) XRD 圖譜

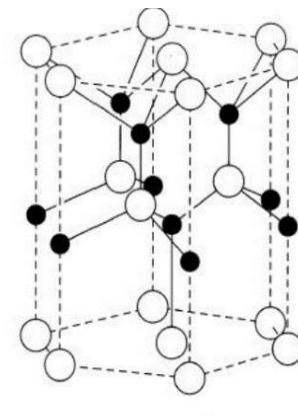
1. Pure-ZnO (由本人親自繪製)



2. Co-ZnO (由本人親自繪製)



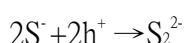
3. 圖十一、六方纖鋅礦結構(截自  
Electrical Transport Properties of Single  
Co:ZnO Nanorod at Low Temperature and  
under Strong Magnetic Field)

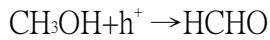
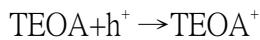


繞射圖譜中顯示，純 ZnO 之繞射  $2\theta$  值分別為 26.3, 33, 36.2, 38.2, 58.8, 69.2，摻雜後為 27.4, 33.3, 36.3, 59, 69.6，其中在 38.2 位置的特徵峰消失，且在摻雜過後出現 CoO 的特徵峰。

## 伍、討論

- 一、根據產氫效率結果，犧牲試劑 Na<sub>2</sub>S 之濃度在 0.05M 至 0.2M 區間皆能有效阻止電子電洞對複合，在無過大濃度變化情況下，犧牲試劑濃度對產氫效率影響較小。
- 二、本研究於摻雜 0.1 克乙酸鈷時產氫效率有最顯著的增加，而在摻雜 0.01~0.05g 的乙酸鈷時，Co 並未有效改變材料之結構，使得產氫效率未有顯著提升，符合文獻[2]中提及摻雜濃度大於一定值後，結構才會有明顯的表徵和轉變。
- 三、在文獻[6]中提到硫化物(MoS<sub>2</sub>)促進電子電洞對分離，以提高光催化活性的機制，以此推測 Na<sub>2</sub>S 擁有相同機制，再將 Na<sub>2</sub>S 與 TEOA(三乙醇胺)對比可知，Na<sub>2</sub>S 具有更佳的消耗電洞能力，化學式如下：





就犧牲試劑—防止電子電洞對複合的功能性而言，結合最終實驗結果，在短時間(2小時)的反應下 Na<sub>2</sub>S 具有更佳的效用。

四、根據 SEM 結果，摻雜後具有更密集的孔隙，形成與原始純 ZnO 層狀結構不同之多孔型網狀結構。再搭配 mapping 結果，Co 均勻分布於整個材料，與文獻[3]不同的是，eds 圖譜顯示 Co 最終的摻雜原子百分比為 3at%，與文獻中的 3at% 比較，發現因 Co 形成氧化物形式的不同，而產生短柱結構與網狀結構上的差異，相較之下，擁有較多孔隙的網狀結構可以提供更多的活性位點，更適用於進行光催化產氫反應。

五、根據 BET 比表面積分析，摻雜後材料之比表面積較摻雜前增加了約三倍，顯示摻雜促使孔隙形成，結合產氫效率結果，顯示其與增加之產氫效率有關。

六、根據 XRD 晶相結構分析，摻雜前後繞射峰位置如下：

	摻雜前	摻雜後
2θ	26.3	27.4
	33.0	33.3
	58.8	59.0
	69.2	69.6

再將其以布拉格定律計算晶格間距：

	摻雜前	摻雜後
d值	0.3389	0.3252
	0.2712	0.2688
	0.1569	0.1564
	0.1357	0.1350

由 d 值的縮小可知，摻雜後發生輕微的晶格收縮，其肇因於 Co<sup>2+</sup> 之半徑(0.065 nm)略小於 Zn<sup>2+</sup>(0.074 nm)，顯示其以置換性摻雜方式成功進入晶格。

七、根據 XRD 晶相結構分析，最終摻雜過後出現新的繞射峰，其肇因於一次性摻雜時化學反應的同時進行，容易產生置換性摻雜與次向形成結果。

八、結合 XRD 及產氫效率結果，鈷摻雜不僅造成結構改變，亦因 CoO 相的形成，進而提高產氫效率，在文獻[8]中提到，CoO 亦具有良好的光催化反應，因此，新的 CoO 相形成亦有助於提升光催化產氫反應。

## 陸、結論

一、本研究顯示以 0.1M Na<sub>2</sub>S 作為犧牲試劑，將 0.1g 乙酸鈷摻雜於 ZnO 的產氫效率為最佳，較未摻雜之純 ZnO 高出一倍以上。

二、探究其原因，SEM 顯示摻雜後可形成較緻密的網狀結構，具有更多的活性位點。

三、在比表面積方面顯示摻雜後因孔隙增多，比表面積因而增加至 3 倍，以此提高產氫效能。

四、在 XRD 中顯示摻雜後晶格收縮，代表 Co<sup>2+</sup>進入晶格，並形成新的 CoO 相，其有助於提高光催化產氫反應。

五、本研究以產氫作為應用，摻雜少量克數乙酸鈷即能使產氫效率有顯著提升。

六、ZnO 以低成本、低汙染作為一大優勢，其與氫能的結合符合聯合國永續目標－可負擔的潔淨能源相互呼應，未來值得深入探討如何以友善環境方式合成 ZnO，或是以其他物質作為金屬的前驅物，以提升產氫效率。

## 柒、參考資料

- [1] Adeel, M., Saeed, M., Khan, I., Muneer, M., & Akram, N. (2021). Synthesis and characterization of Co - ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange. *ACS omega*, 6(2), 1426-1435.
- [2] Kumar, Y., Sahai, A., Olive-Méndez, S. F., Goswami, N., & Agarwal, V. J. C. I. (2016). Morphological transformations in cobalt doped zinc oxide nanostructures: Effect of doping concentration. *Ceramics International*, 42(4), 5184-5194.
- [3] Sonkusare, V. N., Chaudhary, R. G., Bhusari, G. S., Mondal, A., Potbhare, A. K., Mishra, R. K., ... & Abdala, A. A. (2020). Mesoporous octahedron-shaped tricobalt tetroxide nanoparticles for photocatalytic degradation of toxic dyes. *ACS omega*, 5(14), 7823-7835.
- [4] Thakur, R., Udaipure, S. K., & Sikarwar, A. (2024). Synthesis and characterization of cobalt-doped ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic activity. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 13(3).2319-7064
- [5] Electrical Transport Properties of Single Co:ZnO Nanorod at Low Temperature and under Strong Magnetic Field
- [6] Das, S., Dutta, S., Tama, A. M., & Basith, M. A. (2021). Nanostructured LaFeO<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub> for efficient photodegradation and photocatalytic hydrogen evolution. *Materials Science and Engineering: B*, 271, 115295.
- [7] Fu, J., Ren, X., Yan, S., Gong, Y., Tan, Y., Liang, K., ... & Wu, Z. (2013). Synthesis and structural characterization of ZnO doped with Co. *Journal of alloys and compounds*, 558, 212-221.
- [8] Choudhury, M. H. R., Uddin, M. N., Nath, P. P., Siddiquey, I. A., Karim, M. R., Arafath, M. A., ... Rahman, M. M. (2024). Copper and Nitrogen co-doped ZnO Nanomaterials with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities. *Asian Journal of Chemistry*, 36(8), 1912 – 1920.

## 【評語】050201

本研究透過微波輔助加熱法合成 Co 掺雜於 ZnO 之粉體，並嘗試改變犧牲試劑的種類及濃度，以探討最佳產氫效率的比例。但是標準的 ZnO XRD 圖的(100), (002), (101), (102), (110) 和(103)峰的位置為 31. 77, 34. 42, 36. 25, 47. 54, 56. 59, 62. 85 度，與實驗所標的這些峰有明顯差距，因此無法證明有好的 ZnO 的形成。這也使得 Co 是否有進入 ZnO 的晶格產生疑慮，另外 CoO 的形成的證據也不明確。

作品海報

# 微波輔助加熱法於製備鈷摻雜氧化鋅奈米結構 於光催化分解水產生氫氣之研究

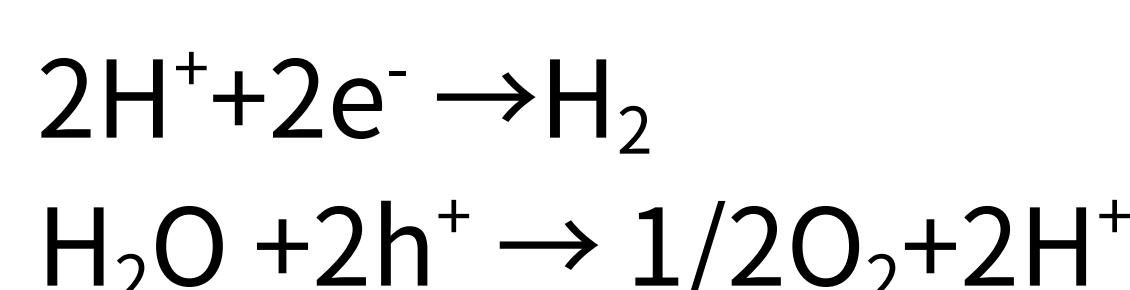
## 摘要

本研究透過微波輔助加熱法合成 Co 摻雜於 ZnO 之粉體，並嘗試改變摻雜濃度與犧牲試劑種類及濃度，以探討最佳產氫效率的比例。研究結果顯示，以  $0.1\text{g} (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  摻雜於 ZnO，且使用  $0.1\text{MNa}_2\text{S}$  做為犧牲試劑，其產氫效率較未摻雜者高出一倍以上。另以 SEM、XRD 與 BET 儀器分析，顯示 Co 成功進入晶格，材料表面形成更緻密的網狀結構，且比表面積增加為原始的三倍，因此能帶來更高的產氫效率。未來期待能使氫能源的製備往永續能源方向再邁進一步。

## 研究動機

近年來化石燃料的過度消耗，使得環境污染以及能源危機成為人們需面臨的挑戰，於是我們不得不發展出可行的替代方案，而氫能因副產物少等特性，成為極具潛力的綠色能源。

光催化產氫為低污染的一種製氫方式，其原理為以對應波長的光照射氧化鋅，使其電子由價帶躍遷至導帶生成光生電子，並與水中氫離子發生還原反應產生氫氣，而留下電洞則是與水分子發生氧化反應產生氫離子與氧氣。反應式如下：

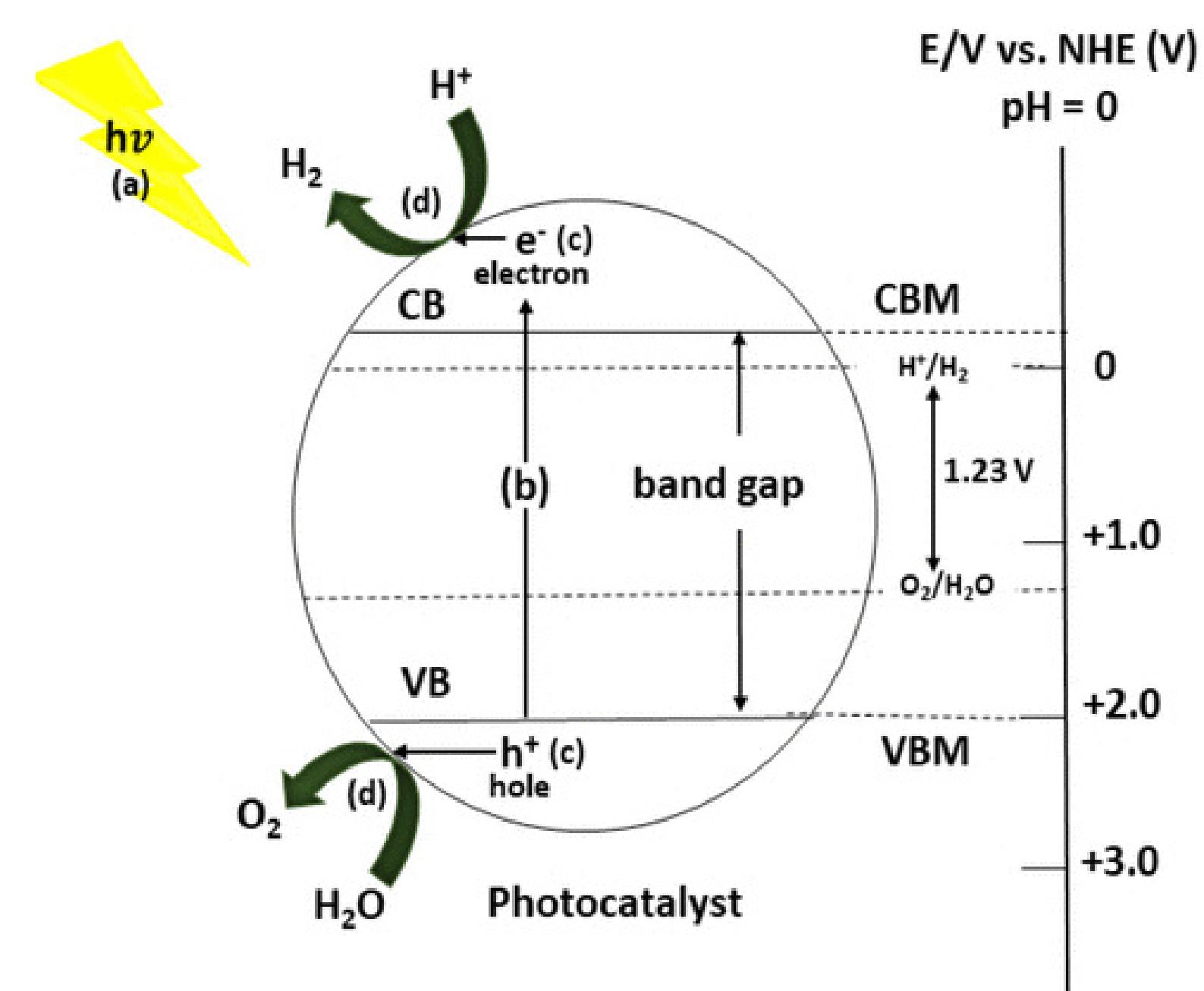


ZnO 具備低成本、低污染、易與金屬與金屬氧化物反應之特性，常用於光催化反應，但由於 ZnO 其能隙較大，僅能吸收紫外光，導致光利用效率低。所以本研究嘗試摻雜鈷來提升其產氫效率

在常用製備方法中，通常會加入犧牲試劑，其目的為分別接收光激發所形成的電洞，進行不可逆的氧化還原反應，進而防止電子-電洞對複合，進而提升效率。

以  $\text{Na}_2\text{S}$  為例，其化學反應式如右： $2\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{S}_2^{2-} + \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

本研究也將以犧牲試劑作為變因，探討其對產氫效率之影響。



圖一、光催化產氫機制圖

## 研究目的

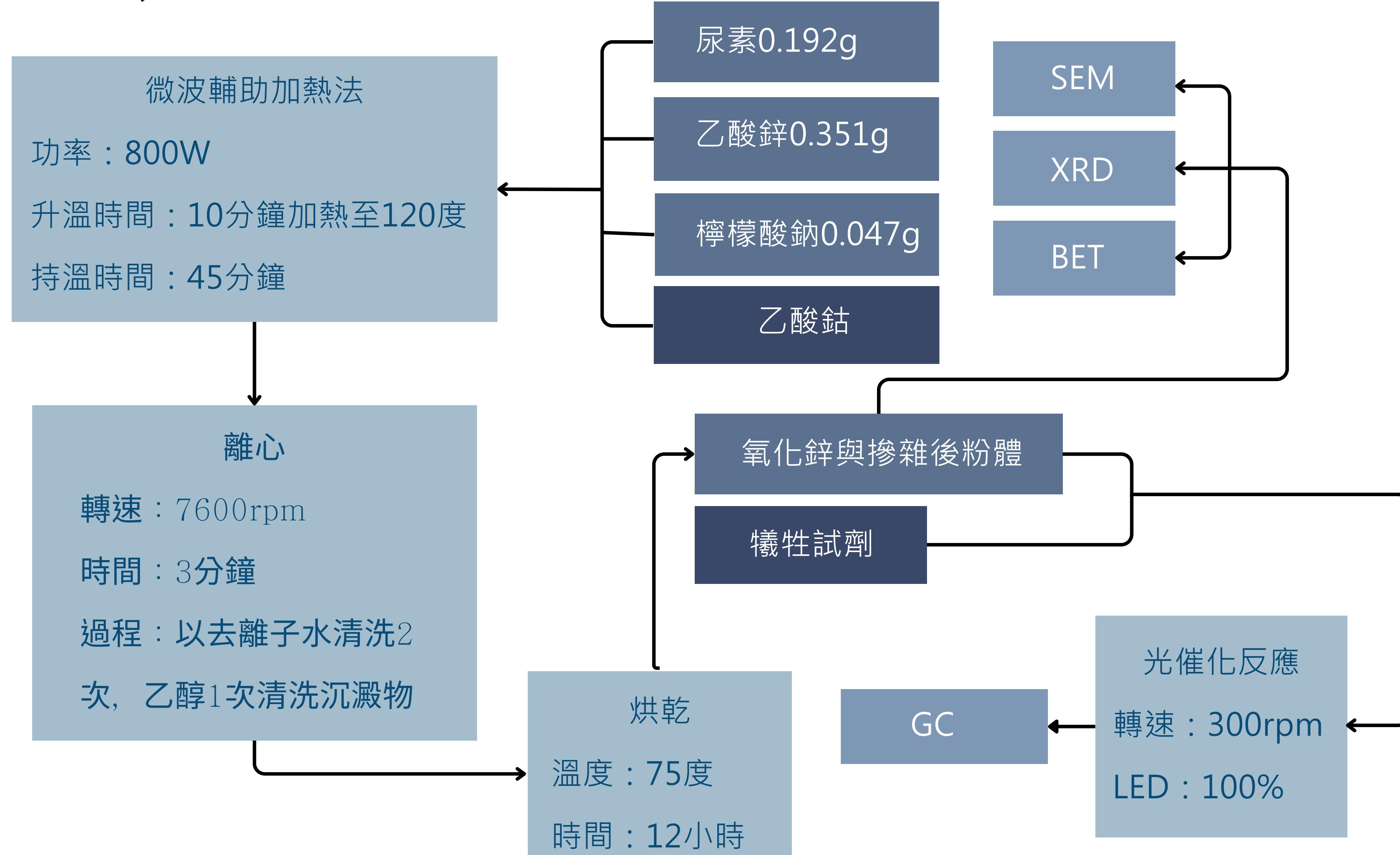
本研究以微波輔助加熱法為基礎合成粉體，並於合成過程中加入的  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，以改變原始結構，探討合成與產氫過程中各項變因造成的影响。

- (一) 探討摻雜不同克數的  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  時，對產氫效率之影響
- (二) 探討不同犧牲試劑及其濃度對產氫效率之影響
- (三) 以材料分析來了解 ZnO 摻雜前後差異

## 研究過程與方法

### 一、研究流程

我們首先以摻雜金屬種類來做測試，接著測試不同犧牲試劑種類以及其最佳之濃度，最後測試最佳摻雜金屬克數，以尋找最佳條件。



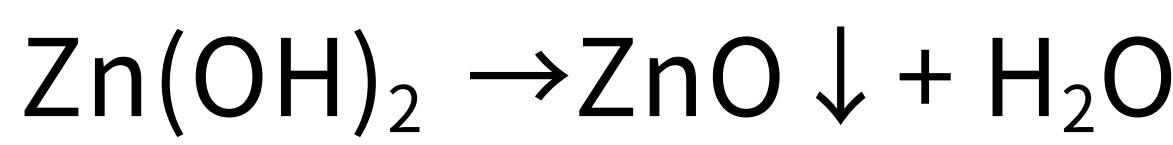
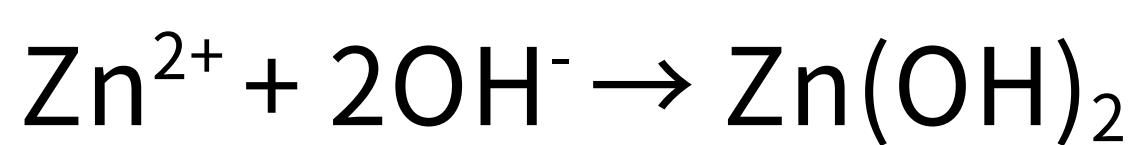
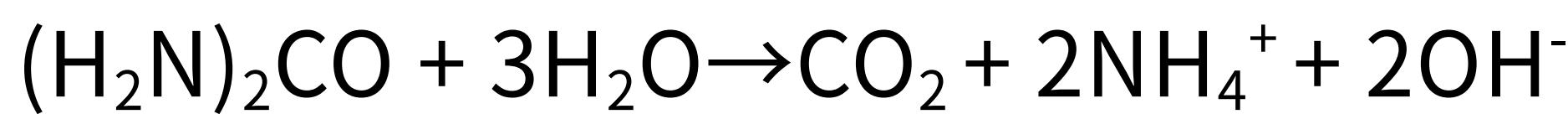
圖二、研究流程圖

## 二、合成原理

本研究透過均相沉澱法搭配微波輔助加熱來合成

ZnO、Co-ZnO，

化學反應式如下：

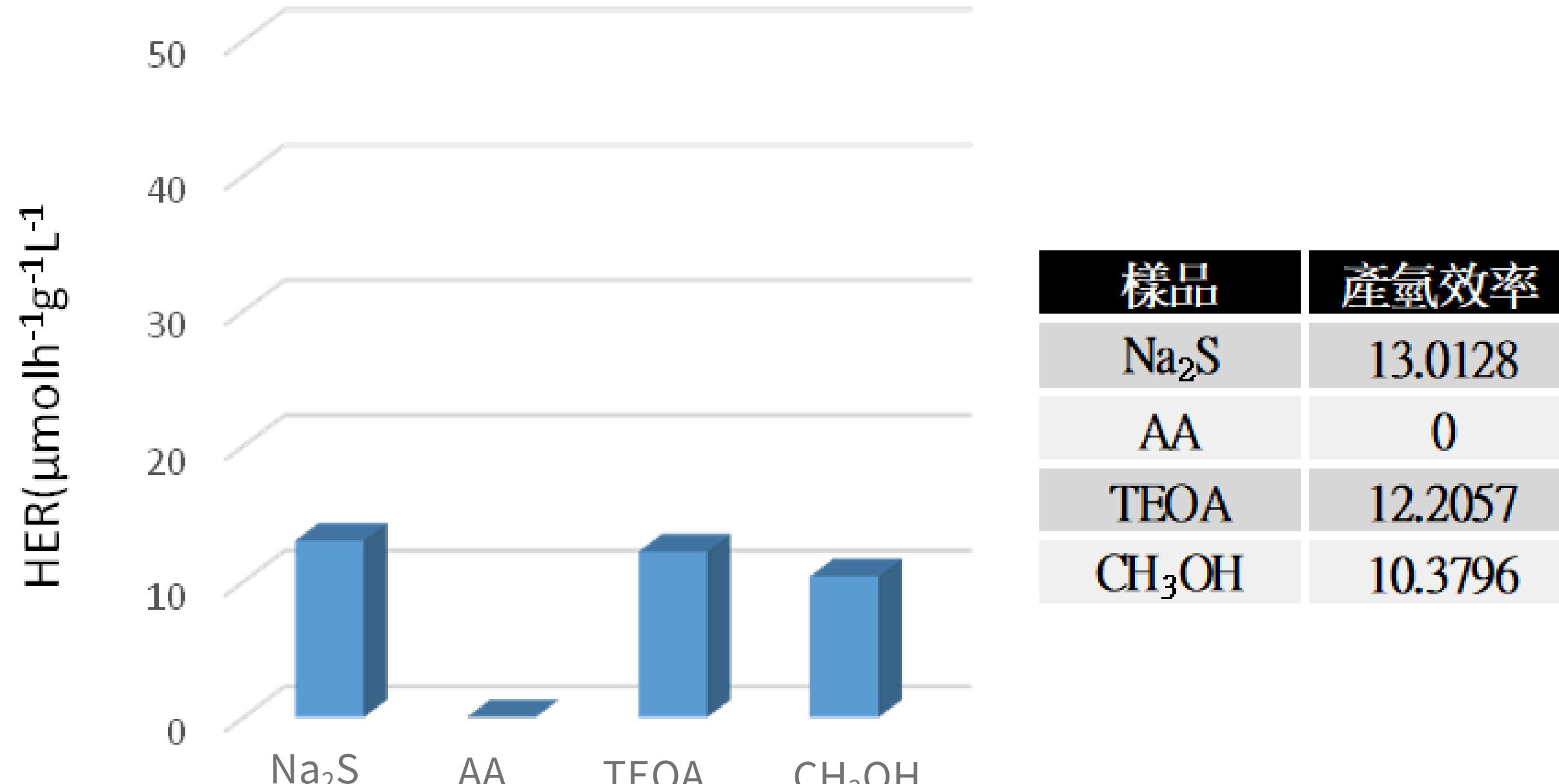


由左列反應式可知，尿素加熱水解，緩慢釋放 $OH^-$ ，使 $Zn^{2+}$ 均勻沉澱形成 $Zn(OH)_2$ ，最後轉化為 $ZnO$ ，而以微波輔助水熱法可克服容器加熱不均勻的缺點，並縮短反應時間

## 研究結果與討論

### 一、產氫反應結果

#### (一) 不同犧牲試劑種類之產氫效率

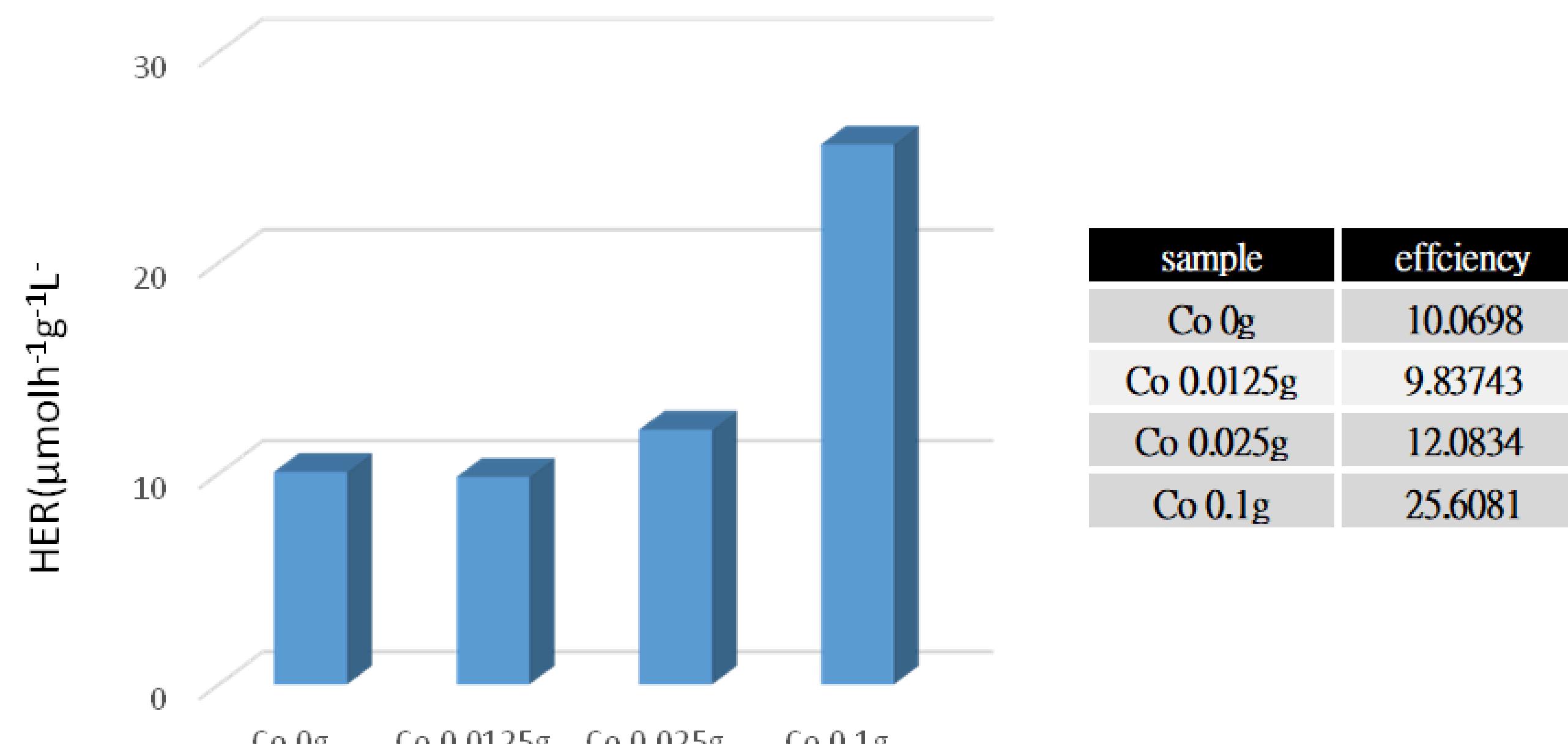


圖三、不同犧牲試劑種類之產氫效率

犧牲試劑濃度為 0.1 M 的條件下， $Na_2S$ 之產氫效率較三乙醇胺(TEOA)、甲醇高出些許，而左旋抗壞血酸(AA)最終產氫效率為0

在文獻<sup>[3]</sup>中提及硫化物( $MoS_2$ )促進電子電洞對分離，以提高光催化活性的機制，以此推測 $Na_2S$ 在其中一具備此功能。

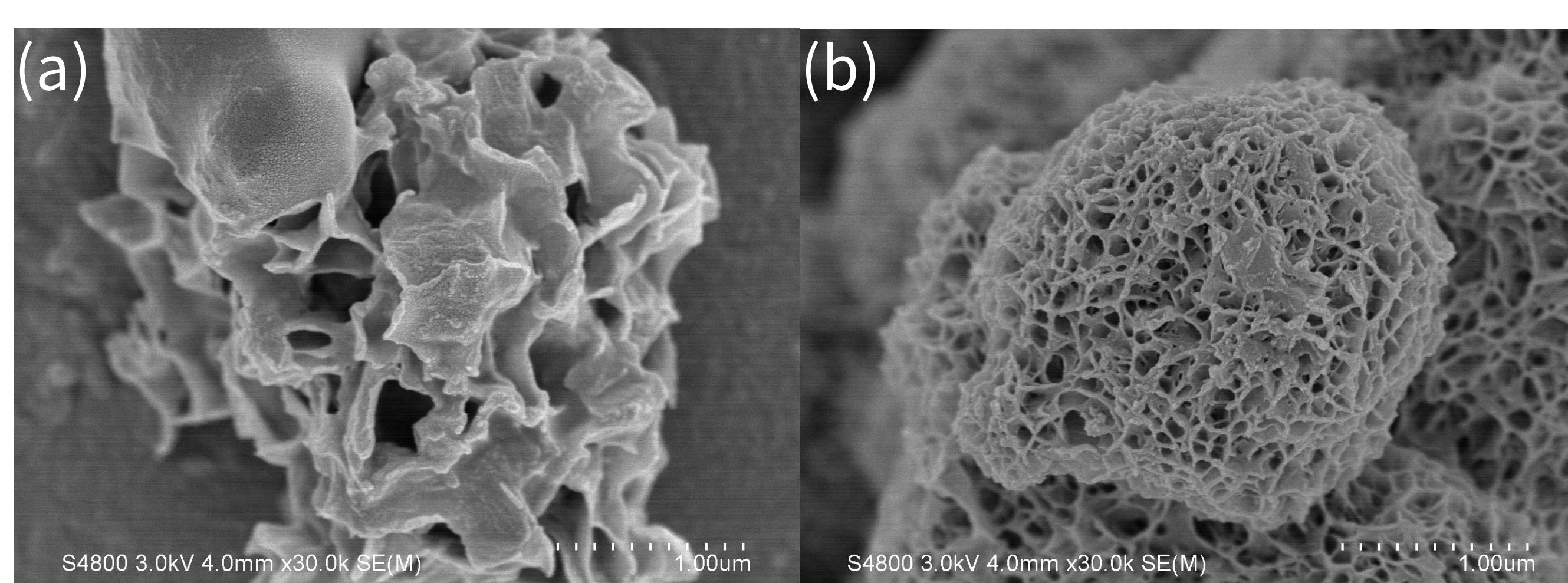
#### (三) 不同 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ 摻雜克數之產氫效率



圖五、摻雜克數之產氫效率差異

### 二、材料特性分析

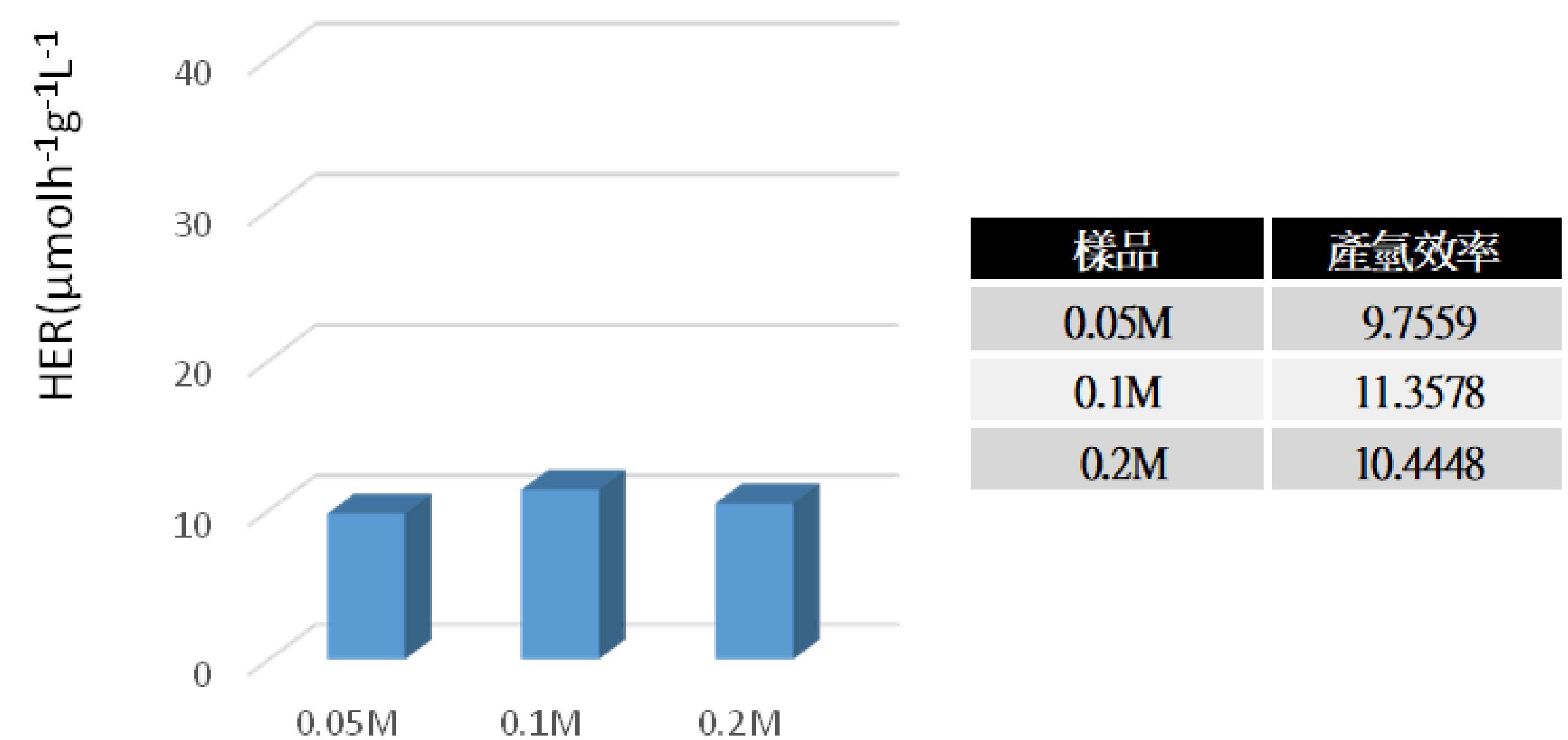
#### (一)SEM影像



(a) pure-ZnO：呈現層狀結構，顆粒與孔隙皆較大  
(b) ZnO-Co 0.1g：呈現網狀結構，顆粒有減小趨勢

由SEM與BET的對比結果得知，摻雜促進孔隙形成、顆粒變小，不僅提升了孔隙密度，增加了更多活性位點，也導致比表面積增加，最終提高產氫效率。

#### (二) 不同濃度的 $Na_2S$ 對產氫效率之影響



圖四、不同濃度之 $Na_2S$ 產氫效率

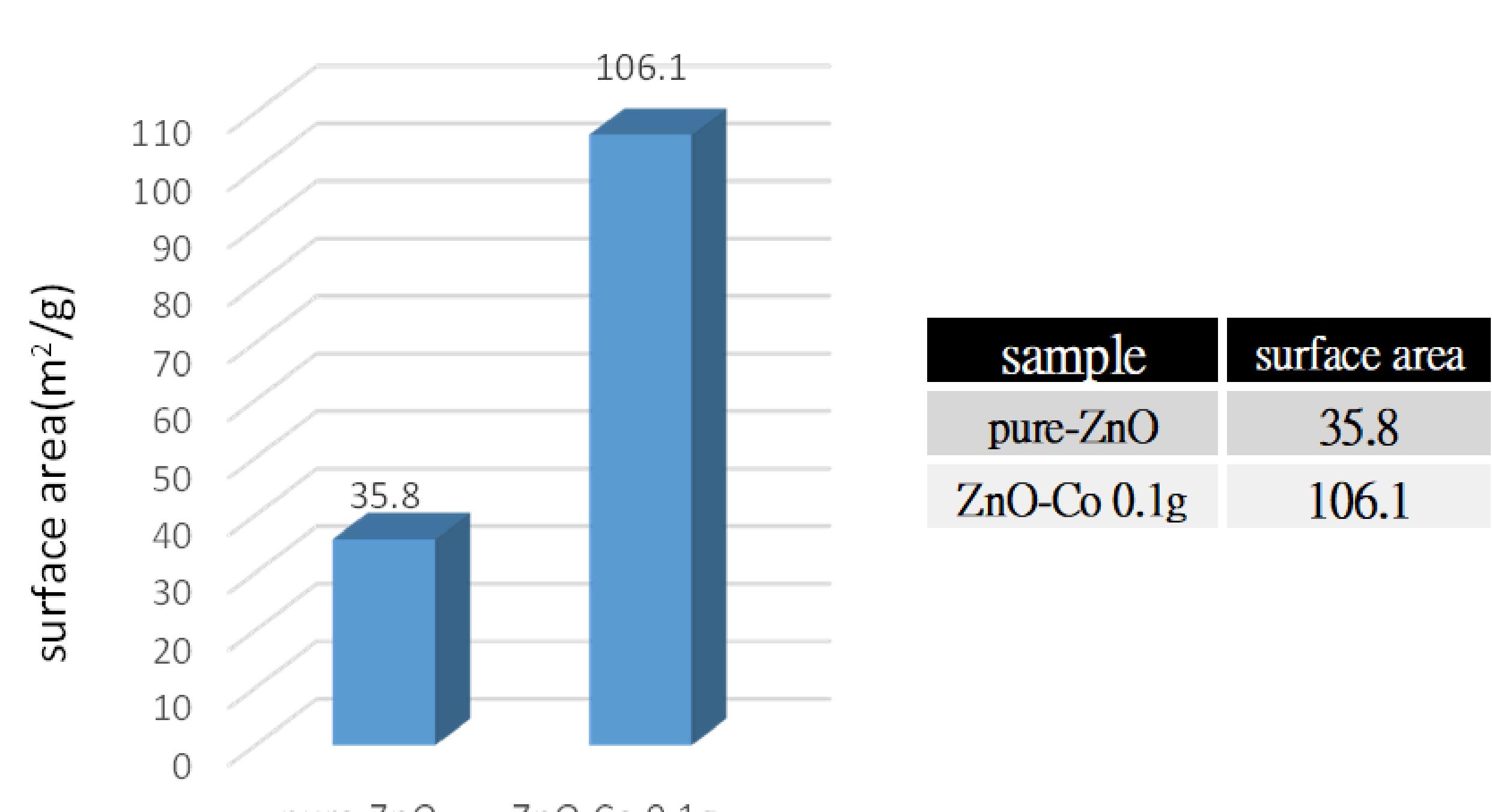
在以 $Na_2S$ 作為犧牲試劑的情況下，雖然其濃度對產氫效率較無顯著影響，但仍可看出以0.1M $Na_2S$ 作為犧牲試劑具有最佳產氫效率，而0.2M及0.05M效率偏低。

其肇因於過高濃度的犧牲試劑(0.2M)導致溶液偏鹼， $[H^+]$ 降低，使產氫效率下降；過低濃度的犧牲試劑則導致離子數量不足與電洞反應，使效率未至最大值。

在犧牲試劑 $Na_2S$ 濃度為 0.1M 的條件下，添加 0.1g 的 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ 明顯具有較高的產氫效率，而摻雜0.025~0.01g的 $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$ 則未能有效提升產氫效率。

其肇因於當摻雜量偏少時， $Co^{2+}$ 的摻入比例偏少，無法有效改善能帶結構，對於太陽光吸收值有限。

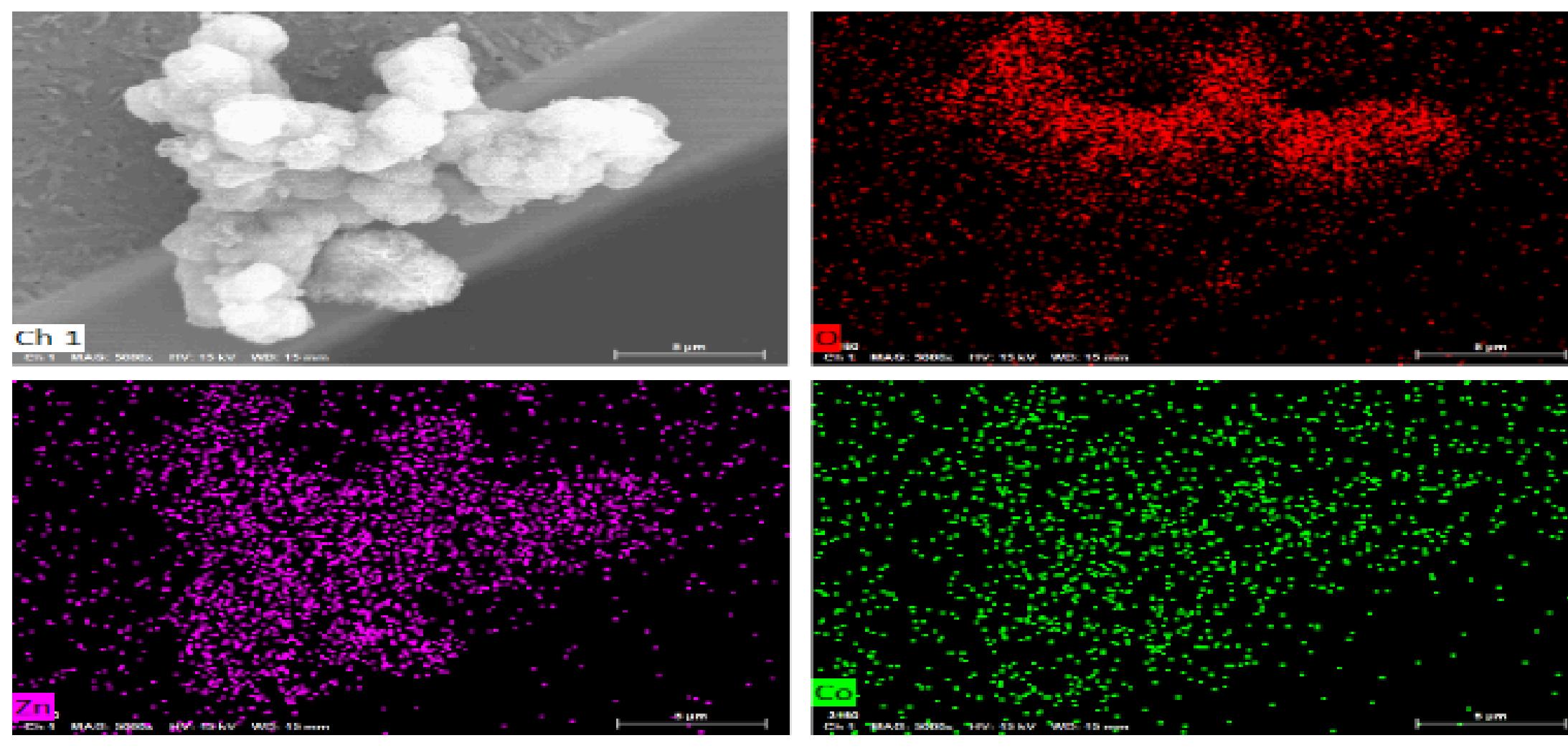
#### (二) BET(比表面積)分析



圖六、摻雜前後比表面積差異

摻雜後材料之比表面積較摻雜前增加了約三倍，顯示摻雜促使比表面積增加。

### (三)EDS 分析

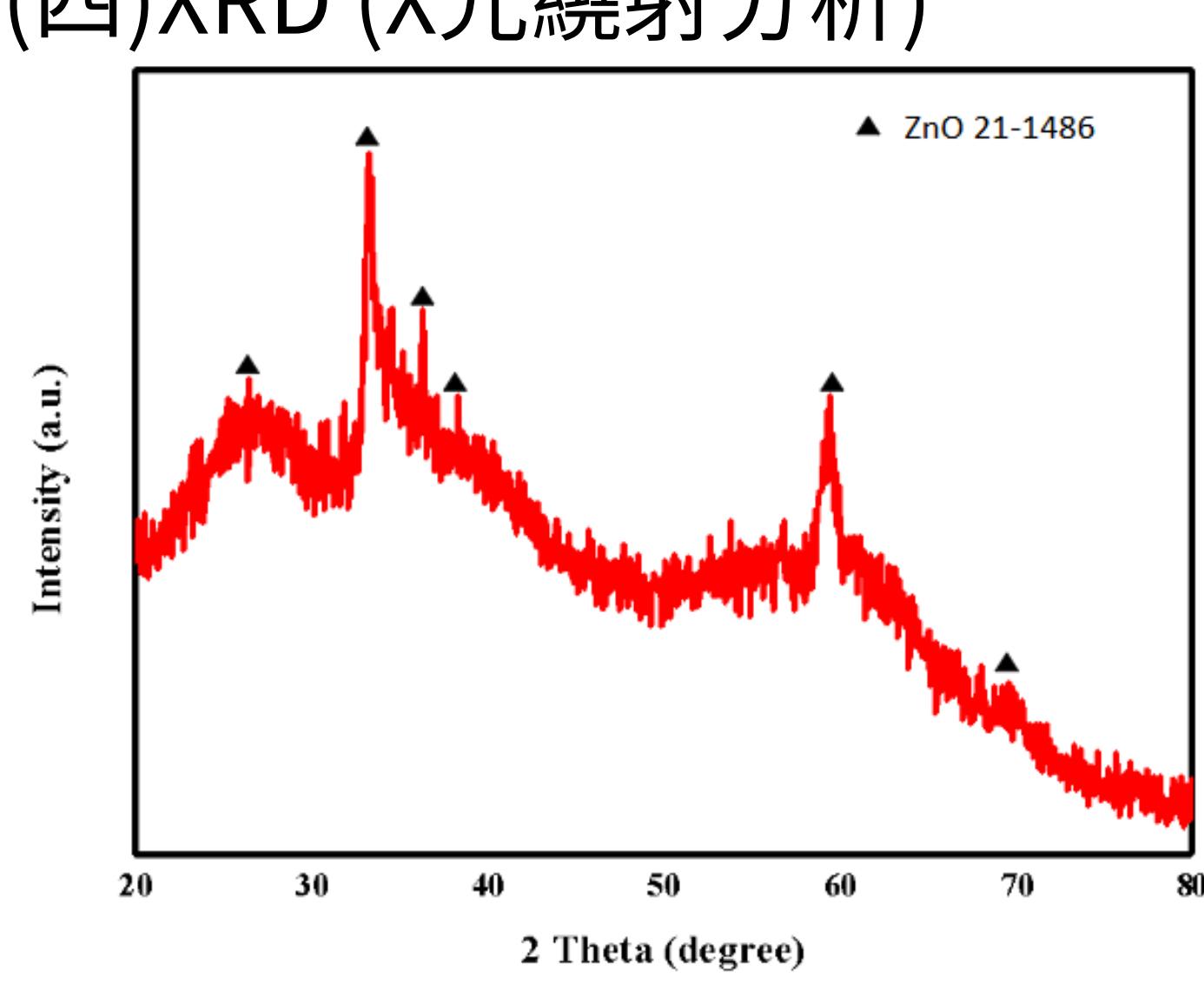


Element	Atomic number	Net counts	Mass concentration /%	Norm. mass concentration /%	Norm. atomic concentration /%	$\sigma$ uncertainty /mass%
Zn	30	1004	7.59	60.22	29.51	0.59
O	8	2712	4.22	33.48	67.06	0.12
Co	27	257	0.79	6.30	3.42	0.12
	Sum		12.61	100.00	100.00	

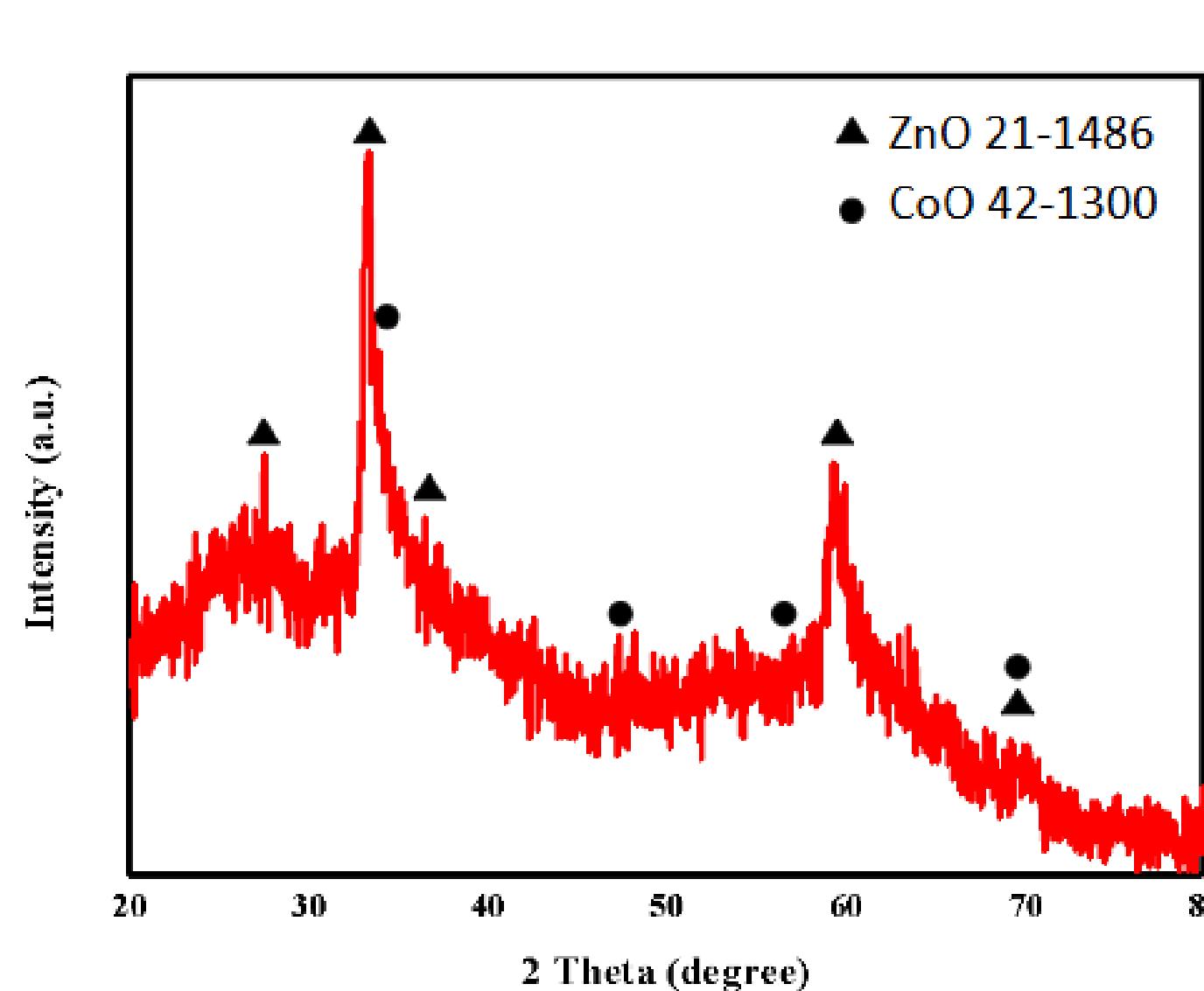
圖八、各元素所佔之比例

由此分析可知，Co、O、Zn 皆均勻分布於材料中，且由原子百分比可知鈷最終摻入量為3at%。

### (四)XRD (X光繞射分析)



圖九、ZnO之繞射峰圖



圖十、Co-ZnO之繞射峰圖

	摻雜前	摻雜後
d值	0.3389	0.3252
	0.2712	0.2688
	0.1569	0.1564
	0.1357	0.135

圖十一、摻雜前後晶格常數對照

由繞射峰之大致波形可知，摻雜後保留原始的纖鋅礦結構；繞射圖譜中亦顯示，純ZnO之繞射2θ值分別為26.3, 33, 36.2, 38.2, 58.8, 69.2，摻雜後為27.4, 33.3, 36.3, 59, 69.6，其中在38.2位置的特徵峰消失，且在摻雜過後出現CoO的特徵峰。

將繞射峰值代入布拉格定律後，即可得知晶格間距在摻雜後的變化。由d值的縮小可知，摻雜後發生輕微的晶格收縮，其肇因於Co<sup>2+</sup>之半徑(0.065 nm)略小於Zn<sup>2+</sup>( 0.074 nm)，顯示其以置換性摻雜方式成功進入晶格。

最終摻雜過後出現新的繞射峰，其肇因於一次性摻雜時化學反應的同時進行，容易產生置換性摻雜與次向形成結果。

結合XRD及產氫效率結果，鈷摻雜不僅造成結構改變，亦因CoO相的形成，進而提高產氫效率，在文獻<sup>[7]</sup>中提到，CoO亦具有良好的光催化反應，因此，新的CoO相形成亦有助於提升光催化產氫反應。

## 結論

- 一、本研究顯示以 0.1M Na<sub>2</sub>S 作為犧牲試劑，將0.1g (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co · 4H<sub>2</sub>O摻雜於ZnO的產氫效率為最佳，較未摻雜之純ZnO高出一倍以上。
- 二、探究其原因，SEM顯示摻雜後可形成較緻密的網狀結構，具有更多的活性位點。
- 三、在比表面積方面顯示摻雜後因孔隙增多，比表面積因而增加至3倍，以此提高產氫效能。
- 四、XRD中顯示摻雜後Co<sup>2+</sup>成功進入晶格，並形成新的CoO相，其有助於提高光催化產氫反應。
- 五、本研究以產氫作為應用，摻雜少量克數乙酸鈷即最能使產氫效率有顯著提升，明顯提升ZnO原始產氫效能。
- 六、ZnO以低成本、低汙染作為一大優勢，其與氫能的結合符合聯合國永續目標一可負擔的潔淨能源相互呼應，未來值得深入探討如何以友善環境方式合成ZnO，或是以其他物質作為金屬的前驅物，以提升產氫效率。

## 參考文獻

- [1] Adeel, M., Saeed, M., Khan, I., Muneer, M., & Akram, N. (2021). Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange. ACS omega, 6(2), 1426-1435.
- [2] Choudhury, M. H. R., Uddin, M. N., Nath, P. P., Siddiquey, I. A., Karim, M. R., Arifath, M. A., ... Rahman, M. M. (2024). Copper and Nitrogen co-doped ZnO Nanomaterials with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities. Asian Journal of Chemistry, 36(8), 1912-1920.
- [3] Das, S., Dutta, S., Tama, A. M., & Basith, M. A. (2021). Nanostructured LaFeO<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub> for efficient photodegradation and photocatalytic hydrogen evolution. Materials Science and Engineering: B, 271, 115295.
- [4] 單一摻鈷氧化鋅奈米柱低溫強磁之電子傳輸行為研究(碩士論文)
- [5] Fu, J., Ren, X., Yan, S., Gong, Y., Tan, Y., Liang, K., ... & Wu, Z. (2013). Synthesis and structural characterization of ZnO doped with Co. Journal of alloys and compounds, 558, 212-221.
- [6] Kumar, Y., Sahai, A., Olive-Méndez, S. F., Goswami, N., & Agarwal, V. J. C. I. (2016). Morphological transformations in cobalt doped zinc oxide nanostructures: Effect of doping concentration. Ceramics International, 42(4), 5184-5194.
- [7] 異質接面和氫摻雜對氧化鋅-氧化鈷奈米複合材料光電性質之影響(碩士論文)
- [8] Thakur, R., Udaipure, S. K., & Sikarwar, A. (2024). Synthesis and characterization of cobalt-doped ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic activity. International Journal of Science and Research (IJSR), 13(3).2319-7064