

# 2015 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030019  
參展科別 化學  
作品名稱 量子點敏化光電水分解產氫  
得獎獎項 大會獎：三等獎

就讀學校 臺北市立麗山高級中學

指導教師 陳銘志、林銘棋

作者姓名 陳永濬、高維均

關鍵字 量子點、太陽能光解水、氫氣產生裝置

## 作者簡介



在這份研究中，我跟組員整整花了將近一年半的時間，才能有現在的收穫，雖然花了這麼久的時間，但仍覺得整份研究中上有需改進之處及後續的延伸，很慶幸學校有研究專題課程，開始我的探索科學之路，過程中，真的覺得做學問很不容易，同學能夠在家渡過開心的寒暑假，而實驗室卻成了我第二個家，是辛苦，卻收穫滿載，甚至以此為傲。



我是高維均，目前就讀麗山高中三年級，由於學校有專題研究課程的關係，才讓我有這個機會能夠有這麼特別的一個研究經驗，從事專題研究，或許對有些人來說是一種沉重的負擔，但我想我很沉醉在整個研究過程中，在升高二的暑假，我們找了台大的教授協助我們進行實驗，一年半接近兩年的時間裡，就算有時候需要在實驗室從天亮忙到天黑，有時候要犧牲自己的睡眠時間打報告，有時候也會遇到實驗結果不如我們的預期，但這些對我們來說都是寶貴的回憶和經驗，很開心這次能有機會參加國際科展，也謝謝一路上指導我們的老師及學長姐們！

## 摘要

為了解決能源不足及造成環境污染等問題，各國積極開發綠色能源，其中以太陽能最具發展潛力，本實驗是以二氧化鈦做為光觸媒，來進行光電轉換，進而擴增其所吸收的可見光範圍，使產氫的速率提高。此實驗共分成四個步驟，分別為 FTO 的處理及清洗、長二氧化鈦奈米柱、吸附上硫化鉛、及覆上硫化鋅保護層，接著便可利用電化學分析儀分析其所產生的電流密度為何並繪製成圖表，由實驗結果可以發現，二氧化鈦奈米柱確實能達到光電轉換，且若使用硫化鉛改變其顏色與性質，可使轉換效率大為提升，證明了此項材料確實提高了光電水產氫效率。

## Abstract

In order to avoid the deficiency of energy and decrease the environmental pollution, every country has devoted to develop green energy, especially, solar energy is the most potential renewable energy resources.

We use titania as photocatalyst to conduct hydrogen producing, and PbS quantum dot was adhered to the titania to extend its spectrum adsorbing range to visible light as well as reach the purpose that increasing the efficiency of hydrogen producing. However, PbS is oxidized in the air. To prevent it, we covered a layer of ZnS, which is used to protect PbS from oxidizing.

The whole experiment included four steps—FTO cleaning, titania nano rods growing, PbS quantum dot adhering and ZnS protective layer adhering. Through sequent ion-layer adhered reaction, PbS and ZnS can easily adhere to titania.

In this whole reaction, the titania which PbS and ZnS adhere to absorbs sun light, and electrons are stimulated to the negative. Then, negative will produce hydrogen.

According to the result,  $\text{TiO}_2$  is able to conduct photoelectric transforming, and PbS exactly change the titania's color and property so that its photoelectric transforming efficiency can be greatly promoted. Consequently, this material was proved to be workable through this experiment.

## 壹、研究動機

隨者人類社會的不斷進步及全世界人口的不斷增長，對於能源的需求量是與日俱增，每個人能夠享有的能源卻是逐漸減少，現今全世界平均能源每天消耗約 15TW，而石化燃料、核能等能源皆有造成環境污染的疑慮，為了改善此問題，各界積極開發大自然資源材料與無污染之綠色能源，再生能源包括水力、潮汐、地熱、風力、生質能及太陽能等，其中以太陽能最具發展潛力因其能量密度遠勝於其他再生能源，若假定一太陽能轉換裝置之轉換效率為 5%，當一天的太陽能完全被吸收且轉換成能量，則此能量足以供應我們目前地球之需求一年以上，而太陽能也是每個人隨手可得，甚至是「取之不盡，用之不竭」，因此有效的利用太陽能對於人類所需能源有莫大的效益。利用太陽能分解水產生氫氣是人類一直所盼望的，因氫氣燃燒只產生水，不產生任何污染，相較於石化燃料，氫氣蘊含更多的能量，因此尋找光電轉換效率優良的「光觸媒」為重要發展之一，此研究配合高中基礎化學課本第二冊第四章第二節。

## 貳、研究目的

- 一、 使用量子點敏化光電解水反應。
- 二、 擴增二氧化鈦所吸收太陽光譜的範圍。
- 三、 提升二氧化鈦光電轉換效率，使產氫速度提高。

## 參、研究設備及器材

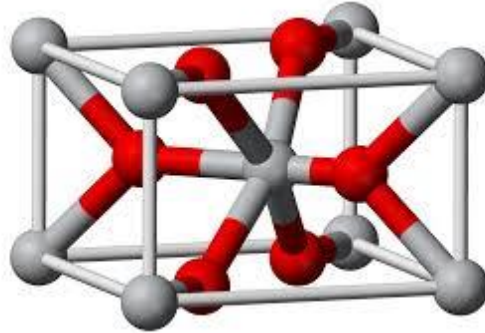
器材	備註
摻氟之二氧化錫導電玻璃	
(Fluorine-doped Tin Oxide, SnO <sub>2</sub> :F; FTO)	
鐵氟龍瓶	
方形高溫爐	
膜厚機	
電子攪拌器	
藥膏盒	
管狀高溫爐	
電化學分析儀	
精密滴管	

藥品	備註
鹽酸	體積百分濃度50%
異丙醇	
硫化鈉	70ml/0.02M
亞硫酸鈉	
丙酮	
硝酸鉛	70ml/0.02M
硝酸鋅	70ml/0.02M
異丙醇鈦	

## 肆、研究方法及過程

### 一、二氧化鈦簡介：

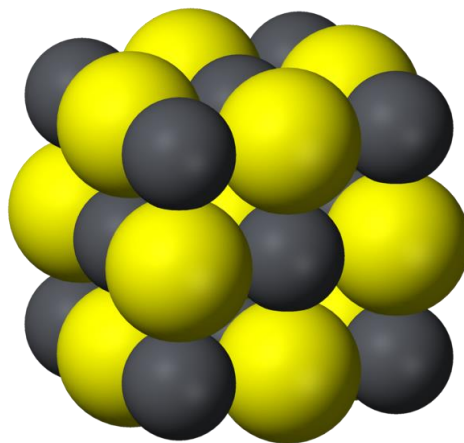
化學式： $\text{TiO}_2$ ，為二氧化鈦為常用之光觸媒，能靠紫外光達到多種用途，以運用於多項產品中，例如：做為光催化劑，淨化空氣，消除車輛排放物中 25%到 45%的氮氧化物，在室溫下具較寬的能隙，約為 3.2eV，於本研究做為工作電極之材料，進行光電轉換。



圖一、二氧化鈦結構圖

### 二、硫化鉛簡介：

化學式： $\text{PbS}$ ，是一種無機化合物，分子量 239.26，不溶於水、鹼溶液和乙醇，溶於硝酸、濃鹽酸等，在室溫時，其能帶間隙約為 0.4eV，因有較二氧化鈦窄的能隙，且其導帶的能階高於二氧化鈦奈米柱的導帶，能夠有效提高光電轉換效率，另一方面，能夠提高吸收光波長的範圍。

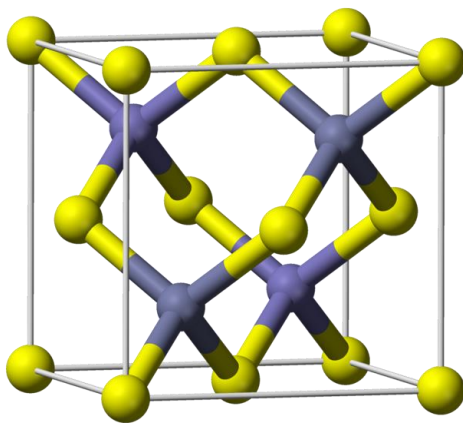


圖二、硫化鉛結構圖



### 三、硫化鋅簡介：

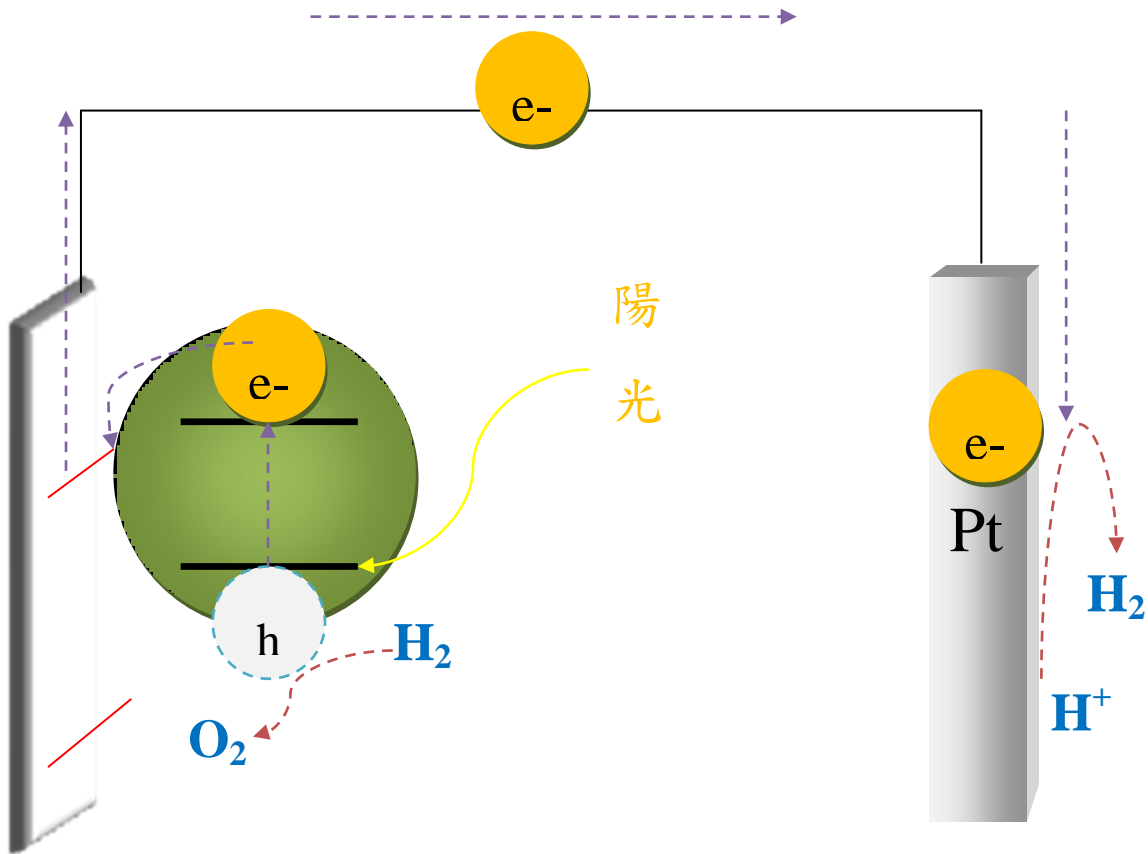
化學式：ZnS，分子量：97.43，無色立方晶體，在可見光範圍內具高透光率，難溶於水，在此研究中，硫化鋅扮演著給予硫化鉛物理性防護的角色，不讓硫化鉛受到直接的破壞。



圖三、硫化鋅結構圖

### 四、硫化鉛量子點敏化光觸媒產氫原理：

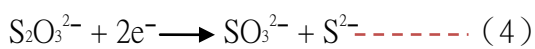
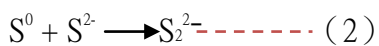
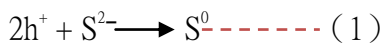
構造上有 FTO 基板、二氧化鈦奈米柱、硫化鉛量子點及白金。試片照射陽光時，陽光的能量使硫化鉛的電子從價帶被激發至導帶，形成電子電洞對，電子接著傳至二氧化鈦之導帶，再藉由外電路傳致白金電極，並進一步與水中之氫離子反應而產生氫氣。至於硫化鉛價帶之電洞，導入水中，產生氧氣。電子之所以能夠順利地從硫化鉛的導帶傳至二氧化鈦的導帶，是因為硫化鉛的能隙較二氧化鈦小而可吸收較大範圍之太陽光譜，且激發後電子所帶之能量是足以位在二氧化鈦之導帶上，藉此達到提高光電轉換效率的目的。



圖四、硫化鉛量子點敏化示意圖

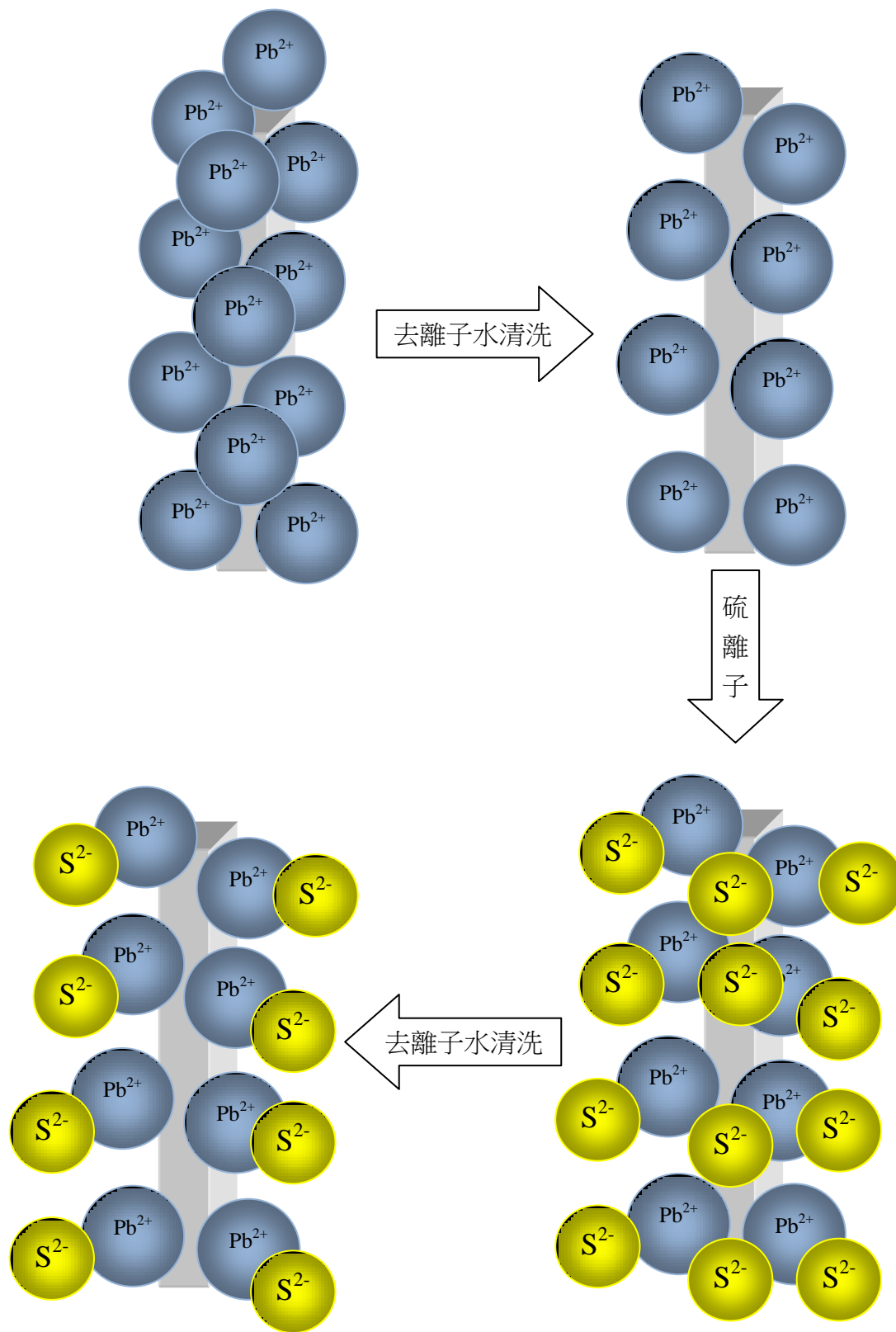
#### 五、犧牲試劑的原理應用：

硫化鉛所產生之電洞，實質上是不易使水分解產生氧氣，卻會使硫化鉛自身被分解，為了使此反應被阻絕，加入犧牲試劑，使電洞與犧牲試劑反應，不讓硫化鉛被破壞。



#### 六、連續離子層吸附反應法 (SILAR)：

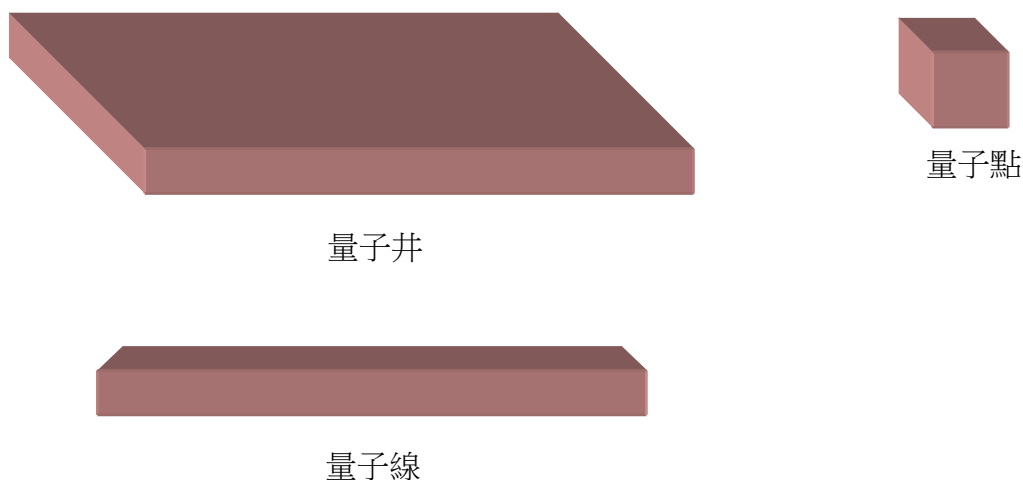
此方法是為讓硫化鉛吸附於二氧化鈦奈米柱上，首先讓鉛離子吸附，利用正負離子相吸的方法，讓硫離子吸附於鉛離子上，但每再進行下一次的吸附時，都須經過去離子水的清洗，讓不穩固吸附的離子去除，以免造成硫化鉛結構的不穩固，使光電轉換效率受影響。



圖五、連續離子層吸附反應法 (SILAR)

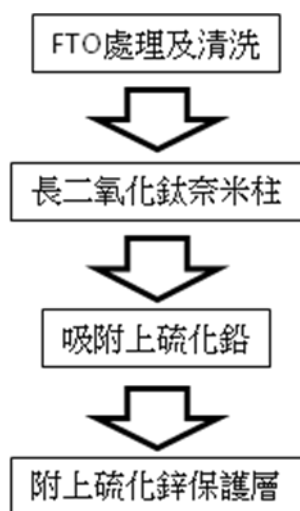
## 七、量子點：

大多的物質如果呈現奈米的型態，會出現與平常不同的性質。一般的塊材，電子之波長遠小於塊材的尺寸，但如果其中的一個維度縮小至小於電子波長，即為量子井，再將一個維度同樣地縮小，即為量子線，三個維度都同樣縮小，即為量子點，因為三個維度均小於 100 奈米，非常的小，所以視為一點。



圖六、量子井、量子線、量子點示意圖

## 八、實驗設計：



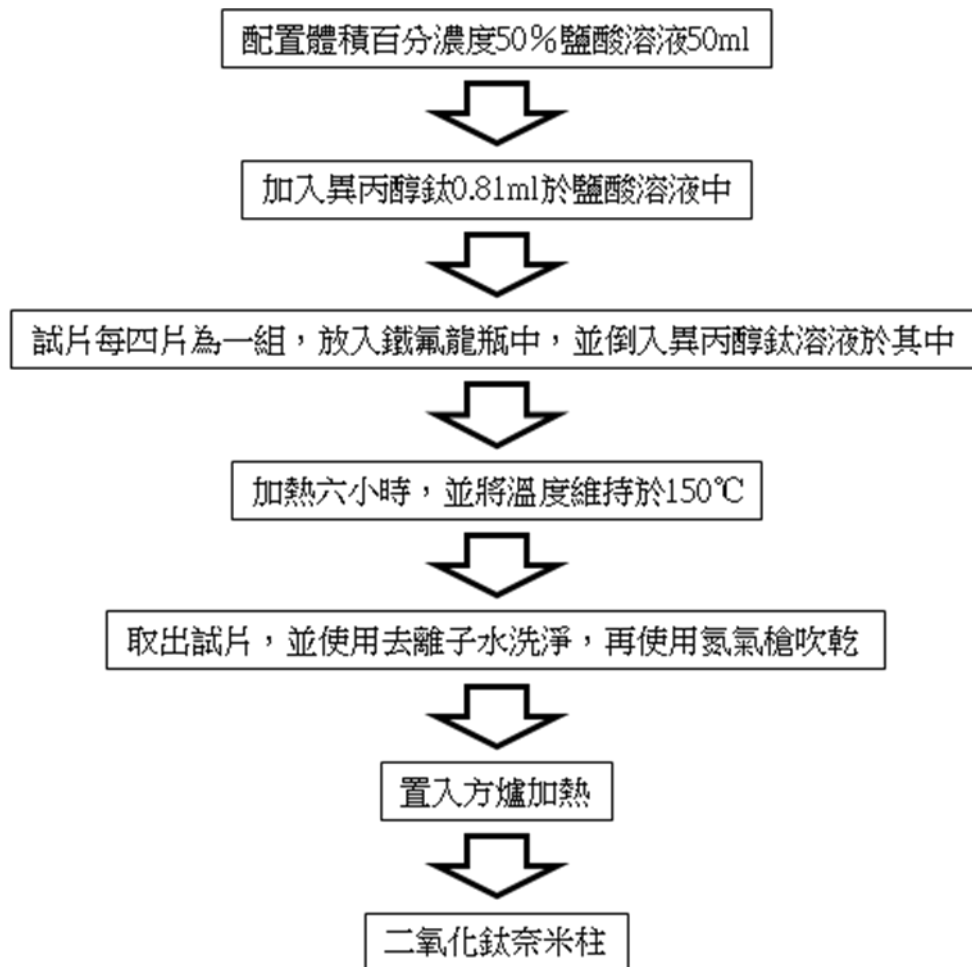
圖七、總實驗流程圖

(一)清洗 FTO 玻璃

- 1.丙酮 → 異丙醇 → 去離子水。
- 2.氮氣槍吹乾。

(二)長二氧化鈦奈米柱於 FTO 上(如圖八所示)

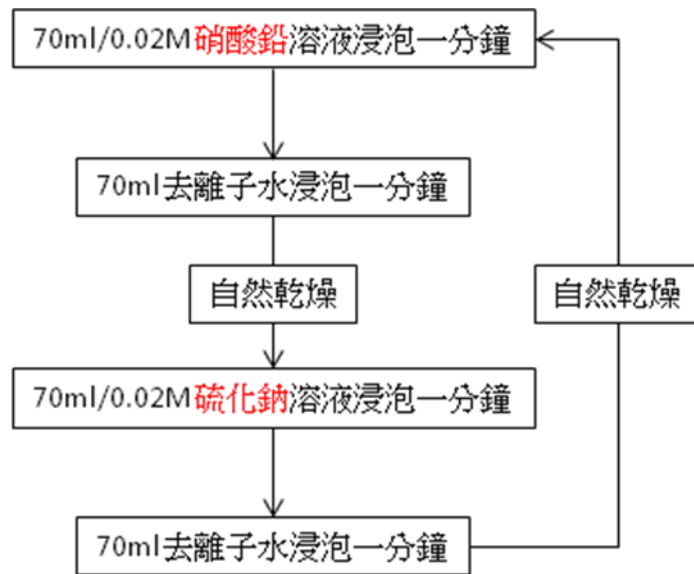
- 1.配置體積百分濃度 6M 鹽酸溶液 50ml。
- 2.加入異丙醇鈦 0.81ml 於鹽酸溶液中，加入的同時電子攪拌器邊攪拌，持續十分鐘。
- 3.試片每四片為一組，放入鐵氟龍瓶中，並倒入異丙醇鈦溶液於其中。
- 4.置入加熱器加熱六小時，並將溫度維持於 150°C。
- 5.六小時過後取出，水冷之十分鐘。
- 6.取出試片，並使用去離子水洗淨，再使用氮氣槍吹乾。
- 7.再置入方爐加熱，前五分鐘使溫度維持 25°C，其後每一分鐘上升五度至 450°C，再持續 30 分鐘後自動結束，至於方爐中自動冷卻，此過程為使二氧化鈦奈米柱更為堅固。
- 8.試片放入藥膏盒中保存。



圖八、步驟二之實驗流程圖

(三)硫化鉛吸附於二氧化鈦奈米柱上 (SILAR) (如圖九所示)

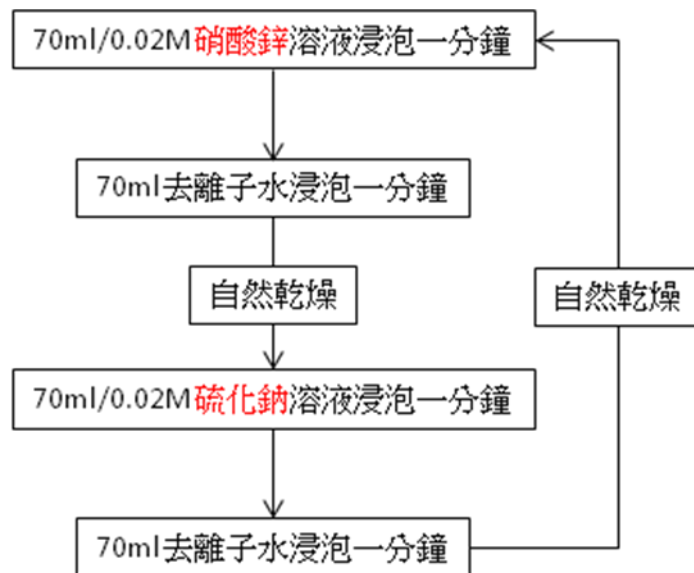
- 1.使用硝酸鉛為溶質配製 70ml/0.02M 鉛離子溶液。
- 2.使用硫化鈉為溶質配製 70ml/0.02M 硫離子溶液。
- 3.量取 70ml 去離子水兩杯。
- 4.進行以下循環。



圖九、步驟三之實驗流程圖

(四)覆蓋上硫化鋅保護層(如圖十)

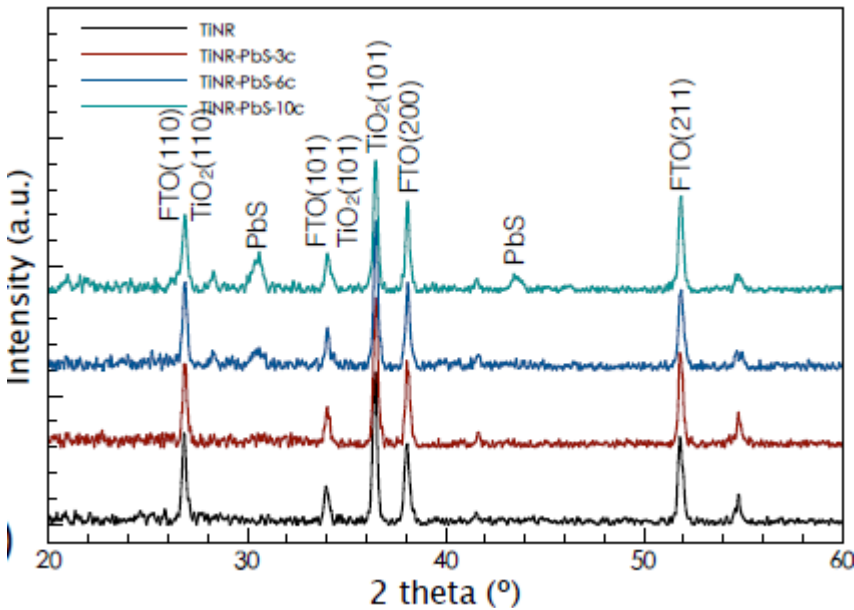
- 1.使用硝酸鋅為溶質配製 70ml/0.02M 鋅離子溶液。
- 2.使用硫化鈉為溶質配製 70ml/0.02M 硫離子溶液。
- 3.量取 70ml 去離子水一杯。
- 4.進行以下循環。



圖十、步驟四之實驗流程圖

## 伍、研究結果

一、二氧化鈦奈米柱於 X 光繞射儀中與標準值之對照：

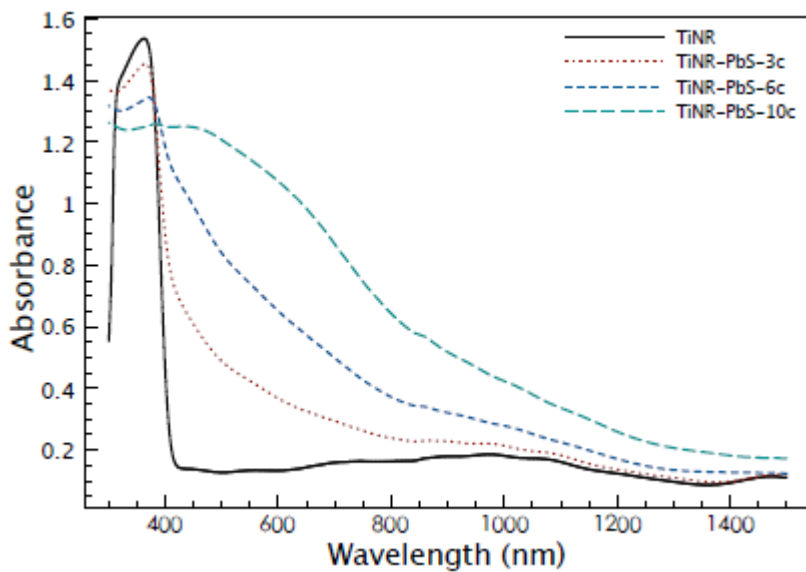


圖十一、二氧化鈦奈米柱之 XRD 圖

圖十一是由  $2\theta$  為間隔，在  $27^\circ$ 、 $34^\circ$ 、 $38^\circ$ 、 $52^\circ$  能夠看到有 FTO 的 peak，此表示有 FTO 的存在，在  $27^\circ$ 、 $34^\circ$ 、 $36^\circ$  有二氧化鈦的存在，由以上數據可以證實二氧化鈦結構的存在並與標準圖譜進行比對可得知所合成之二氧化鈦為 rutile 相，並確實在 FTO 上。在  $30^\circ$ 、 $44^\circ$  明顯的看出有 PbS 的存在，並隨者 SILAR 循環次數的增加，PbS 的 peak 也越來越高，表示 PbS 的吸附量越多。



二、二氧化鈦奈米柱於不同循環次數下之吸收光譜：



圖十二、二氧化鈦奈米柱之 UV 圖

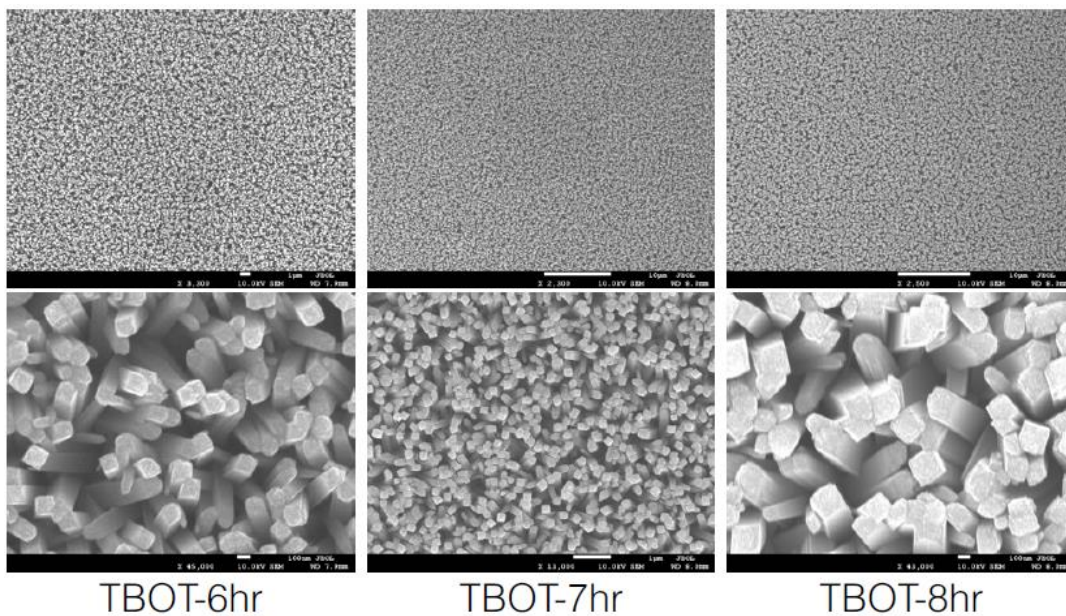
圖十二的橫軸為波長，縱軸為吸光度，黑色實線為未吸附上硫化鉛的二氧化鈦，**高峰只分布於紫外光**，紅色、藍色及藍綠色的虛線為二氧化鈦分別進行三次循環、六次循環及十次循環的硫化鉛吸附後測出的吸收光譜範圍，由圖可明顯看出其吸光度**皆擴增到可見光範圍**，其中以進行**十次循環**後的二氧化鈦吸收的**量最多，範圍最廣**。

三、探討不同加熱時間下二氧化鈦奈米柱之轉換效率：

表一、二氧化鈦奈米柱於不同加熱時間下之生成厚度及 1V 下之轉換電流數據

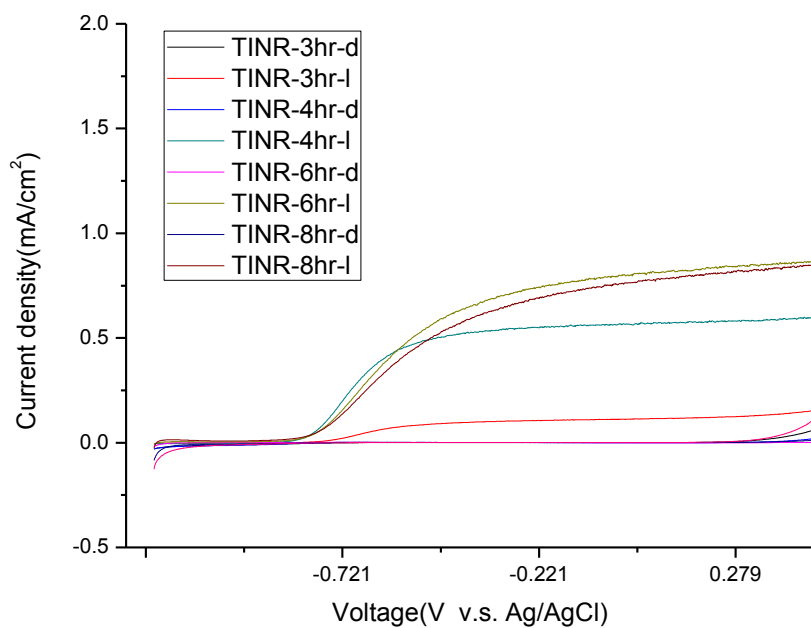
	average thickness ( $\mu\text{m}$ )	current density at 1 V front side ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	current density at 1 V back side ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
TBOT-6hr	1.979	1.066	1.051
TBOT-7hr	2.723	1.059	0.927
TBOT-8hr	3.445	1.017	0.865

由表一可得知二氧化鈦奈米柱於加熱六小時、七小時、八小時後，隨著時間的增長，厚度也愈來愈厚，但於 1 伏特下所產生的電流密度並未愈來愈大，由此表可明顯看出加熱時間為六小時，二氧化鈦產生的電流密度最大。



圖十三、二氧化鈦奈米柱於電子顯微鏡下之影像

測得不同加熱時間下二氧化鈦奈米柱之電壓-電流數據後，做出下圖：

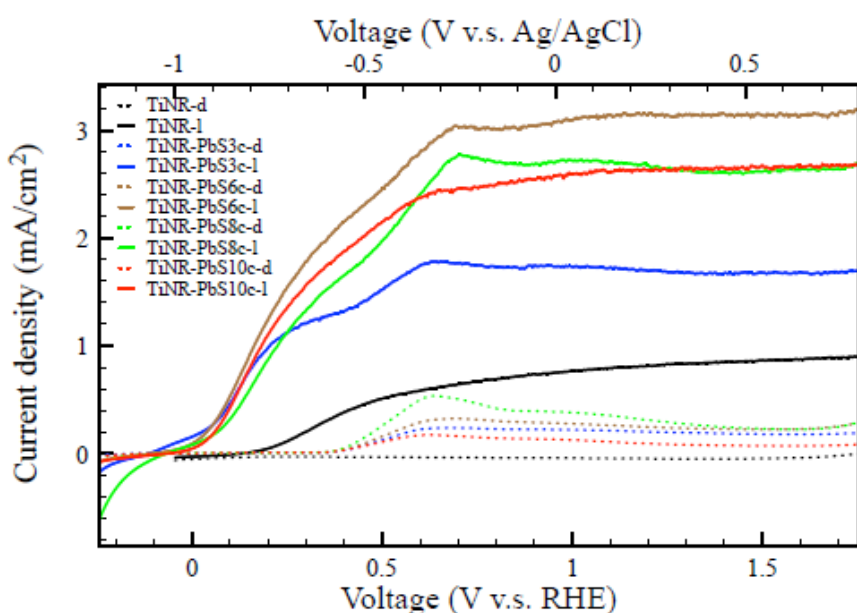


圖十四、不同反應時間下電壓-電流關係圖

由圖十四可得知：橫軸為以 Ag/AgCl 為參考電極所量測的電壓，而縱軸為產生的電流密度，加熱的時間愈長，雖然可增加二氧化鈦奈米柱長度而進一步增加吸光度，預期將會有愈多的光電子產生，但重組的機率亦較高，因此須找一個最佳值，由圖可看出墨綠色的曲線電流密度最高，即為加熱六小時的二氧化鈦奈米柱為最佳，因此我們選用加熱六小時後的二氧化鈦奈米柱來進行之後的步驟及實驗。

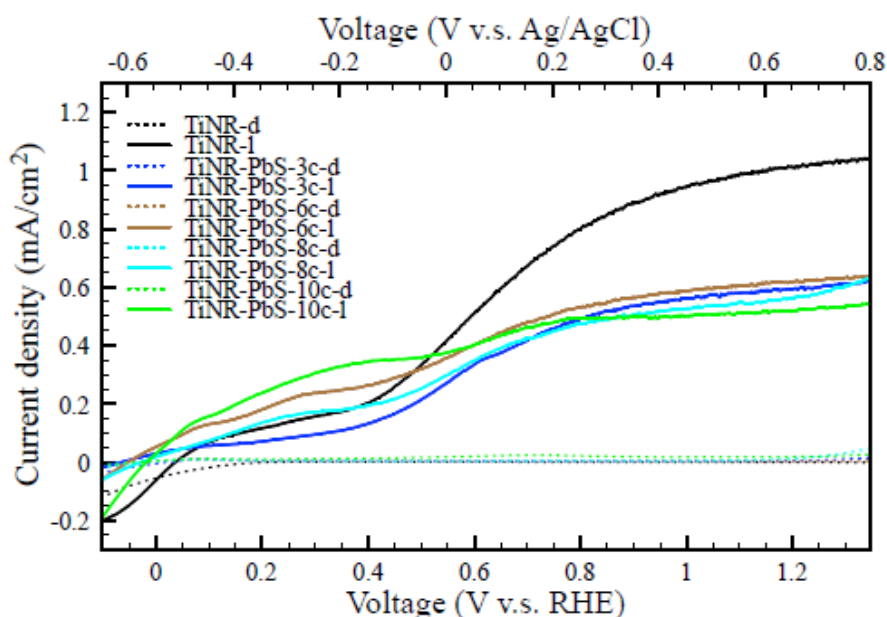
#### 四、犧牲試劑的有無 (犧牲試劑=0.25M 硫化鈉溶液+0.35M 亞硫酸鈉)

(一)有犧牲試劑：



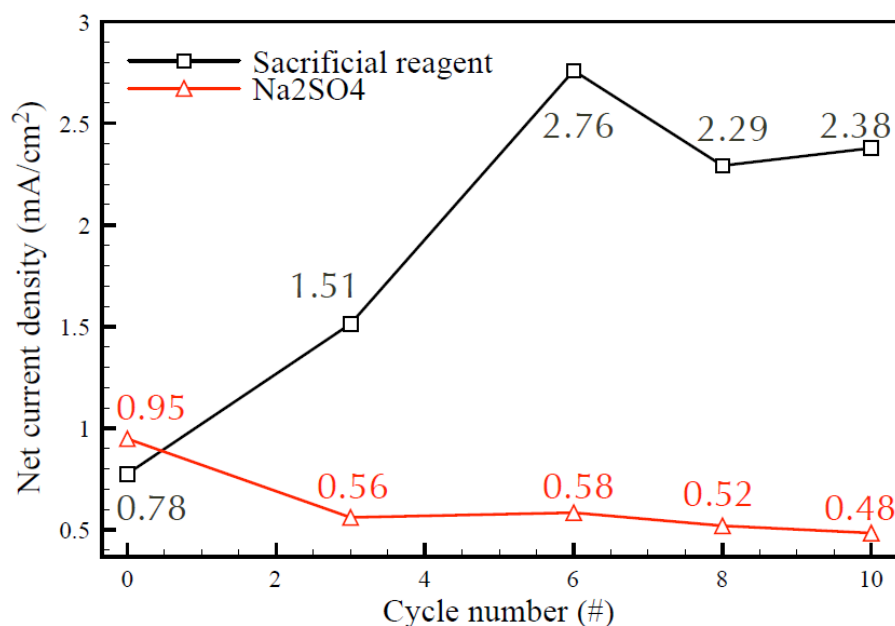
圖十五、量子點於不同循環次數下之電壓-電流分析圖

(二)無犧牲試劑：



圖十六、量子點於不同循環次數下之電壓-電流分析圖

圖十五及圖十六中，縱軸為產生的電流密度，而上橫軸為以 Ag/AgCl 為參考電極所量測的電壓，下橫軸為對應至參考氫電極所產生的電壓，以利與其他樣品做比較。由圖可明顯的看出：有添加犧牲試劑的，因為保護了硫化鉛，因此產生的電流密度相較於無添加犧牲試劑的來的高且穩定，由此也可得知犧牲試劑對此實驗的重要性。

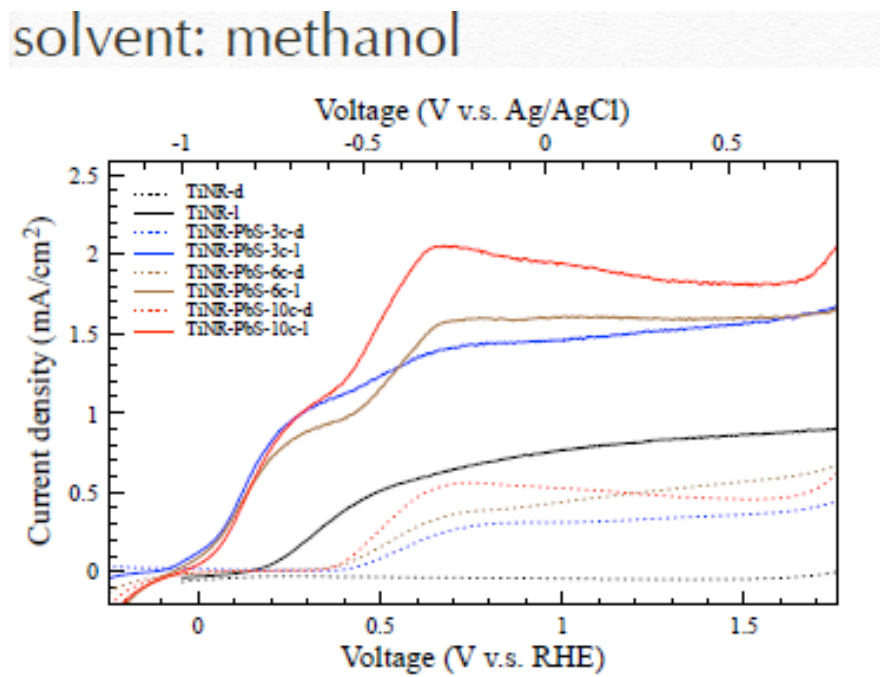


圖十七、犧牲試劑有無之轉換效率比較圖

圖十七的縱軸為產生的電流密度，橫軸為進行吸附硫化鉛的循環次數，由圖可以看出：黑色的線為有添加犧牲試劑於不同循環次數下所產生之電流密度，紅色的線為沒有添加犧牲試劑於不同循環次數下所產生之電流密度，兩者相較之下可以明顯的看出有無犧牲試劑的參與所產生的電流密度存在著極大的差異。

五、以不同溶液清洗不穩固附著的離子

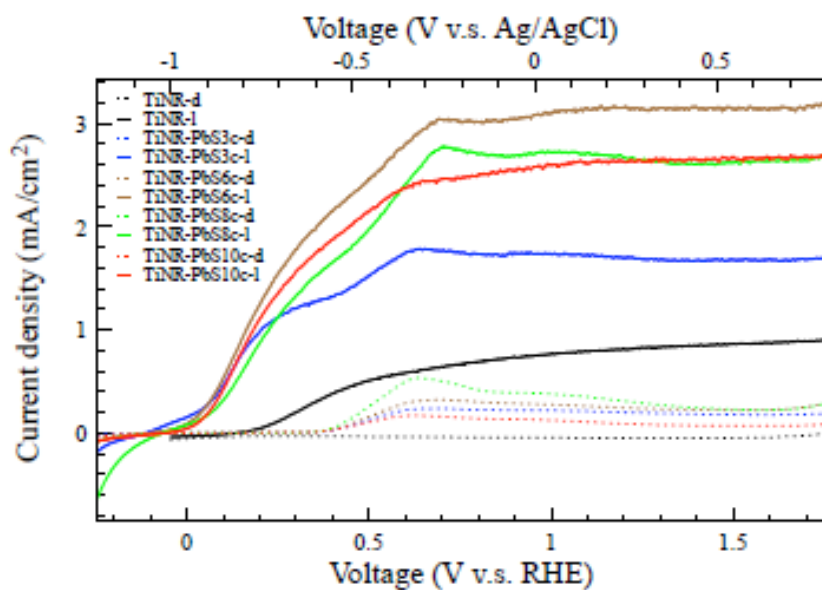
(一)以酒精清洗不穩固附著離子：



圖十八、量子點於不同循環次數下之電壓-電流分析圖

(二)以去離子水清洗不穩固附著離子：

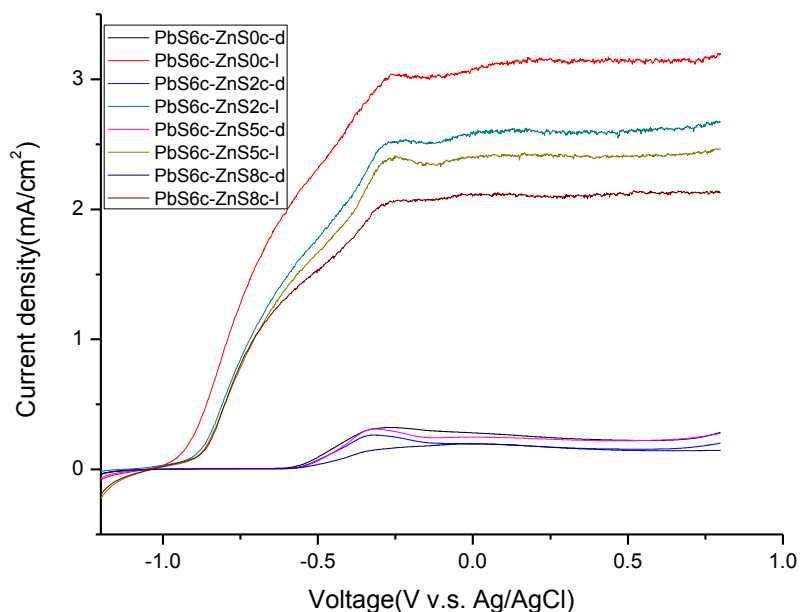
solvent: water



圖十九、量子點於不同循環次數下之電壓-電流分析圖

圖十八及圖十九中，縱軸為產生的電流密度，而上橫軸為以 Ag/AgCl 為參考電極所量測的電壓，下橫軸為對應至參考氫電極所產生的電壓，以利與其他樣品做比較。由兩張圖可比較出：若使用酒精作為 solvent，其所產生的電流密度趨勢較不穩定，相較於水來說，產生的電流密度也較小，使用酒精產生的最高電流密度為  $2 \text{ mA/cm}^2$ ，而使用水的則可達到  $3 \text{ mA/cm}^2$ 。

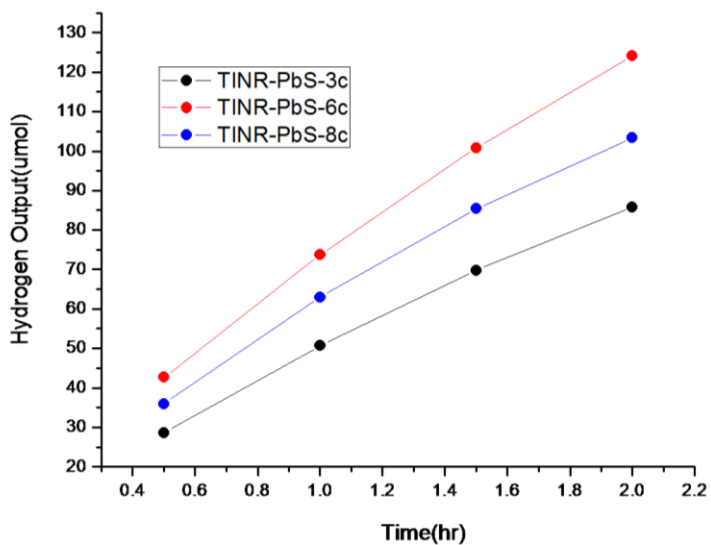
## 六、硫化鋅保護層的有無



圖二十、量子點於不同循環次數下之電壓-電流分析圖

由圖二十可以得知：橫軸為以 Ag/AgCl 為參考電極所量測的電壓，而縱軸為產生的電流密度，覆蓋上硫化鋅保護層的二氧化鈦後，由圖中可看出其暗電流曲線**更接近水平**，即表示照光反應所產生之電流訊號均來自於光吸收轉換，而非其他表面之副反應，即其所製備之電極更穩定且產生的電流密度**趨勢更為高**，**硫化鋅保護層不但能夠達到物理性保護的效果**，對於光電轉換效率也具穩定的效果。

## 七、氫氣量化



圖二十一、硫化鉛不同循環次數下時間-氫氣產量分析圖

圖二十一橫軸為時間，縱軸為氫氣的產量，黑色線、紅色線及藍色線分別對應到 PbS 三循環、六循環、八循環，其中發現以六循環的產氫效率最高，此圖也與圖十五有相似的趨勢，證實了電壓-電流分析圖足已呼應時間-氫氣產量分析圖相。



## 陸、討論

一、初步清洗基板 FTO 時，為何要使用氮氣槍吹乾，而不是使用烘乾？

Ans：使用烘乾機烘乾會造成空氣中的微小粒子更強力的吸附於 FTO 上，使二氧化鈦奈米柱無法順利的堆疊，結構不穩固，相較於使用氮氣槍吹乾，能夠不產生此問題並將墜落於 FTO 上的粒子順著水一起被帶走。

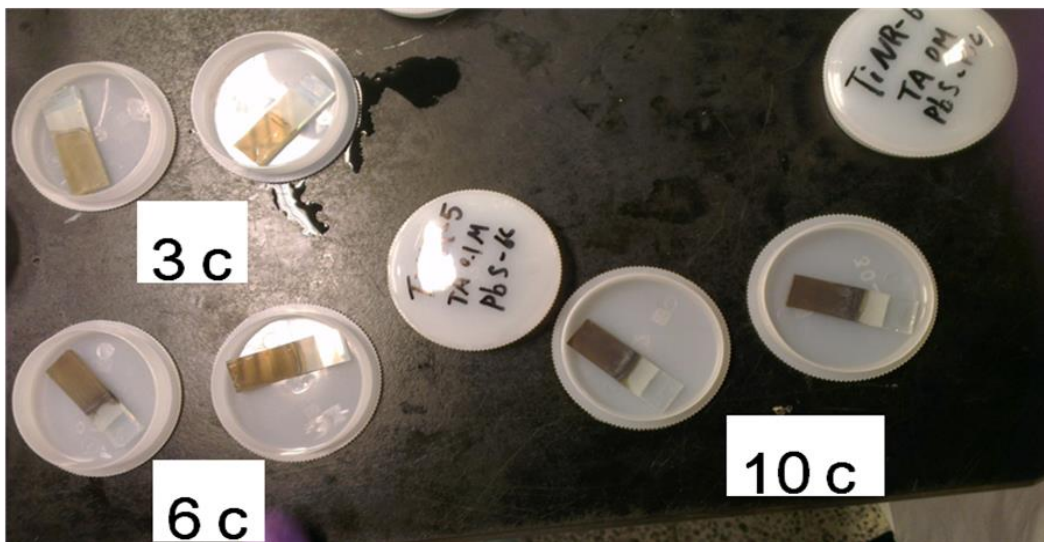
二、以不同溶液清洗不穩固附著的離子有何差異？

Ans：循環過程中如果使用酒精代替水的位置，雖然能夠加快自然乾燥的速度，但由圖十八及圖十九可明顯看出若以酒精作為 solvent 卻會使轉換效率下降，且不穩定；而相對的，若使用水作為 solvent，其光電轉換效率較高也較穩定。

三、在 SILAR 的過程中，為何要讓 solvent 自然乾燥，而不是加熱烘乾？

Ans：如果使用加熱烘乾會使原本已經吸附上去的硫化鉛結構遭到破壞，使光電轉換效率無法達到我們所欲之成效，使用自然烘乾便能避免此問題產生。

四、不同的循環次數對於量子點轉換效率有何影響？



圖二十二、不同循環次數下的硫化鉛其顏色深度比較圖

Ans：由圖二十二可看出硫化鉛循環次數越多，顏色越深，但由圖十九卻發現硫化鉛進行十次循環並未比六次循環的轉換效率來的高，因此我們可以推論出，硫化鉛循環次數越多，並不會使得轉換效率持續上升。

五、犧牲試劑的有無對於整個反應有無助益？

Ans：犧牲試劑對於整個反應扮演了很關鍵的角色，犧牲試劑能夠將不與水反應產生氧氣反倒使硫化鉛氧化的電洞給帶走，給予硫化鉛化學性保護，沒有了犧牲試劑是達不到我們所需的效益，由圖十七之轉換效率比較圖更能夠證明犧牲試劑對於整個反應過程的重要性。

六、保護層的有無對於整個反應結果有何差異？

Ans：使用硫化鋅保護層，使硫化鉛直接與空氣直接接觸的面積減少，不與大氣中的氣體產生氧化還原，達到隔絕，給予物理性保護，能夠讓硫化鉛更為穩定，並對於整體光電轉換效率達到穩定的效果，可由圖二十明顯得知。

## 柒、結論與應用

一、純粹的二氧化鈦奈米柱能夠達到光電轉換

二、透過連續離子層吸附反應法，使硫化鉛吸附，改變其顏色與性質，讓二氧化鈦奈米柱的光電轉換效率有了明顯的提升

三、附上硫化鋅作為保護層，對於硫化鉛達到了保護的效用

四、本實驗所製材料，確實提高了光電解水產氫效率

五、達到有效的產氫及有效利用使未來能源能夠更充裕。

六、太陽光為人人皆可取得，因此對於能源的取得會更為便利。

七、氫氣燃燒只產生水，對於環境無汙染，是為綠色發展非常重要的一部分。

八、氫氣較其他石化燃料蘊含更多的能量，對於能量的供給更為快速，在未來是能夠替代石化燃料的好能源。

## 捌、參考資料及其他

- 一、張毓娟，2010，量子點敏化光觸媒水裂解產氫與太陽能電池，國立臺灣大學理學院化學研究所碩士論文。
- 二、劉如熹、張文昇，2009，節能減碳新觀念—水分解產氫技術，國立臺灣大學化學系。
- 三、劉如熹、張文昇、吳錦貞，2009，清水變能源-替代能源新希望，國立臺灣大學化學系。
- 四、Chih-Hsiung Hsu, Chao-Hong Chen, Dong-Hwang Chen, 2013, Decoration of PbS nanoparticles on Al-doped ZnO nanorod array thin film with hydrogen treatment as a photoelectrode for solar water splitting, Journal of Alloys and Compounds.
- 五、Hao Ming Chen, 2011, materials design for solar water splitting. department of chemistry university of California, Berkeley.
- 六、Jin Sup Hong, Don Sung Choi, Man Gu Kang, Donghwan Kim, Kang-Jin Kim, 2001, Photocurrent instability of PbS-sensitized TiO<sub>2</sub> electrodes in S<sup>2-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> solution, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.
- 七、Robert Plass,\* Serge Pelet, Jessica Krueger, and Michael Graetzel, 2002, Quantum Dot Sensitization of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells. J. Phys. Chem. B.
- 八、Yasuaki Jin-nouchi, Tomoki Akita, and Hiroaki Tada, 2010, Ultrafast Photodeposition of Size-Controlled PbS Quantum Dots on TiO<sub>2</sub>, ChemPhysChem.
- 九、Yasuaki Jin-nouchi, Takanori Hattori, Yasutaka Sumida, Musashi Fujishima, and Hiroaki Tada, 2010, PbS Quantum Dot-Sensitized Photoelectrochemical Cell for Hydrogen Production from Water under Illumination of Simulated Sunlight., ChemPhysChem.

## 【評語】 030019

量子點敏化光電應用在能源包括氫氣的產生至今已有不少的作品問世。作者使用 Lisar 方法製作多層的 ZnS 保護層，替代犧牲試劑，方法新穎，並具有潛力發展，可惜尚未製作完成並測試具表面電流密度，以及電的產生量，是否比較犧牲試劑至未知。