

金屬硫化物/氧化石墨烯複合材作為二氧化碳光觸媒

張又中^{1,3}, 許新城^{1,3}, 林昌輝^{1,3}, 王丞浩^{1*}, 林麗瓊^{2*}, 陳貴賢^{3*}

1. 國立台灣科技大學材料科學與工程系
2. 國立台灣大學凝態科學研究中心
3. 中央研究院原子與分子研究所

摘要

近代人類科技文明的進步雖帶動經濟的大幅成長，但在大量地生產製造、消費使用及丟棄後，大自然生態環境的復原能力已無法負荷人類無止盡的需求，造成公害污染、資源銳減，甚至危及人類世代的永續發展；其中最令人憂心的，莫過於石油能源的日益枯竭，以及全球因溫室效應造成氣溫暖化等問題，各種對控制溫室效應及降低溫室氣體之研究亦在各領域受到重視；其中為了降低二氧化碳之濃度，使用光觸媒還原二氧化碳轉換成碳氫化合物是一種有效的方法。

實驗團隊發現將石墨氧化後所得到之氧化石墨烯，氧化石墨烯具有可調整的能隙以及大量氧官能基，能有效將二氧化碳還原成有機碳氫化合物¹。吾人再利用改良式氧化石墨烯作為擔體進行改質，以使用金屬硫化物或是氧化物作為共觸媒，提高複合光觸媒抓電子能力，延長電子電洞對生命週期，以提升複合光觸媒整體之觸媒活性。

1 前言

自從 18 世紀末英國發生工業革命，由於蒸汽機之發明使得新式機器代替原有人力，而大型工廠林立也已漸漸取代傳統手工工廠，在工業急速發展的同時，已伴隨大量的環境汙染，此時因為大量燃煤產生之大氣煙霧及二氧化硫造成上千人因此死亡，當內燃機發展的同時，因為石化燃料之需求使世界各地大量投入石化工業，其科技發展所造成之環境汙染日趨嚴重。這些氣體使得原來的溫室效應更加劇烈，導致了地球均溫持續的上升，在 1950 年前，二氧化碳濃度從未超過 300 ppm 的平均線，隨著工業發達與科技進步，短短幾十年間，提升了將近 100 ppm，使得海平面升高、降雨量改變及氣候異常，威脅人體健康、環境，甚至其他更多的生態體系。

大量的二氧化碳排放在近幾年來已成為重要的環境議題，其為主要造成地球暖化之原因，而過量的二氧化碳大部分來自石化燃料之排放，因此各國政府紛紛制定協議以達到二氧化碳減量之目的，例如在 1997 年聯合國氣候變化綱要公約在日本京都市制定之『京都議定書』，此條約為約束各國之二氧化碳排放以減少溫室效應。Hiromi Yamashita^{et al}, 1998 利用不同型態 TiO_2 當作二氧化碳還原之光觸媒，可得到不同產物，可推知光觸媒對於產物(如甲醇、甲烷等)具有高度選擇性，當光觸媒中參雜不同的金屬或氧化物等皆會對二氧化碳還原中產物的產率以及產物種類有影響，也更證實了整個光催化還原反應具有相當的選擇性。

2 研究方法

2.1 氧化石墨烯(GO)製備

氧化石墨烯主要是使用 Hummer's method，製備方法為混合 0.5 g 石墨粉末，0.375 g 硝酸鈉及 2.25 g 過錳酸鉀並慢慢加入 37.5 ml 濃硫酸(95wt%)，混合過程皆用磁石攪拌並在冰浴中進行，其溫度接控制在 20 °C 以下，反應一小時後移除冰浴，在常溫下持續攪拌 5 天後，加入 70 ml 硫酸(5wt%)並保持在冰浴下一小時，加熱至 98 °C 並維持 2 小時，其溶液顏色將會從原本的棕褐色改變為棕黃色，最後在降溫至約 60 °C 時加入 3 ml 雙氧水終止氧化反應，此過程中將冒出大量氣泡，溶液顏色變為亮棕黃色。

2.2 硫化銅/硫化亞銅顆粒置備

將商用硫粉與銅粉以摩爾數比 1:1 研磨混合，將混和粉末置入氧化鋁船，以管狀高溫爐在氫氣氣氛下進行高溫燒結，加溫至 550 °C 持溫 30 分鐘後升溫至 630 °C~930 °C 持溫半小時。

2.3 硫化銅/氧化石墨烯複合材料製備

將 2.1 與 2.2 所製得之樣品以 5 wt% 硫化物混合 95 wt% 氧化石墨烯並溶於 10 ml 四氫呋喃溶液中，超

音波震盪1小時，將其分散溶液使用迴旋濃縮儀乾燥取得複合粉墨。

2.4 光催化還原反應

光催化實驗係利用自行設計之批次光催化還原系統，如圖一，使用之反應器高度為10 cm、內徑為8 cm之不鏽鋼槽，反應器前後具有氣體採集孔，上蓋為可拆卸之石英玻璃組成，周圍以風扇等裝置，將反應槽環境溫度控制於30 °C，300 W鹵素燈(Halogen lamp)作為光催化還原反應之光源，光源涵蓋大部分之可見光並接近太陽光之光譜。進行光催化還原實驗之前，先通入超高純度 N_2 (99.9999%)以清洗反應器及管線，使充滿氮氣1小時，再用高純度 CO_2 (99.9999%)並攜帶水氣，以流量4 sccm連續通入反應器中，至反應器充滿二氧化碳及水氣並維持一大氣壓之條件，再進行光催化還原反應。在光催化還原反應中，經由自動注射器之六向閥每30分鐘注入5 ml至氣相層析儀(中國層析GC-9800)，偵測器為火焰離子偵測器(GC-FID)，管柱是用2 m長之Porapak Q，Injection之溫度110°C、FID之溫度150 °C、Oven之溫度130 °C，氮氣當作載氣(Carrier gas)，流速控制在5 ml/min。

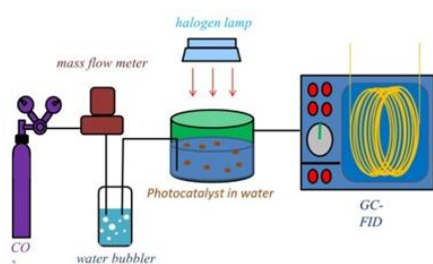


圖 1：批次光催化還原系統

3 結果與討論

3.1 電子顯微鏡表面形貌分析

吾人將奈米硫化銅顆粒散佈在氧化石墨烯表面上，如圖2。

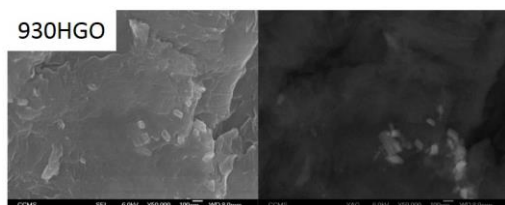


圖2：硫化銅奈米顆粒SEM影像，左圖二次電子成像，右圖被向散射電子成像。

從圖2中可以發現，硫化銅奈米顆粒尺寸約為100 nm左右，由被向散射電子成像(BEI影像)可以發現硫化銅顆粒有團聚的現象發生，這可能是由於在

分散的過程中硫化銅粉末難溶於有機溶劑，無法順利分散，導致其顆粒有聚集的現象。

3.1 X光繞射分析

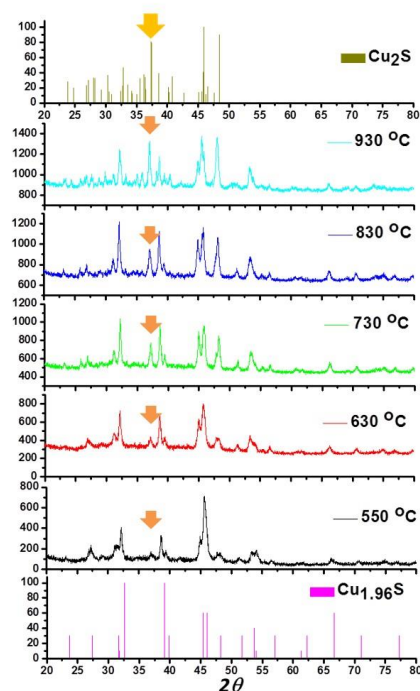


圖3：不同製程溫度下所得之硫化銅化合物X光繞射圖譜

由X光繞射分析儀測定光觸媒之結構，掃描範圍為20~80°，由X光繞射圖譜所測量之硫化銅繞射峰對照資料庫之標準樣品可以發現主要之硫化物為 Cu_2S 與 $Cu_{1.96}S$ ，其主要峰分別是37°與32°，由SEM中可以發現其顆粒大小約為100 nm，不適用於Scherrer's equation，吾人利用其主峰相對強度計算兩相間之比例，列於下表。

	$Cu_{1.96}S$	Cu_2S
930 °C	47%	53%
830 °C	59%	41%
730 °C	63%	37%
630 °C	82%	18%

表1： Cu_2S 與 $Cu_{1.96}S$ 在不同製程溫度硫化物中所佔比例

可以從圖譜中發現，當製程溫度往高溫移動之後， Cu_2S 相的峰強度便會增加，同時意味著 Cu_2S 相所佔有的比例亦增加。

3.4 循環伏安法量測

利用有機溶劑乙腈加上0.1 M TBAP做為電解液，可以測量硫化銅/氧化石墨烯之LUMO電位，從此電位位置可以了解，不同處理溫度之硫化銅化合物，電子在反應過程中進行躍遷時的困難程度。其結果呈現於下圖。

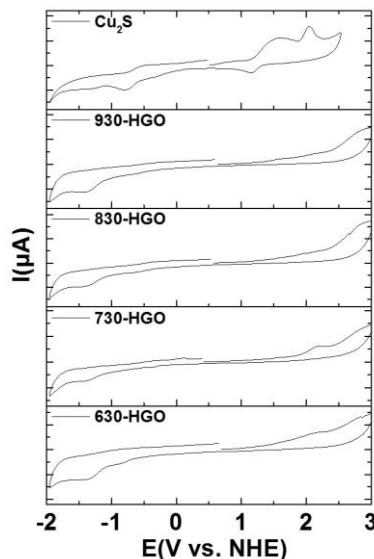


圖4：電化學循環伏安法測量不同製程溫度之硫化銅化合物。

由循環伏安法發現其趨勢是 Cu_2S 比例增加會使得其LUMO電位下降，而吾人將其電位關係整理成Band alignment示意圖如下。

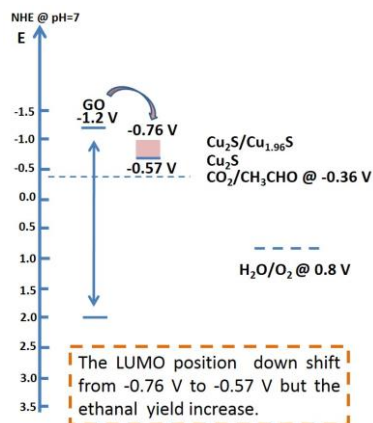
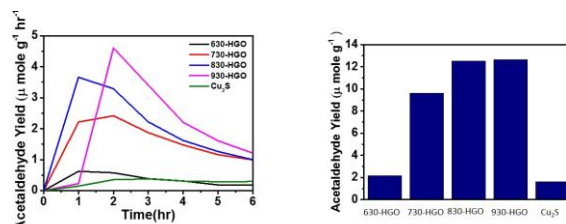


圖5：硫化銅/氧化石墨烯催化二氧化碳光還原能帶對齊圖。

3.5 甲醇產率分析

利用光催化反應得到之乙醛產率顯示在較高之製成溫度能得到較高得產率，從圖5中發現可能為LUMO位置較低，電子躍遷至導電帶所需能量較小，



使導電帶電子越多進行反應之效率增加。

圖6：利用自製硫化銅/氧化石墨烯複合物進行批次光催化二氧化碳還原反應，乙醛產率圖。

4 結論

本實驗自製了不同製程溫度之硫化銅化合物，將其混合氧化石墨烯可以得到不錯的二氧化碳還原效率。而吾人在實驗結果中發現，較高得製成溫度可以得到 Cu_2S 比例較高之硫化物，其在循環伏安法中所測得之LUMO電位可以得到較接近二氧化碳光還原電位的值，代表其間所需要克服之能障較低，而從產率圖中發現較低之LUMO電位確實是可以幫助得到較高得還原產率。

參考文獻

- (1) Hsu, H.-C.; Shown, I.; Wei, H.-Y.; Chang, Y.-C.; Du, H.-Y.; Lin, Y.-G.; Tseng, C.-A.; Wang, C.-H.; Chen, L.-C.; Lin, Y.-C.; Chen, K.-H. *Nanoscale* **2013**, 5, 262.