

# 中華民國第 60 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高級中等學校組 工程學(二)科

第三名

052403

光鈦疏水-硫化鈦/氧化鈦光觸媒複合材料的探討  
與應用

學校名稱：國立中科實驗高級中學

作者：  高二 陳思婷  高二 林妙君  高二 黃筑筠	指導老師：  何家齊  林靜英
---	-----------------------------

關鍵詞：光觸媒、硫化鈦/氧化鈦、降解染料

## 摘要

將光觸媒應用於降解染料，可以減少有機污染物，達到環境保護的功效。在我們的研究中，調配不同比例之硫與銮，進行鍛燒，分析其作為光觸媒降解染料之可行性。由實驗發現硫化銮有吸收可見光與紫外光光譜的特性，光催化效率佔了很大的優勢。而在光電流實驗中，發現  $\text{In} : \text{S} = 1 : 1$  與  $2 : 3$  的比例下光電流值高於硫化鎘，由於硫化鎘對人體有害，故硫化銮有取代硫化鎘作為光觸媒的可能性。在  $\text{In} : \text{S} = 2 : 3$  的比例下進行羅丹明 B 降解有最佳效率。在我們的研究中已成功製作出具有明顯稜角的結晶顆粒且能於可見光下行光催化反應的光觸媒，並能順利降解有機染劑，成為具有作為廣泛使用光觸媒之可行性，達到除污、殺菌、抑菌的目的。

## 壹、研究動機

隨著時代的變遷，時尚產業日趨繁盛，同時，環境也為此付出代價，在製衣的過程中所使用的化學染料嚴重污染河川，使紡織業成為全球第二大污染產業，在基礎化學（二）第四章時，發現二氧化鈦有降解污染物的功用。但二氧化鈦只能吸收紫外光波段，所以我們改採研究另一種耳熟的半導體光觸媒——硫化鎘，但硫化鎘對人體有致癌性，最後我們著手研究具有作為光觸媒潛能的硫化銮，並降解具致癌風險的有機染料——羅丹明 B，評估其降解效能以期取代硫化鎘，達到降低污染且環境保護的功效。

## 貳、研究目的

由實驗數據的光電流值得知硫化銮光觸媒優於硫化鎘，故針對硫化銮以不同化合比例的硫與銮作為操縱變因進一步探究，分析其表面特性與光催化特性，並應用於羅丹明 B 染料之降解。

一、比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料與硫化鎘及氧化銮的電流值

二、比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的表面形態、成分分析




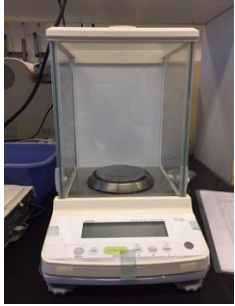





三、比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的結構

四、比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料及硫化鎘的吸收波長及能隙

五、比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料降解有機染料之效能

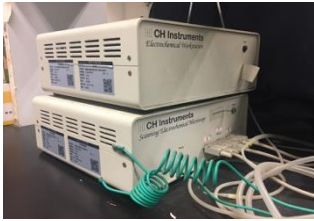
## 參、研究設備及器材

### 一、器材與藥品

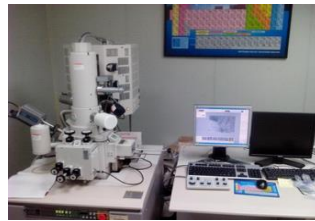
<p>超音波震盪機</p> 	<p>管狀高溫爐</p> 	<p>150W 氙氣光源</p> 
<p>電子秤</p> 	<p>電磁加熱攪拌器</p> 	<p>真空烘箱</p> 
<p>氯化銀參考電擊</p> 	<p>微量滴管</p> 	<p>鉑電極</p> 
<p>閃爍瓶</p>	<p>導電玻璃(FTO)</p>	<p>銅膠帶</p>
<p>氯化銦(<math>\text{InCl}_3</math>)</p>	<p>氯化鎘(<math>\text{CdCl}_2</math>)</p>	<p>硫脲(<math>\text{H}_4\text{N}_2\text{S}</math>)</p>
<p>亞硫酸鈉(<math>\text{Na}_2\text{SO}_3</math>)</p>	<p>硫酸鈉(<math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>)</p>	<p>羅丹明 B(Rhodamine B)</p>

## 二、儀器

恆電位儀(CHI-900c)



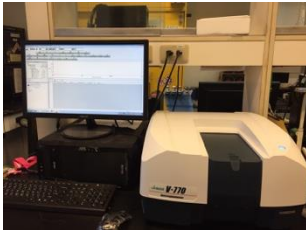
掃描式電子顯微鏡(SEM)  
能量散佈光譜儀(EDS)



高解析 X 光繞射儀  
(XRD)



紫外-可見分光光度儀



## 肆、研究過程或方法

### 一、流程圖

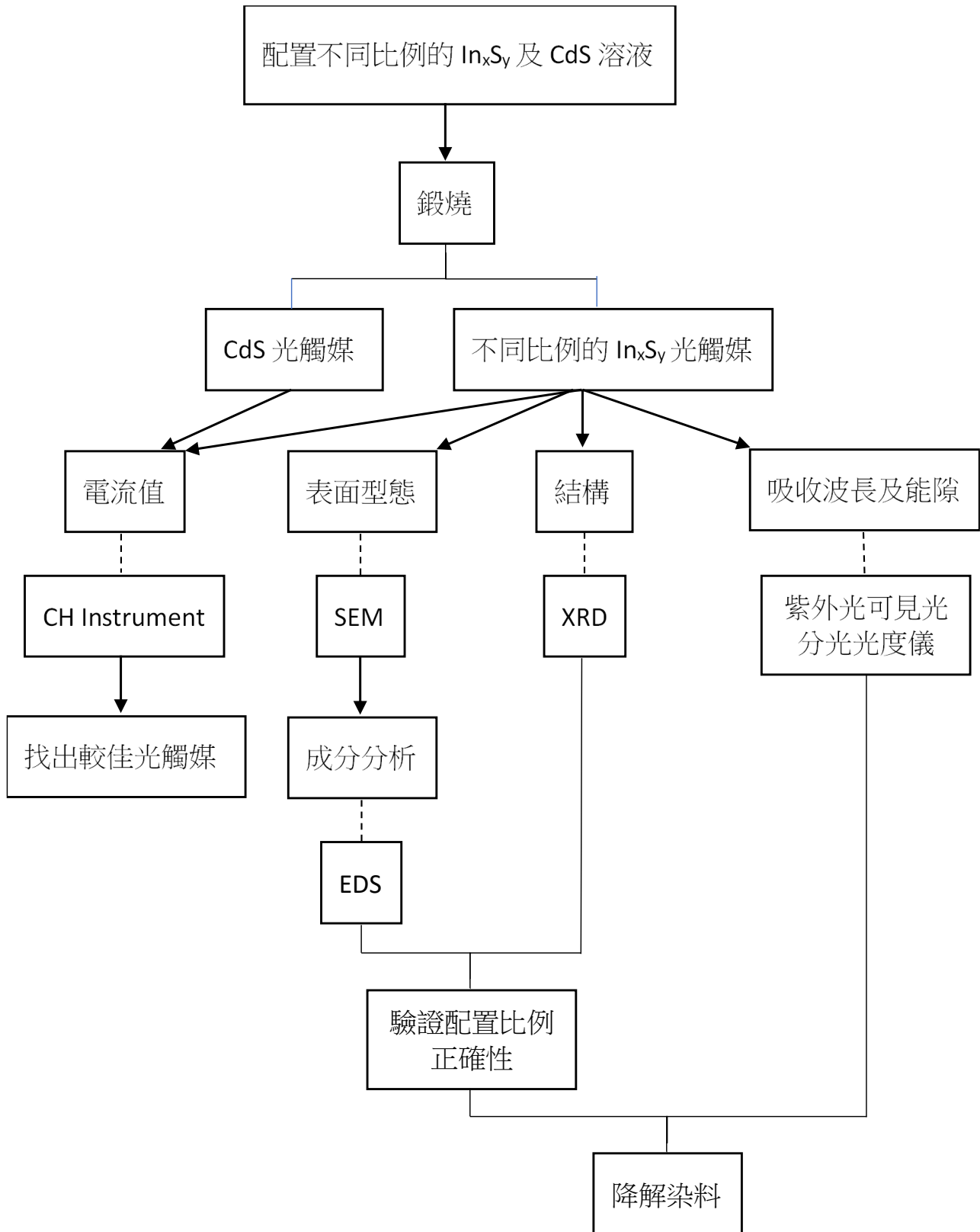


表 1 流程圖(作者自繪)

## 二、文獻探討

### (一) 電化學

#### 1. 光催化反應原理

當光催化材料（光觸媒）經光線照射後，電子會吸收能量從價帶躍遷至導帶，產生自由電子－電洞對，則此自由電子便可以任意移動而導電。電子激發後，原本的位置形成了電洞，此電洞具有強氧化能力，可以吸引周圍電子填補，同時形成另一電洞，此移動過程能產生光電流。

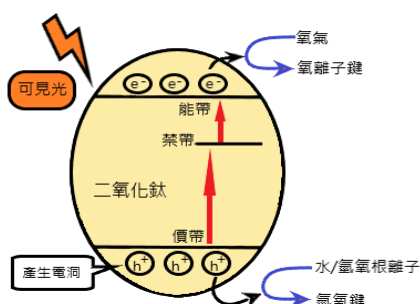


圖 1 光催化反應示意圖(作者自繪)

#### 2. 光電流檢測

利用電化學分析儀器——恆電位儀(CHI-900c)，可以設定一時間檢測裝置中產生的光電流值。在固定間隔時照光、不照光，待檢測數據後，將照光時產生的光電流值減去不照光的光電流值可以計算出淨電流值，得到光觸媒在照光時的效能。

#### 3. 三電極系統裝置圖

三電極系統，能夠測量光觸媒的電位。

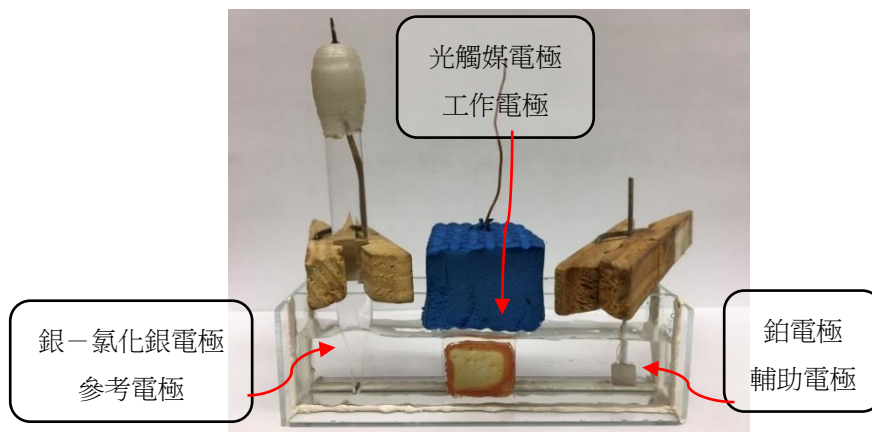


圖 2 電化學裝置(作者拍攝)

## (二) 紫外-可見分光光度儀

### 1. 分光光度計

燈源所發散出來的光線通過濾光片後，經過聚焦成為單色色光，再通過狹縫成為特定波長之單色色光，此過程為「分光」。使特定波長之單色色光穿過樣品射入光感測器，可以測得此單一色光的強度，此為「光度」。

### 2. 能隙計算

檢測完樣品的吸收度後，可以得到吸收度和波長的關係圖。在此關係圖上找一有線段關係的切線，切線和 X 軸的交點即為能隙 (Band Gap)

$$E=hf= J \times S \times m/s$$

$$E=6.62607015 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)} \times 3 \times 10^8 / 1.6 \times 10^{-19}$$

$$\text{能隙 } E(\text{eV}) = 1240 / \lambda(\text{波長})$$

E : 能量

h : 普朗克常數

$$J \times s = J / 1.6 \times 10^{-19} \times s = eV \times s$$

v : 頻率

S : 位移

### 3. 分光光度法 (吸收光譜法)

利用標準曲線法進行定量分析。標準曲線法為利用多種已知濃度的標準溶液，測得個別的吸收值，再以回歸分析法繪製成吸收度—濃度的標準曲線，此即為檢量線 (Calibration Curve) 的製作。

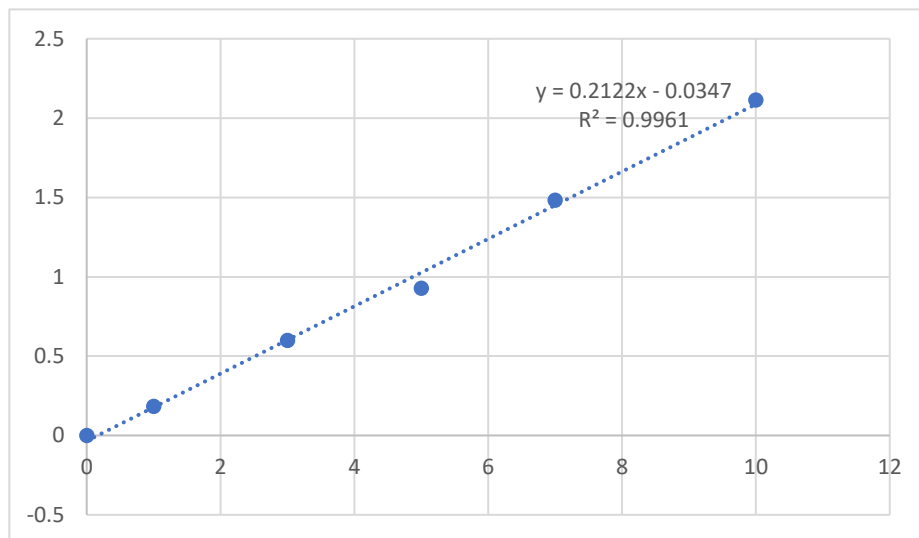


圖 3 羅丹明 B 檢量線

此方法可以在檢測出未知濃度溶液的吸光度後使用。將吸光度套入檢量線的函數式，可以求得對應的未知濃度。

### (三) 掃描式電子顯微鏡(SEM)/能量散佈光譜儀(EDS)

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electrochemical Microscopy)，可以形成電子束穿透樣品，打到探測器上，進行成像。

能量色散 X 射線譜(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)，此裝置和掃描式電子顯微鏡位在同一儀器。當電子束打在樣品上時，不同元素會有特定的能量分佈，所以可以用來進行元素分析。

### (四) 高解析 X 光繞射儀(XRD)

高解析 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer)分析電子對 X 射線的散射，得知晶體內電子密度的分佈後可以獲得原子位置和化學鍵的結構，由此得知物質的構成成份。

### (五) 羅丹明 B(Rhodamine B)

羅丹明 B 為一種染料，國際癌症研究機構(IARC)已證實具有致癌性(資料來源九)，波長為 553.5nm，由於容易被塑膠材料吸附，需儲存於玻璃容器中。

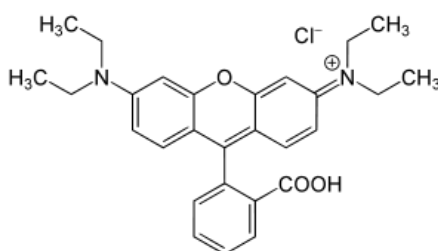


圖 4 羅丹明 B 結構式(資料來源八)

### (六) 硫化銦光觸媒

銦為稀有金屬，能形成+1、+3 價的化合物。其中+3 價銦的化合物最為穩定，如  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{In}_2\text{S}_3$  等。

硫化銦為 n 型半導體材料，質量 325.82 g/mol，熔點 1,050 °C，密度 4.9 g/cm<sup>3</sup>，外觀具有銀白色光澤。其能隙值介於 2.0 ~ 2.45 eV，可應用於太陽能電池。

### (七) 硫化鎘光觸媒

硫化鎘是 n 型 II-VI 族光電半導體材料，質量 144.476 g/mol，熔點 1750°C，密度 4.82 g/cm<sup>3</sup>，難溶於水，外觀呈現黃色或橙色固體。硫化鎘能隙值為 2.42 eV，可以吸收可見光波段且光活性高、價格便宜，常應用於製造光敏電阻、太陽能電池以



及產氫的光觸媒材料，但此材料有光腐蝕性高、具毒性、且易造成環境汙染等缺點。

### 三、前置作業：光觸媒製備

#### (一) 常見方法

1. 滴落塗布法(drop casting method)：溶液混合後，利用定量滴管將液體滴在基材上，完成後可煅燒或是待水分蒸發後，即可獲得所需材料。此方法缺點在於塗布不均，樣品測量的準確性會有差異，但相較於其他塗布方式，製備快速且光觸媒的固著量較多。
2. 旋轉塗布法(spin coating method)：利用旋轉塗布機(spin coater)一種能夠調整轉速，使固定在上方的基板進行快速旋轉，讓原本滴在基材中心的溶液能夠均勻分散。

由於溶液附著性不佳，本次研究使用塗布滴落法(drop casting method)。

#### (二) 步驟

1. 將硫脲( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) 0.1M 與氯化銦( $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )0.1M 放入超音波震盪器內震盪 10 分鐘。
2. 以硫脲：氯化銦=2：1、1：1、2：3、1：2 四種不同的比例混和成 600  $\mu\text{L}$  溶液，再利用超音波震盪儀使溶液均勻混和 10 分鐘，作為光觸媒前驅液。
3. 使用微毫升滴管吸取震盪完成之光觸媒前驅液 250  $\mu\text{L}$  分別滴於導電玻璃 (FTO) 基材導電面上，固定面積為  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  之正方形。如圖 5。
4. 將步驟 3 的導電玻璃置於石英管中放入管狀高溫爐，持續通入氬氣，在常溫下以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  升溫速率加熱至  $400^\circ\text{C}$  再恆溫 12 小時。如圖 6。
5. 鍛燒完成待降至室溫後取出保存，即為實驗使用之光觸媒。

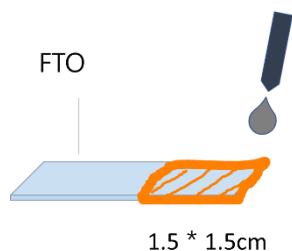


圖 5(作者自繪)

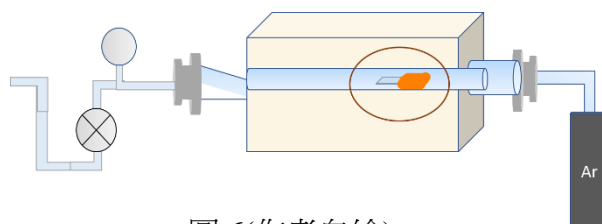


圖 6(作者自繪)

#### 四、實驗過程

##### (一) 實驗一：比較不同比例硫化銻/氧化銻光觸媒複合材料與硫化鎳及氧化銻的電流值

1. 取一片光觸媒作為工作電極，使用銅膠帶固定銅線於導電玻璃之導電面，與白金輔助電極及自製銀/氯化銀參考電極架在石英玻璃反應槽中。如圖 2。
2. 配置 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  混和溶液 100 mL，利用磁石攪拌器攪拌 10 分鐘，滴入石英玻璃反應槽中，作為電解液。
3. 使用氙燈照射光觸媒，工作距離約為 20 cm，分別以全光譜及可見光波段照射，並觀察其光催化反應之效果。
4. 利用 CHI 電化學分析儀記檢測並記錄其在電壓為 0 V 產生之電流。

##### (二) 實驗二：比較不同比例硫化銻/氧化銻光觸媒複合材料的表面形態、成分分析

1. 將各比例光觸媒，表面鍍上能導電的金箔。
2. 利用 SEM 儀器，觀察其於放大倍率為 5k 及 50k 之表面型態並拍照記錄。
3. 於同樣表面做 EDS 檢測，分析表面成分並記錄。

##### (三) 實驗三：比較不同比例硫化銻/氧化銻光觸媒複合材料的結構

1. 將各比例光觸媒，放入 XRD 儀器中檢測晶形結構。
2. 將得到的數據以 Jade 軟體進行元素成分分析，再以 ORIGIN 程式做圖比較。

##### (四) 實驗四：比較不同比例硫化銻/氧化銻光觸媒複合材料及硫化鎳的吸收波長及能隙

1. 將各比例光觸媒，放入紫外-可見分光光度儀中檢測溶液吸收度。
2. 將得到的數據以 ORIGIN 程式繪製成圖。

##### (五) 實驗五：比較不同比例硫化銻/氧化銻光觸媒複合材料光觸媒降解有機染料

1. 配製 10ppm 之羅丹明 B 作為降解染料。
2. 將光觸媒浸置於羅丹明 B 溶液 60 分鐘，直到吸附平衡。
3. 固定反應裝置於全光譜光源下，工作距離約為 20cm，並在反應槽通入 25°C 恆溫水，維持反應溫度。如圖 7。
4. 先以滴管吸取降解溶液滴入比色槽中，再放入紫外-可見分光光度儀，取得染料

最初的吸收度。之後以 20min/次檢測溶液吸收度，每次重新照光前要啟動電磁攪拌機使燒杯內的染料濃度均勻，接著啟動光源照射。

5. 553.5nm 之波值為羅丹明 B 吸收峰值最高峰，由此吸收度換算染料濃度，再與原濃度做比較，進而推得降解效率。

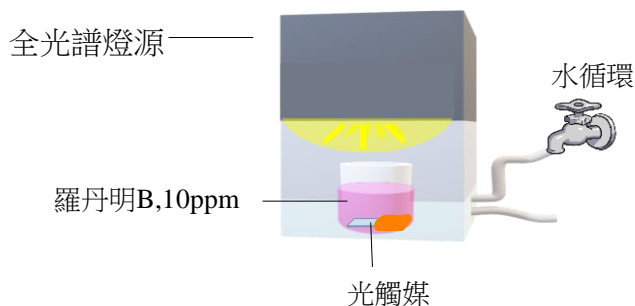


圖 7 光降解實驗示意圖

## 伍、研究結果

### 一、實驗一：比較不同比例硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料與硫化鎘及氧化銦的電流值

(一) 使用器材：CHI 裝置

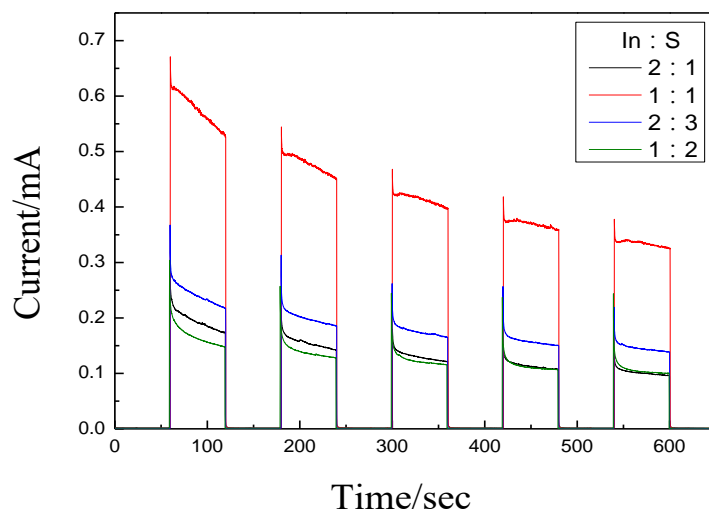


圖 8 全光譜照射下硫化銦/氧化銦光觸媒之 I-T 圖

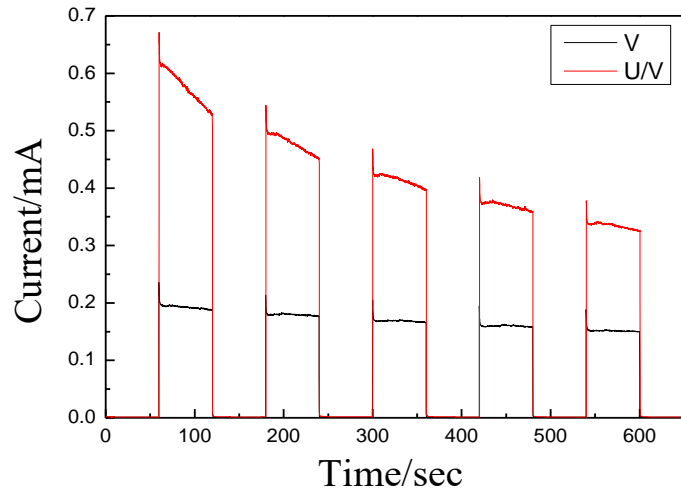


圖 9 硫化銻/氧化銻 In:S=1:1 全光譜/可見光照射之 I-T 圖

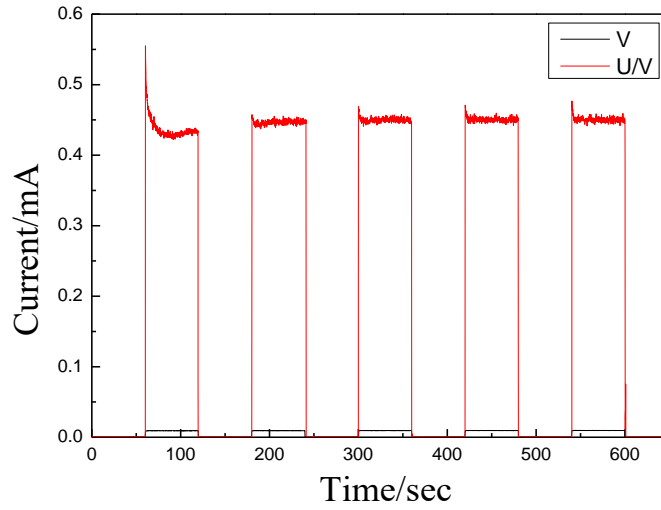


圖 10 硫化鎘全光譜/可見光照射之 I-T 圖

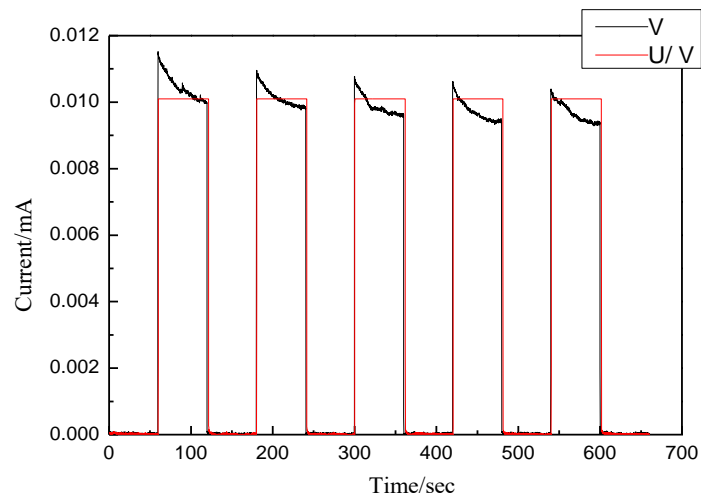


圖 11 氧化銻全光譜/可見光之 I-T 圖

## 二、實驗二：比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的表面形態、成分分析

### (一) SEM 圖說明：

1. 圖 11 為 5k 倍率硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料各比例的表面型態。
2. 圖 12 為 50k 倍率硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的表面型態，且放大位置為 5k 倍率的紅圈處。

### (二) 使用器材：SEM

### (三) EDS 表說明：

1. 表 2 為分析 In : S=2 : 1、1 : 1、2 : 3 及 1 : 2 的原子數量百分比成分。

### (四) 使用器材：EDS

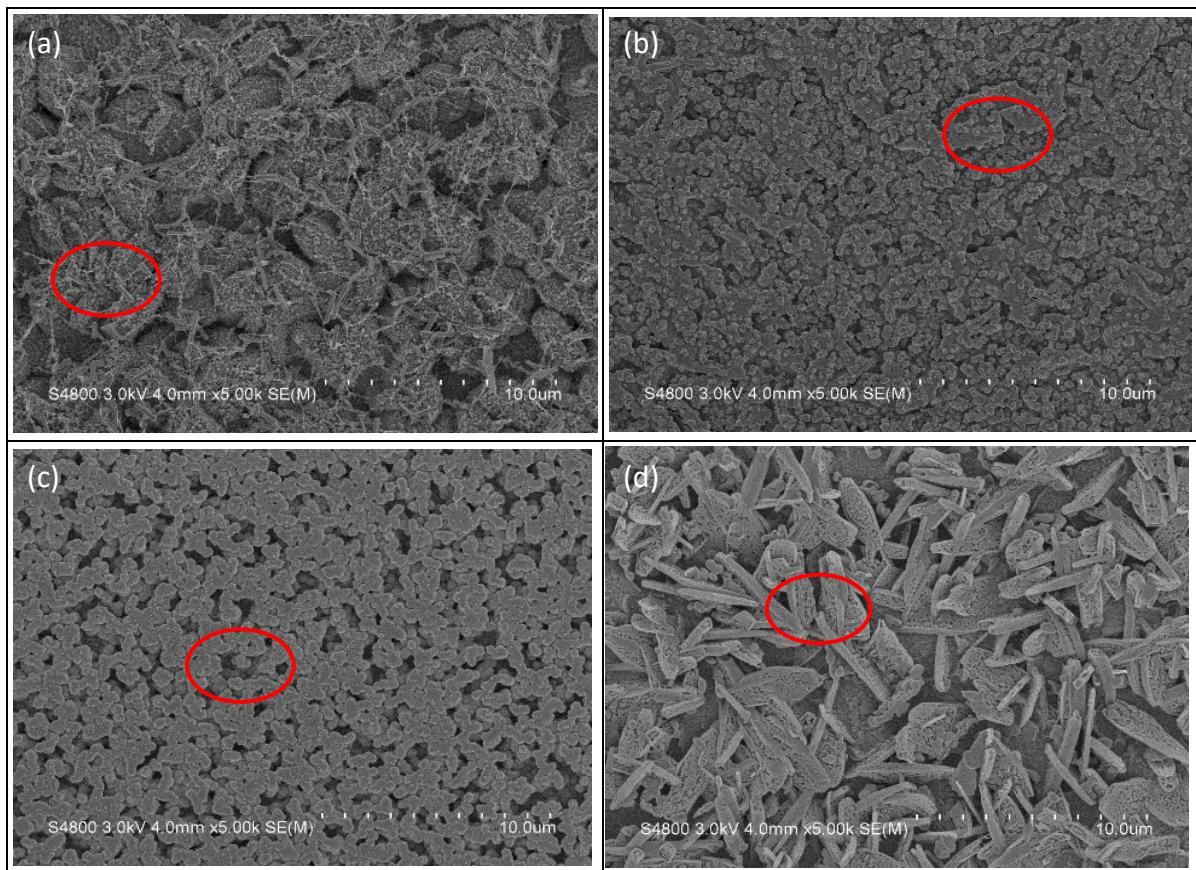


圖 12，5K SEM 圖(a) In : S 為 2 : 1(b) In : S 為 1 : 1

(c) In : S 為 2 : 3(d) In : S 為 1 : 2

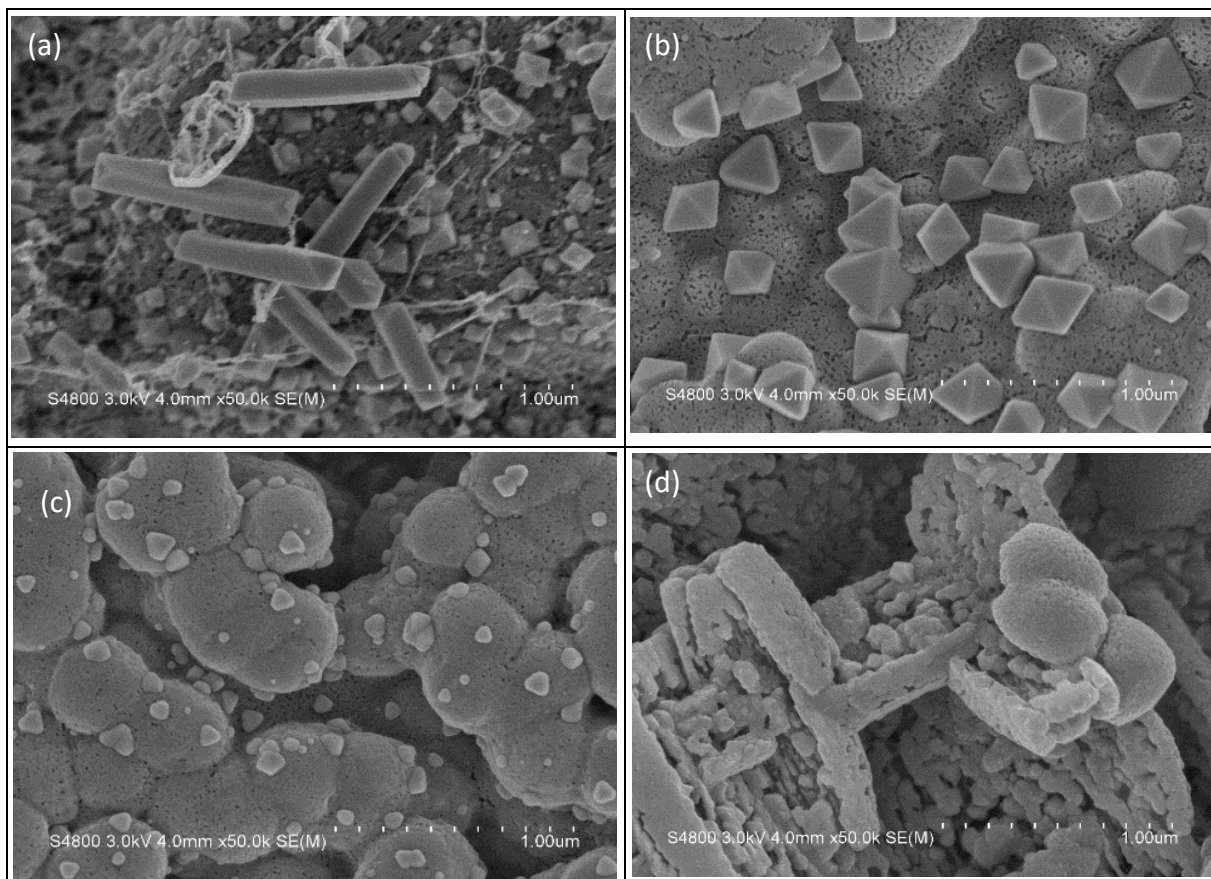


圖 13，50K SEM 圖(a) In : S 為 2 : 1(b) In : S 為 1 : 1

(c) In : S 為 2 : 3(d) In : S 為 1 : 2

表 2 EDS 成分分析

Composite(In:S)	In (at%)	S (at%)	Sn (at%)	O (at%)
2:1	26.22	13.73	11.60	46.43
1:1	14.13	13.01	27.12	42.88
2:3	22.67	21.57	15.05	25.05
1:2	12.77	18.93	28.19	28.09

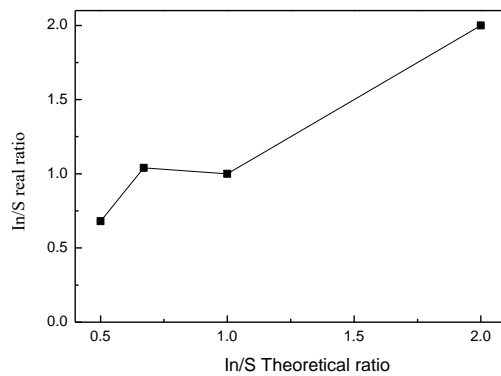


圖 14 銦/硫的實際與理論之比值

### 三、實驗三：比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的結構

#### (一) 圖譜說明：

1. 黑、紅、藍、綠分別為 In : S 為 2 : 1、1 : 1、2 : 3、1 : 2 硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的衍射峰
2. 三角形、圓形、正方形分別代表三硫化二銮、三氧化二銮、二氧化錫標準卡
3. X 座標為 X 射線 20 度到 80 度的入射角

#### (二) 使用儀器：XRD

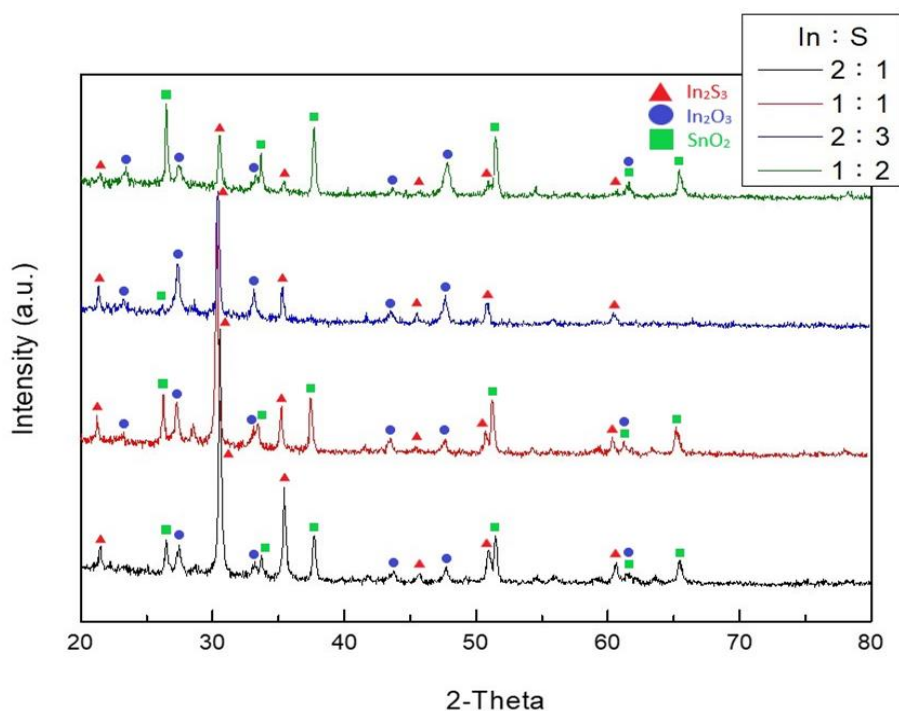


圖 15 XRD 檢測結果

### 四、實驗四：比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料及硫化鎘的吸收波長及能隙

#### (一) 圖譜說明：

1. 分別為各比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的吸收波長及能隙，以及硫化鎘光觸媒的吸收波長及能隙。

#### (二) 使用器材：紫外-可見分光光度儀

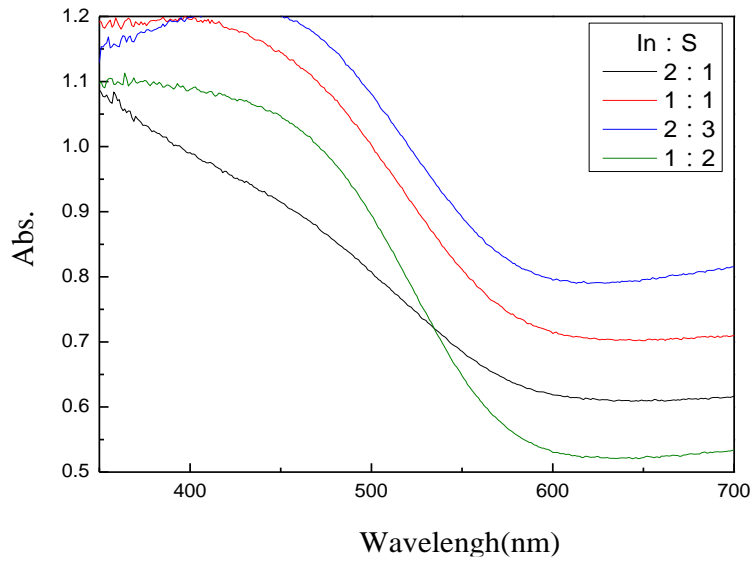


圖 16 硫化銦/氧化銦的吸收波長

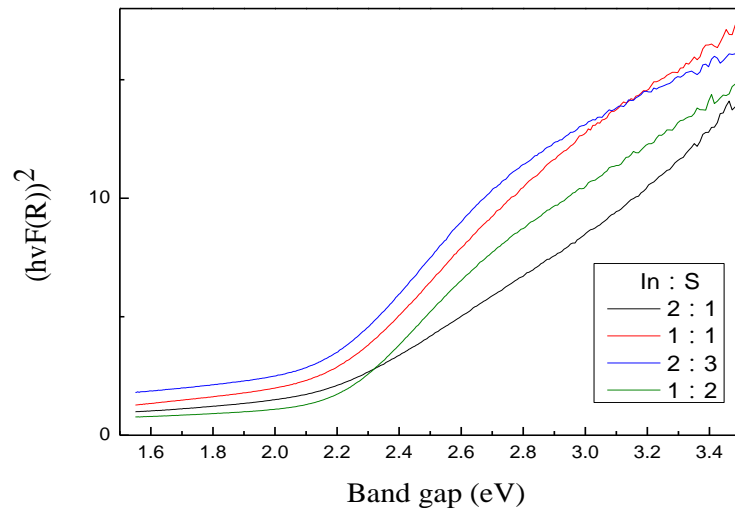


圖 17 硫化銦/氧化銦的能隙

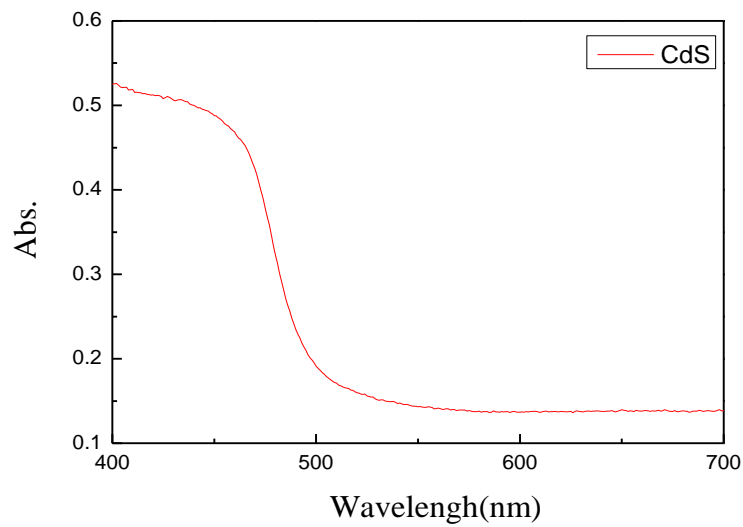


圖 18 硫化鎘的吸收波長



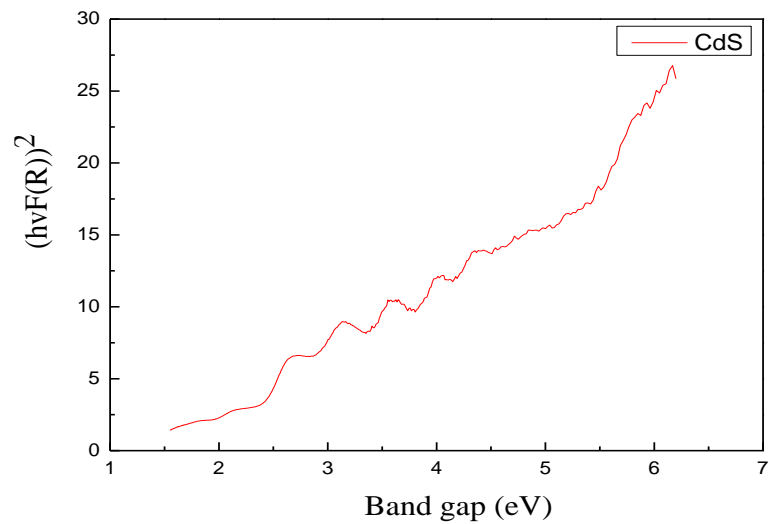


圖 19 硫化鎘的能隙

### 五、實驗五：比較不同比例硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料光觸媒降解有機染料

(一) 圖譜說明：

1. 以全光譜的燈源照射各比例硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料光觸媒降解 10ppm 羅丹明 B 的情形。

(二) 使用器材：氙燈、羅丹明 B、磁石攪拌器、紫外-可見分光光度儀

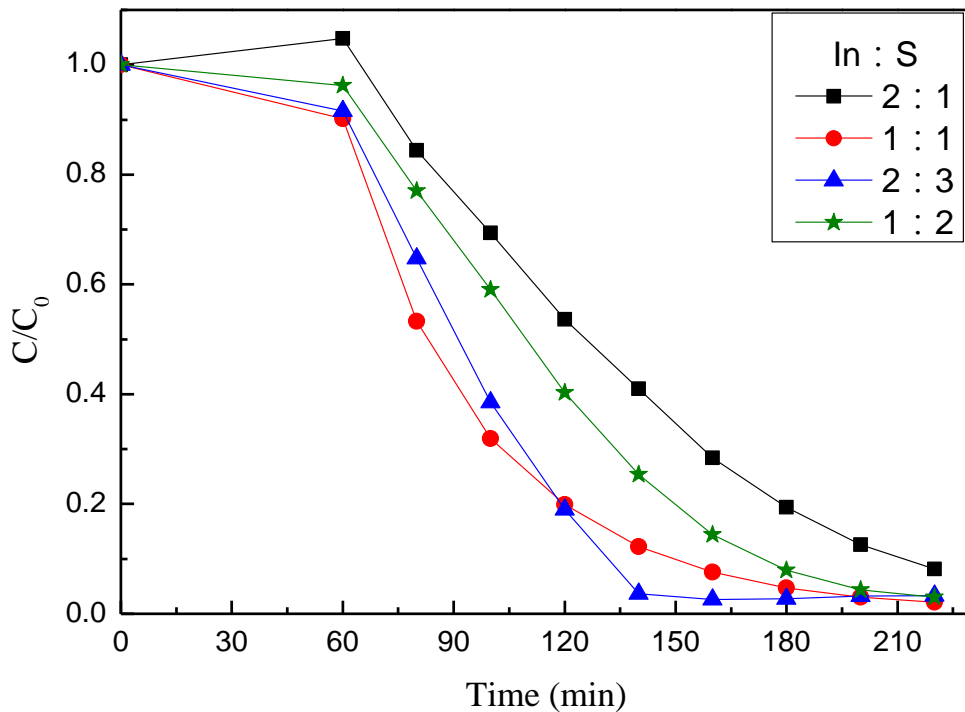


圖 20 降解羅丹明 B 的濃度-時間關係圖

表 3 60-140 分鐘之反應速率

Composite (In : S)	2:1	1:1	2:3	1:2
反應速率(ppm/min)	$7.50 \times 10^{-3}$	$9.75 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-2}$	$8.88 \times 10^{-3}$

## 陸、討論

### 一、討論一：比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料與硫化鎘及氧化銮的電流值

#### (一) 以全光譜照射：

由圖 8 可以看出 In : S 在 1 : 1 的比例顯現出較佳的電流值，且與圖 7 的硫化鎘電流值相近，但較無硫化鎘（圖 10）的穩定性。

#### (二) 以可見光照射：

由圖 9 可看出 In : S 為 1 : 1 比例下之電流值成較穩定，然而此時硫化鎘的電流值（0.01mA）不那麼理想，甚至與硫化銮/氧化銮光觸媒（0.2mA）相差至 20 倍左右。

#### (三) 氧化銮電流值：

由圖 11 可得知，純氧化銮照射紫外光時電流值較穩定，為硫化銮/氧化銮複合材料電流值的十分之一倍，故可推斷圖 9 當中的電流值主要由硫化銮貢獻。

### 二、討論二：比較不同比例硫化銮/氧化銮光觸媒複合材料的表面形態、成分分析

#### (一) 圖 12，5K 的 SEM 圖

1. 圖(a) In : S 為 2 : 1，觀察到底部出現一球的團聚現象，其表面如鋪上蜘蛛絲般的散狀結構以及些許棒狀晶體。
2. 圖(b) In : S 為 1 : 1，觀察到較小的團聚顆粒聚集地稍為緻密，而晶體型態近乎一致，且有明顯孔洞。
3. 圖(c) In : S 為 2 : 3，相較於 In : S 在 1 : 1 的圖，可觀察到較為大顆的團聚顆粒，且集結的更加緻密，孔洞分布數量相較起來也較少。
4. 圖(d) In : S 為 1 : 2，底部出現了片狀的結構，上面覆蓋如火柴棒狀般的晶體，晶

體型態較雜亂。

## (二) 圖 13，50K 的 SEM 圖

1. 圖(a) In : S 為 2 : 1，棒狀晶體結構下覆滿有稜角的晶型。
2. 圖(b) In : S 為 1 : 1，可看到分明且較大顆的晶體，而此晶體如在 In : S 為 2 : 1 圖中所見。
3. 圖(c) In : S 為 2 : 3，出現了邊角較為圓滑的晶體，且晶體顆粒較 In : S 在 1 : 1 圖中來的小。
4. 圖(d) In : S 為 1 : 2，可看到團狀及條狀的聚集物質，然而並無出現如以上三者的明顯晶體。

(三) 由以上的圖可知，當我們以不同比例做為操縱變因製作出光觸媒，其表面型態有明顯的相異性。

## (四) 表 2，EDS 成分分析表

1. Sn 為基材導電玻璃(FTO)的成分。
2. In : S 為 2 : 1 和 1 : 1 的光觸媒，由原子數量百分比得知，計算出銦與硫的比例與我們配置的比例接近。
3. In : S 為 2 : 3 和 1 : 2 的光觸媒，由原子數量百分比，計算出銦與硫的比例並不與我們配置的比例相符。

(五) 由圖 14 銦與硫實際及理論之比值的比較可看出，In : S 為 2 : 3 及 In : S 為 1 : 2 的光觸媒，其實際銦與硫的比值較理論值高，故由此推測多出的銦是與氧原子結合，以致 EDS 數據分析表中出現高佔比的氧原子數。

## 三、討論三：比較不同比例硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料的結構

(一) 經 XRD 分析後，由圖 15 可發現以四組銦與硫的比例製作出的光觸媒最終都出現 In : S 為 2 : 3 比例的化合物，且 In : S 為 2 : 1、1 : 1、2 : 3 這三種比例的光觸媒中，都

為最強的衍射峰。

- (二) 由討論二得知氧於光觸媒材料中所佔比例相當高，推測銻與氧的結合力甚大，經由 XRD 儀器的檢測後，發現在我們以硫脲及三氯化銻製作的光觸媒上，果然出現三氧化二銻的物質。但是鍛燒光觸媒是置於封閉的管狀高溫爐中，並以惰性氣體氬氣填充，故推論可能是鍛燒後靜置於大氣中時，被氧氣氧化。
- (三) 由導電玻璃的成分所含的  $\text{SnO}_2$  其衍射峰強度差異，可得知 In : S 為 2 : 3 比例的光觸媒厚度較厚，以致於  $\text{SnO}_2$  的衍射峰強度不明顯。而 In : S 為 1 : 2 比例的光觸媒厚度較薄，所以能明顯看出  $\text{SnO}_2$  的衍射峰。

#### 四、討論四：比較不同比例硫化銻/氧化銻光觸媒複合材料及硫化鎘的吸收波長及能隙

##### (一) 吸收波長

1. 由圖 16 可看出 In : S 為 2 : 3 及 1 : 1 的光觸媒有較佳的吸收度。
2. In : S 為 2 : 1、1 : 1、2 : 3 及 1 : 2 的光觸媒吸收波長分別約為 622nm、630nm、660nm 及 580nm，皆落在可見光範圍（350~780nm）。
3. 由圖 18 得知硫化鎘的吸收波長約為 500nm，小於我們所配置的四種比例之光觸媒。

##### (二) 能隙

1. 圖 17 經由能隙  $E(\text{eV}) = 1240 / \lambda(\text{波長})$  公式計算後，我們所製作的四種比例 In : S 為 2 : 1、1 : 1、2 : 3 及 1 : 2 的光觸媒其能隙分別約為 1.99eV、1.97eV、1.87eV 及 2.13eV。
2. 由圖 19 得知硫化鎘的能隙約為 2.48eV，大於四種硫化銻/氧化銻光觸媒，行光催化反應需要較多的能量，效率較差。

(三) 由上述吸收波長及能隙得知，我們所配置的硫化銻/氧化銻光觸媒可以於可見光下行光催化反應。

## 五、討論五：比較不同比例硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料降解有機染料

- (一) 由表 3 反應速率得知，四者由快至慢依序為  $\text{In} : \text{S}$  為  $2 : 3 > 1 : 1 > 1 : 2 > 2 : 1$ ，且  $2 : 3$  者其效果與  $\text{In} : \text{S}$  為  $1 : 1$  的光觸媒相近。
- (二) 由圖 20 反應穩定度來看，四者由穩定至不穩定依序為  $\text{In} : \text{S}$  為  $1 : 1 > 2 : 3 > 2 : 1 > 1 : 2$ ， $1 : 1$  者為四種比例中降解效果佳，且降解速率在 60 到 120 分鐘相對穩定且平均的。

## 柒、結論

- 一、以全光譜或可見光波段的光源照射， $\text{In} : \text{S}$  為  $1 : 1$  的比例於四種比例中都有較佳電流值，且與具有高毒性的硫化鎘電流值相近甚至更高，具有取代硫化鎘光觸媒之潛能。
- 二、在實驗二中，由圖 23 得知， $\text{In} : \text{S}$  為  $1 : 1$  的比例有明顯稜角之晶格。
- 三、在實驗二與三中，由 EDS 數據分析及 XRD 結構分析得知，四種比例的光觸媒皆有  $\text{In}_2\text{S}_3$  及  $\text{In}_2\text{O}_3$ ，由此推測銦與氧易於大氣中結合。
- 四、在實驗四中，由圖 16 得知，硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料可於可見光下行光催化反應。
- 五、在實驗五中，由圖 23 之降解速率來看  $\text{In} : \text{S}$  為  $1 : 1$  者降解速率最為穩定，結合 SEM 實驗發現其有明顯稜角之晶格，故推斷照光時，為結晶顆粒進行光催化反應，反應速率穩定且平均； $\text{In} : \text{S}$  為  $2 : 3$  者降解速率較迅速，結合 SEM 實驗發現有微小且圓滑晶體散佈其中，表面積較大，故推斷照光時為微小晶體顆粒進行光催化反應，因其表面積大所以反應速率較快。
- 六、綜合上述五種實驗，我們認為  $\text{In} : \text{S} = 1 : 1$  在四種中最具有光觸媒潛能，其特性為能在可見光下行光催化反應、具有較佳光電流值且於降解污染物時具有穩定性。
- 七、經過計算，推估一片硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料成本大約台幣 26 元。(主要花費為鍛燒用電及導電玻璃)

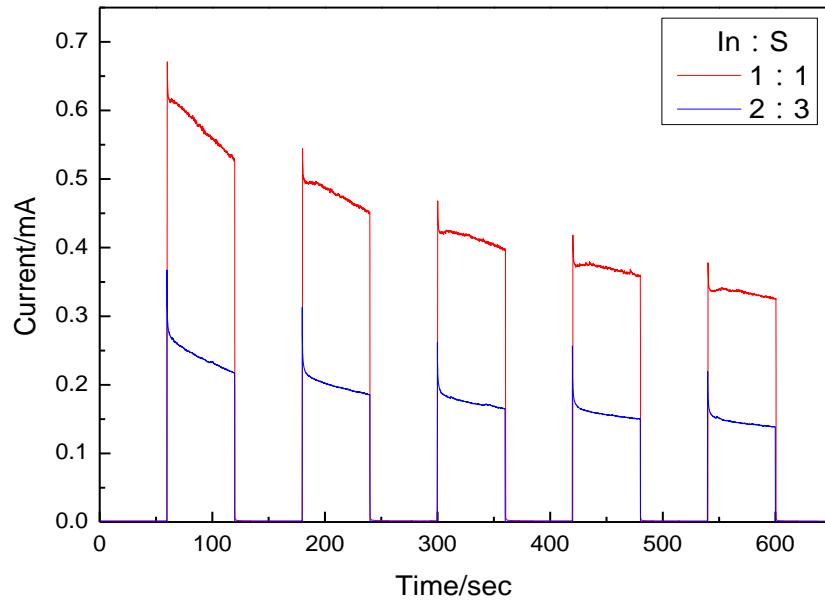


圖 21 全光譜照射下 In : S=1 : 1 與 2 : 3 之 I-T 圖

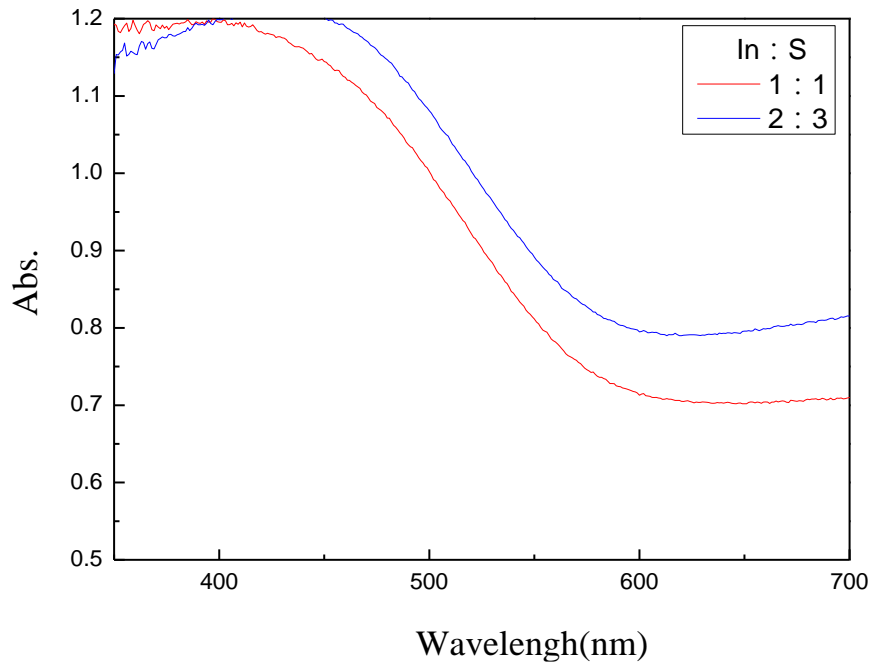


圖 22 In : S=1 : 1 與 2 : 3 之吸收波長

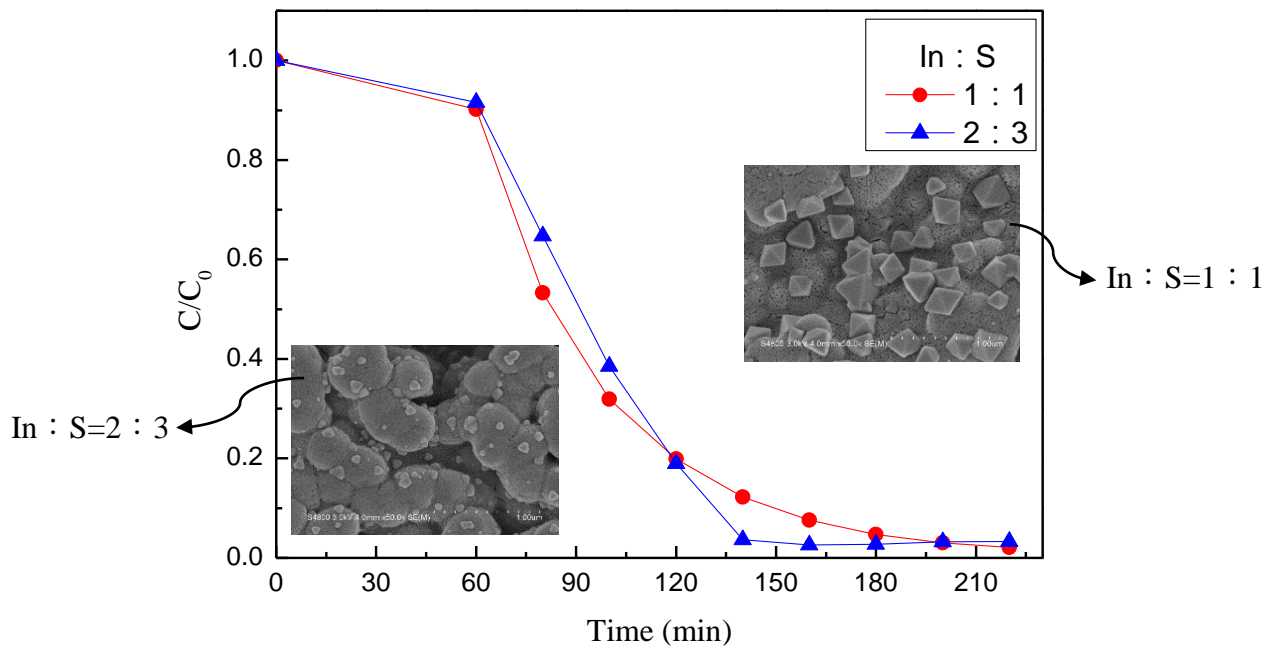


圖 23 In : S=1 : 1 與 2 : 3

50k SEM 圖及降解羅丹明 B 之濃度-時間關係圖

## 捌、參考資料及其他

### 一、未來展望

- (一) 比較不同比例下的硫化銦光觸媒（不含氧化銦）的光電流值是否較高且穩定。
- (二) 降解不同染料，觀察對何種染料之降解效率最高，提高光觸媒利用價值。
- (三) 找尋可包覆硫化銦的核殼材料，杜絕其與氧原子結合，提高整體穩定性及再現性。

### 二、實驗誤差及檢討

- (一) 在本實驗製作的硫化銦光觸媒當中都含有大量的氧化銦，推斷是光觸媒煅燒後無妥善存放，接觸到大氣的時間過久。
- (二) 將欲配置之實驗溶液放置於超音波震盪儀內均勻混合溶液時，閃爍瓶之瓶蓋易鬆脫，造成水滲入，影響溶液濃度。

### 三、參考資料

- (一) 陳秋炳 (2011) 。高中基礎化學 (二) 第四章：化學與化工。台南：翰林
- (二) Chang Hao. (2016), Screening and Characterization for the Optimization of Cadmium Sulfur-based Photocatalysts. Royal Society of Chemistry, 47.
- (三) Raquel Lucena, & Fernando Fresno, & José C. Conesa. (2012). Spectral response and stability of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as visible light-active photocatalyst, Elsevier, 20, 1-5.
- (四) 高濂、鄭珊、張青(2004) · 奈米光觸媒 · 台灣：五南。
- (五) 張志玲(2004) · 原來光觸媒是這麼回事 · 科學發展，373，38 ~ 43。
- (六) 施志霖(2015) · 硫化銻/氧化銻奈米線異質結構合成鑑定與特性分析 · 花蓮：國立東華大學材料科學與工程學系
- (七) 邱科智(2017) · 硫化銻鎘光觸媒篩選、特性分析與應用 · 台中：逢甲大學化學工程學系。
- (八) [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5c/Rhodamine\\_B.svg/1920px-Rhodamine\\_B.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5c/Rhodamine_B.svg/1920px-Rhodamine_B.svg.png) 羅丹明 B 結構式
- (九) Lyon (1978). International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, 16, 221-231.



## 【評語】 052403

本作品以硫化銻取代硫化鎘，主要研究不同比例硫脲與氯化銻混合，經緞燒合成硫化銻光觸媒，分析其物化性質，並應用於羅丹明 B 染料的降解。研究目標明確，實驗規劃與分析亦屬完整，已有具體成果，結論也清楚，是相當成熟的作品。惟銻並非產量豐富的元素，且亦相當容易氧化，氧化銻會與硫化銻共存。作者對硫化銻光觸媒之穩定度宜加以探討。染料降解實驗宜重複，以驗證實驗再現性。降解反應速率的計算方法宜依據適合的動力學模式加以回歸。

## 實驗摘要

時尚產業日趨繁盛，在製衣的過程中所使用的化學染料嚴重污染河川，紡織業成為全球第二大污染產業。我們發現二氧化鈦有降解污染物的功用。但二氧化鈦只能吸收紫外光波段，因此我們改研究另一種半導體光觸媒——硫化錳，但因為硫化錳對人體有致癌性，最後我們著手研究具有作為光觸媒潛能的硫化銦，並降解具致癌風險的有機染料——羅丹明B，評估其降解效能以期取代硫化錳，達到降低汙染且環境保護的功效。

## 研究目的

以不同混合比例製作硫化銦作為操縱變因並分析和各產物之性質及其降解羅丹明B染料能力。

- 實驗一：比較電流值
- 實驗二：比較表面形態、成分分析
- 實驗三：比較晶型結構
- 實驗四：比較吸收波長及能隙
- 實驗五：比較降解有機染料

## 實驗流程

配製 $In_xS_y/CdS$ 水溶液

↓ 鍛燒

CdS光觸媒

$In_xS_y$ 光觸媒

↓ 檢測

電流值

吸收波長

表面型態

結構

↓ 找出最佳光觸媒

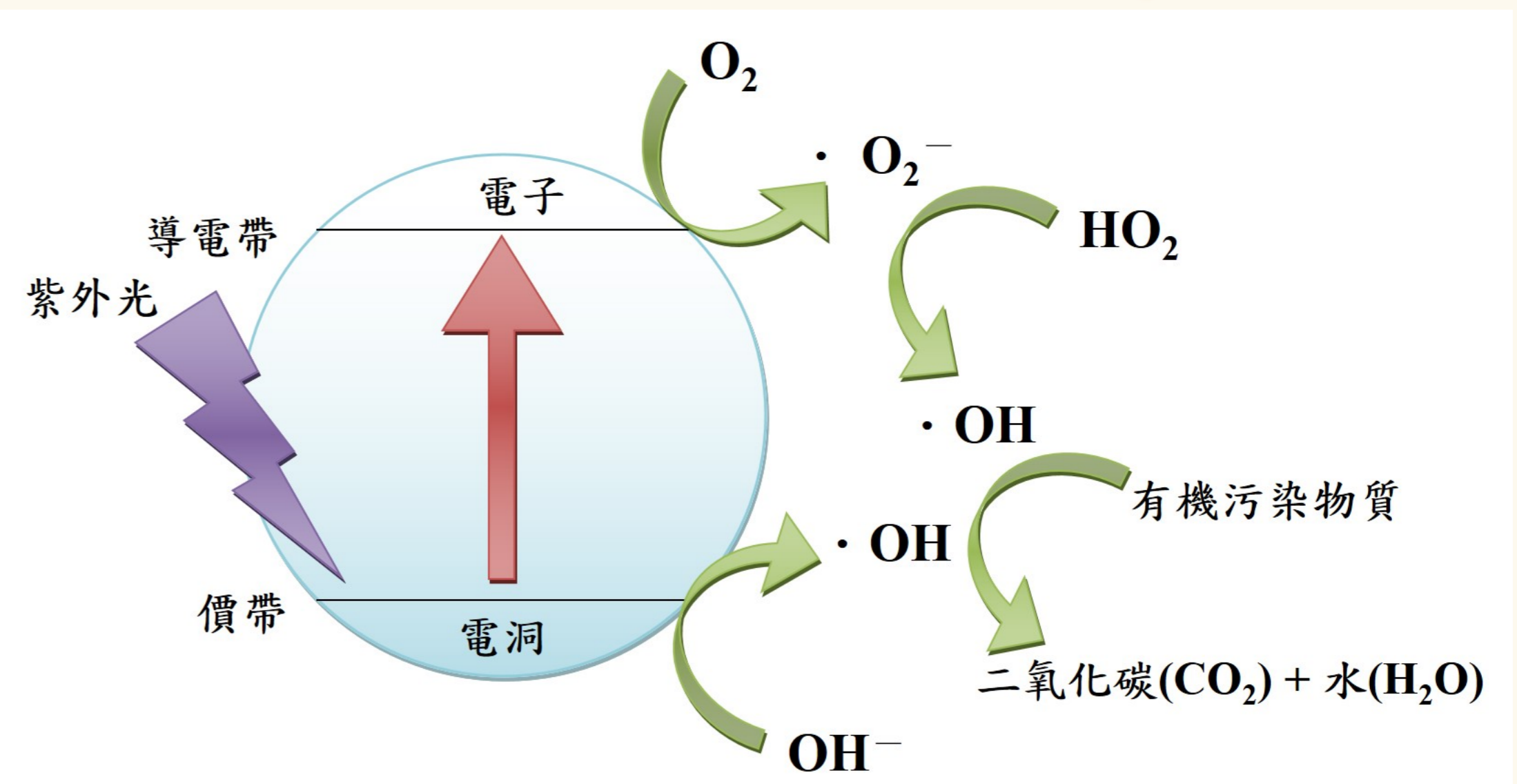
↓ 應用

降解染料

## 原理

### 光催化反應

當光催化材料（光觸媒）經光線照射後，電子會吸收能量從價帶躍遷至導帶，產生自由電子-電洞對，則此自由電子變可以任意移動而導電。電子激發後，原本的位置形成了電洞，此電洞具有強氧化能力，可以吸引周圍電子填補，同時形成另一電洞，此移動過程能產生電流。由自由電子、電洞產生的電流稱為光電流。



圖(1)光催化反應

## 前置作業

### 光觸媒製作

1. 配製 $In_xS_y/CdS$ 水溶液
2. 將溶液滴在導電玻璃(FTO)上

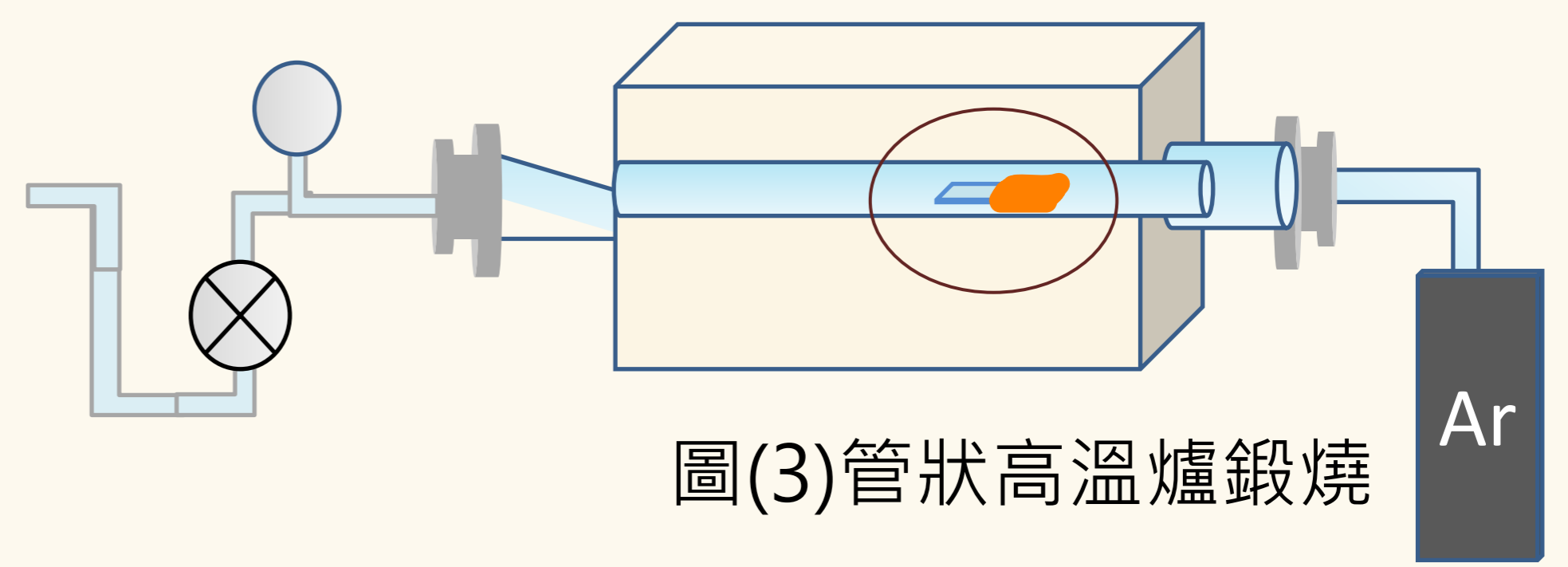
配製 $In_xS_y$ 四種比例  
 $In : S = 2:1$   
 $= 1:1$   
 $= 2:3$   
 $= 1:2$

FTO

1.5 \* 1.5cm

圖(2)溶液塗佈

3. 利用管狀高溫爐分別鍛燒至400/250°C



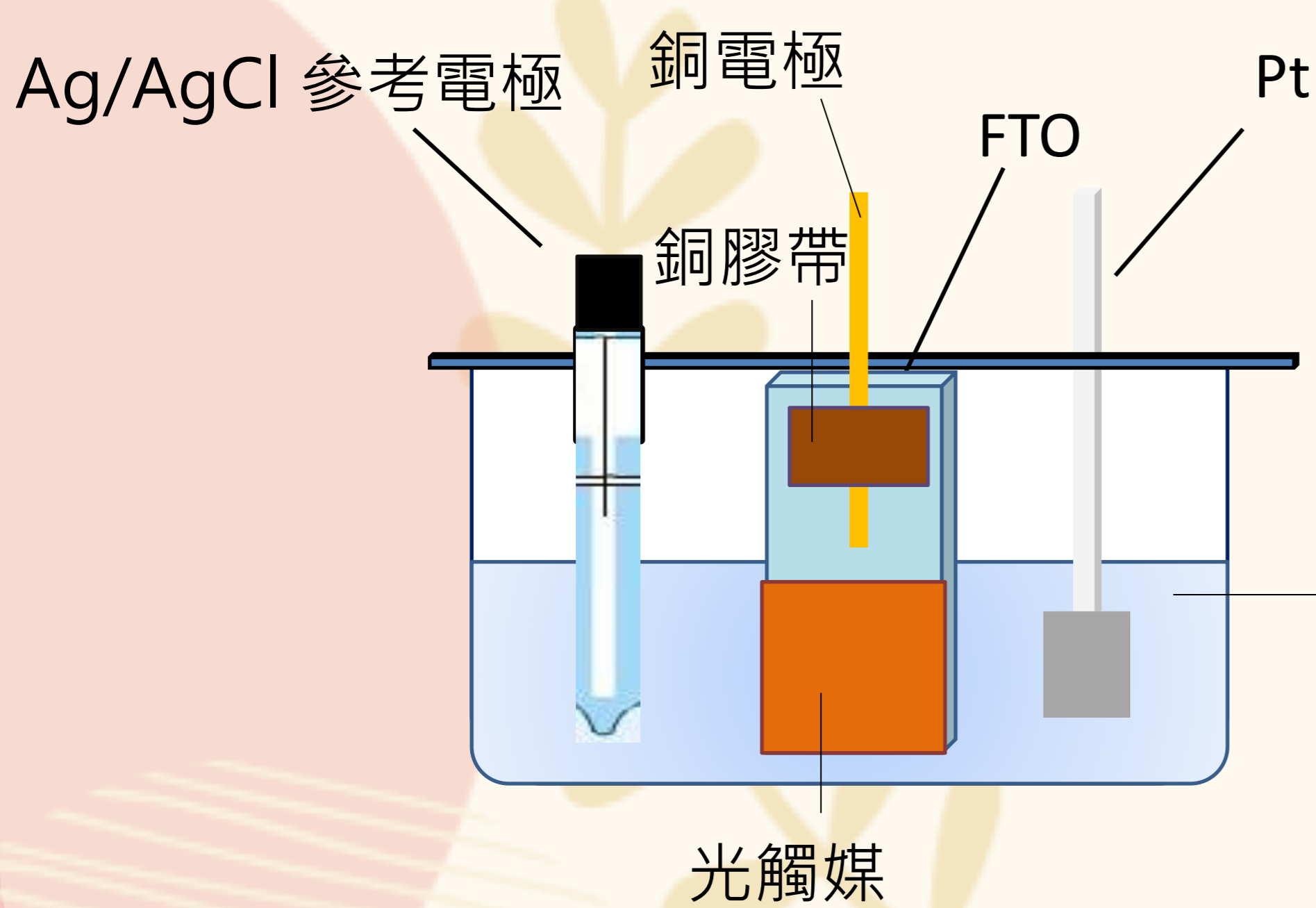
## 研究設備與器材

器材與藥品：超音波震盪機、管狀高溫爐、150W氬氣光源、電子秤、電磁加熱攪拌器、真空烘箱、氯化銀參考電擊、微量滴管、鉑電極、閃爍瓶、導電玻璃、銅膠帶、氯化銦( $InCl_3$ )、氯化錳( $CdCl_2$ )、硫脲( $CH_4N_2S$ )、亞硫酸鈉( $Na_2SO_3$ )、硫酸鈉( $Na_2SO_4$ )、羅丹明B

儀器：恆電位儀(CHI-900c)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量散佈光譜儀(EDS)、高解析X光繞射儀(XRD)、紫外-可見分光光度儀

## 研究結果與討論

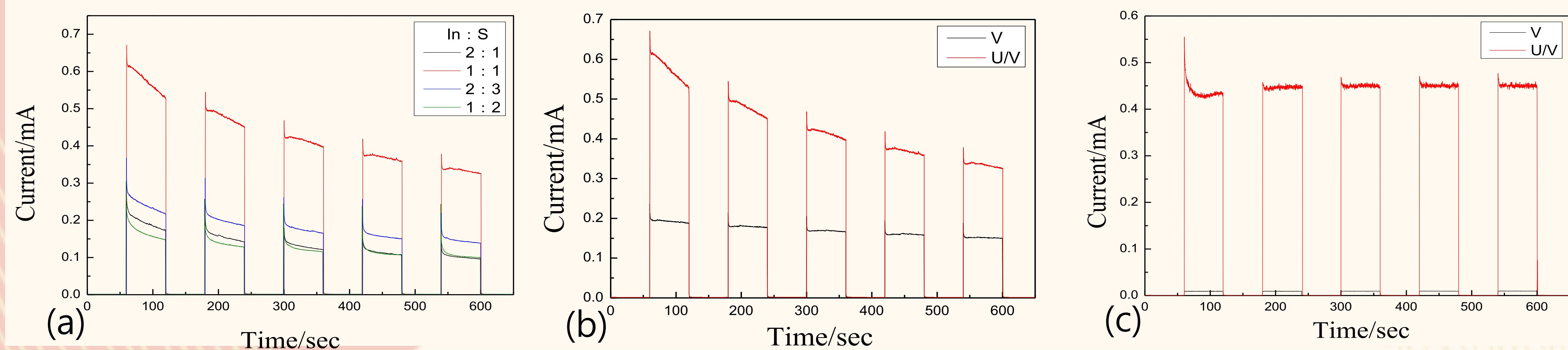
### 實驗一：比較不同比例製成硫化銦/氧化銦光觸媒復合材料與硫化錳光觸媒的電流值



以全光譜與可見光光源照射光觸媒，利用恆電位儀(CHI-900c)分析儀記檢測並記錄其在電壓為0V時產生之電流。

圖(4)三電極系統

## 討論一：



圖(5) (a)為全光譜照射下 $\text{In}_x\text{S}_y/\text{In}_2\text{O}_3$ 光觸媒之I-T圖；(b)為 $\text{In}:\text{S} = 1:1$ 全光譜/可見光照射之I-T圖；(c)為CdS全光譜/可見光照射之I-T圖

(一)以全光譜照射：

由圖(a)可以看出 $\text{In}:\text{S} = 1:1$ 的比例顯現出較佳的電流值，且與圖(c)的硫化錒電流值相近，但無硫化錒穩定。

(二)以可見光照射：

由圖(b)可看出 $\text{In}:\text{S} = 1:1$ 比例下之電流值成較穩定，然而此時硫化錒的電流值(0.01mA)不那麼理想，甚至與硫化錒/氧化錒光觸媒(0.2mA)相差至20倍左右。

## 實驗二：比較不同比例製成硫化錒/氧化錒光觸媒複合材料的表面形態、成分分析

取一片光觸媒，表面鍍上能導電之金箔。利用SEM儀器，觀察其於放大倍率為5k、50k下之表面型態並拍照記錄。於同樣表面做EDS檢測，分析表面成分並記錄。

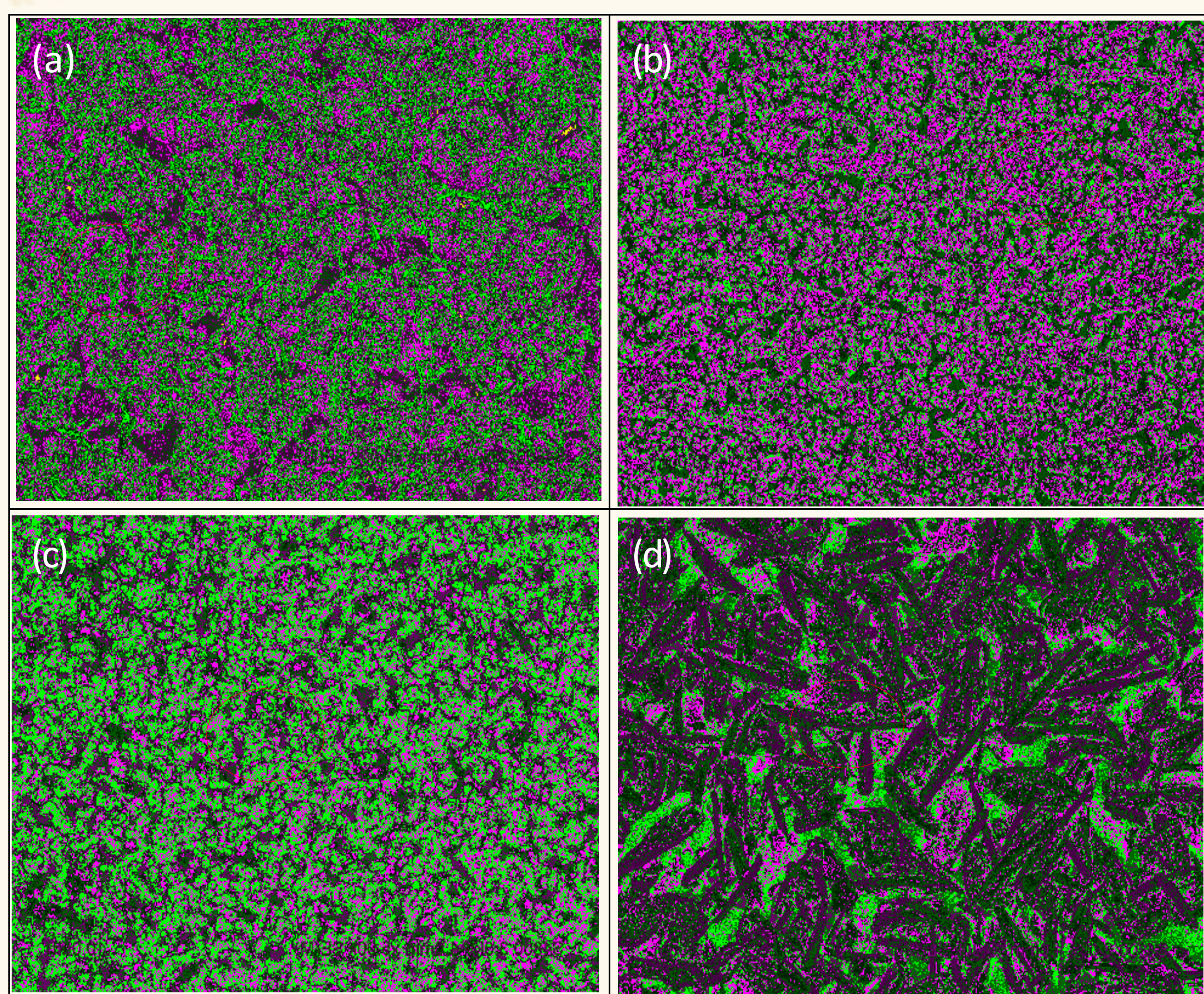
### 討論二：

(一)圖6，5K的SEM圖

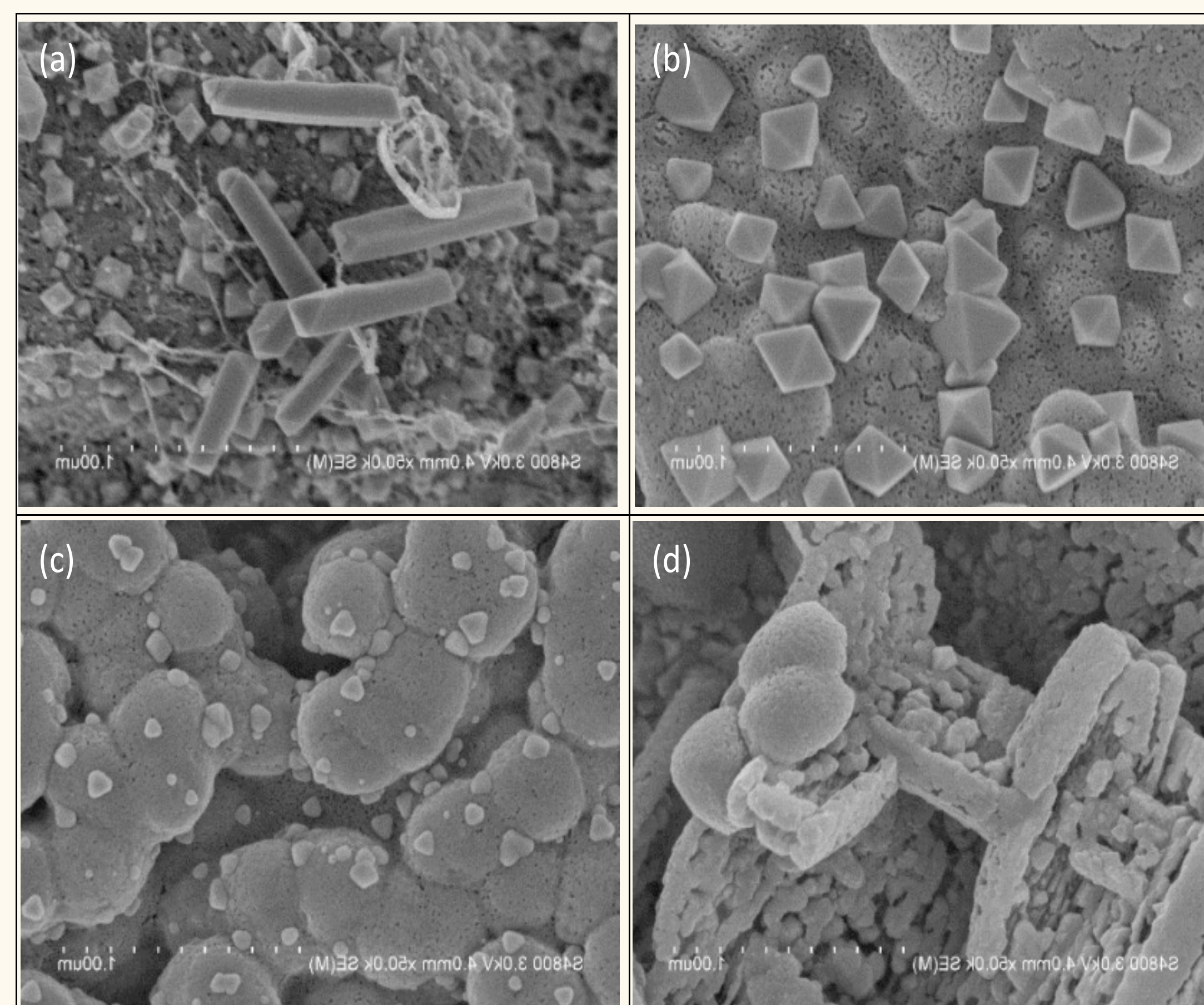
$\text{In}:\text{S} = 1:1$  (b) 和  $2:3$  (c) 的比例下，明顯看出團聚顆粒，晶體型態近乎一致，且有明顯孔洞。

(二)圖7，50K的SEM圖(為5K紅圈處)

$\text{In}:\text{S} = 2:1$  (a) 和  $1:1$  (b) 的比例，有明顯稜角的晶型。而在 $\text{In}:\text{S} = 2:3$  (c) 為邊角較圓滑的晶體，晶體顆粒較 $\text{In}:\text{S} = 1:1$ 小。而 $\text{In}:\text{S} = 2:1$  (d) 的比例並無出現如以上三者的明顯晶體。



圖(6)5K放大倍率-a,b,c,d分別為 $\text{In}:\text{S} = 2:1, 1:1, 2:3, 1:2$



圖(7)50K放大倍率-a,b,c,d分別為 $\text{In}:\text{S} = 2:1, 1:1, 2:3, 1:2$

Composite(In:S)	In (at%)	S (at%)	Sn (at%)	O (at%)
2:1	26.22	13.73	11.60	46.43
1:1	14.13	13.01	27.12	42.88
2:3	22.67	21.57	15.05	25.05
1:2	12.77	18.93	28.19	28.09

表(1)，EDS成分分析表

(三)表1，EDS成分分析表

$\text{In}:\text{S} = 2:1$ 與 $\text{In}:\text{S} = 1:1$ 的光觸媒，錒與硫的化合比例符合預期； $\text{In}:\text{S} = 1:2$ 的光觸媒煅燒後合成比例則為 $2:3$ 。由高占比的氧原子推測，硫化錒靜置於大氣時，易被氧氣氧化。

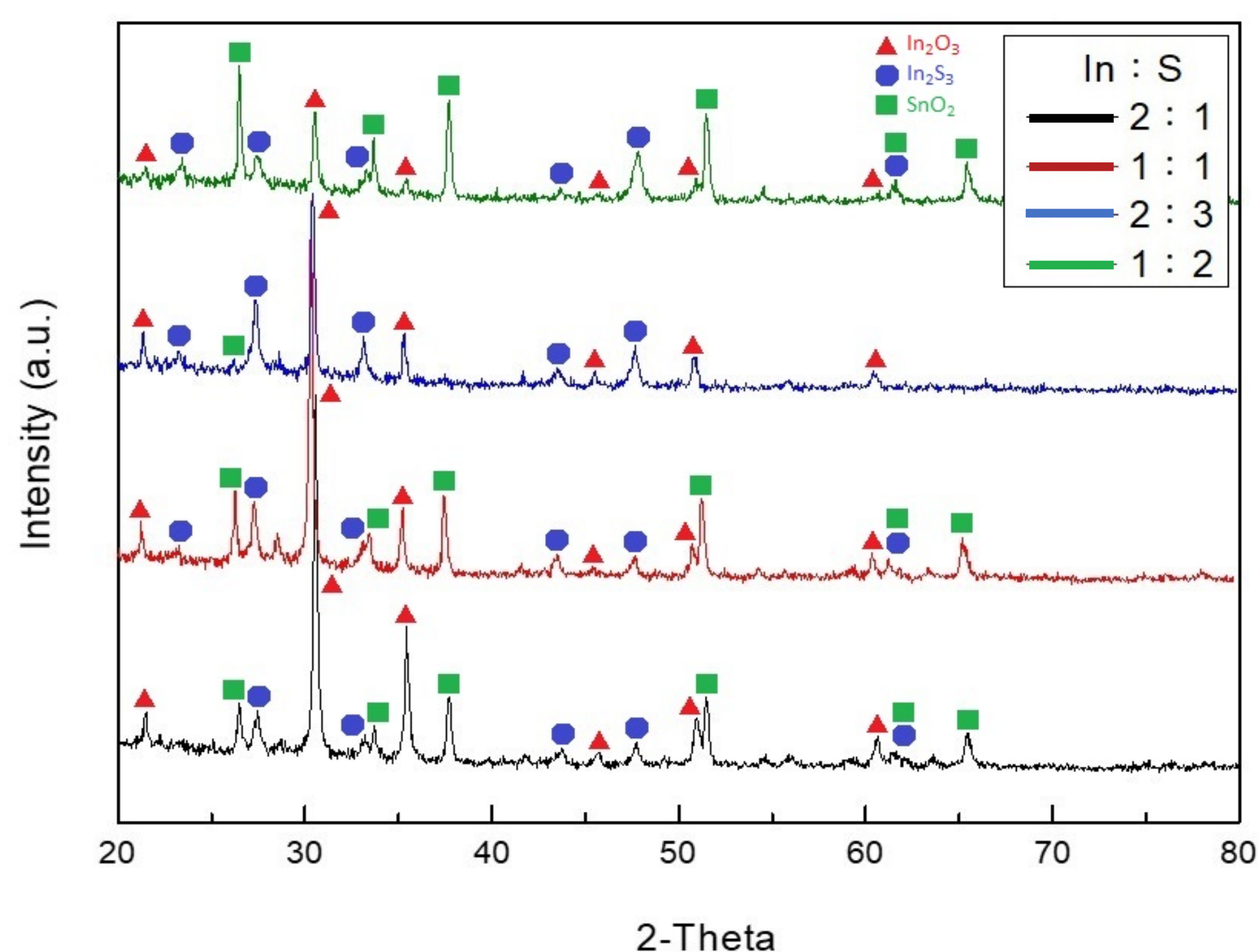
## 實驗三：比較不同比例製成硫化錒/氧化錒光觸媒複合材料的結構

取一片光觸媒，置入XRD儀器中檢測。將得到的數據進行成分分析並以ORIGIN程式做圖比較。

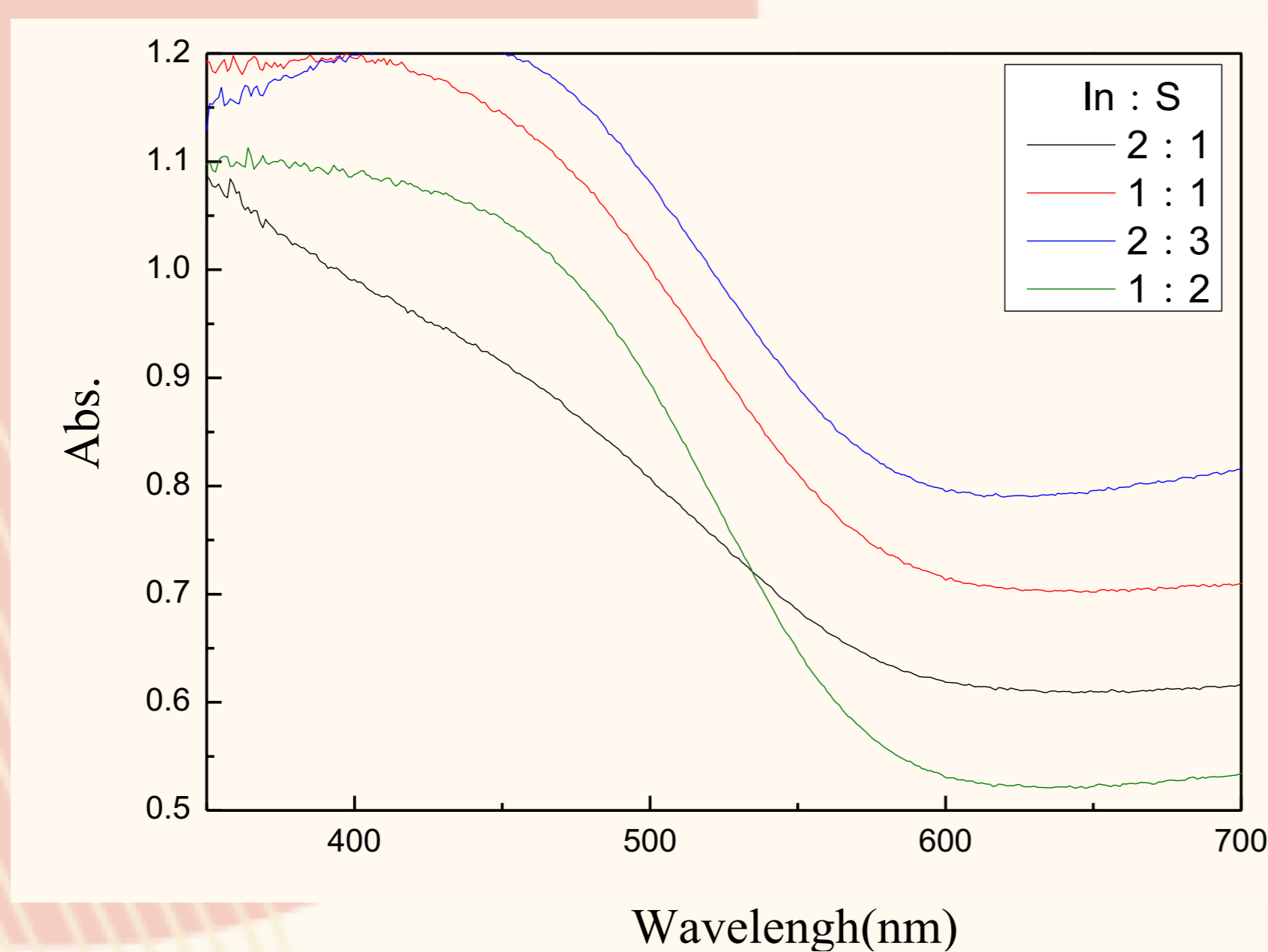
### 討論三：

經XRD分析，四種錒與硫的比例都有部分化合成 $\text{In}_2\text{S}_3$ 。由討論二推測錒與氧的結合力甚大，經由XRD儀器的檢測後，證實有 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的化合物存在。由導電玻璃的成分所含的 $\text{SnO}_2$ 其衍射峰強度差異，可得知 $\text{In}:\text{S} = 2:3$ 比例的光觸媒厚度較厚，以致於 $\text{SnO}_2$ 的衍射峰強度不明顯。而 $\text{In}:\text{S}$ 為 $1:2$ 比例的光觸媒厚度較薄，所以能明顯看出 $\text{SnO}_2$ 的衍射峰。

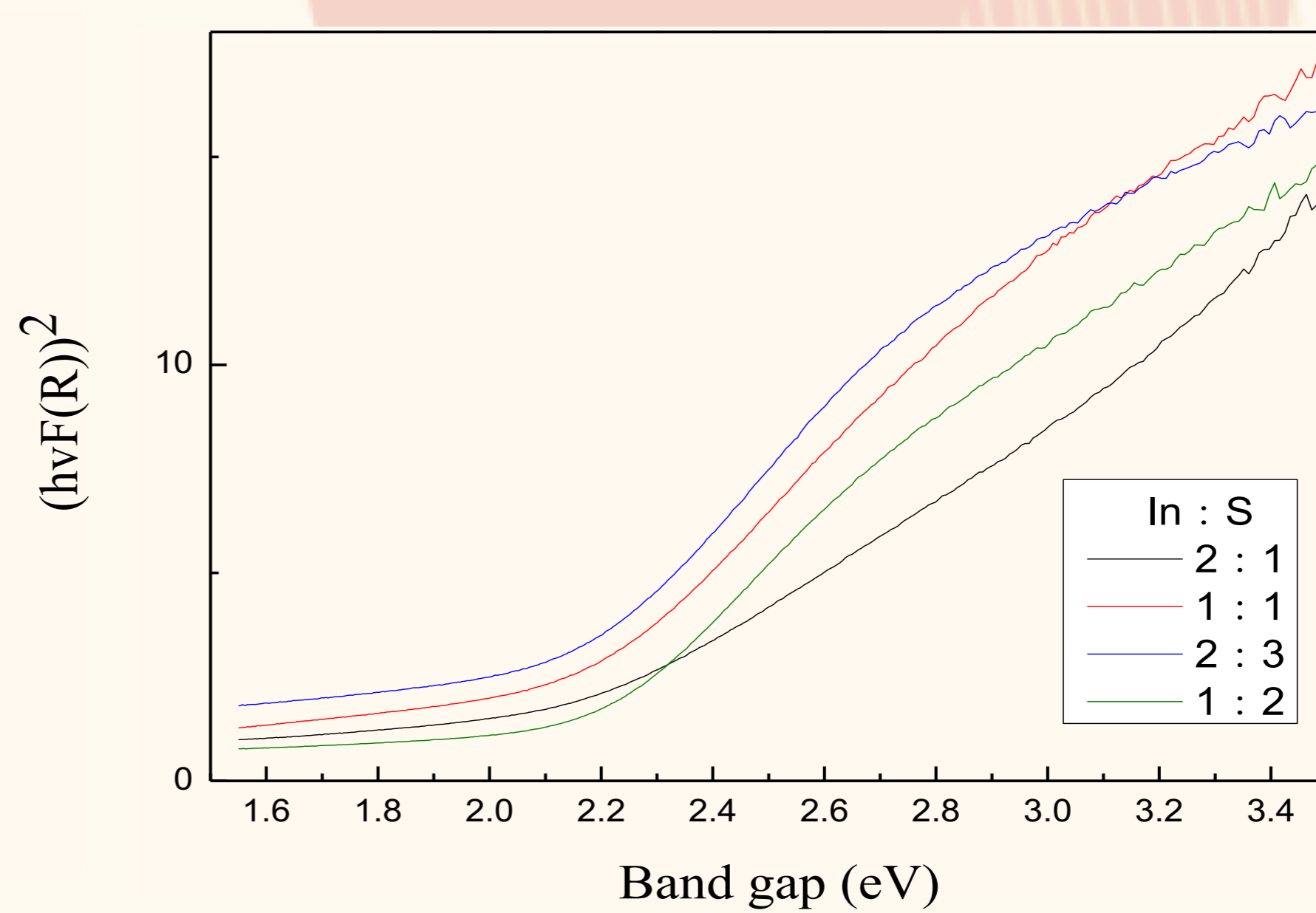
圖(8)，XRD晶型結構分析



## 實驗四：比較不同比例製成硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料的吸收波長及能隙



圖(9)  $In_xS_y$ 各波長吸收度



圖(10)  $In_xS_y$ 能隙值

### 討論四：

#### (一)吸收波長

由圖9可看出 $In : S = 2 : 3$ 及 $1 : 1$ 的光觸媒有較佳的吸收度，且 $In : S = 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3$ 及 $1 : 2$ 的光觸媒吸收波長，皆落在可見光範圍。

#### (二)能隙

由圖10得出 $In : S = 2 : 1, 1 : 1, 2 : 3$ 及 $1 : 2$ 的光觸媒其能隙分別約為 $1.99\text{eV}$ 、 $1.96\text{eV}$ 、 $1.87\text{eV}$ 及 $2.12\text{eV}$ 。由吸收波長及能隙得知， $In_xS_y$ 在可見光下具進行光催化反應之潛力。

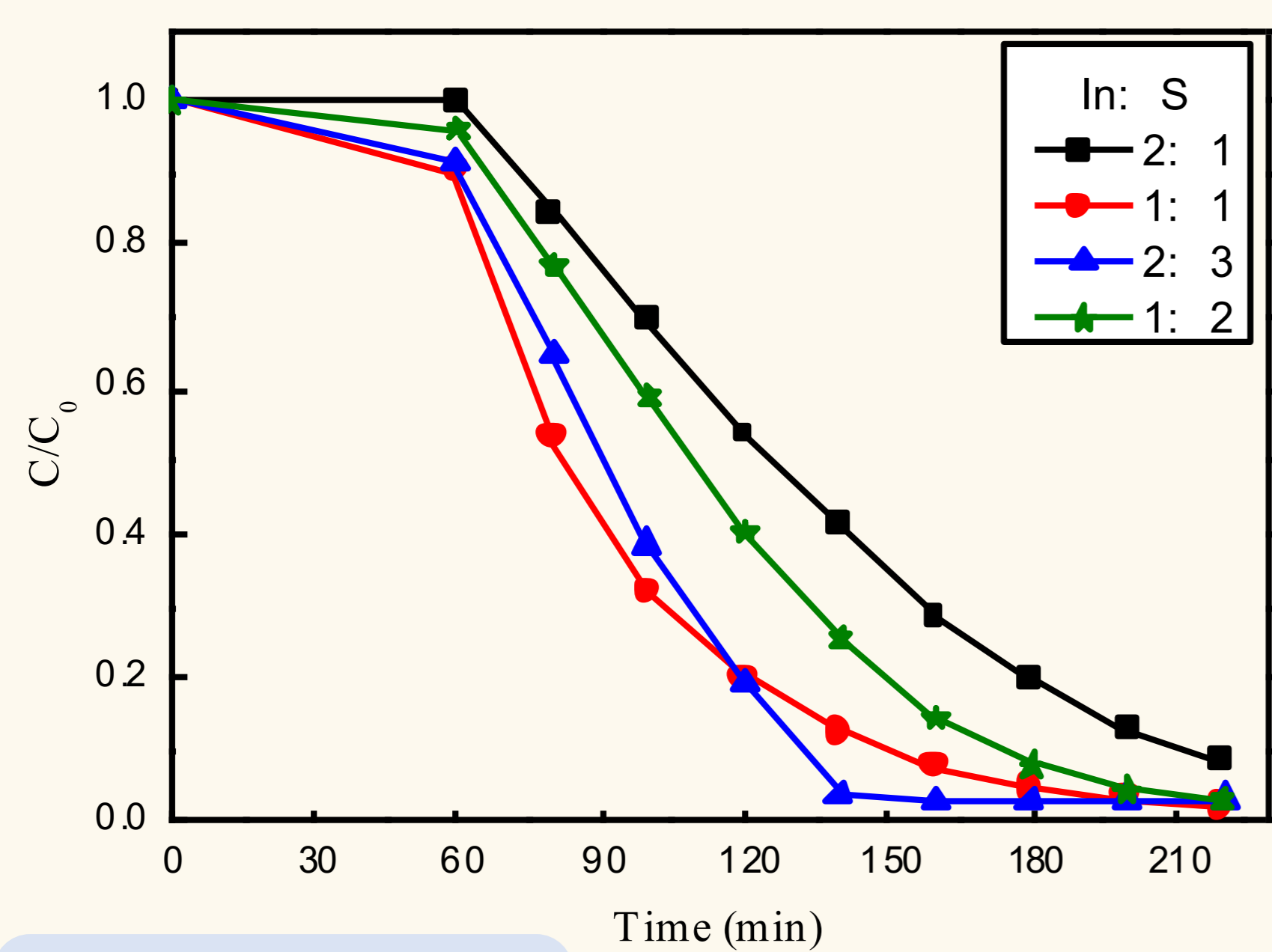
## 實驗五：比較不同比例製成硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料降解有機染料



圖(11) 示意圖

### 以羅丹明B作為降解染料

將光觸媒浸置於羅丹明B溶液60分鐘，進行吸附平衡。固定反應裝置於可見光光源下，以20min/次檢測溶液，紀錄553.5nm波長時的吸收值(有最佳吸收度)，利用檢量線換算濃度，推得降解效率。



### 討論五：

$In : S = 2 : 1$ 的光觸媒降解速率最慢，而 $In : S = 1 : 1$ 的光觸媒降解速率相對穩定且效果最佳。

$In : S = 2 : 3$ 的光觸媒，為四種比例中降解速率最快的，且其效果與 $In : S$ 為 $1 : 1$ 的光觸媒相近。

圖(12) 染料濃度-時間關係圖

### 實驗檢討

1. 將配製好的四種比例之硫化銦光觸媒滴上FTO的過程，置於大氣中的時間可能過久，應找尋更具效率的塗佈方式，減少實驗誤差。

2. 硫化銦光觸媒當中含有大量的氧化銦，推斷可能是光觸媒煅燒後無妥善存放，接觸到大氣的時間過久。

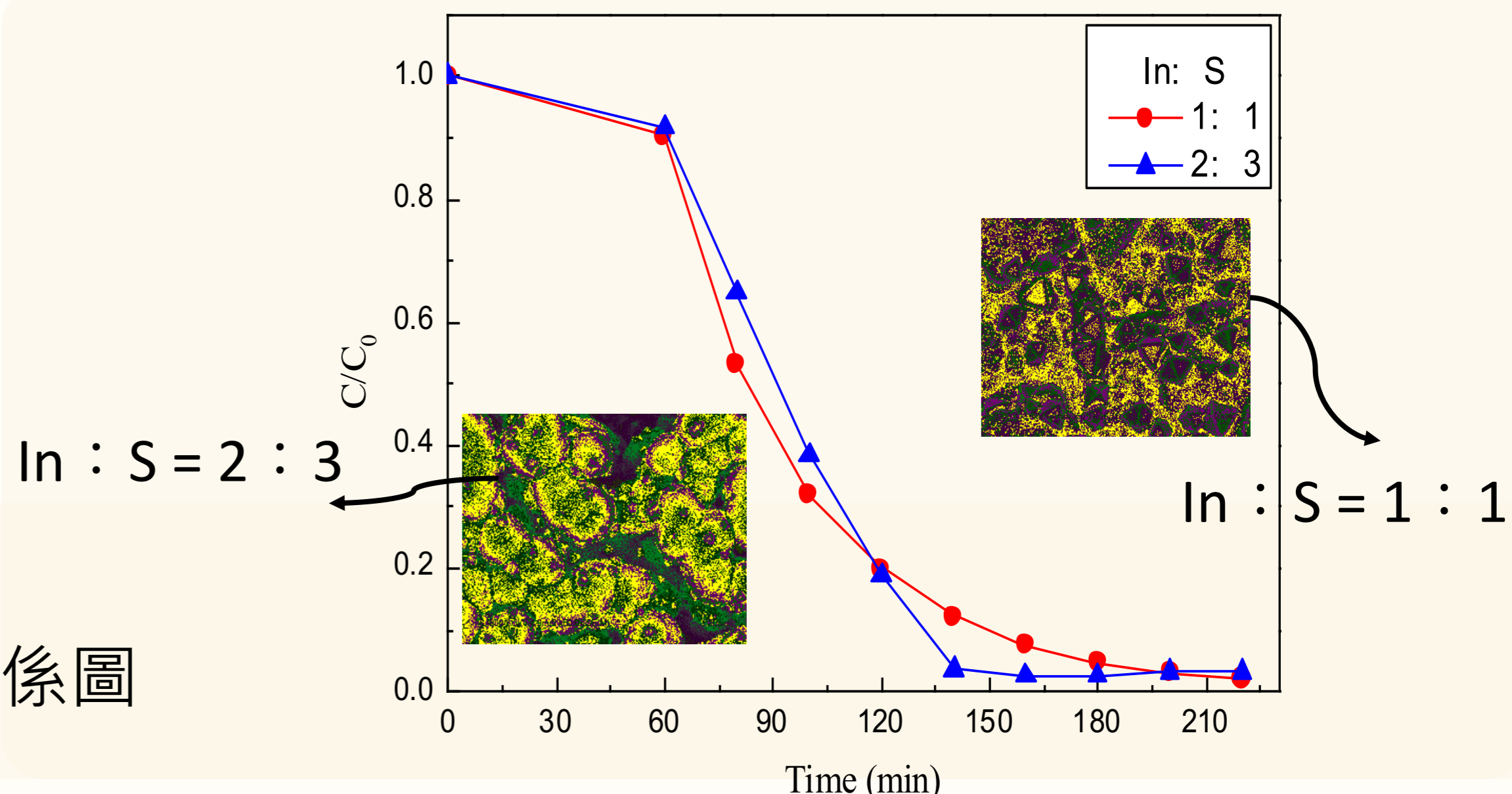
3. 將欲配置之實驗溶液放置於超音波震盪儀內均勻混合溶液時，閃爍瓶之瓶蓋易脫落，造成水滲入導致溶液濃度失真。

### 結論

1. 本實驗製作的硫化銦/氧化銦光觸媒複合材料可被可見光催化產生反應。
2. 由 $In : S = 1 : 1$ 的比例以全光譜或可見光波段的光源照射都有與硫化銦電流值相近電流值。
3.  $In : S = 1 : 1$ 的比例有較完整的結晶顆粒。
4. 由EDS數據分析及XRD結構分析中，每一種比例的光觸媒皆有 $In_2S_3$ 及 $In_2O_3$ ，推測銦與氧相較於硫，更容易於大氣中結合。
5.  $In : S = 2 : 3$ 的光觸媒，降解10ppm羅丹明B的速率最快； $In : S = 1 : 1$ 則最穩定。

圖(13)  $In : S = 1 : 1$ 與 $2 : 3$

50k SEM圖及降解羅丹明B之濃度-時間關係圖



### 未來展望

1. 找尋其他方式使硫化銦光觸媒經照光所呈現的電流值能更為穩定。
2. 找尋可包覆硫化銦的核殼材料，杜絕其與氧原子結合，提高整體穩定性及再現性
3. 擴大降解規模，觀察其成效是否具有取代二氧化鈦光觸媒之可能性。

### 參考資料

1. Chang Hao. (2016). Screening and Characterization for the Optimization of Cadmium Sulfur-based Photocatalysts. Royal Society of Chemistry, 47.
2. 施志霖(2015)·硫化銦/氧化銦奈米線異質結構合成鑑定與特性分析·花蓮：國立東華大學材料科學與工程學系
3. 邱科智(2017)·硫化銦鎘光觸媒篩選、特性分析與應用·台中：逢甲大學化學工程學系。
4. 圖(1)光催化反應，照片來源：<http://deca-angstrom.com/tw/product/4>