

2020 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030023

參展科別 化學

作品名稱 微量氧化亞錫參雜與氧化鎢光觸媒之光電
催化性質探討

得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 國立臺灣師範大學附屬高級中學

指導教師 李柏翰

作者姓名 陳柏翰

關鍵詞 氧化錫，氧化鎢，光觸媒

作者簡介



我是師大附中高三 1462 班學生陳柏翰，因緣際會下遇見了師大附中的李柏翰老師，在老師的介紹下帶我到逢甲大學化工系跟著翁于晴教授做研究，主要研究電化學感測器與複合半導體光觸媒，到現在已有一年半了，非常感謝李柏翰老師與翁于晴教授的指導！

摘要

太陽能是地球上最豐富的能源。我們這裡研究的光催化劑主要用於進行重要的化學反應，例如利用陽光進行污染物降解和製氫。光催化劑的靈敏度取決於半導體材料的組成。在這項研究中，提出了一種氧化錫和氧化鎢的錫（II）光催化劑（SnO-WO₃或SnO₂/WO₃）與 p-n 結半導體材料結合。我們發現重要的事實是，含有少量 SnO₂和WO₃的光催化劑展示了敏感的光催化活性。使用光纖的掃描電化學顯微鏡（SECM）快速篩選 SnO₂-WO₃光催化劑陣列以進行有效的光電化學反應，我們使用小於 10%的SnO₂量摻雜 WO₃。然後在 0V vs.Ag/AgCl 的條件下，我們發現在紫外線和可見光照射下，組合物中 3:97 SnO₂/WO₃的微小比例能夠顯示出最高的光電流。利用第一原理(DFT)計算，我們得到了接近費米能中 SnO₂的帶隙約為 1.40 eV。我們認為這種小的帶隙和費米能級附近的態密度（DOS）分布是 SnO₂對 n 型 WO₃敏感的原因。

Abstract

Solar energy is the most abundant energy source on earth. The photocatalyst we study here is mainly used to carry out the important chemical reactions such as pollutant degradation and hydrogen production by using sunlight. The sensitivity of photocatalyst depends on the composition of semiconductor materials. In this study, the photocatalyst of Tin (II) or Tin oxide and tungsten oxide (SnO-WO₃ or SnO₂/WO₃) combined with p-n junction semiconductor material was proposed. The most important fact we find is that the photocatalyst with tiny SnO₂ and WO₃ will illustrate the strong photocatalytic activity. Scanning electrochemical microscopy (SECM) with an optical fiber was used to rapidly screen SnO₂-WO₃ photocatalyst arrays for an efficient photoelectrochemical reaction. We use the amount of SnO₂ which is small than the ratio 10% to dope with WO₃. In the condition with 0V vs.Ag/AgCl, we then find out that the tiny ratio of 3:97 SnO₂/WO₃ in the composition is able to show the highest photocurrent under both UV and visible light irradiation. With the ab initio calculation, we get the band gap of SnO₂ is about 1.40 eV among the Fermi energy. We think that this small bandgap and the distribution of Density of State (DOS) near the Fermi level are the reasons for the sensitivity of SnO₂ with n-type WO₃.
Key words: Tin oxide, Tungsten oxide, Photocatalyst

一、研究動機與目的

(一)研究動機:

現今社會的環境污染十分嚴重，例如水中就有各種毒性有機物存在，這些有機物存在水中便會對水中的魚、蝦甚至植物造成危害，要如何有效率且消耗能源少地去除這些污染物變成了環境保育的重要問題；有一天我偶然在新聞網站上看到以光觸媒降解有機染劑，能夠使水中的怪異顏色消失的新聞，因此讓我對光觸媒這個領域產生了濃厚的興趣，包括光觸媒到底是什麼、要用到哪些材料製作等等；之後經由老師介紹有幸到大學實驗室學習相關知識與實驗，於是便正式踏入這個研究領域，主要研究二元金屬混合的光觸媒，想嘗試兩種金屬氧化物的半導體混合會有何特殊反應(如圖 1)，於是取了幾種金屬氧化物互相混合作為製作光觸媒之材料，希望能找出取代常見 TiO_2 其他的光觸媒材料。

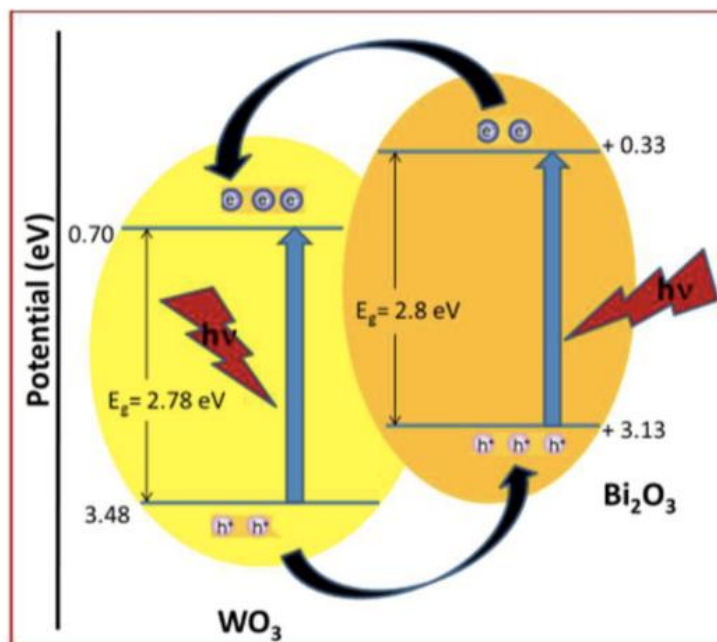


圖 1：氧化鉍(Bi_2O_3)、氧化鎢(WO_3)複合光觸媒示意圖

(二)研究目的:

- 1.本研究主要是研究二元金屬混合的半導體光觸媒，將氧化鎢(WO_3) 與氧化亞錫(SnO)或是氧化錫(SnO_2)以不同比例混合，希望想要找出兩者混合的最佳比例能產生最大的光電流反應。
2. 是否有可能以微量奈米半導體來誘發較大的光電流反應，來達成經濟效應。
3. 利用掃描式電化學顯微鏡，試圖呼選出之最佳的半導體混合比例。
4. 藉由 SEM、XRD，確認混合的半導體光觸媒是否為混相或均相，並找出結構參數。
5. 藉由結構參數，配合第一原理計算觀察其電子態密度分佈，試圖利用電子態密度(Density of state)來理論分析實驗結果。

二、研究方法與過程

(一)實驗樣品之簡介與製作

簡介：本實驗採取溶液凝膠法，製備不同目標金屬氧化物半導體之前驅液，並在 FTO 導電玻璃上噴製不同比例混合之陣列點，放入高溫爐中烘烤氧化完成光觸媒陣列。

製作：

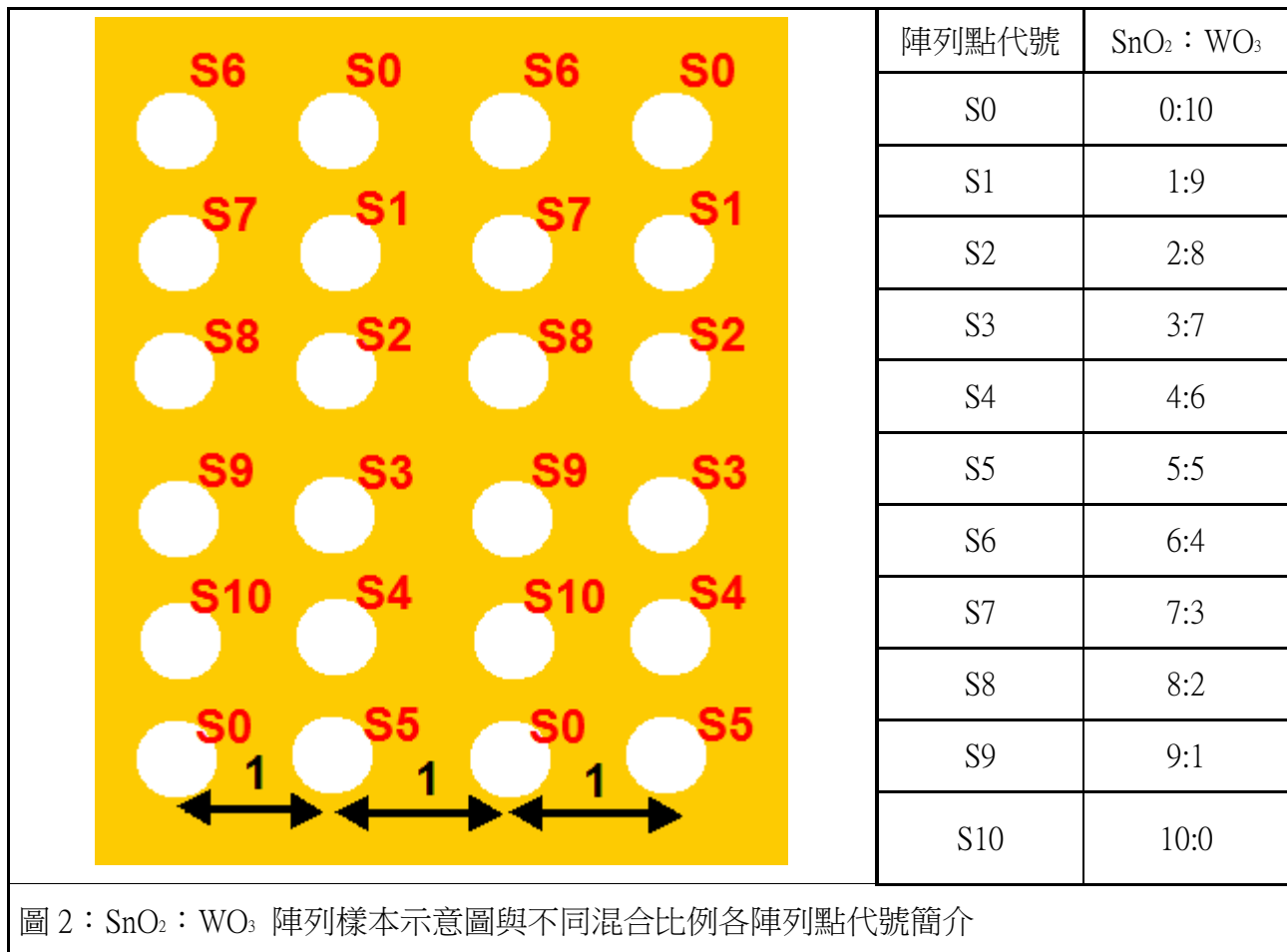
1. SnO_2 : WO_3 配置前驅液與噴製樣本

(1)氧化錫使用水合氯化錫、氧化鎢用氧化鎢銨作為前驅物。

(2)將兩種前驅物分別放入水：甘油 = 3：1 之溶液中並攪拌至完全溶解。

(3)將前驅液放入超音波震盪機中震盪 5 分鐘即完成製備。

(4)使用陣列噴射器於 FTO 導電玻璃上噴製 10 : 0、9 : 1、8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5、4 : 6、3 : 7、2 : 8、1 : 9、0 : 10 十一種不同氧化錫、氧化鎢前驅液混合比例之陣列點，並將其編上 S0~S10 編號以利分析（編號見圖 2），每一塊 FTO 導電玻璃上皆噴製兩組由上述 11 種陣列點組成之 6*2 陣列組成 6*4 之陣列。陣列點間皆間距 1mm 以利觀察。



(5)再用陣列噴射器於 FTO 導電玻璃上噴製 100:0、99:1、98:2、97:3、96:4、95:5、94:6、93:7、92:8、91:9、90:10 等 11 種不同微量氧化錫、氧化鎢前驅液混合比例之陣列點，並將其編上 S0~S10 編號以利分析（編號見 3），每一塊 FTO 導電玻璃上皆噴製兩組由上述 11 種陣列點組成之 6*2 陣列組成 6*4 之陣列。陣列點間皆間距 1mm 以利觀察。

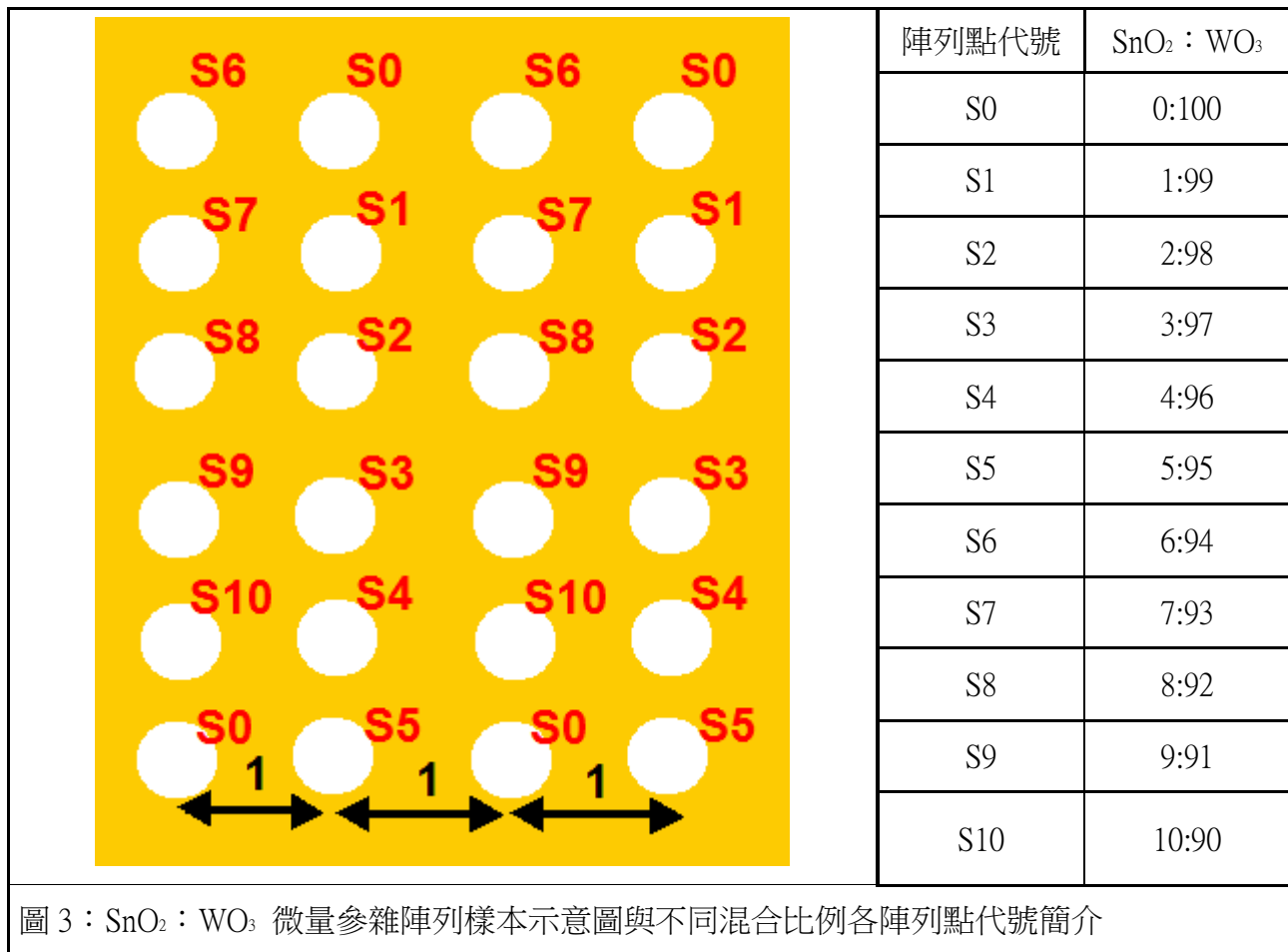
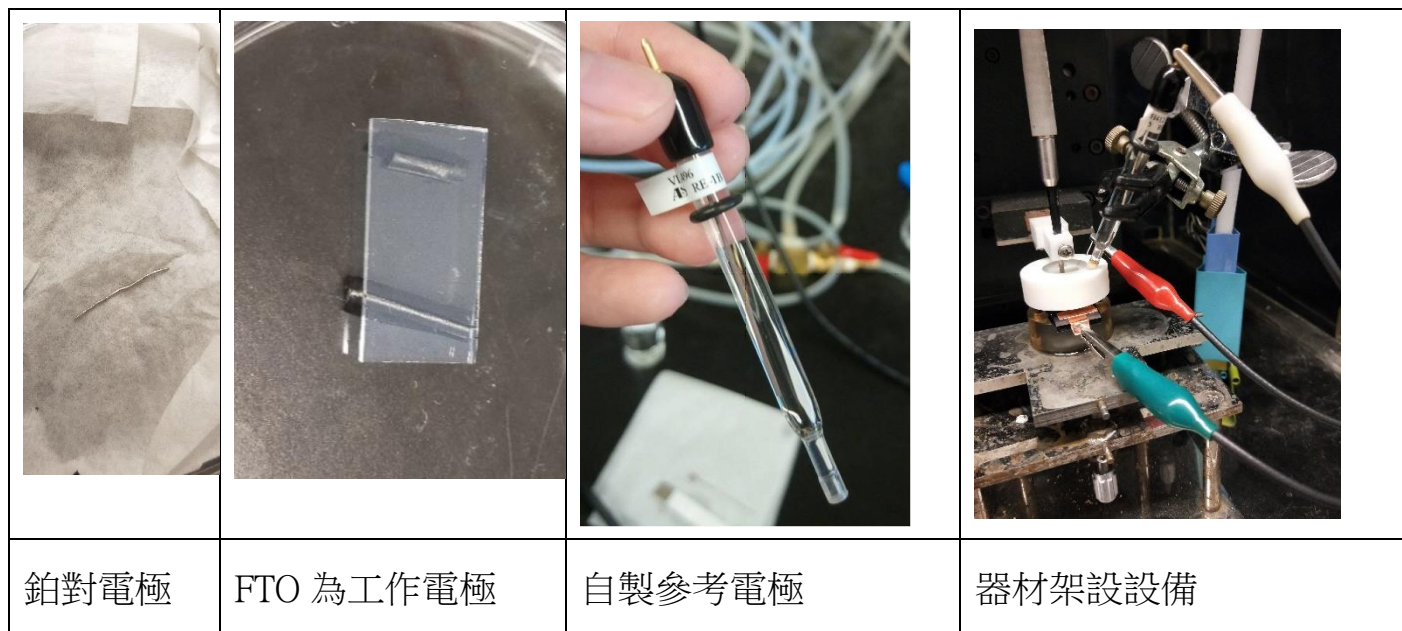
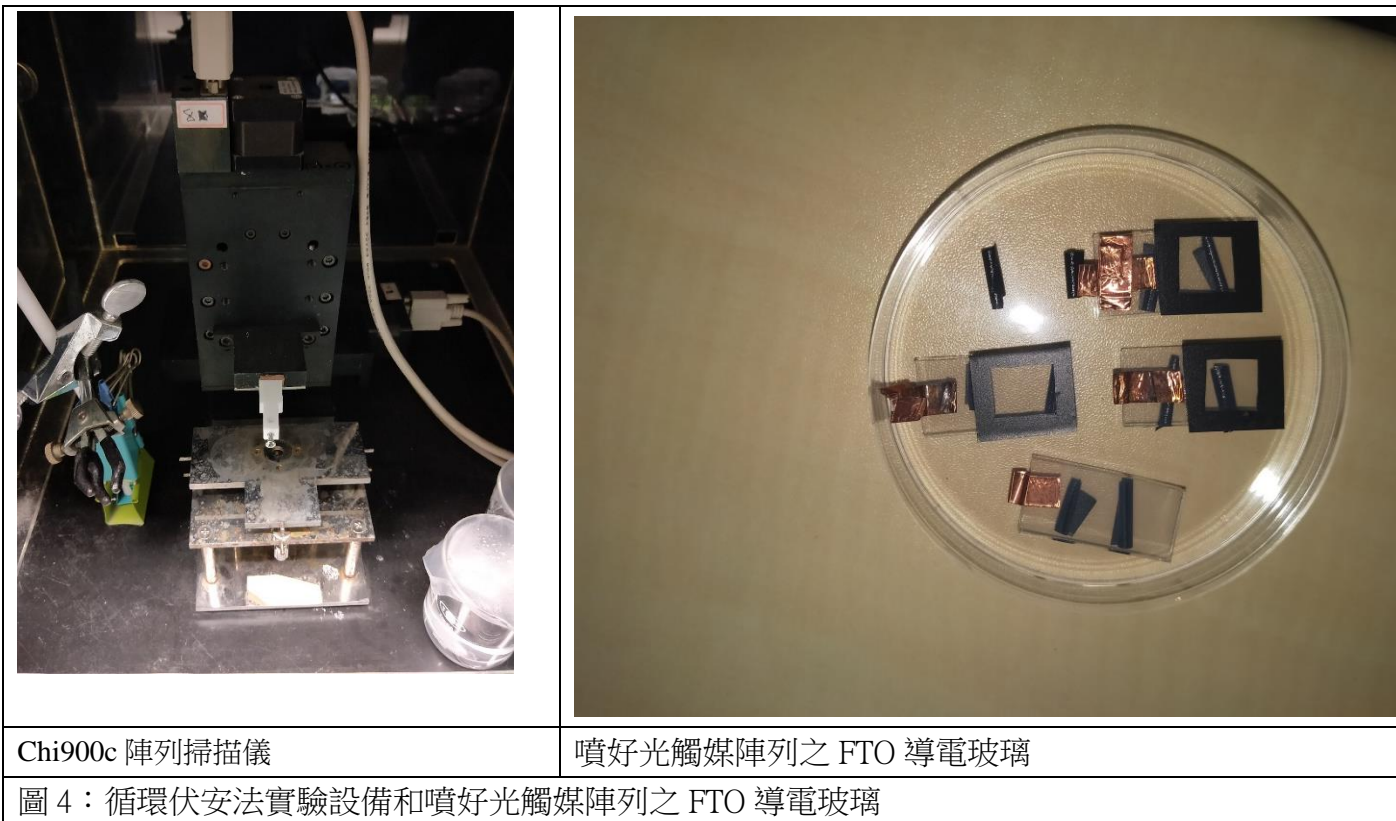


圖 3：SnO₂ : WO₃ 微量參雜陣列樣本示意圖與不同混合比例各陣列點代號簡介

(6)放入高溫爐中先以每分鐘上升攝氏 1 度之速率升溫至攝氏 450 度，維持攝氏 450 度烘烤兩小時，之後等待其自然冷卻，即完成光觸媒陣列製作。





(二)、實驗方法

1. 循環伏安法:將光觸媒陣列架設於電化學掃描儀上，在不照光環境下以循環伏安法掃描於不同電位之電流強度。循環伏安法為藉由改變電位已得到氧化還原電流的方法，主要為從一起始電位以固定電壓增加速率升壓至一終止電位，再從終止電位降壓回起始電位成一循環，如圖 4 所示。
2. 掃描式電化學顯微鏡: Scanning electrochemical microscopy (SECM):取數個電位，於不同電位下以氙燈為光源以光纖傳導分別照光於各個陣列點，讀取並分析光照在各電位下各個陣列點之電流數值。實驗方法為以精密儀器控制光纖對整個光觸媒陣列逐列進行掃描，掃描速度為每秒 1mm，藉由偵測陣列點照到光的瞬間產生之電流整理成一位址對應電流之圖像。我們使用的是 CHI900c 電化學分析儀，如圖 5。



圖 5：CHI900c 電化學分析儀

3. 利用電子顯微鏡觀察製備的樣品:在一強電場下引導電子自陰極射出至樣品上，並觀察其二次電子與被相反射電子並成像，冷場發射式電子顯微鏡的優點是電子束較集中、且解析度較好。我們使用 Hitachi S-4800 FE-SEM，如圖 6。



圖 6：Hitachi S-4800 場發射式電子顯微鏡

4. X 光繞射儀測結構:我們使用 Shimadzu XRD6000 X 光繞射儀(如圖 7)，繞射儀中使用的在 30 kV 和 20 mA 下具有 $\lambda_{\text{Cu}\alpha_1} = 1.54056\text{\AA}$ 的銅靶進行 X 射線繞射測試 (XRD)， 2θ 的掃描角度為 20 度至 80 度。掃描速率為 4 度/分鐘。其中 X-射線的繞射現象原理說明和布拉格定律說明如下，依據布拉格定律:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

其中 d 為結晶的平面距離， λ 為 X 射線波長，利用此公式可以得出光束在 θ 角的建設性干涉條件，量測 d 值，若考慮到晶格的組成，則計算面心立方晶格常數公式為，如文獻[8] chapter 14 方法分析:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$



圖 7： Shimadzu LabX XRD6000 X 光繞射儀

5.利用 wien2k 量子工程計算軟體以第一原理計算氧化錫或氧化亞錫與氧化鎢之各種性質，以分析兩種金屬氧化物之不同處。第一原理計算泛指一切基於量子力學原理之計

算，而 wien2k 使用科恩－沈呂九方程式(kohn-sham equation)做密度泛函理論計算；密度泛函理論為一種研究多電子體系電子結構的量子力學方法，主要用在分子研究上，使電子密度—而非波函數—為研究的基本量；科恩－沈呂九方程式在密度泛函理論裡面指的是與真實體系相關的虛擬體系所滿足的薛定諤方程。該虛擬體系中的粒子（通常是電子）在無相互作用的有效勢場中運動，粒子密度在空間各點均與真實系統相同，虛擬系統中的粒子是彼此無相互作用的費米子，因此科恩－沈呂九方程的精確解為單個斯萊特行列式，行列式中的軌道則稱為科恩－沈呂九軌道，每一個科恩－沈呂九軌道都可以表示為原子軌道的線性組合。科恩－沈呂九方程的形式如下：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

含有 N 個粒子的科恩－沈呂九系統的電子密度則由下式給出：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

我們使用的 wien2k 軟體利用此公式即可計算出電子能帶分佈；wien2k 軟體之計算邏輯如下(1)導入原子種類、晶格大小、原子最大邊界等數據，判斷對稱群並初始化。(2)執行自洽計算並且最達到能量最小化收斂，找尋最穩定之電子密度函數。(3)導出檔案，計算 DOS (Density of states)，完成電子態密度計算，如圖 8。(4)DOS 繪圖分析。



Program structure of WIEN2k



- **init_lapw**
 - initialization
 - symmetry detection (F, I, C-centering, inversion)
 - input generation with recommended defaults
 - quality (and computing time) depends on k-mesh and R.Kmax (determines #PW)
- **run_lapw**
 - scf-cycle
 - optional with SO and/or LDA+U
 - different convergence criteria (energy, charge, forces)
- **save_lapw tic_gga_100k_rk7_vol0**
 - cp case.struct and clmsum files,
 - mv case.scf file
 - rm case.broyd* files

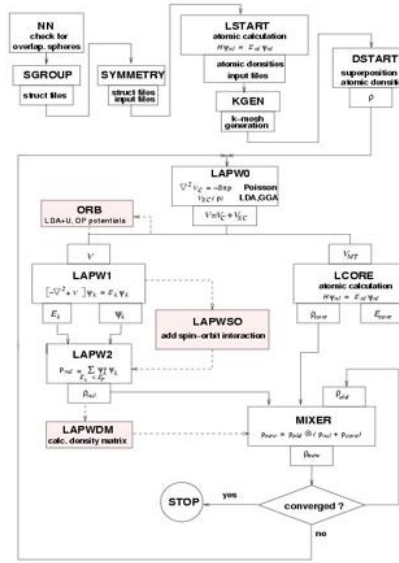
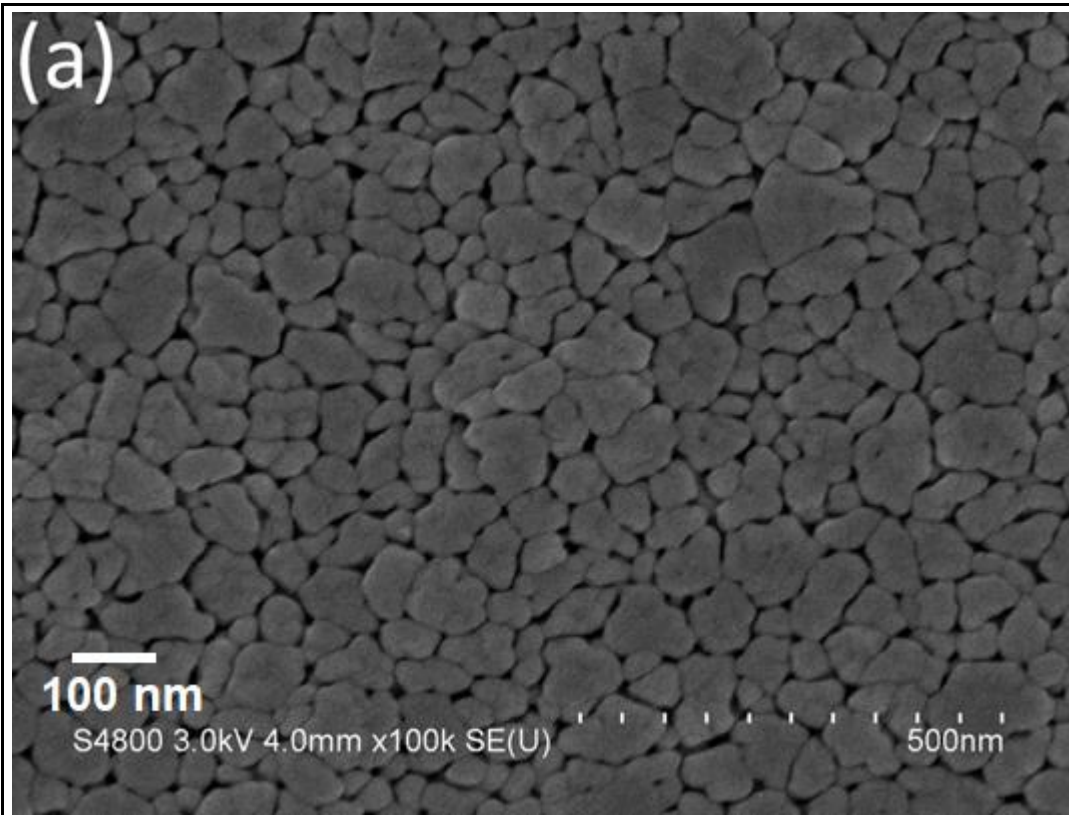


圖 8：wien2k 計算邏輯結構圖

三、研究結果與討論

(一)SEM/XRD 材料結構分析



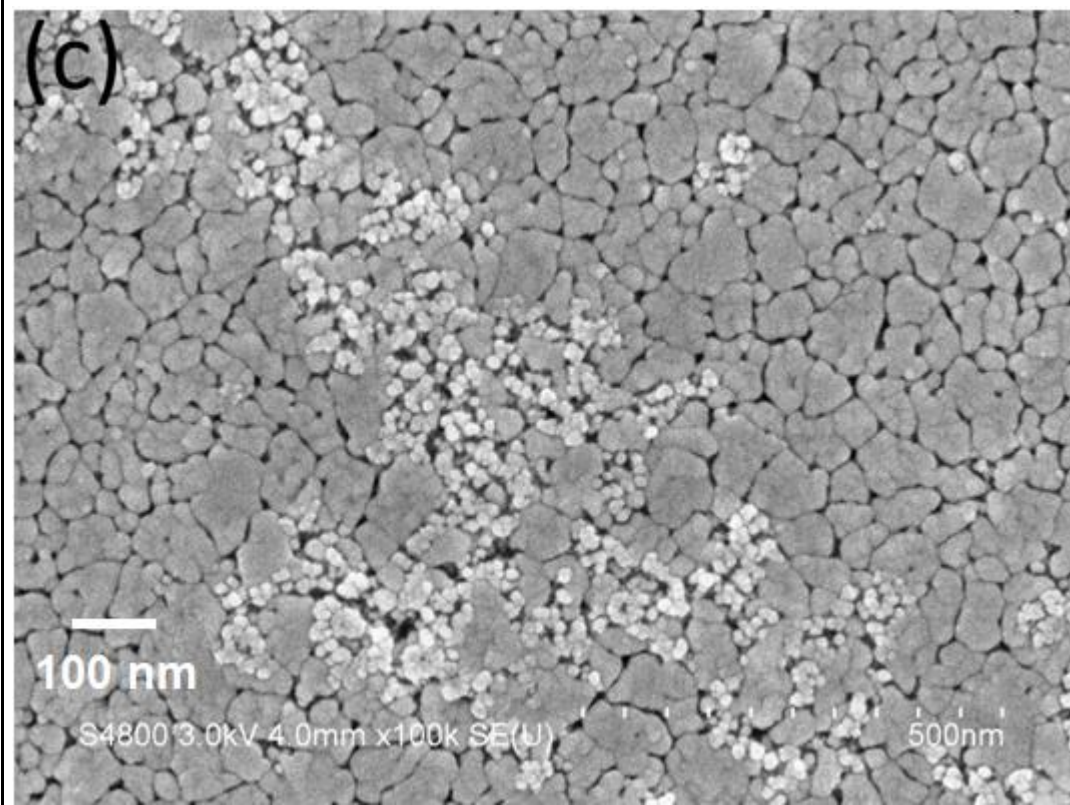
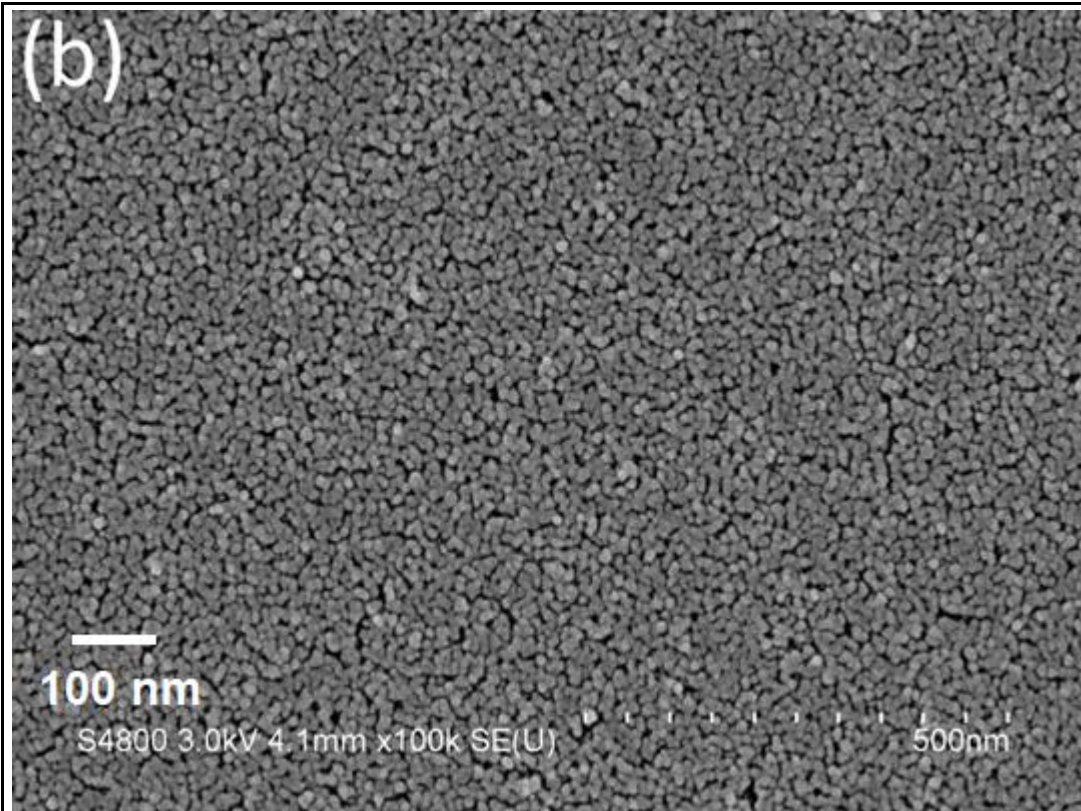
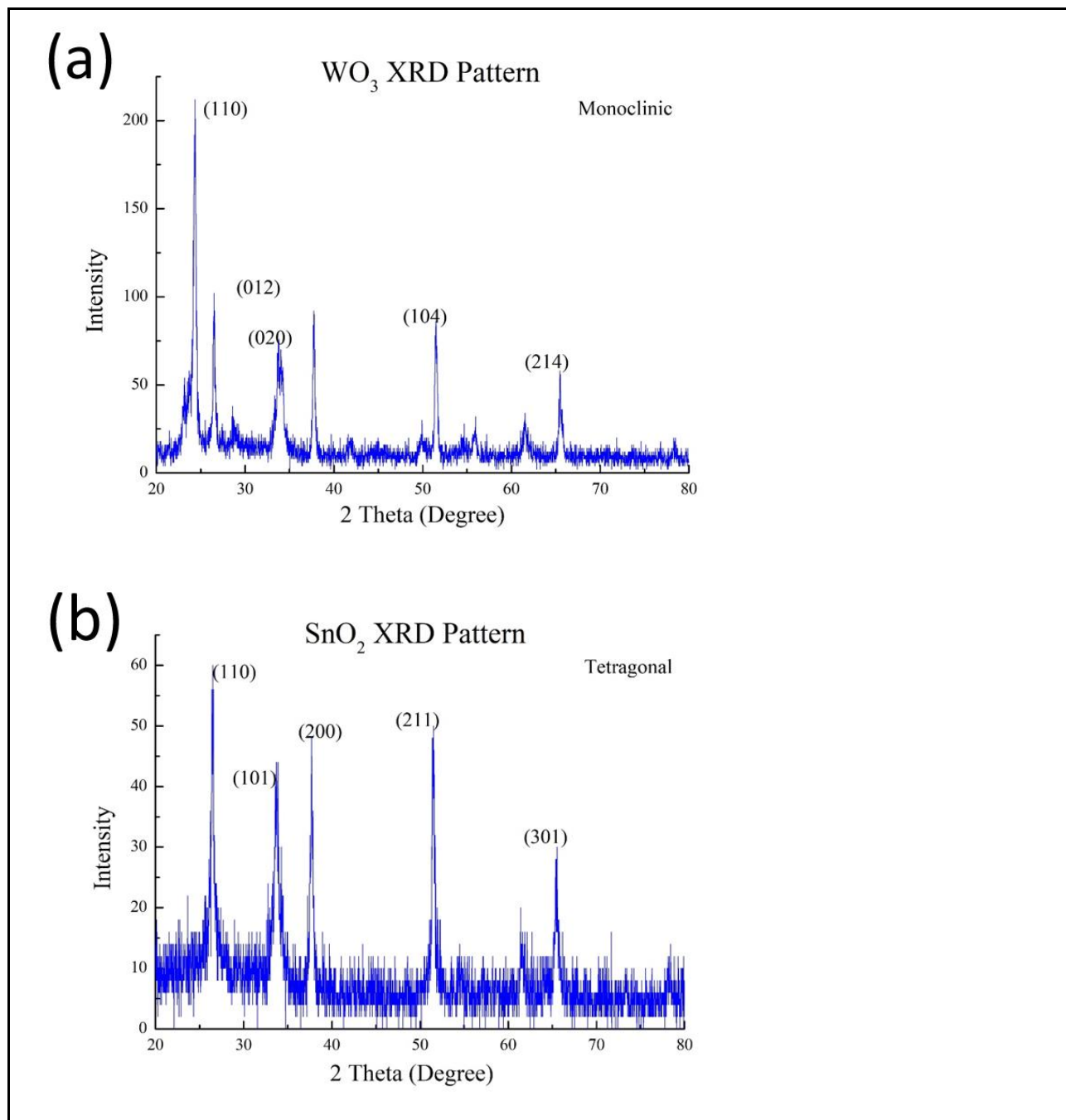
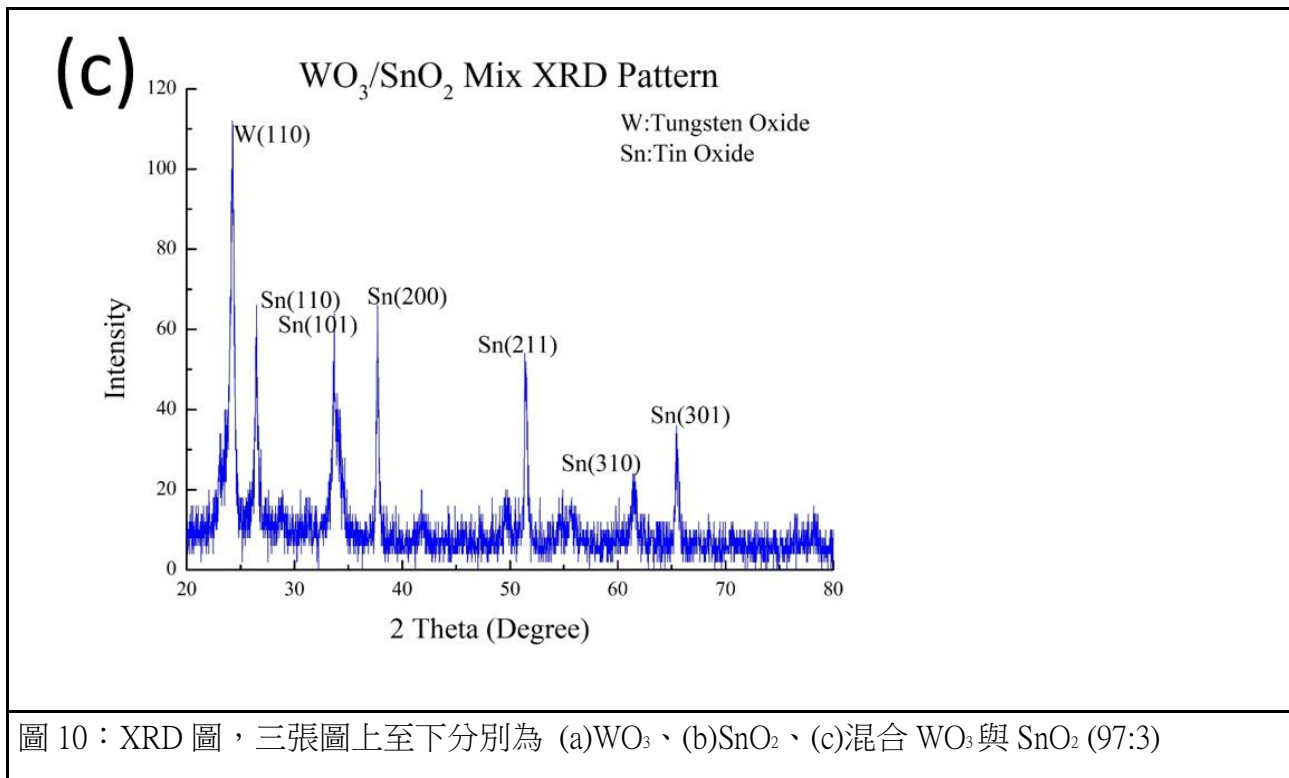


圖 9：SEM(電子顯微鏡)圖，三張圖上至下分別為 (a) WO_3 、(b) SnO_2 、(c)混合 WO_3 與 SnO_2 (97:3)

在 100k 倍的放大倍率下，可以看到 WO_3 結晶(圖 9a)略大於 SnO_2 之結晶顆粒結晶(圖 9b)，且在混合時可以清楚分辨 SnO_2 奈米顆粒附著在 WO_3 結晶上結晶(圖 9c)，由此可

知本混合樣品(SnO_2/WO_3)， SnO_2 以奈米顆粒形態存在，此結果和文獻[6]吻合。





我們設定 2θ 掃描範圍為 20° 至 80° 。

圖 10a 晶體結構推測：Monoclinic 單斜晶體(Space Group 14: $P2_1/c$)，比對卡指標資

訊：得到晶體結構參數 $a = 7.306$ ， $b = 7.540$ ， $c = 7.692 \text{ \AA}$ 。

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060

Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7

Instrument(I): calculated I type: peak heights

I/Icor: 5.59

註：此指標使用波長計算與本實驗相同

圖 10b 晶體結構推測：Tetragonal 長立方晶(Space Group 136: $P4_2/mnm$)，比對卡指標

資訊：得到晶體結構參數 $a = 4.720$ ， $b = 4.720$ ， $c = 3.170 \text{ \AA}$

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060

Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7

Instrument(I): calculated I type: peak heights

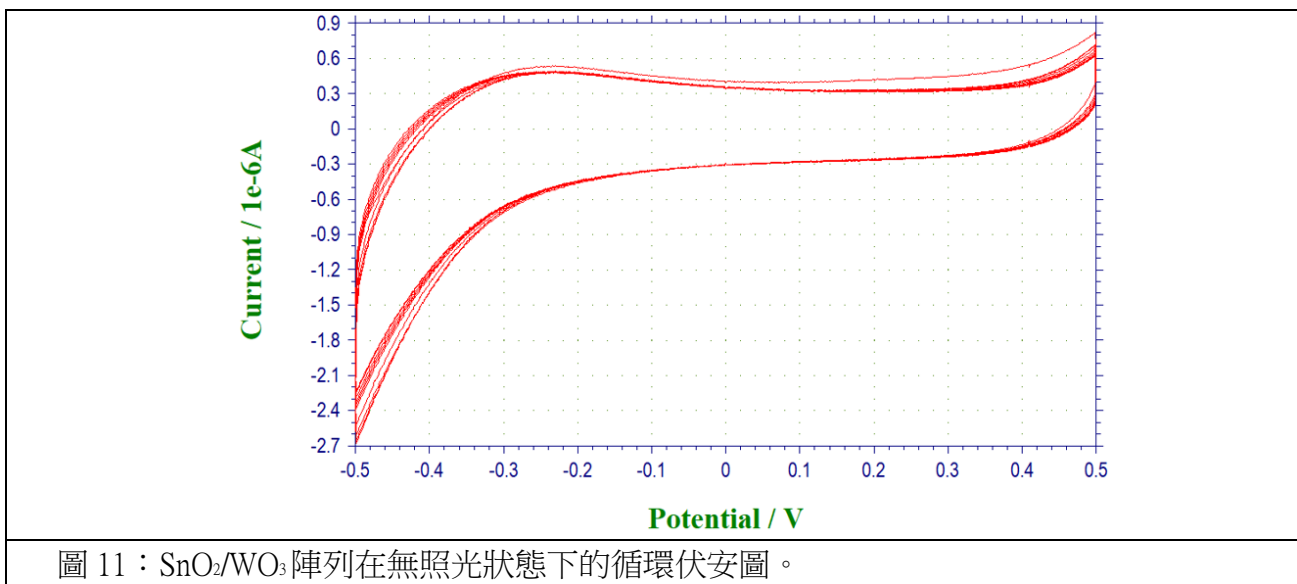
I/Icor: 9.86

註：此指標使用波長計算與本實驗相同

圖 10c 晶體結構推測：鎢氧化物和錫氧化物與上兩個圖 10a 圖與 10b 相同，是屬於半導體形異質混和，Space Group $P42/mnm + P2_1/c$ 。

由圖 10c 中我們可以看到在混合時 WO_3 與 SnO_2 之晶體結構是分別存在的，並沒有變成均相或混合成一種晶體，而且結構和個別單相時相同，而且 SnO_2 之晶體微奈米顆粒形式存在，因為本研究出發是想探討氧化亞錫(SnO)或氧化錫(SnO_2)與 WO_3 ，因為 XRD 研究發現只有氧化錫(SnO_2)存在，所以後面分析將以氧化錫(SnO_2)與 WO_3 為主。

(二) SnO_2/WO_3 混合光觸媒陣列掃描圖分析



在不照光狀態下在-0.5V 到 0.5V 以每秒 50mV 的速度掃循環伏安圖，發現避開水解電位約在-0.4~0.2V 之間數值較穩定，便取這 7 個電位做進一步實驗。因為若到達水解電位，不斷水解會導致觸媒剝落，故盡量避開水解電位。

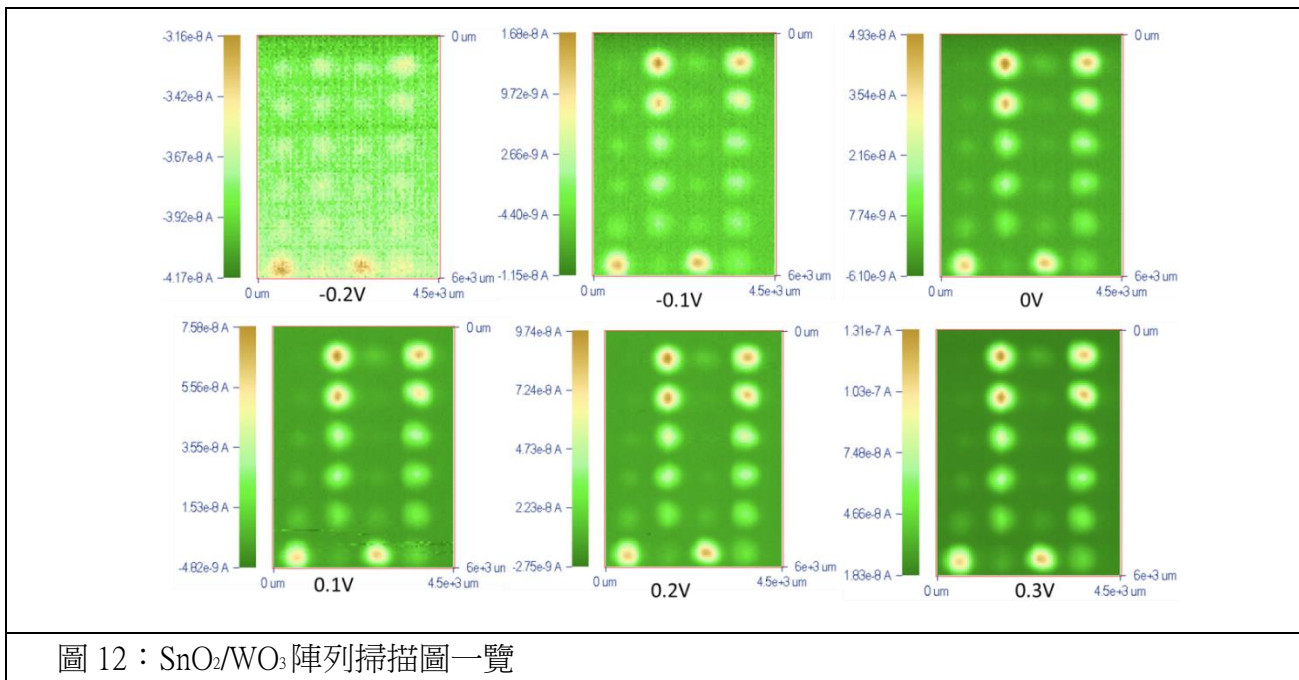


圖 12：SnO₂/WO₃陣列掃描圖一覽

在圖 12 中，可以大致看到不同比例混合時光電流值的趨勢，我們發現在 S0、S1 兩點的電流值其實相當接近為了更清楚瞭解其性質，我們整理了 S0、S1、S10 三點在不同外加電壓下的電流值。

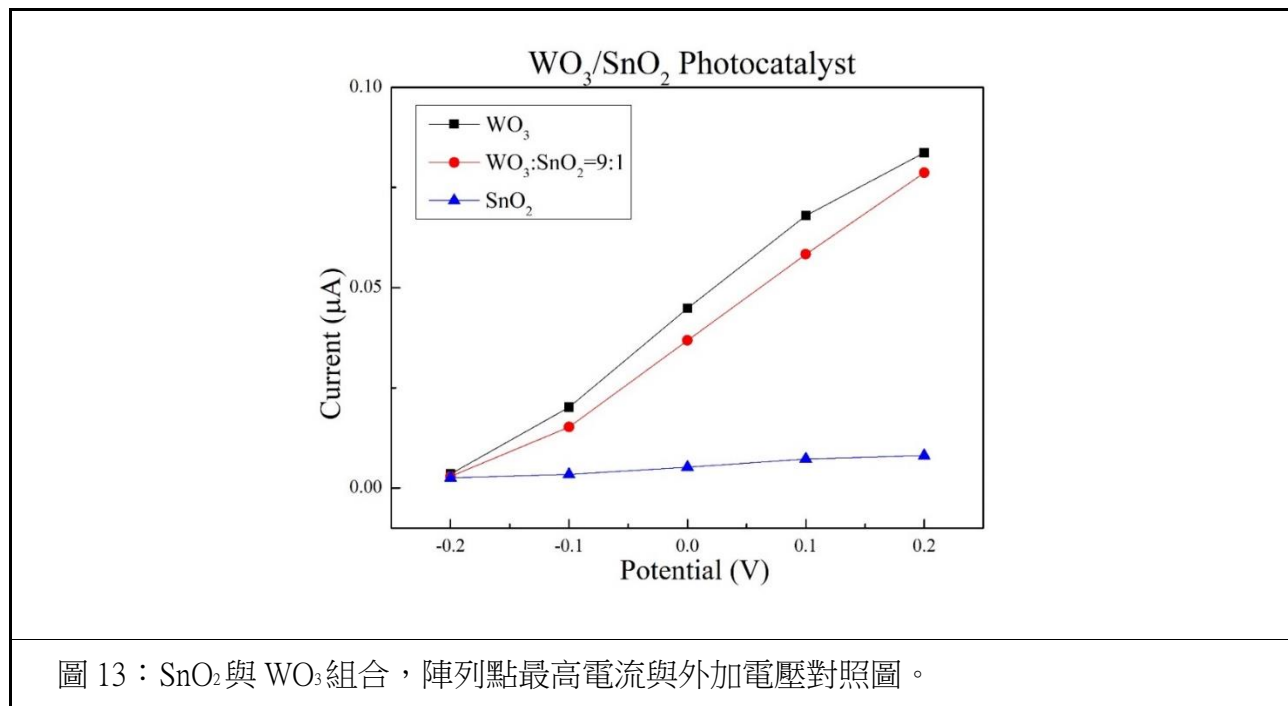


圖 13：SnO₂與 WO₃組合，陣列點最高電流與外加電壓對照圖。

在圖 13 中可以清楚看到 S0 電流值在不同電壓下數值皆略高於 S1，但由於數值實在十分接近，我們便想在氧化錫僅微量混合、在 WO₃:SnO₂=10:0~9:1 之間是否會有更高的電流值，於是便又做了 WO₃:SnO₂=100:0~90:10 的實驗。

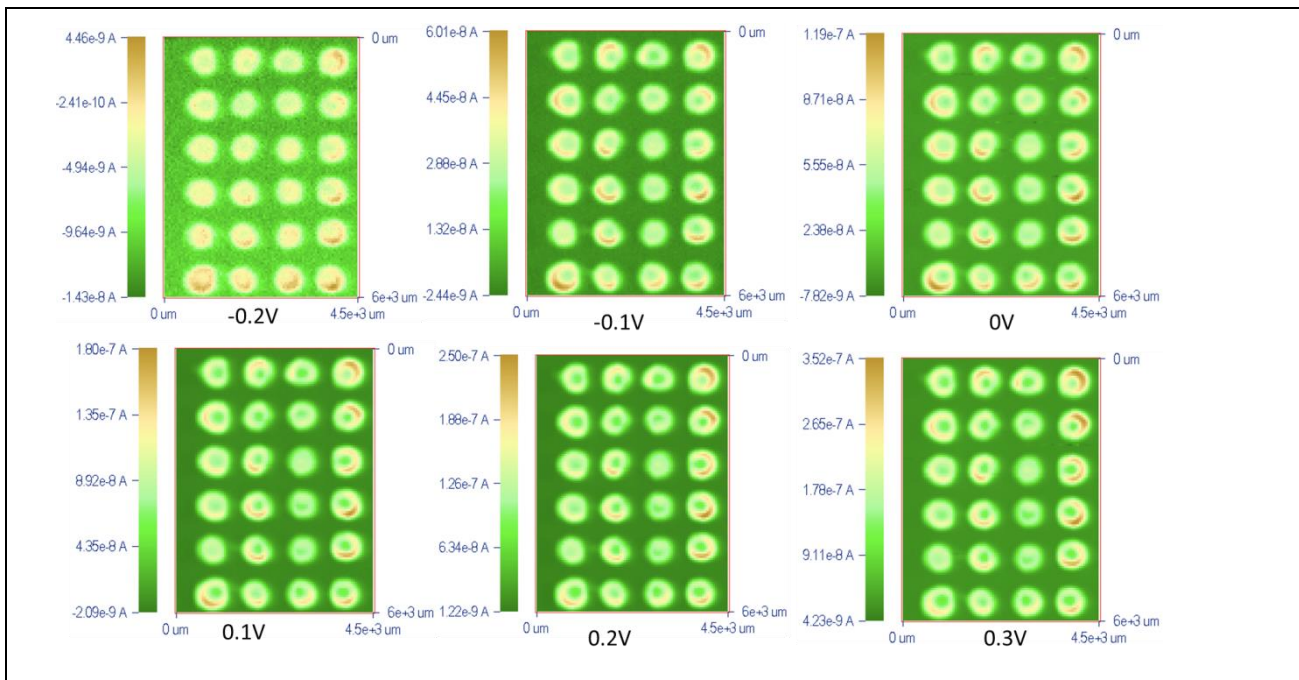


圖 14：SnO₂ 微量參雜 WO₃ 之陣列掃描圖一覽

在微量參雜的樣本中，因為容易凝膠法製備過程中的缺陷，各陣列點燒結完成之半導體之分布集中在周圍一圈成甜甜圈狀，為了求精確數值，我們取各點的最高電位並與其他同混合比例點數據取平均值。

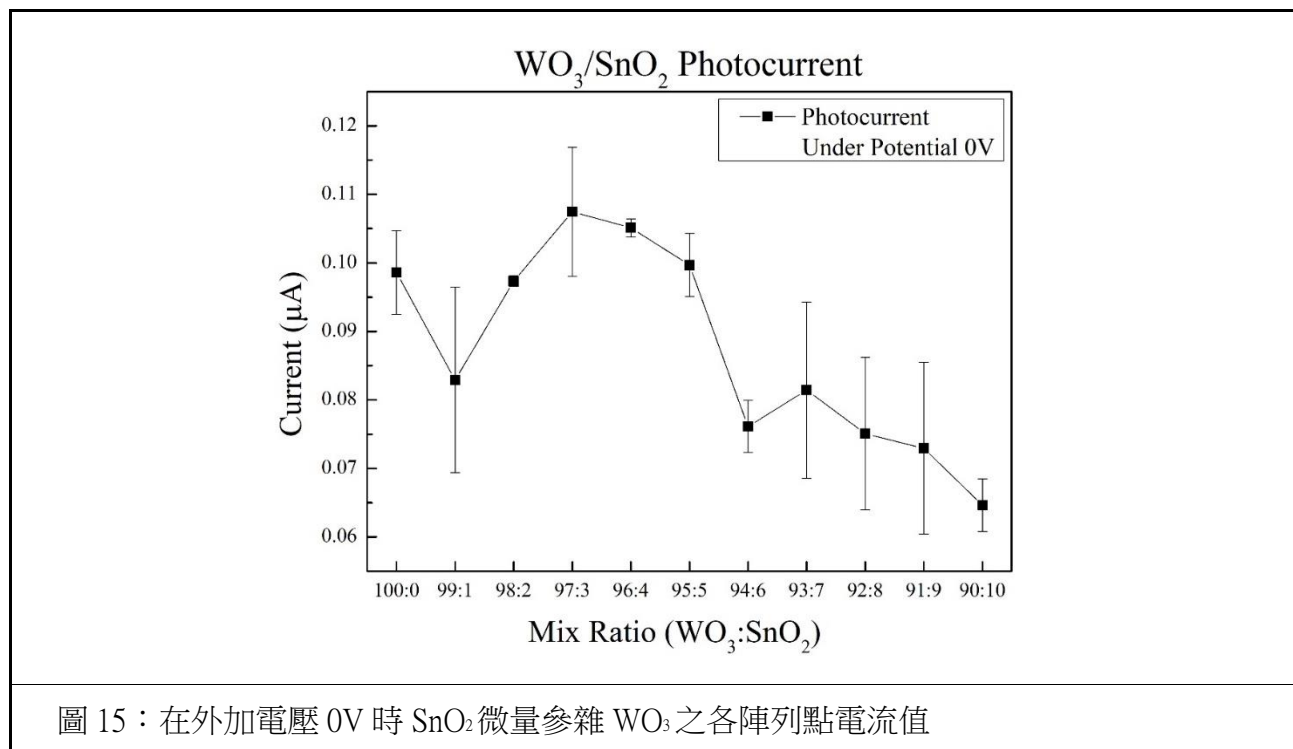


圖 15：在外加電壓 0V 時 SnO₂ 微量參雜 WO₃ 之各陣列點電流值

經過整理發現，在外加電壓 0V 時，在比例 97:3 時有更高的電流值，甚至高於純氧化錳，這點證實了在氧化錳中微量混合氧化錫後光觸媒效果更佳，如圖 15。

(三)理論計算分析

1. DOS(電子態密度)圖

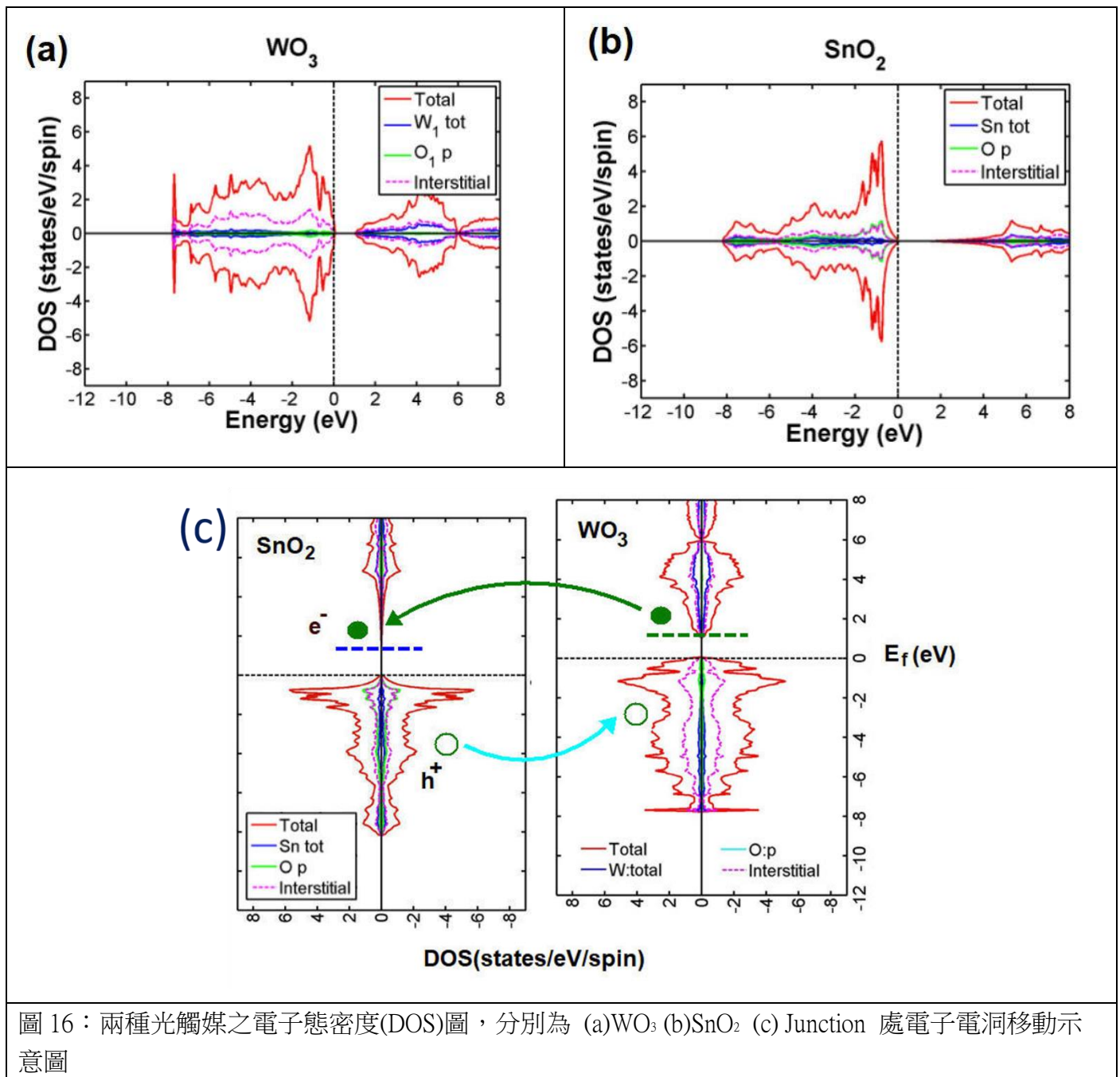
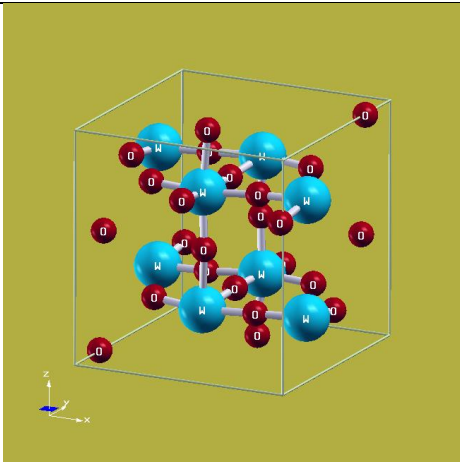
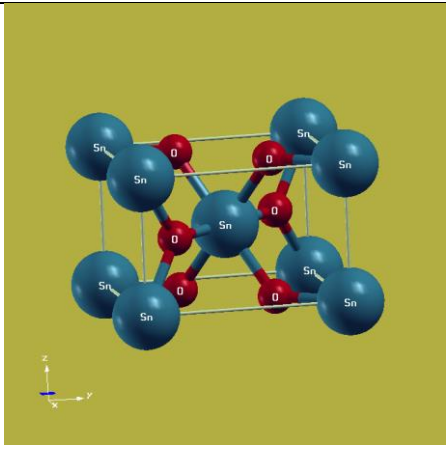


圖 16：兩種光觸媒之電子態密度(DOS)圖，分別為 (a) WO_3 (b) SnO_2 (c) Junction 處電子電洞移動示意圖

由圖 16(a)中可以看到， WO_3 有明顯 Band gap 約 0.90 eV 為半導體材料，而 SnO_2 之導帶下部較窄，雖然 $E_g = 1.40$ eV 仍可是為半導體材料，然而 1.40eV 以上電子態密度很低，一直到高於 Fermi Energy 5 eV 以上才有較高的電子態密度，這點原因會使得自 WO_3 導帶激發電子進入 SnO_2 導帶之電子數量有限，這點也可以由圖 13， SnO_2 與 WO_3

組合陣列點最高電流與外加電壓對照圖得到應證， WO_3 光電流遠大於 SnO_2 ，但是 SnO_2 仍有小部分機率提供 WO_3 導帶激發電子進入 SnO_2 導帶，如圖 16c；另外我們也發現， SnO_2 能隙對體積縮小變化非常敏感，當 SnO_2 由 $a = 4.832$ ， $c = 3.293$ 至 $a = 4.720$ ， $c = 3.170$ 當體積比下降 6.57%，結構並未改變仍然維持 Tetragonal 長立方晶， E_g 由 0.82 上升至 1.40 eV，能隙增加 0.58 eV，代表 SnO_2 奈米微粒的能隙 E_g 對體積變化是非常敏感，這點特性也會決定光電流的效率，計算參數設定與計算能隙結果如表 1 所示。

表 1: 理論計算所設定參數及計算能隙結果分析

Compound	WO_3	SnO_2
Structure		
Structure type	Monoclinic 單斜晶體	Tetragonal 長立方晶
Space group	14: P21/c	136: P42/mmm
Lattice constant (unit: Å)	$a = 7.306$ $b = 7.540$ $c = 7.692$	$a = 4.720$ $b = 4.720$ $c = 3.170$
Molecular per cell	8	2
RKM	7.0	7.0
Cut off angular momentum L_{\max}	10	10
K- mesh	500 kp ($8 \times 7 \times 78$)	3000 kp ($12 \times 12 \times 18$)
能隙 (Energy gap , eV)	0.90	1.40

四、結論與應用

這個實驗讓我們看到氧化錫與氧化錳混合的各種性質:

- (一) 我們在 SEM 與 XRD 圖中確認了兩半導體混合物為異質的，並非混為新的晶體，所以在界面處就會有機會產生 Junction，並找出結構參數， WO_3 為 Monoclinic 單斜晶體， SnO_2 為 Tetragonal 長立方晶，奈米微粒，而 SnO 並不存在。
- (二) 我們利用 Wien2k 理論分析計算軟體發現在 DOS 圖中， SnO_2 的導帶靠近費米能階的區域十分窄小，代表 SnO_2 的導帶 5eV 以下無法容納太多電子，而 WO_3 3eV 以下便有較高的電子態密度，由 SnO_2 與 WO_3 組合陣列點最高電流與外加電壓對照圖得到 WO_3 光電流遠大於 SnO_2 ，得到證實，所以自 WO_3 電子電洞對分離出的電子能進到 SnO_2 導帶的數量是受到限制的，因此會導致有一個混合比例極值能用使 SnO_2 強化 WO_3 使光催化效果最大的。
- (三) 我們用掃電化學顯微鏡篩選發現在 $\text{WO}_3:\text{SnO}_2=97:3$ 時光催化電流有最大值，證實了在此比例下能使 WO_3 之電子能適量進到 SnO_2 之導帶中且不會因為 SnO_2 導帶較小電子較難躍遷的問題使得整體之光催化效果下降。得出了 WO_3 與 SnO_2 混合半導體光觸媒之最佳混合比例。

五、未來展望

- (一) 再更加確定我們的材料的電化學性質，可以做 Mott-Schottky 實驗與 EIS 檢測來確認材料在水溶液中的電雙層性質。
- (二) 嘗試其他材料做混合半導體，希望可以做出光催化效果更好的光觸媒材料。
- (三) 我們發現 SnO_2 能隙對體積十分敏感，我們想嘗試這樣特性是否可以在那些地方能夠應用。

六、參考文獻

1. Prisca Yvette Ayekoe, Didier Robert, Droh Lanciné Gone, J. Mater. Environ, Facile synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunctions for the photocatalytic degradation of water contaminants, Sci. 9 (2018) 2247-2253
2. Dipa Dutta, Dinbandhu Thakur, Dhirendra Bahadur, SnO_2 quantum dots decorated silica nanoparticles for fast removal of cationic dye (methylene blue) from wastewater, Chemical Engineering Journal 281 (2015) 482 – 490.
3. Dipa Dutta, Shankar Thiyagarajan, SnO_2 quantum dots decorated reduced graphene oxide nanocomposites for efficient water remediation, Dhirendra Bahadur, Chemical Engineering Journal 297 (2016) 55 – 65.
4. Vinayak G. Parale, Taehee Kim, Varsha D. Phadtare, Wooje Han, Kyu-Yeon Lee, Hae-Noo-Ree Jung, Haryeong Choi, Yonghun Kim, Hemraj M. Yadav, Hyung-Ho Park, SnO_2 aerogel deposited onto polymer-derived carbon foam for environmental remediation, Journal of Molecular Liquids 287 (2019) 110990.
5. Suvardhan Kanchi, Shakeel Ahmed, Green Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and their Applications , ISBN: 978-1-119-41886-3, page. 529-530.
6. Gun Yun, Maheswari Balamurugan, Hyun-Sik Kim, Kwang-Soon Ahn and Soon Hyung Kang, Role of WO_3 Layers electrodeposited on SnO_2 inverse opal skeletons in photoelectrochemical water splitting, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 5906–5915.
7. Ji Hyun Baek, Byeong Jo Kim, Gill Sang Han, Sung Won Hwang, Dong Rip Kim, In Sun Cho and Hyun Suk Jung, $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ Double-Heterojunction Photoanode with Enhanced Charge Separation and Visible-Transparency for Bias-Free Solar Water-Splitting with a Perovskite Solar Cell, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 1479–1487.
8. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition) (English) 2nd, addison-wesley publishing company, INC., CA, USA.
9. 材料結構網站 , SnO : <https://materialsproject.org/materials/mp-2097/> ,
 SnO_2 : <https://materialsproject.org/materials/mp-856/> ,
 WO_3 : <https://materialsproject.org/materials/mp-19033/>

【評語】 030023

本實驗雖然以目的而言是不成功，但實驗的方法非常有趣，能快速的測試多種樣品。也因此，其實可以利用相同的方法，快速地嘗試多種其他金屬氧化物，以判斷何者具有較佳的光觸媒效。另外當實驗結果已不是特別理想的時候，理論計算雖然可以解釋不成功的原因，但比較重要的應該是借用理論計算，找到能階適當的金屬氧化物，以利實驗進行。