

# 奈米結構捕捉太陽光 分解水製氫

■ 林彥谷

倘若有一種神奇的催化劑，能夠只依靠太陽光完全分解水，生成氫氣和氧氣，人類也許就可以永遠擺脫能源危機的陰影。

近年來，由於化石能源所造成的嚴重環境、氣候變遷等問題，尋求零污染的替代性再生能源成為當務之急。太陽能對人類來說是永續不竭的，太陽每秒鐘照射到地球上的能量就相當於 500 萬公噸煤，遠遠超過地球上一天所使用的能量。因此，太陽能是非常有發展潛力的永續潔淨能源之一。經由能源轉換，更可把太陽能轉變成電能或潔淨的氫能源。

早在人類重視太陽能的發展以前，大自然就已經充分地善用太陽能了，綠色植物行光合作用就是代表性的例子。在自然界的 photosynthesis 過程中，植物扮演媒介的角色，把二氧化碳與水轉化為葡萄糖及氧氣。

很久以來，藉由取之不盡的太陽光分解水，為人類提供潔淨的氫燃料，一直被視為化學界的聖杯。太陽光分解水的反應也稱為人工光合作用，主要原理是仿效綠色植物，透過光觸媒把水分解為氫氣和氧氣。氫氣除了可當燃料使用外，也可與燃料電池結合，不少研究機構已預測燃料電池近幾年內有機會商品化。為了降低對有限化石燃料的依賴，再生能源製氫技術已成為未來替代能源發展研究的重點，環保無污染且可再生的氫能源社會不再只是夢想。

## 光觸媒是什麼碗糕

「觸媒」就是催化劑，光觸媒顧名思義就是在光的照射下，可以驅動化學催化反應的觸媒。如果沒有光線照射或光線不夠，光觸媒就無法發揮正常的催化作用，也就是說在黑暗中，光觸媒是無用武之地的。目前市面上常見的光觸媒材料以二氧化鈦光觸媒為主，它必須在紫外光照射下才能產生催化作用。

在自然界的光合過程中，植物扮演媒介的角色，把二氧化碳與水轉化為葡萄糖及氧氣。

太陽光分解水的反應也稱為人工光合作用，  
主要原理是仿效綠色植物，透過光觸媒把水分解為氫氣和氧氣。

以光觸媒進行光催化反應製造氫氣，肇始於 1970 年代。日本東京大學的本多教授帶領的研究團隊偶然間發現，在紫外光的照射下，二氧化鈦觸媒竟然能分解水產生氫氣與氧氣，從此開啟了光電化學分解水產生氫氣的研究大門。後來，隨著全球環保意識逐漸高漲，光觸媒的研究在全世界掀起一陣熱潮。

光觸媒大多屬於半導體材料，但並不是所有的半導體材料都可做為光觸媒，最大的挑戰在於價電子帶與傳導帶間的能階差必須與入射光的光譜配合，才能吸收光能、產生電子電洞對。同時必須和化學反應的電位相符，才能驅動氧化還原反應，以分解水分子產生氫氣與氧氣。因此，光觸媒材料的開發與合成是研究發展成功與否的關鍵。

在發展初期，由於光觸媒電解水產生氫氣的效率偏低，距離實用商業化似乎遙不可及！但是在 80 年代後期，隨著奈米技術的蓬勃發展，光觸媒奈米材料出現許多重大突破，利用太陽能製造氫氣的研究開始備受矚目，並公認是實際可行且有發展潛力的明日之星。

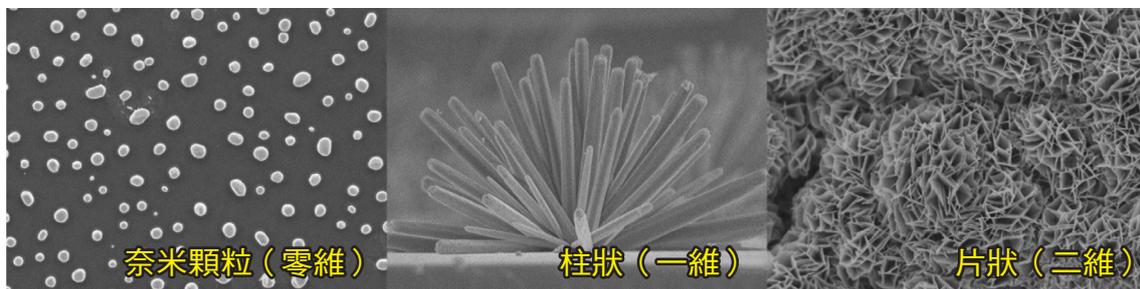
## 有如變形金剛的奈米家族

奈米材料在結構上可分為三種形式：顆粒狀（零維奈米材料）、柱狀或線狀（一維奈米材料）、層狀（二維奈米材料）。奈米結構因有獨特的光、電及物理與化學性質，而引起科學家的高度重視。奈米材料獨特的性質主要源於尺寸大小與形狀差異，因此如何控制並製備多形態的奈米材料，一直是首要的研究課題。

不過，由單一成分所構成的奈米材料，儘管性質可藉由尺度與結構的變化加以調整，但應用仍受限於固有的性質。因此，有必要結合其他材料進行表面或內部成分的調整，才能滿足各式各樣新穎及延伸的應用。複合奈米材料就是把兩種或兩種以上的物質結合在單一系統中，除了可把多種功能結合在一起外，也可能產生新的特性。以下就藉由一些實例的說明，來感受複合奈米結構的趣味性與價值性。

## 身懷絕技的包心粉圓

金屬銀是亮白色的貴重金屬，經過奈米化後，由於「表面電漿共振」的效應，



不同維度下的奈米材料形貌

## 奈米科技時代的來臨， 為地球能源日漸枯竭的今日，提供了有效利用太陽能的新契機。

金屬銀會變成棕褐色，其吸收光譜的特徵峰主要落在波長 410 奈米左右。由於太陽光的組成中可見光波段約占 45%，因此發展能在可見光波長間進行光催化反應的觸媒材料，是迫切必要的研究方向。

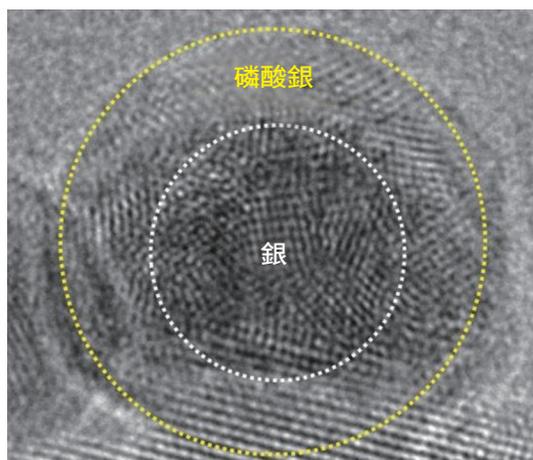
傳統單一金屬粒子只能提供一個狹窄的特徵吸收峰，目前也沒有特徵吸收峰能夠涵蓋波長 400 至 600 奈米之間的單一成分奈米金屬粒子。然而，若把一層奈米級的介電材料覆蓋在奈米粒子的表面上，藉著周圍環境中化學組成的改變，就可以調控複合奈米粒子的吸光波段，滿足不同吸收波段的需求。

最近，科學家已經成功地開發出新型的銀 / 磷酸銀的核殼型複合奈米粒子。在奈米銀粒子表面被覆一層約 2 奈米左右的磷酸銀奈米殼層，猶如包心粉圓一般，就可延展吸收可見光的波長範圍，從原本的 410 奈米左右提升至 580 奈米左右的波段，使得這觸媒有很高的光觸媒活性。此外，這種雙層複合式的奈米異質結構能誘使電磁場在金屬銀表面增強，增加光電子電洞對的數量，因而促進光催化反應的效率。

### 太陽光被奈米瑕疵品欺騙了

在人類社會中，追求完美是許多成功人物的共通點，但在奈米的世界裡，瑕疵品卻常有意想不到的價值與應用。

現今眾多的奈米光觸媒研究中，多以寬能隙的金屬氧化物為主，如二氧化鈦或氧化鋅。但這些寬能隙的金屬氧化物只能吸收波長小於 400 奈米的紫外光波段，而在整個太陽光中，紫外光僅占不到 5%，導



像包心粉圓般的核殼型複合奈米粒子

致這些金屬氧化物對於太陽光整體光譜的吸收利用率明顯不足。為了改善其吸收能量的不足，目前已有許多研究成功地利用摻混不同的金屬或非金屬元素在這些寬能隙的金屬氧化物中，改變其能隙結構與氧化電位，使吸收波長延伸至可見光，擴大光觸媒的應用範圍。

以寬能隙的氧化鋅為例，最常見的瑕疵就是摻雜氮原子或碳原子進入氧化鋅的晶格中，這會讓氧化鋅從純潔的白色變成暗黃色。這些不速之客常搶占鋅原子原本的位置，放出一個額外的電子以降低其氧化電位，並使材料整體的能隙降低，而往長波長的可見光波段位移，反而改善氧化鋅對太陽光的有效吸收能力。另外，也可以在寬能隙的二氧化鈦表面上適當地摻雜一些金屬離子，雖然會破壞整個完美無缺的晶格，卻能提高整體光催化反應的效能。這確實夠怪了，完美無瑕在這裡行不通，就是需要瑕疵品。

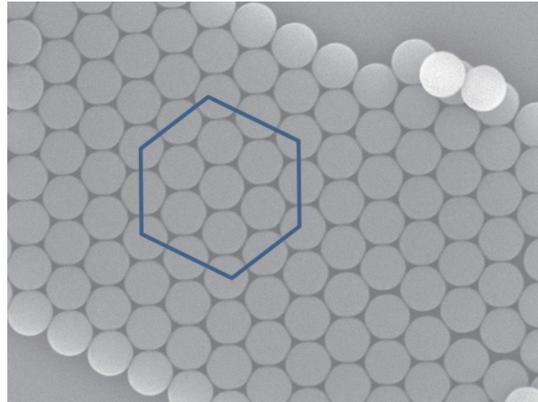
## 會吞太陽光的奈米孔洞

生物界中某些蝴蝶能擁有耀眼的色彩，其實是大自然的奈米傑作，在蝴蝶的翅膀鱗片上可發現有如光子晶體一般的顯微結構。光子晶體並非某樣物質的名字，而是指物質呈特殊的周期性排列，這樣的排列有一個特色，就是可以反射特定波長的可見光。簡單來講，把圓形的小球利用最密堆積的方式排列，這樣的結構就是光子晶體的一種。這時若像鑄模板灌水泥一樣，把球與球之間的空隙用其他物質填滿後再除去圓形的小球，便能得到空孔彼此相連的三維有序結構，也就是所謂的「反蛋白石」結構。

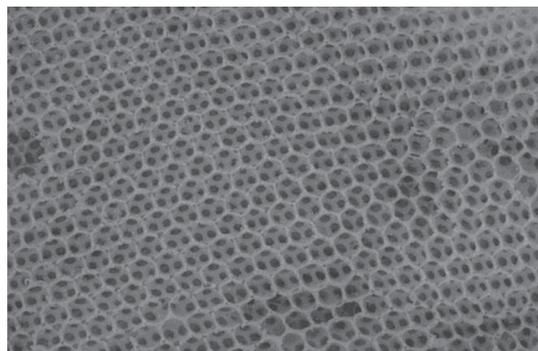
特定頻率的光一旦進入這種三維都存在的周期性結構，將無法在任一方向傳播，這是捕獲大量太陽能的最大關鍵。尤其，藉由控制材料的折射率或組成結構的周期距離，就可操控這個結構對特定波長光的吸收效應。甚至可以局限光的傳播，使其沿著波導內預先決定好的路徑傳遞。感覺就像捕捉太陽光替人類工作一樣，十分有趣。

近期，科學家已經成功地運用氧化鋅的反蛋白石結構，來收集太陽能量把水轉變成氫燃料。當太陽光進入反蛋白石結構的空間後，就像被黑洞吸住一般，不容易繼續向外傳播。這時具有高表面積且多孔洞性結構的氧化鋅，便可增加與太陽光接觸的面積，造成太陽光和氧化鋅之間強烈的交互作用，進而提升光催化反應的效率與穩定性。另外，經由調控反蛋白石複合結構的孔洞大小，來控制其對太陽光交互作用的能力，更能提升光電化學反應分解水產生氫氣的效能。

也許近期內石油、天然氣等傳統化石能源不會耗盡，但化石燃料的消耗對地球環境的影響非常巨大。持續排放溫室氣體會造



利用奈米等級的球狀顆粒以六方最密堆積方式堆成的構造，這時球與球彼此最靠近，因此整體的位能最低。



孔洞彼此相連的周期性排列，猶如蜂窩一般。

成嚴重的溫室效應，使地球表面溫度逐漸升高，促成不尋常的極端氣候變遷，同時兩極冰山的融化會造成海平面上升及陸地面積減少。誠如聯合國「氣候變遷專門委員會」所呼籲的，未來 10 年是我們的機會，但至多只有 20 年。在這樣的趨勢下，替代性潔淨氫能源可望提供人類另一個希望，同時讓我們留給子孫地球原來的面貌。

林彥谷  
國家同步輻射研究中心