

利用奈米金屬 提高水分解產氫效率

■ 陳致融、劉如熹

使用化石燃料會帶來嚴重的災害，
如果人類能夠跟植物一樣利用光合作用把太陽能轉變為化學能，
是不是就可以解決能源危機呢？

全球能源危機

目前全球所消耗的能量約為 16×10^{12} 瓦特，到 2050 年會提升至約 25×10^{12} 瓦特，人類該如何解決未來如此龐大的能源需求呢？化石燃料是現階段最主要的能量來源，然而使用化石燃料會對地球帶來嚴重的全球暖化、溫室效應等災害。發展核能或許是另一個可以解決問題的策略，全球約有 430 座核能反應爐，但核能電廠的輻射安全與核廢料的後續處理都是令人擔憂的問題。因此在未來可以符合能源需求並避免製造環境污染的最佳選擇，就是使用綠色再生能源以取代化石燃料。

再生能源包含水力、風力、地熱、太陽能等，其中太陽能有取之不盡且用之不竭的優勢，而深具開發價值。太陽照射到地表的能量約為 1.2×10^{17} 瓦特，相較於其他綠色能源可產生較高的能量。若可有效利用 5% 照射於地表的太陽能，就可維持地球所需能量約 400 天，由此可知高效率應用太陽能是刻不容緩的研究方向。

光合作用

基礎代謝率是一個人靜態的情況下，維持體內基本機能所需的最低熱量，因個人性別、體重與年齡而有所差異。以一個 70 公斤的成年男性為例，基礎代謝率每天約為 1,750 卡，即便他整天都只在家睡覺，身體仍會為了維持基本機能而消耗掉 1,750 卡。人類可藉由攝取食物獲得所需的養分，但植物不具消化系統，它們如何維持生命呢？

在未來可以符合能源需求並避免製造環境污染的最佳選擇，就是使用綠色再生能源。

西元 1972 年，學者首度提出人工光合作用的概念，藉由太陽能催化二氧化鈦材料把水轉變為氫氣與氧氣，這是所謂的光催化水分解。

植物吸收太陽光後，二氧化碳經由葉子的氣孔進入植物內部，與根部所吸收的水分在葉綠體內進行化學反應，就可轉換為葡萄糖並釋放出氧氣，這是所謂的光合作用，也是植物獲取所需能量的方式。如果人類也可以像植物一樣利用太陽能轉變為化學能，是不是就可以解決所面臨的能源危機了呢？

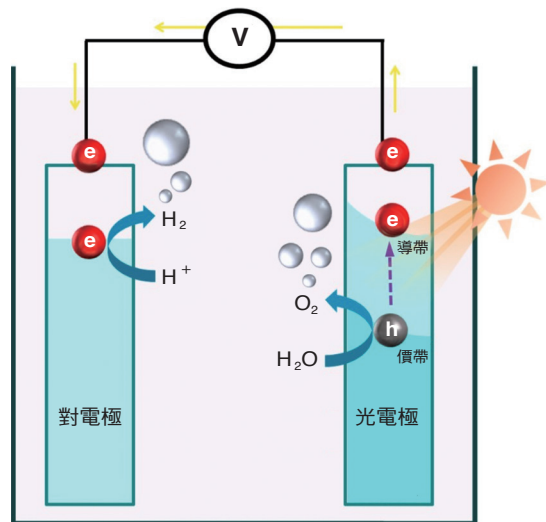
水如何轉變為能源

陸地在地球表面僅約占 29%，海洋則高達約 71%，因此植物行光合作用吸收太陽能，把二氧化碳與水轉變為化學能的概念，激發了科學家模擬光合作用把水資源轉換為能源，進而解決目前能源問題的想法。西元 1972 年，本多與藤嶋兩位學者首度提出人工光合作用的概念，藉由太陽能催化二氧化鈦材料把水轉變為氫氣與氧氣，這是所謂的光催化水分解。

氫氣可透過燃燒產生熱能後發電，這過程僅產生乾淨無汙染的水分子，也可導入燃料電池直接產生電能，未用盡的氫氣還可經由壓縮並運輸至所需的地區使用。雖然目前工業上也可經由水煤氣法使水蒸氣與碳氫化合物反應，在高溫下透過觸媒催化產生氫氣，但反應爐的高溫由燃燒化石燃料所產生，仍會在過程中生成溫室氣體，因此無法避免環境汙染與成本較高的問題。開發高效能的光催化水分解材料，便成為備受關注的科學議題。

光催化水分解原理

本多與藤嶋當時所架設的光電轉化槽，主要由三大部分所組成，分別是金紅石的二氧化鈦的對電極、白金的光電極與電解液。



光催化水分解的光電轉化槽示意圖

在太陽光照射下，水分子在光電極與對電極分別被分解生成氧氣與氫氣。在介紹光催化水分解基本原理前，必須了解什麼是半導體材料。

一般金屬材料不具有能隙，在室溫下就可導電。絕緣體則因為能隙較大，電子無法被激發而不導電。半導體材料的能隙介於導體和絕緣體之間，當受到大於能隙的能量激發後，價帶的電子會躍遷至導帶，因此可以導電。而二氧化鈦光電極就是半導體材料，在吸收大於其能隙的入射光後，電子由價帶受激發躍遷至導帶，並在價帶留下電洞。導帶的電子經外電路傳導至白金對電極，並還原電解液中的質子產生氫氣，價帶的電洞則氧化水分子產生氧氣，這就是人造光合作用—光催化分解水—的基本原理。

光催化水分解的限制

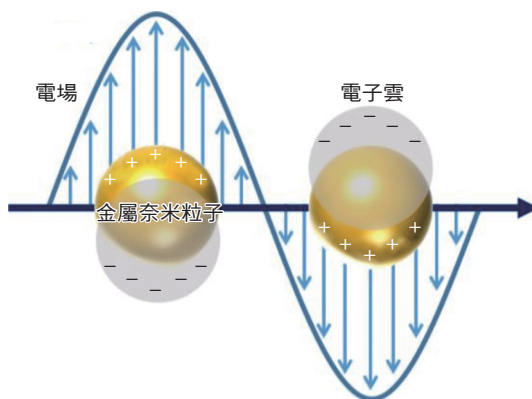
由於水的氧化和還原的電位差是 1.23 電子伏特，半導體材料欲進行水分解反應產生氫氣與氧氣，必須符合 3 個基本條件：能隙必須大於 1.23 電子伏特、半導體的導帶最低電位必須較水的還原電位負、半導體的價帶最高電位必須較水的氧化電位正。

大多數符合這些限制的材料有較大的能隙，例如二氧化鈦的能隙約為 3.2 電子伏特，因此僅能受紫外光照射激發。然而紫外光只占太陽光約 5%，使這些材料進行光催化水分解的效率不理想，因此科學家提出了許多策略改善催化活性。最常見的就是在半導體材料上修飾吸收可見光的染料或量子點，因而可有效利用可見光波段以提升光催化水分解效率。

此外，當半導體能階位置不理想時，例如半導體的導帶能階未能較水的還原電位負而無法產生氫氣，或其價帶能階未能較水的氧化電位正而無法產生氧氣，則必須透過加入犧牲試劑完成水分解反應。犧牲試劑是強氧化劑或強還原劑，分別接收光激發所形成的電子或電洞，進行不可逆的氧化還原反應，使半導體材料分別僅進行產生氫氣或氧氣的反應，進而完成反應或提升效率。

奈米金屬提升水分解效率

能隙大小與能階位置都符合水分解限制的半導體材料，受到能量大於能隙的光激發後，產生的電子與電洞若未遷移至半導體材料表面與水分子反應，則在材料內部進行電子與電洞再結合，會降低光催化水分解的效率。



表面電漿共振示意圖

解決這困難的策略是降低半導體材料的粒徑大小或提升其結晶度，使電子與電洞遷移至表面的路徑縮短或遷移的效率提升。此外，也可在半導體材料上沉積共催化劑以改善這缺點，共催化劑扮演電子載體或電子受體的角色，而金奈米粒子就是良好的電子受體。

奈米究竟是什麼東西呢？它其實是等於十億分之一公尺的長度單位。若把台灣縮小為十億分之一後，其面積大約像一粒鹽。而籃球之神麥可喬丹的身高約為 20 億奈米，針頭的直徑大略等於 100 萬奈米，氫原子則大略等於 0.1 奈米。當塊材尺度的材料縮小至奈米等級後，比表面積會大幅增加，其光學、熱力學與電磁學性質都會改變。而金奈米粒子就具有高電子傳導的優點，修飾在半導體材料上可有效導出內部光激發的電子，防止與電洞再結合，進而提升光催化水分解的效率。

什麼是表面電漿共振

近年表面電漿共振也是提升光催化水分解效率的熱門研究主題，什麼是表面電漿

共振？光具有粒子與波動二象性，其中由波動性可得知光是由垂直於行進方向的電場與磁場所組成，而光入射於奈米金屬粒子（例如金、銀、銅等）時，它的表面電子會隨著光的電場產生集體振盪。當入射光與電子振盪的頻率相符時會發生共振吸收，這就是表面電漿共振的基本原理。

奈米金屬粒子的表面電漿共振吸收波長，受其成分、粒徑、形狀與周圍環境的介電常數所影響。金與銀奈米粒子由於電荷密度的差異，球狀金奈米粒子的表面電漿共振吸收波長大約是 560nm，銀奈米粒子則因電荷密度較低使振盪頻率較高，其共振吸收波長約為 420nm。

棒狀的金奈米粒子長軸與短軸的表面電子受光激發所產生的振盪頻率也不同，

因此可以觀察到兩個不同波長的共振吸收峰。短軸的振盪頻率較高，吸收波長約在 560nm。長軸的吸收波長則隨著棒狀奈米粒子的徑長比越大而往長波長位移，波長範圍大約是 650 ~ 900nm。

表面電漿共振提升光催化水分解效率

表面電漿共振提升半導體材料光催化水分解效率的機制可分為兩大類，第一類是熱電子注射。當表面電漿共振激發時，金屬奈米粒子中的電子會提升至較高能量的狀態，而這些高能電子稱為熱電子。熱電子可突破金屬奈米粒子與半導體材料間的能量障礙，直接注入半導體材料的導帶，



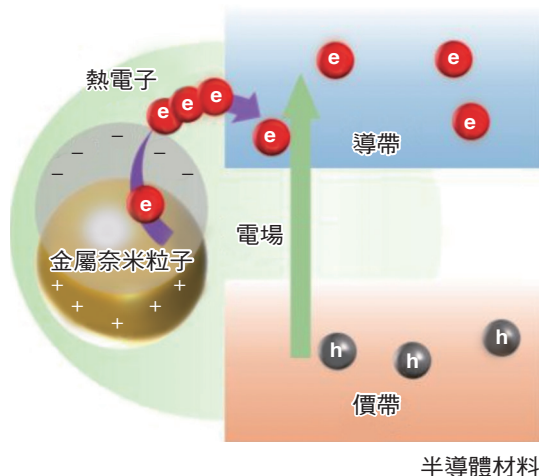
進而提升光催化水分解的效率。由於金屬奈米粒子失去電子後帶正電荷，電解液中的陰離子可與其達到電荷平衡。

第二類則是電漿誘導場效應。半導體材料生成電子與電洞的機率深受周遭電場所影響，此外半導體材料的電子與電洞生成速率正比於鄰近電場的強度。

奈米金屬粒子產生表面電漿共振的電場強度，在空間中是非均勻的分布。這電場在半導體材料與奈米金屬的界面間強度最強，造成電子與電洞在界面間的生成速率最快，可有效避免電子與電洞再結合，因此提升了光催化水分解的效率。此外，入射光行經半導體材料結構內部時，部分入射光並未完全被半導體材料吸收，而金屬奈米粒子可扮演如同反光鏡的功用，使未被吸收的入射光散射與反射，半導體材料便可再吸收這些散射光或反射光。

若以大樓用水來比喻表面電漿共振的水分解機制，自來水廠就猶如半導體材料的價帶，大樓的頂樓水塔則是導帶，水就好比受光激發所生成的電子。而金屬奈米粒子的表面電漿共振所產生的電場就像是抽水馬達，使水經由自來水管順暢引導至頂樓水塔供住戶使用。想像如果這個水塔上的蓋子就是金屬奈米粒子與半導體材料間的能障，但這蓋子的密封性不理想，雨水可以滲入水塔內把它填滿，這時雨水就扮演如同熱電子的角色，可額外提供水資源給住戶使用。

以金屬奈米粒子修飾的半導體材料應用於光催化水分解，雖然可有效藉由表面電漿共振提升其效率，然而這些材料催化活性的改善，是熱電子注射或電漿誘導的電場是主要的貢獻呢？為了解這兩個表面



表面電漿共振提升光催化水分解的機制

電漿共振提升的水分解機制，科學家設計了許多實驗進行分析，例如把絕緣材料包圍在金屬奈米粒子表面，再把它沉積在半導體材料表面上，如此可避免金屬奈米粒子與半導體材料間的電荷傳導，因此可排除熱電子注射的貢獻，進而獨立探討電漿誘導的電場如何影響半導體材料。

若也以大樓用水比喻這個實驗分析方式，絕緣材料就是在頂樓水塔加上高密封性的蓋子，雨水因此無法流入水塔中，住戶便可得知馬達如何把自來水抽至頂樓。此外，以金屬奈米粒子修飾能隙較大的半導體材料表面，由於半導體材料只吸收紫外光，而金屬奈米粒子（例如金）可受可見光激發，因此以可見光照射沉積金屬奈米粒子的半導體材料時，可獨立出熱電子注射並觀察其如何提升光催化水分解效率。就好比大樓正巧遇到大停電，因而無法使用抽水馬達，住戶只

大多數材料有能隙太大而僅可受紫外光波段激發的缺點，藉由金屬奈米粒子修飾後，可透過表面電漿共振有效提升其光催化水分解效率。

可使用流入頂樓水塔的雨水，因此可清楚了解雨水對水塔的填充量。

在西元 1972 年，本多與藤嶋成功模擬植物行光合作用，首度提出光催化水分解的概念。它的原理是半導體材料受光激發產生電子與電洞，電子還原溶液中的質子產生氫氣，電洞則氧化水分子產生氧氣，但應用於水分解反應的半導體材料，常面臨電子與電洞易再結合的缺點。

科學家為改善這窘境，嘗試縮小材料的顆粒大小、提高結晶度與修飾共催化劑。此外，大多數材料也有能隙太大而僅可受紫外光波段激發的缺點，藉由金屬奈米粒

子修飾後，可透過表面電漿共振有效提升其光催化水分解效率。未來在海邊就可架設巨型的光電化學轉換分解槽，把海水分解為氫氣並注入燃料電池產生電力，如此可取代化石燃料的使用，有效避免其所帶來的環境浩劫。

陳致融、劉如熹

臺灣大學化學系
