

逢甲大學學生報告 ePaper

合成二氧化鈰-氧化石墨烯複合材料

以增強可見光的光催化性能

Facile synthesis of CeO₂-graphene oxide composites
with enhanced visible-light photocatalytic performance

作者：葉沛玟

系級：材料三甲

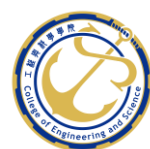
學號：D0613862

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：108 學年度 第 2 學期



摘要

隨著現代工業文明的迅速發展，造成嚴重的環境汙染，對能源的需求與日俱增，為解決相關的問題，近年來對於光觸媒材料領域研究提升了許多，並積極尋找替代能源或再生能源。二氧化鈣具有良好的催化活性、熱穩定性與高氧儲存能力，但由於僅能利用紫外光波段來激發其電子和需要較長時間來降解有機污染物，使其應用受到限制。因此，本實驗透過氧化石墨烯改質二氧化鈣，使其有利於改善電子-電洞對的分離率，有效提高其光催化性能。

關鍵字：二氧化鈣、光觸媒、降解、氧化石墨烯



Abstract

With the rapid development of industry cause serious environmental pollution, the demand of energy is increasing day by day. In order to solve related problems, research in photocatalyst has improved a lot, and actively looking for alternative energy or renewable energy in recent years. Cerium dioxide has good catalytic activity, thermal stability and high oxygen storage capacity; however, it can only use the ultraviolet wavelength to excitation electron and it takes a long time to degrade organic pollutants, its application is limited. Therefore, we use graphene oxide to reforming cerium oxide to improve the separation rate of electron-hole pairs and effectively improve its photocatalytic performance.

Keyword : Cerium oxide 、 Degradation 、 Graphene oxide 、

Photocatalyst

目 次

| | |
|---|-----------|
| 壹、 研究主題現況或問題 | 5 |
| 貳、 實驗構想或突破創意 | 5 |
| 參、 基本理論 | 6 |
| 1.1 奈米材料基本特性 | 6 |
| 1.2 奈米材料製備方法 | 6 |
| 1.3 光觸媒 | 7 |
| 1.3.1 光觸媒的介紹..... | 7 |
| 1.3.2 二氧化鈾的基本原理..... | 7 |
| 肆、 實驗方法 | 8 |
| 流程圖 1 製備預氧化態石墨粉末..... | 9 |
| 流程圖 2 Hummers 法製備 GO | 10 |
| 流程圖 3 合成二氧化鈾-氧化石墨烯..... | 11 |
| 伍、 實驗結果 | 11 |
| 圖 1 XRD 圖 | 11 |
| 圖 2 SEM 圖(a)CeO ₂ (b)5.0 wt% (c)EDS 圖 (d)C、O、Ce 分布圖..... | 12 |
| 圖 3 (a)TEM 圖 (b)HRTEM 圖 (c)SAED 圖 | 13 |
| 圖 4 (a)拉曼光譜圖 (b)吸脫附曲線圖 | 14 |
| 圖 5 在可見光照射下降解亞甲藍光催化效率圖 | 14 |
| 圖 6 可見光照射下降解曲線圖 | 15 |
| 圖 7 CV 圖..... | 16 |
| 圖 8 電化學阻抗圖譜 | 16 |
| 陸、 研究成果之貢獻或應用 | 17 |
| 柒、 評估與後續發展 | 17 |

| | |
|-----------------|----|
| 捌、 總結 | 17 |
| 玖、 問題與討論 | 18 |
| 壹拾、 參考資料..... | 19 |
| 壹拾壹、 反抄襲對比..... | 20 |



壹、研究主題現況或問題

由於工業革命的發展，造成環境污染日益增長，也使自然能源逐漸枯竭。

因此我們須找出低耗能且高效率的方法去除或分解這些污染物並找出可持續替代能源，而光觸媒半導體材料可透過太陽光來降解污染物，其具有低耗能、除臭、抗菌、可以長時間使用等特性，使其廣泛的被應用於生活當中。

在光觸媒材料中，二氧化鈣因其良好的光學特性、熱穩定性、高氧儲存能力、豐富的氧空位、可逆的特殊價電位等，使科學家投入研究。二氧化鈣的能隙為(2.8-3.1 eV)，只能吸收紫外光的區域來進行光催化反應，因此科學家藉由摻雜其他元素或合成複合材料去改質二氧化鈣。

貳、實驗構想或突破創意

透過 Hummers 法製備的氧化石墨烯具有二維結構、穩定的化學性、出色的導電性和較高的比表面積，因此可以做為高性能的催化載體，作者為了提高氧化程度改良了 Hummers 法，實驗中先加入五氧化二磷和過硫酸鉀，得到預氧化態的石墨烯，使其能更有效的被氧化。

因此透過氧化石墨烯的加入調整其吸收能量波長位置，使其可在可見光波段吸收，並嘗試產生另一個傳導帶，形成電子降落的緩衝，抑制電子-電洞對再結合，二氧化鈣-氧化石墨烯的結合也可以賦予催化劑其他的特性，以增強其催化性能。

參、基本理論

1.1 奈米材料基本特性

當材料的特徵尺度降到奈米尺度時，會出現表面效應、小尺寸效應、表面效應、宏觀量子隧道效應、量子限域效應等，奈米材料表面原子的活性很高，可讓這些材料在物理性能上表現出新的特性，在濾光、光吸收、催化及醫療等方面有廣泛的應用。

舉例來說，奈米材料在金屬方面有較高的硬度、機械強度、保磁力、信號與雜訊比及其特殊的催化性能；化學催化方面，能增加反應的速度以提升反應的效率、在決定反應過程中上有很好的選擇性及降低反應的溫度。

1.2 奈米材料製備方法

依物理形態分類，奈米材料大致上分為五大種：粉末、纖維、薄膜、塊體和相分離液體，而其製備分為物理、化學方法。

物理方法：(1) 物理粉碎法 (2) 氣相冷凝法 (3) 雷射/濺鍍法

(4)熱分解法 (5) 機械球磨法 (6)超臨界流體法

化學方法：(1)水(溶劑)熱合成法 (2)濕式浸漬法 (3)溶膠-凝膠法

(4)沉澱法(5)微乳液法 (6)電解法 (7)化學氣相沉積法

(8)Hummers 法

在此本實驗透過 Hummers 法製備氧化石墨烯，並透過溶劑熱法合成二

氧化鈾-氧化石墨烯。Hummers 法可以使石墨烯懸浮液穩定，並解決石墨烯容易團聚的問題，所需的成本也較低，而水熱合成法具有使用設備簡單、能量需求較低、反應時間快速、較低的燒結溫度等優勢，可提供產品較高的純度、均質性和晶體對稱性。

1.3 光觸媒

1.3.1 光觸媒的介紹

隨著工業的蓬勃發展，各國的經濟和文明也隨之上升，但早期人們對於環境汙染並沒有太完整的概念，對於排放廢氣、廢水等汙染問題並沒有適當的處理方式，且不懂得節約能源，造成嚴重的環境汙染及能源危機，光觸媒材料的發展也因此受到重視。

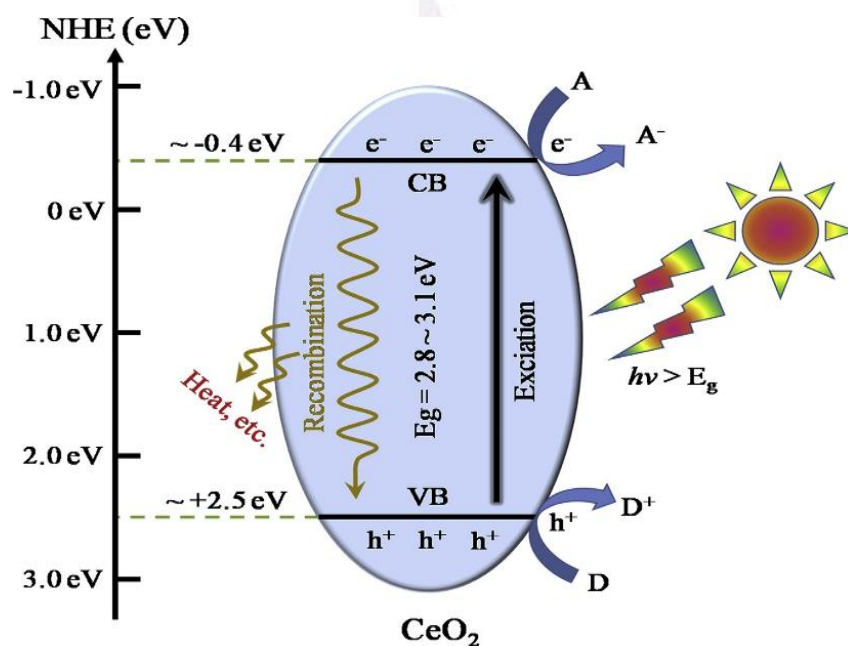
首先要講解一下什麼是光觸媒，觸媒是一種催化劑，而光觸媒就是透過光能轉換成電子躍遷所需的能量，產生光催化作用，可以有效地降解有機汙染物，並具有消毒性能，能將細(真)菌排出的有毒物質分解及處理成無害的狀態，且在光催化下能使水分解產氫，使其降解有機汙染物的同時能成功製造出替代能源。

1.3.2 二氧化鈾的基本原理

二氧化鈾降解有機汙染物的機制圖，如圖(1)，半導體具有不連續的能階，其光催化能力取決於能帶的位置。二氧化鈾導帶(CB, Ce 4f)的底部和價帶(VB, O 2p)的頂部與正常氫電極(NHE)相比分別為 -0.4 eV 和 2.5 eV，而兩者之

合成二氧化鈾-氧化石墨烯複合材料以增強光催化性能

間的能隙約為 2.8-3.1 eV。當二氧化鈾半導體被太陽光照射時，VB 中的電子 (e^-) 吸收了光的能量接著移動到 CB 上，同時在 VB 上留下電洞 (h^+)，轉移至二氧化鈾的表面並進行氧化還原反應，並產生活性氧類(ROS)。這些強氧化性的化學反應可以將有機汙染物轉化成無毒的水和二氧化碳。但二氧化鈾的能隙無法有效運用太陽能，光誘導的電子-電洞對可能會重新結合，導致光催化效率較差，因此需透過改質來提高其光催化性能，而本實驗選用氧化石墨烯來進行。

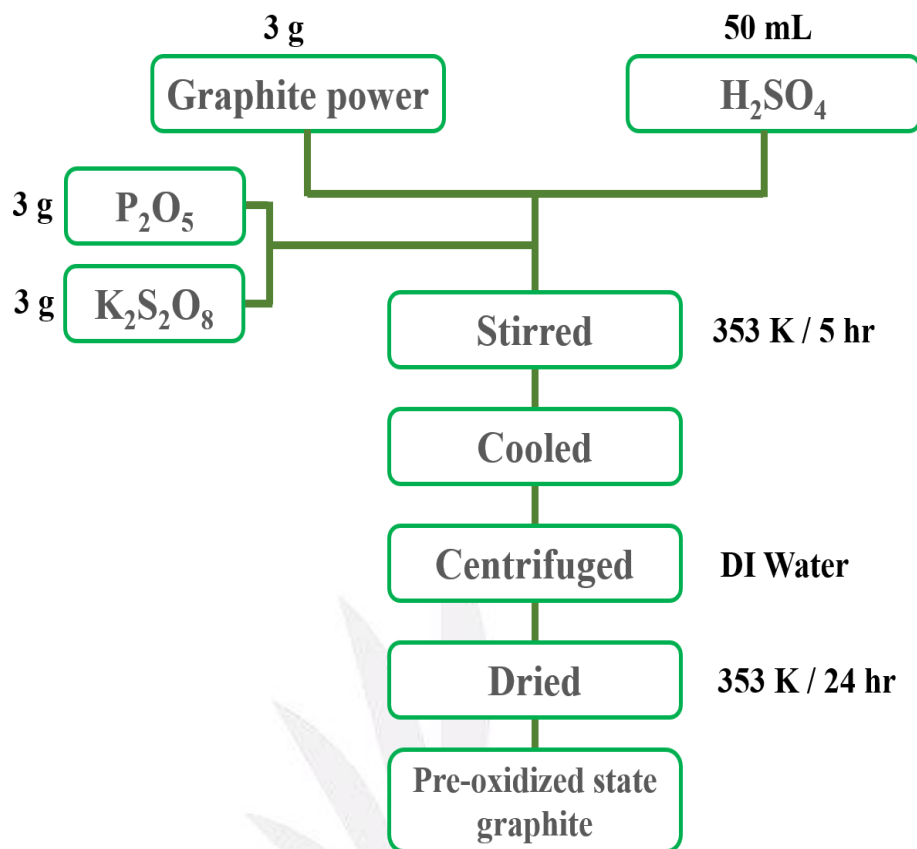


圖(1) 二氧化鈾降解有機汙染物的機制圖

肆、實驗方法

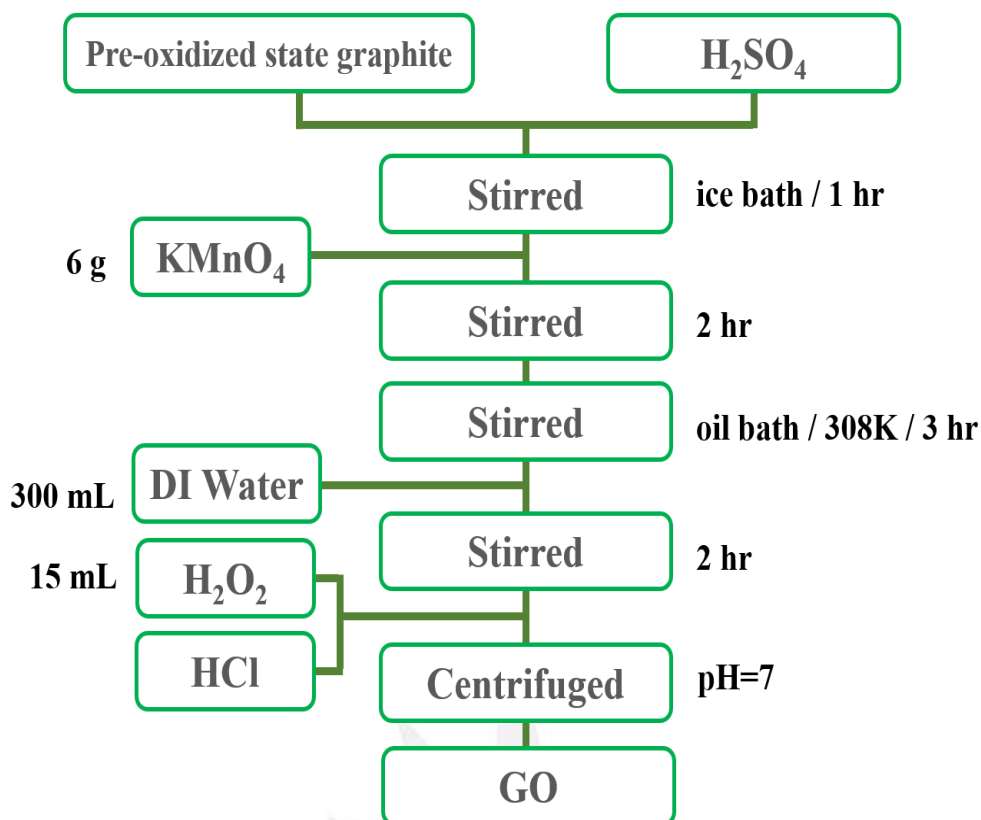
首先，將 3 克的天然石墨粉分散在 50 毫升的濃硫酸中。接著加入 3 克的五氧化二磷和 3 克的過硫酸鉀，在 353 K 下攪拌 5 h。冷卻完之後，再用去離子水離心，並在 353 K 的烘箱中乾燥 24 小時，以獲得預氧化態的石

墨。



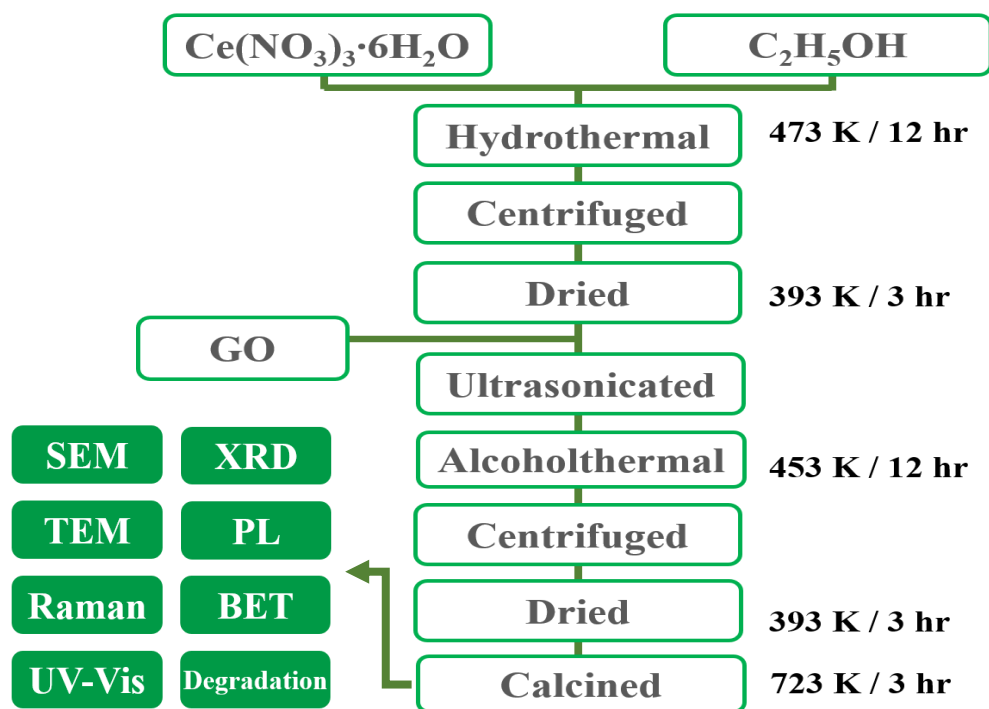
流程圖 1 製備預氧化態石墨粉末

再將獲得的預氧化態石墨和濃硫酸在冰浴中持續攪拌 1 小時，然後在 30 分鐘內要滴加完 6 克的過錳酸鉀，劇烈攪拌 2 小時。接著將反應物轉移到 308 K 的預熱油浴中，保持攪拌 3 小時。再加入 300mL 去離子水，並攪拌 2 小時。隨後，逐滴添加 15mL 的過氧化氫，直到溶液的顏色變為亮黃色，再加入鹽酸。最後離心直到氧化石墨烯呈中性為止。



流程圖 2 Hummers 法製備 GO

接著要將二氧化鈣和氧化石墨烯複合在一起，首先將 2.17 g 硝酸鈣和 50 mL 乙醇混和。在 473 K 下水熱 12 小時，接著離心乾燥，再加入不同重量比的氧化石墨烯在乙醇中進行超聲處理。隨後，在 453K 下醇熱 12 小時。接著離心乾燥，最後，將所得樣品在 723 K 下真空中煅燒 3 小時，就會得到二氧化鈣-氧化石墨烯的複合材料，接著進行以下分析。



流程圖 3 合成二氧化鈾-氧化石墨烯

伍、實驗結果

圖 1 為 XRD 圖，圖中的 peak 皆證實二氧化鈾為立方螢石結構，且沒有其他的雜質相，表明了最終產物的高純度。

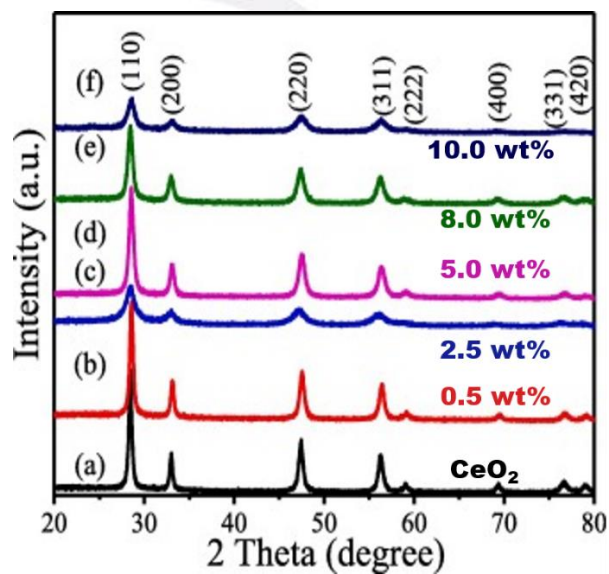


圖 1 XRD 圖

圖 2 透過 FE-SEM 確認複合前後的樣貌，圖 a 可看出純的二氧化鈾平均直徑為 950 奈米，而且有團聚的現象，圖中較大的顆粒就是由小顆粒團聚而成的。圖 b 中的二氧化鈾平均直徑為 500 至 600 奈米固定在 GO 表面上，意味著 GO 的加入使二氧化鈾的粒徑減小。從圖 c 的 EDS 和圖 d 的 mapping 圖進一步證實二氧化鈾和 GO 有成功的複合在一起。

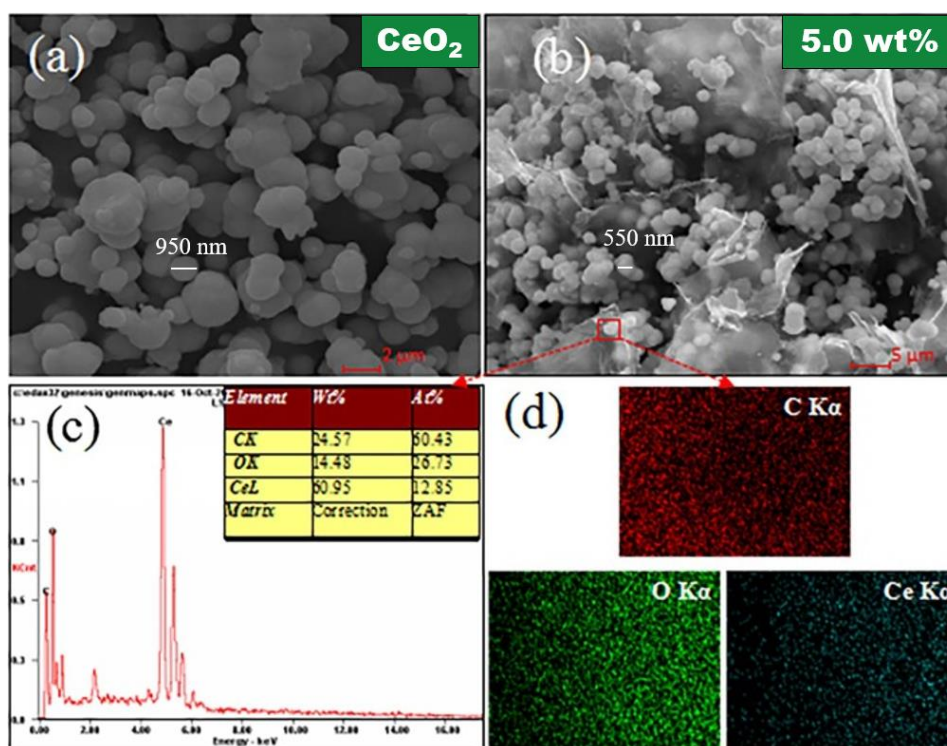


圖 2 SEM 圖(a)CeO₂ (b)5.0 wt% (c)EDS 圖 (d)C、O、Ce 分布圖

透過圖 3 進一步了解 5.0 wt% 二氧化鈾 GO 複合後的形貌，圖 a 可以看到較大的 GO，且有二氧化鈾固定在 GO 表面上，與 SEM 圖結果相符。圖 b 更證實了二氧化鈾和 GO 之間的耦合，由上角的插圖則表明晶面間距為 0.26 nm。圖 c 透過 SAED 可看出 GO 上的二氧化鈾為多晶生長的。

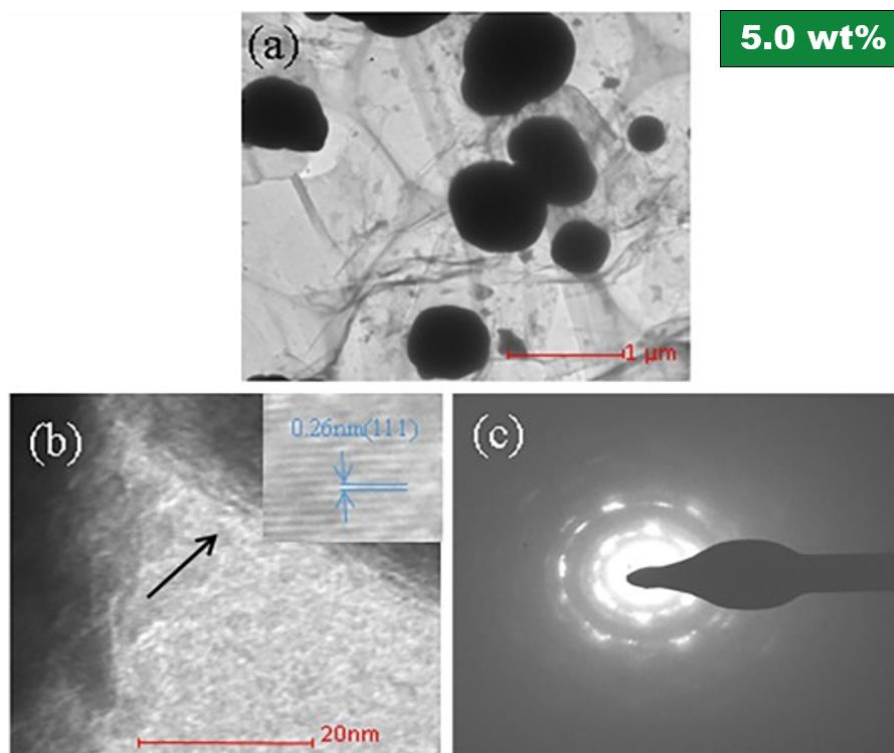


圖 3 (a) TEM 圖 (b)HRTEM 圖 (c)SAED 圖

圖 4a 為拉曼光譜圖，圖中的 D band 表示 GO 的缺陷，缺陷密度越高越能促進光催化反應中電荷轉移的效率，G band 則是表示碳鍵間的拉伸作用，峰值越高代表石墨烯有較高的純度，二氧化鈾氧化石墨烯與氧化石墨烯相比峰值有變寬、變弱的現象，表示石墨成分變少，而藍移的現象則是因為二氧化鈾與氧化石墨烯之間的交互作用導致的，在 464 奈米處的 peak 則是代表二氧化鈾為立方螢石結構。圖 b 為吸脫附曲線圖，經公式轉換後可以得到 CeO_2 、GO 和 $\text{CeO}_2\text{-GO}$ 比表面積分別為 9.2/16.6/18.1，可看出 $\text{CeO}_2\text{-GO}$ 與純 CeO_2 相比有較高的比表面積、吸附能力，有利於去除廢水中的污染物。

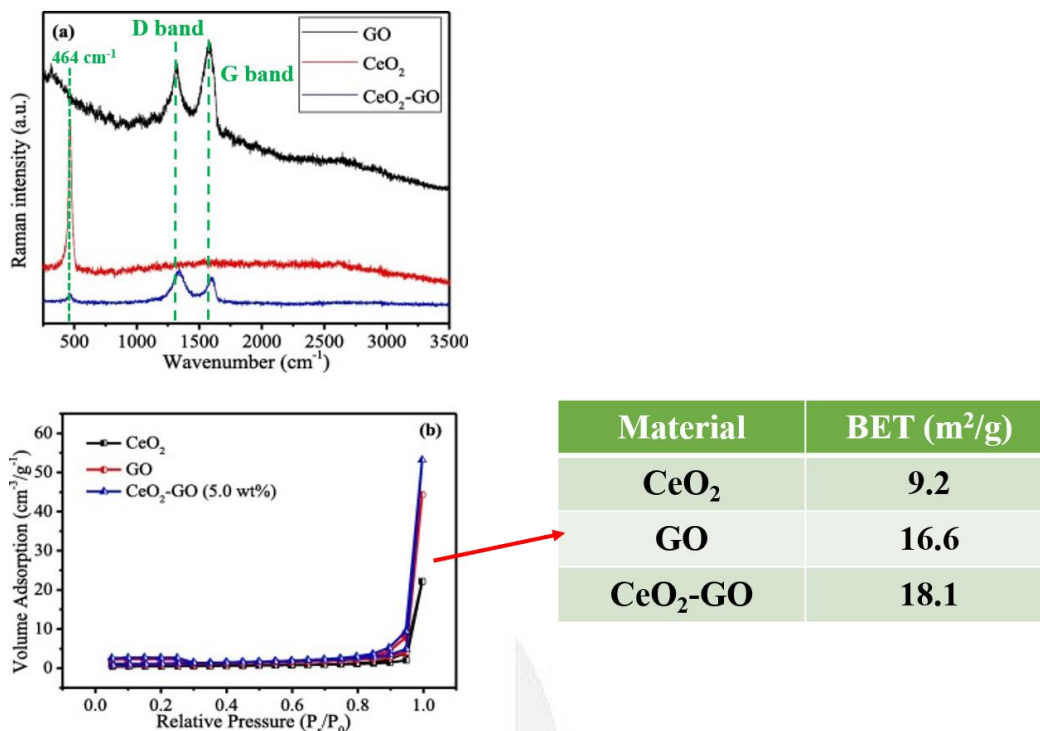


圖 4 (a)拉曼光譜圖 (b)吸脫附曲線圖

圖 5 可看出隨著照射的時間增加，在 664nm 處的主吸收峰逐漸減小，

並且顏色從深藍色變成水藍色，這證明亞甲藍的結構成功被破壞。

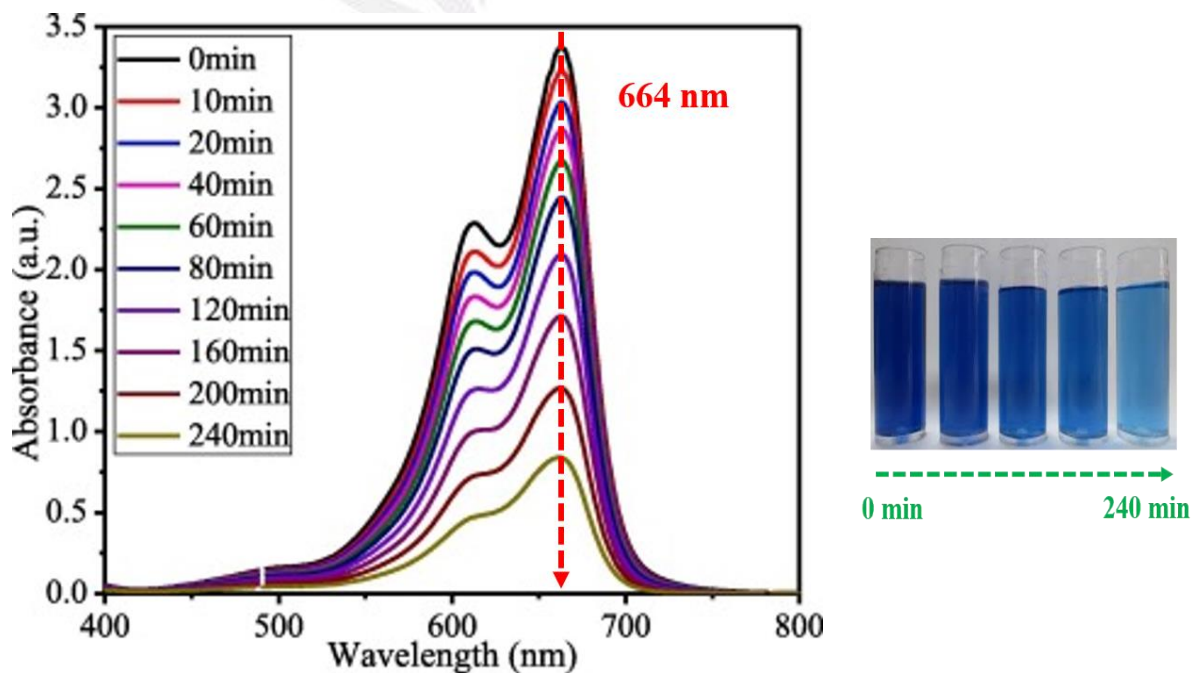


圖 5 在可見光照射下降解亞甲藍光催化效率圖

圖 6 可看出在這些樣品中參雜 5 wt% GO 有最好的光催化效率，在 240 分鐘內降解 81.1%，遠高於二氧化鈾的 40.9%，由此可見 GO 的參雜對 MB 的降解有很大的影響

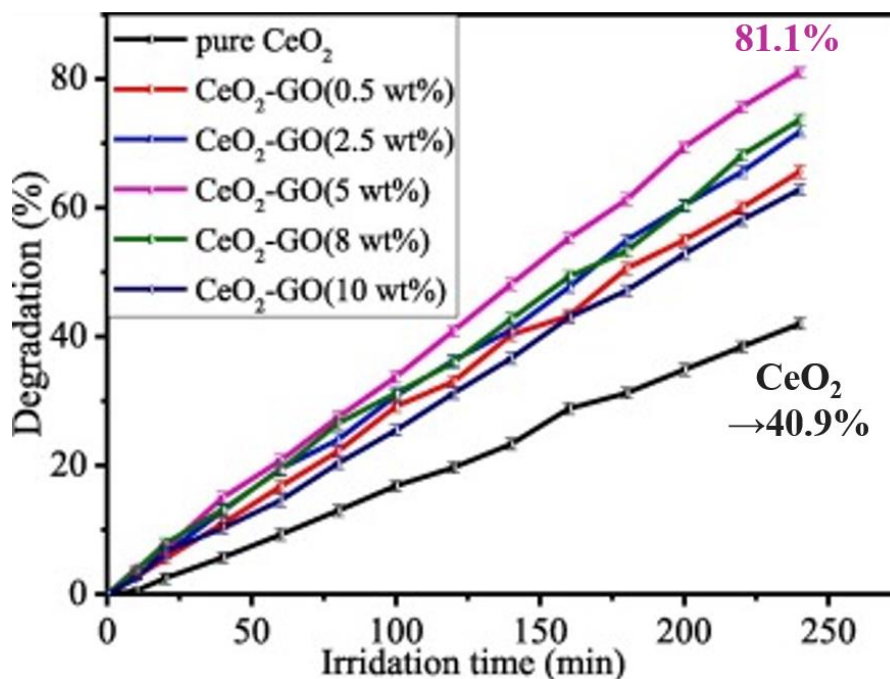


圖 6 可見光照射下降解曲線圖

圖 7 透過循環伏安法可以看出純二氧化鈾並沒有出現氧化還原峰，表明在選定的電為區域是非電位活性的，與 GO 復合後，每個樣品在 0.35-0.498 伏特時，皆顯示其具有高正氧化電位，從圖中可看出 5 wt% 樣品具有最好的電催化活性。峰值越明顯代表導電性越佳，我推測作者的想表達的意思導電性越佳，電子的流動也會越好，促使電子在二氧化鈾和石墨間也越容易轉移。

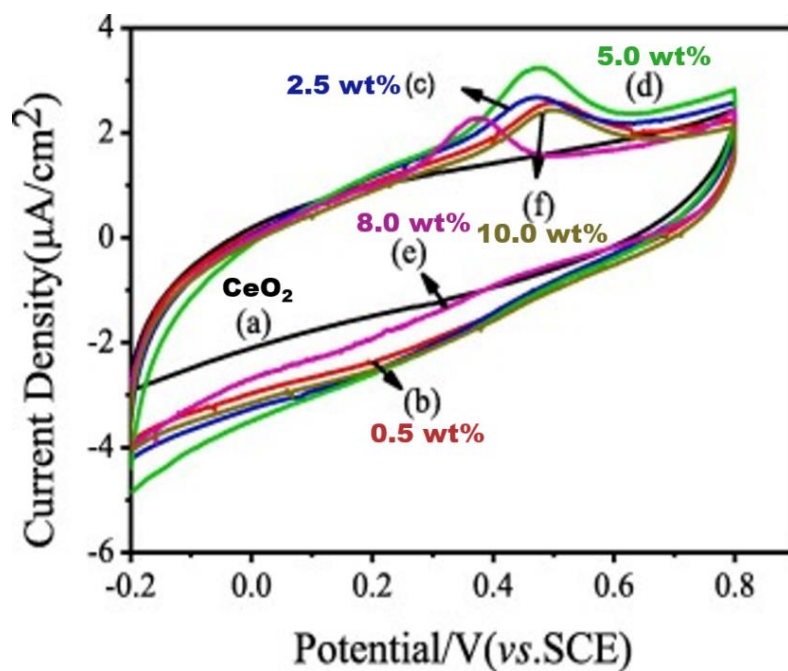


圖 7 CV 圖

圖 8 為電化學阻抗譜，可以用來測定半導體電荷轉移的能力。從圖中可看出典型的 EIS 奈奎斯特圖半圓，而弧半徑越小代表電荷轉移效率較高，電子電洞對複合率較低，其中 5 wt% 具有最小的弧半徑，表明其有最好的電荷轉移能力。

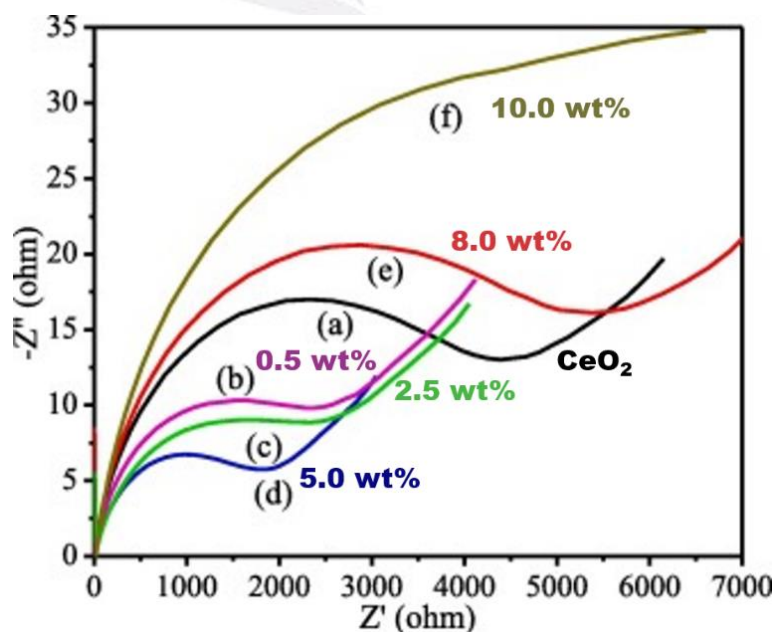


圖 8 電化學阻抗圖譜

陸、研究成果之貢獻或應用

結果表明，5.0 wt% 二氧化鈣-氧化石墨烯複合材料有最優於二氧化鈣的光催化性能。二氧化鈣-氧化石墨烯的最佳重量比導致二氧化鈣的粒徑減小、比表面積增加且有利於電子-電洞對的分離，能有效增強光催化性能。結合上述電化學分析與光催化反應，證實了 5.0 wt% 的二氧化鈣-氧化石墨烯較高的電催化活性直接對應於可見光降解的過程中，使其與二氧化鈣相比光催化活性有提高，可以推斷出其電催化活性與光催化活性一致。

光觸媒在生活中有非常廣泛的運用，主要有四大功能：清淨水質、潔淨空氣、抗菌、防污清潔。本實驗主要應用是在降解有機汙染物，進而達到清淨水質的效果。

柒、評估與後續發展

光觸媒在降解方面已經有非常廣泛的應用，但還是需要研究出更簡便的製程、找到最佳複合方式與濃度，此外也可在光催化水分解過程產生氫氣，而氫能源是一種無色、無味的潔淨能源，可以重複的使用且不會產生汙染，雖然光觸媒產氫目前實際應用較少，但卻是能源轉型具潛力的發展方向，因此成為學者重要的研究目標之一。

捌、總結

在光觸媒領域中，透過不同材料的複合可以使粒徑大小改變、比表面

積增加、有效使吸收波段增加、增加電子-電洞複合率與減少電子-電洞再結合率，能有效使光催化活性增加。

玖、問題與討論

Q1 什麼是紅移?

A:紅移就是指波長增加，紫外光的波長在 10-400nm 左右，而可見光的波長在 380-750nm，若能使吸收波長增加至可見光，則可以使太陽光照射下的光吸收率增加，藉此提高光催化性能。

Q2 二維結構對光催化有什麼影響嗎?

A:二維結構的意思是原子或離子在空間沿正向/反向延伸，有規律排列出來的結構，可以使電子的遷移率提高，並具有很高的透光性，能有效增強光催化性能。

Q3 你剛剛有提到改質後能隙大小會改變要怎麼看出來?

A:在剛剛的報告中是看不出來的，通常要透過 UV-Vis 圖透過斜率的對照才能對應出其能隙大小。

壹拾、參考資料

- ✚ Xu, Tianhong, et al. "Facile synthesis of CeO₂-graphene oxide composites with enhanced visible-light photocatalytic performance." *Materials Science and Engineering: B* 244 (2019): 49-55.
- ✚ Ma, Ran, et al. "A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants." *Catalysis Today* 335 (2019): 20-30. Mishra, M., & Chun, D. M. (2015). α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126-141.
- ✚ Kehoe, Aoife B., David O. Scanlon, and Graeme W. Watson. "Role of lattice distortions in the oxygen storage capacity of divalently doped CeO₂." *Chemistry of materials* 23.20 (2011): 4464-4468.
- ✚ Wu, Linen, et al. "Facile synthesis of Ag@ CeO₂ core-shell plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance." *Journal of Hazardous Materials* 300 (2015): 93-103.

壹拾壹、反抄襲對比

D0613862

原創性報告

2%

相似度指數

1%

網際網絡來源

1%

出版物

2%

學生文稿

主要來源

1

Submitted to Xiamen University

學生文稿

1%

2

Submitted to National Chin-Yi University of Technology

學生文稿

1%

3

www.journals.elsevier.com

網際網絡來源

<1%

4

Submitted to College of Nano Science & Technology Soochow University

學生文稿

<1%

5

Submitted to National Chung Hsing University

學生文稿

<1%

排除引述

開

排除相符處

關閉

排除參考書目

開