



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

控制石墨烯厚度對混成介面及光催化效果的探討

Thickness-Controlled Graphene Hybrid Interface for Highly
Enhanced Photocatalysis

研究生：郭承冀

Cheng-Chi Kuo

指導教授：陳軍互 博士

Dr.Chun-Hu Chen

中華民國103年7月

July 2014



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

控制石墨烯厚度對混成介面及光催化效果的探討

Thickness-Controlled Graphene Hybrid Interface for Highly

Enhanced Photocatalysis

研究生：郭承冀

Cheng-Chi Kuo

指導教授：陳軍互 博士

Dr.Chun-Hu Chen

中華民國 103 年 7 月

July 2014

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生郭承冀（學號：M012020038）所提論文

控制石墨烯厚度對混成介面及光催化效果的探討
Thickness-Controlled Graphene Hybrid Interface For Highly
Enhanced Photocatalysis

於中華民國 103 年 6 月 27 日經本委員會審查並舉行口試，
符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 吉凱明 吉凱明 委員 陳軍互 陳軍互

委員 蔣昭明 蔣昭明 委員 _____

委員 _____ 委員 _____

指導教授(陳軍互) 陳軍互 (簽名)

誌謝

在因緣際會下進入這間實驗室，身為第一屆研究生讓我非常的緊張，經過兩年的時間到現在即將要畢業，經歷了很多別人很難遇到的事情，也讓我獲益良多。

一開始實驗室完全是個等待拓荒了狀態，我和藍文婕還有唐魁謙和甘松融同學還有兩位專題生，家永和俊德一起完成許多辛苦的工作，雖然唐魁謙和甘松融同學後來因為個人因素而轉換至其他地方繼續做研究，但還是要感謝他們幫忙架設了許多實驗室儀器和物品的採購，並且建立一些實驗室往後的制度。

藍文婕同學，和我一起進來並且一起畢業的夥伴，她幽默且隨和的個性讓大家很快的能夠熱絡起來，擔任實驗室財務的職位非常的辛苦，並且常常和我討論並且成功的解決一些遇到的難題。她負責實驗室內氧化石墨烯合成方法開發工作，她開發出的實驗方法能夠讓往後學弟妹能夠有一套系統性的實驗步驟來完成實驗。

另外必須感謝高雄醫學大學醫藥暨應用化學系的黃俊贏老師在拉曼光譜的知識及建議也給我非常大的幫助，提供了許多關於 SERS 的研究寶貴的意見。李志聰老師實驗室的黃國瑋學長和王彥勳同學，他們讓對我拉曼光譜測量和儀器原理從一開始完全不了解到可以自己熟悉操作並且對拉曼光譜有一定程度的了解，他們也給我許多實驗上的建議，讓我獲益良多。

新進的學弟李尉勤，雖然他非常畏懼與女生講話，但是他個性隨和且做事認真的態度也讓和大家相處得非常愉快，未來他們繼續接著研究 CVD 石墨烯的一些相關研究，相信他也可以得到一些非常好的結果。

實驗室的專題生，目前已經畢業的家永、俊德，和即將要升大四的長穎、婕瑜、曉潔、偉堯，新進的大二學妹俞宣，有他們在能夠幫助我和藍文婕處理一些非實驗上的事情，長穎現在也能夠負擔一部分 CVD 石墨烯的合成，能夠減輕我實驗

上許多負擔，我們也常常一群人出去吃飯，聊八卦、聊實驗，有他們在讓我壓力和煩惱都減輕不少。

最後要感謝的當然是我的指導教授陳軍五老師了，兩年的時間內真的教會我們很多東西，也花很多時間提醒我們不管是實驗上、生活上抑或是未來出社會了需要注意的細節，這也是其他實驗室研究生無法享受到的待遇。記得碩一時第一次報 paper 時的慘況到現在能夠較精確地找出 paper 中的重點，也是老師在兩年時間內不斷地讓我們練習的成果，當初在研究電化學時老師也和我一起解決很多剛開始遇到的難題，在石墨烯的研究中許多問題也是靠著老師的構想讓實驗能夠順利的完成，這兩年的時間雖然較辛苦，但是卻也很充實，並且學到實用的觀念和處利事情的態度，相信往後實驗室的學弟妹們一定也會有相同的感受。

承冀 郭

2014 年 7 月 於中山大學 化學系

摘要

石墨烯(graphene)因為其優異的電子傳導性質，被廣泛的應用於混成催化劑(hybrid catalyst)上。石墨烯能夠有效地加強催化劑的電子傳遞速率。石墨烯和催化劑的混成比例對於催化活性有很大的影響，加入過多的石墨烯反而使得催化活性下降，而且關於石墨烯混成催化劑的電子傳導機制一直沒有一個系統性的解釋。我們以化學氣相沉積法(chemical vapor deposition)製作並得到單層的高品質石墨烯。再以層數堆疊(layer by layer stacking)的方式堆疊於光敏半導體薄膜上，製作成混成催化劑 GSHF (graphene stacking hybrid film)，藉由改變 GSHF 上石墨烯的層數探討對有機染料的光降解反應。我們得到 GSHF 的光降解反應速率常數序列： $3\text{L-GSHF} > 5\text{L-GSHF} > 1\text{L-GSHF} > 7\text{L-GSHF} > \text{金屬氧化物 (如 TiO}_2 \text{ 或 ZnO)}$ 。藉由測量 GSHF 反應界面性質，如表面導電度、石墨烯表面能、石墨烯薄膜穿透度，我們證實了實際影響 GSHF 催化活性因素為石墨烯的厚度變化。利用 GSHF 以光催化反應於表面合成奈米金粒子(Au-GSHF)來標記在進行光催化反應時表面反應活性點的密度與數量。經由掃描式電子顯微鏡鑑定金粒子密度由高至低為： $\text{Au-3L-GSHF} > \text{Au-1L-GSHF} > \text{Au-7L-GSHF}$ ，表示反應時 3L-GSHF 表面光電子密度最高，但厚度達 7L-GSHF 時反而減少了表面的光電子密度。因此，我們推測真正的影響因素為石墨烯的能階不連續狀態，石墨烯厚度變化造成的能階不連續狀態影響了金屬氧化物上光電子電荷轉移機制。三層石墨烯能階狀態能夠使電子和電洞經由石墨烯能階快速的傳導，故 3L-GSHF 的反應活性會大於 1L-GSHF。七層石墨烯時能階不連續的能階變多，光電子容易發生震動緩解並和電洞產生再結合反應，所以 7L-GSHF 反應活性低於 1L-GSHF 和 3L-GSHF。

我們也發現以 GSHF 合成金奈米粒子(Au-GSHF)對於表面增強拉曼光譜上有很好的應用性，目前測量了 Au-1L-GSHF、Au-3L-GSHF、Au-7L-GSHF 對於染料分子 R6G 拉曼訊號的增強效果。透過計算增強因子(enhancement factor, EF)，Au-3L-GSHF 的 EF 值(10^8)為 Au-7L-GSHF(10^6)的 100 倍，而 Au-1L-GSHF 的 EF

值則為 10^7 。實驗結果以三層石墨烯為反應條件所合成的 Au-GSHF 有最強的表面增強訊號，此基板對於表面增強拉曼光譜能夠成為有潛力研究。

關鍵字：石墨烯、光催化、化學氣相沉積法、石墨烯能階、拉曼光譜



Abstract

Graphene has been widely studied in hybrid nanocomposites catalyst because of its unique chemical and electrical properties. However, the enhancement mechanisms in photocatalysis of graphene hybrid catalyst with respect to the number of stacked graphene sheets have not been systematically studied before. In this work, we fabricated a graphene stacking hybrid film (GSHF) comprised of controlled number of stacked graphene layer and photoactive semiconductors (TiO_2 , ZnO) to investigate the variation of photocatalytic activities. Three layer graphene stacked GSHF exhibits the highest dye-degradation rate constant ($k = 0.002 \text{ min}^{-1}$) than other GSHF. With an order of photocatalysis rate constant : $3\text{L-GSHF} > 5\text{L-GSHF} > 1\text{L-GSHF} > 7\text{L-GSHF} > \text{TiO}_2$ (or ZnO), we found the interface properties of conductivity; surface energy and transmittance of graphene were not the main reasons to affect the photocatalytic activities. The results show that the thickness of graphene plays an predominant role in photocatalytic performance of GSHF. To verify the thickness graphene affect, we demonstrated a photo-assisted Au deposition to label the photocatalytically active sites on GSHF surface. The FE-SEM results of Au-deposited GSHF show that 3L-GSHF has the largest Au density than 1L-GSHF and 7L-GSHF. We propose that the main reason that determines photodegradation activity is graphene energy levels quantization at different stacking thickness.

Enhancement factors of surface enhanced Raman spectra (SERS) confirm that 3L-GSHF has the largest amount of photocatalytic sites than 1L-GSHF or 7L-GSHF. We revealed that photocatalytic activities of graphene hybrid nanocomposites can be directly controlled by the thickness of graphene.

Keywords : graphene, photocatalysis, CVD, graphene energy level, Raman SERS

目錄

論文審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
第一章、緒論.....	1
1.1 研究動機.....	2
1.2 研究背景.....	3
1.2.1 石墨烯性質介紹.....	3
1.2.2 石墨烯合成-化學氣相沉積法與化學剝離法.....	10
1.2.3 石墨烯厚度變化對性質的影響.....	14
1.2.4 石墨烯混成催化劑介紹.....	17
1.2.5 光催化反應機制.....	21
1.2.6 表面增強拉曼光譜.....	25
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法.....	26
2.1 實驗藥品.....	26
2.2 單層石墨烯合成.....	27
2.2.1 單層石墨烯轉移.....	28
2.3 金屬氧化物合成.....	29
2.3.1 二氧化鈦薄膜合成.....	30
2.3.2 氧化鋅薄膜合成.....	30
2.4 石墨烯混成催化劑.....	31
2.5 光化學合成和光降解反應研究.....	33
2.5.1 光降解反應.....	33
2.5.2 亞甲基藍光降解.....	34

2.5.3 高分子聚合物染料光降解.....	34
2.5.4 不同有機染料自身光降解反應.....	34
2.5.5 光反應合成金奈米粒子.....	35
2.5.6 氧氣電漿改變表面特性.....	36
2.6 實驗鑑定方法.....	37
2.6.1 石墨烯拉曼光譜鑑定.....	37
2.6.2 表面增強拉曼光譜量測和增強因子計算.....	37
2.6.3 紫外-可見光光譜.....	38
2.6.4 表面電阻測量.....	39
2.6.5 表面接觸角測量.....	40
2.6.6 掃描式電子顯微鏡.....	40
2.6.7 低銳角 X 射線繞射.....	40
2.6.8 石墨烯 X 射線光電子能譜.....	40
第三章、研究結果.....	41
3.1 單層石墨烯的鑑定和層數堆疊實驗.....	41
3.2 金屬氧化物薄膜合成和鑑定.....	46
3.3 石墨烯混成催化劑的光催化反應.....	52
3.4 不同石墨烯厚度 GSHF 表面電阻測量.....	60
3.5 不同石墨烯厚度 GSHF 表面能對於光催化反應的影響.....	61
3.6 石墨烯厚度變化對 GSHF 穿透度和光催化反應的影響.....	68
3.7 石墨烯厚度變化對 GSHF 表面活性點的探討.....	71
3.8 光合成之 Au-GSHF 表面增強拉曼光譜測量.....	74
第四章、實驗內容綜合討論.....	76
4.1 反應界面對於石墨烯混成催化劑 GSHF 光反應速率的影響.....	76
4.2 石墨烯厚度對於光電子傳遞速率和表面活性點的關係.....	77

4.3 石墨烯厚度對於光電子轉移機制與光反應活性的影響.....	79
4.4 催化劑 GSHF 應用於表面增強拉曼光譜測量.....	81
第五章、結論.....	82
參考文獻.....	83
附錄.....	87

圖目錄

圖 1-1	由石墨所組成不同維度的材料.....	4
圖 1-2	石墨烯合成方法與其品質與價格關係圖.....	4
圖 1-3	石墨烯對於可見光的穿透度會隨著厚度上升而下降.....	5
圖 1-4	氧化石墨烯拉曼光譜.....	7
圖 1-5	石墨烯拉曼光譜(單層/多層).....	7
圖 1-6	水溶液在 HOPG 石墨上的接觸角測量.....	9
圖 1-7	石墨烯厚度上升對於水溶液的接觸角會近似於 HOPG 石墨.....	9
圖 1-8	化學氣相沉積法製作石墨烯簡圖.....	11
圖 1-9	CVD 方法製作石墨烯表面結構和反應條件的關係.....	12
圖 1-10	碳原子高溫裂解下在不同催化劑表面的反應機制.....	12
圖 1-11	以 Hummers 法由石墨塊材上剝離出片狀石墨烯薄層.....	13
圖 1-12	石墨烯晶格排列及堆疊方式：單層，雙層，三層.....	14
圖 1-13	石墨烯表面片電阻(sheet resistant)和層數間的關係.....	15
圖 1-14	石墨烯厚度變化和能階量化關係.....	16
圖 1-15	利用表面生長和溶劑混合來製作石墨烯混成催化劑.....	17
圖 1-16	二氧化鈦粒子分布於石墨烯表面之混成催化劑.....	18
圖 1-17	利用水熱法合成金屬氧化物於石墨烯表面.....	19
圖 1-18	石墨烯在混成催化劑中所佔的比例對催化活性的影響.....	20
圖 1-19	光催化反應機制.....	22
圖 1-20	利用石墨烯混成催化劑於表面形成奈米銀粒子.....	23
圖 1-21	亞甲基藍於水溶液中光催化反應分解過程.....	24
圖 2-1	單層石墨烯轉移至二氧化矽基材示意圖.....	27
圖 2-2	石墨烯混成催化劑：Graphene Staking Hybrid Film.....	30
圖 2-2	(3+4)L-GHSF 製作示意圖.....	31

圖 2-3	石英管與特製石英反應器.....	32
圖 2-4	光反應器內石英管平行於紫外光源.....	32
圖 2-5	有機分子 PDA 染料圖和其分子結構式.....	33
圖 2-6	氧氣電漿作用於 GSHF 表面示意圖.....	35
圖 2-7	四點探針(中大山學核心設施).....	38
圖 2-8	接觸角測量儀.....	39
圖 3-1	單層石墨烯拉曼光譜(銅片上測量).....	43
圖 3-2	單層石墨烯拉曼光譜 (轉移至二氧化矽上).....	44
圖 3-3	(a)掃描式電子顯微鏡圖：單層石墨烯 (b)單層石墨烯(轉移至二氧化矽上).....	45
圖 3-4	GSHF 拉曼光譜：(1) 1L-GSHF (2) 3L-GSHF (3) 5L-GSHF (4)7L-GSHF.....	46
圖 3-5	低銳角薄膜繞射(GID)：(1) 二氧化鈦薄膜 (銳鈦礦) (2)氧化鋅薄膜(六面體).....	47
圖 3-6	薄膜 X 光光電子能譜(XPS)： (1) Binding energy (Ti) (2) Binding energy(Zn).....	50
圖 3-7	金屬氧化物薄膜掃描式電子顯微鏡圖.....	51
圖 3-8	電子蒸鍍二氧化鈦薄膜低銳角 X 射線繞射圖.....	52
圖 3-9	染料光降解圖：(1)亞甲基藍 (2) 羅丹明 B.....	55
圖 3-10	亞甲基藍染料濃度變化：(1) GSHF (二氧化鈦) (2) GSHF (氧化鋅).....	56
圖 3-11	亞甲基藍光降解反應速率常數： (1) GSHF (二氧化鈦) (2) GSHF (氧化鋅).....	57
圖 3-12-(1)	以二氧化鈦薄膜對高分子聚合物染料(PDA)光降圖.....	58
圖 3-12-(2)	不同層數 GSHF 對 PDA 染料光降解結果顏色變化.....	58
圖 3-13	催化劑 GSHF 對亞甲基藍光降解反應穩定性實驗.....	59

圖 3-14 不同石墨烯厚度對於水分子的表面接觸角圖.....	63
圖 3-15 單層石墨烯 X 光光電子能譜：(1)單層石墨烯 (2)氧氣電漿氧化 單層石墨.....	64
圖 3-16 催化劑 O-GSHF 對水的表面接觸角圖.....	65
圖 3-17 經過氧氣電漿氧化後的 GSHF 拉曼光譜(O-GSHF).....	66
圖 3-18 催化劑 O-GSHF 光降解反應：(1)亞甲基藍濃度變化(2)反應速率常數 (k).....	67
圖 3-19 催化劑 GSHF 穿透度測量 (測量範圍 200-700 nm).....	69
圖 3-20 不同光線穿透度的 GSHF 光降解反應測量：亞甲基藍濃度變化.....	70
圖 3-21 掃描式電子顯微鏡圖(Au-GSHF).....	71
圖 3-22 表面能量分散能譜分析(EDS mapping)：Au-3L-GSHF.....	72
圖 3-23 染料分子 R6G 表面增強拉曼光譜.....	75
圖 3-24 含金粒子基板 Au- GSHF 對 R6G 染料表面增強因子計算.....	75
圖 4-1 催化劑 GSHF 光催化反應機制-進行光降解和金粒子生成.....	78
圖 4-2 不同石墨烯厚度的 GSHF 電荷轉移機制和石墨烯能階分布.....	80
圖 4-3 利用光催化反應合成奈米金粒子於 GSHF 表面(Au-GSHF)來測量 R6G 分子的表面增強拉曼光譜.....	81

表目錄

表 3-1 GSHF 表面片電阻測量.....	60
表 3-2 GSFH 對水的表面接觸角測量.....	62
表 3-3 O-GSFH 表面電阻測量.....	64
表 3-4 O-GSFH 對水的表面接觸角測量.....	65

第一章、緒論

石墨烯(graphene)是一個特殊的新穎材料，和其它由碳原子構成的碳材料，如奈米碳管(carbon nanotube)、富勒烯(C₆₀)等材料最大不同為其特殊的組成結構。石墨烯以二維平面蜂巢狀形式組成，是目前唯一被發現能夠穩定存在二維空間(two-dimension)的原子晶體。由於石墨烯的特殊組成結構使其材料特性，如導電度、機械強度、延展性、熱傳導性數值非常高，能夠取代以往大部分材料。由於石墨烯具有優異的導電度(單層石墨烯電子傳遞速率為 $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，其被廣泛的應用在混成催化劑(hybrid composites)中，能夠有效地增強催化劑的催化活性。目前的石墨烯混成催化研究中，指出所加入石墨烯的百分比影響了催化劑的速率，但並沒有一個系統性的研究關於石墨烯電子傳遞與催化劑活性間的關係。

在我們的研究中，利用化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)合成的高品質單層石墨烯，並且以層數堆疊的方式製作石墨烯-金屬氧化物薄膜的混成催化劑，再透過兩種和電子傳遞機制有直接相關的反應，光催化反應(photocatalysis)、表面增強拉曼光譜(surface enhancement Raman spectra, SERS)，測量石墨烯的厚度變化對於其在催化反應中電子性質的影響，並以石墨烯混成催化劑透過光合成的方式成長金奈米粒子於石墨烯表面。透過掃描式電子顯微鏡鑑定表面生成金粒子的密度，以此結果來研究不同石墨烯厚度造成催化劑表面活性點的不同；再以表面增強拉曼光譜中的增強因子(enhancement factor, EF)數值比較石墨烯厚度造成的表面電子密度的強弱，找到具有最佳石墨烯電子傳導性質的反應條件和機制。

1.1 研究動機

在眾多的石墨烯混成催化劑(graphene hybrid composites)研究中，並沒有太多以石墨烯的厚度作為實驗變因的相關性質研究，大部分關於石墨烯混成催化的研究中，通常以化學還原法合成的片狀石墨烯(reduce graphene oxide, RGO)為主要研究對象，並且許多的研究都指出石墨烯的電子效應會因其厚度變化而改變。但是以 RGO 混成催化劑沒有辦法準確的控制石墨烯的厚度，因此我們實驗中以 CVD 方法合成的單層高品質石墨烯(single layer graphene)，堆疊成石墨烯混成催化劑。為了直接研究石墨烯催化劑中的反應機制，我們選擇兩個和電荷轉移行為有直接相關的化學反應，光降解反應和表面增強拉曼光譜，以改變催化劑表面石墨烯厚度作為實驗變因，於光降解反應裡探討降解速率和石墨烯厚度的關係。最後希望藉由我們所設計的方法證實石墨烯厚度對於光催化反應裡電子傳遞速率的影響，找到石墨烯在催化反應裡的電子反應機制。此研究有助於往後石墨烯混成催化劑的設計，能夠使石墨烯光催化劑活性能夠有效的提升。

1.2 研究背景

1.2.1 石墨烯性質介紹

石墨烯(graphene)名稱的由來是因其材料的組成結構為單層碳原子所形成的蜂巢狀二維平面(two-dimension)晶體¹，石墨烯的發現打破了以往認為碳原子無法以 sp^2 軌道鍵結形成平面結構的認定，為目前少數能穩定存在於非絕對零度中的二維平面晶體，圖 1-1。石墨烯吸引人的地方為他的各項性質，如機械強度(mechanical stiffness)、延展性(elasticity)、導電性(conductivity)等性質均高於其他同性質材料，其中單層石墨烯的電子傳輸性質在室溫下為 $250,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (平均測量值 $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)²。在石墨烯的應用上，其製作方法會根據所需要的材料特性而有所不同，根據製得的石墨烯品質和應用方法上大致能分成三種類型：(1)片狀石墨烯或氧化石墨烯，通常應用於混成材料上，如導電塗料；(2)以機械力剝離出的單層石墨烯，應用於性質研究上；(3)薄層狀石墨烯，應用於高效率的導電材料²⁻⁵。

根據石墨烯的應用還大致上分成以下幾種方法：(1)化學氣相沉積法(CVD)，製作價格低，由催化劑金屬表面分離出的單層石墨烯品質高，且可控制石墨烯的厚度^{6,7}，缺點為需要銅金屬作為催化劑，反應溫度通常為 1000°C 以上；(2)化學剝離法，利用氧化還原的方式由石墨(graphite)上剝離出大量片狀石墨烯，此方法可大量製造石墨烯，但缺點是製作耗時且步驟較複雜，石墨烯厚薄度不均且品質不穩定⁸；(3)機械剝離法，以機械力直接由石墨上剝離出片狀高品質石墨烯但價格昂貴，圖 1-2，石墨烯製程(價格與品質)在目前最應用最廣泛的化學剝離法製程中，所得到的石墨烯難以控制其品質與厚度，不易準確的控制石墨烯厚度變化，對於研究石墨烯的電子性質變化有一定的難度。以石墨烯混成催化劑應用中，大多是以重量百分比或是溶液中來定義石墨烯所佔的比例^{9,10}，但是許多研究結果皆顯示石墨烯的平均厚度對於混成催化劑有很大的影響¹¹，所以系統性的研究石墨烯厚度能夠對改善混成催化劑有很大的幫助。

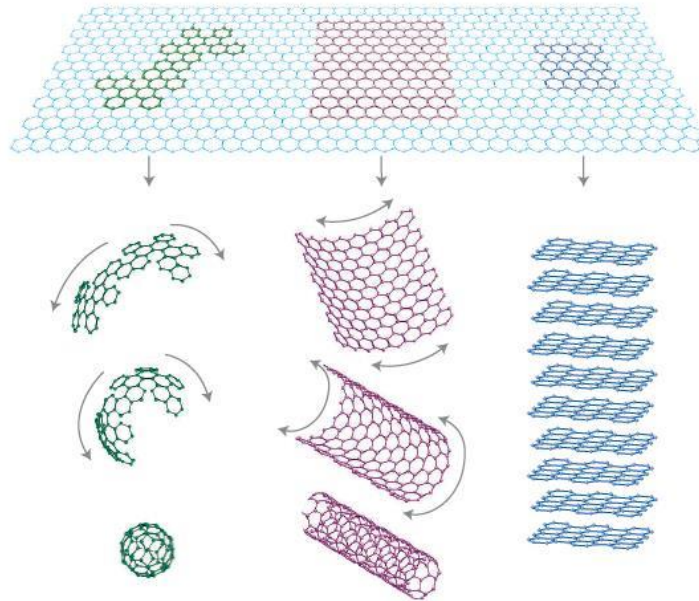


圖 1-1 由石墨所組成不同維度的材料：石墨烯為二維平面結構。包覆後形成零維度的富勒烯(C_{60})，捲曲能夠形成一維度的奈米碳管(carbon nanotube)或是相互堆疊成三維度的石墨¹²

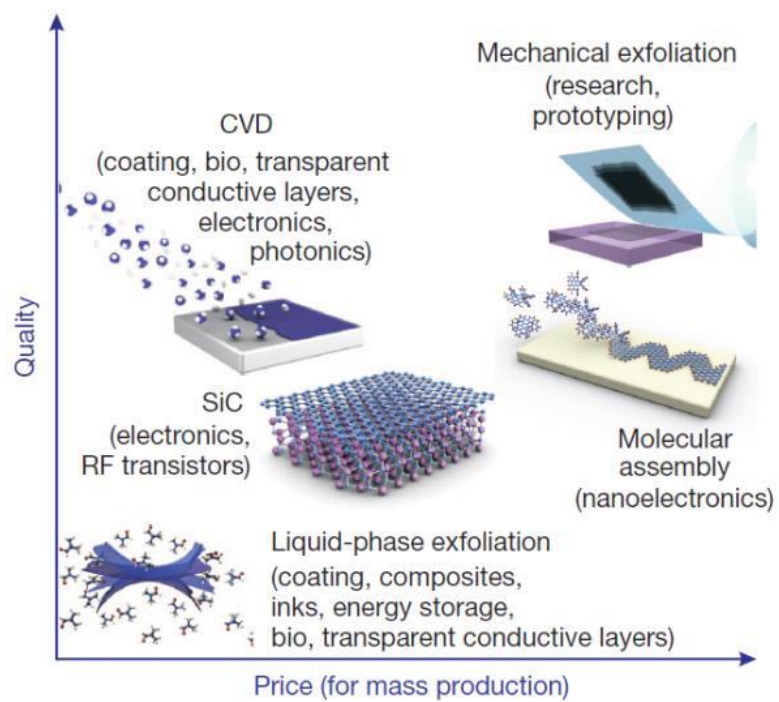


圖 1-2 石墨烯合成方法與其品質與價格關係圖²

石墨烯的光學性質

石墨烯在接近單層結構時，對於光線的穿透度非常好，幾乎接近於 100% 透光；單層石墨烯對於光線的穿透率為 97.7%¹³。而石墨烯的光線穿透度會隨著厚度上升而下降，如圖，。高透光的透性加上石墨烯具有的良好導電性質，目前已被廣泛地研究在太陽能電池的製造和電子觸控面板的開發上。圖 1-3 石墨烯對於可見光的穿透度會隨著厚度上升而下降。

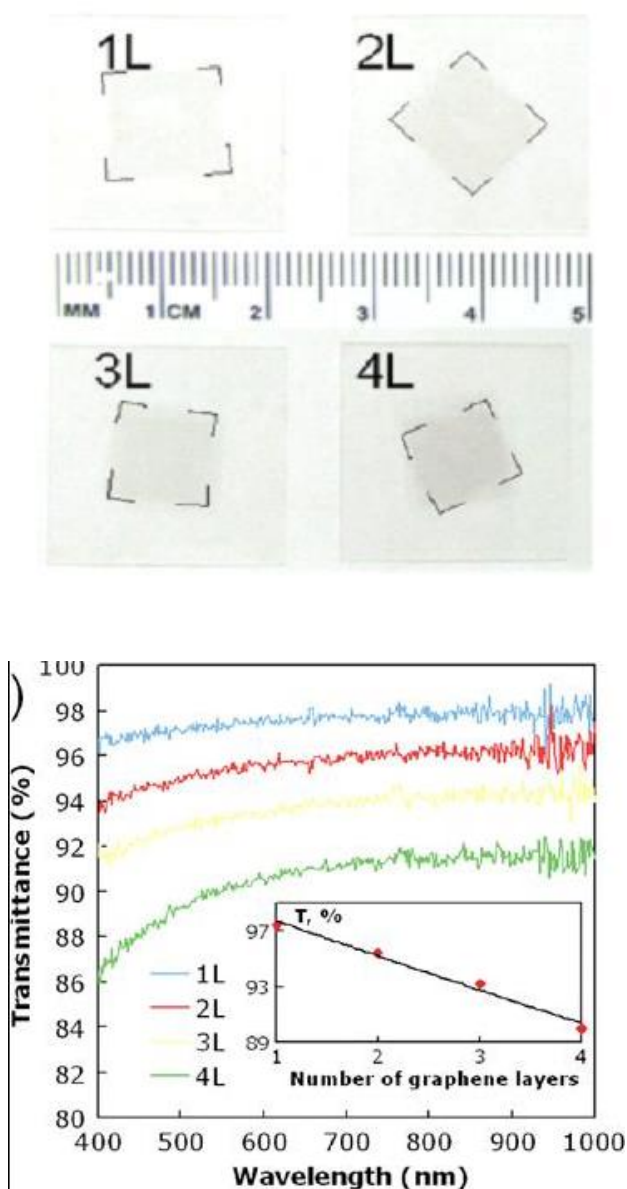


圖 1-3 石墨烯對於可見光的穿透度會隨著厚度上升而下降¹³

石墨烯的拉曼光譜

我們根據石墨烯在拉曼光譜中的 D、G 與 2D 訊號之間的相對強度(intensity)來判斷石墨烯的薄膜近似厚度和表面缺陷。D 訊號強度($1350-1360\text{ cm}^{-1}$)代表石墨烯表面蜂巢狀結構的缺陷，形成新的官能基或是表面結構被破壞都會使 D 訊號強度明顯升高。G 訊號強度($1580-1590\text{ cm}^{-1}$)是碳原子間震動訊號，由碳原子所組成的碳材料在拉曼光譜中都有明顯的 G 訊號。2D 訊號($2680-2700\text{ cm}^{-1}$)則代表石墨烯的特徵訊號，石墨烯表面蜂巢狀結構愈完整 2D 訊號會愈強¹⁴⁻¹⁶。以化學剝離法所合成的石墨烯，因其表面上帶有許多官能基和缺陷，並且石墨烯厚度不均，拉曼光譜中 G 和 D 訊號強度非常強，但 2D 訊號強度相對很弱，如圖 1-4 氧化石墨烯的拉曼光譜。以化學氣相沉積法合成的石墨烯品質較高，且厚度最接近單層，在拉曼光譜中 2D 訊號強度非常強，由於表面蜂巢狀結構完整且不帶有其他官能基，D 訊號強度非常弱。石墨烯厚度改變時會影響拉曼訊號中 2D/G ($2685/1590\text{ cm}^{-1}$)的訊號強度比例，2D/G 比值為 1.5-2 時最接近單層石墨烯，2D/G 比例小於 1 時則表示石墨烯為多層堆疊(few-layer)^{7,14-16}。圖 1-5 為不同石墨烯厚度的拉曼光譜圖¹⁴⁻¹⁶。

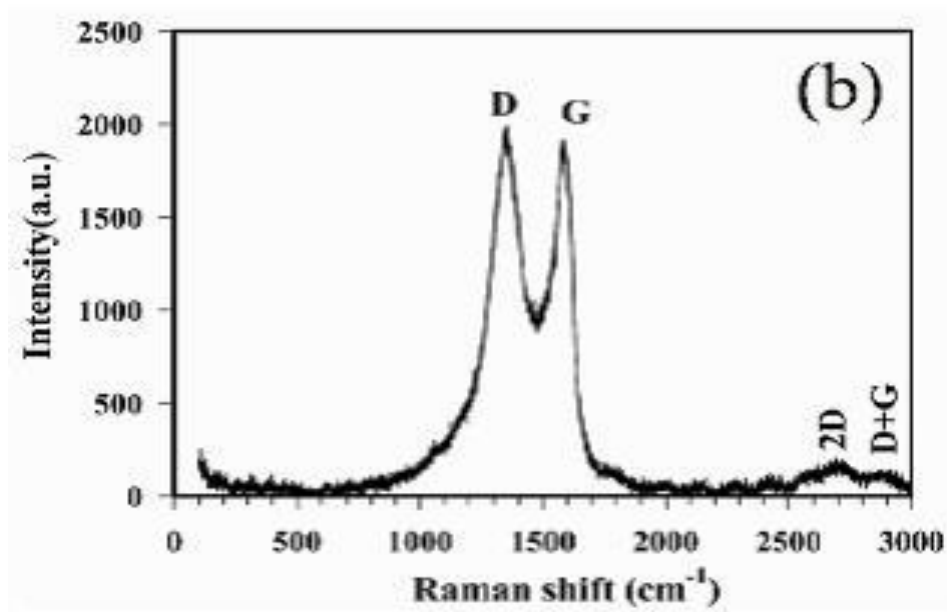


圖 1-4 氧化石墨烯拉曼光譜¹⁷

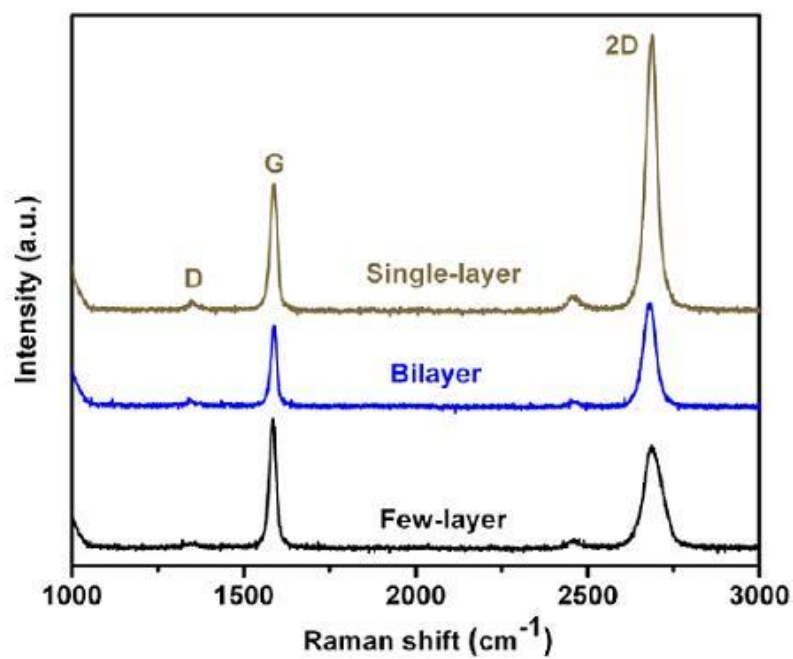


圖 1-5 石墨烯拉曼光譜(單層/多層)⁷

石墨烯表面能

表面潤濕性(wettability)，為液體附著於材料表面時和材料接觸面所形成分子作用大小，當潤濕性大時，液體會在附著表面有擴散現象；液體潤濕性小時，會和附著表面互相排斥，液面會有收縮的現象。而表面接觸角(contact angle)能夠藉由計算液滴附著表面的角度大小而比較液體的潤濕性，液體的接觸角度愈大表示潤濕性愈差。對於液體來說，表面潤濕性的大小對於材料的表面能(surface energy)有很大的影響，表面能為夠反應材料表面和溶液分子間的作用力，兩者間的分子作用力愈小則表示表面能愈小，測量到的接觸角數值愈高；而溶液與材料表面作用力上升(如水的分子間氫鍵作用)會使表面能上升，測量到的接觸角數值下降¹⁸。

一般認為多層石墨烯表面為疏水性(hydrophobic)的界面，會近似於高定向熱解石墨(Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG)，水溶液和其表面接觸角約為 92°，對於水溶液的表面能小，經過氧氣電漿作用後的石墨烯能夠增加其表面親水性，對水溶液表面能上升，如圖 1-6。但研究指出單層石墨烯表面親水性較多層石墨烯或 HOPG 來的高。而石墨烯厚度上升時會影響其表面能大小，劉教授的研究團隊認為石墨烯厚度在 2-3 層時表面接觸角會相似於 HOPG 石墨，圖 1-7¹⁹。而石墨烯接觸角的大小則影響了石墨烯應用於表面塗布(surface coating)、能源儲存(energy storage)等應用的效率。

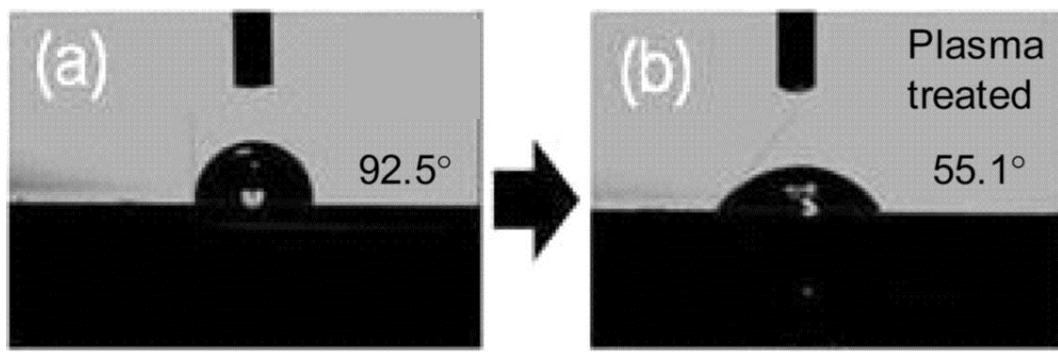


圖 1-6 石墨烯接觸角測量：(a)水分子在石墨烯表面接觸角 (b)經過氧氣電漿作用後石墨烯表面水分子接觸角¹⁸

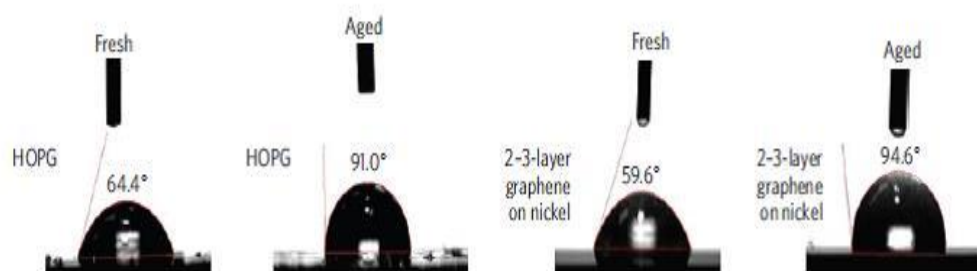


圖 1-7 石墨烯厚度上升對於水溶液的接觸角會近似於 HOPG 石墨¹⁹

1.2.2 石墨烯合成-化學氣相沉積法與化學剝離法

化學氣相沉積法

化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)法為石墨烯合成方法中的 bottom up approaches 類型，能夠製作出高品質且厚度最接近單層的石墨烯⁶。在化學氣相沉積法中碳的來源通常是碳氫化合物，利用 1000 度以上的高溫使得碳氫化合物裂解，在反應系統裡的碳原子則會沉積於催化劑表面形成石墨烯^{7,20}，如圖 1-8。氫氣和甲烷(或乙烷)的比例對於石墨烯的生常有很大的影響，如氫氣的比例影響了甲烷或乙烷分子裂解時所產生碳原子的沉積，在適當的比例下能夠有效地使碳原子沉積於催化劑表面。因為碳原子對於銅片溶解度較低，在銅片催化劑表面的生成機制為表面吸附(surface absorption)而非表面沉澱(surface precipitation)。透過表面吸附生成的方式能夠得到接近 95%的單層石墨烯沉積於銅催化劑表面，透過電子顯微鏡的觀察石墨烯表面的皺褶(wrinkles)的產生是因為其生成機制是由碳原子的邊緣(edge)互相結合來形成完整的石墨烯結構。由改變反應溫度(T)和甲烷流速(J_{Me} , sccm)與分壓(P_{Me} , mTorr)，實驗條件分別是 985 /35 460、1035 /35/460、1035/46/460、1050/7/160 (T/ J_{Me} / P_{Me})的銅片表面鑑定，反應溫度為 900 度時銅催化劑表面形成分散的石墨烯片狀結構，隨著反應溫度提高至 1035 度表面則有完整石墨烯結構，降低甲烷流速及壓力後的產物並可以看出石墨烯的皺褶和銅片的交界處，證實石墨烯結構的完整性和反應溫度及甲烷含量也很大的關係²¹，如圖 1-9。

在氣相沉積法裡催化劑的選擇是非常重要的，Ruoff 教授的研究團隊利用 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 同位素標定在不同金屬催化劑中的石墨烯形成機制²²。碳原子的 segregated 和 precipitation 常發生在以鎳金屬為催化劑的反應中，以此反應機制生成的石墨烯中會使依序加入的 ^{12}C 和 ^{13}C 的元素分布為混相(randomly mixed)，如圖 1-10-a，表示以 segregated 和 precipitation 機制來形成石墨烯不易得到完整單層石墨烯結構，而會因碳原子的沉積而對厚度造成影響。而另一種生長機制，碳

原子的表面吸附(surface adsorption)常發生在以銅金屬為催化劑的化學氣相反應中。以此生長機制得到的石墨烯其 ^{12}C 和 ^{13}C 的元素分布會依照加入順序而生長，為固定排列且不會有混相產生，如圖 1-10-b。而圖 1-10-c 則是以 segregated 和 precipitation 生成機制製作石墨烯，由碳同位素實驗結果證實得到單層石墨烯金屬催化劑的選擇和其反應機制是非常重要的。

由上述生成機制可以知道，碳原子和金屬催化劑的溶解溫度決定了石墨烯的厚度。根據碳原子高溫裂解下在不同催化劑表面的反應機制，催化劑影響了最後沉積於表面石墨烯的厚度。在氣相沉積法中最常使用的是以銅金屬製成的銅箔做為反應的催化劑，因為使用銅為催化劑而使得碳原子在高溫沉積時是以表面吸附的方式溶解在銅箔表面，透過溫度和氣體濃度的調整較容易得到接近單層石墨烯的產物；如果使用其他非銅催化劑，如鎳金屬，碳在高溫下會溶解在鎳金屬中形成碳鎳合金，會造成所製得的石墨烯厚度分布不均勻，較不易得到單層石墨烯結構²²。

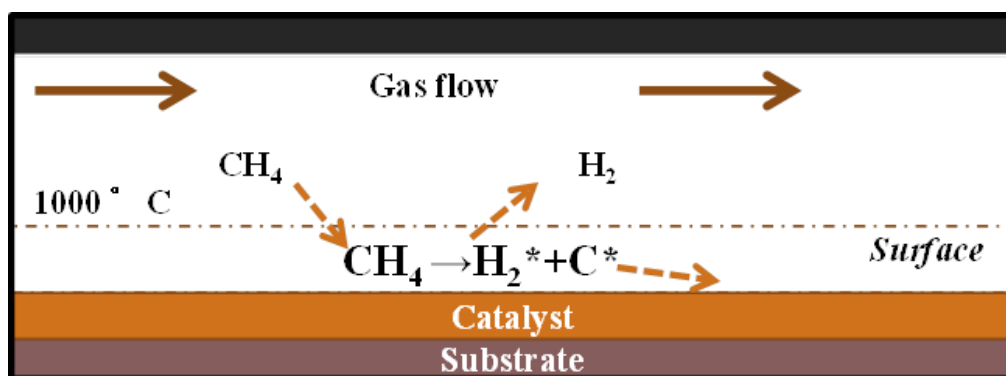


圖 1-8 化學氣相沉積法製作石墨烯簡圖²³

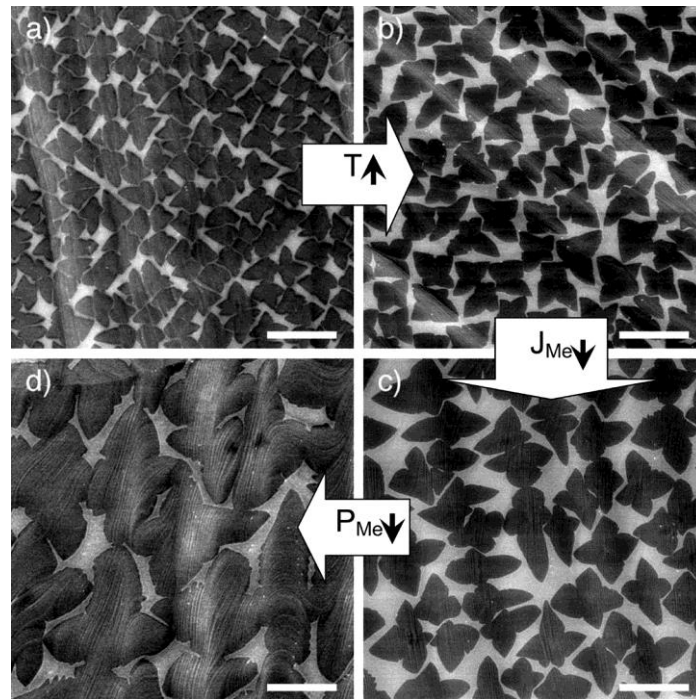


圖 1-9 CVD 方法製作石墨烯表面結構和反應溫度的關係(J_{Me} : methane flow rate, P_{Me} : methane partial pressure)²¹

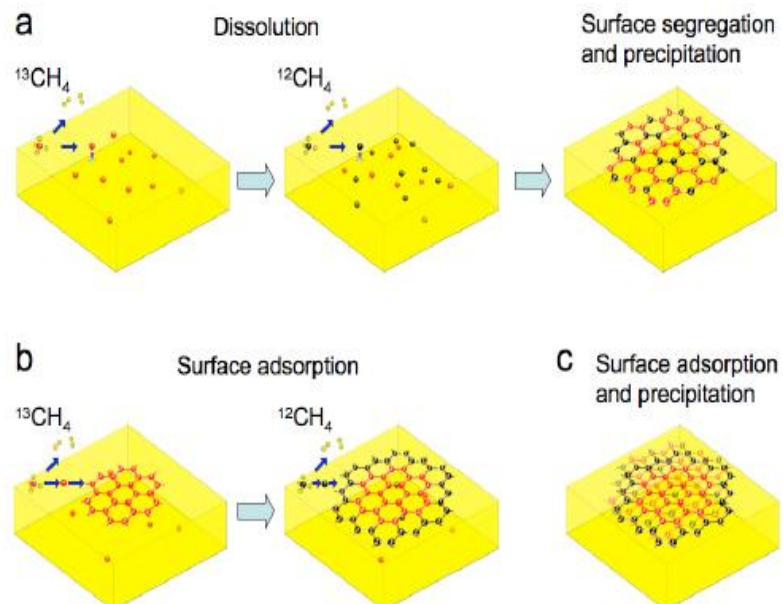


圖 1-10 碳原子高溫裂解下在不同催化劑表面的反應機制²² : (a) 鎳金屬催化 (b) 銅金屬催化

化學剝離法

以氧化還原方法製作石墨烯的方法中，Hummers 法為最常使用的製作方法⁸。其原理是先以濃硫酸、過錳酸鉀、硝酸鈉等強氧化劑使得石墨塊材的邊緣(edge)或是基面(basal plane)形成帶有氧或是氫的官能基，稱為氧化石墨(graphene oxide)，再不斷的以離心、清洗等方式由氧化石墨塊材上剝離出層狀的氧化石墨烯。所分離出的二維結構氧化石墨烯再以高溫或是加入強還原劑使得表面氧或氫官能基被移除，最後得到層狀的石墨烯懸浮溶液會因還原時的酸鹼值不同而造成石墨烯碎片大小的不同。此方法優點是可以將石墨烯分散在不同的溶劑內，且可以大量的生產，但由於還原反應無法完全進行，沒辦法將表面氧或氫氣去除乾淨，且製作過程較複雜，還原反應時所產生的表面缺陷也容易使得導電性下降。圖 1-11 為 Hummers method 製作氧化石墨烯示意圖。

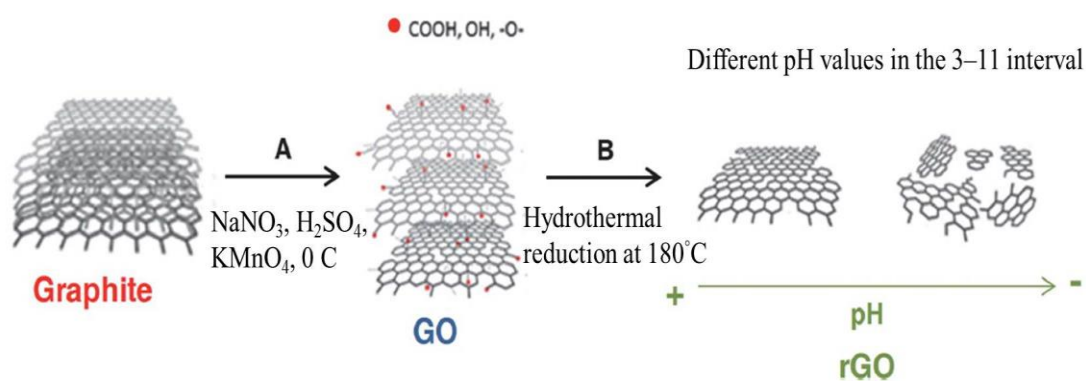


圖 1-11 以 Hummers 法由石墨塊材上剝離出片狀石墨烯薄層²⁴

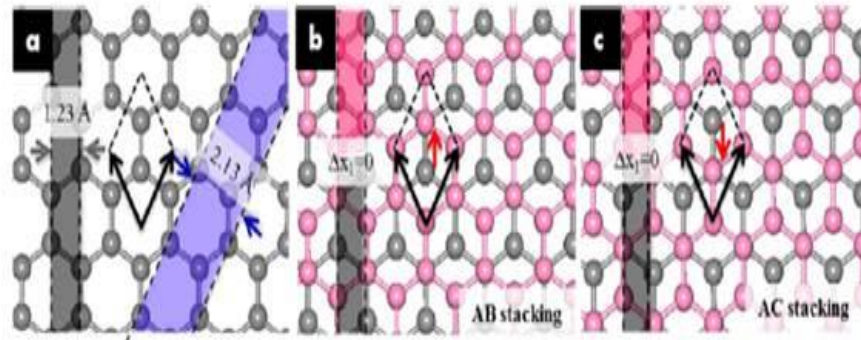
1.2.3 石墨烯厚度變化對性質的影響

二維結構的石墨烯(single layer graphene)可被視為由石墨層層剝離出的單層結構，因此具有良好的平面導電性、高穿透度，且單層石墨烯的表面親水性被認為是高於石墨的。界面(boundaries)對於材料的特性影響非常大，包含了向界面(phase boundaries)、粒子界面(grain boundaries)、區域界面(domain boundaries)²⁵。已知單層石墨烯的有許多良好物理性質，為了研究石墨烯厚度變化造成材料性質的改變科學家會根據石墨烯晶格堆疊不同而分為 AB stacking、AC stacking、ABC stacking 三種方式²⁶，如圖 1-12。

本實驗想探討的是石墨烯厚度對於催化性質的影響，我們選擇以 Random-stacking 方式堆疊出不同厚度的石墨烯，希望以隨機的石墨烯的堆疊來模擬化學剝離法中石墨烯的狀態，但又能較準確的控制其厚度變化。文獻中指出當石墨烯的厚度上升會對其導電度、穿透度、表面能和拉曼光譜訊號等性質有影響。如石墨烯表層的表面片電阻(sheet resistant)會隨著厚度上升而下降，而對於光線的穿透度則是會隨著厚度上升下降(如圖 1-13)。

單層石墨烯能階(energy level)約在 4.6-4.9 eV²⁷，Yamaguchi 教授團隊經過低能量電子繞射圖譜(low-energy electron microscopy, LEEM)分別測量由單層至七層石墨烯，經過計算顯示石墨烯的能階在不同厚度時會量化(quantization)，由一層至七層會量化出更多能階，圖 1-14。

(1)



(2)

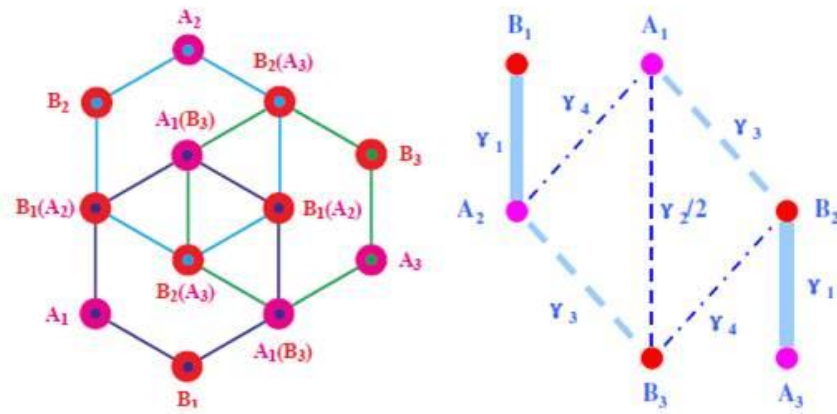


圖 1-12 石墨烯晶格排列及堆疊方式：(1)：(a)單層石墨烯表面晶格 (b)雙層石墨烯 AB stacking (c)雙層石墨烯 AC stacking²⁵ (2)：三層石墨烯堆疊，ABC stacking 和其單位晶格排列²⁶

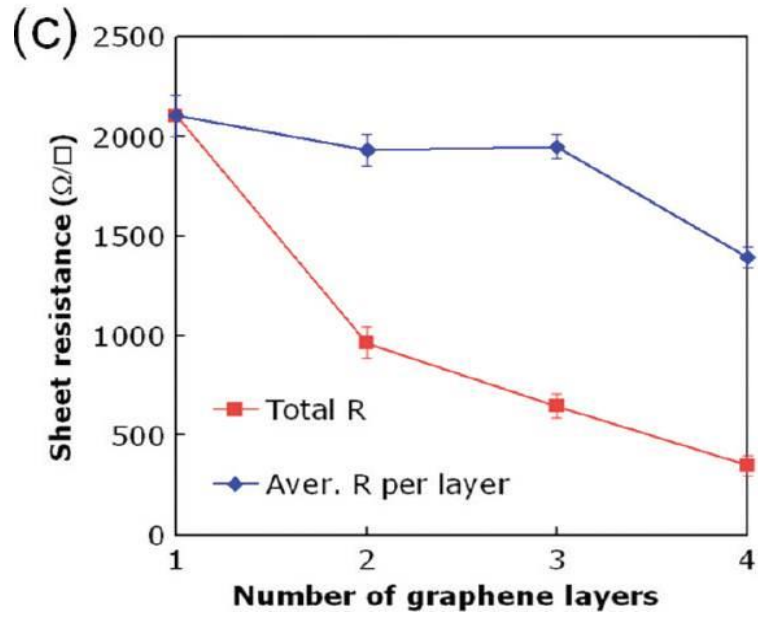


圖 1-13 石墨烯表面片電阻(sheet resistant)和層數間的關係¹³

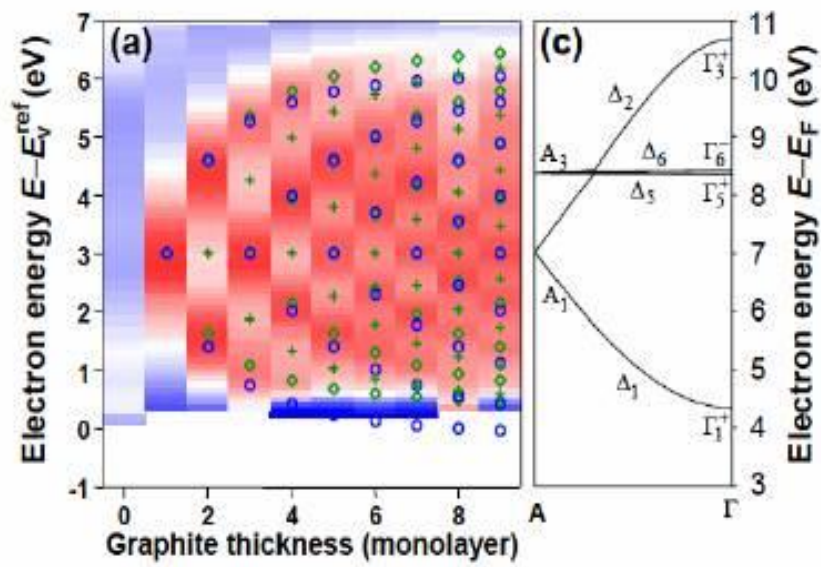


圖 1-14 石墨烯厚度變化和能階量化關係²⁷

1.2.4 石墨烯混成催化劑介紹

石墨烯展現出的二維平面特殊結構使其材料特性和石墨塊材有非常大的差距，如良好的導電度，電子可於石墨烯表面快速的傳遞，且由於平面二維結構，有著極高的表面積。重要的是石墨烯可被以較低的價格大量製造。關於石墨烯應用於混成催化劑有非常多的研究，通常以水熱法(hydrothermal method)為主要合成方式，以石墨烯溶液與催化劑前驅物(如 TiO_2)共同生成混成催化劑^{10,28-30}，如圖 1-15。

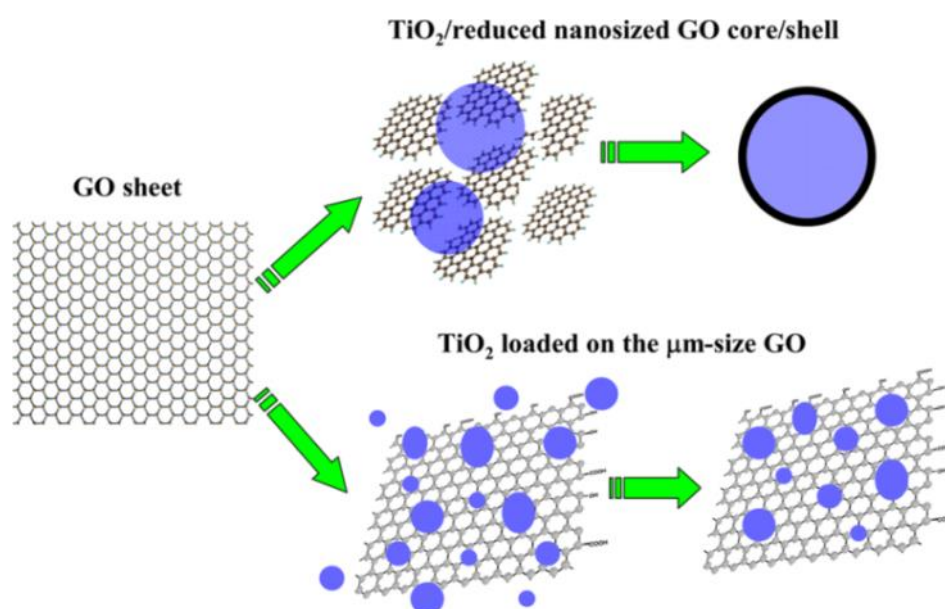


圖 1-15 利用表面生長(TiO_2 loaded)和溶劑混合(GO core/shell)來製作石墨烯混成催化劑²⁸

表面生長(in situ growth)石墨烯混成催化劑

電子傳遞速率對於石墨烯混成催化劑的反應速率佔了重要的影響，表面原位生長(in situ growth)的方式能在反應過程內，如光催化反應、電解反應中合成所需要的催化劑粒子於石墨烯表面，製作成石墨烯混成催化劑。能利用石墨烯電子傳遞速率非常快的特性幫助催化劑分子形成多個活性點，使金屬氧化物(如 TiO_2)產生的光電子能夠有效的傳遞，且能夠有效地減少電子電洞再結合的發生^{31,32}。另外以片狀石墨烯與經過表面修飾的催化劑粒子(如 TiO_2)製作催化劑，石墨烯會以核心包覆或是表面覆蓋的形式將催化劑粒子包覆，此方法優點為能夠得到更大的石墨烯表面積³³，能有效地增加催化劑反應活性。

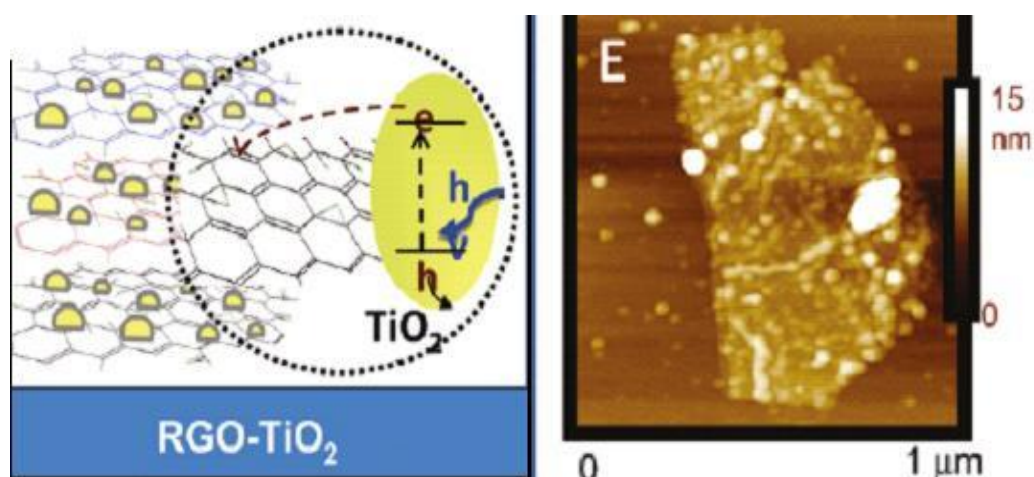


圖 1-16 二氧化鈦(TiO_2)粒子分布於石墨烯表面之混成催化劑³¹

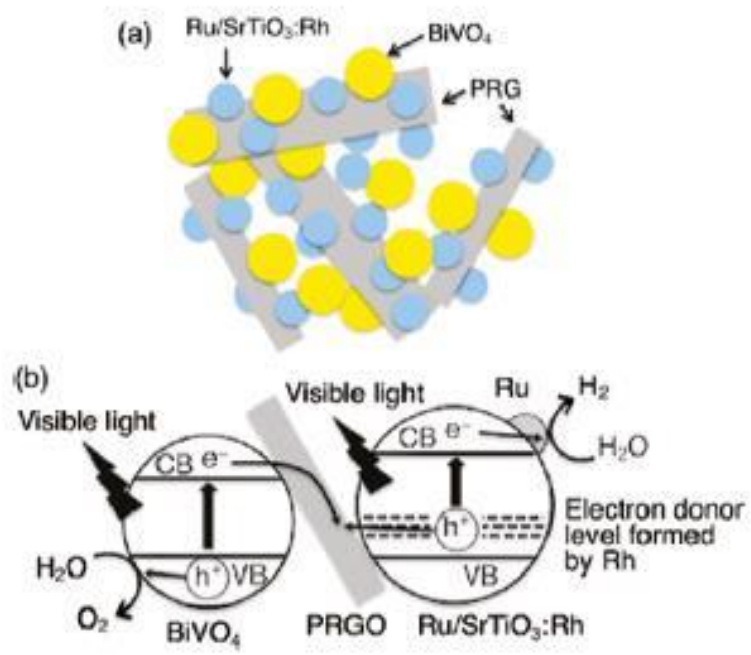


圖 1-17 利用水熱法合成金屬氧化物 BiVO₄和 Ru/SrTiO₃:Rh 於石墨烯表面³³

石墨烯厚度對催化劑的影響

很多研究都指出，石墨烯所佔的比例在混成催化劑中提高到一定程度時會使催化劑活性下降，即代表石墨烯的厚度會影響催化劑活性，如圖 1-18。實驗結果顯示過多的石墨烯混合會改變催化反應中的電子傳遞速率。一般認為石墨烯的厚度對於其電子性質和電子傳遞速率有著一定的影響，且以化學法製作的片狀石墨烯無法控制其在催化劑中的厚度變化，所以設計一個直接研究石墨烯厚度變化造成的影響是重要的。我們以化學氣相沉積法合成的石墨烯最近接單層平面，利用隨機堆疊的方式(random stacking)能夠模擬片狀石墨烯互相堆疊的情形，藉由此方法能夠研究當石墨烯厚度變化時對於催化反應中電子傳遞的影響，此研究結果能夠改善石墨烯混成催化劑的催化效能^{9,10}。

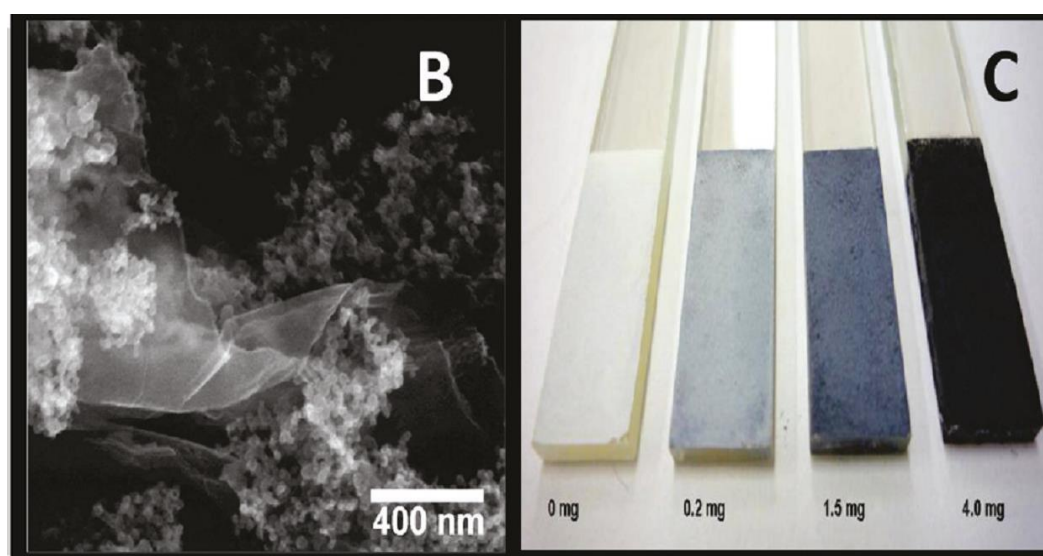


圖 1-18 石墨烯在混成催化劑中所佔的比例對催化活性的影響：(B) RGO-TiO₂ SEM 圖 (C) RGO-TiO₂ 催化活性以 1.5 mg 石墨烯混合最高⁹

1.2.5 光催化反應機制

半導體金屬氧化物因其價帶(valence band)和傳導帶(conduction band)之間具有一定的能帶差異(band gap)，無外加能量施加時為一絕緣物體；當給予一定波長的能量時，金屬氧化物價帶上的電子(electron)能夠躍遷至傳導帶，並且同時在價帶上形成電洞(hole)，所生成的電子/電洞對(e^-/h^+)能夠快速地驅動氧化還原反應發生，此行為稱為光化學催化反應^{34,35}。

二氧化鈦和氧化鋅皆為光敏催化劑，能帶分布分別為 3.2 eV(二氧化鈦)、3.3 eV(氧化鋅)。只要吸收足夠的光電子，光敏催化劑能夠同時驅動水分子的氧化還原反應並用於光化學反應中，如光降解反應(photodegradation)^{36,37}。對於光反應機制，影響催化劑效率的重要因素為電子-電洞的再結合(recombination)作用，電子電洞的再結合會使得催化劑氧化還原能力減弱，催化劑反應活性大幅的下降，圖 1-19 為金屬氧化物的光催化反應機制。

電子電洞在結合反應(electron-hole recombination)

金屬氧化物的光催化反應中，對其催化速率影響最大的為電子電洞的再結合(recombination)反應。金屬氧化物受到光源激發形成電子及電洞時有很大的機率在金屬氧化物的表面或內部發生再結合反應，使得電子和電洞無法到達反應表面，使得表面反性活性點(active sites)數量下降而降低光反應效率。

石墨烯的加入對於混成催化劑光反應的影響

為了改善金屬氧化物催化劑進行光反應時電子電洞再結合的缺點，加入表面導電性非常好的石墨烯和金屬氧化物混成，透過石墨烯的高電子傳遞速率和電子的能階選擇可以提供另一條更快速的電子傳遞路徑，大幅度的提升催化劑的活性^{4,38-40}，也能夠利用此反應在石墨烯表面進行氧化還原反應，如圖 1-20 以石墨烯-TiO₂ 混成催化劑於表面形成奈米銀粒子。前面提到的，加入石墨烯的厚度影響了催化活性，所以研究在何種條件下使金屬氧化物產生的光電子能以更快且數量

更多的傳遞到催化劑表面，減少電子電洞結合的發生機率是目前石墨烯混成催化劑裡最想解決的問題。

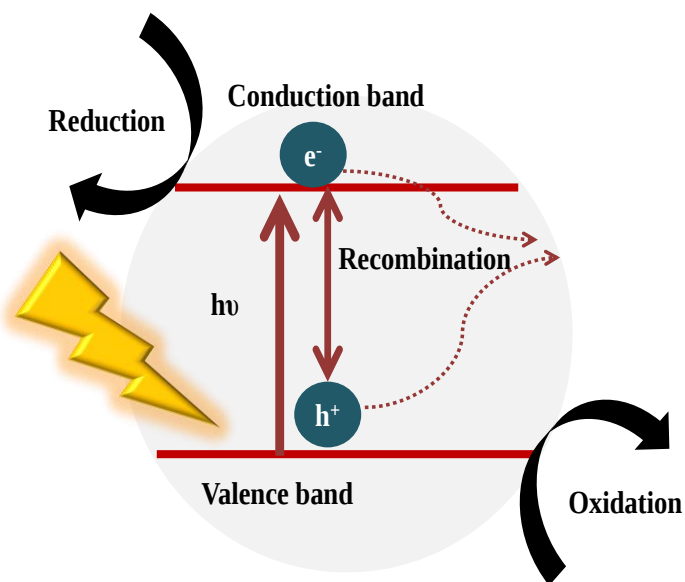


圖 1-19 光催化反應機制^{30,41}

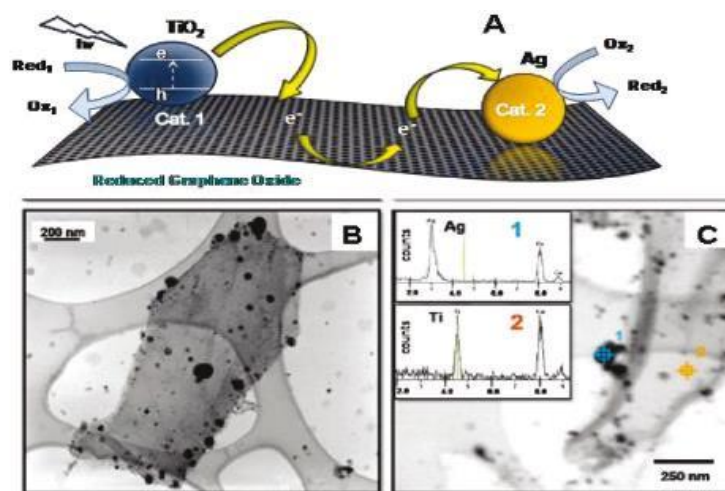


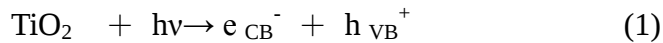
圖 1-20 利用石墨烯-TiO₂ 混成催化劑於表面形成奈米銀粒子：(A)表面反應機制 (B)穿透式電子顯微鏡(TEM)鑑定 (C)表面元素分析⁹

光降解反應：

光降解反應(photodegradation)，由金屬氧化物的光催化反應所產生的電子電洞對於水溶液中產生強還原劑氫氧根自由基(OH·)和氧化劑氧氣離子(O₂⁻)來作用，下列各方程式為二氧化鈦在水溶液中對於有機物(organic compound)的光降解反應機制，有機物染料會受到電子和電洞的作用而分解。圖 1-21 為有機物分子亞甲基藍(methylene blue)在水中進行光降解反應過程。

二氧化鈦於水溶液中的光降解⁴²：

二氧化鈦吸收超過 3.2 eV 光電子釋放出電子和電洞



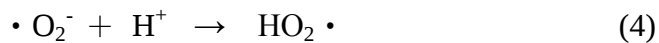
水溶液中氧氣還原成自由基陰離子



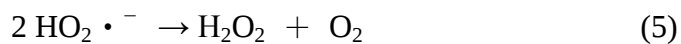
由二氧化鈦釋放出的電洞和水分子形成氫氧根自由基



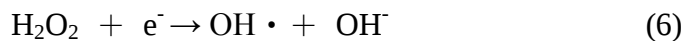
氧氣自由基和水中質子中和



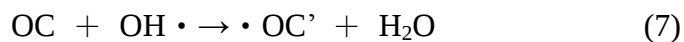
形成過氧化氫和氧氣



過氧化氫由反應中電子再次還原成氫氧根自由基



有機物(OC)受到強還原劑(OH·)分解並形成帶有自由基的有機物(·OC')



有機物(OC⁻)同時也會和電洞進行反應形成 CO₂



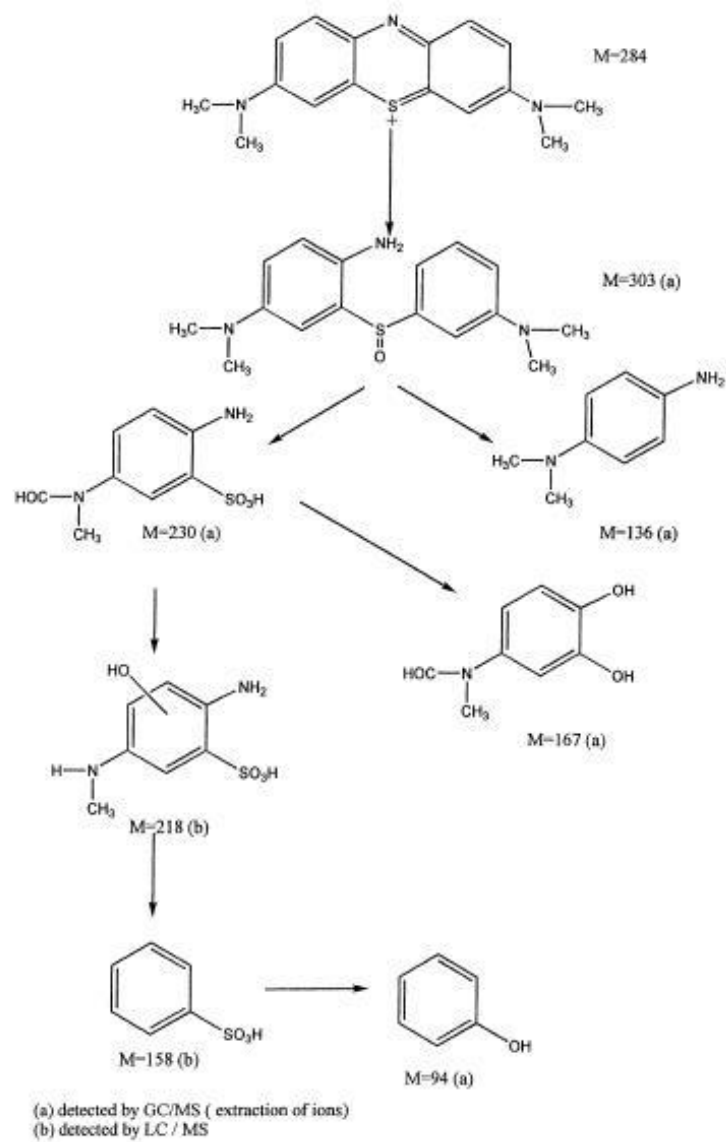


圖 1-21 亞甲基藍(methylene blue)於水溶液中光催化反應分解過程⁴²

1.2.6 表面增強拉曼光譜

表面增強拉曼光譜(surface enhancement raman spectrum, SERS)，能夠使吸附在測量基材表面的分子拉曼訊號大幅度的提高(約 $10^8 \sim 10^{10}$)。測量的方法是將分子吸附於粗糙的金屬平面或是金屬奈米顆粒表面，透過金屬的表面電漿共振(surface plasma resonance)能夠有效的使拉曼光譜訊號強度和解析度提高^{43,44}，常被用於生物分子(如 DNA)或是有機螢光染料的偵測上。

熱點(Hot spots)為表面電漿子在金屬粒子間形成的集體震盪(collective oscillation)，熱點的形成對於表面吸附分子訊號有很大的影響，一般認為金屬粒子之間的密度和表面電漿共振效應的強度成正比，表示形成的熱點數量愈多，對於提高拉曼光譜的訊號強度和解析度都有很大的幫助^{45,46}。

在SERS光譜訊號中分成兩種增強模式，electromagnetic enhancement (EM)和Chemical enhancement (CM)。前者為金屬表面受到光源激發後產生的表面電漿共振對SERS光譜訊號的影響，為SERS光譜訊號主要來源。後者化學增強效應(CM)為基材和待測分子間的電荷轉移(charge transfer)對SERS訊號的影響，其影響效果約為 10^1 - 10^2 。近來許多研究顯示石墨烯對於SERS光譜中的CM效果有不錯的增強效果，所以近來也發展許多金屬奈米粒子與石墨烯混成的SERS基材，如圖1-22。

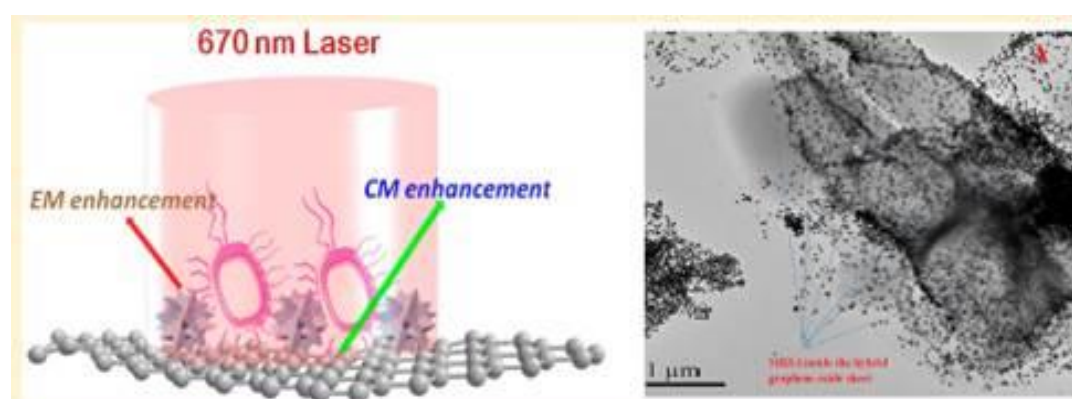


圖 1-22 石墨烯與金奈米粒子混成後的生化分子 SERS 訊號測量⁴⁶

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Titanium (IV) Oxysulfate, Sulfuric acid, TiOSO_4 , 硫酸氧鈦, Sigma-Aldrich
- (2) Poly(methyl 2-methylpropenoate), $(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$, 聚甲基丙烯酸甲酯, Sigma-Aldrich
- (3) Methylene Blue, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, 亞甲基藍, Acros Organics
- (4) Gold (III) chloride trihydrate, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 次氯金酸水合物, Acros Organics
- (5) Zinc acetate dehydrate, $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, 醋酸鋅水合物, Alfa Aesar
- (6) Copper foils, 25 μm , 98.99%, 銅箔, Alfa Aesar
- (7) Hydrogen peroxide, H_2O_2 , 過氧化氫, Fisher Chemical
- (8) Toluene, C_7H_8 , 甲苯溶液, Fisher Chemical
- (9) Rhodamine 6G, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, 羅丹明 6G, Acros Organics
- (10) Polydiacetylenes, PDAs, 10,12- pentacosadiynoic acid, 聚二甲酯聚合物, 中山化學系詹揚翔老師實驗室提供
- (11) Quartz plane, $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, 石英玻璃片, 高雄市南成玻璃行
- (12) Titanium dioxide, type P25, TiO_2 nanoparticles, 二氧化鈦粉末(P25 型)

2.2 單層石墨烯合成

本實驗的單層石墨烯是由化學氣相沉積法所製備而成，我們採用低壓化學氣相沉積法(low-pressure CVD, LPCVD)，在低壓的系統下，可以避免不必要的氣體分子反應且安全性更高，使製成的石墨烯表面完整性更高。

將一片 $1.5 \times 3 \text{ cm}^2$ 的銅箔(25 μm , 98.99% Cu) 放入石英管柱內，使石英管柱內壓力下降至 10^{-3} (torr)，隨後通入每分鐘流速 10 cm^3 的甲烷(10 sccm)和流速每分鐘 35 cm^3 氫氣(35 sccm)之混合氣體，約 15 分鐘，排除掉真空系統內不純的氣體。真空系統反應溫度為 1000°C ，首先從室溫開始通入 35 sccm 氫氣，直到系統達 1000°C 系統平衡後 20 分鐘，通入氣體體積比 10：35 (sccm)的氫氣-甲烷混合氣體 40 分鐘，最後再通入氫氣 60 sccm，以每分鐘下降 12°C 的退火速度回到室溫。

2.2.1 單層石墨烯的轉移

將由石英管柱內取出之含石墨烯之銅片，裁剪成面積 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 。將正面放置於旋轉塗佈機上，滴入 1.5 毫升高分子聚合物 polymethylmethacrylate, PMMA (分子量：99,600，46 mg/ml，氯化苯為溶劑)，以每分鐘 3000 rpm 的轉速旋轉 30 秒後取出。(PMMA 溶液需塗佈滿整個銅片表面積，沾黏到背面會造成石墨烯轉移不完全)。取下鍍上了 PMMA 的含石墨烯銅片後將其放置於高溫爐中，以 180°C 加熱 20 分鐘後，靜置於室溫下 30 分鐘使銅片表面降溫。裁剪銅片四周因塗佈過程中累積過厚的 PMMA 殘留。為了清除銅片背面石墨烯，我們以電漿清潔器產生氧氣電漿來清除銅片背面未被 PMMA 保護的石墨烯。電漿器腔體內氧氣壓力為 2×10^{-1} (torr)，以 25 (W)功率下產生氧氣電漿反應 10 秒，可以有效的清除未被 PMMA 保護的石墨烯，且不影響 PMMA 塗佈層。為了清除銅片，以過硫酸銨水溶液(ammonium persulfate, 分子量 228.18 g/mol, 0.04M)氧化銅片並形成銅離子溶解於水中。至銅片完全溶解後，以丙酮和去離子清洗過的玻璃片撈起薄層狀石墨烯，轉移至去離子水溶液中，利用表面擴散清洗殘留之過硫酸銨溶液，

此步驟需重複兩次以上。再將水溶液中的石墨烯移至所需要的目標基材上，等待薄膜和基材間水溶液完全揮發後，將樣品放置箱型高溫爐內並以 180°C 加熱 30 分鐘，再靜置回室溫。為了要有完全清除石墨烯表面 PMMA，將樣品浸泡至甲苯溶液中 30 分鐘，直到 PMMA 完全溶解後，用潤洗的方式以去離子水和丙酮清洗表面殘留甲苯溶液，完成單層石墨烯轉移¹³。圖 2-1 為石墨烯轉移示意簡圖。

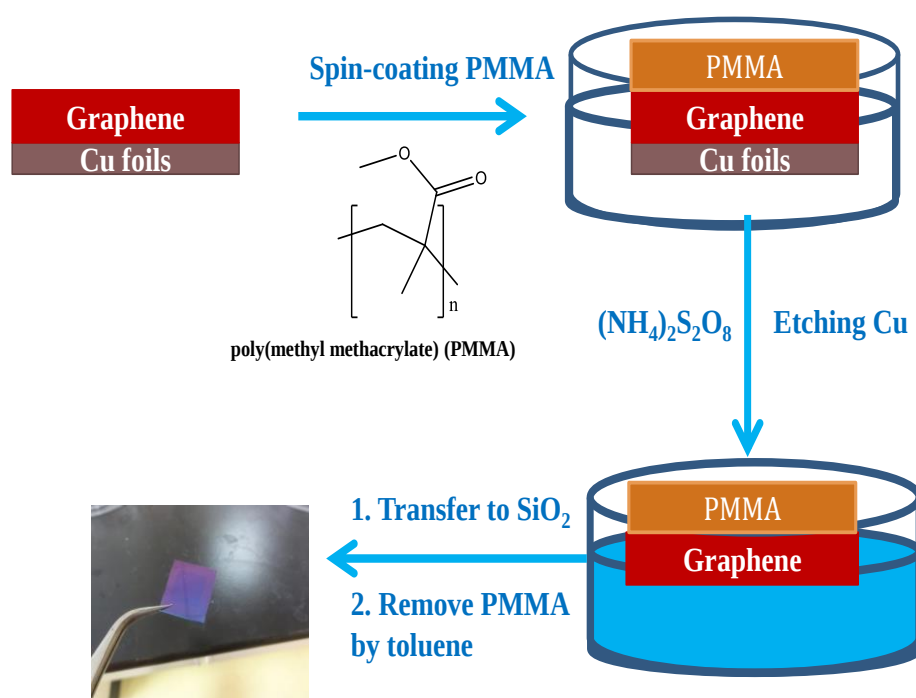


圖 2-1 單層石墨烯轉移至二氧化矽基材示意圖¹³

2.3 金屬氧化物合成

2.3.1 二氧化鈦薄膜合成

0.034 克之硫酸氧鈦(TiOSO_4 , 分子量: 159.93 g/mol)粉末加入 50 毫升去離子水溶液中, 於室溫下攪拌 20 分鐘至水溶液呈無色澄清狀。為了調整溶液酸鹼性, 加入濃氨水溶液 (27%, 分子量 35.04 g/mol) 以一次一毫升的方式加入攪拌中的硫酸氧鈦水溶液中, 共加入 15 毫升。加入過程中有大量白色沉澱物生成, 並有持續放熱現象, 此時溶液酸鹼值約為 12。於室溫下持續攪拌 30 分鐘, 將二氧化鈦前驅物溶液以抽氣過濾方式(90 mm 濾紙)以去離子水潤洗來除去氫氧根離子(NH_4^+)和硫酸根離子(SO_4^{2-}), 直到溶液內酸鹼值由石蕊試紙粗測量約為 10, 並將得到的白色膏狀固體放入 60°C 烘箱內去除多餘水分。乾燥後的白色固體加入 50 毫升雙氧水(30%, 分子量 30.014 g/mol), 以一次一毫升的方式緩慢滴入, 過程中會產生大量氣泡和劇烈的放熱並生成黃褐色溶膠溶液。以封口膜(parafilm)密封後於室溫下攪拌 24 小時, 使溶液黏度上升, 直到顏色變成亮黃色凝膠溶液⁴⁷。

將一毫升的二氧化鈦凝膠滴於石英玻璃片上, 以旋轉塗佈(spin-coating)的方式於石英玻璃片表面($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$)鍍膜。以每秒 3000 rpm 的轉速運作 30 秒可得到二氧化鈦薄膜, 再以高溫 400°C 鍛燒四小時得到晶相為銳鈦礦的二氧化鈦薄膜。薄膜表面結構和晶相以掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)和低銳角 X 射線繞射(GID-XRD)來鑑定⁴⁸。

2.3.2 氧化鋅薄膜合成

0.439 克醋酸鋅(zinc acetate, 分子量: 219.05 g/mol)加入 50 毫升甲醇(methanol)水溶液中, 於室溫下攪拌 20 分鐘至水溶液呈現無色澄清。再加入 0.034 克氫氧化鈉後於 50°C 下攪拌 30 分鐘, 得到白色溶膠溶液。加入 3 毫升乙醇胺(ethylene amine, EA, 分子量 45.08 g/mol)穩定劑使溶液黏度上升, 常溫下攪拌 24 小時使溶

液黏度上升形成凝膠。將一毫升氧化鋅凝膠滴於石英玻璃片表面，以旋轉塗佈的方式石英玻璃片表面($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$)鍍膜。每秒 2000 rpm 的轉速運作 30 秒下可得到氧化鋅薄膜，再以高溫 550°C 鍛燒四小時得到晶相為六面體的氧化鋅薄膜。薄膜表面結構和晶相以掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)和低銳角 X 射線繞射(GID-XRD)來鑑定⁴⁹。

2.4 石墨烯混成催化劑

將銅片上單層石墨烯轉移至金屬氧化物薄膜上，重複堆疊製作出 1、3、5、7 層石墨烯厚度的混成催化劑基板(graphene staking gybrid film, GSHF)，圖 2-2。石墨烯大小為 1cm^2 ，得到的 1L-GSHF、3L-GSHF、5L-GSHF、7L-GSHF 樣品由拉曼光譜鑑定其單層及多層石墨烯訊號^{50,51}。樣品(3+4)L-GSHF 製作方法為將金屬氧化物薄膜層堆疊三層單層石墨烯，同時於石英玻璃背面堆疊四層石墨烯，另薄膜穿透度和 7L-GSHF 相似，如圖 2-3。

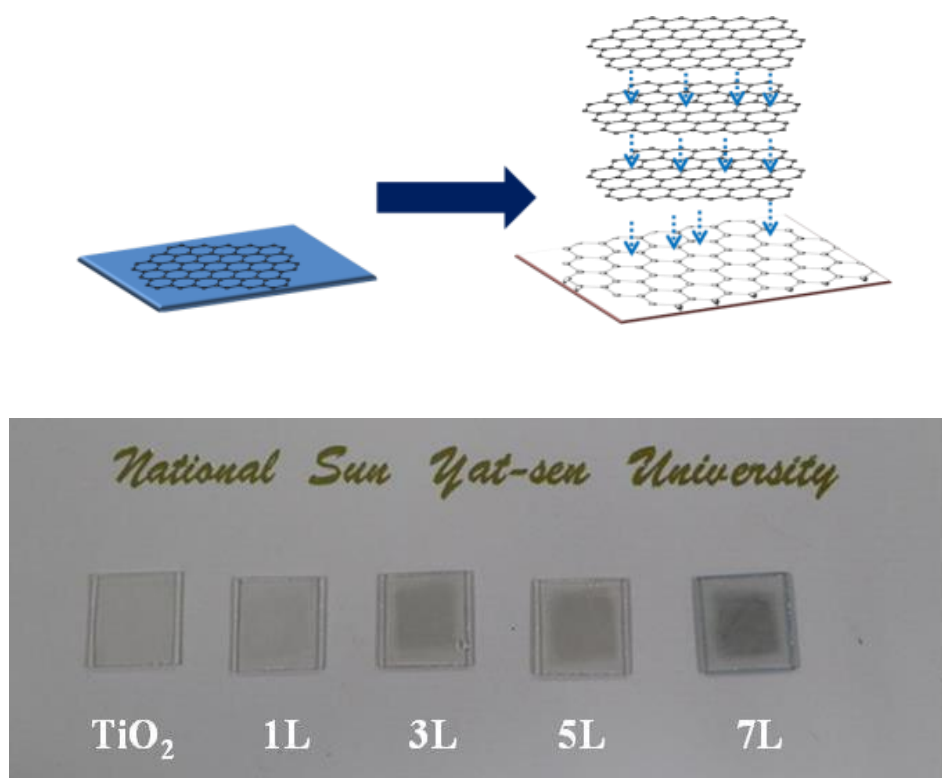


圖 2-2 石墨烯混成催化劑：Graphene Staking Hybrid Film (GSHF)，製作示意圖(上圖)和樣品(下圖)

(3+4)L-GSHF

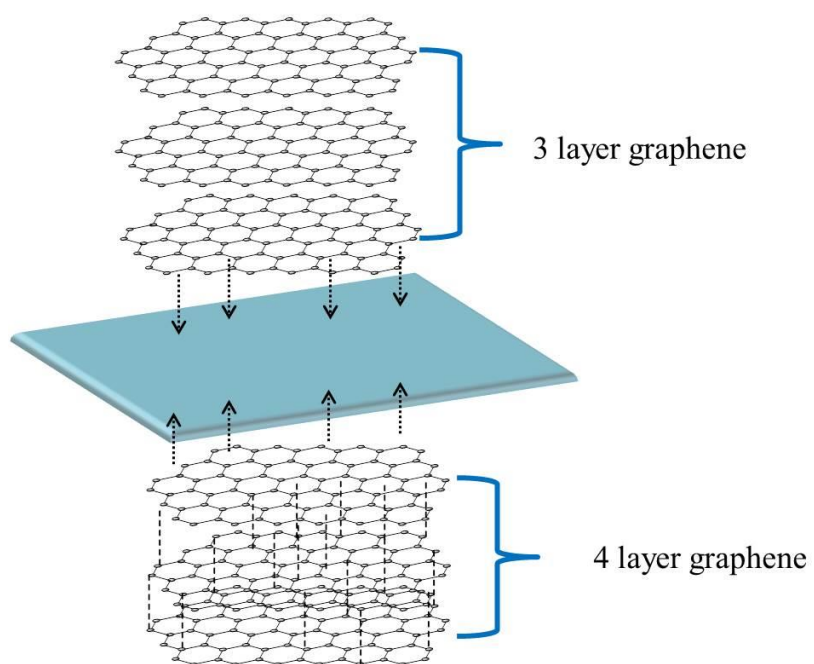


圖 2-3 (3+4)L-GSHF 製作示意圖

2.5 光化學合成和光降解反應研究

2.5.1 光降解反應裝置

有機染料溶液和混成催化劑 GSHF 放入特製石英反應器和石英管內，反應器能夠使石英玻璃平行於光源(直徑 2 公分，長 8 公分，圖 2-4)。以波長 365 nm, 16 瓦之光源持續照射溶液內旋轉速率為 1200 rpm 的反應條件下 240 分鐘，期間取 30 分鐘為一量測單位。光反應器內部為全鏡面反射，所以光源入射方向對於光降解反應影響較小，(圖 2-5)。



圖 2-4 石英管與特製石英反應器

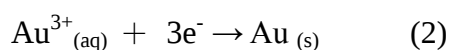
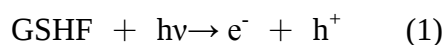


圖 2-5 光反應器內石英管平行於紫外光源

2.5.5 光反應合成金奈米粒子

以 6.8 毫克四氯金酸(HAuCl_4 , 分子量 393.83 g/mol)溶解於 10 毫升酒精溶液 (95%)中配置成 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 四氯金酸溶液。取 5 毫升 HAuCl_4 放入石英管內和催化劑薄膜，如 TiO_2 薄膜、1L-GSHF、3L-GSHF、7L-GSHF。在 365 nm，16 瓦光源下照射，反應時間為 30 分鐘 (Au-deposited GSHF, Au-GSHF)。以光催化反應產生的光電子還原金離子，如方程式(一)，於 GSHF 表面形成顆粒大小 80-200 nm 的金奈米粒子，反應完後之 GSHF 模板以酒精沖洗殘餘 HAuCl_4 溶液^{9,43}。所合成的 Au- TiO_2 、Au-1L-GSHF、Au-3L-GSHF、Au-7L-GSHF 樣品由掃描式電子顯微鏡(SEM)來鑑定表面金奈米粒子的分佈和密度。

方程式(一)：



2.5.6 氧氣電漿實驗

以電漿機產生氧氣電漿(oxygen plasma)，且反應圓盤上的電漿由上至下產生，如圖 2-7。電漿機功率為 25W，腔內氧氣壓力 2×10^{-1} (torr)對 GSHF 表面石墨烯氧化(oxygen plasma-GSHF, O-GSHF)，反應時間為 5 秒/次。反應後的 O-1L-GSHF、O-3L-GSHF、O-7L-GSHF 由拉曼光譜、表面電阻測量和表面接觸角來鑑定表面石墨烯的氧化程度。

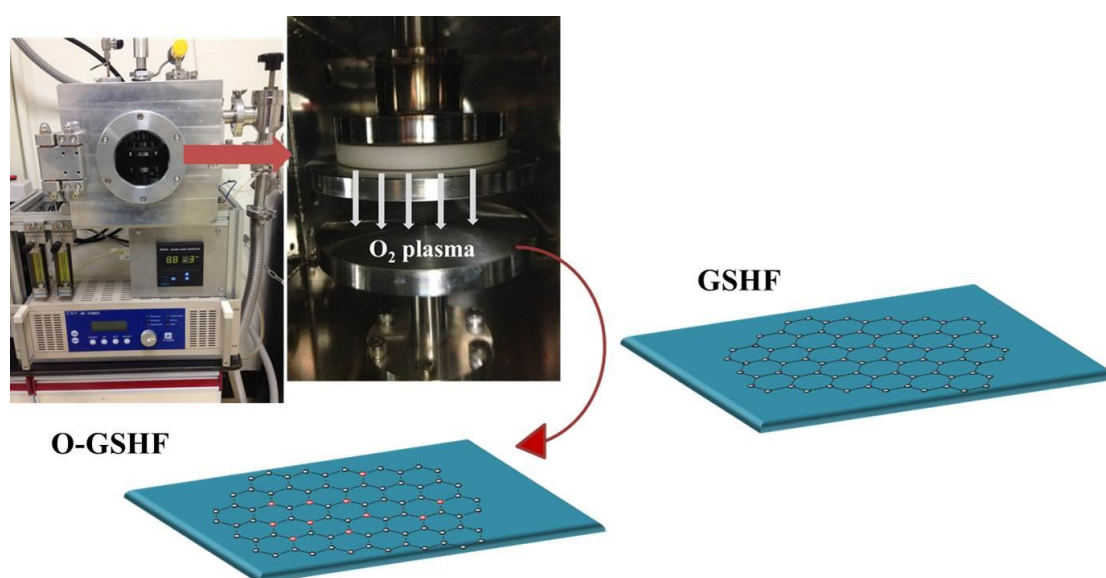


圖 2-7 氧氣電漿作用於 GSHF 表面示意圖¹⁵

2.6 實驗鑑定方法

2.6.1 石墨烯拉曼光譜鑑定

拉曼光譜由型號：WITec Confocal Raman Microscope Alpha300 R

單層/多層石墨烯拉曼光譜：以 532 nm 氬-氬雷射光，5 秒一次圖譜積分，總共蒐集 10 次光譜訊號(5 s/10 pictures)。雷射光光柵為 600 lines/mm，50 倍(NA 0.4)鏡頭。

2.6.2 表面增強拉曼光譜

表面增強拉曼光譜：以 633 nm, Yttrium aluminum garnet(YAG)雷射光，10 秒為一次圖譜積分，總共蒐集 5 次光譜訊號(10 s/ 5 pictures)。雷射光強度為 1.5 mW，光源激發面積為 $6.25 \mu\text{m}^2$ ，光柵為 600 lines/mm，50×(NA 0.4)鏡頭。

表面增強因子 enhancement factor(EF)值計算：取羅丹明 6G(R6G)染料之拉曼光譜 1510 cm^{-1} 訊號強度為計算基準。

增強因子(Enhancement Factor)計算

在表面增強拉曼光譜中，對於表面吸附分子所增強的訊號比例以表面增強因子(EF)來計算⁴⁶，其公式如下：

以羅丹明 6G (Rhodamine 6G)的 1510 cm^{-1} 拉曼訊號強度變化為計算標準，

使用公式為：
$$EF = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{R}}} \times \frac{N_{\text{R}}}{N_{\text{SERS}}}$$

I：拉曼光譜中訊號強度 (counts/s)

N：(A · M · S) / 雷射光激發面積(cm^2)

I_{SERS} ：具有表面增強作用的 R6G 分子於 1510 cm^{-1} 拉曼訊號強度

I_{R} ：無表面增強作用的 R6G 分子於 1510 cm^{-1} 拉曼訊號強度

A：雷射光強度 (mW)

M：表面吸附染料莫耳數 (mol/cm^2)

S：拉曼光譜積分時間 (accumulation/s)

2.6.3 紫外-可見光光譜

亞甲基藍光降解實驗

以 pipet 精準吸取 2 毫升染料溶液於石英槽內，測量吸收度範圍為 500-700 nm，以亞甲基藍吸收峰 665 nm 的吸收值變化計算反應速率的基準。

染料自身光降解實驗

亞甲基藍和羅丹明 B 各以 pipet 取 2 毫升染料溶液於石英槽內，測量範圍亞甲基藍為 500-700 nm，羅丹明 B 為 400-700 nm。

薄膜穿透度測量

以石英玻璃為背景訊號，使用紫外-可見光光譜儀(JASCO, Model V-600)測量 1L-GSHF、3L-GSHF、5L-GSHF、7L-GSHF 於光源 200-700 nm 波長之穿透度。紫外-可見光光譜儀型號：JASCO, Model V-600。

2.6.4 表面電阻測量

以四點探針(four point probe)量測 1L-GSHF、3L-GSHF、5L-GSHF、7L-GSHF 表面片電阻(sheet resistant, Ω/square)，每一樣品取 5 組數據。儀器由國科會高屏地區奈米核心設施共同實驗室(Nano-Science and Nano-Technology in Kaohsiung-Pingtung area.)提供。

■ 電阻值 R 與片電阻(R_s)關係式：

$$R = r \times (L/A) = r \times [L/(W \cdot t)]$$

$$R = r/t \cdot (L/W) = R_s(L/W)$$

R_s : sheet resistance ($\Omega \cdot \text{square}$)

R : resistance (Ω)

L : length (cm)

W : width (cm)

t : sheet thickness (cm)

r : resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)

A : cross-sectional area (cm^2)

■ Resistivity (also known as bulk resistance, electrical resistance, r)

$$r = \Omega \cdot \text{cm}$$

$$= \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{cm} \quad (\Omega \cdot \text{Area/Length})$$

■ Sheet resistance

$$R_s = \Omega \text{ (or } \Omega/\text{square)}$$

$$R = r/t \cdot (L/W) = R_s(L/W), \quad r = R_s/t$$

$$= \Omega \cdot \text{cm} \cdot (\text{cm}/\text{cm}) \cdot 1/\text{cm}$$

Reference : en.Wikipedia.org



圖 2-8 四點探針(中大山學核心設施)

2.6.5 表面接觸角測量

將不同層數 GS HF 樣品表面由接觸角儀，Contact Angle Goniometer (Sindatek Model 100SB)測量單層石墨烯、1L-GSHF、3L-GSHF、5L-GSHF、7L-GSHF 表面對於水溶液的接觸角度，取 10 個點計算平均值。

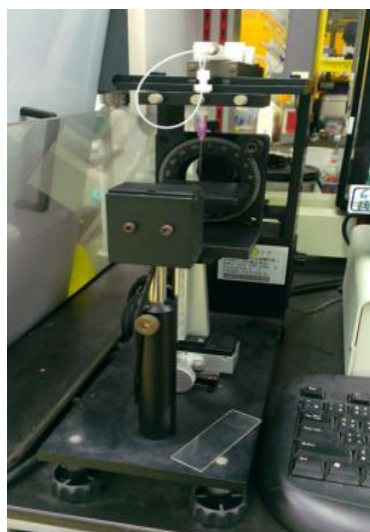


圖 2-9 接觸角測量儀

2.6.6 掃描式電子顯微鏡

掃描式顯微鏡(FE-SEM)：Zeiss Supra 55，加速電壓 1kV 下測量，中山大學材料與光電學系提供。

能量分散能譜儀 (EDS)：

Oxford Aztech silicon drift detector (Mn Ka, FWHM=125 eV)

2.6.7 低銳角 X 射線繞射

多功能 X 光繞射儀：Bruker D8，X 光低掠角繞射分析 (Grazing incidence X-Ray Diffraction)，中山大學貴儀中心提供。2 θ ：10-80°

2.6.8 X 射線光電子能譜

X 射線光電子能譜： Microfocus monochromated X-ray source： Al K- α ，東華大學奈米中心提供。

第三章、研究結果

3.1 單層石墨烯的鑑定和層數堆疊實驗

為了研究石墨烯厚度改變對石墨烯混成催化劑中的電子傳遞的影響，我們以化學氣相沉積法製作單層石墨烯，並在拉曼光譜測量銅片上的石墨烯訊號。由於銅片對於 532 nm 雷射有很強的螢光作用，會使得光譜基線升高但還是能夠看出石墨烯的特徵峰，G (1590 cm^{-1})和 2D (2687 cm^{-1})⁶，如圖 3-1。為了鑑定我們製作石墨烯的厚度和品質，經由 PMMA 以旋轉塗佈法將單層石墨烯轉移二氧化矽 (SiO_2)上。轉移至二氧化矽上的單層石墨烯拉曼光譜訊號 2D 和 G 的訊號比例約為 1.75，並且無明顯的缺陷峰 D，如圖 3-2。由此可初步斷定我們製作得石墨烯為接近單層結構。接著我們以掃描式電子顯微鏡鑑定單層石墨烯的表面，如圖 3-3-(a)，石墨烯表面顆粒為反應過程所產生的碳沉積(箭頭 1 處)，表面上少許的皺褶為轉移過程所產生的不規則摺痕(箭頭 2 處)。經由四點探針測量單層石墨烯的平均片電阻約為 $239.59\text{ }(\Omega/\text{square})$ 。由拉曼光譜和表面片電阻的實驗結果，可以知道我們製作的單層石墨烯表面完整且為厚度接近單層。

多層石墨烯間的厚度變化則是以拉曼光譜來鑑定其變化，文獻中指出當石墨烯厚度上升時 2D/G 的比例會改變，厚度為兩層時 2D/G 比例約為 0.5-1 (ratio)，多層石墨烯時 2D/G 比例少於 0.5 (ratio)¹⁴。我們共堆疊了一、三、五、七層單層石墨烯於金屬氧化物薄膜上，再以 532 nm 雷射光得到不同層數石墨烯的拉曼光譜，如圖 3-4。我們設計的 GSHF 模板能夠透過堆疊來控制石墨烯厚度的變化。經由拉曼光譜比對，堆疊出的多層石墨烯和文獻中經由合成所得到的多層石墨烯光譜相似⁷，所以我們能夠以 GSHF 的石墨烯變化來研究其在光催化反應裡帶來的影響。

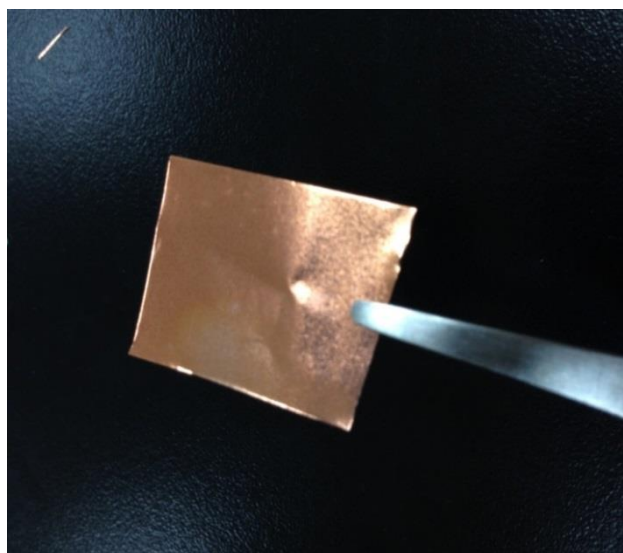
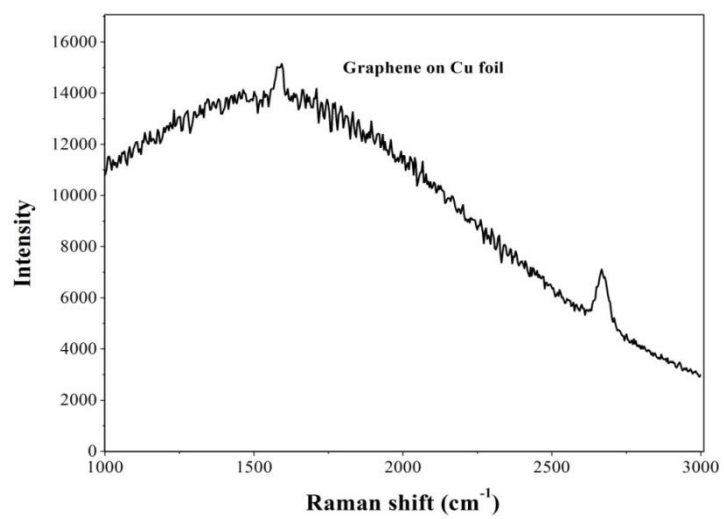


圖 3-1 單層石墨烯拉曼光譜(銅片上測量)，下圖為實際石墨烯-銅片樣品

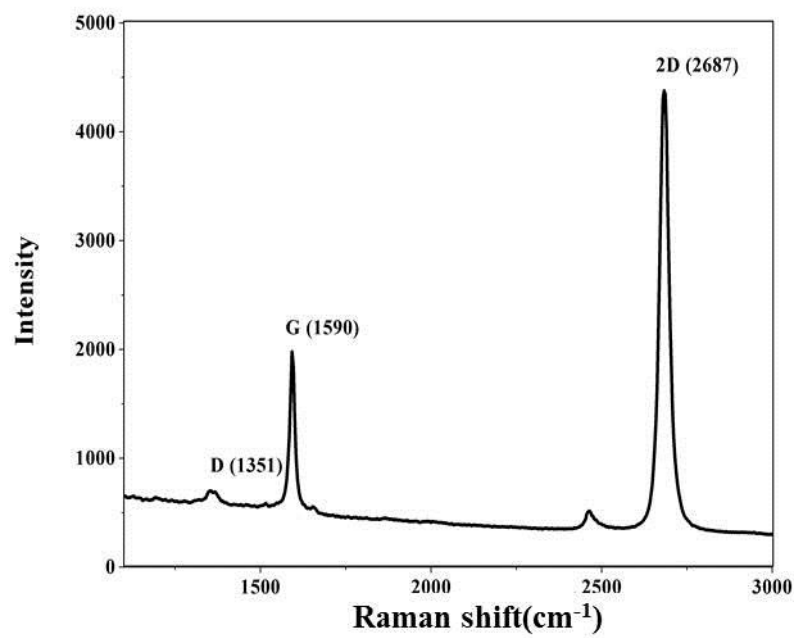


圖 3-2 單層石墨烯拉曼光譜 (轉移至二氧化矽上)

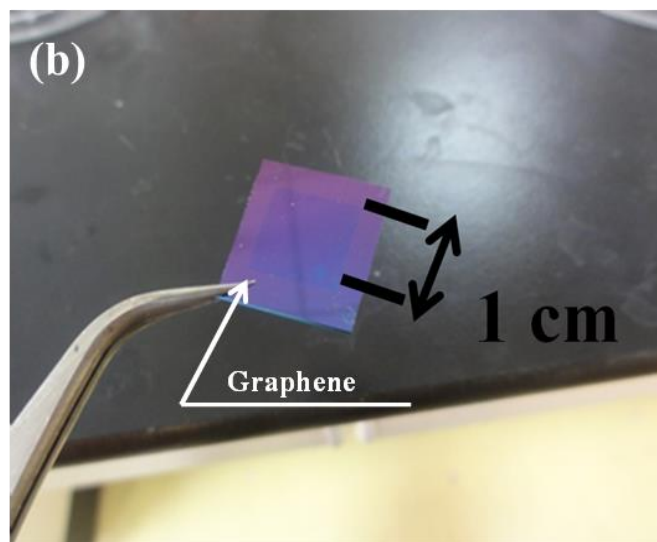
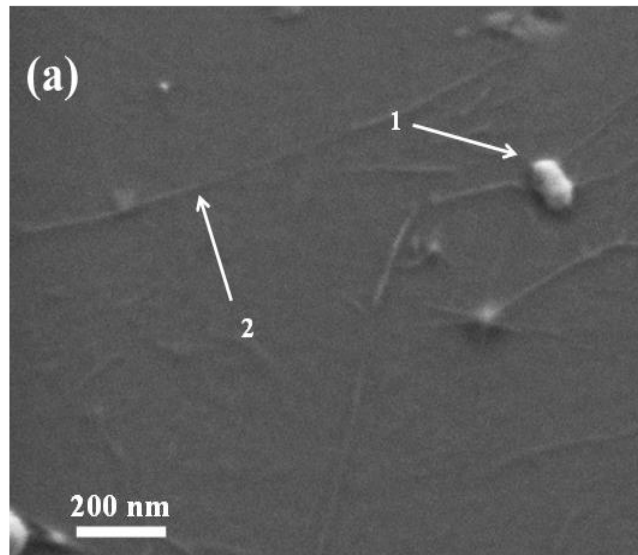


圖 3-3 (a)掃描式電子顯微鏡圖：單層石墨烯 (b)單層石墨烯(轉移至二氧化矽上)

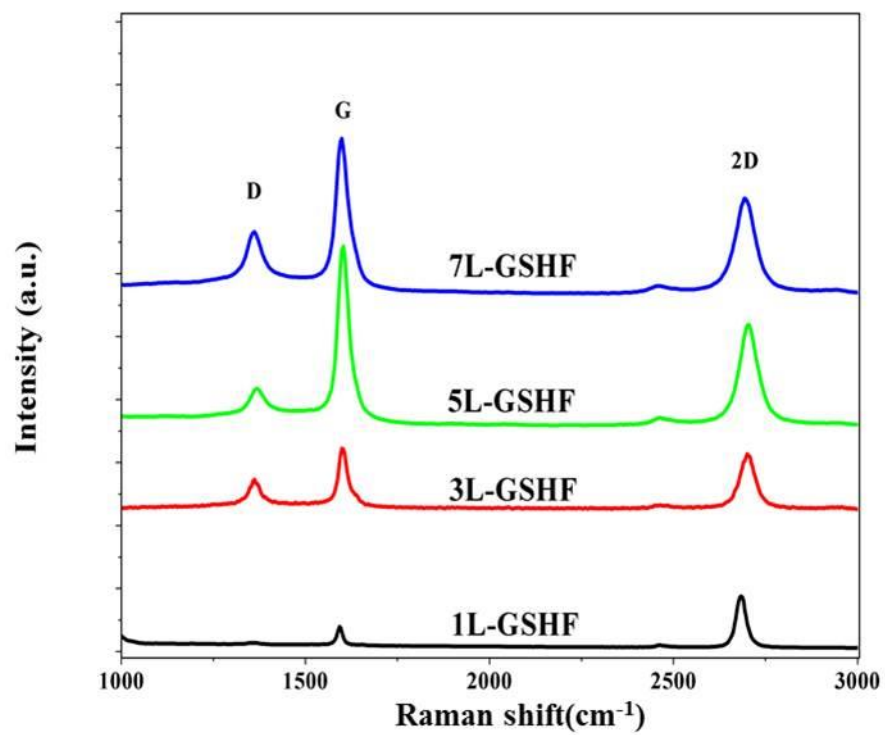
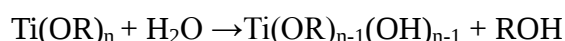


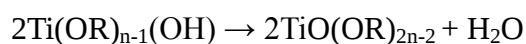
圖 3-4 GSXF 拉曼光譜：(1) 1L-GSXF (2) 3L-GSXF (3) 5L-GSXF (4) 7L-GSXF

3.2 金屬氧化物薄膜合成和鑑定

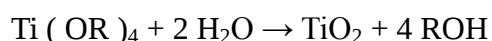
金屬氧化物薄膜是由溶膠-凝膠(sol-gel)法合成，而溶膠凝膠法是一種無機聚合反應，通常以無機鹽類或是金屬醇氧化物作為配置溶膠的前驅物溶液(precursor solution)。溶膠凝膠法主要反應為水解(hydrolysis)、縮合(condensation)或是聚合(polymerization)。以二氧化鈦(TiO_2)凝膠製程為例，如以下反應式所示：鈦金屬醇氧化物水解(hydrolysis)反應⁵³：



聚合(condensation)反應：



總反應：



鈦金屬醇氧化物在溶劑內與水進行水解反應，得到 Ti(OR)_4 形式的小分子彼此繼續進行聚合反應，形成粒徑大小約 1 nm~1 μm 間且均於分散的膠體粒子溶液(sol)；溶液黏度會因膠體粒子的聚合反應時間加長而增加，此種因反應時間而改變溶液黏度的過程稱為熟化(aging)，如溶膠黏度持續上升且形成彼此交聯的網狀結構，包含液態、剛性結構的網狀物則稱為凝膠(gel)，此種由溶膠透過反應時間加長或是加入氧化劑使其聚合形成凝膠的過程稱為凝膠化(gelation)，最後經由乾燥移除水分和溶劑可得到成品³⁴。

在光催化反應實驗中，我們需要的金屬氧化物催化劑要能夠吸收 365 nm 光源來驅動光反應的發生，由文獻中可得知二氧化鈦以銳鈦礦(anatase)結構³⁶，氧化鋅以六面體(hexagonal)能夠有較佳的光反應活性。二氧化鈦和氧化鋅膠溶液以旋轉塗佈法於石英玻璃片上製作成金屬氧化物薄膜，經由薄膜低銳角繞射(GID)鑑定晶相，如圖 3-5。二氧化鈦為銳鈦礦結構(anatase, JCPDS 卡號為 84-1286)，氧化鋅為六面體結構(hexagonal, JCPDS 卡號為 36-1451)。且由 X 光光電子能譜(XPS)鑑定金屬氧化物薄膜之 binding energy，如圖 3-6，二氧化鈦的鈦 binding energy

為 457.38 eV($2P_{3/2}$)、463.16 eV($2P_{1/2}$)，符合銳鈦礦結構的數據³⁴；氧化鋅中的鋅 binding energy 為 1022.08 eV ($2P_{3/2}$)、1045.35 eV ($2P_{1/2}$)，也符合文獻中的氧化鋅金屬氧化物³⁴。掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察金屬氧化物薄膜表面，如圖 3-7，二氧化鈦表面少量突起是因為石英玻璃表面不平坦所造成，但二氧化鈦和氧化鋅表面基本上為平坦的薄膜表面。

電子蒸鍍法製作金屬氧化物薄膜

我們嘗試以電子蒸鍍(e-beam evaporation)的方式製作二氧化鈦，先在石英玻璃表面蒸鍍 100 nm 鈦金屬，鍛燒溫度分為 350°C、400°C、450°C、500°C，鍛燒時間為四小時。但經由 GID 繞射結果(圖 3-8)顯示，經由不同溫度鍛燒下的二氧化鈦薄膜皆是金紅石結構(rutile)，由於此結構的二氧化鈦對於紫外光區間的光催化反應的反應活性較 anatase 晶相差³⁴，最後我們選擇以溶膠凝膠法來合成所需要的金屬氧化物薄膜。

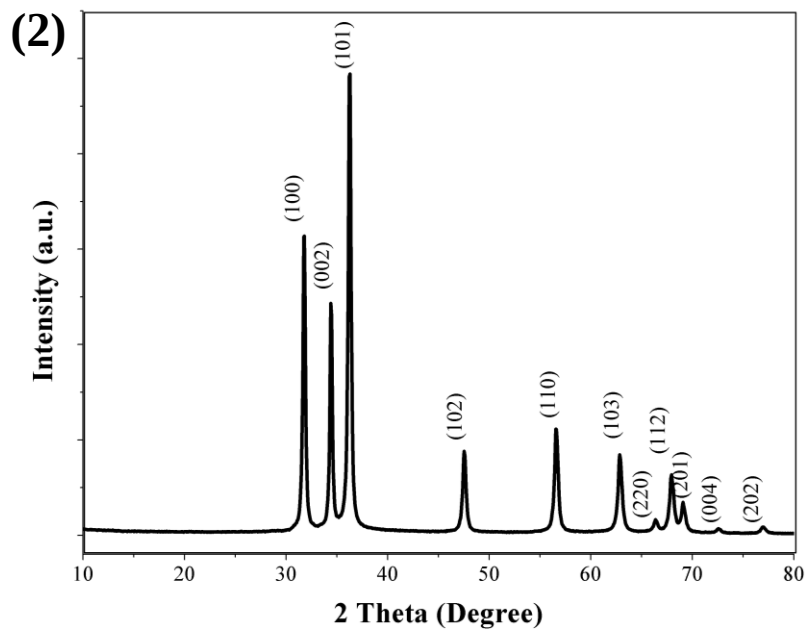
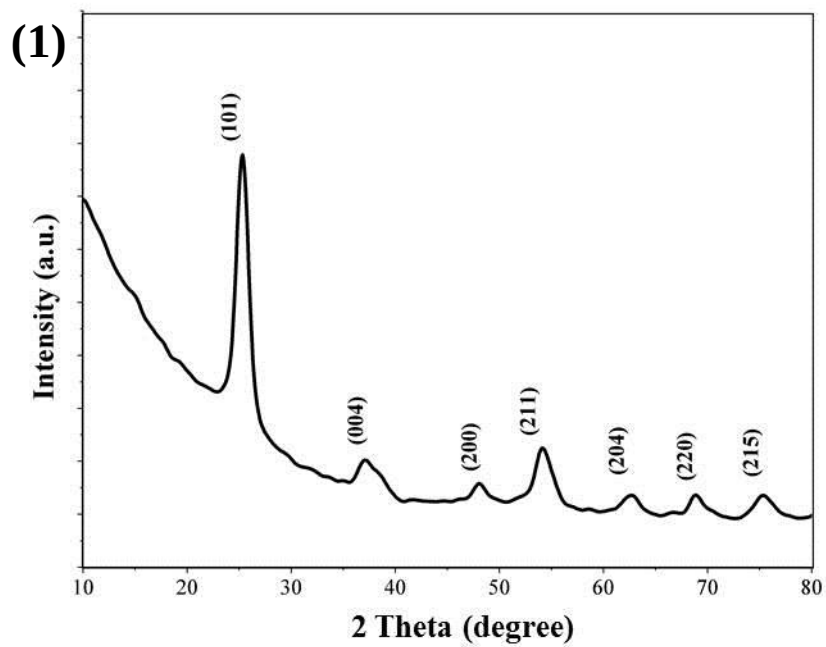


圖 3-5 低銳角薄膜繞射(GID)：(1) 二氧化鈦薄膜(銳鈦礦) (2) 氧化鋅薄膜(六面體)

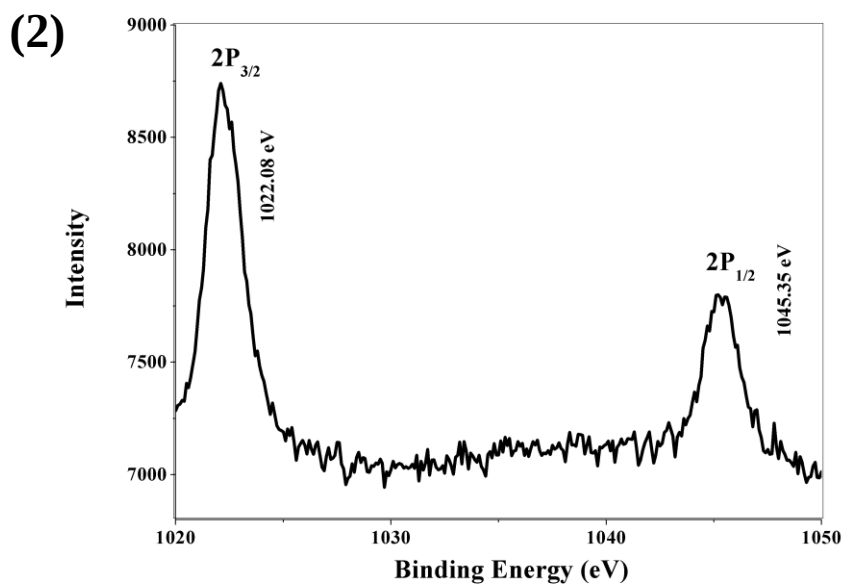
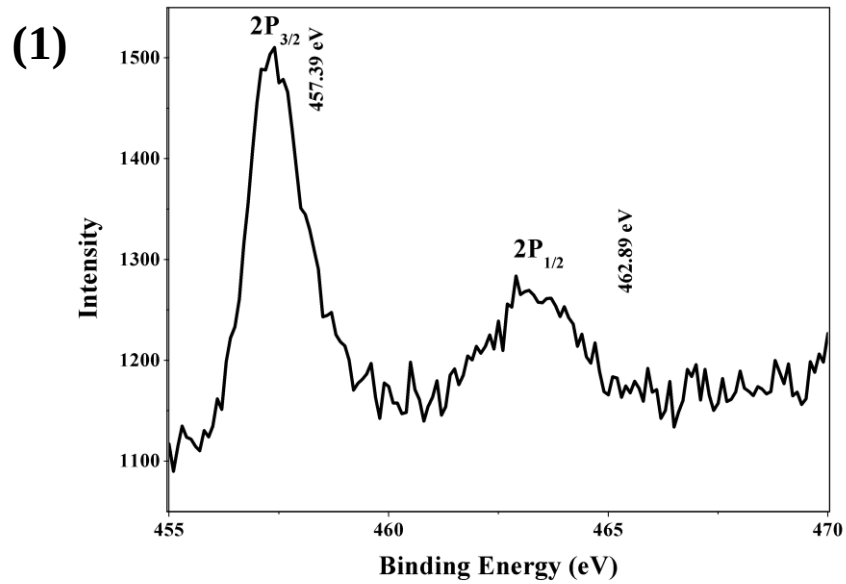


圖 3-6 薄膜 X 光光電子能譜(XPS)： (1) Binding energy (Ti) (2) Binding energy (Zn)

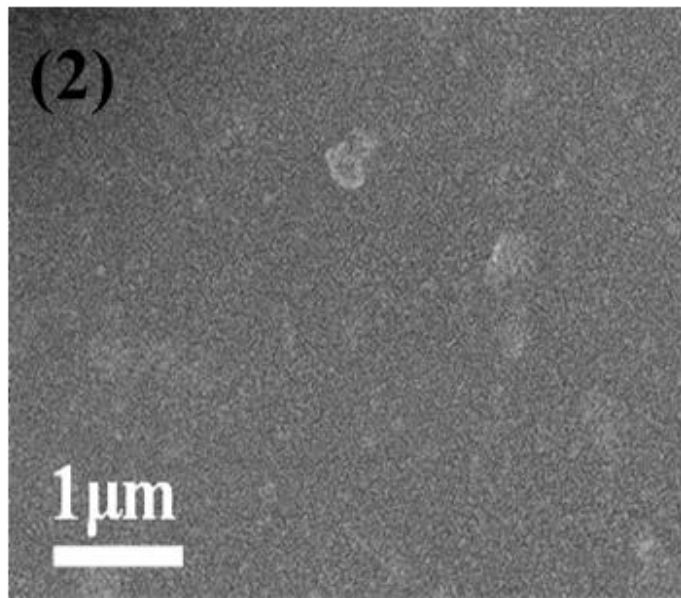
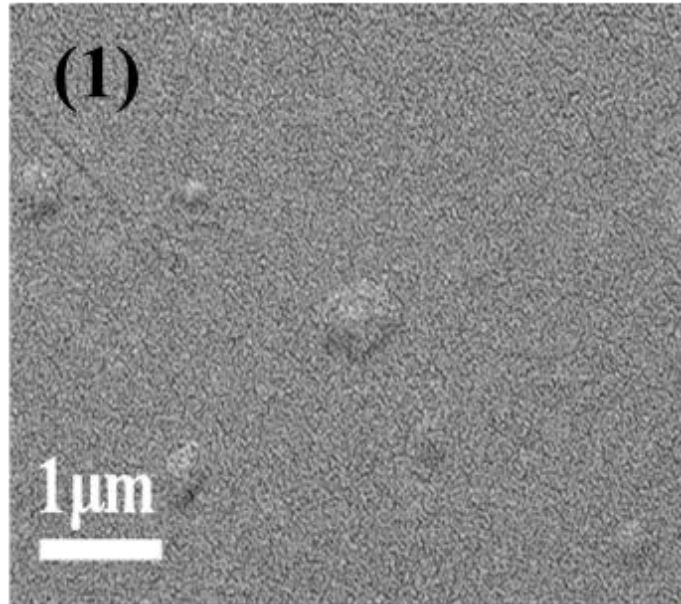


圖 3-7 金屬氧化物薄膜掃描式電子顯微鏡圖：(1) 二氧化鈦 (2) 氧化鋅

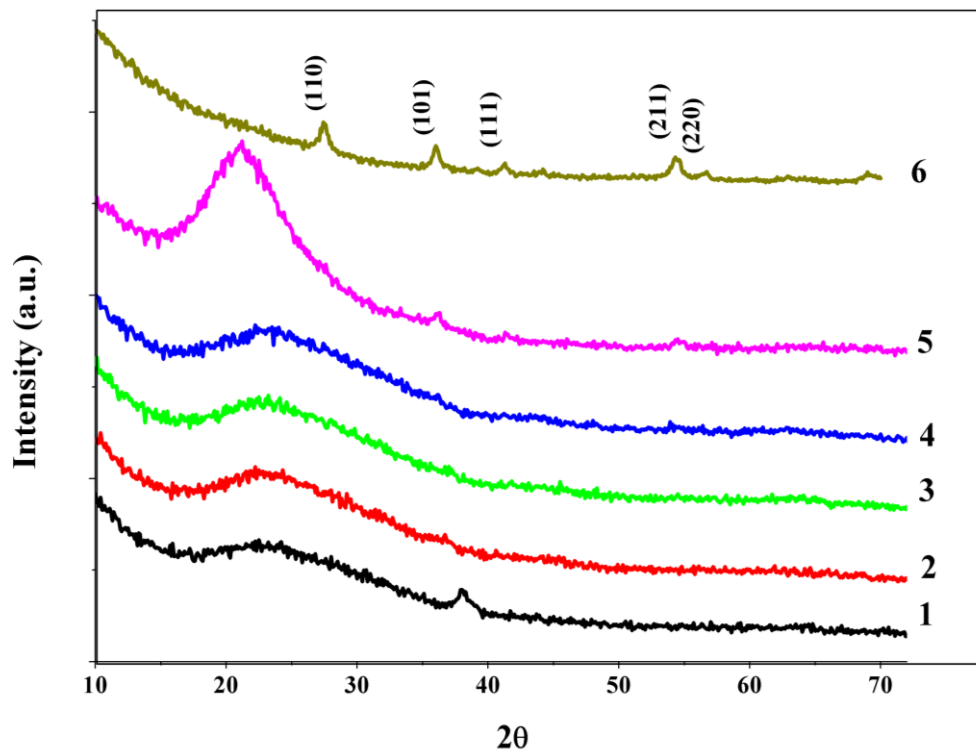


圖 3-8 電子蒸鍍二氧化鈦薄膜低銳角 X 射線繞射圖：(1) 100 nm 鈦金屬 (2) 350°C 鍛燒 2 小時 (3) 400°C 鍛燒 2 小時 (4) 450°C 鍛燒 2 小時 (5) 500°C 鍛燒 2 小時 (6) 500°C 鍛燒 4 小時

3.3 石墨烯混成催化劑的光催化反應

透過我們製作的石墨烯混成催化劑 graphene stacking hybrid film (GSHF)來測量其對於有機染料的光降解反應，透過反應速率常數(k)的大小來比較石墨烯厚度改變造成的影響。特製的反應器能夠使平板催化劑平行於光源，且光反應器內為全鏡面式設計，因此能夠認定 GSHF 進行光反應時接受的光通量是相同的。在進行光降解實驗之前，我們需要先對兩種常見的有機染料，羅丹明 B (Rhodamine B, 分子量：497.02 g/mol, 2×10^{-5} M)和亞甲基藍(Methylene Blue, 分子量：319.85 g/mol, 2×10^{-5} M)分別測試其在 365 nm 的光源下的自身光降解，排除掉染料本身的光降解對於催化劑反應速率的影響。亞甲基藍經過 365 nm 光源反應下 60 分鐘後染料濃度變化約為 1.5%，但羅丹明 B 經過 60 分鐘後染料濃度變化為 25%，結果顯示羅丹明 B 會對 365 nm 光源有很強的自身光降解作用，圖 3-9。最後我們選擇亞甲基藍為測試 GSHF 光降解活性的有機染料。

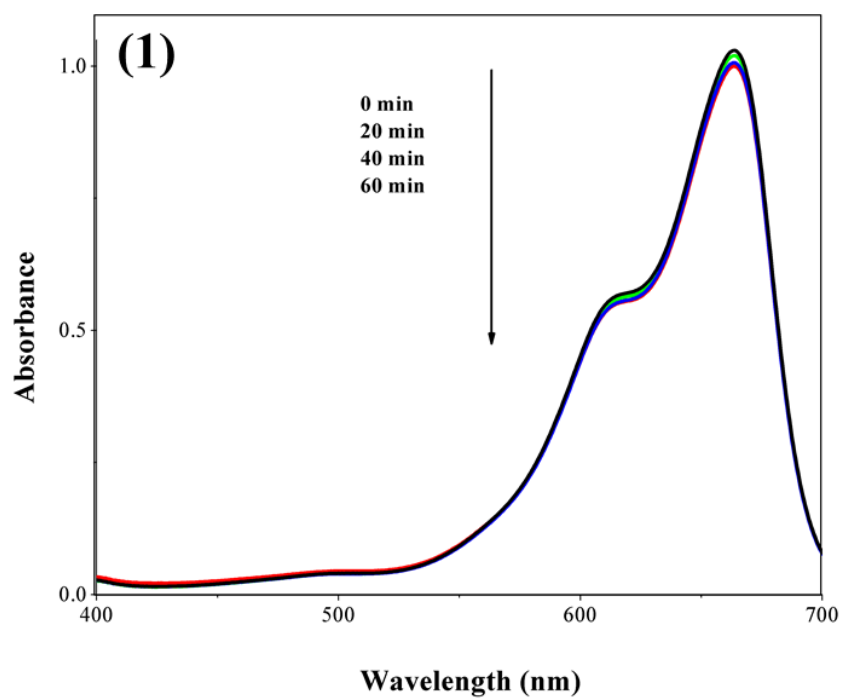
GSHF 光降解實驗中，以 GSHF(二氧化鈦)或 GSHF(氧化鋅)為光反應基板，得到的亞甲基藍濃度變化由快至慢依序皆為：3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF > 二氧化鈦(氧化鋅) > MB，如圖 3-10。經由亞甲基藍的濃度變化和反應時間的計算得到亞甲基藍光降解的反應速率常數(k)。經由附錄一的反應速率級數表，得到 GSHF 光降解反應為一級反應，再經由計算反應速率常數由大到小為：3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF > 二氧化鈦(氧化鋅) > MB，如圖 3-11。其中數值最大的 3L-GSHF 反應速率常數(0.002 min^{-1})為 7L-GSHF (0.0004 min^{-1})的四至五倍，且 7L-GSHF 之反應速率常數相較於金屬氧化物(TiO_2 : 0.00038 min^{-1} , ZnO : 0.0003 min^{-1})並無明顯增強。結果顯示 GSHF 石墨烯在三層厚度時反應速率常數最大，但是石墨烯厚度達七層時卻無明顯的增強效果，反應速率常數和金屬氧化物薄膜相近。

對於此結果，顯示石墨烯厚度對於光降解反應有一定的影響。於是我們改以不同結構的有機物分子 polydiacetylene (PDA)測試 GSHF 的光降解活性。藉由探討

有機物分子結構的改變對於 GSHF 光催化活性的影響。主要有機分子是以聚二乙炔(polydiacetylene, PDA)型式聚合的高分子聚合物染料，10,12-Pentscsadiynoic acid (分子量：374.6 g/mol)做為測試光降解反應的分子。因 PDA 的吸收光譜過於複雜難以判斷，我們先以二氧化鈦薄膜使用 365 nm 的光源下做光降解測試，改成比色法的方式以 PDA 溶液顏色變化作為催化劑反應時間的比較。

PDA 分子結構會在與二氧化鈦反應 120 分鐘改變，由深藍色轉變為暗紅色，並於接近 500 分鐘的反應時間下漸漸由暗紅色變成無色溶液，如圖 3-12-(1)。相較於二氧化鈦薄膜，3L-GSHF 對 PDA 分子的光降解反應 120 分鐘後染料即變為無色，表示大部分 PDA 染料分子被分解，反應時間上快了二氧化鈦薄膜的四倍。1L-GSHF 和 7L-GSHF 的反應時間和二氧化鈦相似，而 5L-GSHF 反應時間約為二氧化鈦的二倍，如圖 3-12-(2)。比色法得到的 GSHF 對於 PDA 染料分子光反應時間快慢序列為：3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF > 二氧化鈦。

由 PDA 和亞甲基藍的光降解反應結果，我們推斷有機染料的分子結構不影響 GSHF 的光反應速率序列，三層厚度的石墨烯的反應速率最快。圖 3-13 為 GSHF 長效反應穩定性測試，證實 GSHF 上的石墨烯進行了五次光反應實驗(每次 20 分鐘)後不會被破壞或影響 GSHF 的反應速率。



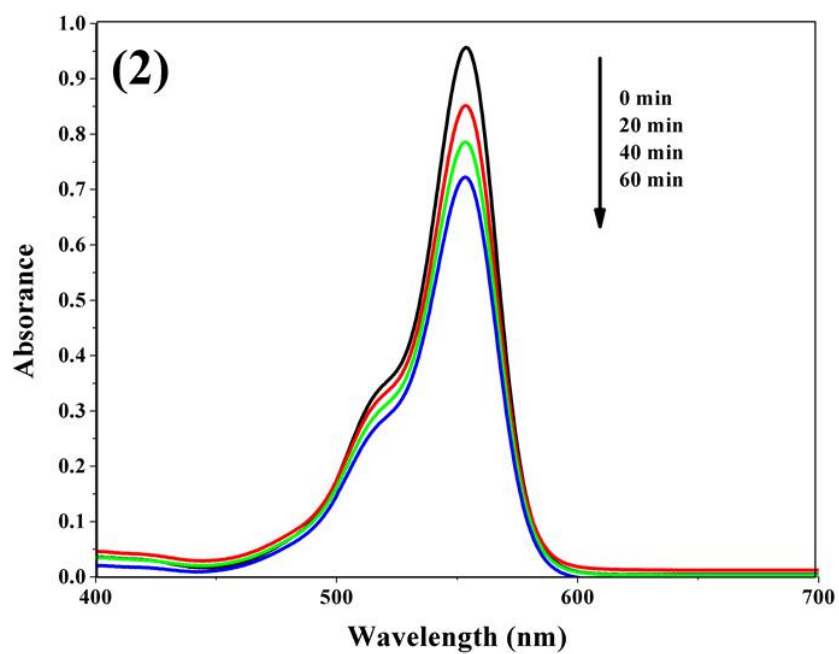


圖 3-9 染料光降解圖：(1)亞甲基藍 (2×10^{-5} M) (2) 羅丹明 B (2×10^{-5} M)

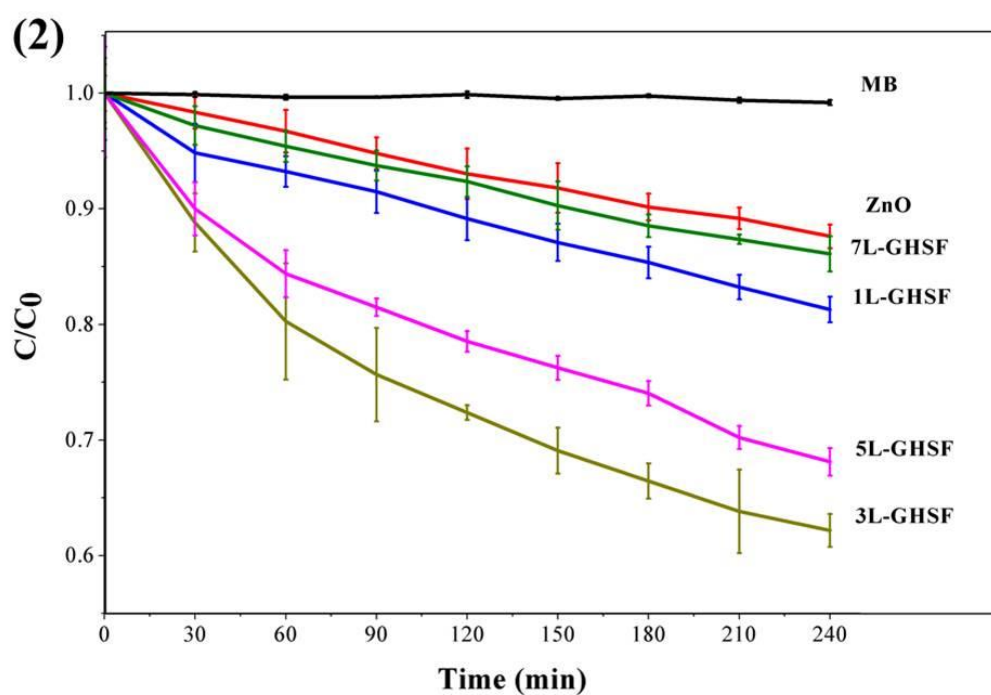
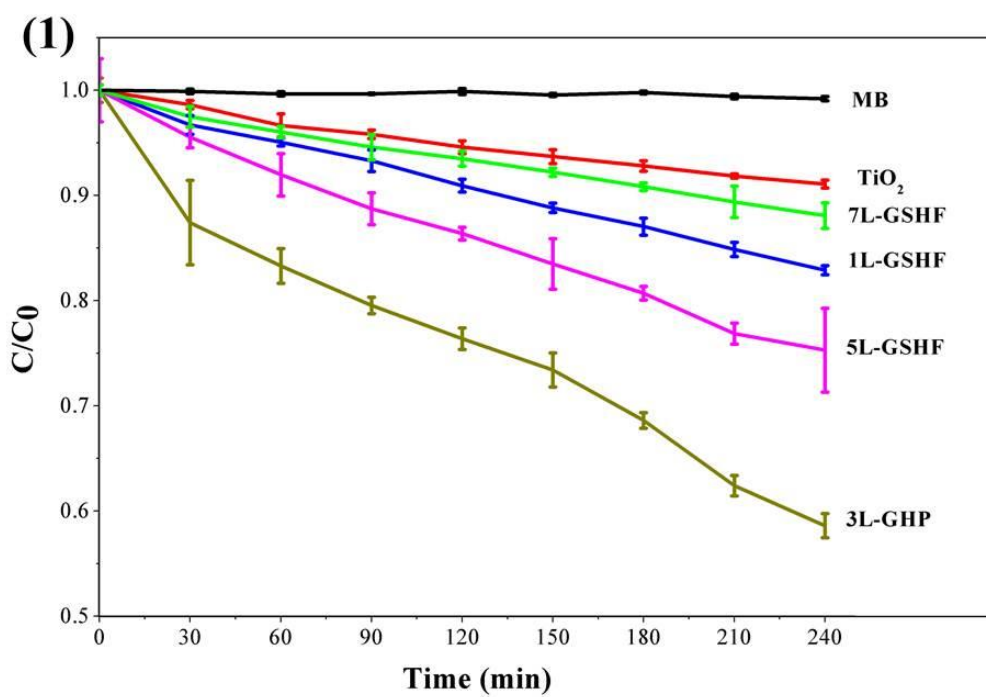


圖 3-10 亞甲基藍染料濃度變化：(1) GSHF (二氧化鈦) (2) GSHF (氧化鋅)

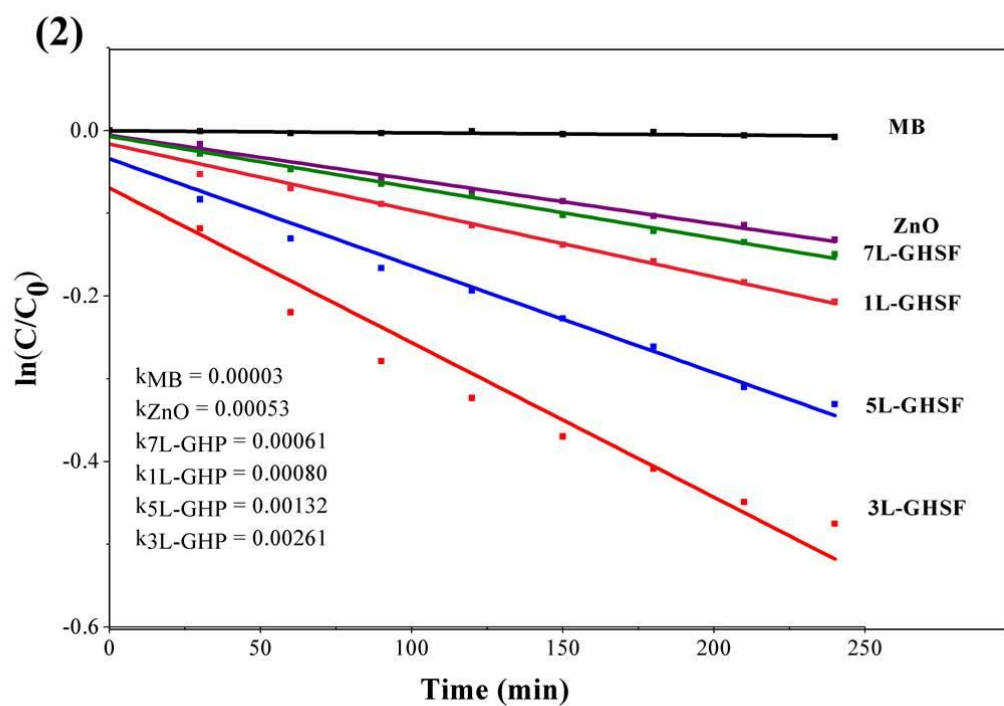
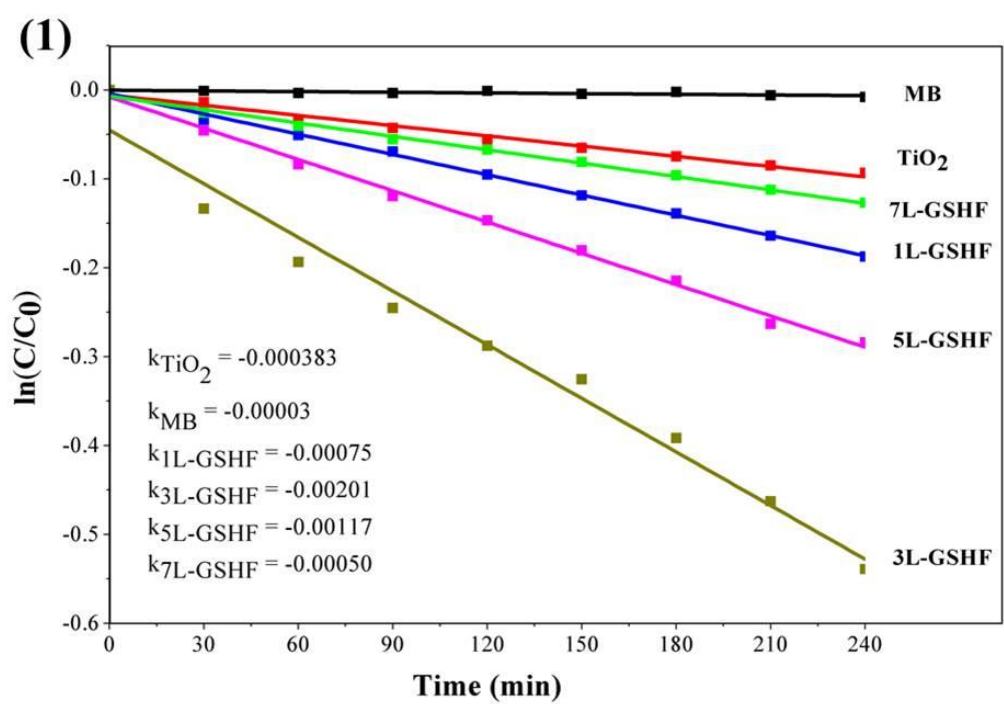


圖 3-11 亞甲基藍光降解反應速率常數： (1) GSHF (二氧化鈦) (2) GSHF (氧化鋅)

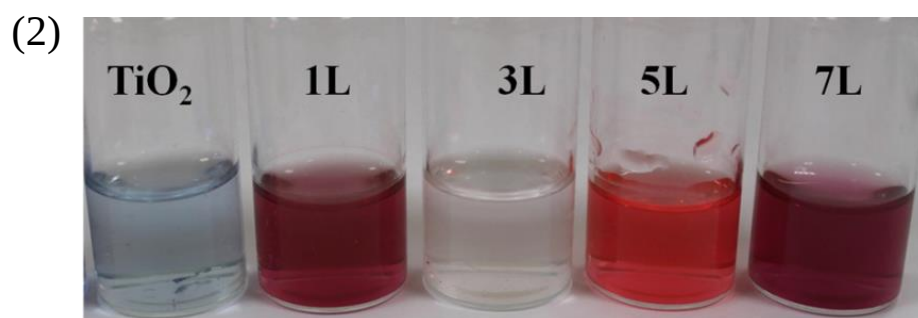
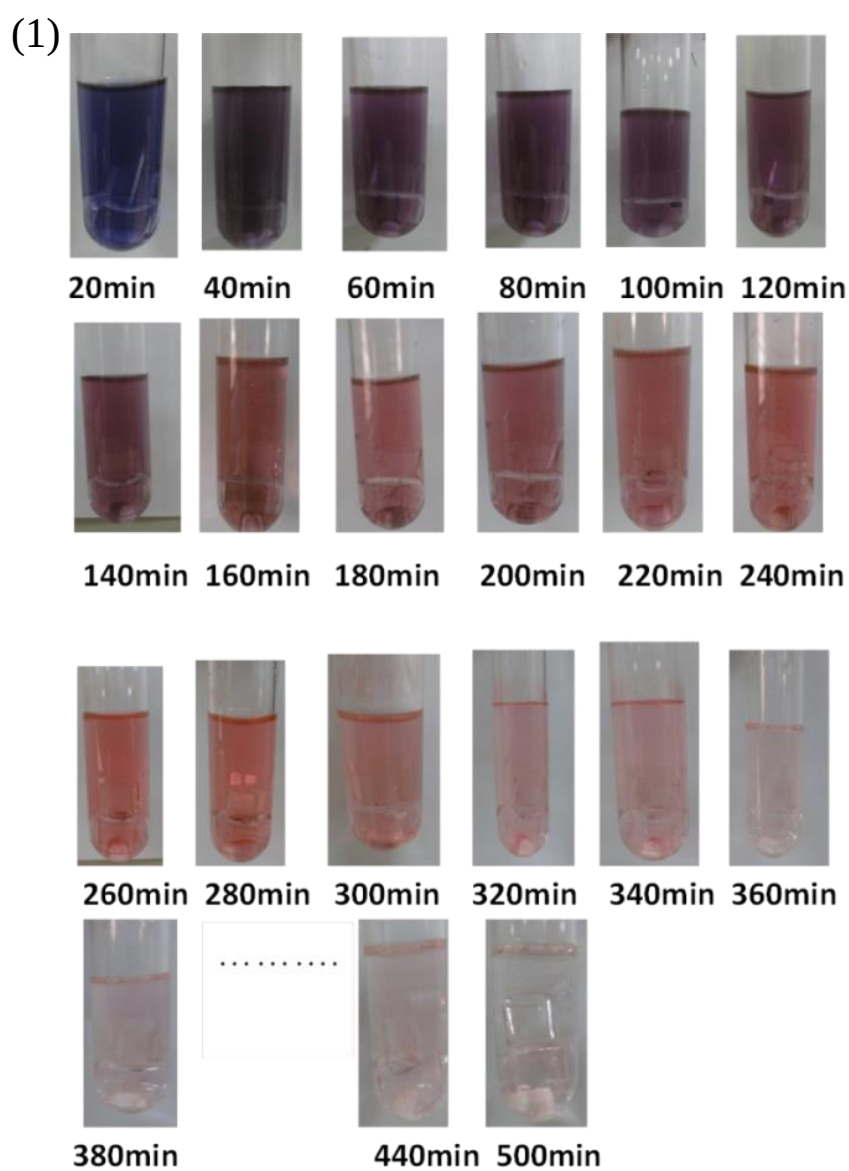


圖 3-12-(1) 以二氧化鈦薄膜對高分子聚合物染料(PDA)光降解 (2) 不同層數 GS HF 對 PDA 染料光降解結果顏色變化

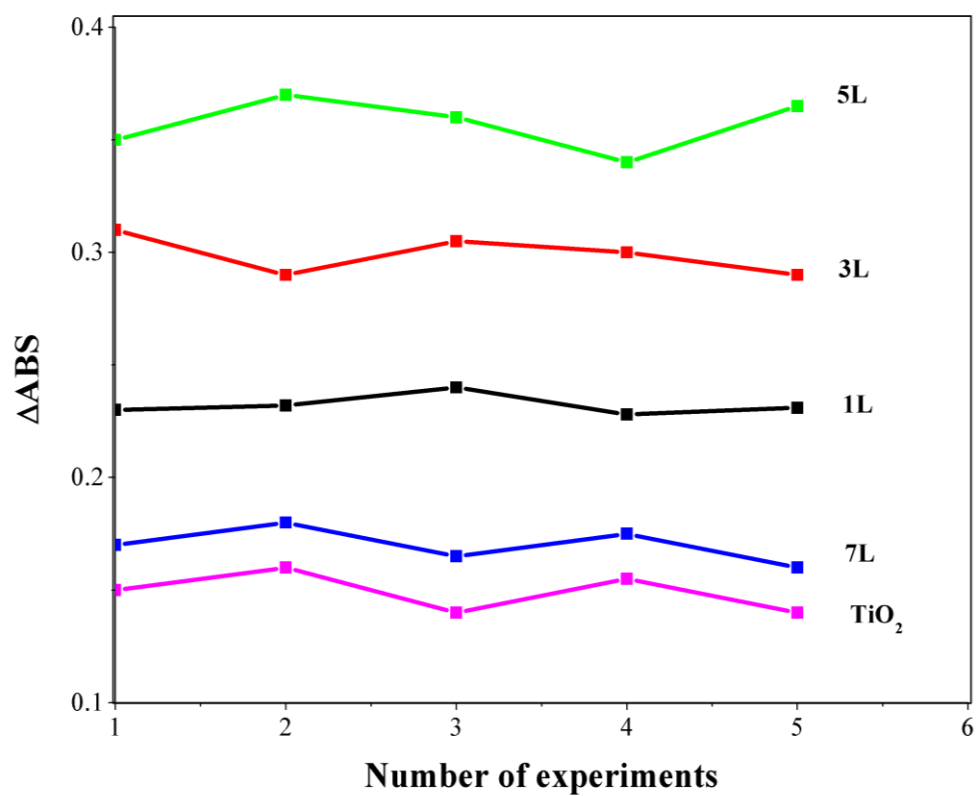


圖 3-13 催化劑 GSHF 對亞甲基藍光降解反應穩定性實驗

3.4 GS HF 表面電阻測量

已知石墨烯表面的導電度會隨著厚度上升而增加，我們以四點探針測量了單層石墨烯的表面片電阻(sheet resistant, R_s)。得到單層石墨烯的表面平均片電阻值為 239.59 (Ω/square)，接著測量了 GS HF 表面不同厚度石墨烯的平均電阻值，結果顯示石墨烯厚度上升時催化劑表面片電阻值會隨著下降，如表 3-1。

但是此結果顯示導電度最高的 7L-GS HF 表面片電阻值為 82.05 Ω/square ，GS HF 光反應速率序列裡 7L-GS HF 卻為最慢，片電阻值隨著層數的變化不符合 GS HF 的光反應速率常數序列(3L-GS HF > 5L-GS HF > 1L-GS HF > 7L-GS HF)。石墨烯厚度上升雖然使其二維平面的導電度增加，但此趨勢無法直接對光催化反應中的電子傳導造成影響，也無法解釋由石墨烯厚度改變造成的 3L-GS HF 反應速率最快的原因。

表 3-1 GS HF 表面片電阻測量

Sample	Resistance (Ω/square)
Single layer graphene	239.59 $\pm$ 30.6
1L-GS HF	201.25 $\pm$ 28.4
3L-GS HF	135.25 $\pm$ 12.8
5L-GS HF	99.3 $\pm$ 6.7
7L-GS HF	82.05 $\pm$ 4

3.5 GSHF 表面能對於光催化反應的影響

因 GSHF 的光降解反應於水溶液底下進行，催化劑的表面對於水的親和力強弱可能為影響光降解速率的重要因素。已知石墨烯厚度增加會造成較斥水 (hydrophobic) 的接觸表面⁶。為了測量當石墨烯厚度不同時 GSHF 上石墨烯的表面能，以接觸角儀測量石墨烯表面對於水溶液分子的接觸角(contact angle)，如表 3-2。當表面接觸角度數上升，表示石墨烯表面對於水溶液的表面能下降。1L-GSHF 表面對於水分子的接觸角為 76.83 (degree)，當厚度提升至三層 (3L-GSHF) 表面接觸角上升至 98.42 (degree)，石墨烯厚度為七層 (7L-GSHF) 時表面接觸角則為 115 (degree)。表面接觸角的測量結果顯示，石墨烯厚度上升降低了其表面親水性，但是表面能的測量結果也不符合 GSHF 的反應速率常數序列： $3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF$ (min^{-1})，表面能的影響對於反應速率常數(k)並非主要影響原因。

我們想進一步研究石墨烯的表面能改變對 GSHF 光反應速率的影響，以氧氣電漿(O_2 plasma)改變表層石墨烯對於水分子的親和力。經過氧氣電漿作用後的石墨烯，經由 XPS 光譜鑑定，如圖 3-15。表面增加了碳氧雙鍵($\text{C}=\text{O}$)官能基訊號，表示石墨烯表面含氧官能基明顯增加，但石墨烯原有的訊號，如 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 仍維持不變¹⁵。拉曼光譜的測量經過氧氣電漿氧化的 GSHF，經由電漿氧化後的石墨烯保留了 2D 訊號，但 G、D 訊號都有明顯的上升，此結果和文獻中氧化後的單層石墨烯訊號類似¹⁵。在多層石墨烯 O-3L-GSHF 和 O-7L-GSHF 拉曼光譜中，表面石墨烯的拉曼強度訊號比例相較於圖 3-4，只有 D 訊號強度有較明顯的改變，圖 3-17。並且測量氧氣電漿氧化石墨烯的表面片電阻(表 3-3)，單層石墨烯經過電漿氧化後的片電阻值變為 9325 (Ω/square)，三層和七層石墨烯則為 801.25 和 697.75 (Ω/square)。再以氧化後的 GSHF 測量表面的接觸角(表 3-4)，經過氧化過的單層石墨烯表面接觸角為 53.73 (degree)，三層和七層為 75.8 和 92.4 (degree)。以上結果顯示，氧氣電漿只增加了表層石墨烯的含氧官能基，其對於水分子親和

力上升；且因表層石墨烯的結構被氧化而使表面導電度下降，但內層石墨烯沒有受到破壞。

我們測量氧氣電漿氧化過後的 GSHF(O-1L-GSHF、O-3L-GSHF、O-7L-GSHF) 對亞甲基藍的光降解速率，如圖 3-18，實驗結果顯示氧氣電漿改變表層石墨烯的性質能夠有效的提升催化活性，O-3L-GSHF 催化反應速率常數 (0.0035 min^{-1}) 相較於 3L-GSFH (0.002 min^{-1}) 提升約 80%，O-1L-GSHF 和 O-7L-GSHF 催化速率只提升 10-25%，且 O-GSHF 光催化反應速率比較中反應速率仍以三層石墨烯時最快。

由高至低為光反應速率常數序列為 O-3L-GSHF > O-1L-GSHF > O-7L-GSHF。由 O-GSHF 的光反應速率序列結果顯示，3L-GSHF 經過氧氣電漿作用後反應速率上升幅度最大(80%)，O-1L-GSHF 和 O-7L-GSHF 只有明顯上升(10-15%)，表示石墨烯厚度雖然影響表面親疏水性，但是表面的親疏水性並不是影響了 GSHF 光反應速率常數序列為 3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF 的主要原因。

表 3-2 GSFH 對水的表面接觸角測量

Sample	Contact angle (degree)
Single layer graphene	- ^a
1L-GSHF	76.83 ± 2.5
3L-GSHF	98.42 ± 5.3
5L-GSHF	105.7 ± 4.4
7L-GSHF	115 ± 2.3

a：單層石墨烯對水的界觸角為70.8

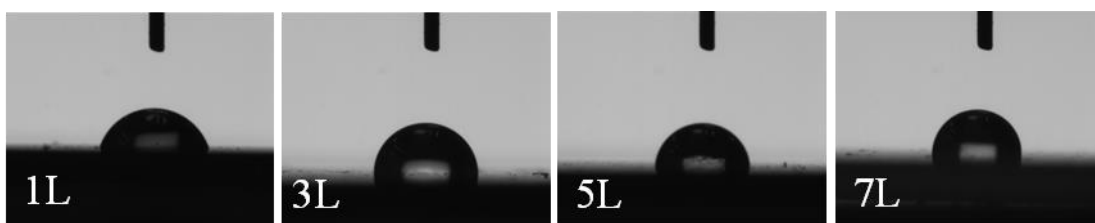
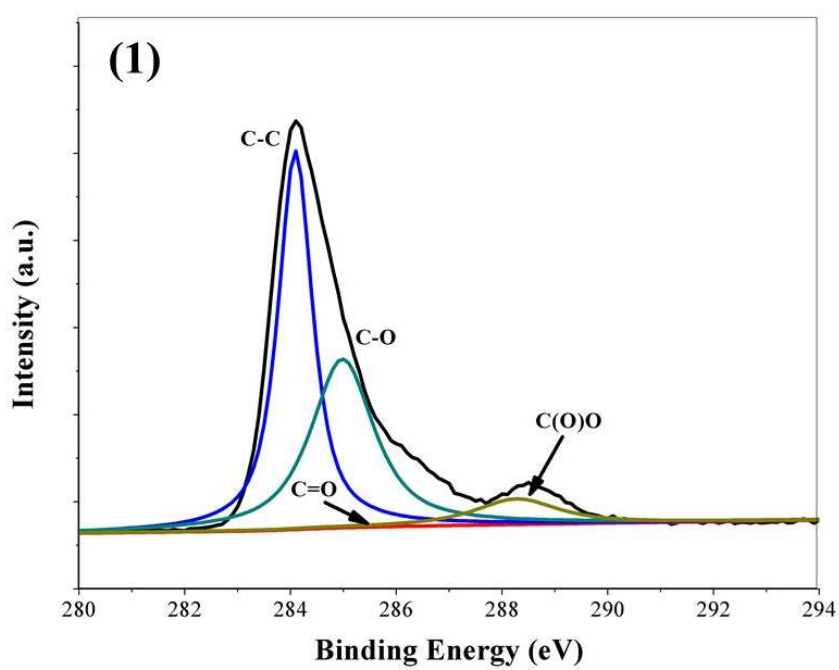


圖 3-14 不同石墨烯厚度對於水分子的表面接觸角圖



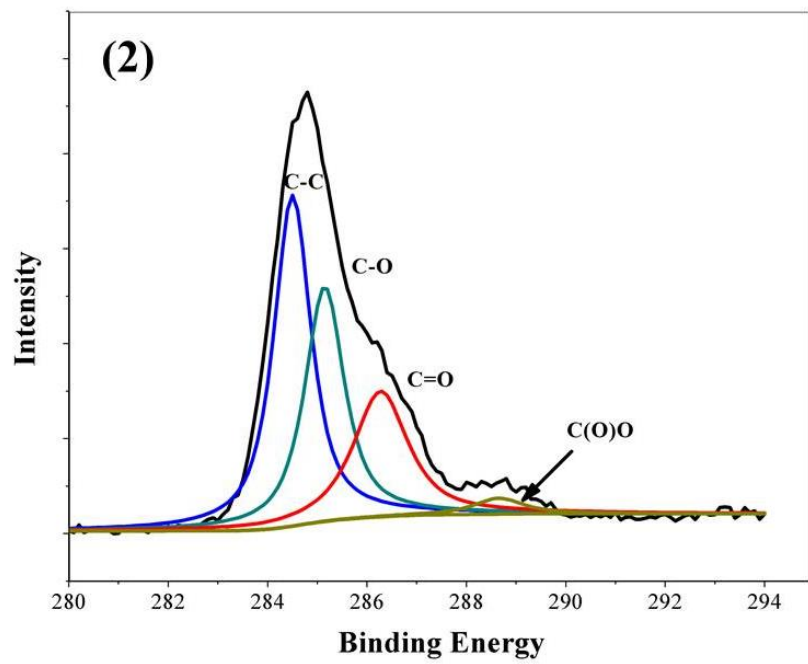


圖 3-15 單層石墨烯 X 光光電子能譜：(1)單層石墨烯 (2)氧氣電漿氧化單層石墨烯

表 3-3 O-GSFH 表面電阻測量

Sample	Resistance (Ω/square)
O-1L-GSHF	9325 ± 1200
O-3L-GSHF	801.25 ± 205
O-7L-GSHF	697.75 ± 68

表 3-4 O-GSFH 對水的表面接觸角測量

Sample	Contact angle (degree)
O-1L-GSHF	53.73 ± 4.1
O-3L-GSHF	75.8 ± 6.2
O-7L-GSHF	92.4 ± 8.4

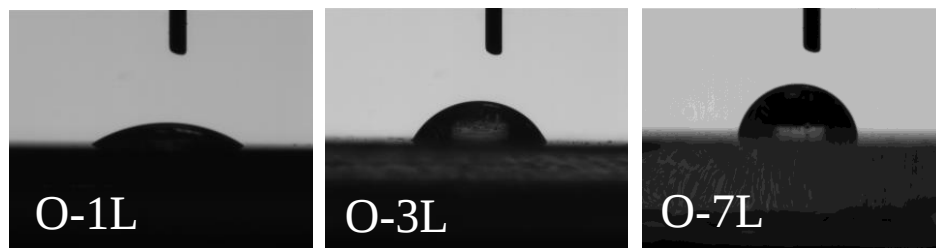


圖 3-16 催化劑 O-GSHF 對水的表面接觸角圖

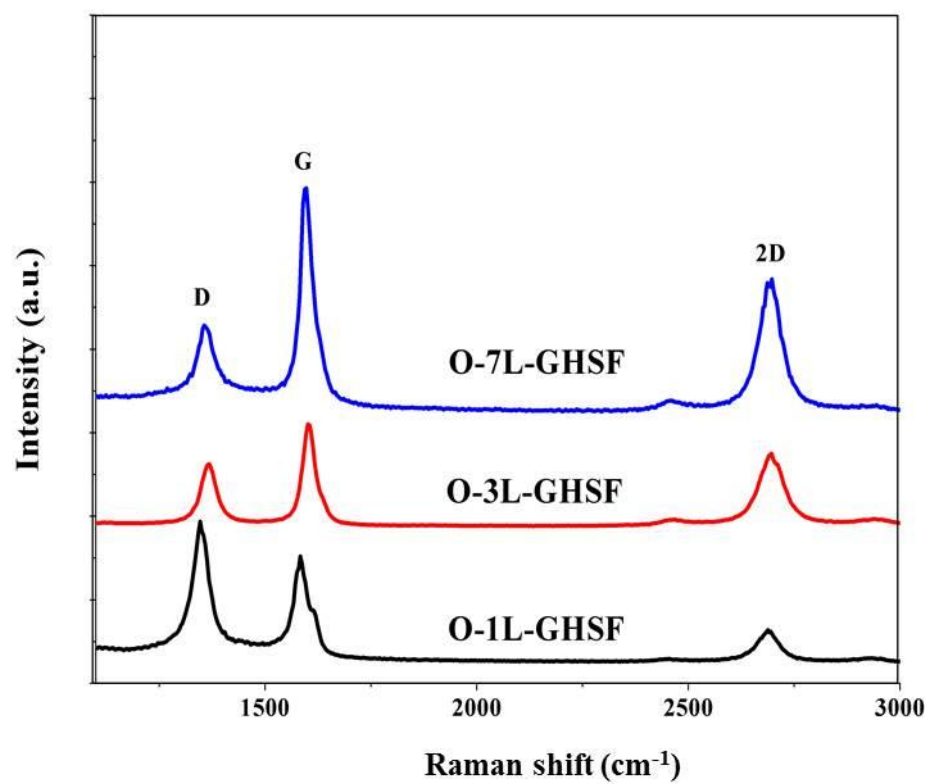


圖 3-17 經過氧氣電漿氧化後的 GSHF 拉曼光譜(O-GSHF)

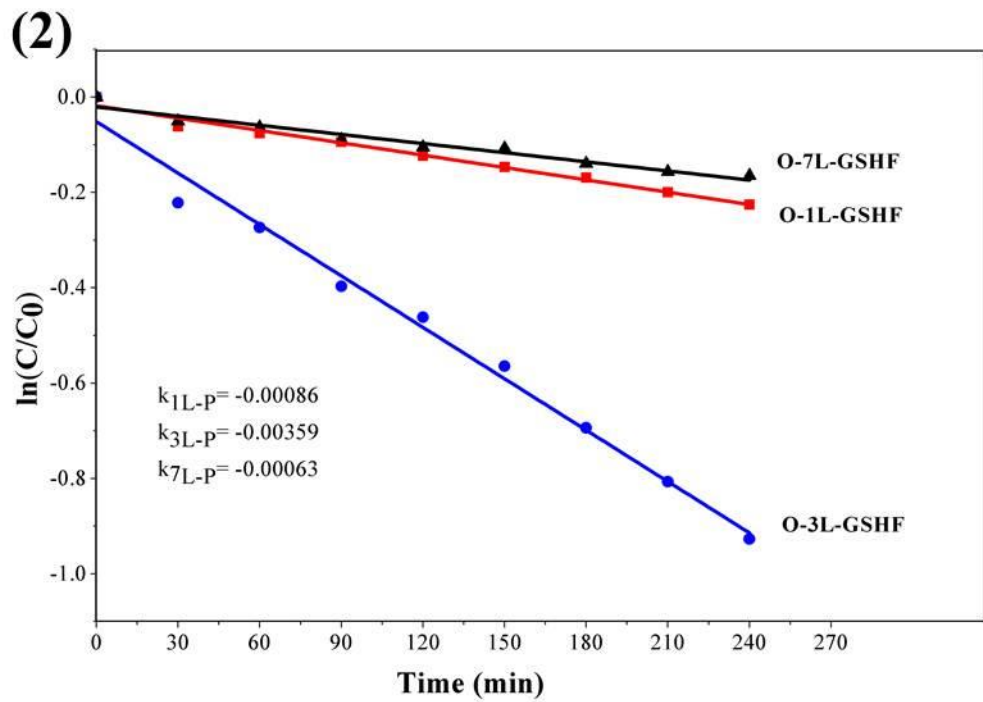
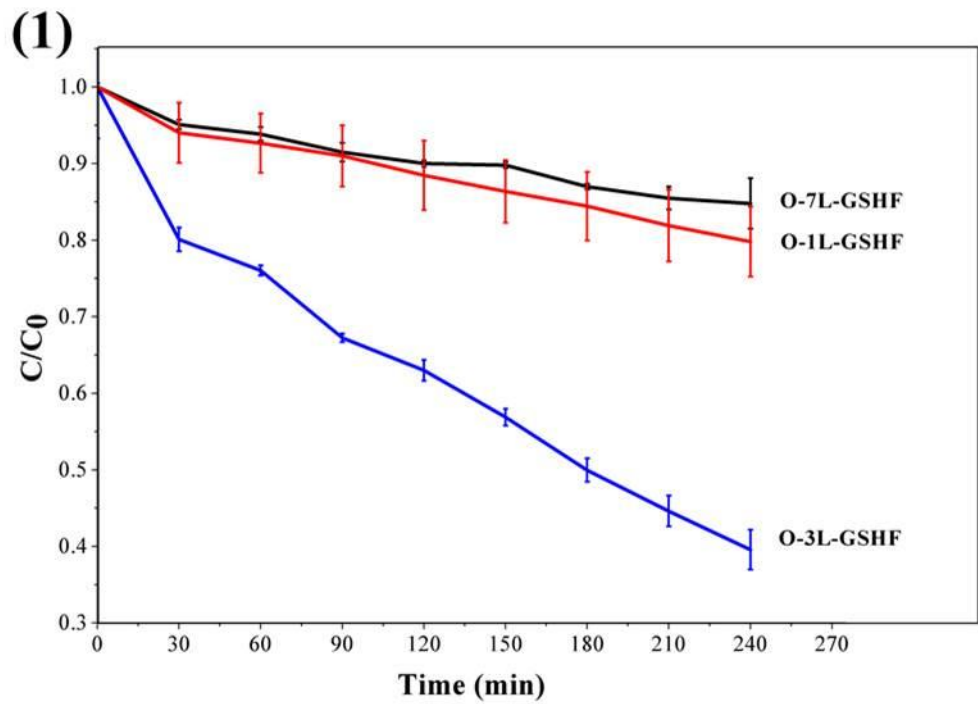


圖 3-18 催化劑 O-GSHF 光降解反應：(1)亞甲基藍濃度變化 (2)反應速率常數(k)

3.6 石墨烯厚度變化對 GSHF 穿透度和光催化反應的影響

由於石墨烯本身材料特性，其厚度上升時會降低對光線的穿透度。我們為了瞭解光源的穿透度對不同 GSHF 催化表面的影響，分別對 1L-GSHF、3L-GSHF、5L-GSHF、7L-GSHF 測量其在 200 至 700 nm 波長的薄膜穿透度。

圖 3-19 為薄膜穿透度的結果，石墨烯厚度增加時 GSHF 對於可見光波段(365-700 nm)的穿透度下降，二氧化鈦薄膜可見光穿透度約為 70%，單層石墨烯會使 GSHF 減少 2-3%的可見光穿透度，堆疊至七層 GSHF 穿透度減少至 50%。

為了研究石墨烯穿透度改變對降解反應的影響，我們製作(3+4L)-GSHF。其對於光線的穿透度和 7L-GSHF 相近，但位於反應界面上的石墨烯厚度只有三層厚。於是我們比較了(3+4L)-GSHF、3L-GSHF、7L-GSHF 三者之間的光催化速率快慢。由亞甲基藍染料濃度變化(C/C_0)顯示，(3+4L)-GSHF 在相同的反應時間內得到和 3L-GSHF 一樣的光反應結果(反應速率常數為 0.0018 min^{-1} ，3L-GSHF 為 0.002 min^{-1})，兩者皆大於 7L-GSHF 的反應速率(反應速率常數為 0.0005 min^{-1})，如圖 3-20。由結果推斷石墨烯厚度上升雖然穿透度下降，但 365 nm 波長的光源依然提供了足夠的光線來進行 GSHF 的光催化反應，不同石墨烯層數造成的光線穿透度變化不能夠說明為何 3L-GSHF 有最大的光反應速率常數。

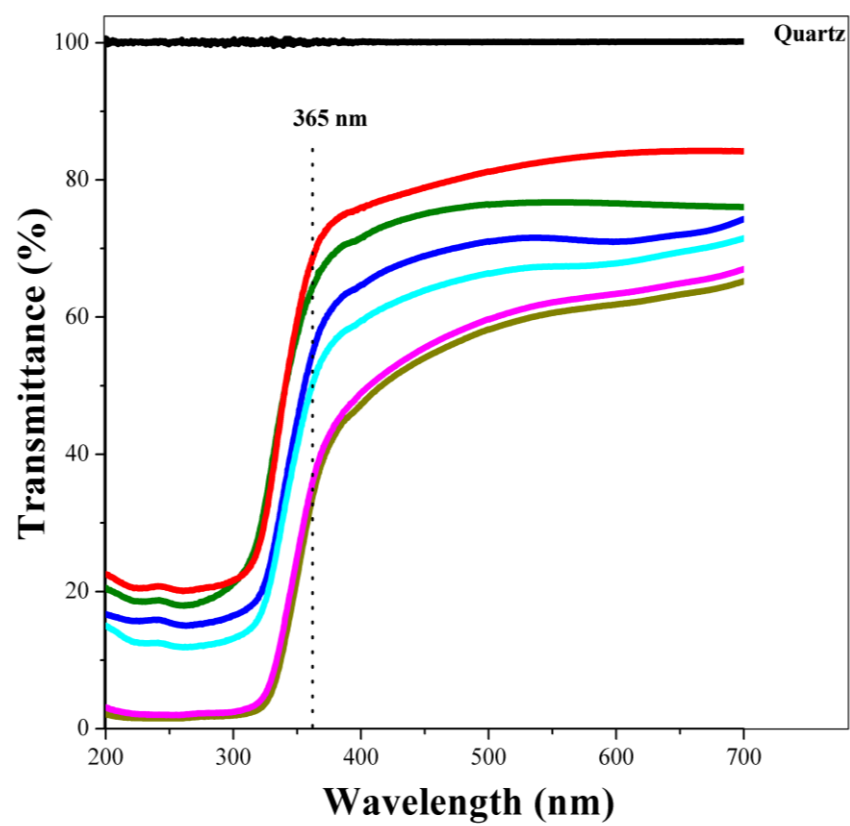


圖 3-19 GSHF 穿透度測量 (測量範圍 200-700 nm)

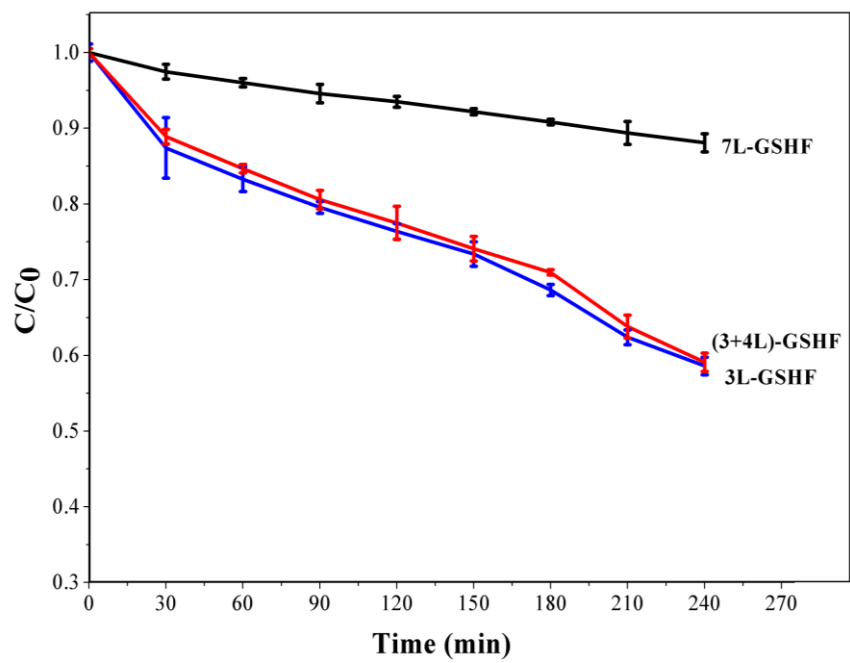


圖 3-20 不同光線穿透度的 GSHF 光降解反應測量：亞甲基藍濃度變化圖

3.7 石墨烯厚度變化對 GSHF 表面活性點的探討

前面光催化反應實驗結果我們可以知道，石墨烯厚度對於 GSHF 的光反應速率常數(k)值大小依序為 3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF，三層石墨烯厚度時反應速率常數最大。為了探究石墨烯厚度對光催化效能的影響，我們以表面原位生長(in situ growth)的概念，用 GSHF 於光反應時石墨烯表面生成的光電子來還原四氯金酸(AuCl_4^-)。以此方式能夠將 GSHF 進行光反應時的表面活性點(active sites)進行標記。以掃描式電子顯微鏡觀察 GSHF 表面金粒子的密度與數量，來以比較石墨烯厚度不同時 GSHF 表面光反應活性點的差異。

在 Au-GSHF 的掃描式電子顯微鏡結果中，GSHF 表面所生成的金粒子密度由高至低依序為：Au-3L-GSHF > Au-1L-GSHF > Au-7L-GSHF > Au-TiO₂，如圖 3-21。Au-1L-GSHF 表面金粒子顆粒大小約為 150-200 nm，Au-3L-GSHF 表面金粒子顆粒大小為 80-120 nm，表面金粒子最大的 Au-7L-GSHF，顆粒大小約為 250-350 nm。由上述結果可知道，在相同的反應時間下 Au-1L-GSHF 表面金粒子密度明顯較 Au-TiO₂ 高，且生成的金粒子半徑較小。顯示石墨烯的加入能夠有效的使表面的反應活性點數量增加。並且在 Au-3L-GSHF 表面有最多的反應活性點(圖 3-22 為 Au-3L-GSHF 表面生成金奈米粒子的能量分散能譜分析結果)。但在 Au-7L-GSHF 表面金粒子密度為三者中最低且生成的金粒子粒半徑最大，表示石墨烯厚度為七層時 GSHF 表面反應活性過少。

石墨烯的厚度上升可以增加 GSHF 的表面光反應活性點，並且石墨烯厚度為三層時最佳，但厚度達七層時反而使得 GSHF 表面反應活性點減少。Au-GSHF 的實驗結果也符合 GSHF 的光反應速率需列：3L-GSHF > 5L-GSHF > 1L-GSHF > 7L-GSHF，推測石墨烯厚度對於光催化反應裡的電子傳遞在三層時達到最快，支持了利用光電子能來標記活性點的概念。三層石墨烯能夠大幅度的提升反應表面的電子密度，但厚度為七層時反而降低了電子到達反應表面的機率。

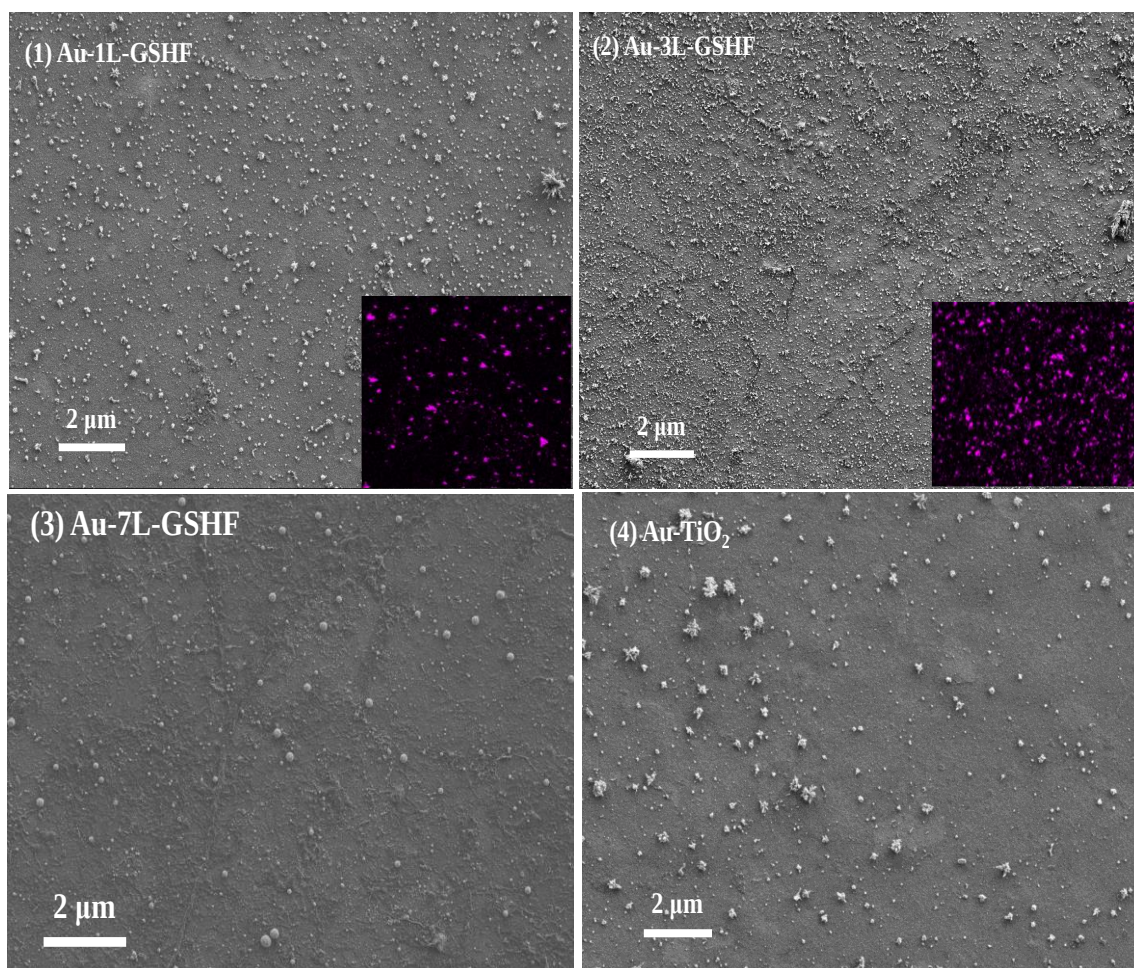


圖 3-21 掃描式電子顯微鏡圖(Au-GSHF)：(1) Au-1L-GSHF, 插圖為 Au-1L-GSHF 表面 EDS mapping (Au) (2) Au-3L-GSHF, 插圖為 Au-3L-GSHF 表面 EDS mapping (Au) (3) Au-7L-GSHF (4)Au-TiO₂

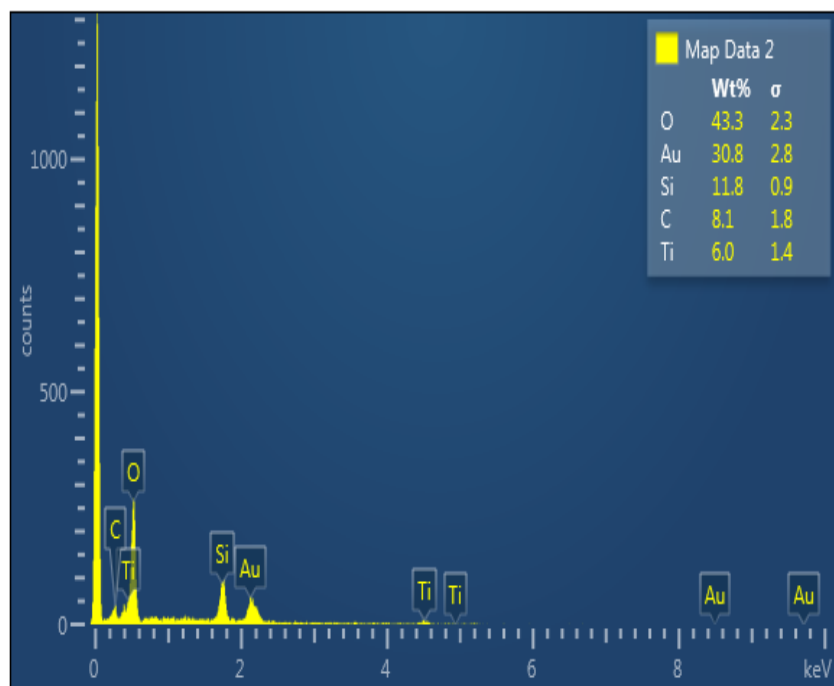


圖 3-22 表面能量分散能譜分析(EDS mapping)：Au-3L-GSHF

3.8 GSHF 表面增強拉曼光譜測量

由 Au-GSHF 的實驗結果可以得知石墨烯厚度為三層時能夠使 GSHF 表面有最高的光電子密度，形成的金粒子密度最高。但石墨烯厚度為七層時反而大幅的減少表面的光電子的密度。我們經由表面增強拉曼光譜，測量 Au-GSHF 對於染料分子 R6G 的拉曼訊號增強幅度，再經由增強因子(enhancement factor, EF)的計算能夠比較不同 Au-GSHF 表面金粒子密度而造成的表面熱點(hot-spots)差異。

在表面增強拉曼光譜中，表面熱點愈多愈表示吸附的染料分子拉曼訊號能夠愈容易被偵測，減少螢光訊號的影響³⁹。GSHF 表面的金粒子密度愈高則代表在一定面積內表面吸附的染料分子訊號能更很容易的被偵測。由圖 3-23 表面增強拉曼光譜的測量結果，Au-3L-GSHF 對於表面吸附的 R6G 分子的拉曼訊號強度有最強的增強效果，其次為 Au-1L-GSHF，增強效果最差的為 Au-7L-GSHF。(圖 3-24 為 R6G 染料在拉曼光譜中的訊號為 615、774、1129、1187、1315、1365、1510、1578、1653 cm^{-1})⁵⁴，我們取其拉曼訊號 1510 (cm^{-1})作為增強因子(EF)值的計算。得到 Au-3L-GSHF 的 EF 值為 10^8 ，Au-1L-GSGH 的 EF 值為 10^7 ，Au-7L-GSHF 的 EF 值為 10^6 (Au-TiO₂ 的 EF 值為 10^6)。再次驗證了在相同的反應時間內，3L-GSHF 進行光反應時表面電子密度遠大於 7L-GSHF。由 Au-GSHF 和表面增強拉曼光譜的實驗，我們更加確定了石墨烯的厚度改變了光反應時的表面活性點，在三層厚度時達到最佳反應條件，一旦石墨烯厚度上升至七層時反而會大幅的降低表面的反應活性點。

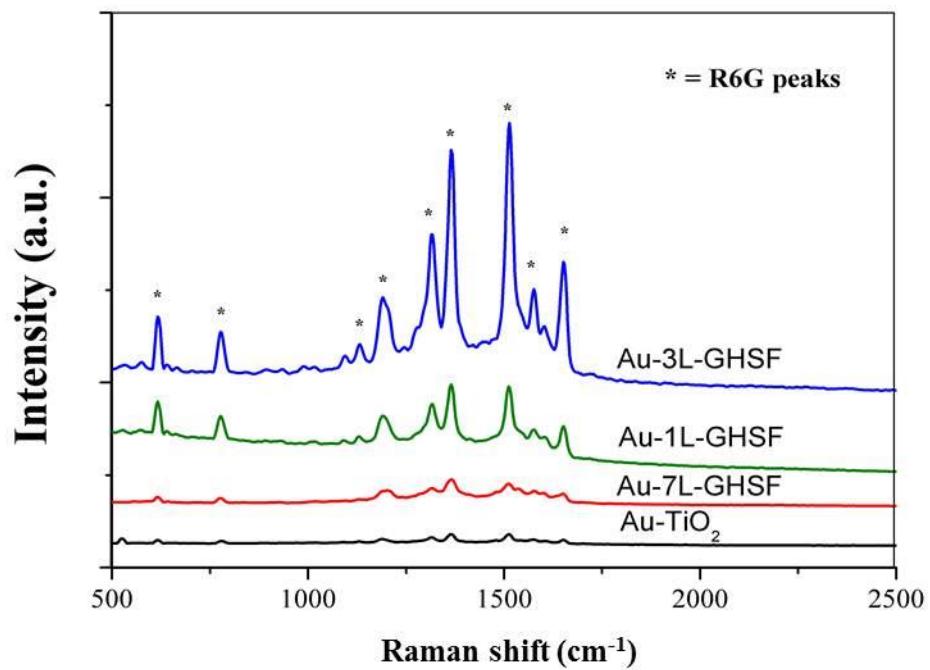


圖 3-23 R6G 表面增強拉曼光譜：(1) Au-TiO₂ (2) Au-7L-GSHF (3) Au-1L-GSHF (4) Au-3L-GSHF (標示數字為 R6G 拉曼訊號位置)

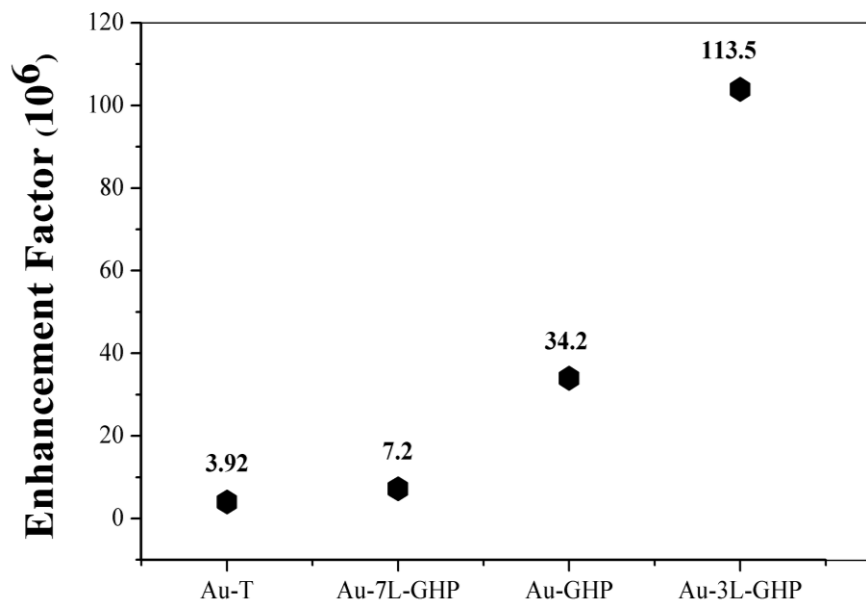


圖 3-23 含金粒子基板 Au- GSHF 對 R6G 染料表面增強因子計算(10⁶)

第四章、實驗內容討論

4.1 反應界面對於石墨烯混成催化劑 GSHF 光反應速率的影響

為了研究石墨烯厚度對於 GSFH 光降解的影響，首先對 GSHF 在光降解反應中的兩個反應界面來探討。(1)石墨烯/水溶液界面和(2)石墨烯/金屬氧化物(TiO_2 , ZnO)界面分別來探討其對於 GSHF 光反應速率的影響。經由兩種不同分子結構的染料，亞甲基藍(MB)和聚二乙炔聚合物染料(PDA)和 GSHF 做光降解測試。結果顯示染料的分子結構對於 GSHF 的光反應速率常數大小序列： $3\text{L-GSHF} > 5\text{L-GSHF} > 1\text{L-GSHF} > 7\text{L-GSHF}$ 上並沒有影響，此序列不會因為吸附的染料分子結構改變而變化。接著我們以二氧化鈦(TiO_2)和氧化鋅(ZnO)薄膜分別做為 GSHF 的金屬氧化物基板，而光金屬氧化物的不同也不會影響 GSHF 的反應速率序列。

經由 GSHF 兩個反應界面的測試，我們推斷石墨烯的薄膜厚度直接影響了 GSHF 光催化反應效率。三層石墨烯有最高的反應速率常數，七層石墨烯時最低。因此我們提出了幾個可能因厚度改變而不同的石墨烯表面特性來討論現象的成因：(1)石墨烯層數改變對表面電阻的變化、(2)石墨烯層數對其表面能的變化、(3)石墨烯層數薄膜穿透度的影響。透過以上和石墨烯層數變化有關的性質研究，證實石墨烯表面特性不會直接影響光反應效率。

4.2 石墨烯厚度對於光電子傳遞速率和表面活性點的關係

已知光電子的傳遞速率直接影響了光催化反應速率的快慢；在 GSHF 的光催化反應中，我們經由 GSHF 反應界面的測試，證實了石墨烯的厚度和光反應速率有一定的關係，反應速率的快慢會受到石墨烯厚度所影響，再三層厚度時有最大的反應速率常數。為了能夠區分 GSHF 表面活性點密度，根據方程式(一)以 GSHF 在四氯金酸溶液中由光催化反應在表面合成金奈米粒子(Au-GSHF)，金奈米粒子會較容易於有覆蓋石墨烯的反應界面形成，見附錄三。實驗結果顯示，3L-GSHF 表面有密度最高的金粒子，代表進行光反應時表面電子密度最高。對於亞甲基藍染料的光降解反應活性為二氧化鈦薄膜的五倍快 ($k = 0.002 \text{ min}^{-1}$)。相較於 3L-GSHF，石墨烯厚度為七層的 7L-GSHF 表面金粒子數量反而減少，表示 7L-GSHF 進行光反應時表面光電子數量少。我們推測石墨烯厚度影響了光電子在 GSHF 中的傳遞速率，三層石墨烯厚度的 GSHF 表面反應活性點多且光反應活性高，表示有最多的光電子能夠達到 GSHF 石墨烯表面進行光催化應。根據圖 4-1 的 GSHF 能階圖，三層石墨烯能夠使金屬氧化物的 CB (conduction band) 上有更多的光電子來進行還原反應，生成更多金奈米粒子，七層石墨烯反而減少了 CB 上的光電子數量，無法有足夠的光電子來還原 Au^{3+} 形成金奈米粒子。

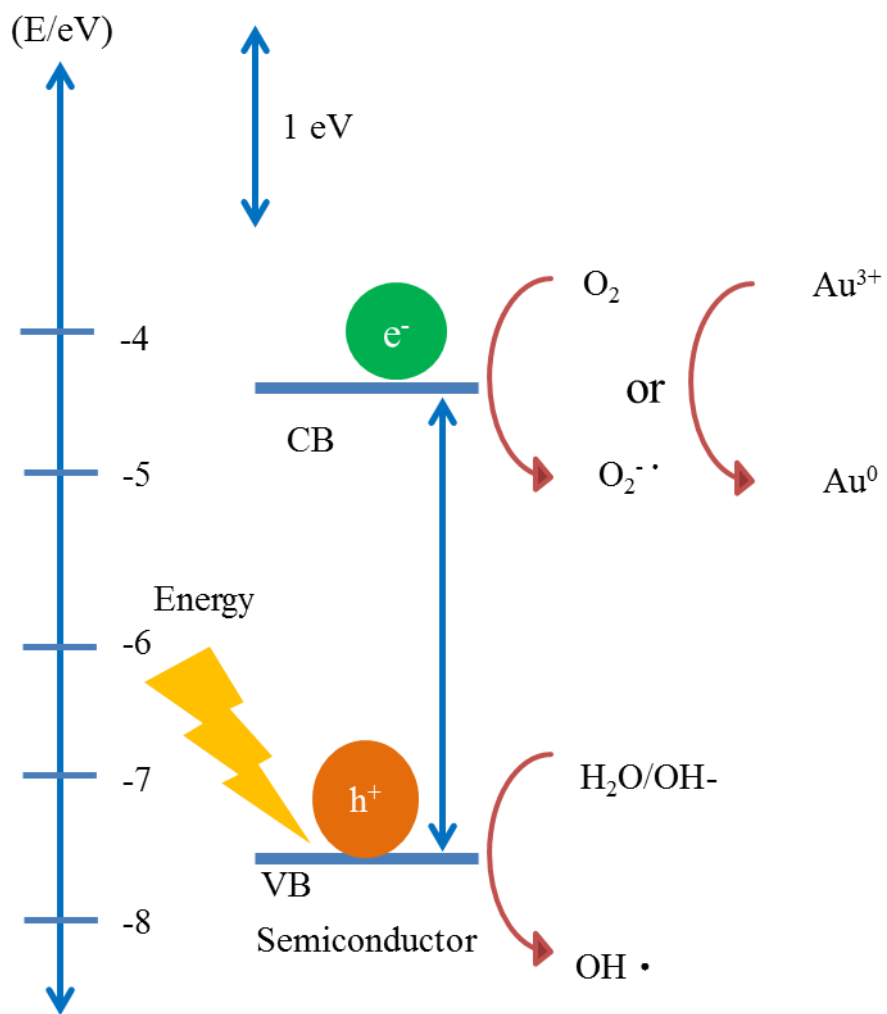


圖 4-1 GSHP 光催化反應機制-進行光降解和金粒子生成

4.3 石墨烯厚度對於光電子轉移機制與光反應活性的影響

由我們實驗結果顯示，石墨烯的厚度會造成催化劑反應表面活性點數量的差異。對於此結果經過石墨烯性質，如導電度、穿透度、表面能的測量，皆無法對於 GSHF 的光催化反應結果有合理的解釋。因此，我們推測造成 GSHF 光反應活性不同的原因來自於石墨烯能階的不連續狀態，如圖 4-2。研究中顯示石墨烯厚度上升時會造成能階不連續²⁷，單層石墨烯的能階約為 4.6-4.9 eV，能夠接收來自金屬氧化物 CB(conduction band)的電子，使得光催化反應中電子電洞再結合的機率降低，藉此提高反應速率。而在三層石墨烯厚度(3L-GSHF)時，因為能階的不連續情形增大，使得金屬氧化物 VB(valence band)上的電洞有機會轉移至石墨烯能階上，代表電子和電洞都能夠更快地透過石墨烯傳遞來進行光反應作用，因此反應速率能夠快於一層石墨烯(1L-GSHF)。當石墨烯為七層厚度時能階的不連續情形增大，由金屬氧化物 CB 上轉移來的光電子容易經由震動緩解(relaxing)的形式回到底層能階和電洞發生在電荷再結合(charge recombination)，此行為會大幅地降低金屬氧化物的光反應活性，所以堆疊了七層厚度石墨烯的金屬氧化物催化劑光反應活性會遠小於三層和單層石墨烯厚度堆疊的金屬氧化物催化劑。

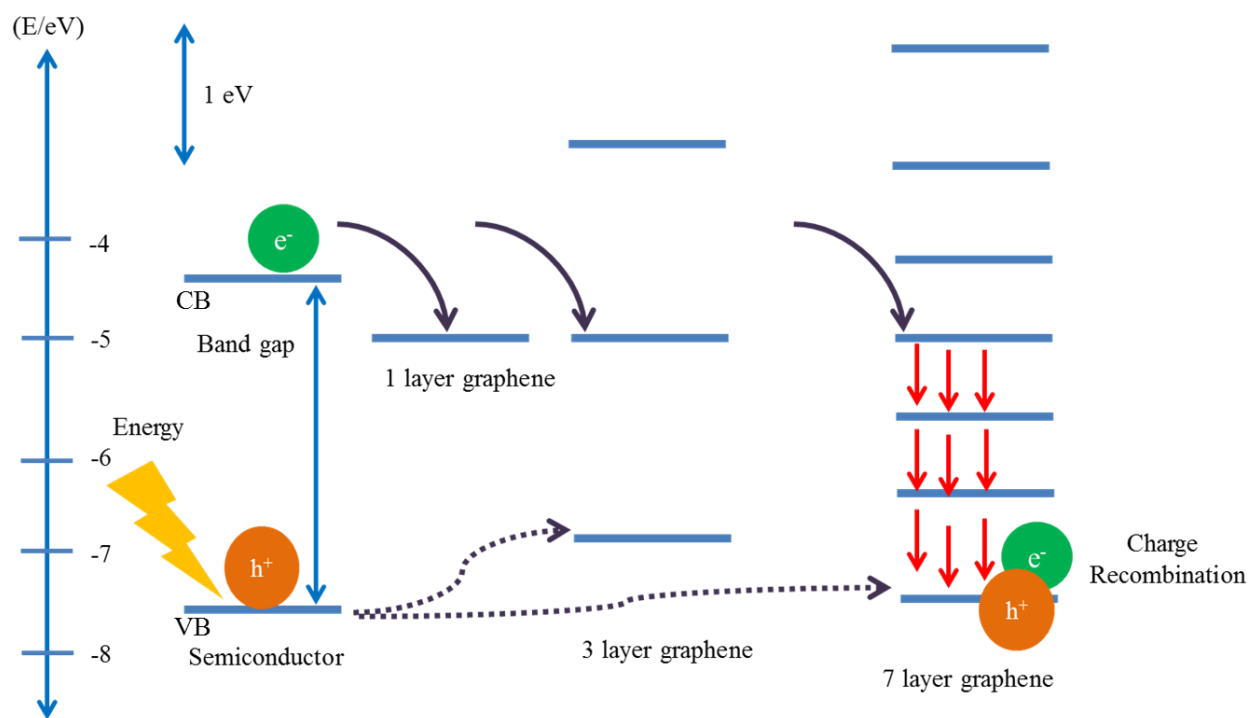


圖 4-2 不同石墨烯厚度的 GSHF 電荷轉移機制和石墨烯能階分布

4.4 GSHF 應用於表面增強曼光譜測量

由 Au-GSHF 表面電子顯微鏡觀察結果顯示，石墨烯的加入能夠使二氧化鈦表面生成的金粒子密度更高。我們以 Au-GSHF 來測量 R6G 分子的表面增強拉曼光譜，Au-3L-GSHF 對於 R6G 分子的訊號 EF 值為 10^8 ，相較於 Au-TiO₂ 有 100 倍的增強。由測量結果顯示 Au-GSHF 對於表面增強拉曼光譜的應用是非常有潛力的。圖 4-3 為以 Au-GSHF 測量 R6G 染料分子 SERS 光譜示意圖。

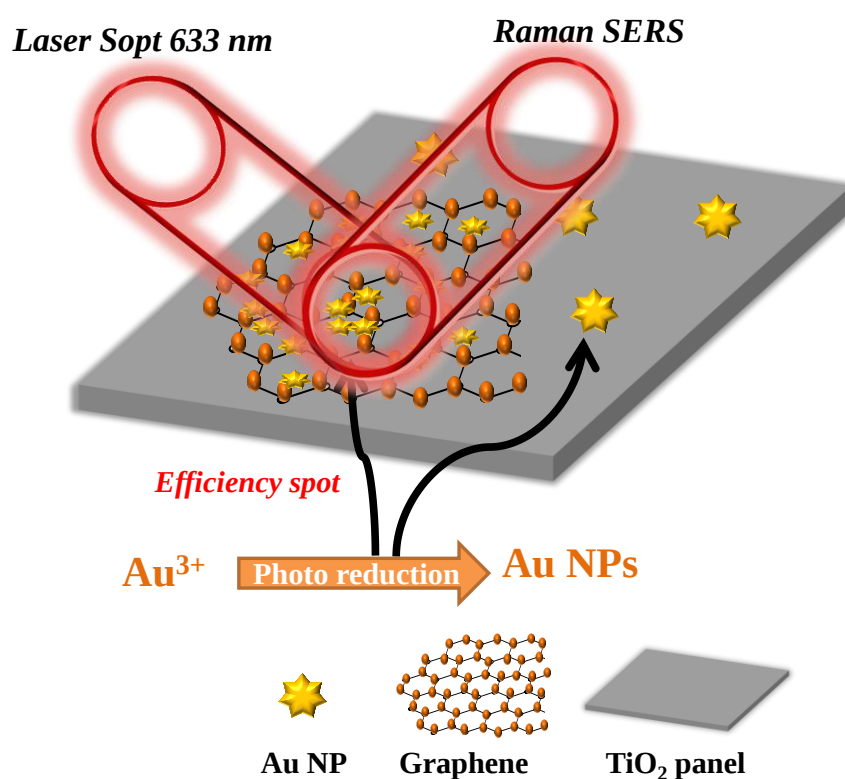


圖 4-3 利用光催化反應合成奈米金粒子於 GSHF 表面(Au-GSHF)來測量 R6G 分子的表面增強拉曼光譜

第五章、結論

我們設計了一組實驗模型 Graphene Stacking Hybrid Film (GSHF)，堆疊單層石墨烯於金屬氧化物薄膜上，選用跟電子傳遞速率有直接關係的光催化反應 (photocatalysis) 和表面增強拉曼光譜測量 (surface enhancement raman spectra) 來探討石墨烯厚度變化時所造成的影響。

首先透過探討 GSHF 在進行光反應時的兩個反應界面：(1) 石墨烯/水溶液界面和 (2) 石墨烯/金屬氧化物 (TiO_2 , ZnO) 界面。實驗結果證實石墨烯表面和染料分子的結構還有金屬氧化物 (TiO_2 和 ZnO) 基材的改變並不影響因石墨烯厚度改變所測量得到的光反應速率序列， $3\text{L-GSHF} > 5\text{L-GSHF} > 1\text{L-GSHF} > 7\text{L-GSHF} > \text{semiconductor}$ ，推測是石墨烯厚度造成的電子傳遞速率變化。

為了研究石墨烯厚度造成催化速率的影響，我們測量石墨烯的性質，導電度、表面能大小和光穿透率大小。實驗結果顯示石墨烯的厚度上升雖然提高了導電性，但是卻無法說明光降解速率以三層堆疊時最好；表面能變化也不是解釋厚度變化造成催化活性變化的真正主因。上述結果顯示石墨烯的層數改變是直接且唯一影響其催化活性的關鍵。穿透度的實驗也證實石墨烯的穿透度不影響 GSHF 的光催化反應序列。以光催化反應由 GSHF 合成金奈米粒子，由掃描式電子顯微鏡的觀察，表面金粒子密度最高為 3L-GSHF，最低為 7L-GSHF，代表在同樣的反應時間內 3L-GSHF 表面有最多的反應活性點和反應物進行作用，7L-GSHF 相對表面活性點則非常少。我們認為造成 GSHF 光反應活性不同的原因主要來自於石墨烯能階的狀態，厚度不同時造成的能階不連續影響了金屬氧化物的電荷轉移機制 (圖 4-3)，使得混成催化劑在三層石墨烯厚度時有最佳的光反應活性。

在表面增強拉曼光譜應用中，透過計算 Au-GSHF 對於染料分子 R6G 的增強效果 (Enhancement factor)，3L-GSHF 約為 Au- TiO_2 的 100 倍，所以說 GSHF 作為表面增強拉曼光譜的測量是非常有潛力的。

參考文獻

- (1) Novoselov, K. S. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, 50, 6986.
- (2) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, 490, 192.
- (3) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, 446, 60.
- (4) Chabot, V.; Higgins, D.; Yu, A.; Xiao, X.; Chen, Z.; Zhang, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1564.
- (5) Araby, S.; Meng, Q.; Zhang, L.; Kang, H.; Majewski, P.; Tang, Y.; Ma, J. *Polymer* **2014**, 55, 201.
- (6) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, 324, 1312.
- (7) Wu, W.; Yu, Q.; Peng, P.; Liu, Z.; Bao, J.; Pei, S. S. *Nanotechnology* **2012**, 23, 35603.
- (8) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- (9) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 242.
- (10) Xiang, Q.; Yu, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 753.
- (11) Huang, Q.; Tian, S.; Zeng, D.; Wang, X.; Song, W.; Li, Y.; Xiao, W.; Xie, C. *ACS Catal.* **2013**, 3, 1477.
- (12) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
- (13) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, 9, 4359.
- (14) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rep.* **2009**, 473, 51.

- (15) Huh, S.; Park, J.; Kim, Y. S.; Kim, K. S.; Hong, B. H.; Nam, J. M. *ACS Nano* **2011**, *12*, 9799.
- (16) Ferrari, A. C. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.
- (17) Shahriary, L.; Athawale, A. A. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2014**, *2*, 58.
- (18) Shin, Y. J.; Wang, Y.; Huang, H.; Kalon, G.; Wee, A. T. S.; Shen, Z.; Bhatia, C. S.; Yang, H. *Langmuir* **2010**, *26*, 3798.
- (19) Li, Z.; Wang, Y.; Kozbial, A.; Shenoy, G.; Zhou, F.; McGinley, R.; Ireland, P.; Morganstein, B.; Kunkel, A.; Surwade, S. P.; Li, L.; Liu, H. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 925.
- (20) Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324.
- (21) Li, X.; Magnuson, C. W.; Venugopal, A.; An, J.; Suk, J. W.; Han, B.; Borysiak, M.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Zhu, Y.; Fu, L.; Vogel, E. M.; Voelkl, E.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4328.
- (22) Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4268.
- (23) Biró, L. P.; Lambin, P. *New J. Phys.* **2013**, *15*, 035024.
- (24) Bosch-Navarro, C.; Coronado, E.; Marti-Gastaldo, C.; Sanchez-Royo, J. F.; Gomez, M. G. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3977.
- (25) Lin, J.; Fang, W.; Zhou, W.; Lupini, A. R.; Idrobo, J. C.; Kong, J.; Pennycook, S. J.; Pantelides, S. T. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3262.
- (26) Zhang, B.; Sahu, B.; Min, H.; MacDonald *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 35409.
- (27) Hibino, H.; Kageshima, H.; Maeda, F.; Nagase, M.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 75413.
- (28) Lee, K. H.; Song, S. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3697.
- (29) Lee, J. S.; You, K. H.; Park, C. B. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1084.

- (30) Maeda, K.; Teramura, K.; Lu, D.; Takata, T.; Saito, N.; Inoue, Y.; Domen, K.
Nature **2006**, *440*, 295.
- (31) Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487.
- (32) Seger, B.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7990.
- (33) Wojcik, A.; Kamat, P. V. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6697.
- (34) Gupta, S. M.; Tripathi, M. *Chin. Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1639.
- (35) Del Ángel-Sanchez, K.; Vázquez-Cuchillo, O.; Aguilar-Elguezabal, A.;
Cruz-López, A.; Herrera-Gómez, A. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 423.
- (36) Sankapal, B. R.; Lux-Steiner, M. C.; Ennaoui, A. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *239*, 165.
- (37) Elfeky, S. A.; Al-Sherbini, A.-S. A. *J. Nanomater.* **2011**, *2011*, 1.
- (38) Iwase, A.; Ng, Y. H.; Ishiguro, Y.; Kudo, A.; Amal, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**,
133, 11054.
- (39) Sun, H.; Liu, S.; Liu, S.; Wang, S. *Appl. Catal., B* **2014**, *146*, 162.
- (40) Lightcap, I. V.; Kosel, T. H.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 577.
- (41) Parkin, I. P.; Palgrave, R. G. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1689.
- (42) Houas, A. L., H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. *Appl.*
Catal., B **2001**, *31*, 145.
- (43) Chang, C. C.; Yang, K. H.; Liu, Y. C.; Hsu, T. C.; Mai, F. D. *ACS Appl. Mater.*
Interfaces **2012**, *4*, 4700.
- (44) Wang, Y.; Polavarapu, L.; Liz-Marzan, L. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**.
In press
- (45) Seh, Z. W.; Liu, S.; Low, M.; Zhang, S. Y.; Liu, Z.; Mlayah, A.; Han, M. Y. *Adv.*
Mater. **2012**, *24*, 2310.
- (46) Fan, Z.; Kanchanapally, R.; Ray, P. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3813.

- (47) Garcia-Miquel, J. L.; Zhang, Q.; Allen, S. J.; Rougier, A.; Blyr, A.; Davies, H. O.; Jones, A. C.; Leedham, T. J.; Williams, P. A.; Impey, S. A. *Thin Solid Films* **2003**, 424, 165.
- (48) Ge, L.; Xu, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, 43, 1.
- (49) Znaidi, L. *Mat. Sci. Eng. B* **2010**, 174, 18.
- (50) Lui, C. H.; Li, Z.; Chen, Z.; Klimov, P. V.; Brus, L. E.; Heinz, T. F. *Nano Lett.* **2011**, 11, 164.
- (51) Znaidi, L. *Mater. Sci. Eng., B* **2010**, 174, 18.
- (52) Onodera, T.; Oikawa, H.; Masuhara, A.; Kasai, H.; Sekiguchi, T.; Nakanishi, H. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2007**, 46, 336.
- (53) Ge, L.; Xu, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, 43, 1.
- (54) Thrall, E. S.; Crowther, A. C.; Yu, Z.; Brus, L. E. *Nano Lett.* **2012**, 12, 1571.

附錄

一、反應級數

假設一反應為： $aA + bB \rightarrow cC + dD$

其反應速率表示為： $R = k[A]^m[B]^n$

反應級數	一級反應	二級反應	三級反應
微分速率方程式	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
積分速率方程式	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 - e^{-kt}$	$[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + kt$
速率常數 k(單位)	$\frac{M}{s}$	$\frac{1}{s}$	$\frac{1}{s \cdot M}$
線性關係變數	$[A] - t$	$\ln([A]) - t$	$[A]^{-1} - t$

M：反應莫爾濃度(mol/L)

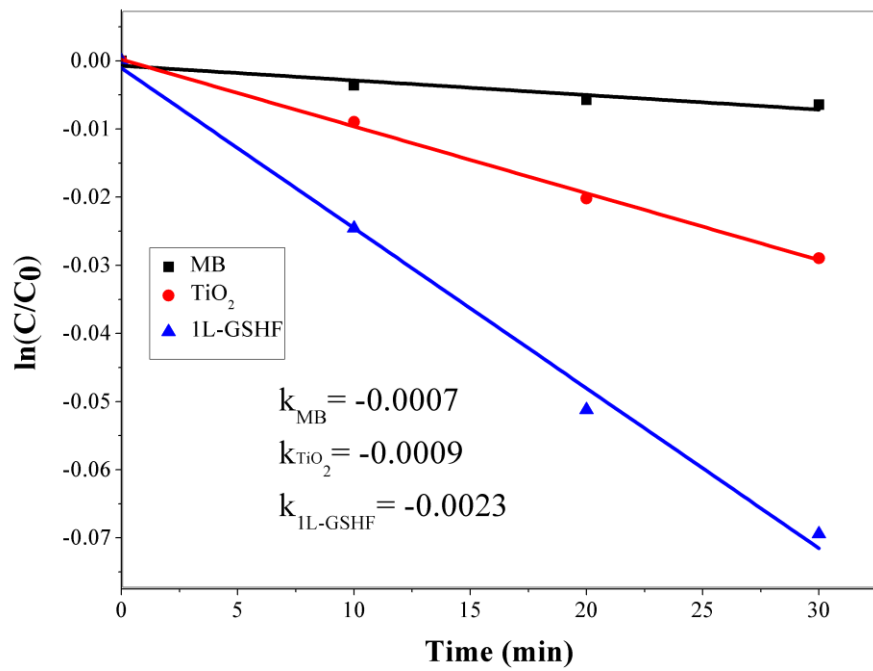
s：反應時間

參考文獻：

1. 維基百科、
2. 曾國輝. 化學平衡. Taiwan. : 11~13. ISBN 957-724-799-7

二、光降解實驗：420 nm

以兩根 420 nm 波長的燈管對亞甲基藍(MB)、二氧化鈦薄膜、1L-GSHF 進行反應，反應時間為 30 分鐘，以濃度為 10^{-4}M 亞甲基藍濃度變化求出反應速率常數 $k(\text{s}^{-1})$ 。



三、Au-deposited Graphene-TiO₂ composite

以 1L-GSHF 在濃度 10^{-3}M 的 HAuCl_4 溶液中經過光催化反應合成金粒子，再利用 FE-SEM(加速電壓 1 KeV)觀察其表面，在反應時間 30 分鐘時，金奈米粒子大部分生長於有石墨烯分佈的區域。

