

# 原子層沉積製程技術於奈米觸媒應用

## Applications of Atomic Layer Deposition on Fabrication of Nano-Catalysts

柯志忠、王致傑、薛仰志、彭宗平

Chi-Chung Kei, Chih-Chieh Wang, Yang-Chih Hsueh, Tsong-Pyng Perng

隨著天然資源耗竭與過度工業化造成全球暖化加劇，開發高轉換效能燃料電池與再生能源成為人類能否持續發展之重要課題，本研究提出利用原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD) 技術製作奈米觸媒，應用於質子交換膜燃料電池與光催化反應及水解產氫。ALD 技術具極佳鍍膜表面覆蓋率及厚度控制，在奈米材料領域有極大吸引力，本研究團隊突破 ALD 用來製備薄膜之傳統概念，製作燃料電池所需 Pt 奈米顆粒觸媒，並以僅為商用電極 Pt 擔載量之 1/30 即可獲得相近之燃料電池特性，有利於未來燃料電池商品化。此外，本團隊亦利用奈米模板製作 TiO<sub>2</sub> 奈米管陣列，並獲得極佳之光催化特性，而初步研究亦顯示 TiO<sub>2</sub> 奈米管具有良好之水解產氫效能。

Developments of high conversion-efficiency fuel cell and renewable energy are important to solve the problems arisen from the fast consumption of natural resources and global warming due to industrialization. In this study, atomic layer deposition (ALD) is proposed to fabricate nano-catalysts for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), photocatalysis and water splitting for hydrogen generation. ALD offers good coating conformity over complicated substrates with atomic scale thickness control. Platinum nanoparticles prepared by ALD were used as the catalyst for PEMFC. Compared with commercial electrode, only one thirtieth amount of platinum loading could achieve similar performance of PEMFC. The reduction of platinum loading can enable and accelerate the commercialization of PEMFC. Besides, TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by using ALD technique and anodized aluminum oxide template have excellent performance of photocatalysis. Preliminary study also shows that the TiO<sub>2</sub> nanotubes can be a good catalyst of water splitting to generate hydrogen with the aid of solar energy.

### 一、前言

目前全世界 80% 能源仰賴煤、石油、天然氣等石化燃料，根據估計全球石化燃料將於五十年內耗盡<sup>(1)</sup>，因此開發新能源是刻不容緩之研究課題。利用乾淨氫能的燃料電池被視為解決能源短缺的重要研究，燃料電池可利用酒精、甲醇、天然氣、

氫氣與沼氣等做為燃料，可降低對石油依賴，且燃料電池具低汙染、無噪音與高效率等優異性能<sup>(2-6)</sup>，被認為極有潛力之綠色能源。燃料電池可將燃料之化學能透過陰陽極轉化為電能，其效率可達 50% 以上，較使用石油內燃機效率高出許多。

燃料電池依所使用電解質種類，分為質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel

cell, PEMFC)、直接甲醇燃料電池 (direct methanol fuel cell, DMFC)、鹼性燃料電池 (alkaline fuel cell, AFC)、磷酸燃料電池 (phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池 (molten carbonate fuel cell, MCFC) 與固態氧化物燃料電池 (solid oxide fuel cell, SOFC)。其中 PEMFC 與 DMFC 操作溫度介於 50 °C 與 100 °C 之間<sup>(7)</sup>, PEMFC 具有高效率、高能量密度與啟動快速等特點, 設計簡單及具高電流密度使得電池具有微小化與模組化優勢, 因此 PEMFC 可應用於交通運輸、可攜式 3C 及家電產品上。如圖 1 所示, PEMFC 係由陰極、陽極、氣體擴散層、質子交換膜和雙極板構成<sup>(8, 9)</sup>, 陽極

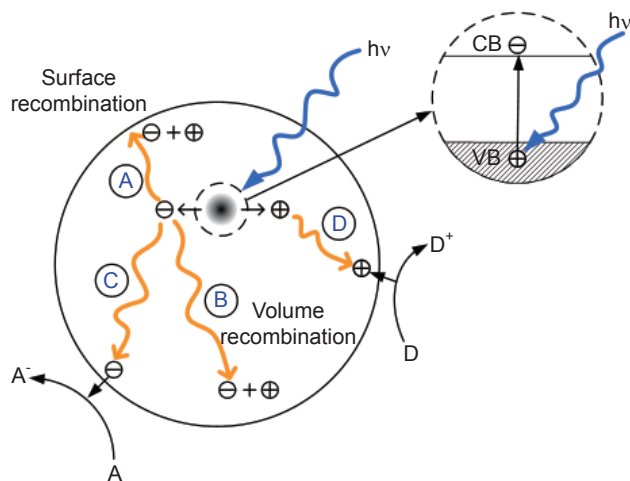


圖 2. 光催化機制<sup>(13)</sup>。

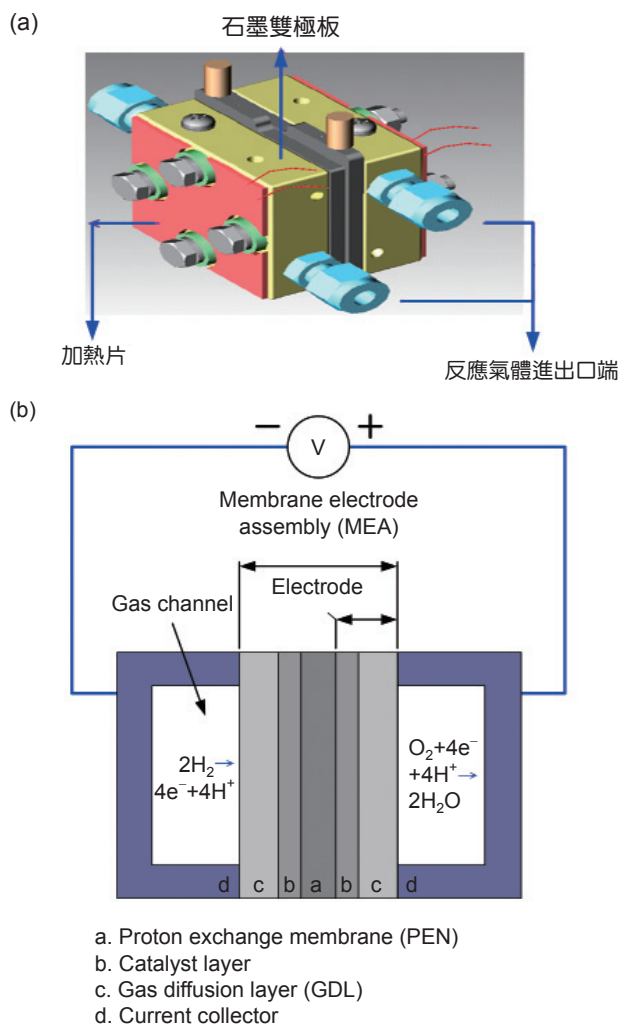


圖 1. (a) 單電池測試治具, (b) 質子交換膜燃料電池單電池截面圖<sup>(8)</sup>。

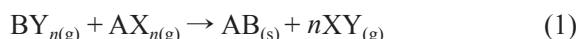
和陰極均為高導電性及高比表面積奈米碳載體, Pt 或其合金則沉積於碳載體上作為觸媒材料。燃料電池商品化最大課題在於如何降低電池成本以及增加使用耐久性<sup>(10)</sup>, 而觸媒佔燃料電池成本接近一半<sup>(11)</sup>, 所以如何降低觸媒使用量, 同時維持燃料電池效能, 為研究學者面臨的一大挑戰。近年來奈米科技蓬勃發展, 觸媒奈米化可大幅降低使用量並提升能量密度, 並使觸媒具有更高使用效率<sup>(12)</sup>。

為降低工業發展對環境衝擊, 研究可取代石化燃料的再生能源逐漸受到重視, 其中氫氣具高能量密度, 燃燒副產物為水並不會對環境造成污染, 因此被視為取代石化燃料的次世代能源的重要選項。常見製備氫氣方法係以光觸媒方式, 藉由太陽光能量在不需任何電力的情況下分解水, 產生純淨的氫氣與氧氣。光催化機制可以圖 2 簡略說明<sup>(13)</sup>, 當半導體材料在能量大於能隙的光源照射下會產生電子電洞對, 電子電洞對會進行如圖 2 所示之 A、B、C 與 D 等四種反應, 其中 A 與 B 分別為電子電洞對在半導體內部與外部再結合 (recombination) 行為, 此行為會降低電子電洞濃度進而抑制光催化效能, C 與 D 則為電子與電洞分別與吸附於半導體表面污染物產生氧化還原, 進而降解污染物。若能提升圖 2(c) 與 (d) 過程之效率, 即可增加光催化效果, 而欲增加光催化反應效率, 可從增加材料表面積與吸光效率著手, 因此亦有研究將光催化材料沉積在奈米級模板上, 以增加比表面積與光吸收效率。

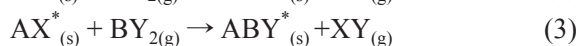
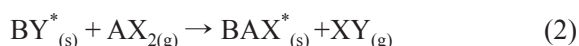
1965 年蘇聯科學家 Shevjakov 團隊即以分子層反應技術 (molecular layering reaction) 利用  $\text{TiCl}_4$  與  $\text{H}_2\text{O}$  作為前驅物成長  $\text{TiO}_2$ <sup>(14)</sup>。原子層磊晶 (atomic layer epitaxy, ALE) 技術則在 70 年代由芬蘭 Suntola 研究團隊提出<sup>(15)</sup>，所製備薄膜材料與採用前驅物為  $\text{ZnS}$  ( $\text{Zn/S}$ )、 $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn/O}_2$ ) 與  $\text{GaP}$  ( $\text{Ga/P}$ )。90 年代科學家開始採用 ALD 製備多晶或非晶質薄膜，因此 ALD 逐漸成為這項技術主要名稱。ALD 係利用前驅物氣體與基板表面所產生的自我侷限 (self-limiting) 交互反應，故成長厚度可控制在 Å 等級<sup>(16)</sup>；由於 ALD 反應侷限於表面，所以反應物通入腔體在基板表面達到飽和，所生長薄膜厚度相當一致<sup>(17)</sup>。

## 二、ALD 原理與系統

ALD 的全反應方程式與 CVD 相同，可以方程式 (1) 表示：



其中  $n$  代表前驅物的配體 (ligand) 數目，ALD 反應係將前驅物氣體分別而連續地通入製程腔體，並與基板進行交互反應 (exchange reaction)，其反應式 ( $n = 2$ ) 可拆解成如下：



如圖 3(a) 所示， $\text{AX}_{2(\text{g})}$  會與基板形成單層的中間產物  $\text{AX}_{(\text{s})}^*$ ，待表面完全覆蓋  $\text{AX}_{(\text{s})}^*$  則  $\text{AX}_{2(\text{g})}$  不再與基板反應 (圖 3(b))，接著以通氣 (purge) 或抽氣 (pump) 方式把未反應  $\text{AX}_{2(\text{g})}$  與副產物  $\text{XY}_{(\text{g})}$  移除，再通入  $\text{BY}_{2(\text{g})}$  與表面中間產物  $\text{AX}_{(\text{s})}^*$  進行交互反應 (圖 3(c))， $\text{BY}_{(\text{s})}^*$  完全覆蓋表面後則形成單層 (monolayer, ML) 的 AB 薄膜 (圖 3(d))。以上四個步驟稱為一個 ALD 循環 (cycle)，重複以上 ALD 循環即可成長所需厚度之薄膜。

以大量惰性氣體帶走未反應前驅物與副產物通常稱為流動式 (flow-type) ALD，首見於 Suntola 團隊在 1983 年所提出的專利<sup>(15)</sup>，為目前最常見的 ALD 系統。ALD 系統又可依氣體流向分為垂直流反應器 (perpendicular-flow reactor) (圖 4(a)) 與交叉流反應器 (cross-flow reactor) (圖 4(b))。在垂直流反應器中，製程氣體與通氣氣體會經由氣體噴嘴均勻地傳載至基板上，因此薄膜均勻性較佳；交叉流反應器可如圖 4(c) 所示設計成批次 (batch) 設計，大幅度提升製程產能 (throughput)。此外，如圖 4(d) 所示垂直流反應器可與感應耦合電漿 (inductively coupled plasma)，提供  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  或  $\text{H}_2$  等氣體電漿以分別成長氧化物、氮化物與金屬等薄膜。

## 三、ALD 於奈米製程應用

由於 ALD 具極佳鍍膜表面覆蓋率及厚度控制，在奈米材料領域有極大吸引力。例如利用 ALD 製程在單壁奈米碳管 (carbon nanotubes, CNT)

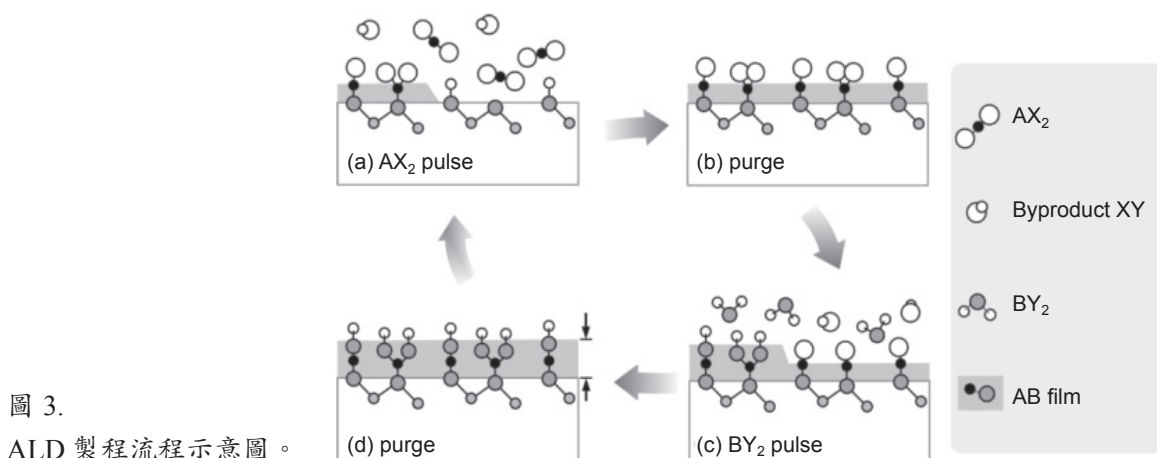


圖 3. ALD 製程流程示意圖。

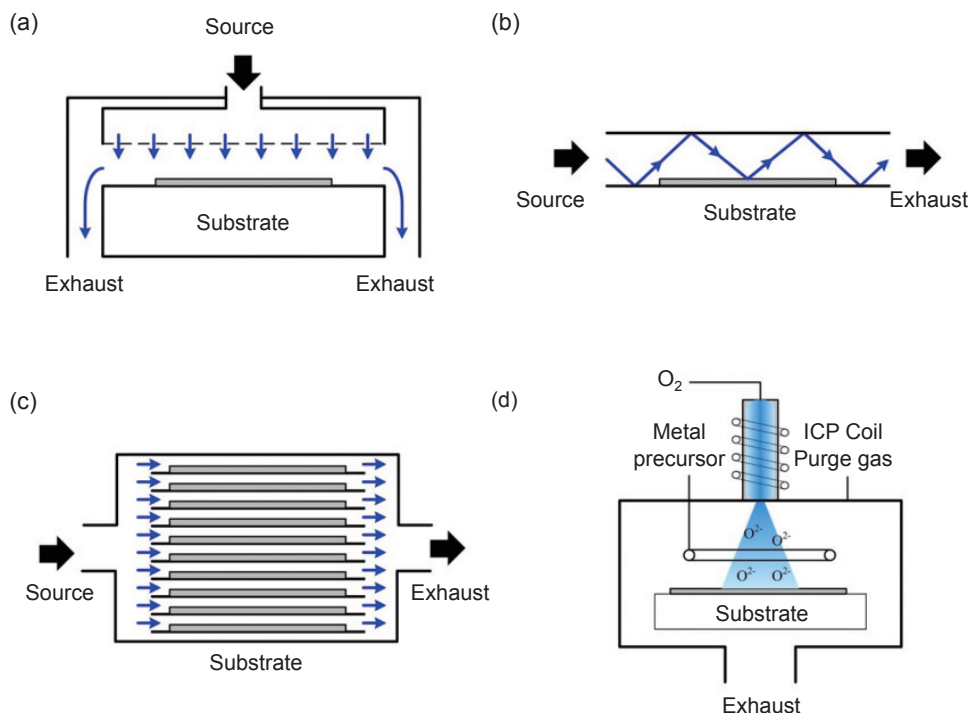


圖 4. (a) 垂直流、(b) 交叉流、(c) 批次與 (d) 電漿輔助 ALD 系統反應器示意圖。

上可成長 ZnO 奈米顆粒<sup>(20)</sup>，研究結果顯示 ZnO 奈米顆粒可降低 CNT 電子場發射 (field emission) 所需的臨界電場，並可延長操作壽命<sup>(18, 19)</sup>，而 CNT 與 ZnO 所形成核-殼 (core-shell) 結構則可應用於 UV 光感測器<sup>(20)</sup>。亦有研究利用 ALD 高穿透特性及前驅物在奈米碳材傾向形成奈米顆粒，在奈米級碳氣凝膠 (carbon aerogel) 表面上沉積 Pt 奈米顆粒<sup>(21)</sup>，研究顯示碳氣凝膠塗布 Pt 奈米觸媒可有效地將 CO 轉化為 CO<sub>2</sub>。近來亦有研究指出，ALD 可將銦錫氧化物 (ITO) 透明導電薄膜與 TiO<sub>2</sub> 沉積在陽極氧化鋁 (anodized aluminum oxide, AAO) 孔洞表面<sup>(22)</sup>，藉由電極延伸至染料中縮短電子傳輸距離，而提高染料敏化太陽能電池效率。

奈米模板多屬無機物，不易以加熱方式移除，因此有機奈米線為一良好選擇，鍍膜後僅需低溫加熱或以溶劑溶解有機奈米線，即可得到氧化物奈米管。本團隊首先利用 GaQ<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinolinolato)gallium) 有機奈米線為模板，以 ALD 沉積技術製作如圖 5 所示之 GaQ<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核-殼有機奈米線<sup>(23)</sup>，掃描穿透式電子顯微影像 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 可看出中心部位對比較深且多為 Ga 訊號，而對比

較淺外層屬於 Al 訊號，線性掃描 (line-scan) 能量散射光譜儀 (energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) 訊號顯示奈米線具內外層結構。與傳統鍍膜技術相較，ALD 製備薄膜之沉積均勻性和覆蓋性大為提升，如圖 6 所示沉積在 GaQ<sub>3</sub> 奈米線上 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜厚度均勻且平整；如圖 6(c) 與 (d) 所示，藉由使用不同 ALD 循環次數，我們可精準地控制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成長速率約為 1 Å/cycle。如圖 7 所示，利用甲苯或適當加熱可移除中心

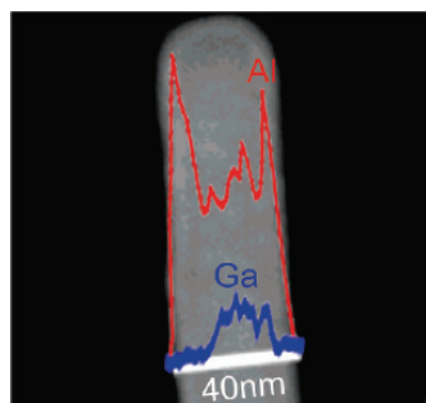


圖 5. GaQ<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核-殼奈米線 STEM 影像與對應 EDX 掃描<sup>(23)</sup>。

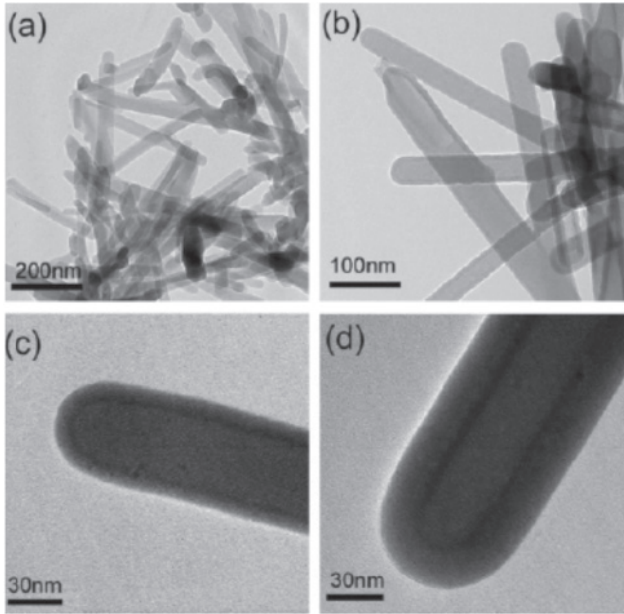


圖 6. (a) GaQ<sub>3</sub> 奈米線與 (b) 至 (d) GaQ<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核-殼奈米線 TEM 影像，其中試片 (b) 至 (c) 所使用 ALD 循環次數分別為 100、100 與 200<sup>(23)</sup>。

之 GaQ<sub>3</sub><sup>(23)</sup>，與未移除之 GaQ<sub>3</sub> 奈米線 (圖 7(b)) 比較，經甲苯去除 GaQ<sub>3</sub> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米管中心部分對比明顯較高。此外，圖 7(c) 中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米管末端皆有開口，說明 GaQ<sub>3</sub> 係由這些地方移除。而將 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米管置於 900 °C 下退火一小時，即可得到結晶型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，同樣地，我們也利用相同方法製備如圖 8 所示之 TiO<sub>2</sub> 奈米管<sup>(24)</sup>。

#### 四、ALD 製備奈米觸媒於燃料電池之應用

燃料電池最廣為使用之觸媒載體為碳黑<sup>(25)</sup>，雖碳黑具高表面積，但容易因微孔 (< 1 nm) 比例過高，造成孔洞被觸媒堵塞或無法滲入高分子電解質，致使反應所需三相點 (反應氣體-電解質-電極) 面積降低，降低觸媒使用效率。近年來各種新穎碳材結構陸續應用在燃料電池上，最為人所知的 CNT 具有高導電性、高比表面積與高化學穩定性等特點，符合燃料電池觸媒載體必要條件，並有多篇奈米碳管為觸媒載體之研究論文發表<sup>(26-30)</sup>；與碳黑相比，奈米碳管作為觸媒載體可獲得更高燃料電池效率<sup>(29,30)</sup>。

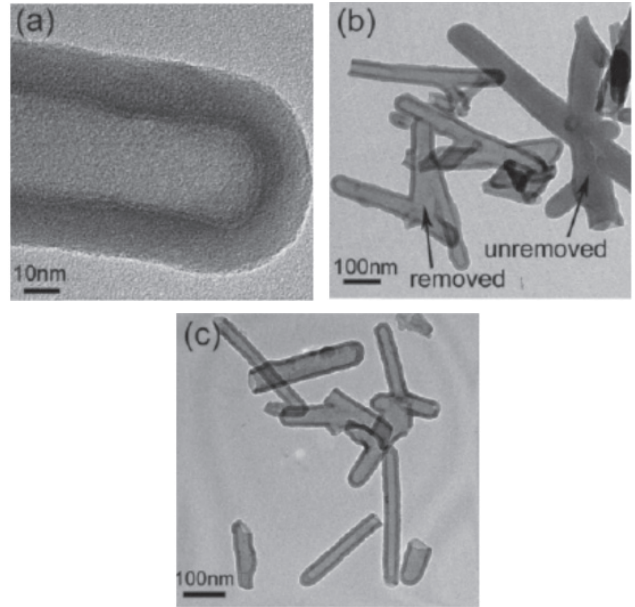


圖 7. (a) 移除 GaQ<sub>3</sub> 後形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米管、(b) GaQ<sub>3</sub> 移除前後之奈米線與 (c) 末端皆有開口之 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米管 TEM 影像。所有試片均利用甲苯移除 GaQ<sub>3</sub><sup>(23)</sup>。

CNT 雖有優異特性，但由於本身反應性不佳，沉積觸媒須經過強酸處理，才得以在碳管表面提供反應缺陷或官能基。沉積燃料電池觸媒方法可分為濕製程及乾製程，濕製程包括了化學法及電化

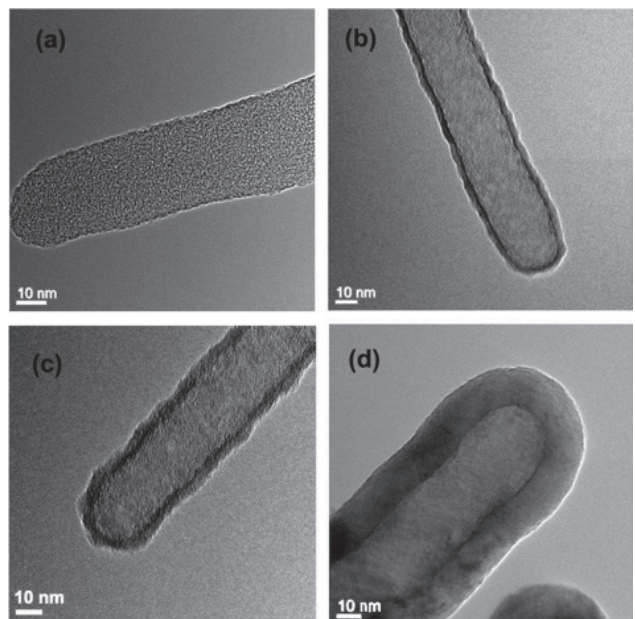


圖 8. 利用 (a) 50、(b) 100、(c) 200 及 (d) 400 ALD 循環製備 TiO<sub>2</sub> 奈米管之 TEM 影像<sup>(24)</sup>。

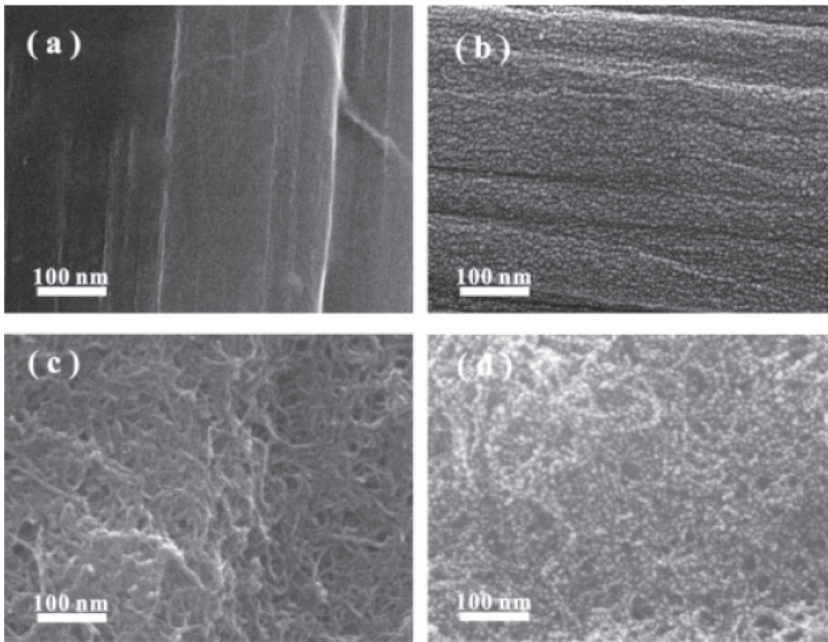
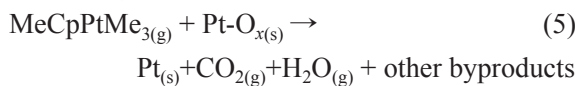


圖 9.

在 (a)、(b) 碳布與 (c)、(d) CNT 載體上成長 Pt 奈米觸媒 SEM 影像，(b) 與 (d) 試片均經過 6 小時酸處理<sup>(26)</sup>。

學法。濕製程有觸媒顆粒團聚現象，易造成觸媒尺寸分布廣而效率不佳等問題；乾製程包含濺鍍法、離子束輔助沉積法及脈衝雷射沉積法等方式，乾製程則常因沉積陰影效應，造成觸媒分布不均，且披覆深度有限。ALD 具有極佳鍍膜覆蓋性與厚度控制等特色，雖 ALD 早已廣泛應用於半導體產業，製作超薄高介電薄膜、金屬電極與銅製程擴散阻障層<sup>(31, 32)</sup>，但甚少有研究利用 ALD 製作奈米顆粒，本團隊突破 ALD 用來製備薄膜之傳統概念，製作燃料電池所需 Pt 奈米觸媒<sup>(26)</sup>，獲得分散性極佳之 Pt 奈米觸媒。ALD 反應製備 Pt 奈米觸媒可由方程式 (4) 及 (5) 表示<sup>(33)</sup>：



其中 MeCpPtMe<sub>3(g)</sub> (CAS # 94442-22-5) 為 Pt 前驅物，控制 ALD 循環數及氣體通入時間則可控制觸媒顆粒之粒徑大小。

如圖 9 所示，利用 ALD 可成功地在碳布與 CNT 上成長 Pt 奈米觸媒，圖 9(b) 與 (d) 則顯示經酸處理，可加速 ALD 反應，並生成 Pt 奈米顆粒，也印證 ALD 反應係前驅物與基板反應之概念，酸

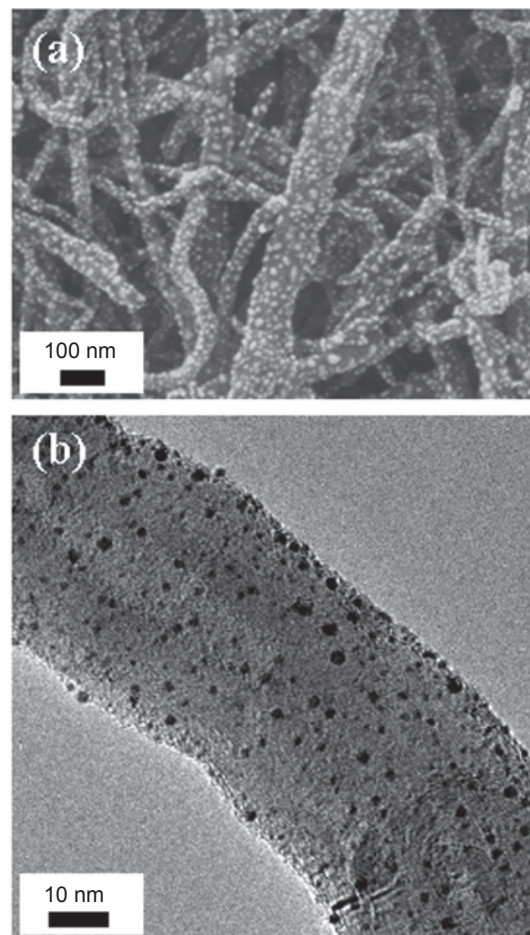


圖 10. 以 100 ALD 循環在 CNT 上沉積 Pt 奈米觸媒之 (a) SEM 與 (b) TEM 影像。

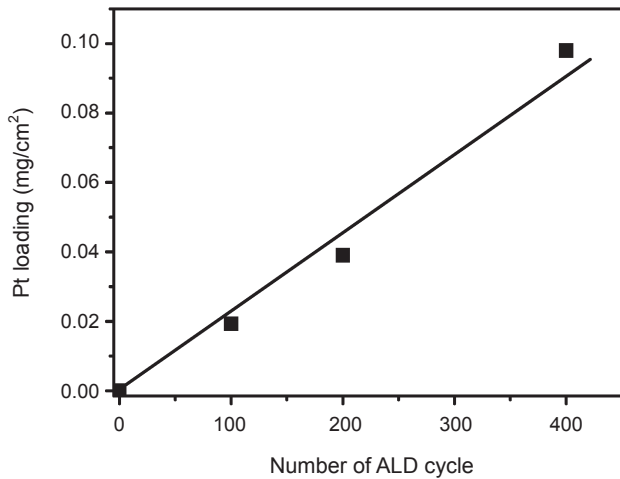


圖 11. Pt 擔載量與 ALD 循環次數關係圖。

處理可增加 CNT 表面反應位置與生成 Pt 奈米顆粒之密度。圖 10 顯示經 ALD 反應成長在 CNT 上 Pt 奈米觸媒 SEM 及 TEM 影像，經過 100 次 ALD 循環後每 cm<sup>2</sup> 面積約有 0.02 mg Pt 沉積在 CNT 上。Pt 觸媒擔載量與 ALD 的循環次數呈線性關係，如圖 11 所示，因此可經由調變 ALD 循環次數控制 Pt 擔載量。I-V 曲線圖 (圖 12) 則顯示以 ALD 製備 Pt 奈米觸媒電池特性與使用 E-Tek 商用電池接近，但 ALD 製備 Pt 擔載量 (0.016 mg/cm<sup>2</sup>) 僅為商用電極使用量 (0.5 mg/cm<sup>2</sup>) 之 1/30。

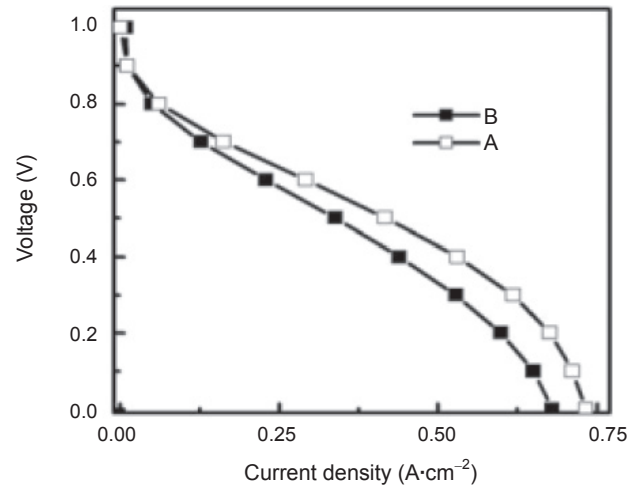


圖 12. 燃料電池效率測試 I-V 曲線圖，其中曲線 A 係兩電極均採用 E-Tek 商用電極之單電池，曲線 B 則係以 ALD 沉積 Pt 陽極及商用 E-Tek 陰極組成之單電池<sup>(26)</sup>。

## 五、ALD 製備 TiO<sub>2</sub> 奈米管於光催化之應用

利用 ALD 可成功製作奈米材料，用以增加反應表面積，但 ALD 於光催化之探討並不多，本團隊利用 ALD 與 AAO 模板成功地製作 TiO<sub>2</sub> 奈米管陣列 (圖 13)<sup>(34)</sup>，發現 ALD 循環次數可用以控制奈

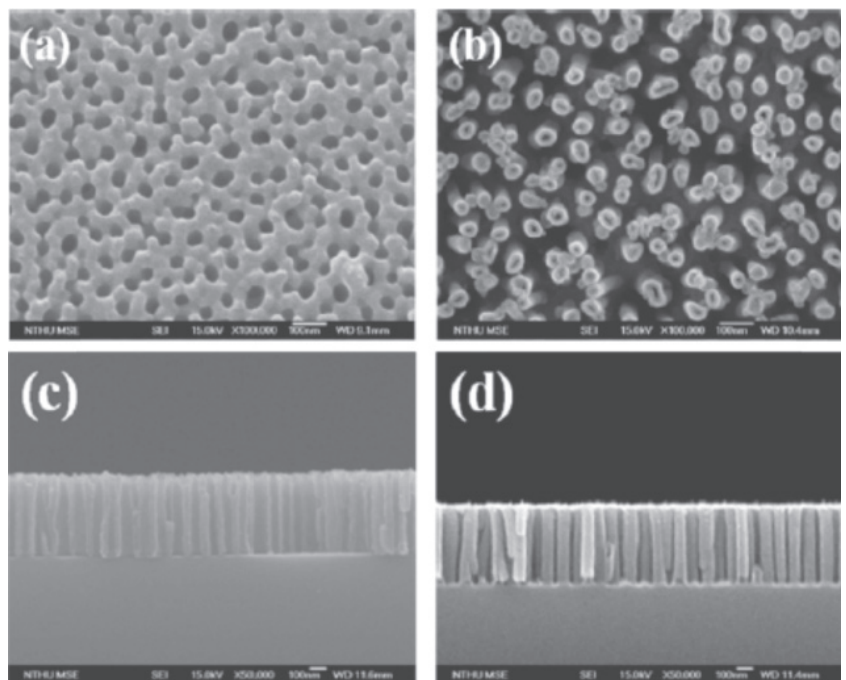


圖 13.

(a)、(c) AAO 模板移除前與 (b)、(d) AAO 移除後之 TiO<sub>2</sub> 奈米管陣列之 SEM 影像<sup>(34)</sup>。

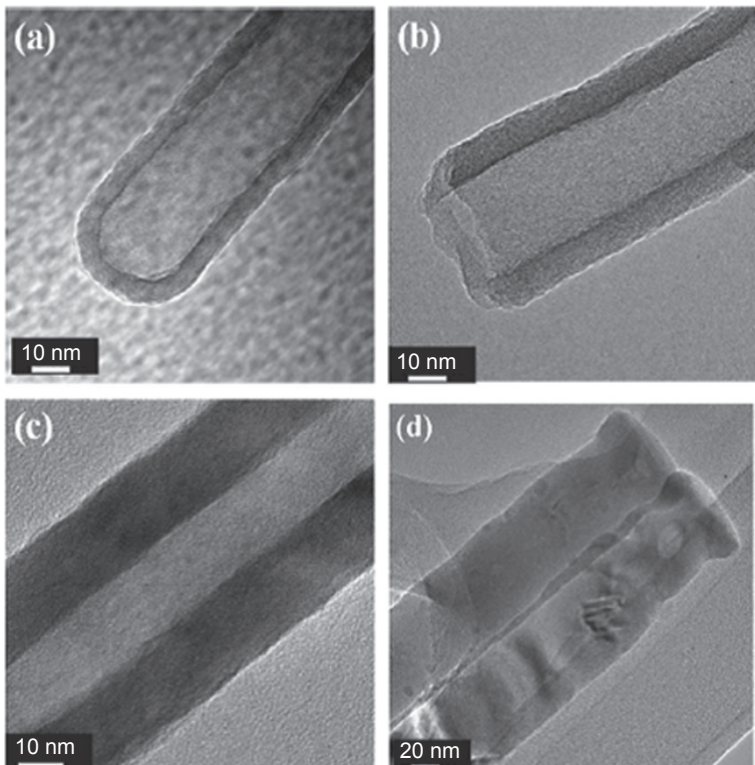


圖 14. 以 (a) 100、(b) 200、(c) 400 與 (d) 800 ALD 循環製作之  $\text{TiO}_2$  奈米管 TEM 影像<sup>(34)</sup>。

米管厚度 (圖 14)，並達到最佳光催化的尺寸 (管徑和長度分別是 20 nm 及 800 nm)。若 AAO 模板孔洞之長度增加，則  $\text{TiO}_2$  奈米管長度會隨之增加，但奈米管若過長，則因表面張力造成降解反應之有機分子無法深入管內，導致光催化效果不佳。此外，若利用化學反應可將直徑約 3 nm 銀奈米顆粒沉積於奈米管上，提升光催化效果 (圖 15(a) 與 (b))。

本團隊亦利用  $\text{GaQ}_3$  有機奈米線作為模板，製備如圖 16 所示  $\text{TiO}_2$  奈米管<sup>(24)</sup>，經由  $700^\circ\text{C}$  熱處理 1 小時可提升光催化效果，並獲得比商用 P-25 良好結果。表 1 所顯示是以 P-25 商用材降解效率為基準下各種奈米材料特性之比較，本研究所製作奈米管光催化效果優於奈米花<sup>(36)</sup>、奈米八面體<sup>(37)</sup>與奈米線<sup>(38)</sup>等結構。此外，經初步測試，本團隊發現  $\text{TiO}_2$  奈米管應用於水解產氫之效果亦較 P-25

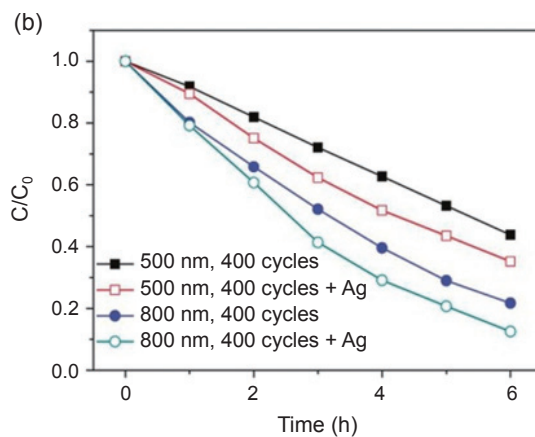
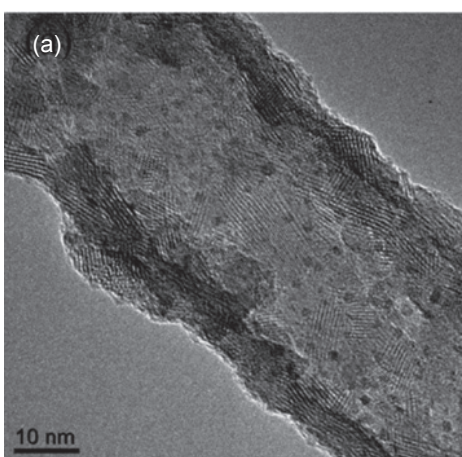


圖 15. (a) 銀奈米顆粒均勻沉積於  $\text{TiO}_2$  奈米管之 TEM 影像，(b) 具不同長度及沉積銀奈米顆粒  $\text{TiO}_2$  奈米管對甲基橙溶液之光降解曲線<sup>(34)</sup>。

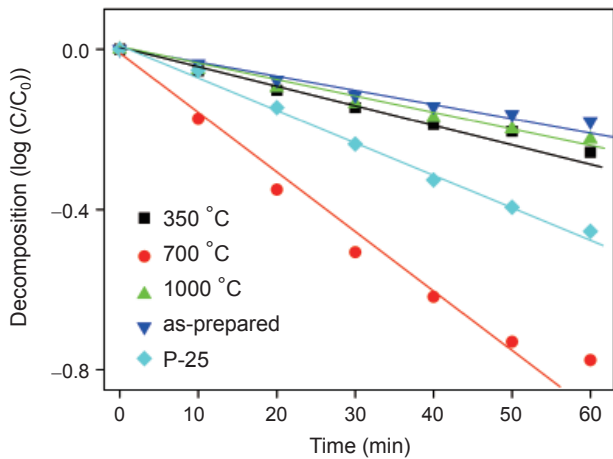


圖 16. 不同溫度下熱處理 TiO<sub>2</sub> 奈米管對 rhodamine B 溶液光降解曲線<sup>(24)</sup>。

商用材佳，應是電子電洞再結合機率降低，而促使水解產氫效果提升。

## 六、結論與未來展望

ALD 具有極佳鍍膜覆蓋性與厚度控制，已逐漸應用於奈米材料製程，除薄膜外，並用以製作奈米管等奈米結構，但應用於奈米觸媒領域卻仍

屬少數。本團隊突破 ALD 僅用來製備薄膜之傳統概念，製作燃料電池所需 Pt 奈米觸媒，且因為 ALD 鍍膜覆蓋率佳，可均勻地將 Pt 奈米觸媒散佈在 CNT 載體上，避免傳統製程顆粒尺寸不均與顆粒團聚問題，輔以酸處理可提升 Pt 奈米觸媒覆蓋率，僅需商業電極 Pt 擔載量 1/30 即可獲得相近之 I-V 特性。由於 ALD 製程具乾式製程，可批量生產與大面積均勻沉積等特點，因此製程上容易達到商業量產所需產能，且 ALD 製程可大幅度降低 Pt 擔載量，並獲得高比能量密度，故以 ALD 製備 Pt 奈米觸媒可協助燃料電池普及化。

同樣地，僅極少數研發團隊將 ALD 應用於光催化材料製備及水解產氫等研究。由本研究結果得知，結合 ALD 製程與有機奈米線與 AAO 等奈米級模板，可輕易製備 TiO<sub>2</sub> 奈米管作為光觸媒，增加反應比表面積與可見光吸收率。經由調控最佳尺度，使電子電洞再結合機率下降，光催化的效果能顯著提升。此外，初步測試亦發現 TiO<sub>2</sub> 奈米管水解產氫之效果較 P-25 商用材佳，應是電子電洞再結合機率降低，而促使水解產氫效果提升。

近年來，合金型或複合奈米觸媒被視為提升反應效能之重要方法，ALD 以原子堆疊概念正可應

表 1. 不同 TiO<sub>2</sub> 奈米結構之光催化活性。

Morphology	Dimension*	Preparation Method	Test Quantity	Test Solution	Factor <sup>#</sup>	Ref.
Tube array	L = 4.5 μm, W = 10 nm D <sub>in</sub> = 45 nm	anodization	N. A.	acid orange 7	2.23	(35)
Flower	D = 1 μm	chem. synthesis	N. A.	rhodamine B	1.00	(36)
Octahedral	D = 20 nm	hydrothermal	20 mg	methylene blue	1.50	(37)
Octahedral + truncated	D = 20 nm	hydrothermal	20 mg	methylene blue	1.00	(37)
Spindle-like	L = 200 nm	hydrothermal	20 mg	methylene blue	0.40	(37)
Fiber	D = 20 – 50 nm L = 0.2 – 3 μm	hydrothermal	1.5 g	acetone	1.50	(38)
Tube	L = N. A., W = 2 – 4 nm D <sub>in</sub> = 4 – 6 nm	hydrothermal	1 g	amaranth	0.79	(39)
Wire array	D = 25 nm, L = 1 μm	chem. synthesis	N. A.	rhodamine B	1.90	(40)
Tube	L = 1 μm, W = 14 nm D <sub>in</sub> = 50 nm	template	0.2 mg	rhodamine B	1.65	(24)

\*D: diameter, D<sub>in</sub>: inner diameter, L: length, W: wall thickness,

<sup>#</sup>Factor: enhancement factor

用於製作複合奈米觸媒，因此若以 ALD 製作燃料電池所需 Pt-基合金奈米觸媒，可望進一步降低 Pt 擔載量與提升高比能量密度，有利於燃料電池普及化。另一方面，以貴金屬或過渡金屬氧化物修飾 TiO<sub>2</sub>，可增加光吸收率與降低電子電洞再結合率，提升光催化特性，進而提升水解產氫效率，此方面之研發，將可降低人類對石化燃料之依賴。

## 參考文獻

1. BP Statistical Review of World Energy, June 2010 (<http://www.bp.com/statisticalreview2010>).
2. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkson, and H. Wang, *J. Power Sources*, **156**, 171 (2006).
3. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, *J. Power Sources*, **155**, 95 (2006).
4. K. Lee, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 507 (2006).
5. R. Bashyam and P. Zelenay, *Nature*, **443**, 63 (2006).
6. A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski, and D. A. Schiraldi, *Carbon*, **45**, 1506 (2007).
7. A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, 2430 (2009).
8. S. Litster and G. McLean, *J. Power Sources*, **130**, 61 (2004).
9. J. Wee, K. Lee, and S. Kim, *J. Power Sources*, **165**, 667 (2007).
10. C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, and J. Zhang, *J. Power Sources*, **173**, 891 (2007).
11. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 985 (2004).
12. E. Antolini, T. Lopes, and E. R. Gonzalez, *J. Alloy. Compd.*, **461**, 253 (2008).
13. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
14. A. M. Shevjakov, G. N. Kuznetsova, and V. B. Aleskovskii, in *Chemistry of High-Temperature Materials, Proceedings of the Second USSR Conference on High-Temperature Chemistry of Oxides*, Leningrad, USSR, 26-29 Nov., 149 (1965).
15. T. Suntola and J. Antson, *U. S. Patent*, No. 4,058,430 (1977).
16. M. Leskela and M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5548 (2003).
17. D. Vogler and P. Doe, *Sol. State Technol.*, **46**, 35 (2003).
18. Y. S. Min, E. J. Bae, J. B. Park, U. J. Kim, W. Park, J. Song, C. S. Hwang, and N. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 263104 (2007).
19. J. M. Green, L. Dong, T. Gutu, J. Jiao, J. F. Conley Jr., and Y. Ono, *J. Appl. Phys.*, **99**, 094308 (2006).
20. Y. H. Lin, P. S. Lee, Y. C. Hsueh, K. Y. Pan, C. C. Kei, M. H. Chan, J. M. Wu, T. P. Perng, and H. C. Shi, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, K24 (2011).
21. J. S. King, A. Wittstock, J. Biener, S. O. Kucheyev, Y. M. Wang, T. F. Baumann, S. K. Giri, A. V. Hamza, M. Baeumer, and S. F. Bent, *Nano Lett.*, **8**, 2405 (2008).
22. A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. Liu, M. J. Pellin, T. J. Marks, and J. T. Hupp, *Nano Lett.*, **8**, 2862 (2008).
23. C. C. Wang, C. C. Kei, Y. W. Yu, and T. P. Perng, *Nano Lett.*, **7**, 1566 (2007).
24. C. C. Wang, C. C. Kei, and T. P. Perng, *Nanotechnol.*, **22**, 365702 (2011).
25. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, New York: John Wiley & Sons (1992).
26. C. Liu, C. C. Wang, C. C. Kei, Y. C. Hsueh, and T. P. Perng, *Small*, **5**, 1535 (2009).
27. J. Z. Luo, L. Z. Gao, Y. L. Leong, and C. T. Au, *Catal. Lett.*, **66**, 91 (2000).
28. K. Lee, J. Zhang, H. Wang, and D. P. J. Wilkinson, *Appl. Electrochem.*, **36**, 507 (2006).
29. X. Li and I. M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **51**, 5250 (2006).
30. T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, and J. Nakamura, *Chem. Commun.*, **7**, 840 (2004).
31. B. S. Lim, A. Rahtu, and R. G. Gordon, *Nature Mater.*, **2**, 749 (2003).
32. G. A. Teneyck, S. Pimanpang, H. Bakhru, T. M. Lu, and G. C. Wang, *Chem. Vap. Deposition*, **9**, 258 (2003).
33. T. Aaltonen, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, and M. Leskela, *Chem. Mater.*, **15**, 1924 (2003).
34. Y. C. Liang, C. C. Wang, C. C. Kei, Y. C. Hsueh, W. H. Cho, and T. P. Perng, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9498 (2011).
35. J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, *Small*, **3**, 300 (2007).
36. J. M. Wu, B. Huang, M. Wang, and A. Osaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2660 (2006).
37. J. Li, Y. Yu, Q. Chen, J. Li, and D. Xu, *Cryst. Growth & Design*, **10**, 2111 (2010).
38. J. Yu, H. Yu, B. Cheng, X. Zhao, and Q. Zhang, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **182**, 121 (2006).
39. M. Qamar, C. R. Yoon, H. J. Oh, N. H. Lee, K. Park, D. H. Kim, K. S. Lee, W. J. Lee, and S. J. Kim, *Catal. Today*, **131**, 3 (2008).
40. J. M. Wu and H. X. Xue, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2139 (2009).



柯志忠先生為國立清華大學材料科學與工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Chi-Chung Kei received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Researcher Center, National Applied Research Laboratories.



王致傑先生為國立清華大學材料科學與工程博士，現任德州大學奧斯丁校區機械工程系博士後研究員。

Chih-Chieh Wang received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently a postdoctoral researcher in the Department of Mechanical Engineering, the University of Texas at Austin, USA.



薛仰志先生現為國立清華大學材料科學與工程研究所博士班學生。

Yang-Chih Hsueh is currently a Ph.D. candidate in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.



彭宗平先生為美國伊利諾大學材料科學與工程博士，現任元智大學校長暨國立清華大學材料科學與工程系教授。

Tsong-Pyng Perng received his Ph.D. in materials science and engineering from the University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. He is currently the president of Yuan Ze University and professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.