防蝕工程 第 37 卷第 3 期第 33~41 頁 2023 年 9 月 Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol. 37, No. 3, pp. 33~41 (September, 2023)



二硫化鉬結合二氧化鈦光電極應用之催化特性探討 Application the Molybdenum Disulfide Combined with Titanium Dioxide Photoelectrode to Optimize Catalytic Performance in Cathodic System

王宜達^{*1}、王傑民¹ Yi-Ta Wang^{*1}, Jie-Min Wang¹

中文摘要

燃料電池陰極結合電-芬頓系統,可提供陰極催化特性之優化機能暨自保持機制。二氧化鈦(TiO₂)具 良好光催化特性,惟其須以紫外光照射方可激發;二硫化鉬(MoS₂)具窄能隙與 Mo 邊緣活性點,結合 TiO₂形成異質結可增強電子-電洞分離與傳導。本研究藉由控制電沉積時間參數將 MoS₂ 被覆於 TiO₂/SS316L 電極表面,冀能優化陰極系統催化效能。實驗包含:(1) 掃描式電子顯微鏡(SEM);(2) 紫 外光-可見分光譜(UV-vis);(3) 線性掃描伏安法(LSV);(4) 動電位極化法(Potentiodynamic);(5) 陰極電-芬頓場域分析(EF)。

研究結果顯示,沉積時間 25 分鐘所製備 MoS₂/TiO₂/SS316L 電極,於吸收光譜中觀察到明顯紅移現 象,電化學響應電流相較 TiO₂/SS316L 提升 2.21 倍,陰極系統反應速率則為 TiO₂/SS316L 電極之 1.45 倍。證實 MoS₂與 TiO₂ 可建構良好效益,使陰極運行效率獲得顯著優化。

關鍵詞:電-芬頓、異質結、二硫化鉬、電沉積、二氧化鈦、SS316L。

Abstract

The cathode of the fuel cell combined with the Electro-Fenton system has the optimized function and selfsustaining mechanism of cathode catalytic properties. Titanium dioxide (TiO_2) exhibits favorable photocatalytic characteristics, although it primarily responds to UV light irradiation. On the other hand, MoS_2 displays a limited energy gap and active sites near the Mo edge. The combination of MoS_2 with TiO_2 to create a heterojunction can improve the separation of electron-hole, as well as promote conduction. This study manipulates the

收到日期:112年02月25日 修訂日期:112年07月14日 接受日期:112年08月28日

*聯絡作者:ytwang@niu.edu.tw

¹國立宜蘭大學機械與機電工程學系

¹ Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering, National Ilan University

electrodeposition time parameters to coat the surface of the $TiO_2/SS316L$ electrode with MoS₂, aiming to improve the catalytic performance of the cathode system. The studies comprise the following techniques: (1) Scanning electron microscope (SEM); (2) Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis); (3) Linear scanning voltammetry (LSV); (4) Potentiodynamic polarization (Potentiodynamic); (5) Cathode Electro-Fenton Field Analysis (EF).

The results shown that the $MoS_2/TiO_2/SS316L$ electrode with an electrodeposition time of 25 min has an obvious red shift in the absorption spectrum. Additionally, the response current of the electrode is 3.21 times greater than $TiO_2/SS316L$, and the reaction rate of the cathode system is 1.74 times higher than $TiO_2/SS316L$. It is confirmed that MoS_2 and TiO_2 can construct a good benefit, and the cathode operating efficiency can be significantly optimized.

Keywords: Electro-Fenton; Heterojunction; Molybdenum Disulfide; Electrodeposition; Titanium Dioxide; SS316L.

1. 前言

1.1 研究背景與目的

近年工業及社會快速發展,能源及汙染議題 愈發受到重視。高級氧化程序電-芬頓系統可透 過外部供電,使亞鐵離子與過氧化氫於陰極發生 反應,產生氫氧自由基,藉氫氧自由基的強氧化 能力,降解染料脫色。將電-芬頓系統與燃料電 池陰極結合,可使系統達到自我保持機能^[1];而 燃料電池陰極為影響電-芬頓系統的關鍵因素, 因此改善陰極使電-芬頓系統達到高效率為本次 議題。

高級氧化程序(Advanced Oxidation Process, AOPs)近年被應用於廢水處理^[2],其化學反應產 生的氫氧自由基(·OH)具極強化學活性、完全氧 化及高去除效率。電-芬頓為一種 AOPs,於反應 過程中可提供具強氧化能力·OH,達到降解目 的,式(1)~(4)為電-芬頓反應方程式。

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} + \mathrm{O}_{2} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} \tag{1}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + OH$$
 (2)

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$
(3)

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^- \tag{4}$$

1.2 研究動機

電-芬頓系統電極特性為影響系統重要因素,理想電極應有:(1)良好導電性;(2)耐蝕 性;(3)化學穩定性;(4)高比表面積等特性^[3]。 近年金屬基材逐漸受到重視,其相對於碳質材料 有良好導電性,其中不銹鋼相比其它金屬材料, 擁有更好化學穩定性,成本也相對低廉。

二氧化鈦(Titanium dioxide,TiO₂)為 n-type 寬 能隙半導體,具良好光催化活性、化學穩定性、 低成本、無毒、耐腐蝕等優點^[4],其為應用廣泛 的光觸媒材料,據其特性應用於芬頓系統具有吸 引力。二硫化鉬(Molybdenum disulfide, MoS₂)則 與石墨烯結構類似的二維材料,其結晶結構在導 電性、化學穩定性、機械性、熱穩定上具非等向 性^[5],是優秀的助催化劑,且為 1.8 eV 直接能隙 半導體,具吸收可見光反應析氫與防止電子-電 洞對快速復合。層狀 MoS₂ 作為近年的新興材 料,發展出發光二極體、積體電路、光電探測 器、鋰電池或超級電容器等產物。

本研究透過固定電泳沉積時間將 TiO₂ 製備 SS316L 不銹鋼電極表面(TiO₂/SS316L),再經由 控制不同電沉積時間製備 MoS₂ 於 TiO₂/SS316L 表面,藉此探討 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合材料陰 極對電-芬頓系統降解效率影響。

2. 實驗方法

2.1 實驗架構

本研究先透過電泳沉積 TiO₂ 形成 TiO₂/SS316L, 再以電沉積 MoS₂ 於 TiO₂/SS316L,完成 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合電 極。實驗包含:(1) 掃描式電子顯微鏡-鍍層表面 形貌觀察;(2)紫外光-可見分光譜-複合電極光 響應特性分析;(3)線性掃描伏安法-檢測複合電 極電催化性能;(4)動電位極化法-複合電極腐蝕 性能評估;(5)電-芬頓系統-複合電極於系統效 能測試及驗證;實驗流程如圖1所示。



圖1 實驗架構圖。

Figure 1 Experimental flow diagram.

2.2 電極前處理

本實驗使用尺寸為 80 mm × 25 mm × 2 mm 的 SS316L 不銹鋼作為電極基材,先依序用#100 ~ #1000 號水砂紙將 SS316L 表面施以研磨,再 遞次採用丙酮、蒸餾水清洗,以此去除基材表面 污漬。

2.3 二氧化鈦電泳沉積

圖 2 為電泳沉積二氧化鈦電極製備示意圖, 電泳沉積複合二氧化鈦(TiO₂)所使用之懸浮液為 二氧化鈦、硝酸鎂(Mg(NO₃)₂・6H₂O)、異丙醇以 重量 1:1:1 均匀混合形成。使用二電極電化學 系統,陽極/陰極皆為 SS316L 電極,透過直流 電、電源輸入 30 V,進行 1 min 電泳沉積,製成 TiO₂/SS316L 複合電極。





2.4 二硫化鉬電沉積

圖 3 為電沉積電極製備示意圖,實驗使用氯 化鉀(KCl)和四硫代鉬酸銨((NH4)2MoS4)混和水溶 液作為電解液,預熱至 90 ℃後,使用三電極電 化學系統,參考電極(Ag/AgCl),對電極(Pt),工 作電極 SS316L,設定輸入-1.1 V 定電位條件, 以此進行不同時間參數的 MoS2薄膜沉積。



Figure 3 Schematic diagram of electrodeposition electrode plate preparation.

2.5 電-芬頓場域設置

實驗場域採用容量 250 mL 之玻璃容器,並 設置三電極電化學系統,其中不同電沉積時間參 數的 MoS₂/TiO₂/SS316L 為工作電極,擇取 Pt 為 系統之對電極,兩電極間距控制為 1.5 cm,另以 Ag/AgCl 為系統之參考電極。容器內為 0.1 M KNO₃ 與硫酸亞鐵(FeSO₄ • 7H₂O)混合液,並滴 定 5 ppm 之 Rh B 染劑為檢測試劑,再使用硝酸 (HNO₃)將 pH 值調降至 3.0;使用空氣幫浦將空 氣打入至溶液中,並使用磁石攪拌器均勻攪拌。 實驗以可見光分光光度計針對染料降解成效施以 評估,以吸收波長 550 nm 檢驗 Rh B 染料之吸光 值變化,實驗時間為 30 分鐘,並每 3 分鐘記錄 一次,共計 10 筆數據。電-芬頓系統架構示意 圖,如圖 4 所示。



圖 4 電-芬頓系統架構示意圖。

Figure 4 Schematic diagram of the operation of the Electro-Fenton system.

3. 結果與討論

3.1 複合電極表面形貌觀察

本研究將 MoS₂ 沉積於 TiO₂/SS316L 表面, 並設置電沉積時間參數為 10、25 及 40 min 進行 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合電極製備。實驗藉由掃 描式電子顯微鏡(SEM)觀察分析電極表面微觀結 構,結果依序如圖 5(a)~(d)所示。圖 5(a)為 TiO₂ 顆粒沉積形貌,高 TiO₂ 奈米顆粒間孔隙可提升 實驗染料吸附能力^[6]。圖 5(b) MoS₂沉積 10 min 之形貌, MoS₂ 堆疊成塊狀且開始遮蓋部分位於 低處之 TiO₂。圖 5(c) MoS₂沉積 25 min,觀察到 更加明顯之 MoS₂ 塊狀被覆,部分於表面高處遮 蓋 TiO₂後產生塊狀團聚情形。圖 5(d) MoS₂沉積 40 min,相較前者極度明顯覆蓋 TiO₂,形成大塊 團聚且部分塊狀間產生明顯分裂痕;已有過往研 究指出,過量 MoS₂ 堆積造成遮蓋硫原子表面活 性點,降低催化活性^[7]。



圖 5 不同沉積時間製備之複合電極 SEM 圖像 (a) TiO₂/SS316L; (b) MoS₂/TiO₂/SS316L (10 min); (c) MoS₂/TiO₂/SS316L (25 min); (d) MoS₂/TiO₂/SS316L (40 min)。

Figure 5 SEM images of composite electrode plates with different deposition times (a) TiO₂/SS316L; (b) MoS₂/TiO₂/SS316L (10 min); (c) MoS₂/TiO₂/SS316L (25 min); (d) MoS₂/TiO₂/SS316L (40 min).

3.2 複合電極光學特性

本研究將 TiO₂/SS316L 與三種沉積時間參數 (10/25/40 min)製備之 MoS₂/TiO₂/SS316L 進行紫 外光-可見光吸收光譜量測,以此應證複合材料 之光吸收特性。不同沉積時間複合電極之 UV-vis 光吸收曲線結果,如圖 6 所示。顯示, TiO2/SS316L 電極於 385 nm 波段開始顯著吸 收,於波段 385 nm 以上則未有光響應,亦即 TiO₂/SS316 須於紫外光照射條件方可驅動光催化 反應。不同電沉積時間製備 MoS₂/TiO₂/SS316L 電極,於波段 385 nm 以上皆可發現光響應;並 隨著 MoS₂ 沉積量上升, 觀察到明顯紅移 (Redshift)現象,且光吸收強度相較 TiO₂/SS316L 皆明顯提升,表示 MoS₂/TiO₂/SS316L 電極於可 見光照射下便可產生光催化行為。Xu 等人^[8]指 出,隨著 MoS₂/TiO₂ 複合材料之 MoS₂ 沉積量提 升,光吸收強度亦愈高。應證本研究電沉積被覆

之複合材料為 MoS2 與確認光吸收特性。



光吸收曲線。

Figure 6 UV-vis absorption curves of composite electrodes with different deposition times.

3.3 複合電極電催化性能

本研究將以線性掃描伏安法針對不同沉積時 間之複合電極予以電催化性能評估,比較電極於 電-芬頓系統中之氧氣還原反應(Oxidation reduction reaction, ORR)活性。李育漢^[9]研究指 出,SS316L 電極於電位-0.9 V (vs. Ag/AgCl)時反 應具最佳響應電流與電-芬頓脫色效益。因此, 本研究以電位-0.9 V 為判讀依據,針對各電極於 此電位下所呈現之電化學響應電流進行檢測。

不同沉積時間複合電極之電位(V)-電流(A)關 係曲線,如圖7所示。實驗結果顯示, SS316L \cdot TiO₂/SS316L \cdot MoS₂/TiO₂/SS316L (10 \sim MoS₂/TiO₂/SS316L (25 min) min) 及 MoS₂/TiO₂/SS316L (40 min)電極,於-0.9 V 操作 電位區間其響應電流依序為 2.11、5.79、14.3、 18.6、16.7 (mA/cm²)。亦即藉由 MoS₂ 複合 TiO₂ 對 SS316L 進行修飾,電化學響應電流獲致顯著 提升;其中,MoS₂/TiO₂/SS316L (25 min)複合電 極具較高響應。Zhang 等人^[10]於過往研究中指 出,陰極電極響應電流與過氧化氫產率呈正相 關,電極若具較高響應電流,則可相應提升 H₂O₂產率。

當電沉積時間從 25 min 延長至 40 min 時, 響應電流呈現下降趨勢;於 3.1 章節中,觀察到 電沉積時間達 40 min 時,MoS2被覆量上升並明 顯覆蓋 TiO2,雖可促進可見光波段吸收,然而, 表面沉積過量之 MoS2因遮蔽邊緣 S 原子表面活 性點,使其催化反應受到抑制^[7]。另由於 MoS2 二維結構層間存在凡得瓦力,使其產生團聚現 象,進而導致氧氣還原反應(ORR)活性反應點數 量降低^[11]。亦即較高電沉積時間使 MoS2 大面積 被覆於表面 TiO₂/SS316L 表面,其伴隨 MoS2 團 聚現象趨於明顯,進而使電催化成效降低。





Figure 7 The LSV Current (A) – Potential (V) relationship curves of composite electrode plates with different deposition times.

3.4 複合電極抗腐蝕性能檢測

本研究將 pH 值為 3.0 之模擬電-芬頓系統溶 液作為試驗溶液,模擬金屬複合電極於該溶液下 腐蝕情形,實驗採取塔弗(Tafel)腐蝕檢測各電極 於電-芬頓場域中之抗腐蝕性質差異。

各電極經動電位極化後,經塔弗外插法所量 測得腐蝕電位及腐蝕電流值,詳列於表 1。其 中,當腐蝕電位愈趨正值,電極於電-芬頓系統 酸性環境中較不易發生腐蝕;腐蝕電流為發生腐 蝕後之腐蝕速率,電流愈高腐蝕愈快。結果顯 示,經複合之 MoS₂/TiO₂/SS316L 腐蝕電位皆有 所上升,但隨著 MoS₂ 沉積量增加,腐蝕電位皆有 所上升,但隨著 MoS₂ 沉積量增加,腐蝕電位開 始有所下降,且腐蝕電流具明顯增高。Hao 等人 ^[12]研究指出,鍍層表面之 MoS₂ 二維結構雖可減 緩腐蝕物質滲透,然而於電化學反應過程活性表 面易發生析氫反應(Hydrogen evolution reaction, HER),會促進陰極電流上升而使腐蝕電流密度 增大。綜上,MoS₂ 複合電極略降低腐蝕發生, 然而當發生腐蝕反應則大幅加速腐蝕速度。深入 了解其腐蝕性優劣與應用權衡為未來值得探討的 議題。

表 1	不同沉積時間	$MoS_2/TiO_2/SS316L$	之塔
	弗腐蝕數據表	0	

Table 1The data of Tafel corrosion of composite
electrode with different deposition times.

複合時間(min)	腐蝕電位 (mV)	腐蝕電流 (nA/cm ²)
SS316L	-178.33	119.64
TiO ₂ /SS316L	-199.39	54.91
MoS ₂ /TiO ₂ /SS316L (10 min)	18.42	407.94
MoS ₂ /TiO ₂ /SS316L (25 min)	-18.89	454.10
MoS ₂ /TiO ₂ /SS316L (40 min)	-28.85	492.82

3.5 電-芬頓場域脫色分析

本研究將不同沉積時間製備之 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合電極於pH值為3.0 之酸 性Rh B 溶液進行電-芬頓場域染料脫色分析,電 -芬頓試驗使用之電極為 SS316L、 TiO₂/SS316L、MoS₂/TiO₂/SS316L (10/25/40 min) 複合電極,實驗時間30分鐘,以可見光分光光 度計測量光吸收值變化,並以式(5)計算取得脫 色率。

Decolorization rate =
$$(1 - \frac{A_t}{A_0}) \times 100\%$$
 (5)

圖 8 為不同沉積時間複合電極之電-芬頓場 域脫色率曲線,各試驗電極最終脫色率如表 2 所 示。結果顯示,最終脫色率最高為 MoS₂/TiO₂/SS316L (25 min)複合電極 62.25 %, 為單 SS316L 電極與 TiO₂/SS316L 複合電極之脫 色率的 2.01 倍與 1.45 倍。MoS₂/TiO₂/SS316L (40 min)複合電極脫色率相較並無進一步提升,反呈 現下降趨勢,亦即延長沉積時間無法對電-芬頓 系統降解形成進一步提升,實驗結果與 3.3 章節 結果相呼應。結果證實,經由 MoS₂ 複合 TiO₂ 後,透過 MoS₂活性點提升陰極電極催化活性, 同時 MoS₂可促進可見光波段吸收,與 TiO₂間形 成異質結以驅動光催化反應並輔助電-芬頓系統 運行,提升·OH 生成來加速 Rh B 染料降解。然 而過量 MoS₂ 雖可提升可見光光吸收能力,惟其 MoS₂ 間因團聚現象發生使活性點位降低,不利 與電-芬頓反應進行。亦即,於整體反應過程 中,電-芬頓反應進行。亦即,於整體反應過程 中,電-芬頓反應進行。亦即,於整體反應過程 中,電-芬頓反應進行。亦即,於整體反應過程 它,光催化為輔助功能,因此適量電沉積之 MoS₂/TiO₂/SS316L (25 min)複合電極具良好表面 活性、最大響應電流,同時可於催化過程吸收可 見光以導入光催化反應,藉此提供良好電化學性 提升電-芬頓系統運行效率。





4. 結論

本研究探討不同沉積時間參數之 MoS2 電沉 積 TiO₂/SS316L 製備複合電極,獲得如下結論:

- 沉積時間 25 分鐘所製備 MoS₂/TiO₂/SS316L 觀察到 MoS₂均匀沉積,而沉積時間過長會造 成 MoS₂ 團聚並遮蓋 TiO₂與表面硫活性點。
- MoS₂沉積量時間愈長,MoS₂/TiO₂/SS316L 電 極吸收光譜觀察到紅移現象,可見光區吸收 強度亦愈高。而沉積時間 25 分鐘所製備 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合電極具最高響應電流 18.6 mA/cm²,相較單 SS316L 與 TiO₂/SS316L 電極,分別提升 7.81 與 2.21 倍,電催化活性 更佳。
- 不同沉積時間複合電極之腐蝕電位相較 TiO₂/SS316L 有提升,但隨著 MoS₂ 沉積量增 加,腐蝕電位呈現下降趨勢;腐蝕電流於 MoS₂ 沉積後則呈現上升趨勢,MoS₂ 複合電 極之析氫反應可能促進腐蝕進程。
- 沉積時間 25 分鐘所製備 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合電極具最高脫色率 62.25 %,為 SS316L 基材與 TiO₂/SS316L 複合電極之脫色率的 2.01 倍與 1.45 倍。

綜上,不同二硫化鉬電沉積時間參數之 MoS₂/TiO₂/SS316L 複合電極於 SEM 表面形貌、 紫外光-可見光吸收度、LSV 響應電流、Tafel 電 腐蝕、電-芬頓場域脫色進行分析。綜合結果顯 示,電沉積時間 25 分鐘製備 MoS₂/TiO₂/SS316L 具較佳整體效能;研究結果可供作燃料電池與電 -芬頓系統其電極材料應用參考。

致謝

本文為科技部計畫編號: MOST 110-2221-E-197-026 編列計畫,於科技部支持使本計畫順利 進行,特以致謝。

參考文獻

 "Comparison of UV-mediated advanced oxidation", E. Rosenfeldt, A. K. Boal, J. Springer, B. Stanford, S. Rivera, R. D. Kashinkunti, and D. H. Metz, Journal-American Water Works Association, 105 (2013) pp. 29-33.

- [2] "Catalytic performance of nanostructured materials recently used for developing fuel cells' electrodes", N. Hassan, International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021) pp. 39315-39368.
- [3] "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review", N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani, Progress in Materials Science, 72 (2015) pp. 141-337.
- [4] "TiO₂ nanobelts–Effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties", Q. Chen, H. Liu, Y. Xin, and X. Cheng, Electrochimica acta, 111 (2013) pp. 284-291.
- [5] "Molybdenum disulfide nanomaterials: structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction", Z. He and W. Que, Applied Materials Today, 3 (2016) pp. 23-56.
- [6] "Fabrication of dye-sensitized solar cells based on the composite TiO₂ nanoparticles/ZnO nanorods: Investigating the role of photoanode porosity", A. Zatirostami, Materials Today Communications, 26 (2021) p. 102033.
- [7] "Effects of excess sulfur source on the formation and photocatalytic properties of flower-like MoS₂ spheres by hydrothermal synthesis", B. Sheng, J. Liu, Z. Li, M. Wang, K. Zhu, J. Qiu, and J. Wang, Materials Letters, 144 (2015) pp. 153-156.

- [8] "Growth of MoS₂ nanoflakes and the photoelectric response properties of MoS₂/TiO₂ NRs compositions", J. Xu, Y. Gao, S. Shi, L. Kong, R. Cao, J. Chen, Y. Bu, X. Zhang, and L. Li, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30 (2019) pp. 1-12.
- [9] 李育漢, "應用二氧化錫複合奈米碳管於 316 不銹鋼電極進行電芬頓系統性能研 究",國立宜蘭大學機械與機電工程學系所 碩士論文,2017。
- [10] "Design of a novel and efficient electro-Fenton cathode with skeleton of melamine foams", Y. Zhang, Z. Chen, P. Wu, Y. Duan, Y. Zhao, L. Zhou, Y. Lai, and F. Wang, Materials Letters, 239 (2019) pp. 196-199.
- [11] "Engineering Mo-O-C interface in MoS₂@rGO via charge transfer boosts hydrogen evolution",
 Y. Wang, F. Lu, K. Su, N. Zhang, Y. Zhang, M. Wang, and X. Wang, Chemical Engineering Journal, 399 (2020) p. 126018.
- [12] "Electrochemical catalysis and corrosion of defective MoS₂: Microscopic behaviors and density-functional-theory calculations", Y. Hao, T. Y. Sun, and L. F. Huang, Current Opinion in Electrochemistry, 34 (2022) p. 101008.