

逢甲大學學生報告 ePaper

MoS<sub>2</sub>摻雜 BN 奈米管進行光催化產氫性質之理論研究

DFT Studies of the Photocatalytic Properties of  
MoS<sub>2</sub>-Doped Boron Nitride Nanotubes for  
Hydrogen Production

作者：江上豪

系級：材料四甲

學號：D1066223

開課老師：駱榮富 博士

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：112 學年度 第2學期



## 中文摘要

光觸媒是一種在光照下利用光能引發化學反應的催化劑，能分解污染物、除臭和淨化水質，是具潛力的綠色環保材料。隨著化石燃料對環境的威脅加劇，氫能源研發備受關注，其中水分解光觸媒被視為有效的氫氣生產方法，通過光催化劑吸收光能，將水分解為氫氣和氧氣，過程簡單且環保。本研究使用氮化硼奈米管摻雜二硫化鉬 (MoS<sub>2</sub>-Doped Boron Nitride Nanotube) 作為光催化劑材料。氮化硼奈米管具有優異的機械性能和熱穩定性，而二硫化鉬因其獨特的光電性質和高效光催化活性而受到廣泛研究。通過結合這兩種材料，期望提升光催化劑的性能。使用密度泛函理論進行詳細計算機模擬，首先優化摻雜後的結構，確保其穩定性。接著分析能帶結構，發現摻雜二硫化鉬後材料的能帶隙適合光催化分解水反應，且在機械性能、光電性質和光吸收性能上表現出色。未來研究將優化材料制備方法，提升光催化效率；研究實際環境下的光催化性能，評估大規模應用的可行性，為可持續發展目標做出重要貢獻。

**關鍵字：**二硫化鉬、水解反應、光催化產氫、密度泛函理論、氮化硼奈米管

### Abstract

Photocatalysts, as green environmental materials, hold immense development potential. With the increasing threat of fossil fuels to the environment, finding alternative energy sources has become urgent. Photocatalysts initiate chemical reactions under light irradiation, converting light energy into chemical energy. They decompose pollutants, deodorize, and purify water. Hydrogen energy development is promising, with photocatalytic water splitting being an effective method. This approach uses photocatalysts to absorb light energy, decomposing water into hydrogen and oxygen, making it simple and environmentally friendly. This study employed MoS<sub>2</sub>-Doped Boron Nitride Nanotubes as photocatalyst materials. Boron nitride nanotubes have excellent mechanical properties and thermal stability, while molybdenum disulfide is known for its unique photoelectric properties and efficient photocatalytic activity. Combining these materials aims to enhance photocatalyst performance. We conducted computational simulations, optimizing the structure of MoS<sub>2</sub>-Doped Boron Nitride Nanotubes for stability and analyzing its band structure, finding a suitable bandgap for photocatalytic water splitting. The material showed excellent mechanical properties, photoelectric properties, and light absorption performance, indicating its potential as an efficient photocatalyst. Future research will optimize material preparation processes to enhance efficiency, study performance under actual conditions for large-scale application feasibility, and explore other doping elements or composite materials to improve performance further. Photocatalyst technology, as a green technology, has broad application prospects. Continuous research and optimization will expand their applications in environmental protection and renewable energy. With technological advancements, photocatalysts will play a significant role in future energy structures, contributing to sustainable development goals.

**Keyword** : Boron-Nitride Nanotubes, DFT study, Hydrolysis, Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>), Photocatalysis

## 目 次

1. 緒論.....	4
1.1 光產氫機制.....	9
1.2 催化劑材料.....	10
1.2.1 催化劑材料介紹:.....	10
1.2.2 氮化硼結構介紹:.....	11
2. 計算方法及原理.....	14
2.1 密度泛函理論 (DFT study).....	14
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理.....	15
2.1.2 Kohn-Sham 定理.....	16
2.2 廣義梯度近似法(GGA).....	17
2.3 多電子微擾法(GoW0).....	18
2.4 計算公式.....	21
3. 結果與討論.....	22
3.1 結構優化和機械性質.....	22
3.2 摻雜後之光電性質.....	24
3.3 摻雜後之光吸收性質.....	26
4. 結論.....	27
5. 未來應用及展望.....	28
6. 研究心得.....	30
7. QA 問答集.....	31
參考文獻.....	34

## 1. 緒論

光觸媒反應，簡單來說，是通過光照激發表面進行反應的催化劑。光觸媒在光的照射下，吸收光能並將其轉化為化學能，再將化學能傳遞至反應物，促進光催化反應的發生。通過光催化反應，可以有效分解污染物、去除空氣中的異味或分解水中的雜質，達到去污、除臭和淨水的效果，使光觸媒成為一種具有相當發展潛力的綠色環保材料。

水分解光觸媒的概念最早是日本東京大學的藤嶋昭(Fujishima Akira)博士提出的。利用二氧化鈦電極表面的水分子在紫外光照射下發生分解的現象（即水的光解現象）在兩電極上均有氣體產生。經收集分析，發現二氧化鈦電極和白金電極分別產生氧氣和氫氣，這一光化學特性被稱為本田-藤嶋效應(Honda-Fujishima effect)。這項研究揭示了光觸媒在分解水產生氫氣和氧氣方面的潛力，為光觸媒研究开辟了新的方向。

近年來，由於化石燃料對地球環境的威脅日益嚴重，尋找替代能源已成為迫切議題。氫能源的研發被視為具有前景的產業，在眾多制氫方法中，水分解光觸媒被認為是一種有效的氫氣生產方法。在本實驗中，利用二硫化鉬摻雜氮化硼奈米管（MoS<sub>2</sub>-Doped Boron Nitride Nanotube）作為光催化產氫材料，並通過電腦模擬計算其能帶結構和材料的各項性能，如結構優化、機械性能、摻雜後的光電性能和光吸收性能等。未來的研究將進一步深入探討這些材料的性能，以推動氫能源技術的發展，促進更可持續的未來能源。

以下是有關國內外關於氫能源發展的相關資料:

## • 全球氫能發展趨勢

### 1. 氫能策略的增長：

2019 年，只有法國、日本和韓國制定了氫能使用策略。到 2021 年，已有 17 個國家發布了氫能策略，另有 20 多個國家正在制定相關策略。

### 2. 氫能生產和消耗預測：

根據國際能源署 (IEA) 的預測，氫能產量將從 2020 年的 8700 萬噸 (Mt) 增長到 2050 年的 5.28 億噸。低碳氫的比例將從 2020 年的 10% 大幅上升到 2050 年的接近 99%。到 2050 年，氫能將成為關鍵能源，主要用於發電、運輸和工業部門。

### 3. 技術發展：

氫能生產技術包括電解和化石燃料重整並配合碳捕捉、利用與封存 (CCUS)。電解氫的比例預計會大幅增長。

各種氫能儲存和運輸技術正在開發中，如液態氫、液態有機氫載體 (LOHC) 和混入天然氣管線的氫氣。

## • 我國氫能發展規畫

### 1. 政策和策略：

台灣國發會於 2022 年 3 月公布了「台灣 2050 淨零排放路徑及策略總說明」，氫能被列為「十二項關鍵戰略」之一。經濟部主責推動氫能生產和應用技術的發展，目標涵蓋 2025 年至 2050 年的不同階段。

### 2. 發展階段：

2025-2030 年：重點發展氫能生產和發電技術。

2030-2040 年：持續訂定和完善氫能生產、運輸及進口法規。

2040-2050 年：以國內自產氫氣及發展先進的氫能配送技術為主。

### 3. 關鍵應用：

短期：發展定置型燃料電池發電系統。

中期：氫能在工業熱需求和發電中的應用。

長期：發展氫氣鍋爐、儲能及基礎電力供給。

### 4. 氫能來源：

台灣計劃利用多種氫能來源，包括化石燃料的催化分解、工業副產品回收和再生能源電解水（綠氫）。

### 5. 政府和產業合作：

政府已成立氫能推動聯盟，結合公私部門資源，共同推動氫能技術的應用和發展，尤其是與台灣不斷增長的再生能源產業相結合，促進綠氫的生產。

總結來說台灣的氫能發展策略是全面的，涉及技術和政策的分階段發展，與全球趨勢保持一致。對於綠氫和再生能源的重視，將有助於台灣實現 2050 年淨零排放的目標。

最後，引用國發會的資料作為參考，氫氣在能源領域的應用目前仍然較少，但未來具有廣闊的發展空間，特別是在氫能的安全性和生產技術方面的進展。氫能技術多樣，對發電、工業生產和運輸等領域都有巨大的應用潛力。然而，現階段氫能成本較高，為了降低使用成

本並實現規模經濟，需要推動氫能的生產來源、輸送管線和儲存設施等基礎建設。

考慮到氫能的主要使用區域多為人口密集的城市地區，提升使用安全性和加強社會溝通是技術開發和相關法規制定的重點。我國目前氫能技術處於研發與示範階段，根據氫能的特性，規劃開發低成本、高性能的氫氣生產技術與儲氫材料，並進一步發展高效能、長周期、可量產且穩定的產氫與儲氫技術，作為策略目標，投入符合國內發展需求的應用技術，例如氫生產和氫/氨發電的關鍵技術、氫能應用技術等。

以上資料來源：國家發展委員會「臺灣 2050 淨零排放路徑及策略總說明」





在氫能技術的發展中，根據氫氣生產過程對環境的影響和使用的能源來源，氫氣通常被分類為灰氫、藍氫、綠氫，還有藍綠氫。以下是這些分類的詳細解釋：

灰氫：

灰氫是指通過化石燃料（如天然氣、煤炭）轉化而來的氫氣。在這個過程中，化石燃料被蒸汽重整或部分氧化，釋放出二氧化碳等溫室氣體。由於沒有進行碳捕集和封存（CCS），灰氫對環境的負面影響較大。

藍氫：

藍氫與灰氫的生產過程相似，也是通過化石燃料轉化得到氫氣。但不同的是，藍氫生產過程中使用了碳捕集和封存技術（CCS），將大部分二氧化碳捕獲並封存起來，以減少溫室氣體排放。因此，藍氫被視為相對更環保的一種選擇。

藍綠氫：

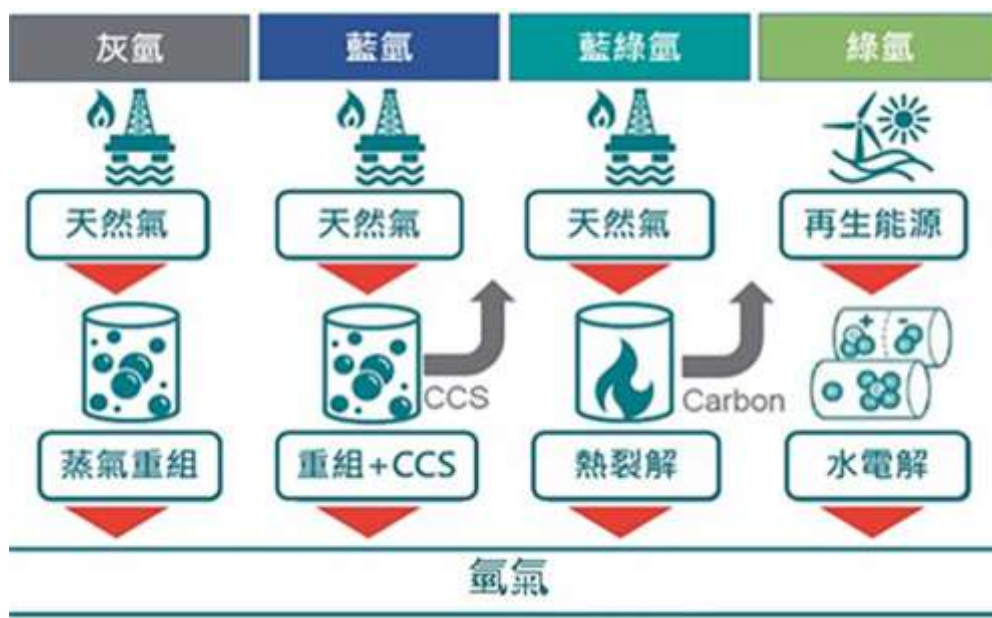
藍綠氫是一種混合生產方式，結合了藍氫和綠氫的技術優勢。通常，這種氫氣生產方式會使用部分可再生能源和部分化石燃料進行生產，同時應用碳捕集和封存技術（CCS）。這種方法的目的是在不斷提高綠色能源比例的同時，減少化石燃料的使用，並在過渡期內有效降低二氧化碳排放。

綠氫：

綠氫是最環保的氫氣生產方式，通過可再生能源（如風能、太陽

能) 進行水電解產生氫氣。由於這個過程不涉及化石燃料，也不排放溫室氣體，綠氫被認為是未來最可持續的氫氣來源。

氫能的發展重點在於提高各種生產技術的效率和經濟性，特別是綠氫，因為它代表了真正的可再生能源解決方案。而藍綠氫則作為過渡技術，可以在現有技術基礎上實現減排目標，同時逐步增加可再生能源的使用比例。推動綠氫和藍綠氫技術的發展和應用，有助於實現減少碳排放和能源轉型的目標。



以上資料來源: 經濟部 產業技術司 全球氫氣生產方式的發展與趨勢(2021)石蕙菱(工研院)

## 1.1 光產氫機制

光催化產氫是一種利用光能來驅動水分解反應，從而產生氫氣的技術。詳細來說，光催化產氫的機制可以分為以下幾個步驟：

1. 吸附(Adsorption): 首先，光催化劑(通常是含有特定金屬氧化物或半導體材料的薄膜或顆粒)吸附水分子表面。
2. 光激發(Photoluminescence): 當光能照射到光催化劑表面時，能

量被轉移到吸附的水分子上，使其分解成氫原子和氧原子。

3. 氧化還原反應(Reduction-oxidation reaction)：吸附的氫原子被釋放出來，與其他氫原子結合成氫氣(H<sub>2</sub>)，而氧原子則結合成氧氣(O<sub>2</sub>)。

在此過程中，光能被利用來克服水分子的結合能，從而促使水分子分解成氫氣和氧氣。由此可見，光催化劑的選擇和結構對反應速率和效率至關重要。此外，催化劑的再生能力也是一個重要的考慮因素，因為它決定了系統的穩定性和持久性。

## 1.2 催化劑材料

### 1.2.1 催化劑材料介紹：

當談到光催化產氫的催化劑材料時，主要有兩大類：金屬氧化物和半導體材料。

1. 金屬氧化物：金屬氧化物是一類常用的光催化劑，其中包括二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)、氧化鋅(ZnO)、氧化銦鎵(InGaO<sub>3</sub>)、氧化銦錫(ITO)等。這些金屬氧化物具有良好的光催化活性，可以有效地吸收紫外光或可見光範圍內的光能，從而促進水的分解反應。
2. 半導體材料：半導體材料也是常見的光催化劑，包括氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)等。這些材料具有良好的光電性能，能夠吸收光能並產生電子-電洞對，從而促進水的分解反應。此外，通過控制半導體材料的結構和成分，可以調節其光催化活性和選擇性，從而提高氫氣產量和純度。

無論是金屬氧化物還是半導體材料，選擇合適的催化劑材料對於光催化產氫的效率和性能影響甚大。此外，通過結合不同的催化劑材料或添加共催化劑，還可以進一步提高光催化產氫系統的性能和穩定性。例如，本項研究所使用的材料為氮化硼奈米管摻雜二氧化鉬，為新型的材料的結合。

### 1.2.2 氮化硼結構介紹:

由相同數量的硼和氮原子組成，其結構組成與碳相似，當討論到氮化硼的結構時，有兩種最常見的形式：六方氮化硼（h-BN）和立方氮化硼（c-BN）。這兩種形式的氮化硼在晶體結構上有著顯著的不同，決定了它們在性能和應用方面的差異。

#### 六方氮化硼（h-BN）:

##### 1. 結構：

h-BN 是由氮原子和硼原子構成的平行六邊形網絡。它的結構類似於石墨，其中層之間的相互作用比較弱。

##### 2. 性質：

絕緣體：h-BN 是一種絕緣體，電子在其內部不能自由移動。

熱導率：儘管是絕緣體，但 h-BN 具有出色的熱導率，使其在高溫條件下有用。

化學穩定性：h-BN 在大多數化學環境下都非常穩定，對許多溶劑和腐蝕劑較不敏感。

##### 3. 應用：

熱界面材料：由於其優異的熱導率和化學穩定性，h-BN 常被用作高性能熱界面材料，用於電子設備的散熱。

潤滑劑：h-BN 的層狀結構使其在高溫高壓下表現出良好的潤滑性能。

奈米材料：h-BN 奈米片被用於制備具有特殊性能的複合材料。

### 立方氮化硼 (c-BN)：

#### 1. 結構：

c-BN 具有類似於金剛石的結構，由碳原子和氮原子形成立方晶格。其結構非常緊密，硬度非常高。

#### 2. 性質：

高硬度：c-BN 是第二硬的物質，僅次於金剛石。

耐磨性：由於其高硬度，c-BN 具有出色的耐磨性，使其成為研磨和切削工具的理想材料。

熱導率：與 h-BN 一樣，c-BN 也具有有良好的熱導率。

#### 3. 應用：

切削工具：c-BN 被廣泛應用於高速切削、磨削和拋光工具中，因為它的硬度和耐磨性使其能夠處理各種材料。

陶瓷制品：c-BN 被用作高性能陶瓷的添加劑，提高其硬度和耐磨性。

高溫材料：由於其優異的熱穩定性，c-BN 在高溫環境下被用作加熱元件和隔熱材料。

## 氮化硼奈米管(Boron Nitride Nanotubes):

氮化硼奈米管是由氮化硼 (BN) 構成的奈米管狀結構，具有獨特的電子結構和優異的物理特性。

### 1. 結構：

氮化硼奈米管是由氮和硼原子組成的奈米管結構，類似於碳奈米管。可以具有單壁或多壁的結構。

### 2. 性質：

電子性質：氮化硼奈米管通常是絕緣體或半導體，具有可調控的能帶結構，這使得它們在電子器件中具有極高的應用價值。

機械性質：氮化硼奈米管具有優異的機械強度和柔韌性，可用於制備高強度奈米複合材料。

熱性質：與氮化硼片層相似，氮化硼奈米管也具有良好的熱導率。

### 3. 制備方法：

化學氣相沈積 (CVD)：類似於碳奈米管的制備方法，可以在適當的催化劑上生長氮化硼奈米管。

水熱法：通過水熱反應合成氮化硼奈米管，此種方法較為簡單易行。

### 4. 應用：

電子器件：由於其優異的電子性質，氮化硼奈米管被認為是制備奈米尺度電子器件的有前景材料，如場效應晶體管、奈米懸掛橋梁等。

**機械增強劑：**將氮化硼奈米管添加到複合材料中，可以顯著提高材料的機械強度和耐磨性，因此在航空航天、汽車制造等領域具有潛在應用價值。

**傳感器：**氮化硼奈米管的表面性質和電子結構使其在傳感器領域具有潛在的應用，如氣體傳感器、生物傳感器等。

雖然相較於奈米碳管，氮化硼奈米管的研究仍處於起步階段，但其獨特的性質和潛在的應用領域使得它備受關注，並且在諸多科技領域中具有廣闊的發展前景。

## 2. 計算方法及原理

### 2.1 密度泛函理論 (DFT study)

密度泛函理論(Density Functional Theory study)可由以下敘述：固體的能帶理論提供了解釋許多物理特性的框架，並且確定了固體中的電子能帶結構。然而，其內部包含龐大的原子核和電子數量，若採用傳統的從頭計算方法(ab-initio)，需考慮所有原子核和電子之間的相互作用以及其相對位置、動能等因素。面對這樣的多電子系統，傳統計算方法需要龐大的資源和時間。

因此，為了處理這樣的系統，常常需要採用一些近似和簡化的方法。這些方法可能包括將電子動能的影響納入平均場近似中，或者利用密度泛函理論等方法來簡化計算。這些近似方法在保留系統主要特性的同時，大幅減少了計算所需的資源和時間，使得對固體中複雜多電子系統的研究變得更加可行。

所有 DFT 計算均在 QE(Quantum ESPRESSO)和 Yambo 程式中進行。本系統之交換關聯函數(exchange correlation functional)為 generalized gradient approximation (GGA) 及多電子微擾法(G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函。

### 2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

在量子力學領域，薛丁格波動方程式的解在單電子系統中可以解析解決，但對於多電子系統，薛丁格波動方程沒有解析解。因此，在處理多電子系統時，使用波函數無法滿足量子力學的需求。在 1927 年，Fermi 提出了一種用電子密度表示能量的理論。雖然這理論在化學領域的一些現象上存在局限性，但在 1960 年代，Kohn 等人將電子密度應用於 Fermi 理論來解決多電子系統的問題。這就是著名的 Hohenberg-Kohn 定理，Hohenberg 和 Kohn 於 1964 年提出。

他們認為，多電子系統的基態物理性質由其電子密度分布  $E_{gs}[\rho(\vec{r})]$  唯一決定。也就是說，系統基態的物理量可以解釋為電子密度的函數，因此我們不需要知道實際的多體波函數。事實上，只需知道電子的密度分布，就可以求得系統基態的所有物理性質。這一理論稱為密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT)，所有物理量都可以表示成  $E_{gs}[\rho(\vec{r})]$  的函數。這樣的描述簡化了在求系統基態能量時的自由度：

$$E_{gs} = E_{gs}[\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)] \rightarrow E_{gs} = E_{gs}[\rho(\vec{r})]$$

其中  $E_{gs}$  為 系統之基態能量  
(ground state energy)



此外，系統基態總能量的電子密度函數 必須滿足變分原理。簡單來說，非基態的電子密度  $\rho(\vec{r})$  一定會導致  $E_{gs}[\rho(\vec{r})] \geq E_{gs}[\rho(\vec{r})]$ 。然而，Hohenberg 和 Kohn 只證明了系統的總能量是電子密度的函數，並沒有給出明確的公式。因此，我們仍不知道如何在不使用波函數的情況下獲得電子密度，或者如何從電子密度中獲得系統能量。

### 2.1.2 Kohn-Sham 定理

1965 年，Kohn 和 Sham 兩位學者基於先前的 Hartree-Fock 理論和 Hohenberg-Kohn 理論，提出了 Kohn-Sham 方程式，用於估算系統的總能量。他們設想了一個虛擬系統，該系統中的電子數量與真實系統相同，但電子之間沒有相互作用力，每個電子僅感受到一種外場勢 (external potential)。在這個虛擬系統中，電子密度函數等於真實系統的電子密度函數。此時，系統的 Hamiltonian 可以改寫為：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$

其中：

$V_{ext}(\vec{r})$  為外場的位勢

$V_H(\vec{r})$  為 Hartree 位勢

$V_{xc}(\vec{r})$  則為系統的交換關聯位勢(exchange-correlation potential)

這被稱為 Kohn-Sham 方程式。在這種情況下，系統的總能量可以寫成：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

Kohn-Sham 方程的求解也是一個本征態問題，需要使用自洽場方法（Self-Consistent Field, SCF）來執行求解，以獲得對應的基態電子波函數和系統總能量。此外，交換-關聯能量的形式與整個系統的電子密度分布有關。對於多電子系統，處理這個問題非常覆雜，沒有具體的數學公式可以表示。這種困境也促使了密度泛函理論計算中的兩種近似方案的發展，即我們常見的局域密度近似（Local Density Approximation, LDA）和廣義梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）。

## 2.2 廣義梯度近似法(GGA)

在處理半導體、大型金屬塊材、以及表面化學反應等涉及電子密度變化較大的系統時，局域密度近似法（Local Density Approximation, LDA）可能會失去其準確性。LDA 假設電子密度在每一點都是均勻的，這在某些情況下是適用的，但在電子密度劇烈變化的系統中，這種假設就不再成立。因此，1981 年，Gross、Dreizler 和 Perdew 等學者提出了一種名為廣義梯度近似法（Generalized Gradient Approximation, GGA）的方法。

廣義梯度近似法考慮到了電子密度梯度隨著位置變化而產生的梯度變化，更進一步考慮了密度泛函理論（Density Functional Theory, DFT）在空間中的梯度分佈。GGA 不僅考慮了電子密度本身，還納入了電子密度梯度的信息，這使得 GGA 在處理變化較大的系統時能夠提供更高的準確性。

具體來說，GGA 能夠更準確地描述系統中電子的行為，特別是在

面對較複雜的電子密度變化情況時。例如，在處理涉及表面化學反應的系統中，電子密度在表面和界面處通常會有劇烈的變化。LDA 在這些情況下可能會顯得不夠精確，因為它無法充分考慮到電子密度的非均勻性。而 GGA 通過考慮電子密度的梯度，能夠更好地捕捉到這些變化，提供更加精確的計算結果。此外，GGA 在處理半導體材料時也展現出了更高的準確性。半導體中的電子密度分佈通常不是均勻的，特別是在存在缺陷或雜質的情況下。GGA 能夠更好地描述這些非均勻分佈，從而提高了對半導體性質的預測準確性。在大型金屬塊材系統中，電子密度的變化也可能非常顯著，尤其是在考慮金屬表面或界面效應時。GGA 通過引入梯度信息，能夠更精確地描述這些變化，從而提供更準確的結果。

總之，廣義梯度近似法 (GGA) 相較於局域密度近似法 (LDA)，在處理電子密度變化較大的系統時提供了更高的準確性。GGA 考慮了電子密度梯度的變化，能夠更精確地描述系統中電子的行為，特別是對於表面化學反應、半導體材料以及大型金屬塊材等情況，這種方法能夠提供更加精確的計算結果。這使得 GGA 成為密度泛函理論中的一個重要工具，廣泛應用於現代計算材料科學和化學中。

## 2.3 多電子微擾法( $G_0W_0$ )

多電子微擾法( $G_0W_0$ )是一種密度泛函理論(DFT)的修正方法，用於準確計算電子體系的能帶結構和電子能隙。在  $G_0W_0$  方法中，首先使用 DFT 計算系統的初猜能帶結構，然後將這些能帶結構作為輸入，通過微擾理論來修正能帶結構和能隙。這種方法可以補償 DFT 方法

在描述電子結構方面的一些不足，如局部密度近似(LDA)和廣義梯度近似(GGA)。G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>方法在計算半導體、絕緣體和分子的能隙時顯示出很高的準確性，因此被廣泛應用於材料科學和固態物理研究中。

在處理表面化學反應等涉及電子密度變化較大的系統時，密度泛函理論(DFT)的局部密度近似(LDA)和廣義梯度近似(GGA)方法往往會失去其準確性。為了彌補這些不足，1981年，Gross、Dreizler和Perdew等學者提出了一種名為多電子微擾法(G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>)的方法，旨在更準確地計算電子體系的能帶結構和電子能隙。

- **G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法的基本原理:**

多電子微擾法(G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>)結合了DFT的初始計算和微擾理論的修正，能夠有效地彌補DFT在描述電子結構方面的不足。

- **G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法的計算過程包括以下幾個步驟:**

初猜能帶結構計算:

首先使用DFT方法(通常採用LDA或GGA)計算系統的初始能帶結構，得到電子的能級和波函數。這些初始的能帶結構雖然能提供系統的一個基本描述，但在準確性上有所欠缺，特別是在預測電子能隙方面。

微擾理論修正:

將這些初始的能帶結構作為輸入，應用微擾理論進行修正。G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>方法的核心是計算電子的自能(self-energy)，這是一個包含電子-電子相互作用影響的修正項。自能可以通過電子的格林函數(Green's

function,  $G_0$ ) 和屏蔽庫倫勢 (screened Coulomb interaction,  $W_0$ ) 來計算，這就是  $G_0W_0$  名稱的由來。

能帶結構修正：

利用計算得到的自能，對初始的能帶結構進行修正，從而得到更加準確的能帶結構和電子能隙。

### · $G_0W_0$ 方法的優勢

相比於傳統的 DFT 方法， $G_0W_0$  方法能夠更準確地描述系統中的電子激發行為和能隙特性。這對於研究半導體、絕緣體和分子等材料尤為重要。具體而言， $G_0W_0$  方法在以下幾個方面顯示出了顯著的優勢：

**半導體材料：**

$G_0W_0$  方法能夠準確預測半導體的能隙，這對於設計高效的光電器件（如太陽能電池和 LED）具有重要意義。半導體中的電子能隙大小直接影響其光電轉換效率和導電特性，因此準確的能隙預測至關重要。

**絕緣體：**

對於絕緣材料，準確的能隙計算有助於理解其絕緣機制和電子結構特性。這對於開發新型絕緣材料具有重要的理論指導意義。

**分子系統：**

在化學和生物物理研究中，G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法被用來預測分子的光學和電子性質，這對於設計新型材料和藥物有著重要應用。例如，準確的能隙計算可以幫助科學家設計出具有特定光吸收和發射特性的分子。

### 強關聯材料：

對於那些具有強電子關聯效應的材料，如過渡金屬氧化物和高溫超導體，G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法提供了比傳統 DFT 方法更準確的電子結構描述。這有助於深入理解這些材料中的複雜物理現象。

### G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法的應用：

G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法在材料科學和固態物理研究中有著廣泛的應用。其高準確性的能隙計算對於設計和理解新材料具有重要意義。在半導體和絕緣體研究中，準確的能隙計算有助於開發高效的電子和光電子器件。在分子系統的研究中，G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法則為新型材料和藥物的設計提供了重要的理論支持。

總之，多電子微擾法 (G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>) 通過結合 DFT 和微擾理論，顯著提升了電子結構計算的準確性。這種方法在半導體、絕緣體、分子系統以及強關聯材料的研究中，顯示出了強大的應用潛力，成為現代材料科學和固態物理研究中不可或缺的重要工具。隨著計算能力的提升和方法的進一步發展，G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法將在未來的研究中發揮更加重要的作用。

## 2.4 計算公式

$$\text{VBM} = \text{VBM}_{\text{cal}} - V_{\text{vac,ns}}$$

$$CBM = CBM_{cal} - V_{vac,ns}$$

$$E_f = E_{f cal} - V_{vac,ns}$$

其中， $X_{cal}$  ( $X = VBM$ 、 $CBM$  和  $E_f$ ) 和  $V_{vac}$  分別是通過 PBE 計算獲得的參數值和奈米管的真空能級電位。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 結構優化和機械性質

由於原始的 BN 奈米管之能帶過大，不適合做為產氫材料之催化劑使用，因此我們透過摻雜(Doping)來解決。圖 3.1 為 SWBNNT 之側視圖。可以看到，在摻雜後，鉬原子取代氮原子，而硫原子則取代硼原子。隨著管徑增大，(x,x)中的數值也會跟著增大。此外，從表 3.1 可以看到原始(10,10)、(12,12)在摻雜後的管徑增大，且體積也有些許的增長，顯示出結構優化後的良好性質。再者，由表 3.2 可看出單層 SWBNNT 材料優化掌性幾何學。值得一提的是，(8,8)及(9,9)兩種材料由於其應變能過大，導致材料內部結構不穩定，因此不作為使用。反之，(10,10)、(11,11)及(12,12)三種材料較為適當的應變能，導致材料內部結構相對穩定，因此將在後續進行計算。

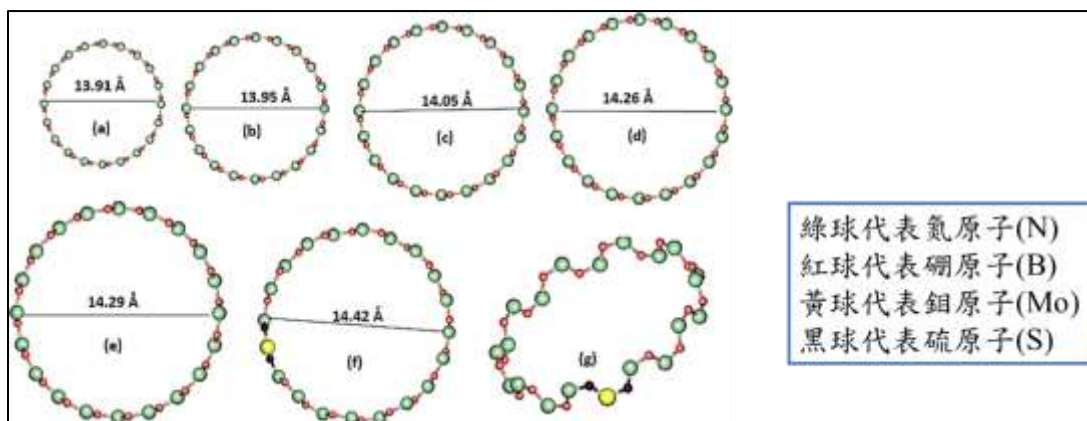


圖 3.1 優化後的單位晶胞 (a) (8, 8) SWBNNT, (b) (9, 9) SWBNNT, (c) (10, 10) SWBNNT, (d) (11, 11) SWBNNT, (e) (12, 12) SWBNNT, (f) MoS<sub>2</sub>-摻雜 (10, 10) SWBNNT 俯視圖, 及 (g) MoS<sub>2</sub>-摻雜 (10, 10) SWBNNT 側視圖

表 3.1 摻雜及未摻雜之 SWBNNT 材料對應之直徑及 k-points 值

Material	Diameter(Å)	Volume(Å <sup>3</sup> )	K-points
Pristine SWBNNT(8,8)	13.91	0.93	1_1_50
Pristine SWBNNT(9,9)	13.95	0.96	1_1_50
Pristine SWBNNT(10,10)	14.05	1.00	1_1_60
Pristine SWBNNT(11,11)	14.26	1.01	1_1_60
Pristine SWBNNT(12,12)	14.29	1.02	1_1_60
MoS <sub>2</sub> -doped SWBNNT(10,10)	14.42	1.03	1_1_60
Pristine SWBNNT(12,12)	15.37	1.05	1_1_80
MoS <sub>2</sub> -doped SWBNNT(12,12)	15.71	1.08	1_1_80

表 3.2 單層 SWBNNT 材料優化掌性幾何學

chirality (n, m)	diameter of B (Å)	diameter of N (Å)	B-N bond length (Å)	strain energy (eV/atom)	band gap (eV)
(8, 8)	9.80	9.21	1.70	0.238	4.71
(9, 9)	9.81	9.22	1.71	0.393	4.10
(10, 10)	9.81	9.31	1.73	0.051	5.20
(11, 11)	9.83	9.33	1.73	0.028	5.50
(12, 12)	9.85	9.35	1.75	0.14	5.61



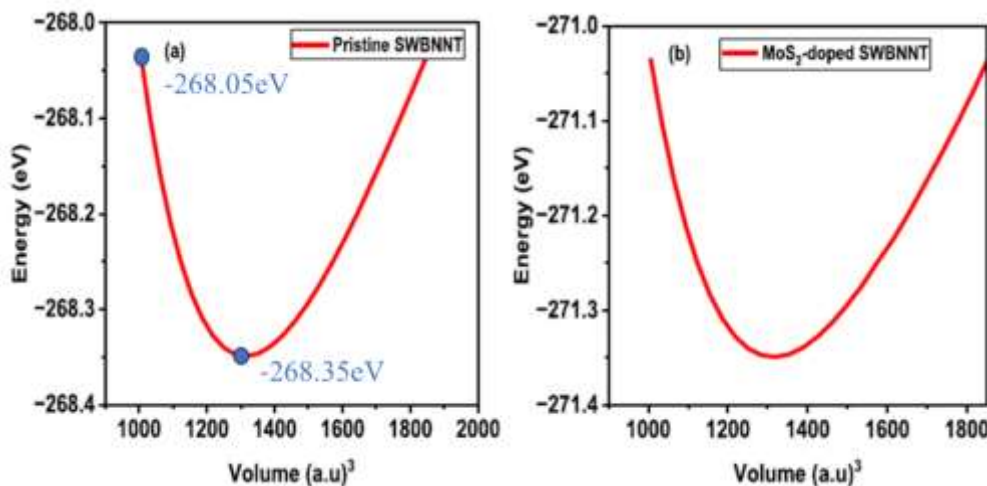


圖 3.2 (a) 原始 SWBNNT (b) MoS<sub>2</sub> 摻雜 SWBNNT 體積-能量變化關係圖

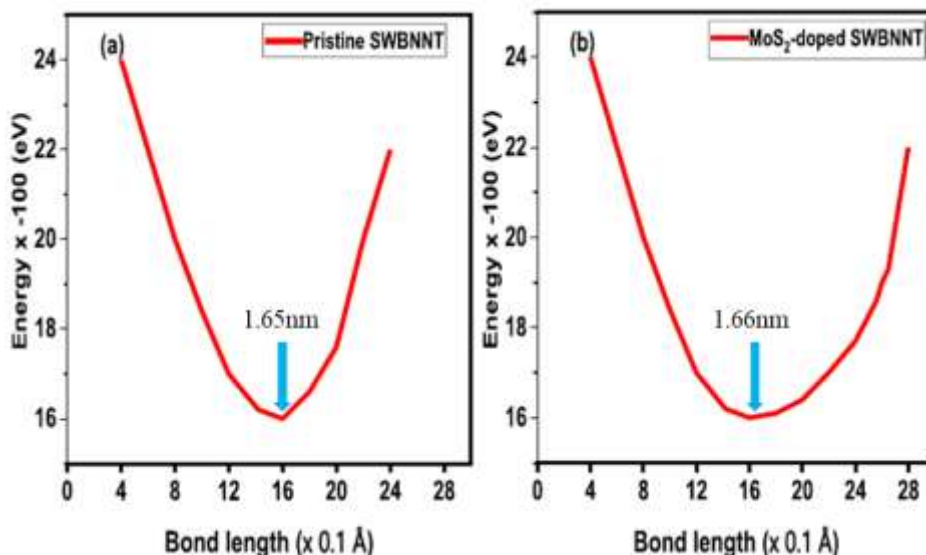


圖 3.3 (a) 原始 SWBNNT (b) MoS<sub>2</sub> 摻雜 SWBNNT 鍵長-能量變化關係圖

### 3.2 摻雜後之光電性質

由能帶圖(圖 3.4)我們可以得知，原始 SWBNNT 分別用 GGA 及 G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> 方法所計算得出得能帶值為 4.9 eV 及 5.2 eV，而摻雜後的 (10,10)SWBNNT 能帶值皆為 0 eV，形成一導體，無法在後續的產氫實驗中有效運用。幸運的是，摻雜後的(12,12)SWBNNT 在計算後分別為 2.2 eV 及 2.5eV，數值符合產氫催化劑材料的限制值，大於 1.23 eV，是為一良好的光催化材料。

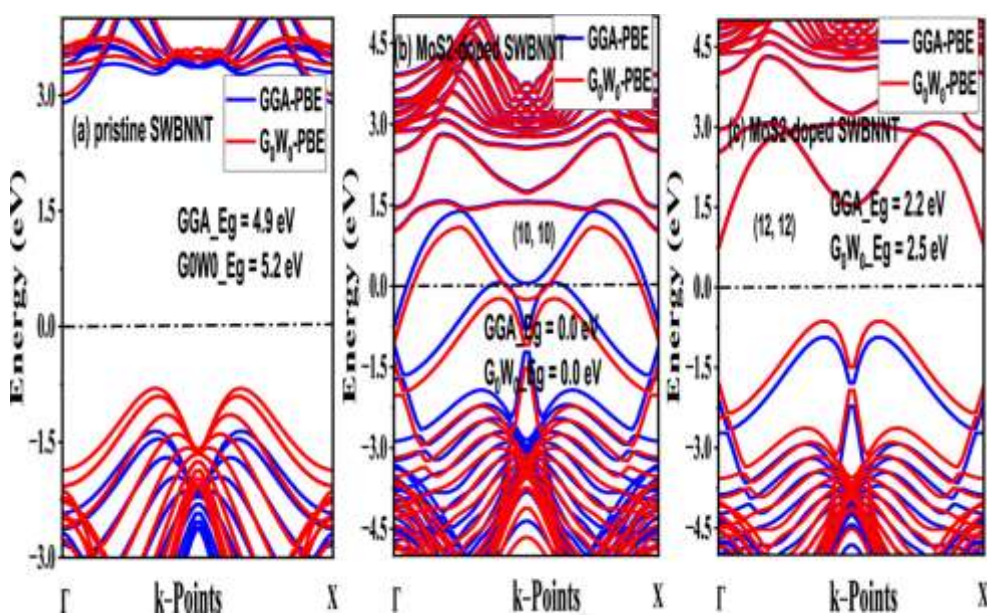


圖 3.4 (a) 原始 SWBNNT (b) MoS<sub>2</sub>-摻雜(10, 10) SWBNNT (c) MoS<sub>2</sub>-摻雜(12, 12) SWBNNT 能帶結構圖

再者，由下表 3.3 及圖 3.5 接能夠看出其計算得出後的能帶大小，MoS<sub>2</sub>-摻雜(12,12) SWBNNT 為可用材料，而 MoS<sub>2</sub>-摻雜(10,10) SWBNNT 如前述，形成導體無法使用。另外，由圖 3.6 能看出此項材料價帶由 N 及 S 提供，而導帶由 Mo 及 B 提供。藉由不同的分析及製圖我們能更加確定在材料的選定上符合所訂之條件。

表 3.3 計算後得出之摻雜前後能帶、晶格參數、形成能

parameters	pristine (10, 10) SWBNNT	MoS <sub>2</sub> -doped (10, 10) SWBNNT	pristine (12, 12) SWBNNT	MoS <sub>2</sub> -doped (12, 12) SWBNNT
band gap (eV)	5.20	0.00	5.40	2.50
a (Å)	38.00	39.00	39.31	39.50
b (Å)	38.00	39.00	39.31	39.50
c (Å)	0.12	0.13	0.14	0.14
formation energy (eV/unit)	-8.37	-8.71	-8.42	-8.71

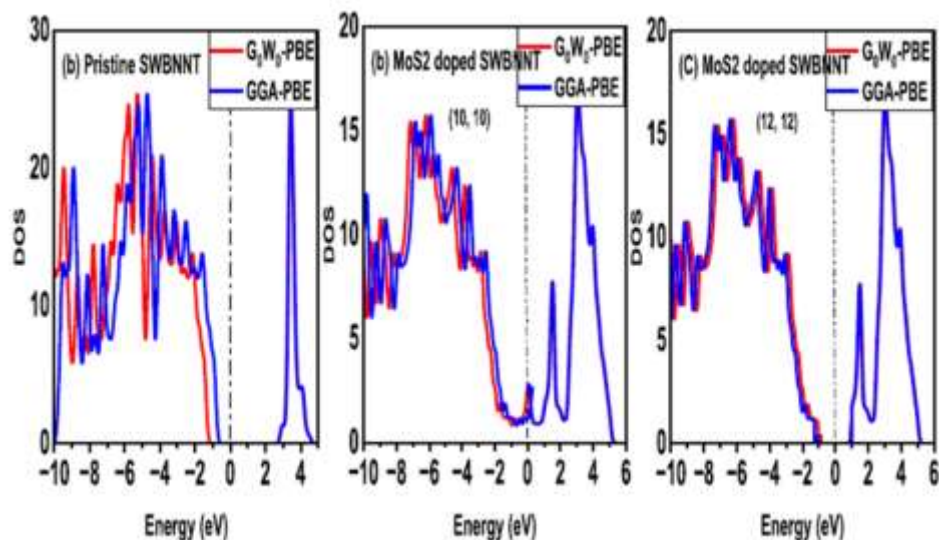


圖 3.5(a) 原始 SWBNNT (b)MoS<sub>2</sub>-摻雜(10, 10) SWBNNT(c) MoS<sub>2</sub>-摻雜(12, 12) SWBNNT 能量態密度(DOS)圖

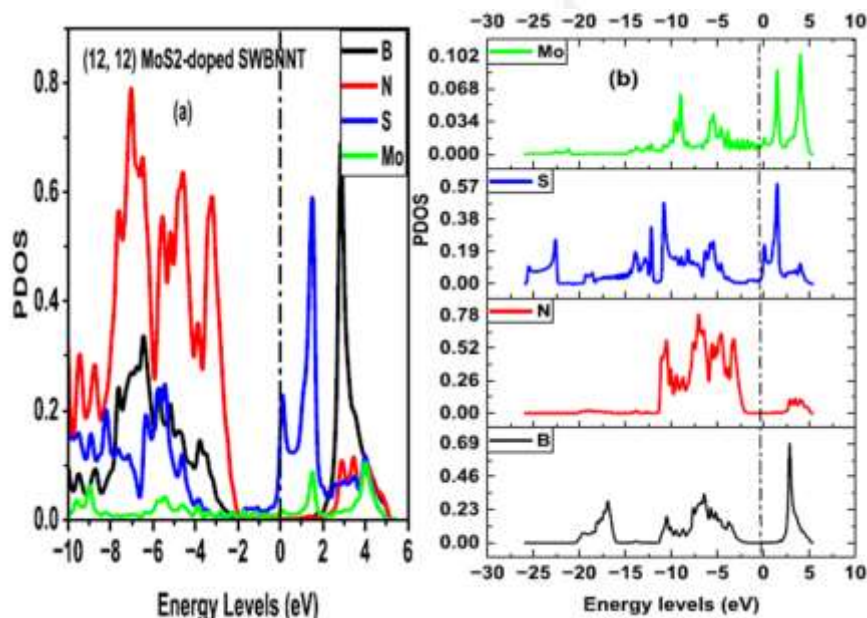


圖 3.6 (a)MoS<sub>2</sub>-摻雜 (12, 12) SWBNNT 部分能量態密度(PDOS)圖 (b) MoS<sub>2</sub>-摻雜 (12, 12) SWBNNT 軌域貢獻圖

### 3.3 摻雜後之光吸收性質

由摻雜後我們可以得知，材料在摻雜後能有效降低其能帶值。此外，在光學吸收率上也能有顯著的提升，可以看到表 3.4 中，比較各種材料的光吸收度及能帶大小，MoS<sub>2</sub>-摻雜 SWBNNT 在降低能帶值的同時依然能保有良好的光學吸收率。我們的最終目的是找出一種能

夠應用於可見光波段中的材料，以實現光催化產氫。因此材料的光學吸收率尤為重要。以便在日後能有助於實質上的應用。

表 3.4 各種材料之光催化系統的能帶、結合能比較

material	band gap (eV)	absorption edge (eV)
MoS <sub>2</sub> -doped SWBNNT	2.50	2.60
N-doped TiO <sub>2</sub> nanotube/TiO <sub>2</sub> -ZnO composites	2.91	2.61
2D MoS <sub>2</sub>	2.31	2.59
MoS <sub>2</sub> /Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	1.30	1.45
	1.48	1.51

## 4. 結論

在本篇研究中，我們運用密度泛函理論 (DFT) 計算，探討了氮化硼奈米管摻雜二硫化鉬 (MoS<sub>2</sub>-Doped Boron Nitride Nanotube) 在光催化產氫中的潛在應用。該研究的目的是通過摻雜改性提升氮化硼奈米管的光催化性能，期待在可再生能源領域中找到高效且穩定的材料。

首先，我們將原始的 BN 管摻雜 MoS<sub>2</sub>，生成了(8,8)、(9,9)、(10,10)、(11,11)、(12,12)五種不同結構的材料。經過詳細計算，我們發現(8,8)和(9,9)結構的應變能較大，導致其內部結構不穩定，因此不適合作為光催化材料使用。隨後，我們對其餘結構進行了機械性質、光電性質及光吸收性質的全面計算和分析。機械性質方面，摻雜前後材料的強度和體積均有所增加，表明 MoS<sub>2</sub> 的摻雜能有效提升氮化硼奈米管的

結構穩定性和力學性能。這一結果對於實際應用非常重要，因為材料的機械強度直接影響其使用壽命和穩定性。

在光電性質部分，我們使用 GGA-PBE 和 G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>-PBE 方法計算了能帶結構圖、能量態密度 (DOS) 圖及軌域貢獻圖。計算結果顯示，摻雜後的(12,12)奈米管的能帶寬度最佳，分別為 2.2 eV 和 2.5 eV。這表明摻雜 MoS<sub>2</sub> 後的氮化硼奈米管具有更好的光電性能，能有效促進光生電子和空穴的分離，從而提高光催化效率。最後，在光吸收性質方面，摻雜後的(12,12)奈米管展現了最優秀的光吸收率，特別是在可見光範圍內。這意味著該材料能更有效地吸收陽光，激發電子進行光催化反應，從而提高產氫效率。

此外，這項研究還表明，通過摻雜 MoS<sub>2</sub>，不僅能縮小材料的能帶，將其調整至有效使用範圍內，而且能顯著提高材料的光吸收能力。這些特性使得摻雜後的氮化硼奈米管在光催化產氫中表現出顯著的潛力。這不僅有助於提升光催化產氫技術的效率，還為開發新型光催化材料提供了新的思路。

總結來說，本研究通過對摻雜二硫化鉬的氮化硼奈米管進行詳細的 DFT 計算和分析，發現該材料在光催化產氫方面具有優越的性能。未來的研究可以進一步探索不同摻雜元素對氮化硼奈米管性能的影響，以及在實際應用中的穩定性和可行性。這將有助於推動光催化技術的發展，實現更高效、更可持續的氫能生產。

## 5. 未來應用及展望

如前言所述，氫能源的開發是一項相當具有前景性的產業。隨著全球對乾淨能源需求的增加以及氣候變化的威脅日益加劇，氫能源作為一種潛力巨大的替代能源，正在引起人們的關注和興趣，其豐富的應用前景，將在未來的能源革命中扮演重要角色。

首先，氫能源在交通運輸領域擁有巨大潛力。燃料電池汽車利用氫氣與氧氣的反應來驅動電動引擎，不僅性能優越，而且僅排放水蒸氣，對環境無污染。這將有助於減少交通運輸對空氣品質和氣候變化的負面影響。其次，氫能源還可以作為能源的儲存媒介，解決太陽能 and 風能等不穩定能源的問題。通過將過剩的電能轉化為氫氣儲存起來，在需求高峰期間再轉化為電能供應，實現能源的平衡和穩定供應。此外，氫能源在工業生產、家庭供能和航天太空等領域也有廣泛應用。在工業生產中，氫氣可以用於製造氨、製鋼等過程，減少對化石燃料的依賴，降低溫室氣體排放。在家庭供能方面，通過燃料電池發電，可以提供穩定可靠的電力，改善生活品質。在航天航空領域，氫能源被廣泛應用於火箭推進系統和太空探測器的能源供應，具有重要的戰略意義。

然而，氫能源的應用還面臨著一些挑戰和限制。例如，氫氣的生產、儲存和運輸成本仍然較高，且存在安全風險。此外，氫能源基礎設施的建設也需要大量的投資和時間。因此，政府、企業和學術界需要共同努力，加大對氫能源技術的研發和應用，推動氫能源的商業化和市場化進程。

透過本實驗，我們成功模擬建構出新型的光催化劑材料，並且用

有好的光催化性質，最後我們也希望能夠將此材料能夠在現實中實驗。總的來說，氫能源作為一種清潔、高效的替代能源，具有巨大的發展潛力和應用價值，將在未來的能源革命中發揮重要作用，促進經濟可持續發展和環境保護。

## 6. 研究心得

之所以選擇此篇論文作為探討，是因為學生的專題實驗研究題目為產氫相關的催化劑材料應用，故選擇此篇作為研究及學習的基礎。在詳讀文章後，學生學習到了不同類型的光催化材料，並對其特性有了更深的了解。有別於學生目前所研究的二維異質半導體材料，此實驗選擇了氮化硼奈米管作為主要材料，並通過摻雜二硫化鉬來改善其材料的機械性質、光電性質及光吸收性質。具體而言，氮化硼奈米管因其獨特的結構和性質，在摻雜二硫化鉬後，展現出了優異的光催化性能。二硫化鉬的摻雜不僅提升了氮化硼奈米管的機械強度，還顯著改善了其光電轉換效率和光吸收能力，這些都是提升光催化性能的關鍵因素。這項研究提供了新的視角和方法，有助於開發更高效的光催化材料，進而促進產氫技術的進步。

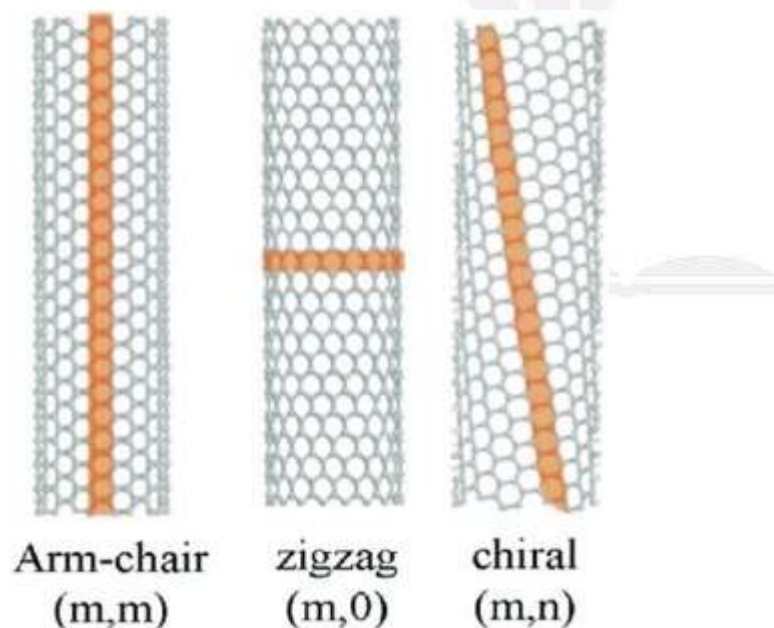
然而，較為遺憾的是，此篇研究並未計算出最終的產氫效率(Solar-to-Hydrogen Efficiency, STH Efficiency)。在此領域中，STH 效率是一個尤為重要的指標，因為該數值能夠直接證明催化劑材料的反應效率。缺乏這一關鍵數據，使得該研究在實際應用層面的說服力有所欠缺。

因此，對於未來的研究，計算並報告最終的 STH 數值將是至關重要的一步。這不僅能夠提供更為具體的數據支持，也能夠更清晰地展示材料在實際應用中的潛力和效能。總結來說，通過本篇論文的學習，學生不僅拓展了對不同光催化材料的認識，還獲得了將新型材料應用於產氫催化劑研究中的寶貴經驗。未來，希望能夠在自身的研究中計算出並展示出更具潛力的材料的最終產氫效率，從而實現更具實際應用價值的催化劑材料開發。這將對推動產氫技術的發展具有重要意義。

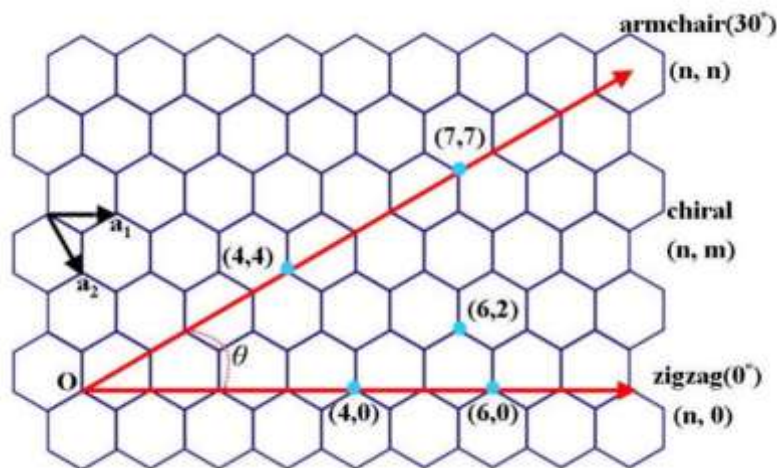
## 7. QA 問答集

**Q:**15 頁的 SWBNNT (10,10) 跟 (12,12) 是什麼意思?

**A:**這是奈米管的 armchair 類型 為一種對稱型的材料







**Q:**產氫材料是否有最低的 Bandgap 值？

**A:**有，根據文獻指出，作為光產氫材料之能帶需大於 1.23 eV，此數值的來源為水分解之還原(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>)電位(-4.44 eV)及水分解的氧化(O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)電位(-5.67 eV)之差值。

**Q:**kpoints 的定義是什麼？

**A:**布里淵區的內 k 空間的向量積分

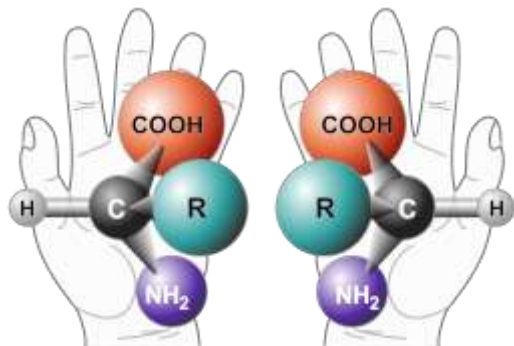
**Q:**為何 (8,8)(9,9) 材料的結構不穩定？

**A:**這兩種材料的應變能(strain energy)過大，導致材料在內部的結構上不穩定

**Q:**材料掌性是是什麼？

**A:**當我們將右手放在鏡子前時，鏡像中出現的是左手，因為右手和左手無法完全重合。這表明右手和左手都是掌性分子。掌性分子存在一對異構物稱為鏡像異構物(enantiomers)。然而，對於非掌性分子(achiral molecule)如椅子、球等，它們的鏡像可以與原物體完全重

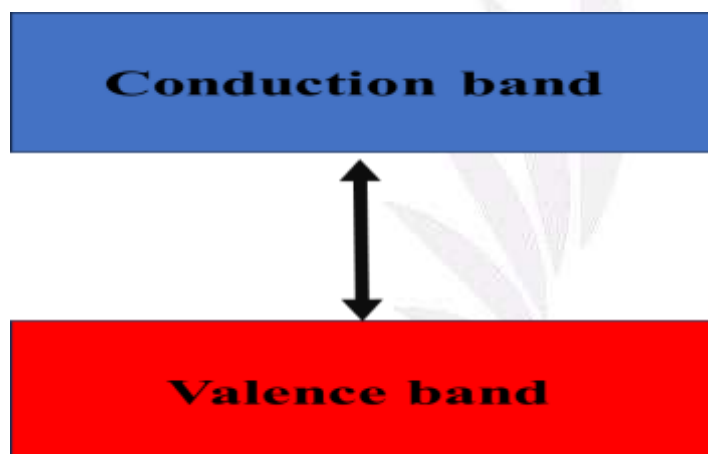
疊。



Q:CBM 和 VBM 是什麼?

A:Valence band maximum (VBM) 及 Conduction band minimum (CBM)

價帶最高點及導帶最低點



Q:為什麼要用 GGA-PBE 與 G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>-PBE 兩種模擬方式?兩者的差別?

A:GGA 是較為粗略的計算方法優點是計算所耗費的時間較少，計算得出的 Bandgap 數值較小。G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>是較為精確的計算方法，但所耗時較長，計算出的 Bandgap 數值較大

## 參考文獻

1. Lin, S. H.; Kuo, J. L. Towards the ionic limit of two-dimensional materials: monolayer alkaline earth and transition metal halides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20763-20771
2. Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503 – 6570.
3. ASHWIN KISHORE, M. R.; LARSSON, Karin; RAVINDRAN, Ponniah. Two-Dimensional CdX/C<sub>2</sub>N (X= S, Se) Heterostructures as Potential Photocatalysts for Water Splitting: A DFT Study. *ACS omega*, **2020**, *5*, 23762-23768.
4. Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.
5. Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251-14269.
6. Kresse, G.; Furthmuller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comp. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15-50.
7. Kresse, G.; Furthmuller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.
8. Perdew, J. P.; Burke, S. M.; Ernzerhof, H. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
9. Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953-17979.
10. Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
11. Grimme, S., Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H.; A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
12. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188-5192.
13. Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M., Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics* 2003, *118* (18), 8207-8215.
14. Fu, C.-F.; Sun, J.; Luo, Q.; Li, X.; Hu, W.; Yang, J. Intrinsic Electric Fields in Two-dimensional Materials Boost the Solar-to-Hydrogen Efficiency for Photocatalytic Water Splitting. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 6312–6317.
15. Takhar, D., Birajdar, B., & Ghosh, R. K.. Photocatalytic and piezocatalytic properties of h-NbP and h-NbN monolayers for green hydrogen production: Insight

from density functional theory calculations. The Journal of Physical Chemistry C, **2023**,127(7), 3408-3416.

16. Ombaka, L. M., McGettrick, J. D., Oseghe, E. O., Al-Madanat, O., genannt Best, F. R., Msagati, T. A., ... & Bahnemann, D. W. Photocatalytic H<sub>2</sub> production and degradation of aqueous 2-chlorophenol over B/N-graphene-coated Cu<sub>0</sub>/TiO<sub>2</sub>: A DFT, experimental and mechanistic investigation. Journal of Environmental Management, **2022**,311, 114822.

