

# Ag/graphene/TiO<sub>2</sub> 複合奈米棒應用於表面電漿光觸媒反應

## Ag/graphene/TiO<sub>2</sub> Composite Nanorods for Plasmonic Photocatalytic Reaction

黃鴻基、鄭仕元、李秉宇、曾賢德、江海邦

Hung Ji Huang, Shi-Yuan Zhen, Ping-Yu Li, Shien-Der Tzeng, Hai-Pang Chiang

在銀－石墨烯－二氧化鈦奈米複合粒子上，外加光激發高能量熱電子的流向會影響光觸媒的水處理反應效率。高能量熱電子會把水中的氧氣 O<sub>2</sub> 轉換產生 \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> 活性基，而 \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是氧化降解水中有機物的重要活性基，其導引傳輸至水中的輸出效率會影響光觸媒反應之操作效率。外加激發光會在二氧化鈦上誘發產生分離的高能量熱電子與熱電洞，但是因為電性互相吸引，容易產生電子電洞複合而轉變成其他形式能量散失。石墨烯中介層的能階位置低於奈米銀粒子與二氧化鈦，因此可以強化導引外加照射光所轉換產生的高能量熱電子，使甲基藍在此光觸媒降解之反應效率提高。

Hot electrons is generated in nanorods of layered Ag/graphene/TiO<sub>2</sub> structure with high efficiency and presented to enhance plasmonic photocatalytic water treatment. The high-energy hot electrons generate under external light-illumination on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles lead to the conversion of oxygen molecule (O<sub>2</sub>) to the highly-active superoxide radical (\*O<sub>2</sub><sup>-</sup>) that leads to the degradation of organics in water. However, the generated hot electrons tend to recombine with the simultaneously generated hot holes and convert to wasted energy. Graphene has lower energy level than Ag and TiO<sub>2</sub>, and can keep the generated hot electrons from recombination with the generated hot holes. The experimental results of photocatalytic degradation of methyl blue presented the enhanced processing efficiency with the introduction of graphene layer.

### 一、簡介

二氧化鈦光觸媒受激發光照射會誘發熱電子與熱電洞<sup>(1)</sup>，高能的熱電子與熱電洞可用於消除有機物質、殺死細菌<sup>(2)</sup>、降解有機染料<sup>(3-5)</sup>、消除氮氧化合物<sup>(6)</sup> 與二氧化碳<sup>(7)</sup>、以及淨化廢水<sup>(8)</sup>。二氧化

鈦光觸媒的汙染消除效能極佳，但卻有先天反應機制造成的缺點。受激發光照射誘發產生的高能量熱電子與熱電洞之間帶有互相吸引的負電與正電，極為容易互相吸引複合之後轉為其他形式能量而消滅，因此會削減激發光的利用率。其次，二氧化鈦奈米顆粒主要的激發光波段落在紫外光波段，而太

陽光主要的能量則集中於可見光與紅外光波段，這會限制二氧化鈦光觸媒相關應用利用太陽能的效率。其三，二氧化鈦表面的活性區域對於光觸媒反應生成物的吸引力極大，在沒有其他外力作用下，二氧化鈦奈米粒子表面活性區位置會逐漸被反應生成物覆蓋，反應效率隨之大幅度減低。透過複合材料技術修飾二氧化鈦光觸媒，除了可以擴張二氧化鈦複合奈米材料的光吸收範圍與增加吸光效率，更可以導引產生的高能熱電子使之減低與熱電洞的複合機率，並且減少因為二氧化鈦表面活性區域被反應生成物覆蓋占據的問題。

先前的研究顯示，在二氧化鈦表面使用金、銀或石墨烯修飾可以獲得更高的光觸媒反應操作效率<sup>(12-15)</sup>。吸附在二氧化鈦表面的石墨烯奈米薄片會吸引受激發光照射產生的高能量熱電子，可以減低電子電洞對複合的問題<sup>(12, 14, 26)</sup>。修飾奈米金粒子與奈米銀粒子則可以擴增可見光波段的吸收與利用，透過表面電漿效應強化反應效率。先前研究結果顯示，金屬、石墨烯與二氧化鈦的複合材料可以在水分解產氫上提高效率<sup>(12, 13)</sup>，也可以增強在甲基藍(methylene blue)<sup>(14)</sup>與酚甲烷(Bisphenol A，中國大陸多稱為雙酚 A)<sup>(15)</sup>的光觸媒反應降解效率。表面電漿效應可以透過修飾金屬奈米粒子強化其對外加光的利用效率，產生侷域強電磁場、以及高電子密度與高熱區域<sup>(11, 16-20)</sup>，從而強化能量轉換效率<sup>(22, 23)</sup>以及光觸媒反應效率<sup>(4, 5, 7, 9-11, 21)</sup>。石墨烯與奈米金屬粒子對複合奈米二氧化鈦材料的修飾更近一步提供了雙重增強的效果，進而增強了外加光的收集與轉換利用效率。前人參考文獻中<sup>(12-15)</sup>，奈米金屬顆粒與二氧化鈦奈米粒子複合包裹在多層石墨烯薄片中所進行的實驗，其中存在了金屬-二氧化鈦、石墨烯-二氧化鈦以及金屬-石墨烯等不同介面間的交互作用影響。實驗結果無法清楚釐清究竟是那一個複合介面的作用強化了光觸媒反應，也無法了解受外加激發光誘發產生的高能量熱電子的傳遞路徑，也因此無法清楚解釋奈米複合材料之光觸媒反應的作用機制。

在本論文中，我們修改前人研究的製程順序，製備 Ag/graphene/TiO<sub>2</sub> 的微米長二氧化鈦奈米棒複合材料(後面內容標示為 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub>)作為光觸媒

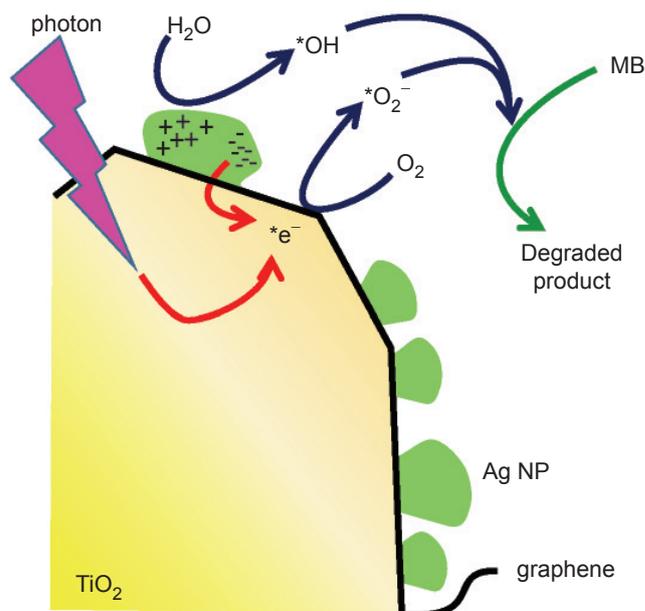


圖 1. 修飾奈米銀粒子與包覆石墨烯的外加激發光誘發高能量熱電子傳輸路徑示意圖。<sup>(30)</sup>

材料，其結構如圖 1 所示。二氧化鈦核心奈米棒具有較大的光吸收截面，可以強化激發光的利用效率並且產生相對較大量的高能量熱電子與熱電洞。依序附著在二氧化鈦表面的石墨烯與奈米金屬粒子則進一步提高了熱電子保存利用效率以及外加光的吸光範圍，如此可獲得更為強化的表面電漿光觸媒反應操作效率。本論文利用甲基藍脫色降解反應來驗證光觸媒反應操作效率，比較不同組成成份奈米粒子樣品的操作差異，並且藉由實驗結果了解高能量熱電子的受限制傳遞路徑。

## 二、樣品製備

本論文使用水熱法<sup>(24)</sup>製備長度為約為 0.1 到數個微米的二氧化鈦奈米棒，其製程中的製備溫度為 200 °C。水熱法是對環境友善的二氧化鈦奈米棒結晶合成方法，能一次低價合成充足數量的結晶粉末。本製備方法取用 1 g 的二氧化鈦粉末(P90, UniRegion Bio-Tech, Germany)，並在超音波震盪水浴中將之均勻分散在 50 mL 的 10 M 氫氧化鈉(NaOH, Avantor, Sweden)水溶液中。其後使用一個具有緊閉不鏽鋼外罩保護的鐵氟龍內膽作為

反應槽體，盛裝混合待反應液體溶液，在 200 °C 烤箱中加熱 24 小時。反應後冷卻至室溫，在鐵氟龍內膽底部可見到沉澱出由奈米棒積聚而成鈦酸鈉 (sodium titanate,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) 的沉積塊。其後在超音波水浴中，以 0.1 M 鹽酸 (hydrochloric acid, HCl, Sharlau, Spain) 水溶液振洗鈦酸鈉沉積塊，鈦酸鈉奈米棒會完全轉變成氯化鈉 (NaCl) 水溶液中懸浮的二氧化鈦奈米棒。小心利用離心機沉澱二氧化鈦奈米棒，並且使用去離子水 (DI water) 替換與大幅度減低溶液中的氯化鈉濃度。經過兩次換水與離心後，小心的吸除離心管上面的殘水，改注入乙醇 (ethanol)，高速離心去水。取出底部沉澱的二氧化鈦奈米棒，烤乾在玻璃表面殘留的乙醇。

其次，進行二氧化鈦表面的石墨烯包附製程<sup>(25)</sup>。本論文使用的石墨烯薄片是由氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 薄片還原而成，具有高熱傳導與高電子傳導率，其與二氧化鈦表面有很好的親和力，可以穩定吸附在二氧化鈦表面。準備 10 mL 的氧化石墨烯溶液，混合 30 mL 的去離子水與 10 mL 的乙醇，在超音波震洗機中水浴震洗 1 小時。將溶液加入 3 g 的二氧化鈦粉末，繼續在超音波震洗機中水浴震洗 2.5 小時。其後，再以磁攪拌子攪拌 2.5 小時，溶液的顏色開始轉為均勻的灰色。將處理後的溶液加入水熱法反應槽中密閉，在熱烤箱中靜置加熱至 150 °C 並持續 3 小時，處理後的溶液顏色轉變為深灰色。同樣使用離心機作離心與換水清洗再離心與取出乾燥。

以下步驟運用銀鏡反應進行二氧化鈦奈米棒與 rGO-TiO<sub>2</sub> 奈米棒修飾奈米銀的製程。在燒杯中配置 5 mL 的 15 mM 硝酸鹽 (silver nitrate, Sigma-Aldrich, USA) 水溶液，超音波震洗機中水浴震洗 5 分鐘穩定攪拌，加入 6 mL 的 2.5 M 氫氧化鈉水溶液，底部會出現沉澱物。分次小量緩慢滴入加入 2 M 的氫氧化銨水溶液 (ammonium hydroxide, NH<sub>4</sub>OH, J. T. Baker, USA)，直到前面的底部沉澱物消失。移除磁懸轉子，加入先前獲得的不同二氧化鈦粉末。接著加入約數滴 10% 葡萄糖溶液啟動銀鏡反應，10 分鐘後，取出底部的沉澱粉末，使用去離子水清洗，加熱乾燥。

使用 SEM (Hitachi, Japan) 觀察合成的不同光

觸媒顆粒樣品。如圖 2(a) 所示，合成的純二氧化鈦奈米棒直徑約為 100–300 nm，長度則可以達到數個微米。合成的二氧化鈦奈米棒沿著長軸方向生長，並且在徑向上則顯示銳利的多角橫截面。如圖 2(b) 所示，附加在純二氧化鈦奈米棒表面的修飾奈米銀顆粒顯示了明顯的結晶結構，顯示二氧化鈦表面的結晶結構會讓修飾的奈米銀粒子完整結晶成長。修飾奈米銀顆粒尺寸約在 50–100 nm。如圖 2(c) 所示，包覆在二氧化鈦的奈米還原石墨烯薄片會改變純二氧化鈦的銳利多角橫截面，並且會調整奈米銀粒子的結晶外貌，使 rGO-TiO<sub>2</sub> 表面的修飾奈米銀粒子變成較為圓弧且尺寸較小的顆粒。

合成光觸媒複合材料使用 X 光繞射光譜 (X-ray diffraction, XRD, Panalytical X'Pert Pro MPD) 確認其晶格結構。實驗結果顯示<sup>(30)</sup>，25° 的繞射訊號峰值所表示的是一般二氧化鈦結晶的 (101) 面，這在所有樣品中都有出現。而標示氧化石墨烯 (001) 面<sup>(27)</sup> 的 10° 位置沒有可明顯辨識的訊號峰值出現，也就是說在 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 與 rGO-TiO<sub>2</sub> 兩個複合材料樣品中的氧化石墨烯已經被還原石墨烯材料。另外根據粉末繞射標準資料卡 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 的 JCPDS card No. 65-2871 參考資料，位於 38° 的訊號是銀的 (111) 結晶面材料。XRD 量測結果確認銀、石墨烯與二氧化鈦在複合材料中都有保持其原始結晶結構出現。

此外，利用傅里葉轉換紅外光譜 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Bruker V-70 spectrophotometer) 檢測 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 的碳與氧鍵結狀態<sup>(30)</sup>，在穿透光譜中 1635 cm<sup>-1</sup> 位置的低谷表示 C-C 鍵的震盪吸收<sup>(21, 27)</sup>。在氧化石墨烯 (GO) 樣品中，分別可以在 1750 cm<sup>-1</sup> 量到 C=O 雙鍵與在 1050 cm<sup>-1</sup> 的 C-O 單鍵訊號。這兩個訊號沒有在 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 的樣品中見到，配合 XRD 繞射圖譜實驗結果中沒有看到 10° 的繞射訊號位置，顯示在樣品製備中氧化石墨烯被還原劑乙醇順利還原成為石墨烯材料。

X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Scientific Theta Probe, UK) 量測結果可進一步了解所合成光觸媒的表

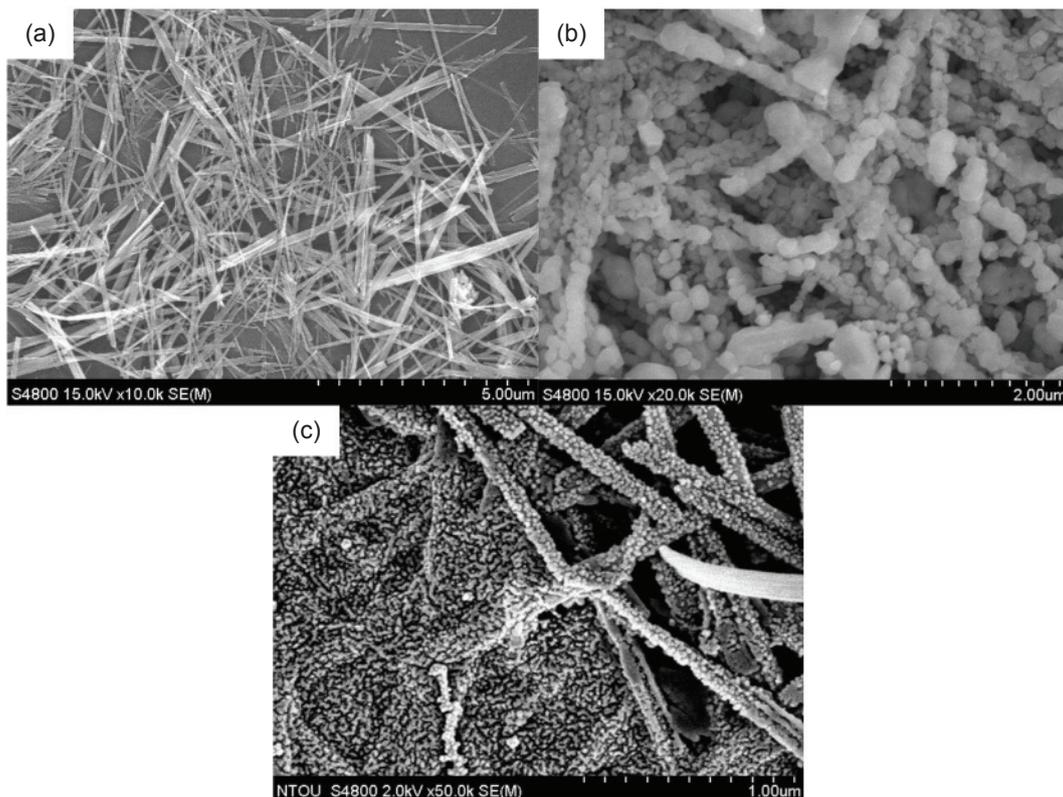


圖 2. 樣品電子顯微鏡照片 (a) 純二氧化鈦奈米棒，(b) 修飾奈米銀顆粒的純二氧化鈦奈米棒，(c) 修飾奈米銀顆粒之 rGO-TiO<sub>2</sub> 奈米棒。<sup>(30)</sup>

面原子與其電子態分布。量測數據顯示明確的 458.9 eV 與 464.5 eV 訊號，這分別對應了 Ti<sub>4</sub><sup>+</sup> 的 Ti(2p3/2) 與 Ti(2p1/2) 的訊號。在代表 Ti-C 鍵結的 465.8 eV 與 460.2 eV 位置<sup>(29)</sup> 沒有可以辨識的訊號，亦即製程中所使用的溫度只夠石墨烯貼附在二氧化鈦表面，無法形成鍵結。要形成 Ti-C 鍵結需要 400 °C 的製程溫度，我們所使用的溫度 200 °C 不夠。這樣的結果很重要，因為在二氧化鈦上受激發光照射產生的高能量熱電子不會被 Ti-C 鍵結吸收，而是會傳遞到石墨烯上，並且繼續傳遞到水中產生 \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> 活性基。

### 三、光觸媒反應

本論文運用甲基藍 (methyl blue, MB, C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>) 的降解反應驗證不同光觸媒材料的表面電漿光觸媒反應效率，如圖 3。實驗運用 360 W 氙燈 (Blue Sky Tech Co., Ltd, Taiwan) 照射泥

漿床反應器，反應中使用約為 3 g 的光觸媒降解初始濃度為 0.01 mM 的 30 mL 甲基藍溶液。甲基藍在單純紫外光照射下降解速率低，適合作為光觸媒反應效能驗證用標的。

此外甲基藍會吸收 600 nm 附近的光，因此可以比較光觸媒反應操作前後的 600 nm 光吸收率，直接回推計算操作前的濃度 (C) 與操作後的濃度 (C<sub>0</sub>)，並藉此計算甲基藍消除剩餘比率 (C/C<sub>0</sub>)，結果如圖 4 所示。

在 10 分鐘的實驗操作中，如圖 4 所示，10 分鐘之內初始濃度 8 ppm 的甲基藍濃度就大幅度降低，數據結果顯示 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 奈米棒樣品的操作效率最高。額外的奈米銀修飾可以增強純二氧化鈦奈米棒的操作效能，而包覆石墨烯的二氧化鈦奈米棒又比修飾奈米銀的二氧化鈦奈米棒光觸媒反應效能更好。探討其原因，甲基藍或其他有機物質的降解反應基本上是依靠 \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> 活性基與 \*OH 活性基的作用，需要依靠高能量熱電子把水中氧氣 O<sub>2</sub> 轉換

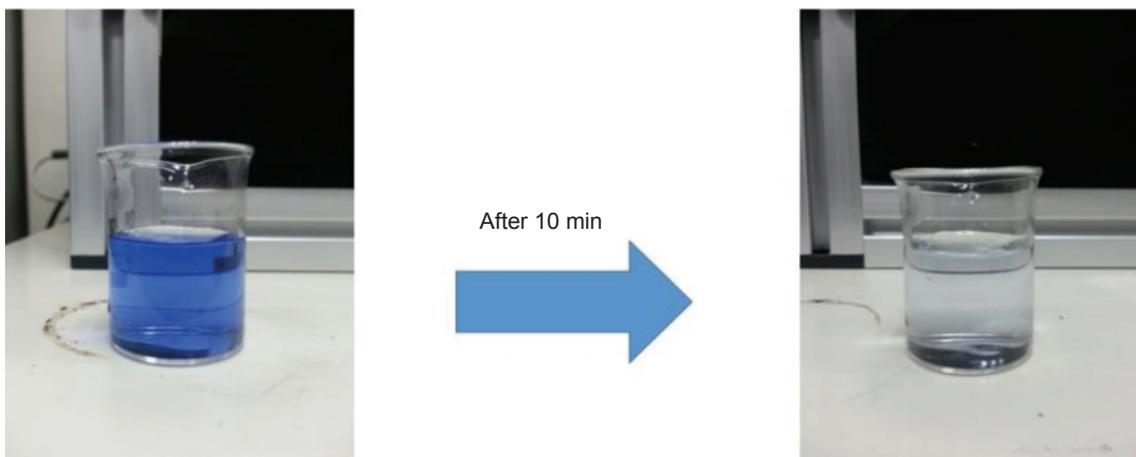


圖 3. 甲基藍水溶液加入 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 光觸媒後照光經過十分鐘的顏色變化情形。

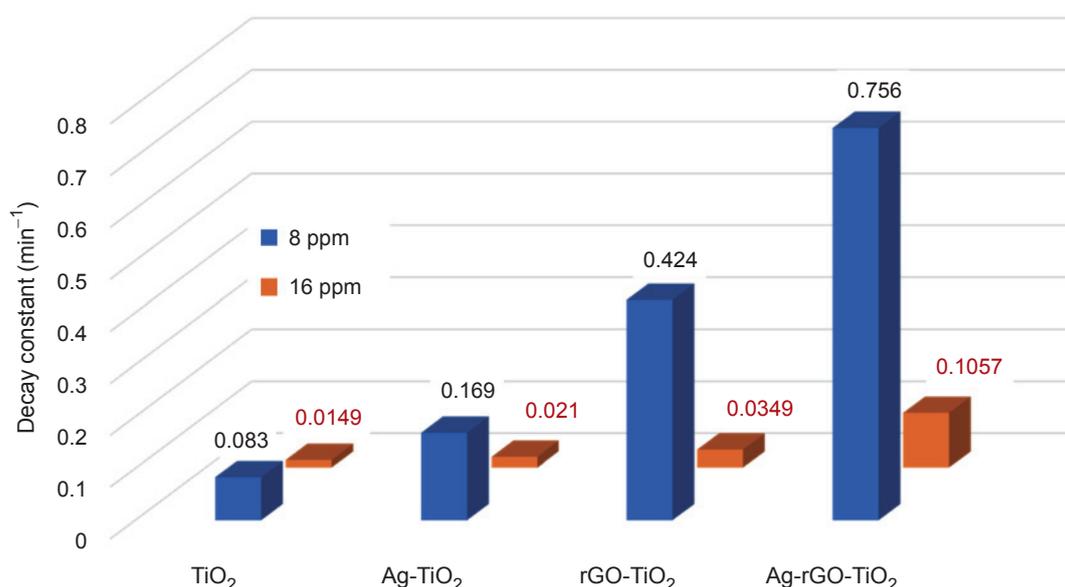


圖 4. 甲基藍光觸媒降解反應：不同奈米複合光觸媒材料作用於初始濃度 8 ppm 與 16 ppm 的甲基藍消除剩餘比率 ( $C/C_0$ ) 隨操作時間變化的反應時間常數比較圖。<sup>(30)</sup>

產生  $\cdot\text{O}_2^-$  活性基，或是依靠高能量熱電洞把水分子轉換產生  $\cdot\text{OH}$  活性基<sup>(10)</sup>。而奈米銀顆粒的能階位置比純二氧化鈦之激發態低，因此可以承接受激發的高能量熱電子，並且接著傳遞到水中轉換氧氣產生  $\cdot\text{O}_2^-$  活性基，如此就可以減低紫外光在二氧化鈦誘發產生的高能量熱電子與熱電洞互相吸引再複合的機率，並進而強化光觸媒反應效率<sup>(12)</sup>。

合成的 rGO-TiO<sub>2</sub> 奈米棒在光觸媒的反應上同樣比純二氧化鈦奈米棒還低，這同樣也是因為還

原產生的石墨烯薄片會吸引電子，對於受激發產生的高能量熱電子具有相較於二氧化鈦更高的親合力<sup>(12, 14, 26)</sup>。高能量熱電子可以有效的釋放到水中把氧氣 O<sub>2</sub> 轉換成  $\cdot\text{O}_2^-$  活性基，因此可以強化甲基藍的降解脫色光觸媒反應操作效能。而使用 Ag-graphene-TiO<sub>2</sub> 奈米棒樣品的甲基藍降解實驗表現出比使用 Ag-TiO<sub>2</sub> 奈米棒樣品更佳的脫色光觸媒反應操作效率。夾在修飾奈米銀與二氧化鈦間的石墨烯扮演電子媒介傳遞角色，可以有效的從二氧化鈦

區域提取高能量熱電子，並且直接或是間接透過修飾奈米銀粒子導向外層包圍的水中，驅動相關反應。

在加倍待處理樣品甲基藍溶液濃度為 16 ppm，如圖 4 所示，高效處理需求時間大幅度的從 10 分鐘延長至 50 分鐘，而 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 樣品依然維持最好的處理效能。雖然濃度只是增加一倍，但是反應生成物卻同樣對 \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> 活性基具有親和力，且可能會占據輸出高能量熱電子表面的活性區域，使高能量熱電子減少釋放至水中轉化氧氣。實驗結果顯示額外增加的石墨烯與表面修飾的奈米銀粒子依然可以有效強化光觸媒反應，亦即維持強化高能量熱電子釋放至水中的效率。此外，包覆石墨烯比修飾奈米銀粒子的光觸媒反應效率高，這可能是石墨烯的包覆範圍較大，高能量熱電子釋放效率因此比單純的局部修飾奈米銀粒子的二氧化鈦奈米粒子好。

實驗結果顯是同樣重量的 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 奈米棒樣品比 Ag-rGO-TiO<sub>2</sub> 奈米球顆粒樣品操作效率高，這是因為高能量熱電子主要是來自於二氧化鈦受激發光照射產生，而奈米棒的光吸收截面比奈米球高，因此反應操作效果更好。

在一些半導體或金屬氧化物材料應用中，可以運用複合材料組成物間能階差異來控制電子的傳遞路徑，這可以強化諸如太陽能電池、光觸媒的太陽光吸收轉換效率。本論文透過簡單的甲基藍光觸媒脫色降解實驗驗證石墨烯對於電子傳遞的影響，這對於未來光觸媒或其他應用領域的發展可以提供有趣的幫助。

## 四、結論

本論文介紹如何以水熱法製作二氧化鈦奈米棒，以及如何依序進行氧化石墨烯還原為石墨烯與包覆在二氧化鈦上面的方法，並且運用銀鏡法在不同的二氧化鈦複合材料上修飾奈米銀粒子。論文中進一步應用甲基藍的光觸媒脫色降解實驗為基礎，驗證所合成出來奈米粒子的光觸媒反應操作效率。藉由實驗結果可了解包覆石墨烯薄膜的樣品可以有效增加高能量熱電子的輸出效率，把水中的氧氣 O<sub>2</sub> 轉換產生 \*O<sub>2</sub><sup>-</sup> 活性基，強化光觸媒反應操作。

## 誌謝

筆者在此感謝科技部計畫 MOST 103-2112-M-019-003-MY3 之研究經費支持。

## 參考文獻

1. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
2. A. Fujishima, K. Hashimoto, Y. Kikuchi, and K. Sunada, *Photocatal. Environ. sci. Technol.*, **32** (5), 726 (1998).
3. S. Y. Dhupal, T. L. Daulton, J. Jiang, B. Khomami, P. Biswas, *Appl. Catal. B: Environ.*, **86**, 145 (2009).
4. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, N. Liu, N. Lun, and Y. Qi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (11), 3373 (2010).
5. H. J. Huang, K. -C. Huang, and D. P. Tsai, *Opt. Rev.*, **20** (2), 236 (2013).
6. I. Nakamura, N. Negishi, S. Sugihara, S. Kutsuna, K. Takeuchi, T. Ihara, *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **161** 205 (2000).
7. J. C. S. Wu, T. -H. Wu, T. C. Chu, H. J. Huang, D. P. Tsai, *Top Catal.*, **47**, 131 (2008).
8. O. Bikondoa, C. L. Pang, R. Ithnin, C. A. Muryn, H. Onishi and G. Thornton, *Nature Mater.*, **5**, 189 (2006).
9. E. Kowalska, R. Abea and B. Ohtania, *Chem. Commun.*, **241** (2009).
10. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
11. H. J. Huang, B. H. Liu, *Catal. Comm.*, **43**, 136 (2014).
12. Y. Wen, H. Ding and Y. Shan, *Nanoscale*, **3**, 4411-4417 (2011).
13. F. Meng, S. K. Cushing, J. Li, S. Hao, and N. Wu, *ACS Catal.*, **5** (3), 1949 (2015).
14. Y. Wang, J. Yu, W. Xiao and Q. Lia, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3847 (2014).
15. K. H. Leong, L. C. Sim, D. Bahnemann, M. Jang, S. Ibrahim, and P. Saravanan, *APL Mater.*, **3**, 104503 (2015).
16. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature*, **424**, 824 (2003).
17. W. -C. Lin, S. -H. Huang, C. -L. Chen, C. -C. Chen, D. P. Tsai, and H. -P. Chiang, *Appl. Phys. A.*, **101**, 185 (2010).
18. W. -C. Lin, L. -S. Liao, Y. -H. Chen, H. -C. Chang, D. P. Tsai, and H. -P. Chiang, *Plasmonics*, **6**, 201 (2011).
19. C. -Y. Deng, G. -L. Zhang, B. Zou, H. -L. Shi, Y. -J. Liang, Y. -C. Li, J. -X. Fu, and W. -Z. Wang, *Chin. Phys. B*, **22** (10), 106102-1 (2013).
20. M. L. Tseng, C. M. Chang, B. H. Cheng, P. C. Wu, K. S. Chung, M. -K. Hsiao, H. W. Huang, D. -W. Huang, H. -P. Chiang, P. T. Leung, and D. P. Tsai, *Optics Express*, **21**, 24460 (2013).
21. Y. Wen, H. Ding and Y. Shan, *Nanoscale*, **3**, 4411 (2011).
22. H. -L. Huang, C. F. Chou, S. H. Shiao, Y. -C. Liu, J. -J. Huang, S. U. Jen, and H. -P. Chiang, *Opt. Express*, **21**, A901 (2013).
23. M. L. Tseng, B. -H. Leu, P. -Y. Li, K. S. Chung, and H. -P. Chiang, *Plasmonics*, **10**, 1301 (2015).

24. K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, 1-77 (2001).
25. J. Shen, B. Yan, M. Shi, H. Ma, N. Li and M. Ye, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3415 (2011).
26. Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, *Nanoscale*, **3**, 3670 (2011).
27. Y. Gao, X. Pu, D. Zhang, G. Ding, X. Shao, J. Ma, *Carbon*, **5**, 4093 (2012).
28. L. -L. Tan, W. -J. Ong, S. -P. Chai and A. R. Mohamed, *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 1 (2013).
29. O. Akhavan and E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20214 (2009).
30. H. J. Huang, S. -Y. Zhen, P. -Y. Li, S. -D. Tzeng, and H. -P. Chiang, *Opt. Express*, **24** (14), 15603 (2016).



李秉宇先生為國立台灣海洋大學光電科學研究所碩士。

Ping-Yu Li received his M.S. in optoelectronic from National Taiwan Ocean University.



曾賢德先生為國立清華大學物理系博士，現任國立東華大學物理學系副教授。

Shien-Der Tzeng received his Ph.D. in physics from National Tsing Hua

University. He is currently an associate professor at National Dong Hwa University.



黃鴻基先生為國立台灣大學物理系博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Hung-Ji Huang received his Ph.D. in physics from National Taiwan

University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



江海邦先生為國立台灣大學電機系博士，現任國立台灣海洋大學光電科學研究所特聘教授。

Hai-Pang Chiang received his Ph.D. in electrical engineering from National

Taiwan University. He is currently a distinguished professor in the Institute of Optoelectronic Sciences at National Taiwan Ocean University.



鄭仕元先生為國立台灣海洋大學光電科學研究所碩士。

Shi-Yuan Zhen received his M.S. in optoelectronic from National Taiwan Ocean University.