

(21) 申請案號：106101975

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 19 日

(51) Int. Cl. : C01B3/22 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：吳東昆 WU, TUNG-KUNG (TW)；林家豪 LIN, JIA-HAO (TW)；彭鈞聖 PENG, CHUN-SHENG (TW)；陳怡廷 CHEN, YI-TING (TW)

(74) 代理人：楊長峯

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 22 頁

(54) 名稱

氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液

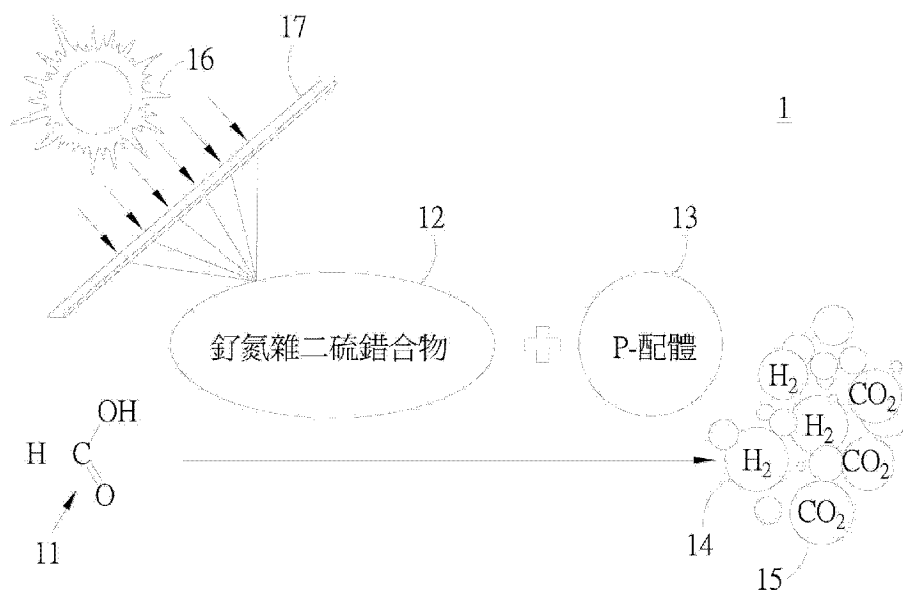
HYDROGEN GENERATION METHOD, SYSTEM, AND SOLUTION USED THEREIN

(57) 摘要

一種氫氣製備方法，具有以下步驟。將作為仿產氫酶活性分子之光催化劑的鈦氮雜二硫錯合物加入於溶液中。將有機酸反應物加入於所述溶液中。將 P-配體加入於所述溶液中。將電子提供者加入於所述溶液中。將光線照射至所述溶液，以產生氫氣。

A hydrogen generation method has steps as follows. A nitrogen-substituted derivative of alkyl dithiolate ruthenium complex acted as a biomimetic enzyme of photocatalytic for hydrogen generation is added in a solution. An organic acid is added in the solution. A P-ligand is added in the solution. An electron provider is added in the solution. A light is irradiated to the solution, so as to generate a hydrogen.

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 常溫常壓之環境

11 . . . 甲酸

12 . . . 鈦氮雜二硫錯合物

13 . . . P-配體

14 . . . 氫氣

15 . . . 二氧化碳

16 . . . 太陽

17 . . . 涅菲爾透鏡

第 1 圖



201827333

申請日: 106/01/19

IPC分類: *C01B 3/22* (2006.01)**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液**【英文發明名稱】** HYDROGEN GENERATION METHOD, SYSTEM, AND SOLUTION USED THEREIN**【中文】**

一種氫氣製備方法，具有以下步驟。將作為仿產氫酶活性分子之光催化劑的鈦氮雜二硫錯合物加入於溶液中。將有機酸反應物加入於所述溶液中。將 P-配體加入於所述溶液中。將電子提供者加入於所述溶液中。將光線照射至所述溶液，以產生氫氣。

【英文】

A hydrogen generation method has steps as follows. A nitrogen-substituted derivative of alkyldithiolate ruthenium complex acted as a biomimetic enzyme of photocatalytic for hydrogen generation is added in a solution. An organic acid is added in the solution. A P-ligand is added in the solution. An electron provider is added in the solution. A light is irradiated to the solution, so as to generate a hydrogen.

【指定代表圖】 第1圖。**【代表圖之符號簡單說明】**

- 1：常溫常壓之環境
- 11：甲酸
- 12：鈦氮雜二硫錯合物

13：P-配體

14：氫氣

15：二氧化碳

16：太陽

17：涅菲爾透鏡

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液

【英文發明名稱】HYDROGEN GENERATION METHOD, SYSTEM, AND SOLUTION USED THEREIN

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液，且特別是一種使用鈦氮雜二硫錯合物（nitrogen-substituted derivative of alkyldithiolate ruthenium complex）作為仿產氫酶活性分子之光催化劑（biomimetic enzyme of photocatalytic for hydrogen generation）的氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液。

【先前技術】

【0002】除核燃料外，氫氣的燃燒熱為每公斤142,351千焦耳，是汽油燃燒熱的3倍，也是所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中最高的。氫氣的燃點低，燃燒速度快，且燃燒後會生成水，對大氣並無污染。氫氣在燃燒後產生的熱能可以進一步地在熱力發動機中產生機械功，且於燃料電池中，氫氣可以與氧氣發生電化學反應而能產生電能，故氫氣可為一種乾淨環保的能源燃料。再者，用氫氣代替煤或石油，不需要對現有技術的供能設備作重大的改造，例如，對於汽車內燃機而言，僅需稍加改裝，即可以使用。

【0003】現有技術產生氫氣之方法種類繁多，大概說明如下。多數產生氫氣的方法係對天然氣進行重組，例如，將甲烷蒸氣重組或將甲烷於空氣中燃燒

之部分氧化，來獲得氫氣。然而，對天氣進行重組來產生氫氣的方法需外加能源及需提供高壓或高溫的反應環境。另外，透過將水之電解，亦可以產生氫氣，但此作法需外加電力來進行電解反應。

【0004】 氣化產生氫氣的方法是將煤或生物質以氣化之方式轉化為合成氣之終產物後，再對終產物處理來產生氫氣。對再生液體重組產生氫氣的方法是將生物質轉化為乙醇或生物油後再轉化為合成氣之終產物後，再對終產物處理來產生氫氣。然而，氣化產生氫氣與對再生液體重組產生氫氣的方法都需外加能源及需提供高壓或高溫的反應環境。

【0005】 另外，還有利用核能所產生之熱能來電解水產生氫氣的方法，但此方法所產生的核廢料及相關汙染難以清除。除此之外，還有利用生長綠藻、綠藻及某些微生物對水進行裂解以產生氫氣或直接由其內含生物質中萃取氫氣的方法，但是此類的方法需相當大之土地面積以養殖綠藻、藍綠藻及微生物，且產生氫氣的效率欠佳。甚至，還有利用特殊之半導體材料於太陽光下進行水之裂解以產生氫氣的方法，不過，半導體材料製備過程仍會對環境產生汙染。

【發明內容】

【0006】 有鑑於上述習知技藝之問題，本發明之目的就是在提供一種氫氣製備方法、系統及用於其中的溶液。

【0007】 根據本發明至少一目的，提供一種氫氣製備方法，具有以下步驟。將作為仿產氫酶活性分子之光催化劑的鈦氮雜二硫錯合物加入於溶液中。將有機酸反應物加入於所述溶液中。將P-配體 (P-ligand) 的加入於所述溶液中。將電子提供者加入於所述溶液中。將光線照射至所述溶液，以產生氫氣。

【0008】 根據本發明至少一目的，提供一種氫氣製備系統，包括反應室。反應室包括容器與透鏡。容器用以容置溶液。透鏡用以將日光的光線集中照射至所述溶液，以產生氫氣。所述溶液的多個溶質包括作為仿產氫酶活性分子之光催化劑的鈦氮雜二硫錯合物、有機酸反應物、一P-配體與電子提供者。

【0009】 根據本發明至少一目的，提供一種用於氫氣製備方法或系統中的溶液，包括多個溶質與溶劑。多個溶質包括作為仿產氫酶活性分子之光催化劑的鈦氮雜二硫錯合物、作為反應物的甲酸、作為P-配體的三（鄰甲苯基）（Tri(o-tolyl)phosphine）與作為電子提供者的三乙基胺（triethylamine）。另外，溶劑係為二甲基甲酰胺（dimethylformamide，DMF）。

【0010】 承上所述，依本發明提供之氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液，其可具有一或多個下述優點：

【0011】 （1）提升氫氣產生效率。

【0012】 （2）利用涅菲爾透鏡以集中太陽光光源，增進太陽光能使用效率，解決須外加人造電能或熱能能源於反應中，節省能源費用。

【0013】 （3）增進氫經濟循環，且所產生二氧化碳可經碳捕捉回收達到節能減碳目的。

【圖式簡單說明】

【0014】 第1圖係為本發明實施例之氫氣製備反應的示意圖。

【0015】 第2圖係為本發明實施例之氫氣製備方法的流程圖。

【0016】 第3圖係為本發明實施例之氫氣製備系統的示意圖。

【0017】 第4圖係為本發明實施例之氫氣製備方法的氫氣產量對應於時間之曲線圖。

【實施方式】

【0018】 為利 貴審查員瞭解本發明之技術特徵、內容與優點及其所能達成之功效，茲將本發明配合附圖，並以實施例之表達形式詳細說明如下，而其中所使用之圖式，其主旨僅為示意及輔助說明書之用，未必為本發明實施後之真實比例與精準配置，故不應就所附之圖式的比例與配置關係侷限本發明於實際實施上的專利範圍，合先敘明。

【0019】 需注意的是，雖然「第一」、「第二」、「第三」等用語在文中用來描述各種元件，但這些被描述的元件不應被此類用語所限制。此類用語僅用於從一個元件區分另一個元件。因此，以下所討論之「第一」元件皆能被寫作「第二」元件，而不偏離本發明之教示。

【0020】 本發明實施例提供一種可以在常溫常壓之環境下透過日光照射即可以生產氫氣的氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液。本發明實施例係將有機酸反應物、仿產氫酶活性分子之光催化劑、P-配體（P-ligand）與電子提供者作為溶質一併加入至溶液中，透過日光照射所述溶液後，即可以將有機酸類的反應物分解為氫氣與其他氣體，但不含一氧化碳。然後，透過氣體分離設備或方法，可以進一步地獲取氫氣，以完成氫氣的製備。除此之外，由於產生的氣體不會包含一氧化碳（CO），本發明實施例的氫氣製備方法與系統產生的氣體可以直接在氫燃料機作為動力來源。

【0021】於本發明實施例中，上述仿產氫酶活性分子之光催化劑為釩氮雜二硫錯合物。另外，有機酸反應物可以是甲酸，P-配體可以是三(鄰甲苯基)膦，電子提供者可以是三乙基胺，溶液的溶劑為二甲基甲酰胺，以及其他氣體為二氧化碳(CO₂)。另外，本發明實施例並不限制有機酸反應物、P-配體、電子提供者與溶液之溶質的類型。

【0022】換言之，本發明所屬技術領域具有通常知識者可以選擇化學特性相似於甲酸的有機酸反應物、化學特性相似於三(鄰甲苯基)膦的P-配體、化學特性相似於三乙基胺的電子提供者與化學特性相似於二甲基甲酰胺的溶液之溶質，來使得釩氮雜二硫錯合物於所述溶液中作為仿產氫酶活性分子之光催化劑，以將有機酸反應物分解並產生氫氣。

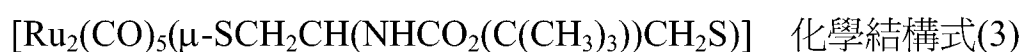
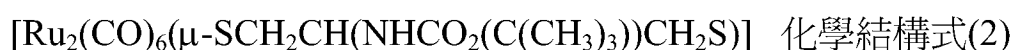
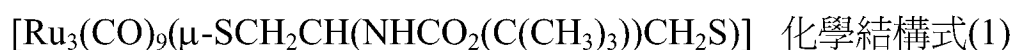
【0023】另外，於本發明實施例中，為了使得日光能夠集中地照射上述溶液，更可以使用涅菲爾透鏡將日光的光線集中，以加速氫氣的產生。當然，本發明實施例並不限制透鏡須為涅菲爾透鏡(Fresnel lens)，亦即，本發明所屬技術領域具有通常知識者亦可以選用其他類型的聚光透鏡來使用。於本發明實施例中，日光係作為能量來源，以增加氫氣的產生速率，由於使用日光作為能量來源，故不再需要額外地外加其他能源來催化反應。另外，本發明並不限制照射的光線得為日光的光線，其他類型的光線亦可以使用，但以接近紫外線(ultraviolet)之波長的光線為佳。

【0024】首先，請參照第1圖，第1圖係為本發明實施例之氫氣製備反應的示意圖。於第1圖中，氫氣製備反應係發生在常溫常壓的環境1下，且所述常溫與常壓是指約攝氏27度與約一大氣壓，但是本發明並不限制氫氣製備反應發生的環境必定得為常溫常壓的環境1，其他諸如高溫與/高壓的環境亦可以使得氫氣

製備反應發生。於此實施例中，氫氣製備反應的反應速率可接近天然產氫酶之產氫的速率，另外產生的氣體不會有一氧化碳，故可以直接在氫燃料機作為動力來源。

【0025】於第1圖中，透過涅菲爾透鏡17將太陽16的日光之光線集中照射至具有甲酸11、釷氮雜二硫錯合物12與P-配體13的溶液，以將甲酸11分解為氫氣14與二氧化碳15。於此實施例中，甲酸11係作為反應物，釷氮雜二硫錯合物12係作為仿產氫酶活性分子之光催化劑，以及P-配體13可以是三（鄰甲苯基）膦。另外，於此實施例中，溶液中更具有電子提供者，例如為三乙基胺。除此之外，溶液的溶劑例如為二甲基甲酰胺，且不以此為限。

【0026】上述釷氮雜二硫錯合物12可以包括以下化學結構式的之錯合物的至少其中之一，例如，釷氮雜二硫錯合物12包括化學結構式(2)之外的其他化學結構式(1)~(3)之錯合物，或者僅具有化學結構式(1)之錯合物。總而言之，本發明不以釷氮雜二硫錯合物12的類型與組合為限制。



【0027】另外一方面，前述化學結構式(1)~化學結構式(4)的錯合物可以用通用化學式 $[(\text{Ru})_x(\text{CO})_y(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}(\text{NHZ})\text{CH}_2\text{S})]$ 來表示，其中X為1至6的整數，Y為1至9的整數，Z可以是 $\text{CO}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 或 CO_2CH_3 或其他取代之官能基。換言之，氮雜二硫錯合物12可以是通用化學式 $[(\text{Ru})_x(\text{CO})_y(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}(\text{NHZ})\text{CH}_2\text{S})]$ 的錯合物。

【0028】 接著，請參照第2圖，第2圖係為本發明實施例之氫氣製備方法的流程圖。首先，在步驟S21中，將作為仿產氫酶活性分子之光催化劑的鈦氮雜二硫錯合物加入於溶液中，其中溶液的溶劑為約1毫升（ml）的二甲基甲酰胺，且鈦氮雜二硫錯合物約為1微莫耳（ μmol ）。

【0029】 然後，在步驟S22中，將作為反應物的甲酸加入於溶液中。接著，在步驟S23中，將作為P-配體的三（鄰甲苯基）膦加入於溶液中，其中三（鄰甲苯基）膦約為3微莫耳。接著，在步驟S24中，將作為電子提供者的三乙基胺加入於溶液中，其中溶液的反應體積為5毫升，且5毫升中之4毫升為莫耳數比為5：2之甲酸與三乙基胺的混合液（甲酸：三乙基胺）。在此請注意，雖然透過上述內容，可以知悉，步驟S22與S24係可同時執行，但本發明實際上並不限制步驟S21～S24的步驟的執行順序，另外，上述甲酸與三乙基胺的莫耳數比、三（鄰甲苯基）膦的莫耳數與鈦氮雜二硫錯合物的莫耳數比等都非用以限制本發明。最後，在步驟S25中，透過涅菲爾透鏡集中光線照射溶液，以產生氫氣，光線可以是日光的光線，集中照射至溶液的光線實際上係作為能量來源，以催化反應從而增加氫氣的產生速率。

【0030】 接著，請參照第3圖，第3圖係為本發明實施例之氫氣製備系統的示意圖。氫氣製備系統3包括甲酸儲存槽31、鈦氮雜二硫錯合物儲存槽32、三（鄰甲苯基）膦儲存槽33、三乙基胺儲存槽34、泵送設備35、反應室36、氣閥設備37、氣體分離設備38與氫氣儲存槽39。甲酸儲存槽31、鈦氮雜二硫錯合物儲存槽32、三（鄰甲苯基）膦儲存槽33與三乙基胺儲存槽34分別用來儲存甲酸、鈦氮雜二硫錯合物、三（鄰甲苯基）膦與三乙基胺。

【0031】 泵送設備35具有多個泵送單元，以分別將甲酸儲存槽31、鈦氮雜二硫錯合物儲存槽32、三（鄰甲苯基）膦儲存槽33與三乙基胺儲存槽34儲存的甲酸、鈦氮雜二硫錯合物、三（鄰甲苯基）膦與三乙基胺送至反應室36的容器361中。反應室36的還具有涅菲爾透鏡362，用以將太陽40的日光之光線集中照射至容器361中的溶液363，其中溶液363的溶質包括甲酸、鈦氮雜二硫錯合物、三（鄰甲苯基）膦與三乙基胺，且溶液363的溶劑為二甲基甲酰胺。較佳者，氫氣製備系統3更可以包括二甲基甲酰胺儲存槽（圖未繪示），並且泵送設備35可以將其儲存的二甲基甲酰胺送到反應室36的容器361中。

【0032】 反應室36的環境可以是常溫常壓的環境，且無須設置壓力控制設備與加熱設備來進行加壓與加熱。反應室36中之溶液363的甲酸在鈦氮雜二硫錯合物被日光之光線照射的情況下，會開始催化甲酸分解為氫氣與二氧化碳。氣閥設備37透過閥門的控制，可以讓產生的氫氣與二氧化碳自反應室36中排出至氣體分離設備38。氣體分離設備38可以透過物理或化學的方式將氫氣與二氧化碳分離，且分離出來的氫氣可以被送往氫氣儲存槽39儲存。氫氣儲存槽39中的氫氣可以被各種應用的設備（圖未繪示）擷取出來，作為能源燃料使用。

【0033】 接著，請參照第4圖，第4圖係為本發明實施例之氫氣製備方法的氫氣產量對應於時間之曲線圖。本發明圖2的實施例之步驟S21～S24所製備的溶液在4種不同環境下產生的氫氣產量對應於時間的曲線如第4圖之4條曲線所示。於第4圖中，單純地將溶液加熱到攝氏90度或單純使用500瓦氙氣燈照射溶液時，其在70分鐘的反應時間內，並沒有顯著的氫氣產量（如方形與圓形標註的曲線所示）。將溶液加熱到攝氏90度並使用500瓦氙氣燈照射溶液，雖然可以使氫氣產量增加，且增快氫氣的產生速率（如三角形標註的曲線所示），但是

相較於使用涅菲爾透鏡集中日光之光線照射溶液來產生氫氣的方式（如倒三角形標註的曲線所示），其氫氣的產生速率仍然不佳。由第4圖可以得知，使用涅菲爾透鏡集中日光之光線照射溶液來產生氫氣的方式較其他三者更優，且相較於現有技術來說，在較佳情況下，其產生氫氣的轉化效率約為現有技術之轉化效率的4倍。

【0034】接著，請參照表一，表一列出本發明實施例之氫氣製備方法的其他實施例之氫氣轉化效率的結果，其中表一中的釩氮雜二硫錯合物為前述化學結構式(1)的錯合物。

表一

實施例 編號	釩氮雜 二硫錯 合物(微 莫耳)	P- 配體 (微莫 耳)	溫度(攝 氏)	500瓦氬 氣燈罩 射/光線 濾波	轉化數 (TON)/ 反應時 間(分)	轉化頻 率 (TOF , h ⁻¹)	氫氣轉 化效率
1	2	6	90	無/無	2912 (70)	2496	6
2	2	6	常溫,未 加熱	有/無	191 (70)	164	0.4
3	2	6	90	有/無	24789 (40)	37183	99
4	1	3	90	有/無	48147 (70)	41269	96
5	2	2	90	有/無	14001 (60)	14001	56

6	2	4	90	有/無	22122 (60)	22122	89
7	2	8	90	有/無	16789 (60)	16789	67
8	2	6	60	有/無	267 (60)	267	1.1
9	2	6	70	有/無	868 (60)	868	3.5
10	2	6	80	有/無	3105 (60)	3105	12.4
11	2	6	85	有/無	11189 (60)	11189	45
12	2	6	90	有 /280 奈米波 長的長 通 (280 奈米波 長以上 的光線 可通過)	24655 (60)	24655	99
13	2	6	90	有 /280 ~397奈 米波長 的帶通	2725 (60)	2725	37
14	2	6	90	有 /301	9288	9288	24

				~384奈 米波長 的帶通	(60)		
15	2	6	90	有 /355 ~469奈 米波長 的帶通	6070 (60)	6070	9
16	2	6	90	有 /334 ~480奈 米波長 的帶通	2275 (60)	2275	12
17	2	6	90	有 /345 ~542奈 米波長 的帶通	3028 (60)	3028	12
18	2	6	90	有 /280 奈米波 長的長 通	3008 (60)	3008	11

【0035】 綜合以上所述，本發明實施例提供一種可以在常溫常壓之環境下透過日光照射即可以生產氫氣的氫氣製備方法、系統與用於其中的溶液，其

不需要額外的加熱或加壓設備，故可以減少氫氣的製造成本。另外，產生的氣體中不會包含一氧化碳，故可以直接將產生的氣體用在氫燃料機作為動力來源。

【0036】 以上所述僅為舉例性，而非為限制性者。任何未脫離本發明之精神與範疇，而對其進行之等效修改或變更，均應包括於後附之申請專利範圍中。

【符號說明】

【0037】 1：常溫常壓之環境

11：甲酸

12：釩氮雜二硫錯合物

13：P-配體

14：氫氣

15：二氧化碳

16、40：太陽

17、362：涅菲爾透鏡

S21～S25：步驟

3：氫氣製備系統

31：甲酸儲存槽

32：釩氮雜二硫錯合物儲存槽

33：三（鄰甲苯基）膦儲存槽

34：三乙基胺儲存槽

35：泵送設備

36：反應室

361：容器

363：溶液

37：氣閥設備

38：氣體分離設備

39：氫氣儲存槽

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種氫氣製備方法，包括以下步驟：

將作為一仿產氫酶活性分子之一光催化劑的一釩氮雜二硫錯合物加入於一溶液中；

將一有機酸反應物加入於該溶液中；

將一 P-配體的加入於該溶液中；

將一電子提供者加入於該溶液中；以及

將一光線照射至該溶液，以產生一氫氣。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之氫氣製備方法，其中該有機酸反應物為一甲酸，該一 P-配體為一三（鄰甲苯基），該電子提供者為一三乙基胺，以及該溶液的一溶劑為一二甲基甲酰胺

【第3項】 如申請專利範圍第 2 項所述之氫氣製備方法，其中該溶液共 5 毫升，其中該二甲基甲酰胺為 1 毫升，該釩氮雜二硫錯合物為 1 微莫耳，該三（鄰甲苯基）為 3 微莫耳，該溶液的另外 4 毫升為該甲酸與該三乙基胺的一混合液，且該混合液中，該甲酸與該三乙基胺的莫耳數比為 5：2。

【第4項】 如申請專利範圍第 1~3 項其中之一所述之氫氣製備方法，其中透過一涅菲爾透鏡將該光線集中照射至該溶液，且該光線為一日光的一光線。

【第5項】 一種氫氣製備系統，包括：

一反應室，包括：

一容器，用以容置一溶液；以及

一透鏡，用以將一日光的一光線集中照射至該溶液，以產生一氫氣；

其中該溶液的多個溶質包括作為一仿產氫酶活性分子之一光催化劑的一釐氮雜二硫錯合物、一有機酸反應物、一 P-配體與一電子提供者。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述之氫氣製備系統，其中該有機酸反應物為一甲酸，該一 P-配體為一三（鄰甲苯基），該電子提供者為一三乙基胺，以及該溶液的一溶劑為一二甲基甲酰胺。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述之氫氣製備系統，更包括：
多個儲存槽，用以儲存該甲酸、該三（鄰甲苯基）、該三乙基胺與該二甲基甲酰胺；以及
一泵送設備，具有多個泵送單元，用以將該甲酸、該三（鄰甲苯基）、該三乙基胺與該二甲基甲酰胺分別自該等儲存槽送至該反應室。

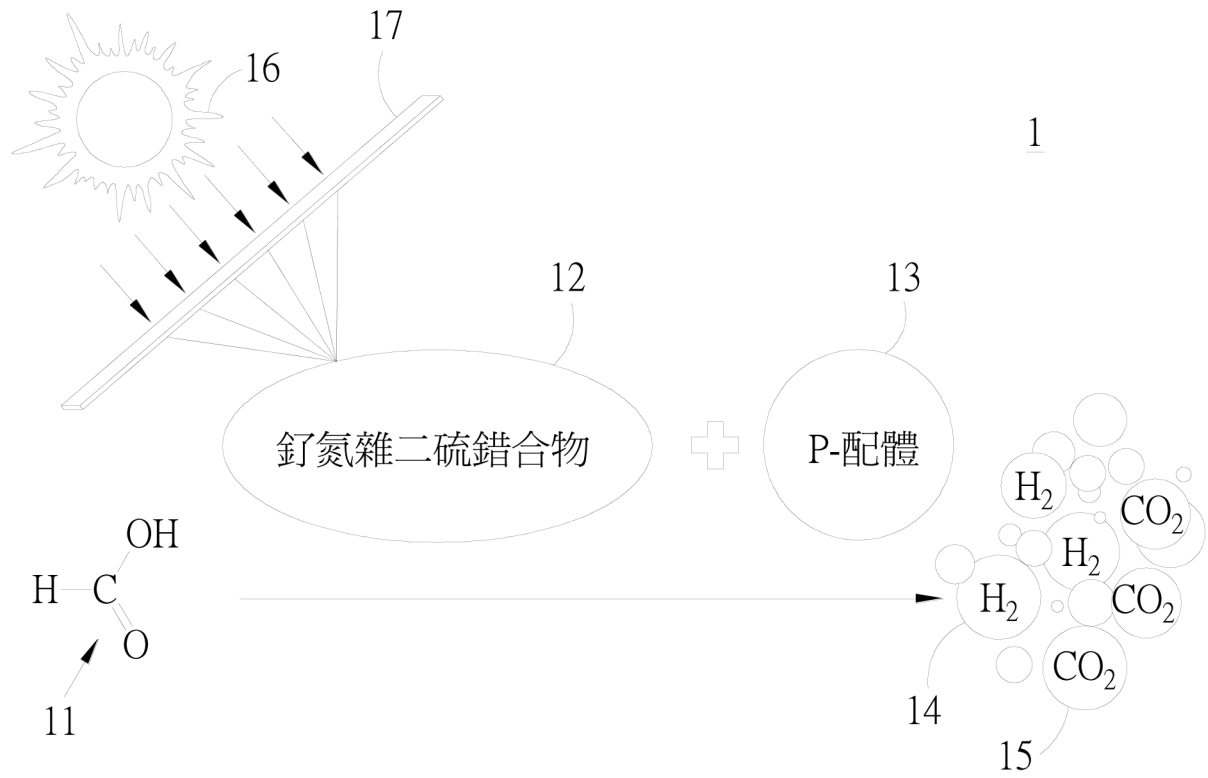
【第8項】 如申請專利範圍第 5 項所述之氫氣製備系統，更包括：
一氣閥設備，透過一閥門的控制，讓該氫氣與一二氧化碳自該反應室中排出至一氣體分離設備；
該氣體分離設備，用以將該氫氣與該二氧化碳分離；以及
一氫氣儲存槽，用以儲存分離的該氫氣。

【第9項】 如申請專利範圍第 5~8 項其中之一所述之氫氣製備系統，其中該透鏡為一涅菲爾透鏡。

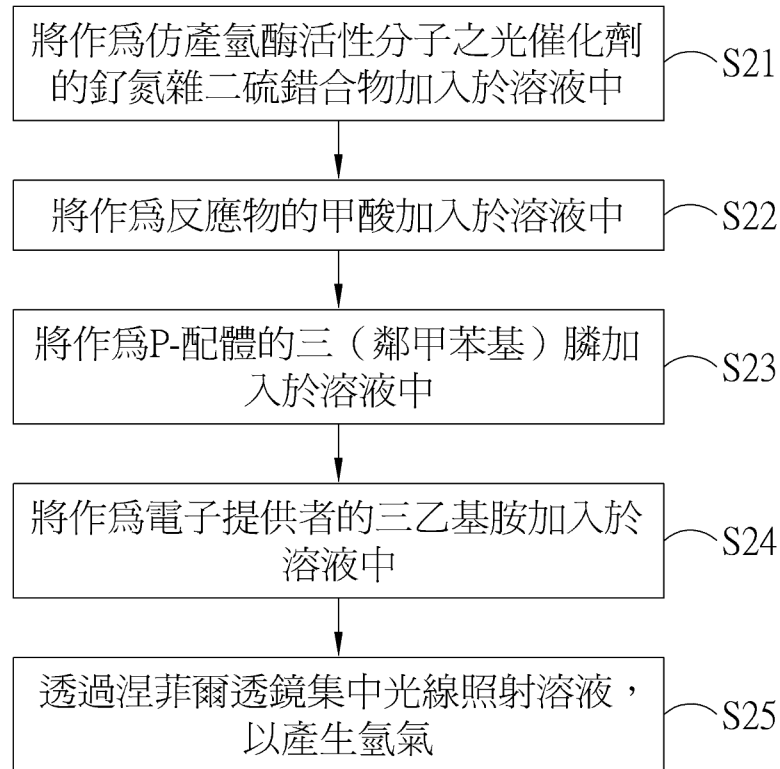
【第10項】 一種用於氫氣製備方法或系統中的一溶液，包括：
多個溶質，包括作為一仿產氫酶活性分子之一光催化劑的一釐氮雜二硫錯合物、作為一反應物的一甲酸、作為一 P-配體的一三（鄰甲苯

基) 與作為一電子提供者的一三乙基胺; 以及
一溶劑, 係為一二甲基甲酰胺。

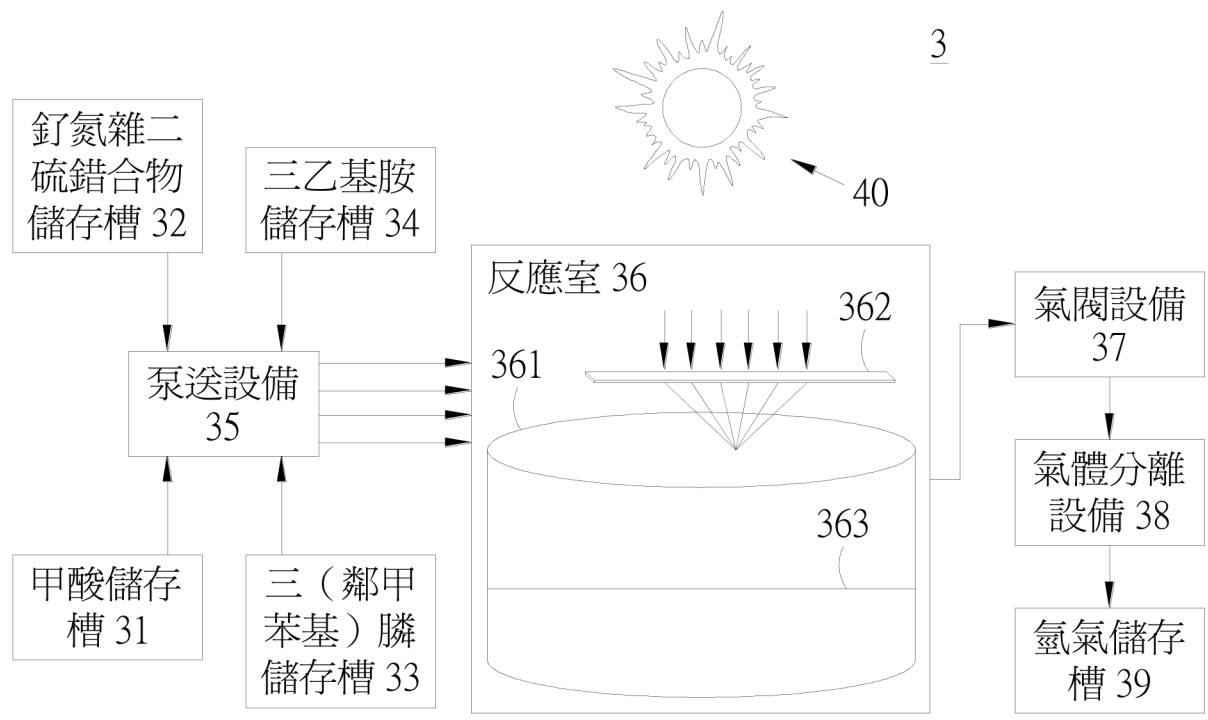
【發明圖式】



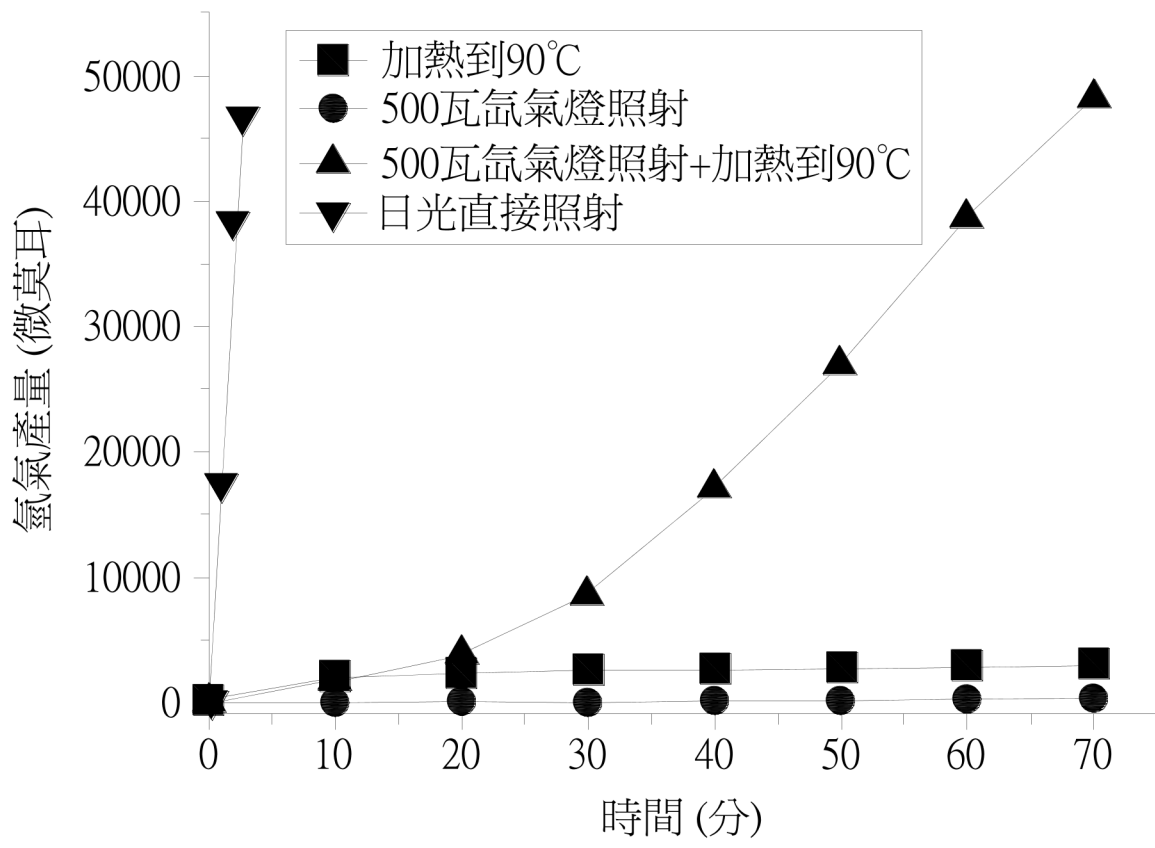
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖