

東海大學化學研究所

碩士論文

指導教授：賴英煌 博士

鉑修飾樹狀金應用於光電催化甲
酸之氧化反應動力學研究

Anodic Oxidation Kinetics of Pt-modified
dendritic gold in Photoelectrocatalytic Formic
Acid fuel

研究生：黃名輝 撰

中華民國 107 年 6 月

摘要

利用電化學沉積奈米級樹狀金於玻璃碳電極上，奈米金沿著<111>面堆疊成充滿尖端和稜角之三重對稱結構，不僅提供偌大的電化學活性表面積，其電化學結構穩定之外，藉由照光所激發出的表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)還可提供熱電子促使催化的效率提升。使用低電位沉積銅置換鉑，製備金鉑雙金屬奈米複合材，由循環伏安法所得數據計算鉑和金電化學活性表面積(Electro-chemically active surface area, EASA)比值為 34.18 cm²: 44.75 cm²。金鉑基材於照光甲酸反應影響，AuPt-Ds可以控制反應只進行直接路徑，使其較不易產生中間產物造成鉑毒化，照光後每單位EASA_{Pt}電流值最高為0.45 mA/cm²。而定電位0.35 V反應，AuPt-Ds 照光其電流可提升40%。AuPt-Ds應用於光電催化時，甲酸酸濃度對反應速率影響的級數皆為1.0，氫離子濃度對反應速率的階數為0.5。經由Arrhenius 方程式，可計算出甲酸活化能以及AuPt-Ds 於甲酸催化之反應速率常數。結果顯示照光將使反應速率常數增加，導致整體的催化效果提升。

Abstract

We have investigated the preparation of Au dendrites on the GC electrode (Au-Ds) and using copper under-potentials deposition (UPD), platinum redox replacement technique to prepare Pt sub-monolayer on Au-Ds surface (AuPt-Ds). Electrocatalytic properties of the AuPt-Ds were explored by cyclic voltammograms (CVs), chronoamperometry (CA) techniques. Electrochemical activity surface areas (EASA) of Pt and Au in AuPt-Ds are 34.18 cm^2 44.75 cm^2 .

The AuPt-Ds demonstrates a low tendency toward COads formation, and efficient photo-electro catalysis for FAOR under AM1.5 spectral irradiation. When AuPt-Ds under AM1.5 spectral irradiation with CA at 0.35 V, the current density can increase to 40 %. The polarization curve of AuPt-Ds electrode is recorded in the aqueous solution of formic acid. The Tafel slope is measured around 90 mVdec^{-1} . Experiments conducted in the solutions of various formic acid and sulfuric acid concentrations indicate that the order of formic acid concentration in the rate equation is 1.0, while that of hydrogen concentration is 0.5. The temperature dependence of formic acid anodic oxidation is correlated in an Arrhenius-type equation with activation energy 35.4 kJ/mol .

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
圖目錄.....	V
表目錄.....	VI
一、緒論.....	7
1-1 前言.....	7
1-2 燃料電池(Fuel Cell).....	11
1-2-1 直接甲酸燃料電池(Direct formic acid fuel cell, DFAFC).....	11
1-2-2 直接甲酸燃料電池之陽極觸媒.....	13
1-3 電化學沉積(Electrochemical Deposition).....	16
1-3-1 脈衝式電化學沉積(Pulsed Electrochemical Deposition).....	17
1-3-2 三維樹狀金電極 (3D Gold Dendrites).....	18
1-3-3 低電位沉積(Under Potential Deposition).....	20
1-3-4 開路電位(Open Circuit Potential, OCP).....	22
1-3-5 表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR).....	23
1-4 直接燃料電池之光電催化應用.....	24
1-5 文獻回顧.....	24
1-5 研究動機及目的.....	26
二、實驗方法與儀器.....	27
2-1 實驗藥品.....	27
2-2 實驗製備.....	28
2-2-1 玻璃碳電極前處理.....	28
2-2-2 樹狀金電極的製備.....	28

2-2-3 金鉑電極製備	30
2-3 實驗流程.....	31
三、結果與討論.....	32
3-1 金鉑電極之性質鑑定.....	32
3-1-1 樹狀電極結構之 SEM 分析	32
3-1-2 電化學活性表面積 Electrochemically active surface area (EASA):.....	33
3-2-2 鉑沉積量的計算	34
3-2 金鉑電極之電化學應用	35
3-2-1 甲酸電催化與照光之影響	35
3-2-2 長時間定電位(Chronoamperometry, CA)催化甲酸及其照光之影響.....	37
3-4 金鉑電極對甲酸之電極電化學動力學研究.....	39
3-4-1 極化曲線分析(Polarization curve).....	39
3-4-1 甲酸濃度對電化學反應的影響.....	42
3-4-2 氫離子(H ⁺)濃度對電化學反應的影響.....	45
3-4-3 溫度影響與甲酸氧化活化能計算.....	47
3-4-5 照光對電化學反應動力學的影響.....	50
四、結論.....	53
五、參考文獻.....	54

圖目錄

圖 1-1 甲酸間接路徑 CO 吸附在金鉑材料上的氧化反應.....	15
圖 1-2 雙功能機制示意圖.....	15
圖 1-3 整體效應示意圖.....	16
圖 1-4 脈衝式電化學沉積示意圖.....	17
圖 1-5 四氯金酸 CV 圖.....	18
圖 1-6 三維樹狀金電極的成長機制示意圖.....	19
圖 1-7 金電極脫附半胱胺酸 CV 圖.....	20
圖 2-1 實驗流程圖.....	31
圖 2-2 甲酸催化照光實驗示意圖.....	31
圖 3-1 鉑修飾樹狀金 SEM 圖.....	32
圖 3-2 鉑修飾樹狀金 CV 圖.....	34
圖 3-3 儀器架設圖.....	35
圖 3-4 鉑修飾樹狀金 FAOR 照光比較圖.....	37
圖 3-5 定電位催化甲酸照光計算示意圖.....	38
圖 3-6 定電位催化照光使用水濾鏡對照圖.....	39
圖 3-7 極化曲線示意圖.....	40
圖 3-8 文獻 FAOR 圖.....	41
圖 3-9 文獻 Tafel slope 圖.....	41

圖 3-10 鉑修飾樹狀金之光電催化 Tafel plot	42
圖 3-11 鉑修飾樹狀金在不同甲酸濃度下極化曲線	44
圖 3-12 定電壓下硫酸濃度對電流密度作圖	45
圖 3-13 鉑修飾樹狀金在不同硫酸濃度下極化曲線	46
圖 3-14 定電壓下氫離子濃度對電流密度作圖。	47
圖 3-15 鉑修飾樹狀金在不同溫度下極化曲線	49
圖 3-16 定電壓下溫度對反應速率常數作圖	50
圖 3-17 鉑修飾樹狀金在不同甲酸濃度下照光極化曲線.....	51
圖 3-18 不同電壓下甲酸濃度對電流密度作圖(照光).....	52

表目錄

表 1 鉑修飾樹狀金在不同甲酸濃度下的塔佛斜率.....	44
表 2 不同硫酸濃度下的氫離子濃度值.....	46
表 3 鉑修飾樹狀金在不同氫離子濃度下的塔佛斜率.....	47
表 4 鉑修飾樹狀金在不同溫度下的佛斜率	49
表 5 照光及無照光之塔佛斜率值.....	52

一、緒論

1-1 前言

由於科技日益進步的速度過快，加上人口的遽增，人類對能源產生高度依賴，資源的耗損十分迅速，根據英國石油公司(BP) 2017 年的世界能源報告顯示，煤炭的世界儲備/生產比率(reserves / production ratio, R/P ratio) 為 153 年，天然氣為 52.5 年，石油則是 50.6 年¹。在後石油時代，全球經濟發展勢必面臨高油價之威脅。因此如何節約能源，提高能源使用效率，並善用「乾淨能源」與「再生能源」，是現今能源科技發展的重要課題。因此科學家開始發展綠色能源，如：地熱、太陽能、水力、風力，但礙於地形關係難以普遍應用。進而發展各式燃料電池，加上燃料電池的污染排放物幾乎為零，若用氫氣與空氣作為燃料與氧化劑，其生成物只有水和熱，皆可回收再利用，更可結合核能、生質能、太陽能、風能等發電技術，將能源使用多元化、可再生、及永續使用。燃料取得容易產物也較為乾淨，在操作應用上具有彈性空間，故發展價格合理、可穩定供應、環保乾淨且低社會成本的替代能源成為當今研究的焦點。

燃料電池是一種主要透過氧或其他氧化劑進行氧化還原反應，直接將燃料之化學能轉換為電能的裝置。燃料電池的運作原理，也就是

電池含有陰陽兩個電極，分別充滿電解液，而兩個電極間則為具有滲透性的薄膜所構成。氫氣由燃料電池的陽極進入，氧氣則由陰極進入燃料電池。經由催化劑的作用，使得陽極的氫原子分解成兩個氫質子與兩個電子，其中質子被氧吸引到薄膜的另一邊，電子則經由外電路形成電流後，到達陰極。在陰極催化劑之作用下，氫質子、氧及電子，發生反應形成水分子，因此水可說是燃料電池唯一的排放物。燃料電池所使用的氫燃料可以來自於任何的碳氫化合物，例如天然氣、甲醇、乙醇(酒精)、水的電解、沼氣…等等。由於燃料電池是經由氫及氧的化學反應，產生電流及水，不但完全無污染，也避免了傳統電池充電耗時的問題，是目前最具發展前景的新能源方式，如能普及的應用在車輛及其他高污染之發電工具上，將能顯著改善空氣污染及溫室效應。

燃料電池的發展歷史可追溯至 1839 年，首先由德國科學家克里斯蒂安·弗里德里希·尚班在哲學雜誌 *Philosophical Magazine* 提出其原理。接著由威廉·羅伯特·葛羅夫爵士發表並製作出第一個燃料電池，該系統是使用稀釋的硫酸當做液態電解質，成功地產生電能。經過不斷的研究，能斯特在 1899 年首度發現固態電解質的導電行為。而首次燃料電池的應用就在美國國家航空暨太空總署 1960 年代的太空任務當中，為探測器、人造衛星和太空艙提供電力²。從此以後，燃料電池就開始被廣泛使用在工業、住屋、交通等方面，作為基本或

後備供電裝置。燃料電池產電後會產生水與熱，基於使用不同的燃料，有可能產生極少量二氧化碳和其他物質，對環境的污染比原電池及化石燃料發電廠少，是一種綠色能源。燃料電池的能量效率通常為40~60%之間；如果廢熱被捕獲使用，其熱電聯產的能量效率可高達85%。

目前的燃料電池設計可以分為高溫和低溫電池。前者包括熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)和固態氧化物燃料電池(SOFC)，並且通常在400-800°C下運行，而低溫電池如質子交換膜燃料電池(PEMFC)和直接甲醇燃料電池則可以60-100°C運行。因此後者被認為是最有希望商業化的產品，並且可以控制工作溫度在50-80°C，且同時擁有良好的能量轉換效率(40-60%)。然而PEMFC存在一些不易克服的問題，如價格高、無合適的氫源、儲氫安全疑慮等^{3,4}。而以液體燃料甲醇代替氫氣作燃料的直接甲醇燃料電池(DMFC)，同樣存在著甲醇不易電催化氧化、容易透過Nafion膜而使電池性能下降、有毒等問題，使研發受到限制^{5,6}。

鑑於以上PEMFC和DMFC的不足，人們開始尋求新型的可替代甲醇的燃料⁷，目前研究的有甲酸，乙醇，乙二醇，丙醇，2-丙醇，1-甲氧基-2-丙醇，丁醇，2-丁醇，異丁醇，叔丁醇，二甲醚，

二甲氧基甲烷，三甲氧基甲烷等。其中，甲酸被認為最有可能率先實現商業化的電池替代燃料。甲酸在室溫下為液體，不易燃，存儲和運輸安全。低濃度的甲酸被美國食品和藥品管理部門(FDA)列為安全的食品添加劑⁸。在比較了各類型直接液體燃料電池燃料(DLFC)的安全性後，人們整理出了直接甲酸燃料電池的四大優點：一是甲酸較甲醇更容易被氧化；二是甲酸的可燃性低，比甲醇更安全；三是甲酸的環境毒性較低；四是甲酸的膜穿透率遠遠低於甲醇由於甲酸在溶液中形成的 HCOO⁻與質子交換膜表面磺酸基團的排斥作用，甲酸對質子交換膜的穿透率極低。在單電池測試條件下，考慮催化劑等因素影響，甲酸的膜穿透率也僅為甲醇的 1/6⁹。由於甲酸較低的膜穿透率，DFAFC 對甲酸濃度適應範圍較廣，當甲酸濃度在 5 到 20M 之間時電池可成功運行，並且運行過程中幾乎沒有交叉或退化現象發生。甲酸陽極極化電動勢接近 0.1V，遠低於標準的 Pt/Ru 催化劑 DMFC 陽極極化電動勢¹⁰。另外，甲酸作為一種酸性電解質，有利於提高陽極室的質子電導率，降低電池內阻。甲酸在催化劑表面有較高的電化學活性。透過理論計算，甲酸電池反應的吉布士能(Gibbs free energy)為 $\Delta G^{\circ} = -285.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，標準狀態電動勢為 $E^{\circ} = 1.45 \text{ V}$ ^{11,12}。較甲醇的 1.21 V 和氫氣的 1.23 V 均高。此外動力學方面較快的反應速率也有助於

低溫下燃料電池的運用。這些能補償甲酸燃料較低的能量密度(2104 Wh L⁻¹)比起甲醇(4900 Wh L⁻¹)及乙醇(6280 Wh L⁻¹)的缺點。

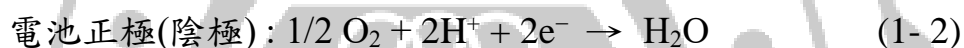
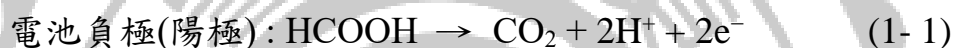
而質子交換膜中的磺酸基團與甲酸陰離子間有排斥作用，因此，甲酸對 Nafion 膜的滲透率比甲醇小一個數量級^{13,14}；DFAFC 比 DMFC 有更高的電動勢 10；甲酸的電化學氧化可通過直接途徑進行，所以催化劑不易中毒；甲酸的最佳工作濃度在 15 mol/L，此時，其冰點較低，所以 DFAFC 可以在低溫下工作，綜合以上優點使甲酸燃料電池研究備受矚目。

1-2 燃料電池(Fuel Cell)

1-2-1 直接甲酸燃料電池(Direct formic acid fuel cell, DFAFC)

能量密度最高的甲醇燃料電池具有燃料易滲透過膜而流失的缺點，使得效率降低，並且甲醇具有毒性。為改進上述缺點，化學家將陽極的甲醇以甲酸替代，陰極同樣採用空氣或氧氣，製作出直接甲酸燃料電池 (direct formic acid fuel cell, DFAFC)，雖然其能量密度不及直接甲醇燃料電池的三分之一，但是由於甲酸的滲透性較甲

醇低，因此電池的效率遠大於直接甲醇燃料電池。再者，甲醇一旦滲漏，可能會導致眼盲等危險；因此，直接甲酸燃料電池是一種比直接甲醇燃料電池優良且安全的燃料電池，使得甲酸也有機會成為未來的重要能源燃料之一。在催化劑的作用下，陽極發生甲酸氧化反應，產生的質子通過質子交換膜，電子通過外電路到達陰極，與陰極的氧發生四電子的氧還原反應。外電路形成電流供負載使用，反應生成二氧化碳和水，涉及的主要反應如下⁶：

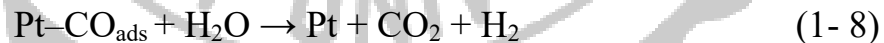


1-2-2 直接甲酸燃料電池之陽極觸媒

燃料電池目前較常使用鉑作為觸媒，因其具高活性、高導電度、高電化學穩定性等特性，但由於鉑的價格昂貴，且在氧化甲酸的過程中容易形成與一氧化碳鍵結的中間產物，使得鉑表面喪失活性，無法再進行電催化反應，此為一氧化碳的毒化現象。

甲酸在鉑表面氧化的過程皆有兩種反應路徑，其中產生了中間產物一氧化碳，吸附在鉑表面上，使其降低了表面活性而失去較高的轉換效率。

甲酸在鉑表面的反應路徑¹⁵:



直接脫氫進行氧化的同時，有可能會發生依序脫氫或間接脫水的氧化。甲酸吸附到鉑表面後，依序脫氫形成中間產物HCOO，或脫水形成中間產物CO吸附於鉑，此中間產物佔據鉑活性位點，造成毒化現象。Pt-HCOO_{ads}會再脫一個氫形成CO₂；Pt-CO_{ads}會和Pt-OH進一步形成最終產物二氧化碳。

在1982年Beden等人曾證實CO吸附在鉑上造成觸媒失去活性，而CO吸附於電極上的方式有兩種，分為線性鍵結 (Linear Bond) 和橋式鍵結 (Bridge Bond)。此兩種不同吸附方式在於線性鍵結為一個CO吸附於一個Pt原子上，而橋式鍵結為一個CO分子吸附於兩個Pt原子上。

因此如何克服一氧化碳毒化現象成為一個重要的議題。目前常見可藉由添加第二種金屬元素(例如：Au)其電子效應、雙功能機制以及整體效應可有效幫助催化性能的提升。

電子效應 (Electronic Effect)

由於加入的第二金屬與鉑鍵結，改變鉑表面的電子組態，造成鉑的 d 軌域能階下降，進而弱化鉑所吸附一氧化碳的鍵結能，因而降低氧化一氧化碳的電位，使其容易被氫氧基氧化成二氧化碳而脫離鉑的活性位置(圖 1-1)。金雖然被視為相當惰性的金屬，但近期的研究發現，當金的尺寸小到奈米等級時，金能表現出有別於金塊材的獨特的物理和化學特徵。根據奈米金的特性，許多學者藉由改變其顆粒大小、形狀、構型等，讓奈米金展現出很高的催化活性。

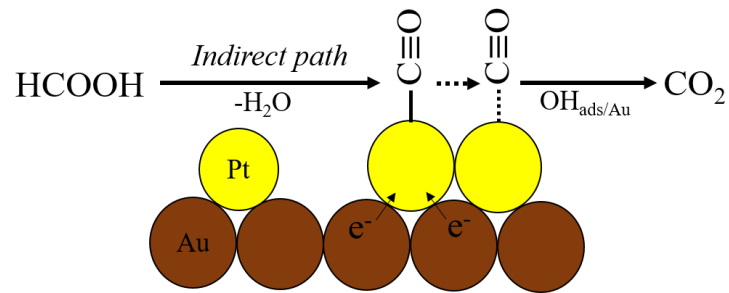


圖 1-1 甲酸間接路徑 CO 吸附在金鉑材料上的氧化反應

雙功能機制(Bifunctional Mechanism)

添加的第二金屬M(圖 1-2)¹⁶可在較低的電位下吸附含氧分子OH，提供氧來源，進而促進與鉑表面有強鍵結的CO氧化成CO₂。

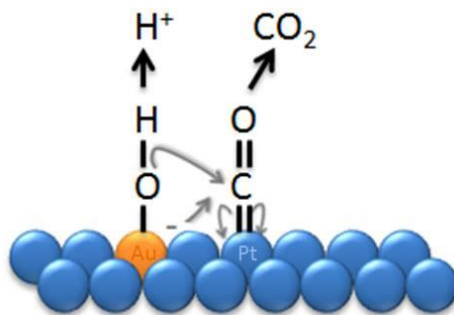


圖 1-2 雙功能機制示意圖

整體效應(Ensemble Effect)

在電氧化甲酸的催化中(圖 1-3)¹⁷，當鉑原子相鄰時，甲酸氧化會走間接路徑，產生中間產物吸附於鉑原子，造成毒化現象，降低催化效率；而鉑原子只與金原子相鄰時，甲酸氧化則單純進行直接路徑，使反應不產生中間產物，抑制毒化現象。

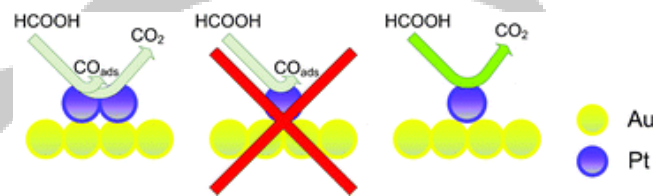


圖 1-3 整體效應示意圖

1-3 電化學沉積(Electrochemical Deposition)

本實驗使用三極式電化學系統，電極主要分為：參考電極(Reference electrode)、輔助電極(Counter electrode)、工作電極(Working electrode)。參考電極主要為準確設定工作電極上的電位；輔助電極則是相對於工作電極，主要是維持溶液的電中性，以不影響工作電極為原則，故可為陽極或陰極，一般常使用白金；工作電極為主要進行氧化還原反應的位置。

電化學沉積指的是反應離子自電解液擴散至電極表面，經過放電作用形成吸附原子，並開始經由表面擴散至利於成長的位置或形成原子簇團(Cluster)後，成為成長中心(Growth center)，兩種可能的沉積路徑進行電沉積，而形成連續沉積薄膜。

1-3-1 脈衝式電化學沉積(Pulsed Electrochemical Deposition)

透過脈衝式電鍍(Pulse plating)，其金屬通過電流或電壓的週期性變化進行沉積，且脈衝式有脈衝電流密度(Pulsed current density) i_p ，脈衝時間(Pulsed length) t_{on} ，斷電時間 t_{off} ，三個控制參數可以使金屬沉積的更精細。在 t_{on} 時有電流通過進行沉積反應； t_{off} 時沒有電流通過則進行擴散反應， $t_{on} + t_{off}$ 為一脈衝週期(Pulsed period)，即有通過電流和沒有通過電流的時間相加為一週期 (圖 1-4)。

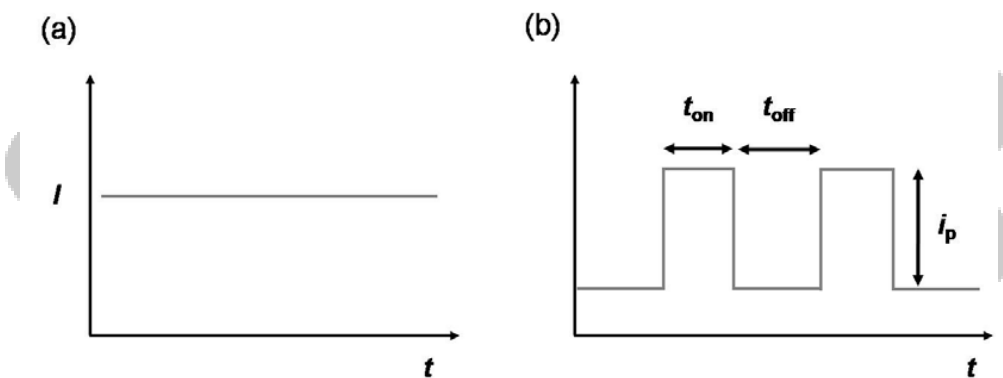
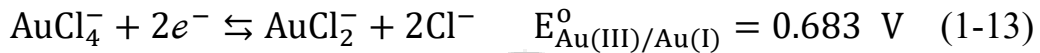


圖 1-4(a)直流式(b)脈衝式，電流-時間圖¹⁵

由於脈衝式電流密度明顯的比直流式電流密度高，同時在高反應速率下，能沉積出精細的晶粒，此外，脈衝式其優點有較強的附著力、均勻分散、穩定性高。

1-3-2 三維樹狀金電極 (3D Gold Dendrites)

金的電化學沉積一般是藉由四氯金酸水溶液進行還原所得，其反應機制如下(V vs. SCE):



在第一圈 CV 有一對主要的氧化還原峰在 0.590 V 和 1.077 V，還原峰主要是由 Au(III)還原成 Au(0)，部分是由 Au(III)還原成 Au(I)，而在第二圈和第三圈 CV 有兩個還原峰在 0.90 V 和 0.65 V，分別的反應為上式(1-2)和(1-3)。主要還原電位為 0.7 V 且當氧化電流為零時，還原反應開始的電位為 0.8 V，因此為了將金沉積在玻璃碳電極上只需施予比 0.7 V 更負的電位。(圖 1-5)¹⁸

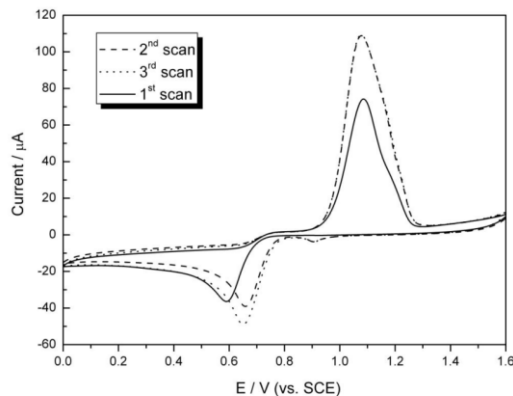


圖 1-5 1.0 mM HAuCl₄ 在 0.50 M H₂SO₄ CV 圖，掃描速率 50 mV/s

為了使奈米金屬材形成一個三維樹狀結構¹⁶，因此利用了脈衝式電流電化學沉積法，並藉由半胱胺酸(Cysteine, $O_2CCH(NH_2)CH_2SH$)之硫醇官能基(-SH)吸附在金表面形成硫金鍵(Au-S)。由文獻中，Ohsaka等人藉由電位的控制使吸附在金(111)表面的半胱胺酸剔除，但保留吸附在金(100)及(110)面的半胱胺酸。因此，(圖 1-6)¹⁶在施加電壓 -0.8 V 下，原本吸附在金(111)面上的半胱胺酸會進行還原脫附，而在此電壓下並不會影響半胱胺酸吸附在金(110)及(100)面，且有保護的作用，使得奈米金沿著金(111)面生長而阻絕往金(110)和金(100)面生長。

由循環伏安法的脫附電位可知半胱胺酸主要吸附在金的(100)、(110)、(111)面上，其中金(111)面的脫附電位比金(100)和(110)低。(圖 1-7)¹⁸

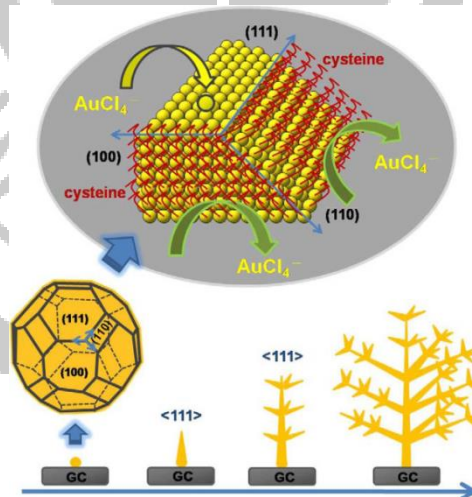


圖 1-6 三維樹狀金電極的成長機制示意圖

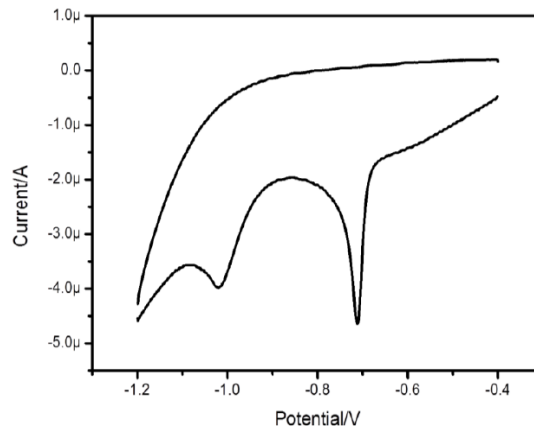


圖 1-7 金電極脫附半胱氨酸 CV 圖

1-3-3 低電位沉積(Under Potential Deposition)

要將金屬離子還原成金屬型態的塊材，通常選擇的電位是熱力學能斯特電位(Nernst potential)或更負的電位，此種方法稱為過電位沉積(Over potential desorption, OPD)。而當金屬離子還原成金屬而吸附在另一種金屬基材時，金屬還原電位比能斯特電位較正，稱為低電位沉積(Under potential desorption, UPD)，其由於金屬與基材間的作用力比金屬與金屬間的作用力大，所以金屬才會沉積在基材上，因此低電位沉積可以視為一種吸附行為。低電位沉積只會沉積單層(Monolayer)或次單層(Submonolayer)在基材表面上，(如圖 1-8)¹⁹。

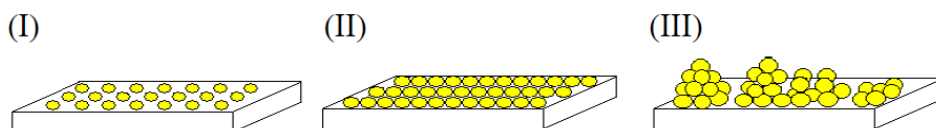


圖 1-8 在不同還原電位下之金屬沉積在表面狀態圖(I) $E >$

$$E_{Nerst}, \text{ (II) } E \sim E_{Nerst}, \text{ (III) } E < E_{Nerst}$$

當金屬離子還原成金屬時，式(1-16)，其能司特方程式表示為式(1-17):



$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha^{M^{n+}}}{\alpha^M} \quad (1-17)$$

E^0 為 M^{n+}/M 的標準還原電位， α 為活化度。而金屬的還原電位為 E ，當 $E > E_{eq}$ 時，則發生低電位沉積。由循環伏安圖，(圖 1-9) 所示， a 為低電位沉積的訊號， b 為過電位沉積的訊號， a' 及 b' 則各為其相對應之氧化峰。

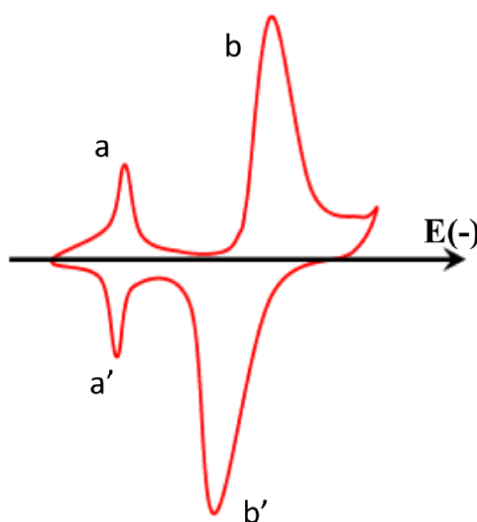


圖 1-9 低電位沉積之循環伏安圖

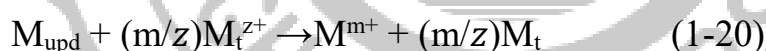
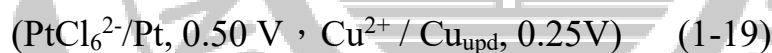
在熱力學上，低電位沉積的金屬與過電位沉積的金屬其化學位能不同，使得在金屬基材上以低電位沉積的金屬活化度小於 1。由能司特方程式(1-18)，其中 α^{ML} 表示單層吸附在基材上的活化度。因為 $\alpha^{ML} < \alpha^M$ ，因此 $E_{UPD} > E_{eq}$ 。

$$E_{UPD} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha^{M^{n+}}}{\alpha^{ML}} \quad (1-18)$$

1-3-4 開路電位(Open Circuit Potential, OCP)

透過使用開路電位法²⁰(OCP)來量測自發反應時的電位差，而開路電位是電勢差的裝置的兩個終端之間時從任何電路斷開沒有外部負載連接。無外部電流端子之間流動。電池的電位差通常為開路電壓。當電路沒有閉合和沒有電流時，開路電壓被稱為反電動勢，也就是最大的電位差。

而原子置換反應的原理，本為自發反應，主要將高還原性A金屬離子與高氧化性B金屬彼此間進行氧化還原反應，將A金屬離子有效地還原成金屬態，B金屬則部分氧化成氧化態或形成離子態溶解至溶液中。反應式如下：



因此反應過程只發生在高氧化性 B 金屬的表面，則 A 金屬離子的還原量屬於微量反應，大約為一至兩層原子層厚度，平衡電勢之間的差驅動金屬氧化還原。

1-3-5 表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR)

光具有粒子與波動二重性，其中由波動性可得知光是由垂直於行進方向的電場與磁場所組成，而光入射金屬粒子(例如金、銀、銅等)時，它的表面電子會隨著光的電場產生集體振盪。當入射光與電子振盪的頻率相符時會發生共振吸收。

表面電漿共振效應為金屬表面的自由電子與電磁波交互作用的結果，當它受到入射光的照射後，會使金屬的表面電漿產生一個同調性的震動，會沿著介電質/金屬介面振盪，造成表面極化電荷密度不均勻，而形成沿著表面傳播之縱波，即為表面電漿共振²¹。

而自由電子受到外加電磁波影響使得電荷累積在相反的表面，形成局部電場增強即為局域化表面電漿子。

金屬的表面電漿共振吸收波長，受其成分、粒徑、形狀與周圍環境的介電常數所影響。文獻中奈米金的SPR吸收波長大約是530 nm。

1-4 直接燃料電池之光電催化應用

太陽能是一種乾淨，豐富且經濟效益高的能源。這項技術已被廣泛研究和開發。如何高效率採集太陽能並轉化成可用利用的化學能則是全球科學家們努力的目標²²⁻²⁴。其中，表面電漿促進光催化技術已經日漸受到重視。透過照射太陽光後金屬產生表面電漿共振，使金屬奈米結構表面之電場大幅增強，以促進光激發電子的分離並提高光電催化性能²⁵⁻²⁸。表面電漿共振促進光催化技術已被用於氧化的甲醛、甲醇以及甲酸²⁹⁻³²。其中，甲酸的光電催化已被報導其光催化所提供的效率提升約為 5.5%³²。

1-5 文獻回顧

鉑為貴金屬之一，在燃料電池催化效果非常好。但價格昂貴因此致力於找尋替代方案。(1)提升陽極(鉑)的催化活性，(2)減少鉑的裝載，採用適當的合成策略以延長甚至提升活性。

電催化甲酸會產生各種氧化中間物會減少催化過程的效率，且阻擋新鮮甲酸吸附的位置。因此被中間產物抑制且減慢氧化動力必須被克服，且新的催化劑必須有能力促進完全反應形成二氧化碳。

目前常使用雙金屬的製備¹⁶改善鉑毒化問題，第二金屬的雙功能機制¹⁶在低電位時可提升親氧性物質吸附於表面，促進表面移除部分

氧化中間物，抑制表面毒化現象。此外電子效應³³⁻³⁵能改變鉑化學環境，有助於對中間產物的脫除。而甲酸反應中，金鉑雙金屬還有整體效應^{16, 36}，藉由控制鉑沉積在金表面的分布與裝載量^{35, 37-45}，可有效抑制毒化路徑產生，使材料活性及壽命有所提升。

由於金吸收光產生表面電漿共振²¹，在光電催化應用上具有優異的表現。文獻中^{25-28, 46-48}將金與具有催化能力的材料做照光應用於醇醛酸催化，證實金照光對於催化材能有效提升催化能力。



1-5 研究動機及目的

利用樹狀金電極為基底，其三維對稱結構具有結構穩定以及偌大的活性表面積，金對光也具有良好吸收的特性，藉由照光提供表面電漿共振幫助鉑對甲酸的電催化效果有顯著的提升。

使用低電位沉積銅置換單層鉑原子可將鉑原子使用率達到最大化，而金鉑雙金屬複合材具有電子效應、雙功能機制、整體效應，可有效抑制鉑對於催化過程的毒化。

在實驗室先前的工作中⁴⁹，我們發現藉由調控兩種不同價數鉑的裝載量在樹狀金上的覆蓋程度不同，其應用於照光電催化甲酸會有不同的結果；使用六氯鉑酸作為前驅物製作之鉑(IV)系列材料可以有效抑制甲酸氧化反應中的間接反應路徑機制，同時擁有較好的電化學穩定性⁴⁹，故選擇使用該系列材料作為本實驗之甲酸催化基材，進而分析甲酸氧化之動力學，以及照光帶來的影響。

二、實驗方法與儀器

2-1 實驗藥品

1. 四氯金酸(Hydrogen tetrachloroaurate (III) trihydrate) :

$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 99.9% , Alfa Aesar

2. 六氯鉑酸(Dihydrogen hexachloroplatinate(IV) hexahydrate) :

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar

3. 半胱氨酸(L-cysteine) : $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$; $\geq 98\%$, Sigma

4. 硫酸銅(Kupfer(II) sulfat pentahydrate) : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck

5. 硫酸(Sulfuric acid) : H_2SO_4 ; 95-97% , Merck

6. 氫氧化鉀(Sodium hydroxide) : KOH ; $\geq 85\%$, Merck

7. 去離子水(Deionized water) : H_2O ; 抗阻值 : $18.2 \Omega \cdot \text{cm}$;

Millpore Milli-Q

8. 甲酸(Formic acid) : HCOOH ; $\geq 99.5\%$, Merck

2-2 實驗製備

2-2-1 玻璃碳電極前處理

清洗玻璃碳電極表面：

1. 分別使用 0.3 μm 及 0.05 μm 的氧化鋁粉拋光。
2. 再分別以乙醇及去離子水，於超音波震盪 15 分鐘。
3. 最後將玻璃碳電極置於 1:1 的去離子水和乙醇中存放。

2-2-2 樹狀金電極的製備

1. 配置 1.0 mM 四氯金酸、0.10 mM 半胱胺酸、0.50 M 硫酸水溶液，約 30.0 mL。
2. 架設三電極系統

參考電極：飽和甘汞電極 / 輔助電極：白金絲

工作電極：玻璃碳電極

3. 使用 Step Function 電沉積 3000 秒，參數設定：

Step E1(V)/i1(A)	0
Step Time 1(s)	0.1
Step E2(V)/i2(A)	-0.8
Step Time 2(s)	0.1
Step Segment	30000

4. 將完成的樹狀電極取出，並用去離子水泡洗。

樹狀金電極前處理

製備樹狀金電極時加入半胱胺酸，使分子上硫的官能基與金表層形成硫金鍵結，而沉積出樹狀電極。為了確保樹狀電極表面單純化，因此將製備完成的樹狀電極做表面半胱胺酸還原脫附，使下步驟之銅沉積的活性位置不被佔據。

1. 配置 0.50M 氫氧化鉀溶液

2. 架設三電極系統

參考電極: 飽和甘汞電極/ 輔助電極: 白金絲

工作電極: 樹狀金電極

3. 使用循環伏安法(CV)，設定參數:

Init (E)	-0.4
Hight (E)	-0.4
Low (E)	-1.3
Final (E)	-1.3
Initial Scan Polarity	Negative
Scan Rate(V/s)	0.05
Sweep Segments	12
Sample Interval(V)	0.001
Quiet Time(sec)	2
Sensitivity(A/V)	1×10^{-3}

2-2-3 金鉑電極製備

1. 配置 0.10 mM 硫酸銅、1.0 mM 硫酸水溶液。
2. 架設三電極系統

參考電極: 飽和甘汞電極 / 輔助電極: 白金絲

工作電極: 脫附完之樹狀金電極

3. 以直流電 0 V 電沉積 200 秒。
4. 將沉積完成的樹狀金電極取出，並用去離子水泡洗。
5. 將電極浸泡於 5.0 mM 六氯鉑酸、0.05 M 硫酸水溶液 5 分鐘。

2-3 實驗流程

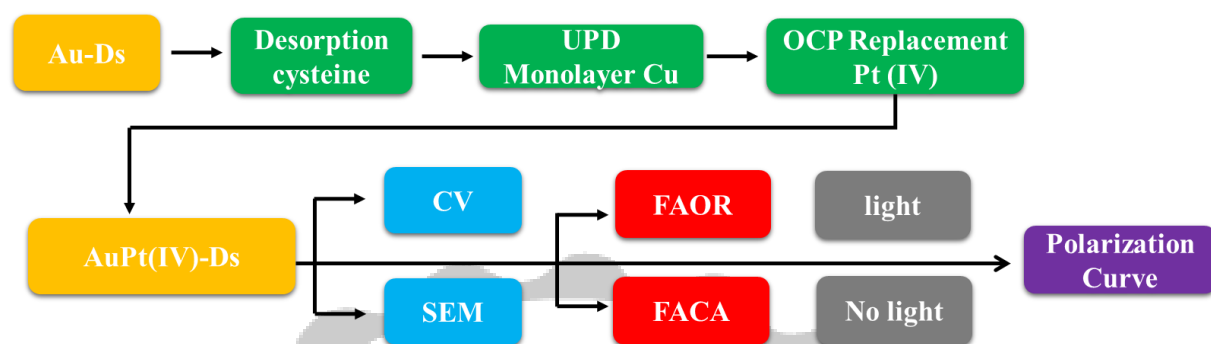


圖 2-1 實驗流程圖

在實驗流程中，將製備完成的樹狀金電極，以低電位沉積銅於樹狀金電極上，再將銅置換上單層鉑，完成實驗基材。

以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron microscope, SEM)觀察其樹狀電極沉積在表面的密集度及其表面特徵，利用循環伏安法觀察基材真實電化學活性表面積並應用於甲酸催化反應活性的校正及探討。

以 AuPt-Ds 作為基材對甲酸做催化反應，並且比較照光及未照光對所呈現之電化學特性，並進一步對極化曲線進行分析。

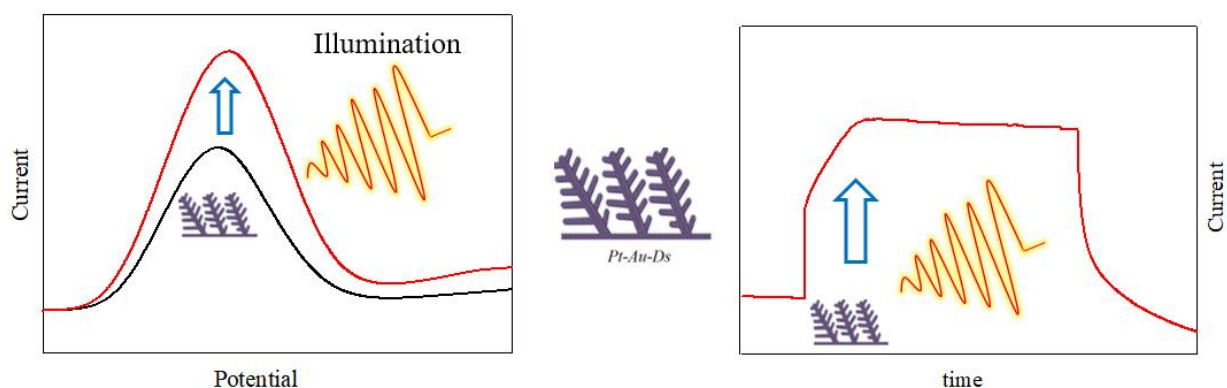


圖 2-2 甲酸催化照光實驗示意圖

三、結果與討論

3-1 金鉑電極之性質鑑定

3-1-1 樹狀電極結構之 SEM 分析

利用脈衝式電化學沉積法，製備出樹狀金電極(gold dendrites, GD)於玻璃碳電極(Glassy carbon electrode, GCE)表面，以低電位沉積銅於金表面，再將鉑以浸泡法置換，藉由四價數的鉑前驅溶液製備出鉑修飾於樹狀金電極表面(AuPt-Ds)。

(圖 3-1)內的基材皆用文獻中的樹狀金做為基底，其沿著 Au(111)面的方向沉積，形成三維對稱的樹狀結構。其分支沿著主幹的夾角約 $66^{\circ}\sim 70^{\circ}$ ，為一結構完整且密度極高的電極。

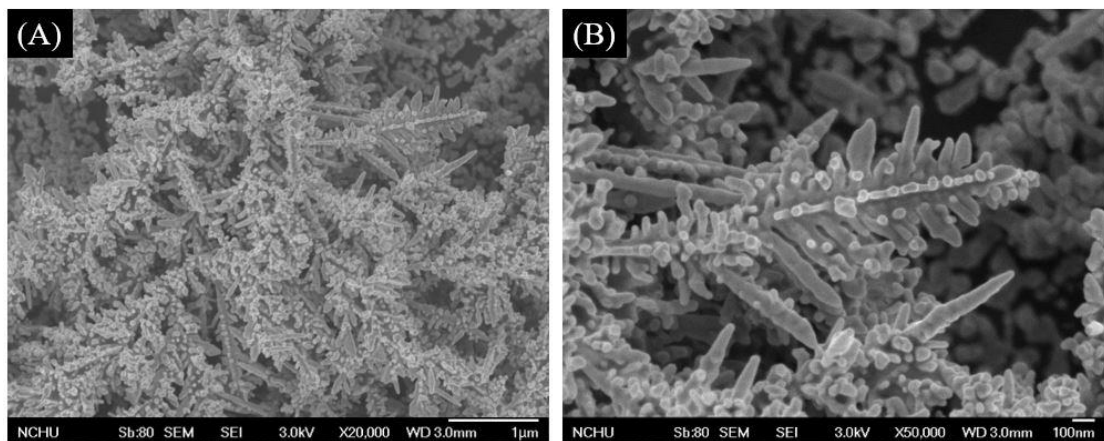


圖 3-1 (A)為 AuPt-Ds 2 萬倍 SEM 圖；(B)為 5 萬倍 SEM 圖

3-1-2 電化學活性表面積 Electrochemically active surface

area (EASA):

(圖 3-2A) 金的氧化訊號峰在 1.2 V，還原訊號峰在 0.85 V；(圖 3-2B) 鉑的氧化訊號在 1.3 V，還原訊號約在 0.25~0.3 V，而-0.3~0.1 V 為鉑與氫的吸脫附訊號⁵⁰⁻⁵¹。

$$EASA = \frac{\int IdU}{a \times v} \quad (3-1)$$

透過循環伏安法測得基材在電化學中的真實活性表面積，由公式 (3-1) 中⁵²， I 與 U 分別為 CV 圖中電流與電壓， a 為 $400 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$ (Au 單位面積氧化還原電量); $440 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$ (Pt 單位面積氧化還原電量)³⁸， v 為 CV 掃描速率。以(圖 3-2 A) 紅色斜線為 Au 還原峰，斜線面積為 1.175 mC 代入 EASA 公式 $\frac{1.175 \text{ mA V}\cdot\text{s}^{-1}}{(0.4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}) \times 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}} = 58.75 \text{ cm}^2$ ，得到 Au-Ds 的活性表面積為 58.75 cm^2 。

如(圖 3-2B)綠色斜線，鉑之電化學活性表面積以氫的吸脫附訊號峰之積分面積相加後除二做計算；對氫的單位面積氧化還原電量為 $210 \mu\text{Q}/\text{cm}^2$ ，斜線面積總和為 0.359 mC，代入 EASA 公式 $\frac{0.359 \text{ mA V}\cdot\text{s}^{-1}}{(0.21 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}) \times 0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}} = 34.18 \text{ cm}^2$ ，得到 AuPt-Ds 之 Pt 活性表面積為 34.18 cm^2

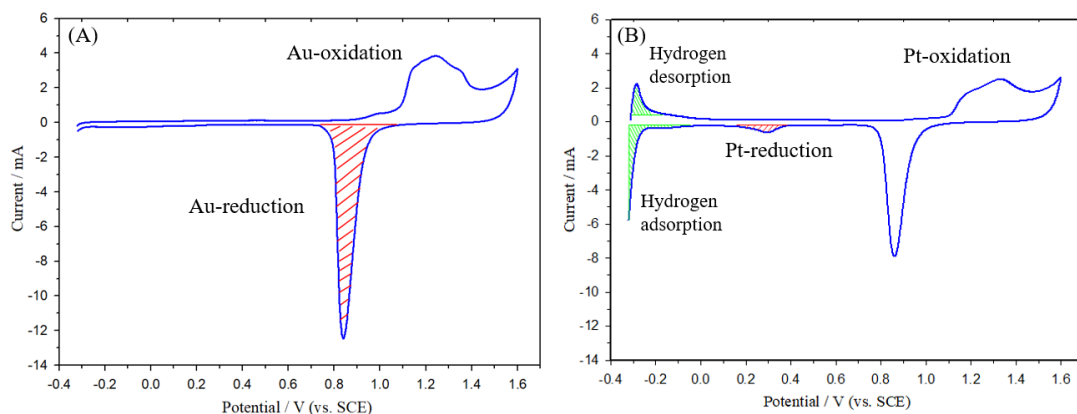


圖 3- 2 (A) Au-Ds (B)AuPt-Ds 在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中，掃描速率 50 mVs⁻¹，斜線面積為表面金屬還原總電荷。

3-2-2 鉑沉積量的計算

利用表面分子濃度來估算鉑沉積的裝載重量，透過公式(3-2)代入鉑原子量 195.1 g/mol 與密度 21.5 g/cm³ 算出每平方公分有 1.639×10¹⁵ 個鉑原子，以 AuPt_(vI) 的 EASA_{Pt} 所得到的數值 17.09 cm² 代入公式(3-3)，可藉此估計裝載鉑重量約 8.98 μg。

$$\left[\frac{21.5 \text{ g/cm}^3}{195.1 \text{ g/mol}} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \right]^{2/3} = 1.639 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \quad (3-2)$$

$$\frac{34.18 \text{ cm}^2 \times 1.639 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \times 195.1 \text{ g/mol} = 8.98 \times 10^{-6} \text{ g} = 8.98 \mu\text{g} \quad (3-3)$$

3-2 金鉑電極之電化學應用

3-2-1 甲酸電催化與照光之影響

單純樹狀金電極對於甲酸氧化的能力極低；單純鉑電極對於甲酸氧化以間接路徑為主，會產生中間產物吸附於鉑造成毒化現象。文獻⁴⁹指出，使用六氯鉑酸作為前驅物製作之鉑(IV)系列材料，可以明顯抑制甲酸反應間接路徑(脫水反應)的發生，使其較不易產生中間產物造成鉑毒化。因其電化學穩定度也比較好⁴⁹，故選擇使用該系列材料作為本實驗之甲酸催化基材。

照光儀器架設方式為(圖 3-3)，使用 Xe 燈並裝載水濾鏡以降低光產生之熱能影響，水濾鏡前方載台加入 AM1.5 的濾片，使照射光為模擬太陽光。濾片與玻璃碳電極距離為 8 cm，使用 power meter 測量所使用的光強度為 100 mW/cm^2 。

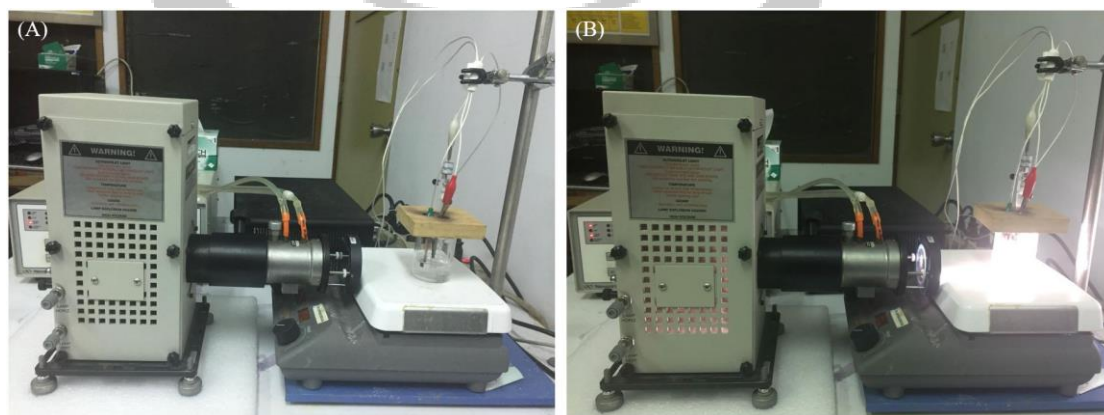


圖 3-3 儀器架設圖(A)照光前 (B)照光後，水濾鏡之溫度為 15°C

將樹狀金鉑電極在 0.2 M 甲酸溶液，掃描速率為 10mV/s，進行電催化反應如(圖 3-4)。氧化訊號峰(P₁)約在 0.3 V，此為甲酸氧化峰(路徑一與路徑二)，移除氫原子(脫氫反應)並直接形成二氧化碳；若在約 0.68 V 形成氧化訊號峰(P₂)，則表示反應存在甲酸間接路徑(路徑三)。但和文獻⁴⁹相比，此處的間接路徑氧化訊號峰非常微弱，表示藉由 HCOOH 脫水所形成 CO 中間產物的情形較少，吸附於鉑導致的毒化現象也就比較少。

(圖 3-4A)紅線的部分為照光的情況下，直接路徑的氧化峰電流值提升幅度為 46%。計算方式如公式(3-4)，其中 I 為未照光時(黑線)之最高電流值； I_0 則是照光後(紅線)之最高電流值。

$$Rasing(\%) = \left(\frac{I - I_0}{I} \right) \times 100\% \quad (3-4)$$

(圖 3-4A)藍線及粉紅線分別為單純樹狀金電極對甲酸電催化的曲線。結果顯示沒有任何甲酸氧化訊號峰的出現，說明了甲酸催化的效果主要由基材中的 Pt 奈米粒子所提供。因此，(圖 3-4B)將電流密度對鉑的真實活性表面積(EASA)做校正後，明顯看出 AuPt-Ds 每單位鉑能催化甲酸電流密度最大可達 0.24 mA/cm²，照光後可提升至 0.45 mA/cm²。

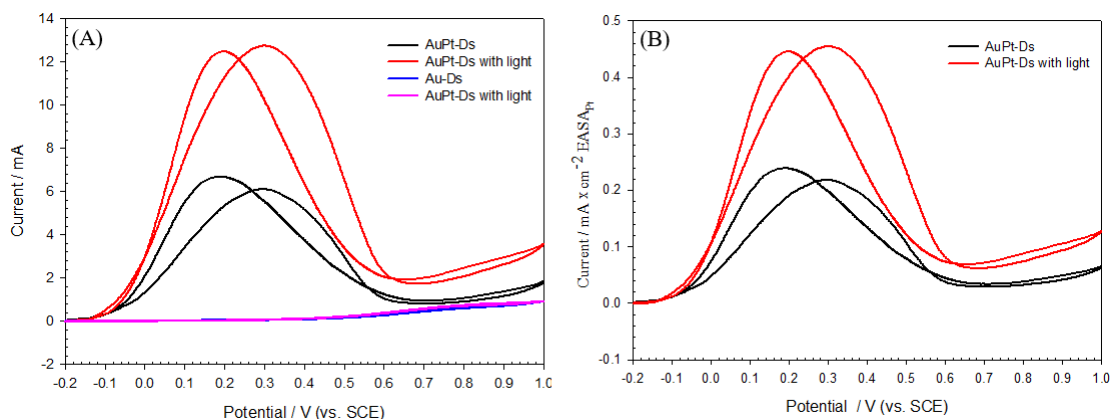


圖 3-4(A)金鉑材料之 FAOR 在 0.2 M 甲酸/0.5 M 硫酸，掃描速率 10 mV/s (B)鉑單位面積對 FAOR 作圖

3-2-2 長時間定電位(Chronoamperometry, CA)催化甲酸及

其照光之影響

由(圖 3-4)實驗得知照射模擬太陽光對於甲酸催化的效率增幅可以達到 46%。為了加以證實照光所提供的增幅效果以及 AuPt-Ds 對甲酸光電催化的穩定度，可以透過長時間定電位方法；使用 i-t curve 模式，在 0.35 V 的定電位下催化 1500 秒，甲酸濃度為 0.5 M。如圖 3-5 所示。從(圖 3 -5)中開始照光前的電流密度定義為 J_0 ，照光過程電流最大值的部分為 J ，將 $[(J-J_0)/J] \times 100\%$ 即為照光增幅大小，取四次數據取平均值為 40%，和(圖 3-4)實驗所得到的數值相當接近。

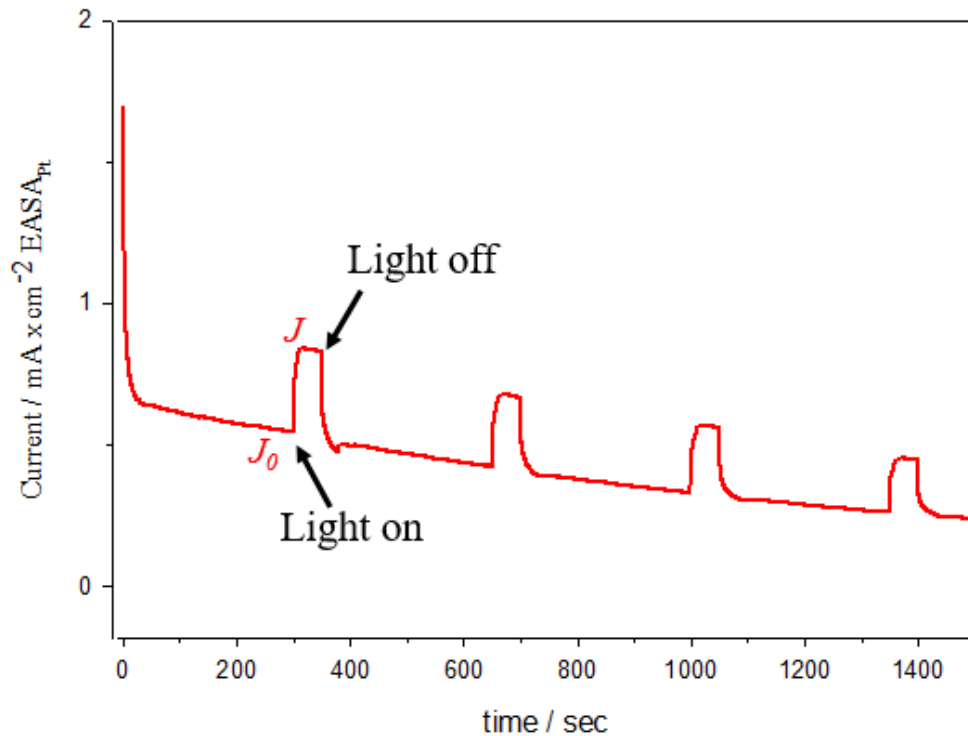


圖 3-5 定電位催化甲酸照光計算示意圖

其中為了降低 CA 實驗中光熱效應所帶來的催化增幅，做了一組沒有使用水濾鏡的對照組。在相同的甲酸濃度下，並且同樣在 0.35 V 做 CA 測試，從(圖 3- 6A)可看到在沒有使用水濾鏡的情況下(藍色曲線)，其電流密度的增幅甚至可以達到原本的 2-3 倍，當光源暫時關閉時(light off)，電流值下降的速度較慢，有較明顯的拖尾現象。(圖 3- 6B) 則是將 290 秒至 370 秒時間區間加以放大觀察，藍色曲線為未使用水濾鏡時，電流密度會先上升至一階段後，又繼續大幅度的增加。說明催化過程中進行照光將會使基材表面溫度上升，熱效應進一步使電流值繼續攀升；而有使用水濾鏡的情況下(紅色曲線)，電流密度上升後則趨向一穩定值，直至光源關閉。

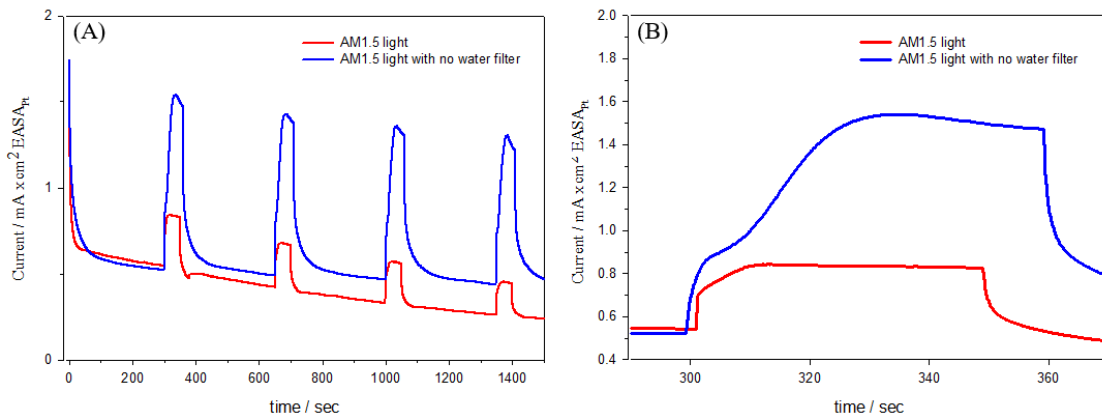


圖 3-6 定電位催化照光，有/無使用水濾鏡對照圖

3-4 金鉑電極對甲酸之電極電化學動力學研究

3-4-1 極化曲線分析(Polarization curve)

電極電化學反應所產生的過電位(overpotential)或稱之為極化(polarization)現象，導致燃料電池的效率下降；當電流通過燃料電池時，其中發生的一系列反應或其他過程，例如氣體擴散、溶解、吸附、反應，同時會有阻力存在，為了讓反應可以推持進行，就必需損耗自身的能量去克服這些阻力，此時的電極電位會跟理想的可逆電位產生偏離的現象，這種現象就稱為極化。極化現象又可以分為，濃度極化(concentration polarization)、活性極化(activation polarization)以及歐姆極化(ohmic polarization)。當線性掃流(LSV)時的掃流速度非常慢時，將可以到一極化曲線，如圖 3-7 所示。接近平衡電位處時，其極化曲線是屬於動力極限區(kinetic limited)，此區域將只有歐姆極化區和活

性極化區存在，這是因為電化學中電流即代表化學反應速率，當電流很小時，化學反應的速度緩慢，質量傳遞相對而言快得多，因此質傳阻力不影響電極動力，此區質傳效應可忽略不計。而歐姆極化主要是因為離子在電解質內移動以及電子在電極移動時的阻抗所造成，和導線電阻、電極間的距離有關，屬於可控制的實驗變數，可以透過實驗設計將此因素降到最低。因此利用極化曲線將可以測試出電化學觸媒在不同條件下的電化學活性。

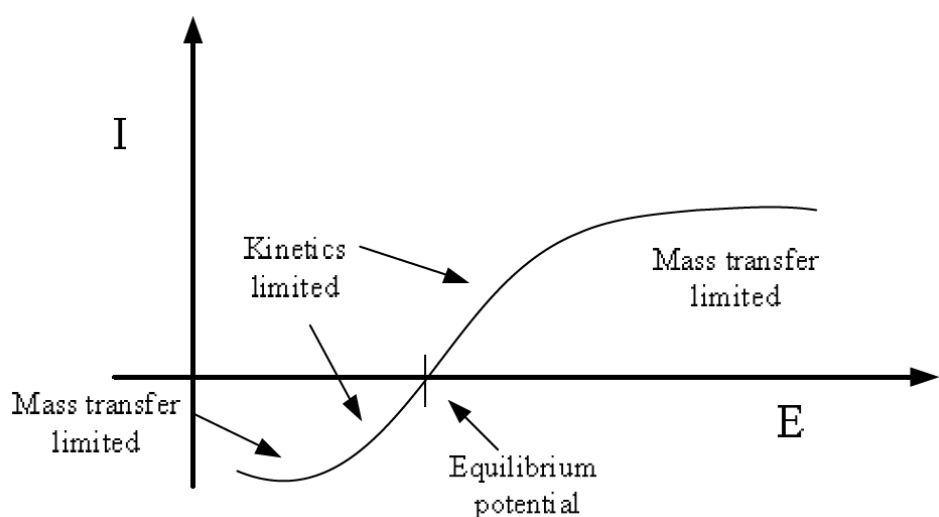


圖 3-7 極化曲線示意圖

將 FAOR 實驗結果之甲酸氧化極化曲線進行座標軸轉換；橫軸改為電流密度取對數 $\log_{10}i$ ，縱軸改為電位 E，並選取動力極限區即可得到甲酸電化學反應動力之 Tafel plot 圖。塔佛斜率可以用來說明催化反應的路徑，其物理意義為每一個數量級的電流提升，需要施加多少毫伏的電位才能驅動反應，因此塔佛斜率越小越好，從文獻中³⁸

FAOR 實驗(圖 3-8)黑色虛線為 Pure Pt, 幾乎以間接路徑(Peak II)為主, 對應到(圖 3-9)黑色虛線, 其 Tafel 斜率為 140 mV/dec。

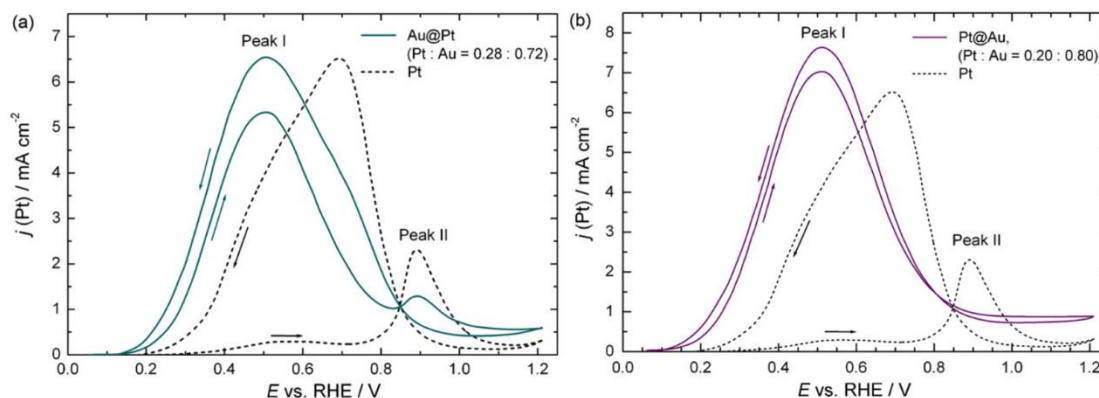


圖 3-8 文獻 FAOR 圖²⁴

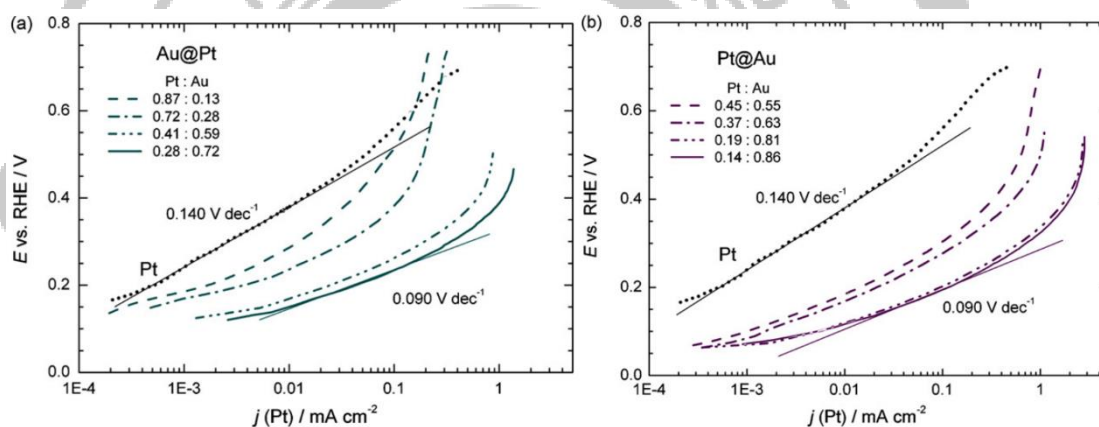


圖 3-9 文獻 Tafel slope 圖²⁴

而(圖 3-10)Tafel 斜率取自前面(圖 3-4)FAOR 實驗數據, 紅線為未照光極化曲線, Tafel 斜率為 90 mVdec⁻¹。藍線為照光實驗的極化曲線, 其 Tafel 斜率為 89 mVdec⁻¹。和文獻³⁸的數值做對照, 斜率值和代表直接路徑反應之數值相符, 說明金鉑雙金屬基材可以有效抑制間接路徑產生。且照射模擬太陽光後兩者斜率值非常接近, 表示照光對於甲酸反應的路徑沒有太大的影響。

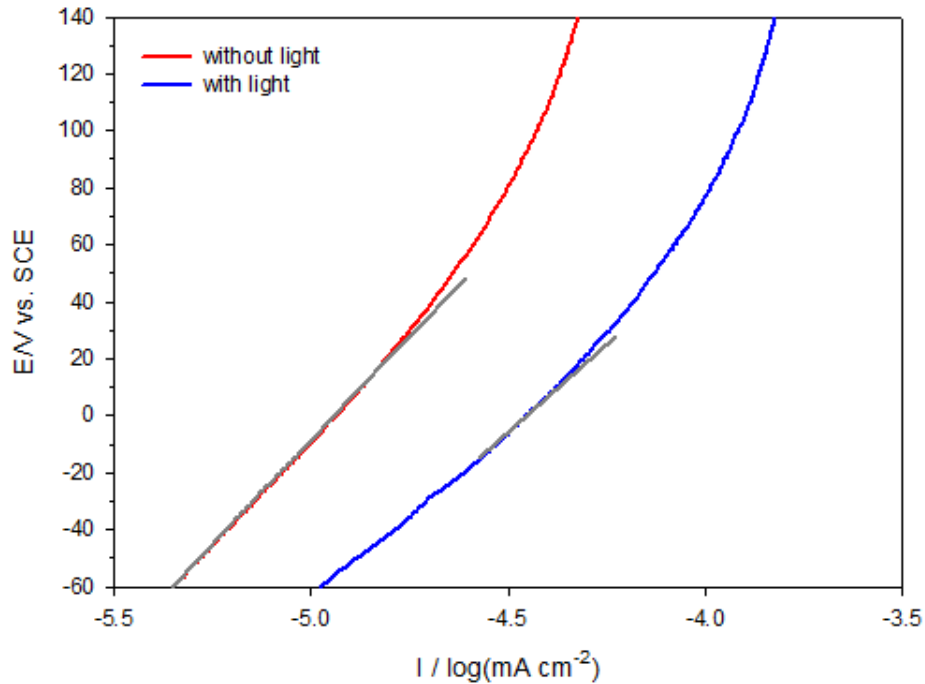


圖 3- 10 AuPt-Ds 之光電催化 Tafel plot

3-4-1 甲酸濃度對電化學反應的影響

電化學反應中，影響電化學反應速率的因素，可分為下列五種因素。(1)電極活性：不同的觸媒形式，包括觸媒成份比例、材質活性等，將會產生不同的反應速率。(2)電解液的活性：燃料的特性如官能基不同、分子大小等，皆會影響其氧化反應速率。(3)施加的過電位大小($E-E_0$):當電位超過平衡電位 E_0 時反應則產生，施加的電位越高，反應速率則越高。(4)燃料濃度影響：濃度越高，反應速率則越高。(5)溫度的影響：溫度屬於能量的一種形式，影響層面包含觸媒的活性、燃料的活性等。綜合這幾種因素

我們可知AuPt-Ds 對甲酸氧化的反應速率式，如公式(3-5)所示。

其中n 為轉移電子數、F 為法拉第常數、 η 為過電壓、 C_{FA} 、 C_{H^+}

分別表示甲酸濃度與氫離子濃度。

$$Rate = k \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] C_{FA}^m C_{H^+}^n \quad (3-5)$$

在此實驗中，控制電解液硫酸濃度0.5M。在25°C下分別依不同濃度的甲酸(0.1M ~0.5M)作極化曲線實驗，如(圖 3-11A)。進一步做座標軸轉換並選取極限動力區(-80mV至-40mV)可得到 Tafel plot圖(圖 3-11B)，從圖中可發現AuPt-Ds 在不同甲酸濃度下塔佛斜率接近定值 $90 \pm 1 \text{ mVdec}^{-1}$ ，和文獻的直接路徑數值相符合。當甲酸的濃度增加，反應速率電流密度值也隨之增加，整個塔佛直線呈現向右偏移的現象。從(圖 3-11B) 塔佛直線範圍內選取定電壓下不同甲酸濃度對電流密度值作圖(如圖 3-12)。可觀察到甲酸濃度 $\log_{10} C_{FA}$ 對電流密度值 $\log_{10} i$ 的斜率為1.0。說明 AuPt-Ds 於甲酸氧化反應的活性極化區，甲酸濃度對反應動力式的反應級數為1。

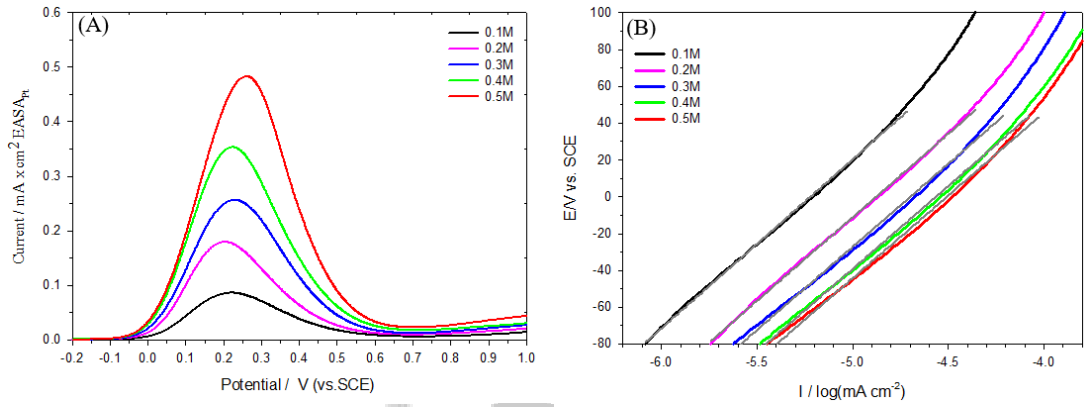


圖 3-11 AuPt-Ds 在不同甲酸濃度與 0.5M 硫酸下的 Tafel plot 圖形。

Case	Voltage range (mV vs.SCE)	Tafel slope (mV/dec)
0.1M	-80 ~ -50	90
0.2M	-80 ~ -50	90
0.3M	-80 ~ -40	89
0.4M	-80 ~ -40	89
0.5M	-80 ~ -40	89

表 1 AuPt-Ds 在不同甲酸濃度與 0.5M 硫酸下的塔佛斜率

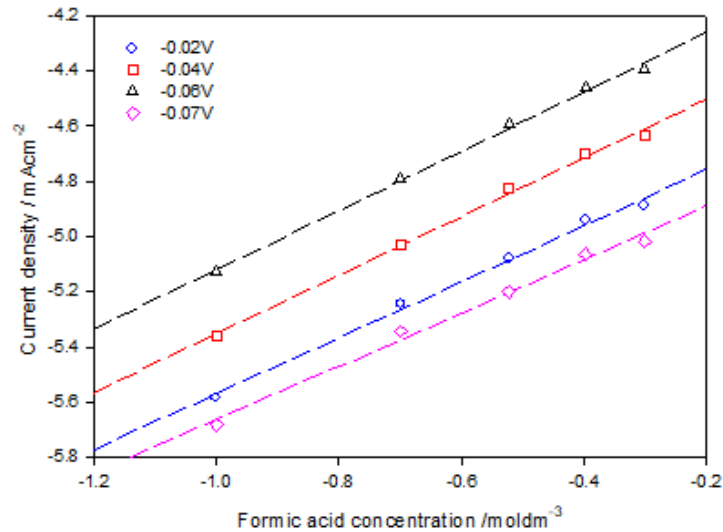


圖 3-12 AuPt-Ds 在不同電壓下 $\log_{10} C_{FA}$ 對 $\log_{10} i$ 作圖

3-4-2 氫離子(H⁺)濃度對電化學反應的影響

此實驗為固定電解液甲酸濃度0.2M，在25°C下，分別依不同濃度硫酸(0.1 M~0.5 M)作極化曲線實驗，極限動力區範圍為-115mV至-50mV。(圖3-13)為AuPt-Ds 在甲酸 0.2M 與不同硫酸濃度下的 Tafel plot 圖形。硫酸為二元酸，第一個解離的氫離子將會完全解離，第二次解離的氫離子與HSO₄⁻¹的平衡常數 Ka 值為0.012，不同硫酸濃度轉換成氫離子濃度，如(表1) 所示。氫離子濃度越高，塔佛斜率幾乎沒有改變；維持在90 mVdec⁻¹。表示當硫酸濃度控制在0.5 M 以下時將不會影響 AuPt-Ds 對甲酸的活性。從動力學的變化可觀察到氫離子濃度越高電流密度值也越高。從(圖 3-13B) 塔佛直

線範圍內選取定電壓下不同氫離子濃度下的電流密度值作圖得到，如(圖 3-14)。可觀察到氫離子濃度對電流密度值 $\log_{10} i$ 的在高濃度氫離子區域的斜率為0.5。即 AuPt-Ds 於甲酸氧化反應的活性極化區，氫離子對甲酸的電化學氧化反應行為的反應級數為0.5。

$C_{H_2SO_4}$ (M)	C_{H^+} (M)
0.035	0.0427
0.05	0.0585
0.1	0.1098
0.2	0.2108
0.3	0.3111
0.4	0.4113
0.5	0.5115

表 2 不同硫酸濃度下的氫離子濃度值

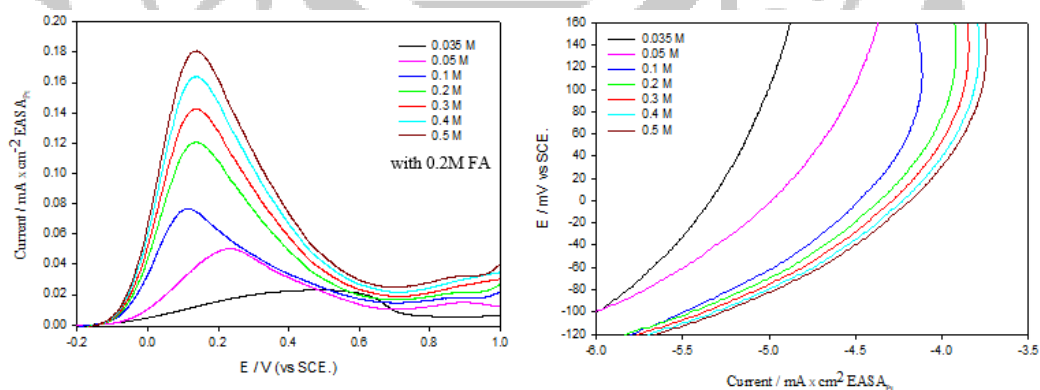


圖 3-13 AuPt-Ds 在不同氫離子濃度與 0.2M 甲酸下的 Tafel plot 圖形。

Case (M)	Tafel slope (mV/dec)	Voltage range (mV vs. SCE)
0.035	140	-115 ~ 50
0.05	90	-115 ~ 50
0.1	90	-115 ~ 50
0.2	90	-115 ~ 50
0.3	90	-115 ~ 50
0.4	90	-115 ~ 50
0.5	90	-115 ~ 50

表 3 AuPt-Ds 在不同氫離子濃度與 0.2M 甲酸下的塔佛斜率

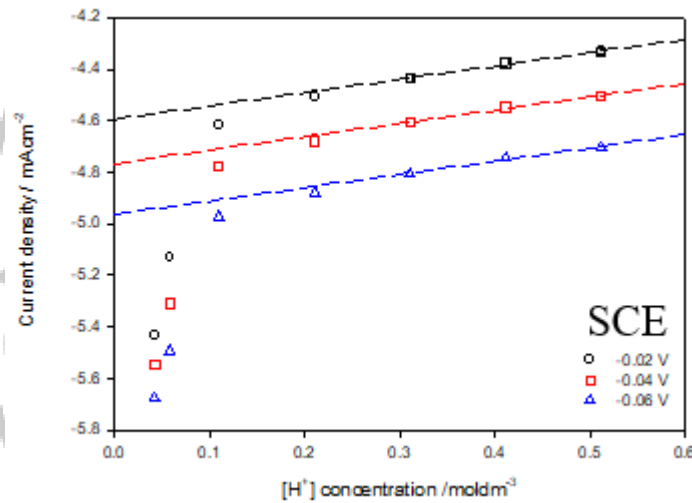


圖 3-14 AuPt-Ds 在不同電壓下氫離子濃度對甲酸氧化電流密度作圖。

3-4-3 溫度影響與甲酸氧化活化能計算

(圖3-15) 為AuPt-Ds 在甲酸 0.2M 與硫酸 0.5M 的條件下分別實驗 25°C、35°C、45°C的 Tafel plot 圖形，極限動力區範圍為-

115mV至-30mV。從(圖3-15)中可知道溫度改變時，塔佛斜率不變，表示公式(3-5)中電化學活性 $\exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right]$ 項，不隨著溫度的變化而影響。當溫度上升時表示塔佛曲線向右偏移少許，電化學反應速率隨著溫度的變化而有些微影響，因此溫度只有影響甲酸的化學活性 $\exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right]$ 項，則溫度的影響符合Arrhenius equation，如(4-4 式)所示。藉由(圖3-12)之結果代入公式(3-5)可以求得在甲酸濃度為0.2M時，不同溫度條件下的反應速率常數 k' ，再將 $\ln k$ 對不同溫度作圖，得到(圖 3-16)。由Arrhenius equation 關係式可知，(圖 3-16)中電流值為電化學反應速率，其縱軸為 $\log_{10} i$ ，橫軸為 $1000/T$ (K^{-1})，則(圖 3-16) 中的斜率即等於 Arrhenius equation 關係式中的 $(-2.303 \times \frac{E_a}{R})$ 項。將 $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ 代入可計算出甲酸活化能(activation energy)=35.4 kJ/mol。綜合前述幾項動力學實驗結果，最終得到AuPt-Ds 對甲酸氧化電化學反應速率，如公式(3-7)。進一步將(圖 3-10)中塔佛直線區域的實驗所得電流值 j 帶入公式(3-7)計算可得在25°C，甲酸濃度0.2M，硫酸濃度0.5M 的條件下 AuPt-Ds 無照光時的反應速率常數 $k=1.19 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。

Arrhenius equation :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A + \frac{-Ea}{RT}$$

$$\log_{10} k = \log_{10} A - 2.303 \times \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3-6)$$

$$j = nFkC_{FA}^{1.0}C_{H^+}^{0.5} \exp\left(-\frac{35.4kJ mol^{-1}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (3-7)$$

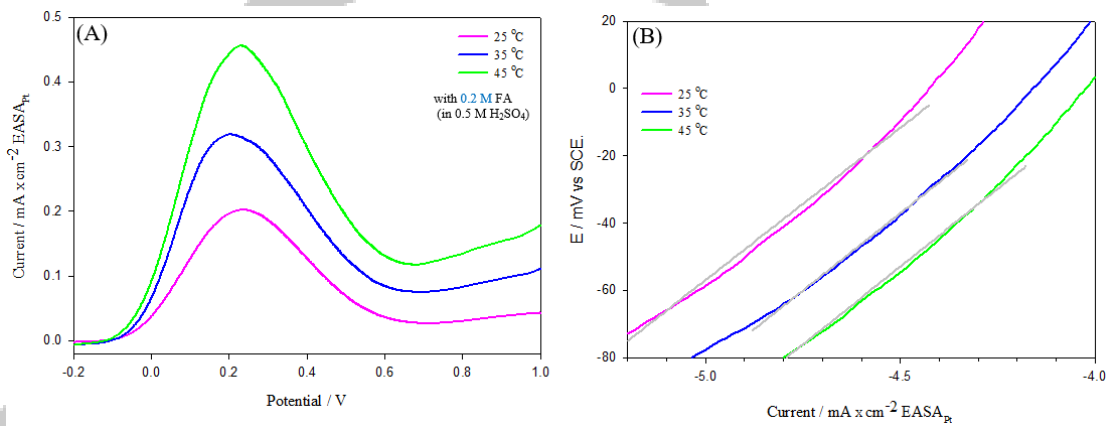


圖 3-15 AuPt-Ds 在不同溫度與 0.2 M 甲酸、0.5M 硫酸下的 Tafel plot 圖形。

Case	Tafel slope (mV/dec)	Voltage range (mV vs. SCE)
25°C	90	-0.08 ~ 0.02
35°C	89	-0.065 ~ 0.03
45°C	89	-0.08 ~ 0

表 4 AuPt-Ds 在不同溫度與 0.2 M 甲酸、0.5M 硫酸下的塔佛斜率

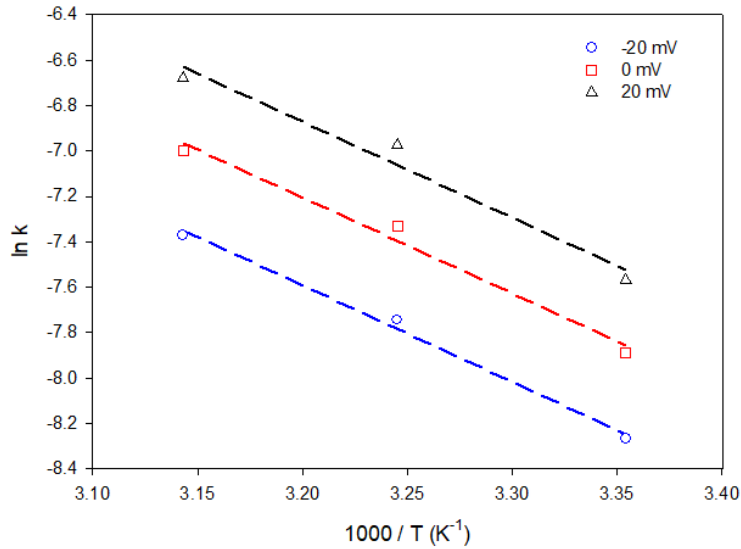


圖 3- 16 AuPt-Ds 不同溫度對應之 $\ln k$ 對溫度作圖

3-4-5 照光對電化學反應動力學的影響

照光 FAOR 實驗和(圖 3- 10)之實驗條件皆一致；在照射太陽光的情況下對不同濃度的甲酸作極化曲線，可得(圖 3-17)。照光及無照光之塔佛斜率值統計於(表 4)中。兩組實驗有同樣的趨勢存在，隨著甲酸濃度的增加，塔佛斜率幾乎不變，表示反應皆屬於甲酸氧化反應中的直接路徑。

由(圖 3-17B)中，可發現當甲酸濃度高於 0.2 M 時，其 Tafel plot 會趨近重疊，這是因為當甲酸濃度高於 0.2 M 時，甲酸氧化反應速率已經趕不上高濃度甲酸所提供質傳速率。導致電流密度值的下降，此時甲酸濃度對於甲酸電催化反應的反應級數為 0。將甲酸濃度由 0.2M 向下取點可得(圖 3-18)。再將(圖 3-18)中

塔佛直線範圍內選取定電壓下不同甲酸濃度對電流密度值作圖(如圖 3-19)。可觀察到甲酸濃度對電流密度值 \log_{10} 的斜率為 1.0。說明在照光的條件下 AuPt-Ds 於甲酸氧化反應的活性極化區，甲酸濃度對反應動力式的反應級數仍為 1.0，表示照光對於電流密度的提升不受到電化學活性項 $\exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right]$ 以及化學活性項 $\exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right]$ 影響，而是由反應速率常數 k 所控制。將 (圖 3-17) 之塔佛直線區域的實驗所得電流值 j 帶入公式(3-7)計算可得在 25°C，甲酸濃度 0.2M，硫酸濃度 0.5M 的條件下 AuPt-Ds 照光情況下的反應速率常數 $k=2.05 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。說明照光後，藉由 k 值的增加，使電流密度跟著上升，進而達到催化效果的提升。

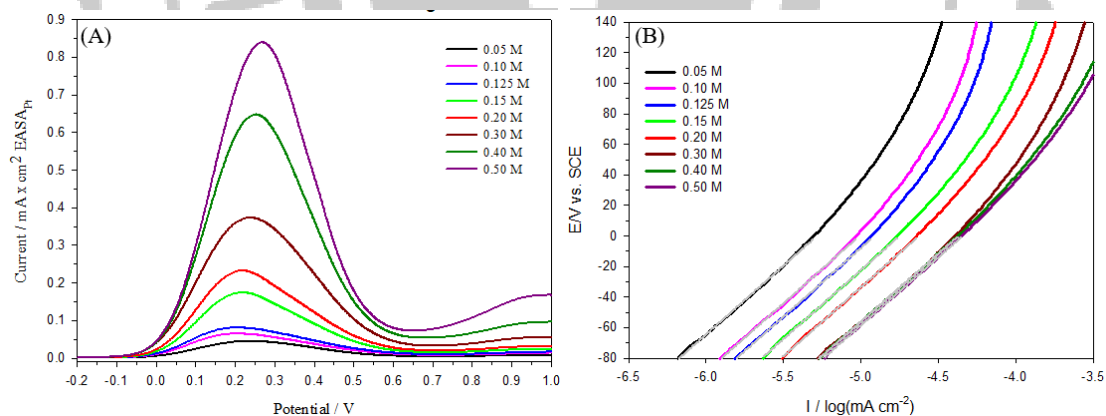


圖 3- 17 AuPt-Ds 在不同甲酸濃度與 0.5M 硫酸下並同時照光的 Tafel plot 圖形。

		AM 1.5 white light	No light
Case	Voltage range (mV vs.SCE)	Tafel slope (mV/dec)	Tafel slope (mV/dec)
0.05M	-80 ~ 0	90	-
0.1M	-80 ~ 0	90	90
0.125M	-80 ~ 0	90	-
0.15M	-80 ~ 0	90	-
0.2M	-80 ~ 0	89	89
0.3M	-80 ~ 0	89	89
0.4M	-80 ~ 0	89	89
0.5M	-80 ~ 0	89	89

表 5 照光及無照光之塔佛斜率值

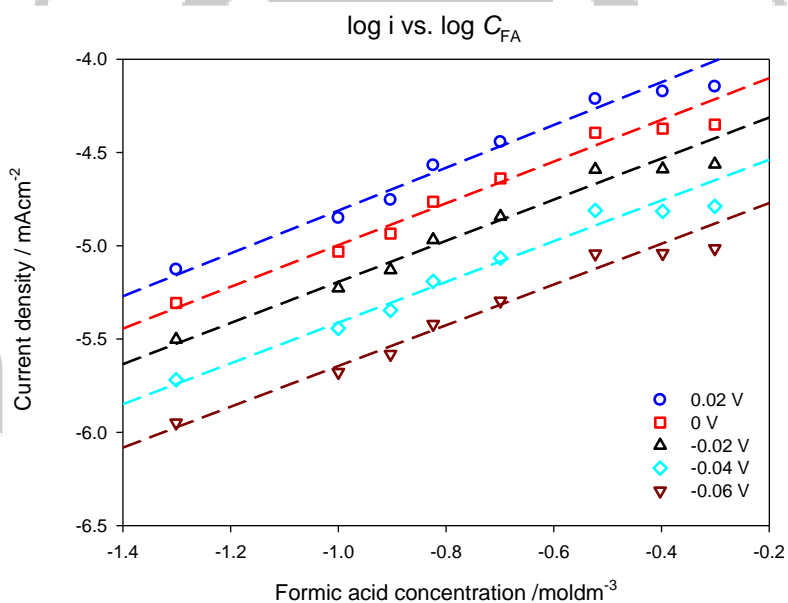


圖 3- 18 照光下 AuPt-Ds 在不同電壓下甲酸濃度對電流密度作圖

四、結論

雙金屬金鉑材料具有電子效應、整體效應可有效控制甲酸氧化單一路徑反應，使鉑催化效率及穩定性有所幫助。透過照射AM1.5模擬太陽光進行光電協同催化甲酸，使其電化學活性增幅46%，相較文獻的5.5%高上許多。藉由極化曲線的實驗，我們得知 AuPt-Ds 對甲酸的塔佛斜率在有/無照光的情況下並無太大的差異，表示照光並不影響其對甲酸催化單一路徑的選擇性。電化學動力學研究中，甲酸濃度對反應速率影響的階數為1.0，氫離子濃度對反應速率的階數為0.5。在溫度的影響中，經由Arrhenius equation 代入溫度與反應速率的變化，我們求得甲酸氧化活化能6.86 kJ/mol。最後得到 AuPt-Ds 對甲酸氧化電化學反應速率式：

$$j = nFkC_{FA}^{1.0}C_{H^+}^{0.5} \exp\left(-\frac{35.4\text{kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)。$$

並求得在25°C，甲酸濃度0.2M，硫酸濃度0.5M 的條件下之反應速率常數 $k=1.19 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ，照光後 k' 可提升至 $2.05 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ，進而達到光電催化效果的提升。

五、參考文獻

1. Dudley, B., *Relatório. Disponível*, 2017.
2. Dicks, A. L.; Rand, D. A., *Fuel cell systems explained[M]*. John Wiley & Sons: 2018.
3. XIE Xiao-feng, F. X.-h., *Fuel cells technologies[M]*. 2004.
4. Vielstich, W.; Yokokawa, H.; Gasteiger, H. A., *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications[M]*. John Wiley & Sons: 2009.
5. MAO Zong-Qiang, L. T.-H., *Fuel cells[M]*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
6. Demirci, U. B., *Journal of Power Sources* **2007**, 169 (2), 239-246.
7. Demirci, U. B., *Environment international* **2009**, 35 (3), 626-631.
8. Ha, S.; Larsen, R.; Zhu, Y.; Masel, R., *Fuel Cells* **2004**, 4 (4), 337-343.
9. Jeong, K.-J.; Miesse, C. M.; Choi, J.-H.; Lee, J.; Han, J.; Yoon, S. P.; Nam, S. W.; Lim, T.-H.; Lee, T. G., *Journal of Power Sources* **2007**, 168 (1), 119-125.
10. Rice, C.; Ha, S.; Masel, R.; Waszczuk, P.; Wieckowski, A.; Barnard, T., *Journal of Power Sources* **2002**, 111 (1), 83-89.
11. Jiang, J.; Kucernak, A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 520 (1-2), 64-70.
12. Yu, X.; Pickup, P. G., *Journal of Power Sources* **2008**, 182 (1), 124-132.
13. Rhee, Y.-W.; Ha, S. Y.; Masel, R. I., *Journal of Power Sources* **2003**, 117 (1-2), 35-38.
14. Wang, X.; Hu, J.-M.; Hsing, I.-M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 562 (1), 73-80.
15. Brimaud, S.; Solla-Gullón, J.; Weber, I.; Feliu, J. M.; Behm, R. J., *ChemElectroChem* **2014**, 1 (6), 1075-1083.
16. Watanabe, M.; Motoo, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1975**, 60 (3), 259-266.
17. Kristian, N.; Yan, Y.; Wang, X., *Chemical communications* **2008**, (3), 353-355.
18. Lin, T.-H.; Lin, C.-W.; Liu, H.-H.; Sheu, J.-T.; Hung, W.-H., *Chemical Communications* **2011**, 47 (7), 2044-2046.
19. Gokcen, D.; Bae, S.-E.; Brankovic, S. R., *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157 (11), D582-D587.
20. Mrozek, M. F.; Xie, Y.; Weaver, M. J., *Analytical chemistry* **2001**, 73 (24), 5953-5960.
21. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267-297.
22. Li, X.; Li, F., *Environmental science & technology* **2001**, 35 (11), 2381-2387.
23. Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J., *Nature chemistry* **2010**, 2 (7), 527.

24. Varghese, O. K.; Paulose, M.; LaTempa, T. J.; Grimes, C. A., *Nano letters* **2009**, *9* (2), 731-737.
25. Yu, S.; Kim, Y. H.; Lee, S. Y.; Song, H. D.; Yi, J., *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (42), 11203-11207.
26. Naya, S. i.; Niwa, T.; Kume, T.; Tada, H., *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (28), 7305-7309.
27. Liu, L.; Ouyang, S.; Ye, J., *Angewandte Chemie* **2013**, *125* (26), 6821-6825.
28. Stampelcoskie, K. G.; Kamat, P. V., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (31), 11093-11099.
29. Chen, X.; Zhu, H. Y.; Zhao, J. C.; Zheng, Z. F.; Gao, X. P., *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (29), 5433-5436.
30. Haruta, M.; Ueda, A.; Tsubota, S.; Sanchez, R. T., *Catalysis Today* **1996**, *29* (1-4), 443-447.
31. Yang, H.; He, L. Q.; Hu, Y. W.; Lu, X.; Li, G. R.; Liu, B.; Ren, B.; Tong, Y.; Fang, P. P., *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (39), 11624-11628.
32. Yang, H.; He, L.-Q.; Wang, Z.-H.; Zheng, Y.-Y.; Lu, X.; Li, G.-R.; Fang, P.-P.; Chen, J.; Tong, Y., *Electrochimica Acta* **2016**, *209*, 591-598.
33. Luo, J.; Njoki, P. N.; Lin, Y.; Mott, D.; Wang, L.; Zhong, C.-J., *Langmuir* **2006**, *22* (6), 2892-2898.
34. Xia, Y.; Liu, J.; Huang, W.; Li, Z., *Electrochimica Acta* **2012**, *70*, 304-312.
35. Liu, J.; Cao, L.; Huang, W.; Li, Z., *ACS applied materials & interfaces* **2011**, *3* (9), 3552-3558.
36. Huang, Z.; Liu, Y.; Xie, F.; Fu, Y.; He, Y.; Ma, M.; Xie, Q.; Yao, S., *Chemical Communications* **2012**, *48* (99), 12106-12108.
37. Zhang, S.; Shao, Y.; Yin, G.; Lin, Y., *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (12), 2211-2214.
38. Obradović, M. D.; Tripković, A. V.; Gojković, S. L., *Electrochimica Acta* **2009**, *55* (1), 204-209.
39. Cappellari, P. S.; García, G.; Florez-Montaña, J.; Barbero, C. A.; Pastor, E.; Planes, G. A., *Journal of Power Sources* **2015**, *296*, 290-297.
40. Gu, X.; Cong, X.; Ding, Y., *ChemPhysChem* **2010**, *11* (4), 841-846.
41. Wang, S.; Kristian, N.; Jiang, S.; Wang, X., *Electrochemistry Communications* **2008**, *10* (7), 961-964.
42. Baldauf, M.; Kolb, D., *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (27), 11375-11381.
43. Venkateswara Rao, C.; Cabrera, C. R.; Ishikawa, Y., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (44), 21963-21970.
44. Park, I.-S.; Lee, K.-S.; Choi, J.-H.; Park, H.-Y.; Sung, Y.-E., *The Journal of*

Physical Chemistry C **2007**, *111* (51), 19126-19133.

45. Ahn, S. H.; Liu, Y.; Moffat, T. P., *ACS Catalysis* **2015**, *5* (4), 2124-2136.

46. Eustis, S.; El-Sayed, M. A., *Chemical society reviews* **2006**, *35* (3), 209-217.

47. Wang, F.; Li, C.; Chen, H.; Jiang, R.; Sun, L.-D.; Li, Q.; Wang, J.; Yu, J. C.; Yan, C.-H., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (15), 5588-5601.

48. Wen, M.; Takakura, S.; Fuku, K.; Mori, K.; Yamashita, H., *Catalysis Today* **2015**, *242*, 381-385.

49. Cho, F. H., **2017**.

50. Zhou, W.; Du, Y.; Zhang, H.; Xu, J.; Yang, P., *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (8), 2911-2917.

51. Abida, B.; Chirchi, L.; Baranton, S.; Napporn, T. W.; Morais, C.; Léger, J.-M.; Ghorbel, A., *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 429-439.

52. Xiao, S.; Xiao, F.; Hu, Y.; Yuan, S.; Wang, S.; Qian, L.; Liu, Y., *Scientific reports* **2014**, *4*, 4370.

