

東海大學化學系碩士論文

Tunghai University

Master of Chemistry

利用樹狀金電極應用於光電催化二氧化碳
轉化為一氧化碳

Photoelectrocatalytic Conversion of Carbon
Dioxide to Carbon Monoxide on Gold Dendrite

指導教授：賴英煌 博士

王迪彥 博士

Advisor: Ying-Huang Lai

Di-Yan Wang

黎延根

Yen-Ken Li

中華民國 108 年 7 月

July, 2019

東海大學碩士班研究生

論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 黎延根 君所提之論文

利用樹狀金電極應用於光電催化二氧化碳
轉化為一氧化碳

**Photoelectrocatalytic Conversion of Carbon
Dioxide to Carbon Monoxide on Gold Dendrite**

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 黎延根 (簽章)

108年6月21日

東 海 大 學 碩 士 班 研 究 生

論 文 口 試 委 員 審 定 書

化學系 碩士班 黎延根 君所提之論文

利用樹狀金電極應用於光電催化二氧化碳
轉化為一氧化碳

**Photoelectrocatalytic Conversion of Carbon
Dioxide to Carbon Monoxide on Gold Dendrite**

論文口試委員會 召集人 王明 (簽章)

委 員 郭聰榮

江建中

賴英倫

中 華 民 國 108 年 6 月 21 日

謝誌

在兩年的碩士生活中，非常感謝我的指導教授賴英煌老師與王迪彥老師，在進入實驗室後不斷授予我許多專業領域上的知識，在實驗上也給我許多發揮的空間，在我遇上困難時也是耐心地與我討論、解惑，並適時的給予建議。也特別感謝洪偉修老師與郭聰榮老師幫我們口試，也給我許多修改論文的建議。因為老師們的提攜我才能順利的完成研究所論文。

在實驗上有指導教授的幫忙，也有實驗室夥伴們提供的許多協助。特別感謝聖文、柔均、玉美、毓斌這些學長姐們不但在實驗上給予我許多幫助並與我討論如何改善實驗，實驗室許多雜事也都一肩扛起並指導我們如何處理事情，讓我們能夠更專注於實驗上；感謝同學天生、斯坦、奕嘉、嘉哲、Shivaraj、Swathi一起去同步奮鬥的日子，也謝謝學弟妹端陽、家瑜、孝慈、晏慈、永宜、筠潔、于婷、家銘、浩平、新仁、政男、紀堯、宇丞、冠璋、雯卉、志賢、珮萱、洛安、家甫互相幫忙實驗室裡的大小事，也常常為實驗室帶來歡樂的氣氛，也為我的碩士生涯增添不少美好回憶。

最後要感謝我的家人給我的支持與陪伴，讓我能安心順利的完成碩士班學業。謹此感謝在我碩班生涯給予幫助的每個人，感謝！

摘要

電化學轉化二氧化碳對於開發新的替代能源是極具潛力的。如何將二氧化碳有效地轉化成有價值的化學產物是一個非常重要的關鍵。本篇使用電化學沉積奈米級的樹狀金於碳纖維紙上，奈米金沿著(111)面對疊成充滿尖端及稜角的三維對稱結構，不僅提供大量的電化學活性表面積提供催化，而且其結構穩定，並透過光的輔助激發樹狀金電極的表面電子形成表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)，形成光電催化。樹狀金電極透過循環伏安法所得數據計算金的電化學活性表面積為 78 cm^2 (物理表面積為 1 cm^2)，放大至少 70 倍以上。樹狀金電極也具有良好的起始電位 (-0.9 V vs. SCE , -0.22 V vs. RHE)。因為電解液有氫離子的存在，所以二氧化碳與氫離子會競爭電子，但在 -1.2 V vs. SCE 較低的過電位下一氧化碳的法拉第效率接近 80%，遠大於氫氣的 20%。光電催化轉化二氧化碳雖然沒辦法增加一氧化碳的法拉第效率，但是由於表面電漿共振的關係提升電流值，其電流增幅約為 22%，而有更多的電子提供催化，增加還原產物的量。

關鍵字：光電催化轉化二氧化碳、樹狀金電極、表面電漿共振

Abstract

Electrochemical conversion of CO₂ has great potential for newable energy storage. How to convert CO₂ to valuable chemicals effectively and efficiently represents a keypoint in catalysis research. The deposited Au dendrites (Au-D) on the CFP electrode shows a three-fold symmetric structure and is composed of trunks, branches and nanorod leaves. And the Au structure grows all along the $\langle 111 \rangle$ direction. This kind of composition contains a large number of tips and edges in nanoscale, not only provides a large electrochemical active surface (ECSA) but also has been attributed illumination excite Au-D surface electron that cause Surface Plasmon Resonance (SPR). Electrochemical activity surface area (ECSA) of Au-D of Au-D were explored by CV that is 78 cm² when its physical surface area equals to 1 cm². Au-D also has low onset potential -0.22 V vs. reversible hydrogen electrode (RHE) in conversion of CO₂. When H₂O exists, hydrogen evolution reaction (HER) usually compete with CO₂ reduction. In our work, Au-D electrode displayed great activity to convert CO₂ to CO with high Faradic efficiency (FE) of 80% at low overpotential (-0.52 V vs. RHE) which is larger than H₂. Photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide does not increase the CO Faraday efficiency, but the current is increased by SPR (current is increased 22%). Due to more electrons of photoelectrocatalytic, so the amount of reduction products is increased.

Keyword: Photoelectrocatalytic Conversion, Carbon Dioxide, Gold Dendrites, Surface Plasmon Resonance.

目錄

謝誌.....	I
摘要.....	II
Abstract	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
一、緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 電化學沉積(Electrochemical Deposition).....	5
1-2-1 脈衝式電化學沉積法(Pulsed Electrochemical Deposition).6	
1-2-2 三維樹狀奈米金電極(3D Gold Dendrites).....	7
1-3 二氧化碳循環(Cycle of Carbon Dioxide).....	10
1-4 法拉第效率(Faraday Efficiency, FE).....	11
1-5 表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance, SPR).....	11
1-6 文獻回顧	13
1-7 研究動機與目的	14
二、實驗方法與儀器	16
2-1 實驗藥品與實驗氣體	16
2-2 實驗製備	17
2-2-1 碳纖維紙電極(Carbon Fiber Paper)前處理.....	17
2-2-2 樹狀金電極的製備.....	17
2-2-3 樹狀金電極的表面純化.....	18
2-2-4 量測樹狀金電極的化學活性表面積.....	19
2-2-5 催化實驗準備	20
2-3 架設照光儀器	21
2-4 實驗流程	22
三、結果與討論	23
3-1 樹狀金電極之性質鑑定	23
3-1-1 樹狀金電極之 SEM 分析.....	23
3-1-2 樹狀金電極之 XPS 分析.....	25
3-1-3 樹狀金電極之 XRD 分析.....	26
3-1-4 樹狀金電極之 UV-Vis 分析.....	28
3-1-5 電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, ECSA).....	30

3-2 電化學表現	32
3-2-1 線性伏安掃描法(Linear Voltammetry, LSV).....	32
3-2-2 電流-時間 曲線圖 (I-T Curve).....	34
3-3 法拉第效率(Faraday Efficiency, FE).....	36
3-3-1 一氧化碳校正曲線(Carbon Monoxide Calibration Curve)..	36
3-3-2 氫氣校正曲線(Hydrogen Calibration Curve).....	37
3-3-3 一氧化碳法拉第效率的計算.....	39
3-3-4 氫氣法拉第效率的計算.....	40
3-3-5 電催化組與光電催化組的法拉第效率.....	42
3-4 從電量及產量來探討照光後的影響.....	44
3-4-1 電量(Electricity/ C).....	44
3-4-2 產量(yields/ $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$).....	45
3-4-3 產物生成速率(Rate/ $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$).....	46
3-5 轉換頻率(Turnover Frequency, TOF).....	47
3-5-1 一氧化碳轉換頻率的計算.....	47
3-5-2 氫氣轉換頻率的計算.....	48
3-5-3 一氧化碳及氫氣的轉換頻率(TOF).....	48
3-6 樹狀金電極之(光)電催化的穩定性(Stability).....	50
3-7 光對電催化實驗的提升效率(Rasing Efficiency).....	52
3-6-1 量測提升效率的方法.....	52
3-6-2 提升效率(Rasing Efficiency/ %).....	53
3-6-3 提升效率與電流變化量(Rasing % and $\Delta I/ \text{mA}$).....	57
3-6-4 最大提升效率(Maximum Rasing Efficiency).....	59
3-6-5 光效應及熱效應之分析.....	63
四、結論.....	65
五、參考文獻	66

圖目錄

圖 1-1 不同過渡金屬做為催化材其還原產物及反應機構.....	4
圖 1-2 (a)直流式(b)脈衝式，電流-時間圖.....	7
圖 1-3 1.0 mM HAuCl ₄ 在 0.5 M H ₂ SO ₄ CV圖，掃描速率 50 mV/s.....	8
圖 1-4 三維樹狀金電極的成長機制示意圖.....	9
圖 1-5 金電極脫付半胱胺酸 CV圖.....	9
圖 1-6 以再生能源作為燃料的催化循環示意圖.....	10
圖 1-7 (A)過渡金屬在最高二氧化碳還原效率的電位；(B)過渡金屬對一氧化 碳鍵結強度與二氧化碳還原電荷密度.....	13
圖 1-8 以 AuNP 作為催化材(A)一氧化碳及氫氣的法拉第效率(B)電化學表面 積.....	15
圖 1-9 以奈米樹狀金取代奈米金顆粒作為催化材並照光之示意圖.....	15
圖 2-1 催化實驗裝置示意圖.....	20
圖 2-2 照光儀器架設圖 (A)照光前 (B)照光後.....	21
圖 2-3 設定水濾鏡之溫度約為 15°C.....	21
圖 2-4 實驗流程圖.....	22
圖 3-1 (A)為實驗前的 Au-D 1 萬倍 SEM 圖；(B)為 10 萬倍的 SEM 圖.....	24
圖 3-2 (A)為實驗後的 Au-D 1 萬倍 SEM 圖；(B)為 5 萬倍的 SEM 圖.....	24
圖 3-3 (A)為照光實驗後的 Au-D 1 萬倍 SEM 圖；(B)為 10 萬倍的 SEM 圖..	24
圖 3-4 (A)實驗前後 Au-D 的 XPS Survey；(B)實驗前後 Au 4f 的細掃圖....	25
圖 3-5 實驗前後之樹狀金電極 XRD 分析圖.....	27
圖 3-6 實驗前後之樹狀金 UV-vis 分析.....	28
圖 3-7 Au-D 在 0.5 M H ₂ SO ₄ 溶液中掃描速率為 50 mVs ⁻¹ 之 CV 圖，斜線面積 為 Au 還原的總電量.....	31
圖 3-8 (A)金電化學還原峰的總電量；(B) Au-D 電極(綠色為切割墊，其正方 格面積為 1 平方公分).....	31
圖 3-9 Au-D 在 0.5 M KHCO ₃ 溶液中掃描速率為 10 mVs ⁻¹ 之 LSV 圖.....	33
圖 3-10 Au-D 在 0.5 M KHCO ₃ 溶液中之 LSV 範圍圖(-0.9 V~ -1.5 V).....	33
圖 3-11 電催化組 Au-D 於 0.5M KHCO ₃ 溶液中之 I-T Curve 圖.....	35
圖 3-12 光電催化組 Au-D 於 0.5M KHCO ₃ 溶液中之 I-T Curve 圖.....	35
圖 3-13 0.2 毫升的一氧化碳注入 GC 所得到的面積.....	36
圖 3-14 一氧化碳的校正曲線.....	37
圖 3-15 0.08 毫升的氫氣注入 GC 所得到的面積.....	38
圖 3-16 氫氣的校正曲線.....	38

圖 3-17 電催化組的法拉第效率對電位圖(A)折線圖(B)柱狀圖	43
圖 3-18 光電催化組的法拉第效率對電位圖(A)折線圖(B)柱狀圖	43
圖 3-19 電催化組與光電催化組的電量對電位折線圖	44
圖 3-20 電催化組與光電催化組產量對電位的折線圖	45
圖 3-21 電催化組與光電催化組 CO 及 H ₂ 轉換頻率對電位的折線圖.....	49
圖 3-22 電催化組測試 Au-D 電極的穩定性	51
圖 3-23 光電催化組測試 Au-D 電極的穩定性	51
圖 3-24 氙燈開光示意圖	52
圖 3-25 -1.05 V~ -1.5 V vs. SCE 的提升效率之 I-T Curve 圖.....	53
圖 3-26 -1.05 V~ -1.5 V vs. SCE 的提升效率之 I-T Curve 範圍圖.....	53
圖 3-27 (A) -1.05 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖	54
圖 3-28 (A) -1.1 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖	54
圖 3-29 (A) -1.2 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖	55
圖 3-30 (A) -1.3 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖	55
圖 3-31 (A) -1.4 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖	56
圖 3-32 (A) -1.5 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖	56
圖 3-33 各電位下的平均提升效率及平均電流變化量的折線圖	58
圖 3-34 摘除水濾鏡及濾片(A) -1.2 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖 (B)範圍圖	60
圖 3-35 摘除水濾鏡及濾片(A) -1.3 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖 (B)範圍圖	61
圖 3-36 摘除水濾鏡及濾片(A) -1.4V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖 (B)範圍圖	62
圖 3-37 在 -1.2 V 下光效應與光熱效應之 I-T Curve 圖(A)全圖(B)範圍圖	62
圖 3-38 變溫實驗儀器裝置示意圖	64
圖 3-39 在 -1.2 V 下變溫實驗與照光實驗之 I-T Curve 圖	64

表目錄

表 1-1 電催化還原二氧化碳的產物及反應電位	3
表 3-1 Au 4f _{5/2} 及 Au 4f _{7/2} 的半高寬.....	25
表 3-2 Au 繞射訊號峰與其對應晶格面	27
表 3-3 實驗前後之樹狀金電極各晶格面強度對 Au(111)晶格面比例	27
表 3-4 實驗前後之最大吸收值其波長	29
表 3-5 注入一氧化碳的體積及對應的面積	37
表 3-6 注入氫氣的體積及對應的面積	38
表 3-7 電催化組與光電催化組在各電位下產物生成速率 (Unit: $\mu\text{mol}/\text{h}$)	46
表 3-8 電催化組與光電催化組於各電位下 CO 及 H ₂ 的轉換頻率.....	49
表 3-9 -1.1 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率	54
表 3-10 -1.2 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率	55
表 3-11 -1.3 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率	55
表 3-12 -1.4 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率	56
表 3-13 -1.5 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率	56
表 3-14 各電位下的提升效率及電流變化值	58
表 3-15 摘除水濾鏡及濾片 -1.2 V 下的電流變化值及提升效率	60
表 3-16 摘除水濾鏡及濾片 -1.3 V 下的電流變化值及提升效率	61
表 3-17 摘除水濾鏡及濾片 -1.4 V 下的電流變化值及電流變化值	62

一、緒論

1-1 前言

現代全球能源經濟和化學工業嚴重依賴化石資源，需要開發替代能源以確保不會能源枯竭，同時緩解人為二氧化碳排放量逐漸增加的社會環境問題。自從 18 世紀後工業革命後，因為工業快速興起人們以機器取代人力並大量使用石化燃料作為動力來源，例如石油、煤炭等不可再生能源，然而在近幾十年科學家發現在燃燒石化燃料時隨之產生的溫室氣體，如：碳氧化物(CO_x)、氮氧化物(NO_x)、碳氫化合物(C_xH_y)，使得溫室效應日益嚴重，全球氣溫與日俱增。溫室效應導致生態失衡與氣候異常，兩極冰山融化，海平面上升。相較過去 100 年氣溫上升 0.3 °C - 0.6 °C，海平面則上升 10-15 公分，而工業革命後二氧化碳的濃度增加了 28%，若不採取預防措施預計在 2100 年將增加 1 °C - 3.5 °C，而海平面則會上升 15-95 公分，如此巨大的轉變將對現今生態及氣候造成極大的影響^[1]。而國際能源機構(International Energy Agency)也指出目前油田以超過產油高峰期，也提出許多方法限制能源的浪費^[2]。然而能源在現今生活中是不可或缺的，因此近年各國紛紛投入大量資金研究再生能源與替代能源等新興能源。

目前常見的替代能源有核能、風力發電、水力發電、太陽能、生質能與氫能等等，但是迄今只有水力發電和核能較有明顯的功效能夠稍微舒緩石化燃料的消耗。溫室氣體是使溫室效應日益嚴重的元兇，其中又以二氧化碳又占總溫室氣體的 77%^[3]，為最大量的溫室氣體。各項替代能源均有其優缺點，而如果能同時將替代能源與減少溫室氣體結合在一起何嘗不是一個好方法。二氧化碳為形成溫室效應的主要氣體之一，降低二氧化碳濃度的方式包括二氧化碳的吸附、二氧化碳的捕捉、碳封存、催化二氧化碳還原…之類的方法；催化還原二氧化碳方法有電催化、光催化、光電催化…等等。利用化學方法將其還原成一氧化碳，特定比例的一氧化碳及氫氣有利合成為甲酸或甲醇…等可供利用的碳氫化合物^[4]可用於燃料電池上，不但可以減少二氧化碳的含量改善溫室效應所帶來的災害之外，還提供了另類替代能源的方案，改善現今環境的變化。

表 1-1^[5]為轉化二氧化碳能還原出的產物，例如：一氧化碳(CO)、甲酸(HCOOH)、甲醇(CH₃OH)…等產物的反應式及反應電位；表中也包含產氫反應(Hydrogen Evolution Reaction, HER)及反應電位。由於此光電催化二氧化碳是在水溶液的環境下進行所以會有產氫反應，二氧化碳分子以及水分子會相互競爭電子進行反應，故產氫反應與二氧化碳還原反應在電化學還原實驗中均會相互影響。

表 1-1 電催化還原二氧化碳的產物及反應電位

Table 1
Thermodynamic potentials (E^0) for electrochemical CO₂ reduction reaction [15].

Electrode	Reaction	Number of electron transfer	E^0 (V) vs. RHE
Cathode	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2	-0.106
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	2	-0.250
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	4	-0.070
	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	6	0.016
	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	8	0.169
	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	12	0.064
	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	12	0.084
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	2	0.000
	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	1	-1.49
	Anode	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4

All potentials are referenced against the reversible hydrogen electrode (RHE).

現今通常是利用過渡金屬作為基材進行電催化轉化二氧化碳，但仍有許多需要克服的難題，例如低選擇性、低法拉第效率、催化材的穩定性、較高的過電位…等都是目前轉化二氧化碳的困難之處需要我們來解決。目前科學家透過改變催化材的形狀、大小、雙金屬機制而形成的合金或是利用蝕刻製造孔洞期望能改進上述缺點以達到更好的催化效率。

電催化轉化二氧化碳的實驗中由於涉及到產氫的反應，故實驗的反應機制主要分成二氧化碳還原與氫離子還原成氫氣這兩個部分。其中先以二氧化碳還原的部分探討的話，由於會有不同的反應途徑，而實驗的反應條件則會決定了整體實驗的走向，不同的反應途徑其生成的反應中間物亦不同，包括使用的工作電極種類、電解

液的種類、以及 pH 值均會造成影響，而且根據欲得到的反應產物也會進行不一樣的反應途徑，如圖 1-1^[5]；本實驗以奈米樹狀金做為催化材，可以看到圖 1-1 知道以金做為催化材一氧化碳為其主要還原產物，且相較於其他還原反應出來的碳氫化合物如甲烷、乙烷、乙烯…等還原成一氧化碳的反應機制較為簡單，無須經過如此多的反應途徑，所以本篇探討的產物為一氧化碳。上述也提到因為以水溶液為電解液所以二氧化碳與氫離子皆需競爭電子，所以在結果與討論我們會觀察兩者的法拉第效率期望得到二氧化碳的高還原效率並壓低產氫反應。而且從表 1-1 可以觀察到兩者皆為涉及兩個電子的還原反應。不同的過渡金屬做為催化材其主要還原的產物也不同，圖 1-1 Group 3 以銅做為催化材是將二氧化碳還原成一氧化碳後持續獲得電子以還原出更多碳數的碳氫化合物，科學家認為一氧化碳為其重要中間產物，也是日後雙金屬合金的可以發展的重點。

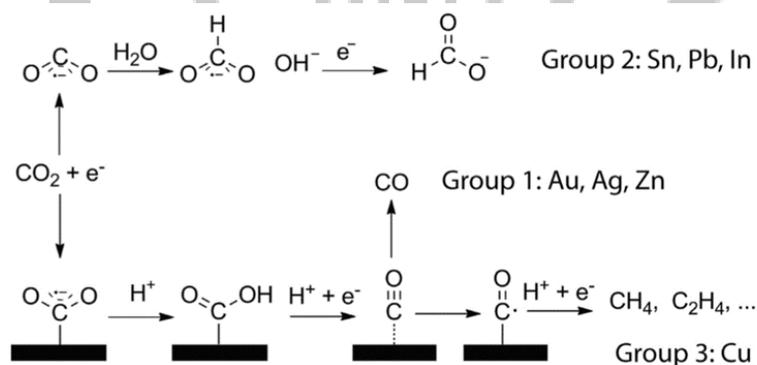


Fig. 1. Reaction mechanisms of ECR on metal catalysts surfaces in aqueous solutions.

圖 1-1 不同過渡金屬做為催化材其還原產物及反應機構

本篇使用的是電催化的方式，以光作為額外增幅的能量，形成

光電催化轉化二氧化碳，使用此方法期望能將低二氧化碳的濃度，並將還原出的產物加以利用開發出再生能源替代現在已經快要枯竭的石化燃料。本篇實驗使用三電極系統包含奈米樹狀金電極(工作電極)，白金電極(輔助電極)，甘汞電極(參考電極)，此方法須先將反應系統維持在二氧化碳飽和的狀態，電解液使用含碳酸根離子的溶液(碳酸氫鉀)，再透過提供穩定電源的儀器(電化學分析儀, CHI)讓電子能持續與催化材進行還原反應，使吸附於催化材上的二氧化碳分子能被還原形成所需的產物如表 1-1。其中工作電極為奈米樹狀金電極，使用金是因為其可以吸收光造成表面電漿共振，且將金修飾成奈米級樹狀結構，是因為透過奈米級樹狀的結構可以製造出比奈米顆粒更多的活性位點提供催化。

1-2 電化學沉積(Electrochemical Deposition)

本篇實驗是透過控制金原子的成長來製備奈米樹狀結構，我們建置一電化學系統進行電化學沉積法。一般電化學系統可分為二極式和三極式。在二極式電化學系統中，陽極進行氧化反應，電子流出至外部電路；陰極進行還原反應，電子流至電解液。三極式電化學系統則是最常使用的，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。

1-2-1 脈衝式電化學沉積法(Pulsed Electrochemical Deposition)

現今通過電化學沉積製造金奈米粒子^[6]的方法有兩種：(1)直流(Direct current, DC)電化學沉積，如圖 1-2a，使用單一電流進行沉積，且只有電流密度一種控制參數；(2)脈衝式電鍍(Pulse plating)，如圖 1-2b，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。

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。

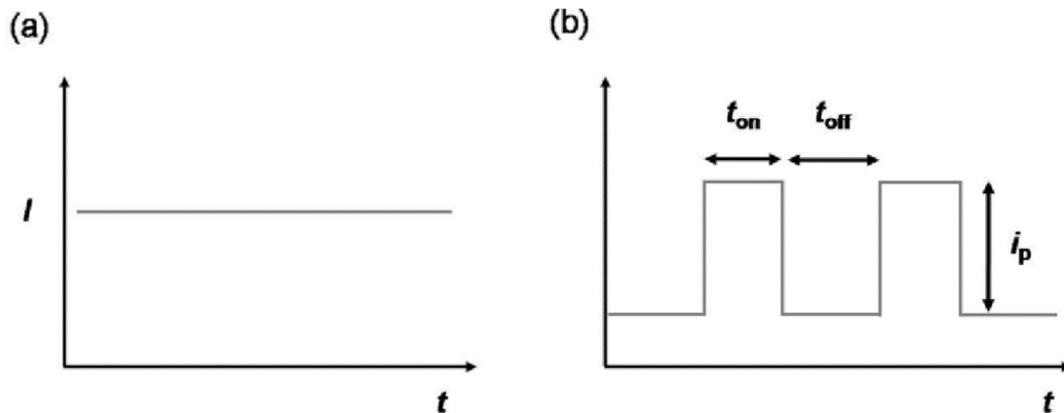


圖 1-2 (a)直流式(b)脈衝式，電流-時間圖

1-2-2 三維樹狀奈米金電極(3D Gold Dendrites)

金的電化學沉積^[7]一般是藉由四氯金酸水溶液進行還原所得^[8]，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 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 0.9 V 和 0.6 V，

分別的反應為式子(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 1-3)^[7]

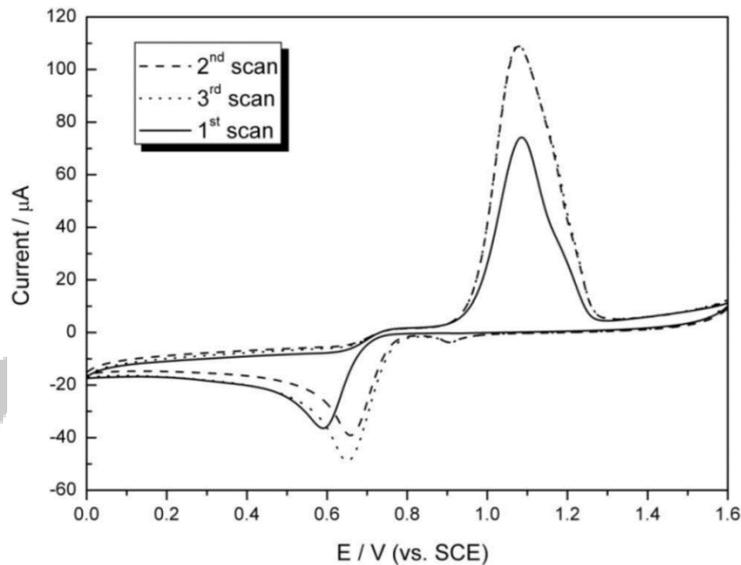


圖 1-3 1.0 mM HAuCl_4 在 0.5 M H_2SO_4 CV 圖，掃描速率 50 mV/s

為了使奈米金屬材形成一個三維樹狀結構^[7]，利用了脈衝式電流電化學沉積法，並藉由半胱胺酸(Cysteine, $\text{O}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$)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^[9]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，從(圖 1-4)^[7]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氨酸主要吸附在金的(100)、(110)、(111)面上，其中金(111)面的脫附電位比金(100)和(110)低(如圖 1-5)。

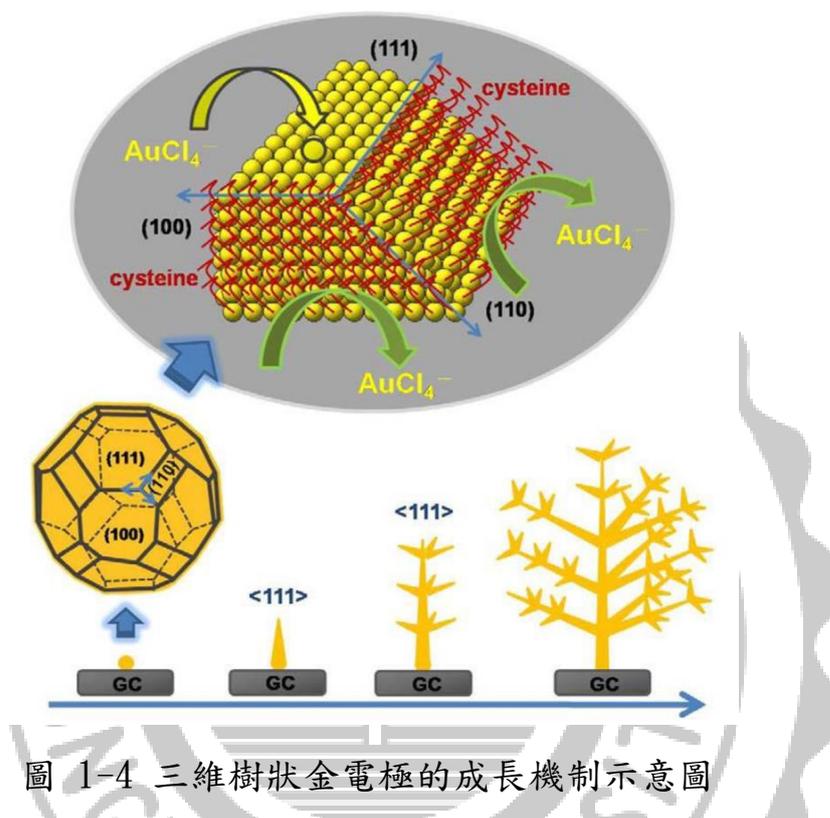


圖 1-4 三維樹狀金電極的成長機制示意圖

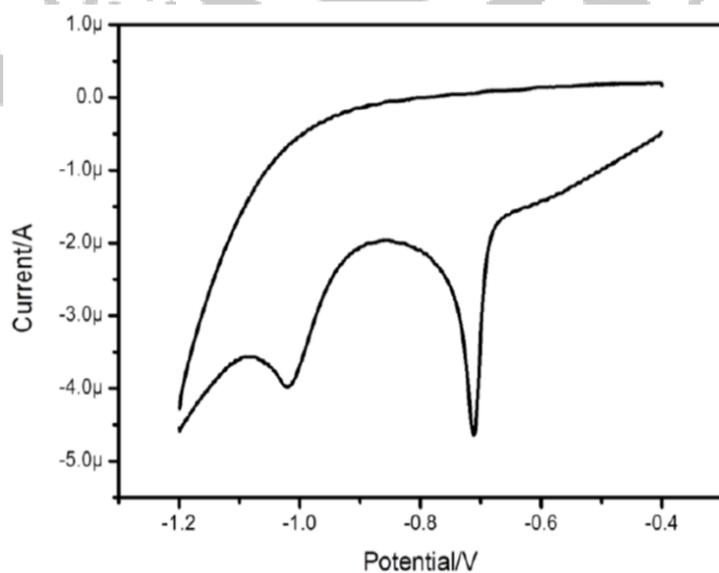


圖 1-5 金電極脫付半胱氨酸 CV 圖

1-3 二氧化碳循環(Cycle of Carbon Dioxide)

近代能源危機與溫室效應的影響越來越大，故於二氧化碳還原方法以及效率的提升之相關研究也是不斷探討及改善的。圖 1-6^[10]為電催化二氧化碳還原的循環示意圖，利用再生能源提供催化所需的能量將二氧化碳還原成化學原料或是燃料，再將其轉化成能源提供機器所使用，而機器因消耗燃料所產生的二氧化碳可以再收集起來作為催化二氧化碳的原料，如此一來不但能利用催化還原的方式降低二氧化碳的濃度，並將其還原產物再利用，開發出對環境友善的替代能源。

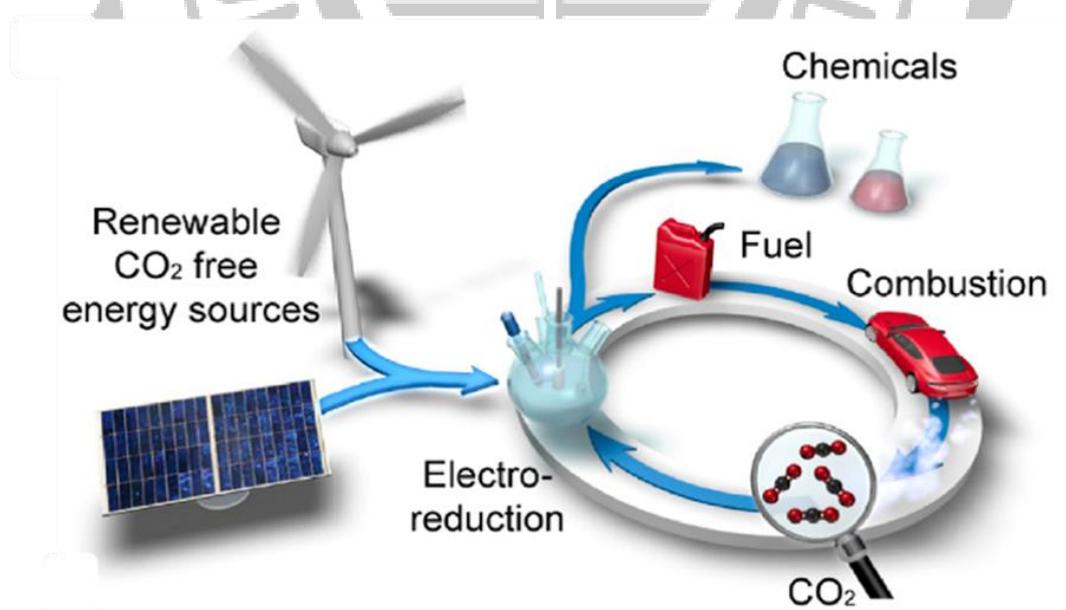


圖 1-6 以再生能源作為燃料的催化循環示意圖

1-4 法拉第效率(Faraday Efficiency, FE)

進行電催化轉化二氧化碳的實驗中，法拉第效率維判斷催化材優劣的重要指標。其計算方法如下^[11]：

$$FE\% = \frac{\text{Product mol} \times X e^-}{\text{Electricity (C)} \div 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{\text{mol } e^- \text{ consumed by product}}{\text{mol } e^- \text{ passed though electrode}}$$

Xe^- 為需要消耗幾個電子進行還原反應，以本篇主要產物一氧化碳及氫氣為例，兩者皆需消耗兩個電子做還原反應；電量透過 CHI 儀器量測所得到；氣體產物的莫耳數需藉由將注入氣象層析儀所得到的面積換算成體積，再利用理想氣體方程式求出產物的莫耳數。將還原產物所需消耗的電子莫耳數與電催化實驗所提供的電子莫耳數相除並計算百分比即可得到該產物的法拉第效率。

透過法拉第效率可以得知電催化實驗中所提供的電子到底是傾向於做何種還原反應。本篇實驗中雖然還原氫氣是在所難免，但期望一氧化碳的法拉第效率能夠遠高於氫氣法拉第效率，代表電催化實驗中所提供的電子傾向將二氧化碳還原成一氧化碳，而不是將氫離子還原成氫氣。這能讓我們了解電子在電催化實驗中的選擇性，也能了解此催化材催化效果的優劣。

1-5 表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)

電漿(plasma)的定義是熔融狀態帶電離子所構成的系統，所以在

金屬物質中，可以將被限制金屬塊材體積範圍內自由電子當成一高密度的電子流體(electron liquid)，因此把金屬視為一種電漿系統。

光具有波粒二相性，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 Au、Ag、Cu），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^[12]。

當金屬奈米粒子的半徑 r 遠小於入射光波長 λ ^[13]，經入射光照射後奈米粒子上的電子團受到入射電場震盪產生集體式的震盪。因電場震動金屬奈米粒子的電子雲脫離原子核控制，而電子和原子核間的庫倫引力會牽制原子核一起震動，產生連貫性的震盪運動。當自由電子受到外加電磁波影響使電荷累積在相反的表面上，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^[14]中奈米金的 SPR 吸收波長大約是 530 nm。

1-6 文獻回顧

在電催化轉化二氧化碳的領域中，大部分研究傾向於使用過渡金屬作為催化二氧化碳還原的材料，其中又以金、銀為主要材料，透過文獻得知相比於其他過渡金屬，金在較低的過電位下就有良好的二氧化碳還原效率^[15]，是一個極具潛力的催化材。金作為催化還原二氧化碳的反應中的主要還原產物為一氧化碳，這是由於金對於一氧化碳^[10]的吸附能力較差，故可以在最後還原出較多的一氧化碳，也因為相比於其他還原產物，還原成一氧化碳的機制較為簡單，所以相比於其他的材料，金也能展現出較高的法拉第效率，目前觀察到以金作為電催化的基材已被報導較高的一氧化碳法拉第效率約是在 -0.4 V vs. RHE 的電位下接近 90%左右^[16]。

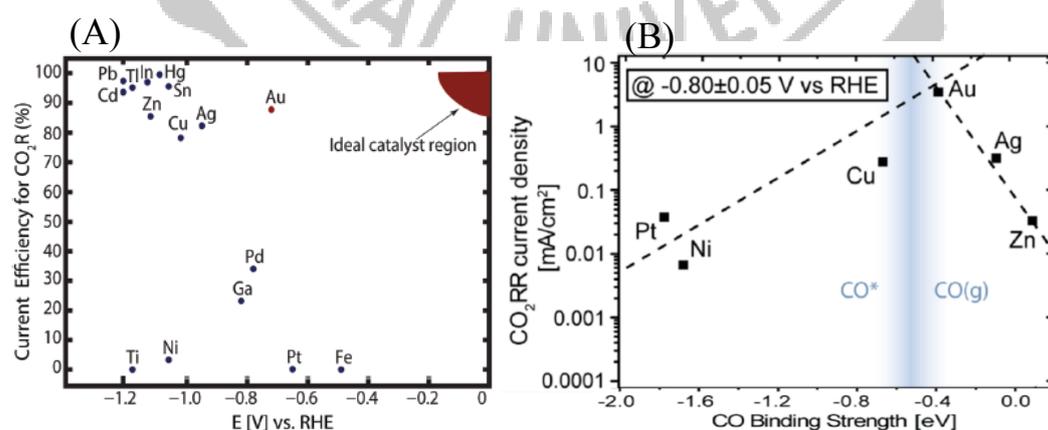


圖 1-7 (A)過渡金屬在最高二氧化碳還原效率的電位；(B)過渡金屬對一氧化碳鍵結強度與二氧化碳還原電荷密度

1-7 研究動機與目的

目前科學家常使用過渡金屬作為催化材應用於電催化轉化二氧化碳，從 1-6 的文獻回顧中了解到以金作為催化材相對於其他過渡金屬不但擁有較低的起始電位、也有較高的二氧化碳轉化效率，而且還有還原產物(一氧化碳)單一的優點，一氧化碳也相比於其他產物更容易定量分析；傳統常使用金的奈米顆粒(gold nanoparticle, AuNP)作為催化材，從圖 1-8(A)得知 AuNP^[17]需施加較大的過電位才有較高的一氧化碳法拉第效率，且最大一氧化碳法拉第效率也只有接近 70%左右。除此之外 AuNP 的電化學活性表面積較小(圖 1-8(B))，能夠提供的催化活性位點有限，也連帶影響使得催化效果並不理想；以上兩點都是目前必須克服的缺點。從 1-5 得知只要對奈米級的金粒子施以一特定波段的光，金的表面電子會吸收外加電磁波引發表面電漿共振，進而提供額外的電場。

本篇實驗利用樹狀金電極(圖 1-9)作為電催化轉化二氧化碳的催化材，其三維對稱結構具有良好的結構穩定性並提供大量的活性表面積以提供催化，觀察其催化效果優劣；金對光也有良好吸收的特性，以光作為額外增幅的能量，於電催化實驗中將光照射與電極表面以達到表面電漿共振的效果，觀察因表面電漿共振所提供額外的電場是否能進一步提升電催化轉化二氧化碳的效果。

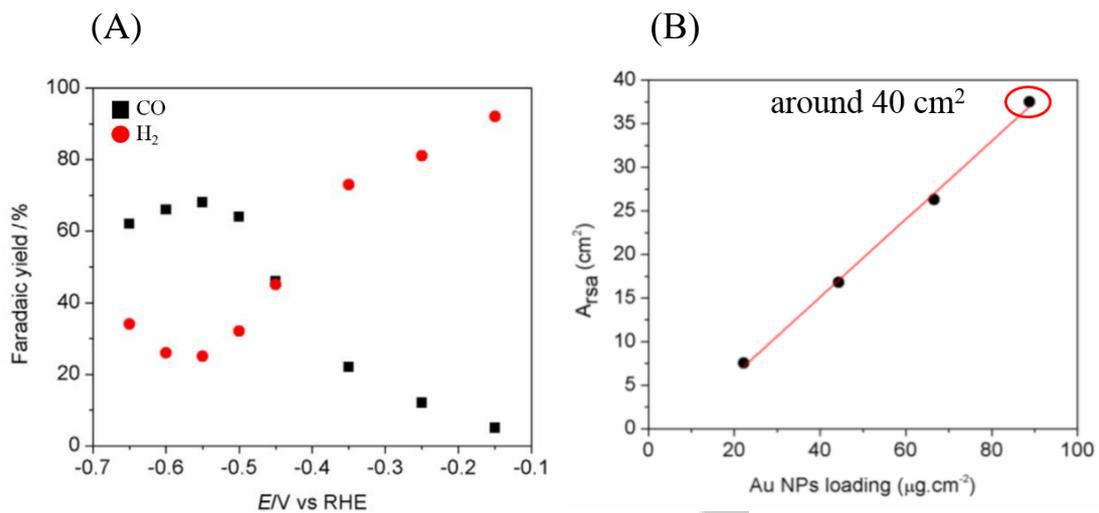


圖 1-8 以 AuNP 作為催化材(A)一氧化碳及氫氣的法拉第效率(B)電化學活性表面積

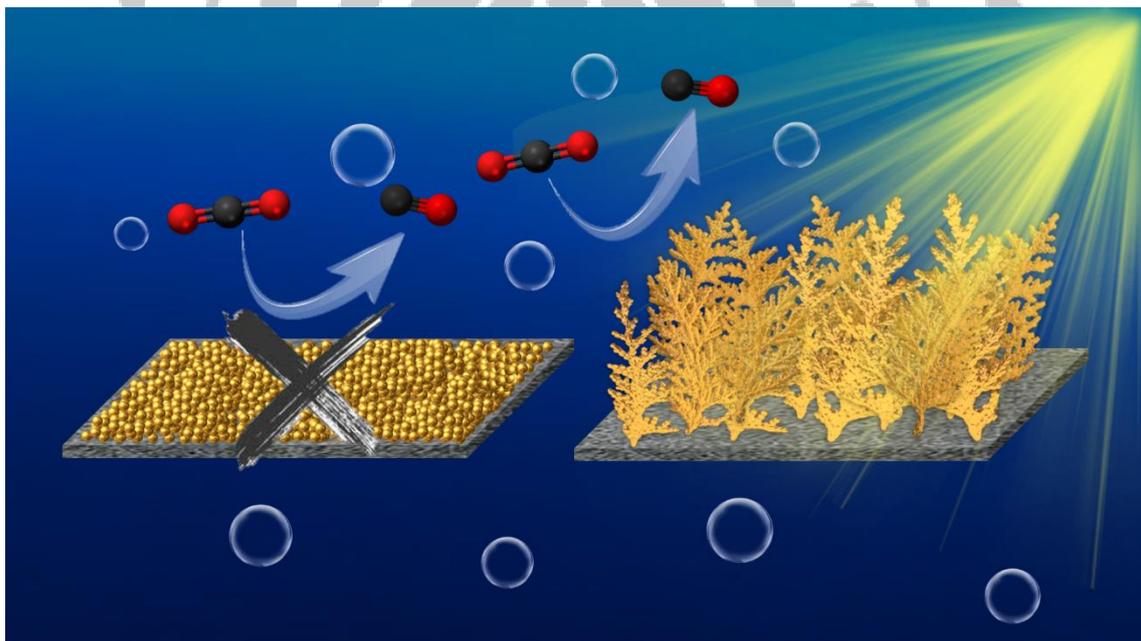


圖 1-9 以奈米樹狀金取代奈米金顆粒作為催化材並照光之示意圖

二、實驗方法與儀器

2-1 實驗藥品與實驗氣體

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

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

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

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

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

5. 去離子水(Deionized water) : H_2O ; 抗阻值 : $18.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$;

Millipore Milli-Q

6. 碳酸氫鉀(Potassium bicarbonate) : KHCO_3 ; 99.9% , Alfa

Aesar

7. 二氧化碳(Carbon Dioxide) : CO_2 ; $\geq 99.99\%$, 霓霓氣體公司

8. 一氧化碳(Carbon Monoxide) ; CO ; $\geq 99.99\%$, 霓霓氣體公司

9. 氫氣(Hydrogen) ; H_2 ; 99.99% , 霓霓氣體公司

10. 氬氣(Argon) ; Ar ; 99.99% , 東洋氣體公司

2-2 實驗製備

2-2-1 碳纖維紙電極(Carbon Fiber Paper)前處理

1. 將碳纖維紙電極裁切成2 cm × 1 cm的大小。
2. 於沉積金前先用去離子水電及表面灰塵即可使用。

2-2-2 樹狀金電極的製備

1. 配置 1.0 mM 的四氯金酸、0.10 mM 的半胱胺酸、0.50 M 的硫酸水溶液，約 30.0 mL。
2. 架設三電極系統
參考電極：飽和乾汞電極 輔助電極：白金絲
工作電極：碳纖維紙電極
3. 使用 Step Fuction 電沉積 3000 秒，參數設定：

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

沉積面積 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} = 1\text{ cm}^2$ ，

4. 將完成的樹狀金電及取出，擦去背面的樹狀金並用去離子水泡洗。

2-2-3 樹狀金電極的表面純化

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。

1. 配置 0.50 M 氫氧化鉀溶液
2. 架設三電極系統

參考電極：飽和乾汞電極 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：

Initial E (V)	-0.4
High E (V)	-0.4
Low E (V)	-1.3
Final E (V)	-0.4
Initial Scan Polarity	Negative
Scan Rate (V/s)	0.05
Step Segments	12
Sample Interval (V)	0.001
Quiet Time (Sec)	2
Sensitivity (A/V)	10^{-3}

2-2-4 量測樹狀金電極的化學活性表面積

有了表面單純的奈米樹狀金電極，為了瞭解其催化效果，需了解有多少裸露出來的活性表面積可供催化，以了解其有多少的活性問點。

1. 配置 0.50 mM 的硫酸水溶液。

2. 架設三電極系統

參考電極：飽和乾汞電極 輔助電極：白金絲

工作電極：脫附完之樹狀金電極

3. 使用循環伏安法(CV)，設定參數：

Initial E (V)	-0.4
High E (V)	1.8
Low E (V)	-0.4
Final E (V)	-0.4
Initial Scan Polarity	Positive
Scan Rate (V/s)	0.05
Step Segments	12
Sample Interval (V)	0.001
Quiet Time (Sec)	2
Sensitivity (A/V)	10^{-2}

2-2-5 催化實驗準備

為了確保實驗過程中碳酸氫鉀水溶液中的二氧化碳是飽和的，必須於實驗前一天將溶液配置完成並以二氧化碳鋪於其中至少超過 12 個小時。

1. 配置 0.5 M 的碳酸氫鉀水溶液。
2. 將二氧化碳以 20 mL/min 的速率曝於碳酸氫鉀水溶液 12 個小時以上。
3. 取一個三頸瓶作為容器，將其配置成圖 2-1。

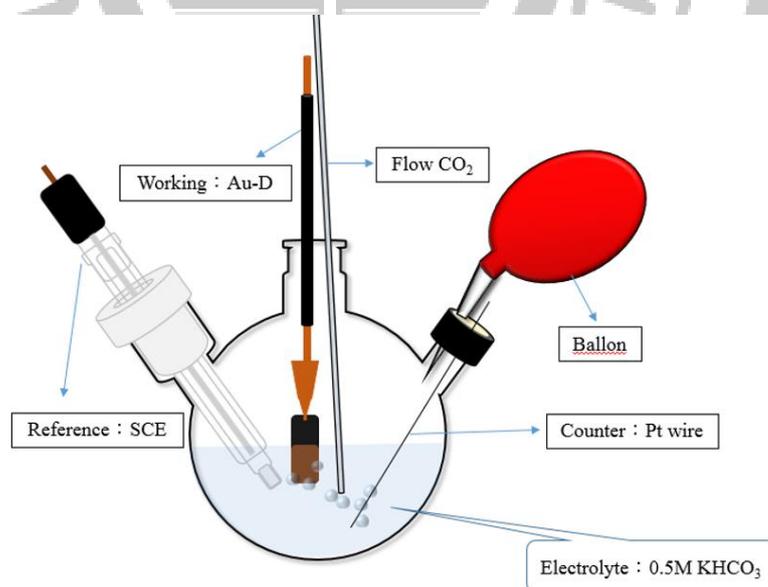


圖 2-1 催化實驗裝置示意圖

2-3 架設照光儀器

本篇光電催化實驗利用光作為額外的能量使樹狀金產生表面電漿共振以增顯電化學轉化二氧化碳的效應。圖 2-2 以氙燈做為光源並裝載水濾鏡(圖 2-3，設定溫度約 15°C)以降低光產生的熱效應，水濾鏡前方搭載 AM 1.5 濾片使照射光為模擬太陽光。濾片與電極距離約為 2 cm，使用 power meter 量測其光強度約 100 mW/cm²。



圖 2-2 照光儀器架設圖 (A)照光前 (B)照光後



圖 2-3 設定水濾鏡之溫度約為 15°C

2-4 實驗流程

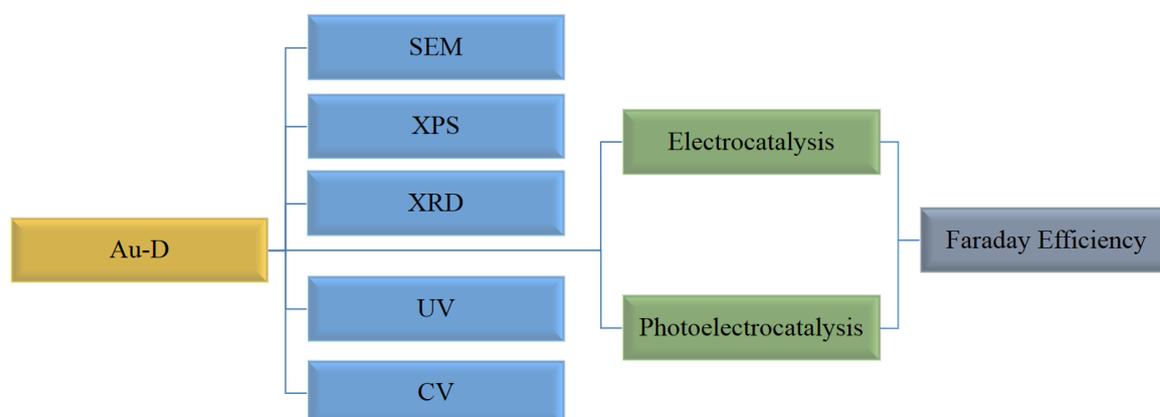


圖 2-4 實驗流程圖

在實驗流程，將電沉積完成的樹狀金電極(Au-D)，脫附半胱胺酸後，即可獲得表面純化的樹狀金電極，完成實驗基材。

以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron microscope, SEM)觀察其樹狀金電極沉積在表面的密集度及其表面特徵，以 X 光繞射光譜儀(X ray Diffraction spectroscopy, XRD)確認其樹狀金結構及主要成長的晶格方向，再以 X 射線光電子能譜儀(X ray photoelectron spectroscopy, XPS)確認所沉積樹狀金及其電子組態變化，利用循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)觀察基材真實電化學活性表面積並應用於轉化二氧化碳的探討，使用反射式 UV 量測樹狀金吸收光的範圍，最後進行法拉第效率的量測。

三、結果與討論

3-1 樹狀金電極之性質鑑定

3-1-1 樹狀金電極之 SEM 分析

利用脈衝式電化學沉積法製備出的樹狀金電極(Au Dendrite, Au-D)於碳纖維紙(Carbon Fiber Paper, CFP)表面，藉由加入 L-cysteine 且利用 Au 與硫之間極強的 Au-S 鍵結，在電沉積電位控制過程中保護 Au(110)與 Au(100)晶格面，使奈米金往 Au(111)晶格面成長。

本篇 SEM 分析皆是利用國立中興大學貴重儀器中心的掃描式電子顯微鏡進行量測。圖 3-1 呈現出此基材為三維對稱之樹狀結構。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 3-2 及圖 3-3 分別為做完電催化實驗和做完光電催化實驗後的 SEM 圖，可以觀察到做完催化實驗後兩者依然保持著樹狀的結構，但是可以從實驗後的 SEM 發現，樹枝狀末端的部分變得圓滑，不像實驗前的是很漂亮的葉片狀，推測可能是葉尾的活性位點被消耗掉，以導致其葉尾的結構被破壞。

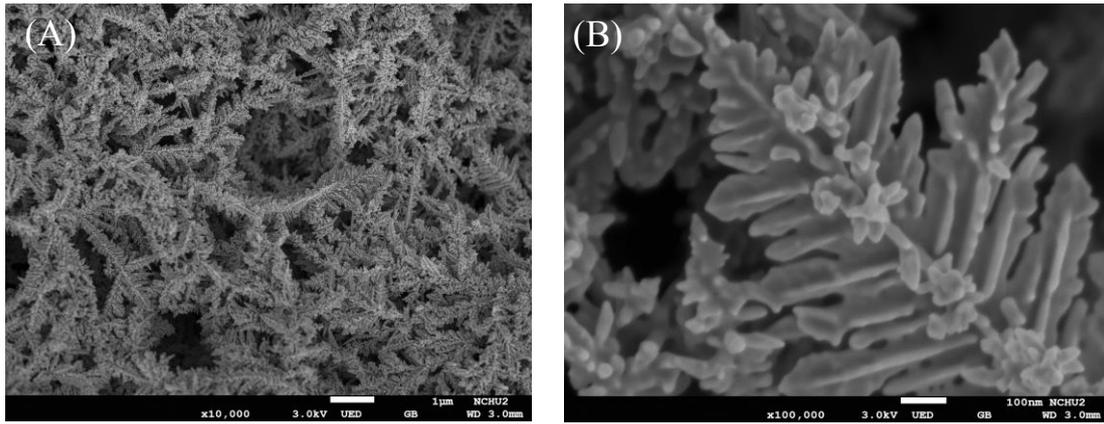


圖 3-1 (A)為實驗前的 Au-D 1 萬倍 SEM 圖；(B)為 10 萬倍的 SEM 圖

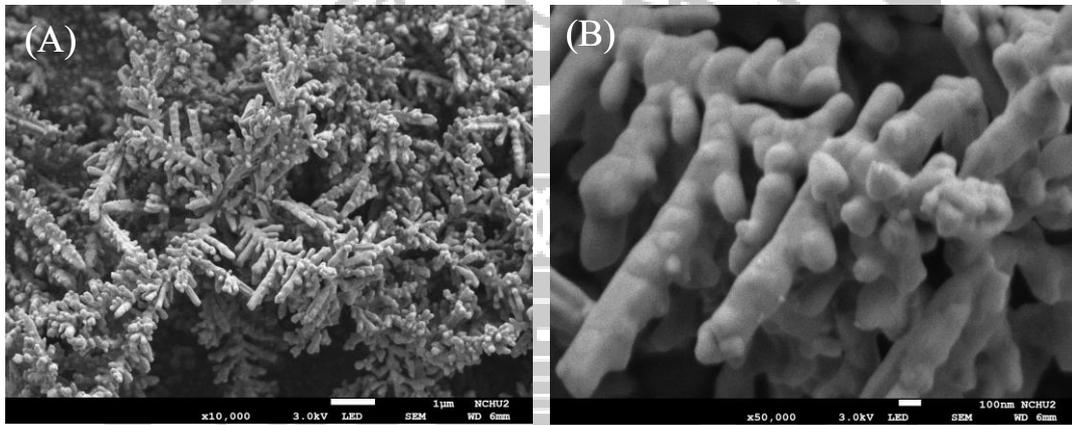


圖 3-2 (A)為實驗後的 Au-D 1 萬倍 SEM 圖；(B)為 5 萬倍的 SEM 圖

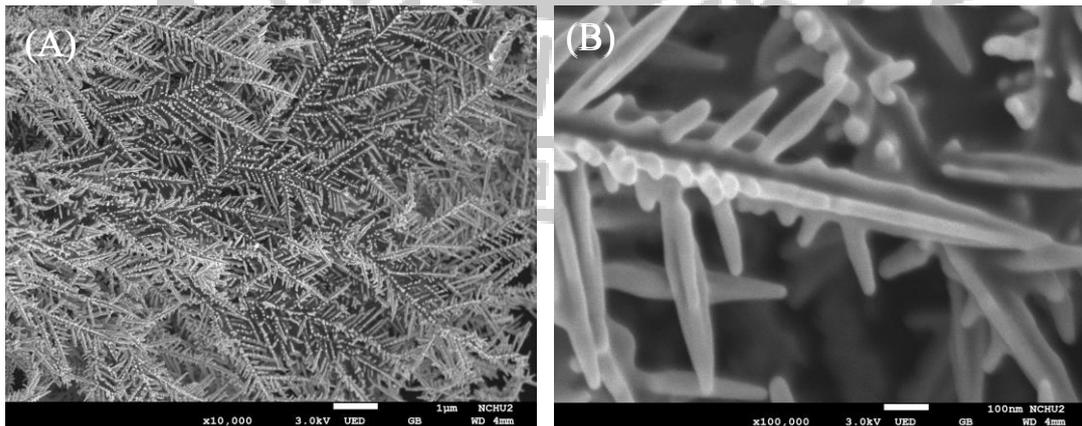


圖 3-3 (A)為照光實驗後的 Au-D 1 萬倍 SEM 圖；(B)為 10 萬倍的 SEM 圖

3-1-2 樹狀金電極之 XPS 分析

本篇 XPS 分析皆是用新竹同步輻射研究中心 TLS09A1 實驗站的光電子能譜儀進行量測，光源的入射光能量能量($h\nu$)為 620 eV。

圖 3-4(A)為 XPS survey 分析圖，可以觀察到 Au 的訊號。進一步分析 Au 元素結果如圖 3-4(B)所示，Au $4f_{7/2}$ 束縛能位於 84.3 eV，與 Au 標準品之束縛能相近。表 3-1 為實驗前後其 Au $4f_{5/2}$ 及 Au $4f_{7/2}$ 軌域的半高寬，可以觀察到實驗前後的半高寬是相差無幾的，代表實驗後金的化學狀態並無改變。

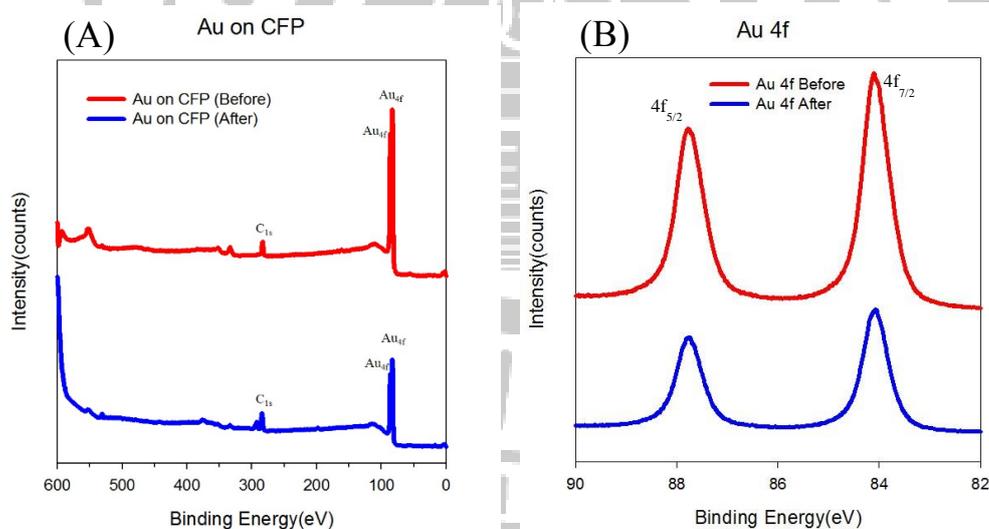


圖 3-4 (A)實驗前後 Au-D 的 XPS Survey；(B)實驗前後 Au 4f 的細掃圖

表 3-1 Au $4f_{5/2}$ 及 Au $4f_{7/2}$ 的半高寬

	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$
FWHM(before)	0.69915	0.68358
FWHM(after)	0.66348	0.65337

3-1-3 樹狀金電極之 XRD 分析

本篇 XRD 分析皆是用新竹同步輻射研究中心 TPS09A 實驗站的 X 射線繞射儀進行量測，光源的入射光能量為 15 keV。

為了瞭解 Au-D 電極的晶面及實驗前後是否有差異，進行 XRD 的量測。除了圖 3-5 中照光實驗後的 Au-D，那天因為 XRD 實驗條件的關係所以量測不到 81.72° (222) 面，其他實驗前後的 Au-D 都可以觀察到金的 5 個繞射峰訊號，分別為 38.18° 、 44.39° 、 64.57° 、 77.55° 、 81.72° ，相對應的晶面 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222)。由金的訊號峰可得到樹狀金鉑電極之結構有高度結晶性且以 (111) 方向成長為主，且為立方面心 (fcc) 堆積結構 (JCPDS Card File, 04-0784)。參考謝云靜學姊的論文^[18]，如表 3-2 樹狀奈米金電極之 (200)、(220)、(311)、(222) 晶格面與 Au(111) 具特定比例。表 3-3 為樹狀金電極各晶格面強度對 Au(111) 晶格面比例，其實驗前後的晶格面比例與謝云靜學姊的比例類似，也能確定其結構確實為樹狀，而且從圖 3-5 及表 3-3 都可以確定實驗前後及照光實驗後，其晶型及結構無明顯的變化。

XRD Patteren

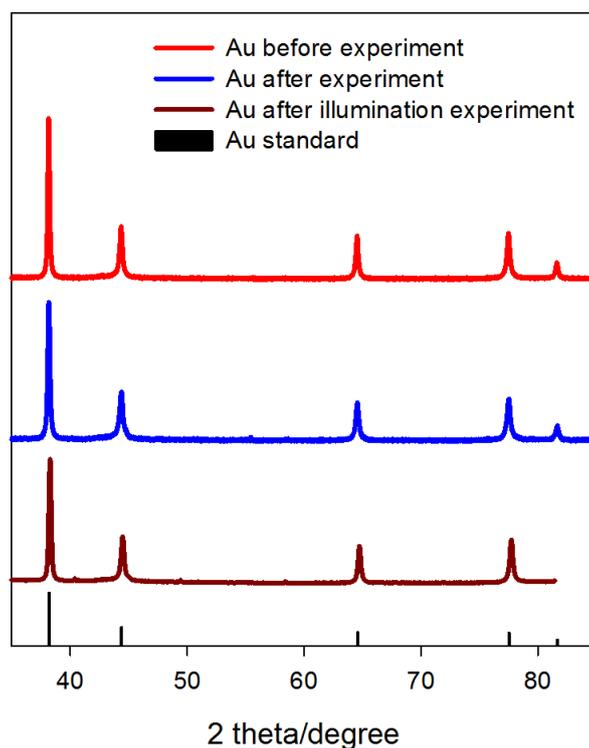


圖 3-5 實驗前後之樹狀金電極 XRD 分析圖

表 3-2 Au 繞射訊號峰與其對應晶格面

Index facets	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
2θ	38.18	44.39	64.57	77.55	81.72

表 3-3 實驗前後之樹狀金電極各晶格面強度對 Au(111)晶格面比例

Index facets	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Au-before	1.00	0.35	0.28	0.29	0.11
Au-after	1.00	0.35	0.27	0.30	0.11
Au-illumination	1.00	0.35	0.28	0.32	x
Reference (Dendrite)	1.00	0.35	0.26	0.25	0.11

3-1-4 樹狀金電極之 UV-Vis 分析

本篇 UV 分析皆是使用東海大學環工系的反射式 UV-Vis 儀器所量測。

為了瞭解 Au-D 電極會吸收哪個波段的光，而造成表面電漿共振，所以我們將 Au-D 電極進行 UV-vis 的量測。從圖 3-6 可以觀察到 Au-D 電極對 400~700 nm 可見光波段的光有吸收的行為，而且實驗後及照光實驗後其依然對 400~700 nm 波段的光保有吸收的行為。

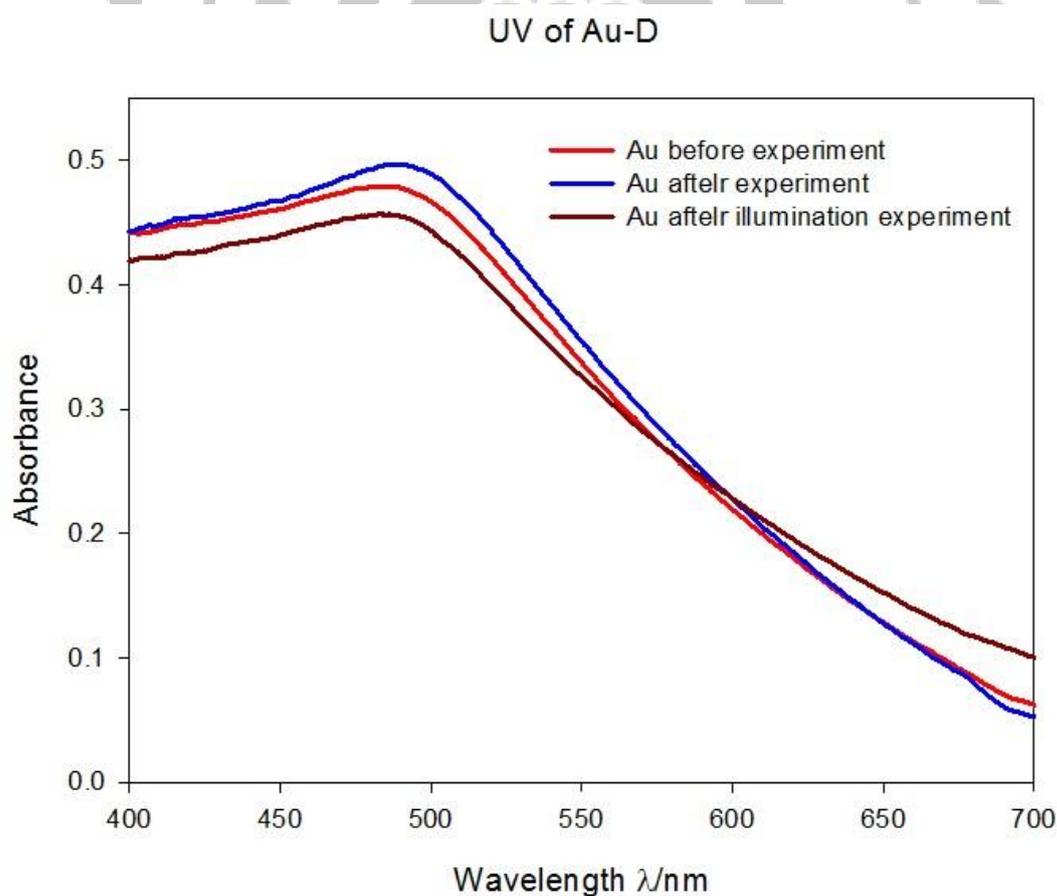


圖 3-6 實驗前後之樹狀金 UV-vis 分析

從表 3-4 可以看到約在 487 nm 左右有最大的吸收值，且實驗後與實驗前非常接近，代表其吸收的行為並沒有因為實驗過後而減弱，Au-D 電極依然保持著對可見光波段的光有吸收的行為。

表 3-4 實驗前後之最大吸收值其波長

	λ (with max abs)
Before	487.0 nm
After	485.0 nm
Illumination	483.0 nm



3-1-5 電化學活性表面積(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)

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

透過循環伏安法(CV)測得基材在電化學中的真實活性表面積，由公式(3-1)^[19]中， I 與 U 分別為 CV 圖中電流與電壓， a 為 $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Au 單位面積氧化還原電量)， v 為 CV 掃描速率。

以圖 3-7 為例，黑色斜線區域為金的還原峰，黑色區域斜線面積為 1.559 mC (圖 3-8A)，代入 ECSA 公式 $\frac{1.559 \text{ mA} \cdot \text{V}}{(0.4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}) \times 0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}} = 77.95 \text{ cm}^2$ ，可以得知 Au-D 的電化學活性表面積為 77.95 cm^2 。

如圖 3-8B 所示，在製備 Au-D 盡量控制電沉積金的物理表面積為 $1\text{cm} \times 1\text{cm} = 1\text{cm}^2$ ，其真實電化學活性表面積為 77.95 cm^2 ，可以確定利用電化學的方式沉積奈米樹狀金於碳纖維紙上其面積相較於物理表面積能放大 70 倍以上，以提供更多的活性位點去執行催化還原二氧化碳的反應。

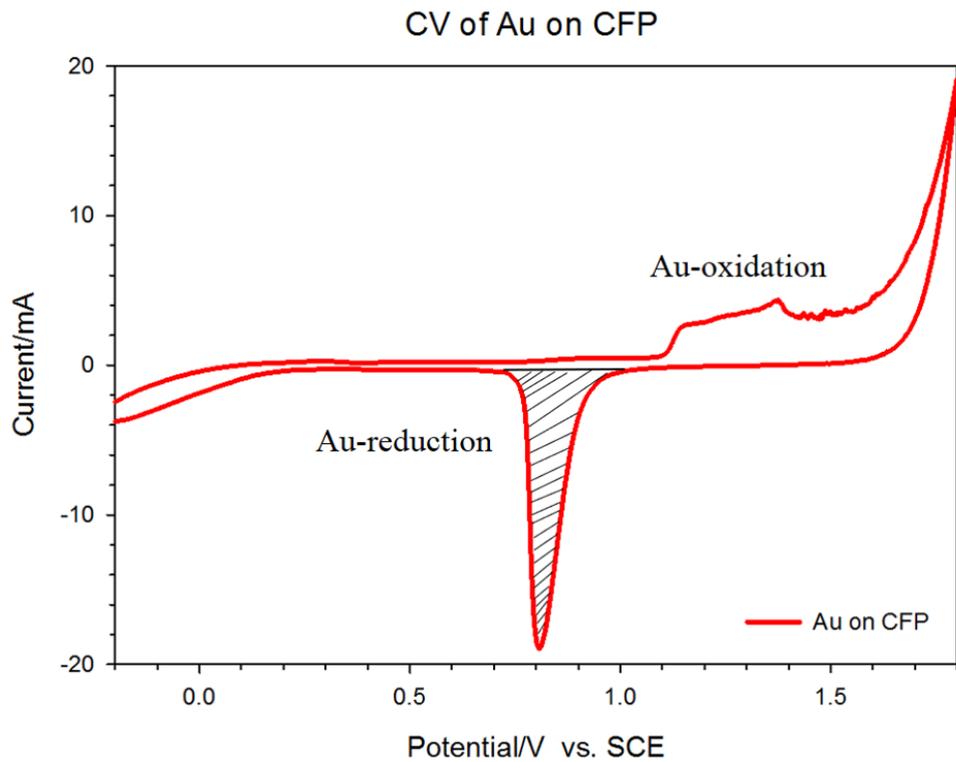


圖 3-7 Au-D 在 0.5 M H_2SO_4 溶液中掃描速率為 50 mVs^{-1} 之 CV 圖，斜線面積為 Au 還原的總電量

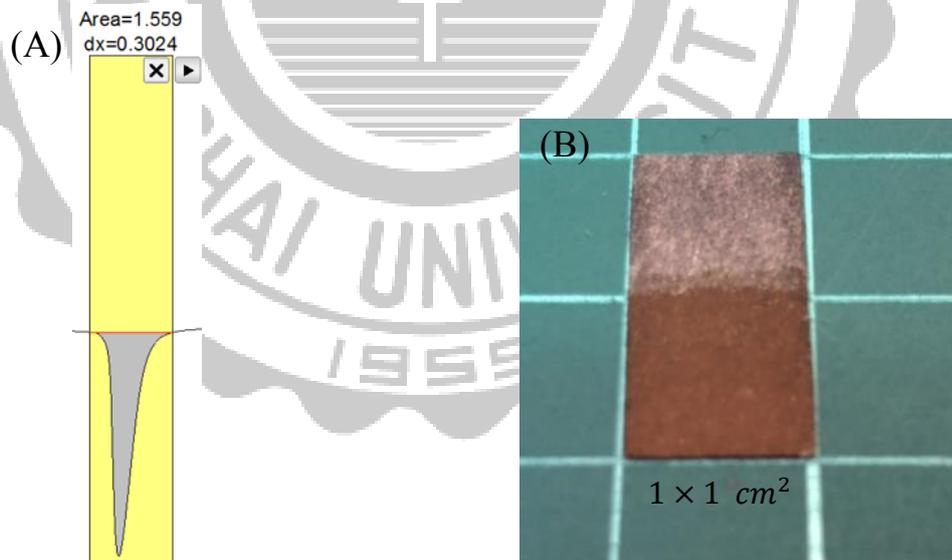


圖 3-8 (A)金電化學還原峰的總電量；(B) Au-D 電極(綠色為切割墊，其正方格面積為 1 平方公分)

3-2 電化學表現

3-2-1 線性伏安掃描法(Linear Voltammetry, LSV)

為了確認光電催化轉換二氧化碳的起始電位(onset potential)，所以我們需進行線性伏安掃描法的量測。從圖 3-10 可以觀察到以 Au-D 電極做(光)電催化轉換二氧化碳反應大約在 -0.9 V vs. SCE (-0.22 V vs. RHE) 電流產生急劇的變化，所以我們以 -0.9 V vs. SCE 作為本次實驗的初始電位，最負的電位落在 -1.5 V vs. SCE ，為什麼會選擇 -1.5 V vs. SCE 於法拉第效率那個章節作探討。所以特別將 $-0.9\text{ V} \sim -1.5\text{ V}$ 的 LSV 獨立出來。

開始產生一氧化碳的電位落在 -1.05 V vs. SCE (-0.37 V vs. RHE)；為本次實驗的起始電位(oneset potential)。根據文獻^[5]電催化轉換二氧化碳的理論起始電位約位於 -0.11 V vs. RHE ，對比之後 Au-D 電極與理論的起始電位只相差約 0.26 V ，代表其擁有良好的起始電位。

為了探討光電催化與電催化的差別，接下來的實驗皆以光電催化組與電催化組做比較。在圖 3-9 中，可以觀察到光電催化組相較於電催化組在相同電位下光電催化組具有較高的電流，這些電流的提升是因為表面電漿共振的原因。

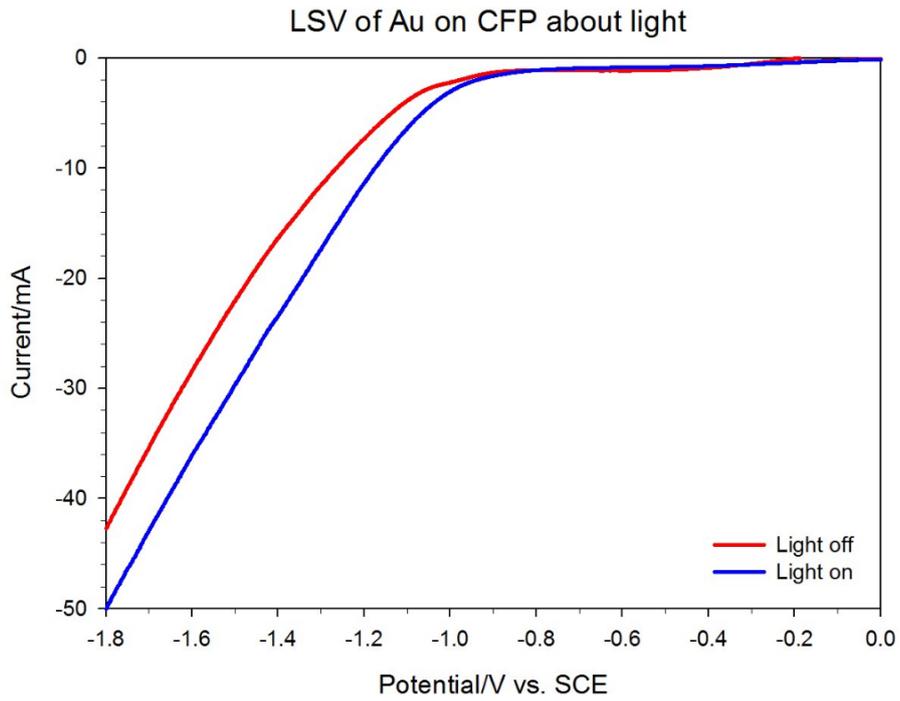


圖 3-9 Au-D 在 0.5 M KHCO_3 溶液中掃描速率為 10 mVs^{-1} 之 LSV 圖

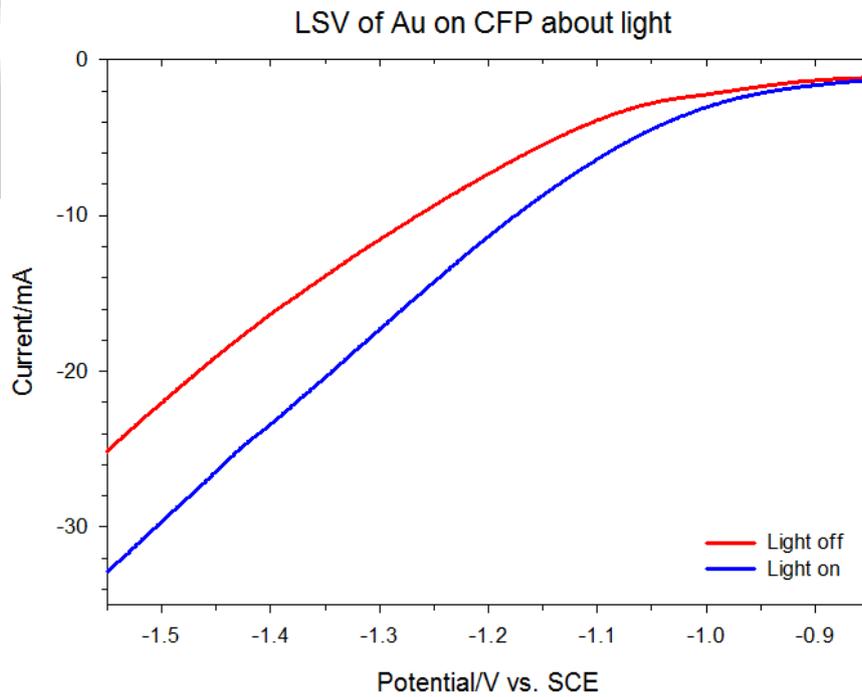


圖 3-10 Au-D 在 0.5 M KHCO_3 溶液中之 LSV 範圍圖($-0.9 \text{ V} \sim -1.5$

V)

3-2-2 電流-時間 曲線圖 (I-T Curve)

I-T Curve 是於一固定電位下觀測電流對時間的變化。本篇實驗分為電催化組與光電催化組，以 0.5 M 的碳酸氫鉀為電解液每組皆測試 8 個電位(-0.9 V~ -1.5 V)，每個電位電催化 40 分鐘，之後收集氣體測試其有多少的二氧化碳被轉化，進而計算法拉第效率。

圖 3-11 為電催化組的 I-T Curve 圖，電流隨著電位的增加而增加，且差不多皆位於 300 秒後趨於穩定。圖 3-12 為光電催化組的 I-T Curve 圖，與電催化組相似電流隨著電位的增加而增加，可以觀察到在每個電位下電流都相比於電催化組來的大。因為光電催化組有光照的幫助，進而造成表面電漿共振，使電流得到增幅。

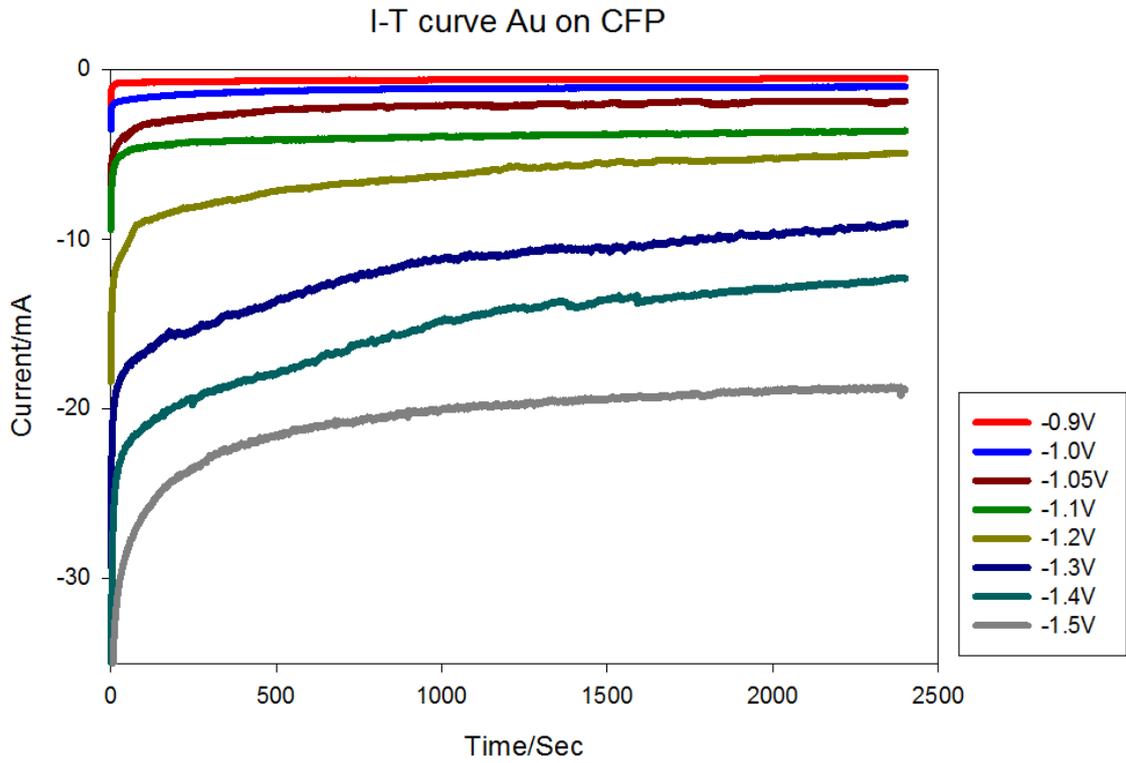


圖 3-11 電催化組 Au-D 於 0.5M KHCO_3 溶液中之 I-T Curve 圖

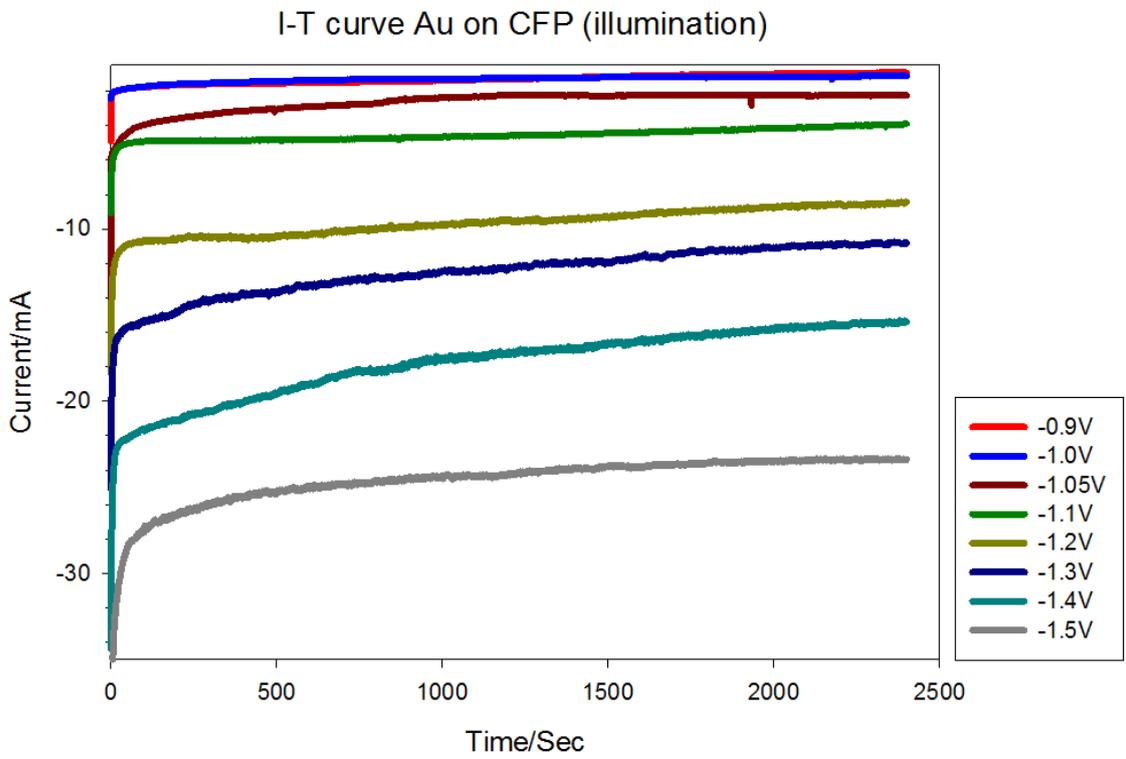


圖 3-12 光電催化組 Au-D 於 0.5M KHCO_3 溶液中之 I-T Curve 圖

3-3 法拉第效率(Faraday Efficiency, FE)

3-3-1 一氧化碳校正曲線(Carbon Monoxide Calibration Curve)

在計算法拉第效率前，我們需要將從氣相層析儀(GC)得到一氧化碳的面積換算成體積，所以我們需要先做出一氧化碳的校正曲線。

取一個氣密針，吸取 99.99% 的一氧化碳氣體 0.2 毫升並將其注入 GC，如圖 3-13，一氧化碳的訊號大約 4 分鐘後會出現，大約 0.2 毫升的一氧化碳所得到的面積為 187676.0，以這個方式多取幾個點，如表 3-5 其每次注射的一氧化碳氣體體積皆有相對應的面積。

將這些點利用 Excel 作圖即可做出一氧化碳的校正曲線為 $y = 923238x + 593.24$ (圖 3-14)，其 R^2 值為 0.9990。

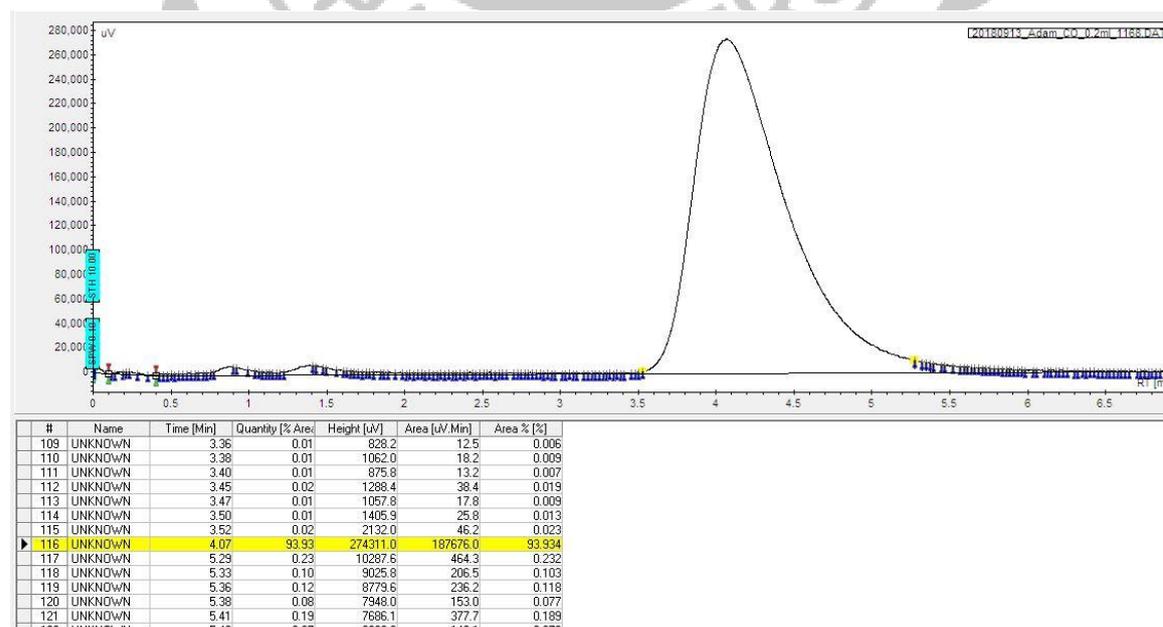


圖 3-13 0.2 毫升的一氧化碳注入 GC 所得到的面積

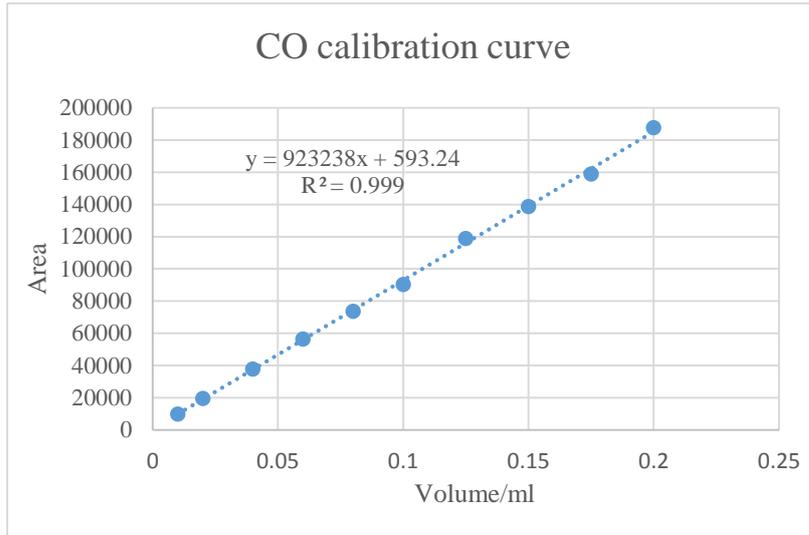


圖 3-14 一氧化碳的校正曲線

表 3-5 注入一氧化碳的體積及對應的面積

Volume(ml)	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.125	0.15	0.175	0.2
Area	9806.7	19537.6	37911.0	56525.6	73727.0	90326.3	118930.5	138756.8	159043.2	187676.0

3-3-2 氫氣校正曲線(Hydrogen Calibration Curve)

利用同樣的方法做氫氣的校正曲線。

取一個氣密針，吸取 99.99%的氫氣氣體 0.08 毫升並將其注入 GC，如圖 3-15，氫氣的訊號大約 0.5 分鐘後會出現，大約 0.08 毫升的氫氣所得到的面積為 827854.9，以這個方式多取幾個點，如表 3-6 其每次注射的氫氣氣體體積皆有相對應的面積。

將這些點利用 Excel 作圖即可做出氫氣的校正曲線為 $y = 10^7x + 4522$ (圖 3-16)，其 R^2 值為 0.9998。

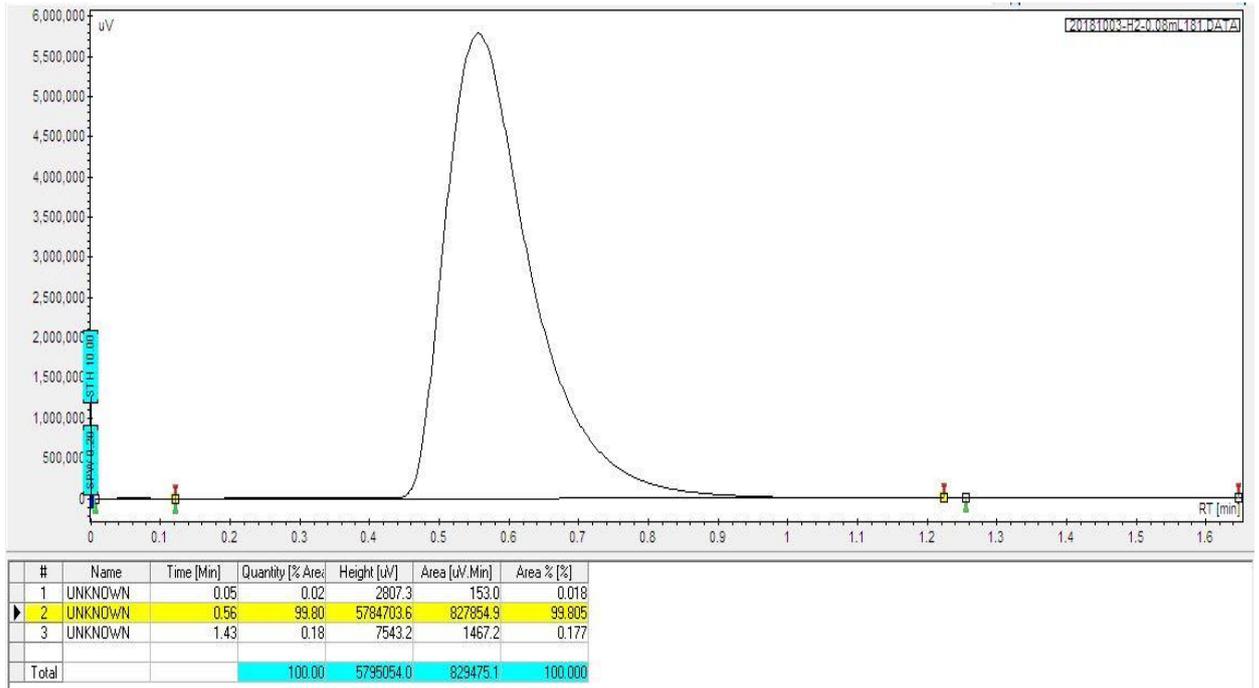


圖 3-15 0.08 毫升的氫氣注入 GC 所得到的面積

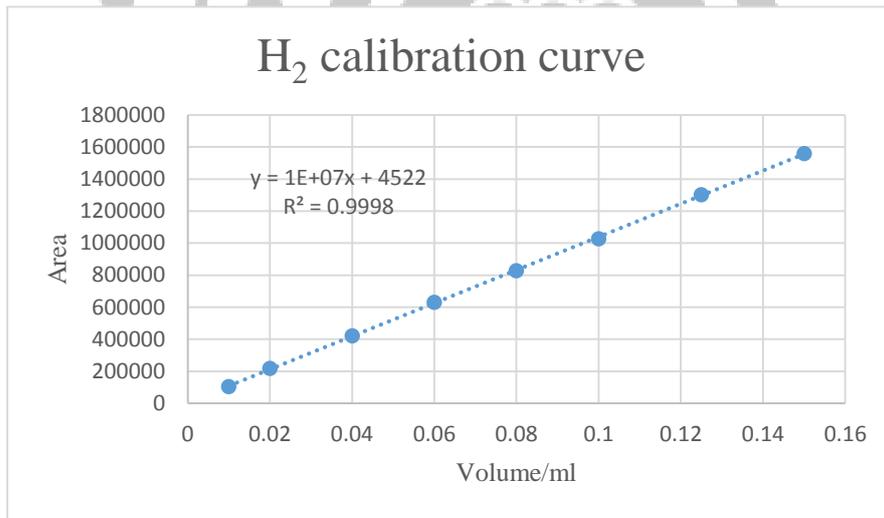


圖 3-16 氫氣的校正曲線

表 3-6 注入氫氣的體積及對應的面積

Volume(ml)	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.125	0.15
Area	102670.8	217564.2	420397.7	630374.0	827854.9	1025856.6	1301144.4	1559562.1

3-3-3 一氧化碳法拉第效率的計算

透過 3-3-1 可以得到一氧化碳的校正曲線，可以利用這個校正
取線計算一氧化碳的法拉第效率。

計算方法如下：

以電催化組的 -1.2 V vs. SCE 為例，經過 40 分鐘的電催化實驗後
抽取 1 毫升的瓶內氣體，注入 GC 後得到一氧化碳的面積為
25819.0。將 -1.2 V vs. SCE 的 I-T Curve 圖利用電化學分析儀器
(CHI) 積分後即可得知此次電催化實驗的電量為 15.25 C。

計算注入的 1 毫升氣體裡共有多少毫升的一氧化碳氣體，將
25819.0 帶入一氧化碳的校正曲線方程式

$$(25819.0 - 593.24) \div 923238 = 0.03024\text{ ml}$$

1 毫升的氣體有 0.03024 毫升的 CO，瓶內總體積 25 毫升加上氣球體
積 25 毫升總共為 50 毫升，所以須乘以 50 倍。

$$0.03024\text{ ml} \times 50 = 1.512\text{ ml}$$

藉由理想氣體方程式 $PV = nRT$ ，將產出一氧化碳的體積帶入方程式
即可得知共有多少莫耳的一氧化碳產出。

$$P = 1\text{ atm}; R = 0.082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; T = (25 + 273)\text{ K}。$$

$$(1\text{ atm} \times 1.512 \times 10^{-3}\text{ L}) \div (0.082\text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{ K}) \\ = 6.189 \times 10^{-5}\text{ mol}$$

根據反應式 $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 得知 1 mol 的二氧化碳轉化成 1 mol 的一氧化碳需消耗 2 mol 的電子，將上述得到的一氧化碳總莫耳數乘以 2 倍即可得知共消耗幾莫耳的電子提供轉化。

$$6.189 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 2 = 1.2378 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

透過 CHI 積分 I-T Curve 圖可以得知此次電催化供使用了 15.25 C 的電量，1 莫耳的電子電量為 96500 C，兩者相除可以知道共消耗幾莫耳的電子電量。

$$15.25 \text{ C} \div 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.5803 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

一氧化碳法拉第效率即為 $\frac{\text{轉化成一氧化碳所消耗的電子莫耳數}}{\text{電催化實驗所提供的電子莫耳數}} \times 100\%$ 。

$$\frac{1.2378 \times 10^{-4}}{1.5803 \times 10^{-4}} \times 100\% = 78.33\%$$

所以在 -1.2 V vs. SCE 的電位下，其一氧化碳的法拉第效率為 78.33%。

3-3-4 氫氣法拉第效率的計算

同一氧化碳的法拉第效率的計算，透過 3-3-2 可以得到氫氣的校正曲線，可以利用這個校正取線計算氫氣的法拉第效率。

計算方法如下：

以電催化組的 -1.2 V vs. SCE 為例，經過 40 分鐘的電催化實驗後抽取 1 毫升的瓶內氣體，注入 GC 後得到氫氣的面積為 77774.4。將 -1.2 V vs. SCE 的 I-T Curve 圖利用電化學分析儀器(CHI)積分後

即可得知此次電催化實驗的電量為 15.25 C。

計算注入的 1 毫升氣體裡共有多少毫升的氫氣氣體，將 77774.4 帶

入氫氣的校正曲線方程式

$$(77774.4 - 4522) \div 10^7 = 0.007325 \text{ ml}$$

1 毫升的氣體有 0.007325 毫升的 H_2 ，瓶內總體積 25 毫升加上氣球體

積 25 毫升總共為 50 毫升，所以須乘以 50 倍。

$$0.007325 \text{ ml} \times 50 = 0.36625 \text{ ml}$$

藉由理想氣體方程式 $PV = nRT$ ，將產出氫氣的體積帶入方程式即可

得知共有多少莫耳的氫氣產出。

$$P = 1 \text{ atm}; R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; T = (25 + 273) \text{ K}。$$

$$(1 \text{ atm} \times 3.663 \times 10^{-4} \text{ L}) \div (0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) \\ = 1.499 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

根據反應式 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 得知產生 1 mol 的氫氣需消耗 2 mol 的

電子，將上述得到的氫氣總莫耳數乘以 2 倍即可得知共消耗幾莫耳

的電子產生氫氣。

$$1.499 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 2 = 2.998 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

氫氣法拉第效率即為 $\frac{\text{產生氫氣所消耗的電子莫耳數}}{\text{電催化實驗所提供的電子莫耳數}} \times 100\%$ 。

$$\frac{2.998 \times 10^{-5}}{1.5803 \times 10^{-4}} \times 100\% = 18.97\%$$

所以在 -1.2 V vs. SCE 的電位下，其氫氣的法拉第效率為

18.97%。

3-3-5 電催化組與光電催化組的法拉第效率

法拉第效率是探討催化效果優劣的重要指標。這裡主要探討一氧化碳的法拉第效率，透過文獻^[5]知道以金作為電催化轉換二氧化碳的催化材一氧化碳為其主要還原產物。把氫氣也列入討論的範圍是因為電解液是水溶液，水溶液的氫離子也會與二氧化碳搶電子還原產生氫氣，造成轉化二氧化碳的效率變差。期望好的催化材在光電催化轉化二氧化碳還原成一氧化碳其法拉第效率能遠大於氫氣的法拉第效率，代表光電催化實驗中電流的電子傾向還原二氧化碳。

從圖 3-17 可以觀察到電催化組一氧化碳法拉第效率最高大概落在 -1.1 V , -1.2 V vs. SCE 的電位下，接近 80% 左右，接著電位越負(施加電壓越大)可以發現一氧化碳的法拉第效率逐漸減少而氫氣的法拉第效率逐漸增加，特別在 -1.5 V vs. SCE 電位下氫氣的法拉第效率達到了 42% 左右，甚至壓過了一氧化碳的法拉第效率 (34%)，因為二氧化碳為電中性其搶電子的能力相較氫離子弱，氫離子帶正電，電子帶負電，正負電荷^[20]相吸容易跟電子結合還原成氫氣，電位越負其氫氣的法拉第效率會越來越高，表示其主要是還原氫氣不是還原二氧化碳，所以本篇實驗只做到 -1.5 V vs. SCE 。

圖 3-18 為光電催化組的一氧化碳及氫氣的法拉第效率圖，可以觀察到同電催化組的趨勢，其一氧化碳最高的法拉第效率一樣落在

-1.1 V, -1.2 V vs. SCE 的電位下而且一樣是接近 80%左右，越往負的電位一氧化碳的法拉第效率逐漸減少而氫氣的法拉第效率逐漸增加。除了趨勢相同，光電催化組各電位下的一氧化碳及氫氣的法拉第效率皆與電催化組相差無幾，代表 Au-D 電極在做催化時給予光的能量後並不會改變電子的選擇性，從法拉第效率即可證明。

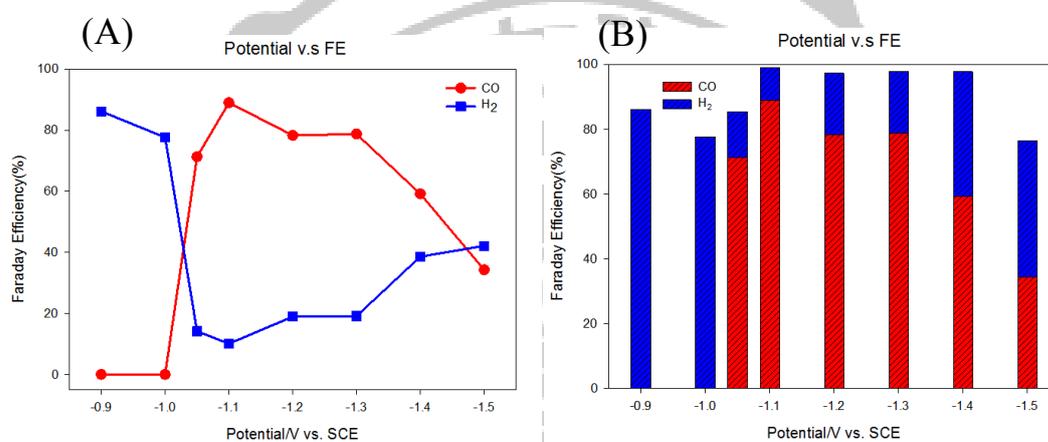


圖 3-17 電催化組的法拉第效率對電位圖(A)折線圖(B)柱狀圖

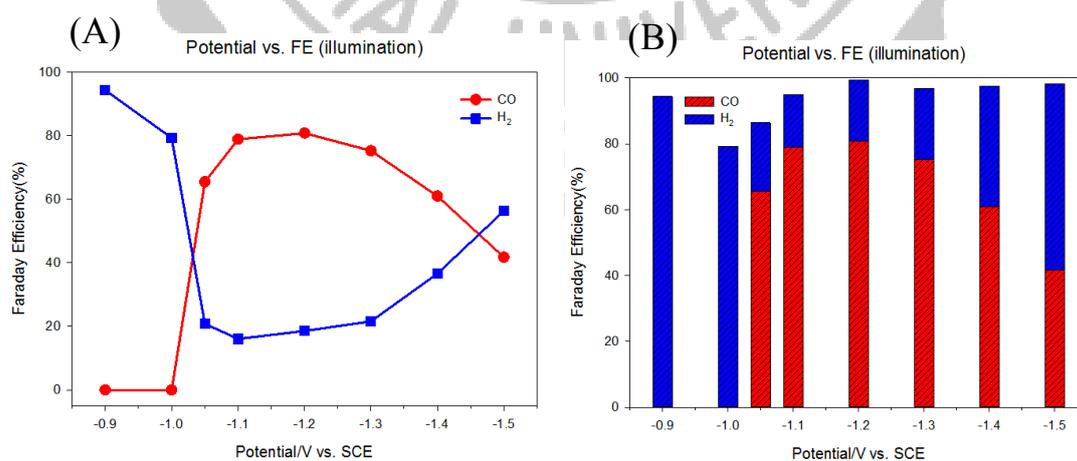


圖 3-18 光電催化組的法拉第效率對電位圖(A)折線圖(B)柱狀圖

3-4 從電量及產量來探討照光後的影響

3-4-1 電量(Electricity/ C)

從 3-3-5 的部分可以知道，受到光照的幫助並不會影響法拉第效率，也就是不會影響電子的選擇性。所以我們將電催化組及光電催化組中的每次實驗的 I-T Curve 圖積分即為那次實驗所使用的電量，並將每次的電量紀錄下來將其作成如圖 3-19 的折線圖，電量皆隨著電位的增加而提升。方形虛線為光電催化組的，可以看到每個電位下因為得到光照的幫助，其電量皆高於電催化組(圓形實線圖)，這都是歸因於表面電漿共振的關係。

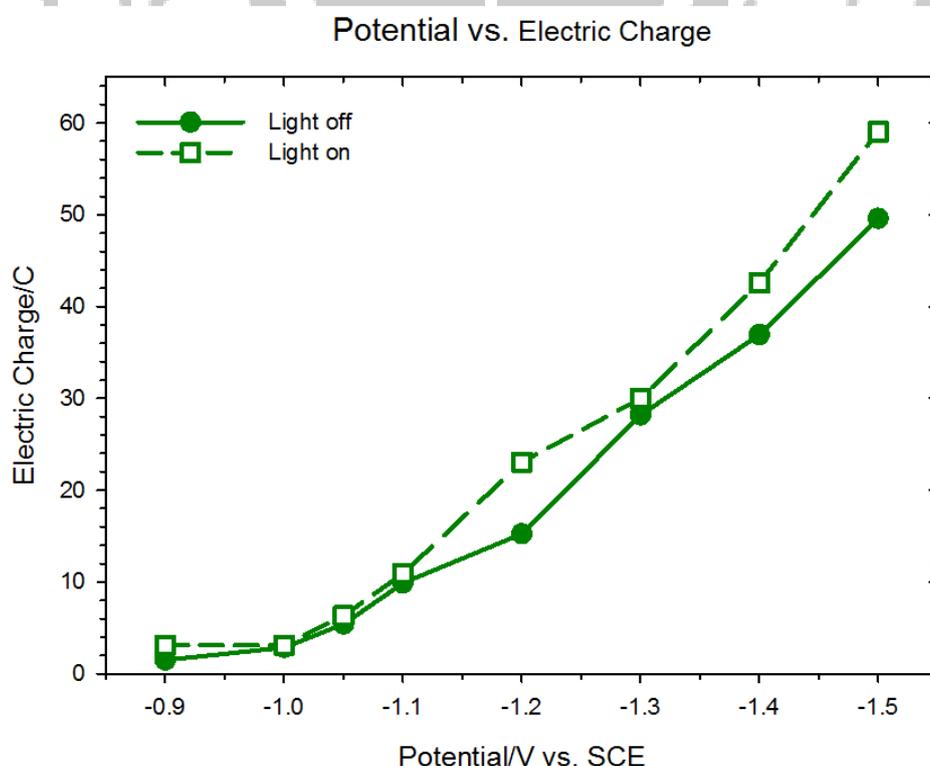


圖 3-19 電催化組與光電催化組的電量對電位折線圖

3-4-2 產量(yields/ $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)

既然電催化組與光電催化組的法拉第效率並無明顯的差別，但是從 3-4-1 確定光電催化組的電量相較於電催化組卻有明顯的提升，代表其提供的電子數也比較多，這就跟產量有很大的關係。從 3-3-3 及 3-3-4 裡計算法拉第效率的部分，會計算到實驗中共產出了多少 mol 的一氧化碳及氫氣，並將其單位轉換成 μmol ，做成如圖 3-21 的折線圖，縱軸為 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 是產量除以物理表面積 (1 cm^2)。

從圖 3-20 可以觀察到每個電位下光電催化組(方形虛線)不管是一氧化碳(紅色)或是氫氣(藍色)的產量都會高於電催化組(圓形實線)。這是因為光電催化組受到表面電漿共振的影響進而提升電流，而有更多的電子提供催化，所以產量也相較於電催化組的多。

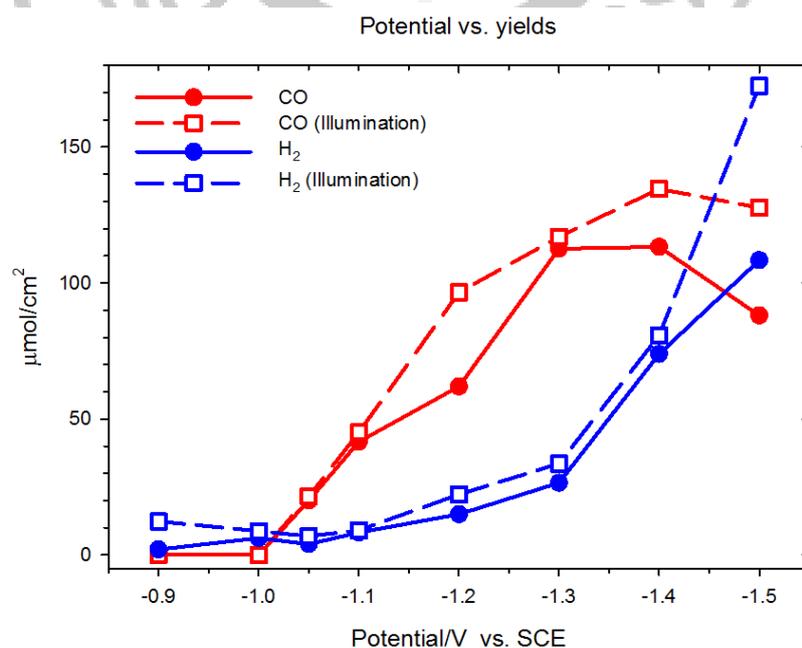


圖 3-20 電催化組與光電催化組產量對電位的折線圖

3-4-3 產物生成速率(Rate/ $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)

產物生成速率是將 3-3-3 及 3-3-4(光)電催化轉化二氧化碳所還原出一氧化碳及氫氣的莫耳數除以時間，即可得到產物的生成速率，其單位為 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ，每小時會有幾莫耳的一氧化碳及氫氣被還原出來。

表 3-7 為電催化組及光電催化組的 Rate，在 3-3-5 的部分有提到不論是電催化組或光電催化組在 -1.1 V , -1.2 V vs. SCE 的電位下，其法拉第效率相比於其他的電位下都來得高，但是從表 3-7 可以觀察到電催化組在 -1.2 V vs. SCE 電位下一氧化碳一小時產生的量是將近在 -1.1 V vs. SCE 電位下所產生的量的 1.5 倍，在光電催化組中更是達到了 2 倍，代表著只要再多施加 -0.1 V 的電位在(光)電催化中不但保有良好的轉化二氧化碳的選擇性(高法拉第效率)且轉化的量也比較多，是更好的電位。

表 3-7 電催化組與光電催化組在各電位下產物生成速率

(Unit: $\mu\text{mol}/\text{h}$)

Rate	-0.9V	-1.0V	-1.05V	-1.1V	-1.2V	-1.3V	-1.4V	-1.5V
CO	0	0	30.08	62.42	92.84	168.9	170.0	132.1
H ₂	3.069	9.374	5.991	12.41	22.49	39.75	110.8	162.6
CO(illumination)	0	0	32.22	67.67	144.8	175.5	201.9	191.6
H ₂ (illumination)	18.44	13.17	10.25	13.62	33.32	50.33	121.1	256.6

3-5 轉換頻率(Turnover Frequency, TOF)

3-5-1 一氧化碳轉換頻率的計算

計算轉換頻率首先要知道 Au-D 電極上共有多少個金原子於表面提供催化的活性位點。以下電催化組的 -1.2 V vs. SCE 為例做計算。

計算方法如下：

金的密度為 19.32 g/cm^3 ；金的原子量為 196.97 g/mol 。

$$\left(\frac{19.32\text{ g/cm}^3}{196.97\text{ g/mol}} \times 6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}\right)^{\frac{2}{3}} = 1.52 \times 10^{15}\text{ molecule/cm}^2$$

表示 1 平方公分的金上有 1.52×10^{15} 個金原子。

利用 3-1-5 計算 Au-D 電極電化學活性表面積(ECSA)的方法，知道電催化組於 -1.2 V vs. SCE 的電位下的那片 Au-D 電極其 ECSA 約為 80.00 cm^2 。將上述 1 平方公分的金上有 1.52×10^{15} 個金原子。放大 80 倍即為約 80 平方公分的金有有多少個金原子。

$$1.52 \times 10^{15}\text{ molecule/cm}^2 \times 80\text{ cm}^2 = 1.216 \times 10^{17}\text{ molecule}$$

從 3-3-3 可以得知此次電催化轉換二氧化碳共還原出 $6.189 \times 10^{-5}\text{ mol}$ 的一氧化碳，再乘以亞佛加厥常數，即可得知共有多少個一氧化碳被還原出來，再除以 80 平方公分上有幾個金原子以及秒數即可得到一氧化碳的轉換頻率。

$$\frac{6.189 \times 10^{-5} \text{ mole} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{1.216 \times 10^{17} \text{ molecule} \times 2400 \text{ s}}$$

$$= 0.1277 \text{ CO molecule formation} \cdot \text{Au molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3-5-2 氫氣轉換頻率的計算

同一氧化碳轉換頻率的計算，以電催化組的 -1.2 V vs. SCE 為例做計算，有相同計算則省略(80 平方公分上有幾個金原子)。

計算方法如下：

從 3-3-3 可以得知此次電催化轉換二氧化碳實驗的副產物共還原出 $1.499 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的氫氣，再乘以亞佛加厥常數，即可得知共有多少個氫氣被還原出來，再除以 80 平方公分上有幾個金原子以及秒數即可得到氫氣的轉換頻率。

$$\frac{1.499 \times 10^{-5} \text{ mole} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{1.216 \times 10^{17} \text{ molecule} \times 2400 \text{ s}}$$

$$= 0.0309 \text{ H}_2 \text{ molecule formation} \cdot \text{Au molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3-5-3 一氧化碳及氫氣的轉換頻率(TOF)

轉換頻率^[21]也是觀察(光)電催化效果優劣的另一個指標，因為轉換頻率利用了原子個數做歸一化。在本次實驗中，其單位為每秒每個金原子能還原出幾個一氧化碳分子或是氫氣分子。

表 3-8 為電催化組與光電催化組在各個電位下一氧化碳及氫氣的轉換頻率。從圖 3-22 可以觀察到不論是電催化組或光電催化組一氧化碳的轉換頻率隨著電位越負其轉換頻率越高，到 -1.4 V vs.

SCE 的電位下達到最大值，到 -1.5V vs. SCE 的電位下便往下降，反觀氫氣的轉換頻率隨著電位不斷增加其轉換頻率也逐漸提高，達到 -1.5V vs. SCE 甚至大於一氧化碳的轉換頻率，這也證明了 3-3-5 所提到的電位越負時電子傾向跟電解液中的氫離子結合還原成氫氣，形成不是我們要的催化副產物。再來看到圖 3-21，光電催化組(方形虛線)在各個電位下一氧化碳(紅色)及氫氣(藍色)的轉換頻率皆高於電催化組(圓形實線)，也印證了 3-4-2 的結論，照光之後雖然不能改變電子的選擇性提升一氧化碳的法拉第效率降低氫氣的法拉第效率，但是因為表面電漿共振的關係，造成電流的提升而有更多的電子提供還原，產生比電催化組還多的產物。

表 3-8 電催化組與光電催化組於各電位下 CO 及 H₂ 的轉換頻率

TOF	-0.9V	-1.0V	-1.05V	-1.1V	-1.2V	-1.3V	-1.4V	-1.5V
CO	0.0000	0.0000	0.0413	0.0858	0.1277	0.2373	0.2338	0.1757
H ₂	0.0042	0.0133	0.0083	0.0171	0.0309	0.0575	0.1525	0.2236
CO(illumination)	0.0000	0.0000	0.0418	0.0877	0.1876	0.2401	0.2614	0.2481
H ₂ (illumination)	0.0239	0.0170	0.0133	0.0176	0.0431	0.0688	0.1567	0.3347

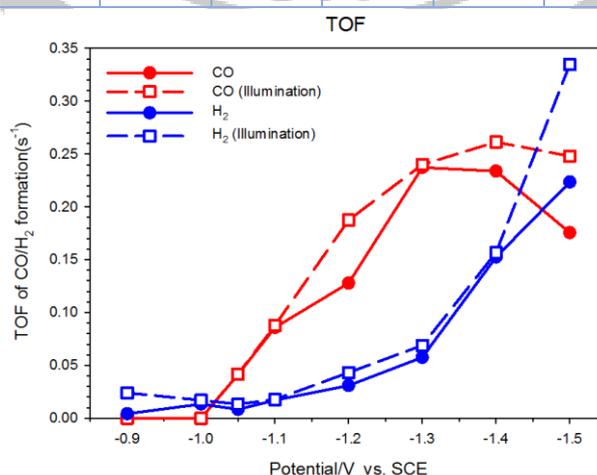


圖 3-21 電催化組與光電催化組 CO 及 H₂ 轉換頻率對電位的折線圖

3-6 樹狀金電極之(光)電催化的穩定性(Stability)

好的催化材對目標產物要有高的法拉第效率，還需兼具不易失去催化活性，可以穩定長時間催化。在 3-3-5 已經確認 Au-D 電極在(光)電催化轉化二氧化碳的確有良好的一氧化碳法拉第效率，針對穩定性我們做了長時間的測試。在擁有最好法拉第效率的電位下也就是 $-1.2V$ vs. SCE 的電位下以同一片 Au-D 電極(電催化組一片，光電催化組一片)做 5 次(光)電催化轉化二氧化碳的測試，而且每 40 分鐘就更換電解液確保每次(光)電催化實驗其二氧化碳濃度皆是飽和的狀態。並將每次的 I-T Curve 圖利用 CHI 積分取得此次(光)電催化共提供了多少的電量，並將其作成如圖 3-22 及 3-23。圖 3-23 為電催化組，可以觀察到五次的電催化轉化二氧化碳的實驗其電量大約都介於 14 C~15 C 左右。圖 3-22 為光電催化組，可以觀察到五次的電量大約都介於 18 C~19 C 左右。從圖 3-22 及 3-23 可以得知 Au-D 電極只要給予的電解液其二氧化碳濃度為飽和的狀態，即可以提供穩定的電量以供催化，且 Au-D 電極並未因多次的催化實驗其催化活性有下降，代表 Au-D 電極擁有良好的穩定性。且從圖 3-23 可以印證 3-1-4 所提到的，Au-D 電極在經過多次實驗過後依然對可見光波段的光會有吸收的行為，並未因多次使用而失去對光的吸收。這也代表著光電催化後 Au-D 電極能保有良好的催化穩定性。

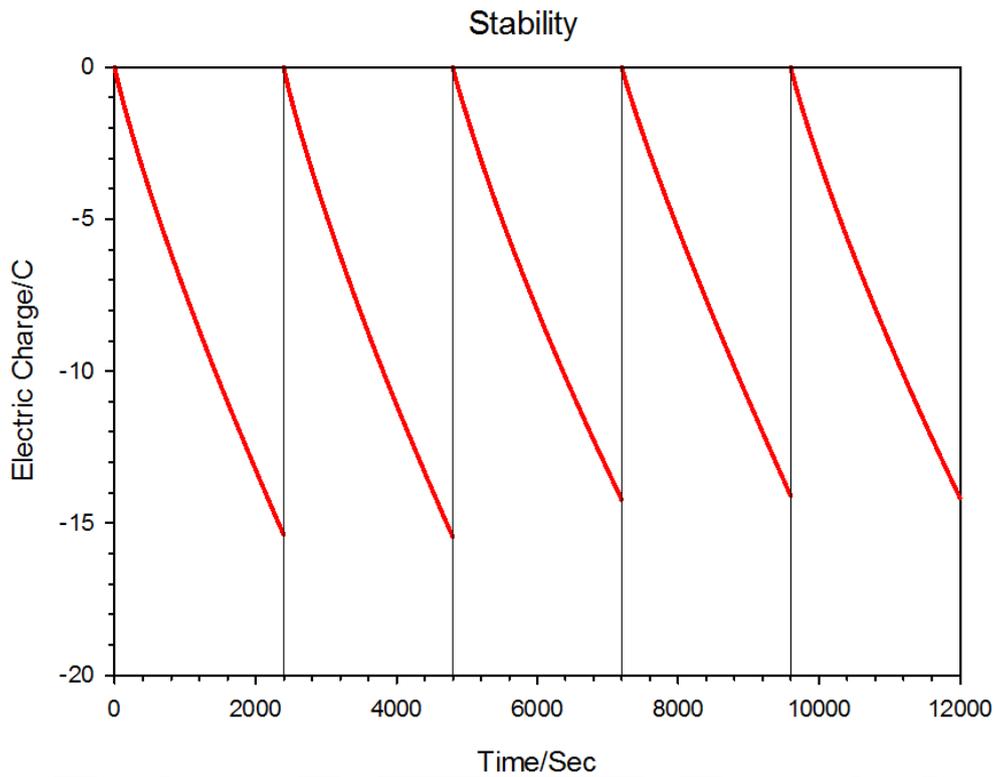


圖 3-22 電催化組測試 Au-D 電極的穩定性

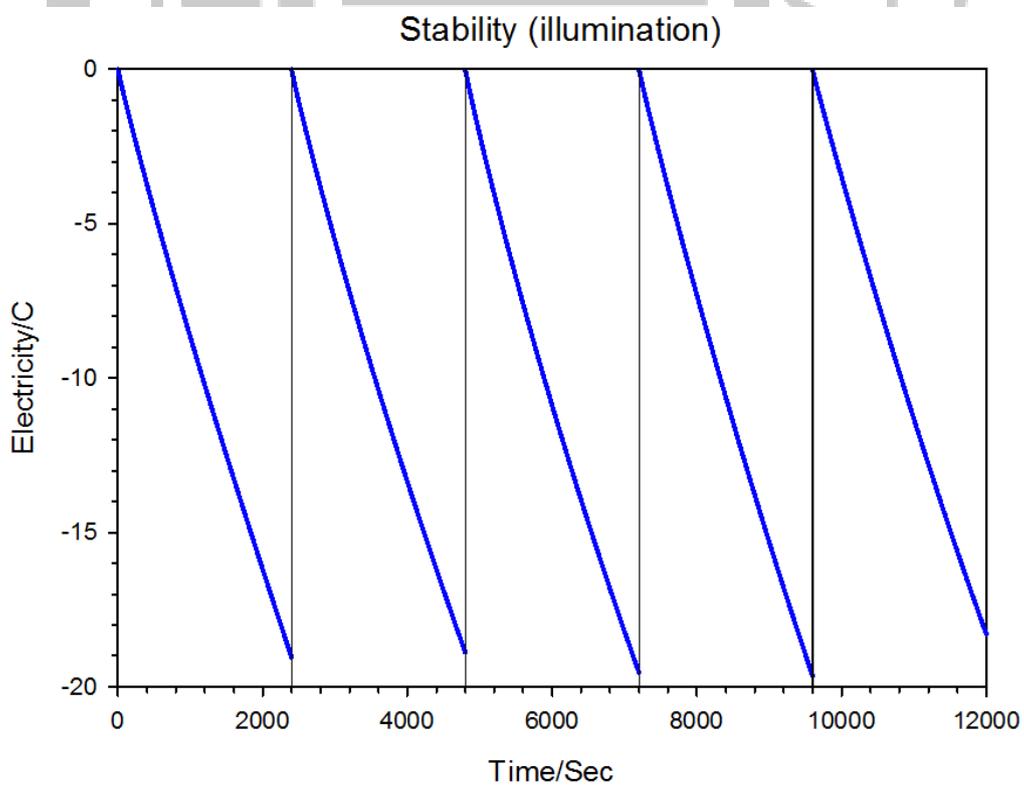


圖 3-23 光電催化組測試 Au-D 電極的穩定性

3-7 光對電催化實驗的提升效率(Rasing Efficiency)

3-6-1 量測提升效率的方法

從 3-2-2 可以確定光電催化組因為受到表面電漿共振的關係電流得到增幅，在同電位下的電流會相比於電催化組高，所以為了比較各電位下光因為表面電漿共振而提升電催化的電流(形成光電催化)，需先設定好實驗條件，以利比較及實驗的準確性。

因為本篇的重點是轉化二氧化碳，所以只對有產生一氧化碳的電位量測提升效率(-1.05 V~-1.5 V vs. SCE)。照光儀器架設圖同於圖 3-11，但會在濾片前加一塊擋光片。前 25 分鐘不開光，在第 25 分鐘、30 分鐘及 35 分鐘開光(如圖 3-24)，共做三個循環，開光一分鐘後關光四分鐘後再開光，每次開光的間隔為 5 分鐘。

計算提升效率的方式如公式 3-2^[22]，其中 I 為照光區間內最高電流值； I_0 為開光前的最高電流值。

$$\text{Rasing}(\%) = \left(\frac{I - I_0}{I} \right) \times 100\% \quad (3-2)$$

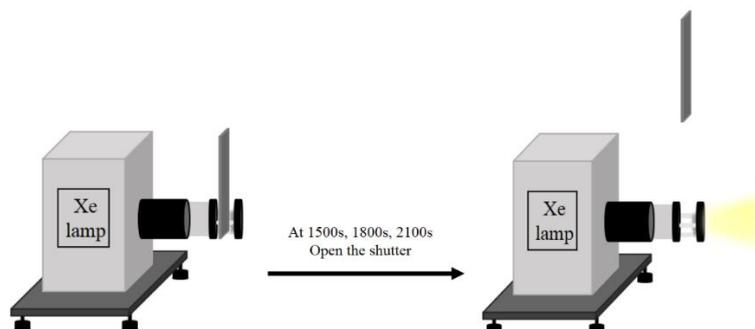


圖 3-24 氙燈開光示意圖

3-6-2 提升效率(Rasing Efficiency/ %)

圖 3-25 是將所有提升效率的 I-T Curve 圖疊加。圖 3-26 得知在各個電位下 1500 秒、1800 秒及 2100 秒都可以觀察到只要開啟光柵讓光通過，Au-D 電極就會產生表面電漿共振，使電流得到增幅。

圖 3-27~圖 3-32 為各電位下的提升效率以及計算方法，接著會於 3-6-3 做平均及統整。

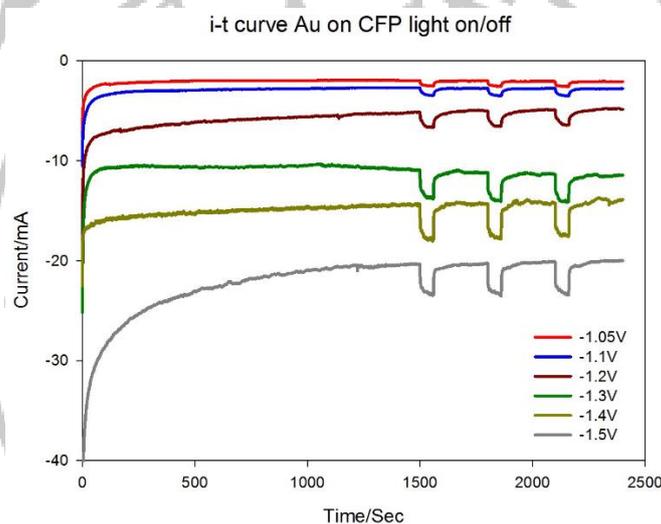


圖 3-25 -1.05 V~-1.5 V vs. SCE 的提升效率之 I-T Curve 圖

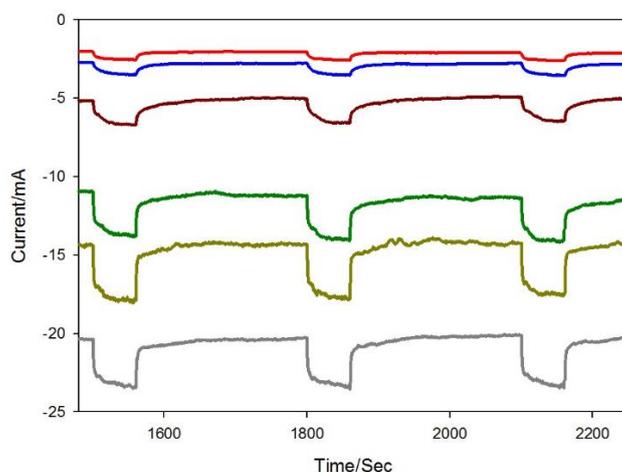


圖 3-26 -1.05 V~-1.5 V vs. SCE 的提升效率之 I-T Curve 範圍圖

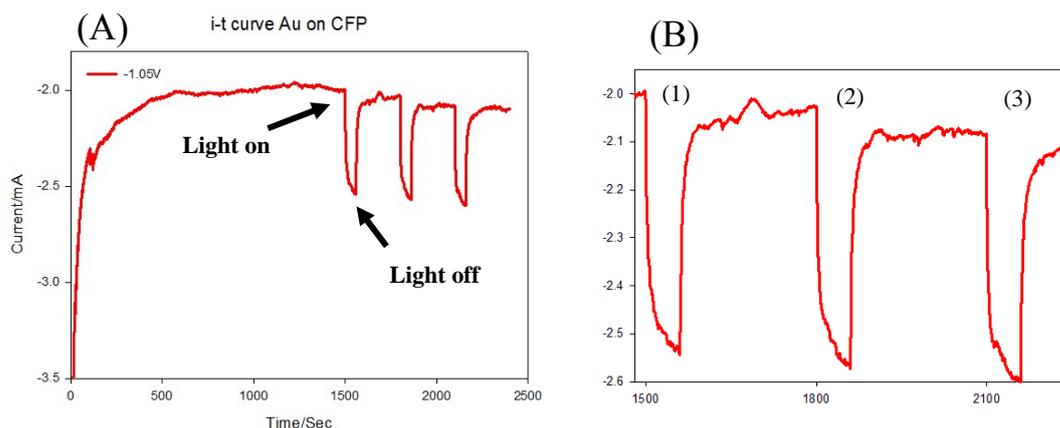


圖 3-27 (A) -1.05 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

$$(1) \quad \left(\frac{2.545 - 1.994}{2.545} \right) \times 100\% = 21.65\%$$

$$(2) \quad \left(\frac{2.574 - 2.026}{2.574} \right) \times 100\% = 21.28\%$$

$$(3) \quad \left(\frac{2.602 - 2.082}{2.082} \right) \times 100\% = 24.98\%$$

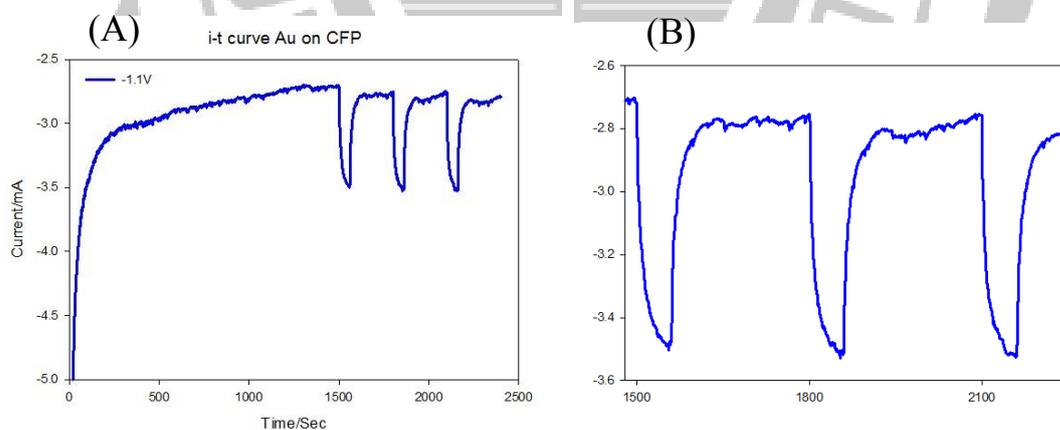


圖 3-28 (A) -1.1 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-9 -1.1 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	0.787	0.777	0.769
Rasing %	22.46%	22.01%	21.80%

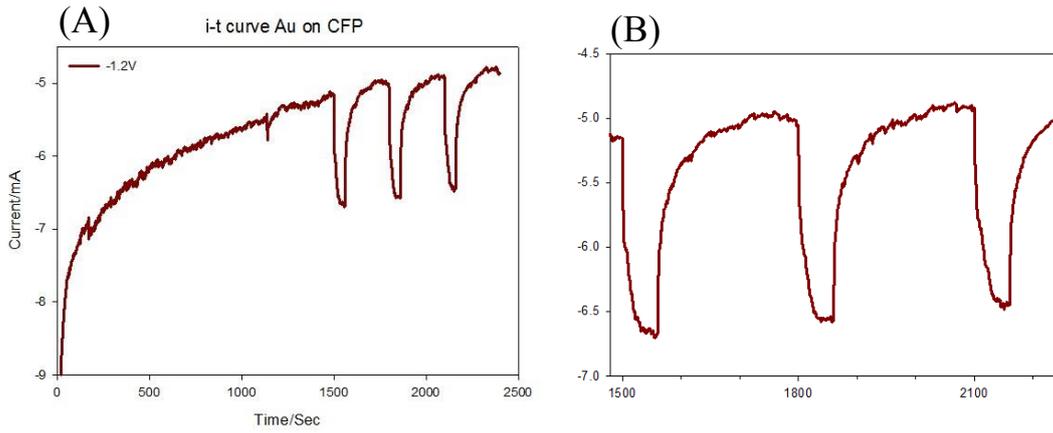


圖 3-29 (A) -1.2 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-10 -1.2 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	1.559	1.553	1.561
Rasing %	23.25%	23.60%	24.08%

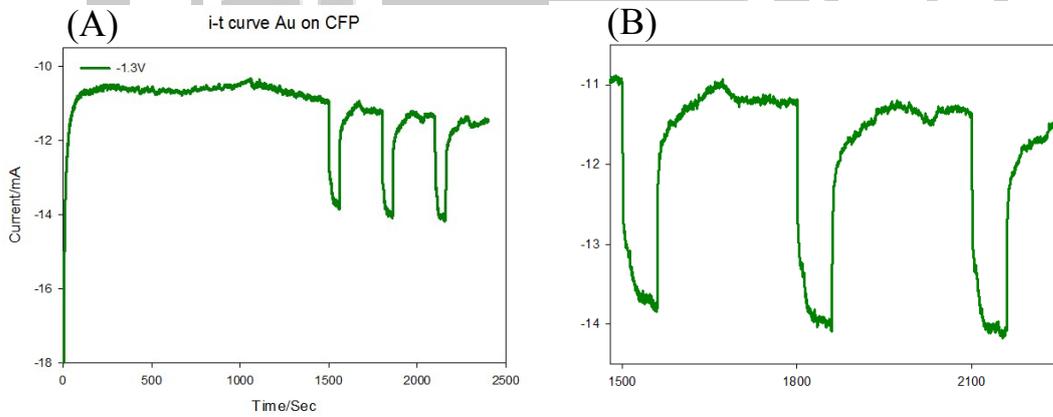


圖 3-30 (A) -1.3 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-11 -1.3 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	2.910	2.910	2.840
Rasing %	21.04%	20.65%	20.03%

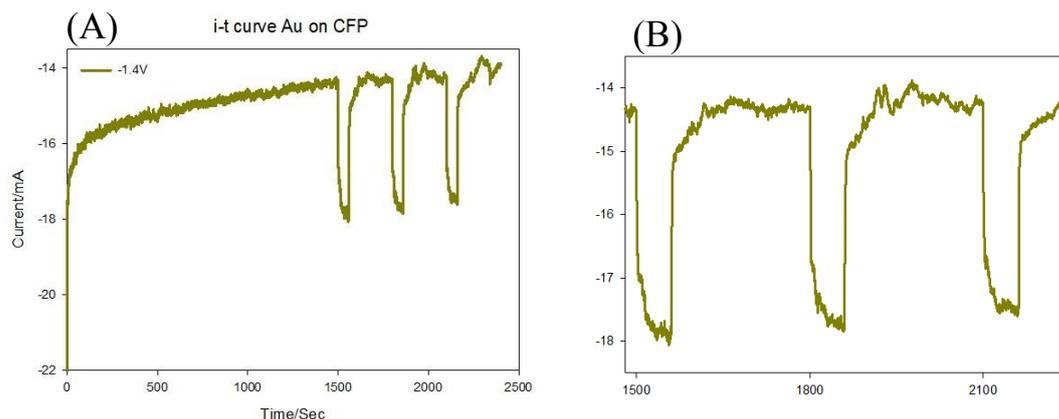


圖 3-31 (A) -1.4 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-12 -1.4 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	3.710	3.560	3.380
Rasing %	20.53%	19.94%	19.20%

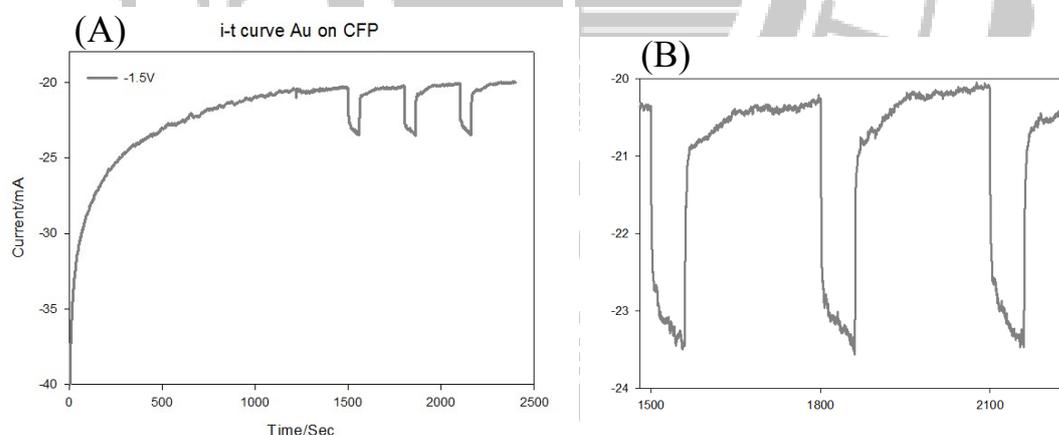


圖 3-32 (A) -1.5 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-13 -1.5 V vs. SCE 下的電流變化量及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	3.150	3.310	3.370
Rasing %	13.40%	14.05%	14.36%

3-6-3 提升效率與電流變化量(Rasing % and ΔI / mA)

從 3-6-2 的部分計算各電位下的提升效率，然後將其作成表 3-14。表 3-14 包含各電位下每次開光的電流變化量($I - I_0$)及提升效率(Rasing %)，可以觀察到在同一電位下之每一次的電流變化量都相差無幾，提升效率與電流變化量有關，所以提升效率同電流變化量，在同電位下每一次提升效率也都差不多，代表 Au-D 電極非常穩定，並不會因為開光停光的間歇性作用而有嚴重耗損，也代表每次開光 Au-D 電極都能得到穩定的增幅。將表 3-14 各電位下的電流變化量及提升效率取平均值然後做成如圖 3-33，從圖 3-33 可以看到提升效率的部分(紅色線對左邊縱軸)在 $-1.05\text{ V} \sim -1.4\text{ V vs. SCE}$ 的電位區間其平均提升效率差不多都是約 22%左右，但是到 -1.5 V vs. SCE 的電位下其平均提升效率降至約 14%左右。再看到電流變化值的部分(藍色線對右邊縱軸)，可以觀察到電流變化值在 $-1.05\text{ V} \sim -1.4\text{ V}$ 的電位區間其電平均電流變化值隨著電壓增加而增加，但是到了 -1.5 V 的電位下其電流變化值相比於 -1.4 V 的電流變化值反而小幅下降，但因 -1.5 V 的電位下開光電流最大值較大，所以其提升效率同樣也降低。對於在 -1.5 V 的電位下其電流變化值沒有持續提高的原因，是因為 Au-D 電極表面電漿受到光的激發形成表面電漿共振，在 -1.5 V 的電位下之電場較大而且光的能量是固定

的，但是電場隨著電位的增加而增加，所以光能給的幫助也會有一個極大值，在之後因為電場的增加而較不明顯。就猶如將 Au-D 電極比喻為石頭；電流變化值為石頭滾動的速度；電場為坡的斜度；光的能量為一固定外力。電場越大代表坡度越斜，其石頭滾動的速度越快，再施以固定外力其速度會變得更快，但是當坡度越陡時其速度已經很快且再施以固定外力後確實會有增幅但也不明顯了。

表 3-14 各電位下的提升效率及電流變化值

	-1.05V	-1.1V	-1.2V	-1.3V	1.4V	-1.5V
First	21.65%	22.46%	23.25%	21.04%	20.53%	13.40%
$\Delta I(\text{mA})$	0.551	0.787	1.559	2.910	3.710	3.150
Second	21.28%	22.01%	23.60%	20.65%	19.94%	14.05%
$\Delta I(\text{mA})$	0.548	0.777	1.553	2.910	3.560	3.310
Third	24.98%	21.80%	24.08%	20.03%	19.20%	14.36%
$\Delta I(\text{mA})$	0.520	0.769	1.561	2.840	3.380	3.370

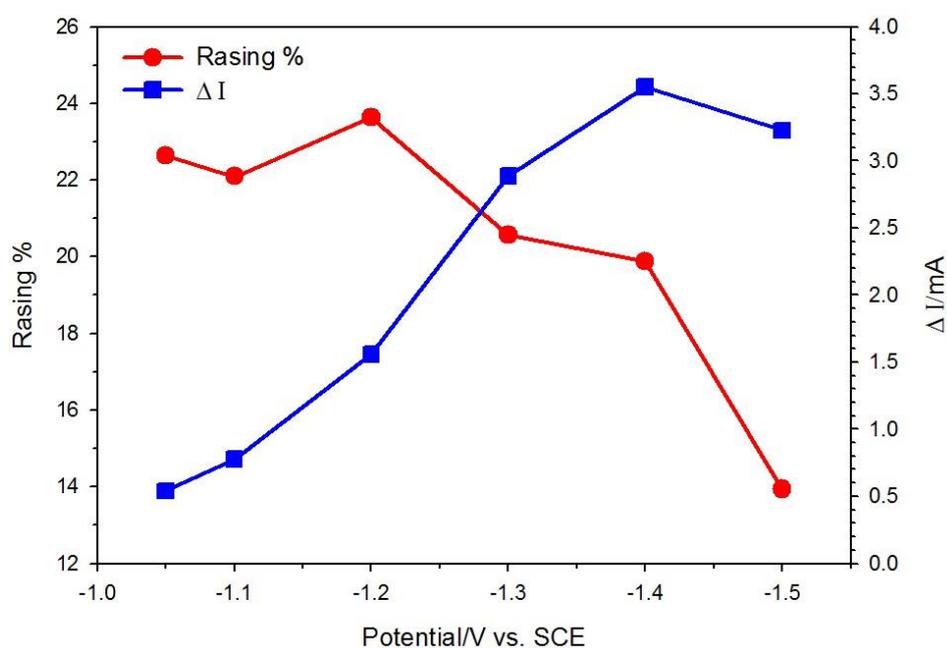


圖 3-33 各電位下的平均提升效率及平均電流變化量的折線圖

3-6-4 最大提升效率(Maximum Rasing Efficiency)

圖 2-2 中為了避免光所產生的熱效應所以搭載了水濾鏡，現在為了要逼出最大提升效率須將水濾鏡及 AM 1.5 濾片拆除，使用 power meter 測量所使用的光強度為 140 mW/cm^2 ，讓 Au-D 電極透過光效應及熱效應的幫助使電流得到更大的增幅。從 3-3-5 得知 -1.2 V vs. SCE 的電位下有較好的轉換二氧化碳的效率且相比於 -1.1 V 其轉換的產量也較高，在 3-6-3 也提到電流變化值隨著電位提升而增加，其最大電流變化值於 -1.4 V 的電位下，所以此次逼出最大提升效率選擇以 $-1.2 \text{ V} \sim -1.4 \text{ V}$ 作為量測。

圖 3-34~3-36 分別為 -1.2 V 、 -1.3 V 及 -1.4 V 提升效率的 I-T Curve 圖，每張圖下方為其提升效率的計算及電流變化值(表 3-10~3-12)。從圖 3-34~3-36 可以觀察到透過光效應及熱效應的幫助其提升效率達到了約 40% 左右，相比於只有光效應提升了接近 18% 左右。圖 3-37(A)^[23] 將 -1.2 V 光效應提升效率的 I-T Curve 圖與 -1.2 V 光熱效應提升效率的 I-T Curve 圖相疊，觀察到在沒有使用水濾鏡及濾片的情況下(藍線)其電流變化值的增幅甚至可以達到原本光效應的 2 倍左右。圖 3-37(B)則是將 1780 秒至 1880 秒放大觀察，藍線為未使用水濾鏡及濾片，其電流會先直線上升至一階段後又小幅增加，說明催化過程中進行照光會使基材表面溫度上升，熱

效應會進一步使電流值持續攀升；而有使用水濾鏡及濾片的情況下
(紅線)，電流值上升後則趨向一穩定值，直到關閉光源。

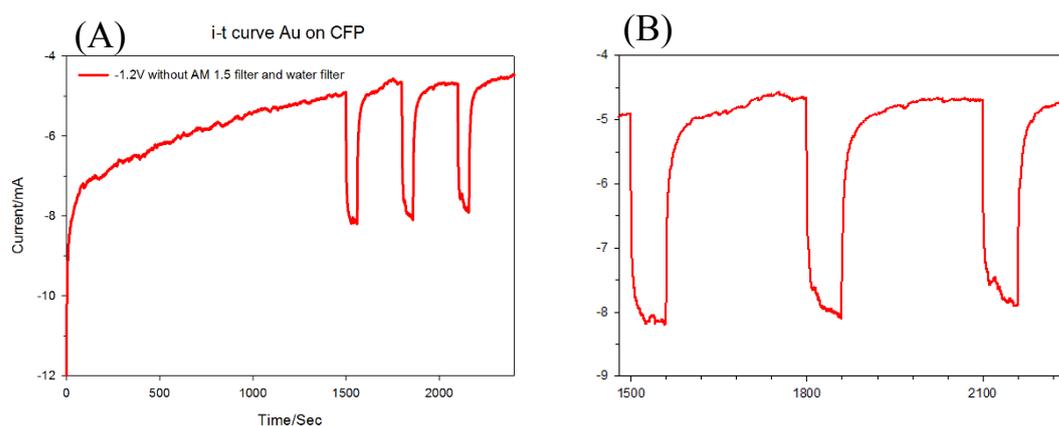


圖 3-34 摘除水濾鏡及濾片(A) -1.2 V vs. SCE 提升效率之
I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-15 摘除水濾鏡及濾片 -1.2 V 下的電流變化值及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	3.304	3.444	3.219
Rasing %	40.25%	42.50%	40.68%

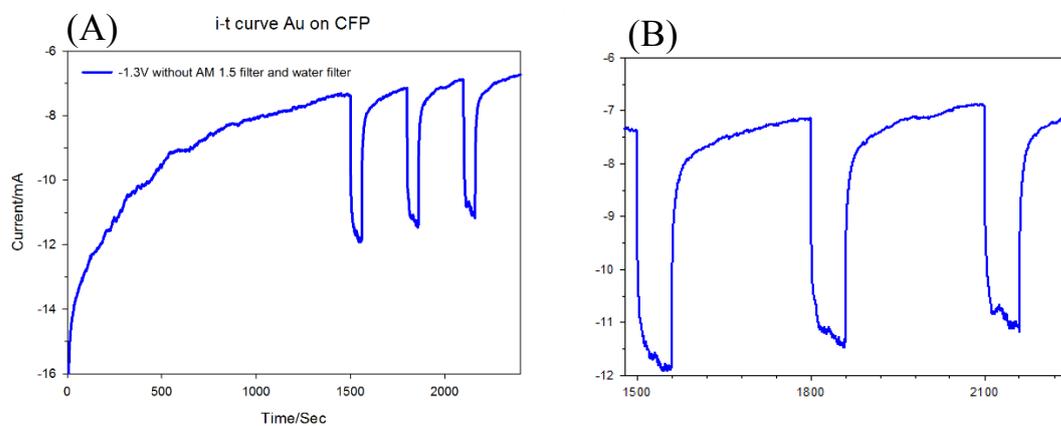


圖 3-35 摘除水濾鏡及濾片(A) -1.3 V vs. SCE 提升效率之 I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-16 摘除水濾鏡及濾片 -1.3 V 下的電流變化值及提升效率

	First	Second	Third
ΔI (mA)	4.527	4.317	4.269
Rasing %	38.04%	37.67%	38.18%

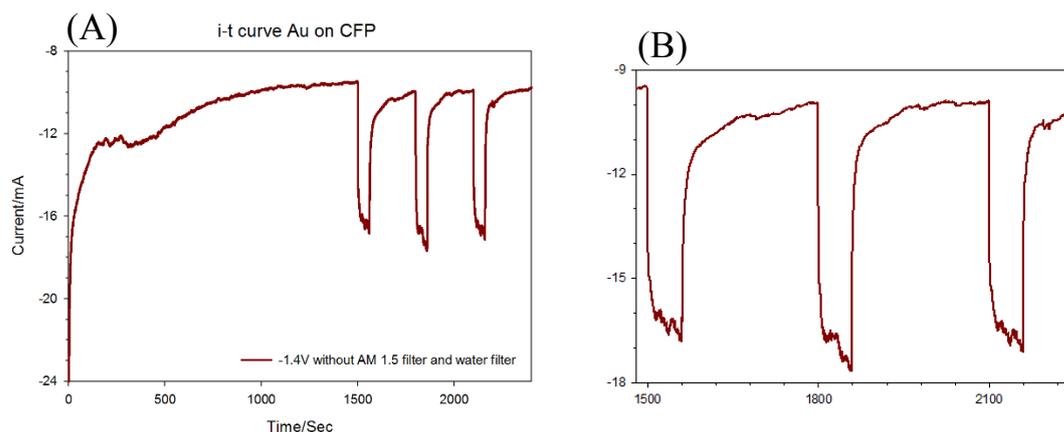


圖 3-36 摘除水濾鏡及濾片(A) $-1.4V$ vs. SCE 提升效率之

I-T Curve 圖(B)範圍圖

表 3-17 摘除水濾鏡及濾片 $-1.4 V$ 下的電流變化值及電流變化值

	First	Second	Third
ΔI (mA)	7.340	7.733	7.240
Rasing %	43.61%	43.74%	42.27%

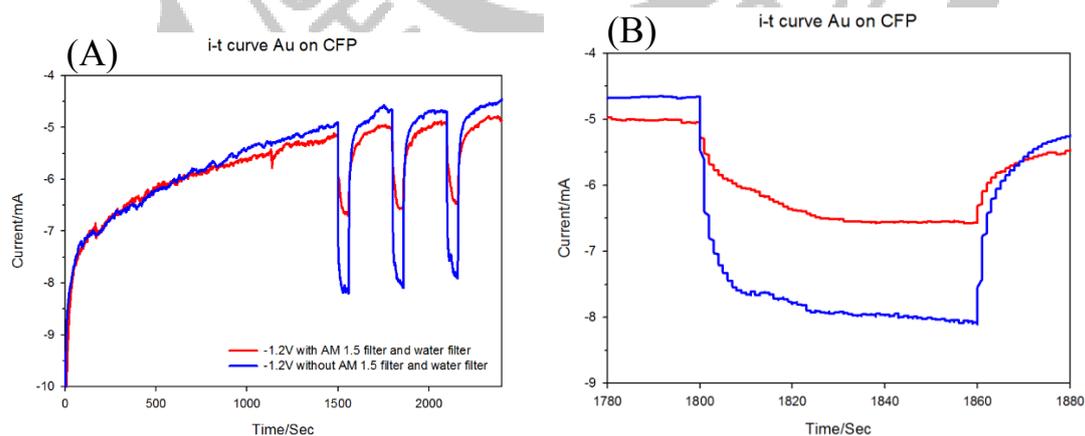


圖 3-37 在 $-1.2 V$ 下光效應與光熱效應之 I-T Curve 圖(A)全圖

(B)範圍圖

3-6-5 光效應及熱效應之分析

在 3-6-3 及 3-6-4 得知光效應及熱效應皆能在本篇實驗中使電流值得到增幅，但為了辨別何者為造成電流值提升的主要原因何者是次要因素，我們須進行改變溫度的催化實驗。

圖 3-38 為變溫實驗裝置示意圖，使用加熱攪拌器(Hot plate)執行加熱的動作，但因為加熱攪拌器為單點加熱，擔心其加熱不均勻而影響實驗，所以利用水浴的方式做加熱，並利用溫度計及紅外線溫度槍量測溫度，盡量保持與目標實驗溫度為正負 2°C。等水浴溶液升至目標實驗溫度，將催化實驗裝置至於水浴溶液中並靜置等其碳酸氫鉀水溶液與水浴溶液溫度一致。做電催化及光電催化實驗其溫度約為 25°C，這次分別測試了 35°C、45°C 及 55°C 的溫度下執行電催化實驗來觀測光效應及熱效應何者為主要因素。

圖 3-39 為變溫實驗之 I-T Curve 圖，這裡選用 -1.2V vs. SCE 的電位做電催化。圖 3-39 可以觀察到 25°C(紅線)為正常電催化其電流相較有光效應(藍線)或熱效應的低，有熱效應的 35°C、45°C 及 55°C 其電流的確隨著溫度的增加而增加，但是其電流降低得非常快速，大約只維持約 1000 秒的高電流值。再來看到純光效應的藍線，可以觀察到雖然其起始電流值並沒有 45°C 及 55°C 大，但是其可以長時間維持穩定的高電流值，透過 3-6 也可以得知其即便做過長時

間的照光實驗依然能穩定地提供高電流。可以證明熱效應可短暫的
提高電流但無法長時間維持，光效應能提高電催化的電流並長時間
維持，確認光效應為其電流增幅的主要因素。

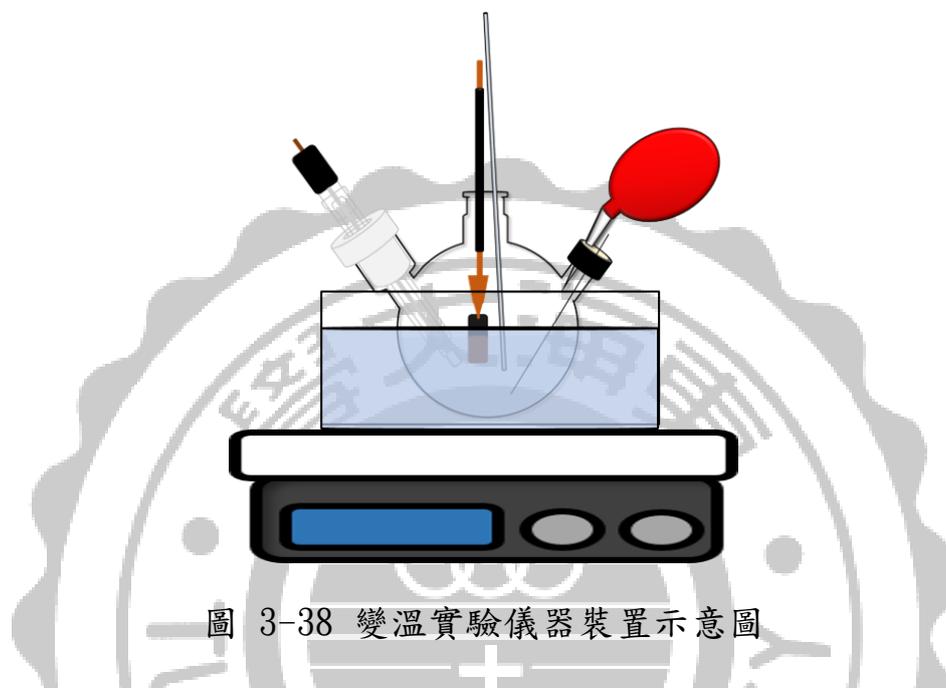


圖 3-38 變溫實驗儀器裝置示意圖

I-T curve of Au on CFP

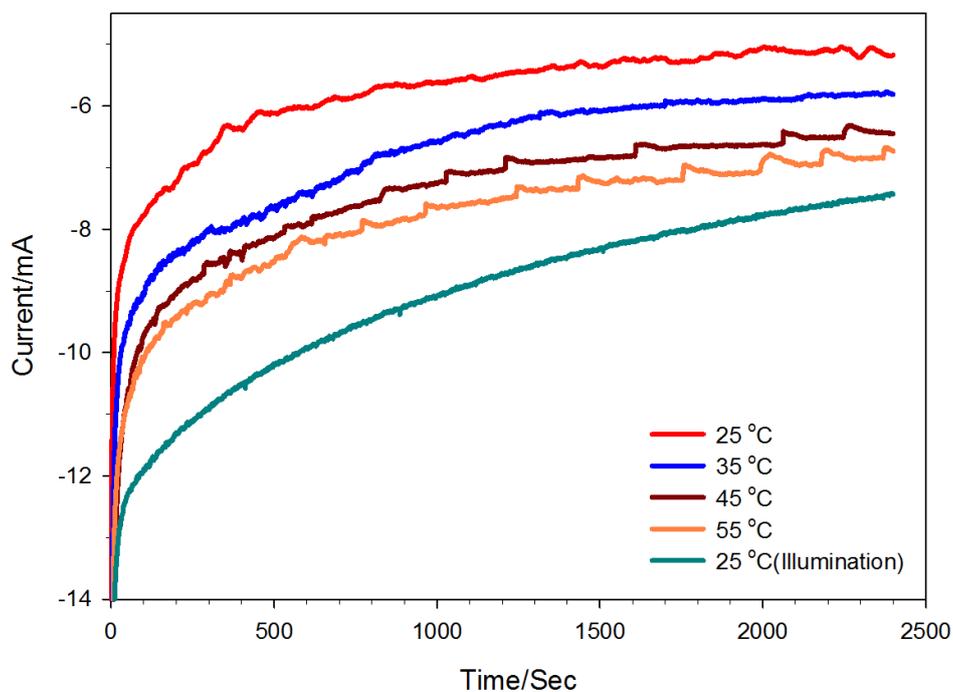


圖 3-39 在 -1.2 V 下變溫實驗與照光實驗之 I-T Curve 圖

四、結論

利用電化學沉積的方式所製備的樹狀金電極其電化學活性表面積相較於物理表面積大約是 80 倍左右，代表利用這種方式相比於以純塊材的過渡金屬提供了更多活性位點以供催化。

樹狀金電極不但擁有較低的起始電位(-0.9 V vs. SCE , -0.22 V vs. SCE)，而且在 -1.1 V 、 -1.2 V vs. SCE 的電位下其一氧化碳的法拉第效率都接近 80% 左右，表示其擁有良好的二氧化碳轉化效率。雖然透過光照的幫助並無法改善電子的選擇性進而提升一氧化碳的法拉第效率，但是因為得到光的增幅後樹狀金電極表面造成表面電漿共振，其電流值約增幅 22% 左右，提升了電流值代表著也有更多的電子提供還原，也使得產物的量包括一氧化碳及氫氣相較於電催化組多。樹狀金電極具有良好的穩定性可供長時間催化，且經過照光後依然維持著良好的催化電流並保有對光的吸收。

本篇提供利用表面電漿共振來提升電催化的電流，使用了樹狀金電極作為催化材也展現了良好的效率及穩定性。透過前言得知一氧化碳為還原成多碳數碳氫化合物的重要中間產物，期望未來能開發出雙合金催化材^[24]，如金銅合金，希望能保有金的良好催化效率及銅所產生的多碳數碳氫化合物，為未來的能源提供新的想法。

五、參考文獻

1. Schneider, F., The Size of the Shadow Economies of 145 Countries all over the World: First Results over the Period 1999 to 2003. *IZA* **2004**.
2. Kok, B.; Benli, H., Energy diversity and nuclear energy for sustainable development in Turkey. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *111*, 870-877.
3. Stopes-Roe, M., *Mathematics with Love: The Courtship Correspondence of Barnes Wallis, Inventor of the Bouncing Bomb*. Springer: **2017**.
4. Ross, M. B.; Dinh, C. T.; Li, Y.; Kim, D.; De Luna, P.; Sargent, E. H.; Yang, P., Tunable Cu enrichment enables designer syngas electrosynthesis from CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (27), 9359-9363.
5. Wang, Y.; Niu, C.; Wang, D., Metallic nanocatalysts for electrochemical CO₂ reduction in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 95-106.
6. Nomura, K.; Shibata, N.; Maeda, M., Preparation of zinc oxide thin films by pulsed current electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (7), F76-F80.
7. Lin, T.-H.; Lin, C.-W.; Liu, H.-H.; Sheu, J.-T.; Hung, W.-H., Potential-controlled electrodeposition of gold dendrites in the presence of cysteine. *Chem. Commun* **2011**, *47* (7), 2044-2046.
8. 汪建民, *材料分析*. 中國材料科學學會: **1998**.
9. Arihara, K.; Ariga, T.; Takashima, N.; Arihara, K.; Okajima, T.; Kitamura, F.; Tokuda, K.; Ohsaka, T., Multiple voltammetric waves for reductive desorption of cysteine and 4-mercaptobenzoic acid monolayers self-assembled on gold substrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (17), 3758-3761.
10. Kuhl, K. P.; Hatsukade, T.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F., Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (40), 14107-14113.
11. Xi, W.; Ma, R.; Wang, H.; Gao, Z.; Zhang, W.; Zhao, Y., Ultrathin Ag Nanowires Electrode for Electrochemical Syngas Production from Carbon Dioxide. *ACS Sustainable Chem.* **2018**, *6* (6), 7687-7694.
12. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P., Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267-297.

13. Stockman, M. I., Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Physics Today* **2011**, *64* (2), 39-44.
14. Shenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M., Polymer-mediated nanoparticle assembly: structural control and applications. *Adv Mater.* **2005**, *17* (6), 657-669.
15. Cave, E. R.; Montoya, J. H.; Kuhl, K. P.; Abram, D. N.; Hatsukade, T.; Shi, C.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F., Electrochemical CO₂ reduction on Au surfaces: mechanistic aspects regarding the formation of major and minor products. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (24), 15856-15863.
16. Zhu, W.; Michalsky, R.; Metin, O. n.; Lv, H.; Guo, S.; Wright, C. J.; Sun, X.; Peterson, A. A.; Sun, S., Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 16833-16836.
17. Huan, T. N.; Prakash, P.; Simon, P.; Rouse, G.; Xu, X.; Artero, V.; Gravel, E.; Doris, E.; Fontecave, M., CO₂ Reduction to CO in Water: Carbon Nanotube–Gold Nanohybrid as a Selective and Efficient Electrocatalyst. *ChemSusChem* **2016**, *9* (17), 2317-2320.
18. Li, N.; Zhao, P.; Astruc, D., Anisotropic gold nanoparticles: synthesis, properties, applications, and toxicity. *Angew. Chem.* **2014**, *53* (7), 1756-1789.
19. Xiao, S.; Xiao, F.; Hu, Y.; Yuan, S.; Wang, S.; Qian, L.; Liu, Y., Hierarchical nanoporous gold-platinum with heterogeneous interfaces for methanol electrooxidation. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4370.
20. Zhong, H.; Fujii, K.; Nakano, Y., Effect of KHCO₃ concentration on electrochemical reduction of CO₂ on copper electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9), F923-F927.
21. Rungtaweivoranit, B.; Baek, J.; Araujo, J. R.; Archanjo, B. S.; Choi, K. M.; Yaghi, O. M.; Somorjai, G. A., Copper nanocrystals encapsulated in Zr-based metal-organic frameworks for highly selective CO₂ hydrogenation to methanol. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7645-7649.
22. Yang, H.; He, L. Q.; Hu, Y. W.; Lu, X.; Li, G. R.; Liu, B.; Ren, B.; Tong, Y.; Fang, P. P., Quantitative detection of photothermal and photoelectrocatalytic effects induced by SPR from Au@ Pt nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (39), 11462-11466.
23. Cho, F.-H.; Huang, M.-H.; Chen, Y.-M.; Huang, Y.-B.; Su, C.-J.; Jeng, U.-S.; Lai, Y.-H., Pt-modified dendritic gold as a highly efficient photoelectrocatalyst for the

formic acid oxidation reaction. *Applied Surface Science* **2019**, *485*, 476-483.

24. Huang, J.; Mensi, M.; Oveisi, E.; Mantella, V.; Buonsanti, R., Structural Sensitivities in Bimetallic Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction Revealed by Ag–Cu Nanodimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (6), 2490-2499.

