



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

探討銀/氧化鐵/石墨烯複合材料之

光輔助氧氣還原機制

Ag/Fe₂O₃ nanocomposites on graphene for laser-coupled
oxygen reduction reaction mechanism

研究生：鍾旻娟

Min-Chuan Chung

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 107 年 7 月

July 2018

碩士論文

探討銀/氧化鐵/石墨烯複合材料
之光輔助氧氣還原機制

研究生：鍾旻娟

106
學年度



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

探討銀/氧化鐵/石墨烯複合材料之光輔助氧氣還

原機制

Ag/Fe₂O₃ nanocomposites on graphene for laser-coupled
oxygen reduction reaction mechanism

研究生：鍾旻娟

Min-Chuan Chung

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 107 年 7 月

July 2018

致謝

時光荏苒，學生時期很快就過去了，最後一個學位，花的時間最短，但是收穫卻是最多的，原以為兩年會很漫長，竟也到了尾聲。

剛加入實驗室時，實驗室有數位即將畢業的學長，望著他們的背影，開始想像自己的碩士班會有怎樣的故事，自己是否能像他們一樣擔得起碩士的頭銜。

很感謝威銓學長教我催化劑的合成、電化學量測、儀器的操作，把論文寫得很完整，讓我在研究的方向有個指引。也很感謝曉潔學姊，與我們在實驗室共度一年，告訴我們研究生該有的態度是什麼，作為一個楷模使我們朝著他邁進。也謝謝與我同時加入實驗室的同儕，柏鈞、仁懷、元碩、德輔，對於實驗室的清潔、安全、大小事皆有很大的幫助，實驗室的氣氛也相當融洽。另外在做實驗之餘，在學生生涯有辦會議的經驗，從無到有，最後圓滿結束，是很難能可貴的經驗。也感謝 Joey 不厭其煩地與我討論實驗，在學理上提供我很多想法。也謝謝扶養我長大的家人，在經濟上沒有給我壓力，讓我無虞的完成學業。

最後感謝研究所的指導教授陳軍五老師，老師以誨人不倦的精神教導我們，不管是實驗上，口頭報告，甚至是待人處世上，老師都能悉心引導我們，告訴我們身為碩士應該具備什麼樣的能力，畢業之後才具有競爭力。

在碩士班兩年的生涯裡，遇到的人事物都很難能可貴，學會如何思考，如何報告，遇到問題該如何解決，我會把這些經驗好好謹記，作為人生旅途的助力。

鍾旻娟

107 年 6 月

中山大學化學館

摘要

根據先前的研究結果，銀奈米粒子/氧化鐵/還原石墨烯(Ag/FNG)，三者之界面對氧氣還原反應的活性有很大的幫助。我們更進一步地配合特定波長之雷射(405 nm)，發現有抑制中間產物過氧化物的現象，但是對於催化劑進行氧氣還原反應的機制，並沒有詳細的研究，因此我們使用電化學阻抗頻譜法(Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)與光電壓衰減法(Potential decay)來探討進行氧氣還原反應與光電子之電荷轉移情形。

照射 405 nm 雷射後，過氧化氫抑制量為 7.5%，且光電壓衰減結果顯示 Ag/FNG 有比較少的陷阱狀態(trap state)，對於光/電化學催化有比較好的催化表現。另一方面催化劑之光活性來自於照光時，銀奈米粒子產生表面電漿共振之熱電子與氧化鐵之光電子皆轉移到氧化鐵之導電能帶，使催化劑表面擁有較豐富的電子，推測是造成活性上升的主因，且實驗結果顯示光照使催化劑產生較多的活性點，可以還原較多的氧氣，得到比較大的還原電流，有更好的氧氣還原活性。

關鍵字：還原石墨烯、銀奈米粒子、氧氣還原反應、表面電漿共振、氧化鐵，光輔助氧氣還原反應。

Abstract

According to the previous research results, silver nanoparticles/iron oxide/N-doped graphene (Ag/FNG), the interface between each of them are very helpful for improving the oxygen reduction reaction activity. We further coupled with lasers with the specific wavelength (405 nm) and found that there was a phenomenon of suppressing the generation of peroxide. However, there was less study about the mechanism of the oxygen reduction reaction of catalysts, so we used the electrochemistry impedance spectroscopy (EIS) and photovoltage decay to investigate the effect of the oxygen reduction reaction and photoelectron charge transfer.

After irradiated with 405 nm laser, the percentage of hydrogen peroxide inhibition was 7.5%, and the results of photovoltage decay showed that the Ag/FNG had a relatively less trap state and had a better catalytic performance for laser-coupled oxygen reduction reaction. On the other hand, when the photoactivity of the catalyst arises from laser irradiation, the electrons generate by surface plasma resonance of the silver nanoparticles and the photoelectrons of the iron oxide would transfer to the conduction band of the iron oxide, so that the catalyst surface has abundant electrons. The main reason for the increase in activity is that the illumination makes the charge transfer between the catalyst and oxygen faster and the catalyst reacts more easily with oxygen, resulting in a larger reduction current density and better oxygen reduction activity.

Keywords : Iron oxide, Silver nanoparticle, Graphene, Oxygen reduction reaction, Surface plasmon resonance, Photodecay, Laser-coupled oxygen reduction reaction.

目錄

致謝	i
摘要	ii
Abstract.....	iii
目錄	1
圖目錄	4
表目錄	6
第一章、緒論	7
1.1 研究動機.....	8
1.2 研究背景.....	9
1.2.1 氧氣還原反應.....	9
1.2.2 氧氣親和力.....	10
1.2.3 氧氣還原反應催化劑.....	11
1.2.3.1 鉑催化劑.....	11
1.2.3.2 石墨烯催化劑.....	12
1.2.3.3 銀奈米粒子複合催化劑.....	14
1.2.3.4 氧化鐵複合催化劑.....	15
1.2.4 光催化劑.....	17
1.2.4.1 半導體.....	17
1.2.4.2 金屬之表面電漿共振.....	18
1.2.4.3 碳材料.....	20
1.2.4.4 光輔助氧氣還原反應.....	21
1.2.5 光輔助燃料電池.....	24
1.2.6 先前的研究.....	27
第二章、實驗樣品合成與測試方法	30
2.1 實驗藥品.....	30
2.2 合成.....	31
2.2.1 製備氧化石墨烯 (graphene oxide)	31
2.2.2 合成 Ag/FNG(Ag/Fe ₂ O ₃ /N-Graphene)	31

2.2.3	合成 FNG, Ag/N-rGO, Fe ₂ O ₃	31
2.3	電化學量測.....	32
2.4	循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV).....	32
2.5	旋轉環盤電極 (Rotation ring disk electrode, RRDE).....	32
2.6	光輔助氧氣還原反應.....	33
2.7	電化學阻抗頻譜分析法.....	35
2.7.1	等效電路阻抗介紹.....	36
2.8	UV 量測.....	37
2.9	光電壓量測.....	38
第三章、研究結果		39
3.1	雷射波長選擇.....	39
3.2	光輔助氧氣還原反應.....	41
3.2.1	定電位量測雷射之影響.....	41
3.2.2	連續光源.....	44
3.2.3	光源對極限電流之影響.....	45
3.2.4	光源對於還原行為之影響.....	46
3.2.5	不同功率雷射影響.....	48
3.2.6	未修飾催化劑之玻璃探電極(GCE)測試.....	49
3.3	電化學交流阻抗頻譜法.....	51
3.3.1	旋轉電極之催化行為.....	51
3.3.2	照光對於催化劑阻抗之影響.....	54
3.3.3	靜止電極之催化行為.....	56
3.4	光電壓衰減.....	59
3.4.1	一般條件.....	59
3.4.2	加入 Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} 之影響.....	61
3.4.3	固定電壓差之光電壓衰減.....	62
第四章、綜合討論		63
4.1	光照機制探討.....	63
4.2	光輔助氧氣還原反應.....	63

4.3	在照光後的質傳增強行為.....	64
4.4	陷阱態對電化學之影響.....	64
第五章、結論.....		65
參考文獻.....		66

圖目錄

圖 1-1 金屬對氧鍵結能與活性圖。	10
圖 1-2 Pt/C 經過長時間的電催化反應會有四種不同降解途徑(A)為實驗前(B)為實驗後，藍色為 Pt 奈米粒子溶解，橙色為活性碳腐蝕，綠色為奈米粒子凝聚，紅色為奈米粒子從活性碳脫離。	11
圖 1-3 氮原子摻雜碳材料之不同氮類型。	12
圖 1-4 氮摻雜之碳材料氧氣還原反應機制。	13
圖 1-5 縮小銀奈米粒子之氧氣還原活性影響。	14
圖 1-6 氧化鐵與石墨烯複合材料，在 ORR 與 OER 之動力學表現。	16
圖 1-7 氧化鐵與石墨烯複合材料，在 ORR 之動力學表現。	16
圖 1-8 表面電漿共振之金屬，受激發之電子誘導氧分子解離之機制。	19
圖 1-9 多孔碳材料對於光引發氧氣還原電流增強。	20
圖 1-10 於 AgPt 合金照射光源之電流密度變化與過氧化氫抑制量。	22
圖 1-11 Au-Pd-Pt 受光照射後，電流密度的變化。	22
圖 1-12 Au@TiO ₂ 對光引發起始電壓、電流密度、電子轉移數、過氧化氫產率變化。	23
圖 1-13 生物燃料電池兩極催化劑示意圖。	24
圖 1-14 燃料電池之半導體高分子之陰極材料，受光激發之電子轉移機制圖。	25
圖 1-15 光輔助氫氧燃料電池裝置圖，在陰極放置石英玻璃並照光。	26
圖 1-16 pTTh 陰極催化劑與氧氣反應電荷轉移圖。	26
圖 1-17 催化劑示意圖(a) Ag/FNG、(b) FNG、(c) Ag/N-rGO	28
圖 1-18 各催化劑氧氣還原活性(a)於 1600 rpm 動力學上的表現、(b) CV。	29
圖 2-1 空白電極校正(a) 為盤電流(b) 為環電流。	34
圖 2-2 光輔助氧氣還原反應裝置架設示意圖。	34
圖 2-3 左圖為未照光狀態，為電極受淺的(e_{ts})以及深的(e_{td})表面狀態影響之費米能階的改變；右圖為照光後，產生之光電子電動對之開路電壓變化(ΔV_1 , ΔV_2)。	38
圖 3-1 紫外光分光儀測試催化劑(Ag/FNG、Ag/N-rGO、FNG、rGO、Fe ₂ O ₃)之吸	

收光譜。.....	40
圖 3-2 雷射照射各催化劑之氧氣還原反應(a) 盤電流密度變化、(b) 環電流變化、(c) 過氧化氫產率變化。.....	43
圖 3-3 使用連續光源照射催化劑之氧氣還原反應(a) 盤電流密度變化、(b) 環電流變化、(c) 過氧化氫產率變化。.....	44
圖 3-4 雷射照射 Ag/FNG 催化劑，電流密度之變化。.....	45
圖 3-5 照射雷射之 CV(a) Ag/FNG、(b) Ag/N-rGO、(c) FNG。.....	47
圖 3-6 測試不同功率之雷射於 Ag/FNG 催化劑 CV 圖。.....	48
圖 3-7 照光後催化劑的活化情形示意圖。.....	49
圖 3-8 測試未加入催化劑之空白電極，在飽和氧氣之 0.1 MKOH 中，於照射 405 nm 雷射 5 分鐘(a) CV、(b) LSV。.....	50
圖 3-9 各催化劑交流阻抗擬合結果。.....	53
圖 3-10 本文選用之等效電路圖。.....	53
圖 3-11 各催化劑照光之交流阻抗擬合結果(a) Ag/FNG、(b) Ag/N-rGO、(c) FNG。.....	55
圖 3-12 各催化劑照光之交流阻抗擬合結果(a) Ag/FNG、(b) Ag/N-rGO、(c) FNG。.....	58
圖 3-13 光電壓變化(a) 一般條件、(b) 加入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 。.....	61
圖 3-14 各催化劑固定電壓差之光電壓衰減。.....	62
圖 4-1 光輔助氧氣還原反應可能之電子轉移機制。.....	64

表目錄

表 1-1 各催化劑之 ORR 活性比較表	27
表 3-1 照射 405 nm 雷射電流密度變化、過氧化氫抑制量	42
表 3-2 Ag/FNG、Ag/N-rGO、FNG 之阻抗值。	52
表 3-3 照光對旋轉電極之阻抗影響	54
表 3-4 照光下對固定電極阻抗之影響	57
表 3-5 光電壓衰減之生命期計算	60
表 3-6 光電壓變化值	60
表 3-7 各催化劑固定電壓差光電壓衰減生命期之計算。	62

第一章、緒論

隨著經濟的發展，對於效率高及對環境友善的在替代能源的轉換與儲存的研究中，可再生能源技術非常重要，在燃料電池上，或者是空氣電池中，氧氣還原反應扮演很重要的角色。由於氧氣還原反應有高的過電壓，反應速率慢，對於有效的能源轉換提高效率及耐受性是很重要的。目前商業用的氧氣還原反應催化劑 Pt/C，因為他對氧氣分子的反應性好，但是因為成本高昂且穩定性差，因此我們開發非白金系統催化劑來降低成本及提升穩定性。而且近年來人們轉往研究許多低成本，在地球上含量多、穩定性好，具有發展性的材料，例如金屬氧化物或是碳材料摻雜異原子、雙元的非貴重過度金屬催化劑，皆有優秀的催化活性及穩定性，過去研究顯示，氧化鐵在 ORR 有動力學低靡的現象，透過加入石墨烯或碳材料，在上面摻雜異原子形成 pyridinic N，使催化產生 Fe-C-N 的活性點，有助於改善動力學之問題，加入銀之後可以幫助氧氣的吸附，維持四電之轉移行為。

1.1 研究動機

在過去的研究中，我們設計了一個有氧氣還原活性催化劑(Ag/Fe₂O₃/N-Graphene)，起始電位達到 0.92 V (vs. RHE)，利用地球含量豐富的過渡金屬氧化鐵與還原氧化石墨烯，並在氧化鐵上修飾銀離子，改善了氧化鐵在氧氣還原反應中，動力學低靡的現象，三者產生之異相界面，對於氧氣還原反應有很好的活性。

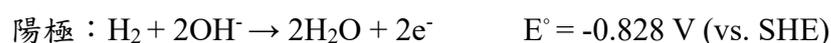
在氧氣還原反應中，牽涉到電子的轉移，而電子的轉移則分為兩個電子的轉移途徑，以及四個電子的轉移途徑，若為兩個電子的還原途徑，會產生中間產物為過氧化氫，會使反應效率降低，或是破壞催化劑，因此較理想的氧氣還原反應為直接的四個電子還原步驟，將氧氣直接還原成水分子。在這個基礎上，我們加入了 405 nm 之雷射，以光來輔助氧氣還原反應，可以減少過氧化氫的產生。但是在過去的研究中，對光輔助氧氣還原的機制，並沒有太深入的探討，因此我們希望研究光對催化劑的影響，且了解催化劑的電荷轉移情形，研究催化劑與氧氣反應之行為。

1.2 研究背景

1.2.1 氧氣還原反應

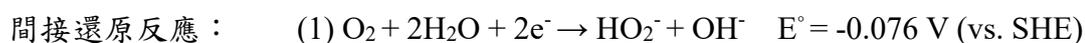
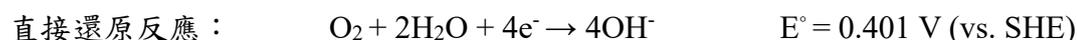
氧氣還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)是燃料電池中很重要的反應，而燃料電池是藉由氫氣與氧氣的氧化還原反應，來產生電能和水分子，陽極為氫氣的氧化反應，陰極是氧氣的還原反應¹⁻²。

燃料電池在鹼性環境下的半反應：



氧氣還原反應是一個複雜的反應，且動力學相當緩慢，而氧氣還原反應會有兩種類型的還原途徑，經由直接的四個電子的還原成氫氧根離子；另一個途徑是進行兩步驟的電子還原，先經由兩電子還原成過氧化氫根離子(HO_2^-)，再經由兩電子的還原，將過氧化氫根還原成氫氧根離子³⁻⁴。其中過氧化氫根若溶於電解液中，可能會裂解成自由基，造成電位的損失，以及破壞催化劑，或者是毒化燃料電池，因此最好的氧氣還原反應，是直接的四電子轉移途徑，所以我們希望設計的催化劑的電子轉移數趨近於四電子轉移⁵。

鹼性環境下的氧氣還原反應：



1.2.2 氧氣親和力

催化劑材料之氧氣還原反應活性，取決於金屬之 d band center，會影響吸附氧氣的能力，以及 O-O 的斷裂難易程度。d band center 理論可以用來推測氧氣在金屬表面的吸附能力，d band 理論是探討金屬表面電子結構的變化，與氧氣吸附能力的關係，透過 d 層電子結構與氧氣交互作用，而影響金屬與氧氣得鍵結能力，使氧氣還原的活性有變化⁶。根據此理論整理出火山圖如圖 1-1，金屬與氧氣還原活性-氧氣鍵結能(binding energy)的圖形⁷，與氧原子鍵結能較低的金屬(Fe, Co)，對氧氣的吸附能力比較好，容易使 O-O 鍵斷裂，但是產生的氧化中間體難以從表面移除；而鍵結能高的金屬(Ag, Au)，對氧氣的吸附能力較弱，較難使 O-O 鍵斷裂，反應中間物容易從催化劑表面移除，而 Pt 有最好的氧氣還原活性⁸。

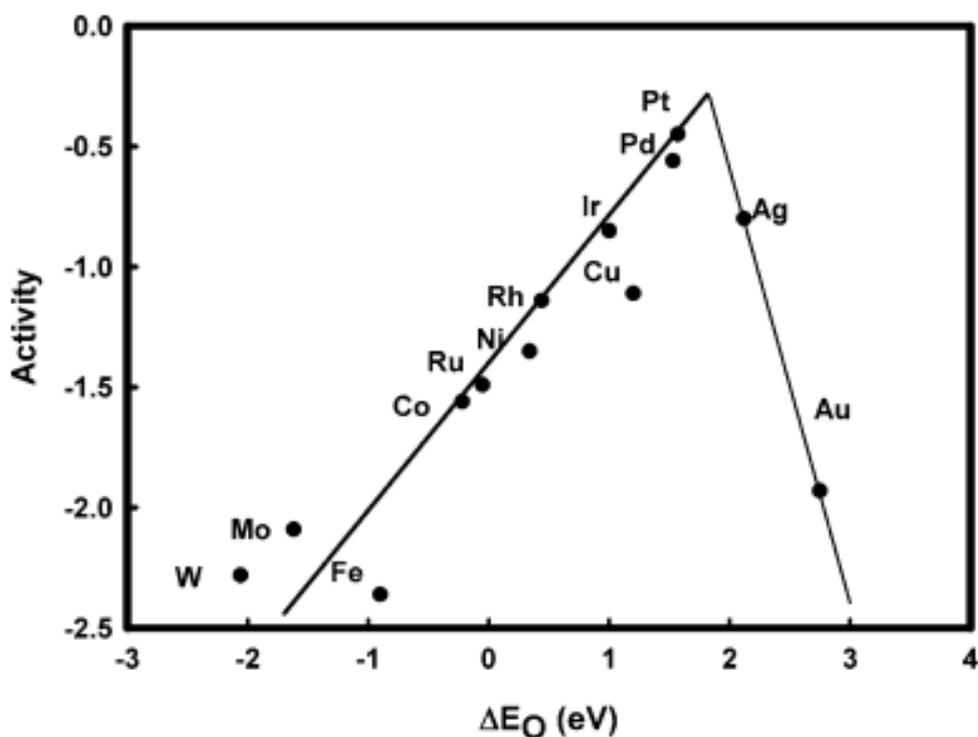


圖 1-1 金屬對氧鍵結能與活性圖⁷。

1.2.3 氧氣還原反應催化劑

1.2.3.1 鉑催化劑

鉑金屬是貴重金屬，價格昂貴，含量稀少，為了減少鉑的使用，在燃料電池的陰極催化劑，是使用活性碳作為鉑金屬的載體，減少鉑金屬的使用，以及增加比表面積與增加導電度，同時也可以增加催化劑金屬的分散性。在商業上多使用以鉑金屬為主的氧氣還原反應催化劑，但是 Pt/C 的穩定性不好，如圖 1-2，經過長時間的催化，會有鉑金屬聚集、溶解、從碳材料脫附，以及活性碳腐蝕的現象，使得電催化活性下降的現象⁹，因此我們希望設計出穩定性高，並能與鉑系催化劑看齊的催化劑。

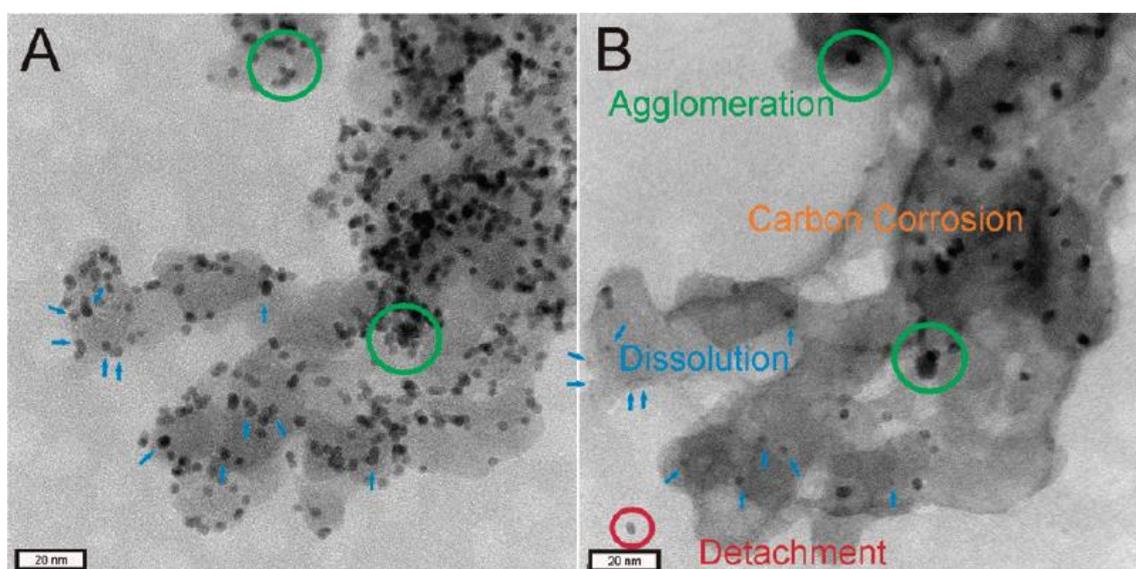


圖 1-2 Pt/C 經過長時間的電催化反應會有四種不同降解途徑(A)為實驗前(B)為實驗後，藍色為 Pt 奈米粒子溶解，橙色為活性碳腐蝕，綠色為奈米粒子凝聚，紅色為奈米粒子從活性碳脫離⁹。

1.2.3.2 石墨烯催化劑

透過化學剝離法由石墨得到單層的石墨烯，上面有許多含氧官能基，使得氧化石墨烯為非導電的材料，需要經過還原劑或水熱等還原方法變成還原石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO)¹⁰。石墨烯是石墨材料的單層二維平面晶體，碳原子以 sp^2 混成排列並含有豐富的自由 π 電子，具有氧氣還原催化的潛力。

有許多文獻指出，異原子的摻雜會改變 sp^2 碳原子¹¹，破壞 sp^2 碳原子的電中性，造成有利於氧氣吸附的電荷位置，不管是豐富電子的摻雜(如氮原子)，還是缺乏電子的摻雜(如硼原子)，都會使 ORR 的電催化效果上升。如將具有豐富電子的氮摻雜進奈米碳材，氮原子以共軛方式提供孤對電子對使碳的 π 電子被活化，N 原子電負度高於碳原子，使碳原子偏正電荷可以更加還原氧氣分子¹²，如圖 1-3，氮摻雜後會有不同形式的氮組成，而由過去文獻研究，氧氣還原反應之活性，來自於 Pyridinic N，氮鄰位的碳原子受氮原子電負度大的影響，使碳原子偏正電荷吸引氧氣分子，進行一系列的還原步驟¹³，如圖 1-4。

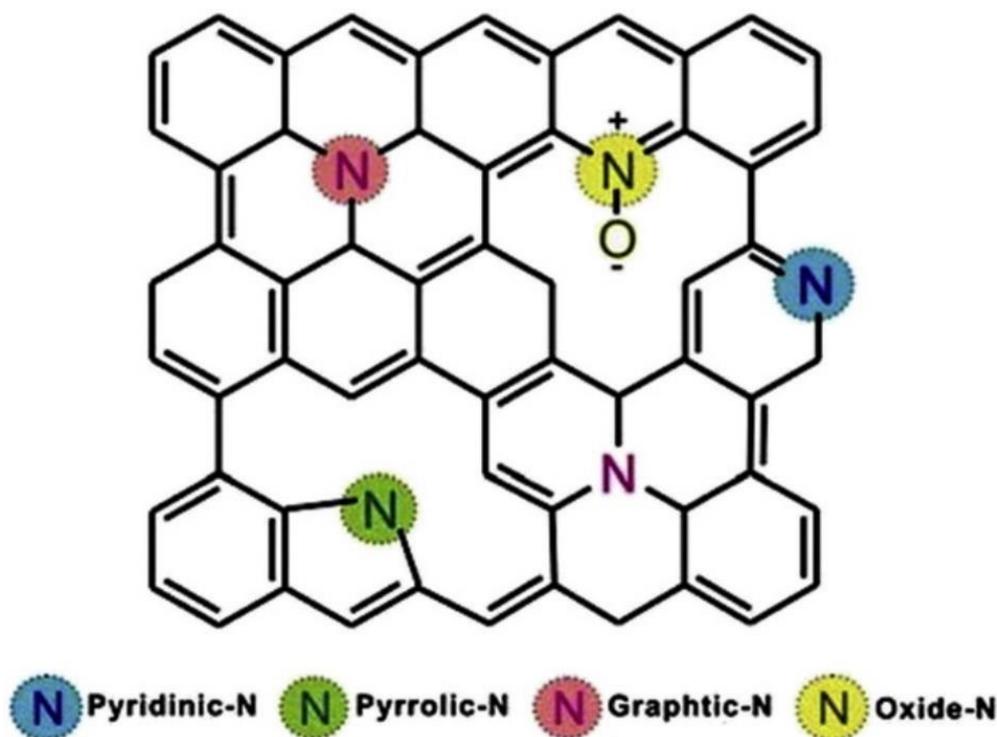


圖 1-3 氮原子摻雜碳材料之不同氮類型¹⁴。

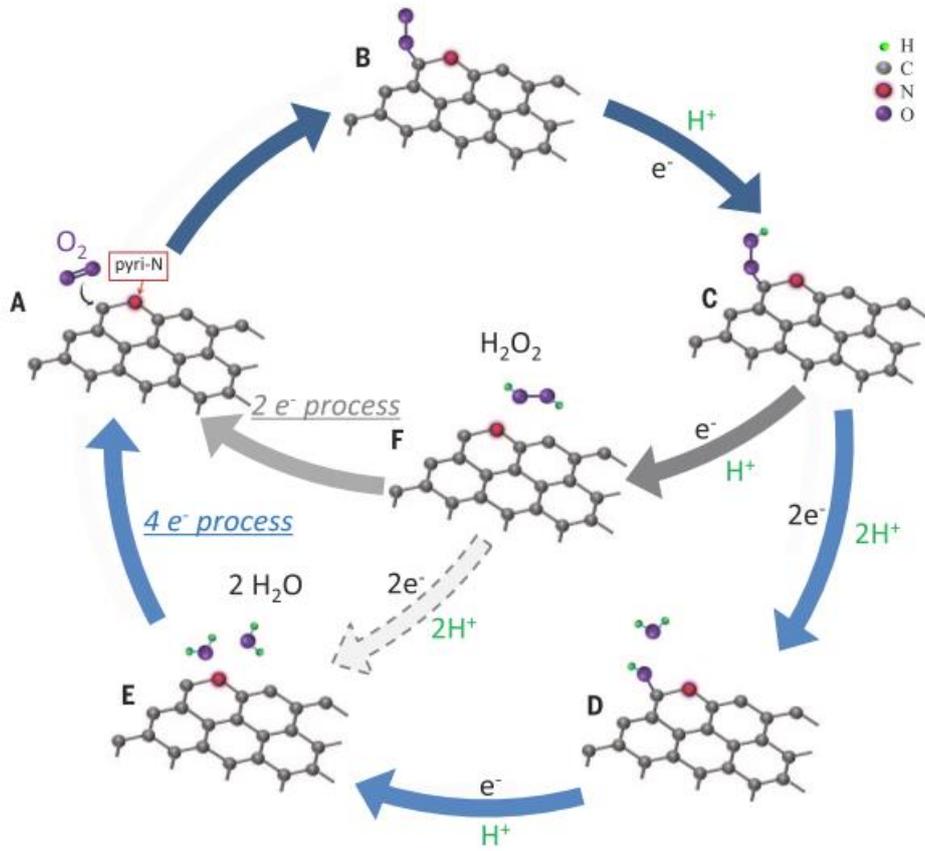


圖 1-4 氮摻雜之碳材料氧氣還原反應機制¹³。

1.2.3.3 銀奈米粒子複合催化劑

在氧氣還原催化反應中，相關報導指出 Ag 具有傑出的氧氣還原活性，因為 Ag 本身有良好導電度，能有效降低電阻提升電化學活性¹⁵。在貴金屬中(Ag、Au、Pd)，Ag 價格相對便宜以及在鹼性環境中有良好的穩定性，不容易氧化，所以作為 Pt 替代金屬，Ag 為有前途的 ORR 催化劑¹⁶。然而，因為 Ag 奈米粒子的高表面能¹⁷在液相中進行還原時容易聚集，而且顆粒大小不易控制，導致催化活性降低，通常是加表面活性劑¹⁸，可以有較佳分散性及可控制 Ag 奈米顆粒大小，透過適當的合成方法，所形成 Ag 奈米粒子的複合材料，可以有效提升 ORR 的活性。

過去的研究利用 CTAB 界面活性劑縮小 Ag/N-rGO 上之銀奈米粒子的尺寸，從~50 nm 縮小至~5 nm，發現降低銀奈米粒子的尺寸，有比較好的起始電位，可以增加氧氣還原反應之活性¹⁹。

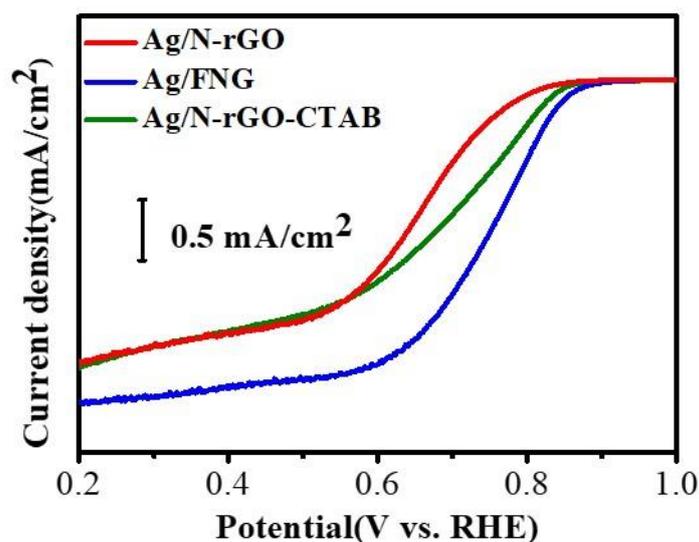


圖 1-5 縮小銀奈米粒子之氧氣還原活性影響¹⁹。

1.2.3.4 氧化鐵複合催化劑

鐵元素在地球上的含量極微豐富，且與其他過度金屬相比較為便宜，而且在化學的穩定性很好，許多研究將鐵元素作為氧氣還原反應催化劑使用²⁰⁻²¹，若將使用氧化鐵作為催化劑，有很好的耐高溫性，比一些分子催化劑更適合用於高溫運作的燃料電池中²²。但是氧化鐵在氧氣還原反應上的動力學表現較緩慢，且在碳材料的幫助下，催化行為仍偏向間接的氧氣還原反應，無法維持穩定的高電子轉移數²³，如圖 1-6、圖 1-7。

如我們所知，氧氣還原反應是複雜的還原過程，牽扯到直接(四電子)與間接(二電子)的還原步驟、金屬對氧氣的親和力、金屬對氧氣的還原活性等。我們可以透過在鹼性環境下的金屬氧化物的氧氣還原機制，通過表面氧原子配位的電荷補償使表面陽離子電荷減少，根據前述鹼性的氧氣還原機制，整理出四步驟的過渡金屬氧化物的表面氧氣還原途徑¹，包括表面氫氧根離子位移、表面過氧化物生成、表面氧分子生成以及表面氫氧根離子再生，而 O^{2-}/OH^- 轉移和 OH^- 再生是氧氣還原反應的動力學速率決定步驟^{2,24}。於燃料電池的應用上，若氧氣還原反應中有大的比率進行二電子轉移途徑，不是直接進行四電子轉移途徑，就會產生過氧化氫中間產物進而毒化燃料電池²⁵。

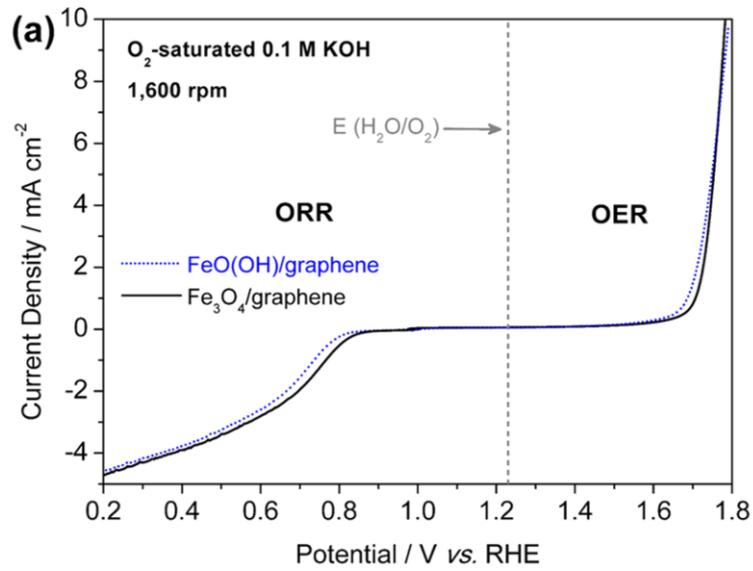


圖 1-6 氧化鐵與石墨烯複合材料，在 ORR 與 OER 之動力學表現²³。

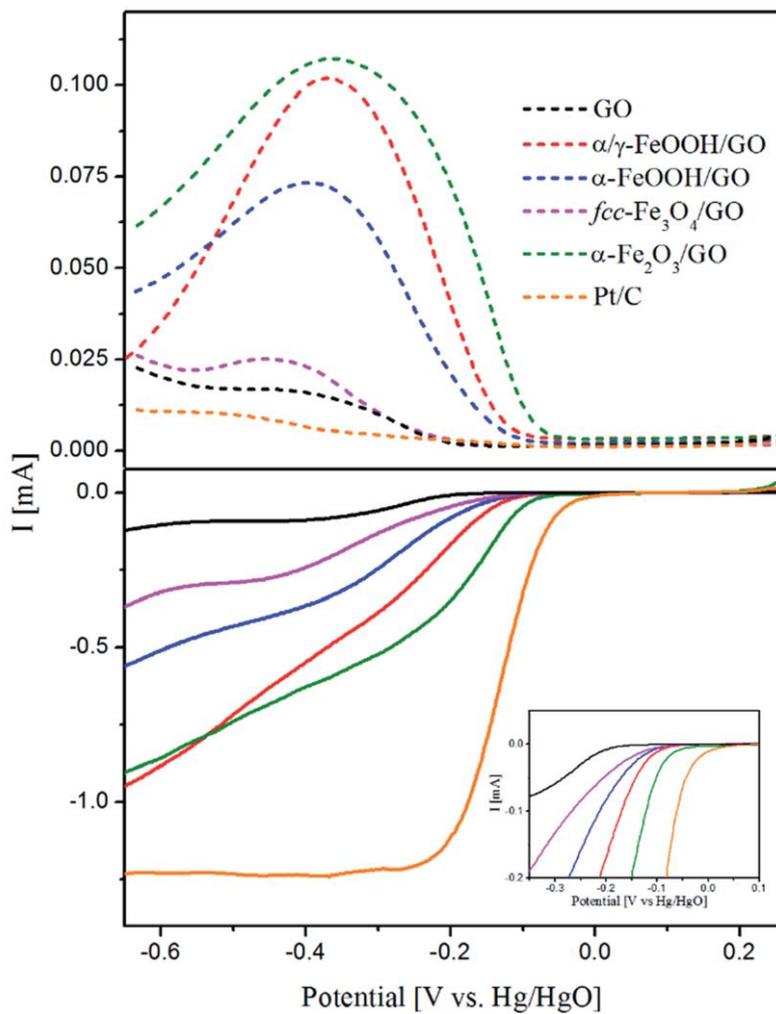


圖 1-7 氧化鐵與石墨烯複合材料，在 ORR 之動力學表現²⁶。

1.2.4 光催化劑

1.2.4.1 半導體

氧化鐵(iron oxide, Fe_2O_3)，屬於赤鐵礦(Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)，在地表是極為豐富的金屬，且在水相環境有好的化學穩定性，能帶(Band gap)約為 2.1 eV，屬於 n 型半導體，氧化鐵運用於光催化有幾項缺點，短的電子-電洞生命期、短的電動擴散距離(2-4 nm)，造成不好的導電度，由於氧化鐵材料有高密度的陷阱狀態(氧空缺)，因此電子和電洞容易被捕捉在陷阱狀態中結合²⁷。

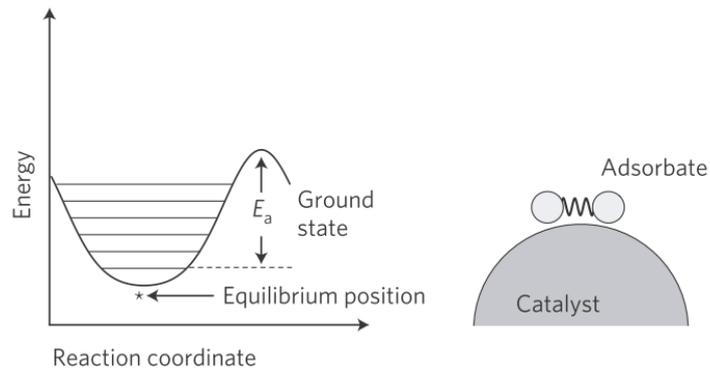
氧化鐵的電子結構由 Fe^{3+} 配位場躍遷(ligand field transition)及在可見光區域至近紫外光區域之鄰近的 Fe^{3+} 耦合，與紫外光區之 LMCT (ligand-to-metal charge transfer transition)之激發，且在 390 nm 的受激發的螢光產量非常低($\sim 10^{-5}$)，而有非常慢的光電壓衰減速率，代表在 390 nm 的區域光電子是屬於非輻射的衰減²⁸。

氧化鐵在光催化或作為光電極(photoelectrode)，以及光輔助的電催化反應，有非常廣泛的應用，透過開路電壓測試(Open circuit potential)，照光後費米能階(Fermi level)的移動，了解光電壓(photovoltage)的變化，發現關閉光源後，氧化鐵有很緩慢地光電壓衰減(photovoltage decay)，光電壓也難以回到照光前的初始狀態，代表在氧化鐵材料中高密度的陷阱狀態(trap state)。利用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化還原對，作為電洞的捕捉劑，幫助電荷傳輸，發現關閉光源後，光電壓能夠回復到初始狀態，了解氧化鐵內部有高密度的陷阱狀態，捕捉了電子或電洞，阻礙電子與電洞在價帶結合，使得費米能階無法回到初始的能階，也造成光電子/電洞，難以參與外部的化學反應²⁹，造成光催化活性不佳。因此透過將氧化鐵相轉換後，能夠幫助傳輸電洞參與水分解反應，或是修飾金屬氧化物、以及碳材料，來幫助陷阱狀態的鈍化(passivation)³⁰⁻³¹，有更好的光催化能力。

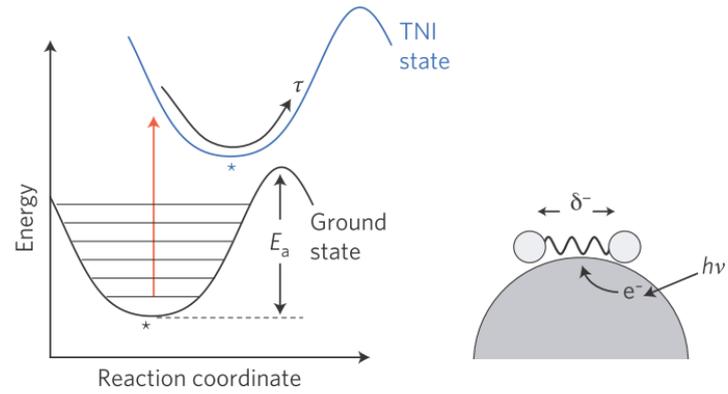
1.2.4.2 金屬之表面電漿共振

貴重金屬(Ag, Au)奈米粒子具有特殊的光學性質，當電磁波通過金屬奈米粒子時，奈米粒子上的電子會受交流電場的驅動而產生振盪，並在奈米粒子表面產生表面電漿共振(Surface plasmon resonance, SPR)³²。當此電磁波波長接近此金屬奈米粒子的表面電漿共振波長時，會因局部表面電漿共振現象而有相當大的光吸收。受光照射使金屬表面電子產生短暫的極化現象，具有能量的電子(Hot electron)會轉移到周圍的導電材料或者是半導體材料中³³。而 SPR 的激發也會誘導光伏效應的產生(Photovoltaic effect)，使光能轉換，幫助電化學反應³⁴⁻³⁵。利用表面電漿共振的性質，產生受激發的自由電子在金屬表面，而電漿子衰退經由光子的輻射放射，或是非輻射性的激發電子，產生電子與電洞此兩種載子，而熱電子即是由非輻射衰退的方式產生的³⁶。金或銀之表面電漿共振可以在室溫使氫氣解離，也可以使氧氣活化³⁷⁻³⁸。如圖 1-8，在氧氣還原中，表面電漿共振之熱電子轉移使氧氣的反鍵結軌域有高機率的電子分布，減弱氧氣得鍵結，更容易使 O-O 鍵斷裂³⁹，促進氧氣還原反應的速率。

1. Initial state



2. Formation of TNI



3. Relaxation of TNI

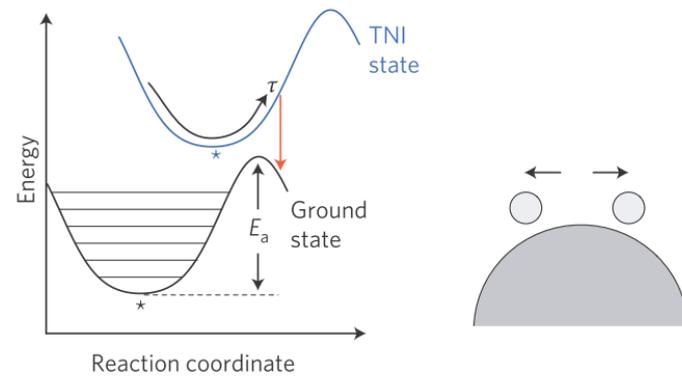


圖 1-8 表面電漿共振之金屬，受激發之電子誘導氧分子解離之機制³⁹。

1.2.4.3 碳材料

以 Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 為非金屬的氧氣還原催化劑，因為二維平面之共軛結構，使得導電度較好，但是比表面積較少，造成 ORR 活性不夠好。之前的研究指出，氧氣還原反應是發生在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之導帶上，因此利用摻雜異原子能改善導電率以及能帶結構⁴⁰。摻雜異原子後經由計算了解材料之功函數下降，使得較多電子能從異原子轉移至碳材料上，因此若光照後，使電子受激發從價帶躍遷到導帶，能幫助氧氣還原之活性，而氧原子之摻雜，幫助功函數變小，讓電子更容易被激發到導帶，因此氧摻雜之 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 照光後之電流密度有比較大的增幅。

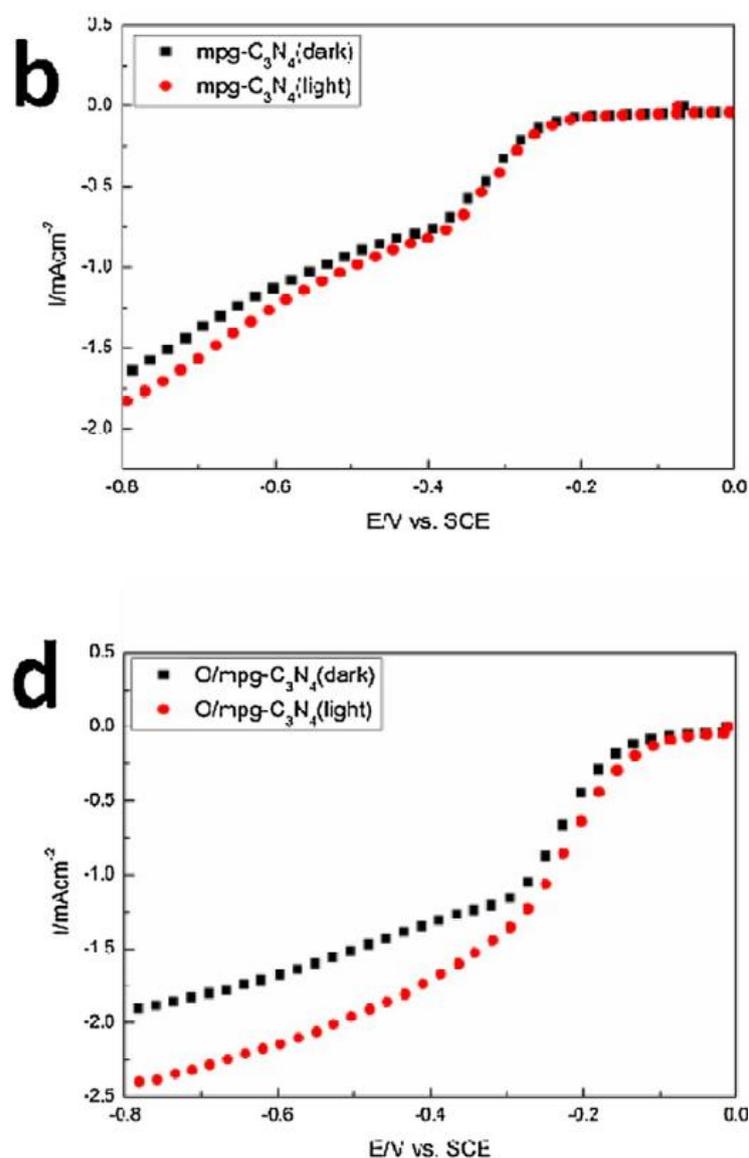


圖 1-9 多孔碳材料對於光引發氧氣還原電流增強⁴⁰。

1.2.4.4 光輔助氧氣還原反應

利用銀與鉑形成之雙金屬，為 cubic 的奈米結構，有好的氧氣還原活性，而氧氣還原牽涉到直接與間接的還原步驟，若是進行間接的二電子還原途徑，會有中間產物的產生，而產生過氧化氫中間產物，被認為會降低反應的效率，因此作者應用光學物理的行為來提升電子轉移數，如圖 1-10，利用金屬表面電漿共振的現象，來抑制中間產物過氧化氫的產量，激發銀產生之熱電子，轉移到鉑金屬上，增強表面電荷的不均勻性(Heterogeneity)，促進吸附物與催化劑之交互作用，增強氧氣之吸附。此外熱電子的轉移也會改變催化劑與吸附物的電子分布，使氧氣之反鍵結軌域有高機率的電子分布，降低減弱氧氣的鍵結，更容易使 O-O 鍵斷裂，生成 OH⁻產物，熱電子的注入(injection)也會有增強電流密度的現象³⁶。

以三金屬合金為氧氣還原反應催化劑，如圖 1-11，由 Ag-Pd-Pt 組成，由 Ag 及 Pd 產生之表面電漿共振，熱電子從 Ag 或 Pd 轉移到 Pt 上，使得界面之費米能階重新分布，Pt 表面有產生較負的電荷分布，Pt 與 OH⁻的鍵結能變弱，幫助產物從催化劑上脫附，增強氧氣還原之活性；另一方面熱電子轉移到 Pt 上，也幫助了吸附物(氧氣)之 O-O 鍵結變弱，因為電子之高能量，有機率填到氧氣之反鍵結軌域⁴¹，促進氧氣還原反應。

另外也有使用半導體(Semiconductor)，與金屬形成之複合催化劑，進行氧氣還原反應，如圖 1-12，利用二氧化鈦(TiO₂)與金修飾，一般二氧化鈦，能帶寬(3.2 eV)，因此光的吸收波長落在紫外光區，利用修飾金金屬幫助二氧化鈦吸收可見光區域的光，利用金之表面電漿共振，來增強氧氣還原反應之活性。在照可見光的條件下電流密度增強，但是起始電位(Onset potential)沒有明顯的增加，而電子轉移數上升且過氧化氫產率下降的現象⁴²。

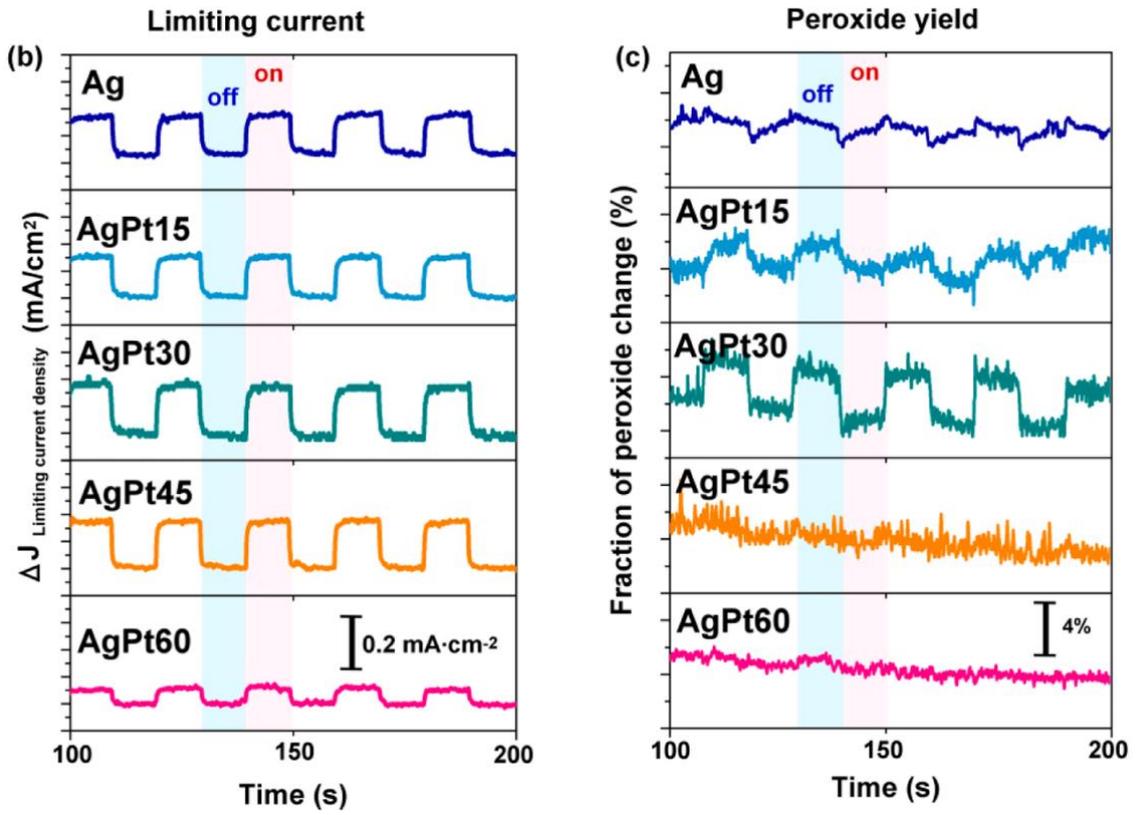


圖 1-10 於 AgPt 合金照射光源之電流密度變化與過氧化氫抑制量³⁶。

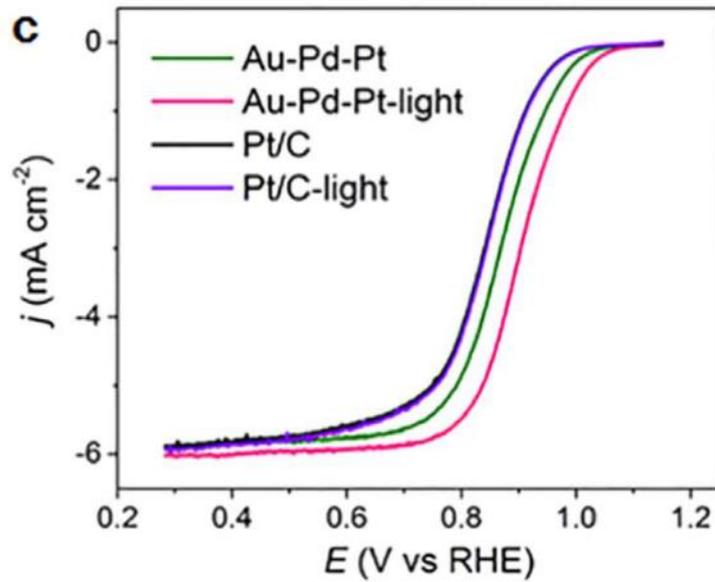


圖 1-11 Au-Pd-Pt 受光照射後，電流密度的變化⁴¹。

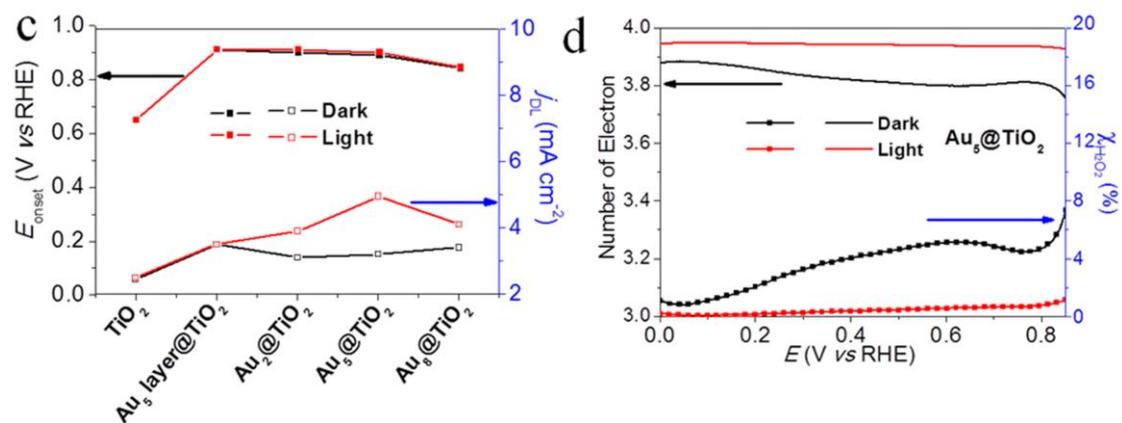


圖 1-12 $\text{Au} @ \text{TiO}_2$ 對光引發起始電壓、電流密度、電子轉移數、過氧化氫產率變化⁴²。

1.2.5 光輔助燃料電池

近年來在燃料電池領域，有許多研究使用半導體之材料作為燃料電池陰極催化劑，因為可吸收光能之性質，產生了受激發之電子，可望參與周圍的化學反應，引發了對光輔助氧氣還原反應研究的興趣，且更進一步應用到燃料電池上面。

以高分子半導體，polyterthiophene (pTTh)作為生物燃料電池(Biofuel cell)之陰極材料，負責氧氣還原反應之催化，如圖 1-13，pTTh 之吸光範圍落在可見光範圍(visible light)，吸收可見光後產生電子電洞對，高能階的受激發電子，可以參與氧氣還原反應，將光能轉換成電能⁴³。

利用 PEDOT:pTTh 形成之高分子合金，作為氧氣還原催化劑，如圖 1-14，未照光時還原氧氣之電子來自於越來越低的電壓使 PEDOT 逐漸還原，這發生在 PEDOT 導帶之電子電位高於氧氣還原電位。當照光時 pTTh 會吸收光，使電子從價到到導帶，產生的電動會轉移到 PEDOT 上，PEDOT 和 pTTh 的結合幫助了電子電洞之分離。而在 pTTh 之導帶的電子有足夠的能量參與氧氣還原反應⁴⁴。

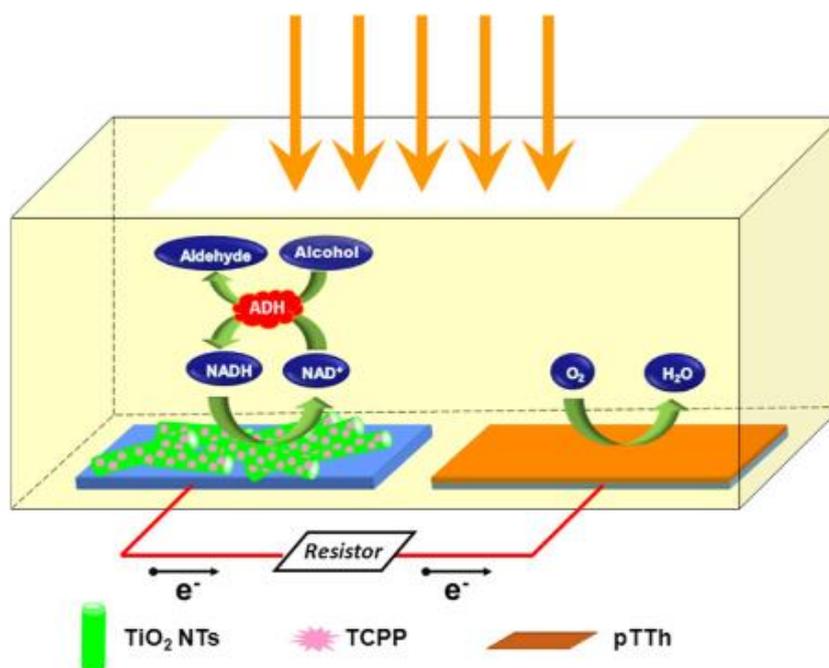


圖 1-13 生物燃料電池兩極催化劑示意圖⁴³。

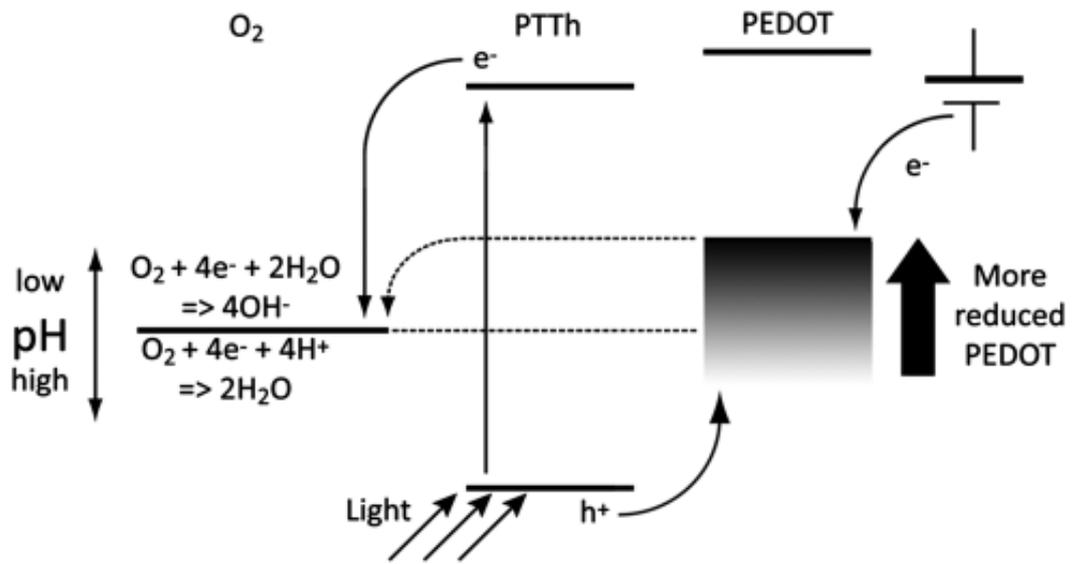


圖 1-14 燃料電池之半導體高分子之陰極材料，受光激發之電子轉移機制圖⁴⁴。

以高分子半導體，polyterthiophene (pTTh)，作為燃料電池(Fuel cell)之陰極催化劑，如圖 1-15，在陰極底部或側邊裝設可穿透的石英玻璃窗戶，以氙燈照射陰極催化劑，提升起始電位、最大之功率密度(Power density)比未照光大五倍，且有增加電流密度的現象，而若使用較高功率的光源，可以產生較多的光電子，電流密度隨著光源功率上升而上升。但是利用半電池(Half cell)測試陰極，照光之過氧化氫產率達到 100%，且電子轉移數為二電子轉移。如圖 1-16，高分子半導體吸收光產生電子與電洞，電子從價帶激發到導帶，被激發的電子在夠高的能階，可以轉移到氧氣分子之反鍵結軌域，幫助 O-O 斷鍵，促進 ORR 反應之活性⁴⁵。

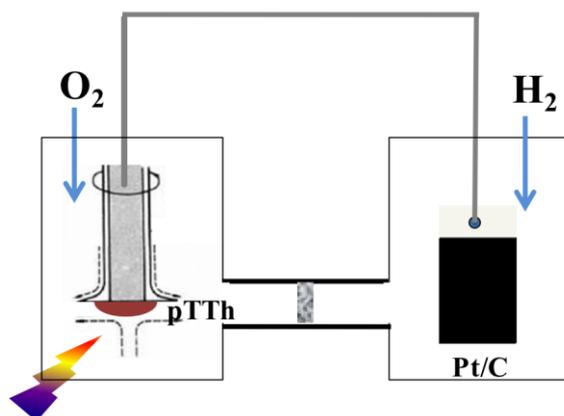


圖 1-15 光輔助氫氧燃料電池裝置圖，在陰極放置石英玻璃並照光⁴⁵。

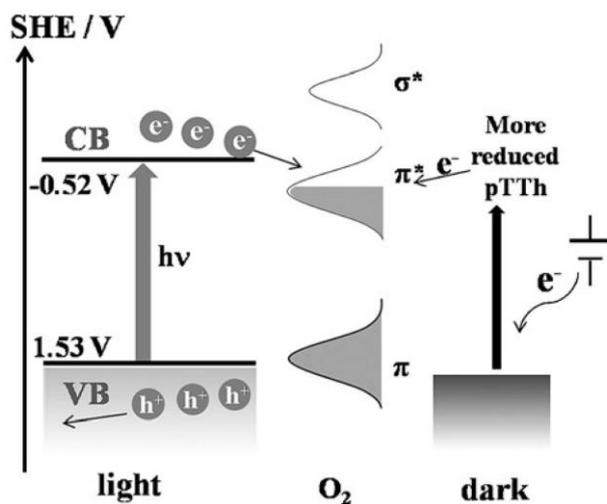


圖 1-16 pTTh 陰極催化劑與氧氣反應電荷轉移圖⁴⁵。

1.2.6 先前的研究

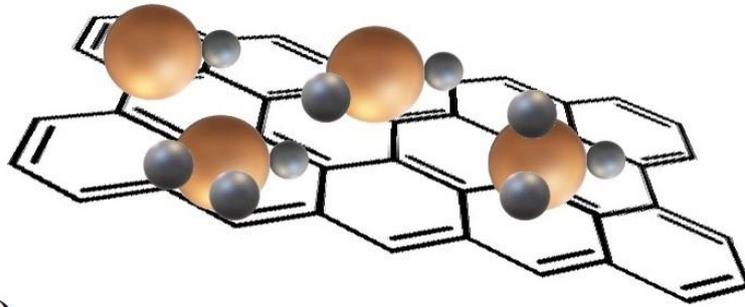
本實驗室先前的研究⁴⁶，如圖 1-17，設計了 Ag/FNG、Ag/N-rGO、FNG，將溶劑 DMF 之氮摻雜到氧化石墨烯上，在透過高溫還原形成 Fe₂O₃/N-doped graphene (FNG)，但是 FNG 之氧氣還原動力學還是相當緩慢，因此我們在 DMF 系統下摻雜銀奈米粒子至氧化鐵上，得到 Ag/Fe₂O₃/N-doped graphene (Ag/FNG)之氧氣還原反應催化劑，而 Ag/N-doped graphene (Ag/N-rGO)為無氧化鐵之控制實驗樣品。

而在材料鑑定方面，由 XRD 可得知，氧化鐵為 Hematite (α -Fe₂O₃, PDF 89-0599)，銀為金屬銀(PDF 87-0720)¹⁹。電化學測試方面，如表 1-1，Ag/FNG 有好的氧氣還原催化活性。由於催化劑形成 Ag/Fe₂O₃ 之界面，因此界面的交互作用，影響氧化鐵的電子結構，減少氧化鐵的電荷密度，使氧氣更容易吸附到催化劑上面。如圖 1-18(a)，Ag/FNG 有好的起始電位(0.92 V)，平坦的極限電流。而我們所知道，Fe 為與氧的鍵結能很低($E_o=-1$ eV)，因此氧氣容易吸附到 Fe 上，且容易使氧氣分子之 O-O 鍵斷裂，但是產生的中間產物或 OH⁻難以從催化劑表面脫附，影響動力學，加入 Ag 後，雖然 Ag 不容易吸附氧氣，但是中間產物容易從表面脫附，Ag 與 Fe 結合平衡了氧氣之吸脫附，達到好的氧氣還原動力學行為。

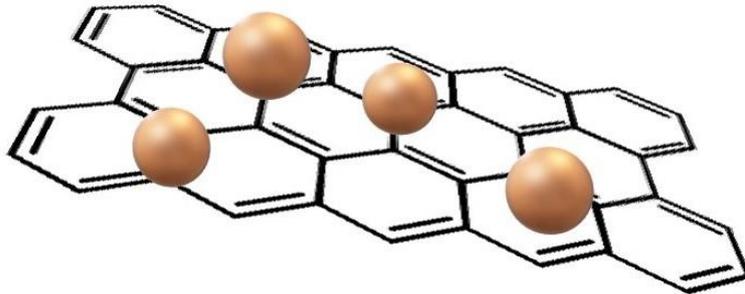
表 1-1 各催化劑之 ORR 活性比較表

	Onset potential (V vs. RHE)	Current density (mA/cm²)	Peak potential (V vs. RHE)
AgFNG	0.92	0.45	0.78
Ag/N-rGO	0.87	0.38	0.73
FNG	0.86	0.28	0.76

(a)



(b)



(c)

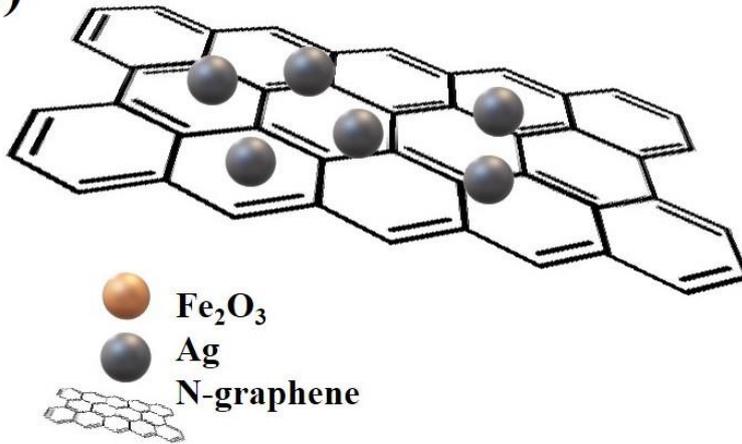


圖 1-17 催化劑示意圖(a) Ag/FNG、(b) FNG、(c) Ag/N-rGO

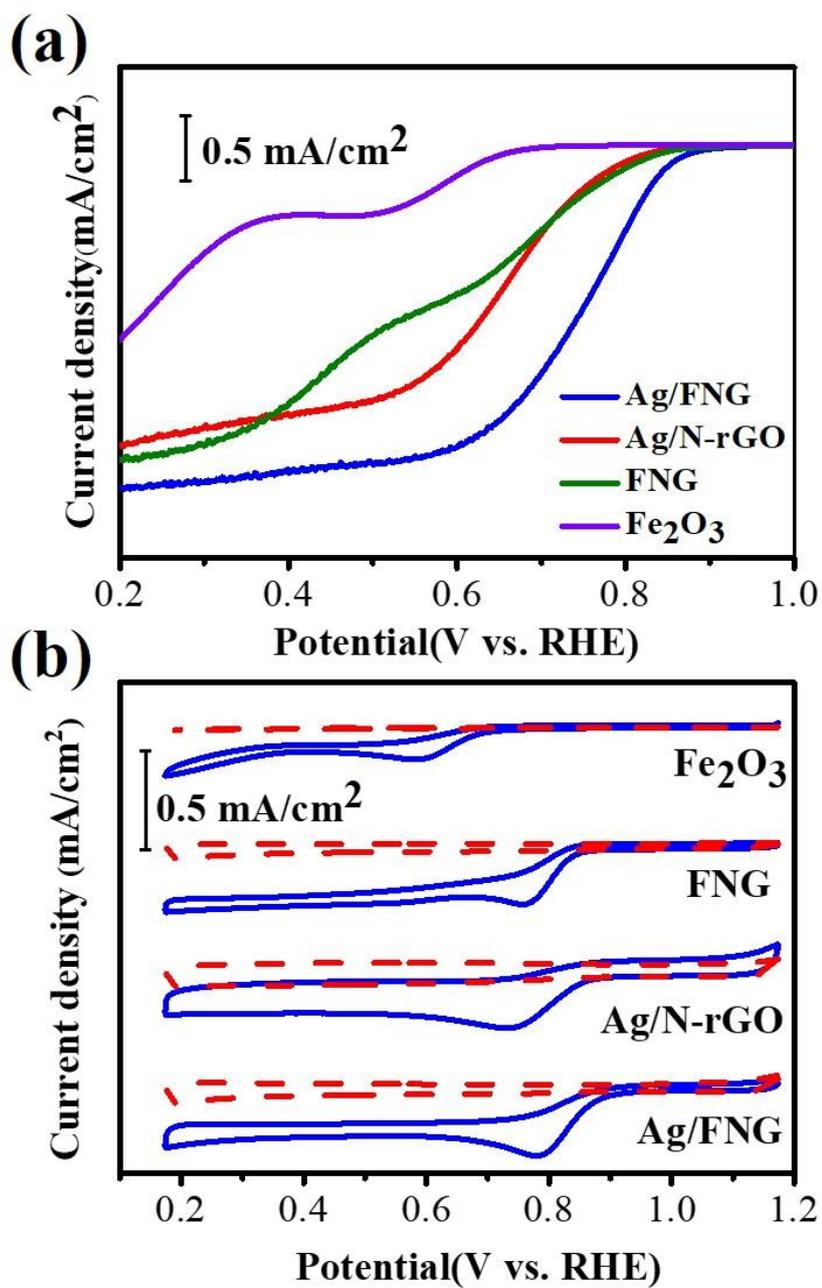


圖 1-18 各催化劑氧氣還原活性²³ (a)於 1600 rpm 動力學上的表現、(b) CV。

第二章、實驗樣品合成與測試方法

2.1 實驗藥品

- (1) Graphite flake, 石墨片, 325 mesh of 99.8%, Alfa Aesar
- (2) Sulfuric acid, H_2SO_4 , 硫酸, 96%, BASF
- (3) Hydrogen Chloride, HCl , 鹽酸, 36%, BASF
- (4) Sodium Nitrate, NaNO_3 , 硝酸鈉, 99%, Acros Organics
- (5) Potassium Permanganate, KMnO_4 , 過錳酸鉀, J. T. Baker
- (6) Hydrogen Peroxide, H_2O_2 , 雙氧水, 30%, KATAYAMA Chemical
- (7) Iron(II) acetate, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 醋酸亞鐵, Acros Organics
- (8) Silver Nitrate, AgNO_3 , 硝酸銀, Sigma Aldrich
- (9) Ammonium Hydroxide, NH_4OH , 氨水, 28%, Showa
- (10) Dimethylformide, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 二甲基甲醯胺, 99.5%, Showa
- (11) Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 乙醇, 99.5%, Echo Chemical
- (12) Isopropyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 異丙醇, 99.5%, Honeywell Burdick & Jackson
- (13) Platinum carbon, Pt/C, 白金碳粉末, 20%, Alfa Aesar (Johnson Matthey Company)
- (14) Nafion, $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{SC}_2\text{F}_4$, 納菲薄膜, 5 wt%, Sigma Aldrich
- (15) Oxygen, O_2 , 氧氣, 99.9%, 精上
- (16) Nitrogen, N_2 , 氮氣, 99.9%, 精上

2.2 合成

2.2.1 製備氧化石墨烯 (graphene oxide)

以 Hummers' method⁴⁷ 的方式合成出氧化石墨烯，首先取 3 克過錳酸鉀溶於 13 毫升的濃硫酸，在冰浴中緩慢且均勻的加入已經混合均勻的 NaNO_3 (0.5 g) 與片狀石墨粉 (1 g)，為了反應完全需攪拌過夜，然後升到 35°C 維持 15 分鐘，接著在冰浴下慢慢加入 23 毫升 D.I. 水，之後油浴處理使溫度升到 80°C 下並維持 30 分鐘，接著在冰浴環境下使溫度降到室溫後再緩慢地加入 10 毫升 H_2O_2 ，此時溶液顏色為鮮黃色，之後加入 100 毫升的 10% 濃鹽酸攪拌 1 小時然後抽氣過濾，此步驟重複三次後，然後用透析膜把殘餘的 H^+ 洗出來，洗到中性後把膠狀的 GO，用超聲波震盪 30 分鐘，最後定量 GO 濃度。

2.2.2 合成 Ag/FNG(Ag/Fe₂O₃/N-Graphene)

用 Hummers' method 製備出的 GO 溶液(10 mg/ mL)，在 100 毫升的圓底燒瓶中，加入 45 毫升 DMF 溶液，邊攪拌邊加入 1.584 毫升 GO 溶液，混合均勻後，接著緩慢加入 0.2 M 醋酸亞鐵溶液 2.4 毫升並在攪拌的狀態下持續 6 小時，接著緩慢加入 1 毫升氨水後熱迴流，在 90°C 下攪拌 10 小時之後，加 0.1 M 硝酸銀 0.5 毫升 (Fe 濃度的十分之一)，並攪拌均勻後倒入進行水熱，在 150°C 下水熱 3 小時，接著用水和酒精離心過濾的方式清洗，最後在 60°C 下烘箱中乾燥，得到最後的產物為 Ag/Fe₂O₃/N-graphene。

2.2.3 合成 FNG, Ag/N-rGO, Fe₂O₃

而我們設計控制實驗催化劑，合成催化劑中沒有氧化鐵之 Ag/N-rGO 為上述過程中不加醋酸鐵；催化劑中無銀奈米粒子之 FNG 為上述過程中不加硝酸銀；催化劑中不含銀奈米粒子與石墨烯之 Fe₂O₃ 為不加石墨烯，不加硝酸銀。

2.3 電化學量測

2.4 循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV)

循環伏安法進行電化學測試(CHI 704E, CH Instrument)，使用表面平滑的玻璃碳電極當作工作電極，藉由奈米級(300 nm)的氧化鋁粉(Al_2O_3)進行拋光處理以及去離子水清洗，確保玻璃碳電極表面乾淨。1 毫克催化劑分散於 1 毫升混合溶劑 (IPA: H_2O =1:3)中，透過超音波破碎機震盪 15 分鐘以及超聲波震盪 1 小時形成均勻的懸浮液，然後取 20 微升催化劑懸浮液 (含有 0.020 毫克催化劑) 點在 5 mm 直徑的旋轉盤電極上($\sim 0.10 \text{ mg/cm}^2$)，並且在室溫下風乾完後點上 10 微升的 Nafion (0.1%)。在三電極系統下進行電化學測試，使用 Hg/ HgO (3 M KCl)當作參考電極，白金絲當作對電極，在 0.1 M 氫氧化鉀溶液中通入氧氣 30 分鐘，以確保在飽和氧氣的 0.1 M KOH 電解液下進行氧氣還原反應，而對照實驗則改通入氮氣。進行還原反應的電位範圍以 5 mV/S 掃速的循環掃描，先快掃十次(50 mV/S)讓電極活化後再存取數據。參考電極(Hg/ HgO)的電位轉換成 RHE(可逆氫電極)的電位：

$$E_{RHE} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.59 \times \text{pH} + E_{\text{Hg/HgO}}^{\circ}$$

2.5 旋轉環盤電極 (Rotation ring disk electrode, RRDE)

在 RDE 的測試中，催化劑懸浮液的配置方法與 CV 一樣，取 20 微升懸浮液 (含有 0.020 毫克催化劑)點在直徑 5 mm 的旋轉盤電極上($\sim 0.10 \text{ mg/cm}^2$)，並且在室溫下風乾完後點上 10 微升的 Nafion (0.1%)。工作電極旋轉速率從 400 rpm 到 2025 rpm 並且以 5 mV/S 掃速進行掃描

在 RRDE 測試中，準備電極的方式跟 RDE 一樣，環電位維持在 1.4 V vs RHE 不變，盤電極以 5 mV/S 掃速進行陰極掃描。由公式可以推算出 HO_2^- 產率(%)以及電子轉移數(n)：

$$\%(\text{HO}_2^-) = \frac{200 \times \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$
$$n = \frac{4I_{\text{Disk}}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$

I_{Disk} 與 I_{Ring} 分別是在 1600 rpm 下的盤電流以及環電流。N 為白金環的集電效率 (current collection efficiency)，N 由 $I_{\text{ring}}/I_{\text{disk}}$ 的公式取得，在 1600 rpm 轉速下，藉由空白 RRDE 測試在低濃度(10 mM) 的鐵氰化鉀並含有 1 M 硝酸鉀電解液測得 I_{ring} 與 I_{disk} 。

2.6 光輔助氧氣還原反應

光照實驗電化學量測經由旋轉環盤電極作為工作電極，維持 1600 rpm 的轉速，飽和氧氣下 0.1 M 之 KOH 電解質下測量。在三電極系統下，參考電極為 Hg/HgO，對電極為白金絲，400 mW 之 405 nm 二極體雷射，如圖 2-2。1 毫克催化劑分散於 1 毫升混合溶劑 (IPA:H₂O=1:3) 中，透過超音波破碎機震盪 15 分鐘以及超聲波震盪 1 小時形成均勻的懸浮液，然後取 20 μL 催化劑懸浮液(含有 0.020 μg 催化劑)點在 3 mm 直徑的玻璃碳電極($\sim 0.17 \text{ mg/cm}^2$)上，並且在室溫下風乾完後點上 10 μL 的 Nafion (0.1%)。

在 i-t 模式測試中，環電位維持在 1.4 V vs RHE 不變，盤電極固定電壓 0.25 V vs. RHE。由公式可以推算出 HO₂⁻ 產率(%)

$$\%(\text{HO}_2^-) = \frac{200 \times \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$

I_{Disk} 與 I_{Ring} 分別是在 1600 rpm 下的盤電流以及環電流。N 為白金環的集電效率 (current collection efficiency)，N 為 0.37，由 $I_{\text{ring}}/I_{\text{disk}}$ 的公式取得，在 1600 rpm 轉速下，藉由空白 RRDE 測試在低濃度(10 mM) 的鐵氰化鉀並含有 1 M 硝酸鉀電解液測得 I_{ring} 與 I_{disk} 。

由公式可以推算出各項率變化量(%)：

$$\text{Disk current change (\%)} = \frac{(I_{\text{disk}})_{\text{light}} - (I_{\text{disk}})_{\text{dark}}}{(I_{\text{disk}})_{\text{dark}}} \times 100\%$$

$$\text{Ring current change (\%)} = \frac{(I_{\text{ring}})_{\text{light}} - (I_{\text{ring}})_{\text{dark}}}{(I_{\text{ring}})_{\text{dark}}} \times 100\%$$

$$\text{Peroxide yield change (\%)} = \frac{\%(\text{HO}_2^-)_{\text{light}} - \%(\text{HO}_2^-)_{\text{dark}}}{\%(\text{HO}_2^-)_{\text{dark}}}$$

因為在空白電極(GCE)的情況下，照射光源，在盤電流及環電流都有產生訊號，因此在此計算時，應校正空白電極之訊號，計算方式如 2-1 圖所示。

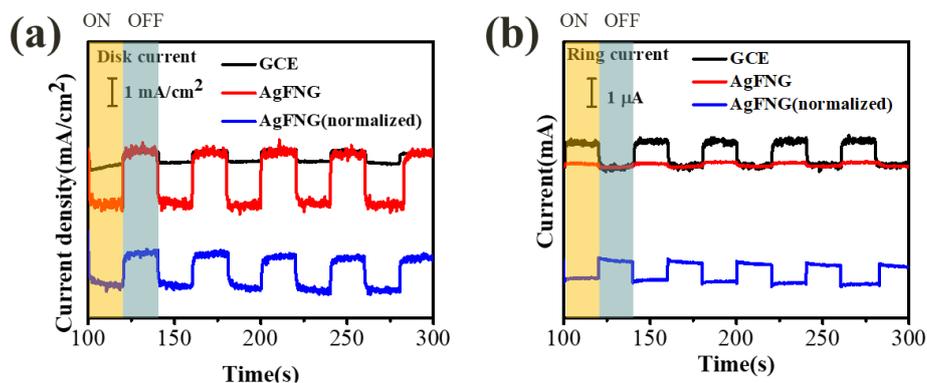


圖 2-1 空白電極校正(a) 為盤電流(b) 為環電流。

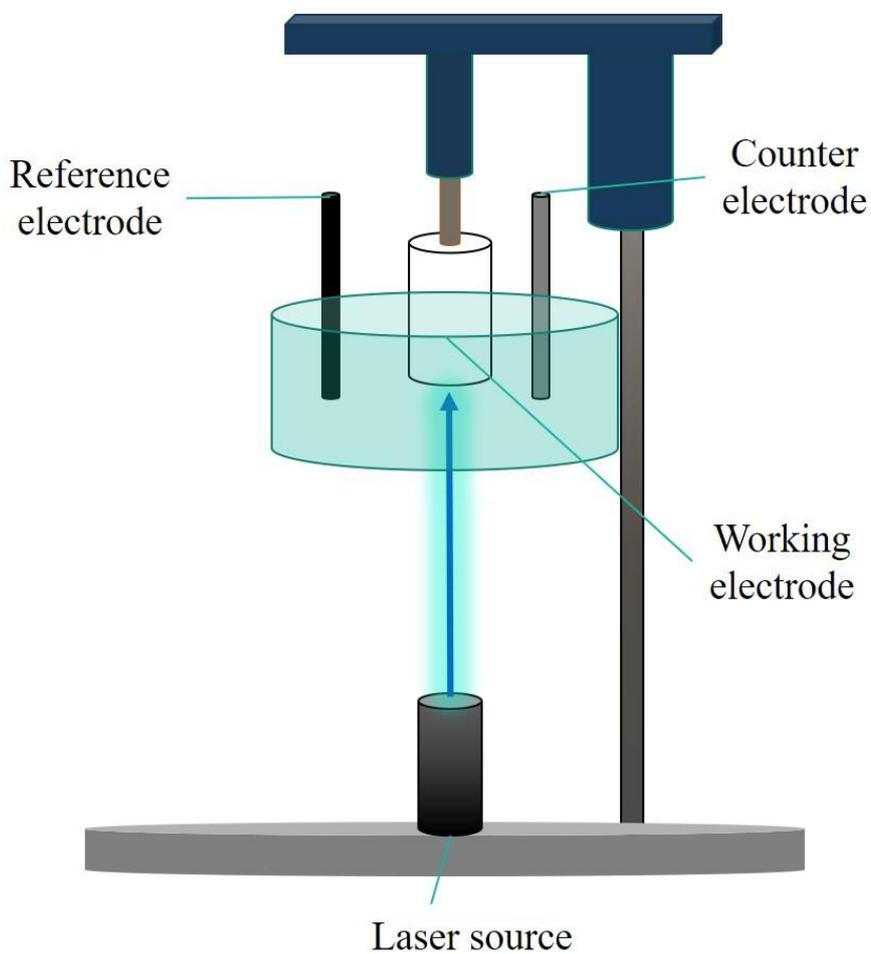


圖 2-2 光輔助氧氣還原反應裝置架設示意圖。

2.7 電化學阻抗頻譜分析法

以電化學阻抗頻譜分析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，對待測物輸入一個交流電壓，並量測待測物所反應出的交流電流，由歐姆定律以及尤拉關係(Euler's relationship)式求得一個以複數形式表現的阻抗(Impedance)，可將數據繪製成奈奎斯特圖譜(Nyquist plot)；藉由分析阻抗圖譜，並設計等效電路(equivalent circuit)，利用最小平方法差求得等效電路各個阻抗元件的數值，並解釋各阻抗在電化學反應中的物理意義⁴⁸。

歐姆定律：

$$E = IR$$

E 為電壓，I 為電流，R 為電阻。

輸入電流：

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \phi)$$

輸出電壓：

$$V(t) = V_o \sin(\omega t + \theta)$$

阻抗函數：

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$$

其中 ω 為頻率， θ 為相位角， Z' 為阻抗實部， Z'' 為阻抗虛部， t 為時間， I_m 為掃描電流， V_o 為電壓⁴⁹。

電化學阻抗利用不同頻率的電壓，得到阻抗的數據，實部(Z')為橫軸，虛部($-Z''$)座標為縱軸，可繪製成奈奎斯特圖譜。越接近左側為高頻區，高頻區域與實軸的交點為溶液電阻(Solution resistance, R_s)，第一個半圓為催化劑的電荷轉移阻抗(R_c)，第二個半圓為催化劑表面與電解質之間的電荷轉移阻抗(R_{ct})。電荷轉移阻抗是電荷於電極與電解質界面間移動時產生的阻力。

2.7.1 等效電路阻抗介紹

經過儀器測量可得到電化學反應產生的阻抗並繪製出阻抗的頻譜，再藉由符合系統的等效電路擬合，利用 ZsimpWin 軟體，利用曲線回歸的方式，分析此電路是否符合，若誤差值過大，代表不適合此等效電路，若曲線回歸數值小於 5%，則可由曲線回歸法求得各阻抗數值，並解釋電化學實驗中，改變之參數對阻抗值的影響，分析電化學反應。

電解質傳導阻抗(Solution resistance, R_s)

在電化學反應中，涉及離子傳導的因素，決定電解質溶液的阻抗值。

相位角元件(Constant phase element, CPE)

由 EIS 量測之電化學反應所得之電容值通常不能利用理想電容來擬合，因為催化劑的不均勻度、粗糙度、都會產生影響，因此在實際情況中，經常使用相位角原件來代替電容，相位角元件的定義如下所示：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{1-n}}$$

其中 $Q=1/C$ ，代表電容值的倒數； n 代表一可變的指數， $n=1$ 為理想電容， $n=0$ 為純電阻，當指數大於 0.5 時，代表相位角的阻抗行為比較接近擴散行為，小於 0.5 代表相位角元件的阻抗行為較接近電阻⁵⁰⁻⁵¹。

電雙層電容(Double layer capacitance, C_{dl})

電雙層電容存在於電極於電解質溶液的接觸界面，溶解於液體中的離子在近電極表面，因為離子的吸引，電極表面會有電性相反且電量相等的層狀電子推積，而此種涵蓋在電極以及電極表面的離子團稱為電雙層(Double layer)，而電雙層電容(Double layer capacitance)為電雙層所含的電量⁵⁰。

$$C_{ct} = [Q(1/R_s + 1/R_{ct})^{n-1}]^{1/n}$$

交流阻抗參數設定

電化學測量皆使用 CHI704E 量測。

高頻率： 10^6 Hz

低頻率：0.1 Hz

電壓：1.7 V (vs. RHE)

靈敏度：100k-1M Hz： 10^{-12}

10k-100k Hz： 10^{-12}

1-10k Hz： 10^{-12}

振幅：0.005 V

交流阻抗擬合

利用 ZSimpWin 軟體，先將 Z''軸轉換成正值，再利用模擬軟體打開，選擇 R(QR)(QR)之電路圖組合，進行擬合，若高頻與低頻的範圍較大，將高低頻分兩段擬合。先擬合高頻區域，再擬合低頻區域，可得到較小誤差之數據。擬合需有 10^{-3} - 10^{-4} 之間的 χ^2 值，且每個元件擬合之誤差之需小於 10% 才是可信賴之數據。

2.8 UV 量測

紫外-可見光光譜儀型號為 Jasco V-600。透過紫外光分光儀測試催化劑之吸收光譜，取 1 毫克催化劑分散於 1 毫升(H₂O：IPA=3：1)的混合溶劑裡面，再取 0.3 毫升催化劑溶液稀釋至 2.7 毫升的蒸餾水裡面，於光徑 1 公分的石英樣品槽裡面測試樣品。

2.9 光電壓量測

過去文獻發表了光電壓衰減法作為評量光電極的陷阱狀態⁵²⁻⁵³，利用量測光電壓-時間的圖譜，經由方程式擬合衰減的曲線，可以得到光電子的半生期。

$$y = A_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

$$\tau_m = (\tau_1 \tau_2) / (\tau_1 + \tau_2)$$

$$\log(2\tau_m)$$

光源照射後，關閉光源，會產生電壓的衰減，此時的電壓衰退速率，是可以幫助我們了解光電極的陷阱狀態，快速的衰退，代表有較少的陷阱狀態，可以利用二次指數方程式得到兩個時間常數(τ)，利用生命期之調和平均數(harmonic mean of the life)與半生期(total half-life)去計算結果。

如圖 2-3，電子受外部能量激發，產生躍遷的現象，使費米能階(Fermi level)往導帶(Conduction band)移動，而費米能階的移動，牽涉到陷阱狀態的多寡。受光源照射後，會產生光電子電洞對，可以看到開路電壓的變化。

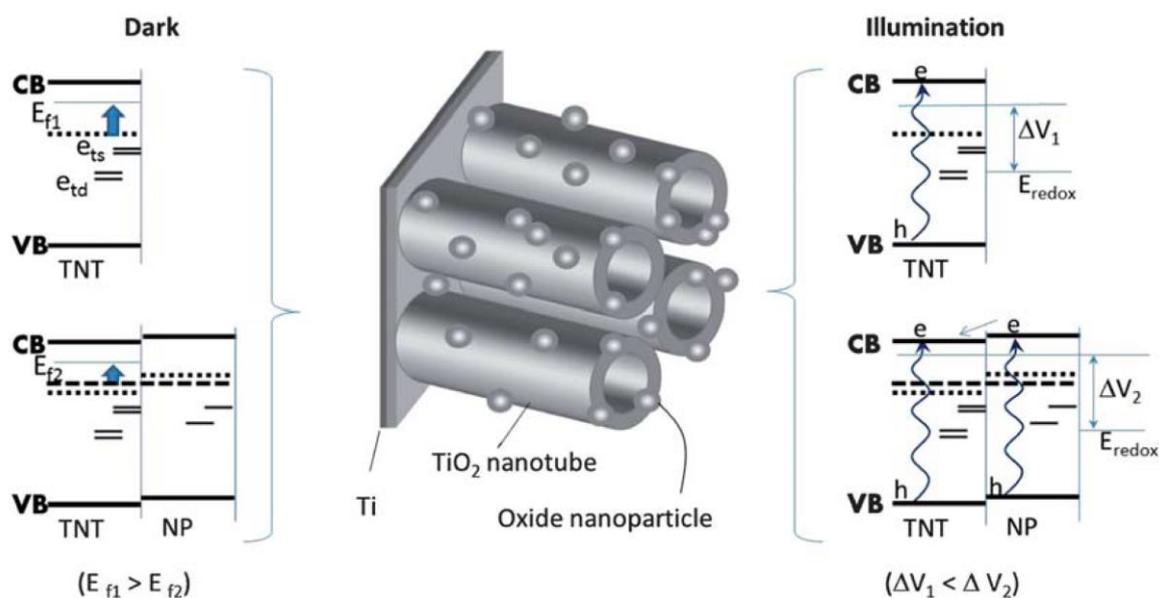


圖 2-3 左圖為未照光狀態，為電極受淺的(e_{ts})以及深的(e_{td})表面狀態影響之費米能階的改變；右圖為照光後，產生之光電子電洞對之開路電壓變化($\Delta V_1, \Delta V_2$)。

第三章、研究結果

3.1 雷射波長選擇

在紫外光吸收光譜中，如圖 3-1，有兩個主要的吸收峰，約在 269 nm (紅色區域)為還原石墨烯(reduced graphene oxide, rGO) $\pi \rightarrow \pi^*$ 之電子躍遷，除了 Fe_2O_3 ，各個樣品皆有此吸收峰，對應到還原石墨烯的添加與否。 Fe_2O_3 之能隙(Band gap)大小⁵⁴，以及銀奈米粒子之表面電漿共振(Surface plasmon resonance) 波長範圍⁵⁵，皆落在 405 nm (藍色區域)的波長範圍，因此雷射激發催化劑中的 Fe_2O_3 之價帶(Valence band, VB)之電子至導電帶(Conduction band, CB)，以及 Ag 奈米粒子產生表面電漿共振，產生熱電子(Hot electron)。根據過去文獻報導，Ag-Pt 之合金照光，使之產生表面電漿共振，使 Ag 金屬產生熱電子轉移到 Pt 金屬上，產生抑制氧氣還原反應之中間產物的效果³⁶。利用貴重金屬(Noble metal)像是 Au、Pd、Ag^{41-42, 56-57} 之表面電漿共振之特性，進行光輔助氧氣還原反應，與析氧反應(Oxygen evolution reaction)，以及燃料電池(Fuel cell)⁴⁵，近年來有許多的探討。另一方面，過去的研究中，有許多利用金屬氧化物半導體作為吸光材料，進行光電化學反應(photoelectrochemical)應用至水分解上，而我們的催化劑主要是以 Fe_2O_3 作為主體，引發我們在系統中加入光輔助電化學反應的興趣。

而過去文獻中多使用連續波長之高功率光源，我們選擇特定波長之雷射，能使光源集中固定照射區域，充分的利用光源，且不同於連續波長燈源，固定波長能夠幫助了解催化劑之活性位置。

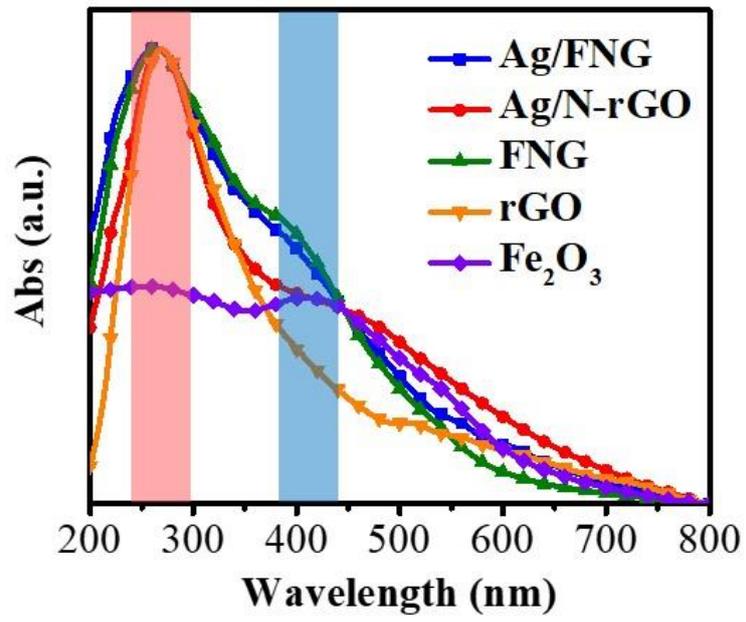


圖 3-1 紫外光分光儀測試催化劑(Ag/FNG、Ag/N-rGO、FNG、rGO、Fe₂O₃)之吸收光譜。

3.2 光輔助氧氣還原反應

3.2.1 定電位量測雷射之影響

以 400 mW 405 nm 之二極體雷射，利用安培法(Amperometric i-t Curve, i-t)，在通入飽和氧氣之 0.1 M KOH 電解液中，固定盤電極(Disk electrode)電位為 0.25 V (vs. RHE)，以及環電極(Ring electrode)電位 1.4 V (vs. RHE)，進行以 20 秒為間隔開/關雷射之測試。在氧氣還原反應的過程中，會有中間產物過氧化氫的產生，透過對環電極施加電壓，可以使過氧化氫氧化，偵測到氧化的電流，利用公式可得到過氧化氫之產率，環電流產生的電流越大，代表中間產物的產率高，透過偵測盤電流，可以得到氧氣還原的電流。

而在開/關雷射實驗中，藉由雷射照射催化劑，來了解催化劑吸收光源會有什麼影響，而 405 nm 的波長範圍是氧化鐵以及銀奈米粒子的吸光範圍，因此光照之變化由氧化鐵與銀奈米粒子所致。如圖 3-2(a)， Fe_2O_3 有最大的還原電流變化量，但是實際上 Fe_2O_3 的電流密度不大，未照光的實際約電流密度值在 -0.89 mA/cm^2 左右，Ag/FNG 約在 -4.45 mA/cm^2 ，FNG 為 -3.33 mA/cm^2 、Ag/N-rGO 在 -3.92 mA/cm^2 ，以此基準去計算電流的變化量，發現 Ag/FNG 下降的比率最小，是因為本身的電流密度已經相當大了，所以下降的比率比其他催化劑小。 Fe_2O_3 、FNG、Ag/FNG、Ag/N-rGO，照光後皆有還原電流增強的現象，由於催化劑皆有氧化鐵或者是銀奈米粒子，因此對於此波長(405 nm)皆有吸收，而還原電流增強是由於氧化鐵吸收光能，電子受激發到導帶，同時銀奈米粒子吸收光，產生表面電漿共振的現象，兩者皆能影響電化學活性。

如圖 3-2(b)，各催化劑未照光的環電流分別是 Ag/FNG $16.2 \mu\text{A}$ 、FNG 為 $21.4 \mu\text{A}$ 、Ag/N-rGO 為 $38.7 \mu\text{A}$ 、 Fe_2O_3 為 $27.5 \mu\text{A}$ 。照光後下降最明顯之催化劑為 Fe_2O_3 、其次是 Ag/FNG，因為過去文獻顯示 Ag/Metal 之複合材料有較好的氧氣還原催化活性⁵⁸⁻⁵⁹，根據金屬與氧氣鍵結能圖⁷，鐵有好的氧氣吸附能力，容易使 O-O 鍵斷裂，但是還原完之產物不容易從氧化鐵表面脫附；而 Ag 有弱的氧氣吸附能力，不容易使 O-O 鍵斷裂，結合兩者讓氧氣吸脫附達到平衡，使得 Ag/FNG 在未照光時即有低的過氧化氫產率。而 Ag/FNG 與 FNG，以及 Ag/N-rGO 相比較，照光後 Ag/FNG 有最大的環電流下降比率，代表 Ag/ Fe_2O_3 之界面使得氧氣能直接還原成 OH⁻的比例較高，偏向四電子轉移途徑，推測是受光激發產生之熱電子轉移到氧化

鐵的導帶上，與氧化鐵上被激發至導帶的電子，使氧化鐵導帶與未照光之氧化鐵相比有更豐富的電子密度，促進氧氣還原反應的進行。

如圖 3-2(c)，經由盤電流以及環電流，計算出過氧化氫產率變化為 Fe_2O_3 15%、FNG 4.1%、AgrGO 2%、AgFNG 7.5%，我們透過計算的方式了解中間產物的下降比例 Fe_2O_3 有最高的過氧化氫抑制量，AgrGO 有最小的抑制量，而 FNG 次之，AgFNG 比 AgrGO 及 FNG 更好，由此可以發現有協同效應的產生，Ag 與 Fe_2O_3 形成之界面，對於光照的實驗有更好之抑制量。另一方面 Ag/FNG 之過氧化氫抑制量，與 Ag/N-rGO 與 FNG 相加之產率還高，也可以證明 Ag 與 FNG 協同與氧氣進行還原反應，有好的催化行為。

表 3-1 照射 405 nm 雷射電流密度變化、過氧化氫抑制量

	Disk current density change (%)	Ring current density change (%)	Peroxide yield change (%)
AgFNG	1.1	5.6	7.5
Fe_2O_3	5.6	14.2	15
FNG	1.5	2.8	4.1
Ag/N-rGO	1.2	0.8	2

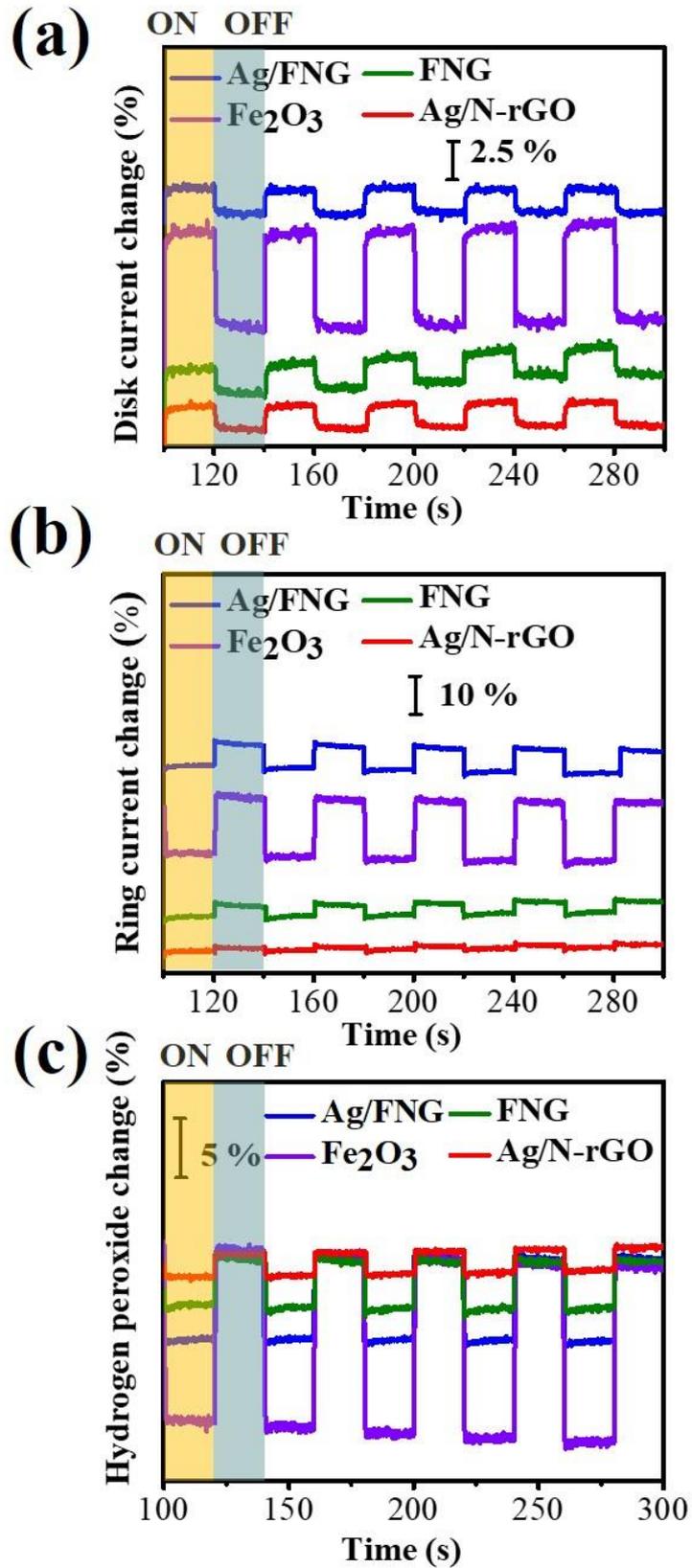


圖 3-2 雷射照射各催化劑之氧氣還原反應(a) 盤電流密度變化、(b) 環電流變化、(c) 過氧化氫產率變化。

3.2.2 連續光源

在本研究中亦有使用連續光源之 300 W 鹵素燈，並在冰浴中進行氧氣還原反應，降低熱效應之影響。以 Ag/FNG 催化劑照射鹵素燈，進行氧氣還原反應，如圖 3-3 (a)，照光後亦會有增強電流密度的現象。如圖 3-3 (b)，在催化過程中偵測環電流變化，發現照光後，環電流有增加的現象，綜合盤電流與環電流結果，計算出過氧化氫之產率變化，如圖 3-3(c)，發現照射連續光源使得過氧化氫產率增加。鹵素燈之波長範圍為可見光至近紅外光區域，激發了 Ag/Fe₂O₃ 界面以外的部分，產生增強過氧化氫的效果。因此在本研究中，利用 405 nm 之雷射來探討催化劑之活性。

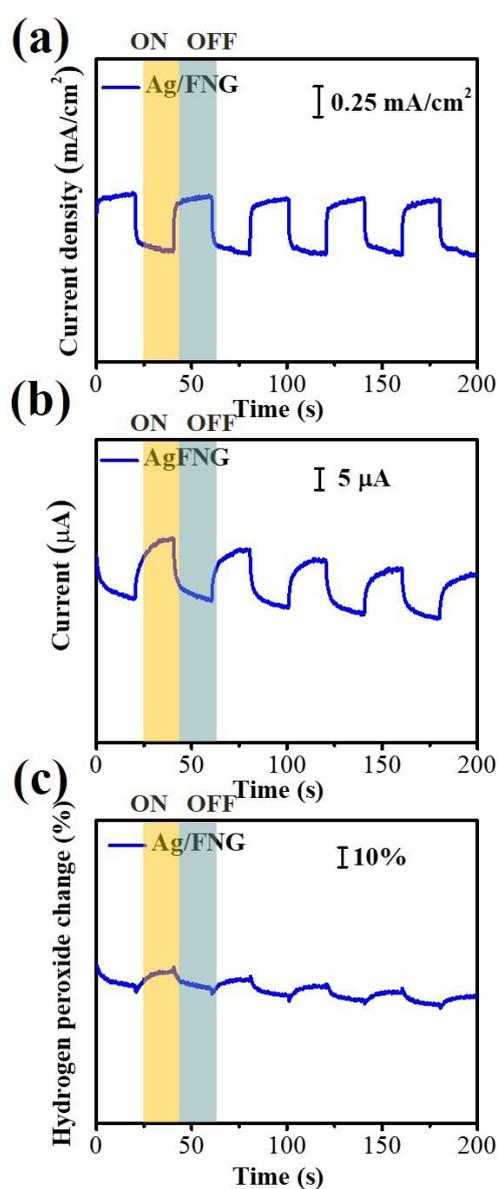


圖 3-3 使用連續光源照射催化劑之氧氣還原反應(a) 盤電流密度變化、(b) 環電流變化、(c) 過氧化氫產率變化。

3.2.3 光源對極限電流之影響

我們從上述實驗，發現若是以連續光源進行氧氣還原反應，會造成過氧化氫產率上升的現象，因次本研究皆使用雷射作為光源，而以雷射作為光源府助氧氣還原反應，會有還原電流增強的現象，因此我們利用照射較長時間之雷射了解，光對氧氣還原反應催化行為之影響。如圖 3-4，利用旋轉電極在轉速 1600 rpm，飽和氧氣 0.1 M KOH 電解液下，測試線性掃描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)，發現照光五分鐘之曲線電流密度有變大 14%的現象，但是起始電位並無改變。過去文獻也有相同現象，照射光源後，有增強電流密度的現象，由於材料吸收光產生電荷分離，產生高能態的電子，引發電荷轉移，促進電化學反應^{40,60-61}。在照光的情況下，產生較大的還原電流密度，代表催化劑還原的氧氣量變多，但是起始電位沒有變化，且催化行為也沒有變化，代表催化劑的性質並無改變，推測是照光後加強了電荷的轉移，活化催化劑了活性點增加，使單位時間能還原之氧氣更多，得到較大的還原電流。

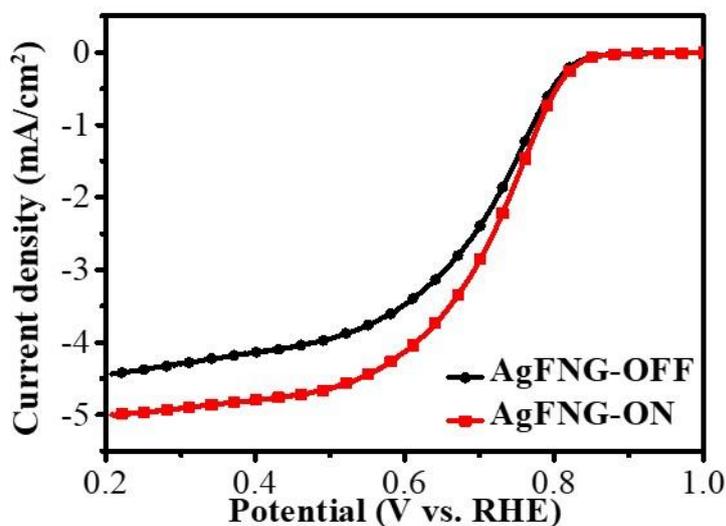


圖 3-4 雷射照射 Ag/FNG 催化劑，電流密度之變化。

3.2.4 光源對於還原行為之影響

為了瞭解光照對於氧氣還原的催化行為之影響，我們利用 CV 來測試。如圖 3-5(a)，黑色虛線是一般氧氣還原反應之曲線；紅色實線為持續照射 5 分鐘雷射之結果；藍色虛線為關閉雷射後測試之 CV。如圖 3-5(a)，Ag/FNG 催化劑照射雷射後發現有電流密度增強，且在電位 0.6 V (vs. RHE) 處還原峰的部分產生飽和電流的現象，且電流密度由 -0.4 mA/cm^2 增強至 -0.7 mA/cm^2 ，此曲線非常類似於利用旋轉電極並用 LSV 模式測試之氧氣還原反應電流，如圖 1-18(a)。關閉光源後，未照光時測試 CV 時電位 0.6 V (vs. RHE) 並沒有回到未照光的電流密度值，電流密度位於 -0.6 mA/cm^2 ，且還原峰也不明顯，產生受照光影響產生的中間狀態，而此現象非常特別，並沒有在文獻中看到類似的例子，一般氧化還原之 CV 曲線，還原峰出現後，電流密度會逐漸變小，是因為催化劑表面之氧氣皆被還原後，沒有足夠的氧氣吸附到催化劑上進行還原反應，照光後產生類似促進氧氣擴散的現象，幫助氧氣到達催化劑表面發生還原反應。如圖 3-5(b)，FNG 催化劑也有類似的現象，照光後的 CV 曲線，與利用旋轉電極之 LSV 曲線非常類似。如圖 3-5(c)，Ag/N-rGO 催化劑也有類似的現象，唯獨關閉光源後，電位 0.6 V (vs. RHE) 之電流密度可以回復到未照光之電流密度，不同於 Ag/FNG 與 FNG 產生了開/關雷射的中間狀態，這個現象可能跟催化劑之電荷轉移(charge transfer)速度有關係，若是電荷轉移慢，關閉光源後仍有被激發的電子可以進行電催化；若是電荷轉移快，即能快速地回到原本的狀態。Ag/N-rGO 是銀奈米粒子分布在還原石墨烯上面，照射使 Ag 產生表面電漿共振的雷射，產生熱電子，而我們所知道因表面電漿共振之熱電子，生命期(lifetime)很短 ($100 - 500 \text{ fs}$)⁶²，符合我們觀察到的實驗現象。

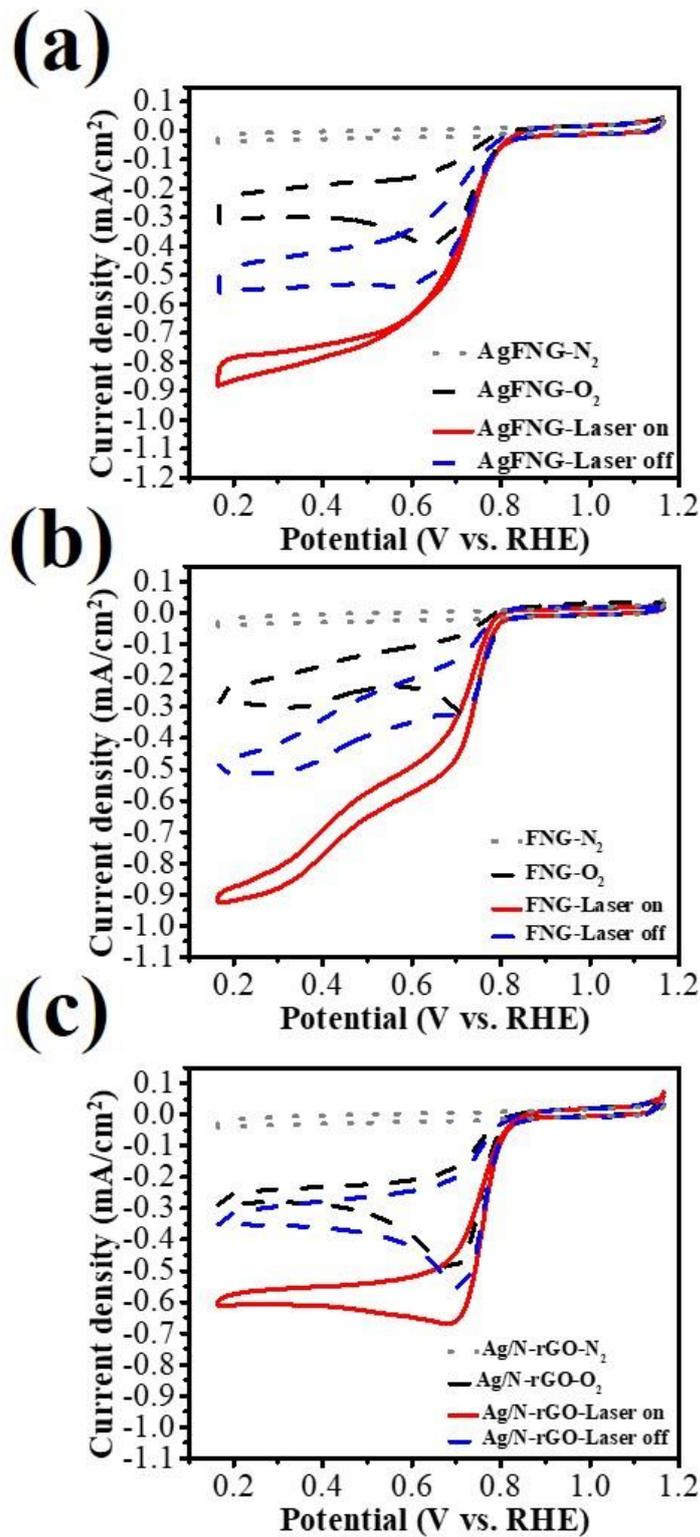


圖 3-5 照射雷射之 CV(a) Ag/FNG、(b) Ag/N-rGO、(c) FNG。

3.2.5 不同功率雷射影響

為了瞭解雷射功率對催化劑之影響，如圖 3-6，以 Ag/FNG 為例子，照射 20 mW 功率之雷射五分鐘，在位 0.7 V (vs. RHE)電流密度-0.6 mA/cm² 的位置產生平坦的電流(藍色實線)，照射 400 mW 功率之雷射在位 0.7 V (vs. RHE)電流密度-1.1 mA/cm² 的位置產生平坦的電流(紅色實線)。照射不同功率大小之雷射，對於催化的行為並沒有改變，影響在於功率大的雷射有比較大的還原電流，有較大的還原電流代表有比較多的氧氣被還原，因此照射功率較大之雷射，可以活化催化劑增加活性點，使吸附在催化劑表面之氧氣，可以被催化劑還原。在其他文獻中，也有指出在水分解反應中，照射光源會使電流密度增加，且電流密度會隨著光源強度增強而增加⁶⁰。

如圖 3-7 之示意圖，我們推測光照不會改變氧氣的吸附總量，催化劑吸收光後，產生高能態的電子，加速電荷轉移，活化催化劑增加反應的活性位置，使得氧氣還原反應更容易進行，得到較大的還原電流。

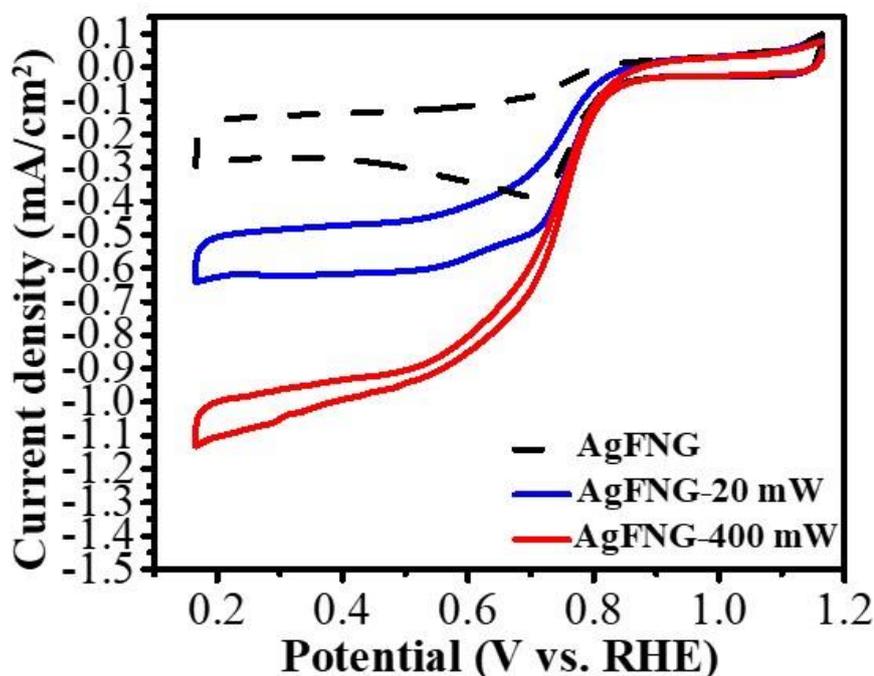


圖 3-6 測試不同功率之雷射於 Ag/FNG 催化劑 CV 圖。

3.2.6 未修飾催化劑之玻璃探電極(GCE)測試

為了瞭解雷射照射是否有局部的熱效應，藉由未加入催化劑之空白電極，在通入飽和氧氣之 0.1 M KOH 電解質溶液中測試循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)，並利用 405 nm 雷射作為光源照射電極。如圖 3-7(a)，黑色虛線為未照射雷射之曲線，紅色實線為持續照射五分鐘後再繼續照射雷射測試 CV，藍色虛線是雷射關閉後測試。從 CV 圖發現還原峰和未照光時都是在 0.5 V (vs. RHE)，但是照光後有較大的還原電流，而雷射關閉後，CV 曲線能回到初始狀態(黑色曲線)。如圖 3-7(b)，在 LSV 測試中，還原電流只有小幅的增加，與有催化劑之電流密度相比，影響很小，由此可知，照射 405 nm 之雷射在空白電極上，可能會使表面產生局部的熱效應，但影響的幅度不大，排除雷射之熱效應，讓我們專注於探討催化劑的行為。

而有文獻也指出雷射產生之表面熱影響並不是影響催化活性的主因⁶³，在光輔助電催化中偵測電極溫度，發現電極表面溫度升高，因此作控制實驗，將電解液加熱至雷射照射後的電極溫度，測試氧氣還原反應，發現電流密度比直接照射雷射還要低，證明是因為雷射提升氧氣還原反應活性，並非雷射產生的熱效應對於氧氣還原活性產生影響。

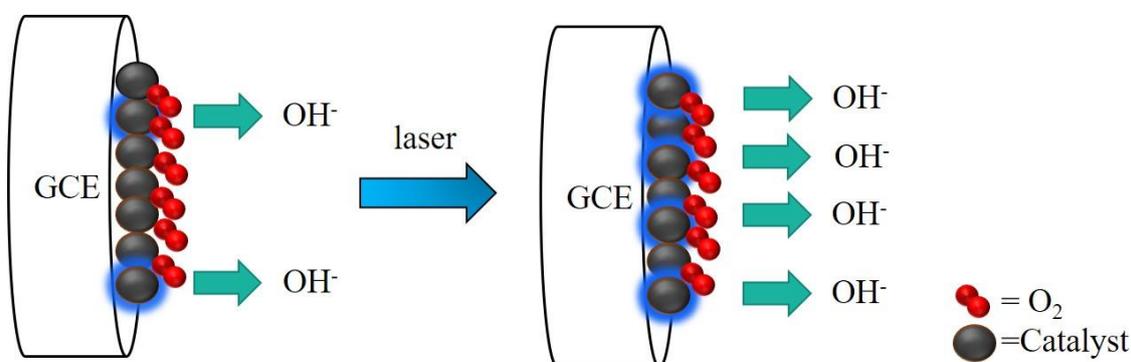


圖 3-7 照光後催化劑的活化情形示意圖。

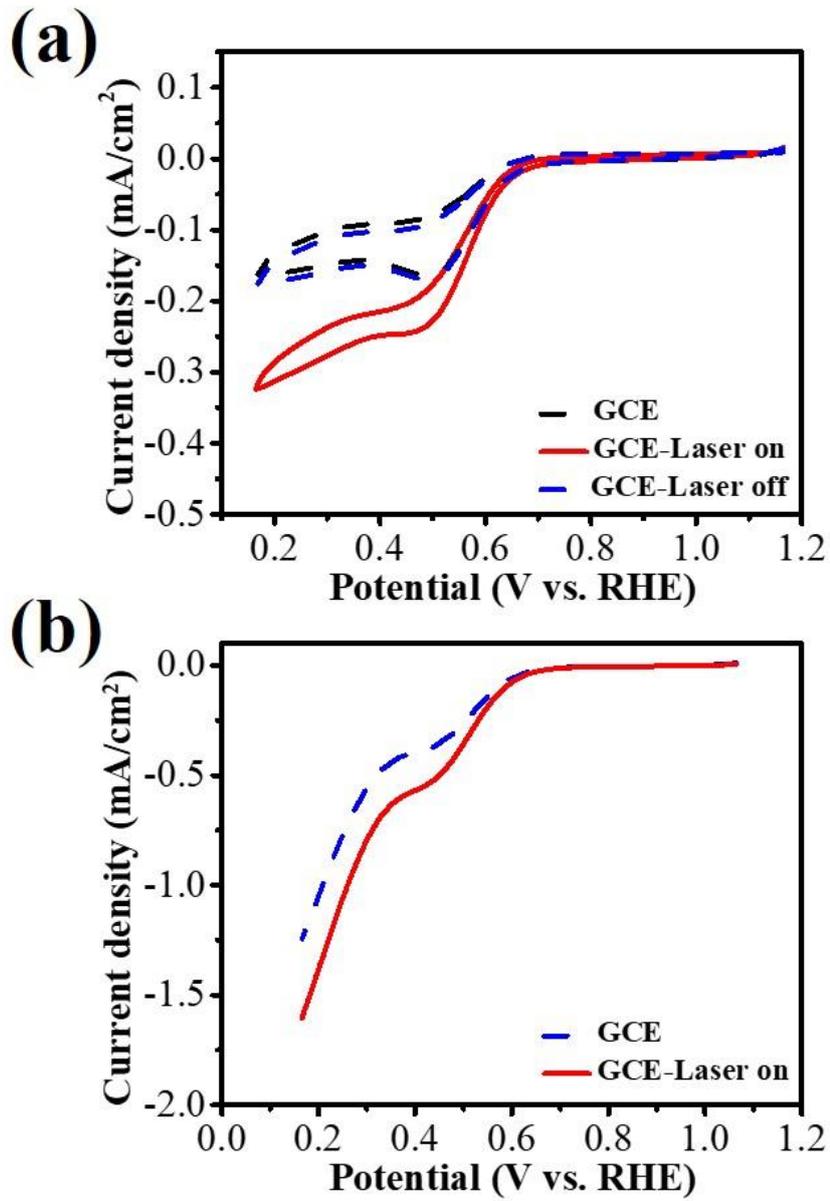


圖 3-8 測試未加入催化劑之空白電極，在飽和氧氣之 0.1 M KOH 中，於照射 405 nm 雷射 5 分鐘
(a) CV、(b) LSV。

3.3 電化學交流阻抗頻譜法

利用電化學阻抗頻譜分析法(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，來分析 Ag/FNG、Ag/N-rGO、FNG 三種催化劑，了解氧氣還原反應中阻抗的資訊，我們利用 ZSimpWin 軟體擬合等效電路圖(Equivalent circuit)，如圖 3-9，符號(▲, ■, ●)為實驗結果，實線為擬合結果。如圖 3-10，本文利用此等效電路 $R_s(Q_c R_c)(Q_{ct} R_{ct})$ 來擬合阻抗實驗結果，得到表 3-2，為阻抗擬合的結果。 R_s 為溶液電阻， R_c 為催化劑之電阻、 R_{ct} 為催化劑表面及電解質溶液之間的電化學反應， Q 為相位角元件(Constant phase element, CPE)， Q 為常數； n ($0 < n < 1$)與複數平面圖上之純電容線之旋轉角度有關。由於電極表面的粗糙以及不均勻性，所以利用 CPE 元件來取代電容，可以得到較符合的擬合結果。CPE 代表在歐姆過程(Ohmic processes)與法拉第過程(Faradic processes)產生的電雙層電容。利用公式 $Q_{ct} = (C_{dl})^n (1/R_s + 1/R_{ct})^{1-n}$ ，算出電雙層電容的數值⁵⁰。

3.3.1 旋轉電極之催化行為

如圖 3-9，在通入飽和氧氣 0.1 M KOH 中，設定轉速 1600 rpm 為，固定電位為 0.7 V (vs. RHE) 測試交流阻抗。利用旋轉電極幫助氧氣擴散，可以排除反應中氧氣擴散之問題，了解催化劑的動力學情形。進行氧氣還原反應之阻抗擬合結果如表 3-2， R_s 為溶液電阻，Ag/FNG 與 Ag/N-rGO 以及 FNG 的溶液電阻約為 4 Ω ，各催化劑皆在相同電阻值的水溶液中。而催化劑本身的電阻也相當接近，約為 34 Ω ，因為催化劑皆有 rGO 包覆，且主體為氧化鐵，所以之間的電阻沒有太大的差異。而 R_{ct} 對應到催化劑與電解質之間的電化學反應，我們施加 0.7 V (vs. RHE) 可以使氧氣還原之電位，因此 R_{ct} 為氧氣還原反應之電荷轉移之電阻，Ag/FNG 之 R_{ct} 為 719.8 Ω ；Ag/N-rGO 之 R_{ct} 為 1159 Ω ；FNG 為 3683 Ω ，而 Ag/FNG 有最小的 R_{ct} 719.8 Ω ，代表在 Ag/FNG 的催化劑上更容易進行氧氣還原反應，因為氧化鐵本身的氧氣吸附能力較強，但氧化中間產物較難移除，修飾上 Ag 奈米粒子後，促進氧化中間物或產物的脫附，改善了氧化鐵的缺點，使得 Ag/FNG 催化劑的電荷轉移電阻為最小；因為 Ag/N-rGO 催化劑上有 Ag 奈米粒子，有比較小的氧氣還原反應電荷轉移電阻。由本實驗室先前的研究，Ag/FNG 有最好的起始電位(Onset potential)，

有平坦的極限電流，與交流阻抗的結果相符合。氧氣擴散過程影響電荷轉移電阻，低的電荷轉移電阻，代表有快速的電荷轉移速率，高的離子導電率，皆為影響 ORR 活性的因素⁶⁴。

電雙層電容存在於電極與電解質溶液的接觸界面，溶解於液體中的離子在近電極表面，因為離子的吸引，電極表面會有電性相反且電量相等的層狀電子推積，此種涵蓋在電極以及電極表面的離子團稱為電雙層(Double layer)，而電雙層電容(Double layer capacitance)為電雙層所含的電量。FNG 與 Ag/FNG 及 Ag/N-rGO 相比較，FNG 有較小的電雙層電容，是因為 FNG 沒有銀奈米粒子幫助產物或中間物脫附，使得催化劑表面被吸附物占據，產生較小的電容值⁶⁵⁻⁶⁷；而 Ag/FNG 與 Ag/rGO 有平衡的吸脫附行為，有銀奈米粒子與氧化鐵形成之界面，幫助脫附反應中間物或產物，Ag/FNG 與 Ag/rGO 有相近的電容值。

表 3-2 Ag/FNG、Ag/N-rGO、FNG 之阻抗值。

	R_s (Ω)	$Q_c(\times 10^{-8})$ ($S \cdot s^n$)	n_c	R_c (Ω)	$Q_{ct}(\times 10^{-4})$ ($S \cdot s^n$)	n_{ct}	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (μF)
Ag/FNG	4.71	1.03	1	34.95	3.95	0.72	719.8	34.17
Ag/N-rGO	4.31	0.96	1	34.19	2.42	0.79	1159	38.97
FNG-	4.57	1.07	1	34.9	4.42	0.62	3683	9.85

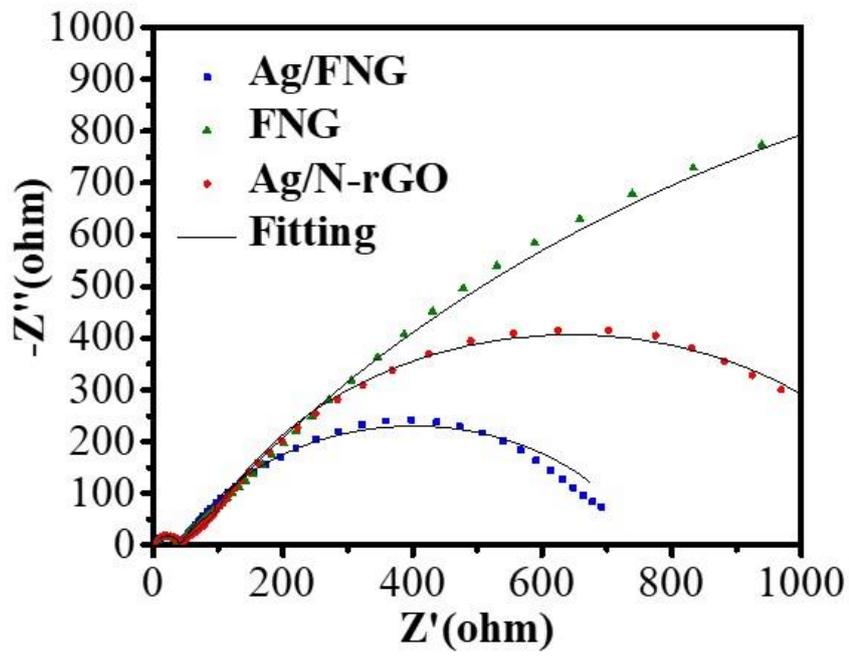


圖 3-9 各催化劑交流阻抗擬合結果。

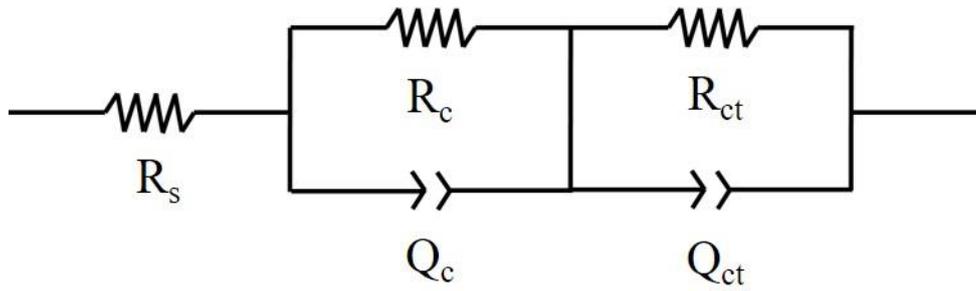


圖 3-10 本文選用之等效電路圖。

3.3.2 照光對於催化劑阻抗之影響

如圖 3-11，在通入飽和氧氣 0.1 MKOH 中，設定轉速 1600 rpm 為，固定電位為 0.7 V (vs. RHE)且利用功率 400 mW 波長為 405 nm 雷射照射催化劑 5 分鐘後，量測試交流阻抗。如表 3-3， R_s 為電解質電阻，於照光後沒有顯著的變化，代表催化劑照光沒有使水溶液產生變化； Q_c 與 R_c 為催化劑自身之電阻與 CPE，照光後沒有明顯的變化，代表照光沒有使催化劑的結構改變；由 Q_{ct} 計算得到之 C_{dl} ，可以得到催化劑與電解液介面之電雙層電容的資訊，而照光後，電雙層電容(C_{dl})沒有明顯的變化，因為在旋轉的過程中，促進氧氣擴散，因此照光幫助催化劑的電荷轉移之現象較顯著，促進氧氣還原。於 R_{ct} 的數值看到照射光源後，各個催化劑皆有電阻下降的趨勢，Ag/FNG 由 719.8 Ω 下降為 491.2 Ω ，下降 31.7%；Ag/N-rGO 由 1159 Ω 下降為 905 Ω ，下降 21.9%，而 FNG 由 3689 Ω 下降為 2368 Ω ，下降比率為 35.7%。推測是照光後，使氧化鐵價帶的電子激發到導帶，Ag 也產生表面電漿共振之熱電子，增強了催化劑之電荷轉移，活化了鈍化催化劑的使得氧氣還原活性點增加，可與較多氧氣產生還原反應，幫助了 ORR 整體的反應，可以解釋 3.2.3 節之圖 3-4 所示。

表 3-3 照光對旋轉電極之阻抗影響

	R_s (Ω)	Q_c ($\times 10^{-8}$) ($S \cdot s^n$)	n_c	R_c (Ω)	Q_{ct} ($\times 10^{-4}$) ($S \cdot s^n$)	n_{ct}	R_{ct} (Ω)	ΔR_{ct} (Ω)	C_{dl} (μF)
Ag/FNG-OFF	4.71	1.03	1	34.95	3.95	0.72	719.8	198.9	34.17
Ag/FNG-ON	4.90	1.11	1	34.73	3.34	0.75	491.2	(31.7%)	39.23
Ag/N-rGO-OFF	4.31	0.96	1	34.19	2.42	0.79	1159	254	38.97
Ag/N-rGO-ON	4.20	0.95	1	34.24	2.49	0.79	905	(21.9%)	40.12
FNG-OFF	4.57	1.07	1	34.9	4.42	0.62	3683	1315	9.85
FNG-ON	4.43	1.06	1	34.45	5.03	0.60	2368	(35.7%)	8.57

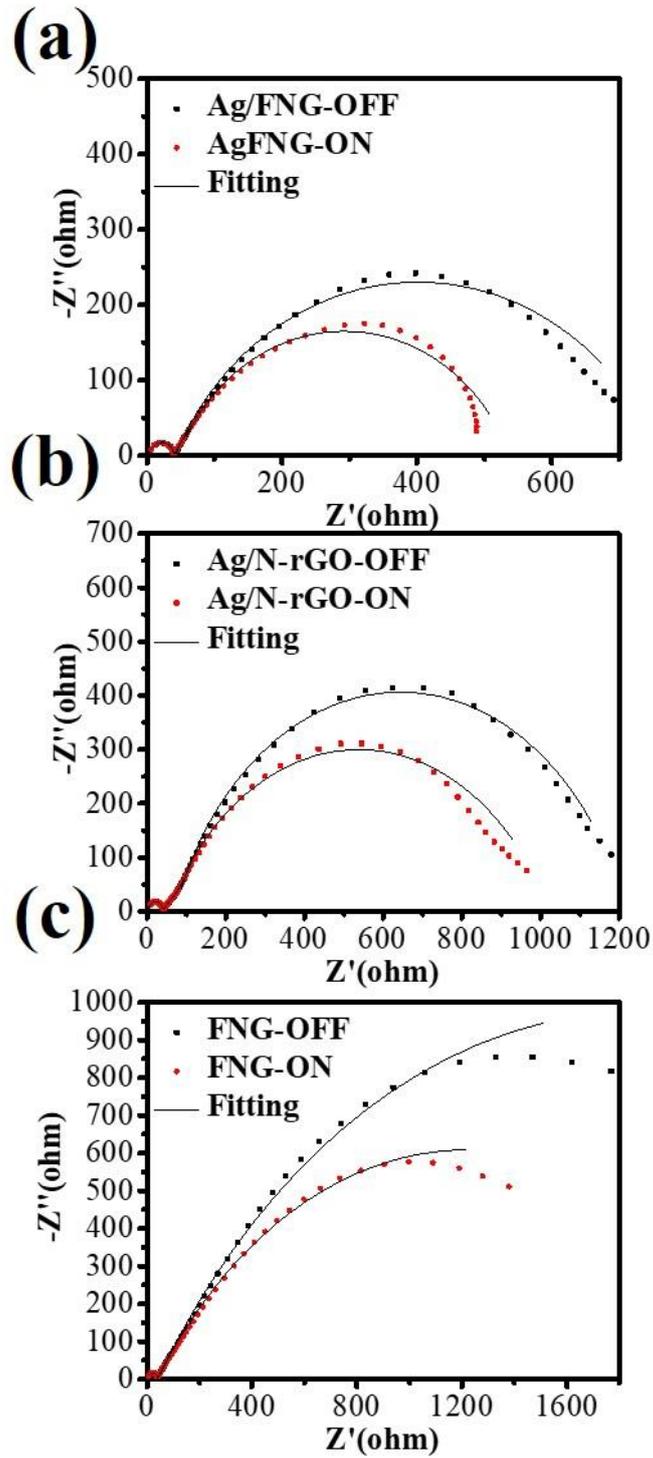


圖 3-11 各催化劑照光之交流阻抗擬合結果(a) Ag/FNG、(b) Ag/N-rGO、(c) FNG。

3.3.3 靜止電極之催化行為

如圖 3-12，在通入飽和氧氣 0.1 M KOH 中，電極為靜止的狀態，固定電位為 0.7 V (vs. RHE)且利用功率 400 mW 波長為 405 nm 雷射照射催化劑 5 分鐘後，量測交流阻抗。表 3-4，同樣的溶液電阻(R_s)於照光後沒有顯著的變化，沒有改變反應的環境； Q_c 與 R_c 為催化劑自身之電阻與 CPE，照光後沒有明顯的變化，代表照光沒有改變催化劑的結構；同樣的也看到 R_{ct} 的數值照射光源後，各個催化劑皆有下降的趨勢 Ag/FNG 照光後 R_{ct} 由 6157 Ω 下降至 3351 Ω 下降 45%；而 Ag/N-rGO 之 R_{ct} 由 6160 Ω 下降至 4417 Ω ，下降 28%，

但是電雙層電容(C_{dl})照光後電容變小，我們知道在電化學過程中分為法拉第過程(Faradic process)與非法拉第過程(Non-faradic process)，法拉第過程代表符合法拉第定律，電極提供之電荷可與反應物反應，離開電極表面；而非法拉第電流指電子因為一些因素無法反應，保留在電極表面上，造成電雙層電容之電荷值增加⁶⁸。

在靜止的電極，進行電化學反應，因為氧氣還原反應為擴散控制反應，因此若電極表面若沒有反應物即無法反應，表面的反應物在電化學反應開始後會達到最低濃度，而產物會達到最高濃度，因此產生了非法拉第過程，使得雙層電容比旋轉情況大，如表 3-3，Ag/FNG 在旋轉情況下 C_{dl} 為 33.17 F，表 3-4，Ag/FNG 靜止狀態 C_{dl} 為 62.45 F。而旋轉會促進質量傳輸(Mass transfer)，減少非法拉第過程，有較高的電雙層電容(C_{dl})。而在催化劑照光後，催化劑之電雙層電容皆產生下降的趨勢，因此我們推測在照光後之催化劑產生了質量傳輸的現象，與 3.2.4 節提到之特殊的電化學行為相呼應。而 FNG，於阻抗低頻率的區域利用 R(QR)(QR)組合，擬合結果誤差太大，因此無法比較。

表 3-4 照光下對固定電極阻抗之影響

	R_s (Ω)	Q_c ($\times 10^{-8}$) ($S \cdot s^n$)	n_c	R_c (Ω)	Q_{ct} ($\times 10^{-4}$) ($S \cdot s^n$)	n_{ct}	R_{ct} (Ω)	ΔR_{ct} (Ω)	C_{dl} (μF)
Ag/FNG	4.81	1.09	1	34.55	3.43	0.79	6157		62.45
Ag/FNG-ON	4.76	1.15	1	34.12	4.17	0.70	3351	2806 (45%)	28.96
Ag/N-rGO	4.16	1.05	1	35.59	1.80	0.80	6160	1743	29.77
Ag/N-rGO-ON	4.03	1.08	1	34.1	2.01	0.74	4417	(28%)	16.48
FNG	4.67	1.06	1	34.91				N/A	
FNG-ON	4.22	1.08	1	33.43					

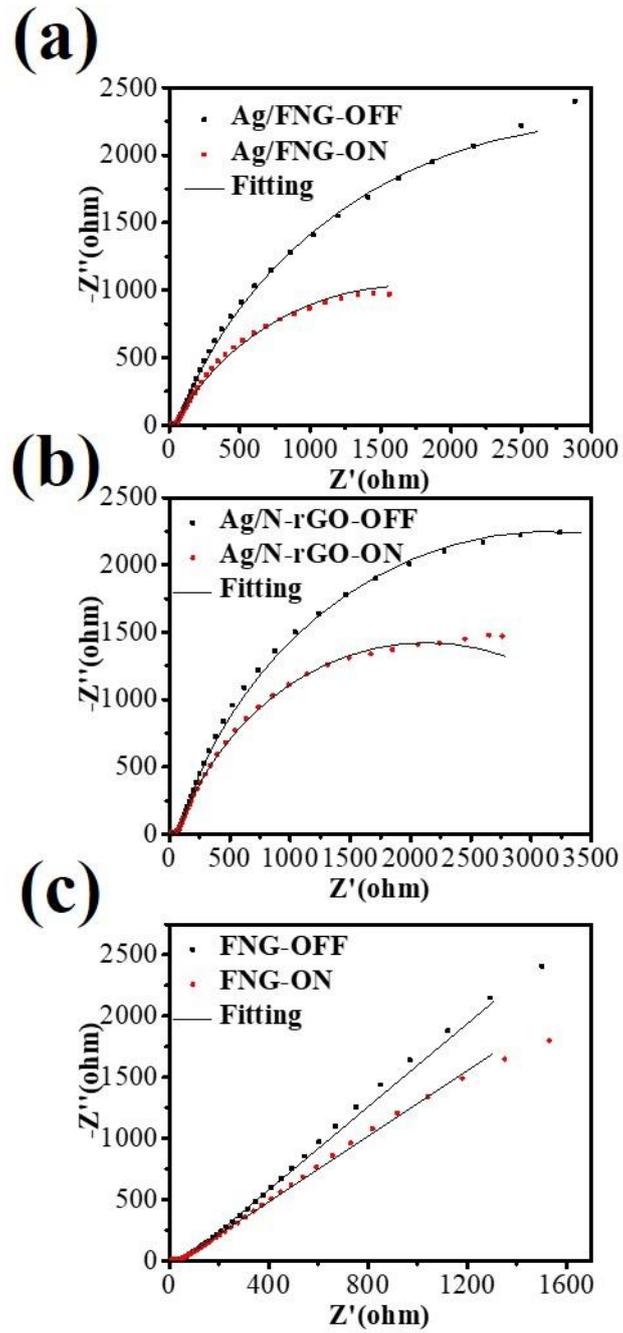


圖 3-12 各催化劑照光之交流阻抗擬合結果(a) Ag/FNG、(b) Ag/N-rGO、(c) FNG。

3.4 光電壓衰減

3.4.1 一般條件

利用光電壓衰減(Photovoltage decay)，測試關閉光源後光電壓隨著時間的變化，可以知道電子與電洞再結合(electron-hole recombination)的生命期(lifetime)。光電壓差為費米能階(Fermi level)之差異，物體吸收光後，電子電洞分離，電子躍遷到導電帶，造成費米能階的轉移，可以量測到費米能階的能階差。而關閉光源後，受激發的電子會回到原本的能階，此時費米能階也會漸漸回到初始的能階，此時量測之電壓，利用公式計算可以得到電子與電洞再結合的生命期^{52-53, 69-70}。

在量測含有氧化鐵的樣品，照射光之後需花費長時間，才能讓電壓趨近於平衡，代表受光激發的電子不容易到較高能階，電子累積慢，是因為氧化鐵具有較多的陷阱狀態(trap state)，會捕捉電子及電洞，造成費米能階不易移動，而關閉燈源後，費米能階不能回到初始狀態²⁹。因此以氧化鐵作為光電極材料，常利用修飾金屬到氧化鐵上，或是利用高溫鍛燒使氧化鐵轉換成水合氧化物(hydrous oxide)，也有文獻利用還原石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)修飾到材料上，具有鈍化陷阱狀態的作用，減少電子與電洞再結合，使太陽能電池有更好的效率³¹。

如圖 3-13(a)，Fe₂O₃ 花費將近一萬秒都沒有辦法達到光電壓的平衡狀態(steady state)，Fe₂O₃ 與 rGO 形成之 FNG，趨近於光電壓平衡的時間減少，若是只有 Ag 沉積在 rGO 上之 Ag/N-rGO，可以快速達到光電壓平衡，而 Ag/FNG 也相較 FNG 來的快速達到光電壓平衡，從過去文獻知道 Fe₂O₃ 有豐富的陷阱狀態，因此我們透過實驗結果得知加入 rGO，確實有減少陷阱狀態的效果。而加入 Ag 金屬奈米粒子也有幫助光電荷轉移現象⁵³，使得 Ag/FNG 有較短的光電壓衰減生命期。

如表 3-6，各個催化劑，有不同的光電壓差變化能力，雖然 Fe₂O₃ 有較慢的衰退速率，但是吸收光產生的光電壓差最大，而 Ag/N-rGO 最小。

表 3-5 光電壓衰減之生命期計算

Time(s)	Ag/FNG	Fe₂O₃	Ag/N-rGO	FNG
τ_1	240.79	310.75	33.7	74.17
τ_2	46.63	3458.234	237.2	663.6
τ_m	39.07	285.13	29.51	66.71
$\log(2\tau_m)$	1.89	2.76	1.35	2.13

表 3-6 光電壓變化值

Potential different (mV)	Ag/FNG	Fe₂O₃	Ag/N-rGO	FNG
ΔV_{oc}	65	150	50	110

3.4.2 加入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 之影響

而過去文獻有使用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 之氧化還原對²⁹，來幫助確認是否鈍化陷阱狀態，可以幫助電荷轉移，如式 3-1， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 與電動結合氧化成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 與電子結合，再還原成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ，提供一個額外的路徑幫助電荷轉移，來證實氧化鐵具有陷阱狀態，光照產生的電子與電洞，很容易被陷阱狀態捕捉，無法參與外部的電化學反應。因此我們可以在氧化鐵上修飾能幫助電荷傳輸的材料，例如金屬氧化物³⁰、金屬^{53,62}、碳材料⁵⁷，來鈍化(passivation)陷阱狀態。如圖 3-13(b)，加入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 後，使得電核轉移快速，阻止電子電洞在陷阱狀態中結合，各催化劑得到相近的光衰退生命期。而各催化劑之光電壓起始電位不同的現象，我們目前尚不了解，需做更多實驗來釐清。

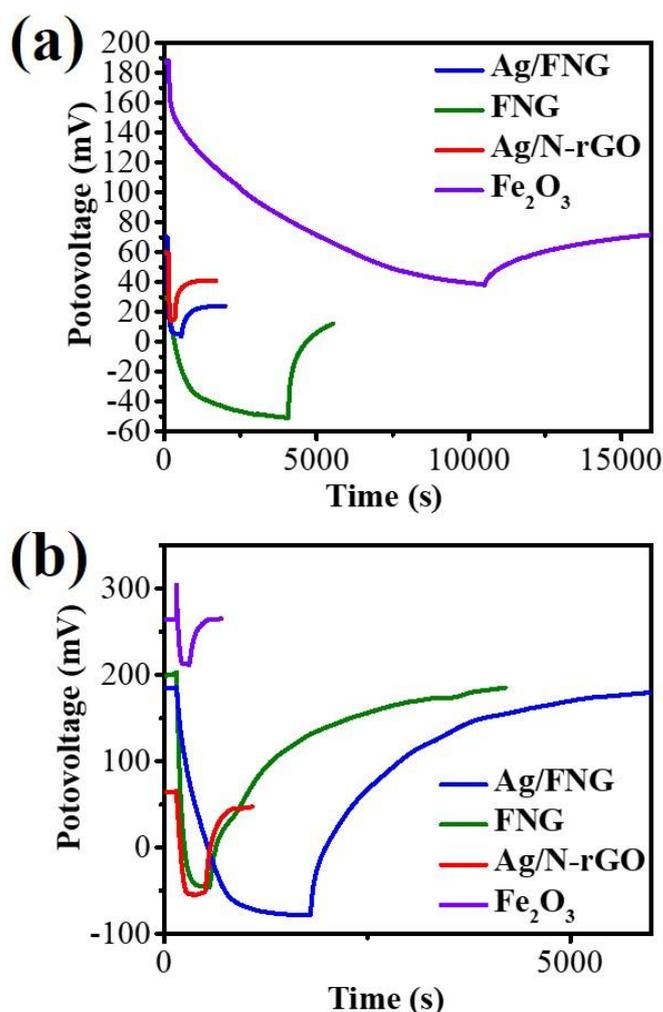
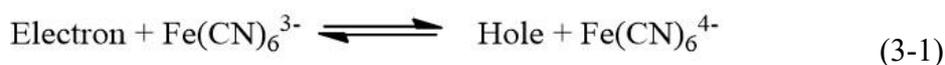


圖 3-13 光電壓變化(a) 一般條件、(b) 加入 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 。

3.4.3 固定電壓差之光電壓衰減

如圖 3-14，開啟光源後，不等待光電壓平衡，以 Ag/FNG 之電壓差為標準，使每一個催化劑吸收光後都產生 65 mV 之電壓差後，關閉光源，光電壓達到平衡狀態，來計算 $\log(2\tau_m)$ 即光電壓衰減半生期(half-life)，可以知道催化劑中，含有的陷阱狀態的情形，如表 3-7，催化劑半生期分別是 Fe_2O_3 、FNG、Ag/FNG、Ag/rGO 分別為 2.2、2.59、1.89、1.77。 Fe_2O_3 有的陷阱狀態最多，加上 rGO 後，有移除掉部分的陷阱狀態，再修飾上 Ag，達到鈍化陷阱狀態的效果，因此可預期 Ag/FNG 是一個好的催化劑。如同本文在 3.2.4 節討論，關閉光源後測試氧氣還原反應 CV 出現中間狀態，發現未回到初始狀態之電流密度，如 Ag/FNG 與 FNG，此現象與光電壓衰減結果有關，有較多陷阱狀態之催化劑即可能中間狀態。

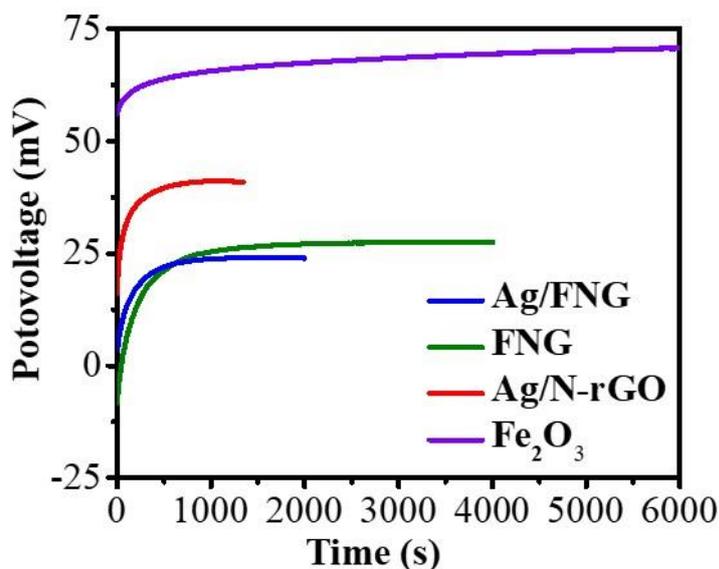


圖 3-14 各催化劑固定電壓差之光電壓衰減。

表 3-7 各催化劑固定電壓差光電壓衰減生命期之計算。

Time(s)	Ag/FNG	Fe_2O_3	Ag/N-rGO	FNG
τ_1	240.78	205.11	33.70	96.33
τ_2	46.63	3161.30	237.20	417.02
τ_m	39.067	192.620	29.51	78.25
$\log(2\tau_m)$	1.89	2.59	1.77	2.2

第四章、綜合討論

4.1 光照機制探討

利用單一波長之 405 nm 之雷射光，不同於連續光源，如 3.2.2 節提到，利用連續光源使氧氣還原反應產生更多的過樣化氫產物，意指光源使得催化劑進行二電子的還原途徑，這並不是我們想探討的。因此我們利用 400 mW 功率之 405 nm 雷射，可以達到激發氧化鐵與 Ag 的效果，因為氧化鐵與 Ag 的主要吸收峰皆位於約 405 nm 之位置，因此照射光源後，可以使氧化鐵之電子從價帶激發到導帶，一方面 Ag 也產生表面電漿共振。氧化鐵為 n 型半導體(n-type)，在 Ag 與 Fe₂O₃ 接觸，會使能帶彎曲(Band bending)，而 Fe₂O₃ 與 Ag 兩者之功函數不同，會產生蕭特基能障(Schottky barrier)⁵⁶，在電子轉移時需克服能障，Ag 產生表面電漿共振之能態比 Fe₂O₃ 之導帶高，因此有高機率，表面電漿共振之熱電子會轉移到氧化鐵的導帶上⁵⁷。若是獨立的 Ag 奈米粒子，共振及熱電子的生命期相當短(~fs)，不太容易轉移到其他周圍的介質發生反應，而在 Ag/FNG 的系統中，比 FNG 有更好的 ORR 活性，因此 Ag/FNG 上的 Ag 奈米粒子，在光輔助 ORR 中有促進反應的現象，我們更能說明，Ag 確實有與 Fe₂O₃ 形成界面，ORR 發生在導帶，因此光源使較多電子受激發躍遷從價帶到導帶可以提升 ORR 活性⁴⁰。

在光輔助氧氣還原反應中，照光使催化劑擁有豐富的電子，且高能態的電子，促進催化劑之電荷轉移，在不改變催化劑的本質以及結構，增加氧氣還原反應活性點，因為照光活化，使吸附在催化劑上的氧氣，進行四電子的還原反應，有比較低的過氧化氫中間產物，有好的催化活性。

4.2 光輔助氧氣還原反應

我們加入光源輔助氧氣還原反應，照光後催化劑吸收光能，使電子受激發，有好的電荷轉移速率，由 3.3.2 節了解照光後，會使得電荷轉移的電下降，意指電化學反應更容易發生，而受光激發之高能態的電子，可以與吸附至催化劑表面的氧氣反應，促進 O-O 鍵的斷裂，加速氧氣還原反應的進行，產生較大的還原電流，並且抑制了過氧化氫的產率，整體提升氧氣還原反應之活性。

4.3 在照光後的質傳增強行為

於 3.2.4 節提到在測試氧氣還原反應之循環伏安法，可以發現照光後氧氣還原電流之 CV 曲線有很大的變化，還原電流變大，並有類似極限電流的現象。而於 3.2.6 節，我們透過測試照射雷射之空白電極，排除了雷射產生之熱效應影響，因此這些特殊的電化學行為，是來自光與催化劑之交互作用。

而由 3.3.3 節之表 3-4，了解使用旋轉電極促進質量傳遞，幫助氧氣到達電極表面，產生電雙層電容下降的現象，而照光後電雙層電容也有下降的現象，因此我們推論照光幫助了質量傳輸，用來說明我們在圖 3-5 看到的現象。

4.4 陷阱態對電化學之影響

經由 3.4.3 節，表 3-7 光電壓衰減，了解氧化鐵內有高密度的陷阱態，通過與 rGO 形成複合催化劑，從光電壓衰退計算生命期，發現生命期縮短，因此加入 rGO 有幫助鈍化陷阱態的現象。而且可以利用吸收光後在材料內部產生之電荷分離，來推測在經由單純電化學測試之電荷轉移的情形。比較氧化鐵系統，有少陷阱狀態之催化劑，有比較好的起始電位，電化學活性越好。

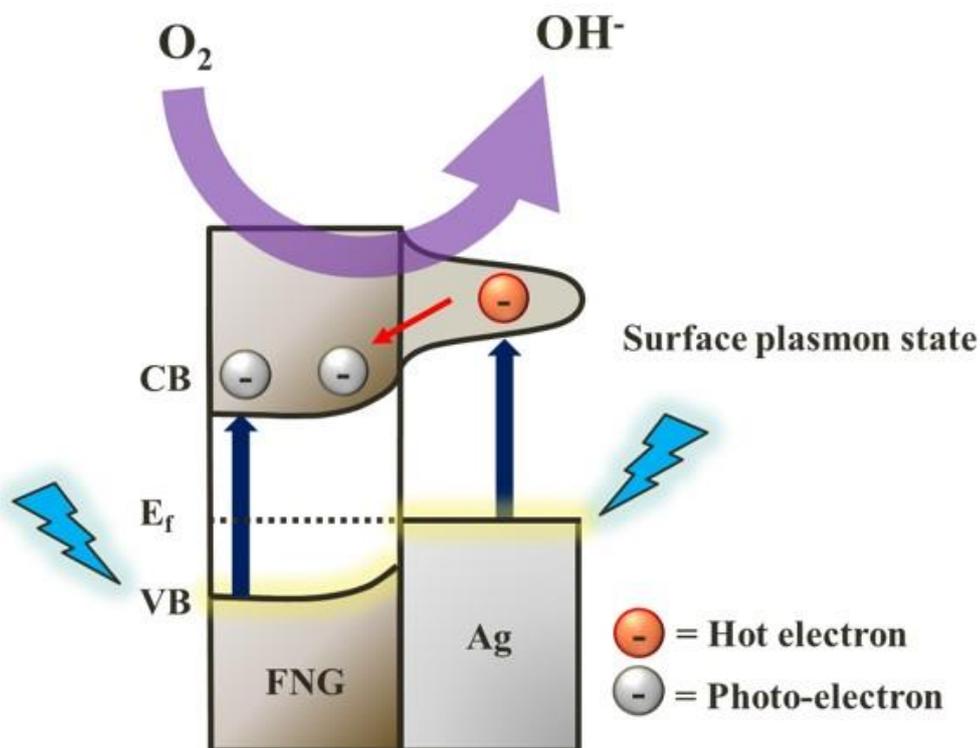


圖 4-1 光輔助氧氣還原反應可能之電子轉移機制。

第五章、結論

我們以催化劑進行光輔助氧氣還原反應，發利用照光產生了電流密增強，且抑制過氧化氫中間物的產生，且透過光電壓衰減了解了 Ag/FNG 有比較少的陷阱狀態(trap state)，且銀可以幫助加速電荷轉移，因此有比較好的催化表現。另一方面催化劑之光活性來自於照光時，銀奈米粒子產生表面電漿共振之熱電子與氧化鐵之光電子皆轉移到氧化鐵之導帶，使催化劑表面擁有較豐富的電子，增加了催化劑的活性位點，且這些高能階的電子，有較高的機率轉移到吸附物質之能階上，例如氧氣之反鍵結軌域，幫助吸附物解離，增強了氧氣還原電流促進氧氣還原反應的進行。且透過交流阻抗的實驗結果顯示催化劑照光後與氧氣還原反應之電阻下降來說明照光幫助電荷轉移。我們發現照光後的氧氣還原反應 CV 曲線，產生極限電流的現象，透過交流阻抗之電雙層電容數據，推測是由於照光後促進氧氣之質量傳輸所致，也透過光電壓衰減了解陷阱狀態的密度，了解為何催化劑會在照光後中間狀態。

参考文献

1. Song, C.; Zhang, J., Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*; Zhang, J., Ed. Springer London: London, 2008.
2. Cheng, F.; Chen, J. Metal-Air Batteries: from Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2172-2192.
3. Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, J. O. M. Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4057.
4. Wroblowa, H. S.; Pan, Y. C.; Razumney, G. Electroreduction of Oxygen: A New Mechanistic Criterion. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *125-201*, 1103.
5. Neburchilov, V.; Wang, H. J.; Martin, J. J.; Qu, W. A Review on Air Cathodes for Zinc–Air Fuel Cells. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1271.
6. Lima, F. H. B.; Zhang, J.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Ticianelli, E. A.; Adzic, R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 404-410.
7. Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
8. Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R. R. Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2132-2135.
9. Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Topalov, A. A.; Kostka, A.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J. Degradation Mechanisms of Pt/C Fuel Cell Catalysts under Simulated Start–Stop Conditions. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 832-843.
10. Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. Production and Processing of Graphene and 2d Crystals. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564-589.
11. Zhao, Y.; Yang, L.; Chen, S.; Wang, X.; Ma, Y.; Wu, Q.; Jiang, Y.; Qian, W.; Hu, Z. Can Boron and Nitrogen Co-doping Improve Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1201-1204.
12. Ding, W.; Wei, Z.; Chen, S.; Qi, X.; Yang, T.; Hu, J.; Wang, D.; Wan, L. J.; Alvi, S. F.; Li, L. Space-Confinement-Induced Synthesis of Pyridinic- and Pyrrolic-Nitrogen-

doped Graphene for the Catalysis of Oxygen Reduction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11755-11759.

13. Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J. Active Sites of Nitrogen-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Reaction Clarified Using Model Catalysts. *Science* **2016**, *351*, 361-365.

14. Ensafi, A. A.; Alinajafi, H. A.; Rezaei, B. Pt-Modified Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide: A Powerful Electrocatalyst for Direct CO₂ Reduction to Methanol. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *783*, 82-89.

15. Guo, J.; Zhou, J.; Chu, D.; Chen, R. Tuning the Electrochemical Interface of Ag/C Electrodes in Alkaline Media with Metallophthalocyanine Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4006-4017.

16. Slanac, D. A.; Hardin, W. G.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. Atomic Ensemble and Electronic Effects in Ag-Rich AgPd Nanoalloy Catalysts for Oxygen Reduction in Alkaline Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9812-9829.

17. Men, B.; Sun, Y.; Tang, Y.; Zhang, L.; Chen, Y.; Wan, P.; Pan, J. Highly Dispersed Ag-Functionalized Graphene Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Energy-Saving Electrolysis of Sodium Carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 7415-7422.

18. Lim, E. J.; Choi, S. M.; Seo, M. H.; Kim, Y.; Lee, S.; Kim, W. B. Highly Dispersed Ag Nanoparticles on Nanosheets of Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 100-103.

19. Chen, W.-Q.; Chung, M.-C.; Valinton, J. A. A.; Penaloza, D. P.; Chuang, S.-H.; Chen, C.-H. Heterojunctions of silver-iron oxide on graphene for laser-coupled oxygen reduction reactions. *Chem. Commun.* **2018**, (10.1039/C8CC03136C).

20. Kramm, U. I.; Herranz, J.; Larouche, N.; Arruda, T. M.; Lefevre, M.; Jaouen, F.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Abs-Wurmbach, I.; Mukerjee, S.; Dodelet, J. P. Structure of the Catalytic Sites in Fe/N/C-Catalysts for O₂-Reduction in PEM Fuel Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11673-11688.

21. Zhang, C.; Hao, R.; Yin, H.; Liu, F.; Hou, Y. Iron Phthalocyanine and Nitrogen-Doped Graphene Composite as a Novel Non-Precious Catalyst for the Oxygen Reduction reaction. *Nanoscale* **2012**, *4*, 7326-73269.

22. Zhou, W.; Ge, L.; Chen, Z.-G.; Liang, F.; Xu, H.-Y.; Motuzas, J.; Julbe, A.; Zhu, Z. Amorphous Iron Oxide Decorated 3D Heterostructured Electrode for Highly Efficient Oxygen Reduction. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4193-4198.

23. Zhao, B.; Zheng, Y.; Ye, F.; Deng, X.; Xu, X.; Liu, M.; Shao, Z. Multifunctional Iron Oxide Nanoflake/Graphene Composites Derived from Mechanochemical Synthesis for Enhanced Lithium Storage and Electrocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 14446-14455.
24. Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. Design Principles for Oxygen-Reduction Activity on Perovskite Oxide Catalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 546-550.
25. Katsounaros, I.; Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Mayrhofer, K. J. Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 102-121.
26. Liu, X.; Hu, W. Iron Oxide/Oxyhydroxide Decorated Graphene Oxides for Oxygen Reduction Reaction Catalysis: a Comparison Study. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 29848-29854.
27. Joly, A. G.; Williams, J. R.; Chambers, S. A.; Xiong, G.; Hess, W. P.; Laman, D. M. Carrier Dynamics in α -Fe₂O₃ (0001) Thin Films and Single Crystals Probed by Femtosecond Transient Absorption and Reflectivity. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 053521-053527.
28. Cherepy, N. J.; Liston, D. B.; Lovejoy, J. A.; Deng, H.; Zhang, J. Z. Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ Semiconductor Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 770-776.
29. Carbonare, N. D.; Cristino, V.; Berardi, S.; Carli, S.; Argazzi, R.; Caramori, S.; Meda, L.; Tacca, A.; Bignozzi, C. A. Hematite Photoanodes Modified with an Fe(III) Water Oxidation Catalyst. *Chemphyschem* **2014**, *15*, 1164-1174.
30. Malara, F.; Minguzzi, A.; Marelli, M.; Morandi, S.; Psaro, R.; Dal Santo, V.; Naldoni, A. α -Fe₂O₃/NiOOH: An Effective Heterostructure for Photoelectrochemical Water Oxidation. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5292-5300.
31. Li, H.; Tao, L.; Huang, F.; Sun, Q.; Zhao, X.; Han, J.; Shen, Y.; Wang, M. Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells via Surface Passivation with Graphene Oxide Interlayer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 38967-38976.
32. Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 25-34.
33. Linic, S.; Aslam, U.; Boerigter, C.; Morabito, M. Photochemical Transformations on Plasmonic Metal Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 567-576.
34. Clavero, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide

- Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95-103.
35. Liu, G.; Li, P.; Zhao, G.; Wang, X.; Kong, J.; Liu, H.; Zhang, H.; Chang, K.; Meng, X.; Kako, T.; Ye, J. Promoting Active Species Generation by Plasmon-Induced Hot-Electron Excitation for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9128-36.
36. Lin, S. C.; Hsu, C. S.; Chiu, S. Y.; Liao, T. Y.; Chen, H. M. Edgeless Ag-Pt Bimetallic Nanocages: In Situ Monitor Plasmon-Induced Suppression of Hydrogen Peroxide Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2224-2233.
37. Huang, Y. F.; Zhang, M.; Zhao, L. B.; Feng, J. M.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. Activation of Oxygen on Gold and Silver Nanoparticles Assisted by Surface Plasmon Resonances. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2353-2357.
38. Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 240-247.
39. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911-921.
40. He, Q.; Zhou, F.; Zhan, S.; Huang, N.; Tian, Y. Photoassisted Oxygen Reduction Reaction On mpg-C₃N₄ : The Effects of Elements Doping on the Performance of ORR. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *430*, 325-334.
41. Zheng, Z.; Xie, W.; Li, M.; Ng, Y. H.; Wang, D.-W.; Dai, Y.; Huang, B.; Amal, R. Platinum Electrocatalysts with Plasmonic Nano-Cores for Photo-Enhanced Oxygen-Reduction. *Nano Energy* **2017**, *41*, 233-242.
42. Guo, L.; Liang, K.; Marcus, K.; Li, Z.; Zhou, L.; Mani, P. D.; Chen, H.; Shen, C.; Dong, Y.; Zhai, L.; Coffey, K. R.; Orlovskaya, N.; Sohn, Y. H.; Yang, Y. Enhanced Photoelectrocatalytic Reduction of Oxygen Using Au@TiO₂ Plasmonic Film. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 34970-34977.
43. Zhang, L.; Bai, L.; Xu, M.; Han, L.; Dong, S. High performance ethanol/air biofuel cells with both the visible-light driven anode and cathode. *Nano Energy* **2015**, *11*, 48-55.
44. Kolodziejczyk, B.; Winther-Jensen, O.; MacFarlane, D. R.; Winther-Jensen, B. Conducting Polymer Alloys for Photo-Enhanced Electro-Catalytic Oxygen Reduction. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10821-10826.
45. Zhang, B.; Wang, S.; Fan, W.; Ma, W.; Liang, Z.; Shi, J.; Liao, S.; Li, C. Photoassisted Oxygen Reduction Reaction in H₂-O₂ Fuel Cells. *Angew. Chem., Int. Ed.*

2016, 55, 14748-14751.

46. 陳威銓, 合成多樣銀/氧化鐵奈米顆粒之石墨烯複合材料作為鹼性氧氣還原電催化之研究. 2016.

47. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339-1339.

48. 揚昇晃, 微型燃料電池設計、製作與電化學阻抗量測分析. 2005.

49. Yuan, X.-Z.; Song, C.; wang, H.; Zhang, J., *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. 2010.

50. McCrory, C. C.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977-16987.

51. Jin, C.; Lu, F.; Cao, X.; Yang, Z.; Yang, R. Facile Synthesis and Excellent Electrochemical Properties of NiCo₂O₄ Spinel Nanowire Arrays as a Bifunctional Catalyst for the Oxygen Reduction and Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12170-12177.

52. Mukherjee, B.; Wilson, W.; Subramanian, V. R. TiO₂ Nanotube (T_{NT}) Surface Treatment Revisited: Implications of ZnO, TiCl₄, and H₂O₂ Treatment on the Photoelectrochemical Properties of T_{NT} and T_{NT}-CdSe. *Nanoscale* **2013**, *5*, 269-274.

53. Pu, Y. C.; Wang, G.; Chang, K. D.; Ling, Y.; Lin, Y. K.; Fitzmorris, B. C.; Liu, C. M.; Lu, X.; Tong, Y.; Zhang, J. Z.; Hsu, Y. J.; Li, Y. Au Nanostructure-Decorated TiO₂ Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire UV-Visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3817-3823.

54. Li, X.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Chen, L.; Cheng, J.; Ni, W.; Wang, B.; Xie, E. Light Illuminated Alpha-Fe₂O₃/Pt Nanoparticles as Water Activation Agent for Photoelectrochemical Water Splitting. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9130-9137.

55. Adegboyega, N. F.; Sharma, V. K.; Siskova, K.; Zboril, R.; Sohn, M.; Schultz, B. J.; Banerjee, S. Interactions of Aqueous Ag⁺ with Fulvic Acids: Mechanisms of Silver Nanoparticle Formation and Investigation of Stability. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 757-764.

56. Xu, Z.; Fan, Z.; Shi, Z.; Li, M.; Feng, J.; Pei, L.; Zhou, C.; Zhou, J.; Yang, L.; Li, W.; Xu, G.; Yan, S.; Zou, Z. Interface Manipulation to Improve Plasmon-Coupled Photoelectrochemical Water Splitting on alpha-Fe₂O₃ Photoanodes. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 237-244.

57. Peerakiathajohn, P.; Yun, J. H.; Chen, H.; Lyu, M.; Butburee, T.; Wang, L. Stable Hematite Nanosheet Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6405-64010.
58. Wang, Y.; Lu, X.; Liu, Y.; Deng, Y. Silver Supported on Co_3O_4 Modified Carbon as Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 108-111.
59. Park, S.-A.; Lim, H.; Kim, Y.-T. Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity Due to Electronic Effects between Ag and Mn_3O_4 in Alkaline Media. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3995-4002.
60. Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1111-1116.
61. DuChene, J. S.; Sweeny, B. C.; Johnston-Peck, A. C.; Su, D.; Stach, E. A.; Wei, W. D. Prolonged hot electron dynamics in plasmonic-metal/semiconductor heterostructures with implications for solar photocatalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7887-91.
62. Hung, S.-F.; Xiao, F.-X.; Hsu, Y.-Y.; Suen, N.-T.; Yang, H.-B.; Chen, H. M.; Liu, B. Iridium Oxide-Assisted Plasmon-Induced Hot Carriers: Improvement on Kinetics and Thermodynamics of Hot Carriers. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501339-1501339.
63. Xiong, Y.; Ren, M.; Li, D.; Lin, B.; Zou, L.; Wang, Y.; Zheng, H.; Zou, Z.; Zhou, Y.; Ding, Y.; Wang, Z.; Dai, L.; Yang, H. Boosting Electrocatalytic Activities of Plasmonic Metallic Nanostructures by Tuning the Kinetic Pre-Exponential Factor. *J. Catal.* **2017**, *354*, 160-168.
64. Song, W.; Ren, Z.; Chen, S. Y.; Meng, Y.; Biswas, S.; Nandi, P.; Elsen, H. A.; Gao, P. X.; Suib, S. L. Ni- and Mn-Promoted Mesoporous Co_3O_4 : A Stable Bifunctional Catalyst with Surface-Structure-Dependent Activity for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20802-20813.
65. Liao, L.; Wang, S.; Xiao, J.; Bian, X.; Zhang, Y.; Scanlon, M. D.; Hu, X.; Tang, Y.; Liu, B.; Girault, H. H. A Nanoporous Molybdenum Carbide Nanowire as an Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 387-392.
66. Wang, Q.; Yuan, H.; Feng, H.; Li, J.; Zhao, C.; Liu, J.; Qian, D.; Jiang, J.; Liu, Y. One-Step Solution-Phase Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}/\text{Acetylene Black}$ as a High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *RSC Adv.* **2014**, *4*.
67. Liu, S.; Qin, X. Preparation of a Ag– MnO_2 /Graphene Composite for the Oxygen

Reduction Reaction in Alkaline Solution. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15627-15633.

68. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., Principles of Instrumental Analysis. 6th, Ed.

69. Fan, W.; Li, C.; Bai, H.; Zhao, Y.; Luo, B.; Li, Y.; Ge, Y.; Shi, W.; Li, H. An in Situ Photoelectroreduction Approach to Fabricate Bi/BiOCl Heterostructure Photocathodes: Understanding the Role of Bi Metal for Solar Water Splitting. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4894-4903.

70. Yun, G.; Song, G. Y.; Ahn, B.-E.; Lee, S.-K.; Heo, J.; Ahn, K.-S.; Kang, S. H. Beneficial Surface Passivation of Hydrothermally Grown TiO₂ Nanowires for Solar Water Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *366*, 561-566.