

金奈米樹枝晶叢林應用於可見光增強 甲醇氧化反應

Gold Dendritic Nano-Forests for Visible-Light-Enhanced Methanol Oxidation Reaction

林峻霆、蕭銘華、張茂男、曾繁根

Chun-Ting Lin, Ming-Hua Shiao, Mao-Nan Chang, Fan-Gang Tseng

光增強甲醇氧化反應為近年來光-燃料電池的重要研究課題。先前技術對於光增強甲醇氧化反應觸媒的研究多聚焦於金屬-半導體複合材料。本研究提出利用三維金奈米樹枝晶叢林做為光電極，在可見光照射下增強甲醇氧化反應。此純金屬奈米結構同時具有觸媒及光觸媒之功效。本研究使用氟離子輔助加凡尼取代反應 (fluoride assisted galvanic replacement reaction)，於室溫條件下，在矽 (Si) 基材上快速成長了三維金奈米樹枝晶叢林結構，同時研究其材料特性及光觸媒效果。在 Au 奈米樹枝晶上，甲醇氧化電流在寬頻可見光照射下 ($69 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\lambda > 400 \text{ nm}$) 提升了 28%。我們更進一步比較了不同波長入射光對於甲醇氧化電流增強效果之差異，並且引入局部表面電漿子共振 (localized surface plasmon resonance) 模型解釋此隨波長改變的光增強現象。此外，本研究提出的低成本、快速且可室溫操作的矽基金屬奈米樹枝晶製造方法，也為未來製造大面積自站立三維金屬奈米結構提供了新的思維方向。

Photo-enhanced methanol oxidation reaction (PEMOR) is a crucial issue in the development of photo-fuel cells. In the study of catalysts for the PEMOR, efforts have been focused on metal-semiconductor composites in the prior arts. In this study, we utilized metal dendritic nanoforests (DNFs) as the photo-electrodes to boost methanol oxidation reaction under irradiation. These pure metallic nanostructures can serve as catalysts and photo-catalysts simultaneously. Besides, a facile fluoride assisted galvanic replacement reaction was developed to prepare three-dimensional Au DNFs under ambient conditions. The material characteristics and photo-enhancement toward methanol oxidation reaction were studied. The oxidation current of methanol was boosted by 28% under broadband visible light illumination ($69 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\lambda > 400 \text{ nm}$). We further compared the photo-enhancements under various irradiation wavelengths. Localized surface plasmon resonance was introduced to explain the wavelength-dependent enhancement. Moreover, the cost-effective and facile process suitable for room-temperature preparation of Si-based metallic DNFs provides a new direction for preparing large-scale free-standing metallic nanostructures.

一、前言

甲醇氧化反應 (methanol oxidation reaction) 在直接甲醇燃料電池 (direct methanol fuel cell, DMFC) 的應用是催化領域是長久以來的課題^(1, 2)。回顧直接甲醇燃料電池的發展史，早在 1963 年 Exxon 公司的美國專利 US 3113049 A，「Direct production of electrical energy from liquid fuels」中，發明人 Charles Worsham 就提出了在酸性電解質溶液中，利用甲醇為陽極燃料進行氧化反應，搭配陰極的氧還原反應，構成的甲醇燃料電池雛形⁽³⁾。在 1979 年 Hitachi 公司所申請的美國專利 US 4262063A 「Fuel cell using electrolyte-soluble fuels」中，發明人 Tetsuichi Kudo 等人提出了包含陽極、陰極及離子交換膜的完整燃料電池架構，並且主張可以使用液態的甲醇、甲醛等做為燃料⁽⁴⁾。近 50 年後，在 2010 年 Toyota 的美國專利申請案「Hybrid vehicle and vehicle」(專利公開號 US 20100038156 A1) 中，Fujitake 等人提出了利用甲醇重組產氫或直接氧化反應，結合汽車引擎做為複合式動力來源的概念⁽⁵⁾。此外，蘋果公司在 2015 年所申請的美國專利「Fuel cell system to power a portable computing device」(專利公開號 US 20150249280 A1) 中，依然聚焦在燃料電池與穿戴式消費電子產品的結合⁽⁶⁾。國際專利合作分類 (cooperative patent classification, CPC)，更特別為直接醇類燃料電池建立了專屬分類號：H01M 8/1011，CPC 中的母分類 H01M 定義為「化學能直接轉換為電能之技術」；H01M 8 定義為「燃料電池及其製造技術」；H01M 8/1011「直接醇類燃料電池」當中共收錄了超過 8000 個全球 DMFC 及其他醇類燃料電池相關專利及早期公開資訊。為何 DMFC 有如此魅力，吸引全球研究資源投入超過 50 年？對新能源系統的高度需求與期待是唯一的解答，特別是用於可攜式裝置上。

在直接甲醇燃料電池的研究領域中，著墨最深且最廣的莫過於陽極甲醇氧化反應觸媒材料的開發⁽¹⁾。甲醇氧化反應包含一系列氫離子 (H⁺) 的脫附過程，傳統上使用鉑 (Pt) 做為觸媒材料，最終 Pt 表面形成 Pt-(CO)_{ads} 吸附物佔據觸媒表面稱為觸

媒毒化。此時 Pt 表面之活性電化學區域已經被 CO 占據，失去進一步氧化甲醇分子的能力。在典型的甲醇氧化反應研究上，Pt 常搭配第二相觸媒如鈦 (Ru)⁽⁷⁾、銅 (Cu)⁽⁸⁾、鎳 (Ni)⁽⁹⁾、鈷 (Co)⁽¹⁰⁾、金 (Au)⁽¹¹⁾ 等金屬材料，用以增強 CO 氧化為 CO₂ 反應之活性。

為了提升甲醇氧化反應之效率，光催化的概念在約 10 年前被引入了 DMFC 陽極觸媒反應¹²。Drew 等人 在 2005 年首先使用 TiO₂ 混合 Pt-Ru 觸媒，在 UV 光照射下增強甲醇氧化反應，此研究領域吸引了後續許多資源的投入⁽¹²⁾。Park 等人 在 2007 年利用共同濺鍍的方式製備 Pt-TiO₂ 複合電極，在 UV 照射下增強了甲醇氧化反應效能⁽¹³⁾。Zhang 等人 在 2010 年利用化學還原法製作 Pt-TiO₂ 用於 UV 增強甲醇氧化⁽¹⁴⁾；Polo 等人 在 2011 年也提出了化學還原 Pt-Ru-TiO₂ 應用於 UV 增強甲醇氧化反應，並且提出了 Pt、Ru、TiO₂ 間存在最佳比例關係⁽¹⁵⁾。筆者在 2011 年亦提出了光沉積法 (photo-deposition) 在碳布 (carbon cloth) 上修飾 Pt-TiO₂ 複合奈米顆粒，用於 UV 增強甲醇氧化⁽¹⁶⁾。幾乎在 Drew 等人 在 2005 年⁽¹²⁾ 提出將 TiO₂ 加入 DMFC 陽極的觸媒層用以提升甲醇氧化效能的同時，Kaneko 等人 在 2006 年結合前述光降解污染物及燃料電池的概念，提出了光-燃料電池 (photo-fuel cells) 的構想⁽¹⁷⁾。光-燃料電池相較於燃料電池，陽極觸媒的優勢在於利用光觸媒反應，照光下降解陽極的有機物，並且幫助中間產物的快速移除，同時產生電力。

在另一個技術領域中，局部表面電漿子共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 結合奈米材料的研究為近年以光學出發的跨領域研究顯學^(18, 19)。當金屬奈米顆粒尺寸遠小於光波長時，入射光會引起金屬奈米顆粒上的電子群集震盪現象。當結合 LSPR 與光觸媒化學兩個領域後，電漿子光觸媒反應 (plasmonic photocatalysis) 更是近 10 年光催化的熱門研究標的⁽²⁰⁻²³⁾。金^(24, 25)、銀⁽²⁶⁾、鉑⁽²⁷⁾、鈮⁽²⁸⁾、鋁⁽²⁹⁾ 等奈米材料為電漿子反應研究標的之大宗。有別於傳統的半導體能帶觀念，藉由對金屬奈米結構之尺寸、形貌、成分等的控制，可以調控對應波長範圍的光響應^(30, 31)。Ademan 等

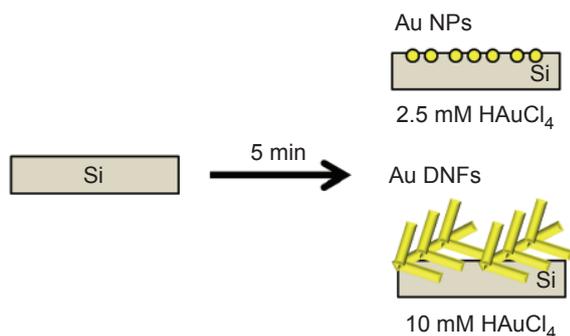


圖 1. Au DNFs 成長示意圖。

人在 2009 年使用金奈米顆粒，在綠光雷射 (532 nm) 照射下，於微流道中實現了乙醇重組反應⁽²⁴⁾。Liu 等人在 2011 年利用 Au 奈米顆粒所修飾之 TiO₂ 基材，在可見光照射下，實現 LSPR 引致水分解 (water splitting)⁽³²⁾。Moskovits 的研究團隊報導了一系列利用 Au 奈米柱進行 LSPR 水分解的成果^(33, 34)。Mukherjee 等人在 2012 年在常溫下，於 Au-TiO₂ 基材上通入 H₂ 及 D₂，並且在可見光照射下量測到 HD 的生成。此實驗間接證實 LSPR 引致 H₂ 及 D₂ 的分解反應⁽³⁵⁾。Huang 等人在 2016 年利用原子層沉積 Pt 薄膜，在旋轉床反應器實現了電漿子光降解銨離子 (NH₄⁺) 反應，並對 SPR 引致量子熱載子 (quantum hot carrier, QHC) 進行討論⁽²⁷⁾。電漿子增強 (plasmon enhanced) 觸媒反應固然有龐大且待進一步驗證的光學及化學機制^(22, 36)，本論著重處係在其應用於光輔助甲醇氧化反應的可能。既然先前技術已經證實了金屬奈米結構可以達成可見光催化的功效，如果直接使用貴金屬奈米結構做為光-燃料電池的陽極，可以預期該陽極同時具有觸媒及光觸媒之功效。

二、實驗步驟

1. 製備 Au DNFs

本研究採用氟離子輔助加凡尼取代反應 (fluoride assisted galvanic replacement reaction, FAGRR)⁽³⁷⁾ 直接於 Si 基材上成長 Au DNFs 及 Au 奈米顆粒 (Au nanoparticles, NPs)，其成長示意圖如圖 1 所示。將 n-type Si 基材浸入 10 mM 四氯化金酸 (HAuCl₄) + 25% (v/v) BOE 溶液，靜置 5 分鐘

後，即完成典型的 Au DNFs 結構。相同條件下，當 HAuCl₄ 濃度降低至 2.5 mM，即形成金奈米顆粒修飾之矽基材，在此稱為 Au NPs。此外，我們也準備了平面試片，Au (200 nm)/Cr (30 nm)/Si₃N₄ (200 nm)/Si 試片，在此稱為 Au film，用於對照。

2. 表面形貌及材料特性測試

掃描式電子顯微鏡 (SEM; Hitachi FE 4300) 被應用於奈米材料表面形貌之觀測。電子散射能譜儀 (EDS) 被應用於奈米材料之元素組成定性分析。紫外光-可見光光譜儀 (UV-vis; HITACHI U-3900) 被應用於反射光譜量測。X 光繞射儀 (XRD; SIEMENS D5000) 被用於材料結晶特性分析。感應耦合電漿質譜分析術 (Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICPMS; Perkin Elmer Nexion 350D) 被用於鑑定 Au 質量。

3. 電化學分析

電化學分析儀 (Autolab PGSTAT302N) 搭配石英製三極式電化學反應槽 (500 mL) 被用於電化學訊號之量測。工作電極 (Working electrode) 為待測試片，定義投影表面積為 1 cm²；參考電極 (Reference electrode) 為飽和甘汞電極 (Saturated calomel electrode, SCE)；對應電極 (Counter electrode) 為濺鍍鉑之鈦網 (25 cm²)。循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV)、定電位法 (chronoamperometry, CA)、電化學阻抗頻譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 被用來評估照光對甲醇氧化反應之影響。太陽光模擬器 (SADHUDESIGN; class B; 150 W; λ > 400 nm) 被用於光輔助甲醇氧化試驗，中心波長 400、500、600、700、800 nm 之帶通濾光片 (bandpass filters; OD 4, 50 nm of bandwidth, Edmund Optics Inc.) 被用於光輔助實驗。試驗環境為 22 °C。去離子水 (deionized water, DI) 阻值為 18.2 MΩ。

三、結果與討論⁽³⁸⁾

1. 表面形貌及材料特性測試

圖 2 為典型的 Au DNFs (圖 2 (a)-(d))、Au NPs

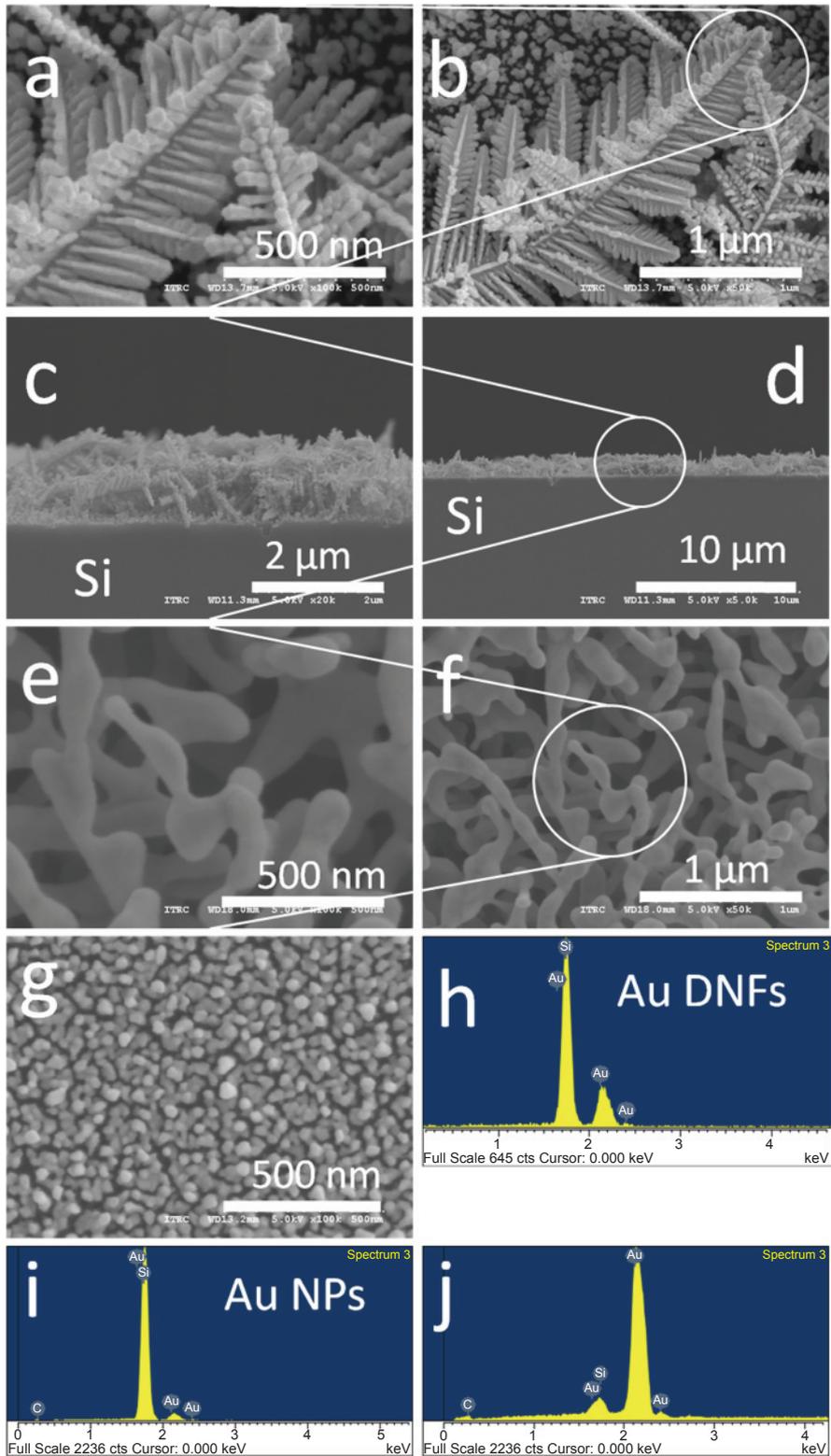


圖 2. (a)、(b) Au DNFs 之 SEM 上視影像。(c)、(d) Au DNFs 之 SEM 剖面影像。(e)、(f) HAuCl_4 濃度為 50 mM，FAGRR 反應 5 min 後之 SEM 上視圖。(g) Au NPs 之 SEM 影像。(h) (i) (j) 分別為 (a) (g) (e) 之 EDS 掃描結果⁽³⁸⁾。

(圖 2(g)) 之 SEM 影像及其相對應的 EDS 分析結果。在 FAGRR 反應中，以 10 mM 之 HAuCl_4 反應 5 min 之後，側枝尺寸約為 30 至 60 nm 的三維自站立樹枝叢林結構可以清楚地被觀察到。剖面圖顯示約 $1\ \mu\text{m}$ 厚之多層堆疊、多孔性 Au DNFs 結構均勻成長於 Si 基材上 (圖 2 (c)、(d))。EDS 訊號 (圖 2 (h)–(j)) 只出現 Au 及 Si，未發現 Cl 及 O，證實無 HAuCl_4 前驅物殘留，且此反應不傾向於矽的氧化物生成。另外，在製備 Au DNFs 時，當 HAuCl_4 濃度降至 2.5 mM 時，僅有 Au NPs 生成 (圖 2(g))；又濃度提升至 50 mM 時，Au DNFs 漸趨平滑，亦發現崩落現象 (圖 2 (e)、(f))。由上述結果可知， HAuCl_4 濃度對於 Au DNFs 的成長存在關鍵影響力。Peng 等人 (2004) 亦報導過 AgNO_3 濃度對於 Ag 樹枝晶成長的影響⁽³⁹⁾。類似的 HAuCl_4 濃度在 FAGRR 中影響 Au 奈米樹枝成長的現象也曾經被 Wang 等人 (2006) 報導⁽⁴⁰⁾。雖然先前技術中，Peng 等人 (2004) 在 $50\ ^\circ\text{C}$ 、12 M HF 條件下；Wang 等人 (2006) 在 $45\ ^\circ\text{C}$ 、2.5 M HF 條件下均合成過類似的 Au 奈米樹枝晶^(39, 40)。Lahiri 等人亦有報導過利用 FAGRR 搭配雷射光照射，成長 Au 奈米樹枝晶結構⁽⁴¹⁾。相較於先前技術需要升溫或照

光的 FAGRR 製程，本方法提供了一個更簡易、快速的室溫成長配方。

圖 3 為 Au DNFs、Au NPs 及 Au film 的 XRD 分析結果。全部的試片均呈現多晶 (polycrystalline) 的結晶特性。若進一步比較 Au (1 1 1)/Au (2 0 0)、Au (1 1 1)/Au (2 2 0) 之訊號強度比值可以發現，對於 Au DNFs 其比值為 3.15 及 4.86；對於 Au NPs 為 3.04 及 3.86；對於 JCPDS 04-0784 之標準多晶 Au 樣品其比值為 1.92 及 3.13。由此可以判斷 Au DNFs 及 Au NPs 均有 Au (1 1 1) 之優選方向存在，Au DNFs 又更甚於 Au NPs。此趨勢與先前所報導之 Au 奈米樹枝晶結構相符合^(40, 42)。

為了更瞭解 Au DNFs 對於可見光之交互作用，UV-Vis 反射光譜提供了進一步的資訊，如圖 4 所示。Au NPs、Au film 也同時加入比較。對於 Au NPs 及 Au DNFs 而言，相較於 Au film 皆有對於可見光反射的寬頻抑制 (broadband suppression) 現象，此現象在電化學測試環境中 (0.5 M NaOH + 1 M CH_3OH) 更趨明顯。此寬頻的反射抑制現象可歸因於光在金屬奈米結構之多重散射 (multiple scattering)⁽⁴³⁾ 及 LSPR⁽⁴⁴⁾。典型的 LSPR 能帶 (band) 隨著金屬奈米材料的尺寸、組成、形狀、間距等

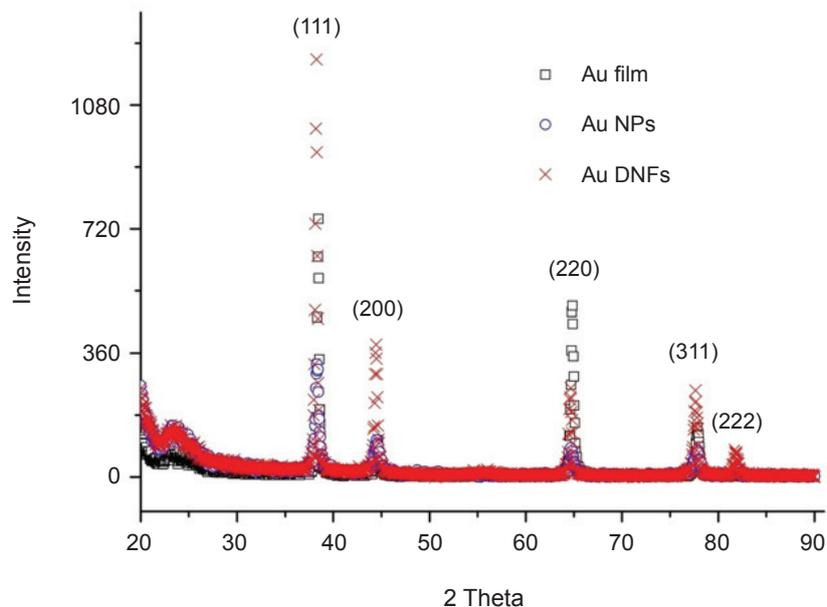


圖 3. Au DNFs、Au NPs 及 Au film 的 XRD 分析結果⁽³⁸⁾。

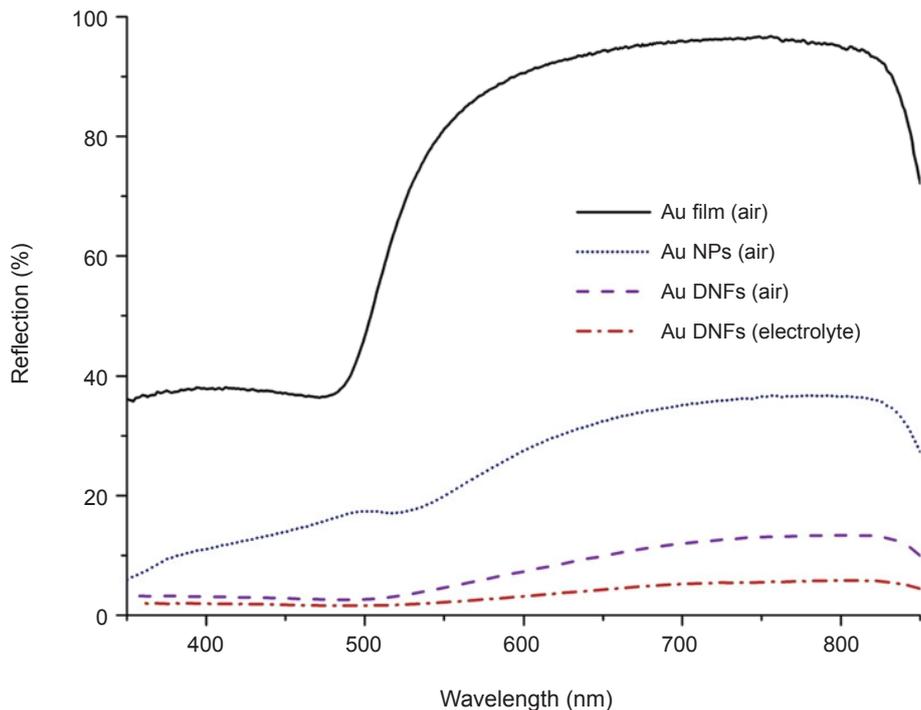


圖 4. Au DNFs、Au NPs 及 Au film 之反射光譜圖。電解質溶液為 0.5 M NaOH + 1 M CH₃OH⁽³⁸⁾。

改變⁽⁴⁵⁻⁴⁸⁾。在 Au DNFs 上，因為其多層奈米樹枝晶結構所架構的不同孔隙、不同側枝尺寸的整體表現，寬帶 LSPR 吸收是可以被預期的。Han 等人 (2011) 也在 Au 奈米樹枝晶結構上報導過類似的 UV-Vis 寬帶吸收行為⁽⁴⁴⁾。

2. 電化學測試

Au DNFs 對於甲醇氧化反應的觸媒能力可以由圖 5 的 CV 分析結果展現。此處電流值為對 Au 質量均一化後之結果。Au 之質量經由 ICP-MS 計算後，在 Au DNFs 為 1200 μg ；Au film 為 1000 μg ；Au NPs 為 59 μg 。Au DNFs 及 Au film 均對於甲醇氧化反應出現典型的 Au 氧化峰^(49, 50)，在 Au DNFs 樣品為 0.25 V_{SCE} / 3.17 A·g⁻¹ (P_b)；Au film 為 0.22 V_{SCE} / 0.29 A·g⁻¹ (P_a)。比較上述氧化峰電流值，在 Au DNFs 上，甲醇氧化峰電流值增強 (11 倍) 的現象可歸因於 Au DNFs 之高孔隙度所提供的大比表面積。藉由積分在 NaOH 環境中，CV 逆掃描的 Au 還原峰之面積，可計算樣品的活性電化學表面積 (electrochemical active surface area, EASA)

⁽⁵¹⁾。在圖 5 中，對於 Au 還原峰積分所得之電荷量 (Q_p) 在 Au DNFs 為 309.2 mC·g⁻¹；在 Au film 為 12.5 mC·g⁻¹。又先前技術中廣泛接受，由 AuO 還原為 Au 所需之每單位面積電量 (QM) 為 386 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^(51, 52)。Q_p/Q_M 後所得之單位質量 EASA 在 Au DNFs 為 801 cm²·g⁻¹；在 Au film 為 32 cm²·g⁻¹。此 25 倍的 EASA 表面積增加對於甲醇氧化電流有直接的貢獻。反觀 Au NPs 的 CV 趨勢與 Au DNFs 及 Au film 存在顯著的差異，沒有明顯的甲醇氧化峰出現。此現象可歸因於 Si 基材上 Au NPs 間的電子傳輸效率低落所致。

3. 光化學測試

雖然 Au DNFs 在甲醇氧化反應的質量活性 (mass activity) 沒有亮眼的表現，但是本研究的目標在於 LSPR 增強甲醇氧化反應的效果。圖 6(a) 為 Au DNFs 在開/關燈條件下的 CV 測試結果，氧化峰電流值由黑暗時的 3.80 mA 提升至照光時 4.19 mA，同時峰電位值由 0.25 V_{SCE} 下降至 0.23 V_{SCE}。此峰電位及電流值的變化提供了光增強甲醇氧化反

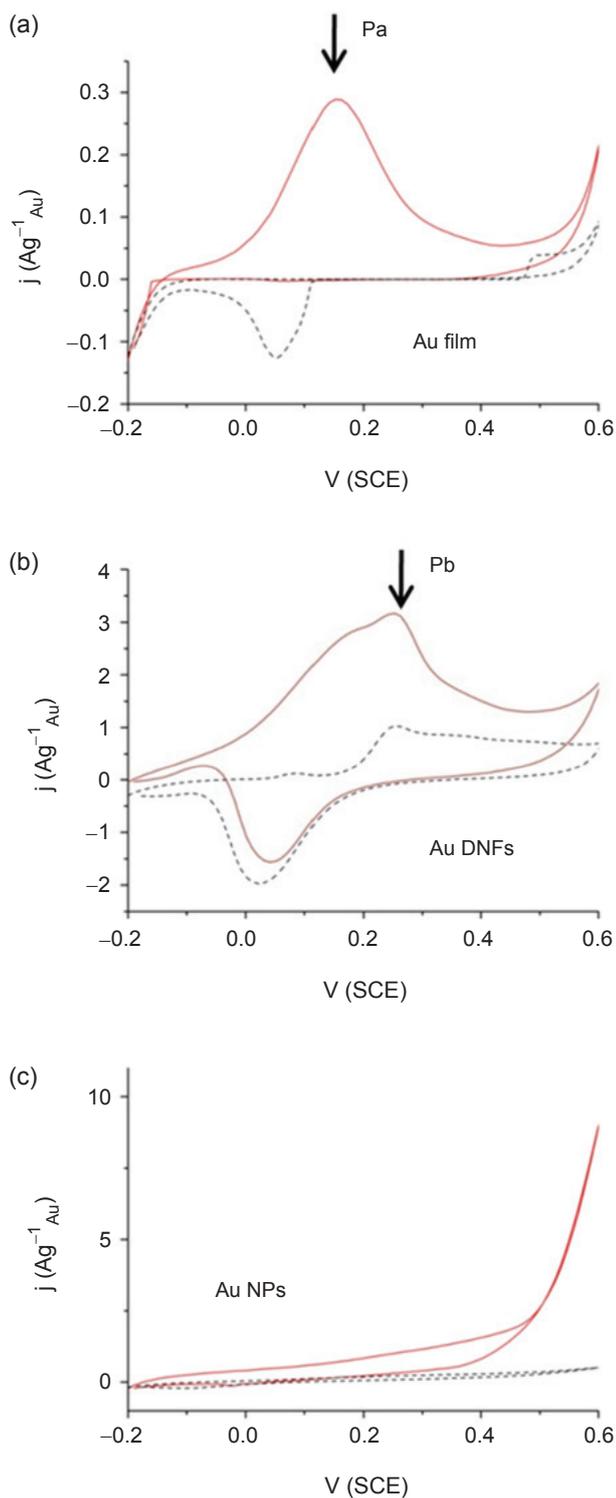


圖 5. 不同工作電極在 0.5 M NaOH + 1 M CH₃OH (實線) 及 0.5 M NaOH (虛線) 中的 CV 掃描結果⁽³⁸⁾。

應的直接證據。當 Au DNFs 照光時，Au 表面產生 LSPR，甲醇分子扮演電子貢獻者 (electron donor) 的角色。LSPR 加速了 Au 表面的甲醇分子氧化及中間產物的移除，並且直接貢獻在氧化電流上。同時 LSPR 亦增強了 Au 的觸媒活性，表現在氧化峰電位的降低上。此照光的 CV 掃描特徵 (峰電流值提升及峰電位值下降) 與先前技術在 Pt-TiO₂⁽¹⁴⁾ 或 Pt-ZnO⁽⁵³⁾ 照射 UV 光所發現的結果類似，卻是完全不同的物理模型。

更進一步分析甲醇氧化反應中，利用 Au DNFs 為觸媒在照光條件下的電荷轉移過程，其 EIS 結果及其對應的等效電路如圖 6 (b)、(c) 所示。EIS 結果顯示，照光後溶液阻抗 (uncompensated solution resistance, R_s) 由 6.061 Ω 降至 5.862 Ω ；同時電荷轉移阻抗 (charge transfer resistance, R_{ct}) 由 4.226 Ω 降至 3.909 Ω 。此結果代表 Au DNFs 上的電子傳輸效率與甲醇氧化觸媒反應效率均被提升，此數據與 CV 結果相呼應。另外，先前技術亦報導過利用金屬修飾 TiO₂ 奈米管做為觸媒應用於光增強甲醇氧化反應，在其 EIS 分析中 R_s 及 R_{ct} 亦有類似的變化趨勢^(54, 55)。

不同照光條件的 CA 測試結果更進一步證明 Au DNFs 具有 LSPR 增強甲醇氧化反應的能力。CA 測試結果如圖 7 所示，在寬頻照射 (broadband illumination) 下，有 28% 的電流增加值。不同照光條件下之照光功率 (P)、電流增加值 (ΔI)、及均一化電流增強率 ($R = \Delta I/P$) 整理如表 1 所示。電流增

表 1. 不同照光條件下之照光功率 (P)、電流增加值 (ΔI)、及均一化電流增強率 ($R = \Delta I/P$) 結果⁽³⁸⁾。

Irradiation wavelength (nm)	Power density (P) ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Current enhancement ΔI ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R = \Delta I/P$ ($\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$)
400	9.0	28.38	3.15
500	14.1	141.30	10.02
600	11.7	145.27	12.42
700	11.9	148.62	12.49
800	13.4	136.72	10.20
Broadband	69.0	409.85	5.94

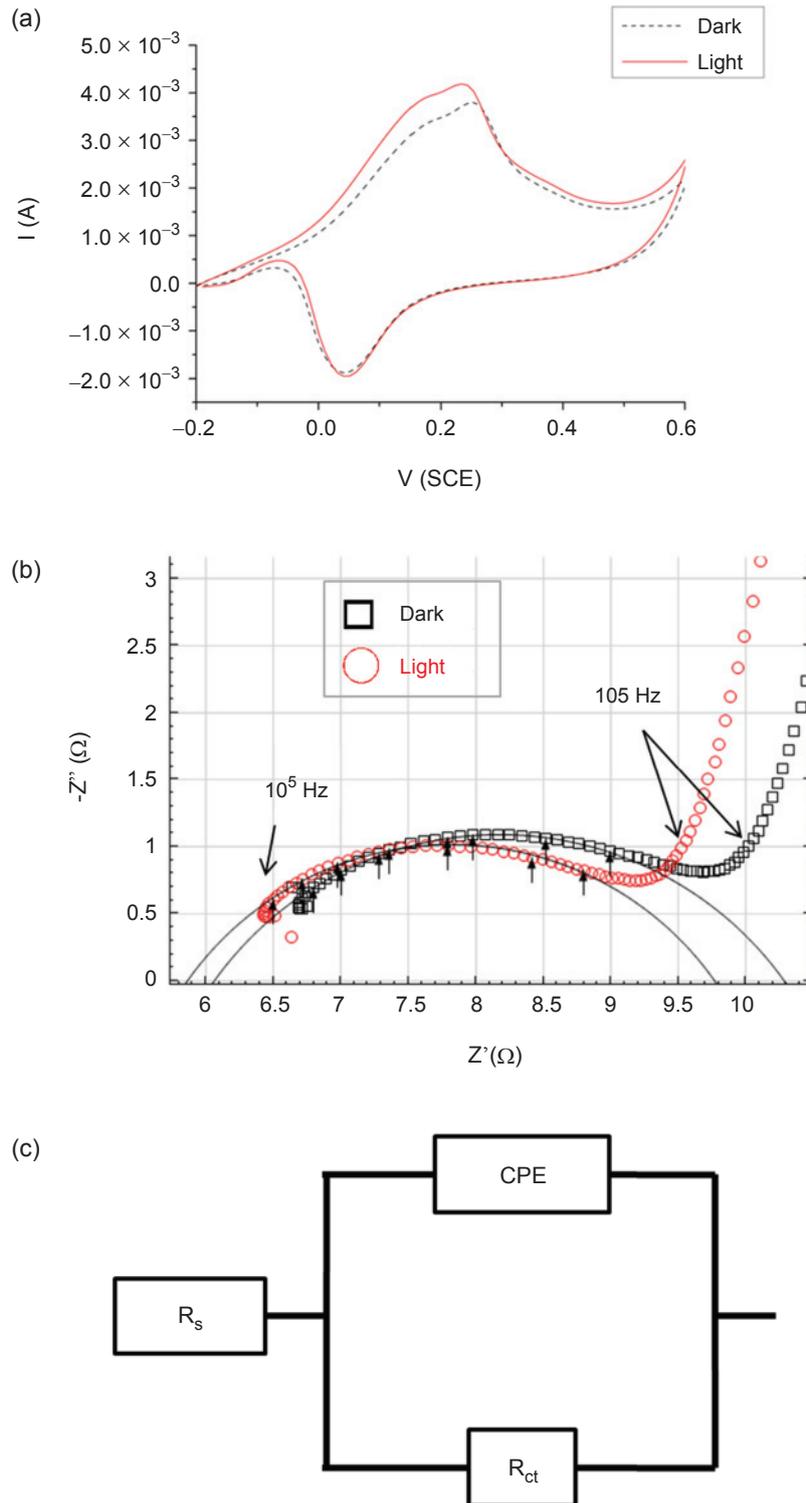


圖 6. Au DNFs 在開／關燈條件下的 (a) CV；(b) EIS 分析結果；(c) 為 (b) 之等效電路圖。電解質環境：0.5 M NaOH + 1 M CH₃OH。CV 掃描速率為 30 mV/s。EIS 施加偏壓為 0.1 V_{SCE}。照光強度為 69 mW/cm² (38)。

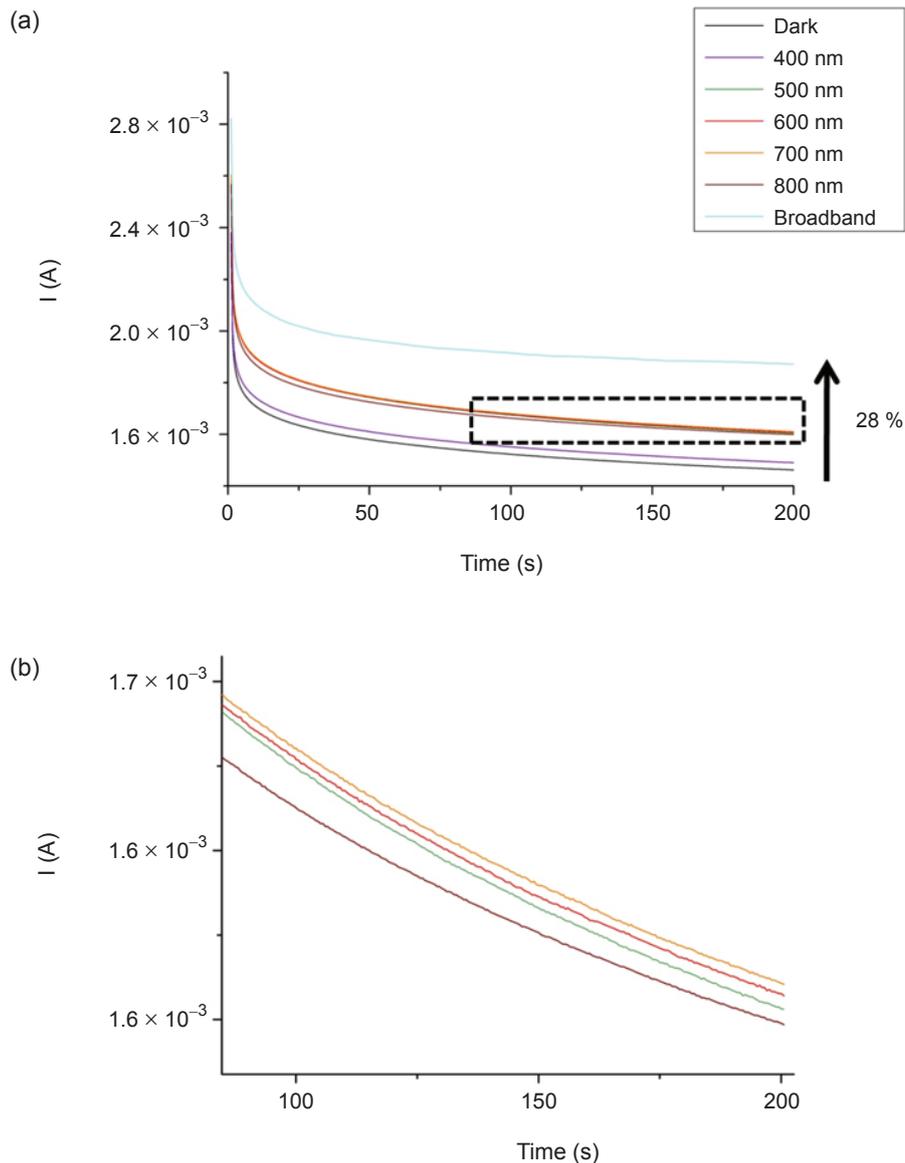


圖 7. (a) 不同照光條件下的 CA 測試結果。電解質環境：0.5 M NaOH + 1 M CH_3OH ，施加偏壓為 $0.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 。(b) 為 (a) 之局部放大圖⁽³⁸⁾。

強率 (R) 對入射光波長做圖的結果如圖 8 所示。

最強的電流增強率 (R) 出現於 600 nm ($R = 12.42$) 及 700 nm ($R = 12.49$) 的入射光條件下，而次強的增強率出現在 500 nm ($R = 10.02$) 及 800 nm ($R = 10.20$) 的入射光條件下。此結果顯示，在 Au DNFs 上，紅光到橘光之入射光波長範圍，存在最強的 LSPR 共振現象。LSPR 的能量促進了甲醇分子在 Au DNFs 上的電子移轉過程，造成整體上更多的甲醇被氧化，並直接表現在氧化電流的增強上。

當入射光源控制為 400 nm 時，均一化電流增加率 (R) 下降至 3.15，相較於可見光波段的 $R = 10$ 至 12 有明顯的落差。此現象說明在 Au DNFs 上的光輔助甲醇氧化的機制並非先前技術中所廣泛報導的半導體電子能帶躍遷模式^(16, 53)。

另外，圖 8 也證明了 Au DNFs 上的 LSPR 可以被不同波段的入射光所觸發。此現象可歸因於 Au DNFs 具有多孔隙、多層次、無特定方向之不同尺寸奈米樹枝晶堆疊構造，使整體結構具有寬

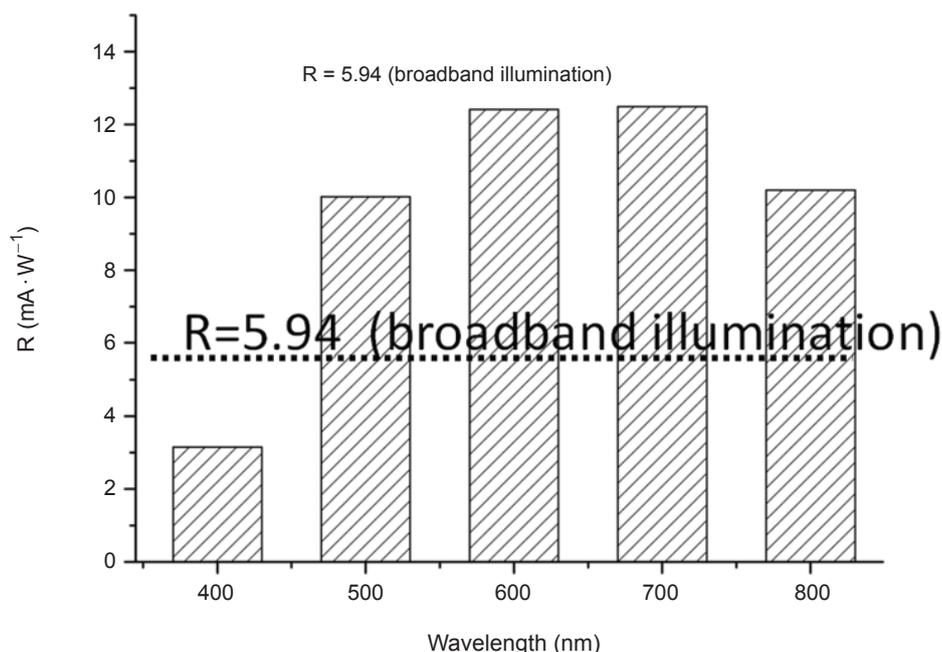


圖 8. 電流增強率的分布趨勢圖 (整理自表 1)⁽³⁸⁾。

帶 LSPR 的功效，也呼應了在 UV-Vis 反射光譜中，Au DNFs 對於反射率的寬帶抑制行為。若對比 UV-Vis 反射光譜及電流增強率的分布趨勢可以發現，雖然在 UV-Vis 量測結果中，Au DNFs 對於 400 nm 入射光的反射抑制高於 600 nm – 700 nm。但是 400 nm 照光條件下之甲醇氧化電流增強率卻顯低於 600 nm – 700 nm。此結果代表大部分短波長的光在 Au DNFs 結構中散射，並沒有轉換為 LSPR 能量。

圖 9 為在開/關燈條件下的定電壓長時間 (1 hr) CA 測試結果。在第二週期開關燈測試後，氧化電流的整體變化趨於穩定。在第二週期的開燈測試中，氧化電流從 1.48 mA 驟升至 1.72 mA，此電流的快速增加係 LSPR 驅動甲醇氧化的直接貢獻。緊接著，電流緩升至 1.73 mA 並達到飽和，代表甲醇氧化反應已經達到擴散控制。同時，在第 10 循環後，整體氧化電流有微弱上升的趨勢，推測與 Au DNFs 在長時間循環操作後親水性增加有關。此長時間且高度重覆性的氧化電流循環表現，代表 Au DNFs 在鹼性環境中具有高耐受度，有機會進一步被應用於光-燃料電池。

四、結論

本研究利用 FAGRR 法，在室溫條件下，5 min 反應時間內快速成長 Si 基三維自站立 Au DNFs。此 Au DNFs 對於甲醇氧化之活性亦被驗證，其對於甲醇氧化的高度觸媒能力可歸因於樹枝晶的多層堆疊及高孔隙結構所貢獻的大比表面積。在寬帶照光條件下 ($69 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\lambda > 400 \text{ nm}$)，CV 及 EIS 測試結果顯示，Au DNFs 對於甲醇氧化的觸媒活性及電荷轉移能力均有顯著的提升。在 CA 測試中，Au DNFs 的甲醇氧化電流提升了 28%。其機制可歸因於 Au DNFs 於照光後產生的 LSPR，LSPR 直接參與了甲醇氧化反應並加速了中間產物的移除。若比較不同入射光波長下的甲醇氧化增強效率，結果顯示在 600 nm 至 700 nm 區域存在最高的甲醇氧化增強表現，其次為 500 nm 及 800 nm，而在 400 nm 入射光的表現最不明顯。此現象更進一步確認了甲醇氧化在 Au DNFs 上的光增強行為與傳統半導體的能帶躍遷模式不同。又在最後的長時間開/關燈測試中，Au DNFs 的穩定表現更為其在光-燃料電池的應用上奠定基礎。此外，本研究所提出的 FAGRR 製程，亦為製造多層

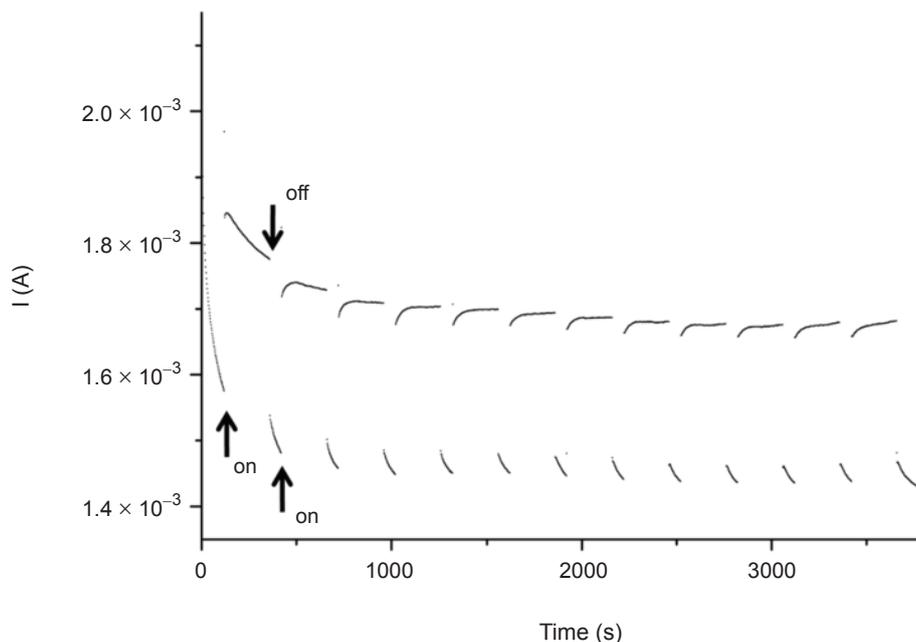


圖 9. 開／關燈條件下的定電壓長時間 CA 測試結果，施加偏壓為 $0.1 V_{SCE}^{(38)}$ 。

次自站立三維金屬奈米結構提出一個簡易且快速的製造思維。

誌謝

本研究感謝科技部專題研究計畫(計畫編號：MOST 104-2221-E-492-001及MOST 105-2221-E-492-003 -MY2)經費支持，使本研究得以執行。

參考文獻

1. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang and D. P. Wilkinson, *Journal of Power Sources*, **155**, 95 (2006).
2. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, G. Singh and K. S. Kim, *Nano Energy*, **2**, 553 (2013).
3. C. Worsham, *US Patent*, 3113049 A (1963).
4. T. Kudo, G. Kikuchi, H. Obayashi, K. Tamura, *US Patent*, 4262063A (1981).
5. Y. Fujitake, H. Sawada, A. Mizutani, *US Patent.*, 20100038156 A1 (2010).
6. B. Spare, V. M. Iyer, J. L. Lee, G. L. Tice, M. D. H., D. I. Simon, *US Patent*, 20150249280 A1 (2015).
7. V. Radmilovic, H. A. Gasteiger and P. N. Ross, *Journal of Catalysis*, **154**, 98 (1995).
8. B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang and X. W. Lou, *Journal of the*

American Chemical Society, **134**, 13934 (2012).

9. E. Antolini, J. R. C. Salgado and E. R. Gonzalez, *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**, 137 (2006)
10. J. Zeng and J. Y. Lee, *Journal of Power Sources*, **140**, 268 (2005).
11. J. Zeng, J. Yang, J. Y. Lee and W. Zhou, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 24606 (2006).
12. K. Drew, G. Girishkumar, K. Vinodgopal and P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 11851 (2005).
13. K.-W. Park, S.-B. Han and J.-M. Lee, *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**, 1578-1581.
14. H. Zhang, W. Zhou, Y. Du, P. Yang, C. Wang and J. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 13290 (2010).
15. A. S. Polo, M. C. Santos, R. F. B. de Souza and W. A. Alves, *Journal of Power Sources*, **196**, 872 (2011)
16. C.-T. Lin, H. J. Huang, J.-J. Yang and M.-H. Shiao, *Microelectronic Engineering*, **88**, 2644 (2011).
17. M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M. Horikawa, R. Saito and T. Shibata, *Electrochemistry Communications*, **8**, 336 (2006).
18. F. Wang and Y. R. Shen, *Physical Review Letters*, **97**, 206806 (2006).
19. W. Hou and S. B. Cronin, *Advanced Functional Materials*, **23**, 1612 (2013).
20. Z. Xuming, C. Yu Lim, L. Ru-Shi and T. Din Ping, *Reports on Progress in Physics*, **76**, 046401 (2013).
21. H. A. Atwater and A. Polman, *Nature Materials*, **9**, 205 (2010).
22. W. Hou and S. B. Cronin, *Advanced Functional Materials*, **23**,

- 1612 (2013).
23. S. Linic, P. Christopher and D. B. Ingram, *Nature Materials*, **10**, 911 (2011).
24. J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin and D. Psaltis, *Nano Letters*, **9**, 4417 (2009).
25. Y. Tian and T. Tatsuma, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 7632 (2005).
26. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida and T. Watanabe, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 1676 (2008).
27. H. J. Huang, B. H. Liu, C. T. Lin and W. S. Su, *AIP Advances*, **5**, 117224 (2015).
28. X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang and N. Zheng, *Nat Nano*, **6**, 28 (2011).
29. L. Zhou, C. Zhang, M. J. McClain, A. Manjavacas, C. M. Krauter, S. Tian, F. Berg, H. O. Everitt, E. A. Carter, P. Nordlander and N. J. Halas, *Nano Letters*, **16**, 1478 (2016).
30. S. Link and M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8410 (1999).
31. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 7238 (2006).
32. Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol and S. B. Cronin, *Nano Letters*, **11**, 1111 (2011).
33. J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky and M. Moskovits, *Nano Letters*, **12**, 5014 (2012).
34. S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer, G. D. Stucky and M. Moskovits, *Nature Nanotechnology*, **8**, 247 (2013).
35. S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. V. Brown, J. Cheng, J. B. Lassiter, E. A. Carter, P. Nordlander and N. J. Halas, *Nano Letters*, **13**, 240 (2013).
36. M. L. Brongersma, N. J. Halas and P. Nordlander, *Nature nanotechnology*, **10**, 25 (2015).
37. W. Ye, C. Shen, J. Tian, C. Wang, L. Bao and H. Gao, *Electrochemistry Communications*, **10**, 625 (2008).
38. C.-T. Lin, M.-N. Chang, H. J. Huang, C.-H. Chen, R.-J. Sun, B.-H. Liao, Y.-F. C. Chau, C.-N. Hsiao, M.-H. Shiao and F.-G. Tseng, *Electrochimica Acta*, **192**, 15 (2016).
39. K. Peng and J. Zhu, *Electrochimica Acta*, **49**, 2563 (2004).
40. C.-H. Wang, D.-C. Sun and X.-H. Xia, *Nanotechnology*, **17**, 651 (2006).
41. L. Abhishek, W. Rui, K. Surasak, C. Anirban, K. Shin-ichiro, Z. Lisheng, W. Peijie and F. Yan, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, 275303 (2013).
42. Y. Qin, Y. Song, N. Sun, N. Zhao, M. Li and L. Qi, *Chemistry of Materials*, **20**, 3965 (2008).
43. J.-Y. Jung, Z. Guo, S.-W. Jee, H.-D. Um, K.-T. Park and J.-H. Lee, *Opt. Express*, **18**, A286 (2010).
44. X. Han, D. Wang, J. Huang, D. Liu and T. You, *Journal of Colloid and Interface Science*, **354**, 577 (2011).
45. J. Becker, I. Zins, A. Jakob, Y. Khalavka, O. Schubert and C. Sönnichsen, *Nano Letters*, **8**, 1719 (2008).
46. J. Gao, X. Ren, D. Chen, F. Tang and J. Ren, *Scripta Materialia*, **57**, 687 (2007).
47. F. J. Beck, A. Polman and K. R. Catchpole, *Journal of Applied Physics*, **105**, 114310 (2009).
48. X. Dang, J. Qi, M. T. Klug, P.-Y. Chen, D. S. Yun, N. X. Fang, P. T. Hammond and A. M. Belcher, *Nano Letters*, **13**, 637 (2013).
49. J. Zhang, P. Liu, H. Ma and Y. Ding, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10382 (2007).
50. Z. Borkowska, A. Tymosiak-Zielinska and G. Shul, *Electrochimica Acta*, **49**, 1209 (2004).
51. A. Leelavathi, G. Madras and N. Ravishanker, *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 14445 (2014).
52. K. Hu, D. Lan, X. Li and S. Zhang, *Analytical Chemistry*, **80**, 9124 (2008).
53. C.-Y. Su, Y.-C. Hsueh, C.-C. Kei, C.-T. Lin and T.-P. Perng, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 11610 (2013).
54. H. He, P. Xiao, M. Zhou, F. Liu, S. Yu, L. Qiao and Y. Zhang, *Electrochimica Acta*, **88**, 782. (2013).
55. H. He, P. Xiao, M. Zhou, Y. Zhang, Q. Lou and X. Dong, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 4967 (2012).



林峻霆博士畢業於國立清華大學工程與系統科學系，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心技術服務組副研究員。



蕭銘華博士畢業於國立中興大學材料科學與工程學系，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員兼生醫平台與育成組副組長。

Dr. Chun-Ting Lin received his Ph.D. in engineering and system science from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher in the Services and Promotion Division at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.

Dr. Ming-Hua Shiao received his Ph.D. in material science and engineering from National Chung Hsing University. He is currently a research fellow and deputy division director of Biomedical Platform and Incubation Services Division at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



張茂男教授為國立中央大學電機工程研究所博士，現任中興大學物理學系副教授。

Mao-Nan Chang received his Ph.D. in electrical engineering from National Central University. He is currently an associate professor at Department of Physics at National Chung Hsing University.



曾繁根教授為美國加州大學洛杉磯分校機械博士，現任國立清華大學工程與系統科學系特聘教授兼任原子科學院院長。

Prof. Fan-Gang Tseng received his Ph.D. in mechanical engineering from the University of California, Los Angeles, USA. He is currently a distinguished professor in the Department of Engineering and System Science and the dean in the College of Nuclear Science at National Tsing Hua University.