

國立臺灣師範大學理學院化學系

博士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan Normal University

Doctoral Dissertation

第一原理模擬在材料開發的應用：(I) 錫碘化物鈣鈦礦的介電性質分析，(II) 銅單原子催化劑在鈀表面上的動力學分析，以及 (III) 電

場於顯式溶劑之電化學模擬

First-Principle Modeling for the Materials Discovery: (I) Dielectric Profiles of Tin Iodide Perovskite, (II) Kinetic Analysis of Single Cu Atom Catalyst on Pd surface, and (III) Field-Dependent Explicit Electrochemical Simulations

廖振成

LIAO, Chen-Cheng

指導教授：蔡明剛 博士

Advisor : TSAI, Ming-Kang, Ph.D.

中華民國 112 年 11 月

November 2023

中文摘要

在材料科學與凝態物理領域不斷演進中，第一原理模擬已經在方法上具有非常重要的地位。這些模擬由量子力學出發，不依靠經驗參數，為我們提供了在微觀尺度上研究材料原子組成和電子性質的方式。第一原理模擬不僅提供了實驗上無法觀測到的微觀現象，也在於它們具有普遍地提供預測能力。隨著人工智慧(AI)的出現，AI 驅動的算法與基於第一原理的模擬之間的協同作用已帶來了加速材料發現和設計的新時代。這種融合不僅有助於了解複雜現象，並有助於促進新一代設備的設計。基於第一原理的模擬和 AI 的緊密結合不僅是互補的；它正在革命性地改變我們在 21 世紀如何接近、理解和利用材料的潛力。

第一部分 (I) 錫碘化物鈣鈦礦的介電性質分析

錫基鈣鈦礦是一種非常有潛力的材料，用以取代傳統具有毒性的鹵化鉛鈣鈦礦，但其不穩定性限制了其發光性能。然而，二維的錫基鈣鈦礦能夠提升激子束縛能進而提升光致發光量子產率(PLQY)。除此之外，二維錫基鈣鈦礦中的有機層與無機層之介電常數差異亦會影響激子束縛能。本篇將透過密度泛函理論探討以下二維錫基鈣鈦礦： $(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{p-FPEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{p-CIPEA})_2\text{SnI}_4$ 以及 $(\text{p-BrPEA})_2\text{SnI}_4$ 之介電常數，並探討其與 PLQY 之關係。其結果顯示改變陽離子組成，並不會大幅地影響陽離子層之介電常數，反而會誘導陰離子層的介電常數產生變化。

第二部分 (II) 電場於顯式溶劑之電化學模擬

本研究系統性評估了對 Cu(111)表面上電化學 CO 二聚化的顯式溶劑模型。在存在吸附物和銅表面的情況下，對溶劑的組成在室溫下進行了分子動力學採樣。本研究通過考慮引入外加平板電場，對 CO 二聚化反應路

徑上的能量和功函數進行探討。我們觀察到，即使在引入外加電場的情況下，使用定電位修正，CO 二聚化過程的活化能和反應能仍然保持相近的數值，分別約為 0.95 電子伏特和 0.35 電子伏特。這一發現在顯式溶劑模擬下，再次確認了 CO 二聚化主要是一個由熱驅動的過程。此外，引入外加電場範圍從+0.2 V/Å 到-0.2 V/Å，在 pH = 7 條件下，導致有效的電化學電位相對於標準氫電極從+1.766 V 變化到-0.565 V。

第三部分 (III) 銅單原子催化劑在鈀表面上的動力學分析

本研究焦點是通過在 Pd(111)表面上之單原子銅催化劑進行電化學 CO 和 CHO 耦合過程，探討 C-C 鍵形成進行計算。我們發現了過程中穩定的中間體，即[CuO₂](CO)₂，在暴露於 CO 氣體分子時被視為一種四牙和四面體的中間產物。在本篇電化學計算中，將 CO 團氫化為 CHO 的能量需求為 0.87 電子伏特，其低於常規 Cu 表面相應步驟的能量。本研究觀察到從頂層 Pd 原子到吸附物分子的電荷轉移效應，尤其是在過渡態處。這一現象導致了 0.67 電子伏特的 C-C 鍵形成能障。此外，C-C 鍵形成的為放熱反應，為-0.21 電子伏特，代表了利於生成 C-C 鍵的化學平衡條件。最後，由動力學建模分析討論氣體分子(CO、CO₂、O₂)的溫度和壓力影響，我們發現[CuO₂]*(CO)₂ 中間體在室溫下大量存在，並在乾燥的環境條件下表現出很好的化學耐受性。

關鍵字：密度泛函理論、介電常數、一氧化碳二聚化、單原子催化劑、顯式溶劑模型、外加靜電力場

Abstract

In the evolving field of materials science and condensed matter physics, first-principles simulations have become an essential methodology. Rooted in quantum mechanics and without empirical parameters, these simulations offer insights into the behaviors of materials at atomic and electronic levels. Their strength not only comes from eliminating experimental input but also in delivering reliable predictions. With the rise of artificial intelligence (AI), the collaboration between AI-driven algorithms and first-principles simulations has initiated an era of rapid materials discovery and design. This combination aids in understanding complex phenomena and in designing advanced devices. The collaboration between first-principles simulations and AI is reshaping how we explore, comprehend, and utilize materials in the 21st century.

Part (I) Dielectric Profiles of Tin Iodide Perovskite

Tin-based perovskites hold great potential as a replacement for traditional toxic lead halide perovskites, but their instability has limited their luminescent performance. However, two-dimensional tin-based perovskites have the capability to enhance exciton binding energy and, consequently, improve photoluminescence quantum yield (PLQY). Additionally, the difference in dielectric constants between the organic and inorganic layers in two-dimensional tin-based perovskites also affects exciton binding energy. This study employs density functional theory to investigate the dielectric constants of the following two-dimensional tin-based perovskites: $(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{p-FPEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{p-ClPEA})_2\text{SnI}_4$, and $(\text{p-BrPEA})_2\text{SnI}_4$, and explores their relationship with PLQY. The results demonstrate that altering the cation composition does not

significantly impact the dielectric constants of the cation layers but induces variations in the dielectric constants of the anion layers.

Part (II) Field-Dependent Explicit Electrochemical Simulations

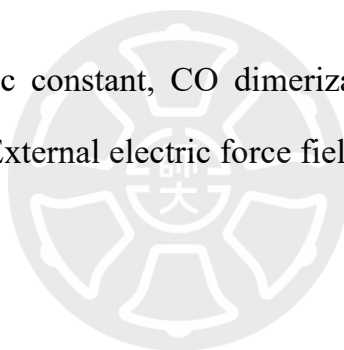
This study presents a systematic assessment of the explicit modeling of electrochemical CO dimerization on the Cu(111) surface. Solvation configurations were sampled at room temperature in the presence of adsorbates and the Cu surface. The study characterizes the energetics and work functions along the CO dimerization pathway, considering plate-type electric force fields. It is observed that the activation barriers and reaction energies for the CO dimerization process remain relatively constant, around 0.95 eV and 0.35 eV, respectively, even when external electrostatic perturbations are introduced, using the constant-potential correction. This finding, supported by explicit simulations, reaffirms that CO dimerization is primarily a thermally-driven process. Furthermore, applying electric force fields ranging from $+0.2 \text{ V/\AA}$ to -0.2 V/\AA leads to effective electrochemical potential changes from $+1.766$ to -0.565 V vs. the standard hydrogen electrode under $\text{pH} = 7$ conditions.

Part (III) Kinetic Analysis of Single Cu Atom Catalyst on Pd surface

This study is primarily concerned with the computational characterization of the electrochemical formation of C-C bonds via the coupling process of CO and CHO, utilizing a dioxo-coordinated Cu single atom site ($[\text{CuO}_2]$) supported on a Pd(111) surface. A stable intermediate, denoted as $[\text{CuO}_2](\text{CO})_2$, was identified as a tetradentate and tetrahedral species that forms when exposed to CO gaseous molecules. Electrochemically, the hydrogenation of the carbonyl group to CHO was found to require only 0.87 eV of energy, which is conceivably lower than

the corresponding step on conventional Cu surfaces. This study also observed a significant charge transfer effect from the top layer Pd atoms to the adsorbate moiety, particularly at the transition state (TS) structure. As a result, an accessible barrier for C-C bond formation at 0.67 eV was observed. Furthermore, the reaction energy for C-C bond formation was found to be exothermic at -0.21 eV, indicating a favorable chemical equilibrium condition. Taking into account the temperature and pressure effects of gaseous molecules (CO, CO₂, O₂), the [CuO₂]*(CO)₂ intermediate was found to be substantially populated at room temperature and exhibited chemical resilience under dry ambient conditions, as suggested by the results of kinetic modeling.

Keywords: DFT, Dielectric constant, CO dimerization, Single-atom catalyst, Explicit solvation model, External electric force field



目錄

中文摘要.....	i
Abstract.....	iii
目錄.....	vi
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xiii
第 1 章 緒論.....	1
1-1 二氧化碳與綠色經濟.....	1
1-1-1 二氧化碳排放與現況.....	1
1-1-2 二氧化碳排放解決方法.....	2
1-1-3 二氧化碳捕捉.....	4
1-1-4 二氧化碳利用.....	6
1-1-5 電催化二氧化碳還原.....	7
第 2 章 計算化學.....	8
第 3 章 錫碘化物鈣鈦礦的介電性質分析.....	11
3-1 緒論.....	11
3-2 計算細節.....	18
3-2-1 參數設置.....	18
3-2-2 介電常數計算.....	22
3-3 錫基鈣鈦礦之實驗文獻.....	23
3-4 XEA 錫碘鈣鈦礦之模型計算.....	26

3-4-1 XEA 鈣鈦礦模型設計及介電常數計算	26
3-4-2 介電常數限制(Dielectric Confinement)與放光效率(PLQY).....	30
3-4-3 電中性模型與帶電模型.....	31
3-5 SCN 修飾之錫碘鈣鈦礦計算	32
3-6 結論	34
第 4 章 一氧化碳二聚化反應在以鈮(111)表面為基底之銅單原子催化劑	35
4-1 前言	35
4-2 計算細節	40
4-2-1 參數設置.....	40
4-2-2 微觀動力學模型.....	41
4-3 SAC 模型之設計	44
4-4 在 Cu-SAC 上之 CO CO 二聚化反應	48
4-5 可能之副反應	54
4-5-1 氫還原反應.....	54
4-5-2 CO 氧化反應	55
4-5-3 氧氣裂解與填補氧空缺.....	56
4-6 動力學模型分析	57
4-7 結論	62
第 5 章 電場於顯式溶劑之電化學模擬	63
5-1 緒論	63
5-2 計算細節	66
5-3 結果與討論	67

5-3-1 真空模型之設計與計算.....	68
5-3-2 顯式溶劑模型之引入.....	71
5-3-3 DFT 層級下之顯式溶劑模型.....	74
5-3-4 電場引入之模型.....	77
5-3-5 定電位校正方法.....	81
5-3-6 電場引入之功函數計算.....	82
5-3-7 定電位校正之反應能與活化能.....	85
5-4 結論.....	87
第 6 章 總結.....	88
第 7 章 參考文獻.....	90



圖目錄

圖 1-1. 1900 年到 2022 年工業排放與能源燃燒產生的二氧化碳排放量 (Gt).....	2
圖 1-2. 全球再生能源佔總能源消耗之占比(2009-2019).....	3
圖 1-3. 現階段二氧化碳捕捉的方法 ⁴	4
圖 1-4. 二氧化碳的利用，主要可以分為直接使用或是二氧化碳轉換 ⁴	6
圖 1-5. 二氧化碳還原反應在銅催化劑之路徑與可能產物 ⁸	7
圖 2-1. 實驗數據與計算數據結合機器學習模型之關係 ¹²	10
圖 3-1. 錫基鈣鈦礦之維度與 Eb 之關係 ²³	12
圖 3-2. 光致發光機制 (a)材料吸收光源 (b) 激子產生 (c) 激子分離 (d) 輻射復合.....	13
圖 3-3. 介電常數之實部與虛部在不同頻率下對應之介電機制.....	15
圖 3-4. (a) 無機半導體之介電常數與激子大小及(b)有機半導體之介電常數與激子大小 ³²	16
圖 3-5. 本篇所計算之二維錫基鈣鈦礦模型組成概念圖.....	18
圖 3-6. (a) TEA、(b) PEA、(c) FPEA、(d) CIPEA 和(e) BrPEA 之優化結構。深紫色為碘、淺紫色為錫、咖啡色為碳、白色為氫、黃色為硫、水藍色為氟、綠色為氯以及棕色為溴。.....	20
圖 3-7 實驗(TEA)與計算(TEA、PEA 及 FPEA)之 XRD 比較.....	21
圖 3-8. TEA 之有機層模型(左圖)與無機層模型(右圖).....	26
圖 3-9. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之有機層介電常數實部與頻率關係圖.....	28
圖 3-10. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之無機層介電常數實部與頻率關係圖.....	28
圖 3-11. PLQY 與介電常數(ϵ'' / ϵ') ² 比值之關係圖.....	30

圖 3-12. TEA 之一層 SCN^- 修飾(左圖)與兩層 SCN^- 修飾(右圖)之模型，橋色為 SCN^- 基團.....	32
圖 4-1. 二氧化碳還原反應在過度金屬電極之產物分析 ⁴⁵	35
圖 4-2. 單原子催化劑設計概念圖，側視及俯視	37
圖 4-3. 原子尺寸與性質之關係圖 ⁶³	38
圖 4-4. 一氧化碳在表面氧化之反應示意圖	41
圖 4-5. 一氧化碳氧化反應之反應機制，*為吸附位置，分子*代表吸附狀態之分子.....	42
圖 4-6. 一氧化碳氧化反應之 ODE 建置， θ 為覆蓋率， k 為速率常數... 42	42
圖 4-7. 銅原子在 Pd(111)表面擴散示意圖(a)位置一(b)位置二	44
圖 4-8. 氧氣與銅原子共存時(a)未裂解結構及(b)裂解結構之形成能比較 45	45
圖 4-9. (a-f)兩個氧分子在 Pd(111)表面之優化結構與其形成能，為了方便觀察僅顯示第一層 Pd 及其以上原子	46
圖 4-10. 銅單原子與(a)二配位氧及(b)四配位氧在 Pd(111)表面之優化結構與其形成能，為了方便觀察僅顯示第一層 Pd 及其以上原子	46
圖 4-11. $[\text{CuO}_2]$ 基團擴散之反應機制，反應物(左圖)、過度態(中圖)和產物(右圖)，黑色箭頭代表其過度態虛頻之振動方向.....	47
圖 4-12. $[\text{CuO}_2]$ 吸附兩個 CO 之優化結構	49
圖 4-13. 優化*OCCO 之(a)欲優化結構與(b)優化後結構.....	49
圖 4-14. $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}+^*\text{CHO}$ 之優化結構.....	50
圖 4-15. $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}+^*\text{COH}$ 之優化結構，左圖為右側*COH，右圖為左側*COH	50
圖 4-16. 考慮 $[\text{CuO}_2]^*\text{CHO}+^*\text{CHO}$ 之結構，(a)優化前和(b)優化後.....	50
圖 4-17. (a-f)碳碳鍵生成在 $[\text{CuO}_2]$ 之反應路徑俯視結構圖	51
圖 4-18. (a-f)碳碳鍵生成在 $[\text{CuO}_2]$ 之反應路徑側視結構圖	52
圖 4-19. 碳碳鍵生成之相對自由能以及相對電子轉移圖	53

圖 4-20. 氫原子吸附於[CuO ₂]之結構圖	54
圖 4-21. 一氧化碳在[CuO ₂]氧化之反應路徑圖(a)反應物、(b)過度態及(c)產物.....	55
圖 4-22. 二氧化碳在[CuO ₂]脫附後之氧空缺結構	55
圖 4-23. 氧氣在[CuO ₂]補充氧空缺之結構(a), (b)和氧氣裂解補充氧空缺結構(c), (d).....	56
圖 4-24. 本篇欲透過動力學探討之反應機構關係圖	57
圖 4-25. (a)-(e)產物覆蓋率在微觀動力學模擬於不同情境下之分布，期氣態分子之分壓為(CO : O ₂ : CO ₂) : (a) 1.0 : 0.0 : 0.0、(b) 1.0 : 0.1 : 0.0、(c) 0.1 : 1.0 : 0.0、(d) 1.0 : 0.0 : 0.1 以及 (e) 1.0 : 0.1 : 0.1...	60
圖 5-1. CO 二聚化反應於銅(111)表面之顯式溶劑模型建構步驟示意圖 ..	67
圖 5-2. CO 分子在銅(111)表面之吸附位置，僅顯示前兩層，第一層為深藍色，第二層為淺藍色.....	68
圖 5-3. 兩個 CO 分子在銅(111) hollow (fcc)及 hollow (hcp)之吸附結構，僅顯示第一層銅原子.....	69
圖 5-4. 真空下之反應物(a) 2*COH、(b)中間體(TS)及(c)產物(*HOCCOH)在銅(111)表面之結構	69
圖 5-5. 真空下之反應物(a) (2*CO)、(b)中間體(TS)及(c)產物(*OCCO)在銅(111)表面之結構	70
圖 5-6. 22 個水分子(3 層)(左圖)及 44 個水分子(6 層)(右圖)之顯式溶劑模型於 CO 耦合反應之反應物(2*CO)結構圖	71
圖 5-7. 顯式溶劑模型之分子動力學計算，於 NVT 300K 平衡後 2ns 之位能圖.....	72
圖 5-8. CO 顯式溶劑模型情況之二聚化反應路徑於銅(111)表面，(a)反應物、(b) 過度態及(c) 產物 為了清楚顯式溶劑分子，此處僅顯示靠近吸附物之第一層水分子，第一層銅原子為深藍色、第二層銅原子為	

淺藍色、碳原子為棕色、一氧化碳之氧原子為黃色、氫原子為白色 以及水分子中之氧原子為紅色.....	73
圖 5-9. 本篇之顯式溶劑模型於 COCO 二聚化反應，並施加 Z 方向之平 板外加電場概念圖。.....	77
圖 5-10. (a) $2\text{CO}/(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 及(b) $(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 模型在 $+0.5\text{V}/\text{\AA}$ ~ $-0.5\text{V}/\text{\AA}$ 電場底下之靜電勢.....	78
圖 5-11. 透過靜電勢計算功函數之示意圖	82
圖 5-12. 引入外加電場($-0.2\text{V}/\text{\AA}$)後計算功函數之示意圖	83
圖 5-13. 引入外加電場($+0.2\text{V}/\text{\AA}$ 和 $-0.2\text{V}/\text{\AA}$)後計算功函數之示意圖	84



表目錄

表 1-1. 在不同二氧化碳捕捉方法中，其二氧化碳移除效率、能源消耗及捕捉費用。.....	5
表 3-1 錫基鈣鈦礦之晶格常數計算值與實驗值。.....	20
表 3-2. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之實驗量測層間距.....	23
表 3-3. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之酸化與未酸化 PLQY 比較.....	24
表 3-4. 5%-9% 之 SCN ⁻ 添加於 TEA 與其 PLQY.....	25
表 3-5. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之有機層與無機層介電常數，對應於頻率 1.94 eV.....	29
表 3-6. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之無機層介電常數與層間距.....	29
表 3-7. TEA、PEA 及 FPEA 之 PLQY 與介電常數(ϵ_w / ϵ_b) ² 比值.....	31
表 3-8. 電中性模型與帶電模型之介電常數比較.....	31
表 3-9. TEA 與不同濃度修飾之 SCN ⁻ 基團後之晶格常數比較.....	33
表 3-10. TEA 與不同濃度修飾之 SCN ⁻ 基團後之介電常數比較.....	33
表 4-1. CO、O ₂ 及 CO ₂ 分子於 MKMCXX 軟體之參數設置，包含了黏滯係數、分子量、分子對稱性以及分子旋轉溫度.....	43
表 4-2. CO 二聚化反應中各個結構之 CO 振動頻率與實驗值.....	53
表 4-3. 微觀動力學分析中所探討之不同情境下引入分子之氣壓(bar)....	58
表 5-1. COCO 耦合反應在 22 水分子及 44 水分子之顯式溶劑下之活化能與反應能，以及個別之水層作用力影響.....	74
表 5-2. COCO 耦合過程中 2CO、TS 及 OCCO 之鍵長資訊以及電荷累積資訊.....	76
表 5-3. 單點計算下 22 及 44 水分子之顯式溶劑模型在電場+0.5V/Å~	

0.5V/Å 之 CO 二聚化活化能及反應能	79
表 5-4. 結構優化於 22 水分子之顯式溶劑模型在電場+0.5V/Å~-0.5V/Å 之 CO 二聚化活化能及反應能	79
表 5-5. 22 水分子之 COCO 二聚化之反應物、過度態和產物在電場下 +0.2V/Å ~ -0.2V/Å 之功函數	84
表 5-6. 22 水分子之 COCO 二聚化在電場+0.2V/Å ~ -0.2V/Å 之活化能與 反應能.....	85
表 5-7. 22 水分子模型在電場+0.2V/Å ~ -0.2V/Å 轉換之有效電化學電位， 以反應物為基準.....	86



第1章緒論

1-1 二氧化碳與綠色經濟

1-1-1 二氧化碳排放與現況

在過去幾世紀中，全球能源的需求增加，導致了對石油、煤炭和天然氣等石化燃料的使用增加，這些石化燃料的燃燒導致溫室氣體的排放加劇，全球暖化的過程中對地球造成劇烈的影響，例如全球海平面上升、海洋溫度升高、海洋酸化及土壤沙漠化等問題。而這些造成這些災難的溫室氣體主要來源為二氧化碳，他占了所有溫室氣體比例的 76%¹。

圖 1-1 展示了從 1900 年到 2022 年工業排放與能源燃燒產生的二氧化碳，雖然在 2019 年由於 Covid 造成全球碳排放需求減少，使得碳排放大幅下降超過 5%，然而，隨著全球經濟的恢復，排放量超過了疫情前的水平。在 2022 年時，產生的二氧化碳排放增加了 0.9%，相當於 321 百萬噸，並且總量達到了歷史新高 3.68 百億噸(36.8 Gt)。如此不斷上升的二氧化碳排放，是全球性的危機，需要被迫切解決，以保障人類生存的環境

2。

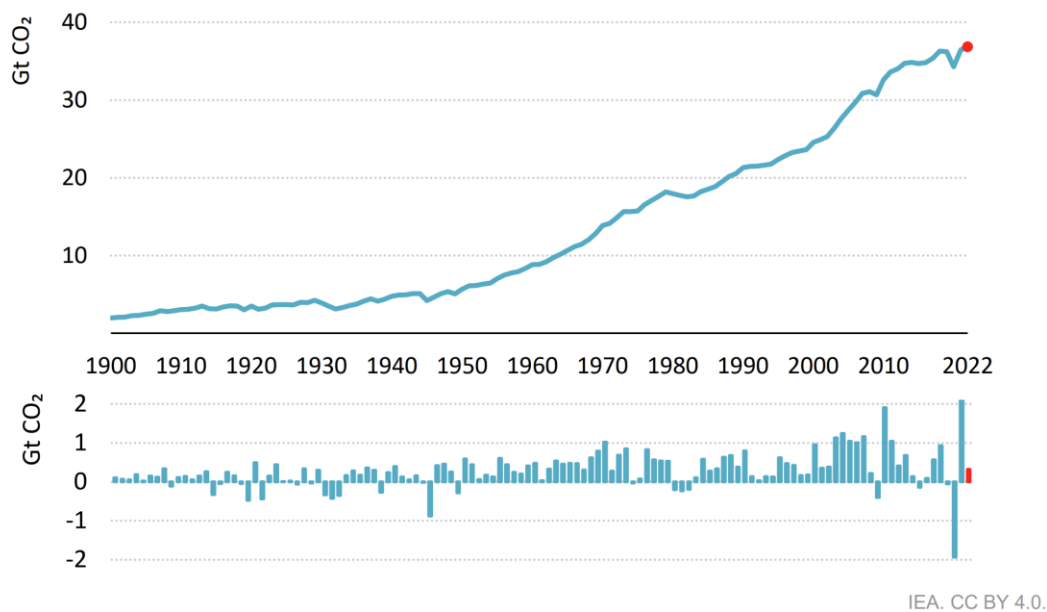


圖 1-1. 1900 年到 2022 年工業排放與能源燃燒產生的二氧化碳排放量
(Gt)

1-1-2 二氧化碳排放解決方法

為了應對二氧化碳造成的危機，科學家及業界上主要採兩種策略。第一種是從源頭解決二氧化碳排放問題，亦即在能源上減少石化燃料的使用，並開發乾淨地再生能源，例如：太陽能、風能、水能極地熱能……等。由圖 1-2 所示，從 2009 至 2019 年再生能源的使用成長了 28.7%³，但石化燃料的使用並未減少，因為再生能源具有希望，但高昂的成本和地理限制使得其使用率無法與石化燃料競爭，並且再生能源的轉換及儲存也是一大挑戰。

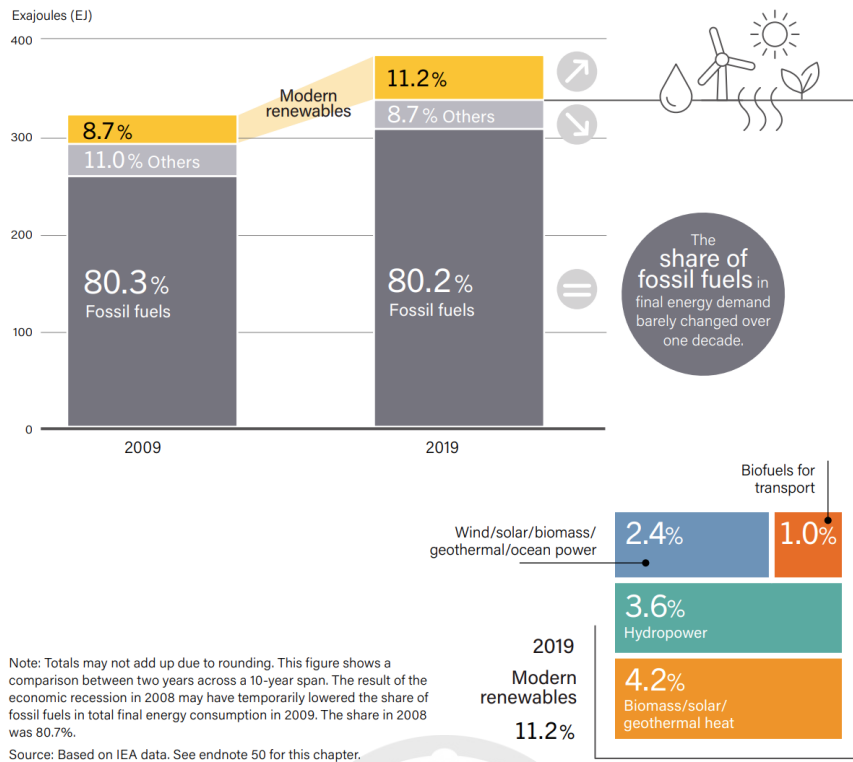


圖 1-2. 全球再生能源佔總能源消耗之占比(2009-2019)

第二種方法為碳捕捉、利用及封存(Carbon capture and storage (CCS)/carbon capture, utilization and storage (CCUS))⁴，被認為是具有高潛力減少二氧化碳排放的方式。

1-1-3 二氧化碳捕捉

二氧化碳捕捉或是稱為碳捕捉，主要目的是在二氧化碳從各種來源釋放到大氣層之前捕捉的過程，最後進行利用或是儲存。工業上根據不同形式常用的種類有工業分離、燃燒後捕捉、燃燒前捕捉、氧燃燒捕捉、化學循環燃燒捕捉及直接空氣捕捉，如圖 1-3 所示。科學家致力於降低 CCUS 的成本，因為從發電廠中捕捉二氧化碳之成本可能使電費再提升 90%⁵。現階段最廣泛使用的為工業分離及燃燒後捕捉，每種方法在成本、能源效率、適用於不同來源以及二氧化碳捕獲率方面都有其優缺點，表 1-1 列出了各種方法的效率以及成本，可以發現化學循環燃燒捕捉的能源消耗非常少，成本也與其他方法差異不大，但此方法目前還在發展階段，無法應用在工業界中。

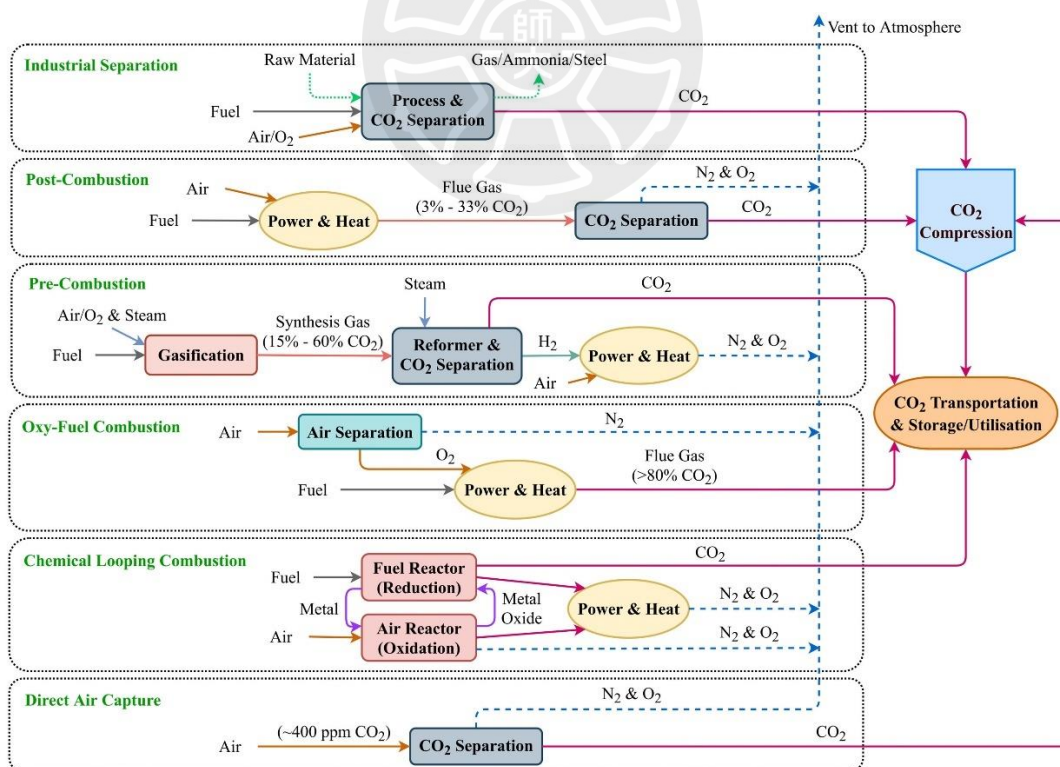


圖 1-3. 現階段二氧化碳捕捉的方法⁴

表 1-1. 在不同二氧化碳捕捉方法中，其二氧化碳移除效率、能源消耗及捕捉費用。

二氧化碳捕捉方法	二氧化碳移除效率(%)	二氧化碳捕捉能源消耗(GJ/t)	二氧化碳捕捉費用(USD/t)
工業分離	90	5.00	34.8-60.9
燃燒後捕捉	90	4.14	46-74
燃燒前捕捉	90	3.35	34-63
氧燃燒捕捉	>90	4.05	52
化學循環燃燒捕捉	96-99	0.95	<59.2
直接空氣捕捉	85-93	5.25	140-340



1-1-4 二氧化碳利用

二氧化碳經捕捉後經過分離及傳輸可以再次被利用，或是轉換成其他有經濟價值的產物，主要二氧化碳的利用方式有兩種，直接利用二氧化碳以及將二氧化碳轉換成其他物質，如圖 1-4 所示。在實務上的應用，多數的二氧化碳透過直接利用的方式用以產生尿素，而在轉換方面，可以轉換成甲醛、甲酸、甲烷等碳氫化合物，其中以甲醇佔了轉換最多的比例^{6,7}。除了以上方法之外，電化學二氧化碳還原是另一種使用二氧化碳的方式，透過電能(可能來自於再生能源)將二氧化碳轉換成有經濟價值的產物。

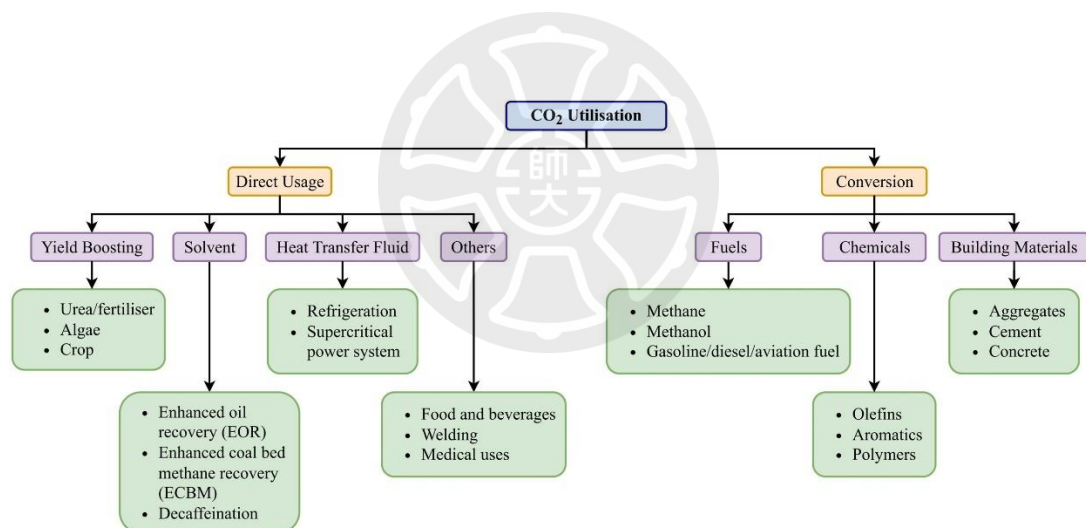


圖 1-4. 二氧化碳的利用，主要可以分為直接使用或是二氧化碳轉換⁴

1-1-5 電催化二氧化碳還原

電催化 CO₂ 還原 (CO₂RR) 是當下科學研究的焦點，有望成為減少碳足跡和將再生電能化為存儲化學能的關鍵方法。但由於其涉及多個電子和質子的轉移，確定其反應機制相當困難。以 Cu 催化劑為例，據 Kuhl 等人的研究⁸，CO₂RR 的反應可以產生多達 16 種不同的產物，包括各種烷烴、烯烴、醛、酮、醇和羧酸，如圖 1-5 所示。

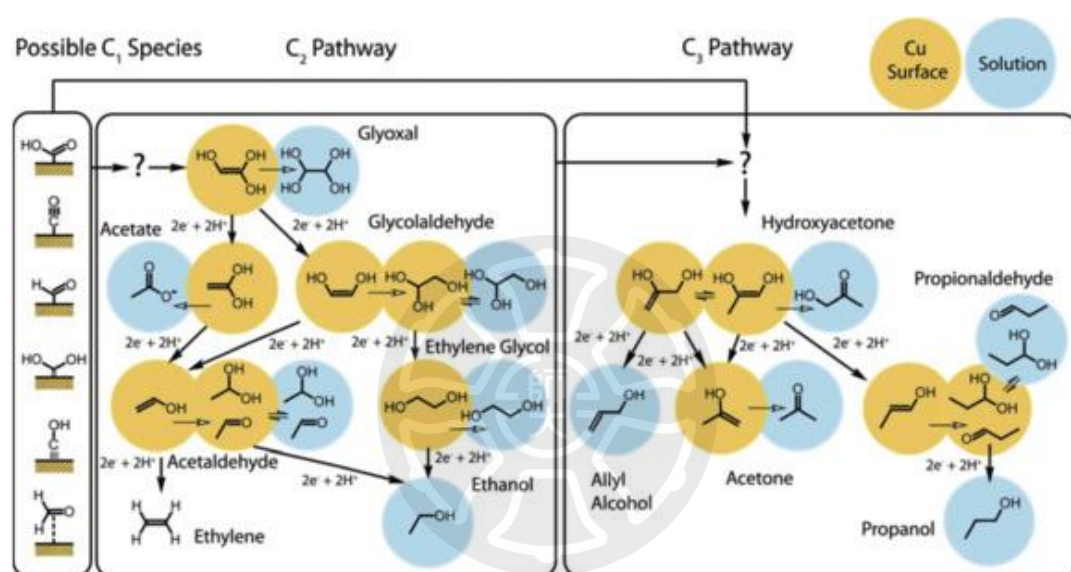


圖 1-5. 二氧化碳還原反應在銅催化劑之路徑與可能產物⁸

反應的複雜性還源於其涉及的多個中間體。Sabatier 原理簡單地解釋了怎樣的催化劑活性可以達到最佳，催化劑和吸附物的作用力不宜過強或過弱，但要優化 CO₂RR 生產高價值產品的選擇性卻不易，因為這些中間體的 Binding Energy 與其在表面的化學特性而經常相互影響⁹。但科學家仍努力調整這些比例關係，如調整催化劑的性質或改變反應條件以提高 CO₂ 還原的效果。

第2章 計算化學

計算化學屬於化學和電腦科學的交集，利用電腦模擬技術來解決化學上的複雜問題。它運用理論化學方法，結合計算程式，來探索尚未發現的分子、材料或是探討傳統實驗難以理解的反應路徑。計算化學為實驗化學家提供了強大的支持，它同時也推動他們前進至全新的化學領域。

密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT)作為一種關鍵的計算量子機械模擬方法，在研究多體系統的電子結構方面不可或缺。它在材料科學、化學和物理學中的應用，顛覆了研究者預測分子行為和電子結構的方式。DFT 的概念起源於 1960 年代初，但正是 Pierre Hohenberg 和 Walter Kohn 的開創性工作，才確立了其理論基礎。他們在 1964 年的論文中介紹了顛覆傳統波函數方法的關鍵原則，為量子力學开辟了新的道路^{10,11}。Walter Kohn 在 1998 年與 John Pople 共同獲得化學諾貝爾獎，這表彰了他們的工作對科學研究的深遠影響，使 DFT 成為計算化學中最重要的發展之一。

DFT 著重於電子密度而非波函數，最重要的進展之一是 Walter Kohn 和 Lu Jeu Sham 發展的 Kohn-Sham 方程。其一般式如下：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r)$$

其中 $\psi_i(r)$ 為 Kohn-Sham 軌道， V_{eff} 為有效勢能，其中包含了外部勢能、Hartree(電子-電子排斥)勢能以及交換關聯勢能，這些方程將難以處理的多體問題簡化為一系列單粒子方程，同時保留了複雜電子相互作用的準確性，大幅降低了計算複雜性。

在 DFT 中，交換關聯泛函 $E_{xc}[\rho]$ 是一個關鍵組成，它代表了多電子系統中複雜的電子-電子交互作用。但這一項依然是未知項，因此科學家

開發了多種交換關聯泛函的近似方法。最簡單的是局部密度近似(Local-Density Approximation, LDA)，它主要是建立於均勻電子氣系統，假設每個電子的交換相關能量是局部電子密度的函數，其交換關聯能可以表達為：

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r))\rho(r) d^3r$$

$\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ 是每個電子的交換關聯能，這種近似對於電子密度變化緩慢的系統效果很好，但對於像是催化反應中，電子密度變化較大，則其準確度較低。

廣義梯度近似(GGA)更進一步，除了局部密度外還包括電子密度的梯度，其交換關聯能可以表達為：

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r$$

$f(\rho(r), \nabla\rho(r))$ 是一個於空間中每一點的局部電子密度及其梯度的函數。這些方程式說明了 GGA 是如何通過納入電子密度的梯度來擴展 LDA 的概念，從而在許多情況下提高了準確度。這使得對更廣泛系統的準確度提高，特別是對那些電子密度變化更明顯的系統。

更複雜的泛函，如混合泛函，將 GGA 與 Hartree-Fock 理論中一部分確切交換混合，這在許多情況下提供了更高的準確度。然而，選擇泛函總是在計算成本和準確度之間取得平衡。進階的泛函往往計算要求更高。這些發展是使 DFT 計算變得更實用和普及的關鍵，使科學家能夠在計算效率和準確性之間取得平衡。

高性能運算機器的發展，是計算化學發展的核心之一，使研究者能夠解決過去被認為無法克服的複雜模擬系統和龐大數據的問題。隨著計算模型在複雜性和精確度上的增長，以及軟、硬體的開發，計算化學的應用範疇也持續拓展，包括藥物開發、材料科學和能源儲存等領域。

與此同時，人工智慧 (AI) 在材料科學中的崛起代表著一個新興的跨

學科領域，能夠加快材料發現的腳步。圖 2-1 描述了實驗數據與計算數據結合機器學習模型之關係¹²，然而，對於模型訓練來說，數據量的缺乏，使得對材料的精確預測、設計及合成，成為一個相當大的挑戰。實驗數據往往帶來很高的成本，但從 DFT 計算中可以獲得相對便宜的數據。

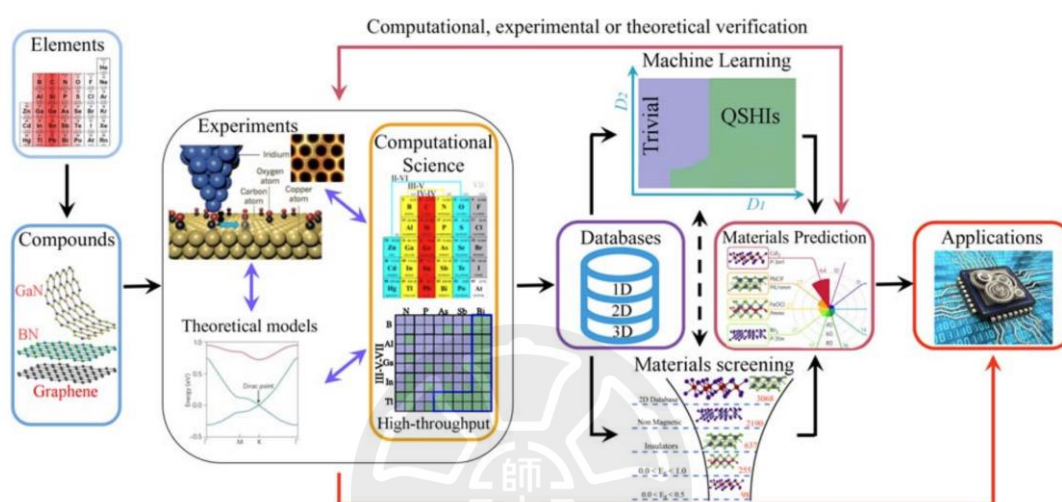


圖 2-1. 實驗數據與計算數據結合機器學習模型之關係¹²

最後，DFT 與快速進展的人工智慧領域之間有著必要的共生關係。由 DFT 計算產生的豐富數據可以提供給機器學習模型，提高其預測能力。反過來，機器學習也可以通過在大數據集中識別模式和相關性，來促進 DFT 分析，優化計算。這種互動不僅證明了計算材料科學的創新進步，也是進一步研究和開發的有前景的新領域。

在本篇論文中，我們將使用 DFT 來計算 1. 錫基鈣鈦礦更換不同鹵素取代基之光學性質，2. 以 Pd(111) 為基底之銅單原子催化劑之一氧化碳二聚化反應，3. 結合分子力學(Molecular Mechanics)方法進行在 Cu(111) 表面下顯式溶劑模型之一氧化碳二聚化反應。

第3章錫碘化物鈣鈦礦的介電性質分析

3-1 緒論

鹵化鉛鈣鈦礦(CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br and I}$)是一類具有獨特晶體結構的半導體材料，近年來由於其卓越的光電性能而受到了廣泛關注。這些材料的歷史可以追溯到 20 世紀初首次被發現，然而它們的真正潛力直到 21 世紀被應用於太陽能電池、LED 和其他光電設備時才得以實現。鹵化鉛鈣鈦礦有著卓越的光致發光(Photoluminescence)表現，包括高光致發光量子產率(PLQY, photoluminescence quantum yield)、高吸收係數(Absorption coefficients)、長載流子擴散長度(long charge carrier diffusion lengths)、低成本溶液製程方法和可調節的能隙(Band Gap)¹³⁻¹⁶。因此，這些性能使得鹵化鉛鈣鈦礦被廣泛地研究於開發低成本的太陽能電池和其他光電器件。儘管如此，鹵化鉛鈣鈦礦在商業化方面也存在一些顯著的缺點，例如有毒性的鉛元素以及材料在常溫條件下的不穩定性，這限制了它們的廣泛應用^{17, 18}。

為解決這些缺點，研究人員開發了鉛替代方案，例如錫基鈣鈦礦(tin-based perovskites)，將 Pb^{2+} 替換成 Sn^{2+} ，並研究了不同的結構和組成來提高鈣鈦礦材料在濕氣、溫度和光照等環境條件下的穩定性^{19, 20}。然而，錫基鈣鈦礦最重要的挑戰是 Sn(II) 氧化態的不穩定性，導致了 Sn(IV) 物種的形成，進而在鈣鈦礦晶格中產生高密度之缺陷。這些缺陷易導致無法達到較高的 PLQY 以及穩定性^{21, 22}。

為了克服錫基鈣鈦礦的不穩定性問題，研究人員已開始研究不同的材料組成和結構。兩種主要的結構類型是二維(2D)和三維(3D)鈣鈦礦，如圖 3-1 所示²³。二維錫基鈣鈦礦由交替的有機和無機層組成，形

成類似於薄膜的結構。這種層狀結構為錫原子提供了額外的保護，抑制了 Sn(II)向 Sn(IV)的氧化過程，從而提高了材料的穩定性。與三維結構相比，二維錫基鈣鈦礦通常表現出更高的 PLQY，其原因為二維結構具有較高的激子束縛能(Exciton Binding energy, E_b)²⁴⁻²⁸。

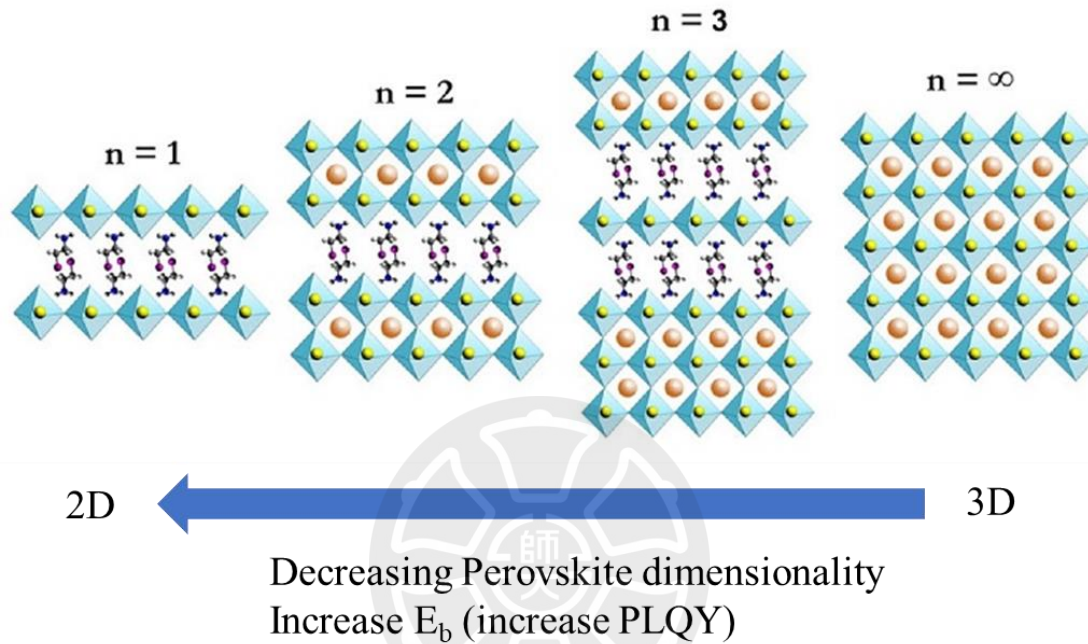


圖 3-1. 錫基鈣鈦礦之維度與 E_b 之關係²³

要了解二維錫基鈣鈦礦的優勢，首先需要討論太陽能電池中光吸收(light absorption)、激子分離(exciton dissociation)和輻射復合(radiative recombination)的基本機制。如圖 3-2 所示，當光照射到太陽能電池時(圖(a))，光子與半導體材料發生相互作用，使電子從基態激發到更高能量態並產生電子-電洞對(electron-hole pairs)，即激子(excitons)(圖(b))。然後，激子分離，分離後的電子和電洞在材料中自由運動(圖(c))，最終促使電流產生。與此同時，輻射復合是電子和電洞復合時，以光的形式釋放能量(圖(d))，這是 LED 等發光裝置的主要機制。激子束縛能(Exciton Binding energy, E_b)是用來描述將電子-電洞對分離所需要的能量，因此，對於二維

錫基鈣鈦礦有較高之激子束縛能，即不易使電子-電洞對分離，增加了輻射復合的機率，因而導致了更高的 PLQY 值。

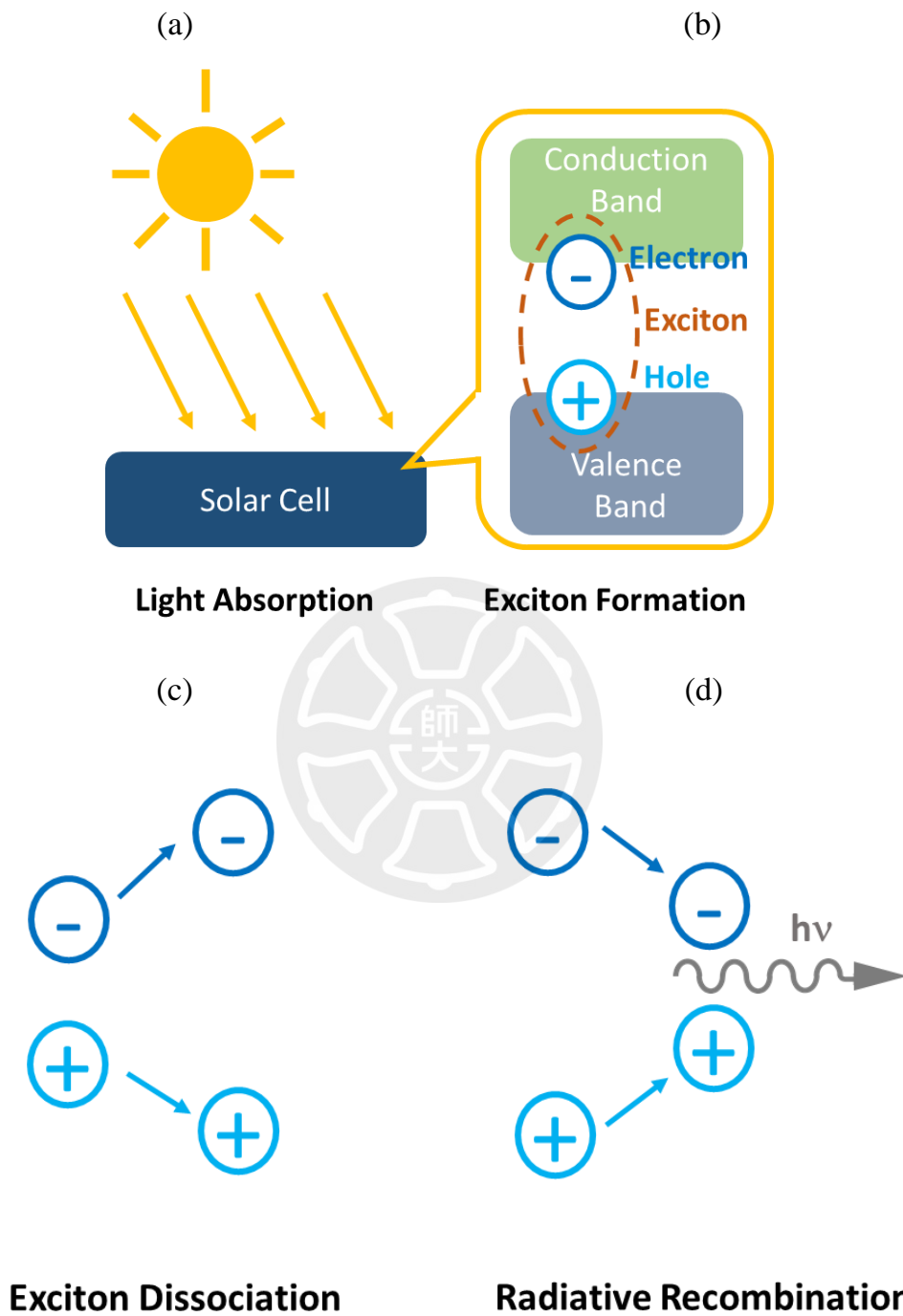


圖 3-2. 光致發光機制 (a)材料吸收光源 (b) 激子產生 (c) 激子分離
(d) 輻射復合

如圖 3-1 所示，降低鈣鈦礦的維度可以提升激子束縛能進而提升

PLQY，若想要更進一步提升 PLQY，二維鈣鈦礦已經到了其極限。

在二維鈣鈦礦中，激子束縛能(E_b)與介電侷限效應(Dielectric confinement effect)之間的相關性具有重要意義，因為它直接影響這些材料的光電性能。介電侷限是一種現象，其發生於當電子-電洞對之間的靜電作用力受材料之組成影響，在二維鈣鈦礦結構中，有機層以及無機層的介電常數在不同層之間變化時會發生²⁹。這種變化產生了一種可以影響激子束縛能的環境。舉例來說，有機層通常具有較低之介電常數，導致減少遮蔽了電子-電洞對之間的靜電作用力，使得激子束縛能提升。

二維鈣鈦礦及三維鈣鈦礦之激子束縛能和有機及無機層之介電常數可以被下列經驗式描述³⁰:

$$E_b^{2D} = 4\left(\frac{\epsilon_w}{\epsilon_b}\right)^2 E_b^{3D}$$

其中， E_b^{2D} 為2D鈣鈦礦之激子束縛能， E_b^{3D} 為其對應之3D鈣鈦礦之激子束縛能， ϵ_w 及 ϵ_b 為無機層(well layer)及有機層(barrier layer)之介電常數。此經驗式有以下的假設，其假設在十分理想的情況下，量子井(quantum well)的寬度為零，並且量子能障(quantum barrier)無限大³⁰。

根據上式，降低 ϵ_b 或是提升 ϵ_w 皆能達到提高 E_b^{2D} 的效果，因此，錫基鈣鈦礦便能透過改變有機層或無機層之介電常數從而更進一步改善 PLQY。值得注意的是，介電常數可以由靜態及頻率相關(static and frequency-dependent)組成，如下圖³¹所示，在高頻區介電常數對應到光學性質，因此在本篇中將取用高頻介電常數。

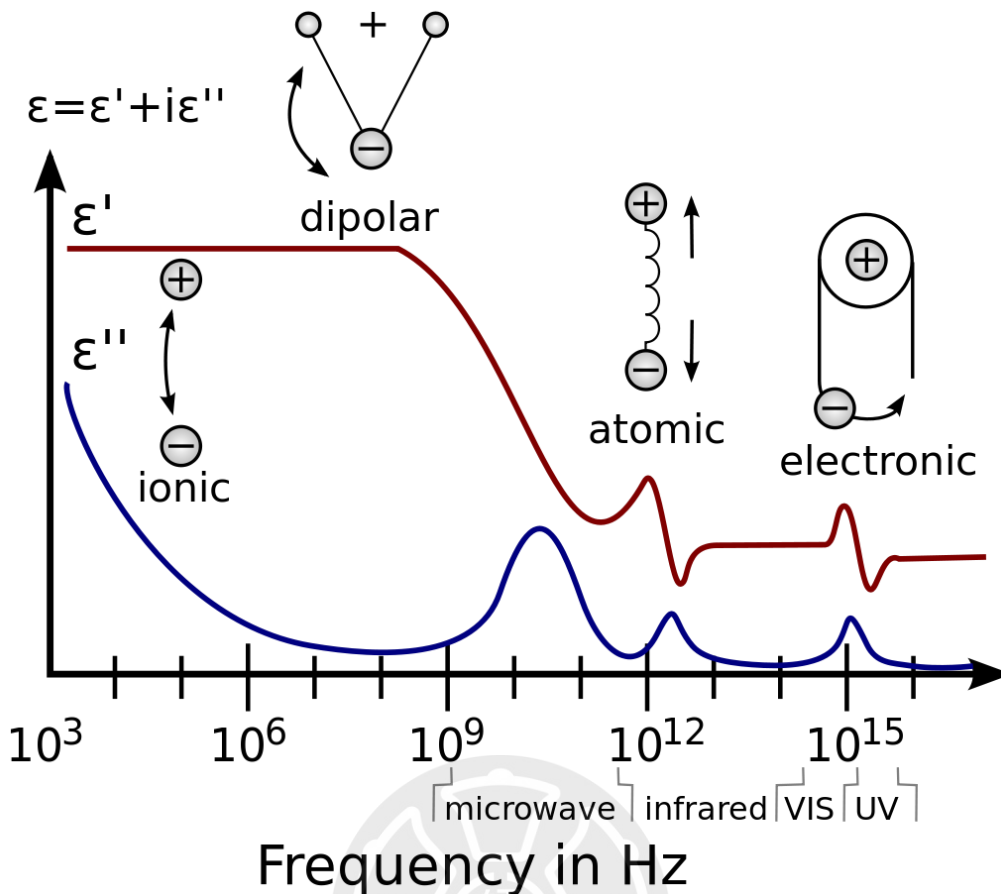


圖 3-3. 介電常數之實部與虛部在不同頻率下對應之介電機制

然而，介電常數、激子(Exciton)和光致發光效率(PLQY)之間的關係需要被釐清，下圖舉例了有機及無機半導體及其介電常數與 E_b 之關係，對於有機半導體具有較小的激子，因此 E_b 較大，而其介電常數較小；反之，無機半導體有較小的 E_b ，較大的介電常數。在本篇中討論之關係為：二為錫基鈣鈦礦材料之有機、無機層介電常數之比值，其正比於 E_b ，故而探討 E_b 及 PLQY 之關係。

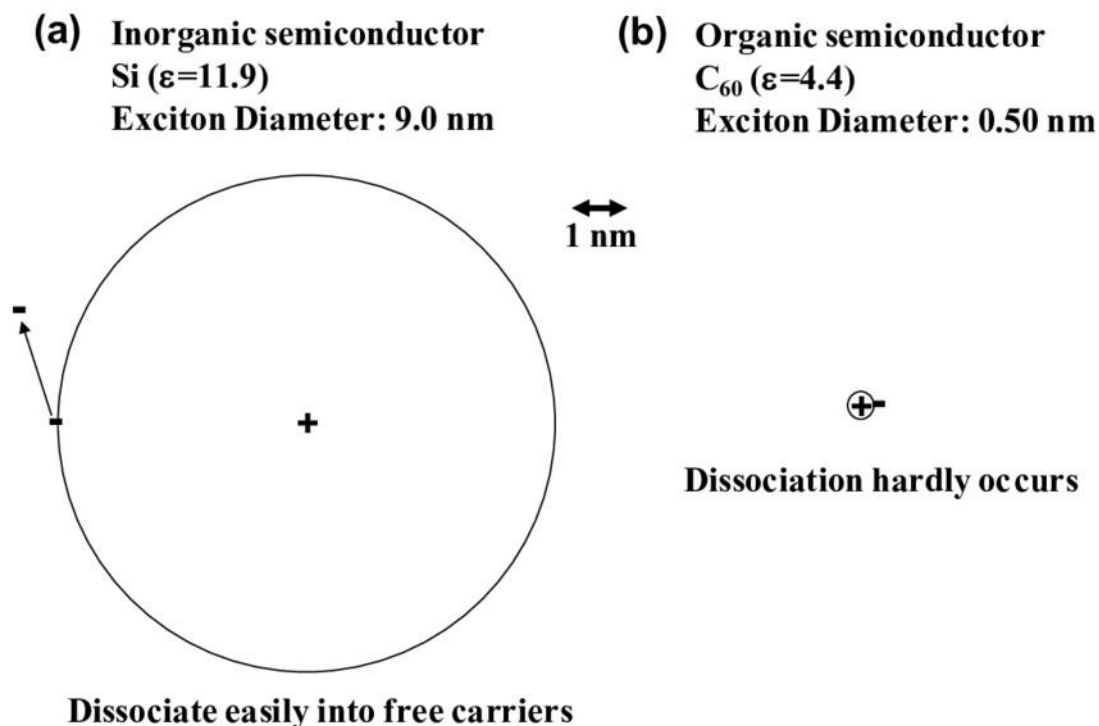


圖 3-4. (a) 無機半導體之介電常數與激子大小及(b)有機半導體之介電常數與激子大小³²

除了從三維降至二維能增加錫基鈣鈦礦之穩定性，透過與材料具有強作用力之物質進行表面鈍化(Surface Passivation)亦是一種有效的策略³³⁻³⁵。Alivisatos 等人報導了，當添加了像是 SCN⁻這種偽鹵基陰離子，其替換掉了部分錫基鈣鈦礦中之鹵素離子時，能夠提升材料穩定性³⁶。在鉛基鈣鈦礦中，透過 SCN⁻的修飾已被報導具有提升其放光強度的效果，因此，相比於鉛基鈣鈦礦，錫基鈣鈦礦經 SCN⁻修飾也被預期有更好的效果，並且可以保護 Sn²⁺之氧化。

在本研究中，我們將通過理論計算設計一系列有機銨陽離子(organic ammonium cations)，以調整二維錫碘鈣鈦礦中的介電侷限效應(dielectric confinement effect)。我們將詳細說明理論計算在後續章節，以及所獲得的實驗與理論計算結果。此外，我們將討論提高介電侷限強度與 PLQY 之間的關係，以及透過 SCN⁻修飾後之錫碘鈣鈦礦在介電常數與 PLQY 關係

之表現。最後，本文將總結本研究對於提高二維錫碘鈣鈦礦性能的意義，並提出未來研究方向以及在光電材料領域的潛在應用。



3-2 計算細節

3-2-1 參數設置

本篇的 DFT 計算都使用 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 軟體，使用 GGA-PBE 交換關聯能泛函，PAW potential 用來描述在超晶胞中所有的元素，截止能量(cut off energy) 為 500 eV，K 點選擇 Monkhorst-Pack mesh k-points 3x3x1，能量收斂為 10^{-5} eV，力收斂為 0.05 eV/Å，優化過程中將考慮凡德瓦力作用力。

本篇將計算以下 $(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{p-FPEA})_2\text{SnI}_4$, $(\text{p-CIPEA})_2\text{SnI}_4$ 以及 $(\text{p-BrPEA})_2\text{SnI}_4$ 錫碘鈣鈦礦，其陽離子分別為：2-(thiophen-2-yl)ethylammonium、phenyl ethylammonium、(para-fluorophenyl)- ethylammonium、(para-chlorophenyl)- ethylammonium 及 (para-bromophenyl)- ethylammonium 後續將以 TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 簡稱。其雙層模型概念圖如圖 3-5 所示，包含了 8 個有機陽離子以及 4 個 $[\text{SnI}_4]^{2-}$ 離子，而實際優化之結構如圖 3-6 所示。

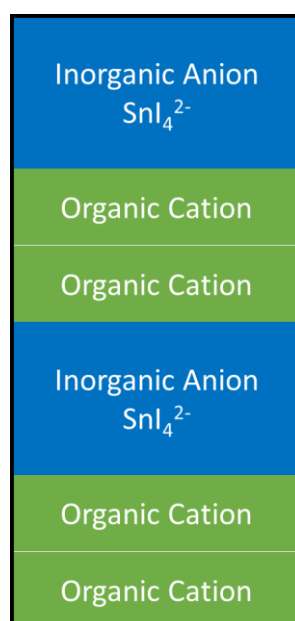
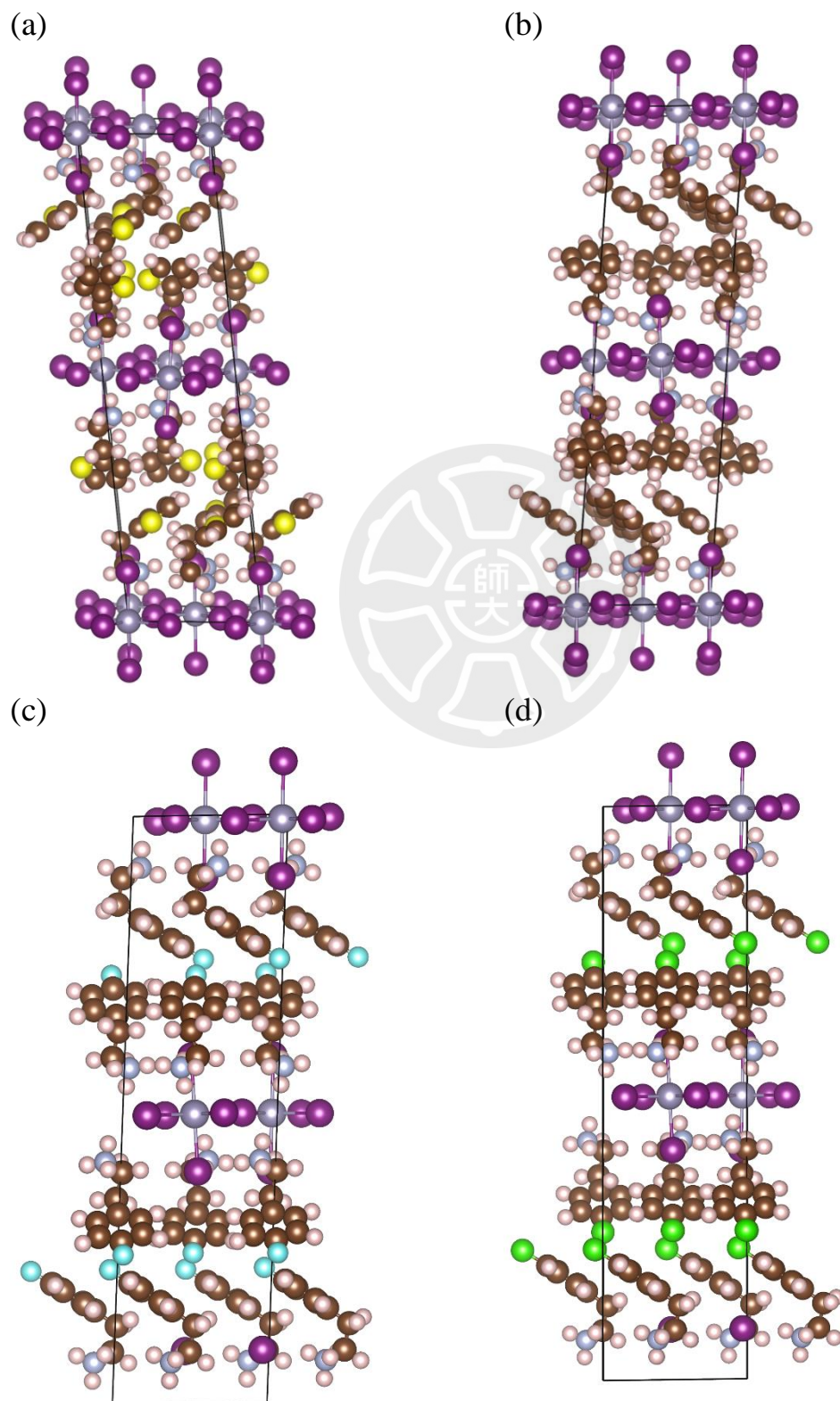


圖 3-5. 本篇所計算之二維錫基鈣鈦礦模型組成概念圖

其晶格常數優化後列於表 3-1。圖 3-7 比較了實驗量測 TEA 之 XRD 與基於 DFT 結構計算之 TEA、PEA 及 FPEA 理論 XRD，以上結果顯示實驗與理論數值高度相關。



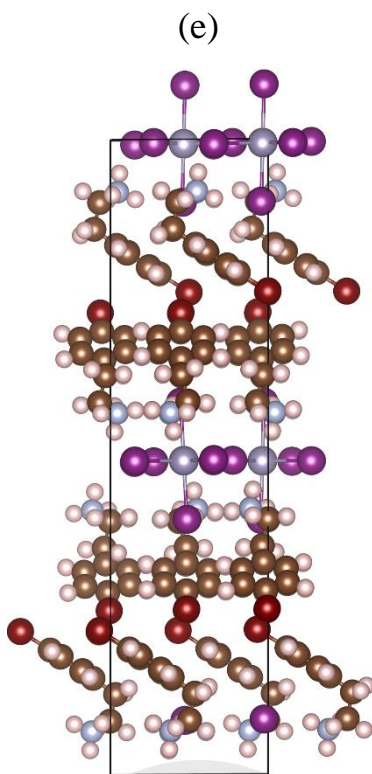


圖 3-6. (a) TEA、(b) PEA、(c) FPEA、(d) CIPEA 和(e) BrPEA 之優化結構。深紫色為碘、淺紫色為錫、咖啡色為碳、白色為氫、黃色為硫、水藍色為氟、綠色為氯以及棕色為溴。

表 3-1 錫基鈣鈦礦之晶格常數計算值與實驗值。

	Calculation					Experiment	
	PEA	FPEA	CIPEA	BrPEA	TEA	TEA	FPEA
a (Å)	8.612	8.605	8.577	8.581	8.556	8.591	8.605
b (Å)	8.596	8.596	8.573	8.582	8.570	8.596	8.596
c (Å)	32.419	32.812	34.197	34.683	31.555	31.361	32.812
Alpha(度)	85.472	87.136	89.266	89.574	96.595	96.786	87.123
beta(度)	85.580	87.145	89.192	89.507	96.634	96.814	87.145
Gamma (度)	89.496	89.819	89.940	89.825	90.127	90.222	89.819

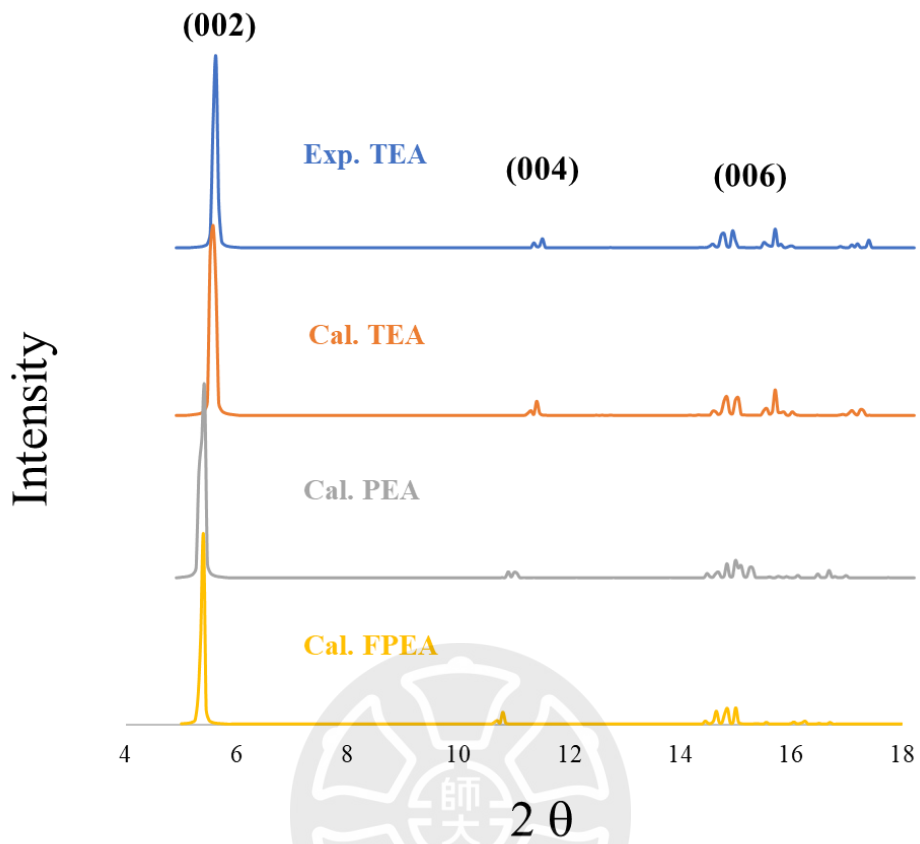


圖 3-7 實驗(TEA)與計算(TEA、PEA 及 FPEA)之 XRD 比較

3-2-2 介電常數計算

在本篇中介電常數來自透過 independent particle approximation (IPA) 方法^{37,38} 近似以計算 frequency dependent dielectric constant，其分為實部與虛部，其組成如下方公式 ϵ' 為實部之介電常數， ϵ'' 為虛部之介電常數， ω 為其對應到之頻率。

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$$

在實部之介電常數中，其簡單地代表了介電質受外加電場所儲存的能量，也和材料在電場中之極化能力有關，並且影響了材料之 E_b ，從而影響 PLQY；虛部主要代表能量的損失，特別是以熱能的方式。在本篇中將取 z 方向實部的數值作為後續比較的依據，其在數學表示上透過張量的形式表達如下。

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yz} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} = \text{Dielectric Tensor}$$

3-3 錫基鈣鈦礦之實驗文獻

在 Chiu 等人之研究中³⁹ 製備了 TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 等二維錫基鈣鈦礦材料，實驗上透過 X 射線粉末繞射 (XRD) 分析確定了所製備的奈米碟 (Nano Disk) 的結構。所有合成的錫基鈣鈦礦奈米碟都具有一組明顯的(001)訊號，對應於由無機層和有機層的周期性堆疊結構，其組成為雙層之有機與無機層交錯之結構。值得注意的是，鈣鈦礦奈米碟的(001)面的層間距由有機對陽離子的大小主導，其中如表 3-2 所示，TEA 顯示出最小的層間距為 1.563 nm。

表 3-2. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之實驗量測層間距

XEa	層間距 d-spacing (nm)
TEA	1.563
PEA	1.624
FPEA	1.643
CIPEA	1.706
BrPEA	1.788

實驗假設觀察到的錫鈣鈦礦光譜變化主要源於有機陽離子與無機層之間的電子結構的差異。基於這個假設，可以系統地探討錫鈣鈦礦的介電常數限制(Dielectric Confinement)與光物理性質之間的關係。為了觀察有機陽離子誘導的介電限制效應，引入脂肪酸添加劑能夠進一步優化合成條件。如表 3-3 所示，通過添加 2 Vol. % 的 3-甲基丁酸，PEA 的光致發光量子產率 (PLQY) 可以從 2.7% 提高到 6.4%。PLQY 的顯著提高意味著在奈米碟形成過程中成功抑制了缺陷。

表 3-3. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之酸化與未酸化 PLQY 比較

未添加酸	PLQY(%)
TEA	5.80±0.25
PEA	2.70±0.28
FPEA	3.67±0.14
CIPEA	1.73±0.23
BrPEA	1.26±0.08
添加酸	
TEA	18.85±2.17
PEA	9.94±1.23
FPEA	6.40±0.42

通過引入 1.5 Vol. % 的 4-甲基戊酸和 0.1 Vol. % 的戊酸，分別實現了 FPEA（從 3.67% 增加到 9.94%）和 TEA（從 5.80% 增加到 18.85%）的 PLQY 顯著提高，而 CIPEA 及 BrPEA 因結晶性不好，故未能取得酸優化後之結構。

Chou 等人報導了基於 $(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$ 已被材料之更進一步修飾⁴⁰，當添加了像是 SCN^- 這種偽鹵基陰離子，其替換掉了部分錫基鈣鈦礦中之鹵素離子時，能夠提升材料穩定性。與 $(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$ 相比，添加後之 PLQY 如表 3-4 所示，能夠發現添加適量 SCN^- 能夠有效提升 PLQY，使其表面受到保護，不易形成缺陷，然而，當引入太多 SCN^- 時也會抑制 PLQY。

表 3-4. 5%-9% 之 SCN^- 添加於 TEA 與其 PLQY

% of SCN^-	PLQY
$(\text{TEA})_2\text{SnI}_4$	5.8
$(\text{TEA})_2\text{SnI}_4 + 5\% \text{SCN}^-$	15.3
$(\text{TEA})_2\text{SnI}_4 + 7\% \text{SCN}^-$	22.9
$(\text{TEA})_2\text{SnI}_4 + 9\% \text{SCN}^-$	16.4

由上述實驗透過不同陽離子取代而造成 PLQY 之影響，將在本篇中透過理論計算研究錫碘鈣鈦礦之介電限制，並進一步說明其如何優化材料的光學性能。在本篇亦透過理論計算探討添加 SCN^- 修飾之 TEA 模型，將設計不同濃度 SCN^- 之修飾，優化結構並計算介電常數比值，以討論 SCN^- 修飾對 PLQY 之影響。

3-4 XEA 錫碘鈣鈦礦之模型計算

3-4-1 XEA 鈣鈦礦模型設計及介電常數計算

為了檢視實驗觀察到之光學現象與介電常數之間的關係，我們透過 DFT 計算了錫碘鈣鈦礦模型之介電常數。實驗上無法單獨評估有機層以及無機層各別對於介電常數的影響，因此，我們將建立單獨只有有機層及無機層之真空模型，為了避免背景電荷對介電常數造成之影響，此處將考慮電中性模型。以 TEA 為例之中性模型之陽離子層以及陰離子層如圖 3-8 所示，透過將陽離子層 $(TEA)_2^+$ 之胺基團移除一個質子，上下兩層總共移除 8 個質子，對於陰離子層 SnI_4^{2-} 我們將其碘原子氫化，總共氫化 8 個氫原子，如此方式以達到有機陽離子層及無機陰離子層皆為電中性。

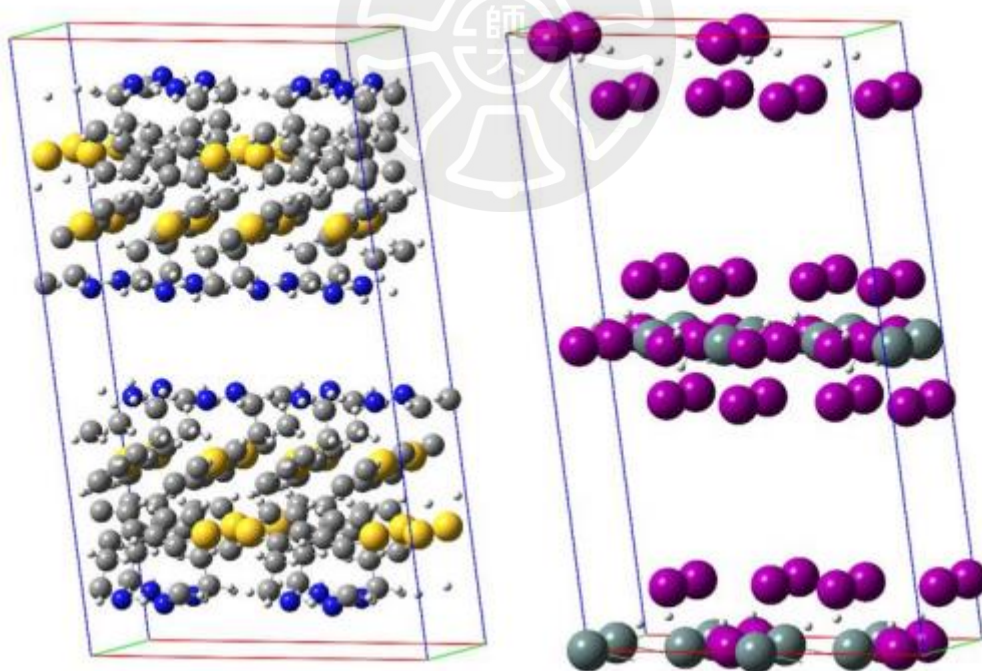


圖 3-8. TEA 之有機層模型(左圖)與無機層模型(右圖)

介電常數之計算以實部根據對應之放光波長來選取，在本篇中配合實驗選取 1.94 eV 作為放光波長，TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之有機層介電常數取值方式如圖 3-9 所示，無機層介電常數如圖 3-10 所示，計算後之介電常數數值統整於表 3-5。在有機層部分，雖然較大的取代基(Br、Cl)具有較大的介電常數，但此五種材料在數值上差異並不明顯。然而，在無機層確有較大差異，同一系列之(Br、Cl、F 及 H)取代基，有著由取代基大至小，介電常數也大至小的趨勢。有趣的是，在實驗設計與完成時，因為陰離子層晶型變動不大，故認為是陽離子更換取代基而影響介電常數數值，但由計算結果發現，陽離子層反而影響不大，但由陽離子層引導陰離子層之電子結構改變，使得陰離子層之介電常數有顯著的變化。

表 3-6 為此五種材料之 Z 軸層間距，與無機層介電常數之比較，如上述所討論的，PEA 系列之介電常數與陽離子大小有關，也影響了層間距，然而，有趣的是，TEA 與 PEA 系列之有機層介電常數數值相近，TEA 與 PEA 之層間距相近，但無機層介電常數卻差異甚大，這是由於 TEA 陽離子含有硫取代，使得層之間的堆疊與 PEA 系列不同，這點由表 3-1 之晶格常數可以發現其晶型之差異，由此可以推論，TEA 之陽離子差異使無機層之堆疊改變，但從而有效地提升其無機層介電常數之數值。

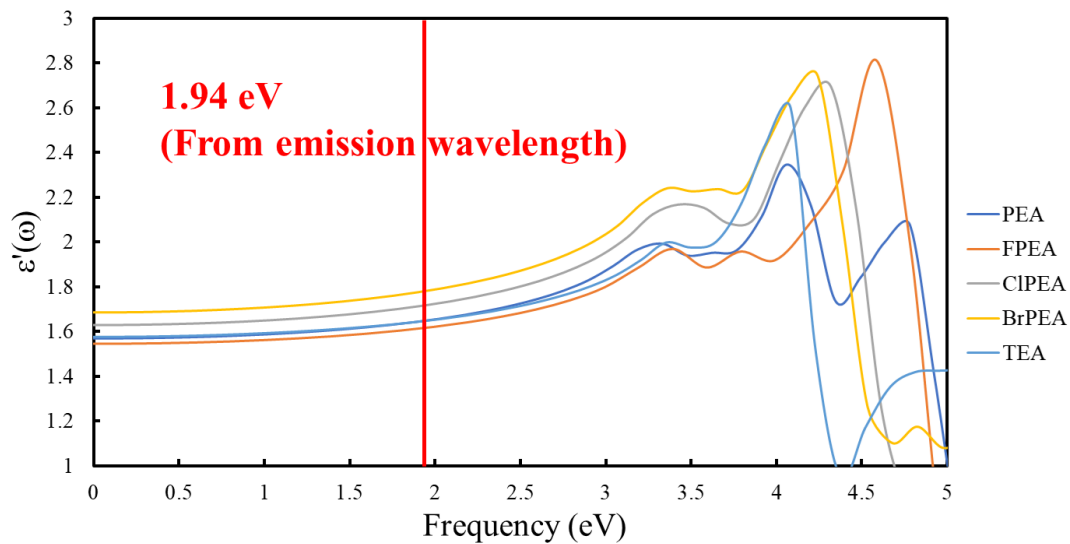


圖 3-9. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之有機層介電常數實部與頻率關係圖

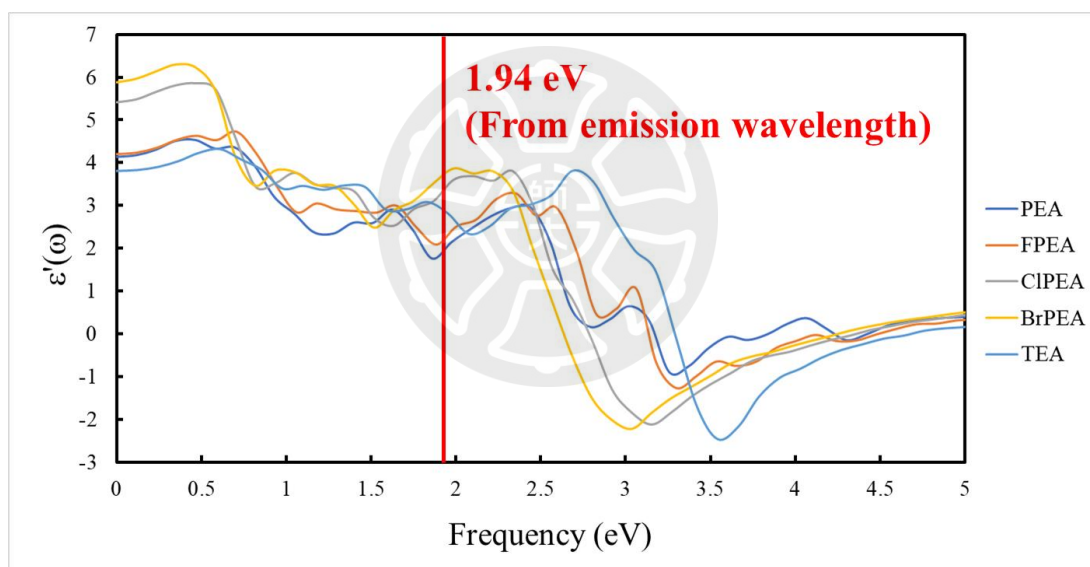


圖 3-10. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之無機層介電常數實部與頻率關係圖

表 3-5. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之有機層與無機層介電常數，對應於頻率 1.94 eV

	ϵ_b	ϵ_w
TEA	1.645	2.884
PEA	1.648	2.042
FPEA	1.616	2.267
CIPEA	1.733	3.593
BrPEA	1.794	3.858

表 3-6. TEA、PEA、FPEA、CIPEA 及 BrPEA 之無機層介電常數與層間距

	層間距 (nm)	ϵ_w
TEA	1.563	2.884
PEA	1.642	2.042
FPEA	1.643	2.267
CIPEA	1.706	3.593
BrPEA	1.788	3.858

3-4-2 介電常數限制(Dielectric Confinement)與放光效率

(PLQY)

在緒論中提到， E_b 和 PLQY 有正相關之關係，而從

$$E_b^{2D} = 4\left(\frac{\epsilon_w}{\epsilon_b}\right)^2 E_b^{3D}$$

關係式中可以透過提高 ϵ_b 或是降低 ϵ_w 來達到提升 2D 鈣鈦礦之 E_b ，因此，將本篇透過計算之與實驗之 PLQY 進行作圖，其詳細數據如表 3-7 所示，如圖 3-11 所示，其具有高度線性相關，於本篇計算之介電常數比值越大對應到越高之 PLQY。

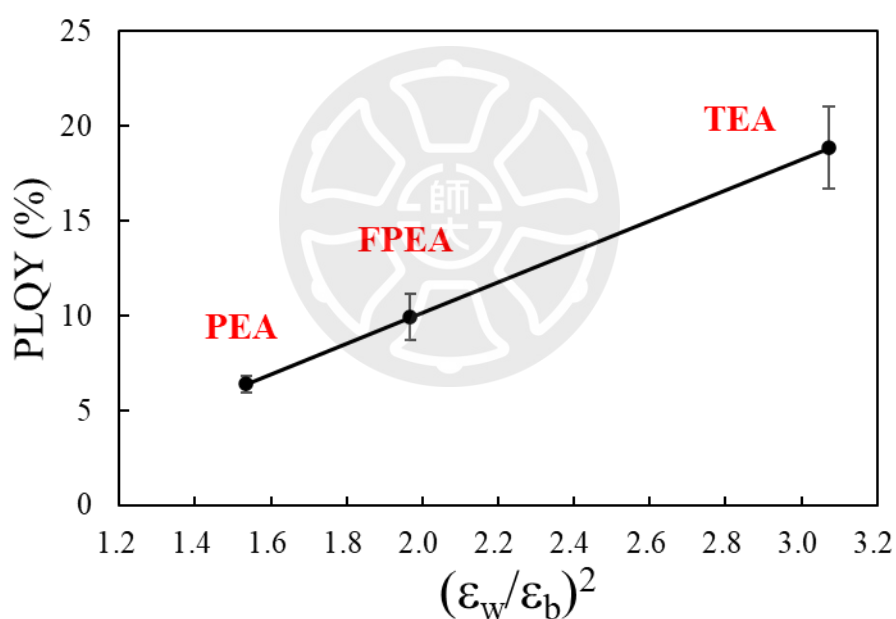


圖 3-11. PLQY 與介電常數 $(\epsilon_w/\epsilon_b)^2$ 比值之關係圖

表 3-7. TEA、PEA 及 FPEA 之 PLQY 與介電常數 $(\epsilon_w / \epsilon_b)^2$ 比值

	PLQY	$(\epsilon_w / \epsilon_b)^2$
PEA	6.40	1.54
FPEA	9.94	1.97
TEA	18.85	3.07

3-4-3 電中性模型與帶電模型

為了檢視中性模型與帶電模型在介電常數之差異，我們也將 TEA 模型有機層及無機層分別計算帶正電與負電之情形，其介電常數如表 3-8 所示，此結果顯示模型帶電與否與其背景電荷之影響不大。

表 3-8. 電中性模型與帶電模型之介電常數比較

	ϵ_b	ϵ_w
中性模型	1.645	2.884
帶電模型	1.730	2.933

3-5 SCN 修飾之錫碘鈣鈦礦計算

在前述之 SCN^- 修飾能幫助穩定錫碘鈣鈦礦，並且提升放光效果，在本節計算中將計算不同濃度之以 SCN^- 修飾 TEA 模型，Yang 等人報導了在 SCN^- 修飾中，相比中 SCN^- 之氮原子，其較傾向硫原子鍵結錫原子⁴¹。我們設計了兩種濃度之修飾 TEA，在+z 方向分別取代一個碘原子，優化後之結構如圖 3-12 所示，其晶格常數列於表 3-9。由晶格常數之計算發現， SCN^- 與碘原子之大小相近，故晶格之 Z 軸高度影響不大，但經過 SCN^- 修飾後改變了鈣鈦礦堆積之方式，其晶型有較顯著之差異。

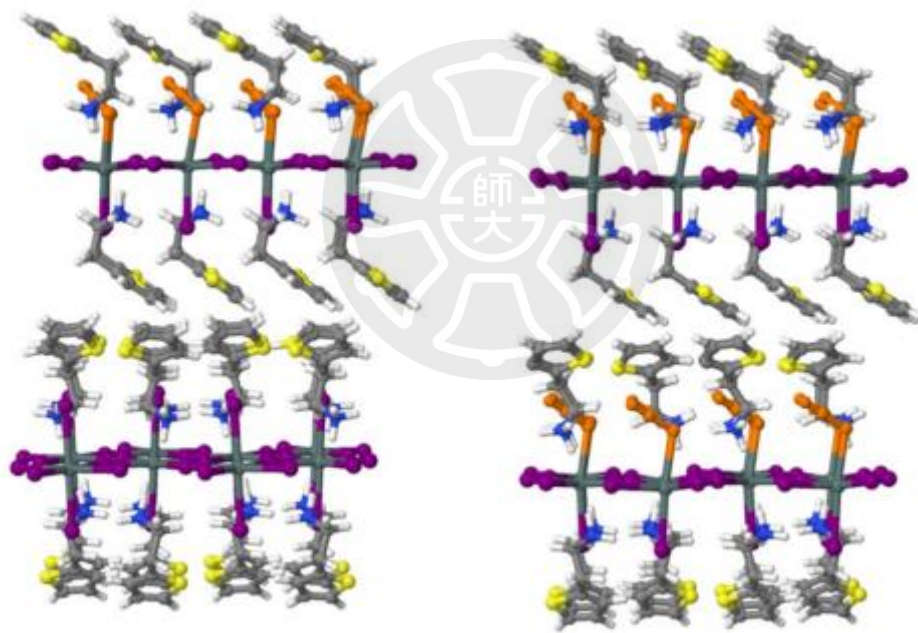


圖 3-12. TEA 之一層 SCN^- 修飾(左圖)與兩層 SCN^- 修飾(右圖)之模型，
橘色為 SCN^- 基團

表 3-9. TEA 與不同濃度修飾之 SCN⁻基團後之晶格常數比較

	Lattice Constant(Å)	Lattice Angle (degree)
(TEA) ₂ SnI ₄	8.556	96.595
	8.570	96.634
	31.555	90.127
(TEA) ₂ SnI ₃ SCN	8.578	98.588
	8.655	95.772
	31.586	90.276
(TEA) ₂ SnI ₂ (SCN) ₂	8.682	98.166
	8.691	94.083
	31.351	90.019

表 3-10 為 TEA 與兩種濃度修飾 TEA 之介電常數計算，由 5-4-5 之結果，在本節中之介電常數計算並無透過氫化使分層模型維持電中性，其結果如表 3-10，此結果也與實驗值之趨勢相符，由於無法明確估算實驗添加之 SCN⁻在表面上取代之比例，計算上我們模擬了逐漸增加 SCN⁻濃度之過程，此結果也顯示了當引入過多的 SCN⁻後會下降無機層介電常數數值，從而下降有機及無機介電常數比值而影響 PLQY，這也暗示著低濃度(僅表面取代) SCN⁻有助於材料的穩定與 PLQY 的提升。

表 3-10. TEA 與不同濃度修飾之 SCN⁻基團後之介電常數比較

	ϵ_w	ϵ_b	$(\epsilon_w / \epsilon_b)^2$
(TEA) ₂ SnI ₄	2.933	1.730	2.874
(TEA) ₂ SnI ₃ SCN	2.961	1.793	2.898
(TEA) ₂ SnI ₂ (SCN) ₂	2.828	1.736	2.655

3-6 結論

在本篇研究中，我們透過實驗量測之晶格成功地優化了 TEA 及 FPEA 模型，並且將 PEA 透過鹵素取代基更換，優化出 PEA、CIPEA 及 BrPEA 模型，與實驗值相比之晶格常數及 XRD 高度之吻合。在介電常數計算上，為了能討論介電常數在有機層及無機層個別帶來之效應，我們設計了將有機層及無機層獨立之結構並進行介電常數計算，計算結果發現，在 PEA 系列中大幅影響介電常數的並非有機層，而是無機層，由於不同鹵素取代而造成晶格堆積上的差異(層間距或晶型)，從而影響到無機層介電常數，這是實驗上無法得知的結論。而 TEA 的設計更凸顯了有機層之陽離子大幅更動時，即使無機層層間距並未受影響，但受到陽離子影響導致晶型改變，從而也影響到無機層介電常數之數值，對比實驗上可取得之 PLQY，透過經驗式作圖可以確認 $(\epsilon_w / \epsilon_b)^2$ 與 PLQY 具有高度正相關之關係。

而更進一步透過修飾 TEA 模型，本篇也成功設計、優化了兩種不同 SCN⁻濃度之取代模型，透過獨立計算有機層及無機層之介電常數，我們也發現了引入過多的 SCN⁻會造成 PLQY 之下降，唯有引入適量之 SCN⁻，既能保護表面不形成缺陷，又能使 PLQY 提升。

第4章 一氧化碳二聚化反應在以鈹 (111)表面為基底之銅單原子催化劑

4-1 前言

將二氧化碳轉化為具有經濟價值的碳氫化合物是對碳循環與能源儲存極具潛力的策略⁴²⁻⁴⁴。而 Hori 等人作了一系列將二氧化碳透過純金屬之過度金屬電極催化的研究⁴⁵，發現了銅電極可以將二氧化碳催化為二碳產物，相比於一碳產物，二碳產物具有更高的經濟價值，如圖 4-1 所示。在常見的銅表面，CO 的二聚化反應被觀察到是生成多碳產物的關鍵步驟之一^{46,47}，而除了 CO 分子的二聚化反應之外，像是 CO 氫化後之 CHO 及 COH 再進行二聚化反應亦被文獻報導⁴²。

Metal	E [V vs RHE]	CH ₄ [%]	C ₂ H ₄ [%]	EtOH [%]	CO [%]	HCOO ⁻ [%]	H ₂ [%]	Total [%]
Pb	-1.24	0	0	0	0	97.4	5.0	102.4
Hg	-1.12	0	0	0	0	99.5	0	99.5
Tl	-1.21	0	0	0	0	95.1	6.2	101.3
In	-1.16	0	0	0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.09	0	0	0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.24	1.3	0	0	13.9	78.4	9.4	103.0
Au	-0.65	0	0	0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-0.98	0	0	0	81.5	0.6	12.4	94.6
Zn	-1.15	0	0	0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-0.81	2.9	0	0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	-0.85	0	0	0	23.2	0	79.0	102.0
Cu	-1.05	33.3	25.5	5.7	1.3	9.4	20.5	103.5
Ni	-1.09	1.8	0.1	0	0	1.4	88.9	92.4
Fe	-0.52	0	0	0	0	0	94.8	94.8
Pt	-0.68	0	0	0	0	0.1	95.7	95.8
Ti	-1.21	0	0	0	tr.	0	99.7	99.7

圖 4-1. 二氧化碳還原反應在過度金屬電極之產物分析⁴⁵

在催化上為了提升銅材料的電子結構特性，可以選擇利用雙金屬合金或是雙金屬介面來進行合成，這是目前被廣泛使用的策略之一。這種策略的出發點在於，當我們將銅與其他金屬結合，可以創造出具有異質結

構的材料，這些材料在進行二氧化碳還原時，被發現擁有協同效應，並且能表現出卓越的催化性能。Dickinson and Symes 等人報導了第一週期的過渡金屬以及 p 族元素，能透過不同的合成方法改善銅催化劑於二氧化碳還原的應用⁴⁸。這些新穎的合成方法提供了一種有效途徑，使我們能夠更進一步地探索並應用這些具有高效催化效果的材料。Okatenko 等人報導了 CuGa 合金之奈米粒子的合成方法，以及其在二氧化碳還原上之穩定性，他們發現，這種奈米粒子可以維持其催化活性超過 20 小時，是純銅金屬的 10 倍⁴⁹。因此，在合成雙金屬合金的過程中，控制異元素的分佈成為了設計二氧化碳還原催化劑的關鍵之一。

合成雙金屬異質介面是另一種在銅中引入第二種金屬的方法之一，等人報導了 Cu/Ag 和 Cu/Zn 雙金屬界面可以將 CO₂ 還原為 C₂ 產物⁴³。透過調整在 Ag-Cu 催化劑中接近表面之銅元素的組成，可以大幅地影響二氧化碳還原之效率，當銅元素的濃度由 99% 降低至 45% 時，產生乙醇的法拉第效率能由 5% 提升至 23%，並且提高乙醇的選擇性⁵⁰。有趣的是，金屬/金屬氧化物界面的組合，例如 Cu/ZnO、Ag/Cu₂O⁴³ 和 Cu/鹼金屬氧化物⁵¹，等作為陰極電極材料，即使金屬氧化物的存在可能阻礙其導電性，也觀察到了含有兩個或更多碳的產物 (C₂₊) 的生成。

電化學沉積亦是一種作為合成雙金屬催化劑的方式，Sn 及 In 金屬被報導了可以透過電化學沉積的方式附著在銅電極上^{52,53}，而兩種金屬同時電化學沉積在碳紙上的研究亦被報導，可以顯示此技術的成熟及可應用性^{54,55}。有趣的是，Takashima 等人報導了 Underpotential deposition (UPD) 的方式沉積銅原子層到 Pd(111) 電極上，並在轉換二氧化碳到甲酸上展現了高達 84% 之法拉第效率⁵⁶。而類似透過 Cu-Pd 金屬偕同效應之研究亦透過 DFT 報導，Zhu 等人透過設計之 CuPd(100) 表面，觀察到其產

生二碳產物之法拉第效率相比純銅金屬改善了 24%⁵⁷，從以上的 Cu-Pd 例子可以得知，在此雙金屬異質介面有電子結構的改變，並且能夠大幅地影響催化效率。

單原子催化劑是新穎的材料設計方式之一，如圖 4-2 所示，其概念是透過將金屬單原子分散並固定在基材上，針對不同基材或是金屬原子之特性，可以選擇是否透過其他原子來固定單金屬原子。相比於純金屬電極之異相催化，活性金屬在單原子催化劑之使用效率更高；而相比於金屬錯合物之勻相催化，異相催化又具有可以將產物分離之優點。然而，單原子催化劑具有不穩定的缺點，其單金屬原子容易被破壞或是聚集成金屬團簇⁵⁸⁻⁶⁰。對於以單原子金屬作為引入雙金屬的方式來說，金屬氧化物展現了良好的分散效果，藉由末端之氧/羥基基團以沉積單原子金屬。例如，單原子 Pt 和 Cu 原子被報導分別可以被 PdO 和 CeO₂ 材料固定^{61, 62}。然而，這些被分散的金屬原子會受到其基材影響，改變了原本金屬的電子結構特性，有可能展現了更好或是更壞的催化特性，圖 4-3⁶³。

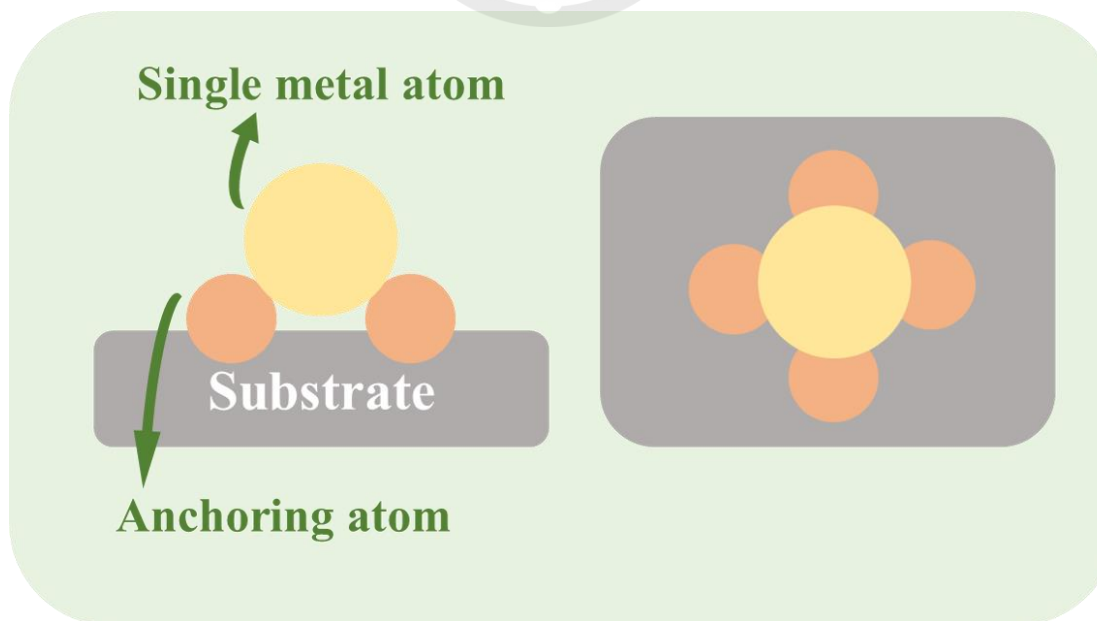


圖 4-2. 單原子催化劑設計概念圖，側視及俯視

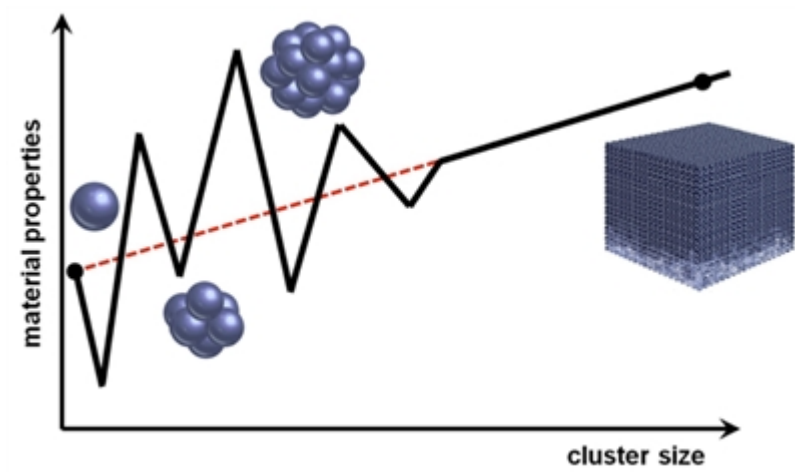


圖 4-3. 原子尺寸與性質之關係圖⁶³



由這些銅-鈀雙金屬例子，雙金屬界面的組成產生的電子結構改變在催化性能中具有關鍵的作用。結合以上 Pd-Cu 雙金屬介面的優點，以及 Pd-Cu 金屬個別對於二氧化碳還原的特性，並且融入單原子催化劑之概念，本篇研究欲設計單原子銅金屬沉積在 Pd(111)表面，並以氧原子連接單金屬及基材，在催化上 CO 有毒化 Pd(111)表面的現象⁶⁴，避免了 CO 跟基材反應之情形，從而提高產物選擇性，並且在此處吸附的 CO 可以做為 Cu 單原子催化劑之反應物來源，提高反應之效率。故本篇研究將利用 DFT 探討 CO-CO 二聚化反應在 Cu 單原子催化劑於 Pd(111)之反應機制探討，並且透過動力學模型進行分析。



4-2 計算細節

4-2-1 參數設置

本篇使用 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 軟體⁶⁵⁻⁶⁷ 進行 DFT (Density Functional Theory) 計算，使用 GGA-PBE 交換關聯能泛函⁶⁸，PAW potential⁶⁹ 用來描述在超晶胞中所有的元素，截止能量(cut off energy) 為 450 eV 並且所有的計算皆包含磁矩極化(spin polarization)。能量收斂為 10^{-4} eV，力收斂為 $0.03\text{eV}/\text{\AA}$ 。K 點使用 $9\times 9\times 9$ 及 $3\times 3\times 1$ 以 gamma point 為中心分別對應到單位晶格及表面運算。在基材上使用 4×4 之 6 層 Pd(111) 表面加上 15\AA 厚度之真空層，計算過程中將底部兩層原子固定以節省計算時間。過度態的搜尋使用 Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) 方法⁷⁰。



4-2-2 微觀動力學模型

微觀動力學分析(Microkinetic Analysis)可以探討巨觀上的性質，像是速率、覆蓋率或是選擇性。而完整的微觀動力學包含了以下步驟，確認反應機構、速率常數計算，若是複雜的系統需要建構 Ordinary Differential Equations (ODE)，並且透過程式解微分方程，以下將透過一氧化碳氧化反應為例。如圖 4-4 所示，包含了吸附、氧化及脫附反應。在微觀動力學建模下，第一步便是確認反應機制，如圖 4-5 所示，對於此系統中各產物之濃度探討便需要建立 ODE，如圖 4-6 所示，在這種相對複雜的系統中必須透過數值近似才能得到濃度相對於時間的變化關係。

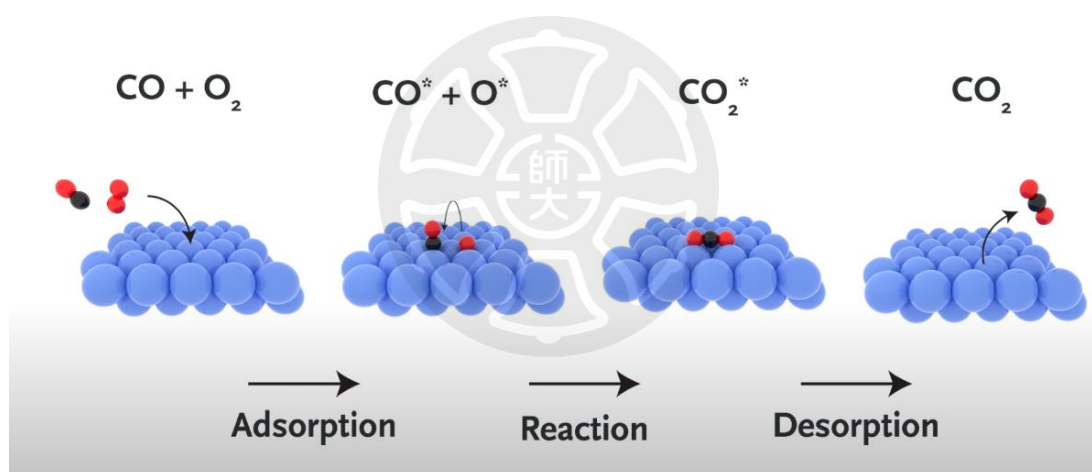


圖 4-4. 一氧化碳在表面氧化之反應示意圖

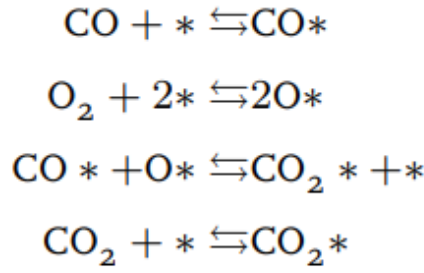


圖 4-5. 一氧化碳氧化反應之反應機制，*為吸附位置，分子*代表吸附狀態之分子

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_{\text{CO}}}{\partial t} &= k_{1,\text{ads}}\theta_* - k_{1,\text{des}}\theta_{\text{CO}} - k_{3,\text{f}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}} + k_{3,\text{b}}\theta_{\text{CO}_2}\theta_* \\
\frac{\partial \theta_{\text{O}}}{\partial t} &= 2k_{2,\text{ads}}\theta_*^2 - 2k_{2,\text{des}}\theta_{\text{O}}^2 - k_{3,\text{f}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}} + k_{3,\text{b}}\theta_{\text{CO}_2}\theta_* \\
\frac{\partial \theta_{\text{CO}_2}}{\partial t} &= k_{4,\text{ads}}\theta_* - k_{4,\text{des}}\theta_{\text{CO}_2} + k_{3,\text{f}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}} - k_{3,\text{b}}\theta_{\text{CO}_2}\theta_* \\
\frac{\partial \theta_*}{\partial t} &= -k_{1,\text{ads}}\theta_* + k_{1,\text{des}}\theta_{\text{CO}} - 2k_{2,\text{ads}}\theta_*^2 + 2k_{2,\text{des}}\theta_{\text{O}}^2 \\
&\quad + k_{3,\text{f}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}} - k_{3,\text{b}}\theta_{\text{CO}_2}\theta_* - k_{4,\text{ads}}\theta_* + k_{4,\text{des}}\theta_{\text{CO}_2}
\end{aligned}$$

圖 4-6. 一氧化碳氧化反應之 ODE 建置， θ 為覆蓋率， k 為速率常數

因此，在本篇之動力學分析透過 MKMCXX 軟體⁷¹，便可以透過軟體建立 ODE 以及進行數值近似，將 DFT 計算之反應能及活化能進行分析，其吸附及脫附之速率常數可以由下列公式表達^{72, 73}:

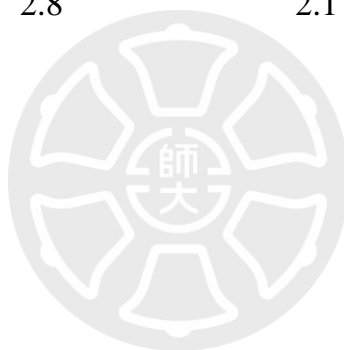
$$\begin{aligned}
k_{\text{ads}} &= \frac{PA}{\sqrt{2\pi mk_b T}} S \\
k_{\text{des}} &= \frac{k_b T^3}{h^3} \frac{A(2\pi mk_b)}{\sigma \theta_{\text{rot}}} e^{-E_{\text{des}}/k_b T}
\end{aligned}$$

其中，固定之常數項為 k_b 及 h ，分別為波茲曼常數及普朗克常數。

而 P 、 A 、 S 、 T 、 m 、 σ 及 θ_{rot} 分別代表壓力、活性位置之表面積($1.04 \times 10^{-18} \text{ (m}^2\text{)}$)、黏滯係數(sticking coefficient)、溫度、分子量、分子對稱性及分子旋轉溫度，在本篇中使用到的參數如下表所示。 E_{des} 代表吸附分子脫離表面所需要的能量，詳細之參數設置參考先前之文獻^{72, 73}。

表 4-1. CO、O₂ 及 CO₂ 分子於 MKMCXX 軟體之參數設置，包含了黏滯係數、分子量、分子對稱性以及分子旋轉溫度

	CO	O ₂	CO ₂
S	1	1	1
M (amu)	28	32	44
σ	1	2	1
θ_{rot} (K)	2.8	2.1	0.56



4-3 SAC 模型之設計

本篇首先探討了 Cu 原子在 Pd(111)表面之擴散能障，如圖 4-7 所示，透過 CI-NEB 計算銅原子在 hollow 位置之移動，其能障為 0.15 eV，如此幾乎可以忽略之能障代表銅原子容易在表面上移動，進一步聚集起來，如此便不利於單原子催化劑之設計。

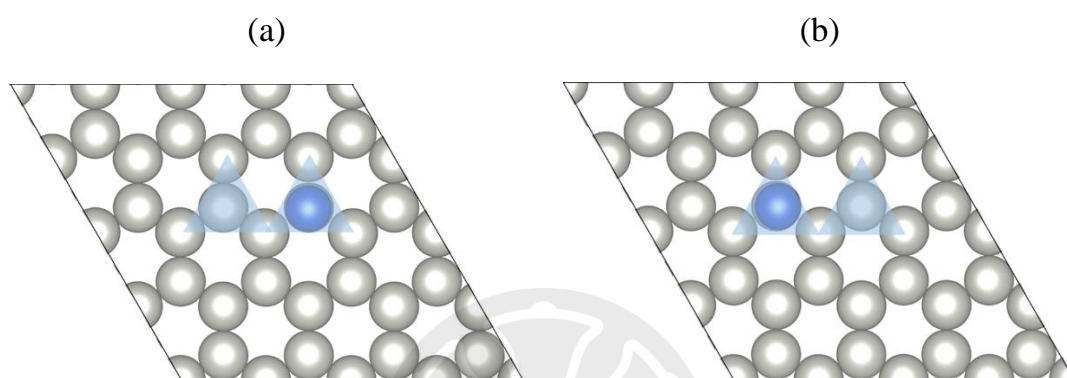


圖 4-7. 銅原子在 Pd(111)表面擴散示意圖(a)位置一(b)位置二

因此，使用氧原子是能夠將銅原子固定在 Pd(111)表面的方法之一，等人報導了透過 DFT 計算氧氣在 Pd(111)表面之斷鍵能障為 0.1 eV⁷⁴，這意味著當通入氧氣時單獨之氧原子容易在表面生成。圖 4-8 模擬了當氧氣分子及銅金屬原子存在 Pd(111)時，(a)為氧氣未斷鍵之結構，(b)為氧氣斷鍵後與銅金屬原子鍵結之結構，並比較這兩者之形成能大小，形成能公式如下：

$$E_{form}^{Cu} = E_{slab+o+Cu} - E_{slab} - N_O \times \frac{1}{2} \times E_{O_2} - E_{Cu}$$

其中， $E_{slab+O+Cu}$ 、 E_{slab} 、 E_{Cu} 、 N_O 及 E_{O_2} 分別代表 Pd(111)加上 4 顆氧原子的能量、Pd(111)的能量、銅單位晶格中一個銅原子的能量、氧原子個數及氧氣分子的能量。由此形成能可以發現(b)之形成能比(a)低了 1.77 eV，代表著在 Pd(111)表面上有氧氣暴露時，銅金屬原子熱力學上傾向形

成[CuO₂]之結構。

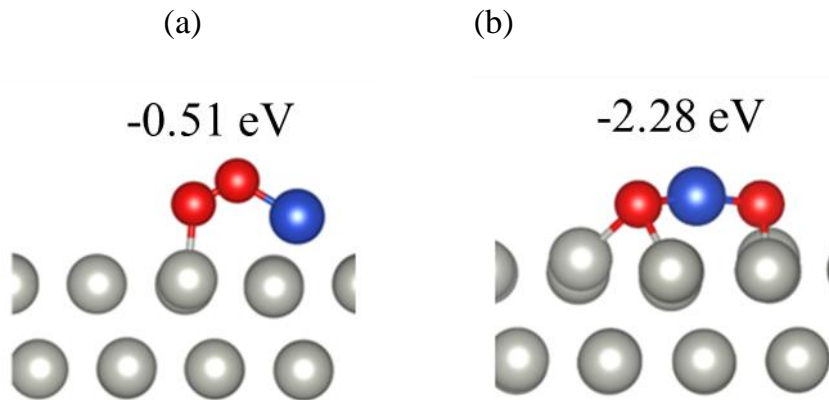


圖 4-8. 氧氣與銅原子共存時(a)未裂解結構及(b)裂解結構之形成能比較

由於單原子金屬在表面之配位數最大為 4，因此本篇設計了 4 顆氧原子在 Pd(111)表面分布，共有 6 種不同的排列組合，如圖 4-9 所示，並比較其形成能，作為選定為催化劑之判斷。其形成能公式如下：

$$E_{form}^O = E_{slab+o} - E_{slab} - N_O \times \frac{1}{2} \times E_{O_2}$$

其中， E_{slab+O} 、 E_{slab} 、 N_O 及 E_{O_2} 分別代表 Pd(111)加上 4 顆氧原子的能量、Pd(111)的能量、氧原子個數及氧氣分子的能量。由比較形成能來做為銅金屬原子沉積之選擇，在本篇中將選擇形成能最低的圖 4-9 中(a)及(f)進行銅金屬沉積後比較，而(c)則由於原子間距太遠，故不考量此結構。

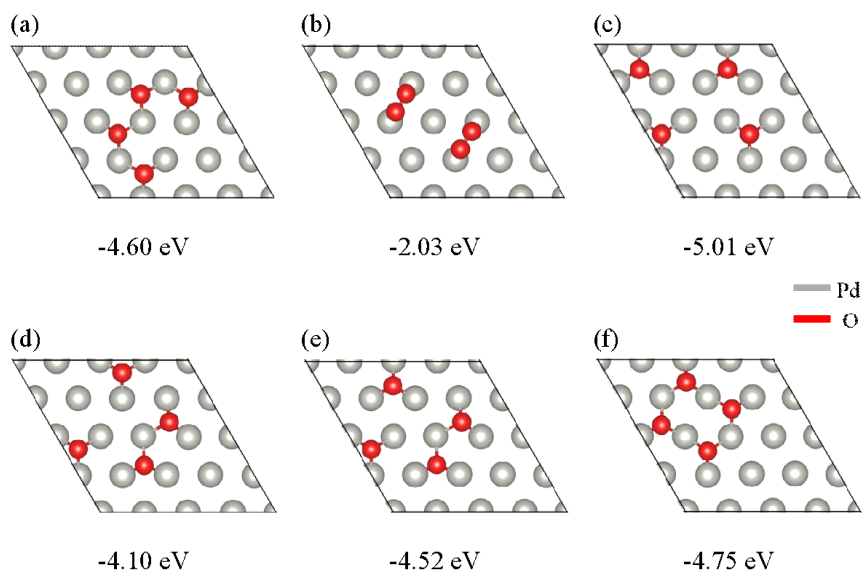


圖 4-9. (a-f)兩個氧分子在 Pd(111)表面之優化結構與其形成能，為了方便觀察僅顯示第一層 Pd 及其以上原子

將銅金屬原子沉積在前述之氧排列模型，其結構及形成能如下圖 4-10 所示，分別可以代表二配位及四配位的結構，結構(a)在熱力學上比 (b)穩定了 1.49 eV，此結果也與文獻上二配位之銅錯合物之發現可以相呼應。因此，在後續之計算中將以(a)作為本篇設計之單原子催化劑進行反應機構探討。

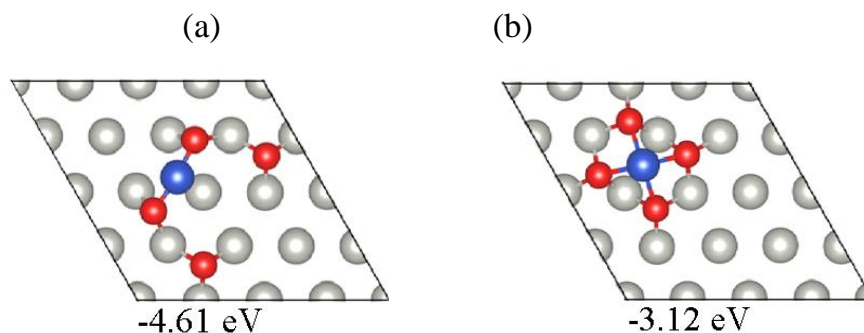


圖 4-10. 銅單原子與(a)二配位氧及(b)四配位氧在 Pd(111)表面之優化結構與其形成能，為了方便觀察僅顯示第一層 Pd 及其以上原子

為了再度印證與氧鍵結後單原子催化劑之穩定性，我們嘗試了將 $[\text{CuO}_2]$ 進行擴散的反應機制，由圖 4-11 中左圖的構型做最短距離的擴散到右圖的結構，中圖為此擴散過程之過度態，其能障為 0.48 eV，相比銅金屬原子在沒有任何氧氣修飾之 Pd(111) 表面進行擴散， $[\text{CuO}_2]$ 之形成可以抑制銅原子的聚集。

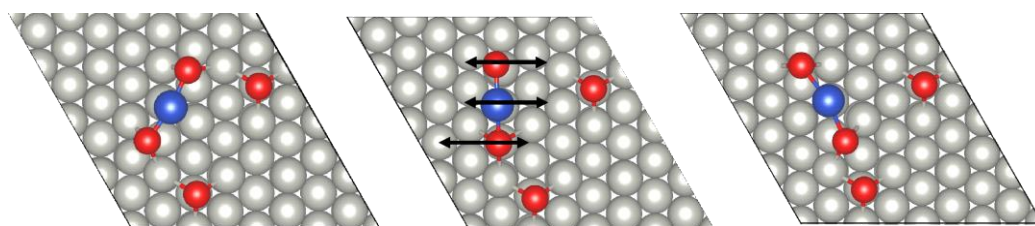


圖 4-11. $[\text{CuO}_2]$ 基團擴散之反應機制，反應物(左圖)、過度態(中圖)和產物(右圖)，黑色箭頭代表其過度態虛頻之振動方向

4-4 在 Cu-SAC 上之 CO CO 二聚化反應

在單原子催化劑上進行二氧化碳還原反應已有許多文獻報導，但僅在單個反應中心進行二聚化反應非常具有挑戰性，因為單原子催化劑之特性，活性金屬若相距太近容易聚集，若相距太遠則不利於二聚化反應之發生。在先前的報導中，Dinh 等人提供了在單一活性位置進行二聚化反應之實驗及理論計算之證據，其在單原子活性中心吸附第一個 CO 分子，而另一個 CO 則由環境中而來或是透過其他分子進行協助⁷⁵。

在本研究中，我們發現了兩個 CO 分子可以同時吸附在 Cu-SAC 之結構，如下圖 4-12 所示，這暗示著一個新型態的二聚化反應發生的可能，在不需其他外在因素，僅靠一個活性中心便可以完成二聚化反應。因此我們著手進行二聚化反應之產物 *OCCO 之結構優化，圖 4-13 (a) 為進行結構優化前之結構，(b) 為結構優化後之結構，由此可以得知在此催化劑上無法透過二聚化反應得到 *OCCO 結構，容易回到最初之 *(CO)₂ 之結構。然而，Tsai 等人報導了當 OCCO 具備離子性質時容易被穩定⁷⁶，且在諸多文獻中報導了將 CO 氫化後有助於二聚化反應的發生，形成 *OCCHO 或是 *OCCOH 之結構⁷⁷⁻⁷⁹，因此本篇考慮了所有氫化之可能性，以協助二聚化反應在單原子催化劑之發生。

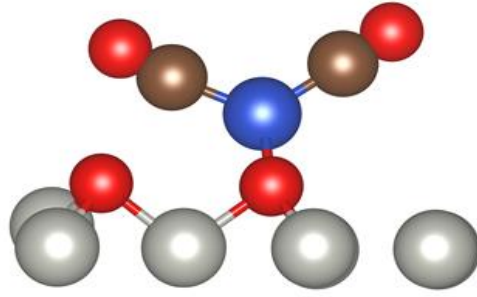


圖 4-12. [CuO₂] 吸附兩個 CO 之優化結構

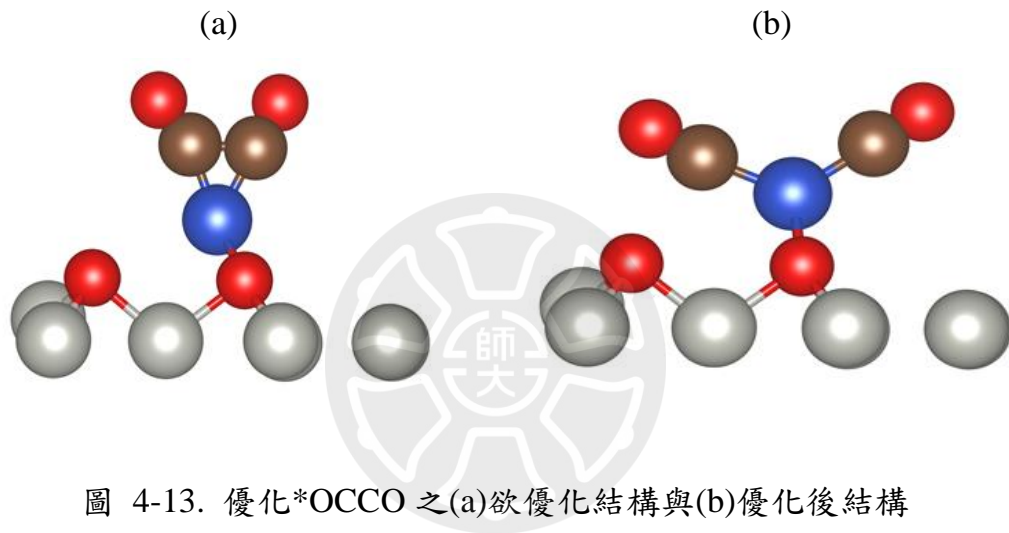


圖 4-13. 優化 *OCCO 之 (a) 欲優化結構與 (b) 優化後結構

圖 4-14 展示了單一 CO 氫化之情形，可能之氫化產物為 *OCCHO 或是 *OCCOH，圖 4-14 成功優化了 *OCCHO 之結構，而圖 4-15 代表了在不同位向上 CO 之氧原子進行氫化之結果，優化後之結果顯示不論氫化在哪個 CO 都無法進行後續之二聚化反應，因此將由圖 4-14 之 *OCCHO 結構進行後續反應。在此，亦考慮到了二次氫化在不同氫上之可能性，如圖 4-16 所示，(a) 為優化前之 *OHCCHO 結構，但優化後如 (b) 所示，其氫原子無法進行氫化，以上結果也暗示了在此催化劑上氫化的限制。

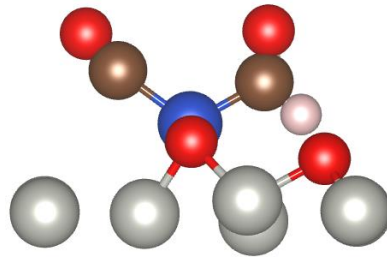


圖 4-14. $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}+^*\text{CHO}$ 之優化結構

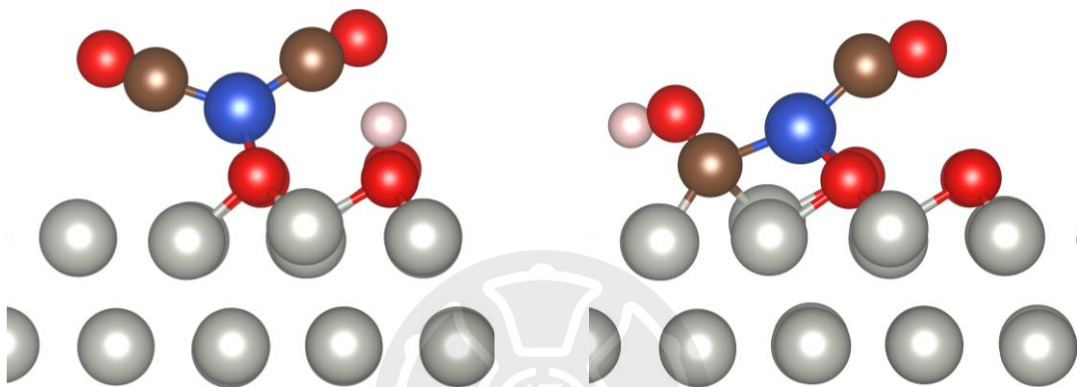


圖 4-15. $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}+^*\text{COH}$ 之優化結構，左圖為右側*COH，右圖為左側*COH

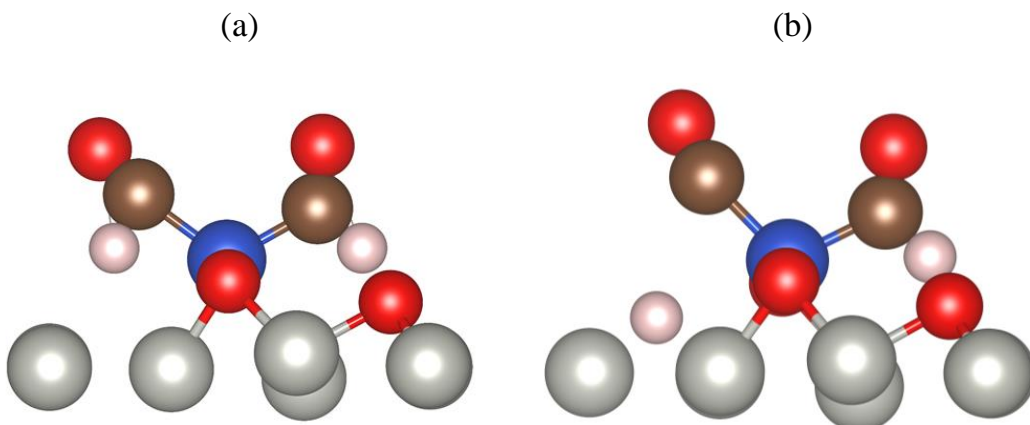


圖 4-16. 考慮 $[\text{CuO}_2]^*\text{CHO}+^*\text{CHO}$ 之結構，(a)優化前和(b)優化後

圖 4-17 及圖 4-18 展示了 CO 及 CHO 在 $[\text{CuO}_2]$ 上二聚化反應之所有結構，其反應路徑能量圖如圖 4-19 所示，(a) 代表了尚未接上任何 CO 之催化劑，(b) 為吸附上一個 CO 之結構 $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}$ ，(c) 為吸附上第二個 CO 之結構 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ ，(d) 為其中一個 CO 氫化後之結構 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}+\text{CHO})$ ，(f) 為二聚化後之結構 $[\text{CuO}_2]^*(\text{OCCHO})$ ，而(e) 為二聚化反應之過度態 $[\text{CuO}_2]^*\text{TS}$ 。

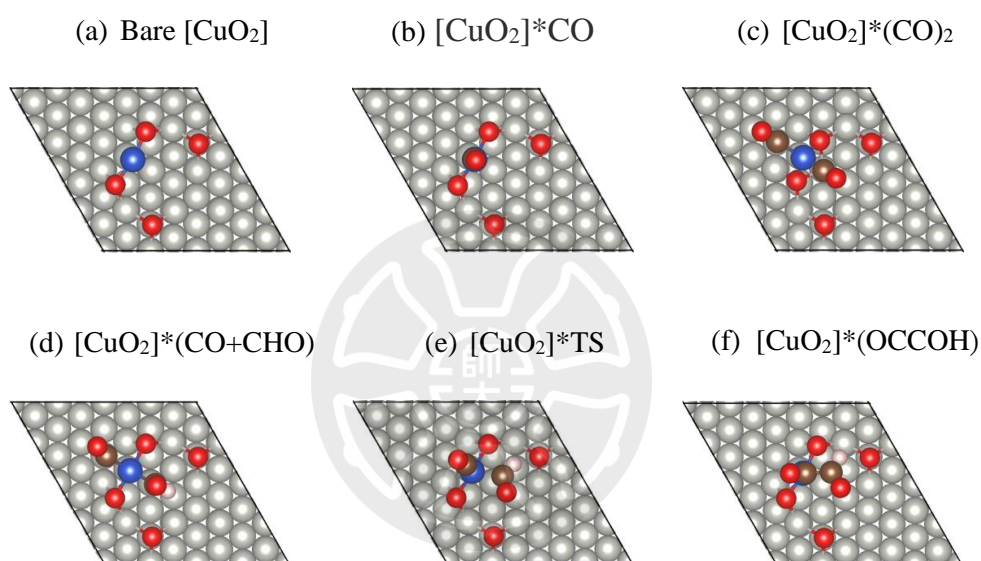


圖 4-17. (a-f) 碳碳鍵生成在 $[\text{CuO}_2]$ 之反應路徑俯視結構圖

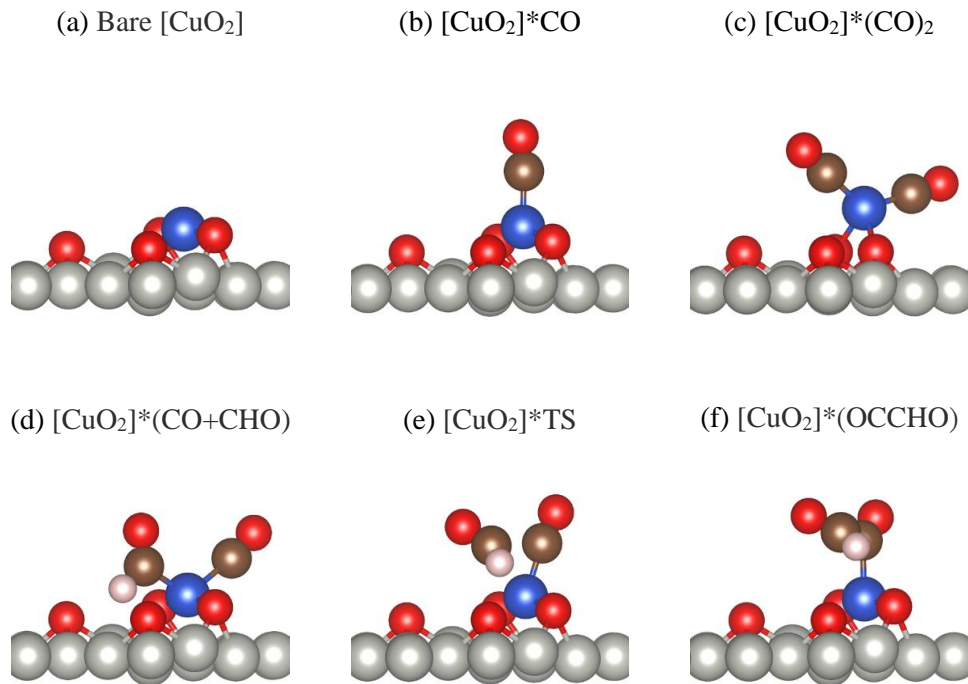


圖 4-18. (a-f)碳碳鍵生成在 $[\text{CuO}_2]$ 之反應路徑側視結構圖

在此處之吸附自由能對形成 $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}$ 及 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 是 -0.66 eV 及 -0.65 eV ，而由 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 氫化到 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}+\text{CHO})$ 之氫化能為 0.87 eV ，值得注意的是，在 $\text{Cu}(111)$ 及 $\text{Cu}(100)$ 表面氫化 CO 至 CHO 之氫化能分別為 1.29 eV 及 0.96 eV ^{80, 81}，也再度應證了透過 CHO 進行二聚化反應之可行性。透過 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}+\text{CHO})$ 形成 $\text{C}-\text{C}$ 鍵之活化能為 0.67 eV ，反應能為 -0.12 eV ，與常見之銅表面相比，此反應能障具有可參考性。

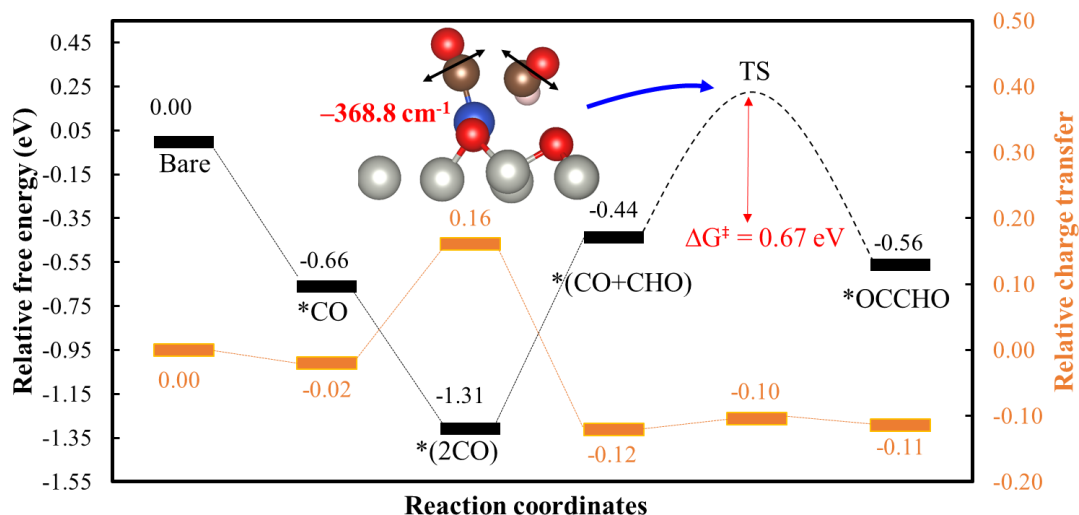


圖 4-19. 碳碳鍵生成之相對自由能以及相對電子轉移圖

在反應路徑中所有結構的振動頻率如下表所示，可以發現 CO 吸附在 [CuO₂] 與實驗量測 CO 在 Cu(111) 表面之振動頻率接近，在氫化的過程中 CO 頻率有明顯的下降，在這種非對稱二聚化下，可以清楚觀察 CO 頻率的變化，從氫化到二聚化，CO 的頻率逐漸下降，這樣的趨勢能夠提供實驗在二聚化過程中能夠對照的數值。

表 4-2. CO 二聚化反應中各個結構之 CO 振動頻率與實驗值

	CO(cm ⁻¹)	CO/CHO(cm ⁻¹)	CH(cm ⁻¹)	EXP. CO(cm ⁻¹) ⁸²
*CO	2099.515			2077
*(2CO)	2108.461	2075.74		
*(CO+CHO)	2095.95	1822.39	2545.955	
TS	2014.413	1839.093	2693.68	
*OCCHO	1835.326	1708.899	2898.273	

4-5 可能之副反應

4-5-1 氫還原反應

氫還原反應 Hydrogen evolution reaction (HER) 為二氧化碳還原反應中之競爭反應之一，因此我們計算了氫原子吸附在 $[\text{CuO}_2]$ 之銅金屬原子，如圖 4-20 所示，其吸附自由能為 0.81 eV，此能量已經可與 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 氫化到 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}+\text{CHO})$ 之氫化能 0.87 eV 相比，然而，在模型設計上，我們假設模型中充滿 CO 的情況，並且對銅金屬原子之第一 CO 吸附能為 -0.66 eV，因此氫還原反應在 $[\text{CuO}_2]$ 上會被 CO 還原反應所抑制，此結論亦有被 Rossmeisl 等人所提出⁸³。

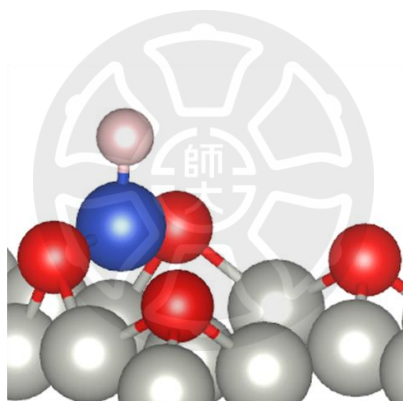


圖 4-20. 氫原子吸附於 $[\text{CuO}_2]$ 之結構圖

4-5-2 CO 氧化反應

CO 氧化成二氧化碳在本篇認為是一個不可忽略的反應，當 CO 與 $[\text{CuO}_2]$ 反應時有機會破壞 $[\text{CuO}_2]$ ，使活性中心失效，因此我們模擬了當表面上之 CO 與 $[\text{CuO}_2]$ 之氧原子反應之步驟，如圖 4-21 所示，(a) 將反應物設定為吸附在 Pd(111) 表面上鄰近 $[\text{CuO}_2]$ 之 CO 分子，(c) 為 CO 靠近形成接近 CO_2 構型之結構，(b) 為此反應之過度態。此反應之活化能為 0.58 eV，形成圖(c)後，若 CO_2 脫附後將形成氧空缺，如圖 4-22 所示，在下亦節將討論如何透過氧氣重新填滿此空缺。

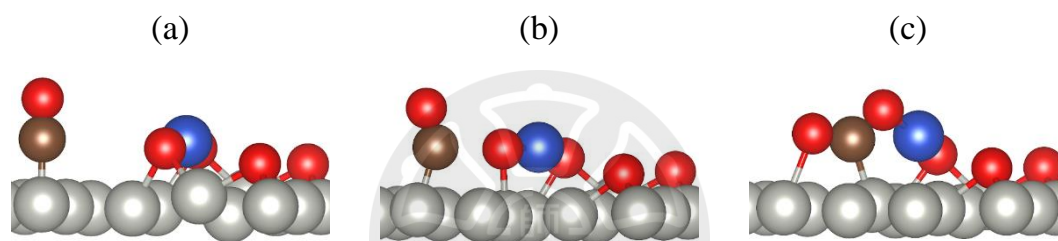


圖 4-21. 一氧化碳在 $[\text{CuO}_2]$ 氧化之反應路徑圖(a)反應物、(b)過度態及 (c)產物

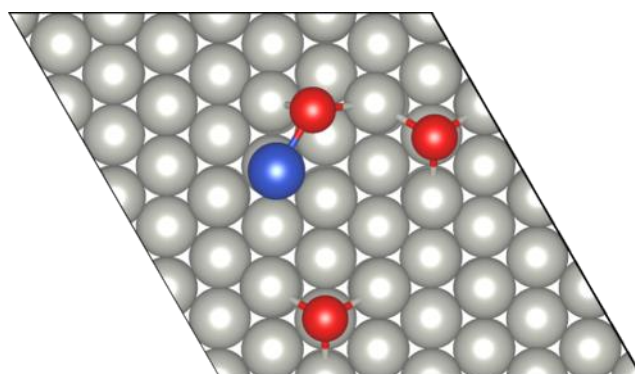


圖 4-22. 二氧化碳在 $[\text{CuO}_2]$ 脫附後之氧空缺結構

4-5-3 氧氣裂解與填補氧空缺

在 CO 與 $[\text{CuO}_2]$ 上之氧原子進行氧化後， CO_2 之離去會形成氧空缺，如圖 X 所示，因此，我們設計了當氧分子在 Pd(111) 表面上裂解並填補氧空缺之反應，圖 4-23 (a) 為氧分子吸附，(b) 為氧分子填補了氧空缺之處，此反應的進行，是沒有能障的放熱反應。(d) 為當氧氣裂解後重新形成 $[\text{CuO}_2]$ ，由 (b) 到 (d) 反應之過度態為 (c)，此反應代表氧氣裂解之能障，為 0.30 eV 。

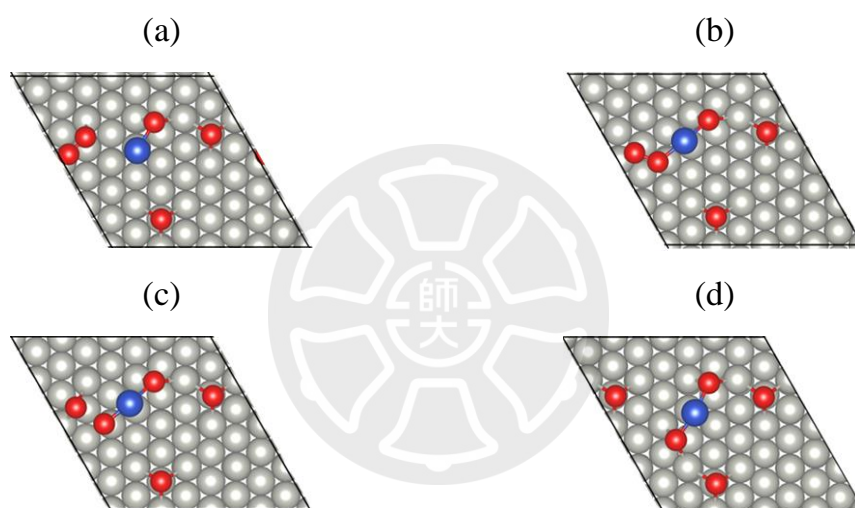


圖 4-23. 氧氣在 $[\text{CuO}_2]$ 補充氧空缺之結構 (a), (b) 和氧氣裂解補充氧空缺結構 (c), (d)

綜合 3-5-2 及 3-5-3，CO 針對 $[\text{CuO}_2]$ 氧化能障為 0.58 eV ，而在充足的氧氣下填補氧空缺之最大能障為 0.30 eV ，整體 $[\text{CuO}_2]$ 之穩定度可以在動力學上維持平衡。

4-6 動力學模型分析

在本節將利用動力學模型探討章節 3-4~3-5 之 DFT 計算結果，分析碳碳鍵生成前之反應物以及 $[\text{CuO}_2]^*$ 副反應(CO 氧化過程)及填補(O_2 斷鍵)，如圖 4-24 所示。在此處並不討論電化學氫化之步驟，因其套用到動力學模型之困難，故僅討論熱力學步驟，我們假設在氫化的情形可以透過實驗調控，最後氫化的產物 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}+\text{CHO})$ 可以再透過克服 0.67 eV 之能障達成碳碳鍵生成之二碳產物。

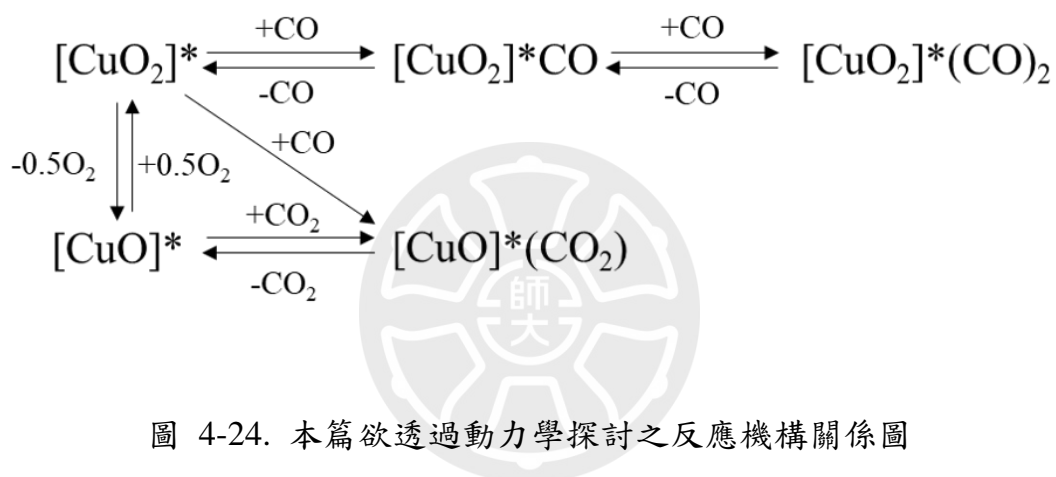


圖 4-24. 本篇欲透過動力學探討之反應機構關係圖

為了透過動力學模型了解在 $[\text{CuO}_2]$ 上之 CO 氧化、 CO_2 脫附及氧氣填補，我們針對設計了 CO、 O_2 及 CO_2 之不同種類及數量的初始氣壓，如表 4-3 所示，圖 4-25 (a)-(e) 為動力學分析之產物覆蓋率在不同初始氣體及不同初始氣壓之直方圖，過程中將探討在溫度 200-600K 之產物覆蓋率分布。

表 4-3. 微觀動力學分析中所探討之不同情境下引入分子之氣壓(bar)

氣體分子	CO	O ₂	CO ₂
情境 A	1.0	0.0	0.0
情境 B	1.0	0.1	0.0
情境 C	0.1	1.0	0.0
情境 D	1.0	0.0	0.1
情境 E	1.0	0.1	0.1

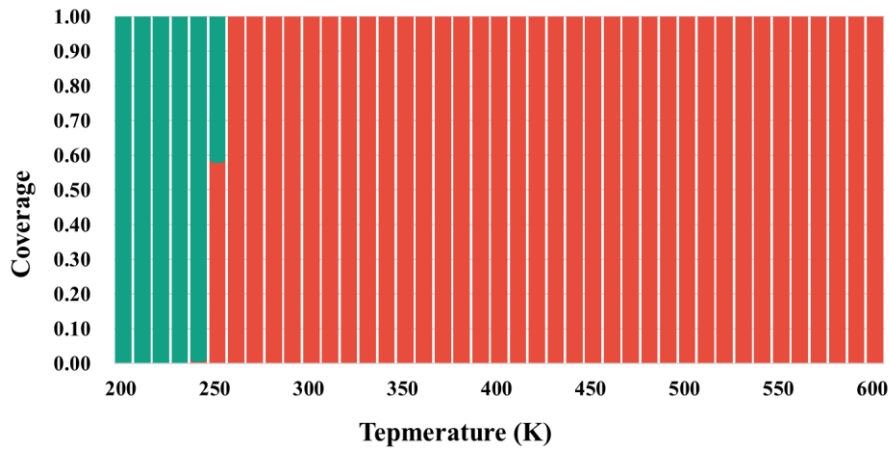
圖 4-25 (a)為僅通入 CO 氣體之情形，可以發現在溫度低時由 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 主導覆蓋率，而溫度升高時所有 CO 脫附，由 $[\text{CuO}]$ 缺陷主導，因為沒有通入氧氣，因此並不會使 $[\text{CuO}_2]$ 再生。圖 4-25 (b)相比圖 Xa 多通入了微量氧氣，由於有了 $[\text{CuO}_2]$ 再生， $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 能夠在更高溫度下主導覆蓋率，而當溫度過高時， $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 脫附過程中也會經過單一吸附之 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})$ ，再到 $[\text{CuO}_2]$ 完全脫離之狀態，由於有通入氧氣，此時便形成 CO 氧化後製造缺陷 $[\text{CuO}]$ 以及氧氣填補使 $[\text{CuO}_2]$ 再生之平衡。

圖 4-25 (c)則是設計減少 CO 初始氣壓，增加氧氣初始氣壓，便可以注意到 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 之分佈沒有顯著之區別，而因為通入比 CO 還多的氧氣，使得 $[\text{CuO}]$ 與 $[\text{CuO}_2]$ 之間的平衡趨向 $[\text{CuO}_2]$ 。

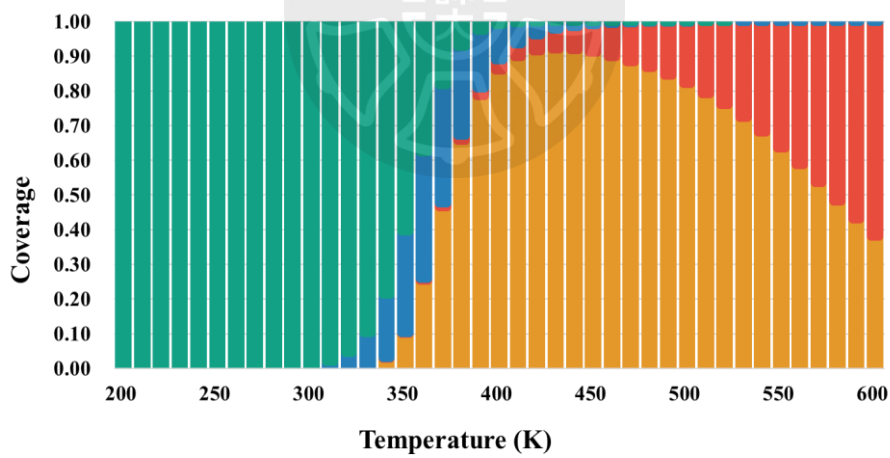
圖 4-25 (d)比較了當沒有氧氣通入，且環境中有微量 CO_2 之情形，相比圖(a)，便能發現 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}_2)$ 之存在，可透過 $[\text{CuO}]$ 缺陷吸附 CO_2 而來，但相同地，由於缺少氧氣，再升高溫度無法再產生 $[\text{CuO}_2]$ ，依舊是由 $[\text{CuO}]$ 缺陷主導覆蓋率。

最後，當同時引入三種氣體時於圖 4-25 (e)，為了較好與(b)做比較，僅在引入氣體上多增加了微量 CO_2 ，由此便可以發現，當 CO 及氧氣共同提供之情形下， CO_2 不影響產物之覆蓋率。

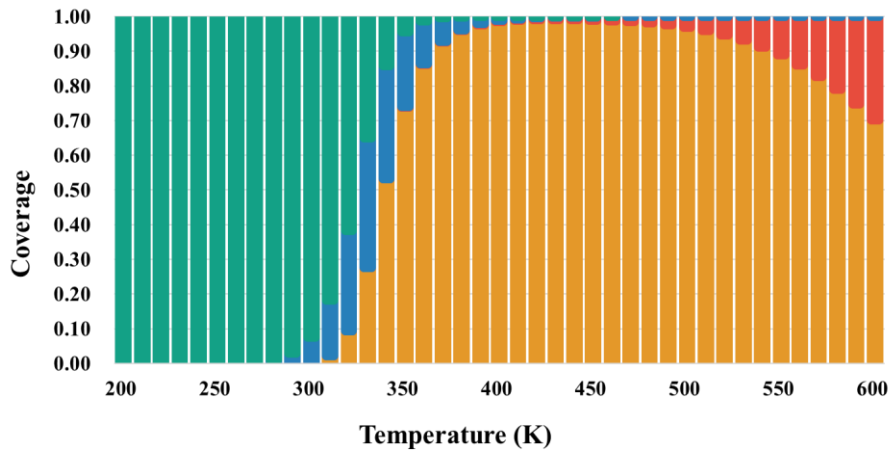
(a)



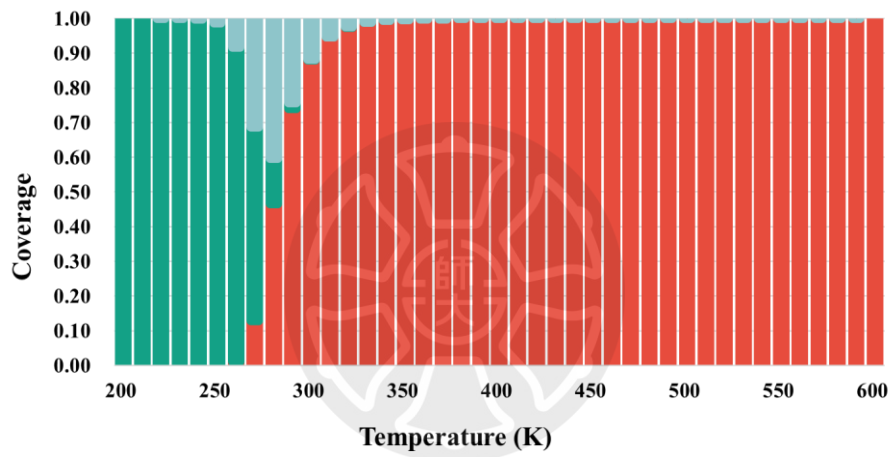
(b)



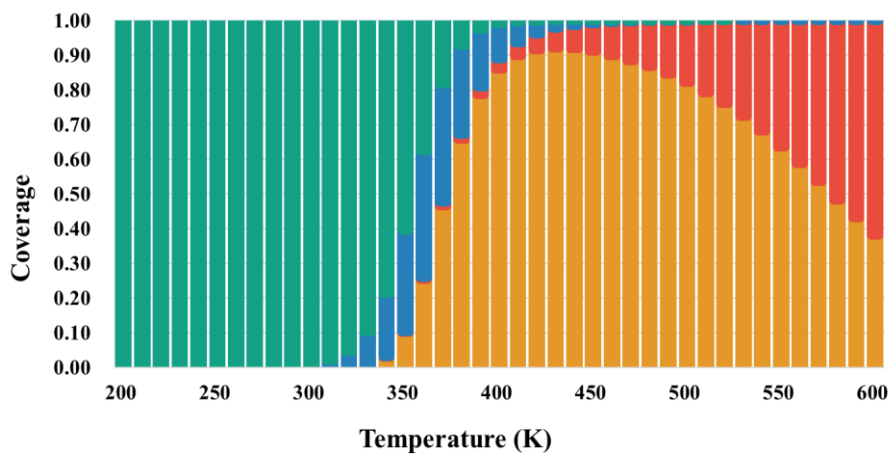
(c)



(d)



(e)



■ $[\text{CuO}_2]^*$ ■ $[\text{CuO}]^*$ ■ $[\text{CuO}_2]^*\text{CO}$ ■ $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ ■ $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO}_2)$

圖 4-25. (a)-(e)產物覆蓋率在微觀動力學模擬於不同情境下之分布，期

氣態分子之分壓為(CO : O₂ : CO₂) : (a) 1.0 : 0.0 : 0.0、(b) 1.0 : 0.1 : 0.0、(c) 0.1 : 1.0 : 0.0、(d) 1.0 : 0.0 : 0.1 以及 (e) 1.0 : 0.1 : 0.1

基於以上不同情境之初始氣體於動力學模型之分析，我們能發現氧氣使[CuO₂]₂再生扮演非常重要的腳色，其幫助了[CuO₂]₂*(CO)₂在室溫下之生成，若是給予妥善地氫化，便能依照本篇反應路徑生成[CuO₂]₂*(CO+CHO)最後透過碳碳鍵之生成產生[CuO₂]₂*(OCCHO)從而得到二碳產物。相反地，氧氣的減少會使CO氧化發生，便抑制了[CuO₂]₂*(CO)₂產物之生成。



4-7 結論

在本篇中設計了在 Pd (111)表面之銅單原子催化劑 $[\text{CuO}_2]$ ，在 CO 還原的步驟中，透過 CO 及 CHO 耦合使碳碳鍵生成，產生 $[\text{CuO}_2]^*(\text{OCCHO})$ 以作為後續二碳產物之前驅物。本篇中提出了一個新的碳碳耦合反應機制，使耦合反應能夠在單一活性中心進行，其關鍵為類似正四面體之四配位之穩定結構 $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ ，並且後續氫化 CO 到 CHO 之氫化能為 0.87 eV，相比在常見銅表面之文獻具有能量上的優勢。碳碳鍵生成之能障為 0.67 eV，其反應能為放熱的-0.21 eV。透過動力學分析，當考慮溫度以及壓力(CO、O₂、CO₂)的情形， $[\text{CuO}_2]^*(\text{CO})_2$ 在乾燥的大氣中能穩定分佈在室溫環境下。



第5章 電場於顯式溶劑之電化學模擬

5-1 緒論

溫室氣體的排放影響了全球的生態及氣候，而利用二氧化碳還原反應 (CO₂RR) 透過再生能源將溫室氣體二氧化碳轉化為有價值的化學品和燃料的重要過程。CO₂RR 涉及將 CO₂ 分子還原為一系列產物，包括 CO、甲烷、乙烯和其他更高的碳氫化合物。以銅為催化劑的 CO₂RR 已被廣泛研究，因為銅是一種廉價且豐富的金屬，能夠有效地催化 CO₂RR 反應⁸⁴⁻⁸⁸。有許多文獻報導以銅為基底的催化劑在轉換二氧化碳為其他碳氫化合物上有許多優勢，而在二氧化碳還原複雜的反應中，一氧化碳二聚化(CO-CO dimerization)反應被視為生成碳碳鍵的關鍵步驟之一⁸⁹⁻⁹²。因此，了解碳碳鍵在銅電極上之電催化還原反應中如何形成是很重要的研究課題，可以幫助改善電化學還原反應之產物的產率及選擇性。

在研究二氧化碳電化學反應上，密度泛函理論(DFT)是另一種可以幫助研究如此複雜二氧化碳還原反應的方式。可以用於理解材料的電子結構特性，並在原子尺度上預測反應機制和產物選擇性。透過週期性的超晶胞建構特定的表面或將其修飾來做為二氧化碳還原電極材料，並且設計欲反應之吸附物及反應環境以研究反應機構。然而，準確建構電化學界面模型需要考慮溶劑效應，隱式和顯式溶劑模型是用於考慮電化學模擬中溶劑效應的兩種常見方法⁹³⁻⁹⁵。隱式溶劑模型通過將溶劑視為連續的介電質介質，簡化了溶劑效應的影響，而顯式溶劑模型則明確地呈現溶劑分子及其與溶質的相互作用。隱式和顯式溶劑模型都有優點和限制，取決於特定的系統和所需的準確度。例如，隱式溶劑模型計算效率高，

可以應用於大型系統，但可能無法呈現影響反應能量和選擇性的溶劑效應。另一方面，顯式溶劑模型的計算要求更高，但可以提供溶劑效應的詳細描述，使其更適合於複雜電化學界面的精確建模。

在透過週期性模型計算時，電荷在反應間是固定的(constant-charge)，透過功函數以及自由能對標準氫電極的校正可以得到對應的電位，然而，在真實系統中電化學設置為固定電位(constant-potential)的環境。近期透過開發定電位模擬結合隱式溶劑模型(implicit solvation model under constant-potential)⁹⁶，展現了對電催化模型廣泛的可行性以及對計算資源的節省，電解質以及溶劑分子可以藉由整體或是部分的極性介電質來模擬，而非透過顯式溶劑模型，可以大幅節省計算資源。結合功函數對電子數的校正，可以達到模擬在隱式溶劑模型中的定電位環境。

這種電化學模型的設計能夠對應實驗中常見的 H-cell 電催化設計。在二氧化碳電催化還原過程中，電極被電解質和溶劑分子包圍，並施加固定電壓。在較低的電流密度下，此設計能夠提供相對簡單的二氧化碳電催化環境。然而，由於電解質中二氧化碳的溶解度低且擴散速度慢，該設計在較高電流密度下會出現二氧化碳質量傳輸限制^{97,98}。

為了解決傳統 H-cell 在高電流密度下的質量傳輸限制問題，氣體擴散電極 (GDE) 作為一種特殊的電極設計而出現⁹⁹⁻¹⁰¹。GDE 通過固體催化劑、液體電解質和氣體反應物之間的三相界面，有效提高了氣體參與的電化學反應的質量傳輸效率。這種設計降低了擴散層的厚度並增加了催化劑表面附近的二氧化碳局部濃度，從而有效提升了二氧化碳還原反應 (CO₂RR) 的性能。這種新穎的電極模型也帶給理論計算模擬新的挑戰，以銅為催化劑的二氧化碳電催化為例，在 GDE 中有著三相的介面，其中包含了銅粒子、反應物/產物之氣體、電解質以及溶劑分子……等

¹⁰²，因此，單純使用隱式溶劑模型無法適當地描述如此複雜的系統。

發展不同尺度下之顯式溶劑模型計算，並考慮所有重要的因素，可以對 GDE 實驗上的催化反應模型有很大的幫助。在本篇文獻中，將在最穩定的 Cu(111)表面上進行 CO 二聚化反應，並且同時引入顯式溶劑模型以及平板電場，最後蒐集這些在分子及固體介面所發生的資訊並分析。這種概念性且在顯式溶劑環境的模型設計，可以套用到其他電催化反應在 GDE 上的實驗。



5-2 計算細節

本篇的 DFT 計算都使用 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 軟體⁶⁵⁻⁶⁷，使用 GGA-PBE 交換關聯能泛函⁶⁸，PAW potential 用來描述在超晶胞中所有的元素⁶⁹，截止能量(cut off energy) 為 400 eV 並且所有的計算皆包含磁矩極化(spin polarization)。能量收斂為 10^{-4} eV，力收斂為 0.05 eV/Å。K 點使用 6x6x1 以 gamma point 為中心，過度態的搜尋使用 Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB)方法⁷⁰。本篇銅電極模型使用 4 層的 Cu (111)表面，底部兩層原子在所有計算中固定座標，在引入顯式溶劑的水分子後超晶胞高度為 31.40Å 及 40.00 Å，分別為引入 22 個水分子(3 層水)及 44 個水分子(6 層水)。在電場環境下的結構優化能量收斂至 10^{-3} eV。

所有的古典分子動力學(Molecular Dynamics)計算使用 Tinker 8.8 軟體¹⁰³，NVT ensemble 的模擬採用從 VASP 計算過相同的超晶胞，溫度設定為 300K 透過 Anderson thermostat，在計算中吸附物及銅電極保持固定，其原子電荷透過 DFT 計算之 Bader charges 及 Lennard-Jones interactions。水分子的力場參數使用 OPLS-UA force field。

5-3 結果與討論

本篇中於顯式溶劑的環境下，透過 DFT/MM 近似的方式計算了銅 (111) 表面上 CO 之間二聚化的過程。結構的來源將透過 1. 真空下計算之反應物、中間體及產物(DFT) 2. 將真空下之結構引入顯式溶劑模型 (MM) 3. 合併之模型在 DFT 層級下之優化，如圖 5-1 所示

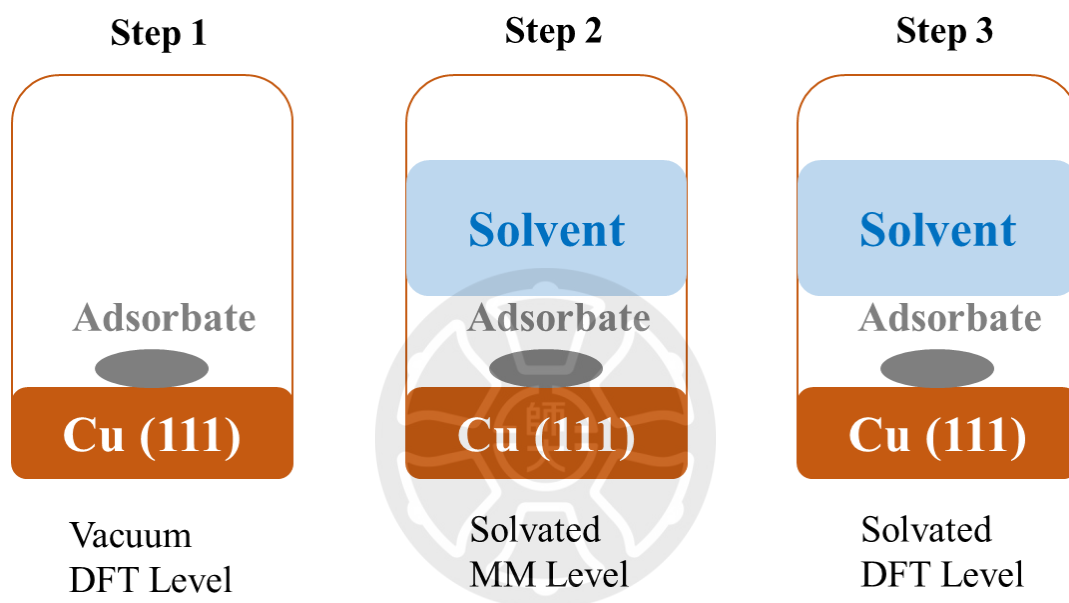


圖 5-1. CO 二聚化反應於銅(111)表面之顯式溶劑模型建構步驟示意圖

5-3-1 真空模型之設計與計算

反應物(2^*CO)、中間體(TS)及產物($*OCCO$)在此處於真空的環境中進行優化。首先進行了銅(111)表面吸附位置之計算，如圖 5-2，透過計算單一 CO 吸附在 top, bridge, hollow(fcc) 及 hollow (hcp)之吸附能，其分別為-0.71、-0.74、-0.76 和-0.75 eV。

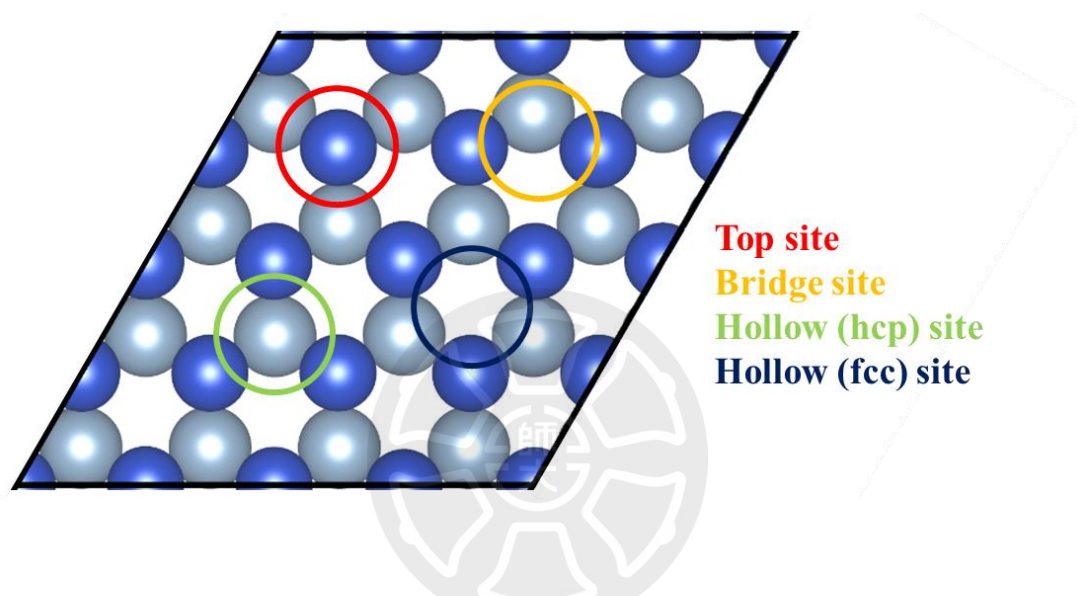


圖 5-2. CO 分子在銅(111)表面之吸附位置，僅顯示前兩層，第一層為深藍色，第二層為淺藍色

在反應物(2^*CO)的位置考量到二聚化分子之間之斥力，選擇一個 hollow(fcc)及 hollow(hcp)作為兩個 CO 分子放置之位置，如圖 5-3 所示。而在產物($*OCCO$)之結構優化中，發現了在銅(111)表面無法優化出此結構，因此在此處參考了 CO 氫化過後二聚化能障較低之文獻⁴²，便設計了 COH 及 COH 耦合之反應，也順利優化出 $*HOCCOH$ 結構，透過 CI-NEB 計算得到過度態，其反應物、過度態及產物如圖 5-4 所示。為了考量到 CO-CO 二聚化反應的模擬，此處將 COH 耦合反應中之中間體及產物進

行了近似，移除兩個 COH 基團中之氫原子，近似出 CO 二聚化過程的過渡態和產物的幾何結構，如圖 5-5 (b)及(c)。

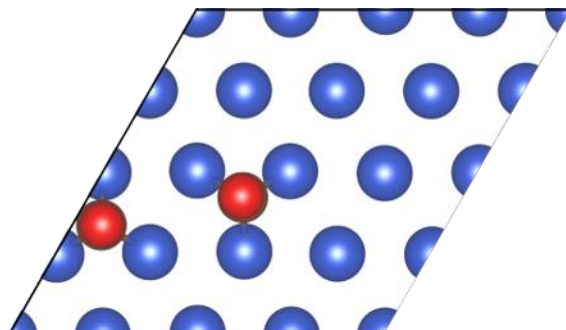


圖 5-3. 兩個 CO 分子在銅(111) hollow (fcc)及 hollow (hcp)之吸附結構，僅顯示第一層銅原子

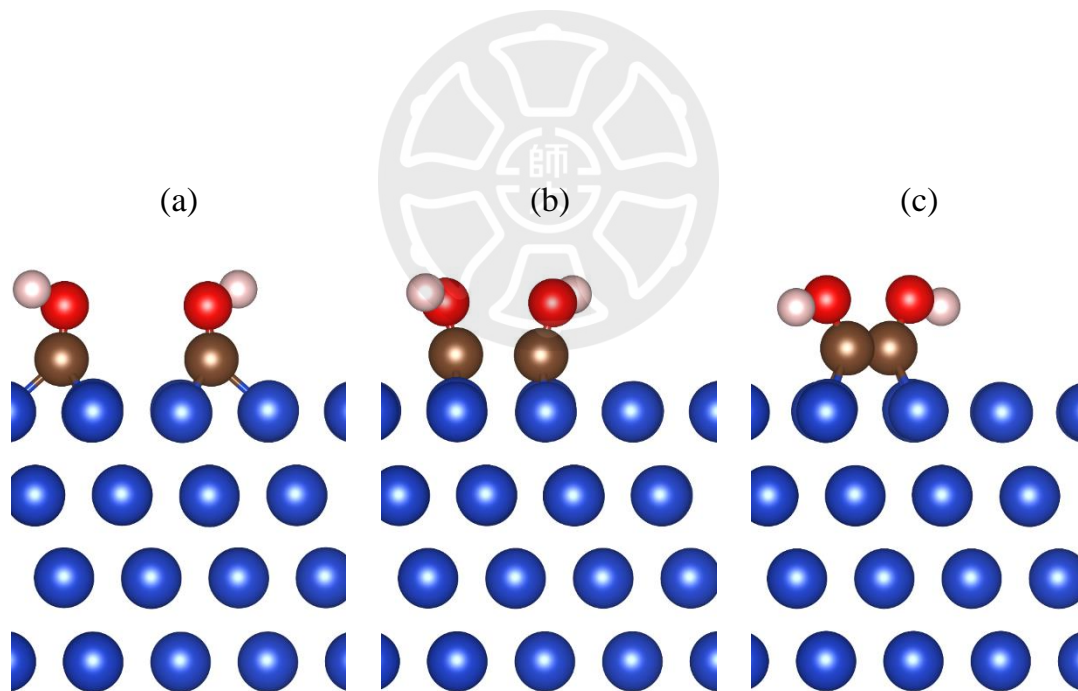


圖 5-4. 真空下之反應物(a) 2^*COH 、(b)中間體(TS)及(c)產物 (*HOCCOH)在銅(111)表面之結構

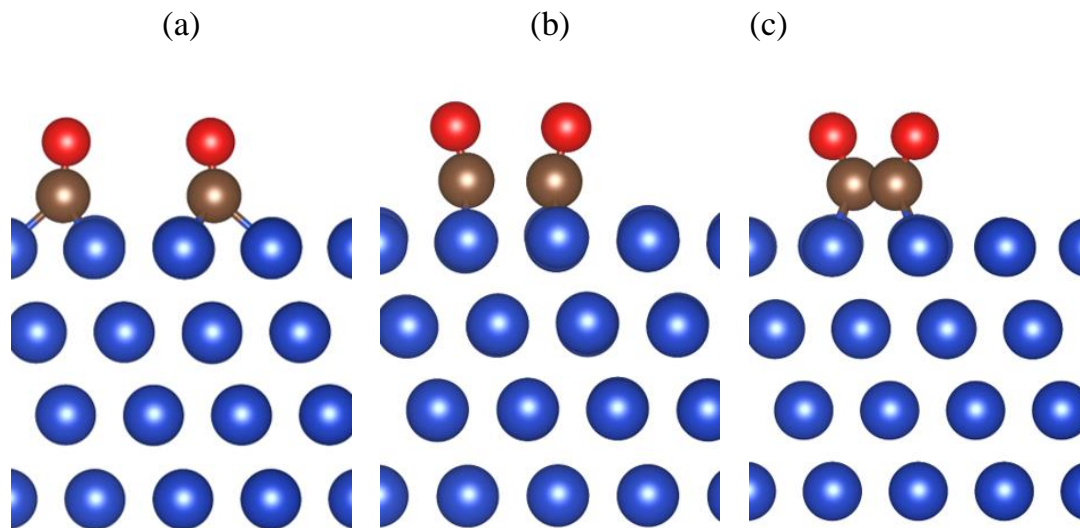


圖 5-5. 真空下之反應物(a) (2^*CO)、(b)中間體(TS)及(c)產物($*OCCO$)在銅(111)表面之結構



5-3-2 顯式溶劑模型之引入

本節將引入水分子於前述真空狀態下取得之反應物(2^*CO)、中間體(TS)及產物(*OCCO)，以代表顯式溶劑模型之環境，在本篇中將討論兩種不同厚度的顯式溶劑模型，三層(6A)或是六層(12A)水分子，其水分子個數透過晶格體積且設定水密度為一，便能取得分別為 22 或是 44 個水分子，如圖 5-6 所示。

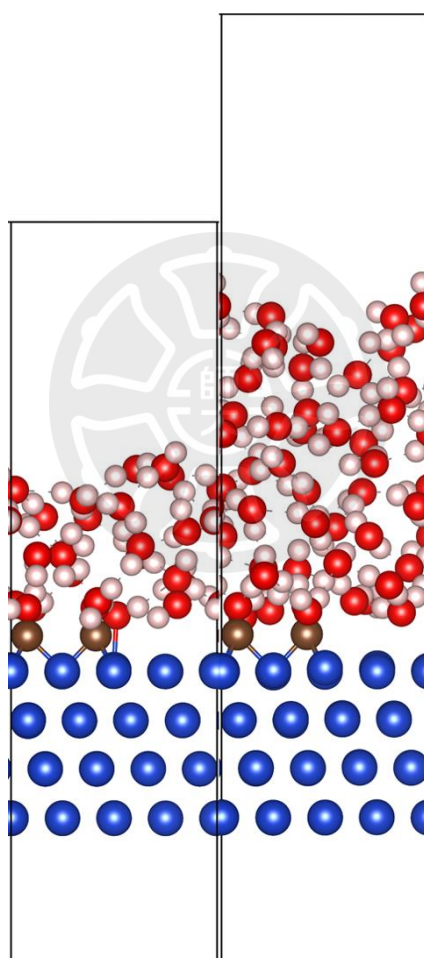


圖 5-6. 22 個水分子(3 層)(左圖)及 44 個水分子(6 層)(右圖)之顯式溶劑模型於 CO 耦合反應之反應物(2^*CO)結構圖

由於在 DFT 的層級下進行溶劑分子之分子動力學運算太過昂貴，在此處透過以古典力學描述力場之方式將整個溶劑分子/吸附物(2*CO、TS 及 *OCCO)/銅(111)表面之模型透過 Tinker 軟體進行分子動力學運算。在此保留了 DFT 之計算結構，固定了吸附物(2*CO、TS 及 *OCCO)/銅(111)表面之幾何結構，於室溫下的運算過程中只放鬆溶劑分子。首先，溶劑分子先在 NVT 300K 下欲平衡 1 ns，其 potential energy 如圖 5-7 所示，接著再進行 2 ns 之平衡，在這 2 ns 之平衡中，每 10 ps 將進行一次取樣，Chen 等人報導了在金屬於水介面之分子動力學研究，發現在極端情況下水分子之位向會大幅影響系統之功函數¹⁰⁴。因此，本篇研究將取其中 10 次取樣以代表溶劑模型中不同位向之描述，其中每次之取樣結構須滿足溶劑水分子之密度為 1g/cm³，如圖 5-6 所示。最終，對於吸附物(2*CO、TS 及 *OCCO)各取出前 10 組溶劑分子作為平衡情況下之顯式溶劑模型，如圖 5-8 所示。

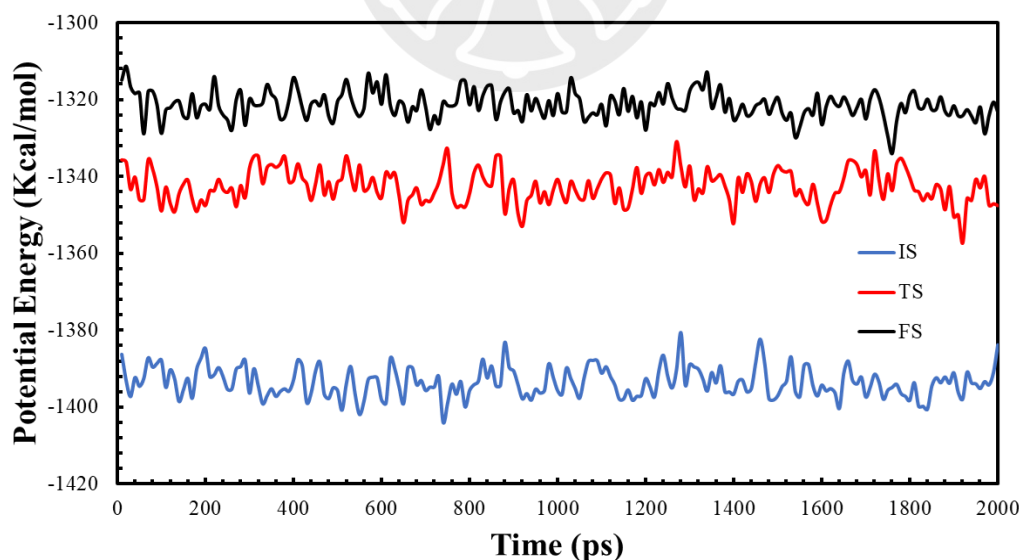


圖 5-7. 顯式溶劑模型之分子動力學計算，於 NVT 300K 平衡後 2ns 之位能圖

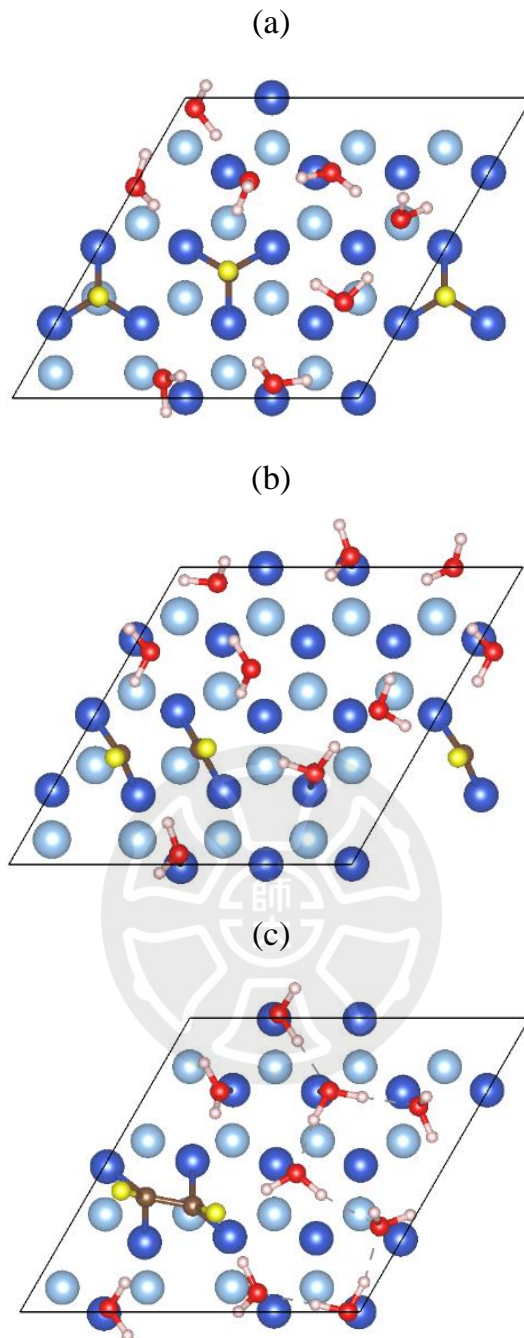


圖 5-8. CO 顯式溶劑模型情況之二聚化反應路徑於銅(111)表面，(a)反應物、(b) 過度態及(c) 產物 為了清楚顯式溶劑分子，此處僅顯示靠近吸附物之第一層水分子，第一層銅原子為深藍色、第二層銅原子為淺藍色、碳原子為棕色、一氧化碳之氧原子為黃色、氫原子為白色以及水分子中之氧原子為紅色

5-3-3 DFT 層級下之顯式溶劑模型

透過前一節收集到之 DFT/MM 吸附物/溶劑分子/銅(111)之模型將於 DFT 層級下進行優化，在此處參考文獻之作法¹⁰⁵，由於溶劑分子複雜之氫鍵網路易導致收斂上的困難，故此處針對每一個結構優化(反應物、過渡態及產物各十個，共三十個)皆進行在能量收斂 10^{-4} eV 底下 100 次的迭代，優化過程中由於 TS 及 *OCCO 結構可能於優化過程中分解，因此，在此處優化時將固定 2*CO、TS 及 *OCCO 吸附物結構。如表 5-1 所示，在銅(111)表面，CO 二聚化之活化能及反應能由 2*CO、TS 及 *OCCO 結構進行十次顯式模擬溶劑計算的平均值得之，可以發現 22 水及 44 個水分子其活化能及反應能沒有太大差異，但在統計誤差卻多了一倍，當引入更多溶劑分子時造成了更大的統計誤差，這是由於氫鍵網路的多樣性。



表 5-1. COCO 耦合反應在 22 水分子及 44 水分子之顯式溶劑下之活化能與反應能，以及個別之水層作用力影響

	活化能	反應能	水層作用力		
			2CO	TS	OCCO
真空	2.251	3.347	0.000	0.000	0.000
22 水分子	0.952 (0.118)	0.365 (0.146)	-2.261 (0.086)	-3.175 (0.097)	-6.262 (0.147)
44 水分子	1.199 (0.239)	0.549 (0.231)	-2.265 (0.110)	-3.280 (0.103)	-6.207 (0.096)

如表 5-1 所示，相比真空下之反應能與活化能，引入顯式溶劑模型大幅下降了反應的能障，為了更進一步了解溶劑對反應物、中間體及產物在 CO 二聚化反應之影響，在此處透過計算水層之作用力來評估，如式 X 所示：

$$\text{水層作用力(Water Interaction)} = E[\text{X}/\text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{Cu}] - E[\text{X}/\text{Cu}] - [\text{H}_2\text{O}(\text{aq})] \\ E[\text{X}/\text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{Cu}]$$

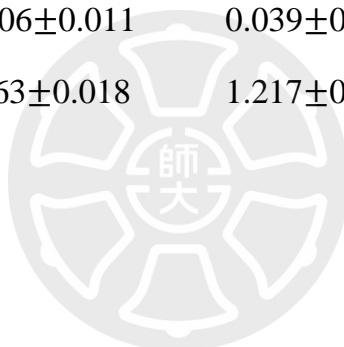
代表了基於真空模型下引入顯式溶劑模型之能量， $E[\text{X}/\text{Cu}]$ 代表真空模型之能量， $E[\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]$ 代表模型中只有溶劑分子之能量，X 為吸附物 2^*CO 、TS 或 $^*\text{OCCO}$ 。在表 5-1 中，可以很明顯地發現溶劑對反應物、中間體及產物有不同的影響，當 CO 靠近時，水層作用力由 -2.265 eV 轉變為 -6.207 eV，由此可以再次證明，顯式溶劑模型相比隱式溶劑模型能提供對吸附物及溶劑之間更真實的描述。

在表 5-2 中總結了 CO 二聚化過程中之吸附物結構資訊，CO 的鍵長由 1.211/1.207 Å 到 1.333/1.321 Å 暗示了 C 及 O 之間鍵結的削弱並藉由 C-C 鍵生成來產出 OCCO，而吸附物和溶劑分子之分子間氫鍵距離由 2.071/2.099 Å 減小到 1.785/1.789 Å，說明了吸附物末端之 O 離子性質增強，於表 5-2 之電荷分析結果亦透露了吸附物之鹼性增強，其帶電由 -1.057 ± 0.025 增加負電到 -1.686 ± 0.009 ，綜合以上氫鍵距離減小及電荷上吸附物端之 O 鹼性增加，可以大大促進溶劑分子到吸附物之質子轉移，也印證了本篇模型假設時移除氫後計算之合理性，其結果也與 Perez-Gallent 等人在臨場拉曼光譜下發現之 OCCOH 一致⁸⁹。

表 5-2. COCO 耦合過程中 2CO、TS 及 OCCO 之鍵長資訊以及電荷

累積資訊

	2CO	TS	OCCO
r(CO bond)	1.211/1.207	1.225/1.225	1.333/1.321
r(OC...CO)	3.870	2.358	1.410
r(Cu...CO)	1.989/2.000	1.991/1.913	2.055/2.055
r(CO...H ₂ O)	2.071±0.032	2.008±0.028	1.785±0.048
	2.099±0.042	2.017±0.032	1.789±0.024
q(adsorbate)	-1.057±0.025	-1.255±0.030	-1.686±0.009
q(H ₂ O)	-0.006±0.011	0.039±0.010	0.053±0.007
q(Cu)	1.063±0.018	1.217±0.031	1.633±0.012



5-3-4 電場引入之模型

為了實現真實的電化學環境，外加電場在本篇中用於近似銅材料在通入偏壓下之情形，以平板電場施加在超晶胞之 z 軸之頂部及底部， $2\text{CO}/(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 模型加入電場之概念圖如下圖 5-8 所示，由於後續需要透過功函數校正所施加之偏壓，在此處先檢視 $2\text{CO}/(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 及 $(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 模型在不同電場底下之靜電勢，其引入電場後之靜電勢如下圖 5-10 所示，每一個分布都是以 10 個結構在單點電場下計算後平均取得，以圖 5-10 (a)為例，在沒有電場之環境下由前述步驟取得 2CO 共 10 個結構，分別施加 $-0.5 \text{ V}/\text{\AA}$ 至 $+0.5 \text{ V}/\text{\AA}$ 之電場，再把 10 個結構中相同電場之靜電勢取平均，即可得圖 5-10 (a)之分布。由於 $-0.5 \text{ V}/\text{\AA}$ 之圖形在真空區域呈現非線性分布，在本篇後續將不考慮 $-0.5 \text{ V}/\text{\AA}$ 之施加情形。

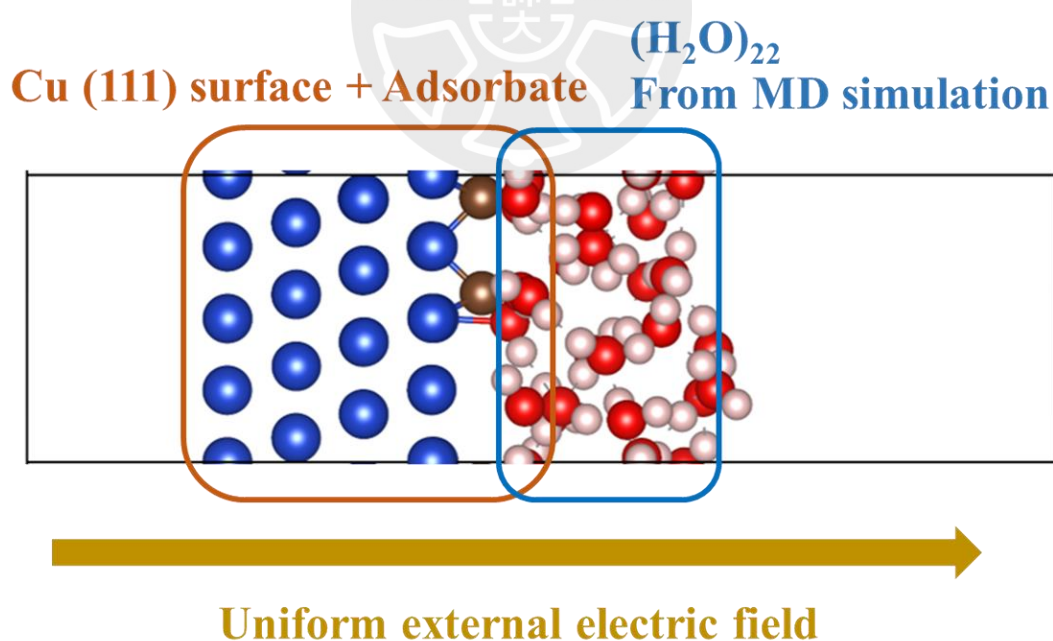


圖 5-9. 本篇之顯式溶劑模型於 COCO 二聚化反應，並施加 Z 方向之平板外加電場概念圖。

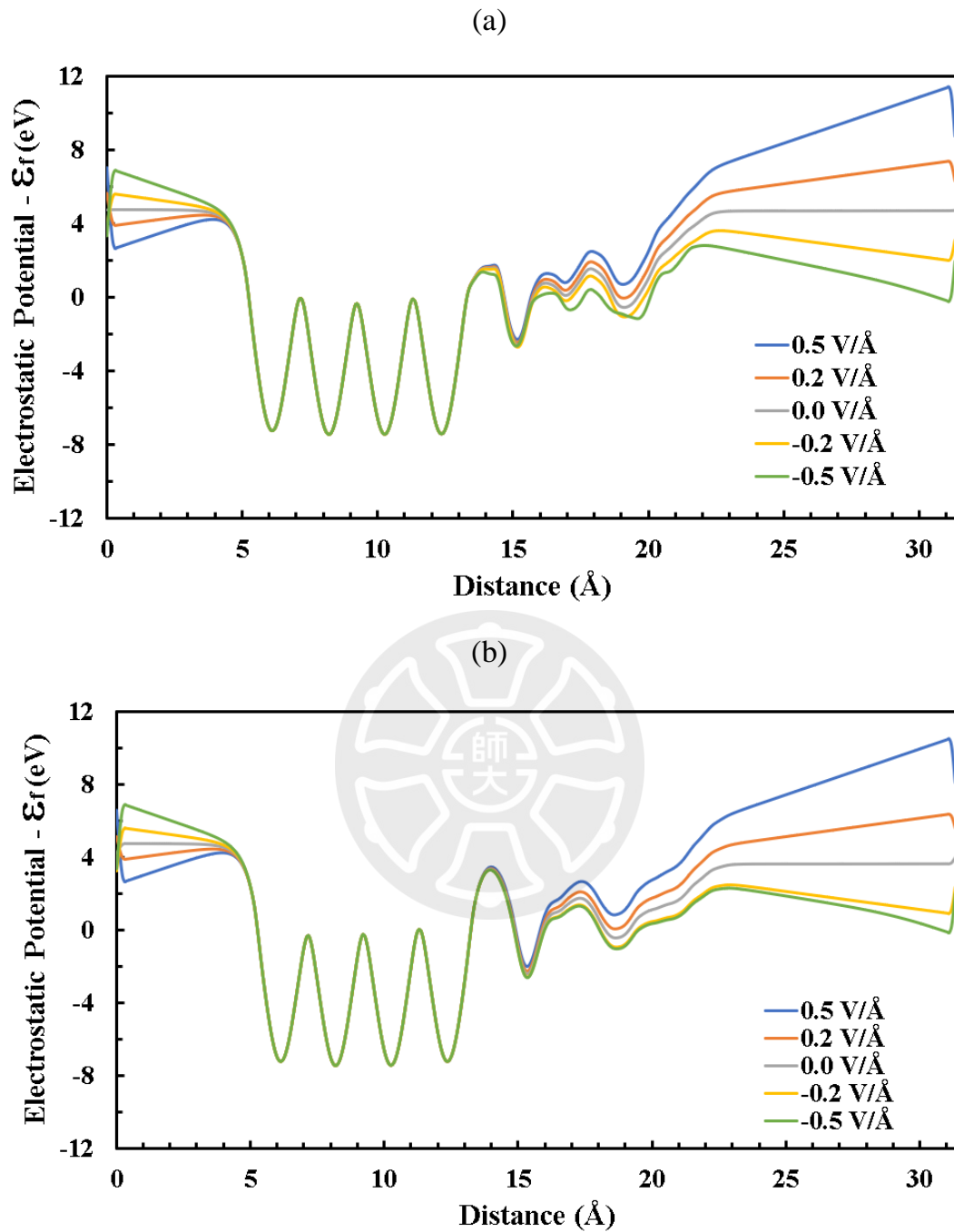


圖 5-10. (a) $2\text{CO}/(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 及(b) $(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 模型在 $+0.5\text{V}/\text{\AA}$ ~ $-0.5\text{V}/\text{\AA}$ 電場底下之靜電勢

表 5-3 列出了在單點計算下不同水層在不同電場之 CO 二聚化活化能及反應能，為了測試電場是否會影響結構優化，並影響反應之活化能及反應能。表 5-4 列出了在電場下優化之能量，但考量到計算量，此處僅比較了(H₂O)₂₂之情況。為了避免優化時結構崩解，在 TS/(H₂O)₂₂/Cu 及 OCCO/(H₂O)₂₂/Cu 之吸附物之碳原子以及銅原子於電場優化中保持固定，而在 2CO/(H₂O)₂₂/Cu 之電場運算中，將 CO 分子以及表層兩層之銅原子放鬆，由於氫鍵網路之複雜，電場下優化亦使用較低精度能量收斂至 10⁻³ eV。

表 5-3. 單點計算下 22 及 44 水分子之顯式溶劑模型在電場+0.5V/Å~-0.5V/Å 之 CO 二聚化活化能及反應能

電場(V/Å)		-0.2	0.0	+0.2	+0.5
(H ₂ O) ₂₂	活化能	0.966	0.952	0.941	0.928
	反應能	0.332	0.356	0.383	0.427
(H ₂ O) ₄₄	活化能	1.171	1.199	1.232	1.330
	反應能	0.501	0.549	0.623	0.736

表 5-4. 結構優化於 22 水分子之顯式溶劑模型在電場+0.5V/Å~-0.5V/Å 之 CO 二聚化活化能及反應能

電場(V/Å)		-0.2	0.0	+0.2	+0.5
(H ₂ O) ₂₂	活化能	0.962	0.952	0.942	0.965
	反應能	0.334	0.356	0.376	0.466

綜合以上兩表的結果，考慮到表 5-1 在水層下之標準差，個別為 0.118 eV 及 0.239 eV，能發現活化能不論在 22 層水或是 44 層水受到電場影響的變化可以忽略不計，由此更能推論此反應為熱催化步驟，沒有電子轉移的發生。然而，反應能不論在何種情況皆有隨著場變大而數值變大的趨勢，如此將有助於 OCCO 崩解之逆反應進行。然而在無電場計算之反應能標準差為 0.146 eV，所以此反應之平衡常數可以視為不受電場影響。此外，實驗上亦觀察到質子能有效地從水分子轉移到 OCCO 形成 OCCOH，因此也降低了 OCCO 逆向分解之影響。



5-3-5 定電位校正方法

Chan 及 Norskov 等人提出在電化學計算上定電位的概念¹⁰⁶，在傳統之第一原理電化學介面計算，反應物、過度態及產物在反應前後皆保持相同電荷，然而，但在真實的電化學系統中，卻是施以定電位，在他們的研究中提供了一種簡單的方法，能夠透過第一原理計算之反應能障及介面電荷，重新評估在定電位條件下之反應能量。在固定功函數下，模型之能量可以通過以下方程進行校正：

$$E_2(\Phi_1) - E_1(\Phi_1) = E_2(\Phi_2) - E_1(\Phi_1) + (q_2 - q_1)(\Phi_2 - \Phi_1)/2$$

其中 E_1 和 E_2 是兩個帶有功函數 Φ_1 和 Φ_2 的吸附物的計算能量，而 q_1 和 q_2 則由吸附物/催化劑層的計算 Bader 電荷近似。這種校正可以將不同功函數的相對能量，像是活化能和反應能，轉換為計算上之定電位條件。



5-3-6 電場引入之功函數計算

為了進行反應中不同電場下之定電位校正，在本節將要說明在本篇之模型下如何取得功函數，在已知模型的功函數可以通過該模型的費米能級相對於真空電位勢之水平位置來估計，如下圖 5-11
2CO/(H₂O)₂₂/Cu(111)模型之靜電勢所示。

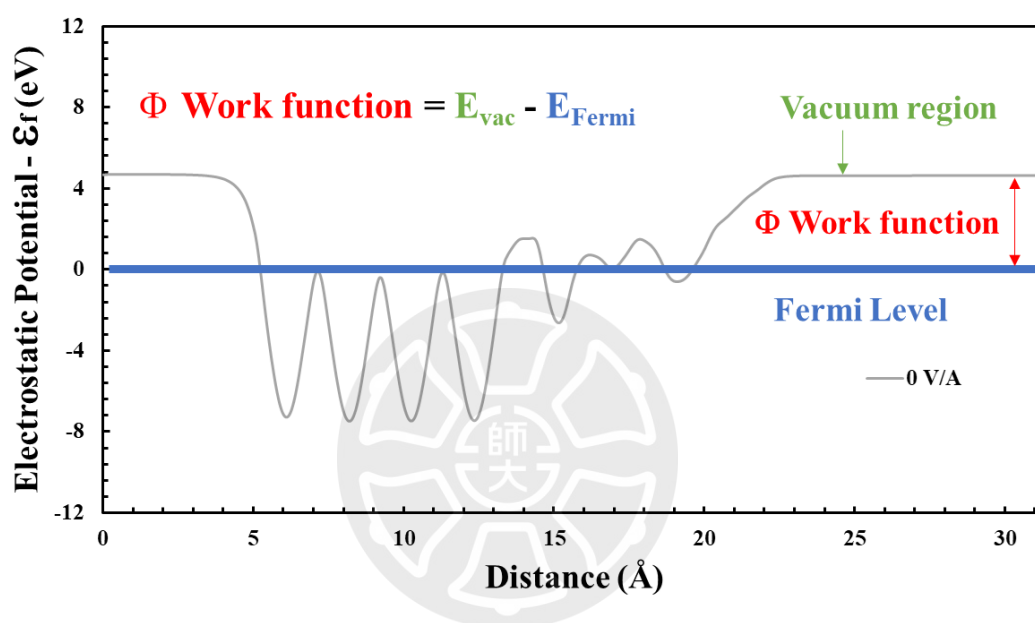


圖 5-11. 透過靜電勢計算功函數之示意圖

然而，當引入電場後，在真空區域之靜電勢會隨著電場的引入而呈現非水平線，便難以求得功函數，在此我們便引用 Lin 等人之作法¹⁰⁷，透過吸附物與真空區域之電位勢轉折點進行校正，如下圖 5-12
2CO/(H₂O)₂₂/Cu(111)模型之靜電勢(-0.2 V/Å)所示，能夠解讀為轉折點往右之線性區域表示超晶胞的靜電勢不再受溶劑和催化劑模型的影響，只受到平板電場的影響。資料處理上，在轉折處我們透過將靜電勢二次微分取得轉折處，再扣除費米能級便是電場下之功函數計算。

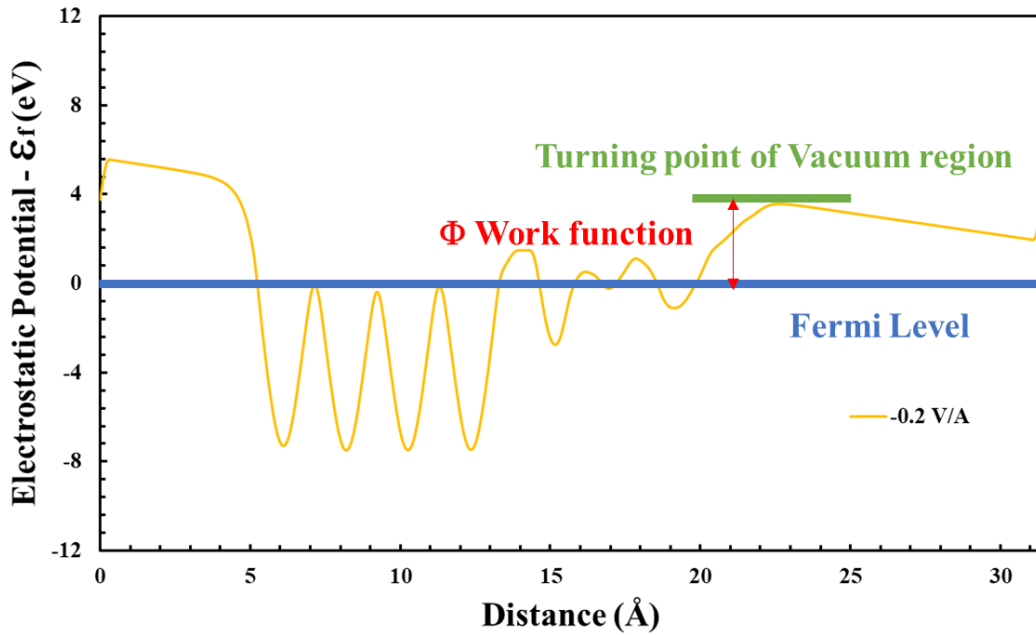


圖 5-12. 引入外加電場(-0.2V/Å)後計算功函數之示意圖

由圖 5-13 能夠觀察到在真空區域受電場影響之靜電勢斜率與電場之數值呈正相關。然而，前述透過二次微分之方式並無法在電場大於零的情況下評估，因此，在電場大於零的模型中，我們將其電場優化後之結構進行單點之電場運算，便能取得其受電場影響之轉折點。舉例來說，當 $2\text{CO}/(\text{H}_2\text{O})_{22}/\text{Cu}(111)$ 模型施予 $+0.2 \text{ V}/\text{\AA}$ 之電場，其靜電勢如下圖橘線，真空區域無法進行二次微分取得轉折點，我們便將 $+0.2 \text{ V}/\text{\AA}$ 電場優化之結構進行 $-0.2 \text{ V}/\text{\AA}$ 電場之單點計算，便能得到下圖黃線之靜電勢，此處我們假設相同結構下受到不同電場影響之轉折點相同，因此，黃線處取得轉折點之 X 座標，便利用其對應到橘線取得轉折處之靜電勢，再扣除費米能級，便能取得 $+0.2 \text{ V}/\text{\AA}$ 電場下之功函數。

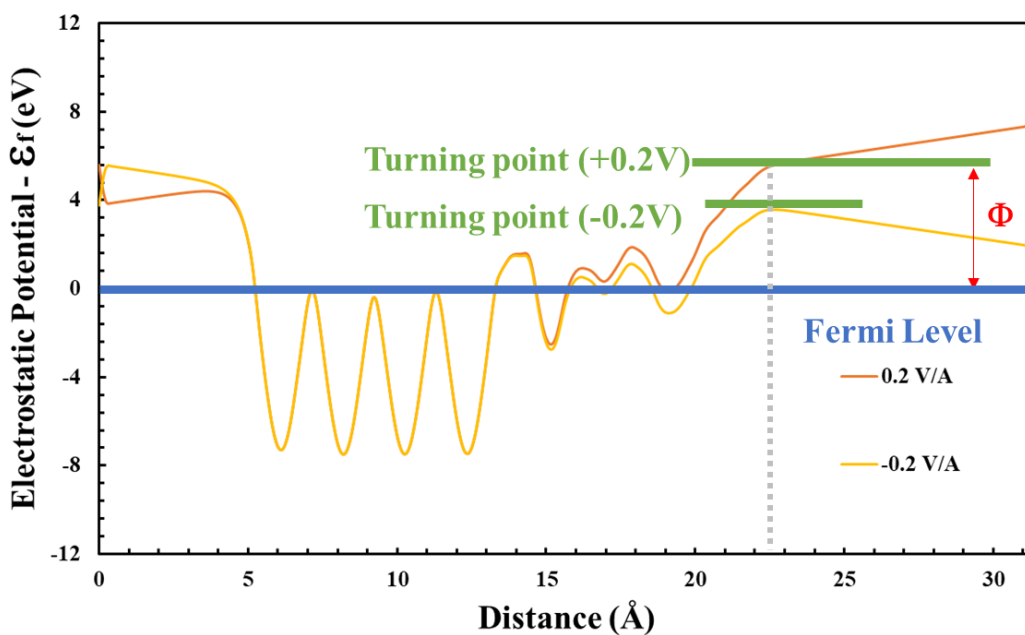


圖 5-13. 引入外加電場(+0.2V/Å 和-0.2V/Å)後計算功函數之示意圖

根據以上對電場下取得功函數之方法，在下表 5-5 中總結了在電場下使用 22 個水分子模擬的平均功函數值，這些數值將用於後續之定電位校正。

表 5-5. 22 水分子之 COCO 二聚化之反應物、過度態和產物在電場下 +0.2V/Å ~ -0.2V/Å 之功函數

	反應物	過度態	產物
+0.2	5.653	5.392	5.735
0.0	4.944	4.866	5.027
-0.2	3.322	3.400	3.645

5-3-7 定電位校正之反應能與活化能

如 3-3-5 所述，為了模擬在相同電位之環境，可以透過下式描述：

$$E_2(\Phi_1) - E_1(\Phi_1) = E_2(\Phi_2) - E_1(\Phi_2) + (q_2 - q_1)(\Phi_2 - \Phi_1)/2$$

舉例來說，在+0.2V 之電場下，反應物之功函數為 5.653，產物之功函數為 5.735，在上式中 $E_1(\Phi_1)$ 為反應物之能量， $E_2(\Phi_2)$ 為產物之能量， Φ_1 為 5.653， Φ_2 為 5.735， q_1 及 q_2 個別為反應物及產物之金屬+吸附物 Bader Charge，透過此式校正，便能夠得到固定在 $\Phi_1=5.653$ 功函數下之反應能 $E_2(\Phi_1) - E_1(\Phi_1)$ ，也就是定電位下之反應能，表 5-6 列出了在電場下經定電位校正之反應能與活化能，在定電位條件下計算的活化能或反應能僅有微小的差異，少於 40 meV。由於此一氧化碳二聚化反應不涉及電子轉移，目前的結果最終再次確認了 CO 二聚化過程是一個熱驅動反應，此結果也與 Garddard 等人定電位校正結果相符⁸¹。

表 5-6. 22 水分子之 COCO 二聚化在電場+0.2V/Å ~ -0.2V/Å 之活化能與反應能

	活化能	反應能
+0.2	0.949	0.373
0.0	0.954	0.353
-0.2	0.958	0.315

引入外部電場後的計算，如表 5-5 可知功函數會大幅地受電場影響，由下式可以計算當 pH=7 時，相對於標準氫電極之電位大小：

$$U_{\text{RHE}} = \Phi - 4.3 + 0.059 \times \text{pH}$$

在此處 pH=0 時，標準氫電極之自由能為 -4.3 eV^{108} 。表 5-7 為計算後之電位，代表在 VASP 計算中使用外部平板電場可以引入實質性的槓桿效應，若是將此電位差與電場差進行對比， $[(-0.565)-1.766]/[(-0.2)-0.2]=5.827$ ，意味著外部電場的選擇會大幅地影響電位數值，因此在使用時須注意選取，以模擬在銅電極上進行可比較性的 CO_2RR 實驗。

表 5-7. 22 水分子模型在電場 $+0.2\text{V}/\text{\AA} \sim -0.2\text{V}/\text{\AA}$ 轉換之有效電化學電位，以反應物為基準

	電位 (vs S.H.E at pH =7)
+0.2	+1.766V
0.0	+1.057V
-0.2	-0.565V

5-4 結論

本研究對於顯式溶劑模型在 Cu (111) 表面上的電化學 CO 二聚化反應過程下提供了一個全面的評估。通過在室溫下使用古典分子動力學模擬對電極表面上的吸附物及溶劑環境進行採樣。CO 二聚化反應過程 (22 個水分子溶劑) 的活化能和反應能分別為 0.954 和 0.353 eV，當引入電場計算並優化時，發現這些能量是獨立於施加之電場。這證明了，CO 二聚化反應是一個熱驅動的過程，因此不能被外加的電化學電位加速。在 CO 二聚化反應過程中形成的 C-C 鍵可引起對 OCCO 末端 O 原子的電荷轉移效應，極化鄰近的氫鍵網絡以縮短 OCCO 和水分子之間的分子間距。減少分子間氫鍵有助於從溶劑中傳遞質子，形成 OCCOH，這在早期原位拉曼光譜中得到了實驗證明。此外，使用從 +0.2 V/Å 到 -0.2 V/Å 的電場，並經過定電位校正，發現反應能及活化能差異不大，便能再次應證 CO 二聚化反應是熱催化反應。並且在 pH = 7 相對於標準氫電極下引入有效的電化學電位，其於模型中的平板電場其槓桿約為 5.827。在顯式溶劑模型的反應路徑評估，相比反應物、過度態及產物使用同一個顯式溶劑構型，以取樣十組來說，我們的近似方式節省了計算 9 次過度態的運算。本篇之 DFT / MM / efield 計算過程提供了一種模擬已知電催化材料表面的電化學過程的替代方法。

第6章總結

在我學士到博士的這段學術道路，我深刻體會到，不論研究的主題如何多元，密度泛函理論(DFT)始終是我學習與探索的核心。DFT 不只是計算上的工具，更像是一把鑰匙，透過實驗難以取得的精確原子、分子座標，幫我解開了材料科學與電化學領域裡種種複雜的謎題。

第一部分，研究了錫碘化鈣鈦礦的介電特性。利用 DFT，我成功優化了 TEA 和 FPEA 模型，並對 PEA 進行了鹵素替代。從這些研究中，我看到了有機層和無機層對介電常數影響的細節，這些都是單靠傳統實驗方法難以發現的。DFT 像是搭起了一座橋，連接了理論與實驗，讓我們能更深入理解晶格變化和有機層替換對介電性質的影響。這部分的研究為我們提供了更多深入的理解，對於如何通過微觀結構的調整來優化材料的性質有了更清晰的指引。

第二部分，聚焦在 Pd(111)表面單原子銅催化劑的反應及動力學分析。在催化反應機制的探討上，我們成功在 Pd(111)表面上計算了一個新的銅單原子催化碳碳二聚化反應機制。這一發現可能將重新定義我們對於催化反應的理解，並為未來催化劑的設計和優化提供了新的思路。

到了最後一部分，電場效應於顯式溶劑之電化學模擬，DFT 的重要性再次被證實。模擬顯示，Cu(111)表面上的 CO 二聚化反應是熱驅動的，不受外部電化學電位的影響。這個發現與實驗數據相符，我們的方法不僅為電化學過程的科學研究提供了新方向，也對發展高效且可持續的複雜電化學系統具有更深遠的意義。

我相信密度泛函理論(DFT)在材料科學和化學領域將扮演更加重要的角色。隨著計算能力的不斷提升和理論的進一步發展，DFT 不僅能夠幫助我們更深入地理解已知材料的性質，還將開啟設計和預測全新材料的大門。在能源、環境和生物醫學等領域，這種能力將是至關重要的。

未來，我們可以期待 DFT 在多個方面的應用和突破。首先，DFT 將有助於開發新型高效能源材料，透過精確模擬材料的電子結構和能量傳輸過程，我們可以設計出更高效率和更環保的能源解決方案。在藥物設計和生物分子研究方面，DFT 的應用也具有巨大潛力。通過模擬藥物分子與生物靶標的相互作用，我們可以加速新藥的發現和開發過程，同時減少依賴動物試驗。最後，隨著機器學習和人工智慧技術的融合，DFT 的應用將達到一個新的高度。結合 AI 算法，我們可以預測新材料的性質，加速材料發現和優化過程，從而在材料科學領域引發一場革命。

整體而言，這趟 DFT 的學習之旅對我而言是一次蛻變。它讓我能夠透過不同角度看待複雜的材料行為和反應機制，從鈣鈦礦到單原子催化劑，再到電化學系統，DFT 的多功能性和預測力一直是我研究的基石。這些經驗不僅豐富了我的學術生涯，也讓我在個人和職業上獲得了極大的成長。

第7章參考文獻

1. <https://www.c2es.org/content/international-emissions/>.
2. IEA CO2 Emissions in 2022. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
3. REN21 *Renewables 2023 Global Status Report Collection*; 2023.
4. Hong, W. Y., A techno-economic review on carbon capture, utilisation and storage systems for achieving a net-zero CO2 emissions future. *Carbon Capture Science & Technology* **2022**, 3, 100044. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100044>.
5. Kheirnik, M.; Ahmed, S.; Rahmanian, N. Comparative Techno-Economic Analysis of Carbon Capture Processes: Pre-Combustion, Post-Combustion, and Oxy-Fuel Combustion Operations *Sustainability* [Online], 2021.
6. Hepburn, C.; Adlen, E.; Beddington, J.; Carter, E. A.; Fuss, S.; Mac Dowell, N.; Minx, J. C.; Smith, P.; Williams, C. K., The technological and economic prospects for CO2 utilization and removal. *Nature* **2019**, 575 (7781), 87-97. DOI:10.1038/s41586-019-1681-6.
7. Patricio, J.; Angelis-Dimakis, A.; Castillo-Castillo, A.; Kalmykova, Y.; Rosado, L., Method to identify opportunities for CCU at regional level — Matching sources and receivers. *Journal of CO2 Utilization* **2017**, 22, 330-345. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.009>.
8. Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F., New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (5), 7050-7059. DOI:10.1039/C2EE21234J.
9. Greeley, J., Theoretical Heterogeneous Catalysis: Scaling Relationships and Computational Catalyst Design. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2016**, 7 (1), 605-635. DOI:10.1146/annurev-chembioeng-080615-034413.
10. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, 136 (3B), B864-B871. DOI:10.1103/PhysRev.136.B864.
11. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, 140 (4A), A1133-A1138. DOI:10.1103/PhysRev.140.A1133.
12. Schleder, G. R.; Padilha, A. C. M.; Acosta, C. M.; Costa, M.; Fazzio, A., From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review. *Journal of Physics: Materials* **2019**, 2 (3), 032001. DOI:10.1088/2515-7639/ab084b.
13. Akkerman, Q. A.; Manna, L., What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Letters* **2020**, 5 (2), 604-610. DOI:10.1021/acsenerylett.0c00039.
14. Rosales, B. A.; Hanrahan, M. P.; Boote, B. W.; Rossini, A. J.; Smith, E. A.; Vela, J., Lead Halide Perovskites: Challenges and Opportunities in Advanced Synthesis and Spectroscopy. *ACS Energy Letters* **2017**, 2 (4), 906-914.

DOI:10.1021/acseenergylett.6b00674.

15. Zhu, X.; Lin, Y.; San Martin, J.; Sun, Y.; Zhu, D.; Yan, Y., Lead halide perovskites for photocatalytic organic synthesis. *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 2843. DOI:10.1038/s41467-019-10634-x.

16. Miyata, K.; Atallah, T. L.; Zhu, X. Y., Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation. *Science Advances* **3** (10), e1701469. DOI:10.1126/sciadv.1701469.

17. Ren, M.; Qian, X.; Chen, Y.; Wang, T.; Zhao, Y., Potential lead toxicity and leakage issues on lead halide perovskite photovoltaics. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *426*, 127848. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127848>.

18. Sakhatskyi, K.; John, R. A.; Guerrero, A.; Tsarev, S.; Sabisch, S.; Das, T.; Matt, G. J.; Yakunin, S.; Cherniukh, I.; Kotyrba, M.; Berezovska, Y.; Bodnarchuk, M. I.; Chakraborty, S.; Bisquert, J.; Kovalenko, M. V., Assessing the Drawbacks and Benefits of Ion Migration in Lead Halide Perovskites. *ACS Energy Letters* **2022**, *7* (10), 3401-3414. DOI:10.1021/acseenergylett.2c01663.

19. Jiang, X.; Zang, Z.; Zhou, Y.; Li, H.; Wei, Q.; Ning, Z., Tin Halide Perovskite Solar Cells: An Emerging Thin-Film Photovoltaic Technology. *Accounts of Materials Research* **2021**, *2* (4), 210-219. DOI:10.1021/accountsmr.0c00111.

20. Abate, A., Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* **2023**, *8* (4), 1896-1899. DOI:10.1021/acseenergylett.3c00282.

21. Wang, A.; Yan, X.; Zhang, M.; Sun, S.; Yang, M.; Shen, W.; Pan, X.; Wang, P.; Deng, Z., Controlled Synthesis of Lead-Free and Stable Perovskite Derivative Cs₂SnI₆ Nanocrystals via a Facile Hot-Injection Process. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (22), 8132-8140. DOI:10.1021/acs.chemmater.6b01329.

22. Wang, A.; Guo, Y.; Muhammad, F.; Deng, Z., Controlled Synthesis of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Cubic Nanocages with High Stability. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (15), 6493-6501. DOI:10.1021/acs.chemmater.7b02089.

23. Han, X.; Zheng, Y.; Chai, S.; Chen, S.; Xu, J., 2D organic-inorganic hybrid perovskite materials for nonlinear optics. **2020**, *9* (7), 1787-1810. DOI:doi:10.1515/nanoph-2020-0038.

24. Shevchenko, E. A.; Nechaev, D. V.; Jmerik, V. N.; Kaibyshev, V. K.; Ivanov, S. V.; Toropov, A. A., Enhanced photoluminescence efficiency in AlGa_N quantum wells with gradient-composition AlGa_N barriers. *Journal of Physics: Conference Series* **2016**, *741* (1), 012118. DOI:10.1088/1742-6596/741/1/012118.

25. Jellicoe, T. C.; Richter, J. M.; Glass, H. F. J.; Tabachnyk, M.; Brady, R.; Dutton, S. E.; Rao, A.; Friend, R. H.; Credgington, D.; Greenham, N. C.; Böhm, M. L., Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (9), 2941-2944.

DOI:10.1021/jacs.5b13470.

26. Zheng, K.; Zhu, Q.; Abdellah, M.; Messing, M. E.; Zhang, W.; Generalov, A.; Niu, Y.; Ribaud, L.; Canton, S. E.; Pullerits, T., Exciton Binding Energy and the Nature of Emissive States in Organometal Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (15), 2969-2975. DOI:10.1021/acs.jpcllett.5b01252.

27. Wong, A. B.; Bekenstein, Y.; Kang, J.; Kley, C. S.; Kim, D.; Gibson, N. A.; Zhang, D.; Yu, Y.; Leone, S. R.; Wang, L.-W.; Alivisatos, A. P.; Yang, P., Strongly Quantum Confined Colloidal Cesium Tin Iodide Perovskite Nanoplates: Lessons for Reducing Defect Density and Improving Stability. *Nano Letters* **2018**, *18* (3), 2060-2066. DOI:10.1021/acs.nanolett.8b00077.

28. Weidman, M. C.; Seitz, M.; Stranks, S. D.; Tisdale, W. A., Highly Tunable Colloidal Perovskite Nanoplatelets through Variable Cation, Metal, and Halide Composition. *ACS Nano* **2016**, *10* (8), 7830-7839. DOI:10.1021/acsnano.6b03496.

29. Jagielski, J.; Kumar, S.; Yu, W.-Y.; Shih, C.-J., Layer-controlled two-dimensional perovskites: synthesis and optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (23), 5610-5627. DOI:10.1039/C7TC00538E.

30. Takagi, H.; Kunugita, H.; Ema, K., Influence of the image charge effect on excitonic energy structure in organic-inorganic multiple quantum well crystals. *Physical Review B* **2013**, *87* (12), 125421. DOI:10.1103/PhysRevB.87.125421.

31. An illustration of the frequency response of various dielectric mechanisms in terms of the real and imaginary parts of the permittivity. <https://web.archive.org/web/20060118002845/http://www.psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html>.

32. Hiramoto, M.; Kubo, M.; Shinmura, Y.; Ishiyama, N.; Kaji, T.; Sakai, K.; Ohno, T.; Izaki, M. Bandgap Science for Organic Solar Cells *Electronics* [Online], 2014, p. 351-380.

33. Tai, Q.; You, P.; Sang, H.; Liu, Z.; Hu, C.; Chan, H. L. W.; Yan, F., Efficient and stable perovskite solar cells prepared in ambient air irrespective of the humidity. *Nature Communications* **2016**, *7* (1), 11105. DOI:10.1038/ncomms11105.

34. Kim, H.; Lee, Y. H.; Lyu, T.; Yoo, J. H.; Park, T.; Oh, J. H., Boosting the performance and stability of quasi-two-dimensional tin-based perovskite solar cells using the formamidinium thiocyanate additive. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (37), 18173-18182. DOI:10.1039/C8TA05916K.

35. Jiang, Q.; Rebollar, D.; Gong, J.; Piacentino, E. L.; Zheng, C.; Xu, T., Pseudohalide-induced moisture tolerance in perovskite CH₃NH₃Pb(SCN)₂I thin films. *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54* (26), 7617-7620. DOI:10.1002/anie.201503038.

36. Koscher, B. A.; Swabeck, J. K.; Bronstein, N. D.; Alivisatos, A. P., Essentially Trap-Free CsPbBr₃ Colloidal Nanocrystals by Postsynthetic Thiocyanate Surface

Treatment. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (19), 6566-6569. DOI:10.1021/jacs.7b02817.

37. Nunes, R. W.; Gonze, X., Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators. *Physical Review B* **2001**, *63* (15), 155107. DOI:10.1103/PhysRevB.63.155107.

38. Gajdoš, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F., Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Physical Review B* **2006**, *73* (4), 045112. DOI:10.1103/PhysRevB.73.045112.

39. Lin, J.-T.; Liao, C.-C.; Hsu, C.-S.; Chen, D.-G.; Chen, H.-M.; Tsai, M.-K.; Chou, P.-T.; Chiu, C.-W., Harnessing Dielectric Confinement on Tin Perovskites to Achieve Emission Quantum Yield up to 21%. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (26), 10324-10330. DOI:10.1021/jacs.9b03148.

40. Lin, J.-T.; Hu, Y.-K.; Hou, C.-H.; Liao, C.-C.; Chuang, W.-T.; Chiu, C.-W.; Tsai, M.-K.; Shyue, J.-J.; Chou, P.-T., Superior Stability and Emission Quantum Yield (23% ± 3%) of Single-Layer 2D Tin Perovskite TEA₂SnI₄ via Thiocyanate Passivation. *Small* **2020**, *16* (19), 2000903. DOI:<https://doi.org/10.1002/sml.202000903>.

41. Wang, Z.; Liu, T.; Long, X.; Li, Y.; Bai, F.; Yang, S., Understanding the Diverse Coordination Modes of Thiocyanate Anion on Solid Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (14), 9282-9291. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b01457.

42. Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I., Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (12), 7610-7672. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.

43. Zhao, J.; Xue, S.; Barber, J.; Zhou, Y.; Meng, J.; Ke, X., An overview of Cu-based heterogeneous electrocatalysts for CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (9), 4700-4734. DOI:<https://doi.org/10.1039/C9TA11778D>.

44. Christensen, O.; Zhao, S.; Sun, Z.; Bagger, A.; Lauritsen, J. V.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K.; Rossmeisl, J., Can the CO₂ Reduction Reaction Be Improved on Cu: Selectivity and Intrinsic Activity of Functionalized Cu Surfaces. *ACS Catalysis* **2022**, *12* (24), 15737-15749. DOI:<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04200>.

45. Yoshio, H.; Katsuhei, K.; Shin, S., Production of CO and CH₄ in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Hydrogencarbonate Solution. *Chemistry Letters* **1985**, *14* (11), 1695-1698. DOI:<https://doi.org/10.1246/cl.1985.1695>.

46. Montoya, J. H.; Shi, C.; Chan, K.; Nørskov, J. K., Theoretical Insights into a CO dimerization mechanism in CO₂ electroreduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (11), 2032-2037. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00722>.

47. Wu, Z.-Z.; Zhang, X.-L.; Niu, Z.-Z.; Gao, F.-Y.; Yang, P.-P.; Chi, L.-P.; Shi, L.; Wei, W.-S.; Liu, R.; Chen, Z.; Hu, S.; Zheng, X.; Gao, M.-R., Identification of Cu(100)/Cu(111) Interfaces as Superior Active Sites for CO Dimerization During CO₂ Electroreduction. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (1), 259-269. DOI:<https://doi.org/10.1021/jacs.1c09508>.
48. Dickinson, H. L. A.; Symes, M. D., Recent progress in CO₂ reduction using bimetallic electrodes containing copper. *Electrochemistry Communications* **2022**, *135*, 107212, and references therein. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107212>.
49. Okatenko, V.; Loiudice, A.; Newton, M. A.; Stoian, D. C.; Blokhina, A.; Chen, A. N.; Rossi, K.; Buonsanti, R., Alloying as a Strategy to Boost the Stability of Copper Nanocatalysts during the Electrochemical CO₂ Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2023**, *145* (9), 5370-5383. DOI:<https://doi.org/10.1021/jacs.2c13437>.
50. Robens, E.; Hecker, B.; Kungl, H.; Tempel, H.; Eichel, R.-A., Bimetallic Copper–Silver Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂ to Ethanol. *ACS Applied Energy Materials* **2023**, *6* (14), 7571-7577. DOI:<https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00985>.
51. Xu, A.; Hung, S.-F.; Cao, A.; Wang, Z.; Karmodak, N.; Huang, J. E.; Yan, Y.; Sedighian Rasouli, A.; Ozden, A.; Wu, F.-Y.; Lin, Z.-Y.; Tsai, H.-J.; Lee, T.-J.; Li, F.; Luo, M.; Wang, Y.; Wang, X.; Abed, J.; Wang, Z.; Nam, D.-H.; Li, Y. C.; Ip, A. H.; Sinton, D.; Dong, C.; Sargent, E. H., Copper/alkaline earth metal oxide interfaces for electrochemical CO₂-to-alcohol conversion by selective hydrogenation. *Nature Catalysis* **2022**, *5* (12), 1081-1088. DOI:<https://doi.org/10.1038/s41929-022-00880-6>.
52. Rasul, S.; Anjum, D. H.; Jedidi, A.; Minenkov, Y.; Cavallo, L.; Takanebe, K., A Highly Selective Copper–Indium Bimetallic Electrocatalyst for the Electrochemical Reduction of Aqueous CO₂ to CO. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (7), 2146-2150. DOI:<https://doi.org/10.1002/anie.201410233>.
53. Sarfraz, S.; Garcia-Esparza, A. T.; Jedidi, A.; Cavallo, L.; Takanebe, K., Cu–Sn Bimetallic Catalyst for Selective Aqueous Electroreduction of CO₂ to CO. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (5), 2842-2851. DOI:<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00269>.
54. Hoang, T. T. H.; Verma, S.; Ma, S.; Fister, T. T.; Timoshenko, J.; Frenkel, A. I.; Kenis, P. J. A.; Gewirth, A. A., Nanoporous Copper–Silver Alloys by Additive-Controlled Electrodeposition for the Selective Electroreduction of CO₂ to Ethylene and Ethanol. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (17), 5791-5797. DOI:<https://doi.org/10.1021/jacs.8b01868>.
55. Zhu, C.; Chen, A.; Mao, J.; Wu, G.; Li, S.; Dong, X.; Li, G.; Jiang, Z.; Song, Y.; Chen, W.; Wei, W., Cu–Pd Bimetallic Gas Diffusion Electrodes for

- Electrochemical Reduction of CO₂ to C₂+ Products. *Small Structures* **2023**, *4*, 2200328. DOI:<https://doi.org/10.1002/sstr.202200328>.
56. Takashima, T.; Suzuki, T.; Irie, H., Electrochemical carbon dioxide reduction on copper-modified palladium nanoparticles synthesized by underpotential deposition. *Electrochimica Acta* **2017**, *229*, 415-421. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.171>.
57. Zhu, L.; Lin, Y.; Liu, K.; Cortés, E.; Li, H.; Hu, J.; Yamaguchi, A.; Liu, X.; Miyauchi, M.; Fu, J.; Liu, M., Tuning the intermediate reaction barriers by a CuPd catalyst to improve the selectivity of CO₂ electroreduction to C₂ products. *Chinese Journal of Catalysis* **2021**, *42* (9), 1500-1508. DOI:[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63754-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63754-8).
58. Wang, A.; Li, J.; Zhang, T., Heterogeneous single-atom catalysis. *Nature Reviews Chemistry* **2018**, *2* (6), 65-81. DOI:10.1038/s41570-018-0010-1.
59. Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J., Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (21), 11703-11809. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00576.
60. Xue, Z.-H.; Luan, D.; Zhang, H.; Lou, X. W., Single-atom catalysts for photocatalytic energy conversion. *Joule* **2022**, *6* (1), 92-133. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.011>.
61. Xiong, H.; Peterson, E.; Qi, G.; Datye, A. K., Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better. *Catalysis Today* **2016**, *272*, 80-86. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.022>.
62. Wan, Q.; Wei, F.; Wang, Y.; Wang, F.; Zhou, L.; Lin, S.; Xie, D.; Guo, H., Single atom detachment from Cu clusters, and diffusion and trapping on CeO₂(111): implications in Ostwald ripening and atomic redispersion. *Nanoscale* **2018**, *10* (37), 17893-17901. DOI:<https://doi.org/10.1039/C8NR06232C>.
63. Sattler, K., *Cluster Assembled Materials*. Trans Tech Publications: 1996.
64. O'Brien, C. P.; Lee, I. C., CO Poisoning and CO Hydrogenation on the Surface of Pd Hydrogen Separation Membranes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (31), 16864-16871. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b05046.
65. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, *47* (1), 558-561. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
66. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B* **1994**, *49* (20), 14251-14269. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
67. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6* (1), 15-50. DOI:[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).

68. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77* (18), 3865-3868. DOI:<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
69. Blöchl, P. E., Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50* (24), 17953-17979. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
70. Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W., Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, WORLD SCIENTIFIC: 1998; pp 385-404.
71. Filot, I. A. W.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M., The Optimally Performing Fischer–Tropsch Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (47), 12746-12750. DOI:<https://doi.org/10.1002/anie.201406521>.
72. Filot, I. A. W.; Broos, R. J. P.; van Rijn, J. P. M.; van Heugten, G. J. H. A.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M., First-Principles-Based Microkinetics Simulations of Synthesis Gas Conversion on a Stepped Rhodium Surface. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (9), 5453-5467. DOI:<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01391>.
73. Zhang, L.; Filot, I. A. W.; Su, Y.-Q.; Liu, J.-X.; Hensen, E. J. M., Transition metal doping of Pd(111) for the NO + CO reaction. *Journal of Catalysis* **2018**, *363*, 154-163. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.04.025>.
74. Ou, L.; Chen, S., Comparative Study of Oxygen Reduction Reaction Mechanisms on the Pd(111) and Pt(111) Surfaces in Acid Medium by DFT. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (3), 1342-1349. DOI:10.1021/jp309094b.
75. Nguyen, T. N.; Salehi, M.; Le, Q. V.; Seifitokaldani, A.; Dinh, C. T., Fundamentals of Electrochemical CO₂ Reduction on Single-Metal-Atom Catalysts. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (17), 10068-10095. DOI:10.1021/acscatal.0c02643.
76. Liao, C.-C.; Tsai, T.-H.; Chang, C.-C.; Tsai, M.-K., The use of plate-type electric force field for the explicit simulations of electrochemical CO dimerization on Cu(111) surface. *Chemical Physics* **2023**, *568*, 111821. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111821>.
77. Yao, K.; Li, J.; Wang, H.; Lu, R.; Yang, X.; Luo, M.; Wang, N.; Wang, Z.; Liu, C.; Jing, T.; Chen, S.; Cortés, E.; Maier, S. A.; Zhang, S.; Li, T.; Yu, Y.; Liu, Y.; Kang, X.; Liang, H., Mechanistic Insights into OC–COH Coupling in CO₂ Electroreduction on Fragmented Copper. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (31), 14005-14011. DOI:10.1021/jacs.2c01044.
78. Zhi, X.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z., Key to C₂ production: selective C–C coupling for electrochemical CO₂ reduction on copper alloy surfaces. *Chemical Communications* **2021**, *57* (75), 9526-9529. DOI:10.1039/D1CC03796J.
79. Zhao, Q.; Martinez, J. M. P.; Carter, E. A., Charting C–C coupling pathways in electrochemical CO₂ reduction on Cu(111) using embedded correlated wavefunction

theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2022**, *119* (44), e2202931119. DOI:10.1073/pnas.2202931119.

80. Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A., III; Sundararaman, R., Mechanistic Explanation of the pH Dependence and Onset Potentials for Hydrocarbon Products from Electrochemical Reduction of CO on Cu (111). *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (2), 483-486. DOI:10.1021/jacs.5b11390.

81. Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A., Full atomistic reaction mechanism with kinetics for CO reduction on Cu(100) from ab initio molecular dynamics free-energy calculations at 298 K. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114* (8), 1795-1800. DOI:10.1073/pnas.1612106114.

82. Zhang, D.; Jansen, C.; Berg, O. T.; Bakker, J. M.; Meyer, J.; Kleyn, A. W.; Juurlink, L. B. F., RAIRS Characterization of CO and O Coadsorption on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126* (31), 13114-13121. DOI:10.1021/acs.jpcc.2c02541.

83. Bagger, A.; Ju, W.; Varela, A. S.; Strasser, P.; Rossmeisl, J., Electrochemical CO₂ Reduction: A Classification Problem. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (22), 3266-3273. DOI:<https://doi.org/10.1002/cphc.201700736>.

84. Xie, H.; Wang, T.; Liang, J.; Li, Q.; Sun, S., Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂. *Nano Today* **2018**, *21*, 41-54. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.05.001>.

85. Giziński, D.; Brudzisz, A.; Santos, J. S.; Trivinho-Strixino, F.; Stępniewski, W. J.; Czujko, T. Nanostructured Anodic Copper Oxides as Catalysts in Electrochemical and Photoelectrochemical Reactions *Catalysts* [Online], 2020.

86. Wang, J.; Tan, H.-Y.; Zhu, Y.; Chu, H.; Chen, H. M., Linking the Dynamic Chemical State of Catalysts with the Product Profile of Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (32), 17254-17267. DOI:<https://doi.org/10.1002/anie.202017181>.

87. Chang, F.; Xiao, M.; Miao, R.; Liu, Y.; Ren, M.; Jia, Z.; Han, D.; Yuan, Y.; Bai, Z.; Yang, L., Copper-Based Catalysts for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction to Multicarbon Products. *Electrochemical Energy Reviews* **2022**, *5* (3), 4. DOI:10.1007/s41918-022-00139-5.

88. Woldu, A. R.; Huang, Z.; Zhao, P.; Hu, L.; Astruc, D., Electrochemical CO₂ reduction (CO₂RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *454*, 214340. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214340>.

89. Pérez-Gallent, E.; Figueiredo, M. C.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. M., Spectroscopic Observation of a Hydrogenated CO Dimer Intermediate During CO Reduction on Cu(100) Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*

- (13), 3621-3624. DOI:<https://doi.org/10.1002/anie.201700580>.
90. Zhan, C.; Dattila, F.; Rettenmaier, C.; Bergmann, A.; Kühn, S.; García-Muelas, R.; López, N.; Cuenya, B. R., Revealing the CO Coverage-Driven C–C Coupling Mechanism for Electrochemical CO₂ Reduction on Cu₂O Nanocubes via Operando Raman Spectroscopy. *ACS Catalysis* **2021**, *11* (13), 7694-7701. DOI:10.1021/acscatal.1c01478.
91. Sandberg, R. B.; Montoya, J. H.; Chan, K.; Nørskov, J. K., CO-CO coupling on Cu facets: Coverage, strain and field effects. *Surface Science* **2016**, *654*, 56-62. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.08.006>.
92. Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A., III, Atomistic Mechanisms Underlying Selectivities in C₁ and C₂ Products from Electrochemical Reduction of CO on Cu(111). *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (1), 130-136. DOI:10.1021/jacs.6b06846.
93. Ringe, S.; Hörmann, N. G.; Oberhofer, H.; Reuter, K., Implicit Solvation Methods for Catalysis at Electrified Interfaces. *Chemical Reviews* **2022**, *122* (12), 10777-10820. DOI:10.1021/acs.chemrev.1c00675.
94. Zhang, Q.; Asthagiri, A., Solvation effects on DFT predictions of ORR activity on metal surfaces. *Catalysis Today* **2019**, *323*, 35-43. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.036>.
95. Basdogan, Y.; Maldonado, A. M.; Keith, J. A., Advances and challenges in modeling solvated reaction mechanisms for renewable fuels and chemicals. *WIREs Computational Molecular Science* **2020**, *10* (2), e1446. DOI:<https://doi.org/10.1002/wcms.1446>.
96. Van den Bossche, M.; Skúlason, E.; Rose-Petruck, C.; Jónsson, H., Assessment of Constant-Potential Implicit Solvation Calculations of Electrochemical Energy Barriers for H₂ Evolution on Pt. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (7), 4116-4124. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b10046.
97. Lu, S.; Wang, Y.; Xiang, H.; Lei, H.; Xu, B. B.; Xing, L.; Yu, E. H.; Liu, T. X., Mass transfer effect to electrochemical reduction of CO₂: Electrode, electrocatalyst and electrolyte. *Journal of Energy Storage* **2022**, *52*, 104764. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104764>.
98. Bagemihl, I.; Bhatraju, C.; van Ommen, J. R.; van Steijn, V., Electrochemical Reduction of CO₂ in Tubular Flow Cells under Gas–Liquid Taylor Flow. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2022**, *10* (38), 12580-12587. DOI:10.1021/acssuschemeng.2c03038.
99. Luo, W.; Zhang, J.; Li, M.; Züttel, A., Boosting CO Production in Electrocatalytic CO₂ Reduction on Highly Porous Zn Catalysts. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (5), 3783-3791. DOI:10.1021/acscatal.8b05109.

100. García de Arquer, F. P.; Dinh, C.-T.; Ozden, A.; Wicks, J.; McCallum, C.; Kirmani, A. R.; Nam, D.-H.; Gabardo, C.; Seifitokaldani, A.; Wang, X.; Li, Y. C.; Li, F.; Edwards, J.; Richter, L. J.; Thorpe, S. J.; Sinton, D.; Sargent, E. H., CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A cm⁻². *Science* **2020**, *367* (6478), 661-666. DOI:10.1126/science.aay4217.
101. Xing, Z.; Hu, L.; Ripatti, D. S.; Hu, X.; Feng, X., Enhancing carbon dioxide gas-diffusion electrolysis by creating a hydrophobic catalyst microenvironment. *Nature Communications* **2021**, *12* (1), 136. DOI:10.1038/s41467-020-20397-5.
102. Nesbitt, N. T.; Burdyny, T.; Simonson, H.; Salvatore, D.; Bohra, D.; Kas, R.; Smith, W. A., Liquid–Solid Boundaries Dominate Activity of CO₂ Reduction on Gas-Diffusion Electrodes. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (23), 14093-14106. DOI:10.1021/acscatal.0c03319.
103. Rackers, J. A.; Wang, Z.; Lu, C.; Laury, M. L.; Lagardère, L.; Schnieders, M. J.; Piquemal, J.-P.; Ren, P.; Ponder, J. W., Tinker 8: Software Tools for Molecular Design. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, *14* (10), 5273-5289. DOI:10.1021/acs.jctc.8b00529.
104. Li, P.; Huang, J.; Hu, Y.; Chen, S., Establishment of the Potential of Zero Charge of Metals in Aqueous Solutions: Different Faces of Water Revealed by Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125* (7), 3972-3979. DOI:10.1021/acs.jpcc.0c11089.
105. Chan, Y.-T.; Huang, I. S.; Tsai, M.-K., Enhancing C–C bond formation by surface strain: a computational investigation for C₂ and C₃ intermediate formation on strained Cu surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (41), 22704-22710. DOI:10.1039/C9CP02977J.
106. Chan, K.; Nørskov, J. K., Electrochemical Barriers Made Simple. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (14), 2663-2668. DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b01043.
107. Wang, Y.; Xu, L.; Hsu, H.-Y.; Leung, T.-C.; Lin, M.-C., First-principles study of clean tungsten surface work function under electric field. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2020**, *38* (2), 022209. DOI:10.1116/1.5140750.
108. Jinnouchi, R.; Anderson, A. B., Aqueous and Surface Redox Potentials from Self-Consistently Determined Gibbs Energies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (24), 8747-8750. DOI:10.1021/jp802627s.