

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告

奈米結構材料在電解水之應用

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 98-2221-E-009-040-MY2

執行期間：2010 年 08 月 01 日至 2011 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程學系

計畫主持人：吳樸偉

計畫參與人員：張雲閔、王儷曄

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☒ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：

中 華 民 國 100 年 8 月 31 日

奈米結構材料在電解水之應用

計畫編號：NSC 98-2221-E-009-040-MY2

執行期限：2010 年 08 月 01 日至 2011 年 07 月 31 日

主持人：吳樸偉 交通大學材料系

摘要

本研究探討在半層鎳反蛋白石結構上成長一層鈦或銱薄膜，並分析在一莫爾濃度氫氧化鉀電解液之氫氣生成反應電催化活性。實驗中以無電鍍製程沉積二氧化鈦或二氧化銱薄膜，並且進一步在200°C氫氣還原氣氛下還原成鈦與銱金屬。此結果產生的奈米結構平台結合高表面積與令人印象深刻的電催化活性之優點。研究中，電解水氫氣產生反應分析中，不同的無電鍍時間、退火溫度及退火氣氛扮演關鍵因素。藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)影像、感應耦合電漿質譜儀(ICP-MASS)與*i*-V極化曲線量測(*i*-V polarization measurements)優化最佳化參數。此外，實驗中提高退火溫度因而提升鈦與銱結晶性藉此增益電催化活性，然而伴隨著層與層之間相互附著力下降。最後於電解水氫氣產生反應中，評估鈦與銱之氧化態以及金屬態，金屬態皆具較優的催化活性。

關鍵詞：電泳沉積、氫氣生成反應、鈦、銱、鎳反蛋白石奈米結構

Abstract

Electrocatalytic ability for hydrogen evolution reaction (HER) using Ru or Ir-coated half-layer Ni inverse opal in 1 M KOH aqueous solution was investigated. A conformal RuO₂ and IrO₂ thin films were deposited by electroless plating and reduced subsequently to form Ru and Ir at 200°C under hydrogen treatment. The resulting nanostructured platform combined the advantage of large surface area and impressive electro-catalytic activity. Variables such as deposition time, annealing temperature, and various annealing environments are found to play critical roles. From SEM images, ICP-MASS, and *i*-V polarization measurements, we were able to determine the optimized processing conditions. The electro-catalytic activity was increased with better crystallinity but the same suffered from poor adhesion. Comparing both oxidative and metallic states of Ru and Ir films, we concluded that the metallic state revealed a better catalytic ability for HER.

Keywords : Electrophoretic deposition; Hydrogen evolution reaction; Ru; Ir; Ni inverse opals

1. Introduction

氫氣是一種乾淨的能源材料，氫的原料和燃燒後的唯一產物都是水，無其他有害環境的副產物產生。氫除了可以產生熱與燃料電池中電能之外，在化學、肥料製造與汽油再生成都佔有重要的地位。獲得氫氣的方法大致上可以分為四大部分：生化法、化學法、電化學法與熱分解法，但是其中最環保而且最可持續的方法還是電化學法中的電解水，因為水作為氫能源的原料可以迴圈利用並且可以獲得高純度的氫氣與氧氣，更重要的是，以電解水的方式獲得氫氣不但不會產生污染物，而且在過程中伴隨著一起生成的氧氣對於半導體製程也是很有用的材料。

由於上述氫的優勢，使得氫氣的製造成為一個重要的題目。而要提升電解水陰極造氫的效率主要的關鍵因素有二：一是降低造氫的過電位，另一則是增加氫氣的產量。要提升效率除了降低過電位之外，提高活性表面積可以在不改變觸媒本質特性的條件下增加氫氣的產量、另外尚有增加電化學穩定性、提升導電性、降低開始造氫的過電位與提升電極的抗腐蝕性等等。

在電極材料方面，貴金屬族如鉑與鈦一直是最具有活性的電極材料之一，但是其價格卻相當昂貴，為減低成本必須採用其他材料取代。其中鎳是在鹼性環境中的最常被使用的低成本電極，雖然其性能並不卓越，但因為其在鹼性環境中具有良好的穩定性，因此最常被使用在電解水的陰極材料。故本研究中選用鎳做為奈米結構的材料。

在本實驗室在先前的研究中，以陽極氧化鋁(AAO)為模板製備鎳的奈米線陣列[1]以及具有蛋白石空孔結構[2]的反結構鎳提供高的比表面積作為電解水的電極，並且成功的提高電解水效能。另一方面，過去研究文獻中，利用添加第二種元素如鉬(Mo)、鈷(Co)、鐵(Fe)、鎢(W)或非金屬元素如碳(C)或磷(P)等皆能增加材料的穩定性及活性。此外，鎳磷(NiP)的合金可以同時提高鎳材料本身的活性及表面積，因此對於整體的性能都有很顯著的提升。舉例來說，Kaninski 利用電鍍的方式沉積鎳鈷(NiCo)與鎳鈷鈦(NiCoV)合金，

來改善陰極造氫的性能。雖然鎳在鹼性環境裡具有優秀的穩定性，但是其電解水陰極的性能依然劣於貴金屬族的鉑與鈦等，故本研究中將具有催化活性的貴金屬沉積在高表面積的鎳結構表面，以期能夠大幅提升電解水在陰極的效率。

2. Experimental

本實驗中所使用的基材為(100)面的矽晶圓，導電度為 0.01 ohm-cm，並分別在晶圓的一面沉積厚度為 600 nm 的二氧化矽膜與 500 nm 的金屬鈦，接著將試片裁切至 2.1 cm×1.5 cm 做為基材。

秤取 0.1 g 乾燥後單一粒徑約為 660 nm 的聚苯乙烯(PS)球粉末，溶於 100 mL 無水乙醇中，使用超音波震盪器使其分散均勻成為高度穩定與分散的膠體粒子懸浮液。欲沉積膠體粒子的電極插入膠體溶液中做為正極，不鏽鋼板做為負極，外加 10 V/cm 的電場的條件下沉積 5 分鐘後抽出乾燥，可得厚度約為 5 μm 的自組裝膠體晶體。

秤取 130 g 的硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、30 g 的氯化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、18 g 的硼酸(H_3BO_3)與 3 ml 的過氧化氫(H_2O_2)後溶於水中之後稀釋至 1 L，穩定攪拌一天，做為電鍍鎳鍍液。將完全乾燥後的膠體晶體試片放入電鍍鎳鍍液中做為負極，鎳板為正極，以定電壓 1 V 電鍍 20 分鐘後取出。接著將試片浸泡至乙酸乙酯中 3 小時後，將試片置入 250°C 的高溫爐中在空氣的環境下以熱處理 1 天後，可以確保 PS 球完全移除。最後，在氫氣的條件下升溫至 200°C 熱處理 2 小時，以確保表面成分為金屬鎳。至此，可製備做為基材的半層鎳反蛋白石結構。

分別量取 0.1 wt% 的 PdCl_2 與 0.1 wt% 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 均勻混合後做為活化鍍液。

秤取 0.0186 g 的水合五氯釷酸鉀($\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶於 5 mL 的蒸餾水中並稀釋至 10 mL，做為前驅物的溶液。再分別以量筒量取 17 mL 濃度為 0.06 M 的亞硝酸鈉(NaNO_2)，1 mL 濃度為 1 M 的氫氧化鈉(NaOH)與 2 mL 的漂白水(NaClO)，倒入燒杯中使其均勻混合後加入含有前驅物的水溶液，此時 pH 值大約為 11 至 12 之間。歷時 3 分鐘後，溶液會由紫黑色轉變為透明的亮黃色，

在 4 分鐘後溶液會由亮黃色轉變為橘紅色，至此無電鍍鈮鍍液配製完成。

秤取 0.0947 g 的六氯亞鉱酸鈉(Na_3IrCl_6)溶於 30 mL 的蒸餾水中，隨後依序加入 0.125 g 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)與 0.69 g 碳酸鉀(K_2CO_3)，混合均勻後稀釋至 50 mL。最後將溶液放至 75°C 水浴槽中恆溫 4 小時後在室溫下放置 5 天，至此鍍液足夠穩定可做為前驅物的溶液。秤取 0.275 g 次磷酸鈉($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶於 20 mL 的蒸餾水中，隨後加入 10 mL 前驅物溶液，至此可使用的無電鍍鈮鍍液配製完成。

將半層鎳反蛋白結構浸泡至活化鍍液中 10 s 後取出，以蒸餾水洗淨。將試片垂直的放入配製好的無電鍍鍍液中，無電鍍鈮與鈮的鍍液分別置入 40°C 與 75°C 水浴槽中待所需時間到達，將鍍液由水浴槽中取出置於室溫下 40 分鐘後將試片夾出，以水沖洗後使用氮氣槍吹乾。

使用 Jiehan 5600 Electrochemical Workstation 量測 i - V 極化曲線與長時間充電性能量測。掃描式電子顯微鏡(JEOL-JSM-6500F)中的 SEM 與 EDX 功能用以觀測表面形貌變化和初步元素定性分析。以 X 光繞射光譜儀(Bruker AXS-D8)用以定性，確定薄膜組成與結晶性的變化。X 光光電子儀(Thermo Microlab 350)用來分析表面薄膜的金屬價態的組成比例。

3. Results and discussion

延續前一年研究結果，選擇無電鍍沉積時間為 2 小時的參數作為最佳參數，而由圖 1 中 XRD 結果可以知道沉積的鍍膜晶相為 nanocrystalline，為了提升結晶性本研究中以熱處理升溫至 100°C ~ 500°C 進行熱處理，並藉由 SEM 與 XRD 來觀察表面形貌變化與結晶性的變化，最後配合電化學量測的結果討論在不同熱處理溫度下在此結構上對電解水陰極氫氣還原的性能影響。

圖 2 分別是(a)經過無電鍍沉積 2 小時與在沉積之後在空氣的條件下分別經過(b)100°C (c)200°C (d)400°C 熱處理 2 小時後的 SEM 平面圖。從表面的形貌上發現剛經過無電鍍沉積後的試片表面較不平整，隨著熱處理溫度的上升，一開

始在 100°C 時表面的顆粒漸漸變大，可以看到表面雖然還是有凸起，但較細部的表面變得較平整光滑。表面平整度隨著溫度持續上升至 200°C、400°C 而上升。經過 SEM 的觀測發現無論是在空氣或是氫氣的環境下熱處理兩小時都有相同的現象。表面由顆粒凸起狀變得較平整光滑，觸媒與電解質接觸的表面積因此下降。

下圖 3 分別是在空氣的環境下(a)熱處理前與分別在(b)200°C (c)400°C (d)500°C 的溫度下熱處理兩小時後的 XRD 繞射圖。由圖 3(a)可以知道在做任何熱處理之前的鍍膜晶相為 nanocrystalline，而在 400°C 之前，二氧化鈮的結晶性(\circ)隨著熱處理溫度的提高有很顯著的提升，但當溫度繼續提升到達 500°C 時結晶性卻沒有隨著溫度的上升而有明顯的變化，由此可以推測當溫度達到 400°C 時結晶性已經達到一個程度，若需要更明顯的提升溫度才能使結晶性在大幅增加。由 XRD 的繞射峰圖譜可以明顯的看到氧化鎳的繞射峰(\star)隨著溫度提升而上升，而鎳的訊號峰(\diamond)則隨著氧化鎳訊號峰的上升而下降，由此可以推斷當溫度超過 200°C 金屬鎳會開始被氧化形成氧化鎳，而當溫度到達 500°C 後鎳的繞射峰幾乎消失。

圖 4、圖 5 與圖 6 分別是无電鍍沉積兩小時後未經任何處理的薄膜、在空氣的環境下以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時後的薄膜與在氫氣的環境下升溫至 200°C 熱處理 2 小時後的薄膜的 XPS 結果。經過曲線配適法(curve fitting)可以得到如下表 1 經過各種處理的膜組成比例。由下表 1 可以發現經過空氣的熱處理之後，膜的組成比例僅有些許的改變，大致上的組成是與未經由空氣處理相同。並且由 XPS 與 XRD 兩者的結果可以推斷，經由通以氫氣的環境下熱處理可以成功的把氧化鈮薄膜還原成鈮金屬薄膜。

由表 1 XPS 結果可以知道經過空氣處理之後的組成僅有些許的改變，可以將組成視為相同。故本實驗中選擇在空氣的環境下進行不同溫度的熱處理，來探討結晶性的程度與在電解水陰極的催化效果的影響。下圖 7 為半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別

升溫至 200°C、300°C、400°C 與 500°C 在空氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。由圖 8 可以發現具有最佳催化效果的條件是在 200°C 環境下熱處理兩小時。由此可以推斷結晶性的上升有助於電解水性能的提升，但當之後隨著溫度持續提升結晶性上升，但由圖中卻發現過了 200°C 之後 HER 的性能開始下降。由上圖 3 XRD 的結果來看可以發現，當溫度超過 200°C 之後可以看到氧化鎳的繞射峰隨著溫度的提升而變多。在由上表 2 可以看到各層之間的熱膨脹係數差異很大，當溫度上升幅度越大，熱膨脹係數造成的應力會使得層與層之間的附著力下降，導致導電度變差，進而使得整體電化學的效果下降。由上述兩者來推測使溫度持續上升而電化學效果下降的原因有可能為氧化鎳的生成與熱膨脹係數的差異所導致。由圖 8 可知在經過 200°C 的空氣熱處理之後，性能比起未經過熱處理的試片上升了 1.22 倍，而比半層的鎳反結構上升了 1.59 倍。

根據以上的結論，結晶性的上升有助於電解水在陰極催化效果的提升，而隨後隨著溫度上升卻下降的電化學性能有可能來自於氧化鎳的生成與熱膨脹係數的差異。故接著選擇通入氫氣在氫氣的環境下進行不同溫度的熱處理，在氫氣的條件下可避免鎳在高溫的環境下生成氧化鎳，藉此觀測當氧化鎳不存在時，在熱處理溫度與電化學性能之間是否具有在空氣環境下相同的趨勢。

下圖 9 為半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 200°C、300°C、400°C 與 500°C 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。由下圖 10 可以發現在氫氣的環境下熱處理的最佳溫度仍然是 200°C，且和在空氣的環境下具有相同的趨勢，當熱處理溫度超過 200°C 之後電化學效果就會隨著溫度的提升而下降。藉由 XRD 結果可以確定在氫氣的環境下並沒有氧化鎳在高溫下生成。由此可以證明並不是氧化鎳的產生造成 HER

的性能在溫度超過 200°C 之後隨著溫度的提升而下降，可以確定造成此現象主要是來自於熱膨脹係數的差異圖 10 可以發現在氫氣的環境下以 200°C 以高溫爐熱處理兩小時後，在 HER 的催化效能與未經過熱處理的試片上升了 1.34 倍，與半層的鎳反結構上升了 1.74 倍。由此可以發現使用氫氣處理後的性能較佳。

由表 1 我們可以推測使用空氣與氫氣進行熱處理後的薄膜組成應該近乎相同，而使用氫氣進行熱處理則可以得到金屬鈦的薄膜。下圖 11 是 (a) 經過無電鍍沉積 2 小時後，在 (b) 空氣 (c) 氫氣 200°C 熱處理 2 小時的 XRD 繞射圖，可以看到經空氣處理後二氧化鈦的結晶性提升，且無金屬鈦的繞射峰，經氫氣處理後可以清楚看到只有金屬鈦的繞射峰。下圖 12 是半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 2 小時後，在空氣、氫氣與氫氣的環境下，以高溫爐升溫至 200°C 持溫兩小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。由圖 13 可以發現經由熱處理之後的性能都有明顯的提升，而由於熱處理時間與溫度皆相同的條件下，可以發現經由氫氣處理的試片在 HER 的催化效果較使用空氣與氫氣處理的佳。由此現象可以推論鈦金屬在 HER 的催化性能比二氧化鈦優異。並且搭配電化學與 XPS 的結果可以證實經由空氣與氫氣處理的薄膜組成差異並不大，由電化學結果中可以看出兩者的催化性能幾乎相同。

下圖 14 與圖 15 分別為經過無電鍍沉積兩小時與經過無電鍍沉積兩小時後在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時後，在濃度為 1 M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm^2 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。圖 14 主要催化成分為二氧化鈦，在量測進行約 5 小時之前可以發現電壓值隨著時間的上升而上升，意味著催化的效能在此區間中明顯上升。初步推測的原因可能為二氧化鈦在陰極的放電中，有部分電流將二氧化鈦還原成鈦金屬，進而使得催化效果隨著時間而提升。在 5 至 15 小時之間，推論鈦金屬能提供穩定的催化性能，但此推論尚需以 XPS 對表面進一步的分析才能斷定。直至 15 小

時之後，藉由 SEM 與 EDX 兩者的鑑定中可以發現由於鈦與鎳兩金屬之間較差的附著力而開始有觸媒脫落的現象，僅剩下鎳反結構存在。對照其 i - V 圖可以發現經過 50 小時之後其電壓值極接近半層反結構在 -30 mA/cm^2 的電壓值。而圖 15 為以氫氣在 200°C 熱處理 2 小時之後進行定電流長時間測試，可以發現電壓在一開始便持續的下降，顯示附著力在經過熱處理的處理後更明顯的下降，並且在 30 小時之後電壓值與半層反結構鎳在 -30 mA/cm^2 的電壓值相近。

接著使用無電鍍沉積的方式沉積鈦或二氧化鈦薄膜於半層鎳反結構表面上。使用 SEM 觀測沉積不同時間的樣品，如下圖 16 為(a)未經過無電鍍沉積過程的鎳反結構平面圖與(b)側面圖，與無電鍍沉積時間分別為(c)30 分鐘(d)2 小時(e)4 小時的 SEM 平面圖與(f)沉積時間為 4 小時的 SEM 剖面圖。透過 SEM 圖，可以清楚的觀察到在 30 分鐘的沉積時就可以明顯的看到二氧化鈦沉積在表面，而隨著沉積時間增加到 2 小時，可以明顯感覺表面形貌由凹凸不平漸漸變得光滑，推測經過較久的沉積時間後，膜變得較僅經過 30 分鐘沉積的薄膜緻密。當沉積時間到達 4 小時之後，由 SEM 與 EDX 的分析都可以清楚的看到沉積速率明顯的提升，由 SEM 的平面圖可以看到在結構上方有大塊且破碎的薄膜沉積，而由側面的剖面圖可以清楚的觀測到，經過 4 個小時的沉積，半層鎳反結構的奈米碗狀結構均被填滿，使得有效表面積大幅的下降。藉由 EDX 分析鈦元素的原子比可以得到鈦元素原子比例與無電鍍沉積時間的關係圖，如下圖 17 所示。

下圖 18 是半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 30 分鐘、2 小時與 4 小時在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖，插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖，可以更清楚的觀察到不同時間在 -1.8 V 時的電流密度差異。由此電化學的結果可以看到，在沉積時間在 2 小時以前，在 -1.8 V 的電流值隨著時間與鈦元素含量的上升而有明顯的上升。當沉積時間到達兩小時之後，在 HER 的效能卻隨著沉積時間的上升與鈦元素量的上升而下降。當沉積時間超過 3 到 4 小時時，可以

看到在 -1.8 V 的電流密度趨近於定值。搭配上 SEM 的結果可以推測一開始因為鈦元素的沉積使得催化效果上升，當沉積時間到達 2 小時，HER 的催化效果會隨著觸媒含量上升而上升，但隨著時間的上升膜厚也跟著增加，當沉積時間到達 4 小時，隨著鍍層的增厚表面積下降的幅度比起鈦元素上升的量要多，故沉積時間達 4 小時之後在 HER 的催化效果因為結構不再具有大表面積的優勢而消失，此結果與無電鍍沉積鈦金屬的結果相同。

下圖 19 分別為半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 100°C 、 200°C 與 400°C 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。可以發現當熱處理溫度超過 200°C ，HER 的催化效果會隨著溫度提升而下降，由表 2 可知鈦與鈦的熱膨脹係數相同，故推斷此現象是來自於各層材料的熱膨脹係數差異太大，使得此結構無法承受過高的熱處理溫度，此結論與無電鍍鈦部分結果相吻合。最後，由圖 20 可以知道在經過 200°C 的氫氣熱處理之後，性能比起未經過熱處理的試片上升了 1.19 倍，比半層的鎳反結構上升了 1.478 倍。

下圖 21 與圖 22 分別是經由無電鍍沉積後未經過任何處理的薄膜與在氫氣環境下以 200°C 熱處理 2 小時薄膜的 XPS 的結果，由曲線配適法 (curve fitting) 的分析可以知道經由無電鍍沉積後未經過任何處理的薄膜組成分別為如表 3 所示。綜合 XPS 與 XRD 的結果，可知經由氫氣處理後可將大多數的氧化物還原為金屬。

圖 23 與圖 24 為分別為經過無電鍍沉積兩小時與經過無電鍍沉積兩小時後在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時後，在濃度為 1 M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm^2 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。可以發現兩者的性能在隨著量測時間的增加而下降，並且在最後量測時間到達 30 小時之後在 -30 mA/cm^2 的電壓值接近半層反結構鎳的電壓值。

4 Conclusions

此研究中進一步藉由 XRD 與 HER 的電化學量測結果發現，隨著熱處理溫度的提升結晶性也會跟著提升使得電解水的性能提升，但由於結構中鎳與鈦、鈦金屬在熱膨脹係數上的差異，使得熱處理後的電解水性能並不會因為溫度上升而持續提升。使用空氣與氫氣熱處理的結果皆顯示 200°C 為最適當的熱處理溫度，可提升結晶性也可以避免過高的溫度使得層與層之間的附著力變差。

搭配 XPS 的組成分析與 HER 的電化學量測結果，發現在空氣與氫氣的環境熱處理後的薄膜組成幾乎相同，皆以二氧化鈦為主要成分，並且兩者在 HER 的電化學量測上也具有相似的催化活性，搭配通入氫氣做熱處理的試片可以清楚知道金屬態的鈦薄膜具有較佳的催化活性。由此可以推論鈦金屬與二氧化鈦兩者在 HER 的催化能力並不相同，且組成會直接反映在 HER 的催化性能上。

而在使用無電鍍沉積鈦在半層反結構的表面的研究中，可以確定金屬態的觸媒在 HER 的表現較氧化物佳。

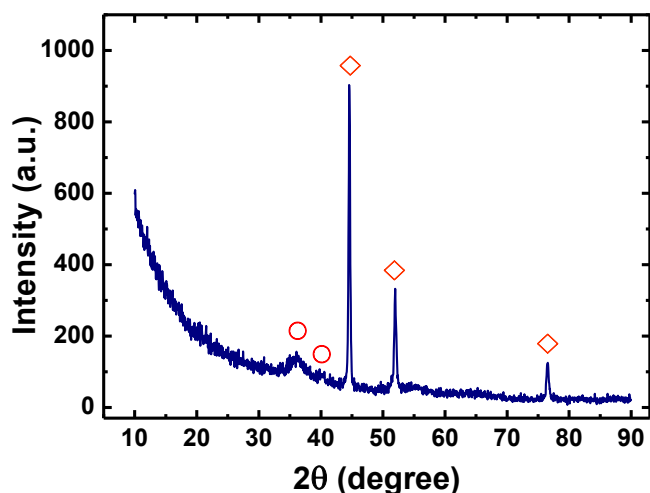


圖 1：無電鍍鈦薄膜於鎳反蛋白石結構上的 XRD 圖譜，其中標示出鎳(◇)與二氧化鈦(○)的繞射峰。

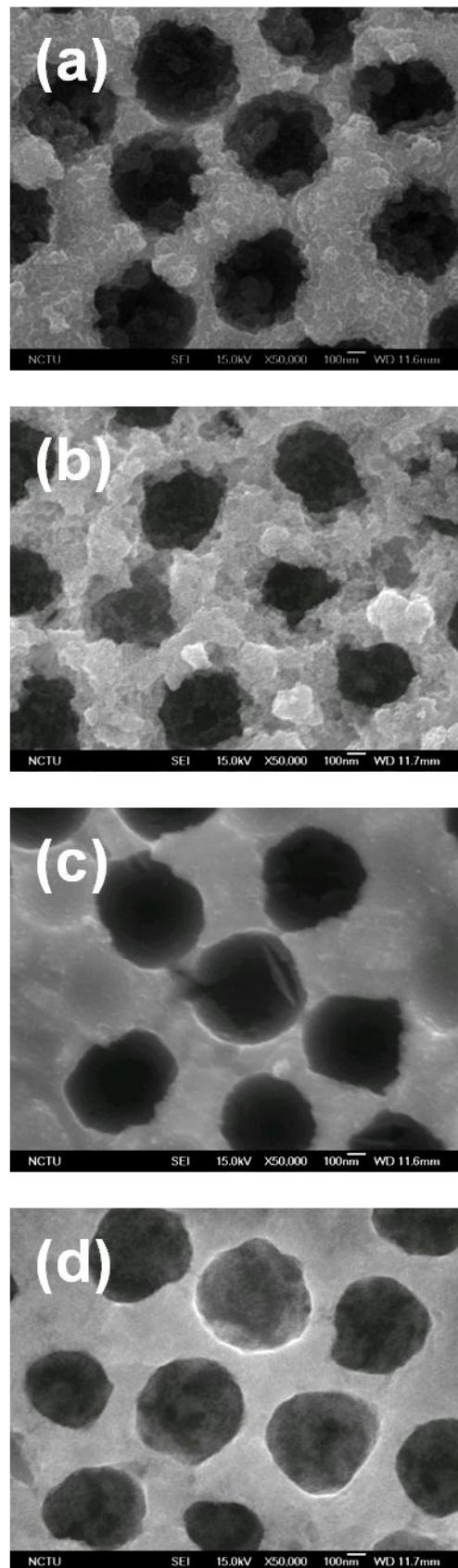


圖 2：(a)經過無電鍍沉積 2 小時與在沉積之後再分別經過(b)100°C (c)200°C (d)400°C 熱處理 2 小時後的 SEM 平面圖。

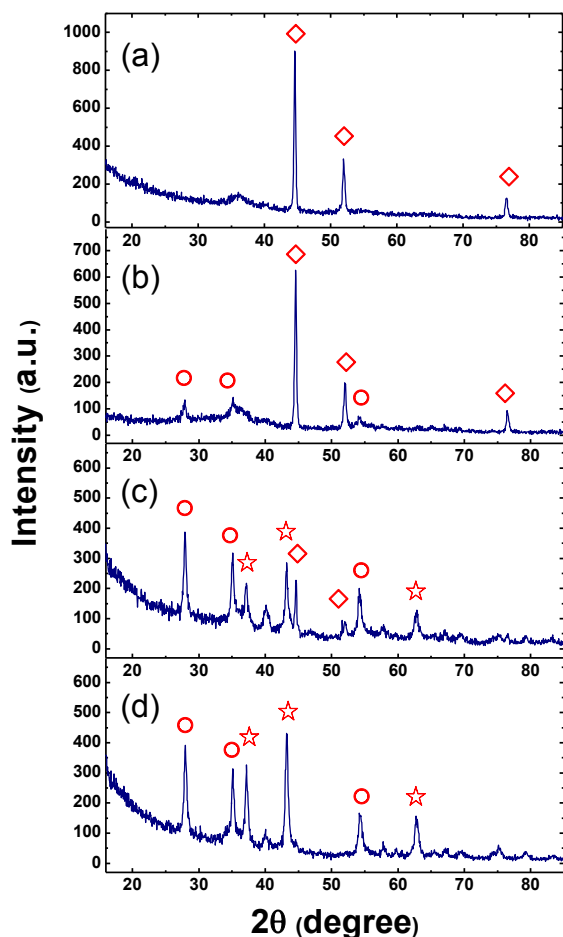


圖 3:(a)經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至(b)200°C (c)400°C (d)500°C 在空氣的環境下熱處理 2 小時的 XRD 繞射圖譜。圖中分別標示鎳(◇)氧化鎳(☆)與二氧化鈦(○)的主要繞射峰。

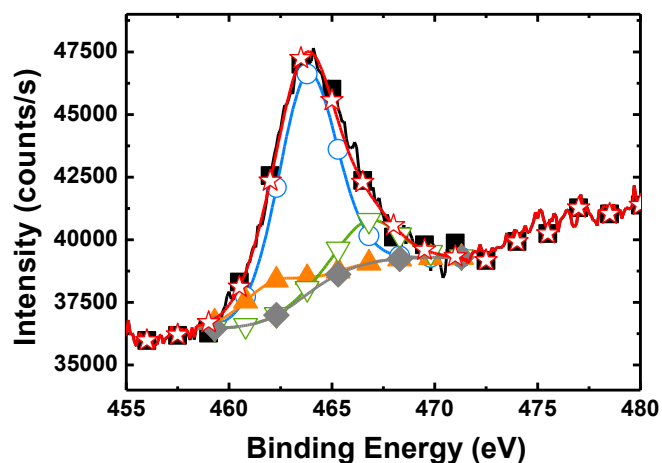


圖 4:經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS(■)偵測曲線(☆)使用曲線配適法後得到的結果曲線(◆)背景值(○)帶六結晶水的二氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)訊號峰(▲)Ru 訊號

峰與(▽)RuO₃ 訊號峰。

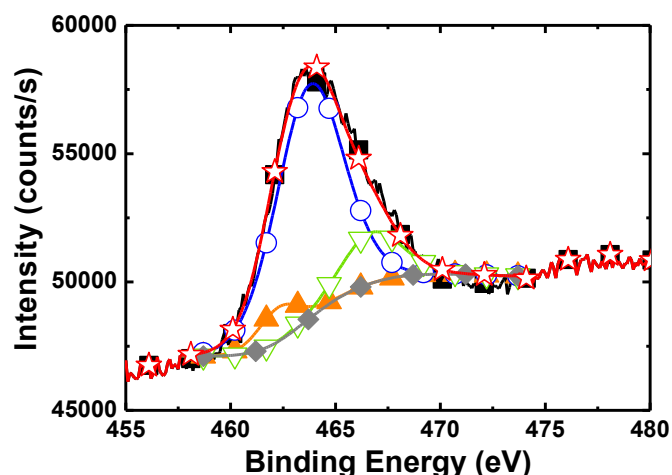


圖 5:經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在空氣的環境下以高溫爐升溫到達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS(■)偵測曲線(☆)使用曲線配適法後得到的結果曲線(◆)背景值(○)帶六結晶水的二氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)訊號峰(▲)Ru 訊號峰與(▽)RuO₃ 訊號峰。

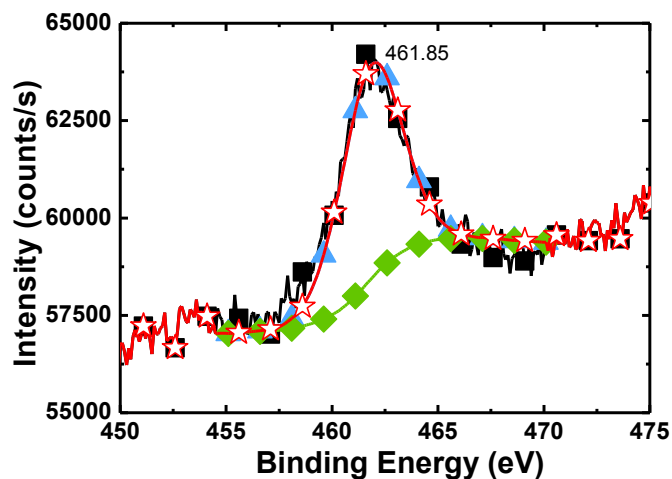


圖 6:經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在氫氣的環境下以高溫爐升溫到達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS(■)偵測曲線(☆)使用曲線配適法後得到的結果曲線(◆)背景值與(▲)Ru 訊號峰。

表 1：無電鍍沉積鈦金屬後經過不同處理後的薄膜組成比例。

條件 組成比例 (atomic %)	未經 熱處 理	空氣下 200°C 熱 處理 2 小 時	氫氣下 200°C 熱 處理 2 小 時
鈦金屬(Ti)	12	8.5	100
二氧化鈦 (TiO ₂)	74	77	0
三氧化鈦 (TiO ₃)	14	14.5	0

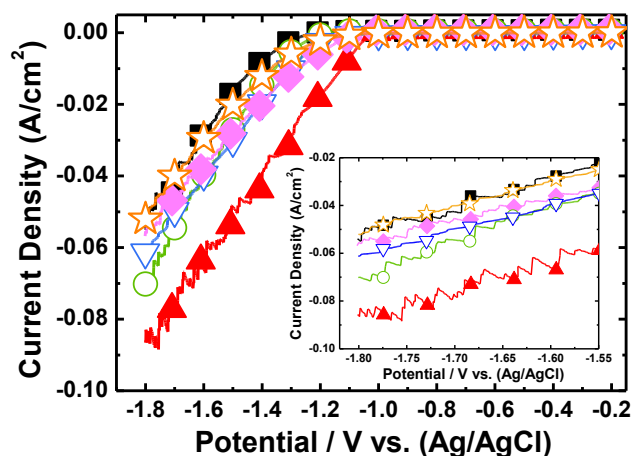


圖 7：(■)半層的鎳反蛋白石結構與(○)經過無電鍍沉積 2 小時後，以及分別升溫至(▲)200°C (▽)300°C (◆)400°C (☆)500°C 在空氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。

表 2：各層材料的熱膨脹係數。

	Ti	Ni	Ru	Ir
熱膨脹係數 ($\mu\text{m/K}$)	8.6	13.4	6.4	6.4

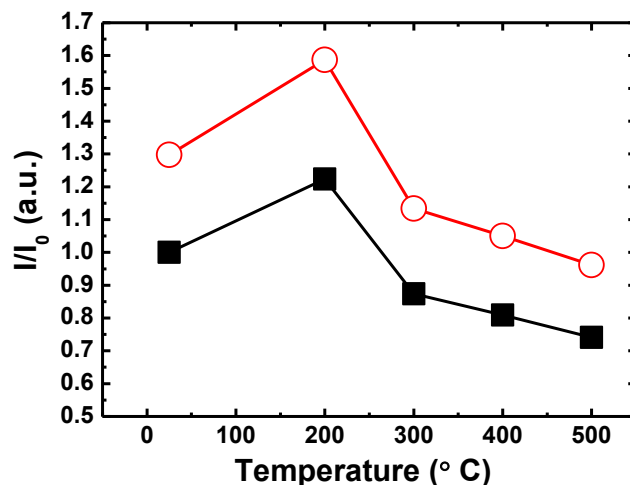


圖 8：電流密度增加的倍率與在空氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以(○)半層鎳反結構與(■)無電鍍沉積 2 小時在 HER 量測中-1.8 V 的電流值作為基準(I₀)，I/I₀ 為其電流密度倍率。

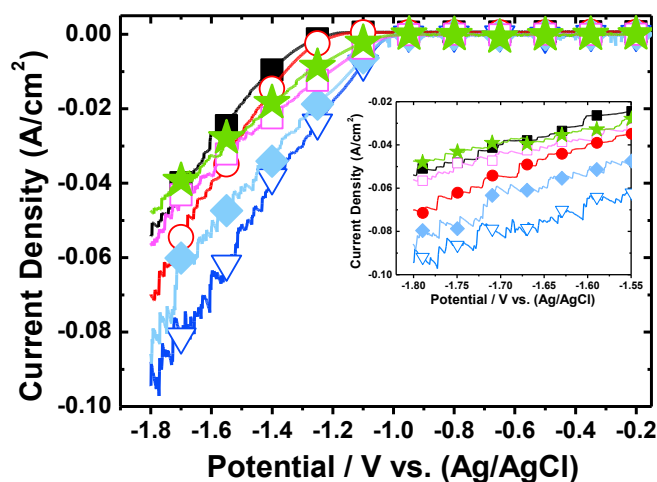


圖 9：(■)半層的鎳反蛋白石結構與(○)經過無電鍍沉積 2 小時後，分別升溫至(▽)200°C (◆)300°C (□)400°C (★)500°C 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。

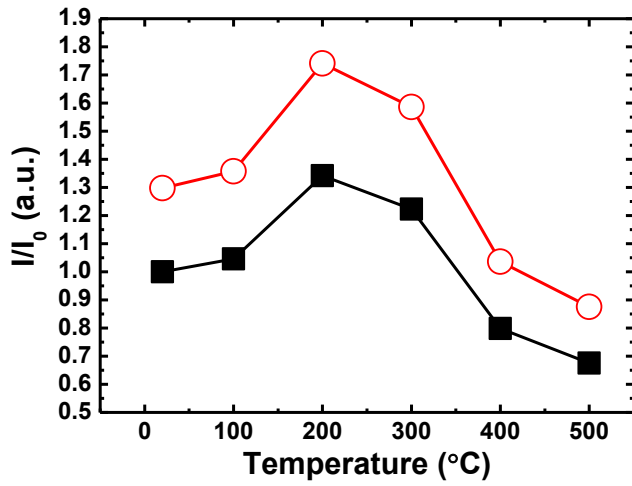


圖 10: 電流密度增加的倍率與在氫氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以(a)以半層鎳反結構(○)與(b)無電鍍沉積 2 小時(■)在 HER 量測中-1.8 V 的電流值作為基準(I_0), I/I_0 為其電流密度倍率。

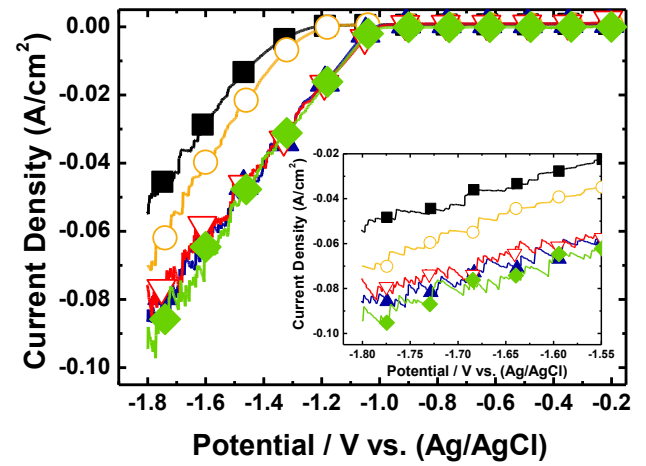


圖 12: (■)半層的鎳反蛋白石結構與(○)經過無電鍍沉積 2 小時後, 分別在(▲)空氣、(▽)氫氣與(◆)氫氣的環境下, 以高溫爐升溫至 200°C 持溫兩小時後, 在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖; 插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。

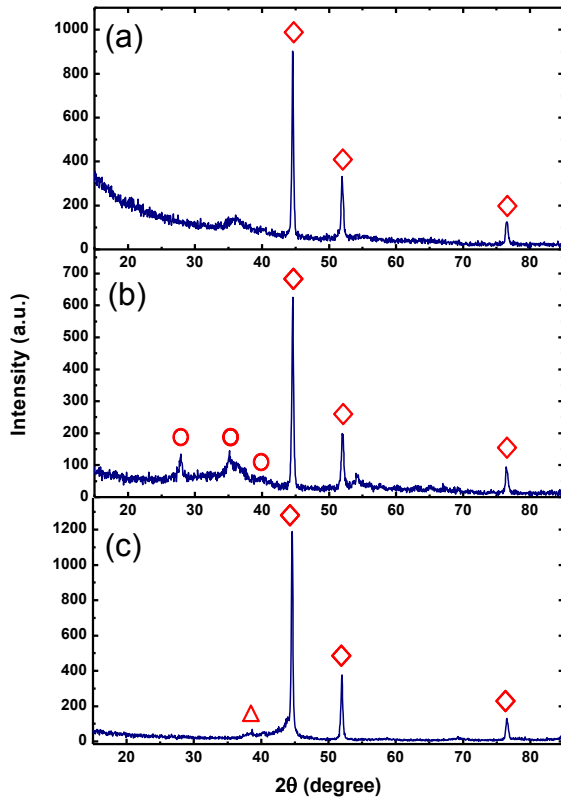


圖 11: 經過(a)無電鍍沉積 2 小時後, 在(b)空氣與(c)氫氣的環境下以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時後的 XRD 繞射圖。圖中分別標示鎳(◇)氧化鎳(☆)鈦(△)與二氧化鈦(○)的主要繞射峰。

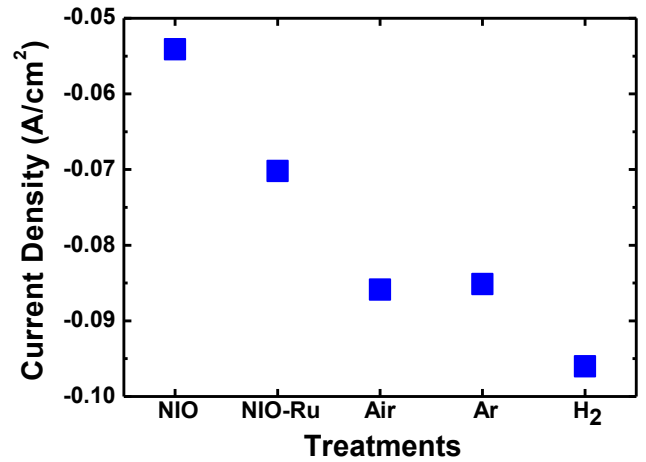


圖 13: 分別為半層鎳蛋白石結構、經過無電鍍沉積鈦兩小時、在空氣、氫氣與氫氣的環境下分別以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時之後的試片在-1.8 V 的電流密度趨勢圖。

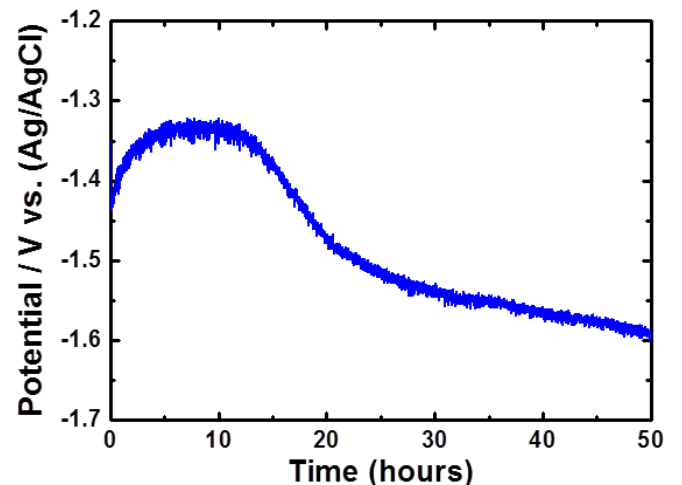


圖 14：經過無電鍍沉積兩小時，在濃度為 1 M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm^2 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

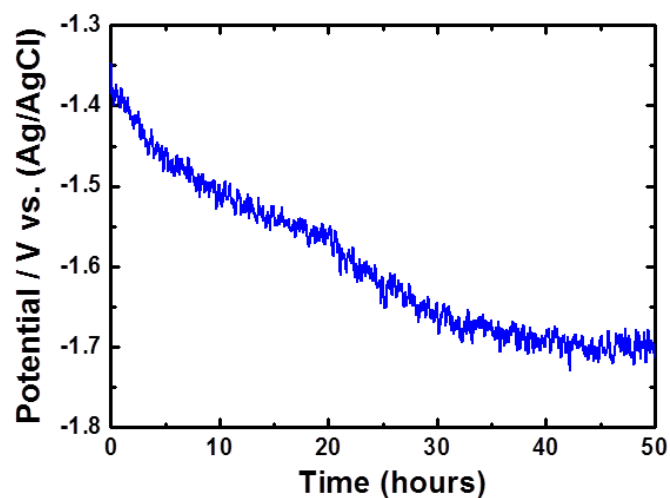


圖 15：經過無電鍍沉積兩小時且在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時之後，在濃度為 1 M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm^2 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

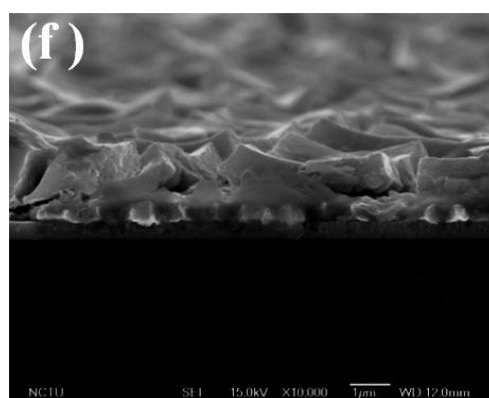
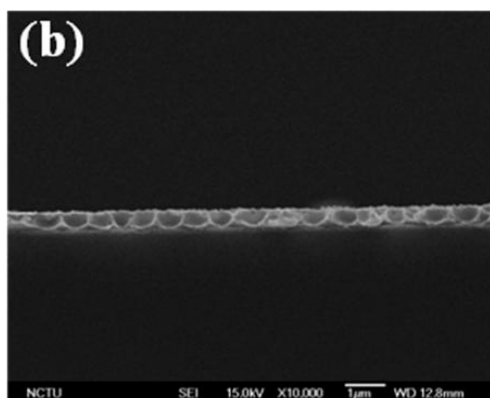
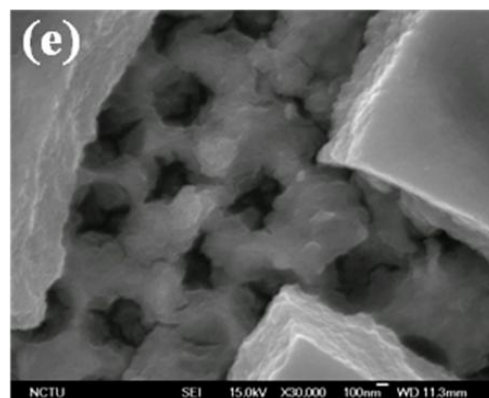
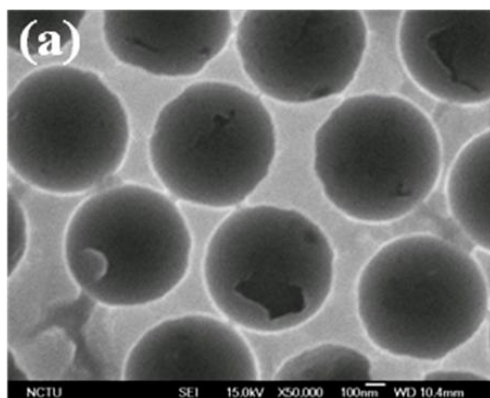
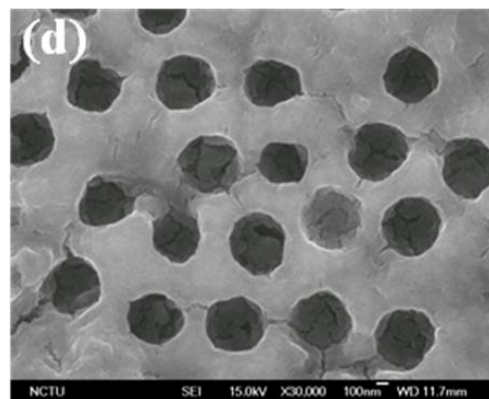
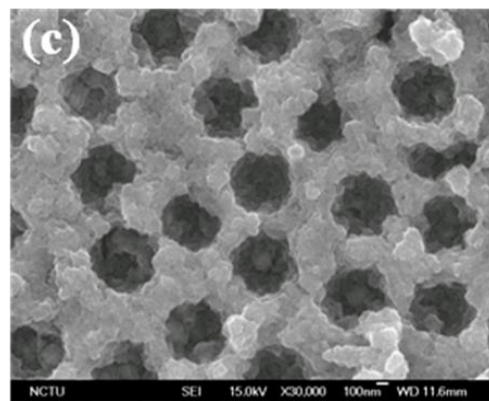


圖 16：(a)未經過無電鍍沉積過程的鎳反結構平面

圖與(b)側面圖，與無電鍍沉積時間分別為(c)30分鐘(d)2小時(e)4小時的 SEM 平面圖與(f)沉積時間為 4 小時的 SEM 剖面圖。

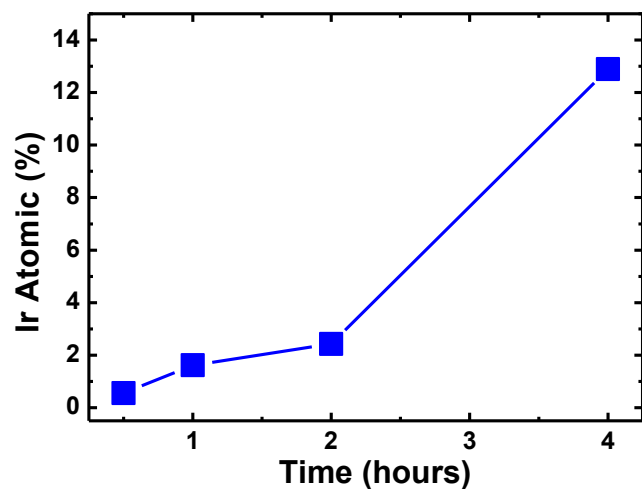


圖 17：由 EDX 分析得到鈱元素與無電鍍沉積時間的關係圖。

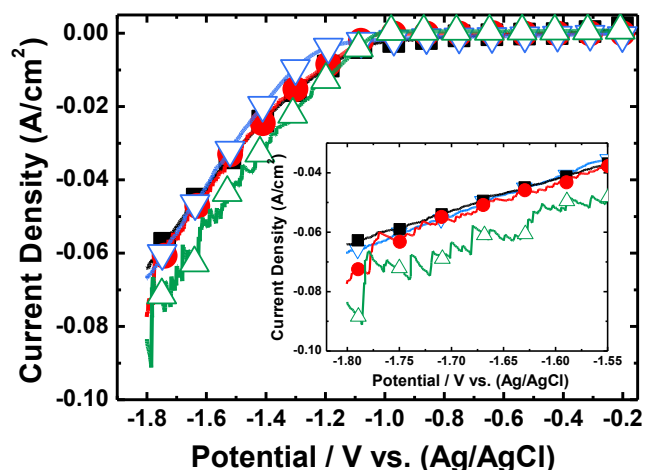


圖 18：(▽)半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積(●)30 分鐘、(△)2 小時與(■)4 小時在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖，插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。

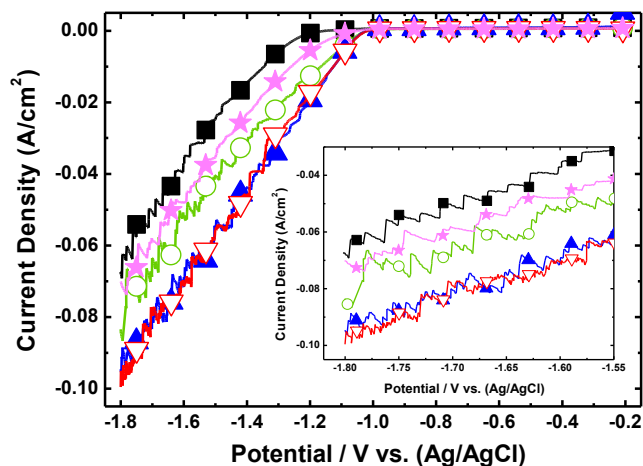


圖 19：(■)半層的鎳反蛋白石結構與經過(○)無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至(▲)100°C、(▽)200°C 與(★)400°C 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。

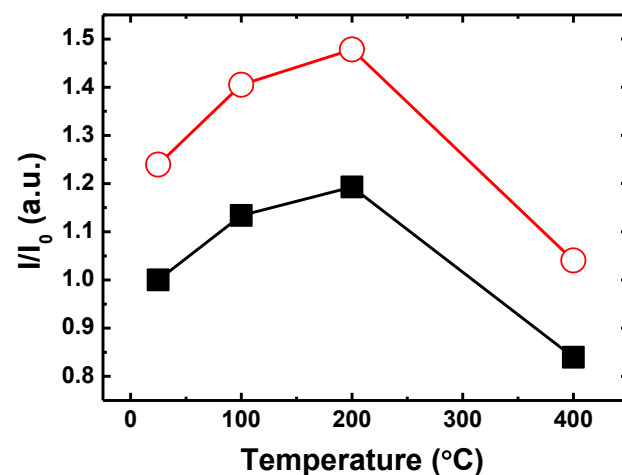


圖 20：電流密度增加的倍率與在氫氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以(a)以半層鎳反結構(○)與(b)無電鍍沉積 2 小時(■)在 HER 量測中-1.8 V 的電流值作為基準(I_0)， I/I_0 為其電流密度倍率。

表 3：無電鍍沉積鈱金屬後經過不同處理後的薄膜組成比例。

條件 組成比例 (atomic %)	未經過 任何處 理	在氫氣的環 境下以 200°C 熱處理 2 小時
Ir 4f _{7/2}	0	78
Ir ⁴⁺ 4f _{7/2}	57	22
Ir ⁿ⁺ 4f _{7/2} (n>4)	43	0

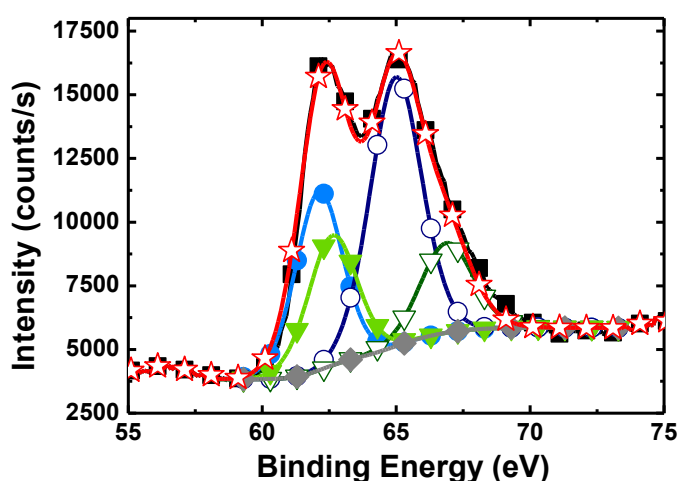


圖 21：經過無電鍍沉積鈱薄膜 2 小時後 XPS 的結果。圖中標示分別為 XPS(■)偵測曲線(☆)使用曲線配適法後得到的結果曲線(◆)背景值與(●)IrO₂ 4f_{7/2}(○)IrO₂ 4f_{5/2}(▼)IrO_x 4f_{7/2}(▽)IrO_x 4f_{5/2}的訊號峰。

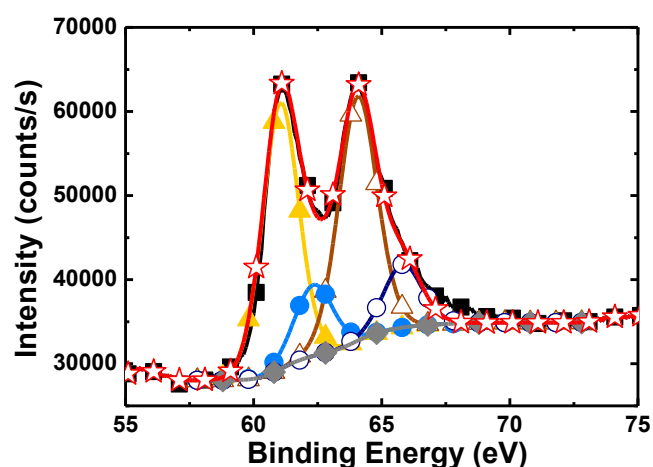


圖 22：經過無電鍍沉積鈱薄膜 2 小時後在氫氣的環境下以高溫爐升溫到達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS(■)偵測曲線(☆)

使用曲線配適法後得到的結果曲線背景值(◆)與(▲)Ir 4f_{7/2}(△)Ir 4f_{5/2}(●)IrO₂ 4f_{7/2}(○)IrO₂ 4f_{5/2}的訊號峰。

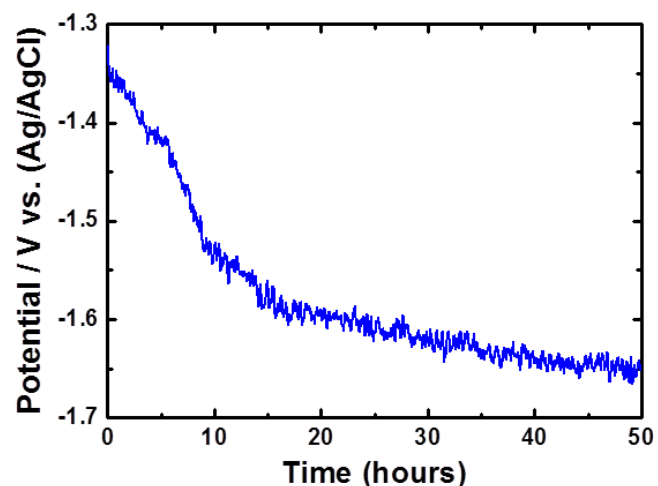


圖 23：經過無電鍍沉積兩小時，在濃度為 1 M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm² 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

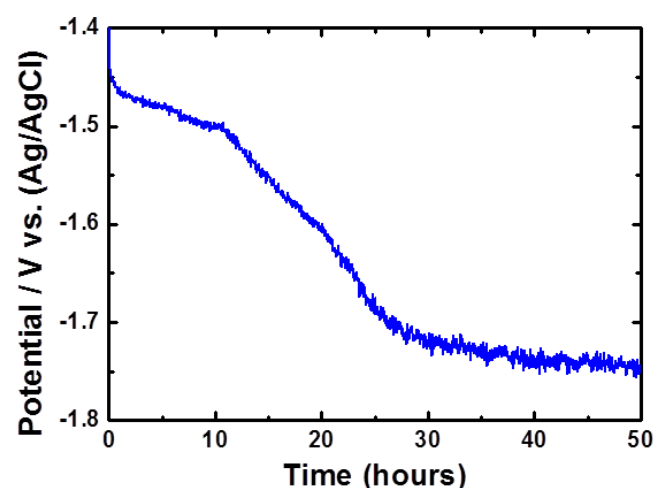


圖 24：經過無電鍍沉積兩小時且在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時之後，在濃度為 1 M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm² 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

5. References

1. P. C. Chen, Y. M. Chang, P. W. Wu, and Y. F. Chiu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 6596 (2009).
2. Y. J. Huang, C. H. Lai, P. W. Wu, and, L. Y. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, P18 (2010).

6. 計畫成果自評

在此兩年的研究計畫中完成了：

- 研究並最佳化AAO製程參數，得到孔洞均一的AAO。
- 以AAO做為膜板製作不同長度的奈米鎳線，並可提升HER與OER的性能。
- 合成聚苯乙烯球並以電泳方式自組裝多層膠體晶體，並可做層數的控制。
- 以聚苯乙烯球做為模板，製成不同層數的鎳反結構，大幅提升HER與OER的性能。
- 對高表面積奈米線與奈米碗作SEM、XRD、EDX等定性分析量測。
- 成功以無電鍍的方式沉積二氧化鈦與氧化鋇於奈米結構表面，並可確實提升HER的性能。
- 以熱處理的方式增加其結晶性，並在通以氫氣的環境下得到金屬鈦與鋇的鍍層，並且比起氧化物，金屬態更可確實提升HER的性能。。
- 對無電鍍沉積後或更進階處理的試片進行SEM、EDX、XPS與XRD等定性分析與長時間定電流的量測。