

東海大學化學研究所

碩士學位論文

電鍍二硫化三鎳在樹枝狀金/三維石墨烯複合骨
架及其電化學分解水上的應用

**Electroplating the Ni₃S₂ on the Au-Dendrite/3D-
graphene Framework and Their
Electrochemical Application for Water Splitting**

研究生：蔡鴻齊

指導教授：林宗吾 博士

中華民國 106 年 11 月

中文摘要

世界經濟的現代化，得益於化石能源，如石油、天然氣、煤炭的廣泛的投入應用。因而它們是建築在化石能源基礎上的一種經濟。然而，這經濟的資源載體將在 21 世紀上半葉迅速地接近枯竭。石油儲量的綜合估算，可支配的化石能源的極限，大約為 1180~1510 億噸，以 1995 年世界石油的年開採量 33.2 億噸計算，石油儲量大約在 21 世紀中宣告枯竭。若沒有適當的代替能源，永續發展是場夢。電催化分解水為現今較成熟之技術，但由於其產氫催化材 Pt 或產氧 RuO_2 、 IrO_2 成本高無法大規模發展，因此本研究致力於開發能夠代替貴金屬之催化材。

首先在第一章內容主要介紹電解水原理及反應機制，以及現今與電催化分解水之相關文獻回顧。第二章則是本實驗的合成方式、鑑定材料以及分析材料所使用之儀器。第三章為本實驗二硫化三鎳在樹枝狀金/三維石墨烯複合骨架(3DG-Au- Ni_3S_2)結果與討論。XRD 鑑定材料、四點探針測其導電度、SEM 觀測樣品表面形態、TEM 的元素分析、電化學儀器 Autolab 測樣品電催化表現。我們先以高溫爐製備獲得三維石墨烯(3DG)，再以電化學 CHI 儀器先讓樹枝狀金電鍍到石墨烯上(3DG-Au)，之後再電鍍二硫化三鎳在 3DG-Au 上最後得到 3DG-Au- Ni_3S_2 。同樣都是 3DG-Au- Ni_3S_2 ，因為 3DG-Au 鍍 Ni_3S_2 圈數不同會改變其電催化表現也會有所不同，最後得知鍍了 15 圈 Ni_3S_2 的 3DG-Au 的產氫及產氧表現最好，組成了對稱式雙電極系統通入定電流以進行電化學分解水及測其穩定性。最後第五章為本研究工作的結果與未來工作。

關鍵詞：電化學產氫、電化學產氧、分解水、複合材、三維石墨烯、樹枝狀金、硫化鎳、二硫化三鎳

Abstract

The modernization of the world economy, benefit from the extensive application of fossil fuels such as oil, natural gas and coal. However, the natural resources will soon dry up in the first half of the 21st century. Intergrated to estimated oil reserves, disposable limit fossil energy is about 1180-1510 billion tons. From the fact that the annual oil production in the world was 3.32 billion tons in 1995. Oil reserves will be declared depleted in the 21st century. If there is no appropriate alternative energy, the sustainable development of resources is impossible. And now, electrocatalytic decomposition of water is more mature technology. However, due to the ideal catalyst Pt, RuO₂ and IrO₂ are scarce metal, caused the high cost and can't large scale application. Therefore, this study is developing electrocatalytic decomposition of the water to produce hydrogen and low-cost materials. Therefore, this study is developing electrocatalytic decomposition of the water to produce hydrogen, oxygen and low-cost materials.

The Chapter 1 mainly introduces the principle and reaction mechanism of electrolyzed water, as well as the review of related literatures about current and electrocatalytic decomposition of water. In Chapter 2, it is about the experimental sections and investigating instrument.

In Chapter 3, is Ni₃S₂ on Au-dendrite/3D-graphene framework (3DG-Au-Ni₃S₂) composites results and discussion. We use XRD to identify materials, use 4-point probe to measure resistance. Using SEM and TEM observation of the sample surface morphology and use Autolab to measure electrocatalytic performance of samples.

First, we use tubular furnaces to prepare 3D-graphene. Then use CHI to eletroplate Au-dendrite on 3DG and then electroplate Ni₃S₂. Finally, we get the 3DG-Au-Ni₃S₂. The number of plating cycles will affect Ni₃S₂'s

electrochemical performance. One of the 3DG-Au plated with 15 turns of Ni_3S_2 had the best performance of hydrogen production and oxygen production, so we composed of symmetrical two-electrode system for water splitting. Finally, Chapter 5 is the conclusion and future work.

Key word: electrocatalytic hydrogen evolution, electrocatalytic oxygen evolution, water splitting, composite, graphene, Au-dendrite, nickel sulfide



致謝

我在東海待的時間說長不長說點不短，要說的話也有六年(大學4年+研究所2年)了。謝謝這後2年陪我在實驗室一起戰鬥的夥伴艾茵及俊哲和隔壁實驗室的長慶，謝謝實驗室的學長閔謙和學弟妹們。臨陣差點沒脫逃的我，終於過了關，吾即畢業而樂也。

然而在這研究所兩年多的時間，學到的不只是學科實驗方面，也學到了遇到問題該如何去找尋方法處理，問題當然不是只有實驗，修課方面人際關係溝通也是。

還有要感謝我的家人們，在後面支持關懷鼓勵我，雖然你們對於化學這方面都不太懂。以及要在這邊大大的謝謝我的指導教授林宗吾老師這段時間諄諄教誨，培養應有思考邏輯以及正確的實驗態度。如果我沒有遇到這些貴人們我可能先轉行去國軍online了吧。最後再一次的謝謝大家。

總目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
前言.....	IV
圖目錄.....	VIII
表目錄- 1 -.....	XII
第一章 緒論.....	- 1 -
1-1. 前言.....	- 1 -
1-2. 電化學產氫介紹.....	- 3 -
1-2-1 電化學產氫機制.....	- 5 -
1-2-2 產氫反應材料.....	- 6 -
1-3. 電化學產氧介紹.....	- 7 -
1-3-1 產氧反應機制.....	- 8 -
1-3-2 產氧反應材料.....	- 10 -
1-4. 催化材活性的評估方式.....	- 11 -
塔弗方程式.....	- 11 -
1-5. 代替貴金屬產氫產氧材料.....	- 13 -
1-5-1 代替產氫貴金屬 Pt.....	- 13 -
1-5-2 代替產氧貴金屬氧化物 RuO_2 IrO_2	- 16 -
1-6. 改善催化材活性.....	- 19 -
1-6-1 摻入其他材料以提升其活性.....	- 19 -
1-6-2 結合導電性碳材以提升其電化學表現.....	- 21 -
1-7. 提升催化材產氫產氧方式.....	- 25 -
1-7-1-1 基板不同而影響電催化活性表現-1.....	- 25 -
1-7-1-2 基板不同而影響電催化活性表現-2.....	- 29 -

1-7-2-1 表面形貌影響電催化活性表現-1	33 -
1-7-2-2 表面形貌影響電催化活性表現-2	37 -
1-7-2-3 表面形貌影響電催化活性表現-3	39 -
1-7-3 摻入不同催化材以提升電催化活性	42 -
1-7-4 不同比例合成的催化材影響電催化活性	46 -
1-8. 研究動機	49 -
第二章 合成、鑑定與實驗方法	50 -
2-1. 複合材料製備合成	50 -
2-1-1 石墨烯(3DG)	50 -
2-1-2 樹枝狀金/三維石墨烯的合成	50 -
2-1-3 二硫化三鎳樹枝狀金/三維石墨烯及二硫化三鎳/石墨烯的合成... 50 -	
2-2. 鑑定使用儀器	54 -
2-2-1 SEM	54 -
2-2-2 TEM	54 -
2-2-3 XRD	54 -
2-2-4 恆電儀器	55 -
2-2-5 四點探針	55 -
2-3. 電化學分析	56 -
2-3-1 線性掃描伏安法	56 -
2-3-2 交流阻抗分析	56 -
2-3-3 循環伏安法	57 -
2-4. 實驗裝置步驟	57 -
2-4-1 實驗簡述	57 -
2-4-2 實驗步驟	57 -

第三章 結果與討論(Results and discussion)	- 58 -
3-1. 複合材結構鑑定	- 58 -
3-2. 複合材組成鑑定及電阻測量	- 64 -
3-3. 複合材之電催化水分解	- 66 -
3-3-1 複合材在產氫上的應用	- 66 -
3-3-2 複合材在產氧上的應用	- 73 -
3-3-3 雙電極系統測試電化學裂解水.....	- 78 -
3-4. 結論	- 80 -
第四章 結論與未來工作.....	- 81 -
第五章 參考資料.....	- 82 -



圖目錄

圖 1-1 關於水解產氫機制	- 5 -
圖 1-2 金屬催化材之氫束縛自由能對交換電流密度的火山區線圖。	- 6 -
圖 1-3 為不同金屬及氧化物在酸鹼溶液中極化曲線	- 10 -
圖 1-4 MoS ₂ 示意圖	- 13 -
圖 1-5 (a)MoS ₂ 成長在 Au(111)上之穿隧示電子顯微鏡圖像 (b)MoS ₂ 分子模型中 Mo 和 S 的邊緣位置。	- 14 -
圖 1-6 MoS ₂ 和 MoSe ₂ 垂直長在基板上的示意圖。	- 14 -
圖 1-7 (a) MoS ₂ 和 MoSe ₂ 的 LSV 產氫及其(b) Tafel plots。	- 15 -
圖 1-8 Co ₃ O ₄ 結構圖	- 16 -
圖 1-9 不同材料在 1M 的 NaOH 電流密度為 10mA/cm ² 下做比較	- 17 -
圖 1-10 在 1M 的 NaOH 電流密度為 10mA/cm ² 下做比較	- 17 -
圖 1-11 產氧催化材理論值對上實際值	- 18 -
圖 1-12 (a)二硫化鉬六方堆積結構 (b)鈷摻入二硫化鉬。	- 19 -
圖 1-13 二硫化鉬與二硫化鎢之鉬、鎢和硫邊緣在摻雜鈷離子之 ΔG_{H^*}	- 20 -
圖 1-14 (a)不同比例鈷對硫化鉬的催化產氫比較 (b)不同金屬離子對硫化鉬的催化產氫比較。	- 20 -
圖 1-15 示意圖 (a)單壁碳奈米管 (b)多壁碳奈米管	- 21 -
圖 1-16 示意圖 (a)石墨烯結構 (b)石墨烯氧化物結構	- 22 -
圖 1-17 (a)二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的合成反應示意圖 (b)二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的 TEM 圖像 (c)二硫化鉬奈米微粒的合成反應示意圖 (d)二硫化鉬奈米微粒的 TEM 圖像。	- 23 -
圖 1-18 (a)各種材料的催化活性比較 (b)塔弗曲線 (c)此催化材與其他文獻的比較 (d)此催化材的穩定性測試	- 24 -
圖 1-19 (a)Ni ₃ S ₂ /NF XRD 圖譜 (b)Ni ₃ S ₂ /NF SEM 圖	- 26 -

圖 1- 20 (a) Ni_3S_2 -NP XRD 圖譜 (b) Ni_3S_2 -NP SEM 圖	- 26 -
圖 1- 21 不同材料的 HER 比較圖	- 27 -
圖 1- 22 在 1M KOH 下 Ni_3S_2 /NF 的表現 (A) Ni_3S_2 /NF 與 Pt/C 產氫比較 (B) Ni_3S_2 /NF 與 IrO_x /C 產氧比較 (C)長時間產氫產氧穩定性測試 (Current density vs time / I-t) (D)而後組成雙電極系統，並施加 1.76V 的電位長時 間測試.....	- 27 -
圖 1- 23 Ni_3S_2 -NP 與 NF 的 EIS 圖譜.....	- 28 -
圖 1- 24 Ni_3S_2 /AT-NF 的 SEM 圖譜.....	- 30 -
圖 1- 25 Ni_3S_2 /NF 的 SEM 圖譜.....	- 30 -
圖 1- 26 (a)各材料 LSV 產氫表現 (b)各個材料的塔伏斜率.....	- 31 -
圖 1- 27 (a)各材料 LSV 產氧表現 (b)各個材料的塔伏斜率.....	- 31 -
圖 1- 28 Ni_3S_2 /AT-NF 的 LSV 穩定性測試 1000 圈 (a) HER (b) OER.....	- 32 -
圖 1- 29 合成示意圖以及 SEM 圖 針陣列和樹葉圖像狀的 Ni_3S_2 @NF	- 33 -
圖 1- 30 (a)基材的 XRD 鑑定；SEM 影像 (b)NN@NF-1 (c)NL@NF-1.....	- 34 -
圖 1- 31 針陣列和樹葉圖的產氫圖、塔伏、I-t 圖	- 35 -
圖 1- 32 針陣列和樹葉圖的產氧圖、塔伏、I-t 圖	- 35 -
圖 1- 33 反應時間不同的 Ni_3S_2 XRD 圖譜.....	- 37 -
圖 1- 34 SEM 圖像(a,b)反應時間為 2 小時的 Ni_3S_2 (c,d)反應時間為 6 個小時的 Ni_3S_2 。	- 37 -
圖 1- 35 不同比例的 Ni_3S_2 /NF 的產氧表現.....	- 38 -
圖 1- 36 Ni_3S_2 的 XRD 圖譜(a)為 Ni_3S_2 -1 (b)為 Ni_3S_2 -2 (c)為 Ni_3S_2 -3(d)Raman-	39 -
圖 1- 37 SEM 圖 (a) Ni_3S_2 -1 (b) Ni_3S_2 -2 (c) Ni_3S_2 -3.....	- 40 -
圖 1- 38 (a)三種複合材的 LSV-HER (b)塔伏斜率 (c) Ni_3S_2 -3 的穩定性測試 (d)三 種催化材的 EIS.....	- 41 -
圖 1- 39 不同材料間的比較 (a)LSV-HER (b)Tafel slope (c) C_{dl} 值 (d) EIS 圖譜(過	

電位=200mV).....	- 43 -
圖 1- 40 CV 圖 (a)NF (b)Ni ₃ S ₂ /NF (c) MoS ₂ -Ni ₃ S ₂ HNRS/NF	- 43 -
圖 1- 41 不同材料間的比較(a)LSV-OER (b)Tafel slope (c) EIS 圖譜 (過電位 =300mV).....	- 44 -
圖 1- 42 (a)不同材料組對稱式雙電極 CV 圖 (b)MoS ₂ -Ni ₃ S ₂ HNRS/NF 在 1.53V 下長時間測試。.....	- 45 -
圖 1- 43 在 1M KOH 電解液的電化學水分解 (a)LSV-OER 曲線 (b)OER-Tafel 圖	- 47 -
圖 1- 44 在 1M KOH 電解液的電化學反應，材料為 Ni _{10.9} Fe _{0.1} -NC/NF。(a)產氧的 計時電位 (b)產氫之計時電位 (c)使用 Ni _{10.9} Fe _{0.1} -NC/NF 組雙電及系統通 以電流 10mA/cm ² 。.....	- 48 -
圖 2- 1 3DG 或是 3DG-Au 在電鍍 Ni ₃ S ₂ 掃的 CV 曲線圖	- 51 -
圖 2- 2 (a)3DG-Au 鍍上 Ni ₃ S ₂ 的圈數以及平均鍍上 Ni ₃ S ₂ 重量 (b)3DG 鍍上 15 圈 Ni ₃ S ₂ 平均重量.....	- 53 -
圖 3- 1 三維石墨烯 3DG 的 SEM 影像.....	- 59 -
圖 3- 2 3DG-Au 的 SEM 影像.....	- 59 -
圖 3- 3 鍍了不同圈數 Ni ₃ S ₂ 的 3DG-Au.....	- 60 -
圖 3- 4 不同倍率 3DG-Ni ₃ S ₂ SEM 圖.....	- 61 -
圖 3- 5 TEM 圖像為 3DG-Au-Ni ₃ S ₂ (15c).....	- 62 -
圖 3- 6 元素分佈(a) TEM 圖 (b) Au (c) Ni (d) S.....	- 63 -
圖 3- 7 3DG-Au、3DG-Ni ₃ S ₂ 、3DG-Au-Ni ₃ S ₂ 的 XRD 圖譜.....	- 65 -
圖 3- 8 鍍上不同圈數 Ni ₃ S ₂ 的 3DG-Au (3DG-Au-Ni ₃ S ₂)的產氫表現.....	- 67 -
圖 3- 9 (a)3DG-Au-Ni ₃ S ₂ (5c, 10c, 15c, 20c, 25c)之 CV 比較圖 (b)在 0.1V 下對鍍 不同圈數 3DG-Au-Ni ₃ S ₂ 所測得線性圖 CV 得到的數據(圖 3-10)，對掃描速率進 行線性回歸 - 68 -	- 68 -

圖 3- 10 3DG-Au/不同圈數 Ni₃S₂ 的 CV 圖 - 70 -

圖 3- 11 不同材料間 LSV-HER 的比較..... - 71 -

圖 3- 12 鍍上不同圈數 Ni₃S₂ 的 3DG-Au (3DG-Au-Ni₃S₂)的產氧表現..... - 74 -

圖 3- 13 不同基材下所測得 LSV 產氧圖..... - 76 -

圖 3- 14 雙電極系統通入電流密度 10mA/cm² 的時間電壓圖 - 78 -



表目錄

表 1- 1 Metal oxide electrocatalyst for OER in aqueous media[18].....	- 17 -
表 1- 2 Ni ₃ S ₂ /NF 與 NP 的 R _s 、R _{ct} 、CPE	- 28 -
表 2- 1&2 製備電極之條件.....	- 50-
表 2- 3 三維石墨烯鍍金鍍硫化鎳(3DG-Au- Ni ₃ S ₂)的重量	- 52 -
表 2- 4 三維石墨烯鍍硫化鎳(3DG-Ni ₃ S ₂)的重量.....	- 52 -
表 3- 1 四點探針所測得材料之電阻	- 65 -
表 3- 2 不同圈數 Ni ₃ S ₂ 的 C _{dl} 、R _{ct} 、Potential、塔伏斜率比較	- 69 -
表 3- 3 不同材料間 LSV-HER 的數據.....	- 71 -
表 3- 4 各類催化材之產氫活性表現	- 72 -
表 3- 5 不同圈數 Ni ₃ S ₂ 的 C _{dl} 、R _{ct} 、Potential、塔伏斜率比較	- 75 -
表 3- 6 不同材料間 LSV-OER 的數據.....	- 76 -
表 3- 7 各類催化材之產氫活性表現.....	- 77 -
表 3- 8 各類催化材之產氫活性表現.....	- 79 -

第一章 緒論

1-1. 前言

隨著時代的變遷，人們科技不斷的進步。文明的發展伴隨著人口增長，所需要的資源也愈來愈多。根據國際能源署(International Energy Agency)報告估計 2009 到 2035 年全球的能源需求量以每年 1.3% 的速度增加，然而天然氣、石油、煤等化石燃料仍是全球能源主要來源。化石燃料是一次性能源總有一天會消耗殆盡，燃燒後的化石燃料所產生的空氣汙染，也使得地球的溫室效應日益劇增，氣候變遷。基於上述原因，尋求新的代替能源在現今的社會中非常重要。

在能源消費結構中，能源已漸漸從石油逐步邁向多元能源結構。新能源包括地熱、等地下能源；潮汐、海浪、海流、海水溫差等海洋能。風能、生物能等地面能；還有目前全力發展的太陽能以及氫能源。

氫是一項潔淨能源，燃燒只會生成水，並不會有其他物質產生，不會對環境造成污染的並且可實現零碳排放。

每 1,000 克氫燃燒後的熱量約為汽油的三倍，酒精的 3.9 倍，焦炭的 4.5 倍。且氫可以由水來製取，而水則是地球上豐富的資源。氫燃燒後的產物只有水，對環境不會造成污染。氫做為燃料能源不會像燃燒石油和煤炭一樣產生任何足以導致溫室效應的化學物質，也不會引起酸雨和煙霧。產生高能量與零污染的特性，使得氫能源的研究成為當前各國致力發展的方向，期望能以氫能源作為未來的替代能源。

然而產氫的化學反應路徑，可分類為以下四類：生物學產氫(biological)、化學產氫(chemical)、電化學產氫(electrochemical)和光電化學產氫，而本文所研究的電解水即為電化學部分。

化石燃料產氫：主要為煤、石油和天然氣做為燃料，經由氣化或重組產生

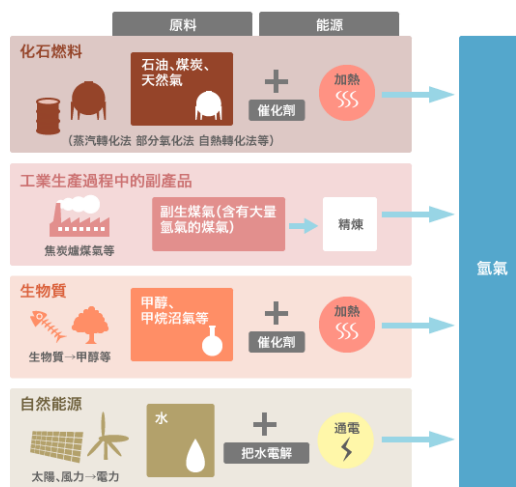
氫氣，為成本最低的產氫技術，但無法避免的是使用化學燃料會產生溫室氣體二氧化碳造成環境汙染，另外氣體須再經過純化外將氫氣分離出來，步驟較繁雜，且因為有限化石燃料故此產氫法並非長久之計。

生質產氫：利用微生物在常溫常壓下進行酸催化反應產生氫氣。該方法採用各種工業和生活有機廢液及農負產品廢料為基質，進行光合細菌連續培養，在產生氫的同時可淨化廢水並獲得單細胞蛋白，一舉多得，很有發展前途，但該方法目前還處於早期研究階段，離工業應用還有段距離。

光電化學產氫：是利用光觸媒藉由太陽光的能量，在不需供給能量的情況下，便可分解水產生氫氣，從能源的角度來看，此方法是最具有發展潛力的產氫技術，故為未來發展的一個重要趨向，該技術的重點在於在可見光的條件下高效率的光催化轉換材料的開發與設計。此外，由於現階段其成本為所有產氫技術中最高，因此如何降低其成本為各方努力研究的方向。

電化學產氫：為本論文主要研究的產氫技術，電解水產氫的基本反應是為 $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$ ，該反應只要對電解槽通入直流電即可進行，將處於穩定狀態的水分解反應產生氫氣和氧氣，與其他產氫技術相比，電解水產氫具有操作簡單、氫氣純度高及無污染等優點，但需要白金等貴金屬作為材料，因此開發低成本高效率之替代催化材為現今研究的目標。

氫氣生產方法



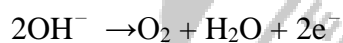
出處：新能源與產業技術綜合開發機構 (NEDO氫能源白皮書) (2014年7月)

● nippon.com

1-2. 電化學產氫介紹

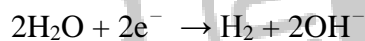
電解水產氫是項傳統且簡單的產氫方式，傳統電解水產氫的過程是在電解液中外加電場通以一定的直流電時，陽離子向陰極移動，陰離子向陽極移動，因為離子移動的關係使電荷能橫越兩極而溝通電流，此為電解質溶液能夠導電的原因。並且由於離子在兩極處產生的授受，因此陽極(anode)表面發生氧化反應產生氧氣，陰極(cathode)表面發生還原反應產生氫氣，此現象稱為電解，水就會因此分解成氫氣和氧氣。

陽極(anode)：



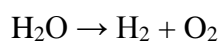
$$E^0 = -0.401 \text{ (V), at } 25^\circ\text{C, 1 atm}$$

陰極(cathode)：

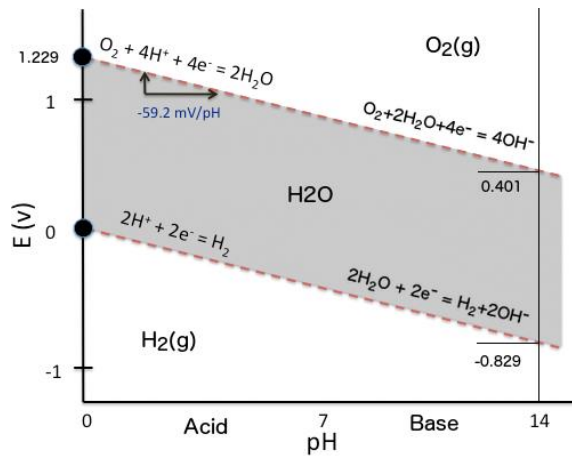


$$E^0 = -0.82806 \text{ (V), at } 25^\circ\text{C, 1 atm}$$

總反應：



$$E^0 = -1.229 \text{ (V), at } 25^\circ\text{C, 1 atm}$$



左圖為在 STP 下分解水的平衡圖

縱座標：E vs SHE

橫坐標：pH 酸鹼值

假設，氧在沒有過電位的情況下，並高於頂線達到平衡則會析出氧

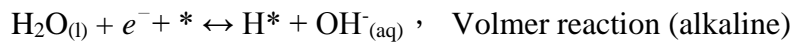
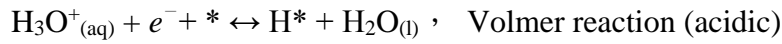
氣。相同的低於底線則是產生氫氣。[1]

Pourbaix diagram 圖

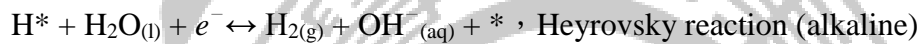
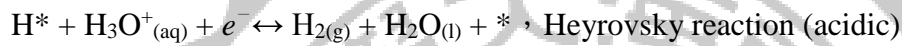
水分解為氫氣氧氣的總反應電位 E^0 為陰極電位減去陽極電位，也就是標準的可逆反應，在 25°C 時， E^0 為 -1.229V，負值代表反應不能自然發生，除非外加能量才能發生反應，因此電解水時須提供大於 1.229V 來分解水。

1-2-1 電化學產氫機制

在酸性或鹼性的電解液中進行產氫反應，其反應機制第一步驟必定涉及氫原子鍵結在催化材料表面，此步驟稱Volmer reaction。[2]



當鍵結在催化材料上的氫原子和溶液中的質子並從催化材料獲得一個電子，則形成 H_2 脫去，此步驟為 Heyrovsky reaction。



或者是兩個相鄰的已鍵結在催化材料上的氫原子結合而形成 H_2 脫去，此步驟為 Tafel reaction。



因此產氫的反應機制可大致分為兩類，不論是 Volmer - Heyrovsky reaction 或 Volmer - Tafel reaction，都牽涉到氫原子先鍵結到催化材料上。

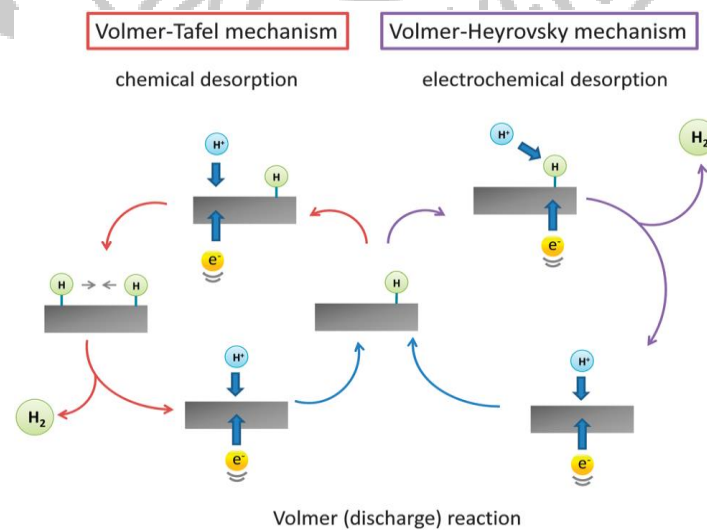


圖 1-1 關於水解產氫機制[3]

1-2-2 產氫反應材料

一個合適的產氫材料必須能夠對氫原子發生鍵結，因此了解各個材料對於氫原子的吸附自由能就相當重要。Chorkendorff[1]等人經由密度泛函理論計算出各類金屬材料表面對於氫氣吸附的自由能。圖 1-2 為火山分布曲線圖形

(Volcano Plot)，從圖中可以得知氫原子對各類金屬表面的吸附自由能與交換電流密度。當氫原子吸附的自由能為負值時，表示該金屬表面對於氫氣的吸附為自發性行為，自由能越小則氫氣不容易從金屬表面脫附；反之，當氫原子的吸附自由能為正值時，表示金屬對氫氣的吸附屬於非自發性行為，自由能越大氫氣越不容易吸附至金屬表面。因此理想的產氫材料自由能必須落在 0 eV 附近，例如：鉑金屬。但是由於此類的金屬價格昂貴，若要大規模在產氫能源上應用必須要找尋其他低成本、高效能及穩定性的替代材料。

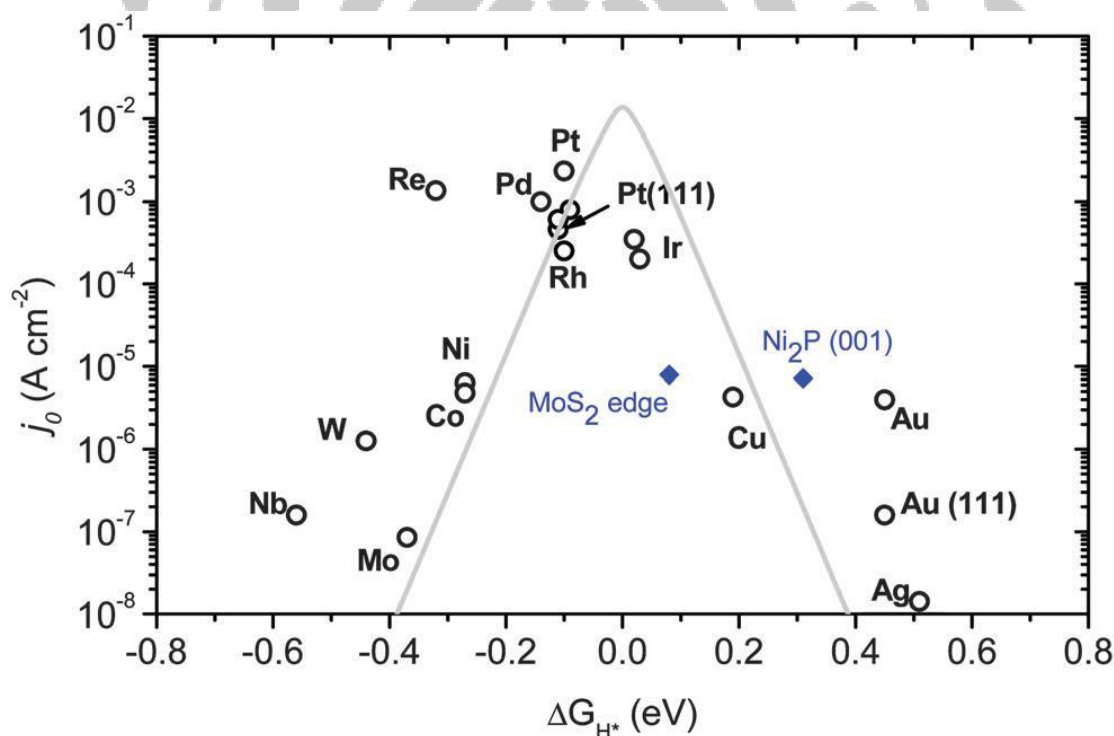


圖 1-2 金屬催化材之氫束縛自由能對交換電流密度的火山區線圖。

1-3. 電化學產氧介紹

氧氣 (O_2) 無色、無味、無臭的氣體，氧氣比空氣略重，微溶於水，在一
大氣壓下，氧氣的液化溫度為 $-182.97^{\circ}C$ ，而固化溫度為 $-218.76^{\circ}C$ 。

氧氣的化學性質極為活潑，能與惰性氣體、鹵素、貴重金屬以外的所有化
學元素形成氧化物，大多數元素在含氧氣氛中加熱時形成氧化物，有些元素可
形成多種氧化物。氧氣廣泛分布在自然界中，空氣、水、礦石中的氧氣約佔地
殼質量的一半，是地殼中含量最多的元素。大氣中的氧氣總量幾乎不變約佔空
氣體積的五分之一。人類與動植物的生存依賴氧氣。在人體的反應之中，當欠
缺超過 5 分鐘的氧氣供應，會對大腦、心臟等部位造成難以彌補的傷害。

氧氣在化工、冶金、軍事、醫療等部門有著廣泛應用。在化學工業上氧氣
作為一種主要的氧化劑，通過氧化反應過程製造一系列化工產品[4]。天然氣、
重質油或煤炭同氧氣及水蒸氣反應生成的合成氣是重要的基礎化工原料。在冶
金工業中，每生產一噸金屬，大約需要一噸氧氣用於礦物熔煉。在精製有色金
屬和煉鋼時，必須通過氧化作用從金屬中除去碳、硫和磷等各種雜質。現在已
發展了新的、完全用高純氧的冶煉設備，把純氧吹入熔化的金屬直到完全除去
雜質，可以提高金屬的質量。用來獲得高溫火焰(氧炔焰、氬氧焰)，以熔化高
熔點物質，進行焊接和切割金屬。氧氣用於醫療和生物技術，病人常靠輸氧搶
救，高原登山、水下作業等均需用氧氣。在污水的生物化學處理中，可加入氧
氣，以分解污染物。

氧氣的生產方法有以下幾種：

1. 液化空氣製備氧氣：由空氣分離製得；空氣經壓縮、冷卻而液化，因氧氣與
氮氣沸點不同而分離，可製得純度極高的氧氣，產品純度在 98% 以上，冷
卻液化分離花費為 \$40~100/ton。
2. 以氣體薄膜分離的方式來取得氧氣。在 1980 年晚期之前，有機高分子薄
膜，氧氣與氮氣的氣體選擇性 (selectivity) 並不佳，直到矽膠 (silicone

rubber) 和乙基纖維素 (ethyl cellulose) 的開始使用，才有商業化的法展，
薄膜分離花費為\$40~60/ton。

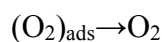
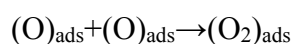
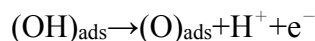
3. 固態陶瓷薄膜利用高溫及高壓的環境下，將氧氣分子游離成離子態，進而分離的方式。由於高溫的操作環境（如 Titanium 系列，需高達 600°C 以上溫度操作），因此只適合在大規模使用的場合使用。
4. 電解水法：在電解槽中，水被直流電電解為氫氣與氧氣，氧氣由陽極放出，氫氣由陰極放出，此法耗電量大，成本高，只適於小型生產。

1-3-1 產氧反應機制

氧氣生成反應的路徑主要是以電催化觸媒的種類與反應的條件所決定著，而影響反應的速率決定步驟也並非容易的發現。首先，由 Damjanovic [5] 和 Riddiford [6] 等人先確定出可能的總反應步驟。之後，最先由 Hoare [5] 對此提出了在鹼性溶液中可能的反應機制，Hoare [7] 認為在反應的過程，放電的過程為整個氧氣生成反應的速率決定步驟：

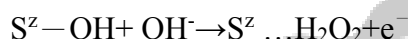
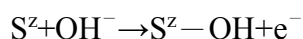


或者是

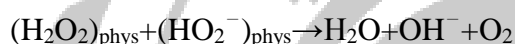
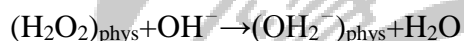


Hoare認為在反應中，在電極附近的電子轉移作用的步驟，是主要影響的步驟。無論在酸性溶液中（產生 H_2O ）或者是在鹼性溶液中（產生 OH^- ），結果為相同。之後有許多的研究團隊，對不同的材料作進一步的研究。

Bockris[8]和 Otagawa[9]研究氧氣生成反應機構在鈣鈦礦（perovskite）型態金屬（nickelates, cobaltates, ferrites, manganites）時，推斷出以下之路徑：

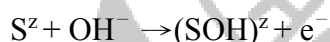


被物理吸附的過氧化氫被催化反應之後，可以得到：



其中的S為具有 z 的價數的過渡金屬離子。而Bockris發現，在定過電位的條件之下，S-OH鍵結的強度與電流密度會呈現一線性的關係式。此關係推斷初涉及到S-OH的斷鍵反應為整個過程的速率決定步驟。

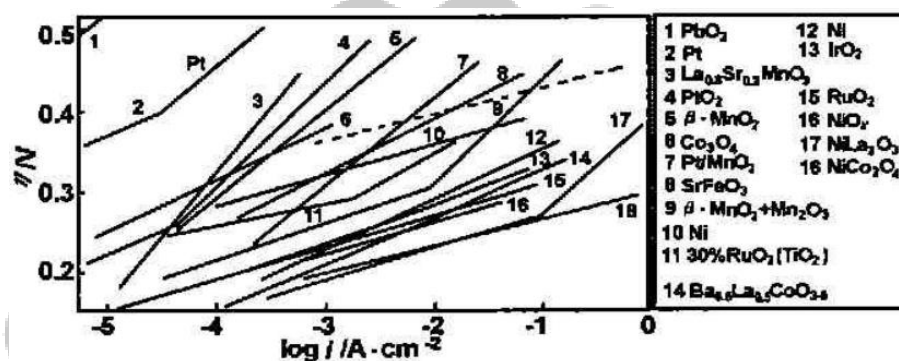
Yeager 等人[10]對氧氣生成的研究，認為反應的進行如下：



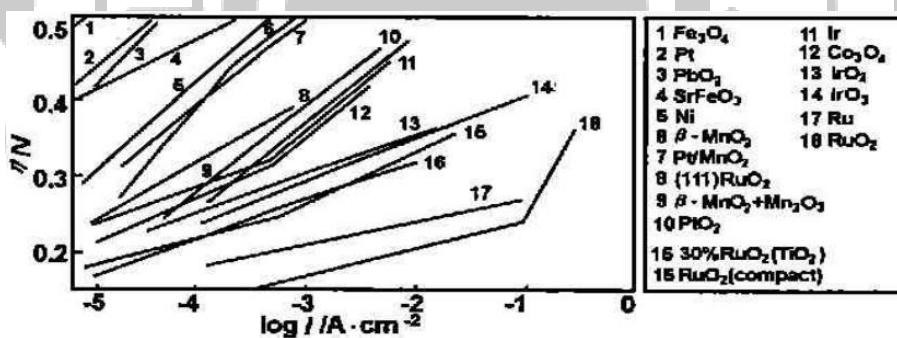
在 Yeager 的研究中認為在 $(\text{SOH})^{z+1}$ 的放電反應為整個反應的速率決定步驟。以 RuO_2 作為觸媒作為例子，觸媒上的鈦離子因為氧化的關係而到達更高的價態並且有部分的價電子會從 OH^- 轉移至鈦離子上而形成 $(\text{RuOH})^z$ 的中間產物，之後會更進一步的氧化至更高的價數 $(\text{RuOH})^{z+1}$ ，最後形成氧氣的生成反應中間體並會轉換為鈦離子。

1-3-2 產氧反應材料

不同的金屬及金屬氧化物表現出在產氧電化活性上的差異。電極的產氧活性由催化劑本身的電極材料因素與電極的活性表面積決定。其中圖 1-3(a)、(b) 分別示出了一些金屬與金屬氧化物在酸性和鹼性溶液中的產氧極化曲線。從圖中看出，在一定的過電位下不同材料表面的產氧電流值可以相差幾個數量之多。在這些電解液中金屬氧化物 RuO_2 、 PtO_2 、 IrO_2 都是些不錯的材料。



(a) 酸性溶液



(b) 鹼性溶液

圖 1-3 為不同金屬及氧化物在酸鹼溶液中極化曲線[11]

但是由於上述這些表現較佳的貴金屬氧化物由於價格昂貴，若要大規模在產氧能源上應用必須要找尋其他低成本、高效能及穩定性的替代材料。

1-4. 催化材活性的評估方式

塔弗方程式

1905年Tafel[2]提出過電位(η =overpotential)與交換電流密度(j_0 =exchange current density)的關係式，可用於評估催化材之催化活性表現，當施加一過電位與其產生的還原電流的關係式，可以表示：

$$j = j_0 e^{-\eta/b}$$

式中 j 是電流密度， j_0 為交換電流密度，與其本身電催化特性有關， η 為過電位， b 為塔弗斜率。理想的催化材應在施加越小的過電位情況下產生越大的電流密度，因此根據式中，理想的催化材應有越低的塔弗斜率和越大的交換電流密度值。

(a) 過電位(overpotential):當電流通過一個電化學電池，此時電極與處反應平衡沒有電流通過的電極之間會有一個電位差值，此一現象稱為電極極化(electrode polarization)電極極化的程度則以過電位來表示，其表示如下：

$\eta = E - E_e$ ， η 為過電位， E 為電極電位(electrode potential)， E_e 為平衡電極電位(equilibrium electrode potential)，電極電位與平衡電極電位的差值即為過電位

(b) 交換電流密度(exchange current density)：在電極反應處於平衡時，電極上的氧化反應速率和還原反應速率相等，處於一個動態平衡時的反應速率叫做交換反應速率，相應按兩個反應方向進行的陽極反應和陰極反應的電流密度絕對值叫交換電流密度，以 j_0 表示，其大小除了受溫度影響外，也和電極反應的性質密切相關，也與電極材料本身的電催化特性和電極表面性質有關。

(c) 塔弗斜率(Tafel slope)：塔弗斜率值的大小與其產氫反應機制有關，若反應機制經由Volmer-Tafel過程，其理論塔弗斜率值為29 mV/dec，若反應機制經由

Volmer-Heyrovsky過程，其理論塔弗斜率值為38 mV/dec，如果Volmer reaction是反應速率決定步驟，則塔弗斜率值為116 mV/dec。因此可藉由實驗結果得知產氫反應機制，就以目前所知，Pt的塔弗斜率值為29 mV/dec，以非Pt等貴重金屬的催化材的塔弗斜率值最低為39 mV/dec。



1-5. 代替貴金屬產氫產氧材料

1-5-1 代替產氫貴金屬 Pt

關於過渡金屬硫化物如二硫化鉬、硫化鎳等受到許多研究學者關注。其中二硫化鉬屬於六方晶系結構，如圖 1-4(a)所示，單層的二硫化鉬是六個硫以三角菱柱的形式與鉬原子配位而成。層與層之間以微弱的凡德瓦爾力作用，並以 ABA(或 BAB)[12]的排列方式沿著二維的方向延伸如 1-4(b)所示二硫化鉬的層距為 0.67nm。

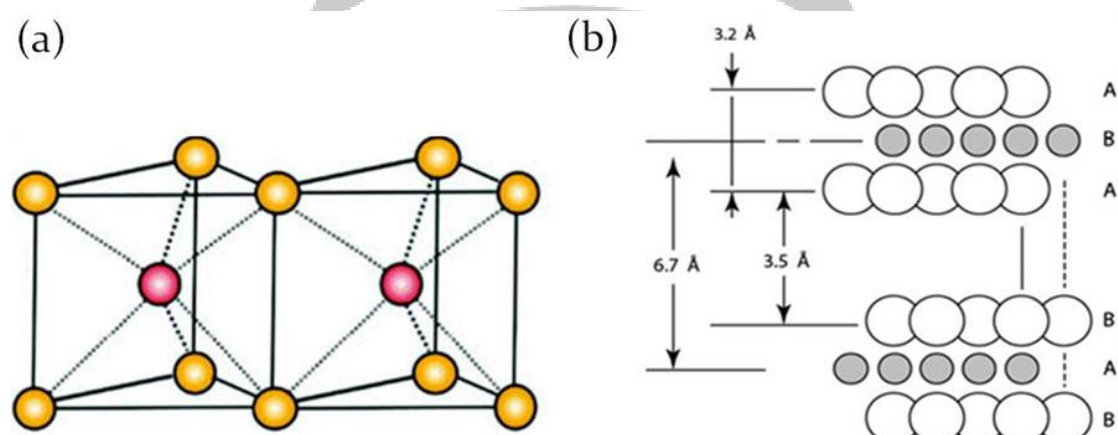


圖 1-4 MoS₂ 示意圖

二硫化鉬最普為人知的是在非均相催化的加氫脫硫反應以及潤滑劑方面的應用。目前有許多文獻報導二硫化鉬的合成方式， Tributsch 等人[13]於 1970 年首次發表二硫化鉬在電化學產氫的文章，其中在密度泛函理論(DFT)研究顯示硫-鉬-硫片狀的邊緣為催化活性部位，特別是鉬 $[\bar{1}010]$ 的邊緣被認為是最有利與氫鍵結的地方。根據 Helveg[2]等人的報導單層的二硫化鉬藉由沉積鉬在 Au(111)上且在二硫化氫的環境下燒結，結果形成一個截斷的三角形奈米薄片且露出鉬 $[\bar{1}010]$ 的邊緣和硫 $[\bar{1}010]$ 的邊緣。在圖 1-5(a)中可藉由 STM 圖觀察到奈米薄片的邊緣為較亮的輪廓，藉由 DFT 計算證實，在邊緣較亮的輪廓具有導電性，全部的邊緣長度可藉由 STM 測定，並隨後顯示出測得的電化學產氫活性和奈米薄片的邊長相關。

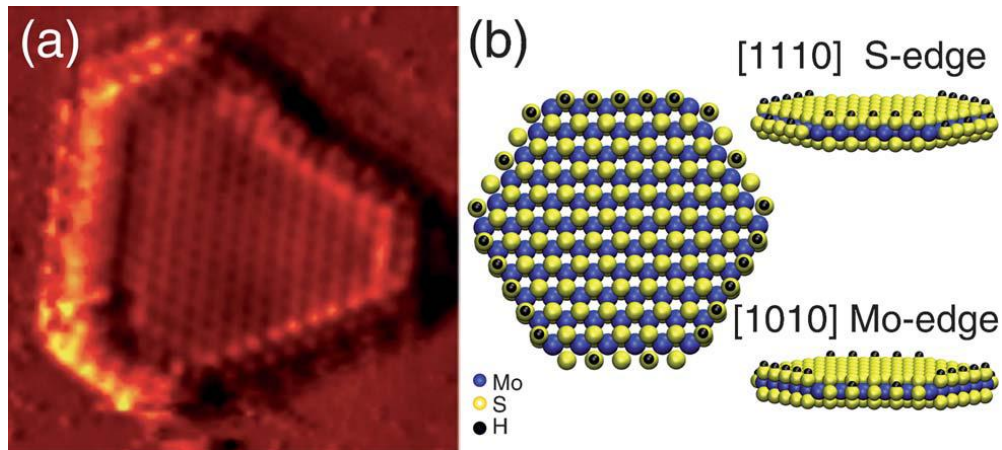


圖 1-5 (a)MoS₂ 成長在 Au(111)上之穿隧示電子顯微鏡圖像 (b)MoS₂ 分子模型中 Mo 和 S 的邊緣位置。

由於 MoS₂ 邊緣為其催化活性位置，為了增加邊緣數，Kong 等人則是將 MoS₂ 垂直合在基板上，如圖 1-6 所示

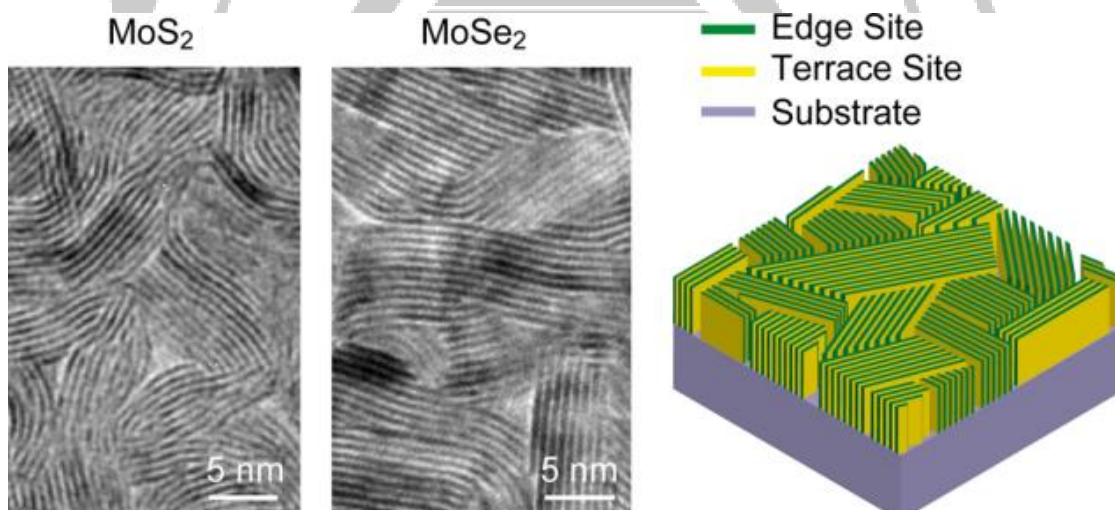


圖 1-6 MoS₂ 和 MoSe₂ 垂直長在基板上的示意圖。

其中可以看出圖 1-7 長在 Mo 上的 MoS₂/MoSe₂ 和長在 GC 板上 MoS₂/MoSe₂ 產氫表現的差別，得到長在 GC 的產氫表現較好，也測得其塔伏斜率圖 1-7(b)。MoS₂/Mo 的塔伏斜率為 75mV/dec、交換電流密度為 0.9×10^6 A/cm²；MoSe₂/Mo 的塔伏斜率為 68mV/dec、交換電流密度為 1.0×10^6 A/cm²。注意到交換電流密度比長在玻璃基板上的還要小些，也表明了長在 Mo 上 MoS₂/MoSe₂ 的結構關係讓產氫表現也較佳，MoS₂/GC 和 MoSe₂/GC 的塔伏斜率為 105–120mV/dec、交換電流密度為 2.2×10^{-6} A/cm² 和 2.0×10^{-6} A/cm²。

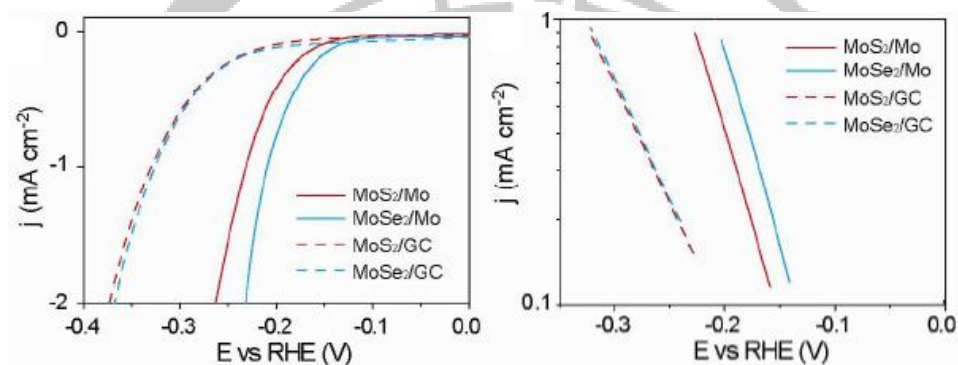


圖 1-7 (a) MoS₂ 和 MoSe₂ 的 LSV 產氫及其 (b) Tafel plots。

1-5-2 代替產氧貴金屬氧化物 RuO_2 IrO_2

對於過渡金屬氧化物電催化產氧的部分已經長時間被受關注。其中關於過渡金屬氧化物體系可被分為四類：二氧化物(例如 RuO_2 , IrO_2 , SnO_2 , TiO_2)、鈣鈦礦類(例如 LaNiO_3 , LaCoO_3 , LaCrO_3)、尖晶石金屬氧化物(例如 $\text{M}'\text{M}_2\text{O}_4$ ；過渡金屬 M 和 M' 主要為 Fe, Co, Mn, Ni)。

在尖晶石金屬氧化物中，鈷酸鹽類(像是尖晶石氧化物 Co_3O_4 和 NiCo_2O_4)從 20 世紀 70 年代以來一直受到好評，源於其成本效益以及利益。尖晶石是一類礦物的總稱，具有通式 AB_2O_4 [14]，為等軸晶系，氧原子為立方緊密堆積，A 與 B 占晶格中的部分八面體和四面體空隙。A、B 可以是二價、三價或四價的陽離子，通常為鎂、鋅、鐵、錳、鋁、鉻、鈦和矽。尖晶石中的氧也可為其他氧族元素所替代。其具有混合價態的的尖晶石氧化物表現出導線性或是半導體性使其能夠做為電極材料。這些氧化物通常都拿去做電化學測試並鹼性環境下研究，這些尖晶石氧化物在酸性介質環境中並不穩定。

在立方氧化物晶格離子分佈中， Co_3O_4 做為一般尖晶石而 NiCo_2O_4 作為反向尖晶石[15]。像混合價態如鈷礦尖晶石系統，此尖晶石利於氧氣析出以及氧還原反應雙功能，氧氣的可逆吸附，藉由此石的供體-受體(donor-accepter)吸附位點。

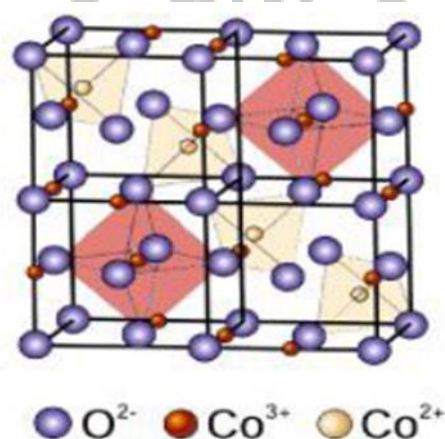


圖 1- 8 Crystal structure of Co_3O_4 [14]

在 Tseung, Rasiyah [16], 以及 Trasatti[17]等人強調電極氧化還原的重要性，對於在 OER 反應中電位高於金屬/氧化金屬的電位才會進行產氧反應。例如使用貴金屬氧化物：RuO₂、IrO₂；尖晶石：Co₃O₄；鈣鈦礦：LaNiO₃。

表 1-1 Metal oxide electrocatalyst for OER in aqueous media[18]

Oxygen evolution	
Acid Medium	RuO ₂ + TiO ₂ or IrO ₂ + TiO ₂ (known as DSA) ; RuO ₂ + IrO ₂
Alkaline medium	Co ₃ O ₄ ; NiCo ₂ O ₄ (尖晶石 spinel)
	LaNiO ₃ ; LaCoO ₃ (鈣鈦礦 perovskite)
	NiO ₂ ; MnO ₂
	PbO ₂ (臭氧生成 ozone production)

圖 1-9 是幾種貴金屬氧化物所整理出來的產氧數據圖。同樣都是在 1M 的 NaOH 電流密度為 10mA/cm² 下做比較[19]

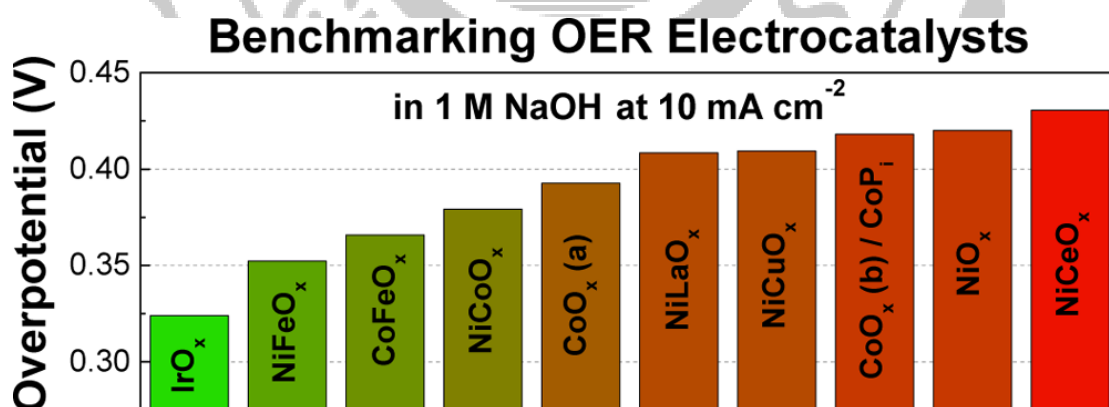


圖 1-10 在 1M 的 NaOH 電流密度為 10mA/cm² 下做比較

對於未來電催化產氧所使用金屬當中表現就除了貴金屬 IrOx 和 RuOx 之外，還是有其它金屬氧化物 Fe, Ni, Co, Mn 可取代之，降低其成本。

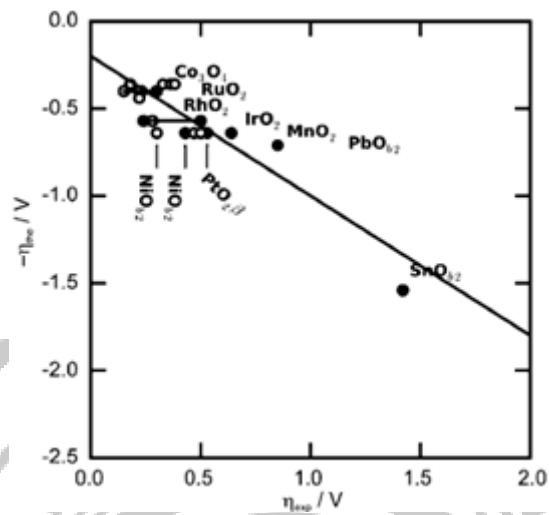
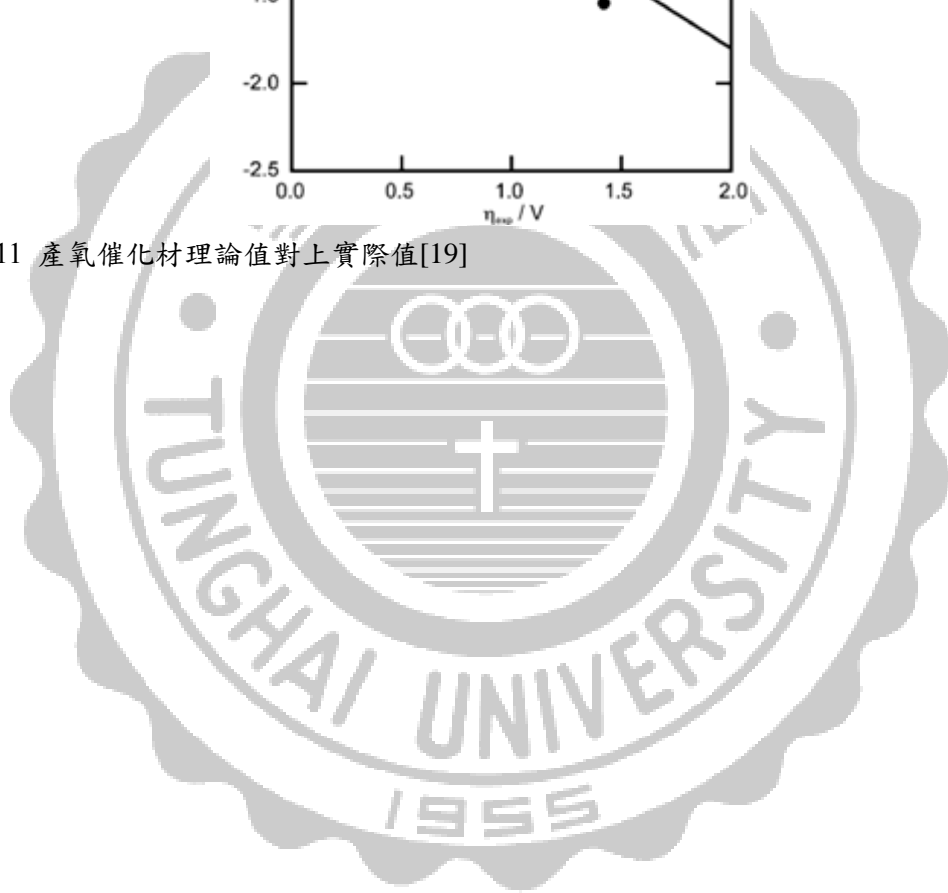


圖 1-11 產氧催化材理論值對上實際值[19]



1-6. 改善催化材活性

1-6-1 摻入其他材料以提升其活性

根據密度泛函理論(DFT)計算，硫[$\bar{1}110$]的邊緣對於氫原子的吸附自由能 ΔG_{H^*} 為0.18eV，而鉬[$\bar{1}010$]的邊緣對於吸附氫原子的自由能 ΔG_{H^*} 經由計算得知為0.08eV，從 ΔG_{H^*} 的數值我們可以證明二硫化鉬主要的活性位置在於鉬[$\bar{1}010$]的邊緣。

為了改善二硫化鉬的催化活性，Hu等人[20]透過鈷離子的摻雜來改變半導體能隙的結構，藉此來調整氫原子在硫[$\bar{1}110$]邊緣吸附能，經由計算得知 ΔG_{H^*} 從原本的0.18eV降低至0.1eV，圖1-12為其示意圖。此外，二硫化鎢的結構與二硫化鉬類似，同時也具有電化學產氫活性，經過密度泛函理論計算，鎢邊緣的 ΔG_{H^*} 為0.22eV，硫邊緣的 ΔG_{H^*} 也為0.22eV，在摻入鈷後硫的 ΔG_{H^*} 會降到0.07eV，這說明了金屬的摻雜可以是材料更利於氫原子的脫附，進一步可以從電化學產氫實驗的結果來驗證理論的計算。

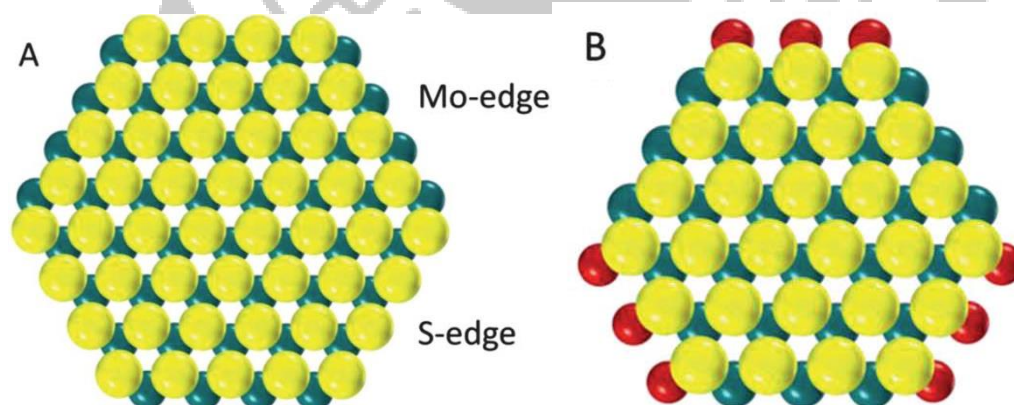


圖 1- 12(a)二硫化鉬六方堆積結構 (b)鈷摻入二硫化鉬。

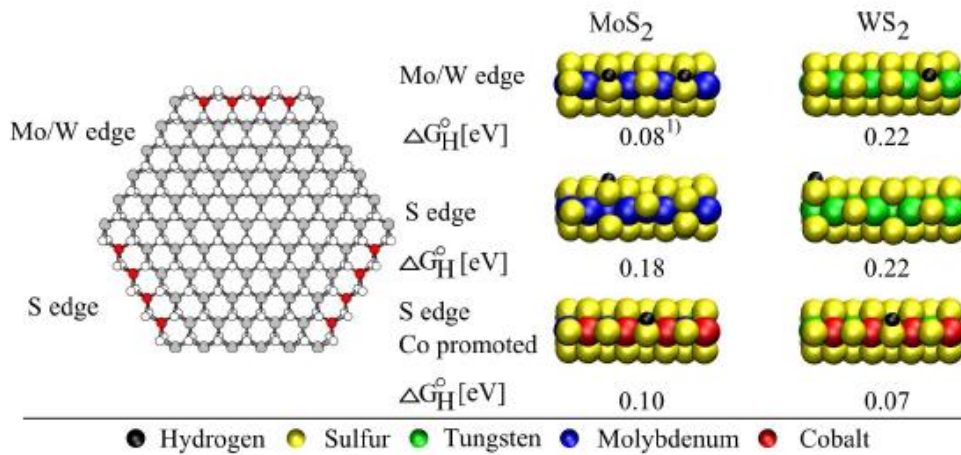


圖 1-13 二硫化鉬與二硫化鎢之鉬、鎢和硫邊緣在摻雜鈷離子前後 ΔG_{H^*} 。

作者Hu也進一步研究摻雜不同金屬離子以測硫化鉬產氫活性。分別在電鍍液中加入鐵、鈷和鎳等離子，在電鍍時這些離子會同時被摻雜在硫化鉬的薄膜中，從圖1-13(a)可以看到起始電位往右位移，觀察到摻入了鈷金屬後可以提升產氫活性，後續在鍍液中調整鈷離子與鉬離子的莫耳數比例，其催化活性也有所差異，其中鈷金屬離子對鉬的最佳比例為1:3。圖1-13 (b)顯示出不同離子其催化活性表現也不盡相同，其中以摻入鈷的硫化鉬混合催化材活性最佳。

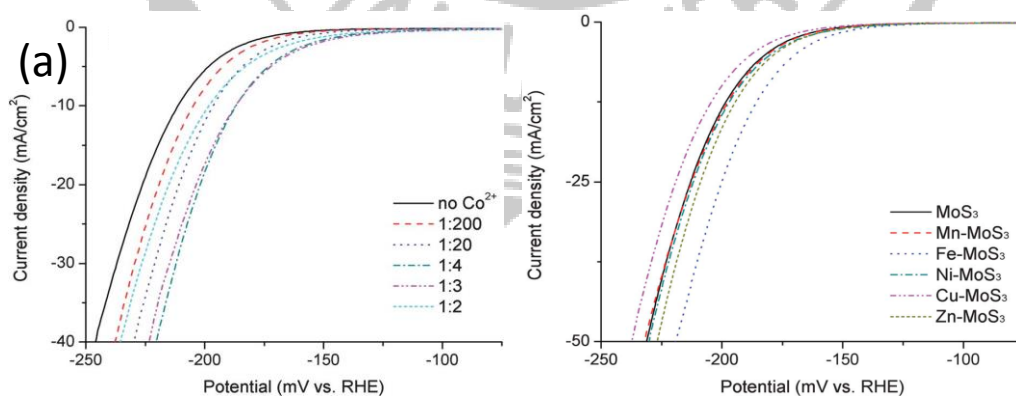


圖 1-14(a)不同比例鈷對硫化鉬的催化產氫比較 (b)不同金屬離子對硫化鉬的催化產氫比較。

1-6-2 結合導電性碳材以提升其電化學表現

二硫化鉬本身並不是個良好的導體，在電催化產氫的過程中電子傳遞不易，也會隨著時間降低其催化活性。若是二硫化鉬結合了具有良好導電性以及高表面積的碳材，此碳材除了可以扮演傳遞電子的輔助角色外，也可作為催化成長的一個基板。

在1991年Iijima博士[21]在使用電弧法生產的碳纖維中發現，奈米碳管基本上是由石墨烯捲曲成中空管狀，圖1-14所示，奈米碳管又可依壁層分為兩類。

1. 單壁碳奈米管：單層石墨烯捲曲成的單壁碳奈米管。 2. 管層相包的多壁碳奈米管。這些奈米碳管許有多的特性，像是質量輕、高強度、高韌性、高表面積以及導電性，可以運用在電化學上。由於碳奈米管表面結構為碳原子以六角形排列，實驗中所使用的催化材不易附載到碳管上，所以我們將碳管在硝酸中以迴流的方式破壞表面結構，讓碳管表面帶有含氧官能團，有利於催化材的吸附。

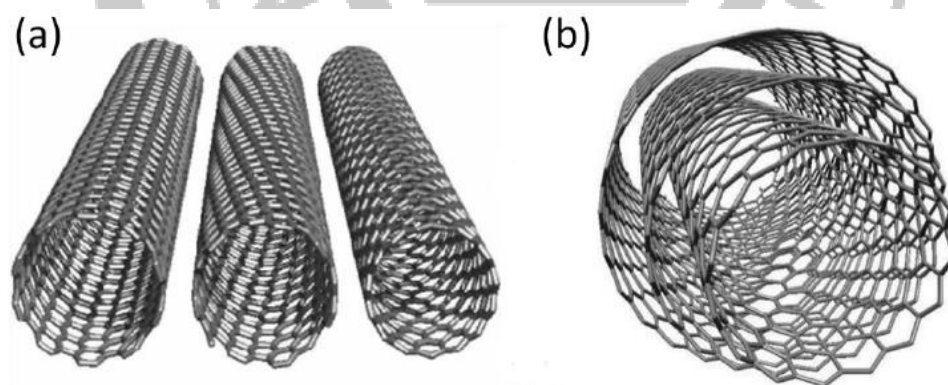


圖 1-15 (a) 單壁碳奈米管 (b) 多壁碳奈米管

石墨烯：是一種由碳原子以 sp^2 混成軌域組成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜，只有一個碳原子厚度的二維材料，而層與層之間再藉由凡德瓦力以ABAB的方式堆疊。石墨烯是分離出來的單原子層平面石墨，石墨烯的結構概念在很久以前就已經存在，但長久以來科學家對於石墨烯存在的可能性存疑，原於熱

力學的觀點，認為單層原子的(二維)平面結構不穩定，直到2004年，英國曼徹斯特大學A. K. Geim教授研究團隊[22]利用膠帶剝離的方法，終於獲得單層的石墨烯，證實石墨烯的真實存在。他們將石墨塊材置於膠帶上，將膠帶摺疊黏住石墨兩側，撕開膠帶，石墨塊材也因此一分而二。重複此一過程，石墨塊材會越來越薄，最後即可得單一原子厚度的石墨薄片，如圖1-15 (a)所示，此種方式通稱為機械剝離法(mechanical exfoliation)。石墨烯製備的方式有許多種，在研究中作者所使用的是化學剝離法(chemical exfoliation)，此法以石墨粉做為起始物並與強氧化劑反應而製備出石墨烯氧化物(圖1-15(b))，石墨烯氧化物基本上形貌仍維持石墨烯的六角晶格結構，然而石墨烯的邊界以及基面處，存在大量的含氧官能團，也有利於催化材的吸附，最後再以聯胺和氨水加熱方式還原恢復其導電性[23]。

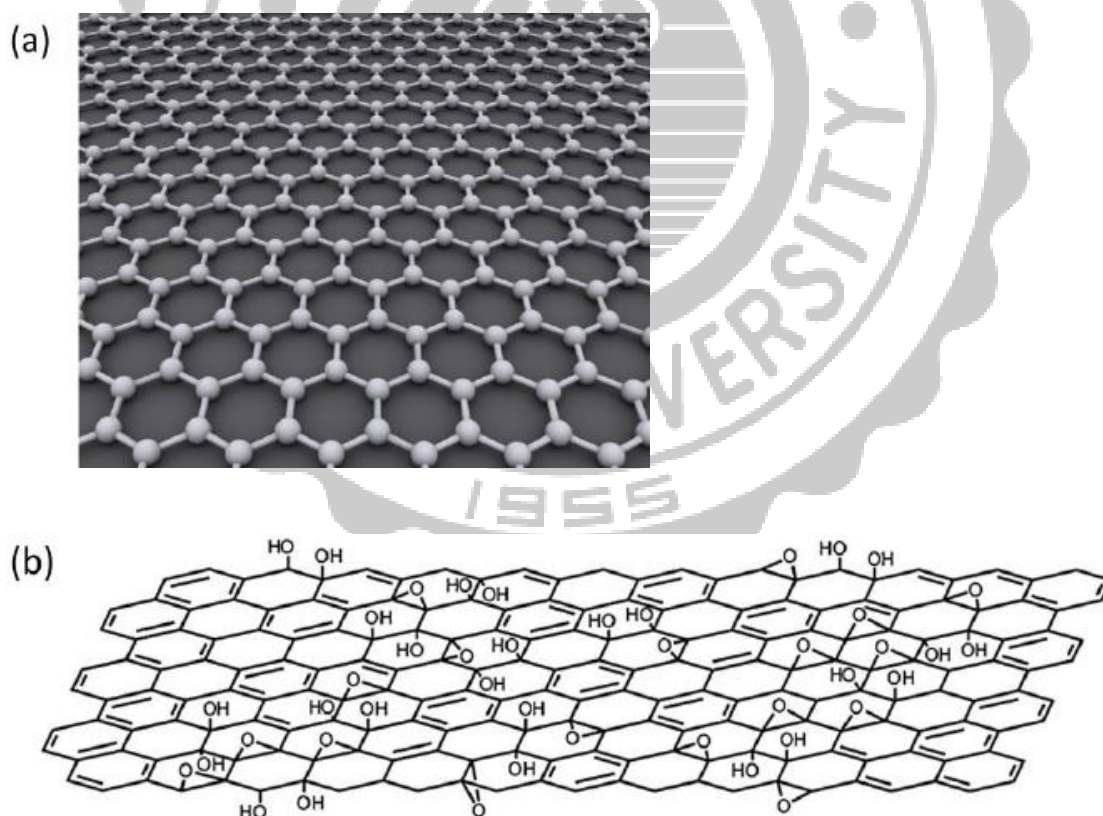


圖1-16 (a)石墨烯結構 (b)石墨烯氧化物結構

除了 Hongjie Dai 等人[24]將氧化石墨烯、四硫代鉬酸銨和聯胺溶解在二甲基甲醯胺(DMF)中，利用水熱法將二硫化鉬合成在石墨烯上，在反應中氧化石墨烯被還原成石墨烯，四硫代鉬酸銨還原成二硫化鉬，從圖 1-17 中的 SEM 影像可發現沒有添加石墨烯的二硫化鉬樣品，二硫化鉬有明顯團聚的現象，而且擁有較大的粒徑。在摻雜石墨烯後可以有效的防止材料凝聚，從 SEM 影像中可以發現在石墨烯上有片狀二硫化鉬的樣貌，讓更多的活性位置暴出來。

在圖 1-18 (a)電化學的表現上，發現石墨烯並沒有產氫的活性，而單純二硫化鉬由於樣品嚴重聚集的緣故，因此可以發現其電流密度極低。而摻雜石墨烯的複合材由於二硫化鉬均勻分散在石墨烯上，不僅有效的降低二硫化鉬團聚的缺點之外，也大幅提升複合材的電導性，因此可以觀察到起始電位往右位移的現象。圖 1-18(b)為各材料的塔弗曲線圖，可以觀察到二硫化鉬的塔弗斜率為 94mV/dec，在結合石墨烯後其塔弗斜率為 41mV/dec，可以得知產氫的機制屬於 Volmer-Heyrovsky。此外，在圖 1-18(c)作者 Hongjie Dai 與其他文獻中二硫化鉬的催化活性做比較，發現他的複合材在當中是最優越的。最後可從圖 1-18(d)發現此催化材經過 1000 次掃描仍維持一定的電化學活性，表示材料具有一定穩定性。

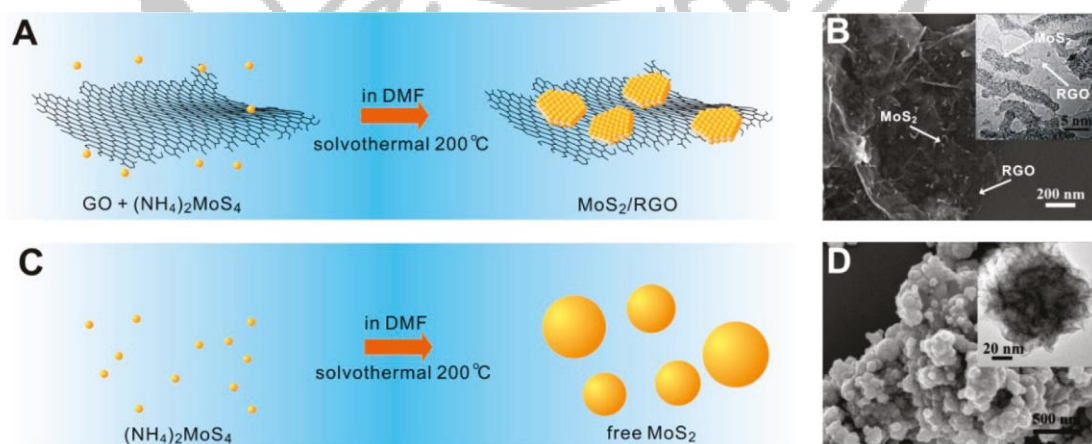


圖 1-17(a) 二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的合成反應示意圖 (b) 二硫化鉬奈米晶體分布於石墨烯上的 TEM 圖像 (c) 二硫化鉬奈米微粒的合成反應示意圖 (d) 二硫化鉬奈米微粒的 TEM 圖像。

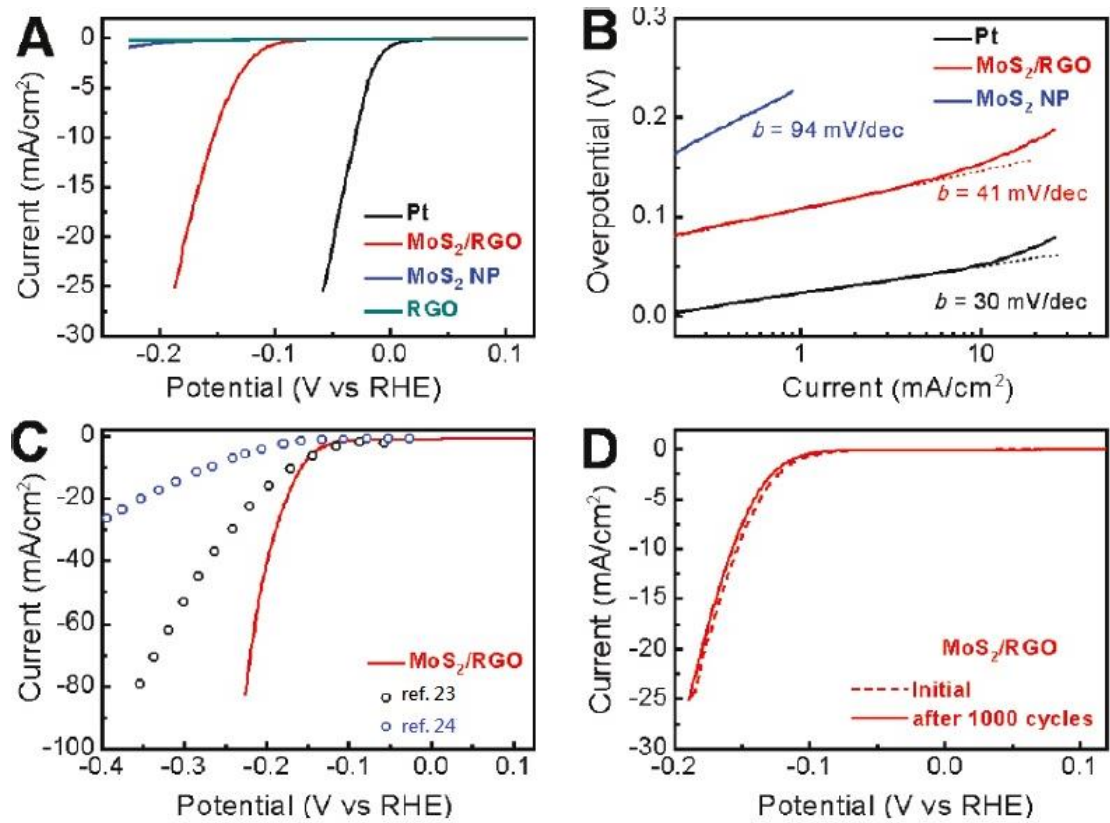


圖 1- 18(a)各種材料的催化活性比較 (b)塔弗曲線 (c)此催化材與其他文獻的比較 (d)此催化材的穩定性測試。

1-7. 提升催化材產氫產氧方式

1-7-1-1 基板不同而影響電催化活性表現-1

除了上述這些基材用以產氫產氧外，一些文獻報導過渡金屬硫化物，像是 Feng[27]等人利用水熱法製備而成的硫化鎳，並做出了兩種不同型態的 Ni_3S_2 做比較。一種是二硫化三鎳長在鎳網上($\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$)、另一則是二硫化三鎳粒子 ($\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$)。

$\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的製備方式首先用丙酮溶液超聲震盪一片 NF(1cm x 3cm)，然後用 3M HCl 清洗最後再用水和乙醇洗淨。將清潔後的 NF 放入水熱瓶中並加入 10mL 1.445mM 硫脲，隨後加熱至 150°C 下維持 5 小時。最後降溫並用乙醇清洗真空乾燥後得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 。

$\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$ 的方法是將 30mg 硫脲和 35mg Ni 粉溶於 60mL 水並放入水熱瓶後加熱到 150°C 下維持 12 小時，最後水熱瓶降至室溫，並通過離心收集生成樣品 $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$ 。

得到後的樣品去鑑定，圖 1-19 為 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的 XRD 和 SEM 圖，圖 1-20 是 $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$ 的 XRD 和 SEM 圖。可以看到 XRD 約在 45 以及 52 度有 NF 的差異。在 SEM 圖上兩者相比，長在鎳網上的 Ni_3S_2 以及單純只有 Ni_3S_2 粒子，因為有無 NF 基板的關係圖 1-19(B)呈現片狀、圖 1-20(B)的 Ni_3S_2 則是都團聚在一塊。

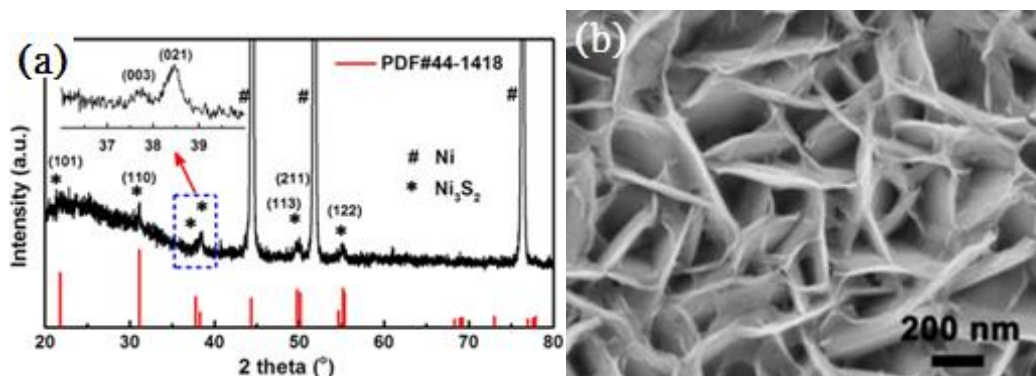


圖 1-19 (A)Ni₃S₂/NF XRD 圖譜 (B)Ni₃S₂/NF SEM 圖

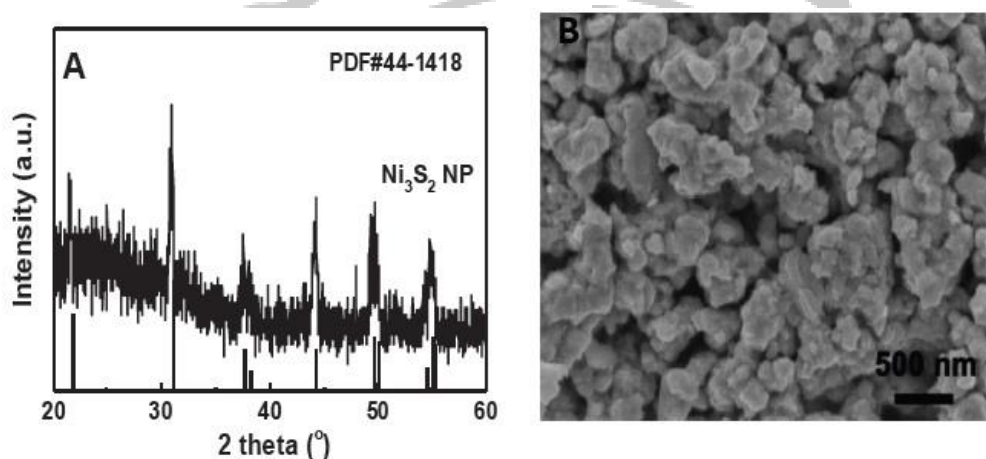


圖 1-20 (A) Ni₃S₂-NP XRD 圖譜 (B) Ni₃S₂-NP SEM 圖

作者發現 Ni₃S₂/NF 與 Ni₃S₂-NP 的電催化產氫表現相比，Ni₃S₂/NF 表現較好(如圖 1-21)，是因為 NF 作為基板，催化材 Ni₃S₂ 合成上去後不會聚集成較大的奈米粒子，因此有助於提升其表面積，以增加電化學活性。同時也將催化進行電催化產氧的實驗，結果如圖 1-22(B)。在圖 1-22(C)的部分也有做長時間穩定性 I-t 測試，產氫跟產氧持續了 200 個小時效果變化不大、穩定性很好，。最後組成了雙電極系統同時產氫以及產氧，圖 1-22(D)。

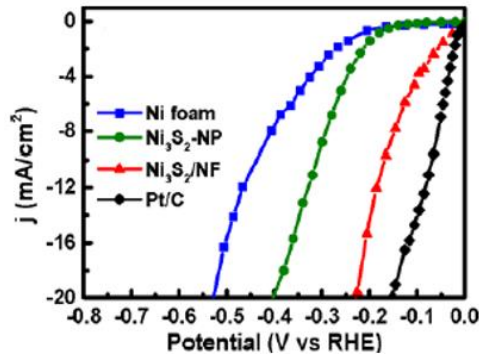


圖 1-21 不同材料的 HER 比較圖

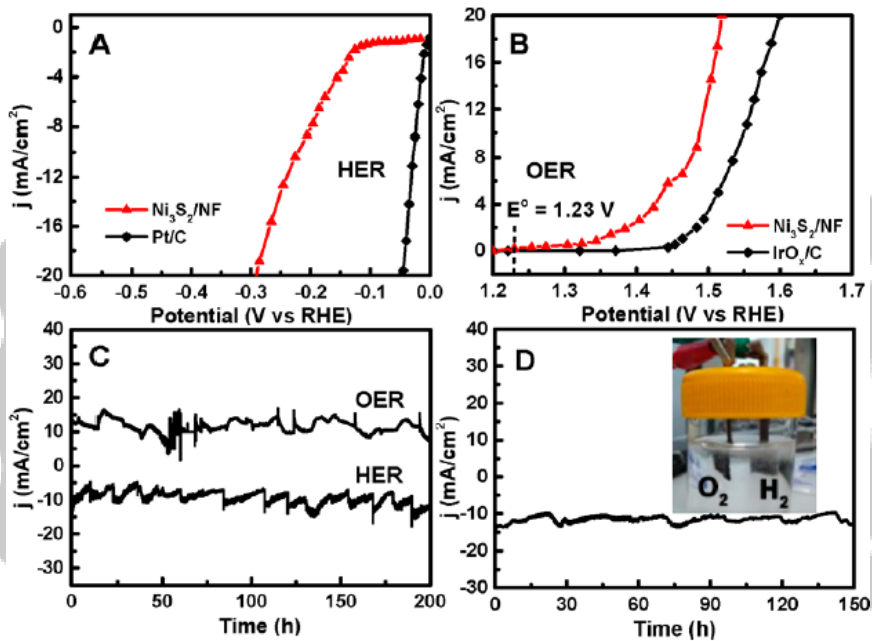


圖 1-22 在 1M KOH 下 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的表現 (A) $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 與 Pt/C 產氫比較 (B) $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 與 IrO_x/C 產氧比較 (C)分別做長時間產氫產氧穩定性測試 (Current density vs time / I-t) (D)而後組成雙電極系統，並施加 1.76V 的電位長時間測試。

作者也用 EIS 去證明 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$ 的電催化表現，所測得的數據也證明了 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 在電催化過程中具有更好的電子轉移能力。

圖 1-23，電位設為 -0.246 V vs RHE 所做的 EIS 比較。使用條件：振幅之正弦電壓為 5 mV 、測量頻率範圍為 $100\text{ kHz} \sim 1\text{ Hz}$ 。

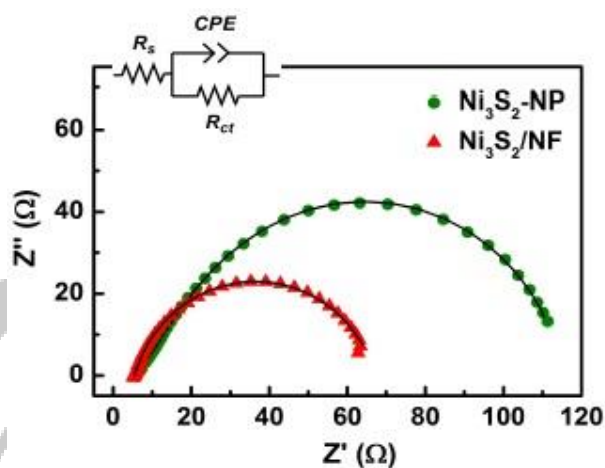


圖 1-23 $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$ 與 NF 的 EIS 圖譜

Sample	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE (F cm^{-2})
$\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$	5.44	62	0.05
$\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-NP}$	6.37	127	0.032

表 1-2 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 與 NP 的 R_s 、 R_{ct} 、CPE

R_s : 歐姆串連電阻，實部軸上半圓的截距

R_{ct} : 電阻電容，高頻範圍的半圓

CPE: 電雙層電容，電極與電解液的介面所產生的電雙層電容

1-7-1-2 基板不同而影響電催化活性表現-2

作者 S. Wang, Canbin Ouyang, Xin Wang[28] 等人也合成出了層次多孔硫化鎳奈米棒陣列用以電化學產氫以及產氧之材料。當中作者們以簡單的水熱法成功的將 Ni_3S_2 以多孔多層奈米陣列的結構合成在鎳網上。

首先作者 S. Wang 等人使用兩種方式來前處理鎳網的部分。第一種：超聲處理震盪加入 3M HCl 溶液的鎳網(NF)後再用乙醇和去離子水沖洗最後得到的鎳網(AT-Ni foam)。第二種：直接超聲震盪鎳網後用乙醇和去離子水清洗(NF)。

乾燥處理完後的 AT-NF 和 NF 在空氣下煅燒到 400°C 持續一個小時後降至室溫，放到水熱瓶並加入 4.5mmol 的硫脲和 30mL 的去離子水後密封加熱到 160°C 反應 6 個小時。反應完成後取出水熱瓶並降至室溫，取出樣品並用乙醇以及去離子水多次沖洗最後乾燥得之。有用 HCl 酸處理過後的 Ni_3S_2 以 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-Ni foam}$ 表示，反之沒用則是 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni foam}$ 表示。

作者們將合成好的材料拿去做鑑定，圖 1-24 是做完 XRD 後得到的圖譜， Ni_3S_2 所對應到的 JCPDF 卡號為 30-0863，確認合成出的是 Ni_3S_2 ，圖中*是 NF 的訊號，其它則是 Ni_3S_2 。

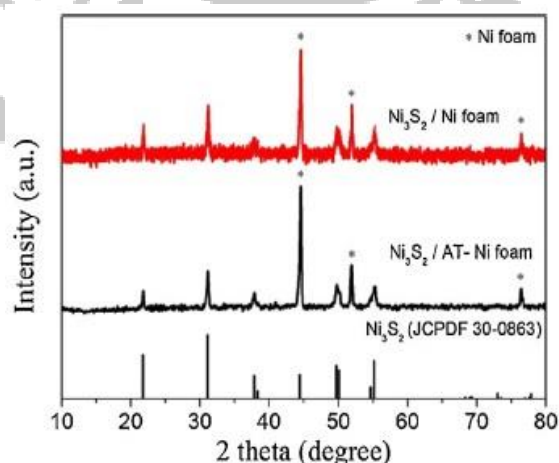


圖 1- 24 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的 XRD 圖譜

利用 SEM 觀察樣品，圖 1-24 部分是 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ ，可以看出催化材表面酸處理後均勻密集的多層孔洞 Ni_3S_2 棒陣列。緊密排列的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的棒狀長度約為 1-2 微米。圖 1-24 跟圖 1-25 相比，圖 1-24(b) 上的 Ni_3S_2 密集的排列，圖 1-25(b) 只有少量的 Ni_3S_2 ，基板關係所導致。得到使用未經酸處理的 NF 上只有少量的 Ni_3S_2 。這可能是因為 AT-NF 已經酸處理過後活化的關係所導致。

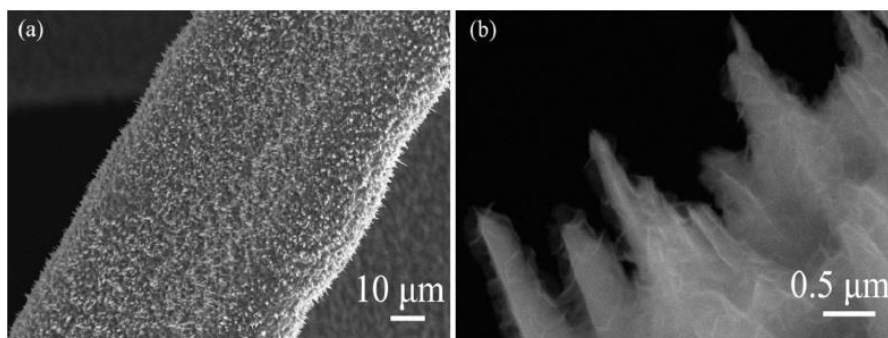


圖 1-25 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的 SEM 圖譜

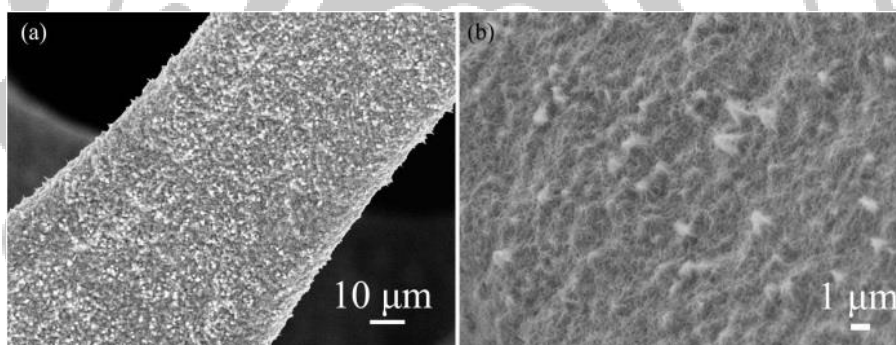


圖 1-26 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的 SEM 圖譜

作者是使用 Autolab 來進行電化學的測量。架設三電極系統來進行測量，產氫時使用的電解液為 1M KOH，使用掃速 2mV/s。另外在產氧時電解液為 0.5M KOH 掃速 5mV/s，產氧前電解液會先通入氧氣 30 分鐘，讓電解液氧氣飽和達到電勢平衡。

在圖 1-27 顯示了各材料的 LSV 產氫表現。如同作者預期一樣， $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的表現最好，在 $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下比較 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 電位為 -200mV 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 為 -300mV 。單獨只有基板 AT-NF 和 NF 的表現則是非常的差，結果顯示 Ni_3S_2 長

在基板 AT-NF 和 NF 上有明顯增強其電催化活性，也得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 因為基板的關係表現比 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 好許多。

後來作者在進行產氧時也得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的表現最好與產氫時後觀察到的結果一致。在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下比較 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的電位達到 1.447V 。其 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 有獨特層次多孔結構增強了電催化活性。可能原因來自於 Ni_3S_2 密集的分佈在 AT-NF 上，其多孔結構提供了大的電化學表面積，暴露了更多的活性位點便以增強之。

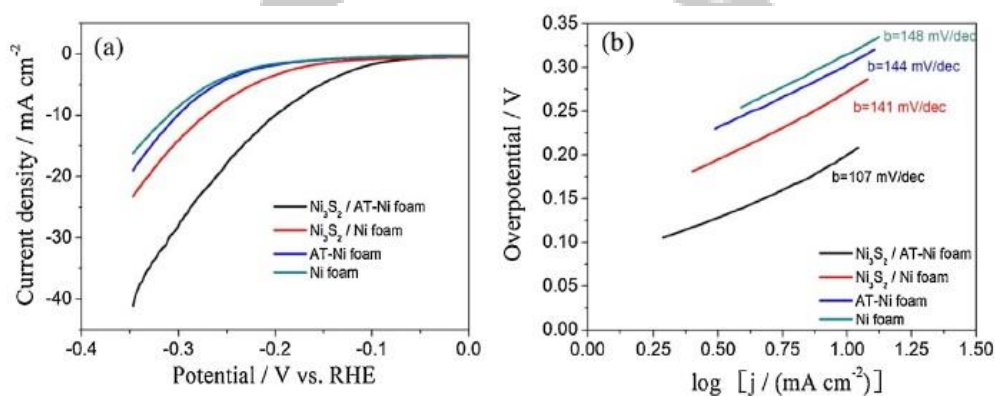


圖 1-27 (a)各材料 LSV 產氫表現 (b)各個材料的塔伏斜率

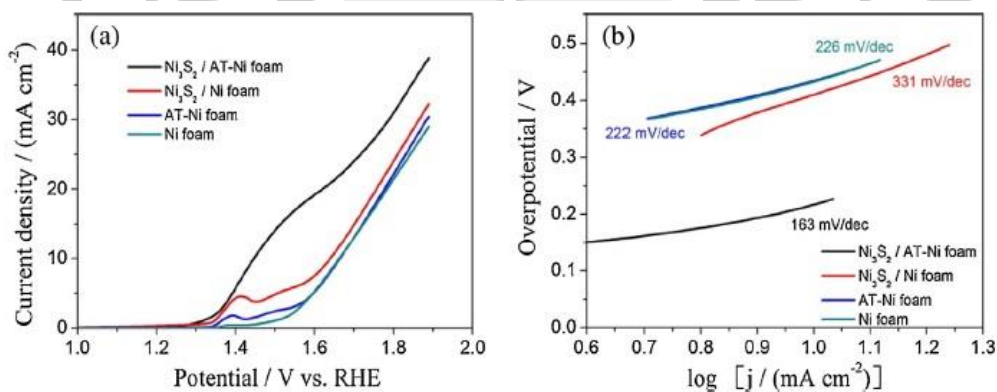


圖 1-28 (a)各材料 LSV 產氧表現 (b)各個材料的塔伏斜率

作者也對 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 做產氫以及產氧穩定性的測試，LSV 掃千圈。掃完之後第 1 圈以及第 1000 圈比較。進行掃描時電解液不變但 HER 和 OER 掃速調整為 50mV/s 。結果得知， $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 掃完 LSV 千圈後，電極本身還是存在著穩定性。圖 1-29

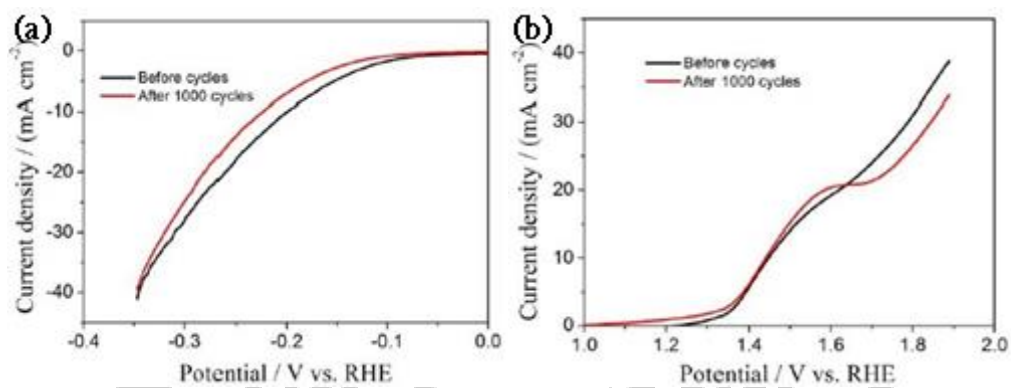


圖 1-29 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{AT-NF}$ 的 LSV 穩定性測試 1000 圈 (a) HER (b) OER

1-7-2-1 表面形貌影響電催化活性表現-1

除了 Feng 把催化材合成在基板上以提升電催化活性外，Ting Zhu[29] 在反應過程中利用化學蝕刻方法在鎳網(NF)上長出三維結構且不同形狀的 Ni_3S_2 (針陣列和葉圖案)，作者 Ting Zhu 是將一片 NF 固定在鐵氟龍膠上放入水熱瓶後再加入 30 毫升去離子水乙醇和特定量的硫代乙醯氨(TAA)，隨後加熱到 150°C 維持 16 個小時，Ting Zhu 因為使用不同量的 TAA 而得到不同樣貌的 Ni_3S_2 。合成出的 Ni_3S_2 具有大的比表面積同時也穩定黏附在 NF 上(以 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NF}$ 表示)，重要的是 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NF}$ 除了可以電催化產氫外也可以電催化產氧，是具有雙功能的催化材，其中圖 1-30 為示意圖以及 SEM 影像圖，基材的形態不同原因是在於一開始 Ting Zhu 合成時後使用的反應物量不同而有所差異。陣列狀 Ni_3S_2 長在 NF 上以 $\text{NN}@\text{NF}-1$ 表示、樹葉狀則是以 $\text{NL}@\text{NF}-1$ 表示。圖 1-31 Ni_3S_2 XRD 的鑑定圖， Ni_3S_2 對照卡號 JCPDS 為 44-1418。

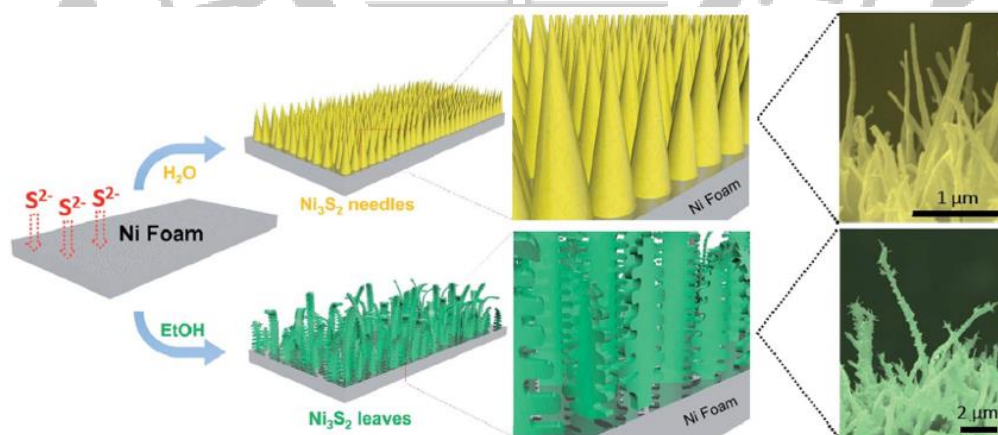


圖 1-30 合成示意圖以及 SEM 圖 針陣列和樹葉圖像狀的 $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NF}$

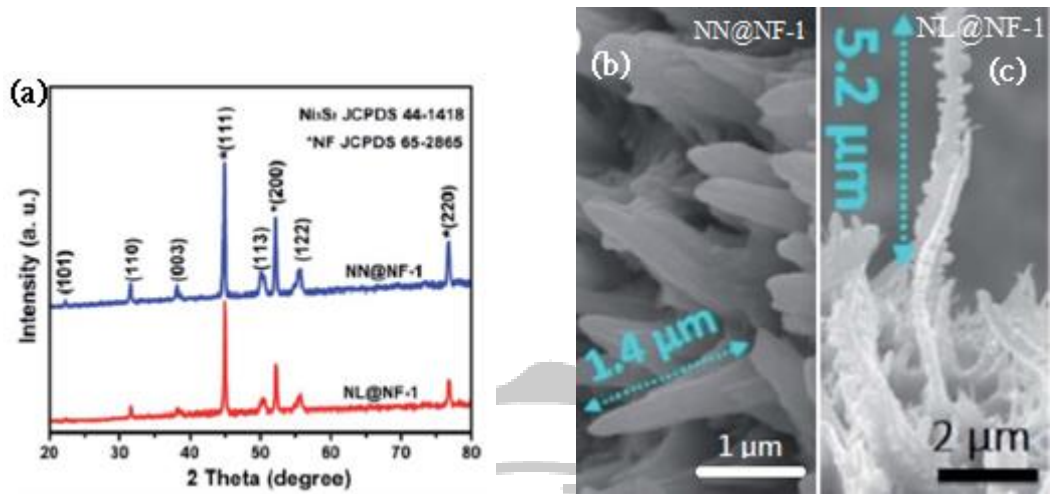


圖 1-31 (a)基材的 XRD 鑑定；SEM 影像 (b)NN@NF-1 (c)NL@NF-1

後續作者使用 CHI 三電極系統的線性掃描伏安法測試 NL@NF-1 和 NN@NF-1 的 HER 以及 OER。

產氫的部分，電流密度在 -10mA cm^{-2} 下做比較，NL@NF-1 為 -0.182V 、NN@NF-1 為 -0.199V (圖 1-32)；產氧部分則是電流密度 10mA cm^{-2} 下做比較，NL@NF-1 為 1.57V 、NN@NF-1 為 1.60V (圖 1-33)。不管是 HER 還是 OER，NL@NF-1 比 NN@NF-1 表現都還要好。

作者也因此認為樣品本身不同的結構與其材料的電化學表現性也有關係，可能是因為 NL 存在的葉片跟 NN 針狀相比的話有具有較多的電活性位點。在圖 1-31 右邊的 SEM 圖 (b) 看到 NL 的平均長度 $5.2\mu\text{m}$ 遠大於圖 (c) NN 的長度 $1.4\mu\text{m}$ 。

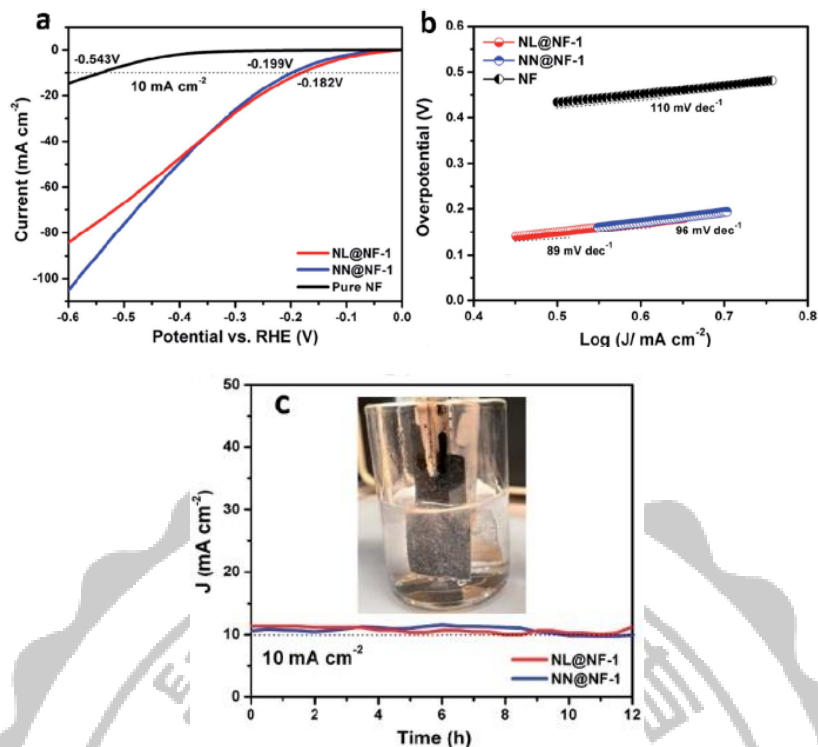


圖 1-32 針陣列和樹葉圖的產氫圖、塔伏、I-t 圖
(a)LSV-HER (b) Tafel slope (c) I-t 長時間電壓測試

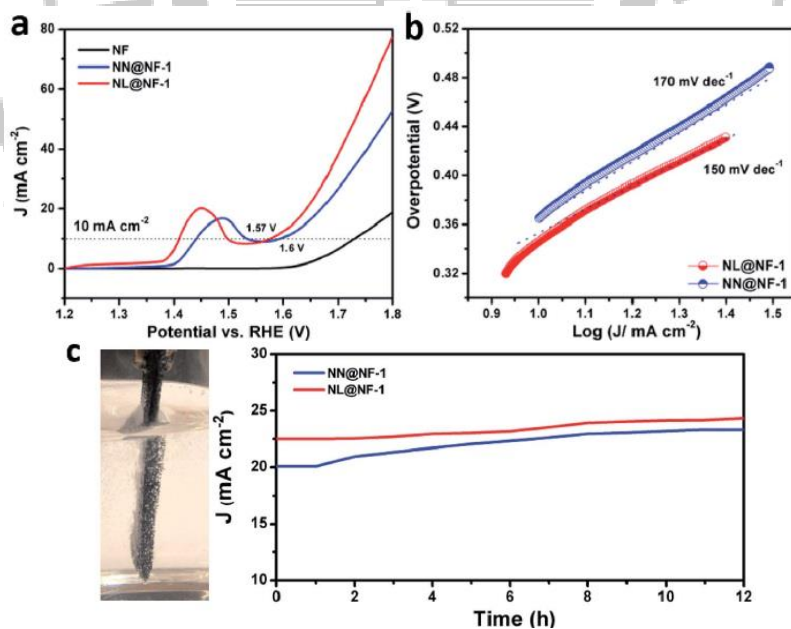


圖 1-33 針陣列和樹葉圖的產氫圖、塔伏、I-t 圖
(a)LSV-HER (b) Tafel slope (c) I-t 長時間電壓測試

作者除了測量其表現性以外也測量基材的穩定性，在圖 1-32(c)產氫和 1-33(c)產氧的長時間電壓測試，12 個小時電流幾乎沒有改變，也可以由此得到樣品具有好的穩定性。

作者所合成出的 Ni_3S_2 ，因為初始劑量不同而得到不同結構的 Ni_3S_2 都可作為用來分解水的雙功能電極，而且都有良好的產氫和產氧表現。其中就以葉狀的 Ni_3S_2 表現較好，作者認為因為葉狀的 Ni_3S_2 有著較大的表面積和溶液有良好的接觸關係所得之。



1-7-2-2 表面形貌影響電催化活性表現-2

關於硫化鎳產氧的部分，作者 Weijia Zhou[30]是準備了鎳網和硫代乙醯氨 (TAA) 利用水熱法合成出 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ 上。在 180 度下分別反應 2、4、6 小時，獲得三種 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ 。圖 1-34 為 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ 之 XRD 圖譜。作者用 SEM 觀察樣品反應 2、6 小時的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$ 。發現到同樣的反應物，卻因為反應時間讓長上去的 Ni_3S_2 也有所差異，反應 6 個小時的所得到的 Ni_3S_2 在 NF 上的排列密集度遠大於反應 2 小時的。反應 2 個小時的 Ni_3S_2 圖 1-35(b) 大小不到 1 微米，反應 6 小時的 Ni_3S_2 圖 1-35(d) 大小接近 2 微米且密集排列。

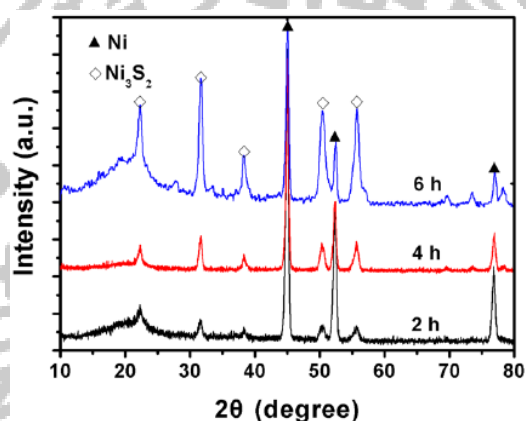


圖 1-34 反應時間不同的 Ni_3S_2 XRD 圖譜

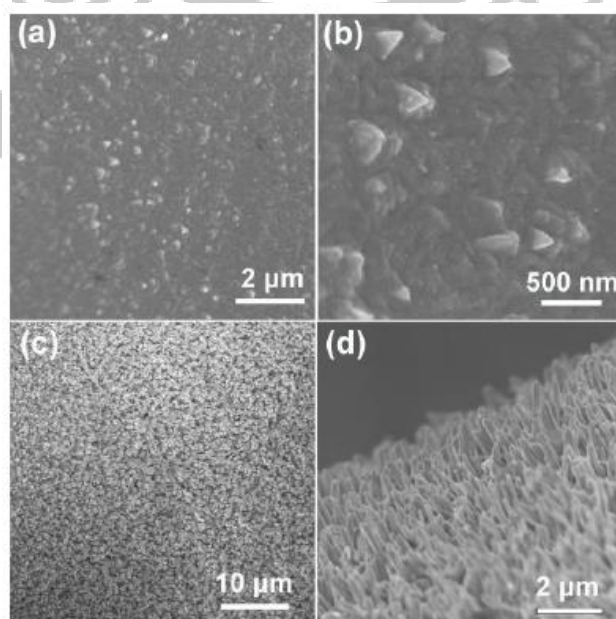


圖 1-35 SEM 圖像(a,b)反應時間為 2 小時的 Ni_3S_2 (c,d)反應時間為 6 個小時的 Ni_3S_2 。

作者對這三種不同合成時間的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 在 0.1M KOH 進行了 LSV 產氧實驗，圖 1-36 為此三材料產氧數據圖。可以看到反應 6 小時之 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 表現最佳，同樣都是在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下比較，反應 6 小時的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 過電位為 157mV ，遠低於另外反應 2 小時以及 4 小時的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 。

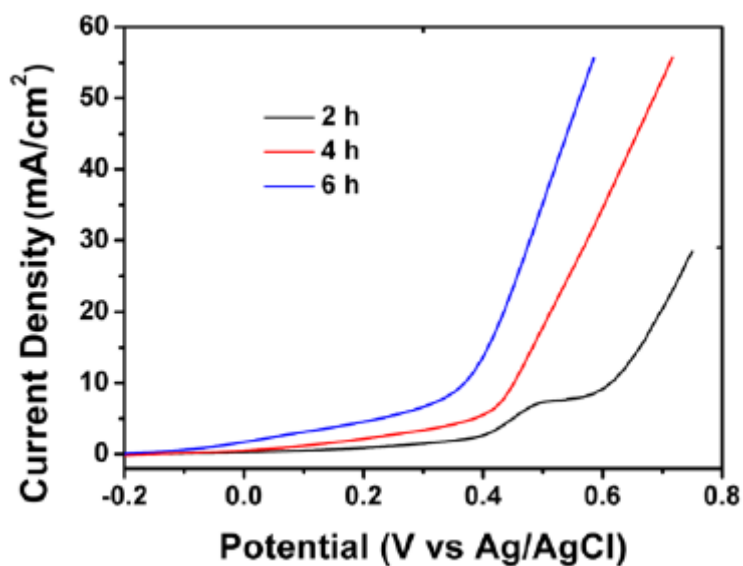


圖 1-36 不同比例的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的產氧表現

未來可以透過簡單的水熱合成方式將奈米棒狀 Ni_3S_2 合成在 NF 上。合成出的材料在產氧方面有良好產氧表現，過電位 $\sim 157\text{mV}$ 。對於將來電催化實驗摻雜其它種過渡金屬也有機會提高其電催化活性[31]，相當前途的材料。

1-7-2-3 表面形貌影響電催化活性表現-3

Lv Jinlong 和 Liang Tongxiang[32]兩位作者研究了 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 的產氫反應會因為前驅物尿素濃度的關係而影響產物形貌進而影響到電化學表現。低濃度尿素在 NF 上形成奈米片狀的 Ni_3S_2 ，高濃度的尿素則是促進了奈米管陣列 Ni_3S_2 的形成。對於電催化表現奈米管陣列 Ni_3S_2 表現比奈米片狀的 Ni_3S_2 更佳。然後作者準備了三種 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ ，未加尿素得到的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 以及加入低濃度和高濃度尿素得到的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ ，作者以這幾些代號來表是三種複合材： Ni_3S_2 -1(無尿素)、 Ni_3S_2 -2(低尿素)、 Ni_3S_2 -3(高尿素)。

首先作者先對其材料做了鑑定。圖 1-37 為 Ni_3S_2 的 XRD 圖譜(a)為 Ni_3S_2 -1 (b)為 Ni_3S_2 -2 (c)為 Ni_3S_2 -3。在圖 1-42(d)為 Raman 的訊號峰。對應到的 XRD JCPDS 卡號為 44-1418。

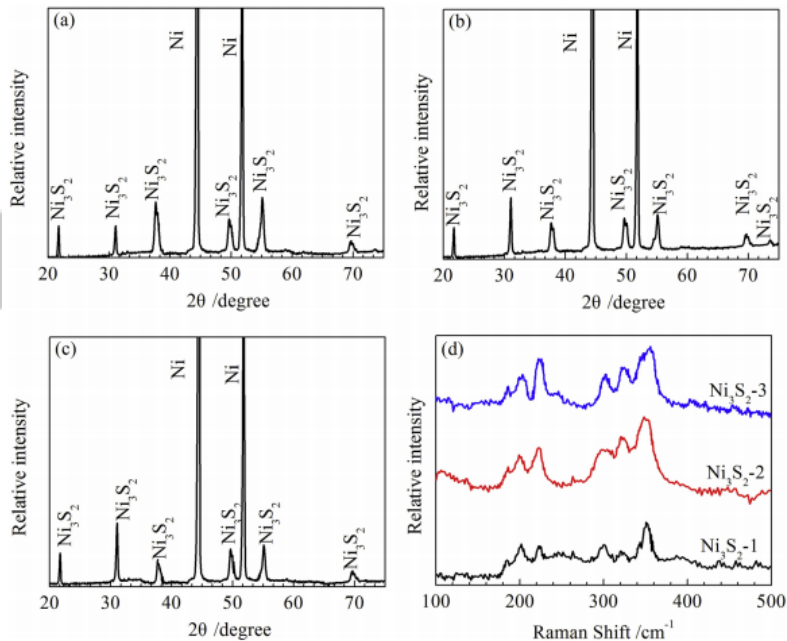


圖 1-37 Ni_3S_2 的 XRD 圖譜(a)為 Ni_3S_2 -1 (b)為 Ni_3S_2 -2 (c)為 Ni_3S_2 -3，(d)Raman。

再來以 SEM 觀察其三種材料的樣貌，圖 1-38。可以看得出來在圖 1-38(a) 的部分因為沒有尿素的關係所合成出了 Ni_3S_2 排列不規則。在圖(b)因為合成時使用尿素濃度較低形成了多孔及片狀的結構。最後在圖(c)因為尿素濃度高生成的 Ni_3S_2 均勻覆蓋在鎳網上。

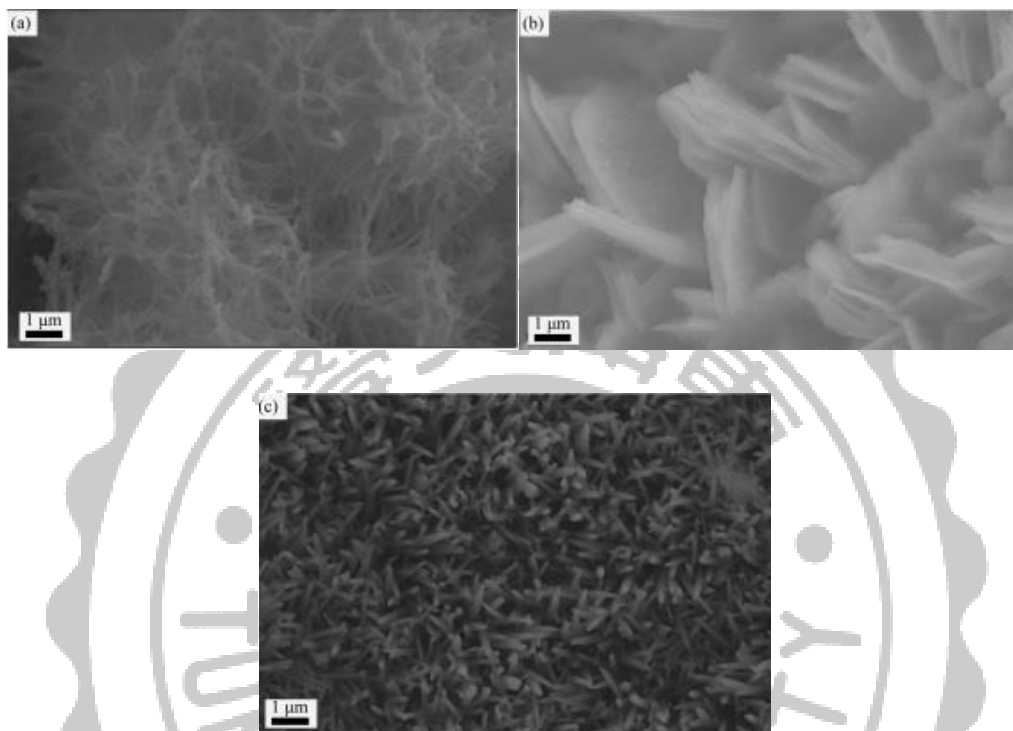


圖 1-38 SEM 圖 (a) Ni_3S_2 -1 (b) Ni_3S_2 -2 (c) Ni_3S_2 -3

鑑定完材料後作者對這些材料進行了電催化產氫的測試。首先對這三種複合材進行 LSV 測試，發現到 Ni_3S_2 -3 的表現最好，電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下過電位達約為 170mV ，圖 1-39(a)所示。然後其塔伏斜率也是最低 $91\text{mV}/\text{dec}$ ，圖 1-39(b)。後來選用表現最好的 Ni_3S_2 -3 掃了一千圈的 LSV 產氫穩定性測試，觀察到產氫效果幾乎沒有下降，具有一定的穩定性。再來進行了交流阻抗測試，圖 4d 看到這些複合材 Ni_3S_2 -3 測的電荷轉移電阻 R_{ct} 最小，讓 LSV 的表現最佳。EIS 結果證實了奈米陣列在 HER 促進了電子傳遞及反應動力學。

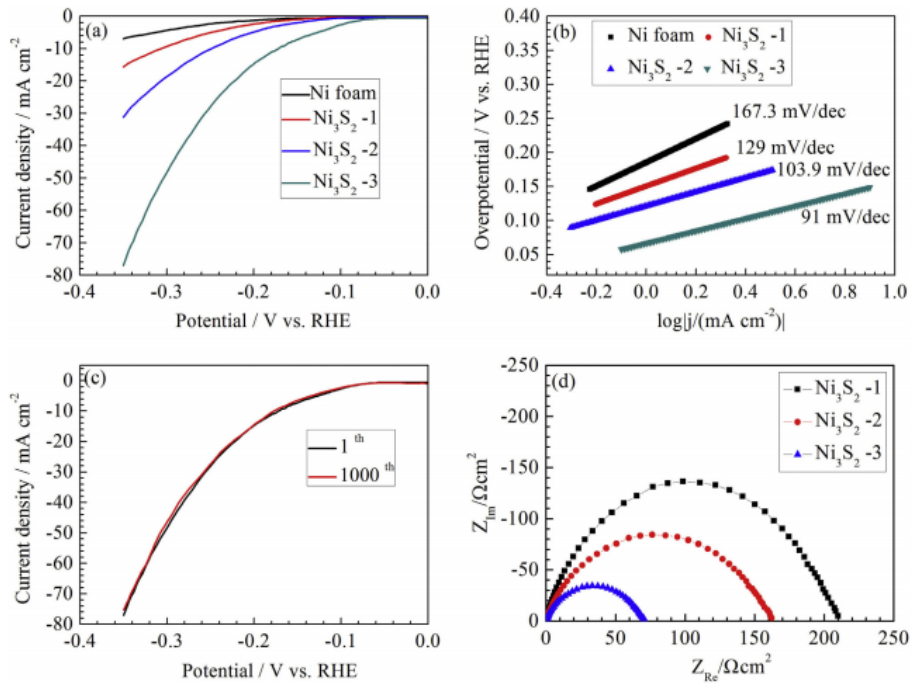


圖 1-39 (a)三種複合材的 LSV-HER (b)塔伏斜率 (c)Ni₃S₂-3 的穩定性測試 (d)三種催化材的 EIS

最後作者整理了幾點影響其產氫反應原因。1. 尿素濃度會影響催化材的表面結構。2. 同樣都在 1M KOH 中，奈米管陣列 Ni₃S₂(Ni₃S₂-3) 顯示了較高的催化活性是因為其表面結構。3. Ni₃S₂-3 奈米陣列促進電子傳輸及反應動力學，除此之外還有良好的穩定性。

1-7-3 摻入不同催化材以提升電催化活性

除了 Ni_3S_2 本身有著電催化分解水的之外，作者 Lichun Yang, Qingsheng Gao [31] 等人也在 Ni_3S_2 當中摻入了過渡金屬硫化物 MoS_2 ，讓催化材有更好的表現性。作者將處理後鎳網加入水合鉬酸銨、硫代乙醯氨(TAA)、尿素、乙醇及去離子水混合均勻放入水熱瓶當中加溫至 240 度反應 24 小時後得到 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 。

後來作者們就去比較 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 與其它基材 NF 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 、 MoS_2/NF 、 $\text{Pt-C}/\text{NF}$ 和 $\text{Ir-C}/\text{NF}$ 的電催化表現。作者首先進行產氫實驗，使用電解液為 1M KOH。圖 1-40(a) 可以看到 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 的表現最佳，在電流密度 $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ 比較， $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 過電位為 98mV，比其他材料都還低， NF (308mV)、 MoS_2 (235mV)、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (183mV)、 $\text{Pt-C}/\text{NF}$ (183mV)。在圖 (b) 也可以得知 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 的塔伏斜率最低 61mV/dec。為了要證明 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 的產氫表現最好，作者利用 CV 圖計算，圖 1-41 是 NF 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 、 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 不同掃速下的 CV 圖。計算後得到 NF 的 C_{dl} 值為 $3.6\text{mF}/\text{cm}^2$ 、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 為 $30.3\text{mF}/\text{cm}^2$ 以及 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 為 $121.3\text{mF}/\text{cm}^2$ (圖 1-40c)，其中 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 最高然後其產氫表現也最好。就以電雙層電容 C_{dl} 來看，高 C_{dl} 意味著基材富含活性位點，也可以說材料與電解液間的接觸活性表面積更大，電化學表現也就愈好。圖 1-40(d)EIS 圖也顯示了在這些材料中 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 的 R_{ct} 最小電阻也能夠給予更快的電子傳遞。

就以單獨的化合物來進行電化學測試表現可能不佳，作者 Lichun Yang, Qingsheng Gao 所測的 NF 、 MoS_2/NF 和 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ 電化學表現得知，但 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2\text{ HNRS}/\text{NF}$ 並非如此，因為 MoS_2 和 Ni_3S_2 產生的協同效應[33,34]，讓材料電化學分解水的表現大幅提升。

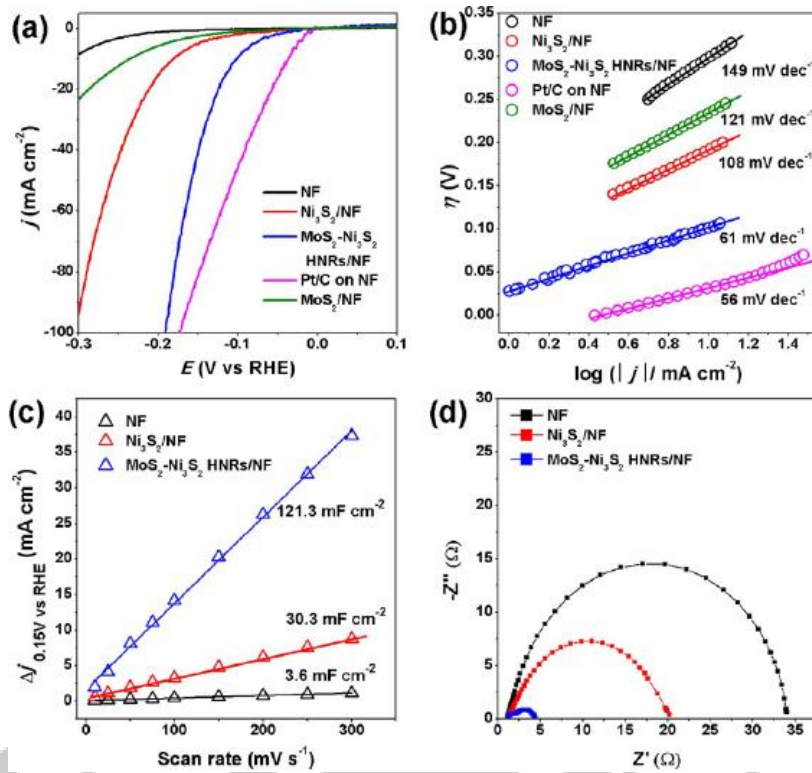


圖 1-40 不同材料間的比較 (a)LSV-HER (b)Tafel slope (c) C_{dl} 值計算，通過 CV 圖在定電位下的電流密度變化所繪製；掃速 vs 電流密度變化 $[\Delta j = (j_a - j_c)/2]$ (d) EIS 圖譜 (過電位=200mV)

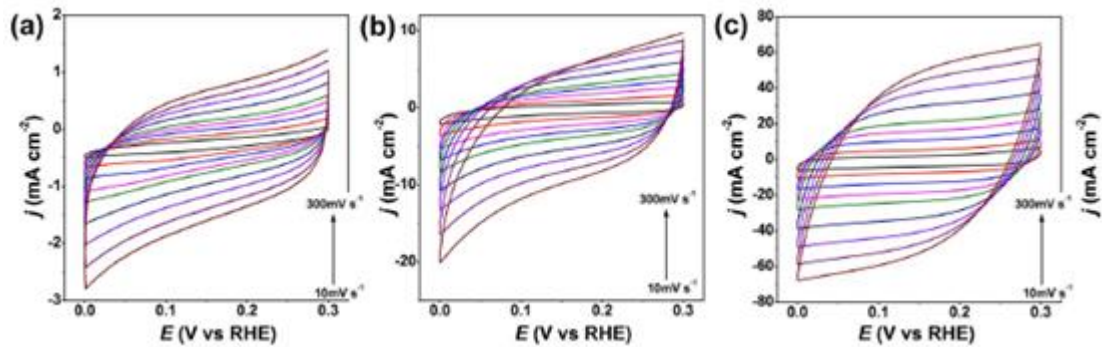


圖 1-41 CV 圖 (a)NF (b)Ni₃S₂/NF (c) MoS₂-Ni₃S₂HNRs/NF

同時作者們做產氧實驗。圖 1-42(a)可以看到 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRS/NF 的表現最佳，在電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 比較， $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRS/NF 過電位為 249mV ，比其他材料都還低， $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{NF}$ (314mV)、 $\text{IrO}_2/\text{C}/\text{NF}$ (308mV)。在圖(b)得知 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRS/NF 的塔伏斜率最低 $57\text{mV}/\text{dec}$ 。

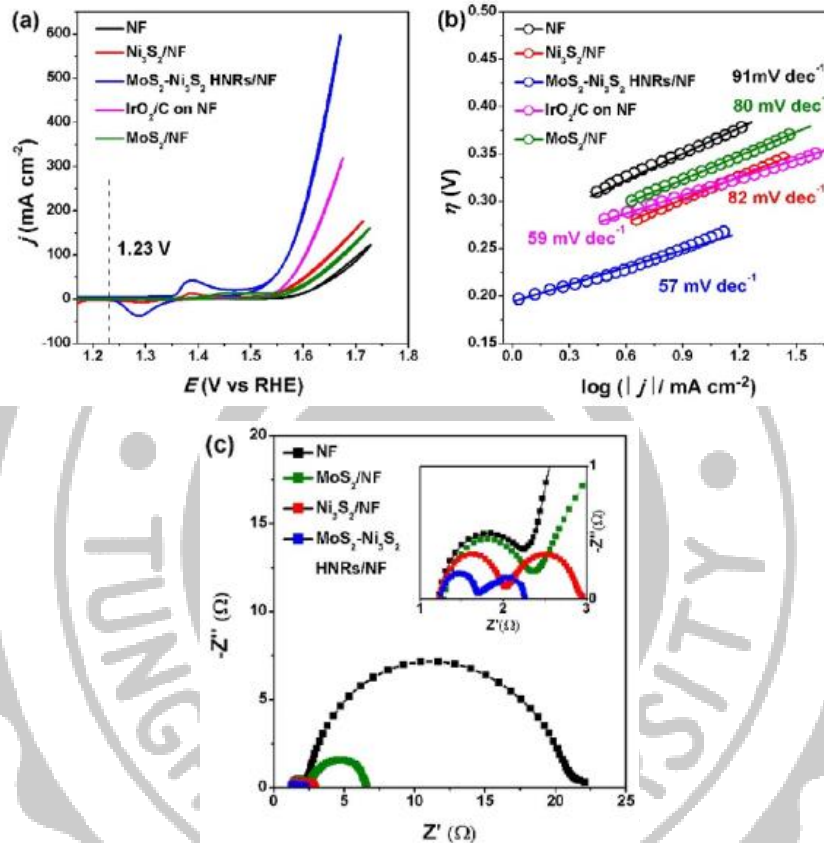


圖 1-42 不同材料間的比較(a)LSV-OER (b)Tafel slope (c) EIS 圖譜 (過電位= 300mV)

最後作者將這些材料組成了對稱式雙電極進行 CV 掃描比較這些催化材的電催化活性。在圖 1-43(a)看出 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRs/NF 的表現最佳，同樣在都在電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下比較，對稱式 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRs/NF 的電壓為 1.5V 比貴金屬 $\text{IrO}_2/\text{C-Pt}/\text{C}$ 雙電極 1.52 表現好，作者也將對稱式雙電極 $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRs/NF 進行長時間的穩定性測試，在定 1.53V 下持續 48 小時，電流仍然持平，平均電流密度約為 $17\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

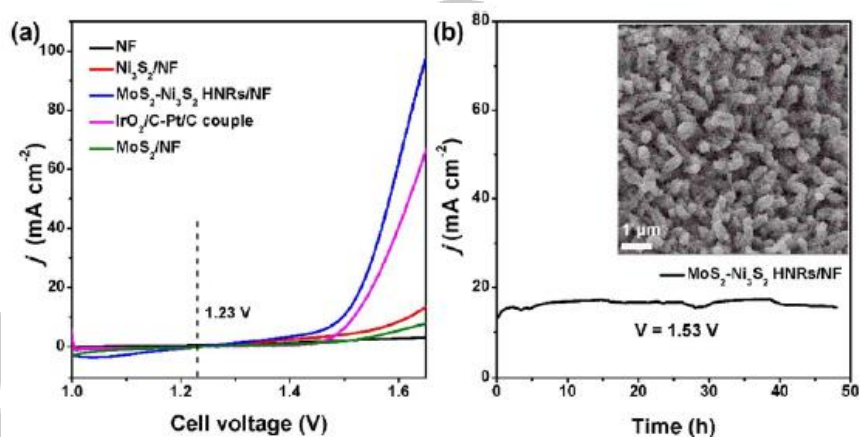


圖 1-43 (a)不同材料組對稱式雙電極 CV 圖 (b) $\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$ HNRs/NF 在 1.53V 下長時間測試。

1-7-4 不同比例合成的催化材影響電催化活性

作者 Yongye Liang[35]合成出鎳鐵奈米粒子分散在奈米碳管(Ni-Fe/CNT)之電催化劑。

首先作者使用乙酸鎳、氯化鐵、乙醇和尿素利用氣相沉積法方式[35]製備出鎳鐵摻雜碳奈米管(NiFe/NC) 複合材。其中作者製備了五種不同比例的 NiFe/NC 作者以 $Ni_{1-x}Fe_x/NC$ 表示(x =莫耳數, $x=0、0.1、0.2、0.3、0.4$)。

作者先測 LSV 產氧實驗，催化材量為 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，電解液為 1M KOH ，其中 $Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC$ 的產氧表現最好，過電位在電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下為 330mV ，其它材料的過電位像 $Ni_{0.8}Fe_{0.2}/NC$ 是 348mV 、 $Ni_{0.7}Fe_{0.3}/NC$ 為 355mV 、 $Ni_{0.6}Fe_{0.4}/NC$ 為 378mV 、 Ni/NC 為 371mV ，圖 1-44(a)。塔伏斜率的部分 $Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC$ 也最低 $45\text{mV}/\text{dec}$ ，圖 1-44(b)。作者也有對這些催化材做 EIS，圖 1-44(e)，在產氧之過電位 340mV 下測得其五種材料，就以 R_{ct} 電荷轉移電阻值大小： $Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC < Ni_{0.8}Fe_{0.2}/NC < Ni_{0.7}Fe_{0.3}/NC < Ni/NC < Ni_{0.6}Fe_{0.4}/NC$ 。 R_{ct} 與 LSV 的變化趨勢是一致的，顯示了的 R_{ct} 值愈小促進了電子傳遞及反應動力學。

作者也進行了 LSV 產氫的實驗，產氫則是 Ni/NC 的表現最好，過電位在電流密度- $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下為 219mV ，次之 $Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC$ 為 231mV ，其它材料的過電位像 $Ni_{0.8}Fe_{0.2}/NC$ 為 253mV 、 $Ni_{0.7}Fe_{0.3}/NC$ 為 297mV 、 $Ni_{0.6}Fe_{0.4}/NC$ 為 337mV ，圖 1-44(c)。產氫之塔伏斜率是 Ni/NC 最低 $101\text{mV}/\text{dec}$ ，圖 1-44(d)。在產氫方面 NF/NC 表現最好，原因為樣品前驅物 Ni、N 與 CNT 之間的反應過程使催化材本身優化[36]。作者也在產氫部分做了 EIS，過電位為 230mV 。 R_{ct} 電荷轉移電阻值大小除去 Ni/NC 不看： $Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC < Ni_{0.8}Fe_{0.2}/NC < Ni_{0.7}Fe_{0.3}/NC < Ni_{0.6}Fe_{0.4}/NC$ ，圖 1-44(f)。摻雜了 Fe 的原子後產氫部分仍然是 $Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC$ 仍然不錯。

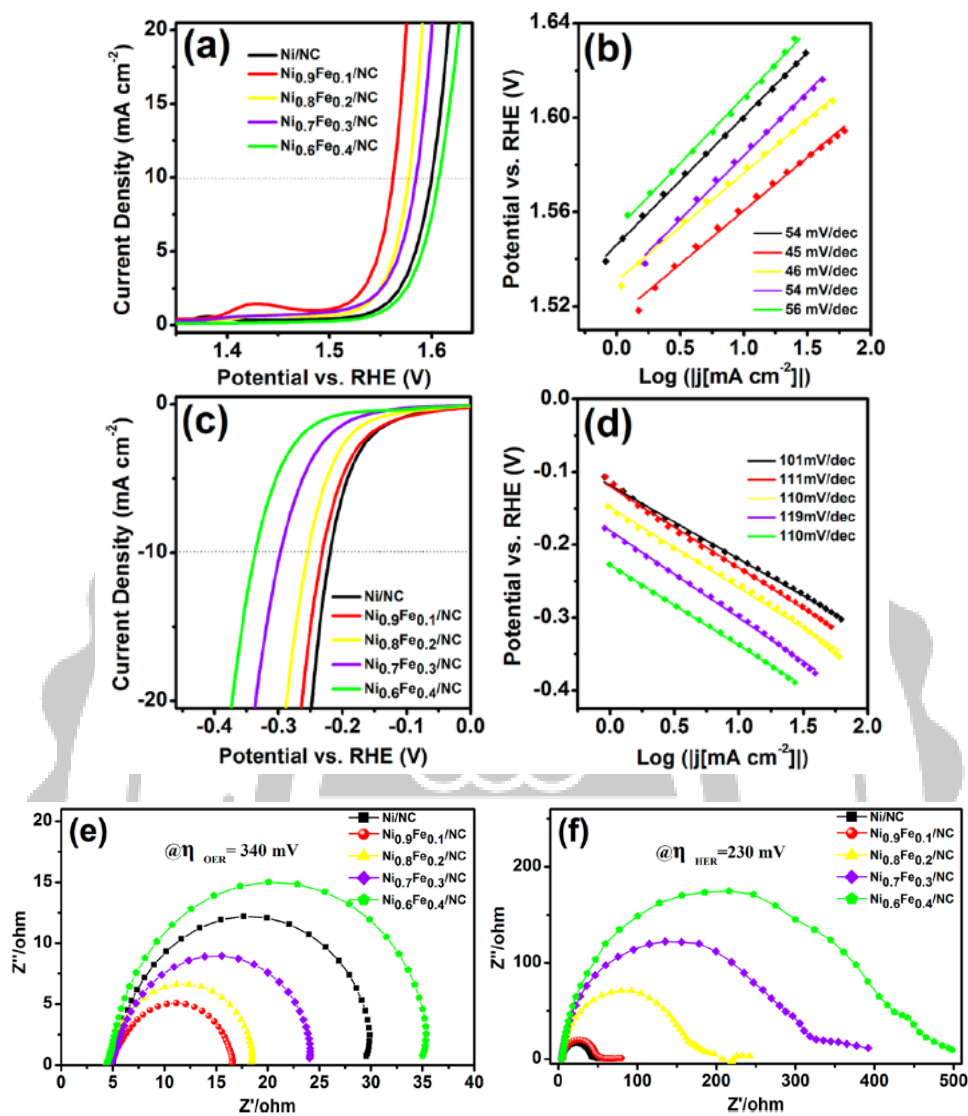


圖 1-44 在 1M KOH 電解液的電化學水分解 (a)LSV-OER 曲線 (b)OER-Tafel 圖 (c) LSV-HER 曲線 (d)HER-Tafel 圖 (e)EIS for OER 過電位=340mV (f)EIS for HER 過電位=230mV

作者將 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{NC}$ 附載到鎳網(NF) 上，催化材量為 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，進行了產氧以及產氫的計時電位以進行其穩定性，分別通以電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，在圖 1-45(a)(b)可以很明顯看到過電位低於圖 1-45(a)(c)所測得電位。也會因為基材量的關係讓電化學表現提升。最後作者將 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{NC}-\text{NF}$ 組雙電極通 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 持續 24 個小時平均電壓 1.58V ，圖 1-45(c)，有良好的穩定性。

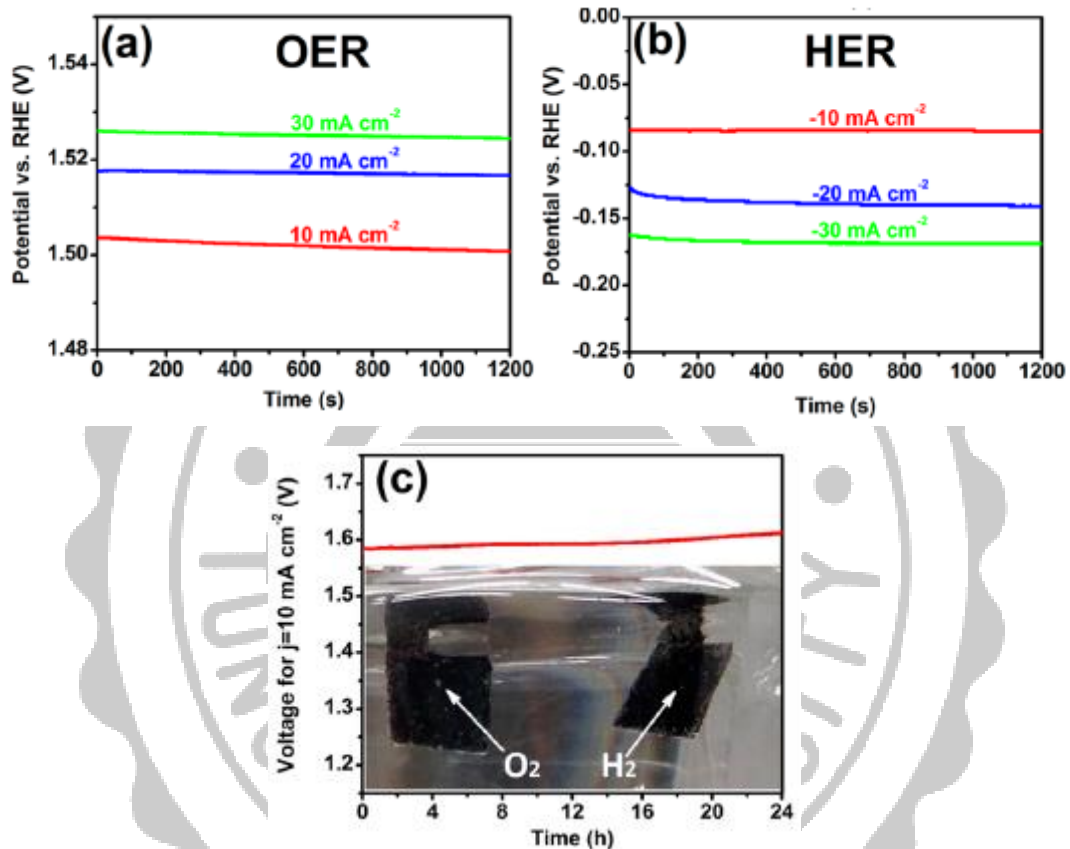


圖 1-45 在 1M KOH 電解液的電化學反應，材料為 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}-\text{NC}/\text{NF}$ 。(a)產氧的計時電位 (b)產氫之計時電位 (c)使用 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}-\text{NC}/\text{NF}$ 組雙電及系統通以電流 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

1-8. 研究動機

總結上述文獻，在產氫活性與溶液、催化材料界面間的表面積成一個正比的關係，表面積愈大催化活性位置也就愈多，產氫或產氧表現也就愈好，因此諸多研究團隊設計多孔性、表面積大呈現花狀的結構，或者是催化材合在基板鎳網 NF、碳材 CNT 或者 3DG 變成複合材料，因為做為碳材的 CNT 或 3DG 的高導電性有利於電子的傳輸和作為基板不會讓催化材聚集成較大的奈米微粒，有利於反應的表面積的提升，最後提升其催化材表現。許多文獻都報導出在催化材摻入金屬有利於提升其電催化反應。

像是作者 Ting Zhu[29]在合成催化材時，使用相同原料合在鎳網上，但使用的藥劑量不同所合成的材料 Ni_3S_2 表面形態也跟著不同，造成材料與溶液間的接觸面積因此有差異讓產氫以及產氧也跟著改變。以及它篇文獻的過渡金屬硫化物電催化表現[31]比貴金屬 Pt、 IrO_x 相比較好許多，未來對於取代貴金屬以及成本上的考量有很大的幫助。

本論文考慮到上述部分，結合了金屬以及催化材原料劑量不同，我們使用電化學的方式來合成材料，使用 CHI 架設三電極系統，我們以三維石墨烯 ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$) 作為基板再以電化學電鍍方式鍍上樹枝金 (3DG-Au)，並以樹枝狀金/三維石墨烯 (3DG-Au) 作為骨架，最後再鍍上不同圈數的 Ni_3S_2 複合材在產氫產氧上的應用。

目前已知 IrO_2 、Pt 等貴重金屬，具備良好的電化學催化性質，然而貴重金屬價格過高，不易取得，為一大缺點。過渡金屬硫化物在許多電極反應中有著不錯的電化學活性，價格低廉、製備容易，具有相當高的潛力能取代貴重金屬。

參考這些作者們的實驗，我們在第三章中，我們製備出複合材二硫化三鎳樹枝狀金/三維石墨烯，後續在複合材樹枝狀金/三維石墨烯鍍上不同圈數重量的二硫化三鎳進行電催化產氫產氧測試，並找出其表現最好之條件比例。

第二章 合成、鑑定與實驗方法

2-1. 複合材料製備合成

2-1-1 石墨烯(3DG)

在高溫爐將 Ni foam(1cm x1cm) 放入石英管中，在常壓下通入 H₂/Ar 流速 70sccm 並加熱石英管至 1000°C 維持 1 小時，氫化完畢。而後降溫再加入 0.5mL 乙醇並通入流速 20sccm 的 H₂/Ar 再將石英管加熱至 1000 度維持 20 分鐘，而後將流速提升至 40sccm 再將乙醇加熱至 65 °C 持續 10 分鐘，讓 3DG 長在 NF 上，等待其消耗，最後降至室溫獲得 3DG/NF。

配置溶液 3M HCl 50mL 並加入 0.2mL 1M FeCl₃(aq) 並加熱至 65 °C ，放入 3DG/NF 持續 7 小時以蝕刻掉 NF，結束後撈起並用去離子水清洗然後烘乾，最後獲得 3DG。

2-1-2 樹枝狀金/三維石墨烯的合成

我們使用 CHI 儀器將樹枝狀金電鍍在我們製備好的 3DG 上。首先我們取 0.5M HAuCl₄ 60uL、10mM 的半胱胺酸 300uL、18M 硫酸 0.83mL 加入至 30mL 去離子水後混合均勻，得到我們的電鍍液。架設三電極系統，工作電極為 3DG、輔助電極為 Pt 線、參考電極為甘汞電極。使用的是脈衝式電鍍法、其工作電極通過電流周期性的變化進行沉積將 Au 生長在 3DG 上，電鍍完後的 3DG-Au 我們以去離子水清洗後烘乾得之。表格 2-1 是電鍍時的條件。

2-1-3 二硫化三鎳樹枝狀金/三維石墨烯及二硫化三鎳/石墨烯的合成

我們一樣使用 CHI 儀器將二硫化三鎳電鍍在樹枝狀金/石墨烯和三維石墨烯骨架上(第三章兩複合材會作電化學測量比較)。首先我們取 0.05mole 硫脲和 4.58x10⁻³mole 氯化鎳加到 50mL 去離子水混合均勻得到我們的電鍍液。我們架設三電極系統，工作電極為 3DG-Au 或 3DG、輔助電極為 Pt 線、參考電極為銀

/氯化銀電極。我們是使用 CV 循環伏安法將 Ni_3S_2 電鍍到我們的基材上。圖 2-1 是我們在電鍍 Ni_3S_2 時所跑出的 CV 圖。表格 2-2 是電鍍 Ni_3S_2 時所使用的條件。每跑一圈 CV 表示鍍一圈 Ni_3S_2 。

表 2-1

Step Functions	
Start E(V)	0
Durantion (s)	0
Step E1 (V)	0
Step time 1 (s)	0.1
Step E2 (V)	-0.8
Step time 2 (s)	0.1
Step segment	30000

表 2-2

CV 使用條件	
Init E(V)	0.2
High E(V)	0.2
Low E(V)	-1.2
Initial Scan Polarity	Negative
Scan rate (V/s)	0.005
Sweep Segments	2
Sample Interval (V)	0.001
Quiet time (s)	2
Sensitivity (A/V)	5e-0.003

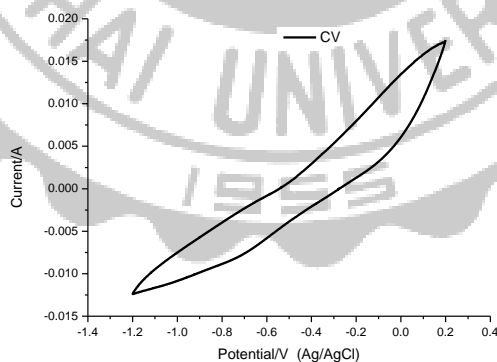


圖 2-1 3DG 或是 3DG-Au 在電鍍 Ni_3S_2 掃的 CV 曲線圖

樹枝狀金/三維石墨烯以 **3DG-Au** 表示；
 二硫化三鎳樹枝狀金/三維石墨烯以 **3DG-Au-Ni₃S₂(xc)** 表示
 x=掃 CV 的圈數

表 2-3 是 3DG 的重量以及電鍍上金後再鍍上不同圈數 Ni_3S_2 時後的重量。
 圖 2-2 是將 3DG-Au 鍍上 Ni_3S_2 作的重量統計。3DG-Au 持續鍍 Ni_3S_2 到 25 圈時，重量仍有持續增加，但增加幅度下降，鍍了 25 圈 Ni_3S_2 的 3DG-Au 平均鍍一圈(跑一圈 CV)增加約 0.2mg Ni_3S_2 的重量。3DG 平均鍍上 Au 的重量為 2.115mg。表 2-4 是 3DG 的重量以及電鍍 15 圈 Ni_3S_2 時後的重量紀錄。

3DG (mg)	3DG-Au/Au (mg)	3DG-Au- Ni_3S_2 / Ni_3S_2 (mg)	圈數 cycle	平均重量 mg/cycle
2.95	5.48 / 2.53	6.98 / 1.50	5c	0.300
2.51	4.52 / 2.01	7.20 / 2.68	10c	0.268
2.16	3.64 / 1.48	8.29 / 4.65	15c	0.310
1.76	3.99 / 2.23	9.35 / 5.36	20c	0.268
2.33	4.42 / 2.09	9.94 / 5.52	25c	0.221
2.26	3.85 / 1.59	5.45 / 1.60	5c	0.320
2.50	4.79 / 2.29	9.55 / 4.76	15c	0.317
2.56	4.69 / 2.13	6.14 / 1.45	5c	0.290
2.26	4.76 / 2.50	7.03 / 2.87	10c	0.287
3.54	5.67 / 2.13	9.83 / 4.16	15c	0.277
2.51	4.62 / 2.11	9.57 / 4.95	20c	0.248
2.94	5.23 / 2.29	9.98 / 4.75	25c	0.190

表 2-2 三維石墨烯鍍金鍍硫化鎳(3DG-Au- Ni_3S_2)的重量

3DG (mg)	3DG- Ni_3S_2 / Ni_3S_2 (mg)	圈數 cycle	平均重量 mg/cycle
2.87	4.98 / 2.11	15c	0.141
2.65	2.30 / 2.30	15c	0.153
3.01	5.05 / 2.04	15c	0.136

表 2-3 三維石墨烯鍍硫化鎳(3DG- Ni_3S_2)的重量

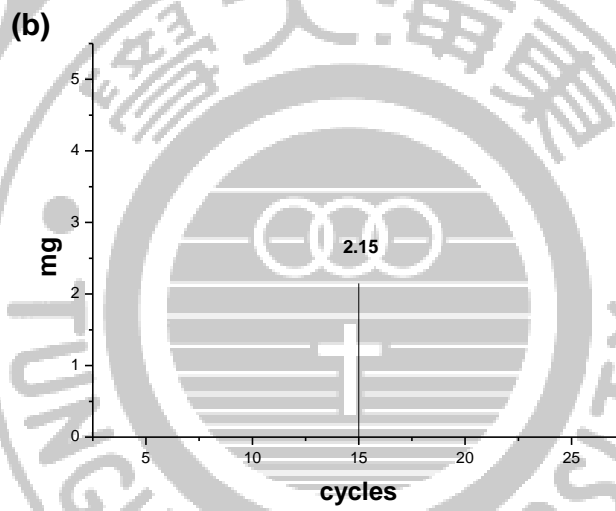
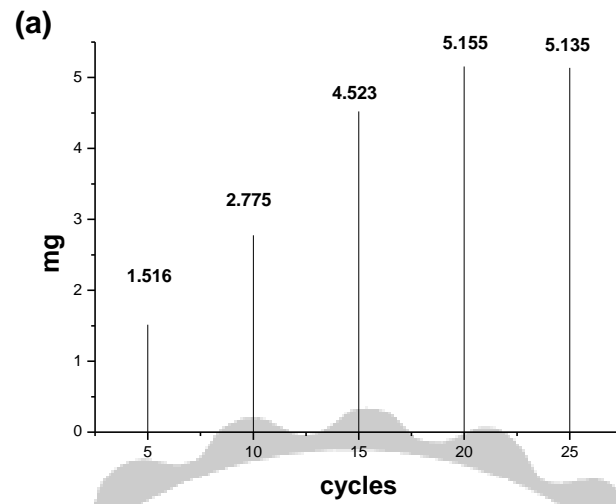


圖 2-2 (a) 3DG-Au 鍍上 Ni_3S_2 的圈數以及平均鍍上 Ni_3S_2 重量 (b) 3DG 鍍上 15 圈 Ni_3S_2 平均重量

2-2. 鑑定使用儀器

2-2-1 SEM

使用掃描電子顯微鏡 JEOL JSM-6510，主要利用電子光學系統將電子槍產生的電子聚焦成一微小的電子束至樣品表面，並利用掃描線圈使其在樣品表面上掃描。電子束與樣品間的交互作用會激發出各種訊號，如：二次電子、背向散射電子及特性 X 光等，SEM 主要就是收集二次電子的訊號來成像。由於 SEM 其解析度高及景深大，放大倍率可達到一萬倍以上，故主要是用來觀察樣品表面及剖面微結構。

2-2-2 TEM

使用場發式電子顯微鏡 Field Emission Transmission Electron Microscope (含 EDS)JEM-2100F，加速電壓為 200 kV，點對點的解析度為 0.23 nm，並裝有 X 光能譜散佈分析儀 EDS 用於擷取樣品的微結構以及化學組態等資訊。是把經加速和聚集的電子束投射到樣品上，電子與樣品中的原子碰撞而改變方向，從而產生立體角散射。散射角的大小與樣品的密度、厚度相關，因此可以形成明暗不同的影像，影像將在放大、聚焦後在成像器件上顯示出來。實驗上利用 TEM 觀察樣品的表面形貌以及組成分布。

2-2-3 XRD

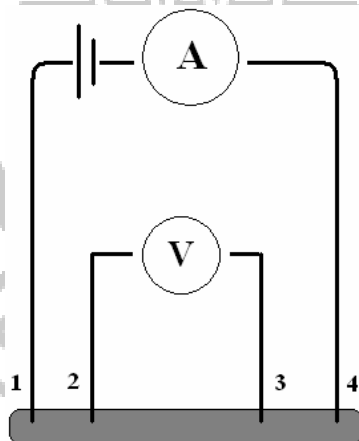
使用 X-ray diffraction(GIXRD, Rigakud/TTRAX III, Japan)，將物質研磨成細粉，測定此細粉的 X-ray 繞射情形，鑑定物質結晶型態的簡便方法，稱為粉末繞射。根據粉末繞射光譜，可以鑑定結晶性物質。由光譜上之各繞射角，就可以根據 Bragg diffraction law，算出結晶中所有組面的垂直距離。再者，結晶上各面原子密度不同，則各面繞射時的強度也就不同，因此由一粉末繞射光譜中，各光譜線的強弱和位置，就可以鑑定某一結晶物質的存在。

2-2-4 恆電儀器

實驗測量部分使用的是 AUTOLAB 公司生產的恆電位儀(PGSTAT 128N)。它安法與線性伏安法，或是電化學交流阻抗測試。而本實驗主要使用線性伏安法，記錄隨電位變化而改變的電流值。是電化學實驗與量測的重要儀器，具有多種的測量功能，如電化學反應的循環伏、交流阻抗、循環伏安法等。

2-2-5 四點探針

四點探針是用來測試傳導體材料的電阻值，像是半導體材料或者碳材，本實驗所使用的則是碳材。四點探針可用來測量有體積或者薄膜的樣品，畢竟不是每個樣品都是以相同的狀態呈現。四點探針測量樣品時，如下圖，測量時四根金屬探針和樣品表面接觸，最外側兩根 1、4 為電流探針，內側兩根 2、3 為測量電壓探針。



利用四根探針接觸到樣品表面，施加電流而量測電壓的改變值。通常四點探針排列在同一直線上，並利用直流電流(I)施加在外側兩根探針 14，來誘發內部兩根 23 探針之間產生電壓(V)，薄膜電阻率 ρ 則可由下列公式得到：

$$\rho = R_s \times T = [C.F. \times (V/I)] \times T$$

ρ =薄膜電阻率($\mu\Omega$ -cm)； R_s =片電阻(Ω)； T =鍍膜厚度(cm)；

C.F.為校正因子； V =通過電壓探針之直流電壓；

I =通過電流探針之固定的直流電流。

2-3. 電化學分析

2-3-1 線性掃描伏安法

線性掃描伏安法為施加一個隨時間線性變化的電極電位在工作電極和輔助電極上的電化學分析方法，當施加電位達待測物之平衡電位時，氫離子在電極上迅速被還原，產生還原電流，電流隨著電位的加大而提升，且根據法拉第電解定律電流正比於電極表面析出物質。

2-3-2 交流阻抗分析

交流阻抗分析經常被使用於研究材料傳導性質或其表面電化學反應，具有將系統中的物種遷移、複雜反應或同時發生的多重反應以不同頻率範圍分離，進而獨立表現的能力，並將所得到之各種材料特性，以電子元件訊號來模擬。交流阻抗測定時，是施以一個微小振幅的交流擾動（正弦波）電壓訊號干擾（perturbation），以測得頻率響應之訊號，轉換得到阻抗（impedance）或導納（admittance）值，藉由電阻、電容與電感等元件組成可代表界面物理現象之等效電路（equivalent circuit）模擬界面現象。

2-3-3 循環伏安法

一種常用的電化學研究方法。該法控制電極電勢以不同的速率，隨時間一次或多次反覆掃描，電勢範圍是使電極上能交替發生不同的還原和氧化反應，並記錄電流-電勢曲線。根據曲線形狀可以判斷電極反應的可逆程度，中間體、相界吸附或新相形成的可能性，以及偶聯化學反應的性質等。常用來測量電極反應參數，判斷其控制步驟和反應機理，並觀察整個電勢掃描範圍內可發生哪些反應，及其性質如何。

2-4. 實驗裝置步驟

2-4-1 實驗簡述

實驗以 1M 的氫氧化鉀溶液做電解液，以線性伏安法的方式比較在特定電位下個別催化材料的電流密度，反應其催化產氫以及產氧活性。

2-4-2 實驗步驟

將製備好的電極材料 3DG-Au- Ni₃S₂ (1cm*1cm)作為工作電極，參考電極為 Ag/AgCl 電極，白金絲作為輔助電極。

實驗主要是以線性伏安法測量各催化材料的活性。產氫(HER)設定的掃速為 10mV/s、範圍 0.1~-0.4 V vs RHE，產氧(OER) 設定的掃速為 3mV/s、範圍 1.0~1.8 V vs RHE。

交流阻抗圖譜測量方面其設定頻率範圍皆為 100kHz~0.01Hz，振幅之正弦電壓為 5 mV (with an AC voltage of 5mV)。以通過 Autolab 本機 Nyquist 圖計算所有擬合數據。

第三章 結果與討論(Results and discussion)

3-1. 複合材結構鑑定

首先圖 3-1 SEM 影像是我們在電鍍材料時所使用的三維石墨烯骨架，圖中可以觀察到立體結構狀的石墨烯。圖 3-2 為電鍍在 3DG 上的樹枝狀金 SEM 圖，樹枝金的主幹長度約 $5\mu\text{m}$ 、樹枝長度的部分約為 0.5 至 $1\mu\text{m}$ 不等。圖 3-3 是電鍍了硫化鎳在三維石墨烯金樹枝上的 SEM 影像，因為隨著鍍上 Ni_3S_2 圈數的不同，表面形態也會跟著改變。像是 3DG-Au 鍍了 5 圈的 Ni_3S_2 ，Au-dendrite 上長了些許的 Ni_3S_2 ，跟只有 3DG-Au 比的話，鍍 5 圈 Ni_3S_2 的 3DG-Au 就像是樹枝上剛長了樹葉。圖 3-3(b) 鍍 10 圈的 Ni_3S_2 ，因為鍍了圈數增加了被包覆的部分也開始慢慢增加。圖 3-3(c) 鍍 15 圈的 Ni_3S_2 的 3DG-Au，主幹金上的樹枝部分幾乎都被覆蓋住，包覆住 Au 的 Ni_3S_2 塊大小約 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 。圖 3-3(d) 鍍 20 圈的 Ni_3S_2 ，硫化鎳已經電鍍到連主幹金的部分也包覆住。最後圖 3-3(e) 是鍍了 25 圈 Ni_3S_2 的 3DG-Au，樹枝金都被 Ni_3S_2 給蓋掉，團聚塊狀 Ni_3S_2 的大小約 $2\times 2\mu\text{m}^2$ 。

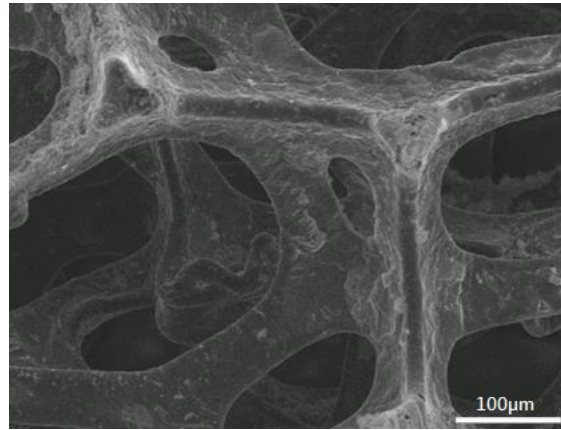


圖 3-1 3DG 的 SEM 影像

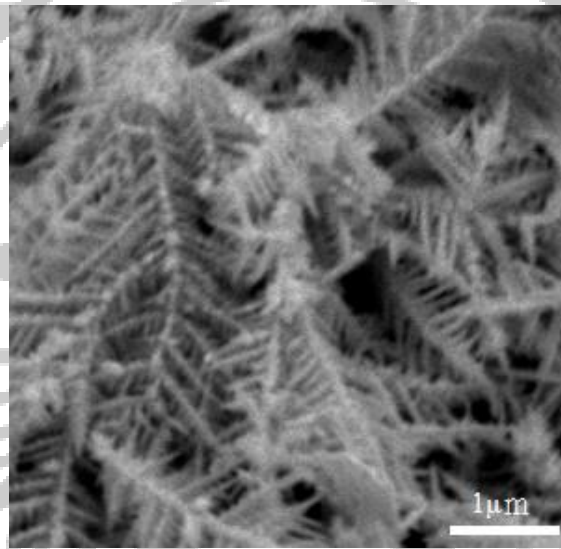


圖 3-2 3DG-Au 的 SEM 影像

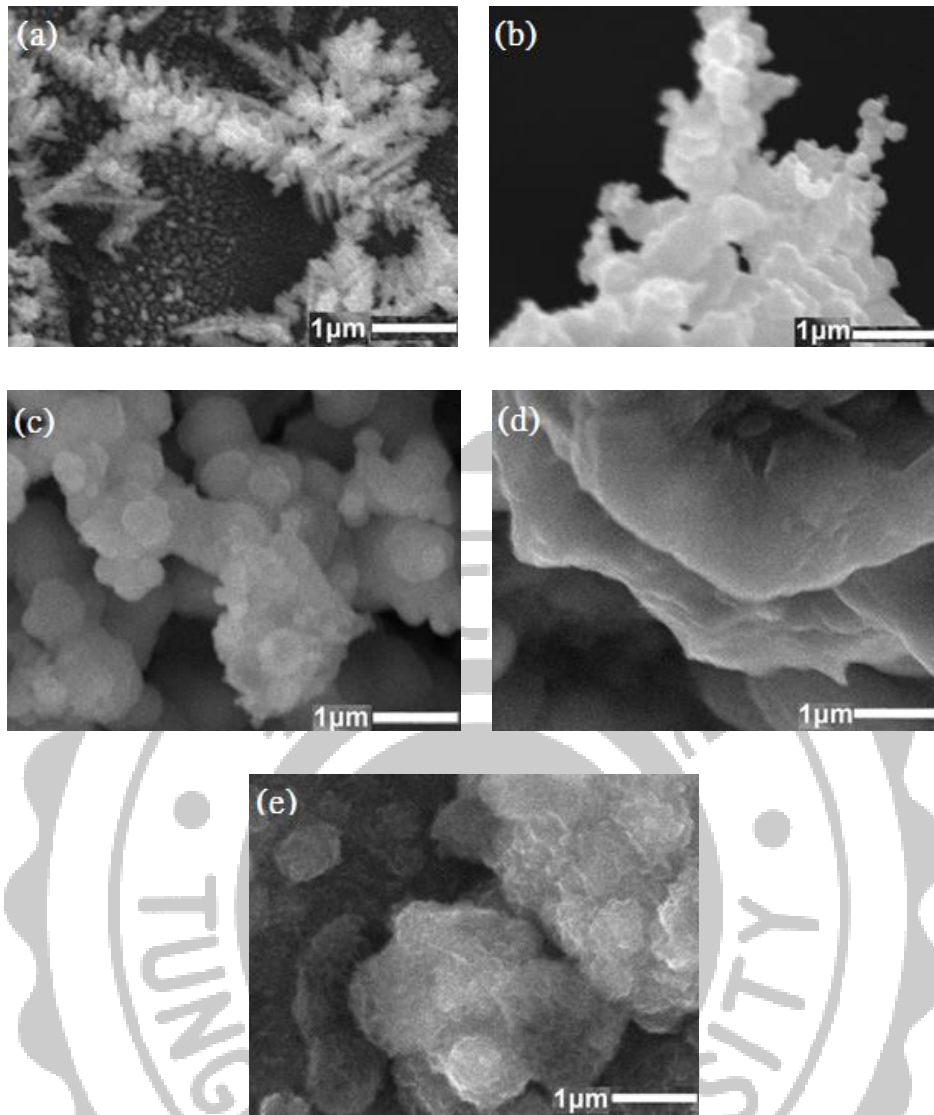
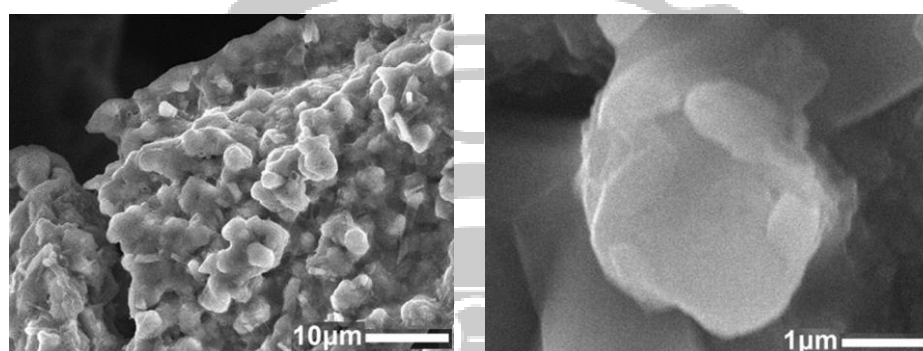


圖 3-3 鍍了不同圈數 Ni₃S₂ 的 3DG-Au

(a) 5 圈 (b) 10 圈 (c) 15 圈 (d) 20 圈 (e) 25 圈

圖 3-4 是在 3DG 上電鍍 15 圈 Ni_3S_2 的 SEM 圖。長在石墨烯骨架上的 Ni_3S_2 ，因為沒有樹枝狀金的關係，在圖 3-4(a)看到整團整塊的 Ni_3S_2 ，圖 3-4(b)其塊狀大小約 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 。

3DG 和 3DG-Au 同樣都是鍍相同圈數的 Ni_3S_2 ，但也因為金樹枝的關係與溶液接觸面積變大，導致鍍上去的 Ni_3S_2 量會有差異(圖 2-2)、表面形貌也不同(圖 3-3(c)以及圖 3-4(b))。電鍍在金樹枝上的 Ni_3S_2 沒有團聚的現象。



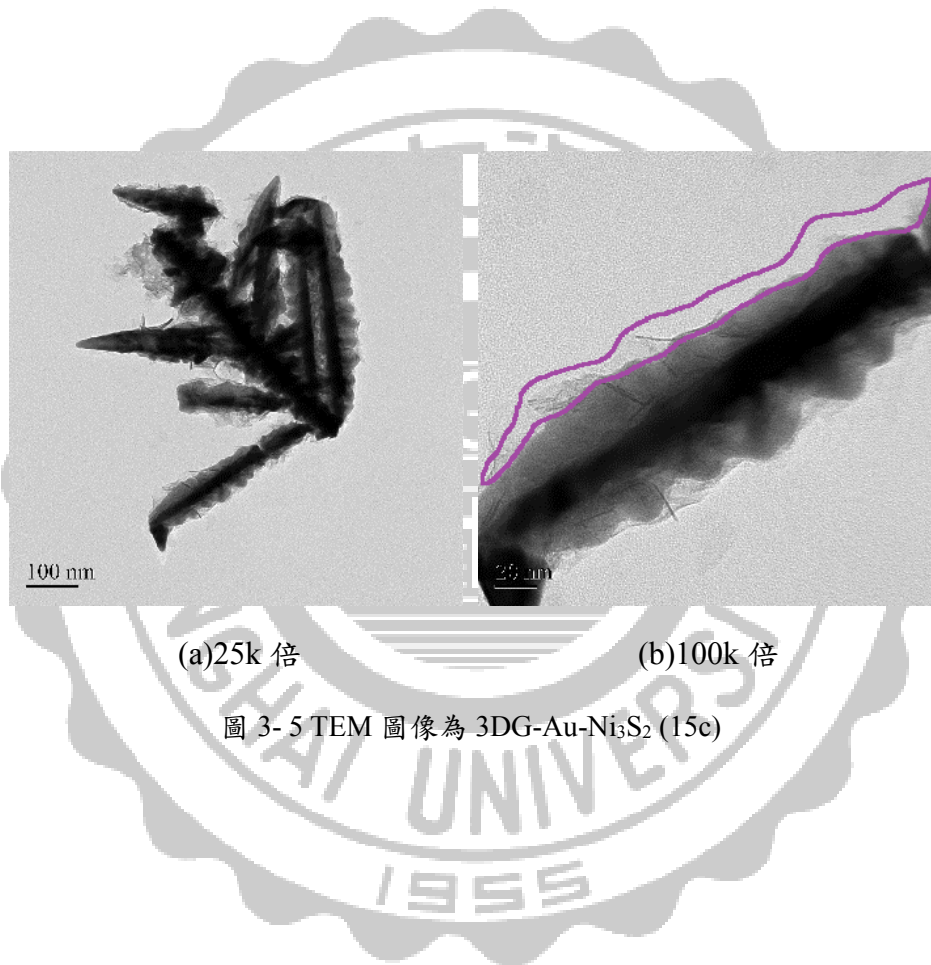
(a) 1000 倍

(b) 10000 倍

圖 3-4 不同倍率 3DG- Ni_3S_2 SEM 圖

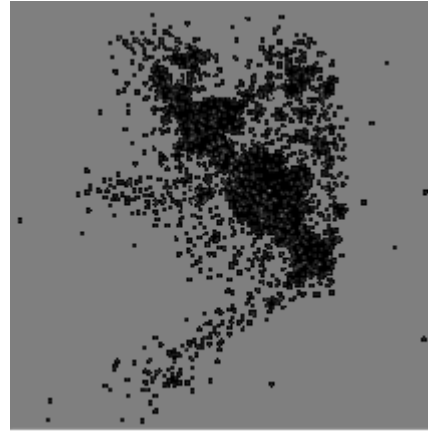
圖 3-5 是 3DG-Au-Ni₃S₂(15c)的 TEM 圖，在圖中所看到的金樹枝圖並沒有像 SEM(圖 3-2)一樣的大小，可能是在製備 TEM 的樣品的過程中，震散了整片複合材，圖 3-5(a)是金樹枝的部分，長度約為 500nm。圖 3-5(b)紫色圈起來的片狀的部分是片狀的 Ni₃S₂。

圖 3-6 是圖 3-5 的 EDS Mapping，得知 Ni₃S₂ 是平均生長在 Au dendrite 上。3-6(b)是 Au 的平均分佈、3-6(c)是 Ni 的分佈、3-6(d)是 S 的分佈。

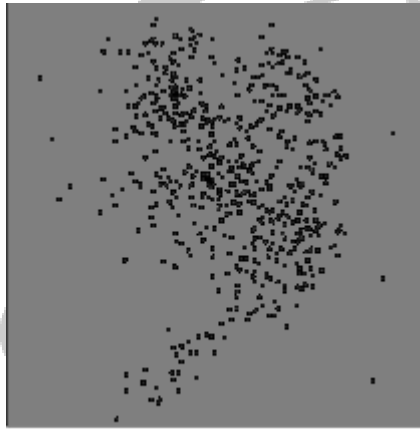




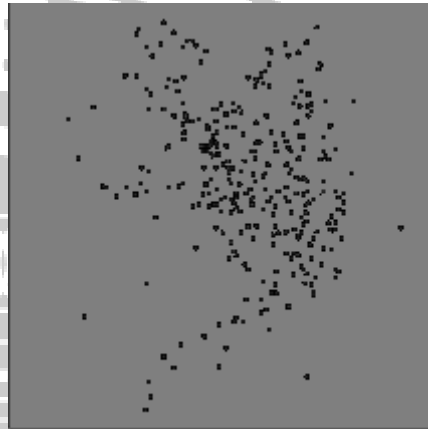
(a) Au/Ni₃S₂



(b) Au



(c) Ni



(d) S

圖 3-6 元素分佈 (a) TEM 圖 (b) Au (c) Ni (d) S

3-2. 複合材組成鑑定及電阻測量

圖 3-7 為複合材的 XRD 光圖譜，圖 3-7(a)由上至下順序為 3DG-Au(a1)、3DG-Ni₃S₂(a2)、3DG-Au-Ni₃S₂(a3)。首先可以很明顯的看到在 $2\theta=26.7^\circ(002)$ 的 3DG 訊號峰。圖 3-7(a1)的 Au-dendrite 訊號峰(晶面)為 $38.5^\circ(111)$ 、 $44.6^\circ(200)$ 、 $64.9^\circ(220)$ 、 $77.9^\circ(311)$ (JCPDS card No. 04-0784)，圖 3-7(a2)的 Ni₃S₂ 訊號峰為 $21.7^\circ(101)$ 、 $31.2^\circ(110)$ 、 $48.6^\circ(113)$ 、 $50.3^\circ(211)$ 、 $55.8^\circ(122)$ (JCPDS card No. 44-1418)。圖 3-7(a3)是 3DG-Au-Ni₃S₂，同時擁有 Au 以及 Ni₃S₂ 兩物的訊號峰。圖 3-7(b)是 3DG-Au-Ni₃S₂(15c)的放大圖。

從四點探針所測得的數據如表 3-1，可知道鍍了金的石墨烯後再鍍上硫化鎳 (3DG-Au-Ni₃S₂)電阻 $19.76\ \Omega$ 比只單純鍍了硫化鎳的石墨烯(3DG-Ni₃S₂)電阻 $100.67\ \Omega$ 還要來的小，兩者差異在於鍍了金的關係讓複合材提升表面積使 3DG-Au-Ni₃S₂ 電阻下降然後導電性變好。

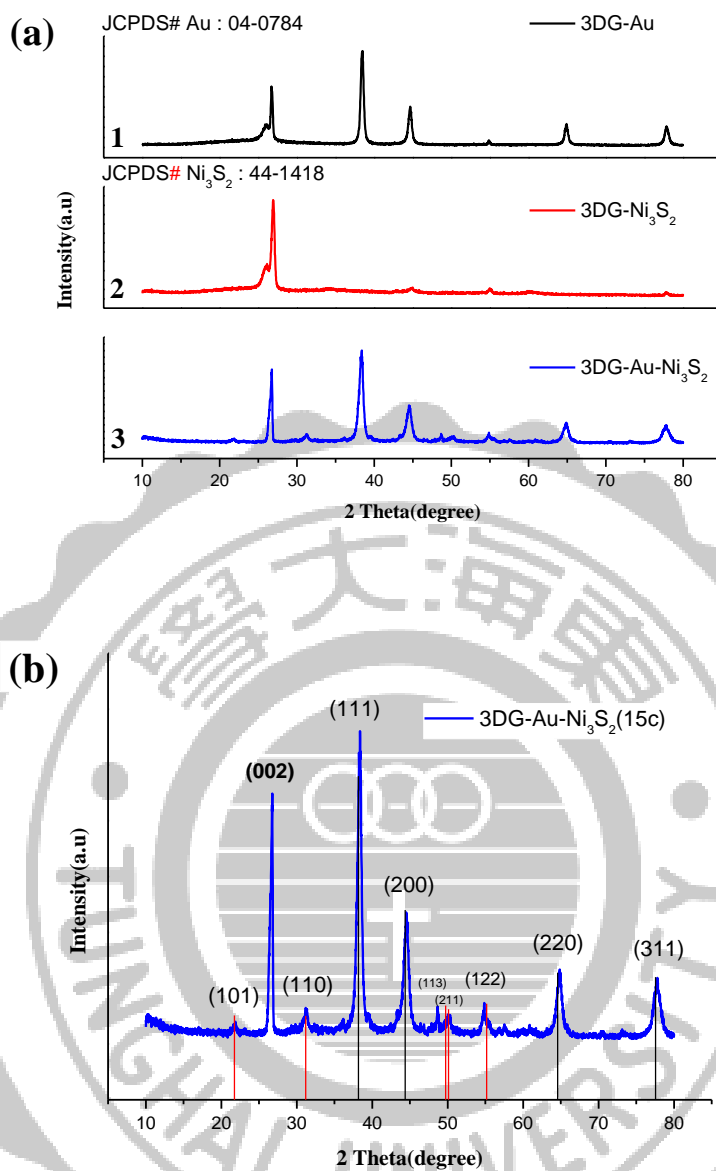


圖 3-7 (a)由上至下順序為 3DG-Au、3DG-Ni₃S₂、3DG-Au-Ni₃S₂的 XRD 圖譜
(b) 3DG-Au-Ni₃S₂的 XRD 圖譜

材料	電阻
3DG-Au-Ni ₃ S ₂ (15c)	19.76 Ω
3DG-Ni ₃ S ₂	100.67 Ω
3DG-Au	8.32 Ω

表 3-1 四點探針所測得材料之電阻

3-3. 複合材之電催化水分解

3-3-1 複合材在產氫上的應用

首先以線性伏安法(linear sweep voltammetry, LSV) 量測製備好的不同比例的 3DG-Au-Ni₃S₂ 的產氫表現，在 3DG-Au 鍍了不同圈數的 Ni₃S₂ 下去做比較，分別有 5 圈、10 圈、15 圈、20 圈以及 25 圈。[*2-1-3 每跑一圈 CV 表示鍍上一圈 Ni₃S₂，(5 圈=5c、10c=10 圈，依此類推)]。

先以產氫來看，同樣都在電流密度-10mA/cm² 下比較，3DG-Au-Ni₃S₂ 產氫效果隨著鍍上 Ni₃S₂ 圈數增加而增加，直到鍍了 20 圈後效果產氫效果逐漸下降。鍍了 20 圈 Ni₃S₂ 的 3DG-Au，金樹枝的部分就如 SEM 圖 3-1(d)，金樹枝的部分幾乎被覆蓋掉，圖 3-1(e)幾乎沒有金樹枝的存在，雖然再鍍上 Ni₃S₂ 的重量有增加，但可能因為鍍上的 Ni₃S₂ 團聚反而導致反應面積減少，因此產氫效果隨之下降。同樣都是在電流密度-10mA/cm² 下做比較，5 圈的 3DG-Au-Ni₃S₂ 電位為-0.246V 相對於標準氫電極、10 圈的為-0.208V、15 圈的為-0.140V、20 圈的為-0.152V、25 圈的為-0.164V。其中就以 3DG-Au- Ni₃S₂(15)的表現最好，圖 3-8(a)，塔伏斜率為 93mV/dec 也是最低的，圖 3-8(b)。

我們進一步將 3DG-Au-Ni₃S₂ 不同圈數的複合催化材進行交流阻抗量測，如圖 3-8(c)，3DG-Au-Ni₃S₂(15c)的電阻電容 R_{ct} 為 1.09Ω，都比其他圈數的 3DG-Au-Ni₃S₂ 要小，這個結果指出 3DG-Au-Ni₃S₂ (15c) 的複合催化材在電極與電解液的界面間具有更快速的電子轉移速率，且 3DG-Au-Ni₃S₂ (15c) 的複合催化材的電雙層電容 C_{dl} 值為 42.1mF，要比其它圈數 Ni₃S₂ C_{dl} 值大，因此可以推論出該複合催化材在各圈數當中具有最多的活性面積。

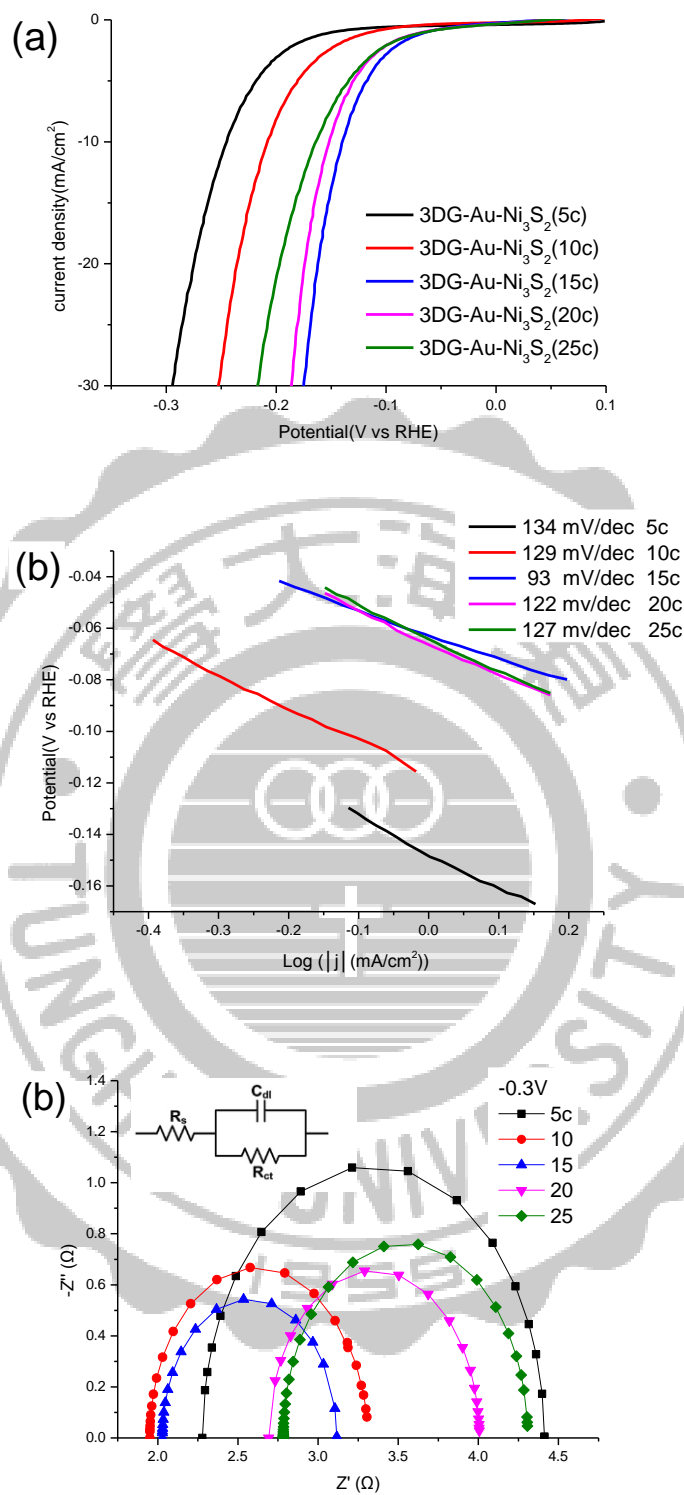


圖 3-8 鍍上不同圈數 Ni₃S₂ 的 3DG-Au (3DG-Au-Ni₃S₂) 的產氫表現

(a) LSV 產氫 (b) 塔伏斜率 (c) EIS 交流阻抗

圖 3-9 是在測量不同圈數 $\text{Ni}_3\text{S}_2/3\text{DG-Au}$ 在相同掃描速率所記錄的循環伏安曲線，其中 15c 的面積以及測得的 C_{dl} 比其他圈數都還要高(表 3-2)，由於電雙層電容(C_{dl})與其電化學表面積(ECSA)成正比，高 C_{dl} 值意味著複合材上富含著活性位點，也可以說材料與電解液間的接觸活性表面積更大，電化學表現也就愈好。圖 3-10 是鍍了不同圈數的 3DG-Au- Ni_3S_2 的 CV 圖，各圈數的 3DG-Au- Ni_3S_2 也因為掃速的愈大 CV 面積也愈大。

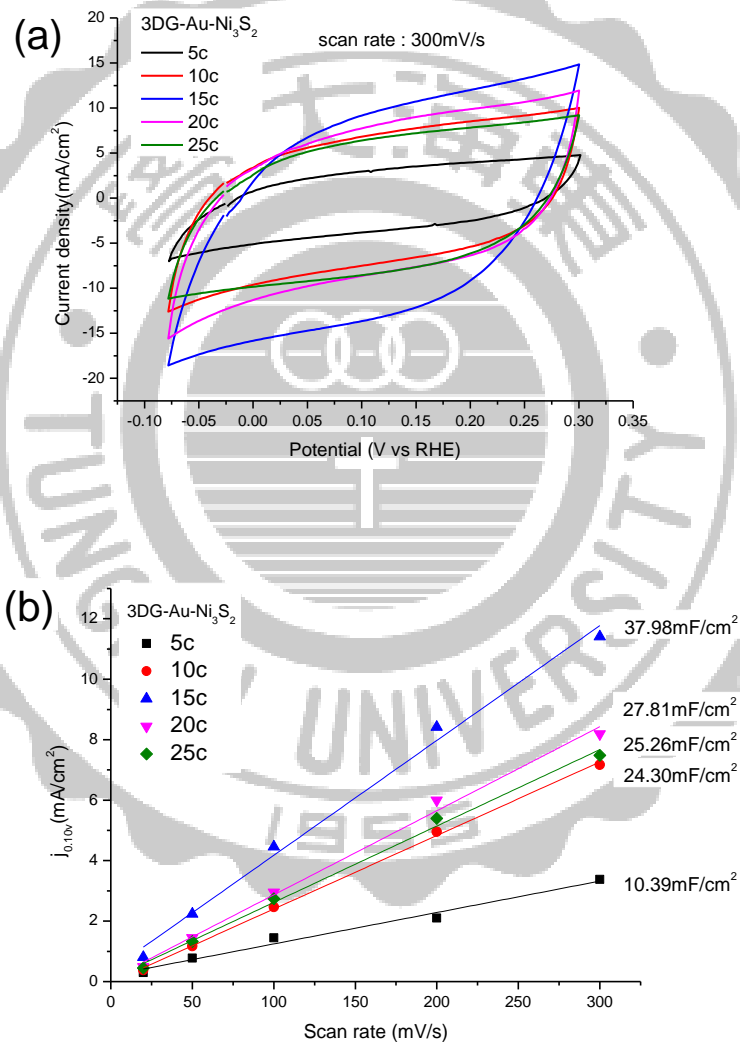


圖 3-9 (a)3DG-Au- Ni_3S_2 (5c, 10c, 15c, 20c, 25c) 在相同掃速 300mV/s 下的 CV 比較圖
(b)在 0.1V 下對鍍 5 圈、15 圈及 25 圈的 3DG-Au- Ni_3S_2 所測得線性圖($\Delta j = (j_a - j_c) / 2$)，
是利用從 CV 得到的數據(圖 3-10)，對掃描速率進行線性回歸。

表 3-2 不同圈數 Ni₃S₂ 的 C_{dl}、R_{ct}、Potential、塔伏斜率比較。

3DG-Au/ Ni ₃ S ₂ 不同圈數	C _{dl} (mF)	R _{ct} (Ω)	Potential (V _j = -10mA/cm ² vs RHE)	Tafel slope (mV/dec)
5c	11.7	2.13	-0.246	134 ^a
10c	34.0	1.34	-0.208	129 ^b
15c	42.1	1.09	-0.140	93 ^c
20c	35.6	1.31	-0.152	122 ^d
25c	31.9	1.52	-0.164	127 ^e

a Determined at V = -0.129 ~ -0.167 V

b Determined at V = -0.064 ~ -0.115 V

c Determined at V = -0.041 ~ -0.079 V

d Determined at V = -0.046 ~ -0.085 V

e Determined at V = -0.045 ~ -0.085 V

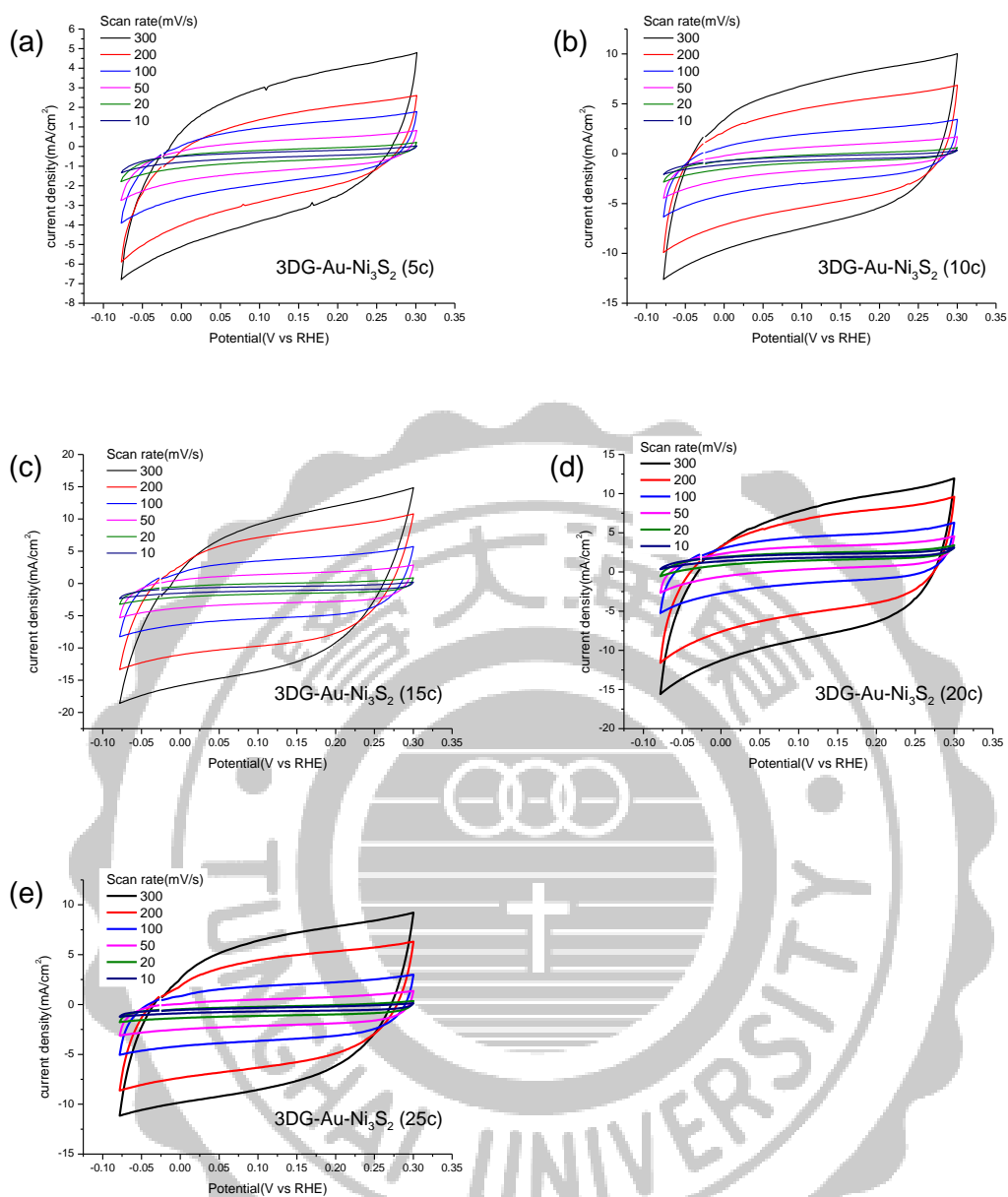


圖 3-10 3DG-Au/不同圈數 Ni₃S₂ 的 CV 圖。

(a) 5 圈 (b) 10 圈 (c) 15 圈 (d) 20 圈 (e) 25 圈

為了知道 3DG 以及 3DG-Au 只是作為一個基材基板之外，我們也測了它們的產氫表現，圖 3-11，在電流密度 $j = -10 \text{ mA/cm}^2$ 下相比，3DG-Au-Ni₃S₂ (15c) 的電位為-0.140V、3DG-Au 為-0.251V、3DG-Ni₃S₂ 為-0.225V、Pt 為-0.087。除了 Pt 外，產氫方面就以 3DG-Au-Ni₃S₂ (15c) 的表現最好。表 3-3 為 LSV 圖 3-11 之數據。

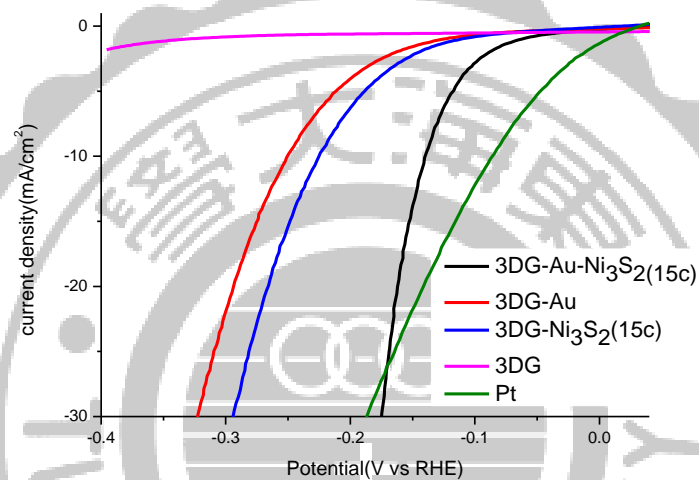


圖 3-11 不同材料間 LSV-HER 的比較。

材料	Potential ($V_{j=-10\text{mA/cm}^2}$ vs RHE)
3DG-Au-Ni ₃ S ₂	-0.140
3DG-Au	-0.251
3DG-Ni ₃ S ₂	-0.225
3DG	/
Pt	-0.087

表 3-3 不同材料間 LSV-HER 的數據

關於產氫部分，在表 3-4 也有跟其它的硫化鎳材料一起做了比較，同樣都是在電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下相比過電位為 140mV ，本實驗材料表現幾乎都優於其它文獻。

表 3-4 各類催化材之產氫活性表現

Catalysts	Electrolyte	$\eta(\text{mV})$ at 10mA cm^{-2}	Tafel slope (mV dec^{-1})	Reference
3DG-Au-Ni₃S₂(15c)	1M KOH	140	93	本實驗
Ni ₃ S ₂ leaves	1M KOH	182	89	J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 13916
Ni ₃ S ₂ Nanosheets array-NF	1M KOH	200	107	Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40, 4727-4732
NiS microspheres-NF	0.1M KOH	158 ^a	83	Chem. Commun., 2016, 52, 1486--1489
Ni ₃ S ₂ Nanosheets Array/NF	1M KOH	170	N.A.	J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 14023–14026
MoS ₂ -Ni ₃ S ₂ HNRs/NF	1M KOH	98	61	ACS Catal. 2017, 7, 2357–2366
Ni _{0.9} Fe _{0.1} /NC	1M KOH	231	111	ACS Catal. 2016, 6, 580–588
Ni ₃ S ₂ -3/NF	1M KOH	170	91	Journal of Solid State Chemistry. 2016, 243, 106–110

^a η needed to achieve 20mA cm^{-2}

3-3-2 複合材在產氧上的應用

同樣以線性伏安法做掃描，測量鍍了不同圈數 Ni_3S_2 的 3DG-Au 的產氧表現，其中圖 3-13(a) 是 LSV 所測得的 OER 數據圖。同樣都是在 1.6V vs RHE 下做比較，鍍 5 圈 Ni_3S_2 的 3DG-Au 電流密度為 $8.36\text{mA}/\text{cm}^2$ 、10 圈的為 $22.23\text{mA}/\text{cm}^2$ 、15 圈的為 $91.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 、20 圈的為 $36.27\text{mA}/\text{cm}^2$ 、25 圈的為 $24.53\text{mA}/\text{cm}^2$ 。其中就以 3DG-Au- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15\text{c})$ 的產氧表現最好，塔伏斜率為 $148\text{mV}/\text{dec}$ ，一樣低於其它圈數的 Ni_3S_2 ，圖 3-13(b)。與在做產氫時後的表現是最好的。

就以 LSV 產氧圖約在 1.5V 有氧化峰的出現，推測可能是金的氧化峰。圖 3-14 也有做了不同材料的 LSV 比較，就以 3DG 以及 3DG- Ni_3S_2 的 LSV 產氧時並沒有出現任何氧化峰，但在測另外兩材料 3DG-Au 以及 3DG-Au- Ni_3S_2 時約在 1.5V 卻出現了氧化峰，故推測是 Au 的氧化峰訊號。

我們也將 3DG-Au- Ni_3S_2 不同圈數的複合催化材進行產氧的交流阻抗量測，如圖 3-13(c)，3DG-Au- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15\text{c})$ 的電阻電容 R_{ct} 為 1.60Ω ，都比其他圈數的 3DG-Au- Ni_3S_2 要小，也表示了複合催化材在電極與電解液的界面間具有更快速的電子轉移速率，且在產氧部分 3DG-Au- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15\text{c})$ 的所測得之電雙層電容 C_{dl} 值為 11.0mF ，要比其它圈數 Ni_3S_2 C_{dl} 值大，因此可以推論出該複合催化材在各圈數當中具有更大的活性表面積。

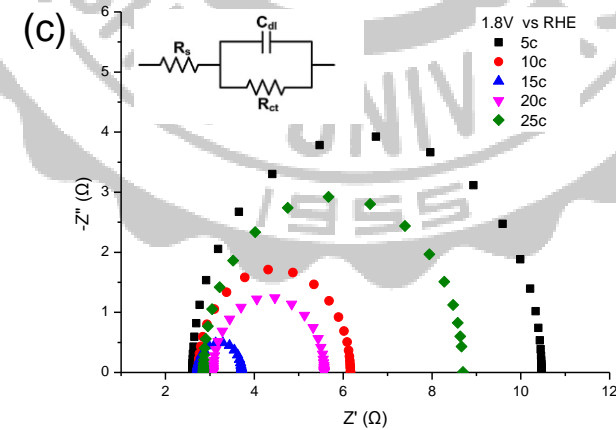
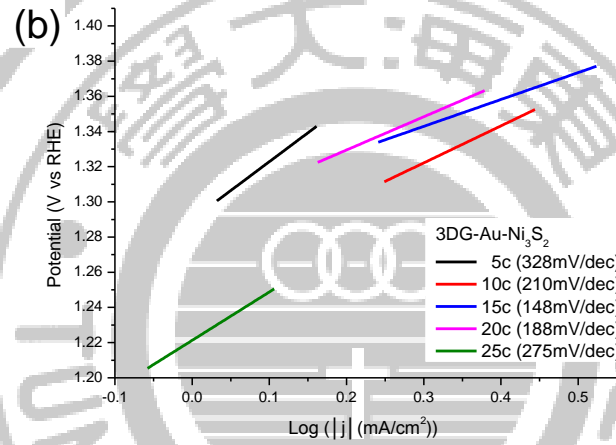
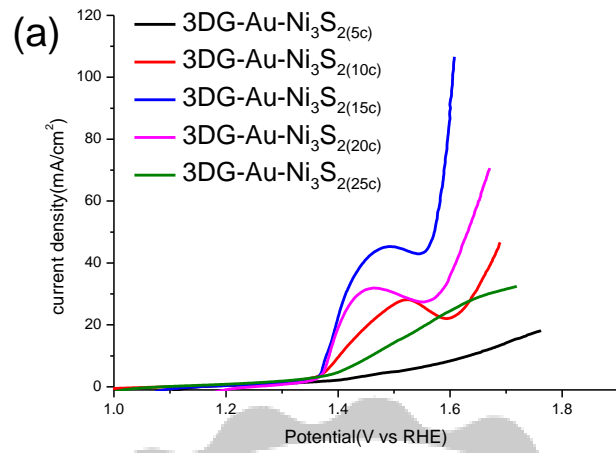


圖 3- 12 鍍上不同圈數 Ni₃S₂ 的 3DG-Au (3DG-Au-Ni₃S₂) 的產氧表現

(a) LSV (b) 塔伏斜率 (c) EIS 交流阻抗

表 3- 5 不同圈數 Ni₃S₂ 的 C_{dl}、R_{ct}、Potential、塔伏斜率比較。

3DG-Au/ Ni ₃ S ₂ 不同圈數	C _{dl} (mF)	R _{ct} (Ω)	Current density(mA/cm ²) Potential = 1.6V	Tafel slope (mV/dec)
5c	1.92	7.86	8.36	328 ^a
10c	2.60	3.43	22.23	210 ^b
15c	11.0	1.60	91.15	148 ^c
20c	6.32	2.72	36.27	188 ^d
25c	4.35	6.70	24.53	275 ^e

a Determined at V = 1.300 ~ 1.342 V

b Determined at V = 1.311 ~ 1.352 V

c Determined at V = 1.333 ~ 1.377 V

d Determined at V = 1.322 ~ 1.363 V

e Determined at V = 1.205 ~ 1.250 V

3DG-Au 只是個基板，和產氫表現一樣，其產氧活性並不突出。在 Potential = 1.6V 下相比，其中以 3DG-Au-Ni₃S₂ (15c) 的電催化產氧表現最好，電流密度最高 91.15mA/cm²，3DG-Ni₃S₂ 為 14.70 mA/cm²，3DG-Au 為 2.39 mA/cm²。表 3-6 為 LSV 圖 3-13 之數據。

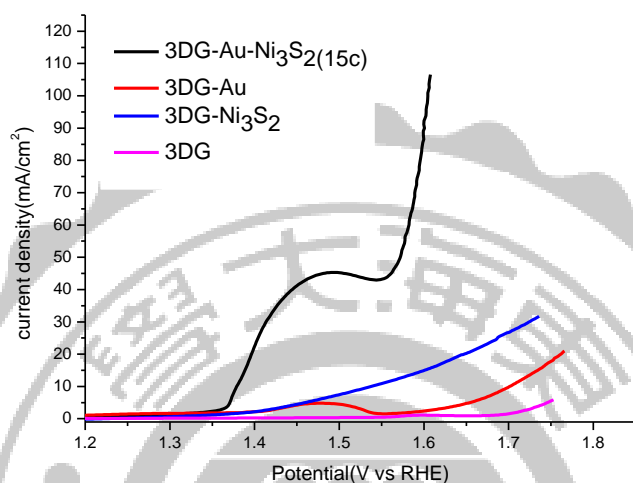


圖 3-13 不同基材下所測得 LSV 產氧圖。

材料	Current density(mA/cm ²) Potential = 1.6V
3DG-Au-Ni ₃ S ₂ (15c)	91.15
3DG-Au	2.39
3DG-Ni ₃ S ₂ (15c)	14.70
3DG	1.10

表 3-6 不同材料間 LSV-OER 的數據

關於產氧部分，在表 3-7 跟其它文獻材料一起做了比較，但因為氧化峰關係，LSV 選在電位 1.6 V 下比較，本材料在電催化產氧部分也有不錯的表現。

表 3- 7 各類催化材之產氫活性表現

Catalysts	Electrolyte	$j(\text{mAcm}^{-2})$ at 1.6V(RHE)	Tafel slope (mV dec^{-1})	Reference
3DG-Au-Ni₃S₂(15c)	1M KOH	91.15	148	本實驗
Ni₃S₂ leaves/NF	1M KOH	~ 15	150	J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 13916
Ni₃S₂/NF	0.1M KOH	~ 10	331	Electrochimica Acta, 2015, 174, 297–301
Ni₃S₂ nanorods/NF	0.1M KOH	40	159	Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2921–2924
NiS nanosheets Stainless steel mesh	0.1M KOH	110	47	ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 5509–5516
NiS microspheres/NF	1M KOH	150	89	Chem. Commun., 2016, 52, 1486--1489
Ni₃S₂ N-doped carbon	1M KOH	~10	196	Dalton Trans., 2016,45, 6352-6356
Ni₃S₂/AT-NF	1M KOH	~20	163	Electrochimica Acta. 2015, 174, 297–301
MoS₂- Ni₃S₂HNRs/NF	1M KOH	~150	57	ACS Catal. 2017, 7, 2357–2366
Ni_{0.9}Fe_{0.1}/NC	1M KOH	~10	45	ACS Catal. 2016, 6, 580–588
Ni₃S₂/NF	0.1M KOH	>60	159	Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2921

3-3-3 雙電極系統測試電化學裂解水

最後因為電極本身具有產氫以及產氧雙功能，我們就選取兩片同樣電極 3DG-Au-Ni₃S₂(15c)(因為 15c 產氫產氧表現都是最好的)，組成雙電極系統同時做產氫產氧穩定性測試，在通入電流密度 10mA/cm² 下持續約 20 個小時，如圖 3-15，可以發現經過 20 小時後電壓穩定且變化並不大，第一秒測 1.629V 直到最後一秒 1.684V，電壓量增加 3.37%，總平均電壓為 1.65V，其催化活性仍保持優良的穩定性。

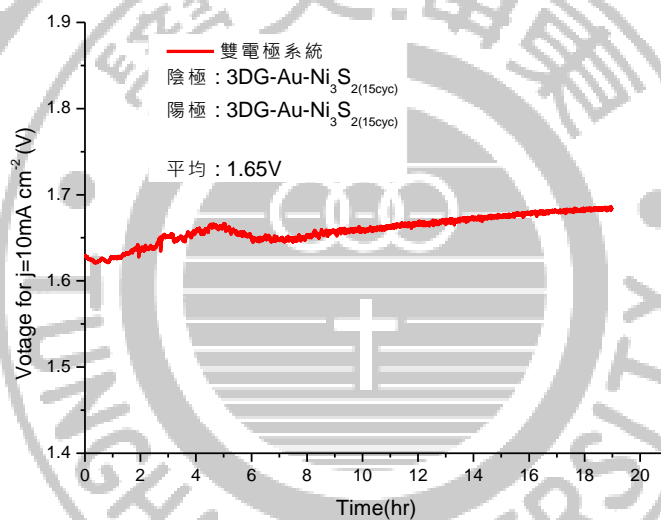


圖 3-14 雙電極系統通入電流密度 10mA/cm² 的時間電壓圖。

陰 cathode	$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$
陽 anode	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
總反應	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

也有跟其它文獻做了比較做了雙電極分解水比較，表現雖然不是最好但也不錯，表 3-8。

表 3-8 各類催化材之產氫活性表現

對稱式電極 Catalysts	Electrolyte	Potential (V) at 10mA cm ⁻²	Reference
3DG-Au-Ni₃S₂(15c)	1M KOH	1.65 V	本實驗
Ni ₃ S ₂ leaves	1M KOH	1.76 V	J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 14023–14026.
MoS ₂ -Ni ₃ S ₂ HNRs/NF	1M KOH	1.50 V	ACS Catal. 2017, 7, 2357–2366
Ni _{0.9} Fe _{0.1} /NC-NF	1M KOH	1.58V	ACS Catal. 2016, 6, 580–588



3-4. 結論

我們以電鍍法電鍍了5種不同圈數 Ni_3S_2 在3DG-Au上，在電催化產氫活性比較方面，鍍了15圈 Ni_3S_2 的3DG-Au表現最佳為最佳，除了LSV產氫測得數據之外，在產氧的方面也是鍍了15圈 Ni_3S_2 的3DG-Au表現最佳。除了進行LSV產氫產氧外，也有測EIS以證明之。

圖3-11各個圈數所測的CV疊圖， C_{dl} 可直接反應出其活性表面積，也意味著基材上含產氫產氧的活性位點。因此愈大的電雙層電容值其活性表面積也就愈大，也就愈利於其電催化活性表現。

為了證明我們3DG-Au只是基板，我們也對此進行了產氫和產氧的測試。圖3-12、3-14 LSV圖也證明3DG鍍上金只是為了增加基板面積，我們在LSV產氫產氧上可看到同樣都是鍍15圈 Ni_3S_2 ，3DG-Au- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15c)$ 和3DG- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15c)$ 兩者相比，很明顯是3DG-Au- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15c)$ 的電催化產氫產氧表現較好。

最後我們選取表現最好的3DG-Au- $\text{Ni}_3\text{S}_2(15c)$ 並組成了對稱式雙電極系統，同時進行產氫以及產氧反應，並通入定電流 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 持續約20個小時，第一秒測1.629V直到最後一秒1.684V，電壓量增加3.37%，總平均電壓為1.65V持續穩定並無太大變化，也證明了此複合材的穩定性。

第四章 結論與未來工作

在本研究中利用電鍍方式將二硫化三鎳電鍍在樹枝狀金/三維石墨烯複合骨架上用來電催化產氫以及產氧。這些複合材在產氫產氧上都有不錯的表現以及穩定性。

在我們研究中複合材的製備結合了三維石墨烯、樹枝狀金以及二硫化三鎳。其中樹枝狀金/三維石墨烯骨架提供一個高導電性的電子傳輸通道，也具備了高表面積的性質，讓我們可以電鍍更多的催化材在其表面上，提升電化學表現。

第三章中，在 SEM 圖上看到鍍了不同圈數 Ni_3S_2 的 3DG-Au。隨著鍍上去的圈數愈多，Au-dendrite 上長的 Ni_3S_2 也就愈多，當鍍到一定圈數時，金樹枝的部分也都被蓋掉。再來我們進行了不同圈數 Ni_3S_2 的 3DG-Au 的電化學測試，其中就以 3DG-Au- Ni_3S_2 (15c) 表現最佳，也是因為表面積較大的關係。

在本研究中只有探討過渡金屬硫化鎳的部分，參考現今的一些相關文獻中發現金屬的氧化物或其它過渡金屬硫化物均有催化產氫產氧活性，可以成為未來材料合成的一個方向，本實驗所開發的過渡金屬電解水複合材若能結合光觸媒，或許可以成功應用在光電化學方面。

第五章 參考資料

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram
2. Laursen, A. B.; Kegnaes, S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 5577.
3. Carlos G. Morales-Guio.; Lucas-Alexandre Stern.; Xile Hu. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6555.
4. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992) .
5. A. Damjanovic.; A. Dey and J. O'M. Bockris.; *Electrochim. Acta*, **1966**, *791*,11.
6. A. CA. Riddiford, *Electrochim. Acta*, **1961**, *170*, 4.
7. J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, New York, **1968**.
8. J. O'M. Bockris and T. Otagawa, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *3654*, 87.
9. J. O'M. Bockris and T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *290*, 131.
10. W. O'Grady, C. Iwakura, J. Huang and E. Yeager, in Proceedings of the Symposium on Electrocatalysis (M. W. Breiter, ed.) p.286, *The Electrochemical Society Inc.*, Pennington, NJ. **1974**.
11. Trasatti S, Electrodes of Conductive Metallic Oxides (part B) [C]. *Amsterdam: Elsevier*, **1981**.
12. Tenne, R.; Margulis, L.; Genut, M.; Hodes, G. *Nature* **1992**, *360*, 444.
13. Bennett, H. T. a. J. C. *J. Electroanal. Chem* **1977**, *81*, 97.
14. <https://baike.baidu.com/item/%E5%B0%96%E6%99%B6%E7%9F%B3%E5%9E%8B%E7%BB%93%E6%9E%84>.
15. Boggio, R.; Carugati,A.; and Trasatti, S. *Journal of applied electrochemistry*, **1987**, *17*, 4.
16. Rasiyah, P.; Tseung, A.C.C., *Journal of The Electrochemical Society*, **1984**, *131*, 4.

17. Trasatti, S., *Electrochimica Acta*, **1991**, *36*, 11.
18. Fehse, M.; Cavaliere, S.; Lippens, P.E; Savych, I, Iadecola, A, Monconduit, L.; Jones, D.J.; Rozière, J.; Fischer, F, Tessier, C, and Stievano, L. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 27.
19. McCrory, C.C.; Jung, S.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F.; Benchmarking. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 45.
20. Merki, D.; Vrubel, H.; Rovelli, L.; Fierro, S.; Hu, X. *Chemical Science* **2012**, *3*, 2515.
21. Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
22. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
23. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nat Nano* **2008**, *3*, 101.
24. Li, Y.; Wang, H.; Xie, L.; Liang, Y.; Hong, G.; Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 7296.
25. Guo, X.; Tong, X.; Wang, Y.; Chen, C.; Jin, G.; Guo, X.-Y. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 4657.
26. Bonde, J.; Moses, P. G.; Jaramillo, T. F.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Faraday Discussions* **2009**, *140*, 219.
27. Feng L. L.; Yu, G.; Wu, Y.; Li, G. D.; Li, H.; Sun, Y.; Asefa, T.; Chen, W.; Zou, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14023.
28. Ouyang, C.; Wang, X.; Wang, C.; Zhang, X.; Wu, Z.; Dou, S.; Wang, S.; *Electrochimica Acta*. **2015**, *174*, 297.
29. Zhu, T.; Zhu, L.; Wang, J.; Ho, G. W. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 13916.
30. Lv, J. L.; Liang, T. X. *Journal of Solid State Chemistry*. **2016**, *243*, 106.

31. Yang, Y.; Zhang, K.; Lin, H.; Li, X.; Chan, H. C.; Yang, L.; Gao, Q.; *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2357.
32. Zhou, W.; Wu, X. J.; Cao, X.; Huang, X.; Tan, C.; Tian, J.; Liu, H.; Wang, J.; Zhang, H. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2921
33. Wang, J.; Chao, D. L.; Liu, J. L.; Li, L. L.; Lai, L. F.; Lin, J. Y.; Shen, Z. X. *Nano Energy* **2014**, *7*, 151.
34. An, T. C.; Wang, Y.; Tang, J.; Wei, W.; Cui, X. Q.; Alenizi, A. M.; Zhang, L. J.; Zheng, G. F. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13439.
35. Zhang, X.; Xu, H.; Li, X.; Li, Y.; Yang, T.; Liang, Y. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 580.
36. McKone, J. R.; Sadtler, B. F.; Werlang, C. A.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 166.

