

可不可以別那麼「電」—不同電化學處理對泡沫鎳鐵電解水電化學表現的影響

關鍵字：電解水、過電位

作者：廖翊婷、林暄皓、彭凱揚

指導教授：呂世源教授

指導助教：謝承廷學長

壹、摘要

本實驗主要透過檢驗泡沫鎳鐵經過電拋光及陽極氧化等電化學處理後對於電解水之過電位的影響。經過我們的實驗，可以得出同時經過電拋光及陽極氧化兩種處理方式的樣品，對於降低過電位的效果較為顯著。只經過一種處理方式，無法更有效地降低過電位。

貳、研究動機

自十八世紀工業革命起，人類活動對於能源與化石燃料的依賴程度日益漸增。然而，資源的有限性及伴隨燃燒化石燃料排放的溫室氣體對於空氣的汙染，促使研發再生與替代性能源成為現代科學研究的當務之急。因應此趨勢而生的便是氫工業。其具有高能量密度、潔淨等優點，而其中氫氣的製造方式以電解水被視為最具潛力，因其製程乾淨，且產物純度高。然成本因素仍難以突破，故開發低廉、高效且長壽的電解水觸媒以降低用電成本為當今研究目標。

本研究的研究對象為泡沫鎳鐵，理由為相較於常見的電解水觸媒：鉑、二氧化銨、二氧化鈦，鎳鐵合金較易取得且價格較低；同時利用發泡而製作的泡沫鎳鐵，除能增加反應表面積，其孔洞也有利於電解水時產生的氣體排除。

參、研究目的

探討不同電化學處理方式對於泡沫鎳鐵作為電解水觸媒的效能之影響。

肆、研究器材及裝置

一、實驗器材

(一) 直流電源供應器(Keithley 2400)

提供穩定的直流電壓，對實驗樣品進行各種電化學處理。

(二) 電化學分析儀(CH Instrument CHI6275D)

為電化學工作平台，分析實驗樣品電化學性質。最大輸出電壓 10V，最大偵測電流 400mA。

二、分析儀器

(一) X-射線繞射分析儀(Rigaku Ultima IV)

利用材料 X 光繞射行定量、定性晶體微結構分析，並觀察結晶狀態及相組成，為非破壞性檢測。使用光源為 3kW 銅靶材。

(二) 掃描式電子顯微鏡(Hitachi SU8010)

一種利用聚焦電子束掃描樣品表面以產生其圖像的電子顯微鏡。理論上解析度可達 1 奈米，但仍受樣品性質限制。

三、實驗藥品

(一) 三氧化鉻(CrO_3)

分子量 100g/mole，密度 2.70g/cm^3 ，暗紅色斜方結晶。易溶於水，遇到丙酮會發生強烈爆炸，易潮解。本研究用於電拋光溶液配置。

(二) 氟化銨(NH_4F)

分子量 37g/mole，密度 1.01g/cm^3 ，白色晶體。易潮解，對玻璃有腐蝕性。本研究用於陽極氧化溶液配置。

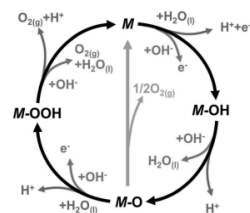
伍、研究過程及方法：

一、實驗原理

(一) 電解水之反應機制

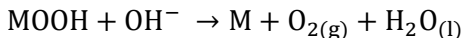
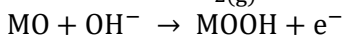
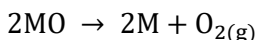
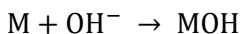
1. 析氧反應 (oxygen evolution reaction, OER)

如右圖一，析氧反應之反應機制受到環境之酸鹼影響。其中不論於酸性或鹼性環境，皆產出金屬之氫氧化物、氧化物，以及氫氧化氧化物之中間產物。這些產出中間產物之反應為影響不同觸媒其整體電化學表現的關鍵。



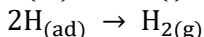
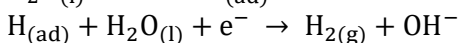
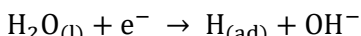
圖一

以下為 OER 中可能發生的反應及其化學反應式（因本實驗以鹼性環境為主，故以鹼性為例）：



2. 析氫反應 (hydrogen evolution reaction, HER)

與 OER 相似，HER 之反應機制同樣受環境之酸鹼影響。以下為 HER 於鹼性環境中可能發生的反應及其化學反應式：



二、實驗步驟：

(一) 電拋光

1. 以硫酸(15mL)、磷酸(70mL)、三氧化鉻(6g)與水(14mL)配製成電拋光溶液
2. 將泡沫鎳鐵裁切至 1cm*4cm
3. 以鐵氟龍膠帶包住泡沫鎳鐵，僅留下 2 平方公分浸泡於電拋光溶液中
4. 以泡沫鎳鐵作為工作電極，白金絲作為對電極執行電拋光
5. 通以 8 伏特的電壓進行電拋光 2 分鐘

(二) 陽極氧化

1. 以 0.3367 克的氫氧化鉀及 6 毫升的乙二醇配製成溶液 A，再以 0.0148 克氟化鉍及 1.2 毫升水配製成溶液 B，並將溶液 A 及 B 加入 32.8 毫升的乙二醇中混合均勻
2. 以泡沫鎳鐵作為工作電極，白金絲作為對電極執行陽極氧化
3. 通以 20 伏特的電壓進行陽極氧化 20 分鐘

(三) 過電位測試

1. 將待測樣品與 CHI 連接
2. 選取循環伏安法 (CV) 掃描待其穩定後選取線性掃描伏安法 (LSV)，測量其 OER 及 HER 之過電位

(四) 電化學阻抗圖譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

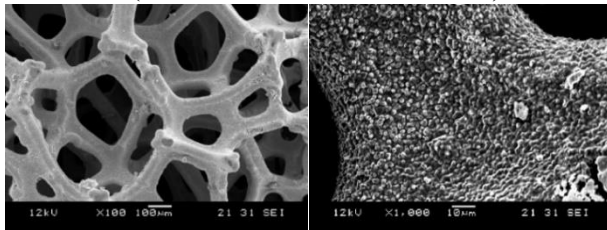
1. 將待測樣品與 CHI 連接
2. 選取循環伏安法 (CV) 掃描待其穩定，再選取交流電阻抗 (A.C. impedance) 測量待測物之阻抗。

陸、研究結果

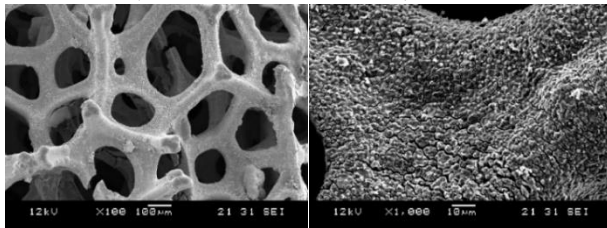
一、樣品材料分析

(一) 各樣品之 SEM 圖

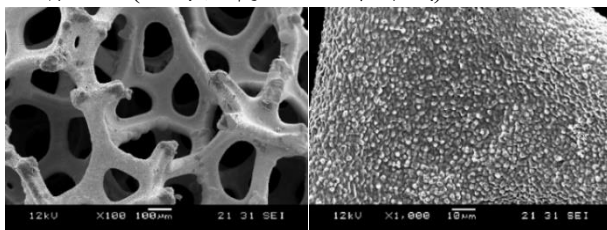
1. 樣品一(無經過任何處理之泡沫鎳鐵)：



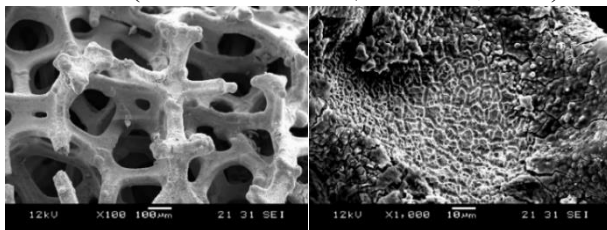
2. 樣品二(經電拋光之泡沫鎳鐵)：



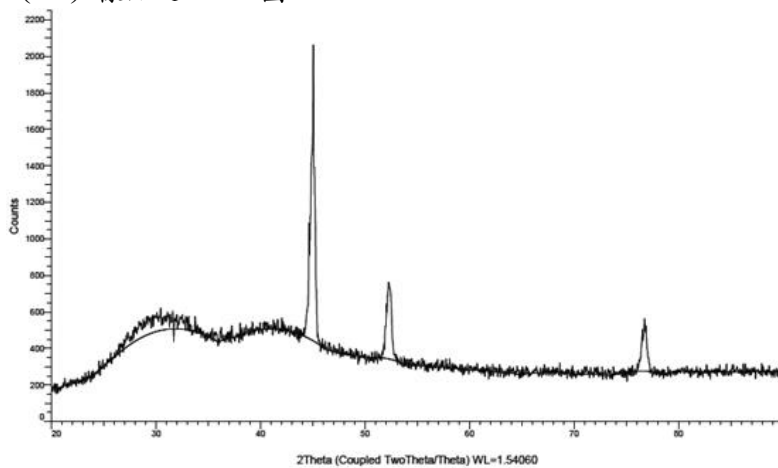
3. 樣品三(經陽極氧化之泡沫鎳鐵)：



4. 樣品四(經電拋光及陽極氧化之泡沫鎳鐵)：

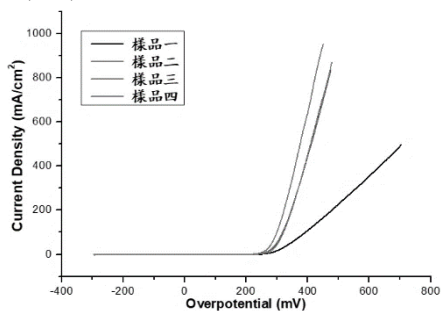


(二) 樣品之 XRD 圖

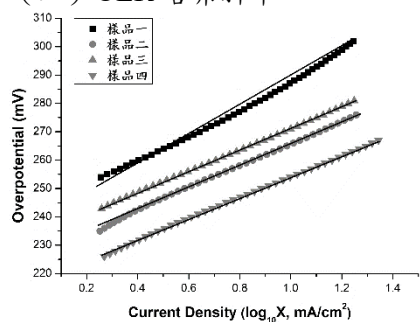


二、樣品電化學測試

(一) OER LSV

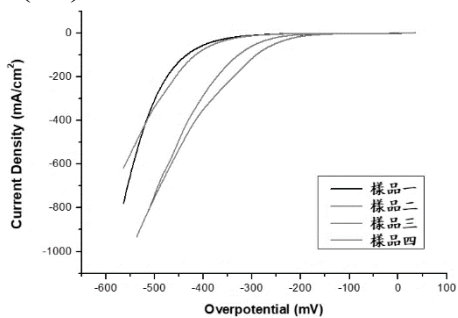


(二) OER 塔弗斜率



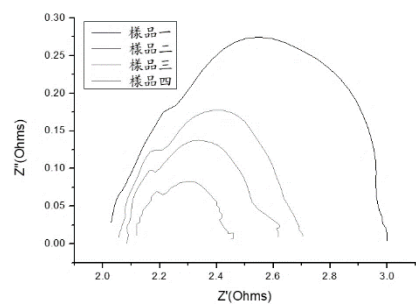
| | 樣品一 | 樣品二 | 樣品三 | 樣品四 |
|------|--------|--------|--------|--------|
| 塔弗斜率 | 47.881 | 39.354 | 37.865 | 36.997 |

(三) HER LSV

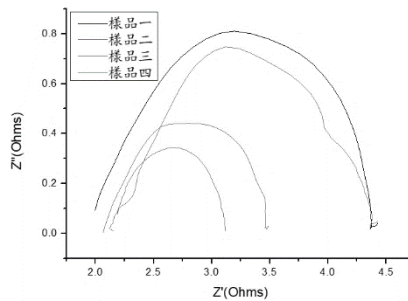


(四) EIS

1. OER



2. HER



柒、討論

一、不論是經過電拋光或是陽極氧化，樣品之骨架均未受到太大影響；而在較小尺度下可觀察到，樣品四較其他樣品之表面有較多的孔洞。此結果顯示同時經電拋光及陽極氧化之泡沫鎳鐵表面可鑽出較多孔洞，藉以增加反應表面積。

二、樣品 20 值之峰值約為 45 度、52.5 度，及 77 度。經比對後其晶體結構以鎳鐵合金為主，而鎳、鐵之氧化物無法由 XRD 發現。推測應是因鎳、鐵之氧化物在樣品中不規律的排列，使其缺乏良好晶體結構，故無法由 XRD 發現之。

三、在四個樣品的 OER 表現上，以樣品四表現最好，樣品二及樣品三表現其次，樣品一最差。此結果說明經電拋光及陽極氧化均能增加 OER 之效率。

四、在四個樣品之 HER 表現上，以樣品二及樣品四的表現較好，樣品三的表現則和樣品一差不多。推測其原因應為在 HER 反應中，觸媒的效率主要由表面積及導電度決定，而僅經過陽極氧化之樣品其表面積或導電度均無顯著之增加，故無法顯著地提升觸媒 HER 之效率。

五、各樣品之 EIS 結果略呈現半圓形，顯現其接近雙電層電容及法拉第阻抗並聯後，再與電解液內阻串聯之理想模型。其中擬合半圓的直徑代表電荷轉移電阻，不論是 OER 及 HER 均以樣品四為最低，與 OER 及 HER 之 LSV 所觀察到的趨勢相符。

捌、結論

一、同時經過電拋光及陽極氧化可增加樣品的孔洞，藉以提升其表面積。

二、樣品 OER 反應之塔弗斜率以樣品四最低，顯現其 OER 效率最高，與原假設相符。

三、樣品 HER 反應之效率，以經電拋光之樣品二、四為最佳。

四、各樣品之 EIS 結果顯現其接近由雙電層電容及法拉第阻抗並聯後，再與電解液內阻串聯之理想模型。而各樣品之電荷轉移電阻不論於 OER 或 HER 中均以樣品四為最低。

玖、未來展望

一、利用 X-射線光電子能譜及穿隧式電子顯微鏡對樣品做更深之材料分析

二、改變不同參數（如：樣品陽極氧化時間）以探討不同電化學處理條件對泡沫鎳鐵電化學表現之影響

拾、參考資料

[1]N.T. Suen, S.F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.J. Xu, and H.M. Chen. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 337-365.