

鎳基奈米結構電極在鹼性電解液之電化學應用

研究生：林勝結

指導教授：吳樸偉 博士

國立交通大學
材料科學與工程學系 博士班

摘要

本研究採用陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide, AAO) 為模板，以無電鍍鎳的方式將其金屬化製作出具通孔特性的鎳多孔結構薄膜。AAO 因具有有序排列且垂直的孔洞，因此常被應用在製備多種奈米線、奈米管、奈米點等之模板。本研究採用孔洞直徑約 350 nm，厚度為 40 μm 的 AAO 作為模板，其深寬比為 57。由於其高深寬比的結構，因此要在其表面均勻鍍上連續的鎳層並維持通孔結構具有相當的困難度。透過控制無電鍍鎳的添加劑與製程參數，在本研究中成功製備出具有通孔及導電特性的鎳通孔薄膜。此薄膜將可作為電化學的多孔電極材料並應用在電解水，感測器及燃料電池上等。將此電極應用在電解水的電極，由於其具有多孔的結構提供較高的電化學表面積，因此在造氫 (Hydrogen Evolution Reaction; HER) 及造氧 (Oxygen Evolution Reaction; OER) 方面會有顯著的性能提升。另外在鹼性酒精的電化學氧化方面，也明顯得到較平版鎳電極更高的性能。為進一步改善其 HER 效能，本研究利用自發沉積方式，將更具活性的 Ru 與 Pt 沉積在奈米結構鎳材料表面得到一複合的電化學電極。憑藉著奈米結構鎳提供的大電化學面積及自發沉積的 Ru 與 Pt 提供更優良的電解水性能，將可以更進一步的提高此電極在 HER 的性能，並在長時間的定電流測試中具有良好的穩定性，應用此方式製作複合材料電極可以用較低成本得到高的電解水性能。另外延伸自發沉積的概念可以在鎳的基材上承載 Pt, Pd 與 $\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}$ 二元合金，並應用於鹼性乙醇燃料電池的陽極觸媒。在鹼性環境中 Pd 具有高於 Pt 的乙醇氧化性能，且 Pd 的價格僅有 Pt 的四分之一。在多元的自發沉積過程中，Pt 會參雜進 Pd 中，由於 Pt 的原子半徑與晶格常數均比 Pd 大，因此會提升其晶格常數及改變電子結構，也將會改變其吸脫附物種的能力。另一方面 Pt 與 Pd 各自會具有不同物種的吸附能力，因此兩者結合會具有雙功能效應，可以增進對中間產物移除的效率並進一步提升對乙醇氧化的性能。

Fabrication of Ni-based nanostructures for electrochemical applications in alkaline electrolyte

Student: Sheng-Chieh Lin

Advisor: Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, the fabrication of nanostructured Ni is carried out by electroless deposition on a through-channel anodic aluminum oxide (AAO) template. The AAO is prepared by a two-step anodization process resulting in pore diameter and thickness of 350 nm and 40 μm , respectively. Subsequently, the AAO undergoes repetitive of sensitization and activation, followed by electroless Ni deposition. The Ni is deposited in an acidic bath with NaH_2PO_2 as a reducing agent. In addition, polyethylene glycol (PEG) is used as an inhibitor to prevent premature closing of pore opening. Under deliberate control in relevant parameters, a conformal Ni overcoat along AAO pore channel is prepared with shrinkage of average pore diameter to 78 nm. Afterward, the AAO skeleton is removed in a KOH solution, forming free-standing Ni tubules in a brush configuration. The nanostructured Ni enhances electro-oxidation of alcohol and water electrolysis in electrochemical measurements because of notable increment in apparent surface area. Moreover, displacement reactions in an acidic solution enable the spontaneous depositions of Ru and Pt in conjunction with corrosive dissolution of Ni. As the result, the nanostructured Ni is modified by Ru and Pt particles by spontaneous deposition. This modified Ni structure increases the efficiency of hydrogen evolution reaction (HER) in both current-potential polarizations and galvanostatic measurements. Furthermore, Pd, Pt, and PdPt bimetallic alloys are deposited on the Ni by displacement reaction. The compositions for the PdPt alloy are adjusted by various concentrations of Pd and Pt cations in the plating solution. From SEM images and XRD patterns, the PdPt alloy deposited on the Ni substrate

reveals a uniform coating electro-oxidation of ethanol is conducted in an alkaline electrolyte for Pd, Pt, and PdPt alloys on Ni substrate. In cyclic voltammetric profiles, the Pd₇₇Pt₂₃ revealed the highest electrocatalytic ability in both apparent current and mass activity. We rationalize that the observed catalytic enhancement is possibly caused by the bifunctional effect. The presence of adsorbed OH⁻ ions on the Pt promotes the oxidation of adsorbed CH₃CO on the Pd. The overall efficiency of ethanol electro-oxidation is enhanced by the accelerated removal of the CH₃CO intermediates.



致謝

漫長的研究生活終於要結束了，在這段期間受到許多人的幫助與指導，才能夠順利的從博士班畢業，要感謝的人太多了，能夠完成這本論文，我都抱持著感恩的心。首先必須感謝的就是吳樸偉教授，在研究期間吳樸偉教授指引我明確的研究方向，並耐心培養我們具有獨立思考的邏輯能力，讓我有能力完成論文順利畢業，這些年來實在讓我獲益良多。再來必須感謝涂肇嘉教授引領我進入交大材料的大門，並給予研究上的全力支持，讓我有機會可以對材料有更深層的了解。在我口試時擔任口試委員的陳錦毅教授、陳永松博士、葉宗洸教授、潘扶民教授及陳智教授，口試當天天氣很冷又下雨，感謝你們不辭辛勞百忙中抽空來參加，有你們給予的建議才可以讓我的論文更加完善。

在交大的這段期間，遇到了很多好朋友們，大家都很發心的互相扶持幫忙，無論在學業上及生活上都給我莫大的幫助，在此我都要感謝他們的照顧。首先從剛來交大的就一直很照顧我的世忠學長跟玉玲學姊，他們帶領我認識交大也在我求學期間持續給我很多幫助，感謝你們。再來就是 kiokio 謝逸凡，難得我們這麼有緣我到哪你就跟到哪，希望你老婆不會認為我們有一腿，實在很佩服你的為人處事的態度，感謝你在這段期間的協助並給我一些客觀的意見，終於我們可以一起畢業，祝福你當兵順利家庭美滿。還有感謝 BMW 王寶明，在初搬來工六的期間與我跟 kiokio 共同建立起實驗室，那段經驗是沒有幾個學生可以有機會體驗過的，雖然日後沒有在相同的實驗室，但也恭喜你率先的拿到博士啦。隨後在實驗室的草創元老羅世儒、盧曉琪、黃苡叡、張雲敏、謝育淇，實驗室有你們才可以順利的成長茁壯，也在你們的幫助下讓我學習到很多不同領域的知識，可以說有你們真好，謝謝你們。還有我們實驗室唯一的大學姐陳境好，妳認真的態度真的讓我很佩服，相信不久的將來妳還可以拿下更多項的”專家”，謝謝妳在論文上給我很多的協助。感謝張玉塵學長以他人生的歷練提供給我相當多的建議，也感謝學長的老婆周兆玲放學長來交大，希望你們可以快速成為雙博家庭。感謝吳成有大哥提供台電儀器的協助，並在他的專業提供有用的資訊。其他在實驗室的畢業生陳柏鈞、張庭瑜、呂咏錚、賴俊翰、蔡和成、張立忠、邱于凡、王儷曄、陳儷尹等，雖然你們都已經畢業，但是我們都經歷過一起做研究的日子，大家都是可愛的學弟妹們，我永遠會記得你們的，尤其是兩乙魚丸真是讓我印象大深刻阿。還沒畢業的學弟妹們廖晨宏、陳琪、陳婉瑩、黃冠傑、周亮余、黃筱琳、陸意德、郭哲瑋、李孟翰、邱尊偉、許議文、黃柏翰等，謝謝你們給予的一切協助，尤其是郭哲瑋、許議文及李孟翰幫我準備口試一切相關事宜，感謝你們，祝福你們研究順利準時畢業。

感謝其他實驗室的好朋友們，六樓的邱家祥與顏寧瑤賢伉儷及柯宏達，你們畢業後羽球團就解散啦。還有魏董伸紘，你的手筆之大我永遠也是望塵莫及的。七樓的小奶茶潘虹君，我們認識的時間可不亞於老相好 kiokio 阿，應該很羨慕 kiokio 可以常伴我左右吧。還有七樓小白何瑜修，我最可靠的補師夥伴，沒有你我該怎麼辦，你要加油嘿。這段因為時間有你們才會過得精采，希望各位好朋友們都可以一切順利圓滿。

系辦的小姐們張麗娟、余蕙馨、郎克瑤，我想你們看我太久看得都很煩了，沒關係我就要畢業了。謝謝你們這幾年的照顧，有空我會回來看你們的唷，祝妳們幸福。

最後在這段漫長的求學期間，最需感謝的就是我的家人，包括我的父母、弟弟以及蕙芬對我的全力支持沒有怨言，有了他們我才能無後顧之憂地完成我的學業，僅以此論文獻給他們。



目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	xi
圖目錄.....	xii
第 1 章 緒論.....	1
第 2 章 文獻回顧.....	4
2.1 陽極氧化鋁.....	4
2.1.1 陽極氧化鋁的發展.....	4
2.1.2 鋁的陽極電化學行為.....	6
2.1.3 陽極氧化鋁成長機制.....	8
2.1.4 模板法製作奈米結構.....	11
2.1.4.1 金屬奈米線.....	14
2.1.4.2 金屬奈米管.....	17
2.1.4.3 無電鍍製作奈米管結構.....	19
2.2 電解水造氫.....	22
2.2.1 氫能源的發展.....	22
2.2.2 產氫技術.....	23
2.2.3 電解水的原理.....	24
2.2.3.1 電解水陰極氫氣還原反應.....	25

2.2.3.2 如何提高 HER 性能.....	25
2.3 燃料電池.....	29
2.3.1 燃料電池的種類.....	30
2.3.1.1 質子交換膜燃料電池.....	33
2.3.1.2 直接甲醇燃料電池.....	35
2.3.1.3 鹼性酒精燃料電池.....	37
2.3.2 鹼性乙醇燃料電池.....	38
2.3.2.1 陰極觸媒.....	39
2.3.2.2 陽極觸媒.....	42
2.4 自發沉積技術.....	45
第 3 章 以 AAO 為模板製作奈米結構鎳及其應用.....	47
3.1 前言.....	47
3.2 實驗藥品與實驗儀器.....	47
3.2.1 實驗藥品.....	47
3.2.2 實驗儀器.....	49
3.3 實驗流程與步驟.....	50
3.3.1 陽極氧化鋁的成長.....	50
3.3.2 無電鍍鎳製程.....	52
3.3.2.1 AAO 之無電鍍鎳製程.....	52
3.3.2.2 平板鎳試片製備.....	53
3.3.3 自發沉積鈳與鉑.....	53
3.3.4 檢測與分析.....	54

3.3.4.1	掃描式電子顯微鏡.....	54
3.3.4.2	能量散射分析儀.....	54
3.3.4.3	X 光繞射成分分析.....	54
3.3.4.4	感應耦合電漿質譜分析儀.....	54
3.3.4.5	毛細流孔徑分析儀.....	55
3.3.4.6	電性量測.....	55
3.3.4.7	電化學分析.....	55
3.4	結果與討論.....	57
3.4.1	較低深寬比（20）的鎳奈米結構製備.....	57
3.4.2	高深寬比（57）的鎳奈米結構製備.....	62
3.4.2.1	多道敏化活化前處理的影響.....	63
3.4.2.2	不同添加劑的影響.....	66
3.4.2.3	表面形貌及結構.....	68
3.4.3	奈米結構鎳在電化學的應用.....	72
3.4.3.1	奈米結構鎳電解水性能.....	72
3.4.3.2	奈米結構鎳對鹼性酒精氧化性能.....	76
3.5	自發沉積鈳與鉑修飾奈米鎳結構.....	79
3.5.1	Ni 平板試片.....	79
3.5.1.1	表面形貌觀察與成分分析.....	79
3.5.1.2	HER 的性能比較.....	81
3.5.2	鎳奈米結構試片.....	82
3.5.2.1	表面形貌觀察與成分分析.....	82

3.5.2.2 HER 的性能比較.....	84
第 4 章 自發沉積方式製備鉑與鈀及其合金.....	87
4.1 前言.....	87
4.2 實驗藥品與實驗儀器.....	87
4.2.1 實驗藥品.....	87
4.2.2 實驗儀器.....	88
4.3 實驗流程與步驟.....	89
4.3.1 平板鍍試片製備.....	89
4.3.2 自發沉積鈀與鉑及其合金.....	89
4.3.3 檢測與分析.....	89
4.3.3.1 掃描式電子顯微鏡.....	89
4.3.3.2 穿透式電子顯微鏡.....	89
4.3.3.3 能量散射分析儀.....	90
4.3.3.4 X 光繞射成分分析.....	90
4.3.3.5 感應耦合電漿質譜分析儀.....	90
4.3.3.6 電化學分析.....	90
4.4 結果與討論.....	91
4.4.1 表面形貌的觀察及分析.....	91
4.4.2 結構及成分分析.....	93
4.4.3 在鹼性環境的電化學行為.....	97
4.4.4 鹼性乙醇氧化的催化活性探討.....	100
第 5 章 結論.....	105



表目錄

表 2.1、燃料電池的種類及其特性.....	32
表 2.2、氫氣與甲醇應用在燃料的比較.....	36
表 3.1、實驗藥品清單.....	47
表 3.2、製作奈米結構鎳的各個製程參數.....	51
表 3.3、平版鎳與奈米結構鎳在 i-V 曲線不同電位下理論面積電流密度與實際電流密度之比較.....	76
表 3.4、不同時間的 Ru 與 Pt 自發沉積經 ICP-MS 檢測的沉積量.....	84
表 4.1、實驗藥品清單.....	87
表 4.2、不同比例自發沉積 Pd、Pt、PdPt、2PdPt 及 5PdPt 的沉積結果.....	93
表 4.3、在 1 M KOH 下進行循環伏安掃描所得之電化學結果.....	99
表 4.4、在 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₅ OH 的電解液下進行循環伏安法檢測乙醇氧化性能.....	101

圖目錄

圖 2.1、陽極氧化鋁結構，左為剖面示意圖，右為上視圖 [31].....	5
圖 2.2、不同電解液下形成的不同 AAO 孔洞大小 (a) 0.3 M 硫酸 (b) 0.3 M 草酸 (c) 0.3 M 磷酸 [32].....	5
圖 2.3、鋁陽極處理電壓與孔洞間距關係 [32].....	6
圖 2.4、Al 的 pourbaix diagram	7
圖 2.5、不同操作環境下對鋁的陽極氧化行為之簡單示意圖.....	8
圖 2.6、在固定電壓下進行鋁的陽極處理之電流對時間示意圖 [35].....	10
圖 2.7、鋁在氧化過程中體積膨脹示意圖，左邊為未氧化的金屬鋁，右邊為氧化過程形成孔洞結構的氧化鋁 [36].....	11
圖 2.8、(a) 金奈米孔洞陣列結構製程方法 (b) 上圖為反射率檢測，下圖為肉眼觀察的顏色表現 [34].....	12
圖 2.9、左為奈米點陣列製程方法，右為奈米點陣列在不同解析度 SEM 觀察 [13].....	13
圖 2.10、氧化鈮奈米柱陣列製程方法及其形貌觀察 [37].....	14
圖 2.11、壓注法製作金屬奈米線，左為壓注法裝置圖右 [41]，右為壓注法製程示意圖 [40].....	15
圖 2.12、經由壓注法製做出的金屬奈米線之 SEM 觀察 [40].....	16
圖 2.13、以 AAO 為模板利用電鍍法製作金屬奈米線的製程 [42].....	17
圖 2.14、以 AAO 為模板利用多階段製程製作金屬奈米管 [47].....	18
圖 2.15、以 AAO 為模板利用電鍍的方法製作 Pt 奈米管陣列 [49].....	18
圖 2.16、無電鍍的製程示意圖.....	20
圖 2.17、以 AAO 為模板利用無電鍍製程製作金屬奈米管 [51].....	21
圖 2.18、電解水的反應槽的示意圖.....	24

圖 2.19、質子交換膜燃料電池之原理示意圖	34
圖 2.20、甲醇燃料電池的簡單示意圖	36
圖 2.21、質子交換膜乙醇燃料電池與鹼性乙醇燃料電池的差異	38
圖 2.22、在不同的觸媒電極的乙醇氧化電化學循環掃描，電解液為 1 M ethanol + 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s [27]	42
圖 2.23、在不同 Pd-氧化物的乙醇的陽極氧化曲線，電解液為 1 M Ethanol + 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s (A) E-Tek Pt/C; (B) E-Tek PtRu/C; (C) Pd/C; (D) Pd-CeO ₂ /C; (E) Pd-Co ₃ O ₄ /C; (F) Pd-Mn ₃ O ₄ /C; (G) Pd-NiO/C [28]	43
圖 2.24、金屬置換沉積的機制簡圖 [100]	45
圖 2.25、以自發沉積的方式置備 Pd 中空奈米球與奈米顆粒 [102]	46
圖 3.1、實驗的整體流程步驟示意圖	50
圖 3.2、自發沉積 Pt 及 Ru 在 Ni 基材上的簡單示意圖	53
圖 3.3、奈米結構鎳導電度量測的裝置圖	55
圖 3.4、電化學檢測裝置示意圖	56
圖 3.5、AAO 原始形貌之 SEM，(a) 草酸 AAO 表面，(b) 草酸 AAO 斷面 (c) 磷酸 AAO 表面，(d) 磷酸 AAO 斷面	57
圖 3.6、不同 pH 環境下無電鍍鎳成分與組成的差異，(a) EDX 成分分析，(b) XRD 之結構分析	58
圖 3.7、磷酸 AAO 進行無電鍍鎳 2 分鐘後之斷面 SEM 觀察，(a) 低解析度觀察，(b) 高解析度觀察	59
圖 3.8、磷酸 AAO 進行無電鍍鎳 3 分鐘後之 SEM 觀察，(a) 表面觀察，(b) 斷面觀察	60
圖 3.9、肉眼觀察到之不同 AAO 表面狀況表現，A 為原始 AAO，B 為經由無電鍍鎳 3 分鐘後未封孔的結構，C 為無電鍍鎳 5 分鐘後封孔的結構	60

圖 3.10、草酸 AAO 進行無電鍍鎳 1 分鐘後之 SEM 觀察，(a) 表面觀察，(b) 斷面觀察.....	61
圖 3.11、高深寬比磷酸 AAO 原始形貌之 SEM，(a) 表面，(b) 斷面	62
圖 3.12、磷酸 AAO 進行無電鍍鎳 5 分鐘後之 SEM 觀察.....	63
圖 3.13、不同次數活化處理對無電鍍層的影響示意圖.....	64
圖 3.14、不同次數敏化活化經由無電鍍鎳 5 分鐘後之 SEM 斷面觀察，(a) 單次，(b) 3 道，(c) 5 道.....	65
圖 3.15、不同添加劑下無電鍍鎳隨時間變化之鍍率觀察，(a) 鍍層厚度觀察，(b) 不同時間下鍍層可達連續層深度觀察.....	68
圖 3.16、磷酸 AAO 在適當的無電鍍鎳參數下進行無電鍍 1 小時後之 SEM 斷面，(a) 表面，(b) 斷面，(c) 高解析斷面	69
圖 3.17、AAO 經由無電鍍鎳後成分與結構組成，(a) EDX 成分分析，(b) XRD 之結構分析.....	70
圖 3.18、孔徑與分佈，(a) 原始磷酸 AAO，(b) AAO 經無電鍍之奈米結構鎳	71
圖 3.19、移除 AAO 之奈米結構鎳之 SEM 觀察，(a) 中間斷面，(b) 上側，(c) 底部.....	73
圖 3.20、鎳平板與奈米結構鎳的電化學測試，(a) 循環伏安法，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s，(b) I-V 曲線，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s	74
圖 3.21、Ni 與白金對甲醇氧化的機制示意圖.....	77
圖 3.22、鎳平板與奈米結構鎳的電化學循環伏安測試，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s	78
圖 3.23、鎳平板與奈米結構鎳對酒精氧化的循環伏安電化學測試，(a) 電解液為 1 M Ethanol + 1 M KOH 水溶液，(b) 電解液為 1 M Methanol + 1 M KOH 水溶液，掃描速率皆為 50 mV/s.....	78
圖 3.24、自發沉積 SEM 觀察，(a) 原始鎳平板表面，(b) Ru 自發沉積 3 小時在鎳平板上，(c) Pt 自發沉積 5 分鐘在鎳平板上.....	80

圖 3.25、自發沉積 XRD 觀察，(a) 原始鎳平板表面，(b) Ru 自發沉積 3 小時在鎳平板上，(c) Pt 自發沉積 5 分鐘在鎳平板上.....	81
圖 3.26、電化學 i-V 分析檢測經自發沉積 Ru 與 Pt 之 HER 性能，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s	82
圖 3.27、奈米結構鎳經自發沉積後之 SEM 表面形貌觀察，(a) 原始奈米結構，(b) 經 Ru 沉積 10 小時後 (c) 經 Pt 沉積 15 分鐘後.....	83
圖 3.28、電化學 I-V 分析檢測奈米結構鎳經自發沉積 Ru 與 Pt 之 HER 性能，(a) 自發沉積 Ru，(b) 自發沉積 Pt，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s	84
圖 3.29、電化學 I-V 分析檢測不同結構與經過不同修飾之 HER 性能比較，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s.....	85
圖 3.30、電化學定電流長時間檢測不同結構與經不同自發沉積之 HER 性能比較，電解液為 1 M KOH，固定電流為-30 mA/cm ² ，掃描時間 50 小時.....	86
圖 4.1、SEM 表面形貌及斷面觀察，(a) 原始鎳平版，隨後分別為自發沉積 2 分鐘後結果，(b) Pd，(c) Pt，(d) PdPt，(e) 2PdPt，(f) 5PdPt	92
圖 4.2、自發沉積後試片之 XRD 分析，(a) 2 theta = 20-90°，(b) 2 theta = 62-72°	95
圖 4.3、2PdPt 之 TEM 觀察，(a) 較低解析度觀察(b)高解析度觀察，內圖為選擇性繞射圖	96
圖 4.4、Ni、Pd/Ni 與 Pt/Ni 電化學循環伏安掃描結果，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s	98
圖 4.5、PdPt/Ni、2PdPt/Ni 及 5PdPt/Ni 之電化學循環伏安掃描結果，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s.....	98
圖 4.6、各參數試片在電化學循環伏安掃描結果，電解液為 1 M KOH + C ₂ H ₅ OH，掃描速率為 50 mV/s	101
圖 4.7、各參數試片在電化學循環伏安掃描單位重量電流密度(PdPt 承載重量) 結果，電解液為 1 M KOH + C ₂ H ₅ OH，掃描速率為 50 mV/s.....	103

圖 4.8、各參數試片在定電位測試下單位重量電流密度(PdPt 承載重量)結果，
電解液為 1 M KOH + C₂H₅OH，固定電位在-0.3V，掃描時間為 60
分鐘.....103



第1章 緒論

現今奈米結構材料已被廣泛的應用在各種不同的領域，包含光、電、磁、熱及生物科技等。一維的納米材料如奈米點、奈米線及奈米管因為具有獨特的性質因此被應用於電子、機械與光學元件等。雖然奈米材料已經發展多年，但是有關奈米材料及元件的相關技術及概念仍然持續研究及創新中。為了控制奈米材料的尺寸形狀、成長方向及週期性排列，精確的控制製程參數是相當重要的。在早期利用微影製程（Lithography）的方式來製作遮罩或圖案，再經由堆疊成長（Bottom-up）的概念以沉積的方式如熱蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積及電鍍方式等方式去得到奈米線、奈米管及奈米點等陣列結構。但利用微影製程最大的缺點就是製程繁複且昂貴，而後續的沉積製程很多都需要在真空環境下進行，因此有設備昂貴及生產效率低的缺點。此外，要利用微影法去製作高深寬比的奈米材料則具有較高的困難度。因此如何利用其他簡便、價廉的方式去大量製作奈米結構材料也一直是研究發展的重要方向。

使用模板製備法則是製作奈米結構材料的方法之一，以模板法組裝所得到的奈米結構可以廣泛應用在光學、磁性、電子、電化學及感測元件等 [1-5]。目前金屬、半導體及絕緣體已經能以多種製程方法形成不同的奈米結構如奈米線、奈米點及奈米管等。多孔結構薄膜如軟性的聚碳酸酯多孔膜（Track Etched Polycarbonate Membrane）及硬性的陽極氧化鋁（Anodic Aluminum Oxide; AAO）可以應用為製作奈米結構模板因而被廣泛的討論研究 [6, 7]。其中 AAO 因具有有序排列的孔洞、高深寬比、良好的機械化學性質而備受矚目。AAO 是經由電化學方式製成的奈米級孔洞陣列模板，孔洞會自我秩序化排列成六角形陣列，製作過程簡單且價廉，更可大面積製作。藉由電化學參數的調整可以控制孔洞特徵（包含孔徑、孔洞間距與孔洞深度）。此外，由於氧化鋁本身強度高、化學穩定性優良、絕緣且耐高溫，以上優點皆使的 AAO 成為近年來相當熱門的材料。

早年在工業方面，對鋁陽極處理形成緻密的氧化鋁，可用於抗蝕防鏽，但此過程形成的氧化鋁膜厚而不具孔洞。至 1995 年，Masuda 與 Fukuda [7] 等人發現，高純度的鋁配合適當電解液並在適當條件下進行陽極處理，可形成高規則性的奈米孔洞陣列，此後則有更多研究團隊投入，研究各種電化學參數對孔洞形成的影響，也進一步控制孔洞的特徵。由於其特殊有序的孔洞結構，已經很多研究以 AAO 為模板製作出各種材料的奈米線及奈米管陣列 [8-12]。Martin 的研究團隊創先的應用 AAO 製作出具有特殊特性的多種奈米結構 [4, 7, 10]。其他如 Masuda 等人也應用 AAO 為模板製作出金跟銀的奈米柱結構 [13]，隨後也有一些研究利用 AAO 作為模板製作奈米管的陣列 [5, 12, 14]，但可惜的是這些研究

均無法得到具有通孔的結構。AAO 本身可以具有多孔性的通孔結構，但是由於其為氧化鋁材質本身並不導電，在經過金屬化改質為導電多通孔膜後將會開創出更多領域的應用性，目前為止還沒有相關研究發表。金屬化為半導體製程中相當關鍵的技術之一，各研究單位以更高深寬比或更小線寬的方向發展。其中在銅製程領域以無電鍍或電鍍的方式製作銅導線已被廣泛的應用。雖然銅具有優異的導電能力，但耐腐蝕性卻不佳，因此本研究選用具有優異抗腐蝕性的鎳金屬當作 AAO 金屬化的材料。在前述的一些離子沉積方式則不太適用製作通孔的結構，例如電鍍法需要濺鍍一導電層在 AAO 表面，且電鍍沉積會由導電層往上堆積，因此較適用製作奈米線而不容易製成高深寬比的奈米管結構。而無電鍍法因為無須外在電源供應，半導體甚至非導體只要經由合適的表面處理後即可在沉積金屬在表面。因此對於高深寬比的 AAO 結構而言，無電鍍的製程方式最有機會以 AAO 為模板製作出通孔的奈米結構。無電鍍鎳由於其具有優良的抗腐蝕性，導電性及耐磨耗等特性，因此早已成熟而被廣泛應用 [15]，到目前為止，無電鍍方法可以成長在金屬、半導體及絕緣體（高分子陶瓷等）的表面，具有多種應用性 [15-19]。近年來更利用無電鍍方式被覆金屬在奈米氧化物顆粒及奈米碳管上以改善其性質 [20-22]。

由於 AAO 為氧化鋁材質強度硬但脆較不具可饒性，因此必須具有一定的厚度才可以維持其機械強度。本研究以磷酸系統電解液製作出孔洞約為 350 nm 厚度為 40 μm 的 AAO，其深寬比為 57。由於具有高深寬比的孔洞，因此要在孔壁上沉積均勻鎳鍍層並維持通孔結構具有相當的困難度。本研究嘗試利用無電鍍的方式以 AAO 為模板在其孔洞內外均勻鍍上鎳薄膜製作出鎳的多通孔奈米結構。不同的添加劑會影響鍍液對電鍍高深寬比結構的能力，因此利用改變添加劑等製程參數去達到製作出鎳多孔結構的能力。由於鎳為電解水常用的電極材料，利用電解水可以無污染的得到高純度的氫氣提供做為能源使用。因此我們將此鎳通孔結構應用在電解水的電極，並以電化學分析檢測其對電解水性能。隨後並利用自發沉積的方式將 Pt 或 Ru 沉積在鎳多孔電極的表面，利用 Pt 與 Ru 的高電解水性能，結合鎳多孔電極提供之高電化學面積，此複合材料電極將具有更優異的電解水性能。

由於石油危機與溫室效應等問題，因此乾淨且無污染的替代能源一直被尋找且開發中。其中燃料電池是其中一個主要的研究方向，在移動式的產品中以質子交換膜燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC）及直接酒精燃料電池（Direct Alcohol Fuel Cell; DAFC）為發展的主流。PEMFC 使用燃料為氫氣，由於氫氣具有儲存及運送的問題，因此主要使用於交通工具的動力來源。而酒精具有高的能量儲存密度，且有方便儲存攜帶的優勢，因此 DAFC 可以被應用在可攜式的電子產品上。這兩者無論在陰極與陽極均須使用 Pt 作為觸媒，導致成本居高不下。由於在鹼性環境下陰極氧還原反應（Oxygen Reduction

Reaction; ORR) 比酸性環境中更容易發生，且在鹼性環境下對金屬觸媒的腐蝕性較低，因此除了 Pt 外還有很多較便宜的觸媒材料可以選擇，如純金屬的 Pd、Ag 甚至 Ni [23, 24]，或金屬氧化物 MnO_2 [25]，鈣鈦礦 (Perovskites, ABO_3) 及尖晶石 (Spinel, AB_2O_4) [26] 等。另外由於 Pd 在鹼性環境下具有比 Pt 更優秀的乙醇氧化性能 [27]，且其價格只為 Pt 的四分之一。因此在鹼性環境下在觸媒的使用遠比一般酸性環境的 DAFC 成本低廉許多。近年來由於科技的進步，也成功發展出鹼性陰離子交換膜 (Alkaline Anion Exchange Membranes; AAEMs) 的固態電解質，固態的電解質解決了液態電解質洩漏的問題，也不會有 CO_2 容易與鹼性溶液反應產生碳酸鹽沉澱降低電池效能的問題。

由於鹼性乙醇燃料電池相較於一般酸性直接酒精燃料電池有價格較低的優勢，已經開始逐漸被重視。目前在鹼性乙醇氧化的陽極觸媒以 Pd 為主，利用各種方式增進觸媒的性能也是主要的研究議題。混合不同的觸媒載體如金屬氧化物或將觸媒參雜進第二種金屬元素都可以有效的提升乙醇氧化的性能 [28-30]。觸媒的製備方式有很多種，其中自發沉積製備觸媒是創新且新穎的一種方式。前面的研究利用自發沉積的方式以 Pt 與 Ru 修飾鎳電極表面，並應用在電解水的觸媒電極。在接下來的研究則是以 Pd 與 Pt 以自發沉積的方式單獨或共沉積成二元觸媒。一般應用自發沉積皆是以單一金屬元素為主，目前還沒有文獻提供二元的自發沉積相關資訊，本研究期望利用自發沉積製備的二元觸媒可以更有效的提升其對乙醇氧化的性能。

第2章 文獻回顧

2.1 陽極氧化鋁

2.1.1 陽極氧化鋁的發展

所謂陽極處理是一種電化學過程，在合適的電解液中，以金屬鋁為陽極，低活性金屬或石墨為陰極，進行氧化反應，使金屬鋁氧化形成氧化鋁，伴隨氫氣於陰極生成。對多孔陽極氧化鋁來說，常用的電解液有硫酸、草酸、磷酸等。陽極反應往往由金屬鋁表面之裂縫或缺陷處發生，經過一段時間後逐漸形成一層規律的孔洞結構。如圖 2.1 所示，其具有六角形排列的單位晶胞 (Cell)、圓形孔洞垂直鋁基材生長及底部半圓下凹的阻障層 (Barrier layer) 緊接鋁基材。其中，每個孔洞單胞的氧化鋁障壁可分為兩部份 [31]，成分略有不同，靠近孔洞中心的一圈是非晶氧化鋁，此層性質介於純鋁與氧化鋁之間，外圍部份則是較純的氧化鋁。陽極氧化鋁的孔洞特徵，例如孔徑、孔洞間距、甚至是生成之氧化鋁的品質均與電化學參數有關，分別探討如下：

(1) 電解液：不同的電解液種類、濃度均影響生成孔洞之孔徑、孔洞間距大小 (圖 2.2)。

(2) 陽極處理電壓：欲得到規律性高的孔洞，通常採取定電壓陽極處理，處理電壓越大，得到的孔洞也越大，但一般而言，處理電壓須與電解液的種類、濃度相互搭配，才能製作出大小規律，孔洞形狀近乎圓形且蜂巢狀堆積的孔洞陣列。圖 2.3 顯示不同電解液之孔洞間距與陽極處理電壓關係圖，可看出其線性關係 [32]。

(3) 鋁表面的粗糙程度：陽極反應與表面的粗糙度有關，所以會影響孔洞排列的規律性，但如果陽極處理時間很長，此效應會逐漸變小。因此很多研究建議先進行長時間的陽極處理，再用酸液移除這些不規則的氧化鋁孔洞，留下規則的凹槽，再進行第二次陽極處理，如此可生成排列較整齊的孔洞陣列 [13, 33, 34]。

(4) 溫度：在低溫下陽極氧化鋁生成速度較慢，硬度與耐磨度均較佳，孔洞的有序度也會越好。

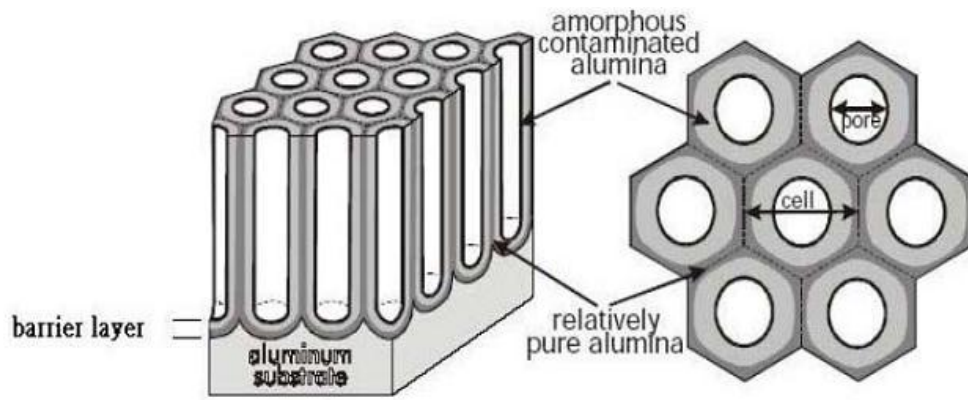


圖 2.1、陽極氧化鋁結構，左為剖面示意圖，右為上視圖 [31]

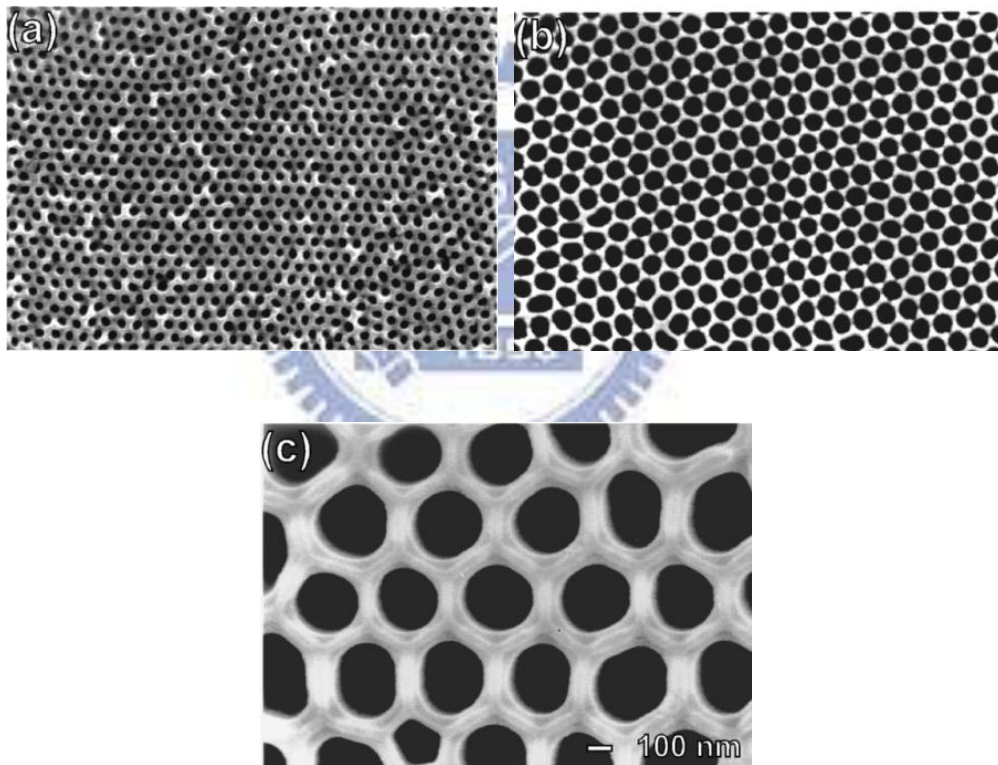


圖 2.2、不同電解液下形成的不同 AAO 孔洞大小 (a) 0.3 M 硫酸 (b) 0.3 M 草酸 (c) 0.3 M 磷酸 [32]

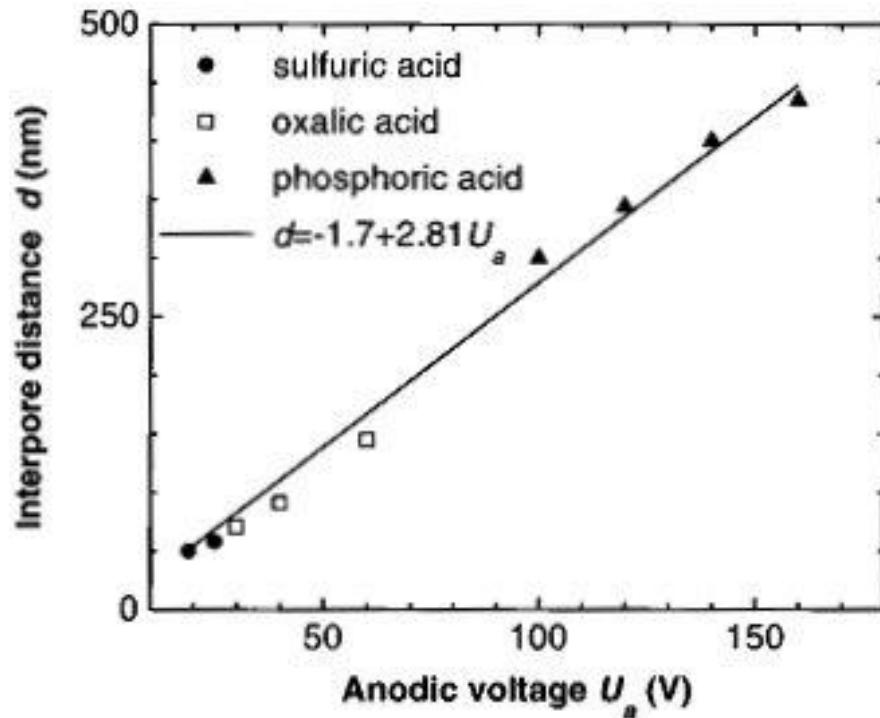


圖 2.3、鋁陽極處理電壓與孔洞間距關係 [32]

2.1.2 鋁的陽極電化學行為

一般金屬在水電解液中的氧化反應會有三種型態，一是氧化成陽離子到水溶液中，二是氧化成陰離子態到水溶液中，三是形成氧化物或氫氧化物。這些反應會與溶液的 pH 值及對施加電壓有關，而這些關係可以由 Pourbaix diagram 表示出來。鋁在不同 pH 值電解液下的電化學行為的 Pourbaix diagram 如圖 2.4 所示，在偏酸性環境中 (pH < 4 以下)，鋁會處於一個腐蝕的狀況會形成 Al^{3+} 解離到電解液中。而在偏中性環境之下 (pH = 4~8.3)，則會形成 Al_2O_3 的氧化物在鋁的表面形成鈍態層。在鹼性環境之下 (pH > 8.3)，則會形成 AlO_2^- 的陰離子態，此時由於 Al_2O_3 的融解速度大於其成長速度，所以不會有氧化鋁鈍態層的形成。因此在製作 AAO 的陽極氧化環境會控制在 Al^{3+} 與 Al_2O_3 共同反應區間。

經由 Pourbaix diagram 可以明確的表達出在不同 pH 值下鋁的電化學行為，另外鋁的陽極處理在不同電壓則會有不同的行為表現，圖 2.5 表示出鋁的不同陽極處理之電壓與電流的簡單示意圖。在一個偏中性的電解液環境 (pH > 4)，鋁表面會形成氧化鋁的鈍態薄膜，此薄膜幾乎沒有孔洞或者只有少許的孔洞，稱之為 Barrier type film (BTF)。由於鈍態層隔絕金屬鋁與電解液的接觸，在此狀態下幾乎不會有氧化反應發生，因此呈現很低的電流表現。在稍低的 pH 值 (pH <

4) 環境的電解液狀態，會形成 Pore type film (PTF) 的氧化鋁，由於氧化鋁的形成是由鋁與溶液中的 OH^- 及 O_2 反應而得，隨後由於氧化鋁形成的放熱反應會幫助溶液中的 H^+ 侵蝕氧化鋁表面形成孔洞，在這不斷的氧化還原交替作用下即會形成 PTF 的狀態。在特定的電解液下（如過氯酸），則可以對鋁進行電化學拋光 (Electropolish; EP)，此時鋁不會形成氧化物而是直接解離成鋁離子到溶液中，在鋁陽極表面會形成高離子濃度的黏滯層，由於黏滯層限制了鋁陽極的 Al 離子溶出的速度，達到一個均勻且慢速解離狀態，在此會形成一個極限電流的區間並達到電解拋光的效果。在強酸狀態下，施加電位後鋁會直接解離成 Al^{3+} 到電解液形成腐蝕的行為，此時因為快速的解離因此呈現大電流的反應。

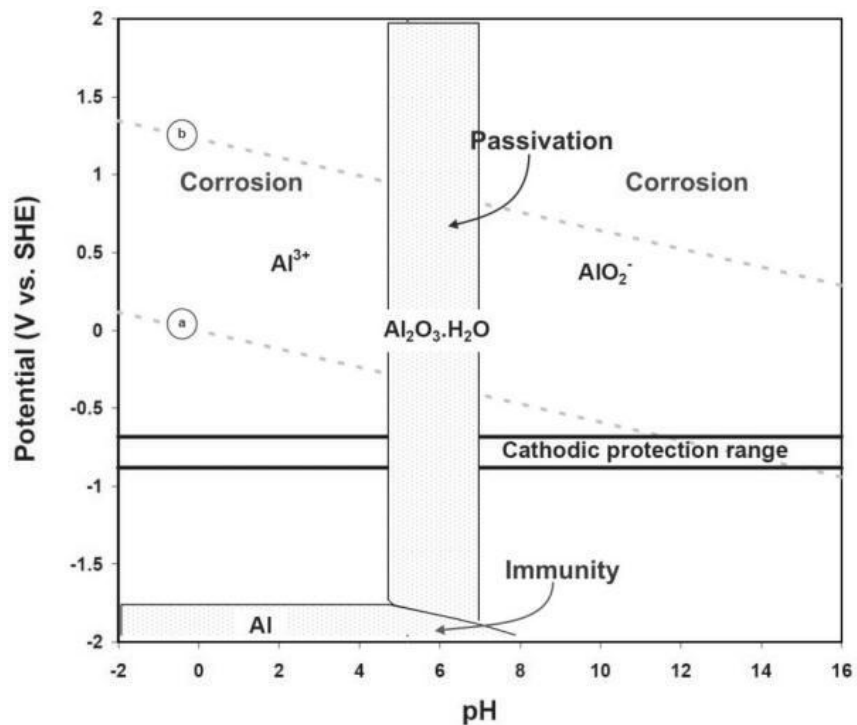


圖 2.4、Al 的 pourbaix diagram

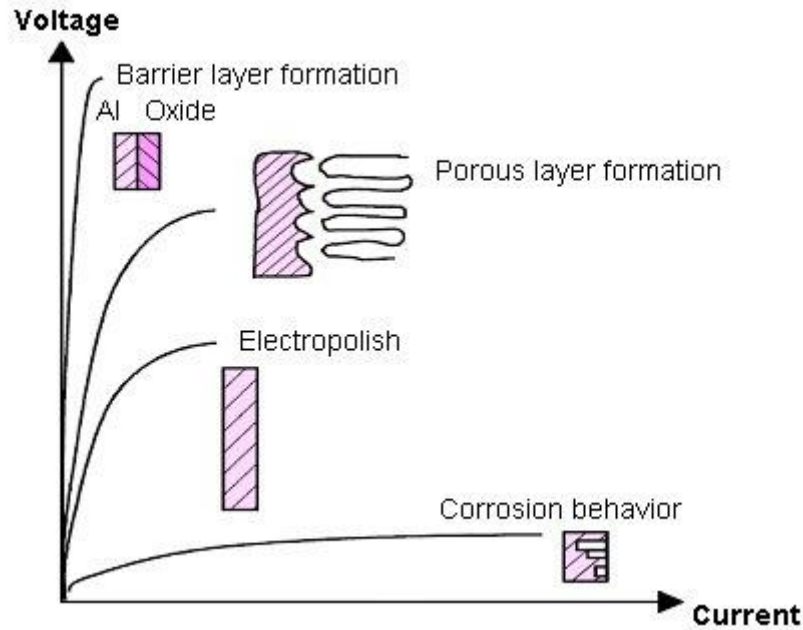


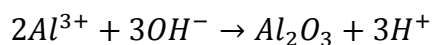
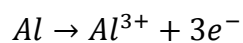
圖 2.5、不同操作環境下對鋁的陽極氧化行為之簡單示意圖

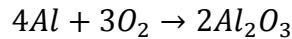
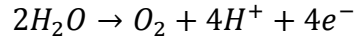
2.1.3 陽極氧化鋁成長機制

根據Thamida等人的研究 [35]，陽極氧化鋁的形成可分為表面氧化鋁形成、孔洞產生及穩態成長三個階段。如圖2.6所示，當在施加電壓的狀況下，氧化鋁層會先形成在鋁電極表面（Stage I），接下來微小裂縫出現在氧化物/電解液介面並逐漸擴展成孔洞（Stage II），隨後由於孔洞底部的氧化鋁的融解與生成會達到平衡，則為孔洞的穩態成長（Stage III）。

Stage I、氧化鋁形成

首先在陽極氧化反應初期，電場將含氧離子（ OH^-/O^2 ）從電解液中導入金屬/電解液介面，將 Al^{3+} 從鋁金屬陽極溶出至金屬/電解液介面中而形成連續性氧化鋁膜，此時表面電阻急速上升，因此導致電流急速下降。當薄膜形成時，由於金屬表面突起處有較大之電場，具有較高之氧化物成長速率。此外，暴露於空氣中所形成之天然氧化鋁於鋁金屬突起處產生裂縫，加上金屬中之雜質往往偏析至突起處，造成突起處易因裂縫與雜質造成電流集中之現象，皆容易造成整體氧化物厚度不均勻。氧化鋁的形成反應式如下：





Stage II、孔洞成核成長

由於鋁金屬表面氧化鋁具有微觀上厚度的不均，因此氧化物厚度較薄之區域具會有較高之電場，集中的電場有效的將 Al-O 鍵極化並產生局部的焦耳熱效應加速反應，幫助電解液中的 H^+ 侵蝕氧化鋁，導致電場集中區之氧化鋁膜面產生局部溶解的現象，高電場區相較於低電場區有更多的 Al^{3+} 離子被溶解。而具有較高之電化學溶解速率。另外由於原始表面天然氧化鋁具有微小裂縫的存在，孔洞也會由裂縫擴展而成，最後穿透路徑下方的電場其側向分量發生橫向擴張，於膜表面產生最初始的孔洞，此為孔洞的成核。氧化鋁的融解反應式如下：



在此同時金屬的鋁會持續溶出形成氧化鋁，因此隨後之孔洞的成長可視為氧化物成長及溶解兩項反應的競爭，並表現在電流變化上。當孔洞成核後，電流與電解液的作用路徑大抵形成。由於此區域的氧化層厚度較小，因而有較小的電阻，電場及電流大多集中在孔洞下方的障壁層中，此時電流將呈現上升的趨勢。當孔洞成長未達穩定狀態前，短時間內電化學溶解速率可能大於氧化鋁成長速率，因此電流會出現突然成長現象。

Stage III、孔洞穩態成長

由於電場及電流持續集中在孔洞下方的障壁層中，電場持續將 OH^- 從溶液中推向障壁層，而 Al^{3+} 從金屬溶出與氧離子結合成為氧化鋁，因此在電場集中區域，隨著反應的進行，金屬/氧化層介面開始呈現半圓形凹槽，這些凹槽逐漸的擴張成長直至凹槽與凹槽互相接觸在一起，而進入穩態成長多孔氧化鋁膜。此階段由於底層鋁的解離與氧化造成電流的提升，直到一個動態平衡的穩定成長狀態下，電流值也趨於穩定。在穩態成長下，只要電壓與溫度維持恆定，氧化膜的結構參數即固定，隨著陽極處理的時間越久，單胞的底部互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞之間自我組織化所致。

應用電場分布的觀念並無法解釋孔洞自我組織化及孔洞規則排列的情況，為了解釋這些現象利用圖 2.7 表現出穩態孔洞成長的狀態。垂直於表面的孔洞的成長建立在氧化物/電解液介面的氧化物溶解及氧化物/金屬介面的氧化物成長兩者的穩定平衡狀態下。由於含氧離子由電解液中透過氧化層遷移到孔洞底部，

Al^{3+} 也同時從金屬溶出與含氧離子在氧化層/金屬介面形成氧化物。鋁在金屬鋁原子密度是其在氧化鋁中的兩倍，因此氧化物的形成會造成體積膨脹。由於氧化會發生在孔洞的底部，在橫軸向則會由於體積膨脹互相推擠形成機械應力，因此孔洞間會互相牽制形成有序的排列。也因為在孔洞的底部會持續進行氧化鋁的成長及溶解，因此最後的氧化鋁只會在孔洞周圍沿著垂直方向生長，所以造成孔壁的往上推升。

在氧化物/電解液介面受到電場作用增進了化學溶解反應，因為在此介面不會有氧化物的形成，陽離子會解離到電解液裡，隨著不同電場作用力下會有不同的溶解速率，也就產生了不同尺寸的孔徑。而在金屬/氧化物介面的氧化物生成反應是靠電化學反應的電子轉移，其取決於施加的電壓與電解液的種類。由於上述原因會造就不同的動態平衡，因此會得到不同的孔洞尺寸分佈。

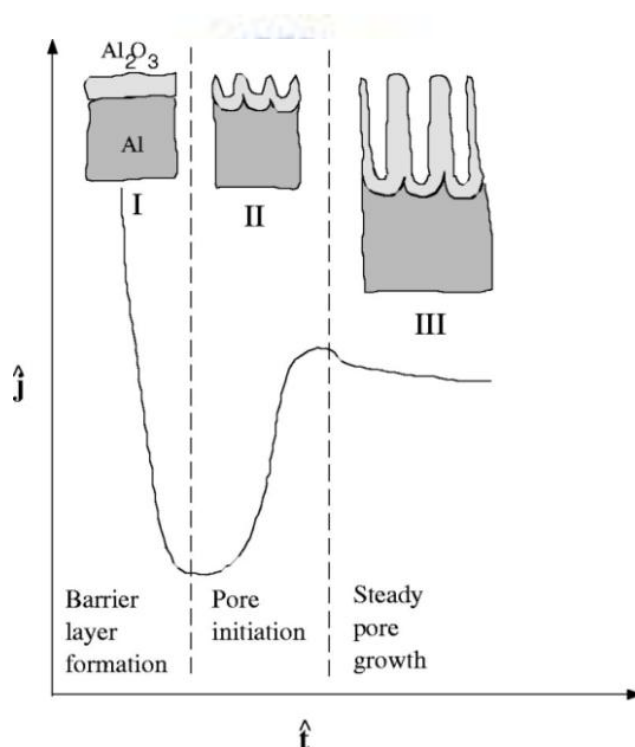


圖 2.6、在固定電壓下進行鋁的陽極處理之電流對時間示意圖 [35]

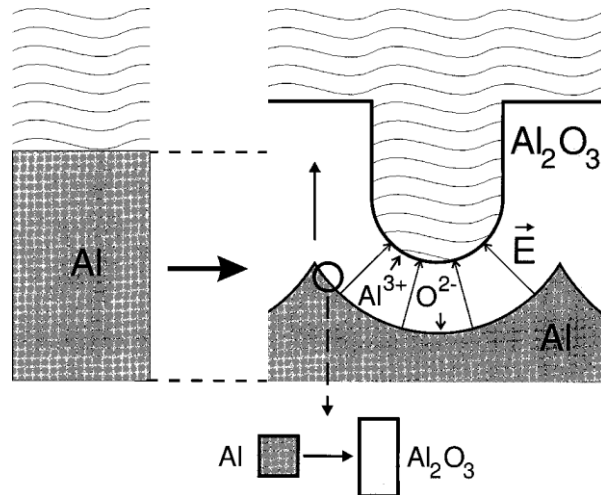


圖 2.7、鋁在氧化過程中體積膨脹示意圖，左邊為未氧化的金屬鋁，右邊為氧化過程形成孔洞結構的氧化鋁 [36]

2.1.4 模板法製作奈米結構

以模板法組裝所得到的奈米結構可以廣泛應用在光學、磁性、電子、電化學及感測元件等 [1-5]。目前金屬、半導體及絕緣體已經能以多種製程方法形成不同的奈米結構如奈米線、奈米點及奈米管等。Martin 的研究團隊創先的應用 AAO 製作出具有特殊特性的多種奈米結構 [4, 7, 10]。其他如 Musuda 首先應用 AAO 製作金的有序孔洞結構 [34]，如圖 2.8 在通孔 AAO 表面利用蒸鍍的方式沉積一層金屬得到作為導電材料，然後將 (Poly(methyl methacrylate); PMMA) 填充進 AAO 的孔洞內，將 AAO 以 NaOH 鹼性的水溶液移除後，即可得到 PMMA 為主的反 AAO 結構材料，由於其底層存在著蒸鍍的導電層，藉由此導電層可以進行電鍍沉積後移除 PMMA 可以得到與 AAO 相同的正結構，具有奈米孔洞且規則排列金屬奈米結構。在光的反射率檢測方面也可以發現奈米孔洞陣列的金具有較低的反射係數，因此在金的奈米孔洞結構呈現出紅銅色澤，而金平板則呈現一般的金黃色，

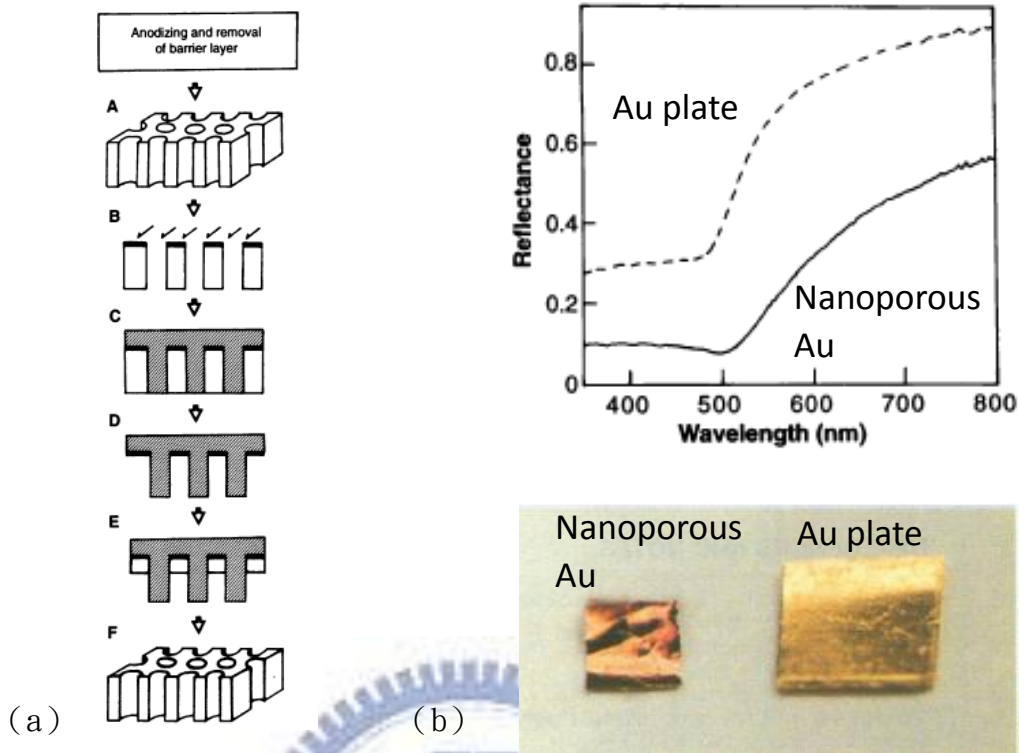


圖 2.8、(a) 金奈米孔洞陣列結構製程方法 (b) 上圖為反射率檢測，下圖為肉眼觀察的顏色表現 [34]

Musuda 也應用 AAO 作為遮罩來製作奈米點陣列 [13]，奈米點陣列可以被廣泛應用在電子及光電元件上。一般製作奈米點的方式是利用電子束微影技術，但是電子束微影技術的缺點在於必須使用昂貴的電子束寫入設備，花費時間長且成本高，也不容易製備大面積的陣列。應用 AAO 為基材採用物理蒸鍍法沉積金屬在表面後，即可形成多孔有序陣列的金屬結構應用製作 AAO 在 Si 晶圓上製作有序排列規則尺寸的孔洞作為蒸鍍的遮罩去製作奈米金的點狀陣列。此技術完全克服了電子束的缺點，可以使用較短時間，低成本製作出高面積有序排列的結構。如圖 2.9，首先將製作有序排列的 AAO 使用硝化纖維、聚脂樹脂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、庚烷等混合製成的封裝膠保護 AAO 結構之後，用飽和 HgCl_2 水溶液去移除鋁材得到獨立的 AAO。AAO 孔洞底層的 barrier layer 利用浸泡在 30°C 的 5 wt% 的磷酸水溶液 60 分鐘移除。利用丙酮移除封裝膠保護層即得到獨立且通孔的 AAO 結構。應用此通孔的 AAO 當作遮罩，將其直接置放在 Si 上並以丙酮潤濕後烘乾，AAO 遮罩即會被固定在 Si 上。隨即以電子束蒸鍍的方式蒸鍍 Au，Au 集會沉積在 AAO 孔洞的底部而形成奈米金的點陣列。應用不同的 AAO 製程可以得到不同密度及孔洞尺寸分布的 AAO 遮罩，也進而可以製備不同規格的奈米點陣列。

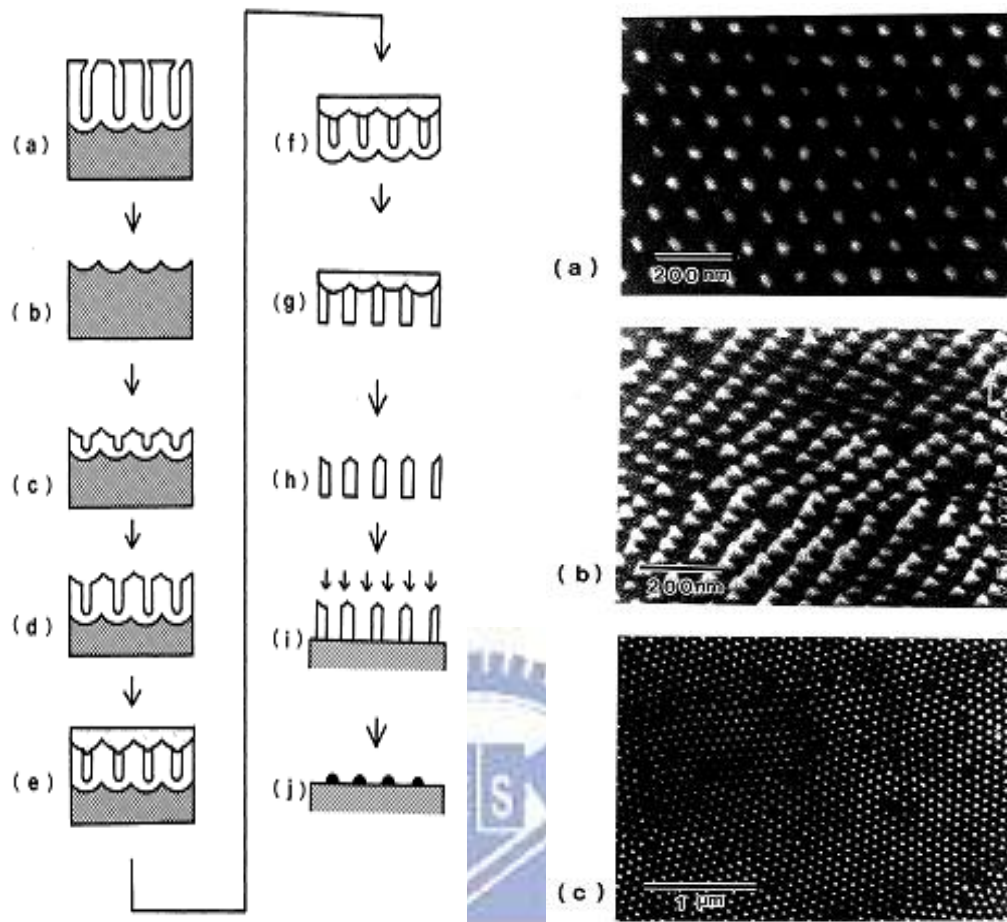


圖 2.9、左為奈米點陣列製程方法，右為奈米點陣列在不同解析度 SEM 觀察 [13]

Mozalev 應用 AAO 作為遮罩以電化學方式成長 Ta 的氧化物奈米點及奈米柱的陣列 [37, 38]，如圖 2.10 所示，首先用濺鍍方式沉積 300 nm 厚度的 Ta 在 Si 上，再濺鍍 1.1 μm 的 Al 在 Ta 上。將 Al 在 0.2 M 的草酸中做陽極氧化處理，待 Al 完全氧化成氧化鋁後，底層的 Ta 會取代 Al 持續進行氧化反應氧化成氧化物，由於 Ta 的氧化物不會像氧化鋁一樣被解離，因此會形成山丘狀結構後即會保護下層的 Ta 不會持續氧化，電流值也會下降到接近零，此時的結構為奈米點陣列的 Ta 氧化物結構。隨後將此結構利用 0.5 M H_3BO_3 在施加 600 V 的高電壓進行陽極處理，由於在高電場下 Ta 離子可以在 Ta 氧化物中擴散到外層並氧化成氧化物，可以讓 Ta 氧化物持續成長得到 Ta 氧化物的奈米柱陣列結構，Chen 也應用類似的概念製作奈米結構氧化鈦的陣列 [3]。

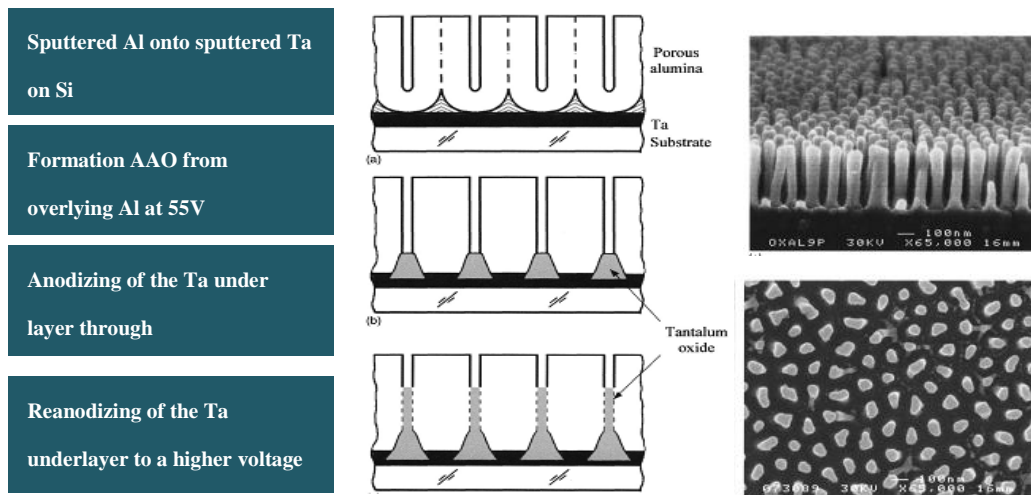


圖 2.10、氧化鈮奈米柱陣列製程方法及其形貌觀察 [37]

2.1.4.1 金屬奈米線

由於 AAO 具高度規則排列及均一尺寸孔洞，因此可做為模板用來製作品質均一的奈米線，利用不同電解液及陽極處理電壓可以得到不同孔洞直徑（15 nm-500 nm）的 AAO，藉由此可以製作出各種不同尺寸的奈米線及其陣列。以 AAO 為模板製作奈米線有很多種方式，如以壓注法、蒸鍍法、電鍍與無電鍍法等。由於 AAO 具有高的熱穩定性，因此可做為製作較低熔點奈米金屬線的模板，將熔融金屬壓注入 AAO 的孔洞中可以製作出金屬的奈米線。Zhang 首先應用真空吸引的結合氣壓的方式（Vacuum melting and pressure injection process）製作 Bi 奈米線 [39]，將 AAO 與 Bi 置入真空室中，抽真空後加熱到 Bi 的熔點溫度 T_m 使其成為熔融狀態，並注入 Ar 氣施加壓力幫助 Bi 注入 AAO 的孔洞中，待系統冷卻後即可得到 Bi 的奈米線。使用此氣壓的方式缺點就是成本高且耗費時間過長。因此 C.C. Chen 與 Y Bisrat 採用機械應力注入技術（Mechanical Pressure Injection Technique）來製作金屬奈米線 [40, 41]，如圖 2.11 所示，其採用液壓的方式取代前述的高壓氬氣，相較於前述方式具有低成本且時間短的優點，因為液壓可以提供更高的壓力，因此更可以達到接近百分之百的填孔率，遠比氣壓法高出許多。最後可以將 AAO 以鹼性溶液將其溶解移除後即可以得到獨立存在的奈米金屬線（圖 2.12）。

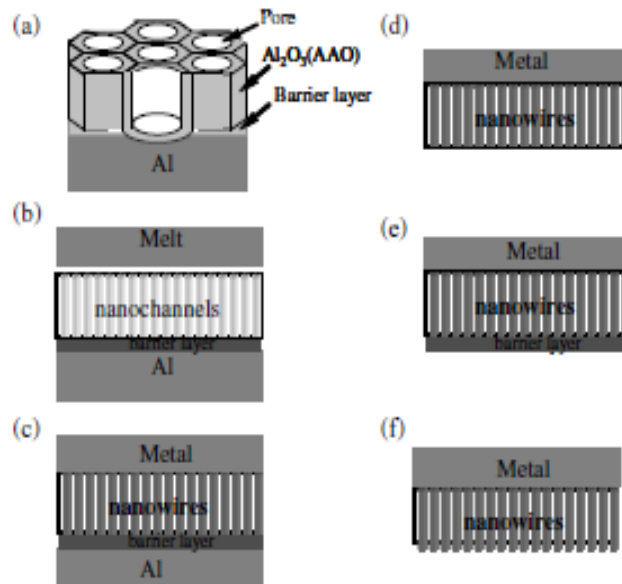
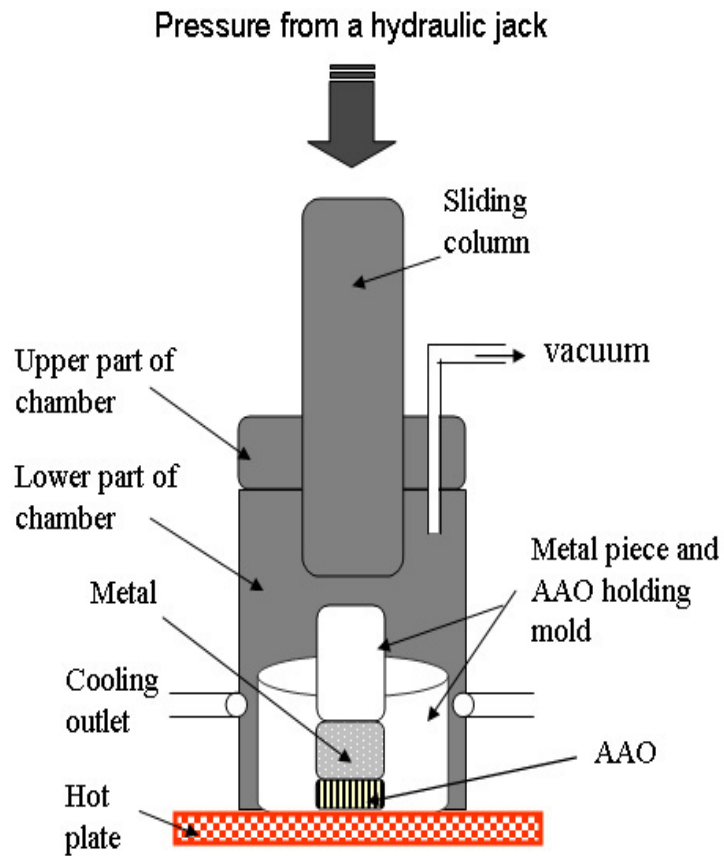


圖 2.11、壓注法製作金屬奈米線上為壓注法裝置圖右 [41]，下為壓注法製程示意圖 [40]

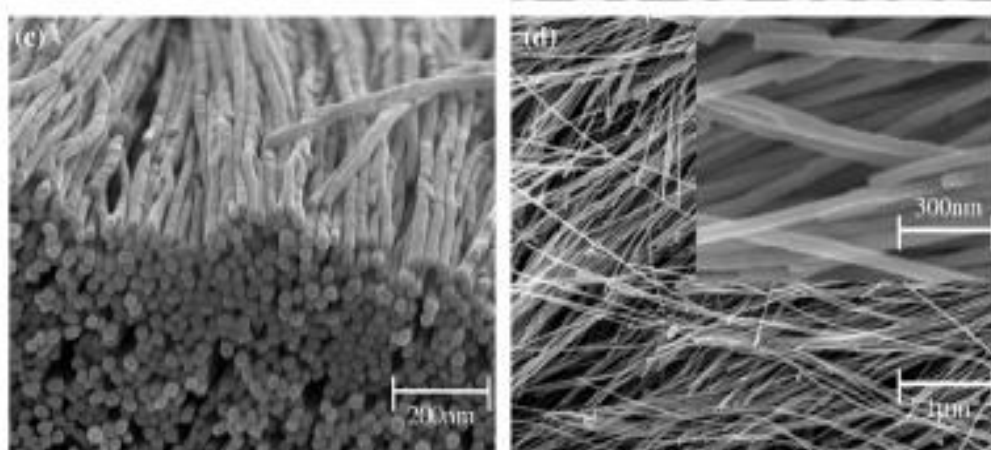


圖 2.12、經由壓注法製做出的金屬奈米線之 SEM 觀察 [40]

另外應用電鍍的方式也可以沉積金屬材料在 AAO 的孔洞中製作出高密度，連續且高結晶性的金屬奈米線 [42-44]，目前為以 AAO 為模板製備奈米線為最常使用的方式，一般製程如圖 2.13 所示。由於 AAO 本身為氧化鋁不具導電特性，因此無法直接進行電鍍作業，需要在通孔的 AAO 表面先濺鍍導電金屬才可以進行電鍍。或者可以保留鋁金屬底材，利用化學蝕刻或離子濺蝕方式將底部的阻障層移除，曝露出底層的鋁作為導電層，再經由電鍍的方式由導電部分往上沉積形成金屬線。最後將 AAO 利用鹼性溶液（一般使用 KOH 或 NaOH 水溶液）移除後即可得到獨立的金屬奈米線。利用電鍍法的優點就是可以準確控制奈米線的長度及化學組成（如合金比例）。高深寬比的奈米線可以利用電鍍時間來控制，而化學組成則可以用鍍液及電鍍參數來控制，甚至可以控制不同區段的奈米線的成分結構。目前應用電鍍法製作出來的奈米線材質有 Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Sn、Pd、Pt、Au 等常見可以電鍍的金屬。Chen 利用電鍍的方式製作出直徑 250 nm、高度 45 μm、深寬比達 180 的鎳奈米線陣列 [45]，並將其應用在電解水的陰極，可以得到高於平板鎳電極 7 倍的氫還原電流。Wang 及 Xu 也以類似的電鍍製程方式製作鈦奈米線陣列並應用在鹼性的乙醇氧化上 [43, 44]，在電化學結果顯示其具有高於商用 PtRu/C 觸媒接近兩倍的乙醇氧化電流，原因是其可以提供相當高的電化學表面積。

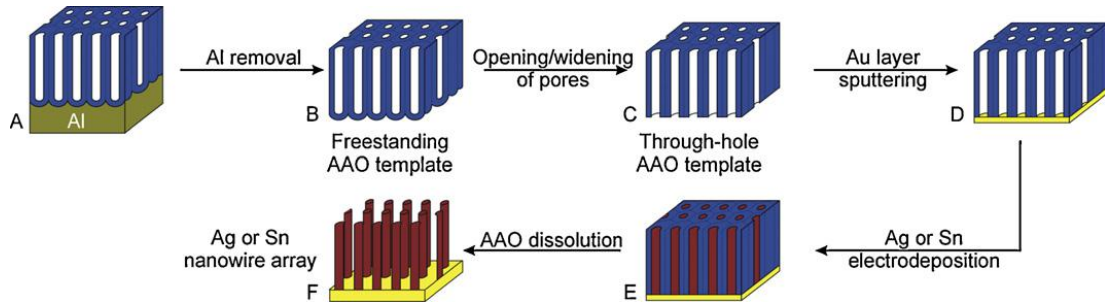


圖 2.13、以 AAO 為模板利用電鍍法製作金屬奈米線的製程 [42]

2.1.4.2 金屬奈米管

奈米管也可以利用 AAO 作為模板製作而得，雖然電鍍法可以得到高深寬比的奈米線，但是要用電鍍方式得到高深寬比的奈米管結構是較困難的，因此應用各種不同的電鍍方式沉積高深寬比的金屬奈米管一直被持續研究中。將材料沉積在 AAO 的孔洞管壁上形成連續的薄膜即可得到管狀結構。早期利用蒸鍍法製作金屬管狀結構，但蒸鍍法只可應用在微米等級的孔洞內製作微米管，若是應用在奈米級的孔洞上很容易封孔最後會形成實心奈米線的結構，因此無法達到較高深寬比的結構，也無法得到足夠厚度及強度的奈米管。因此之後 Brumlikur 結合蒸鍍與電鍍方式去製作奈米管 [7]，先用蒸鍍法蒸鍍一層 20 nm 厚度的金於孔壁上，再結合電鍍方式將金屬沉積在管壁上增加厚度並且可以增加奈米管機械強度以便可以獨立取出增加應用性。雖然如此，但由於蒸鍍只能達到非常淺層孔洞，只可製作出高度為 1 μm 的奈米管。為達到更高深寬比目的，Brumlikur 利用 silane 修飾 AAO 的孔洞表面 [46]，silane 一端容易吸附在 AAO 的表面，另一端則容易抓取金的離子，在電鍍過程中讓金屬更容易優先還原沉積在具有 silane 吸附的 AAO 孔壁上，因此可以得到長度更長的金屬管（約 3 μm ）。

直接使用單一階段電鍍法很難製作出高深寬比的奈米管結構，因此 Mu 則採用多階段製程去製作 Pt 奈米管 [47]。如圖 2.14 所示，首先利用乙炔的熱解在通孔的 AAO 孔壁沉積碳膜形成碳管結構後，再用蒸鍍的方式在 AAO 的一面沉積金作為金屬層，隨後以電鍍的方式將在 AAO 孔洞內的奈米碳管中空部分用鎳填滿後，將其置入高溫爐中在空氣氣氛下加熱到 400 $^{\circ}\text{C}$ 將鎳氧化成氧化鎳，再升溫到 600 $^{\circ}\text{C}$ 將碳管移除，結果得到中心為實心氧化鎳，而外圍為 AAO 的空心甜甜圈結構，再利用電鍍的方式把中空的部分用 Pt 填滿後，最後以化學法移除 AAO 及氧化鎳後即得到 Pt 奈米管結構。應用此方式得到的 Pt 奈米管外徑為 70 nm、厚度為 10 nm、長度為 30 μm 。此製程的優點在於可以製作出高深寬比且均一厚度奈米管結構，但缺點為製程繁雜，且僅能製作在化學穩定性高的貴金屬。

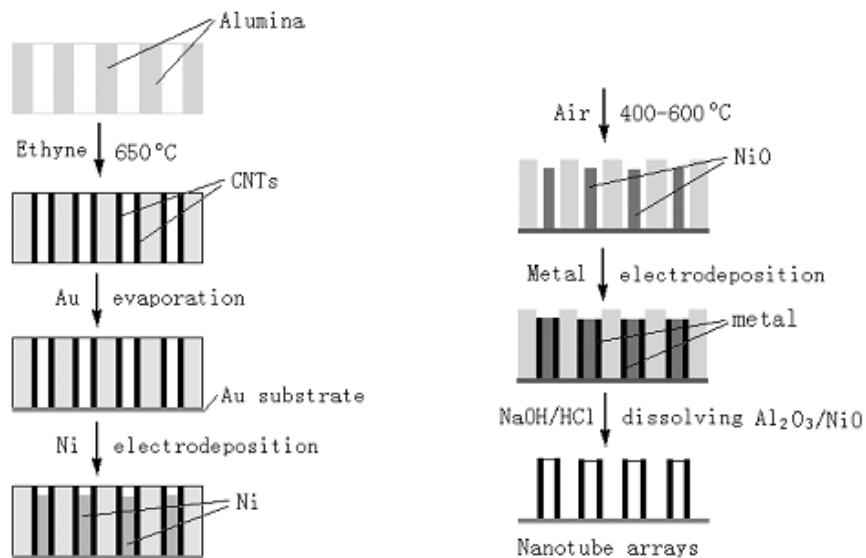


圖 2.14、以 AAO 為模板利用多階段製程製作金屬奈米管 [47]

Zhao 及 Zhang 則直接以電鍍的方式製作出 Pt 的奈米管陣列 [48, 49] (圖 2.15)，雖然 Zhao 宣稱利用電鍍法製作出長度為 25 μm 的鉑奈米管陣列，但從其發表的文獻內容並沒有實際的證明。而 Zhang 將 Pt 奈米管結構陣列應用在甲醇的電化學氧化觸媒電極方面，可以得到高於商用 PtRu/C 觸媒約兩倍的甲醇氧化電流，表示其具有相當高的電化學表面積。Cao 也使用電鍍法製做 Fe、Co、Ni 的奈米管陣列 [50]，提出控制電流可以控制奈米結構成為管狀或者實心線狀結構的機制假說，但在文獻中並沒有提出其可製作的奈米管結構的最高長度。應用電鍍法在製作金屬奈米管時，由於金屬沉積會由導電層的部位優先開始，因此如圖 2.15 所示在導電層的部位容易形成封孔的結構，最後製作出來的結構勢必為一端為中空管結構而另外一端則為實心的封孔結構，而無法製作出兩端通孔的管狀結構。

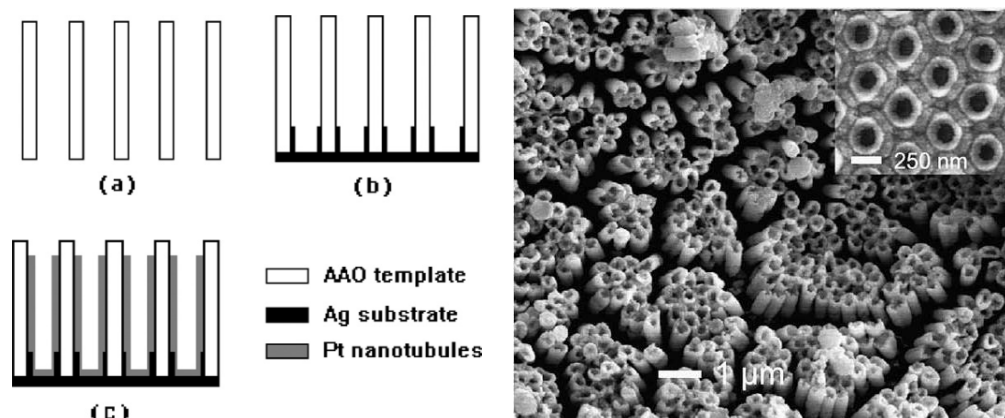
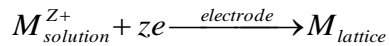


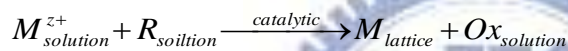
圖 2.15、以 AAO 為模板利用電鍍的方法製作 Pt 奈米管陣列 [49]

2.1.4.3 無電鍍製作奈米管結構

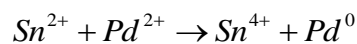
由於用模板法利用電鍍方式製作奈米管結構有其限制，因此近年來開始有人以無電鍍法應用在 AAO 上製作奈米結構，無電鍍是一種相當傳統且已經發展歷史相當久的金屬沉積工藝技術。相對於電鍍來說，無電鍍具有最大的優勢就是無需施加外部電源。電鍍是經由外部施加電源提供電子讓溶液的金屬離子還原在提供電子的電極上，因此電鍍只可沉積在導電的材料上面。



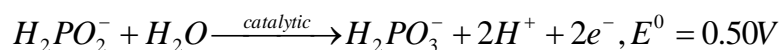
而無電鍍則會在具有觸媒性質的表面及合適的環境下進行還原劑的氧化，提供電子給金屬離子並把金屬離子還原在活化位置，這是一個自發性的催化反應。無電鍍除了無須外部施加電壓外，因此無須像電鍍一樣需要架構一個完整電化學系統如陰極、陽極、外接線路及電源供應器等繁雜的裝置，製程來的方便且簡單。



相對於電鍍只能沉積金屬在導體上，應用無電鍍的方式可以沉積金屬在半導體或非導體如陶瓷、塑膠等之上。雖然這些材料不具活化的表面，但可以經由活化的前處理創造出活化的表面以進行無電鍍（圖 2.16）。一般最常用的就是兩階段的敏化及活化，首先就是將被鍍物浸泡在具有 SnCl_2 的水溶液中進行敏化， Sn^{2+} 會吸附在被鍍物表面。隨後將經過敏化的試片浸泡在 PdCl_2 的水溶液中進行活化處理。由於 Sn^{2+} 與 Pd^{2+} 的氧化還原電位分別是 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 為 0.15 V 及 Pd^{2+}/Pd 為 0.987 V，因此電子將會從較負的一方（ $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ）流向較正的一方（ Pd^{2+}/Pd ）讓 Pd 還原。敏化後的試片表面吸附的 Sn^{2+} 在浸泡入活化液中遇到 Pd^{2+} 時則會進行下列的反應：

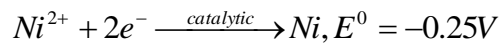


此時在試片表面則會具有均佈的 Pd 顆粒，這些 Pd 顆粒則可作為無電鍍的活化中心，利用這些活化中心在無電鍍過程中可以進行還原劑氧化跟金屬離子的還原。以無電鍍鍍來說，最常使用的還原劑為次磷酸鈉（ NaH_2PO_2 ），在酸性環境裡的活化中心上，還原劑會進行下列陽極反應

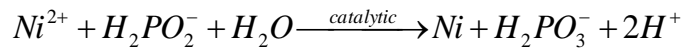


由於 Ni 的標準電位為 -0.25 V，更負於次磷酸鈉還原的電位，因此鍍就會被

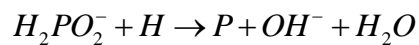
還原在活化中心上



因此整個無電鍍鎳的總反應式為



其中次磷酸鈉也會與 H 反應，伴隨著 P 的還原，因此在無電鍍鎳的結果會有 P 的副產物存在



在這些過程中，Ni 會先在 Pd 的表面成核，隨後持續經由自催化效應逐漸成長，在每個活化中心呈現島狀成長後會互相連結成膜，隨著時間成長鍍層厚度也會隨之增厚。

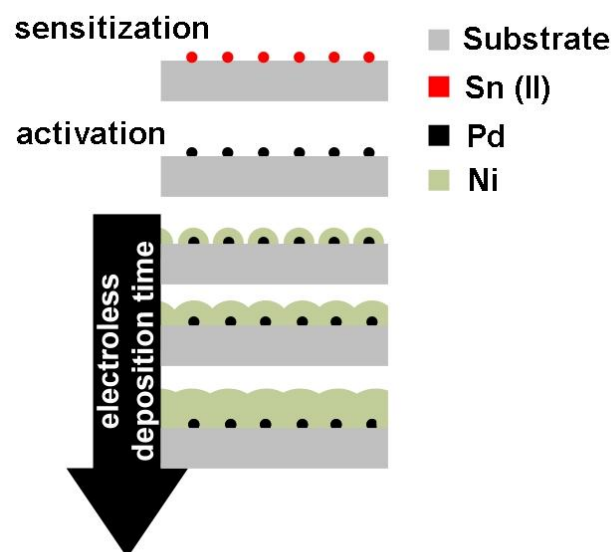


圖 2.16、無電鍍的製程示意圖

在近期有人開始使用以 AAO 為模板應用無電鍍的製程製作金屬奈米管結構，因為試片無須為導體且無須連接導線及電源供應器，因此製程相對電鍍法來的簡便且快速。由於 AAO 本身為氧化鋁在酸性環境相當穩定，但是在鹼性環境

則容易被侵蝕溶解，因此無電鍍液則被侷限於酸性系統，所以在可電鍍的金屬種類也因此有所限制。一般最常見的酸性無電鍍系統為鐵、鈷、鎳等。Wang 採用無電鍍的方式以 AAO 為模板製作鎳、銅、鈷的奈米管陣列 [51]，如圖 2.17 所示首先將一通孔的 AAO 模板浸入 1 vol.% 的 3-aminopropyltriethoxysilan (APTES) 溶液中修飾試片表面吸附 silan，待乾燥後利用水砂紙將 AAO 的表面研磨去除表面 silan，隨後再進行敏化活化前處理，讓試片表面吸附 Pd 作為無電鍍活化中心，在經過研磨過的表面因為不具 silan 因此不會吸附 Pd，因此可以避免無電鍍過程孔洞的封閉，隨後再進行無電鍍即可得到相關的奈米管陣列，Ren 也利用類似的方式製作鎳的奈米線與奈米管 [52]。雖然如此，但是這些研究並沒有顯示出這些奈米結構可達的深度，也無證明這些奈米管結構的連續性及通孔性。基於無電鍍的優勢，因此本研究嘗試利用無電鍍的方式以 AAO 為模板製作奈米管的陣列，除了達到更高深寬比的結構外，且更進一步證明其為通孔的結構。

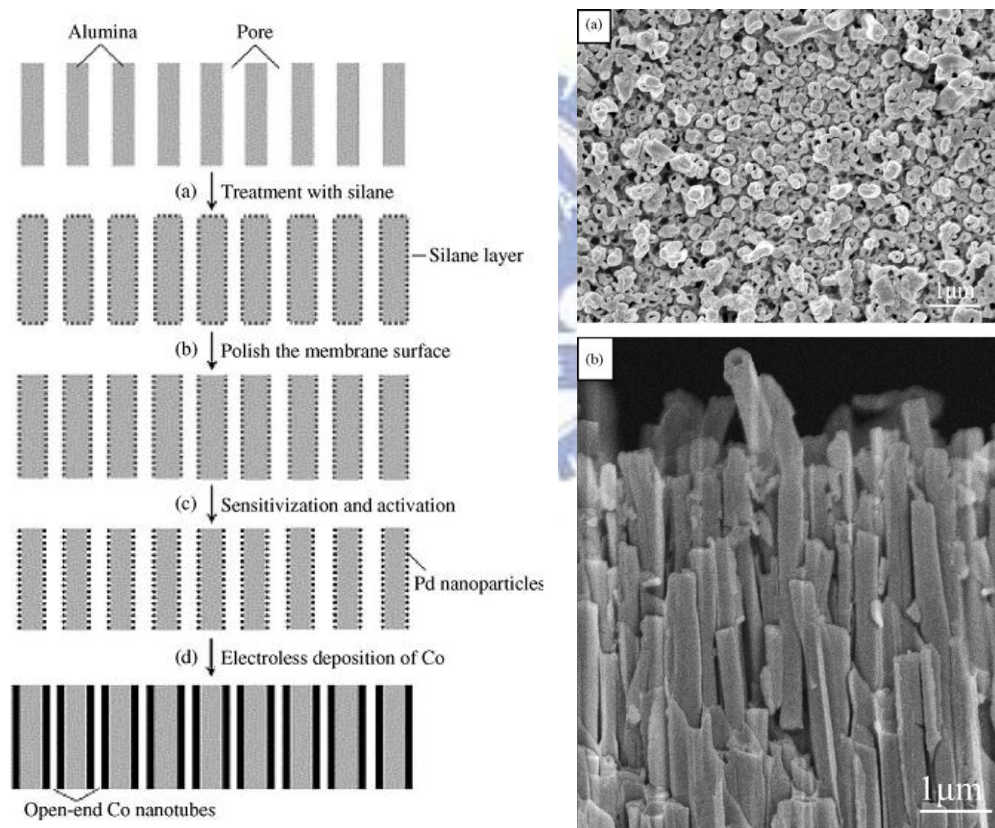


圖 2.17、以 AAO 為模板利用無電鍍製程製作金屬奈米管 [51]

2.2 電解水造氫

2.2.1 氫能源的發展

近幾年來，隨著全球石油資源的日漸枯竭，且由於石油產地的政局動盪不安且衝突不斷。甚至為了爭奪油源，幾度爆發國際紛爭，油價因此不斷創下歷史新高。而科學家及石油市場預測全球的石油存量可用年限，持續不斷的往下修正到只剩 40 年的存量，這都不斷的在警示我們 21 世紀勢必是能源革命的時代。因此科學家不斷的尋找新的能源來代替現在的石化能源，也稱之為替代能源。替代能源有許多型態如水力、風力、太陽能、潮汐、地熱、生質能、氫能（燃料電池）等，他們皆具有一個特性，就是其能量來源在自然界中可以生生不息循環不已，幾乎可以不用擔心會有用盡的一天，因此這些種類的能源也稱作再生能源。

能源可以簡單區分為一次能源（Primary energy）與二次能源（Secondary energy）。其中一次能源是指本身不需要加工或轉換就可以直接產生能量，例如水力、風力、潮汐、地熱、太陽能等不需經任何加工或轉換本身即可擁有不同形式的位能、動能、及輻射能，而石油、生質能物質、氫氣具有的則是化學能。二次能源則是指必須要對一次能源甚至二次能源加工加工轉換才能產生的能源。如一次能源的石油經過加工轉換成二次能源的汽油或柴油，或者經由水力、風力、潮汐、地熱、太陽能等一次能源經由加工轉換成電能皆屬二次能源，電能也可由二次能源的汽油柴油經由發電機轉換而成。

石油所提供的二次能源應用最廣的就是在交通工具，一旦石油出現危機，衝擊最大的就是這些大眾運輸工具。因此便衍生出電動車的概念，利用電池的電力驅動電動馬達以驅動交通工具。但是一般的二次電池如鋰電池鎳氫電池在電力耗盡時須經過充電才可繼續提供電力，在需要長途行駛或者使用大量能源的大型交通工具如船艦或飛機等則相當不適用此方案，因此以電池為動力的裝置產生的問題就是續航力及便利性的問題。只要是移動式的產品如筆記型電腦及手機等，皆會有類似的問題產生。所以如果有種能源系統可以源源不絕的產生能源，除了可以裝置在交通工具裡提供移動的能量外，也可以產生電力提供家用電源或者儲存在二次電池裡提供其他的移動式裝置使用，這是目前所有科學家致力於研究的方向。其中太陽能電池幾乎快達成了這個構想，將永不匱乏的太陽能藉由太陽能板轉化成電能。雖然如此，但是太陽能具有最大的缺點，就是在陰雨天或者夜晚的時候則無法得到太陽光的能量來源，也因此給太陽能電池帶來極大的限制。其他如風力、潮汐等皆有類似的問題存在，因此這些電力系統一直只能處於輔助電力

的地位無法真正取代現有的電力系統。

在其他的替代能源方案也持續的研究發展中，其中燃料電池（Fuel Cells）為一將化學能轉變為電能的自發性電化學系統（Galvanic Cell），只要不斷供應燃料（ H_2 、 CH_4 、 CH_3OH ）就能夠持續輸出電力。燃料電池不需經傳統燃燒過程即能將化學能轉換成電能，不但能源效率高且可藉由外部不斷地供應反應所需之燃料，持續地產生電能，不同於一般只能儲存固定電量之蓄電池。並為了減少因燃燒石油、天然氣和煤炭產生過量的二氧化碳，避免溫室效應的進一步惡化，歐美和日本等主要先進國家都在研發氫能源，積極把燃料電池推廣運用在汽機車、家電和發電系統，且逐漸形成一種新能源趨勢。

燃料電池主要以氫做為燃料能源，氫燃料有其優越之處，氫的燃燒熱值高，每 1000 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。氫燃燒後的產物只有水，對環境無污染。氫可以由水的電解來製取，而水則是地球上最為豐富的資源。以氫做為能源並不會像燃燒石油和煤炭一樣產生導致溫室效應的化學物質，也不會引起酸雨和煙霧及溫室效應等環境影響。因此目前全球科學家都在努力，希望利用氫能源來取代現在石油，如今氫已被科學家認為是最無污染的新能源之一。在歐美及日本都已研發使用燃料電池的汽車一段時間，經由氫和氧的化學反應，產生了電能、熱和水蒸氣，沒有噪音的困擾，也不會排放二氧化碳、氮氧化物等有害氣體，可說是幾乎零污染的能源，有助於改善大氣層的溫室效應，對環境保護的效益將無可計量。因此各界無不努力發展乾淨的、有效率的氫能源，以減少對化石燃料的過度依賴。

2.2.2 產氫技術

在推動發展氫能源之前，如何製取氫則是一門大學問。目前，製取氫較常見的方法有四，其一是利用電力為能量來源，以水為原料，電解水生成氫和氧；其二是利用鈰氧化物與金組合為催化劑，以天然氣和化石燃料（石油、煤）為原料，經由水和一氧化碳反應生成氫和二氧化碳；其三是利用鐵附加鈰氧化物為催化劑，以天然氣為原料，通過氣態轉化製取氫；其四是利用鎳、鋁和錫合金為催化劑，以動植物廢料為原料，通過高分子碳水化合物氫液態轉型製取氫。日本環境省曾呼籲，希望未來社會都能使用非化石燃料製造的氫能源，以實現綠色氫能源社會。這裡所謂的綠色氫能源，指的就是從電解水、微生物、金屬廢棄物等非化石燃料中製造出來的氫，有別於通過分解石油、煤炭、液化石油氣等化石燃料後產生的氫。

為符合綠色氫能源的忠旨，應用電解水產氫是很簡單且發展很久的電化學技

術。雖然電解水是利用電力將能源轉換成氫及氧，但由於現今的電力主要來源為核能、化石燃料發電等，若是直接用現今常用的電力來源則無法達到綠色能源的宗旨。近年來發展的綠色替代能源中，以再生能源中的太陽能及風力等是最為乾淨且無污染的能源，但這些再生能源會由於天候的關係而影響其供給穩定性。因此利用再生能源結合電解水的方式，將氫氣作為能量載體，除了可以直接應用在燃料電池發電外，更可以進一步將氫氣儲存運送到他處作為其他用途。由於太陽的能量是源源不絕的，太陽能的相關發展已經日漸成熟，結合太陽能來電解水產生氫氣是個容易理解的技術。現今的太陽能技術在商業化矽基能源轉換效率約為14-18%，在實驗室中可達24%，而在實驗室中利用多重介面製作的GaInP/GaAs/Ge更可達到24.7%。在電解水技術中，傳統的鹼性雙極版電解槽效率僅達47-64%，如使用多孔鎳電極則可達到75%，以此推估現行商業用的太陽能搭配電解技術可達的能源轉換效率約為10%。

2.2.3 電解水的原理

電解水是使用電化學的方法，利用外界提供電能將水分子分解成氫氣與氧氣，原理和燃料電池燃燒氫氣產生水而獲取能量的概念正好相反。由於水本身屬於熱力學穩定化合物，外加能量來源迫使氫及氧分解是必須的。一個電解水的反應裝置中包含：陽極（Anode）、陰極（Cathode）和電解質（Electrolyte），陽極將水氧化生成氧氣，而陰極將水還原而生成氫氣，中間的電解質主要是提供水溶液中離子的平衡，如果以鹽橋的型式出現的話鹽橋可以做為離子通道，圖 2.18 是電解水的反應槽的示意圖。

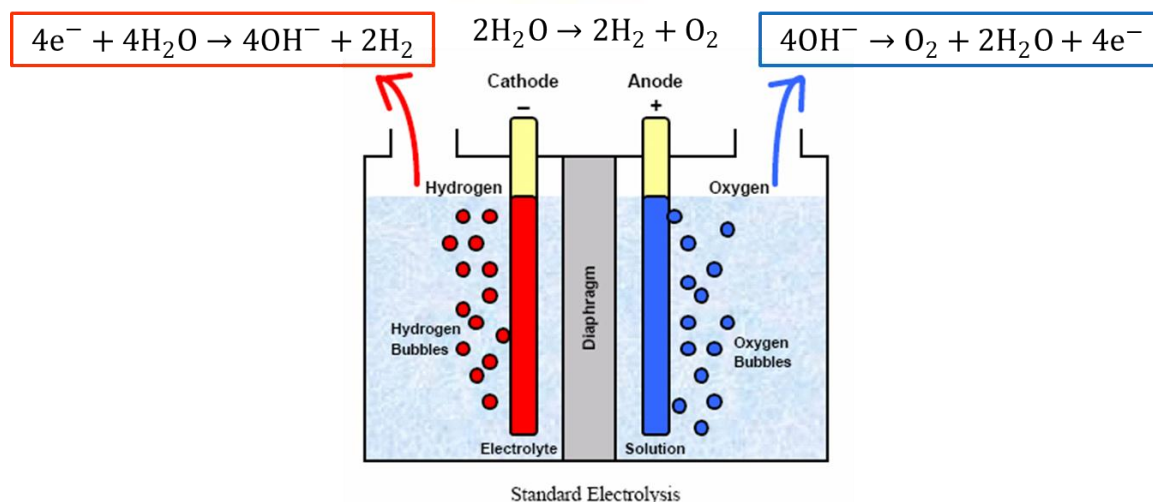
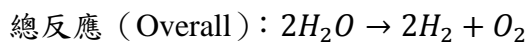
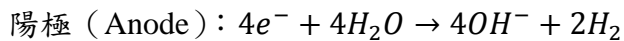
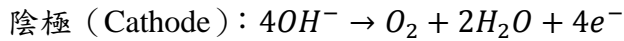


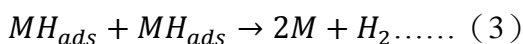
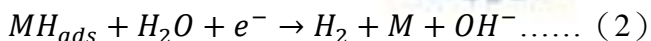
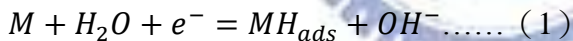
圖 2.18、電解水的反應槽的示意圖

在電解水的研究裡，電解質分為酸性、中性與鹼性三種環境。由於在酸性或中性的環境下，大多數的金屬材料會有被腐蝕的問題，必須要使用抗腐蝕性較高且較昂貴的貴金屬材料做為電極，因此降低了電極材料的選擇性並且增加成本。在鹼性的環境中金屬電極則較沒有被腐蝕的問題，選擇性也增加許多，因此會較符合工業上的需求。下列為在鹼性環境下電解水的反應式：



2.2.3.1 電解水陰極氫氣還原反應

在 HER (Hydrogen Evolution Reaction) 的過程中，氫氣會在陰極電極板的表面產生並且釋放至溶液中，而由於產生氫氣的能量需求較低所以相較於 OER (Oxygen Evolution Reaction) 的反應來得容易進行。下列是 HER 在鹼性環境中的詳細反應式 [53]：(1) 為 Volmer reaction，在此階段是質子電荷的轉移並且吸附在電極表面，而在 (2) 為 Heyrovsky reaction，在這個過程為電化學的去吸附反應，而最後一個反應式 (3) 為 Tafel reaction，被金屬觸媒吸附的兩個氫原子產生鍵結，形成氫氣後由表面脫附的反應。



2.2.3.2 如何提高 HER 性能

儘管利用電解水產氫具有相當多的優點，但是在大量產氫的過程卻具有一個致命的缺點，就是其耗費相當多的能量導致不符合成本。驅動整個電解水系統的操作電壓 V_{op} 為：

$$V_{op} = \frac{-\Delta G_0}{nF} + IR + \sum \eta$$

I 為電流， R 為總歐姆電阻 (包含電解液、電極與外部電阻)， $\sum \eta$ 為過電位總合

(包含陰極陽極的活化過電位及濃度過電位)。而產生 1 mol 的氫所需的能量 E 為：

$$E = V_{op}It$$

t 為產生 1 mol 氫所需的時間，因此由上可以得知大能量消耗與大的過電位有關，而過電位與電極、電解液與反應生成物有關。

因此要提升電解水的效率，電極扮演極重要的腳色，由 Butler-Volmer 方程式來看，在一個大的活化過電位之下 (50-100 mV)，其方程式表示如下：

$$j = j_0 e^{\alpha n F \eta_{act} / RT}$$

其闡述了基本電化學反應產生的電流會隨著活化過電位 η_{act} 的指數增大而增大。另外由方程式中也可得知增加交換電流密度 j_0 也可以改善動力學的性能。 j_0 代表在平衡狀態下的反應物與生成物之間的交換速率：

$$j_0 = n F C_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^+ / RT}$$

由方程式中顯然 n 、 F 、 f 或 R 是不可以改變的，因此只能改變三項參數以提高 j_0 ，因此事實上可以有四種方式可以提高 j_0 ：

1. 增加反應濃度 C_R^*
2. 降低活化能 ΔG_1^+
3. 提高反應溫度 T
4. 增加反應發生的數量

增加反應物濃度及提高反應溫度皆是單純改變電化學的外在環境，大多數的研究主要集中於降低活化能及增加反應的介面。由於 ΔG_1^+ 出現在指數函數項，因此只要降低一點活化能都可使 j_0 顯著提高。活化能降低是一種電極表面催化的影響，其主要取決於電極材料本身催化的特性。而增加反應物數量主要是增加單位面積上可能反應的數量，一般交換電流密度定義為電極平面投影的幾何面積，如果電極表面粗糙或呈現多孔隙的狀態，則真實面積將會是電極投影幾何面積的幾個數量級的倍數，將可以提供更多的反應場所與數量。因此一個粗糙表面電極的 j_0 將會比光滑表面電極的 j_0 來的大。

雖然貴金屬族如 Pt 與 Ru 一直是最具有催化的電極材料之一，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 Ni 是在鹼性環境中的最常被使用的低成本電極，雖然其性能並不特別卓越。但因為其在鹼性環境中具有良好的穩定性，具有相當高的性能價值比，因此最常被使用在電解水的陰極材料，利用各種方法提升其性能一直是研究的主要方向。瑞尼鎳 (Raney nickel) 是將 Ni 與 Al 或者 Zn 的合金，利用鹼性溶液將 Al 或 Zn 去除得到多孔的骨架鎳，可以提供相當高的表面積。Angelo 利用此概念得到具有多孔的鎳電極進而得到更高的氫的吸脫附量 [54, 55]，改善了反應動力學且降低了其 Tafel 斜率。Chen 利用模板組裝法以 AAO 為模板利用電鍍的方式製備鎳的奈米線陣列 [45]，利用其提供高的表面積作為電解水的陰極得到高的 HER 的效能。Huang 利用電泳法自組裝 (Polystyrene; PS) 球的蛋白石結構在濺鍍 Ti 的 Si 上，並採用電鍍法將 PS 球之間的空隙用鎳填滿，隨後將 PS 球用乙酸乙酯 (Ethyl acetate) 溶解移除後，即可得到相反結構的鎳，利用具有蛋白石空孔結構的反結構鎳提供高的比表面積作為電解水的電極，提供高效能的電解水能力 [56]。另外提高活性面積的方式就是利用奈米尺度的材料作為觸媒載體及直接製作奈米尺寸的材料作為電極。利用添加觸媒載體材料可以提供分散相讓觸媒具有良好的分散性以提供高的活性面積，此概念早已廣泛使用在燃料電池的觸媒方面，以碳材作為分散觸媒材料以得到高的觸媒活性面積。一般碳材並無觸媒性能，因此如果採用具有觸媒性能的材料作為載體的話，則可兼具本身具有活性及分散觸媒兩種功用。ZnO、RuO₂、TiO₂ 等都被利用複合鍍的方式如電鍍或無電鍍與 Ni 共沉積成複合鍍膜，得到的複合材料無論在穩定性及性能上都有顯著的提升 [57, 58]。

在材料的本質方面，利用添加第二種元素如 Mo、Co、V 或非金屬元素如 C 或 P 等皆能增加材料的穩定性及活性 [53, 59, 60]。NiP 的合金可以同時提高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。P 的含量會影響材料的結晶性跟活性，隨著 P 的含量增加結構會越傾向非晶性質，在經過熱處理之後非晶的 NiP 會轉換成更穩定的合金相，也會對材料的活性有所影響。Kaninski 利用電鍍的方式沉積 NiCo 與 NiCoV 合金 [53]，其 HER 的產生率較純 Ni 更為提升，經過 Co 或者 CoV 修飾的 Ni 可以改善其 HER 的性能。

雖然 Ni 在鹼性環境裡具有優秀的穩定性，但是其 HER 的性能依然劣於貴金屬族的 Pt、Ru 等，因此 Bianchi 利用置換沉積的方式沉積 Ru 在 Ni 的基材上 [61]，由於 Ru 的標準電位比 Ni 高，在酸性的 Ru 前驅物水溶液裡，離子態 Ru 會從原子態的 Ni 取得電子，因此 Ni 會被氧化解離到水溶液裡，而 Ru 會被置換而還原在 Ni 基材上。經過置換沉積的鎳電極表面會披覆一層 Ru，實驗結果也顯示經過 Ru 修飾表面的鎳電極比原始的鎳電極具有更高的 HER 性能。Musiani 也利用類似的方式置換沉積 Ru 與 Ir 並比較其在 HER 的性能差異 [62]，其中 Ir 的性能明顯高於 Ru。置換沉積的方式的優勢為其製程簡易且價格低廉，而且利用 Ni 作為基材，除了 Ni 本身具有不錯的 HER 性能，良好的導電度及電化學穩定性外，經

由置換沉積的方式也同時保有 Ni 的優勢並減少貴金屬的觸媒的使用量，有效的達到整體性能的提升。



2.3 燃料電池

石油是目前人類生活不可或缺的必需品，舉凡食衣住行無一不是由石油衍生，也因為石油不可或缺的特性，因此人們大量開採及使用原油，致使國際油價率創新高，於 2008 年八月更達到歷史最高，來到每桶 147 美元的價位。人們在沉浸於石油帶來的便利的同時，專家學者也提出警訊，煤炭蘊藏量剩下 200 年，天然氣 60 年，而石油僅剩 40 年。石油煤炭等石化工業的使用，直接衝擊了我們的生活環境，汽機車排放的氮氧化物，硫氧化物，碳氫化合物等物質也嚴重影響我們的健康，燃煤發電、汽機車排放與工廠產生的二氧化碳，致使地球環境溫度不斷上升引起溫室效應導致冰山融化。以目前冰山融化的速度，專家甚至提出嚴重警告，北極冰層極有可能在 2013 年完全融化。

為了 21 世紀的地球免受溫室效應的威脅，在 1997 年 12 月 11 日，共有 149 個國家和地區的代表在日本東京召開《聯合國氣候變化框架公約》締約方第三次會議，會議通過了旨在限制發達國家溫室氣體排放量以抑制全球暖化的《京都議定書》。《京都議定書》規定，到 2010 年為止，所有發達國家排放的二氧化碳等 6 種溫室氣體的數量，要比 1990 年減少 5.2 %。為有效解決能源危機及環境污染等兩大問題，各國致力研究開發高使用高效率低污染的綠色替代能源，其中燃料電池因具有下列優點依此倍受矚目。

低污染：燃料電池比一般傳統火力發電方式更乾淨，沒有二氧化碳及含硫排放的問題，更沒有核能發電核廢料的問題。若用氫氣與空氣作為燃料與氧化劑，其生成物只有水和熱。

高效率：因為燃料電池直接將燃料中的化學能轉換成電能，和一般傳統的發電方式不同，故不受卡諾循環的限制，理論上能量轉換效率可達 80 %。

無噪音：燃料電池發電本體在發電時，不需其它移動機件的配合，因此沒有噪音問題。

用途多：燃料電池所能提供的電力範圍相當廣泛，小至手機大至百萬瓦發電廠，都在其適用範圍內。

免充電：一般電池是將能量貯於電池本體中，用完後即捨棄，或充電後再重複使用。燃料電池是由燃料中的化學能提供能源，它並不含有在電池本體結構中，因此只要持續不斷地供給燃料，燃料電池便可以不停地發電。

燃料來源極廣：只要含有氫原子的石化能源如石油、天然氣、煤炭、沼氣、

酒精等，通過一個轉換器，都可作為燃料電池的能源進料。目前更有利用高壓鋼瓶或金屬氫化物等儲氫材料製成的儲氫卡匣，成為燃料電池電力組，可取代一般的蓄電池。

2.3.1 燃料電池的種類

燃料電池 (Fuel Cell) 是一種將燃料的化學能，透過電化學反應直接轉換成電能的裝置。其發展歷史可追溯至 1839 年，英國科學家 William Robert Grove 經由電解水的逆向反應的構想而來。由於電解水是利用供給能量去分解水產生氫氣與氧氣，Grove 認為若能夠將氫與氧反應變回水則會提供電子產生電。於是便嘗試設計將兩密閉試管中分別充滿氫氣及氧氣，再以兩根白金棒置入試管中並將其浸入稀硫酸中，結果發現在具有氧的試管中會有水的產生，且兩根白金棒間的電路會有電流的流動，證明經由電解水的逆反應可以產生電，這是全世界第一組燃料電池的誕生，在當時稱作為氣體電池。經過不斷的研究後，能斯特在 1899 年，首度發現固態電解質的導電行為。而第一個陶瓷型燃料電池則在 1937 年，由 Baur 與 Preis 首先示範成功。

燃料電池的基本元件包括：陰極、陽極、電解質和雙極板或連接器。燃料以氣體分子的型態由陽極進入，發生氧化反應並釋放出電子，電子由陽極端經外部迴路傳至陰極，同時提供能量給負載使用；氧化劑經由陰極進入，接受電子並藉由陰極觸媒的催化，發生還原反應，將氧氣還原成氧離子，藉由電解質的傳遞，將氧離子傳送至陽極端與燃料產生反應，經氧化作用後再次產生電子。單一燃料電池，其理論輸出電壓值約為一伏特，因此可藉由雙極板或連接器將組件予以串、並聯，如此便可製備出不同規格的產品。

燃料電池經過 170 年的發展，依其電解質的種類，可分為質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)、鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell, AFC)、磷酸燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC) 與固態氧化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)。依其操作溫度做區分時，質子交換膜燃料電池、鹼性燃料電池與磷酸燃料電池屬於低溫型，操作溫度在攝氏 80~200 °C 之間；而熔融碳酸鹽燃料電池與固態氧化物燃料電池則為中高溫型，操作溫度在 500~1,000 °C 之間。分別介紹如下：

1. 鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell; AFC)

一般被運用於人工衛星上，操作時所需溫度並不高，轉換效率好，可使用之

觸媒種類多價格又便宜，例如銀、鎳等，但是在最近各國燃料電池開發競賽中，卻無法成為主要開發對象，其原因在於電解質必須是液態，燃料也必須是高純度的氫。此外鹼性燃料電池的電解質，易與空氣中的二氧化碳結合形成碳酸鹽，影響電解質的品質，導致發電性能衰退，這些皆是限制其發展的主要因素。

2. 質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)

其電解質為質子交換膜，薄膜的表面塗有可以加速反應之觸媒(主要為白金)，薄膜兩側分別供應氫氣及氧氣，氫原子被分解為兩個質子及兩個電子，質子被氧吸引，再和經由外電路到達此處之電子形成水分子，因此此燃料電池的唯一液體是水，腐蝕問題相當小，同時其操作溫度介於 80 至 100 °C 之間，安全上之顧慮較低。然而，觸媒白金價格昂貴，若減少其使用量，則必須提高操作溫度才可得到所需求的功率輸出。另外白金容易與一氧化碳反應而發生中毒現象而降低其性能，因此比較不適合用在大型發電廠，而適合做為汽車動力來源。

3. 磷酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)

因其使用之電解質為純磷酸而得名。操作溫度大約為 150 到 220°C 之間，因溫度高所以廢熱可回收再利用。其觸媒與前述之質子交換膜燃料電池一樣同為白金，因此也同樣面臨白金價格昂貴之問題。到目前為止該燃料電池大都運用在大型發電機組上，而且已商業化生產，技術較不成問題，未能迅速普及的主要關鍵是成本一直居高不下。

4. 熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)

其電解質為碳酸鋰或碳酸鉀等鹼性碳酸鹽。在電極方面，無論是燃料電極或空氣電極，都使用具透氣性之多孔質的鎳。操作溫度約為 600 至 700°C，因溫度相當高，致使在常溫下呈現白色固體狀的碳酸鹽溶解為透明液體，而發揮電解質之功用。此類型燃料電池，並不需要貴金屬當觸媒。因為操作溫度高，廢熱可回收再使用，其發電效率高者可達 75 到 80%，非常適合於中央集中型發電廠。

5. 固態氧化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)

其電解質為固態的氧化鋯及氧化鈾，含有少量的氧化鈣與氧化釷，穩定度較高不需要觸媒。一般而言，此種燃料電池之操作溫度約為 1000 °C，廢熱可回收再利用，因此大都使用於中規模發電機組。其能源轉換電能的效率相當高，而且可以採用氫氣及其他碳氫燃料，已有多座大型試驗電廠在歐美國家試用中。

表 2.1、燃料電池的種類及其特性

溫度類型	低溫燃料電池 (60-200°C)		中溫燃料電池 (160-220°C)	高溫燃料電池 (600-1000°C)		
電解質類型	鹼性燃料電池(AFC)	質子交換膜燃料電池(PEMFC)	磷酸燃料電池(PAFC)	熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)	固態氧化物燃料電池(SOFC)	
燃料	氫氣	氫氣	氫氣	氫氣、天然氣、煤氣、沼氣	氫氣、天然氣、煤氣、沼氣	
氧化劑	氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	
導電離子	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	
啟動時間	< 0.1 hr	< 0.1 hr	1-4 hr	5-10 hr	5-10 hr	
發電效率	60-70%	43-58%	37-42%	> 50%	50-65%	
優點	低汙染效率 高維護需求 低	低汙染、低 噪音、啟動 快	低汙染、低 噪音	能源效率 高、低噪 音、具內重 整能力	能源效率 高、低噪 音、具內重 整能力	
缺點	燃料與氧化 劑限制嚴格、壽命 短，造價高	價格較昂貴	價格昂貴、 發電效率較 低	啟動時間 長、電解液 具腐蝕性	啟動時間 長、對材料 的要求嚴 苛	
	陽極	$H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $CO + CO^{2-} \rightarrow CO^{2-} + 2e^-$
	陰極	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
	總反應	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
應用	太空飛行、 國防	汽車、可攜 式電力、住 家電源	熱電合併電 廠	熱電合併 電廠、複合 電廠	熱電合併 電廠、社區 電廠	

隨著石化能源的日漸枯竭，人類除了應更加善用現有能源外，未雨綢繆之計，開發更環保的能源儲存及能源轉換的技術實為當務之急。在石化能源使用殆盡後，替代能源的時代隨之來臨，而低溫型的質子交換膜燃料電池、直接甲醇燃料電池與中高溫型的固態氧化物燃料電池為最具潛力的三種能源轉換方式。

要將燃料電池運用在交通工具及攜帶式的電子產品上，主要就是必須可以在低溫狀態下運行，另外還需要啟動速度快，燃料轉移方便等特點。因此以鹼性燃料電池與質子交換膜燃料電池都具有這些特點，但是鹼性燃料電池因為對於燃料的純度要求相當高，且電解質為容易與二氧化碳反應成碳化物影響其壽命，因此鹼性燃料電池大多只發展在外太空領域而不適用於日常生活。而固態氧化物燃料電池因為需要在高溫環境下操作進行，且其啟動時間太長，因此也不太適用於一般家庭生活，主要還是使用在發電廠集中發電。所以質子交換膜則成為燃料電池中最適用於一般環境使用的電池系統，且大多數的燃料電池發展都集中在此。

以質子交換膜燃料電池結構為基礎，使用甲醇取代氫為燃料的直接甲醇燃料電池（Direct Methanol Fuel Cell; DMFC）則是目前微型燃料電池發展的主流，主要應用在電子產品如手提電腦、行動電話與個人數位助理等，目前是工業國家非常有興趣的組件。質子交換膜燃料電池主要可應用於電動汽車、電動機車、電動腳踏車及電動工具機。至於固態氧化物燃料電池，則可藉由微機電技術將組件模組化，可應用於分散式的電力系統或大型發電廠。本文針對最具潛力用在家庭生活上的燃料電池，即低溫型的質子交換膜燃料電池與直接甲醇燃料電池作一簡介。

2.3.1.1 質子交換膜燃料電池

質子交換膜燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell）又可稱為高分子電解質燃料電池或固態高分子電解質燃料電池。由質子交換膜、陰極和陽極所組成的組件稱之為膜電極組，質子交換膜為可傳導質子（ H^+ ）的高分子膜，商業化產品多為杜邦（Dupont）的 Nafion 產品。陰極和陽極材料皆以 Pt 為主要觸媒，將 Pt 分布在具導電性與高表面積的碳黑載體上。近來拜奈米科技之賜，將只有數奈米的 Pt 鍍在碳黑或碳粉上，不僅大幅降低其使用量，並且使能量密度得以大幅提升。

圖 2.19 為一般質子交換膜燃料電池系統的示意圖，其反應式如下：

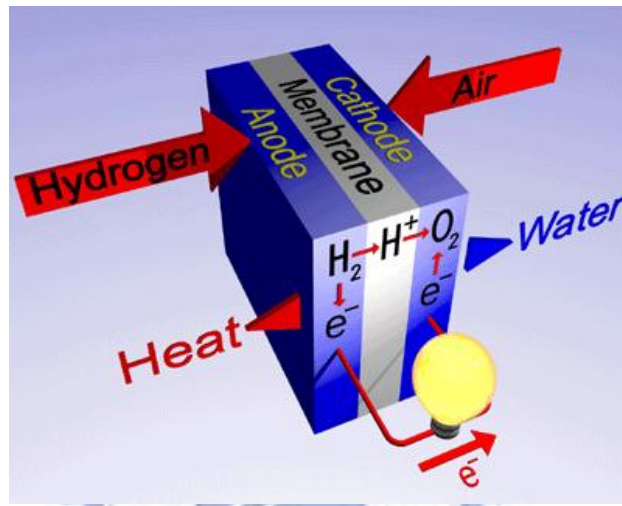
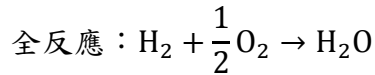
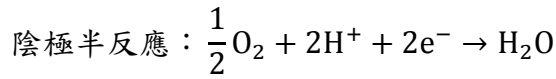
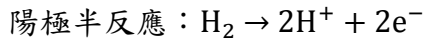


圖 2.19、質子交換膜燃料電池之原理示意圖

首先氫氣 (H_2) 經由左邊的入口進入具有白金催化劑的陽極後，則會產生質子 (H^+) 與電子 (e^-)。質子會經由電解質移動到陰極的白金電極，電子則會經由外部電路經由導線或負載容器一直到陰極形成電流。而右邊的陰極會通入氧氣，此時氧氣遇到陽極經由電解質移動過來的 H^+ 與經由外部電路過來的 e^- ，在白金電極的催化之下共同進行反應，所得到的生成物為 H_2O 。在全反應式中氧為氧化物，氫為被氧化物也視為燃料，因此稱之為燃料電池。在自然界中含氫的化合物不勝枚舉，但只要是可以用重整的方式將 H_2 釋出供給燃料電池使用（甲烷或丙烷等），或者以化合物狀態（如甲醇及乙醇）經催化反應直接產生質子 (H^+)，這些物質都可以廣義定為燃料電池的燃料。

緊鄰膜電極組體的元件稱為氣體擴散層，該層通常使用經過疏水處理的碳布或碳紙，以避免水分阻塞氣體通道妨礙燃料或氧化劑由雙極板流至觸媒層。質子交換膜燃料電池的最外層組件稱為雙極板，是一導電隔離板，表面上刻有溝槽，作為氣體流通的通道。質子交換膜燃料電池以氫氣為燃料，以空氣為氧化劑，因此反應生成物只有水和熱，故水的管理成為很重要的課題。當使用碳氫化合物如

甲醇作為燃料來源時，除脫硫外更需要將大量的一氧化碳去除，以避免 Pt 被毒化失去觸媒的功效。一般而言，燃料中許可的一氧化碳含量，通常須低於千分之五。

質子交換膜燃料電池未來的設計主要應用在電動汽車、電動機車、電動腳踏車及電動工具機的電池組中。電動汽車的製造商包括福特、本田與戴姆樂等主要汽車公司，都已陸續開發出原型機，然而，短期內燃料電池電動汽車，要取代現有使用石化燃料的汽車，困難度仍相當高，主要原因為製造成本過高。故中程計畫以油電混合的電動汽車較為可行，而長程規畫則以純燃料電池電動汽車為主。

至於電動機車的主要市場在亞洲，包括臺灣、中國大陸、泰國與菲律賓等，早期搭配傳統的鉛酸電池作為動力來源，然而由於電池性能與續航力不足、車身過重、充電站不普遍及價格昂貴等缺點，使得該類型電動機車失去競爭優勢。有鑑於此，國內廠商如亞太燃料電池科技公司，已投入質子交換膜燃料電池的開發與量產，目前已開發出低於 10 千瓦功率的低廢氣電動機車，預期可帶動電動機車真正邁入商品化。至於電動腳踏車及電動工具機的應用，目前仍以鋰離子、鎳鎘與鎳氫電池等可充放電池為主要動力來源。

2.3.1.2 直接甲醇燃料電池

雖然氫能源具有優異的能源效率，但也由於氫本身為氣體，具有不方便攜帶且儲存的缺點，若是要應用在攜帶式的電子產品上會有體積過大的問題。相對來說醇類具有高的能量密度且便於儲存攜帶的優勢，由下表可以發現雖然氫氣的能量密度相當高，但是由於氫氣易燃且常溫常壓下室氣體，一般需用高壓鋼瓶或儲氫合金鋼瓶來儲存運送。而甲醇常溫常壓下為液體，只須用塑膠容器即可儲存，因此氫氣的儲存效率遠低於甲醇。雖然甲醇的能量密度相當低，若是將儲存效率考量進去，甲醇的淨能量密度遠高於氫氣，因此利用醇類作為能源是替代能源的趨勢之一。

目前酒精燃料電池主要的發展以甲醇為主，因此稱之為直接甲醇燃料電池 (Direct Alcohol Fuel Cell; DAFC)。DAFC 主要的電池架構皆與 PEMFC 相似，圖 2.20 為其簡單示意圖，與 PEMFC 最大的不同即是燃料由氣體的氫氣改為液體的甲醇。其主要觸媒也是白金，首先甲醇與水的水溶液經由陽極注入後接觸到陽極的觸媒層進行陽極的氧化半反應，經由白金催化之後會氧化成 CO_2 ，產生的電子藉由外部導線傳導到陰極，而質子會經由中間的質子交換膜移動到陰極。在陰極則會將陽極反應得到的質子與電子再與陰極的氧反應成水。其反應式如下所示：

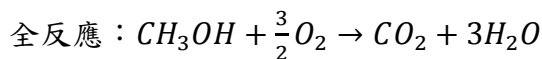
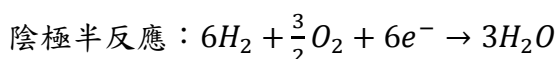
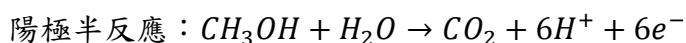


表 2.2、氫氣與甲醇應用在燃料的比較

儲存方式	燃料能量密度 kWh/kg	儲存效率 %	淨能量密度 kWh/kg
氫氣在 300 bar 的壓縮鋼瓶	33.3	0.6	0.2
氫氣在儲氫合 金的鋼瓶	33.3	0.65	0.22
氫氣從甲醇發 生器產生	33.3	6.9	2.3
甲醇直接燃料	5.54	95	5.26

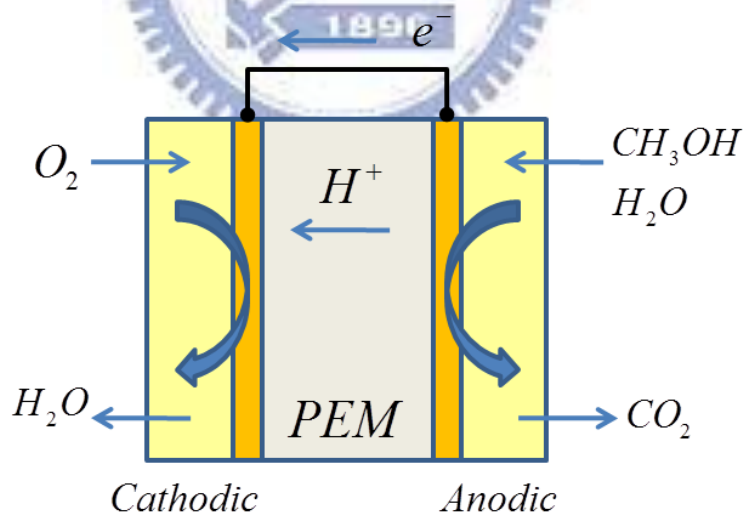


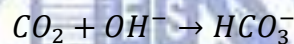
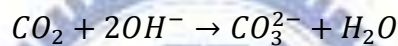
圖 2.20、甲醇燃料電池的簡單示意圖

直接甲醇燃料電池具有方便移動、微型化及可在室溫操作的優點，因此可應用在可攜式電子產品及汽車的動力來源。這些燃料電池觸媒研究以白金系為主，但由於白金價格昂貴導致燃料電池的成本居高不下，提高白金使用效率降低成本是燃料電池觸媒主要研究方向。

2.3.1.3 鹼性酒精燃料電池

在多種的燃料電池中，鹼性燃料電池（Alkaline Fuel Cell; AFC）是發展最久也是最成熟的，但由於一些新興的燃料電池系統如質子交換膜燃料電池更適用於在一般環境下使用，因此導致 AFC 逐漸失去原有吸引力。因為 PEMFC 使用固態電解質可以無須考慮像 AFC 具有的電解質封裝洩漏問題。但是鹼性燃料電池依然有一些優於 PEMFC 的地方，如在陰極動力學及歐姆極化方面，而且在鹼性環境具有較低的腐蝕性因此相對可以具有較高的使用壽命。與酸性系統相比，氧的還原反應（Oxygen reduction reaction; ORR）在鹼性系統相對來的容易。且其在 ORR 的陰極觸媒可以使用非白金觸媒，有效降低 AFC 的成本，相較於使用白金觸媒為主的 PEMFC 來說更具有競爭力。

鹼性燃料電池最主要的限制，就是就是從空氣中或者燃料產生的產物 CO_2 容易與鹼性電解液的 OH^- 離子反應形成碳酸鹽化合物沉澱，導致電池的使用壽命減短。其反應式如下：



由於 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 會形成金屬碳酸鹽化合物沉積在電極上，除了會將電極孔隙封閉降低電化學表面積外，也會阻斷電解液與觸媒電極間的反應路徑，因此會減低電池性能，導致電池的使用壽命減短。因此其使用環境相對嚴苛，所以 AFCs 目前最常使用在外太空的作業環境如人造衛星或太空梭等。另外由於其採用液態電解質，所以還必須考慮洩漏問題，如果電解質洩漏則會導致電池運作終止。

為了改善液態電解質的缺點，因此利用 PEMFCs 使用固態高分子電解質的概念應用在 AFCs 上。AFC 其中一個主要的研究方向就是致力發展固態的電解質，近年來由於科技的進步，已經發展出鹼性陰離子交換膜（Alkaline Anion Exchange Membranes; AAEMs）的固態電解質，可以克服傳統液態電解質的 AFC 的缺點 [63-65]。使用固態電解質的 AFC 相對於傳統 AFC 有幾項優點，一是沒有陽離子的移動，因此不會有碳酸鹽類沉澱的問題，其主要是讓陰離子從陰極經由 AAEMs 往陽極移動。二是因為其電解質為固態因此沒有電解液漏的問題，三是較少的酒精穿越問題，四是簡單的水管理，因為水是在陽極產生，且在陰極被分解。

液態的燃料如醇類相較於氫氣具有容易管理，儲存及移動等優勢，且能量密度比汽油還高，因此直接酒精燃料電池對於應用在交通工具及攜帶式電子產品上相當的合適，也有相當多相關的研究。DAFC 主要使用酸性的質子交換膜作為電解質，在酸性環境下 CO_2 可以很容易的被移除。能量的來源主要取決於醇類在

酸性系統氧化的動力學。如圖 2.21 所示在鹼性燃料電池裡電解質主要是傳導 OH 且其運動方向與質子交換系統的質子相反。近年來發展的高分子膜具有優良的陰離子傳導能力因此在固態燃料電池方面開啟了與質子交換系統不同的領域。文獻中已經有幾種鹼性酒精燃料電池採用高分子的鹼性陰離子交換膜 [64, 66-68]，相較於傳統的酸性燃料電池，鹼性燃料電池的優點就是可以使用非白金的觸媒，有更多種類的陰極及陽極觸媒材料可以選擇使用，在成本上具有相當的優勢，因此鹼性酒精燃料電池將有會成為替代能源發展的一個新方向。

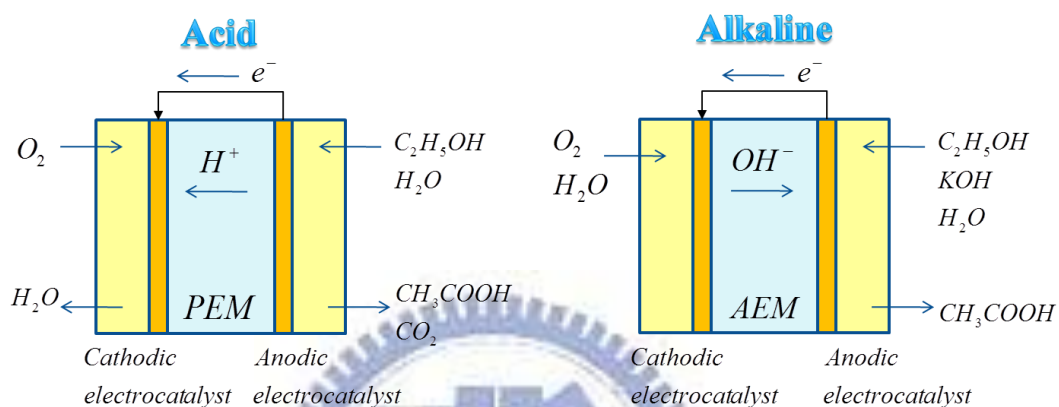


圖 2.21、質子交換膜乙醇燃料電池與鹼性乙醇燃料電池的差異

2.3.2 鹼性乙醇燃料電池

由於甲醇具有神經毒性且低沸點等缺點，所以並不算是最理想的燃料。相對於說乙醇具有無毒性且容易由農產品提煉而得的優點，因此直接乙醇燃料電池的研究也是替代能源的新趨勢，但是在一般以質子交換膜為電解質的酸性系統，乙醇的性能還是遠低於甲醇。不同的是，在鹼性的環境中的 Pd 對於乙醇氧化的能力比 Pt 更為優秀，且 Pd 的價格比 Pt 便宜，可以有效降低燃料電池成本。但由於在乙醇氧化的過程中所產生的中間產物具有強吸附性，會占據觸媒的活化位置影響整體性能，加速中間產物的移除再度釋放出活化位置是提升觸媒性能的方式。一般會採用參雜第二或第三種元素來幫助中間產物的氧化。

鹼性乙醇燃料電池 (Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell; ADEFC) 是結合鹼性燃料電池及直接甲醇燃料電池的概念來的，其陰極反應機制與鹼性燃料電池相同，陽極則類似直接甲醇燃料電池，而原本直接甲醇燃料電池使用的質子交換膜則替換為鹼性陰離子交換膜。由於其具有可以使用非白金金屬甚至金屬氧化物的觸媒，

且在鹼性系統中對於金屬具有較低的腐蝕性，可以有更多選擇性的材料作為電極與觸媒，因此相較於 DAFC 更具有價格上的優勢。而乙醇相較於甲醇具有容易由農作物提煉取得，且不具有毒性，沸點更高等優點，更適用作為燃料的來源。目前在鹼性系統中乙醇氧化效能最好的金屬觸媒為 Pd，其在地球存量為白金五十倍，價格為白金的四分之一。另外在陰極觸媒可以使用非白金金屬如銀，鎳等，也可以使用金屬氧化物如鈣鈷氧化物，相較於 DAFC 只能使用 Pt 來說成本可以低廉很多。鹼性乙醇燃料電池在早期由於陰離子交換膜的問題因此一直無法成為主流，但近年來因為科技的進步因此合適的鹼性陰離子交換膜已經開發出來，因此鹼性乙醇燃料電池也將會成為替代能源發展的一個新方向。

2.3.2.1 陰極觸媒

在鹼性環境中陰極的氧還原反應 (Oxygen Reduction Reaction; ORR) 比酸性環境中更容易發生 [69, 70]。Blizanac 使用熱力學分析去解釋 pH 值的影響 [70]，以 Ag (111) 為觸媒發現四電子轉移過程的過電位在鹼性環境中小於酸性環境。在低的 pH 值之下 O_2 與 O^{2-} 與觸媒間不會有特別的化學反應，但是相反的在高 pH 下卻容易有化學反應。因為在低的 pH 環境中 O_2 與 O^{2-} 與觸媒間並沒有特別強的化學吸附，其是靠鍵結較弱的物理吸附，因此減低了其反應的速率。另外在酸性環境下會有較多非參與反應的其他物種容易以物理吸附的方式吸附在觸媒表面，佔據了活化的位置因此減低的 ORR 的性能。而在鹼性環境中因為具有較少的陽離子會吸附在觸媒表面，因此相較於較多陽離子的酸性環境下電催化過程會更容易。

ORR 在鹼性環境中是相當複雜的電化學催化反應，其包含了四個質子與電子的轉移過程。不同的反應步驟包含不同的中間產物都會導致不同的反應路徑。根據 Spendelow 與 Wieckowski 的研究 [71]，經由不同的反應路徑能夠將 ORR 歸類為三種，其中兩種為四電子的反應， OH^- 為最終產物，另一種為二電子的半反應，形成過氧化氫的產物。四電子的反應會經由兩種路徑產生，一是直接四電子的轉移形成最終產物。另一是先走二電子反應路徑形成中間產物 HO_2^- ，隨後會再還原為 OH^- 。

由於在鹼性環境的 ORR 具有快速的反應動力學，因此多種觸媒材料如貴金屬，非貴金屬，鈣鈷礦、尖晶石等被廣泛的研究。甚至最常被作為支持材料的碳本身也會具有 ORR 的二電子的反應過程。

儘管在鹼性環境中電化學觸媒具有相當優勢，但是觸媒材料在鹼性環境的穩定性也是相當重要的因素。只有少數材料在強酸性環境中可以穩定不被破壞，特

別是在強氧化環境下進行 ORR 反應的陰極，因此一般 DAFC 觸媒都還是以昂貴的白金為主。相對來說有較多的材料在鹼性環境下相當穩定，因此可以具有更多的選擇性，例如價格便宜的 Ni 與 Ag 等。

貴金屬觸媒

在純金屬材料中，Pt 依然是被公認對氧氣的還原最具有催化性質的觸媒。Pt 的 ORR 反應主要是四電子的反應，而 Pt/C 則是最常被使用作為低溫燃料電池的陰極觸媒材料。使用碳當作支持材料有兩個特點，一是其具有好的熱穩定性，二是碳也具有 ORR 的催化性質。碳陰極支持材料具有良好的抗腐蝕性，其在高溫環境（75°C）依然具有良好的穩定性及高的耐腐蝕性。碳材在鹼性環境中具有進行 ORR 的能力，其是靠先形成中間產物 HO_2^- 的二電子反應來進行，相反的碳材在酸性環境則不具有 ORR 的催化性質。

除了純金屬的 Pt 外，參雜不同金屬的 Pt-M（M=Pt, Ta, Co, Au, V, Pb）也被研究在 ORR 反應並且都具有比 Pt 更高的性能。改善 ORR 反應的原因主要是因為幾合（Pt-Pt 間的鍵結距離）與電子結構（Pt 5d 的電子密度）的改變的影響還有表面氧化物存在。Schmidt 研究經過 Pd 修飾後的 Pt 表面可以增進其在鹼性環境中的 ORR 性能 [72]，在具有最高 ORR 性能的 Pt(111)經過 Pd 的修飾甚至可以提升 2-4 倍的性能。Lima 研究單晶結構的金屬觸媒在鹼性環境下的 ORR 反應，包含 Au(111), Ag(111), Pd(111), Rh(111), Ir(111) and Ru(0001)。其中 Pd 具有最高的 ORR 活性，因此其最有機會可以取代 Pt 為鹼性燃料電池的陰極觸媒 [73]。Yang 製作良好分散性的 Pd/C 觸媒且發現其具有高的 O_2 及 HO_2^- 的還原性能 [74]。Jiang 比較 Pt/C 與 Pd/C 的 ORR 性能，發現兩者都是四電子反應，且 ORR 反應較容易發生在 Pd/C 上 [23]。Kim 比較了 Pd/C 與 Pd-Sn/C（Pd：Sn = 2.5：1.7）的 ORR 反應，Pd-Sn/C 表現出更小的塔伏斜率及更多的電子轉移能力，這表示參雜進 Sn 影響了 ORR 的動力學及反應機制 [75]。

Ag 因為具有良好的 ORR 反應及低的成本，因此也是有機會取代 Pt 成為鹼性 ORR 的陰極材料。有研究指出 Ag 在長時間的使用上具有比 Pt 更優秀的穩定性 [76]。Ag 的 ORR 反應包含二電子與四電子的兩種反應，這會受到其表面氧化態及電極電位影響 [77]。提高電解液的 pH 值會影響 Ag 的 ORR 性能，這是因為表面吸附物種覆蓋率增加的關係，但是在 Pt 並沒有此現象發生，也因此在高 pH 環境下 Ag 具有接近 Pt 的性能 [24]。在 Ag 中添加不同的元素 Ag-M（M = Pt, Co, Mg, Sb 等）皆具有提升 ORR 性能的表現，但其性能依然低於 Pt。

非貴金屬觸媒

貴金屬觸媒具有優秀的觸媒能力、良好的導電度與相當高的穩定性，因此在燃料電池中佔有關鍵性的地位，但是也因為其價格相當昂貴因此使燃料電池成本居高不下。由於在鹼性環境中的 ORR 反應速率遠高於酸性環境，所以其他非貴金屬觸媒也可以考慮被採用。

Mn 的氧化物由於其具有價格低廉及優秀的 ORR 活性因此被研究在燃料電池的陰極觸媒上。Brenet 研究了多種氧化物的 ORR 行為，認為 ORR 的反應是經由 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化還原反應進行的 [25]。Matuski 及 Kamada 發現 $r\text{-MnOOH}$ 具有比 $r\text{-MnO}_2$ 更高的 ORR 性能 [78]，在各種不同的 Mn 氧化物中， MnOOH 具有最高的 ORR 性能。就像 Pt 或 Ag 一樣，Mn 的氧化物被認為是透過 2 電子的路徑經由 HO_2^- 還原成 OH^- 達到 4 電子的氧還原反應。Lima 等人在研究中得知 MnO_x/C 的 ORR 性能仍然劣於 Pt/C [79]。形成 HO_2^- 的二電子反應是其主要反應路徑，但是在較低的過電位下會由 HO_2^- 的自氧化還原反應而達到完成四電子的轉移。Roche 發現參雜 Ni 或者 Mg 二價的陽離子到 MnO_x/C 中可以改善 ORR 的性能，其表現非常接近 Pt/C 的商用觸媒 [80]。

鈣鈦礦 (Perovskites; ABO_3) 及尖晶石 (Spinel; AB_2O_4) 氧化物也被研究應用在鹼性環境的 ORR 反應，這些過渡金屬氧化物的性能容易受到其導電性及較低的表面積影響。其中鈣態礦因為具有較佳的導電度及抗腐蝕性因此最多相關 ORR 陰極觸媒的應用研究。最合適的鈣態礦化學式為 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ 。A 及 B 兩種元素可以具有相當多種的選擇，例如 La 與 Nb 可以使用在 A，而 Sr, Ba, Ca 使用在 A'，Ni, Mn, Co, Ru 則可以使用在 B [81]。鈣態礦的觸媒性能最大的影響主要在於 B 元素的選用及 A/B 的比例。Measowcroft 研究裡用參雜 Sr 在 A 及 Ni 在 B 到 LaCoO_3 並維持鈣態礦結構可以提升其導電度 [82]，而 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 在穩定性方面可以在 Zn/Air 持續放電維持 1300 小時 [26]，因此在鹼性電池方面 LaCoO_3 系列的鈣態礦觸媒皆具有不錯的 ORR 性能。

尖晶石過渡金屬氧化物也具有 ORR 的電化學催化活性，其電化學活性與過渡金屬的氧化還原對有關。在混合的氧化物裡，其陽離子的分配決定了化學與電化學性質。過渡金屬會占據在氧的四面體或八面體的位置，這些陽離子氧化態的配位會由製程參數決定。Co 系 ($\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, M = Cu, Ni [83], Mn [84]) 與 Mn 系 ($\text{M}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, M = Cu [85], Ni [86]) 皆具有不錯的 ORR 性能。 CuCo_2O_4 具有偏向 4 電子氧還原路徑，且使用在電池上具有高的能量密度，且由於其原本已經存在的過氧化物，因此不會有腐蝕的情況發生。

2.3.2.2 陽極觸媒

在純金屬中，在鹼性環境裡 Pd 是對乙醇氧化效果最好的觸媒材料。與酸性的乙醇氧化不同的是，Pd 在鹼性環境的乙醇氧化能力優於 Pt。Xu 等人比較了 Pt 與 Pd 承載在 Vulcan carbon blacks 與 carbon microspheres 在鹼性環境中 EOR (Ethanol Oxidation Reaction) 的差異 [27]。圖 2.22 顯示 Pd 在 EOR 的起始電位相對比 Pt 來的低，且乙醇氧化電流密度比 Pt 高，這些結果都顯示 Pd 在乙醇氧化的性能皆比 Pt 優秀。Liang 等人研究 Pd 對乙醇氧化的機制，發現醋酸鹽類為其最終產物，乙醛為其中間產物 [87]。在乙醇溶液中只發現低於 5% 的碳酸鹽，這個結果指出 Pd 對於乙醇氧化過程很難將其 C-C 鍵結破斷，因此最終產物為醋酸。文獻中也指出乙醇的去吸附的速度相當快速，而要移除吸附的中間產物 ethoxy 需要吸附的 OH 離子，這是一個經由速率決定的步驟。

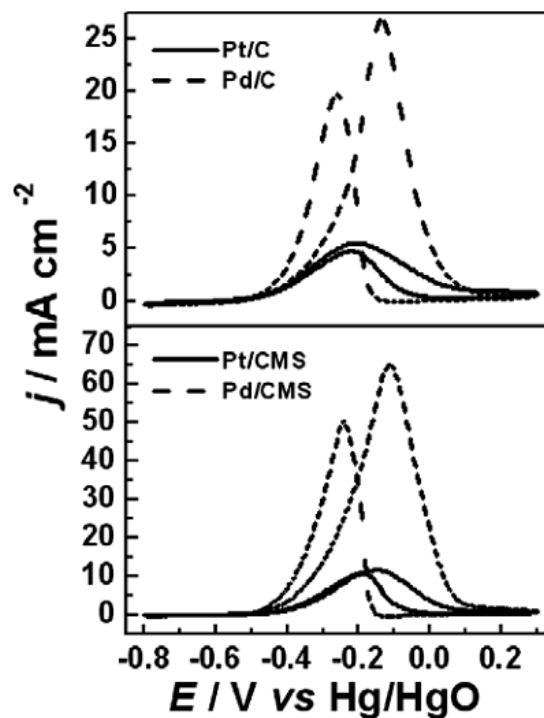


圖 2.22、在不同的觸媒電極的乙醇氧化電化學循環掃描，電解液為 1 M Ethanol + 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s [27]

奈米線結構因為具有優異的物理及化學性質因此相當受到注目，Wang 用模板電鍍法可以製作出 Pd 奈米線陣列，應用在鹼性乙醇氧化中發現其不只比 Pd 薄膜好甚至比商用的 Pt-Ru/C 還佳，為奈米線陣列提供相當高的電化學活性面積 [43]。

為了改善 Pd 與 Pt 的電化學觸媒活性，選用不同的材料參雜在 Pd 或 Pt 系觸

媒中作乙醇氧化研究。首先，El-Shafi 等人研究在 Pt 觸媒中添加其他的金屬（如 Pb, Tl, Cd）在鹼性環境作乙醇氧化的測試，其中 Pb, Tl 可以改善乙醇氧化的能力 [88]。在近期，以 Pd-M（M = Ru, Au, Sn, Cu）等二元觸媒也被研究應用在鹼性乙醇的氧化。Chen 等人發現 Pd-Ru 具有比 Pd 更優秀的甲醇、乙醇及乙二醇的氧化能力，其研究結果顯示 Pd-Ru 對這些醇類的氧化能力分別為乙醇 > 乙二醇 > 甲醇，且在 Pd-Ru 元素比例在 1:1 時具有最佳的氧化能力 [29]。在他們研究中也比較了 Pd-Ru 跟 Pt-Ru 在鹼性環境下對醇類的氧化能力，Pt-Ru 對於甲醇跟乙二醇的氧化比 Pd-Ru 好，但是相反的 Pd-Ru 在乙醇的氧化能力卻優於 Pt-Ru，其單位質量活性為 Pt-Ru 的四倍。He 製備了 Pd₄Au/C 與 Pd_{2.5}Sn/C 與商用的 Pt/C 比較鹼性乙醇氧化的性能 [30]，雖然商用 Pt/C 表現出較低的乙醇氧化起始電位及較大的氧化電流，但是 Pd₄Au/C 具有較佳的抗毒化能力。在大多數的 Pd₄Au/C 的研究中，皆在鹼性環境中表現出優秀的 EOR 能力。Joe 等人比較了 Pd₉₀Cu₁₀/ITO 與 Pd/ITO 在乙醇氧化的行為，結果顯示 Pd₉₀Cu₁₀ 具有較高的乙醇氧化能力及較好的抗毒化能力 [89]。

使用不同的氧化物混合 Pt/C 或 Pd/C 也會影響觸媒的整體性能，使用 CeO₂ [90, 91]、ZrO₂ [92]、MgO [93]、Co₃O₄ [28, 94]、Mn₃O₄ [28, 94]、NiO [28, 94]、In₂O₃ [95] 等氧化物皆可以改善 Pd/C 的觸媒性能，可以降低乙醇氧化的起始電位。在 Pd 或 Pt 與 CeO₂ 重量比 2:1 時還有與 NiO 重量比 6:1 時具有最高的乙醇電化學氧化的性能 [91]。根據 Xu 的研究指出因為氧化物有類似 Ru 的作用，由於氧化物表面容易吸附 OH 會幫助轉化類 CO 的毒化物種形成 CO₂ 或其他產物 [93]。由圖 2.23 可以得知上述氧化物都可以提升 Pd 觸媒性能，其中以 Pd-NiO 可以得到最低的乙醇氧化起始電位及最高的氧化電流 [28]。

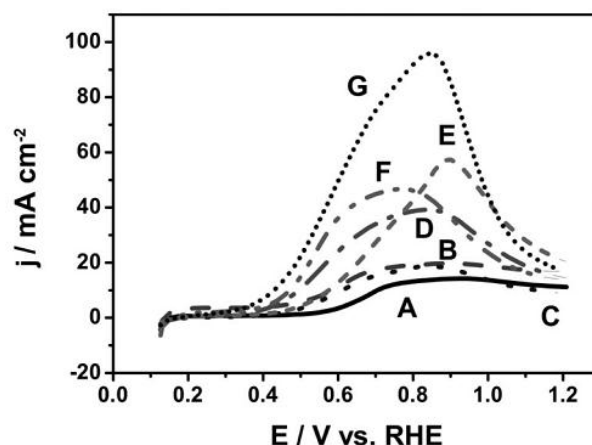


圖 2.23、在不同 Pd-氧化物的乙醇的陽極氧化曲線，電解液為 1 M Ethanol + 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s (A) E-Tek Pt/C; (B) E-Tek PtRu/C; (C) Pd/C; (D) Pd-CeO₂/C; (E) Pd-Co₃O₄/C; (F) Pd-Mn₃O₄/C; (G) Pd-NiO/C [28]

另外也有其他的材料也被使用鹼性乙醇氧化的觸媒，Hsieh 最早研究使用 Ru 的氧化物應用在電化學乙醇氧化在鹼性溶液中，利用在 RuO₂ 電極表面的 Ru⁶⁺ 與 Ru⁷⁺ 之間的氧化還原反應來促使乙醇的氧化 [96]。Ni 也利用類似的反應機制，可以在 Ni(OH)₂ 及 NiOOH 間的氧化還原反應使得乙醇被氧化 [97]。因此 Kim 採用 RuO₂ 與 Ni 的混合觸媒材料具有複合的乙醇氧化效果，並且顯露出更高於 Ni 的性能，其分別在 0.1 M 與 0.5 M 的乙醇氧化電流密度為 Ni 的 6.3 與 1.7 倍 [98]。在隨後的研究裡，Kim 利用參雜 Ru 與 Co 進去 Ni 裡作為乙醇氧化的觸媒 [98, 99]，在乙醇氧化的起始電位及電流密度皆明顯高於 Ni。Ni-Co-Ru 其乙醇氧化起始電位低於 Ni 約 70 mV，而電流密度高於 Ni 約 1.4 倍。



2.4 自發沉積技術

自發性沉積 (Spontaneous Deposition; SD) 貴金屬在非貴金屬表面是一種可以創造出新的觸媒結構的新興技術，引導貴金屬沉積在非貴金屬的表面。以貴金屬在非貴金屬上行置換反應的示意圖如圖 2.24 所示。首先以非貴金屬 M_I 作為基材，在接觸具有貴金屬 M_{II} 離子的溶液中， M_I 的電子會轉移到 M_{II} 的離子上，使的 M_{II} 還原在基材上，而 M_I 則解離成離子態到溶液中，隨著時間 M_{II} 還原的數量便會增加。

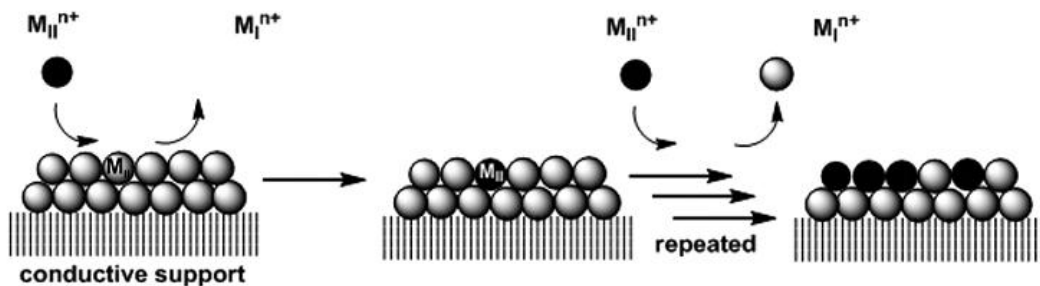


圖 2.24、金屬置換沉積的機制簡圖 [100]

除了電鍍跟無電鍍外，貴金屬可以利用自發性沉積在非貴金屬上用以製作電化學觸媒材料。其利用簡單的製程方式，將合適的金屬材料浸入具有貴金屬離子的溶液中即可進行。在近期的研究裡利用 Raney Ni 作為貴金屬的支持材料在鹼性環境裡 [101]。大多數的自發沉積機制都是利用金屬表面的置換反應而得，Ge 利用控制不同 pH 值製作不同顆粒尺寸的 Co 奈米顆粒作為起始材料，以自發性沉積方式製作出 Pd 的奈米顆粒 [102]。如圖 2.25 所示在 pH 9 下可以製作出 Pd 的奈米空心球，而在 pH 11 製作出 Pd 的奈米顆粒。經由此方式製作出來的 Pd 具有比一般直接用化學法製作出來的 Pd 有更高的甲酸氧化性能。

Bambagioni 等人以此概念利用自發性沉積方式，將 Pd 置放在 Ni-Zn/C 及 Ni-Zn-P/C 上製作鹼性乙醇氧化觸媒 [103]。使用 Ni-Zn 做為基材的特點就是 Zn 的標準電位比 Ni 更負，因此更容易被 Pd^{2+} 或 Pd^{4+} 置換。其研究結果發現經過置換後的 Pd-(Ni-Zn)/C 及 Pd-(Ni-Zn-P)/C 具有小尺寸 (0.5-1 nm)、高分散性及具結晶性的 Pd。經過的電化學測試結果顯示雖然其僅具有略優於商用 Pd/C 的乙醇氧化性能，但在定電流的乙醇氧化測試中顯示其具有較低的過電位。Zheng 也將 Pd 以電鍍的方式沉積在 ITO 基板上，隨後經由自發沉積方式將 Pt 沉積在 Pd 上，實驗結果發現 PtPd/ITO 具有高於 Pd/ITO 約 3.5 倍的乙醇氧化電流 [104]。

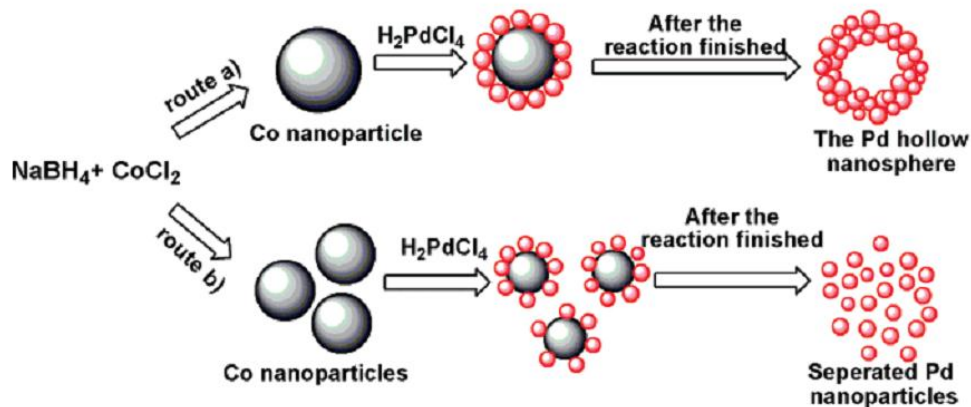


圖 2.25、以自發沉積的方式置備 Pd 中空奈米球與奈米顆粒 [102]

Ni 在鹼性環境裡具有優秀的穩定性，可以應用在鹼性環境的電解水的電極上。雖然其 HER 的性能依然劣於貴金屬族的 Pt、Ru 等，但因為其價格遠低於貴金屬觸媒所以仍然被廣泛的被採用。若是以鎳為基材在其表面披覆更具活性的觸媒，將可以有效提升其 HER 的性能。因此 Bianchi 利用置換沉積的方式將 Ru 沉積在 Ni 的基材上 [61]，由於 Ru 的標準電位比 Ni 高，因此在酸性的 Ru 前驅物水溶液裡，離子態 Ru 會從原子態的 Ni 取得電子，因此 Ni 會被氧化離到水溶液裡，而 Ru 會被置換而還原在基材上。經過置換沉積的鎳電極表面會披覆一層 Ru，實驗結果也顯示經過 Ru 修飾表面的鎳電極比原始的鎳電極具有更高的 HER 性能。Musiani 也利用類似的方式置換沉積 Ru 與 Ir 並比較其在 HER 的性能差異 [62]，其中 Ir 的性能高於 Ru。置換沉積的方式的優勢為其製程簡易且價格低廉，而且利用 Ni 作為基材，除了 Ni 本身具有不錯的 HER 性能，良好的導電度及電化學穩定性外，經由置換沉積的方式也同時保有 Ni 的優勢並減少貴金屬的觸媒的使用量，有效的達到整體性能的提升。

第3章 以 AAO 為模板製作奈米結構鎳及其應用

3.1 前言

應用模板法可以製作出奈米點、奈米線、奈米管等結構。由於 bottom-up 的原理，因此要製作出維持通孔的高深寬比結構是相當困難的。本研究採用模板法製作奈米結構鎳，首先以通孔的 AAO 為模板，並利用無電鍍的方式將鎳沉積在 AAO 的表面及孔壁上。透過不同製程參數如前處理與無電鍍液的添加劑，期望製作出通孔且具高深寬比的奈米結構鎳。以此結構提供之高表面積特性應用在電化學電極上，可以增進其對酒精氧化的性能，可以應用在燃料電池與酒精偵測器等。另外也以其高表面積應用在電解水方面可以提升 HER 的產氫性能，最後利用自發沉積的方式沉積 Ru 與 Pt 在表面，利用更高催化活性的材料修飾表面，將可以更進一步提升其 HER 的性能表現。

3.2 實驗藥品與實驗儀器

3.2.1 實驗藥品

表 3.1、實驗藥品清單

實驗藥品	濃度 (wt%)	廠牌	實驗用途
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	99.5	Sigma-Aldrich	AAO 電解液
H_3PO_4	85	Showa	AAO 電解液
$HClO_4$	70	Showa	電解拋光液
$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	98.5	Showa	電解拋光液
C_2H_5OH	99	Sigma-Aldrich	電解拋光液

CuCl_2	97	Sigma-Aldrich	鋁腐蝕液
HCl	35~36	Showa	鋁腐蝕液
CrO_3	99	Showa	AAO 腐蝕液
$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.8	Sigma-Aldrich	敏化液
PdCl_2	99.9	Sigma-Aldrich	活化液
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	showa	無電鍍鎳鍍液
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95	Showa	電鍍鎳還原劑
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99	Sigma-Aldrich	無電鍍鎳穩定劑
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Sigma-Aldrich	無電鍍鎳添加劑
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	J. T Baker	無電鍍鎳添加劑
polyethylene glycol (Mw=2000)	99	Fluka	無電鍍鎳添加劑
NaOH	96	Showa	pH 調整
H_2SO_4	97	Showa	pH 調整
KOH	85	Showa	電解水電解液
RuCl_3	99.9	Alfa Aesar	Ru 鍍液
H_2PtCl_6	99.9	Alfa Aesar	Pt 鍍液

3.2.2 實驗儀器

電源供應器

GWINSTEK GPR-30H30D

用以鋁的電解拋光及 AAO 製作的電源供應。

掃描式電子顯微鏡 (SEM)

Thermal Field-Emission Scanning Electron Microscope (JEOL-JSM-6500F)

用以觀測表面形貌變化。

能量散射分析儀 (Energy Dispersive X-ray; EDX)

附掛於 SEM (JEOL-JSM-6500F)

用以做初步的成分判定與比例分析。

X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffractometer; XRD)

Max Science M18XHF

用以定性，確定材料組成與結晶性的變化

毛細流孔徑分析儀 (Capillary Flow Porometer)

PMI Capillary Flow Porometer 1200AEX

檢測結構的通孔性及孔徑尺寸分佈

電性量測儀器

Keithley 2000

奈米結構鎳薄膜之導電性量測

感應耦合質譜分析儀 (ICP-MS)

Perkin Elmer, SCIEX ELAN 5000

用以定量量測元素的組成比例

電化學量測

EG&G 263A (Oak Ridge, TN)

用以量測 i - V 極化曲線與電化學循環伏安量測

3.3 實驗流程與步驟

圖 3.1 為製作通孔奈米結構鋁的各步驟製程示意圖，隨後會在各個章節逐步說明。

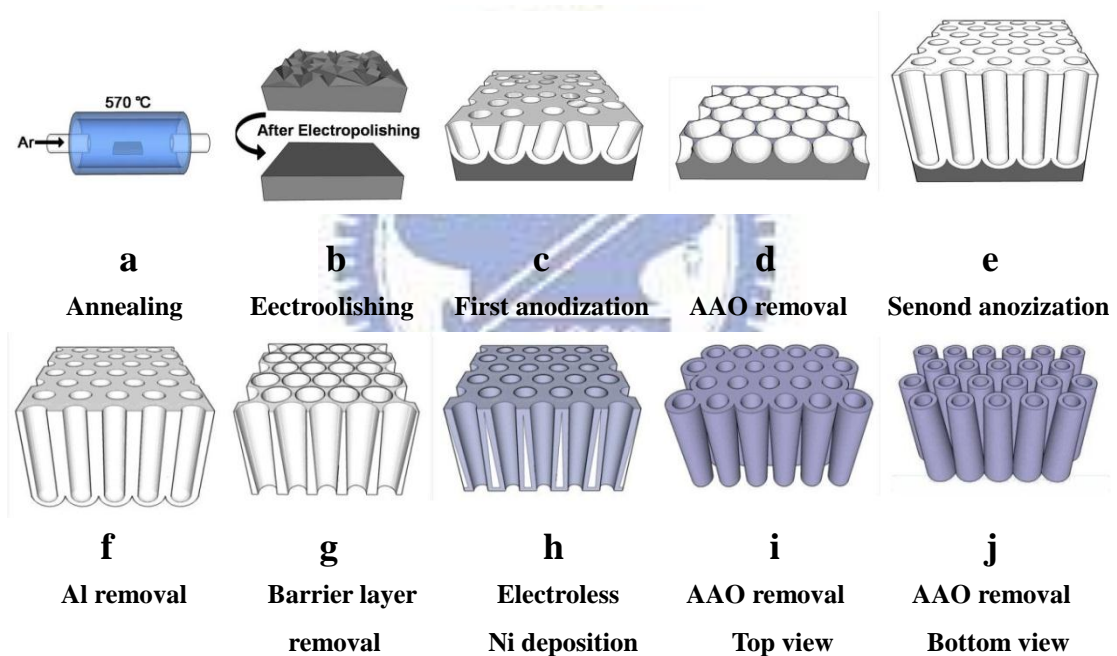


圖 3.1、實驗的整體流程步驟示意圖

3.3.1 陽極氧化鋁的成長

為了成功應用無電鍍法製作均勻覆層的金屬薄膜在 AAO 上，AAO 製備的必須經由良好的製程控制以維持孔徑及孔深度的一致性，詳細的製程參數如表 3.2 所示。

表 3.2、製作奈米結構鋁的各個製程參數

Annealing	In Ar at 570 °C for 1 hr
Electropolishing	HClO ₄ , C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ OH, and C ₂ H ₅ OH (15:15:70 vol.%) at 10 °C and 35 V for 10 min
First anodization	1. 0.3 M H ₃ PO ₄ at 125 V and 5 °C for 1 hr (Ch. 3.3.1) 2. 0.3 M C ₂ H ₂ O ₄ at 40 V and 26 °C for 1 hr (Ch. 3.3.1) 3. 0.3 M H ₃ PO ₄ at 170 V and 0 °C for 30 min (Ch. 3.3.2)
Surface oxide removal	1.8 wt% CrO ₃ and 6 wt.% H ₃ PO ₄ at 60 °C for 40 min
Second anodization	1. 0.3 M H ₃ PO ₄ at 125 V and 5 °C for 6 hr (Ch. 3.3.1) 2. 0.3 M C ₂ H ₂ O ₄ at 40 V and 26 °C for 4 hr (Ch. 3.3.1) 3. 0.3 M H ₃ PO ₄ at 170 V and 0 °C for 13 hr (Ch. 3.3.2)
Back side Al removal	100 mL HCl, 100 mL H ₂ O, and 3.4 g CuCl ₂ at 26 °C for 10 min
Barrier layer removal	1. 5 wt% H ₃ PO ₄ at 45 °C for 95 min (Ch. 3.3.1) 2. 5 wt% C ₂ H ₂ O ₄ at 26 °C for 40 min (Ch. 3.3.1) 3. 5 wt% H ₃ PO ₄ at 40 °C for 2 hr (Ch. 3.3.2)

首先以純度為 99.5 wt%、半徑 14 mm，厚度 0.2 mm 的鋁箔作為初始材料，在 570 °C 的 Ar 惰性氣體環境中進行退火處理一小時後，表面再經過電解拋光處理以減低表面缺陷得到接近鏡面的光滑平面（圖 3.1b）。電解拋光所使用的電解液為 Perchloric acid (HClO₄), Ethylene glycol monobutylether (HO(CH₂)₂OC₄H₉) 及 Ethanol (C₂H₅OH)，體積比為 15:15:70 vol.% 的混合液。以鋁箔為陽極，白金片為陰極在施加電壓 35 V、溫度 10 °C 的環境下進行電解拋光。經電解拋光後的試片經由去離子水及乙醇的清洗後再進行成長 AAO 的陽極處理。

經由不同電解液進行陽極處理可以得到不同的孔徑尺寸的 AAO，本實驗使用 0.3 M 草酸及 0.3 M 磷酸電解液製作不同孔徑的 AAO。分別在草酸電解液及磷酸電解液下施加陽極電壓下進行陽極處理。AAO 製程採用二階段陽極氧化法可以得到較有序排列的孔洞結構，兩階段陽極氧化製程由 Masuda 等所提出 [13]，首先進行第一階段陽極氧化後得到的多孔氧化鋁孔洞排列會比較亂序（圖 3.1c）。將試片浸泡在 1.8 wt% CrO₃ 及 6 wt% H₃PO₄ 水溶液裡，在 60 °C 環境下將其初始 AAO 移除後會得到較為有序排列的凹坑圖案（圖 3.1d），再進行第二階段的陽極氧化製程，孔洞將會依循第一階段產生的凹坑來成長得到較為有序的排列（圖 3.1e）。控制陽極處理時間可以控制 AAO 的膜厚。在未接觸陽極處理電解液的一

面仍然為鋁材（鋁側），使用 100 ml HCl, 100 ml H₂O 及 3.4 g CuCl₂ 的腐蝕液可以將鋁去除而得到獨立的 AAO（圖 3.1f）。在鋁側的 AAO 因為成長機制而存在著封閉孔洞的阻障層，可以 5 wt% 磷酸水溶液環境下將阻障層經由溶解的方式移除得到通孔的 AAO（圖 3.1g），最後再以無電鍍的方式將鎳均勻覆蓋在 AAO 表面而得到鎳的奈米多孔結構（圖 3.1h）。

3.3.2 無電鍍鎳製程

3.3.2.1 AAO 之無電鍍鎳製程

無電鍍之前處理

由於 AAO 表面並不具有活化的特性，必須先經由敏化活化處理之後才可進行無電鍍的將鎳沉積在表面。首先使用 0.3 wt% SnCl₂ 及 2.5 wt% HCl 的水溶液作為敏化液，將 AAO 浸入敏化液中 1 min 後，會在試片表面吸附 Sn²⁺，隨後經由去離子水清潔去除殘餘的敏化液後，浸入活化液 1 min 進行活化反應，活化液為 0.1 wt% PdCl₂ and 1 wt% HCl 的混合水溶液。活化過程會經由 $Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Pd$ 此反應式將 Pd 還原。經由敏化活化過程後 AAO 表面會吸附許多 Pd 的奈米顆粒，其在無電鍍過程中將會扮演鎳離子成核還原的活化中心。

無電鍍鎳

無電鍍過程使用 20 g/L 的 NiSO₄ 來提供金屬鎳來源、25 g/L NaH₂PO₂ 為還原劑、2 ppm Pb(NO₃)₂ 為穩定劑，利用 0.5 M NaOH 及 H₂SO₄ 水溶液為緩衝劑來調整 pH 值。由於 AAO 結構為氧化鋁材料耐酸但不耐鹼，因此必須採用酸性系統鍍液。由於在不同的 pH 值及溫度下對鍍率、鍍層結構及化學組成都會有所差異，因此本研究將無電鍍液的 pH 值維持在 5±0.5，溫度固定在 70 °C。為了成功達到高深寬比的電鍍能力，本研究嘗試改變添加不同添加劑（Polyethylene glycol 2000、琥珀酸鈉、檸檬酸鈉）。在不同的鍍液組成之下鍍率也不同，無電鍍的時間也會具有很大的差異，時間太短將無法形成連續膜，時間太長會導致多孔結構孔洞被鎳鍍層封閉，因此如何達到最佳化參數及電鍍時間可以使鍍層達到連續膜且孔洞維持在開孔狀態將是本實驗重要的研究目的。

3.3.2.2 平板鎳試片製備

為了與以 AAO 為模板製作出來的鎳奈米結構做比較，因此另外以相同的無電鍍參數製作平板鎳。由於 Si 晶圓具有相當優良的平整度，因此採用 Si 作為基板。首先在其表面先濺鍍 100 nm 厚度的 Cu 作為 seed layer，隨後在 PdCl₂ 的活化液中進行活化，Pd 會依循此反應 $Cu + Pd^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Pd$ 而還原在 Cu 表面。隨後以前述的無電鍍鎳參數進行鎳的沉積後，即可得到鎳的平板試片。

3.3.3 自發沉積鈳與鉑

將置備好的鎳奈米結構與平板鎳試片進行沉積 Ru 與 Pt 的製程。Ru 採用 5 mM RuCl₃ 與 HCl 混合水溶液作為鍍液，而 Pt 直接採用 5 mM H₂PtCl₆ 水溶液為鍍液。將鎳平版與奈米結構鎳浸泡到 Ru 與 Pt 的鍍液中，Ru 與 Pt 則會如圖 3.2 所示經由置換反應自發沉積在鎳的表面，隨著不同的時間可以得到不同的沉積量。

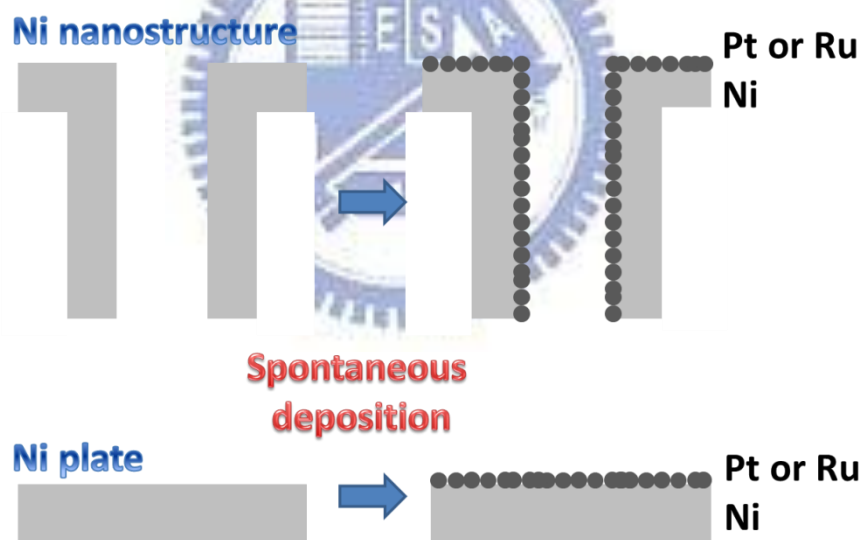


圖 3.2、自發沉積 Pt 及 Ru 在 Ni 基材上的簡單示意圖

3.3.4 檢測與分析

3.3.4.1 掃描式電子顯微鏡

經無電鍍鎳後的 AAO 的表面及斷面形貌將利用場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy; FESEM) 觀察以確認 AAO 經無電鍍後的表面形貌及鍍層的連續性。其是利用電子槍發出電子束後，經由磁透鏡的聚焦與控制，將電子束聚焦在試片表面並使其在試片表面來回掃描。藉由高能量電子束與試片表面物質交互作用，產生出多種訊號如二次電子、背向散射電子、歐傑電子與 X-ray 等等。透過偵測器將這些訊號蒐集並經過轉換過濾與放大的處理後，可以作不同的分析。其中利用二次電子來成像，可以表現出試片的表面形貌。

3.3.4.2 能量散射分析儀

利用能量散射分析儀 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX) 分析可以得到鍍層的元素組成及比例。EDX 一般都附掛於 SEM 或 TEM 上，利用蒐集電子束撞擊試片表面後產生的特徵 X 光。由於不同的元素會有不同的 X-ray 能量，且不同的含量也會具有不同的 X-ray 強度，藉此可以判定存在元素的種類及半定量分析元素的比例。

3.3.4.3 X 光繞射成分分析

利用 X 光繞射成分分析 (X-ray Diffractometer; XRD) 可以判定鍍層的成份及晶體結構。其利用激發金屬靶材 (一般為 Cu 靶) 產生具有特定波長的 X-ray，將此 X-ray 射入試片晶面反射，在某些散射角會與特徵 X-ray 產生建設性干涉滿足布拉格條件後，進而呈現繞射現象，不同的晶體結構晶面間距會有所差異，因此會呈現出不同組合的繞射角。經由繞射角度組合與繞射強度組成繞射圖譜，經由與資料庫比對後即可判定材料的晶體結構及化學結構。

3.3.4.4 感應耦合電漿質譜分析儀

感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy; ICP-MS) 是以感應耦合電漿為離子源的一種質譜分析儀，具有快速、靈敏及多元素同時測定的功能，同時也具有同位素比測定的功能。利用感應耦合電漿方式所形成的激發源，其溫度高達 5000 K 可以大幅提高待測元素的激發效率，利用光子偵測器量測光譜訊號經由紀錄器可以計算出待測元素的含量。

3.3.4.5 毛細流孔徑分析儀

毛細流孔徑分析儀 (Capillary Flow Porometer) 可以檢測出金屬化薄膜的孔隙性、無電鍍前及無電鍍後孔徑的大小分佈，並將其相減可以簡略計算得到鍍層的膜厚 (管壁厚度)。其主要利用對具有通孔隙的薄膜用特定測試液體潤濕，再對其施加壓力氣體，隨著壓力氣體變化偵測通過結構的流量大小，可以檢測出孔徑的大小及分佈。

3.3.4.6 電性量測

隨後進行導電度的量測，以證明不導電的 AAO 經由無電鍍鎳金屬化後可以改質為導電體。其量測裝置如圖 3.3 所示，以黃銅片為電極接觸鎳奈米結構的兩側，利用 Keithley 2000 量測鎳奈米結構薄膜兩側之間的電阻可以確認金屬化程度及導電度。

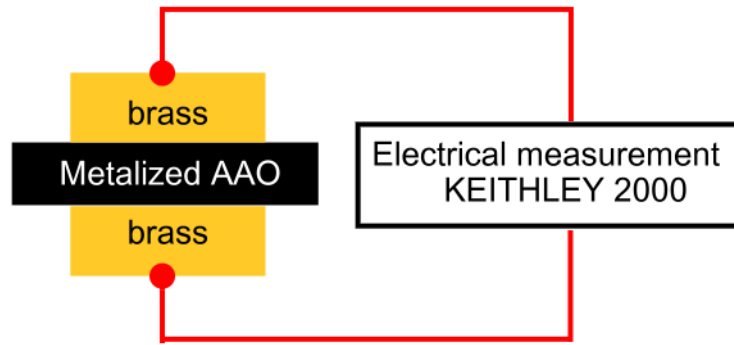


圖 3.3、奈米結構鎳導電度量測的裝置圖

3.3.4.7 電化學分析

在確認得到連續鍍層且導電的奈米鎳結構後，以電化學檢測其在鹼性環境下的電化學行為、電解水的能力與甲醇、乙醇氧化的性能。電化學主要是考慮一工作電極，藉對其施加不同電位來觀察通過此電極之電流，從電極電流曲線進一步探討材料性質的一系列分析方式。本研究採用循環伏安法及定電位檢測。循環伏安法 (Cyclic Voltammetry) 是利用可逆快速的動電位掃描，對一固定待測的工作電極以三角波型電位激發，對其觀察電流變化情形。而定電流檢測 (Galvanostatic Method) 主要是對工作電極設定一固定電流，觀察其在設定時間內之電壓變化。

電化學檢測採用三極法量測，如圖 3.4 所示分別以奈米結構鎳及鎳平板為工作電極，暴露面積為 1 cm^2 。白金片為輔助電極，暴露面積為 5.7 cm^2 ，而以 Ag/AgCl 為參考電極。應用電化學檢測除了可以得知奈米結構鎳與平板結構的差異性，另

外由於電化學電極一般多需為導體才可進行檢測，利用電化學檢測也可以輔助證明本研究已經成功將 AAO 經由無電鍍製程改質為導電的多孔性鎳電極。

經由循環伏安法可以得知電極在鹼性環境的電化學行為，電解液為 1 M KOH 鹼性水溶液，掃描電位由 -2 V 到 1.8 V，掃描速率為 50 mV/s。

經由 i-V 量測可以得知其在電解水 HER 的性能，電解液為 1 M KOH，掃描電位由 -0.2 V 到 -1.5 V，掃描速率為 5 mV/s。

定電流檢測可以確認不同電極在固定電流下所需消耗的能量差異，固定電流為 -30 A/cm^2 ，掃描時間為 50 小時。

另外也利用電化學循環伏安法的方式檢測奈米結構鎳電極在鹼性環境下對酒精氧化的性能，電解液分別為 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 1 M KOH 與 1 M CH_3OH + 1 M KOH，掃描電位由 -0.2 V 到 0.7 V，掃描速率為 50 mV/s。

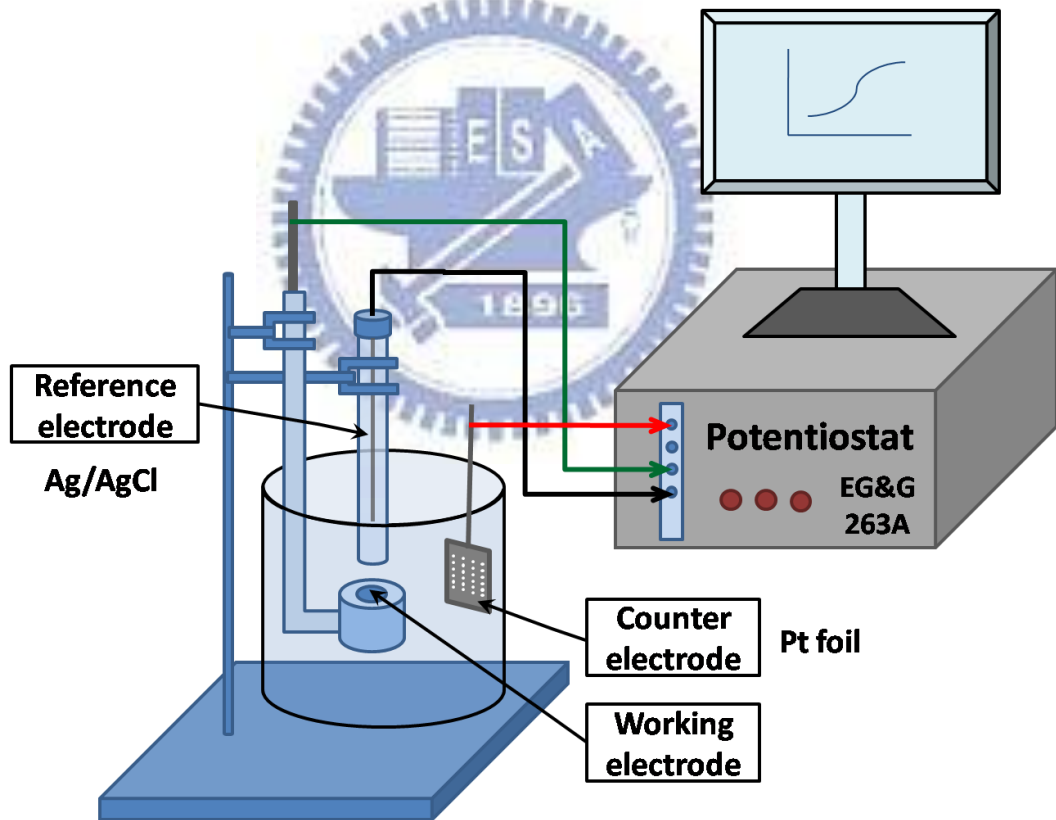


圖 3.4、電化學檢測裝置示意圖

3.4 結果與討論

3.4.1 較低深寬比 (20) 的鎳奈米結構製備

在研究初期採用不同的陽極處理條件製作出不同孔徑分布與厚度的 AAO，草酸系統製作出來的 AAO 厚度為 25 μm ，而磷酸系統的 AAO 為 10 μm 。圖 3.5 為不同系統的 AAO 表面及斷面 SEM 觀察，經由 SEM 的觀察可以得知草酸系統所得到的 AAO 孔徑約為 70 nm、孔壁厚度約為 30 nm，孔洞密度為 1.39×10^{12} pore/ cm^2 。而磷酸系統得到的 AAO 孔徑約為 250 nm、孔壁厚度約為 25 nm，孔洞密度為 1.65×10^{11} pore/ cm^2 。草酸與磷酸的深寬比分為 357 與 40。

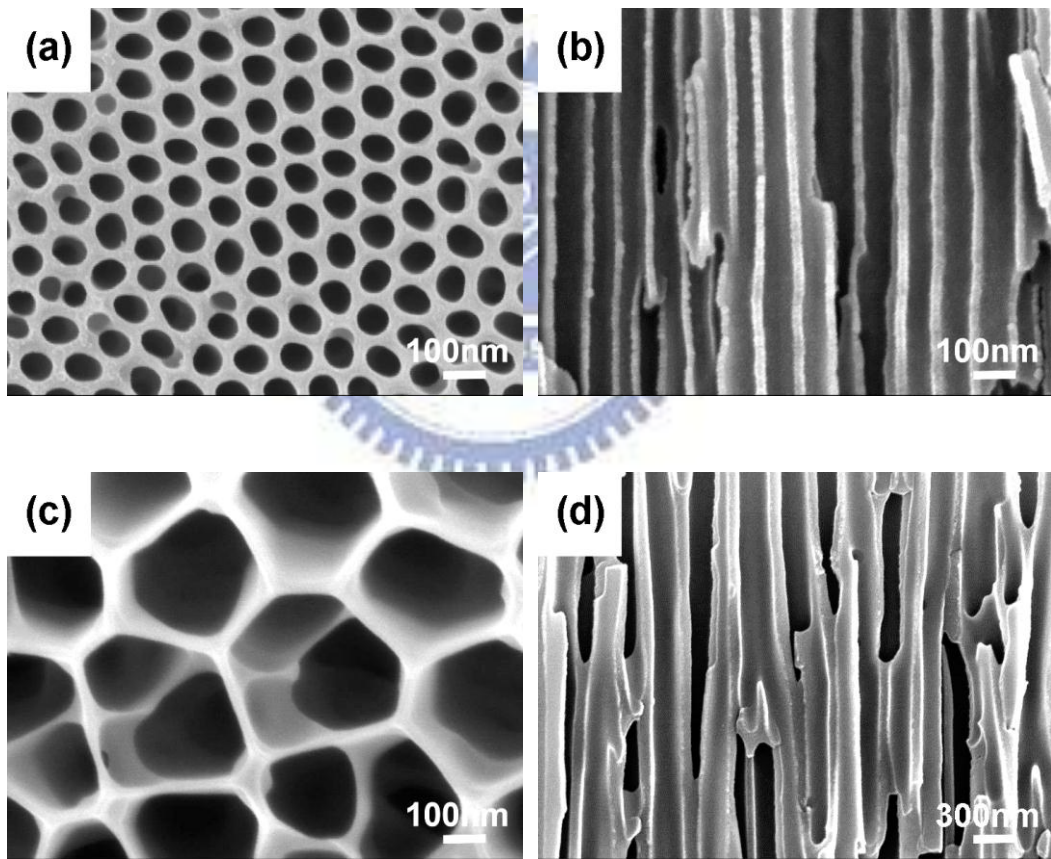


圖 3.5、AAO 原始形貌之 SEM，(a) 草酸 AAO 表面，(b) 草酸 AAO 斷面
(c) 磷酸 AAO 表面，(d) 磷酸 AAO 斷面

要在高深寬比的孔洞內製作高深寬比結構是相當困難的，特別是奈米尺度之下。在半導體銅製程技術裡，以 Cu 當作 seed layer 利用無電鍍的方式將銅均勻沉積在寬度 180 nm 及深寬比為 5 的導線溝槽內 [105]。由於一般深寬比都是以溝槽或者單面開孔的孔洞來計算，而本研究使用的 AAO 為兩面開孔的通孔結構，因此可將其深寬比分別視為磷酸的 20 與草酸的 178，要在這如此高的深寬比得到一均勻且連續的鍍層並維持結構的通孔性是相當具有困難度的。

由於 AAO 本身不具活化的特性，因此將製作出來的 AAO 進行敏化活化步驟後，在表面吸附均佈的 Pd 顆粒作為無電鍍的活化中心，再進行無電鍍的製程。無電鍍採用 NiSO_4 作為鎳離子來源，以 NaH_2PO_2 作為還原劑、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 為穩定劑、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (琥珀酸鈉) 為錯合劑。 Pb^{2+} 可以穩定鍍液預防鎳離子的自還原析出，並可以得到較平整的鍍層表面。琥珀酸鈉為錯合劑，可以與鎳離子錯合並維持鍍液 pH 的穩定度。由於無電鍍鎳的還原機制過程會有 P 的共還原沉積 (詳見 Ch. 2.1.1.3)，而 P 的含量會影響鍍層的結晶性與導電性。P 的含量越高，鍍層結晶性越差，導電度也會較差。P 的含量會取決於溫度、添加劑與 pH 值，其中以 pH 值與添加劑影響最劇。以琥珀酸鈉作為錯合劑可以有效的降低 P 的含量，讓鍍層維持良好的導電度。圖 3.6 為有無添加琥珀酸鈉的鍍液與 pH 值對鎳鍍層 P 含量的影響，結果可以發現在添加琥珀酸後，P 的含量可以明顯地降低，且隨著 pH 的增加 P 的比例也會隨之降低。在添加琥珀酸的鍍液系統得到的鎳鍍層，經由 XRD 分析可以發現皆具有 Ni(111) 的繞射峰出現。在 pH 4 的環境下的鍍層呈現接近非晶的結構，隨著 pH 的增加繞射峰的半高寬隨之變小表示結晶性越好，這是由於 P 的含量隨 pH 增加而降低的結果。

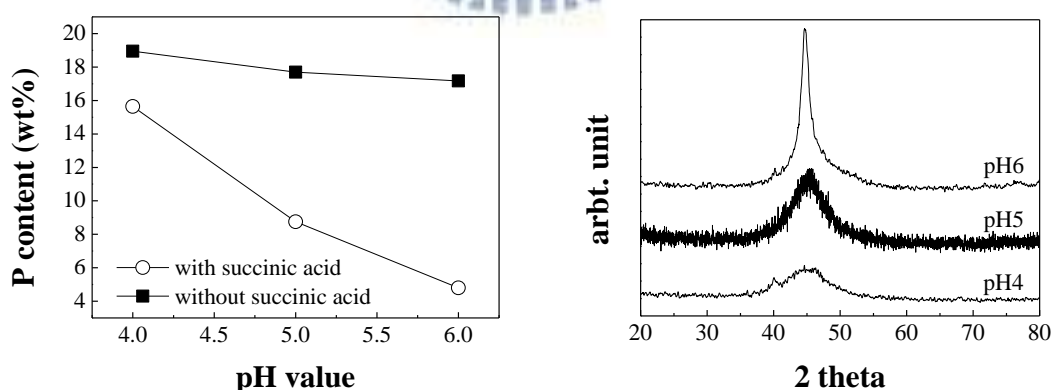


圖 3.6、不同 pH 環境下無電鍍鎳成分與組成的差異，(a)EDX 成分分析，(b) XRD 之結構分析

雖然在高的 pH 可以得到結晶性較好的鎳鍍層，但是高的 pH 值也伴隨著高的鍍率，在高的鍍率下容易讓 AAO 的孔洞被鍍層封閉，因此 AAO 在進行無電鍍的過程選用 pH=4 的鍍液參數。磷酸系統 AAO 在經由進行無電鍍 2 min 的結果如圖 3.7 (a) 所示，可以發現表面具有相當多的顆粒存在，經由 EDX 的分析可以確認這些皆為 Ni 的顆粒。因為基材的 AAO 為氧化鋁不具有活化的性質，而無電鍍過程只會發生在具有活化中心 (Pd) 的表面，因此其隨著時間在 Pd 表面成核成長，最後以 3D 方向成長為島狀結構最後互相連結成膜。圖 3.7 (b) 的高解析 SEM 也明顯地觀察這些還未成膜的 Ni 的顆粒大小分布均勻(直徑約為 75 nm)，再持續進行更長時間的無電鍍才會連接成膜。

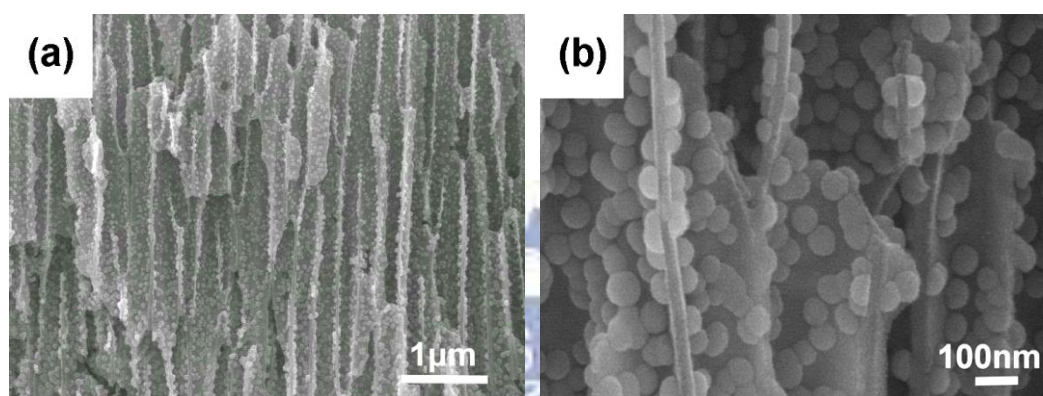


圖 3.7、磷酸 AAO 進行無電鍍鎳 2 分鐘後之斷面 SEM 觀察，(a) 低解析度觀察，(b) 高解析度觀察

將磷酸系 AAO 在同樣的無電鍍條件下進行 3 分鐘的無電鍍鎳製程，結果如圖 3.8 所示。圖 (a) 為經過無電鍍後的 AAO 表面觀察，與圖 3.7 相較可以明顯觀察到表面已經有均勻覆蓋的連續鎳鍍層存在，且依然維持開孔的結構沒有被鍍層封閉，孔徑由 250 nm 縮小為 160 nm。圖 (b) 為其斷面的觀察，在每個 AAO 的管道裡明顯存在鎳的管狀結構，經由較長時間的無電鍍製程，顆粒狀的鎳結構已經成長連結成連續膜了，SEM 觀察得到的鎳管膜後約為 83 nm。

經由肉眼的觀察可以得知孔洞封閉的狀況，圖 3.9 顯示各狀態的 AAO，A 為原始未無電鍍前的 AAO，呈現白色略透明狀。B 為成功製作出連續鍍層未封孔的 AAO，由於光線會進入孔洞內散射，最後光線就在孔洞內被吸收了。而在過長的電鍍時間會造成孔洞的封閉，當孔洞封閉後表面就等同於鎳的平版，對光線有具有反射的能力，因此會呈現銀色的金屬光澤。因此經由色澤可以簡單的判斷出孔洞被封閉的狀況。

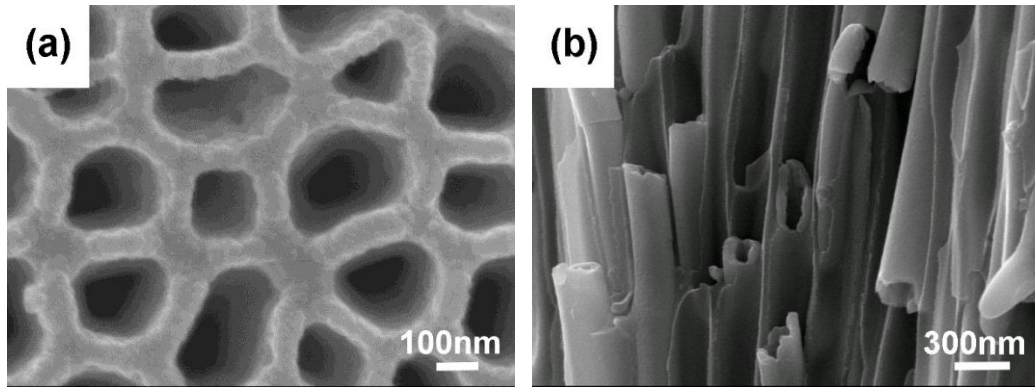


圖 3.8、磷酸 AAO 進行無電鍍鎳 3 分鐘後之 SEM 觀察，(a) 表面觀察，(b) 斷面觀察

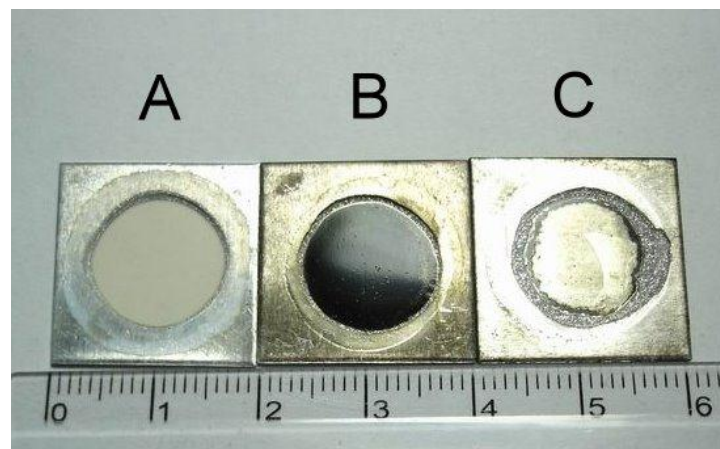


圖 3.9、肉眼觀察到之不同 AAO 表面狀況表現，A 為原始 AAO，B 為經由無電鍍鎳 3 分鐘後未封孔的結構，C 為無電鍍鎳 5 分鐘後封孔的結構

在成功的利用無電鍍的方式在較大孔洞（250 nm）的磷酸 AAO 製作出連續鍍層的鎳奈米管狀結構後，也嘗試利用較小孔洞（70 nm）的草酸 AAO 進行無電鍍。圖 3.10 為草酸 AAO 以與前述相同的無電鍍參數下進行無電鍍鎳 1 分鐘的製程。結果顯示在 SEM 的觀察裡，其表面已經被鎳佈滿，且孔洞已經縮小的 20-30 nm，這表示如果在進行更長的時間孔洞就會被封閉。在斷面的觀察也可以發現在孔洞內的鍍層仍未成為連續鍍層，依然以顆粒狀態呈現。由磷酸系統 AAO 得到的經驗，無電鍍 2 分鐘時還是無法成為連續的鍍層，直到進行 3 分鐘的電鍍後才形成連續的管狀結構，因此若是用相同的無電鍍參數無法應用在更小孔洞的草酸 AAO 上。

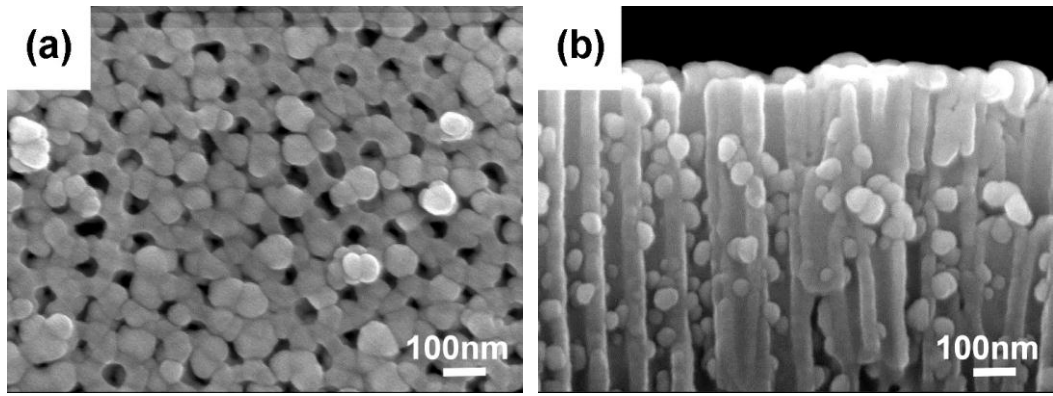


圖 3.10、草酸 AAO 進行無電鍍鎳 1 分鐘後之 SEM 觀察，(a)表面觀察，(b)斷面觀察



3.4.2 高深寬比 (57) 的鎳奈米結構製備

在上一章節成功的利用無電鍍的方式在孔洞 250 nm 的 AAO 裡製作出奈米的鎳管狀結構，但由於其厚度只為 10 μm ，結構強度相當脆弱。無論在製作 AAO 的過程或後續無電鍍的過程均相當容易損壞，因此我們嘗試不同的參數製作 AAO，施加 170 V 的工作電壓並延長陽極處理的時間製作出孔徑約為 350 nm 及厚度為 40 μm 的 AAO，孔密度 $6.3 \times 10^8 \text{ pore/cm}^2$ 。其深寬比為 114，由於其兩邊均為通孔在無電鍍過程均可提供電鍍液的進入，因此將其深寬比視為 57，其原始形貌的 SEM 觀察如圖 3.11 所示。

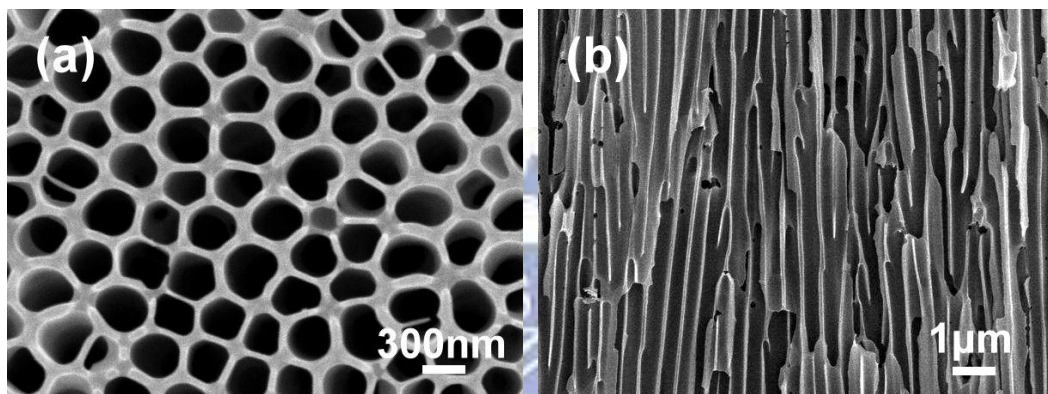


圖 3.11、高深寬比磷酸 AAO 原始形貌之 SEM，(a) 表面，(b) 斷面

隨後將 AAO 進行之前參數的無電鍍製程，將無電鍍時間延長到 5 分鐘，結果如圖 3.12 所示。在斷面可以觀察到兩種不一樣的形貌，在兩側接近開口處存在連續層，在斷面中間的部分則為不連續層。將這兩種形貌分別在更高解析度下觀察，不連續層可以觀察到未成膜的顆粒狀鎳的存在，在連續層部分則觀察到鍍層以實心線的結構存在。由於在高深寬比的孔洞會有離子濃度梯度的現象，因此靠外側孔洞鍍率會較快，在鍍率較快的鍍液或進行無電鍍時間過長，會導致鍍層由管狀結構填滿為實心線狀的結構，也因此導致孔洞被填滿封閉。孔洞封閉後鍍液就無法持續進入孔洞內部，因此孔洞內部的鍍層的無電鍍行為被中斷而無法持續成長成膜，因此若要成功得到連續鍍層且維持通孔的結構需要具有首要條件，就是維持孔洞不被鍍層封閉，可以讓鍍液持續進入孔洞的內部。為了達到這條件，接下來本研究會由前處理及鍍液的組成參數來著手。

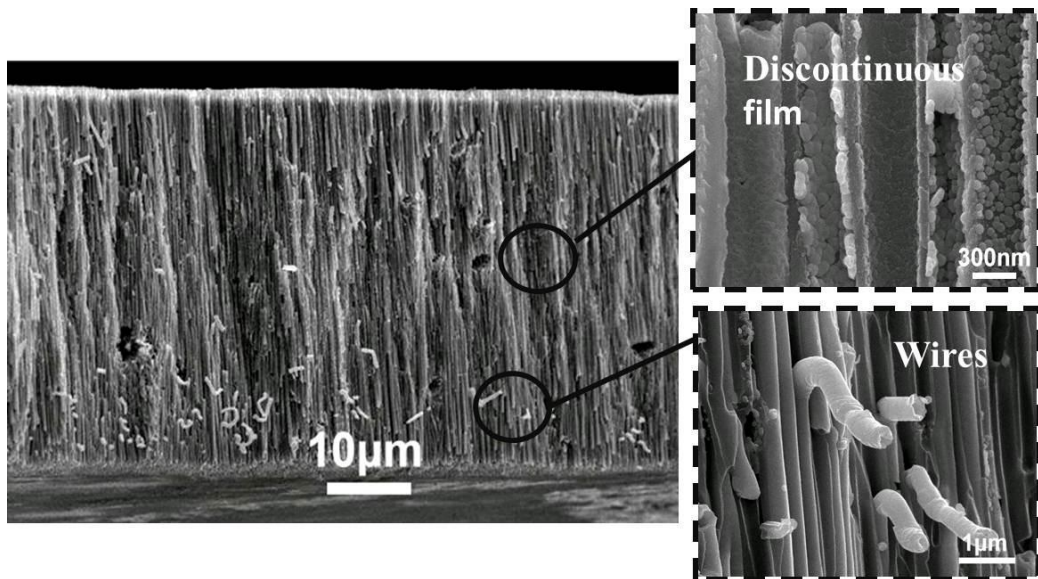


圖 3.12、磷酸 AAO 進行無電鍍鎳 5 分鐘後之 SEM 觀察

3.4.2.1 多道敏化活化前處理的影響

若要在非活性材料表面進行無電鍍，表面需經過活化處理，以吸附具催化活性的金屬顆粒如 Pd 在表面作為無電鍍的活化中心。如圖 3.13 以簡單的示意圖表示無電鍍成膜的過程，以無電鍍鎳為例，鎳離子會在經由敏化活化處理後吸附在表面的 Pd 顆粒為活化中心成核成長，而沒有 Pd 存在的位置因為不具有活化及導電的特性無法進行電子的轉移而沒有鎳離子還原反應發生。隨著鎳的還原會逐漸將 Pd 包覆住形成較大顆粒狀的 Ni。待無電鍍的持續進行，顆粒 Ni 會繼續以 3D 方向呈島狀成長直到開始互相連結後形成薄膜。初始的 Pd 分布會影響成膜的時間，在一個較高密度的 Pd 分布，由於 Pd-Pd 之間的間距較短，因此可以在較短的電鍍時間內得到連續鍍層，且得到的連續鍍層厚度較薄，較有利於奈米元件的製作。活化處理的方式會影響活化中心的尺寸及分布密度，在 Chang 的研究中比較敏化活化及置換活化兩種方式得到不同顆粒大小分布的 Pd，其中以敏化活化方式可以得到尺寸較小且分布密度較高的 Pd，也因此可以得到較薄且厚度均勻的薄膜 [106]。也有文獻指出在較高密度分佈的 Pd 表面可以達到更薄的連續鍍層 [107]，而在無電鍍鎳鍍液的 pH 值也會影響鍍層的厚度及均勻性，在酸性環境下的鍍液可以得到較薄且均勻的鎳鍍層 [108]。由於在敏化活化的過程中，敏化時 Sn^{2+} 的吸附是隨機的，而後續活化 Pd 的分布與 Sn^{2+} 的分布呈現正相關。因此我們認為利用多道的敏化活化步驟將可以增加 Pd 的分布密度，如圖 3.13 所示多道的敏化活化將會具有較高密度的 Pd 分布，隨著無電鍍的進行，相較於單次敏化活化，可以在較短的時間內得到連續的鍍層，且在後續的鍍層平整性也會較好。

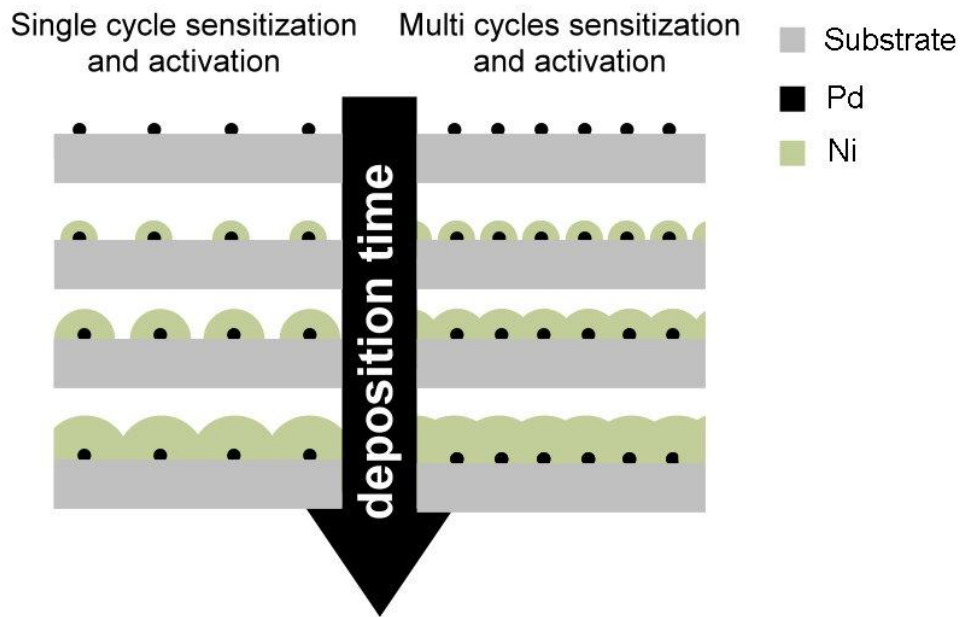


圖 3.13、不同次數活化處理對無電鍍層的影響示意圖

因此隨後將 AAO 進行多道的敏化活化，分別為單次、三道與五道。在進行 5 分鐘的無電鍍鎳步驟後，再以 SEM 觀察其斷面。如圖 3.14 (a) 所示經過單次的敏化活化的 AAO 斷面具有出許多 Ni 顆粒的分布，隨著敏化活化處理道次增加，顆粒密度就會越高，顆粒密度分別為單次： $5.8 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 、三道： $7.1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 及五道： $8.6 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 。甚至在五道已經呈現接近連續膜的型態，表示多道次確實可以提供更高的 Pd 密度分布，致使在相同電鍍時間下且更容易形成連續膜。因此在後續的無電鍍製程中，皆利用五道的敏化活化步驟以得到高密度的 Pd 分布。

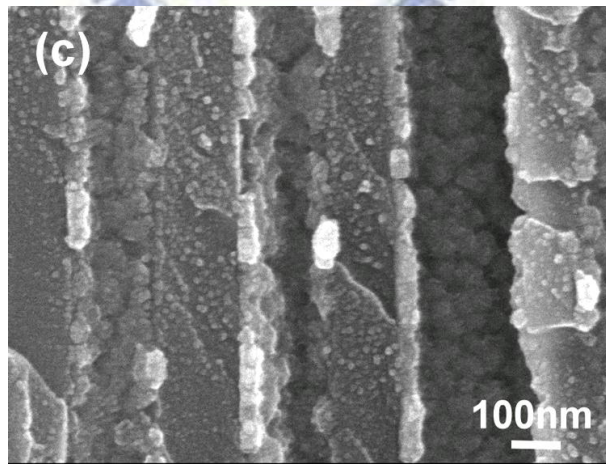
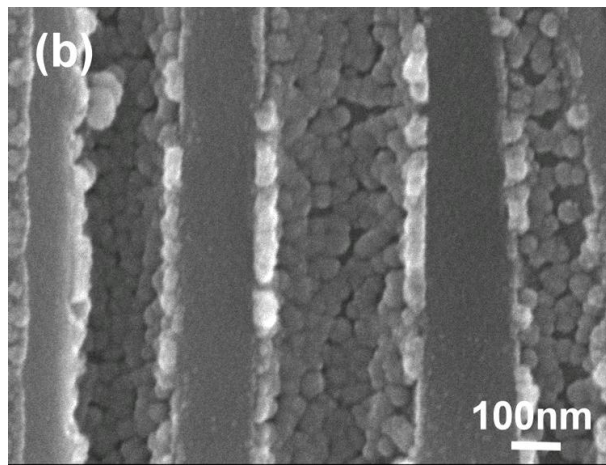
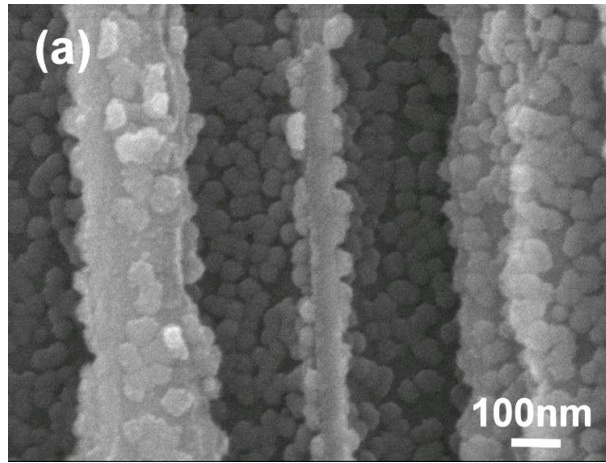


圖 3.14、不同次數敏化活化經由無電鍍鎳 5 分鐘後之 SEM 斷面觀察，(a) 單次，(b) 3 道，(c) 5 道

3.4.2.2 不同添加劑的影響

在高深寬比的結構中的電鍍製程裡會有離子濃度梯度差異，是主要影響填孔能力的因素，而濃度梯度差異程度主要取決於深寬比高低，越高的深寬比濃度梯度越大。因此在孔洞靠鍍液側濃度高相對鍍率較快，隨著孔洞越深也因為擴散路徑長造成離子濃度減少進而降低鍍率，由於鍍率的差異所以容易發生孔洞外側已經先被鍍層封閉，而孔深處卻還沒沉積成連續鍍層的情況（如圖 3.12）。由於本章節期望增加 AAO 的膜厚來提高結構強度以增加後續的應用性，因此高達 57 的深寬比是無法改變的，必須採用其他方式來達到本研究的目的。

降低鍍率可以延長孔洞被鍍層封閉的時間，使離子可以持續的擴散進入孔洞深層內維持無電鍍反應的進行，而鍍率取決於溫度、酸鹼值及添加劑 [109, 110]。在酸性無電鍍系統中添加劑的使用為影響鍍率的主要因素，錯和劑主要的功能為穩定鍍液品質延長鍍液的壽命，一般無電鍍最常見的錯合劑有檸檬酸、琥珀酸等。檸檬酸是鍍率最慢的錯合劑之一，而在前面章節所使用的琥珀酸則兼具有加速劑的功能，因此選用合適的錯合劑將可以有效降低鍍率 [110]。另外 PEG (Polyethylene Glycol) 的使用可以抑制金屬離子的還原，在半導體的金屬化製程中以電鍍或無電鍍銅來製作奈米級的導線，會使用各種添加劑達到沒有缺陷的填孔能力，其中 PEG 為最被常使用的一種抑制劑。PEG 主要會吸附在活化表面佔據活化位置，由於活化位置的減少也會因此減少金屬離子還原的數量，因此達到抑制的效果。而由於高深寬比的因素也會導致 PEG 形成濃度差，所以在靠外側 PEG 濃度高抑制效果較好，相對孔洞深處抑制效果就會較差，可以減少孔洞內外側因為金屬離子濃度差造成的鍍率差異，相對平衡孔洞內的鍍率。

接下來採用上述三種添加劑來比較差異，分別為琥珀酸鈉：16 g/L、檸檬酸鈉：16 g/L 及 PEG 2000：500 ppm。實際使用這些不同的添加劑進行不同的時間無電鍍在 AAO 上，並使用 SEM 觀察其斷面量測膜厚進而比較鍍率差異。結果如圖 3.15 (a) 所示，可以得知琥珀酸鈉具有最快的鍍率，而檸檬酸鈉次之，鍍率最慢的是添加 PEG 的鍍液。琥珀酸系統在進行無電鍍 15 分鐘時孔洞已經幾乎完全封閉，而檸檬酸系統在 20 分鐘後孔洞也被封閉，在 PEG 與沒有添加劑的鍍液則在無電鍍 30 分鐘後孔洞皆未被封閉。琥珀酸系統鍍率較快的原因有兩個，其一為琥珀酸具有的雙 COOH 根可以幫助打斷次磷酸鈉的 P-H 鍵結，所以加速次磷酸鈉的氧化反應。第二個原因就是琥珀酸為 monodentate ligand 只具有一個原子位置的配位基與鎳離子錯合，而檸檬酸為 polydentate complexing agents，具有多個原子配位基與鎳離子錯合，並會形成兩個 chelate rings，因此鍵結能力強。而無電鍍過程則必須將錯合鎳離子轉變成自由鎳離子才會進行鎳離子的還原反應，因此較弱鍵結的錯合物如琥珀酸系統具有容易轉化成自由鎳離子的能力因此鍍率快。

由於高深寬比的關係所以會因為濃度差異造成鍍率差，而無電鍍成膜是經由成核成長進而由島狀連結成膜的，所以會由孔洞靠外側逐漸往孔洞深處成膜，這也可以由之前的 SEM 觀察得到。因此藉由 SEM 觀察斷面可以量測出不同添加劑在經由不同時間的無電鍍後可以達到成膜的深度，進而判定鍍液可達高深寬比的能力。由圖 3.15 (b) 顯示在不同的添加劑之下得到的鍍膜可達連續層的深度。理論上鍍率越快在相同時間內會具有較厚之鍍層，孔徑則會因此相對變小造成離子擴散到孔的內部的數量降低，因而容易形成較大的濃度差，所以慢的鍍率可以減低離子濃度差距。因此我們可以觀察到檸檬酸及琥珀酸系統因為鍍率較快，可得的管狀結構深度遠低於未添加的基礎鍍液 Base 及 PEG 系統。琥珀酸在 10 分鐘後及檸檬酸在 20 分鐘後的深度幾乎沒有變化，其原因為孔洞已經趨近封孔導致離子幾乎無法擴散進入孔洞深處，使無電鍍的反應速率減低甚至中斷。檸檬酸系統雖然在實驗結果鍍率較琥珀酸系統慢，但可達的連續層深度卻較短，原因可能是因為鎳離子與檸檬酸的錯合離子擴散速率較慢所造成的結果。所以經由這個實驗結果可以知道在 Base 及 PEG 具有可達較高深寬比電鍍的能力，其中以 PEG 的性能是最佳的。



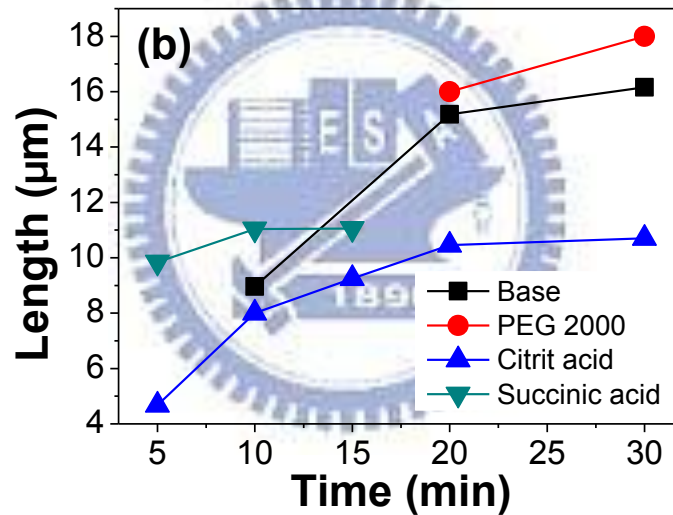
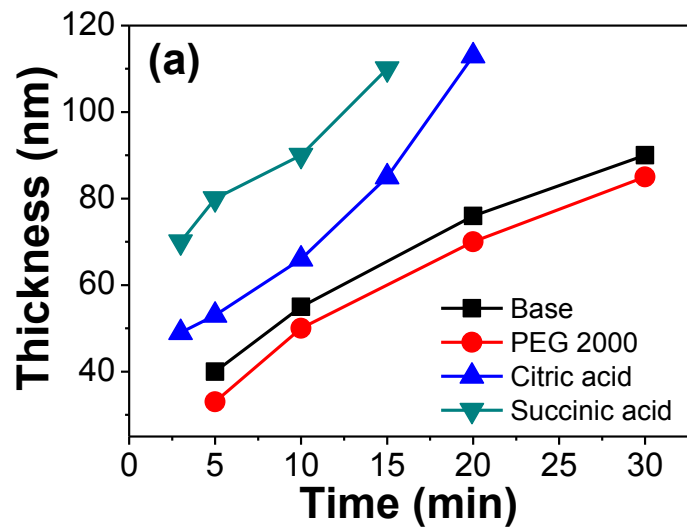


圖 3.15、不同添加劑下無電鍍鎳隨時間變化之鍍率觀察，(a)鍍層厚度觀察，(b) 不同時間下鍍層可達連續層深度觀察

3.4.2.3 表面形貌及結構

總合以上實驗的結果，將 AAO 進行五道敏化活化的前處理以得到高密度的 Pd 分佈，再採用添加 500 ppm 的 PEG 2000 的無電鍍鎳配方進行無電鍍製程，實驗結果得到在經過一小時的無電鍍可以得到最佳的结果 圖 3.16 為 SEM 的觀察結果，(a) 為無電鍍後 AAO 的表面，可以明顯觀察到表面有明顯鎳鍍層存在且孔洞均未被封閉。(b) 為 AAO 斷面觀察，幾乎每個孔洞內皆已達到連續的鎳鍍

層的結構，(c) 為高解析的 SEM 觀察可以看到鎳層依附著 AAO 的孔洞形成管狀的結構，配合 (a) 可以證明經無電鍍後仍然為通孔的結構。為確認鍍層的成分及結構採用 EDX 及 XRD 分析，結果如圖 3.17 所示，EDX 的結果顯示除了 AAO 原本氧化鋁結構的 Al 及 O 外，還有 Ni 及 P 存在，由於無電鍍鎳使用還原劑為次磷酸鈉，會在反應過程會伴隨著 P 的產生，經由半定量分析 P 的含量相對於鎳約為 15 wt% 左右。而在 XRD 分析也得到 Ni 的繞射峰，其呈現出較寬的半高寬顯示其為非晶的結構，由於無電鍍鎳中伴隨 P 的還原，P 的比例會影響鍍層的結晶程度。以一般無電鍍鎳來說鍍率越快 P 的比例越低鍍層結晶性越好，鍍率越慢 P 的成分比越高就會越傾向微晶結構，而本研究採用鍍率相當慢的鍍液以達到製作通孔結構的目的，因此得到較高 P 比例的非晶鍍層結構。

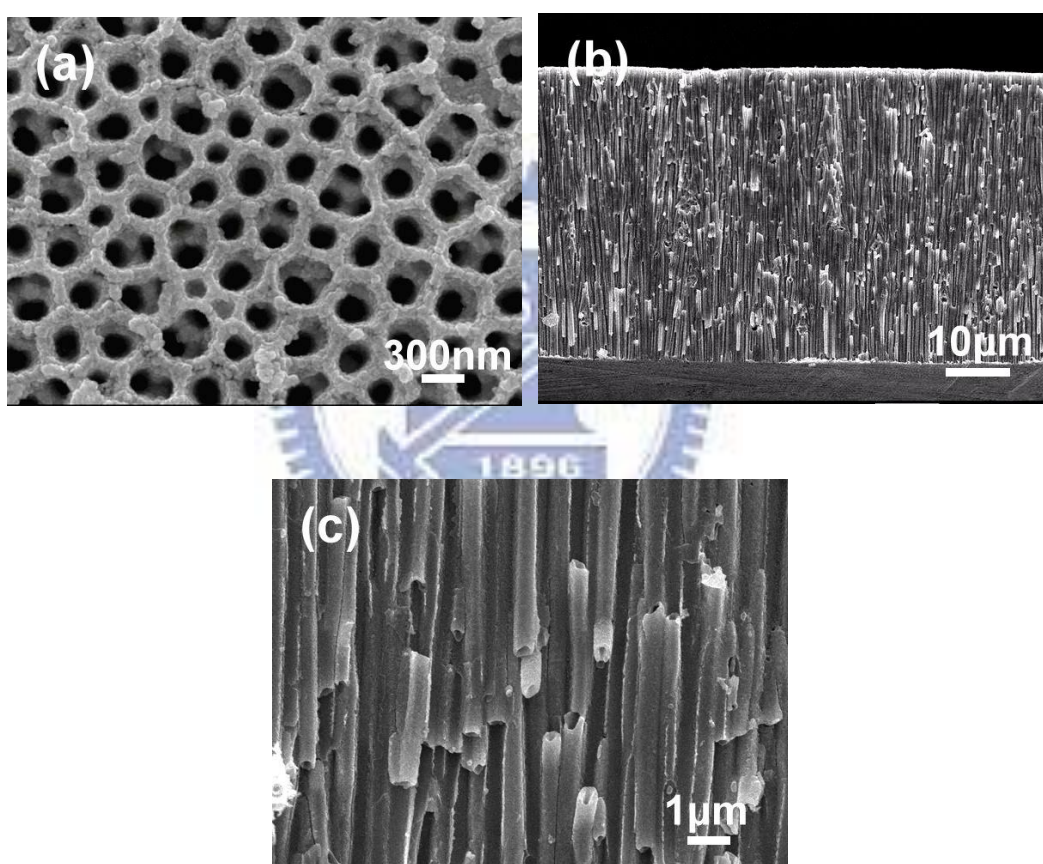


圖 3.16、磷酸 AAO 在適當的無電鍍鎳參數下進行無電鍍 1 小時後之 SEM 斷面，(a) 表面，(b) 斷面，(c) 高解析斷面

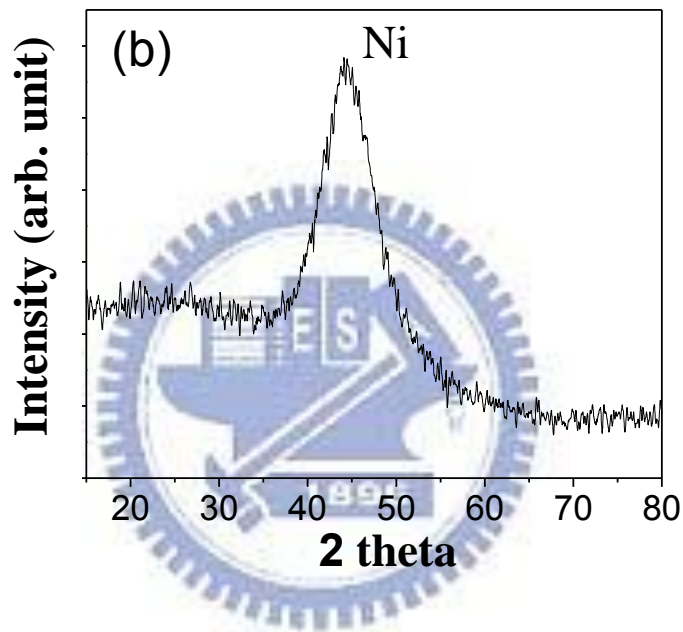
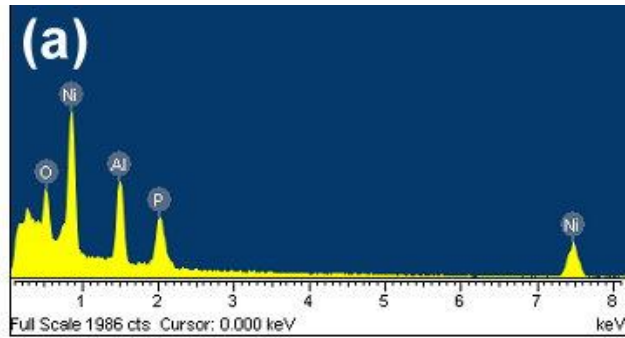


圖 3.17、AAO 經由無電鍍鎳後成分與結構組成，(a) EDX 成分分析，(b) XRD 之結構分析

雖然以 SEM 觀察經過無電鍍後的結構顯示鍍層呈現管狀結構未被封閉，呈現通孔的狀態。但為了更進一步確認本研究製作的結構通孔性，隨後將對原始的 AAO 及經過無電鍍後的 AAO 進行通孔的檢測。利用毛細孔流分析儀 (Capillary Flow Porometer) 可以量測通孔結構的孔徑尺寸及其分佈，如果結構不具通孔性則無法量測出數值，或者在量測過程因為壓力導致試片破壞。量測的結果如圖 3.18，顯示原始的 AAO 結構孔徑分佈在 150-250 nm 之間，平均為 202 nm，經由無電鍍後因為鎳層的存在減低了孔徑為 78 nm。

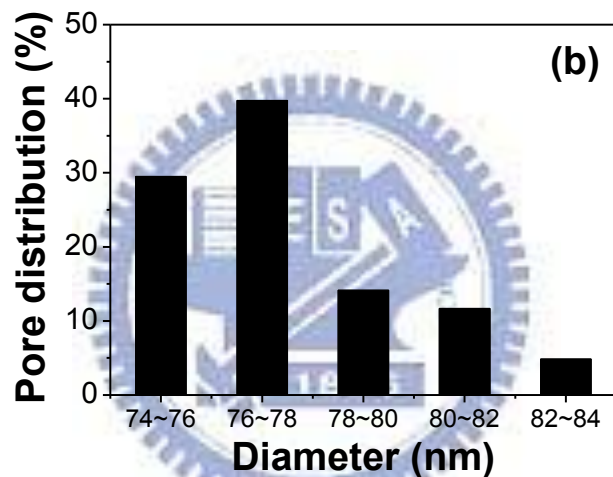
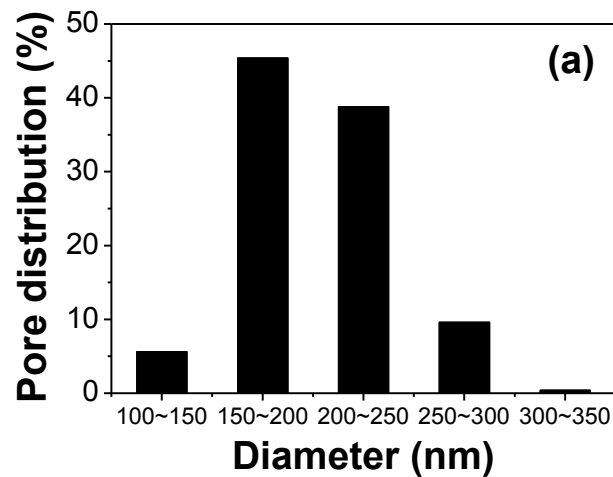


圖 3.18、孔徑與分佈，(a) 原始磷酸 AAO，(b) AAO 經無電鍍之奈米結構鎳

雖然 SEM 也可觀察出鍍層的連續性，理論上在鎳鍍層達到連續層之後，量測薄膜兩側是可以導電的，利用導電性的量測可以輔助證明鍍層的連續性。本實驗採用兩黃銅片當作電極貼住試片的兩側後使用夾具夾持維持其貼附性，使用電性量測儀器 Keithley 2000 量測其電阻值。由於 AAO 本身為非導體的 Al_2O_3 其電阻值為 $10^6 \Omega$ ，因此在原始 AAO 的試片量測無法得到量測值，而經由金屬化的 AAO 試片得到的電阻值為 0.18Ω ，結果顯示經過金屬化製程後鍍層已為連續層所以具有良好導電的能力。若是以理論電阻公式(1)來計算出此結構的電阻值，其中電阻率 ρ 為 NiP 的電阻率，電阻率會隨著其中 P 含量的比率有所改變，在本研究中無電鍍出來的鍍層以 EDX 成分分析得知磷含量為 15 wt%，參考文獻所提供在此磷含量下的電阻率為 $120 \mu\Omega\text{-cm}$ [110]，L 則為 AAO 的厚度為 $40 \mu\text{m}$ 。由於每個孔洞皆有一奈米鎳管，因此截面積 A 視為在量測面積內所有奈米鎳管陣

列集合的截面積。公式(2)即為帶入奈米鎳管陣列截面積的結果， A_{all} 為量測面積， A_t 為單根奈米鎳管的截面積。

$$R = \rho \cdot \left(\frac{L}{A}\right) \dots\dots (1)$$

$$A = A_t(A_{all} \times \text{pore density}) \dots\dots (2)$$

A_t 以毛細流孔徑分析得到的結果代入(外徑 202 nm, 內徑 78 nm), pore density 為 6.3×10^8 pores/cm², 經由上述公式理論計算得到的電阻值為 $2.83 \times 10^{-6} \Omega$, 此結果遠小於量測值許多。會造成有如此大差異推估有以下幾項原因。第一由於量測面為多孔狀形貌, 因此電極與試片間存在的接觸電阻很難經由簡單的計算或量測得知, 因此量測出來的數值會包含接觸電阻值。而一般為解決接觸電阻的問題會使用四點量測的方式來消除, 但四點探針量測主要為平面上的薄膜或者具有平整表面的塊材, 本研究欲量測薄膜多孔結構兩側間的電阻則無法使用四點量測方式。第二就是材料本身的缺陷, 在 AAO 製程中多少會因為原始鋁材的純度或表面的平整度而造成陽極氧化後 AAO 的內部缺陷, 缺陷會影響部分孔洞的連續性導致孔洞處於封閉狀態而非通孔, 這會阻礙的無電鍍過程中鍍液的擴散性進而影響鍍層連續性, 因此也會影響到導電的性能。由於缺陷呈 3D 隨機分布的數量較難量化所以影響導電的能力也較難得知。基於以上因素可能導致實際量測得到的結果遠大於理論值, 但確實經由本金屬化製程後 AAO 以順利改質為具有導電能力的多通孔薄膜了。

3.4.3 奈米結構鎳在電化學的應用

3.4.3.1 奈米結構鎳電解水性能

一般氧化鋁可以在鹼性溶液中被溶解, 因此以 AAO 為膜版製作的奈米鎳多孔結構, 在經由 1 M KOH 浸泡之後, 可以將 AAO 移除得到只有 Ni 存在的獨立結構。將 AAO 溶解後的試片以 SEM 觀察其斷面呈現管跟管之間因為 AAO 的溶解呈現獨立的狀態, 如圖 3.19 (a)。而在上下兩側則呈現不同的形貌, 一端為獨立管狀結構存在, 另一端鎳管依然互相連結在一起的結構。這是因為在 AAO 製程中, 在非阻障層端由於是最早形成 AAO 的位置, 在長時間的 AAO 成長製程中是一直處於浸泡在具有溶解 AAO 能力的磷酸電解液內, 再長時間下孔壁會緩慢的被溶解並減薄, 因此在此處孔壁會較薄。在此處經由無電鍍後的鎳管之間的鍍層結構強度較強, 且管與管之間的距離較近具有互相支撐的效果, 因此呈現依然互享連結的狀態, 另外一端則反之呈現互相獨立的鎳管。

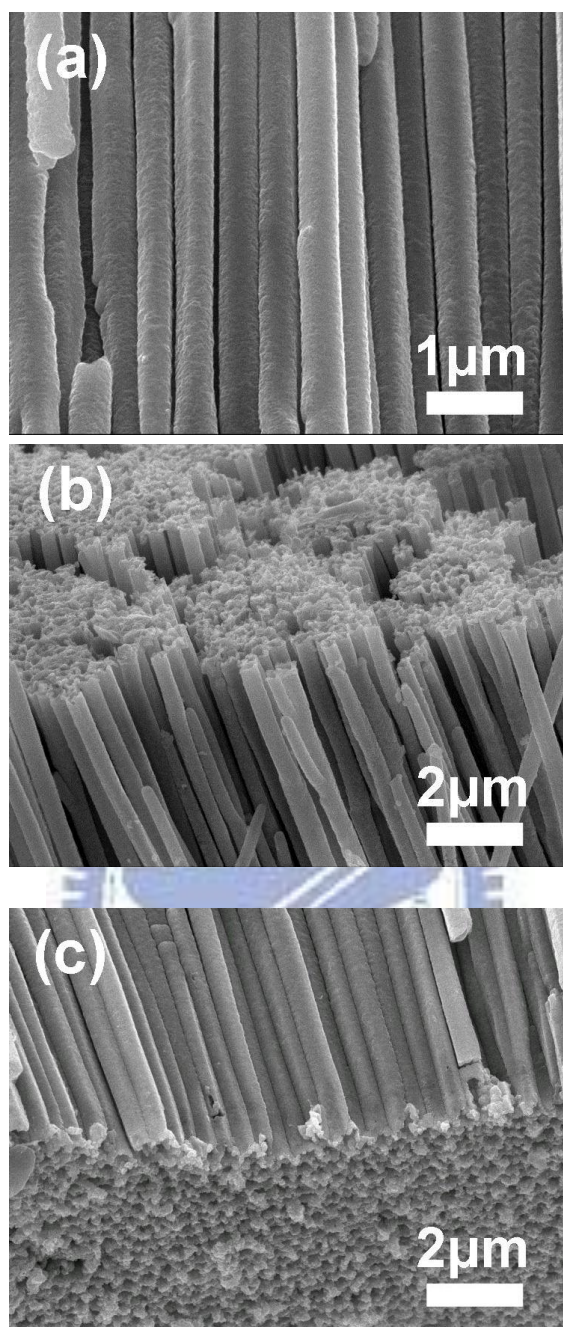


圖 3.19、移除 AAO 之奈米結構鎳之 SEM 觀察，(a) 中間斷面，(b) 上側，(c) 底部

將移除 AAO 後的奈米鎳結構，以獨立鎳管側暴露在電解液中，運用電化學循環伏安法由工作電極電流與電壓的關係分析電極上的氧化還原反應，電解液為 1 M KOH 水溶液，掃描範圍由 -2 V 到 1.8 V，掃描速率為 50 mV/s。圖 3.18 (a) 為循環伏安法的結果，以一樣製程下的無電鍍鎳參數沉積在 Si 上做為鎳平板對照組，首先由 -0.2 V 往 -2 V 的方向掃描，HER (氫氣還原) 會開始發生在 -1.3 V，越往負的方向掃描電流也會隨著增加，隨後往正向掃描 Ni 會氧化成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，

化學式如下：

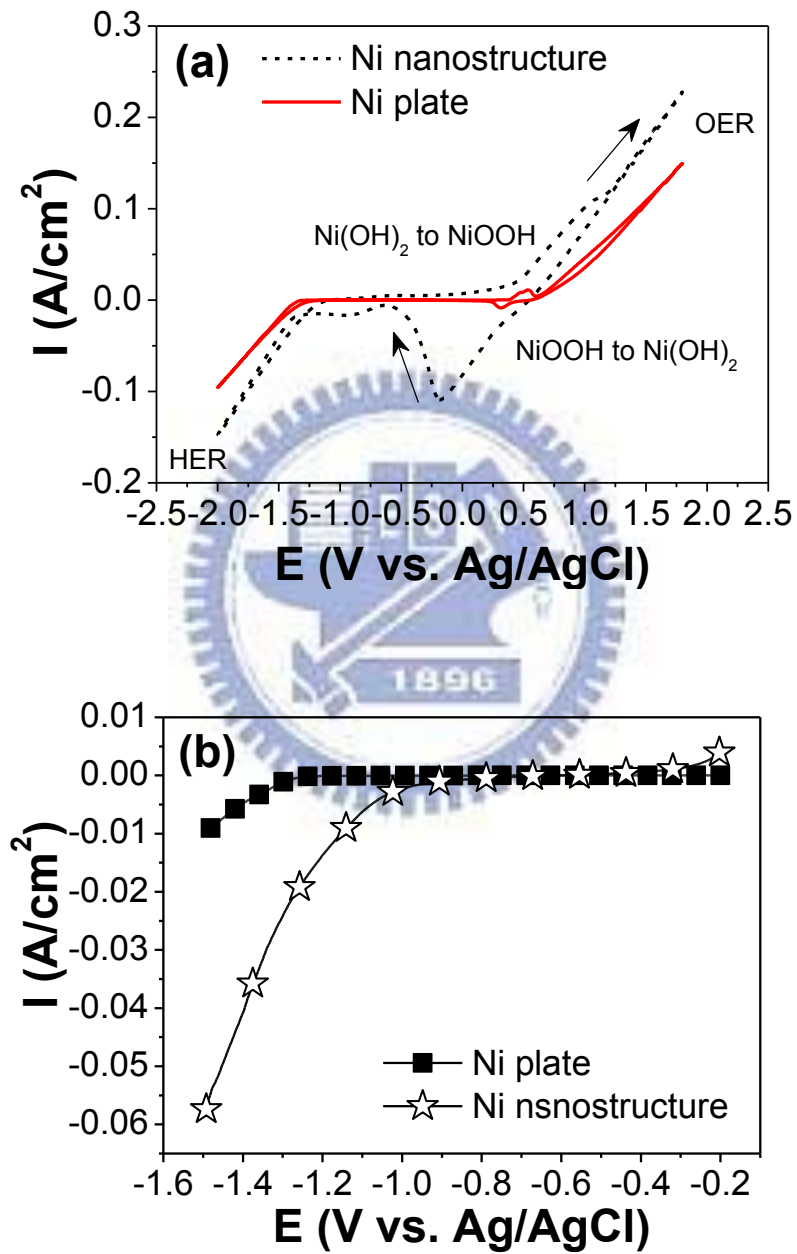
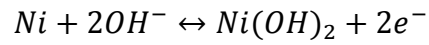
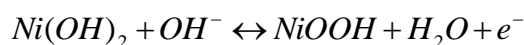
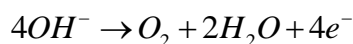


圖 3.20、鎳平板與奈米結構鎳的電化學測試，(a) 循環伏安法，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s，(b) I-V 曲線，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s

繼續正向掃描 0.3 V 後為 Ni(OH)₂ 氧化為 NiOOH 的行為，而在負向掃描約 0.5 V 之後的還原峰為 NiOOH/Ni(OH)₂ 的還原行為。反應方程式如下



在正向掃描 0.5 V 以後由於伴隨氧氣的生成導致電流急遽升高



AAO 製作出的鎳多孔結構電極，由於具有高的比表面積，因此在各氧化還原峰電流均遠高於鎳平板。另外由於每個高深寬比孔洞具有獨立不互通的特性，相較於平板電極會具有許多獨立且長的擴散路徑，濃度差的影響導致各氧化還原反應電位範圍均有延後的現象。在奈米結構鎳的負向掃描在 -0.7 V 的位置出現的還原峰，為 Ni(OH)₂ 轉換為 NiH 的行為 [32]，此還原峰產生的電流值相當低因此在平板鎳幾乎無法觀察到，經由鎳多孔電極高的大表面積放大了其電流值，也因此出現明顯的還原峰。

由於氫氣為綠色能源之一，且利用電解水產生氫的方式不會排放污染物，是相當環保的產氫方式。因此我們利用 i-V 的掃描來進一步比較 HER 的性能，電解液同樣採用 1 M KOH 水溶液，掃描速率為 5 mV/s，掃描電位由 -0.2 到 -1.5 V。結果顯示鎳奈米結構具有明顯優於鎳平板的 HER 性能，且其具有較低的過電位。在 -1.5 V 顯示鎳奈米結構具有高於鎳平板約 2.5 倍的 HER 電流值。若是考慮鎳奈米結構的完整面積進去的話，其計算方式如下：

$$A = \rho t(2\pi r + 2\pi R)$$

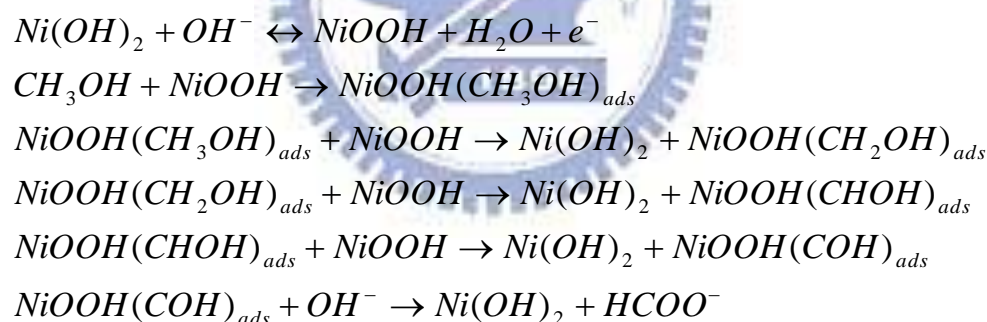
A 為理論面積， ρ 為孔洞密度為 6.3×10^8 pore/cm²，t 為 AAO 膜厚為 40 μm ，r 為毛細孔分析儀量測得到無電鍍後的結構平均孔半徑，R 為無電鍍前的 AAO 平均孔半徑。計算的結果如表所示。雖然鎳奈米結構呈現遠大於平板的表面積，但在實際電化學的檢測並沒有反應出真實面積的結果，其有效電流遠低於平板電極，因為反應的發生受到每個鎳管間的質傳限制。這是由於奈米鎳結構為只有單一方向可以提供氣體逸出與電解液的擴散，在 HER 的過程中，產生的氣泡若卡在結構的間隙無法排出則會阻礙電解液的進入。這些卡在結構內無法逸出的氣泡將會造成大的歐姆阻抗並且降低電極的效能。因此我們認為真實發生反應的面積大多只在電極的頂端，在其他類似的奈米結構也有相同的情形發生 [45, 111]。

表 3.3、平版鎳與奈米結構鎳在 i-V 曲線不同電位下理論面積電流密度與實際電流密度之比較

sample	Surface area (cm ²)	-1.3 V		-1.5 V	
		Apparent current (mA/cm ²)	Effective current (mA/cm ²)	Apparent current (mA/cm ²)	Effective current (mA/cm ²)
Planar Ni plate	1	1.68	1.68	22.2	22.2
Nanostructured Ni brush	221	24.3	0.11	58.6	0.27

3.4.3.2 奈米結構鎳對鹼性酒精氧化性能

在前面燃料電池的章節 (Ch. 2.3.2.2) 討論到有關鹼性酒精燃料電池的陽極觸媒，一般對酒精的氧化觸媒多以 Pt 為主。以甲醇為例，首先甲醇分子會吸附在 Pt 的表面，經由 Pt 的催化產生中間產物，再經由後續的反應將中間產物反應為最終產物脫離觸媒表面。鎳也具有對酒精氧化的能力，但其反應機制卻與貴金屬觸媒有所不同 (圖 3.21)，其反應過程如下所示：



由於 Ni 在鹼性溶液中表面容易形成 Ni(OH)₂，在電化學反應中，Ni(OH)₂ 會隨電位增加而氧化為 NiOOH。然後甲醇分子會吸附在 NiOOH 表面，隨後甲醇會持續產生脫氫的反應並將 NiOOH 再還原為 Ni(OH)₂，最後成為最終產物甲酸脫離觸媒表面。在這反應過程，被還原的 Ni(OH)₂ 會再度氧化成 NiOOH。經由 Ni(OH)₂/NiOOH 不斷氧化還原反應的循環下可以持續進行甲醇氧化反應。

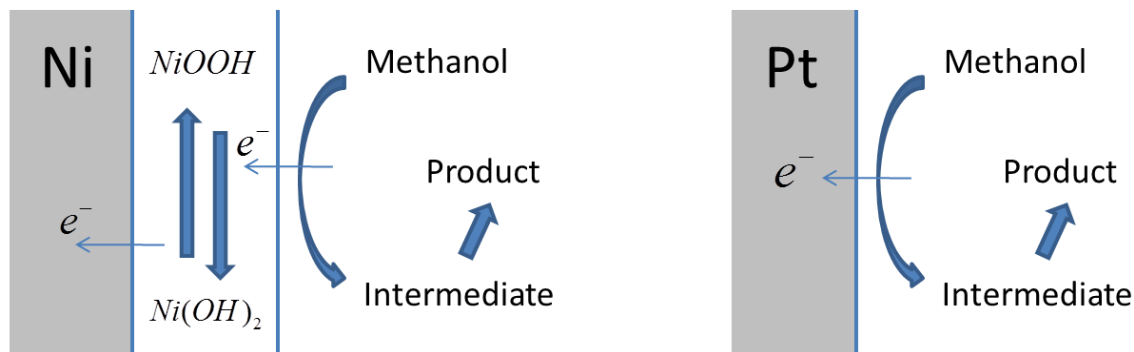


圖 3.21、Ni 與白金對甲醇氧化的機制示意圖

我們認為利用本研究製作的奈米結構鎳所提供的高表面積將可以有效提升對酒精氧化的效能。因此接下來利用電化學循環伏安法來檢測甲醇及乙醇氧化的能力。首先在 1 M KOH 裡檢測鎳平板與奈米結構鎳在鹼性環境的電化學行為，掃描電位由 -0.2 往 0.7 V 循環掃描，掃描速率為 50 mV/s。實驗結果顯示奈米結構鎳具有明顯的 Ni(OH)₂/NiOOH 氧化及還原峰，而平板鎳的氧化還原峰遠小於結構鎳，由圖 3.22 內的小圖依然可以觀察出其氧化還原峰。由此顯示奈米結構鎳具有遠高於平板鎳的電化學面積。隨後分別在 1 M 甲醇與乙醇在 1 M KOH 鹼性溶液裡進行循環伏安掃描，這兩個不同的醇類所得到的電化學結果相當相似（圖 3.22）。在陽極掃描方面可以發現平板鎳表現出較 1 M KOH 溶液裡更大的氧化峰，起始電位與 Ni(OH)₂ 氧化的起始電位相同，表示酒精的氧化是靠 Ni(OH)₂/NiOOH 的氧化才開始的，此時的電流值為酒精氧化與 Ni(OH)₂ 氧化的總和。

在陰極掃描出現的氧化峰是由陽極掃描時酒精氧化的殘留的中間產物與新鮮的酒精持續進行氧化的結果。在奈米結構鎳的測試結果，陽極掃描酒精氧化電流明顯優於平板鎳，表示其高表面積相對提高了酒精氧化性能。而在陰極掃描 0.4 V 以後出現 NiOOH 的還原峰，其在平板鎳沒有出現。這是由於奈米鎳結構為垂直的管狀結構，因此在電化學反應過程會受到擴散影響而會有濃度梯度差。在結構的底部由於酒精不易擴散進入，因此在電化學反應會表現出 NiOOH 的還原行為。其還原峰明顯小於其在 1 M KOH 的電化學行為，因為部分的 NiOOH 在酒精氧化的過程中已經優先還原了。平板鎳沒有出現還原峰的原因是其沒有濃度梯度問題，電極表面可以完全接觸到酒精分子，因此 NiOOH 的還原則會經由酒精的氧化達成。

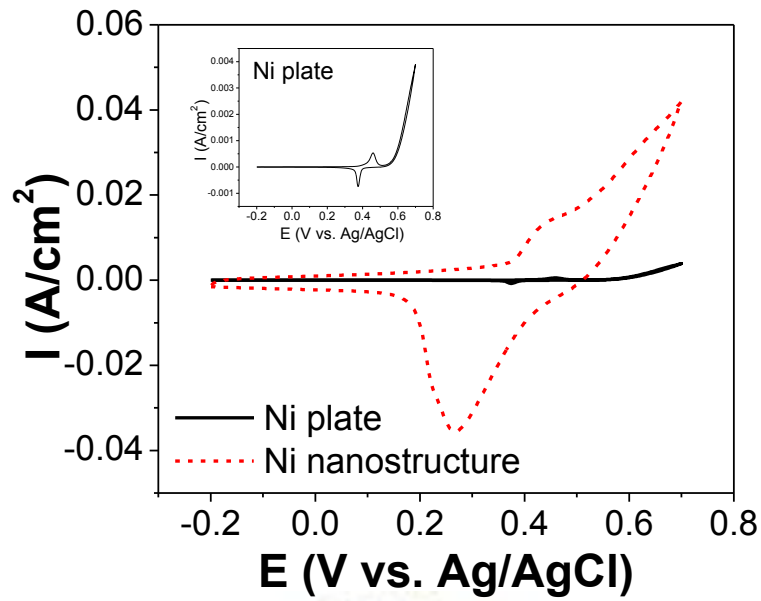


圖 3.22、鎳平板與奈米結構鎳的電化學循環伏安測試，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s

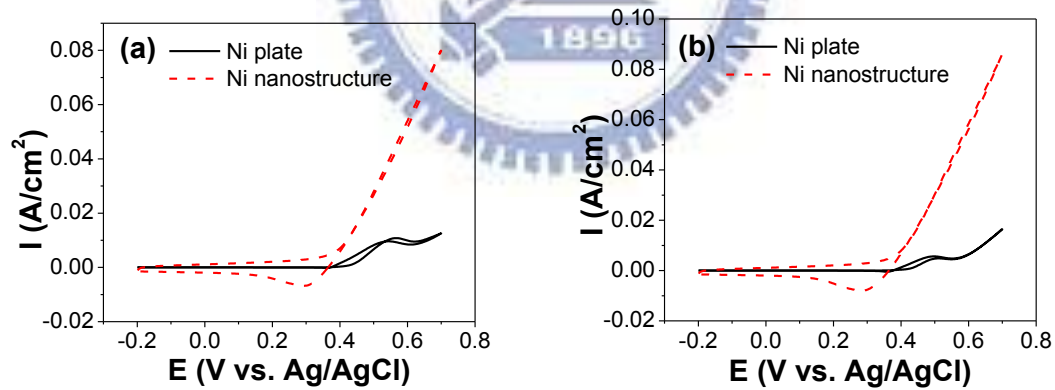


圖 3.23、鎳平板與奈米結構鎳對酒精氧化的循環伏安電化學測試，(a) 電解液為 1 M Ethanol + 1 M KOH 水溶液，(b) 電解液為 1 M Methanol + 1 M KOH 水溶液，掃描速率皆為 50 mV/s

3.5 自發沉積鈳與鉑修飾奈米鎳結構

3.5.1 Ni 平板試片

3.5.1.1 表面形貌觀察與成分分析

自發沉積是以置換的原理將非貴金屬置換成貴金屬，貴金屬多具有特殊的觸媒性能，但由於其價格昂貴，因此利用非貴金屬作為基材以貴金屬來修飾表面，將可以有效的使用其觸媒性能並達到降低成本的目的。接下來本研究利用無電鍍的方式在矽晶圓表面沉積鎳層作為平板鎳試片，並分別在 5 mM 的 RuCl_3 與 5 mM H_2PtCl_6 水溶液進行自發沉積反應。在實驗的過程發現 Ru 的沉積速度相當慢，而 Pt 的沉積速度較快，因此在沉積 Ru 的時間設定為 3 小時，Pt 的沉積時間為 5 分鐘。經自發沉積後以 SEM 觀察其表面形貌(圖 3.24)，原始的 Ni 表面較為平滑，具有因為無電鍍機制島狀成長連結成膜的介面。在沉積 Ru 後的表面呈現比較粗糙的表面，這是由於 Ni 在被 Ru 的置換過程中，由於其反應速度較慢及沉積時間較長，因此呈現較均勻的 Ni 表面腐蝕及細小 Ru 沉積現象。而在沉積 Pt 的表面呈現許多大顆粒的分佈，經由 EDX 分析其為 Pt 的顆粒。由於 Pt 的沉積速率較快，因此成核成長的速度也較快，所以容易成長為大顆粒。利用 XRD 檢測其結構，原始平板鎳在 Ni(111)表現出其為微晶的結構。經過 Ru 沉積後可以發現其呈現出許多 Ru 的繞射峰，經由資料庫比對其為 HCP 結構的 Ru (CAS Number 7440-18-8)。而經過 Pt 置換的結果也可得到 Pt 的各個繞射峰 (CAS Number 7440-06-4)，顯示其為 FCC 結構。

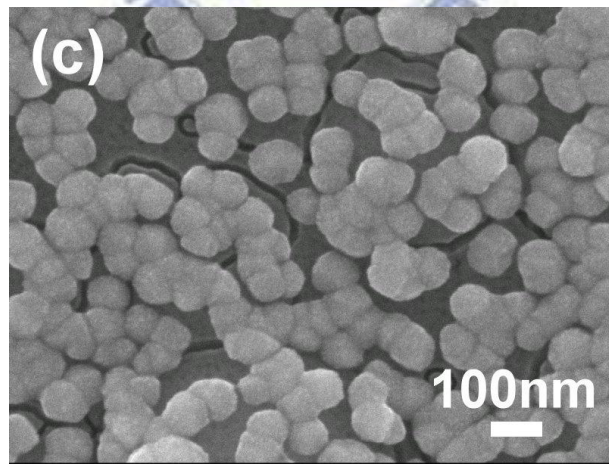
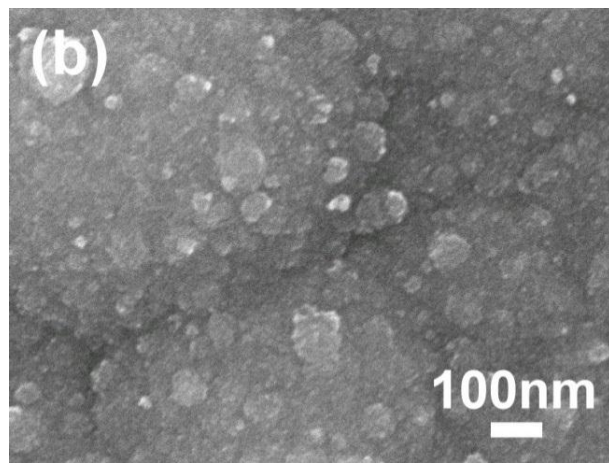
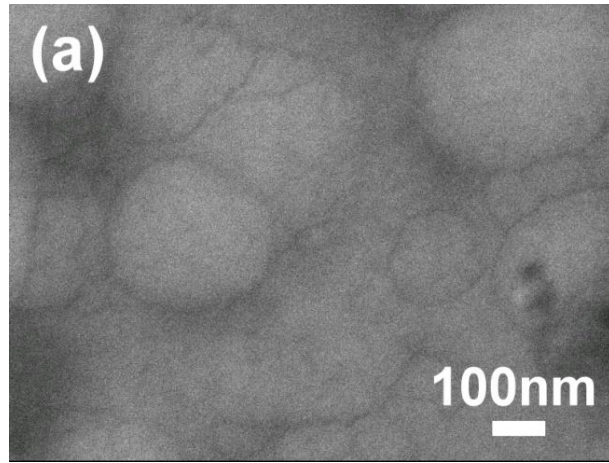


圖 3.24、自發沉澱 SEM 觀察，(a) 原始鎳平板表面，(b) Ru 自發沉澱 3 小時在鎳平板上，(c) Pt 自發沉澱 5 分鐘在鎳平板上

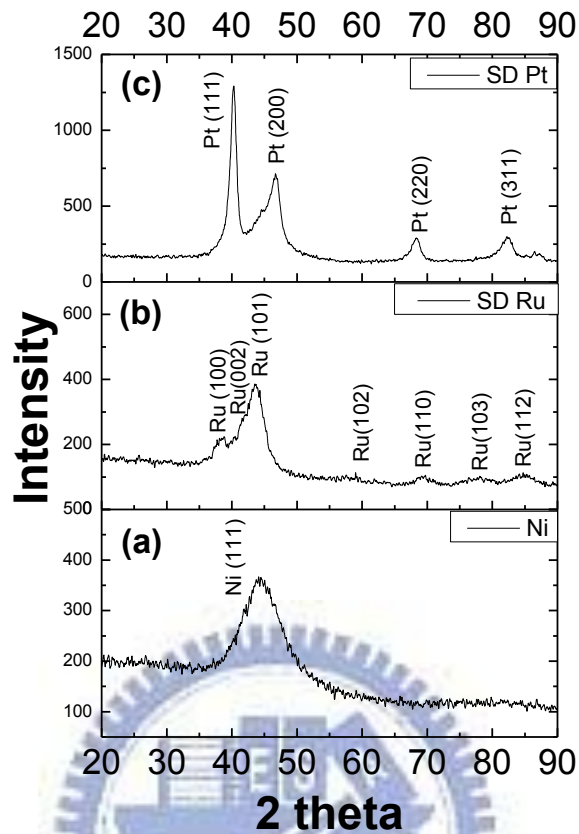


圖 3.25、自發沉積 XRD 觀察，(a) 原始鎳平板表面，(b) Ru 自發沉積 3 小時在鎳平板上，(c) Pt 自發沉積 5 分鐘在鎳平板上

3.5.1.2 HER 的性能比較

經過修飾後的試片利用電化學的 i - V 測試檢測其電解水 HER 的性能。掃描範圍由 -0.2 到 -1.5 V，掃描速率為 5 mV/s。經過沉積 Ru 及 Pt 後的試片，其表現出的 HER 的性能明顯高於 Ni，在 -1.5 V 時其 HER 電流值 Ru 為 Ni 的 3.7 倍，Pt 為 Ni 的 6.5 倍。且 Ru 與 Pt 明顯具有較低 HER 過電位，約在 -1 V 即開始 HER 的發生。而 Ni 則在 -1.2 V 之後 HER 才開始發生。在電化學結果顯示利用自發沉積的製程以 Ru 與 Pt 修飾 Ni 表面，可以顯著提升其 HER 的性能。

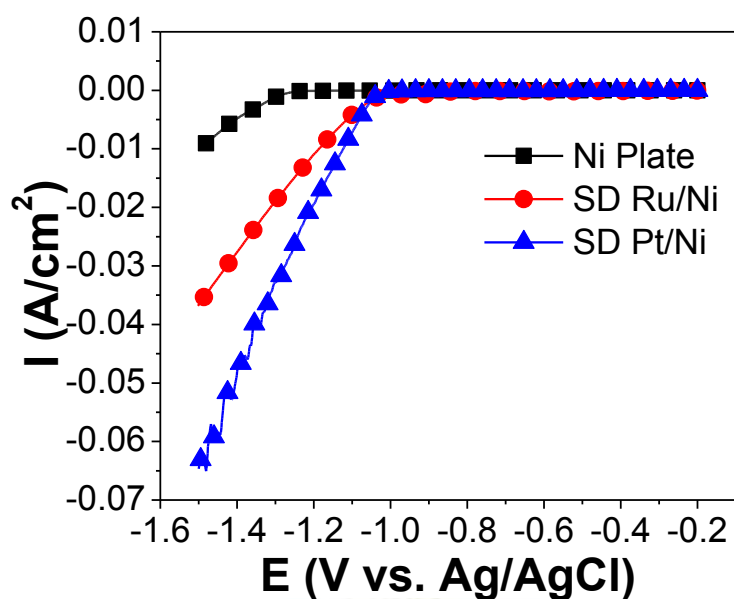


圖 3.26、電化學 i-V 分析檢測經自發沉積 Ru 與 Pt 之 HER 性能，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s

3.5.2 鎳奈米結構試片

3.5.2.1 表面形貌觀察與成分分析

利用置換沉積的方式可以成功沉積 Ru 與 Pt 在 Ni 平版的表面，也證實了其 HER 性能遠高於原始 Ni 試片。在之前的研究也利用奈米結構鎳提高表面積來增進 HER 的性能，接下來就以奈米結構鎳進行自發沉積以 Ru 及 Pt 來修飾表面來更進一步增進整體性能。實驗採用不同的沉積時間，在 Ru 方面分別沉積 3 小時、5 小時與 10 小時，在 Pt 方面分別沉積 5 分鐘、10 分鐘及 15 分鐘，經過自發沉積後的奈米結構鎳經由 SEM 的觀察如圖 3.27 所示，經過 10 小時的 Ru 沉積明顯與原始的鎳奈米結構有不同的形貌，原因為在置換沉積過程在同時造成 Ni 的解離改變了其形貌，在長時間下 Ru 會逐漸成核成長並架構出新的形貌。而在 15 分鐘的 Pt 沉積則發現其表面具有相當多的 Pt 顆粒存在。因為 Pt 沉積速度較快，推測其快速的成長速率相對在短時間只存在較少的成核數量，也因此容易聚集成長為顆粒狀。利用 ICP-MS 去檢測其不同時間沉積量如表 3.5 所示，隨著時間增加 Ru 與 Pt 的沉積量都會增加，但明顯地觀察到 Pt 的沉積速率是遠大於 Ru 的沉積速率。甚至在沉積 Ru 在 10 小時之後所得到的沉積量只約為 Pt 沉積 5 分鐘的二分之一而已。

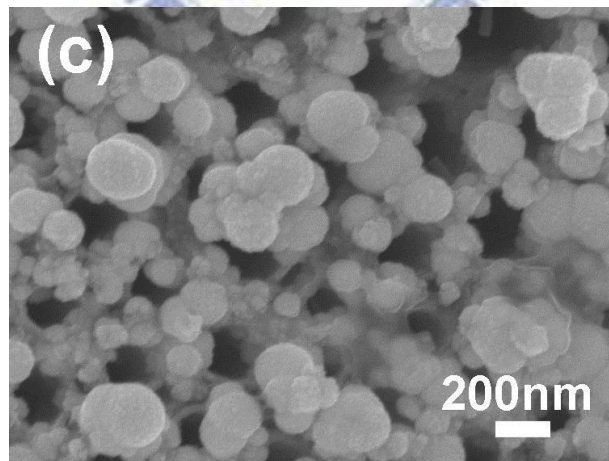
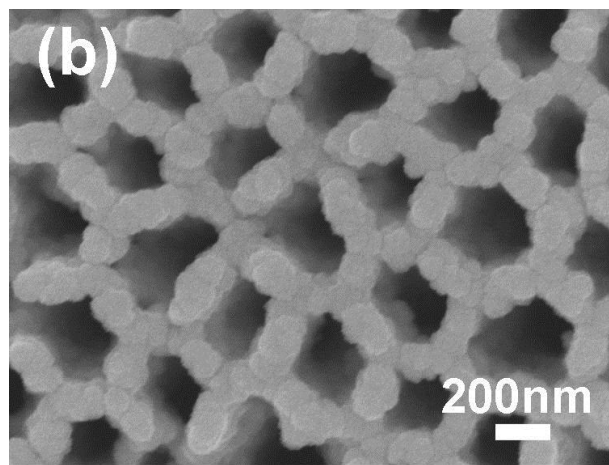
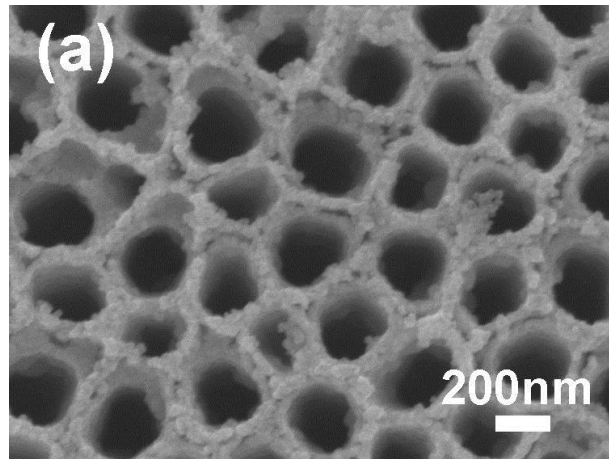


圖 3.27、奈米結構鎳經自發沉澱後之 SEM 表面形貌觀察，(a) 原始奈米結構，(b) 經 Ru 沉澱 10 小時後 (c) 經 Pt 沉澱 15 分鐘後

表 3.4、不同時間的 Ru 與 Pt 自發沉積經 ICP-MS 檢測的沉積量

Ru		Pt	
Deposition time (hr)	Loading (mg/cm ²)	Deposition time (min)	Loading (mg/cm ²)
3	0.034	5	0.379
5	0.118	10	0.473
10	0.172	15	0.526

3.5.2.2 HER 的性能比較

將置換沉積 Ru 與 Pt 的奈米結構鎳進行電化學的測試比較 HER 的性能，結果均顯示在 HER 的電流值均高於原始的奈米結構鎳。隨著 Ru 的沉積時間增加沉積量也隨之增加，也會增進 HER 的性能。但在 Pt 沉積 10 分鐘與 15 分鐘的 HER 電流增加幅度相當小，由圖 3.24 可以觀察其 Pt 沉積 15 分鐘的表面形貌因為 Pt 顆粒的成長而導致遮蔽了結構孔洞。孔洞變小會影響電解液的擴散速度，且更容易導致氣泡卡在孔洞內而降低性能，這是 Pt 沉積 15 分鐘後 HER 性能卻沒有更明顯增加的原因。

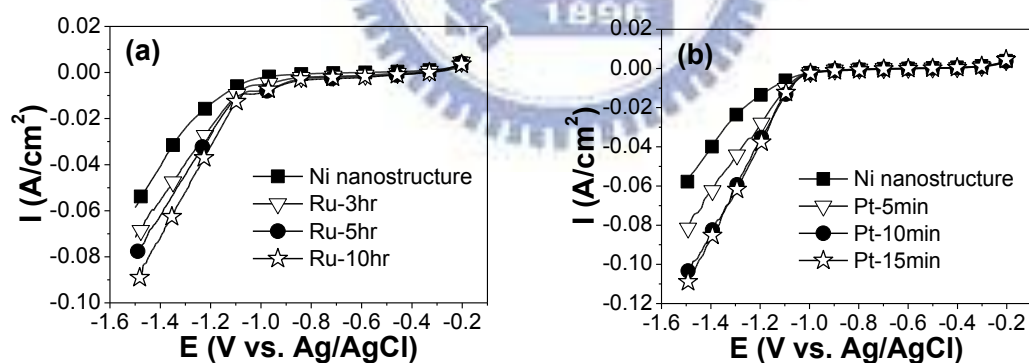


圖 3.28、電化學 I-V 分析檢測奈米結構鎳經自發沉積 Ru 與 Pt 之 HER 性能，(a) 自發沉積 Ru，(b) 自發沉積 Pt，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s

將平板鎳、奈米結構鎳、Ru 修飾奈米結構鎳與 Pt 修飾奈米結構鎳的電化學結果放在一起比較 (圖 3.29)。奈米結構鎳提供了高的電化學面積因此可以有效提高 HER 的性能，經過表面修飾具有更高活性的 Ru 與 Pt，更可進一步提升性能。研究結果顯示 Pt 的性能大於 Ru，但 Ru 的沉積量卻遠低於 Pt。考量在 -1.5 V 時的單位重量的性能表現，Ru 為 0.53 A/cm²·mg，而 Pt 為 0.21 A/cm²·mg，Ru

的單位重量性能高於 Pt 兩倍以上。隨後將各組試片進行定電流長時間的測試檢測其所需施加電位及穩定性，定電流為-30 mA，測試時間為 50 小時（圖 3.30）。實驗結果顯示各組試片在經過 50 小時的測試穩定性皆相當高，電壓並沒有隨時間大幅增加的情況。鎳平版所需電壓約為-1.9 V，而奈米結構鎳只需-1.4 V，表示在一樣的材料下奈米結構鎳提供更高的表面積，因此可以只需較少能量下得到一樣的效能。另外在經過自發沉積 Ru 的奈米結構鎳因為提供了更具活性的觸媒因此更降低了所需的電壓到約-1.35 V，而自發沉積 Pt 的奈米結構鎳則只需要約-1.2 V 的電壓，其具有最佳的性能及穩定性。

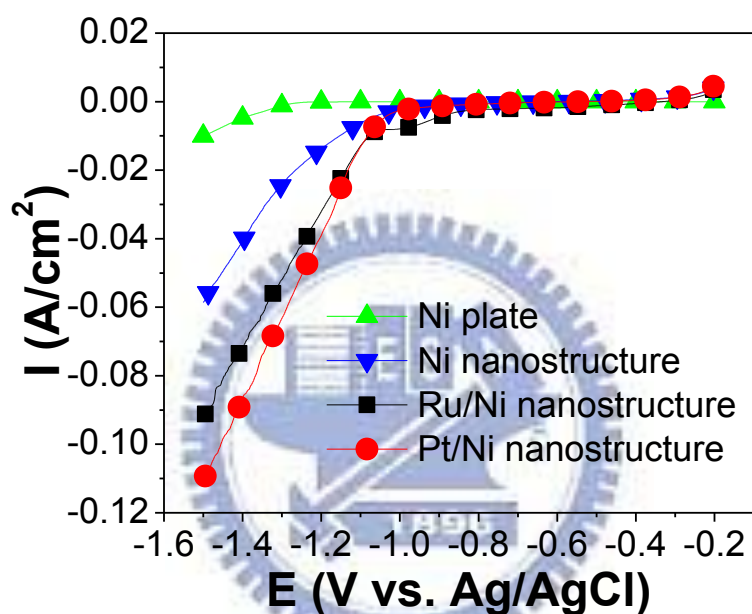


圖 3.29、電化學 I-V 分析檢測不同結構與經過不同修飾之 HER 性能比較，
電解液為 1 M KOH，掃描速率為 5 mV/s

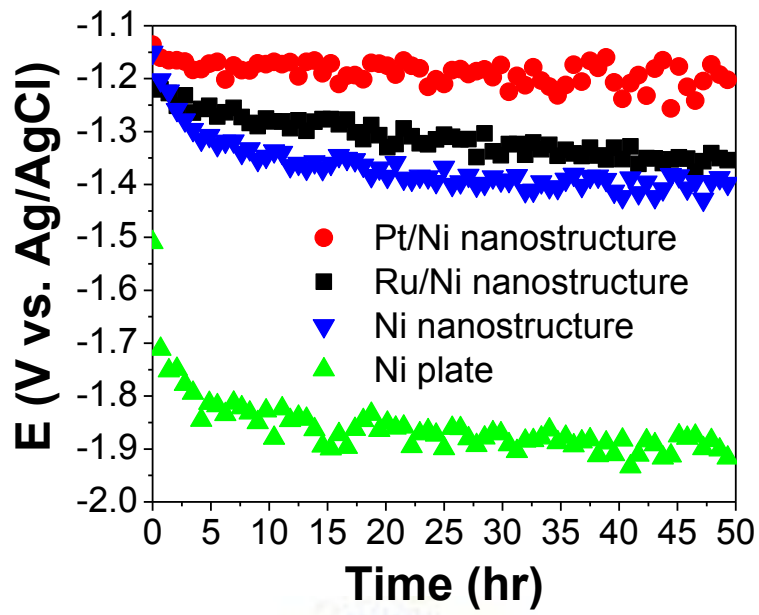


圖 3.30、電化學定電流長時間檢測不同結構與經不同自發沉積之 HER 性能比較，電解液為 1 M KOH，固定電流為 -30 mA/cm^2 ，掃描時間 50 小時



第4章 自發沉積方式製備鉑與鈀及其合金

4.1 前言

在前面章節成功以鎳為基材，並以自發沉積的方式沉積 Pt 與 Ru 在鎳基材的表面，對其電解水 HER 的性能均有顯著的提升。接下來的研究欲嘗試利用兩種可自發沉積的貴金屬觸媒材料進行共沉積成二元觸媒。在之前的研究中發現 Pt 與 Ru 在自發沉積的沉積速率差異很大，因此不適用於製作二元觸媒鍍液。我們發現 Pd 有與 Pt 較相近的自發沉積速率，且 Pd 為純金屬中在鹼性環境最優秀的乙醇氧化觸媒。因此我們期望利用 Pd 與 Pt 兩者混合鍍液自發沉積出 PdPt 的二元觸媒以應用在乙醇的電化學氧化上，並期望可以進一步提升乙醇氧化的性能。

4.2 實驗藥品與實驗儀器

4.2.1 實驗藥品

表 4.1、實驗藥品清單



實驗藥品	濃度 (wt%)	廠牌	實驗用途
$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.8	Sigma-Aldrich	敏化液
PdCl_2	99.9	Sigma-Aldrich	活化液
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	showa	無電鍍鎳鍍液
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95	Showa	電鍍鎳還原劑
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99	Sigma-Aldrich	無電鍍鎳穩定劑
NaOH	96	Showa	pH 調整

H ₂ SO ₄	97	Showa	pH 調整
PdCl ₂	99.9	Sigma-Aldrich	Pd 鍍液
H ₂ PtCl ₆	99.9	Alfa Aesar	Pt 鍍液
KOH	85	Showa	電化學電解液
C ₂ H ₅ OH	99	Sigma-Aldrich	電化學電解液

4.2.2 實驗儀器

掃描式電子顯微鏡 (SEM)

Thermal Field-Emission Scanning Electron Microscope (JEOL-JSM-6500F)

用以觀測表面形貌變化。

能量散射分析儀 (Energy Dispersive X-ray; EDX)

附掛於 SEM (JEOL-JSM-6500F)

用以做初步的成分判定與比例分析。

X 光繞射光譜儀 (X-ray Diffractometer; XRD)

Max Science M18XHF

用以定性，確定材料組成與結晶性的變化

感應耦合質譜分析儀 (ICP-MS)

Perkin Elmer, SCIEX ELAN 5000

用以定量量測元素的組成比例

電化學量測

EG&G 263A (Oak Ridge, TN) Solartron SI 1287

用以進行電化學循環伏安法及定電位量測得之觸媒對乙醇氧化的性能

4.3 實驗流程與步驟

4.3.1 平板鎳試片製備

為了得到平整的鎳平版基材，本研究採用具有相當優良的平整度的 Si 晶圓作為基板，首先在其表面先濺鍍 100 nm 厚度的 Cu 作為 seed layer，隨後在 PdCl₂ 的活化液中進行活化，Pd 會依循此反應 $Cu + Pd^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Pd$ 還原在 Cu 上。隨後以前述的無電鍍鎳參數進行鎳的沉積後，即可得到鎳的平板試片。

4.3.2 自發沉積鈀與鉑及其合金

將置備好的平板鎳試片進行沉積 Pd 與 Pt 的製程。Pd 採用 5 mM PdCl₂ 與 0.06 mL/L 的 HCl 混合水溶液作為鍍液，而 Pt 直接採用 5 mM H₂PtCl₆ 水溶液為鍍液。其中由於 PdCl₂ 的溶解度不佳，添加 HCl 可以幫助 PdCl₂ 溶解。將鎳試片浸泡到 Pd 與 Pt 的鍍液中，Pd 與 Pt 則會經由置換反應沉積在鎳的表面，隨著不同的時間可以得到不同的沉積量。另外為得到 Pd 與 Pt 二元的沉積，採用兩者混合濃度為 5 mM 的鍍液，改變其 mole 比例分別為 Pd : Pt = 1 : 1、2 : 1 及 5 : 1，分別以 PdPt、2PdPt 與 5PdPt 表示。自發沉積的環境皆在室溫下進行，沉積時間為 2 分鐘。

4.3.3 檢測與分析

4.3.3.1 掃描式電子顯微鏡

同 3.3.4.1

4.3.3.2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy; TEM) 是把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上，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。通常穿透式電子顯微鏡的解析度為 0.1-0.2 nm，放大倍數為幾萬到百萬倍，用於觀察超微小在光學甚至掃描電子顯微鏡下無法觀察的結構。

4.3.3.3 能量散射分析儀

同 3.3.4.2

4.3.3.4 X 光繞射成分分析

同 3.3.4.3

4.3.3.5 感應耦合電漿質譜分析儀

同 3.3.4.4

4.3.3.6 電化學分析

在經過自發沉積後，以電化學檢測其在鹼性環境下的電化學行為與乙醇氧化的能力。電化學主要是考慮一工作電極，藉對其施加不同電位來觀察通過此電極之電流，從電極電流曲線進一步探討材料性質的一系列分析方式。本研究採用循環伏安法 (Cyclic Voltammetry) 及定電位檢測 (Chronoamperometry)。循環伏安法是利用可逆快速動電位掃描，對一固定待測的工作電極以三角波型電位激發，觀察電流變化情形。而定電位檢測主要是對工作電極施加一固定電位，觀察其在一段時間內之電流變化。電化學檢測皆採用三極法量測，裝置如圖 3.4 所示 (3.3.4.7)。

經由循環伏安法可以得知電極在鹼性環境的電化學行為，電解液為 1 M KOH 鹼性水溶液，掃描電位由 -2 到 1.8 V，掃描速率為 50 mV/s。另外在相同條件改變電解液為 1 M KOH + 1 M Ethanol 進行循環伏安法可以得知其對乙醇氧化的能力。

利用定電位量測可以得知觸媒電極在較長時間對乙醇氧化的性能表現及穩定度，電解液為 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH，固定電位為 -0.3 V，持續時間為 60 分鐘。

4.4 結果與討論

4.4.1 表面形貌的觀察及分析

圖 4.1 為在經過各種不同比例的 Pd 與 Pt 鍍液下自發沉積所得到的試片表面形貌觀察。首先以 SEM 觀察為在 Si 上的 Cu 經活化處理後無電鍍鍍的表面(a)，表面的微小起伏及其之間的深色痕跡為無電鍍的初始由活化中心成核成長互相連結的介面痕跡。經過 Pd 的置換沉積後的 (b)，仍然依循原始 Ni 基材的形貌，但表面呈現很多細小顆粒狀存在，經 EDX 判定這些為 Pd 的沉積。其中發現有一些裂縫存在，是由於在無電鍍過程中，Ni 在每個成核成長中心逐漸成長成島狀，直到互相連結成膜的界面，由於介面能量較高因此容易優先被腐蝕形成裂縫。圖 (c) 為經過浸泡 Pt 之後的試片，發現表面呈現與沉積 Pd 迥異的形貌，具有直徑大約 100 nm 大小的顆粒存在，經由 EDX 分析其為 Pt 的顆粒。由於 H_2PtCl_6 溶解於水中會以 PtCl_6^{4-} 或 PtCl_4^{2-} 存在，而 PtCl_6^{4-} 須經過兩個反應路徑才會還原成 Pt，首先會經由 Ni 提供兩個電子還原成 PtCl_4^{2-} ，再由 PtCl_4^{2-} 還原成 Pt，因此一個 Pt 原子需要靠兩個 Ni 原子氧化提供足夠電子才會還原，因此覆蓋率較低也顯露出較多底部的鍍層呈現較 Pd 更明顯的腐蝕裂縫。

在二元沉積 Pd : Pt = 1 : 1 (隨後表示為 PdPt) 的莫爾比中，呈現跟 Pt 類似的形貌，以大顆粒的狀態分佈。在 2PdPt 也呈現類似的形貌，但卻有更多更小尺寸顆粒存在，且顆粒表面比 PdPt 更為粗糙，覆蓋率也比 Pt 及 PdPt 略高。在 5PdPt 則呈現與單獨 Pd 相似的形貌，表面則完全被覆蓋。

因此在 SEM 的結果發現觸媒的沉積的形貌與 Pd 及 Pt 的比例有關，Pd 比例越多覆蓋率越高且顆粒尺寸越小 (Pd, 5PdPt)，Pt 越多則反之。Pt 比例較多的 Pt, PdPt 及 2PdPt 呈現覆蓋率較低且呈現較大顆粒分布，除了 Pt 還原對於 Ni 基材具有較過度的腐蝕外，另外也跟置換過程中的成核成長機制有關。理論上來說在一單位面積裡，由於 Pt 還原需要兩個 Ni，且須經過兩階段的還原反應，因此在相同時間下 Pt 的成核密度會低於 Pd，在往後的成長過程就較容易聚集成顆粒狀。

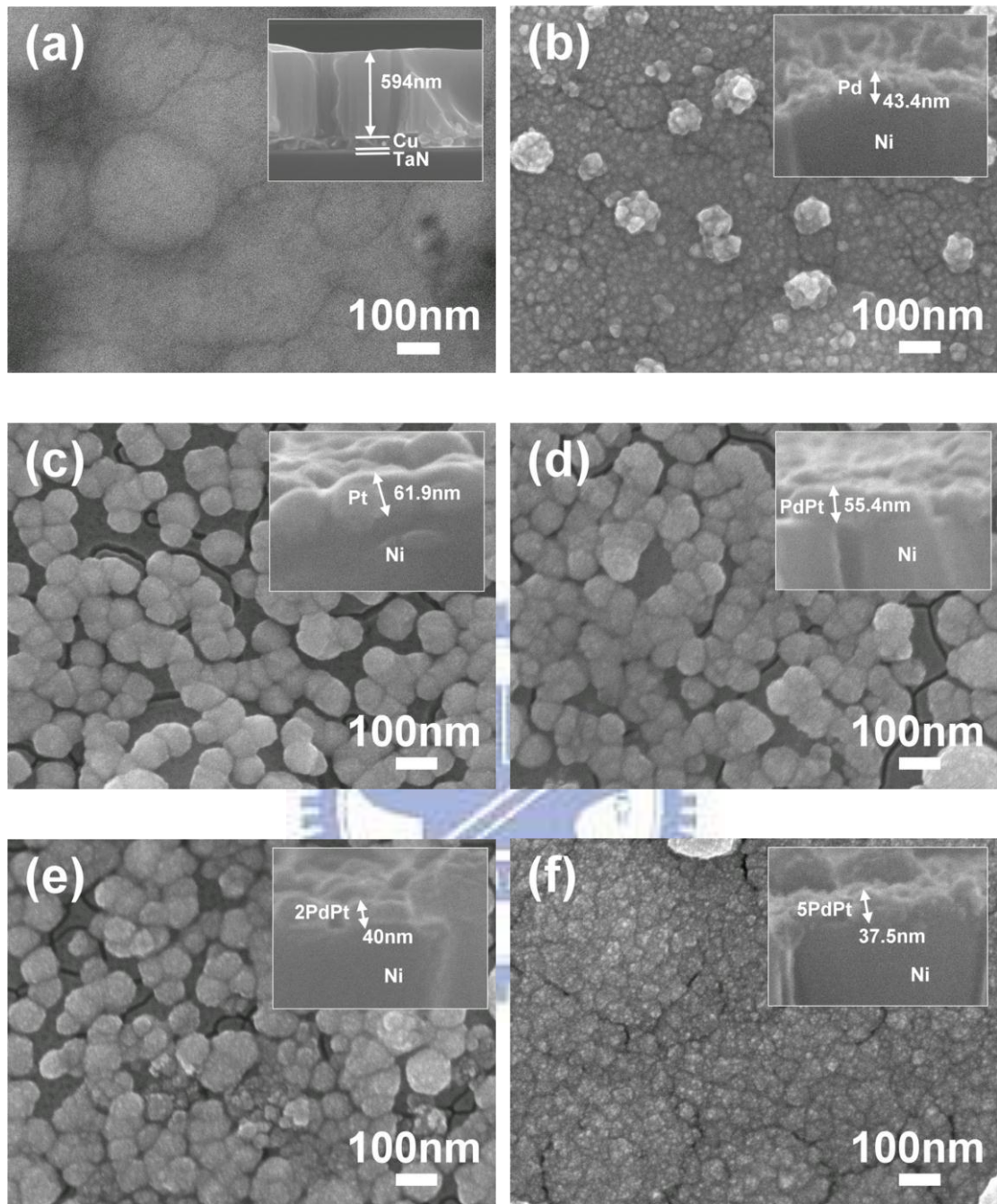


圖 4.1、SEM 表面形貌及斷面觀察，(a) 原始鎳平版，隨後分別為自發沉積 2 分鐘後結果，(b) Pd，(c) Pt，(d) PdPt，(e) 2PdPt，(f) 5PdPt

4.4.2 結構及成分分析

鍍層的組成及沉積量可以由 ICP-MS 得到結果 (表 4.2)，在純 Pd 與純 Pt 的結果發現在同樣濃度的鍍液中置換沉積得到的結果 Pt 的沉積量低於 Pd。這是由於在置換的機制中， H_2PtCl_6 在水中主要以 $PtCl_6^{2-}$ 存在，必須要與 Ni 先交換兩個電子轉換成 $PtCl_4^{2-}$ 後 (5)，再與另一 Ni 置換形成 Pt (6)，此為四電子兩階段反應，相較於 Pd 的二電子單一路徑反應 (7) 反應速率較慢。在 PdPt 混合鍍液濃度比例 1:1 的二元沉積結果得到 Pd 為 Pt 的兩倍原子沉積量，也可間接說明在置換過程 Pt 的兩階段反應沉積速率低於 Pd 的一階段反應。得到隨著鍍液中 Pt 濃度的減少得到的 Pt 比例及沉積量也隨之減少。利用 Pd 與 Pt 兩者不同比例鍍液的搭配可以得到不同組成的二元沉積。

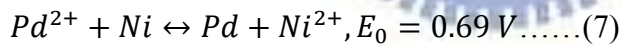
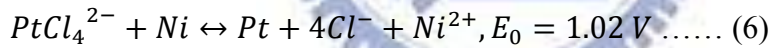
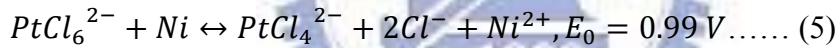
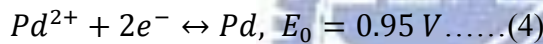
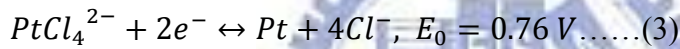
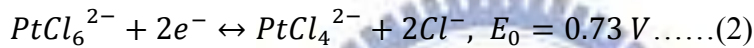
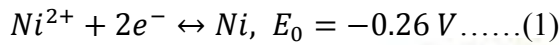


表 4.2、不同比例自發沉積 Pd、Pt、PdPt、2PdPt 及 5PdPt 的沉積結果

sample	Pd Loading ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pt loading ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Total loading ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pd/Pt atomic ratio	XRD (111) (20)	Lattice parameter (\AA)	Crystallite size (nm)
Pt	0.00	37.34	37.34	0/100	39.70	3.929	5.4
PdPt	39.38	35.76	75.14	67/33	39.92	3.908	7.6
2PdPt	48.26	26.24	74.50	77/23	39.96	3.905	8.4
5PdPt	56.54	15	71.88	87/13	39.98	3.903	8.2
Pd	72.49	0.00	72.49	100/0	40.06	3.895	6.7

將經由自發沉積處理後的鎳平板試片進行 XRD 的成分分析 (圖 4.2)，原始的鎳平板在 44.5° 存在 Ni(111) 的繞射峰，由於無電鍍鎳製程，還原劑為 NaH_2PO_2 ，P 會與 Ni 共沉積 15 wt% 的 P，導致 Ni 鍍層呈現細晶的結構，因此 XRD 表現出較寬的半高寬繞射峰。在分別進行自發性沉積 Pt 及 Pd 後，XRD 發現的繞射峰，其中 Pt(200) 與 Pd(200) 繞射峰會與 Ni(111) 重疊，但仍可觀察的出其繞射峰的存在。XRD 結果顯示經由自發性沉積所得到的主要為金屬態的 Pd 與 Pt，沒有氧化態存在。且經由比對資料庫 (PDF#65-6418) 結果顯示 Pd 與 Pt 皆為 FCC 結構。在二元沉積的 XRD 結果顯示並沒有顯示出單獨存在的 Pt 或 Pd 獨立繞射峰，且在觀察其在 (100) 及 (220) 的繞射峰，二元沉積的繞射角坐落在 Pt 與 Pd 繞射峰之間 (圖 4.2b)，這表示隨 Pt 比例減少會越傾向 Pd 結構的晶格常數，由於兩者原子大小相近 (Pd 原子半徑為 1.37 \AA ，Pt 為 1.39 \AA)，因此可以很容易的互相參雜形成合金相。由 Bragg's law

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

經由上述兩式可得

$$\frac{4 \sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

因為 $h^2 + k^2 + l^2$ 常為整數，將其定義為 S

$$S = h^2 + k^2 + l^2$$

因此可以求得晶格常數為

$$a = \sqrt{\frac{S}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\lambda^2}{4}}$$

其中 S 可經由已知晶體所屬晶系來得知，如 FCC 結構在 (111) 時 $S=3$ ， λ 為 X-ray 的波長 (0.15405 nm)， θ 為布拉格繞射角。因此晶格常數可以由 XRD 結果計算得知 (表 4.1)，在二元沉積結果所得到的晶格常數在純 Pd 與 Pt 之間，Pt 晶格常數大於 Pd，隨著 Pt 比例減少晶格常數越接近 Pd。這是由於 Pt 的原子半徑較大在插入結構中會導致晶格常數增加。另外經由 Scherrer 方程式可以計算得到晶粒大小結果，計算結果經歷尺寸皆座落在 10 nm 以內，其並沒有明顯的趨勢變化。

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D 為晶粒大小， λ 為 X-ray 的波長 (0.15405 nm)， θ 為布拉格繞射角， β 為該繞射角度位置的半高寬。

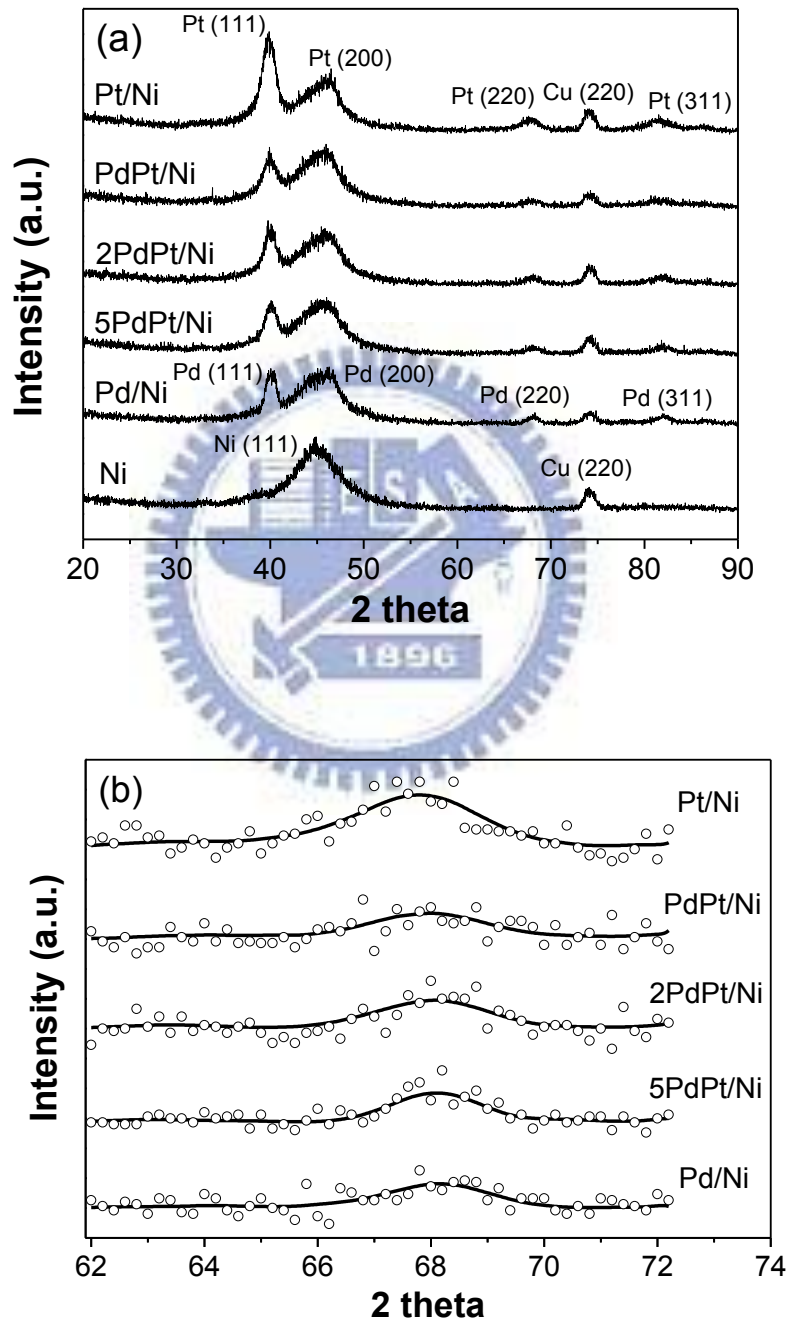


圖 4.2、自發沉積後試片之 XRD 分析，(a) 2 theta = 20-90°，(b) 2 theta = 62-72

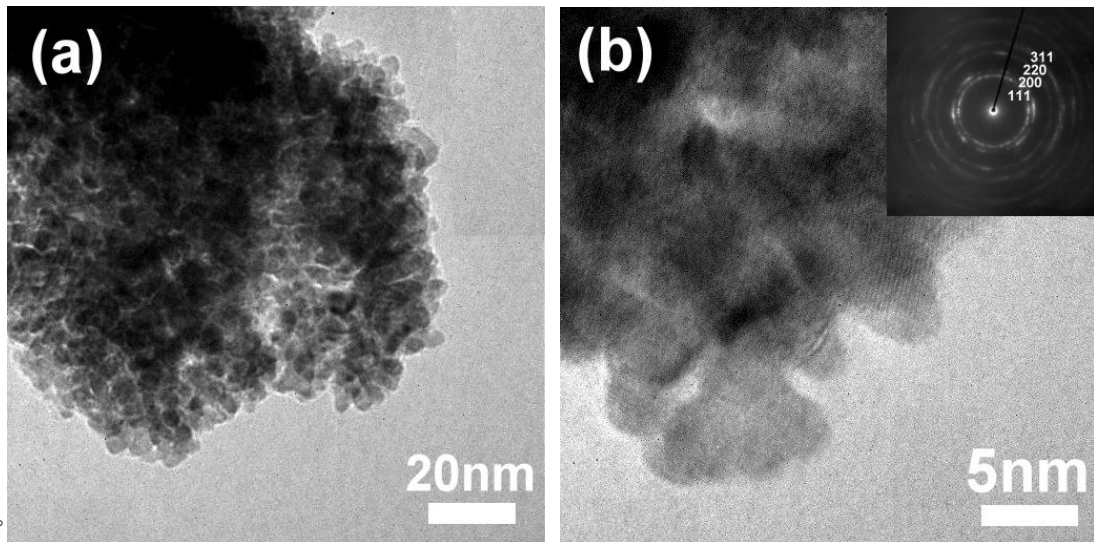


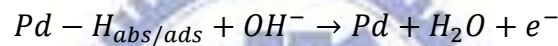
圖 4.3、2PdPt 之 TEM 觀察，(a) 較低解析度觀察(b)高解析度觀察，內圖為選擇性繞射圖

圖 4.3 為 2PdPt 參數的 TEM 觀察，可以發現尺寸大約為 5 nm 的 cluster 聚集，尺寸分布相當均一。但由 SEM 觀察到的形貌有 40-100 nm 的顆粒分佈，這表示這些較大顆粒是由這些微小的 cluster 聚集而成，也可看出其結晶性良好。在擇區繞射圖方面，由於晶粒很小且聚集在一起因此無法得到單晶的有序繞射結果，只能觀察到多圈 ring 的存在，個別的 ring 代表不同結晶面，這表示其為多晶結構。經由 HR TEM 觀察的結果那些微小的 cluster 可以看到明顯各自獨立方向的 lattice，因此可以得知那些 cluster 均為獨立的晶粒。經由選擇性繞射 (Selected Area Diffraction, SAD) 顯示多圈繞射環，表示其為多晶的結構，經由判定為 FCC 結構。由 TEM 結果可以證明經由置換沉澱出來的 2PdPt 為結晶態，且經由二元相圖及 XRD 可以得知其為合晶相。

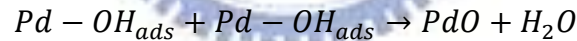
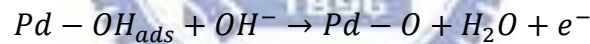
4.4.3 在鹼性環境的電化學行為

有關電化學的檢測，首先利用循環伏安法在 1 M KOH 的鹼性水溶液中的觀察各個不同組成的試片的電化學行為，掃描電位為-1 到 0.3 V，掃描速率為 50 mV/s。結果如圖 4.4 所示，在經由無電鍍得到的平板鎳並沒有明顯的氧化還原峰，表示 Ni 在鹼性溶液的穩定性相當好，不會有 Ni 被氧化的行為發生，但也說明 Ni 不具有吸脫附一些陰陽離子物種的能力（如 H 及 OH），或者吸脫附能力相當弱，這些能力會決定材料的催化性質。而自發沉積 Pd 與 Pt 呈現出多個氧化還原峰值的存在，這些峰值也可以證明以自發沉積的方式沉積的 Pt 及 Pd 為具有催化行為的材料結構，兩者的行為相當類似，以下以 Pd 為例針對每個峰值所發生的反應作解釋 [87]：

在陽極掃描方面，如圖 4.4 所示首先在 A 為材料表面吸附或被吸收在 Pd 晶格內的氫的氧化行為，氫會與溶液中的 OH⁻ 反應成水：

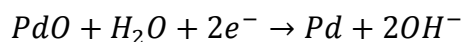


B 為氫的脫附行為，而在 C 時 Pd 開始氧化成 PdO：



首先 Pd 會先吸附 OH 在其表面，隨後在與溶液中的自由 OH 或者相鄰的 OH_{ads} 共同進行反應形成 PdO。因此 Pd 的氧化是在表面吸附的 OH 後才會進行反應，而不是與溶液中的 OH⁻ 直接反應，這些被認為是在材料表面的單層的行為的氧化，因為在表面形成氧化物因此不會因為氧化解離到溶液中 [112]。

而在陰極掃描的 D 為 PdO 的還原反應，E 則為氫的吸附反應。



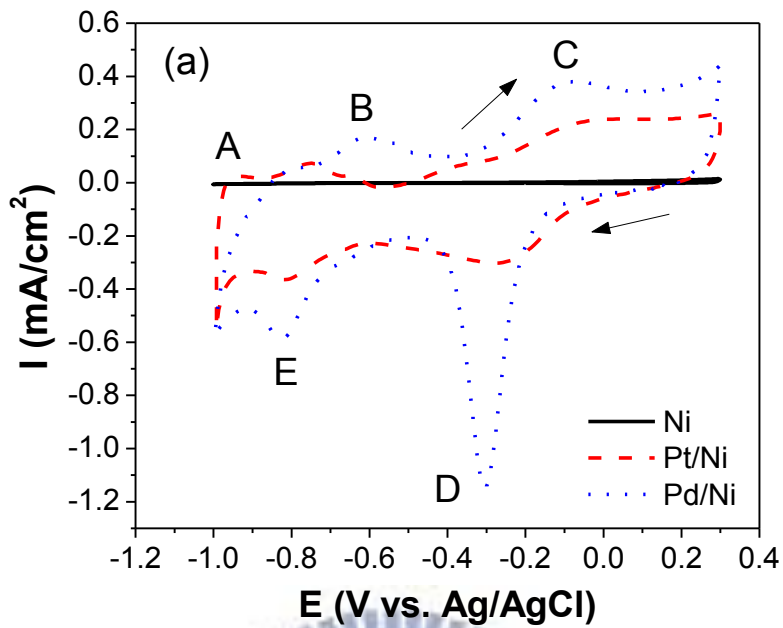


圖 4.4、Ni、Pd/Ni 與 Pt/Ni 電化學循環伏安掃描結果，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s

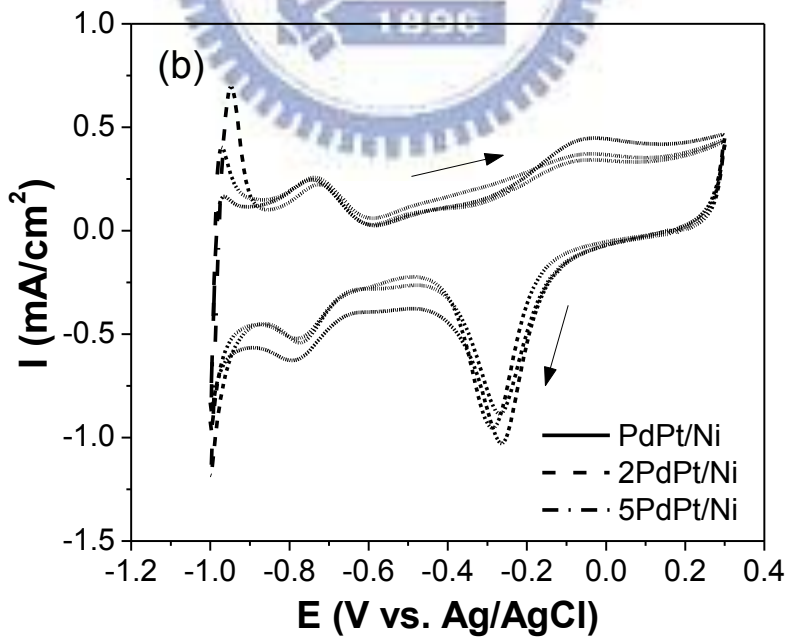


圖 4.5、PdPt/Ni、2PdPt/Ni 及 5PdPt/Ni 之電化學循環伏安掃描結果，電解液為 1 M KOH，掃描速率為 50 mV/s

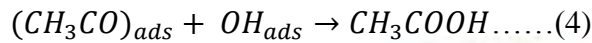
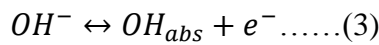
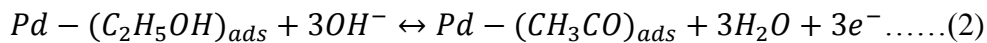
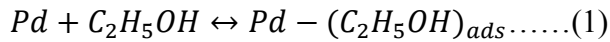
真實電化學活性面積 (Electrochemical active surface area; EASA) 通常可以利用氫的吸脫附的積分面積來求得，但由於 Pd 具有吸收氫的能力，容易讓氫吸收在其晶格間，因此會影響電化學的結果而不適用此方法。陽極掃描所得到的 PdO 在陰極掃描時會行還原反應，由於 PdO 的 monolayer 還原需要 $405 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而 PtO 的還原需要 $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [112]，因為 Pd 或 Pt 的氧化被視為表面單層的反應，因此可以經由此還原峰值所求得的庫倫量去估算出實際電化學反應面積，結果如表 4.2 所示。在 Pd 與 Pt 的行為比較中發現，Pt 無論在氫的吸脫附及氧化還原還有 Pt 的氧化還原等的峰值均遠較於 Pd 來的小，由此可得知 Pt 的電化學面積明顯小於 Pd，這也跟 Pt 的沉積量低於 Pd 有關。在圖 4.5 之 PdPt, 2PdPt 及 5PdPt 的二元沉積的電化學行為皆呈現出與 Pd 相當類似的行為，雖然 SEM 的觀察發現 PdPt 與 2PdPt 的形貌類似 Pt，但在 ICP-MS 成分分析的結果顯示 Pd 為其主要的成分組成，因此其呈現出來的電化學行為仍與 Pd 接近，其還原峰位置介於 Pt 與 Pd 之間。如表 4.3 所示隨著還原峰位置與其組成有關，隨 Pd 含量的增加還原峰位置會隨之左移越接近純 Pd 的位置。在電化學面積的估算方面除了 Pt 的面積明顯較小外，其餘的結果均落在一樣的數量級差異性並不大，這表示添加 Pt 對電化學面積的幾乎沒有影響。

表 4.3、在 1 M KOH 下進行循環伏安掃描所得之電化學結果

sample	Electrical quantity (C/cm^2)	Capacitance (F/g)	EASA (cm^2)	$E_{\text{PdO/PtO}}$ (V)
Pt	9.74×10^{-4}	1.26	2.32	-0.258
PdPt	2.36×10^{-3}	3.03	5.70	-0.262
2PdPt	2.17×10^{-3}	2.93	5.29	-0.267
5PdPt	2.30×10^{-3}	3.15	5.62	-0.285
Pd	2.33×10^{-3}	2.82	5.75	-0.304

4.4.4 鹼性乙醇氧化的催化活性探討

接下來利用循環伏安法在 1 M KOH+1 M C₂H₅OH 的水溶液中的觀察各個不同組成的試片的電化學行為，掃描電位為-1 到 0.3 V，掃描速率為 50 mV/s。結果在如圖 4.6 所示呈現多個氧化峰，由於乙醇在鹼性環境的氧化會有幾個過程 [113]：



在陽極掃描的氧化峰主要為新鮮乙醇的氧化，首先新鮮的乙醇吸附在觸媒表面後(1)，再與溶液中OH⁻共同反應得到中間產物(CH₃CO)_{ads}(2)，中間產物會再與吸附表面的OH_{abs}共同反應得到最終產物醋酸(3)(4)，醋酸則會解離在水中形成醋酸根離子(5)。陽極掃描的氧化峰在經過最高峰值後的電流值下降是因為觸媒表面氧化成PdO而失去觸媒的效能。而乙醇氧化中間產物(CH₃CO)_{abs}具有強的吸附能力在觸媒表面，其後續的氧化必須經由OH_{abs}共同反應才能達成，也因為Pd的氧化過程會與(CH₃CO)_{abs}共同競爭OH_{abs}，並且在氧化後即喪失其吸附C₂H₅OH及OH⁻的能力，因而無法持續進行後續的乙醇及其中間產物(CH₃CO)_{abs}的氧化導致電流值的下降，此時觸媒表面的活化位置也會被殘留的中間產物佔據。由陽極掃描的I_f峰可以得知觸媒對乙醇及其中間產物CH₃CO氧化的能力。在Pd與Pt的比較發現Pt的乙醇氧化電流遠低於Pd許多，除了電化學面積的影響外，很多文獻亦指出Pd在鹼性環境中的乙醇氧化性能均比Pt優異許多 [27]。

隨後往陰極掃描I_b峰主要是中間產物(CH₃CO)_{abs}氧化所產生的電流 [27]，由於陽極掃描時觸媒的氧化導致(CH₃CO)_{abs}無法持續氧化而殘留在觸媒表面，在陰極掃描觸媒氧化物會還原為金屬態而恢復觸媒性能。在Pd的結果中在-0.2 V的位置可以發現一個小的還原峰，對照圖 4.5 為Pd²⁺還原的位置。其電流值快速拉高的原因是因為Pd²⁺還原的速率快，且在還原過程會釋放出OH離子造成觸媒表面局部OH的濃度增加，OH離子會再度吸附在Pd的表面幫助吸附表面的中間產物(CH₃CO)_{abs}氧化。而Pt沒有陡峭的峰值是因為Pt²⁺還原速率較緩慢(圖 4.5)的關係。由於I_b峰主要包含殘留中間產物的氧化，因此I_b峰的電流值可以得知

殘留中間產物的數量，經由 I_f/I_b 的比值可以得知觸媒對中間產物氧化的能力，數值越高表示殘留的中間產物越少。雖然 Pt 的 I_f 遠低於 Pd，但其 I_f/I_b 比 Pd 來的高，這顯示出 Pt 具有較少比例的中間產物殘留。而低的 I_f/I_b 值代表殘留的中間產物越多，由於 $(CH_3CO)_{abs}$ 為強吸附在觸媒表面，如果不能有效的將其氧化脫附則其會佔據觸媒的活化位置而逐漸降低觸媒性能。

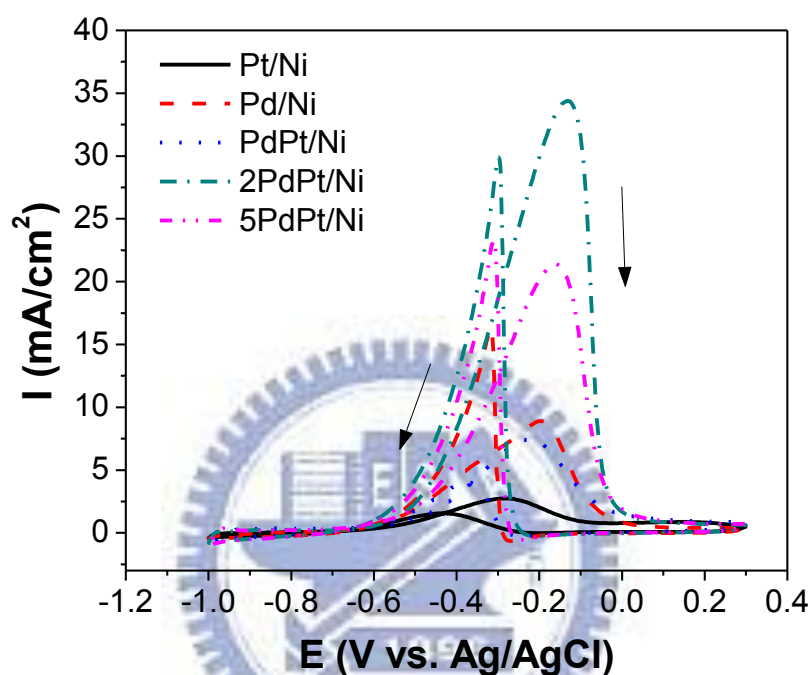


圖 4.6、各參數試片在電化學循環伏安掃描結果，電解液為 1 M KOH + C_2H_5OH ，掃描速率為 50 mV/s

表 4.4、在 1 M KOH + 1 M C_2H_5OH 的電解液下進行循環伏安法檢測乙醇氧化性能

	Forward scan		Backward scan		I_f / I_b	j at	
	E_p (V)	j_p (mA/cm ²)	E_p (V)	j_p (mA/cm ²)		$E = -0.3V$ (mA/cm ²)	SA* (mA/cm ²)
Pt	-0.29	2.74	-0.43	1.56	1.76	2.72	1.18
PdPt	-0.22	7.42	-0.36	3.78	1.96	6.01	1.30
2PdPt	-0.13	34.4	-0.30	29.92	1.15	18.72	6.51
5PdPt	-0.16	21.4	-0.31	23.30	0.92	12.45	3.81
Pd	-0.20	8.9	-0.32	16.35	0.54	6.69	1.55

*SA = (Specific Activities = $I_f / EASA$)

在二元觸媒的結果皆顯示出與 Pt 或 Pd 明顯的差距，電化學結果詳列在表 4.3。在 I_f 方面， $2PdPt > 5PdPt > Pd > PdPt > Pt$ 。在 $2PdPt$ 呈現出最高的電流值，其為 Pd 的 3.87 倍，Pt 的 12.56 倍。而 I_f/I_b 的比值大小為 $PdPt > Pt > 5PdPt > 2PdPt > Pd$ 。可以發現 Pt 比例越高則 I_f/I_b 也越高的趨勢，因此可以得知 Pt 含量越多殘留的中間產物 $(CH_3CO)_{abs}$ 的比例會越少。添加適當比例的 Pt 之後會提升其氧化能力，由前面的討論得知二元觸媒的電化學面積沒有很大的差異，因此性能的提升完全來自於觸媒本身性質而不是表面積的增加。性能的提升我們認為會有以下原因，由於 I_f 峰值主要表現出 C_2H_5OH 及 CH_3CO 的氧化所貢獻，由 I_f/I_b 可以觀察出 Pt 對吸附 C_2H_5OH 力較差因此 I_f 較低，但也因此提供較多的活化位置去吸附 OH 來幫助中間產物的氧化。而 Pd 則是對 C_2H_5OH 有優秀的吸附及氧化性能，但因此產生較多量的中間產物 CH_3CO 殘留在觸媒表面且移除速度不夠快，因此造成 I_f/I_b 降低。添加 Pt 在 Pd 為主的觸媒可以發現 I_f 明顯增加，性能最佳的為 $2PdPt$ 這組，經由 ICP-MS 其元素組成比例為 $Pd_{77}Pt_{23}$ 。但是添加過多的 Pt 卻又會降低氧化 C_2H_5OH 的能力，可以從實驗參數 $PdPt$ 這組結果觀察得到，而 $PdPt$ 所得到的組成為 $Pd_{67}Pt_{33}$ 。Lu 用電鍍的方式將不同比例的 $PdPt$ 的方式電鍍在 Ti 基材上面進行鹼性乙醇氧化的研究 [114]，在相同的電化學測試條件下，其 Pd/Ti 得到的 I_f 電流與本研究的 Pd/Ni 相近，而性能表現最好的則是在 $Pd_{80}Pt_{20}/Ti$ 與我們的最佳結果 $2PdPt (Pd_{77}Pt_{23})$ 的原子比例相當接近，但其 I_f 電流值約為 20 mA/cm^2 低於本研究 $2PdPt$ 得到的 34.4 mA/cm^2 。SA (Specific Activities = $I_f/EASA$) 經由前述的 I_f 電流及計算出來的電化學面積可以得知(表 4.2)。最高的 SA 值由 $2PdPt$ 呈現，其為 Pd 的 10.1 倍，SA 呈現出來的趨勢與實際量測電流值一樣。這也表示單位電化學面積下添加適量的 Pt 可以有效增進觸媒的性能，且性能提升不是來自於電化學面積的增加。

將 CV 的結果除以 ICP-MS 所測得知 $PdPt$ 的沉積量可以得知單位觸媒重量的乙醇氧化電流 (圖 4.7)，在 I_f 可以發現 $2PdPt > 5PdPt > Pd > PdPt$ ，在最高性能的 $2PdPt$ 的電流值 ($478 \text{ mA/cm}^2 \text{ mg PdPt}$) 為 Pd ($119.5 \text{ mA/cm}^2 \text{ mg PdPt}$) 的 4 倍，其整體趨勢與之前結果相似。

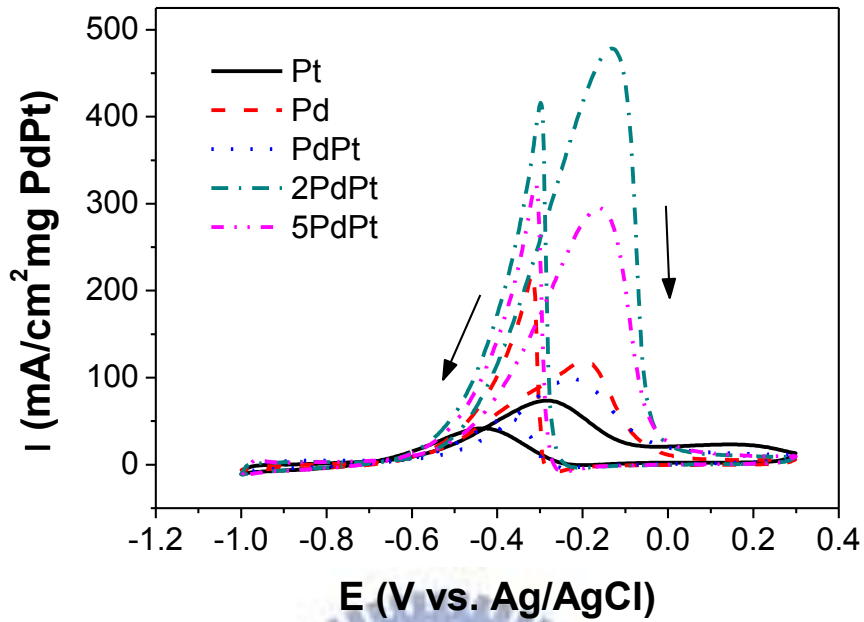


圖 4.7、各參數試片在電化學循環伏安掃描單位重量電流密度 (PdPt 承載重量) 結果，電解液為 1 M KOH + C₂H₅OH，掃描速率為 50 mV/s

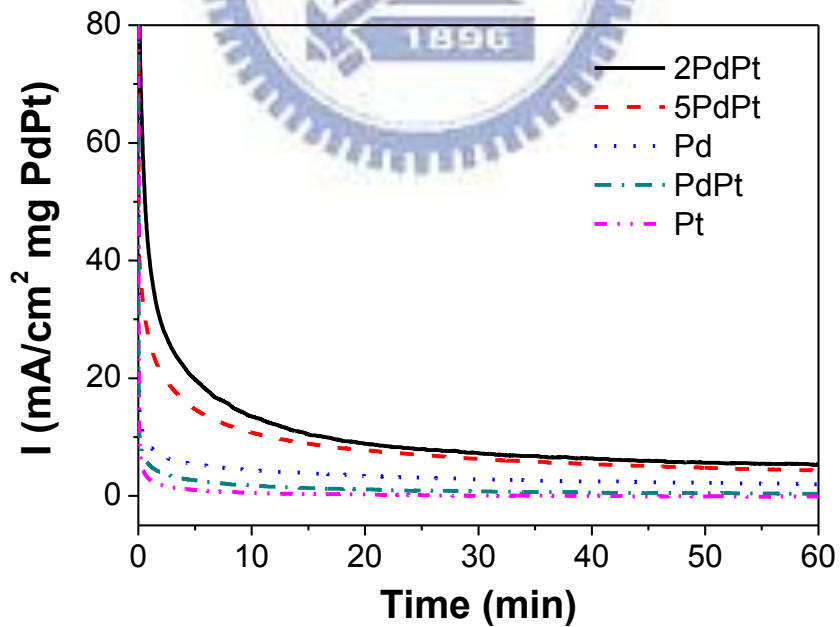


圖 4.8、各參數試片在定電位測試下單位重量電流密度 (PdPt 承載重量) 結果，電解液為 1 M KOH + C₂H₅OH，固定電位在 -0.3V，掃描時間為 60 分鐘

在與 CV 同樣的測試環境下（1 M KOH + 1 M C₂H₅OH）選擇-0.3 V 作長時間定電位測試，測時時間為 60 分鐘。圖 4.8 顯示結果可以觀察到初始氧化電流值由高然後快速的遞減，這是因為在初始狀態時觸媒具有最多的活化位置，這時還未有中間產物的形成，此時具有最多的乙醇分子吸附在觸媒表面，因此初始階段的乙醇氧化貢獻出最大的電流值。隨後乙醇氧化後形成中間產物吸附在觸媒表面占據住活化位置，中間產物主要為乙醇氧化後生成的CH₃CO，其必須經由觸媒表面吸附的OH⁻共同反應才能繼續被氧化成CH₃COOH，這是一個速率決定的步驟（Rate-Determining Step; RDS），所以反應較慢。在中間產物氧化後，會再度釋放出活化位置提供乙醇分子的吸附繼續進行氧化的步驟。因此初始的電流會先下降到觸媒表面反應會達到一個反應的平衡態後，電流值就會呈現較穩定的狀態。由實驗結果得知 2PdPt 具有最高的初始電流及最終電流，因此其具有最優秀的乙醇及其中間產物氧化的能力。整體電流大小為 2PdPt > 5PdPt > Pd > PdPt > Pt 與 CV 測試得到的趨勢一致。其中 2PdPt 與 5PdPt 與其他參數相較有較高電流表現，表示其具有較高的乙醇氧化性能。

由於乙醇氧化的中間產物 CH₃CO 有強吸附力會佔據活化位置，因此其移除速率將決定後續乙醇吸附的數量。中間產物移除的必須靠吸附的 OH 共同反應，因此 CH₃CO 的移除能力與 OH 吸附能力呈現正相關。由此可以得知在鹼性乙醇氧化的性能主要取決乙醇與 OH 的吸附能力，兩者是相輔相成卻又互相競爭的。因此在單獨 Pd 的乙醇氧化結果可以發現，其具有高的 I_f，卻也具有最低的 I_f/I_b，表示相對來說移除中間產物 CH₃CO（吸附 OH）的能力較差。而在 Pt 的結果卻呈現完全相反的結果具有最低的 I_f，卻也具有最高的 I_f/I_b，表示其相對移除中間產物 CH₃CO（吸附 OH）的能力較佳。若是在乙醇與 OH 的吸附間取得一最佳平衡將會有效提高整體乙醇氧化的性能。

經由上述的實驗結果皆驗證無論在乙醇的氧化性能及觸媒穩定性上，2PdPt 皆具有最佳的表現，我們也認為這是由於在 Pd₇₇Pt₂₃ 的適當元素比例下，因為 OH 吸附能力的提升達到最佳的乙醇與 OH 間的吸附平衡比例。乙醇氧化的提升可以由兩個原因去解釋，第一個就是二元的觸媒提供了雙功能的觸媒效應（Bifunctional effect） [115]，由 Pd 提供乙醇吸附氧化能力，另外由 Pt 提供較佳的 OH 吸附能力。經由兩者的二元觸媒提供複合功能可以有效幫助中間產物 CH₃CO 的快速移除以提升整體的性能。另外的原因就是電子結構的改變，在 Pd 與 Pt 兩者互相參雜後會改變其的電子組態進而會影響物種的吸附強度。經由電子組態改變降低 CH₃CO 與 OH 的吸附強度，使其更容易反應而脫附觸媒表面。而在 PdPt 的系統其乙醇氧化性能反而低於 Pd，是因為過多的 Pt 降低了觸媒對於乙醇的氧化能力導致性能的降低。

第5章 結論

陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide; AAO) 其具有尺寸均一且有序分佈的垂直孔洞結構，且其具有優良的機械性值與穩定的化學性質，因此相當適合作為模板製作各種奈米結構材料。由於本研究所採用的 AAO 規格具有相當高的深寬比 (57)，因此要在如此高的深寬比的孔洞結構內表面均勻披覆一連續且均勻的金屬層並維持其通孔的特性相當困難。本研究採用多道次前處理的方式，證實其可以得到較高密度分佈的 Pd 作為無電鍍的活化中心，因此可以增進無電鍍鎳鍍層的連續性及平整性。再利用添加 PEG (Polyethylene Glycol, Mw = 2000) 作為抑制劑，利用其濃度梯度差異達到外側孔洞與深處不同的抑制效果，而得到內外平衡的鍍率。因此我們可以在孔洞約 350 nm，厚度 40 μm 及深寬比 57 的 AAO 結構內均勻沉積鎳層，並得到具有通孔結構的奈米結構鎳。

由於鎳在鹼性環境中具有相當優良的穩定性，因此其可廣泛應用在鹼性環境的電極。將奈米結構鎳在 1 M KOH 的鹼性水溶液中進行電化學檢測，證實其無論在 HER (Hydrogen Evolution Reaction) 與 OER (Oxygen Evolution Reaction) 皆具有優於平板鎳的電解水性能。特別在 HER 方面，在施加 -1.5 V 的電位下，奈米結構鎳具有高於平板鎳 2.64 倍的電流表現。另外在鹼性酒精氧化方面，奈米結構鎳也具有明顯優於平板鎳更好的酒精氧化性能，此結構將可應用在燃料電池的陽極觸媒或者酒精檢測的感應器上。

貴金屬通常具有比非貴金屬更佳的催化活性，但是貴金屬的價格昂貴增加了成本而限制了其使用性。本研究利用自發沉積的方式可以將 Pt 與 Ru 分別沉積在鎳平板基材上，發現可以進一步的提升其 HER 的效能。另外再利用本研究製作的奈米結構鎳做為基材，可以提供更高的表面積來承載 Pt 與 Ru，實驗結果證實其具有更加優異的 HER 性能表現。其中以 Pt 具有最佳的整體性能，但 Ru 卻具有優異的單位重量性能表現 (在 -1.5 V 時 Ru 為 $0.53 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{mg}$ ，而 Pt 為 $0.21 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{mg}$)。應用此方式可以簡單的將 Pt 與 Ru 沉積在鎳基材上得到一複合材料，並得到 Pt/Ru 及 Ru/Ni 複合的 HER 性能，可以在性能與價格方面達到平衡。

自發沉積除了可以應用在 Pt 與 Ru 上，也可以沉積 Pd 在 Ni 基材上。Pt 與 Pd 都具有對醇類的優良氧化能力，尤其在鹼性環境中 Pd 乙醇氧化性能表現更優於 Pt，且在價格上 Pd 更只為 Pt 的四分之一。本研究採用自發沉積的方式，利用 Pt 與 Pd 混合的鍍液，可以得到 PdPt 的二元沉積，將其應用在鹼性乙醇的氧化明顯得到大幅度的乙醇氧化電流提升。在莫耳比例 Pd : Pt = 2 : 1，總莫耳數為 0.5 mM 的鍍液裡得到的 Pd₇₇Pt₂₃ 觸媒具有最佳的乙醇氧化電流，其電流值 (478

$\text{mA/cm}^2 \text{ mg PdPt}$) 為相同製程下得到 Pd ($119.5 \text{ mA/cm}^2 \text{ mg Pd}$) 的 4 倍左右。性能的提升來自於對 OH 吸附能力的增加，OH 吸附可以有效幫助乙醇氧化產生的中間產物 CH_3CO 移除，可以減輕被毒化的現象增加觸媒穩定性，更進一步提升整體乙醇氧化的性能。



參考文獻

- [1] Mizeikis V, Mikulskas I, Tomašiūnas R, Juodkazis S, Matsuo S, Misawa H. Optical Characteristics of Two-Dimensional Photonic Crystals in Anodic Aluminum Oxide Films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004;43:3643-7.
- [2] Bao J, Tie C, Xu Z, Zhou Q, Shen D, Ma Q. Template Synthesis of an Array of Nickel Nanotubules and Its Magnetic Behavior. *Advanced Materials*. 2001;13(21):1631-3.
- [3] Chen PL, Huang WJ, Chang JK, Kuo CT, Pan FM. Fabrication and Field Emission Characteristics of Highly Ordered Titanium Oxide Nanodot Arrays. *Electrochemical and Solid State Letters*. 2005;8(10):H83-H6.
- [4] Li N, Martin CR. A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Sn-Based Anode Prepared Using Sol-Gel Template Synthesis. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001;148(2):A164-A70.
- [5] Yuan J, Wang K, Xia X. Highly Ordered Platinum-Nanotubule Arrays for Amperometric Glucose Sensing. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(5):803-9.
- [6] Tai YL, Teng H. Template Synthesis and Electrochemical Characterization of Nickel-Based Tubule Electrode Arrays. *Chemistry of Materials*. 2003;16(2):338-42.
- [7] Brumlik CJ, Menon VP, Martin CR. Template Synthesis of Metal Microtubule Ensembles Utilizing Chemical, Electrochemical, and Vacuum Deposition Techniques. *Journal of Materials Research*. 1994;9:1174-83.
- [8] Yoo WC, Lee JK. Field-dependent Growth Patterns of Metals Electroplated in Nanoporous Alumina Membranes. *Advanced Materials*. 2004;16(13):1097-101.
- [9] Lee W, Scholz R, Niesch K, Gosele U. A Template-based Electrochemical Method for The Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2005;44(37):6050-4.
- [10] Sapp SA, Lakshmi BB, Martin CR. Template Synthesis of Bismuth Telluride Nanowires. *Advanced Materials*. 1999;11(5):402-4.
- [11] Zhang SH, Xie ZX, Jiang ZY, Xu X, Xiang J, Huang RB, et al. Synthesis of Silver Nanotubes by Electroless Deposition in Porous Anodic Aluminium Oxide

Templates. *Chemical Communications*. 2004(9):1106-7.

[12] Li N, Li X, Yin X, Wang W, Qiu S. Electroless Deposition of Open-end Cu Nanotube Arrays. *Solid State Communications*. 2004;132(12):841-4.

[13] Masuda H, Satoh M. Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1996;35:L126.

[14] Masuda H, Yasui K, Nishio K. Fabrication of Ordered Arrays of Multiple Nanodots Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Advanced Materials*. 2000;12(14):1031-3.

[15] Krishnan K, John S, Srinivasan K, Praveen J, Ganesan M, Kavimani P. An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions—A Review Article. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006;37(6):1917-26.

[16] Khoperia TN. Investigation of The Substrate Activation Mechanism and Electroless Ni-P Coating Ductility and Adhesion. *Microelectronic Engineering*. 2003;69(2-4):391-8.

[17] Khoperia TN. Electroless Deposition in Nanotechnology and ULSI. *Microelectronic Engineering*. 2003;69(2-4):384-90.

[18] Rohan JF, O'Riordan G. Characterisation of the Electroless Nickel Deposit as a Barrier Layer/under Bump Metallurgy on IC Metallisation. *Microelectronic Engineering*. 2003;65(1-2):77-85.

[19] Jensen JAD, Moller P, Bruton T, Mason N, Russell R, Hadley J, et al. Electrochemical Deposition of Buried Contacts in High-Efficiency Crystalline Silicon Photovoltaic Cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(1):G49-G57.

[20] Wang F, Arai S, Endo M. The Preparation of Multi-walled Carbon Nanotubes with a Ni-P Coating by an Electroless Deposition Process. *Carbon*. 2005;43(8):1716-21.

[21] Dai H, Li H, Wang F. Electroless Ni-P Coating Preparation of Conductive Mica Powder by a Modified Activation Process. *Applied Surface Science*. 2006;253(5):2474-80.

[22] Guang-Ren S, Yu-Ting C, Li-Nuan T. Synthesis and Characterization of

Ni-P-CNT's Nanocomposite Film for MEMS Applications. *Nanotechnology*, IEEE Transactions on. 2005;4(5):539-47.

[23] Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R. Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pt and Pd in Alkaline Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2009;156(3):B370-B6.

[24] Chatenet M, Genies-Bultel L, Aurousseau M, Durand R, Andolfatto F. Oxygen Reduction on Silver Catalysts in Solutions Containing Various Concentrations of Sodium Hydroxide - Comparison with Platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(10):1131-40.

[25] Brenet JP. Electrochemical Behaviour of Metallic Oxides. *Journal of Power Sources*. 1979;4(3):183-90.

[26] Haas O, Holzer F, Müller S, McBreen JM, Yang XQ, Sun X, et al. X-ray Absorption and Diffraction Studies of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ Perovskite, a Catalyst for Bifunctional Oxygen Electrodes. *Electrochimica Acta*. 2002;47(19):3211-7.

[27] Xu CW, Cheng LQ, Shen PK, Liu YL. Methanol and Ethanol Electrooxidation on Pt and Pd Supported on Carbon Microspheres in Alkaline Media. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(5):997-1001.

[28] Shen PK, Xu CW. Alcohol Oxidation on Nanocrystalline Oxide Pd/C Promoted Electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(1):184-8.

[29] Chen Y, Zhuang L, Lu J. Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*. 2007;28(10):870-4.

[30] He Q, Chen W, Mukerjee S, Chen S, Laufek F. Carbon-supported PdM (M = Au and Sn) Nanocatalysts for the Electrooxidation of Ethanol in High pH Media. *Journal of Power Sources*. 2009;187(2):298-304.

[31] Routkevitch D, Govyadinov AN, Mardilovich PP. High Aspect Ratio, High Resolution Ceramic MEMS. *Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) 2000 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*[Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) 2000 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. 2000:39-44.

[32] Li AP, Muller F, Birner A, Nielsch K, Gosele U. Hexagonal Pore Arrays

with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-organization in Anodic Alumina. *Journal of Applied Physics*. 1998;84(11):6023-6.

[33] Zhao YC, Chen M, Zhang YN, Xu T, Liu WM. A Facile Approach to Formation of Through-hole Porous Anodic Aluminum Oxide Film. *Materials Letters*. 2005;59(1):40-3.

[34] Masuda H, Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*. 1995;268(5216):1466-8.

[35] Thamida SK, Chang HC. Nanoscale Pore Formation Dynamics during Aluminum Anodization. *Chaos*. 2002;12(1):240-51.

[36] Jessensky O, Muller F, Gosele U. Self-organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina. *Applied Physics Letters*. 1998;72(10):1173-5.

[37] Mozalev A, Sakairi M, Takahashi H. Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-deposited Ta-Al Bilayers. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(11):F257-F68.

[38] Mozalev A, Sakairi M, Saeki I, Takahashi H. Nucleation and Growth of the Nanostructured Anodic Oxides on Tantalum and Niobium under the Porous Alumina Film. *Electrochimica Acta*. 2003;48(20-22):3155-70.

[39] Zhang ZB, Ying JY, Dresselhaus MS. Bismuth Quantum-Wire Arrays Fabricated by a Vacuum Melting and Pressure Injection Process. *Journal of Materials Research*. 1998;13(7):1745-8.

[40] Chen CC, Bisrat Y, Luo ZP, Schaak RE, Chao CG, Lagoudas DC. Fabrication of Single-crystal Tin Nanowires by Hydraulic Pressure Injection. *Nanotechnology*. 2006;17(2):367-74.

[41] Bisrat Y, Luo ZP, Davis D, Lagoudas D. Highly Ordered Uniform Single-Crystal Bi Nanowires: Fabrication and Characterization. *Nanotechnology*. 2007;18:395601-7

[42] Sulka GD, Brzózka A, Zaraska L, Jaskula M. Through-hole Membranes of Nanoporous Alumina Formed by Anodizing in Oxalic Acid and Their Applications in Fabrication of Nanowire Arrays. *Electrochimica Acta*. 2010;55(14):4368-76.

[43] Xu CW, Wang H, Shen PK, Jiang SP. Highly ordered Pd Nanowire Arrays as Effective Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Direct Alcohol Fuel Cells. *Advanced Materials*. 2007;19(23):4256-9.

[44] Wang H, Xu CW, Cheng FL, Jiang SP. Pd Nanowire Arrays as Electrocatalysts for Ethanol Electrooxidation. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(5):1212-6.

[45] Chen PC, Chang YM, Wu PW, Chiu YF. Fabrication of Ni Nanowires for Hydrogen Evolution Reaction in a Neutral Electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(16):6596-602.

[46] Brumlik CJ, Martin CR. Template Synthesis of Metal Microtubules. *Journal of the American Chemical Society*. 1991;113(8):3174-5.

[47] Mu C, Yn YX, Wang RM, Wu K, Xu DS, Guo GL. Uniform Metal Nanotube Arrays by Multistep Template Replication and Electrodeposition. *Advanced Materials*. 2004;16(17):1550-3.

[48] Zhao Y, Guo YG, Zhang YL, Jiao K. Fabrication and Characterization of Highly Ordered Pt Nanotubule Arrays. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004;6(8):1766-8.

[49] Zhang XY, Dong DH, Li D, Williams T, Wang HT, Webley PA. Direct Electrodeposition of Pt Nanotube Arrays and Their Enhanced Electrocatalytic Activities. *Electrochemistry Communications*. 2009;11(1):190-3.

[50] Cao HQ, Wang LD, Qiu Y, Wu QZ, Wang GZ, Zhang L, et al. Generation and Growth Mechanism of Metal (Fe, Co, Ni) Nanotube Arrays. *Chemphyschem*. 2006;7(7):1500-4.

[51] Wang W, Li N, Li XT, Geng WC, Qiu SL. Synthesis of Metallic Nanotube Arrays in Porous Anodic Aluminum Oxide Template Through Electroless Deposition. *Materials Research Bulletin*. 2006;41(8):1417-23.

[52] Ren X, Jiang CH, Huang XM, Li DD. Fabrication and Magnetic Behavior of Chemical Deposited Ni-P Nanowire and Nanotube Arrays. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009;41(3):349-52.

[53] Kaninski MPM, Nikolic VM, Tasic GS, Rakocevic ZL. Electrocatalytic

Activation of Ni Electrode for Hydrogen Production by Electrodeposition of Co and V Species. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(2):703-9.

[54] Tanaka S, Hirose N, Tanaki T. Evaluation of Raney-nickel Cathodes Prepared with Aluminum Powder and Titanium Hydride Powder. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999;146(7):2477-80.

[55] Tanaka S, Hirose N, Tanaki T. Evaluation of Raney-nickel Cathodes Prepared with Aluminum Powder and Tin Powder. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2000;25(5):481-5.

[56] Huang YJ, Lai CH, Wu PW, Chen LY. Ni Inverse Opals for Water Electrolysis in an Alkaline Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157(3):P18-P22.

[57] Shibli SMA, Dilimon VS, Deepthi T. ZrO₂-reinforced Ni-P Plate: An Effective Catalytic Surface for Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*. 2006;253(4):2189-95.

[58] Shibli SMA, Dilimon VS. Development of TiO₂-supported Nano-RuO₂-incorporated Catalytic Nickel Coating for Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(4):1104-11.

[59] Campillo B, Sebastian PJ, Gamboa SA, Albarran JL, Caballero LX. Electrodeposited Ni-Co-B Alloy: Application in Water Electrolysis. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. 2002;19(1-2):115-8.

[60] Shervedani RK, Lasia A. Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997;144(2):511-9.

[61] Bianchi I, Guerrini E, Trasatti S. Electrocatalytic Activation of Ni for H₂ Evolution by Spontaneous Deposition of Ru. *Chemical Physics*. 2005;319(1-3):192-9.

[62] Vazquez-Gomez L, Cattarin S, Guerriero P, Musiani M. Hydrogen Evolution on Porous Ni Cathodes Modified by Spontaneous Deposition of Ru or Ir. *Electrochimica Acta*. 2008;53(28):8310-8.

[63] Varcoe JR, Slade RCT, Lam How Yee E. An Alkaline Polymer Electrochemical Interface: a Breakthrough in Application of Alkaline Anion-Exchange Membranes in Fuel Cells. *Chemical Communications*.

2006(13):1428-9.

[64] Matsuoka K, Iriyama Y, Abe T, Matsuoka M, Ogumi Z. Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells Using an Anion Exchange Membrane. *Journal of Power Sources*. 2005;150:27-31.

[65] Yang CC, Chiu SJ, Chien WC. Development of Alkaline Direct Methanol Fuel Cells Based on Crosslinked PVA Polymer Membranes. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1):21-9.

[66] Yu EH, Scott K. Development of Direct Methanol Alkaline Fuel Cells Using Anion Exchange Membranes. *Journal of Power Sources*. 2004;137(2):248-56.

[67] Scott K, Yu E, Vlachogiannopoulos G, Shivare M, Duteanu N. Performance of a Direct Methanol Alkaline Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*. 2008;175(1):452-7.

[68] Coutanceau C, Demarconnay L, Lamy C, Léger JM. Development of Electrocatalysts for Solid Alkaline Fuel Cell (SAFC). *Journal of Power Sources*. 2006;156(1):14-9.

[69] Markovic N, Gasteiger H, Ross PN. Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997;144(5):1591-7.

[70] Blizanac BB, Ross PN, Markovic NM. Oxygen Electroreduction on Ag(111): The pH Effect. *Electrochimica Acta*. 2007;52(6):2264-71.

[71] Spendelov JS, Wieckowski A. Electrocatalysis of Oxygen Reduction and Small Alcohol Oxidation in Alkaline Media. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007;9:2654-75.

[72] Schmidt TJ, Stamenkovic V, Arenz M, Markovic NM, Ross PN. Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the Effect of Pd-modification. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22-23):3765-76.

[73] Lima FHB, Zhang J, Shao MH, Sasaki K, Vukmirovic MB, Ticianelli EA, et al. Catalytic Activity–d-Band Center Correlation for the O₂ Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2006;111(1):404-10.

[74] Yang Y-F, Zhou Y-H, Cha C-S. Electrochemical Reduction of Oxygen on Small Palladium Particles Supported on Carbon in Alkaline Solution. *Electrochimica Acta*. 1995;40(16):2579-86.

[75] Kim J, Momma T, Osaka T. Synthesis of Carbon-Supported Pd-Sn Catalyst by Ultrasonic Irradiation for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Power Sources*. 2009;189(2):909-15.

[76] Furuya N, Aikawa H. Comparative Study of Oxygen Cathodes Loaded with Ag and Pt Catalysts in Chlor-alkali Membrane Cells. *Electrochimica Acta*. 2000;45(25-26):4251-6.

[77] Demarconay L, Coutanceau C, Léger JM. Electroreduction of Dioxygen (ORR) in Alkaline Medium on Ag/C and Pt/C Nanostructured Catalysts - Effect of the Presence of Methanol. *Electrochimica Acta*. 2004;49(25):4513-21.

[78] Matsuki K, Kamada H. Oxygen Reduction Electrocatalysis on Some Manganese Oxides. *Electrochimica Acta*. 1986;31(1):13-8.

[79] Lima FHB, Calegari ML, Ticianelli EA. Investigations of the Catalytic Properties of Manganese Oxides for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006;590(2):152-60.

[80] Roche I, Chainet E, Chatenet M, Vondrak J. Carbon-supported Manganese Oxide Nanoparticles as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium: Physical Characterizations and ORR Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(3):1434-43.

[81] Jörissen L. Bifunctional Oxygen/air Electrodes. *Journal of Power Sources*. 2006;155(1):23-32.

[82] Meadowcr.Db. Low-Cost Oxygen Electrode Material. *Nature*. 1970;226(5248):847-8.

[83] Heller-Ling N, Prestat M, Gautier JL, Koenig JF, Poillierat G, Chartier P. Oxygen Electroreduction Mechanism at Thin $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Spinel Films in a Double Channel Electrode Flow Cell (DCEFC). *Electrochimica Acta*. 1997;42(2):197-202.

[84] Ríos E, Reyes H, Ortiz J, Gautier JL. Double Channel Electrode Flow Cell Application to the Study of HO^{2-} Production on $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Spinel Films.

Electrochimica Acta. 2005;50(13):2705-11.

[85] Ríos E, Abarca S, Daccarett P, Nguyen Cong H, Martel D, Marco JF, et al. Electrocatalysis of Oxygen Reduction on $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($1.0 \leq x \leq 1.4$) Spinel Particles/polypyrrole Composite Electrodes. International Journal of Hydrogen Energy. 2008;33(19):4945-54.

[86] Ponce J, Rehspringer JL, Poillerat G, Gautier JL. Electrochemical Study of Nickel-aluminium-manganese Spinel $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Electrocatalytical Properties for the Oxygen Evolution Reaction and Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. Electrochimica Acta. 2001;46(22):3373-80.

[87] Liang ZX, Zhao TS, Xu JB, Zhu LD. Mechanism Study of the Ethanol Oxidation Reaction on Palladium in Alkaline Media. Electrochimica Acta. 2009;54(8):2203-8.

[88] El-Shafei AA, El-Maksoud SAA, Moussa MNH. Effect of some Ad-atoms on the Electrocatalytic Oxidation of Ethanol on a Platinum Electrode in Alkaline Medium. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1992;336(1-2):73-83.

[89] Jou L-S, Chang J-K, Twhang T-J, Sun IW. Electrodeposition of Palladium--Copper Films from 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride--Tetrafluoroborate Ionic Liquid on Indium Tin Oxide Electrodes. Journal of the Electrochemical Society. 2009;156(6):D193-D7.

[90] Xu C, Shen PK. Electrochemical Oxidation of Ethanol on Pt-CeO₂/C Catalysts. Journal of Power Sources. 2005;142(1-2):27-9.

[91] Xu C, Shen PK, Liu Y. Ethanol Electrooxidation on Pt/C and Pd/C Catalysts Promoted with Oxide. Journal of Power Sources. 2007;164(2):527-31.

[92] Bai Y, Wu J, Xi J, Wang J, Zhu W, Chen L, et al. Electrochemical Oxidation of Ethanol on Pt-ZrO₂/C Catalyst. Electrochemistry Communications. 2005;7(11):1087-90.

[93] Xu C, Shen PK, Ji X, Zeng R, Liu Y. Enhanced Activity for Ethanol Electrooxidation on Pt-MgO/C Catalysts. Electrochemistry Communications. 2005;7(12):1305-8.

[94] Hu FP, Chen CL, Wang ZY, Wei GY, Shen PK. Mechanistic Study of

Ethanol Oxidation on Pd-NiO/C Electrocatalyst. *Electrochimica Acta*. 2006;52(3):1087-91.

[95] Chu D, Wang J, Wang S, Zha L, He J, Hou Y, et al. High Activity of Pd-In₂O₃/CNTs Electrocatalyst for Electro-oxidation of Ethanol. *Catalysis Communications*. 2009;10(6):955-8.

[96] Shieh DT, Hwang BJ. Kinetics for Electro-oxidation of Ethanol on Thermally Prepared Ruthenium Oxide in Alkaline Solution. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995;142(3):816-23.

[97] Fleischmann M, Korinek K, Pletcher D. The Oxidation of Organic Compounds at a Nickel Anode in Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1971;31(1):39-49.

[98] Kim J-W, Park S-M. Electrochemical Oxidation of Ethanol at Thermally Prepared RuO₂-Modified Electrodes in Alkaline Media. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999;146(3):1075-80.

[99] Kim J-W, Park S-M. In Situ XANES Studies of Electrodeposited Nickel Oxide Films with Metal Additives for the Electro-Oxidation of Ethanol. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(11):E560-E6.

[100] Bianchini C, Shen PK. Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chemical Reviews*. 2009;109(9):4183-206.

[101] Vitse F, Cooper M, Botte GG. On the Use of Ammonia Electrolysis for Hydrogen Production. *Journal of Power Sources*. 2005;142(1-2):18-26.

[102] Ge J, Xing W, Xue X, Liu C, Lu T, Liao J. Controllable Synthesis of Pd Nanocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) Application: From Pd Hollow Nanospheres to Pd Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(46):17305-10.

[103] Bambagioni V, Bianchini C, Filippi J, Oberhauser W, Marchionni A, Vizza F, et al. Ethanol Oxidation on Electrocatalysts Obtained by Spontaneous Deposition of Palladium onto Nickel-Zinc Materials. *ChemSusChem*. 2009;2(1):99-112.

[104] Zheng HT, Chen S, Shen PK. Spontaneous Formation of Platinum Particles on Electrodeposited Palladium. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(7):1563-6.

[105] Chang S-Y, Lin C-W, Hsu H-H, Fang J-H, Lin S-J. Integrated Electrochemical Deposition of Copper Metallization for Ultralarge-Scale Integrated Circuits. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151(1):C81-C8.

[106] Chang S-Y, Hsu C-J, Fang R-H, Lin S-J. Electrochemical Deposition of Nanoscaled Palladium Catalysts for 65 nm Copper Metallization. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(9):C603-C7.

[107] Matsubara H, Yonekawa T, Ishino Y, Nishiyama H, Saito N, Inoue Y. Observation of Initial Deposition Process of Electroless Nickel Plating by Quartz Crystal Microbalance Method and Microscopy. *Electrochimica Acta*. 2002;47(25):4011-8.

[108] Matsubara H, Yonekawa T, Ishino Y, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y. The Observation of the Nucleation and Growth of Electrolessly Plated Nickel Deposited from Different Bath pH by TEM and QCM Method. *Electrochimica Acta*. 2006;52(2):402-7.

[109] Tsai TK, Liu WL, Hsieh SH, Chen WJ, Shin Shyan W. Temperature and pH Dependence of the Electroless Ni-P Deposition on Silicon. *Thin Solid Films*. 2006;510(1-2):102-6.

[110] Schlesinger M, Paunovic M, Society E. *Modern Electroplating*: Wiley New York, NY; 2000.

[111] Kim S, Koratkar N, Karabacak T, Lu TM. Water Electrolysis Activated by Ru Nanorod Array Electrodes. *Applied Physics Letters*. 2006;88(26):263106.

[112] Pattabiraman R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts. *Applied Catalysis a-General*. 1997;153(1-2):9-20.

[113] Liu HP, Ye JP, Xu CW, Jiang SP, Tong YX. Kinetics of Ethanol Electrooxidation at Pd Electrodeposited on Ti. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(9):2334-9.

[114] Lu J, Lu S, Wang D, Yang M, Liu Z, Xu C, et al. Nano-structured

$\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{Ti}$ anodes prepared by electrodeposition for alcohol electrooxidation. *Electrochimica Acta*. 2009;54(23):5486-91.

[115] Yajima T, Uchida H, Watanabe M. In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt–Ru Alloy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004;108(8):2654-9.

