

# 沉積具催化活性的鈳與鈹薄膜於鎳反蛋白石結構上並應用於電解水陰極電極

研究生：王儷擘

指導教授：吳樸偉 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

## 摘 要

本研究使用無電鍍法沿著半徑為 660 nm 的碗狀鎳反蛋白石結構的表面沉積較具催化活性的鈳與鈹氧化物，使此電極同時結合高表面積與觸媒的優點。針對鈳元素的部分就不同沉積時間、不同熱處理溫度與不同氣體的環境下熱處理分為三部分討論。發現膜厚與觸媒量皆會隨著沉積時間而上升，但膜厚上升意味著表面積下降使得具有最佳催化活性的沉積時間為兩小時。接著由於層狀結構電極中的鎳分別與鈳、鈳與鈹金屬或其氧化物的熱膨脹係數差異太大，使得在以熱處理方式提升結晶性希望提升電解水在陰極造氫的效能的同時，過高的溫度會使得層與層之間的附著力下降，因此得到最佳的熱處理溫度為 200°C。最後使用不同氣體進行熱處理，搭配 XRD 與 XPS 的結果可以發現在相同的結晶性與環境之下，通以氫氣將氧化物薄膜還原成金屬薄膜後，在電解水陰極的性能上較佳。

# Preparation of Ru and Ir Films on the Ni Inverse Opal as Cathodes for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Electrolysis

Student : Li-Yeh Wang

Advisor : Dr. Pu-Wei Wu

Department of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

The catalysts for hydrogen evolution reaction (HER) using Ru or Ir coated half-layer Ni inverse opal in 1 M KOH aqueous solution was investigated. RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> thin films were deposited by electroless plating and reduced subsequently to Ru and Ir at 200°C under hydrogen treatment. The resulting electrode combined the advantage of large surface area and reasonable electro-catalytic activity. Variables such as deposition time, annealing temperature, and various annealing environments played critical roles. From SEM images, ICP-MASS and i-V polarization measurements, we determined the optimized processing condition. The reason is the surface area was decreased by the increased deposition time. According to the result of XRD and the thermal expansion coefficient of different materials on the substrate, the electro-catalytic activity was increased with the crystallinity but suffered from poor adhesion. Comparing both oxidative and metallic states of Ru and Ir films, we concluded that the metallic state revealed better catalytic ability.

## 誌謝

首先感謝我的指導教授吳樸偉 博士，在這兩年的過程裡所給予我的指導與訓練，積極鼓勵並支持我向外參予國際學術，使我得以順利通過各種挑戰並在之中獲得成長，並且也感謝在老師對學生在日常生活上的關心。此外，感謝參予畢業口試的口試委員：潘扶民 博士與廖建能 博士。

這兩年在交大材料裡求學的過程裡，我要感謝我遇見現在在我身邊的每個你們——實驗室的每一位學長、學姊、同學與學弟妹。和你們相處的日子真的很快樂，但最可貴的是你們總在我煩悶、低潮、慌張、擔心的時候，很適時的用你們的幽默或是行動展現你們的貼心。是你們讓實驗室變得溫暖，讓日以繼夜的實驗生活變得有趣、令人期待。尤其感謝邱于凡與陳儷尹同學，承受我最多情緒與幫助我度過最多難關的人，沒你們不行。

在實驗上最先要感謝張雲閔學長從無到有這一段路上的協助與指導；林勝結學長、謝逸凡學長、黃苡叡學長、謝育淇學長、陳境妤學姊與賴俊翰學長的諮詢與建議並積極幫助我們進行 XPS、XRD 等量測與張立忠在繁忙中盡心盡力的提供英文上的協助。

最後要感謝一直都默默支持我、相信我、接受我和栽培我的父母與家人，感謝你們讓我能衣食無缺、無後顧之憂的完成碩士學位。即使相聚時間不多卻仍能在重要的時刻感受到精神上的支持，讓我有力量面對一切。

# 目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表格目錄.....	xvi
一、緒論.....	1
二、文獻回顧.....	3
2.1. 電泳自組裝膠體晶體.....	3
2.1.1. 自組裝技術介紹.....	3
2.1.2. 電雙層理論 (Electrical Double Layer) .....	9
2.1.3. 電泳.....	15
2.2. 電鍍反蛋白石結構.....	16
2.3. 電解水.....	17
2.4. 貴金屬與其氧化物的沉積.....	23
三、實驗步驟與儀器分析.....	25

<b>3.1. 實驗藥品與實驗儀器.....</b>	<b>25</b>
3.1.1. 實驗藥品.....	25
3.1.2. 實驗儀器.....	27
<b>3.2. 實驗流程與步驟.....</b>	<b>29</b>
3.2.1. 電泳自組裝-製備多層的膠體晶體.....	30
3.2.2. 電鍍鎳-製備鎳反蛋白石結構.....	32
3.2.3. 無電鍍鈦鍍液-無電鍍沉積鈦於鎳反蛋白石結構上.....	33
3.2.4. 無電鍍鈦鍍液-無電鍍沉積鈦於鎳反蛋白石結構上.....	34
<b>四、 實驗結果與討論.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. 電泳與電鍍鎳反蛋白石結構.....</b>	<b>36</b>
4.1.1. 電泳自組裝排列規則聚苯乙烯.....	36
4.1.2. 電鍍製備半層鎳反蛋白石結構.....	39
<b>4.2. 無電鍍沉積二氧化鈦鍍膜於鎳反結構在電解水陰極的特性.....</b>	<b>43</b>
4.2.1. 不同沉積時間對電解水陰極氫氣還原的性能影響.....	52
4.2.2. 在空氣與氫氣下，不同熱處理溫度對電解水陰極氫氣還原 的性能影響.....	58
4.2.3. 不同氣體下熱處理對電解水陰極氫氣還原的性能影響....	72
4.2.4. 對電解水陰極長時間氫氣還原的性能量測.....	74

4.3.	無電鍍沉積氧化銨鍍膜於鎳反結構在電解水陰極的特性 .....	77
4.3.1.	不同沉積時間對電解水陰極氫氣還原的性能影響 .....	79
4.3.2.	在氫氣條件下，不同熱處理溫度對電解水陰極氫氣還原的性能影響.....	84
4.3.3.	對電解水陰極長時間氫氣還原的性能量測.....	87
五、	結論 .....	89
六、	參考文獻.....	91



## 圖目錄

- 圖 2.1 : (a) 重力沉降自組裝膠體晶體裝置示意圖, (b) 及其利用重力沉降所獲得的膠體晶體 SEM 顯微結構型貌【3】。..... 4
- 圖 2.2 : 利用溶液蒸發法製作膠體晶體流程示意圖。..... 5
- 圖 2.3 : 液體蒸發技術在特殊膜板上製作 (a-d) 多層 (e-f) 單層膠體晶體奈米線的 SEM 平面圖。(d) 為奈米線底部的 SEM 剖面圖, (f) 為單層膠體晶體頂部的排列缺陷【4】。..... 6
- 圖 2.4 : 為極小間距之電泳裝置並在電極上設計圖形, 以進行區域電泳自組裝【10】。..... 7
- 圖 2.5 : 極小間距電泳裝置在電極上照射紫外光, 以達到區域性的自組裝效果【7】。..... 8
- 圖 2.6 : 利用水平式之極小間距電泳裝置藉由 (a) 紫外光照射與 (b) 於電極上製作模板形狀, 所獲得具有的不同圖形自組裝層【7, 11】。... 8
- 圖 2.7 : Stern 電雙層內部構造與電位分佈曲線, 圖中標示 (a) 電雙層內緊密堆積的電荷層, (b) 電雙層內的擴散層, (c) 介質的擴散層, (d) 剪應力平面, (e) Stern 平面, (f) 粒子表面。..... 13
- 圖 2.8 : (a) 帶電荷在懸浮液中不施加工作電場作用時, 顆粒周圍的電雙層呈現對稱現象, 此時 $\mu_{ind}=0$ , (b) 當施加一工作電場時, 顆粒周圍的電雙層會受到電場作用, 產生電荷極化的現象, 而且 $\mu_{ind}=\alpha E$

【19】。	15
圖 2.9：電解水的反應槽的示意圖。	18
圖 2.10：(a) 使用鎳鈷合金使表面形成高低起伏的結構以增進表面積【36】	
(b) 使用 AAO 做為模板製備高表面積的奈米陣列鎳線以增加表面積【37】	
(c) 使用 PS 球做為模板製備多層的鎳反蛋白石結構，用以增加表面積【38】	
(d) 直接將具有高催化性的鈦成長為棒狀，增加高表面積【39】。	21
圖 3.2：本實驗的流程示意圖。	30
圖 3.3：本實驗使用的基材為一面鍍鈦、一面沉積二氧化矽的矽晶圓。	30
圖 4.1：膠體晶體正結構厚度與時間的變化曲線圖。	38
圖 4.2：分別為在 10 V/cm 的電場下電泳後膠體晶體的 (a) 平面圖與電泳時間分別為 (b) 3 分鐘 (c) 6 分鐘 (d) 12 分鐘的 SEM 剖面圖。	39
圖 4.3：以 1 V 固定電壓電鍍時間為 20 分鐘後得到的半層鎳反蛋白石結構的 SEM (a) 平面圖與 (b) 剖面圖。	41
圖 4.4：以 1 V 固定電壓電鍍時間為 1 小時後得到的鎳反蛋白石結構的 SEM (a) 平面圖與 (b) 剖面圖。	42
圖 4.5：以 1 V 固定電壓電鍍時間為 1 小時後得到的鎳反蛋白石結構所得的 XRD 繞射圖譜。	42

- 圖 4.6：(a) 平板鎳 (■) 與 (b) 半層鎳反蛋白石結構 (○) 在 1M KOH 電解質中進行 HER 量測的結果。..... 43
- 圖 4.7：以酸性電鍍鈦金屬鍍液，定 1 mV 電壓下 30 分鐘後的平面圖。 .45
- 圖 4.8：無電鍍鈦薄膜於鎳反蛋白石結構上的 XRD 圖譜，其中標示出鎳(◇) 與二氧化鈦 (○) 的繞射峰。..... 46
- 圖 4.9：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後 XPS 結果。圖中標示分別為 (■) XPS 偵測曲線 (☆) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (◆) 背景值 (○) 帶六結晶水的二氧化鈦 ( $\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 訊號峰 (▲) Ru 訊號峰 (▽)  $\text{RuO}_3$  訊號峰。..... 47
- 圖 4.10：鎳平板 (■) 與經兩個小時無電鍍沉積鈦元素在鎳平板上 (○) 之後兩者分別在 (a) 在陰極造氫的電化學極化曲線，(b) 在陽極造氧的電化學極化曲線。..... 48
- 圖 4.11：試片分別經過 (a) HER 與 (b) OER 量測後的 SEM 圖。..... 50
- 圖 4.12：無電鍍沉積 2 小時後，分別經過 9 次 (a) HER 的量測 (■) 與 (b) 經過 OER 量測後再 HER 的量測 (○)，記錄每次在 -1.8 V 時的電流密度趨勢圖。..... 51
- 圖 4.13：鈦金屬在水系統之 Pourbaix Diagram (室溫)。..... 51
- 圖 4.14：無電鍍沉積時間分別為未經過無電鍍沉積過程的鎳反蛋白石結構的 (a) 平面圖與 (b) 剖面圖與經過無電鍍沉積 (c) 30 分鐘 (d)

2 小時 (e) 4 小時的 SEM 平面圖 (f) 經過無電鍍沉積 2 小時的 SEM 剖面圖。.....	54
圖 4.15：由 EDX 分析得到鈦元素與無電鍍沉積時間的關係圖。.....	55
圖 4.16：ICP-Mass 的定量結果分布圖。.....	55
圖 4.17：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與經過無電鍍沉積 (b) 30 分鐘 (△) (c) 2 小時 (▽) (d) 4 小時 (●) 在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。.....	57
圖 4.18：在-1.8 V 量測的 HER 電流密度與不同無電鍍沉積時間的關係圖。.....	57
圖 4.19：電流密度增加的倍率與無電鍍沉積時間的關係圖，其中 I 為經過無電鍍沉積後在-1.8 V 時的電流密度， $I_0$ 為半層鎳反結構在-1.8 V 時的電流密度， $I/I_0$ 為其倍率。.....	58
圖 4.20：(a) 經過無電鍍沉積 2 小時與在沉積之後再分別經過 (b) 100°C (c) 200°C (d) 400°C 熱處理 2 小時後的 SEM 平面圖。.....	60
圖 4.21：(a) 經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 (b) 200°C (c) 400°C (d) 500°C 在空氣的環境下熱處理 2 小時的 XRD 繞射圖譜。圖中分別標示鎳 (◇) 氧化鎳 (☆) 與二氧化鈦 (○) 的主要繞射峰。.....	62
圖 4.22：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS	

偵測曲線 (■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 帶六結晶水的二氧化鈦 ( $\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 訊號峰 (○) Ru 訊號峰 (▲) 與  $\text{RuO}_3$  訊號峰 (▽)。

圖 4.23：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在空氣的環境下以高溫爐升溫到

達  $200^\circ\text{C}$  熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線 (■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 帶六結晶水的二氧化鈦 ( $\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 訊號峰 (○) Ru 訊號峰 (▲) 與  $\text{RuO}_3$  訊號峰 (▽)。

圖 4.24：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在氫氣的環境下以高溫爐升溫到

達  $200^\circ\text{C}$  熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線 (■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 與 Ru 訊號峰 (▲)。

圖 4.25：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時

(○) 後，以高溫爐分別升溫至 (c)  $200^\circ\text{C}$  (▲) (d)  $300^\circ\text{C}$  (▽) (e)  $400^\circ\text{C}$  (◆) (f)  $500^\circ\text{C}$  (☆) 在空氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是  $-1.55\text{ V}$  到  $-1.8\text{ V}$  的放大圖。

圖 4.26：在空氣環境下以不同熱處理溫度處理後在  $-1.8\text{ V}$  量測的電流密度的

變化趨勢圖。

- 圖 4.27：電流密度增加的倍率與在空氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以 (a) 以半層鎳反結構 (○) 與 (b) 無電鍍沉積 2 小時 (■) 在 HER 量測中 -1.8 V 的電流值作為基準 ( $I_0$ )， $I/I_0$  為其電流密度倍率。..... 68
- 圖 4.28：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 (○) 後，以高溫爐分別升溫至 (c) 200°C (▽) (d) 300°C (◆) (e) 400°C (□) (f) 500°C (★) 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。..... 70
- 圖 4.29：在 -1.8 V 量測的電流密度與在氫氣環境下不同熱處理溫度的關係圖。..... 71
- 圖 4.30：電流密度增加的倍率與在氫氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以 (a) 以半層鎳反結構 (○) 與 (b) 無電鍍沉積 2 小時 (■) 在 HER 量測中 -1.8 V 的電流值作為基準 ( $I_0$ )， $I/I_0$  為其電流密度倍率。..... 71
- 圖 4.31：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 (○) 後，分別在 (c) 空氣 (▲)、(d) 氫氣 (▽) 與 (e) 氫氣 (◆) 的環境下，以高溫爐升溫至 200°C 持溫兩小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放

大圖。 .....	73
圖 4.32：分別為半層鎳蛋白石結構、經過無電鍍沉積鈦兩小時、在空氣、 氫氣與氮氣的環境下分別以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時之 後的試片在 -1.8 V 的電流密度趨勢圖。 .....	74
圖 4.33：經過無電鍍沉積兩小時，在濃度為 1M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm <sup>2</sup> 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。 .....	76
圖 4.34：經過無電鍍沉積兩小時且在氮氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時 之後，在濃度為 1M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm <sup>2</sup> 的電流密度下 進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。 .....	76
圖 4.35：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後 XPS 的結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線 (■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 與 IrO <sub>2</sub> 4f <sub>7/2</sub> (●) IrO <sub>2</sub> 4f <sub>5/2</sub> (○) IrO <sub>x</sub> 4f <sub>7/2</sub> (▼) IrO <sub>x</sub> 4f <sub>5/2</sub> (▽) 的訊號峰。 .....	78
圖 4.36：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在氮氣的環境下以高溫爐升溫到 達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲 線 (■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 與 Ir 4f <sub>7/2</sub> (▲) Ir 4f <sub>5/2</sub> (△) IrO <sub>2</sub> 4f <sub>7/2</sub> (●) IrO <sub>2</sub> 4f <sub>5/2</sub> (○) 的訊號 峰。 .....	79

- 圖 4.37 : (a) 未經過無電鍍沉積過程的鎳反結構平面圖與 (b) 側面圖，與無電鍍沉積時間分別為 (c) 30 分鐘 (d) 2 小時 (e) 4 小時的 SEM 平面圖與 (f) 沉積時間為 4 小時的 SEM 剖面圖。 ..... 81
- 圖 4.38 : 由 EDX 分析得到鈹元素與無電鍍沉積時間的關係圖。 ..... 82
- 圖 4.39 : (a) 半層的鎳反蛋白石 ( $\nabla$ ) 結構與經過無電鍍沉積 (b) 30 分鐘 ( $\bullet$ )、(c) 2 小時 ( $\triangle$ ) 與 (d) 4 小時 ( $\blacksquare$ ) 在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖，插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。 .... 83
- 圖 4.40 : 在 -1.8V 量測的電流密度與不同無電鍍沉積時間的關係圖。 ..... 84
- 圖 4.41 : (a) 半層的鎳反蛋白石結構 ( $\blacksquare$ ) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 ( $\circ$ ) 後，以高溫爐分別升溫至 (c) 100°C ( $\blacktriangle$ )、(d) 200°C ( $\nabla$ ) 與 (e) 400°C ( $\star$ ) 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。 ..... 85
- 圖 4.42 : 在 -1.8 V 量測的電流密度與在氫氣環境下不同熱處理溫度的關係圖。 ..... 86
- 圖 4.43 : 電流密度增加的倍率與在氫氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以 (a) 以半層鎳反結構 ( $\circ$ ) 與 (b) 無電鍍沉積 2 小時 ( $\blacksquare$ ) 在 HER 量測中 -1.8 V 的電流值作為基準 ( $I_0$ )， $I/I_0$  為其電流密度倍率。 ..... 86

圖 4.44: 經過無電鍍沉積兩小時, 在濃度為 1M 的 KOH 溶液中, 以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。 ..... 87

圖 4.45: 經過無電鍍沉積兩小時且在氫氣的條件下以  $200^\circ\text{C}$  熱處理 2 小時之後, 在濃度為 1M 的 KOH 溶液中, 以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。 ..... 88



## 表格目錄

表 3.1：實驗藥品清單。.....	25
表 4.1：經過 HER 與 OER 量測前後的鈦原子含量比。.....	50
表 4.2：各層不同材料的熱膨脹係數。.....	60
表 4.3：無電鍍沉積鈦金屬後經過不同處理後的薄膜組成比例。.....	63
表 4.4：無電鍍沉積鈮金屬後經過不同處理後的薄膜組成比例。.....	78



# 一、緒論

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

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

在電極材料方面，貴金屬族如鉑與鈱一直是最具有活性的電極材料之一，但是其價格卻相當昂貴，為減低成本必須採用其他材料取代。其中鎳是在鹼性環境中的最常被使用的低成本電極，雖然其性能並不卓越，但因

為其在鹼性環境中具有良好的穩定性，因此最常被使用在電解水的陰極材料。

瑞尼鎳 (Raney Nickel) 是將鎳、鋁或者鋅的合金，利用鹼性溶液將鋁或鋅去除得到多孔的骨架鎳，因此提供相當高的表面積。本實驗室在先前的研究中也以 AAO 為模板製備鎳的奈米線陣列與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，並且成功的提高電解水效能。

在材料的本質方面，利用添加第二種元素如鉬 (Mo)、鈷 (Co)、鐵 (Fe)、鎢 (W) 或非金屬元素如碳 (C) 或磷 (P) 等皆能增加材料的穩定性及活性。鎳磷 (NiP) 的合金可以同時提高鎳材料本身的活性及表面積，因此對於整體的性能都有很顯著的提升。Kaninski 利用電鍍的方式沉積鎳鈷 (NiCo) 與鎳鈷鈮 (NiCoV) 合金，來改善陰極造氫的性能。雖然鎳在鹼性環境裡具有優秀的穩定性，但是其電解水陰極的性能依然劣於貴金屬族的鉑與鈳等，故本研究中將具有催化活性的貴金屬沉積在高表面積的鎳結構表面，以期能夠大幅提升電解水在陰極的效率。

## 二、 文獻回顧

### 2.1. 電泳自組裝膠體晶體

#### 2.1.1. 自組裝技術介紹

將單一粒徑之奈米球粉末加入水系或非水系溶液中，藉由奈米球之間電雙層的交互影響形成具有單一分散的膠體懸浮液 (Monodispersed Colloidal Suspension)，再利用自組裝製作膠體晶體技術製作立體的最密堆積排列結構。最普遍被使用的方法為重力沉降法 (Gravitational Sedimentation)、溶液蒸發法 (Solvent Evaporation) 以及電泳 (Electrophoresis)。

#### 重力沉降法 (Gravitational Sedimentation)

重力沉降法【1-3】主要是讓懸浮液中的膠體粒子受到重力吸引的影響，使膠體粒子將規則且有序的堆疊於容器內部的底端，並形成具有最密堆積的膠體晶體結構。在 Ni 的研究團隊中利用重力沉降方式，將單一分散的 300 nm SiO<sub>2</sub> 微球於室溫下，經過一個月的長時間進行 SiO<sub>2</sub> 微球自組裝【3】，如圖 2.1 所示，但獲得的膠體晶體仍然具有大量的缺陷存在。

重力沉降法製程雖為簡單，但膠體粒子沉降卻同時伴隨重力、布朗運

動及膠體晶體形成的影響。有許多因素會影響膠體粒子的堆疊，例如重力、布朗運動及膠體粒子的大小、濃度、溶液密度或沉降速率等等。

一般而言，重力沉降法耗費的製程時間極為冗長，通常需花費數天甚至數個禮拜之久，並且所獲得的膠體晶體含有大量的缺陷存在。

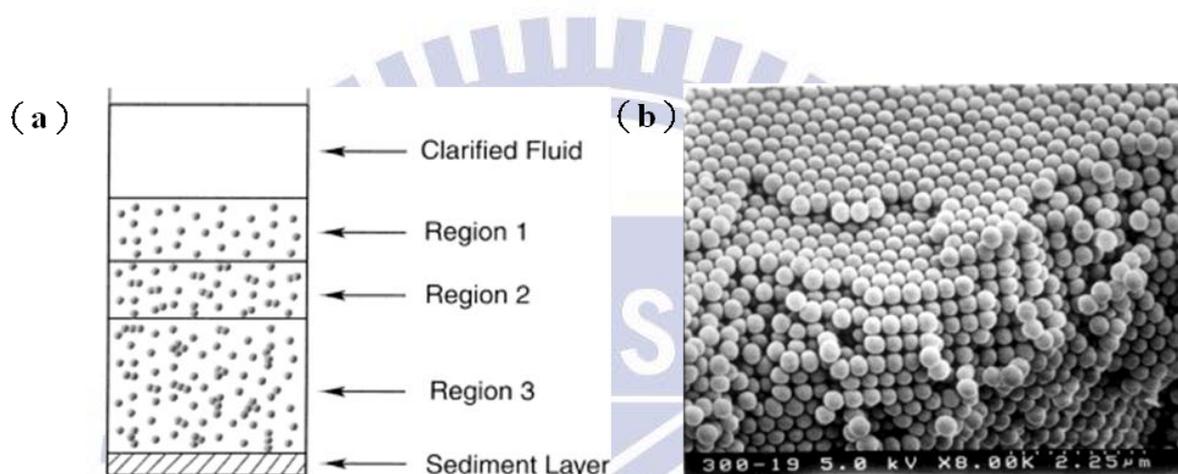


圖 2.1：(a) 重力沉降自組裝膠體晶體裝置示意圖，(b) 及其利用重力沉降所獲得的膠體晶體 SEM 顯微結構型貌【3】。

### 溶液蒸發法 (Solvent Evaporation)

此自組裝膠體晶體的方式不外乎為將基板插入膠體溶液中，並且加熱膠體溶液讓溶劑蒸發。此時膠體溶液會產生對流現象，再加上膠體粒子於液體、空氣、基板三相交界處所形成的毛細管作用力，將會使得膠體粒子於基板上產生吸引與堆疊組裝的效果，以此方式即可製備膠體晶體【4-6】。利用溶液蒸發【4】所產生的膠體晶體步驟示意圖如圖 2 2，及利用溶液蒸發所製作的膠體晶體 SEM 顯微結構如圖 2.3。

此方法可細分為兩個步驟，最初在三相接觸面位置的液體高度需下降至與膠體懸浮液中的膠體粒子高度相當，當液體的高度再下降能使粒子突出於液面時，此時膠體粒子之間以及膠體粒子和基板間的毛細作用力可以讓粒子在基板上產生聚集的現象，進而出現局部區域的規則排列結構，此效應類似於晶體的成核過程。第二步驟為膠體晶體的成長過程，液體在蒸發過程中的對流現象，會把溶液中的粒子帶到三相交界的區域，再加上持續的蒸發作用會導致液面不斷的下降，故膠體粒子將會以相同的毛細作用聚集於晶體成核處。濃度增加時，規則排列的堆積厚度也會因此增加，故可形成二維或是三維的膠體晶體結構。Im 等人【5】曾利用蒸發對流沉積法來自組裝聚苯乙烯球，並且藉由改變基板與液面的夾角控制膠體晶體的厚度，當改變基板的擺放角度時，也會同時改變液面與基板接觸線的形狀，故會沉積出不同的厚度。Cong 等人【6】曾以此方法在不同的溫度下進行微球的堆疊，結果顯示不同溫度下微球會產生不一樣的排列方式，而溫度過高或過低皆會使排列呈現高度的雜亂。

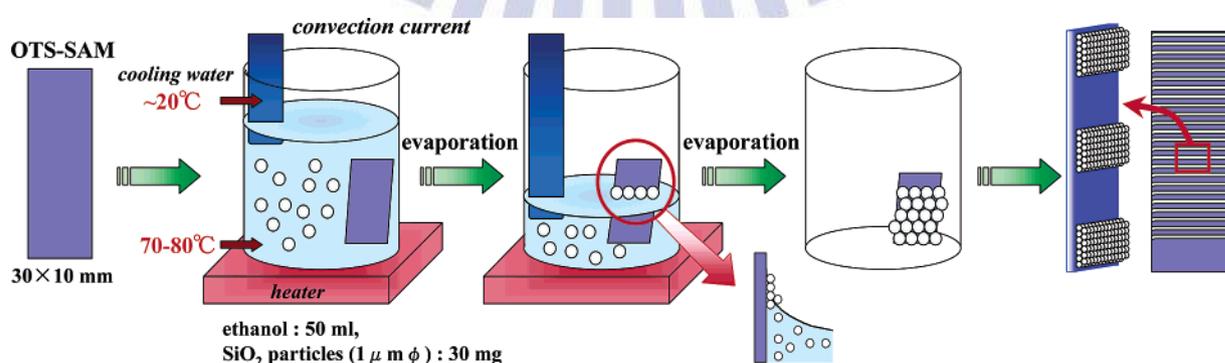


圖 2 2：利用溶液蒸發法製作膠體晶體流程示意圖。

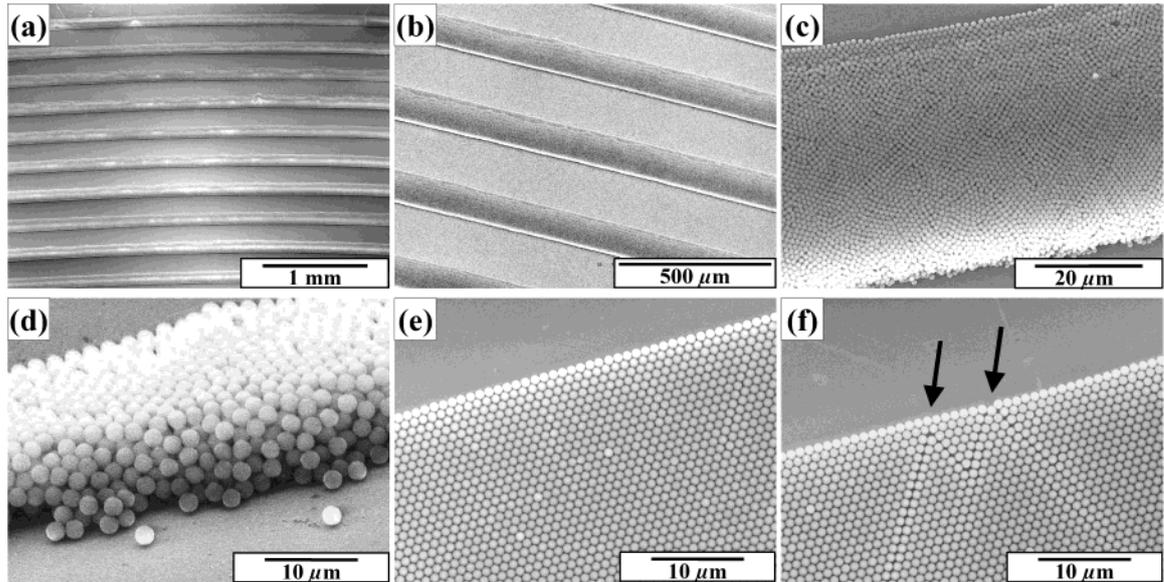


圖 2.3：液體蒸發技術在特殊膜板上製作 (a-d) 多層 (e-f) 單層膠體晶體奈米線的 SEM 平面圖。(d) 為奈米線底部的 SEM 剖面圖，(f) 為單層膠體晶體頂部的排列缺陷【4】。

### 電泳 (Electrophoresis) - 電極之間的微小距離電泳

電泳法可分為兩種，一為以電極之間的微小距離以及另一稱之為介電泳。

大多數電泳自組裝的文獻中，幾乎皆以水系之電泳懸浮液為主。當施加的外加直流電壓大於 2 V 之後可預期會發生電解水的反應 (Water Electrolysis)，在兩極伴隨電解水反應所產生氫氣與氧氣的氣泡，會嚴重的影響與破壞自組裝結構層。並且在兩極電極表面會有焦耳熱的產生，使得膠體溶液中的環境與穩定性難以控制。一般使用有機溶劑作為溶劑可以避免此問題的產生。

利用電泳自組裝最大的優點分別為，相較於其他自組裝製程所耗費的

時間短、可藉由電極表面的特殊設計而製作具有各種不同圖形的自組裝膠體晶體，或藉由電極的設計製作出具有其他結構排列的膠體晶體【7-12】，圖 2.4 與圖 2.5 為實驗裝置圖，而電泳結果如圖 2.6 (a) 所示，並且也可以利用紫外光的照射來控制得到不同圖形分佈的膠體晶體如圖 2.6(b) 所示。然而，極小間距裝置的電泳自組裝的缺點為，在試片的取出不容易，並且容易造成試片的損壞。同時難以製作較大面積的試片，再者為試片取出前必須等待整個電泳裝置液體的乾燥，造成了製程時間上的浪費。

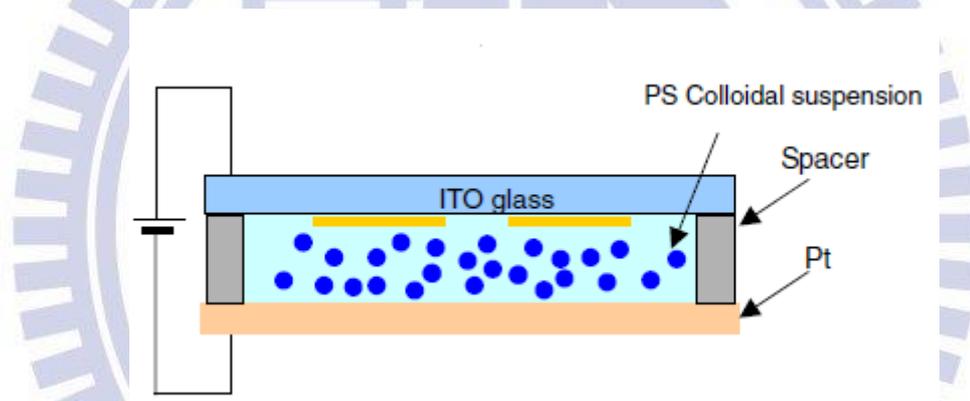


圖 2.4：為極小間距之電泳裝置並在電極上設計圖形，以進行區域電泳自組裝【10】。

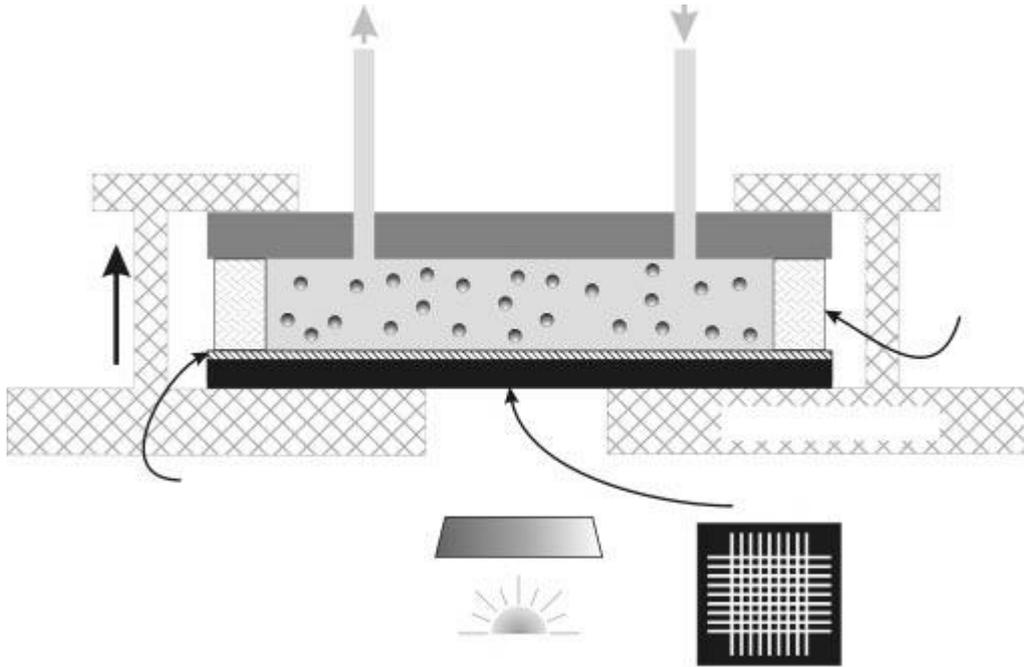


圖 2.5：極小間距電泳裝置在電極上照射紫外光，以達到區域性的自組裝效果【7】。

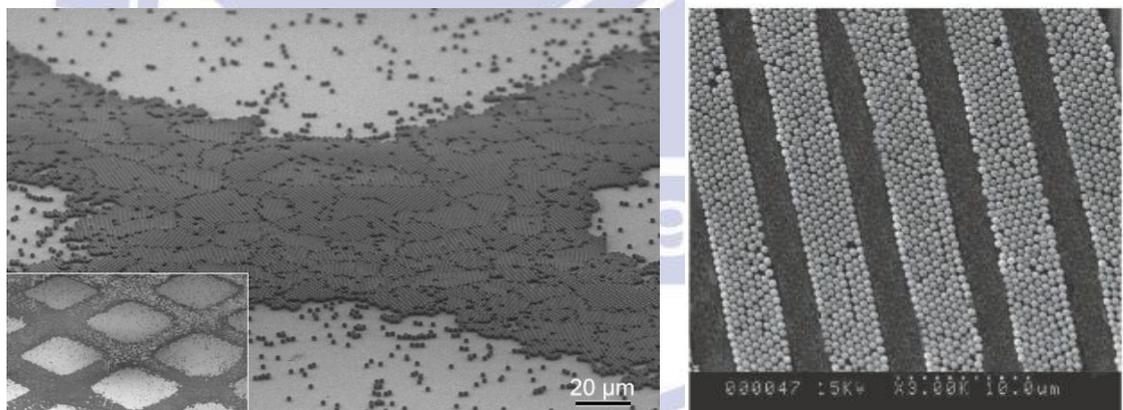


圖 2.6：利用水平式之極小間距電泳裝置藉由 (a) 紫外光照射與 (b) 於電極上製作模板形狀，所獲得具有的不同圖形自組裝層【7, 11】。

### 電泳 (Electrophoresis) - 介電泳

介電泳 (Dielectrophoresis) 又稱之為交流電泳 (AC Electrophoresis)，顧名思義是用交流電所產生的非均勻電場進行電泳。介電泳大致上有三種

形式，一般介電泳（Conventional Dielectrophoresis）【13】、行進波介電泳（Traveling-Wave Dielectrophoresis）【14】以及電轉(Electrorotation)【15】。

一般介電泳（Conventional Dielectrophoresis），其基本原理主要是在非均勻的電場中，因液體與粒子之間的介電係數不同，並藉由控制 AC 電場所改變頻率及方向等而產生的泳動行為。

行進波介電泳（Traveling Wave Dielectrophoresis），為液體與膠體粒子於電泳元件的管道內部時，粒徑較大的膠體粒子，因受外加非均勻電場的作用力而使得膠體粒子於管壁面以翻滾的方式前進。然而較小粒徑的膠體粒子會於管道的中央前進。

電轉（Electrorotation），則是在空間系統下使用四個不同的電極，並施加  $90^\circ$  的相位電壓訊號，受到此非均勻電場訊號的膠體粒子會隨著電壓相位角的改變而產生旋轉的方式前進。

藉由上述的介電泳方式雖然可以進行膠體粒子的自組裝效果【16,17】，卻僅止於局部面積以及實驗性的研究，無法得到一有效的蛋白石晶體塊材。因此，使用介電泳製作膠體晶體仍有很大的研究發展空間。

### 2.1.2. 電雙層理論（Electrical Double Layer）

由於電泳的方式是施加的有序的電場使得表面帶有電荷的膠體粒子朝

固定電極泳動、遷移，最後得以在電極表面堆疊膠體晶體。所以用電泳的方式製備膠體晶體，粒子表面所帶電位的強弱與電泳懸浮液所施加的電場大小是很重要的影響因素。因此本小節將簡要的介紹電泳與電雙層理論之間關係，以及電場對電泳的影響行為。

### 膠體粒子表面電荷來源

膠體粒子表面電荷源自以下列幾種不同的形式：

#### 1. 電離作用 (Ionization)：

蛋白質由於本身的羧基 (Carboxyl Group) 或胺基 (Amino Group)，會在水中解離形成  $\text{COO}^-$  離子或是  $\text{NH}_3^+$  離子，因而使整個高分子粒子表面帶電荷。且當溶液的 pH 值不同時，蛋白質分子所呈現的電位亦會改變，如在酸性溶液時，蛋白質分子將呈現淨正電荷，反之亦然。

#### 2. 離子型固體溶解作用 (Solvation of Ionic Solid)：

如果溶劑造成離子型的膠體粒子溶解，其溶液中將會具有兩種相異電性的游離離子存在。當兩相異電性的離子溶解量不相等時，則溶液會因電荷量不相等而獲得某一淨電荷，例如過量的陽離子將使之攜帶正電荷。

#### 3. 離子吸附作用 (Ionic Absorption)：

溶液中的膠體粒子不會造成解離現象，並將會吸附溶液裡面的正負離

子。膠體粒子表面對正或負離子的吸附能力之強弱表現，將有所不同，進而造成了膠體粒子表面的帶電行為。

#### 4. 晶格置換 (Substitution) :

黏土主要成分是由氧化鋁及氧化矽所組成，而  $\text{Al}^{3+}$  與  $\text{Si}^{4+}$  離子容易被低價數離子所取代 (如  $\text{Mg}^{2+}$  與  $\text{Ca}^{2+}$  離子)，因此置換過後的離子負電性較強，將導致晶格具有負電位存在，因而使黏土顆粒表面吸附其他離子，以達到黏土系統的電中性。

#### 5. 膠體粒子磨擦生電 (Particle Rubbing) :

在有機溶液系統中，膠體粒子的表面電荷來源，是由於膠體粒子與溶液之間的磨擦所產生的靜電荷。簡而言之，當膠體粒子存在於較大介電常數 ( $\epsilon$ ) 的溶液中，將使膠體粒子表面容易形成正的淨電荷。反之，則使膠體粒子表面形成負電荷。

### 電雙層理論

當膠體粒子與溶液接觸時，會因上述其中的一個或一個以上的反應機制，發生了膠體表面帶電荷行為。這樣的膠體粒子表面帶電荷行為，將會影響到溶液中離子的分布狀況。簡而言之，即與膠體粒子表面電荷帶相反電性的游離離子，因電性的不同而被吸引到膠體粒子的表面。相對的，相同電性的游離離子將會被排斥，因而遠離膠體粒子的表面，這種膠體粒子

表面與溶液之間所產生的淨電荷相斥及相吸情形，被稱之為電雙層

(Electrical Double Layer) 現象。因此，電雙層理論主要是被用來解釋膠體粒子表面與溶液中電荷離子的電位分布情況。

在 1924 年，Stern 藉由 Helmholtz 的電雙層模型【18】與 Gouy-Chapman 擴散電雙層理論加以綜合修改與歸納出，現今使用的電雙層理論模型如示意圖 2.7 所示。在圖 2.7 中的“a”是標示膠體粒子表面吸附了一緊密堆積的電荷層，一般被稱為“Stern layer”。當粒子的表面電荷為 $\psi_0$ ，一部分離子吸附到粒子的表面後，粒子表面和 Stern layer 的淨電位降為 $\psi_s$ ，此被稱為“Stern Potential”。而 Stern Potential 與溶液之間仍有一電位的擴散層，此擴散層與 Stern 層同號離子數目會隨著與粒子表面的距離增加而呈指數的減少，但是異號離子數目則隨著該距離之增加而變多。圖 2-1 中參數“ $1/\kappa$ ”值，主要是代表整個擴散電雙層的厚度。再者於 Stern layer 與擴散層之間的剪平面應力 (Shear Plane) 所呈現的電位勢，被稱為 Zeta Potential ( $\zeta$ ) 即如圖 2-1 中標記“d”處，Zeta Potential 可藉由檢測膠體粒子在溶液中的電泳移動速率來計算之。

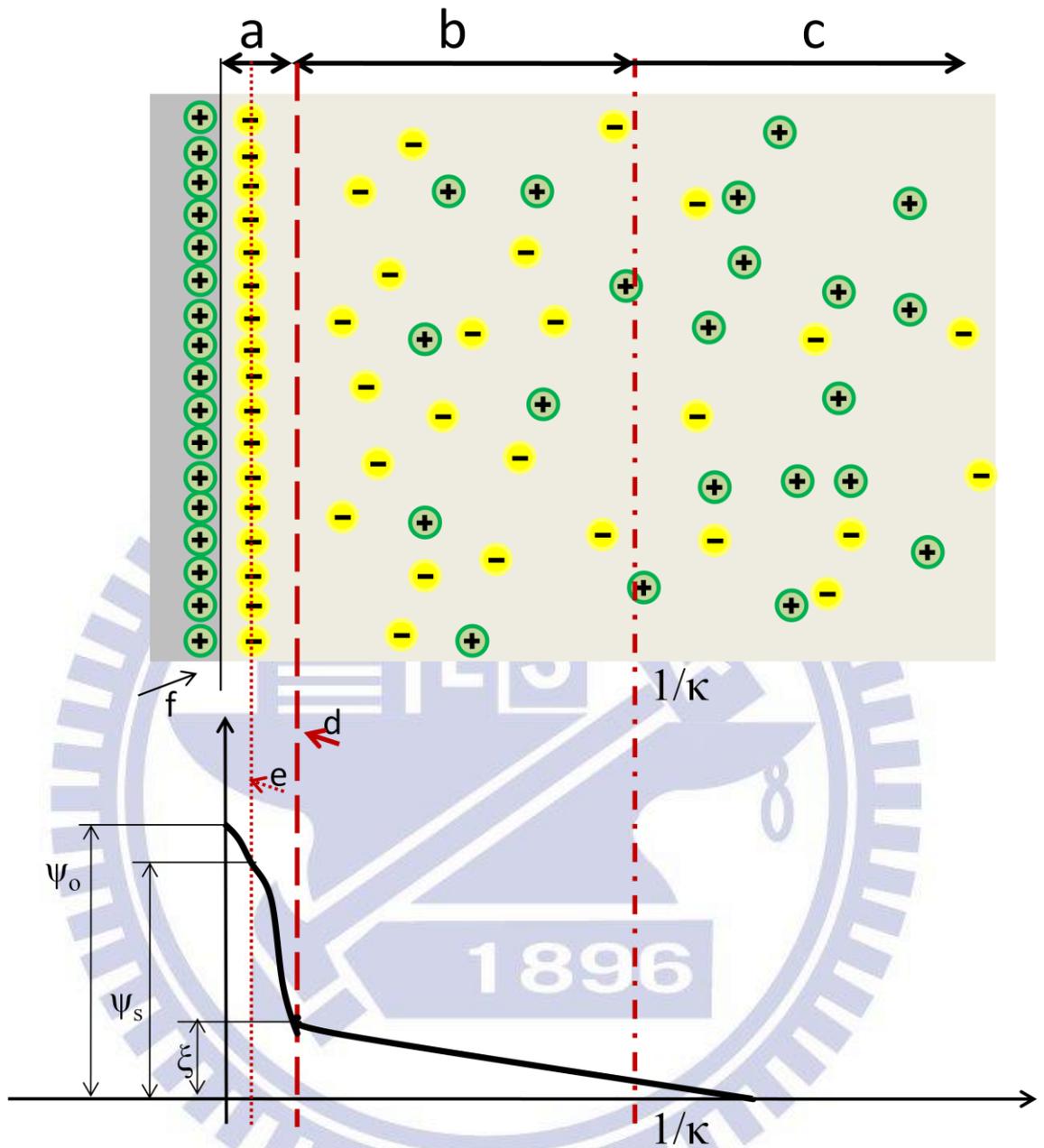


圖 2.7：Stern 電雙層內部構造與電位分佈曲線，圖中標示 (a) 電雙層內緊密堆積的電荷層，(b) 電雙層內的擴散層，(c) 介質的擴散層，(d) 剪應力平面，(e) Stern 平面，(f) 粒子表面。

### 外加電場環境下的電雙層模型

電雙層 (Electrical Double Layer) 的發生，主要是因為溶液中的膠體粒

子吸引了與粒子表面電荷相反的離子，因而使膠體粒子被離子所包覆住，形成了所謂的電子雲（Electrical Clouds）結構。溶液中的膠體粒子在平衡狀態環境與無外加電場的條件下，膠體粒子周圍的電子雲為對稱的結構，並不會發生電子雲的變形，如圖 2.8 (a) 所示。但是，當施加一電場通入膠體溶液時，由於外加電場的影響，將會促使電子雲結構發生不對稱現象，因而產生了所謂的誘發電偶極作用（Electrical Field Induced Dipole Interactions），其示意圖如圖 2.8(b) 所示。誘發電偶極（ $\mu_{ind}$ ）與電場強度（ $E$ ）有關【19】：

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (1)$$

$\alpha$  為極化率（Polarizability）。在電場作用下，於電子雲的上的作用力為：

$$F_{ext} = qE \quad (2)$$

然而膠體粒子本身又具有吸附住電子雲的能力：

$$F_{int} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^3} \mu_{ind} \quad (3)$$

式子中的， $R$  為電子雲厚度， $\epsilon_0$  為真空介電常數。並且電場吸引作用力（ $F_{ext}$ ）必須與膠體粒子的吸附力（ $F_{int}$ ）相等，因此：

$$\mu_{ind} = 4\pi\epsilon_0 R^3 E = \alpha E \quad (4)$$

由此可以換算得到極化率公式為：

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad (5)$$

所以當電子雲的厚度越大即電雙層越厚時，極化現象將會更為明顯。

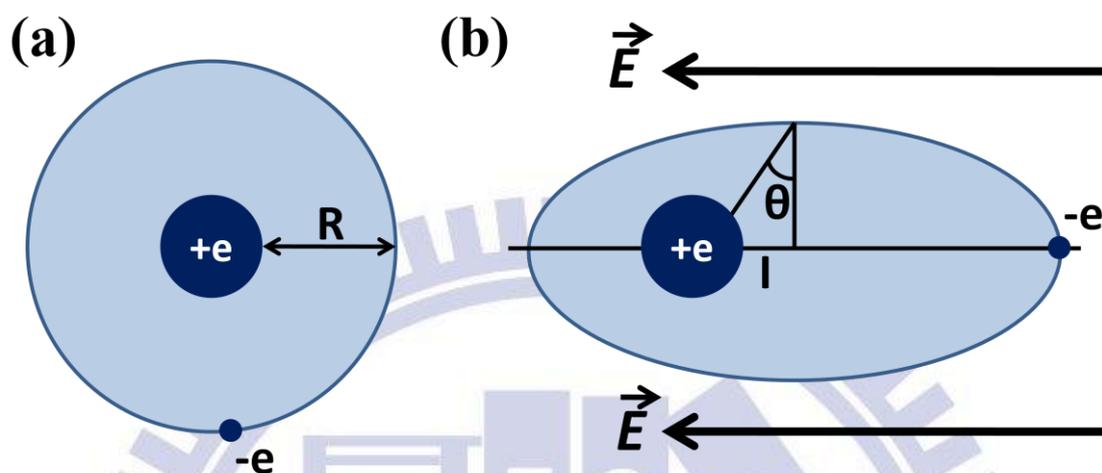


圖 2.8 : (a) 帶電荷在懸浮液中不施加工作電場作用時，顆粒周圍的電雙層呈現對稱現象，此時 $\mu_{ind}=0$ ，(b) 當施加一工作電場時，顆粒周圍的電雙層會受到電場作用，產生電荷極化的現象，而且 $\mu_{ind}=\alpha E$ 【19】。

### 2.1.3. 電泳

電泳遷移率為溶液中的膠體粒子在電場環境下的粒子移動速率之指標。

判斷電泳遷移率 ( $\mu$ ) 的大小時，先是提高電場強度 ( $\vec{E}$ ) 會使膠體粒子的周圍所吸附的異性電荷離子緩緩擴散，並隨著持續增加的電場強度，帶有電荷的離子將從膠體粒子表面形成彗星形狀的拖曳，在此刻所獲得的電泳遷移率亦隨伴增大。當電場強度大到可使帶電荷的膠體粒子藉由庫倫靜電力與 Stokes 定律達成摩擦抗衡狀態時，會呈現出固定的泳動速度 ( $v$ )。因此，懸浮液中的膠體粒子的電泳遷移率 ( $\mu$ ) 和粒子電荷 ( $q$ )、膠體粒子半

徑 ( $a$ ) 與溶劑的黏度 ( $\eta$ ) 有關。

一般而言，用電泳自組裝的方是製做薄膜的過程中，披覆速度的效率性與披覆層的緻密性及披覆的平整性有下列幾個重要的控制因素：懸浮液溫度、濃度、pH 值、懸浮液中粒子表面所帶 Zeta 電位大小、電泳自組裝所施加的電場大小、電流值的高低與電極材料的選擇；而其中對可否獲致緻密性的 EPD 鍍層以及鍍層表面平整性，最具有決定性因素的又以定電場強度最為重要。

## 2.2. 電鍍反蛋白石結構

周期性的人工排列結構稱之為反蛋白石 (Inverse Opal) 結構，以膠體晶體當作模板，將不同材料填入做為模板的膠體晶體的孔隙中，最後將膠體晶體去除即可以得到所需的反蛋白石結構。溶膠凝膠法 (Sol-Gel) 【20】、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 【21】、離子濺鍍法 (Ionic Spraying) 【22】、電鍍 (Electrodeposition) 【23-25】等方式最常被用來將不同的材料填入膠體晶體的孔隙中。而就經濟效益的考量本實驗中選用電鍍來沉積鍍在膠體晶體的孔隙中，並且電鍍可用於製備大面積之 3D 反蛋白石結構。

電鍍是最普遍使用的方式，通常有兩極式與三極式兩種。電鍍的過電

位可以藉由能士特方程式 (Nernst equation) 理論計算預估電鍍沉積發生的電位，並且也可以藉由法拉第定率 (Faraday's law) 計算沉積上的金屬量。在電鍍的過程中鍍液的 pH 值、離子濃度、電鍍時的溶液溫度還有添加其他抑制劑都會影響電鍍的結果。

為了將金屬沉積入膠體晶體中間的孔隙，通常使用定電壓【26】和定電流【27】兩種方式，而文獻中有許多使用電鍍方式沉積金、鉑、銀、鈀、鈷與鎳【28, 29】等金屬皆使用定電壓的方式。

### 2.3. 電解水

製造氫氣的方法有許多而化學法、生物轉換法與電解水在目前的研究上都有成功的例子【30-32】。化學法需要使用可能竭盡的石化能源做為原料，而生物轉換法的產率不高且反應過於緩慢，並且需要極大面積的土地進行反應。電解水在製造氫氣的數種方法中不但是乾淨無污染、方便被使用並且可以製造純度極高的氣體。電解水簡單的裝置可以很輕易的和太陽能與燃料電池互相串連結合，可以使用在醫院或家電用品等。

電解水是使用電化學的方法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。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，如果以鹽橋的形式出現的話鹽橋可以做為離子通道。

下圖 2.9 是電解水的反應槽的示意圖。

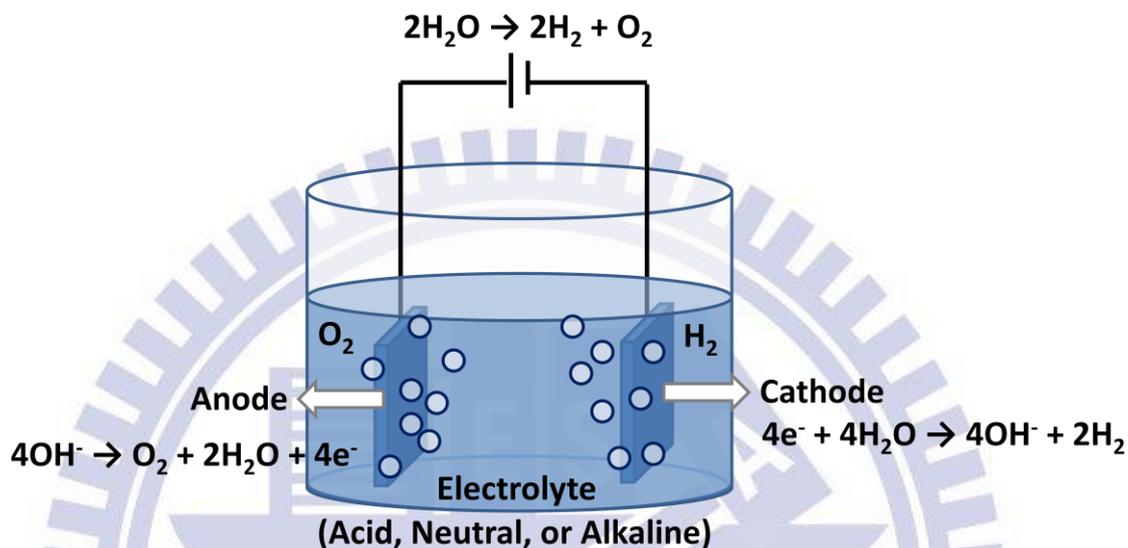
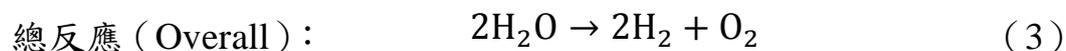
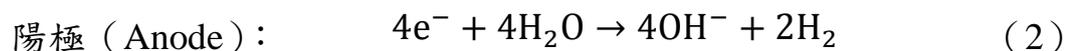
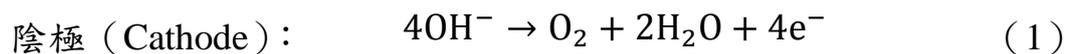


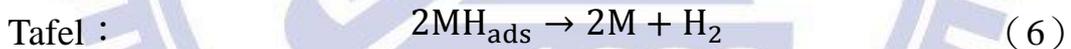
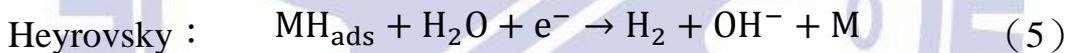
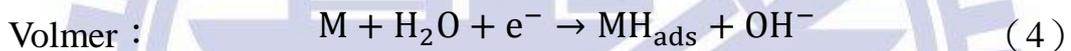
圖 2.9：電解水的反應槽的示意圖。

在電解水的研究裡，電解質分為酸性、中性與鹼性三種環境。由於在酸性的環境下，大多數的金屬材料都會被腐蝕，大大的降低了電極材料的選擇性，必須要使用抗腐蝕性較高且較昂貴的金屬材料做為電極。在鹼性的環境下則沒有酸性環境腐蝕上的問題較符合工業上實際層面的需求。下列為在鹼性環境下的反應式：



## 電解水陰極氫氣還原反應 (Hydrogen Evolution Reaction)

在 HER 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 的詳細反應式【33】：(4) 稱為 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 (5) 為 Heyrovsky reaction，在這個過程稱為電化學的去吸附反應，而最後一個 (6) 為 Tafel reaction，是兩個被金屬觸媒吸附的氫原子產生鍵結，形成氫氣後由表面脫附的反應。



要提升電解水的效率電極扮演極重要的角色，而電極的性能優劣主要有兩大項：一為材料本身的活化性質，較具有催化活性的材料開始造氫的過電位 (Hydrogen Over-Potential) 會相對較低，另一個和材料本身特性無關的因素：活性表面積，此因素和電極的結構有直接相關，在同樣的電極面積上表面積越大則催化效果相對上升。另外也有其他科學家致力於提升電化學穩定性、提升導電性、降低開始造氫的過電位與提升電極的抗腐蝕性等等，以提高電解水的耐用度與轉換效率【34】。

## 增加活性面積

增加反應活性面積可以使原本的材料在電解水上的性能再度的大幅提升，最先是由瑞尼鎳 (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，因此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，改善了反應動力學且降低了其 Tafel 斜率【35】。而 Suffredini et al. 製作鎳鋅 (Ni-Zn) 或鎳鈷鋅 (Ni-Co-Zn) 的合金，隨後使用化學法將合金中的鋅溶解下來，如此可以得到高孔洞的電極結構【36】，如圖 2.10 (a) 所示。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【37】，如圖 2.10 (b)，利用其提供高的表面積作為電解水的陰極得到高的氫還原的效能。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，隨後將做為模板的 PS 球以乙酸乙酯 (ethyl acetate) 移除後，即可得到反蛋白石結構的鎳電極，如圖 2.10 (c) 所示【38】，並利用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。除此之外還有文獻使用濺鍍 (sputter) 的方式將觸媒成長為奈米棒狀結構，如圖 2.10 的 (d) 所示【39】。除此之外提高活性面積的方式就是利用奈米尺度的材料作為支持材料及直接製作奈米尺寸的材料作為電極。利用添加支持材料可以提供分散相讓觸媒材料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，利用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支持材料的話則可兼具本身具有活性及分散觸媒兩種功用。ZnO、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等都被利用複合沉積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。

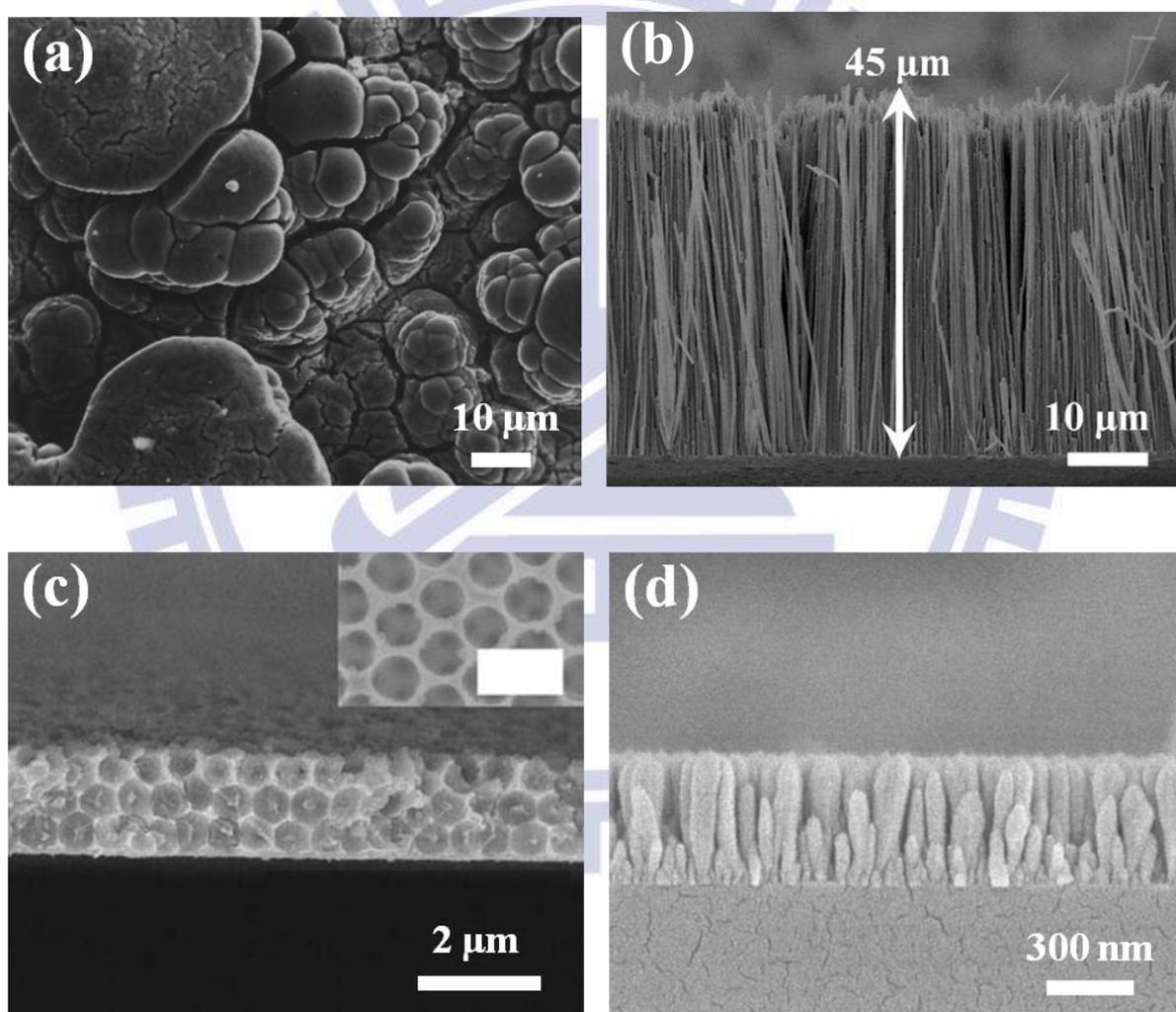


圖 2.10：(a) 使用鎳鈷合金使表面形成高低起伏的結構以增進表面積【36】  
(b) 使用 AAO 做為模板製備高表面積的奈米陣列鎳線以增加表面積【37】(c) 使用 PS 球做為模板製備多層的鎳反蛋白石結構，用以增加表面積【38】(d) 直接將具有高催化性的鈦成長為棒狀，增加高表面積【39】。

## 降低氫氣還原的過電位 (Hydrogen Over-Potential)

在材料的本質方面，在材料的本質上對於 HER 的催化性能最好的為鉑 (Pt)、鈦 (Ru)、鈦 (Ir) 等貴金族的金屬，但由於價格的高昂，目前的研究均將奈米觸媒以電鍍、自發性沉澱的方式沉澱在具高表面積的載體之上，以利用材料本質進一步提升性能【40】。例如 Bianchi 利用置換沉澱的方式沉澱鈦在鎳的基材上，經過置換沉澱的鎳電極表面會披覆一層鈦，實驗結果也顯示經過鈦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澱鈦與鈦並比較其在 HER 的性能差異，其中鈦的性能高於鈦並改善其 HER 的性能。

除了使用材料本質就有強烈催化活性的材料來降低過電氫氣還原的過電位之外，也有文獻利用添加第二種元素如鉬 (Mo)、鈷 (Co)【36, 41】或非金屬元素如碳 (C) 或磷 (P) 等皆能增加材料的穩定性及活性。磷鎳合金 (NiP) 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。磷的含量會影響材料的結晶性跟活性，隨著磷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【42】。Kaninski 利用電鍍的方式沉澱鎳鈷 (NiCo) 與鎳鈷鈦 (NiCoV) 合金，其 HER 的產生率較純鎳更為提升，因此經過鈷或者鈷鈦合金的修飾的鎳可以改善其 HER 的性能。

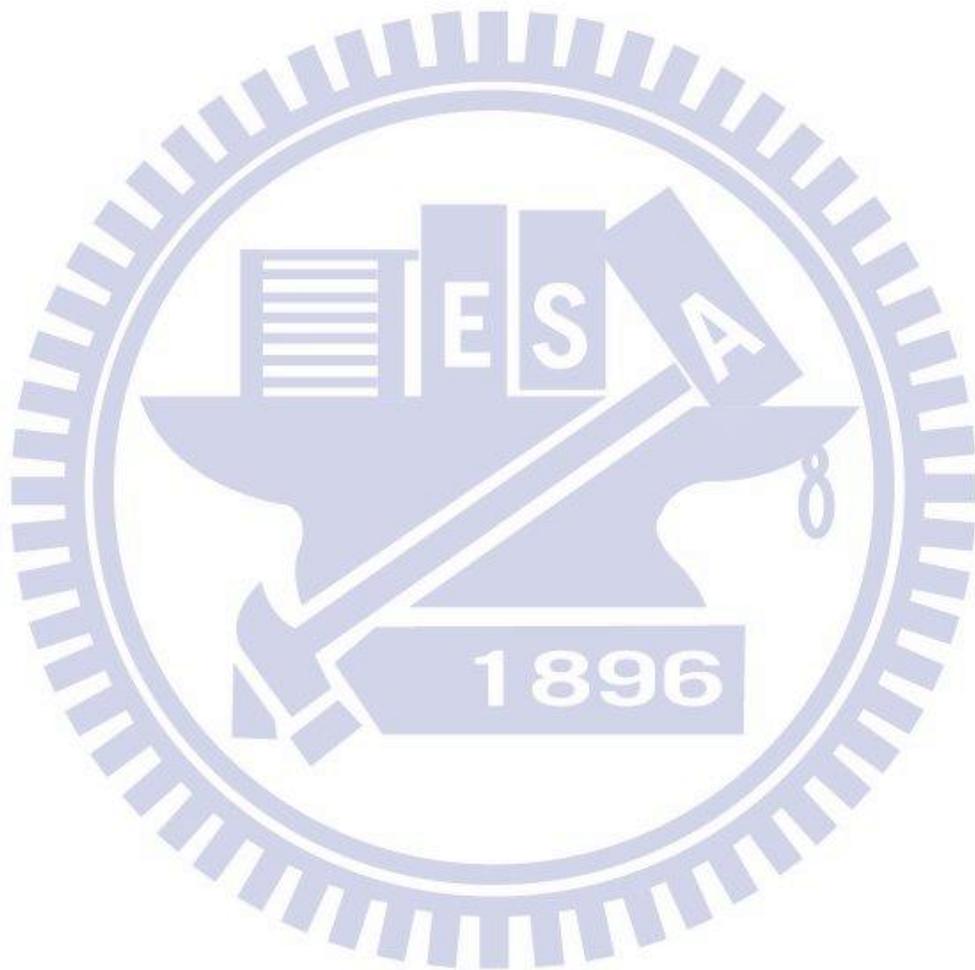
## 2.4. 貴金屬與其氧化物的沉積

貴金屬與其氧化物的沉積方式主要可以分為兩大系統，一為真空系統，另一個為溶液系統。真空系統中可大致上有物理氣相沉積（Physical Vapor Deposition; PVD）【39, 43-45】、化學氣相沉積（Chemical Vapor Deposition; CVD）【46, 47】與原子層沉積（Atomic Layer Deposition; ALD）【48, 49】。在溶液製程的部分則有電鍍（Electroplating）【50-53】、無電鍍（Electroless Plating）【54-55】與自發性的沉積（Spontaneous）【56】。相較於昂貴的真空系統，在溶液的製程上相對的方便與簡單許多。其他還有熱沉積法（Thermal Deposition）【57】。

電鍍與無電鍍之間的差異最主要的有：電鍍是由外界強迫給予電壓使其在表面氧化或還原，可以藉由控制電壓來確認所鍍上去的物種種類，由法拉第定律可以推算上去的觸媒含量，所以電鍍的純度會較高，並且氧化與還原兩者在電鍍的環境下是分別在兩個電極上進行。而無電鍍不使用外部的電壓，還原金屬物種的能力主要和由還原劑的強弱有關，並且和電鍍不同的是它並沒有外在強迫的力量，所以在欲沉積金屬的表面需要具備足夠的活性，才有辦法使得金屬在表面上還原。

自發性沉積與無電鍍的差別是來自於電子的提供者，無電鍍的系統中需要添加還原劑來提供電子，而自發性的沉積主要是藉由兩金屬之間還原

的活性高低，使得一金屬氧化丟出電子後欲沉積金屬成長在表面。Bianchi 利用置換沉積的方式沉積釘在鎳的基材上，由於釘的標準電位比鎳高，因此在此酸性的釘前驅物水溶液裡，離子態釘會從原子態的鎳取得電子，因此鎳會被氧化解離到水溶液裡，而釘會被置換而還原在基材上。



### 三、 實驗步驟與儀器分析

本實驗研究目的為：沉積貴金屬鍍層於半層的鎳反蛋白石結構上，進而應用於電解水陰極以增進造氫的效率。此章節中詳述實驗藥品、樣品製作、樣品量測分析儀器與實驗流程。實驗流程分為兩個部分，第一部分為基材的製備，包含了排列奈米聚苯乙烯球、電鍍鎳與移除聚苯乙烯球；第二部分為沉積不同貴金屬與後續進階處理的樣品製備，包含了使用無電鍍方法沉積不同貴金屬、在不同溫度與不同氣氛下以高溫爐對樣品進行熱處理。

#### 3.1. 實驗藥品與實驗儀器

##### 3.1.1. 實驗藥品

表 3.1：實驗藥品清單。

實驗藥品	濃度 (%)	廠牌	實驗用途
$C_2H_5OH$	100 %	Sigma-Aldrich	聚苯乙烯懸浮液
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	>99 %	J.T Baker	電鍍鎳鍍液
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	98 %	Hanawa	電鍍鎳鍍液

$H_3BO_3$	99.8 %	Merck	電鍍鎳鍍液
$H_2O_2$	35 %	Showa	電鍍鎳鍍液
$PdCl_2$	99 %	Aldrich	活化鍍液
HCl	35~36 %	Showa	活化鍍液
$K_2RuCl_5 \cdot xH_2O$	99.95 %	Alfa Aesar	無電鍍鈮鍍液
$NaNO_2$	97 %	Showa	無電鍍鈮鍍液
NaOH	96 %	Showa	無電鍍鈮鍍液
NaClO	6 %	Showa	無電鍍鈮鍍液
$Na_3IrCl_6$	-	Aldrich	無電鍍銱鍍液
$H_2C_2O_4$	99.5	Riedel-de Háen	無電鍍銱鍍液
$K_2CO_3$	-	Merck	無電鍍銱鍍液
$NaHPO_2$	-	Riedel-de Háen	無電鍍銱鍍液
氫氣 ( $H_2$ )	99.9999 %	新大	熱處理
氬氣 (Ar)	> 99 %	新大	熱處理

### 3.1.2. 實驗儀器

#### 電源供應器

Motech Programmable DC Power Supply

用以電泳自組裝與電鍍鎳的電源供應。

#### 電化學量測

Jiehan 5600 Electrochemical Workstation

用以量測  $i$ - $V$  極化曲線與長時間充電性能量測，裝置圖如圖 3.1 所示。

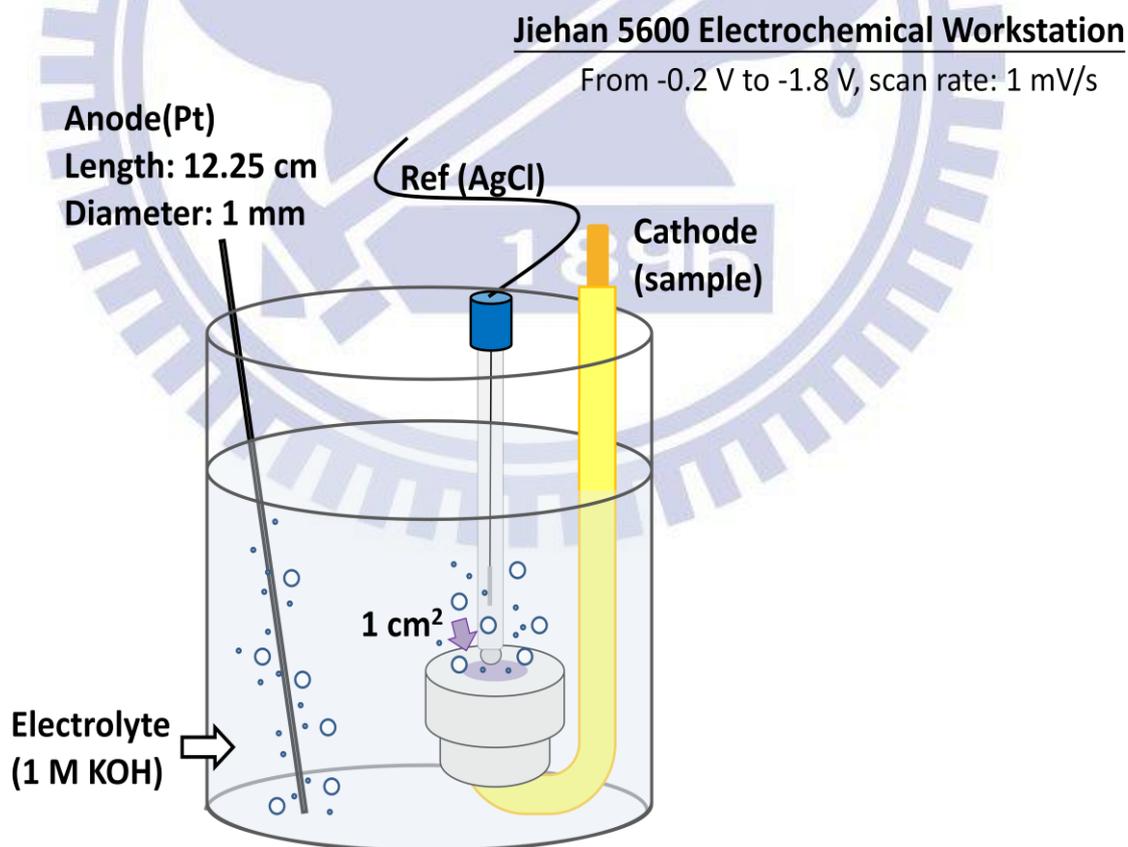


圖 3.1：此實驗實際量測裝置圖。

## 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

Field-emission Scanning Electron Microscope (JEOL-JSM-6700F)

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

用以觀測表面形貌變化。

## EDX

Energy Dispersive X-ray (JEOL-JSM-6500F)

用以做初步的鈉、鉍與鎳的成分比例分析。

## X 光繞射光譜儀 (XRD)

X-ray Diffractometer (Bruker AXS-D8)

用以定性，確定薄膜組成與結晶性的變化。

## X 光光電子儀 (XPS)

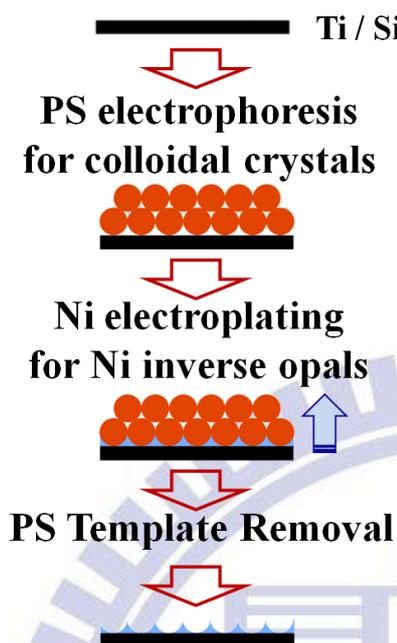
X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Thermo Microlab 350)

用以分析表面薄膜的金屬價態的組成比例。

## 3.2. 實驗流程與步驟

本實驗中實驗步驟分為基材與樣品的製作，在基材的部分為電泳自組裝與電鍍鎳反蛋白石結構；而在樣品的製作包含無電鍍鈦沉積、無電鍍銀沉積與後續以不同氣體在高溫下熱處理幾個部分。下圖 3.2 是本實驗整體的製備流程圖，左欄是製作半層鎳反蛋白石的基材，右欄是在基材表面沉積觸媒後，進行熱處理等研究之後量測的流程圖。由於反結構有良率的問題，電解水的效能會隨著結構堆積的完整性上升而上升，為了確保提升的性能是來自於沉積上的觸媒，故要求每一片試片的基準點相同，所以會在沉積之前先進行 HER 的量測並以此做為基準，在沉積與熱處理後會分別再進行一次 HER 的量測，並以兩者的差距判斷在電解水陰極造氫的性能是否有提升。在電化學的量測結束後，將試片分別進行 SEM、EDX、XRD 與 XPS 做表面形貌的觀測與定性量測。

### ◎ Substrate



### ◎ Sample

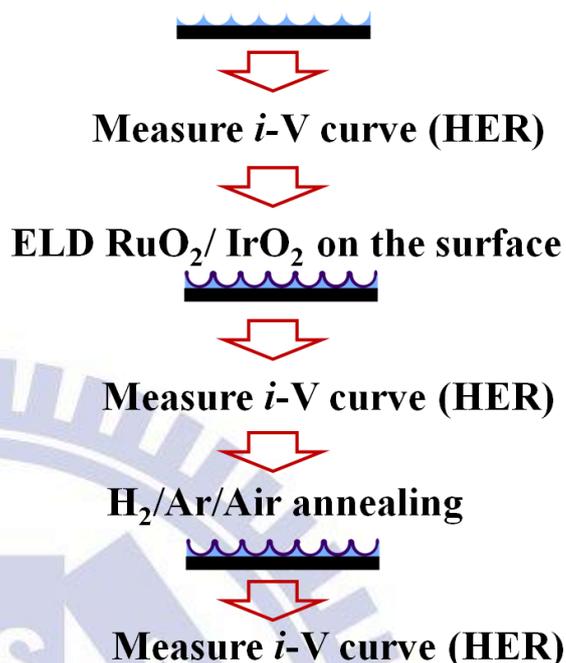


圖 3.2：本實驗的流程示意圖。

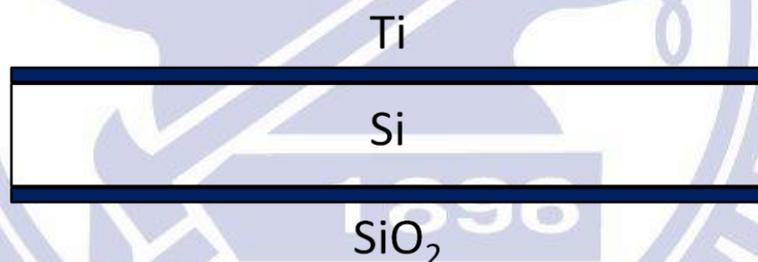


圖 3.3：本實驗使用的基材為一面鍍鈦、一面沉積二氧化矽的矽晶圓。

### 3.2.1. 電泳自組裝-製備多層的膠體晶體

此小節包含基材詳細規格、膠體懸浮液的配製與電泳參數控制。

#### 基材

如圖 3.3 所示，本實驗中所使用的基材為<100>面的矽晶圓，導電度為

0.01 ohm-cm。並且在晶圓的一面沉積厚度為 600 nm 的二氧化矽膜，如此可以防止電泳自組裝與電鍍鎳的反應同時在試片兩面進行，而另一面則鍍上均勻的鈦，主要目的為增加試片對 PS 球（聚苯乙烯球）的附著力使 PS 球自組裝的缺陷降低，接著將試片裁切為長寬分別為 2.1 cm×1.5 cm，做為基材。

### 配製膠體懸浮液

實驗中的膠體粒子是使用單一粒徑約為 660 nm 均勻的 PS 球（聚苯乙烯球），秤取 0.1 g 乾燥後的 PS 球粉末，溶於 100 ml 無水乙醇中，使用超音波震盪器使其分散均勻成為高度穩定與分散的膠體粒子懸浮液。

### 電泳自組裝

將裁切好的試片分別使用水與丙酮清洗後，由於 PS 球表面所帶電荷為負電荷，故將欲沉積膠體粒子的電極插入膠體溶液中做為正極，負極則使用不鏽鋼板，兩極的距離為 1 cm。在 1 g/l 的膠體濃度，外加 10 V/cm 的電場的條件下沉積 5 分鐘後由電泳槽中緩慢將試片抽出，平放入溫度為 50°C 的烘箱中乾燥，即可得厚度約為 5 μm 的自組裝膠體晶體在鍍鈦的矽晶圓上。

### 3.2.2. 電鍍鎳-製備鎳反蛋白石結構

此小節包含了鎳鍍液的配製，電鍍參數與移除 PS 球模板的製程。

#### 配製電鍍鍍液

分別秤取 130 g 的硫酸鎳( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、30 g 的氯化鎳( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、18 g 的硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 與 3 ml 的過氧化氫 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 後溶於水中之後稀釋至 1 L，穩定攪拌一天。

#### 電鍍鎳

由於 PS 球是疏水性物質，為了使鍍液能夠順利的進入球與球之間的孔隙中，在將完全乾燥後的膠體晶體試片放入電鍍鎳鍍液之前，先浸泡至水與酒精的混合液中數秒，再浸泡至鎳電鍍液中做為負極，並以鎳板為正極，施加 1 V 的固定電壓電鍍鎳 20 分鐘後取出。

#### 移除 PS 球模板

接著為了移除試片上做為模板的 PS 球，本實驗中結合化學腐蝕法與高溫熱處理兩種方式。首先將試片以蒸餾水與酒精清洗後浸泡至乙酸乙酯溶液中 3 小時已軟化並去除部分 PS 球。隨後，將試片置入 250°C 的高溫爐中在空氣的環境下以熱處理 1 天，經此兩步驟之後可以確保 PS 球完全移除。

最後，由於隨後無電鍍的方式沉積的製程需要確保表面無氧化鎳的存在，所以將試片放入高溫爐中，在氫氣的條件下升溫至 200°C 熱處理 2 小時，以確保表面成分為金屬鎳。

至此，可以成功製備做為基材的半層鎳反蛋白石結構。

### 3.2.3. 無電鍍鈦鍍液-無電鍍沉積鈦於鎳反蛋白石結構上

此小節包含了具活化作用的鍍液、無電鍍鈦鍍液與前驅物溶液的配製，最後為沉積詳細製程。

#### 配製活化鍍液

分別量取 0.1 wt% 的  $\text{PdCl}_2$  與 0.1 wt% 的  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  均勻混合。

#### 配製無電鍍鈦前驅物溶液

秤取 0.0186 g 的水合五氯鈦酸鉀 ( $\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 溶於 5 ml 的蒸餾水中並稀釋至 10 ml，做為前驅物的溶液。

#### 配製無電鍍鈦鍍液

分別以量筒量取 17 ml 濃度為 0.06 M 的亞硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_2$ )，1 ml 濃度為 1 M 的氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ ) 與 2 ml 的漂白水 ( $\text{NaClO}$ )，倒入燒杯中使

其均勻混合後加入含有前驅物的水溶液，此時 pH 值大約為 11 至 12 之間。歷時 3 分鐘後，溶液會由紫黑色轉變為透明的亮黃色，在 4 分鐘後溶液會由亮黃色轉變為橘紅色，至此可使用的無電鍍鈦鍍液配製完成。

## 沉積

首先將前一小節製備好的基材以酒精與蒸餾水清洗後放入活化鍍液中 10 s 後取出，以蒸餾水洗淨。接著將試片垂直的放入配製好的無電鍍鍍液中，置入 40°C 水域槽中恆溫，依實驗所需調整時間，待所需時間到達，將鍍液由水浴槽中取出置於室溫下 40 分鐘，以空冷的方式降溫。40 分鐘後將試片夾出，以水沖洗後使用氮氣槍吹乾。

### 3.2.4. 無電鍍鈦鍍液-無電鍍沉積鈦於鎳反蛋白石結構上

此小節包含無電鍍鈦鍍液與前驅物溶液的配製和沉積詳細製程。

#### 配製無電鍍鈦前驅物溶液

秤取 0.0947 g 的六氯亞鈦酸鈉 ( $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$ ) 溶於 30 ml 的蒸餾水中，隨後依序加入 0.125 g 草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 與 0.69 g 碳酸鉀 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )，混合均勻後稀釋至 50 ml。最後將溶液放至 75°C 水浴槽中恆溫 4 小時並在室溫下放置 5 天，至此鍍液足夠穩定可做為前驅物的溶液。

## 配製無電鍍鉍鍍液

秤取 0.275 g 次磷酸鈉 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 溶於 20 ml 的蒸餾水中，隨後加入 10 ml 前驅物溶液，至此可使用的無電鍍鉍鍍液配製完成。

## 沉積

首先將前一小節製備好的基材以酒精與蒸餾水清洗後放入活化鍍液中 10 s 後取出，以蒸餾水洗淨。接著將試片垂直的放入配製好的無電鍍鉍鍍液中，置入 75°C 水浴槽中恆溫，依實驗所需調整時間，待所需時間到達，將鍍液由水浴槽中取出置於室溫下 40 分鐘，以空冷的方式降溫。40 分鐘後將試片夾出，以水沖洗後使用氮氣槍吹乾。

## 四、 實驗結果與討論

### 4.1. 電泳與電鍍鍍反蛋白石結構

#### 4.1.1. 電泳自組裝排列規則聚苯乙烯

製作多層膠體晶體的方式主要有下列三種：重力沉降法（Gravitational Sedimentation）、溶液蒸發法（Solvent Evaporation）與電泳（Electrophoresis）。重力沉降法利用重力的影響讓懸浮與懸浮液中的膠體粒子自然的規則有序且緩慢的堆疊在容器底部，並形成具有最密堆積的膠體晶體結構。然而在重力沉降的過程中，有許多因素會影響膠體粒子的堆疊，例如重力、布朗運動及膠體粒子的大小、濃度、溶液密度或沉降速率等等。故用此方法需要數天到數周之久，且膠體晶體中很容易含有大量的缺陷。溶液蒸發法自組裝膠體晶體的方式是將基板插入膠體溶液中，加熱使得膠體溶液的溶劑蒸發。此時膠體溶液會產生對流現象，再加上膠體粒子於液體、空氣、基板三相交界處所形成的毛細管作用力，將會使得膠體粒子於基板上產生吸引與堆疊組裝的效果。但此方式易形成可目觀之波浪狀條紋且鍍層厚度控制不易。在電泳自組裝（Electrophoresis Assembly）的方面通常以兩電極板非常接近的極小間距電泳來進行電泳自組裝，相較於其他自組裝製程所耗費的時間較短，但難以製作大面積的試片。最後在本實驗中選擇能將單一

分散膠體之奈米球進行自組裝最密堆積排列，所花費製程時間可在十幾分鐘內快速且均勻的電泳自組裝方式製備多層膠體晶體。

藉由上述極小間距電泳與介電泳對製作膠體晶體所遇到的問題，本實驗將探討與開發利用垂直式電泳法( Vertical Electrophoresis )製作膠體晶體，且選用低毛細管作用力的乙醇 (Ethanol) 以取代傳統的以水系為主的極小間距電泳自組裝技術。

### 電泳自組裝膠體晶體與其表面形貌 (SEM)

下圖 4.1 為濃度為 1 g/l 的 660  $\mu\text{m}$  的 PS 球膠體溶液，並以 10 V/cm 的電場電泳時間與膠體晶體正結構厚度的變化曲線圖。由圖形中可以發現電泳時間為 12 與 15 分鐘的試片厚度增加相較於 12 分鐘之前有明顯的趨緩。由於電泳是藉由電場來驅動表面帶電荷的粒子，而隨著電泳時間逐漸增後的自組裝層會對試片表面產生電荷遮蔽的效果，當電場被遮蔽到無法使膠體粒子持續泳動披覆時，自組裝的厚度便會持平。下圖 4.2 分別為在 10 V/cm 的電場下電泳後膠體晶體的 (a) 平面圖與電泳時間分別為 (b) 3 分鐘 (c) 6 分鐘 (d) 12 分鐘與的 SEM 剖面圖。由圖 4.2 (a) 可以看到 PS 球能夠最密堆積自組裝在試片的表面。

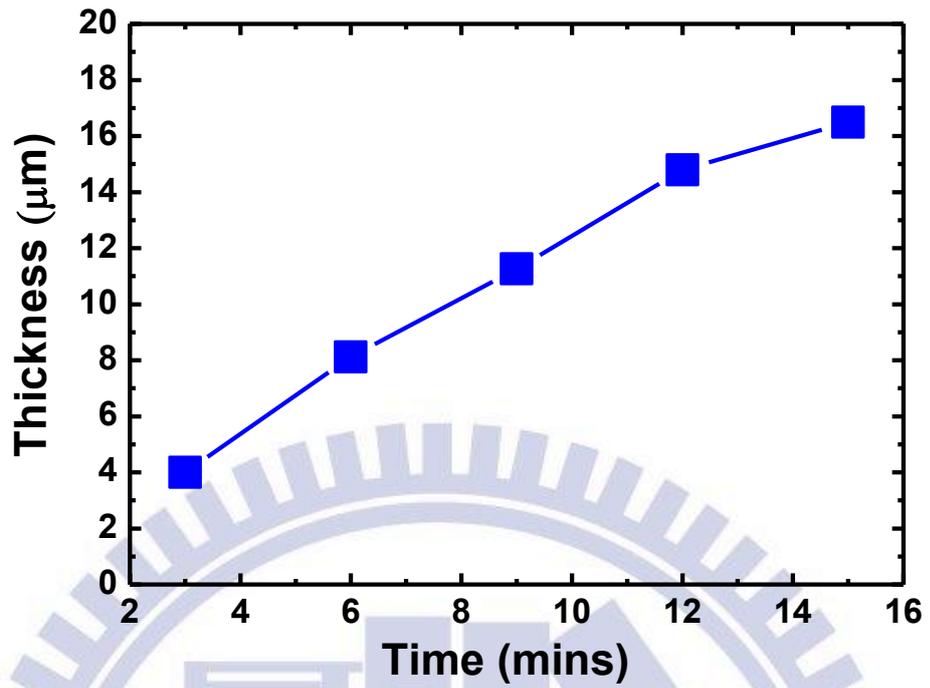
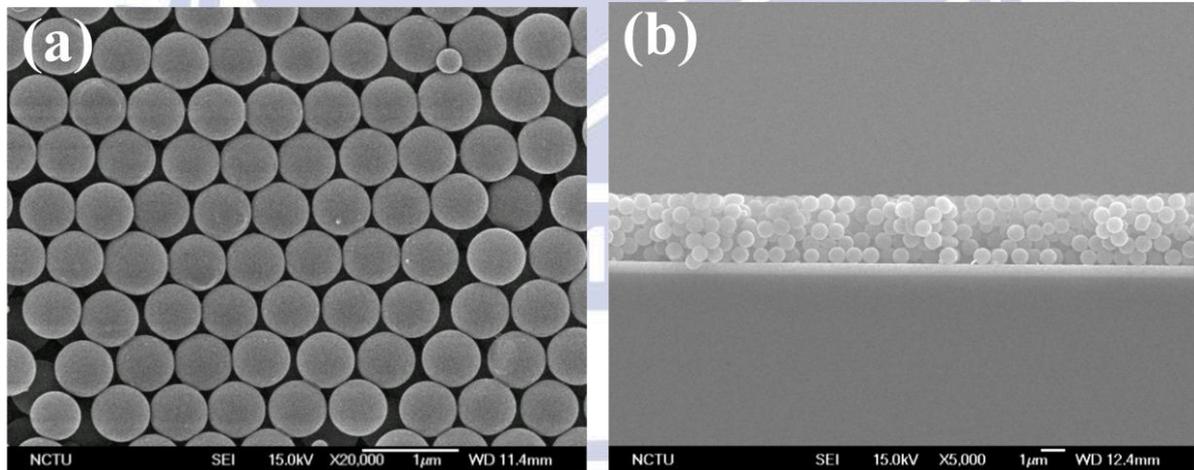


圖 4.1：膠體晶體正結構厚度與時間的變化曲線圖。



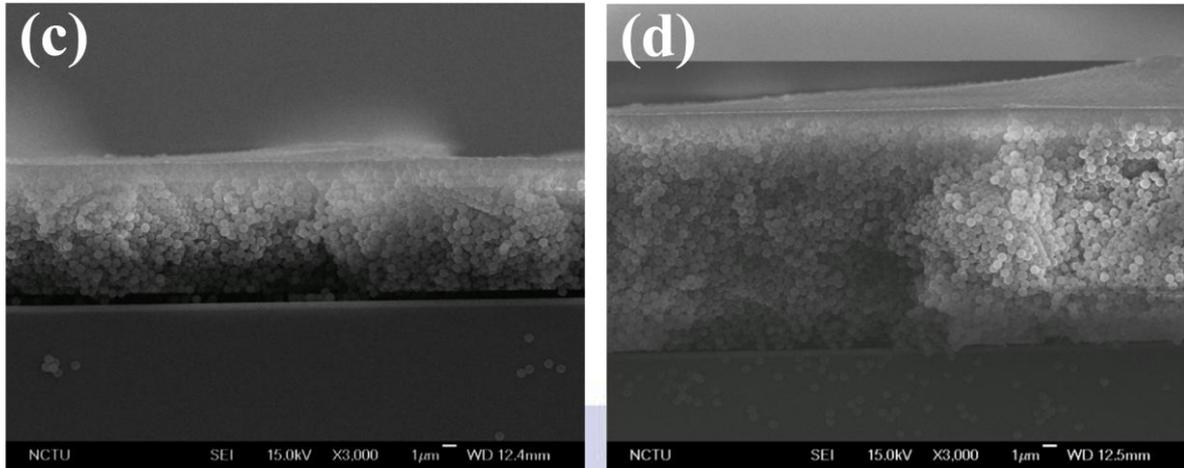


圖 4.2：分別為在 10 V/cm 的電場下電泳後膠體晶體的 (a) 平面圖與電泳時間分別為 (b) 3 分鐘 (c) 6 分鐘 (d) 12 分鐘的 SEM 剖面圖。

當所披覆的膠體晶體厚度越厚時鍍液越難滲入，並且容易會有肉眼可見的龜裂現象在表面，而當將試片浸入酒精與水的混合液中，龜裂或是厚度太厚的自組裝層會從試片表面剝離，進而使得該處沒有 PS 球做為電鍍鎳的模板，最後使得鎳反蛋白石結構的表面積下降。相反的，當所披覆的自組裝層的厚度較薄時，鍍液較容易均勻的滲入，且浸泡在酒精與水的混合液中時自組裝層並不會有上述現象產生。

由於此研究中僅僅需要製作半層的鎳反蛋白石結構，過厚的膠體晶體在實驗上並無太大的意義，且基於上述的考量，此實驗中最後選用電泳時間為 3 分鐘的厚度做為膠體晶體正結構的模板。

#### 4.1.2. 電鍍製備半層鎳反蛋白石結構

在前一小節中首先以電泳自組裝 (Electrophoretic Deposition) 將膠體粒

子堆疊於導電基板上，並在最佳化的參數控制下與藉由時間的掌握，可製備出 3D 結構及可厚度控制的周期性排列之膠體晶體 (Colloidal Crystal) 結構。接著以定電壓方式進行電鍍 (Electrodeposition)，將鎳金屬以電鍍的方式沉積於膠體晶體球與球之間的孔隙中，緊接著再除去結構內的 PS 球，即可得金屬反蛋白石 (Metallic Inverse Opal) 結構。

最後探討此鎳的金屬反蛋白石結構在電化學應用上的效能表現並且當作此實驗後續研究中的基板。

#### 反蛋白石結構的表面形貌 (SEM) 與特性分析 (XRD)

下圖 4.3 為以 1 V 固定電壓電鍍時間為 20 分鐘後得到的半層鎳反蛋白石結構的 SEM (a) 平面圖與 (b) 剖面圖，也是此研究中在後續實驗中使用的基材。以電鍍來製作反結構時，膠體晶體自組裝程度的好壞與鍍液滲入膠體晶體的完整性，對於層數的控制與反結構大面積的均勻度有重大的影響。

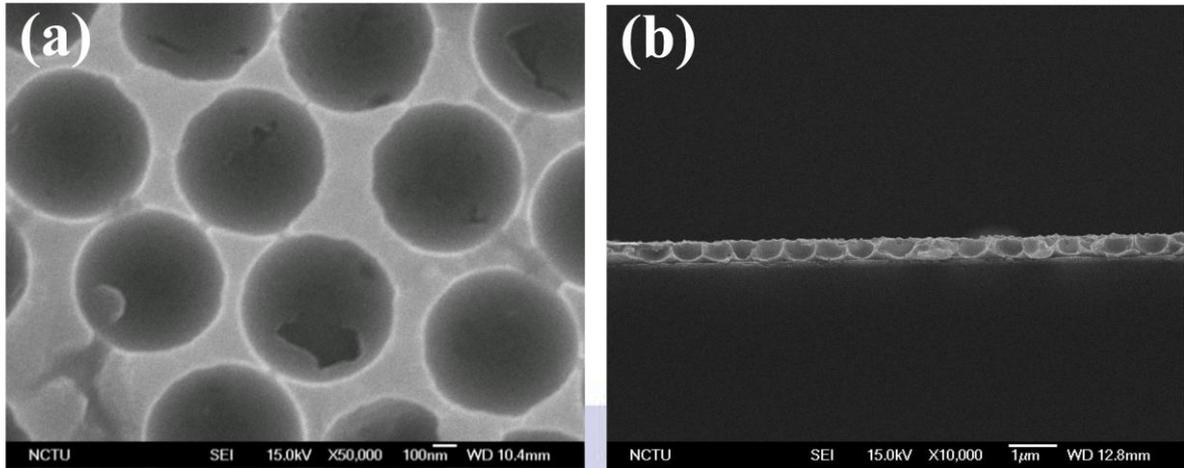


圖 4.3：以 1 V 固定電壓電鍍時間為 20 分鐘後得到的半層鎳反蛋白石結構的 SEM (a) 平面圖與 (b) 剖面圖。

由於本實驗最後還需要將鈦與鋇的觸媒沉積在薄薄的半層鎳反蛋白石結構之上，並且鈦、鎳、鈦、二氧化鈦、鋇與二氧化鋇 XRD 的主要繞射峰位置很相近，所以為了避開鈦金屬的繞射峰以簡化鎳反結構的 XRD 圖譜，本研究中製備厚度為三層的鎳反結構以低掠角繞射進行 XRD 的分析。下圖 4.4 為以 1 V 固定電壓電鍍時間為 1 小時後得到的半層鎳反蛋白石結構的 SEM (a) 平面圖與 (b) 剖面圖。由 SEM 的剖面圖可以清楚的看到在此條件之下可以製備三層的鎳反蛋白石結構，而下圖 4.5 為其 XRD 繞射圖譜，由 XRD 沒有觀測到氧化鎳的訊號峰，可以知道主要成分為金屬鎳。

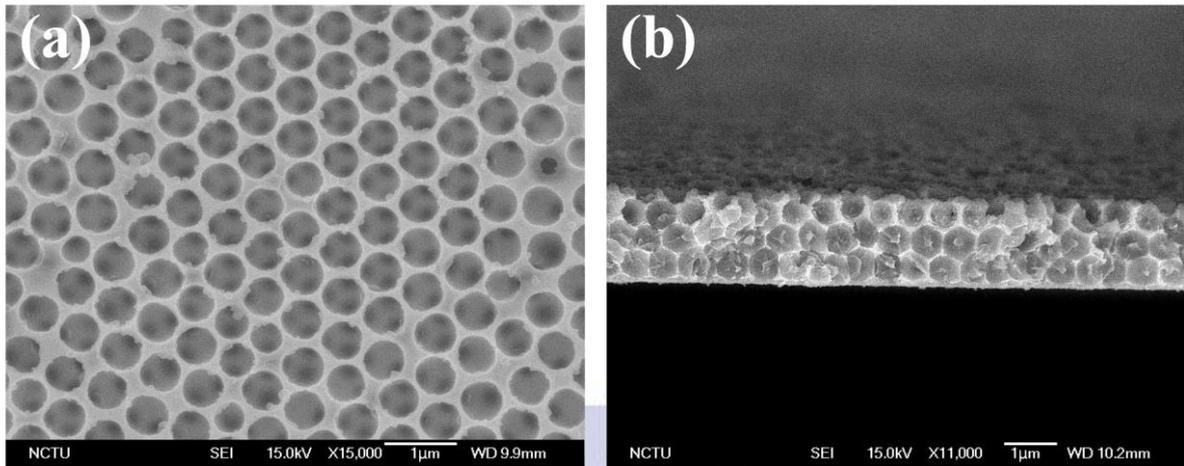


圖 4.4：以 1 V 固定電壓電鍍時間為 1 小時後得到的鎳反蛋白石結構的 SEM  
(a) 平面圖與 (b) 剖面圖。

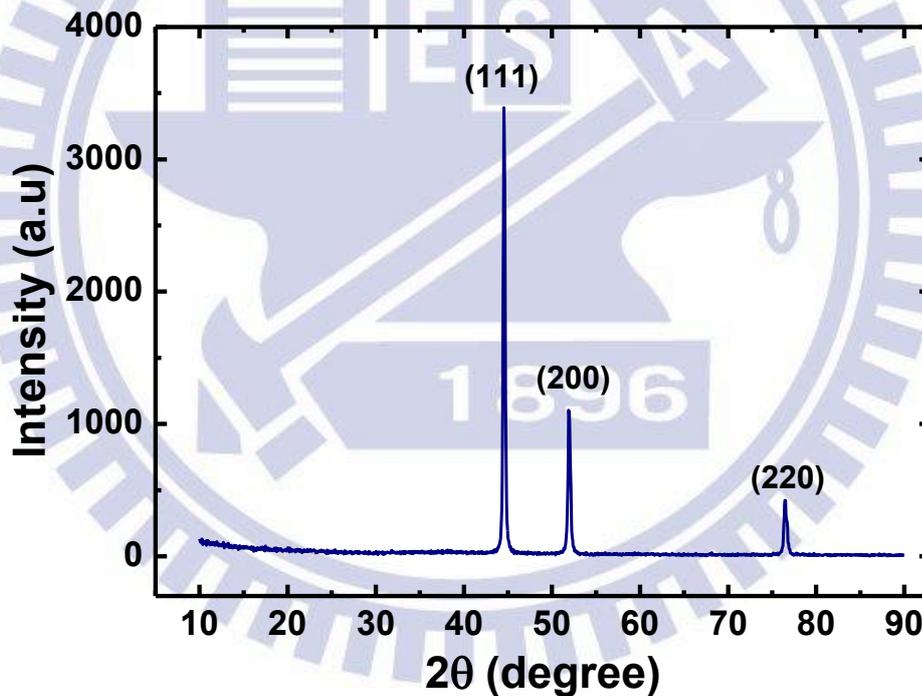


圖 4.5：以 1 V 固定電壓電鍍時間為 1 小時後得到的鎳反蛋白石結構所得的  
XRD 繞射圖譜。

### 電解水的特性

下圖 4.6 分別為 (a) 平板鎳與 (b) 半層鎳反蛋白石結構在 1M KOH

電解質以 0.001 V/s 的掃描速率由 -0.2 V 掃描至 -1.8 V 的 HER 量測的結果。可以發現在 -1.8 V 的電流密度值隨著表面積的上升而提升，結果與先前文獻中的結果相似【21】。

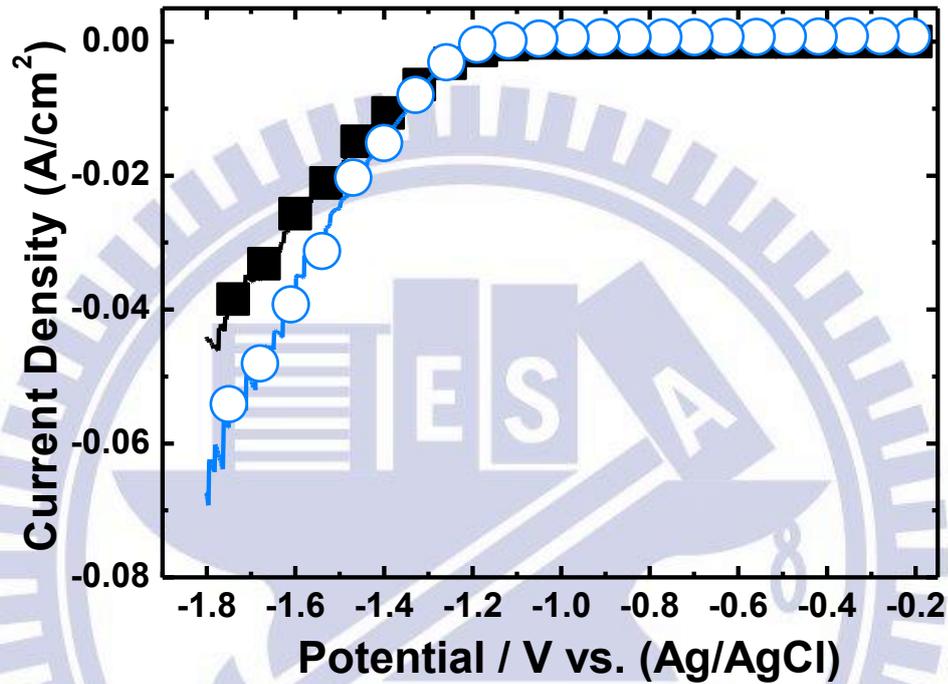


圖 4.6：(a) 平板鎳 (■) 與 (b) 半層鎳反蛋白石結構 (○) 在 1M KOH 電解質中進行 HER 量測的結果。

## 4.2. 無電鍍沉積二氧化鈦鍍膜於鎳反結構在電解水陰極的特性

依據前一小節的結論，此研究中選用結構較為簡易的半層鎳反蛋白石結構做為基材，並且在碗狀的結構上用無電鍍的方式沿著奈米結構表面沉積二氧化鈦與鈦金屬薄膜。

沉積鈦薄膜有數種方式，例如化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition; CVD)、物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition; PVD)或是可以沉積單層原子的原子層沉積(Atomic Layer Deposition; ALD)，基於價格的考量我們僅考慮使用溶液環境下的製程，最常見的有三種：電鍍(Electrodeposition)、無電鍍(Electroless Plating, ELD)與自發性沉積(Spontaneous Deposition)。由於在鈦金屬電鍍與自發性沉積的溶液皆在酸性的環境下，而實驗中做為基材的鎳金屬在酸性的環境下會腐蝕，使得半層的鎳反蛋白石結構崩毀。如下圖 4.7，使用鈦金屬電鍍液以 1 mV 定電壓下電鍍 30 分鐘後在掃描式電子顯微鏡(SEM)下的結果。由圖 4.7 可以看出原本的半層碗狀的鎳反蛋白石結構變得鬆散甚至消失，使用 EDX 分析可以發現鈦金屬只有極少的含量，搭配 SEM 與 EDX 兩者的結果可以推斷在電化學性能上的提升主要是來自於被腐蝕過的鎳表面積的上升，並非完全來自於鈦金屬。自發性沉積的鍍液同樣在酸性的條件，並且置換的過程比電鍍更加的緩慢，所以可以預期如果要在表面形成鈦金屬的薄膜，鎳的反蛋白石奈米結構會被腐蝕的更加嚴重。為了避免被奈米結構的腐蝕，在此研究中選擇了在鹼性環境下的無電鍍來沉積鈦與二氧化鈦的薄膜。

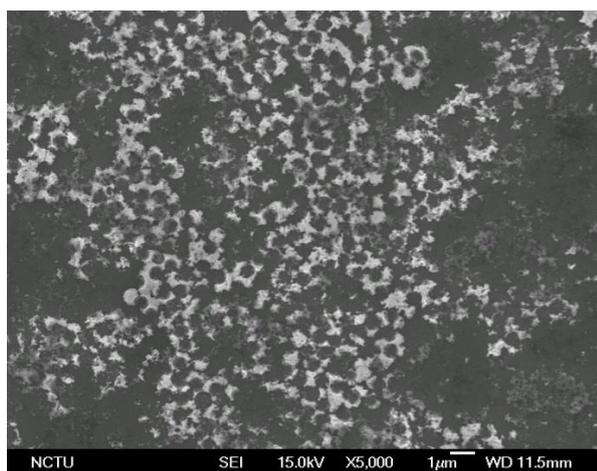


圖 4.7：以酸性電鍍鈦金屬鍍液，定 1 mV 電壓下 30 分鐘後的平面圖。

### 無電鍍鈦薄膜的特性分析

承襲本實驗室之前在無電鍍鈦金屬薄膜沉積的研究，本實驗使用相同的無電鍍液配方在半層的鎳反蛋白石結構上沉積薄膜。下圖 4.8 是經過無電鍍沉積鈦薄膜 8 小時於三層鎳反蛋白石結構上的 XRD 圖譜，和 4.1.2 的圖 4.5 比較可以看到奈米結晶性的二氧化鈦微弱的繞射峰。

藉由 XPS 分析表面薄膜的組成後，再使用曲線配適法 (curve fitting) 來分析鈦元素位在 460 eV 的訊號峰，由於鈦金屬價數的差異與周圍原子的不同會使得鈦元素的鍵結位能會往高或低的能量偏移，我們藉由此特性來判斷薄膜中鈦元素的組成成分。由文獻中【58】可以查得鈦金屬 (Ru)、帶結晶水的二氧化鈦 ( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 與三氧化鈦 ( $\text{RuO}_3$ ) 的各個對於  $3P_{3/2}$  電子的標準鍵結位能分別為：462.2 eV、463.8 eV 與 466.9 eV。下圖 4.9 是 XPS 的結果，由曲線配適法的分析可以知道經由無電鍍沉積後未經過任何

處理的薄膜組成分別為：在薄膜中鈳金屬(Ru)、帶結晶水的二氧化鈳( $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )與更高的氧化態的三氧化鈳( $\text{RuO}_3$ )三者分別在佔了 12 %、74 % 與 14 %。綜合 XPS 與 XRD 的結果，可以得知經由無電鍍得到的鈳薄膜組成主要為二氧化鈳。

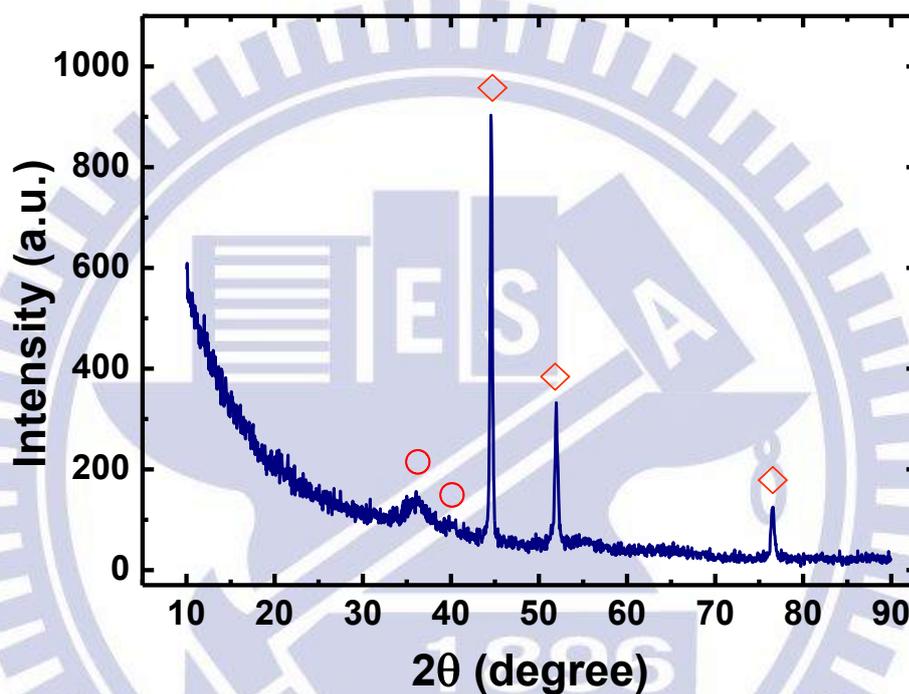


圖 4.8: 無電鍍鈳薄膜於鎳反蛋白石結構上的 XRD 圖譜, 其中標示出鎳(◇)與二氧化鈳(○)的繞射峰。

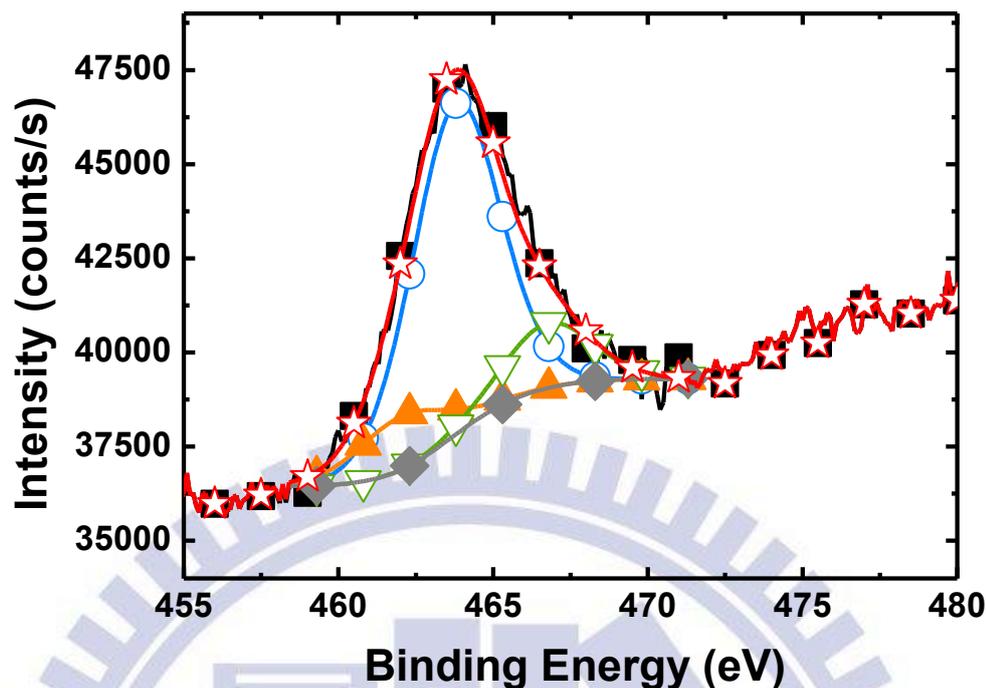


圖 4.9：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後 XPS 結果。圖中標示分別為 (■) XPS 偵測曲線 (☆) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (◆) 背景值 (○) 帶六結晶水的二氧化鈦 ( $\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 訊號峰 (▲) Ru 訊號峰 (▽)  $\text{RuO}_3$  訊號峰。

### 電解水的特性

在將鈦元素以無電鍍沉積的方式沉積在半層的鎳反蛋白石結構上之前，先將鈦元素用無電鍍的方式沉積在平整的鎳平板上，量測在陰極氫氣還原的性能是否有提升，以此方式來確定使用無電鍍沉積鈦元素在電解水的性能上有助提升。如下圖 4.10 (a) 所示，以無電鍍方式沉積鈦元素兩個小時在鎳平板上之後，可以看到在 -1.8 V 時的電流密度由 -44.09 mA 提升到 -57.16 mA，在陰極造氫的效能提升了 1.3 倍。而在圖 4.10 (b) 陽極的 OER 電化學量測則只能觀測到效能有微小的提升。

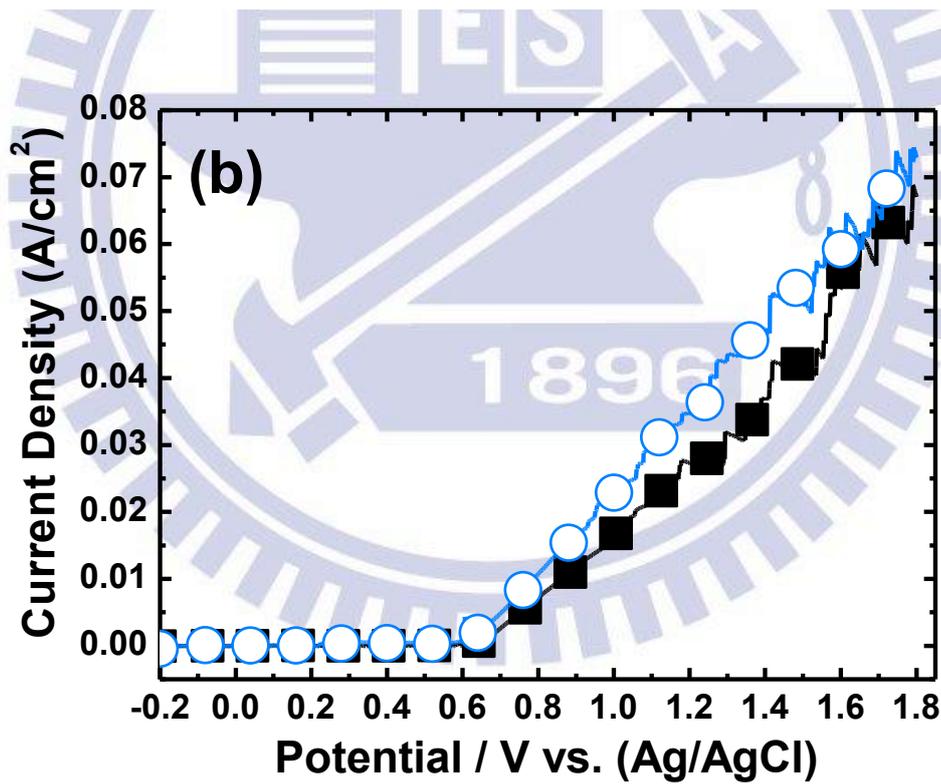
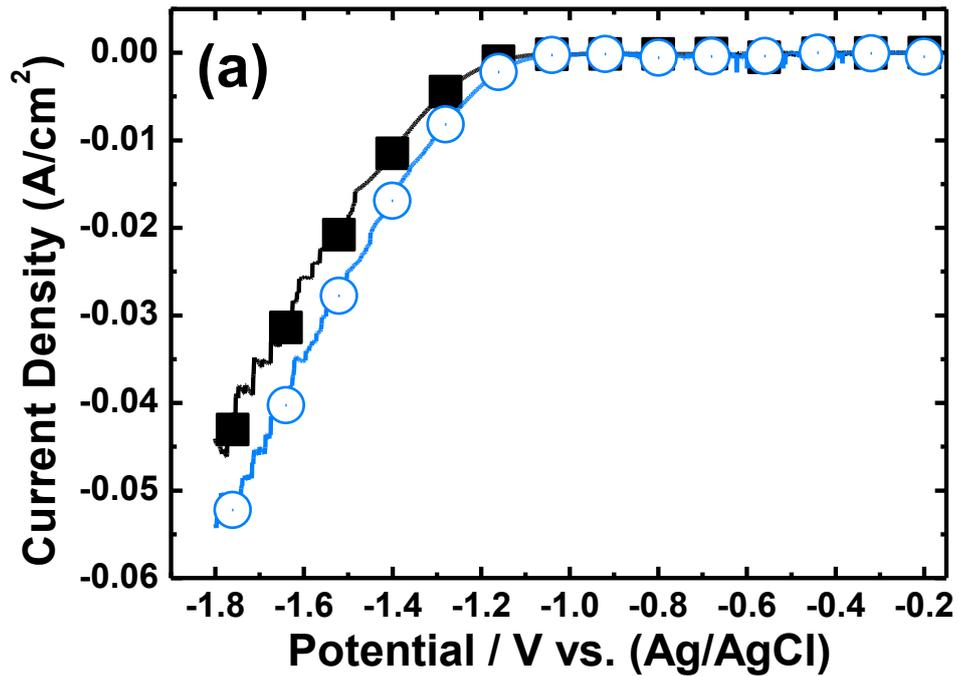


圖 4.10：鎳平板（■）與經兩個小時無電鍍沉積鈦元素在鎳平板上（○）之後兩者分別在（a）在陰極造氫的電化學極化曲線，（b）在陽極造氧的電化學極化曲線。

確定鈦元素對電解水的陰陽兩極皆有催化效果之後，進一步的將鈦元

素以無電鍍的方式沉積在半層鎳反蛋白石結構上分別進行造氫 (HER) 與造氧 (OER) 的效能測試。使用 Jiehan 5600 Electrochemical Workstation 在 1MKOH 電解液中以 1 mV/s 的掃描速率由 -0.2 V 到 -1.8 V 進行 HER 的量測，OER 的量測在相同條件下以 1 mV/s 的掃描速率由 -0.2 V 到 1.8 V。完成 HER 與 OER 的測試之後，發現在 OER 量測後的試片外觀表面與測試之前有明顯的不同，如下圖 4.11 所示。圖 4.11 (a) 為試片經過 HER 量測後的 SEM 圖，圖 4.11 (b) 微試片經過 OER 量測後的 SEM 圖。透過 SEM 仔細觀測可以發現原本沉積在試片表面的鈦鍍層在經過 OER 的量測之後消失，搭配 EDX 的結果可以發現鈦元素的比例明顯下降，如表 4.1 所示。下圖 4.12 是試片先經過 9 次 HER 的量測後，再經過 9 次 OER 的量測，最後在 OER 量測結束之後再進行一輪 HER 的量測。在電化學的結果上也可以明顯發現第一輪 HER 的量測結果中，在 -1.8 V 時每一次的電流密度值差異並不大，顯示樣品在 HER 的穩定性較佳。在 OER 的量測可以發現在 -1.8 V 時的電流值隨著前幾次的量測有明顯的遞減，最後趨近於鎳反結構的基準值。隨後將量測 OER 結束的樣品進行和第一輪相同條件下的 HER 量測，可以發現前後兩輪的 HER 量測結果有明顯的下降，並且最後的電流密度值和半層的鎳反蛋白石結構幾乎相同 ( $-0.05411 \text{ A/cm}^2$ )，可以推測觸媒已經不存在。綜合電化學的量測和 SEM 與 EDX 的結果可以很清楚的判斷在鹼性環境下電解水會使得陽極鈦元素的薄膜脫落。

表 4.1：經過 HER 與 OER 量測前後的鈦原子含量比。

	電化學量測前	HER 量測後	OER 量測後
鈦含量原子比例	1.81 %	1.81 %	0.25 %

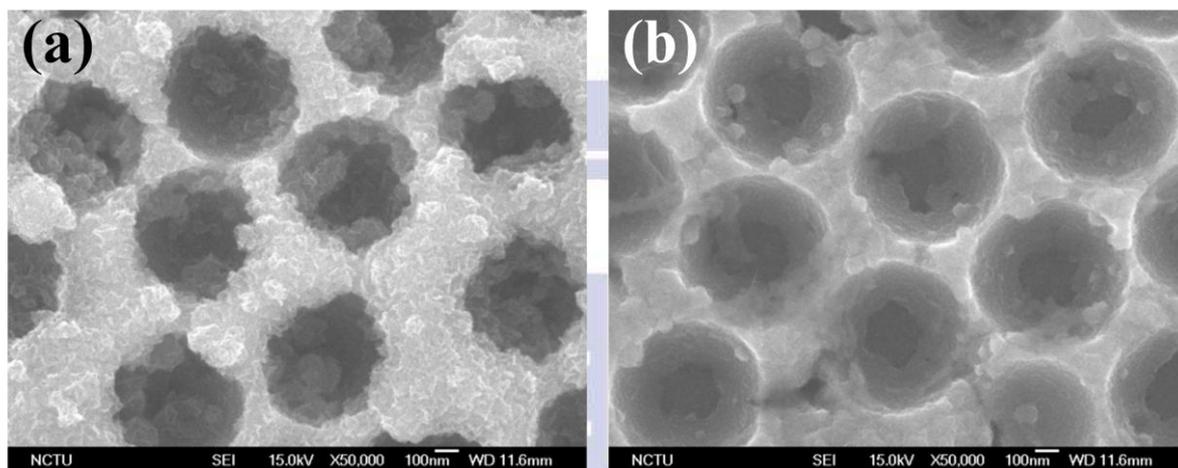


圖 4.11：試片分別經過 (a) HER 與 (b) OER 量測後的 SEM 圖。

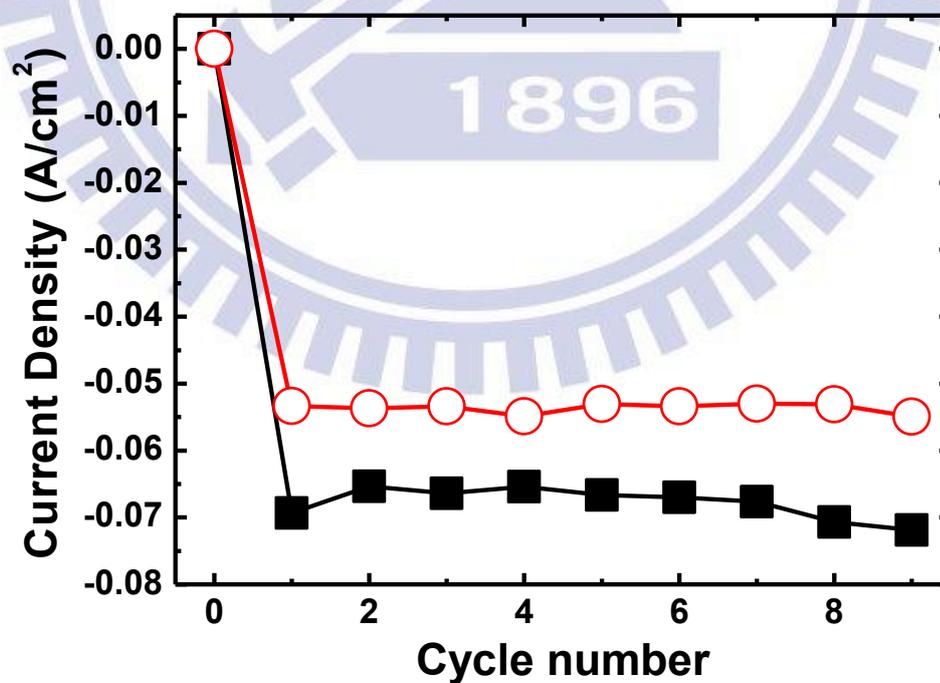


圖 4.12：無電鍍沉積 2 小時後，分別經過 9 次 (a) HER 的量測 (■) 與 (b) 經過 OER 量測後再 HER 的量測 (○)，記錄每次在 -1.8 V 時的電流密度趨勢圖。

下圖 4.13 是鈦元素在室溫下電壓與 pH 值的關係圖 (Pourbaix Diagram)，藉由此圖可以說明為何經過 OER 的量測後表面的鈦元素薄膜會消失。1M KOH 的 pH 值約為 14 的環境下進行 OER 的量測，電壓以 1 mV/s 的掃描速率由 -0.2 V 到 1.8 V，由此圖可以清楚知道在高電壓的情況下鈦元素傾向形成更穩定的  $\text{RuO}_4^{2-}$  或  $\text{HRuO}_5^-$  的離子形式存在，而不是繼續以鈦金屬 (Ru) 或二氧化鈦 ( $\text{RuO}_2$ ) 的組成存在。可合理推論在 OER 的量測中，薄膜中的鈦元素會形成離子型態溶於電解液中。因此接下來本實驗針對電解水的陰極氫氣還原的部分進行研究。

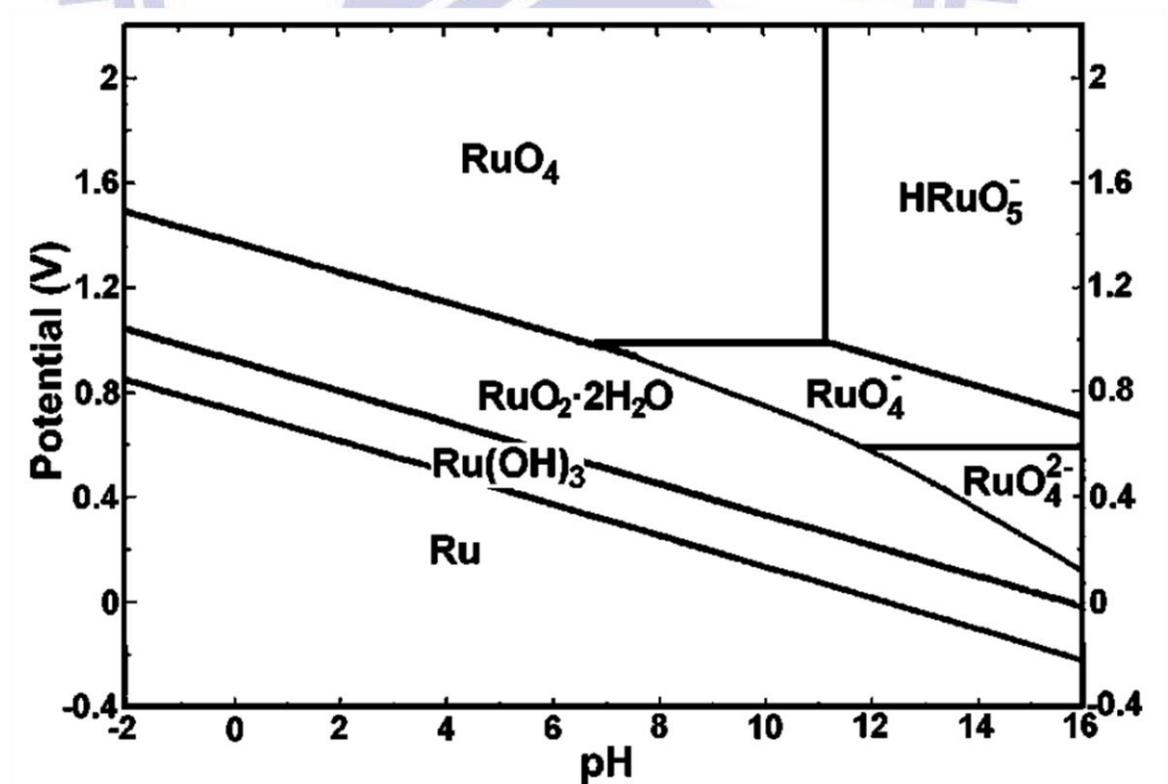


圖 4.13：鈦金屬在水系統之 Pourbaix Diagram (室溫)。

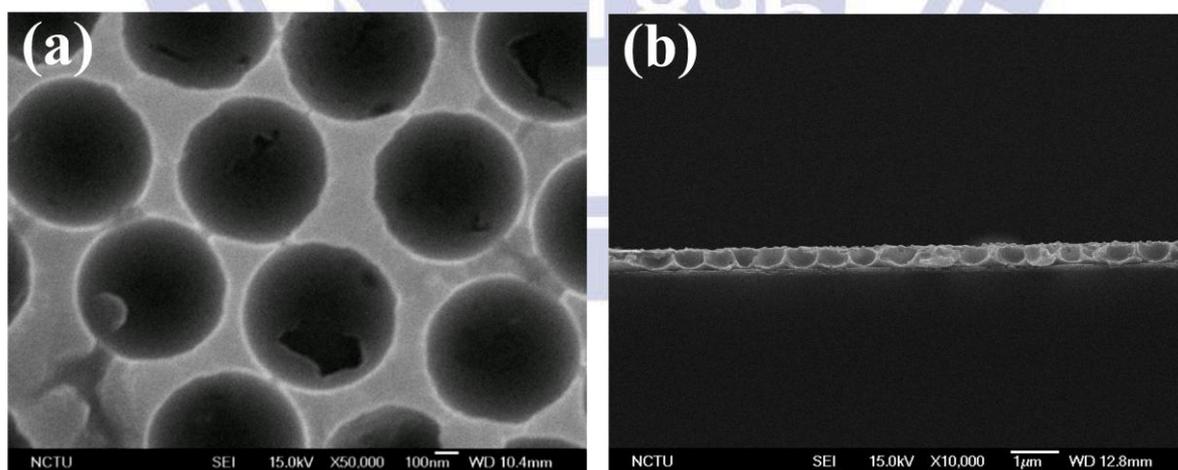
綜合本實驗室先前在鎳反蛋白石結構的研究【38】與 4.1.2.節中的結果可以知道當鎳反結構層數上升，表面積也會跟著上升，在電解水造氫（陰極）與造氧（陽極）的效能都會隨著層數與表面積的上升而上升。電解水的陰陽兩極效能上升的多寡與表面積上升量直接相關，所以正結構的排列與製作反結構的良率占很重要的部分，不良或不成功的鎳反蛋白石結構很直接的反應在電解水的效能上。故每一片半層的鎳反蛋白石結構在電解水的性能上多少都有些許差異，在接下來的每一系列的研究中皆會挑選起始值較接近的試片作為同一基準去比較。因為反結構製程的良率問題，在鈎金屬這一部份的起始值為-53 至-55 mA/cm<sup>2</sup>，在下一部份鈎金屬的起始值皆為-73 mA/cm<sup>2</sup>。

#### 4.2.1. 不同沉積時間對電解水陰極氫氣還原的性能影響

##### 表面形貌與特性分析

此章節針對經過不同的無電鍍沉積時間在半層的鎳反蛋白石結構上之後對表面形貌、成分與電化學特性研究。使用 SEM 觀測沉積不同時間的樣品，如下圖 4.14 為 (a) 未經過無電鍍沉積過程的鎳反結構平面圖與 (b) 側面圖，與無電鍍沉積時間分別為 (c) 30 分鐘 (d) 2 小時 (e) 4 小時的 SEM 平面圖。透過 SEM 圖，可以清楚的觀察到在 30 分鐘的沉積時只可以

看得到有些許鈎元素的顆粒分散在表面，隨著沉積時間增加到 2 小時，可以明顯感覺表面形貌與光滑的鎳反蛋白石結構不同，洞口的口徑縮小，並且在高倍率下仔細觀察可以發現表面並不平整。當到達 4 小時的沉積之後，由洞口口徑更明顯的縮小可以知道膜厚變厚。藉由 EDX 分析鈎元素的原子比可以得到鈎元素原子比例與無電鍍沉積時間的關係圖，如下圖 4.15 所示，且此 EDX 結果與本實驗試先前在銅平板上無電鍍鈎的研究結果相符合，並且搭配感應偶合電漿放射質譜儀 (ICP-Mass) 的結果可以發現兩者的趨勢相同，如圖 4.16 所示。下圖 4.14 (f) 為沉積時間 2 小時的 SEM 剖面圖。當沉積時間到達 2 小時之後便可以明顯的觀察到沿著結構生長且厚度約 50 nm 的鈎薄膜，而在沉積時間到達 2 小時之前由剖面圖並無法觀察到鍍層，搭配平面的 SEM 圖可以知道當沉積時間到達 2 小時才會成膜。



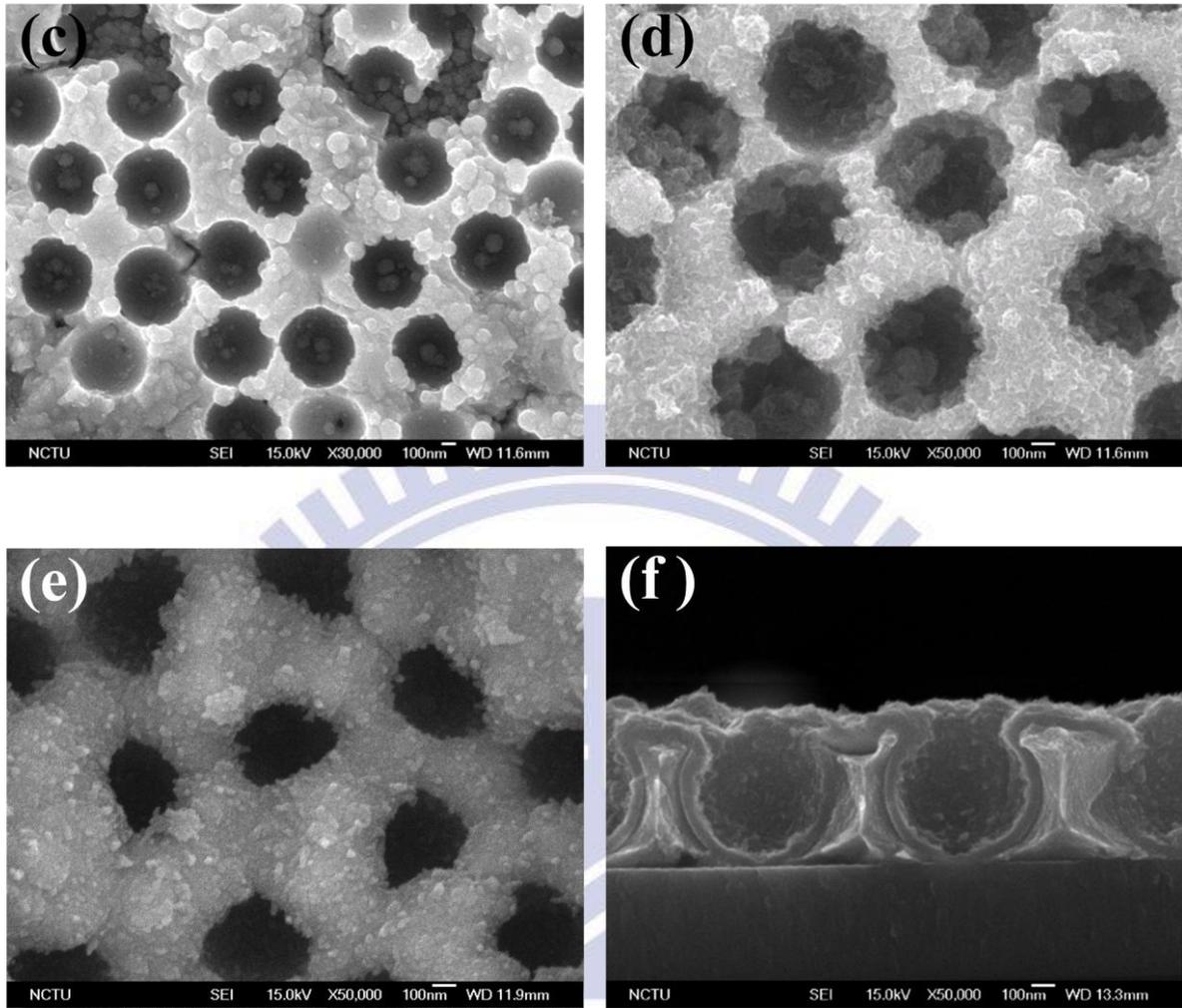


圖 4.14：無電鍍沉積時間分別為未經過無電鍍沉積過程的鎳反蛋白石結構的 (a) 平面圖與 (b) 剖面圖與經過無電鍍沉積 (c) 30 分鐘 (d) 2 小時 (e) 4 小時的 SEM 平面圖 (f) 經過無電鍍沉積 2 小時的 SEM 剖面圖。

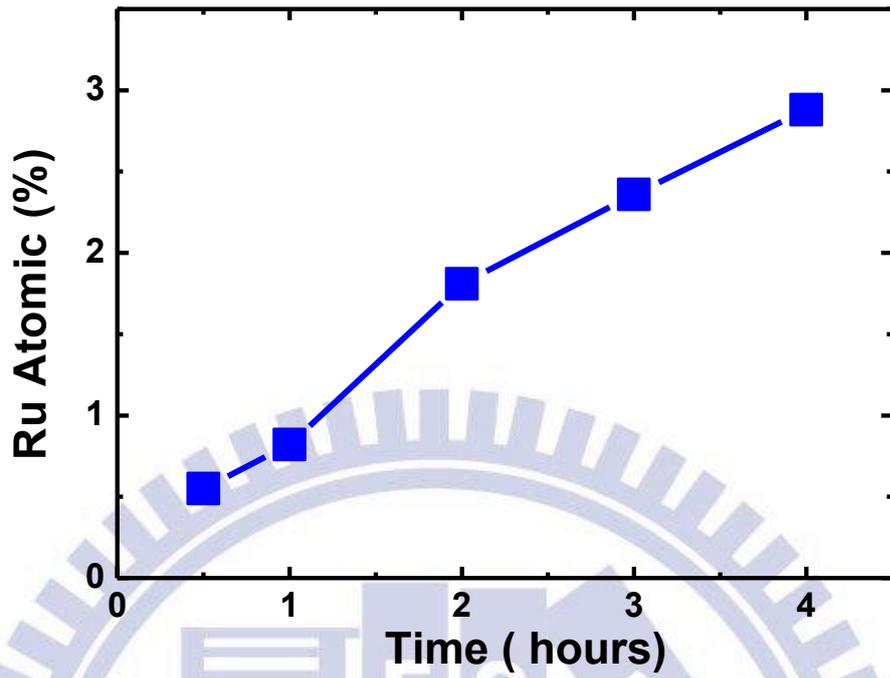


圖 4.15：由 EDX 分析得到鈦元素與無電鍍沉積時間的關係圖。

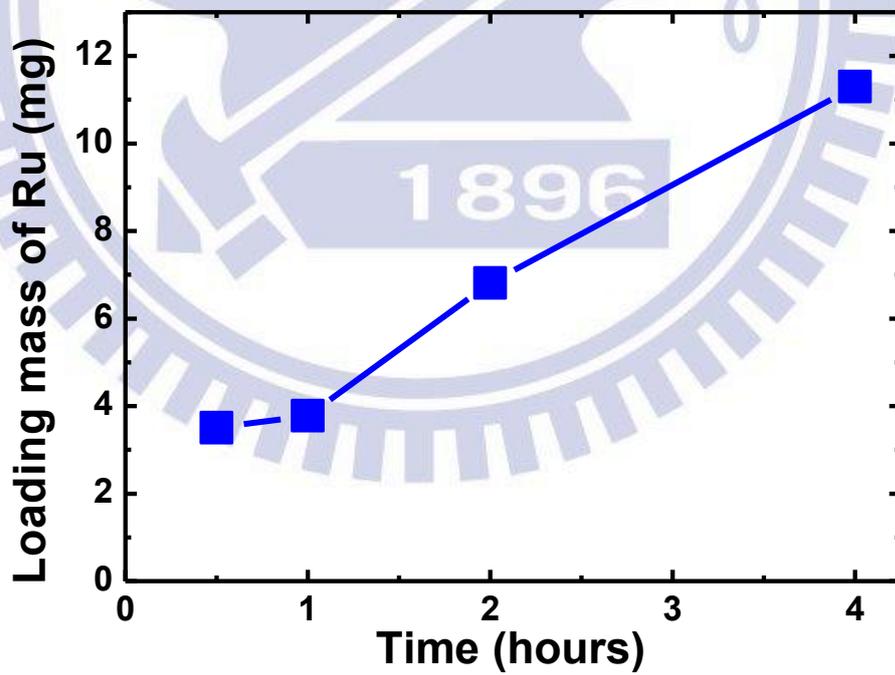


圖 4.16：ICP-Mass 的定量結果分布圖。

## 電解水陰極的電化學量測 (HER)

下圖 4.17 是 (a) 半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 (b) 30 分鐘 (c) 2 小時 (d) 4 小時在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖，插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖，可以更清楚的觀察到不同時間在 -1.8 V 時的電流密度差異。由此電化學的結果可以看到，在沉積時間在 2 小時以前，在 -1.8 V 的電流值隨著時間與鈦元素含量的上升而有明顯的上升。當沉積時間到達兩小時之後，在 HER 的效能卻隨著沉積時間的上升與鈦元素量的上升而下降。由圖 4.18 與圖 4.19 可以清楚看到當沉積時間到達 6 小時時，可以看到在 -1.8 V 的電流密度趨近無電鍍沉積在鎳平板的電流密度。搭配上 SEM 的結果可以推測一開始因為鈦元素的沉積使得催化效果上升，當沉積時間到達 2 小時，HER 的催化效果會隨著觸媒含量上升而上升，但隨著時間的上升膜厚也跟著增加，當沉積時間到達 4 小時或 6 小時時，隨著鍍層的增厚表面機下降的幅度比起鈦元素上升的量要多，所以沉積時間到達 6 小時之後在 HER 的催化效果漸漸接近平板結構的效能。

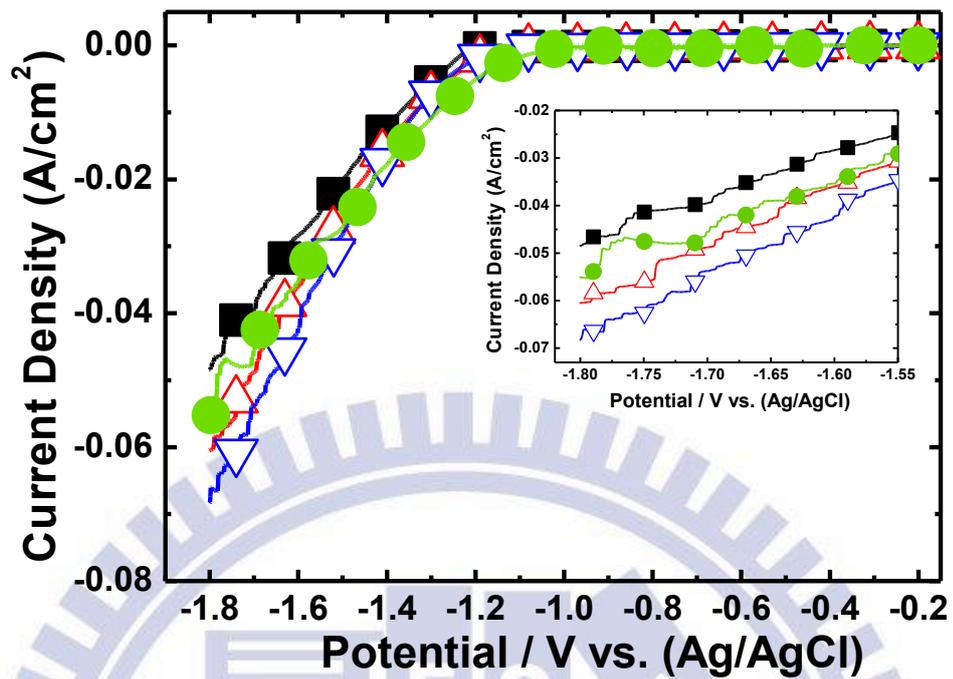


圖 4.17：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與經過無電鍍沉積 (b) 30 分鐘 (△) (c) 2 小時 (▽) (d) 4 小時 (●) 在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。

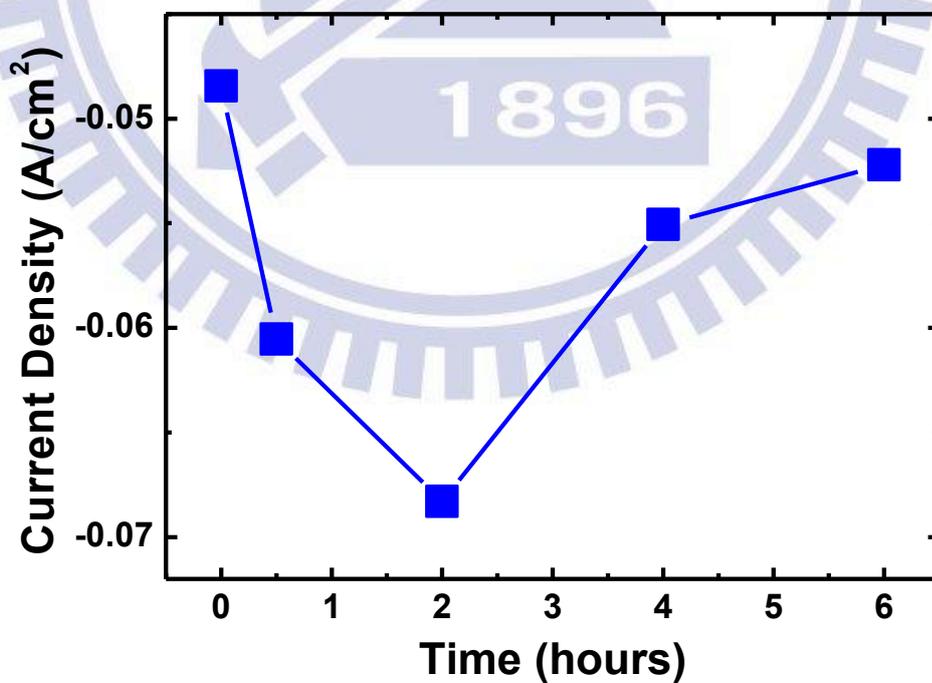


圖 4.18：在 -1.8 V 量測的 HER 電流密度與不同無電鍍沉積時間的關係圖。

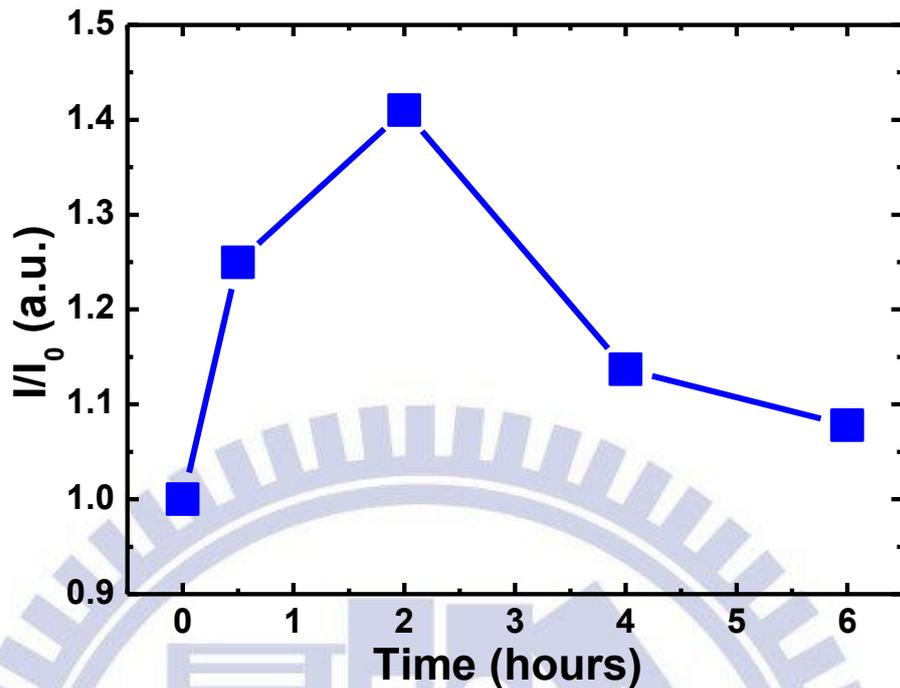


圖 4.19：電流密度增加的倍率與無電鍍沉積時間的關係圖，其中  $I$  為經過無電鍍沉積後在  $-1.8\text{ V}$  時的電流密度， $I_0$  為半層鎳反結構在  $-1.8\text{ V}$  時的電流密度， $I/I_0$  為其倍率。

綜合由上述的結果，本實驗中選擇了無電鍍沉積時間 2 小時做為最佳化的參數，進行一系列的研究。

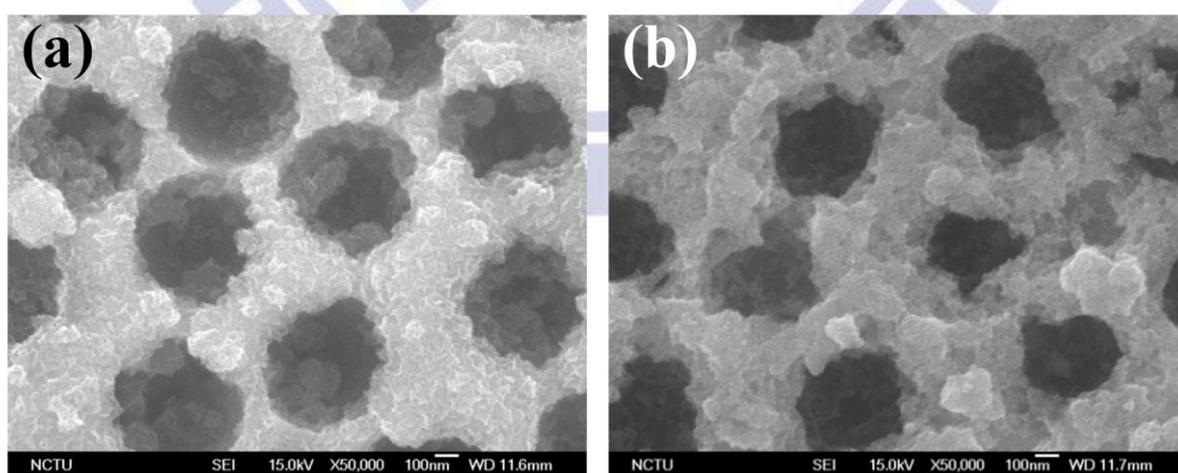
#### 4.2.2. 在空氣與氫氣下，不同熱處理溫度對電解水陰極氫氣還原的性能影響

由 4.2.1 小節的結論，此實驗中選擇無電鍍沉積時間為 2 小時的參數作為最佳參數，並繼續進一步的參數探討。由前面的 XRD 結果可以知道沉積的鍍膜晶相為 nanocrystal，故在此章節中我們以熱處理的方式來提升結晶性，並藉由 SEM 與 XRD 來觀察表面形貌變化與結晶性的變化，最後配合電化

學量測的結果討論在不同熱處理溫度下在此結構上對電解水陰極氫氣還原的性能影響。

### 表面形貌 (SEM)

下圖 4.20 分別是 (a) 經過無電鍍沉積 2 小時與在沉積之後在空氣的條件下分別經過 (b) 100°C (c) 200°C (d) 400°C 熱處理 2 小時後的 SEM 平面圖。從表面的形貌上發現剛經過無電鍍沉積後的試片表面較不平整，隨著熱處理溫度的上升，一開始在 100°C 時表面的顆粒漸漸變大，可以看到表面雖然還是有凸起，但較細部的表面變得較平整光滑。表面平整度隨著溫度持續上升至 200°C、400°C 而上升。經過 SEM 的觀測發現無論是在空氣或是氫氣的環境下熱處理兩小時都有相同的現象。表面由顆粒凸起狀變得較平整光滑，觸媒與電解質接觸的表面積因此下降。



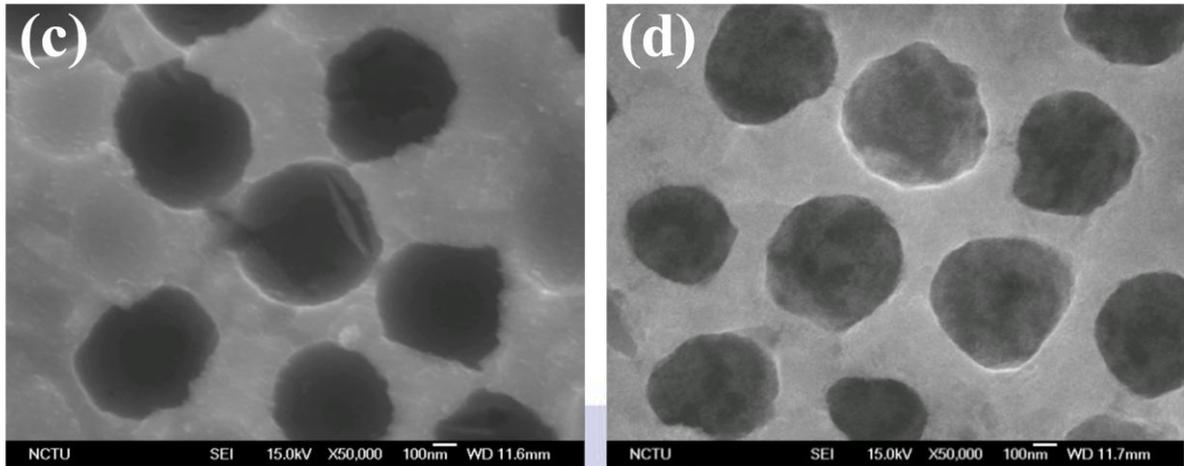


圖 4.20:(a)經過無電鍍沉積 2 小時與在沉積之後再分別經過(b)100°C(c) 200°C (d) 400°C 熱處理 2 小時後的 SEM 平面圖。

在本實驗中的電極是多層結構，下表 4.2 標示出不同材料的各層的熱膨脹係數，可以發現中間的鎳反結構層的熱膨脹係數明顯的遠大於底下的導電基材鈦與上層的觸媒鈦金屬。由先前的結果可以知道經由無電鍍沉積方式得到的薄膜主要成分是二氧化鈦。由於氧化物的熱脹係數會較金屬態的低，所以可以推測在熱膨脹係數與鎳金屬之間更大的差異會導致層與層之間的附著力更明顯的下降。

表 4.2：各層不同材料的熱膨脹係數。

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

### 特性分析 (XRD)

由 4.2. 的圖 4.8 可以知道在做任何熱處理之前的鍍膜晶相為 nanocrystal，

雖然在圖中僅看到在  $36^\circ$  處有很寬的繞射峰，下圖 4.21 分別是在空氣的環境下 (a) 熱處理前與分別在 (b)  $200^\circ\text{C}$  (c)  $400^\circ\text{C}$  (d)  $500^\circ\text{C}$  的溫度下熱處理兩小時後的 XRD 繞射圖。由圖中可以發現在  $400^\circ\text{C}$  之前，二氧化鈮的結晶性 ( $\circ$ ) 隨著熱處理溫度的提高有很顯著的提升，但當溫度繼續提升到達  $500^\circ\text{C}$  時結晶性卻沒有隨著溫度的上升而有明顯的變化，由此可以推測當溫度達到  $400^\circ\text{C}$  時結晶性已經達到一個程度，若需要更明顯的提升溫度才能使結晶性在大幅增加。由 XRD 的繞射峰圖譜可以明顯的看到氧化鎳的繞射峰 ( $\star$ ) 隨著溫度提升而上升，而鎳的訊號峰 ( $\diamond$ ) 則隨著氧化鎳訊號峰的上升而下降，由此可以推斷當溫度超過  $200^\circ\text{C}$  金屬鎳會開始被氧化形成氧化鎳，而當溫度到達  $500^\circ\text{C}$  後鎳的繞射峰幾乎消失。

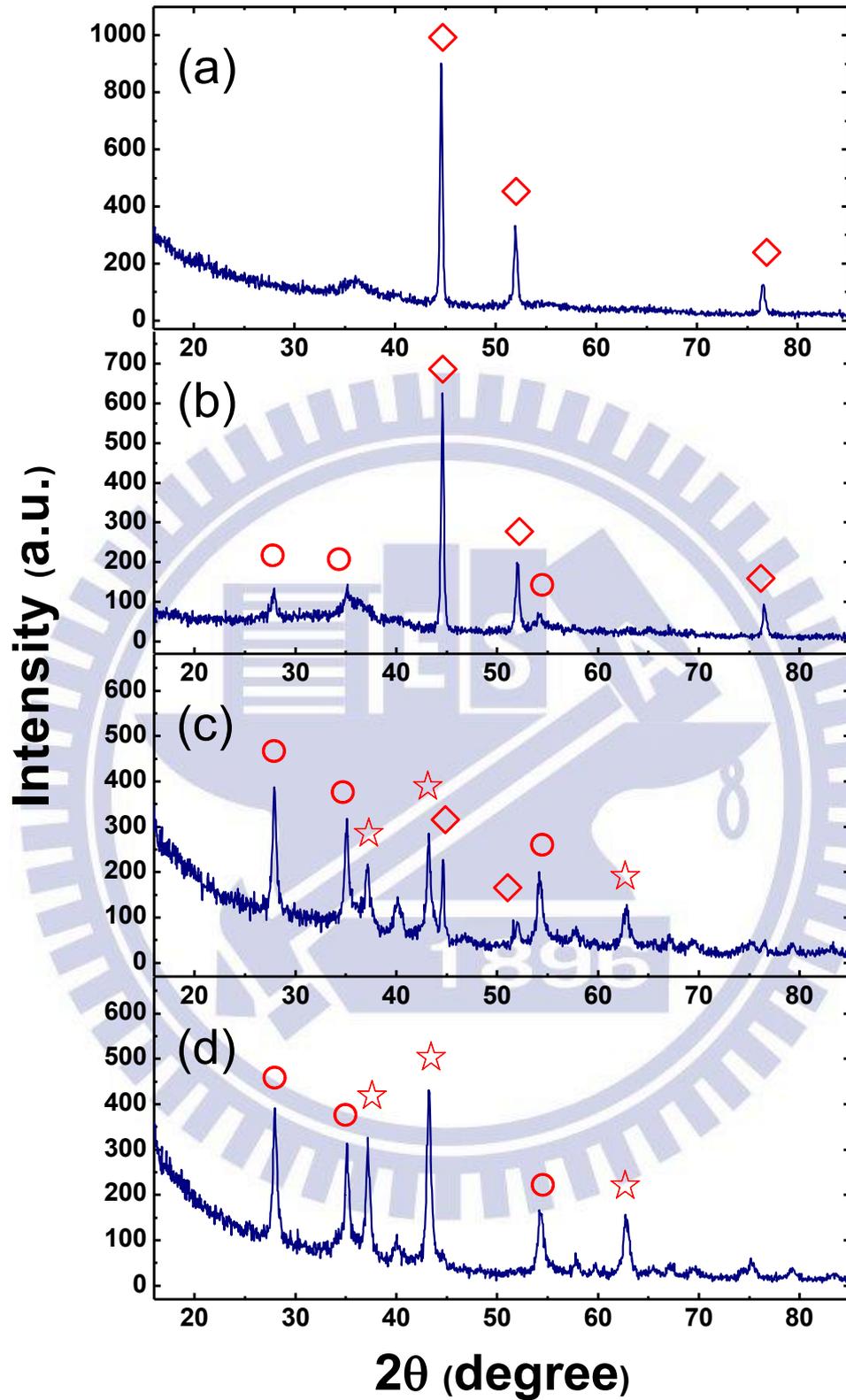


圖 4.21 : (a) 經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 (b) 200°C (c) 400°C (d) 500°C 在空氣的環境下熱處理 2 小時的 XRD 繞射圖譜。圖中分別標示鎳 (◇) 氧化鎳 (☆) 與二氧化鈦 (○) 的主要繞射峰。

## 特性分析 (XPS)

下圖 4.22、圖 4.23 與圖 4.24 分別是無電鍍沉積兩小時後未經任何處理的薄膜、在空氣的環境下以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時後的薄膜與在氫氣的環境下以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時後的薄膜的 XPS 結果。經過曲線配適法 (curve fitting) 可以得到如下表 4.3 經過各種處理的膜組成比例。由下表 4.3 可以發現經過空氣的熱處理之後，膜的組成比例僅有些許的改變，大致上的組成是與未經由空氣處理相同。並且由 XPS 與 XRD 兩者的結果可以推斷，經由通以氫氣的環就下熱處理可以成功的把氧化鈦薄膜還原成鈦金屬薄膜。

表 4.3：無電鍍沉積鈦金屬後經過不同處理後的薄膜組成比例。

組成比例 (Atomic %)	條件	空氣環境下 200°C 熱處理 2 小時	氫氣環境下 200°C 熱處理 2 小時
	未經熱處理		
鈦金屬 (Ti)	12	8.5	100
二氧化鈦 (TiO <sub>2</sub> )	74	77	0
三氧化鈦 (TiO <sub>3</sub> )	14	14.5	0

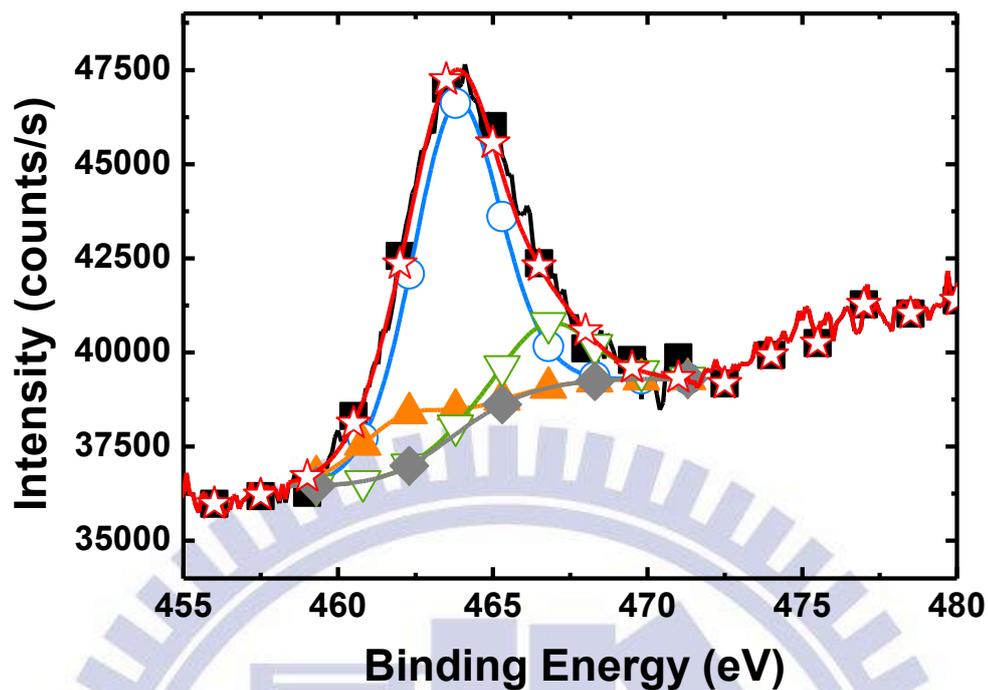


圖 4.22：經過無電鍍沉積鈳薄膜 2 小時後 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線(■)使用曲線配適法後得到的結果曲線(☆)背景值(◆)帶六結晶水的二氧化鈳( $\text{RuO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )訊號峰(○)Ru 訊號峰(▲)與  $\text{RuO}_3$  訊號峰(▽)。

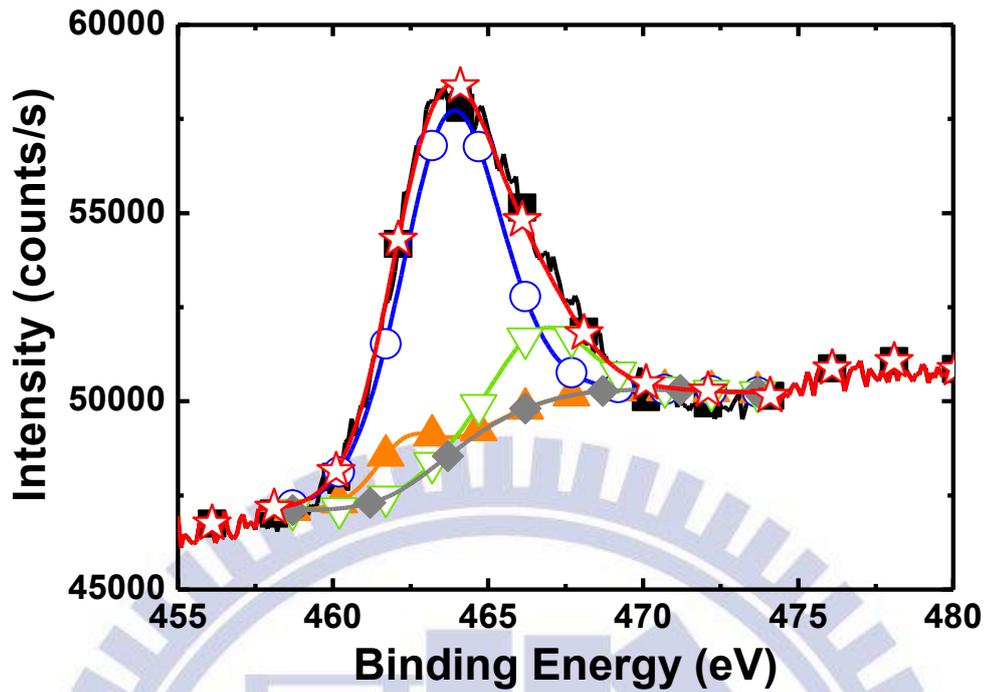


圖 4.23：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在空氣的環境下以高溫爐升溫到達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線 (■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 帶六結晶水的二氧化鈦 (RuO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 訊號峰 (○) Ru 訊號峰 (▲) 與 RuO<sub>3</sub> 訊號峰 (▽)。

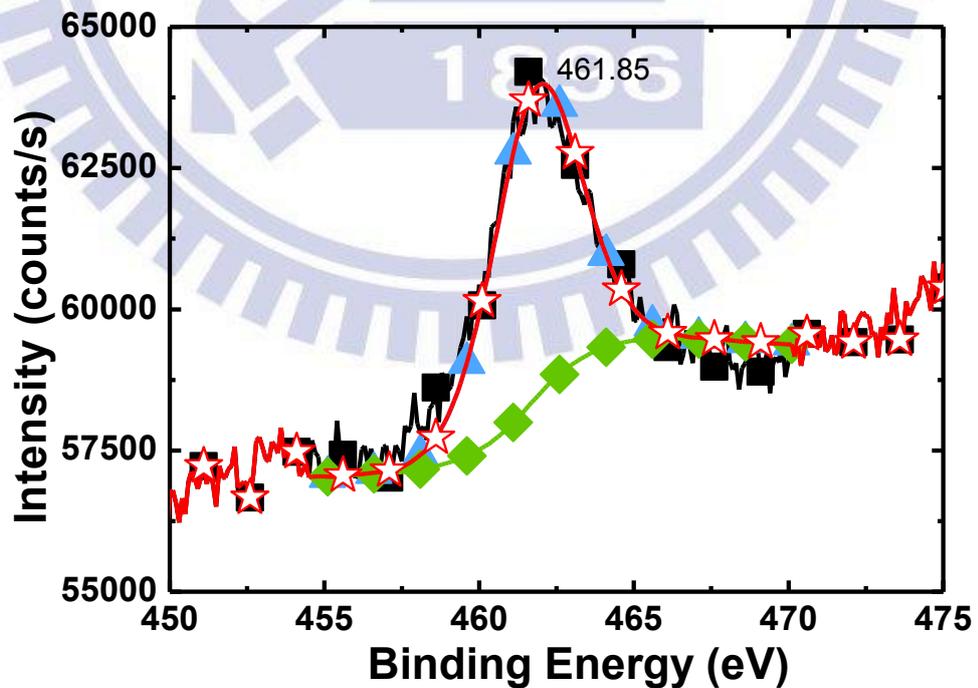


圖 4.24：經過無電鍍沉積鈦薄膜 2 小時後在氫氣的環境下以高溫爐升溫到達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線(■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線 (☆) 背景值 (◆) 與 Ru 訊號峰 (▲)。

### 電解水陰極的電化學量測 (HER) - 在空氣環境下

由表 4.3 的 XPS 結果可以知道經過空氣處理之後的組成僅有些許的改變，可以將組成視為相同。故本實驗中選擇在空氣的環境下進行不同溫度的熱處理，來探討結晶性的程度與在電解水陰極的催化效果的影響。下圖 4.25 為 (a) 半層的鎳反蛋白石結構與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 (c) 200°C (d) 300°C (e) 400°C (f) 500°C 在空氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。由圖 4.25 可以發現具有最佳催化效果的條件是在 200°C 環境下熱處理兩小時。由此可以推斷結晶性的上升有助於電解水性能的提升，但當之後隨著溫度持續提升結晶性上升，但由圖中卻發現過了 200°C 之後 HER 的性能開始下降。由上圖 4.21 XRD 的結果來看可以發現，當溫度超過 200°C 之後可以看到氧化鎳的繞射峰隨著溫度的提升而變多。在由上表 4.2 可以看到各層之間的熱膨脹係數差異很大，當溫度上升幅度越大，熱膨脹係數造成的應力會使得層與層之間的附著力下降，導致導電度變差，進而使得整體電化學的效果下降。由上述兩者來推測使溫度持續上升而電化學效果下降的原因有可能為氧化鎳的生成與熱膨脹係數的

差異所導致。由圖 4.27 可以知道在經過 200°C 的空氣熱處理之後，性能比起未經過熱處理的試片上升了 1.22 倍，而比半層的鎳反結構上升了 1.59 倍。

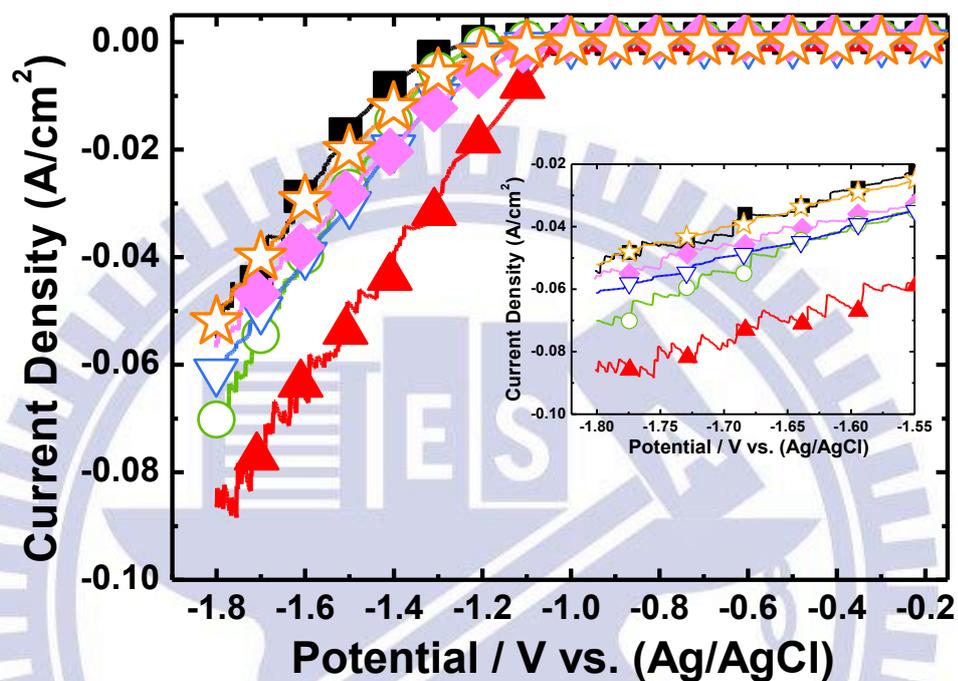


圖 4.25：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 (○) 後，以高溫爐分別升溫至 (c) 200°C (▲) (d) 300°C (▽) (e) 400°C (◆) (f) 500°C (☆) 在空氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。

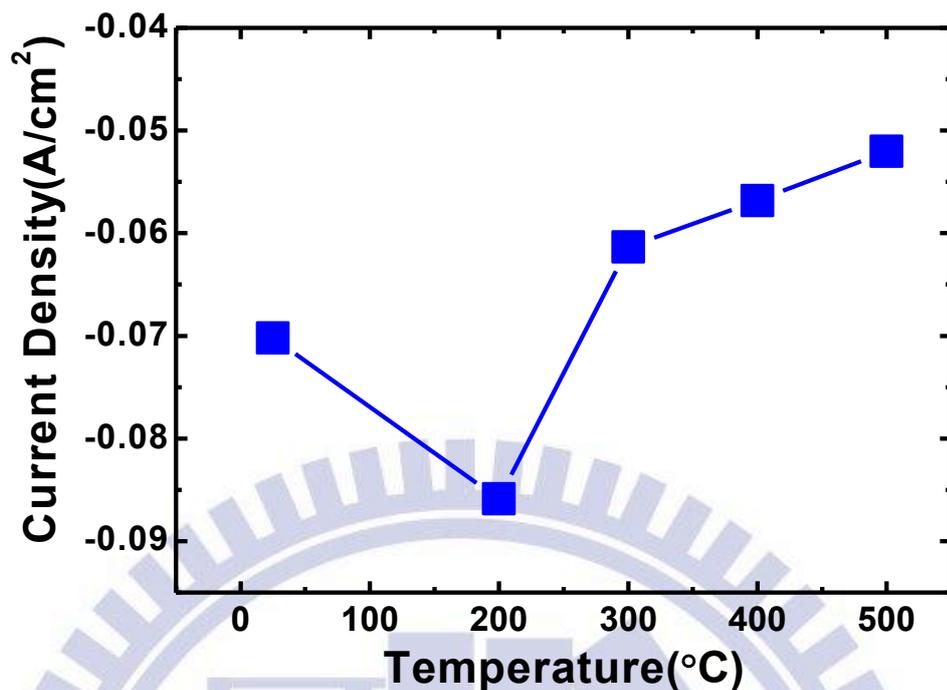


圖 4.26：在空氣環境下以不同熱處理溫度處理後在-1.8 V 量測的電流密度的變化趨勢圖。

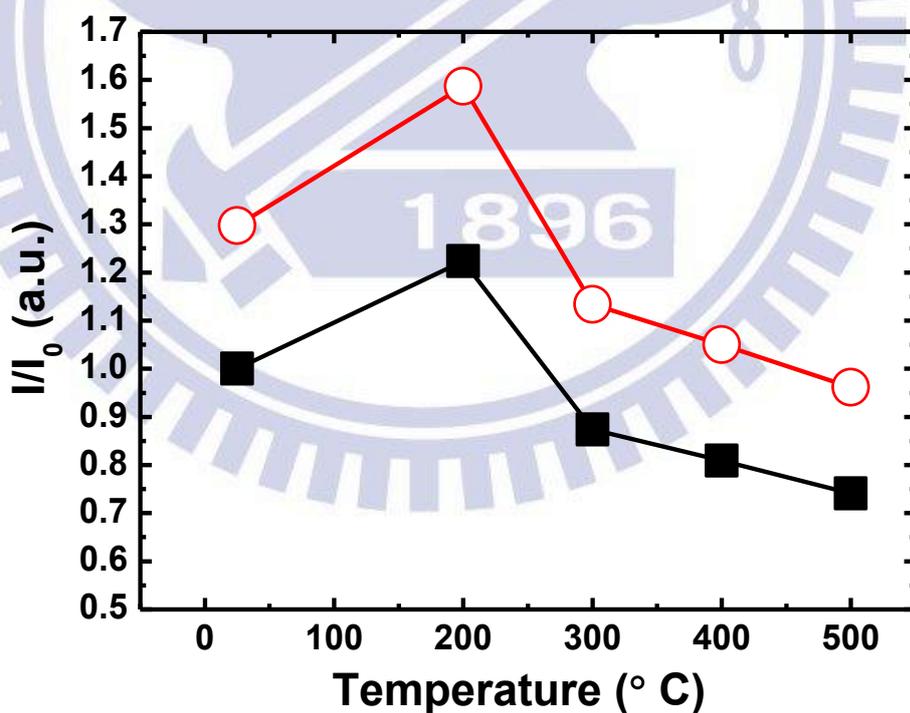


圖 4.27：電流密度增加的倍率與在空氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以 (a) 以半層鎳反結構 (○) 與 (b) 無電鍍沉積 2 小時 (■) 在 HER 量測中-1.8 V 的電流值作為基準 ( $I_0$ )， $I/I_0$  為其電流密度倍率。

## 電解水陰極的電化學量測 (HER) - 在氫氣環境下

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

下圖 4.28 為 (a) 半層的鎳反蛋白石結構與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 (c) 200°C (d) 300°C (e) 400°C (f) 500°C 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。由下圖 4.29 可以發現在氫氣的環境下熱處理的最佳溫度仍然是 200°C，且和在空氣的環境下具有相同的趨勢，當熱處理溫度超過 200°C 之後電化學效果就會隨著溫度的提升而下降。藉由 XRD 結果可以確定在氫氣的環境下並沒有氧化鎳在高溫下生成。由此可以證明並不是氧化鎳的產生並不是造成 HER 的性能在溫度超過 200°C 之後隨著溫度的提升而下降的主因，可以確定造成此趨勢主要是來自於熱膨脹係數的差異。

由圖 4.30 可以發現在氫氣的環境下以 200°C 以高溫爐熱處理兩小時後，在 HER 的催化效能與未經過熱處理的試片上升了 1.34 倍，與半層的鎳反結

構上升了 1.74 倍。由此可以發現使用氫氣處理後的性能較佳。

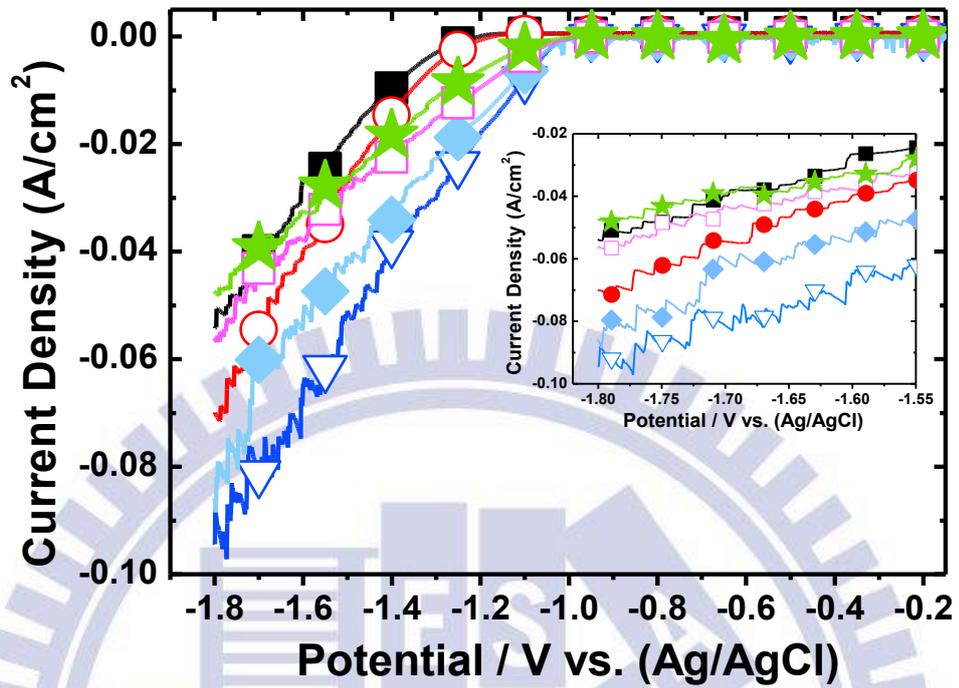


圖 4.28：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 (○) 後，以高溫爐分別升溫至 (c) 200°C (▽) (d) 300°C (◆) (e) 400°C (□) (f) 500°C (★) 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。

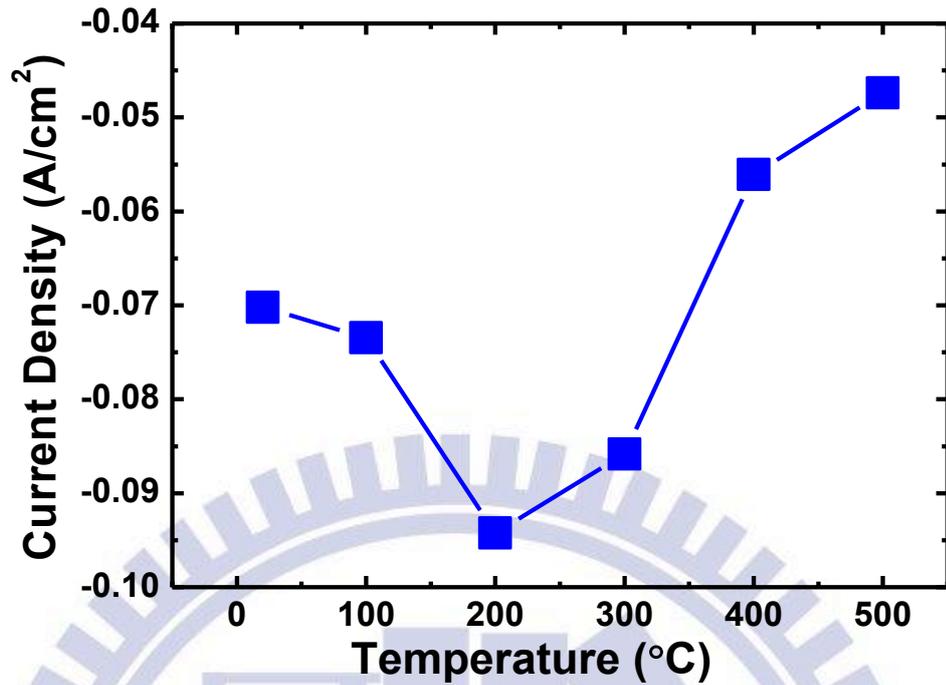


圖 4.29：在-1.8 V 量測的電流密度與在氫氣環境下不同熱處理溫度的關係圖。

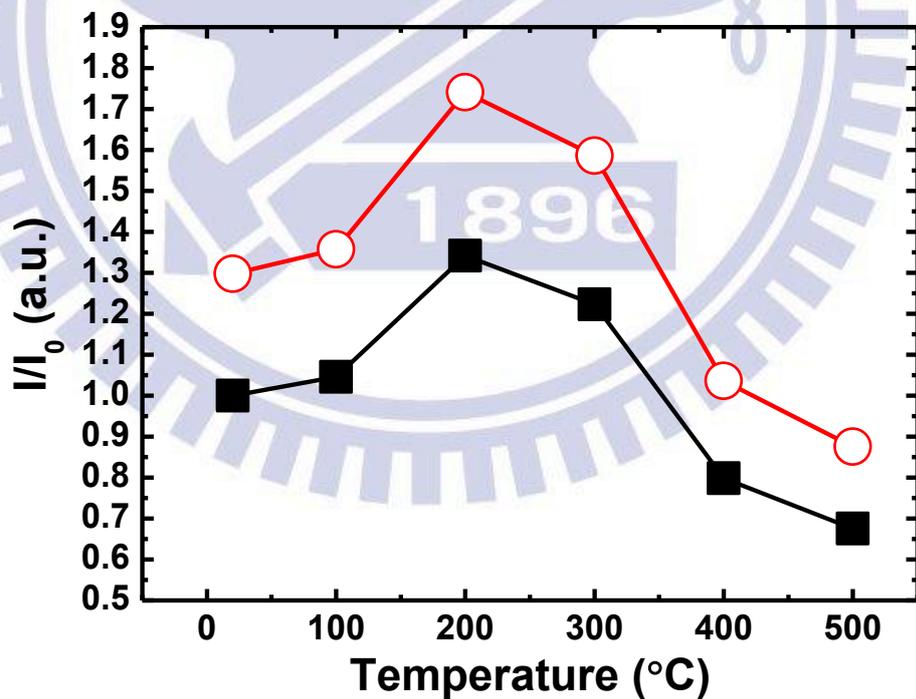


圖 4.30：電流密度增加的倍率與在氫氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以 (a) 以半層鎳反結構 (○) 與 (b) 無電鍍沉積 2 小時 (■) 在 HER 量測中-1.8 V 的電流值作為基準 ( $I_0$ )， $I/I_0$  為其電流密度倍率。

### 4.2.3. 不同氣體下熱處理對電解水陰極氫氣還原的性能影響

延續4.2.2的結論，可以知道熱處理溫度達到200°C時會有最好的效果，但由於熱膨脹係數的差異，當熱處理的溫度持續上升在電化學的效果反而削減。在此小節中將討論使用不同氣體的環境在200°C熱處理2小時之後，藉由XRD與XPS進行成分的分析，配合電化學量測的結果討論在相同溫度不同氣體的環境下，鍍膜的組成成分對電解水陰極氫氣還原的性能影響。

#### 電解水陰極的電化學量測 (HER)

由前述討論的結果，我們可以推測使用空氣與氫氣進行熱處理後的薄膜組成應該近乎相同，而使用氫氣進行熱處理則可以得到金屬鈦的薄膜。下圖4.31是(a)半層的鎳反蛋白石結構與(b)經過無電鍍沉積2小時後，在(c)空氣(d)氫氣(e)氫氣的環境下，以高溫爐升溫至200°C持溫兩小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是-1.55 V到-1.8 V的放大圖。由圖4.31可以發現經由熱處理之後的性能都有明顯的提升，而由於熱處理時間與溫度皆相同的條件下，可以發現經由氫氣處理的試片在HER的催化效果較使用空氣與氫氣處理的佳。由此現象可以推論鈦金屬在HER的催化性能比二氧化鈦優異。並且搭配電化學與XPS的結果可以證實經由空氣與氫氣處理的薄膜組成差異並不大，由電化學結果中可以看出兩

者的催化性能幾乎相同。

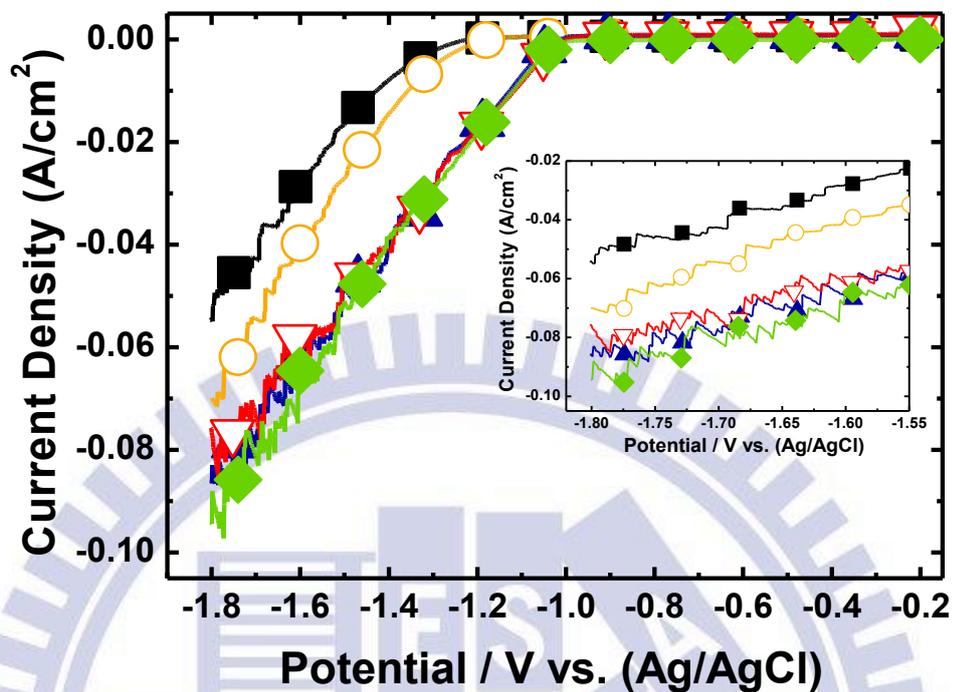


圖 4.31：(a) 半層的鎳反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 (○) 後，分別在 (c) 空氣 (▲)、(d) 氫氣 (▽) 與 (e) 氫氣 (◆) 的環境下，以高溫爐升溫至 200°C 持溫兩小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。

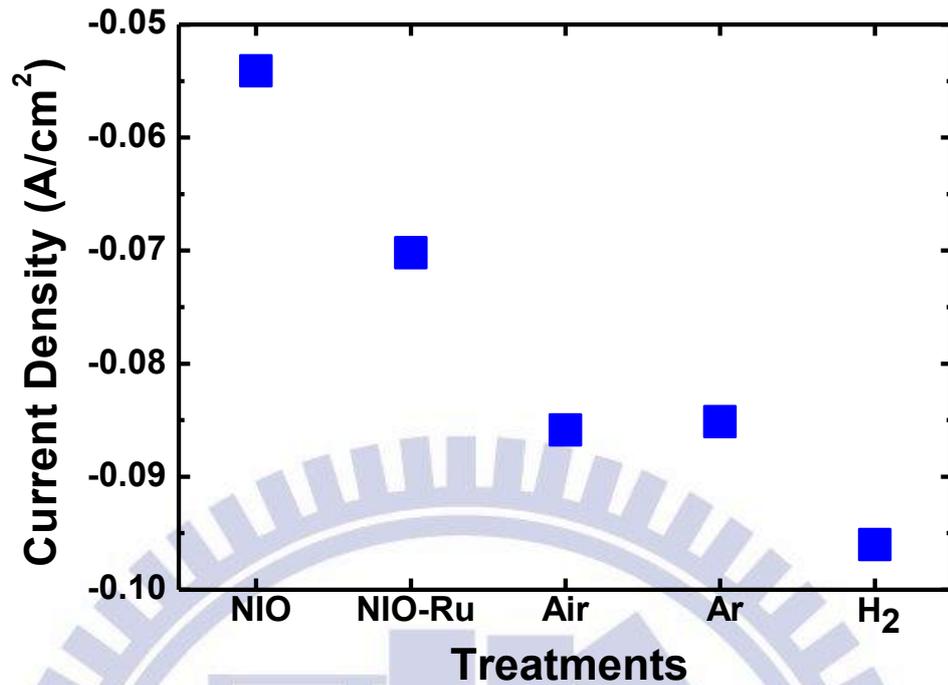


圖 4.32：分別為半層鎳蛋白石結構、經過無電鍍沉積鈦兩小時、在空氣、氬氣與氫氣的環境下分別以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時之後的試片在 -1.8 V 的電流密度趨勢圖。

上圖 4.32 分別標出半層鎳蛋白石結構、無電鍍沉積鈦兩小時、在空氣、氬氣與氫氣的環境下分別以高溫爐升溫至 200°C 熱處理 2 小時之後在 -1.8 V 的電流密度值的趨勢圖。由此圖可以清楚的知道經過適當溫度下的熱處理下可以因為結晶性的上升而提升電解水的性能，並且通以氬氣進行熱處理足夠將二氧化鈦還原成更具有催化活性的鈦金屬薄膜。

#### 4.2.4. 對電解水陰極長時間氬氣還原的性能量測

綜合前述結果，在此小節中分別針對經過無電鍍沉積但未經過任何處理的試片與具有較佳性能的氬處理試片進行長時間放電量測。下圖 4.33 與

圖 4.34 分別為經過無電鍍沉積兩小時與經過無電鍍沉積兩小時後在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時後，在濃度為 1M 的 KOH 溶液中，以 -30 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

圖 4.33 主要催化成分為二氧化鈦，在量測進行約 5 小時之前可以發現電壓值隨著時間的上升而上升，意味著催化的效能在此區間中明顯上升。初步推測的原因可能為二氧化鈦在陰極的放電中，有部分電流將二氧化鈦還原成鈦金屬，進而使得催化效果隨著時間而提升。在 5 至 15 小時之間，推論鈦金屬能提供穩定的催化性能，但此推論尚需以 XPS 對表面進一步的分析才能斷定。直至 15 小時之後，藉由 SEM 與 EDX 兩者的鑑定中可以發現由於鈦與鎳兩金屬之間較差的附著力而開始有觸媒脫落的現象，僅剩下鎳反結構存在。對照其 *i*-V 圖可以發現經過 50 小時之後其電壓值極接近半層反結構在 -30 mA/cm<sup>2</sup> 的電壓值。而圖 4.34 為以氫氣在 200°C 熱處理 2 小時之後進行定電流長時間測試，可以發現電壓在一開始便持續的下降，顯示附著力在經過熱處理的處理後更明顯的下降，並且在 30 小時之後電壓值與半層反結構鎳在 -30 mA/cm<sup>2</sup> 的電壓值相近。

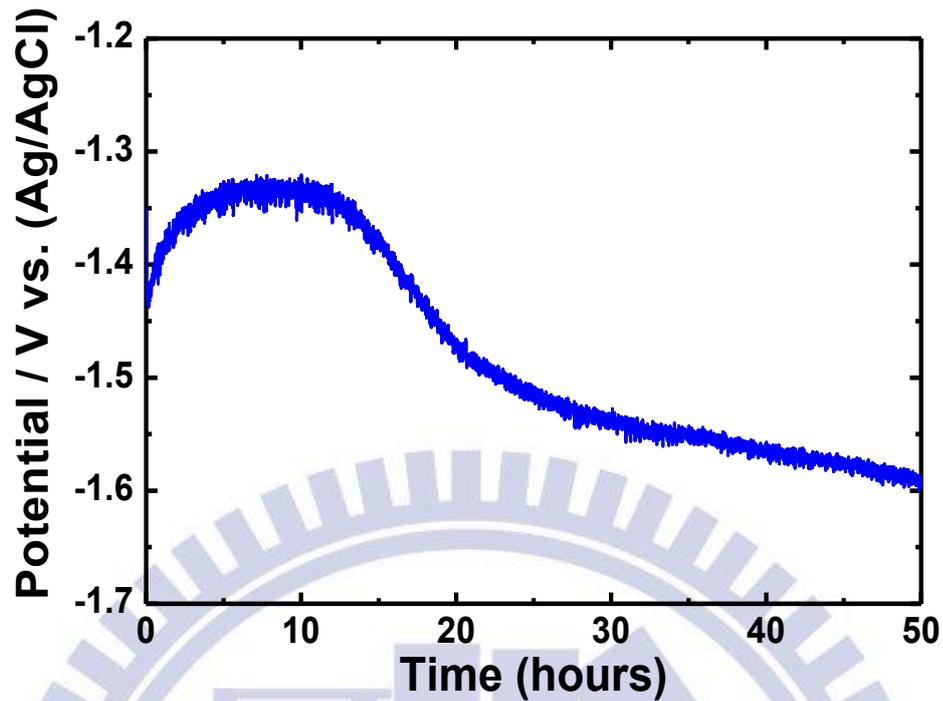


圖 4.33: 經過無電鍍沉積兩小時, 在濃度為 1M 的 KOH 溶液中, 以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

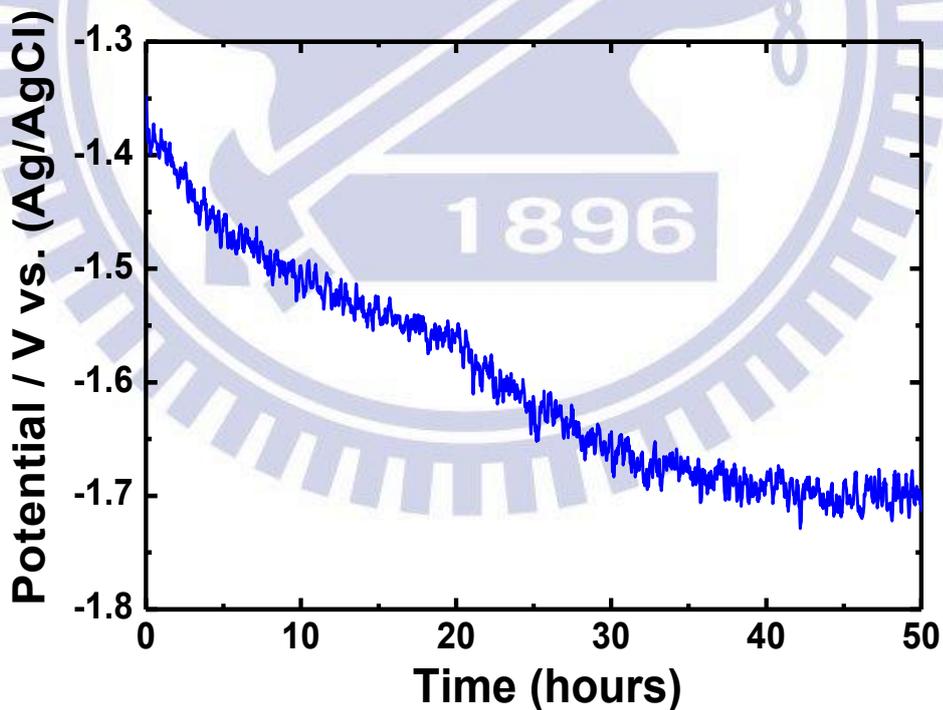


圖 4.34: 經過無電鍍沉積兩小時且在氫氣的條件下以  $200^\circ\text{C}$  熱處理 2 小時之後, 在濃度為 1M 的 KOH 溶液中, 以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

### 4.3. 無電鍍沉積氧化銱鍍膜於鎳反結構在電解水陰極的特性

此章節中使用無電鍍沉積的方式沉積銱或二氧化銱薄膜於半層鎳反結構表面上，期望得到比上一章節鈦元素更好的效能。由於大多數電鍍與專利上無電鍍的配方皆為酸性，為了避免鎳被腐蝕的情形發生，此研究中使用鹼性環境下的無電鍍鍍液。

#### 特性分析 (XPS)

藉由 XPS 分析表面薄膜的組成後，使用曲線配適法 (curve fitting) 來分析銱元素位在 60.9 eV ( $\text{Ir } 4f_{7/2}$ ) 與 63.88 eV ( $\text{Ir } 4f_{5/2}$ ) 的訊號峰，由於銱金屬價數的差異與周圍原子的不同會使得銱元素的鍵結位能會往高或低的能量偏移，我們藉由此特性來判斷薄膜中銱元素的組成成分。由文獻中【59】可以查得銱金屬 (Ir)、二氧化銱 ( $\text{IrO}_2$ ) 與氧化數更高的銱氧化物 ( $\text{Ir}^{n+}$ ) 的各個對於  $4f_{7/2}$  與  $4f_{5/2}$  電子的標準鍵結位能分別為：60.9 eV 與 63.88 eV、62 eV 與 65 eV，最後一組為 63.1 eV 與 66 eV。下圖 4.35 與圖 4.36 分別是經由無電鍍沉積後未經過任何處理的薄膜與在氫氣環境下以 200°C 熱處理 2 小時薄膜的 XPS 的結果，由曲線配適法 (curve fitting) 的分析可以知道經由無電鍍沉積後未經過任何處理的薄膜組成分別為如表 4.4 所示。綜合 XPS 與 XRD 的結果，可知經由氫氣處理後可將大多數的氧化物還原為金屬。

表 4.4：無電鍍沉積鈱金屬後經過不同處理後的薄膜組成比例。

組成比例 (Atomic %)	條件 未經過任何處理	在氫氣的環境下以 200°C 熱處理 2 小時
Ir	0	78
Ir <sup>4+</sup>	57	22
Ir <sup>n+</sup> (n>4)	43	0

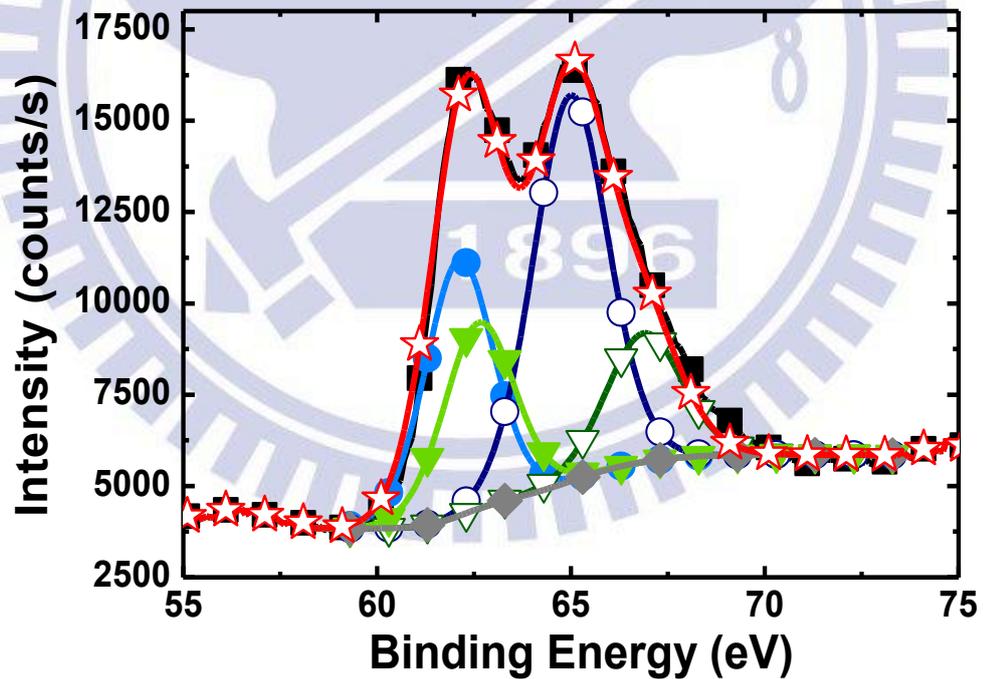


圖 4.35：經過無電鍍沉積鈱薄膜 2 小時後 XPS 的結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線(■)使用曲線配適法後得到的結果曲線(☆)背景值(◆)與 IrO<sub>2</sub> 4f<sub>7/2</sub> (●) IrO<sub>2</sub> 4f<sub>5/2</sub> (○) IrO<sub>x</sub> 4f<sub>7/2</sub> (▼) IrO<sub>x</sub> 4f<sub>5/2</sub> (▽) 的訊號峰。

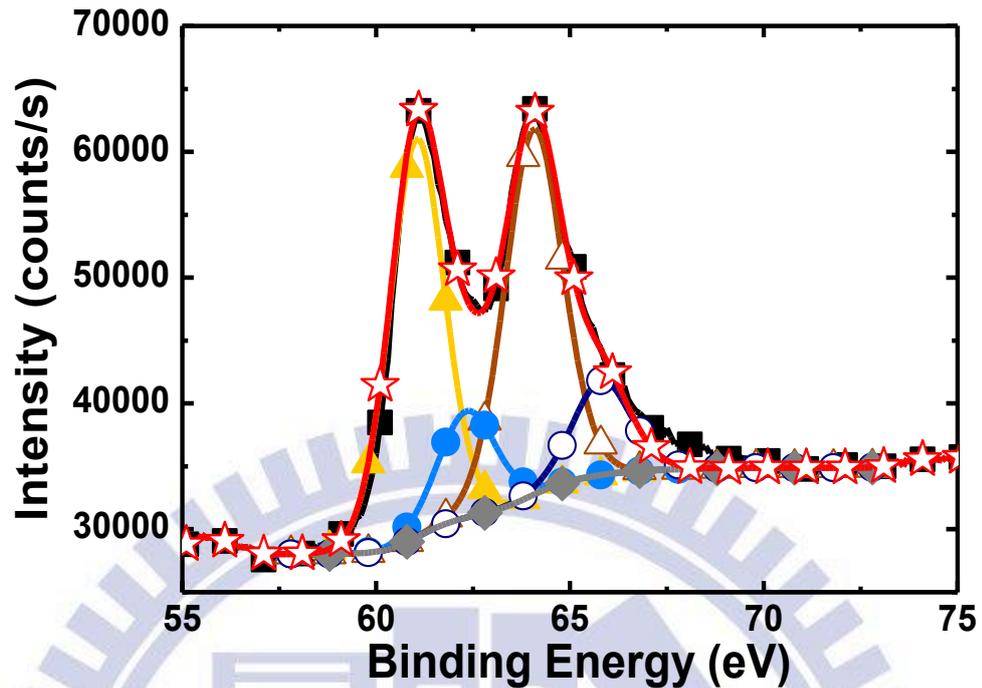


圖 4.36：經過無電鍍沉積鈱薄膜 2 小時後在氫氣的環境下以高溫爐升溫到達 200°C 熱處理 2 小時的 XPS 結果。圖中標示分別為 XPS 偵測曲線(■) 使用曲線配適法後得到的結果曲線(☆)背景值(◆)與 Ir 4f<sub>7/2</sub>(▲) Ir 4f<sub>5/2</sub> (△) IrO<sub>2</sub> 4f<sub>7/2</sub> (●) IrO<sub>2</sub> 4f<sub>5/2</sub> (○) 的訊號峰。

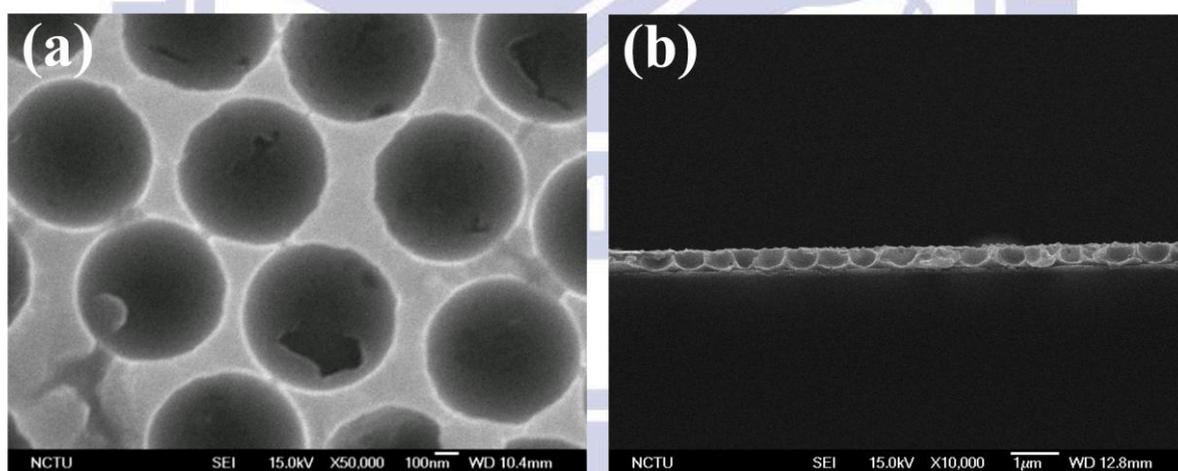
#### 4.3.1. 不同沉積時間對電解水陰極氫氣還原的性能影響

此章節針對經過不同的無電鍍沉積時間在半層的鎳反蛋白石結構上之後對表面形貌、成分與電化學特性研究。

##### 表面形貌 (SEM)

使用 SEM 觀測沉積不同時間的樣品，如下圖 4.37 為 (a) 未經過無電鍍沉積過程的鎳反結構平面圖與 (b) 側面圖，與無電鍍沉積時間分別為 (c) 30 分鐘 (d) 2 小時 (e) 4 小時的 SEM 平面圖與 (f) 沉積時間為 4 小時的

SEM 剖面圖。透過 SEM 圖，可以清楚的觀察到在 30 分鐘的沉積時就可以明顯的看到二氧化鉍沉積在表面，而隨著沉積時間增加到 2 小時，可以明顯感覺表面形貌由凹凸不平漸漸變得光滑，推測經過較久的沉積時間後，膜變得較僅經過 30 分鐘沉積的薄膜緻密。當沉積時間到達 4 小時之後，由 SEM 與 EDX 的分析都可以清楚的看到沉積速率明顯的提升，由 SEM 的平面圖可以看到在結構上方有大塊且破碎的薄膜沉積，而由側面的剖面圖可以清楚的觀測到，經過 4 個小時的沉積，半層鎳反結構的奈米碗狀結構均被填滿，使得表面積大幅的下降。藉由 EDX 分析鈦元素的原子比可以得到鉍元素原子比例與無電鍍沉積時間的關係圖，如下圖 4.38 所示。



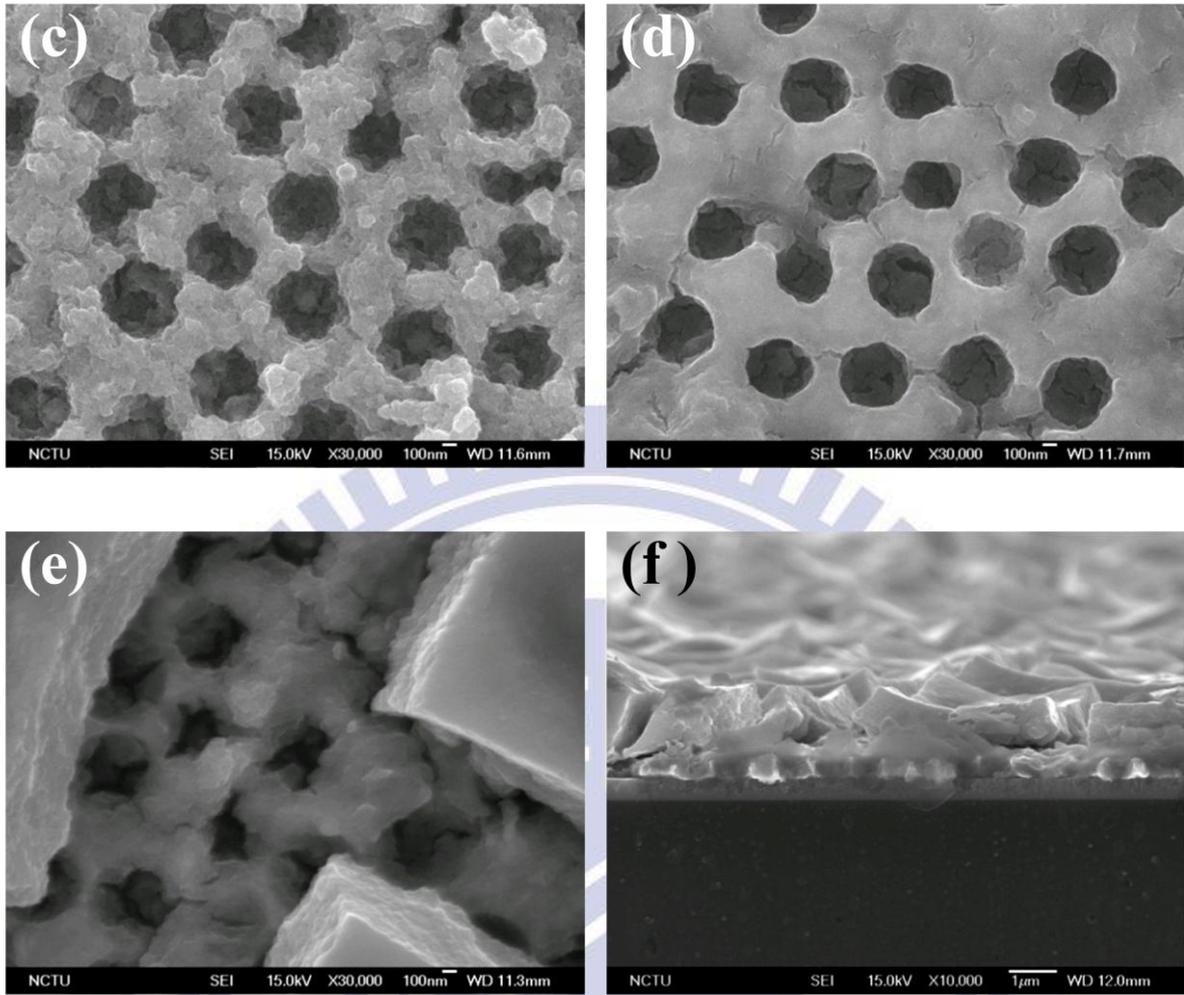


圖 4.37：(a) 未經過無電鍍沉澱過程的鎳反結構平面圖與 (b) 側面圖，與無電鍍沉澱時間分別為 (c) 30 分鐘 (d) 2 小時 (e) 4 小時的 SEM 平面圖與 (f) 沉澱時間為 4 小時的 SEM 剖面圖。

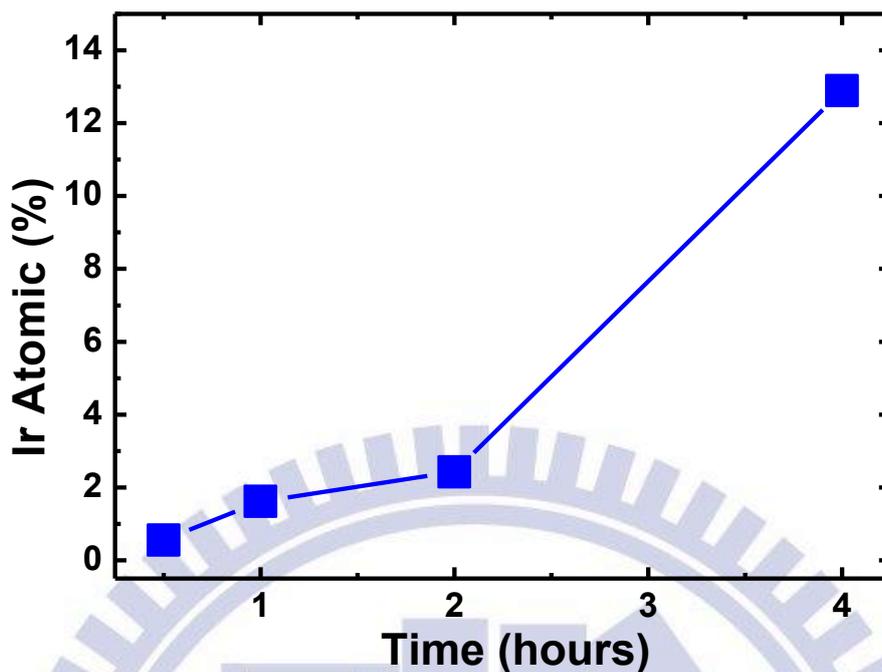


圖 4.38：由 EDX 分析得到鈱元素與無電鍍沉積時間的關係圖。

#### 電解水陰極的電化學量測 (HER)

下圖 4.39 是 (a) 半層的鎳反蛋白石結構與經過無電鍍沉積 (b) 30 分鐘 (c) 2 小時 (d) 4 小時在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖，插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖，可以更清楚的觀察到不同時間在 -1.8 V 時的電流密度差異。由此電化學的結果可以看到，在沉積時間在 2 小時以前，在 -1.8 V 的電流值隨著時間與鈱元素含量的上升而有明顯的上升。當沉積時間到達兩小時之後，在 HER 的效能卻隨著沉積時間的上升與鈱元素量的上升而下降。由圖 4.40 可以清楚看到當沉積時間超過 3 到 4 小時時，可以看到在 -1.8 V 的電流密度趨近於定值。搭配上 SEM 的結果可以推測一開始因為鈱元素的沉積使得催化效果上升，當沉積時間到達 2 小時，HER 的催化效果

會隨著觸媒含量上升而上升，但隨著時間的上升膜厚也跟著增加，當沉積時間到達 4 小時時，隨著鍍層的增厚表面機下降的幅度比起鈦元素上升的量要多，所以沉積時間到達 4 小時之後在 HER 的催化效果因為結構不再具有大表面積的優勢而消失，此結果和上一章節 4.2.1 不同時間下無電鍍沉積鈦金屬的結果相同。

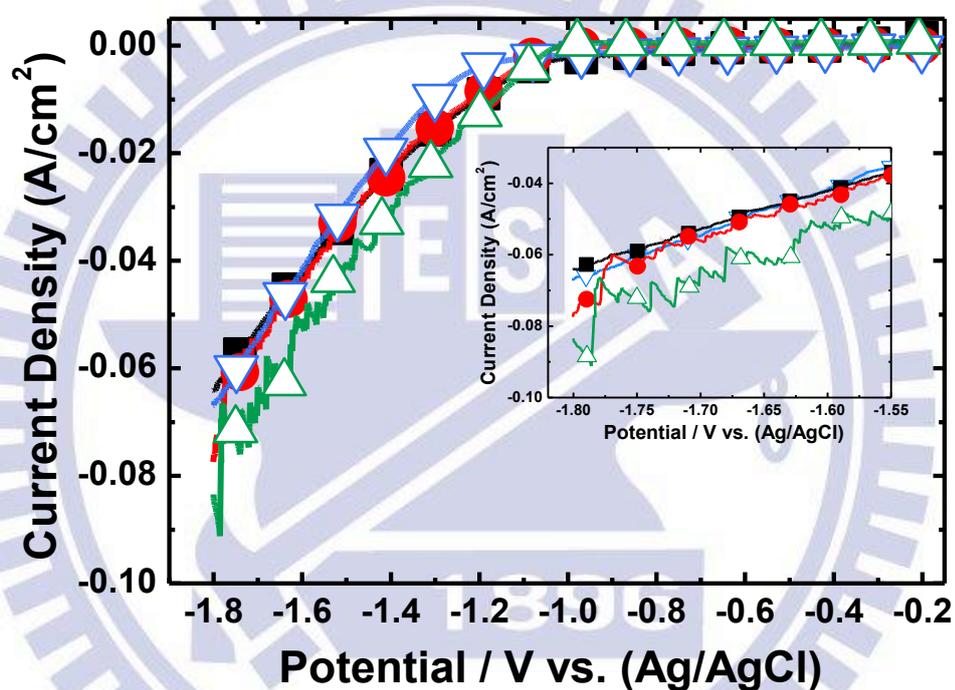


圖 4.39：(a) 半層的鎳反蛋白石 ( $\nabla$ ) 結構與經過無電鍍沉積 (b) 30 分鐘 ( $\bullet$ )、(c) 2 小時 ( $\triangle$ ) 與 (d) 4 小時 ( $\blacksquare$ ) 在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖，插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。

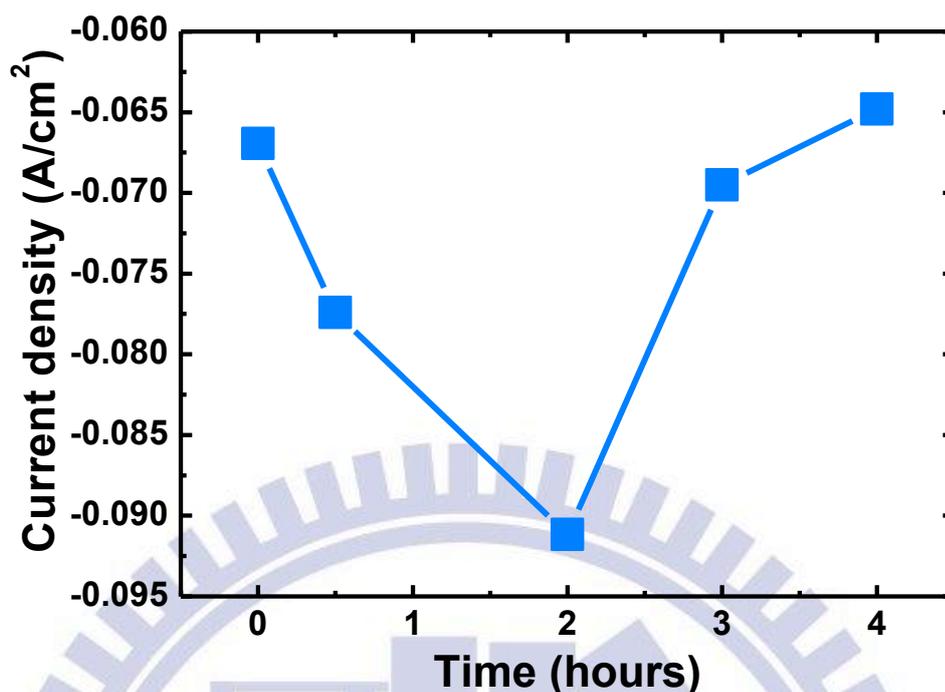


圖 4.40：在-1.8V 量測的電流密度與不同無電鍍沉積時間的關係圖。

#### 4.3.2. 在氫氣條件下，不同熱處理溫度對電解水陰極氫氣還原的性能影響

承襲在 4.2 的結論，本實驗中直接使用氫氣去觀測在不同熱處理溫度之下對電解水陰極氫氣還原的性能影響。

##### 電解水陰極的電化學量測 (HER)

下圖 4.41 分別為 (a) 半層的鎳反蛋白石結構與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時後，以高溫爐分別升溫至 (c) 100°C (d) 200°C (e) 400°C 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是-1.55 V 到-1.8 V 的放大圖。由此圖可以發現當熱處理溫度超過 200°C 之

後，對於 HER 的催化效果會隨著溫度提升跟著下降，由表 4.2 可以知道鈇與鈇的熱膨脹係數相同，所以推斷造成此現象的原因是來自於各層材料的熱膨脹係數差異太大，使得此結構無法承受過高的熱處理溫度，此結論和 4.2.2 章節中的結果相符合。最後，由圖 4.43 可以知道在經過 200°C 的氫氣熱處理之後，性能比起未經過熱處理的試片上升了 1.19 倍，而比半層的鈇反結構上升了 1.478 倍。

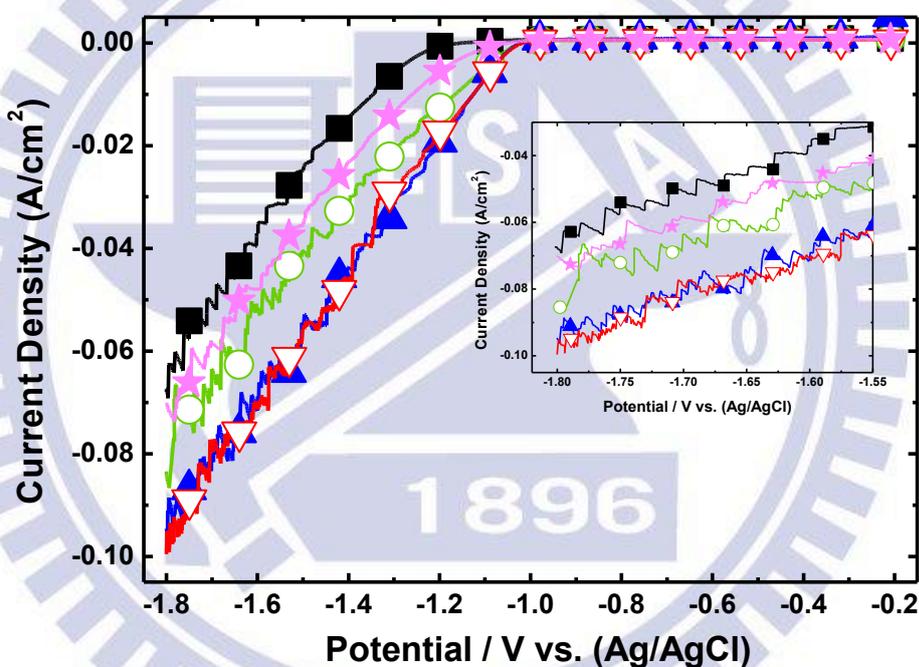


圖 4.41：(a) 半層的鈇反蛋白石結構 (■) 與 (b) 經過無電鍍沉積 2 小時 (○) 後，以高溫爐分別升溫至 (c) 100°C (▲)、(d) 200°C (▽) 與 (e) 400°C (★) 在氫氣的環境下熱處理 2 小時後，在電解水陰極的電流密度對電壓的曲線圖；插圖是 -1.55 V 到 -1.8 V 的放大圖。

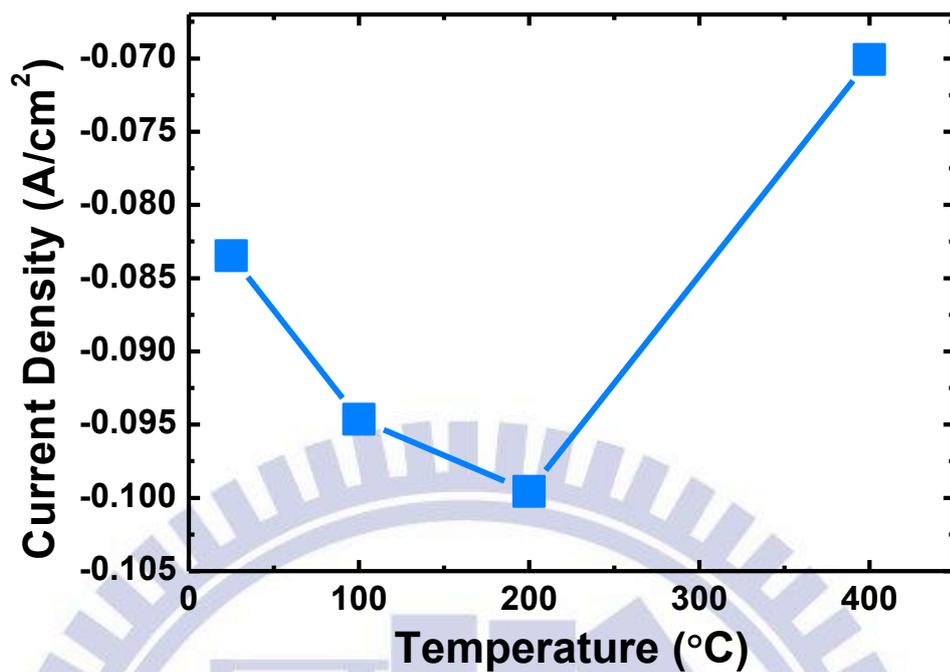


圖 4.42：在-1.8 V 量測的電流密度與在氫氣環境下不同熱處理溫度的關係圖。

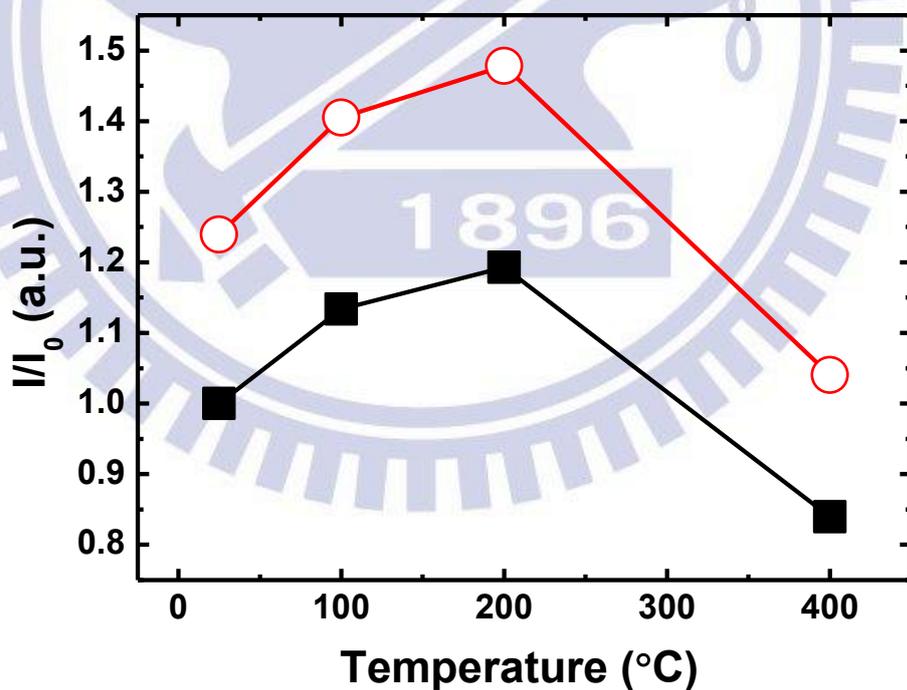


圖 4.43：電流密度增加的倍率與在氫氣下不同熱處理溫度的關係圖。分別以 (a) 以半層鎳反結構 (○) 與 (b) 無電鍍沉積 2 小時 (■) 在 HER 量測中-1.8 V 的電流值作為基準 ( $I_0$ )， $I/I_0$  為其電流密度倍率。

### 4.3.3. 對電解水陰極長時間氫氣還原的性能量測

延續無電鍍沉積鈦部分的研究結果，在無電鍍鈦的研究中同樣分別針對經過無電鍍沉積但未經過任何處理的試片與具有較佳性能的氫處理試片進行長時間放電量測。圖 4.44 與圖 4.45 為分別為經過無電鍍沉積兩小時與經過無電鍍沉積兩小時後在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時後，在濃度為 1M 的 KOH 溶液中，以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。可以發現兩者的性能在隨著量測時間的增加而下降，並且在最後量測時間到達 30 小時之後在  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電壓值接近半層反結構鎳的電壓值。

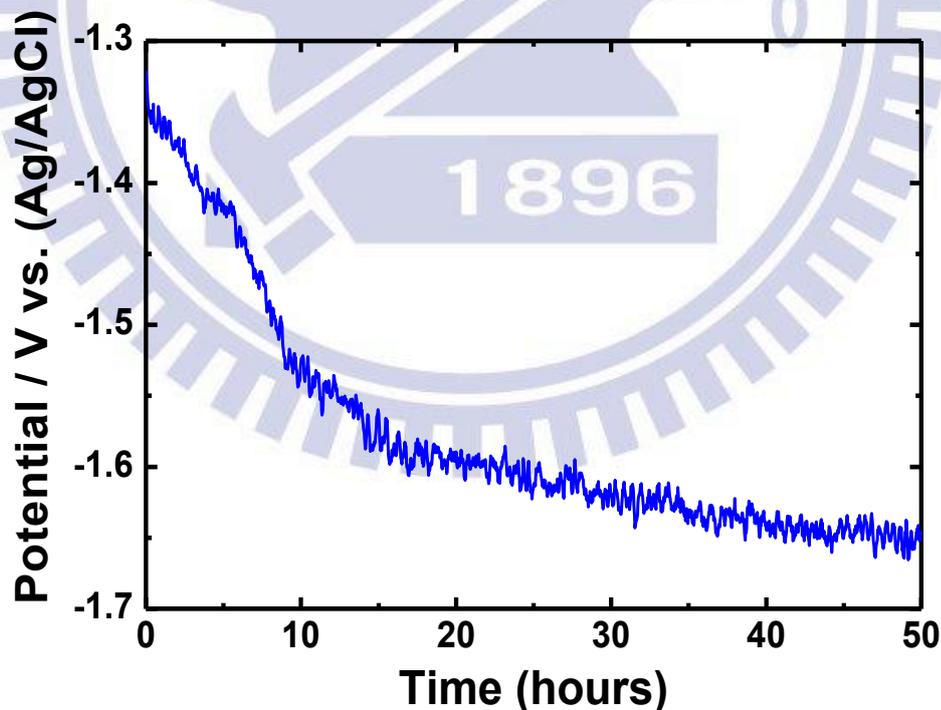


圖 4.44: 經過無電鍍沉積兩小時，在濃度為 1M 的 KOH 溶液中，以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

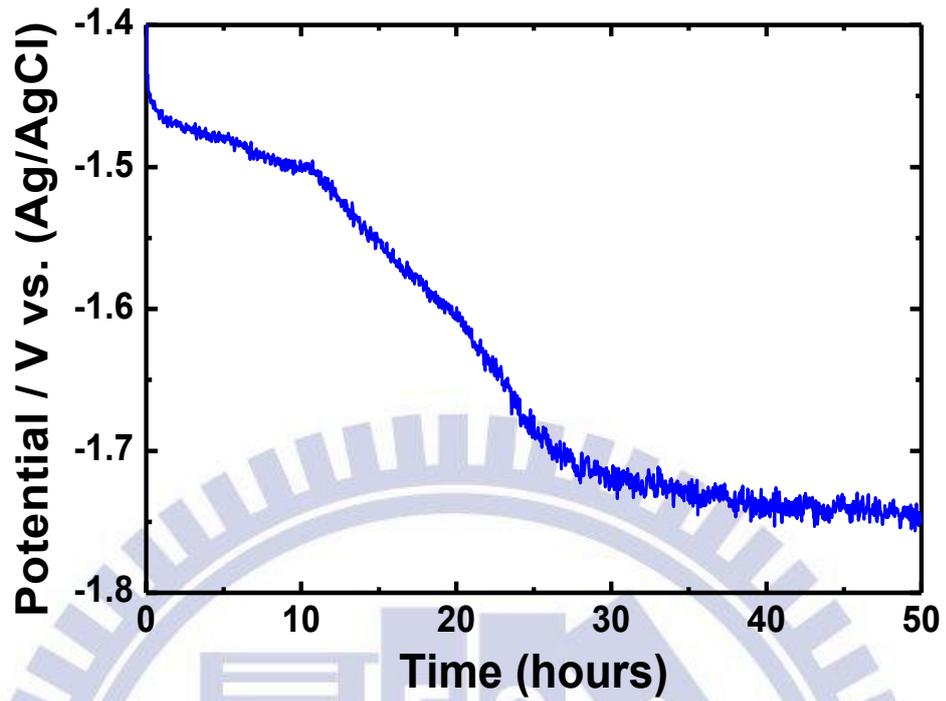


圖 4.45：經過無電鍍沉積兩小時且在氫氣的條件下以 200°C 熱處理 2 小時之後，在濃度為 1M 的 KOH 溶液中，以  $-30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度下進行 50 小時的長時間量測後電壓與時間的關係圖。

## 五、 結論

### 基材製備

以電泳的方式堆疊膠體晶體的過程中可以發現，隨著電泳時間的增加膠體晶體的厚度並不會無限制的增厚，由於遮蔽效應的影響會使批覆速率隨著時間的增加而趨緩，最終厚度會達到一個固定值。由於當自組裝層的厚鍍太厚時會有龜裂並且容易從試片表面剝離，故本實驗中選擇較薄的電泳自組裝膠體晶體做為後續電鍍鎳的基板。

以電鍍的方式將鎳金屬沉積在膠體晶體的孔隙中，由 XRD 可以看到製備好的半層鎳反蛋白石結構是純金屬鎳，無氧化鎳的存在，並且進行 HER 的量測可以發現在-1.8 V 時的電流密度值會隨著表面積的上升而上升。

### 無電鍍沉積貴金屬（鈦與鉍）於半層鎳反蛋白石上

經過無電鍍沉積的製程可以成功的沉積二氧化鈦薄膜於半層的鎳反蛋白石結構上，並且藉由 ICP-Mass 定量的結果可發現隨著時間上升，雖然催化觸媒的沉積量上升有助於催化性能的提升，但膜厚的上升卻會使得面積大幅下降，兩因素互相消長的結果使得沉積時間兩小時為最佳的實驗參數。

由 XRD 與 HER 的電化學量測結果發現，隨著熱處理溫度的提升結晶

性也會跟著提升使得電解水的性能提升，但由於鎳與鈦、鈦金屬在熱膨脹係數上的差異，使得熱處理後的電解水性能並不會因為溫度上升而持續提升。使用空氣與氫氣熱處理的結果皆顯示 200°C 為最適當的熱處理溫度，可提升結晶性也可以避免過高的溫度使得層與層之間的附著力變差。

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

而在使用無電鍍沉積鈦在半層反結構的表面的研究中，和利用無電鍍沉積鈦中的推論幾乎相同。

## 六、 參考文獻

1. Liu L, Dong P, Liu R, Zhou Q, Wang X, Yi G, et al. Preparation and self-assembly of uniform  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite submicrospheres. *Journal of colloid and interface science*. 2005;288(1):1-5.
2. Li J, Xing R, Huang W, Han Y. A self-assembly approach to fabricate the patterned colloidal crystals with a tunable structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005;269(1-3):22-7.
3. Ni P, Dong P, Cheng B, Li X, Zhang D. Synthetic  $\text{SiO}_2$  Opals. *Advanced Materials*. 2001;13(6):437-41.
4. Masuda Y, Itoh T, Itoh M, Koumoto K. Self-assembly patterning of colloidal crystals constructed from opal structure or NaCl structure. *Langmuir*. 2004;20(13):5588-92.
5. Im S, Lim Y, Suh D, Park O. Three-Dimensional Self-Assembly of Colloids at a Water-Air Interface: A Novel Technique for the Fabrication of Photonic Bandgap Crystals. *Advanced Materials*. 2002;14(19):1367-9.
6. Cong H, Cao W. Colloidal crystallization induced by capillary force. *Langmuir*. 2003;19(20):8177-81.
7. Hayward R, Saville D, Aksay I. Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature*. 2000;404(6773):56-9.
8. Rogach A, Kotov N, Koktysh D, Ostrander J, Ragoisha G. Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: A technique for rapid production of high-quality opals. *Chem Mater*. 2000;12(9):2721-6.
9. Holgado M, Garcia-Santamaria F, Blanco A, Ibisate M, Cintas A, Miguez H, et al. Electrophoretic deposition to control artificial opal growth. *Langmuir*. 1999;15(14):4701-4.

10. Choi W, Park O. The fabrication of micropatterns of a 2D colloidal assembly by electrophoretic deposition. *Nanotechnology*. 2006;17:325-9.
11. Kumacheva E, Golding R, Allard M, Sargent E. Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces: Effect of confinement. *Advanced Materials*. 2002;14(3):221-4.
12. Dziomkina N, Hempenius M, Vancso G. Symmetry Control of Polymer Colloidal Monolayers and Crystals by Electrophoretic Deposition on Patterned Surfaces. *Advanced Materials*. 2005;17(2):237-40.
13. Jones T, editor. *Electrostatics and the lab on a chip* 2004: Taylor & Francis.
14. Sano H, Kabata H, Kurosawa O, Washizu M, editors. *Dielectrophoretic chromatography with cross-flow injection* 2002.
15. Gascoyne P, Mahidol C, Ruchirawat M, Satayavivad J, Watcharasit P, Becker F. Microsample preparation by dielectrophoresis: isolation of malaria. *Lab on a Chip*. 2002;2(2):70-5.
16. Fudouzi H, Kobayashi M, Shinya N. Assembling 100 nm scale particles by an electrostatic potential field. *Journal of Nanoparticle Research*. 2001;3(2):193-200.
17. Lumsdon S, Kaler E, Velev O. Two-dimensional crystallization of microspheres by a coplanar AC electric field. *Langmuir*. 2004;20(6):2108-16.
18. Delgado A. *Interfacial electrokinetics and electrophoresis*: CRC; 2002.
19. Myers D, Meyers D. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*: Wiley-VCH Weinheim, Germany; 1999.
20. Almeida R, Portal S. Photonic band gap structures by sol-gel processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003;7(2):151-7.

21. Miguez H, Chomski E, Garcia-Santamaria F, Ibisate M, John S, Lopez C, et al. Photonic bandgap engineering in germanium inverse opals by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*. 2001;13(21):1634-7.
22. Luo Q, Liu Z, Li L, Xie S, Kong J, Zhao D. Creating highly ordered metal, alloy, and semiconductor macrostructures by electrodeposition, ion spraying, and laser spraying. *Advanced Materials*. 2001;13(4):286-9.
23. Yan H, Yang Y, Fu Z, Yang B, Xia L, Fu S, et al. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(11):1117-21.
24. Perez N, Huls A, Puente D, Gonzalez-Vinas W, Castano E, Olaizola S. Fabrication and characterization of silver inverse opals. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;126(1):86-90.
25. Hu J, Abdelsalam M, Bartlett P, Cole R, Sugawara Y, Baumberg J, et al. Electrodeposition of highly ordered macroporous iridium oxide through self-assembled colloidal templates. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(23):3855-8.
26. Hao Y, Zhu F, Chien C, Searson P. Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007;154:D65-D69.
27. Kavan L, Zukalova M, Kalba M, Graetzel M. Lithium insertion into anatase inverse opal. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151:A1301-A1307.
28. Yu X, Lee Y, Furstenberg R, White J, Braun P. Filling fraction dependent properties of inverse opal metallic photonic crystals. *Advanced Materials*. 2007;19(13):1689-92.

29. Sumida T, Wada Y, Kitamura T, Yanagida S. Construction of stacked opaline films and electrochemical deposition of ordered macroporous nickel. *Langmuir*. 2002;18(10):3886-94.
30. Iida T, Matsushima H, Fukunaka Y. Water electrolysis under a magnetic field. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007;154:E112-E115.
31. Das D, Veziroglu T. Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(21):6046-57.
32. Stoji D, Mareta M, Sovilj S, Miljani S. Hydrogen generation from water electrolysis--possibilities of energy saving. *Journal of Power Sources*. 2003;118(1-2):315-9.
33. Kibria M, Mridha M, Khan A. Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995;20(6):435-40.
34. Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2009.
35. Simpraga R, Tremiliosi-Filho G, Qian S, Conway B. In situ determination of the real area factor in  $H_2$  evolution electrocatalysis at porous Ni-Fe composite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997;424(1):141-52.
36. Suffredini H, Cerne J, Crnkovic F, Machado S, Avaca L. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2000;25(5):415-23.
37. Chen P, Chang Y, Wu P, Chiu Y. Fabrication of Ni nanowires for hydrogen evolution reaction in a neutral electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34(16):6596-602.

38. Huang Y, Lai C, Wu P, Chen L. Ni Inverse Opals for Water Electrolysis in an Alkaline Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010;157:P18-P22.
39. Kim S, Koratkar N, Karabacak T, Lu T. Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes. *Applied Physics Letters*. 2006;88:263106.
40. Fan C, Piron D, Sleb A, Paradis P. Study of Electrodeposited Nickel Molybdenum, Nickel Tungsten, Cobalt Molybdenum, and Cobalt Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994;141:382.
41. Vazquez-Gomez L, Cattarin S, Gerbasi R, Guerriero P, Musiani M. Activation of porous Ni cathodes towards hydrogen evolution by electrodeposition of Ir nuclei. *Journal of applied electrochemistry*. 2009;39(11):2165-72.
42. Wei Z, Yan A, Feng Y, Li L, Sun C, Shao Z, et al. Study of hydrogen evolution reaction on Ni-P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(11):2709-15.
43. Arunagiri T, Zhang Y, Chyan O, El-Bouanani M, Kim M, Chen K, et al. 5 nm ruthenium thin film as a directly plateable copper diffusion barrier. *Applied Physics Letters*. 2005;86:083104.
44. Lee J, Kim Y, Min S, Choh S. Effects of excess oxygen on the properties of reactively sputtered RuO<sub>x</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*. 1995;77:5473-5.
45. Liao P, Chen C, Ho W, Huang Y, Tiong K. Characterization of IrO<sub>2</sub> thin films by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*. 1997;301(1-2):7-11.

46. Yuan Z, Puddephatt R, Sayer M. Low-temperature chemical vapor deposition of ruthenium dioxide from ruthenium tetroxide: a simple approach to high-purity RuO<sub>2</sub> films. *Chemistry of Materials*. 1993;5(7):908-10.
47. Kang S, Hwang C, Kim H. Improvements in growth behavior of CVD Ru films on film substrates for memory capacitor integration. *Journal of the Electrochemical Society*. 2005;152:C15-C19.
48. Kim J, Kil D, Yeom S, Roh J, Kwak N, Kim J. Modified atomic layer deposition of RuO thin films for capacitor electrodes. *Applied Physics Letters*. 2007;91:052908.
49. Kim S, Lee S, Lee S, Hwang G, Hwang C, Lee J, et al. Atomic layer deposition of Ru thin films using 2, 4-(dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl) Ru by a liquid injection system. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007;154:D95-D101.
50. Hu C, Huang Y. Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999;146:2465-71.
51. Chan H, Takoudis C, Weaver M. High-pressure oxidation of ruthenium as probed by surface-enhanced Raman and X-ray photoelectron spectroscopies. *Journal of Catalysis*. 1997;172(2):336-45.
52. Yamanaka K. Anodically Electrodeposited Iridium Oxide Films(AEIROF) from Alkaline Solutions for Electrochromic Display Devices. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1989;28(part 1):632-7.
53. Rao C, Trivedi D. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005;249(5-6):613-31.

54. Mori H, Maezawa S, Oguro K, Torikai E. Electroless plating bath of iridium. US Patents; 1999.
55. Chen J, Wang L, Wu P. Preparation and Characterization of Ruthenium Films via an Electroless Deposition Route. *Thin Solid Films*. 2010.
56. Bianchi I, Guerrini E, Trasatti S. Electrocatalytic activation of Ni for H<sub>2</sub> evolution by spontaneous deposition of Ru. *Chemical Physics*. 2005;319(1-3):192-9
57. Blouin M, Guay D. Activation of Ruthenium Oxide, Iridium Oxide, and Mixed RuIr Oxide Electrodes during Cathodic Polarization and Hydrogen Evolution. *Journal of the Electrochemical Society*. 1997;144:573.
58. 陳境妤. 無電鍍沉積二氧化鈦與鈦複合薄膜之特性研究: 國立交通大學; 2009.
59. Tsai DS. One-dimensional conductive IrO<sub>2</sub> nanocrystals. *Nanotechnology*. 2006;17:R67-R87.