

## 摘要

氫能源為我國未來可發展的潔淨能源選項之一，本實驗透過各個樣品的 XRD(X 光繞射儀)與 SEM(掃描式電子顯微鏡)、EDS(能量色散 X 射線光譜)互相印證並考慮原子半徑及圖譜偏移，確認樣品之主要晶體組成，並研究不同 Fe、Ni 比例合成之觸媒，加以不同溫度氧化及磷化後進行電化學實驗，找出產氫效率較佳之化合物，本研究發現磷化物之催化效果均遠優於氧化物，進一步以 Tafel slope 分析，則是  $Fe_xNi_yP(x:y=0:1)$  最小，並且本實驗有推導出其反應機構，而在較高溫度(450 °C)氧化條件下之催化效果整體較 250 °C 為差，推測是因較高溫度之氧化會使樣品氧化物較穩定，不易形成磷化物所致。本研究結果可提升現行產氫反應之經濟效益性，對於發展氫能源具有一定貢獻度。

## 研究動機

氫能具有穩定、潔淨及環保的特性，適合台灣未來發展！

限制：目前產氫反應大多以貴金屬當觸媒，例如：鉑，其成本較高且會降低能源產出的效益性。

目的：便宜且效率高的產氫反應觸媒。

## 研究目的

### 一、SEM 及 EDS 鑑定

(一)探討樣品微結構對產氫反應之影響。

### 二、XRD 鑑定

(一)探討樣品晶體變化對產氫反應之影響。

### 三、電化學測試

(一)分析電化學數據並透過 Tafel slope 比較不同樣品之反應途徑。

(二)分析電化學數據並透過 Overpotential 比較不同樣品啟動反應所需之能量。

(三)研究前驅氧化物與磷化物對產氫反應效率之影響。

(四)研究不同 Fe、Ni 比例化合物對產氫反應效率之關係。

(五)研究觸媒氧化完全與否對產氫反應效率之影響。

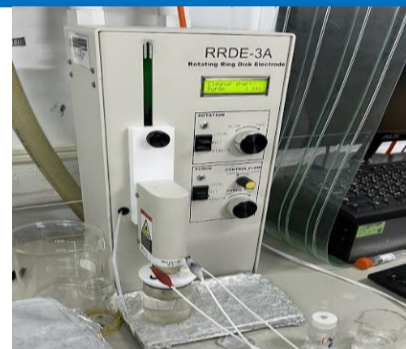
## 主要研究設備與器材



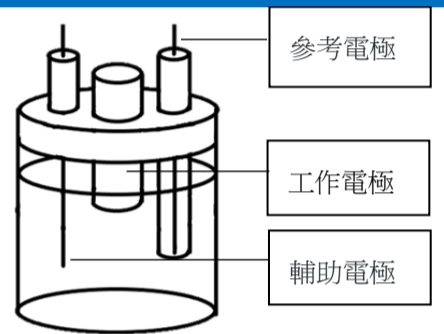
SEM(掃描式電子顯微鏡)  
EDS(能量色散 X 射線光譜)



XRD(X 光繞射儀)



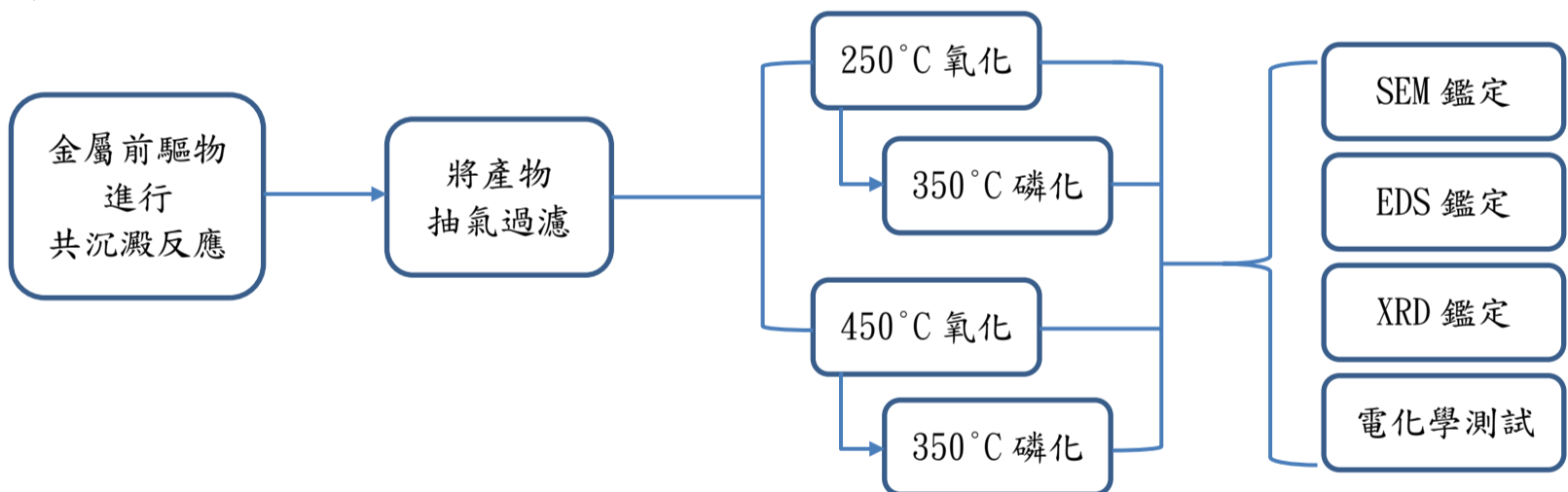
恆電位電化學儀



三電極系統示意圖

## 研究過程與方法

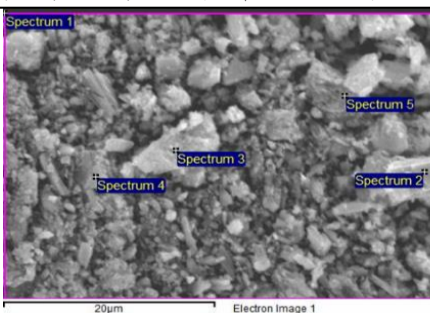
本實驗採用  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  及  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  分別以莫耳數比 1:0、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5、0:1 與  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  進行共沉澱。



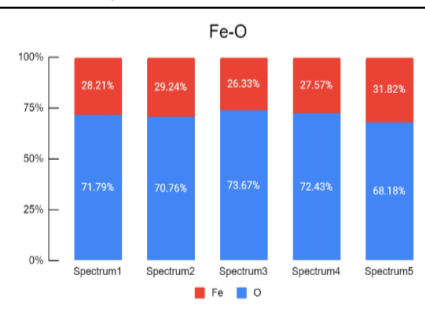
## 研究結果

### 一、SEM、EDS 研究結果

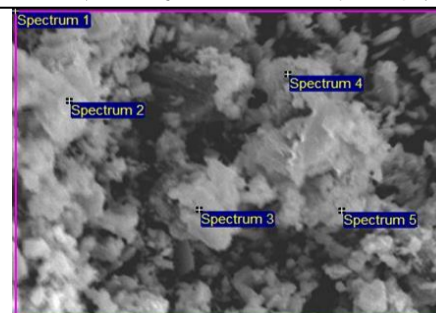
本研究對 28 種氧化及磷化樣品進行 SEM 及 EDS 鑑定，了解合成樣品各元素之莫耳比例與表面巨觀結構。



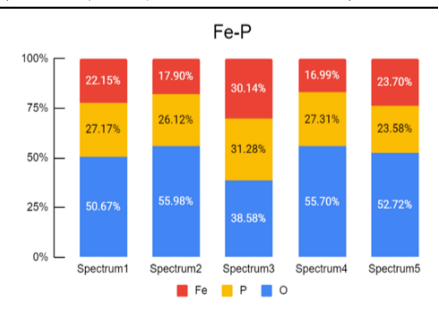
FeO  
之巨觀結構



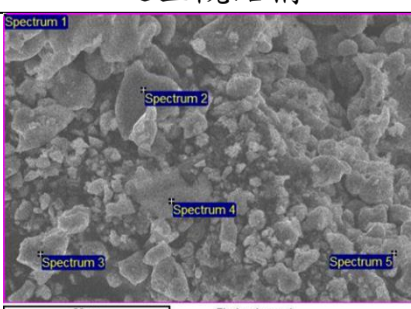
FeO  
之元素莫耳百分比長條圖



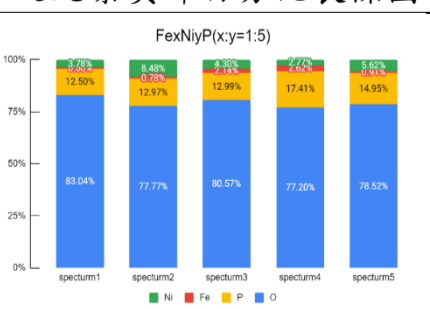
FeP  
之巨觀結構



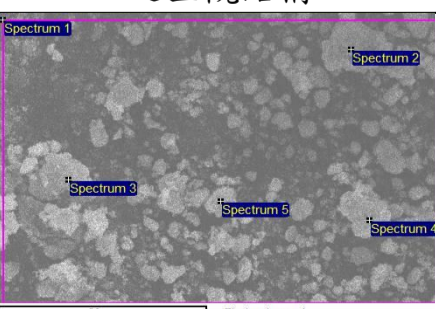
FeP  
之元素莫耳百分比長條圖



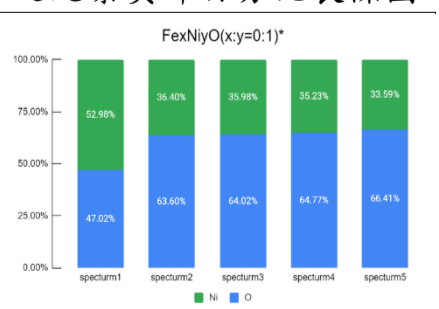
$Fe_xNi_yP(x:y=1:5)$   
之巨觀結構



$Fe_xNi_yP(x:y=1:5)$   
元素莫耳百分比長條圖



$Fe_xNi_yO(x:y=0:1)^*$   
之巨觀結構

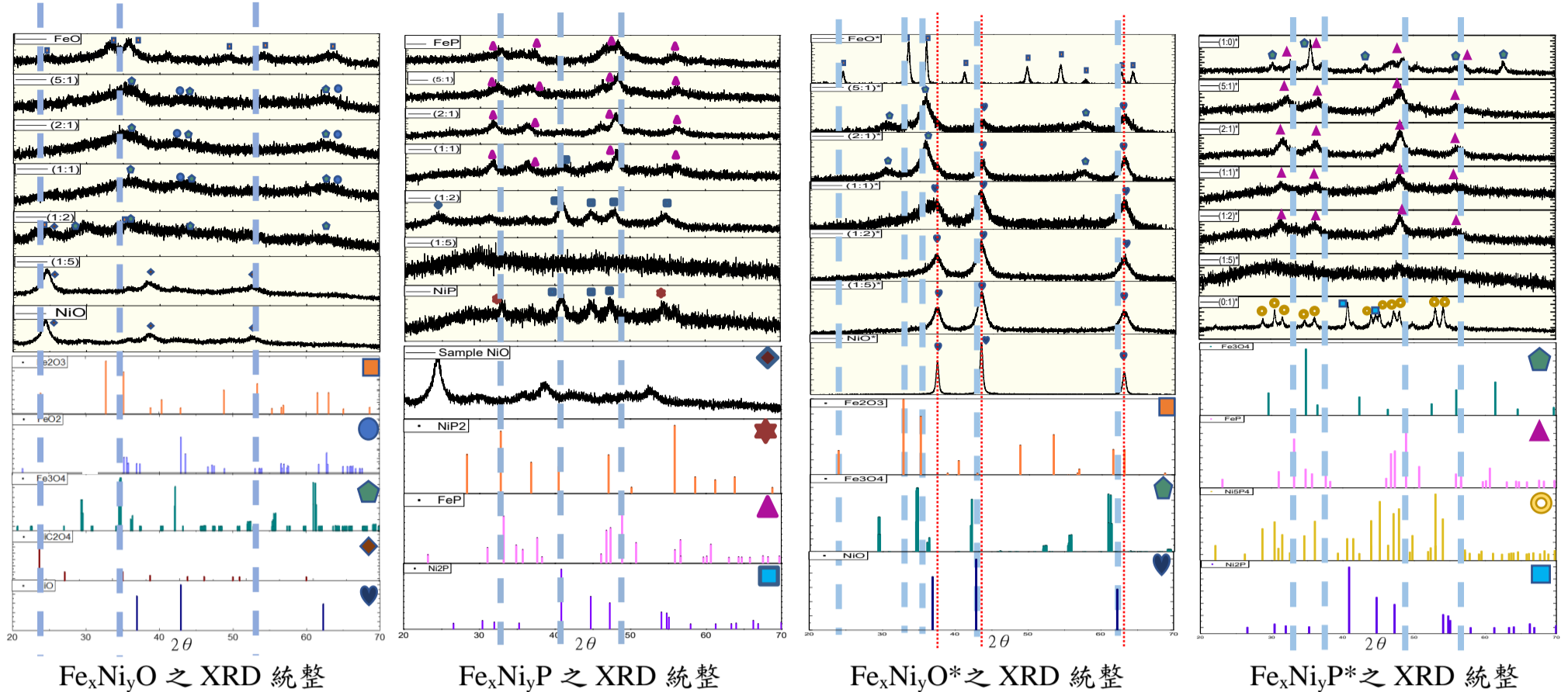


$Fe_xNi_yO(x:y=0:1)^*$   
元素莫耳百分比長條圖

由 FeP 之元素莫耳百分比長條圖可知鐵和磷的比例接近 1:1，與 XRD 鑑定結果相同，表示 FeP 有均勻磷化。

## 二、XRD 研究結果

透過比對 XRD 圖譜之特徵峰可知樣品的晶型主體為何，並且可透過半高寬得知樣品之晶格半徑大小。



### (一) 晶型判斷：

1. 樣品峰值與參考峰值對應(相對位置及高度相同)
2. 部分結晶不良無法判斷，結晶情況可與 SEM 互相應證如： $Fe_xNi_yP(x:y=1:5)$ 、 $Fe_xNi_yP(x:y=1:5)^*$

### (二) 圖譜偏移原因：

1. 儀器不同所造成的偏移(等距大偏移)。EX:  $Fe_xNi_yO(x:y=0:1)^*$ 與  $NiO$
2. 內容物被取代致使晶型改變(小偏移)。EX:  $Fe_xNi_yO(x:y=1:2)^*$ 較  $Fe_xNi_yO(x:y=0:1)^*$ 圖譜左移

### (三) 製備條件對晶型之影響：

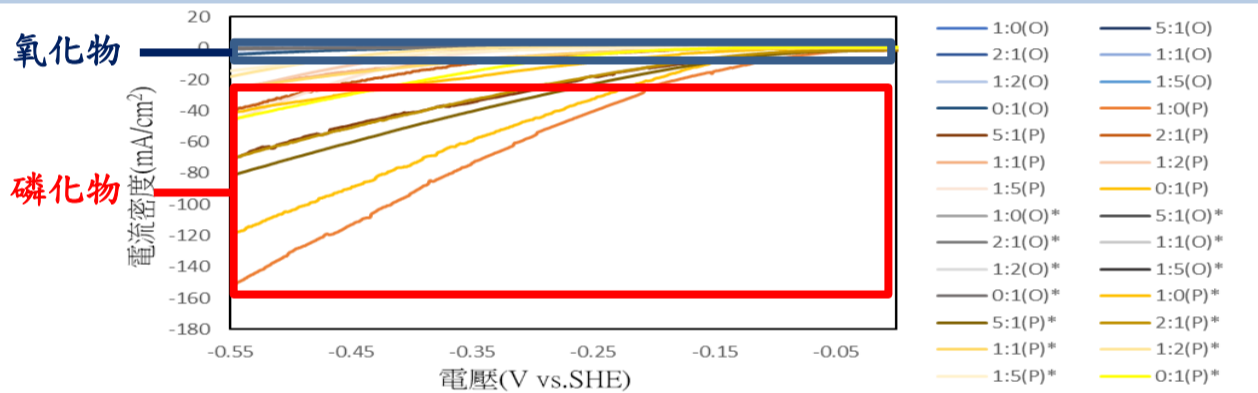
1. 溫度： $Fe_xNi_yO(x:y=0:1)$ 仍處於草酸化合物狀態，而  $Fe_xNi_yO(x:y=0:1)^*$ 則為氧化物，且十分穩定
2. 比例：僅  $Fe_xNi_yP(x:y=1:0)^*$ 上有氧化物殘留，而混合比例相近的  $Fe_xNi_yP(x:y=5:1)^*$ 與  $Fe_xNi_yP(x:y=2:1)^*$ 卻有大部分磷化，推測是因鎳的加入會使氧化物晶型結構由  $Fe_2O_3$  變成較不穩定  $Fe_3O_4$ ，晶格排列較疏鬆，故較易磷化。

## 三、電化學測試

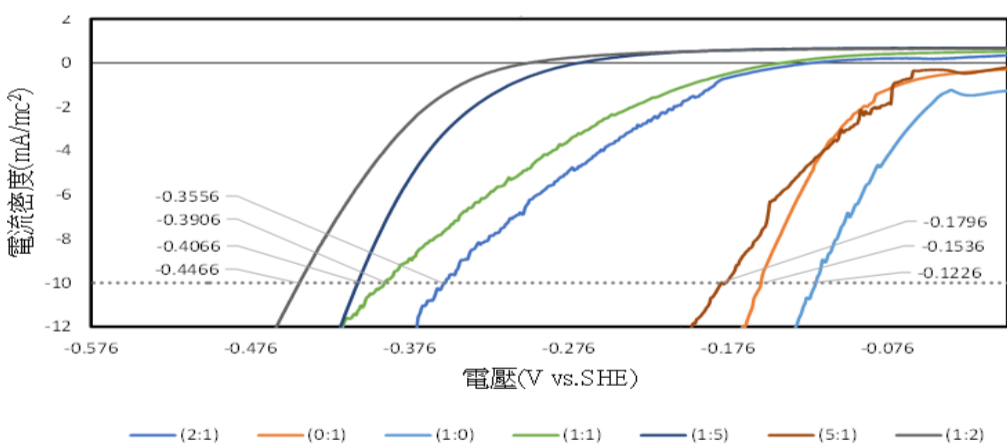
單一產物之反應，其催化效果可正比於電流密度，且為提升實驗數據知可比較性，將氯化銀電極以下方公式修正為標準氫電極。

$$V_{SHE} = V_{(Ag/AgCl)} + 0.2224$$

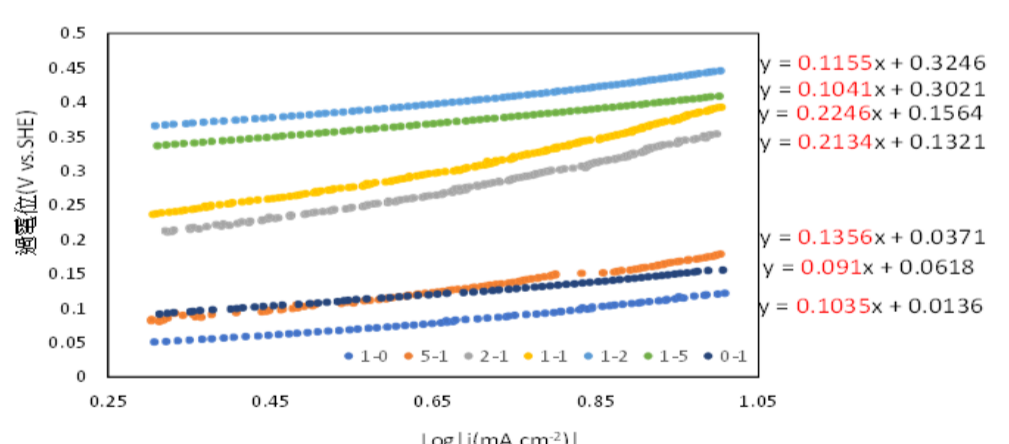
磷化物之催化效果遠優於氧化物。



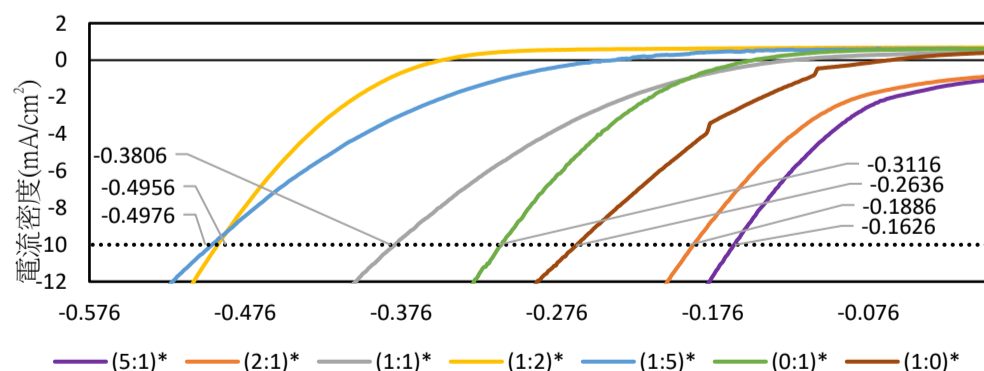
所有樣品(250、450)電化學比較



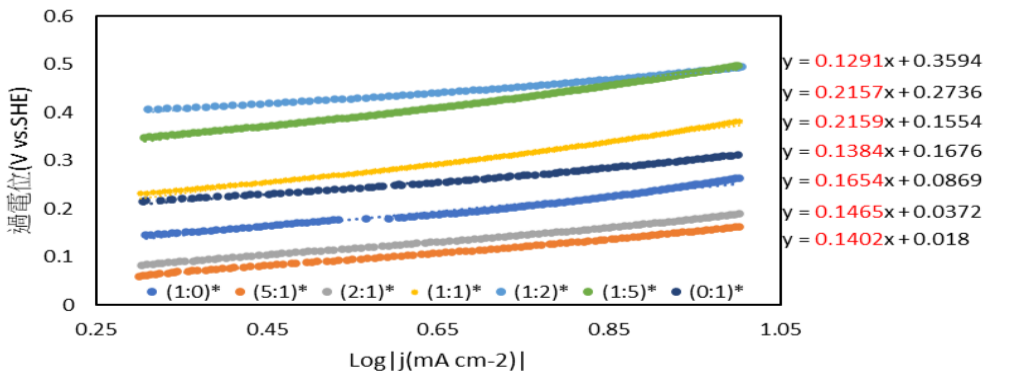
$Fe_xNi_yP$  之過電位比較圖



$Fe_xNi_yP$  之 Tafel slope 比較圖



$Fe_xNi_yP^*$  之過電位比較圖



$Fe_xNi_yP^*$  之 Tafel slope 比較圖

### (一) 過電位( $\eta_{10}$ )較小表示在較低的電壓下反應即可啟動(\*表氧化溫度 450°C):

(1:0)<(0:1)<(5:1)\*<(5:1)<(2:1)\*<(1:0)\*<(1:1)\*<(0:1)\*<(2:1)<(1:1)<(1:5)<(1:2)<(1:2)\*<(1:5)\*

1.  $Fe_xNi_yP(x:y=1:0)$ 的催化效果最好，而  $Fe_xNi_yP(x:y=1:5)^*$ 催化效果最差。

### (二) Tafel slope 較小表示反應途徑較好(\*表氧化溫度 450°C):

(0:1)<(1:0)<(1:5)<(1:2)<(1:2)\*<(5:1)<(0:1)\*<(5:1)\*<(2:1)\*<(1:0)\*<(2:1)<(1:5)\*<(1:1)\*<(1:1)

1. 單一金屬樣品(0:1)及(1:0)有最佳的路徑，而(1:1)的路徑最差，可能是由於 Fe 及 Ni 的相位失配(phase-mismatch)。
2. 在 450°C 條件下氧化之樣品，Tafel slope 較 250°C 差，推測是因氧化物太穩定。
3. 反應機構:現今市面常用之觸媒 Pt 的 Tafel slope 大約為 30mV dec<sup>-1</sup>，反應機構為 Volmer-Tafel，本實驗觸媒之 Tafel slope 以  $Fe_xNi_yP(x:y=0:1)$ 之 91 mV dec<sup>-1</sup> 最小，反應機構為 Volmer-Heyrovsky。

樣品	$\eta_{10}$ (mV)	Tafel slope (mV dec <sup>-1</sup> )	主要晶體	半高寬 (FWHM)(nm)	樣品(450°C)	$\eta_{10}$ (mV)	Tafel slope (mV dec <sup>-1</sup> )	主要晶體	半高寬 (FWHM)(nm)
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:0)	122	103	FeP	1.77	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:0)*	263	165	FeP、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.54
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=5:1)	179	135	FeP	2.37	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=5:1)*	162	140	FeP	1.17
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=2:1)	355	213	FeP	2.05	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=2:1)*	188	146	FeP	1.74
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:1)	390	224	FeP	1.03	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:1)*	308	215	FeP	1.60
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:2)	446	115	Ni <sub>2</sub> P	1.01	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:2)*	496	129	FeP	1.58
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:5)	406	104	x	X	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:5)*	498	215	x	x
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=0:1)	153	91	Ni <sub>2</sub> P、NiP <sub>2</sub>	0.80	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=0:1)*	312	138	Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> 、Ni <sub>2</sub> P	0.38

250 度磷化樣品之電化學與 XRD 數據比較

450 度磷化樣品之電化學與 XRD 數據比較

電解法之產氫反應主要有三大步驟：

**Volmer :**



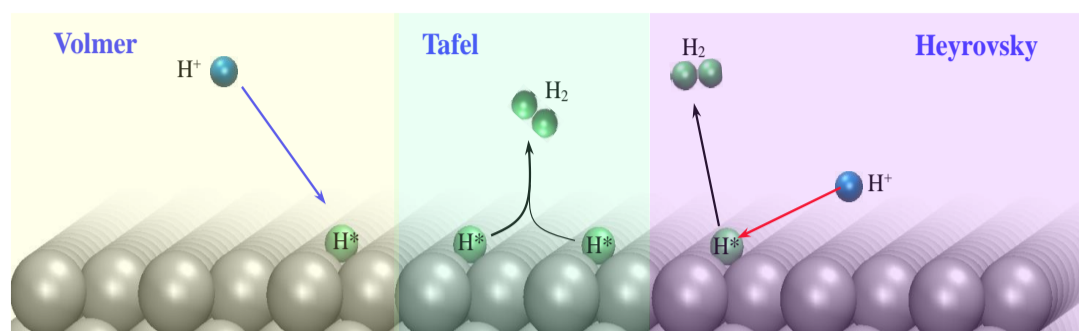
**Heyrovsky :**



**Tafel :**



其中 H\* 為附著於樣品上之氫離子。



### 討論

#### 一、SEM 及 EDS 鑑定

(一)水氣及表面氧化物為影響氧在 EDS 中比例之可能因素。

#### 二、XRD 鑑定

(一)在 250°C 氧化，350°C 磷化即可達成 FeP 之均勻長晶。

(二)使用二種以上已知晶型的 XRD 圖譜特性推論合成之樣品。

#### 三、電化學測試

(一)造成反應途徑較佳但整體催化效果較差之原因推測。

EX: Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:2)\* 與 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=5:1,2:1,1:1)\*

(二)450°C 與 250°C 磷化樣品催化效果不同之原因推測。

#### 四、同時考慮 SEM 鑑定及 XRD 鑑定

(一)以 SEM 及 XRD 互相印證晶體之形成狀況。

#### 五、同時考慮 XRD 鑑定及電化學測試

(一)1.250°C 只能使晶型結構停留在 NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，而 450°C 之氧化條件則可使 Ni 氧化的 NiO。

2. Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=0:1)之過電位與 Tafel slope 值均較 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=0:1)\* 佳，表示其催化效果較佳。

3. 推論 Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> 此種晶型本身不適合產氫反應。

表 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=0:1) 與 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=0:1)\* 之電化學與 XRD 數據比較：

樣品	氧化物 主要晶型	$\eta_{10}$ (mV)	Tafel slope (mV dec <sup>-1</sup> )	磷化物 主要晶型	半高寬 (FWHM)
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P (x:y=0:1)	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	153	91	Ni <sub>2</sub> P、NiP <sub>2</sub>	0.80
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P (x:y=0:1)*	NiO	312	138	Ni <sub>2</sub> P、Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub>	0.38

(二)1. Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0)之過電位與 Tafel slope 值均較 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0)\* 佳。

2. Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0)\* 所形成之半高寬較 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0) 所形成之磷化物 FeP 小，表示其半徑較小，但其催化效果由(一)可知反而較差，故推論是由於 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=0:1)\* 結晶中仍含有氧化物，受氧化物之催化效果較差所導致。

表 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0) 與 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0)\* 之電化學與 XRD 數據比較：

樣品(450°C)	$\eta_{10}$ (mV)	Tafel slope (mV dec <sup>-1</sup> )	主要晶體	半高寬 (FWHM)(nm)
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:0)	122	103	FeP	1.77
Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> P(x:y=1:0)*	263	165	FeP、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.54

### 結論

一、純鐵與純鎳之催化效果較其他比例混和之樣品佳，且磷化物催化效果均遠優於氧化物。

二、磷化與否為提升催化效果之最大因素，其次才是樣品組成比例與晶型結構。

三、250°C 氧化條件只能使晶型結構停留在 NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，而 450°C 則可使 Ni 氧化成穩定的 NiO，前者催化效果較後者佳。

四、所有樣品中 Tafel slope 以 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=0:1) 之最小，反應機構為 Volmer-Heyrovsky 反應途徑佳。

五、所有樣品中 overpotential 以 Fe<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>P(x:y=1:0) 之最小，整體催化效果最佳。

六、450°C 之催化效果整體較 250°C 差，推測是氧化溫度較高會使樣品氧化物較穩定，不易形成磷化物。

七、針對反應途徑較好但整體催化效果較差之樣品，未來可研究在反應路徑較佳之基礎上，進一步去除樣品表面之雜質或其他干擾因素，以增加其可反應之活性位點，進而增加其催化效率。

### 參考資料

一、夏煒傑(2022)。氣銅學的氫鋁行—氫離子、銅離子、氫離子對鋁金屬產氫的影響探討。第二十屆旺宏科學獎。

二、Wang, M., Tuo, Y., Li, X., Hua, Q., Du, F. and Jiang, L. 2019. Mesoporous Mn-Doped FeP: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution in a Wide pH Range. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 7: 12419-12427.

三、Zhijie Chen, Xiaoguang Duan, Wei Wei, Shaobin Wang, Bing-Jie Ni. 2019. Recent Advances in Transition Metal-Based Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution. Journal of Materials Chemistry A. 7(25): 1-79.