

知識天地

章詠滄博士後研究、吳豐宇博士生、李連忠副研究員(原子與分子科學研究所)

摘要

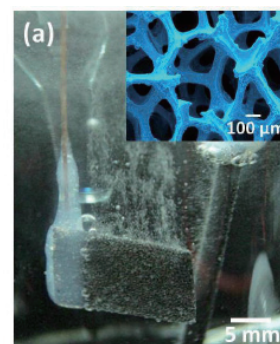
我們以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 為前驅物，分別使用海綿^[1]和石墨烯保護之三維鎳發泡結構^[2]兩種材料為基材，利用低溫化學氣相沉積(CVD)製程，成功製作出三維結構硫化鉬(MoS_x)之高效率產氫元件。成長在石墨烯保護之三維鎳發泡結構基材的非晶結構 MoS_x ，在標準氫電位(RHE)偏壓為0.2V時，量測得 $302 \text{ mL g}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($13.47 \text{ mmol g}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)之高效率產氫速率；而成長在海綿基材之 MoS_x ，亦測得 72 mA/cm^2 之高電流密度。三維結構基材不但提高表面積大小，更加增進催化劑的盛載量，進而提升電催化產氫效率。而低溫成長之 MoS_x 材料，因為具有大量的架橋 S_2^{2-} 或是頂點 S^{2-} 結構，是為產氫反應地點，因此具有極佳之催化活性。

內容

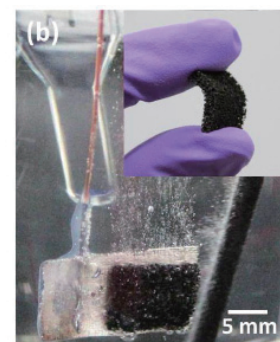
氫能源在反應過程中不會產生不必要的汙染物，被視為最具潛力可望取代石化能源的選項之一。雖然貴金屬例如白金(Pt)具有良好的產氫效率，但是稀有性和昂貴的價格阻礙了他在工業上的應用。最近無機催化劑 MoS_2 ，由於材料的低廉價格，較高的化學穩定性，在氫能源產生上傑出的光催化與電催化性質……等等特性，受到廣大的注意。為改善產氫的能力，大部分研究均投入材料改值、複合材料研發或是奈米結構的建造。近日， MoS_2 / 還原石墨烯複合材料成功地被研發出來，石墨烯除了拿來乘載催化劑之外，其高導電率亦增進電催化效率。然而，大部分報導依然以二維平面結構為主。為提升產氫電催化效率，應致力於有效地增加表面積以供催化劑沉積。因此，發展三維電極結構是件刻不容緩的事。雖然藉由鎳發泡結構並利用化學氣象沉積法(CVD)^[31]，三維石墨烯發泡結構已被成功製備，但是沒有鎳發泡作為骨幹，易脆的三維石墨烯發泡結構不能作為電極盛載催化劑。然而如此，三維鎳發泡結構具備良好的導電性，低廉的價格，較高的表面積，是作為承載催化劑的理想材料^[32-34]。但是，三維鎳發泡結構卻不耐酸性溶液，而一般電催化產氫實驗均在酸溶中進行，是故不適合作為工作電極。因此，我們提出在三維鎳發泡結構上成長石墨烯之結構，藉以保護金屬骨架，以避免酸性溶液的侵蝕，增加它在酸性溶液的穩定性。此外，在三維基材設計上，我們亦提出以海綿為骨架之結構，以降低製成程序與成本。而三維結構之基材，其優越的表面積將有效地增加催化劑的盛載量，進而提升電催化產氫效率。

以石墨烯保護之三維鎳發泡結構為基材實驗中，三維鎳發泡結構首先在 1050°C ，氫氣(100 sccm)環境下，進行半小時的還原反應以去除鎳發泡表面的氧化物，接著在 $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 15:100 \text{ sccm}$ ， 500 mtorr ， 1050°C 環境下進行1小時石墨烯成長。在完成石墨烯成長後，在電子顯微鏡(SEM)影像中，可清楚觀察到石墨烯均勻分布的皺紋結構，並以拉曼光譜確認石墨烯為多層結構。將石墨烯保護之三維鎳發泡結構在酸性溶液進行電催化產氫測試，不但可以長時間於酸性溶液中工作，亦更進一步證實石墨烯對產氫不具任何貢獻，說明接下來的產氫反應均來自於 MoS_x 催化劑。在完成石墨烯保護之三維鎳發泡結構後，將 5 wt\% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 前驅物均勻塗布在上面，並在 100°C 加熱板進行10分鐘烤乾。接著放置於 $\text{H}_2 : \text{Ar} = 20:80 \text{ sccm}$ ， 500 torr ，溫度為 100 、 120 、 170 、 200 、 250 、 300°C 環境下1小時，進行 MoS_x 成長。在完成 MoS_x 成長後，在電子顯微鏡影像中，可清楚觀察到 MoS_x 均勻分布的奈米顆粒結構，並以拉曼光譜確認是為 MoS_x 結構。

電催化產氫為三端電極結構，其中 Ag/AgCl 為參考電極(reference electrode)，石墨棒為對電極(counter



圖一 MoS_x 成長於石墨烯保護之三維鎳發泡結構之產氫影像，鑲嵌圖為三維 MoS_x 電子顯微鏡影像。



圖二 MoS_x 成長於海綿基材之產氫影像，鑲嵌圖展示其可饒式結構。

electrode)，三維MoS_x/石墨烯/鎳發泡為工作電極(working electrode)，並於在0.5M H₂SO₄溶液，掃描速度為5 mV/S之下進行實驗。在極化曲線(polarization curves)量測中，標準氫電位偏壓為0.2V時，120°C製備的MoS_x展現出最傑出之電流密度(44 mA/cm²)，最低之42.8數值的塔佛斜率(Tafel plot)。因此，MoS_x電催化兩階段產氫反應機制，可視為沃爾默_海洛夫斯基反應(Volmer-Heyrovsky reaction)，亦即首先是放電反應接著為電化學脫附步驟。而經X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析，高溫製成之MoS₂只具備S²⁻結構，而低溫製成之MoS_x除了具有S²⁻結構之外，還擁有S₂²⁻結構。更有文獻指出架橋S₂²⁻或是頂點S²⁻結構，是為產氫反應地點，尤其是S₂²⁻結構。因此，具有大量S₂²⁻結構之120°C低溫製成的MoS_x，展現出較為優異的電催化活性。此外，具備高導電性之石墨烯保護的三維鎳發泡結構，不但提高載子的傳輸效率，也降低在傳輸過程中載子的損耗，進而提升電催化效率。與其他炭材料(例如:炭布，炭紙，石墨墊)相比較之下，石墨烯保護的三維鎳發泡結構不但具有高表面積，而且可以乘載較大量的MoS_x催化劑。因此，在偏壓為0.2V的標準氫電位之下，120°C低溫製成的MoS_x可以量測得302 mL g⁻¹ cm⁻² h⁻¹ (13.47 mmol g⁻¹ cm⁻² h⁻¹) 之高效率產氫速率。

以海綿為基材實驗中，MoS_x製備方式如上述，並以移液管(pipet)固定MoS_x塗布在海綿之質量，製程溫度分別為120°C、1000°C以及1000–120°C之複合溫度(完成1000°C製程之後接著120°C製程)。即使在1000°C高溫製程下，塗布MoS_x的海綿結構依然存在，且呈現易脆狀態；而在120°C低溫製程下，MoS_x/海綿呈現可撓式結構。極化曲線量測中，在偏壓為0.2V標準氫電位時，1000–120°C MoS_x/海綿展現出最傑出之電流密度(72 mA/cm²)，其次為1000°C(26 mA/cm²)，最差為120°C(3 mA/cm²)。於先前描述可知，低溫製程之MoS_x具有大量S₂²⁻結構，因而展現較為傑出之電催化活性；相反的，高溫製程之MoS_x只有S²⁻結構，因此電催化活性較為微弱。雖然如此，相較於120°C MoS_x/海綿，1000°C MoS_x/海綿卻展現較高的電流密度。這可能是歸因於120°C MoS_x/海綿較高之電阻率(8.7 × 10¹⁰ Ω cm)，而1000°C MoS_x/海綿卻只有19.6 Ω cm。因此，為求得最佳結構組態，先製備1000°C MoS_x以提升其導電能力，接著塗佈120°C MoS_x以增進其電催化能力。而電化學阻抗譜(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)更進一步指出，1000–120°C MoS_x/海綿展現出最小值之電荷轉移電阻(charge-transfer resistance)為3.425 Ω cm²，其次為1000°C(8.254 Ω cm²)，最差為120°C(21.82 Ω cm²)，其結果與極化曲線量測一致。此結果也說明1000–120°C MoS_x/海綿具有最快速的介面電子轉移和最低的電荷再結合現象，而此複合溫度結構也提升了電催化產氫的動力學，因而有較傑出的電催化活性。

我們提出了三維基材結構的設計概念，藉以提升催化劑的盛載量，以改善產氫效率；亦在低溫環境下製備催化劑，企圖增加S₂²⁻結構含量，以提升催化劑本身的電催化活性。實驗結果將可藉為參考，設計下一個更優異的電催化產氫元件。

Reference:

- [1] Yung-Huang Chang, Cheng-Te Lin, Tzu-Yin Chen, Chang-Lung Hsu, Yi-Hsien Lee, Wenjing Zhang, Kung-Hwa Wei, Lain-Jong Li, Adv. Mater. 2013, 25, 756–760.
- [2] Yung-Huang Chang, Feng-Yu Wu, Tzu-Yin Chen, Chang-Lung Hsu, Chang-Hsiao Chen, Ferry Wiryo, Kung-Hwa Wei, Chia-Ying Chiang, Lain-Jong Li, small 2013, DOI: 10.1002/sml.201302407.