

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 160029
參展科別 物理與天文學
作品名稱 銀摻雜石墨烯異質結構應用於高效析氫反應
得獎獎項

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學
指導教師 謝雅萍、周芳妃
作者姓名 王淳郁、林郁璇

關鍵詞 石墨烯、異質結構、析氫反應

作者簡介



我們是來自臺北市立第一女子高級中學的王淳郁和林郁璇，我們熱愛科學探究以及動手做實驗。高一書報討論課時，從學姊的報告中得到異質結構材料的啟發，便想將此應用到綠能研究，即使研究過程困難重重、遭遇許多挫折，我們仍保持著熱忱，互相扶持成長。感謝周芳妃老師不辭辛勞的支持與協助，感謝謝雅萍教授實驗室不求回報地提供我們良好的研究和學習環境，感謝家人對我們的關懷與鼓勵，最後，感謝所有曾經幫助過我們的人，我們會繼續努力！

摘要

高性能電極對於析氫反應(hydrogen evolution reaction, HER)在未來能源需求中極為重要。高效析氫取決於電極特性可否催化 HER，降低電解反應的過電壓。文獻記載石墨烯適合做為電極表面的 HER 催化劑，利用薄層微量雙金屬的製程技術，可從電極背面析出奈米銀並摻雜到電極表面石墨烯，形成銀摻雜石墨烯(Graphene/Ag-doped)異質結構，增強電極表面石墨烯鍍層的電導。本研究優化此技術，將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣，透過鍍銀技術與實驗參數（化學氣相沉積法的加熱溫度、時長和通氣量），製造出嶄新的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料，增強了電極電導及快速傳輸電子連接的電極表面活性點，大大提高 HER 的效率。量測結果證明 Graphene/Ag-doped 異質結構較單層石墨烯具有超過 10 倍的導電度，電流密度增加 20 倍，塔弗斜率(Tafel slope)減少 50%；與文獻中使用單層石墨烯/奈米碳管異質(rGO-MWCNT)之最佳材料相比^[4]，本研究之 Graphene/Ag-doped 異質結構的 Tafel slope 為 80 eV/dec，在析氫反應之消耗能量已大幅降低到幾乎減半。本研究成功製造出高導電、低過電壓，及高效率析氫的電極材料，為未來綠色能源開闢了途徑。

Abstract

Future energy underscores the importance of high-performance electrodes for the hydrogen evolution reaction (HER). HER reaction produces hydrogen through an applied voltage. In order to improve the efficiency, optimizing the catalyst is a good way. The rate of hydrogen production depends on the catalytic activity of the electrode and charge carrier transport. Electrodes with active sites and high conductance can transport electrons rapidly and can reduce the overvoltage of the electrolytic reaction, and promote faster HER reactions.

It has been documented that graphene is suitable as a HER catalyst on the electrode surface. It has been documented in the literature that nano-silver can be precipitated from the back of the electrode and doped into the surface of the electrode by using the process technology of thin-layer trace bimetal to form a silver-doped graphene (Graphene/Ag-doped) heterostructure and enhance the graphene conductivity on the surface coating of the electrode.

In this study, this technique was optimized to deposit silver nanostructures on the defects and grain boundary edges of graphene through silver plating techniques and experimental parameters (heating temperature, duration and air flow of chemical vapor deposition method). A new Graphene/Ag-doped heterostructure material was fabricated, which enhanced the electrode conductance and the active points on the surface of the electrode for fast transmission of electronic connections, which greatly improved the efficiency of HER. Compared to graphene, we observed a 20-fold increase in current density and a 50% reduction in the Tafel slope, indicating higher activity and faster kinetic responses. Our result shows the Tafel slope of the heterostructure of monolayer graphene with carbon nanotube achieves 80 eV/dec, and the efficiency of consuming energy in hydrogen evolution reaction reduces significantly at 50% compared with the previous report ^[4].

This study successfully fabricated electrodes with high conductivity, low overvoltage, and high-efficiency hydrogen evolution, opening up avenues for future green energy.

壹、前言

一、研究動機

高性能電極對於析氫反應(hydrogen evolution reaction, HER)在未來能源需求中極為重要。高效析氫取決於電極特性可否催化 HER，降低電解反應的過電壓。石墨烯適合做為電極表面的 HER 催化劑，文獻記載利用薄層微量雙金屬的製程技術，可從電極背面析出奈米銀並摻雜到電極表面的石墨烯中，形成銀摻雜石墨烯(Graphene/Ag-doped)異質結構，增強電極表面石墨烯鍍層的電導。為驗證異質結構材料降低反應過電壓之性能，我們首先測量了其功函數，研究數據表明材料使電子脫離材料表面所需的能量更小、更容易逸出表面。於是，本研究精進此銀摻雜石墨烯技術，將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣，透過鍍銀技術與控制實驗參數（化學氣相沉積法的加熱溫度、時長和通氣量），製造出嶄新的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料，增強電極電導及快速傳輸電子連接的電極表面活性點，以達成提高 HER 的效率，為未來綠色能源開闢了途徑。

二、研究目的

- (一) 探討薄層微量銅/銀雙金屬催化合成銀摻雜石墨烯(Graphene/Ag-doped)異質結構之製程條件，找出薄層雙金屬製程與化學氣相沉積法的最佳條件。
- (二) 探討優化析氫反應速率的證據，測量 Graphene/Ag-doped 異質結構之電極性質，包括導電度、功函數和過電位。
- (三) 探討 Graphene/Ag-doped 異質結構電極應用於析氫反應的綠能經濟價值。

三、文獻回顧

(一) 全球能源需求量

在全球經濟快速的發展下，工業、交通和民生等方面對於能源的需求大幅增加，預計能源需求量將由 2010 年的 16 兆瓦(TW)增長到 2050 年的 30 兆瓦^[5]。然而目前能源的使用中，石油、天然氣和煤炭約佔 80%^[6]，而過度開採將會導致化石燃料迅速衰竭，且二氧化碳的大量排放也會造成環境污染，甚至加速全球暖化。為了解決當前的問題，發展無污染且可再生的能源為當務之急。

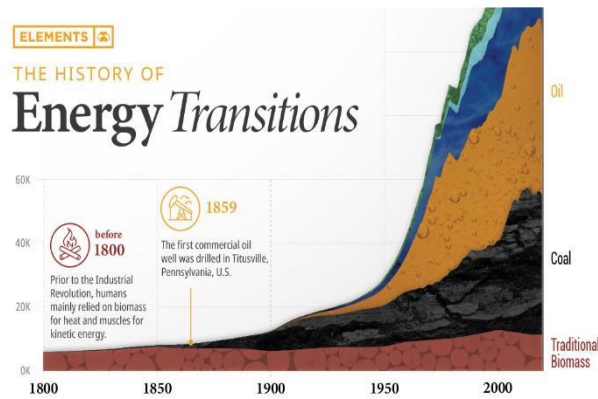


圖 1：能量需求之歷史變化圖。預計能源需求量將由 2010 年的 16 兆瓦(TW)增長到 2050 年的 30 兆瓦^[5]。

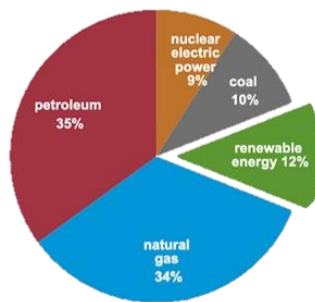


圖 2：目前能源的使用中，傳統能源(石油、天然氣和煤炭)約佔 80%^[6]

(二) 氫能的重要性

氫氣(H₂)為最有吸引力的燃料之一，擁有最高的重量能量密度。氫循環是將水電解為氫和氧，然後轉化為燃料和電力，最後循環回水(圖 3)。過程中，水是唯一的起始分子和副產品，其中氫氣燃燒釋放能量後，也能同時再生水。因此，在未來也可成為重要的低碳能源。

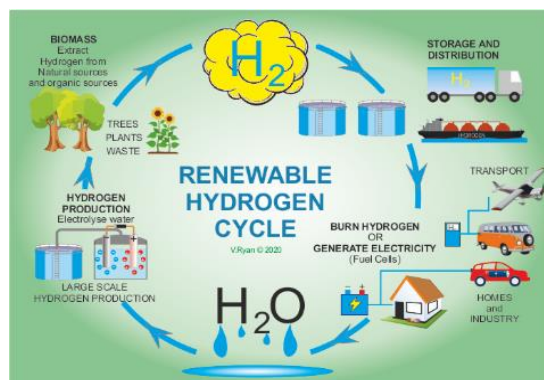


圖 3：氫循環示意圖^[7]

總結以上，氫氣具有以下優點：

1. 氫氣可作為液態氣體儲存，使得通過油輪運輸成為可能。
2. 氫燃料電池效率高，運行效率高達 80%，而在發電站燃燒化石燃料的發電效率僅為 35%。
3. 氫燃料電池的排放物以水或水蒸氣的形式存在，乾淨無污染。
4. 燃料電池應用範圍廣泛，可供電於車輛、房屋和企業。
5. 比較汽車使用汽油或燃料電池，發現燃料電池的能源效率更高。
6. 轉向氫經濟將減少污染、環境破壞和全球暖化。

(三) 析氫反應(HER)介紹

製造出氫氣有三個途徑：蒸汽甲烷重整、煤氣化和水電解。然而，蒸汽甲烷重整、煤氣化產氫的這兩個方式皆會導致同時產生二氧化碳，這顯然違背我們的初衷——利用氫能來減少空氣污染和全球變暖。因此我們選擇以水電解的方式進行產氫反應（hydrogen evolution reaction, HER）。

而水電解與任何其他化學反應一樣，需要能量輸入來克服電化學過程中從水中產生氫氣的障礙，此障礙被稱為過電位(overpotential)，太大的過電位會導致需要很大的能量來產生足以使水電解的電壓，而較小的過電位反應則較易進行。

我們都學過電解水的反應，會在陽極產生氧氣，在陰極產生氫氣(圖 4)。產氫速率的快慢取決於電極表面材質的催化特性，電極表面的材質我們稱為電催化劑。HER 反應可以分為兩個步驟，第一步是水解離後的氫離子會吸附到催化劑表面，並接收電極放出的電子成為單顆的氫原子。第二步是產生氫氣，第二步又可以分成兩種，一種是兩個吸收的氫原子會互相結合產生氫氣，稱為 Tafel reaction，另一種是外來的氫離子可以透過接觸的表面的氫原子以得到電極放出的電子，並和表面上的氫原子結合產生氫氣，稱為 Heyrovsky reaction(圖 5)。

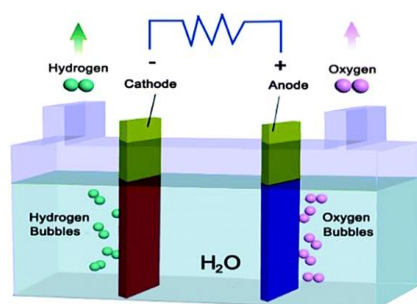


圖 4：電解水產氫正負電極產物示意圖^[8]

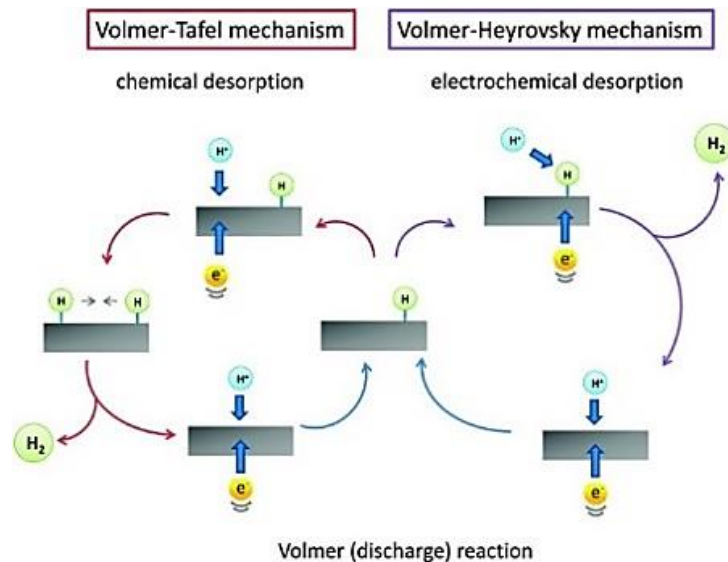


圖 5：產氫還原反應機制示意圖^[9]

(四) 利用雙金屬製程催化合成 Graphene/Ag-doped 異質結構與應用於 HER 電極

依據參考文獻(1)：薄層微量雙金屬催化還原反應之研究與應用^[1] (2020 教育部綠色化學創意競賽全國佳作)，與參考文獻(2)：研發奈米片狀銀石墨烯異質材料的創新製程及其催化電解水產氫之應用^[2] (2021 國際科展入圍複賽作品)，確認銅銀雙金屬共接或銅銀合金皆能促進還原反應的催化功能，應用於搭配化學氣相沉積製作石墨烯的技術，發展出可得到銀—石墨烯物質的製程，並應用於 HER 的負極材料，可發生降低過電壓的現象。但是此兩篇文獻對於做為 HER 負極的銀—石墨烯物質的異質結構研究數據過少，也未有電極表面活性點的追蹤研究。

藉由此兩篇文獻使用雙金屬產出銀—石墨烯物質是非常簡便的方法，但為了促進 HER 的產氫效能，也進一步發展 HER 製程的節能，將 Graphene/Ag-doped 異質結構材料電極做深入探討是重要的基礎研究，以發展出嶄新更有效的高導電、低過電壓的 HER 電極材料。

我們的雙金屬製程參考此作品，進一步優化其銀—石墨烯異相結構製程的銅銀共接技術，調整化學氣相沉積儀之參數(加溫時間、溫度和通氣量)，使銀和石墨烯成功合成異相複合材料。我們也為了增加測量精確度及有效量化數據，我們使用精密儀器計算其過電位和塔弗斜率，紀錄並比較 Graphene/Ag-doped 異質結構作為催化劑時的產氫效率。

(五) 異質結構過電位與塔弗斜率之文獻參考

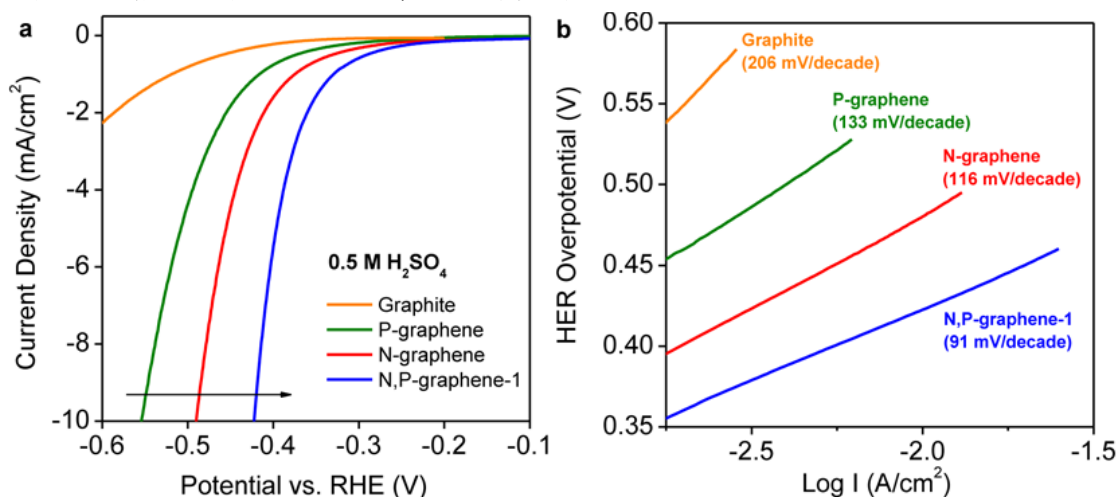


圖 6：HER 極化曲線(左)及塔弗斜率圖(右)

參考文獻：Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution.

參考文獻中，當石墨烯摻雜氮(N)與磷(P)形成複合材料，其塔弗斜率為 91 (mV/dec)，比石墨之塔弗斜率 206 (mV/dec)更小，降低了過電位及塔弗斜率，代表此石墨烯摻雜氮(N)與磷(P)的異質材料電極提升了 HER 反應速率。

貳、研究方法及流程

一、研究設備及器材

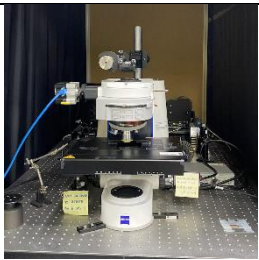

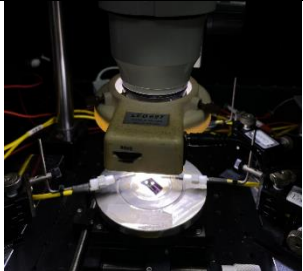
(一)、實驗藥品：



銅箔、銀錠、甲烷、石墨、酸性蝕刻液、0.5M 硫酸水溶液、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、去離子水(DI water)、丙酮、乙醇、光阻液

(二)、實驗器材：

燒杯、隔熱膠帶、石英板、矽基板、電源供應器、小型真空蒸鍍機、化學氣相沉積儀(CVD)、光學顯微鏡、電子顯微鏡、兩軸精密量測台、多功能電分析儀、三電極局部電化學微電池技術、氧電漿清洗機、LED 顯微曝光製程系統、旋轉塗佈機、加熱板、掃描凱爾文探針系統

(三)、實驗分析儀器介紹：

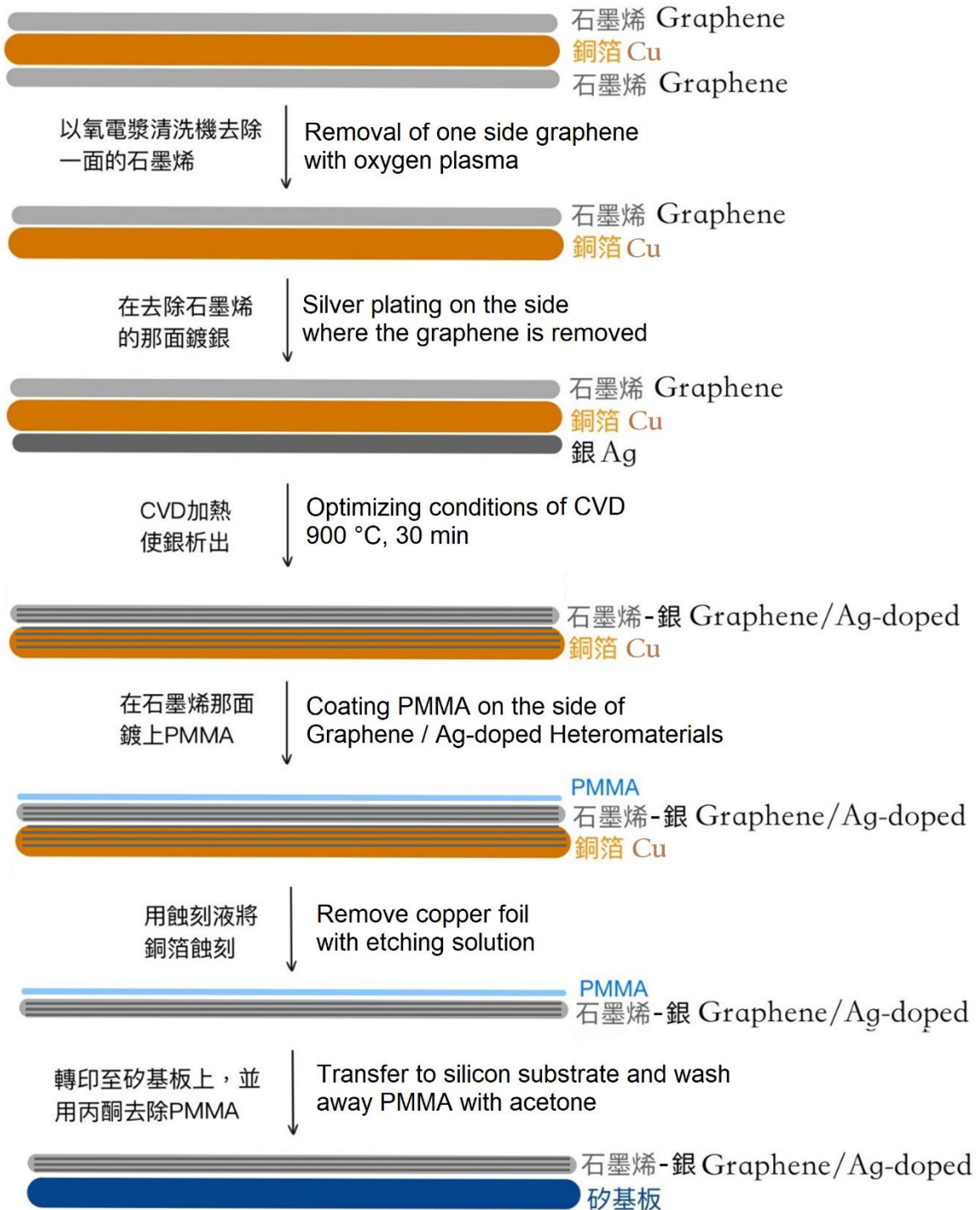
儀器圖片與名稱	儀器用途
 <p>圖 6：顯微光學量測平台 (顯微鏡：ImagerA2m)</p>	<p>圖 6 為拉曼光學顯微系統。我們使用顯微鏡系統觀測 Graphene/Ag-doped 異質結構的形貌，及使用拉曼光譜系統量測拉曼特徵峰。</p>
 <p>圖 7：電子顯微鏡(本研究使用超高解析冷槍場放射型掃描式電子顯微鏡 UHR CFE-SEM Hitachi SU8220)</p>	<p>圖 7 為掃描式電子顯微鏡，我們使用掃描式電子顯微鏡進行樣品表面掃描，用以觀察析出的銀粒子，並分析樣品的元素成分。</p>
 <p>圖 8：電性量測(本研究使用 Keysight B2912A 儀器量測材料電性)</p>	<p>為了要有很好的產氫效率，電性也是需要量測的重點，電性越好代表有越好的產氫效率，也表示它適合作為產氫元件。</p>

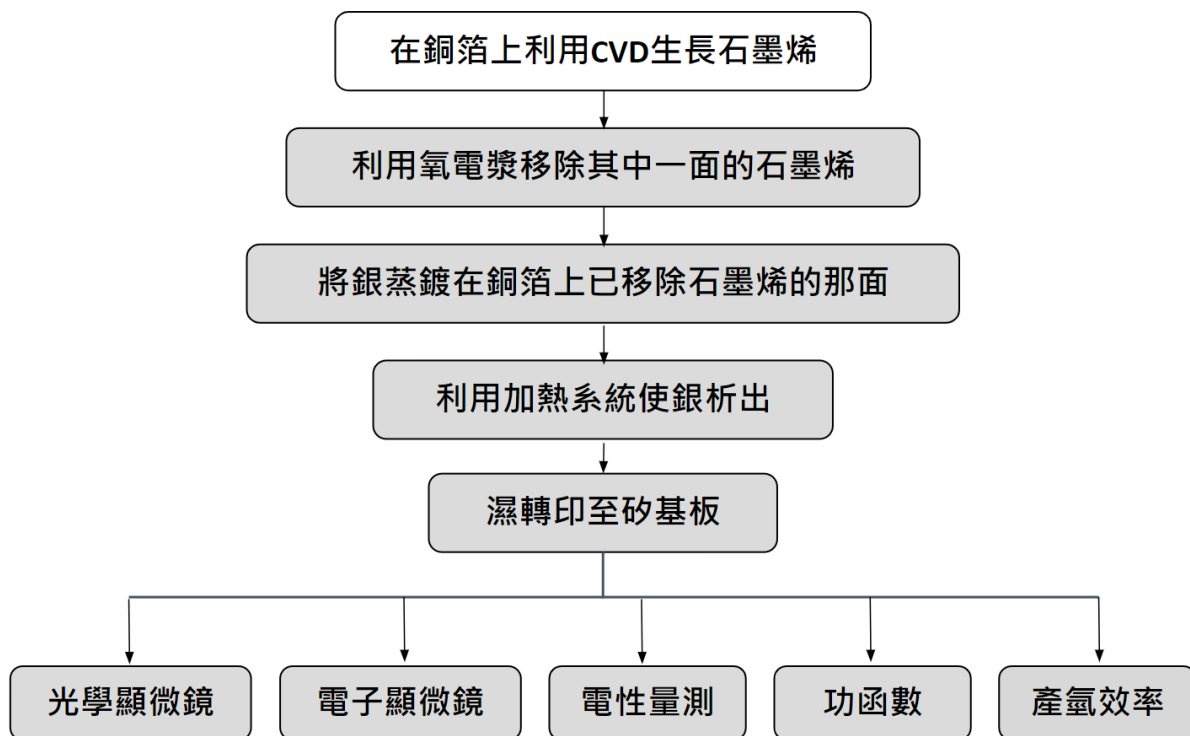
 <p>圖 9：掃描凱爾文探針系統(本研究使用的廠牌為 KP Technology，型號為 SKP5050)</p>	<p>功函數是指要使一粒電子立即從固體表面中逸出，所必須提供的最小能量，因此當功函數越小，電子脫離材料表面至無限遠的能量也會越小。我們推論此性質可以提升催化產氫的效能，因而量測材料之功函數並比較。</p>
 <p>圖 10：產氫效率量測(本研究使用的電化學分析儀器廠牌為 CH Instruments，型號為 CHI-660E)</p>	<p>電解產氫中，我們使用硫酸作為電解液，而在裝置設計上，我們利用電化學分析儀進行產氫效率量測。</p>
 <p>圖 11：LED 顯微曝光製程系統與旋轉塗佈機</p>	<p>本研究透過旋轉塗佈機將光阻均勻覆上材料，再以 LED 顯微曝光製程系統進行特定形狀的曝光。曝光後的光阻可被顯影液溶解，因而露出此特定形狀，可用以進行固定反應面積的析氫反應。</p>

二、實驗流程與設置

(一)、研究流程圖

Graphene/Ag-doped 異質結構材料製程 Manufacturing Process of Graphene / Ag-doped Heterostructure Material





(二)、研究步驟

1. 我們以化學氣相沉積法生長石墨烯。將銅箔放入高溫爐，通入氫氣以及甲烷（ H_2 20 sccm, CH_4 15 sccm），並透過調節氫氣的流速來控制石墨烯的形成速率，最後在通入 210 sccm 的氫氣下降溫，以防止材料氧化。
2. 放入氧電漿清洗機，去除其中一面石墨烯。
3. 利用熱蒸鍍機將銀鍍到除去石墨烯的那一面。
4. 利用化學氣相沉積系統 (CVD, Chemical Vapor Deposition) 中的高溫爐及真空幫浦，控制氫氣和氬氣的通氣量(H_2 10 sccm, Ar 500 sccm)、加熱時長(15、30、45 mins)和溫度(攝氏 900 度)，將鍍的銀加熱生長至石墨烯中並冷卻。
5. 利用過硫酸銨 (APS, Ammonium persulfate) 蝕刻材料上的銅箔，保留其餘材料並以濕轉印的方式至矽基板。
6. 分別測量 Graphene/Ag-doped 異質結構導電性、功函數以及產氫效率。
7. 比較不同生長參數中導電性、功函數以及產氫效率的差異，並調整參數使其達到最佳狀態。

(三)、產氫效率測量方法

1. 鍍上金線，利用旋轉塗佈機塗上光阻製作成遮罩。
2. 使用黃光顯影技術將材料露出（量測區域），且金線不能與固定反應面積為 $0.0025(\text{cm}^2)$ 的正方形材料相連接。圖 12 為用以產氫的樣品材料示意圖。

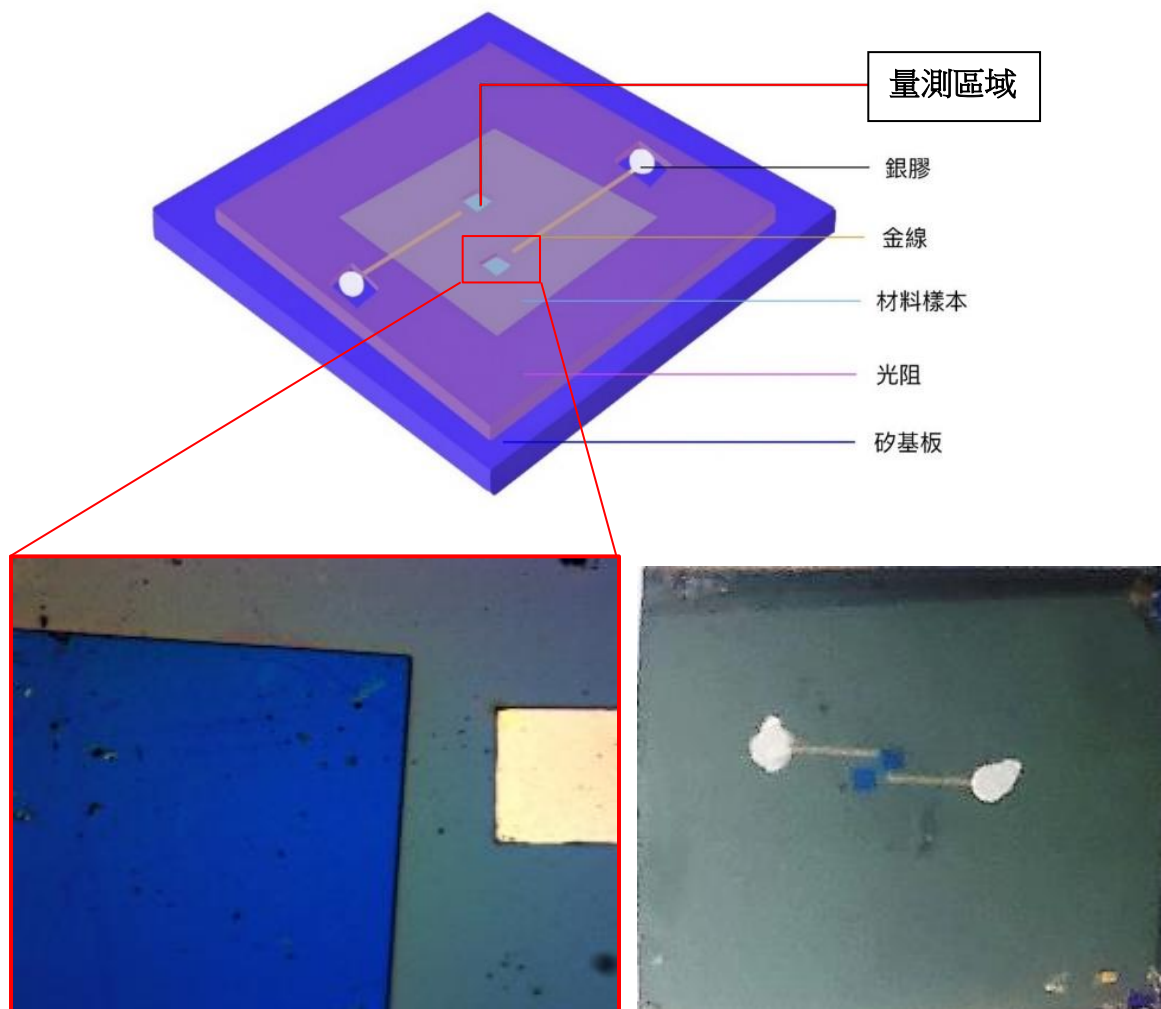


圖 12：上圖為產氫樣品示意圖，紅框中圖片為樣品在光學顯微鏡下放大 10 倍照片；
右圖為實際產氫樣品

3. 測量產氫速率時，我們滴加 0.5M 硫酸在 $0.0025(\text{cm}^2)$ 的量測區域上，金線上則點銀膠以連接電極，電極連接如圖 13 所示。
4. 透過黃光顯影技術，固定與硫酸反應產氫的面積，並透過金線連接電極，測量電流後除以面積(0.0025 cm^2)即求得電流密度。

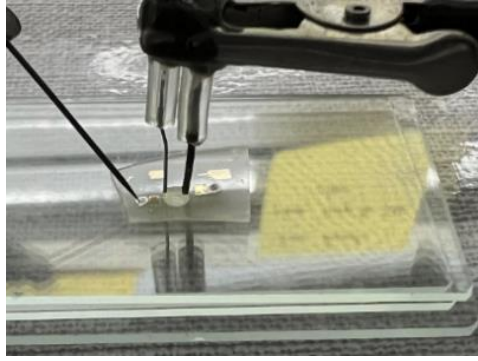


圖 13：產氫電極，由左至右分別為：鎢針、Pt 線和 Ag/AgCl
 鎢針為工作電極 [Working Electrode(W)]，Pt 線為輔助電極 [Counter Electrode(CE)]，
 Ag/AgCl 為參比電極 [Reference Electrode(RE)]。

參、研究結果與討論

一、材料表面觀察

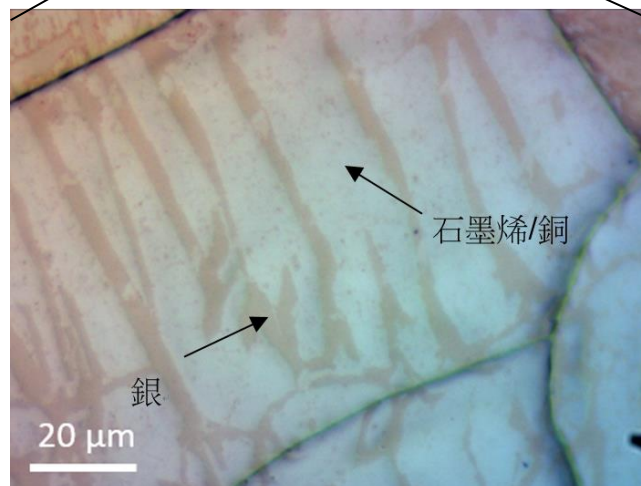
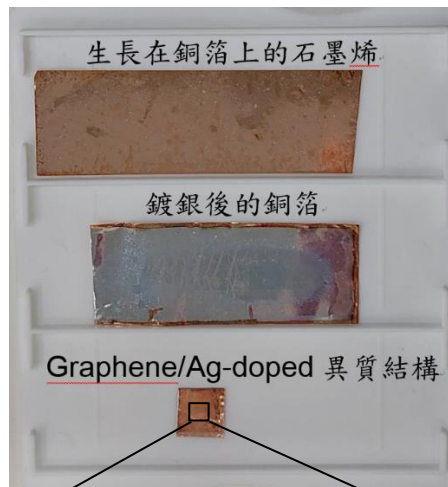


圖 14：材料樣品圖 / 圖 15：銀鍍至石墨烯/銅表面(光學顯微鏡拍攝)

	拉曼光譜圖	光學顯微鏡拍攝
加熱 1 5 分鐘		
加熱 3 0 分鐘		
加熱 4 5 分鐘		

表 1：不同加熱條件下之材料表面的拉曼光譜圖與蝕刻銅後轉印至矽基板上的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料(光學顯微鏡拍攝)。

由表 1 我們觀察到：

1. 在持溫 15 分鐘的條件下，拉曼光譜圖中存在石墨烯的訊號，顯微鏡下銀(螢光處)的部分較少。

2. 在持溫 30 分鐘的條件下，拉曼光譜圖中存在石墨烯的訊號，而顯微鏡下可觀察到銀析出後，在材料表面呈平行分布，如圖箭頭所指螢光綠色部分。
3. 在持溫 45 分鐘的條件下，拉曼光譜圖中的銀訊號過強，幾乎不見石墨烯的訊號，顯微鏡下的材料也較其他條件難判斷。

二、材料表面分析

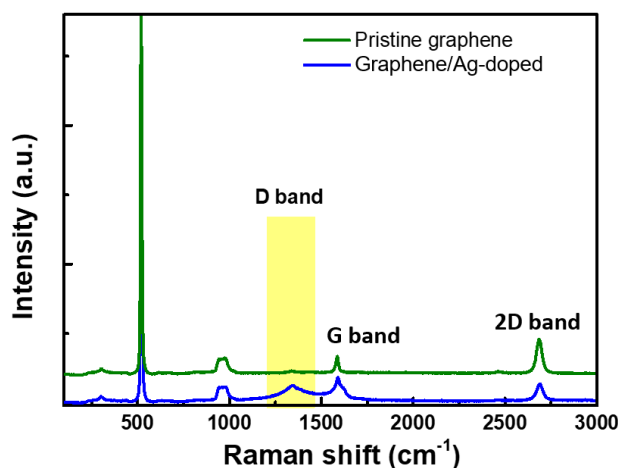


圖 16：Graphene/Ag-doped 異質結構與 Graphene 之拉曼光譜圖比較
(其中 D band 為 Graphene/Ag-doped 異質結構的特徵峰)

利用拉曼系統量測樣品上的材料，顯示出基板上的訊號(約 520cm^{-1})以及石墨烯的 G band(約 1500cm^{-1})和 2D band(約 2500cm^{-1})，我們發現 Graphene/Ag-doped 異質結構多了一個特徵(約在 1300cm^{-1})，峰值愈高代表石墨烯的缺陷愈多，而缺陷表示加熱過程中，銀上升至石墨烯產生的破洞。



圖 17：Graphene/Ag-doped 異質結構於高倍率電子顯微鏡下之影像
(紅圈表示析出之銀線)

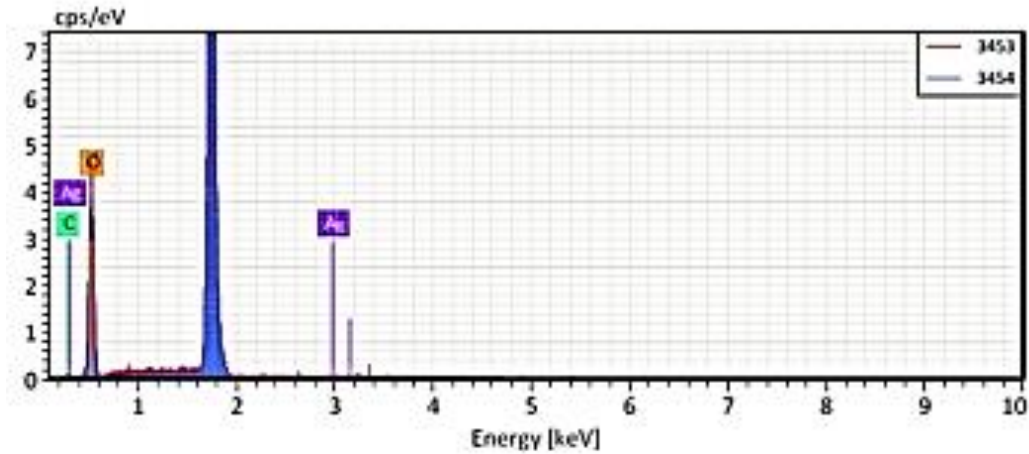


圖 18：Graphene/Ag-doped 異質結構於高倍率電子顯微鏡下之元素分析
(紫色峰線為銀訊號，表示成功於石墨烯中析出銀)

高倍率電子顯微鏡幫助我們更加了解樣品的表面形貌，也可透過成分分析來知道是否析出銀。成分分析顯示出很明顯的銀訊號（圖 18 紫色部分），表示我們成功於石墨烯中析出銀。

三、材料性能分析

(一)、導電度測量

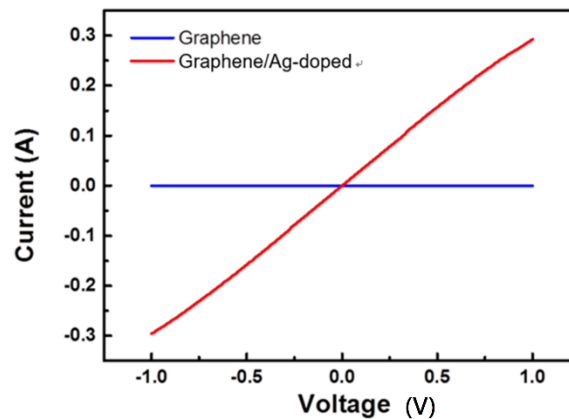
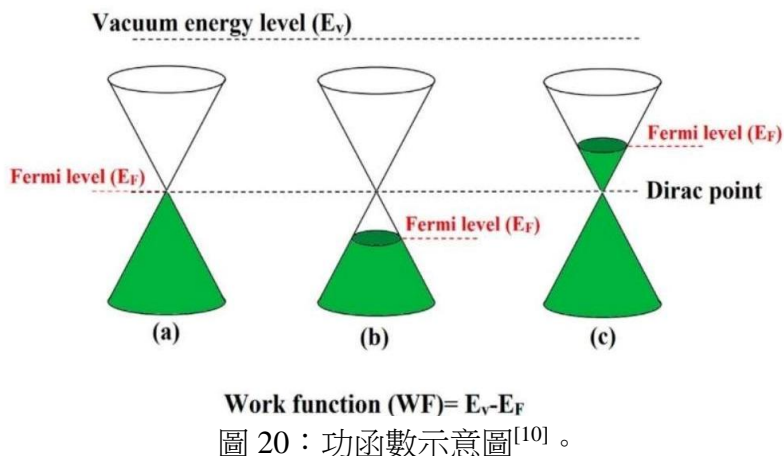


圖 19：Graphene/Ag-doped 異質結構與 Graphene 之導電度比較圖
(Graphene/Ag-doped 異質結構之 I-V 圖呈現導體性質)

以本製程之未摻銀的石墨烯與有摻雜銀的 Graphene/Ag-doped 做 I-V 電性比較，顯示 Graphene/Ag-doped 為導體且導電度遠高於石墨烯，確定 Graphene/Ag-doped 為嶄新的異質結構。

(二)、功函數測量

根據文獻資料圖 20 功函數性質的示意圖，當功函數越小，催化產氫的效能會越高。因此我們透過測量過電位及電流密度，進一步研究 Graphene/Ag-doped 異質結構對於產氫反應之實際催化效能。我們的量測結果為圖(c)，屬於 n-type，可提高導電度。



本研究產出結果由圖 21 可得知，Graphene/Ag-doped 異質結構的功函數量測結果為 4.34 eV，比單層石墨烯的 4.74 eV 低了 0.4 eV，表示 Graphene/Ag-doped 異質結構之電子脫離材料表面所需的能量更小、更容易逸出表面。

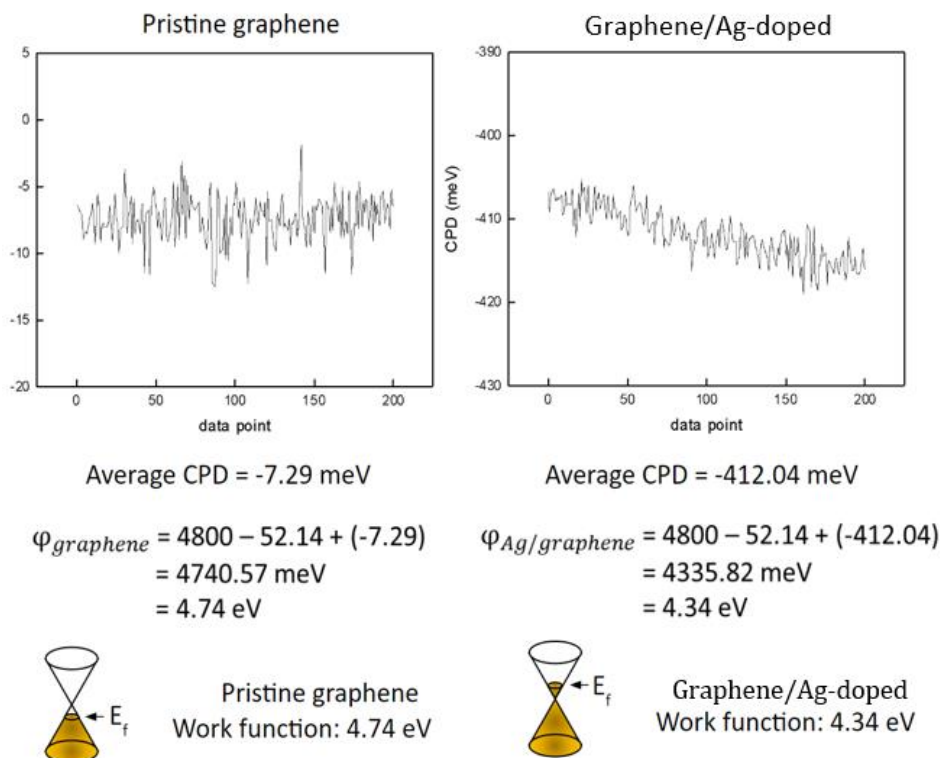


圖 21：Graphene/Ag-doped 異質結構與 Graphene 之功函數比較 (可知 Graphene/Ag-doped 異質結構之功函數較單層石墨烯低 0.4 eV)

(三)、元件應用——析氫反應

我們使用電化學方式測量產氫效率，極化曲線（polarization curve）顯示 Graphene/Ag-doped 異質結構較空基板有更高的電流密度，因為 Graphene/Ag-doped 異質結構有更多的活性位點，可以更好地吸收質子（氫離子）以產生氫。

塔弗方程可得知電極反應的速率和過電位之關係，其中的塔弗斜率(Tafel slope)可以表示反應速率的快慢，數值愈低代表反應速率愈快。

1. 加熱條件 15 分鐘與 30 分鐘之塔弗斜率(Tafel slope)比較：

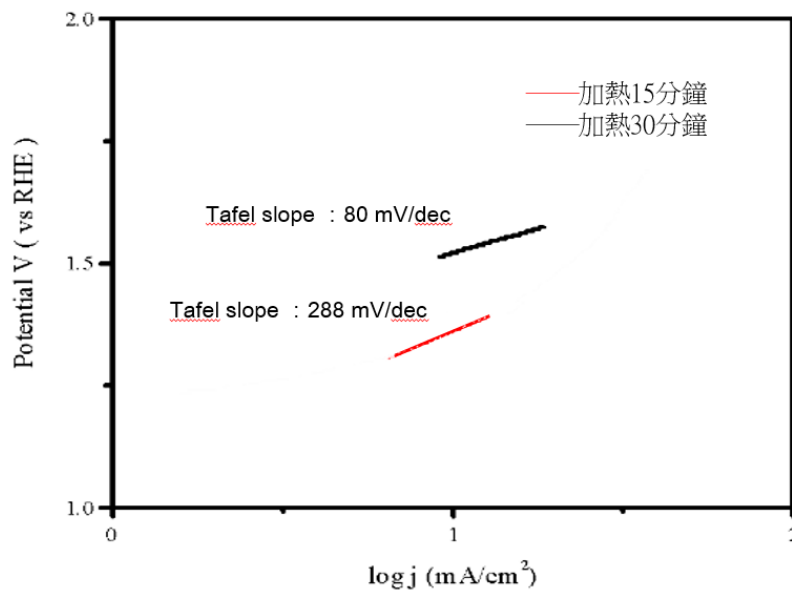


圖 22：產出 Graphene/Ag-doped 之 CVD 加熱時間條件的塔弗斜率(Tafel slope)比較 (加熱 30 分鐘之材料的塔弗斜率較低，產氫速率較快。加熱 45 分鐘之材料會破損，未紀錄於圖中)

由圖 22 數據分析可知當 Graphene/Ag-doped 異質結構在 CVD 中之加熱條件為 15 分鐘時，Tafel slope 為 288 mV/dec；加熱條件為 30 分鐘時則降為 80 mV/dec，顯示加熱 30 分鐘下的 Graphene/Ag-doped 異質結構反應效能比加熱 15 分鐘高。而加熱條件為 45 分鐘的樣品因銀析出過多，材料破損嚴重，較難進行量測與分析。

2. 同一條件下有無氧電漿處理之塔弗斜率(Tafel slope)比較：

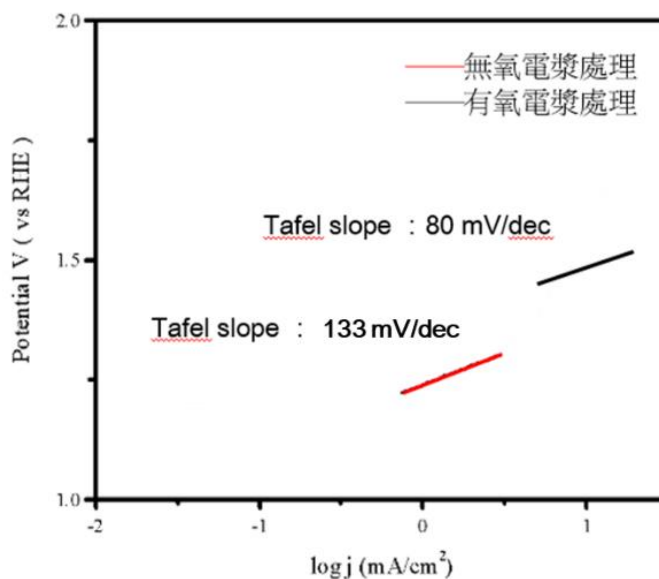


圖 23：無氧、有氧電漿處理之塔弗斜率(Tafel slope)比較
(有氧電漿處理過材料的塔弗斜率較低，產氫速率較快)

由圖 23 數據分析，取最佳加熱條件(30 分鐘)進行有無氧電漿處理的比較，最終分析得出的 Tafel slope 為 133 mV/dec，數值較有經過氧電漿處理時的高，表示氧電漿處理的有無會影響產氫速率，且有氧電漿處理的產氫速率較快。

3. Graphene 與 Graphene/Ag-doped 異質結構之塔弗斜率(Tafel slope)比較：

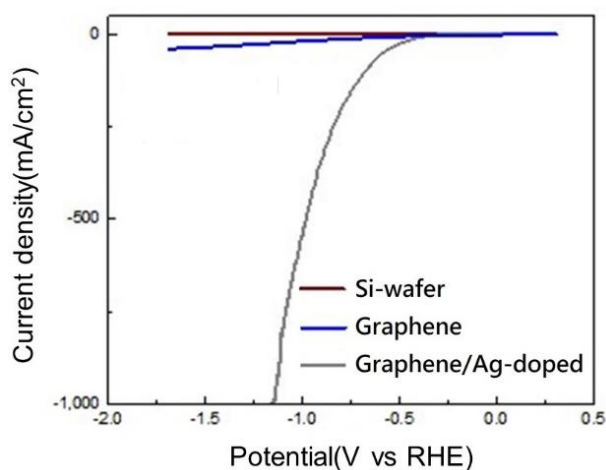


圖 24：Graphene 與 Graphene/Ag-doped 異質結構的 HER 過電位比較
(Graphene/Ag-doped 異質結構的過電位較單層石墨烯小)

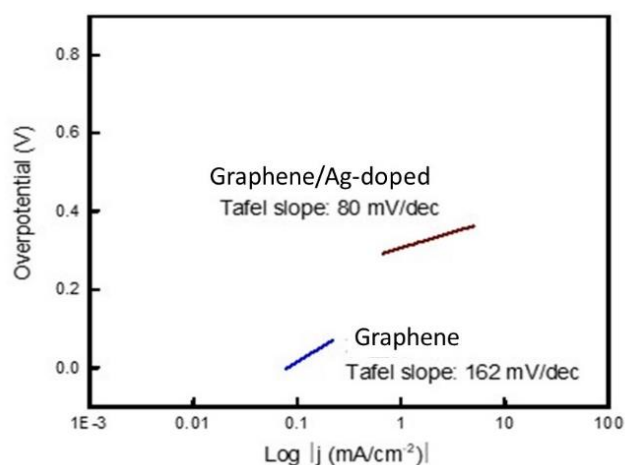


圖 25：Graphene 與 Graphene/Ag-doped 異質結構的塔弗斜率(Tafel slope)比較
(石墨烯鍍銀後，Tafel slope 較單層石墨烯低約 50%)

由圖 24 可知，Graphene/Ag-doped 異質結構的產氫反應過電位較單層石墨烯來得小，表示所需能量較少，反應較易進行。

在圖 25 中，只有單層石墨烯的 Tafel slope 是 162 mV/dec，Graphene/Ag-doped 異質結構則是 80 mV/dec，降低約 50%，顯示出石墨烯鍍銀後，不僅含有高的電流密度，反應速率也較單層石墨烯快。

四、討論

(一) 探討薄層微量銅/銀雙金屬催化合成 Graphene/Ag-doped 異質結構之條件。

我們以下列條件進行加熱，使銀析出：

持溫溫度(°C)	持溫時間(min)		
900	15	30	45

每一組加熱條件皆會先進行升溫 30 分鐘，改變持溫時長，最後降溫 1~2 小時待材料降為室溫(加熱折線示意圖如圖 26)。

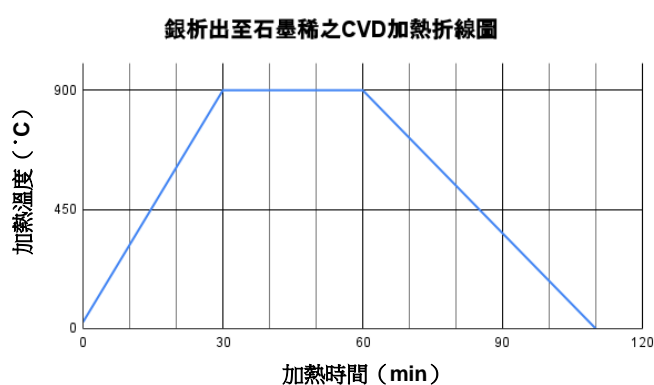


圖 26：加熱折線圖(升溫時間皆為 30 分鐘，改變持溫時間)

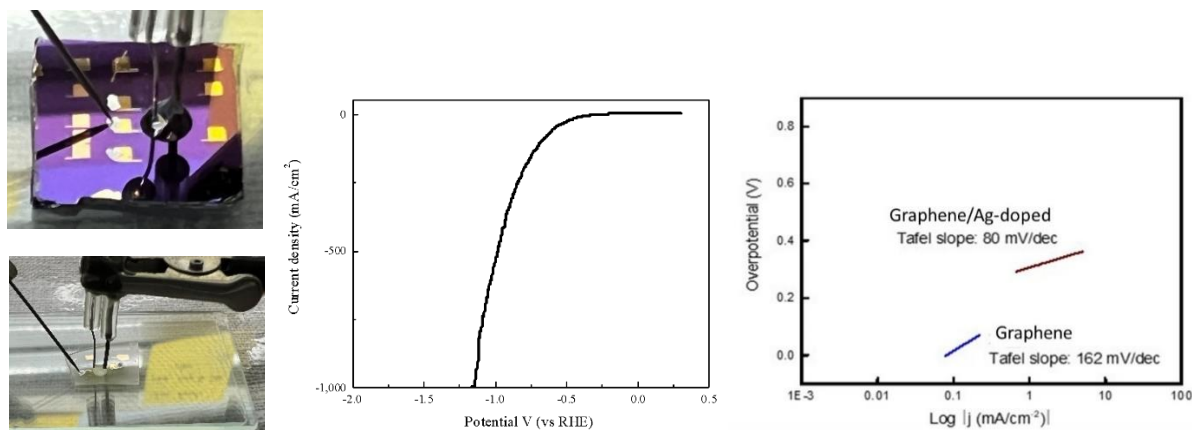
在所有加熱條件下，我們觀察到：

1. 以 CVD 加熱 900°C、持溫 30 分鐘下的 Graphene/Ag-doped 異質結構，銀析出的情形最好。
2. 加熱時間過長，會造成銀析出過多，以致於拉曼光譜圖中的銀訊號過強，以及造成石墨烯破損嚴重(如在 900°C 下加熱 45 分鐘會造成石墨烯在轉印至矽基板上時破損)。
3. 加熱時間過短，會造成銀析出過少，難觀察到銀析出於石墨烯表面的平行分布，且在拉曼光譜圖中難以觀察到銀訊號。

(二)、測量 Graphene/Ag-doped 異質結構之導電度、功函數和過電位，探討析氫反應之速率。

1. Graphene/Ag-doped 有更多活性位點可產氫。由圖 22，可發現 Graphene/Ag-doped 異質結構有較高的電流密度。
2. Graphene/Ag-doped 異質結構的功函數量測結果比單層石墨烯低了 0.4 eV，且屬於 n-type，表示導電性較單層石墨烯佳，可提高析氫反應效能。
3. 由圖 27，可以發現我們量測單層石墨烯的 Tafel slope 是 162 (mV/dec)，與文獻先前研究之結果相似^[4] (圖 28)。而摻雜銀後 Tafel slope 最低可降為 80 (mV/dec)，顯示其對於石墨烯在產氫方面有顯著的影響。

此研究之結果(圖 27)：



比較圖 27 和圖 6(參考文獻)可知，參考文獻中 N,P-graphene-1 複合型材料之塔弗斜率為 91(mV/dec)，而我們研究出的 Graphene/Ag-doped 異質結構在製程最適條件之下(以 CVD 加熱 900 °C、30 分鐘使銀析出)，Tafel slope 可降至 80 mV/dec，表示此創新材料在催化析氫方面效能極佳。

Tafel slope 代表過電位與電流密度(取常用對數)的斜率，斜率越小代表反應所需過電位越小。水電解與任何其他化學反應一樣，需要能量輸入來克服電化學過程中從水中產生氫氣的障礙，此障礙即稱為過電位，太大的過電位會導致需要很大的能量來產生足以使水電解的電壓，而較小的過電位反應則較易進行。而可逆電極 (Reversible hydrogen electrode, RHE)，是用於電化學的參比電極(圖 13 中的 Ag/AgCl 電極)，其穩定性可作為電參考點，於測量電位方面非常有用。

透過量測並比較 Tafel slope 的數值大小，顯示我們研究出的 Graphene/Ag-doped 異質結構能有效降低析氫反應所需的過電位，使得反應速率提升，為一種創新的高效率析氫電極材料。

(三)、探討 Graphene/Ag-doped 異質結構之電極析氫反應的效能及其對於綠能開發的價值。

由以上討論可知，Graphene/Ag-doped 異質結構可有效催化析氫反應，且氫氣為已知無污染且可再生的能源。因此，透過提升 Graphene/Ag-doped 異質結構催化產氫之效能，可開發其對於綠色能源的應用價值。

肆、結論與應用

高效析氫取決於電極特性可否催化 HER，降低電解反應的過電壓。本研究優化薄層微量雙金屬並結合 CVD 製程技術，形成銀摻雜石墨烯(Graphene/Ag-doped)異質結構將銀奈米結構沉積在石墨烯的缺陷及晶界邊緣，製造出嶄新的 Graphene/Ag-doped 異質結構材料，大大提高 HER 的效率。重要結論與應用性說明如下：

(一) 利用雙金屬製程催化並結合 CVD 製程，合成 Graphene/Ag-doped 異質結構，藉由改變 CVD 析出銀的加熱溫度和持溫時間，找出 CVD 最佳條件為 900°C、30 分鐘。

(二) 製作嶄新的銀摻雜石墨烯 Graphene/Ag-doped 異質結構，量測證明其導電性、功函數顯著優於石墨烯，具有超過單層石墨烯 10 倍的導電度，電流密度增加 20 倍。

(三) 在電解析氫反應(HER)電極的應用，Graphene/Ag-doped 異質結構之塔弗斜率(Tafel slope) 為 80 eV/dec，有效降低 HER 之過電位，提高產氫速率，與文獻中使用石墨烯摻雜氮(N)與磷(P)的異質材料相比^[4]，本研究之 Graphene/Ag-doped 異質結構的 Tafel slope，在析氫反應中已大幅降低消耗能量。

(四) 本研究成功發展出製造出高導電、低過電壓，及高效率析氫的電極材料製程，為未來綠色能源開闢了途徑，於發展無污染的氫能源上具有很高的應用價值。本研究目前正嘗試置換鋁金屬替代銀，從電子顯微鏡中觀察到石墨烯內的鋁金屬結構有不同的表現，異質結構材料會呈現不同型態，包括樹枝狀結構、平行線狀結構等。本研究將進一步探討石墨烯異質結構電極作為綠能應用，未來也希望將這些異質材料發展出不同應用領域，例如微波防護等功能。

伍、參考文獻

- [1] 2020 綠色化學競賽佳作：薄層微量雙金屬催化還原反應之研究與應用
- [2] 國際科展入圍複賽作品：研發奈米片狀銀-石墨烯異質材料的創新製程及其催化電解水產氫之應用
- [3] Arumugam Manikandan, Ling Lee, Yi-Chung Wang, Chia-Wei Chen, Yu-Ze Chen, Henry Medina, Jiun-Yi Tseng, Zhiming M. Wang and Yu-Lun Chueh (2017) . Graphene-coated copper nanowire networks as a highly stable transparent electrode in harsh environments toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 13320-13328
- [4] Yao Zheng, Yan Jiao, Lu Hua Li, Tan Xing, Ying Chen, Mietek Jaroniec and Shi Zhang Qiao(2014). Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Nano* , 8, 5, 5290–5296
- [5] <https://www.visualcapitalist.com/visualizing-the-history-of-energy-transitions/> , 圖片來源查詢日期：2022 年 10 月
- [6] Picture Source:U.S Information Administration
- [7] Picture Source: ENERGY PRODUCTION - THE HYDROGEN CYCLE： U.S Energy Information Administration
- [8] https://www.researchgate.net/figure/Sustainable-pathways-for-hydrogen-production-from-renewable-energy-such-as-solar-energy_fig1_275048301, 圖片來源查詢日期：2022 年 10 月
- [9] Picture Source:Chem. Soc. Rev., 2014,43, 6555-6569
- [10] S. Naghdi et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 805 (2019) 1117-1134
- [11] Abdul Kareem, Aruna K Kunhiraman & T Maiyalagan(2020). Hydrogen evolution reaction catalyzed by microstructured SrMoO₄ decorated on three-dimensional nanostructured rGO/f-MWCNT in acidic medium. *Springer*, 26, pages 5055-5064

【評語】 160029

奈米銀沉積在石墨稀的異質結構的催化產氫，這個主題是現在蠻重要且大家關心的議題，值得探究。自製奈米銀沉積在石墨稀的異質結構，量測拉曼光譜、電流、光穿透率、產氫率是典型研究實驗室議題與方法，數據顯示能提升產氫率。數據顯示能提升產氫率。可多加說明的物理部分。拉曼光譜要確認什麼是石墨烯的訊號。