

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200016

參展科別 環境工程

作品名稱 以 β 相氫氧化鐵奈米顆粒修飾三氧化鎢奈米片
以應用於高效能光電化學水分解產氫

得獎獎項

就讀學校 高雄市立高雄女子高級中學

指導教師 陳嘉勻、呂雲瑞

作者姓名 簡翊淋、陳玫瑛、張倖瑜

關鍵詞 FeOOH@WO₃ 奈米片、可見光水分解、
法拉第效率

作者簡介



大家好，我們是來自高雄女中的高二生簡翊淋、陳玫頊、張倖瑜，從小便對自然科學有著極大的興趣，我們發現尋求再生能源已成趨勢，於是我們對陽極進行改質進行光電化學水分解，期望能有效生成氫氣，並改善其低效率的問題。很感謝我們選擇了科展這條路，不僅可以用實驗驗證理論，並應用於生活，還學到很多文書處理與表達的技巧，在研究這條路上，非常感謝幫助我們的教授、學長及老師，這段經歷一定是我們人生很寶貴的一段旅程。

摘要

隨著人們對綠色能源的日益重視，具有乾淨、無污染優勢的氫能源被寄予厚望。光電化學水分解被認為是一種新穎且有前景的產氫策略。然而，光電化學水分解受到載流子分離效率低、載流子界面傳輸速度慢和可見光吸收差等因素限制。FeOOH 曾被報導能有效進行表面改質，並提升活性位點的手段，尤其 β -FeOOH 具更優秀的電化學表現，且具豐富的氧空缺，其可以輔助電洞轉移並與 Fe^{2+} 結合[1]，因此本研究使用 β -FeOOH 奈米粒子修飾 WO_3 奈米板的表面，且因為它具有較低的能隙，可有效提高其在可見光區域的光吸收。光電流密度在 1.23 V vs. RHE(可逆氫電極) 時可顯著提高至 1.41 mA/cm²，比純 WO_3 奈米板高約 2.3 倍。特別是 FeOOH@ WO_3 奈米板的雙電層電容值更是提升至 472 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，並且在太陽光的吸收比純 WO_3 奈米板都更有優勢。未來，我們將結合儲氫技術開發成套供能裝置，不斷提高太陽能製氫系統的效率。

ABSTRACT

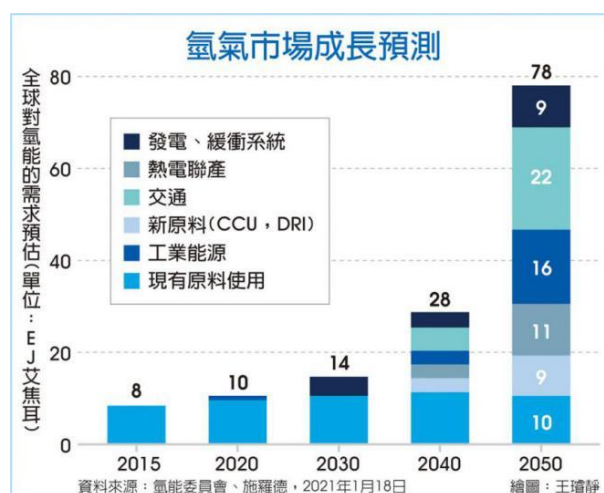
As the increasing attention to green energy, the importance of hydrogen energy with clean and non-polluting advantages is highly expected. Many countries have been committed to develop and invest in technology to achieve net zero CO₂ e missions. Photoelectrochemical water splitting has been considered one of novel and promising strategies for hydrogen production. Particularly, the involved technology can directly utilize the photon energy of sunlight and applies a slight bias to decompose water into hydrogen, which can efficiently convert the energy of the sun into hydrogen for storage. However, photoelectrochemical water splitting is limited by some factors among low carrier separation efficiency, sluggish carrier interface transport rate and poor visible light absorption. Herein, β -FeOOH nanoparticles were used to modify the surface of WO_3 nanoplates to increase its light-utilization capability in the visible light region due to its lower band gap. Moreover, abundant oxygen vacancies of β -FeOOH can assist hole transfer and combine with Fe^{2+} to exhibit surface activation-assisted effect [1]. The photocurrent density can be significantly increased to 1.41 mA/cm² at 1.23 V vs. RHE, which is about 2.3 times higher than that of bare WO_3 nanoplates. Furthermore, FeOOH@ WO_3 nanoplates show the highest electric double layer capacitance of 472 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. In the future, we will combine hydrogen storage technology to develop complete energy supply devices and continuously improve the efficiency of solar-to-hydrogen system.

壹、前言

一、研究動機

現今工業蓬勃發展，化石燃料消耗日益漸增，全球污染嚴重，尋找乾淨再生能源已為趨勢，而氫能是乾淨且高效能的替代能源，光電催化電解水被認為是有效的產氫過程，水電解產氫的過程中只有產生氫氣和氧氣，並沒有產生任何對環境污染的副產物，加上氫能每公斤能產生 142 萬焦耳的能量，約為汽油的 3 倍、天然氣的 3.5 倍，具有高效能的優點，廣泛應用於交通和發電廠，水解產氫過程中，由於陽極過高的能障，降低整體產氫效率，於是我們期望透過電催化層的施加來降低其反應過電位(η)，在光電催化材料選擇上，電解過程中催化劑的穩定性也是我們考量之一，由於鉑、鈀，數量稀少且價格高昂，其他觸媒材料(例如：鈷、鈦)面臨不穩定的狀況[2]，造成氫能發展受到限制，於是我們好奇是否有其他良好效率、製程簡單且穩定性佳的催化劑，渴求以一個低成本高效率的方法應用於水解產氫中。

近年來產氫在各方面都有顯著的提升，使其成為一個熱門的研究議題，根據氫能委員會所報導，氫氣市場成長速度迅速，並應用於廣泛的工商業方面，於是我們以產氫作為我們研究方向[3]，在查看文獻後，發現 WO_3 、 $FeOOH$ 相較於貴重金屬而言成本低廉[4]，故本研究使用 WO_3 、 $FeOOH$ 做為研究對象，我們會在本次實驗探討其對產氫效率的提升，並實際分析、應用，期望能找到合適的觸媒材料來提升水分解產氫的效率。

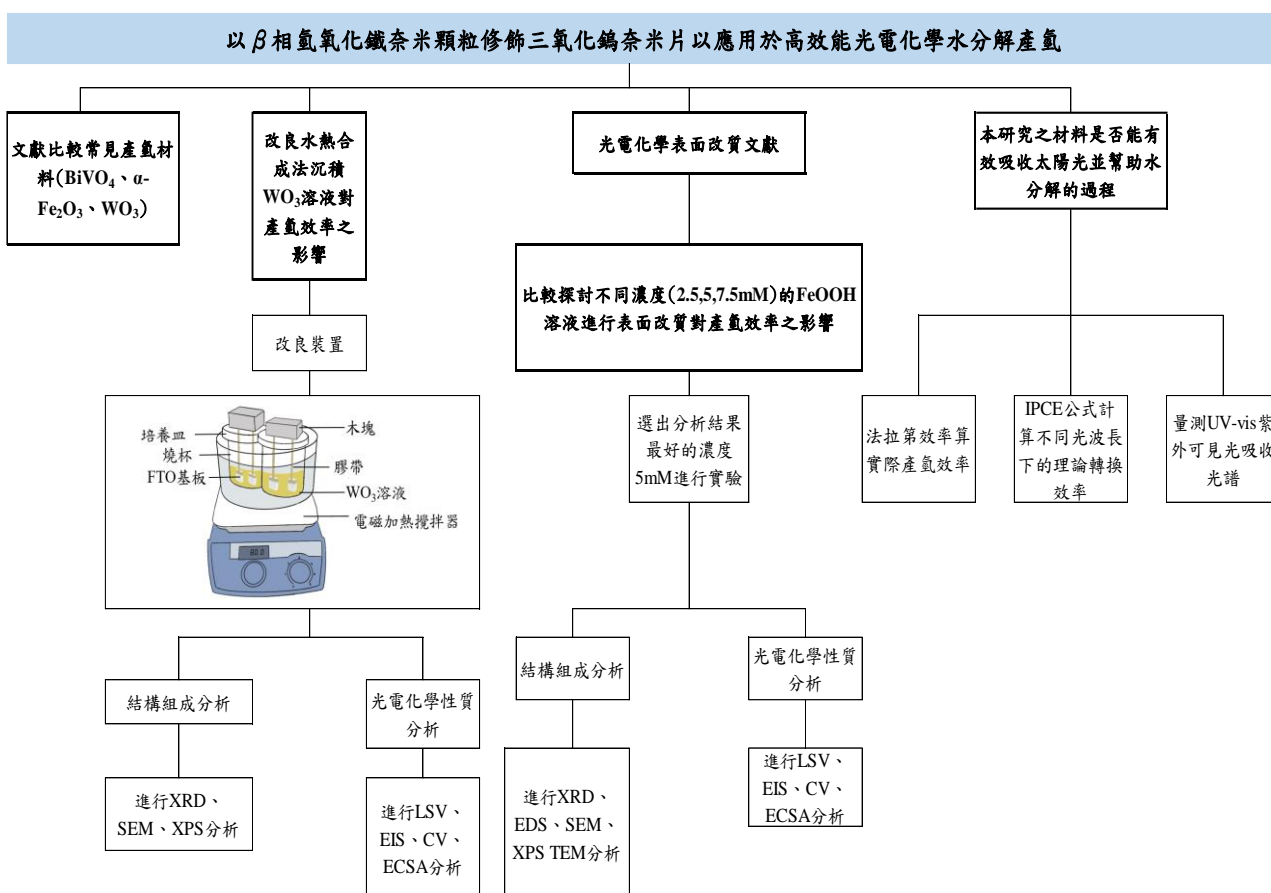


圖一：氫能委員會 氫氣市場成長預測；2021 [3]。

二、研究目的

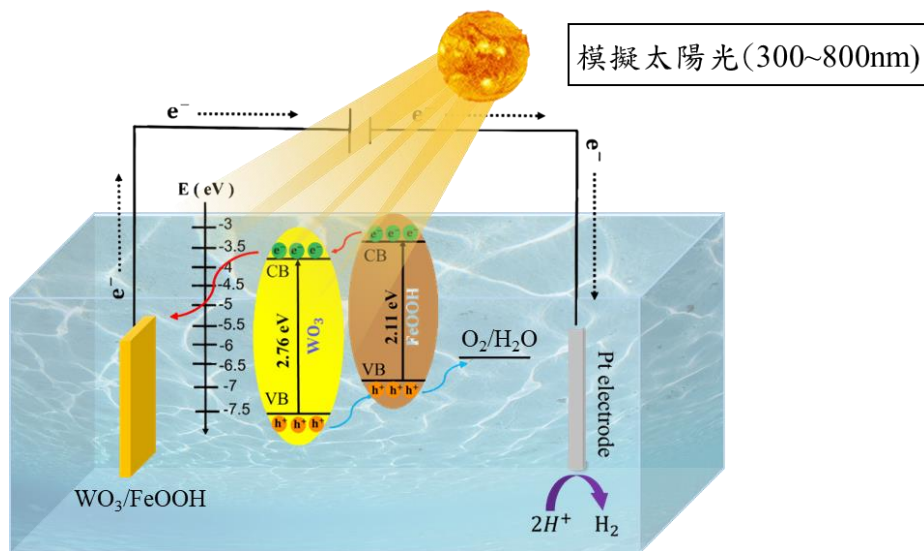
- (一) 文獻探討一常見產氫材料 BiVO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 與不同改質方式
- (二) 改良水熱合成法沉積 WO_3 溶液對產氫效率之影響
- (三) 探討不同濃度(2.5, 5, 7.5 mM) 的 FeOOH 溶液進行表面改質對產氫效率之影響
- (四) 對表面型態、結構組成與光電化學特性進行分析
- (五) 探討本研究之材料是否能有效吸收太陽光並幫助水分解的過程

表一：本研究流程



三、研究原理

本研究以 FTO 基板為基礎，將半導體材料 WO_3 使用「水熱法」沉積於其上形成一層薄膜，並施加偏壓使電子電洞對分離，但若不加以處理，電子電洞對容易再次複合，因此本實驗使用「溶液浸泡法」利用 FeOOH 將 WO_3 進行改質並作為陽極。根據圖三中材料的能帶結構範圍與材料本身特性， WO_3 有較快的電洞傳輸能力(負責傳輸電洞)， FeOOH 則可以增加氧空缺(負責製造電洞)，使電子電洞對更加有效的分離，促進水電解效率，並在實驗中使用 LSV、EIS、CV、EDS 來分析不同濃度的 FeOOH 進行改質對產氫效率的影響，以找出最佳材料合成濃度，及最佳產氫效率。




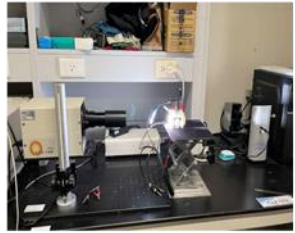


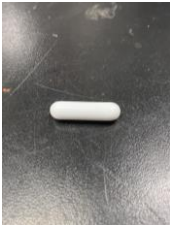




圖二：本研究電解水原理。

貳、研究方法或過程

一、實驗儀器

表二：本研究儀器裝置

超音波震盪機	通風櫥	電子分析天秤	電化學分析儀	
				
pH計	洗滌瓶	磁石攪拌石	數位式電磁加熱攪拌機	可加熱型攪拌機
				

(一) 精密天秤 (Precision Balances)

型號：Shimadzu ATY22，將實驗所需使用藥品經由精密天秤精確秤量後，以進行後續所需之製程。

(二) 數位型電磁加熱攪拌機 (Heating Panel)

型號：C-MAG HS 7 plus，利用電磁力的控制驅動容器內的磁石攪拌石轉動，使加入溶液中的藥品能夠充分的混合並且同時具有加熱的效果，本實驗中的水浴加熱就是於此儀器上放置玻璃結晶皿，並搭配熱電偶來準確感測水域中的溫度。

(三) 超音波震盪機 (Ultrasonic Cleaner)

型號：DELTA Ultrasonic Cleaner-DC200H，在高頻率的快速震盪後，利用電洞作用產生的微小氣泡，這些氣泡破裂後產生的衝擊及水柱可用來清洗基板，此外，還可以將配製好的溶液放入超音波震盪機，使溶液達到均勻混合的效果。

二、材料分析儀器

(一) 恆定電位儀 (Potentiostat)

型號: Zive SP1，恆定電位儀為光電化學量測上的重要儀器，可以透過恆定電位儀施加偏壓來進行線性掃描伏安法(LSV)，並且同時記錄收集到的光電流值大小，再利用試片在不同的偏壓下所能產生的光電流值大小繪製出 LSV 圖譜。除此之外，可分別利用調整頻率範圍、偏壓、施加循環電位的方式，來取得 EIS、CV 圖譜等各項重要光電化學量測數據。



圖三：恆定電位儀。

(二) 太陽光模擬器 (Solar simulator)

型號: Newport LCS-100，其原理為在石英管內填充高壓氙氣，再利用增壓器得到的高電壓來激發石英管內的氙氣電子游離，使兩電極之間產生光源，游離後的氙氣所放出的光色溫可高達 6000K，接近太陽光譜的 5500K。本研究使用太陽光模擬器做為光電化學量測時的入射光來源，內含 100 W 的氙燈，並且搭配 AM 1.5G 標準濾光片，使其從紫外光到近紅外光波段的連續光譜輻射照度與太陽光譜相符。



圖四：太陽光模擬器。

(三) 光功率計和熱電堆感測器 (Power meter & Thermopile sensor)

型號:Newport 1919-R，光功率計在連接熱電堆感測器後，可用來量測入射光的強度大小，可量測範圍是 $3 \mu\text{W} \sim 3 \text{W}$ ，熱電堆感測器的原理為透過數個微型熱電偶的串聯，將熱量的變化轉換為電壓的變化，再進一步變成可量測到的訊號。本研究利用光功率計及熱電堆感測器來確認每次進行光電化學量測時，在固定距離下的入射光強度皆為 $100 \text{mW}/\text{cm}^2$ ，以降低實驗分析上的誤差。



圖五：(a) 光功率計 (b) 熱電堆感測器。

(四) 高解析場發射掃描式電子顯微鏡 (High Resolution Scanning Electron Microscope , HR-SEM)

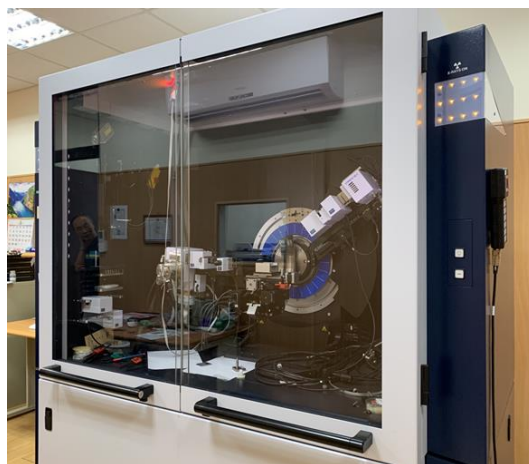
型號:ZEISS AURIGA，其工作原理為使用能量為 $5 \sim 30 \text{kV}$ 的高能量電子束聚焦於試片上，電子束與試片發生作用後，收集試片表面產生的訊號，例如：背向散射電子 (Backscattered electron)、二次電子 (Secondary electron)、歐傑電子 (Auger electron)、特性 X 光。本研究主要是利用二次電子的成像來觀測試片的表面形貌及薄膜厚度，此外，利用 SEM 所配備的能量色散光譜儀 (EDS)，透過收集電子束轟擊試片後所釋放出的特性 X 光來得知樣品中的化學成份以及含量，並且繪製出區域內的元素分佈情形。



圖六：高解析場發射掃描式電子顯微鏡。

(五) X 光薄膜繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)

型號: Bruker D8 Discover, X 光薄膜繞射儀為一種較簡單且非破壞性的分析方式, 可用於判定材料的晶體結構、平面間距大小, 其原理為使用 X 光當以 θ 入射角照射試片內部時, 會被材料內部的結晶平面所反射, 而結晶平面與相鄰平面的波程差為 $2d\sin\theta$, 當波程差為 X 光波長的整數倍 ($n\lambda, n=1, 2 \dots$) 時, 會產生建設性干涉, 最後在 XRD 圖譜上形成繞射峰值, 當峰值強度越強, 結晶性越佳。



圖七：X 光薄膜繞射儀。

(六) X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

型號: PHI 5000 VersaProbe, X 光光電子能譜儀可用於材料表面化學成分的定量及定性分析, 且可利用不同角度的調整, 來得知樣品中不同表面深度的組成變化, 其原理為使用電磁波(X-ray)照射材料表面, 原子內的電子在吸收充足的電磁波的能量後, 會游離出光電子, 而不同元素的光電子具有固定的動能, 藉此能判定材料表面的化學元素組成。



圖八：X 光光電子能譜儀。

(七) 紫外線/可見光分光光譜儀 (Ultraviolet/Visible Spectrophotometer)

型號:HITACHI U-3900H，其原理為利用可見光及紫外光波段的燈管當作光源，在通過單色光分光片聚焦之後，再利用狹縫形成單一波長的光束。當樣品接受不同能量的入射光之後，內部的電子會躍遷到其他能階，最後在紫外光至可見光波段形成 UV-vis 光譜，並且光的吸收度與樣品濃度之間的關係，會符合比爾定律(Beer's law)，其關係式為 $A = \log(I_0/I) = \epsilon b c$ ，公式中的 A 為吸收度， I_0 為入射光強度， I 為透射光強度， ϵ 為莫爾消光係數， b 為光穿過樣品的路徑長度， c 則為待測物的濃度大小。



圖九：紫外線/可見光分光光譜儀。

(八) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope , TEM)

型號 :JEOL co. 200 kV，穿透式電子顯微鏡具極高的穿透力及解析度，構造上跟光學顯微鏡比較不一樣的是，穿透式電子顯微鏡除了本體外還有真空排氣裝置及電氣系統。而其本體有一電子束源，當電子照射在標本上時，若標本夠薄，電子可直接穿過標本而未碰到任何障礙，即所謂穿透電子，穿透式電子顯微鏡利用這種穿透的電子成像，藉由TEM可得知材料內部的形態、晶體原子結構。



圖十：穿透式電子顯微鏡。

三、研究藥品

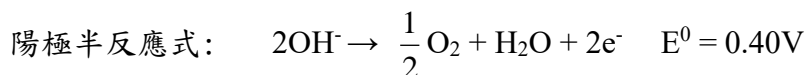
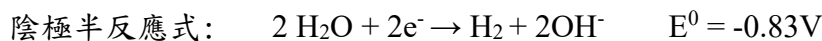
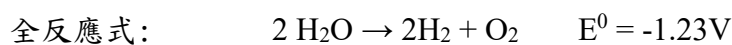
表三：本研究使用藥品

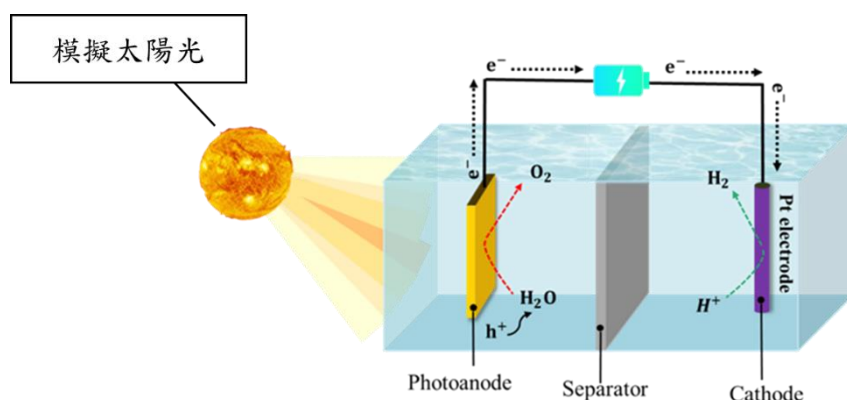
藥品	供應商	備註
過氧化氫(H ₂ O ₂)	Honeywell	34.50%
三氧化鎢(WO ₃)	Sigma Aldrich	99%
草酸銨((NH ₄) ₂ C ₂ O ₄)	Sigma Aldrich	≥ 99%
乙醇(C ₂ H ₅ OH)	Duksan	99.90%
氯化鐵六水合物(FeCl ₃ ·6H ₂ O)	Honeywell	≥ 99%
氯化氫(HCl)	Honeywell	37%
丙酮(CH ₃ COCH ₃)	Duksan	99.98%
異丙醇(C ₃ H ₈ O)	Duksan	99.90%
硫酸鈉(Na ₂ SO ₄)	Sigma Aldrich	無水99%

研究目的(一)文獻探討—常見產氫材料 BiVO₄、α-Fe₂O₃、WO₃ 與不同改質方式

四、光電化學(PEC)水解產氫理論

在光電化學水解產氫的基礎概念中，是將半導體材料作為電極，將其浸泡於電解液中，並吸收來自光源的能量，但是只有照光的情況下，難以克服產氫在動力學上較大的活化能，和其附帶較低的載子分離效率，故難以有效率驅動產氫所需之反應，因此我們施加一個微小的偏壓用以加速反應進行，產氫過程反應式如下列式子，其皆在 PEC 系統中進行，光觸媒產氫的方法主要分為兩種，光電化學反應(PEC)和光催化反應(PC)，兩者原理相似，可將太陽能直接轉化為氫能，當照射光到材料上，電子會獲得能量被激發，從價帶躍遷到導帶，並在價帶產生電洞，在光陽極的電洞因為氧化作用產生氧氣，產生副產物 H⁺，在電解液中經由質子交換膜(Proton Exchange Membrane; PEM)擴散至陰極，電子經由外部電路流向陰極，並與 H⁺ 結合產生氫氣。提高水分解效率的關鍵是防止電子電洞對再次複合，提高載子分離率，利用微結構(例如：奈米柱)提高光的捕捉性，有效利用異質介面的能帶結構，使其更大量參與水分解過程。





圖十一：PEC 水電解產氫示意圖。

五、常見產氫材料

目前市面上常見產氫材料為 BiVO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 ， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 擁有能隙小($\sim 2.2 \text{ eV}$)，與太陽光吸收率高等優勢。然而，其能帶位置較偏離水的氧化還原電位位置，且電子電洞複合率高、電洞傳輸長度短，這些特性導致其不利於反應之進行，PEC 性能差 [6]。 BiVO_4 由非貴重元素組成，是一種理想的可見光驅動半導體。由於其良好的能帶位置(導帶在 $\sim 0 \text{ V vs. RHE}$ ，價帶在 $\sim 2.4 \text{ V vs. RHE}$)、耐光腐蝕性及與其他水氧化電催化劑結合時呈現高穩定性。然而，該材料的電子電洞對分離效果差和電子電洞對複合率高，導致其能量轉換效率一直低於預期 [7]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 BiVO_4 共同缺點為電子電洞對複合率高，而 WO_3 與以上兩項材料相比具有較長的電洞擴散長度($\sim 500 \text{ nm}$)，高電子遷移率($\sim 12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，優異的光催化穩定性，且浸泡於酸性電解液中不易遭受腐蝕，被視為光電化學水分解中最具潛力的觸媒材料[4]。

六、 WO_3 材料介紹

在眾多產氫材料中 WO_3 的能隙為 $2.4 \text{ eV} \sim 2.8 \text{ eV}$ ，是 PEC 水分解中最有希望的可見光響應光陽極，而其價帶與 NHE(標準氫電極)相比約位於 3.0 V 適合水氧化反應的進行。其傳統製備方法有：水熱法(Hydrothermal)、旋轉塗佈法(Spin-coating)、脈衝雷射沉積法(Pulsed laser deposition, PLD)，不同製備方式，會呈現出不同的形態[4]。 WO_3 的優點有較長電子電洞長度有助於載子順利擴散至工作電極表面與電解質反應加速氫氣生成，並且許多光電催化材料都在酸性電解質有腐蝕現象，但 WO_3 卻不容易遭受腐蝕， WO_3 目前在產氫方面仍面臨挑戰，

例如：能隙相對大、可見光吸收時載子複合快，如何有效利用優勢並解決缺點成為目前研究的方向。

七、水熱法原理

將反應原料配置成溶液至於水熱裝置中封裝並加熱至一定溫度，使該裝置維持在高蒸氣壓中，使過溶的原料得以結晶於基板上。在本實驗中，我們參考文獻的水熱法製成來改良本實驗的簡易水熱法裝置[8]，以文獻中的溫度與壓力為基礎上下微調來尋找最好的沉積效果，利用溫度壓力變化使得過溶的 WO_3 溶液再結晶於FTO基板上。

八、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 δ -FeOOH 之比較[1][9][10]

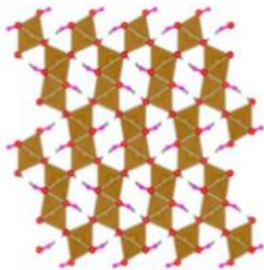
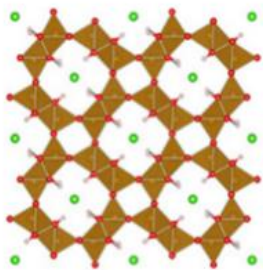
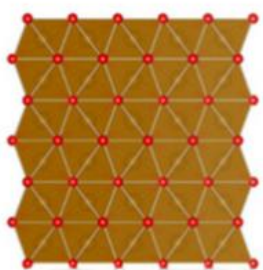

羥基氧化鐵(FeOOH)是最重要的 Fe 基 OER 催化劑之一，存在 α -FeOOH、 β -FeOOH、 δ -FeOOH 等多種不同晶相。

α -FeOOH 是最常見和最穩定的 FeOOH 相，廣泛存在於土壤和沉積物中。它擁有能隙小 (~2.2 eV)，太陽光吸收率高、太陽能轉換氫氣效率高的優勢，因此常被應用在光陽極材料上。然而，其能帶位置較偏離水的氧化還原電位位置、電子電洞對複合率高、電洞傳輸長度短，因此不利於反應之進行，PEC 性能差。

β -FeOOH 同樣具有良好的穩定性，且富含氧空缺的 β -FeOOH 可以有效促進光生載流子的分離，為光催化析氧反應提供活性位點。

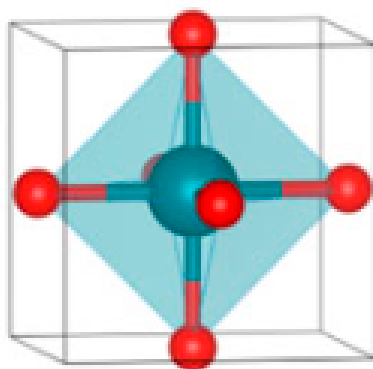
δ -FeOOH，其結構類似於 α - Fe_2O_3 的六方密堆積氧晶格，其中鐵佔據了可用八面體空隙的一半，在分解水方面具有許多優勢，能隙寬度良好，對水分子的吸附能力比其他相的 FeOOH 好，且合成成本低廉。然而，過電位的部分， δ 相表現的比其他兩者不好，而 β 相為最優。那這三者中氧空缺最多的是 β -FeOOH，越高的氧空缺可以更有效的加速 OER 反應的進行，而氧空缺的多寡與 Fe^{2+} 離子數量有密切關係。

表四： α -FeOOH、 β -FeOOH、 δ -FeOOH 比較表[1]。

	α -FeOOH	β -FeOOH	δ -FeOOH
Crystal structure			
			
C_{dl} value	2.94 $mFcm^{-2}$	4.76 $mFcm^{-2}$	3.73 $mFcm^{-2}$
Overpotential	281 mV	223 mV	292 mV
Oxygen Vacancy density	Low	High	low

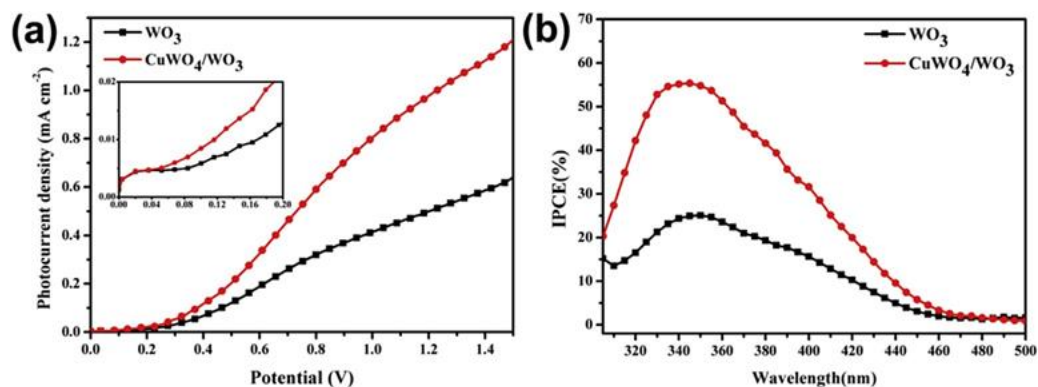
九、異質結構：氫氧化鐵奈米顆粒修飾三氧化鎢奈米片

WO_3 的結構為八面體，空隙多、表面積高、排列良好，不易受光照而斷鍵，有良好穩定性，並且擁有較長的電洞傳輸產物，FeOOH 則可以增加氧空缺，並且有良好光吸收率，彼此形成很好的合作，FeOOH 負責製造電洞[1]， WO_3 負責傳輸電洞，反應順利，防止電子電洞對再次複合[4]。我們會在本次實驗探討其對產氫效率的提升，並實際分析應用，期望能找到合適的觸媒材料來提升水分解產氫的效率。



圖十二： WO_3 晶格圖。

CuWO₄/WO₃ 異質結薄膜在可見光照射下比純 WO₃ 薄膜表現出 2 倍的光電流密度和更好的 PEC 性能，異質結的原位形成促進了兩種組分的界面接觸，並優化了電荷分離，由上述推測 CuWO₄/WO₃ 異質結板陣列薄膜為增強 PEC 性能的原因，異質結結構和低維度形態結構有望為水分解提供有前途的光陽極[8]。

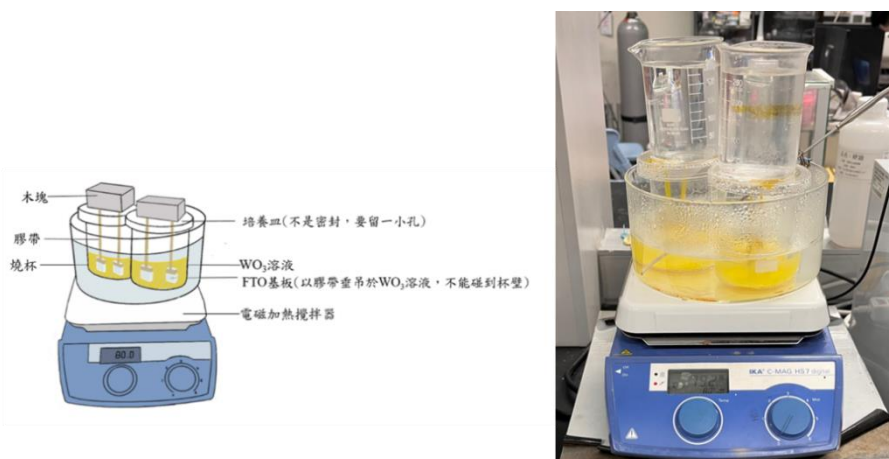


圖九：根據 Faqi Zhan 等人(2015) 的研究結果發現，CuWO₄/WO₃ 異質結薄膜在可見光照射下表現出(a)2 倍的光電流密度(b)光電轉換效率(IPCE)[8]。

研究目的(二)改良水熱合成法沉積 WO₃ 溶液對產氫效率之影響

十、本研究之簡易水熱法裝置

本實驗的簡易水熱法裝置，將FTO基板以膠帶黏貼於培養皿上垂吊，並以培養皿作為蓋子蓋在裝有WO₃溶液的燒杯上，使FTO基板完全浸置於WO₃溶液中，且在燒杯口與培養皿連接處留有一個小孔洞，可用於維持內外壓力差，並將木塊壓於培養皿上以防止培養皿翹起導致壓力逸散，最後將燒杯置於80°C 的水中進行水熱法。整體裝置成本低且易操作，相當適合大規模製造，可降低光觸媒產氫的成本，利於氫能源的發展。



圖十二：本研究之簡易水熱法裝置

(一)改良水熱合成法沉積 WO_3 溶液

1. 製備 WO_3 溶液

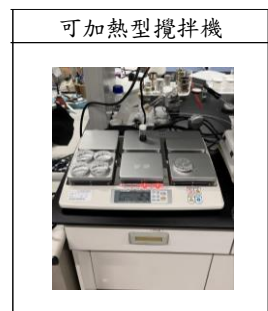
- (1) 以量筒量取 66ml **DI water(去離子水)**、16ml H_2O_2 、18ml HCl ，並混合。
- (2) 以電子分析天平稱取 0.6g WO_3 、0.28g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ，並混合。
- (3) 使用電磁加熱攪拌器，設置定溫(85°C)、500rpm，並混合 60ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，置入磁石攪拌石，將(1)於(2)攪拌 30 分鐘，濃度 0.014M。

2. FTO 基板清洗

- (1) 將 FTO 基板放入裝有丙酮的燒杯中，以超音波震盪機震洗 5 分鐘，以去除基板上的有機物。
- (2) 把丙酮清洗完的 FTO 基板，放入裝有異丙醇的燒杯中，以超音波震盪機震洗 5 分鐘，以去除丙酮及金屬離子。
- (3) 把異丙醇清洗完的 FTO 基板，放入裝有 DI water 的燒杯中，以超音波震盪機震洗 5 分鐘，以去除雜質。

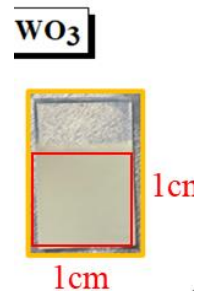
3. 製備具 WO_3 (0.014M)結晶之 FTO 基板

- (1) 將 FTO 基板置入 WO_3 溶液中。
- (2) 使水熱法容器中水位超過 WO_3 溶液。
- (3) 於數位式電磁加熱攪拌機維持 80°C 進行水熱法 3 小時。
- (4) 取出 FTO 基板，以 DI water 沖洗之。
- (5) 置於可加熱型攪拌機(見表二)上以 500°C 退火 2 小時。



4. 結構組成分析(量測 SEM、XRD、XPS 機台)

- (1)使用玻璃刀將製備完成的 FTO 基板切割成 1cm x 1cm 大小。
- (2)置入上述機台中，進行分析(見圖十六)。

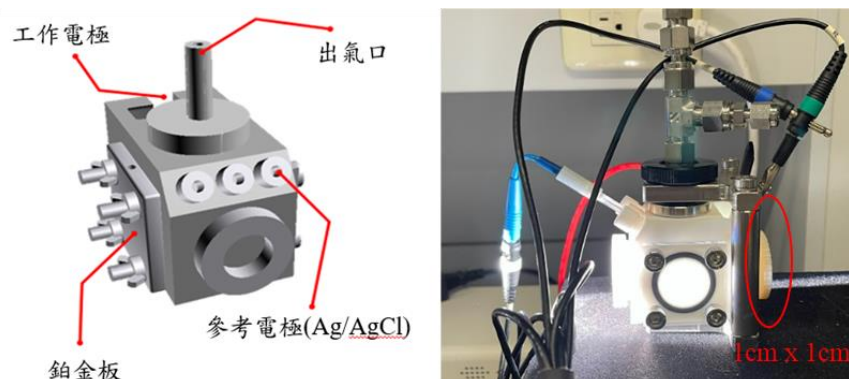


5. 光電化學性質分析(LSV、EIS、CV)

本研究光電化學性質分析電解槽皆在圖十三產氫裝置內進行

- (1) 取電解液 0.5M Na_2SO_4 倒入電解槽。
- (2) 工作電極為 FTO 基板，輔助電極為鉑金板，參考電極為 AgCl 。

- (3) 將電化學分析儀進行光源校正，校正為 100mW。
- (4) 設置 LSV 在 20 mV/s 的掃描速率下掃描範圍從 0 V 到 1.5 V (vs. Ag/AgCl)
- (5) 設置 EIS 在 0.8V 偏壓下測量



圖十三：本研究產氫裝置(單槽)。

研究目的(三)探討不同濃度(2.5,5,7.5 mM)的 FeOOH 溶液進行表面改質

對產氫效率之影響

(二) 探討不同濃度(2.5,5,7.5mM)的 FeOOH 溶液進行表面改質對產氫效率之影響

1. FeOOH 製備

(1) 電子分析天平秤取 0.033g、0.067g、0.10g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，並加入於 50ml 去離子水，配置 2.5,5,7.5mM 的 FeOOH。

(2) 置入超音波震盪機，震盪 30 分鐘。

2. 使用 FeOOH 於附有 WO_3 結晶之 FTO 基板進行改質

(1) 將附有 WO_3 結晶之 FTO 基板置入 FeOOH 溶液中。

(2) 於數位式電磁加熱攪拌機維持 28°C ，進行溶液浸泡法 10 小時。

(3) 取出 FTO 基板，以 DI water 沖洗之。

(4) 置於烘箱以 80°C 烘烤 24 小時。

3. 結構組成分析(量測 SEM、XRD、EDS、XPS、TEM 機台)

(1) 使用玻璃刀將製備完成的 FTO 基板切割成 1cm x 1cm 的大小。

(2) 置入上述機台中，進行分析。

4. 光電化學性質分析(LSV、EIS、CV)

(1) 取電解液 0.5M Na_2SO_4 倒入電解槽。

- (2) 工作電極為 FTO 基板，輔助電極為鉑金板，參考電極為 AgCl。
- (3) 將電化學分析儀進行光源校正，校正為 100mW。
- (4) 設置 LSV 在 20 mV/s 的掃描速率下掃描範圍從 0 V 到 1.5 V (vs. Ag/AgCl)
- (5) 設置 EIS 在 0.8V 偏壓下測量

(三) 探討本研究之材料是否能有效吸收太陽光並幫助水分解的過程

1. UV-vis 紫外可見光吸收光譜

- (1) 打開紫外分光光度計，暖機 30 分鐘。
- (2) 測量背景值。
- (3) 放入不同樣本並測量模擬太陽光波長 300~700nm 之間的吸收狀況。

樣本: (2.5,5,7.5mM)FeOOH 於附有 WO₃ 結晶之 FTO(1cm x 1cm)基板

2. IPCE 測量

IPCE 計算入射到光電化學電池上的光子轉換成在工作電極和輔助電極之間流動的光電流的效率。理論上若 IPCE 為 100%，則相當於每個入射光子產生一個光電子。然而，像是因入射光子反射產生的損失、半導體對光子的不完全吸收，以及電荷載流子在到達電解質之前在半導體內的重新結合，都會使 IPCE 值低於 100%。

$$IPCE(\%) = \frac{1240}{\lambda} \times \frac{J}{P_{light}}$$

λ : 波長(nm) J : 光電流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) P_{light} : 照明功率密度 ($\mu\text{W}/\text{cm}$)

- (1) 先將不同波長代入可得光子能量。(2) 再乘上不同照明功率密度電流密度可得 IPCE 值。

3. 法拉第效率

輸入固定的光電流密度，使水分解生成氫氣，根據 1atm、25°C 下 1mole 氣體體積為 24.5 L 可得氫氣生成莫耳數，將其乘以陰極反應式中電子莫耳數係數 2 和法拉第常數 96485，即可得實際反應之電量，最後除以理論反應之電量，即可得其法拉第效率，因此法拉第效率可被理解為是實際生成物與理論生成物之百分比。當法拉第效率越高，其產氫效率亦會變高。

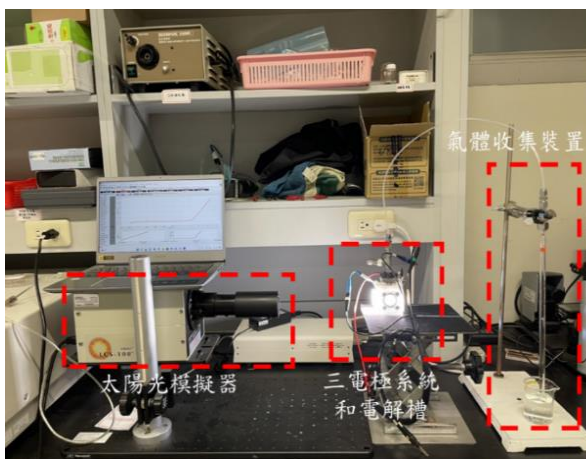
- (1) 將電解液 Na₂SO₄ 放置於電解槽中。
- (2) 在電解液中加入抑制氧氣的抑制劑—Na₂SO₃。

- (3) 測量在產氫過程中管內水下降 1ml 的時間。
- (4) 將測得的時間與氫氣莫耳數帶入法拉第公式
- (5) 乘上陰極反應式中電子莫耳數係數— 2。
- (6) 乘上法拉第常數 96485。
- (7) 除以光電流密度。
- (8) 計算出百分比，為法拉第效率。

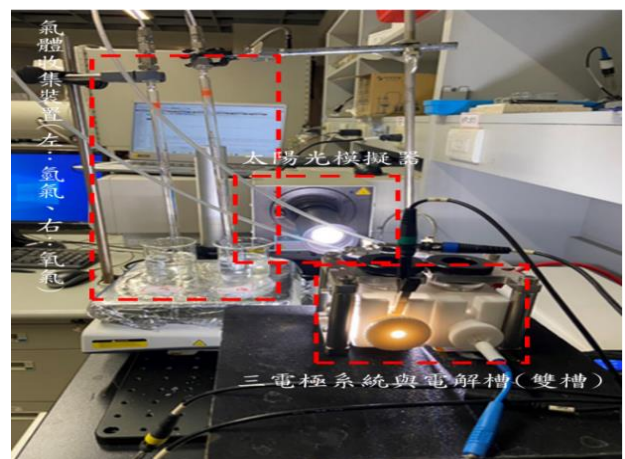
$$\text{The faradaic efficiency}(\xi) = \frac{\alpha F n}{\int_{t_1}^{t_2} J dt} \times 100\%$$

α : 反應的電子量 F : 法拉第常數(96485 Cmol⁻¹) n : H₂ 量(mole) J : 光電流密度

照光($h\nu$)產生 $\rightarrow e^-$ (電子) + h^+ (電洞)



圖十四：本研究法拉第效率裝置(單槽)



圖十五：本研究法拉第效率裝置(雙槽)。

參、研究結果與討論

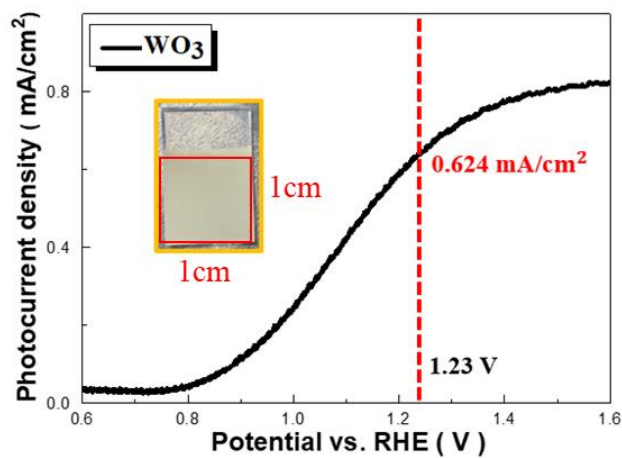
研究目的(四)對表面型態、結構組成與光電化學特性進行分析

一、光電化學結果

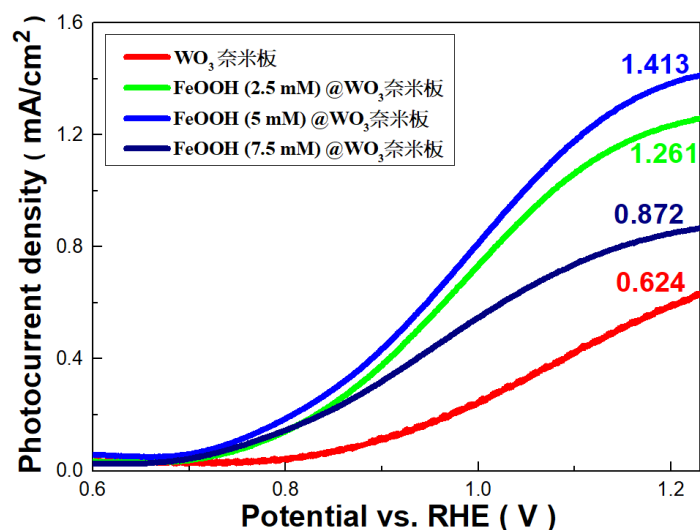
實驗中所有電化學實驗皆在三電極系統中的電化學工作站所測量，使用 $\text{FeOOH}@WO_3$ 奈米板 FTO 基板為工作電極，鉑金板為輔助電極， Ag/AgCl 為參考電極。所有測量中，根據以下等式轉換為可逆氫電極(RHE)的電位： $E(\text{vs. RHE}) = E_w + 0.059 \times \text{pH} + 0.197\text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ 。實驗中所指電位皆為 RHE。

(一) 光電化學結果—LSV(線性掃描伏安法)

LSV 是一種電化學技術，透過在工作電極上施加一個線性變化的電壓，分析在此範圍內外加電壓對電流密度的變化。



圖十六： $\text{WO}_3@FTO$ 在 1.23V 下的 LSV 圖。



圖十七：1.23V 下 WO₃@FTO 與使用 2.5,5,7.5mM FeOOH 進行表面改質的 LSV 圖。

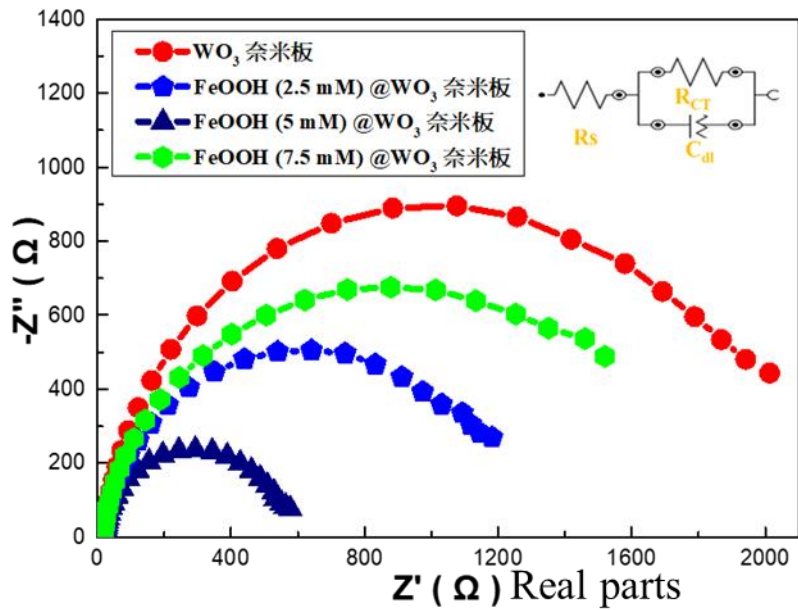
討論：

由圖十七可知，使用 5mM 的 FeOOH@WO₃ 奈米板進行表面改質在 LSV 分析中表現出最高的電流密度，並且在圖十七與圖十八之比較中，可以得知浸泡 FeOOH 後 FeOOH@WO₃ 奈米板後表現出高於 WO₃ 奈米板 2.3 倍的光電流密度，也印證了文獻回顧中異質結的原位形成促進了兩種組成成分的界面接觸，並優化了電荷分離，增強 PEC 性能。

(二) 光電化學結果—EIS(電化學阻抗圖譜)

EIS 是一種電化學測量，透過施加一個微小正弦電位波於電化學系統中，並不斷改變其反應之頻率，以計算出阻抗值。EIS 圖中半圓直徑為 R_{ct} 值(電荷轉移電阻)，R_{ct} 值越小，會有越小的過電位，同時也會有更好的電化學行為。我們的分析從 100 mHz 量到 10 kHz，代入公式得 R_{ct} 值。

下圖 R_s 是由電解液中產生的內部阻抗，R_{ct} 為載子傳輸時的阻抗值，也是此分析主要用來計算的數值，並且它會接近圖中的半圓直徑大小。



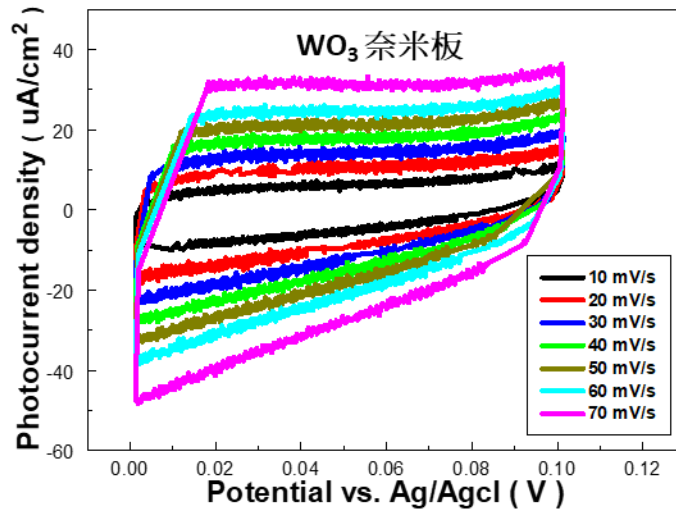
圖十八、純 WO_3 奈米板與 2.5,5,7.5mM $FeOOH@WO_3$ 奈米板的 EIS 圖

討論:

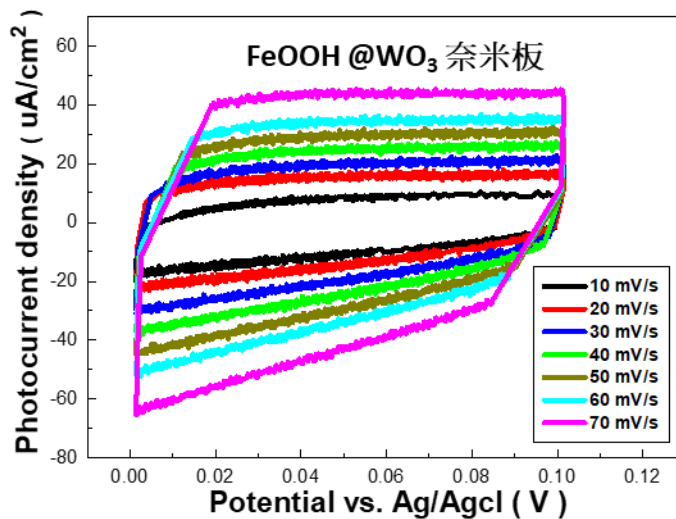
從圖十八可以看到 5mM 的 $FeOOH@WO_3$ 奈米板具有最小的半圓直徑，也就是說具有最小的電荷轉移電位同時也會有越小的過電位，並且根據 $E_{OER} = E_{OER}^0 + iR + \eta_{OER}$ ，可知最小過電位有助於降低水電解所需能量，達到理想的觸媒條件。

(三) 光電化學結果—CV(循環伏安法)

利用 CV(循環伏安法)施加一循環電位的方式在非法拉第電流區以不同掃描速率 (10mV/s-70mV/s)對樣品進行測試。可以得到光電流密度所對應電壓的圖，其中 CV 圖越對稱，可逆性、再現性越佳。



圖十九： WO_3 奈米板於 10 mV/s-70 mV/s 掃描速率下的 CV 圖。

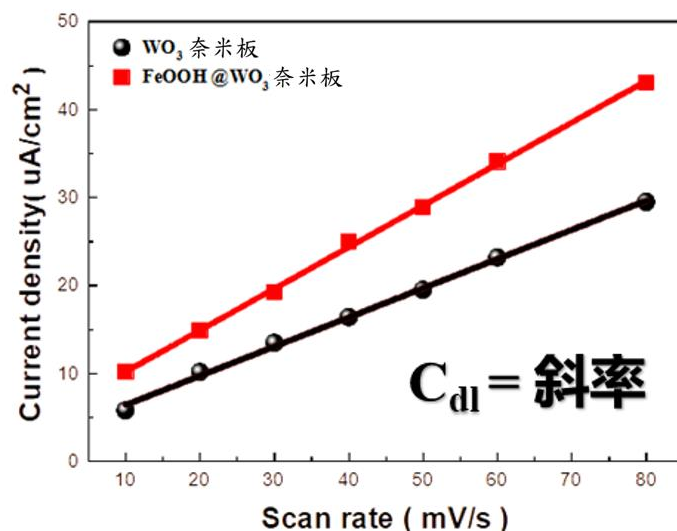


圖二十：5mM $\text{FeOOH}@ \text{WO}_3$ 奈米板於 10 mV/s-70 mV/s 掃描速率下的 CV 圖。

討論：

由圖十九、圖二十可看出 WO_3 奈米板和 $\text{FeOOH}@ \text{WO}_3$ 奈米板的 CV 圖皆相當對稱，而 CV 圖越對稱，代表其可逆性和再現性越佳，且其電容值經過 FeOOH 改質後由 $331 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 上升至 $472 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，高達近 42% 的提升。

(四) 光電化學結果—ECSA(電化學活性面積)



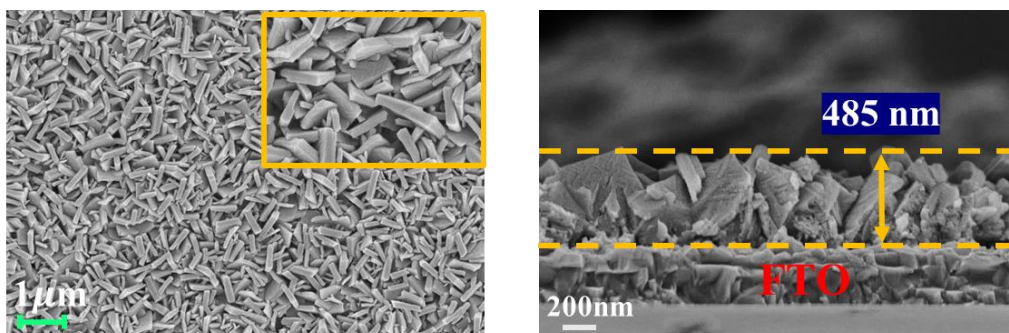
圖二十一：純 WO₃ 奈米板與 5mM FeOOH@WO₃ 奈米板的 C_{dl} 圖。

討論：

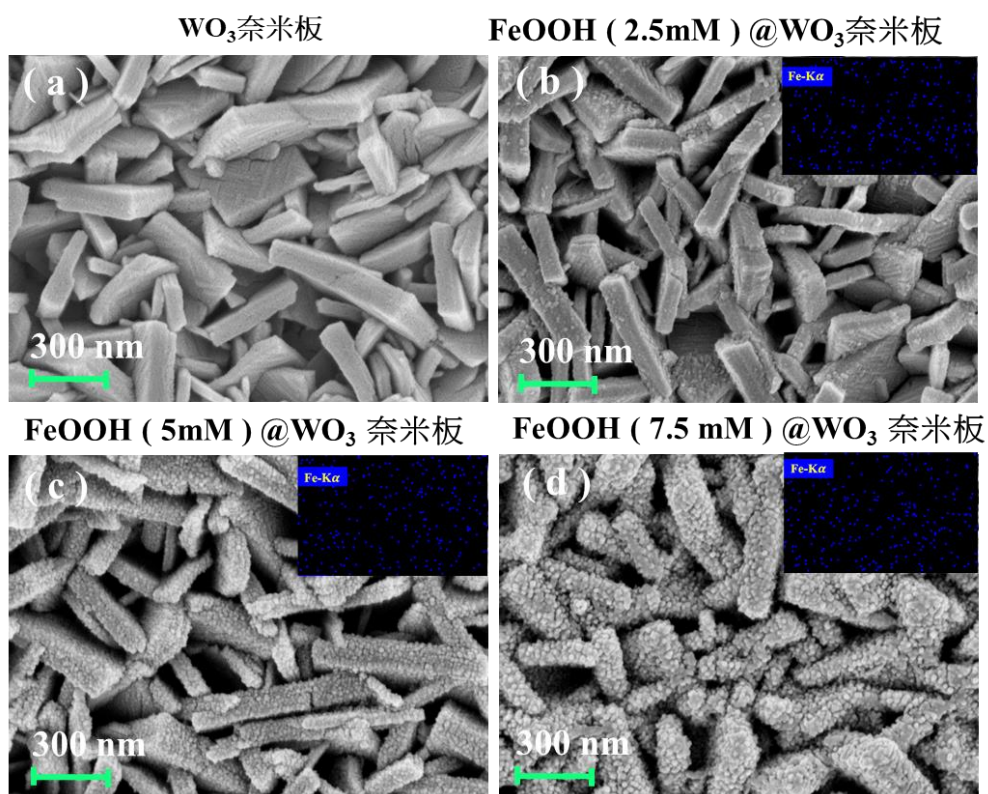
利用 CV 圖中間電位下的電流密度差為縱座標，掃描速率為橫坐標，可繪得電化學雙層電容曲線(C_{dl})，並根據 $ECSA = S \cdot C_{dl} / C_s$ 計算 ECSA，式中 ECSA 為電化學活性面積；S 為電極表面積；C_{dl} 為雙層電容；C_s 為比電容，其中 S 和 C_s 為定值，因此 ECSA 和 C_{dl} 成正比關係，當 C_{dl} 斜率越大時 ECSA 亦會增大，而電化學表面積越大，代表其活性位點越多，有利於產氫產氧的反應速率。由圖二十一中可看到結晶了 FeOOH 的 WO₃ 奈米板其 C_{dl} 斜率高於純 WO₃ 奈米板，代表結晶了 FeOOH 的 WO₃ 奈米板具有較大的電化學活性面積，證實了利用 FeOOH 進行表面改質確實能達成增加其電化學表面積的作用，並使其活性點位增加促進其產氫產氧的速率。

二、結構組成分析

(一)結構組成分析—SEM(掃描電子顯微鏡) 分析、EDS(能量色散 X 射線光譜) 分析
使用 X 射線激發出樣品的特性 X 光，即可得出樣品中的化學成分及含量。此外透過 EDS 中的 mapping 功能，可得區域內元素分布情形。



圖二十二：WO₃ 的 SEM 影像。

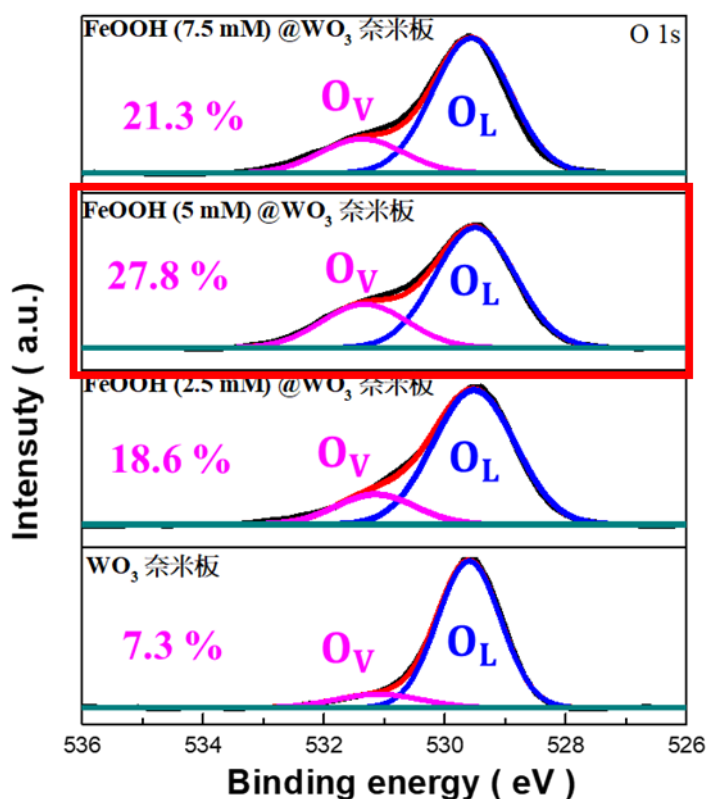


圖二十三：圖(a) WO₃、(b) FeOOH(2.5mM) @WO₃、(c) FeOOH(5mM) @WO₃、圖(d)FeOOH(7.5mM) @WO₃ 的 SEM 影像圖；右上方圖皆為相對應之 EDS mapping 圖譜。

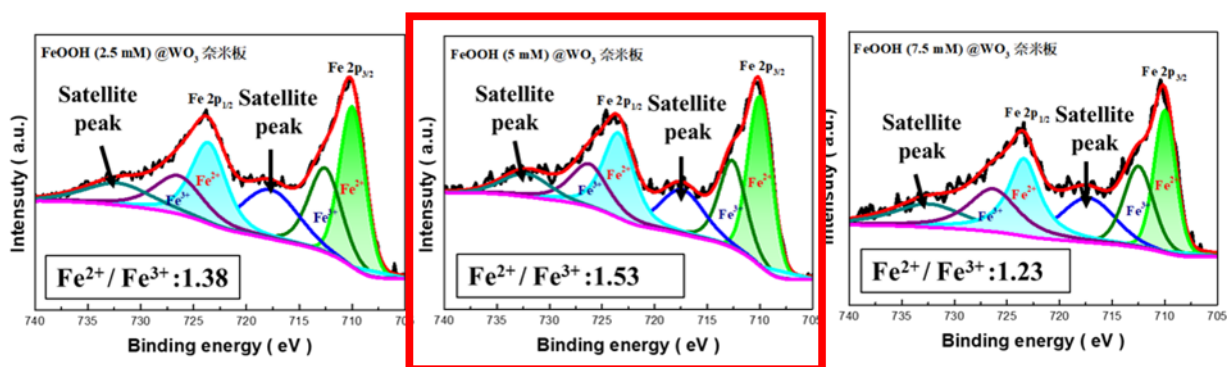
討論：

從圖二十二中可看到 WO₃ 成板狀均勻排列於 FTO 基板表面，其沉積厚度為 485nm。圖二十三(b) (c) (d) 的 SEM 圖和其右上方的 EDS mapping 圖皆可看到 FeOOH 奈米顆粒附著在 WO₃ 上，並由 EDS 中的 mapping 功能可得區域內 FeOOH 分布情形，且隨著 FeOOH 的濃度越高，其所結晶的顆粒也越多，證實了 FeOOH 確實有成功結晶於 WO₃ 奈米板上。

(二) 結構組成分析—XPS(X 射線光電子能譜學)分析



圖二十四：O(氧) 1s 的 XPS 圖。(O_V 氧空缺 O_L 晶格氧)



圖三十二：Fe(鐵)2p 的 XPS 圖。

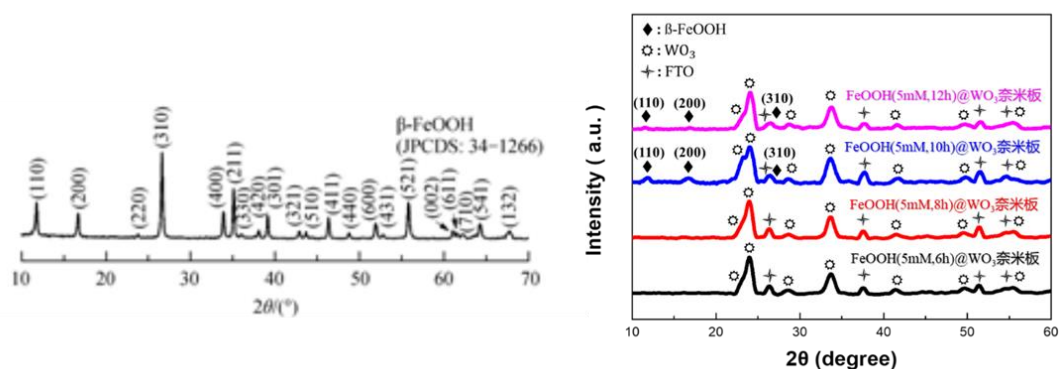
討論:

氧空缺在載子傳輸過程中扮演著重要的角色，氧空缺的數目與 FeOOH 中的 Fe²⁺和 Fe³⁺的比例有著密切關係，當氧空缺比例增加時，Fe²⁺比例也會隨之提高，如上圖二十四、圖二十五，此結果可以依 XPS 加以證明。圖二十四中 529.6eV 的峰值是晶格氧(O_L)

的特徵峰，531.4eV 是氧空缺(O_v)的特徵峰，經過不同濃度(2.5, 5, 7.5 mM) 的 FeOOH 浸泡可得各濃度 O_L 和 O_v 的數據，並以積分計算圖形底下面積，利用 O_v/O_v+O_L 公式可計算各濃度的氧空缺比例，其中浸泡 2.5mM FeOOH 的 WO₃ 奈米板其氧空缺比例為 18.6%，浸泡 7.5mM FeOOH 的 WO₃ 奈米板其氧空缺比例為 21.3%，而浸泡 5mM FeOOH 可得氧空缺比例最大值 27.8%，相比於純 WO₃ 奈米板的氧空缺比例增加了 20.5%。氧空缺比例越高越有利於我們的實驗進行，因為氧空缺能幫助電洞的傳輸且能與帶正電的電洞結合產生氧氣防止電子電洞對再次複合，並可增加電化學活性位點，以提高 PEC 性能。圖二十五中 710.2 eV 和 723.4 eV 為 Fe²⁺ 的特徵峰，712.4 eV 和 726.6 eV 為 Fe³⁺ 的特徵峰，以積分計算面積再利用 $Fe^{2+}/Fe^{2+}+Fe^{3+}$ 公式可看出不同濃度下 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的比例，其中以結晶了 5mM FeOOH 的 WO₃ 奈米板具有最高的 Fe²⁺ 比例 1.53，可與上述所說的當氧空缺比例增加時，Fe²⁺ 的比例也會隨之提高做呼應，綜合以上兩圖二十四、圖二十五可知 FeOOH(5mM) @WO₃ 奈米板具有最高的氧空缺和 Fe²⁺ 比例，因此其 PEC 性能為三者中最優質的。

(三)結構組成分析—XRD(X 射線晶體學) 分析

當特徵 X 光進入整齊重複排列的原子時，就會繞射產生繞射圖譜，並與圖譜資料庫對比，可以得知量測的材料為何，並且可利用圖譜峰值強度，來判定結晶性優劣。



圖二十六：WO₃ 於 5mM FeOOH 溶液下分別浸泡 6, 8, 10, 12 小時之 XRD 圖

討論:

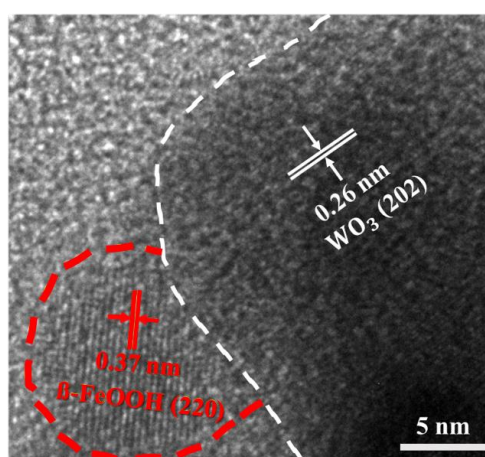
XRD 圖晶體才有精確的譜線特徵。把樣品中最強峰的強度和標準物質的進行對比，可以定性知道樣品的結晶度。從圖二十六可看到明顯的峰值，能表示 β-FeOOH 確

實有結晶材料上面，且經由不同時間 5mM 之 FeOOH 浸泡，可觀察到 β -FeOOH 結晶含量在 10 小時為最高，而越高的 β -FeOOH 結晶性有助於其整體電化學表現，這也是我們選擇浸泡 10 小時之原因。

(四) 結構組成分析—TEM(穿透式電子顯微鏡)分析

TEM 是藉由穿透電子束打至試片，並從另一端的偵測器接收特定電子訊號，即可得材料內部的形態、晶體原子結構。

材料種類	XRD	TEM
WO ₃	202	0.26nm
β -FeOOH@WO ₃	220	0.37nm



圖二十七：FeOOH(5mM) @WO₃ 之 TEM 圖

討論：

從圖二十七中可看到 WO₃ 和 β -FeOOH 兩者確實有接合在一起形成異質結構，並且透過 TEM 分析可得晶體晶面間距，而每種晶體都有不同的晶面間距，藉此可確認 FTO 基板上沉積的材料確實為 WO₃ 和 β -FeOOH。

三、效能分析

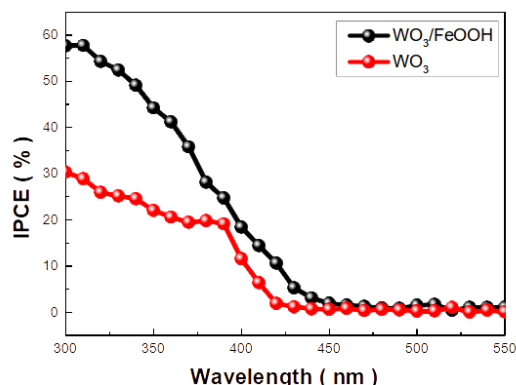
(一)效能分析—IPCE(光電轉化效率) 分析

$$IPCE(\%) = \frac{1240}{\lambda} \times \frac{J}{P_{light}}$$

λ ：波長(nm)

J：光電流密度(μ A/cm²)

P_{light} : 光功率密度 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)

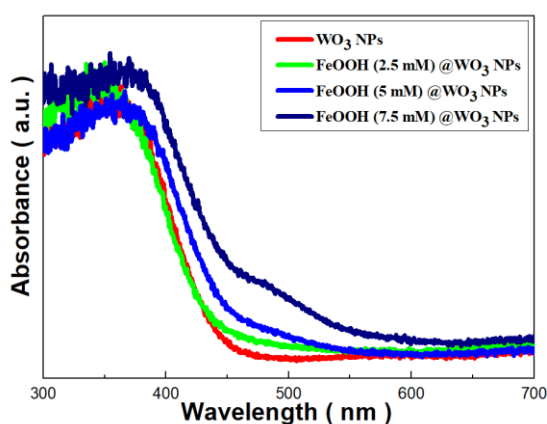


圖二十八：純 WO_3 奈米板與 $5\text{mM FeOOH}@/\text{WO}_3$ 奈米板的 IPCE 值。

討論:

$5\text{mM FeOOH}@/\text{WO}_3$ 奈米板在太陽光範圍的轉換效率比純 WO_3 奈米板都更有優勢，特別是在 300nm WO_3/FeOOH 奈米板提升約為純 WO_3 奈米板的兩倍，從圖二十八中可以得到，使用 FeOOH 在 $300\sim 400\text{nm}$ 進行改質後大大提升了 IPCE 值。

(二)效能分析—UV-vis (紫外-可見光光譜) 分析



圖二十九：純 WO_3 奈米板與 $2.5, 5, 7.5\text{mM FeOOH}@/\text{WO}_3$ 奈米板的 UV-vis。

討論：

UV-vis 以紫外線~可見光區域連續光譜作為光源照射樣品，可得不同波長相對應的吸收強度。由圖二十九可觀察到 $2.5, 5, 7.5\text{mM FeOOH}@/\text{WO}_3$ 奈米板與純 WO_3 奈米板相比，經過 FeOOH 修飾的奈米板確實能夠增加本材料在可見光波段的光吸收強度，有助於本實驗之光觸媒材料有效吸收太陽光並提高其電子/電洞(e^-/h^+)分離率。

(三)效能分析—法拉第效率分析(單、雙槽)

描述電荷在促進電化學反應系統中轉移的效率，並以實際生成物與理論生成物的百分比化為數學式。

$$\text{The faradaic efficiency}(\xi) = \frac{\alpha F n}{\int_{t_1}^{t_2} J dt} \times 100\%$$

α ：反應的電子量

F ：法拉第常數(96485 Cmol⁻¹)

n ：H₂ 量(mole)

J ：光電流密度

單槽:固定 2mA，4806 秒為 1ml 氫氣生成的時間，五重覆平均值

$$\text{The faradaic efficiency}(\xi) = \frac{2 \times 96485 \times (4.08 \times 10^{-5})}{0.002 * 4806} \times 100\% = 81.9\%$$

雙槽:固定 5mA，1871 秒為 1ml 氫氣生成的時間，五重覆平均值

$$\text{The faradaic efficiency}(\xi) = \frac{2 \times 96485 \times (4.08 \times 10^{-5})}{0.005 * 1871} \times 100\% = 84.2\%$$

表五：法拉第效率五重覆量測時間(單、雙槽)

種類(次數)	單槽時間(秒)	雙槽時間(秒)
1	4800	1866
2	4805	1869
3	4807	1870
4	4809	1874
5	4809	1876
平均值	4806	1871

討論：

在實驗中我們會先測量在產氫過程中管內水下降 1ml 的時間，並將測得的時間與氫氣莫耳數帶入法拉第公式，乘上陰極反應式中電子莫耳數係數— 2，乘上法拉第常數 96485，再除以光電流密度，作為實際生成物與理論生成物的出百分比，為法拉第效率。本實驗之材料比較相關文獻上產氫法拉第效率，能達到 81.9%(單槽)與 84.2%(雙槽)

的法拉第效率，是非常優秀的數值，其良好的產氫效率，是相當具有潛力的光觸媒材料。

表六：與文獻的 LSV、法拉第效率之比較。

文獻	項目	LSV	法拉第效率
	WO ₃ /PANI [11]	0.499 mA/cm ²	29.48%
	WO ₃ /Conducting Polymer [12]	2.5 mA/cm ²	56%
	WO ₃ /BiVO ₄ [13]	0.8 mA/cm ²	—
	WO ₃ -OV [14]	1.35 mA/cm ²	—
	本研究 β FeOOH@WO ₃	1.413 mA/cm ²	81.9%(單槽)/84.2%(雙槽)

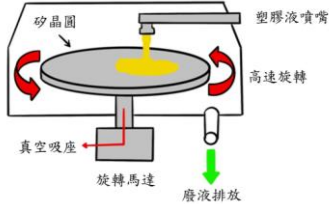
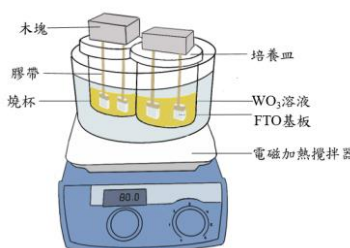
四、本研究問題討論

(一)為何使用水熱法製備薄膜而不是旋轉塗佈機？

Ans：

在沉積 WO₃ 時，我們亦嘗試了以旋轉塗佈的方式將 WO₃ 沉積於 FTO 基板上，但沉積效果顯然比水熱法差，因其高速旋轉易使 WO₃ 沉積的不均勻，且旋轉塗佈機較適用於可溶的化學藥劑，本實驗所使用的 WO₃ 屬於難溶的化學藥劑，因此相對於利用旋轉塗佈的方式，水熱法更符合我們沉積 WO₃ 所需的條件。再者，利用旋轉塗佈的方式並不適合用於大量製造，因旋轉塗佈需要人力操作，易使製作成本提升且製造相對的麻煩。

表七：旋轉塗佈機與簡易水浴法裝置之比較。

項目	儀器	旋轉塗佈機	簡易水浴法裝置
適用對象		可溶化學藥劑	化學溶劑皆可
均勻程度		因高速旋轉塗佈不均勻	相對安全且結晶均勻
適用材料		高分子材料	小分子材料
示意圖			

(二)本研究為何選擇 PEC 系統而不是 PC 系統？

Ans：

PEC 系統相較 PC 系統有幾點優勢：

1. 可以抑制光生電子電洞對再次複合，以提升載子分離及傳輸的效率。
2. 陽極和陰極的產物可以分開收集，省去分離產物的成本，加上本研究所需之產物為氫氣，不用透過額外手段來分離氧氣，收集產物。
3. PC 系統主要為粉狀，不利於修飾。

因為上述種種原因，PC 系統之效率普遍不及 PEC 系統。

肆、結論與應用

研究目的(五)探討本研究之材料是否能有效吸收太陽光並幫助水分解的過程

一、研究結論

常見產氫材料 α -Fe₂O₃、BiVO₄ 共同缺點為電子電洞對複合率高，本研究使用具有較長的電洞擴散長度 (~500 nm)，高電子遷移率 (~12 cm² V⁻¹ s⁻¹) 的 WO₃，富含氧空缺可以有效促進光生載流子的分離，為光催化析氧反應提供活性位點的 β -FeOOH 做為研究對象，在本次實驗探討以 β -FeOOH 對 WO₃ 奈米板進行改質於產氫效率的提升。

我們將實驗成果的結論整理如下：

(一)模擬太陽光輔助進行光電化學水分解產氫

根據 UV-vis 可知 WO₃、 β -FeOOH 於太陽光範圍有吸收，並於 IPCE 測量中得知其於太陽光範圍有吸收光子並產生電子，顯現出本研究材料具有潛力的一項特性，可望成為未來產氫發展的重點。

(二)光電化學分析：

使用不同濃度(2.5,5,7.5mM) β -FeOOH 對 WO₃ 奈米板進行改質，於光電化學分析中選出於電化學分析表現良好的濃度 5mM。

1. LSV： β -FeOOH(5mM) @WO₃ 奈米板比純 WO₃ 奈米板在 1.23 V vs. RHE 下，電流密度從 0.63mA/cm² 升高至 1.41mA/cm²，約為純 WO₃ 奈米板的兩倍。
2. EIS：可以得知 5mM 的 FeOOH@WO₃ 奈米板具有最小的半圓直徑，在具有最小的電荷轉移電位同時也會有越小的過電位，有助於降低水電解所需能量。
3. CV：可看出 WO₃ 奈米板和 FeOOH@WO₃ 奈米板的 CV 圖皆相當對稱，而其中 CV 圖越對稱，代表其可逆性和再現性越佳，且其電容值經過 FeOOH 改質後由 331 μ F·cm⁻² 上升至 472 μ F·cm⁻²，高達近 42% 的提升。
4. ECSA：可看到結晶了 FeOOH 的 WO₃ 奈米板其 C_{d1} 斜率高於純 WO₃ 奈米板，代表結晶了 FeOOH 的 WO₃ 奈米板具有較大的電化學活性面積，證實了利用 FeOOH 進行表面改質確實能達成增加其電化學表面積的作用，並使其活性位點增加促進其產氫產氧的速率。

(三)結構組成分析

1. SEM：能從中看到沉積型態、隨濃度提高改質上去的氫氧化鐵顆粒越多，並從EDS的mapping圖能看到分佈的十分均勻。
2. XPS：結晶5mM的FeOOH在三個濃度中有最高的氧空缺比例，比純WO₃奈米板多增加20.5%，並且同時擁有最高的Fe²⁺比例，二者特性有利於反應進行，表現出最優的PEC性能。
3. XRD：可得知β-FeOOH確實有結晶到材料上，及獲得確切的結晶程度。

(四)法拉第效率：本研究達到81.9%(單槽)與84.2%(雙槽)的法拉第效率，是非常優秀的數值，其良好的產氫效率，是相當具有潛力的光觸媒材料。

表六:與文獻的LSV、法拉第效率之比較。

文獻	項目	LSV	法拉第效率
	WO ₃ /PANI [11]	0.499 mA/cm ²	29.48%
	WO ₃ /Conducting Polymer [12]	2.5 mA/cm ²	56%
	WO ₃ /BiVO ₄ [13]	0.8 mA/cm ²	-
	WO ₃ -OV [14]	1.35 mA/cm ²	-
	本研究β FeOOH改質WO ₃ 奈米板	1.413 mA/cm ²	81.9%(單槽)/84.2%(雙槽)

(四)單槽電解槽與雙槽電解槽之比較

表八:單槽電解槽與雙槽電解槽之比較

項目	種類	單槽電解槽	雙槽電解槽
法拉第效率(五重覆平均值)		81.90%	84.20%
是否添加亞硫酸鈉 (氧氣抑制劑)		O(是)	X(否)
氫氣收集		需要添加亞硫酸鈉以確保收集之氣體為氫氣	氫氣跟氧氣可分開收集

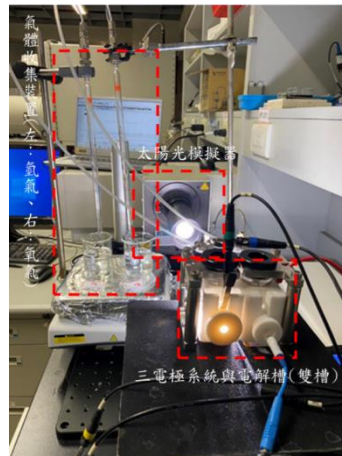
二、後續研究(初審通過到國際科展比賽前)

在後續的研究我們利用雙槽電解槽並加入 PEM(proton exchange membrane，質子交換膜)來提升產氫的效率。PEM 作為 H^+ 從陽極傳到陰極的媒介，能通過隔開陰極、陽極的反應使兩邊有濃度差而加速反應，能分離氫氣、氧氣以便後續利用。我們利用雙槽電解槽實際電解水產氫，並測量其材料耐受性和穩定性。

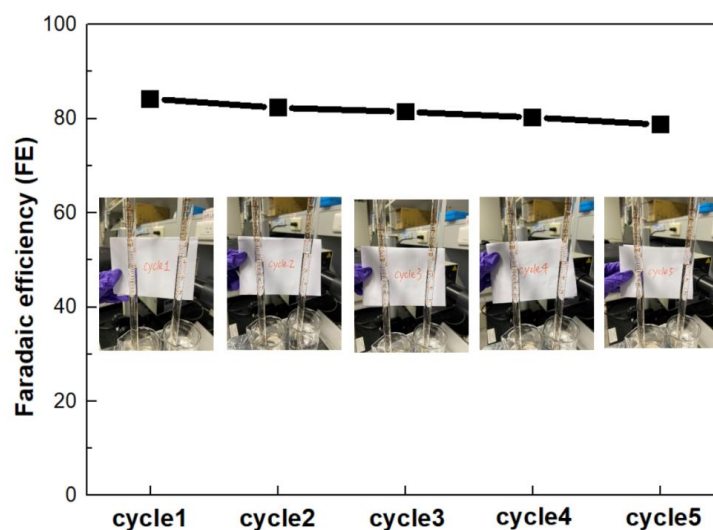
(一) 本研究材料之耐受性—法拉第效率分析(雙槽)

固定光電流 5mA，分五次量測 1ml 氫氣生成的時間，利用法拉第效率測其材料耐受性，確實記錄每一次循環所需時間，再帶入法拉第效率公式即可得每一個循環的法拉第效率。

注意：在每一次循環後皆加水至電解槽中使其與初始水位相同。



圖三十八：法拉第效率裝置(雙槽)



圖三十九：cycle1~5 的法拉第效率

表九：cycle1~5 的法拉第效率數值與花費時間

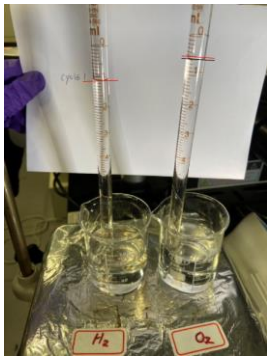
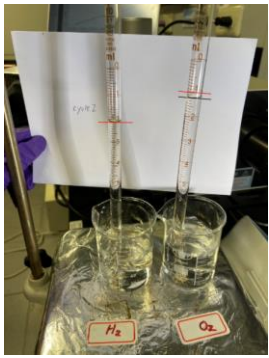
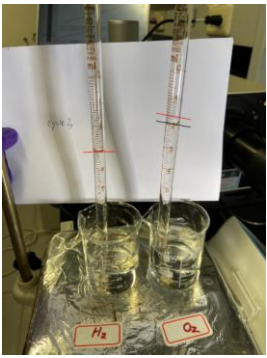

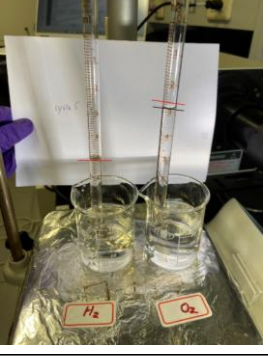
cycle \ 項目	FE(%)	t(s)
1	84.2	1871
2	82.3	1914
3	81.45	1934
4	80.23	1963
5	78.78	2000

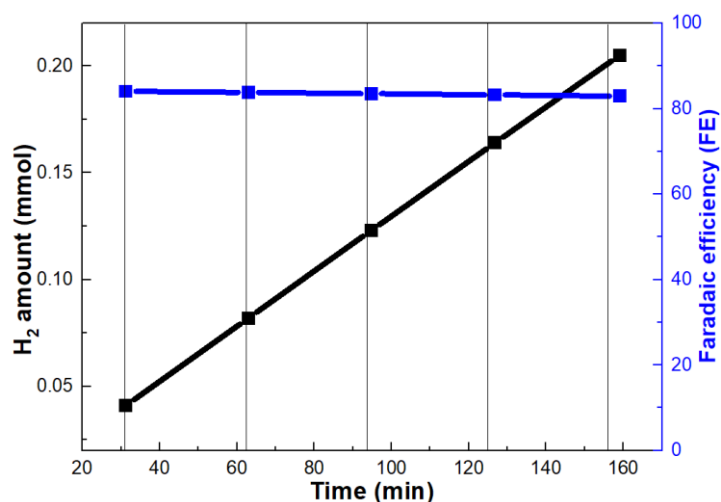
連續測五個循環後觀察其法拉第效率，可以發現經過五次循環後法拉第效率下降幅度並不大，代表本研究開發之材料其耐受性佳。

(二) 本研究材料之穩定性—實際應用電解水(產氫產氧)

利用雙槽電解槽電解水可分別收集氫氣與氧氣，藉由水分解方程 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 可知產氫和產氧的體積比應是 2:1，而在實際電解水的過程中，我們固定每一次循環所生成的氫氣體積，連續循環五次，紀錄每一次循環所生成的氧氣體積位置以及每一次循環所需的時間。

表十：電解水實際與理論(產氫產氧)比例

cycle	1	2	3
氫氣、氧氣比例圖			
cycle	4	5	
氫氣、氧氣比例圖			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> <p>— 理想刻度 — 實際刻度</p> </div>



圖四十:cycle1~5 的法拉第效率數值與 H₂ 生成數值

表十一:cycle1~5 的花費時間、產生氫氣的毫莫耳數與法拉第效率數值

項目 時間(分鐘)	mmol	法拉第效率(%)
31.25	0.041	84
62.95	0.082	83.8
94.75	0.123	83.5
126.81	0.164	83.2
159.1	0.205	82.9

討論:

表十可以發現在每一次循環中生成的氫氣和氧氣的體積比皆接近 2:1，借此可確認集氣管中所收集的氣體各為氫氣和氧氣，氣體沒有混雜在一起。圖四十的左邊縱軸(黑色線)為每次循環生成的氫氣毫莫耳數，右邊縱軸(藍色線)為每次循環的法拉第效率，而每一個時間軸間隔皆是以第一次循環所需的時間來做間隔，可藉由每一次循環產生的數據點位置與時間軸位置的偏離程度測其材料穩定性，在圖四十與表十一中可以看到經歷五次循環每次循環與時間軸的差距皆不大代表本實驗之材料穩定性不錯。

伍、參考文獻

- [1] Hu, J., Li, S., Chu, J., Niu, S., Wang, J., Du, Y., ... & Xu, P. (2019) . Understanding the phase-induced electrocatalytic oxygen evolution reaction activity on FeOOH nanostructures. *ACS Catalysis*, 9(12) , 10705-10711.
- [2] Hutchings, R., Müller, K., Kötzer, R., & Stucki, S. (1984) . A structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. *Journal of materials science*, 19(12) , 3987-3994.
- [3] 氫能委員會 氫氣市場成長預測；2021
- [4] Zheng, G., Wang, J., Liu, H., Murugadoss, V., Zu, G., Che, H., ... & Guo, Z. (2019) . Tungsten oxide nanostructures and nanocomposites for photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale*, 11(41) , 18968-18994.
- [5] Kim, J. H.; Lee, J. S., BiVO₄-based heterostructured photocatalysts for solar water splitting: a review. *Energy and Environment Focus* 2014, 3 (4) , 339-353.
- [6] Shinde, P. S., Annamalai, A., Kim, J. Y., Choi, S. H., Lee, J. S., & Jang, J. S. (2015) . Fine-tuning pulse reverse electrodeposition for enhanced photoelectrochemical water oxidation performance of α -Fe₂O₃ photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(10) , 5281-5292.
- [7] Liu, X., Liu, Y., Su, J., Li, M., & Guo, L. (2015) . Facile preparation of BiVO₄ nanoparticle film by electrostatic spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting. *international journal of hydrogen energy*, 40(38) , 12964-12972.
- [8] Zhan, F., Li, J., Li, W., Liu, Y., Xie, R., Yang, Y., ... & Chen, Q. (2015) . In situ formation of CuWO₄/WO₃ heterojunction plates array films with enhanced photoelectrochemical properties. *international journal of hydrogen energy*, 40(20) , 6512-6520.
- [9] Pereira, M. C., Garcia, E. M., da Silva, A. C., Lorençon, E., Ardisson, J. D., Murad, E., ... & Rocha, M. V. J. (2011) . Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry*, 21(28) , 10280-10282.
- [10] Annamalai, A., Shinde, P. S., Subramanian, A., Kim, J. Y., Kim, J. H., Choi, S. H., ... & Jang, J.

- S. (2015) . Bifunctional TiO₂ underlayer for α -Fe₂O₃ nanorod based photoelectrochemical cells: enhanced interface and Ti⁴⁺ doping. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(9) , 5007-5013.
- [11]Hao, Z., Ruan, M., Guo, Z., Yan, W., Wu, X., & Liu, Z. (2021). The synergistic role of the photosensitivity effect and extended space charge region in an inorganic – organic WO₃/PANI photoanode for efficient PEC water splitting. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(11), 2893-2906.
- [12] Jeon, D., Kim, N., Bae, S., Han, Y., & Ryu, J. (2018). WO₃/conducting polymer heterojunction photoanodes for efficient and stable photoelectrochemical water splitting. *ACS applied materials & interfaces*, 10(9), 8036-8044.
- [13]Pihosh, Y., Turkevych, I., Mawatari, K., Asai, T., Hisatomi, T., Uemura, J., ... & Kitamori, T. (2014). Nanostructured WO₃/BiVO₄ photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Small*, 10(18), 3692-3699.
- [14]Zhang, R., Ning, F., Xu, S., Zhou, L., Shao, M., & Wei, M. (2018). Oxygen vacancy engineering of WO₃ toward largely enhanced photoelectrochemical water splitting. *Electrochimica Acta*, 274, 217-223.

【評語】 200016

本研究使用 β -FeOOH 奈米粒子修飾 WO_3 奈米板的表面，並以太陽光最為能量來源進行水解產氫的研究。建議應考量未來應用太陽光照射水中電解板時的效率問題以提升其應用性。