

2022 年【全國科學探究競賽-這樣教我就懂】

高中（職）組 成果報告表單

題目名稱：德不銡，必有磷—電解水製氫銡銡電極效率之研究

一、摘要

隨著環保意識高漲，有關再生能源的研究正如火如荼的進行，其中氫能源備受矚目，然而目前並沒有穩定高效且符合成本的產氫方式。因此，本研究以尋找高效率水電解電極為目標，透過電鍍法將不同比例的銡、銡金屬及磷酸鹽鍍於泡沫銡基材上製成電極，試圖找出最佳配方。

依據本研究結果，綜合而言，在銡、銡濃度各為 0.25 M 並在磷酸鹽濃度為 0.05 M 時的電鍍配方具有最佳的效能，其於產氫端(HER)在電流密度為 10 mA/cm² 時的過電位為 -59 mV。

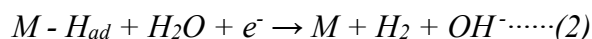
二、探究題目與動機

近幾年不論是課本或是新聞均在強調節能減碳的重要，目前造成全球暖化的一大原因即是內燃機燃燒化石燃料產生的溫室氣體。氫燃料電池的零污染與高能量密度有望取代傳統內燃機，但是現今製氫的主流方法為裂解碳氫化合物，仍會產生溫室氣體。在不遠的將來，核融合有望成為發電的主流，屆時可以利用我們國中所學的電解水產生氫與氧，配合氫燃料電池，達成完全零碳排的目標。因此我們想要研究如何提高電解水的效率，使能量損耗降到最低。

三、探究目的與假設

電解水的反應包含陰極反應和陽極反應，陰極反應(產氫)包含兩步驟，兩個電子的轉移；陽極反應(產氧)包含四步驟，四個電子的轉移，而我們這次主要聚焦在陰極反應(產氫)。

- 產氫端反應機構(Hydrogen Evolution Reaction，簡稱 HER)：



or



(X.-P. Li, C. Huang, W.-K. Han et al., 2021)

- 測量電解水效率有過電位與塔佛斜率兩種主要指標：

- 過電位(Overpotential)：根據能斯特方程式與 IUPAC 氧化還原電位標準，析氫反應： $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 的反應所需標準還原電位為 $E_0 = 0V$ 。析氧反應也就是

$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^-$ 的反應所需標準還原電位為 $E_0 = -1.23V$ 。過電位即是實際測量的還原電位與理論值之差異，也可以說過電位 = $|E_{\text{測量值}} - E_0|$ 。過電位愈低代表效率愈高，為判斷效率的主要依據。

- 塔佛斜率(Tafel Slope): 依據塔佛方程式，可以利用實驗測得的過電位及電流密度求出其在特定電流密度下的「塔佛斜率」，單位為 $mV \text{ dec}^{-1}$ ，以預估其在更高電流下的過電位表現，在過電位之後判斷，其完整方程式如下：

$$\eta = b \log(j/j_0)$$

其中， η 為過電位， b 為塔佛斜率， j 為實驗測得之電流密度， j_0 則為交換電流密度，即水電解反應達動態平衡時的電流密度。由前述內容得知，在相同電流密度下，過電位與電極效能有正相關，而塔佛斜率愈小，也代表其效能較為理想。(Shinagawa et al., 2015)

● 電極材料選擇

- Co^{2+} (鈷離子): 具有多種氧化態，能加速鈷和超氧化物等反應物之間的電子轉移，且相較鉻離子，反應途徑所需的能量較低。(Rekha, 2021)
- Cr^{3+} (鉻離子): 鉻離子的電子組態為 $[Ar]d_{xy}^1d_{yz}^1d_{xz}^1$ ，存在單電子的 d 軌域能加速反應物的電子轉移與吸脫附。(Dong et al., 2016)
- 磷酸根衍生物: 磷酸根(包含 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})與金屬鹽類結構可以增加電極表面積，形成曲率大的片狀結構，使尖端電場增強、加速反應(Kim et al., 2021)，穩定的 P-O 鍵結使表面結構不易變形、阻礙反應。(Zhao et al., 2020)
- 泡沫鎳: 由鎳金屬形成的立體網格狀結構，具有高表面積，較平滑表面附著更多表面材料，同時鎳的高導電度有助於加速電子傳遞。(Liu et al., 2020)

透過以上查詢到的研究資料，我們產生了兩個假設：

如果利用泡沫鎳為基材、並在電鍍液中混合鈷與鉻離子將有助於提升效率。

若同時再添加磷酸鹽類，則能更進一步提升效率。

● 研究目的：

1. 研究不同濃度鈷鉻比例電鍍液對電極效率的影響，並找出最佳配方。
2. 研究磷酸鹽濃度對鈷鉻電極效率的影響，並找出最佳配方。

四、探究方法與驗證步驟

● 實驗設計

為達成研究目的，我們分別針對二個研究目的設計兩組不同實驗，主要改變電鍍液中不同成分的濃度比例，詳細變因表如下：

○ 實驗一：探討鈷鉻濃度比例對效率的影響

表一 實驗一之變因

組名\溶質	Co(NO ₃) ₂ (M)	Cr(NO ₃) ₃ (M)
0.5 M Co	0.5	0
0.5 M Cr	0	0.5
0.25 M Co + 0.25 M Cr	0.25	0.25

註：所有配方皆有加入 0.5 M 檸檬酸鈉

○ 實驗二：探討磷酸鹽濃度對電極效率的影響

表二 實驗二之變因

組名\溶質	Co(NO ₃) ₂ (M)	Cr(NO ₃) ₃ (M)	NaH ₂ PO ₄ (M)
0 M	0.25	0.25	0
0.05 M	0.25	0.25	0.05
0.1 M	0.25	0.25	0.1
0.2 M	0.25	0.25	0.2

註：所有配方皆有加入 0.5 M 檸檬酸鈉

● 測量裝置 - 三電極系統

本次實驗所使用的電鍍及測量系統為三電極系統，其由工作電極、對電極、與參考電極組成。工作電極為被鍍物(泡沫鎳)與待測物或待鍍物、對電極為不易氧化或還原之材質如鉑金、參考電極為銀/氯化銀電極。與一般二電極系統不同之處在於其多出參考電極，參考電極並不參與反應，而僅有微量電流流經，用於精準測量工作電極之電位，避免因工作電極與對電極濃差問題導致測量誤差。而銀/氯化銀電極在常溫及高溫下均有良好的穩定性，其電位為 0.197V，在 PH=14 溶液中換算為標準氫電極 $E_{RHE} = 1.023V$ (如下式)。

$$E_{RHE} = E_0 + 0.197(\text{Ag/AgCl 電極之電位}) + 0.059 * \text{電解液之 PH 值}$$

● 測量方法 - 線性掃描伏安法(LSV)

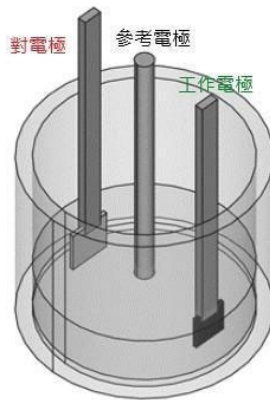
線性掃描伏安法為測量電壓與電流關係的方法，由一起始電位向高電位或低電位逐步靠近、維持恆定的電壓增減速率，並測量紀錄該電壓下所產生的電流值，如此即可得到電流對電壓的圖形進行效率分析。

● 詳細實驗步驟

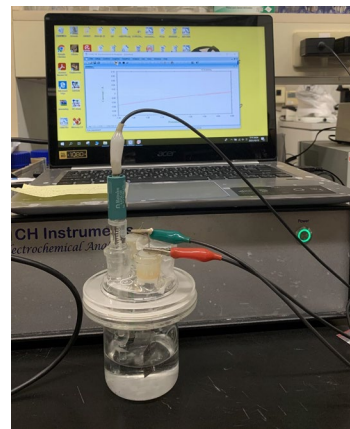
1. 配置目標比例的溶液，並持續攪拌至溶質完全溶解(如圖一)。
2. 將泡沫鎳置入配置好的電鍍液，接上三電極系統，並開始進行電鍍(如圖二)。
3. 取出被電鍍的泡沫鎳並以純水清洗、放入烘箱烘乾。
4. 配置 1M 氫氧化鉀，並置入電鍍後的電極、接上三電極系統進行測量(如圖三)。
5. 整理數據並分析作圖。



圖一



圖二



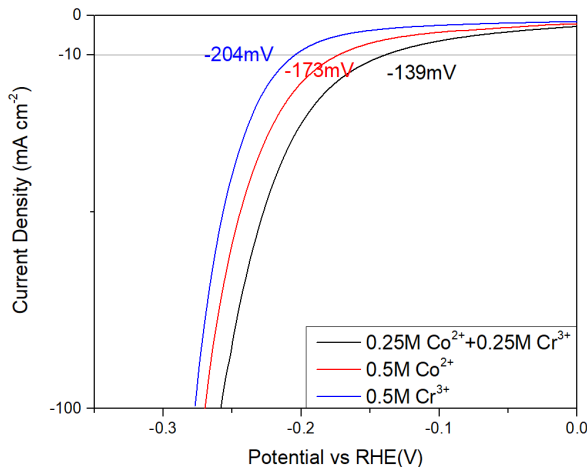
圖三

1. 實驗一：探討鈷鉻濃度比例對電極效率的影響

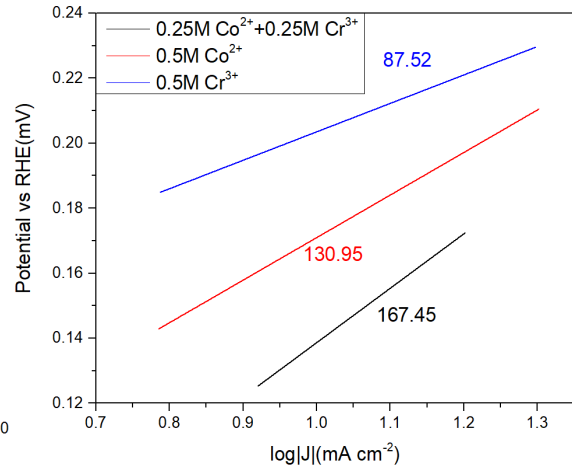
- 1.1. 變因：總離子濃度相同，調整鈷離子與鉻離子的濃度
- 1.2. 結果分析：以過電位來說，0.5 M Cr 的表現最差 (-204 mV)，其次是 0.5 M Co (-173 mV)，0.25 Co + 0.25 Cr 最佳 (-139 mV)；以塔佛斜率來說，雖然 0.5 M Cr 的表現極差 (587.45)，而 0.25 M Co + 0.25 M Cr (167.45) 較 0.5 M Co (100) 相差不少，但是由於前者過電位較佳，因此可以推論出 0.25 M Co + 0.25 M Cr 的組合是最佳組合。實驗表明了兩者各有其劣勢，反映在純鈷或鉻的效率皆不如混合的電極，其中又以純鉻最為明顯，其過電位明顯偏移的趨勢意味著低反應效率，印證文獻中所提。又鈷與鉻混合可以結合兩者優勢，一定程度上提升效率，印證了我們的假設。

表三 實驗一之數據總表

	0.5 M Co	0.5 M Cr	0.25 M Co + 0.25 M Cr
過電位(mV)	-173	-204	-139
塔佛斜率(mV dec ⁻¹)	100	87.52	167.45



圖六 實驗一之數據圖



圖七 實驗一之塔佛斜率數據圖

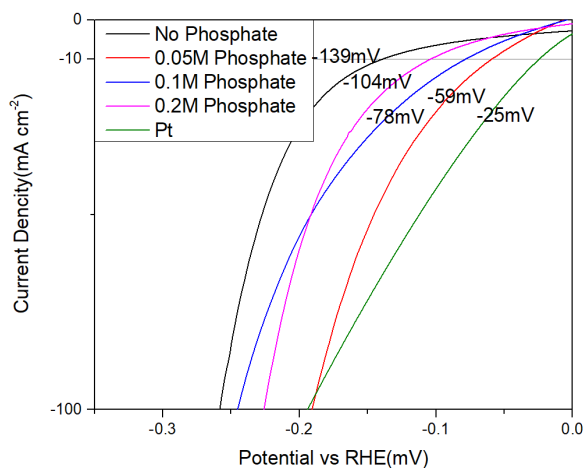
2. 實驗二：探討磷酸鹽濃度對電極效率的影響

2.1. 變因：鈷與鉻離子濃度固定(0.25 M Co + 0.25 M Cr)，調整磷酸鹽濃度。

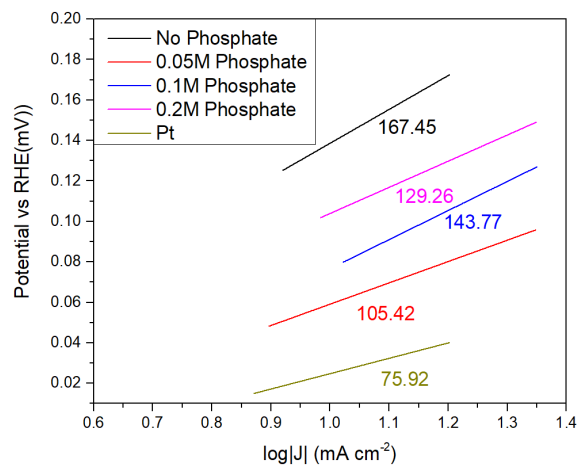
2.2. 結果分析：以過電位來說，0 M 的表現最差(-139 mV)，其次是 0.2 M (-104 mV)及 0.1 M (-78 mV)，表現最佳的組別為 0.05 M (-59 mV)；以塔佛斜率來說，0 M 表現同樣最差(167.45)；0.1 M (143.77)與 0.2 M (129.26)亦劣於表現最佳的 0.05 M (105.42)。綜上所述，以產氫效率而言，可以推論 0.25 M Co + 0.25 M Cr + 0.05 M 磷酸為最佳組合。這又印證了文獻中所述的磷酸有助於提升電解效能，也證明了我們的假設，將鈷、鉻與磷酸鹽混合的電鍍液有助於提升效能。

表四 實驗二之數據總表

	0 M	0.05 M	0.1 M	0.2 M
過電位(mV)	-139	-59	-78	-104
塔佛斜率(mV dec ⁻¹)	167.45	105.42	143.77	129.26



圖八 實驗二之數據圖



圖九 實驗二之塔佛斜率數據圖

五、結論與生活應用

- 結論：此電極結合鈷的多價態、鉻的高導電度、與磷酸的高表面積多曲面特性，在 10 mA 時僅以 -59 mV 的過電位損耗產氫。相比目前效率最佳之材料-白金的 -25 mV 相去不遠，且我們所使用的材料皆非稀有金屬，亦可降低大量產氫所需成本。
- 應用：此電極材料可替換目前製氫的貴金屬電極，以便宜的價格普及至各加油站或家庭，只需水即可以環保而無汙染的方式高效生產出氫氣。

參考資料

1. Dong, C., Yuan, X., Wang, X., Liu, X., Dong, W., & Wang, R. et al. (2016). Rational design of cobalt–chromium layered double hydroxide as a highly efficient electrocatalyst for water oxidation. *Journal Of Materials Chemistry A*, 4(29), 11292-11298. doi: 10.1039/c6ta04052g
2. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
3. Kim, C., Lee, S., Kim, S. H., Park, J., Kim, S., Kwon, S. H., ... & Kim, Y. (2021). Cobalt–Iron–Phosphate Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst for Solar-Driven Alkaline Seawater Electrolyzer. *Nanomaterials*, 11(11), 2989.
4. Li, X. P., Huang, C., Han, W. K., Ouyang, T., & Liu, Z. Q. (2021). Transition metal-based electrocatalysts for overall water splitting. *Chinese Chemical Letters*, 32(9), 2597-2616.
5. Liu, Y., Yang, D., Liu, Z., & Yang, J. H. (2020). Nickel foam supported cobalt phosphate electrocatalyst for alkaline oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 461, 228165.
6. Rekha, P., Yadav, S., & Singh, L. (2021). A review on cobalt phosphate-based materials as emerging catalysts for water splitting. *Ceramics International*, 47(12), 16385-16401.
7. Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A. & Takanabe, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep* 5, 13801 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep13801>
8. Zhao, S., Berry-Gair, J., Li, W., Guan, G., Yang, M., Li, J., ... & Parkin, I. P. (2020). The role of phosphate group in doped cobalt molybdate: improved electrocatalytic hydrogen evolution performance. *Advanced Science*, 7(12), 1903674.