

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高級中等學校組 工程學(二)科

第三名

052407

探討經摻雜的銅電極電解水產氫產氧的效能

學校名稱：臺北市立中山女子高級中學

作者： 高二 劉子瑜	指導老師： 蘇芳儀
---------------	--------------

關鍵詞：摻雜、電解水

## 摘要

本研究以探討表面修飾奈米材料和摻雜金屬對銅電極催化水電解的效能為主軸。先在銅電極表面合成溴化亞銅 (CuBr)，接著將電極浸泡於金屬溶液中，並進行水電解效能測試。透過改變電化學合成 CuBr 材料的時間和浸泡第二種金屬的濃度及時間，來探討電極電解水產氫和氧的能力。發現，合成 CuBr 的時間增加，電極在產氫及產氧效能也隨之增加，而在改變浸泡濃度中，浸泡濃度越高，產氫及產氧效能也隨之增加。研究最終在產氫及氧兩端電極的效能相較於銅，皆有明顯的優化，顯示了表面 CuBr 奈米材料和摻雜金屬對優化銅箔電極催化能力的重要性，期許能減少能源消耗，達到環保的目的。

## 壹、研究動機

在基礎化學（一）第四章中提到石化燃料的有限性，以及其相關之環境汙染、溫室效應等議題<sup>[1]</sup>，如何降低對單一能源的依賴已成為不可忽視的問題<sup>[2]</sup>。其中，以氫氣作為燃料來發電，其產物僅有水，亦有文獻提及，在目前所使用的燃料中，氫能源擁有最高之能量密度，約為 141.9 MJ / kg，與甲烷的 55.55 MJ / kg 及汽油的 47.27 MJ / kg 高出約三倍左右<sup>[3]</sup>。而目前常見之產氫方法大致分為以下數種：熱化學法、電化學法（包括電解法及光電解法）、生物法<sup>[4]</sup>等。其中我選擇了水電解法，產氫原料為水，純度高且操作容易。

水分解產氫及產氧的理論電壓為 1.23 伏特，但因水電解實際所需電壓大於理論電壓，而目前已知的良好材料例如 Pt、Ru、Ir 等貴金屬<sup>[5]</sup>，但此類貴重金屬昂貴且來源稀少，因此本研究改用價格相對低的銅電極來源充足且導電度高，僅次於銀，並改變金屬表面特性進行電催化水分解，期盼能降低反應所需電位，來達到節省能源的目的。

## 貳、研究目的

本研究以改良銅電極材料，探討電極的水電解產氫、產氧效能，從中找到最佳條件，以降低電解水反應所需電位。

- 一、探討摻雜不同金屬離子的電極產氫及產氧效能（實驗一）
- 二、探討合成 CuBr 不同時間長短的電極產氫及產氧效能（實驗二）
- 三、探討浸泡含錳溶液時間不同的電極產氫及產氧效能（實驗三）
- 四、探討浸泡含錳溶液濃度不同的電極產氫及產氧效能（實驗四）
- 五、探討氧化的電極產氫效能（實驗五）

## 參、研究設備及器材

- 一、實驗器材：燒杯、容量瓶、移液器（定量吸管）、鑷子、SCE（甘汞電極）、白金絲、碳棒
- 二、實驗藥品：硫酸、溴化鉀、硫酸錳、過錳酸鉀、硫酸鈷（II）七水合物、乙酸鈷（II）四水合物、硝酸鎳（II）六水合物、氫氧化鉀、雙氧水、硫酸鐵（III）、銅片
- 三、實驗儀器：電化學分析儀（CHI 760D）、直流電源供應器、SEM（掃描式電子顯微鏡）



圖一：電化學分析儀（CHI 760D）



圖二：直流電源供應器

電化學分析儀（如圖一）為本研究之主要實驗器材，使用三電極系統，分別為工作電極、參考電極、輔助電極。工作電極即為電化學反應進行位置，輔助電極相對於工作電極，提供平衡電荷的作用。而參考電極作為基準點來定位電位，本實驗採用的是 SCE（甘汞電極）。

直流電源供應器（如圖二）將交流電轉成直流電，可設定輸出定電壓或定電流至電極系統，本研究利用其可輸出定電流的特性，測定電極兩極的電壓差。

## 肆、研究過程或方法

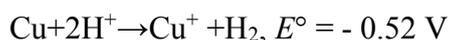
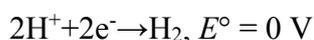
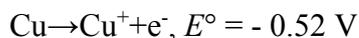
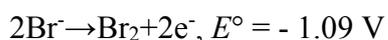
### 一、研究原理：

#### (一) 合成 CuBr：

Karim-Nezhad, G., Dizajdizi, B. Z., & Dorraji, P. S. (2011)<sup>[6]</sup>的研究中提及，在電解液為 0.5 M EtOH，掃描速率為 5 mV s<sup>-1</sup> 的條件之下，CBMC( Copper bromide modified copper electrode，溴化銅修飾的銅電極) 的交換電流密度為  $1.57 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ ，較銅片高出十倍左右。較高的交換電流密度意味著電極有較好的反應能力，對電極的效能是有益的。

根據前述文獻，利用溴離子與正一價銅離子沈澱的性質，在電極表面先沈澱 CuBr 作為中間產物，後續再浸泡金屬離子溶液將正一價銅離子轉變成正二價；且在電極表面合成 CuBr 可視為蝕刻銅，再加上後續浸泡溶液的程式，使銅電極的表面由平整至粗糙，增加表面積及催化活性。

合成 CuBr 電壓設定：以 0.05 M KBr 和 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與銅片反應



在酸性環境下，需外加電壓大於 0.52 V 才可進行反應，本研究設定為 0.56 V。

(二) 摻雜過渡金屬於銅片：

Liu, Ma, Liu, Hao, Du, Ma, Asiri, Sun & Chen (2016)<sup>[7]</sup>的研究中，電極是以 Mn 為摻雜材料，摻雜在 CoP 後排列在 Ti 網上。該材料為良好的產氫催化劑，且無酸鹼性的限制。在以電流  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的基準之下，在  $1.0 \text{ M KOH}$ 、 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  及 PBS（磷酸鹽緩衝生理鹽水）中過電壓分別為  $49 \text{ mV}$ 、 $79 \text{ mV}$ 、 $86 \text{ mV}$ ，皆優於未經摻雜的 CoP / Ti。文中亦提及 CoP 的產氫反應活性增強與 Mn 摻雜有關。

Xiong, You, Liu, Asiri & Sun (2018)<sup>[8]</sup>探討產氧反應電催化劑的催化活性。將泡沫銅經濕化學法以及煅燒的處理形成 CuO NA/CF，再以 Co 為摻雜原料，經陽離子交換形成最終產物 Co-CuO NA/CF。經 Co 摻雜後的電極之塔佛斜率為  $134 \text{ mV dec}^{-1}$ ，比未經摻雜的低  $62 \text{ mV dec}^{-1}$ ，顯示了 Co 的催化能力。塔佛斜率為電壓對取對數值的電流之函數圖，其中曲線的斜率即為塔佛斜率，單位為  $\text{mV dec}^{-1}$ 。以 LSV 的函數圖為基準，取曲線轉折處（亦即反應剛起始處）的數據進行計算，若斜率的值越小，表示外加越少的電壓（y 軸）就可以有較大的電流（x 軸），則該電極效能較高。因此塔佛斜率的值可視為效能好壞的判定方法之一。

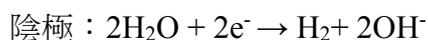
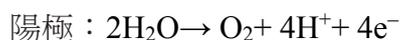
Zou, Su, Silva, Goswami, Sathe & Asefa (2013)<sup>[9]</sup>以 Ni 作為摻雜的原子，原料包括  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$  及雙氰胺，採用加熱後煅燒以及聚酯化合成兩種不同的方法，製備經摻雜的電極 Ni- $\text{Co}_3\text{O}_4$  和未經摻雜的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  進行析氧反應。經 Ni 摻雜後的電極產氧效果皆優於未經摻雜者。另外，以不同比例混合的 Ni 和 Co 在電流的表現也有不小的影響。

Li, Xu, Zhang & Pang (2018)<sup>[10]</sup>主要探討煅燒溫度對產氧反應的影響。將 Zn-ZIF 前體浸入硫酸銅水溶液中，並以不同溫度煅燒電極，得到形態不同的 Zn / N 摻雜 CuO 材料。其中，以最高溫  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  煅燒的電極有最低的塔佛斜率值  $166 \text{ mV dec}^{-1}$ ，較最低溫  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  低約  $160 \text{ mV dec}^{-1}$ ，顯示越高溫煅燒在產氧方面有越好的效能。

參考了上述數篇文獻後，發現 Mn、Ni、Co、Ti 等金屬為良好的摻雜原子，而這數種金屬同屬於過渡金屬，可以做為選擇金屬種類的參考。另外在摻雜的方法上，包括加熱、濕化學法、浸泡溶液等，我們選擇了浸泡溶液作為摻雜的方法，較為簡便及快速。

### (三) 電解水：

反應式：



全反應式： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ，電壓約為  $-1.23\text{ V}$ 。

電解水時，需外加電壓才能驅動反應，電壓理論值為  $1.23\text{ 伏特}$ ，同時在在正極（陽極）產生氧氣，負極（陰極）產生氫氣。

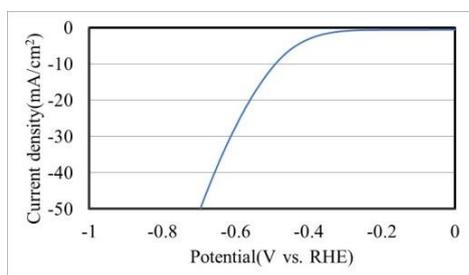
### (四) 電化學方法：

本實驗運用電化學分析儀的兩種方法，分別為線性掃描伏安法（Linear Sweep Voltammetry, LSV），及安培法（Amperometric i-t curve）。

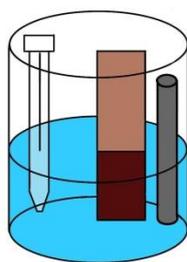
#### 1. 線性掃描伏安法（LSV）：

設定一電壓範圍，分析在此範圍內外加電壓對電流的變化，即可看出啟動反應的最小電壓。本實驗中使用此方法來測定工作電極之效能。

以銅電極作為工作電極，當銅電極作為負極，碳棒作為正極時，銅電極端產生氫氣，碳棒則產生氧氣，以銅電極為基準，定義為產氫；反之，當銅電極為正極，碳棒作為負極時，定義為產氧。



圖三：LSV 函數圖示意

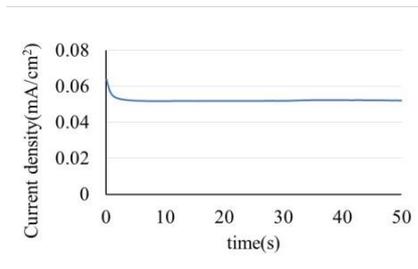


左：參考電極  
（SCE）  
中：工作電極  
（銅電極）  
右：輔助電極（碳棒）

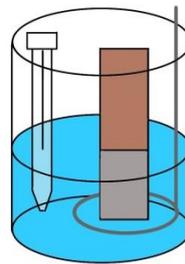
圖四：LSV 裝置圖

## 2.安培法:

設定一固定電位，藉由外加電位造成兩極之間電子的流動而產生電流，可得到時間對電流的函數圖。在本實驗中作為合成  $\text{CuBr}$  以及以及測試穩定度的方法。



圖五：安培法函數示意圖



左：參考電極  
（SCE）  
中：工作電極  
（銅電極）  
右：輔助電極  
（白金絲）

圖六：安培法裝置示意圖

### （五）電解水實驗判斷電極效能：

#### 1.產氫效能（hydrogen evolution reaction，縮寫為 her）：

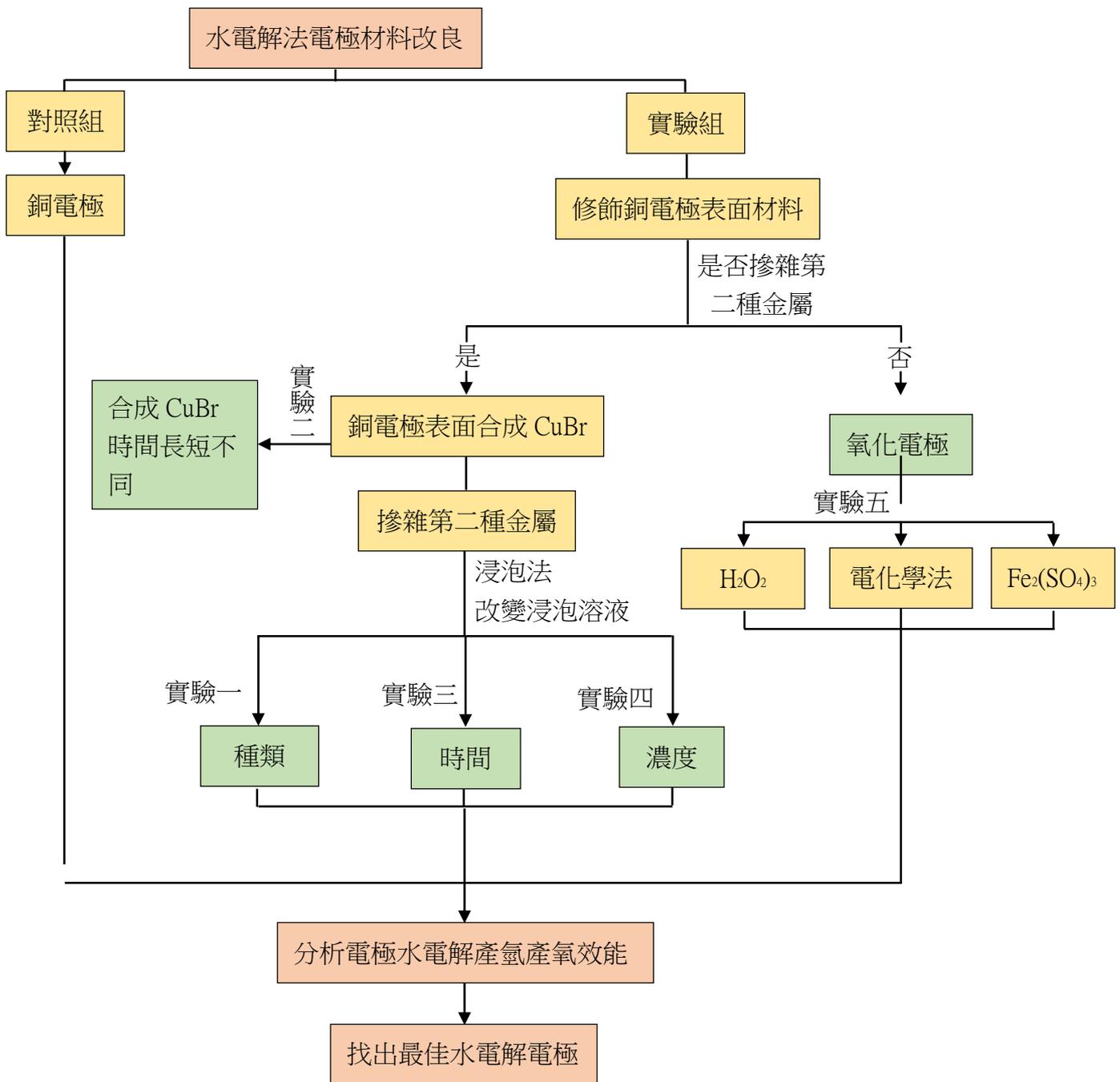
定義在  $-10 \text{ mA}$  時反應所需的電壓越小代表其產氫效能越好。

#### 2.產氧效能（oxygen evolution reaction，縮寫為 oer）：

定義在  $10 \text{ mA}$  時反應所需的電壓越小代表其產氧效能越好。

二、研究架構：

實驗流程：實驗一 → 實驗二、三、四 → 實驗五



### 三、研究步驟：

#### (一) 前置作業：

- 1.將銅片切成 1 cm \* 4 cm 的大小（實際工作範圍 1 cm \* 1 cm）
- 2.配置溶液: 0.1 M 硫酸水溶液、0.1 M 硫酸鈷溶液、0.1 M 乙酸鈷溶液、0.1 M 硫酸錳溶液、0.1 M 過錳酸鉀溶液、0.1 M 硝酸鎳溶液、0.2 M 溴化鉀溶液、1 M 氫氧化鉀溶液、0.1 M 雙氧水、0.1 M 硫酸鐵溶液

#### (二) 合成 CuBr：

- 1.燒杯中加入電解液（0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.05 M KBr、H<sub>2</sub>O），放入銅片、環狀白金絲、SCE，接上電化學儀。
- 2.電化學分析儀設定 Amperometric i-t curve（安培法），設定電壓為 0.56 V。
- 3.通電結束後，取出並用水輕洗銅片，靜置待 CuBr 沈澱完全。

#### (三) 浸泡金屬離子溶液：

將電極浸泡在不同金屬離子溶液中，浸泡後取出並用水輕洗銅片。

#### (四) 測試不同條件之銅片電極的產氫、產氧反應：

##### 1.產氫反應：

燒杯內加入 40 ml 1 M KOH，電化學儀設定 Linear Sweep Voltammetry，設定 Init E：-0.8 V、Final E：-1.8 V、Scan rate：0.01 V/s，重覆進行十次，取第十次數據作圖。

##### 2.產氧反應：

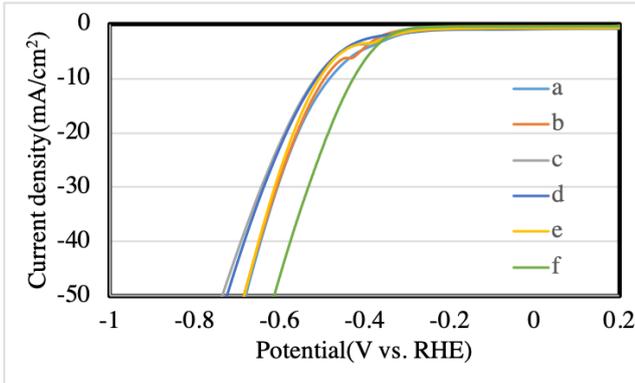
燒杯內加入 40 ml 1 M KOH，電化學儀設定 Linear Sweep Voltammetry，設定 Init E：0 V、Final E：0.7 V、Scan rate：0.01 V/s，重覆進行十次，取第十次數據作圖。

## 伍、研究結果

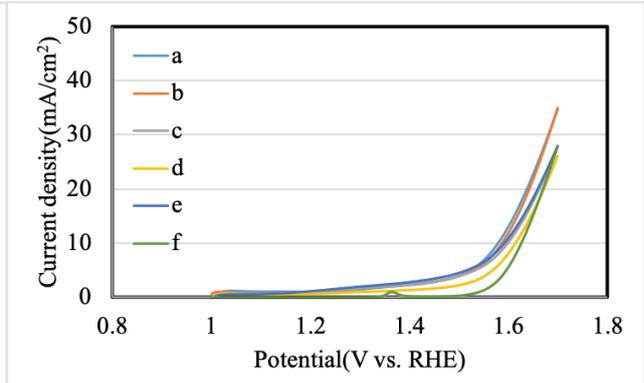
### 一、選擇摻雜原料：

實驗一：探討浸泡不同金屬離子水溶液對電極電解水產氫產氧效能的影響

製備電極條件為合成 CuBr 50 秒，分別浸泡在 0.1 M、不同金屬離子溶液 15 分鐘。



圖七：電極產氫 i-V 圖



圖八：電極產氧 i-V 圖

a.  $\text{KMnO}_4(\text{aq})$  b.  $\text{MnSO}_4(\text{aq})$  c.  $\text{CoSO}_4(\text{aq})$  d.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$  e.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$  f. 未經摻雜的銅片

表一：浸泡不同種金屬離子水溶液的電極產氫、產氧電壓數據表（單位：mV）

浸泡成分	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnSO}_4$	$\text{CoSO}_4$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	對照組（銅片）
產氫	-482	-494	-515	-512	-507	-427
產氧	1578	1588	1598	1616	1593	1626

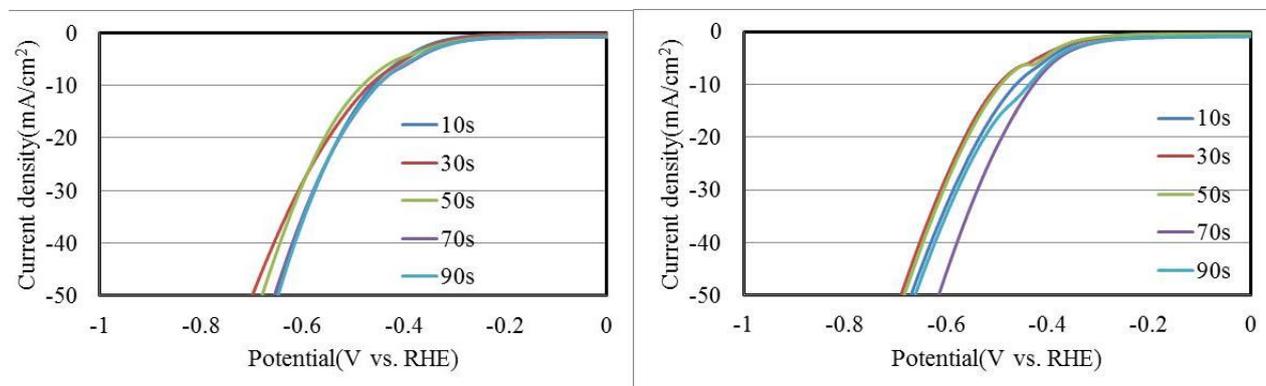
由圖七及表一得知，產氫端的銅片電壓為 -427 mV，有最好的效能，且明顯優於其次的過錳酸鉀的電壓 -482 mV 及硫酸錳的電壓 -494 mV；由圖八及表一，在產氧端的電極中，過錳酸鉀的電壓最小，其次為硫酸錳、硝酸鎳，而對照組銅片為其中最不佳者。

綜合以上，過錳酸鉀、硫酸錳的效能優於鈷、鎳離子，故在選擇摻雜第二種金屬的電極實驗中，均以錳作為主要之實驗對象，分析以不同方式製備電極，對於在電極表面生成的材料產氫以及產氧的效能比較。

## 二、探討產氫效能：

### (一) 實驗二 - 1：探討電極合成 CuBr 時間長短對其電解水產氫效能的影響

製備電極的條件：合成 CuBr 不同秒數、浸泡 0.1M 含錳溶液、浸泡十五分鐘。



圖九：經過錳酸鉀摻雜電極產氫 i-V 圖

圖十：經硫酸錳摻雜電極產氫 i-V 圖

表二：合成 CuBr 不同時間，經含錳溶液摻雜的電極產氫電壓數據表（單位：mV）

合成時間	10 s	30 s	50 s	70 s	90 s	對照組（銅片）
過錳酸鉀	-461	-468	-482	-451	-452	-427
硫酸錳	-465	-499	-494	-429	-438	-427

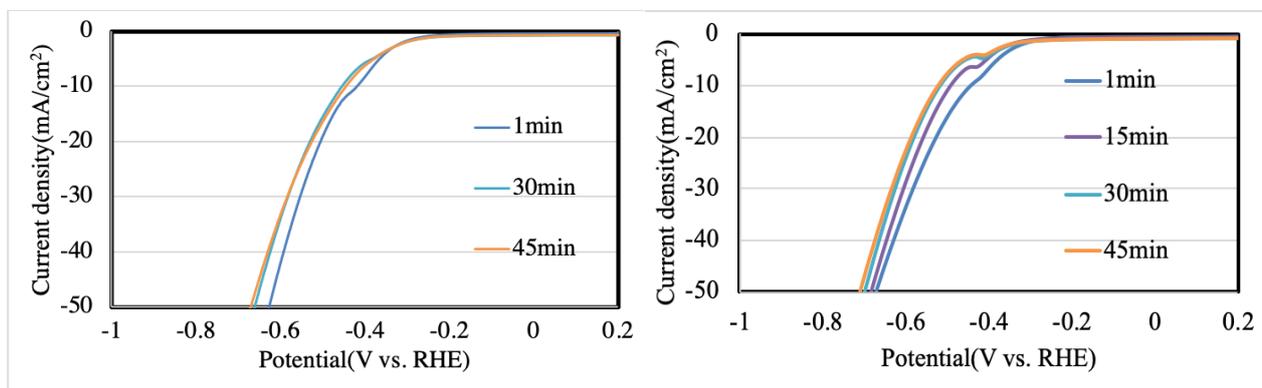
由圖九及表二，合成 CuBr 七十、九十秒、浸泡過錳酸鉀的電極有較好的效能，電壓約為 -451 mV；由圖十及表二，合成 CuBr 七十秒、浸泡硫酸錳的電極有較好的效能，電壓約為 -429 mV，其次為合成九十秒的電極。

大致而言，合成 CuBr 的時間長，電極有較好的效能，亦即電極表面有較多的 CuBr 沈澱，使銅電極表面有更多可供置換的一價銅離子可供錳置換，而導致電極有較好的效能。

而合成十秒的電極相較於三十秒及五十秒的電極有較好的效能，推測為電極表面僅有部分 CuBr 沈澱，導致在產氫時有部分區域以銅進行反應，而純銅的產氫效能優，因此合成十秒較三十秒及五十秒的電極有較好的產氫效能。

(二) 實驗三 - 1：探討電極浸泡溶液不同時間長短對其電解水產氫效能的影響

製備電極的條件：合成 CuBr 50 秒、浸泡 0.1 M 含錳溶液、浸泡十五分鐘。



圖十一：經過錳酸鉀摻雜電極產氫 i-V 圖

圖十二：經硫酸錳摻雜電極產氫 i-V 圖

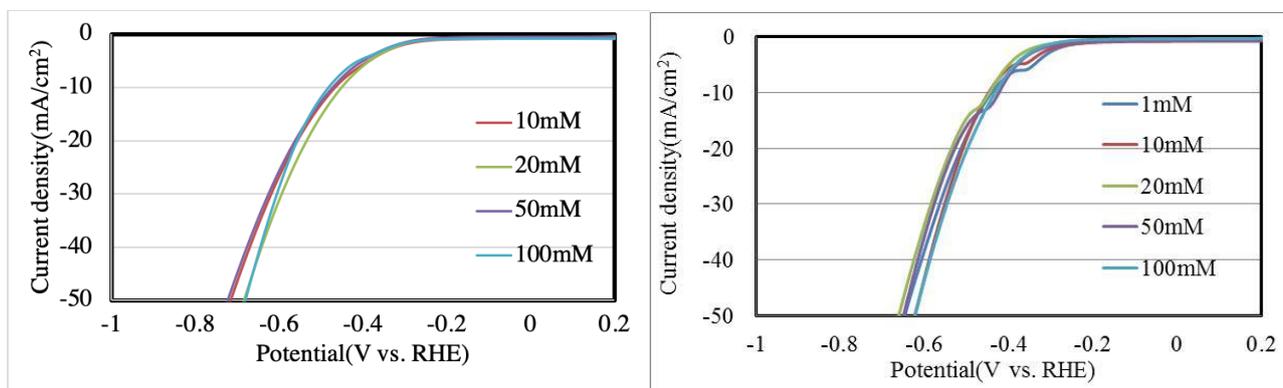
表三：浸泡含錳水溶液不同時間長短的電極產氫電壓數據表（單位：mV）

浸泡時間	1 min	5 min	10 min	15 min	30 min	45 min	對照組（銅片）
過錳酸鉀	-419	-462	-459	-482	-454	-445	-427
硫酸錳	-447	-500	-446	-495	-518	-524	-427

由圖十一、表三得知，浸泡過錳酸鉀水溶液一分鐘的電極有最好的產氫效能，約為 -419 mV 的電壓，並且優於銅片的電壓 -427 mV；由圖十二、表三得知，同樣地，浸泡硫酸錳水溶液一分鐘的、十分鐘的電極有最好的產氫效能，約為 -446 mV，電極浸泡含錳溶液時間短，產氫效能較佳，與預期之浸泡時間越長，效能越好不同。

(三) 實驗四 - 1：探討電極浸泡不同濃度含錳溶液對其電解水產氫效能的影響

製備電極的條件：合成 CuBr 50 秒、浸泡不同濃度含錳溶液、浸泡十五分鐘。



圖十三：經過錳酸鉀摻雜電極產氫 i-V 圖

圖十四：經硫酸錳摻雜電極產氫 i-V 圖

表四：浸泡不同濃度含錳溶液的電極產氫電壓數據表（單位：mV）

浸泡濃度	1 mM	10 mM	20 mM	50 mM	100 mM	對照組（銅片）
過錳酸鉀	-506	-467	-452	-472	-482	-427
硫酸錳	-442	-449	-446	-424	-433	-427

由圖十三、表四得知，最佳者為浸泡 20mM 過錳酸鉀水溶液的電極，電壓為 -452 mV；最差者則為浸泡 100mM 的電極，電壓為 -482 mV。由圖十四、表四得知，浸泡 50mM 硫酸錳水溶液的電極有最好的產氫效能，電壓為 -424 mV，其次為浸泡 100 mM；最差者則為浸泡 10mM 的電極，電壓為 -449 mV。

此系列中，浸泡硫酸錳的電極產氫效能均優於浸泡過錳酸鉀；經這四種不同濃度硫酸錳溶液摻雜的電極，浸泡濃度較高者有較好的產氫效能。

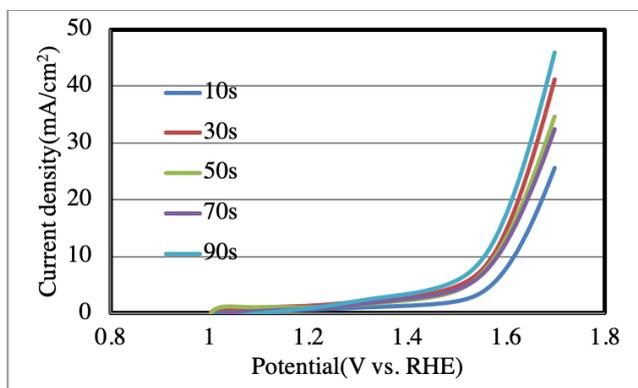
(四)、小結：

在起初摻雜原料選擇的產氫實驗一當中，銅片的效能遠超過其餘有經摻雜的銅片，而後續實驗中也可觀察出銅片有較佳的產氫效能，但仍有少數數種條件下，經摻雜的電極較銅片有較好的效能。綜合這些條件，在討論的最佳化條件實驗中有進一步的討論。

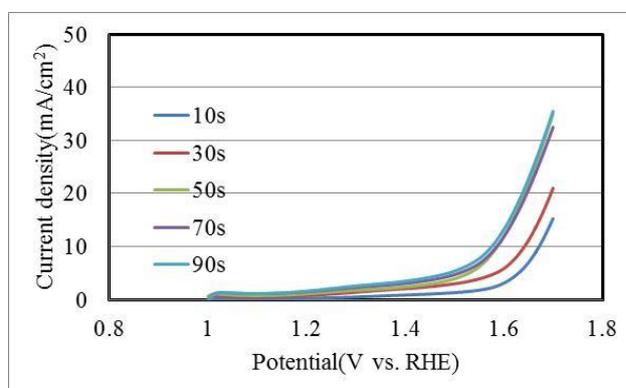
### 三、探討產氧效能：

#### (一) 實驗二 - 2：探討電極合成 CuBr 時間長短對其電解水產氧效能的影響

製備電極的條件：合成 CuBr 不同秒數、浸泡 0.1M 含錳溶液、浸泡十五分鐘。



圖十五：經過錳酸鉀摻雜電極產氧 i-V 圖



圖十六：經硫酸錳摻雜電極產氧 i-V 圖

表五：合成 CuBr 不同時間，經含錳溶液摻雜的電極產氧電壓數據表（單位：mV）

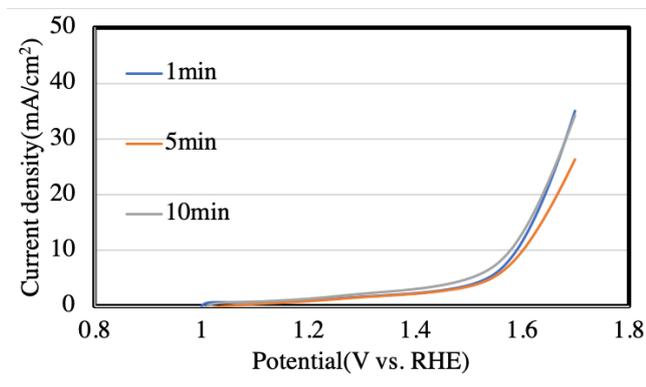
合成時間	10 s	30 s	50 s	70 s	90 s	對照組（銅片）
過錳酸鉀	1617	1573	1578	1584	1556	1626
硫酸錳	1670	1642	1586	1585	1574	1626

由圖十五、表五中得知，經過錳酸鉀摻雜的電極中，效能最好者為合成 CuBr 九十秒的電極，電壓為 1556mV，較效能最低的合成 CuBr 十秒的電極電壓低了 61mV，而三十秒、五十秒、七十秒的組別的效能接近，且介於兩者之間。由圖十六、表五得知，相同地合成 CuBr 90 秒的電極有最好的效能，電壓為 1574 mV，並且合成時間越短，效能越差，合成一分鐘的電極過電壓比合成九十秒的電壓多了 96 mV。

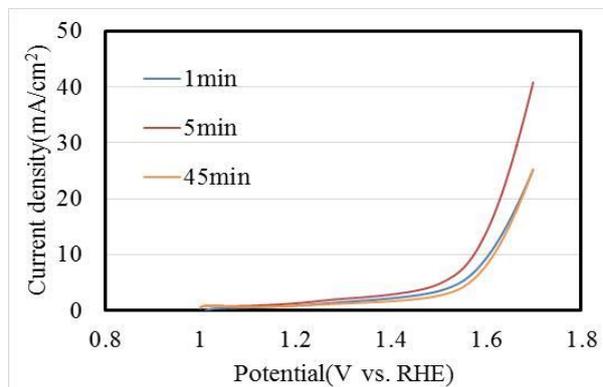
大致而言，合成時間越久，有較好的效能，推測 CuBr 沈澱的量越多，可供錳離子置換的量也越大，使摻雜量增加，因而有較好的效能，且此趨勢與前述實驗二 - 1 的結果相同。

(二) 實驗三 - 2：探討電極浸泡 0.1M 含錳溶液時間長短對其電解水產氧效能的影響

製備電極的條件：合成 CuBr 50 秒、浸泡 0.1M 含錳溶液、浸泡不同時間長短。



圖十七：經過錳酸鉀摻雜電極產氧 i-V 圖



圖十八：經硫酸錳摻雜電極產氧 i-V 圖

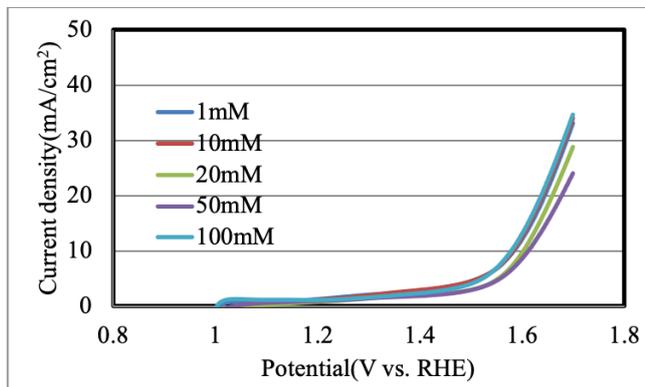
表六：浸泡錳離子溶液不同時間長短的電極產氧電壓數據表（單位：mV）

浸泡時間	1 min	5 min	10 min	15 min	30 min	45 min	對照組（銅片）
過錳酸鉀	1589	1600	1577	1579	1598	1596	1626
硫酸錳	1607	1575	1613	1587	1613	1616	1626

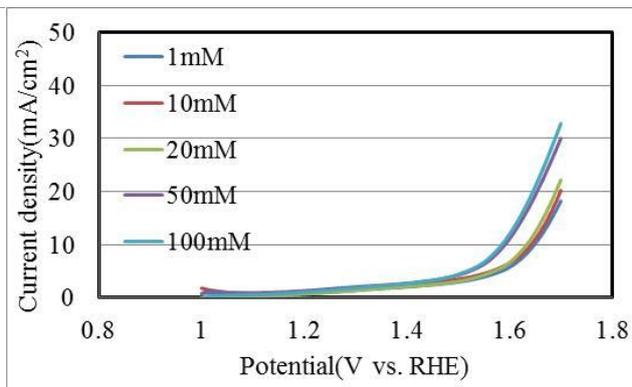
由圖十七、表六得知，浸泡十分鐘過錳酸鉀水溶液的電極有最佳的產氧效果，電壓為 1577 mV，其次為浸泡十五分鐘的 1579 mV、一分鐘的 1589 mV；由圖十八、表六得知，浸泡五分鐘硫酸錳水溶液的電極有最佳的產氧效果，其電壓為 1575 mV，其次為十五分鐘的 1587 mV、一分鐘的 1607 mV，與原先預想浸泡時間越久效能越好不同，此結果類似於前述實驗三 - 1 產氫部分，且所有經錳摻雜的電極的效能皆優於直接產氧的純銅電極。

(三) 實驗四 - 2：探討電極浸泡不同濃度含錳溶液對其水電解產氧效能的影響

製備電極的條件：合成 CuBr 不同秒數、浸泡 0.1M 含錳溶液、浸泡十五分鐘。



圖十九：經過錳酸鉀摻雜電極產氧 i-V 圖



圖二十：經硫酸錳摻雜電極產氧 i-V 圖

表七：浸泡不同濃度錳離子溶液的電極產氧電壓數據表（單位：mV）

浸泡濃度	1 mM	10 mM	20 mM	50 mM	100 mM	對照組（銅片）
過錳酸鉀	1583	1582	1601	1612	1579	1626
硫酸錳	1648	1642	1633	1591	1586	1626

由圖十九、表七得知，浸泡 100 mM 過錳酸鉀水溶液的電極有最好的產氧效能，電壓為 1579 mV，而效能最低的則為浸泡 50 mM 的組別，電壓為 1612 mV。由圖二十、表七得知，浸泡 100 mM 硫酸錳水溶液的電極有最好的產氧效能，電壓為 1586 mV，而效能最低的則為浸泡 1 mM 的組別，電壓為 1648 mV，且隨著浸泡濃度的提升，電極產氧效能也有所提升。

在此組別的實驗中，浸泡的過錳酸鉀濃度對電極產氧效能沒有一定好壞的影響，而浸泡硫酸錳的電極則是濃度越高，效能越好的趨勢。此趨勢與前述實驗四 - 1 產氫類似。

(四) 小結：

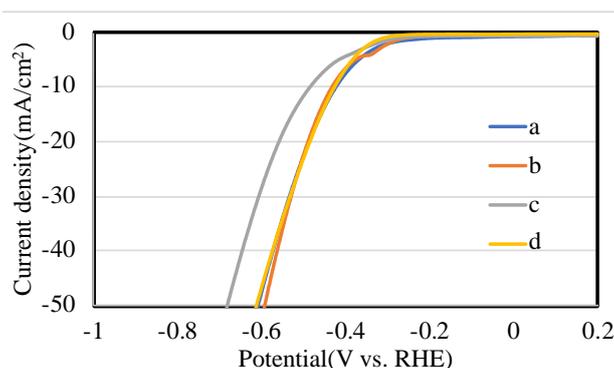
在起初摻雜原料選擇的實驗一當中，有經摻雜的電極的效能遠超過純銅，而後續實驗中也可觀察到銅片相較之下，在產氧端的效能差，在本實驗中，經摻雜的電極，在產氧方面大多優於未經摻雜的銅片，也顯示銅片在產氧端並不是作為電極的良好材料。

#### 四、探討氧化對電極產氫的效能：

##### (一) 實驗五 - 1：探討電極浸泡不同氧化劑對其電解水產氫效能的影響

於伍、研究結果的實驗一，錳金屬相較於其他價數的金屬離子，擁有較好的效能，而其中的過錳酸鉀為一強氧化劑，因此針對此特性，與雙氧水及硫酸鐵(III)進行比較。

製備電極的條件：合成 CuBr 五十秒、浸泡 0.1M 溶液、浸泡十五分鐘。



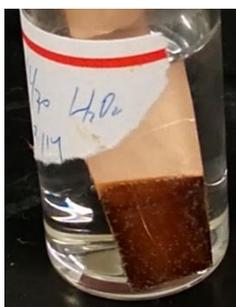
圖二十一：浸泡不同種金屬離子水溶液的電極產氫 i-V 圖

a.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq})$  b.  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  c.  $\text{KMnO}_4(\text{aq})$  d. 未經摻雜的銅片

表八：浸泡不同氧化劑溶液的電極產氫電壓數據表（單位：mV）

氧化劑	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{KMnO}_4$	對照組（銅片）
產氫	-423	-433	-484	-427

由圖二十一、表八得知，經浸泡雙氧水和硫酸鐵的電極產氫效能大致與銅片相同。但電極浸泡溶液後的表面顏色已有改變，且浸泡雙氧水者明顯冒泡，可推知銅電極應已氧化。在此參數設定下部分經氧化的銅電極的效能與銅片相近，或優於銅片，因此推測氧化銅片可提升產氫效能。

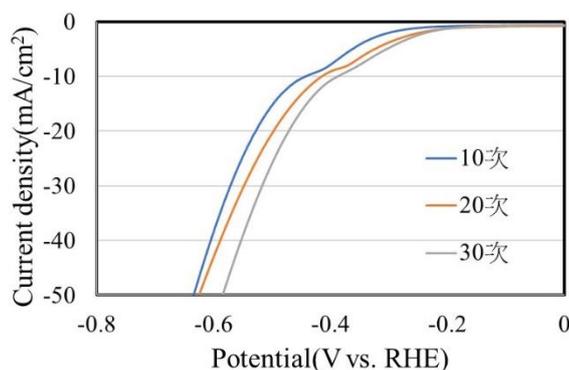


圖二十二：浸泡雙氧水的電極表面劇烈冒泡

## (二) 實驗五 - 2：探討以電化學法氧化次數不同的電極對電解水產氫效能的影響

如同伍、研究結果的實驗五 - 1，推測在進行產氫反應前氧化銅片，可使產氫效能增加，因此設計此實驗，以電化學氧化的方式進行討論。

電極製備條件為合成 CuBr 70 秒，浸泡 0.1M 過錳酸鉀水溶液 15 分鐘，並在產氫前分別進行 10、20、30 次產氧反應。



圖二十三：氧化次數不同再產氫的電極產氫 i-V 圖

表九：氧化次數不同再產氫的電極電壓數據表（單位：mV）

	10	20	30
先氧化再產氫	-452	-416	-387

以銅片為陽極電解水產氧時，陽極： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ ，產生氧氣，可推斷電極應被氧化。

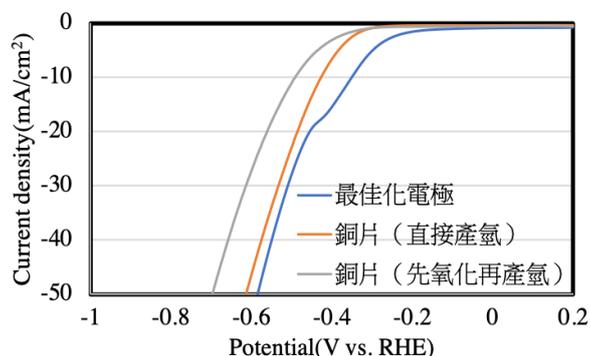
由圖二十三及表十可知，氧化次數越多的電極其產氫效果越好，推測電極先經氧化反應，確實會增加電極活性，使其產氫效能增加。

## (三) 小結

根據上述兩個實驗組別，在電極進行產氫反應前，銅電極氧化，應能達到提升產氫效能的作用，此亦證明浸泡過錳酸鉀水溶液相較於其他浸泡的溶液，有較好的效能與其具氧化力有關。

## 陸、討論

### 一、討論產氫端最佳化電極：



圖二十四：最佳化電極及銅片之產氫 i-V 圖

表十：最佳化電極電壓數據表（單位：mV）

	最佳化電極	銅片直接產氫	銅片先氧化再產氫
電壓	-351	-427	-491

在伍、研究結果的實驗一曾提及，未經摻雜的銅片在產氫端已有不錯的效果，而在產氧端自製電極效能多已優於銅片，因此此處討論電極在產氫端的改良。

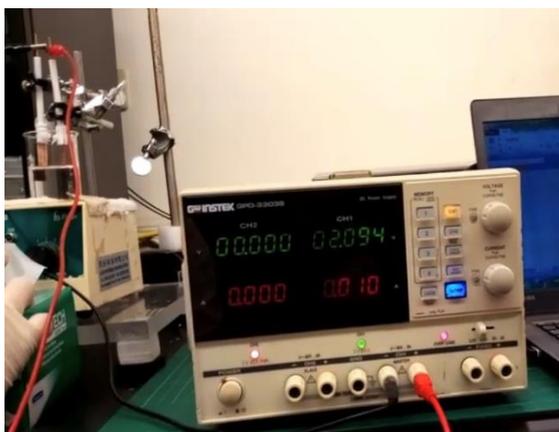
綜觀而言，從合成 CuBr 時間不同、浸泡時間不同、浸泡濃度不同三個變因的組別當中分別取出最佳者，綜合各變因製作最佳化電極，為合成 CuBr 九十秒、浸泡 20 mM 過錳酸鉀水溶液一分鐘，且，製備經電化學方法氧化十次的電極，進行電解水產氫的測試。

經過實際測試，該最佳化條件之電極在 -10 mA 的電流下，僅有 -351 mV 的電壓，相較於未經任何摻雜，直接產氫的銅片電極電壓 -426 mV、先氧化再產氫的銅片電極電壓 -491 mV，分別低 75 mV、140 mV，成功的改良在產氫端的銅片，使其有更佳的效能，也證實了本研究所進行的摻雜實驗對於電極效能有明顯的改善。

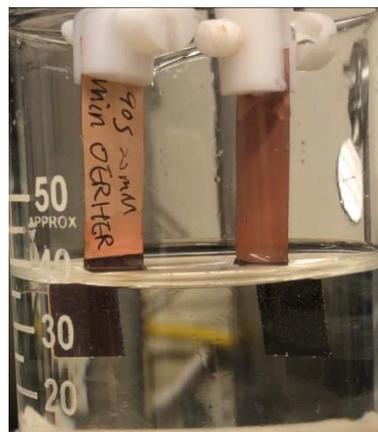
## 二、測量電解水實際所需電壓：

由實驗一至四得知，以過錳酸鉀浸泡電極的系列實驗中，產氫端電極為最佳化電極，製作條件為合成 CuBr 90 秒，浸泡 20 mM 過錳酸鉀水溶液 1 分鐘並進行產氧反應 10 次，產氧端則為合成 CuBr 90 秒，浸泡 1 mM 過錳酸鉀水溶液 15 分鐘。

使用直流電源供應器調整施加電壓，用上述自製陰陽電極來進行電解 1M KOH 實驗。當施加電壓大約至 2.094 V 時，陰陽極開始產生氣體，並有約 10 mA 電流產生，而銅片則是需外加約 2.494 V 始反應，也顯示了電極優化的成果。



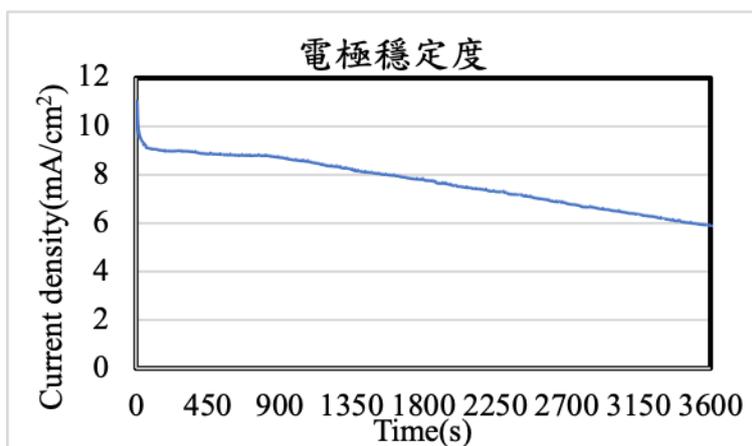
圖二十五：以自製電極測試時，直流電源供應器在開始產生氣體時的電流電壓值



圖二十六：裝置在施加一定電壓後，開始反應產生氣體

### 三、電極穩定度測試：

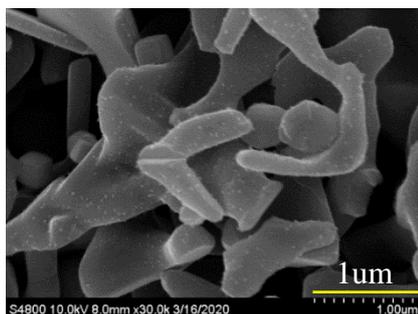
採用的電極為合成 CuBr 70 秒，浸泡 0.1M 過錳酸鉀水溶液 15 分鐘並先氧化再測試的電極。反應剛開始時電流較大，60 秒後電流逐漸穩定，約停留為  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ，而 900 秒電流逐漸下降，到最終 3600 秒僅剩下  $6\text{mA}$  左右，約下降  $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ，而 900 秒電流逐漸下降，到最終 3600 秒僅剩下  $6\text{mA}$  左右，約下降 33%。由此可知，電極的穩定度有待改善，是結構上或是過錳酸鉀的性質所引起仍待進一步的討論。



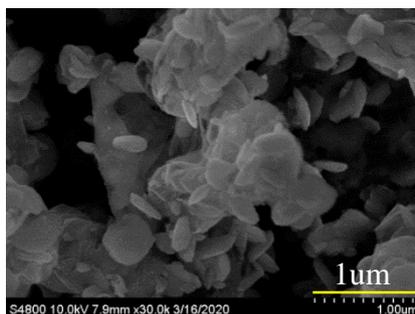
圖二十七：電極穩定度測試

### 四、電極表面之分析：

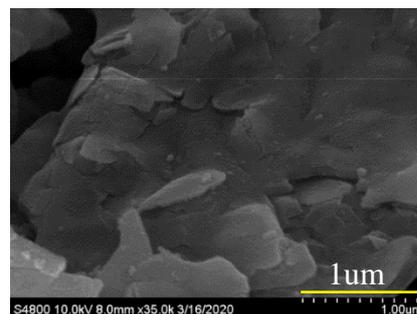
比較圖二十八、二十九、三十的差別，可看出電極處理方式確實能使銅片有表面積增加的趨勢。



圖二十八：合成 CuBr 70 秒的電極 SEM 圖片



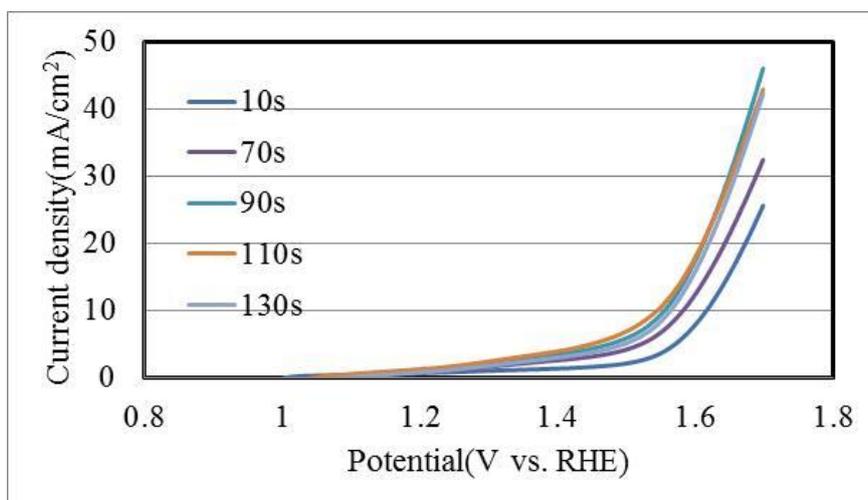
圖二十九：合成 CuBr 70 秒並浸泡 0.1M 過錳酸鉀水溶液 15 分鐘的電極 SEM 圖片



圖三十：合成 CuBr 70 秒並浸泡 0.1M 過錳酸鉀水溶液 15 分鐘並進行 10 次產氧反應的電極 SEM 圖片

## 五、合成 CuBr 的時間上限探討：

電極製備條件為合成 CuBr 不同秒數、浸泡 0.1 M 過錳酸鉀水溶液、浸泡十五分鐘。



圖三十一：合成 CuBr 時間不同的電極產氧 i-V 圖

表十一：合成 CuBr 不同時間，經過錳酸鉀水溶液摻雜的電極產氧電壓數據表（單位：mV）

	10 s	30 s	50 s	70 s	90 s	110 s	130 s
過錳酸鉀	1617	1573	1578	1584	1556	1546	1564

由圖三十一、表十一得知，合成時間在十秒至一百一十秒的區間中的電極，隨著合成時間的延長，電極產氧的效能也隨之提升，合成一百一十秒的電極需 1556 mV 的電壓，而合成一百三十秒的電極效能降低，劣於合成九十秒及一百一十秒的電極。推測合成 CuBr 時間亦一百一十秒為上限，因表面合成過多的 CuBr 反而造成電阻，而需更多的電壓，造成效能的降低。

## 柒、結論

- 一、在探討有經摻雜金屬的電極中，浸泡含錳水溶液的電極在產氫及產氧方面皆有較佳的效能。
- 二、合成 CuBr 的時間增加，電極在產氫及產氧效能也隨之增加，並且其上限為合成一百一十秒。
- 三、浸泡硫酸錳水溶液的濃度越高，電極在產氫及產氧效能也隨之增加，但浸泡過錳酸鉀水溶液的電極則無一定好壞的影響。
- 四、在進行產氫反應前先銅片氧化，可以提升電極產氫的效果。
- 五、產氫端的最佳條件組合為合成 CuBr 90 秒且浸泡 0.02 M 過錳酸鉀水溶液 1 分鐘的電極並氧化處理，該電極的效能明顯優於純銅電極。
- 六、使用產氫產氧效能最佳條件製作的電極，電解水需要約 2.1 V 可以驅動反應，並有約 10 mA 電流產生。
- 七、結語：

本研究嘗試以非貴重金屬的材料來改良銅電極，而根據各參數的探討，在產氫端及產氧端皆成功製備出效能明顯優於純銅電極的自製電極，且產氧端經摻雜的電極大多效能優於銅電極，顯示了本研究改良銅電極效能的效果，降低所需的外加能源。期盼本研究可做為實際應用方面的參考，並且可再做進一步的延伸探討。

## 捌、參考文獻及其他

### 一、參考文獻

1. 康熙版選修化學(上)第五章氧化還原反應
2. 曲新生、顏貽乙(2005)。氫能源新經濟與燃料電池新世紀。中國鑛冶工程學會會刊，49 卷 1 期，P27 - 36。
3. 陳景羣(2014)。電化學分解水之電極材料製備與效率探討。中央大學化學工程與材料工程學系學位論文。
4. 張嘉修(2009)。生質氫能。科學發展 2009 年 1 月，433 期。
5. 黃瑞傑(2017)。應用於電解水和氧還原反應催化劑的設計與合成。中國科學技術大學碩士論文。
6. Karim-Nezhad, G., Dizajdizi, B. Z., & Dorraji, P. S. (2011). Electrocatalytic oxidation of ethanol at copper bromide modified copper electrode in comparison to bare and copper chloride modified copper electrodes. *Catalysis Communications*, 12(10), 906–909.
7. Liu, T., Ma, X., Liu, D., Hao, S., Du, G., Ma, Y., ... Chen, L. (2016). Mn Doping of CoP Nanosheets Array: An Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction with Enhanced Activity at All pH Values. *ACS Catalysis*, 7(1), 98–102.
8. Xiong, X., You, C., Liu, Z., Asiri, A. M., & Sun, X. (2018). Co-Doped CuO Nanoarray: An Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst with Enhanced Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 2883–2887.
9. Zou, X., Su, J., Silva, R., Goswami, A., Sathe, B. R., & Asefa, T. (2013). Efficient oxygen evolution reaction catalyzed by low-density Ni-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials derived from metal-embedded graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chemical Communications*, 49(68), 7522.
10. Li, Q., Xu, J., Zhang, J., & Pang, H. (2018). Facile Synthesis of Zn/N-doped CuO and Their Application in Oxygen Evolution Reaction. *ChemistrySelect*, 3(43), 12205–12209.

## 二、未來展望

(一)、在討論中我們以 SEM 所拍攝的照片來觀察電極的表面積，但 SEM 無法反映出實際的數值。在許多文獻中提及<sup>[7][8]</sup>，電極的電容值可作為另一反映電極表面積的方法，因電容跟表面積成正比。希望透過電容相關的實驗，驗證不同電極之間，表面積與效能的關係。

(二) Li et al. (2018)<sup>[10]</sup>在電極進行反應之前先行以高溫煅燒電極，高溫或許可作為增加電極穩定度的效果，未來可針對不同溫度進行煅燒做進一步的討論。

(三)、Xiong et al. (2018)<sup>[5]</sup>以泡沫銅作為電極之基礎材料，因泡沫銅為一分佈大量孔洞的材料，其擁有極大的表面積，適合當作摻雜的基底電極。希望能以泡沫銅及合成 CuBr 兩種不同的基礎電極，進一步探討其摻雜效果及性質。

(四)、Zou et al. (2013)<sup>[6]</sup>探討不同金屬原子以不同比例混合，摻雜在電極後對於產氧的效能影響。在本實驗中，電極浸泡含錳水溶液，可延伸為混合不同比例的金屬溶液，探討其之間的效能差異。

(五) 本研究所製作的電極，加上質子交換膜、雙極板等構造，可製作成小型的燃料電池，作為教學演示的用途。

## 【評語】 052407

本作品以電化學合成溴化亞銅及摻雜非貴金屬，期能優化銅箔電極，並進行電解水產氫及產氧。實驗參數主要為電化學合成溴化亞銅反應時間、摻雜金屬種類、濃度等，並比較電解產氫效能。研究目標明確，實驗規劃與電化學分析亦屬完整，然而對於改質電極良窳成因並未深入探究(例如結構與成分)，未來有精進空間及應用潛力。建議改質後的電極進行物化特性分析，作為學術探討的依據。電解水實驗電極效能判斷僅在特定電流(-10 mA 或 10 mA)下所需電壓值判斷，宜考慮更高電流範圍之電壓值。穩定度仍有待提升(目前一小時內即已下降 33%)。實驗宜重複，以驗證再現性。實驗數據整理的呈現宜參考正式之學術論文或報告之格式。

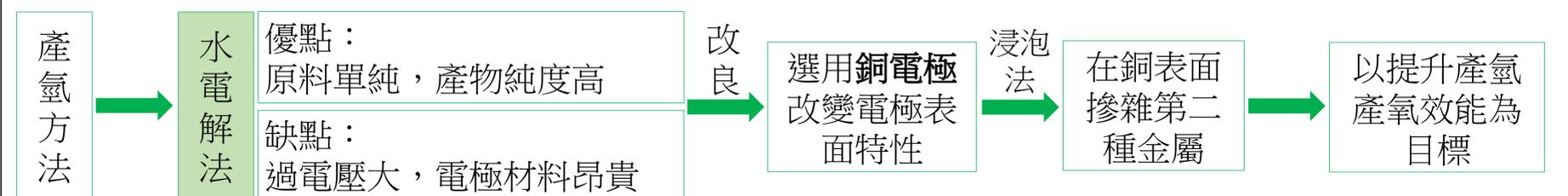
# 摘要

本研究以探討表面修飾奈米材料和摻雜金屬對銅電極催化水電解的效能為主軸。先在銅電極表面合成溴化亞銅（CuBr），接著將電極浸泡於金屬溶液後並進行水電解效能測試。透過改變電化學合成CuBr材料的時間和浸泡第二種金屬的濃度及時間，來探討電極電解水產氫和氧的能力。發現合成CuBr的時間增加，電極在產氫及產氧效能也隨之增加；而在改變浸泡濃度中，浸泡硫酸錳濃度越高，產氫及產氧效能也增加，過錳酸鉀則否。研究最終在產氫產氧兩端電極的效能相較於銅，皆有明顯優化，顯示表面CuBr材料和錳金屬摻雜對優化銅箔電極催化能力的重要性，期許能減少能源消耗，達到環保的目的。

## 研究動機

氫氣因擁有極高的能量密度，且作為燃料發電的產物僅有水，是對環境友善的潔淨能源。本研究以提升電解水產氫及產氧效能為研究問題進行分析與討論。

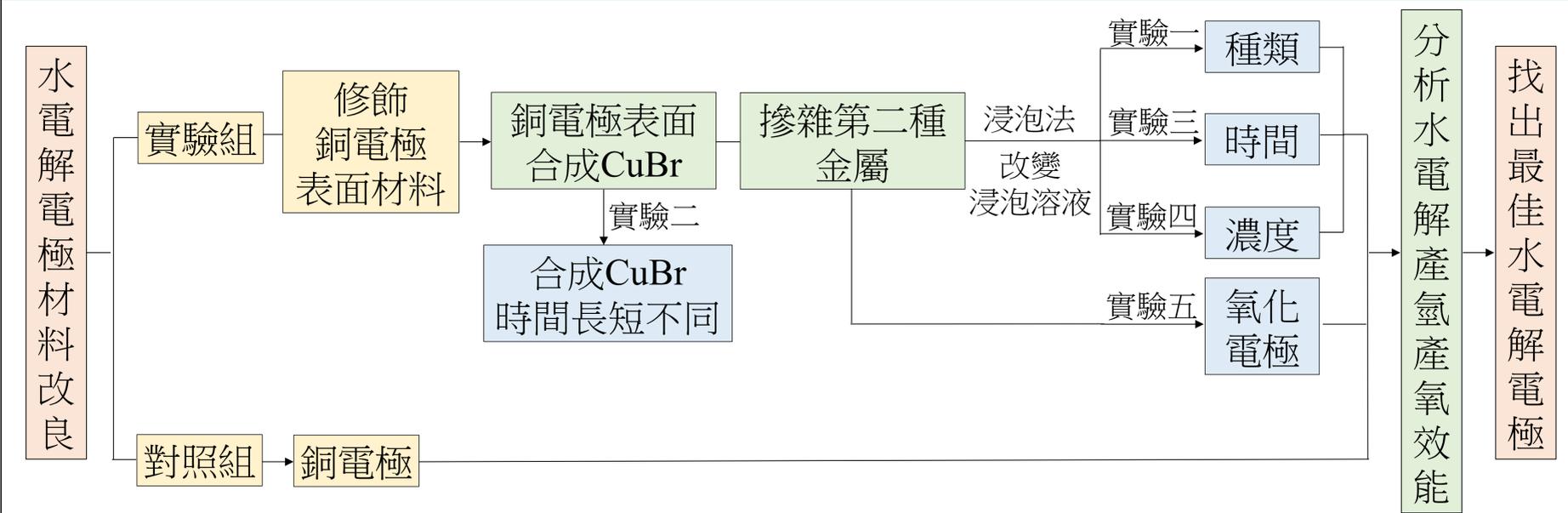
## 研究方法



## 研究目的

- 找出適合摻雜銅電極的金屬（實驗一）
  - 探討不同實驗條件的銅電極產氫及產氧效能
    - 合成CuBr時間長短不同（實驗二）
    - 浸泡含錳溶液時間不同（實驗三）
    - 浸泡含錳溶液濃度不同（實驗四）
  - 探討氧化對電極產氫的效能影響
- 找出最佳化產氫及產氧效能的電極製作條件  
並製作最佳化電極以比較其與銅電極的效能差異

## 研究架構



## 實驗步驟

### 合成CuBr

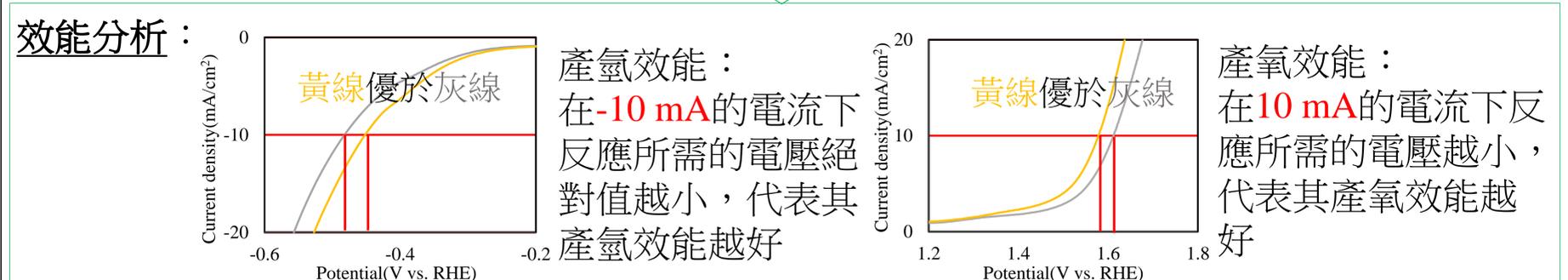
使用電化學儀的安培法，並設定一固定外加電壓0.56 V，以 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{KBr}(\text{aq})$ 之混合液，在電極表面沈澱CuBr以交換金屬離子。

### 浸泡金屬離子溶液

文獻中提及Mn、Ni、Co等金屬為良好的摻雜原子；在摻雜的方法上，選擇浸泡溶液以交換金屬離子。

### 測試銅電極的產氫、產氧效能

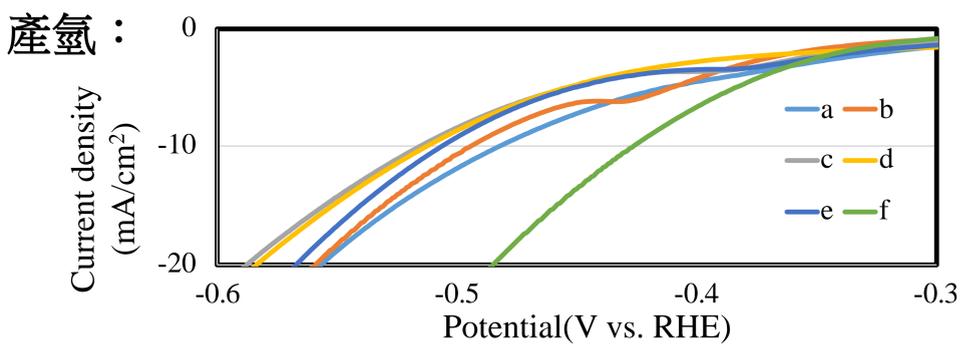
以1M KOH為電解液，使用電化學儀的線性掃描伏安法，逐漸增加電壓以測量其所輸出的電流值。  
銅電極為負極，產生氫氣，定義為產氫；反之當銅電極為正極，產生氧氣，定義為產氧。



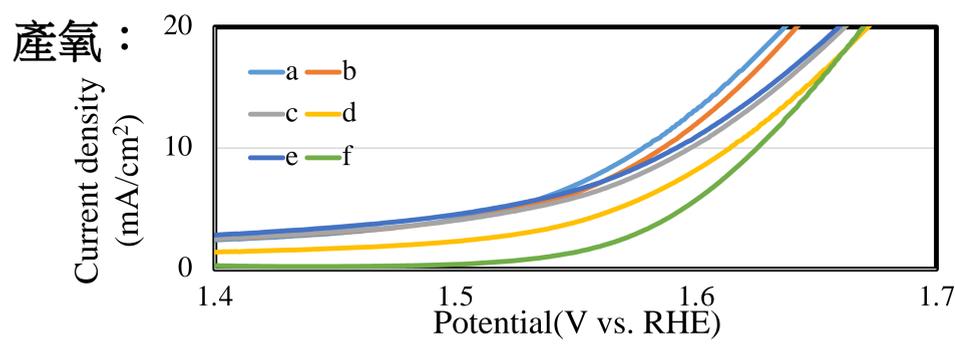
# 研究結果

## 一、探討摻雜不同金屬離子的電極產氫及產氧效能

電極製備條件：合成CuBr 50秒，分別浸泡在0.1 M、不同金屬離子溶液15分鐘。



種類	a	b	c	d	e	f
電壓(V)	-0.482	-0.494	-0.515	-0.512	-0.507	-0.427



種類	a	b	c	d	e	f
電壓(V)	1.578	1.588	1.598	1.616	1.593	1.626

(a)  $\text{KMnO}_4$  (aq) (b)  $\text{MnSO}_4$  (aq) (c)  $\text{CoSO}_4$  (aq) (d)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (aq) (e)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (aq) (f) 未經摻雜的銅片

➤ 效能比較：

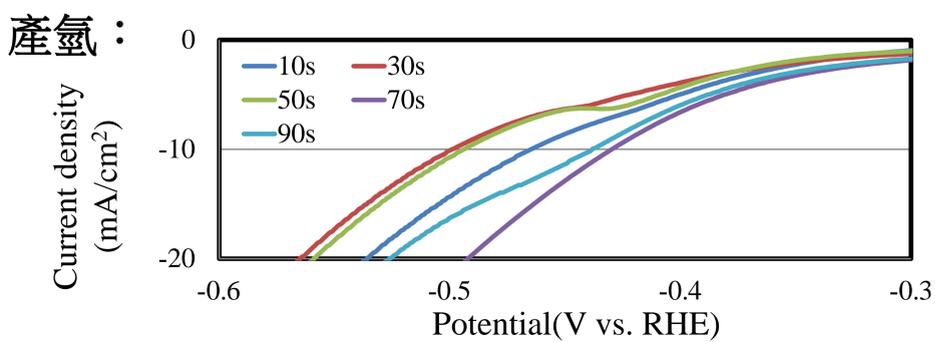
產氫：Cu >>>>  $\text{KMnO}_4$  >  $\text{MnSO}_4$  > 其餘溶液

產氧： $\text{KMnO}_4$  >  $\text{MnSO}_4$  > 其餘溶液 > Cu

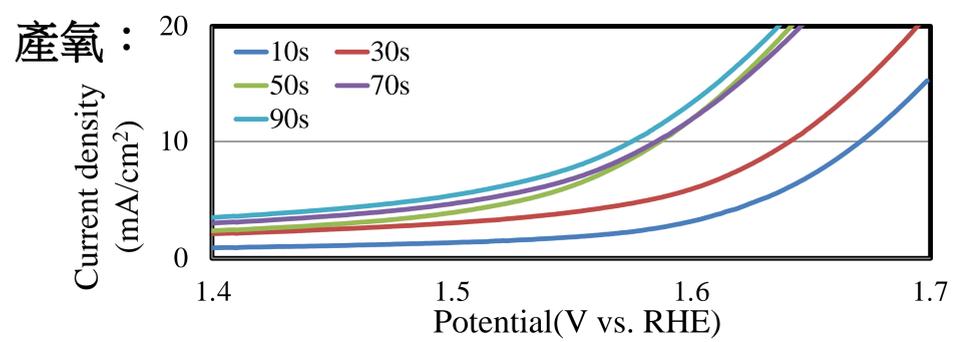
➤ 後續實驗以錳作為主要之實驗對象

## 二、探討電極合成CuBr時間長短對其電解水產氫及產氧效能的影響

電極製備條件：合成CuBr不同秒數、浸泡0.1M硫酸錳溶液、浸泡十五分鐘。



合成秒數	10	30	50	70	90
電壓(V)	-0.465	-0.499	-0.494	-0.429	-0.438

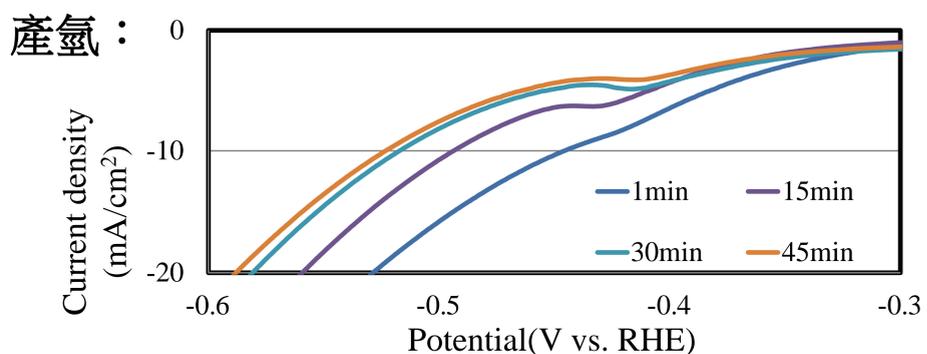


合成秒數	10	30	50	70	90
電壓(V)	1.670	1.642	1.586	1.585	1.574

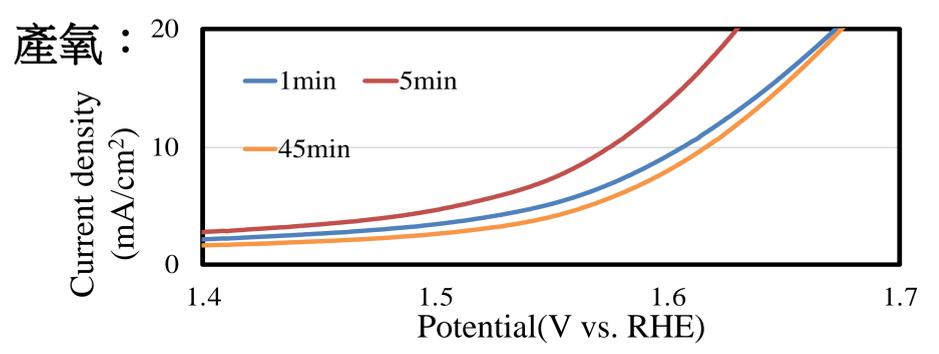
➤ 大致而言，合成CuBr的時間長，電極有較好的效能，亦即電極表面有較多的CuBr沈澱，使銅電極表面有更多可供置換的一價銅離子可供錳置換，而導致電極有較好的效能。

## 三、探討電極浸泡溶液不同時間長短對其電解水產氫及產氧效能的影響

電極製備條件：合成CuBr 50秒、浸泡0.1 M硫酸錳溶液、浸泡不同時間長短。



浸泡分鐘數	1	5	10	15	30	45
電壓(V)	-0.447	-0.500	-0.446	-0.495	-0.518	-0.524



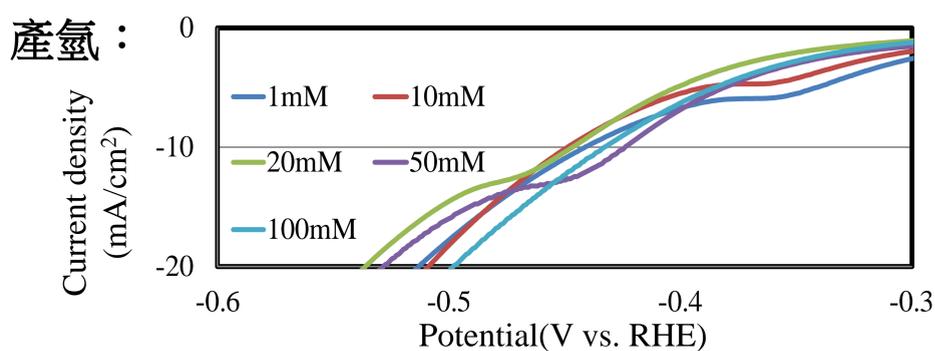
浸泡分鐘數	1	5	10	15	30	45
電壓(V)	1.607	1.575	1.613	1.587	1.613	1.616

➤ 大致而言，浸泡時間在十五分鐘內的電極有較好的產氫及產氧效能，但無規律變化。

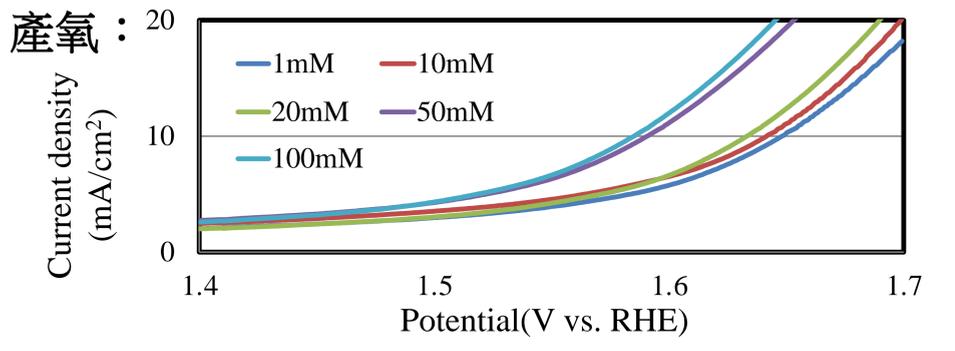
## 四、探討電極浸泡不同濃度含錳溶液對其水電解產氫及產氧效能的影響

電極製備條件：合成CuBr不同秒數、浸泡不同濃度含錳溶液、浸泡十五分鐘。

➤ 硫酸錳



浸泡濃度(mM)	1	10	20	50	100
電壓(V)	-0.442	-0.449	-0.446	-0.424	-0.433

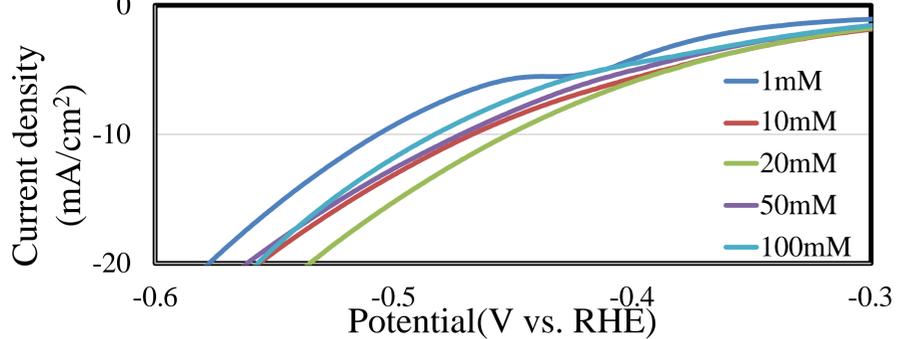


浸泡濃度(mM)	1	10	20	50	100
電壓(V)	1.648	1.642	1.633	1.591	1.586

➤ 大致而言，浸泡硫酸錳濃度越高，產氫及產氧效能越好。

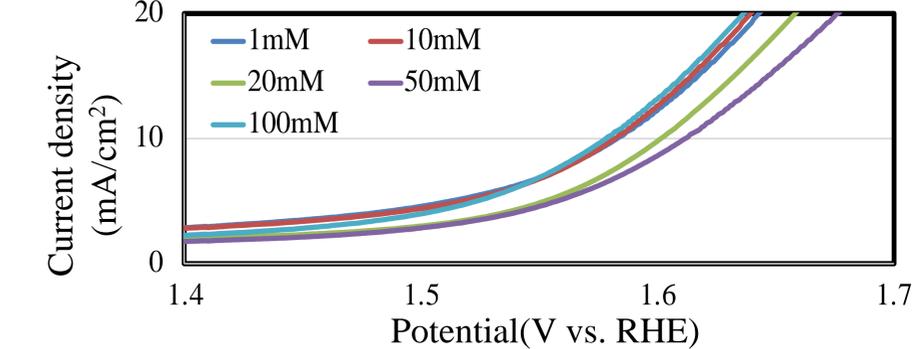
## 過錳酸鉀

產氫：



浸泡濃度(mM)	1	10	20	50	100
電壓(V)	-0.506	-0.467	-0.452	-0.472	-0.482

產氧：

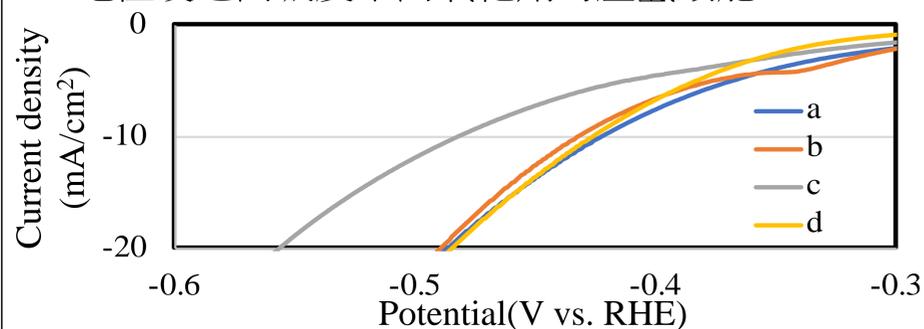


浸泡濃度(mM)	1	10	20	50	100
電壓(V)	1.583	1.582	1.601	1.612	1.579

大致而言，浸泡過錳酸鉀濃度越高，產氫及產氧效能並不隨之增加。

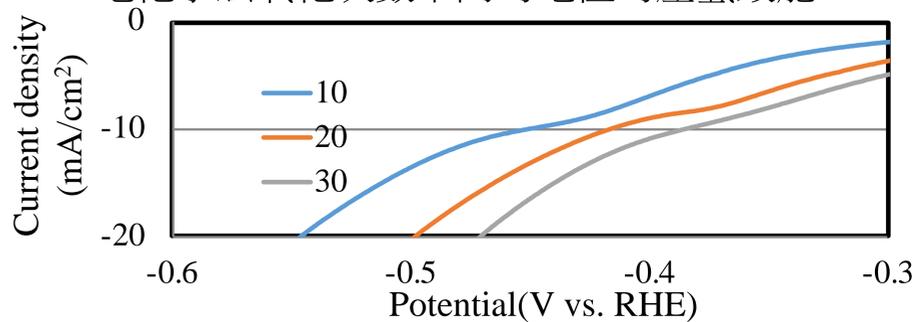
## 五、探討氧化對電極產氫的效能：

電極浸泡同濃度不同氧化劑的產氫效能



氧化劑	a. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	b. $\text{H}_2\text{O}_2$	c. $\text{KMnO}_4$	d. 銅片
電壓(V)	-0.423	-0.433	-0.484	-0.427

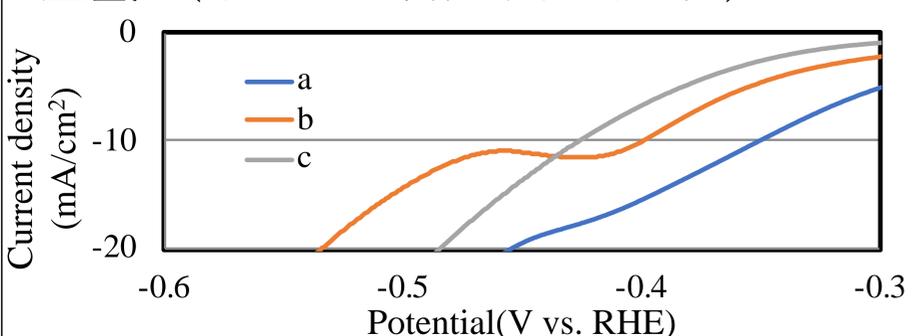
電化學法氧化次數不同的電極的產氫效能



氧化次數	10	20	30
電壓(V)	-452	-416	-387

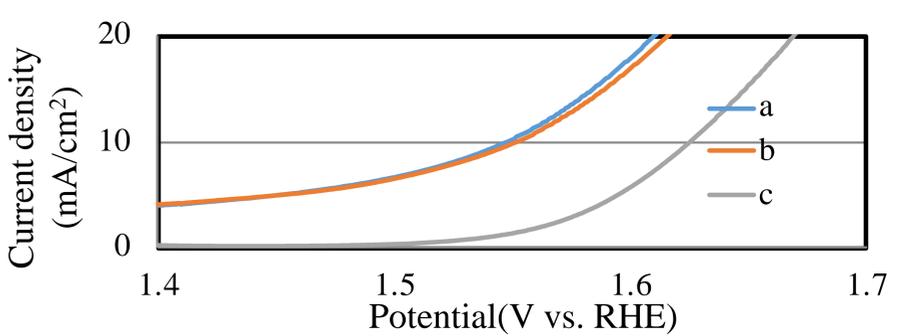
## 製作產氫及產氧端最佳化電極：

產氫：(a與b為經氧化十次的電極)



電極代號		a	b	c (銅片)
製備條件	合成CuBr時間(秒)	90	90	-
	浸泡溶液種類	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnSO}_4$	-
	浸泡時間(min)	1	10	-
	溶液濃度(mM)	20	50	-
電壓(V)		-0.351	-0.400	-0.427

產氧：

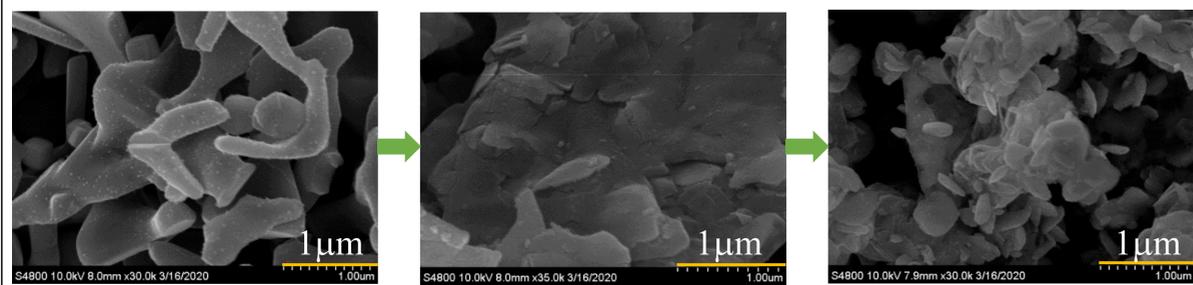


電極代號		a	b	c (銅片)
製備條件	合成CuBr時間(秒)	90	90	-
	浸泡溶液種類	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnSO}_4$	-
	浸泡時間(min)	10	5	-
	溶液濃度(mM)	100	100	-
電壓(V)		1.548	1.552	1.626

以直流電源供應器實際測試電解1 M KOH

	自製電極 (a)	銅片
外加電壓(V)	2.094	2.494

## 討論



電極表面分析：  
左至右：合成CuBr → 浸泡過錳酸鉀水溶液 → 產氧十次  
電極表面逐漸變得粗糙，亦即電極的表面積有所增加。

## 結論

- 在銅電極摻雜不同金屬的實驗中，摻雜錳的銅電極在產氫及產氧方面皆有較佳的效能。
- 找尋銅電極的最佳電解水實驗條件：
  - 合成CuBr的時間越長，在產氫及產氧效能也隨之增加。
  - 浸泡摻雜溶液的時間長短，與產氫產氧效能無明顯規律。
  - 浸泡硫酸錳水溶液的濃度越高，在產氫及產氧效能也隨之增加；但浸泡過錳酸鉀水溶液的溶液濃度，與電極產氫產氧效能無明顯相關。
- 經本研究以最佳化條件製作銅電極電解水，和純銅電極相比，產氫電壓最多可低76 mV、產氧電壓最多可低78 mV，可見效能的明顯改善。
- 在進行產氫反應前不論用電化學法或氧化劑法氧化銅電極，均可提升電解水產氫的效能。