



國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

鎳鐵金屬有機骨架/鎳鐵氧化物混成電催化材料於鹼  
性電解水之應用

NiFe-MOF/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hybrid Material as an  
Electrocatalyst for Alkaline Water Electrolysis

王英齊

Wang, Ying-Chyi

指導教授：陳建彰 博士

Advisor: Jian-Zhang Chen, Ph.D.

中華民國 112 年 06 月

June, 2023


國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

鎳鐵金屬有機骨架/鎳鐵氧化物混成電催化材  
料於鹼性電解水之應用

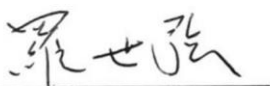
NiFe-MOF/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid material as an  
electrocatalyst for alkaline water electrolysis

本論文係王英齊君(學號:R10543002)在國立臺灣大學  
應用力學研究所完成之碩士學位論文,於民國 112 年 6 月 12  
日承下列考試委員審查通過及口試及格,特此證明

口試委員:

陳建彰   
(指導教授)

陳奕君 

羅世強 

陳建甫 

所 長 陳國慶 

## 誌謝

本研究是在陳建彰老師的悉心指導下完成的，謝謝建彰老師總是很尊重我的意見，給我一個偌大的舞台，讓我能在此盡情發揮。老師總是給我很高的自主性，讓我練習決定許多大小事，對我來說是很好的訓練。電解水新題目的建立初期，謝謝老師給予我方向以及充分的支持。老師對我總是很有耐心，遇到困難時也常常鼓勵我，並提醒我要留意自己的身心靈健康，研究所能遇到這樣為學生著想的指導教授，是一件幸運且幸福的事情，身為學生，我不勝感激。謝謝師母陳奕君老師，願意花時間嚴謹地審度我的研究，週會上總是一針見血地抓出我在研究中的問題點，給我很多反思與啟發。謝謝中正大學陳永松老師與研究團隊，在電解水系統上無論是經驗或設備，都給我們極大的協助。謝謝實驗室中的仁傑、辰漢、鈺允、忠岳學長們，提供一個友善的環境帶我入門，也謝謝同屆的韋瀚、家筠、嘉翎、定緯、宏愷幫了我很多忙，謝謝學弟妹智麟、碩恩、昱倫、恆閔、佩伶在實驗室中的協助。其中我期許家筠可以多肯定自己，要相信自己是很棒的。碩恩不常說話，但能感受到你的心思細膩與對我的關心，衷心希望你的博士學業可以順利完成。昱倫投資長，希望我們都可以在市場上活到最後，免於被當韭菜收割，等待台股三萬點的到來。

謝謝師大附中王世豪導師，在我身上挹注大量時間與資源，給高中迷茫的我許多建議，健全了我的人格，也成為我日後重要的養分。謝謝我的國中死黨根德、建評一路的相互扶持十幾年到現在，接納我的不完美，並在我面臨大小困難時，總是給我實用的建言，你們直指我的缺點讓我看見自己的盲點，希望工作後你們都能保持快樂與健康。謝謝藝術指導子涵，無償擔任我的設計顧問，給我在製圖與海報設計上的專業意見，祝福妳能成為成功的設計師，設計領域外也能有所成長，永保初心，在夢想的道路上築夢踏實。

謝謝我的爸爸媽媽，24年前選擇犧牲生活品質並投資在我身上，給予我充分的教育資源，讓我快樂健全地成長。在成長過程中，總是給予我高度的自主性，訓練我成為獨當一面且能獨立思考的成人。對此我想說：謝謝，辛苦了！有這樣的父母親是我的驕傲，也是我的福氣。希望你們可以照顧好自己，你們的責任已結束，請務必保持愉快心情，放寬心且健康的生活。

碩士班做獨立研究，看似一個人的武林，然而學業完成的功勞並不在我，是背後支持我的家人、老師、朋友們，一點一滴累積並給我幫助，完善了的生命與靈魂，我才有辦法走到今天。幫助我的每個人，謝謝你們。

## 中文摘要

本研究提出一種電催化層的製造方法，可將鎳鐵金屬有機骨架與鎳鐵氧化物之混成材料以水熱法生長在碳紙上，並應用於鹼性電解水系統中。本研究製成的鎳鐵金屬有機骨架電催化層，經由 X 射線光電子能譜儀(XPS)可證實鎳與鐵材料被生長在碳紙上，並由場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)顯示其材料附著狀況，X 射線繞射儀(XRD)顯示一  $8.8^\circ$  之繞射峰，為金屬有機骨架之結構，其餘材料主要為鎳鐵氧化物。

在電解系統測試中，陽極與陰極皆使用鎳鐵電催化層之系統命名為 NiFe(+)/NiFe(-)，本研究亦單獨置換陰極電催化層為鈦電催化層，命名此系統為 NiFe(+)/Ru(-)，藉此比較貴金屬與非貴金屬的性能差異。在電流密度  $500 \text{ mA/cm}^2$  下，NiFe(+)/Ru(-)系統的核心電壓為 1.79 V，功耗效能比為每立方公尺氫氣消耗 4.9 度電，能量效率為 66.2%。相比之下，NiFe(+)/NiFe(-)系統的核心電壓為 2.23 V，功耗效能比為每立方公尺氫氣消耗 5.7 度電，能量效率為 56.6%。經由排水集器法測試系統氫氣之產率，NiFe(+)/Ru(-)與 NiFe(+)/NiFe(-)系統的法拉第效率均在 96% 以上，表示系統幾乎無其他副反應或者漏電流。在電流密度  $400 \text{ mA/cm}^2$  的長時間測試中，經過 150 小時後，NiFe(+)/Ru(-)的核心電壓增加了 0.167 V，而 NiFe(+)/NiFe(-)的核心電壓下降了 0.01 V，在長時間運轉下沒有衰退，證明鎳鐵材料電催化層有良好的穩定性，可做為低成本且易於製造的電催化層使用。

關鍵詞：鹼性電解水、金屬有機骨架、水熱法、電催化層、鎳鐵材料

## Abstract

The hydrothermal method is used to grow NiFe metal-organic frameworks (MOFs) and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on carbon paper (CP) to serve as electrocatalysts in an alkaline electrolyzer. The NiFe metal-organic framework electrocatalyst prepared in this study can be confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) that nickel and iron materials are grown on carbon paper, and the morphology of the electrocatalyst is shown by field emission scanning electron microscope (FE-SEM). X-ray diffractometer (XRD) shows a diffraction peak of 8.8°, which is the structure of metal organic framework.

In the electrolysis system test, the system using NiFe electrocatalyst on both the anode and the cathode was named NiFe(+)/NiFe(-). In order to compare the performance difference between noble metals and non-noble metals, the cathode catalytic layer was replaced by a ruthenium electrocatalyst, and the system was named NiFe(+)/Ru(-). Results show that the current density reaches 500 mA/cm<sup>2</sup> at a cell voltage of 1.79 V, with a specific energy consumption of 4.9 kWh/m<sup>3</sup> and energy efficiency of 66.2% when using NiFe(+)/Ru(-). However, when using NiFe(+)/NiFe(-), the current density reaches 500 mA/cm<sup>2</sup> at a higher cell voltage of 2.23 V, with a specific energy consumption of 5.7 kWh/m<sup>3</sup> and energy efficiency of 56.6%. The Faradaic efficiency is high for both setups, ranging from 96% to 99%, indicating that there were almost no other side reactions or leakage currents in the system. After conducting a 150-hour test with a fixed current density of 400 mA/cm<sup>2</sup>, the cell voltage increases by 0.167 V for NiFe(+)/Ru(-), while it decreases by only 0.010 V for NiFe(+)/NiFe(-), which proves that the electrocatalyst of NiFe material has good stability, and can be used as a low-cost and easy-to-manufacture electrocatalyst.

Keywords: alkaline water electrolysis, metal-organic framework (MOF), hydrothermal method, electrocatalyst, NiFe

# 目錄

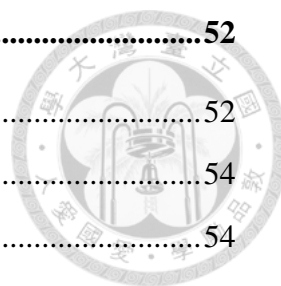


口試委員審定書 .....	II
誌謝.....	III
中文摘要.....	IV
ABSTRACT.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XI
<b>第一章 緒論 .....</b>	<b>1</b>
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 研究大綱.....	3
<b>第二章 理論與文獻回顧 .....</b>	<b>4</b>
2.1 電解水系統簡介.....	4
2.2 鹼性電解水反應與析氫、析氧反應.....	10
2.3 氫氣理論產率.....	12
2.4 極化現象與過電位.....	13
2.5 陰離子交換膜.....	14
2.6 鹼性電解水系統組成.....	16
2.7 有機金屬骨架結構.....	20
2.8 實驗儀器原理.....	22
2.8.1 水接觸角測量儀.....	22
2.8.2 場發射掃描式電子顯微鏡.....	24
2.8.3 X射線繞射儀.....	26
2.8.4 X射線光電子能譜儀.....	27
<b>第三章 實驗流程 .....</b>	<b>29</b>



3.1 實驗藥品與儀器清單.....	29
3.2 實驗流程.....	31
3.2.1 碳紙前處理.....	31
3.2.2 水熱反應溶液製備.....	31
3.2.3 鎳鐵電催化層、鈦電催化層製備.....	31
3.2.4 電解系統組成.....	31
<b>第四章 實驗結果與討論 .....</b>	<b>34</b>
4.1 鹼性水電解系統表現.....	34
4.1.1 電壓對電流密度.....	34
4.1.2 電解系統效率.....	34
4.1.3 系統穩定性表現.....	36
4.2 電催化層之材料附載量.....	38
4.3 電催化層之表面型態分析.....	39
4.4 X 射線繞射分析 .....	40
4.5 X 射線光電子能譜分析 .....	41
<b>第五章 結論與未來展望 .....</b>	<b>44</b>
<b>附錄 A 網版印刷製備 PEDOT:PSS 與碳膠還原氧化石墨烯複合材料超級電容器 之比較與應用 .....</b>	<b>45</b>
<b>A.1 緒論.....</b>	<b>45</b>
A.1.1 前言 .....	45
A.1.2 研究動機.....	46
A.1.3 研究大綱.....	47
<b>A.2 理論與文獻回顧.....</b>	<b>48</b>
A.2.1 超級電容器之儲能原理.....	48
A.2.2 實驗儀器原理.....	49
A.2.2.1 迴旋濃縮儀.....	49
A.2.2.2 平面吸風網印機.....	49
A.2.2.3 電化學分析儀.....	50

<b>A.3 實驗流程與儀器</b> .....	<b>52</b>
A.3.1 實驗藥品與儀器清單.....	52
A.3.2 實驗流程.....	54
A.3.2.1 還原氧化石墨烯-殼聚糖漿料製備.....	54
A.3.2.2 凝膠態硫酸電解液製備.....	54
A.3.2.3 超級電容器製作.....	54
<b>A.4 實驗結果與討論</b> .....	<b>56</b>
A.4.1 電極之水接觸角分析.....	56
A.4.2 電極之表面型態分析.....	58
A.4.3 超級電容器之電化學分析.....	59
A.4.3.1 循環伏安法.....	59
A.4.3.2 定電流充放電法.....	60
A.4.4 超級電容器之穩定性分析.....	62
A.4.5 超級電容器之可撓性分析.....	63
<b>A.5 結論與未來展望</b> .....	<b>64</b>
<b>附錄 B 鎳鐵金屬有機骨架電催化材料生長於鈦紙</b> .....	<b>65</b>
B.1 摘要.....	65
B.2 實驗流程.....	65
B.2.1 鈦紙前處理.....	65
B.2.2 水熱反應溶液製備.....	65
B.2.3 鎳鐵電催化層製備.....	65
B.3 實驗結果與討論.....	66
<b>個人期刊著作發表</b> .....	<b>67</b>
<b>參考文獻</b> .....	<b>68</b>



# 圖目錄

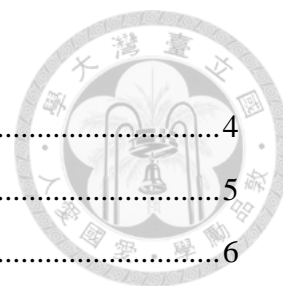


圖 1 Nicholson 和 Carlisle 的電解水裝置[59] .....	4
圖 2 蒸氣重整產氫法示意圖[62] .....	5
圖 3 鹼性電解槽架構[63] .....	6
圖 4 質子交換膜電解系統架構[67] .....	7
圖 5 陰離子交換膜電解水系統架構[70] .....	8
圖 6 固體氧化物電解水系統架構[77] .....	9
圖 7 溫度對電解水所需能量之關係[76] .....	9
圖 8 HER 反應機制[81] .....	10
圖 9 OER 反應機制[84] .....	11
圖 10 陰離子交換膜的內部傳輸機制[96] .....	15
圖 11 Sustainion® X37-50 陰離子交換膜 .....	15
圖 12 6061 鋁合金邊板 .....	16
圖 13 鍍金銅板製成之集電板 .....	17
圖 14 柔性石墨片 .....	17
圖 15 本實驗所使用之流道板 .....	18
圖 16 不同流道形狀之流道板[97] .....	18
圖 17 氟橡膠墊片 .....	19
圖 18 各種不同結構之 MOF[99] .....	21
圖 19 NiFe-MOF 之顯微結構[51] .....	21
圖 20 水接觸角力平衡模型[100] .....	22
圖 21 液滴在不同接觸角之分類[103] .....	22
圖 22 本研究使用的水接觸角測量儀 .....	23
圖 23 電子與樣品表面所產生的不同類型訊號[104] .....	24
圖 24 場發射掃描式電子顯微鏡架構圖[105] .....	25
圖 25 本研究使用的場發射掃描式電子顯微鏡(JSM-7800F Prime, JEOL) .....	25
圖 26 Bragg's law 示意圖[106] .....	26
圖 27 X 射線繞射儀架構[107] .....	26
圖 28 XPS 樣品表面的光電效應[111] .....	27

圖 29 X 射線光電子能譜儀架構圖[112] .....	28
圖 30 電催化層製造流程.....	32
圖 31 電解核心分解圖[95] .....	32
圖 32 本研究中的電解水系統架構圖.....	33
圖 33 電解系統之電壓對電流密度比較.....	34
圖 34 NiFe(+)/Ru(-)系統之性能表現與效率 .....	35
圖 35 NiFe(+)/NiFe(-)系統之性能表現與效率 .....	35
圖 36 電解系統長時間穩定性.....	36
圖 37 電催化層在 100、1000、10000 倍率下的觀察結果。 .....	39
圖 38 電催化層的 XRD 繞射圖 .....	40
圖 39 電催化層的 XPS 全域能譜圖.....	42
圖 40 電催化層的 XPS 高解析度能譜圖 .....	43
圖 A.1 電雙層儲能行為示意圖[150] .....	48
圖 A.2 擬電容的三種反應[151] .....	48
圖 A.3 本研究使用的迴旋濃縮儀.....	49
圖 A.4 雙極法量測架構[152] .....	50
圖 A.5 循環伏安法測量曲線[153] .....	51
圖 A.6 定電流充放電法測量曲線[154] .....	51
圖 A.7 網印 PEDOT:PSS(左)、碳膠(右)之電極外觀.....	55
圖 A.8 可撓性超級電容器製作流程圖 .....	55
圖 A.9 不同印刷電極之水接觸角 .....	56
圖 A.10 電極在電子顯微鏡下的成像.....	58
圖 A.11 循環伏安法之測量結果.....	60
圖 A.12 定電流充放電之測量結果.....	61
圖 A.13 超級電容器在五千次充放循環下的電容保持率 .....	62
圖 A.14 超級電容器在不同曲率下的電容保持率 .....	63
圖 B.1 純鈦紙 (左) 與鎳鐵電催化層 (右) .....	66
圖 B.2 鈦紙與碳紙在鹼性電解水系統中的表現.....	66



## 表目錄

表 1 實驗藥品清單.....	29
表 2 實驗儀器.....	30
表 3 電解系統綜合表現.....	36
表 4 電解系統核心電壓變化.....	37
表 5 材料附著量.....	38
表 A.1 實驗藥品與材料.....	52
表 A.2 實驗儀器.....	53
表 A.3 不同電極之水接觸角.....	57
表 A.4 循環伏安法所計算之面積比電容值.....	59
表 A.5 定電流充放電計算之面積比電容值.....	61

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

全球暖化是人類目前遭遇的重大問題，由於人類高度仰賴化石燃料，使得空氣中的二氧化碳濃度迅速增加，造成嚴重的氣候變遷與空氣汙染等問題[1, 2]，發展對環境友善的綠色能源必將是人類未來的重大目標[3, 4]。氫能是一種非常乾淨的能源，不會排放任何有害氣體，氫能亦可與太陽能、風能、水力能等再生能源結合[5-9]，並在電能與氫能相互轉換[10-12]，將多餘的能量轉為氫氣儲存，使得氫能成為一種具高度潛力的未來能源[13-18]。然而目前主流的產氫方式為蒸氣重組法，這種方法具有很低的產氫成本，但過程會產生大量的二氧化碳副產物，對於抑制溫室效應非常不利，相比之下，電解水產氫是一種非常乾淨的產氫方法，輸入電能可得到氫氣與氧氣，沒有其他有害副產物。

鹼性電解水系統可用來製造氫氣，在電解水反應中，陽極產生析氧反應(oxygen evolution reaction, OER)，陰極則產生析氫反應(hydrogen evolution reaction, HER)[19-23]，對於大規模的電解系統而言，電力的花費往往佔據其成本一半以上[24, 25]，故電解系統中的電催化層，必須盡可能降低反應的過電位，進而增加電解效率，減少電力消耗[26, 27]。

金屬有機骨架(metal-organic framework, MOF)是一種新型的材料結構，藉由合適的配體，可將有機材料與無機材料結合在一起，MOF可同時具有金屬與非金屬材料的特性[28-30]，這種材料通常具有比表面積大、高孔隙率、反應面積大等優點，很適合作為催化劑使用，此外也常應用於氣體儲存、純化等[31-33]。在電解水系統的應用中，MOF結構有助於降低析氧反應的過電位，進而提高電解系統的效能。

## 1.2 研究動機

在大規模的電解水系統中，成本的考量是最大的重點[34]，以鉑、鈦、鈱等貴金屬製的電催化層性能往往非常優異[35-38]，但由於極其高昂的材料價格，使得此類電催化層的應用難以拓展至商業規模，有鑑於此，開發具高性能且低成本的電催化層成為重要目標[39-43]。電催化層由基材與催化材料相結合，在基材的選用上，碳紙因具備成本低廉、高導電性、高孔隙率的優勢[44-46]，我們期望多生長一些催化材料在碳紙的孔隙中，提高電催化層的催化能力。對於催化材料，過去的研究指出鎳基與鐵基金屬在電解水系統中，具有很強的催化能力[45, 47-49]。電解水反應中包含析氫反應與析氧反應，其中析氧反應之反應障壁遠大於析氫反應，為電解水能量效率的主要瓶頸，基於鎳基與鐵基金屬可大幅降低析氧反應的過電位，非常容易取得且價格便宜，可同時兼顧性能與成本[50-56]，使得此二種材料在未來極具商用化的發展潛力。

近年來有許多關於電催化層的研究，但大多僅對電催化層進行材料分析，與在燒杯進行電解實驗，應用在完整電解模組的研究相對較少。本研究透過水熱法，使鎳鐵材料以有機骨架的結構生長在碳紙上，可成為一種高效能的電催化層，並在完整的鹼性電解水模組中進行測試，以貼近實際的產氫狀況。製造過程中，我們盡可能使用低成本、低毒性的材料與簡單的製造方法，以達成環境友善的目標，提高此方法在商業規模中應用的可能性。

## 1.3 研究大綱

### 第一章 緒論

此章節介紹電解水系統及其應用，並說明研究動機與研究目標。



### 第二章 理論與文獻回顧

此章節將回顧過去電解水系統與電催化層之相關文獻，說明電解水之電解原理。

### 第三章 實驗流程

此章節將介紹電催化層的製造方法，並說明電解水系統的架構與電解核心的分解圖。

### 第四章 實驗結果與討論

此章節將探討電解水系統之表現，並針對其中的電催化層進行表面型態分析、材料分析。

### 第五章 結論與未來展望

此章節將歸納研究結果，並說明未來發展之研究方向。

## 第二章 理論與文獻回顧

### 2.1 電解水系統簡介

電解水的起源可追溯至 1789 年，最初由 van Troostwijk 和 Deiman 用靜電發電器當作直流電源，以黃金當電極，成功將水電解並產生氣體，完成了第一次的電解水反應[57, 58]。1800 年後，Nicholson 和 Carlisle 以伏打電池做能量來源，成功分解水並分離出氫氣與氧氣[59]。1900 年開始，商用的鹼性電解水系統陸續出現，人類開始發展大規模製氫技術。隨著科技進步，以天然氣搭配水蒸氣重組的產氫法漸漸成為主流，此方法成本很低，直至今日約九成以上的氫氣均是以此方法製造[60-62]，然而其副產物中會產生大量的二氧化碳，會加劇溫室效應，不符合現今人類追求低碳與環保的趨勢。相比之下，電解水以水當反應物，生成物僅有氫氣與氧氣，沒有任何其它的溫室氣體或有害氣體，對環境相當友善，符合現今人類對環保與乾淨能源的需求。

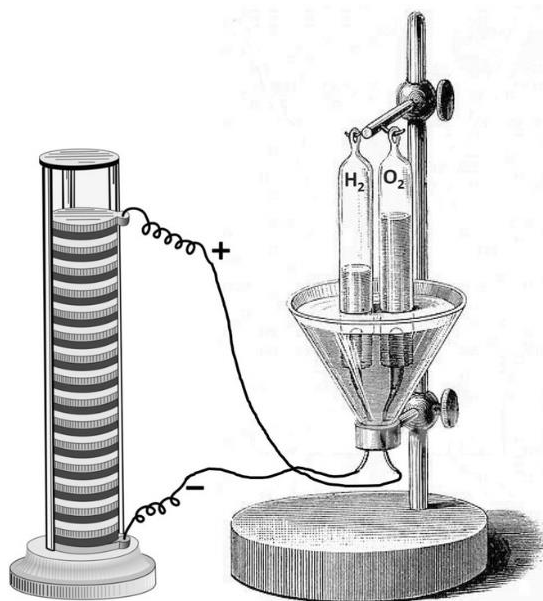
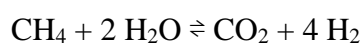
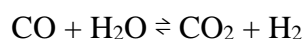
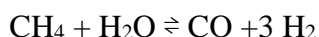


圖 1 Nicholson 和 Carlisle 的電解水裝置[59]



蒸氣重整產氫法之化學反應式[60]

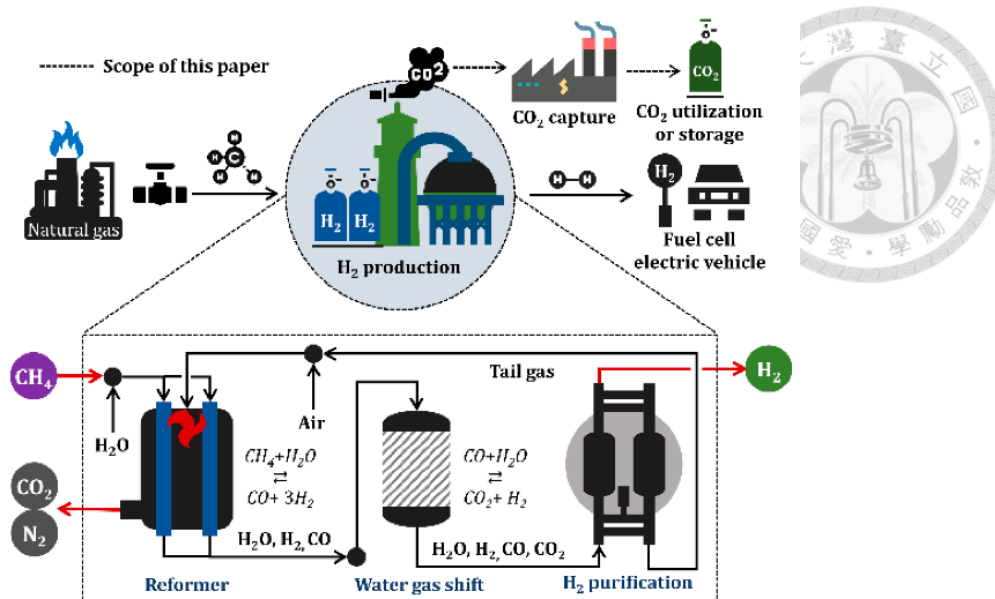
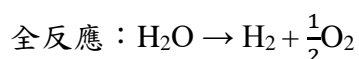
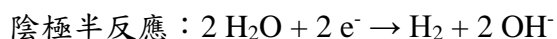
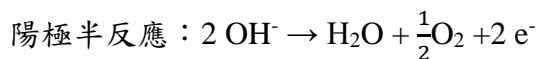


圖 2 蒸氣重整產氫法示意圖[62]

以下介紹四大電解水產氫技術，分別為鹼性電解槽法(AE)、質子交換膜電解水技術(PEMEC)、陰離子交換膜電解水技術(AEMEC)、固體氧化物電解水技術(SOEC)。

### 1. 鹼性電解槽法(alkaline electrolysis, AE)

鹼性電解槽法為目前電解水產氫的主流方法，在大規模的系統中已成熟運用，其結構如圖 3 所示，在一大型鹼性電解槽中，插入兩支導電棒作為陽極與陰極，槽內的隔膜以多孔性的石綿製成當作滲透層，常用的電解液為 20~30% 濃度的氫氧化鉀溶液。此系統具有架構簡單、材料成本低廉等優點，缺點是無法以較高的電流密度運行，電流密度通常不超過  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ，能量轉換率約在 50~70% 左右，且石綿製隔膜厚度較厚，電壓的損失較大，進而導致較高的電力消耗[63, 64]。



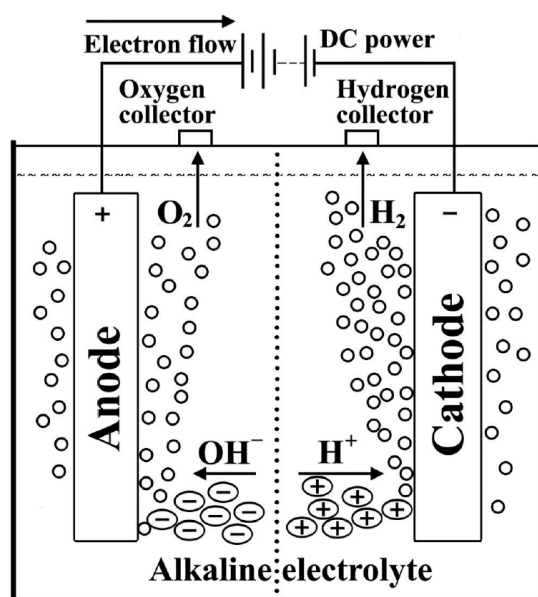
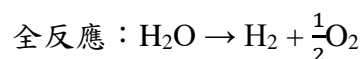
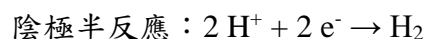
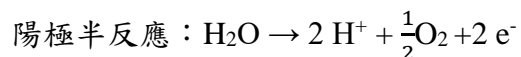


圖 3 鹼性電解槽架構[63]

## 2. 質子交換膜電解水技術(proton exchange membrane electrolysis cell, PEMEC)

質子交換膜電解水技術以固體的質子交換膜作為電解質，並輸入純水來產生氫氣與氧氣。雖然純水並不具導電性，但質子交換膜本身是一種強電解質，可選擇性的傳遞質子，故系統仍可進行電解反應。在 PEM 系統中，反應物為純水，生成後的氫氣僅須脫除水氣，便可以得到非常高純度的氫氣，純度可高至 99.999%(5N)。

PEM 系統之優點為電流密度高，反應中僅使用純水，無其他酸性或鹼性液體，相對提高了安全性。由於質子交換膜表面為酸性環境，一般金屬容易受到侵蝕而無法長時間運行，故催化材料的仍須選用較穩定之鉑、鈷等貴金屬，使得材料成本提高，不利於在大規模使用下的成本控制[65, 66]。



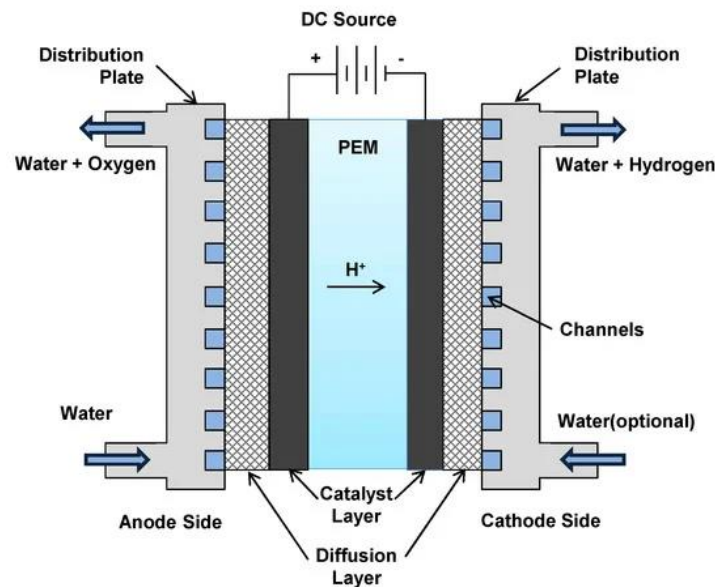
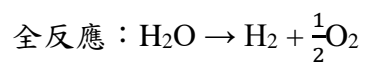
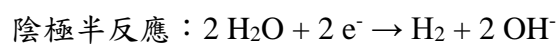
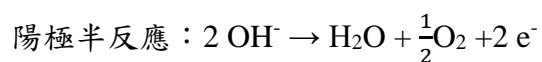


圖 4 質子交換膜電解系統架構[67]

### 3. 陰離子交換膜電解水技術(anion exchange membrane electrolysis cell, AEMEC)

陰離子交換膜電解水技術，其架構與質子交換膜技術系統相似，中間的交換膜改為陰離子交換膜，輸入的電解液以鹼性液體為主，此系統好處為電解液為鹼性液體，由於大部分的金屬較不受鹼液侵蝕，故可使用非貴金屬之催化劑，進而降低系統材料成本。過去由於陰離子交換膜性能較差，OH<sup>-</sup>在陰離子交換膜的遷移率不如 H<sup>+</sup>在質子交換膜的遷移率，且長時間下的穩定性不佳，因而導致發展受限。近年來高性能的陰離子交換膜陸續出現，穩定性方面亦有改善，由於 AEM 系統相比 PEM 系統成本便宜許多，使得 AEM 系統在未來極具大規模應用的潛力，本研究中開發的電催化層即為 AEM 電解技術之應用[68, 69]。



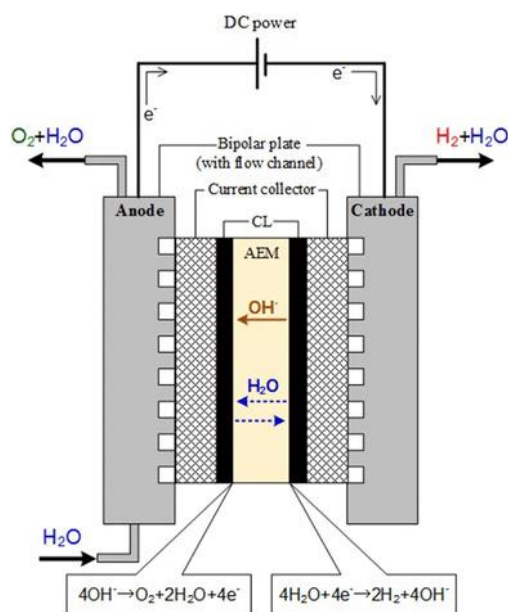
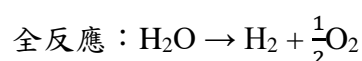
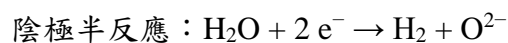
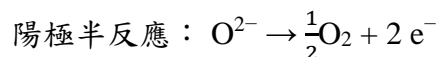


圖 5 陰離子交換膜電解水系統架構[70]

#### 4. 固體氧化物電解水技術(solid oxide electrolysis cell, SOEC)

固體氧化物電解水技術以陶瓷材料當作電解質，常使用的是鈦安定氧化鋯 (Yttria-stabilized zirconia, YSZ)，SOEC 系統的工作原理為將高溫的水蒸氣輸送至陰極，施加電壓後，水分子在陰極被分解，並生成氫氣與氧離子，氧離子穿過固體電解質到陽極生成氧氣。此系統須要很高的工作溫度，一般維持在 700°C 以上[71-74]，在如此高溫的條件下可以降低電解水在電能的需求，大大提升了產氫的效率。由於反應溫度非常高，對系統內材料的機械強度以及熱穩定性的考驗較大[75]。

圖 7 為溫度對電解水所需能量之關係，可觀察到當溫度越高時，電解水所需的電能較少、熱能較多，而熱能可藉由回收廢熱供給給電解核心，進而達成廢熱的有效利用，同時減少電能的消耗[76]。



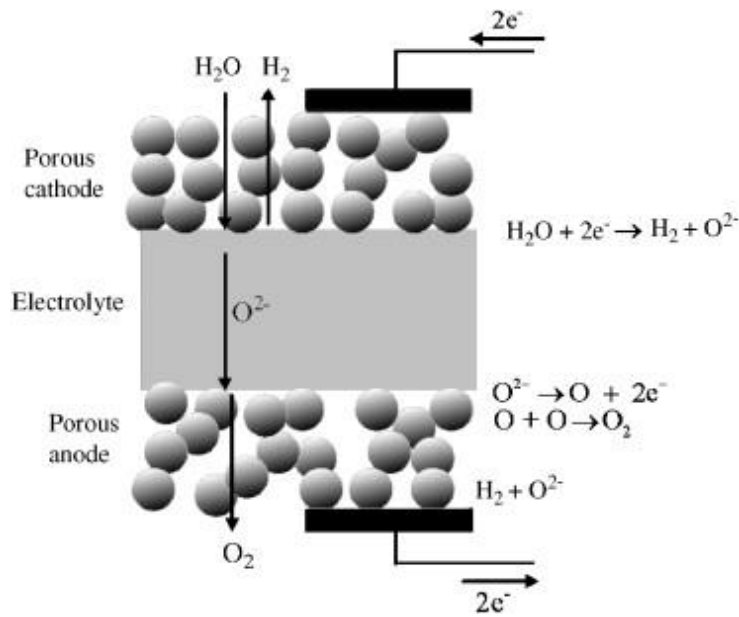


圖 6 固體氧化物電解水系統架構[77]

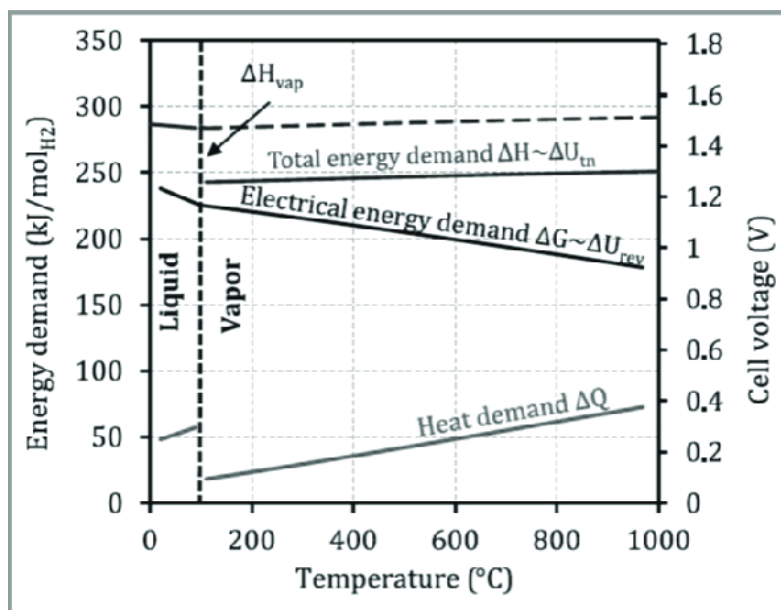
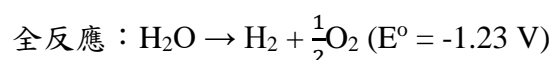
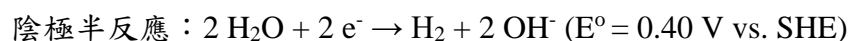
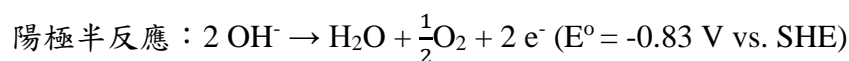


圖 7 溫度對電解水所需能量之關係[76]

## 2.2 鹼性電解水反應與析氫、析氧反應

電解水反應中，水被分解產生氫氣與氧氣，且反應前後元素中的氧化數有升降變化，是一種氧化還原反應。站在能量的觀點，投入的電能被轉換為化學能，電解水反應亦是一種電化學反應。

在鹼性電解水系統中，陽極與陰極發生的半反應與全反應如下[78]：



其中  $E^\circ$  為標準電極電位，SHE 為標準氫電極(standard hydrogen electrode, SHE)。由全反應的標準電極電位-1.23 V 可知，電解水反應理論上需額外提供 1.23 V 的電壓，才能使反應發生，此時陰極發生還原反應並生成氫氣，陽極發生氧化反應並生成氧氣，以下介紹析氫反應與析氧反應之過程：

### 1. 析氫反應(hydrogen evolution reaction, HER) [79-81]

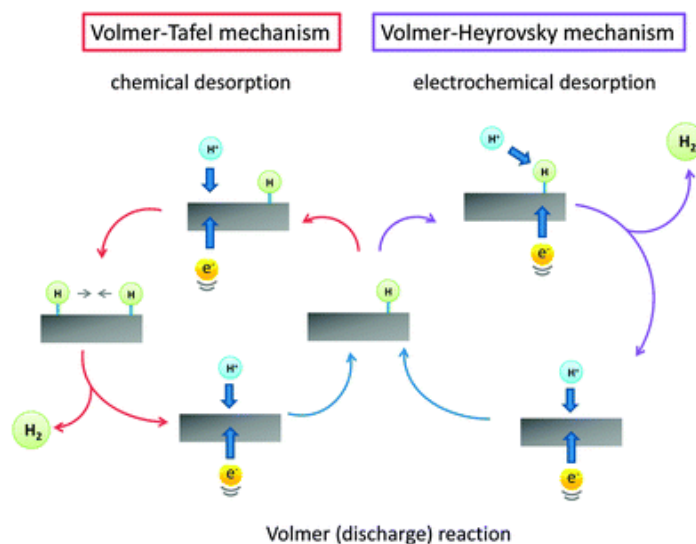
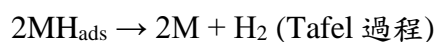
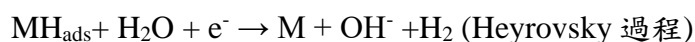
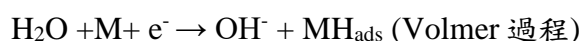
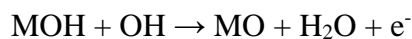
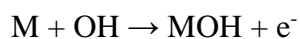


圖 8 HER 反應機制[81]

### 2. 析氧反應(oxygen evolution reaction, OER) [82-84]



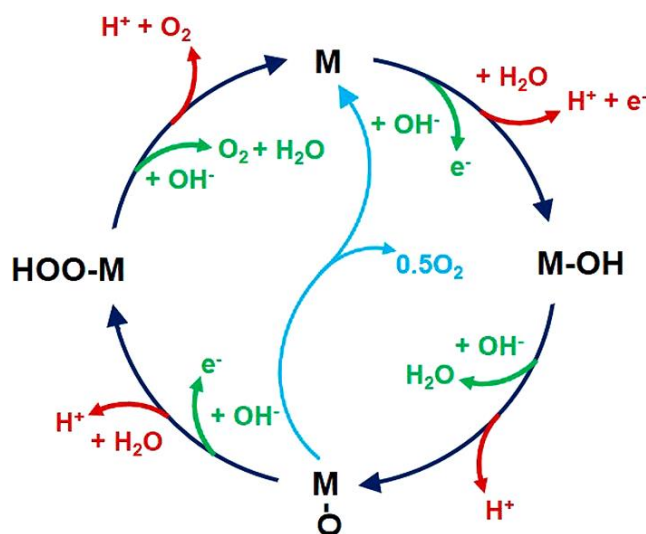
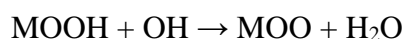
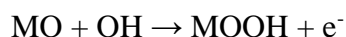


圖 9 OER 反應機制[84]

在 HER 反應中，M 為電催化層上之活性位點， $\text{H}_{\text{ads}}$  為在活性位點上的吸附氫。HER 反應可經由 Volmer-Heyrovsky 路徑或 Volmer-Tafel 路徑產生氫氣。在 HER 反應中，首先發生 Volmer 反應，電催化層上之活性位點獲得電子，並在表面上形成吸附態的氫( $\text{H}_{\text{ads}}$ )，接著進行 Heyrovsky 或 Tafel 的氫脫附反應，可生成氫氣並完成一次 HER 反應，HER 反應速率可由測量 Tafel 斜率決定。

在 OER 反應中，M 為電催化層上具催化能力的金屬，OER 反應牽涉到四個電子的轉移，反應動力學較 HER 緩慢許多，限制了產氫的能量轉換。在 OER 反應中，氧氣的生成氧並不像 HER 反應有吸附態的氫於活性點位上，可以較快脫附成為氫氣。OER 反應，需經過 MOH、MOOH 等金屬與氧之反應中間體生成，後才能與氫氧根離子結合而析出氫氣。OER 過程包含金屬與氧之間的鍵結斷裂與生成，此步驟需耗費大量能量，故 OER 的過電位通常也比 HER 來的高，電解水的整體性能主要取決於 OER 的表現[79, 80, 82, 83]。

## 2.3 氫氣理論產率

根據法拉第電解第一定律的描述：「在電解過程中，經過電極的電荷量，與電極上生成的物質量成正比。」，我們可以根據系統電流計算產氫量的理論值。在電解水系統中，假定電解液中無其他雜質，不會有其他副反應發生，且電解系統沒有因絕緣不良而產生漏電流，此時法拉第效率應為 100%，所有的電子均可用來反應生成氫氣與氧氣。

由電解水反應式可知，反應的電荷量與生成的氫氣分子之比值為 $\frac{1}{2}$ ，式 1 為理想氣體方程式，根據此方程式計算，可得到在標準態(25°C, 1 atm)下每安培電流對應之氫氣理論產率：

$$PV = nRT \quad \text{式 1}$$

其中 $P$ 為大氣壓力， $V$ 為生成之氫氣體積， $n$ 為每分鐘通過電荷之莫耳數， $R$ 為理想氣體常數， $T$ 為絕對溫度，亞佛加厥常數為 $6.02 \times 10^{23}$ ，1 庫侖電量為 $6.24 \times 10^{18}$  個電子。

$$(1 \text{ atm}) \times V = \left( \frac{3.74 * 10^{20} \text{ mole}}{6.02 * 10^{23} \text{ min}} \times \frac{1}{2} \right) * (0.082 \text{ atm} \times \text{L} \times \text{mole}^{-1}) \times (298 \text{ K})$$

$$V = 7.59 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

由計算可知，在標準態且法拉第效率為 100%的情況下，每安培電流所對應之理論氫氣產率約為 $7.59 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ 。



## 2.4 極化現象與過電位

由電解水的標準電極電位可知，水在標準態下的理論分解電壓為 1.23 V，然而實務上，電解水系統開始運作時，所需之電壓往往比 1.23 V 要來的高，原因在於反應中需克服極化現象與系統本身之內阻，過電位  $\eta$  (overpotential) 為實際分解電位與理論分解電位的差值，如式 2 所示。

$$\eta = E - E^{\circ} \quad \text{式 2}$$

其中  $E$  為實際分解電位， $E^{\circ}$  為理論分解電位。

極化現象為電極和電解液之間的阻礙，依種類可分為活化極化、濃度極化、歐姆極化，以下將介紹此三種極化現象之成因與原理[85-87]。

### 1. 活化極化

活化極化為克服反應之活化能而須多施加的能量，在平衡或電流密度較低的狀況下，電子流動的速度比電極反應的速度快，反應中沒有足夠離子能越過反應障壁。此時，陽極該發生氧化反應時難以釋出電子，使得陽極電位增加，於此同時，陰極該發生還原反應時難以釋出離子，使得陰極電位減小。為了使反應繼續，便須增加額外的能量來克服因活化極化產生的阻礙，稱為活化過電位 (activation overpotential)。

### 2. 濃度極化

濃度極化為兩電極在反應時，電極附近的離子移動速率比電子要慢，使得電極附近的溶液，相對全部電解液有個較低的濃度區域。以電解水反應中的陽極為例，其消耗氫氧根離子並產生氧氣、水與兩個電子，此時電極周圍的氫氧根離子濃度較低，雖然濃度梯度可以使新的氫氧根離子擴散至電極表面，但電極仍因氫氧根離子濃度變低而受到阻礙，稱為濃度過電位 (concentration overpotential)。

### 3. 歐姆極化

歐姆極化的行為就像是新增了物理性的電阻，在反應過程中，電極與電解液中含有的不純物，會影響到電極與電解液接觸的表面，使得該部位電解液中的離子傳輸受影響，造成有效的反應面積降低。此外，兩極在反應時因生成氫氣、氧氣，電極周圍會產生大量氣泡，這些氣泡也會干擾電極與電解液的接

觸，使得須供給較大電壓才可維持反應平衡，以上因電阻增加而形成的阻礙，稱為歐姆過電位(ohmic overpotential)。



## 2.5 陰離子交換膜

陰離子交換膜(anion exchange membrane, AEM)為電解核心中的關鍵組件，其功能為提供選擇性的離子通道，排斥陽離子，使陰離子從陰極通過至陽極，形成電解電流之迴路。根據 Maša Hren 等人歸納過去對陰離子交換膜的研究，AEM 之合成與組成方式非常多元，其結構可包括：疏水性固體聚合物主鏈、帶正電之陽離子、帶負電可移動之陰離子[88]，AEM 做為一種固體的電解質，其導電原理為當核心通電運作時，AEM 上均會產生解離的陽離子、陰離子，其中陽離子吸附在聚合物主鏈上(通常為季銨鹽類  $R_4N^+X^-$ )，陰離子可自由移動，並經電場作用從陽極通過 AEM 移動至陰極[89-91]，圖 10 為 OH<sup>-</sup>在陰離子交換膜內部中的傳輸機制。

一個優良的 AEM，必須具有以下能力[34, 92]：

1. 優良的 OH<sup>-</sup> 傳輸能力：藉此降低電阻值並提高電流密度。
2. 良好的韌性：抵抗核心組合時之壓應力，與產生氣泡之衝擊力。
3. 氣體隔絕性：防止兩極生成之氧氣與氫氣交叉混合，增加安全性。
4. 化學與溫度安定性：在高 pH 值環境下抵抗強鹼溶液的攻擊，並在 70~90°C 的工作溫度下保持熱安定。
5. 高壽命與低成本：高壽命與低成本材料有助於推動大規模之應用。

目前 AEM 在商業應用上的阻礙為其耐用性不佳，AEM 系統的壽命通常為數千小時，相對於 PEM 系統具有數萬小時的壽命，AEM 仍有較大的進步空間。

陰離子交換膜與質子交換膜(proton exchange membrane, PEM)原理相似，均是以疏水性的主鏈製作而成，差別在於質子交換膜是提供質子通道。在同樣電壓下，PEM 系統通常有比較高的電流密度，原因在於 H<sup>+</sup>在 PEM 中的遷移率通常遠高於 OH<sup>-</sup>在 AEM 中的遷移率，面積電阻率較小，近年來亦有很多研究致力於提升 AEM 的離子傳輸效能，使得 AEM 系統一樣能以高電流密度運行[90, 93, 94]。

我們採用一款名為 Sustainion® X37-50 的 AEM，根據 Zengcai\_Liu 等人的研究，其面積電阻率、電流表現、壽命等均比其他商用 AEM 來的優良，應用在 AEM 系統中，其電流效能不亞於 PEM 系統[95]，本研究將使用此陰離子交換膜，以達較佳之系統表現。

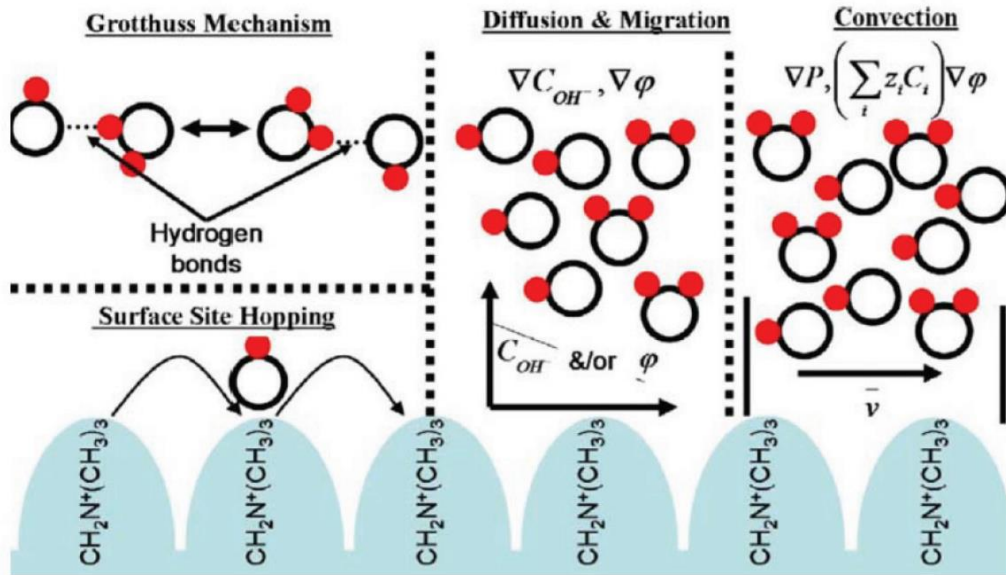


圖 10 陰離子交換膜的內部傳輸機制[96]



圖 11 Sustainion® X37-50 陰離子交換膜

## 2.6 鹼性電解水系統組成

### 1. 邊板

邊板位於核心最外層，用於夾持核心內各層結構，本研究中使用 6061 鋁合金邊板，鋁合金具有價格便宜、強度高、耐高溫、導熱優良等特點。邊板上具有八個孔位，供螺絲固定用，一般來說螺絲扭力值會設定在  $30 \text{ kgf/cm}^2$  左右，每次鎖緊以  $10 \text{ kgf/cm}^2$  的扭力增加，並以對角順序依序鎖上，確保核心內部層與層之間確實接觸，卻又不致過度緊迫導致材料被破壞。邊板上可黏貼加熱片，或者銑孔以插入加熱棒，配合溫度控制器，可將系統升溫並以較高效率運行。

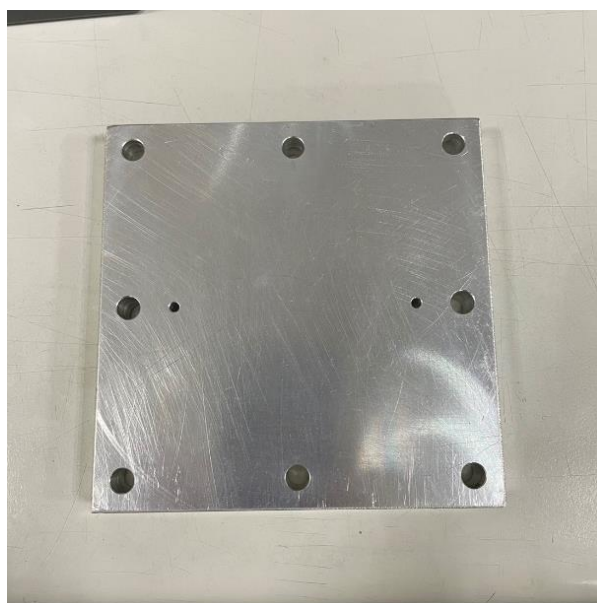


圖 12 6061 鋁合金邊板

### 2. 集電板

集電板本體為銅板鍍上一層黃金而成，電解水反應進行時，集電板可收集並傳遞電流。銅本身為良好的導體，鍍金處理可增加表面的耐腐蝕性，並避免表面氧化增加電阻值。集電板的另外一個功能，是確保在大面積的系統下，平面上各點的電位是接近一致的。

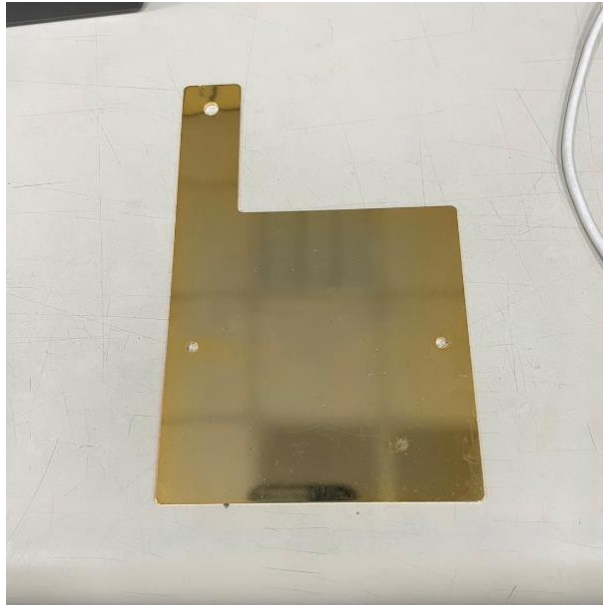


圖 13 鍍金銅板製成之集電板

### 3. 柔性石墨片

柔性石墨片做為集電板與石墨流道板中間的夾層，由於集電板與石墨流道板相比石墨片的剛性較強，在微觀尺度下，可能無法確實接觸在一起，導致電阻值增加，此時可用一層薄薄的柔性石墨片改善接觸狀況。此外，柔性石墨片亦可提供一層緩衝，可降低石墨板在核心組裝時的破裂風險。



圖 14 柔性石墨片

#### 4. 石墨流道板

在鹼性電解水系統中，因石墨具有成本低廉、耐腐蝕、易於導電之良好特性，故常以石墨作為流道板的材質。此外，亦有金屬製成的流道板，價格較昂貴，但可整合集電板與流道板在一起，進而降低系統電阻值。

石墨流道板的功用為輸送電解液至電催化層，並傳導大量電子至電催化層，流道板上有供電解液傳輸的通道，一個良好的流道板必須有效率的供給液體，同時快速排除反應產生之氣體與未反應之水分，氣體或水分在流道板內滯留，都會導致有效的反應面積下降，圖 16 顯示不同流道的流道形狀。

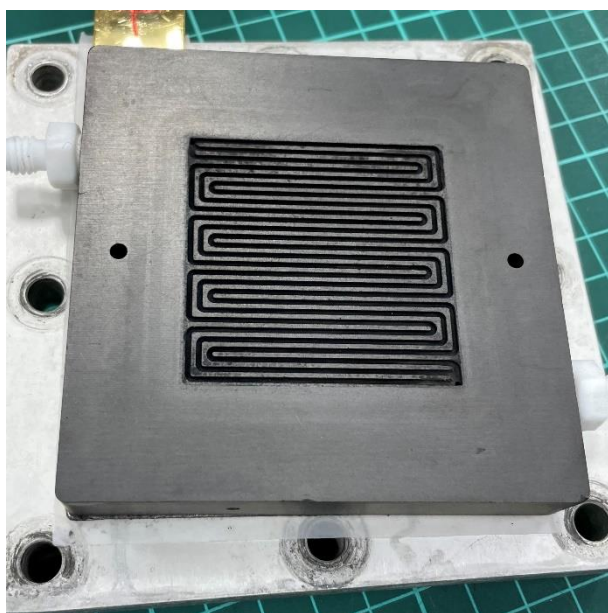


圖 15 本實驗所使用之流道板

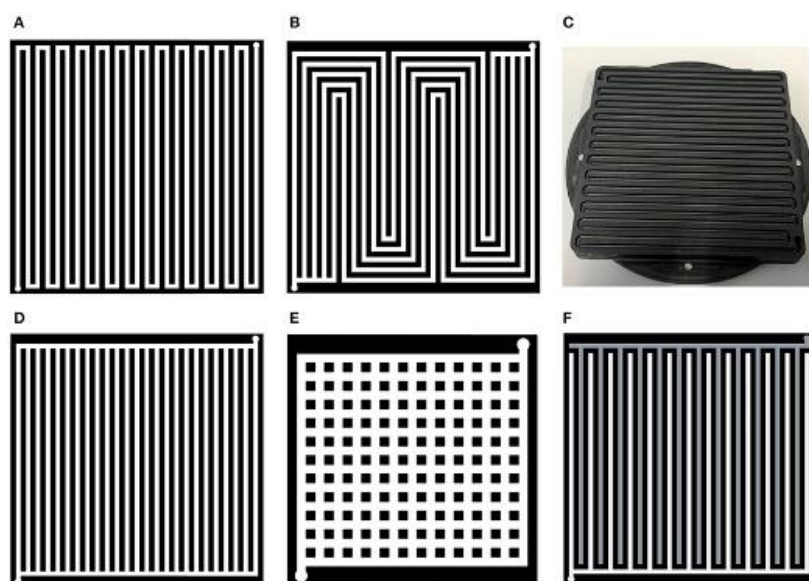


圖 16 不同流道形狀之流道板[97]

## 5. 密封墊片

密封墊片以氟橡膠(VITON)製造而成，保有彈性且具有高度的化學穩定性。密封墊片中間有一 5 cm × 5 cm 之挖空區域，用來放置電催化層與夾持陰離子交換膜，以氟橡膠製作之密封墊片不導電，可防止陽極與陰極短路。墊片上另有設計溝槽，組裝時可增加墊片與墊片之間的密封性，確保電解液不會從接縫漏出。

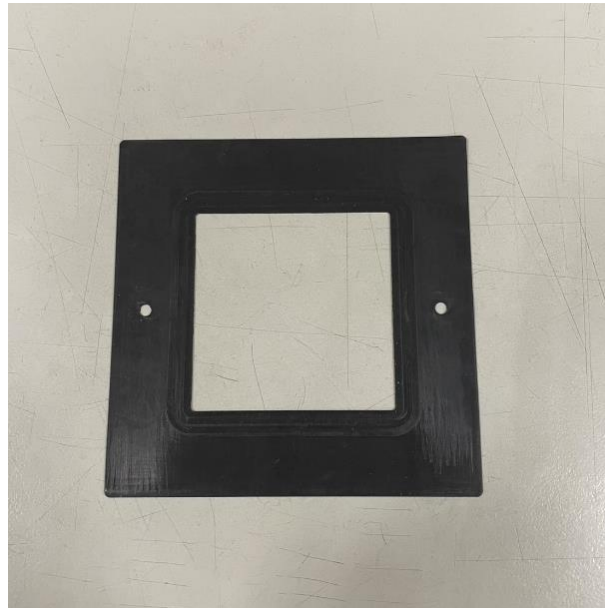


圖 17 氟橡膠墊片

## 2.7 有機金屬骨架結構

金屬有機骨架(metal-organic framework, MOF)是近年來備受矚目的材料結構，由金屬中心原子與有機配體形成鍵結，並根據不同金屬與配體的組合，形成一維、二維或三維之結構。此種結構以比表面積大、可調節之孔隙、可調節之中心特性為名[30]，其中 MOF 中的金屬位點即為活性點位，具有催化功能可作為催化劑使用，MOF 結構也可應用在氣體儲存、純化等領域。

根據 Zhou 等人之研究，最初有關 MOF 的研究是沸石的有機/無機多孔材料，起初發現的 MOF 結構是由單金屬點位構成，將其金屬原子結合到 MOF 中可提高孔隙率與穩定性[28]。自 1990 年後，大量有關金屬離子和有機配體的 MOF 的研究快速增加，提供了 MOF 在不同配方下豐富的可能性[98]。在鹼性電解水領域中。Raja 等人使用水熱法在泡沫鎳上原位生長鎳鐵材料之 MOF 結構，比較不同鎳與鐵材料比例之效能，該電催化層在  $50 \text{ mA/cm}^2$  下其 OER 過電位僅有 235 mV，100 小時的測試後幾乎無任何衰退，說明了鎳鐵材料與 MOF 結構的優良催化能力、壽命表現與成本經濟性，該研究亦指出，單一金屬的 MOF 結構具有較弱的活性與催化能力，雙金屬或多金屬的 MOF 具有較強的協同作用，可以大大的改善電催化層之電化學活性。Wang 等人使用鎳、鈷、銅、錳、鋁高熵合金，以電泳與熱解方法合成 MOF 電催化層，顯示多金屬合成 MOF 結構之可能性，該電催化層在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下其 OER 過電位僅有 215 mV，且能在海水中進行電解，說明了多金屬的 MOF 具有更好的催化能力，並進一步推展使用環保電解液的可能性。

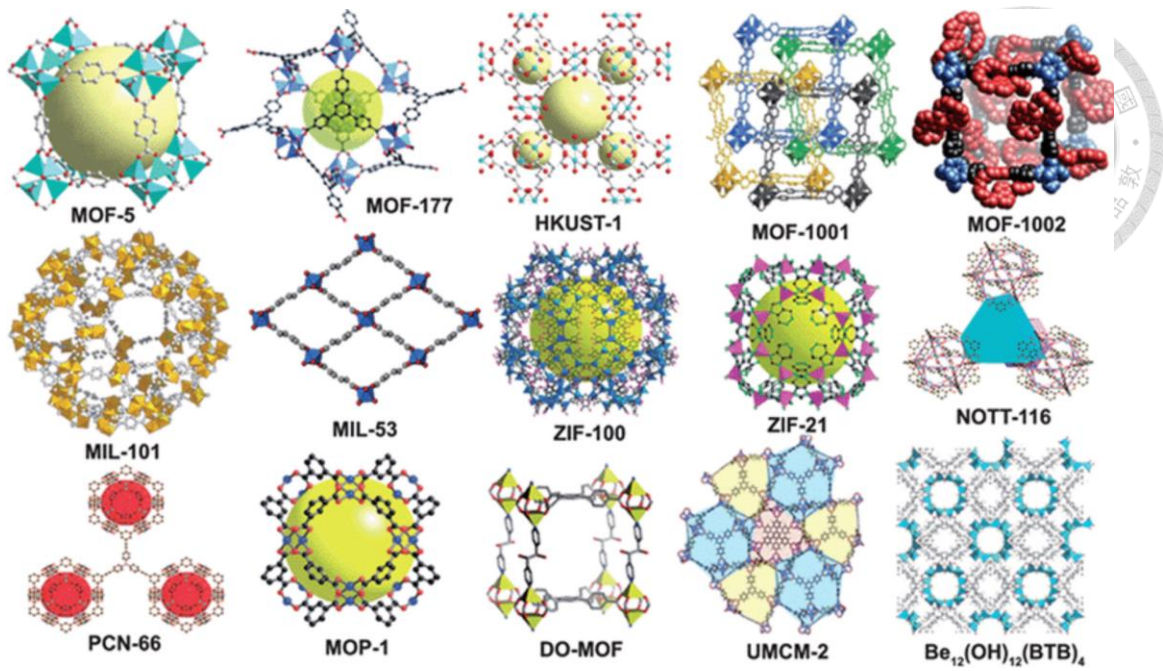


圖 18 各種不同結構之 MOF[99]

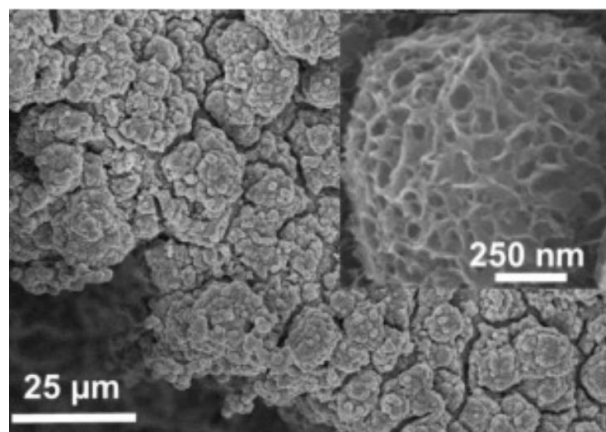


圖 19 NiFe-MOF 之顯微結構[51]

## 2.8 實驗儀器原理

### 2.8.1 水接觸角測量儀

水接觸角為判斷材料親、疏水性的指標，當一液滴被滴在固體表面上時，其固體表面與液/氣界面的夾角即為水接觸角。對於親水性材料，液滴傾向平躺在固體表面上，液體與固體接觸的表面積較大，對於疏水性材料，液滴則傾向形成一個球體，此時與固體接觸的表面積較小。

式 3 為 Thomas Young 在 1805 提出的 Young-Dupré 公式，可知水接觸角  $\theta$  為固/氣表面張力 ( $\gamma_{SV}$ )、固/液表面張力 ( $\gamma_{SL}$ )、液/固表面張力 ( $\gamma_{LV}$ ) 三力平衡的結果[100]，一般來說，接觸角  $<90^\circ$  的材料稱為親水性材料，接觸角  $>90^\circ$  的材料稱為疏水性材料。在大自然界中，蓮葉的表面是一個天然的超疏水性材料，其表面有特殊的奈米結構，使得水滴與蓮葉葉面之接觸角大於  $160^\circ$ ，有自我潔淨的效果[101, 102]。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{式 3}$$

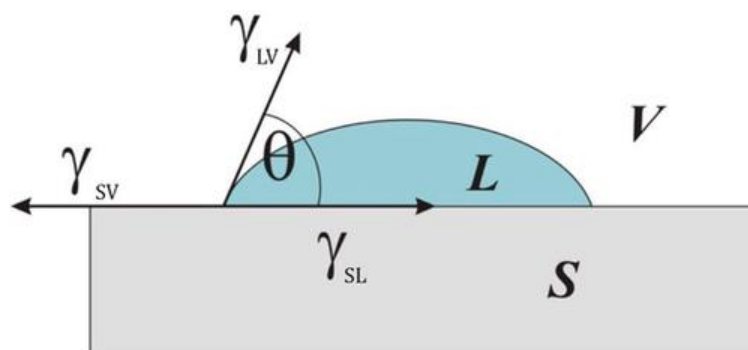


圖 20 水接觸角力平衡模型[100]

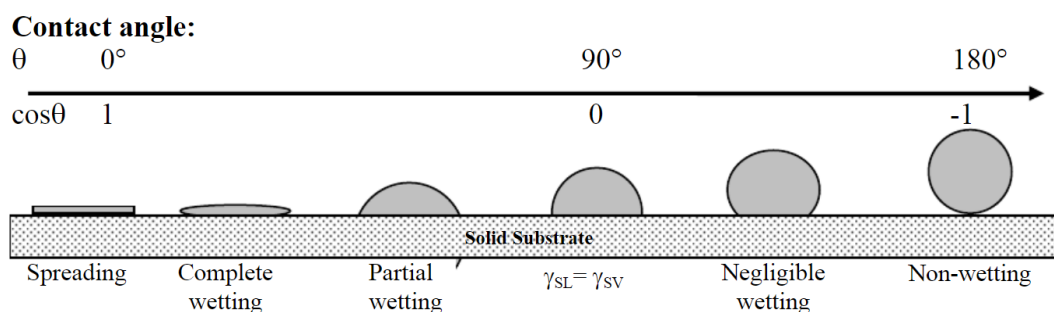


圖 21 液滴在不同接觸角之分類[103]

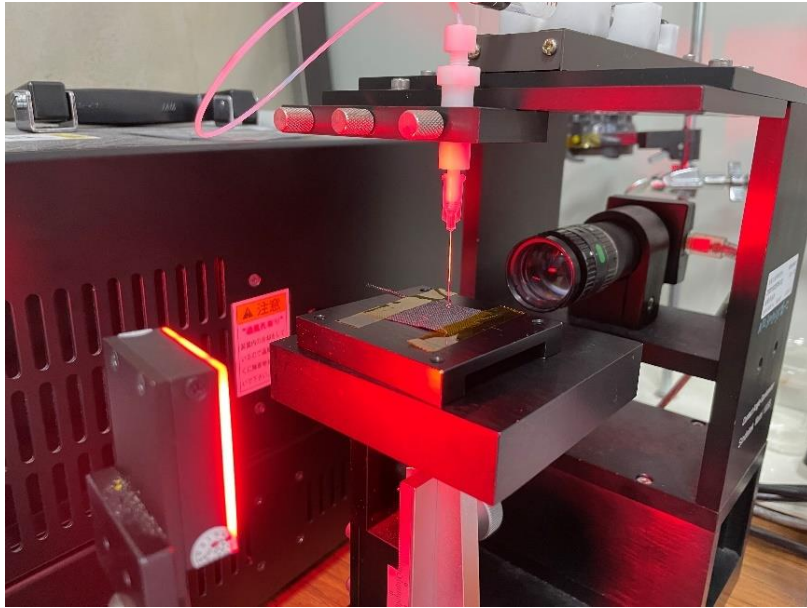


圖 22 本研究使用的水接觸角測量儀

## 2.8.2 場發射掃描式電子顯微鏡

場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)可觀察物體表面的顯微結構，其原理為使用電子束並配合聚焦鏡打在物體的表面，受到電子束撞擊的表面會產生各種訊號，例如二次電子、背向散射電子、歐傑電子、連續 X 光、特徵 X 光、陰極射線等。在發射電子束之前，腔內會被抽到高度真空，以增加電子的自由徑，一般來說，掃描式電子顯微鏡會偵測二次電子與背向散射電子的訊號，二次電子的能量很低，大約只有距表面數奈米至數十奈米深度的二次電子能逃逸且被偵測到。偵測到訊號經由放大，便可得到表面形貌的高解析度影像，由於 FE-SEM 僅偵測電子強度，故成像為黑白影像，彩色的影像為後製上色而成。FE-SEM 的解析度與加速電壓有關，常見的加速電壓的範圍從數百伏特至三萬伏特，越高的加速電壓表示電子的穿透力度越強，通常也會有較好的解析度，因為樣品表面通常會有一些汙染，較強的電子束可以穿越至樣品較深的部位，使得表面汙染的細節較不易被觀察到。

掃描式電子顯微鏡亦可搭配能量色散光譜系統(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)，不同元素在接收電子束撞擊後，會產生僅屬於該元素的特徵 X 光，EDS 的偵測深度約數微米，藉由偵測特徵 X 光，可分析表面的元素種類與相對含量，做材料的定性或半定量分析。EDS 測試的優點為快速且操作簡易，缺點為對原子序 5 以下的輕元素解析度較差，且檢測下限較高，需要有一定含量之元素才能有效地被 EDS 檢測出來，靈敏度較差。

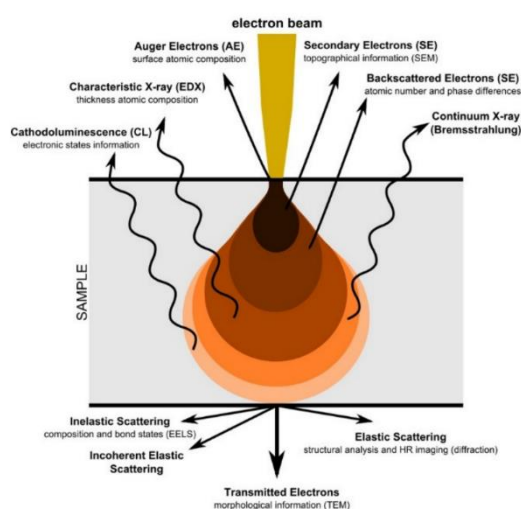


圖 23 電子與樣品表面所產生的不同類型訊號[104]

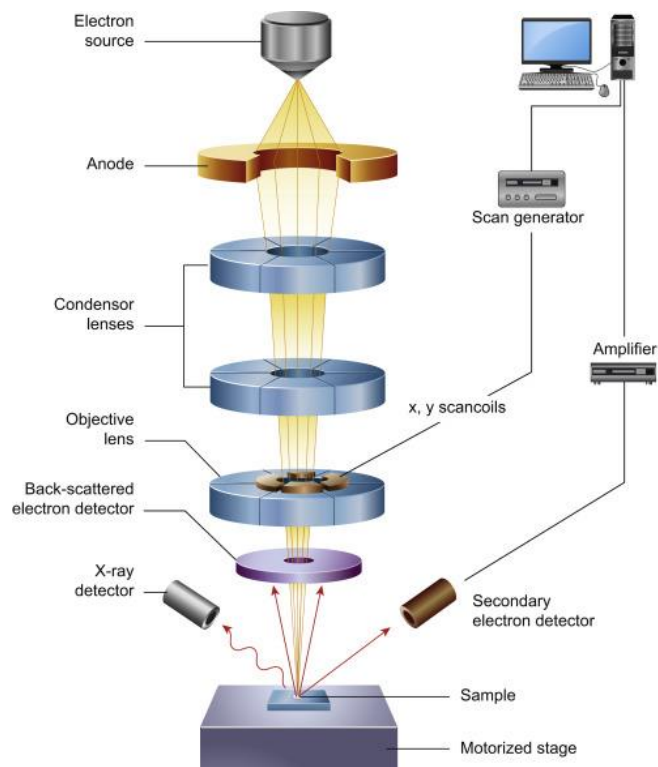


圖 24 場發射掃描式電子顯微鏡架構圖[105]



圖 25 本研究使用的場發射掃描式電子顯微鏡(JSM-7800F Prime, JEOL)

### 2.8.3 X 射線繞射儀

X 射線繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)是一種非破壞性的檢測方式，可觀察物體內部的晶體結構，其原理為使用 X 光照射在物體的表面，根據不同的材料特性與入射角度，XRD 的測量深度可從數奈米至數十微米不等。由於 X 光的波長和原子面的距離接近，以陽極銅靶來說，其 X 光光源波長約為 0.154 nm，此時的晶體就像是光柵一樣，使射入的 X 光在晶體內部干涉。式 4 為布拉格定律(Bragg's law)，其中  $\lambda$  為波長、 $d$  為原子間距、 $\theta$  為繞射角度。不同的 X 光入射角度與原子間距，晶體產生的繞射強度結果也會有所不同，根據各角度下的相對峰值強度，可推測出該材料的晶體排列結構。

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{式 4}$$

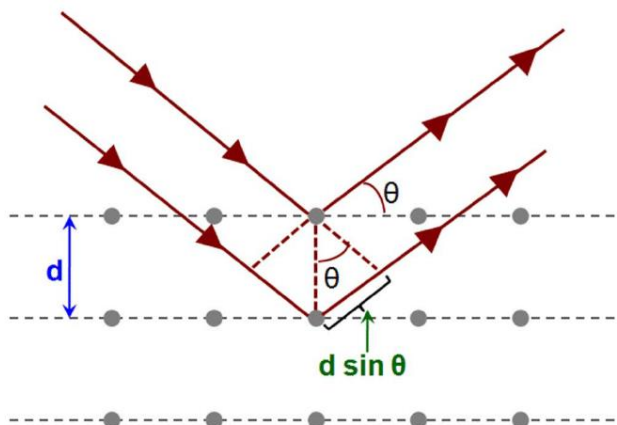


圖 26 Bragg's law 示意圖[106]

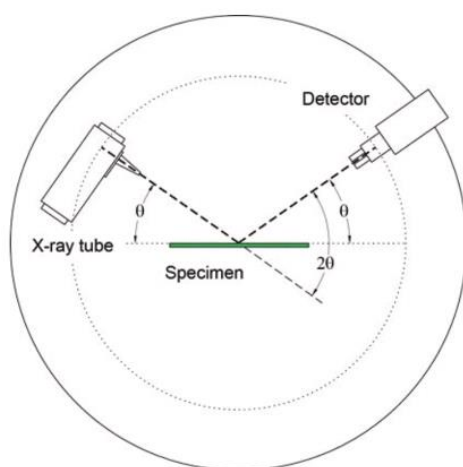


圖 27 X 射線繞射儀架構[107]

## 2.8.4 X 射線光電子能譜儀

X 射線光電子能譜學(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)可用來測量樣品的元素構成、實驗式等，其原理與光電效應有關，當高能量的 X 光打在樣品表面時，其表面深度數奈米的原子會吸收能量，使得內層電子被激發出來，通過量測逃逸電子的動能，XPS 圖譜會顯示不同鍵結能下的強度值，經由分峰與擬合軟體，可推測樣品中所含有的元素組成以及實驗式。XPS 的結果有時會因當時的化學環境而有所偏移，此時必須進行電荷補償已求得正確的結合能，若材料本身不含碳元素，可用外來污染的碳元素做校正(C1s 結合能為 284.8 eV[108])，或者可在樣品表面鍍上金、鉑等穩定的元素，亦可用該元素之峰值進行校正[109]。特別的是，XPS 無法檢測原子序小於 3 的元素，即氫與氦元素。原因為此二元素沒有內層電子，而外層電子形成共價鍵，受 X 光激發時沒有電子可以逃逸出來。

圖 28 為 X 射線光電子能譜儀的架構，式 5 為愛因斯坦光電發射定律，其中 E 為測得的光電子動能、 $h\nu$  為入射 X 光光子的能量、EB 為該原子軌道的結合能、 $\phi$  為能譜儀的功函數[110]

$$E = h\nu - BE - \phi \quad \text{式 5}$$

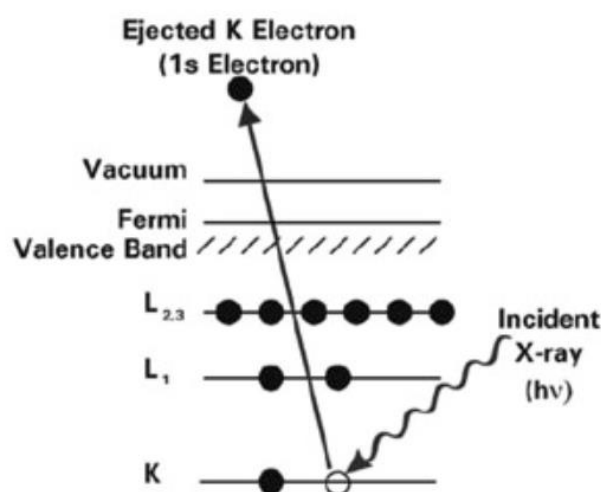


圖 28 XPS 樣品表面的光電效應[111]

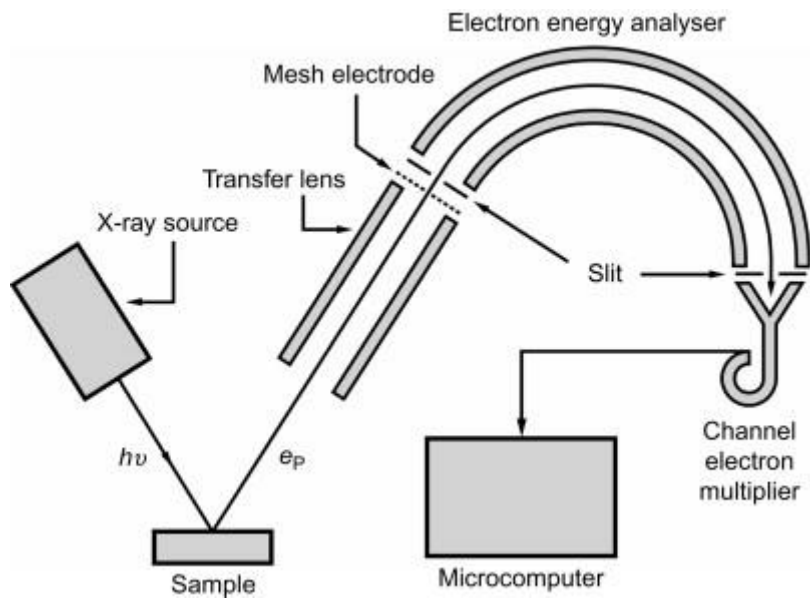


圖 29 X 射線光電子能譜儀架構圖[112]

## 第三章 實驗流程

### 3.1 實驗藥品與儀器清單

表 1 實驗藥品清單



藥品/材料	純度	品牌	備註
碳紙 (carbon paper, CP)	N/A	碳能科技	型號為 GPP043 厚度 0.43 mm
陰離子交換膜 (anion exchange membrane, AEM)	N/A	Dioxide Materials	型號為 X37-50 Grade RT
硝酸鎳六水合物 (Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	99.99%	Sigma-Aldrich	
氯化鐵六水合物 (FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O)	>99%	Sigma-Aldrich	
三氯化鈦 (RuCl <sub>3</sub> )	99.98%	Sigma-Aldrich	
氨基對苯二甲酸 (H <sub>2</sub> BDC-NH <sub>2</sub> )	99%	Sigma-Aldrich	
氫氧化鉀 (KOH)	85%	Sigma-Aldrich	
乙二醇 (ethylene glycol)	99%	昭和化工	
乙酸 (acetic acid)	99.5%	聯仕電子化學	
乙醇 (ethanol)	95%	景明化工	
去離子水 (deionized water)	N/A	N/A	

表 2 實驗儀器

儀器	廠牌	型號
電磁式加熱攪拌器	DLAB	MS-H280
精密分析天平	SHIMADZU	C9AS-AUX120
超音波清洗機	LEO	D9NL-1502S
烘箱	詠欣儀器	GX700
電漿清洗機	Harrick Plasma	PDC-32G
水接觸角量測儀	Sindatek	100SB
電化學工作站	Metrohm	PGSTAT204
電源供應器	固緯電子	SPS-1230
桌上型電表	固緯電子	GDM-8351
手持式電表	FLUKE	15B
蠕動泵浦	德記儀器	DG300LN
場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE- SEM)	JEOL	JSM-7800F Prime
X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometry, XPS)	Thermo Fisher Scientific	K-Alpha
X 射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD)	Bruker	D8 Discover



## 3.2 實驗流程

### 3.2.1 碳紙前處理

將厚度 0.43 mm 的碳紙，裁剪成 5 cm × 5 cm 的正方形。放入電漿清洗機中，以射頻功率 11 W、氣體流率 5 sccm、腔內壓力 0.6 torr，進行 1 分鐘的純氬氣電漿處理。電漿處理可清潔碳紙的表面，並讓碳紙變得完全親水，藉此改善固液介面，使材料較容易附著在碳紙上。

### 3.2.2 水熱反應溶液製備

對於鎳鐵材料水熱反應溶液，在一容量 200 mL 的鐵氟龍杯內，加入 25 mmol 氯化鐵六水合物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、25 mmol 硝酸鎳六水合物( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、7 mmol 氨基對苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ )、160 mL 95% 乙醇、2.5 mL 乙酸，並放入磁力攪拌子，以 200 rpm 的轉速於室溫下攪拌 30 分鐘，使其攪拌均勻。

對於鈦材料水熱反應溶液，在一容量 200 mL 的鐵氟龍杯內，加入 5 mmol 的三氯化鈦、80 mL 的乙二醇、80 mL 的去離子水，並放入磁力攪拌子，以 200 rpm 的轉速於室溫下攪拌 30 分鐘，使其攪拌均勻。

### 3.2.3 鎳鐵電催化層、鈦電催化層製備

將兩張完成前處理的碳紙，分別放入含有鎳鐵、鈦的水熱反應溶液中，並將水熱反應器放置在 160°C 的烘箱中加熱 16 小時。取出後浸泡在含有去離子水的玻璃皿中，以超音波清洗器清潔 1 分鐘，去除碳紙表面上的固體雜質，接著放置在 80°C 烘箱烘烤至乾燥，即得到鎳鐵電催化層、鈦電催化層。

### 3.2.4 電解系統組成

圖 31 為電解核心的分解圖，由核心外層至內層依序為 6061 鋁合金邊板、PP 墊片、鍍金銅板電極、柔性石墨片、石墨流道板、氟橡膠(VITON)墊片、電催化層、陰離子交換膜。其中，電催化層置於氟橡膠墊片中，並在兩片電催化層中間放入一片 6 cm × 6 cm 的陰離子交換膜(Sustainion® X37-50 Grade RT)，

依序組裝後即為一顆完整的電解核心。在電解核心中，由於電極板與石墨流道板的剛性較高，夾在其中的柔性石墨片可使電極板與石墨流道板接觸更完全。

電解核心的螺絲扭力需鎖至  $30 \text{ kgf/cm}^2$ ，為了使核心中層與層之間受力平均，鋁製邊板上的螺絲每次僅增加  $10 \text{ kgf/cm}^2$  的扭力，並以對角線的順序依序鎖緊。在電解系統中，本研究所有的實驗均在常溫下進行，實驗中使用  $1 \text{ M}$  氫氧化鉀溶液做為電解液，並用兩個蠕動泵浦獨立供給電解液至陽極與陰極端，注入流速為  $10 \text{ mL/min}$ 。陰離子交換膜在使用前，會先浸泡在  $1 \text{ M}$  氫氧化鉀溶液中  $24$  小時進行活化，使表面產生氫氧化物。

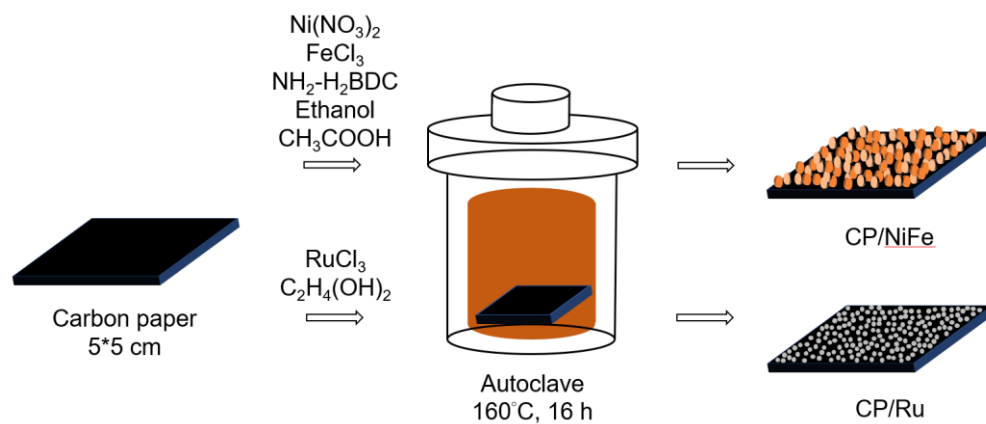


圖 30 電催化層製造流程

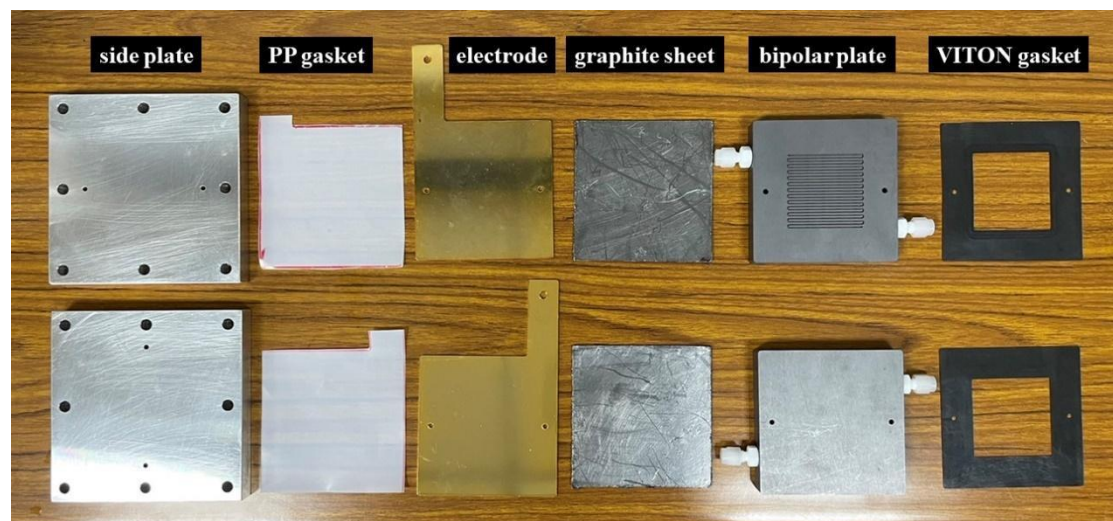


圖 31 電解核心分解圖[95]

### 25 cm<sup>2</sup> Water Electrolysis Cell System

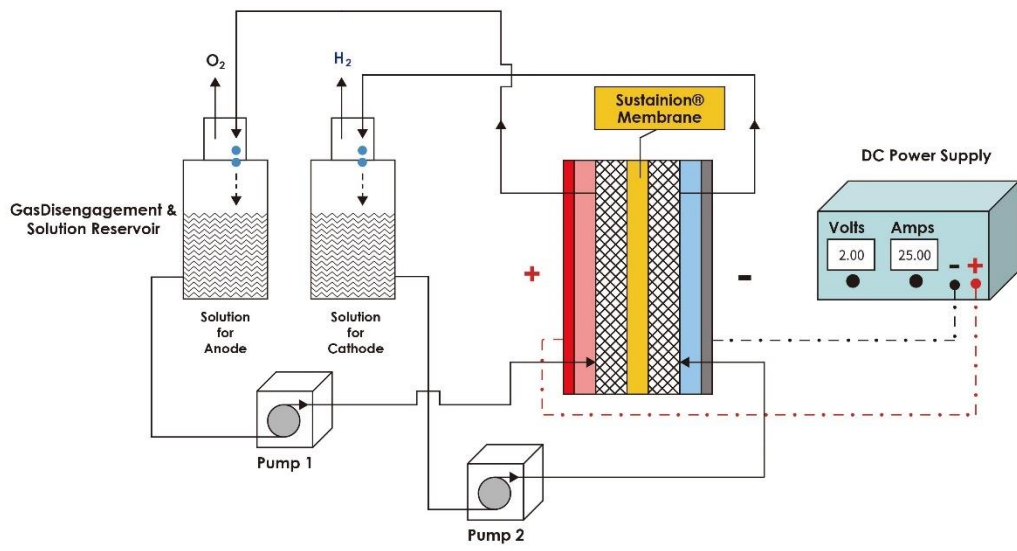


圖 32 本研究中的電解水系統架構圖

## 第四章 實驗結果與討論



### 4.1 鹼性水電解系統表現

#### 4.1.1 電壓對電流密度

圖 33 顯示了電解系統的表現，電流密度通常做為一個電解系統的效能指標，在同樣的電流密度與法拉第效率下，較低的電壓表示系統所消耗的電能較少，系統的效率越高。NiFe(+)/Ru(-)系統表現優於 NiFe(+)/NiFe(-)，對於 NiFe(+)/Ru(-)系統，系統的電解反應約在 1.49 V 時開始進行，且在電壓 1.79 V 時可產生 500 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度。對比 NiFe(+)/NiFe(-)系統，其約在 1.81 V 時開始反應，並在電壓 2.23 V 時產生 500 mA/cm<sup>2</sup>的電流密度。純碳紙作為對照組，證明 CP/NiFe 與 CP/Ru 均有相當顯著的催化作用，其中 CP/Ru 在析氫反應的效能優於 CP/NiFe，參考先前的研究，證明鈦材料對於析氫反應是很優異的催化劑[113, 114]。在同樣電流密度下，NiFe(+)/NiFe(-)系統電壓大約比 NiFe(+)/Ru(-)高出 0.3 至 0.4 V，這是可接受的，CP/NiFe 可當作一個非貴金屬電催化層的彈性選擇，能大幅降低大型鹼性水電解系統的材料成本[55]。

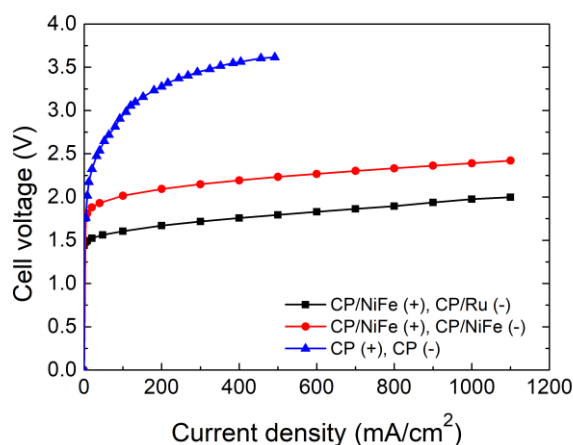


圖 33 電解系統之電壓對電流密度比較

#### 4.1.2 電解系統效率

圖 34、圖 35、表 3 電解系統綜合表現，表 3 顯示電解系統的法拉第效率 (Faradaic efficiency, FE)與能量效率，法拉第效率為實際產氫率與理論產氫率的比值，表示電子實際作用於電解水反應的比例。在本實驗中，法拉第效率約在 96~99%間，表示大部分的電子均用於電解水，其副反應造成的損失非常小。效



能功耗比用來評估生產一立方公尺的氫氣需要的能量，在 500 mA/cm<sup>2</sup> 的運作條件下，NiFe(+)/Ru(-)系統生產一立方公尺的氫氣需消耗 4.9 度電，NiFe(+)/NiFe(-)系統則消耗 5.7 度電。

能量效率(η)的計算方式如下：

$$\eta = \frac{E_{H_2}}{Q} = \frac{P_{H_2} * 11.7 J}{I * V_{ps}} \quad \text{式 6}$$

其中  $E_{H_2}$  為產生之氫氣的化學能、 $Q$  為電解系統所消耗的總電能、 $P_{H_2}$  為氫氣產率的實驗值、11.7 J 為標準態下每立方公分氫氣的高熱值(氫氣的高熱值為 141.8 MJ/kg[115])、 $I$  為電解系統的電流、 $V_{ps}$  為電解系統中電源供應器的電壓。在 500 mA/cm<sup>2</sup> 的運作條件下，NiFe(+)/Ru(-)系統的能量效率約為 66.2%，NiFe(+)/NiFe(-)系統的能量效率約為 56.6%。此外，系統中的導線電阻與接觸電阻總合約為 33 毫歐姆，會產生一些額外的能量損失。

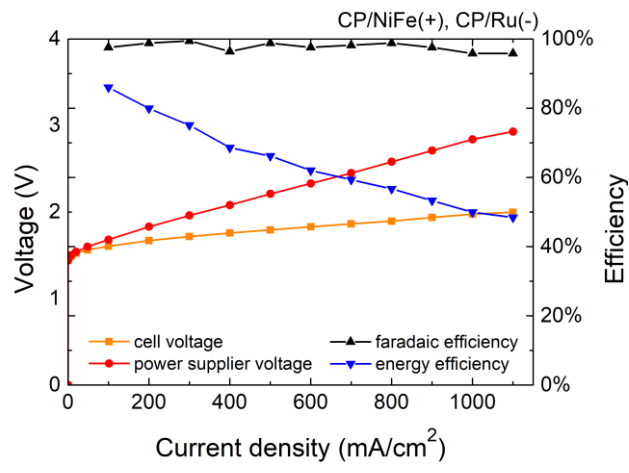


圖 34 NiFe(+)/Ru(-)系統之性能表現與效率

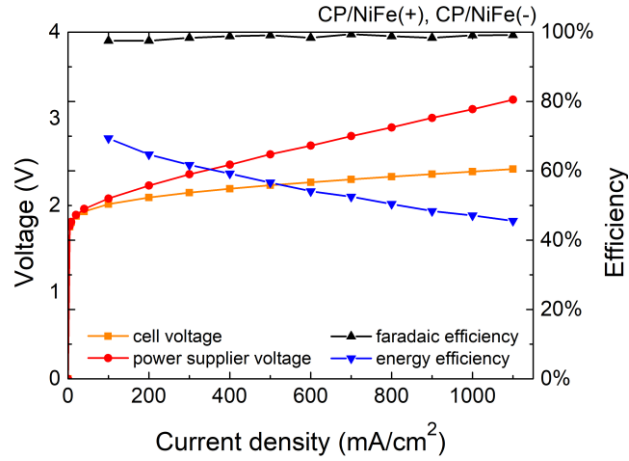
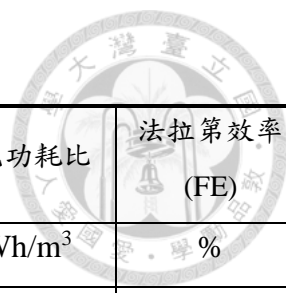


圖 35 NiFe(+)/NiFe(-)系統之性能表現與效率

表 3 電解系統綜合表現



電催化層	電流密度	核心電壓	電源供應器電壓	理論氫氣產率	實際氫氣產率	效能功耗比	法拉第效率 (FE)	能量效率 (η)
單位	mA/cm <sup>2</sup>	V	V	mL/min	mL/min	kWh/m <sup>3</sup>	%	%
NiFe(+)/Ru(-)	100	1.60	1.68	19.0	18.5	3.8	97.6	86.0
	500	1.79	2.21	94.9	93.8	4.9	98.8	66.2
	1000	1.98	2.84	189.8	181.8	6.5	95.8	49.9
NiFe(+)/NiFe(-)	100	2.02	2.08	19.0	18.5	4.7	97.5	69.4
	500	2.23	2.59	94.9	94.0	5.7	99.1	56.6
	1000	2.39	3.11	189.8	188.0	6.9	99.1	47.2

### 4.1.3 系統穩定性表現

圖 36 為電催化層之壽命測試結果，實驗中設置電流密度為 400 mA/cm<sup>2</sup>，並運行 150 小時來測試電催化層的穩定性。運行 150 小時後，NiFe(+)/Ru(-)系統的電壓增加 0.167 V，推測可能為 CP/Ru 的性能衰退。NiFe(+)/NiFe(-)系統的效能幾乎沒有變差，核心電壓甚至減少 0.01 V，證明 CP/NiFe 的生長狀況良好，且幾乎沒有剝落或者劣化的現象。

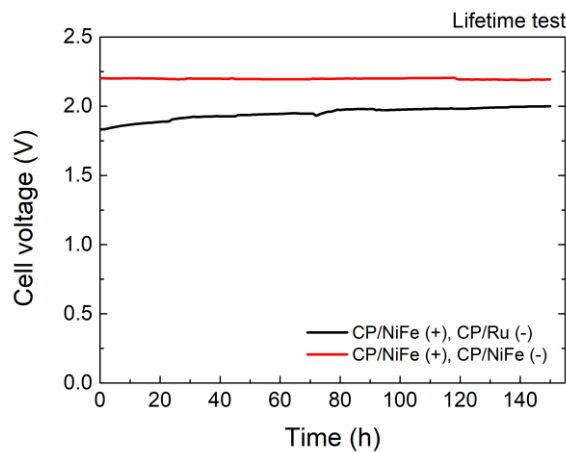
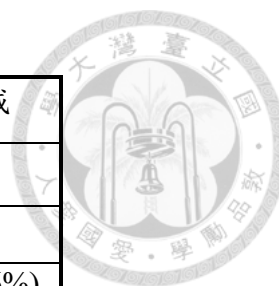


圖 36 電解系統長時間穩定性

表 4 電解系統核心電壓變化

電催化層	時間	核心電壓	電壓增減
電壓	h	V	V
NiFe(+)/Ru(-)	0	1.833	
	50	1.936	0.103 (+5.6%)
	100	1.975	0.142 (+7.7%)
	150	2.000	0.167 (+9.1%)
NiFe(+)/NiFe(-)	0	2.203	
	50	2.197	-0.006 (-0.3%)
	100	2.201	-0.002 (-0.1%)
	150	2.193	-0.010 (-0.5%)



## 4.2 電催化層之材料附載量

經由水熱法製成的電催化層，鎳鐵在碳紙上的分布並不是很均勻，原因可能為氨基對苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ )在水熱反應器中的沉澱所造成， $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ 在反應中做為配位基，可讓鎳鐵材料生長在碳紙纖維上。在本實驗中，我們使用乙醇且不添加二甲基甲醯胺(dimethyl fumarate, DMF)作為溶劑，來達成無毒且較為環保的製程，然而  $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$  可溶於 DMF，卻僅微溶在酒精中，這導致一些  $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$  沉澱在反應器底部，使得靠近底部的碳紙區域，因  $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$  的沉澱而有不同顏色。

表 5 顯示了鈦材料與鎳鐵材料在碳紙上的附著量，由於在大面積下，材料分布並不非常均勻，故以材料附載重量對比面積來估算附著情況[116]。

表 5 材料附著量

電催化層	材料附著量	標準差
CP/NiFe	2.03 mg/cm <sup>2</sup>	0.37 mg/cm <sup>2</sup>
CP/Ru	1.19 mg/cm <sup>2</sup>	0.14 mg/cm <sup>2</sup>

### 4.3 電催化層之表面型態分析

圖 37 電催化層在 100、1000、10000 倍率下的觀察結果。為電催化層在電子顯微鏡 100、1000、10000 倍率下的成像，顯示了 Ru 與 NiFe 材料在碳紙上的生長狀況。在 CP/NiFe 的成像中，可以觀察到大量的鎳鐵材料生長在碳紙纖維上，在先前的研究中，亦可觀察到似如雪花片的結構[51, 117-119]。在 CP/Ru 中，鈳材料的生長數量並不多，但仍可觀察到些許的鈳粒子在碳紙纖維上。

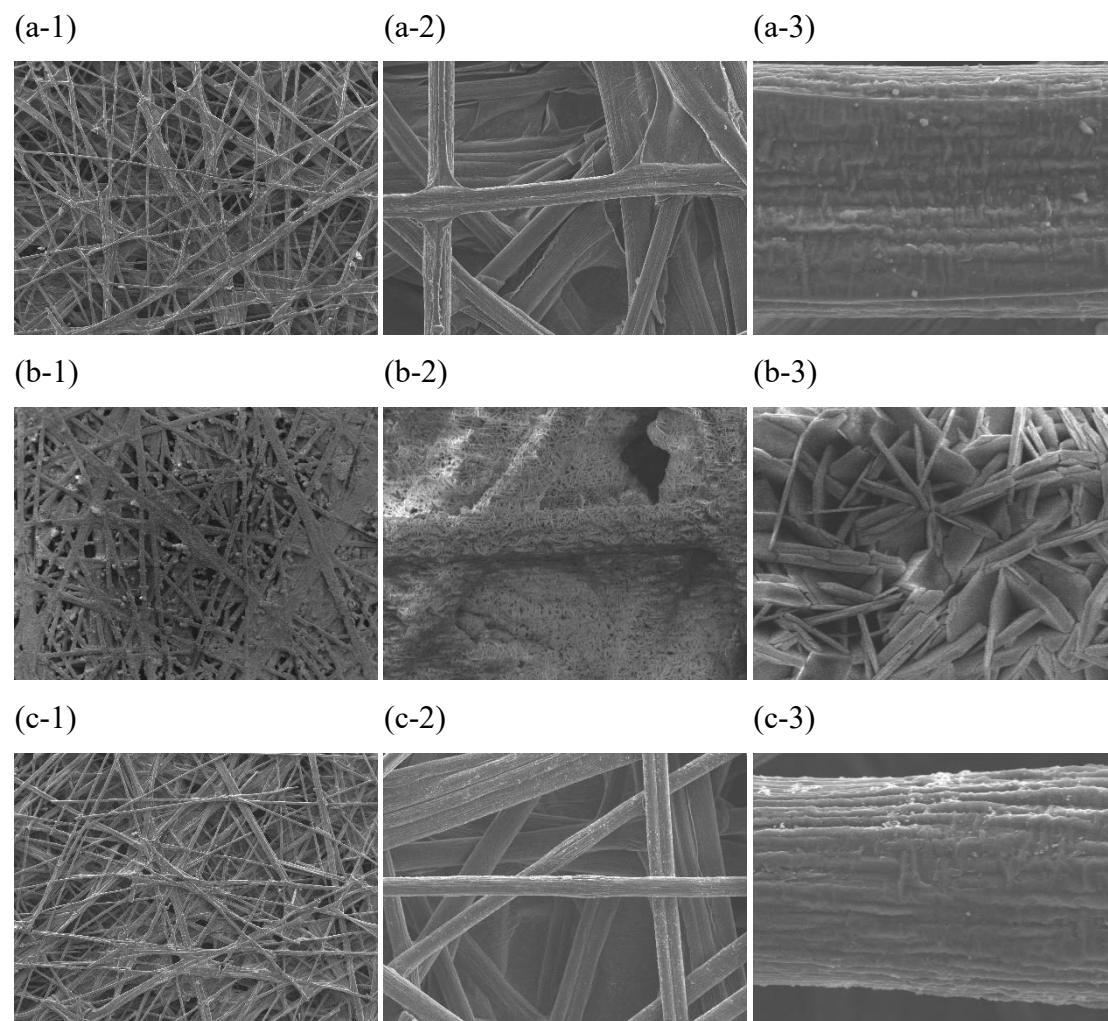


圖 37 電催化層在 100、1000、10000 倍率下的觀察結果。  
(a-1)-(a-3) CP, (b-1)-(b-3) CP/NiFe, and (c-1)-(c-3) CP/Ru

## 4.4 X 射線繞射分析

X 射線繞射儀可觀察表面材料的晶體結構，圖 38 為電催化層的繞射圖譜，碳紙的主要成分為石墨，故可在繞射峰於  $2\theta$  值為  $26.6^\circ$  與  $54.6^\circ$  時分別觀察到 (002) 與 (004) 的晶面方向 (JCPDS card no.00-012-0212)[120]。CP/NiFe 繞射圖譜部分，Cui 等人發現當鎳鐵的層狀複金屬氫氧化物 (NiFe-LDH) 轉變為金屬有機骨架 (NiFe-MOF) 時，會新增一個  $8.8^\circ$  的 MOF 繞射峰，為 NiFe-MOF 的 (200) 晶面 [121]。本研究在圖譜中觀察到同樣的峰值，證明 MOF 結構的存在，由於 XRD 的探測深度較深，我們推測表面形成的 MOF 結構很薄，故其峰值強度較低。此外，表面形成的鎳鐵材料可推估其主要成分為  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ，圖譜中可觀察到  $17.8^\circ$ ,  $30.1^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $58.1^\circ$ ,  $63.2^\circ$  五個繞射峰值，分別對應  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的 (111), (220), (311), (511), (440) 的晶面 (JCPDS card no. 86-2667)[122]。CP/Ru 的繞射圖譜，可觀察到  $38.4^\circ$ ,  $43.9^\circ$ ,  $69.5^\circ$  的繞射峰，分別對應鈦的 (100), (101), (110) 晶面 (JCPDS card no. 89-3942)[123, 124]。

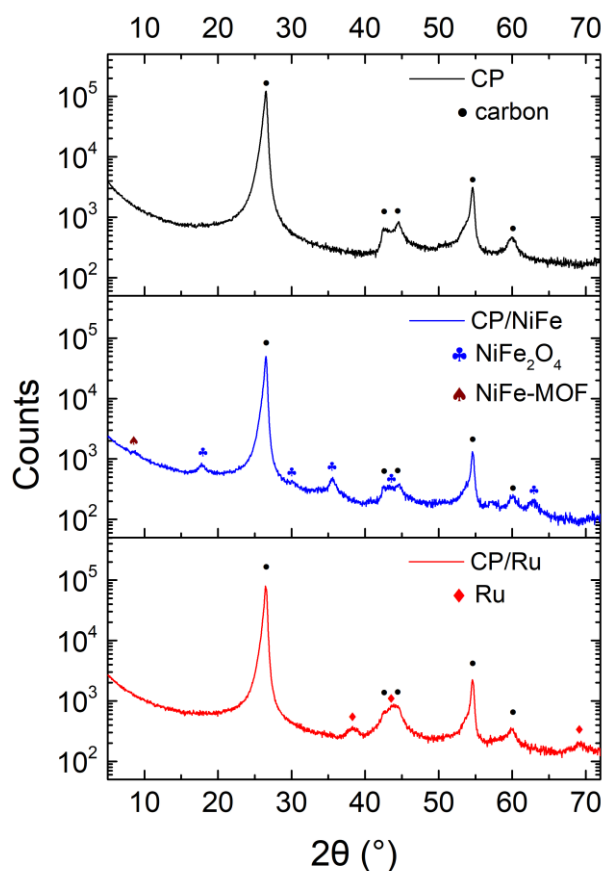
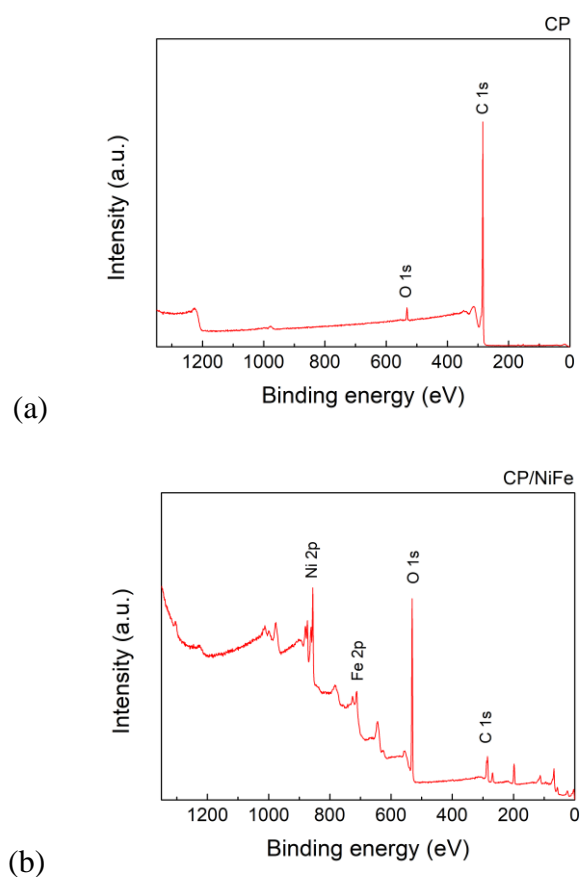
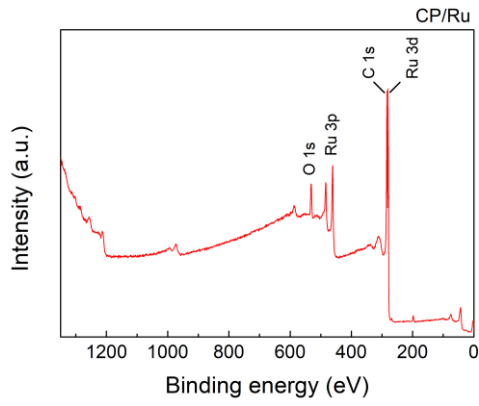


圖 38 電催化層的 XRD 繞射圖

## 4.5 X 射線光電子能譜分析

X 射線光電子能譜用來辨識碳紙表面存在的元素，圖 39 為電催化層的 XPS 全譜，圖 40 為 CP/NiFe 上的鎳、鐵和 CP/Ru 上的鈦材料之細掃描 XPS 圖譜。鍵結能 855.9 eV 和 873.5 eV 的峰值分別代表 Ni2p<sub>3/2</sub> 和 Ni2p<sub>1/2</sub> 軌域[125, 126]，鍵結能 712.4 eV 和 725.4 eV 分別表示 Fe2p<sub>3/2</sub> 和 Fe2p<sub>1/2</sub> 軌域[126]。鍵結能 461.9 eV 和 484.3 eV 分別代表 Ru3p<sub>3/2</sub> 和 Ru3p<sub>1/2</sub> 軌域[127]。XPS 結果顯示鎳、鐵與鈦材料均被成功生長在碳紙上，有趣的是 CP/Ru 電催化層，儘管在 SEM 下無法較清楚的觀察到 Ru 元素，但 XPS 的結果顯示 Ru 仍然生長在碳紙上，且在 Ru3p 的軌域中有存在明顯的強度，電解系統的表現也證明此結果，表示 Ru 在析氫反應中確實發揮了顯著效用。

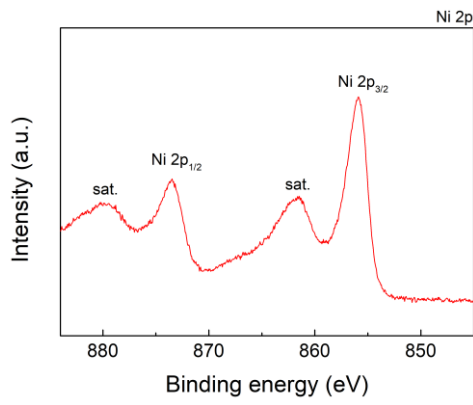




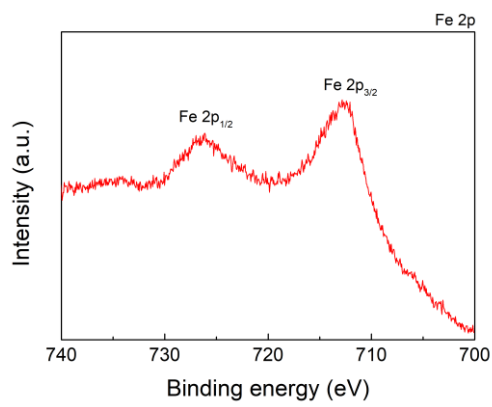
(c)

圖 39 電催化層的 XPS 全域能譜圖

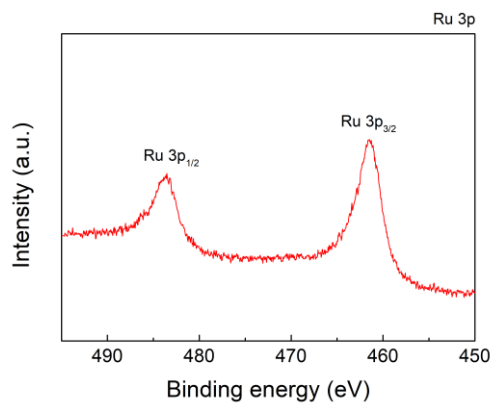
(a) CP, (b) CP/NiFe, (c) CP/Ru



(a)



(b)



(c)

圖 40 電催化層的 XPS 高解析度能譜圖

(a) Ni2p on CP/NiFe, (b) Fe2p on CP/NiFe, (c) Ru3p on CP/Ru



## 第五章 結論與未來展望



本實驗成功在碳紙上生長鎳鐵金屬有機骨架(NiFe-MOF)與鎳鐵氧化物的混成材料，可做為鹼性水電解系統之應用。

材料分析方面，X射線繞射儀(XRD)顯示一 $8.8^\circ$ 之繞射峰，說明金屬有機骨架結構存在，其餘繞射峰主要為 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的鎳鐵氧化物。場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)顯示大量的鎳鐵材料附著在碳紙纖維上，X射線光電子能譜儀(XPS)則證實鎳、鐵、鈦材料均生長在纖維表面。

模組測試部分，在NiFe(+)/Ru(-)系統中，電壓1.79 V可產生 $500 \text{ mA/cm}^2$ 的電流密度，同時效能功耗比為 $4.9 \text{ kWh/m}^3$ ，能量效率為66.2%。在NiFe(+)/NiFe(-)系統中，電壓2.23 V可產生 $500 \text{ mA/cm}^2$ 的電流密度，效能功耗比為 $5.7 \text{ kWh/m}^3$ ，能量效率為56.6%。法拉第效率在兩個系統中均為96~99%，表示電子使用效率很高，幾乎沒有其他副反應或漏電流產生。

結果顯示，鎳鐵金屬有機骨架與鎳鐵氧化物的混成材料可當作低成本的非貴金屬電催化層，並應用於鹼性水電解系統中，在析氧反應中，鎳鐵電催化層與純碳紙相比，由核心電壓可知鎳鐵材料有非常顯著的催化能力。在析氫反應中，雖鎳鐵材料在析氫反應的性能略遜於鈦材料，但其材料的成本不到鈦材料的十分之一，能源元件首要以成本為考量，以經濟效益來說，鎳鐵材料仍有大規模使用之潛力。

未來可基於此研究，改善NiFe-MOF在大面積下的生長不均勻性，並可加入其他表面處理如電漿技術、原子層沉積技術，來提高材料的附著量或進行表面改質，進而提升電催化層的效能。此外，鎳鐵金屬亦可嘗試搭配非金屬材料製成三元、四元或高熵合金，並生長於碳紙上，以求最佳的催化能力。關於電解模組，在大規模的應用中必定以較大面積或多核心系統進行產氫，未來可嘗試製作更大面積的電解核心，或將單核心系統擴增、串接成多核心系統進行測試，可更貼近實務的使用情況，並能更精準地評估工業指標。

# 附錄 A 網版印刷製備 PEDOT:PSS 與碳膠還原氧化 石墨烯複合材料超級電容器之比較與應用



## A.1 緒論

### A.1.1 前言

超級電容器是一種儲能元件，它結合了電池與電容的優點，具有比一般電容器更高的能量密度，也能在高功率密度下以更大的電流運行[128, 129]。隨著科技發展，越來越多的穿戴式裝置被開發，也體現了柔性的儲能設備的重要性[130-132]。一般來說，柔性儲能設備常使用碳布、塑膠、紙張當作具可撓性的基板[133-135]。在超級電容器中有兩種儲能機制，第一種機制為電雙層電容，第二種機制為擬電容。

網板印刷是一種適合大規模、大面積生產柔性元件的印刷方法[136-140]，還原氧化石墨烯具有高比表面積以及優秀的化學穩定性[141-143]，適合作為儲能元件的材料。碳布因其孔隙率高且價格低廉，在過去的研究中也常被用作電極的基材[144-149]。在本研究中，我們使用碳布做為電極材料，並以網印法分別印刷並比較 3,4-乙炔二氧噻吩-聚苯磺酸(PEDOT:PSS)和碳膠為基底之超級電容器。我們亦印刷還原氧化石墨烯-殼聚糖(rGO-CS)的複合材料，搭配電漿表面處理作為性能延伸之比較。

## A.1.2 研究動機

基於可撓性儲能元件的前景，本研究將著重於低成本儲能元件開發，PEDOT:PSS、碳膠為非常便宜的印刷材料，網版印刷則為易於大量製造之生產方法。目前相關文獻較少針對此二種材料做超級電容器之比較，PEDOT:PSS 與碳膠皆為導電良好、性質安全、對環境無害之材料，本研究將配合簡單的網版印刷製程，提供一種易於製造的可撓性超級電容器生產方法。本研究另印刷還原氧化石墨烯在電極表面，配合低壓電漿之表面處理，作為增進電容器儲能性能之嘗試。

本研究中以水接觸角測量儀量測電極之水接觸角，以掃描式電子顯微鏡觀察電極之表面型態，並以電化學分析儀測試電容器之電容值、穩定性、可撓性，藉以評估電容器各項性能，比較不同印刷材料與電漿處理對超級電容器的影響。

## A.1.3 研究大綱

### 第一章 緒論

此章節介紹超級電容器及其應用，並說明研究動機與研究目標。



### 第二章 理論與文獻回顧

此章節將說明超級電容器的儲能原理，並說明電化學分析之理論。

### 第三章 實驗流程與儀器

此章節將說明超級電容器的製造方法，並介紹在實驗中使用之材料、儀器的種類與原理。

### 第四章 實驗結果與討論

此章節將探討超級電容器之表現，並進行表面型態分析、材料分析。

### 第五章 結論與未來展望

此章節將歸納研究結果，並說明未來可發展之研究方向。



## A.2 理論與文獻回顧

### A.2.1 超級電容器之儲能原理

超級電容器有兩種主要的儲能方式，第一種方式為雙電層電容(electrical double-layer capacitance, EDLC)，當電流通過電極給電容器充電時，電極表面的電荷會吸引電解質中的離子，離子吸附在電極表面形成雙電層電容，這個過程不涉及化學反應，離子僅物理性的吸附在電極表面，是一個非法拉第過程。對於一理想的雙電層電容器，可以在循環伏安法的測試中，觀察到正方形的曲線。在定電流充放電的測試中，可觀察到三角形的線性充放電過程。一般來說，碳基材料常具有電雙層的儲能特性，例如活性碳、碳黑、奈米碳管等。

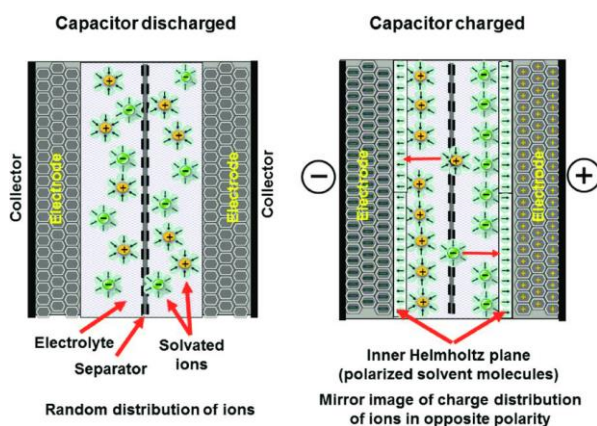


圖 A.1 電雙層儲能行為示意圖[150]

第二種方式為擬電容(pseudocapacitance, PC)，擬電容通過電極材料表面上的氧化還原反應來儲存能量，擬電容中的「擬」，表示此電容並不是真正的電容，擬電容與法拉第過程有關，其本質偏向電池行為，但依舊具有電容的表徵。根據先前的研究，擬電容可包含氧化還原反應、嵌入與嵌出機制、欠電位沉積，其中氧化還原反應是最常見的擬電容反應[151]。

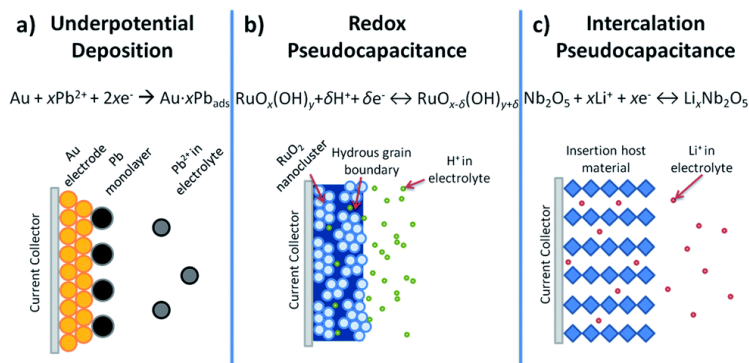


圖 A.2 擬電容的三種反應[151]

## A.2.2 實驗儀器原理

### A.2.2.1 迴旋濃縮儀

迴旋濃縮儀可用於分離溶液中沸點較低的物質，樣本瓶可被安裝在濃縮儀上，並浸泡在固定溫度之水浴鍋內。當迴旋濃縮儀旋轉時，傾斜的樣本瓶可使液體在瓶子內部產生很大的蒸發表面積，濃縮儀內部亦有抽氣系統，可將樣本瓶內保持較低的壓力，增加低沸點溶液被移除的速度，低沸點溶液被蒸發後，會經由冷凝管冷卻並凝結，集中在冷凝液燒瓶中。



圖 A.3 本研究使用的迴旋濃縮儀

### A.2.2.2 平面吸風網印機

網版印刷是一種多用途的印刷方法，可應用在多項產品的印刷，如衣服、海報、電子產品等，網版印刷的優點為方法簡單且印刷快速，適合大面積的批量印刷。平面吸風網印機為進行網版印刷的機器，漿料會被塗抹在設定好圖案的網版上，接著配合移動的刮刀，可把漿料擠過網版並均勻的印刷在基板上。

### A.2.2.3 電化學分析儀

在本研究中，我們以電化學分析儀配合雙電極量測系統，來測量超級電容器的電容值。在雙電極系統中，有工作電極與輔助/參考電極來測量超級電容器中電流與電位之關係，圖 A.4 為雙電極系統之架構。

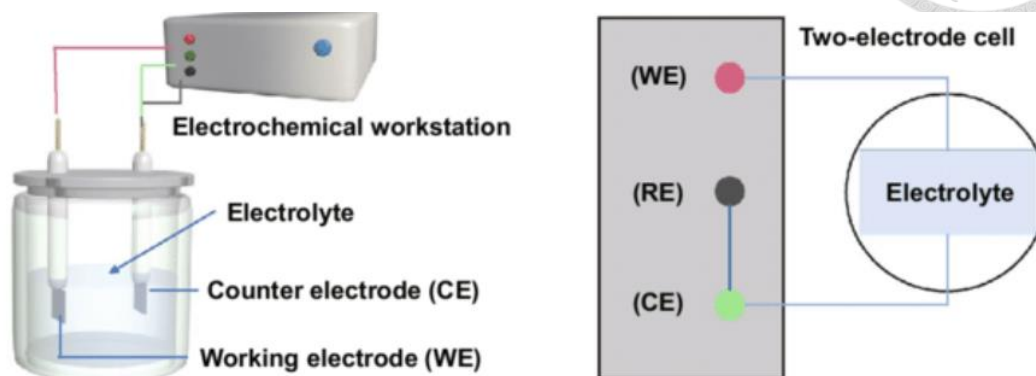


圖 A.4 雙極法量測架構[152]

本研究使用電化學分析儀對超級電容器進行循環伏安法、定電流充放電法的測試，用以計算超級電容器的電容值，以下介紹面積比電容值的計算方法：

#### 1. 循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)

循環伏安法的量測方法為設定一起始電位  $V_0$ ，與一終點電位  $V_0'$ ，根據設定的電位掃描速率，電化學分析儀會控制兩極電壓並測量反應電流，從起始電位出發，到達終點電位後再以同樣速率回到起始點位，完成一次循環。測量後可得到一 CV 曲線圖，可觀察材料在不同電位下的氧化還原狀況，透過以下公式，可計算超級電容器之面積比電容值：

$$C_A = \frac{\int I(V) \cdot dV}{v \cdot A \cdot \Delta V} \quad \text{式 A.1}$$

其中  $I(V)$  為反應電流， $v$  為電位掃描速率， $A$  為單電極面積， $\Delta V$  為終點電位和起始電位之差值

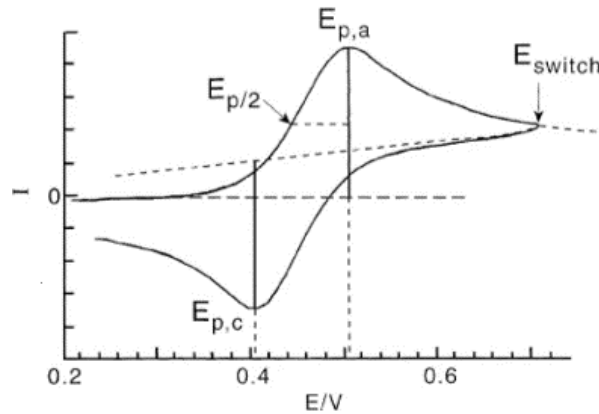


圖 A.5 循環伏安法測量曲線[153]

## 2. 定電流充放電法(galvanostatic charge-discharge, GCD)

定電流充放電法可經由固定電流的充放電，來測試超級電容器的電容值，量測方法為設定一起始電位  $V_0$ ，與一終點電位  $V_0'$ ，根據設定的充放電流，電化學分析儀會從起始電位對電容進行充電，到達終點電位後進行放電，直到回到起始電位，完成一次充放電循環。測量後可得到一 GCD 曲線圖。根據放電時間長短，可以評估超級電容器的電容值。

透過以下公式，可計算超級電容器之面積比電容值：

$$C_A = \frac{2 \cdot I_d \cdot T_d}{A \cdot \Delta V} \quad \text{式 A.2}$$

其中  $I_d$  為設定之固定充放電流， $T_d$  為放電時間， $A$  為單電極面積， $\Delta V$  為終點電位和起始電位之差值。

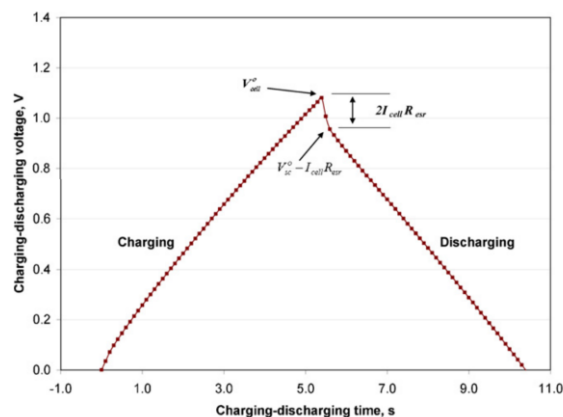


圖 A.6 定電流充放電法測量曲線[154]

## A.3 實驗流程與儀器

### A.3.1 實驗藥品與儀器清單



表 A.1 實驗藥品與材料

藥品/材料	純度	品牌	備註
碳布 (carbon cloth, CP)	N/A	碳能科技	
還原氧化石墨烯	>99%	高達光公司	thickness: <5 nm chip diameter: 0.1–5 $\mu\text{m}$
聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸鹽) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)	N/A	Heraeus	
殼聚醣 (chitosan, CS)	N/A	Sigma-Aldrich	
聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)	N/A	Sigma-Aldrich	MW: 85,000~124,000 99+% hydrolyzed
硫酸 (sulfuric acid)	95%	聯仕電子化學	
乙酸 (acetic acid)	99.5%	聯仕電子化學	
乙醇 (ethanol)	95%	景明化工	

表 A.2 實驗儀器



儀器	廠牌	型號
電磁式加熱攪拌器	DLAB	MS-H280
精密分析天平	SHIMADZU	C9AS-AUX120
烘箱	詠欣儀器	GX700
迴旋濃縮儀	EYELA	N-1200V
平面吸風網印機	微閣工業	WE-400F
電漿清洗機	Harrick Plasma	PDC-32G
水接觸角量測儀	Sindatek	100SB
電化學工作站	Metrohm	PGSTAT204
場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL	JSM-7800F Prime
X 射線光電子能譜儀	K-Alpha	Thermo Fisher Scientific



## A.3.2 實驗流程

### A.3.2.1 還原氧化石墨烯-殼聚醣漿料製備

首先製備殼聚醣溶液，將 3 g 殼聚醣粉末、200 mL 0.1 M 乙酸與磁石攪拌子加入血清瓶中，以 300 rpm 的轉速在 50°C 攪拌 3 小時，接著冷卻至室溫，在室溫下繼續攪拌 3 小時，即得殼聚醣溶液。

取 0.05 g 還原氧化石墨烯粉末、1.5 g 乙醇、3.6 g 殼聚醣溶液與磁石攪拌子加入 20 mL 的樣本瓶中，以 300 rpm 的轉速在常溫下攪拌 24 小時。接著，使用迴旋濃縮儀，將樣本瓶置於 55°C 的水浴中迴旋濃縮 3 分鐘以分離酒精，得到濃稠的還原氧化石墨烯-殼聚醣漿料(rGO-CS)

### A.3.2.2 凝膠態硫酸電解液製備

將 1.7 g 聚乙烯醇、15 mL 1 M 硫酸與磁石攪拌子加入 20 mL 樣本瓶中，以 300 rpm 在室溫攪拌 1 小時，接著以隔水加熱的方式升溫至 85°C，繼續攪拌 2 小時，瓶中溶液會逐漸變得清澈，表示聚乙烯醇已完全溶解在溶劑中，冷卻後即得凝膠態硫酸電解液。

### A.3.2.3 超級電容器製作

本實驗中以碳布當作超級電容器的電極材料，將碳布裁剪成如圖 A.7 所示，其中網印區域為 2 cm × 1.5 cm，剩餘部分則作為電容的引腳，供測試使用。裁剪後的碳布為電容的單電極，使用平面吸風網印機，配合網板，可將不同的基底材料印刷在電極上，本實驗使用 PEDOT:PSS 和碳膠作為兩種不同的基材。

以製造 PEDOT:PSS 電極為例，PEDOT:PSS 印刷在電極上，為了使較多的材料附著在電極上，本實驗固定印刷三次，網印完成後將電極放置在 80°C 的烘箱 10 分鐘烤乾。同理，以碳膠為基底之超級電容器亦可用同樣方式製成，製作出來的電極可依基底材料分別定義為”PEDOT:PSS”與”CP”。接著，網印還原氧化石墨烯-殼聚醣漿料(rGO-CS)於已印有基底材料的電極上，印刷三次，網印完成後放置在 80°C 的烘箱 10 分鐘烤乾，印製完成後的電極，可依基底材料分別定義為 ”PEDOT:PSS/rGO-CS” 與 ”CP/rGO-CS”。

接著將電極放入電漿清洗機中，以射頻功率 11 W、氣體流率 5 sccm、腔內壓力 0.6 torr，進行 1 分鐘的氬氣電漿處理，處理後的電極，依基底材料分別定義為 "Plasma-treated PEDOT:PSS/rGO-CS" 與 "Plasma-treated CP/rGO-CS"。

最後將兩片電極平放，每次滴入 0.8 mL 硫酸-PVA 電解液，塗抹均勻後靜置一天，電解液在靜置後會逐漸變為凝膠態，保有些與彈性且電解液不致流動。此步驟會重複三次，確保兩片電極間有合適的厚度，不會讓上下電極接觸而短路，最後將兩片電極手動壓合，即完成一超級電容器。

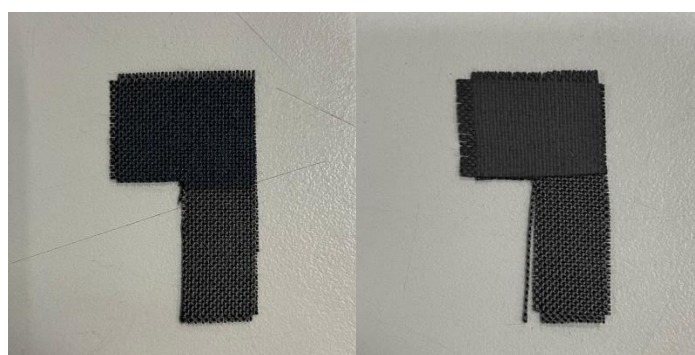


圖 A.7 網印 PEDOT:PSS(左)、碳膠(右)之電極外觀

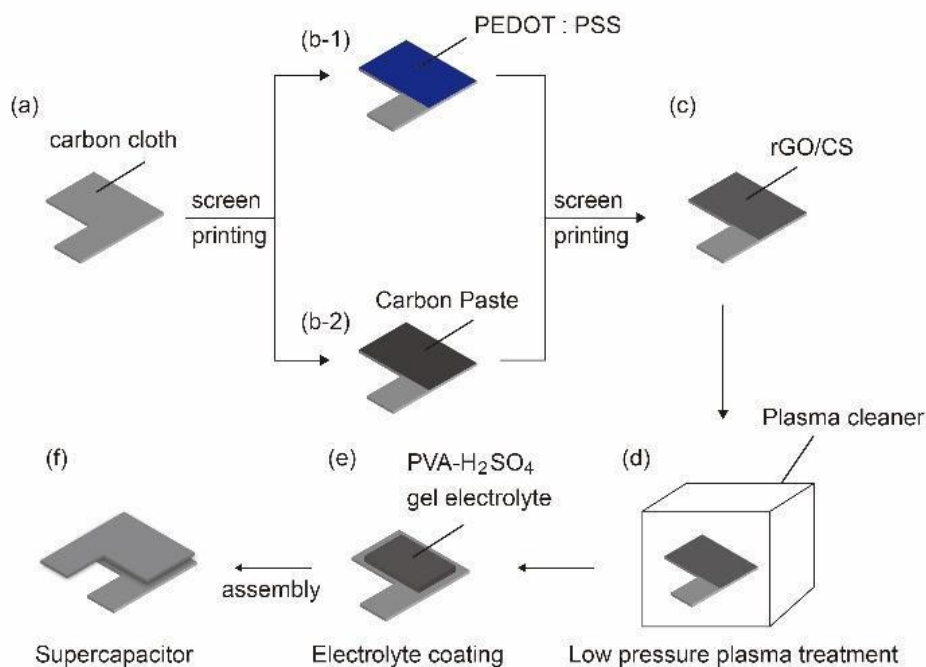


圖 A.8 可撓性超級電容器製作流程圖

## A.4 實驗結果與討論

### A.4.1 電極之水接觸角分析

圖 A.9 不同印刷電極之水接觸角 為電極之水接觸角分析結果，純碳布表現較高的疏水性，水接觸角為  $128.21^\circ$ 。PEDOT:PSS、PEDOT:PSS/rGO-CS 與 Plasma-treated PEDOT:PSS/rGO-CS 則是完全親水，原因在於 PEDOT:PSS 中的 PSS 成分含有磺酸基團( $\text{SO}_3\text{H}$ )，磺酸基本身是親水性基團，使得 PEDOT:PSS 表現出很高的親水性[155]。

碳膠的主要成分為石墨，在先前的研究中，石墨的水接觸角大約為  $85^\circ\sim 98^\circ$ [156-161]，本研究測量出碳膠的水接觸角為  $97.24^\circ$ ，表示碳膠本身為疏水性材料。碳膠網印了 rGO-CS 之後，CP/rGO-CS 的水接觸角下降至  $35.06^\circ$ 。Z. Cui 等人的研究指出，純殼聚糖在乾燥的狀況下，水接觸角不超過  $30^\circ$ ，推測水接觸角下降的原因乃受殼聚糖漿料影響。經電漿處理後，Plasma-treated CP/rGO-CS 變為完全親水。過去的研究中，較高的親水性可使電解液與電極的接觸更好，並促進離子在電解液中的擴散效果，進而提高電容值[147, 162, 163]。

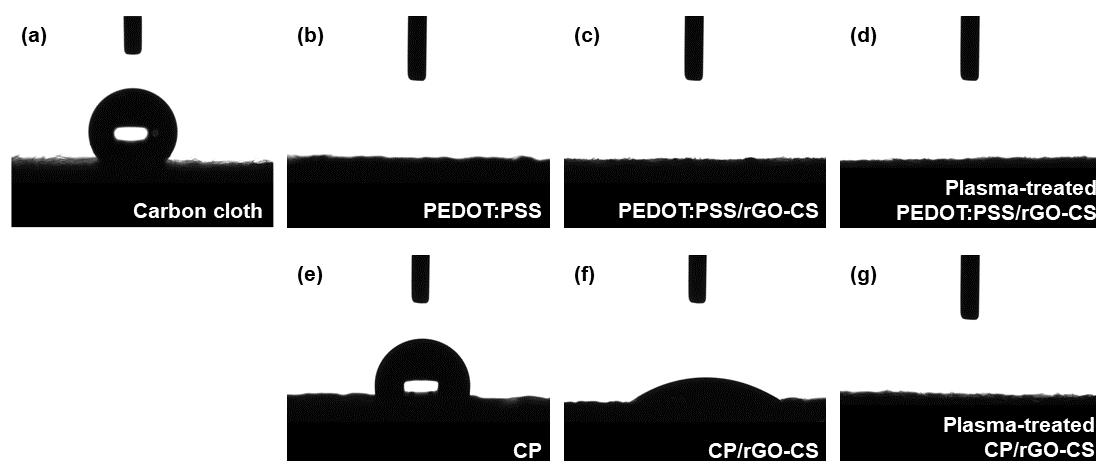


圖 A.9 不同印刷電極之水接觸角

表 A.3 不同電極之水接觸角

電極種類	水接觸角	標準差
純碳布	128.21°	2.02°
PEDOT:PSS	完全親水	N/A
PEDOT:PSS/rGO-CS	完全親水	N/A
Plasma-treated PEDOT:PSS/rGO-CS	完全親水	N/A
CP	97.24°	3.08°
CP/rGO-CS	35.06°	2.47°
Plasma-treated CP/rGO-CS	完全親水	N/A

## A.4.2 電極之表面型態分析

圖 A.10 為電極在電子顯微鏡下的表面型態，放大倍率為 1000 倍。由結果可觀察到 PEDOT:PSS 較碳膠不易附著在碳布上，在網印 rGO-CS 漿料後，亦可觀察到 rGO 的多孔特性[164]，且 rGO 搭配 CS 漿料，確實能讓 rGO 較均勻地分散在漿料中並被塗抹在表面上。經電漿處理的電極，雖然可使表面變得較親水，但由於電漿的離子轟擊效應，會讓部分的表面材料受轟擊而脫落[165]，造成能吸附電子的材料減少，進而導致電容值下降，圖(d)中可明顯觀察到此現象，材料被擊落而露出碳布的纖維。

在以碳膠為底的電極中，rGO-CS 在碳膠的附著性要優於 PEDOT:PSS，經過同樣的電漿處理，電漿造成的電容值下降相對 PEDOT:PSS 來的不顯著，表示電漿對表面的破壞較小，電化學分析之結果亦支持此論點。

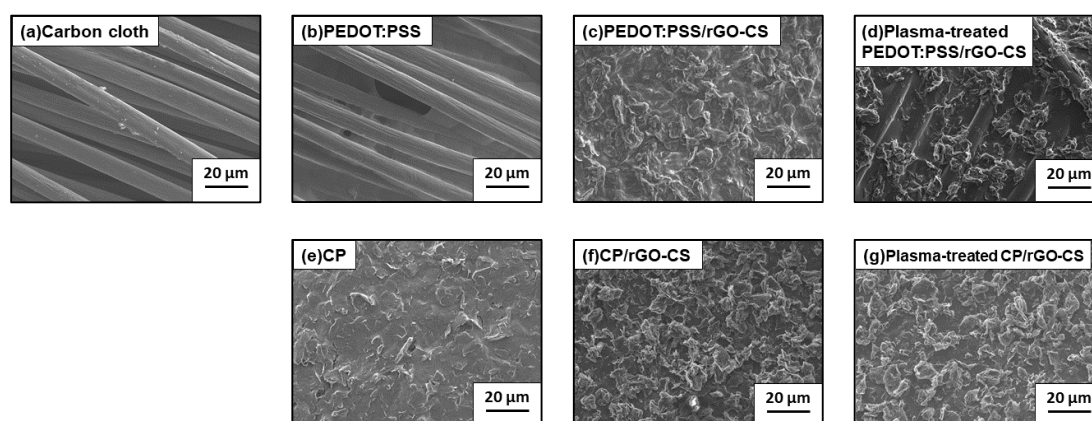


圖 A.10 電極在電子顯微鏡下的成像

### A.4.3 超級電容器之電化學分析

#### A.4.3.1 循環伏安法

在本實驗中，我們使用二極系統的循環伏安法對超級電容器進行比電容值的量測，其中電位範圍為 0~0.8 V，電位掃描速率為 200、20、2 mV/s，電極之材料塗佈面積為 2 cm × 1.5 cm，圖 A.11 為循環伏安法的量測結果，根據式 A.1，可計算超級電容器之比電容值於表 A.4。

由結果可知，PEDOT:PSS 與碳膠在比電容值上有很大的差異，PEDOT:PSS 的電容在 2 mV/s 的掃描速率下有 7.56 mF/cm<sup>2</sup> 的比電容值，而相同條件下，碳膠的比電容值僅有 0.049 mF/cm<sup>2</sup>，差距約 154 倍，原因可能為 PEDOT:PSS 較碳膠有更大的擬電容效應。碳膠的主要成分為石墨，而石墨幾乎沒有擬電容，表示所有電容均依靠電子吸附在電極上的雙電層效應，過去的研究中指出石墨的比表面積很低，通常不超過 1 m<sup>2</sup>/g[166, 167]，因此能吸附在電極上的電子很少，造成電容值較低的現象。相比之下，rGO 的比表面積超過 400 m<sup>2</sup>/g，表示表面能吸附的離子更多。實驗中亦可證明此推論，PEDOT:PSS 與碳膠分別加入了 rGO-CS 後，比電容值均有顯著的提升。

針對經電漿處理後的電極，雖表面變得較親水，但由於電漿中的離子轟擊效應，使得表面印刷的材料脫落，造成能吸附離子的材料減少，比電容值因而降低。

表 A.4 循環伏安法所計算之面積比電容值

	掃描速率		
	200 mV/s	20 mV/s	2 mV/s
PEDOT:PSS	5.83	6.21	7.56
PEDOT:PSS/rGO-CS	11.75	13.40	15.26
Plasma-treated PEDOT:PSS/rGO-CS	8.02	9.72	13.63
CP	0.03	0.04	0.05
CP/rGO-CS	3.42	4.36	5.01
Plasma-treated CP/rGO-CS	3.32	4.25	6.24

單位: mF/cm<sup>2</sup>

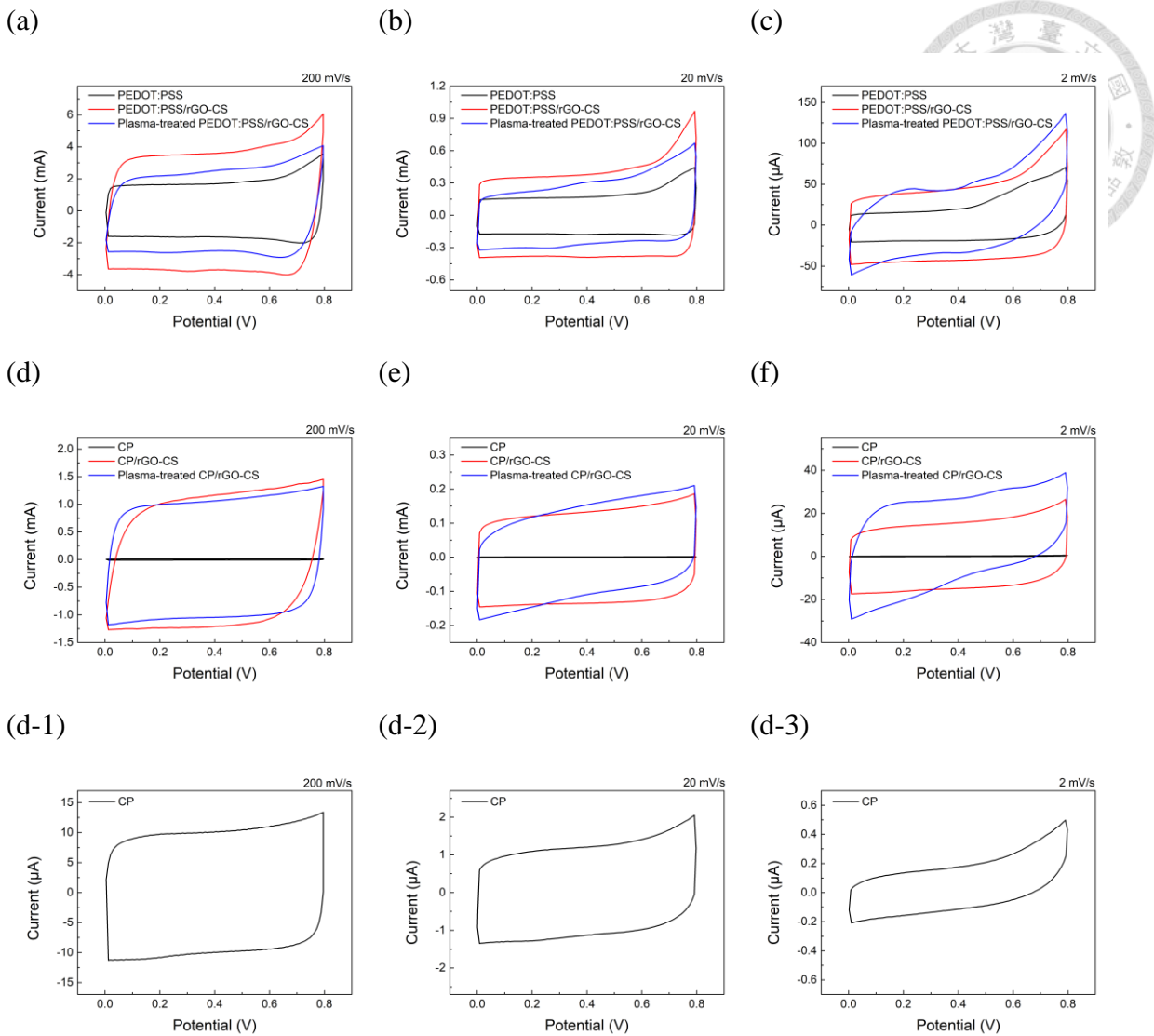


圖 A.11 循環伏安法之測量結果

#### A.4.3.2 定電流充放電法

在本實驗中，我們使用雙極系統的定電流充放電法，測量超級電容器的充放電行為，其中電位範圍為 0~0.8V，充放電電流分別為 4、2、1、0.5、0.25 mA。圖 A.12 為超級電容器之定電流充放電圖，表 A.5 為根據不同充放電電流計算之比電容值。理想中的雙電層電容，其充放電曲線應為一直線，以 PEDOT:PSS 為底的超級電容器，可在 0.7~0.8 V 的充放電曲線中觀察到非線性的表現，推估在該區域有些許的擬電容行為，與 PEDOT:PSS 本身之材料特性和循環伏安法之結果相符。以碳膠為底的超級電容器，純碳膠由於其電容值過小，測得之比電容值較不具參考性，在經過電漿處理後，電容值均有下降的狀況，證實離子轟擊的影響存在，與循環伏安法測量之結果相符。

表 A.5 定電流充放電計算之面積比電容值

不同電極種類之超級電容器	充電/放電電流				
	4 mA	2 mA	1 mA	0.5 mA	0.25 mA
PEDOT:PSS	5.86	5.97	6.05	6.09	6.23
PEDOT:PSS/rGO-CS	12.19	13.12	13.65	14.04	14.70
Plasma-treated PEDOT:PSS/rGO-CS	7.61	8.47	9.00	9.61	10.71
CP	N/A				
CP/rGO-CS	2.91	3.48	3.93	4.25	4.63
Plasma-treated CP/rGO-CS	1.76	2.05	2.95	3.37	4.30

單位:  $\text{mF}/\text{cm}^2$

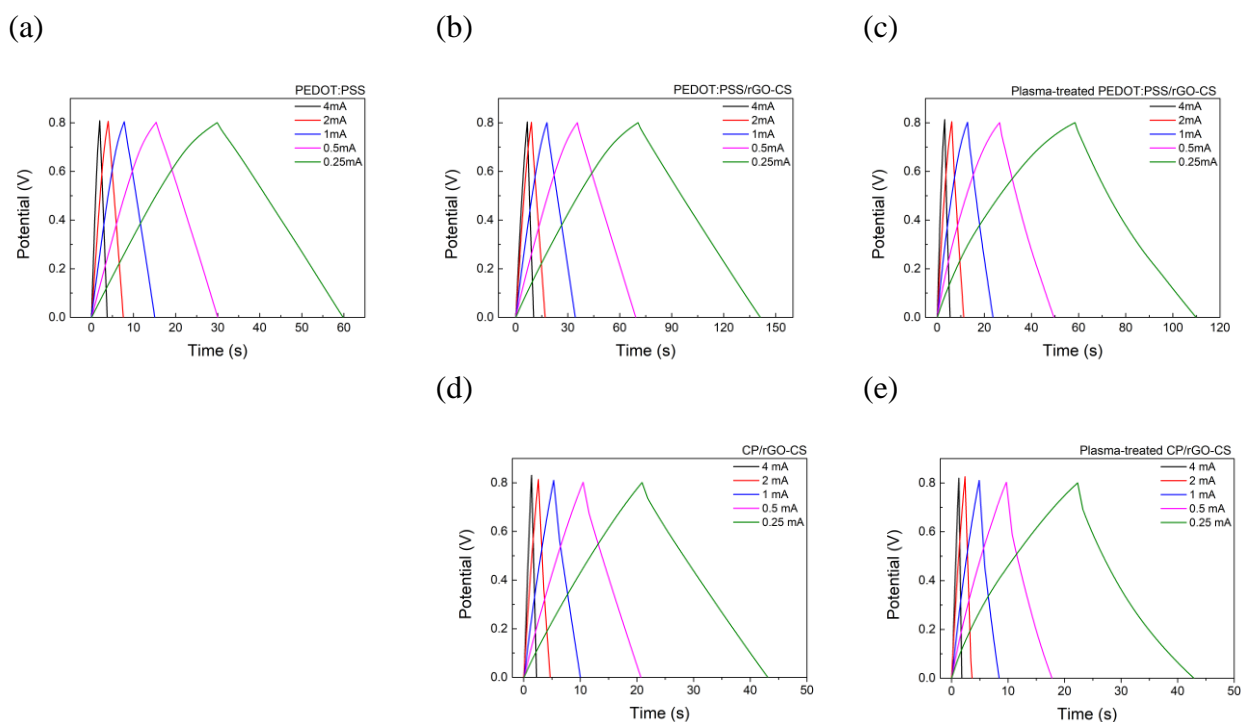


圖 A.12 定電流充放電之測量結果

#### A.4.4 超級電容器之穩定性分析

在穩定性測試中，超級電容器會以循環伏安法進行 5000 次的充放電循環，其中掃描速率為 200 mV/s，圖 A.13 為超級電容器的穩定性測試結果，在五千次的充放電循環後，超級電容器的比電容值衰退均在 3% 以內，顯示出超級電容器在多次充放後仍表現穩定，壽命表現良好。部分電容的比電容值甚至增加少許。我們認為可能的原因為，凝膠態的電解質在初始狀態尚未穩定，電解液中的離子難以靠近電極介面，使得電容值在初始時較低，需要經由數次至數十次的充放電循環，其中的官能基團才會變得穩定且改善電解液與電極間的接觸，進而恢復正常的電容值。

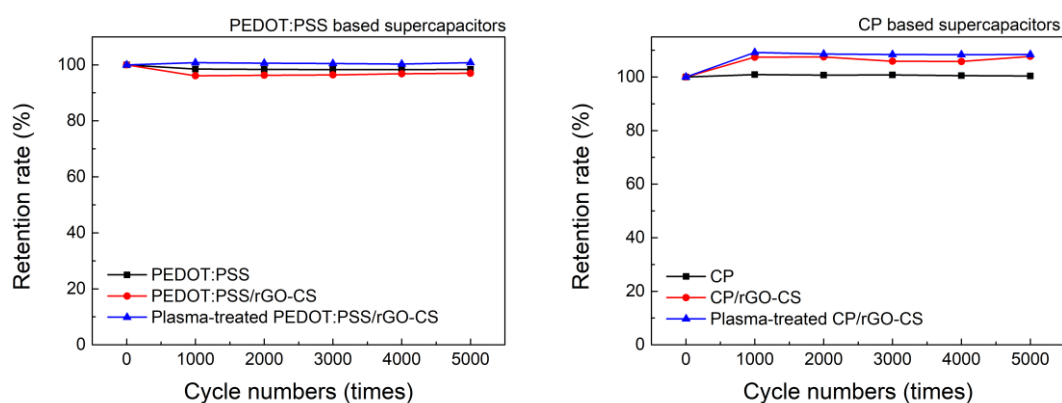


圖 A.13 超級電容器在五千次充放循環下的電容保持率

## A.4.5 超級電容器之可撓性分析

在可撓性測試中，超級電容器會被置放在模型中以保持不同曲率的彎曲狀態，並用循環伏安法測量其電容值，掃描速率為 200 mV/s。圖 A.14 為超級電容器的可撓性測試結果，超級電容器在最大曲率 2.0 cm<sup>-1</sup> 的彎曲狀況下，幾乎沒有發生電容值的衰退，且在曲率 0~2 cm<sup>-1</sup> 的範圍中，不同曲率下其電容值變化不超過 10%，可證明以 PEDOT:PSS 與碳膠製成的超級電容器均有良好的可撓性。在部分曲率下，超級電容器的電容值甚至有所增加，我們認為可能的原因是電極間距縮小了，電容器被彎曲時必受力，兩極間的距離被壓縮會使得電容值稍稍增加。

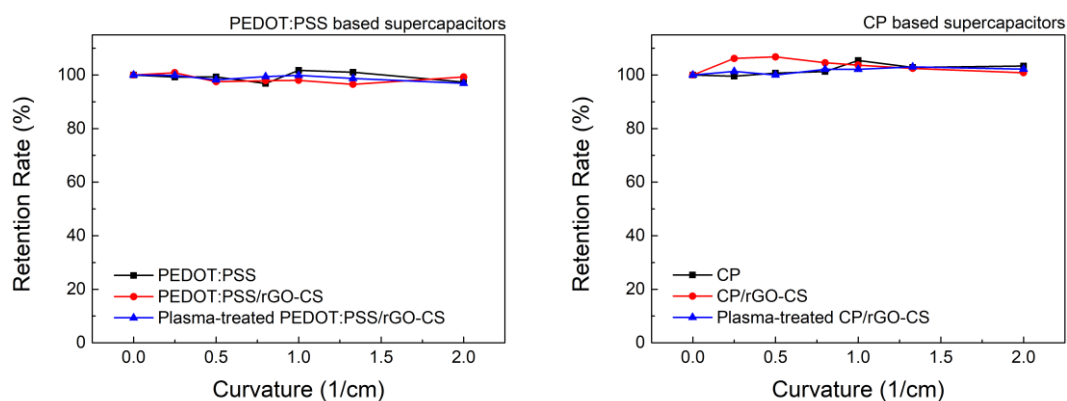


圖 A.14 超級電容器在不同曲率下的電容保持率

## A.5 結論與未來展望

本研究比較了以 PEDOT:PSS、碳膠與 rGO-CS 所製成的超級電容器，PEDOT:PSS 較碳膠表現出更高的電容值，且有些許的擬電容效應。純碳膠所製的超級電容器的電容值極低，原因可能為碳膠比表面積過低，導致極少離子能被吸附在表面。對比之下，rGO 的比表面積相對較高，故網印 rGO/CS 電極組成的超級電容器，其電容值明顯高出許多。經電漿處理的電極，親水性均有顯著提升，然而離子轟擊所帶來的負面影響大於親水性的正面影響，整體而言仍導致超級電容器的電容值下降。在定電流充放電的測試中，PEDOT:PSS/rGO-CS 有最佳比電容值  $14.70 \text{ mF/cm}^2$ ，CP/rGO-CS 則有最佳比電容值  $4.63 \text{ mF/cm}^2$ ，顯示出 PEDOT:PSS 與碳膠本身電容值的差距。在 5000 次的循環測試中，基於 PEDOT:PSS 和碳膠所製之超級電容器均無任何衰退，顯示所用材料均有良好的循環穩定性。彎曲測試中，在最大曲率  $2 \text{ cm}^{-1}$  的狀況下，基於 PEDOT:PSS 和碳膠所製之超級電容器也幾乎沒有電容值損失，證明超級電容器具備良好的可撓性。

未來可基於此研究，對表面處理的製程做進一步的優化，嘗試以適當的射頻功率，降低電漿中離子轟擊的負面影響，兼顧親水性與表面完整性。

## 附錄 B 鎳鐵金屬有機骨架電催化材料生長於鈦紙

### B.1 摘要

本實驗以鈦纖維紙為基材，以水熱法嘗試生長鎳鐵催化材料於其表面上，並以鹼性電解水系統測試其催化效果。鈦金屬具有低電阻、性質穩定、抗腐蝕之優良特性[168-170]，可壓成具有高孔隙率之鈦纖維紙，達成具透水效果，並提供空間給催化材料生長的基材。

### B.2 實驗流程

#### B.2.1 鈦紙前處理

將厚度 0.40 mm、孔隙率為 50~60% 的鈦紙，裁剪成 5 cm × 5 cm 的正方形，浸泡在 3 M 鹽酸溶液中 30 分鐘，以去除鈦紙表面的氧化層，取出後以乙醇與去離子水沖洗，去除鈦紙表面的有機物。

#### B.2.2 水熱反應溶液製備

對於鎳鐵材料水熱反應溶液，在一容量 200 mL 的鐵氟龍杯內，加入 5 mmol 氯化鐵六水合物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2.5 mmol 硝酸鎳六水合物( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、0.7 mmol 氨基對苯二甲酸( $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ )、160 mL 95% 乙醇、2.5 mL 乙酸，並放入磁力攪拌子，以 200 rpm 的轉速於室溫下攪拌 30 分鐘，使其攪拌均勻。

#### B.2.3 鎳鐵電催化層製備

將處理好的鈦紙，放入鎳鐵材料水熱反應溶液中，並將水熱反應器放置在 130°C 的烘箱中加熱 12 小時。取出後以去離子水沖洗去除表面固體雜質，接著放置在 80°C 烘箱烘烤至乾燥，即得到鎳鐵電催化層。

### B.3 實驗結果與討論

圖 B.1 為純鈦紙與電催化層之照片，製備好的電催化層以目視檢測，大部分的面積均是保留了鈦的原色，僅約五分之一的面積呈現褐色表面，推測可能為氧化鐵的生成。在鹼性電解水系統的測試中，由電壓-電流圖可以觀察出其催化能力相當有限，以鈦紙為基材的電催化層與純鈦紙比較，催化能力沒有顯著的進步。純碳紙的性能甚至更甚於鈦紙製成的催化層，證實催化材料幾乎沒有生長在鈦紙表面。

推測的可能原因為，鈦紙表面通常有一層緻密且穩定的氧化層，為其提供優良的抗腐蝕性，在常溫下以鹽酸處理，可能無法很好的去除表面氧化層，未來可以考慮改用混合酸，或者提高溫度，達到比較好的氧化層去除效果。

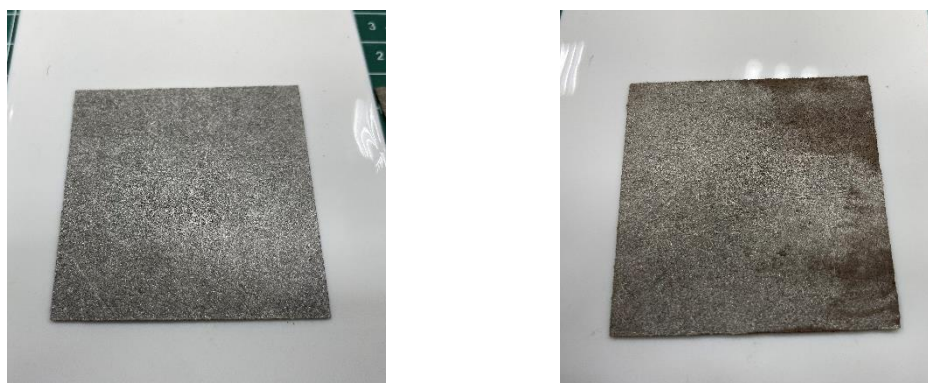


圖 B.1 純鈦紙（左）與鎳鐵電催化層（右）

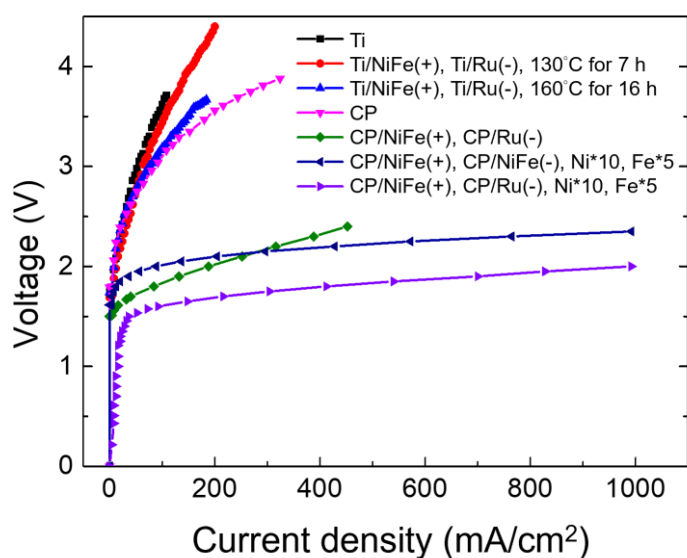


圖 B.2 鈦紙與碳紙在鹼性電解水系統中的表現

## 個人期刊著作發表

本碩士論文第一部份「鎳鐵金屬有機骨架電催化材料於鹼性電解水之應用」的相關實驗結果以投稿至 Energy 期刊進行審查中。


本碩士論文之附錄部分「網版印刷製備 PEDOT:PSS 與碳膠還原氧化石墨烯複合材料超級電容之比較與應用」的相關實驗結果已發表在 ECS Journal of Solid State Science and Technology, 11(12), 121001.

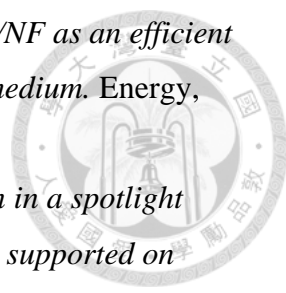


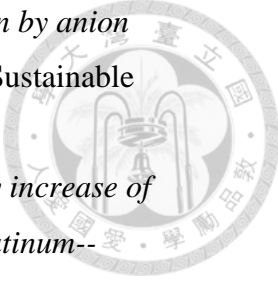
## 參考文獻

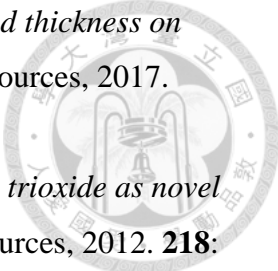
1. Perera, F., et al., *Towards a fuller assessment of benefits to children's health of reducing air pollution and mitigating climate change due to fossil fuel combustion*. Environmental research, 2019. **172**: p. 55-72.
2. Sathiyar, S.P., et al., *Comprehensive assessment of electric vehicle development, deployment, and policy initiatives to reduce GHG emissions: opportunities and challenges*. IEEE Access, 2022.
3. Ahmed, Z., et al., *How do green energy technology investments, technological innovation, and trade globalization enhance green energy supply and stimulate environmental sustainability in the G7 countries?* Gondwana Research, 2022. **112**: p. 105-115.
4. Khalili, S. and C. Breyer, *Review on 100% Renewable Energy System Analyses—A Bibliometric Perspective*. IEEE Access, 2022. **10**: p. 125792-125834.
5. Chaparro, A., et al., *Data results and operational experience with a solar hydrogen system*. Journal of power sources, 2005. **144**(1): p. 165-169.
6. Gazey, R., S. Salman, and D. Aklil-D'Halluin, *A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(2): p. 841-847.
7. Mikovits, C., et al., *Stronger together: Multi-annual variability of hydrogen production supported by wind power in Sweden*. Applied Energy, 2021. **282**: p. 116082.
8. Gopinath, M. and R. Marimuthu, *A review on solar energy-based indirect water-splitting methods for hydrogen generation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022.
9. Zaik, K. and S. Werle, *Solar and wind energy in Poland as power sources for electrolysis process-A review of studies and experimental methodology*. International Journal of Hydrogen Energy, 2023. **48**(31): p. 11628-11639.
10. Zou, W.-J. and Y.-B. Kim, *Temperature control for a 5 kW water-cooled PEM fuel cell system for a household application*. IEEE Access, 2019. **7**: p. 144826-144835.

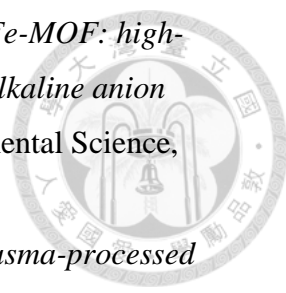


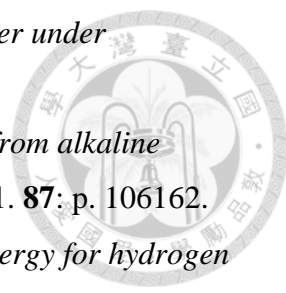
- 
11. Noh, C., M. Shin, and Y. Kwon, *A strategy for lowering cross-contamination of aqueous redox flow batteries using metal-ligand complexes as redox couple*. Journal of Power Sources, 2022. **520**: p. 230810.
  12. Taherian, R., A.N. Golikand, and M.J. Hadianfard, *Preparation and properties of a phenolic/graphite nanocomposite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2012. **1**(6): p. M39.
  13. Ishaq, H., I. Dincer, and C. Crawford, *A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(62): p. 26238-26264.
  14. Chapman, A., et al., *Societal penetration of hydrogen into the future energy system: Impacts of policy, technology and carbon targets*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(7): p. 3883-3898.
  15. Pareek, A., et al., *Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects*. Materials Science for Energy Technologies, 2020. **3**: p. 319-327.
  16. Tarhan, C. and M.A. Çil, *A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods*. Journal of Energy Storage, 2021. **40**: p. 102676.
  17. Li, Y., et al., *Active pressure and flow rate control of alkaline water electrolyzer based on wind power prediction and 100% energy utilization in off-grid wind-hydrogen coupling system*. Applied Energy, 2022. **328**: p. 120172.
  18. Arthur, T., et al., *Renewable hydrogen production using non-potable water: Thermal integration of membrane distillation and water electrolysis stack*. Applied Energy, 2023. **333**: p. 120581.
  19. Xiang, R., L. Peng, and Z. Wei, *Tuning interfacial structures for better catalysis of water electrolysis*. Chemistry—A European Journal, 2019. **25**(42): p. 9799-9815.
  20. Hu, K., et al., *Comparative study of alkaline water electrolysis, proton exchange membrane water electrolysis and solid oxide electrolysis through multiphysics modeling*. Applied Energy, 2022. **312**: p. 118788.

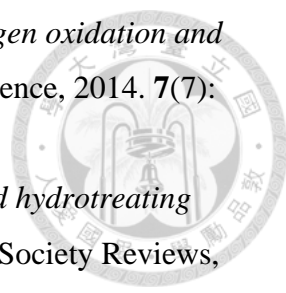
- 
21. Liu, W., et al., *One-step electrodeposition of Ni-Ce-Pr-Ho/NF as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline medium*. Energy, 2022. **250**: p. 123831.
22. Zeng, Z., D. Jing, and L. Guo, *Efficient hydrogen production in a spotlight reactor with plate photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/NiO heterojunction supported on nickel foam*. Energy, 2021. **228**: p. 120578.
23. Zhao, Z., H. Wu, and C. Li, *Engineering iron phosphide-on-plasmonic Ag/Au-nanoshells as an efficient cathode catalyst in water splitting for hydrogen production*. Energy, 2021. **218**: p. 119520.
24. Levene, J.I., et al., *An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources*. Solar energy, 2007. **81**(6): p. 773-780.
25. Aulakh, D.J.S., K.G. Boulama, and J.G. Pharoah, *On the reduction of electric energy consumption in electrolysis: A thermodynamic study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(33): p. 17084-17096.
26. Ensafi, A.A., et al., *Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/ball-milled silicon flour as a bi-functional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions*. Energy, 2016. **116**: p. 392-401.
27. Mahale, N.K. and S.T. Ingle, *Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nano-nickel decorated graphene electrode*. Energy, 2017. **119**: p. 872-878.
28. Kitagawa, S., *Metal-organic frameworks (MOFs)*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(16): p. 5415-5418.
29. Abednatanzi, S., et al., *Mixed-metal metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2019. **48**(9): p. 2535-2565.
30. Zhou, H.-C., J.R. Long, and O.M. Yaghi, *Introduction to metal-organic frameworks*. 2012, ACS Publications. p. 673-674.
31. Li, Y. and R.T. Yang, *Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177*. Langmuir, 2007. **23**(26): p. 12937-12944.
32. Goetjen, T.A., et al., *Metal-organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances*. Chemical Communications, 2020. **56**(72): p. 10409-10418.
33. Li, J.-C., et al., *Bifunctional MOF-derived Co-N-doped carbon electrocatalysts for high-performance zinc-air batteries and MFCs*. Energy, 2018. **156**: p. 95-102.

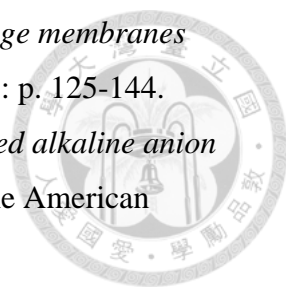
- 
34. Vincent, I. and D. Bessarabov, *Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**: p. 1690-1704.
35. Santos, D., et al., *Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum--dysprosium alloys*. Energy, 2013. **50**: p. 486-492.
36. Gao, L., et al., *Recent advances in activating surface reconstruction for the high-efficiency oxygen evolution reaction*. Chemical Society Reviews, 2021. **50**(15): p. 8428-8469.
37. Peng, J., et al., *High-performance Ru-based electrocatalyst composed of Ru nanoparticles and Ru single atoms for hydrogen evolution reaction in alkaline solution*. international journal of hydrogen energy, 2020. **45**(38): p. 18840-18849.
38. Doan, T.L., et al., *Influence of IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coated titanium porous transport layer on the performance of PEM water electrolysis*. Journal of Power Sources, 2022. **533**: p. 231370.
39. Parkash, A., et al., *Evaluation of Novel Fuel Cell Catalysts with Ultra-Low Noble Metal Contents towards Electrochemical Catalysis*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022.
40. Zhou, D., et al., *Recent advances in non-precious metal-based electrodes for alkaline water electrolysis*. ChemNanoMat, 2020. **6**(3): p. 336-355.
41. Li, Y., et al., *Exploration of the configuration and operation rule of the multi-electrolyzers hybrid system of large-scale alkaline water hydrogen production system*. Applied Energy, 2023. **331**: p. 120413.
42. Kim, S., et al., *Highly selective porous separator with thin skin layer for alkaline water electrolysis*. Journal of Power Sources, 2022. **524**: p. 231059.
43. Yu, L., et al., *Characteristics of a sintered porous Ni–Cu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution*. Energy, 2016. **97**: p. 498-505.
44. Waseem, S., et al., *Configuring the porosity and microstructure of carbon paper electrode using pore formers and its influence on the performance of PEMFC*. Energy & Fuels, 2020. **34**(12): p. 16736-16745.

- 
45. Gao, Y., A. Montana, and F. Chen, *Evaluation of porosity and thickness on effective diffusivity in gas diffusion layer*. Journal of Power Sources, 2017. **342**: p. 252-265.
46. Yao, C., et al., *Carbon paper coated with supported tungsten trioxide as novel electrode for all-vanadium flow battery*. Journal of Power Sources, 2012. **218**: p. 455-461.
47. Chen, G., et al., *An amorphous nickel–iron-based electrocatalyst with unusual local structures for ultrafast oxygen evolution reaction*. Advanced Materials, 2019. **31**(28): p. 1900883.
48. Qi, J., et al., *Porous nickel–iron oxide as a highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction*. Advanced Science, 2015. **2**(10): p. 1500199.
49. Dutta, S., et al., *Self-supported nickel iron layered double hydroxide-nickel selenide electrocatalyst for superior water splitting activity*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(39): p. 33766-33774.
50. Todoroki, N. and T. Wadayama, *Heterolayered Ni–Fe hydroxide/oxide nanostructures generated on a stainless-steel substrate for efficient alkaline water splitting*. ACS applied materials & interfaces, 2019. **11**(47): p. 44161-44169.
51. Raja, D.S., H.-W. Lin, and S.-Y. Lu, *Synergistically well-mixed MOFs grown on nickel foam as highly efficient durable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting at high current densities*. Nano Energy, 2019. **57**: p. 1-13.
52. Wang, D., F. Watanabe, and W. Zhao, *Reduced graphene oxide-NiO/Ni nanomembranes as oxygen evolution reaction electrocatalysts*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2017. **6**(6): p. M3049.
53. Loh, A., et al., *Development of Ni–Fe based ternary metal hydroxides as highly efficient oxygen evolution catalysts in AEM water electrolysis for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(46): p. 24232-24247.
54. Thangavel, P., G. Kim, and K.S. Kim, *Electrochemical integration of amorphous NiFe (oxy) hydroxides on surface-activated carbon fibers for high-efficiency oxygen evolution in alkaline anion exchange membrane water electrolysis*. Journal of Materials Chemistry A, 2021. **9**(24): p. 14043-14051.

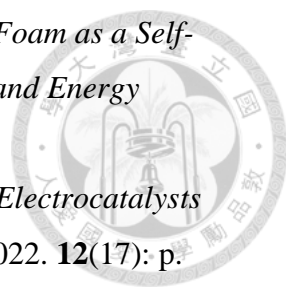
- 
55. Thangavel, P., et al., *Graphene-nanoplatelets-supported NiFe-MOF: high-efficiency and ultra-stable oxygen electrodes for sustained alkaline anion exchange membrane water electrolysis*. *Energy & Environmental Science*, 2020. **13**(10): p. 3447-3458.
56. Tseng, C.-Y., I.-C. Cheng, and J.-Z. Chen, *Low-pressure-plasma-processed NiFe-MOFs/nickel foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022. **47**(85): p. 35990-35998.
57. Smolinka, T., et al., *The history of water electrolysis from its beginnings to the present*, in *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*. 2022, Elsevier. p. 83-164.
58. Zoulias, E., et al., *A review on water electrolysis*. *Tcjst*, 2004. **4**(2): p. 41-71.
59. Katz, E., *Electrochemical contributions: William Nicholson (1753–1815)*. 2021, Wiley Online Library. p. e2160003.
60. LeValley, T.L., A.R. Richard, and M. Fan, *The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies—A review*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. **39**(30): p. 16983-17000.
61. Kaiwen, L., Y. Bin, and Z. Tao, *Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review*. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 2018. **13**(2): p. 109-115.
62. Lee, S., et al., *Scenario-based techno-economic analysis of steam methane reforming process for hydrogen production*. *Applied Sciences*, 2021. **11**(13): p. 6021.
63. Ziazi, R., K. Mohammadi, and N. Goudarzi. *Techno-economic assessment of utilizing wind energy for hydrogen production through electrolysis*. in *ASME Power Conference*. 2017. American Society of Mechanical Engineers.
64. David, M., C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, *Advances in alkaline water electrolyzers: A review*. *Journal of Energy Storage*, 2019. **23**: p. 392-403.
65. Bessarabov, D., et al., *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. 2016: CRC press.
66. Carmo, M., et al., *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. *International journal of hydrogen energy*, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.

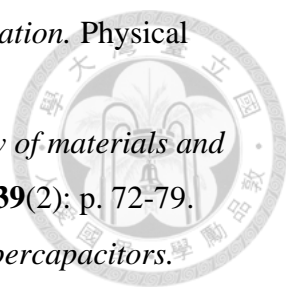
- 
67. Sood, S., et al., *Generic dynamical model of PEM electrolyser under intermittent sources*. Energies, 2020. **13**(24): p. 6556.
68. Li, C. and J.-B. Baek, *The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers*. Nano Energy, 2021. **87**: p. 106162.
69. Chi, J. and H. Yu, *Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production*. Chinese Journal of Catalysis, 2018. **39**(3): p. 390-394.
70. Ito, H., et al., *Investigations on electrode configurations for anion exchange membrane electrolysis*. Journal of Applied Electrochemistry, 2018. **48**: p. 305-316.
71. Nechache, A. and S. Hody, *Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. **149**: p. 111322.
72. Nechache, A., M. Cassir, and A. Ringuedé, *Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review*. Journal of Power Sources, 2014. **258**: p. 164-181.
73. Ruiz-Morales, J.C., et al., *Symmetric and reversible solid oxide fuel cells*. Rsc Advances, 2011. **1**(8): p. 1403-1414.
74. Hauch, A., et al., *Highly efficient high temperature electrolysis*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(20): p. 2331-2340.
75. Moçoteguy, P. and A. Brisse, *A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells*. International journal of hydrogen energy, 2013. **38**(36): p. 15887-15902.
76. Tenhumberg, N. and K. Büker, *Ecological and economic evaluation of hydrogen production by different water electrolysis technologies*. Chemie Ingenieur Technik, 2020. **92**(10): p. 1586-1595.
77. Ni, M., M.K. Leung, and D.Y. Leung, *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. International journal of hydrogen energy, 2008. **33**(9): p. 2337-2354.
78. Santos, D.M., C.A. Sequeira, and J.L. Figueiredo, *Hydrogen production by alkaline water electrolysis*. Química Nova, 2013. **36**: p. 1176-1193.
79. Lasia, A., *Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction*. international journal of hydrogen energy, 2019. **44**(36): p. 19484-19518.

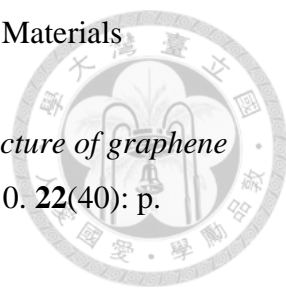
- 
80. Durst, J., et al., *New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(7): p. 2255-2260.
81. Morales-Guio, C.G., L.-A. Stern, and X. Hu, *Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(18): p. 6555-6569.
82. Wang, S., et al., *High entropy alloy/C nanoparticles derived from polymetallic MOF as promising electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction*. Chemical Engineering Journal, 2022. **429**: p. 132410.
83. Liang, Q., G. Brocks, and A. Bieberle-Hütter, *Oxygen evolution reaction (OER) mechanism under alkaline and acidic conditions*. Journal of Physics: Energy, 2021. **3**(2): p. 026001.
84. Jin, H., et al., *Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis*. Chemical reviews, 2018. **118**(13): p. 6337-6408.
85. Huang, H.-H., *電解水產氫中極化作用之分析與研究*. 2013, National Central University.
86. Gabrielli, C., F. Huet, and R.P. Nogueira, *Fluctuations of concentration overpotential generated at gas-evolving electrodes*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(18): p. 3726-3736.
87. Yang, S., et al., *Electrochemical analysis of an anode-supported SOFC*. Int. J. Electrochem. Sci, 2013. **8**(2): p. 2330-2344.
88. Hren, M., et al., *Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels*. Sustainable Energy & Fuels, 2021. **5**(3): p. 604-637.
89. Pan, J., et al., *Constructing ionic highway in alkaline polymer electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(1): p. 354-360.
90. Merle, G., M. Wessling, and K. Nijmeijer, *Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review*. Journal of Membrane Science, 2011. **377**(1-2): p. 1-35.
91. Li, Y., T. Zhao, and W. Yang, *Measurements of water uptake and transport properties in anion-exchange membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(11): p. 5656-5665.
92. Das, G., et al., *Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review*. Polymers, 2022. **14**(6): p. 1197.

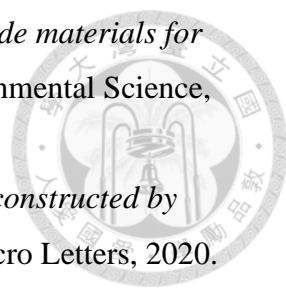
- 
93. Bauer, B., H. Strathmann, and F. Effenberger, *Anion-exchange membranes with improved alkaline stability*. *Desalination*, 1990. **79**(2-3): p. 125-144.
94. Robertson, N.J., et al., *Tunable high performance cross-linked alkaline anion exchange membranes for fuel cell applications*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(10): p. 3400-3404.
95. Liu, Z., et al., *The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(50): p. 29661-29665.
96. Ramírez, S.C. and R.R. Paz, *Hydroxide transport in anion-exchange membranes for alkaline fuel cells*. *New Trends in Ion Exchange Studies*, 2018. **51**.
97. Sauermoser, M., et al., *Flow field patterns for proton exchange membrane fuel cells*. *Frontiers in Energy Research*, 2020. **8**: p. 13.
98. James, S.L., *Metal-organic frameworks*. *Chemical Society Reviews*, 2003. **32**(5): p. 276-288.
99. Kampouraki, Z.-C., et al., *Metal organic frameworks as desulfurization adsorbents of DBT and 4, 6-DMDBT from fuels*. *Molecules*, 2019. **24**(24): p. 4525.
100. Altay, B.N., et al., *Surface free energy estimation: a new methodology for solid surfaces*. *Advanced Materials Interfaces*, 2020. **7**(6): p. 1901570.
101. Zhang, M., et al., *Lotus effect in wetting and self-cleaning*. *Biotribology*, 2016. **5**: p. 31-43.
102. Chen, C.-H., et al., *Superhydrophobic, Oleophobic, Self-Cleaning Flexible Wearable Temperature Sensing Device*. *ECS Advances*, 2022. **1**(3): p. 036502.
103. Njobuenwu, D.O., E.O. Oboho, and R.H. Gumus, *Determination of contact angle from contact area of liquid droplet spreading on solid substrate*. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2007. **10**: p. 29-38.
104. Nanakoudis, A. *SEM: Types of Electrons and the Information They Provide*. 2019; Available from: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/sem-signal-types-electrons-and-the-information-they-provide/>.
105. Inkson, B.J., *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, in *Materials*


- characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 17-43.
106. Baskaran, S., *Structure and regulation of yeast glycogen synthase*. 2010.
107. Guideline, I., N.A.R. Forensic, and S. Intern. *ITWG GUIDELINE ON POWDER X-RAY DIFFRACTION ( XRD ) — GENERAL OVERVIEW*. 2017.
108. Fang, D., et al., *Calibration of binding energy positions with C1s for XPS results*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2020. **35**: p. 711-718.
109. Seah, M., I. Gilmore, and S. Spencer, *XPS: binding energy calibration of electron spectrometers 4—assessment of effects for different x-ray sources, analyser resolutions, angles of emission and overall uncertainties*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 1998. **26**(9): p. 617-641.
110. Flitsch, R. and S. Raider, *Electron mean escape depths from x- ray photoelectron spectra of thermally oxidized silicon dioxide films on silicon*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1975. **12**(1): p. 305-308.
111. Thermoscientific. *What is X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)?* 2013; Available from: <https://xpssimplified.com/whatisxps.php>.
112. Seyama, H., M. Soma, and B. Theng, *X-ray photoelectron spectroscopy*, in *Developments in Clay Science*. 2013, Elsevier. p. 161-176.
113. Cherevko, S., et al., *Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability*. Catalysis Today, 2016. **262**: p. 170-180.
114. Reier, T., M. Oezaslan, and P. Strasser, *Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials*. Acs Catalysis, 2012. **2**(8): p. 1765-1772.
115. WM, H., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: . Vol. 95th Edition. CRC Press.
116. Zhu, J., et al., *Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles*. Chemical reviews, 2019. **120**(2): p. 851-918.

- 
117. Weng, S., et al., *In-Situ Formation of NiFe-MOF on Nickel Foam as a Self-Supporting Electrode for Flexible Electrochemical Sensing and Energy Conversion*. Chemosensors, 2023. **11**(4): p. 242.
118. Anuratha, K.S., et al., *Recent Development of Nickel-Based Electrocatalysts for Urea Electrolysis in Alkaline Solution*. Nanomaterials, 2022. **12**(17): p. 2970.
119. Sun, Y., et al., *Modulating electronic structure of metal-organic frameworks by introducing atomically dispersed Ru for efficient hydrogen evolution*. Nature communications, 2021. **12**(1): p. 1369.
120. Osorio Jiménez, J.M., et al., *Comparative Effect of Adsorption and Photodegradation on Benzene and Naphthalene Using Bismuth Oxide Modified Graphene Oxide*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2022. **66**(3): p. 371-384.
121. Cui, W., et al., *Organic-inorganic hybrid-photoanode built from NiFe-MOF and TiO<sub>2</sub> for efficient PEC water splitting*. Electrochimica Acta, 2020. **349**: p. 136383.
122. Zhang, J. and Z.-H. Chen, *Preparation and electrochemical properties of mesoporous NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/N-doped carbon nanocomposite as an anode for lithium ion battery*. Frontiers in Materials, 2020. **7**: p. 178.
123. Kotsugi, Y., et al., *Atomic layer deposition of Ru for replacing Cu-interconnects*. Chemistry of Materials, 2021. **33**(14): p. 5639-5651.
124. Gopinath, K., et al., *Antibacterial activity of ruthenium nanoparticles synthesized using Gloriosa superba L. leaf extract*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2014. **4**: p. 1-6.
125. Cai, M., et al., *Fabrication of Ni<sub>2</sub>P cocatalyzed CdS nanorods with a well-defined heterointerface for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution*. Catalysts, 2022. **12**(4): p. 417.
126. Zhang, F.-S., et al., *Extraction of nickel from NiFe-LDH into Ni<sub>2</sub>P@NiFe hydroxide as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting*. Chemical science, 2018. **9**(5): p. 1375-1384.
127. Morgan, D.J., *Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials*. Surface and Interface Analysis, 2015. **47**(11): p. 1072-1079.

- 
128. Frackowiak, E., *Carbon materials for supercapacitor application*. Physical chemistry chemical physics, 2007. **9**(15): p. 1774-1785.
129. Vangari, M., T. Pryor, and L. Jiang, *Supercapacitors: review of materials and fabrication methods*. Journal of energy engineering, 2013. **139**(2): p. 72-79.
130. Xue, Q., et al., *Recent progress on flexible and wearable supercapacitors*. Small, 2017. **13**(45): p. 1701827.
131. Manjakkal, L., et al., *A wearable supercapacitor based on conductive PEDOT: PSS-coated cloth and a sweat electrolyte*. Advanced Materials, 2020. **32**(24): p. 1907254.
132. Yun, T.G., et al., *All-transparent stretchable electrochromic supercapacitor wearable patch device*. Acs Nano, 2019. **13**(3): p. 3141-3150.
133. Chen, I.-H., et al., *Silver mirror reaction metallized chromatography paper for supercapacitor application*. Flexible and Printed Electronics, 2021. **6**(4): p. 045010.
134. Sheberla, D., et al., *Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance*. Nature materials, 2017. **16**(2): p. 220-224.
135. Shi, S., et al., *Flexible supercapacitors*. Particuology, 2013. **11**(4): p. 371-377.
136. Wu, X., et al., *A simple process to create micro-gaps in printed copper electrodes by sintering induced stress in flexible PET substrates*. Flexible and Printed Electronics, 2021. **6**(2): p. 024005.
137. Li, M., et al., *Flexible strain sensors: from devices to array integration*. Flexible and Printed Electronics, 2021. **6**(4): p. 043002.
138. Tao, L., et al., *Printable commercial carbon based mesoscopic perovskite solar cell using NiO/graphene as hole-transport materials*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021. **10**(10): p. 105003.
139. Nishihara, T., et al., *Investigation of the chemical reaction between silver electrodes and transparent conductive oxide films for the improvement of fill factor of silicon heterojunction solar cells*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021. **10**(5): p. 055013.
140. Kharbanda, D., N. Suri, and P. Khanna, *Design, fabrication and characterization of inter-layer microheaters using LTCC technology*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2022. **11**(3): p. 037002.

- 
141. Tarcan, R., et al., *Reduced graphene oxide today*. Journal of Materials Chemistry C, 2020. **8**(4): p. 1198-1224.
142. Erickson, K., et al., *Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide*. Advanced materials, 2010. **22**(40): p. 4467-4472.
143. Smith, A.T., et al., *Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites*. Nano Materials Science, 2019. **1**(1): p. 31-47.
144. Liu, X., et al., *Carbon cloth as an advanced electrode material for supercapacitors: progress and challenges*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(35): p. 17938-17950.
145. Torrinha, Á. and S. Morais, *Electrochemical (bio) sensors based on carbon cloth and carbon paper: An overview*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021. **142**: p. 116324.
146. Lai, J.-Y., C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, *Comparison between atmospheric-pressure-plasma-jet-processed and furnace-calcined rGO-MnOx nanocomposite electrodes for gel-electrolyte supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **911**: p. 165006.
147. Tseng, C.-H., et al., *Dielectric-barrier-discharge jet treated flexible supercapacitors with carbon cloth current collectors of long-lasting hydrophilicity*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**(11): p. 116511.
148. Tseng, C.-H., et al., *Electropolymerized poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/screen-printed reduced graphene oxide–chitosan bilayer electrodes for flexible supercapacitors*. ACS omega, 2021. **6**(25): p. 16455-16464.
149. Xie, R.-J., I.-C. Cheng, and J.-Z. Chen, *East asian calligraphy black ink-coated paper as flexible conducting electrode for supercapacitor*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021. **10**(12): p. 123013.
150. Sudhakar, R. and M. Krishnappa, *Mesoporous materials for high-performance electrochemical supercapacitors*, in *Mesoporous Materials-Properties and Applications*. 2019, IntechOpen.

- 
151. Augustyn, V., P. Simon, and B. Dunn, *Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(5): p. 1597-1614.
152. Lv, H., et al., *A review on nano-/microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors*. *Nano-Micro Letters*, 2020. **12**: p. 1-56.
153. Marken, F., A. Neudeck, and A.M. Bond, *Cyclic voltammetry*. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 2010: p. 57-106.
154. Ban, S., et al., *Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent*. *Electrochimica Acta*, 2013. **90**: p. 542-549.
155. Lee, J.J., et al., *Alcohol-based highly conductive polymer for conformal nanocoatings on hydrophobic surfaces toward a highly sensitive and stable pressure sensor*. *NPG Asia Materials*, 2020. **12**(1): p. 65.
156. Osborne, K.L., *Temperature-dependence of the contact angle of water on graphite, silicon, and gold*. 2009, Worcester Polytechnic Institute Worcester, MA.
157. Ismail, Z., et al., *Production of functional graphene by kitchen mixer: mechanism and metric development for in situ measurement of sheet size*. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017. **7**: p. 231-242.
158. Pavese, M., et al., *An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008. **20**(47): p. 474206.
159. Wang, S., et al., *Wettability and surface free energy of graphene films*. *Langmuir*, 2009. **25**(18): p. 11078-11081.
160. Gutiérrez-Cano, V., et al., *Thermal degradation of hydrophobic graphite-based thin film nano-coatings observed by Raman spectroscopy*. *Thin Solid Films*, 2018. **648**: p. 8-11.
161. Fowkes, F.M. and W.D. Harkins, *The state of monolayers adsorbed at the interface solid—aqueous solution*. *Journal of the American Chemical Society*, 1940. **62**(12): p. 3377-3386.

- 
162. Kuok, F.-H., et al., *Atmospheric-pressure-plasma-jet processed carbon nanotube (CNT)–reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites for gel-electrolyte supercapacitors*. RSC advances, 2018. **8**(6): p. 2851-2857.
163. Chang, J.-H., et al., *Carbon dioxide tornado-type atmospheric-pressure-plasma-jet-processed rgo-sno2 nanocomposites for symmetric supercapacitors*. Materials, 2021. **14**(11): p. 2777.
164. He, C., et al., *Electrochemically active phosphotungstic acid assisted prevention of graphene restacking for high-capacitance supercapacitors*. Energy & Environmental Materials, 2018. **1**(2): p. 88-95.
165. Olthoff, J.K., R.J. Van Brunt, and S. Radovanov, *Studies of ion kinetic-energy distributions in the gaseous electronics conference RF reference cell*. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 1995. **100**(4): p. 383.
166. Lee, J.H., et al., *Restacking-inhibited 3D reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes*. ACS nano, 2013. **7**(10): p. 9366-9374.
167. Contescu, C.I., et al., *Practical aspects for characterizing air oxidation of graphite*. Journal of nuclear materials, 2008. **381**(1-2): p. 15-24.
168. Niinomi, M., *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **243**(1-2): p. 231-236.
169. Veiga, C., J. Davim, and A. Loureiro, *Properties and applications of titanium alloys: a brief review*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2012. **32**(2): p. 133-148.
170. Welsch, G., R. Boyer, and E. Collings, *Materials properties handbook: titanium alloys*. 1993: ASM international.