

國立臺灣大學理學院化學系



碩士論文

Department of Chemistry  
College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis

氮化鎢作為電催化劑用於氮氣還原合成氨之研究

Tungsten Nitride as Electrocatalysts for Reducing Nitrogen to  
Ammonia

張宇筑

Yu-Chu Chang

指導教授：姜昌明 博士

Advisor: Chang-Ming Jiang, Ph.D.

中華民國 113 年 10 月

Oct 2024



# 國立臺灣大學碩士學位論文

## 口試委員會審定書

### NTU Master Thesis Oral Defense Approval Form

氮化鎢作為電催化劑用於氮氣還原合成氨之研究

Tungsten Nitride as Electrocatalysts for Reducing Nitrogen to Ammonia

本論文係 張宇筑 君 (學號 R11223170) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 113 年 10 月 29 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The student Yu-Chu Chang (student no. R11223170) enrolled in the Master Program of the Department of Chemistry, NTU has satisfactorily passed the oral defense on 2024/10/29 with the approval of all committee members as follows.

口試委員(Committee Members) :

吳昌明

(簽名 Signature)

廖祥斯 指導教授 Advisor)

陳浩銘

王心

陳振中

系主任、所長

(簽章)

## 致謝辭



首先，要由衷感謝姜昌明教授願意收我作為研究生，我才有機會進行這個研究，並產出這篇碩士論文。在這兩年多來的時光中，我很感激老師給予我充分的自由度和發揮空間，讓我可以依照自己的規劃選修各種課程，使我學到的知識不侷限於實驗室所需。在研究過程中遇到瓶頸和困難時，老師總能給予我關鍵的建議，幫助我找到突破的方向。我很慶幸最終能將這一系列的實驗完成，雖然還有部分深入的議題需要在將來更進一步地探討和研究，但我想這些研究成果是給老師最好的回報。除此之外，還要感謝王迪彥教授以及東海大學的蕭丞棋同學協助我完成電化學的部分，投入了大量的時間進行每個實驗的測量。正因為有他們的幫忙，使我的論文更加完整。

這兩年來的研究生涯中，還要特別感謝在實驗室中一路相伴的同學們，尤其是浚忠和浚麟。無論是一起修課、討論繁複的作業，還是在群組裡閒話家常，這些都成為了我珍貴的回憶。

最後，我要特別感謝一直在背後默默支持我的男友以及摯愛的父母。不論是在我準備研究所考試的艱辛歲月裡，還是在就讀期間遇到各種挑戰和困難時，你們都始終如一地給予我精神上和經濟上的支持與鼓勵，讓我能夠無後顧之憂地專注在課業研究上，最終順利且圓滿地完成這個重要的學術里程碑。


## 摘要



氮的生產是全球肥料工業的重要組成部分，目前主要依賴哈伯法，這種傳統方法在高溫高壓下運作，導致大量能源消耗和二氧化碳排放。相比之下，電催化氮氣還原反應（NRR）提供了一種極具前景的替代方案，能夠在常溫常壓條件下合成氨，同時顯著降低能源的消耗。近年來，NRR 研究領域取得了重大進展，科學家們探索了各種電催化劑，包括單原子催化劑（SACs）、過渡金屬氧化物（TMOs）、碳化物（TMCs）、硫化物（TMSs）和氮化物（TMNs）。值得注意的是，TMNs 中的原生氮缺陷，例如在 MoN、VN 和 CrN 中所觀察到的，可以透過 Mars-Van Krevelen 機制作為具有潛力 NRR 活性位點。這些發現為開發高效的氮氣還原反應催化劑開闢了新的研究方向。

本研究著重於系統性地探討立方相氮化鎢（WN）作為 NRR 電催化劑的潛力，其中，採用反應性磁控濺鍍技術在 Si (100) 基板上沉積 WN 薄膜，並透過 X-ray 繞射（XRD）、X-ray 光電子能譜（XPS）和能量散射 X-ray 分析（EDX）等技術對薄膜進行特性分析。這些分析方法不僅能夠提供薄膜的結構和組成訊息，還能深入了解其表面化學狀態，對於理解催化性能至關重要。

在研究過程中探討了沉積參數，例如氮氣與氫氣的比例和生長溫度，對於 W/N 化學計量比和 NRR 催化活性的影響。透過控制這些參數，能夠調節  $WN_x$  薄膜的化學組成，從而優化其電催化性能。特別值得一提的是，本研究發現，透過



在氮氣氫氣流量比例為 3 的條件下濺鍍所製備出的 WN 相薄膜，較  $W_2N$  對於產氨具有更佳的法拉第效率。除此之外，透過通入微量的氧氣，使薄膜中摻雜微量的氧原子，亦能製備出 WN 相薄膜，並且顯著地提昇了電催化的法拉第效率。

本研究突出了磁控濺鍍技術在製備氮化物作為 NRR 電催化劑的優勢，展示了對元素組成的精確控制能力。與傳統的溶膠凝膠法相比，磁控濺鍍提供了更高的可重複性和更精確的組成成分控制，這對於開發高效能的催化材料至關重要。此外，還探討了 WN 薄膜的穩定性和耐久性，這是實際應用中的關鍵因素，透過長時間的電化學測試和表面分析，為未來的材料優化提供了重要依據。

# Abstract



Ammonia production, a crucial component of the global fertilizer industry, currently relies heavily on the Haber-Bosch process. This traditional method operates under high temperature and pressure conditions, resulting in substantial energy consumption and carbon dioxide emissions. In contrast, the electrocatalytic nitrogen reduction reaction (NRR) offers a promising alternative, enabling ammonia synthesis under ambient conditions while significantly reducing energy input.

Recent years have seen significant advancements in NRR research, with scientists exploring various electrocatalysts, including single-atom catalysts (SACs), transition metal oxides (TMOs), carbides (TMCs), sulfides (TMSs), and nitrides (TMNs). Notably, native nitrogen-vacancy defects in TMNs, such as those observed in MoN, VN, and CrN, have shown potential as active sites for NRR via the Mars-Van Krevelen mechanism. These findings have opened new avenues for developing efficient nitrogen reduction reaction catalysts.

This study focuses on the systematic investigation of cubic tungsten nitride (WN) as an NRR electrocatalyst. WN thin films were deposited on Si (100) substrates using reactive magnetron sputtering and characterized through X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and energy-dispersive X-ray analysis (EDX). These analytical methods provide crucial information about the film's structure, composition, and surface chemical states, essential for understanding catalytic performance.

The research explored the impacts of deposition parameters, such as the N<sub>2</sub>/Ar ratio in the sputtering atmosphere and growth temperature, on W/N stoichiometry and NRR

catalytic activities. By controlling these parameters, the chemical composition of  $WN_x$  thin films could be tuned, optimizing their electrocatalytic performance.

Notably, this study found that WN phase thin films prepared by sputtering at higher  $N_2/Ar$  ratios in the sputtering atmosphere exhibited better Faradaic efficiency compared to the  $W_2N$  phase. Furthermore, introducing trace amounts of oxygen during deposition resulted in oxygen-doped thin films and significantly enhanced the electrocatalytic Faradaic efficiency.

This work highlights the advantages of magnetron sputtering in preparing nitride-based NRR electrocatalysts, showcasing precise control of elemental compositions. Compared to traditional sol-gel methods, magnetron sputtering offers higher reproducibility and more precise composition control, crucial for developing high-performance catalytic materials. Additionally, the stability and durability of WN thin films were investigated, key factors for practical applications. Long-term electrochemical testing and surface analysis provided important insights for future material optimization.

# 目次



國立臺灣大學碩士學位論文.....	i
致謝辭.....	ii
摘要.....	iii
ABSTRACT.....	v
圖次.....	x
表次.....	xvi
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景與動機.....	1
1.2 氮氣還原電催化反應.....	2
1.2.1 氮氣還原反應.....	2
1.2.2 電化學量測方法.....	4
1.2.3 氨產物分析.....	5
1.2.4 法拉第效率量測.....	7
1.3 $WN_x$ 介紹.....	8
1.4 研究目標與方法.....	10
第二章 實驗方法與原理.....	12



2.1 反應磁控濺鍍法 .....	12
2.1.1 濺鍍原理 .....	13
2.2 分析儀器 .....	16
2.2.1 X 光繞射儀 .....	16
2.2.2 X 光光電子能譜儀 .....	18
2.2.3 場發射掃描式電子顯微鏡 .....	20
2.3 電化學系統製備 .....	22
2.3.1 基材前處理 .....	22
2.3.2 $WN_x$ 薄膜製備 .....	23
2.3.3 電極製備 .....	25
2.3.4 氮定量檢量線 .....	27
第三章 實驗結果與討論 .....	28
3.1 濺鍍氣氛之影響 .....	28
3.1.1 X 光繞射圖譜分析 .....	29
3.1.2 掃描式電子顯微鏡影像與能量散射 X 光分析 .....	32
3.1.3 X 光光電子能譜分析 .....	35
3.1.4 電催化氮氣還原反應 .....	37
3.2 薄膜生長溫度之影響 .....	47



3.2.1 X 光繞射圖譜分析 .....	48
3.2.2 掃描式電子顯微鏡影像與能量散射 X 光分析.....	50
3.2.3 X 光光電子能譜分析 .....	55
3.3 氧雜質摻入之影響 .....	57
3.3.1 X 光繞射圖譜分析 .....	59
3.3.2 掃描式電子顯微鏡影像與能量散射 X 光分析.....	60
3.3.3 X 光光電子能譜分析 .....	65
3.3.4 電催化氮氣還原反應 .....	68
第四章 結論與未來展望 .....	86
4.1 結論 .....	86
4.2 未來展望 .....	87
參考文獻 .....	90
附錄 .....	95
附錄一 .....	95
附錄二 .....	96

## 圖 次



圖 1.1 電催化氮氣還原反應機制示意圖 <sup>21</sup> 。 .....	2
圖 2.1 濺鍍示意圖。 .....	14
圖 2.2 Structure zone model 示意圖。 .....	16
圖 2.3 ( a ) Si 基材背面貼覆銅膠 ( b ) 薄膜貼覆 Kapton 膠之示意圖。 .....	25
圖 2.4 電化學系統架設示意圖。 .....	26
圖 2.5 靛酚法檢量線。 .....	27
圖 3.1 不同濺鍍氣氛下 WN 薄膜的 ( a ) 低掠角 X 光繞射圖譜 ( b ) 粉末 X 光繞射 圖譜。 .....	29
圖 3.2 使用 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 ( a ) 0.50 ( b ) 1.0 ( c ) 3.0 沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的掃描電 子顯微鏡表面形貌圖。 .....	32
圖 3.3 使用 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 ( a ) 0.25 ( b ) 0.50 ( c ) 0.75 ( d ) 1.00 ( e ) 2.00 ( f ) 3.00 沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的掃描電子顯微鏡截面圖。 .....	33
圖 3.4 不同濺鍍氣氛下沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的沉積速率。 .....	33
圖 3.5 不同濺鍍氣氛下沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的 X 光光電子能譜圖。 .....	36
圖 3.6 不同濺鍍氣氛下沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的線性掃描伏安曲線。 .....	38
圖 3.7 使用 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的電流-時 間曲線。使用 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 ( d ) 1.0 ( e ) 2.0 ( f ) 3.0 沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的 紫外-可見光吸收光譜。 .....	39



圖 3.8 使用 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜的氮產率及 法拉第效率。 .....	40
圖 3.9 使用 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化反 應前後的 W 4f 能譜圖。 .....	42
圖 3.10 使用 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化 反應前後的 N 1s 能譜圖。 .....	43
圖 3.11 使用 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化 反應前後的 O 1s 能譜圖。 .....	43
圖 3.12 使用 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化 後的 Si 2p 能譜圖。 .....	44
圖 3.13 使用 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜經過電催 化後之掃描電子顯微鏡表面形貌圖。 .....	45
圖 3.14 ( a ) 氮氣氫氣比 3.0 在室溫下製備之 $WN_x$ 的線性伏安曲線 ( b ) 氮氣氫氣 比 3.0 在室溫下製備之 $WN_x$ 在填充 $N_2$ 與 $Ar$ 下的紫外-可見光光譜。 .....	46
圖 3.15 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 3.0 下於不同生長溫度沉積之 $WN_x$ 薄膜之低 略角 X 光繞射圖譜。 .....	48
圖 3.16 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下於 ( a ) 室溫下 ( b ) $500^\circ C$ ( c ) $800^\circ C$ 沉積之 $WN_x$ 薄膜的截面掃描圖。 .....	50
圖 3.17 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下於不同基材溫度下沉積之 $WN_x$ 薄膜的沉積速率。 .....	51

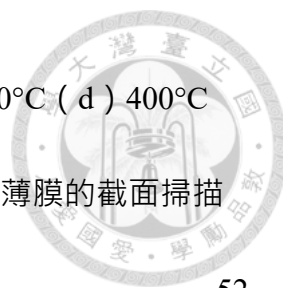


圖 3.18  $N_2/Ar$  流量比例為 3.0 下於 ( a ) 室溫 ( b ) 200°C ( c ) 300°C ( d ) 400°C  
( e ) 500°C ( f ) 600°C ( g ) 700°C ( h ) 800°C 沉積之  $WN_x$  薄膜的截面掃描  
電子顯微鏡影像。 ..... 52

圖 3.19  $N_2/Ar$  流量比例為 3.0 下於不同基材溫度沉積之  $WN_x$  薄膜的沉積速率。 53

圖 3.20  $N_2/Ar$  流量比例為 1.0 下於 ( a ) 室溫 ( b ) 500°C ( c ) 800°C 下沉積之  
 $WN_x$  薄膜的 W 4f 能譜。 ..... 55

圖 3.21  $N_2/Ar$  流量比例為 3.0 下於 ( a ) 室溫 ( b ) 500°C ( c ) 800°C 下沉積之  
 $WN_x$  薄膜的 W 4f 能譜。 ..... 56

圖 3.22  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例下  
沉積之  $WN_x$  薄膜的低掠角 X 光繞射圖譜。 ..... 59

圖 3.23  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  
 $WN_x$  薄膜的低掠角 X 光繞射圖譜。 ..... 60

圖 3.24  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例... 60

圖 3.25  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所  
沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡截面圖。 ..... 61

圖 3.26  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  
 $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡表面形貌圖。 ..... 63

圖 3.27  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  
 $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡截面圖。 ..... 63



圖 3.28 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用不同 $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜的 W 4f 圖譜。	65
圖 3.29 $N_2/Ar$ 流量比例 3.0 下使用不同 $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜的 W 4f 圖譜。	66
圖 3.30 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜的線性掃描伏安曲線。	68
圖 3.31 $N_2/Ar$ 流量比例為 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜的電流-時間曲線。 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用 ( d ) 0.7% ( e ) 1.4% ( f ) 2.1% $O_2$ 所沉積之 $WN_x$ 薄膜的紫外-可見光吸收光譜。	70
圖 3.32 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下 ( a ) 無通入 ( b ) 0.7% ( c ) 1.4% ( d ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜的氮產率及法拉第效率。	72
圖 3.33 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化反應前後的 W 4f 能譜圖。	73
圖 3.34 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化反應前後的 N 1s 能譜圖。	74
圖 3.35 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化反應前後的 O 1s 能譜圖。	75
圖 3.36 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜於電催化後的 Si 2p 能譜圖。	75



圖 3.37  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的線性掃描伏安曲線。 ..... 76

圖 3.38 在不同  $N_2/Ar$  流量比例時於相同氧氣流量比例下沉積之  $WN_x$  薄膜的線性掃描伏安曲線。 ..... 77

圖 3.39  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的電流-時間曲線。 $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( c ) 0.35% ( d ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的紫外-可見光吸收光譜。 ..... 79

圖 3.40  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下 ( a ) 無通入 ( b ) 0.35% ( c ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的氮產率及法拉第效率。 ..... 80

圖 3.41  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 W 4f 能譜圖。 ..... 82

圖 3.42  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 N 1s 能譜圖。 ..... 82

圖 3.43  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 O 1s 能譜圖。 ..... 83

圖 3.44  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化後的 Si 2p 能譜圖。 ..... 84

圖 5.1  $WN_x$  薄膜清理前後對照之 W 4f 光電子能譜圖。 ..... 96



圖 5.2 氮氣氬氣 1.0 下之薄膜在不同清潔時間下 ( a ) W 4f ( b ) N 1s 之縱深能譜  
圖。 ..... 96

圖 5.3 TiN/WN<sub>x</sub> 薄膜之光電子全譜圖。 ..... 99

圖 5.4 TiN/WN<sub>x</sub> 雙層結構之 ( a ) 電子顯微鏡截面圖 ( b ) 光電子全譜圖。 ..... 99

圖 5.5 ( a ) W 4f 及 Ti 3p ( b ) W 4d ( c ) Ti 2p 之光電子能譜。 ..... 100

## 表 次



表 3.1 不同濺鍍氣氛下之參數。 .....	28
表 3.2 $WN_x$ 薄膜晶格常數。 .....	31
表 3.3 使用 $N_2/Ar$ 流量比例為 1.0、2.0、3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜的能量散射 X 光能譜 結果。 .....	34
表 3.4 使用 $N_2/Ar$ 流量比例為 1.0、2.0、3.0 沉積之 $WN_x$ 薄膜的 X 光光電子能譜定 量結果 .....	37
表 3.5 使用 $N_2/Ar$ 流量比例為 1.0、2.0、3.0 所沉積之 $WN_x$ 薄膜透過 W 4s 及 Si 2p 的光電子能譜面積求得之鎢與矽的相對含量。 .....	45
表 3.6 使用 $N_2/Ar$ 流量比例為 1.0 下於不同生長溫度之濺鍍參數。 .....	47
表 3.7 使用 $N_2/Ar$ 流量比例為 3.0 下於不同生長溫度之濺鍍參數。 .....	48
表 3.8 在 $N_2/Ar$ 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 3.0 下於不同生長溫度下沉積之 $WN_x$ 薄膜 的能量散射 X 光能譜結果。 .....	54
表 3.9 在 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下於不同生長溫度下沉積之 $WN_x$ 薄膜的 X 光光電子 能譜定量結果。 .....	57
表 3.10 在 $N_2/Ar$ 流量比例 3.0 下於不同生長溫度下沉積之 $WN_x$ 薄膜的 X 光光電子 能譜定量結果。 .....	57
表 3.11 $N_2/Ar$ 流量比例 1.0 下使用不同 $O_2$ 流量比例所沉積之 $WN_x$ 薄膜的濺鍍參 數。 .....	58



表 3.12 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 3.0 下使用不同 O <sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的濺鍍參數。	58
表 3.13 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% O <sub>2</sub> 流量比例沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的能量散射 X 光能譜結果。	62
表 3.14 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 3.0 下 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70% O <sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的能量散射 X 光能譜結果。	64
表 3.15 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% O <sub>2</sub> 流量比例沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的 X 光光電子能譜定量結果。	67
表 3.16 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例 3.0 下 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70% O <sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜的 X 光光電子能譜定量結果。	68
表 3.17 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例為 1.0 下使用 0.7%、1.4%、2.1% O <sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜透過 W 4s 及 Si 2p 的光電子能譜面積求得之鎢與矽的相對含量。	76
表 3.18 N <sub>2</sub> /Ar 流量比例為 3.0 下使用 0.35%、0.70% O <sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN <sub>x</sub> 薄膜透過 W 4s 及 Si 2p 的光電子能譜面積求得之鎢與矽的相對含量。	84
表 5.1 氮氣氬氣 1.0 下之薄膜之 W/N 比例。	98
表 5.2 W 4d 及 Ti 2p 之光電子能譜所得元素比例計算。	101



# 第一章 緒論



## 1.1 研究背景與動機

在當今世界，能源危機和環境污染的問題已成為全球性的挑戰。隨著人口增長和工業化發展的加速，對綠色能源的需求日益迫切。氨 ( $\text{NH}_3$ ) 作為一種重要的化工原料<sup>1,2</sup>和潛在的綠色能源載體<sup>3,4</sup>，引起了廣泛的關注。傳統的氨合成方法—Haber-Bosch 法雖然在過去一個世紀裡做出了巨大貢獻，但其需依靠鐵基催化劑<sup>5</sup>在高溫高壓的反應條件下進行。其中，哈伯法製程中所使用的氫分子主要由化石燃料產生，導致了巨大的能耗和大量溫室氣體的排放<sup>6</sup>，因此開發新型的、更加綠色環保的氨合成方法成為了一個重要課題。

電催化氮氣還原反應 (nitrogen reduction reaction, NRR) 為氨合成提供了一種全新的機制。這種方法可以在常溫常壓下進行，利用可再生電力直接將空氣中的氮氣轉化為氨<sup>7,8</sup>，具有能耗低、對環境友好的優點。然而，NRR 面臨著一系列挑戰，首先， $\text{N}\equiv\text{N}$  三鍵的鍵能高達 941 kJ/mol，使得氮分子極其穩定，活化困難。其次，在水溶液中進行 NRR 時，析氫反應 (HER) 往往會與 NRR 競爭，降低反應的法拉第效率 (Faradaic efficiency)。最後，NRR 的產率普遍較低，每小時僅能生產幾微克的氨，難以滿足工業化的需求。

因此，開發高效的 NRR 催化劑成為了研究的重點。目前，已經報導了多種 NRR 催化劑，包括貴金屬（如 Au<sup>9</sup>, Ag<sup>10</sup>, Pt<sup>11</sup>）、過渡金屬（如 Fe<sup>12</sup>, Mo<sup>13</sup>）及其化合物<sup>14-18</sup>、碳化物<sup>19, 20</sup>等等。然而，這些催化劑在活性、選擇性或穩定性方面仍存在不足。近年來，過渡金屬氮化物因其獨特的電子結構和良好的導電性，在電催化領域展現出巨大的潛力。其中，氮化鎢（WN<sub>x</sub>）作為一種新興的材料，在硬度、熱穩定性和化學穩定性方面表現出色，有望成為高性能的 NRR 催化劑。

基於以上背景，本研究旨在探索 WN<sub>x</sub> 薄膜作為 NRR 催化劑的可能性。通過精確控制 WN<sub>x</sub> 薄膜的製備過程，系統研究其結構與性能關係，並深入探討其催化機理，為開發高效的 NRR 催化劑提供新的思路和實驗數據。

## 1.2 氮氣還原電催化反應

### 1.2.1 氮氣還原反應

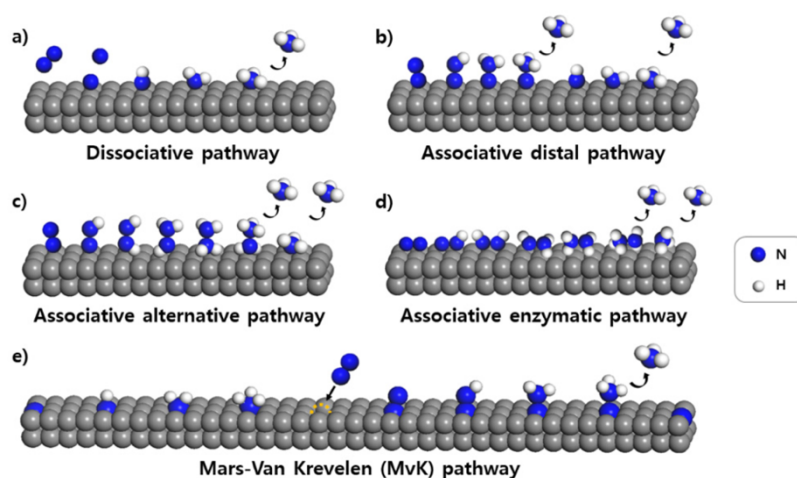




圖 1.1 電催化氮氣還原反應機制示意圖<sup>21</sup>。



氮氣還原反應的反應機制主要分為三種，第一種為解離機制 ( dissociative mechanism ) 中，如圖 1.1 ( a ) 所示，這是最早被提出的機制，主要研究金屬表面的氮氣吸附行為。第一步是最關鍵的步驟，需要克服巨大的能量障礙來打破氮分子極穩定的三鍵結構。斷鍵後，單個 N 原子吸附在催化劑表面，隨後逐步進行氫化過程，最終形成  $\text{NH}_3$ 。這個機制的優點是後續的氫化步驟相對容易進行，但初始的斷鍵步驟能量要求高。

第二種則是非解離機制 ( associative mechanism )，且細分為三種：遠端 ( distal )、交替 ( alternative ) 和酵素 ( enzymatic ) 機制。在遠端機制中，如圖 1.1 ( b ) 所示，由  $\text{N}_2$  分子的一端吸附在催化劑表面上，遠端 N 原子 ( 未被吸附在催化劑端的 N 原子 ) 首先被氫化並以  $\text{NH}_3$  形式釋放，接著再氫化吸附於催化劑表面端的 N 原子。而在交替機制中，如圖 1.1 ( c ) 所示， $\text{N}_2$  分子一端吸附在催化劑表面上，而氫化反應交替發生在兩個氮原子上，最後一步為 N-N 鍵斷裂，形成第一個  $\text{NH}_3$  分子，留下一個  $\text{NH}_3$  在催化劑表面上。酵素機制則是  $\text{N}_2$  分子的兩個 N 原子同時吸附在催化劑表面，接著兩個 N 原子交替地被 H 原子還原，如圖 1.1 ( d ) 所示。非解離機制的優勢在於不需要克服初始的  $\text{N}\equiv\text{N}$  斷鍵能障，因此更容易在溫和條件下進行反應，然而這種機制也面臨著挑戰，像是如何有效活化  $\text{N}_2$  分子，以及如何控制氫化過程的選擇性。

第三種則是 Mars-van Krevelen (MvK) mechanism，如圖 1.1 ( e ) 所示，是透過過渡金屬氮化物 ( transition metal nitride, TMN ) 在進行電催化氮氣還原的機制，第一部為氫

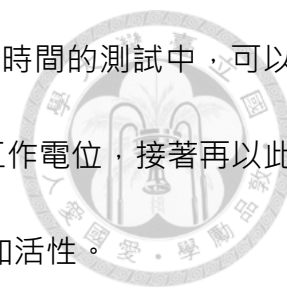


原子附著在 TMN 晶格表面的 N 原子上，氫化後產生第一個  $\text{NH}_3$  離開催化劑表面，此時表面留下 N 空位 (N-vacancy)，此空位接著由額外提供的  $\text{N}_2$  分子填補， $\text{N}_2$  分子接著氫化產生第二個  $\text{NH}_3$ ，催化劑的表面活性位點能夠循環再生。MvK 機制有以下幾種優點：除了可於常溫常壓下反應，首次  $\text{NH}_3$  的生產不需要  $\text{N}_2$  在催化劑表面吸附前先進行斷鍵，大大降低產氨的能量障礙，具有 N 空位的催化劑的表面能較高，有利於  $\text{N}_2$  的吸附。

## 1.2.2 電化學量測方法

在電催化氮氣還原反應 (nitrogen reduction reaction, NRR) 研究領域中，常溫常壓下進行的電化學測量技術主要包括線性伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 和計時安培法 (chronoamperometry)。線性伏安法是一種動態電位掃描技術，與常見的氧氣還原反應 (oxygen reduction reaction, ORR) 和氫氣演化反應 (hydrogen evolution reaction, HER) 相比，NRR 的 LSV 分析更為複雜。在 ORR 和 HER 研究中，LSV 曲線主要用於觀察電流隨電壓變化的趨勢，從而評估催化劑的效能。然而，在 NRR 研究中，LSV 曲線不僅用於確定反應的起始電位，更重要的是，透過比較氮氣 ( $\text{N}_2$ ) 和氫氣 (Ar) 氣氛下的 LSV 曲線，能夠推斷出氮氣還原反應可能發生的電位區間，並評估催化劑對 NRR 的活性。在 Ar 氣氛下，電極表面主要發生析氫反應；而在  $\text{N}_2$  氣氛下，除了氫氣析出，還會同時進行氮氣還原反應。因此，通過比較這兩種氣氛下 LSV 曲線的電流差異，可以評估催化劑對於氮氣還原反應的選擇性和活性。另一方面，計時安培

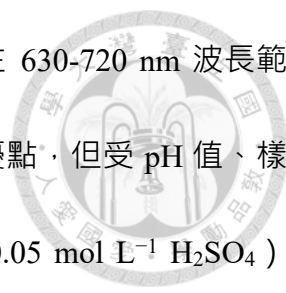
法透過在固定電位下測量電極上的電流隨時間的變化情況，在長時間的測試中，可以觀察催化劑的穩定性。在實驗中，通常先透過 LSV 確定最佳的工作電位，接著再以此電位下進行長時間的計時安培測試，以評估催化劑的長期穩定性和活性。



### 1.2.3 氨產物分析

近年來，氮氣還原反應研究面臨著一個重大挑戰：氨的產率普遍較低，每小時通常僅具有幾微克的氨產生。這一問題不僅影響了催化反應效率的評估，也給氨的準確定量帶來了巨大困難，其中，低產率意味著反應產物中氨的濃度極低，往往處於傳統分析方法的檢測限邊緣甚至以下，除此之外，還容易受到環境污染和儀器背景的干擾，測量誤差可能會顯著影響實驗結果的可靠性和再現性。隨著 NRR 研究的深入，檢測電解液中氨 ( $\text{NH}_3$ ) 濃度的方法也在不斷發展和完善。目前常用的定量方法主要包括光譜/比色法 (spectrophotometric/colorimetric assays) 和核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 法。然而，每種方法都存在一定的局限性和潛在誤差來源，需要謹慎處理。

在光譜/比色法中，奈斯勒試劑 (Nessler's reagent, NR) 法和靛酚藍 (indophenol blue, IB) 法是最常用的兩種。奈斯勒試劑法是由碘化汞鉀在鹼性條件下與氨或銨離子反應生成紅棕色膠態化合物，接著透過可見紫外光光譜法檢測，該化合物在 410-425 nm 波長範圍內有強烈吸收。而靛酚藍法則是基於伯特洛反應 (Berthelot reaction)，將



氨與次氯酸鹽在鹼性溶液中與酚類化合物反應生成靛酚類染料，在 630-720 nm 波長範圍內有強烈吸收。這些方法具有成本低、靈敏度高和操作簡單的優點，但受 pH 值、樣品濁度、金屬離子等干擾因素的影響較大。研究表明，在酸性 ( $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) 或鹼性 ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ ) 條件下，低濃度氨 ( $<0.2 \times 10^{-6} \text{ g mL}^{-1}$ ) 的線性關係較差<sup>22</sup>。此外，某些有機溶劑（如胺類、醯胺類、醛類、酮類和醇類）和含氮化合物可能與顯色試劑反應，導致氨濃度被高估。因此在使用這些方法時需要嚴格控制反應條件，並考慮可能的干擾因素。

然而在確認有氨的生成後，可以透過質子核磁共振 ( $^1\text{H NMR}$ ) 來確認氨的生成來源，因  $^1\text{H NMR}$  具高靈敏度和同位素區分能力而受到廣泛應用。其中， $^{14}\text{N}$  自旋量子數為 1，而  $^{15}\text{N}$  自旋量子數為 1/2，這種核自旋的差異導致它們與氫原子之間產生不同的相互作用，進而在 NMR 圖譜上產生不同的分裂模式。在  $^{15}\text{NH}_4^+$  中， $^1\text{H}$  和  $^{15}\text{N}$  之間的相互作用導致  $^1\text{H}$  共振峰分裂成兩個對稱訊號，間隔為 73 Hz。相比之下， $^{14}\text{NH}_4^+$  中的  $^1\text{H}$  共振峰則因與  $^{14}\text{N}$  的耦合而分裂成三個對稱訊號，間隔為 52 Hz。這種獨特的分裂峰使得  $^1\text{H NMR}$  成為區分  $^{15}\text{NH}_4^+$  和  $^{14}\text{NH}_4^+$  的理想工具。

值得注意的是，在先前的文獻報導中發現即使在未添加氨的溶液中，仍然可以觀察到微弱的  $^{14}\text{NH}_4^+$  峰<sup>23</sup>，這主要是由於環境中存在的背景污染所致，即使是高純度的同位素  $^{15}\text{N}_2$  氣體仍不可避免地含有微量雜質，其中不僅包括氨，還可能包含其他可還原的、不穩定的含氮化合物，如氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )，在該文獻中，使用了純度為 99.13%

的  $^{15}\text{N}_2$  氣體，以 10 ml/min 的速率通入電解池 28 小時，僅 0.87% 的雜質就可能導致每小時產生 3,600 微克的氨或其他含氮物種，遠遠超過了氮氣還原反應的氨產量。




總的來說， $^1\text{H}$  NMR 技術為氮氣還原反應研究提供了一種強大而精確的分析工具，它不僅能夠靈敏地檢測微量的氨，還能夠準確區分不同的氮同位素，也為實驗環境中存在背景污染提供了有力證據，這些雜質的存在可能對實驗結果產生顯著影響，尤其是在長時間、低產率的實驗中，這一現象突顯了在進行氮氣還原反應研究時，控制和評估背景氨污染的重要性。

## 1.2.4 法拉第效率量測

在評估 NRR 催化劑性能時，法拉第效率 (Faradaic efficiency, FE) 是一個關鍵參數。它衡量了電催化過程中電子利用的效率，即有多少比例的電子被用於目標產物氨 ( $\text{NH}_3$ ) 的生成。法拉第效率的公式為：

$$FE_{\text{NH}_3} = \frac{(3 \times F \times C_{\text{NH}_3} \times V_{\text{electrolyte}})}{Q} \quad (1.1)$$

其中， $FE_{\text{NH}_3}$  代表氮氣還原的法拉第效率， $F$  是法拉第常數 (6,485 C/mol)， $C_{\text{NH}_3}$  為產物的體積莫耳濃度， $V_{\text{electrolyte}}$  為陰極電解液體積， $Q$  則是電化學反應過程中通過的總電荷量 (以庫侖為單位)。

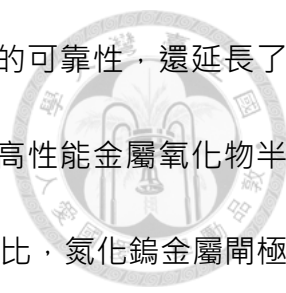


較高的法拉第效率意味著電流中有較大比例用於所需的氮氣還原反應，而不是被競爭反應所消耗，例如析氫反應。根據美國能源部制定的標準，只有當電流密度達到 300 毫安培每平方公分，且法拉第效率超過 90%時，才能將該催化劑視為具有實際應用潛力。這個嚴格的標準突顯了開發高效 NRR 催化劑的挑戰性和重要性。

### 1.3 $WN_x$ 介紹

氮化鎢 ( $WN_x$ ) 是一種重要的過渡金屬氮化物，近年來因其優異的物理化學性質而受到廣泛關注。 $WN_x$  的化學式中， $x$  代表氮與鎢的原子比，其值可以在一定範圍內變化，通常為 0.5 到 1.5，從而形成不同的相結構和性質<sup>24-26</sup>。 $WN_x$  的晶體結構主要有三種：立方相 ( $\beta-W_2N$ )、立方相 ( $\delta-WN$ ) 和六方相 ( $\epsilon-WN$ )。其中， $\beta-W_2N$  和  $\delta-WN$  是最常見的兩種結構。 $\beta-W_2N$  具有較低的氮含量，而  $\delta-WN$  的氮含量較高。這種結構的多樣性使得  $WN_x$  具有可調的物理化學性質，為其在不同領域的應用提供了可能。

在物理性質方面， $WN_x$  表現出優異的硬度和耐磨性<sup>27</sup>。同時， $WN_x$  還具有良好的熱穩定性，熔點高達 2200°C。這些特性使  $WN_x$  成為理想的硬質塗層材料，廣泛應用於切割工具和耐磨元件。在化學性質方面， $WN_x$  表現出優異的化學穩定性和耐腐蝕性。它能夠在高溫和苛刻的化學環境下保持穩定，這一特性使其在光電元件中得到應用，隨著積體電路製程的不斷縮小，為作為封裝用的銅線帶來了新的挑戰，銅原子容易擴散到矽基材中，導致元件性能下降，而氮化鎢薄膜可作為一種有效的擴散阻礙層<sup>28</sup>，可



以有效阻止銅原子的擴散，保護底層矽基材。這不僅提高了元件的可靠性，還延長了其使用壽命。此外，氮化鎢薄膜還可以作為金屬閘極材料，用於高性能金屬氧化物半導體場效應晶體管 (MOSFET) 的製造<sup>29</sup>。與傳統的多晶矽閘極相比，氮化鎢金屬閘極可以減少閘極耗盡效應，提高元件的開關速度和驅動能力。除了作為銅擴散阻障層和閘極材料， $WN_x$  在其他先進器件中也有廣泛應用，像是在相變記憶體 (PCM) 中作為 TiN 保護層，可避免 TiN 氧化，且因 WN 具有較低的導熱係數，可以減少元件熱量損失<sup>30</sup>。

$WN_x$  還具有良好的電性，根據氮含量的不同， $WN_x$  可以表現出金屬性或半導體性。一般來說，氮含量較低的  $WN_x$  表現為金屬性，而氮含量較高的  $WN_x$  則表現為半導體性。這種可調的電學性質為  $WN_x$  在電子器件和催化領域的應用開闢了新的可能。在催化領域， $WN_x$  近年來逐漸受到重視。作為一種非貴金屬材料， $WN_x$  具有成本優勢。同時，其獨特的電子結構使其在多種電催化反應中表現出良好的活性，例如在析氫反應 (HER)<sup>31</sup>、氧還原反應 (ORR)<sup>32</sup> 中， $WN_x$  都展現出潛力，這些研究結果為  $WN_x$  在 NRR 中的應用提供了啟發。

$WN_x$  薄膜的製備方法主要包括物理氣相沉積 (PVD) 和化學氣相沉積 (CVD)。其中，磁控濺鍍是最常用的 PVD 方法，可以精確控制薄膜的厚度和組成。通過調節濺射功率、氮氣分壓、基底溫度等參數，可以獲得不同結構和性質的  $WN_x$  薄膜。這種可控性為研究  $WN_x$  結構與性能關係提供了便利。

## 1.4 研究目標與方法



本研究旨在深入探索  $WN_x$  薄膜作為 NRR 催化劑的潛力，並推測其催化機制。首先，透過反應磁控濺鍍法製備一系列具有不同氮含量和厚度的  $WN_x$  薄膜，並經由精確的控制濺鍍參數，如功率、氮氣分壓、微量的氧摻雜和基材溫度等，系統性地調整薄膜的組成和微觀結構。

在材料分析方面，運用掃描電子顯微鏡 (SEM) 來詳細觀察  $WN_x$  薄膜的表面形貌和微觀結構。SEM 分析將幫助了解薄膜的均勻性、表面粗糙度以及可能存在的缺陷或特殊結構，這些因素可能會顯著影響催化性能。X 射線繞射 (XRD) 分析將用於確定  $WN_x$  薄膜的晶體結構和相組成。通過分析 XRD 圖譜，可以識別不同的  $WN_x$  相，如  $\beta-W_2N$  或  $\delta-WN$ ，並研究氮含量對晶體結構的影響。X 射線光電子能譜 (XPS) 將提供關於  $WN_x$  薄膜表面化學組成和元素價態的重要訊息。透過分析 W 和 N 的束縛能，可以確定薄膜中 W 和 N 的化學狀態，這對於理解材料的電子結構和可能的催化活性位點非常重要，並研究薄膜表面的氧化狀態。

在電化學性能評估方面，主要依賴電流-電壓 (I-V) 曲線和時間-電流 (I-t) 曲線分析。I-V 曲線測試將幫助評估  $WN_x$  薄膜的電催化活性，包括起始電位、過電位和電流密度等關鍵參數。通過比較不同組成  $WN_x$  薄膜的 I-V 曲線，可以確定最佳的催化劑組成。I-t 曲線分析則將用於評估催化劑的穩定性和耐久性，這對於實際應用至關重要。

為了準確定量 NRR 過程中產生的氨，採用紫外-可見光分光光度法 (UV-VIS)。通過建立標準曲線並使用靛酚藍方法，可以精確測定溶液中的氨濃度。這種方法靈敏度高，適用於檢測 NRR 過程中產生的微量氨。



通過這些系統性的研究和分析技術，期望能夠全面評估  $WN_x$  薄膜作為 NRR 催化劑的潛力，揭示其結構與性能之間的關係，並為開發高效、穩定的 NRR 催化劑提供新的見解。這項研究不僅有助於深化對  $WN_x$  材料在電催化領域應用的理解，還可能為解決氨合成中的能源和環境問題提供新的思路。

## 第二章 實驗方法與原理




### 2.1 反應磁控濺鍍法

反應磁控濺鍍 ( reactive magnetron sputtering ) 是一種廣泛應用於薄膜製備的物理氣相沉積 ( physical vapor deposition, PVD ) 技術。這種方法結合了傳統磁控濺鍍的優點和反應性氣體的引入，使其能夠製備各種金屬化合物薄膜，如氮化物、氧化物和碳化物等。在本研究中，採用此技術來製備氮化鎢 (  $WN_x$  ) 薄膜。

在反應磁控濺鍍系統中，主要包括真空腔體、靶材、基材、磁控濺鍍源、射頻 ( radio-frequency, RF ) 或直流 ( direct circuit, DC ) 電源、氣體供給系統等組件。其中，氣體供給系統中透過蝴蝶閥來準確地調控氣體的流速。反應磁控濺鍍技術的一個關鍵優勢在於其對薄膜生長過程的精確控制，通過調節濺鍍功率、基材溫度、工作氣體壓力和反應氣體流量等參數，可以精確控制薄膜的生長速率、組成和微觀結構。在  $WN_x$  薄膜的製備過程中，氮氣分壓是一個特別重要的參數。較低的氮氣分壓可能導致薄膜中氮含量不足，形成富含鎢的相；然而，過高的氮氣分壓則可能導致靶材表面發生氮化形成絕緣層，這種現象被稱為「靶材毒化」，將會降低濺鍍速率。因此，找到適當的氮氣分壓對於製備高品質的  $WN_x$  薄膜至關重要。

此外，基材溫度也是影響薄膜品質的一個重要因素。較高的基板溫度可以提高薄膜的結晶度和密度，但同時也可能導致薄膜中的應力增加，因此需要找到最適合的基



材溫度，得以在薄膜品質和應力控制之間取得平衡。反應磁控濺鍍還具有良好的薄膜均勻性，透過使用基材旋轉技術，可以得到大面積薄膜的均勻沉積。然而，反應磁控濺鍍技術也面臨一些挑戰。例如，在濺鍍過程中，靶材表面可能發生毒化，導致濺鍍速率下降和弧光放電等問題。為了克服這一問題，可以採用脈衝直流電源或射頻電源，其中，脈衝直流電源透過週期性地中斷電場，亦即產生短暫的零電壓，讓靶材表面有時間恢復，減少電荷積聚，從而降低表面絕緣化的風險，也減少了弧光放電的產生；而射頻電源則是透過產生交變電場，讓靶材表面產生電容耦合效應，即使靶材表面變得不導電，也能維持有效的電漿放電。

反應磁控濺鍍技術為製備高品質  $WN_x$  薄膜提供了一種有效的方法。通過精確控制各種參數，可以製備出具有所需組成、結構和性能的  $WN_x$  薄膜，為後續的氮氣還原反應 (NRR) 催化性能研究奠定基礎。

### 2.1.1 濺鍍原理

磁控濺鍍技術是物理氣相沉積中最為廣泛應用的方法之一。這種技術利用高能量離子與目標材料—靶材的碰撞，通過動量傳遞將靶材表面的原子轟離，並使其沉積在基材表面上，從而形成薄膜，這一過程被稱為濺鍍 (sputtering)。磁控濺鍍的製程步驟十分精密，需要嚴格控制多個參數以確保薄膜的品質和性質，首先，將樣品置於真空腔體中，並將腔體抽至高真空狀態 (通常在  $10^{-7}\sim 10^{-8}$  Torr 範圍內)，這一步驟的目

的是最大限度地減少殘留氣體的影響，例如氧氣，以確保沉積過程的純淨度；接著，通入工作氣體，通常選用惰性氣體通入真空腔體中，例如氬氣。當施加高電壓後，在強電場的作用下，氬氣被電離成電漿，產生等量正負電荷的電漿，並伴隨著放光現象。帶正電的氬離子 ( $Ar^+$ ) 在電場的加速下，以高能量轟擊靶材表面，這種高能碰撞使金屬原子或原子團從靶材表面脫離，並向四周飛散，如圖 2.1 所示。同時，在反應腔體中通入的氮氣，在電漿的作用下被活化，形成活性氮原子或離子，與脫離的金屬原子與氮在基材表面或氣相中發生反應，最終在基材上形成  $WN_x$  薄膜。

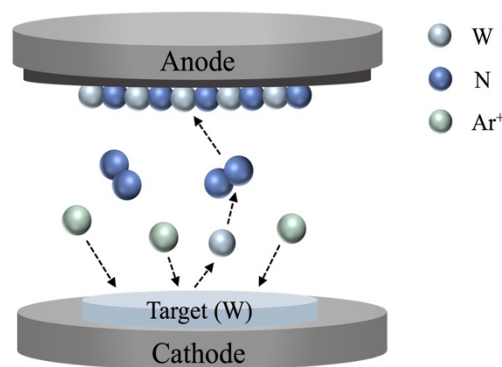


圖 2.1 濺鍍示意圖。

磁控濺鍍技術的一大特色在於其獨特的磁場設計，在靶材下方安裝強力磁鐵，透過磁場和電場作用，可以將帶電粒子限制在靶材表面附近。這種設計大大提高了離子密度，使帶正電的氬離子能夠更有效地被加速並被作為陰極的靶材吸引，進而與之發生高能碰撞。這一過程不僅提高了濺鍍效率，還能夠在較低的工作氣體壓力下實現穩定的放電，從而改善薄膜的品質。根據磁控濺鍍的電源供應可分為以下幾種：直流磁控濺鍍，適用於導電性靶材，而脈衝直流 (pulsed-DC) 濺鍍是通過週期性地反轉電壓

極性，來有效減少靶材表面的電荷累積，特別適用於某些半導體或絕緣體靶材；射頻磁控濺鍍則主要用於絕緣體靶材，通過高頻交變電場來避免電荷積累問題。



反應濺鍍是磁控濺鍍技術的一個延伸，用於製備化合物薄膜。在這一過程中，除了惰性工作氣體外，還會通入反應性氣體到富含電漿的腔體中，例如氧氣或氮氣。這些反應性氣體與濺射出的靶材原子發生化學反應，形成所需的化合物，最終沉積在基材表面上，形成所需的薄膜，在這過程中，反應氣體與工作氣體的比例可以調整薄膜成分。除此之外，透過 structure zone model，可以預測基材溫度對於薄膜的表面形貌及結構的影響。根據對應溫度比 (homologous temperature,  $T_H$ ) 的溫度區間，將此模型分為三個區域，如圖 2.2 所示。 $T_H$  關係式如下：

$$T_H = T_s/T_m \quad (2.1)$$

其中  $T_s$  為基材溫度， $T_m$  為欲沉積薄膜材料之熔點溫度。當  $T_H < 0.3$  時，吸附原子的遷移率較低，導致晶粒持續成核 (nucleation)。這導致了纖維狀顆粒的細粒結構，且晶界處存在高密度的晶格缺陷與孔隙。在較高溫度下，當  $0.3 < T_H < 0.5$ ，吸附原子開始表面擴散，生成較均勻的柱狀晶粒，且晶粒尺寸隨  $T_H$  增加而增加。在更高的溫度下，即在  $T_H > 0.5$  時，會產生體擴散和再結晶，產生大晶粒的緻密薄膜。

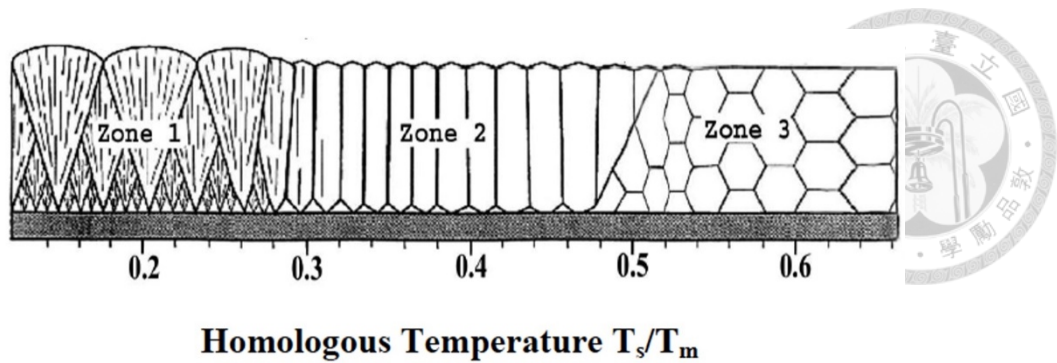


圖 2.2 Structure zone model 示意圖。

磁控濺鍍技術的優勢包括：適用性廣，可以濺鍍任何固體材料，包括金屬、合金、化合物等，且可透過調整功率、氣體壓力、基材溫度等參數，精確控制沉積速率。除此之外，透過磁控濺鍍法製備的薄膜均勻性佳，可以在大面積基材上實現均勻沉積。然而，磁控濺鍍技術也存在一些限制和挑戰，像是設備成本較高，需要複雜的真空系統和電源設備。且靶材利用率低，磁場的不均勻分布會導致靶材的不均勻消耗。且在製備複雜合金或化合物時控制難度大，不同元素的濺射率差異可能導致薄膜組成偏離預期。

## 2.2 分析儀器

### 2.2.1 X 光繞射儀

X 射線繞射 ( X-ray diffraction, XRD ) 是材料科學領域中最為重要和廣泛使用的分析技術之一，用於分析晶體材料結構。這種技術的基本原理源於 X-ray 與晶體原子的相互作用，能夠提供關於材料晶體結構、晶相組成、晶粒大小等重要資訊。在 X-ray 管中，

透過加熱燈絲產生電子，並施加高電壓將這些電子加速至高能態。這些高能電子隨後轟擊金屬靶材（常用的靶材包括銅、鐵、鉬、鉻等），當高能電子撞擊靶材時，會導致靶材原子內層電子被激發出來，形成電洞。隨後，外層電子會填補這些電洞，在這個過程中釋放出特徵 X-ray。這種 X-ray 的波長與靶材的原子結構相關，因此具有特定的能量和波長。為了獲得更為純淨的 X-ray，通常會使用金屬片或單晶單光器進行過濾，以產生波長單一的 X-ray 束。

當 X-ray 照射到具有長程有序排列的晶體時，由於 X-ray 的波長與晶體中原子間距相當，會發生繞射現象。這種繞射遵循布拉格定律（Bragg's Law）：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

其中， $n$  為整數， $\lambda$  為 X-ray 波長， $d$  為晶面間距， $\theta$  為入射 X-ray 與晶面的夾角（稱為布拉格角）。當滿足布拉格條件時，從不同晶面反射的 X-ray 會產生建設性干涉，形成強烈的繞射峰。

透過分析 XRD 圖譜中繞射峰的位置、強度和形狀，可獲得以下訊息：透過比對實驗獲得的繞射圖譜與標準數據庫，可以確定樣品中存在的晶相，並且透過比較不同晶面的繞射強度，可以判斷材料是否存在優選方向（preferred orientation）。而利用布拉格方程式，可以計算晶格參數。使用謝樂公式（Scherrer equation）可以估算晶粒大小：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2.3)$$

其中， $D$  為晶粒大小， $K$  為形狀因子（通常取 0.9）， $\lambda$  為 X-ray 波長， $\beta$  為繞射峰的半高寬（FWHM）， $\theta$  為繞射角。



除此之外，還能做一些更進階的量測，像是透過測量晶面間距的變化，可以評估材料中的殘餘應力。然而 XRD 技術有其局限性，對非晶態的材料分析能力有限，且無法直接提供化學鍵結的訊息。因此，在進行全面的材料分析時，通常需要結合其他技術，例如電子顯微鏡、X-ray 光電子能譜、X-ray 吸收光譜等等，以獲得更全面的材料訊息。

在本研究中，使用了 Rigaku SmartLab SE 繞射儀進行 XRD 測量，採用低掠角 X-ray 繞射（grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD）技術量測。這種技術特別適用於薄膜樣品，因為它可以增強來自表面和近表面區域的繞射訊號，同時最大限度地減少來自基材的干擾。量測參數如下：入射光（ $\text{Cu } K_{\alpha}$ ）波長為 1.5418 Å，入射角為 0.5 度，而繞射角（ $2\theta$ ）為 25-80°，步長（step size）為 0.07°，掃描速度為 2.5°/min。

## 2.2.2 X 光光電子能譜儀

X-ray 光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS），也被稱為電子能譜化學分析（electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA），是一種強大的表面分析技術。儘管 X-ray 可以穿透樣品較深的區域，但只有來自表面附近約 10nm 深度的光電子

能夠逃逸出樣品而不損失能量，提供材料表面的元素組成、化學態和電子結構訊息，在材料科學、表面科學和催化研究等領域中扮演著不可或缺的角色。



當高能 X-ray 照射到樣品表面時，樣品中的原子會吸收 X-ray 的能量，導致內層電子被激發並逃出原子，成為光電子。這些光電子的動能與它們在原子中的束縛能之間的關係可以通過以下方程式表示：

$$E_K = h\nu - BE - \phi \quad (2.4)$$

其中， $h\nu$  為入射 X-ray 的能量， $BE$  為電子在原子中的束縛能 (binding energy)， $\phi$  為分析儀器的功函數。

XPS 可以提供以下關鍵訊息：透過分析光電子能譜中各元素特徵峰的位置和強度，可以確定樣品表面存在的元素種類和相對含量，除氫和氦外，幾乎所有元素都可以被檢測。然而，同一元素在不同化學環境中的電子束縛能會略有不同，透過分析束縛能的位移，可以獲得元素的氧化態訊息。除此之外，可以結合離子蝕刻技術來進行深度分析，觀察元素組成和化學態隨深度的變化。

在本研究中，使用了 ULVAC-PHI (Quantes) XPS 系統進行測量。其中，採用同焦 Al K $\alpha$  (1.4 keV) 和 Cr K $\alpha$  (5.4 keV) 的雙掃描 X 射線源，以及雙射線束電性中和系統。並以樣品中的 WO<sub>3</sub> 之束縛能來進行電荷校正 (charge calibration)。針對表面清理則使用

2 kV 的 EX05 離子槍 ( ion gun ) ，而深度剖析 ( depth profile ) 量測則使用 1 kV 的離子槍，每 30 秒進行一次掃描。



### 2.2.3 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 ) 技術不僅能夠提供樣品表面的高解析度形貌 ( morphology ) 影像，還能獲取樣品的化學組成資訊，其應用範圍涵蓋了從基礎科學研究到工業品質控制的廣泛領域。

FE-SEM 的卓越性能主要在於其超高的放大倍率和解析度，放大倍率範圍通常從 10 倍到 20 萬倍以上，甚至能夠達到更高的倍率。除此之外，FE-SEM 的非破壞性是其另一個重要優勢，樣品在分析過程中不會受到明顯損壞，可以對同一樣品進行多次或長時間的觀察和分析。其原理是透過電子槍利用場發射效應產生高能量、高密度的電子束，這束電子經過透鏡系統聚焦後，以極小的電子束掃描樣品表面，當電子束與樣品表面相互作用時，會產生多種訊號，包括二次電子、背向散射電子、特徵 X-ray 等等，這些訊號被偵測器收集和處理，再轉換為影像或能譜資訊。

其中，二次電子 ( secondary electrons ) 是最常用於形成表面形貌影像的訊號，由於二次電子主要來自樣品表面幾奈米深度的區域，這些電子對樣品表面的微小起伏極為敏感，因此適合用來呈現樣品的表面細節，能夠提供極高解析度的表面形貌資訊。而背向散射電子 ( backscattered electrons ) 則主要用於提供樣品的組成對比資訊，由於

重元素比輕元素產生更多的背向散射電子，因此在影像中含有重元素的區域會顯得更亮，這種對比可以直觀地觀察樣品中不同元素的分佈情況。



除了基本的影像分析外，FE-SEM 通常還配備能量色散 X-ray 能譜儀 ( energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS 或 EDX ) 和電子能量損失能譜儀 ( electron energy loss spectroscopy, EELS ) 等附加設備。EDS 技術利用激發樣品原子所產生的特徵 X-ray 進行元素分析，當樣品被轟擊時，樣品原子的內層電子被激發出去形成電洞，接著外層電子隨即躍遷至內層填補這個電洞，在這個過程中會釋放出特徵 X-ray。由於每種元素的原子結構不同，因此釋放的 X-ray 能量也各不相同，通過精確量測這些 X-ray 的能量和強度，可以確定樣品中存在哪些元素，以及這些元素的相對含量。EDS 不僅可以進行定性分析，還可以進行半定量分析。EELS 則是透過測量樣品散射電子的能量損失來獲取樣品的化學和電子結構資訊，當入射電子與樣品中的電子相互作用時，會損失特定的能量，這種能量損失與樣品中原子的電子結構相關。透過分析能量損失譜，可以獲得樣品的化學鍵結狀態、價態分佈、能帶結構等重要資訊。EELS 特別適合用於輕元素的分析，以及研究材料的電子結構和化學鍵狀態。

在本研究中，使用 JEOL JSM-7600 場發射掃描電子顯微鏡進行樣品分析。主要利用其二次電子成像觀察薄膜的表面形貌和微觀結構，並使用 EDX 進行元素分佈分析，以確認薄膜組成的均勻性，不僅獲得了薄膜表面的高解析度影像，還深入了解了薄膜晶粒大小分佈、表面缺陷等關鍵資訊。

## 2.3 電化學系統製備



### 2.3.1 基材前處理

本研究採用 n 型 Si(100)晶片及石英作為薄膜沉積的基材。為確保實驗結果的可靠性和再現性，基材的清潔過程至關重要，以下詳細描述了整個清潔過程：

首先，將基材浸入清潔液中，並置於超音波清洗機中進行十分鐘的清洗，有效去除表面的粗大顆粒和污染物，如灰塵、油脂或指紋等。隨後，使用去離子水徹底沖洗基材，去離子水的使用確保了不會在基材表面留下任何礦物質殘留，沖洗過程需要格外小心，確保基材的每一個角落都得到充分清洗，這一步驟不僅去除了殘留的清潔液，並進一步帶走被超音波清洗而鬆動的污染物。接著，利用高純度氮氣槍吹乾基材表面，以確保基材表面不會殘留水漬，由於水漬的存在可能導致後續薄膜沉積過程中出現局部不均勻的現象。再將基材依序浸入丙酮和異丙醇中，置於超音波清洗機中各清洗十分鐘，最後再使用氮氣槍吹乾，確保基材表面完全乾燥。

最後一步清潔程序是將基材置入紫外光臭氧處理機中進行十五分鐘的處理。UV 臭氧處理是一種高效的表面清潔方法。臭氧與基材表面的有機污染物反應，將其氧化分解為揮發性的小分子化合物，從而達到深層清潔的效果。完成以上所有清潔步驟後，為了防止基材再次被污染，需儘速將其放入可抽真空的濺鍍機預載腔體 (load lock

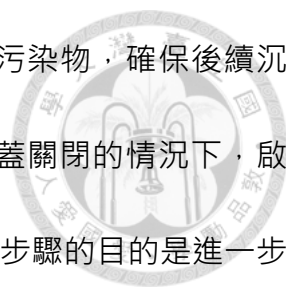
chamber) 中，預載腔體的真空環境可以有效阻止空氣中的污染物再次沾附到已清潔的基材表面。



### 2.3.2 $WN_x$ 薄膜製備

本實驗使用高敦科技的自動傳輸濺鍍系統進行薄膜沉積。該系統具有高度自動化的特點，可以精確控制沉積過程中的各項參數，確保實驗的一致性和可重複性。實驗步驟詳述如下：第一步是樣品的裝載和腔體抽真空。首先將經過嚴格清潔處理的基材置入濺鍍系統的預載腔體中，預載腔體的設計目的是為了在不破壞主腔體高真空環境的情況下，實現樣品的快速更換。將樣品放置好後，立即開始抽真空過程，須先等待預載腔體的真空度達到  $10^{-6}\sim 10^{-7}$  Torr 後，接著啟動機械傳輸手臂，將樣品轉移到主腔體 ( process chamber or main chamber ) 中，然而，主腔體的真空度要求更高，需要達到約  $10^{-8}$  Torr 才可進行後續實驗。

第二步，將基材溫度調整至目標溫度，並確認溫度達穩定值。除特定的實驗外，本研究中大多數實驗均採用  $500^{\circ}\text{C}$  的沉積溫度。同時，基材載盤 ( substrate holder ) 以 10 rpm 的速度旋轉，這有助於確保薄膜沉積的均勻性。接下來，向腔體中通入高純度氬氣，並精確控制流速設定為 40 sccm，氬氣的引入是為了作為濺射過程中的工作氣體，直到腔體內壓力穩定在 10 mTorr 後，開始進行靶材和基材的清理過程。首先打開靶材上蓋 ( shutter )，並啟動直流電源供應器，以 40 瓦的功率對靶材表面進行約 10 至 15 分



鐘的清理，這一步驟的目的是去除靶材表面可能存在的氧化層或污染物，確保後續沉積過程中靶材成分的純度。在靶材清理三分鐘後，在保持基材上蓋關閉的情況下，啟動射頻供應器，以 50 瓦的功率對基材進行約 6 分鐘的清洗，這個步驟的目的是進一步清潔基材表面，去除可能殘留的微量污染物，而基材上蓋的關閉是為了防止在清洗靶材的過程中有任何物質沉積到基材表面。

第三步則是在正式開始沉積之前，需進行 5 分鐘的預濺射（pre-sputtering）。這個步驟的目的是確保腔體中的工作氣體與反應氣體能夠均勻分佈，使濺射過程達到穩定狀態。首先，將腔體內壓力調整至 6 mTorr，其中，這個壓力的選擇是經過多次實驗優化的結果，旨在與濺鍍效率和薄膜品質之間取得最佳平衡。接著通過觀察靶材電流的穩定性來判斷電漿是否達到穩定狀態，只有在確認濺射條件完全穩定後，才會開始正式的薄膜沉積過程。第四步便是薄膜的實際沉積過程，在本研究中，將工作氣體氬氣的流速固定為 20 sccm，並透過調整不同的氮氣流速，分別為 5、10、15、20、30、40、50、60 sccm，以此來達到不同的工作氣體與反應氣體比例，用以調控薄膜晶格中的氮含量，最後再透過調整濺鍍時間來控制薄膜的沉積厚度。

### 2.3.3 電極製備

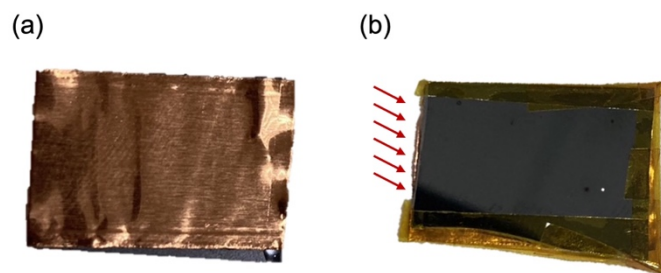


圖 2.3 (a) Si 基材背面貼覆銅膠 (b) 薄膜貼覆 Kapton 膠之示意圖。

本研究中的電極製備及電化學量測工作，由國立臺灣師範大學王迪彥教授實驗室的蕭丞棋同學完成。電極製備的步驟如下：首先，在未經拋光處理矽基材背面貼覆一層銅膠，以提升其導電性能，如圖 2.3 (a) 所示。隨後，在銅膠表面以及薄膜周圍仔細黏貼聚醯亞胺製成的 Kapton 膠帶，這種特殊膠帶具有優異的耐酸鹼性質及電氣絕緣效果，可有效防止銅膠與電解液產生不必要的反應。

值得注意的是，在黏貼 Kapton 膠帶時，需特別留意不可將銅膠完全覆蓋，必須預留適當空間，以確保電極夾能直接接觸到銅膠表面，維持良好的連接，如圖 2.3 (b) 中紅色箭頭所示。此外，使用 Kapton 膠帶還有另一項重要功能，即限制薄膜的有效反應面積，通過這種方法將薄膜的表面積精確控制在 1 平方公分，不僅確保了實驗條件的一致性，還為後續計算電流密度及活性提供了便利。



圖 2.4 電化學系統架設示意圖。

上述步驟詳細描述了工作電極的製作方式。在本實驗中，電解液為 0.25M 的  $\text{LiClO}_4$ ，並採用鉑(Pt)作為對電極，而甘汞電極 (SCE) 作為參考電極。在電化學測試過程中，薄膜工作電極被安排朝向氮氣通入的方向，以確保實驗環境的穩定性，如圖 2.4 所示。本實驗進行 LSV 之掃描速率為 1.08 mV/sec，掃描電位範圍由相對於可逆氫電極 0.62197 V 至 -0.89024 V。

### 2.3.4 氨定量檢量線

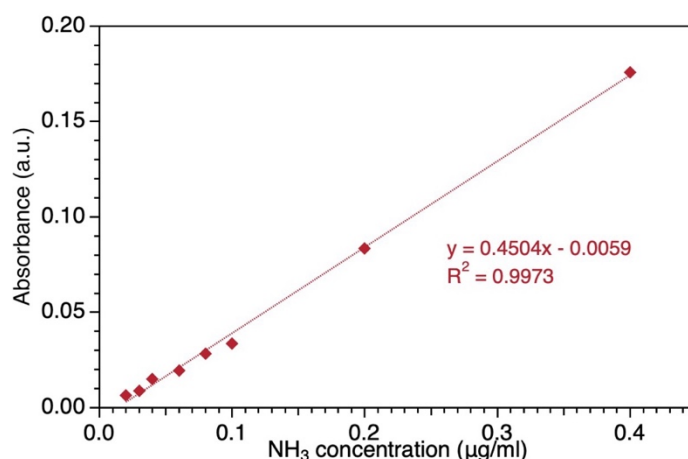


圖 2.5 靛酚法檢量線。

首先，用氯化銨調製不同銨濃度的電解液，接著透過紫外-可見光光譜量測吸收度，把各個銨濃度溶液測得的吸收度，扣除純電解液的吸收度做檢量線，如圖 2.5 所示。

接著量測催化劑經氮氣還原反應後電解液中的氨濃度，取 1 mL 待測電解液加入 100 µL 的 1 M 次氯酸鈉 (NaClO) 溶液中，該溶液預先溶解於 1 M 氫氧化鈉中。緊接著再加入 100 µL 濃度為 0.5 M 的苯酚水溶液，以及 50 µL 濃度為 0.002 M 的亞硝基鐵氰化鈉 (俗稱硝普納) 水溶液。將上述溶液充分混合均勻後，置於陰暗環境中靜置 30 分鐘。靜置結束後，從中準確吸取 1 mL 的溶液，轉移至石英比色皿中，進行紫外-可見光光譜分析。將分光光度計的掃描波長範圍設定為 400 nm 至 800 nm，關注並記錄 640 nm 處的吸光度值，得到的減量線。

## 第三章 實驗結果與討論



### 3.1 濺鍍氣氛之影響

本研究旨在探討氮化鎢薄膜的製備與特性分析。固定氬氣的流量為 20 sccm，並系統性地調整氮氣與氬氣的比例，分別為 0.25、0.50、0.75、1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0，而工作氣壓固定為 6 mTorr，在主腔體與渦輪分子泵 (turbopump) 之間設有蝴蝶閥，使得即便改變總氣體流量，仍能維持相同的工作壓力 (working pressure)。此實驗設計的目的在於透過逐步增加氮氣流量，以期提高薄膜中氮的含量。值得注意的是，過多的氮原子可能會填充在晶格的間隙位置 (interstitial site)，這種現象可能會對薄膜的結構和性質產生顯著影響。為了全面了解氮氣流量變化對薄膜特性的影響，制定了詳細的製程參數表，其中涵蓋了不同氮氣與氬氣比例下的各項參數，如表 3.1 所示。

表 3.1 不同濺鍍氣氛下之參數。

<b>Sputtering power (W)</b>	40								
<b>Working pressure (mTorr)</b>	6								
<b>Substrate temperature (°C)</b>	500								
<b>Gas Flow (sccm)</b>	<b>Ar</b>	20							
	<b>N<sub>2</sub></b>	5	10	15	20	30	40	50	60
<b>N<sub>2</sub>/Ar ratio</b>	0.25	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	
<b>Target voltage (V)</b>	368	378	380	402	412	416	427	422	
<b>Target current (mA)</b>	108	107	106	100	99	98	95	96	
<b>Deposition time (min)</b>	40	45	50	50	75	100	125	150	
<b>Duty cycle (%)</b>	10								
<b>On/Off time (μs)</b>	1/9								
<b>Duty cycle (%)</b>	10								

### 3.1.1 X 光繞射圖譜分析

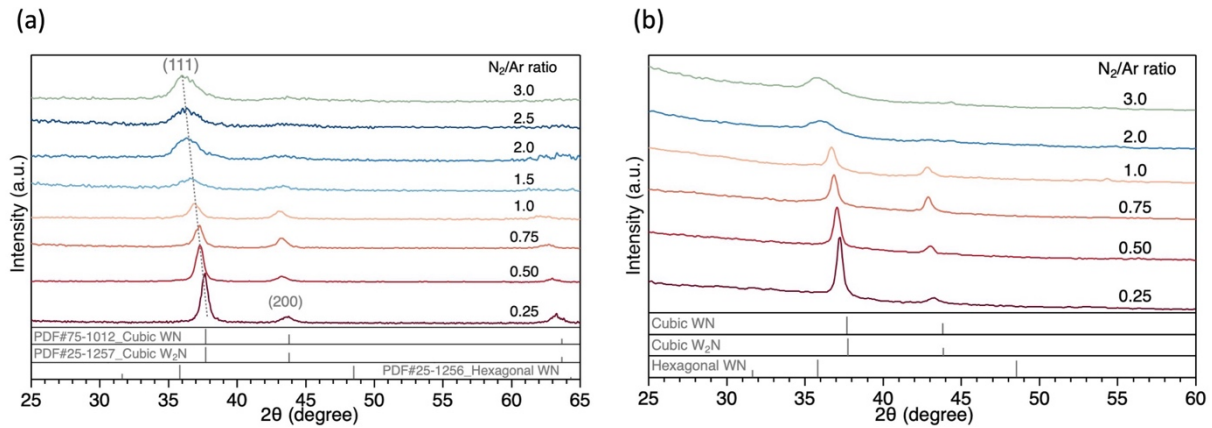
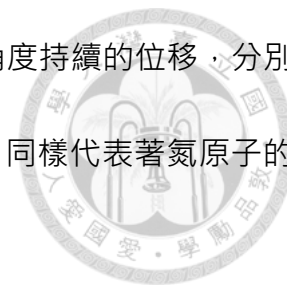


圖 3.1 不同濺鍍氣氛下 WN 薄膜的 ( a ) 低掠角 X 光繞射圖譜 ( b ) 粉末 X 光繞射圖譜。

依據標準圖譜 PDF#25-1257， $W_2N$  相的繞射峰分別出現在(111)、(200)、(220)、(311)晶面。在本研究中，採用低掠角 X-ray 繞射 (GI-XRD) 分析，如圖 3.1 ( a ) 所示，當氮氣與氬氣的比例為 0.25 時，觀察到在  $37.7^\circ$  和  $43.8^\circ$  處出現明顯的繞射峰，這兩個峰分別對應於晶面(111)和(200)，其位置與標準圖譜吻合，表在此條件下形成了立方結構的  $W_2N$  相。

隨著氮氣與氬氣比例的增加，特別是當比例達到 0.5、0.75 和 1.0 時，分別在  $37.3^\circ$ 、 $37.2^\circ$ 、 $36.9^\circ$  產生繞射，繞射峰逐漸向較小角度的方向產生偏移，意味著晶格常數變大。本研究推測此偏移現象可能是由於薄膜中的氮含量提高所產生，當薄膜中氮含量增加，可能導致過多的氮原子填入晶格的間隙位置，進而引起晶格常數的擴大。隨著氮氣通入的含量進一步提高，對氮氣氬氣比例每增加 0.5 進行一次測量，分別為 1.5、2.0、2.5

和 3.0，在這一系類實驗中，觀察到一系列有趣的變化，繞射峰角度持續的位移，分別變為  $36.6^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 和  $36.0^\circ$ ，可推測薄膜晶格常數的變化，同樣代表著氮原子的不斷融入，進而導致晶格常數的持續增大。



除此之外，注意到(200)面的繞射峰強度會隨著氮氣氫氣比例的增加而逐漸減弱，最終完全消失，這一現象意味著晶體結構的改變。特別值得關注的是，當氮氣與氫氣比例達到 2.0 及以上時，雖然主要繞射峰的位置與文獻報導的六方晶系 WN 相相近<sup>33</sup>，但在  $31.6^\circ$ 、 $48.5^\circ$ 附近卻未能檢測到預期的繞射峰。本研究提出了一個初步假設：在高氮氣比例條件下，晶體由  $W_2N$  相轉變為立方晶系的 WN 相，而非六方晶系的 WN 相，與標準圖譜的 PDF#75-1012 較為吻合。其中，WN (PDF#75-1012) 與  $W_2N$  (PDF#25-1257) 的繞射峰位置極為接近，WN 的繞射峰角度分別為  $37.69^\circ$ 、 $43.80^\circ$ 、 $63.78^\circ$ 及  $76.43^\circ$ ，而  $W_2N$  則在  $37.73^\circ$ 、 $43.85^\circ$ 、 $63.73^\circ$ 、 $76.52^\circ$ 產生繞射峰，這種顯著的相似性可以通過分析兩者的晶體結構特徵來解釋。首先， $W_2N$  和 WN 均屬於立方晶系，進一步分析晶格參數，如表 3.2 所示， $W_2N$  與 WN 的晶格常數僅相差  $0.004 \text{ \AA}$ 。如此微小的差異在 XRD 測量中難以明顯區分。從化學組成的角度看， $W_2N$  可視為 WN 結構中存在氮空缺的變體。為了進一步確認正確的晶相，本研究詳見 3.1.3。這種情況下，需要輔以其他分析方法，例如 X 光吸收光譜 (XAS) 來分析局部配位環境，或是穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察晶格結構，才能更準確地判定薄膜的結構。

表 3.2  $WN_x$  薄膜晶格常數。

PDF#	Phase	a、b (Å)	c (Å)
25-1257	Cubic $W_2N$	4.126	4.126
75-1012	Cubic WN	4.130	4.126
25-1256	Hexagonal WN	2.893	2.826

為了進一步確認薄膜塊材中是否存在優選取向 ( preferred orientation ) 的變化，本研究採用了粉末 X-ray 繞射技術，如圖 3.1 ( b ) 所示，特別關注(111)面的優選取向強度，透過比較(111)面與(200)面的相對強度，從而進行薄膜優選取向的描述：分析不同氮氣氫氣比例下製備的  $WN_x$  薄膜的 XRD 圖譜，觀察到一個顯著的趨勢，隨著氮氣氫氣比例的增加，優選取向從(111)面向(200)面轉變。這種優選取向的轉變不僅反映了薄膜生長過程中的動力學變化，優選取向的形成機制可能與薄膜生長過程中的表面能量最小化原理有關。在低氮氣氫氣比例下，(111)面可能是能量最低的生長面；而隨著氮氣含量的增加，生長條件的改變可能使(200)面成為更有利的生長方向，可能源於氮原子在晶格中的重新排列所導致。這種不同氮氣分壓造成優選取向的改變，以及優選取向對薄膜性能的影響在先前的研究中已有報導 [35-37](#)。

值得注意的是，優選取向的變化可能會決定薄膜表面的終止原子 ( terminated atom ) 是鎢還是氮，這一現象對於薄膜的表面化學性質和催化活性至關重要。例如，如果表面終止於鎢原子，可能會形成更多的氮空位，這些空位可能成為氮氣還原反應的活性位點。相反，如果表面終止於氮原子，可能會影響電子的轉移過程，從而改變催化反應的動力學。此外，優選取向的變化還可能導致薄膜內部應力的改變，這種應力可能

源於晶格失配或者是生長過程中的缺陷形成，應力的存在可能會影響薄膜的機械性能，同時也可能透過改變表面原子的電子結構來影響其催化活性。然而，本研究主要聚焦於探討  $WN_x$  薄膜的金屬價態和晶相對電催化性能的影響，為了深入理解優選取向對  $WN_x$  薄膜電催化性能的影響，未來的研究可以考慮結合理論計算，例如使用密度泛函理論 (DFT) 計算來模擬不同晶面上氮氣吸附和活化的過程，或是高分辨透射電子顯微鏡 (HRTEM) 來直接觀察薄膜的微觀結構。這些方面在未來的研究中值得進一步探索，以獲得更全面的材料特性理解和優化電催化性能。

### 3.1.2 掃描式電子顯微鏡影像與能量散射 X 光分析

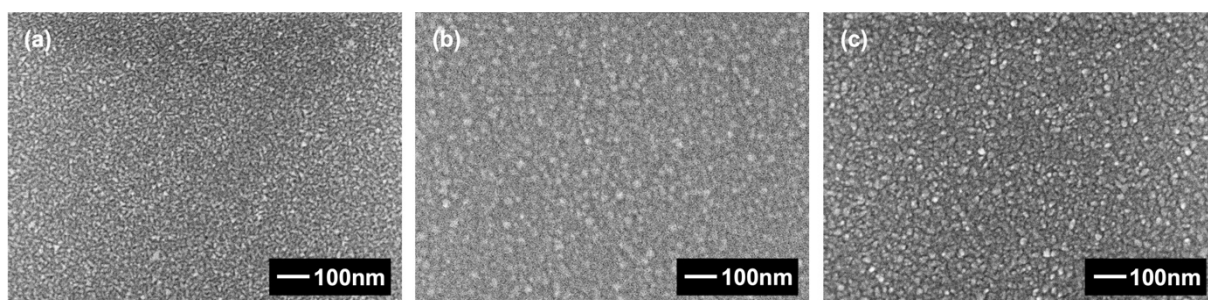


圖 3.2 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 0.50 ( b ) 1.0 ( c ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡表面形貌圖。

薄膜的沉積條件中，氮氣氫氣比為 0.50 時，使用掃描電子顯微鏡觀察到薄膜表面呈現出似鐮刀狀的結構，晶粒尺寸僅有數奈米，如圖 3.2 ( a ) 所示，此觀察結果顯示，在低氮氣氫氣比例下，薄膜的晶粒形成不完全，導致表面結構細小。隨著氮氣流量的增加，氮氣氫氣比逐步提高至 3.0，SEM 圖像如圖 3.2 ( c ) 所示，薄膜表面形貌發生了

顯著變化，具體來說，氮氣流量的增加使得氮原子的遷移率顯著提高，促進了晶體的成核和生長，晶粒尺寸增大至至少十奈米，且為圓顆粒狀。總結而言，本研究表明，氮氣氬氣的比例對薄膜的表面形貌及晶粒尺寸有顯著影響。

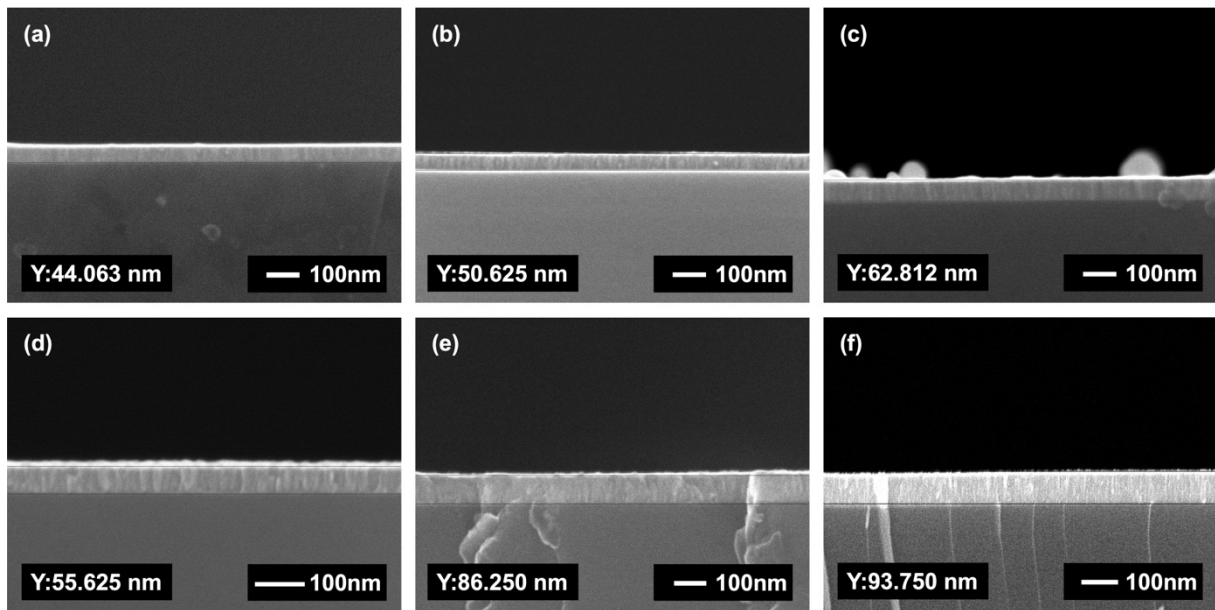
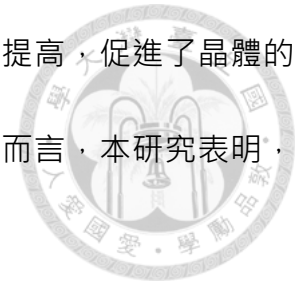


圖 3.3 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 0.25 ( b ) 0.50 ( c ) 0.75 ( d ) 1.00 ( e ) 2.00 ( f ) 3.00

沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡截面圖。

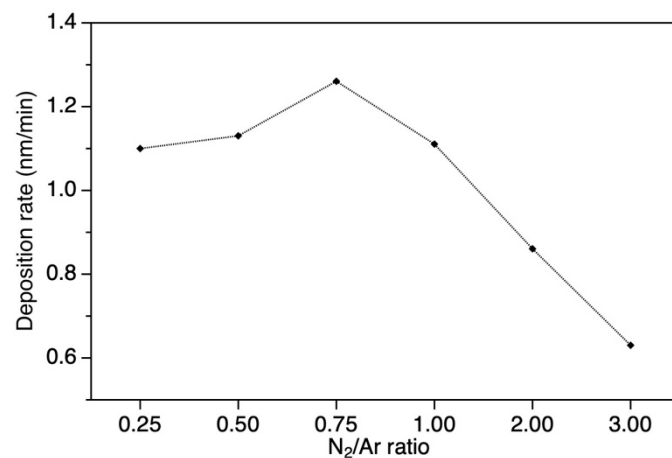


圖 3.4 不同濺鍍氣氛下沉積之  $WN_x$  薄膜的沉積速率。

透過 SEM 截面圖可以得知不同濺鍍氣氛下製備出的膜厚，如圖 3.3 所示。透過計算後，可獲得每分鐘的鍍率，如圖 3.4 所示，隨著氮氣氬氣比例的變化，薄膜的鍍率表現出明顯的變化趨勢。當氮氣氬氣比為 0.25 時，薄膜的鍍率為 1.10 nm/min，隨著氮氣氬氣比增加至 0.50 和 0.75，鍍率稍有提高，分別為 1.13 nm/min 和 1.26 nm/min，這表明在低氮氣氬氣比下，薄膜的沉積速率略有提升。然而，當氮氣氬氣比進一步增加時，薄膜的鍍率顯著下降，在氮氣氬氣比為 1.0 時，薄膜鍍率降低至 1.11 nm/min，而在氮氣氬氣比為 2.0 和 3.0 時，鍍率分別降至 0.86 nm/min 和 0.63 nm/min。這一趨勢顯示出高氮氣流量對薄膜沉積速率的負面影響，因較高的氮氣流量可能導致靶材表面的氮化物形成，進而減少有效的靶材表面，這會降低靶材的濺射效率，從而影響薄膜的沉積速率。且較高的氮氣流量可能會引起更多的成核而不是生長，這也解釋了為何在高氮氣氬氣比下薄膜的鍍率顯著下降。

表 3.3 使用 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例為 1.0、2.0、3.0 沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的能量散射 X 光能譜結果。

Sample	Elemental Composition (at.-%)			N/W
	N	O	W	
N <sub>2</sub> /Ar=1.0	52.82	12.66	34.52	1.53
N <sub>2</sub> /Ar=2.0	56.67	12.49	30.84	1.84
N <sub>2</sub> /Ar=3.0	58.84	12.59	28.56	2.06

如表 3.3 的能量散射 X 光能譜分析結果所示，當氮氣與氬氣的比例由 1.0 增加至 3.0 時，氮的比例也隨之提高。這一結果顯示，氮氣流量的增加成功地提高了薄膜中的氮

含量，此發現與在 X-ray 繞射結果的推測一致。其中，氧原子是來自氮化鎢薄膜在大氣中氧化生成之氧化鎢，在後續 XPS 分析中會詳細說明。



### 3.1.3 X 光光電子能譜分析

在 W 4f 的 XPS 分析中，如圖 3.5 所示，光譜呈現出三個峰包的形狀。根據量子力學理論，f 軌域在 XPS 中由於自旋-軌道耦合 ( spin-orbit coupling ) 效應，每一種化學價態會產生兩個特徵峰。因此，推斷所觀察到的三個峰包實際上反映了至少兩種或更多的鎢化學價態，且這些價態的峰位存在部分重疊，最終呈現為三個而非四個明顯的峰包。

為了準確分析這些複雜的峰形並確定最合適的分析方法，除了使用常規的鋁靶 X-ray 光源進行測量外，還嘗試了多種的 XPS 分析技術，包括使用硬 X-ray 光源 ( 如鉻靶 ) 或角度分析 XPS ( angle-resolved XPS ) 以獲得更深層的訊息、進行深度剖析 ( depth profile ) 分析以了解元素分布的垂直變化，以及使用不同強度和面積的離子束進行表面清潔，以最大程度地減少表面氧化物的影響。這些詳細的實驗過程和結果詳見附錄。經過這一系列的分析 and 比對，確定了最適合的分峰方法。本研究採用 Shirley 背景扣除方法來消除非彈性散射的影響，並選擇了 LA ( Lorentzian asymmetric ) 的峰型 ( line shape ) 進行分峰，這種不對稱且具有拖尾特徵的線型能夠最準確地描述觀察到的 W 4f 峰的形狀。

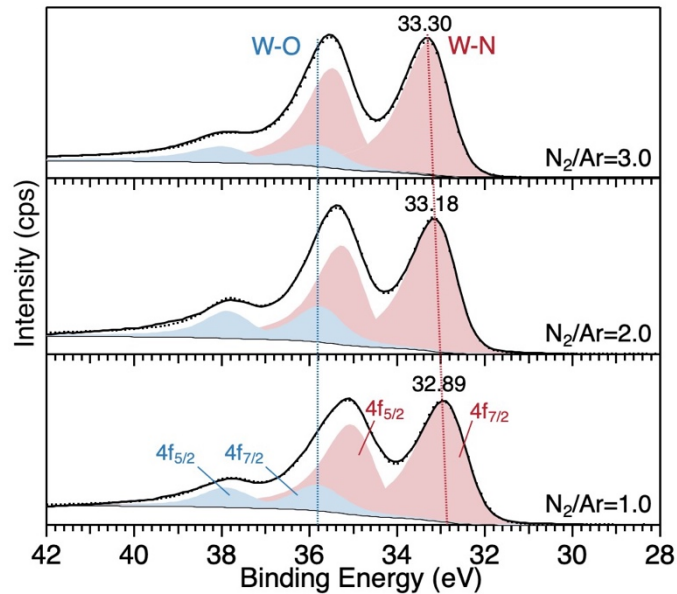


圖 3.5 不同濺鍍氣氛下沉積之  $WN_x$  薄膜的 X 光光電子能譜圖。

本研究首先透過 C 1s 做電荷校正 (charge calibration) , 並將 W 4f 峰主要分為兩種化學態： $WN_x$  中的 W-N 鍵和  $WO_3$  中的 W-O 鍵。值得注意的是，儘管樣品是在高真空條件下製備的，仍在 35.8 eV 處觀察到明顯的  $WO_3$  的 W-O 峰，該束縛能保持相對穩定，始終在 35.8 eV 左右，這一意外發現提醒了要格外注意樣品在暴露於大氣中時會發生表面氧化的現象，同時也凸顯了採用多種表面分析技術互相驗證的重要性。然而，薄膜樣品表面的碳污染物成分未知，使用這種未知和成分可能產生變化的物質作為電荷校正參考是一個非常值得懷疑的程序<sup>38</sup>，故本研究最終以薄膜表面氧化物  $WO_3$  的 W-O 峰束縛能作為電荷校正的標準，以此來比較不同氮氣氬氣比例下  $WN_x$  中 W-N 的束縛能變化。

隨著氮氣與氬氣比例由 1.0 增加至 2.0、3.0，W-N 鍵的束縛能呈現出由小到大的漸進式變化，亦即 W 4f<sub>7/2</sub> 由 32.89 eV 逐漸增加為 33.18、33.30 eV，隨著 WN<sub>x</sub> 中氮含量的提高，鎢原子的價態逐漸增加。並且透過計算，可以發現隨著氮氣亞氣比例的增加，薄膜中的氮含量也隨之增加，如表 3.4 所示。這些發現不僅與先前的 XRD 分析結果高度一致，還為薄膜中鎢原子的化學價態、結構演變提供了直接的實驗證據。

表 3.4 使用 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例為 1.0、2.0、3.0 沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的 X 光光電子能譜定量結

果

Sample	N	O	W	N/W
N <sub>2</sub> /Ar=1.0	0.336	0.269	0.395	0.85
N <sub>2</sub> /Ar=2.0	0.354	0.290	0.356	0.99
N <sub>2</sub> /Ar=3.0	0.360	0.325	0.315	1.14

### 3.1.4 電催化氮氣還原反應

本研究首先採用線性掃描伏安法 ( linear sweep voltammetry, LSV ) 來確定最適合的電位範圍。

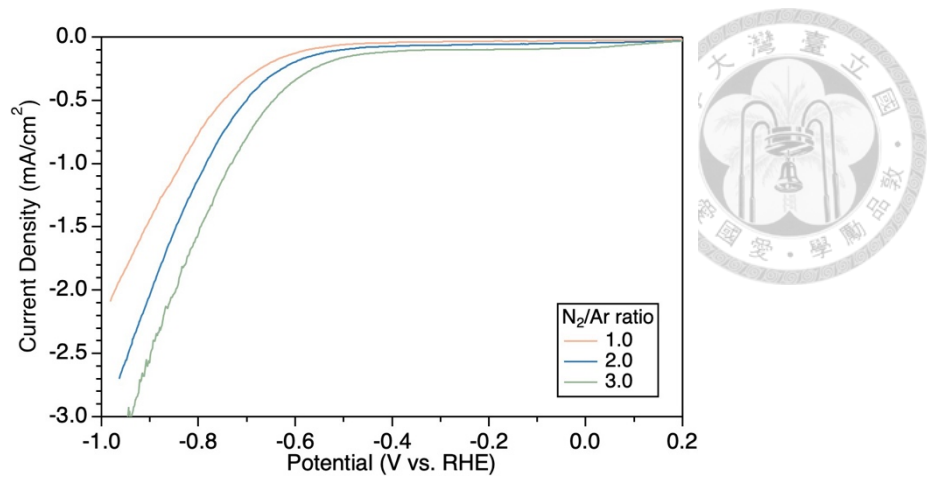


圖 3.6 不同濺鍍氣氛下沉積之  $WN_x$  薄膜的線性掃描伏安曲線。

在本實驗中，如圖 3.6 所示，將電位從相對可逆氫電極+0.2 V 掃描至約-1.0 V。結果顯示，不論是在氮氣氫氣比例 1.0、2.0、3.0 下，在-0.4 V 之前，僅觀察到微弱的電流密度，這意味著電催化過程在該電位之前處於非活性狀態。當電位達到或超過-0.5 V 時，電流密度開始顯著增加，表明氮還原反應開始進行。值得注意的是，氮氣氫氣比例為 3.0 時的樣品，即 WN 相的薄膜，展現出較高的電流密度。這一結果表示 WN 相可能具有更優異的催化活性，相較之下，氮氣氫氣比例為 1.0 和 2.0 的樣品，即  $W_2N$  相的薄膜，其活性不及氮氣氫氣比 3.0 所製備出的 WN 薄膜，這種差異可能源於不同晶相結構對氮分子吸附和活化能力的影響。

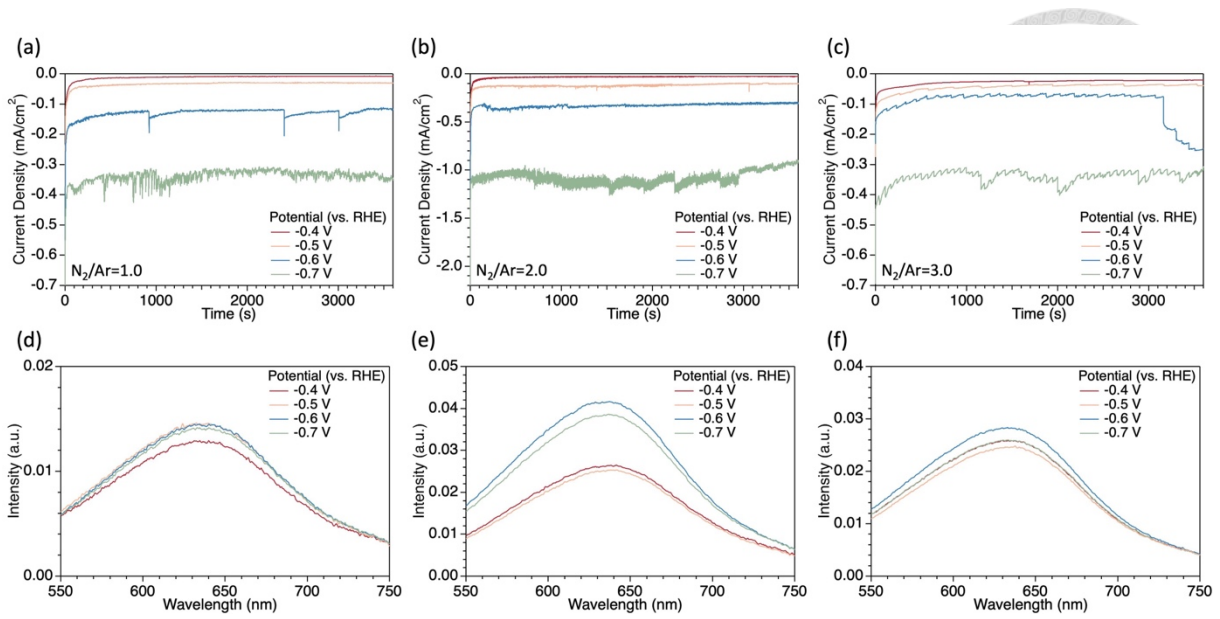


圖 3.7 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜的電流-時間曲線。使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( d ) 1.0 ( e ) 2.0 ( f ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜的紫外-可見光吸收光譜。

為了深入研究不同電位下電催化反應的催化劑穩定性，進行了安培電流-時間 ( I-t ) 曲線測試，如圖 3.7 ( a ) 、 ( b ) 、 ( c ) 所示。考慮到近期文獻中越來越多關於電解液中污染物對氨產量測定造成誤差的報導<sup>39</sup>，本實驗採取了額外的預處理步驟。具體而言，在進行完整的電位掃描之前，先在相對可逆氫電極-0.3 V 和-0.4 V 下各進行一小時的預電催。這一步驟旨在清潔電極表面，去除不穩定的表面結構或電解液中的潛在污染物，從而確保後續測量的準確性。

在完成預處理後，在不同的還原電位下進行了詳細的電化學測試。從相對於可逆氫電極-0.4 V 到-0.7 V 的電位範圍，每間隔 0.1 V 進行一次量測，每次測量持續 1 小時，

以此評估催化劑在不同電位下的性能和穩定性，並且透過量測催化後電解液的紫外-可見光譜吸收度，結合預先建立的檢量線，得到氨的產率數據，以進行氨的定量分析。如圖 3.7 (d) 所示，對於氮氣氫氣比例為 1.0 的樣品，在施加  $-0.4\text{ V}$ 、 $-0.5\text{ V}$ 、 $-0.6\text{ V}$  和  $-0.7\text{ V}$  電位時， $\text{NH}_3$  的生成速率分別為  $0.21\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ 、 $0.31\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ 、 $0.32\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$  和  $0.29\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ ，可以發現在  $-0.6\text{ V}$  的條件下  $\text{NH}_3$  的生成速率達到最大值。

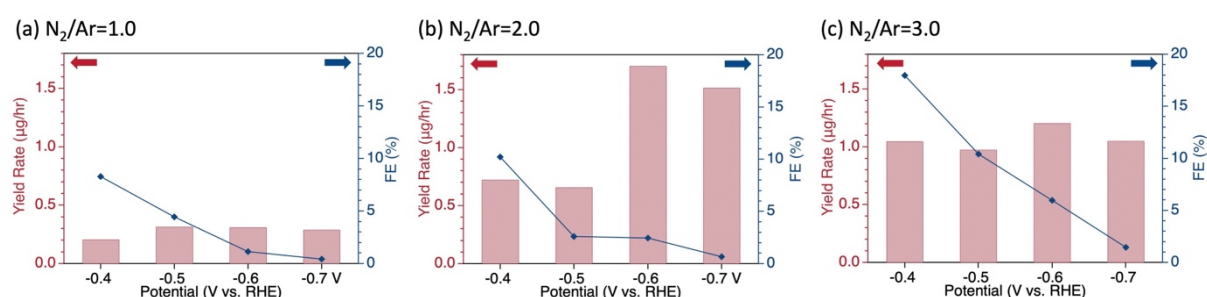
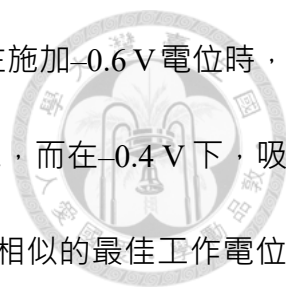


圖 3.8 使用  $\text{N}_2/\text{Ar}$  流量比例 (a) 1.0 (b) 2.0 (c) 3.0 沉積之  $\text{WN}_x$  薄膜的氨產率及法拉第效率。

此外，本實驗還計算了催化劑的法拉第效率，如圖 3.8 所示，這是評估電催化反應選擇性的重要指標。有趣的是，本實驗發現 FE 隨著還原電位的增加而逐漸下降。在  $-0.4\text{ V}$  電位下，催化劑的 FE 為 8.3%；然而，當電位增至  $-0.5\text{ V}$  時，FE 下降至 4.4%。當電位進一步降低至  $-0.6\text{ V}$  和  $-0.7\text{ V}$  時，FE 分別降至 1.1% 和 0.4%。這種趨勢反映了在較小的還原電位下，氮氣還原反應占主導地位，而當還原電位進一步增加時，析氫反應開始競爭電子，導致氨的生成速率下降，亦即在高負電位下，析氫反應逐漸成為主導反應，因而降低了氮還原反應的選擇性。



對於氮氣氫氣比例為 2.0 和 3.0 的樣品，觀察到類似的趨勢：在施加 $-0.6\text{ V}$  電位時，這兩種樣品的吸收強度均達到最高值，分別為  $0.0027$  和  $0.0020\text{ a.u.}$ ，而在 $-0.4\text{ V}$  下，吸收強度最低。這一結果表明，對於不同氮氣氫氣比例的樣品具有相似的最佳工作電位。然而，在  $\text{NH}_3$  生成速率方面，氮氣氫氣比例為 2.0 和 3.0 的樣品表現出更高的活性。對於氮氣氫氣比為 2.0 的樣品，在 $-0.5\text{ V}$ 、 $-0.6\text{ V}$  和 $-0.7\text{ V}$  電位下， $\text{NH}_3$  的生成速率分別為  $0.66\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ 、 $1.70\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$  和  $1.51\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ 。而對於氮氣氫氣比為 3.0 的樣品，相應的生成速率分別為  $0.97\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ 、 $1.20\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$  和  $1.05\text{ }\mu\text{g h}^{-1}$ 。此二樣品皆在 $-0.6\text{ V}$  下，具有最大的  $\text{NH}_3$  生成速率。

法拉第效率的計算結果顯示，氮氣氫氣比為 2.0 和 3.0 的樣品也呈現出隨負電位增加而下降的趨勢。在 $-0.4\text{ V}$  電位下，這兩種樣品的 FE 分別為  $10.2\%$  和  $18.0\%$ ；當電位增至 $-0.5\text{ V}$  時，FE 下降至  $2.6\%$  和  $10.4\%$ 。隨著電位進一步降低至 $-0.7\text{ V}$ ，FE 繼續下降至  $0.7\%$  和  $1.5\%$ 。這種趨勢與氮氣氫氣比為 1.0 的樣品相似，進一步證實了在高負電位下析氫反應對氮還原反應的抑制作用。

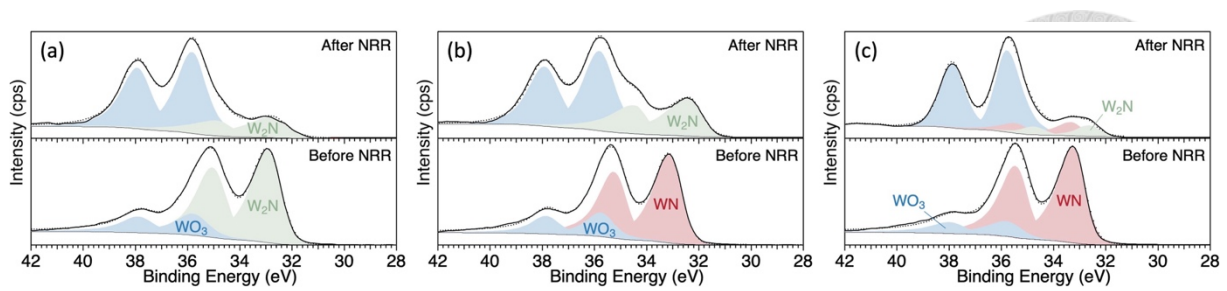


圖 3.9 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前的 W 4f 能譜圖。

為了深入瞭解電催化反應對薄膜表面的影響，針對電催化反應前後進行 X-ray 光電子能譜分析。由 W 4f 圖譜中可以觀察到，在電催化反應前，約 40 eV 處觀察到明顯的拖尾現象，這種拖尾的特徵可歸因於薄膜表面存在的氧化層，導致光電子在逃逸過程中發生能量損失，如圖 3.9 所示。然而，電催化反應後，在 32-33 eV 之間由 W-N 貢獻的訊號在每個樣品中都明顯減弱，這表明  $WN_x$  結構在反應過程中發生了分解。更引人注目的是，氮氣氫氣比 3.0 的樣品在電催化後，可以發現除了原先的 WN 相明顯減少，鎢還進一步還原成  $W_2N$ 。同時，35.8 eV 處的氧化鎢訊號明顯增強，此氧化層可能來自薄膜電催化後，還原成之金屬鎢在大氣中進一步氧化所形成，取而代之的是一種更為均質的表面組成。具體而言，在進行氮氣還原反應時，所檢測到的氮氣產物並非完全源自氮氣的還原過程，有一部分氮氣可能來自  $WN_x$  薄膜本身的分解。這一發現強調了在解釋電催化氮還原反應結果時需要格外謹慎，在計算反應產率和法拉第效率時，必須考慮到薄膜材料本身可能成為氮源的影響。這不僅嚴重涉及實驗數據的準確性，還可能對未來電催化劑材料的設計產生深遠影響。

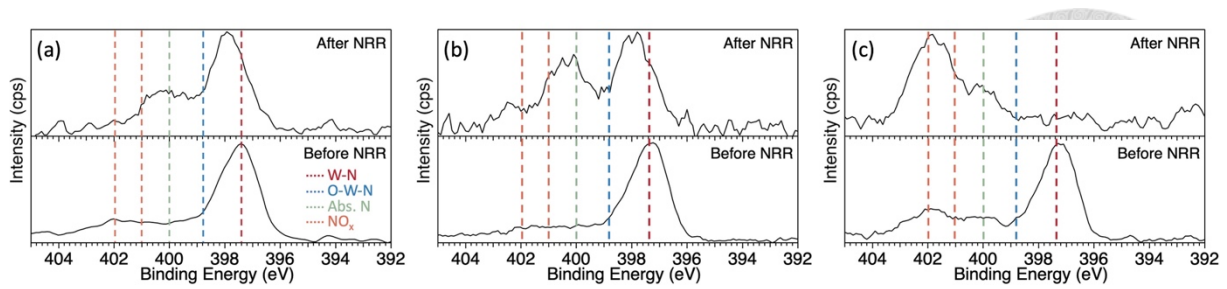


圖 3.10 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應  
前後的 N 1s 能譜圖。

透過 N 1s 圖譜中，如圖 3.10 所示，可以觀察到電催化反應前，圖譜主要位於 397.4 eV 處的 W-N 峰，同時在較高束縛能區域觀察到少量含氮污染物的信號。然而，在電催化反應後，N 1s 圖譜呈現出新的特徵，在 401 eV 和 402 eV 處出現了明顯的峰包，可歸因於反應後薄膜表面吸附的  $NO_x$  及含氮物質<sup>40</sup>。

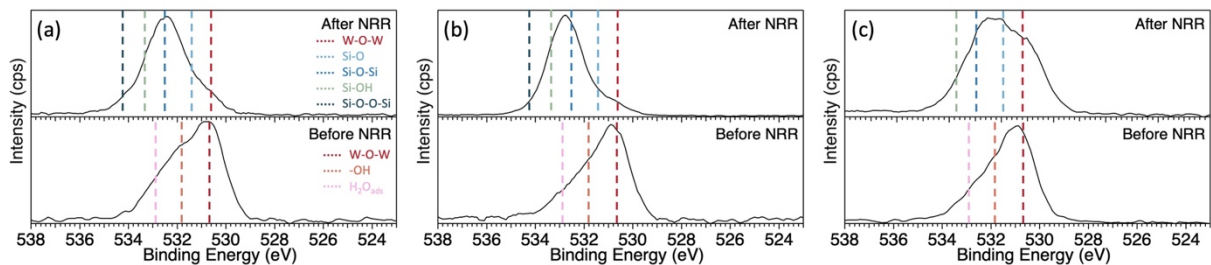


圖 3.11 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應  
前後的 O 1s 能譜圖。

在 O 1s 圖譜中，如圖 3.11 所示，也可以看到明顯的變化，在反應前，圖譜主要位於 530 eV，此峰包來自於薄膜表面之氧化鎢，除此之外，在較高束縛能區域可觀察到

氮氧化物和薄膜表面水吸附的訊號。然而，在反應後可觀察到峰值明顯向高束縛能方向偏移，即出現了二氧化矽的訊號。其中，二氧化矽的訊號來自於  $WN_x$  薄膜分解後，暴露出的矽基材在大氣下氧化，所形成的一層本徵氧化物（native oxide）。

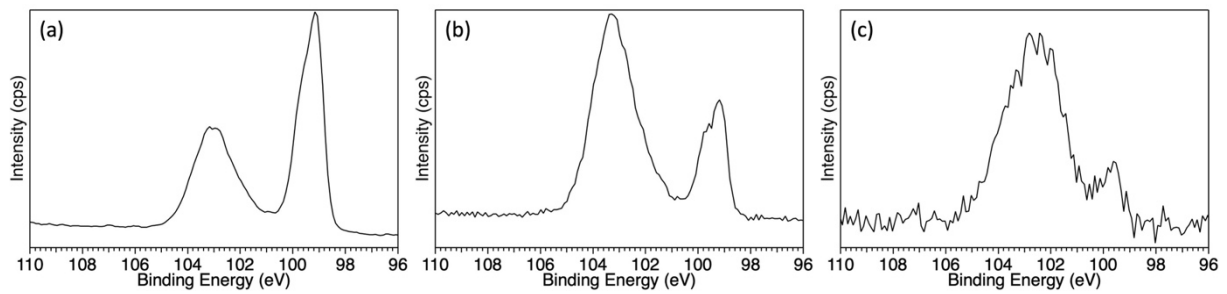


圖 3.12 使用  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 2.0 ( c ) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化後的 Si 2p 能譜圖。

在電催化後的 Si 2p 光電子能譜中，如圖 3.12 所示，可觀察到在  $N_2/Ar$  流量比為 1.0 的條件下沉積的薄膜樣品呈現較強的矽訊號。其中，束縛能為 99.1 eV 的峰值對應到  $Si^0$ ，即來自矽基材的訊號。而束縛能為 103 eV 的峰值則歸屬於  $SiO_2$ ，源自矽基材暴露於大氣中所形成的氧化層。值得注意的是，對於  $N_2/Ar$  流量比較高 ( 3.0 ) 的條件下所沉積的薄膜，在電催化反應後測得的矽基材訊號相對較弱，以  $SiO_2$  的訊號為主。

表 3.5 使用  $N_2/Ar$  流量比例為 1.0、2.0、3.0 所沉積之  $WN_x$  薄膜透過 W 4s 及 Si 2p 的光

電子能譜面積求得之鎢與矽的相對含量。

Sample	Area		W/Si
	W	Si	
$N_2/Ar=1.0$	5048.9	14323.8	0.0336
$N_2/Ar=2.0$	5445.8	12122	0.0428
$N_2/Ar=3.0$	8493.4	3809.9	0.2124

透過 W 4f 和 Si 2p 的面積並結合相對感度因子進行計算，得到鎢與矽的相對比例，結果如表 3.5 所示，其中，W 4f 和 Si 2p 的相對感度因子分別為 3.863 和 0.368。隨著氮氣與氬氣比例的提升，鎢與矽的相對比例呈現上升趨勢，這意味著樣品分解後所剩餘的鎢含量增加。結合此結論與 O 1s、W 4f 圖譜中的資訊，可以推斷，在電催化過程中，WN 相的樣品相比  $W_2N$  相樣品展現出更佳的穩定性。然而，WN 的分解現象仍會對電化學實驗結果產生影響，需加以重視。

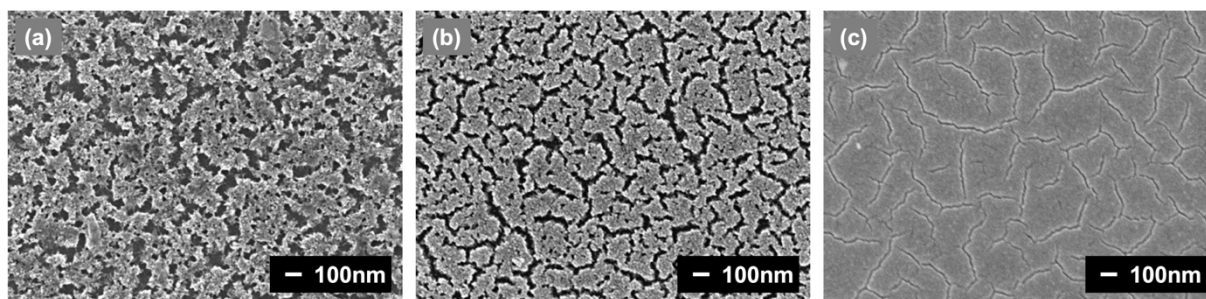


圖 3.13 使用  $N_2/Ar$  流量比例 (a) 1.0 (b) 2.0 (c) 3.0 沉積之  $WN_x$  薄膜經過電催化後之掃描電子顯微鏡表面形貌圖。

透過掃描電子顯微鏡觀察電催化後表面形貌的變化，如圖 3.13 所示，發現較低氮氣與氬氣流量比例下沉積的樣品在經過電催化後產生了顯著的裂痕，與電催化前平坦且緻密的薄膜結構形成鮮明對比。這一觀察結果與先前光電子能譜分析所得的結論一致，

光電子能譜數據顯示在較低氮氣氫氣流量比例下所沉積的薄膜更容易發生分解，樣品穩定性降低。此圖像中的裂痕進一步佐證了光電子能譜的結果，表明在電催化過程中，這些樣品的結構易受損壞，從而影響其催化性能。

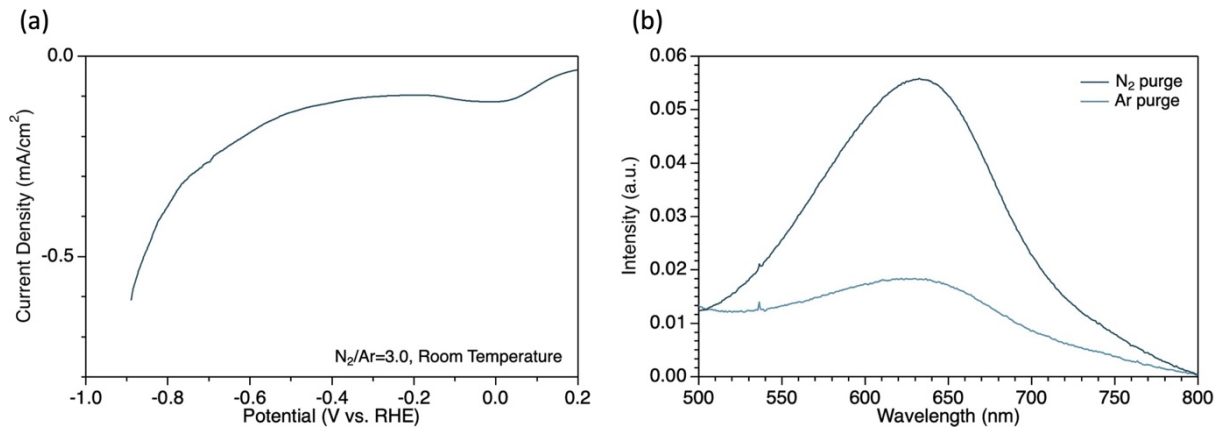


圖 3.14 (a) 氮氣氫氣比 3.0 在室溫下製備之  $WN_x$  的線性伏安曲線 (b) 氮氣氫氣比 3.0

在室溫下製備之  $WN_x$  在填充  $N_2$  與  $Ar$  下的紫外-可見光光譜。

接著，本實驗進一步探討並驗證  $WN_x$  薄膜是否具有氮氣還原電催化活性。其中，選擇了氮氣與氫氣比例為 3.0，並在室溫環境下製備的樣品，以此作為研究對象。首先，採用線性掃描伏安法來確定電催化反應的起始電位，如圖 3.14 所示，發現當電位達到相對可逆氫電極約  $-0.5$  V 時，電流開始明顯增加。這一現象表明，在此電位下，電催化反應開始發生，基於這一重要發現，本實驗決定在相對可逆氫電極  $-0.5$  V 的條件下，進行後續的對比實驗。

在確定了適當的實驗電位後，設計了兩組實驗：一組通入氮氣，另一組通入氫氣。這種設計的理论依據是：在通入氫氣的情況下，由於氫氣是惰性氣體，理論上只會發

生氮氣還原以外的還原反應，最典型的就是析氫反應。相比之下，當通入氮氣時，除了可能發生的析氫反應外，還會同時進行氮氣還原反應，然而，這兩種反應會在電極表面上進行競爭。為了準確判斷催化劑的活性，透過比較兩組實驗的紫外-可見光吸收光譜，如圖 3.14 (b) 所示，觀察到一個顯著的差異：在通入氮氣的情況下，光譜中的吸收度明顯高於通入氫氣時的吸收度。這一結果具有重要意義，因為它直接反映了反應產物濃度的差異，更具體地說，吸收度的增加表明在通入氮氣後，反應體系中氨的產率較高，而氨是氮氣還原反應的主要產物，因此氨產率的提高直接證實了此催化劑確實具有催化氮氣還原的活性。此發現不僅驗證了先前的理論計算假設，也進一步為研究和優化催化劑提供了重要的實驗依據。

## 3.2 薄膜生長溫度之影響

在本實驗中，對於氮氣氫氣比為 1.0 及 3.0 的樣品，在不同的基材溫度下製備。針對 20 sccm 氮氣、20 sccm 氫氣的樣品，即氮氣氫氣比例為 1.0 時，分別在室溫下、500°C、800°C 下製備。以及 20 sccm 氮氣、60 sccm 氫氣的樣品，即氮氣氫氣比例為 3.0 時，分別在室溫下以及 200°C 至 800°C 每間隔 100°C 製備一個樣品。這兩系列樣品的製程參數分別如表 3.6 與表 3.5 所示。

表 3.6 使用 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例為 1.0 下於不同生長溫度之濺鍍參數。

<b>Sputtering power (W)</b>		40	
<b>Working pressure (mTorr)</b>		6	
<b>Substrate temperature (°C)</b>		RT	500      800
<b>Gas Flow (sccm)</b>	<b>Ar</b>	20	

	<b>N<sub>2</sub></b>	20		
<b>N<sub>2</sub>/Ar ratio</b>		1.0		
<b>Target voltage (V)</b>	405	402	415	
<b>Target current (mA)</b>	99	100	97	
<b>Deposition time (min)</b>		50		
<b>Duty cycle (%)</b>		10		
<b>On/Off time (μs)</b>		1/9		
<b>Duty cycle (%)</b>		10		

表 3.7 使用 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例為 3.0 下於不同生長溫度之濺鍍參數。

<b>Sputtering power (W)</b>	40							
<b>Working pressure (mTorr)</b>	6							
<b>Substrate temperature (°C)</b>	RT	200	300	400	500	600	700	800
<b>Gas Flow (sccm)</b>	<b>Ar</b>	20						
	<b>N<sub>2</sub></b>	60						
<b>N<sub>2</sub>/Ar ratio</b>	3.0							
<b>Target voltage (V)</b>	425	420	414	406	422	416	419	418
<b>Target current (mA)</b>	95	96	98	100	96	97	97	97
<b>Deposition time (min)</b>	150							
<b>Duty cycle (%)</b>	10							
<b>On/Off time (μs)</b>	1/9							
<b>Duty cycle (%)</b>	10							

### 3.2.1 X 光繞射圖譜分析

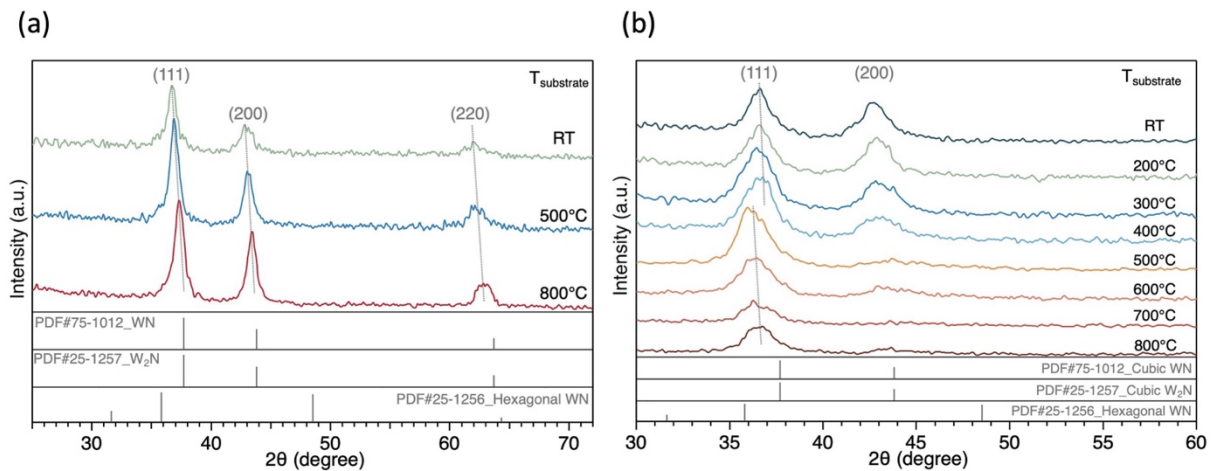



圖 3.15 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 3.0 下於不同生長溫度沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜之低略角

X 光繞射圖譜。



如圖 3.15 ( a ) 所示，針對氮氣與氫氣比為 1.0 的樣品，藉由 X-ray 繞射分析可觀察到在不同基材溫度下，繞射峰位置呈現明顯偏移，隨著基材溫度升高，繞射峰角度更加接近 PDF#25-1257 的位置，不論在室溫、500°C、800°C 下沉積之薄膜皆為  $W_2N$  相。而此繞射峰角度逐漸增大的現象，意味著晶格常數減小，這種變化在本研究中歸因於薄膜晶格中的氮原子以  $N_2$  分子形式釋出，導致晶格收縮。

相較之下，當氮氣與氫氣比提高至 3.0 時，由 X-ray 繞射圖可以觀察到在室溫下沉積的  $W_2N$  薄膜呈現較低的結晶度，如圖 3.15 ( b ) 所示。這可能是由於過量的氮氣導致薄膜成長過程中的原子排列受到干擾。隨著基材溫度由室溫升至 400°C，XRD 繞射峰的變化趨勢與氮氣氫氣比為 1.0 時相似，繞射峰角度略有增加。然而，當基材溫度達到 500°C 時，觀察到一個顯著的現象：繞射峰位置突然向小角度方向偏移。這種急劇的變化指示發生了相變 ( phase transition )，薄膜結構由  $W_2N$  相轉變為  $WN$  相。 $W_2N$  和  $WN$  是兩種不同的氮化鎢相，其中  $WN$  相具有更高的氮含量。此相變現象可歸因於高溫下氮原子的擴散與薄膜的生長動力學，具體來說，當溫度達到 500°C 時，薄膜中的原子具有足夠的遷移能量，使得薄膜生長過程中的氮原子得以快速嵌入晶格中，從而促進了  $WN$  相的形成。在此條件下，薄膜的生長速率大於氮原子因高溫而逸散成氮氣的速率，因此薄膜中氮含量不減反增，最終導致相變的發生。這種現象說明，500°C 是  $W_2N$  相向  $WN$  相轉變的臨界溫度，在該溫度下，氮原子能夠有效地嵌入晶格結構中，使晶格發生了顯著的變化，反映在 XRD 繞射峰位置的突然偏移。為了進一步研究此相變行

為，在 500°C 至 800°C 的溫度範圍內，每間隔 100°C 製備一個樣品。結果顯示，在相變發生後，繞射峰角度繼續隨著溫度的提升而增加。這種持續的角度增加再度反映了 WN 薄膜晶格中的氮原子以 N<sub>2</sub> 分子形式釋出，在 800°C 下沉積之 WN<sub>x</sub> 的繞射峰與在 200°C 下沉積的薄膜一致，應轉為 W<sub>2</sub>N 相，為了驗證此推測，本研究透過 XPS 量測證實，詳見 3.2.3。

通過系統性地調控基材溫度，確認在氮氣氬氣比 3.0 的條件下，使用 500°C 以上的生長溫度時所製備的主要晶相為 WN，而非 W<sub>2</sub>N 相。這一發現對於控制氮化鎢薄膜的組成和結構具有重要意義。

### 3.2.2 掃描式電子顯微鏡影像與能量散射 X 光分析

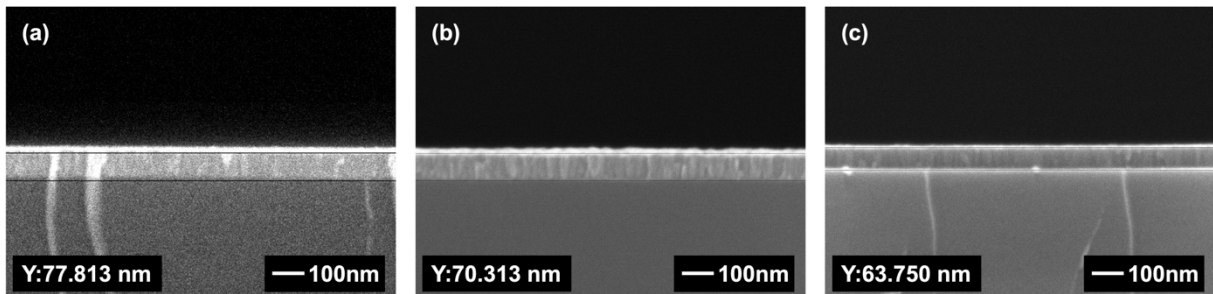


圖 3.16 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 1.0 下於 (a) 室溫下 (b) 500°C (c) 800°C 沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的截面掃描圖。

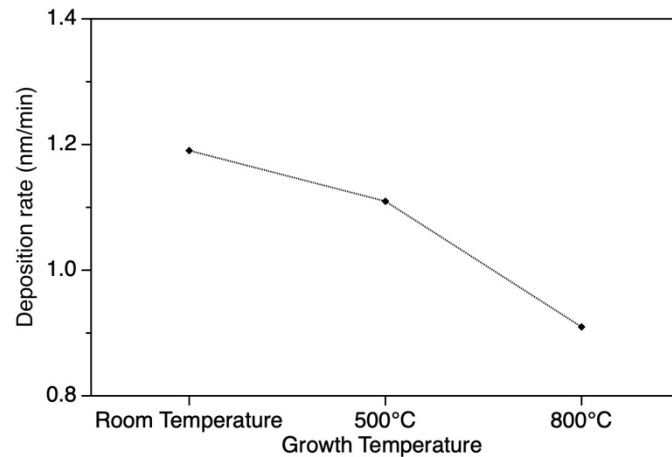


圖 3.17  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下於不同基材溫度下沉積之  $WN_x$  薄膜的沉積速率。

在此系列的實驗中，使用掃描電子顯微鏡的截面來得知薄膜厚度，如圖 3.16 所示，並探討在氮氣氬氣比為 1.0 的條件下，基材溫度對薄膜鍍率的影響，如圖 3.17 所示。在室溫下，薄膜的鍍率為 1.19 nm/min。此時，基材溫度較低，薄膜成核和生長過程受到的熱影響較小，原子或分子在基材表面的擴散速率較低，成核率相對較高。理論上較高的基材溫度可以提高原子的擴散速率，使得薄膜在基材上生長得更均勻，並促進薄膜的成核和生長。然而，當基材溫度提高至 500°C 時，薄膜的鍍率降至 1.11 nm/min，在 800°C 的高溫下，鍍率進一步降低至 0.91 nm/min。此現象可歸咎於在較高的基材溫度下，氮原子以氮氣的形式從氮化鎢晶格中釋出，與先前 XRD 觀察到的晶格常數隨生長溫度上升而降低的現象相符。

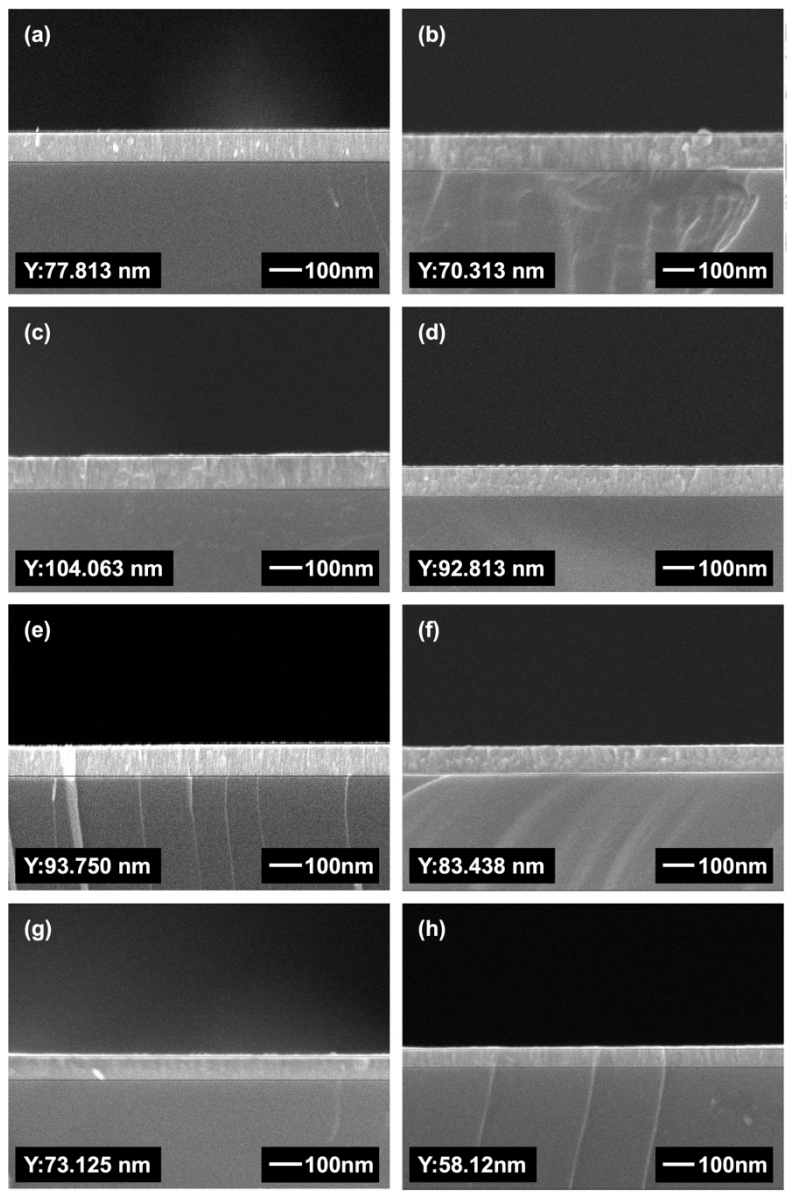


圖 3.18  $N_2/Ar$  流量比例為 3.0 下於 ( a ) 室溫 ( b )  $200^{\circ}C$  ( c )  $300^{\circ}C$  ( d )  $400^{\circ}C$  ( e )  $500^{\circ}C$  ( f )  $600^{\circ}C$  ( g )  $700^{\circ}C$  ( h )  $800^{\circ}C$  沉積之  $WN_x$  薄膜的截面掃描電子顯微鏡影像。

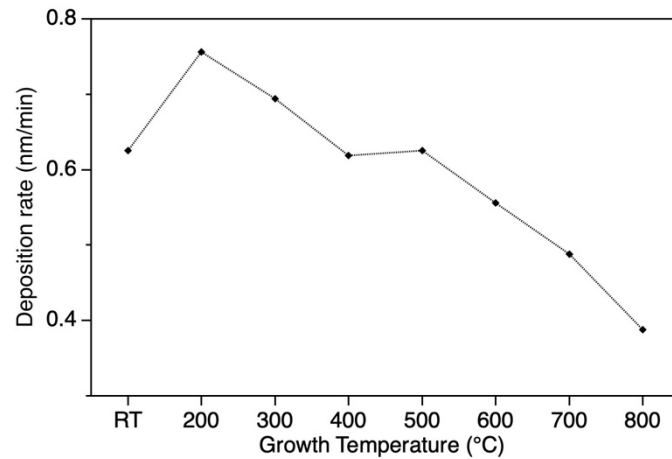


圖 3.19  $N_2/Ar$  流量比例為 3.0 下於不同基材溫度沉積之  $WN_x$  薄膜的沉積速率。

觀察基材溫度從室溫逐步升高至  $200^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、 $500^\circ C$ ，最後達到  $800^\circ C$  時，在相同濺鍍時間下薄膜鍍率的變化趨勢，如圖 3.19 所示。在室溫條件下，觀察到薄膜的鍍率為  $0.625 \text{ nm/min}$ 。這相對較低的鍍率可能歸因於原子在基材表面的有限擴散能力，當入射原子到達基材表面後，由於熱能不足，難以克服表面能障進行有效擴散，從而限制了成核和生長過程。當基材溫度升高到  $200^\circ C$  時，薄膜的鍍率顯著上升至  $0.756 \text{ nm/min}$ 。這一現象是因基材溫度升高導致原子的擴散速率增加，增強的表面擴散促進了薄膜的成核過程，使更多的原子能夠找到合適的位置進行結晶，這種成核率的提高直接導致了沉積速率的增加。然而，當基材溫度進一步升高到  $300^\circ C$ 、 $400^\circ C$  時，薄膜的鍍率開始下降，分別降至  $0.694 \text{ nm/min}$  和  $0.619 \text{ nm/min}$ 。這一現象與先前的推論一致，即在這一溫度區間內，晶格中的氮原子開始以氮氣形式釋出，導致鍍率的下降。

有趣的是，在  $400^\circ C$  到  $500^\circ C$  之間，觀察到鍍率並未如預期繼續下降，反而出現了輕微的上升。結合先前的 X-ray 繞射分析結果，推測這一異常現象與薄膜結構的相變有

關。在這一溫度區間內，薄膜產生從  $W_2N$  到  $WN$  的相轉變。由於  $WN$  的晶格常數較大，這種相變過程導致薄膜整體厚度的增加，從而表現為鍍率的微小上升。最後，當基材溫度從  $500^\circ\text{C}$  進一步升高到  $800^\circ\text{C}$  時，再次觀察到薄膜鍍率隨溫度升高而下降的趨勢，在高溫的基材下，氮原子的熱運動變得更加劇烈，更容易逸出，進而使鍍率下降，此與 X-ray 繞射結果一致。

表 3.8 在  $N_2/Ar$  流量比例 ( a ) 1.0 ( b ) 3.0 下於不同生長溫度下沉積之  $WN_x$  薄膜的能量  
 散射 X 光能譜結果。

Sample	$N_2/Ar=1.0$				$N_2/Ar=3.0$			
	Elemental composition (at.-%)			N/W	Elemental composition (at.-%)			N/W
	N	W	O		N	W	O	
RT	53.99	15.42	30.60	1.76	56.71	12.47	30.82	1.84
$500^\circ\text{C}$	52.82	12.66	34.52	1.53	58.84	12.59	28.56	2.06
$800^\circ\text{C}$	50.41	11.89	37.70	1.34	58.97	8.19	32.84	1.80

如表 3.8 的能量散射 X 光能譜分析結果所示，在氮氣氬氣的流量比例為 1.0 時，隨著生長溫度的提高，氮與鎢的比例隨之下降。然而，在氮氣氬氣的流量比例為 3.0 時，當生長溫度由室溫提升至  $500^\circ\text{C}$ ，氮與鎢的比例明顯上升，當進一步將溫度提升至  $800^\circ\text{C}$  時，氮與鎢的比例隨之下降，這些發現與在 X-ray 繞射結果的推測一致。

### 3.2.3 X 光光電子能譜分析

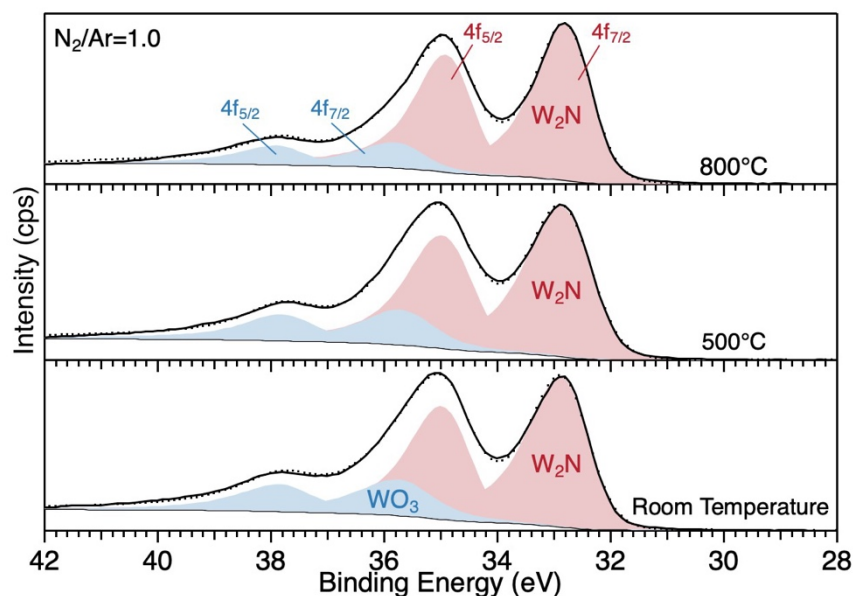


圖 3.20  $N_2/Ar$  流量比例為 1.0 下於 (a) 室溫 (b) 500°C (c) 800°C 下沉積之  $WN_x$  薄膜的 W 4f 能譜。

首先針對氮氣氬氣比例為 1.0，分別在室溫、500°C 和 800°C 的基材溫度下的樣品進行 XPS 分析，如圖 3.20 所示。令人驚訝的是，三個不同溫度下處理的樣品，其 W-N 鍵的束縛能都穩定在 32.7 eV 附近。即使在高溫下，薄膜中的晶格氮以氣態形式釋放，但這一過程並未引起鎢原子價態的顯著變化。這種結構穩定性對於該材料在高溫應用中的潛力具有重要意義。

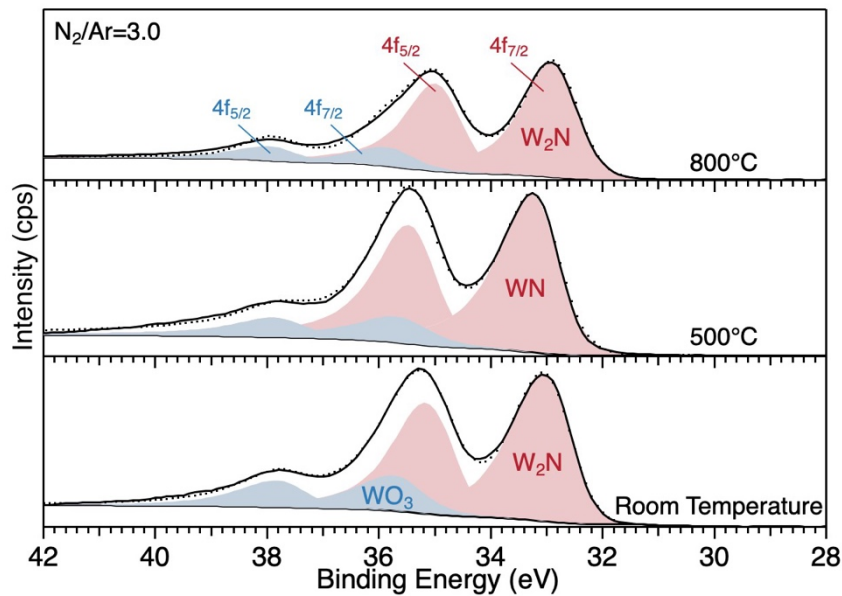
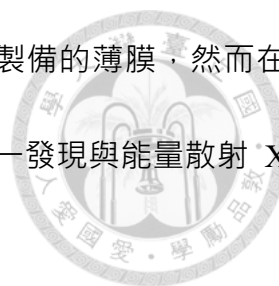


圖 3.21  $\text{N}_2/\text{Ar}$  流量比例為 3.0 下於 (a) 室溫 (b) 500°C (c) 800°C 下沉積之  $\text{WN}_x$  薄膜的 W 4f 能譜。

接著進一步研究氮氣氬氣比為 3.0，分別在室溫、500°C 和 800°C 基材溫度下的樣品，進行 XPS 分析，如圖 3.21 所示。結果顯示，W-N 鍵的束縛能在這三個溫度下分別為 32.8 eV、33.3 eV 和 32.8 eV。這組數據與先前的 XRD 分析結果高度一致，進一步證實了先前的推測：在室溫下，薄膜主要呈現  $\text{W}_2\text{N}$  相；當溫度升至 500°C 時，結構轉變為  $\text{WN}$  相；而當溫度進一步升高到 800°C 時，由於晶格中的氮以氣態形式釋放，由圖譜中可觀察到 W-N 相與 W-O 相的比例減少，且 W-N 的束縛能降低，轉為  $\text{W}_2\text{N}$  相。

除此之外，本研究還對  $\text{N}_2/\text{Ar}$  流量比分別為 1.0 和 3.0 的  $\text{WN}_x$  薄膜樣品進行了不同生長溫度下的 X 光光電子能譜的定量分析。結果顯示，當  $\text{N}_2/\text{Ar}$  流量比為 1.0 時，薄膜中的氮含量隨溫度升高而遞減，如表 3.9 所示。然而，當  $\text{N}_2/\text{Ar}$  流量比為 3.0 時，觀察



到不同的趨勢：500°C 下製備的薄膜氮含量反而高於室溫條件下製備的薄膜，然而在 800°C 下製備的薄膜中氮含量則進一步降低，如表 3.10 所示。這一發現與能量散射 X 光能譜的定量分析結果相互印證。

表 3.9 在 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 1.0 下於不同生長溫度下沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的 X 光光電子能譜定量結果。

Sample	N	O	W	N/W
RT	0.341	0.294	0.365	0.94
500 °C	0.336	0.269	0.395	0.85
800 °C	0.352	0.202	0.446	0.78

表 3.10 在 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 3.0 下於不同生長溫度下沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的 X 光光電子能譜定量結果。

Sample	N	O	W	N/W
RT	0.207	0.547	0.246	0.84
500 °C	0.360	0.325	0.315	1.14
800 °C	0.228	0.487	0.285	0.80

### 3.3 氧雜質摻入之影響

基於前述研究結果，透過引入微量氧氣來進一步調控薄膜的性質。這一想法的依據是氧的電負性高於氮，因此有望進一步提升金屬鎢的價態，同時可能形成氮氧化物。這一研究方向的靈感來自於先前的文獻報導 [41-43](#)，其中指出過渡金屬氮氧化物在氮氣還原反應中表現出優異的催化活性。然而，有一些研究對這類催化劑的性能提出了質疑，認為觀察到的氨產率可能部分源於薄膜樣品本身的分解，這些爭議為此研究提供了新的思路和挑戰。本研究針對氮氣氫氣比 1.0 的樣品，分別在濺鍍工作氣氛中通入 0.7、

1.4、2.1%的氧氣，製程參數如表 3.11 所示。以及針對氮氣氬氣比 3.0 的樣品通入 0.35、0.70%的氧氣，製程參數如表 3.12 所示



表 3.11 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 1.0 下使用不同 O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的濺鍍參數。

<b>Sputtering power (W)</b>	40		
<b>Working pressure (mTorr)</b>	6		
<b>Substrate temperature (°C)</b>	500		
<b>N<sub>2</sub>/Ar ratio</b>	1.0		
<b>O<sub>2</sub> Flow (%)</b>	0.7	1.4	2.1
<b>Target voltage (V)</b>	416	430	447
<b>Target current (mA)</b>	96	94	89
<b>Deposition time (min)</b>	50		
<b>Duty cycle (%)</b>	10		
<b>On/Off time (μs)</b>	1/9		
<b>Duty cycle (%)</b>	10		

表 3.12 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 3.0 下使用不同 O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的濺鍍參數。

<b>Sputtering power (W)</b>	40	
<b>Working pressure (mTorr)</b>	6	
<b>Substrate temperature (°C)</b>	500	
<b>N<sub>2</sub>/Ar ratio</b>	1.0	
<b>O<sub>2</sub> Flow (%)</b>	0.35	0.70
<b>Target voltage (V)</b>	430	442
<b>Target current (mA)</b>	93	92
<b>Deposition time (min)</b>	50	
<b>Duty cycle (%)</b>	10	
<b>On/Off time (μs)</b>	1/9	
<b>Duty cycle (%)</b>	10	

### 3.3.1 X 光繞射圖譜分析

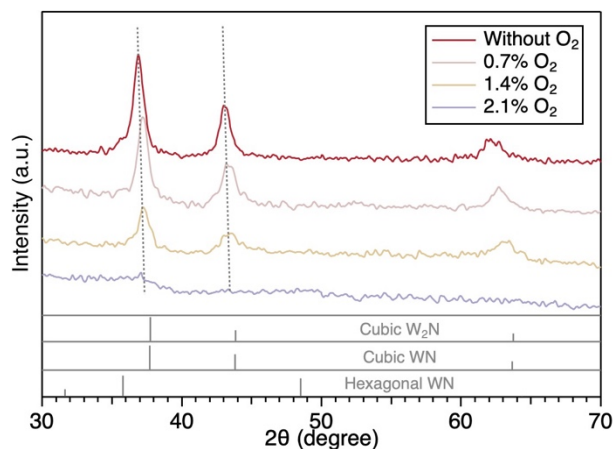


圖 3.22  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例下沉積之  $WN_x$  薄膜的低掠角 X 光繞射圖譜。

首先針對氮氣氬氣比例為 1.0，通入 0.7%、1.4%和 2.1%氧氣的樣品進行 XRD 分析，如圖 3.22 所示，觀察到隨著氧氣流量比例的增加，繞射峰逐漸向高角度偏移。這一現象可以解釋為：當氧氣被引入時，部分晶格中的氮原子被氧原子取代。由於氧原子的半徑小於氮原子，這種替代導致了晶格常數的縮小，進而引起繞射峰向高角度移動。值得注意的是，隨著氧氣流量比例的增加，還觀察到薄膜結晶性逐漸降低的趨勢。特別是當氧氣含量達到 2.1%時，薄膜結構已經從結晶相完全轉變為非晶相。

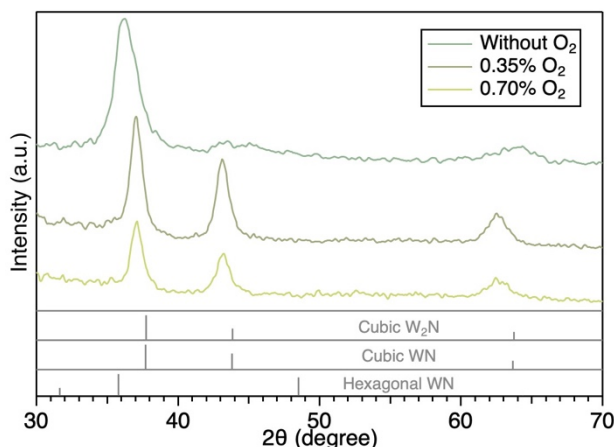


圖 3.23  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的低掠角 X 光繞射圖譜。

為了進一步探索氧氣引入對不同氮含量薄膜的影響，對氮氣與氬氣比例為 3.0 的樣品進行了類似的實驗，分別通入 0.35%和 0.70%的氧氣。如圖 3.23 所示，可以觀察到有通入氧氣所沉積的薄膜繞射峰較未通氧時來得大，有明顯的偏移，此趨勢與在  $N_2/Ar$  比例下通氧得到的結果一致。然而，進一步提升氧氣流量比例，由 0.35%提升至 0.70%時，並未導致繞射峰位置的明顯偏移，且薄膜的結晶性明顯下降。

### 3.3.2 掃描式電子顯微鏡影像與能量散射 X 光分析

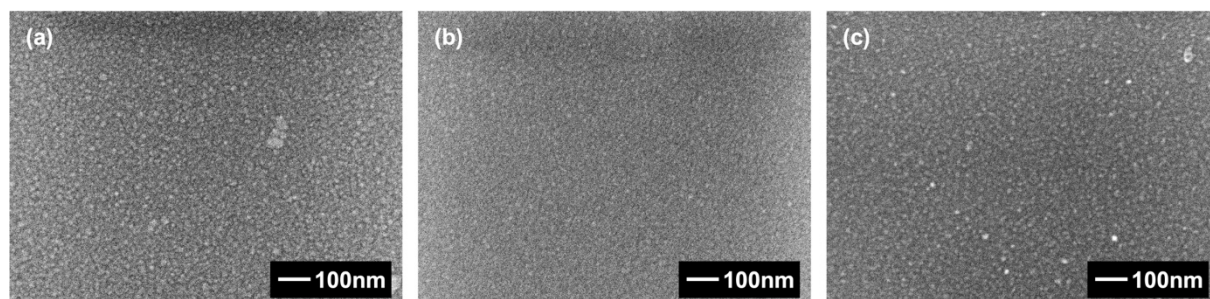


圖 3.24  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% $O_2$  流量比例

所沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡表面形貌圖。

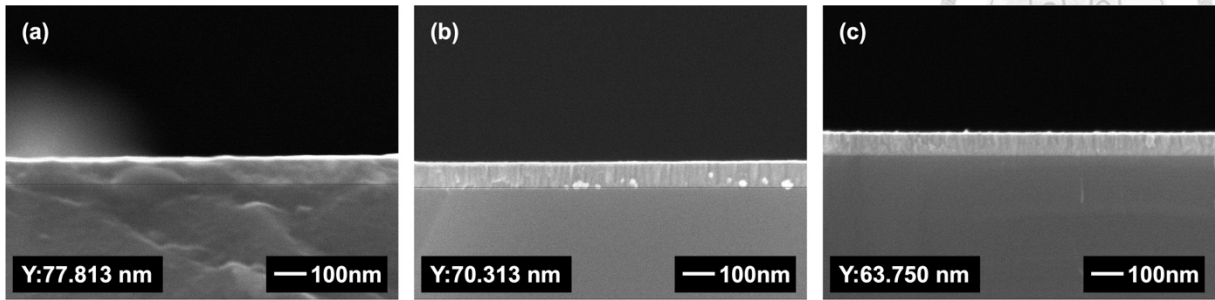


圖 3.25  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡截面圖。

接著探討在固定氮氣氬氣比例為 1.0 的條件下，氧氣流量比例對濺鍍製備薄膜特性的影響。透過系統性地調整氧氣流量比例 ( 0.7%、1.4%、2.1% )，並在相同的沉積時間內觀察薄膜的生長行為。透過 SEM 截面圖觀察到隨著氧氣流量比例的逐步提高，薄膜厚度呈現明顯的下降趨勢，如圖 3.25 所示。接著計算不同氧氣流量比例下的鍍率，結果顯示當氧氣流量比例為 0.7%時，鍍率達到 1.556 nm/min；當氧氣流量比例增加到 1.4%時，鍍率降低至 1.406 nm/min；而當氧氣流量比例進一步提高到 2.1%時，鍍率進一步下降到 1.275 nm/min。這種鍍率隨氧氣含量增加而顯著下降的現象，主要可歸因於靶材毒化效應。

當反應性氣體 ( 在本研究中為氧氣 ) 的流量比例增加時，這些氣體分子不僅參與薄膜的生長，還會與靶材表面反應，形成化合物層。這個化合物層通常具有較低的濺射產率，導致從靶材濺射出的原子數量減少，進而降低薄膜的生長速率。除此之外，

在沉積過程中，氧原子可能與金屬原子和氮原子競爭結合位置，由於氧的第一游離能 ( 13.62 eV ) 小於氮的第一游離能 ( 14.53 eV )<sup>44</sup>，濺鍍過程中的能量主要被氧氣消耗，這意味著在相同的功率輸入下，氧原子更容易被游離並參與反應。儘管如此，當氧氣流量比例不高時，濺鍍能量仍然足以同時使氮氣和氧氣游離，這種情況下，可能會生成部分氧化物或氮氧化物相，這種現象在其他研究中已被證實<sup>45</sup>。這些新相的形成可能會改變薄膜的密度和結構，進而影響整體的生長速率和最終的薄膜厚度。

值得注意的是，儘管鍍率隨氧氣流量比例的增加而下降，但通過掃描電子顯微鏡觀察發現，在不同氧氣流量比例下製備的薄膜表面形貌並無顯著變化。然而，與未通氧的樣品相比，在通氧後的樣品中觀察到晶粒尺寸的明顯下降，這一現象可能與氧原子的尺寸有關：氧原子 ( 原子半徑約 60 pm ) 比氮原子 ( 原子半徑約 65 pm ) 小，當氧原子取代晶格中的氮原子或佔據間隙位置時，可能導致晶格常數的減小。晶格常數的減小進一步導致晶粒尺寸的下降，這與先前透過 XRD 實驗觀察的推測相符。

表 3.13 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1% O<sub>2</sub> 流量比例沉積之

WN<sub>x</sub> 薄膜的能量散射 X 光能譜結果。

Sample	Elemental Composition (at.-%)			W/N
	N	O	W	
No O <sub>2</sub>	52.82	12.66	34.52	1.53
0.7% O <sub>2</sub>	44.33	26.82	28.84	1.54
1.4% O <sub>2</sub>	39.37	32.27	28.35	1.39
2.1% O <sub>2</sub>	36.34	35.83	27.83	1.31

為了深入了解氧氣流量比例對薄膜化學組成的影響，透過能量散射 X 射線光譜 (EDX) 來進行分析，如表 3.13 所示，在不同氧氣流量比例條件下，薄膜中鎢元素的佔比保持相對穩定，沒有顯著變化。然而，氧元素和氮元素的佔比之和在各種氧氣流量比例條件下均維持在約 71% 左右，暗示了氧和氮元素之間可能存在某種置換或競爭關係。氧元素的含量隨著通入的氧氣流量比例增加而增加，而氮元素含量則相應減少。這一趨勢表示，隨著氧氣流量比例的增加， $WN_x$  薄膜中的氮原子逐漸被氧原子取代。這一觀察結果與之前透過 X-ray 繞射分析得出的推論高度一致，即氧原子取代氮原子導致晶格常數變小。

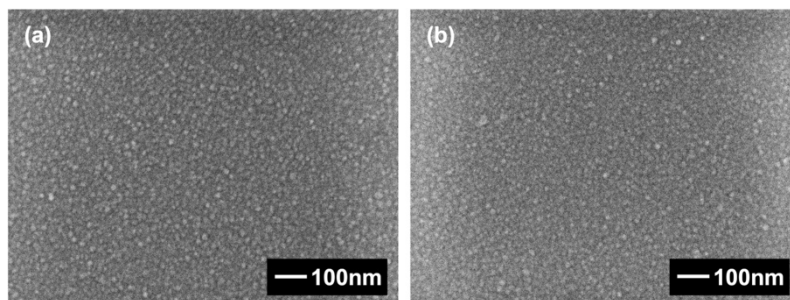


圖 3.26  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡表面形貌圖。

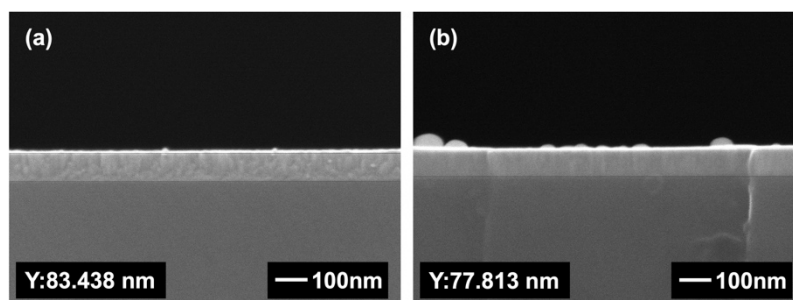


圖 3.27  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的掃描電子顯微鏡截面圖。

探討在氮氣氬氣比例為 3.0 的條件下，透過掃描電子顯微鏡觀察薄膜的表面形貌，研究氧氣流量比例對薄膜特性的影響，如圖 3.26 所示，發現在 0.35% 和 0.70% 氧氣流量比例下製備的樣品之間並無顯著差異。然而，將這些樣品與未通氧的樣品進行比較時，觀察到晶粒尺寸有縮減。這一現象與氮氣氬氣比例為 1.0 時的觀察結果相一致，進一步證實了氧氣的引入確實對薄膜的微觀結構產生了影響。其次，觀察薄膜厚度隨氧氣流量比例的影響，如圖 3.27 所示，可觀察到膜厚隨著氧氣流量比例的增加而減少的趨勢，同樣與氮氣氬氣比例為 1.0 時的情況一致。這種一致性表明，無論氮氣氬氣比例如何，氧氣的引入都會導致薄膜生長速率的降低。

表 3.14 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 3.0 下 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70% O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的能量散射 X 光能譜結果。

Sample	Elemental Composition (at.-%)			W/N
	N	O	W	
No O <sub>2</sub>	58.84	12.59	28.56	2.06
0.35% O <sub>2</sub>	54.38	17.88	27.74	1.96
0.70% O <sub>2</sub>	48.20	24.29	27.51	1.75

進一步了解氧氣引入對薄膜化學組成的影響，透過能量散射 X-ray 光譜定量分析，如表 3.14 所示，即使在不同的氧氣流量比例條件下，薄膜中鎢元素的含量保持相對穩定。隨著氧氣流量比例的增加，薄膜中氧元素的含量也隨之增加。除此之外，氮元素與氧元素的佔比總和維持在約 72% 左右。這些發現與在氮氣氬氣比例為 1.0 時的觀察結果一致。

### 3.3.3 X 光光電子能譜分析

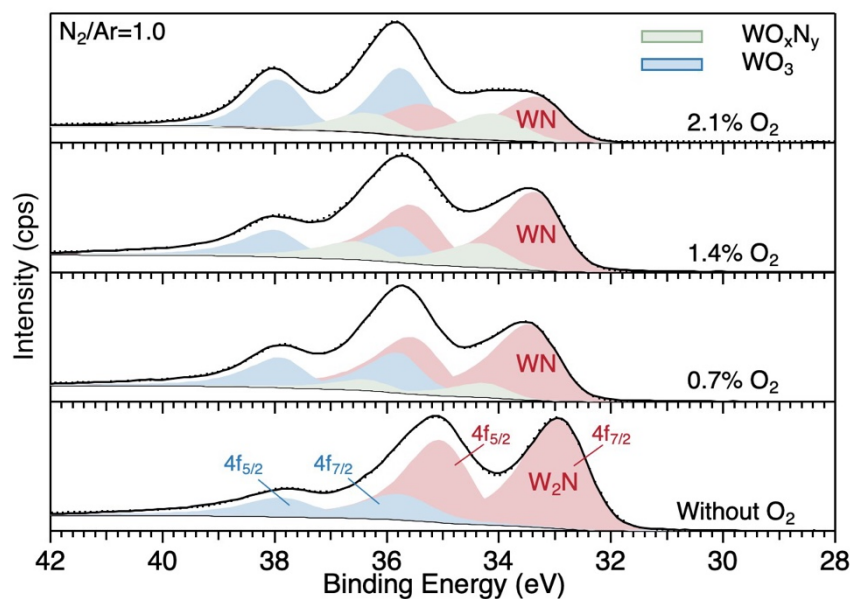


圖 3.28  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用不同  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的 W 4f 圖譜。

首先針對氮氣氬氣比例為 1.0 下摻雜微量氧的樣品進行 XPS 分析，如圖 3.28 所示。

在 0.7% 氧氣流量比例條件下製備的薄膜樣品中，W 4f 能譜顯示了一個顯著的現象：W-N 鍵的束縛能相較於未摻雜氧的樣品往較高能量位移，並與 3.2.3 章節中提及的氮氣氬氣比為 3.0 的樣品相似。這一觀察結果具有重要的意義，代表在通入微量氧後，由於氧原子的陰電性 (3.44) 大於氮原子 (3.04)，造成薄膜中鎢原子的價態發生了變化，薄膜由原先的  $W_2N$  相轉變為具更高價態的  $WN$  相。除了 W-N 鍵束縛能的變化外，在約 34 eV 處還觀察到一個新的峰，這個峰可以歸為少量氮氧化物的生成。這一發現進一步證實了氧原子確實參與了薄膜的形成過程，部分取代了晶格中的氮原子。這一結果與 X-ray 繞射的分析結度一致，進一步佐證了該推論。除此之外，隨著氧氣流量的增加，最終觀察到 W-O 及 W-O-N 相的面積超過了 W-N 相。

然而，在 XPS 的分峰處理過程中，通常情況下包峰 ( envelope peak ) 的現象並不被廣泛接受，需要更加謹慎的處理。然而，當樣品中存在非常微量的某些成分時，包峰的出現是可以被允許的。特別是在自旋軌道分裂 ( spin-orbit splitting ) 本來就較小，且各價態之間的束縛能差距也較小的情況下，包峰的出現更為常見。在本實驗中，採用了一種嚴謹的方法來確認氮氧化物相的存在：透過固定 W-N 和 W-O 峰的半高寬 ( FWHM ) 在一個合理的範圍內，並嘗試不加入氮氧化物的峰來擬合整體峰形，結果表明，在不考慮氮氧化物峰的情況下，無法完美地吻合實驗觀察到的峰包，這一結果證實了氮氧化物相在薄膜中確實存在的結論。

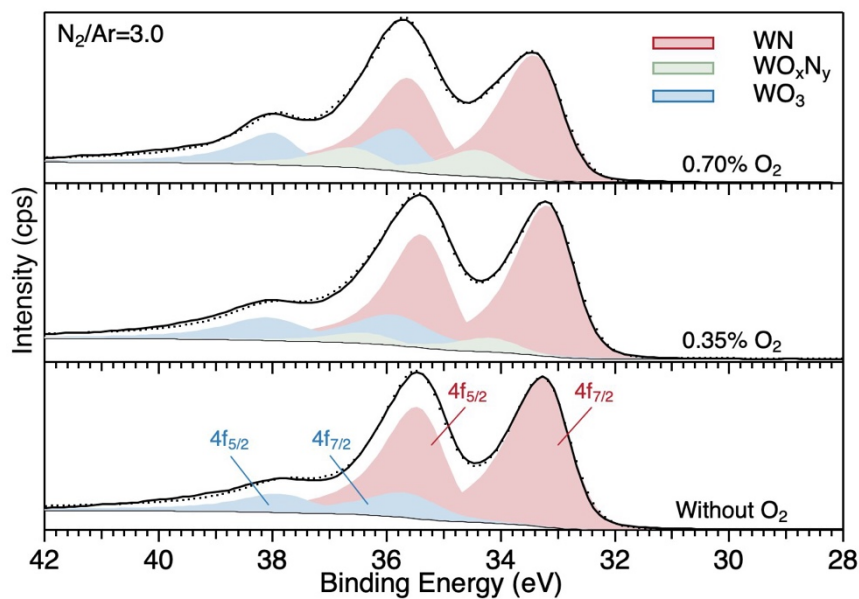


圖 3.29 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 3.0 下使用不同 O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的 W 4f 圖譜。

本實驗進一步對氮氣氫氣比例為 3.0 的樣品進行微量氧的摻雜研究。在氮氣氫氣比例 3.0 並通入氧氣的條件下，一個顯著的現象被觀察到：施加於靶材上的電流明顯降低。

這種電流的降低可能源於靶材表面氧化程度的增加，導致其導電性發生變化，為了避免鍍率過度下降導致製備時間過長，影響實驗效率，並且為了避免靶材毒化導致薄膜組成的不穩定性和重複性問題，基於這些考慮，本實驗採取了更微量的氧氣摻雜，即 0.35、0.70% 的氧氣流量比例。

XPS 分析結果如圖 3.29 所示，無論是否摻雜氧氣，W-N 相的束縛能均穩定維持在約 33 eV。隨著氧氣流量的增加，位於 34 eV 處的氮氧化物峰面積也隨之增大，這反映了氧原子逐漸參與薄膜形成的過程。然而，值得注意的是，在這些條件下，W-N 相的面積仍顯著大於 W-O 相的面積。這意味著在高氮氣氬氣比例下，薄膜對氧的吸收和反應可能存在某種程度的抑制效應，這一系列的觀察結果與氮氣氬氣比例為 1.0 時的情況形成鮮明的對比。

表 3.15  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例沉積之  $WN_x$  薄膜的 X 光光電子能譜定量結果。

Sample	N	O	W	(N+O)/W
No $O_2$	0.336	0.269	0.395	1.53
0.7% $O_2$	0.255	0.371	0.374	1.67
1.4% $O_2$	0.227	0.399	0.374	1.68
2.1% $O_2$	0.242	0.417	0.341	1.93

除此之外，本研究在  $N_2/Ar$  流量比為 1.0 的條件下，對不同  $O_2$  流量下所沉積之  $WN_x$  薄膜進行定量分析。結果發現，薄膜中氮原子與氧原子的比例總和維持在約 0.63%。隨

著通入的氧氣流量比例增加，薄膜中的氧原子比例隨之上升，這表明氧原子逐漸取代了晶格中的氮原子位置，如表 3.15 所示。



表 3.16  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的 X 光光電子能譜定量結果。

Sample	N	O	W	(N+O)/W
No $O_2$	0.360	0.325	0.315	2.17
0.35% $O_2$	0.290	0.345	0.365	1.74
0.70% $O_2$	0.344	0.368	0.288	1.91

接著針對在  $N_2/Ar$  流量比為 3.0 的條件下，不同  $O_2$  流量下所沉積之  $WN_x$  薄膜進行定量分析，可以觀察到隨著通入的氧氣流量比例增加，薄膜中的氧原子比例隨之增加，與在  $N_2/Ar$  流量比為 1.0 下通入不同氧氣流量所沉積之  $WN_x$  薄膜的定量結果變化趨勢一致，如表 3.16 所示。

### 3.3.4 電催化氮氣還原反應

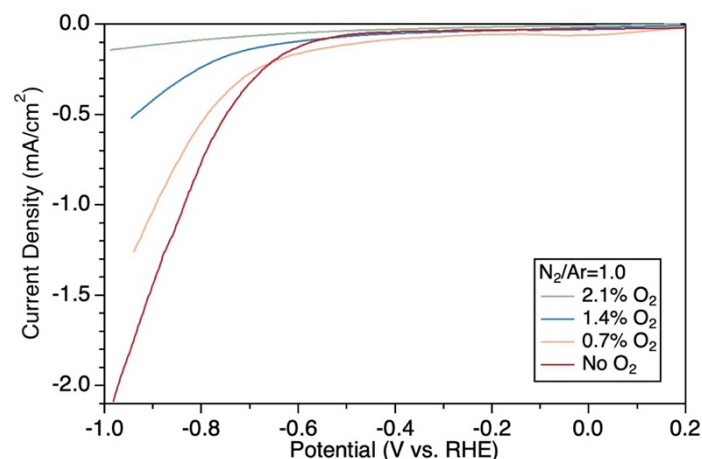
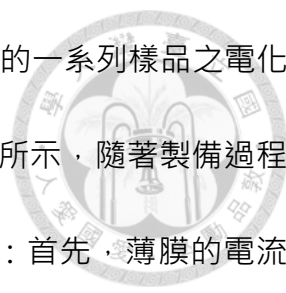


圖 3.30  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的線性掃描伏安曲線。



在氮氣氫氣比例為 1.0 的條件下，通入不同氧氣流量比例製備的一系列樣品之電化學結果，首先對這些樣品進行了線性掃描伏安法測試，如圖 3.30 所示，隨著製備過程中氧氣流量比例的增加，所得薄膜的電化學性能出現了顯著變化：首先，薄膜的電流密度呈現逐漸降低的趨勢；其次，反應的起始電位也隨之增加。

根據先前的文獻研究，已知氮化鎢呈現金屬性質<sup>46</sup>。然而，鎢氮氧化物 ( tungsten oxynitride ) 則展現出半導體特性，且當該氮氧化物中的氧含量較高時，其能帶寬度會隨之增加<sup>47,48</sup>。而此能帶間隙的擴大的結果，可能造成薄膜的電化學性能產生影響，最明顯的就是導電性的降低。然而，在本實驗中並未直接進行紫外-可見光譜測量來驗證能隙的變化，本研究當前對能隙增加的推論主要基於先前的研究結果，以及實驗察到的電化學行為變化。當對這一系列樣品施加相同的電位時，能帶間隙較大的樣品由於導電性較差，會出現更顯著的 IR 降 ( IR drop ) 現象，材料的電阻導致電位的損失，使得實際施加在薄膜上的電位小於外加電位。

除此之外，薄膜本身的電催化性能，特別是對氮氣分子的吸附能力，也可能在很大程度地影響了電流密度的變化。為了更全面地理解氧氣流量比例對薄膜電催化性能的影響，建議進行動力學分析，例如 Tafel 斜率的測定和電化學阻抗譜 ( EIS ) 測試，可以深入了解電極及電解質界面的電荷轉移過程，這將有助於量化 IR 降的影響，並進一步驗證本研究之推論。

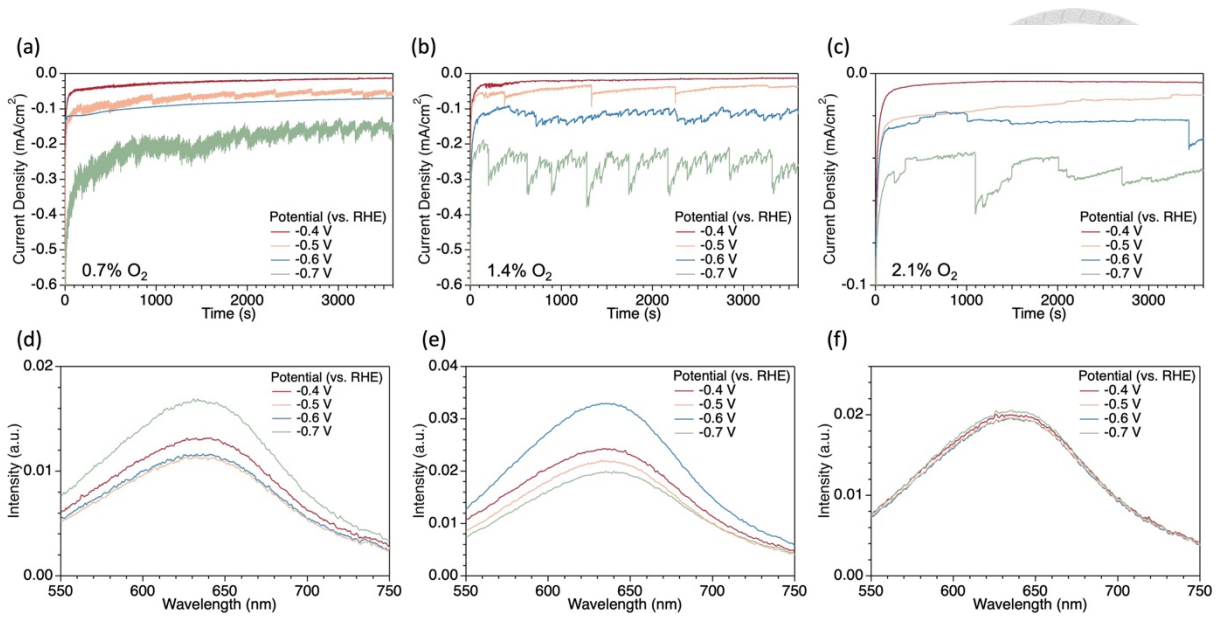
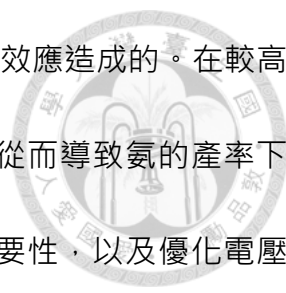


圖 3.31  $N_2/Ar$  流量比例為 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的電流-時間曲線。  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( d ) 0.7% ( e ) 1.4% ( f ) 2.1%  $O_2$  所沉積之  $WN_x$  薄膜的紫外-可見光吸收光譜。

針對氮氣氫氣比例為 1.0 且摻雜微量氧氣的樣品進行氮氣還原電催化反應，通過紫外-可見光譜測量吸收度後，結合預先建立的檢量線得到了氨的產率數據。這些結果呈現如圖 3.31 ( a )、( b )、( c ) 所示。對於通入 0.7% 氧氣流量比例的樣品，實驗結果顯示隨著施加電壓的增加，氨的產率呈現明顯的上升趨勢，這種趨勢符合理論預期，即較高的電壓通常能夠提供更多的能量來驅動氮氣還原反應，從而產生更多的氨。

然而，對於氧氣流量比例 1.4% 下所製備的樣品，觀察到了一個有趣的現象，隨著電壓從 -0.5 V 增加到 -0.7 V，氨的產率先升後降，分別達到 0.80、1.51 和 0.67  $\mu g/h$ ，如圖 3.32 所示。理論上隨著電壓的上升，產率應該持續增加，但實際結果顯示在電壓超



過 $-0.6\text{ V}$ 後，產率反而下降。這種現象可能是由於析氫反應的競爭效應造成的。在較高的電壓下，析氫反應變得更加顯著，與氮氣還原反應競爭電子，從而導致氨的產率下降。這一發現突顯了在電催化氮還原過程中，控制反應條件的重要性，以及優化電壓參數以平衡目標反應和副反應的必要性。

對於氧氣流量比例提高到 2.1% 下製備的薄膜在進行電催化反應後，觀察到一個全新的現象。在這種條件下，無論施加多大的電壓，氨的產率都維持約  $0.64\text{ g/h}$ 。為了解釋這一現象，結合電流數據來進行分析，如圖 3.30 所示，當對此樣品施加小於 $-0.7\text{ V}$ 的電壓時，電流值並沒有顯著的變化。這種電流穩定性暗示著在這個電壓範圍內，真正的電催化反應可能尚未開始進行，檢測到的氨可能並非來自氮氣還原反應，而是源於薄膜樣品本身在該電位區間下的分解。若要進一步驗證這一推論，建議進行一系列對照實驗，具體而言，可以在 $-0.5\text{ V}$ 至 $-0.8\text{ V}$ 的電壓範圍內，分別進行填充純氮氣和純氫氣的實驗，通過比較這兩組實驗中氨的產率，可以確定檢測到的氨是否確實來自氮氣還原反應，還是僅僅是樣品本身的分解產物。

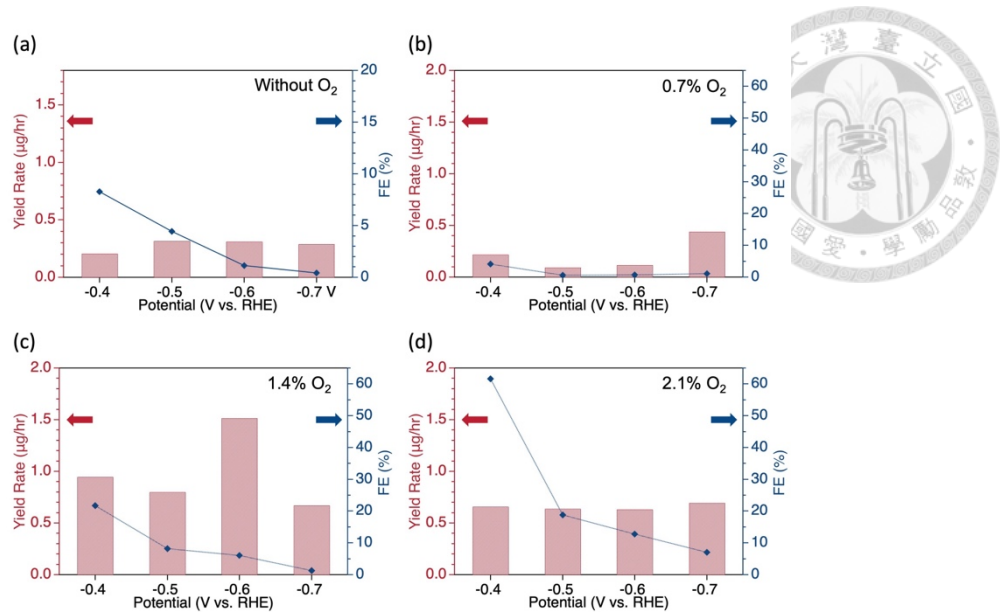


圖 3.32 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 1.0 下 ( a ) 無通入 ( b ) 0.7% ( c ) 1.4% ( d ) 2.1% O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的氮產率及法拉第效率。

透過計算不同條件下的法拉第效率，如圖 3.32 所示，觀察到一個普遍現象：無論樣品通入多少氧氣，法拉第效率都隨著施加電位的增加而遞減。這一趨勢再次凸顯了氮氣還原反應在高電位下受到析氫反應的顯著抑制。對於通入 0.7% 氧氣的樣品，其法拉第效率與未通氧的樣品相近，在相對可逆氫電極 -0.6 V 和 -0.7 V 下，法拉第效率皆僅約 1%，顯示出較低的活性。為了解釋這一現象，需要結合薄膜的組成分析，如圖 3.28 所示，通入 0.7% 氧氣後，薄膜中的 W-N 相較未通氧樣品明顯減少，而氧化鎢的含量顯著增加。此外，還觀察到少量氮氧化物的形成。這些組分變化直接影響了薄膜的電催化性能。值得注意的是，先前的文獻報導指出，氧化鎢對氮氣還原反應的活性較低<sup>49</sup>，因此不是本研究中氮生成的主要來源，本研究推測在這種低氧氣流量比例條件下，



薄膜經過電催化的氮產物主要來自於剩餘的 W-N 相和新形成的氮氧化物，這一推論將在後續的 X-ray 光電子能譜分析中得到進一步驗證。

然而，當氧氣流量比例提高到 1.4%時，觀察到法拉第效率的顯著提升，在相對可逆氫電極-0.6 V 和-0.7 V 下，法拉第效率分別達到了 6.01%和 1.23%，這一變化暗示著薄膜組成有利於氮氣還原的變化，由於薄膜中氮氧化物的含量增加，其與氧氣流量比例 0.7%下的樣品在相似的電流大小下，具有更高的氮產率，使得薄膜具有更佳活性。當氧氣流量比例進一步提高到 2.1%時，法拉第效率出現了更加顯著的提升，在相對可逆氫電極-0.6 V 和-0.7 V 下，法拉第效率分別高達 12.80%和 7.04%，這一結果強烈支持了先前關於氮氧化物具有氮氣還原活性的推論。

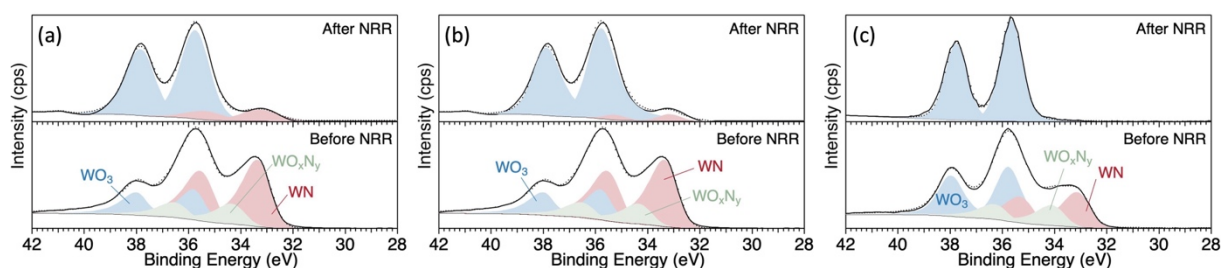


圖 3.33  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之

$WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 W 4f 能譜圖。

接著，使用 XPS 量測在電催化反應前後的薄膜變化。首先，從 W 4f 的光電子能譜中，如圖 3.33 所示，觀察到無論樣品通入多少氧氣，在經過電化學反應前後都呈現出顯著的變化，最引人注目的是，原本位於 33.3 eV 處的 W-N 相峰強度明顯減弱。對於

通入 2.1% 氧氣流量的樣品，W-N 相幾乎完全消失，取而代之的是位於束縛能 35.8 eV 處的氧化鎢訊號顯著增強。值得注意的是，對於通入 0.7% 及 1.4% 氧氣流量的樣品，除了觀察到樣品分解的現象外，還可發現電催化後 W-N 相的束縛能略微下降至 33.0 eV，這表明鎢元素發生了部分還原。

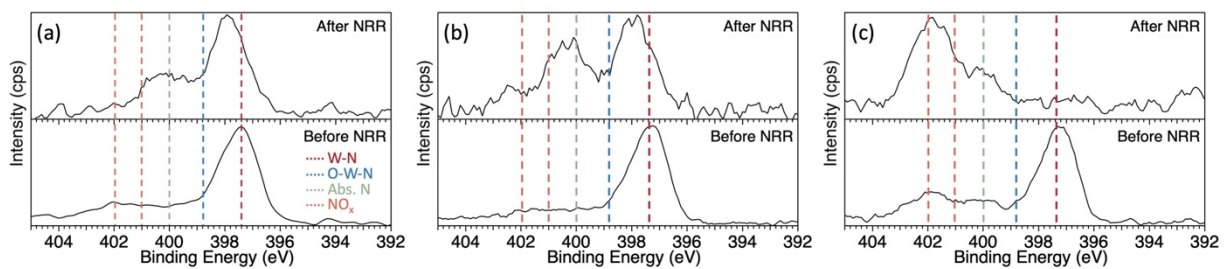


圖 3.34  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 N 1s 能譜圖。

N 1s 的光電子能譜也提供了豐富的資訊，如圖 3.34 所示，在反應後的樣品中，除了剩餘的 397.4 eV 處的 W-N 相訊號外，還觀察到了位於 401 eV 和 402 eV 處的新峰，歸屬為  $NO_x$  物種，它們可能來自於反應過程中生成的氮氧化物，以及電解液中的  $NO_x$  物種吸附在薄膜表面。值得特別指出的是，對於通入 2.1% 氧氣的樣品，397 eV 處的氮化鎢信號完全消失，這與 W 4f 圖譜的觀察結果高度一致，進一步證實了高氧氣流量比例下薄膜表面的顯著變化。

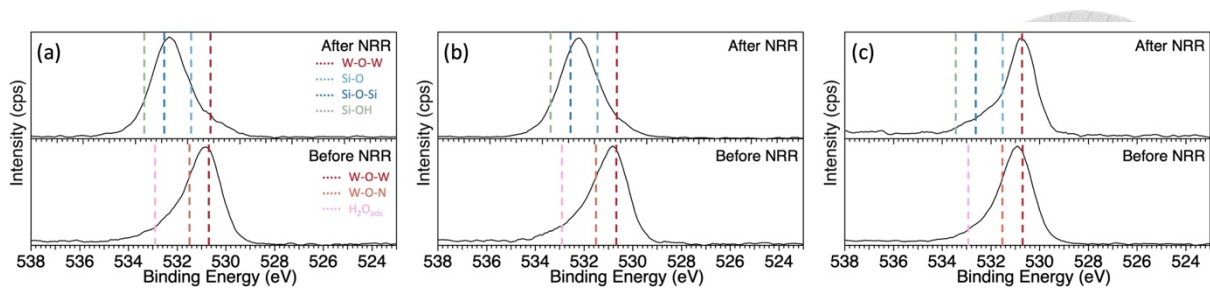


圖 3.35  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 O 1s 能譜圖。

除此之外，在 O 1s 的光電子能譜中，如圖 3.35 所示，原本的氧化鎢以及氮氧化物峰逐漸轉變為二氧化矽的特徵峰，表示薄膜在電催化反應後已分解，所測得 Si 基材與氧的鍵結。

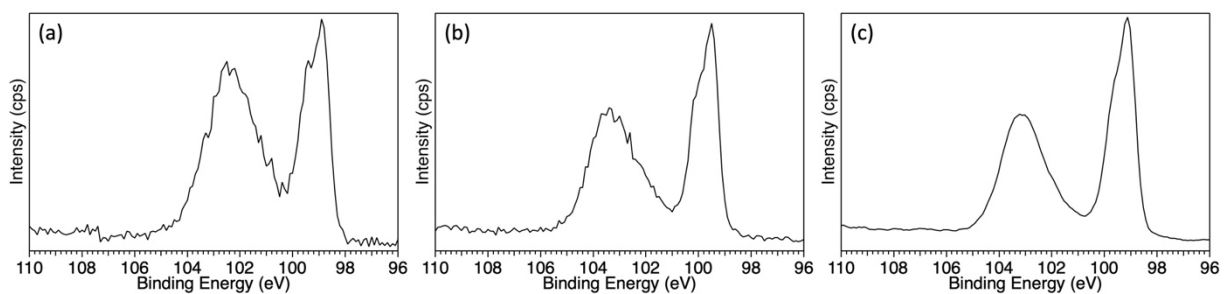


圖 3.36  $N_2/Ar$  流量比例 1.0 下使用 ( a ) 0.7% ( b ) 1.4% ( c ) 2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化後的 Si 2p 能譜圖。

在 Si 2p 光譜中，如圖 3.36 所示，可以觀察到無論通入多少氧氣流量比例，電催化後的樣品均顯示出  $Si^0$  和  $SiO_2$  的訊號。儘管這些樣品與氮氣氫氣流量比為 3.0 的樣品一樣，均具有  $WN$  相，但在通氧的樣品中出現了氮氧化物，而氮氧化物的存在提升了電



催化反應的法拉第效率和產率，但這是由於薄膜的穩定性降低，使得通氧樣品較不通氧的樣品更容易分解。

表 3.17  $N_2/Ar$  流量比例為 1.0 下使用 0.7%、1.4%、2.1%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜透過 W 4s 及 Si 2p 的光電子能譜面積求得之鎢與矽的相對含量。

Sample	Area		W/Si
	W	Si	
No $O_2$	5048.9	14323.8	0.0336
0.7% $O_2$	1162.6	1310.9	0.0256
1.4 % $O_2$	613.5	2905.8	0.0201
2.1 % $O_2$	1232.45	3832.9	0.0168

根據表 3.17 所計算出的鎢與矽的相對含量可知，隨著氧氣流量比例的增加，鎢與矽的相對含量逐漸降低，這表明電催化後殘留在樣品中的鎢含量隨之減少。結合前述的 W 4f 和 O 1s 光譜結果，可以進一步證實，相較於未通入氧氣所沉積的樣品，含有氮氧化鎢的樣品更容易發生分解反應。

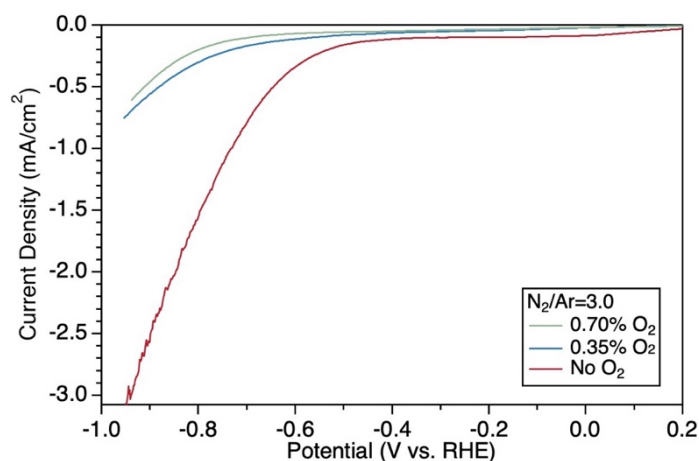


圖 3.37  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的線性掃描伏安曲線。

在本研究中，還探討了氮氣氬氣比例為 3.0 的條件下，通入少量氧氣後薄膜的電化學行為變化，如圖 3.37 所示。通過線性掃描伏安法 (LSV) 測量，觀察的現象驗證了先前的一些假設。首先，比較通入少量氧氣和未通氧氣製備的薄膜樣品，結果顯示通氧樣品的電流密度相較於未通氧樣品明顯降低，這一現象與先前推測關於能帶間隙造成的影響一致，亦即通入氧氣後，薄膜的能帶間隙增加，導致其導電性下降，進而產生 IR 降，使得電流下降。

進一步分析發現，氮氣氬氣比例為 3.0 的樣品系列與先前的 1.0 樣品系列呈現出相似的趨勢。具體而言，隨著氧氣流量比例的增加，製備出的樣品電流密度逐漸降低，同時反應的起始電位也隨之增加，意味著薄膜中氧的含量對於電化學性能的影響具有普遍性。

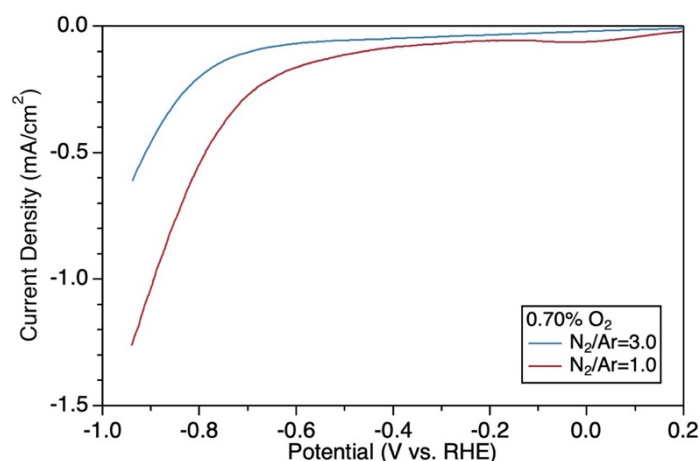
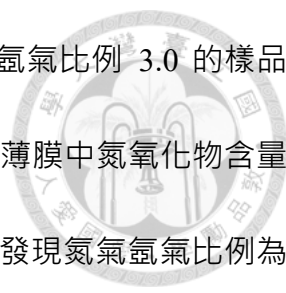


圖 3.38 在不同  $N_2/Ar$  流量比例時於相同氧氣流量比例下沉積之  $WN_x$  薄膜的線性掃描伏安曲線。



然而，比較同樣通入 0.7% 氧氣流量比例的樣品時，發現氮氣氫氣比例 3.0 的樣品之電流密度較比例為 1.0 的樣品小，如圖 3.38 所示。這一結果反映薄膜中氮氧化物含量比例對電化學性能亦會造成影響。通過分析圖 3.28 以及圖 3.29，發現氮氣氫氣比例為 1.0 且通入 0.7% 氧氣的樣品中，雖然通氧導致了具有氮氣還原電催化活性的 WN 相減少，但同時形成了一定比例的氮氧化物，而在氮氣氫氣比例為 3.0 的樣品中，這種氮氧化物的形成比例相對較低。結合多項文獻報導，普遍認為氮氧化物同樣具有催化活性<sup>41, 42, 51-53</sup>，基於這一認知，本研究推論氮氣氫氣比例為 1.0 且通入 0.7% 氧氣的樣品表現出較高的電流密度，是由於其中較高比例的氮氧化物所致，這些氮氧化物可能在電催化過程中扮演了重要角色，彌補了部分 WN 相減少帶來的活性損失。

這一發現對於理解薄膜的電催化機理具有深遠意義，在評估薄膜的電催化性能時，不能僅僅關注單一相的含量，而應該綜合考慮多種活性相的協同作用。氮氧化物的存在可能通過多種方式影響電催化過程，例如提供新的活性位點，或者調節反應中間體的吸附強度等等。

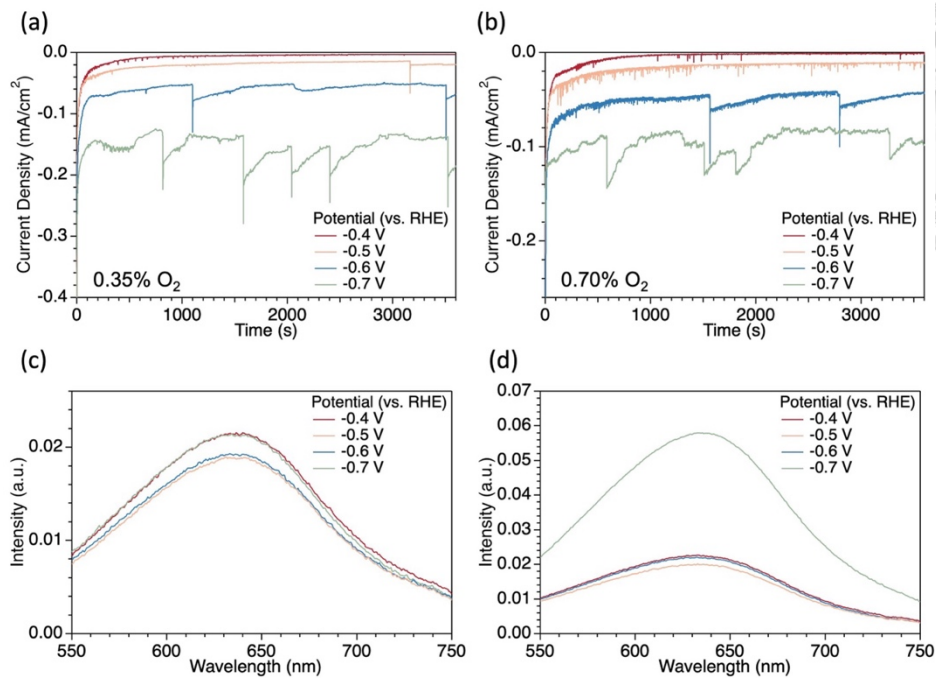


圖 3.39  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的電流-時間曲線。  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( c ) 0.35% ( d ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜的紫外-可見光吸收光譜。

透過紫外-可見光譜做定量分析，如圖 3.39 ( a ) 、 ( b ) 所示，結果顯示在  $-0.5V$  、  $-0.6V$  和  $-0.7V$  vs. RHE 的電位下，0.35% 氧氣條件的氮產率分別為 0.6200、0.7548 和 0.7548  $\mu g/h$ ，而在 0.7% 氧氣條件下，相應的產率為 0.6560、0.7855 和 3.1336  $\mu g/h$ 。這些數據同樣揭示了一個趨勢：隨著還原電位的增加，氮產率呈上升趨勢，特別是在 0.7% 氧氣條件下，在  $-0.7V$  時出現了顯著的產率跳躍。

如圖 3.39 ( c ) 、 ( d ) 所示，接著觀察在相對可逆氫電極  $-0.6V$  、  $-0.7V$  下，對於引入 0.35% 的氧氣所製備的樣品，電流密度相較於無通氧的樣品有明顯下降，但仍維持

在一個相對較高的水平。當氧氣濃度進一步增加到 0.7%時，電流密度顯著降低，約為引入 0.35%氧氣條件下的一半。比較這些結果與無氧條件下的數據，對於 0.35%氧氣流量比例下製備的樣品，不論在什麼電位下，其產率與無通氧的樣品相比並無顯著提升。然而，當氧氣濃度增加到 0.7%時，在高負電位 (-0.7V) 下觀察到了顯著的氨產率提升。這一現象暗示著，在特定的電位和氧氣濃度組合下，可能形成了有利於 NRR 的表面結構。

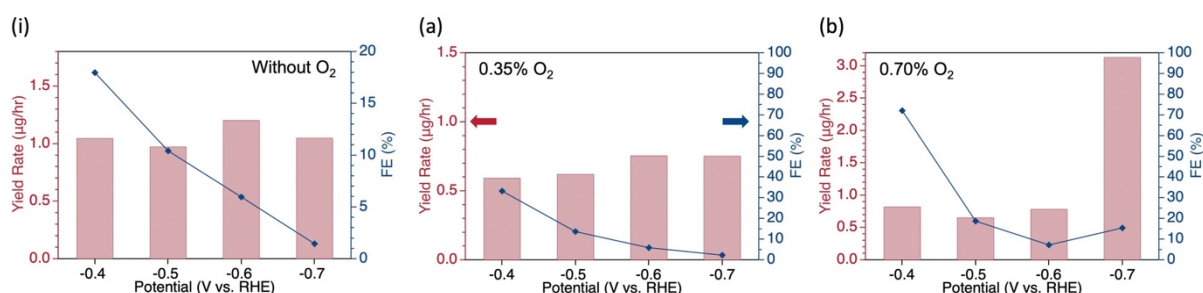
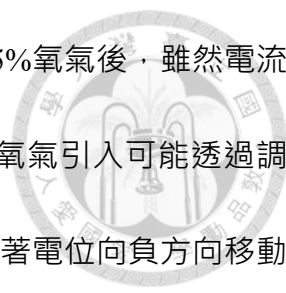


圖 3.40 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 3.0 下 ( a ) 無通入 ( b ) 0.35% ( c ) 0.70% O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄膜的氨產率及法拉第效率。

為了評估催化過程的效率，計算了不同條件下的法拉第效率，如圖 3.40 所示，結果顯示在 0.35%氧氣條件下，-0.5V、-0.6V 和-0.7V 電位的法拉第效率分別為 13.6392%、5.8563%和 2.2969%。相比之下，0.7%氧氣條件下的法拉第效率分別為 18.6769%、7.1515%和 15.3720%。這些數據反映了一個複雜的趨勢：法拉第效率並未隨電位而形成規律的變化，在不同氧氣濃度下的樣品表現出不同的變化模式：在無氧條件下，雖然觀察到最高的電流密度，但法拉第效率相對較低，這意味著高電流並不一定導致高效



的氮還原，即大部分的電流可能用於競爭的析氫反應。在引入 0.35% 氧氣後，雖然電流密度降低，但法拉第效率在某些電位下有所提高，意味著適量的氧氣引入可能透過調節催化劑表面結構，提高了 NRR 的選擇性。在大多數情況下，隨著電位向負方向移動，法拉第效率呈下降趨勢。然而，在 0.7% 氧氣條件下，在 -0.7V 的電位時，儘管電流密度降低，但同時觀察到氮產率和法拉第效率的顯著提升，這現象表明在特定條件下，催化劑可能達到了一個最佳的表面狀態，不僅提高了氮氣活化效率，還抑制了競爭反應。

這些觀察結果揭示了電流、氮產率和法拉第效率之間的複雜關係，以及氧氣濃度在調節這些參數中的關鍵作用。高電流密度不一定導致高效的氮還原，而適當的氧化可能通過調節催化劑表面結構，優化 NRR 的選擇性和效率。本研究提出了一個可能的機制來解釋氧氣濃度對 NRR 性能的影響。在無氧條件下，WN 相可能較為穩定，提供了較高的初始活性，導致較高的電流密度和氮產率。然而，缺乏氧化物可能限制了催化劑調節氮氣吸附強度的能力，導致相對較低的法拉第效率。當引入氧氣時，部分 WN 被氧化形成  $WO_xN_y$  和  $WO_3$ ，這種適度的氧化可能優化了催化劑表面，提高了 NRR 的選擇性，但同時也減少了活性位點的數量，導致電流密度和氮產率略有下降。

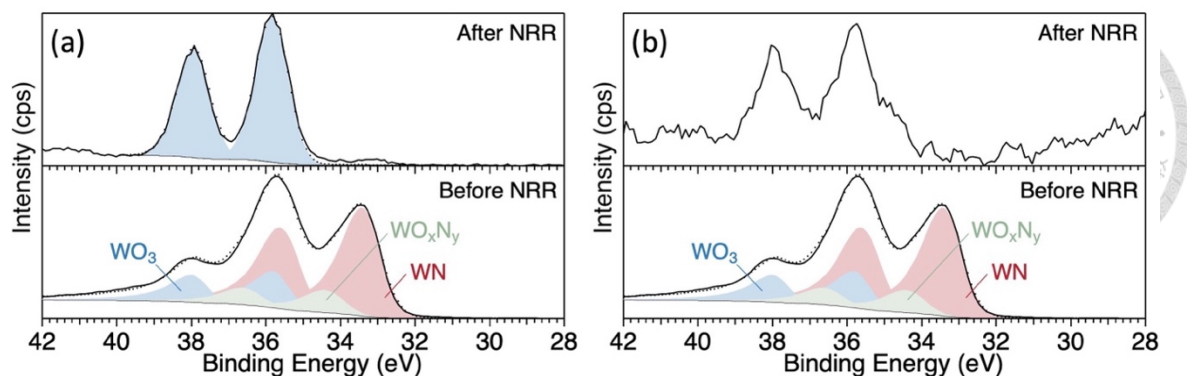


圖 3.41  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 W 4f 能譜圖。

觀察 W 4f 圖譜，如圖 3.41 所示，無論是在 0.35% 還是 0.70% 氧氣下製備的樣品，在經過電催化反應後，W-N 相幾乎完全消失，表明在電催化過程中，催化劑的氮化物結構不穩定，僅留下  $WO_3$  相的特徵峰。然而，W-N 相到  $WO_3$  的轉變過程需要進一步研究，以了解是否存在中間態（如  $WO_xN_y$ ），以及這些中間態在催化過程中的潛在作用。

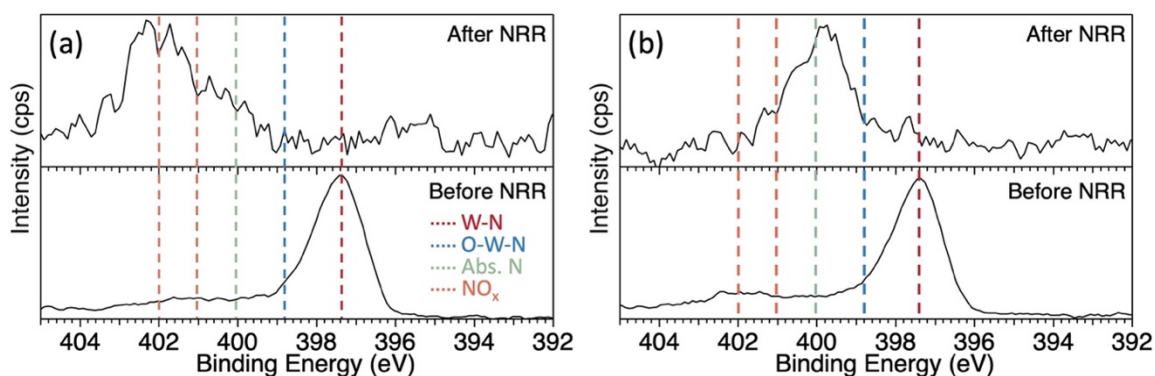


圖 3.42  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化反應前後的 N 1s 能譜圖。

N 1s 圖譜的分析結果進一步證實了 W 4f 圖譜的發現，如圖 3.42 所示，在反應後 W-N 鍵的峰同樣消失，進一步證實了氮化物結構的不穩定性，且在反應後僅存 NO<sub>x</sub> 訊號，可能來自於多個來源：電解質中殘留的硝酸根離子、NRR 過程中形成的中間產物或氮氣的不完全還原產物。除此之外，在 XPS 儀器相同掃描次數的條件下，反應後樣品的 N 1s 圖譜顯示訊噪比明顯降低，這一現象反映了樣品表面氮元素含量的顯著減少，也可能是樣品表面均勻性的降低，導致的表面重構的影響，而增加了背景雜訊。

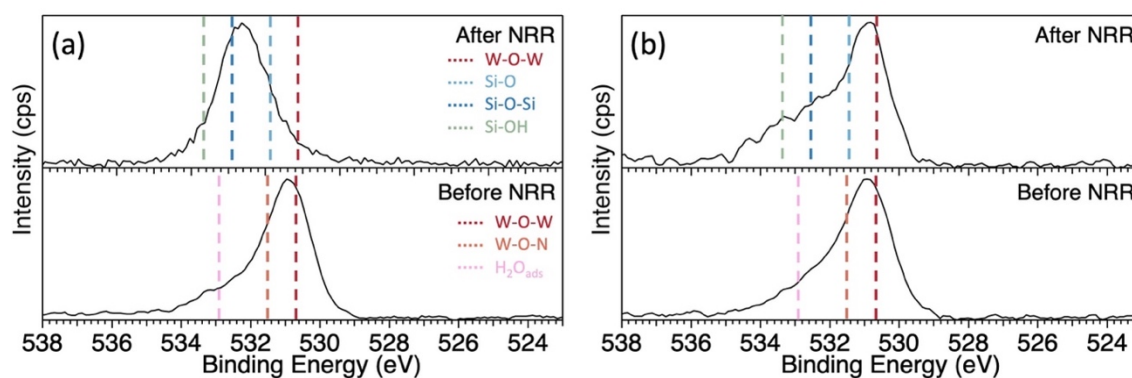


圖 3.43 N<sub>2</sub>/Ar 流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70% O<sub>2</sub> 流量比例所沉積之 WN<sub>x</sub> 薄

膜於電催化反應前後的 O 1s 能譜圖。

而在 O 1s 圖譜中，如圖 3.43 所示，可以觀察到對於通入 0.35% 氧氣的樣品，保有較多的 WO<sub>3</sub> 以及 WO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>，而對於通入 0.70% 氧氣的樣品，束縛能往更高處偏移，主要的相為 SiO<sub>2</sub>，來自薄膜分解後露出的 Si 基材氧化後所產生之本徵氧化物，意味著對於通入更高氧氣的薄膜樣品穩定性更差、更易分解。

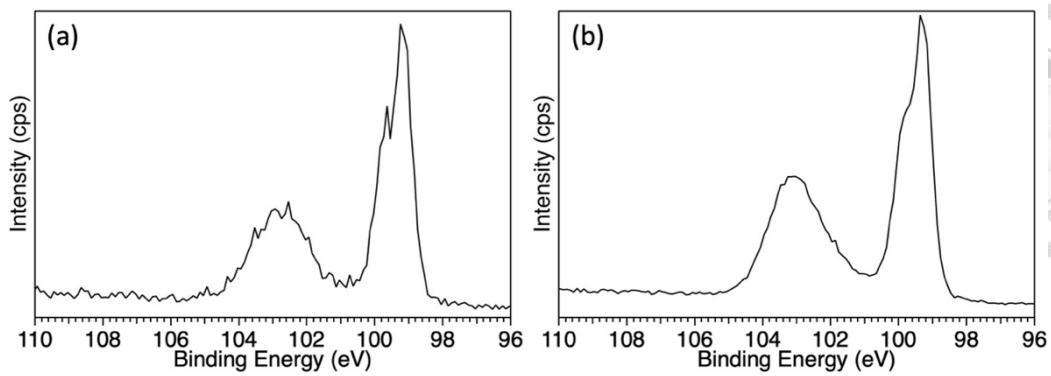


圖 3.44  $N_2/Ar$  流量比例 3.0 下使用 ( a ) 0.35% ( b ) 0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜於電催化後的 Si 2p 能譜圖。

在 Si 2p 光譜中，如圖 3.44 所示，可見無論氧氣流量比例如何變化，電催化後的樣品均呈現  $Si^0$  與  $SiO_2$  的訊號。此結論進一步證實，雖然氮氧化物的存在可以提高電催化反應的法拉第效率和產率，但也使薄膜的穩定性下降，導致其相較於不通氧的樣品更易分解。

表 3.18  $N_2/Ar$  流量比例為 3.0 下使用 0.35%、0.70%  $O_2$  流量比例所沉積之  $WN_x$  薄膜透過

W 4s 及 Si 2p 的光電子能譜面積求得之鎢與矽的相對含量。

Sample	Area		W/Si
	W	Si	
No $O_2$	8493.4	3809.9	0.2124
0.35% $O_2$	76.1	1845.0	0.0420
0.70% $O_2$	6833.6	571.3	0.0039

根據表 3.18 鎢與矽的相對含量結果顯示，薄膜中殘留的鎢比例會隨著通入氧氣流量的增加而顯著下降。在通入 0.35% 氧氣流量比的條件下，所沉積薄膜的鎢與矽相對比例雖然明顯降低，但仍高於在  $N_2/Ar$  流量比為 1.0 的條件下（無論是否通入氧氣）所沉

積的樣品。值得注意的是，在相同的 0.7% 氧氣流量比條件下， $N_2/Ar$  流量比為 3.0 的樣品較 1.0 的樣品表現出更不穩定的特性，這種不穩定性進一步加劇了薄膜的分解現象。

未來的研究方向可能包括探索更廣泛的氧氣流量比例範圍，以確定最佳的反應條件；深入研究氧氣在反應過程中的具體作用，包括它是否參與了中間體的形成，以及其對氮氣分子的吸附能力和活化效率。這一現象表明，在濺鍍時通入過高的氧氣可能導致催化劑表面過度氧化，減少了活性位點或導致樣品不穩定性提高，從而影響了整體的催化活性。

總的來說，本研究通過系統比較不同氮氣和氫氣比例以及氧氣流量比例下製備的薄膜樣品，揭示了薄膜組成和結構對其電催化性能的深遠影響。特別是發現了氮氧化物的存在可能在電催化過程中扮演了關鍵角色，這為優化薄膜製備和提高電催化效率提供了新的思路。未來的研究應該聚焦於精確控制氮氧化物的含量，以及深入理解其在電催化反應中的具體作用機制，這不僅有助於開發更高效的氮氣還原電催化材料，也為相關領域的基礎研究和應用開發提供了重要的科學依據。


## 第四章 結論與未來展望



### 4.1 結論

本研究深入探討了氮化鎢薄膜的組成、結構及其在電催化氮氣還原反應中的應用。研究結果揭示了氮氣氫氣比例對薄膜組成和性質的重要影響。在較低的氮氣/氫氣比 (1.0) 下，形成了氮含量較低的  $W_2N$  相，且鎢呈現較低價態。隨著氮氣/氫氣比的增加，薄膜中的氮含量逐漸上升，當比例達到 3.0 時，生成了具有較高鎢價態的  $WN$  相。透過控制基材溫度的實驗進一步證實了相的轉變過程：在氮氣氫氣比為 1.0 時，隨著基材溫度從室溫升至  $800^{\circ}C$ ，薄膜中的氮以氮氣形式逐漸釋出。然而，在氮氣氫氣比為 3.0 時，當溫度從室溫升至  $500^{\circ}C$  時，薄膜並未繼續釋放氮氣，X-ray 繞射圖譜中觀察到明顯的峰值變化，這一現象表明，在  $500^{\circ}C$  下，不同的氮氣氫氣比會導致相轉變的發生。本研究還對比了不同氮氣氫氣比樣品的電催化氮氣還原反應性能。結果顯示， $WN$  相較  $W_2N$  相表現出更高的法拉第效率和電流密度。然而，後續的 XRD 和 XPS 分析揭示，無論在何種氮氣氫氣比下製備的薄膜，在電化學反應後均發生了分解，甚至檢測到了 Si 基材的訊號。這一發現意味著觀察到的高法拉第效率和高產率並非完全源於電催化過程，而部分來自薄膜本身的分解。

此外，本研究還探索了通入微量氧氣進行摻雜的效果。由於氧的電負性高於氮，希望藉此提高薄膜中鎢的價態。實驗結果顯示，不論在氮氣/氫氣比為 1.0 或 3.0 的條件



下，通入微量氧氣後製備的薄膜均呈現 WN 相。理論上，氧的摻雜會增加薄膜的能帶差，導致導電性下降，進而產生更大的 IR 降。這意味著氧摻雜樣品需要更高的電位才能啟動反應。然而，實驗中觀察到的法拉第效率反而更高，這可能暗示通氧樣品可能由於氮氧化物的生成，變得較未通氧樣品更易分解、更不穩定。總的來說，本研究結果強調了製備條件對薄膜性質和催化性能的顯著影響，同時也揭示了當前催化劑穩定性的挑戰。

## 4.2 未來展望

在未來的研究中，對薄膜進行全面的機械性質量測將是一個重要的方向，特別是研究薄膜應力對氮氣還原電催化反應的影響，這能夠幫助理解薄膜結構與其催化性能之間的關係。此外，薄膜的晶體學特性，尤其是優選取向 ( preferred orientation )，可能會顯著影響薄膜的性質和性能。先前的文獻研究中，以氮化鈦 ( TiN ) 為例<sup>35</sup>，揭示了其面心立方 ( FCC ) 結構在不同晶面上表現出的獨特性質，特別是在(111)和(100)取向上，觀察到了有趣的終止表面 ( terminated surface ) 和原子排列特徵。在(100)取向中，研究發現表面平面同時包含鈦和氮原子，且鈦原子比氮原子略微更多表面下方收縮，而在(111)取向上，可以形成單一元素終止的表面。若將這種非對稱的結構應用於氮氣還原電催化反應，可能會影響表面的反應活性位點的分布，也就是這些結構的差異可能對氮氣還原反應中的 Mars-van Krevelen ( MvK ) 機制產生影響，特別是在氮氣還原

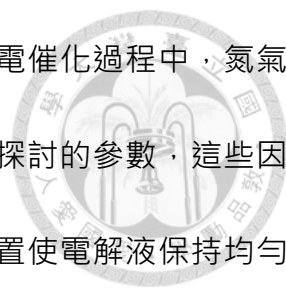
和氮缺陷生成速率方面。例如，(100)面上鈦原子的向內收縮有可能影響氮氣分子的吸附和活化過程，而(111)面上氮終止表面可能改變表面氮原子的反應活性。



考慮到氮化鎢 (WN) 同樣具有立方結構，可以推測它可能展現類似的表面結構趨勢，雖然 WN 的具體結構可能因其原子半徑、電子結構等因素而與 TiN 有所不同，但可以預期在(100)和(111)取向上可能觀察到相似的表面終止現象。這種不同取向的 WN 表面可能提供不同的活性位點分布，影響氮氣的吸附、解離和還原過程，進而改變整體的催化效率和選擇性。最後，為了全面評估薄膜催化劑的性能，建議使用 X-ray 吸收光譜來研究反應過程中，或是反應前後的催化劑表面變化。

此外，關於樣品表面產生本徵氧化物這一現象，可以進一步思考如何利用或解決這個問題。先前的文獻報導指出，在析氫反應中，WN 比  $WO_3$  具有更強的活性，而 WN 生長在  $WO_3$  上形成的 WN/ $WO_3$  薄膜，其活性則介於兩者之間<sup>54</sup>。在本研究中，樣品呈現出  $WN_x$  表面有本徵氧化物的結構，這種特殊結構是否能抑制析氫反應，從而進一步提升氮氣還原反應的效率，值得深入探討，可能為優化電極材料的設計和性能提供新的思路，對於提高氮氣還原反應的效率具有潛在的重要意義。

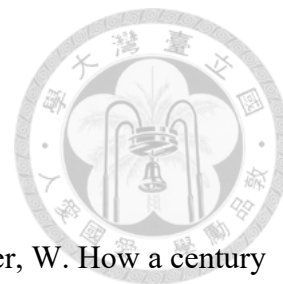
在電化學系統的改進方面，當前研究中採用的方法仍有提升空間。參考先前文獻報導<sup>55</sup>，引入酸捕集器 (含 0.05 M  $H_2SO_4$  水溶液) 和鹼性捕集器 (含 1.0 M KOH 水溶液) 的方法可以有效去除可能存在的氨氣和氮氧化物等污染物，這將顯著提高實驗數



據的準確性和可靠性。這種改進能確保產物分析的精準度。而在電催化過程中，氮氣的通入流速以及在溶液中氮氣達到飽和所需的時間都是值得深入探討的參數，這些因素可能影響反應物的供應和產物的生成速率，此外，引入攪拌裝置使電解液保持均勻旋轉，不僅能夠促進物質傳遞，還能確保反應環境的一致性，有助於提高實驗的可重複性和可靠性。談到實驗的可重複性，這無疑是評估任何催化系統性能的關鍵指標之一。然而， $WN_x$  薄膜在反應過程中出現的分解現象可能會導致催化結果難以重現。並且，可以通過電化學阻抗譜 (EIS) 研究界面電荷轉移過程，這些深入的研究將有助於更好地理解薄膜催化劑的反應機制，為進一步優化催化系統提供科學依據。

除此之外，電極的製備技術也可以進一步改善。目前採用的方法是在電極背面使用銅膠黏合，並用絕緣膠帶隔絕不參與反應的薄膜表面，使薄膜與電解液的接觸面積保持在 1 平方公分。然而，薄膜基板為拋光的矽基材，與銅膠的接觸可能會形成肖特基勢壘 (Schottky barrier)，這可能會影響電子的傳輸效率，進而影響整體的催化性能。為了改善這一問題，未來可以考慮採用銀膠作為黏合劑，銀膠具有良好的導電性和較低的接觸電阻，可以有效減少界面處的電子傳輸阻力，從而提高整個系統的電流效率。透過以上這些深入的研究和改進，期許有望開發出更高效、更穩定的薄膜催化劑系統，為氮氣還原反應的實際應用鋪平道路，最終為解決全球氮肥生產和能源存儲等重大挑戰做出貢獻。

## 參考文獻



- (1) Erisman, J. W.; Sutton, M. A.; Galloway, J.; Klimont, Z.; Winiwarter, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience* **2008**, *1* (10), 636-639.
- (2) Afif, A.; Radenahmad, N.; Cheok, Q.; Shams, S.; Kim, J. H.; Azad, A. K. Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *60*, 822-835.
- (3) Ghavam, S.; Vahdati, M.; Wilson, I. A. G.; Styring, P. Sustainable ammonia production processes. *Frontiers in Energy Research* **2021**, *9*, 580808.
- (4) Valera-Medina, A.; Xiao, H.; Owen-Jones, M.; David, W. I. F.; Bowen, P. J. Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science* **2018**, *69*, 63-102.
- (5) Li, X. F.; Li, Q. K.; Cheng, J.; Liu, L.; Yan, Q.; Wu, Y.; Zhang, X. H.; Wang, Z. Y.; Qiu, Q.; Luo, Y. Conversion of dinitrogen to ammonia by FeN<sub>3</sub>-embedded graphene. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (28), 8706-8709.
- (6) Smith, C.; Hill, A. K.; Torrente-Murciano, L. Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13* (2), 331-344.
- (7) Wang, L.; Xia, M.; Wang, H.; Huang, K.; Qian, C.; Maravelias, C. T.; Ozin, G. A. Greening ammonia toward the solar ammonia refinery. *Joule* **2018**, *2* (6), 1055-1074.
- (8) Service, R. F. Liquid sunshine. *Science* **2018**, *361* (6398), 120-123.
- (9) Li, S. J.; Bao, D.; Shi, M. M.; Wulan, B. R.; Yan, J. M.; Jiang, Q. Amorphizing of Au nanoparticles by CeO<sub>x</sub>-RGO hybrid support towards highly efficient electrocatalyst for N<sub>2</sub> reduction under ambient conditions. *Advanced Materials* **2017**, *29* (33), 1700001.
- (10) Huang, H.; Xia, L.; Shi, X.; Asiri, A. M.; Sun, X. Ag nanosheets for efficient electrocatalytic N<sub>2</sub> fixation to NH<sub>3</sub> under ambient conditions. *Chemical Communications* **2018**, *54* (81), 11427-11430.
- (11) Hao, R.; Sun, W.; Liu, Q.; Liu, X.; Chen, J.; Lv, X.; Li, W.; Liu, Y. P.; Shen, Z. Efficient electrochemical nitrogen fixation over isolated Pt sites. *Small* **2020**, *16* (22), 2000015.
- (12) Wang, M.; Liu, S.; Qian, T.; Liu, J.; Zhou, J.; Ji, H.; Xiong, J.; Zhong, J.; Yan, C. Over 56.55% Faradaic efficiency of ambient ammonia synthesis enabled by positively shifting the reaction potential. *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 341.
- (13) Han, L.; Liu, X.; Chen, J.; Lin, R.; Liu, H.; Lu, F.; Bak, S.; Liang, Z.; Zhao, S.; Stavitski, E.; et al. Atomically dispersed molybdenum catalysts for efficient ambient nitrogen fixation. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (8), 2321-2325.

- (14) Huang, L.; Wu, J.; Han, P.; Al-Enizi, A.; Almutairi, T.; Zhang, L.; Zheng, G. NbO<sub>2</sub> electrocatalyst toward 32% Faradaic efficiency for N<sub>2</sub> fixation. *Small Methods* **2019**, *3* (6), 1800386.
- (15) Kim, H. S.; Choi, J.; Kong, J.; Kim, H.; Yoo, S. J.; Park, H. S. Regenerative electrocatalytic redox cycle of copper sulfide for sustainable NH<sub>3</sub> production under ambient conditions. *ACS Catalysis* **2021**, *11* (1), 435-445.
- (16) Zhang, L.; Ji, X.; Ren, X.; Luo, Y.; Shi, X.; Asiri, A. M.; Zheng, B.; Sun, X. Efficient electrochemical N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub> on MoN nanosheets array under ambient conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6* (8), 9550-9554.
- (17) Du, H.-L.; Gengenbach, T. R.; Hodgetts, R.; MacFarlane, D. R.; Simonov, A. N. Critical assessment of the electrocatalytic activity of vanadium and niobium nitrides toward dinitrogen reduction to ammonia. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (7), 6839-6850.
- (18) Yang, X.; Nash, J.; Anibal, J.; Dunwell, M.; Kattel, S.; Stavitski, E.; Attenkofer, K.; Chen, J. G.; Yan, Y.; Xu, B. Mechanistic insights into electrochemical nitrogen reduction reaction on vanadium nitride nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (41), 13387-13391.
- (19) Feng, J.; Zhu, X.; Chen, Q.; Xiong, W.; Chen, X.; Luo, Y.; Alshehri, A. A.; Alzahrani, K. A.; Jiang, Z.; Li, W. Ultrasmall V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> nanoparticles embedded in conductive carbon for efficient electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction toward ambient NH<sub>3</sub> production. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (46), 26227-26230.
- (20) Liu, Y.; Zhu, X.; Zhang, Q.; Tang, T.; Zhang, Y.; Gu, L.; Li, Y.; Bao, J.; Dai, Z.; Hu, J.-S. Engineering Mo/Mo<sub>2</sub>C/MoC hetero-interfaces for enhanced electrocatalytic nitrogen reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (18), 8920-8926.
- (21) Patil, S. B.; Wang, D. Y. Exploration and investigation of periodic elements for electrocatalytic nitrogen reduction. *Small* **2020**, *16* (45), 2002885.
- (22) Zhao, Y.; Wu, F.; Miao, Y.; Zhou, C.; Xu, N.; Shi, R.; Wu, L.-Z.; Tang, J.; Zhang, T. Revealing ammonia quantification minefield in photo/electrocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (40), 21728-21731.
- (23) Andersen, S. Z.; Čolić, V.; Yang, S.; Schwalbe, J. A.; Nielander, A. C.; McEnaney, J. M.; Enemark-Rasmussen, K.; Baker, J. G.; Singh, A. R.; Rohr, B. A.; et al. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements. *Nature* **2019**, *570* (7762), 504-508.
- (24) Wang, S.; Yu, X.; Lin, Z.; Zhang, R.; He, D.; Qin, J.; Zhu, J.; Han, J.; Wang, L.; Mao, H.-k.; et al. Synthesis, crystal structure, and elastic properties of novel tungsten nitrides. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (15), 3023-3028.

- (25) Ozsdolay, B. D.; Mulligan, C. P.; Balasubramanian, K.; Huang, L.; Khare, S. V.; Gall, D. Cubic  $\beta$ -WN layers: growth and properties vs N-to-W ratio. *Surface and Coatings Technology* **2016**, *304*, 98-107.
- (26) Chin, H. T.; Wang, D. C.; Gulo, D. P.; Yao, Y. C.; Yeh, H. C.; Muthu, J.; Chen, D. R.; Kao, T. C.; Kalbac, M.; Lin, P. H.; et al. Tungsten nitride  $W_5N_6$ : An ultraresilient 2D semimetal. *Nano Letters* **2024**, *24* (1), 67-73.
- (27) Wen, M.; Meng, Q. N.; Yu, W. X.; Zheng, W. T.; Mao, S. X.; Hua, M. J. Growth, stress and hardness of reactively sputtered tungsten nitride thin films. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205* (7), 1953-1961.
- (28) Asgary, S.; Hantehzadeh, M. R.; Ghoranneviss, M.; Boochani, A. Thermal stability of amorphous tungsten/tungsten nitride synthesis using HFCVD as a diffusion barrier for copper. *Applied Physics A* **2016**, *122* (5), 518.
- (29) Huang, C.-F.; Tsui, B.-Y.; Lu, C.-H. Thermal stability and electrical characteristics of tungsten nitride gates in metal–oxide–semiconductor devices. *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, *47* (2R), 872.
- (30) Cui, Z.-J.; Cai, D.-L.; Li, Y.; Li, C.-X.; Song, Z.-T. WN coating of TiN electrode to improve the reliability of phase change memory. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2022**, *138*, 106273.
- (31) Jin, H.; Zhang, H.; Chen, J.; Mao, S.; Jiang, Z.; Wang, Y. A general synthetic approach for hexagonal phase tungsten nitride composites and their application in the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (23), 10967-10975.
- (32) Zhang, J.; Chen, J.; Luo, Y.; Chen, Y.; Kiani, M.; Wei, X.; Luo, R.; Wang, G.; Wang, R. Controllable synthesis of two-dimensional tungsten nitride nanosheets as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Science China Materials* **2018**, *61* (12), 1567-1574.
- (33) Ren, B.; Li, D.; Jin, Q.; Cui, H.; Wang, C. A self-supported porous WN nanowire array: an efficient 3D electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (36), 19072-19078.
- (34) Men, L.; Shi, T.; Li, J.; Li, X.; Sun, B.; Pan, Q.; Su, Z. Bimetallic polyoxometalate derived Co/WN composite as electrocatalyst for high-efficiency hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (64), 27452-27459.
- (35) Helle, M.; Milman, V. Density functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange correlation functionals. *Physical Review B* **2000**, *62* (4), 2899-2907.
- (36) Ohya, S.; Chiaro, B.; Megrant, A.; Neill, C.; Barends, R.; Chen, Y.; Kelly, J.; Low, D.; Mutus, J.; O'Malley, P. J. J.; et al. Room temperature deposition of sputtered TiN films for superconducting coplanar waveguide resonators. *Superconductor Science and Technology* **2014**, *27* (1), 015009.

- (37) Mamun, M. A.; Farha, A. H.; Er, A. O.; Ufuktepe, Y.; Gu, D.; Elsayed-Ali, H. E.; Elmustafa, A. A. Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (10), 4308-4313.
- (38) Greczynski, G.; Hultman, L. Compromising science by ignorant instrument calibration—need to revisit half a century of published XPS data. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (13), 5002-5006.
- (39) Li, Y.; Wang, Z.; Ji, H.; Zhang, L.; Qian, T.; Yan, C.; Lu, J. Excluding false positives: A perspective toward credible ammonia quantification in nitrogen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis* **2023**, *44*, 50-66.
- (40) Hsu, J.-C.; Lin, Y.-H.; Wang, P. W. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> films prepared by reactive-ion-beam sputtering with various NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture ratios. *Coatings* **2020**, *10* (1), 47.
- (41) Chukwunenye, P.; Ganesan, A.; Gharaee, M.; Balogun, K.; Adesope, Q.; Amagbor, S. C.; Golden, T. D.; D'Souza, F.; Cundari, T. R.; Kelber, J. A. Stability and activity of titanium oxynitride thin films for the electrocatalytic reduction of nitrogen to ammonia at different pH values. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25* (29), 19540-19552.
- (42) Kang, S.; Wang, J.; Zhang, S.; Zhao, C.; Wang, G.; Cai, W.; Zhang, H. Plasma-etching enhanced titanium oxynitride active phase with high oxygen content for ambient electrosynthesis of ammonia. *Electrochemistry Communications* **2019**, *100*, 90-95.
- (43) Wu, T.; Han, M.; Zhu, X.; Wang, G.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Zhao, H. Experimental and theoretical understanding on electrochemical activation and inactivation processes of Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(OH) for ambient electrosynthesis of NH<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (28), 16969-16978.
- (44) Bittencourt, J. A. *Fundamentals of plasma physics*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (45) Khwansungnoen, P.; Chaiyakun, S.; Rattana, T. Room temperature sputtered titanium oxynitride thin films: The influence of oxygen addition. *Thin Solid Films* **2020**, *711*, 138269.
- (46) Wang, Y. L.; Nie, T.; Li, Y. H.; Wang, X. L.; Zheng, L. R.; Chen, A. P.; Gong, X. Q.; Yang, H. G. Black tungsten nitride as a metallic photocatalyst for overall water splitting operable at up to 765 nm. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (26), 7430-7434.
- (47) Mohamed, S. H.; Anders, A. Structural, optical, and electrical properties of WO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films deposited by reactive dual magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201* (6), 2977-2983.
- (48) Nunez, O. R.; Moreno Tarango, A. J.; Murphy, N. R.; Phinney, L. C.; Hossain, K.; Ramana, C. V. Physical characterization of sputter-deposited amorphous tungsten oxynitride thin films. *Thin Solid Films* **2015**, *596*, 160-166.

- (49) Kong, W.; Zhang, R.; Zhang, X.; Ji, L.; Yu, G.; Wang, T.; Luo, Y.; Shi, X.; Xu, Y.; Sun, X. WO<sub>3</sub> nanosheets rich in oxygen vacancies for enhanced electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction to NH<sub>3</sub>. *Nanoscale* **2019**, *11* (41), 19274-19277.
- (50) Sun, Z.; Huo, R.; Choi, C.; Hong, S.; Wu, T.-S.; Qiu, J.; Yan, C.; Han, Z.; Liu, Y.; Soo, Y.-L.; Jung, Y. Oxygen vacancy enables electrochemical N<sub>2</sub> fixation over WO<sub>3</sub> with tailored structure. *Nano Energy* **2019**, *62*, 869-875.
- (51) Yao, Y.; Feng, Q.; Zhu, S.; Li, J.; Yao, Y.; Wang, Y.; Wang, Q.; Gu, M.; Wang, H.; Li, H.; et al. Chromium oxynitride electrocatalysts for electrochemical synthesis of ammonia under ambient conditions. *Small Methods* **2018**, *3* (6), 1800324.
- (52) Osonkie, A.; Ganesan, A.; Chukwunonye, P.; Anwar, F.; Balogun, K.; Gharaee, M.; Rashed, I.; Cundari, T. R.; D'Souza, F.; Kelber, J. A. Electrocatalytic reduction of nitrogen to ammonia: the roles of lattice O and N in reduction at vanadium oxynitride surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**, *14* (1), 531-542.
- (53) Ologunagba, D.; Kattel, S. A density functional theory study of electrochemical nitrogen reduction to ammonia on the (100) surface of transition-metal oxynitrides. *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126* (40), 17045-17055.
- (54) Huang, Z.; Yang, B.; Zhou, Y.; Luo, W.; Chen, G.; Liu, M.; Liu, X.; Ma, R.; Zhang, N. Tungsten nitride/tungsten oxide nanosheets for enhanced oxynitride intermediate adsorption and hydrogenation in nitrate electroreduction to ammonia. *ACS Nano* **2023**, *17* (24), 25091-25100.
- (55) Liu, Y.; Pan, Z.; Esan, O. C.; Liu, X.; Wang, H.; An, L. Efficient electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia with FeNi-Co/carbon mat electrodes. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *927*, 166973.

# 附錄



## 附錄一

回顧先前文獻中對氮化鎢的光電子能譜分析，發現存在諸多不一致之處。即便是相同的 WN 相，W 4f 的束縛能數值存在明顯差異，有些研究將其指認為 32 eV，而其他研究則指認為 33 eV。更值得注意的是，部分研究在數據分析時忽略了自旋軌道耦合效應所導致的能階分裂，且未詳細說明背景訊號的扣除方式與峰形的選擇依據。有鑑於此，本研究將透過系統性的實驗設計，建立合適的光譜擬合模型，包含適當的背景函數選擇與峰形分析，以獲得更為準確的能譜解析結果。

但是是由於樣品暴露於空氣中會迅速發生表面氧化，在鎢的圖譜中同時觀察到了氧化鎢 (W-O) 和氮化鎢 (W-N) 的訊號。由於 W-O 與 W-N 的束縛能差約為 2.8 eV，而鎢的自旋-軌道耦合分裂僅為 2.2 eV，這導致 W-N 中的 W 4f<sub>5/2</sub> 峰與 W-O 中的 W 4f<sub>7/2</sub> 峰發生了重疊，為光譜分峰帶來挑戰。

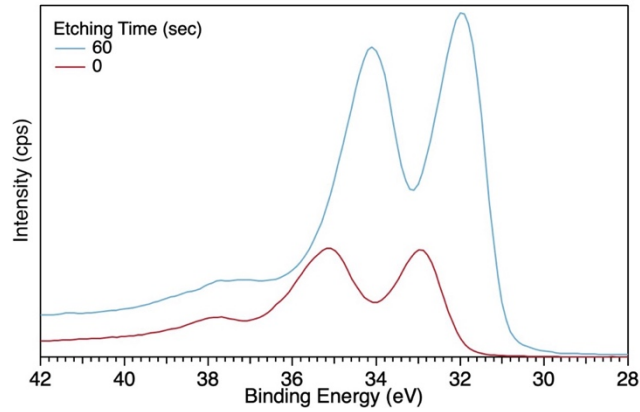


圖 6.1  $WN_x$  薄膜清理前後對照之 W 4f 光電子能譜圖。

所以第一步要解決的問題便是，想辦法去除掉氧化鎢的訊號，採用 1kV 的 **ion gun**，針對一平方毫米的樣品面積表面進行清理，希望去除掉表面氧化的部分。如圖 6.1 所示，可以發現將氧化物去除後，氮化物的峰值往小角度的束縛能處偏移，意味著金屬鎢的價態的變化，亦可能是由於在濺鍍過程中因基材溫度造成沉積好的薄膜樣品中的氮往樣品表面擴散，造成樣品有分層的現象。為了進一步驗證，決定以 depth profile 的方式來定量每一層樣品元素的含量。

## 附錄二

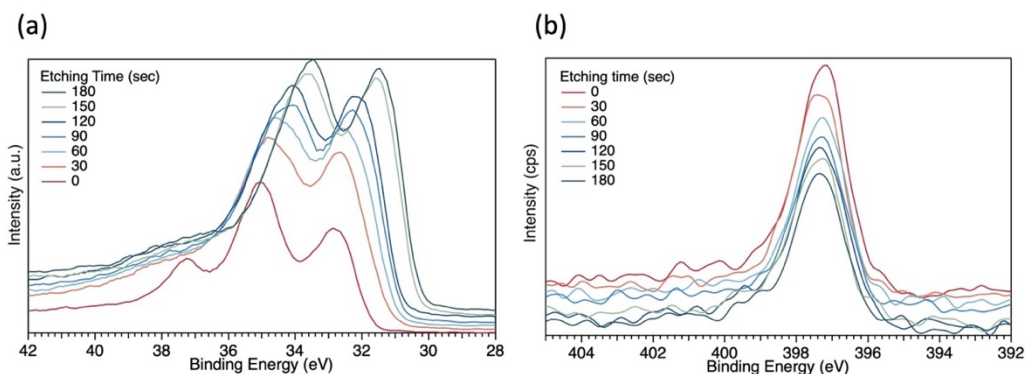
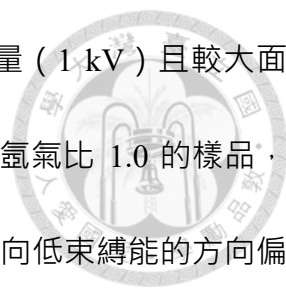
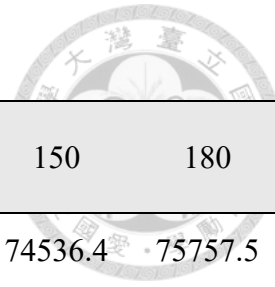


圖 6.2 氮氣氬氣 1.0 下之薄膜在不同清潔時間下 (a) W 4f (b) N 1s 之縱深能譜圖。



為了克服上述困難，本研究提出了以下解決方案：採用低能量（1 kV）且較大面積（3\*3 mm<sup>2</sup>）的離子束對樣品進行了不同時間的處理。針對氮氣氫氣比 1.0 的樣品，透過比對清理前後的 XPS 光譜，如圖 6.2 所示，發現氮化物的峰值向低束縛能的方向偏移。這一現象代表金屬鎢價態產生變化，可能源於濺鍍過程中基材溫度引起的氮原子擴散，進而導致薄膜出現成分分層現象。為了進一步驗證上述假設，採用了 XPS 深度剖析技術，以定量分析薄膜各層的氮鎢比例，進而確認薄膜的組成分佈。實驗結果顯示，隨著清理時間的延長，觀察到了一系列有趣的現象。首先，XPS 光譜中鎢的束縛能逐漸向低能方向偏移，這表明鎢逐漸被還原。當清理時間達到 3 分鐘時，鎢甚至被還原成純金屬狀態。其次，透過 W 與 N 的面積對相對感度因子（relative sensitivity factor, RSF）做計算得知，鎢和氮的比例隨著清理時間增加而上升，如表 6.1 所示。這一現象可能源於離子束清理過程中的選擇性刻蝕效應，即氮原子比鎢原子更容易被移除。

表 6.1 氮氣氫氣 1.0 下之薄膜之 W/N 比例。



Etching time (sec)	0	30	60	90	120	150	180
Area of W	48509.0	66397.1	69736.3	71564.7	73807.5	74536.4	75757.5
Area of N	4974.2	6091.7	5111.9	4860.6	4395.3	4042.3	3835.2
W/N ratio	1.26	1.41	1.76	1.90	2.17	2.38	2.55

這些觀察結果揭示了離子束清理在處理氮化鎢薄膜的局限性。尤其值得注意的是，由於氮原子的優先移除，這種方法並不適合用於氮化鎢樣品的深度剖析 (depth profile)。考慮到這些局限性，還評估了其他常見的表面清理技術，主要包括氣簇離子束 (Gas Cluster Ion Beam, GCIB) 和  $C_{60}$  離子束。這兩種技術通常用於清理有機分子樣品，因其具有較低的表面損傷。然而，根據儀器製造商提供的說明，這兩種方法並不適用於含有  $WO_3$  的樣品。這一限制進一步縮小了技術選擇的範圍。

鑒於表面清理技術的諸多限制，決定從薄膜結構本身著手，尋求解決表面氧化問題的新方法。本實驗提出了一種創新的解決方案：在  $WN_x$  薄膜上沉積一層薄的 TiN 作為保護層，以防止氧化。這種方法的理論依據是基於 XPS 通常可以檢測樣品表面約 10 nm 深度的訊號。本研究選擇沉積 4-5 nm 厚的 TiN 層，這樣既可以有效防止氧化，又不會完全遮蔽下層  $WN_x$  的 XPS 訊號。這種設計理論使得樣品可以在不進行任何表面清理的情況下，直接測量距樣品表面 5-10 nm 深度的  $WN_x$  層訊號。在實驗過程中，採用氮氣/氫氣比例為 1.0 的條件，在 500°C 的基材溫度下製備氮化鎢層。隨後，將樣品在主腔

體中冷卻至約 50°C，接著開始濺鍍 TiN 層。其中，TiN 層的沉積條件為 N<sub>2</sub> ( 4 sccm ) 和 Ar ( 30 sccm ) 的氣體流量，且未對基材加溫。

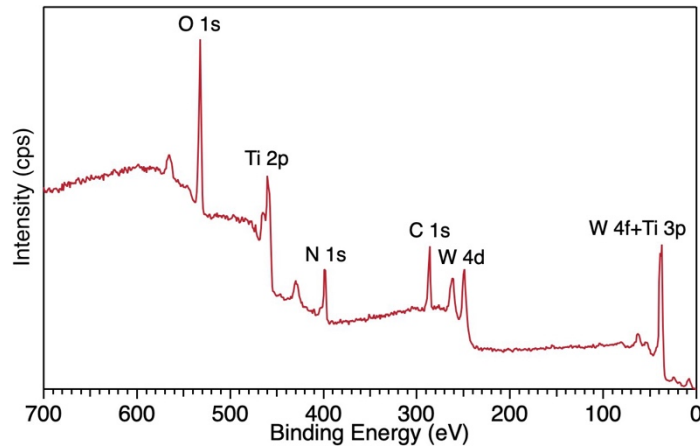


圖 6.3 TiN/WN<sub>x</sub> 薄膜之光電子全譜圖。

然而，初步的 XPS 分析結果並不如預期，如圖 6.3 TiN/WN<sub>x</sub> 薄膜之光電子全譜圖所示。即使在未進行任何清理的情況下，在全譜中同時出現了 Ti 和 W 的訊號。推測這可能是由於 WN<sub>x</sub> 層在沉積 TiN 之前未完全冷卻，導致鎢原子在 TiN 沉積過程中向表面擴散。

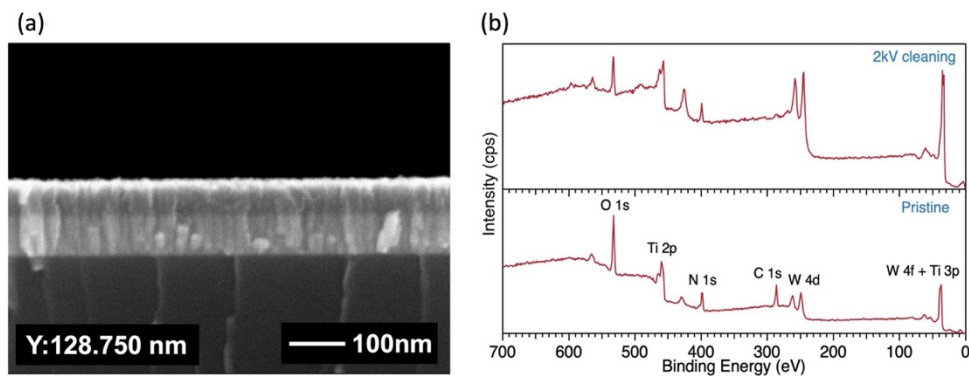


圖 6.4 TiN/WN<sub>x</sub> 雙層結構之 ( a ) 電子顯微鏡截面圖 ( b ) 光電子全譜圖。

基於這一發現，本實驗對製程進行進一步改進。將  $WN_x$  和 TiN 層的沉積溫度均調整為室溫，以最大限度地減少原子擴散。如圖 6.4 所示，透過 SEM 截面分析，確認了  $WN_x$  層上至少有 60 nm 厚的 TiN 層。然而，儘管改進了製程，在光電子能譜的全譜中，不論是否有使用離子槍清理薄膜表面，皆可發現同時存在 W 和 Ti 的訊號。如圖 6.5 (a) 所示，在 W 4f 的掃描區間內，觀察到 Ti 3p 峰與 W 4f 峰發生重疊。具體而言，氧化鎢的峰值出現在 35.8 eV 處，而氮化鈦則位於約 37 eV 處。值得注意的是，氮化鈦的自旋偶和分裂僅為 0.8 eV，這大大增加了 28~42 eV 區間光譜分峰分析的複雜性。更引人注意的是，在 32、33 eV 處未能檢測到 W-N 的訊號，這一發現進一步證實了之前關於鎢擴散至薄膜表面並發生氧化的推測。為了進一步驗證 28~42 eV 處不僅存在鈦元素，本實驗還進行了 W 4d 的光譜測量，這一測量結果明確證實了鎢金屬的存在，如圖 6.5 (b) 所示。

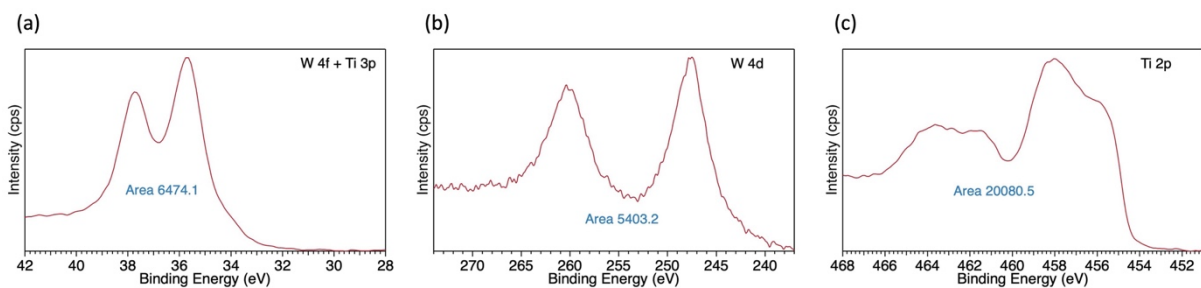


圖 6.5 ( a ) W 4f 及 Ti 3p ( b ) W 4d ( c ) Ti 2p 之光電子能譜。

接下來利用相對感度因子方法來定量計算鎢和鈦的相對比例。如表 6.2 所示，W 4d 和 Ti 2p 的相對感度因子分別為 3.328 和 2.077，這些數據由光電子能譜儀製造商提供。經過計算發現 Ti 和 W 的相對含量分別為 14.4% 和 85.6%。這一結果表明，薄膜表面的

鎢含量遠超預期，絕不能忽視，這種  $\text{TiN}/\text{W}_x\text{N}_x$  雙層結構作為隔絕氧化層的方法仍然存在嚴重缺陷。



表 6.2 W 4d 及 Ti 2p 之光電子能譜所得元素比例計算。

	<b>W 4d</b>	<b>Ti 2p</b>
Area	5403.2	20080.5
r.s.f area	1623.6	9668.0