



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

製備雙層氫氧化物薄膜析氧反應之電催化劑

**Preparation of Bilayer Hydroxide Film Electrocatalyst
for Oxygen Evolution Reaction**

研究生：李佩瑾

Pei-Chin Lee

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 113 年 12 月

December 2024



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

製備雙層氫氧化物薄膜析氧反應之電催化劑

**Preparation of Bilayer Hydroxide Film Electrocatalyst
for Oxygen Evolution Reaction**

研究生：李珮瑾

Pei-Chin Lee

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 113 年 12 月

December 2024

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生李珮瑾（學號：M112020012）所提論文

製備雙層氫氧化物薄膜析氧反應之電催化劑
Preparation of Bilayer Hydroxide Film Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction

於中華民國 113 年 7 月 9 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 林煒淳

委員 陳軍互

委員 陳永松

委員

委員

委員

指導教授(陳軍互)

(簽名)

致謝

轉眼間，來到高雄這所依山傍水的中山大學已經兩年了，碩士生涯經歷的各種歡笑淚水都還歷歷在目，彷彿像是前幾個禮拜或是前幾天才發生的，那些為了生出一個合理的數據來解釋的時候，熬到半夜甚至凌晨看太陽的那些時候，很感謝當時的自己都撐過來了，先拍拍自己的頭說：辛苦了!!!壓力大的時候就出去走走，可以走到五樓或六樓的陽台看看漂亮的海景紓壓。感謝我的爸爸媽媽，讓我能無後顧之憂地專心認真在研究上，每次回家的時候，都會準備最懷念的家鄉味等著我回去補充能量，再回來高雄繼續奮鬥打拼，也很感謝在我對人生選擇上迷茫時，當我人生道路上開導的那盞明燈。

很感謝我的指導教授陳軍互老師簽下指導教授同意書，讓我能進入化學館 5008 這間無機實驗室，在這兩年期間，不論是邏輯的切入點或是觀察事情的角度，都有很大的進步，也在寫作以及思考上能更有邏輯的表達我的研究數據，但老師在口試的前幾個禮拜，因為一些因素住院，拖著生病的身體還是很用心認真地幫忙更改我的碩論，讓我也解鎖了在醫院跟指導教授討論碩論的成就。

先謝謝離開的博後 Vir，在我碩一上的後期來到實驗室，正值 CMOH 組剩下兩個菜鳥碩一生，要扛起龐大的中鋼計畫，Vir 的到來幫我們承受很多的壓力，也帶領著我們一起完成不可能的任務，順利讓計畫結案。感謝離開的博士、博後 Joey，身為在實驗室的電化學大前輩，真的從 Joey 身上學到很多量測電化學的技巧，以及如何更精美的用 Origin 呈現自己的數據，感謝教導我更多的電化學知識。感謝博士班的 Yanita 大學姐，自己身上也很多事情，壓力也很大，但在我對研究上有疑問或是困難的時候，都會很熱心的幫助我，也會關心我們的狀態，請妳也要好好照顧自己，希望明年能看到妳順利的畢業。還有博士班的 Mariel，在我碩一下的時候來到實驗室，看著越來越多的事情也壓在妳身上，但妳很懂得如何紓解自己的壓力，希望妳能撐下去，但撐不下去也沒關係的，就躺平一下再站起來吧。Thanks to Mariel, you also help me to resolve many problems. Sometimes we

fight together but I know you love me haha. Our PhD students Yanita and Mariel are all like sunshine to warm everyone's heart.很感謝我們的研究助理昀佩，自己身上背負的壓力也那麼龐大，但是也會時常關心我們這些研究生，給糖果餅乾，讓我們補充一點能量，還會陪我們一起發瘋，希望妳之後離開實驗室一切順利。感謝一開始帶我進入 CMOH 組的婉筠學姐，以及的 GO 組學長崴任，帶著當時還是碩一小菜鳥的我們快速熟悉實驗室，也會帶我們騎機車到處跑到處玩。感謝已經離開的汪昱學長以及逸晴學姐，帶著剛進入 CMOH 組的我，更熟悉催化劑的合成以及相關的背景知識，對水分解這個領域更加了解上手。

感謝同屆的同學們，謝謝同為 CMOH 組的組員璟翔，在前期上面的學長姊一一離開的艱難處境，一起共同完成不可能的中鋼任務，後期一個在 device 組，一個在催化劑合成組，還是會多少關心、幫忙對方，希望你未來在台積電賺大錢。謝謝 GO 組的映婷毛球小公主，很喜歡妳看待事情十分豁達的態度，可以為自己省去一些不必要的麻煩，這點是我一直在向妳學習，在差點撐不過的那些時候，我們會一起抱怨，也會一起哭或是各自哭，但還好我們都撐過來了，我一定會懷念我們說走就走的時候，妳坐在我的機車後座，載妳到處玩到處吃東西的日子，希望接下來妳也順順利利。最後感謝 GO 組的彥廷，我一直以為是擁有怪異個性的水瓶座同學(其實是雙魚座)，確實有些行為很搞怪無厘頭，也是個對研究相當有熱忱，對朋友一直都相當有義氣的一個人，還是一起去海堤喝到醉的好酒友，很感謝一開始在我對數據的解釋，以及實驗研究上遇到瓶頸卡關時，會二話不說的幫忙我一起動腦想出一個合理的解釋方法，在我們都有想放棄的時候，你跟映婷，我們三個人會互相加油打氣，鼓勵彼此撐下去，因為撐下去才會看見希望，有你們讓我的研究生生活多了很多歡樂，也還好我們都撐下去了，現在才能在致謝裡面感謝你們，也希望接下來你的博士研究生涯也順順利利。

感謝下一屆同為 CMOH 組的學弟冠宏，當初一開始沒有選擇的來到 CMOH 組，跟著計劃被到處丟來丟去，還跟著我來到 CMOH 組底下的小分支 printer 組，還有和已經離開的 Alvin 一起扛下不可能的任務共患難，陪著我的數據一路走來，

跟我一起討論實驗數據，如果我的貢獻度第一，那他們會是第二，祝福學弟冠宏能扛過 1A、1.7 V 的困難順利畢業。辛苦學弟小馬敬謙，接下來要著手繼續進行我的其中一個實驗，一定會是一個大挑戰，希望你能撐過這痛苦的過程，明年順利畢業。GO 組已經離開的學弟書豪，辛苦你在這個實驗室撐過一年，可以先好好的休息躺一下，再站起來繼續前進吧，希望你接下來的日子也順心。GO 組的冠廷，默默也要當學長了，對研究上的事情再更上心一點吧，希望你明年也能順利畢業。

感謝已經畢業同為 CMOH 組的可愛大專生孟好，在我碩一初期對電化學還不是那麼熟悉的時候，會一起跟我討論，給我一些建議跟想法，也會跟我們一起玩，壓力大的時候就一起唱歌亂叫，希望妳在台大學業研究也順利。另外還在實驗室的同組可愛大專生靜為，一開始不敢跟大家講話，但後來慢慢跟大家熟悉之後就比較會跟大家講話，偶爾會做出一些無厘頭令人不解的舉動，給實驗室帶來很多的歡樂跟笑聲，希望你以後在台大學業研究也能順利。感謝已經畢業的 GO 組學弟們-代替學姊們罵學長的浮誇系孟澤、喜歡講冷笑話的諧音梗大師宜諺、擁有兩個專題研究上台大的男人宗翰，看著你們在實驗研究上認真的態度，很開心你們都順利往上爬，去到更好的地方。感謝你們時常跟壓力山大的研究生聊天，為我們碩班枯燥無趣的實驗室生活帶來很多的歡笑跟樂趣。

接下來新進的碩一學弟妹們-芷宜、品晴、弘翰、妹好，妍陵，還有來自財光系的志豪，恭喜你們費盡千辛萬苦來到中山大學，看到你們的到來，就像看到兩年前的自己，從你們決定簽下這間實驗室的那刻起，就註定會有個豐富且充實的兩年碩班生活，想哭的時候就放聲大哭，想玩的時候就用力去玩，該放鬆的時候就大膽的放鬆，因為有時候是連想放鬆都沒時間放鬆的，還有睡覺真的很重要，不要再當化學館的燈塔了，還是回家躺在床上好好睡個覺吧，希望兩年後的你們也能順利的畢業。

也感謝在碩班兩年認識的教授、儀器操作員、其他實驗室，這兩年真的很痛苦也不輕鬆，有你們的幫助，才能讓我順利度過這段日。感謝化學系系排的碩班

同學，以及學弟妹們，能跟你們一起加油勉勵，一起快樂打球，是一個很棒的緣分，希望以後還能有一起打球聊天的機會。兩年的歡笑及淚水都會成為以後的成長的養分，最後感謝努力撐過來的自己，這張碩士畢業證書真的不好拿。

姵瑾 李

2024 年 12 月 於中山大學 化學系

摘要

透過電解水產生的氫氣是乾淨的可再生能源，電解水的反應包含 Hydrogen Evolution Reaction (HER) 陰極的產氫反應，及 Oxygen Evolution Reaction (OER) 陽極的產氧反應，因為 OER 反應涉及 4 個電子的轉移，導致反應速率較慢。因此設計一個低成本、有利於降低陽極過電位的催化劑非常重要，也能進一步提高電解槽的電解效能。

本研究利用酸性氧化還原輔助沉積法 (Acidic Redox-Assisted Deposition method, ARD) 製作雙層氫氧化物薄膜催化劑，鈷錳氫氧化物催化劑 (CMOH) 當作第一層，鐵錳氫氧化物催化劑 (FMOH) 為第二層，以及反過來的順序共兩種雙層薄膜催化劑的結構。在合成方法上，利用噴墨印刷法 (Inkjet-printing method) 以及滴落塗佈法 (Drop-casting method) 來製作上述兩種不同組合的雙層薄膜催化劑。

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 證明薄膜的沉積，觀察到獨立兩層雙層催化劑明顯得對比。在 X 射線光電子能譜學 (XPS) 圖譜顯示特定元素的出現與遮蔽結構的形成，而非所有元素混在一起的單層三元金屬催化劑。在線性掃描伏安法 (LSV) 中，得到雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH (本研究採用後面物質覆蓋於前面物質上面，本例為 FMOH 在上層的雙層薄膜催化劑) 的電化學活性皆較單層催化劑表現佳，利用電阻阻抗測試 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 分析，CMOH/FMOH 有最低的電阻值，在電化學活性面積測試 (Electrochemical Active Surface Area, ECSA)，CMOH/FMOH 有較高的 ECSA 數值，代表有較多的活性位點。而後續更進一步將雙層催化劑應用於電解槽電解，測量其能源效率，進而發現 CMOH/FMOH 雙層催化劑有較高的催化活性以及能源效率，這個發現結果在未來催化劑的發展上極具潛力。

關鍵字:產氧反應、雙層氫氧化物薄膜催化劑、水分解、酸性氧化還原輔助沉積
法、滴落塗佈法

Abstract

Water electrolysis produces hydrogen, a clean and renewable energy source. During the water-splitting reaction, the Hydrogen Evolution Reaction (HER) generates hydrogen, while oxygen is generated via Oxygen Evolution Reaction (OER). As the OER involves the transfer of four electrons, sluggish reaction rate is expected. So, enhancing water-splitting efficiency by designing cost-effective OER catalysts it's crucial to reduce the anode's overpotential.

In this research, we created a bilayer hydroxide film catalyst using Acidic Redox-Assisted Deposition (ARD) concept combine with printing concept. The idea of depositing 2 different layer compositions of catalyst: cobalt manganese oxyhydroxide (CMOH) film (previous work from our lab) and iron manganese hydroxide (FMOH) film; is a new concept of combining multi-metal oxide catalyst without mixing it in the same catalyst layer. In the synthesized method of bilayer, we applied inkjet-printing and drop-casting methods to synthesize two types of bilayer .

From the characterization results, Scanning Electron Microscope (SEM) proof the deposition of each film and there is layering of 2 different film. Based on IR, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) confirmed that our synthesized catalyst is a separate bilayer bimetallic catalyst, not a mixed single-layer one as the top layer metal composition is the one detected. As the bilayer CMOH/FMOH is successfully synthesis, the electrochemistry tests such as Linear Sweep Voltammetry (LSV) show a better OER performance of the bilayer catalyst. In the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Active Surface Area (ECSA) shows that CMOH/FMOH has the lowest impedance and higher active site. The bilayer, particularly CMOH/FMOH, shows better catalytic activity, increased active sites, and enhanced water-splitting efficiency. This finding holds potential for future catalyst development.

Key words: *Oxygen evolution reaction, bilayer hydroxide film catalyst, water splitting, Acidic Redox-Assisted Deposition method (ARD), drop-casting method*

目錄

論文審定書.....	i
致謝.....	ii
摘要.....	vi
Abstract.....	viii
目錄.....	x
圖目錄.....	xiv
表目錄.....	xviii
第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 研究背景.....	3
1-2-1 水分解反應 (Water Splitting Reaction).....	3
1-2-2 薄膜催化劑的製造.....	4
1-2-3 噴墨印刷法 (Inkjet-printing method).....	5
1-2-4 滴落塗佈法 (Drop-casting method).....	7
1-2-5 雙層氫氧化物薄膜催化劑.....	7
第二章 實驗樣品合成與鑑定方法.....	8
2-1 藥品.....	8
2-2 儀器.....	10
2-3 樣品製備.....	15
2-3-1 FTO 導電玻璃的清洗.....	15
2-3-2 矽基板的清洗.....	15
2-3-3 金基板的清洗.....	15

2-3-4 泡沫鎳基板(Nickle foam)的清洗	15
2-3-5 鐵錳薄膜催化劑(FMOH)之合成	16
2-3-5-1 噴墨印刷法之合成	16
2-3-5-2 滴落塗佈法之合成	17
2-3-6 鈷錳薄膜催化劑(CMOH)之合成	18
2-3-6-1 噴墨印刷法之合成	18
2-3-6-2 滴落塗佈法之合成	19
2-3-7 FMOH/CMOH 雙層薄膜催化劑之合成	20
2-3-8 CMOH/FMOH 雙層薄膜催化劑之合成	21
第三章 研究結果	22
3-1 噴墨印刷法之單層薄膜催化劑鑑定	22
3-1-1 單層薄膜催化劑 IR 分析	22
3-1-2 單層薄膜催化劑催化活性分析	24
3-1-3 噴墨印刷法下的薄膜催化劑之探討	25
3-2 滴落塗佈法薄膜催化劑鑑定	30
3-2-1 單層及雙層薄膜催化劑 XRD 鑑定分析	30
3-2-2 單層及雙層薄膜催化劑 SEM 表面型態分析	32
3-2-3 單層及雙層薄膜催化劑元素分析	33
3-2-4 單層及雙層薄膜催化劑 IR、Raman 分析	34
3-2-5 單層及雙層薄膜催化劑氧化價態分析	36
3-2-6 雙層薄膜催化劑 TEM 鑑定分析	39
3-3 滴落塗佈法薄膜催化劑電化學量測	42
3-3-1 單層及雙層薄膜催化劑催化活性分析	42
3-3-2 單層及雙層薄膜催化劑 Tafel 圖分析	44
3-3-3 單層及雙層薄膜催化劑電阻阻抗分析	45

3-3-4 單層及雙層薄膜催化劑活性面積分析	47
3-4 滴落塗佈法雙層催化劑不連續薄膜鑑定	49
3-4-1 雙層不連續薄膜表面型態分析	49
3-5 滴落塗佈法雙層催化劑不連續薄膜電化學量測	51
3-5-1 雙層不連續薄膜催化活性分析	51
3-5-2 雙層不連續薄膜活性面積分析	52
3-6 滴落塗佈法單層及雙層薄膜催化劑之水分解元件效率	54
3-6-1 單層及雙層薄膜催化劑製備在 1×1 cm 的分隔膜上	54
3-6-2 單層及雙層薄膜催化劑 1×1 元件效率	55
3-6-3 單層及雙層薄膜催化劑製備在 5×5 cm 的分隔膜上	56
3-6-4 單層及雙層薄膜催化劑 5×5 元件效率	57
第四章 結果討論	59
4-1 雙層與單層催化劑 Loading 量之多寡影響	59
4-2 雙層二元金屬薄膜催化劑與單層三元金屬薄膜催化劑之探討	61
4-3 雙層不連續薄膜之結果探討	63
4-4 推測雙層薄膜催化劑之機制	64
第五章 結論	66
參考文獻	67
附錄	78
附錄 1 噴墨印刷法印製 CMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Co 及 Mn)	78
附錄 2 噴墨印刷法印製 CMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Co 及 Mn) 之 FTIR 圖	79
附錄 3 噴墨印刷法印製 CMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Co 及 Mn) 之 LSV 圖	80

附錄 4 噴墨印刷法印製 FMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Fe).....	81
附錄 5 噴墨印刷法印製 FMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Fe) 之 FTIR 圖	82

圖目錄

圖 1-1 熱泡式噴墨列印的噴頭運作方式	5
圖 1-2 壓電式噴墨列印的噴頭運作方式	6
圖 2-1 為電化學分析三電極系統在 CHI704e 量測時的架設裝置圖.....	13
圖 2-2 用三號 Device 做電解水分解反應的裝置架設圖	14
圖 2-3 噴墨印刷法製備 FMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成).....	16
圖 2-4 滴落塗佈法製備 FMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成).....	17
圖 2-5 噴墨印刷法製備 CMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成).....	18
圖 2-6 滴落塗佈法製備 CMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成).....	19
圖 2-7 滴落塗佈法製備 FMOH/CMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成).....	20
圖 2-8 滴落塗佈法製備 CMOH/FMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成).....	21
圖 3-1 添加不同體積的 PEG 到 Co 溶液中之 FTIR-ATR 比較圖	23
圖 3-2 添加不同體積的 PEG 到 Co 前驅液之電化學活性比較圖	24
圖 3-3 將不同體積的 PEG 加入到 Co 前驅液中 (a) 100 μ L (b) 250 μ L (c) 500 μ L (d) 1 mL (e) 2 mL	26
圖 3-4 將不同體積的 PEG 添加到 Co 前驅液中 (a) 10 μ L (b) 25 μ L (c) 50 μ L (d) 75 μ L (e) 100 μ L	28
圖 3-5 PEG 添加到 Co 前驅液的前後比對圖 (a)用電腦 PPT 製作完整方塊圖作為 指令給印表機 (b) CMOH 噴塗在 FTO (加 PEG 前) (c) 相對應的圖案噴塗在紙上 (加 PEG 前) (d) CMOH 噴塗在 FTO (加 10 μ L PEG 後)	29
圖 3-6 ARP 反應生成的 CMOH 以及 FMOH，未鍛燒與經由 700 $^{\circ}$ C 鍛燒 2 小時之 XRD 圖 (a) CMOH 和 CMOH-700 (b) FMOH 和 FMOH-700	31

圖 3-7 單一薄膜 FMOH 在 FTO 上的 SEM 圖 (a) FMOH；(b)為(a)的放大圖	32
圖 3-8 單一薄膜 CMOH 在 FTO 上的 SEM 圖 (a) CMOH；(b)為(a)的放大圖	32
圖 3-9 單層及雙層催化劑的光譜鑑定 (a) FTIR-ATR (b) Raman	35
圖 3-10 單層及雙層薄膜催化劑的 XPS 疊圖光譜 (c) Mn 2p 疊圖，綠色方框對應到 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合價態峰值訊號.....	38
圖 3-11 雙層薄膜催化劑 FMOH/CMOH 的 TEM 剖面圖 (a) FMOH/CMOH 生長在矽基板上，從右到左順序為:碳層(保護層)、Pt 層(導電層)、FMOH/CMOH (紅色虛線框起來的地方)、矽基板；(b)(c)為(a)的放大圖，(c)圖為放大倍率下之薄膜催化劑，紅色虛線框框的部分為 SiO_2 ，右側為 FMOH/CMOH 薄膜催化劑，左側為矽基板.....	40
圖 3-12 雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH 的 TEM 剖面圖 (a) CMOH/FMOH 生長在矽基板上，從右到左順序為:碳層(保護層)、Pt 層(導電層)、CMOH/FMOH (紅色虛線框起來的地方)、矽基板；(b)(c)為(a)的放大圖，(c)圖為放大倍率下之薄膜催化劑，可以略微看到 FMOH (靠近 Pt 層)及 CMOH (靠近 Si 基板)催化劑之間的介面.....	41
圖 3-13 單層及雙層催化劑的 OER 電化學活性比較圖。(基板為 FTO).....	43
圖 3-14 單層及雙層薄膜催化劑之 Tafel slope 圖，可以觀察到 CMOH/FMOH (粉色三角形)有最低 Tafel slope.....	44
圖 3-15 單層與雙層薄膜催化劑 Impedance 之比較圖及放大圖	46
圖 3-16 單層及雙層催化劑之表面活性面積圖 (ECSA)。(基板為 FTO).....	47
圖 3-17 單層及雙層薄膜催化劑電雙層電容 (C_{dl}) 的循環伏安法測量圖 (a) FMOH (b) CMOH	48
(c) FMOH/CMOH (d) CMOH/FMOH (e) FTO	48

圖 3-18 雙層不連續薄膜催化劑的製作過程 (a)利用燒杯浸泡法沉積催化劑 (b)利用 PI 膠帶固定出想要的第二層面積區塊 (c)利用 drop-casting 的方式將第二層催化劑覆蓋於第一層催化劑上，形成雙層不連續薄膜催化劑.....	49
圖 3-19 雙層不連續薄膜催化劑在 FTO 基板上的 SEM 圖，觀察雙層不連續薄膜催化劑的堆疊情形，紅線虛線為兩種不同界面的邊界處，第二明亮的部分是第一層催化劑，較暗的部分為第二層催化劑 (a) FMOH/CMOH (b) CMOH/FMOH 50	
圖 3-20 雙層不連續薄膜催化劑以及連續薄膜催化劑之催化活性的比較(虛線為雙層連續薄膜催化劑，實線為雙層不連續薄膜催化劑)	51
圖 3-21 不連續雙層薄膜催化劑及連續雙層薄膜催化劑之催化活性面積(ECSA)比較圖.....	52
圖 3-22 雙層不連續薄膜催化劑電雙層電容 (C_{dl}) 的循環伏安法測量圖	53
(a) CMOH/FMOH (b) FMOH/CMOH	53
圖 3-23 單層及雙層薄膜催化劑製作在 1x1 Fumasep membrane 上的實體樣品圖 (a) FMOH (b) CMOH (c) FMOH/CMOH (d) CMOH/FMOH	54
圖 3-24 1×1 的單層及雙層催化劑在水分解系統下的極化曲線圖，分別在不同的電流密度下，從 100 mA 到 1 A 觀察電壓的變化情形	55
圖 3-25 單層及雙層薄膜催化劑製作在 5x5 Fumasep membrane 上的實體樣品圖 (a) FMOH (b) CMOH (c) FMOH/CMOH (d) CMOH/FMOH	56
圖 3-26 5×5 的單層及雙層催化劑在水分解系統下的極化曲線圖，分別在不同的電流密度下，從 100 mA/cm ² 到 700 mA/cm ² 觀察電壓的變化情形	58
圖 4-1 單層及雙層催化劑在同一 loading 量下 (10x loading) 的比較.....	60

圖 4-2 單層及雙層二元薄膜催化劑與單層三元薄膜催化劑電化學活性比較之 LSV 圖比較.....	62
圖 4-3 雙層薄膜催化劑及單層三元薄膜催化劑之長時間穩定度 i-t 圖.....	62
圖 4-4 雙層薄膜催化劑反應機制模擬示意圖	65
附圖 1 不同體積的 PEG 加入 Co 及 Mn 的前驅液中 (a) 100 μ L (b) 250 μ L (c) 500 μ L (d) 1 mL (e) 2 mL	78
附圖 2 不同體積的 PEG 加入 Co 及 Mn 的前驅液中之 FTIR 圖	79
附圖 3 不同體積的 PEG 加入 Co 及 Mn 的前驅液中之 LSV 催化活性圖	80
附圖 4 不同體積的 PEG 加入 Fe 的前驅液中 (a) 250 μ L (b) 500 μ L.....	81
附圖 5 不同體積的 PEG 加入 Fe 的前驅液中之 FTIR 圖	82

表目錄

表 3-1 單層及雙層薄膜催化劑之元素比例及組成	33
表 3-2 單層及雙層薄膜催化劑在不同電流密度下的過電位	43
表 3-3 單層及雙層薄膜催化劑在不同尺寸的水分解裝置、相同電流密度下之 電壓比較.....	58

第一章 緒論

1-1 研究動機

從工業革命到現在以來，利用燃煤幫助火力發電卻也加劇全球暖化的現象，聯合國提倡 2050 年達到淨零碳排 (Net Zero Emission)¹ 的目標，綠色能源在現今成為重要的議題，水分解反應 (Water splitting reaction) 可以大量製造氫氣及氧氣，符合綠色能源的需求，而水分解反應中主要有兩大反應，分別為產氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 以及產氫反應 (Hydrogen Evolution Reaction, HER)，產氫反應的理論電壓為 0 V，而在產氧反應理論電壓為 1.23 V，相較於產氫反應較不易進行，因此需要 OER 催化劑來降低其反應過電位，讓反應更容易發生。

本研究中利用實驗室所開發的酸性輔助氧化還原沉積法 (Acidic Redox-assisted Deposition, ARD)²⁻¹¹ 製備雙層氫氧化物薄膜催化劑，先前實驗室學長姐利用燒杯浸泡法製作雙層二元金屬催化劑，再以線性掃描伏安法 (LSV) 進行初步電化學活性分析，發現雙層薄膜催化劑相較於單層薄膜催化劑，在催化活性表現上有更進一步的提升，但利用燒杯浸泡法的合成方式，可能會有元素交換的情況發生，無法確定是否為雙層薄膜催化劑，因此將燒杯浸泡法改為噴墨印刷法 (Inkjet-printing method)。

在噴墨印刷法中，因為噴頭噴出的液滴是利用累積的方式滴落，進一步形成催化劑，所以不會有元素交換的情況發生，但在製作過程中發現催化劑有不均勻的情況產生，因此添加聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG) 提升黏度以改變液滴的性質，讓衛星液滴減少生成，但目前商業用的印表機無法達到我們現在對催化劑的要求，因為噴印出來的實際圖案和理想設定的圖案不同，所以後續研究方法改成滴落塗佈法 (Drop-casting method) 來製作雙層薄膜催化劑，利用微量吸管滴

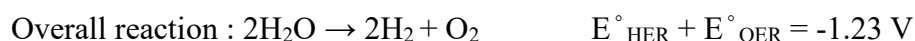
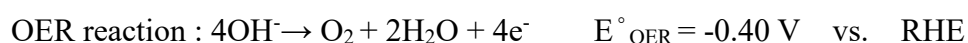
出的液滴去模擬印表機噴頭噴灑出來的墨滴，達成催化劑均勻度的目標，並探究其中雙層薄膜催化劑之間的催化活性機制。

1-2 研究背景

1-2-1 水分解反應 (Water Splitting Reaction)

水分解反應主要有兩種反應式，分別為產氧反應(Oxygen Evolution reaction, OER) 及產氫反應 (Hydrogen Evolution reaction, HER)，下方的反應式為 OER 及 HER 在鹼性條件下的總反應方程式^{12, 13}:

在鹼性條件下(Basic condition)



OER 反應涉及 4 個電子的轉移，所以相對 HER 在反應速率上較為緩慢，需要高效能、低耗能的 OER 催化劑，幫助降低產氧反應的過電位(Overpotential)，使反應更容易進行，以提高水分解的效率，通常使用貴金屬催化劑二氧化鈦 (RuO_2)¹⁴⁻¹⁶、二氧化銱 (IrO_2)¹⁷⁻¹⁹，但因為其高成本、稀少性的缺點，不適合大量商業化，因此開發低成本、高效能、高活性的 OER 催化劑極為重要。在過往的文獻研究中，發現元素週期表第一列的過渡金屬，例如：鐵²⁰⁻²²、鈷²³⁻²⁵、鎳²⁶⁻²⁸、錳金屬等等，被證實對 OER 有相當好的催化活性，因此常被用來製備成 OER 催化劑。

1-2-2 薄膜催化劑的製造

在過往的文獻研究中²⁹⁻³¹，常利用電化學沉積法 (Electrodeposition) 製作薄膜催化劑，將基板放置於陰極，泡入想要鍍上的金屬離子電解液，放置合適的陽極，通入直流電，陰極表面會形成較負的電位，在陰極表面發生還原反應，金屬離子被還原成金屬原子沉積在基板上，形成均勻的金屬薄膜催化劑，但需要考慮到各種金屬離子的氧化還原電位，在製作更多元金屬相關的催化劑較困難不易。

另一種作法為化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 來製作薄膜催化劑，可以將催化劑均勻沉積在基板上的均勻性，以及控制前驅物的反應條件來調整薄膜成分和結構的可控性，但需要在高溫的環境條件下製作，不是所有基板材料都適合，而製作過程相對其他方法也相對複雜，需要精準控制氣體參數等，不適合大量應用³²⁻³⁴。

實驗室在過去研發一種簡易的氧化還原方法，酸性氧化還原輔助沉積法 (Acidic Redox-Assisted Deposition, ARD)²⁻¹¹ 製作鈷錳薄膜催化劑 (Cobalt Manganese Oxide Hydroxide, CMOH)^{3,8}，其生成機制是利用過錳酸鹽 (MnO_4^-) 腐蝕基板 (即吸附的特性)，形成強大的附著力，錳離子藉由單氧橋與鈷離子鍵結，生成 CMOH 薄膜催化劑^{2,3,8}，此外，可以利用不同陰離子的種類和不同的反應時間⁷，來控制薄膜催化劑的厚度。相較於上述的方法，ARD 方法的反應時間只需要 15 分鐘，而且在室溫下就能進行反應，得到的薄膜催化劑達到奈米等級的厚度，且在基板上有良好的附著力，也不受限於基板的材質、形狀，能夠任意沉積於任何基板材質上，例如：木頭湯匙、泡沫鎳和螺絲釘等。

在本研究中也利用酸性氧化還原輔助沉積法 (Acidic Redox-Assisted Deposition, ARD)，來合成單層及雙層薄膜催化劑，並利用在 1-1 研究動機所提到的噴墨印刷法，以及滴落塗佈法的兩種技術製備雙層薄膜催化劑，在後續的 1-2-3 和 1-2-4 兩個小節分別介紹這兩種技術的原理及應用。

1-2-3 噴墨印刷法 (Inkjet-printing method)

噴墨印表機 (Inkjet printer)³⁵ 的噴墨方式是透過噴頭將大量的細小墨滴精確地噴塗在想要列印的基材上，例如：紙張、塑膠板……等，而墨水的液滴越小，圖像的解析度就越高，以往墨水顏色有紅、黃、藍、綠四種顏色，隨著科技的進步，已經有六色以上，甚至高達十二種墨水顏色的墨水匣組成的噴墨印表機，印刷出來的圖案更加精緻，噴墨印表機的結構由裝墨水的墨水匣以及噴頭組成，最重要的地方在於它的噴頭，市面上的噴墨印表機依照不同的噴墨方式，可分為熱泡式 (Thermal bubble)³⁶ 和壓電式 (Piezoelectric)^{37, 38} 兩種方式。近年來，也有許多相關研究利用噴墨印表機印製催化劑³⁹⁻⁴¹、有機金屬框架 (Metal-Organic Framework, MOF)^{42, 43} 或是太陽能催化材料^{44, 45}……等。

熱泡式噴墨印表機利用加熱的方式讓墨水沸騰產生氣泡，透過氣泡的壓力使墨水從噴頭噴塗到想要列印的基材表面上，等待水分蒸發後，在表面形成固定的圖案⁴⁶，熱泡式噴墨印表機缺點在於，會有加熱墨水的過程，在本研究中如果將市售墨水換成化學藥劑，高溫下化學藥劑可能會發生化學變化導致性質不穩定，進而影響噴塗出來的墨水色彩及本質，另外在反覆加熱及冷卻的過程中，容易造成噴頭的壽命減短，為了保持印刷的品質，因此噴頭需要常常更換。

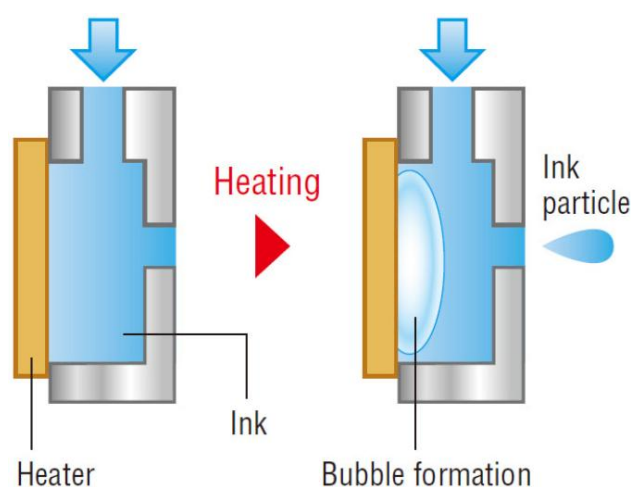


圖 1-1 熱泡式噴墨列印的噴頭運作方式⁴⁷

而另外一種壓電式噴墨印表機，工作原理與熱泡式噴墨印表機完全不同，原理是利用壓電陶瓷 (Piezoelectric ceramics) 在電壓作用下會產生形變的原理，在穩定的電壓作用下，壓電陶瓷會隨之伸縮讓噴頭中的墨水噴出，在想要列印的基材表面上形成圖案³⁵，不同於熱泡式噴墨印表機的地方，壓電式噴墨印表機的墨水不需要經過加熱的過程，如果將墨水替換成化學藥劑，就不會因為高溫造成化學藥劑可能有變質的情形出現，所以可以更換墨水匣中的墨水，替換成研究中想使用的化學藥劑。

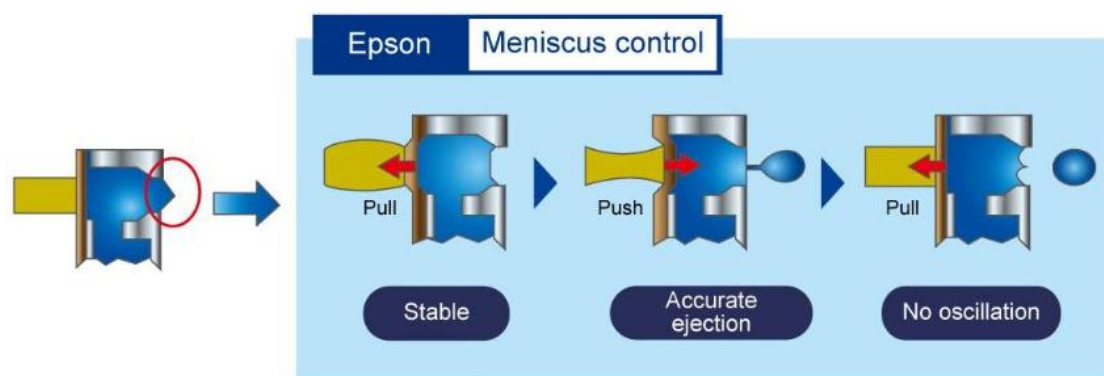


圖 1-2 壓電式噴墨列印的噴頭運作方式⁴⁷

比較上述兩種噴墨方法後，在本研究中選擇利用壓電式噴墨印表機較為合適，選擇由 EPSON 出產的壓電式噴墨印表機，型號為 EPSON L120，以利於後續實驗的進行，而此台印表機為先前在研究如何印製 CMOH 單層薄膜催化劑的實驗室許峻承學長所挑選與改裝，在這裡延伸他的實驗想法及概念，利用噴墨印表機製備出雙層薄膜催化劑，也想要改善先前印製的 CMOH 薄膜催化劑的不均勻圖案，在後續研究中加入聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG) 來提升黏度，改變墨滴的性質，減少衛星液滴的生成⁴⁸，改善催化劑圖案的不均勻度。

1-2-4 滴落塗佈法 (Drop-casting method)

滴落塗佈法 (Drop-casting method) 是一種簡單、容易、快速，製造薄膜的方法，不需要其他外力加壓的過程，藉由自然蒸發或是熱能加速溶劑的蒸發速率，留下欲修飾在基材上的分析物。此方法廣泛地運用在化學修飾電極表面，大量用於電化學催化上⁴⁹⁻⁵¹，以及製作太陽能催化材料⁵²⁻⁵⁴。

在本研究中，因為目前商業用的噴墨印表機不符合我們的期待，所以採用滴落塗佈法製作雙層薄膜催化劑，利用微量吸管滴落出的液滴，去模擬噴墨印表機噴頭所噴灑出的墨滴，製作單層及雙層薄膜催化劑，深入探究雙層薄膜催化劑的機制。

1-2-5 雙層氫氧化物薄膜催化劑

以往催化劑的研究大多是單層雙元金屬氧化物，或是氫氧化物，為了提高催化劑的催化活性，透過摻雜其他更具導電性，或更好的催化活性金屬，發展出單層三元⁵⁵⁻⁵⁹、四元⁶⁰⁻⁶⁵的多元金屬催化劑，先前實驗室陳文泰學長的研究中，利用銀 (silver)、鈾 (cerium) 兩種金屬摻雜進入鐵錳催化劑，製作出單層四元金屬催化劑，有效提升催化活性，並將其應用於海水電解上⁶。

在後續想說利用堆疊的組合方式，將催化劑層與層之間堆疊組合成雙層催化劑，試著看看會不會讓催化活性更加提升，在本研究中利用先前實驗室開發的鈷錳氫氧化物催化劑 (CMOH)^{3,9}，加上鐵錳氫氧化物催化劑 (FMOH)，透過不同組合形成雙層氫氧化物催化劑，發現能有效提升催化活性，目前推測可能是催化活性位點的增加，為催化劑的開發設計開闢一條新路徑。

第二章 實驗樣品合成與鑑定方法

2-1 藥品

1. Acetone, 丙酮, C_3H_6O , Duksan Pure Chemicals, CAS: 67-64-1
2. Isopropyl alcohol, 異丙醇, C_3H_8O , Duksan Pure Chemicals, CAS: 67-63-0
3. Ethanol, 乙醇, C_2H_5OH , 景明酒精, CAS: 64-17-5
4. Nitric acid, 硝酸, HNO_3 , Honeywell, CAS: 7697-37-2
5. Hydrochloric acid, 鹽酸, HCl , Honeywell, CAS: 7647-01-0
6. Acetic acid, 醋酸, CH_3COOH , ECHO, CAS: 64-19-7
7. Sulfuric acid, 硫酸, H_2SO_4 , Honeywell, CAS: 7664-93-9
8. Hydrogen peroxide, 過氧化氫, H_2O_2 , SHOWA, CAS: 7722-84-7
9. Cobalt sulfate heptahydrate, 硫酸鈷七水合物, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, SHOWA, CAS: 10026-24-1
10. Cobalt acetate tetrahydrate, 醋酸鈷四水合物, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, Alfa Aesar, CAS: 71-48-7
11. Iron (II) sulfate heptahydrate, 硫酸亞鐵七水合物, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Thermo scientific, CAS: 7782-63-0
12. Potassium permanganate, 過錳酸鉀, $KMnO_4$, SHOWA, CAS: 7722-64-7
13. Nickel nitrate hexahydrate, 硝酸鎳七水合物, $Ni(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$, Thermo scientific, CAS: 13478-00-7
14. Potassium hydroxide (85%), 氫氧化鉀, KOH , 城乙化工行, CAS: 1310-58-3
15. Polyethylene glycol 200, 聚乙二醇 200, $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, Thermo scientific, CAS: 25322-68-3
16. Fluorine doped tin oxide conductivity glass, 2.2 mm, FTO 導電玻璃, Hartford Glass
17. Nickel foam, 鎳泡沫, Innovation materials

18. Si wafer , 矽晶片 , Summit-Tech Co
19. Photo-resist , 光阻劑 , AZ P4210 , Merck

2-2 儀器

1. D8 DISCOVER 粉末 X 光二維繞射儀 (2D X-ray Diffractometer)

儀器廠牌為 Bruker，型號為 D8 DISCOVER，送至國立成功大學貴儀中心委測，使用 Cu 靶當作 X-ray 光源，掃描間距為 0.05 度， 2θ 掃描範圍為 5 度到 80 度。

樣品製備: 收集 ARP 後的粉末，利用研鉢和杵將顆粒磨成粉末，再進行量測。

2. 衰減式全反射傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection, FTIR-ATR)

儀器廠牌為 Perkin Elmer，儀器型號為 Spectrum Two，圖譜掃描範圍由 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，不需要太多的樣品前處理，將樣品放置於檢測晶體 (ZnSe) 的頂端，紅外線穿透過晶體接觸到樣品時，一部分會被樣品吸收，剩下的紅外光反射再次通過晶體，最後被偵測器接收。

樣品製備: 將單層及雙層催化劑滴落塗佈在乾淨的 FTO 基板上，薄膜催化劑面積為 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ ，有催化劑那面接觸檢測晶體的上方。

3. 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer)

儀器型號為 WITec (Alpha300R)，儀器參數雷射光波長設定在 532 nm ，鏡頭倍率為 20x，感測器接收訊號時間至 20 秒後形成拉曼光譜。

樣品製備: 將單層及雙層的催化劑滴落塗佈在乾淨的 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 金基板上，薄膜催化劑面積為 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ ，再進行量測。

4. 高解析感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS)

儀器廠牌為 THERMO，儀器型號為 ELEMENTXR，送至國立成功大學貴儀中心委測。

樣品製備:將完成滴落塗佈的單層及雙層催化劑，放入 10 mL 混合酸液 (體積比為 $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 2 : 1$)至薄膜催化劑完全溶解即可，再放入 10 mL 的離心管並確實密封，即完成製備。

5. 掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

儀器廠牌為 FEI，儀器型號為 Inspection F50，利用 5-10 kV 之間的電子掃描光束，使用被反射或從樣品表面區域擊落的二次電子，形成圖像。

樣品製備:將催化劑利用滴落塗佈法製備在 FTO 上，薄膜催化劑面積為 0.5 cm x 0.5 cm，再進行量測。

6. X 射線光電子能譜學 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

儀器廠牌為 ULVAC-PHI，儀器型號為 PHI VersaProbe 4，送至國立成功大學貴儀中心委測。

X-ray 光源為掃描式 $\text{Al K}\alpha$ 單光化 X 光，利用 X 射線照射材料表面，激發原子的內層電子及價電子，激發出來的電子稱為光電子，其動能為入射電磁波的能量減去該電子在原子內的束縛能，不同的元素的光電子，具有不同的動能，藉此判斷材料表面的元素成分。

樣品製備:將薄膜催化劑以滴落塗佈法製備在乾淨的 2 cm x 1 cm 的矽基板上，薄膜催化劑面積為 0.5 cm x 0.5 cm，即完成製備。

7. 場發射穿透式電子顯微鏡 (Field Emission Gun Transmission Electron Microscope, FEG-TEM)

儀器廠牌為 FEI，儀器型號為 Tecnai F20 G2 MAT S-TWIN，送至國立中山大學貴儀中心委測。

主要是使用高能量的電子束投射在樣品上，穿透厚度小於 100 nm 的試片，電子與原子碰撞改變方向產生不同的散射角度，散射角度和樣品厚度有關，形成明暗不同的影像。

樣品製備:將雙層薄膜催化劑利用滴落塗佈法製備在乾淨的 1 cm x 1 cm 的矽基板上，薄膜催化劑的面積為 1 cm x 1 cm，進行雙束型聚焦離子束 (Focused Ion Beam, FIB)。會先在樣品的表面鍍上一層碳層當作保護層，防止在切割的時候傷到薄膜，如果樣品本身不會導電的話，會再鍍上一層白金層幫助導電當作導電層，最後切割下來的樣品會放置於銅網上，製備成 TEM 樣品，再進行量測。

8. 電化學分析 (Electrochemical analysis)

儀器廠牌為 CH Instruments，儀器型號為 chi704e，使用三電極系統進行單層及雙層薄膜催化劑的 OER 電化學分析量測，工作電極 (Working electrode) 為單層及雙層催化劑利用滴落塗佈法於 FTO 上的電極製備，輔助電極 (Counter electrode) 為白金片 (Pt plate)，參考電極 (Reference electrode) 為汞/氧化汞電極 (Hg/HgO)，電解液為 1M Fe-free KOH 水溶液；線性掃描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 的量測掃描電位範圍為 0 V - 1.2 V，掃描速度為 50 mV/s，最終 LSV 的數據結果，已經透過測量每個樣品的阻抗進行了 IR correction；電化學活性面積測試 (Electrochemical Active Surface Area, ECSA) 的量測經由循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 計算活性位點，選取 5 個掃描速度，分別為 20、40、60、80、100 mV/s；電阻阻抗測試 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 利用儀器廠牌為 Metrohm-

Autolab，儀器型號為 PGSTAT302N (FRA impedance galvanostatic mode)，其量測參數頻率為 $0.01\text{-}10^5\text{ Hz}$ ，電流為 0.01 A ；上述的實驗數據，透過能斯特方程式 (Nernst equation) 將電位轉換為可逆氫電極 (Reversible Hydrogen Electrode, RHE)，轉換公式如下：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.059 \times \text{pH}$$

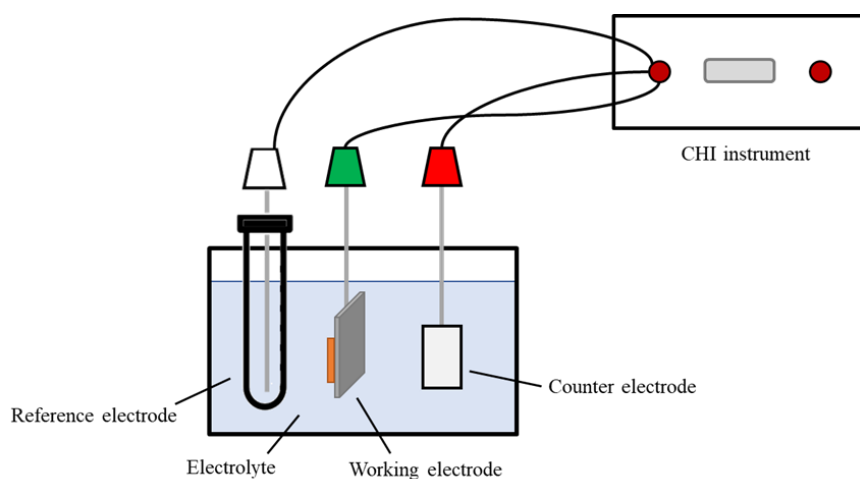


圖 2-1 為電化學分析三電極系統在 CHI704e 量測時的架設裝置圖

9. AEM 水分解元件 (AEM Device)

所使用的水分解元件系統為 AEM，利用乾溼系統(Wet-dry system)，OER 端有電解液的流過，HER 端則保持乾燥的狀態，沒有電解液流通過；OER 端使用三維孔洞材料的泡沫鎳 (Nickel foam, NF)作為氣體擴散層(Gas diffusion layer, GDL)，將 OER 端的單層及雙層薄膜催化劑製備在 membrane 上，使用的 membrane 型號是 Fumasep FAA-3-PK-75 Anion Exchange Membrane。

單層薄膜催化劑的製作過程如下:利用微量吸管分別吸取 50 μL 的前驅液 (Fe 和 Mn)，滴落塗佈在 membrane 上製作單層薄膜催化劑 FMOH，loading 量為一次；利用微量吸管分別吸取 50 μL 的前驅液 (Co 和 Mn)，滴落塗佈在 membrane 上製作單層薄膜催化劑 CMOH，loading 量為一次。

雙層薄膜催化劑製作過程如下:利用微量吸管分別吸取 50 μL (Fe 和 Mn)，當作第一層，loading 量為一次，再吸取 50 μL (Co 和 Mn)，當作第二層，loading 量為一次，完成 FMOH/CMOH 的製備，相反的 CMOH/FMOH 組合也是一樣的做法；HER 端則使用 Pt/C on carbon paper，電解液使用 1 M KOH，並加熱至 50 $^{\circ}\text{C}$ ，而分隔膜的型號為 Fumasep FAA-3-PK-75 Anion Exchange Membrane，用來進行量測的水分解裝置為三號 Device。

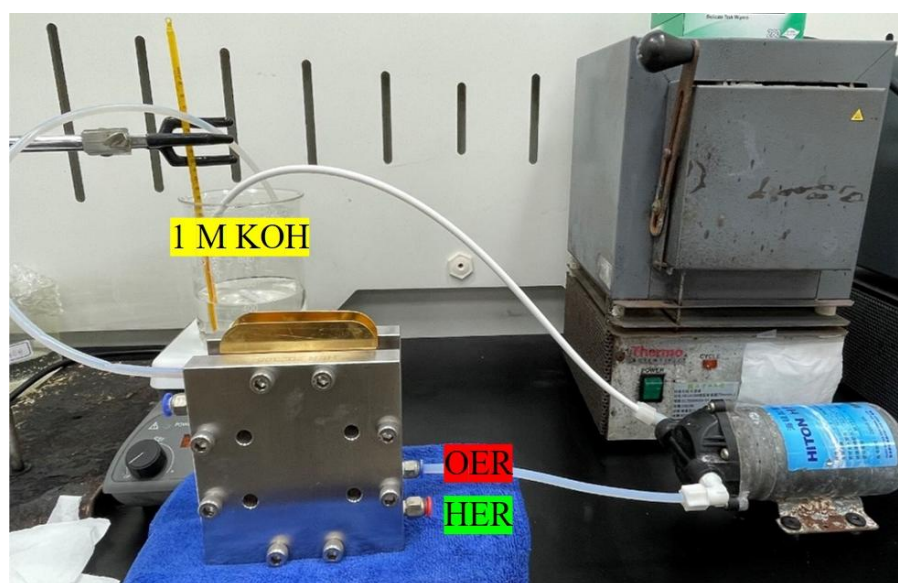


圖 2-2 用三號 Device 做電解水分解反應的裝置架設圖

2-3 樣品製備

2-3-1 FTO 導電玻璃的清洗

拿取尺寸為 3 cm x 1 cm 的 FTO 導電玻璃，先用去離子水潤洗一次，超聲波震盪 10 分鐘，接著用丙酮潤洗一次，浸泡於丙酮中超聲波震盪 10 分鐘後，用異丙醇潤洗一次，浸泡於異丙醇中超聲波震盪 10 分鐘，再來用硝酸水溶液(硝酸：水=1：5) 潤洗一次，浸泡於硝酸水溶液中，靜置 10 分鐘，最後用去離子水潤洗一次，超聲波震盪 10 分鐘，用氮氣槍吹乾表面，將 FTO 導電玻璃放進高溫爐，在大氣環境下升溫時間 25 分鐘至 500°C，並以 500°C 持溫 1 小時，放置室溫下冷卻，接著用氧氣電漿(Oxygen plasma)使基板表面更親水，有利於催化劑薄膜的沉積，參數為 25 秒，功率 25 W，即完成 FTO 的清洗。^{2,8}

2-3-2 矽基板的清洗

將矽基板裁切成尺寸為 2 cm x 1 cm 的大小，依序以去離子水、酒精、丙酮、異丙醇超聲波震盪 10 分鐘，最後保存在裝滿異丙醇的 20 mL 樣品瓶中，需要取用時，以氮氣槍吹乾矽基板即可使用。⁶

2-3-3 金基板的清洗

將金基板裁切成尺寸為 2 cm x 1 cm 的大小，依序以去離子水、酒精、丙酮、異丙醇超聲波震盪 10 分鐘，最後保存在裝滿異丙醇的 20 mL 樣品瓶中，需要取用時，以氮氣槍吹乾金基板即可使用。⁶

2-3-4 泡沫鎳基板(Nickle foam)的清洗

將泡沫鎳裁切成尺寸為 1 cm x 1 cm 的大小，依序以去離子水、酒精、丙酮、異丙醇、去離子水超聲波震盪 20 分鐘，放入 80°C 的烘箱烘乾一天，即完成泡沫鎳的清潔。⁶

2-3-5 鐵錳薄膜催化劑(FMOH)之合成

2-3-5-1 噴墨印刷法之合成

秤取 9 mmol 的硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 與 100 mL 的去離子水放入燒杯，以及 3 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4) 與 50 mL 的去離子水放入燒杯，各自攪拌 5 分鐘，分別吸取 1 mL Fe、Mn 的前驅物溶液放入 3 毫升的針筒中，再加入 PEG 到 Fe 的前驅液中，PEG 的體積百分濃度為 10% (v/v)，將針筒插在噴頭的 C、M 孔上，在電腦上利用 PPT 繪製想要噴塗的催化劑面積大小，傳送指令至印表機，將鐵錳薄膜催化劑噴塗至基板上，於 80°C 的烘箱裡反應 15 分鐘後，以去離子水來清洗多餘未反應之前驅物溶液，為一次鐵錳催化劑的 loading 量，重複 10 次上述的噴塗合成步驟，得到一層以噴塗法製備的 FMOH 催化劑，其 loading 量為 10 次。催化劑製備如下圖 2-3。

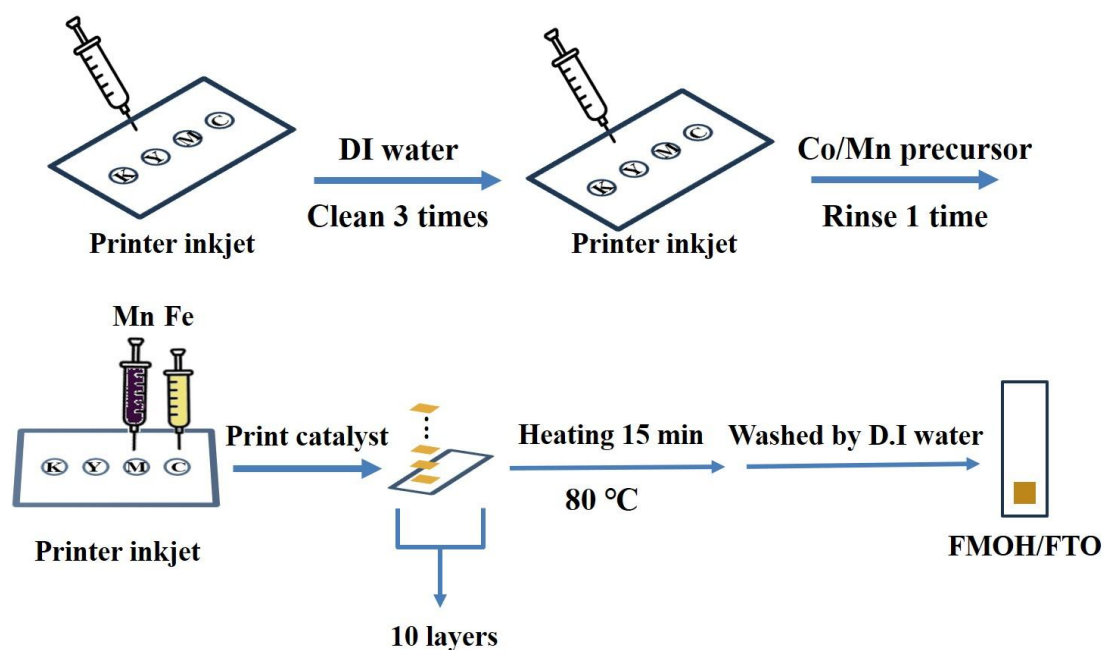


圖 2-3 噴墨印刷法製備 FMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成)

2-3-5-2 滴落塗佈法之合成

秤取 6 mmol 的硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 與 100 mL 的去離子水放入燒杯，以及 2 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4) 與 50 mL 的去離子水放入燒杯，各自攪拌 5 分鐘，接著用 PI 膠帶黏貼固定出 0.5 cm x 0.5 cm 的反應面積，以微量吸管分別吸取 5 μL 的 Fe、Mn 前驅液，滴在基板上，於室溫下等待反應時間 15 分鐘後，以去離子水清洗未反應之前驅物溶液，為一次鐵錳催化劑 loading 量，重複 5 次上述的滴落塗佈合成步驟，得到一層 FMOH 催化劑，其 loading 量為 5 次 (Fe: 0.33 mg/cm^2 ; Mn: 0.13 mg/cm^2)。催化劑製備如下圖 2-4。

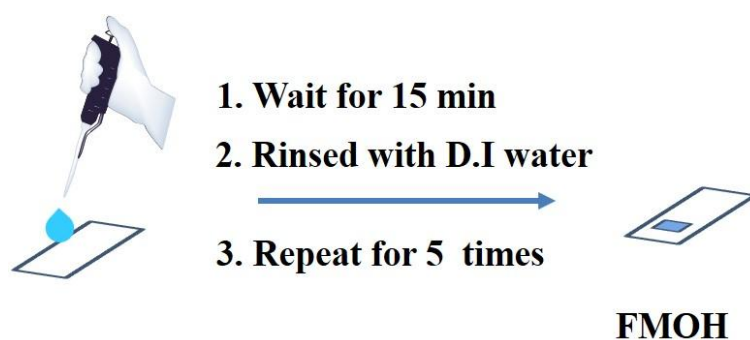


圖 2-4 滴落塗佈法製備 FMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成)

2-3-6 鈷錳薄膜催化劑(CMOH)之合成

2-3-6-1 噴墨印刷法之合成

秤取 12 mmol 的硫酸鈷 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，以及 4.05 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4)，分別放入裝有 75 mL 去離子水的燒杯中，各自攪拌 5 分鐘，分別吸取 1 mL Co、Mn 的前驅物溶液放入 3 毫升的針筒中，再加入 PEG 到 Co 的前驅液中，PEG 的體積百分濃度為 10% (v/v)，將針筒插在噴頭的 C、M 孔上，在電腦上利用 PPT 繪製想要噴塗的催化劑面積大小，傳送指令至印表機，將鐵錳薄膜催化劑噴塗至基板上，於 80°C 的烘箱裡反應 15 分鐘後，以去離子水來清洗多餘未反應之前驅物溶液，為一次鈷錳催化劑的 loading 量，重複 10 次上述的噴塗合成步驟，得到一層以噴塗法製備的 CMOH 催化劑，其 loading 量為 10 次。催化劑製備如下圖 2-5。

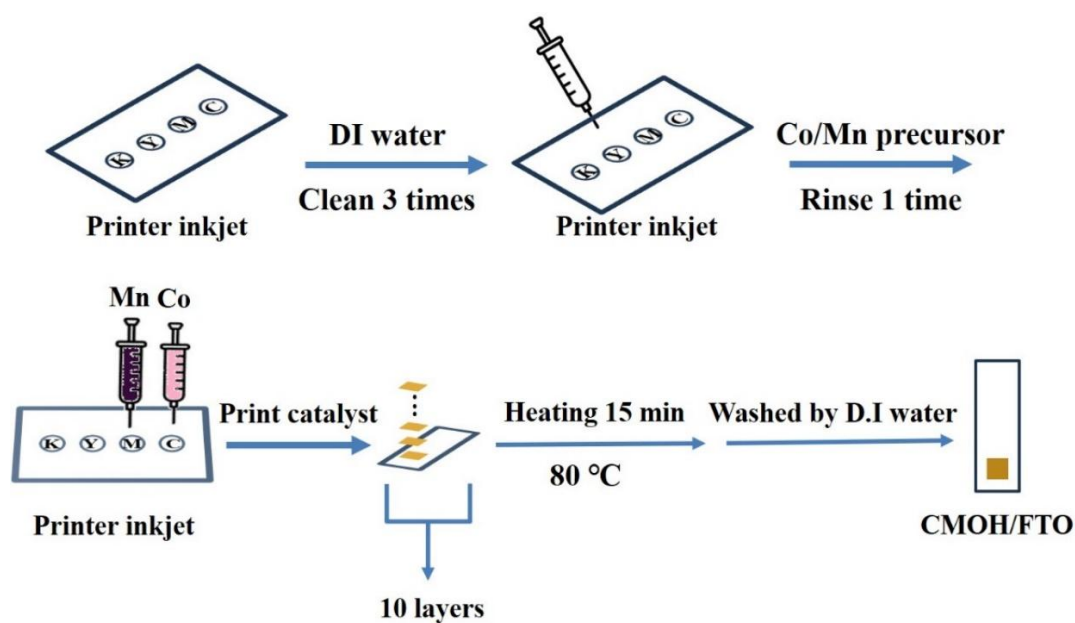


圖 2-5 噴墨印刷法製備 CMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成)

2-3-6-2 滴落塗佈法之合成

秤取 6 mmol 的醋酸鈷 ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，以及 2 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4)，分別放入裝有 75 mL 去離子水的燒杯中，各自攪拌 5 分鐘，接著用 PI 膠帶黏貼固定出 0.5 cm x 0.5 cm 的反應面積，以微量吸管分別吸取 5 μL 的 Co、Mn 溶液，滴在基板上，於室溫下等待反應時間 15 分鐘後，以去離子水清洗未反應之前驅物溶液，為一次鈷錳催化劑 loading 量，重複 5 次上述的滴落塗佈合成步驟，得到一層 CMOH 催化劑，其 loading 量為 5 次 (Co: 0.40 mg/cm^2 ; Mn: 0.08 mg/cm^2)。催化劑製備如下圖 2-6。

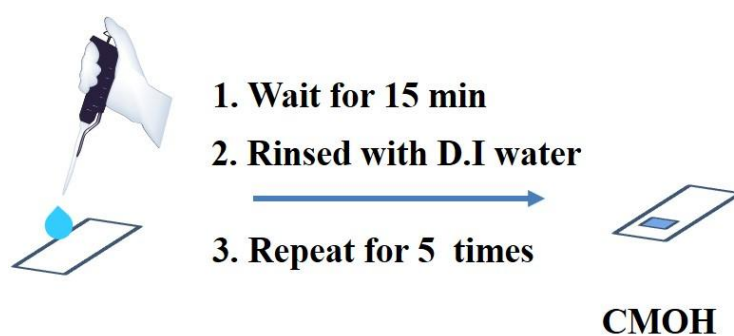


圖 2-6 滴落塗佈法製備 CMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成)

2-3-7 FMOH/CMOH 雙層薄膜催化劑之合成

秤取 6 mmol 的硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 與 100 mL 的去離子水放入燒杯，以及 2 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4) 與 50 mL 的去離子水放入燒杯；6 mmol 的醋酸鈷 ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，以及 2 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4)，分別放入裝有 75 mL 去離子水的燒杯中，4 種前驅物溶液各自攪拌 5 分鐘，接著用 PI 膠帶黏貼固定出 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的反應面積，再以微量吸管分別吸取 $5\text{ }\mu\text{L}$ 的 Fe、Mn 溶液，滴在基板上，於室溫下等待反應時間 15 分鐘後，以去離子水清洗未反應之前驅物溶液，為一次鐵錳催化劑 loading 量，重複 5 次上述的滴落塗佈合成步驟，得到第一層 FMOH 催化劑，接著以微量吸管分別吸取 $5\text{ }\mu\text{L}$ 的 Co、Mn 溶液，滴在基板上，於室溫下等待反應時間 15 分鐘後，以去離子水清洗未反應之前驅物溶液，為一次鈷錳催化劑 loading 量，重複 5 次上述的滴落塗佈合成步驟，得到第二層 CMOH 催化劑，為 FMOH/CMOH 雙層薄膜催化劑 (Fe: 0.33 mg/cm^2 ；Co: 0.40 mg/cm^2 ；Mn: 0.21 mg/cm^2)。催化劑製備如下圖 2-7。

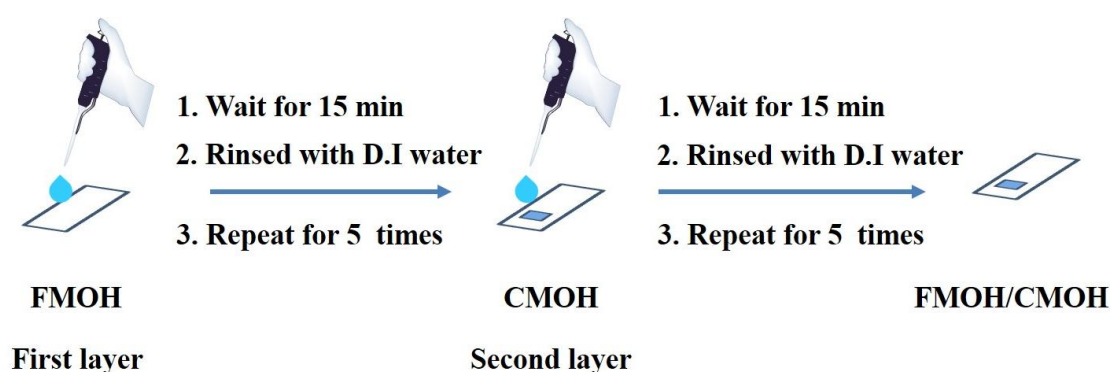


圖 2-7 滴落塗佈法製備 FMOH/CMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成)

2-3-8 CMOH/FMOH 雙層薄膜催化劑之合成

秤取 6 mmol 的醋酸鈷 ($\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，以及 2 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4)，分別放入裝有 75 mL 去離子水的燒杯中；6 mmol 的硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 與 100 mL 的去離子水放入燒杯，以及 2 mmol 的過錳酸鉀 (KMnO_4) 與 50 mL 的去離子水放入燒杯，4 種前驅物溶液各自攪拌 5 分鐘，接著用 PI 膠帶黏貼固定出 0.5 cm x 0.5 cm 的反應面積，再以微量吸管分別吸取 5 μL 的 Co、Mn 前驅物溶液，滴在基板上，於室溫下等待反應時間 15 分鐘後，以去離子水清洗未反應之前驅物溶液，為一次鈷錳催化劑 loading 量，重複 5 次上述的滴落塗佈合成步驟，得到第一層 CMOH 催化劑，接著以微量吸管分別吸取 5 μL 的 Fe、Mn 前驅物溶液，滴在基板上，於室溫下等待反應時間 15 分鐘後，以去離子水清洗未反應之前驅物溶液，為一次鐵錳催化劑 loading 量，重複 5 次上述的滴落塗佈合成步驟，得到第二層 FMOH 催化劑，為 CMOH/FMOH 雙層薄膜催化劑 (Fe: 0.33 mg/cm^2 ; Co: 0.40 mg/cm^2 ; Mn: 0.21 mg/cm^2)。催化劑製備如下圖 2-8。

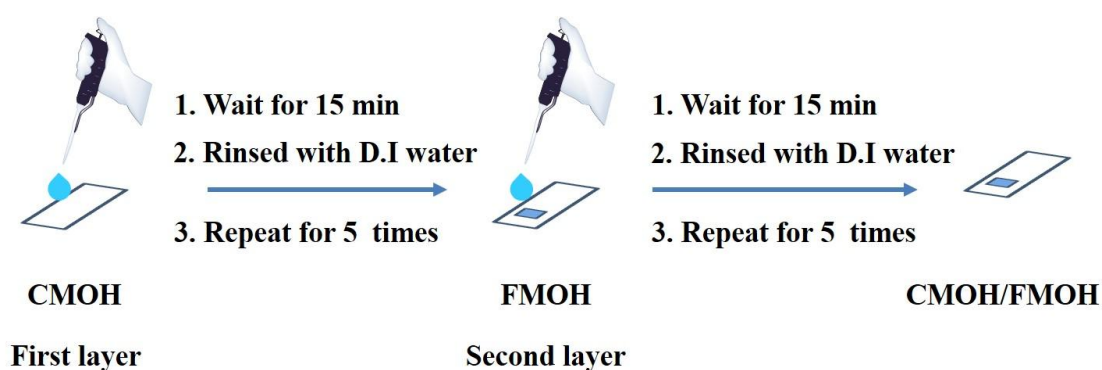


圖 2-8 滴落塗佈法製備 CMOH/FMOH 催化劑過程。(在室溫下進行合成)

第三章 研究結果

3-1 噴墨印刷法之單層薄膜催化劑鑑定

3-1-1 單層薄膜催化劑 IR 分析

利用噴墨印刷法製作 CMOH 單層薄膜催化劑的時候，黏度對液滴是一個重要的影響因素，如果黏度的參數不適合印表機列印，會造成後續噴塗出來的催化劑圖案不均勻。如果黏度太高，會造成噴頭噴不出液滴；如果黏度太低，會造成噴頭在靜止的情況下漏出液滴，為了將黏度保持在噴頭適合噴出液滴的範圍下，通常有長鏈聚合物的稀溶液適合印表機列印，所以在此研究的前驅液中加入聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG)。⁴⁸

想要知道會不會受到額外添加物質聚乙二醇 (PEG) 的影響，因此利用 FTIR 來分析薄膜催化劑上是否有殘留的聚乙二醇 (PEG) 官能基⁶⁶。

圖 3-1 為添加聚乙二醇到 Co 溶液中之 IR 光譜分析，在 IR 圖譜中，將添加聚乙二醇 (PEG) 的 CMOH 催化劑與聚乙二醇的官能基 (藍色的線條) 波峰相比較，可以觀察到添加聚乙二醇的 CMOH 催化劑沒有出現明顯的聚乙二醇官能基波峰，說明在等待催化劑反應時間 15 分鐘後的沖洗步驟，將聚乙二醇以及多餘的反應前驅液一起沖洗掉，因此沒有聚乙二醇的殘留，在 IR 的數據下，可以推測合成的 CMOH 催化劑上沒有聚乙二醇的殘留，不會受到影響。

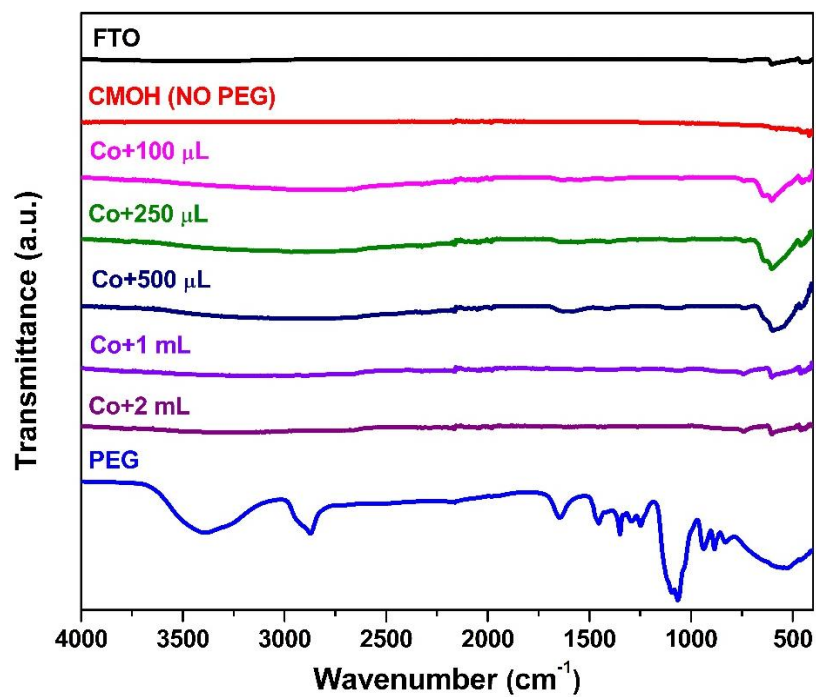


圖 3-1 添加不同體積的 PEG 到 Co 溶液中之 FTIR-ATR 比較圖 (Co+100 μL PEG，相當於 0.32% PEG；Co+250 μL PEG，相當於 0.77% PEG；Co+500 μL PEG，相當於 1.43% PEG；Co+1 mL PEG，相當於 2.5% PEG；Co+2 mL PEG，相當於 4% PEG)

3-1-2 單層薄膜催化劑催化活性分析

想要確認加入聚乙二醇(PEG)是否對 CMOH 薄膜催化劑的活性有所改變，因此利用線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)分析。

下圖 3-2 為 LSV 的結果，加了 PEG 之後的 CMOH 薄膜催化劑 (粉紅色及深藍色線條)，和用燒杯浸泡法合成的 CMOH 薄膜催化劑，比較活性差異，發現加了 PEG 之後，能夠讓活性達到跟先前燒杯浸泡法一樣的催化活性，說明加入 PEG 是有一定的效果。但 PEG 的添加量參數也有上限，在添加量為 500 μL 的時候，催化活性與燒杯浸泡法相同，當再把添加量提高至 1 mL 和 2 mL 時，會發現形成的產物已經不是 CMOH 薄膜催化劑了。由上述 LSV 數據說明加入 PEG 是不會影響 CMOH 薄膜催化劑的催化活性，但是添加量有一定的上限。

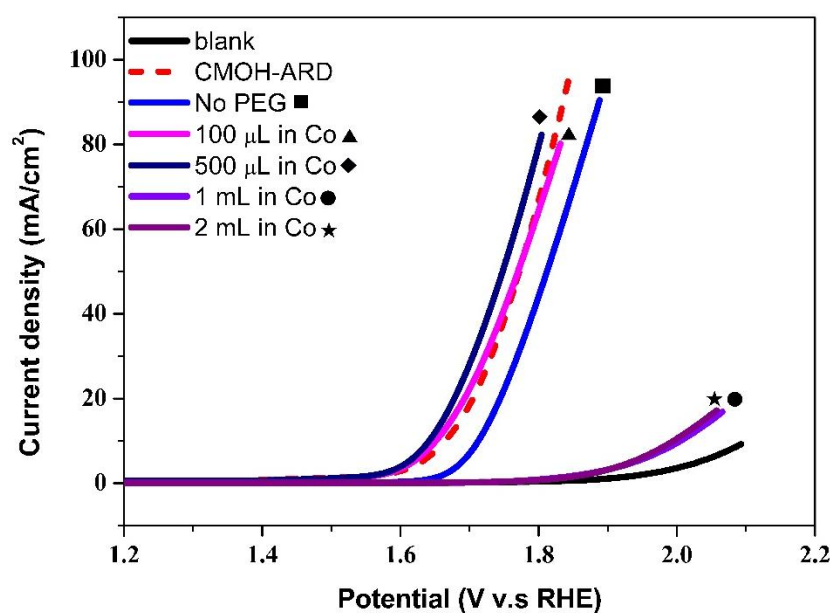


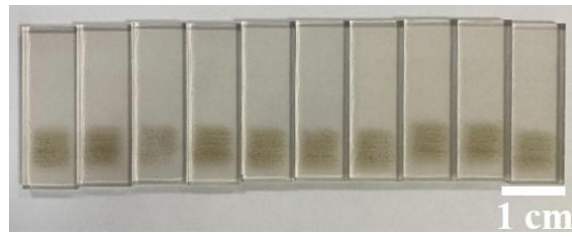
圖 3-2 添加不同體積的 PEG 到 Co 前驅液之電化學活性比較圖

3-1-3 噴墨印刷法下的薄膜催化劑之探討

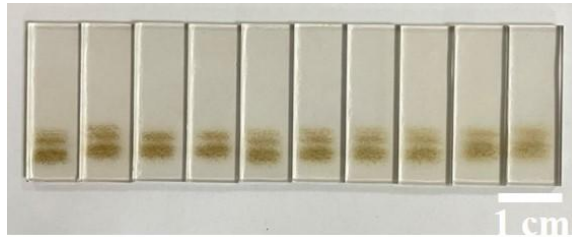
由上圖 3-2 為經由 LSV 測量其 CMOH 薄膜催化劑的活性，發現加入 PEG 到 Co 前驅液的方法，能夠讓催化活性和燒杯浸泡法一樣甚至更好，說明 PEG 的添加不會影響到 CMOH 薄膜催化劑的活性。

想要解決催化劑均勻度的問題，所以添加不同體積量的 PEG 到 CMOH 中，觀察到就算增加 PEG 的體積量，印出來的 CMOH 薄膜催化劑的圖案還是不均勻，達不到我們想要催化劑均勻的目標，推測可能是印表機本身機械上的問題，為了驗證推測，因此做了空白實驗，先在電腦的 PPT 上繪製出想要印製的催化劑面積大小，接著以白紙為基板當作空白實驗測試，在圖 3-5 (b) 可以看到催化劑圖案和我們在 PPT 上所繪製出來的催化劑方塊有落差，在紙上的圖案不是完整的一個色塊，而是呈現亮暗相間的不均勻圖案，而將基板換成 FTO 後，由圖 3-5 (c) 觀察到有些微催化劑沉積在 FTO 上，但也是不均勻的圖案，而在圖 3-5 (d) 添加 PEG 至 Co 前驅液後，看到圖案有些微的加深，但是還是呈現不均勻的催化劑沉積圖案，可能是前驅液反應所產生的懸浮顆粒導致的，前驅液中的 Mn 會先跟 PEG 發生氧化反應，進而產生懸浮顆粒沉澱並且堵住噴頭，導致噴塗出不均勻的圖案。因此認為目前商業用的印表機無法達到我們現在對催化劑的要求，會再去製作一台符合我們要求的印表機，所以後續雙層薄膜催化劑的研究改為滴落塗佈法(Drop-casting method)，對雙層薄膜催化劑更深入的探討。

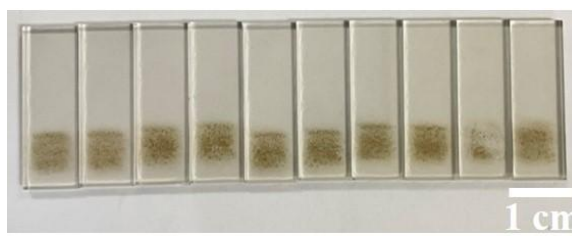
(a)



(b)



(c)



(d)

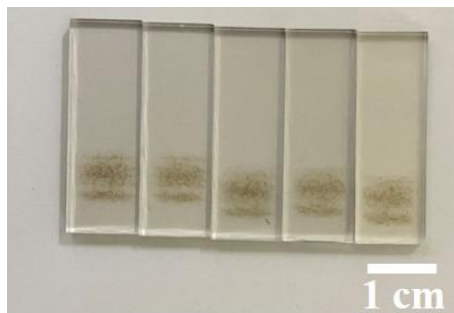


(e)

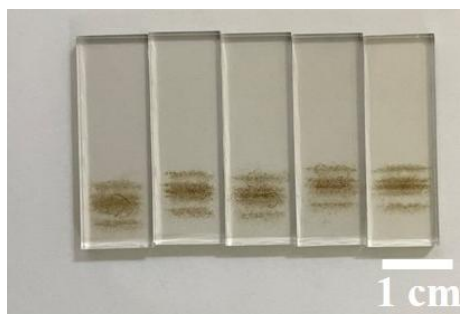


圖 3-3 將不同體積的 PEG 加入到 Co 前驅液中 (a) 100 μL (b) 250 μL (c) 500 μL (d) 1 mL (e) 2 mL
(Co+100 μL PEG，相當於 0.32% PEG；Co+250 μL PEG，相當於 0.77% PEG；Co+500 μL PEG，
相當於 1.43% PEG；Co+1 mL PEG，相當於 2.5% PEG；Co+2 mL PEG，相當於 4% PEG)

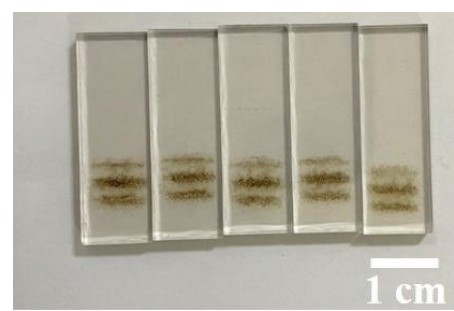
(a)



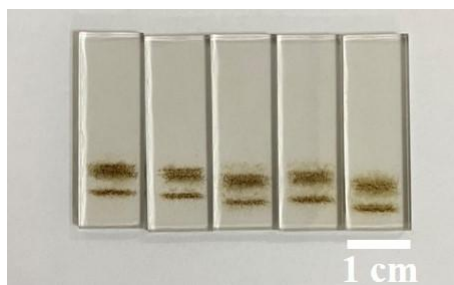
(b)



(c)



(d)



(e)

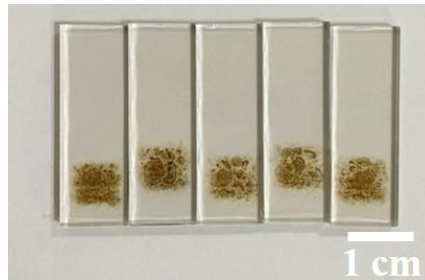


圖 3-4 將不同體積的 PEG 添加到 Co 前驅液中 (a) 10 μL (b) 25 μL (c) 50 μL (d) 75 μL (e) 100 μL
(Co+10 μL PEG，相當於 0.03% PEG；Co+25 μL PEG，相當於 0.08% PEG；Co+50 μL PEG，相當於 0.16% PEG；Co+75 μL PEG，相當於 0.24% PEG；Co+100 μL PEG，相當於 0.32% PEG)

(a)



(b)



(c)



(d)

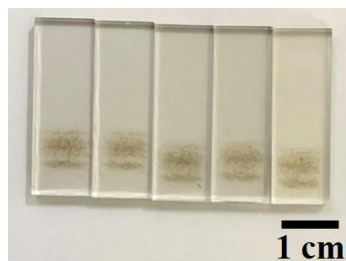


圖 3-5 PEG 添加到 Co 前驅液的前後比對圖 (a)用電腦 PPT 製作完整方塊圖作為指令給印表機
(b) CMOH 噴塗在 FTO (加 PEG 前) (c) 相對應的圖案噴塗在紙上(加 PEG 前) (d) CMOH 噴塗在
FTO (加 10 μ L PEG 後)

3-2 滴落塗佈法薄膜催化劑鑑定

3-2-1 單層及雙層薄膜催化劑 XRD 鑑定分析

想要知道及鑑定合成的鈷錳催化劑 (CMOH)，以及鐵錳催化劑 (FMOH) 的結構，收集反應沉澱生成的粉末，利用 X 光粉末繞射儀進行鑑定。

經由 XRD 分析鑑定的 CMOH，如圖 3-6 (a) 得知，在未經過鍛燒前，CMOH 為非晶相結構，經過 700°C 鍛燒 2 小時後，由非晶相轉為尖晶石結構的 Co_3O_4 ，可以對應到 XRD 數據庫 Co_3O_4 (PDF-43-1003) 的訊號，與先前實驗室張仁懷學長所合成的 CMOH 有相同的結構³；而在 FMOH 的 XRD 鑑定中，如圖 3-6 (b) 得知，在未經過鍛燒前，FMOH 非常接近非晶相的結構，經過 700°C 鍛燒 2 小時後，由非晶相轉為赤鐵礦結構的 Fe_2O_3 ⁶⁷，可以對應到 XRD 數據庫 Fe_2O_3 (PDF-87-1164)。OER 的催化反應過程會包含結構上的轉變和價態上的改變，由 XRD 數據得到，FMOH 及 CMOH 為不定型非晶相的結構，在 OER 的反應下結構轉換相對容易⁶⁸，有利於作為 OER 催化劑。

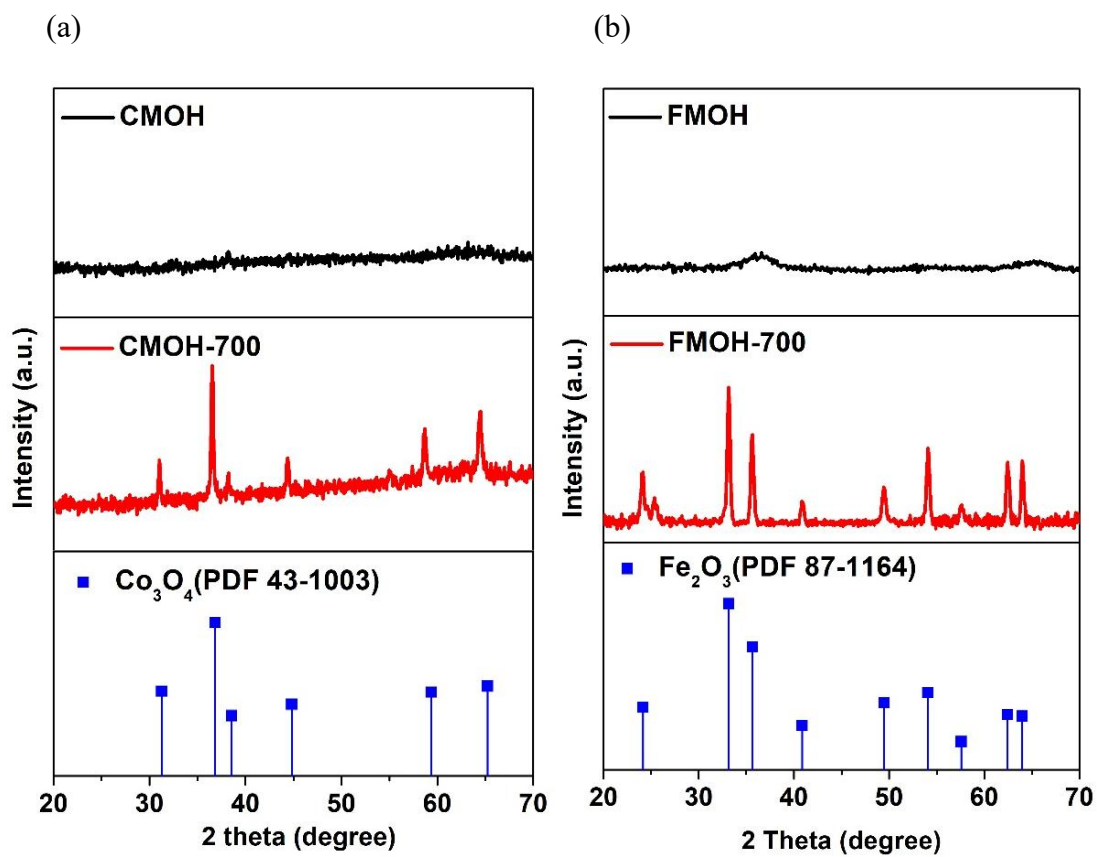


圖 3-6 ARP 反應生成的 CMOH 以及 FMOH，未鍛燒與經由 700°C 鍛燒 2 小時之 XRD 圖 (a)

CMOH 和 CMOH-700 (b) FMOH 和 FMOH-700

3-2-2 單層及雙層薄膜催化劑 SEM 表面型態分析

為了確認單層及雙層薄膜催化劑沉積在基板上的型態，因此更進一步利用 SEM 來觀察其生長外觀樣貌。

如圖 3-7 與 3-8 的 (a) 和 (b) 可以觀察到單層的 FMOH 及 CMOH 薄膜催化劑平整均勻的生長在 FTO 基板上，由 SEM 可以證明薄膜在基板上完整沒有破損的生長，但對於雙層薄膜催化劑，從 SEM 的儀器下無法辨別是不是真的有兩層相互堆疊，因此在表面型態上，只能夠觀察到和單層薄膜催化劑一樣的表徵，無法確認是否有雙層催化劑。

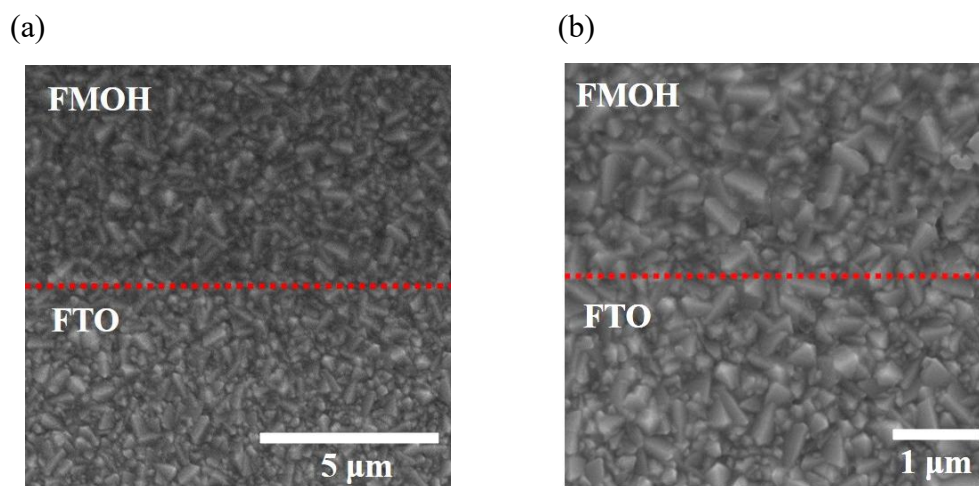


圖 3-7 單一薄膜 FMOH 在 FTO 上的 SEM 圖 (a) FMOH；(b)為(a)的放大圖

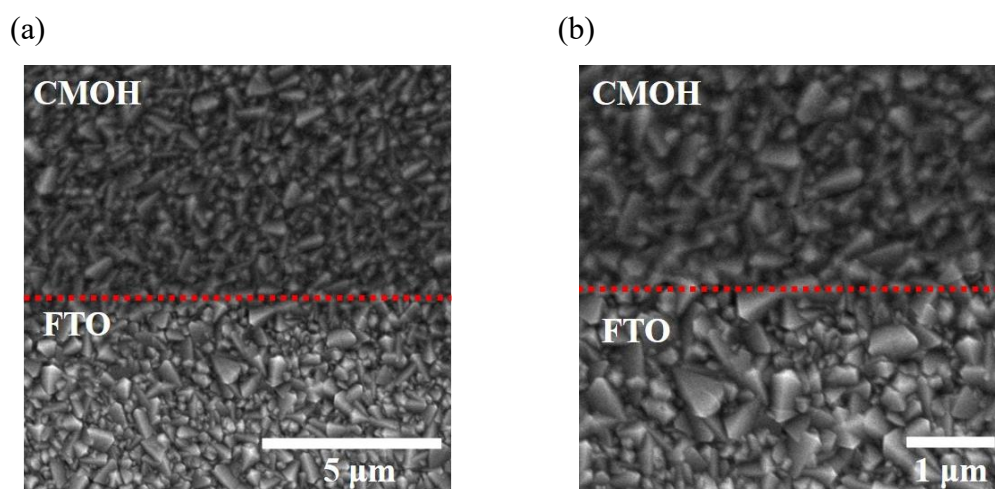


圖 3-8 單一薄膜 CMOH 在 FTO 上的 SEM 圖 (a) CMOH；(b)為(a)的放大圖

3-2-3 單層及雙層薄膜催化劑元素分析

為了確定單層及雙層薄膜催化劑的元素組成，利用 ICP-MS 進行鑑定。結果如下 3-1 的表格，在單層催化劑中，FMOH 中的 Fe 和 Mn 的元素比例大概為 3:1，與實際添加量的比例相同，CMOH 中的 Co 和 Mn 的元素比例也大概為 3:1，與實際添加量的比例相同；而在雙層催化劑中，以定量滴定來說，元素含量應該是可以疊加的，Fe 和 Co 的元素含量應該要與單層催化劑的 Fe 和 Co 元素含量相似，而 Mn 的元素含量應該會是乘於 2 倍的量。

以 FMOH/CMOH 的 Mn 含量當作標準去標準化元素的含量，CMOH/FMOH 的 Mn 含量也變為 2.93 μmol ，而 CMOH/FMOH 的 Fe 及 Co 的含量需要乘以 0.896，Fe 含量變成 4.03 μmol ，Co 含量變成 3.33 μmol ；再假設 Mn 含量在雙層薄膜催化劑中是可以疊加的，將 FMOH 的 Mn 含量(1.31)=X 加上 CMOH 的 Mn 含量(1.08)=Y 等於 2.39，算式為： $k(X + Y) = 2.93$ ，其中常數 k 為 1.22，再將 FMOH 的 Fe 含量乘以 1.22 變成 3.6 μmol ，Co 的含量乘以 1.22 變成 4.4 μmol ，可以觀察到經過標準化後 FMOH/CMOH (4.22 μmol)及 CMOH/FMOH (4.03 μmol)的 Fe 含量比單層薄膜催化劑 FMOH (3.6 μmol)的 Fe 含量高，由 ICP 數據說明雙層薄膜催化劑在電化學催化活性上的表現比較好，是擁有較高的 Fe 含量所造成的。

Sample	FMOH	CMOH	FMOH/CMOH	CMOH/FMOH
Fe (μmol)	2.95	-	4.22	4.50
Co (μmol)	-	3.62	3.58	3.72
Mn (μmol)	1.31	1.08	2.93	3.27

表 3-1 單層及雙層薄膜催化劑之元素比例及組成

3-2-4 單層及雙層薄膜催化劑 IR、Raman 分析

為了瞭解單層及雙層催化劑的結構，所以進行 FTIR-ATR 以及 Raman 的分析。

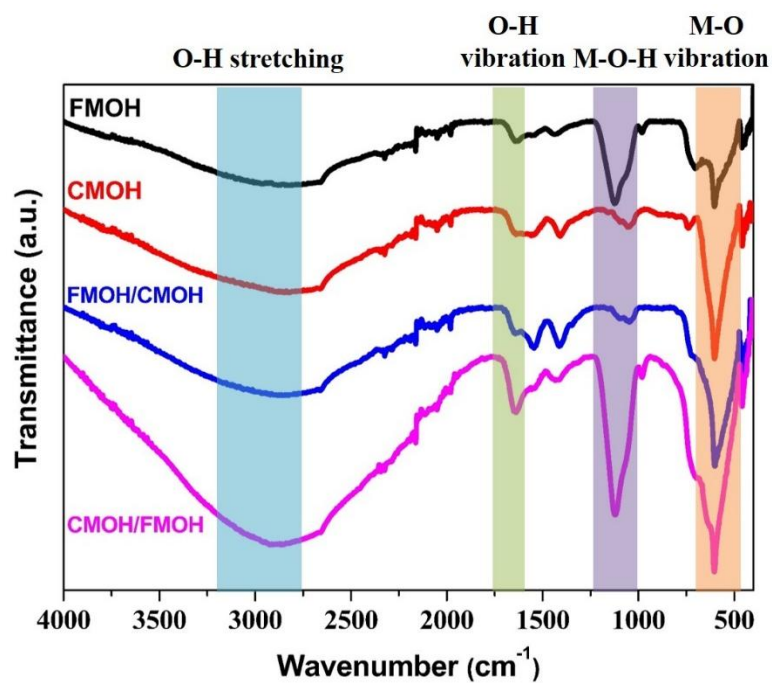
在 IR 圖中，圖 3-9 (a)可以觀察到，單層及雙層催化劑在波峰數為 3000 cm^{-1} 的地方，為 OH 氫氧根的伸縮模式⁶⁹，在波峰數為 600 cm^{-1} 的地方，為金屬-氧 M-O 的振動模式⁷⁰，而在波峰數為 1100 cm^{-1} 的地方，為金屬-氫氧根 M-OH 的振動模式⁷¹，在波峰數為 1680 cm^{-1} 的地方，為 OH 氫氧根的振動模式⁷¹，說明我們所合成出來的薄膜催化劑為氫氧化合物；另外可以觀察到，當 CMOH/FMOH 的雙層催化劑與 FMOH 的單層催化劑的特徵峰相似，而當 FMOH/CMOH 的雙層催化劑與 CMOH 單層催化劑的特徵峰相似，在 IR 的數據下，可以推測雙層催化劑為各自獨立的兩層催化劑，而不是 Fe 或 Co 以摻入的方式形成元素混合一起的單層催化劑。

在 Raman 圖中，圖 3-9 (b)可以觀察到， 620 cm^{-1} 的地方為 Fe 的 E_g state⁷²， 500 cm^{-1} 的地方為 Fe 的 A_{1g} state⁷²；在 590 cm^{-1} 的地方為 Co 的 A_{1g} state⁷³， 492 cm^{-1} 的地方為 Co 的 E_g state⁷³，Fe 的 E_g state 和 Co 的 A_{1g} state 波峰相疊合，而 Fe 的 A_{1g} state 和 Co 的 E_g state 波峰相疊合，可以在雙層催化劑系統中觀察到(粉紅色及藍色線條)，不管是 CMOH/FMOH 或 FMOH/CMOH 的雙層薄膜催化劑，其兩者波峰特徵相似，不像是單層的 FMOH 或是 CMOH，說明 Fe 和 Co 混合存在於雙層薄膜催化劑中，在 Raman 的數據下，無法看出是否為獨立兩層的薄膜催化劑。

IR 儀器利用的是反射式的 FTIR，入射深度在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右⁷⁴，在雙層薄膜催化劑下只能看到其中一層的特徵峰表現，而看不到另一層的特徵峰型態，所以在雙層系統裡，如果上層是 CMOH，其特徵峰就會跟單層 CMOH 相似；如果上層是 FMOH，其特徵峰就會跟單層 FMOH 相似。利用 Raman 儀器，入射深度可以到 $10\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ ⁷⁵，相較於 FTIR 入射深度較深，在雙層薄膜催化劑下能偵測到兩層所包含的元素，所以不管是 CMOH 或是 FMOH 在上層，雙層薄膜催化劑兩者

的波峰特徵都相似，有 Fe、Co 的訊號出現，而後續利用 XPS 來瞭解到底是獨立的兩層薄膜催化劑，還是混和一起的單層薄膜催化劑。

(a)



(b)

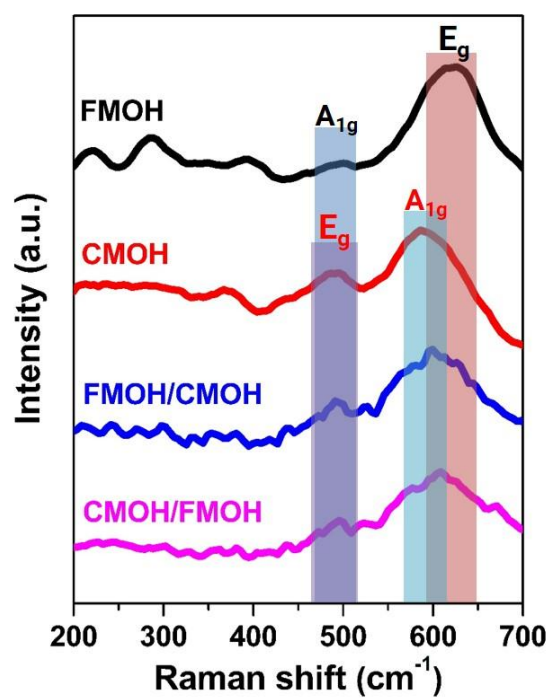


圖 3-9 單層及雙層催化劑的光譜鑑定 (a) FTIR-ATR (b) Raman

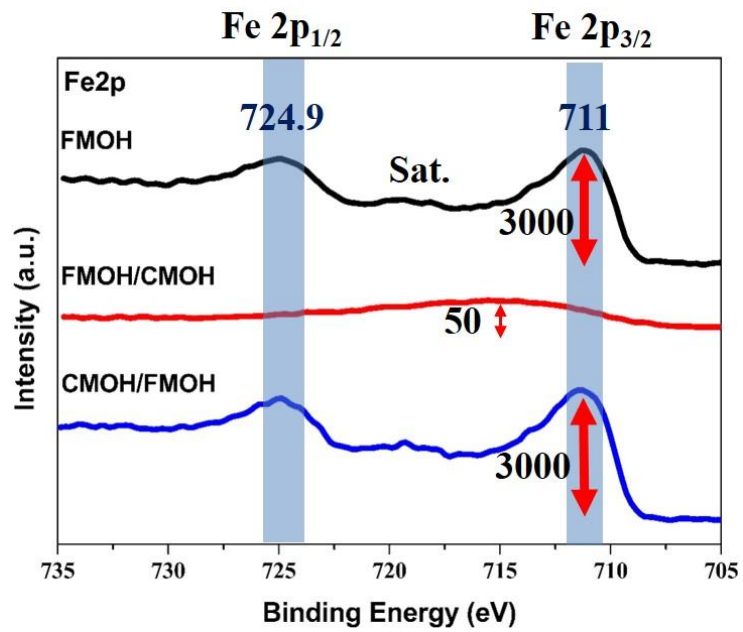
3-2-5 單層及雙層薄膜催化劑氧化價態分析

為了瞭解金屬在催化劑中元素價態的變化，利用 X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS) 來鑑定分析。

由實驗結果得知，圖 3-10 (a) 為 FMOH、FMOH/CMOH 及 CMOH/FMOH 三種催化劑 Fe 的 XPS 疊圖，Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的訊號峰值為 711 eV 和 724.9 eV，且在 719.2 eV 有一衛星峰的產生，對應文獻中 Fe³⁺ 的氧化態⁷⁶；圖 3-10 (b) 為 CMOH、FMOH/CMOH 及 CMOH/FMOH 三種催化劑 Co 的 XPS 疊圖，Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的訊號峰值為 780.5 eV 和 795.5 eV，在 789.5 eV 有一衛星峰的產生，對應文獻中 Co³⁺ 的氧化態^{77,78}；圖 3-10 (c) 為 FMOH、CMOH、FMOH/CMOH 及 CMOH/FMOH 四種催化劑 Mn 的 XPS 疊圖，Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 的訊號峰值為 642.1 eV 和 653.9 eV，對應文獻中 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的混合氧化價態⁷⁹，並無法確定錳元素的氧化價態，根據實驗室張仁懷學長的研究²⁷，透過 X-ray 吸收與近邊緣光譜分析 (X-ray absorption near edge spectrum, XANES) 鑑定 CMOH 薄膜催化劑，在錳的吸收光譜中，確定錳的價態為 Mn⁴⁺。

在 Fe 的 XPS 疊圖可以發現單層的 FMOH 及雙層 CMOH/FMOH 的催化劑，都可以看到有 Fe 訊號的出現，以 FMOH/CMOH 的雙層催化劑則看不到 Fe 訊號的出現；而在 Co 的 XPS 疊圖可以發現單層的 CMOH 及雙層 FMOH/CMOH 的催化劑，都可以看到 Co 訊號的出現，CMOH/FMOH 的雙層薄膜催化劑則看不到 Co 的訊號，且在雙層催化劑不會一次全看到 Fe、Co、Mn 三種金屬訊號的出現，只會看到其中兩種金屬的訊號峰，例如：Fe、Mn 或是 Co、Mn。由上述的 XPS 數據可以得知我們合成的產物確認為雙層雙元金屬催化劑，而不是混合一層的單層三元金屬催化劑。

(a)



(b)

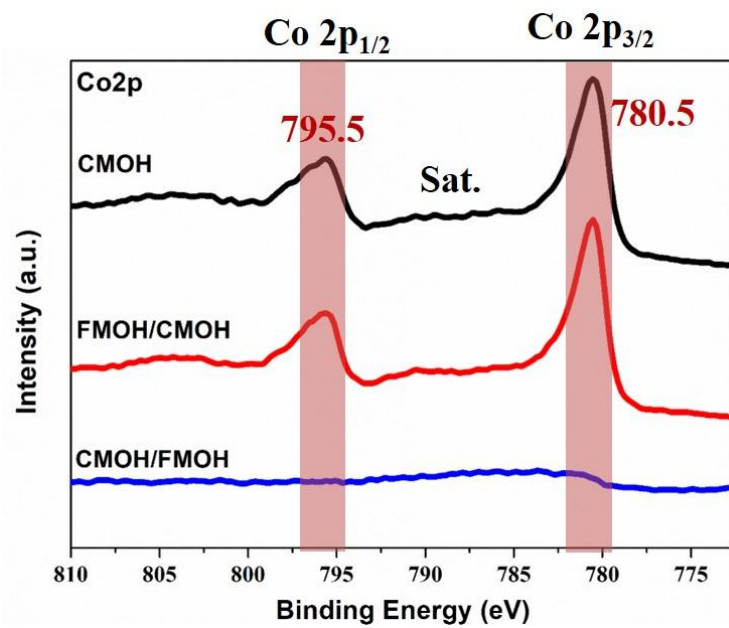


圖 3-10 單層及雙層薄膜催化劑的 XPS 疊圖光譜 (a) Fe 2p 疊圖，藍色方框對應到 Fe³⁺的峰值訊

號 (b) Co 2p 疊圖，紅色方框對應到 Co³⁺的峰值訊號

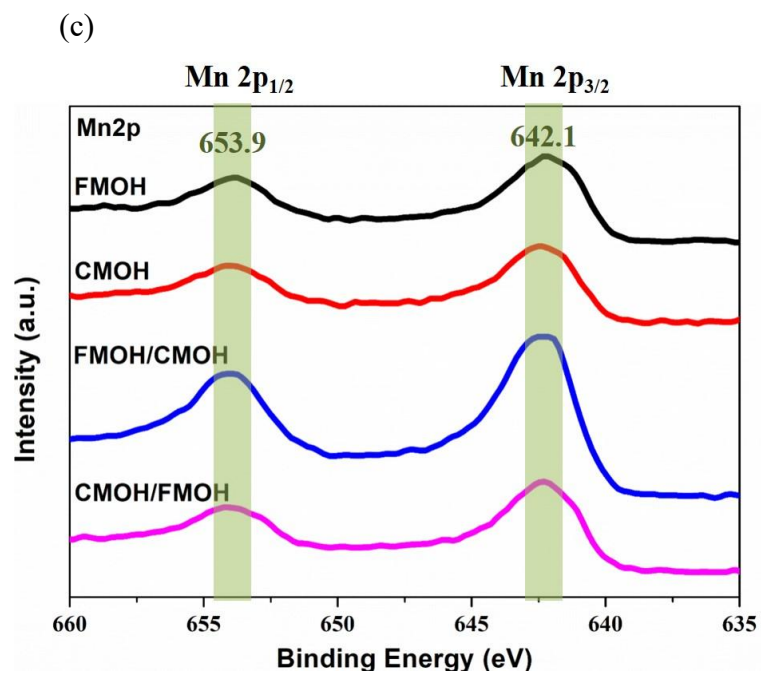


圖 3-10 單層及雙層薄膜催化劑的 XPS 疊圖光譜 (c) Mn 2p 疊圖，綠色方框對應到 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合價態峰值訊號

3-2-6 雙層薄膜催化劑 TEM 鑑定分析

在 3-2-5 小節中的 XPS 數據可以得知我們所合成出來的薄膜催化劑為獨立兩層，而不是混合一層的催化劑，進一步利用高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM) 確認是否為獨立兩層的薄膜催化劑。

由圖 3-11 及圖 3-12 中可以觀察到 FMOH/CMOH 及 CMOH/FMOH 薄膜催化劑完整沉積在矽基板上，因為只有簡單基本的清洗基板表面，沒有深度清洗所以在矽基板與薄膜催化劑之間有二氧化矽(SiO_2)的存在，從圖的右邊往左邊依序為碳層(保護層)、白金層、薄膜催化劑、二氧化矽、矽基板。在放大倍率下的 FMOH/CMOH 薄膜催化劑的 TEM 剖面圖，看不到催化劑之間的介面，而在 CMOH/FMOH 薄膜催化劑的 TEM 剖面圖，能夠些微看到催化劑之間的介面，顯示 CMOH 催化劑的薄膜厚度大約為 10.9 nm，FMOH 催化劑的薄膜厚度大約為 19.8 nm，靠近二氧化矽和矽基板的 CMOH 催化劑，顏色較暗，而靠近白金層的 FMOH 催化劑，顏色較為明亮。如果以 FMOH 當作雙層催化劑的第一層時，其沉積結果較不平整；如果以 CMOH 當作雙層催化劑的第一層，其沉積結果較平整均勻。

在 TEM 的鑑定分析下，由 CMOH/FMOH 薄膜催化劑可以更進一步確認我們所合成出來的薄膜催化劑為獨立兩層的雙元金屬薄膜催化劑，而不是混為一層的三元金屬薄膜催化劑。

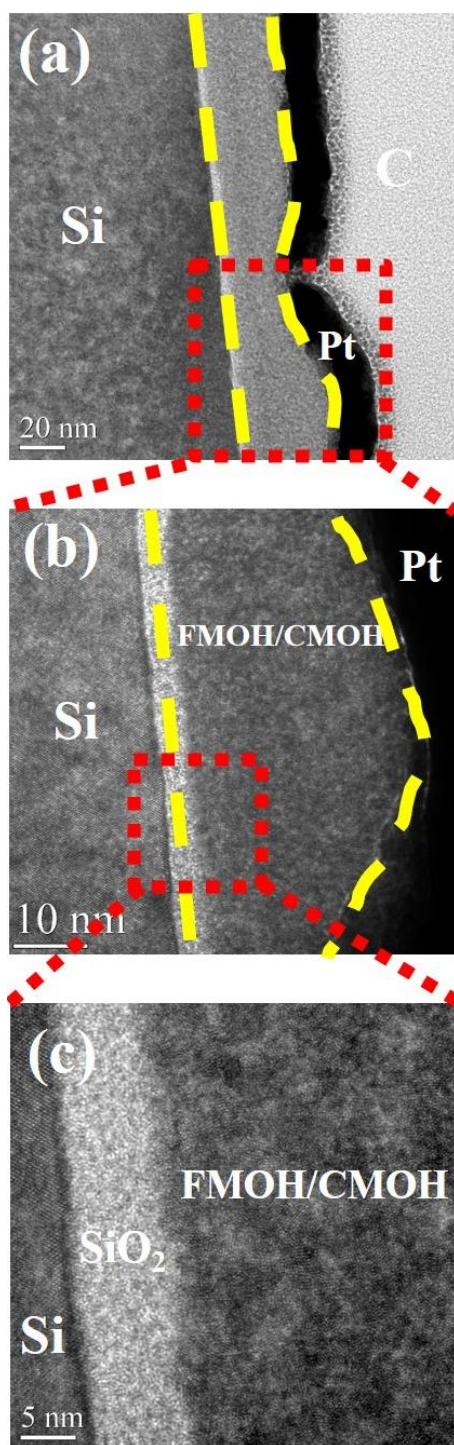


圖 3-11 雙層薄膜催化劑 FMOH/CMOH 的 TEM 剖面圖 (a) FMOH/CMOH 生長在矽基板上，從右到左順序為：碳層(保護層)、Pt 層、FMOH/CMOH (黃色虛線框起來的地方)、矽基板；(b)為(a)的放大圖；(c)為(b)的放大圖，(c)圖為放大倍率下之薄膜催化劑，右側為 FMOH/CMOH 薄膜催化劑，左側為矽基板

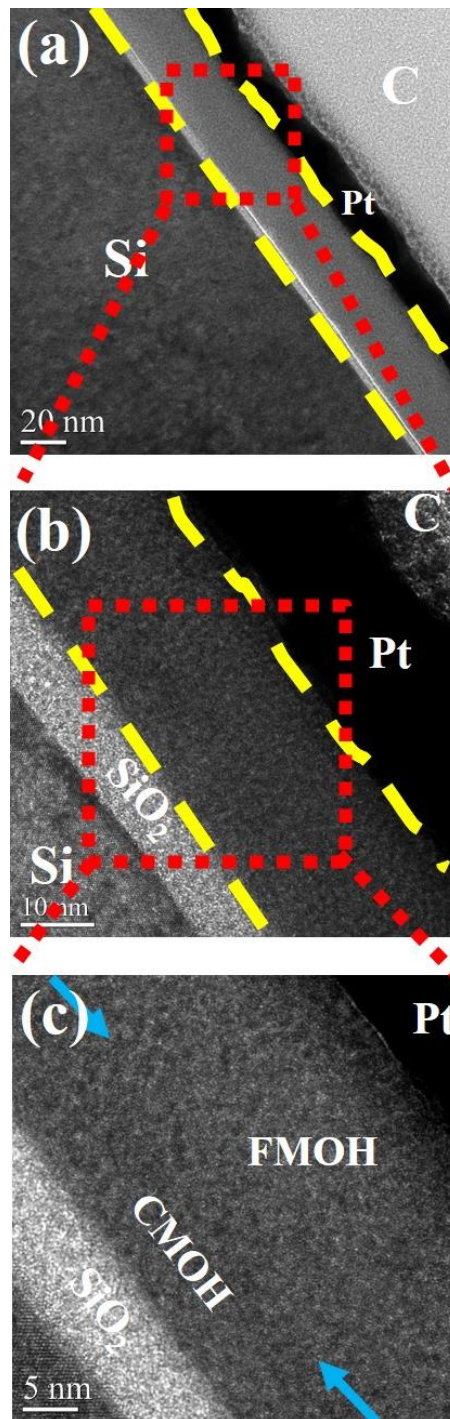


圖 3-12 雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH 的 TEM 剖面圖 (a) CMOH/FMOH 生長在矽基板上，從右到左順序為：碳層(保護層)、Pt 層、CMOH/FMOH (黃色虛線框起來的地方)、矽基板；(b)為(a)的放大圖；(c)為(b)的放大圖，(c)圖為放大倍率下之薄膜催化劑，可以略微看到 FMOH (靠近 Pt 層)及 CMOH (靠近 SiO₂)催化劑之間的介面

3-3 滴落塗佈法薄膜催化劑電化學量測

3-3-1 單層及雙層薄膜催化劑催化活性分析

為了得知雙層及單層薄膜催化劑在電化學活性的差異，利用線性掃描伏安法 (LSV) 進行量測。

下圖 3-13 為 LSV 量測之結果，在活性表現上，可以觀察到雙層薄膜催化劑 (藍色及粉紅色線條) 比單層薄膜催化劑 (黑色及紅色線條) 的過電位來得低，當單層薄膜催化劑 FMOH (480 mV) 變成雙層薄膜催化劑 FMOH/CMOH (400 mV) 時，在電流密度 10 mA/cm^2 下，過電位下降 80 mV；另外當單層薄膜催化劑 CMOH (420 mV) 變成雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH (350 mV) 時，在電流密度 10 mA/cm^2 下，過電位下降 70 mV。由上述 LSV 的數據，可以說明將催化劑變成雙層組合的時候，能夠提高 OER 的催化活性表現。

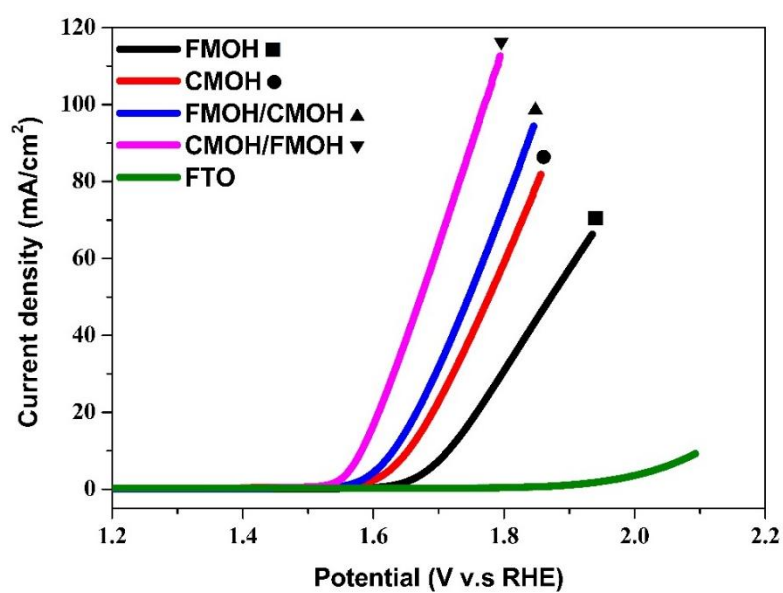


圖 3-13 單層及雙層催化劑的 OER 電化學活性比較圖。(基板為 FTO)

	Overpotential (mV, at 10 mA/cm ²)	Overpotential (mV, at 20 mA/cm ²)
FMOH	480 mV	520 mV
CMOH	420 mV	460 mV
FMOH/CMOH	400 mV	430 mV
CMOH/FMOH	350 mV	370 mV

表 3-2 單層及雙層薄膜催化劑在不同電流密度下的過電位

3-3-2 單層及雙層薄膜催化劑 Tafel 圖分析

經由 LSV 數據得知，在電化學活性表現上雙層薄膜催化劑比單層薄膜催化劑來得好，接著利用 Tafel 圖來分析，在 Tafel 圖中 X 軸數值是將電流密度取對數，Y 軸為過電位的數值，Tafel slope 的數值越小，其反應動力學越好，代表越容易發生反應⁸⁰。

在圖 3-14 中，FMOH 的 Tafel slope 為 105 mV/dec，而 CMOH 的 Tafel slope 為 92 mV/dec，在雙層薄膜催化劑中，其中一個組合 FMOH/CMOH 的 Tafel slope 為 84 mV/dec，另一個為 CMOH/FMOH 的 Tafel slope 為 62 mV/dec，在動力學上，可以觀察到雙層薄膜催化劑系統比單層薄膜催化劑系統有更好的反應速率，而在雙層系薄膜催化劑系統中，又以 CMOH/FMOH 擁有最小的斜率，代表其反應較快發生。

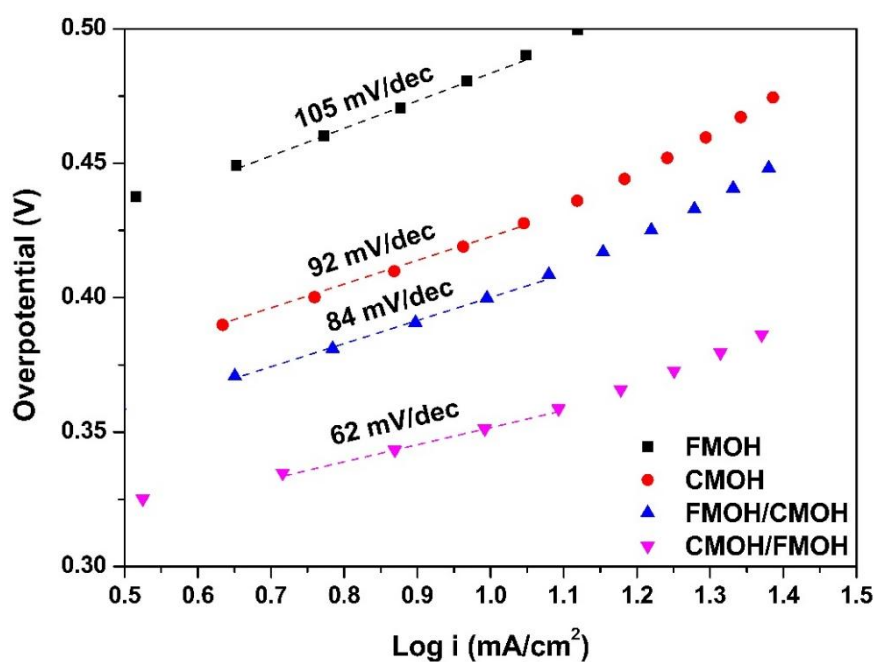


圖 3-14 單層及雙層薄膜催化劑之 Tafel slope 圖，可以觀察到 CMOH/FMOH (粉色三角形)有最低 Tafel slope

3-3-3 單層及雙層薄膜催化劑電阻阻抗分析

除了前面的 LSV 及 Tafel 圖的數據來證明雙層薄膜催化劑比單層薄膜催化劑在電化學表現上較好，也利用電阻阻抗測試(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，去了解雙層薄膜催化劑和單層薄膜催化劑的電阻差異。因為本研究為薄膜催化劑，圖中觀察到的第一個半圓由薄膜介電質特性(bulk capacitance, C_b 與 bulk resistance, R_b 主導)，第二個半圓由薄膜與電極介面 (CPE 與 R_{ct}) 所主導，主要是看第二個半圓的電荷轉移電阻 (Charge transfer resistance, R_{ct})，來得知薄膜催化劑的電阻值，半圓的直徑越小，電荷轉移電阻越小⁸¹。

由圖 3-15 可以觀察到單層薄膜催化劑中，FMOH 的電阻值為 $51\ \Omega$ ，CMOH 電阻值為 $49\ \Omega$ ，而雙層薄膜催化劑中，FMOH/CMOH 的電阻值為 $44\ \Omega$ ，CMOH/FMOH 的電阻值為 $37\ \Omega$ ，由上述的電阻值數據得知，雙層薄膜催化劑的電阻值都小於單層薄膜催化劑，而在雙層系統中，又以 CMOH/FMOH 的雙層薄膜催化劑有最小的電阻，說明將催化劑製作成雙層系統，可以降低其電阻值。

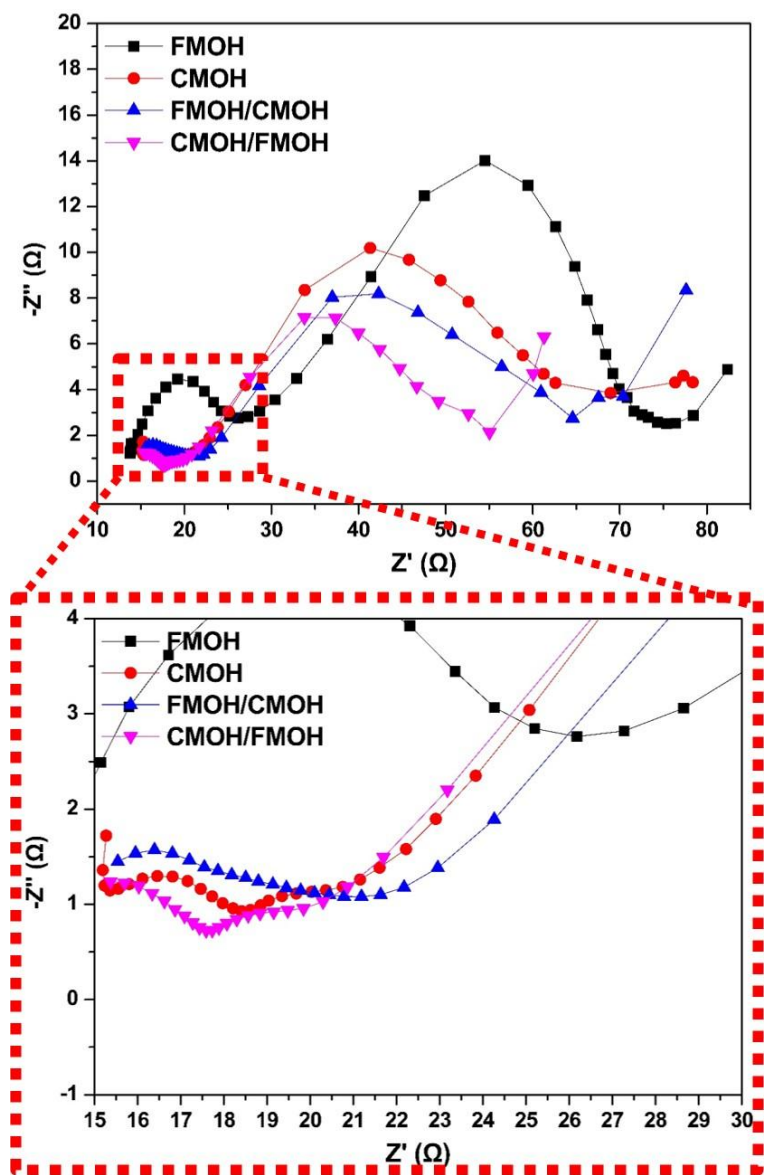


圖 3-15 單層與雙層薄膜催化劑 Impedance 之比較圖及放大圖

3-3-4 單層及雙層薄膜催化劑活性面積分析

在電化學活性表現上，雙層薄膜催化劑的電化學活性較單層薄膜催化劑的催化活性好，接著利用電化學活性面積測試 (Electrochemical Active Surface Area, ECSA) 來計算催化劑的活性位點，X 軸代表掃描速率，Y 軸代表電流密度，圖中斜率代表催化劑的電雙層電容數值 (Double layer capacitance, C_{dl})。¹⁰

在圖 3-16 中，觀察到單層薄膜催化劑 FMOH 的 ECSA 數值為 60 mF，但 CMOH 薄膜催化劑的 ECSA 數值高達 586 mF，高出 9 倍，接著比較雙層薄膜催化劑，如果第一層催化劑是以 FMOH 為底，其 ECSA 數值遠小於以 CMOH 為底的雙層薄膜催化劑，後續的結果討論中會再進一步探討。

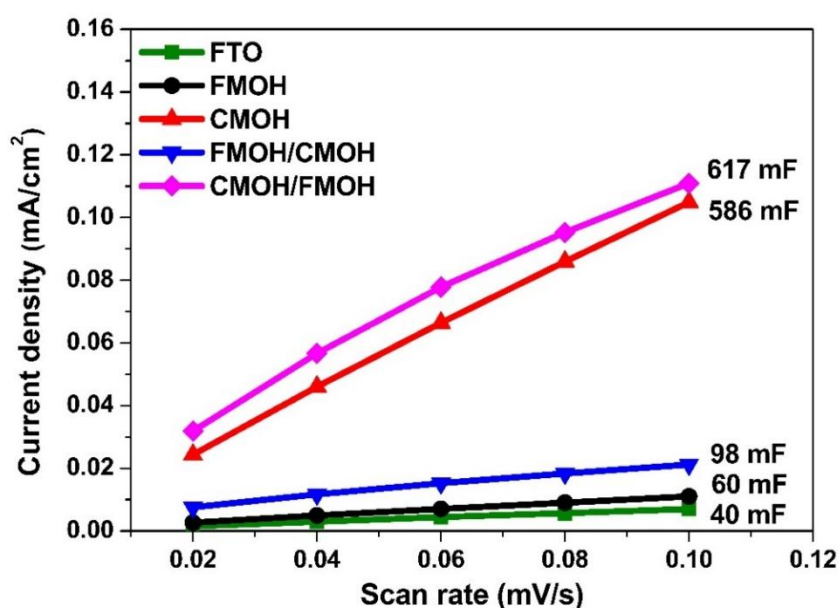


圖 3-16 單層及雙層催化劑之表面活性面積圖 (ECSA)。(基板為 FTO)

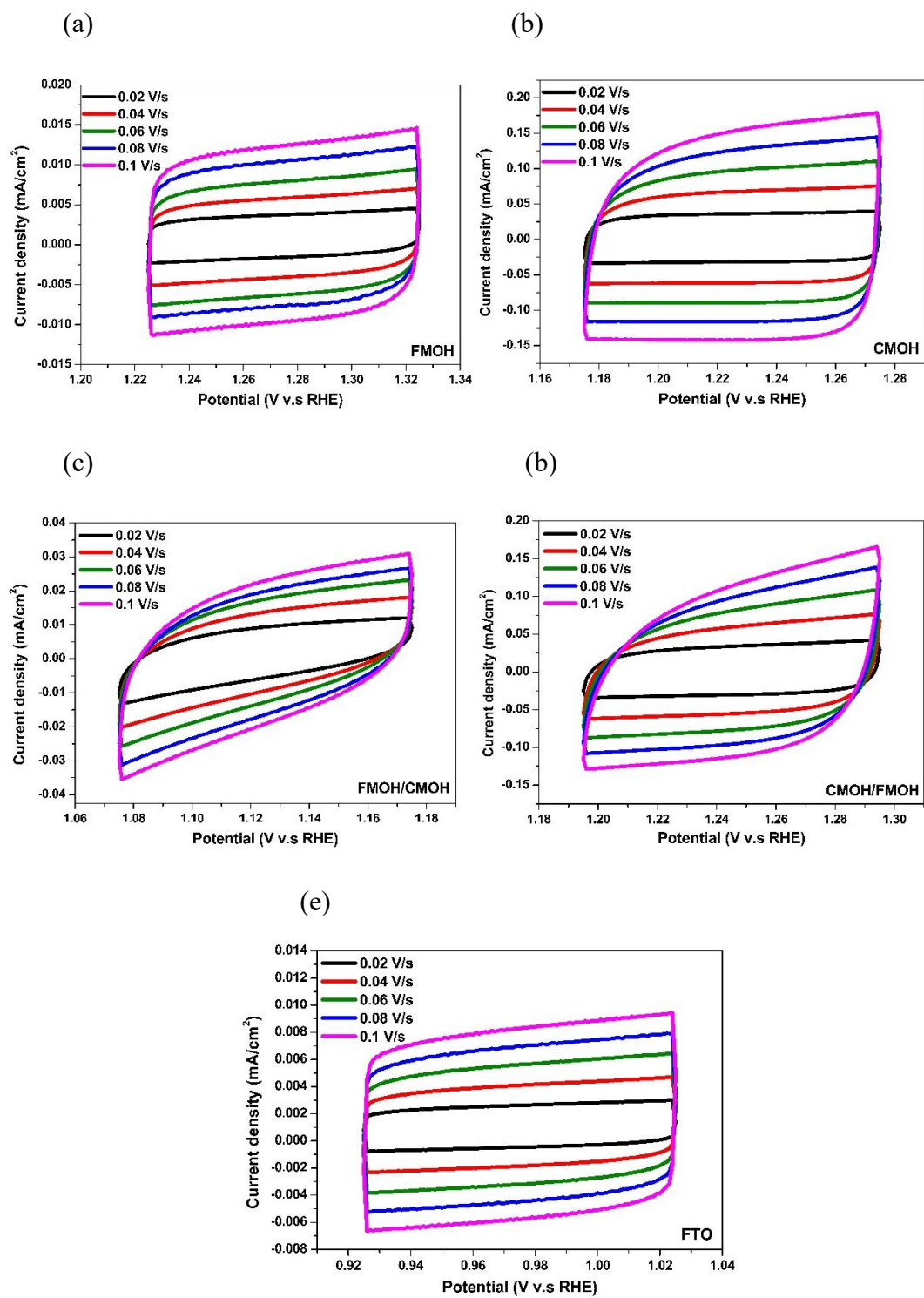


圖 3-17 單層及雙層薄膜催化劑電雙層電容 (C_{dl}) 的循環伏安法測量圖 (a) FMOH (b) CMOH

(c) FMOH/CMOH (d) CMOH/FMOH (e) FTO

3-4 滴落塗佈法雙層催化劑不連續薄膜鑑定

3-4-1 雙層不連續薄膜表面型態分析

根據實驗室施銘奇學長在 2018 年的研究¹⁰，將一大塊的 CMOH 單層薄膜催化劑切割成 25 個小方塊，由連續薄膜催化劑的形式變成不連續的薄膜催化劑，經由 LSV 的分析，發現不連續形式的薄膜催化劑能夠有效提升催化劑的催化活性，因為切割後小方塊的邊角，提高單位面積薄膜的邊界數目，使薄膜的催化活性位點增加，進而提升 OER 的反應效率，因此在這個研究想要利用先前施銘奇學長所得到的結果，將其套用於雙層薄膜催化劑中，觀察雙層催化劑在 OER 反應上是否還能更進一步的提升催化活性。

製作雙層不連續薄膜催化劑的過程如下：將第一層利用燒杯浸泡法沉積第一種催化劑到 FTO 基板上，接著利用 PI 膠帶固定出想要的面積區塊，利用滴落塗佈法將第二種催化劑覆蓋在第一層催化劑上，形成雙層不連續薄膜催化劑，而圖 3-18 (c) 是雙層不連續薄膜完成的實體圖。

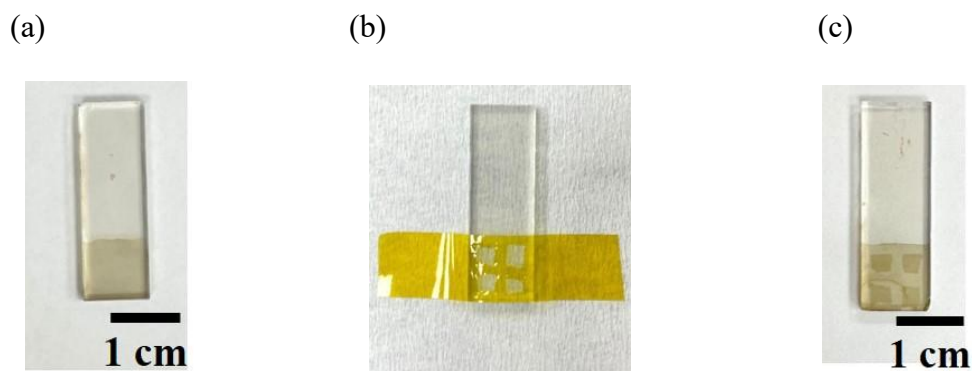


圖 3-18 雙層不連續薄膜催化劑的製作過程 (a)利用燒杯浸泡法沉積催化劑 (b)利用 PI 膠帶固定出想要的第二層面積區塊 (c)利用 drop-casting 的方式將第二層催化劑覆蓋於第一層催化劑上，形成雙層不連續薄膜催化劑

先對雙層不連續薄膜催化劑進行表面型態分析，下圖 3-19 為雙層不連續薄膜催化劑的 SEM 圖，可以觀察到催化劑有成功的沉積在基板上，也能看出雙層不連續薄膜催化劑的堆疊方式，以層與層相疊的方式形成雙層催化劑，紅色虛線代表不同界面的分界處。

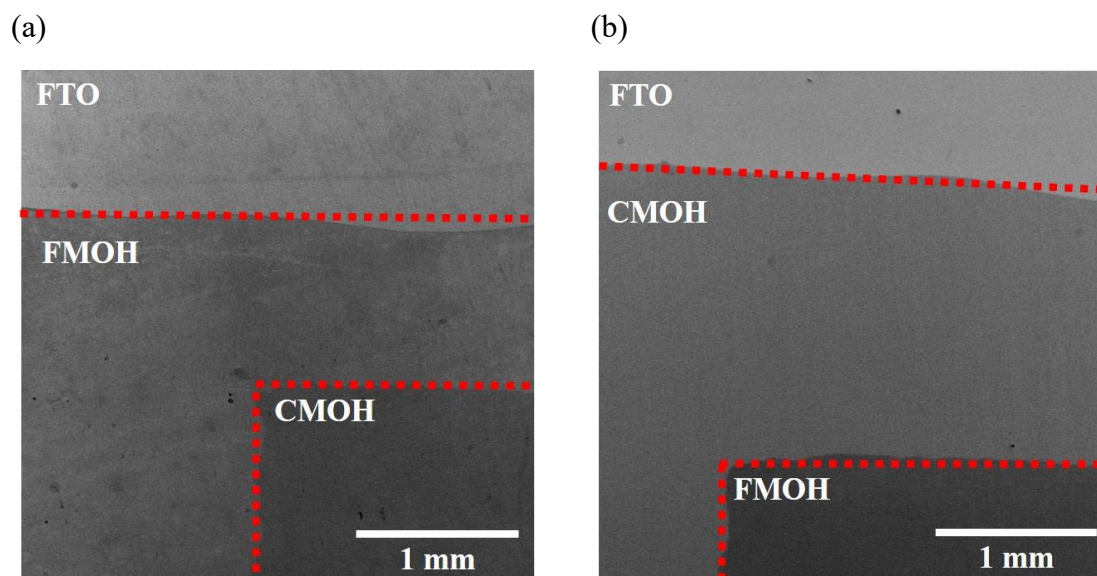


圖 3-19 雙層不連續薄膜催化劑在 FTO 基板上的 SEM 圖，觀察雙層不連續薄膜催化劑的堆疊情形，紅線虛線為兩種不同界面的邊界處，第二明亮的部分是第一層催化劑，較暗的部分為第二層催化劑 (a) FMOH/CMOH (b) CMOH/FMOH

3-5 滴落塗佈法雙層催化劑不連續薄膜電化學量測

3-5-1 雙層不連續薄膜催化活性分析

接著利用 LSV 來分析不連續及連續薄膜催化劑的活性差異，由下圖 3-20 經由 LSV 分析，以雙層催化劑 CMOH/FMOH 為例，連續及不連續的情形下兩者的 onset potential 相同，因為其催化劑的組成分都是一樣的，可以觀察到在催化活性上，CMOH/FMOH 不連續的雙層催化劑相較於連續的雙層催化劑的催化活性提升許多，但 FMOH/CMOH 的雙層不連續催化劑，在活性表現上反而沒有提升多少，目前不確定是甚麼原因造成的，但證實將連續的薄膜催化劑改成不連續的形式進行電化學催化，能夠有效提升催化劑的催化效率。

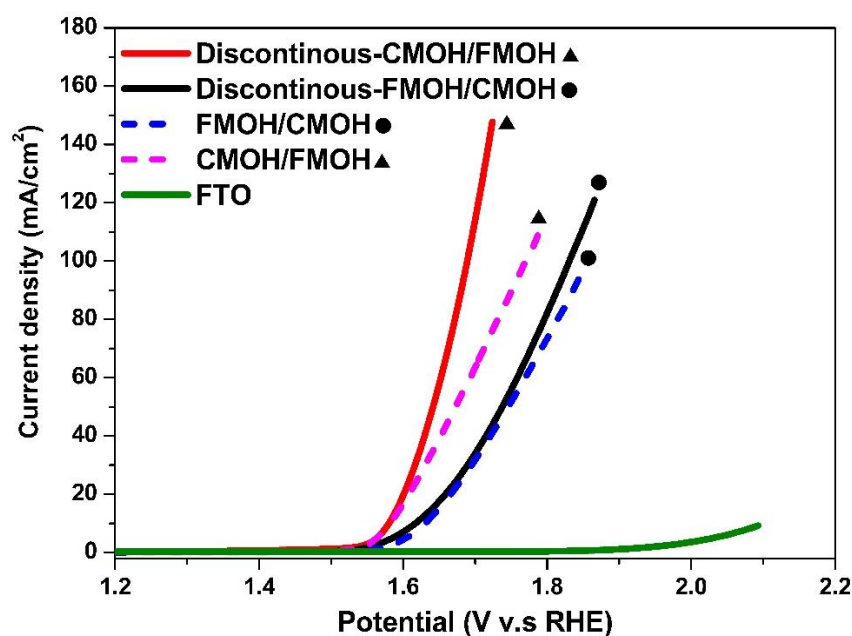


圖 3-20 雙層不連續薄膜催化劑以及連續薄膜催化劑之催化活性的比較(虛線為雙層連續薄膜催化劑，實線為雙層不連續薄膜催化劑)

3-5-2 雙層不連續薄膜活性面積分析

由 LSV 數據可以得知不連續形式的雙層薄膜催化劑有較好的催化活性，接著利用催化活性表面積，計算其催化劑的活性位點，X 軸代表掃描速率，Y 軸代表電流密度，圖中斜率代表催化劑的電雙層電容數值 (Double layer capacitance, C_{dl})。¹⁰

下圖 3-21 得到結果為不連續形式的雙層薄膜催化劑其活性位點都高於連續形式的雙層薄膜催化劑，在 CMOH/FMOH 雙層薄膜催化劑上，不連續雙層催化劑的催化活性位點比起連續雙層催化劑的活性位點，由 617 mF 到 2026 mF 提升了 3 倍，說明不連續形式的薄膜催化劑能夠有效提升活性位點數目，使催化劑的催化活性效率更加提升。

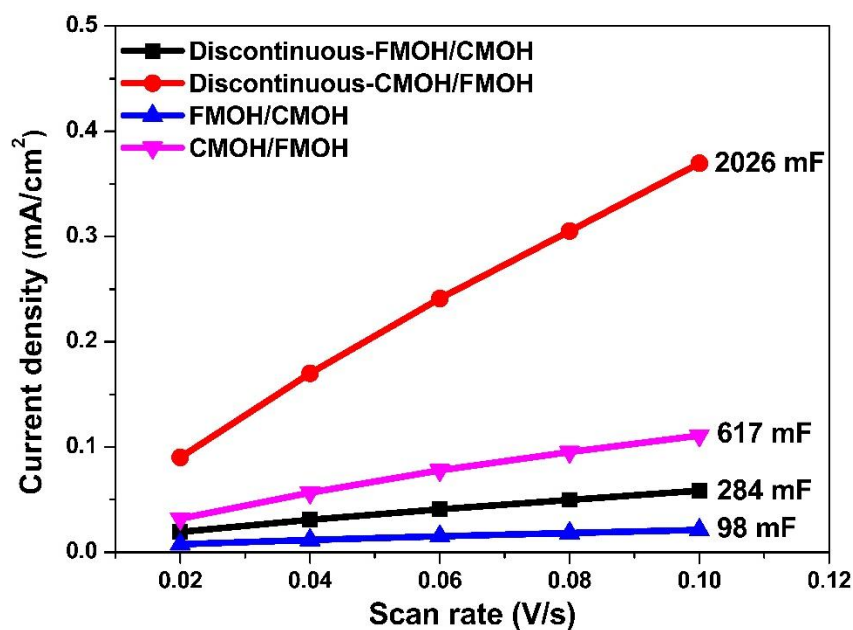


圖 3-21 不連續雙層薄膜催化劑及連續雙層薄膜催化劑之催化活性面積(ECSA)比較圖

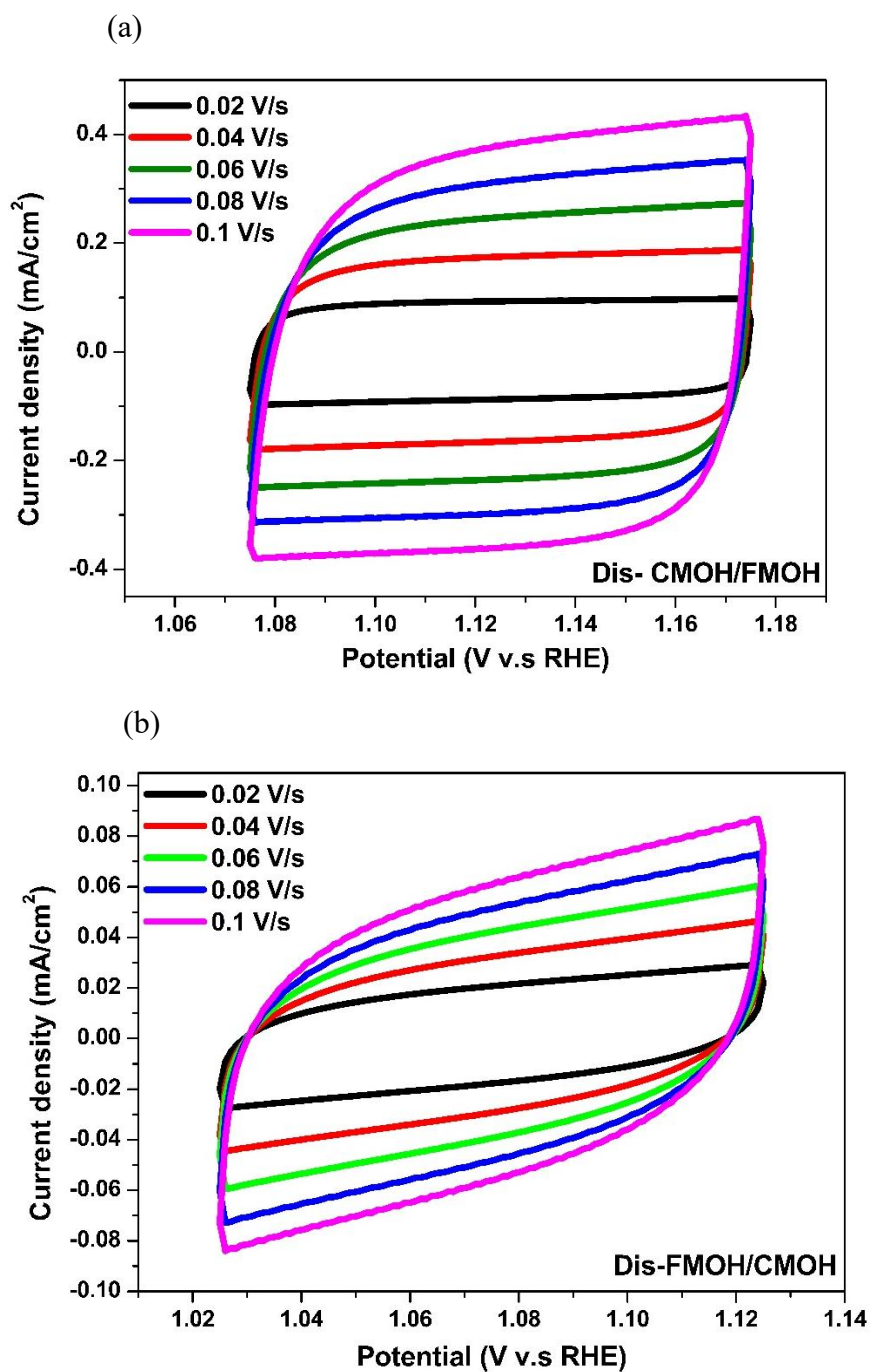


圖 3-22 雙層不連續薄膜催化劑電雙層電容 (C_{dl}) 的循環伏安法測量圖

(a) CMOH/FMOH (b) FMOH/CMOH

3-6 滴落塗佈法單層及雙層薄膜催化劑之水分解元件效率

3-6-1 單層及雙層薄膜催化劑製備在 1×1 cm 的分隔膜上

在過去元件實驗中，以往是將催化劑製備在泡沫鎳 (Ni foam) 上以測試水分解元件的效率，為了降低水分解元件的內電阻，同時延續先前 FTO 基板相同的 2D 結構概念，所以將單層及雙層薄膜催化劑以滴落塗佈法製備在分隔膜 (membrane) 上，以利測試薄膜催化劑在水分解元件中的性能，圖 3-23 為製備好的催化劑實體樣品圖。

在單層薄膜催化劑的情況下，從分隔膜上觀察到 FMOH 外觀較平滑均勻，CMOH 外觀較粗糙不均勻，如果想更進一步確認薄膜催化劑在分隔膜上的粗糙程度，可以建議學弟妹利用 AFM 進行鑑定分析，觀察其分隔膜表面的型態特徵。在雙層薄膜催化劑情況下，如果是 FMOH/CMOH 的雙層結構，從上往下觀察到 CMOH 不平滑的表面特徵較明顯；如果是 CMOH/FMOH 的雙層結構，觀察到 FMOH 平滑的表面特徵較明顯，覆蓋過第一層 CMOH 的粗糙不均勻表面，可以證明雙層薄膜催化劑確實有成功合成在分隔膜上，若是混合一層的話就不會有像 CMOH 或是 FMOH 單層的特徵表現。

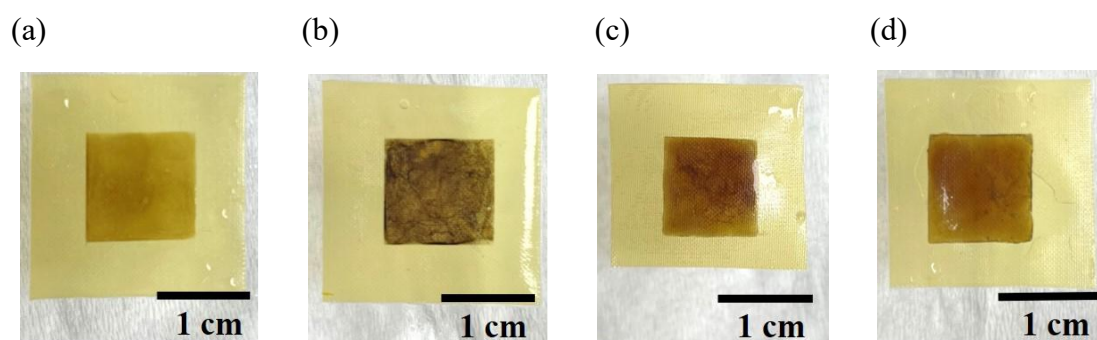


圖 3-23 單層及雙層薄膜催化劑製作在 1x1 Fumasep membrane 上的實體樣品圖 (a) FMOH (b) CMOH (c) FMOH/CMOH (d) CMOH/FMOH

3-6-2 單層及雙層薄膜催化劑 1×1 元件效率

將單層及雙層薄膜催化劑進行元件效率的測試，blank 為沒有催化劑滴落塗佈在上的分隔膜。由圖 3-24 的結果觀察到，雙層薄膜催化劑的電解效率較單層薄膜催化劑高，和前面所提到的 LSV 催化活性數據有相同的趨勢。在雙層催化劑的情況下，如果以 CMOH 當作雙層薄膜催化劑的第一層，CMOH 催化劑讓整體起始電位 (onset potential) 下降，第二層的 FMOH 薄膜催化劑幫助其更進一步提高催化活性；如果 CMOH 當作雙層薄膜催化劑的第二層，蓋住第一層的 FMOH，只剩上層的 CMOH 在作用，所以活性趨勢與單層 CMOH 薄膜催化劑相似。在 1 A/cm^2 的定電流下，4 種催化劑各自所需的電壓，FMOH 為 2.59 V，CMOH 為 2.53 V，FMOH/CMOH 為 2.46 V，CMOH/FMOH 為 2.39 V，因此在水分解上給予相同的電流，所需要的電壓越小，消耗的能量較少，電解效率較高。由上述元件的數據觀察到，雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH 在水分解裝置上也有優異的表現。

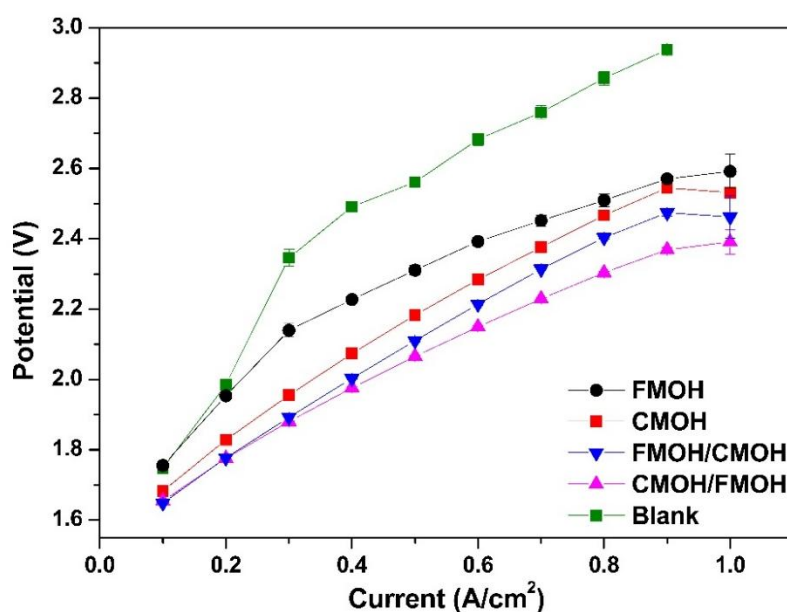


圖 3-24 1×1 的單層及雙層催化劑在水分解系統下的極化曲線圖，分別在不同的電流密度下，從 100 mA 到 1 A 觀察電壓的變化情形

3-6-3 單層及雙層薄膜催化劑製備在 5×5 cm 的分隔膜上

將單層及雙層薄膜催化劑利用滴落塗佈法製備在分隔膜 (membrane) 上，圖 3-25 為製備好的催化劑實體樣品圖。

在單層薄膜催化劑的情況下，可以觀察到 5×5 cm 的 FMOH 外觀特徵上較平整均勻，與製備在 1×1 cm 分隔膜上的特徵相似；而 5×5 cm 的 CMOH 外觀特徵上較粗糙不均勻，與製備在 1×1 cm 分隔膜上相似。在雙層薄膜催化劑的情況下，如果是 FMOH/CMOH 的結構，從上往下觀察到 CMOH 覆蓋於第一層 FMOH 時，表現出 CMOH 的特徵樣貌；如果是 CMOH/FMOH 的結構，第二層較平整的 FMOH 覆蓋於第一層較不均勻的 CMOH 時，在顏色方面，CMOH 相對於 FMOH 較為暗沉，因此能看到底層沉積顏色較深的 CMOH，可以證明雙層薄膜催化劑確實有成功合成在分隔膜上，如果是混合一層的話就不會有像 CMOH 或是 FMOH 單層的特徵表現。

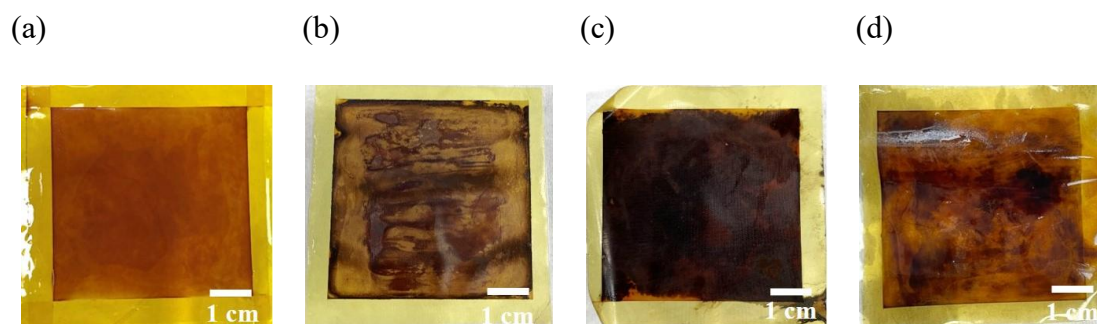


圖 3-25 單層及雙層薄膜催化劑製作在 5x5 Fumasep membrane 上的實體樣品圖 (a) FMOH (b) CMOH (c) FMOH/CMOH (d) CMOH/FMOH

3-6-4 單層及雙層薄膜催化劑 5×5 元件效率

將單層及雙層薄膜催化劑進行元件效率的測試，Blank 為沒有催化劑滴落塗佈在上的分隔膜。因為 Fumasep 分隔膜最高能承受的電壓大概在 2.6 V~2.7 V 之間，所以 4 種催化劑量測的最高電壓都在 2.6 V。將圖 3-26 5x5 的催化劑極化圖與 3-24 的 1x1 的催化劑極化圖做比較，整理成下表 3-3。可以觀察到隨著尺寸的放大，電壓的上升幅度不大，消耗的能源極小，表示放大尺寸後的催化劑，其元件效率沒有降低，且產氫效能及產率從原本的 1 倍提升至 25 倍。在圖 3-26 的觀察結果 4 種催化劑在此電壓範圍內的性能差異不大，而目前我們在將催化劑製備在分隔膜上的技術 (Catalyst coating on membrane method, CCM) 還不是很純熟，所以真正的原因還無法知道及確定。

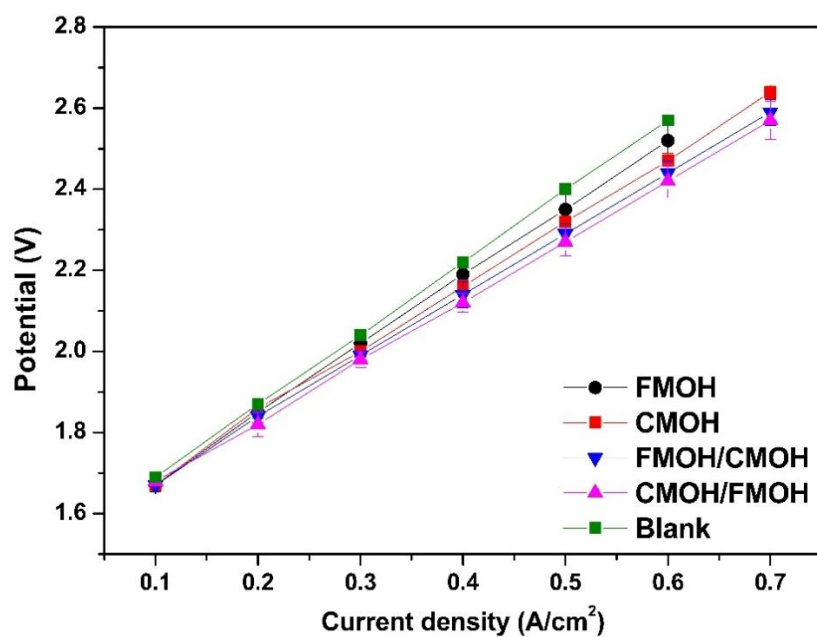


圖 3-26 5×5 的單層及雙層催化劑在水分解系統下的極化曲線圖，分別在不同的電流密度下，從 100 mA/cm² 到 700 mA/cm² 觀察電壓的變化情形

	1x1 cm ² Device (at 0.5 A/cm ²)	5x5 cm ² Device (at 0.5 A/cm ²)
FMOH	2.31 V	2.35 V
CMOH	2.18 V	2.32 V
FMOH/CMOH	2.11 V	2.29 V
CMOH/FMOH	2.07 V	2.27 V

表 3-3 單層及雙層薄膜催化劑在不同尺寸的水分解裝置、相同電流密度下之電壓比較

第四章 結果討論

4-1 雙層與單層催化劑 Loading 量之多寡影響

在研究結果 3-3-1 單層及雙層薄膜催化劑催化活性分析中，圖 3-11 單層與雙層薄膜催化劑的 LSV 分析結果中，得到雙層薄膜催化劑的催化活性較單層薄膜催化劑佳，想知道是 loading 量的多寡影響催化活性，或者真的是因為雙層的組合而去影響催化活性，所以將單層薄膜催化劑的 loading 量增加到與雙層薄膜催化劑相同的 loading 量，去比較其催化活性的差異，以排除 loading 量不同的影響。

在圖 4-1 中，觀察到當單層薄膜催化劑 FMOH 及 CMOH 提高 loading 量至 10 倍 loading 量 (黑色及紅色虛線)，兩者的催化活性也跟著有所改變，從結果說明提升 loading 量能夠有效提升催化活性；另一方面當單層跟雙層薄膜催化劑的 loading 量相同時，單層的 CMOH 在 10x loading 量下 (紅色虛線) 的催化活性，甚至比雙層催化劑 FMOH/CMOH (藍色線條) 的催化活性還要好；當單層催化劑 CMOH 10x loading 量和雙層催化劑 CMOH/FMOH (粉色線條) 比較催化活性時，可以看到雙層 CMOH/FMOH 的催化活性還是比較好，這裡結果說明將 OER 催化劑以雙層方式來製作，還是可以有效提高催化活性。

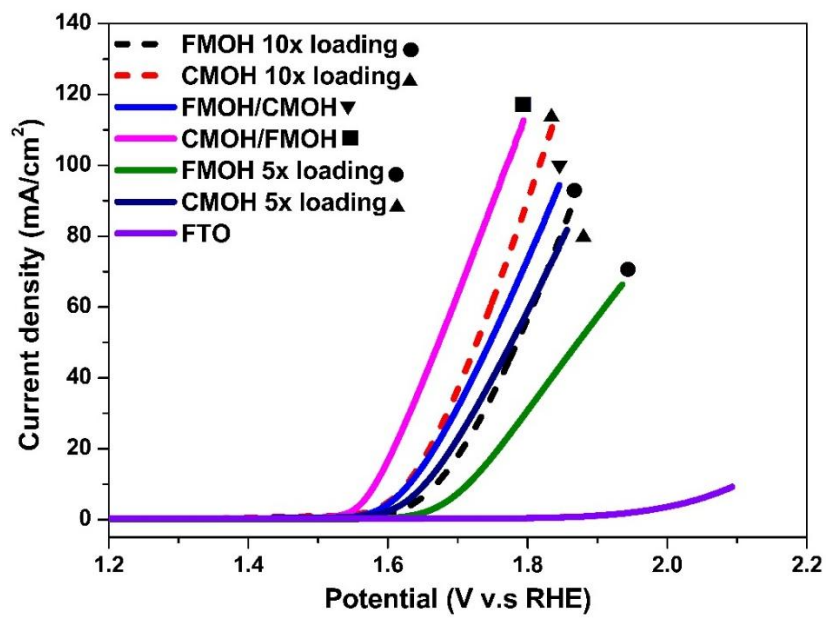


圖 4-1 單層及雙層催化劑在同一 loading 量下 (10x loading) 的比較

4-2 雙層二元金屬薄膜催化劑與單層三元金屬薄膜催化劑之探討

在研究結果 3-3 中，根據電化學量測的數據，可以證明雙層薄膜催化劑的電化學活性優於單層薄膜催化劑，但如果將鐵跟鈷兩種金屬混合，製備成單層三元金屬薄膜催化劑，其電化學催化活性會不會優於雙層薄膜催化劑呢？

由圖 4-2 可以觀察到，單層鐵鈷金屬混合的 FCMOH 薄膜催化劑(綠色線條)的起始電位 (onset potential) 比雙層薄膜催化劑好，說明混合的 FCMOH 催化活性優於雙層薄膜催化劑，一方面消除了雙層薄膜催化劑可能通過摻入(doping)的方式形成的疑慮，因為兩種催化劑的催化活性趨勢不同；另一方面 FCMOH 在較低的電流密度下，有較低的起始電位，但在高電流、高電壓的情況下，質傳 (mass transfer)的效果較差，可能是因為 FCMOH 中鐵的作用，影響了催化劑的附著力，因此進行後續的計時安培法 (Chronoamperometry) 實驗，比較單層三元催化劑和雙層雙元金屬催化劑對基板的穩定性。

圖 4-3 為 3 種薄膜催化劑在 24 小時穩定性測試中的結果表現，三種催化劑的初始電流密度為 100 mA/cm^2 。在測試 10 個小時後，可以看到 FCMOH 的電流密度已下降至 70 mA/cm^2 ，FMOH/CMOH 和 CMOH/FMOH 兩種雙層薄膜催化劑的電流密度大概下降至 85 mA/cm^2 ，即 FCMOH 下降了 30%，而 FMOH/CMOH、CMOH/FMOH 下降約 15%，經過 24 小時後，FCMOH 的電流密度一路下降至 20 mA/cm^2 ，僅剩下 FTO 基板的活性，催化劑大部分都已脫落了。根據陳文泰學長的研究討論中指出⁶，因為 FCMOH 反應過程中的亞鐵離子與鈷離子相比之下較不穩定，並與錳離子的反應較快，使得錳離子還來不及吸附於基板上，就與亞鐵離子發生反應結合，導致 FCMOH 對基板的穩定性較差。實驗結果說明雙層薄膜催化劑的對基板的穩定性優於 FCMOH 單層三元金屬催化劑。

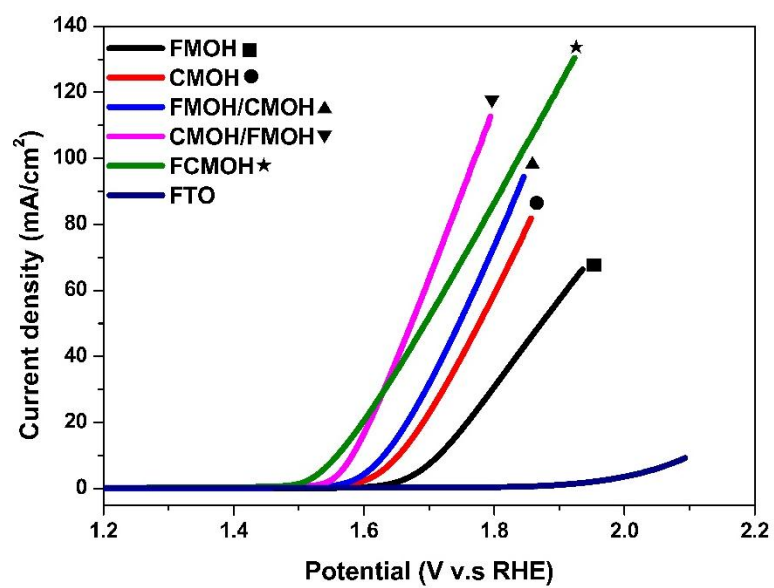


圖 4-2 單層及雙層二元薄膜催化劑與單層三元薄膜催化劑電化學活性比較之 LSV 圖比較

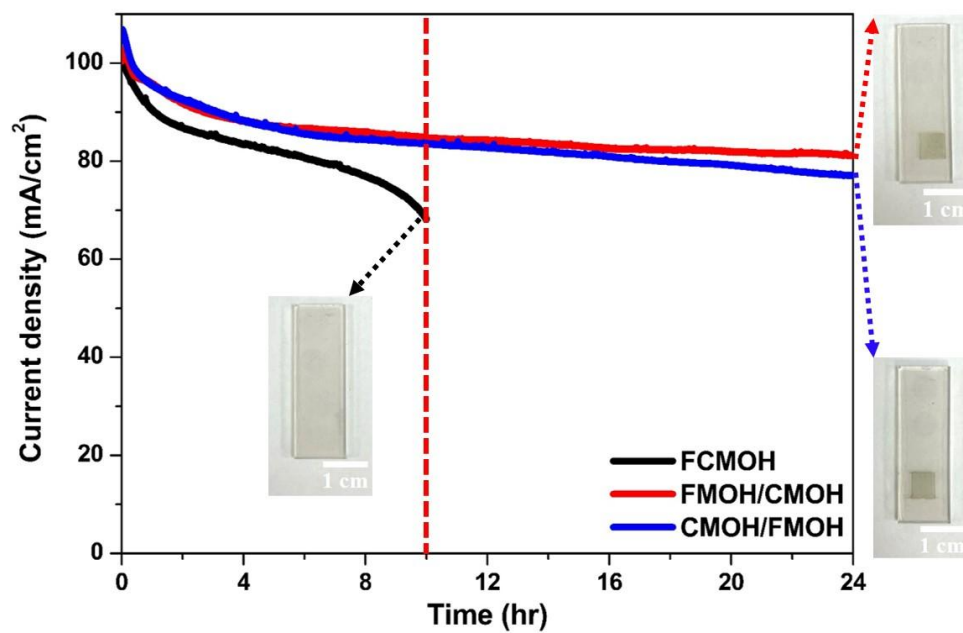


圖 4-3 雙層薄膜催化劑及單層三元薄膜催化劑之長時間穩定度 i-t 圖

4-3 雙層不連續薄膜之結果探討

在研究結果 3-5 小節中的雙層不連續薄膜催化劑，其中圖 3-17 雙層不連續薄膜 LSV 結果顯示，如果薄膜催化劑以不連續的形式呈現，其催化活性較薄膜催化劑以連續的形式呈現還要好，能有效改善催化劑電化學上的質傳效應 (mass transfer)，連結到圖 3-19 雙層不連續薄膜 ECSA 分析結果顯示，FMOH/CMOH 和 CMOH/FMOH 兩種組合的雙層薄膜催化劑，在不連續形式下的 ECSA 數值都比連續形式下的數值高出 3 倍，說明催化劑以不連續形式製作的話，會增加薄膜邊界數目，能夠有效提高催化活性位點的數量，根據先前實驗室施銘奇學長的碩士論文中提到⁹，以不連續鈷錳氧化物薄膜提升電催化產氧反應之效率的實驗結果驗證，如果將薄膜進行不連續化，能夠提高單位面積薄膜的邊界數目，而薄膜的邊界具有良好的電荷傳遞作用，進一步增加薄膜的活性位點，以改善薄膜催化劑的催化效率。

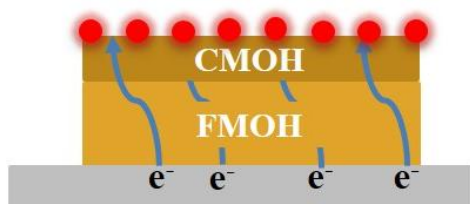
在本研究中，雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH，在 OER 反應上有最佳的催化活性，如果將 CMOH/FMOH 薄膜催化劑製作成不連續的形式，放置於電解槽的 OER 端當作 OER 催化劑，應用在電解反應上的話，能夠有效降低耗損的能量，提高電解的效率，未來在電解槽的應用上極具潛力，可以在未來嘗試看看。

4-4 推測雙層薄膜催化劑之機制

在先前實驗室專題生林孟好學妹的研究中⁸²，以 CMOH 當作無機物黏著劑 (Inorganic binder) 作為 RuO_2 的保護層，比起一般有機黏著劑 (例如: Nafion)，CMOH 具有更好的保護層效果，不僅對催化劑活性干擾低、且提供催化劑更好的附著力，在高氧化電位的鹼性環境下，CMOH 結構穩定且不易分解。綜合上述優點，CMOH 適合做為其他具有高催化活性，但是附著力較差之電催化劑的黏著劑保護層，以增強其穩定性，並保有電催化劑本身的催化活性。

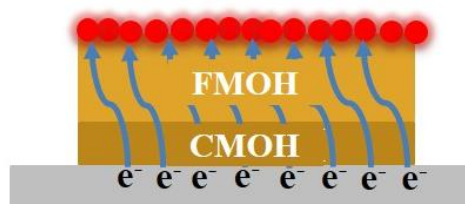
在本篇研究中，延續 CMOH 強黏著劑的概念，應用在雙層薄膜催化劑的機制上。在 FMOH/CMOH 的雙層薄膜催化劑情況下，CMOH 當作保護層覆蓋於 FMOH 的上方，而 FMOH 在生成的反應過程中，過錳酸根 (MnO_4^-) 主要有兩種反應途徑：一是跟基板 (FTO) 產生鍵結，讓催化劑跟基板之間的介面更好；二是與亞鐵離子產生反應。但因過錳酸根更傾向於跟亞鐵離子產生反應，導致其與基板生成的鍵結相對較少，因此生成的介面較差，讓電子的傳遞更加不容易。相比之下，在 CMOH 的生成反應過程中，鈷離子與過錳酸根的反應較差，過錳酸根更傾向於跟基板產生反應，生成的鍵結相對較多，因此生成的介面更好，能夠讓電子的傳遞更加容易。連結到圖 3-16 的 ECSA 數據，可以看到 FMOH 的 ECSA 數值比 CMOH 小，表示其催化活性面積小，活性位點少，電子從底層傳遞至上層的數目較少，讓 FMOH/CMOH 的整體催化活性較差；在 CMOH/FMOH 的雙層薄膜催化劑情況下，CMOH 當作黏著劑或膠水作為雙層催化劑的底層，在 FMOH 與基板之間增強連結，而在 ECSA 的量測結果中，CMOH 有較高的數值，表示其催化活性面積大，活性位點多，電子從底層傳遞至上層的數目較多，加上最外層 FMOH 的催化活性，進一步增加催化活性位點，使得 CMOH/FMOH 的整體催化活性較好。圖 4-4 為雙層薄膜催化劑的機制模擬示意圖。

- When CMOH as binder



● : Active site

- When CMOH as glue



● : Active site

圖 4-4 雙層薄膜催化劑反應機制模擬示意圖

由上述的推測，可以初步解釋 CMOH/FMOH 雙層薄膜催化劑在雙層系統中，在 OER 反應下為何催化活性表現特別佳，如果未來在雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH 的上層，再覆蓋上一層非常薄的 CMOH 當作保護層，是不是可以在電解槽的電解作用下會得到更好的催化效率，或是將 CMOH 上層的催化劑換成其他比 FMOH 更具高催化活性，但附著力較差的電催化劑，可能可以製作出擁有更高催化活性的雙層薄膜催化劑，在往後未來的工作可以嘗試去探討。

第五章 結論

本研究利用酸性氧化還原輔助法，成功合成出雙層薄膜催化劑，在鑑定分析的結果下，利用掃描電子顯微鏡 (SEM) 證明薄膜的沉積，在 X 射線光電子能譜學 (XPS) 圖譜顯示所合成的催化劑為真實的雙層雙元金屬催化劑，而不是混合在一起的單層三元金屬催化劑，而在穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察到 CMOH/FMOH 兩層催化劑之間的介面，更進一步說明雙層薄膜催化劑的真實性，在線性掃描伏安法 (LSV) 的數據結果中，得到雙層薄膜催化劑 CMOH/FMOH 的電化學活性表現較單層薄膜催化劑表現佳，後續更進一步將雙層催化劑應用於電解槽電解，測量其水分解效率，發現 CMOH/FMOH 雙層催化劑有較高的催化活性、活性位點以及水分解效率。

並且推測雙層薄膜催化劑的運作機制，探討雙層催化劑系統中為何 CMOH/FMOH 有較好催化活性表現，而且在電解槽水分解上也有顯著的效率提升，這個發現結果在未來催化劑的發展上極具潛力。

參考文獻

- (1) Armstrong, C.; McLaren, D. Which Net Zero? Climate Justice and Net Zero Emissions. *Ethics & International Affairs*. **2022**, *36*, 505-526.
- (2) Jhang, R.-H.; Yang, C.-Y.; Shih, M.-C.; Ho, J.-Q.; Tsai, Y.-T.; Chen, C.-H. Redox-assisted multicomponent deposition of ultrathin amorphous metal oxides on arbitrary substrates: highly durable cobalt manganese oxyhydroxide for efficient oxygen evolution. *J. Mater. Chem. A*. **2018**, *6*, 17915-17928.
- (3) Devi, Y.; Huang, P.-J.; Chen, W.-T.; Jhang, R.-H.; Chen, C.-H. Roll-to-Roll Production of Electrocatalysts Achieving High-Current Alkaline Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2023**, *15*, 9231-9239.
- (4) Valinton, J. A. A.; Kurniawan, A.; Jhang, R.-H.; Pangilinan, C. R.; Lee, C.-H.; Chen, C.-H. Invisible Bactericidal Coatings on Generic Surfaces through a Convenient Hand Spray. *Langmuir*. **2022**, *38*, 14909-14917.
- (5) 黃柏壬. 以捲送製程生產鈷錳氫氧化物達到高電流水分解. 國立中山大學化學系, 高雄市, 2021. <https://hdl.handle.net/11296/wfbzn5>.
- (6) 陳文泰. 摻雜銀跟鈷至鐵錳氫氧化物薄膜應用於海水分解. 國立中山大學化學系, 高雄市, 2021. <https://hdl.handle.net/11296/f5fd9b>.
- (7) 賴佩紋. 液相氧化還原法沉積超薄多元金屬薄膜. 國立中山大學化學系, 高雄市, 2020. <https://hdl.handle.net/11296/chk9mt>.
- (8) 張仁懷. 氧化還原反應法沉積非晶形鈷錳金屬氧化物薄膜於析氧反應上之應用. 國立中山大學化學系, 高雄市, 2018. <https://hdl.handle.net/11296/crtm3e>.
- (9) 施銘奇. 合成多元金屬氧化物薄膜與不連續鈷錳氧化物薄膜提升電催化析氧反應之效率. 國立中山大學化學系, 高雄市, 2019. <https://hdl.handle.net/11296/zh8w5d>.

- (10) Shih, M.-C.; Jhang, R.-H.; Tsai, Y.-T.; Huang, C.-W.; Hung, Y.-J.; Liao, M.-Y.; Huang, J.; Chen, C.-H. Discontinuity-Enhanced Thin Film Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Small*. **2019**, *15*, 1903363.
- (11) Zegeye, T. A.; Chen, W.-T.; Hsu, C.-C.; Valinton, J. A. A.; Chen, C.-H. Activation Energy Assessing Potential-Dependent Activities and Site Reconstruction for Oxygen Evolution. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 2236-2243.
- (12) Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H. M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem Soc Rev.* **2017**, *46*, 337-365.
- (13) Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7748-7759.
- (14) Kibsgaard, J.; Hellstern, T. R.; Choi, S.-J.; Reinecke, B. N.; Jaramillo, T. F. Mesoporous Ruthenium/Ruthenium Oxide Thin Films: Active Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem*. **2017**, *4*, 2480-2485.
- (15) Browne, M. P.; Nolan, H.; Duesberg, G. S.; Colavita, P. E.; Lyons, M. E. G. Low-Overpotential High-Activity Mixed Manganese and Ruthenium Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2408-2415.
- (16) Zhang, Y.; Dong, J.; Sun, T.; Zhang, X.; Chen, J.; Xu, L. Mo-Doped Mesoporous RuO₂ Spheres as High-Performance Acidic Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst. *Small*. **2024**, *20*, 2305889.
- (17) Takimoto, D.; Fukuda, K.; Miyasaka, S.; Ishida, T.; Ayato, Y.; Mochizuki, D.; Shimizu, W.; Sugimoto, W. Synthesis and Oxygen Electrocatalysis of Iridium Oxide Nanosheets. *Electrocatalysis*. **2017**, *8*, 144-150.

- (18) Li, L.; Cheng, Z.; Su, J.; Song, B.; Yu, H.; Ji, Y.; Shao, Q.; Lu, J. One-dimensional amorphous porous iridium–ruthenium oxide for efficient acidic oxygen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*. **2023**, *11*, 25268-25274.
- (19) Akbari, M. S. A.; Nandy, S.; Chae, K. H.; Aleshkevych, P.; Najafpour, M. M. Iron in the Presence of Iridium for Oxygen-Evolution Reaction under Alkaline Conditions. *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, *7*, 3299-3308.
- (20) Song, F.; Busch, M. M.; Lassalle-Kaiser, B.; Hsu, C.-S.; Petkucheva, E.; Bensimon, M.; Chen, H. M.; Corminboeuf, C.; Hu, X. An Unconventional Iron Nickel Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 558-568.
- (21) Wang, K.-H.; Watanabe, G.; Ikeuchi, H.; Cui, S.; Liu, I. P.; Yamada, K.; Yoshida, M.; Kawai, T. Iron Oxyhydroxide Hierarchical Micro/Nanostructured Film as Catalyst for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction. *Anal. Sci.* **2020**, *36*, 27-31.
- (22) Guo, B.; Huo, H.; Zhuang, Q.; Ren, X.; Wen, X.; Yang, B.; Huang, X.; Chang, Q.; Li, S. Iron Oxyhydroxide: Structure and Applications in Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2300557.
- (23) Rabe, A.; Büker, J.; Salamon, S.; Koul, A.; Hagemann, U.; Landers, J.; Friedel Ortega, K.; Peng, B.; Muhler, M.; Wende, H.; et al. The Roles of Composition and Mesostructure of Cobalt-Based Spinel Catalysts in Oxygen Evolution Reactions. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17038-17048.
- (24) Liu, J.; Nai, J.; You, T.; An, P.; Zhang, J.; Ma, G.; Niu, X.; Liang, C.; Yang, S.; Guo, L. The Flexibility of an Amorphous Cobalt Hydroxide Nanomaterial Promotes the Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction. *Small*. **2018**, *14*, 1703514.
- (25) Zhang, R.; Zhang, Y.-C.; Pan, L.; Shen, G.-Q.; Mahmood, N.; Ma, Y.-H.; Shi, Y.; Jia, W.; Wang, L.; Zhang, X.; et al. Engineering Cobalt Defects in Cobalt Oxide for Highly Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3803-3811.

- (26) Vij, V.; Sultan, S.; Harzandi, A. M.; Meena, A.; Tiwari, J. N.; Lee, W.-G.; Yoon, T.; Kim, K. S. Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7196-7225.
- (27) Zhu, S.; Duan, G.; Chang, C.; Chen, Y.; Sun, Y.; Tang, Y.; Wan, P.; Pan, J. Fast Electrodeposited Nickel–Iron Hydroxide Nanosheets on Sintered Stainless Steel Felt as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 9885-9895.
- (28) Xia, L.; Jiang, W.; Hartmann, H.; Mayer, J.; Lehnert, W.; Shviro, M. Multistep Sulfur Leaching for the Development of a Highly Efficient and Stable $\text{NiS}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ Electrocatalyst for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2022**, *14*, 19397-19408.
- (29) Wang, Y.; Williamson, N.; Dawson, R.; Bimbo, N. Electrodeposition of nickel–iron on stainless steel as an efficient electrocatalyst coating for the oxygen evolution reaction in alkaline conditions. *J. Appl. Electrochem.* **2023**, *53*, 877-892.
- (30) Liu, Y.; Guo, S.-X.; Ding, L.; Ohlin, C. A.; Bond, A. M.; Zhang, J. Lindqvist Polyoxoniobate Ion-Assisted Electrodeposition of Cobalt and Nickel Water Oxidation Catalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 16632-16644.
- (31) Vega-Cartagena, M.; Flores-Vélez, E. M.; Colón-Quintana, G. S.; Blasini Pérez, D. A.; De Jesús, M. A.; Cabrera, C. R. Silver–Palladium Electrodeposition on Unsupported Vulcan XC-72R for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media. *ACS Appl. Energy. Mater.* **2019**, *2*, 4664-4673.
- (32) Luan, J.; Duan, W.-L.; Li, Y.-X.; Meng, F.-B.; Liu, Y.; Zhang, X.-S.; Zhou, J.; Li, W.-Z.; Fu, Y. Metal–Organic Framework as Catalyst Precursor of Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition for Single-Walled Carbon Nanotube Manufacture. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 12423-12434.

- (33) Lin, J.; Yang, Y.; Zhang, H.; Li, F.; Huang, G.; Wang, J. Effect of catalyst on carbon nanotubes synthesis on titanium diboride via chemical vapor deposition. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *103*, 4691-4699.
- (34) Li, X.; Yang, X.; Liu, L.; Zhao, H.; Li, Y.; Zhu, H.; Chen, Y.; Guo, S.; Liu, Y.; Tan, Q.; et al. Chemical Vapor Deposition for N/S-Doped Single Fe Site Catalysts for the Oxygen Reduction in Direct Methanol Fuel Cells. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7450-7459.
- (35) *Printer 原理*. <https://w3.epson.com.tw/CoreTechnology/Content/f10bfa86-08d6-4ff1-9981-5cf100f76097>
- (36) Huang, Z.; Feng, X.; Zhang, T.; Liu, Z.; Zhu, B.; Xie, Y. Highly stretchable hydrogels for sensitive pressure sensor and programmable surface patterning by thermal bubble inkjet technology. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 49146.
- (37) Pradela-Filho, L. A.; Gongoni, J. L. M.; Arantes, I. V. S.; De Farias, D. M.; Paixão, T. R. L. C. Controlling the Inkjet Printing Process for Electrochemical (Bio)Sensors. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8*, 2201729.
- (38) Safaryan, S.; Slabov, V.; Kopyl, S.; Romanyuk, K.; Bdikin, I.; Vasilev, S.; Zelenovskiy, P.; Shur, V. Y.; Uslamin, E. A.; Pidko, E. A.; et al. Diphenylalanine-Based Microribbons for Piezoelectric Applications via Inkjet Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 10543-10551.
- (39) Han, G. D.; Choi, H. J.; Bae, K.; Choi, H. R.; Jang, D. Y.; Shim, J. H. Fabrication of Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite–Gadolinium-Doped Ceria Composite Cathodes Using a Low-Price Inkjet Printer. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 39347-39356.
- (40) Liu, X.; Shen, Y.; Yang, R.; Zou, S.; Ji, X.; Shi, L.; Zhang, Y.; Liu, D.; Xiao, L.; Zheng, X.; et al. Inkjet Printing Assisted Synthesis of Multicomponent Mesoporous Metal Oxides for Ultrafast Catalyst Exploration. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5733-5739.

- (41) Maleki, H.; Bertola, V. Recent advances and prospects of inkjet printing in heterogeneous catalysis. *Catal. sci. technol.* **2020**, *10*, 3140-3159.
- (42) da Luz, L. L.; Milani, R.; Felix, J. F.; Ribeiro, I. R. B.; Talhavini, M.; Neto, B. A. D.; Chojnacki, J.; Rodrigues, M. O.; Júnior, S. A. Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 27115-27123.
- (43) Su, C.-H.; Kung, C.-W.; Chang, T.-H.; Lu, H.-C.; Ho, K.-C.; Liao, Y.-C. Inkjet-printed porphyrinic metal–organic framework thin films for electrocatalysis. *J. Mater. Chem. A.* **2016**, *4*, 11094-11102.
- (44) Brisse, R.; Faddoul, R.; Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Leroy, J.; Campidelli, S.; Berthelot, T.; Geffroy, B.; Jousset, B. Inkjet Printing NiO-Based p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, *9*, 2369-2377.
- (45) Chu, V. B.; Siopa, D.; Debot, A.; Adeleye, D.; Sood, M.; Lomuscio, A.; Melchiorre, M.; Guillot, J.; Valle, N.; El Adib, B.; et al. Waste- and Cd-Free Inkjet-Printed Zn(O,S) Buffer for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Thin-Film Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, *13*, 13009-13021.
- (46) Tan, H.; Torniainen, E.; Markel, D. P.; Browning, R. N. K. Numerical simulation of droplet ejection of thermal inkjet printheads. *Int. J. Numer. Methods Fluids.* **2015**, *77*, 544-570.
- (47) 噴墨印表機…墨水都大同小異？關於墨水你該知道的幾件事. 2018. <https://www.techbang.com/posts/59287-inkjet-printer-ink-all-the-same-there-are-a-few-things-you-should-know-about-ink>
- (48) Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 395-414.

- (49) Koo, B.; Chu, J.; Seo, J.; Jung, G.; Baek, S. H.; Nam, S.-W.; Duah, C.; Lee, Y. K.; Jung, W.; Shin, B. Drop-casted Platinum Nanocube Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction with Ultrahigh Mass Activity. *ChemSusChem*. **2021**, *14*, 2585-2590.
- (50) Jung, S.; McCrory, C. C. L.; Ferrer, I. M.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F. Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction. *J. Mater. Chem. A*. **2016**, *4*, 3068-3076.
- (51) Murthy, R.; Neelakantan, S. C. Graphitic Carbon Cloth-Based Hybrid Molecular Catalyst: A Non-conventional, Synthetic Strategy of the Drop Casting Method for a Stable and Bifunctional Electrocatalyst for Enhanced Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Omega*. **2022**, *7*, 32604-32614.
- (52) Zuo, C.; Scully, A. D.; Gao, M. Drop-Casting Method to Screen Ruddlesden–Popper Perovskite Formulations for Use in Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2021**, *13*, 56217-56225.
- (53) Vishwakarma, M.; Batra, Y.; Hadermann, J.; Singh, A.; Ghosh, A.; Mehta, B. R. Exploring the Role of Graphene Oxide as a Co-Catalyst in the CZTS Photocathodes for Improved Photoelectrochemical Properties. *ACS Appl. Energy. Mater.* **2022**, *5*, 7538-7549.
- (54) Qi, J.; Kong, D.; Liu, D.; Pan, L.; Chen, Y.; Zhang, X.; Zou, J.-J. Bimetallic phosphide decorated Mo–BiVO₄ for significantly improved photoelectrochemical activity and stability. *RSC Advances*. **2019**, *9*, 15629-15634.
- (55) Liu, T.; Xu, C.; Guo, Y.; Li, P.-Z.; Yuan, S.; Lin, M. Gold-Doped Cobalt–Nickel Sulfide Nanosheets for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, *7*, 9062-9067.

- (56) Chen, J.; Li, H.; Chen, S.; Fei, J.; Liu, C.; Yu, Z.; Shin, K.; Liu, Z.; Song, L.; Henkelman, G.; et al. Co–Fe–Cr (oxy)Hydroxides as Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003412.
- (57) Inamdar, A. I.; Chavan, H. S.; Pawar, S. M.; Kim, H.; Im, H. NiFeCo oxide as an efficient and sustainable catalyst for the oxygen evolution reaction. *Int. J. Energy Res.* **2020**, *44*, 1789-1797.
- (58) Song, W.; Ren, Z.; Chen, S.-Y.; Meng, Y.; Biswas, S.; Nandi, P.; Elsen, H. A.; Gao, P.-X.; Suib, S. L. Ni- and Mn-Promoted Mesoporous Co₃O₄: A Stable Bifunctional Catalyst with Surface-Structure-Dependent Activity for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8*, 20802-20813.
- (59) Zhang, Y.; Qu, T.; Bi, F.; Hao, P.; Li, M.; Chen, S.; Guo, X.; Xie, M.; Guo, X. Trimetallic (Co/Ni/Cu) Hydroxyphosphate Nanosheet Array as Efficient and Durable Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 16859-16866.
- (60) Lu, Z.; Wang, H.; Kong, D.; Yan, K.; Hsu, P.-C.; Zheng, G.; Yao, H.; Liang, Z.; Sun, X.; Cui, Y. Electrochemical tuning of layered lithium transition metal oxides for improvement of oxygen evolution reaction. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4345.
- (61) Gupta, S.; Zhao, S.; Wang, X. X.; Hwang, S.; Karakalos, S.; Devaguptapu, S. V.; Mukherjee, S.; Su, D.; Xu, H.; Wu, G. Quaternary FeCoNiMn-Based Nanocarbon Electrocatalysts for Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution: Promotional Role of Mn Doping in Stabilizing Carbon. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8386-8393.
- (62) Li, J.; Stein, H. S.; Sliozberg, K.; Liu, J.; Liu, Y.; Sertic, G.; Scanley, E.; Ludwig, A.; Schroers, J.; Schuhmann, W.; et al. Combinatorial screening of Pd-based quaternary electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *J. Mater. Chem. A.* **2017**, *5*, 67-72.

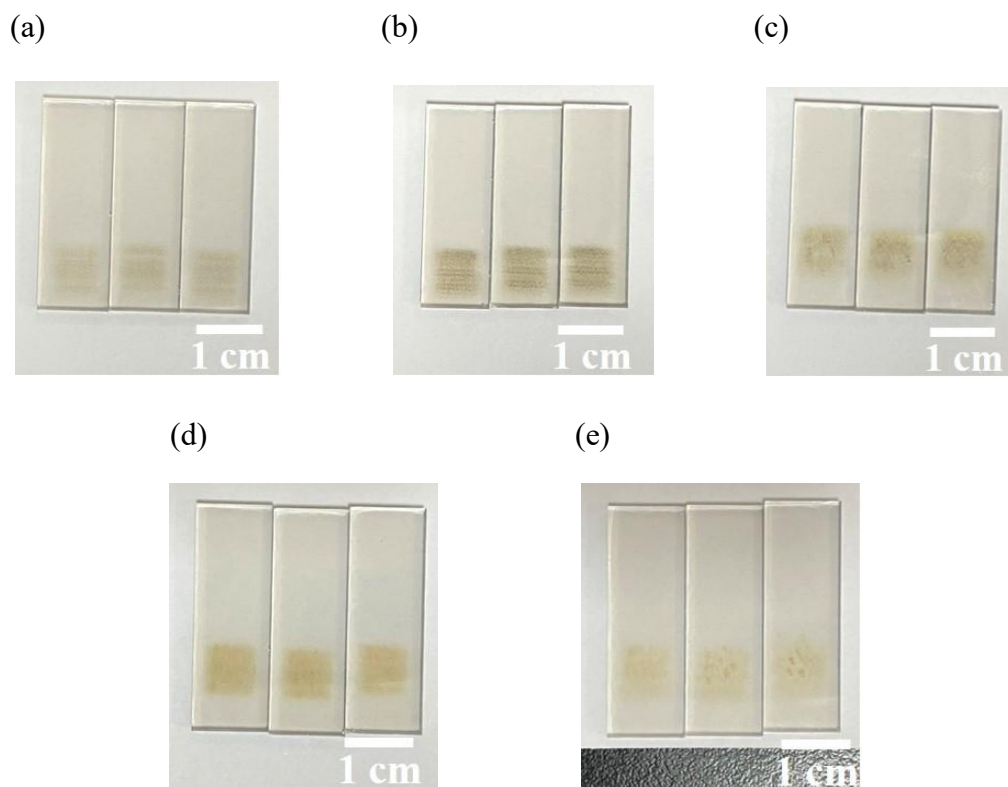
- (63) Hornberger, E.; Klingenhof, M.; Polani, S.; Paciok, P.; Kormányos, A.; Chattot, R.; MacArthur, K. E.; Wang, X.; Pan, L.; Drnec, J.; et al. On the electrocatalytical oxygen reduction reaction activity and stability of quaternary RhMo-doped PtNi/C octahedral nanocrystals. *Chem Sci.* **2022**, *13*, 9295-9304.
- (64) Chen, G.; Zhou, W.; Guan, D.; Sunarso, J.; Zhu, Y.; Hu, X.; Zhang, W.; Shao, Z. Two orders of magnitude enhancement in oxygen evolution reactivity on amorphous $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{[0.8}\text{Fe}_{0.2}]\text{O}_3$ nanofilms with tunable oxidation state. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1603206.
- (65) Bhalothia, D.; Chen, P.-C.; Yan, C.; Yeh, W.; Tsai, D.-L.; Chan, T.-S.; Wang, K.-W.; Chen, T.-Y. Heterogeneous assembly of Pt-clusters on hierarchically structured $\text{CoO}_x@\text{SnPd}_2@\text{SnO}_2$ quaternary nanocatalysts manifesting oxygen reduction reaction performance. *New J Chem.* **2020**, *44*, 9712-9724.
- (66) Askari, F.; Zandi, M.; Shokrolahi, P.; Tabatabaei, M. H.; Hajirasoliha, E. Reduction in protein absorption on ophthalmic lenses by PEGDA bulk modification of silicone acrylate-based formulation. *Prog. Biomater.* **2019**, *8*, 169-183.
- (67) Chen, M.; Zhao, E.; Yan, Q.; Hu, Z.; Xiao, X.; Chen, D. The Effect of Crystal Face of Fe_2O_3 on the Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 29381.
- (68) Chen, Z.; Cai, L.; Yang, X.; Kronawitter, C.; Guo, L.; Shen, S.; Koel, B. E. Reversible Structural Evolution of NiCoO_xH_y during the Oxygen Evolution Reaction and Identification of the Catalytically Active Phase. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1238-1247.
- (69) Lakshminarayanan, S.; Shereen, M. F.; Niraimathi, K. L.; Brindha, P.; Arumugam, A. One-pot green synthesis of iron oxide nanoparticles from *Bauhinia tomentosa*: Characterization and application towards synthesis of 1, 3 diolein. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 8643.

- (70) Safari, M.; Mazloom, J.; Boustani, K.; Monemdjou, A. Hierarchical Fe₂O₃ hexagonal nanoplatelets anchored on SnO₂ nanofibers for high-performance asymmetric supercapacitor device. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 14919.
- (71) Hao, C.; Shen, Y.; Wang, Z.; Wang, X.; Feng, F.; Ge, C.; Zhao, Y.; Wang, K. Preparation and Characterization of Fe₂O₃ Nanoparticles by Solid-Phase Method and Its Hydrogen Peroxide Sensing Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1069-1077.
- (72) Mo, R.; Liu, Q.; Li, H.; Yang, S.; Zhong, J. Photoelectrochemical water oxidation in α -Fe₂O₃ thin films enhanced by a controllable wet-chemical Ti-doping strategy and Co–Pi co-catalyst modification. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2019**, *30*, 21444-21453.
- (73) Mo, S.; Zhang, Q.; Li, S.; Ren, Q.; Zhang, M.; Xue, Y.; Peng, R.; Xiao, H.; Chen, Y.; Ye, D. Integrated Cobalt Oxide Based Nanoarray Catalysts with Hierarchical Architectures: In Situ Raman Spectroscopy Investigation on the Carbon Monoxide Reaction Mechanism. *ChemCatChem.* **2018**, *10*, 3012-3026.
- (74) Other Components of FT-IR Spectrometers. In *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2007; pp 143-160.
- (75) The Raman Experiment – Raman Instrumentation, Sample Presentation, Data Handling and Practical Aspects of Interpretation. In *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, 2004; pp 23-70.
- (76) Rajan, A.; Sharma, M.; Sahu, N. K. Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe₃O₄ nanoparticles for hyperthermia. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 15045.
- (77) Yang, J.; Liu, H.; Martens, W. N.; Frost, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 111-119.

- (78) Wang, L.; Hou, C.; Yu, H.; Zhang, Q.; Li, Y.; Wang, H. Metal–Organic Framework-Derived Nickel/Cobalt-Based Nanohybrids for Sensing Non-Enzymatic Glucose. *ChemElectroChem*. **2020**, *7*, 4446-4452.
- (79) Shamloofard, M.; Shahrokhian, S. Morphology Modulation and Phase Transformation of Manganese–Cobalt Carbonate Hydroxide Caused by Fluoride Doping and Its Effect on Boosting the Overall Water Electrolysis. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 1178-1191.
- (80) Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanabe, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801.
- (81) Zen, J.-M.; Ilangoan, G.; Jou, J.-J. Square-Wave Voltammetric Determination and ac Impedance Study of Dopamine on Preanodized Perfluorosulfonated Ionomer-Coated Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2797-2805.
- (82) Valinton, J. A. A.; Lin, M.-Y.; Tsai, C.-H.; Tsai, C.-T.; Chiu, M.-J.; Chiu, C.-c.; Chen, C.-H. A robust inorganic binder against corrosion and peel-off stress in electrocatalysis. *Chem. Sci.* **2024**.

附錄

附錄 1 噴墨印刷法印製 CMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Co 及 Mn)

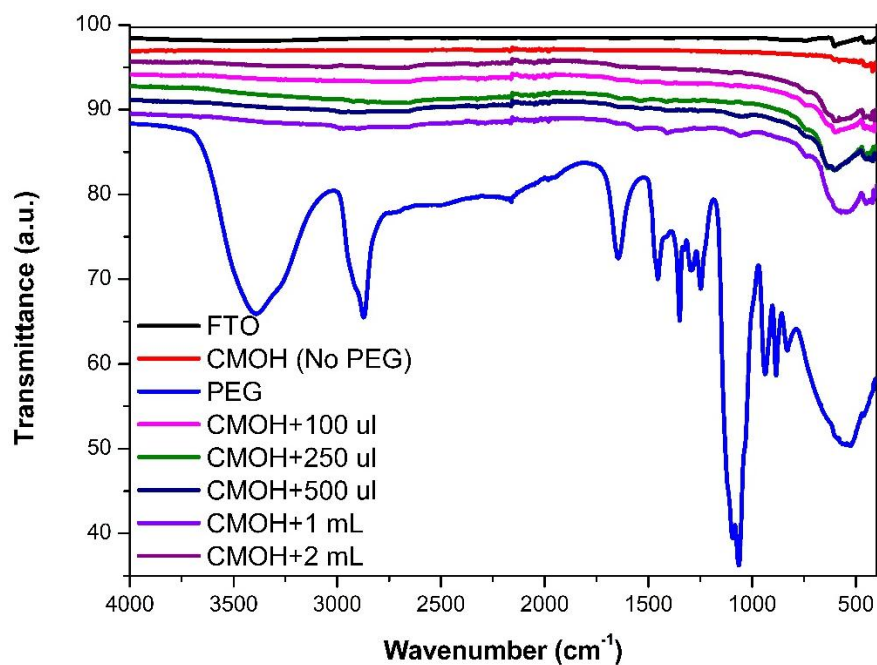


附圖 1 不同體積的 PEG 加入 Co 及 Mn 的前驅液中 (a) 100 μL (b) 250 μL (c) 500 μL (d) 1 mL (e) 2 mL。

本次實驗是先嘗試加入 PEG 到 Co 及 Mn 的前驅液當中，觀察圖案會不會有不同的變化，發現加入的 PEG 體積越多，CMOH 催化劑的圖案會變得越來越明顯。

附錄 2 噴墨印刷法印製 CMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Co 及 Mn)

之 FTIR 圖

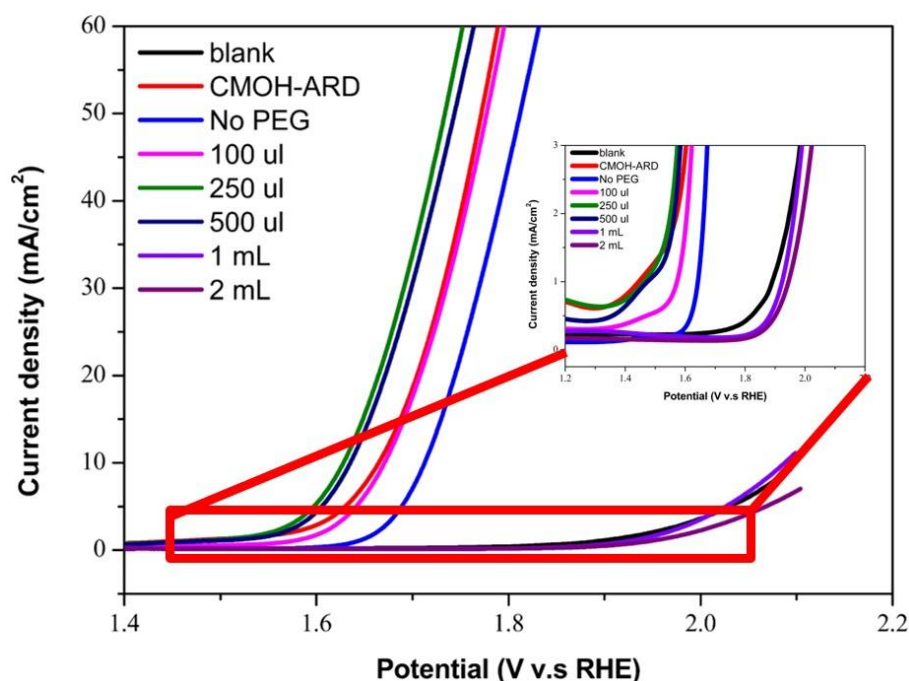


附圖 2 不同體積的 PEG 加入 Co 及 Mn 的前驅液中之 FTIR 圖。

可以觀察到 CMOH 薄膜催化劑經過二次水潤洗之後，PEG 大多被沖洗掉，沒有留在 CMOH 上，由 IR 圖可以觀察到，在 CMOH 催化劑的波峰特徵上顯示出 PEG 官能基的波峰特徵。

附錄 3 噴墨印刷法印製 CMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Co 及 Mn)

之 LSV 圖

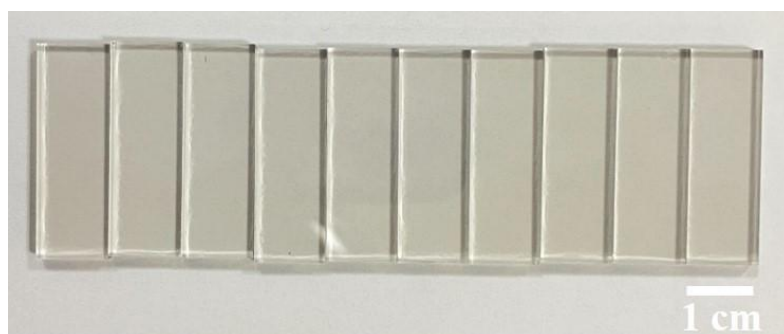


附圖 3 不同體積的 PEG 加入 Co 及 Mn 的前驅液中之 LSV 催化活性圖。

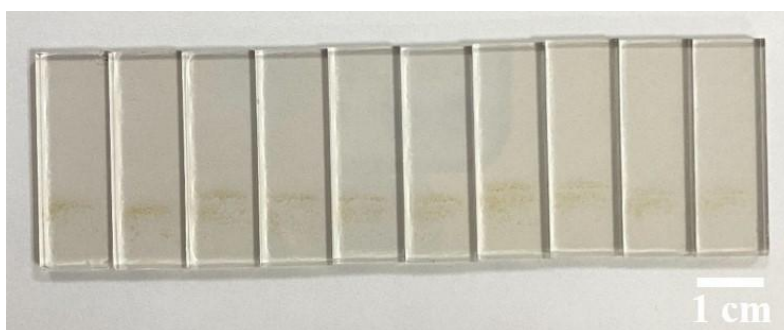
利用 LSV 來檢測 CMOH 催化劑的催化活性是否在 PEG 的加入後有任何影響，從附圖 3 可以觀察到，利用燒杯浸泡法製作出來的 CMOH (紅色線條)與加入 100 μL PEG 到 Co 及 Mn 前驅液中的 CMOH (粉色線條)的催化活性相同，而加入 250 及 500 μL PEG 到 Co 及 Mn 前驅液中的 CMOH (綠色線條和深藍色線條)比燒杯浸泡法的 CMOH 活性還要好，證明加入 PEG 改變前驅液黏度的方法是有用的，但在 PEG 體積為 1 及 2 mL 的時候，推測加入 PEG 到前驅液的體積比太多，Co 及 Mn 體積量不夠反應，而沒有達到預期的催化活性。

附錄 4 噴墨印刷法印製 FMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Fe)

(a)



(b)

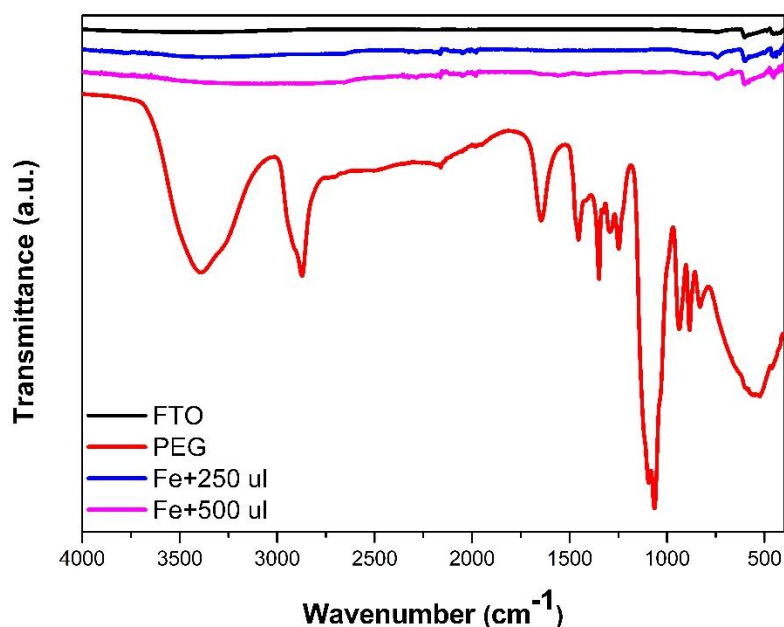


附圖 4 不同體積的 PEG 加入 Fe 的前驅液中 (a) 250 μL (b) 500 μL 。

由加入 PEG 到 Co 及 Mn 的前驅液實驗中，觀察到當 PEG 的體積為 250 和 500 μL 的時候有最好的催化活性，因此將這兩個參數應用到 Fe 加 PEG 的實驗，從附圖 4 觀察到 250 μL 的 PEG 對 FMOH 薄膜催化劑的形成沒有幫助，而 500 μL 的 PEG 對 FMOH 薄膜催化劑形成有一點效果，但還需要再調整參數，找到對 FMOH 薄膜催化劑形成的最佳參數。

附錄 5 噴墨印刷法印製 FMOH 薄膜催化劑 (PEG 加入 Fe) 之 FTIR

圖



附圖 5 不同體積的 PEG 加入 Fe 的前驅液中之 FTIR 圖。

附錄 5 觀察到將 PEG 加入 Fe 前驅液所形成的 FMOH 薄膜催化劑，經過二次水的潤洗後，PEG 大多被沖洗掉，沒有留在 FMOH 上，沒有明顯得 PEG 官能基出現在 FMOH 的 IR 峰值上。