



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

以捲送製程生產鈷錳氫氧化物達到高電流水分解

**Roll-to-Roll Synthesis of Cobalt manganese oxyhydroxide for
High Current Electrolysis**

黃柏壬

Po-Jen Huang

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 110 年 7 月

July 2021

摘要

陰離子交換膜系統 (Anion Exchange Membrane, AEM) 是一項具有潛力的技術，可以透過電解水產生氫氣。相較於需要貴金屬粉體催化劑(RuO_2 , Pt)的陽離子交換膜系統 (Proton Exchange Membrane, PEM)，可以使用地球上豐富的過渡金屬作為陽極催化劑，且本實驗室發展出一套液相氧化還原沉積法 (Aqueous Redox Deposition, ARD)，沉積出非晶相鈷錳氫氧化物薄膜 (Cobalt Manganese Oxide Hydroxide, CMOH)。此方式可以快速、簡單在任何基板均勻沉積具有良好析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER)及附著力的薄膜催化劑，即可穩定應用於高電流 AEM 系統當中，並大規模製作催化劑。

ARD 具有簡單製作的優點，可透過捲送製程 (Roll-to-Roll) 大量製作催化劑，其具有降低製造成本、快速、連續的優點。經由捲送製程得到 5 公尺的 CMOH 進行表面觀察和電化學測試，發現在不同位置挑選的催化劑表面結構都是相同的，因此成功大量製作均勻的 CMOH。經過電化學測試後，不同位置的 CMOH 也具有相同的催化效果。透過此方式可以普及水分解系統，並逐漸取代石化燃料。

為了工業應用必須提高 AEM 系統的產氫速度，因此需要提高系統電流。在高電流環境中，會有大量氣泡產生導致粉體催化劑脫落，因此需要高附著力的催化劑應付高電流環境。將 CMOH 附著力強的優點應用在高電流 AEM 系統當中，可在 1 安培的條件下穩定運作 3 小時，系統最高可以達到 5 安培的電流密度，依然可以穩定運作 80 分鐘。

關鍵字：AEM 水分解系統、大電流、捲送製成、大規模、穩定度、電解水、多元金屬催化劑

Abstract

Hydrogen production via water splitting method in industry is currently develop using anion exchange membrane (AEM) and proton exchange membrane system (PEM). Compared to AEM, PEM system has disadvantage like it must use the precious metal powder catalyst like RuO₂, Pt because it performs in an acidic environment. The Anion Exchange membrane (AEM) system can use abundant metal instead of precious metal as a catalyst material, which make the catalyst price cheaper and has a wide development direction.

To increase the rate of hydrogen production, the current density that applied to the AEM system must be increased. However, a large number of bubbles will be generated at high currents, and it will cause the peeling problem to the powder catalyst (fall off) during this process. Therefore, a catalyst with high adhesion is required to achieve the long-term operation goal and the mass production for industry use like roll-to-roll method to reducing manufacturing costs, fast and continuous catalyst production.

In our previous work, we developed a set of liquid-phase redox deposition methods, which can quickly and easily deposit an uniform amorphous cobalt manganese oxide hydroxide (CMOH) film that can evenly cover any substrate, and has a good oxygen evolution reaction (OER) electrocatalytic activity and adhesion. Applying the advantages of CMOH to a high-current AEM system, it can operate stably for 3 hours under the condition of 1 A current, and the system can reach up to 5 A (can stable up to 80 min). The CMOH was produced in large quantities through roll-to-roll manufacturing, and 5 meters of CMOH was obtained, undergo surface observation, and electrochemical testing. It was found that the surface structure and electrochemical performance of the catalyst selected at different positions in the same mass production

was the same. It proves that CMOH is successfully produced in large quantities and has a very high yield.

Keywords: AEM water splitting system, high current, coiled production, large-scale, stability, electrolysis of water, multi-metal catalyst

目錄

摘要	ii
Abstract.....	iii
目錄	v
圖目錄	viii
表目錄	xi
第一章 研究動機	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究背景	1
1.2.1 產氫方式	2
1.2.2 電解水產氫方式	3
1.2.3 捲送製程方式	6
1.2.4 金屬氧化物催化劑	6
1.2.5 薄膜催化劑和粒子催化劑	8
1.2.6 析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER).....	8
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法	10
2.1 實驗藥品	10
2.2 多元金屬氧化物沉積於基板	11
2.2.1 Nickel foam 泡沫鎳清潔	11
2.2.2 鈷錳氧化物薄膜合成	11
2.2.3 鐵錳氧化物 (Iron and manganese oxide hydroxide, FMOH)薄膜.....	12
2.2.4 銀鐵錳氧化物 (Sliver, Iron and manganese oxide hydroxide)薄膜.....	12
2.2.5 鈾鐵錳氧化物 (Cerium, Iron and manganese oxide hydroxide) 薄膜	13

2.2.6 鈾銀鐵錳氧化物 (Cerium, Silver, Iron and manganese oxide hydroxide) 薄膜	14
2.3 電化學測量	14
2.4 陰離子交換膜 (Anion Exchange Membrane, AEM) 元件測試	15
2.5 排水集氣法測量氫氣產量	15
2.6 元件效率計算方式	16
2.7 捲送製程大規模製作元件	16
2.8 電化學活性表面積測試	17
2.9 HER 催化劑製作 (CM)	18
第三章 實驗結果	19
3.1 捲送製成大規模製作 CMOH 測試	19
3.2 CMOH 薄膜的鑑定	22
3.2.1 CMOH-1x 表面鑑定	22
3.2.2 CMOH 薄膜之鈷、錳氧化價態鑑定	25
3.3 不同濃度 CMOH 薄膜鑑定	27
3.3.1 CMOH-3x, CMOH-5x, CMOH-7x 表面鑑定	27
3.3.2 CMOH-3x, CMOH-5x, CMOH-7x 之氧化態鑑定	29
3.4 HER 催化劑 CM 鑑定	33
3.5 不同濃度 CMOH 催化活性	36
3.5.1 不同濃度 CMOH 在電化學和 AEM 系統催化活性	36
3.5.2 活性位點和電阻測試	39
3.6 黏著劑對催化劑的影響	41
3.7 陰離子交換膜系統穩定度測試	43
3.7.1 在電流密度 1 安培下進行測試	43
3.7.2 在電流密度 3 安培下進行測試	45

3.7.3 測試陰離子交換膜系統電流極限	48
3.8 提升溫度增加 AEM 系統效率	50
3.9 流速對陰離子交換膜系統的影響	52
3.10 摻雜多元金金屬以提升陰離子交換膜系統效率	55
第四章 討論	57
4.1 薄膜生長液濃度影響	57
4.2 各濃度 CMOH 之活性優劣	57
4.3 氣泡對陰離子交換膜系統的影響	60
4.4 AEM 系統大電流使用	61
4.5 提升 AEM 陰離子交換膜系統的效率	63
第五章 結論	64
參考文獻	65

圖目錄

圖 1-1 (a) 鹼性水分解, (b) AEM 水分解, (c) PEM 水分解, (d) SOEC 水分解 ⁴²	5
圖 2-1 AEM 系統示意圖 ¹	15
圖 3-2 捲送製程裝置示意圖	17
圖 3-1 利用此捲送製程裝置進行大規模 CMOH 製作	20
圖 3-2 透過捲送製程沉積 5 公尺的 CMOH	20
圖 3-4 在 1M KOH 下進行三電極系統測試，選取圖 3-13 中的位置 (1)~(4) 進行活性測試，得到相近的催化活性	21
圖 3-3 經由圖 3-14 中的樣品選取方塊中的位置分別為 (1, 2, 3, 4), 分別對應 SEM 圖 (a), (b), (c), (d) 進行表面觀察	21
圖 3-5 (a) 泡沫鎳, (b) CMOH 1x 之 SEM 圖	23
圖 3-6 使用 EDX-mapping 進行元素分布的觀察，來觀察元素是否均勻分布 (a) CMOH 1x，表面 (b) 鈷, (c) 錳元素分布	24
圖 3-7 CMOH 1 倍 XPS 光譜分析	26
(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s	26
圖 3-8 使用不同濃度的生長液進行 CMOH 沉積，對不同濃度 CMOH 進行 SEM 拍攝觀察表面型態 (a) 泡沫鎳和 (b) CMOH -3x, (c) CMOH-5x, (d) CMOH-7x	28
圖 3-9 CMOH-3x 之 XPS 光譜分析	30
(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s	30
圖 3-10 CMOH-5x 之 XPS 光譜分析	31
(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s	31
圖 3-11 CMOH-7x 之 XPS 光譜分析	32
(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s	32

圖 3-12 (a) CMOH 外觀為金黃色，透過 1000°C 高溫並在氫氣環境下還原為，(b) CM 的外觀為金屬顏色	34
圖 3-13 CM 粉末進行 XRD 測量，可觀察到鈷、錳金屬的訊號.....	35
圖 3-14 CM 之 XANES 鑑定，分別為 (a) 鈷, (b) 錳的氧化態鑑定.....	35
圖 3-15 在 1 M KOH 25°C (a) 三電極系統中進行各濃度 CMOH 活性測量,和 (b) AEM 系統中進行各濃度 CMOH 活性測量.....	37
圖 3-16 0.1 M KOH 於 25°C 下 (a) 進行活性位點的測量，使用不同掃速的 CV 進行測量，並固定電極距離；(b) 進行 CMOH 阻抗測試.....	40
圖 3-17 測試黏著劑對催化劑的影響 在 1M KOH 400 mA 的條件下，(a)分別測試有無添加黏著劑的催化劑和 CMOH 的穩定度並在, (b) RDE 的系統下對有無添加黏著劑的二氧化鈳進行活性測試	42
圖 3-18 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH 1 A 25°C 下進行穩定度測試 (a) CMOH 和二氧化鈳的穩定度，(b), (c)為二氧化鈳穩定度測試前後 SEM 圖	44
圖 3-19 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH，在 3 安培 25°C 下進行 80 分鐘穩定度測試.....	46
圖 3-20 在陰離子交換模水分解系統當中使用 1 M KOH，在 3 A 25°C 下進行 80 分鐘穩定度測試，(a) 測試前後鈳粉催化劑外觀和 CMOH 測試前，(b) 測試後 SEM 圖。	47
圖 3-21 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH 25°C 下進行不同電流密度的穩定度測試 (a)不同電流密度的測試結果，可以看到在 5 安培前系統可以穩定運作 (b), (c) CMOH 在 6 安培電流密度測試前後的外觀，在測試後外觀轉變為黑色.....	49
圖 3-22 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH 進行升溫的效率測量，分別測試 25-80°C，系統效率隨著溫度提升而增加	51
圖 3-23 (a) 氣泡在泡沫鈳孔洞中影響示意圖 (b) 在 AEM 系統中進行不同流速的試驗	53

圖 3-24 在 1M KOH 25°C 1A 下，測試穩定度並採用不同流速進行反應.....	54
圖 3-25 在 1M KOH 25°C 下 AEM 系統中測試，(a)鐵錳催化劑和，(b) 摻雜多元金屬的催化劑活性	56
圖 4-1 薄膜厚度對電阻的影響示意圖	59
圖 4-2 粉體催化劑和薄膜催化劑被氣泡影響	62

表目錄

表 3-1 使用不同濃度的生長液進行 CMOH 鍍膜的 ICP-MS 檢測，鈷和錳元素的含量	27
表 3-2 各濃度 CMOH 的能源轉換效率值	38
表 3-3 將各濃度的 CMOH 進行不同掃速的 CV 進行測量後，將斜率轉換成活性位點數值	39
表 3-5 將圖 3-22 中的 LSV 測量結果透過電壓電流轉換為能源效率，表中為 CMOH 不同濃度下的能源轉換效率，可以隨著溫度提升而增加	51

第一章 研究動機

1.1 研究動機

全球暖化的問題持續加劇，各國為了防止地球環境變遷，簽訂了巴黎協定，其中提到必須在 2050 年達到零碳排放量，因此需要尋找其他能源替代石化燃料。氫能可以取代石化燃料成為未來的新能源，氫氣的能量密度約為石化燃料的三倍，並且氫氣在燃燒後的唯一產物為水，不會產生任何對溫室造成影響的物質²。

AEM 系統可以簡單得到氫氣，不需要額外的成本進行氣體分離。為了可以快速生產氫氣，因此必須提高 AEM 系統的電流，而大電流的環境中反應會較為劇烈，會在分解水的過程中產生大量氣泡³，沒有極強的附著力會導致催化劑脫落造成系統效率下降。因此希望將本實驗室研發的 OER 催化劑 CMOH 應用在 AEM 系統中。並透過 CMOH 具有優異附著力的優點，進行大電流產氫⁴。使用具有優異附著力的 CMOH 來進行大電流水分解，可以解決粉體貴金屬脫落的問題，藉此延長系統的使用時間。最後，CMOH 優異的電化學性能使整體系統達到能源轉換效率 62.5 % 以上。透過使用 ARD 的優點，可以簡單的將多元屬以參雜的方式加入到薄膜催化劑當中，根據不同的金屬特性可以對催化劑進行改善，藉由參雜多元金屬的方式更進一步提升整體系統的能源轉換效率。

並且為了普及 AEM 系統，必須製作大量催化劑。希望透過捲送製成的方式，即可快速均勻大量製作出所需的催化劑，以達到取代石化燃料的目的。

1.2 研究背景

低成本的鈷錳氫氧化物⁵ (Cobalt and manganese oxide hydroxide, CMOH)，CMOH 原先是一種表面以 Y 形交錯排列的奈米粒子團簇，經過 500°C 的燒結後會

轉變為尖晶石結構的鈷猛氧化物 (CMO)，其具有良好的電化學感測性質，在 2014 年藍文婕學姊的論文⁶中應用在過氧化氫的偵測，並且具有極低的偵測極限。

根據實驗室畢業學長楊長穎⁷的 2016 年論文中提到，在合成 CMOH 粒子的實驗的容器中，除了有奈米粒子的沉澱外，容器的杯壁上也會有一層可透光、連續分布的沉積物出現，經過鑑定之後發現其組成成分與 CMOH 奈米粒子相同，但是以薄膜的形式存在，此種形式存在的 CMOH 具有良好的附著力，當沉積在杯壁上後不容易以物理方式去除。CMOH 薄膜具有包含連續分布、附著性良好奈米等級厚度等特性，都是許多薄膜應用上需要的條件。

先前實驗室的張仁懷學長在 2018 年製作出一種金屬氫氧化物薄膜催化劑⁸，使用醋酸鈷和過錳酸鉀兩種前驅物使用氧化還原的方式製作出來的催化劑，由於過錳酸鉀具有強氧化力和附著性，希望透過高錳酸根去緊密地抓住鈷原子，以提供 CMOH 和基板具有良好的密合度。使用 CMOH 測試 OER 活性，發現 CMOH 的電化學活性接近標準品二氧化鈳，因此將此附著力和電化學活性良好的催化劑進行應用。而仁懷學長另外研發出快速製作此種催化劑的方式，稱為液相氧化還原法 (Aqueous redox-assist deposition, ARD)⁹，可以簡單、快速製作上述催化劑。

在 2019 年施銘奇學長的研究中¹⁰，發現 ARD 方式有機會可以在薄膜當中參雜各種不同的金屬，另外使 CMOH 成為不連續薄膜提升 OER 活性¹¹。在 2020 年賴佩妏學姊的研究當中¹²，在薄膜厚度的研究中發現根據不同厚度的薄膜會具有不同的催化活性。

1.2.1 產氫方式

目前氫氣來源有三種，分別是太陽能¹³⁻¹⁵、電解水¹⁶⁻¹⁸和石化裂解產氫。太陽能是一種將光轉電的方式，可以在有太陽光的情況下透過光觸媒將能源轉換成氫能，並且不需要耗費額外的能量，受限於晝夜的時間具有無法穩定產氫的問題，只有 20 % 以下的太陽能轉換成電能。

石化裂解製氫的方式是現在最普遍也是最大量的氫氣來源，因為可以快速且穩定的提供氫氣。目前石化裂解製氫依原料的不同可分為固態、液態和氣態，其中以氣態為主要產氫方式，主要方法有以下三種，分別是 (1) 天然氣水蒸氣重整製氫 (2) 天然氣水蒸氣重整與部分氧化法 (3) 天然氣裂解製氫。石化燃料裂解在成本上相對於其他方式非常便宜，在產氫上極具競爭力，但是無法替代石化燃料，依然會造成全球溫室效應提升。

電解水製氫可以取代石化裂解，在過程中不會有任何碳排放產生，進而達到巴黎協定中零碳排放的目標。

1.2.2 電解水產氫方式

目前最廣為研究的電解水製氫方式一共有四種，分為陽離子交換膜電解水系統 (Proton Exchange Membrane, PEM)¹⁹⁻²¹、鹼性電解水系統 (Alkaline Water Electrolyzer, AWE)²²⁻²⁴、固態氧化電解水系統 (Solid Oxide Electrolyzer Cell, SOEC)²⁵⁻²⁷ 和陰離子交換膜水電解系統 (Anion Exchange Membrane, AEM)²⁸⁻³⁰。

AWE 是目前發展最完善也最商業化的一種方式，像是鈷^{31, 32}、鐵^{33, 34}、鎳^{35, 36}和錳^{37, 38}都是在 OER 中常見的非貴金屬催化劑，因此在催化劑的製備上可以節省許多成本，在使用壽命上可以達到 60000 – 90000 個小時³⁹。但是鹼性水分解的缺點為 OER 中會有較大的過電位，會造成系統產生的電流密度較低，通常在 60 - 90°C 中只能產生 300 - 400 的電流密度，會造成鹼性水分解系統無法大量生產氫氣。圖 1-1 (a) 為 AWE 的系統圖，可以從圖中看到 OER 和 HER 的兩個電極並無接觸，導致電阻產生，需要耗費更大的電壓克服電阻的障礙，造成 AWE 的電流密度無法提高。

PEM 已經有商業化的系統，並且 PEM 是通過對鹼性水分解進行改良的一套系統，透過高分子聚合物所製成的離子交換膜有效地解決鹼性水分解中電阻的問題，圖 1-1 (c) 為 PEM 系統的作用圖，可以從圖中看到透過隔膜進行離子交換，可以大幅度降低電阻帶來的影響，可以將提供的電壓有效轉換成所需的電流，一

般 PEM 可以產生的電流密度在 1 ~3 A，可以得知 PEM 可以大幅提升產氫量和速度。但是 PEM 必須在酸性的環境下進行反應，因此能使用的金屬催化劑並不多，這類催化劑必須可以抵抗酸性環境的侵蝕，目前在 PEM 中使用的催化劑以白金、二氧化鈳和鈷這類貴金屬為主，因此在電極的製備上成本會相對於鹼性水分解系統高上許多，並且一般 PEM 的使用壽命在 5000 小時以下³⁹，相較於鹼性水分解系統使用壽命較低。

SOEC 是一個新興的水分解方式，這個系統主要的特點是須要在高溫高壓的環境下去進行，作用溫度在 800 - 1000°C，一般使用固態氧化物電極，圖 1-1 (d) 為 SOEC 的機制圖，在系統中是使用陶瓷膜作為氧離子通道，這類電極不需要使用貴金屬，因此成本相對 PEM 較低，一般 SOEC 使用壽命在 10000 小時以下，因為在高溫高壓的環境下，整體系統的陶瓷材料無法承受長時間的運作，但是其轉換效率是目前這三種水電解系統中最優異的。

為了解決 AWE 無法產生高電流密度，將 AWE 中陶瓷孔洞材料置換成高分子聚合物製成的陰離子交換膜，發展出 AEM 系統。陰離子交換膜使 OER 和 HER 電極之間有良好的接觸，使電阻大幅度的降低，因此可以將電壓大部分轉換為電流。AEM 目前也可以達到 1-3 A 的電流密度，具有達到高電流密度的潛力。在 AEM 中也保留了鹼性水分解的優點，可以選用過渡金屬來製作催化劑，例如：鈷、鐵、錳和鎳等過渡金屬，在製造催化劑上可以有效降低成本。壽命可以達到和鹼性水分解相同的使用時間，具有 60000 小時的使用壽命。目前 AEM 主要問題為無法達到 PEM 之高電流密度，由於 PEM 是使用貴金屬粉體催化劑來當催化劑，因此會有較好的催化活性。在 AEM 當中使用過渡金屬為主要材料，可以降低催化劑製作成本，但催化活性遠低於貴金屬催化劑。開發出良好的催化劑為解決 AEM 電流密度較低的方式。圖 1-1 (b) 為 AEM 系統作用圖，其交換膜允許氫氧根離子通過。

在 Jaeyoung Lee 等人的研究中⁹，透過使用鈷銻氧化物催化劑應用在 AEM 系統當中，其催化劑可以在 100 mA 的條件下可以穩定進行 120 小時的水分解反應，這是其催化劑能穩定運作的最高電流，推測繼續使用更高的電流可能無法穩定運作。而在 Hyung-Suk Oh 等人的研究中⁴⁰，使用鎳鐵的氫氧化物應用在 AEM 系統中，其催化劑可以在 100 mA 下穩定運作 120 小時，也是其 AEM 系統可以穩定運作的最高電流。在 Byungkwon Lim 等人的研究中⁴¹，使用鎳鐵氧化物為催化劑並應用於 AEM 系統中，在 0.5 A 的電流密度下進行 21 小時的測試，電壓會隨著時間提升，證明其效率穩定下降，代表催化劑會從基板上脫落造成 AEM 系統效率下降。

因此從上述幾項工作中可以發現，在測試活性時 AEM 系統都可以達到 1-2 安培的高電流密度。當測試穩定度時，大部分的研究只挑選 0.1-0.5 安培的電流密度進行測試，無測試更高的電流密度，因此這是目前催化劑的極限。為了突破這個限制並且可以快速生產氫氣，必須使 AEM 系統可以在 1 安培下穩定運作或是更高的電流密度，目前大部分研究都無法達到如此高的電流密度。而本篇研究所使用的 AEM 系統可以在高電流密度下穩定運作。

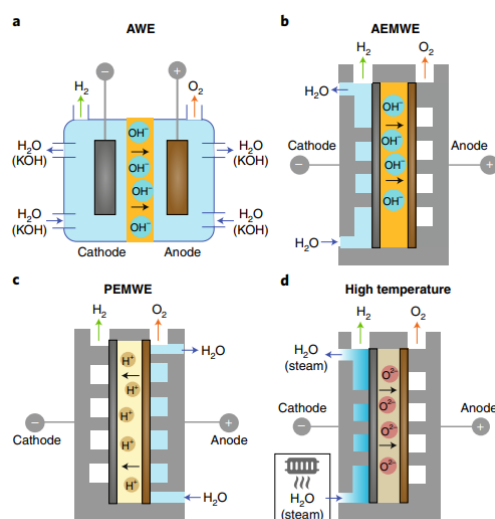


圖 1-1 (a) 鹼性水分解, (b) AEM 水分解, (c) PEM 水分解, (d) SOEC 水分解⁴²

1.2.3 捲送製程方式

捲送製程大量製作的方式在工業界是相當常見⁴³⁻⁴⁵，從民生工業、光電工業到儲能工業都可以看到捲送製程的身影，此製程將基板放在滾輪上，透過塗附機將所需的催化劑或材料塗附在基板上，滾輪會進行滾動並持續塗附，以達到快速且連續製作的目標。使用捲送製程低成本、大面積、低設備費用、低耗能、高產量等多項優點。讓整片基板完整連續的噴塗上材料並達到好的良率，使材料塗覆均勻。在奈米材料的製備上，如何降低成本、高產量都是應用上的目標。

在 Ramses V. Martinez 等人的工作中⁴³，透過捲送製程大量製作三維結構的金屬層，但其裝置必須使用二氧化碳雷射對其進行加工，必須額外加裝雷射裝置，因此會提高製程的成本。而在 Wendelin J. Stark 等人的工作中，使用捲送製程製作中孔薄膜，其裝置在製作過程中必須要加熱使溶劑揮發，因此需要額外加裝加熱系統。在 A. John Hart 等人的研究中⁴⁶，透過捲送製成方式製作大量石墨烯，但是其裝置必須在真空下進行，也需要額外的高溫爐進行加熱，使生產過程保持在高溫中。

這幾項研究中，除了捲送製程本身的裝置外還需要加裝許多設備，例如加溫、雷射等設備，因此還需要增加額外的設備成本。如果可以使用簡單的製程，例如可在常溫下進行製作，也不需要額外的設備進行修飾，即可大幅度減少捲送製程的難度，並且可以進一步降低成本。透過本實驗室的 ARD 沉積方法，不需要在高溫、高壓或是真空的環境下即可沉積薄膜，因此可以簡化卷送製程，使其更容易大量製作。

1.2.4 金屬氧化物催化劑

鈷、錳和鎳氧化物本身在 OER 反應中具有良好的催化活性，不但價格便宜並且取得容易，因此在 AEM 系統中被大量使用。製作金屬氧化物催化劑常見的方式有電化學沉積法、水熱法和氧化還原法。在 Thomas F. Jaramillo 等人的研究

中⁴⁷，透過電化學沉積的方式製作鈷氧化物的催化劑，電化學沉積需要相對較長的製作時間，而且所需電位必須在產生 OER 反應前，不然氣泡會影響沉積的過程，因此在大量製作和物質上有所受限，難以大規模發展。

在 Hongjie Dai 等人的工作中⁴⁸，透過使用水熱法製作氧化鈷催化劑，水熱法需要相對高溫、高壓、含有尿素的反應中進行。在高溫、高壓環境下，若是控制不當容易導致快速沉澱、過度團聚、元素分布不均、甚至造成晶體結構不單純等缺點。

氧化還原反應具有化學計量的特性，反應中的電子交換數目有一定的限制，這項性質讓多種金屬元素之間的相對比例可以被控制，在合適的條件下，將特定比例、具有不同價數的金屬離子互相反應，即可得到特定組成比例，並具有特別氧化數的材料。而因為有氧化還原反應在控制各金屬之間的電荷交換，可以避免沉澱造成的副反應發生；此外也可以在反應中控制其他變因，像是控制不同陰離子來改變產物的生長行為、或是外觀形貌。

金屬氧化物有許多應用領域，包括電解水、燃料電池、感測器。結構奈米化的金屬氧化物，因具有更大的比表面積以及電化學性質，現今的鈷奈米材料也發展出多樣化的結構，像是薄膜、奈米粒子、中空球、奈米線、奈米管狀以及層狀雙氫氧化物，也可透過混合不同的金屬原子，來改變催化劑本身的電子排列、外觀結構，達到調整電化學表現的效果。

而在多樣的金屬氧化物結構當中，根據電催化劑的使用方式，大致可分為薄膜型和粒子型兩大類，薄膜催化劑一般在合成時就直接與基板形成鍵結；而粒子型催化劑則是先合成粒子之後，在分散於基板表面。

1.2.5 薄膜催化劑和粒子催化劑

在 OER 催化系統當中會分成薄膜催化劑和粒子催化劑兩種不同的體系，但這兩種催化劑都有各自的優缺點。在粒子催化劑系統當中，透過將許多奈米粒子經由噴塗的方式將粒子沉積在基板上，並且粒子和基板僅有單點接觸，在 OER 反應過程會有氣泡產生，導致粒子脫落，透過額外添加黏著劑的方式來增加粒子催化劑的附著力，但卻會因此減少催化劑的催化活性，因為黏著劑會隔絕催化劑和電解液的接觸機會。另外，黏著劑的主要成分是由碳材料組成，而碳在鹼性的 OER 催化條件下會有熱力學不穩定的現象，會逐漸轉化成二氧化碳，因此黏著劑對於粒子催化劑的保護作用也是有極限的⁴⁹。而粒子催化劑的優點是具有相當多的催化活性位點，因為有許多奈米顆粒散佈在基板上，活性位點是催化劑、導電基板和電解液的三相交界線，達到奈米等級的粒子每一顆都可以視為活性位點。

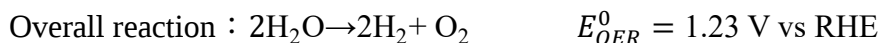
而薄膜催化劑的優點在於和基板有良好的連接，因此不需要額外使用黏著劑來增加附著力，所以在催化活性上並不會被黏著劑影響，薄膜催化劑也具有連續、無孔隙的特點，在催化過程中就不會被氣泡影響脫落，因此薄膜催化劑在 OER 反應過程中具有更好的穩定性⁵⁰。薄膜催化劑的缺點為具有連續性的結構，在催化活性位點相較於粒子催化劑就會減少許多⁵¹，在催化活性上，粒子催化劑會優於薄膜催化劑，在穩定度的表現上，薄膜催化劑也優於粒子催化劑。在 AEM 系統當中，必須要在大電流下穩定運作，會選擇薄膜催化劑來使用，因薄膜催化劑具有較好的附著力，在反應過程中不易脫落。

1.2.6 析氧反應 (Oxygen Evolution Reaction, OER)

OER 是電解水反應的陽極半反應，陰極半反應為析氫反應 (Hydrogen Evolution Reaction, HER)，這兩個反應都是以反應產生的氣體來進行命名。在這兩個半反應中都需要多電子轉移才能將產生的離子轉換成氣體產出，需要多電子的轉移，因此在電解水的化學動力學會變得緩慢。透過催化劑來加速整體反應的

速度，目前最常見且已經商業化的催化劑為貴金屬氧化物催化劑 (IrO₂, RuO₂)。透過使用催化劑可以降低反應的過電位 (Overpotential)。

在鹼性條件的 OER、HER 半反應、總反應式如下：



可以發現在兩個半反應中，OER 和 HER 的過電位分別是 1.23 V 和 0 V，在 OER 中可以看到需要四個電子轉移才能進行反應，而 HER 所需要轉移的電子數只有兩個，因此會具有較低的過電位，造成 OER 需要更大的能量才能啟動反應，可以得知 OER 影響了整個水分解反應。

提升 OER 的速率，以高效率、高穩定性的催化劑來進行催化是一個有效的解決方式，目前商用的催化劑都是以貴金屬氧化物催化劑為主，會無法大規模應用。因此開發出便宜、活性接近貴金屬的催化劑式目前的突破目標。

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) nickel foam (NF 泡沫鎳) 厚度為 550 μm ，新材實業股份有限公司
- (2) Acetone (丙酮)， $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ，Duksan Pure Chemicals
- (3) Isopropyl alcohol (異丙醇)， $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，Macuon Fine Chemicals
- (4) Nitric acid (硝酸)， HNO_3 ，Shimakyu's pure chemicals
- (5) Cobalt acetate tetrahydrate (醋酸鈷四水合物)， $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，Alfa Aesar
- (6) Potassium permanganate (過錳酸鉀)， KMnO_4 ，J.T. Baker
- (7) Iron acetate (醋酸亞鐵)， $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ ，Acros Organic
- (8) KOH (氫氧化鉀)，KOH，Showa
- (9) Ion exchange membrane (陰離子交換膜)，FAA-3-50，AEM，Feature
- (10) Acetone， $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ，丙酮溶液，Duksan Pure Chemicals
- (11) Isopropyl alcohol， $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，異丙醇溶液，Macron Fine Chemicals
- (12)

2.2 多元金屬氧化物沉積於基板

2.2.1 Nickel foam 泡沫鎳清潔

將適合大小之 nickel foam 泡沫鎳，分別使用去離子水、酒精、丙酮、異丙醇，分別以超聲波震盪進行 10 分鐘的清洗。接著使用去離子水將泡沫鎳沖洗乾淨，使用 0.1M HCl 清洗 10 分鐘，將表面的氧化鎳清洗乾淨。使用烘箱進行 80°C 進行六小時的烘乾。取出後使用氧氣電漿 (O₂ plasma) 將表面有機物進行清洗，使用功率 40 W 進行 3 分鐘，使表面親水有利於後續酸洗。使用 1 M HCl 清洗 10 分鐘，清洗泡沫鎳表面氧化物，之後將泡沫鎳泡在水中。

2.2.2 鈷錳氧化物薄膜合成

首先配置前驅物為比例 Co:Mn 為 3:1 的 CMOH 薄膜生長液，先準備兩個乾淨的燒杯，分別在兩個燒杯中加入總合為 150 mL 的去離子水，秤取 3 mmol 的醋酸鈷六水合物加入其中一個燒杯，攪拌至完全溶解，接下來秤取 1 mmol 的過錳酸鉀加入另一個燒杯中，攪拌 5 分鐘使高錳酸鉀完全溶解。準備一個乾淨的燒杯將上述方法清洗乾淨並泡在水中的泡沫鎳黏貼於燒杯壁上。接下來將含有醋酸鈷六水合物和過錳酸鉀的溶液混合，攪拌五分鐘使其充分混合，隨後將生長液倒入含有基板的燒杯中，並將燒杯置入超聲波震盪機中，在室溫下進行 15 分鐘的 CMOH 薄膜沉積過程。最後，將沉積 CMOH 後的基板使用去離子水進行沖洗，再將其放入 80°C 的烘箱中烘乾，即完成 CMOH 薄膜的生長過程。

不同濃度的 CMOH 薄膜生長與上述步驟相同，在 150 mL 的去離水中加入 Co:Mn 等不同比例的前驅物，但整體 Co:Mn 的比例並沒有改變，維持相同的 3:1 前驅物比例。完成 CMOH 的生長過程。

2.2.3 鐵錳氧化物 (Iron and manganese oxide hydroxide, FMOH) 薄膜

FMOH 薄膜的沉積過程與 CMOH 相同，僅將醋酸鈷置換成醋酸亞鐵。

配置 FMOH 薄膜生長液，準備兩個乾淨的燒杯，分別加入總合為 150 mL 的去離子水，秤取 3 mmol 的醋酸亞鐵加入水中，攪拌使其完全溶解。秤取 1 mmol 的過錳酸鉀，加入另一杯燒杯中，攪拌 5 分鐘使其完全溶解，將上述兩個含有不同前驅物的溶液混合在一個燒杯中，並攪拌 5 分鐘使其完全混合。再準備一個乾淨的燒杯，將上述方式清洗乾淨的泡沫鎳黏貼於燒杯壁上，之後將上述混合好的生長液倒入燒杯中，並放入超波震盪中，在室溫下進行 15 分鐘的 FMOH 沉積過程。最後，將沉積完成的基板使用去離子水沖洗乾淨後，放入 80°C 的烘箱中進行烘乾。完成 FMOH 的生長過程。

2.2.4 銀鐵錳氧化物 (Silver, Iron and manganese oxide hydroxide) 薄膜

銀鐵錳氧化物薄膜沉積過程與 FMOH 相同，僅在前驅物當中增加硝酸銀，並改變前驅物的莫爾數比，比例為 Ag : Fe : Mn 比為 0.3 : 2.7 : 1。

配置銀鐵錳氧化物薄膜的生長溶液，先準備三個乾淨的燒杯，分別加入去離子水，總和為 150 mL。秤取 0.3 mmol 的硝酸銀加入其中一個燒杯，並攪拌至完全溶解，秤取 2.7 mmol 的醋酸亞鐵加入另一個燒杯，攪拌至完全溶解，秤取 1 mmol 的過錳酸鉀，並攪拌 5 分鐘至完全溶解，接下來將三杯混有不同前驅物的溶液混在一個燒杯中，並攪拌 5 分鐘使其完全混合。準備另一個乾淨的燒杯，並將上述方式清洗乾淨並泡在水中的泡沫鎳黏貼於燒杯壁上，接下來將混合好的生長液倒入含有基板的燒杯中，並將燒杯放入超聲波震盪中，在室溫下進行 15 分鐘的銀鐵錳氧化物薄膜的沉積過程。最後將沉積銀鐵錳氧化物薄膜的基板使用去離子水進行沖洗，放入 80°C 的烘箱中進行烘乾。完成銀鐵錳氧化物薄膜的生長過程。

2.2.5 鈾鐵錳氧化物 (Cerium, Iron and manganese oxide hydroxide) 薄

膜

鈾鐵錳氧化物薄膜的生長過程與銀鐵錳氧化物薄膜相同，僅將前驅物從硝酸銀改為硝酸鈾，並改變前驅物的莫爾數比，將 Ce : Fe : Mn 前驅物的莫爾數比改為 0.15 : 2.85 : 1。

配置鈾鐵錳氧化物薄膜的生長溶液，準備三個乾淨的燒杯，分別加入總合為 150 mL 的去離子水，秤取 0.15 mmol 的硝酸鈾，加入其中一個燒杯中，攪拌至完全溶解，秤取 2.85 mmol 的醋酸亞鐵，加入其中一個燒杯中，並攪拌至完全溶解，秤取 1 mmol 的過錳酸鉀，加入燒杯中，攪拌 5 分鐘使其完全溶解，將上述三個含有不同前驅物的溶液混合置同一個燒杯中，並攪拌 5 分鐘使其完全混合。準備一個乾淨的燒杯，將上述方式清洗乾淨並泡在水中的泡沫鏤黏貼於燒杯壁上，並將剛剛混合好的生長液倒入含有基板的燒杯中，將燒杯放入超聲波震盪中，在室溫下進行 15 分鐘的鈾鐵錳氧化物薄膜生長過程。反應結束後，將沉積完成的基板使用去離子水進行沖洗，放入 80°C 的烘箱中進行烘乾。完成鈾鐵錳氧化物薄膜的生長過程。

2.2.6 鈰銀鐵錳氧化物 (Cerium, Silver, Iron and manganese oxide hydroxide) 薄膜

銀鈰鐵錳氧化物薄膜沉積過程與鈰鐵錳氧化物相同，僅多增加硝酸銀為前驅物，並改變各個前驅物的莫爾數比例，將前驅物 Ce : Ag : Fe : Mn 的比例調整為 0.15 : 0.03 : 2.82 : 1。

配置銀鈰鐵錳氧化物薄膜的生長液，首先準備四個乾淨的燒杯，分別加入總合為 150 mL 的去離子水，秤取 0.15 mmol 的硝酸鈰，並加入其中一個燒杯中，攪拌至完全溶解，秤取 0.03 mmol 的硝酸銀，加入其中一個燒杯中，攪拌至完全溶解，秤取 2.82 mmol 的醋酸亞鐵，加入其中一個燒杯中，攪拌至完全溶解，秤取 1 mmol 的過錳酸鉀，攪拌 5 分鐘使其完全溶解，並將上述分別含有各種不同前驅物的溶液混合置一個燒杯中，攪拌 5 分鐘使其充分混合。準備一個乾淨的燒杯，將上述方式清洗並泡在水中的泡沫鎳黏貼於燒杯壁上，並將生長液倒入燒杯中，將燒杯放入超聲波震盪中，在室溫下進行 15 分鐘的銀鈰鐵錳氧化物薄膜的沉積過程。最後將沉積完成的基板使用去離子水沖洗乾淨，放入 80°C 的烘箱中進行烘乾。完成銀鈰鐵錳氧化物薄膜的生長過程。

2.3 電化學測量

電化學測試方式為使用三電極系統，分別為工作電極 (Work electrode)、參考電極 (Counter electrode) 及輔助電極 (Reference electrode)，我們使用上述方式沉積出的各種薄膜催化劑當作工作電極，白金板為參考電極，而汞/氧化汞當作輔助電極，使用 1 M KOH 為電解液。使用電化學儀 CH Instruments，在 LSV (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 模式下使用掃速 5 mV/s，測定其 OER 催化活性。利用能斯特方程式將電位轉換為可逆氫電極反應 (Reversible hydrogen electrode, RHE)。

2.4 陰離子交換膜 (Anion Exchange Membrane, AEM)元件測試

試

使用元件系統進行測試，元件系統包含外殼、金電極、碳水道、鐵氟龍墊片、上述方法所製作的薄膜催化劑、陰離子交換膜、碳鉑催化劑 (Pt/C) 以及兩顆馬達進行電解液的輸送^{1, 4}。使用電化學儀 autolab 使用 LSV 進行 OER 活性測試，工作電極為上述薄膜催化劑，參考電極為碳鉑催化劑，並使用電源供應器進行大電流長時間實驗。

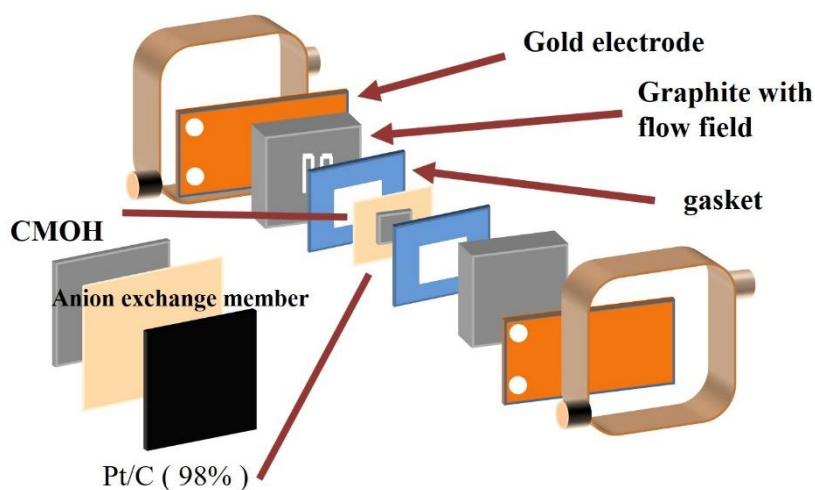


圖 2-1 AEM 系統示意圖¹

2.5 排水集氣法測量氫氣產量

首先進行氫氣的收集。在一個桶子中裝滿約八分滿的氫氧化鉀 (KOH)，取一個 10 mL 的量筒，並在量筒中裝滿氫氧化鉀，注意必須將量筒中的氣泡完全排除。將量筒使用隔板堵住開口，並倒放入桶中，其中必須將量筒中的氣泡完全排出，接下來將上述元件測試系統支出水管放入量筒中，進行氣體的收集。收集過程中必須控制流量以免氫氣由量筒口逸散。

2.6 元件效率計算方式

將上述收集氣體體積與收集時間帶入計算公式，公式如下：

$$\frac{\frac{\text{氫氣體積 (mL)}}{10^6 \left(\frac{\text{mL}}{\text{m}^3}\right)} \times 3 \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}\right)}{\text{電壓 (Volt)} \times \text{電流 (Current)} \times \frac{\text{收集時間 (s)}}{3600 \left(\frac{\text{s}}{\text{h}}\right)} \times \frac{1}{10^3} \left(\frac{\text{kW}}{\text{W}}\right)} \times 100 \% = \text{efficiency} (\%)$$

根據此公式機算出能源效率，即可得知由電化學儀或電源供應器所提供之電壓、電流，有多少轉換為氫氣。溫度會對常數 $3 \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}\right)$ 造成影響，根據以下計算方式進行誤差調整：

$$PV = nRT \text{ 體積和壓力為定值，因此 } n \propto \frac{1}{T}$$

$$\frac{n_{25^\circ\text{C}}}{n_{0^\circ\text{C}}} = \frac{273}{298} = 0.91, \text{ 因此 } 3 \left(\frac{\text{kWh}}{\text{L}}\right) \times 0.91 = 2.73 \left(\frac{\text{kWh}}{\text{L}}\right)$$

根據不同的溫度會有不同數值的常數，因此在不同溫度下測試會對能源效率有所不同。

2.7 捲送製程大規模製作元件

前驅物比例與鈷錳氧化物薄膜相同，沉積薄膜的過程也相似，將過程透過 roll to roll 的方式大規模製作，裝置示意圖如圖 2-2。

首先準備兩個乾淨的燒杯，分別加入總合為 2100 毫升的去離子水，接下來秤取 294 mmol 的醋酸鈷加入燒杯中，攪拌直到完全溶解，秤取 98 mmol 的過錳酸鉀加入另一個燒杯中，攪拌 5 分鐘直到完全溶解。將兩個燒杯中的溶液混合並攪拌 5 分鐘使其充分混合。清洗泡沫的方式如上述，僅將超聲波震盪的部分省略，將清洗完成的泡沫鎳放置滾輪上，並使用手工的方式慢慢地轉動滾輪，使泡沫鎳可以泡入裝有生長液的沉積槽，將總長 5 公尺的泡沫鎳慢慢地依照轉動滾輪的方式沉

積鈷錳氧化物薄膜。沉積完成後，使用大量去離子水進行清洗，清洗後將泡沫鎳放入烘箱中以 80°C 的溫度進行烘乾。即完成鈷錳氧化物薄膜 roll to roll 大規模沉積的製造方式。

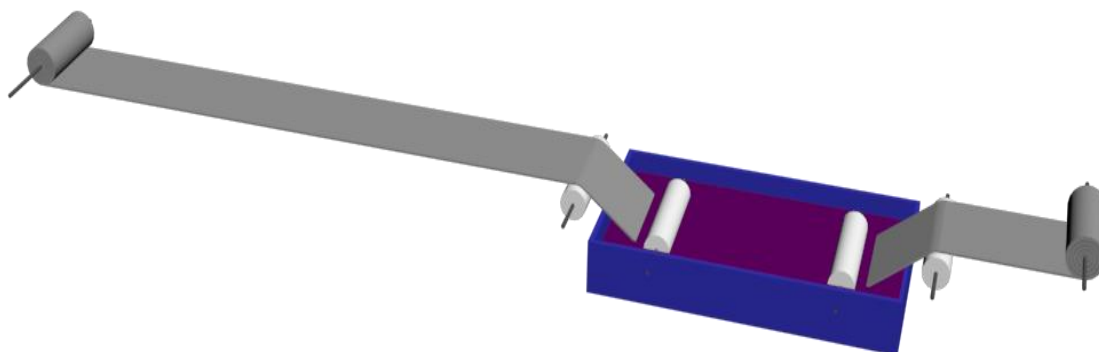


圖 3-2 捲送製程裝置示意圖

2.8 電化學活性表面積測試

在不涉及氧化還原的電位區間，使用循環伏安法進行不同掃描速率的量測，再將電位終點的電流值對掃描速率做圖，就可以得到一條正斜率的斜直線，這條斜直線的斜率為樣品的電雙層電容 (Double layer capacitance, C_{dl})，轉換方程式如下所示⁵²：

$$C_{dl} = \frac{i \text{ (A)}}{v \text{ (V s}^{-1}\text{)}} = \frac{A \times S}{V} = F$$

將量測的電雙層電容除以參考樣品的電雙層參考電容後，就會得到一個不具單位的正數，就稱作電化學活性表面積 (Electrochemical surface area, ECSA)，這個數字就可以解釋電化學活性，越高的數字就代表具有越多可以進行電化學反應的活性位點。

2.9 HER 催化劑製作 (CM)

HER 的催化劑是透過將 5 倍 CMOH 經過高溫氫氣還原後所得到的金屬催化劑，簡稱為 CM。

製作的方式為將製備好的 5 倍 CMOH 放入高溫爐中，使用 350 sccm 的流量通入氫氣 5 分鐘，之後將氫氣關閉，在使用幫浦將管中氣體抽出，抽的時間為 10 分鐘，結束後再通入氫氣，將這兩個步驟重複三次以確保石英管中的氣體皆為氫氣。接下來將氫氣流量固定在 350 sccm，設定為在 1 小時將溫度提升至 1000°C 然後維持溫度三小時，使 CMOH 催化劑進行還原作用，還原結束後等高溫爐降溫就可以將樣品取出⁵³，就得到析氫反應的催化劑。

第三章 實驗結果

3.1 捲送製成大規模製作 CMOH 測試

使用捲送製程成功大量製作出 CMOH 催化劑，因此透過電化學和 SEM 進行活性測試和表面鑑定。圖 3-13 為 CMOH 使用捲送製程的實際過程，目前使用人力進行滾輪的操作，並可以在常溫下進行催化劑沉積。圖 3-14 為大規模製作的成品，成品長度達到 5 公尺。為了證明此 CMOH 都具有相同的催化效果，挑選不同位置進行測試，包含了樣品的中間、邊界和中間上下位置，總共四個樣品進行表面鑑定和電化學測試。首先使用 SEM 對四個樣品進行表面觀察，如圖 3-15 (a)-(d) 所示，看到四個不同位置的樣品表面是相似的，薄膜都非常完整且連續性的生長在泡沫鎳上，接下來使用三電極系統對四個不同位置的樣品進行測試，圖 3-16 為測試結果，四個樣品都具有相近的電化學活性，證明捲送製程的 5 公尺成品，在不同位置都具有相同的電化學活性。證明可以使用 ARD 技術大規模製作催化劑



圖 3-1 利用此捲送製程裝置進行大規模 CMOH 製作

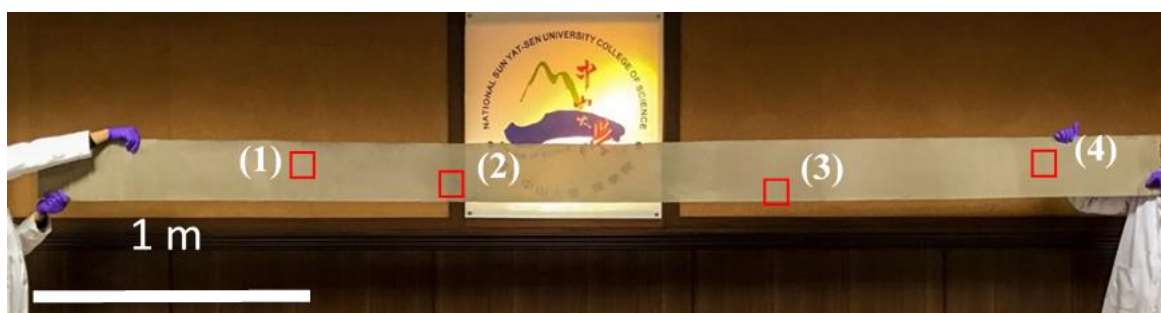


圖 3-2 透過捲送製程沉積 5 公尺的 CMOH

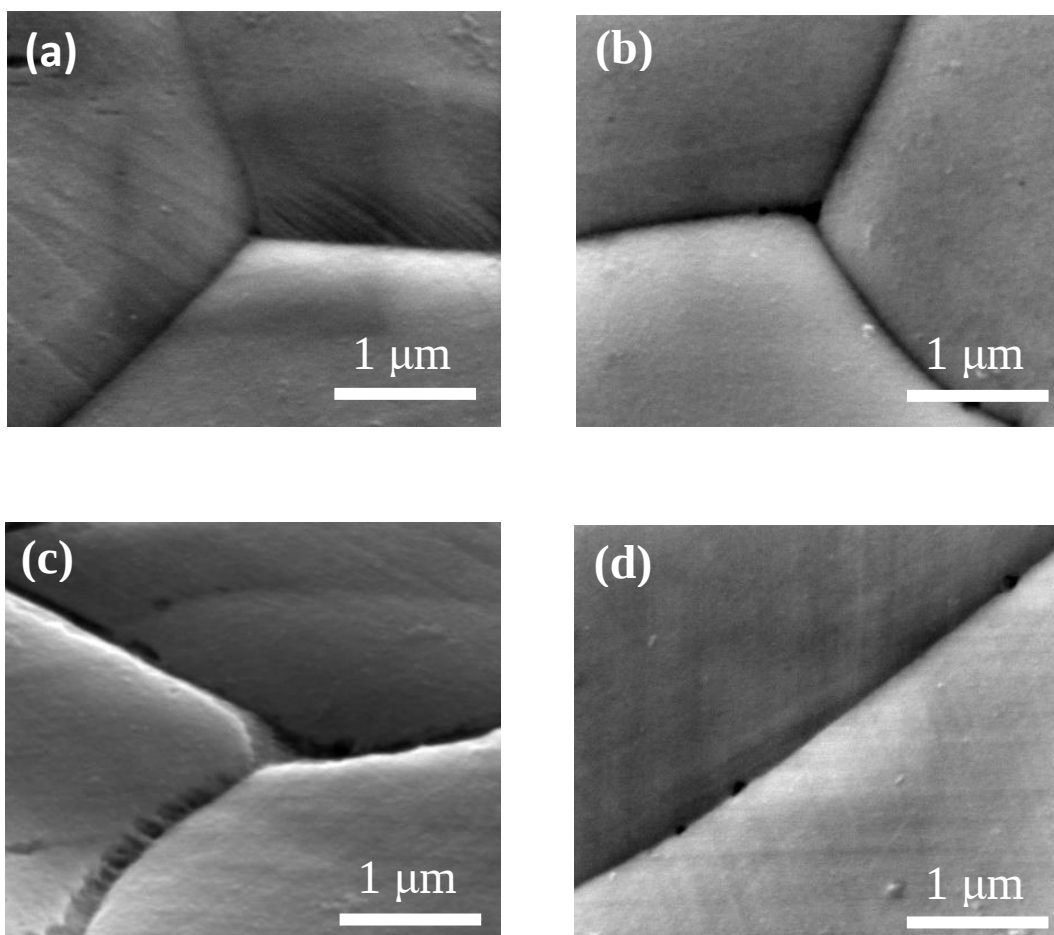


圖 3-3 經由圖 3-14 中的樣品選取方塊中的位置分別為 (1, 2, 3, 4), 分別對應

SEM 圖 (a), (b), (c), (d) 進行表面觀察

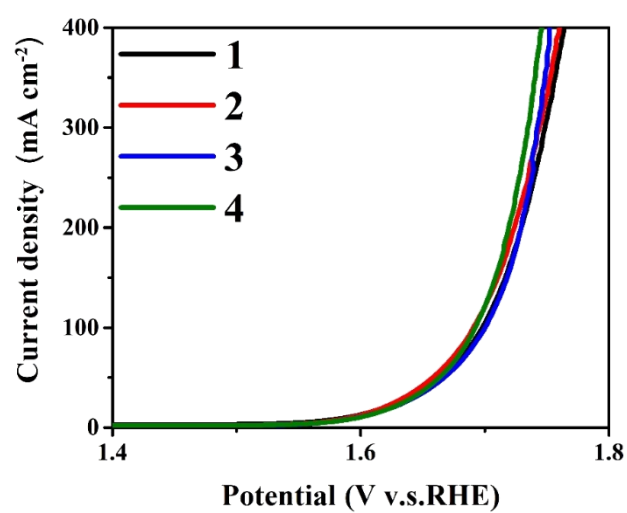


圖 3-4 在 1M KOH 下進行三電極系統測試，選取圖 3-13 中的位置 (1)~(4) 進

行活性測試，得到相近的催化活性

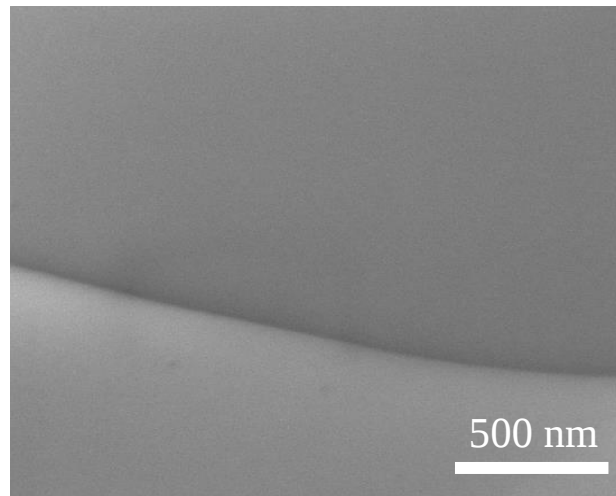
3.2 CMOH 薄膜的鑑定

3.2.1 CMOH-1x 表面鑑定

為了確認 CMOH-1x 催化劑是否有生長在基板上，圖 3-1(a) 為泡沫鎳基板，其表面非常光滑平整。而在沉積 CMOH 薄膜後，薄膜可以連續沉積於泡沫鎳上，泡沫鎳表面有片狀催化劑附著，如圖 3-1(b)所示。

再來也透過 EDX-mapping 確認薄膜是否有均勻生長在泡沫鎳上，如圖 3-2 (a) 所示，為泡沫鎳的表面結構，圖 3-2 (b) 為鈷元素的分布圖，發現鈷元素均勻分佈在泡沫鎳上，而圖 3-2 (c) 為錳元素分布圖，也可以看到錳元素均勻分佈在泡沫鎳上，因此得知我們製作的 CMOH 薄膜是非常均勻且連續的分佈在泡沫鎳上。

(a)



(b)

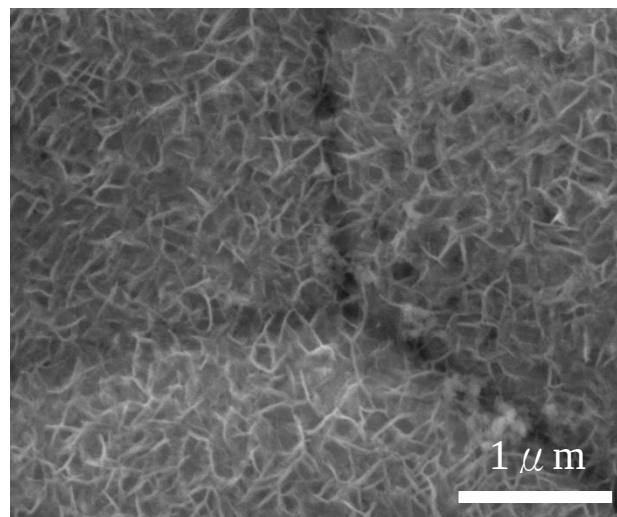
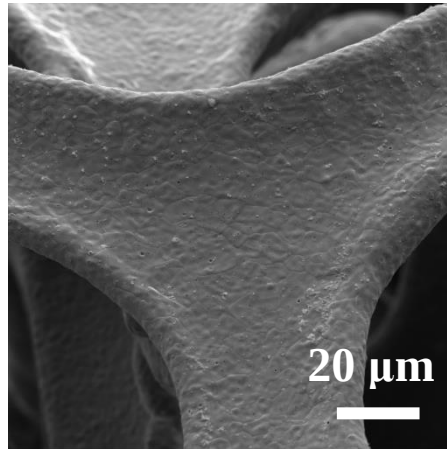
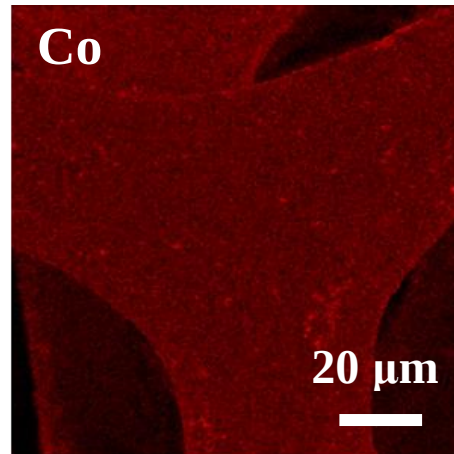


圖 3-5 (a) 泡沫鎳, (b) CMOH 1x 之 SEM 圖

(a)



(b)



(c)

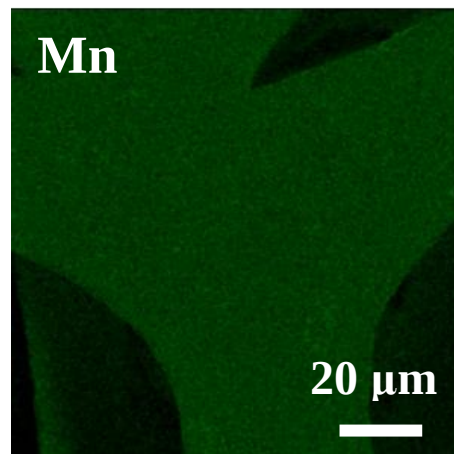


圖 3-6 使用 EDX-mapping 進行元素分布的觀察，來觀察元素是否均勻分布 (a) CMOH 1x，表面 (b)鈷, (c)錳元素分布

3.2.2 CMOH 薄膜之鈷、錳氧化價態鑑定

為了得知 CMOH 薄膜的價態，透過 X 射線電子能譜儀對薄膜進行鑑定，由圖 3-3 (a) 為 CMOH 薄膜的 Co 2p XPS 光譜，Co 2p_{1/2} 及 Co 2p_{3/2} 束縛能分別為 795 eV 和 780 eV，且有一衛星訊號對應到 790 eV，得知鈷的氧化價態為 Co(III) 和 Co(II) 混價⁹。圖 3-3 (b) 為 CMOH 薄膜 Mn 2p XPS 光譜，Mn 2p_{1/2} 及 Mn 2p_{3/2} 束縛能分別為 652.5 eV 和 642.5 eV，但 Mn(III) 及 Mn(IV) 的訊號相似，無法確認其價態，因此推測屬於三 / 四價態的混價⁹。圖 3-3 (c) 為 CMOH 薄膜的 O 1s XPS 光譜，在束縛能 532 eV 有一較大的 OH 訊號，與另一個較弱的 O²⁻ 訊號 530 eV，所以得知沉積在泡沫鎳上的薄膜為氫氧化物⁹。綜合上述實驗，我們所製作的 CMOH 薄膜催化劑與先前仁懷學長製作的 CMOH 薄膜催化劑具有相同的價態⁹。

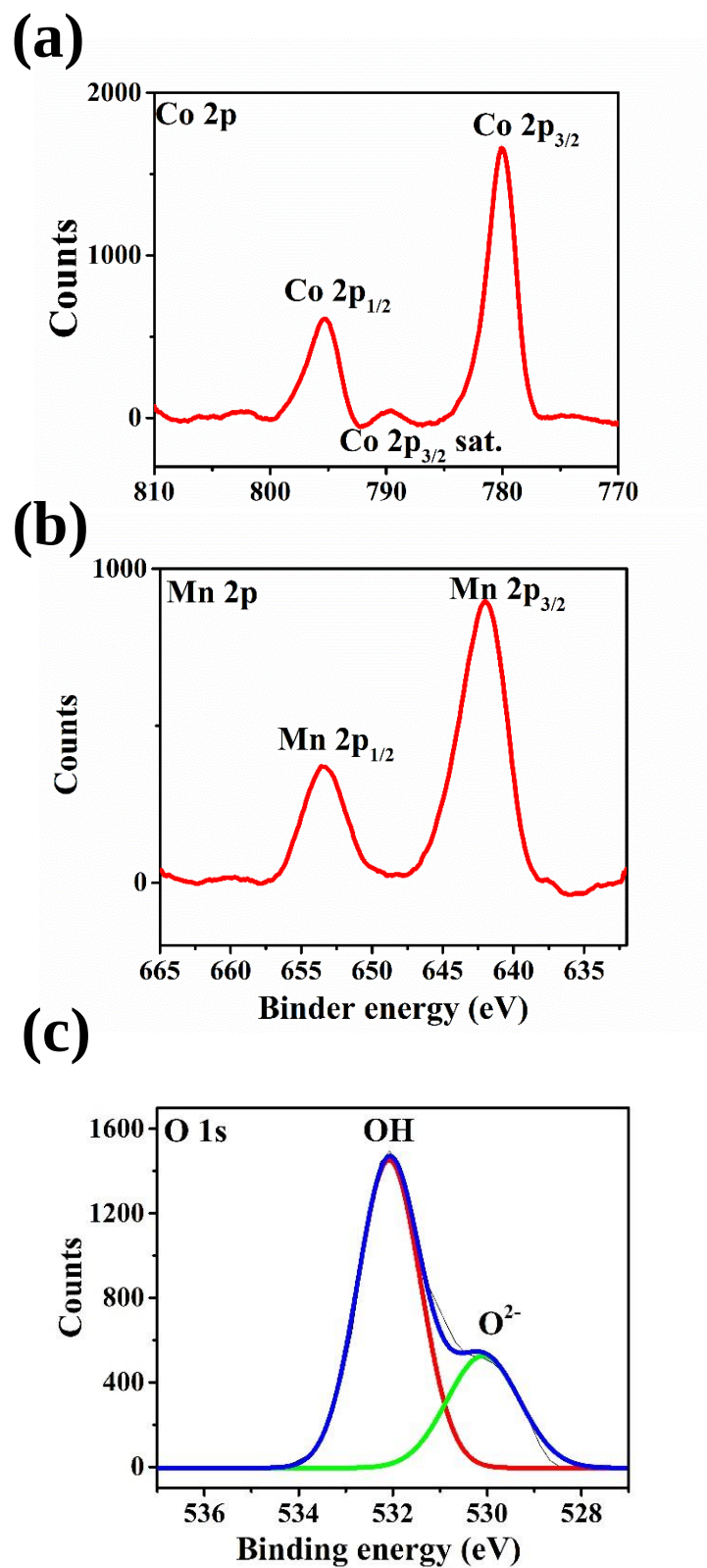


圖 3-7 CMOH 1 倍 XPS 光譜分析

(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s

3.3 不同濃度 CMOH 薄膜鑑定

3.3.1 CMOH-3x, CMOH-5x, CMOH-7x 表面鑑定

為了增加 CMOH 沉積在泡沫鎳上的含量，因此增加反應過程中生長液的濃度。透過 SEM 來觀察不同濃度的 CMOH 表面，如圖 3-4 (a) 可以看到 CMOH-3x 濃度薄膜在泡沫鎳上的表面和 CMOH-1x 的薄膜有些微的不同，CMOH-1x 具有羽毛狀的外觀，推測可能是有較多催化劑附著在基板上，而 CMOH-3x 在外觀上僅具有粗糙的表面並沒有羽毛狀的外觀，推測可能是催化劑減少，但可以看到薄膜可以完整並連續覆蓋住泡沫鎳。圖 3-4 (b) 為 5 倍濃度薄膜在泡沫鎳表面上，也將泡沫鎳的表面變得有些粗糙的樣子，推測為催化劑減少，薄膜也完整且連續性的覆蓋在泡沫鎳上。圖 3-4 (c) 為 7 倍濃度薄膜在泡沫鎳表面上，表面和 CMOH 5x 相同也是將泡沫鎳轉換為粗糙的樣子，薄膜也可以完整且連率的覆蓋在泡沫鎳上。

接下來想確認增加濃度薄膜在泡沫鎳上的附載量是否有增加，透過電感耦合電漿體質譜法 (ICP-MS) 來確認元素含量。表 3-1 為元素分析結果，可以得知元素含量，從結果得知 1、3、5 倍的薄膜鈷元素含量會隨著濃度提升而下降。根據先前實驗室的研究發現⁹，在醋酸根提升的情況下可能會抑制薄膜的生長，因此推測可能是當濃度提升時醋酸根濃度也增加⁹，導致 CMOH 薄膜在生長時被抑制，使鈷元素的含量下降，當濃度達到 7x 時，鈷元素濃度減少了一半，得知粗酸根在生長過程對 CMOH 影響極大。

CMOH ICP-MS				
Sample	1x	3x	5x	7x
Co (ppm)	N.A	N.A	N.A	N.A
Mn (ppm)	N.A	N.A	N.A	N.A

表 3-1 ICP-MS 檢測不同濃度²⁷ CMOH 的鈷和錳元素含量

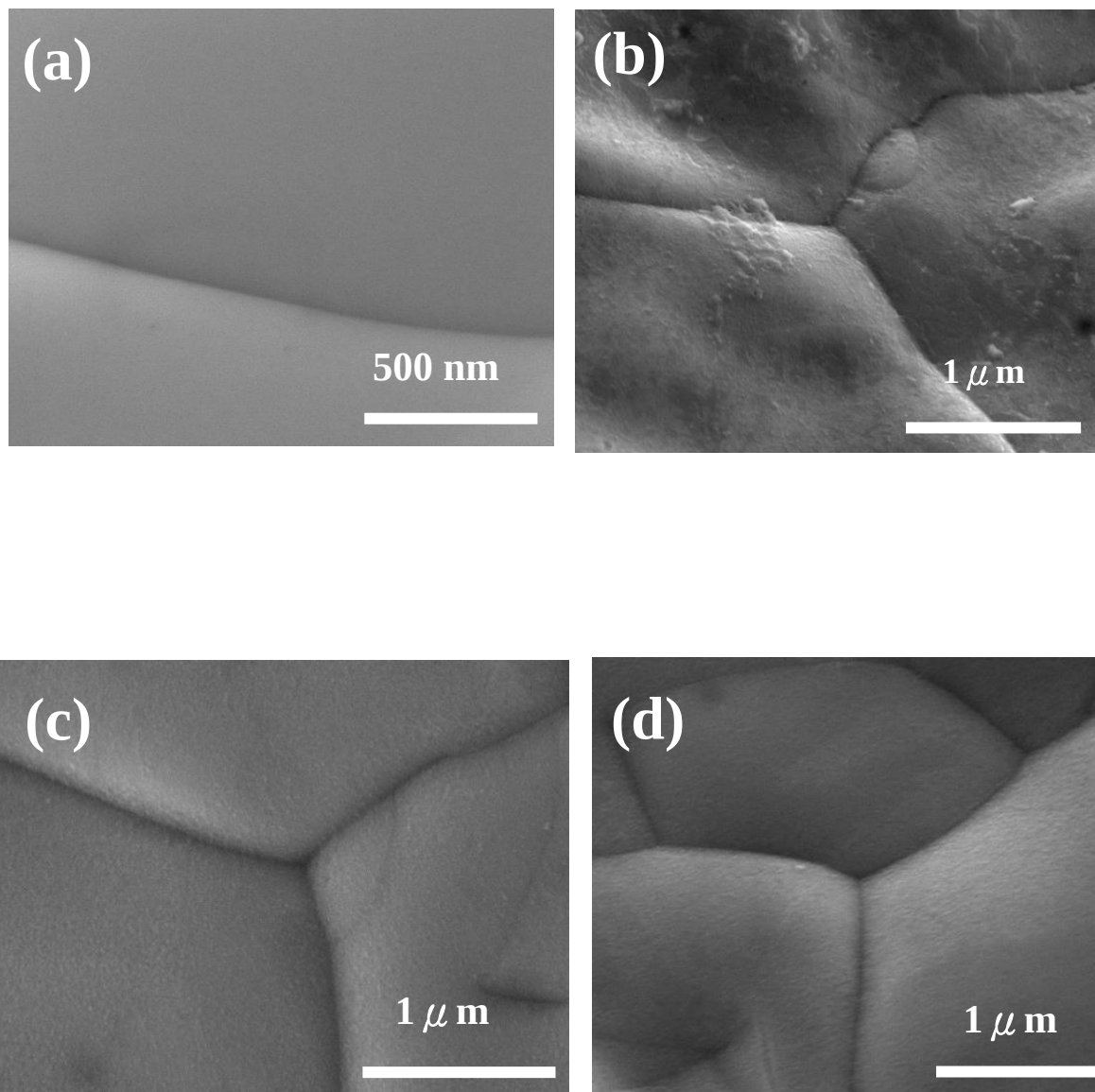


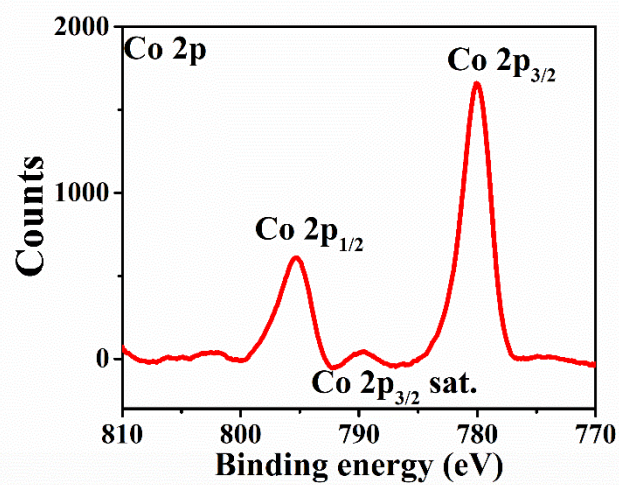
圖 3-8 使用不同濃度的生長液進行 CMOH 沉積，對不同濃度 CMOH 進行 SEM

拍攝觀察表面型態 (a)泡沫鏢和(b)CMOH -3x, (c)CMOH-5x, (d)CMOH-7x

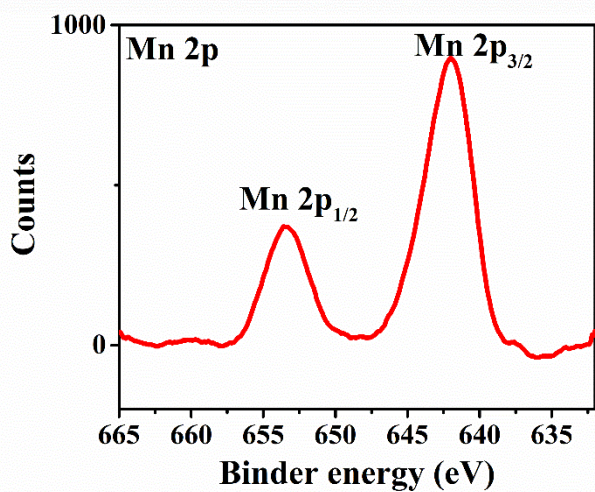
3.3.2 CMOH-3x, CMOH-5x, CMOH-7x 之氧化態鑑定

為了確認不同濃度的薄膜的鈷錳氧化態是否有改變，透過 XPS 來檢測鈷錳兩元素的氧化態，圖 3-5 (a)、圖 3-6 (a)、圖 3-7 (a)分別為 CMOH-3x, CMOH-5x, CMOH-7x 之 Co 2p XPS 光譜，Co 2p_{1/2} 及 Co 2p_{3/2} 束縛能分別為 795 eV 和 780 eV，並有一衛星訊號對應到 785 eV，得知鈷的氧化價態為 Co(III) 和 Co(II) 混價，推測氧化價態為 Co(III) 和 Co(II) 混價⁹。圖 3-5 (b)、圖 3-6 (b)、圖 3-7 (b) 為 CMOH-3x, CMOH-5x, CMOH-7x 薄膜的 Mn 2p XPS 光譜，Mn 2p_{1/2} 及 Mn 2p_{3/2} 束縛能分別為 652.5 eV 和 642.5 eV，此為錳三價和錳四價的主要訊號峰，但因為 Mn(III) 和 Mn(IV) 的訊號非常接近並且無法區分其訊號，因此推測為三四混價⁹。圖 3-5 (c)、圖 3-6 (c)、圖 3-7 (c) 為 3x, 5x, 7x 為 O 1s XPS 光譜，在束縛能 532 eV 有一較大的 OH 訊號，並具有一個較弱在 530 eV 的 O²⁻ 訊號，因此可以得知 CMOH 同樣為氫氧化物⁹。綜合上述，不同濃度的 CMOH 具有相同的鈷、錳和氧的價態。

(a)



(b)



(c)

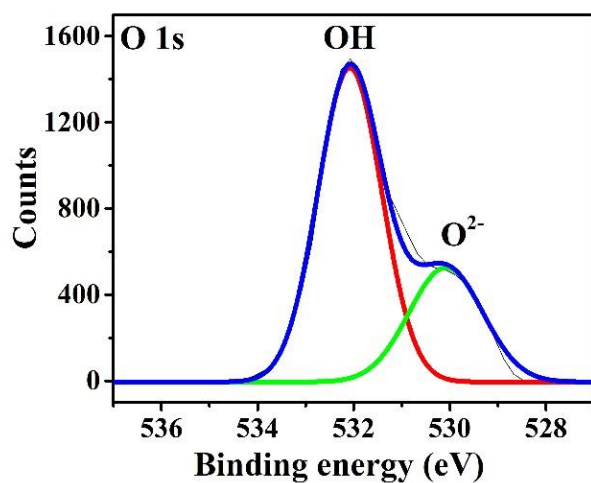


圖 3-9 CMOH-3x 之 XPS 光譜分析

(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s

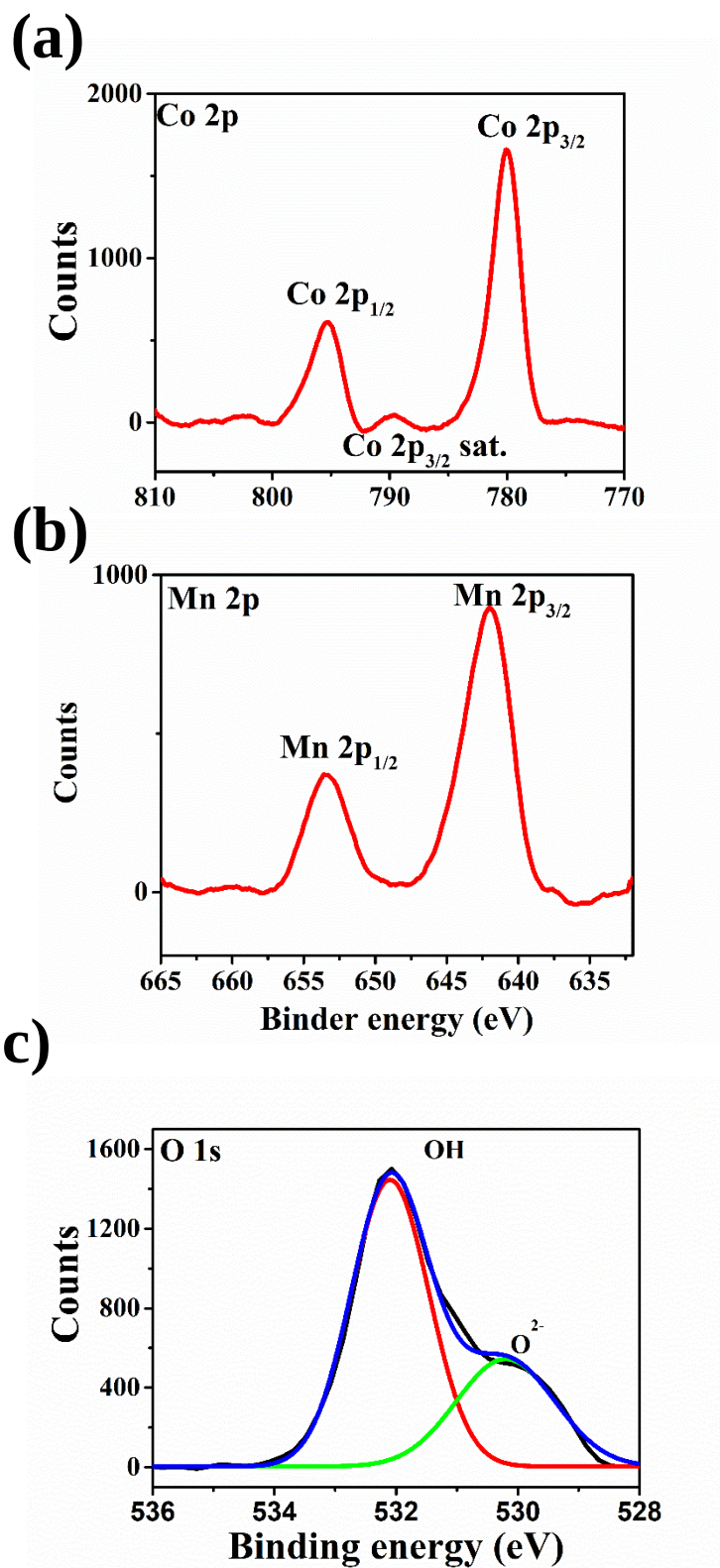


圖 3-10 CMOH-5x 之 XPS 光譜分析

(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s

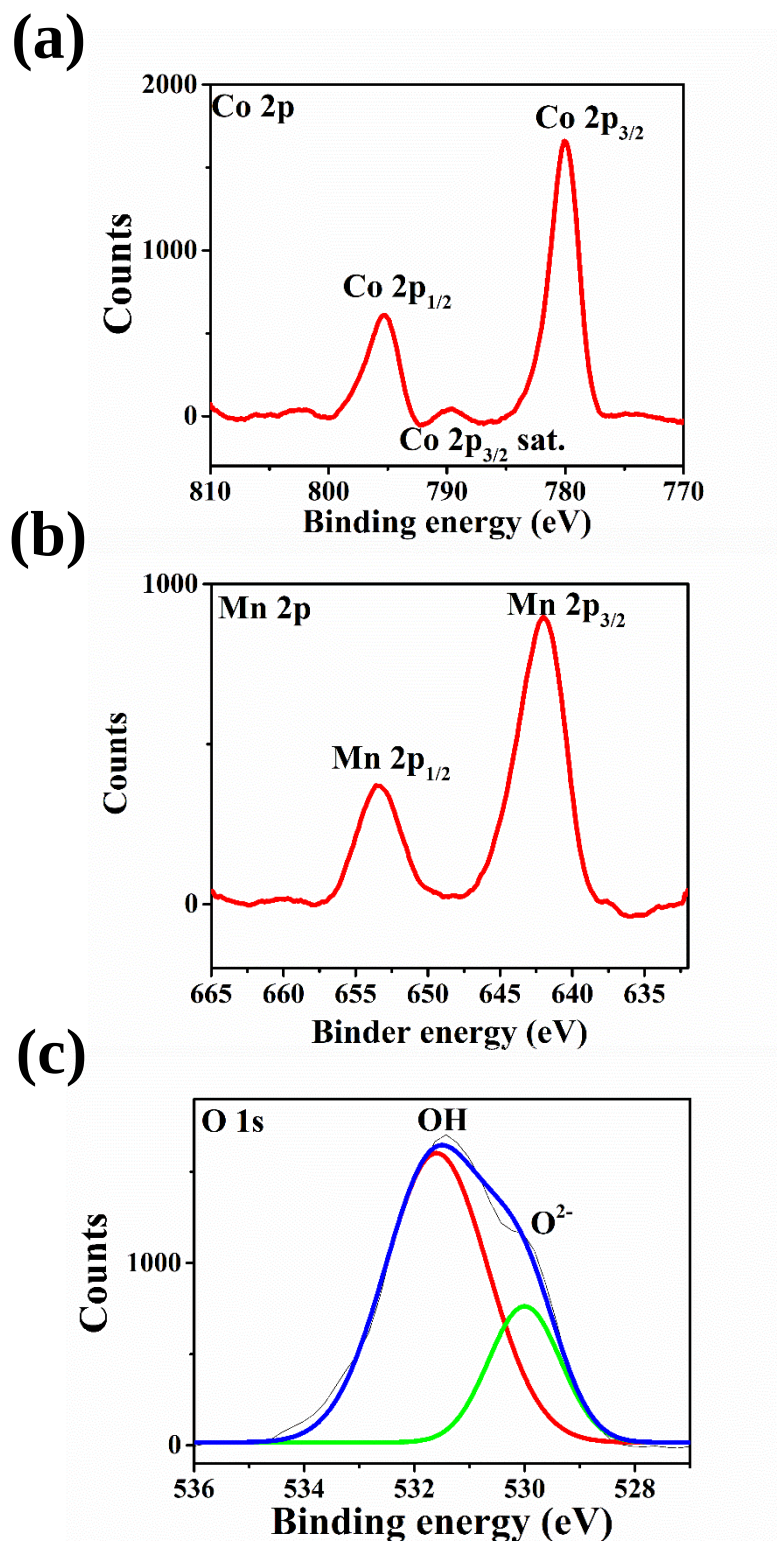


圖 3-11 CMOH-7x 之 XPS 光譜分析

(a) Co 2p, (b) Mn 2p, (c) O 1s

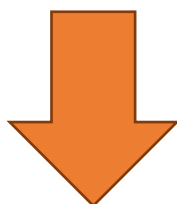
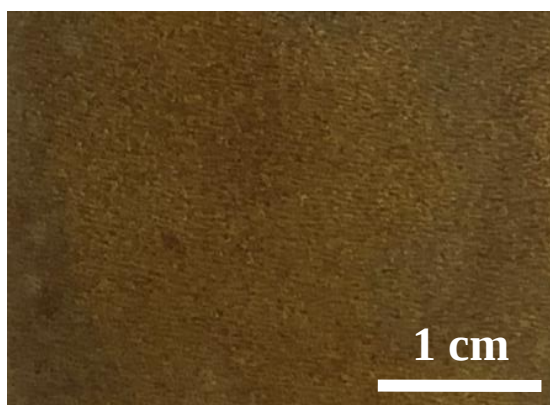
3.4 HER 催化劑 CM 鑑定

在文獻中有許多可同時應用在 OER 和 HER 的催化劑⁵⁴⁻⁵⁶，為了提高 HER 催化劑的附著力，因此將 CMOH 應用在 HER。而在 AEM 系統的高電流環境中，由於在 HER 過程中 CMOH 會被還原，因此先將 CMOH 經由高溫還原成金屬催化劑並應用在 HER。此方式相較於貴金屬催化劑可以降低催化劑成本，並可使 AEM 系統中 HER 催化劑具有高附著力。

首先進行外觀上的觀察，圖 3-8 為 CMOH 還原成 CM 的實際照片，可以看到從原本金黃色轉變為灰色，因此推測催化劑成功還原。接下來將 CMOH 的粉末進行高溫還原成 CM，並使用 XRD 來確認是否有將金屬氫氧化物還原為金屬，圖 3-10 為 XRD 的測量結果，根據數據庫的比對，在 2θ 等於 45、52.5 為金屬鈷的訊號峰，確定有將金屬氫氧化物還原為金屬。從圖 3-10 中可以看到錳金屬在 45、52.5 旁有發現訊號，氧化錳的訊號在 35、40、59，因此推測只有一部分錳元素還原為金屬，且 CMOH 前驅物當中我們確實加入較少比例的錳元素，因此錳金屬的訊號可能較不明顯。

為了更進一步證實 CM 還原回金屬，我們利用 X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 藉由更強能量的同步輻射光源，以解出確切的價態。圖 3-10 (a) 為鈷的 k-edge，圖中顯示出 Rising edge 為 7725 eV，顯示出鈷的氧化價態為零價⁵⁷。圖 3-10 (b) 為錳的 k-edge，如圖所示 Rising edge 為 6555 eV，顯示出錳的氧化價態為 Mn(III)⁵⁸，但是錳金屬的 Rising edge 同樣位在此處⁵⁹，與 XRD 結果一致，有部分錳元素還原為錳金屬，部分還維持氧化錳的狀態。

(a)



(b)

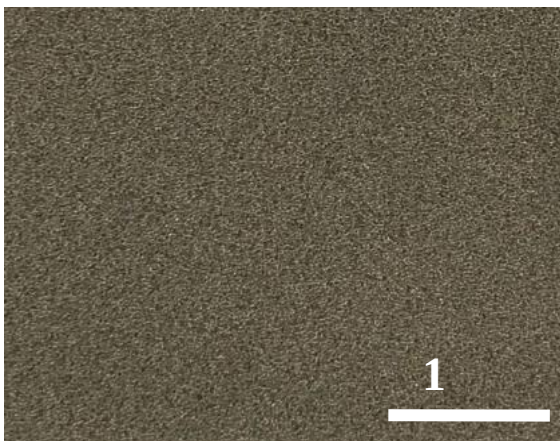


圖 3-12 (a) CMOH 外觀為金黃色，透過 1000°C 高溫並在氫
氣環境下還原為，(b) CM 的外觀為金屬顏色

(a)

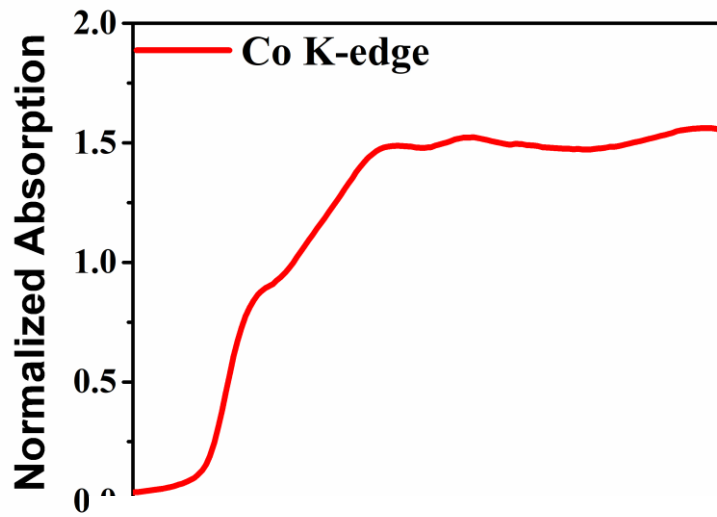


圖 3-13 CM 粉末進行 XRD 測量，可觀察到鈷、錳金屬的訊號

(b)

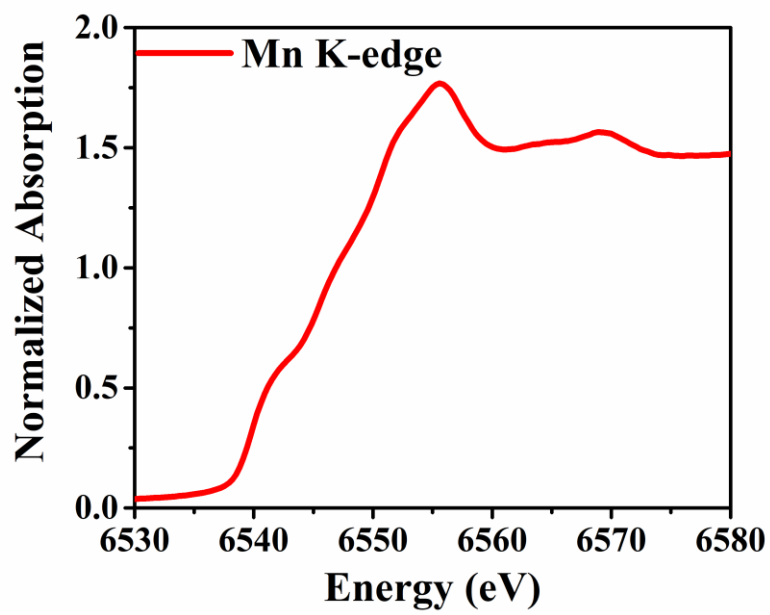


圖 3-14 CM 之 XANES 鑑定，分別為 (a) 鈷, (b) 錳的

氧化態鑑定

3.5 不同濃度 CMOH 催化活性

3.5.1 不同濃度 CMOH 在電化學和 AEM 系統催化活性

為了得知不同濃度 CMOH 的催化活性，使用三電極系統進行測試。三電極系統是將催化劑放入電解液的環境中，因此不會受到交換膜或流速等影響，可以測得催化劑真實的催化活性。從圖 3-11 (a) 中可以看到經過三電極系統測試不同濃度 CMOH 的活性會隨著濃度上升而增加，當達到 5x 濃度的時候會有最好的活性。當濃度達到 7x 時活性急遽下降至 1x 的活性相同，而根據先前實驗室的研究結果確認醋酸根濃度太高使薄膜生長被抑制，所以造成催化劑含量下降進而使催化活性降低。

接下來我們將不同濃度的催化劑改至 AEM 系統進行活性測試。圖 3-11 (b) 將催化劑移置 AEM 系統所測得的活性，其趨勢和三電極系統當中相同，隨著濃度提升催化劑效果也隨著增加，當濃度達到 5x 時具有最好的效果，但是當濃度繼續提升置 7x 時效果明顯的下降了，會下降至跟 CMOH 1x 具有相同的催化活性，推測原因跟上述相同。

為了得知 AEM 系統效率，使用公式轉換為能源效率進行比較，並選擇適合的電流密度。若以較高的電流密度進行測試時，能源效率會較低，卻具有較快速的產氫速度，但使用較低的電流密度，能源效率就會提高，卻會有較慢的產氫速度，所以能源轉換效率和產氫速度須達成平衡。目前選擇的電流密度是 1 安培，根據表 3-2 中所示，能源效率在 CMOH 5x 達到最高的效率值 62.5 %，而 CMOH 1x, 3x, 7x 分別為 57.6 %, 59 %, 57.6 %。

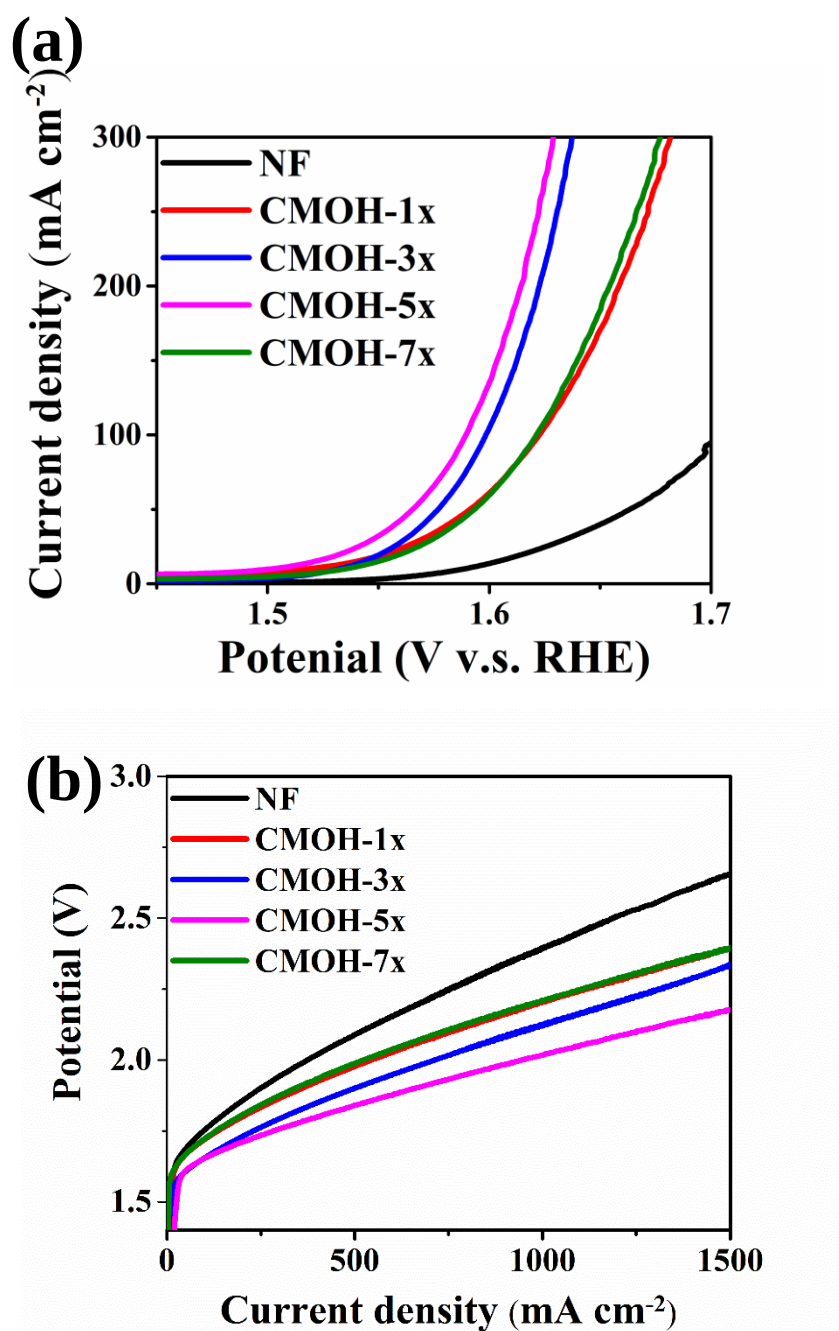


圖 3-15 在 1 M KOH 25°C (a) 三電極系統中進行各濃度 CMOH 活性測量,和 (b) AEM

系統中進行各濃度 CMOH 活性測量

CMOH efficiency				
Sample	1x	3x	5x	7x
Efficiency	57.6 %	59 %	62.5 %	57.6 %

表 3-2 各濃度 CMOH 在 AEM 系統中之能源轉換效率

3.5.2 活性位點和電阻測試

為了對各濃度 CMOH 效果進行探討，測量電化學活性表面積 (ECSA) 和電阻，以此兩個數據推測催化劑的催化效果。圖 3-12 (a) 為電化學活性表面積的測試結果，將測得的數據斜率轉換為電化學活性表面積，得到表 3-3，可以看到活性位點隨著濃度提升而增加，當濃度達到 5x 時具有最多的活性位點，當濃度達到 7x 時可以發現催化劑的活性位點有明顯的減少，因此 CMOH 5x 具有最好的催化活性。而 CMOH 3x 和 5x 具有相似的活性位點，因此需要進一步透過電阻對活性進行解釋。

接下來為了得知各種不同濃度的 CMOH 電阻，透過量測電化學中的阻抗來得知催化劑的電子傳遞速度，即可表示催化劑電阻，透過觀察半圓的直徑來得知電子傳遞速度的快慢，當半徑越大的時候代表傳遞速度越慢，相反半徑越小傳遞速度就會越快。從圖 3-12 (b) 可以看到 CMOH 5x 具有最小的阻抗，因此可以得到較好的催化活性，在 AEM 系統中導電度越好也會具有較好的活性。結合活性位點和阻抗可以得知 CMOH 5x 有最好的活性。而 CMOH 3x 和 CMOH 5x 具有相近的活性位點，但由阻抗結果發現，CMOH 3x 的電子傳遞速度較慢因此會造成在活性上比 5 倍 CMOH 差。

CMOH ECSA				
Sample	1x	3x	5x	7x
ECSA	9.55	25.47	28.34	12.11

表 3-3 各濃度的 CMOH 之活性位點數值

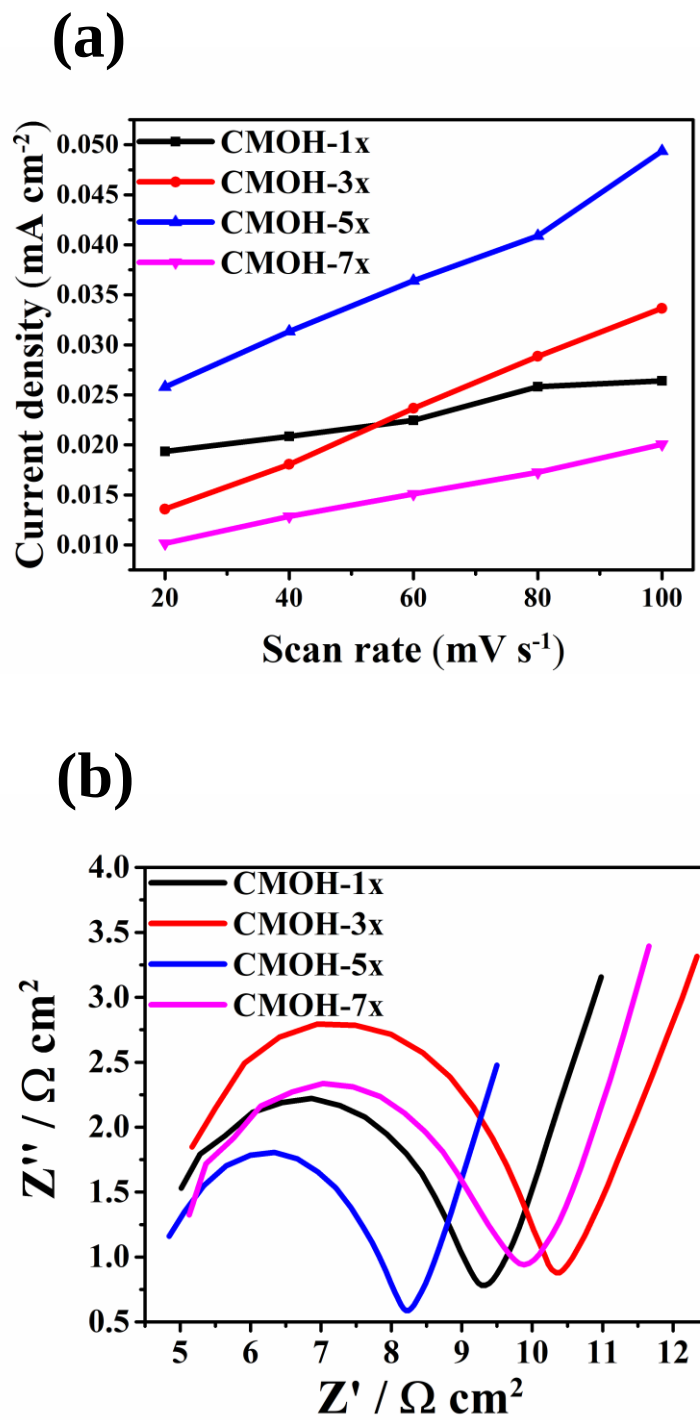


圖 3-16 0.1 M KOH 於 25°C 下 (a) 進行活性位點的測量，使用不同掃速的 CV 進行測量，並固定電極距離；(b) 進行 CMOH 阻抗測試

3.6 黏著劑對催化劑的影響

貴金屬粉體催化劑具有較多的活性位點，因此會有較高的催化活性，但是此類催化劑都有一個共同的缺點，就是附著力不佳，會導致催化劑在作用過程脫落造成催化活性下降，使穩定度不佳。為了增加附著力，通常會在粉體催化劑上塗佈黏著劑，而在添加之後會對催化劑造成一些影響。圖 3-17 (a) 中沒有添加黏著劑的 RuO_2 在穩定度測試中，3500 秒後效果明顯下降了 20 %，而 RuO_2 添加黏著劑後，穩定度明顯上升。當添加了黏著劑之後，如圖 3-17 (b) 所示， RuO_2 的催化活性有明顯的下降，推測是黏著劑造成的影響。當黏著劑提升了穩定度，會使催化活性下降，如圖 3-17 (a) 所示，進行了 3500 秒的測試中，CMOH 的穩定度非常好，其催化效果保持穩定，證明 CMOH 不需要黏著劑即可有良好的附著力，並且不會受到黏著劑影響，即可展現 CMOH 本身的催化活性。

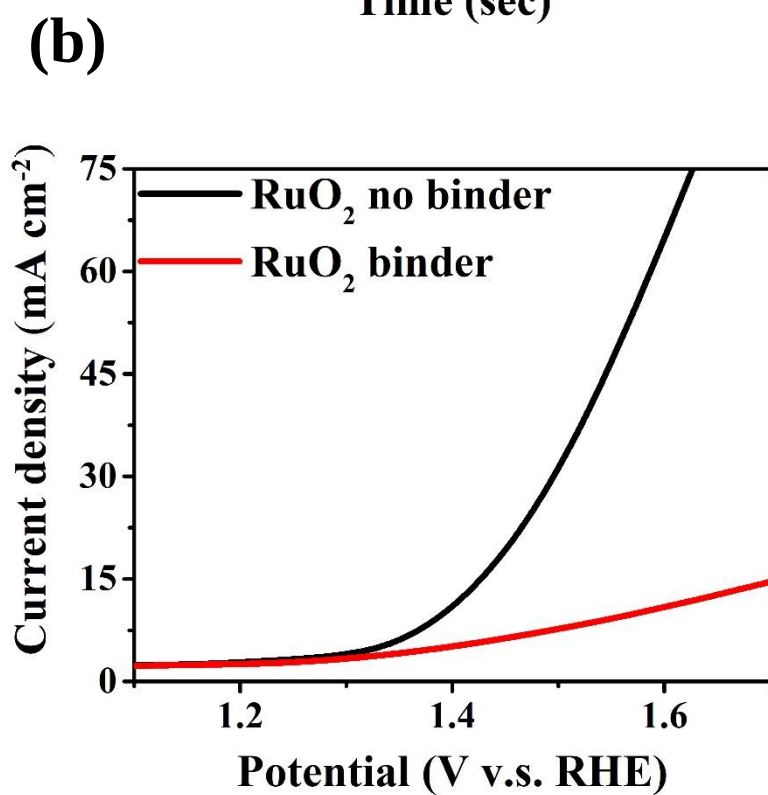
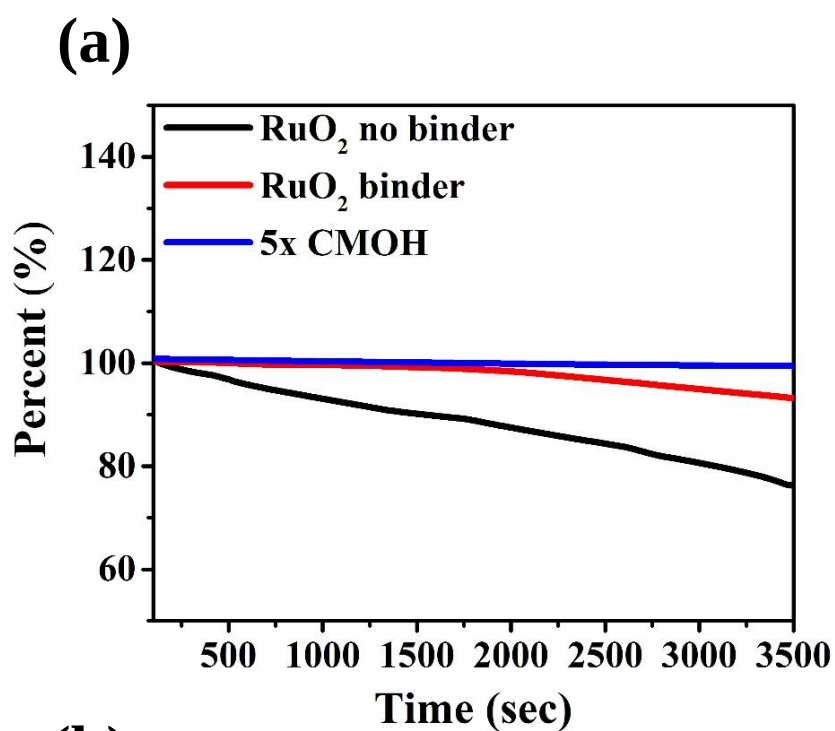


圖 3-17 測試黏著劑對催化劑的影響 在 1M KOH 400 mA 的條件下，(a)分別測試有無添加黏著劑的催化劑和 CMOH 的穩定度並在, (b) RDE 的系統下對有無添加黏著劑的二氧化鈦進行活性測試

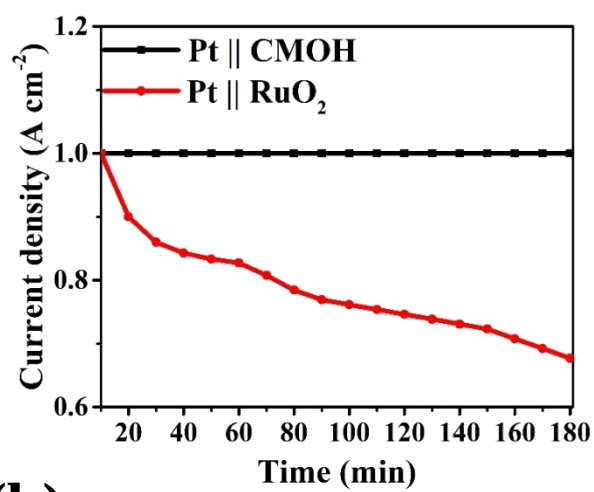
3.7 陰離子交換膜系統穩定度測試

3.7.1 在電流密度 1 安培下進行測試

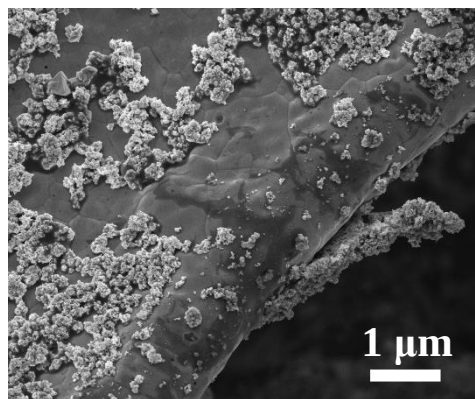
為了測試 CMOH 5x 催化劑是否可以穩定在 AEM 系統中運作，在 1 安培的電流密度下進行測試。圖 3-17 (a) 在 180 分鐘後，AEM 系統持續穩定進行水分解反應，證明 CMOH 5x 可以在 1 安培的情況下穩定進行作用。

為了測試一般常見的貴金屬催化劑，因此使用噴塗在泡沫鎳上的二氧化鈦進行穩定度測試，如圖 3-17 (a) 所示，經過了 180 的水分解反應後，AEM 系統的效率減少了 30 %，推測為二氧化鈦從泡沫鎳上脫落造成效率下降，因此使用 SEM 對泡沫鎳表面進行觀察，確認二氧化鈦顆粒是否還黏附在基板上，圖 3-17 (b)-(c) 分別是二氧化鈦在大電流測試前後的 SEM 圖，在測試前泡沫鎳 (b) 表面上黏附了許多催化劑顆粒，測試後的泡沫鎳 (c) 其表面非常的光滑，發現原本黏附在基板上的顆粒都脫落了，證明二氧化鈦在大電流測試的過程中從泡沫鎳表面上脫落造成 AEM 系統效率下降。得知 CMOH 5x 具有良好的附著力，在大電流測試下催化劑不會脫落造成 AEM 系統效率下降。因此在 AEM 系統當中，必須使用附著力佳的催化劑，才可以穩定進行水分解反應。

(a)



(b)



(c)

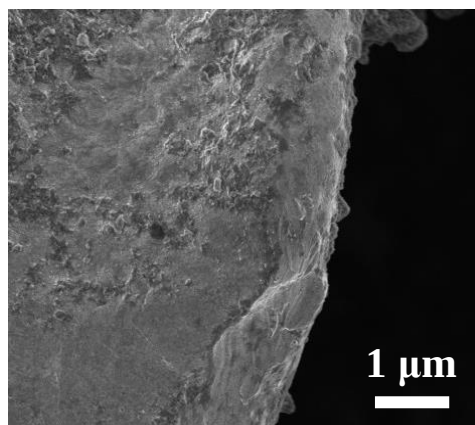


圖 3-18 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH 1 A 25°C 下進行穩定度測試 (a) CMOH 和
二氧化鈦的穩定度，(b), (c) 為二氧化鈦穩定度測試前後 SEM 圖

3.7.2 在電流密度 3 安培下進行測試

在電流密度 3 安培下進行穩定度測試，使用固定電流密度的方式進行測試，使催化劑持續在相同的電流密度條件下進行測試。使用 CM 為 HER 催化劑，如圖 3-19 (a) 中所示，在 AEM 當中使用 CMOH 5x 和 CM，可以在 3 安培電流密度下可以穩定作用 80 分鐘，但發現使用 CMOH 5x 和 CM 會有較低的效率。

和一般常使用的 HER 貴金屬催化劑鉑進行比較，如圖 3-19 (a)，在 80 分鐘的測試結果中，電壓隨著時間上升了 0.2 V，得知 AEM 系統效率有所下降，推測為 HER 的鉑粉催化劑脫落造成的，因此對鉑粉催化劑外觀進行觀察，如圖 3-18 (b) 中所示，左邊是在測試前鉑粉催化劑的外觀，外觀是黑色的，而右邊是在大電流測試後的鉑粉催化劑，在經過測試後，在表面上有一些白點產生，為鉑粉催化劑脫落，導致 AEM 系統的能源效率下降。為了確認 CMOH 並沒有脫落，對 CMOH 表面進行 SEM 觀察來確認，圖 3-19 中 (a) 為在 3 安培測試前 CMOH 表面，可以看到表面覆有一層催化劑，圖 3-19 (b) 為 3 安培測試後的 CMOH 表面，可以看到依然有薄膜附著在泡沫鎳上，證明在經過 3 安培測試後並不是 CMOH 脫落造成效率下降。當提升電流密度至 3 安培時，發現 HER 催化劑也會有脫落的情況，必須將其更換為具有較佳附著力的金屬催化劑，雖然更換後會造成 AEM 系統效率些微下降，但是可以提供長時間穩定的水分解反應。

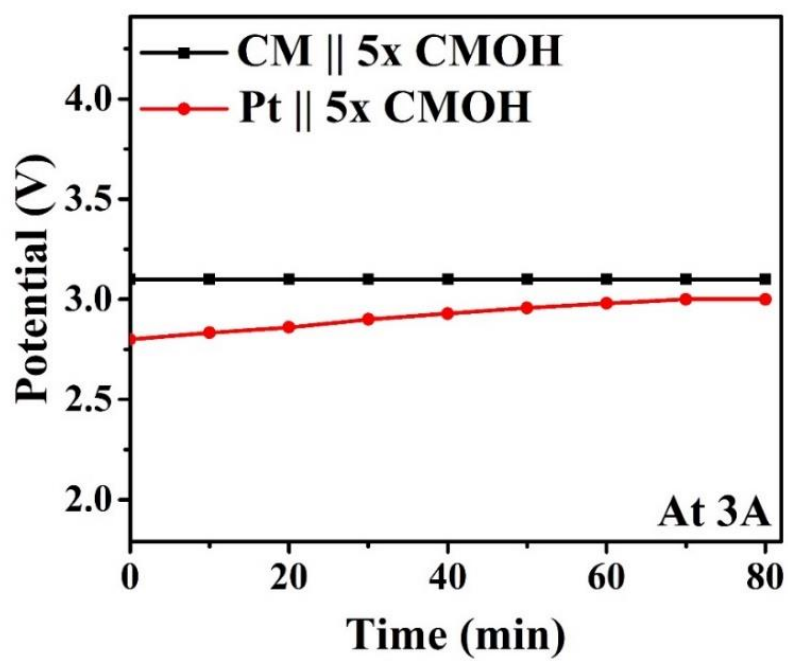


圖 3-19 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH，在 3 安培 25°C 下進行 80 分鐘穩定度測試

(a)

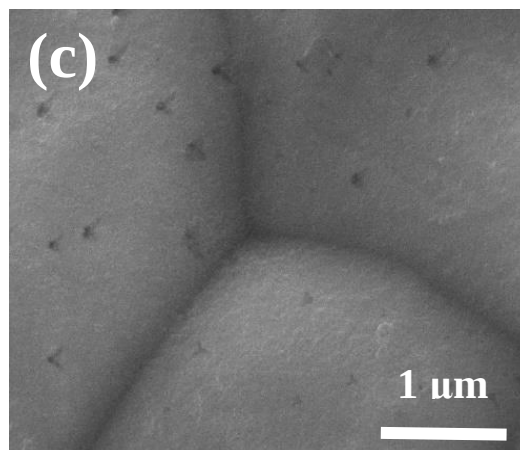
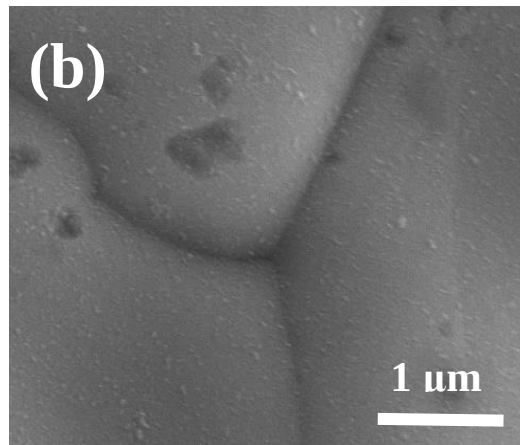
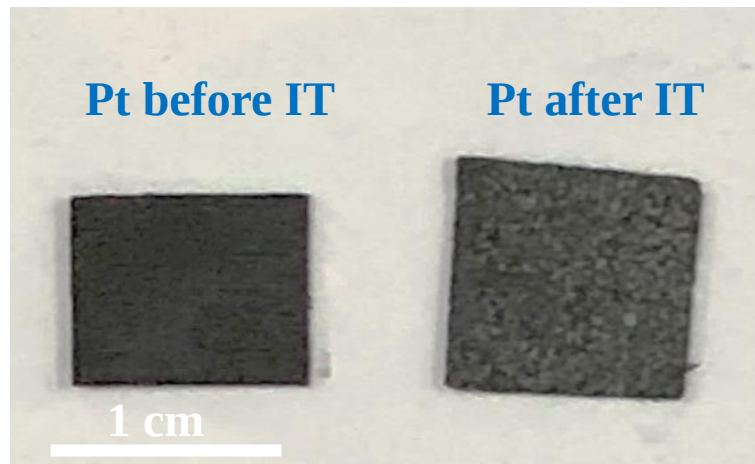


圖 3-20 在陰離子交換模水分解系統當中使用 1 M KOH，在 3 A 25°C 下進行 80 分鐘穩定度測試，(a) 測試前後鉑粉催化劑外觀和 CMOH 測試前，(b) 測試後 SEM

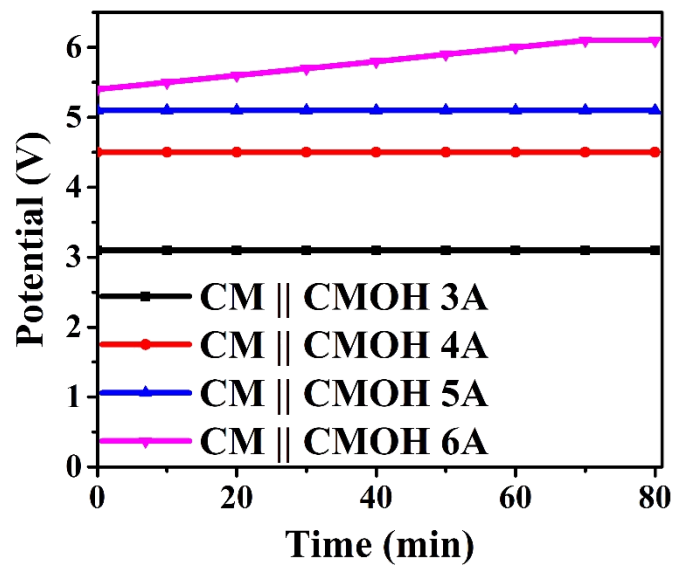
圖。

3.7.3 測試陰離子交換膜系統電流極限

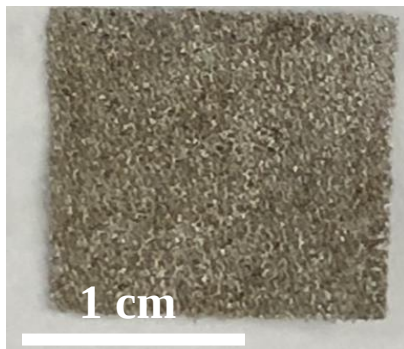
為了測試目前 CMOH 5x 可以達到多少電流密度，因此對系統測試不同的電流密度。圖 3-21 (a) 為穩定度測試的結果，在經過不同電流密度的測試後，整體系統可以在 3-5 安培的電流密度下穩定運作，當電流密度提升至 6 安培後，發現電壓會隨著時間而提升，代表系統效率隨著時間下降，得知催化劑無法承受 6 安培的電流密度，並對催化劑外觀進行觀察，圖 3-21 (b) 是在 6 安培測試前的催化劑和基板，外觀呈現為金黃色的，整體基板也非常完整，圖 3-21 (c) 在經過 6 安培測試後的催化劑外觀，明顯看到外觀上有變成黑色的樣子，代表催化劑損毀，而外觀上看到泡沫鎳變薄也變得較為破碎，因此得知催化劑或基板毀損為 AEM 系統效率下降的主要原因。

如果要繼續把電流密度提高，基板和催化劑都有可能毀損。目前推測是基板毀損導致催化劑隨著基板一起脫落造成 AEM 系統效率下降，必須要使用更加穩固的基板，例如不鏽鋼網等，才有可能持續提升 AEM 系統的電流密度。

(a)



(b)



(c)

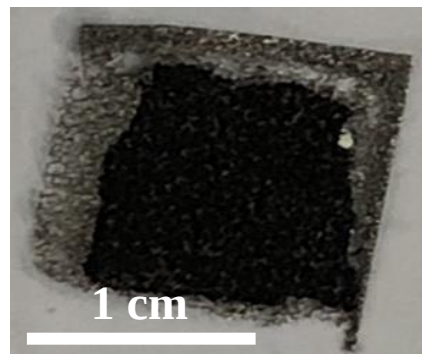


圖 3-21 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH 25°C 下進行不同電流密度的穩定度測試

(a)不同電流密度的測試結果，可以看到在 5 安培前系統可以穩定運作 (b), (c)

CMOH 在 6 安培電流密度測試前後的外觀，在測試後外觀轉變為黑色

3.8 提升溫度增加 AEM 系統效率

為了增加 AEM 系統效率，提升溫度來加快離子交換的速度，圖 3-22 中發現 AEM 系統效率隨著溫度提升而增加。將 LSV 的效率以表 3-5 呈現，從室溫(25 度)提升到 40 度的時候增加了 4 % (從 62.5 % 上升至 66%)，繼續將溫度提升至 80 度發現最後效率可以增加 9.7 % (從 62.5 % 上升至 71.2 %)。圖中可以發現效率上升幅度最大溫度區間是從室溫提升到 40 度，提升了 4%。當持續增加溫度會發現效率提升的幅度越來越小，當到達 80 度時發現和 70 度的效率極為相近，在產生相同的氫氣下需要耗費更多的能源來進行加熱。最佳的反應溫度為 40 度。

在 Zhifeng Ren 等人的工作中⁶⁰，提到可以使用工業中的廢熱對 AEM 的電解液進行加熱，不但可以對工業用廢熱進行再利用，並且可以有效增加 AEM 系統效率。

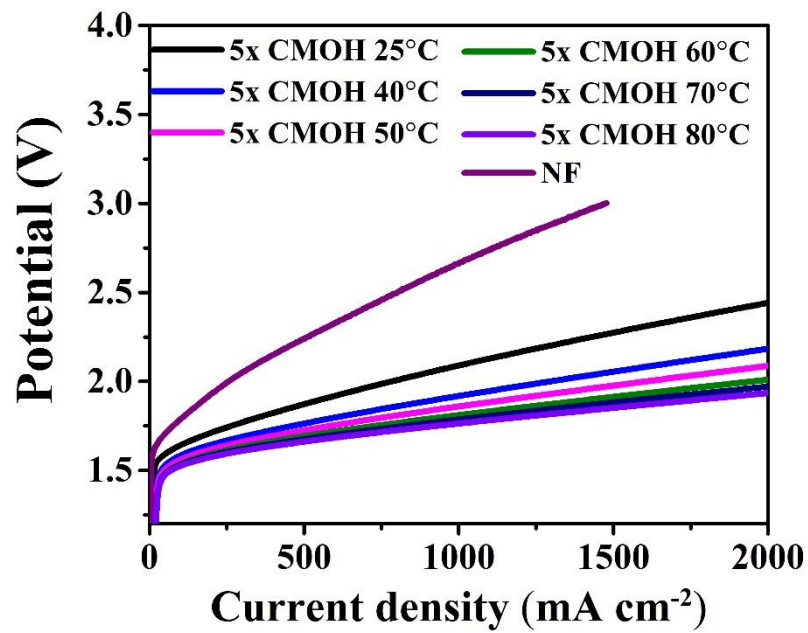


圖 3-22 在 AEM 系統當中使用 1 M KOH 進行升溫的效率測量，分別測試 25-80°C，系統效率隨著溫度提升而增加

CMOH efficiency						
Temperature (°C)	25°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Efficiency (%)	62.5 %	66 %	68 %	69 %	70.5 %	71.2 %

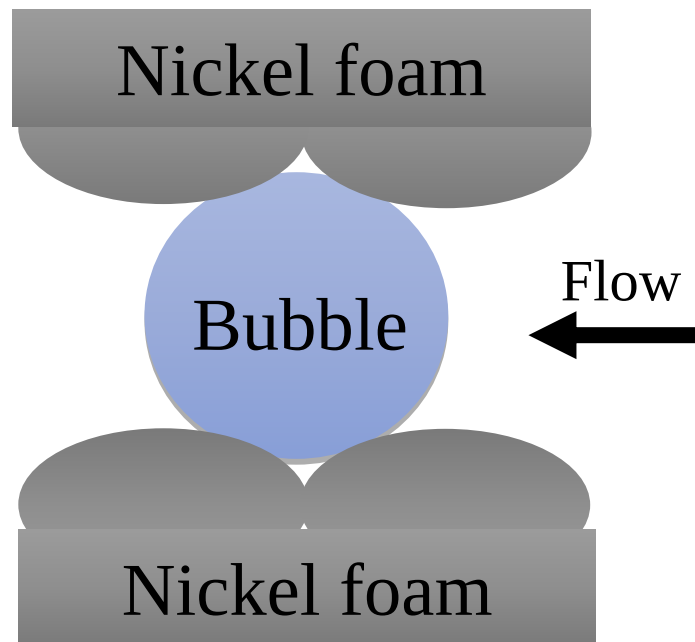
表 3-5 將圖 3-22 中 CMOH 不同溫度的 LSV 測量結果轉換為能源效率

3.9 流速對陰離子交換膜系統的影響

在 AEM 系統中，由於是在密閉的環境中進行 HER 和 OER，因此在反應過程中產生的氣泡會對催化劑的催化效果產生影響的。因為 AEM 系統是使用三維結構的基板，產生的氣泡會卡在基板的孔隙中，造成內部催化劑無法跟電解液接觸進行反應，圖 3-22 (a) 為氣泡卡在基板孔隙中的示意圖，當氣泡無法從孔隙中排出時，會造成氣泡周圍的催化劑無法跟電解液接觸並進行反應，使進行 OER 和 HER 的催化點位變少，造成整體系統的能源轉換效率下降，因此必須有效的去除這些氣泡，才能讓整體系統的作用效果持續。透過改變陰離子交換膜系統的流速，希望可以透過加快流速來去除這些氣泡的影響。圖 3-22 (b) 為不同流速的測試結果，透過改變不同的流速，對 AEM 系統的效率並沒有明顯的改變，可能是測試時間不夠長導致氣泡並無累積，造成效果並沒有太大的改變。

在穩定度測試中，氣泡會迅速累積在 AEM 系統中，會比活性測試更容易受到氣泡影響。如圖 3-24 所示，使用 300 mL/min 和 100 mL/min 兩個流速在 1 安培下進行穩定度測試，在 300 mL/min 流速中會有較好的催化活性，證明較快的流速可以有效將氣泡從 AEM 系統當中排出，不會累積在泡沫鎳中，導致催化劑無法與電解液接觸反應。因此使用較快的流速可有效將氣泡排出 AEM 系統，並可以保持較好的催化活性。

(a)



(b)

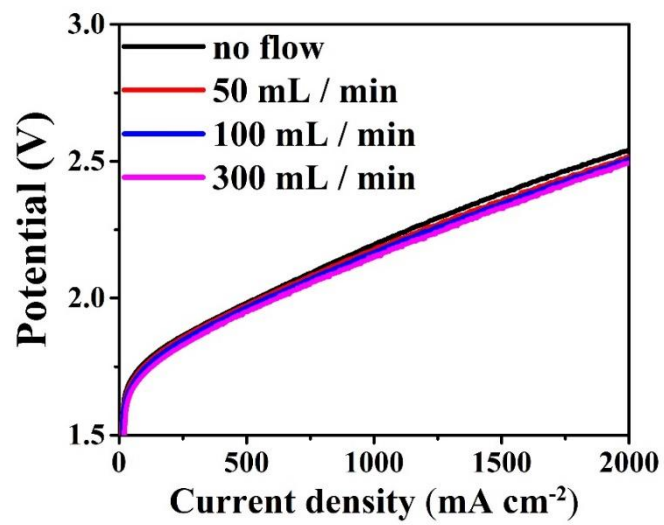


圖 3-23 (a) 氣泡在泡沫鎳孔洞中影響示意圖 (b) 在 AEM 系統中進行不同流速的試驗

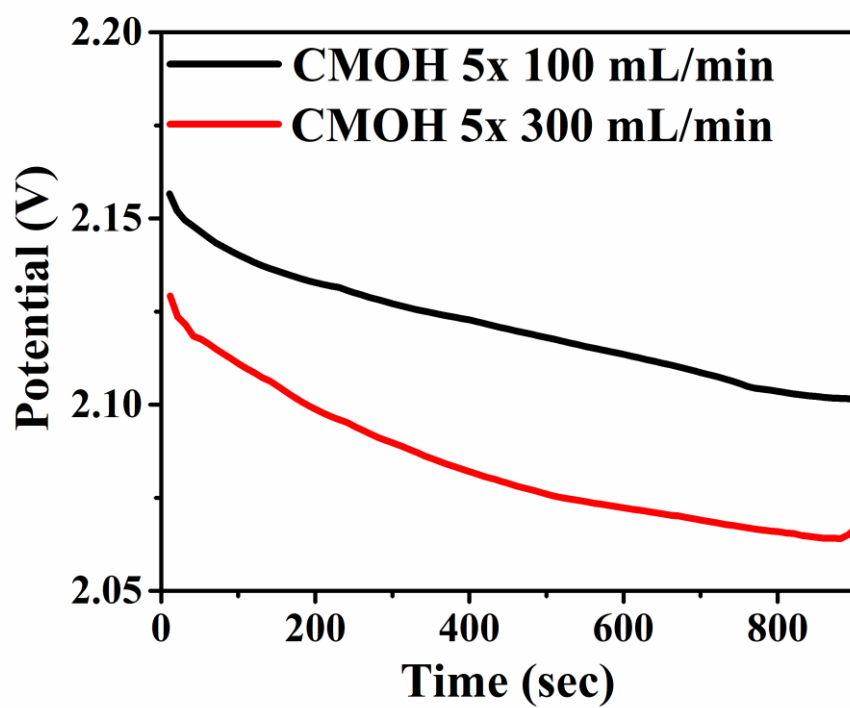


圖 3-24 在 1M KOH 25°C 1A 下，測試穩定度並採用不同流速進行反應

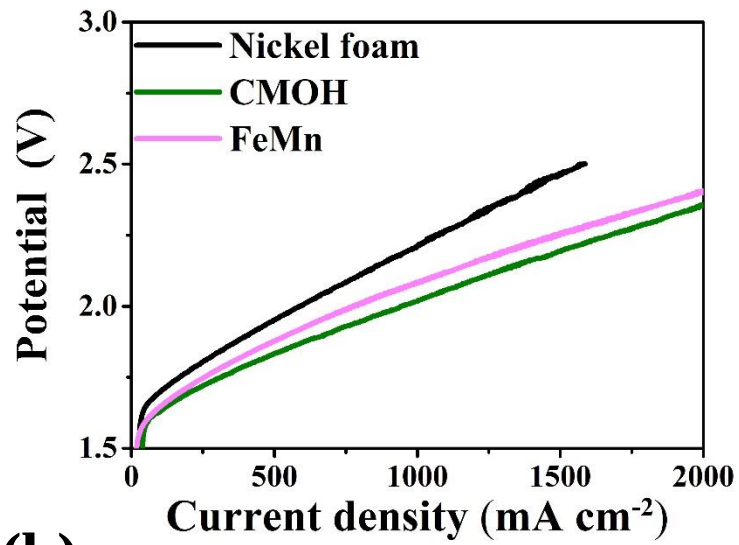
3.10 摻雜多元金金屬以提升陰離子交換膜系統效率

幫助陳文泰同學進行催化劑測試，順帶評估是否可以提升 AEM 系統效率，目前 AEM 系統會影響能源效率的原因有幾個，分別是催化劑、陰離子交換膜、水道、流速，但目前能改善的部分為催化劑和流速，因此提高催化劑的催化活性就可以進一步提升 AEM 系統的能源轉換效率。最簡單的方式就是在現有的催化劑當中摻雜加入多元金屬，藉此提升催化劑的活性。目前是以摻雜鈰和銀為主，鈰的功用主要是增加 OER 的活性位點，銀的主要作用為提升催化劑的導電度。分別摻雜銀和鈰再測試同時摻雜兩者催化劑，藉此來比較各催化劑活性。為了降低成本，將鈰換成鐵，只要將前驅物置換後就可以獲得鐵鈰催化劑。對鐵鈰和鈰鈰催化劑的活性進行比較，圖 3-24 (a) 中將鈰鈰主體置換成鐵鈰主體後，催化活性會有些微下降，所以對其進行不同金屬元素的參雜，來測試催化劑活性是否可以上升。

在催化劑當中摻雜少量的鈰元素，可以提供 OER 催化劑活性位點，圖 3-24 (b) 為在 AEM 系統中進行測試，在添加鈰元素後其催化活性並沒有優於 CMOH 5x。添加銀元素增加催化劑的導電度，圖 3-24 (b) 中可以看到，在添加銀元素後，其催化活性也並沒有優於 CMOH-5x。

因為各別添加銀元素和鈰元素並沒有讓催化劑的活性得到提升，因此同時將鈰元素和銀元素添加到催化劑當中，希望可以同時提升催化劑的活性位點和導電度，讓催化劑在 AEM 中得到好的能源轉換效率，圖 3-24 (b) 中添加銀元素和鈰元素於鐵鈰催化劑當中，其催化活性明顯優於 CMOH 5x。需要同時增加活性位點和導電度才能催化劑活性上升，使 AEM 系統的能源效率增加，因此添加鈰元素和銀元素使催化劑成為四元催化劑，可以有效提升催化劑的活性，進而提升 AEM 系統的能源轉換效率。

(a)



(b)

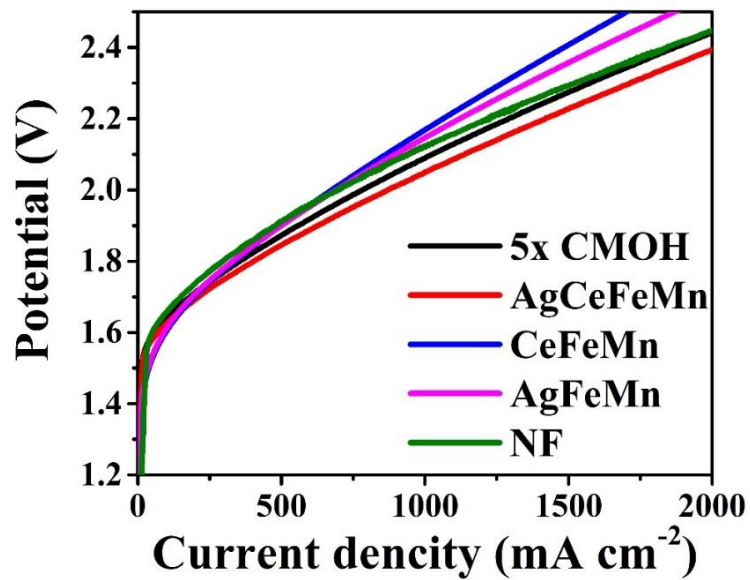


圖 3-25 在 1M KOH 25°C 下 AEM 系統中測試，(a)鐵錳催化劑和，(b)摻雜多元金

屬的催化劑活性

第四章 討論

4.1 薄膜生長液濃度影響

根據張仁懷學長的碩士論文中所提到的⁸，CMOH 薄膜的厚度會因為陰離子影響薄膜的厚度，因此提升生長液的濃度使陰離子提高會讓薄膜厚度變薄。在賴佩紋學姊的碩士論文中¹²，是對 CMOH 薄膜的厚度進行調控來提升催化活性，而其中也有提到在額外添加了醋酸根之後，會抑制薄膜在生長液中的生長，造成薄膜整體厚度變薄。

而在陰離子影響薄膜的實驗中，當陰離子為醋酸根時，沉積物的重量在一小時之後並沒有明顯的上升，當陰離子為硫酸根、硝酸根時沉積物的重量會隨著時間持續上升，因此推論醋酸根可能會影響薄膜沉積。為了進一步證明此推論，在硫酸鈷和過錳酸鉀的生長液中額外添加醋酸根，在一小時後基板上的沉積物重量沒有持續增加，證明了醋酸根確實會抑制 CMOH 薄膜的生長。

過錳酸鉀本身具有良好的氧化力及黏附力，因此過錳酸鉀在 CMOH 沉積時也扮演了類似的角色，透過高黏附力吸附於基板上，再透過高氧化力將二價鈷吸附在基板上，形成 CMOH 薄膜。在張仁懷學長的實驗中，可以得知過錳酸鉀為 CMOH 薄膜沉積的重點，如果在沉積過程中不添加過錳酸鉀，就無法形成薄膜，並且透過過錳酸鉀造就 CMOH 良好的附著力。

4.2 各濃度 CMOH 之活性優劣

根據賴佩紋學姊的碩士論文，當中有提到根據薄膜厚度的不同是會影響薄膜的催化活性，因此透過薄膜特性分析儀 (N & K analyzer) 來對薄膜的厚度進行分析，並對不同厚度的薄膜進行電化學測試和電阻測試以證明催化活性。

而在學姊的實驗中透過使用不同濃度的生長液進行薄膜厚度的控制，使用濃度越稀的生長液就會有越薄的薄膜生成，最後薄膜生長液的極限值控制在 1/3000

的濃度，透過薄膜特性分析儀來測量薄膜厚度，會發現薄膜厚度會隨著生長液濃度降低而減少，在經過電化學測量這些不同厚度薄膜後，會發現電阻會隨著薄膜變薄而降低，接下來透過 ECSA 和阻抗的測試來推測薄膜的催化活性。並且在生長液中額外加入 2 倍的醋酸根，會發現薄膜被抑制生長造成厚度進一步被降低，而電阻也會因為薄膜的厚度減少而降低，因此證明了薄膜在活性位點和電阻之間取得平衡就可以有最好的電化學活性。

在本篇研究中，提高生長液濃度來進行薄膜的生長，但因前驅物當中含有醋酸根，因此在濃度越高的環境中會使薄膜生長被抑制，所以推測薄膜厚度是下降的，對於較薄的催化劑會有較低的電阻，可以從電阻定律的公式進行解釋，電阻定律公式如下：

$$\text{電阻}(R) = \rho(\text{電阻率}) \times \frac{\text{長度}(L)}{\text{橫截面積}(S)}$$

從公式中可以得知電阻會根據不同的長度和截面積改變，而電阻率是根據物質不同而改變。根據章節 3-1 和 3-2 的 CMOH 氧化物鑑定，可以得知不同濃度的 CMOH 具有相同的氧化態，可以證明為相同物質，測試的 CMOH 具有相同面積，電子是從基板向上傳遞至催化劑，因此催化劑厚度為長度。在公式中唯一需要探討的變因是長度，也就是薄膜的厚度。催化劑越薄代表電子所需傳遞的長度越短，根據電阻定律公式，長度越短代表電阻會越低，因此越薄的薄膜具有越小的電阻，根據圖 4-1 所示。在 Wang 等人的研究中⁶¹，利用氮氣蝕刻將鈷鐵層狀雙氫氧化合物剝落成超薄的鈷鐵奈米片，在厚度上有明顯差異，也觀察到超薄的奈米薄片電阻大幅度下降，超薄的奈米薄片明顯有優異的 OER 催化活性。

根據章節 3.4 中的電阻測試，如圖 3-12 (b)所示，隨著濃度提升至 CMOH-5x，薄膜厚度減少，使其具有最小的電阻，當濃度達到 CMOH-7x 時會發現電阻上升，推測為生長液中含有太多陰離子，使薄膜無法完全生長導致面積下降。如圖 3-12 (a)中隨著生長液濃度越高其活性位點增加，因此在 CMOH-5x 會有最多的活性位

點，而在 CMOH-7x 中會發現活性位點下降，推測是醋酸根濃度太濃，極度抑制薄膜生長，在基板上的 CMOH 過於稀少，造成活性位點下降，所以具有較低的催化活性。根據表 3-1 的 ICP 測量的結果也可以發現，各金屬元素的含量也隨著濃度提升而下降，可以證明薄膜確實有因為生長液濃度提升而受到抑制，使生長厚度降低。結合活性位點和電阻可以得知，CMOH-5x 具有最小的電阻和最多的活性位點，因此具有最好的催化活性。

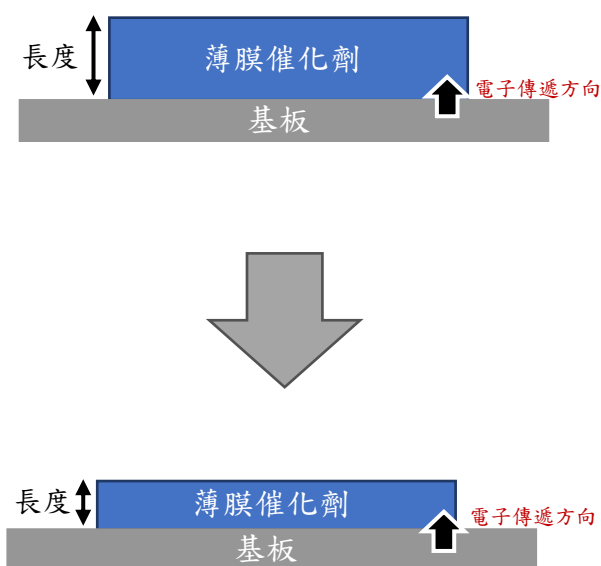


圖 4-1 薄膜厚度對電阻的影響示意圖

4.3 氣泡對陰離子交換膜系統的影響

在長時間的水分解反應下，在氣體擴散層中會有氣泡的累積，會導致高效率的催化劑因氣泡的影響造成催化效果降低。解決氣泡問題有幾種不同的方式，分別是開發孔隙大小適中能使氣泡穩定排出的基板，或是使用更大的流速將氣泡驅除，使氣泡不會殘留在基板上造成催化活性的下降。

根據 Benjamin J. Wiley 等人的研究，為了解決氣泡滯留在基板中造成催化活性下降的問題。當中提到三維結構具有高表面積因此會有較好催化活性，但是當隨著使用時間拉長，氣泡會使催化劑活性降低。這篇研究中使用不同的孔隙的基板進行氣泡排除能力的測試，結果發現氣泡排除能力優異，才能使催化劑達到最好的效果。此方式必須改變基板的孔隙，但是本篇研究無法更改孔隙大小，因此必須使用其他方式排除氣泡。

在 Fatemeh Razmjooei⁶² 和 Xia Huang⁶³ 等人的研究中，有提到在大量並且持續時間長的系統中，使用不同的流速是會影響整體系統的效果的，而在他們研究中顯示，整體系統的效果會隨著速率提升而提高，這也顯示出在 AEM 系統中，提高流速也是一個可以將氣泡去除的方法之一，當使用越快的流速就會有越強的力量將三維基板中的氣泡排出，使內部的催化劑可以持續跟電解液接觸進行水分解作用，因此在長時間的反應中可以使用較快的流速進行反應，以達到去除氣泡的目的。

根據章節 3-11 中所述，在我們的 AEM 系統中，採用了使用不同的流速進行效率測試，可以發現在 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 大小的樣品中，流速的改變對整體系統的效果影響不大，將流速從 100 mL/min 提升至 300 mL/min 之後，效果並沒有明顯的提升，因為在 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 大小的樣品中氣泡不會影響，另一項為沒有進行長時間運作，因此氣泡尚未累積因此對催化劑的效果不影響。透過在穩定度測試中使用不同流速，

會發現有不同的催化效果，如圖 3-24 所示。提升流速可以有效將氣泡排出 AEM 系統，使催化劑可以持續和電解液接觸進行水分解反應。Xia Huang⁶³ 等人提到的研究相同，將流速提高可以有效增加 AEM 系統的能源轉換效率。

4.4 AEM 系統大電流使用

要讓 AEM 系統可以在大電流下穩定進行作用需要幾個因素，像是催化劑、水道、陰離子交換膜這幾項系統組成，是否可以在高電流的激烈環境下穩定運作，前述提到在高電流環境中會產生許多氣泡，氣泡不只會影響催化劑的效率及穩定性，過多的氣泡從催化劑表面產出，會使粉體催化劑因附著力不足導致催化劑從基板脫落，這也是目前 AEM 系統無法在大電流下定運作的原因。

根據 Byungkwon Lim 等人的研究顯示⁴¹，他們使用鎳鐵雙金屬氧化物催化劑，此催化劑本身是以奈米粒子的形式附著在基板上的，並且將其應用在 AEM 系統中，在 LSV 的測量中會發現奈米粒子催化劑具有較好的活性，在 1.7 V 的時候可以達到 2 A 的電流密度，但在 0.5 A 的電流密度下進行 21 小時的測試會發現催化活性是持續在下降的，因此催化劑穩定度較差。

在 Jaeyoung Lee 等人的工作中²⁹，是使用鈷銻雙金屬氧化物並且將其附著在泡沫鎳上，進行陰離子水分解的應用，並且在 60°C 的溫度下進行測試，可以發現在 AEM 系統中催化劑活性在 2 V 可以達到 1 A 的電流密度，接下來進行的穩定度測試中，此作者僅用 100 mA 的電流密度進行穩定度測試，可以穩定運作 120 小時，AEM 系統在低電流密度下是可以穩定進行作用的。

根據以上兩項工作中的數據來比較，催化劑是 AEM 系統是否可以穩定進行運作的原因之一。當粒子催化劑附著在基板上所製作的元件目前都只能在低電流密度中進行穩定度測試。在章節 3-9 中所進行的大電流討論中，證明粉體催化劑無法在大電流下進行運作的原因為粒子從基板上脫落造成的(圖 3-17(a), (b))，使用 RuO₂ 所進行的測試明顯看到粉體脫落是造成系統穩定度下降的主要原因，為

了增加奈米粒子在基板上的附著力必須使用黏著劑，在章節 3-7 中討論，圖 3-17 (a) 未添加黏著劑之 RuO_2 在經過 3500 秒後效率減少將近 30 %，添加了黏著劑之後，經過 3500 秒後效率僅減少 10 %，但是從圖 3-17 (b) 中發現添加黏著劑之後， RuO_2 活性下降將近 50%。黏著劑可以有效增加穩定度，但是催化劑活性就明顯下降。

CMOH 可以解決以上這些問題，過錳酸根離子經由高黏附力附著在基板上後，再吸附二價鈷形成 CMOH，因此具有良好的附著力，可以穩定進行大電流的反應並且可以長時間穩定運作。在章節 3-9 中有討論分別在 1 A 和 3 A 兩個大電流下進行測試，都可以很穩定的持續至少一小時以上。以薄膜形式存在的催化劑附著力會優於粉體催化劑，因此 CMOH 可以在流速系統中穩定運作。

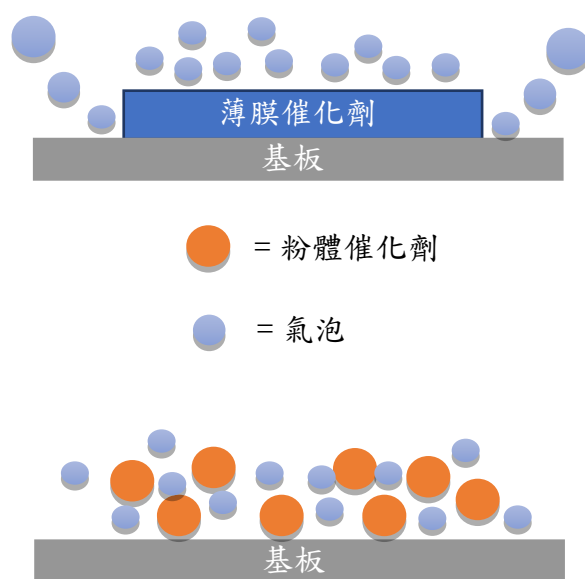


圖 4-2 粉體催化劑和薄膜催化劑被氣泡影響

4.5 提升 AEM 陰離子交換膜系統的效率

要提升陰離子交換膜系統的效率有幾種方式，例如系統中的各項裝置，如：催化劑、離子交換膜^{64, 65}、溫度，這幾項較容易影響整體系統的效率。

在多篇文獻中都有提到在現有的催化劑中額外添加金屬進入催化劑⁶⁶⁻⁶⁸，是可以增加催化劑的活性位點或是導電度，藉此來增加催化劑的催化活性，並且增加系統的效率。根據 Bin Liu 等人的工作中⁶⁹，鎳鐵鉬三金屬的硼化物來當作 OER 的催化劑，和鎳鐵的雙金屬催化劑相比使用鎳鐵鉬三元金屬催化劑的催化活性是明顯提升的，因此可以得知可以透過添加金屬元素進入催化劑以提升催化劑活性。在鐵錳薄膜催化劑當中添加鈰銀兩金屬元素，以此來增加催化劑活性。

根據 Dewei Chu 等人的工作⁷⁰，在銀奈米線鍍上鎳鐵雙層氫氧化物可以增加催化劑導電度並提升催化劑在水分解反應上的活性。因此希望透過在催化劑當中添加銀元素以增加催化劑的導電度並提升催化活性，使整體系統可以提升能源轉換效率。

根據上述兩種摻雜金屬的性質，藉此提升催化劑效果。透過在 FMOH 中摻入銀和鈰來增加催化劑活性，圖 3-24 中可以看到在添加了銀和鈰之後，FMOH 的活性有明顯的上升，以此提供 AEM 系統更好的能轉換效率。

另外在 Michael D. Guiver⁷¹等人的研究中，提到在 OER 和 HER 兩端使用不同的壓力輸入電解液可以增加 AEM 系統的離子交換速度，藉此提升系統效率。

提升溫度可以有效增加 AEM 系統效率，章節 3-8 中對 AEM 系統增加溫度，如圖 3-22 所示，系統活性會隨著溫度提高而提升，因為增加溫度可以加快離子交換的速度，而表 3-5 中的效率顯示也隨著溫度越高而提升。但當溫度提升至 80 度時，系統效率和 70 度時相差不大，證明提升溫度來增加效率是有極限的。最佳的 AEM 系統溫度是在 40 度，具有最大的效率提升。

第五章 結論

為了在短時間在基板上生長更多催化劑，透過增加生長液濃度來達成，從中發現 5 倍 CMOH 具有最好的催化活性，透過 ECSA 和 impedance 證明 5 倍 CMOH 具有最好的活性，發現具有最高的活性位點和最低的電阻。透過捲送製程大量製作 CMOH，可達到 5 公尺長。透過對 5 公尺 CMOH 不同位置進行測試，發現具有相同的外觀和電化學性質，得知此樣品在不同位置上都具有相同的催化活性，成功大量製作 CMOH，可提供工業應用。

將 CMOH 應用於 AEM 系統中進行大電流測試，在 1 安培的環境下可穩定進行 3 小時反應。將 CMOH 進行高溫還原成 CM，成功取代 HER 催化劑 Pt，在 3 安培的環境下 Pt 無法穩定進行運作，透過更換成 CM 即可穩定在 3 安培下穩定運作，並可以進一步降低催化劑成本。持續使用 CMOH 和 CM 的組合進行大電流測試，此系統可達到最高 5 安培的電流密度，並可以持續穩定運作 80 分鐘。

最後，藉由提升電解液的溫度成功將 AEM 系統的能源轉換效率提升，提升至 80 度可達 71.2 % 的高效率。並透過對 FMOH 參雜不同的金屬，增加催化劑活性。在添加銀和事後，催化活性可優於 5 倍 CMOH，進一步提升 AEM 系統的能源轉換效率。

參考文獻

1. Liao, P.-C.; Jhang, R.-H.; Chiu, Y.-H.; Valinton, J. A. A.; Yeh, C.-H.; Ebajo, V. D.; Wang, C.-H.; Chen, C.-H., Rock Salt Oxide Hollow Spheres Achieving Durable Performance in Bifunctional Oxygen Energy Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 3448-3459.
2. Maniyali, Y.; Almansoori, A.; Fowler, M.; Elkamel, A., Energy Hub Based on Nuclear Energy and Hydrogen Energy Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 7470-7481.
3. Angulo, A.; van der Linde, P.; Gardeniers, H.; Modestino, M.; Fernández Rivas, D., Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors. *Joule* **2020**, *4*, 555-579.
4. Xu, D.; Stevens, M. B.; Cosby, M. R.; Oener, S. Z.; Smith, A. M.; Enman, L. J.; Ayers, K. E.; Capuano, C. B.; Renner, J. N.; Danilovic, N.; Li, Y.; Wang, H.; Zhang, Q.; Boettcher, S. W., Earth-Abundant Oxygen Electrocatalysts for Alkaline Anion-Exchange-Membrane Water Electrolysis: Effects of Catalyst Conductivity and Comparison with Performance in Three-Electrode Cells. *ACS Catal.* **2018**, *9*, 7-15.
5. Lan, W. J.; Kuo, C. C.; Chen, C. H., Hierarchical nanostructures with unique Y-shaped interconnection networks in manganese substituted cobalt oxides: the enhancement effect on electrochemical sensing performance. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3025-7.
6. 藍文婕 (2014)。奈米結構之石墨烯-鈷錳金屬氧化物混成材料之合成及電化學催化應用。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/naumta>. 國立中山大學, 高雄市, 2014.
7. 楊長穎 (2016)。大面積石墨烯-鈷錳氧化物薄膜在產氧反應上之應用。國立中山大學化學系研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/kahj59>. 國立中山大學, 高雄市, 2016.
8. 張仁懷 (2018)。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研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/crtm3e> 國立中山大學, 高雄市, 2018.
9. 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.

10. 施銘奇 (2019)。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研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/zh8w5d>. 國立中山大學, 高雄市, 2019.
11. 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*, e1903363.
12. 賴佩玟 (2020)。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研究所碩士論文，高雄市。取自 <https://hdl.handle.net/11296/chk9mt>. 國立中山大學, 高雄市, 2020.
13. Hsieh, P. Y.; Chiu, Y. H.; Lai, T. H.; Fang, M. J.; Wang, Y. T.; Hsu, Y. J., TiO₂ Nanowire-Supported Sulfide Hybrid Photocatalysts for Durable Solar Hydrogen Production. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11*, 3006-3015.
14. Li, J.; Li, D.; Gao, F.; Han, Y.; Yan, J.; Liu, S., Enabling Solar Hydrogen Production over Selenium: Surface State Passivation and Cocatalyst Decoration. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**.
15. Yao, L.; Guijarro, N.; Boudoire, F.; Liu, Y.; Rahmanudin, A.; Wells, R. A.; Sekar, A.; Cho, H. H.; Yum, J. H.; Le Formal, F.; Sivula, K., Establishing Stability in Organic Semiconductor Photocathodes for Solar Hydrogen Production. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7795-7802.
16. Zhao, W.; Wang, S.; Feng, C.; Wu, H.; Zhang, L.; Zhang, J., Novel Cobalt-Doped Ni_{0.85}Se Chalcogenides (Co_xNi_{0.85-x}Se) as High Active and Stable Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction in Electrolysis Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 40491-40499.
17. Bloor, L. G.; Molina, P. I.; Symes, M. D.; Cronin, L., Low pH electrolytic water splitting using earth-abundant metastable catalysts that self-assemble in situ. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3304-11.
18. Chen, W.; Zhang, Y.; Chen, G.; Zhou, Y.; Xiang, X.; Ostrikov, K. K., Interface Coupling of Ni-Co Layered Double Hydroxide Nanowires and Cobalt-Based Zeolite Organic Frameworks for Efficient Overall Water Splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8255-8264.
19. Kim, J.; Kim, J.; Kim, H.; Ahn, S. H., Nanoporous Nickel Phosphide Cathode for a High-Performance Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11*, 30774-30785.
20. Schröder, J.; Mints, V. A.; Bornet, A.; Berner, E.; Fathi Tovini, M.; Quinson, J.; Wiberg, G. K. H.; Bizzotto, F.; El-Sayed, H. A.; Arenz, M., The Gas Diffusion Electrode Setup as Straightforward Testing Device for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer Catalysts. *JACS Au* **2021**, *1*, 247-251.

21. Wang, L.; Zhou, Y.; Yang, Y.; Subramanian, A.; Kisslinger, K.; Zuo, X.; Chuang, Y.-C.; Yin, Y.; Nam, C.-Y.; Rafailovich, M. H., Suppression of Carbon Monoxide Poisoning in Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Gold Nanoparticle/Titania Ultrathin Film Heterogeneous Catalysts. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 3479-3487.
22. Kou, T.; Wang, S.; Li, Y., Perspective on High-Rate Alkaline Water Splitting. *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 224-234.
23. Todoroki, N.; Wadayama, T., Heterolayered Ni-Fe Hydroxide/Oxide Nanostructures Generated on a Stainless-Steel Substrate for Efficient Alkaline Water Splitting. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, 44161-44169.
24. You, B.; Sun, Y., Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1571-1580.
25. Zhang, X.; Ye, L.; Li, H.; Chen, F.; Xie, K., Electrochemical Dehydrogenation of Ethane to Ethylene in a Solid Oxide Electrolyzer. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3505-3513.
26. Cho, A.; Ko, J.; Kim, B.-K.; Han, J. W., Electrocatalysts with Increased Activity for Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Electrolyzer Cells. *ACS Catal.* **2018**, *9*, 967-976.
27. Zheng, Y.; Wang, J.; Yu, B.; Zhang, W.; Chen, J.; Qiao, J.; Zhang, J., A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1427-1463.
28. Cao, X.; Novitski, D.; Holdcroft, S., Visualization of Hydroxide Ion Formation upon Electrolytic Water Splitting in an Anion Exchange Membrane. *ACS Mater. Lett.* **2019**, *1*, 362-366.
29. Ham, K.; Hong, S.; Kang, S.; Cho, K.; Lee, J., Extensive Active-Site Formation in Trirutile CoSb₂O₆ by Oxygen Vacancy for Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Splitting. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 364-370.
30. Wang, L.; Weissbach, T.; Reissner, R.; Ansar, A.; Gago, A. S.; Holdcroft, S.; Friedrich, K. A., High Performance Anion Exchange Membrane Electrolysis Using Plasma-Sprayed, Non-Precious-Metal Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7903-7912.
31. Dutta, A.; Samantara, A. K.; Dutta, S. K.; Jena, B. K.; Pradhan, N., Surface-Oxidized Dicobalt Phosphide Nanoneedles as a Nonprecious, Durable, and Efficient OER Catalyst. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 169-174.
32. Anantharaj, S.; Reddy, P. N.; Kundu, S., Core-Oxidized Amorphous Cobalt Phosphide Nanostructures: An Advanced and Highly Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1742-1756.

33. Karthick, K.; Anantharaj, S.; Ede, S. R.; Kundu, S., Nanosheets of Nickel Iron Hydroxy Carbonate Hydrate with Pronounced OER Activity under Alkaline and Near-Neutral Conditions. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1895-1904.
34. Zhang, Z.; Feng, C.; Li, X.; Liu, C.; Wang, D.; Si, R.; Yang, J.; Zhou, S.; Zeng, J., In-Situ Generated High-Valent Iron Single-Atom Catalyst for Efficient Oxygen Evolution. *Nano. Lett.* **2021**, *21*, 4795-4801.
35. Ruiz Esquiús, J.; Algara-Siller, G.; Spanos, I.; Freakley, S. J.; Schlögl, R.; Hutchings, G. J., Preparation of Solid Solution and Layered IrO_x-Ni(OH)₂ Oxygen Evolution Catalysts: Toward Optimizing Iridium Efficiency for OER. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14640-14648.
36. 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.
37. Plate, P.; Hohn, C.; Bloeck, U.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Abdi, F. F.; van de Krol, R.; Bronneberg, A. C., On the Origin of the OER Activity of Ultrathin Manganese Oxide Films. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, *13*, 2428-2436.
38. Song, F.; Hu, X., Ultrathin cobalt-manganese layered double hydroxide is an efficient oxygen evolution catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16481-4.
39. Li, C.; Baek, J.-B., The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy* **2021**, *87*.
40. Lee, W. H.; Han, M. H.; Lee, U.; Chae, K. H.; Kim, H.; Hwang, Y. J.; Min, B. K.; Choi, C. H.; Oh, H.-S., Oxygen Vacancies Induced NiFe-Hydroxide as a Scalable, Efficient, and Stable Electrode for Alkaline Overall Water Splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 14071-14081.
41. Lee, J.; Jung, H.; Park, Y. S.; Woo, S.; Kwon, N.; Xing, Y.; Oh, S. H.; Choi, S. M.; Han, J. W.; Lim, B., Corrosion-engineered bimetallic oxide electrode as anode for high-efficiency anion exchange membrane water electrolyzer. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*.
42. Tong, W.; Forster, M.; Dionigi, F.; Dresch, S.; Sadeghi Erami, R.; Strasser, P.; Cowan, A. J.; Farràs, P., Electrolysis of low-grade and saline surface water. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 367-377.
43. Goswami, D.; Munera, J. C.; Pal, A.; Sadri, B.; Scarpetti, C.; Martinez, R. V., Roll-to-Roll Nanoforming of Metals Using Laser-Induced Superplasticity. *Nano. Lett.* **2018**, *18*, 3616-3622.
44. Kellenberger, C. R.; Hess, S. C.; Schumacher, C. M.; Loepfe, M.; Nussbaumer, J. E.; Grass, R. N.; Stark, W. J., Roll-to-Roll Preparation of Mesoporous Membranes by Nanoparticle Template Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 9214-9220.

45. Oakes, L.; Hanken, T.; Carter, R.; Yates, W.; Pint, C. L., Roll-to-Roll Nanomanufacturing of Hybrid Nanostructures for Energy Storage Device Design. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, *7*, 14201-10.
46. Kidambi, P. R.; Mariappan, D. D.; Dee, N. T.; Vyatskikh, A.; Zhang, S.; Karnik, R.; Hart, A. J., A Scalable Route to Nanoporous Large-Area Atomically Thin Graphene Membranes by Roll-to-Roll Chemical Vapor Deposition and Polymer Support Casting. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, *10*, 10369-10378.
47. McCrory, C. C.; Jung, S.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F., Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977-87.
48. Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H., Co(3)O(4) nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780-6.
49. Devaguptapu, S. V.; Hwang, S.; Karakalos, S.; Zhao, S.; Gupta, S.; Su, D.; Xu, H.; Wu, G., Morphology Control of Carbon-Free Spinel NiCo₂O₄ Catalysts for Enhanced Bifunctional Oxygen Reduction and Evolution in Alkaline Media. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, *9*, 44567-44578.
50. Lu, X.; Zhao, C., Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6616.
51. Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I.; Norskov, J. K.; Jaramillo, T. F., Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science* **2017**, *355*.
52. Voiry, D.; Chhowalla, M.; Gogotsi, Y.; Kotov, N. A.; Li, Y.; Penner, R. M.; Schaak, R. E.; Weiss, P. S., Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. *ACS Nano* **2018**, *12*, 9635-9638.
53. Spreitzer, D.; Schenk, J., Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. *Steel Res. Int.* **2019**, *90*.
54. Ling, C.; Shi, L.; Ouyang, Y.; Zeng, X. C.; Wang, J., Nanosheet Supported Single-Metal Atom Bifunctional Catalyst for Overall Water Splitting. *Nano. Lett.* **2017**, *17*, 5133-5139.
55. Qiu, B.; Han, A.; Jiang, D.; Wang, T.; Du, P., Cobalt Phosphide Nanowire Arrays on Conductive Substrate as an Efficient Bifunctional Catalyst for Overall Water Splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *7*, 2360-2369.
56. Han, N.; Luo, S.; Deng, C.; Zhu, S.; Xu, Q.; Min, Y., Defect-Rich Fe_{0.023}N_{0.023}/Mo₂C Heterostructure as a Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Overall Water-Splitting. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2021**, *13*, 8306-8314.

57. Mohandas, J. C.; Gnanamani, M. K.; Jacobs, G.; Ma, W.; Ji, Y.; Khalid, S.; Davis, B. H., Fischer–Tropsch Synthesis: Characterization and Reaction Testing of Cobalt Carbide. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1581-1588.
58. Manikandan, D.; Yadav, A. K.; Jha, S. N.; Bhattacharyya, D.; Boukhvalov, D. W.; Murugan, R., XANES, EXAFS, EPR, and First-Principles Modeling on Electronic Structure and Ferromagnetism in Mn Doped SnO₂ Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 3067-3075.
59. Su, H.; Xu, Y. F.; Feng, S. C.; Wu, Z. G.; Sun, X. P.; Shen, C. H.; Wang, J. Q.; Li, J. T.; Huang, L.; Sun, S. G., Hierarchical Mn(2)O (3)Hollow Microspheres as Anode Material of Lithium Ion Battery and Its Conversion Reaction Mechanism Investigated by XANES. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 8488-94.
60. Yu, L.; Zhu, Q.; Song, S.; McElhenny, B.; Wang, D.; Wu, C.; Qin, Z.; Bao, J.; Yu, Y.; Chen, S.; Ren, Z., Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5106.
61. Wang, Y.; Xie, C.; Zhang, Z.; Liu, D.; Chen, R.; Wang, S., In Situ Exfoliated, N-Doped, and Edge-Rich Ultrathin Layered Double Hydroxides Nanosheets for Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*.
62. Razmjooei, F.; Morawietz, T.; Taghizadeh, E.; Hadjixenophontos, E.; Mues, L.; Gerle, M.; Wood, B. D.; Harms, C.; Gago, A. S.; Ansar, S. A.; Friedrich, K. A., Increasing the performance of an anion-exchange membrane electrolyzer operating in pure water with a nickel-based microporous layer. *Joule* **2021**.
63. Zuo, K.; Cai, J.; Liang, S.; Wu, S.; Zhang, C.; Liang, P.; Huang, X., A ten liter stacked microbial desalination cell packed with mixed ion-exchange resins for secondary effluent desalination. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 9917-24.
64. Liu, Y.; Zhou, J.; Hou, J.; Yang, Z.; Xu, T., Hyperbranched Polystyrene Copolymer Makes Superior Anion Exchange Membrane. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 76-82.
65. Cheng, X.; Wang, J.; Liao, Y.; Li, C.; Wei, Z., Enhanced Conductivity of Anion-Exchange Membrane by Incorporation of Quaternized Cellulose Nanocrystal. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 23774-23782.
66. Qian, G.; Chen, J.; Luo, L.; Yu, T.; Wang, Y.; Jiang, W.; Xu, Q.; Feng, S.; Yin, S., Industrially Promising Nanowire Heterostructure Catalyst for Enhancing Overall Water Splitting at Large Current Density. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12063-12071.
67. Liu, D.; Fan, X.; Wang, X.; Hu, D.; Xue, C.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhu, X.; Guo, J.; Lin, H.; Li, Y.; Zhong, J.; Li, D.; Bu, X.; Feng, P.; Wu, T., Cooperativity by Multi-Metals Confined in Supertetrahedral Sulfide Nanoclusters To Enhance Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Chem. Mater.* **2018**, *31*, 553-559.

68. Abdullah, M. I.; Hameed, A.; Hu, T.; Zhang, N.; Ma, M., Crystalline Multi-Metal Nanosheets Array with Enriched Oxygen Vacancies as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Water Splitting. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 8919-8929.
69. Cai, W.; Yang, H.; Zhang, J.; Chen, H.-C.; Tao, H. B.; Gao, J.; Liu, S.; Liu, W.; Li, X.; Liu, B., Amorphous Multimetal Alloy Oxygen Evolving Catalysts. *ACS Mater. Lett.* **2020**, 2, 624-632.
70. Zhang, X.; Marianov, A. N.; Jiang, Y.; Cazorla, C.; Chu, D., Hierarchically Constructed Silver Nanowire@Nickel–Iron Layered Double Hydroxide Nanostructures for Electrocatalytic Water Splitting. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 3, 887-895.
71. Zhang, J.; Zhu, W.; Huang, T.; Zheng, C.; Pei, Y.; Shen, G.; Nie, Z.; Xiao, D.; Yin, Y.; Guiver, M. D., Recent Insights on Catalyst Layers for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Adv.Sci.* **2021**, e2100284.