



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

合成多樣銀/氧化鐵奈米顆粒之石墨烯複合材料作
為鹼性氧氣還原電催化劑之研究

Controlled synthesis of Ag/Fe₂O₃ nanocomposites on
graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in
alkaline media

研究生：陳威銓

Wei-Quan Chen

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 105 年 7 月

July 2016



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

合成多樣銀/氧化鐵奈米顆粒之石墨烯複合材料作
為鹼性氧氣還原電催化劑之研究

Controlled synthesis of Ag/Fe₂O₃ nanocomposites on
graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in
alkaline media

研究生：陳威銓

Wei-Quan Chen

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 105 年 7 月

July 2016

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生陳威銓（學號：M032020034）所提論文

合成多樣銀／氧化鐵奈米顆粒之石墨烯複合材料作為鹼性氧氣
還原電催化劑之研究

Controlled synthesis of Ag/Fe₂O₃ nanocomposites on graphene as
electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media

於中華民國 105 年 6 月 27 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 曾韋龍  委 員 陳軍互 

委 員 李建良  委 員 _____

委 員 _____ 委 員 _____

指導教授(陳軍互)  (簽名)

誌謝

我不是應屆生，比其他應屆碩班同學大 2 歲，經過一年的軍旅生活以及一年的準備研究所考試，我考上了中山化學所。在軍隊中呆板的思考模式，讓重新檢回書本的我花了一番功夫，當我考上中山時，那時的我心情既開心又擔憂，開心的是我沒有白費時間，有不錯的學校可以讀；擔憂的是一方面脫離 2 年的學生時期，跟其他人有沒有代溝，一方面覺得自己的化學知識不足，無法跟上大家。在戰戰兢兢的心情下，找到了我接下來 2 年的實驗生活的地方，陳軍互老師的無機奈米材料實驗室。

剛進實驗室時，在做實驗時常常犯一些小錯誤，讓我有點沮喪，但是在老師的指導和學長姐的幫助下，以及其他同學的幫忙，讓我可以一步一步地往前走，經過這 2 年的風風雨雨，讓我從什麼都不會的情況下，到現在可以完成自己的碩論，我要謝謝實驗室的所有同仁的幫助，讓我的碩士生涯充實美滿。首先，我誠摯地謝謝老師的指導，老師教導我不僅僅是化學上的專業知識或實驗的手法，更重要的是教會我做事情的態度與邏輯思考的能力，常常花很多時間來教會我如何解決問題，讓我深深的體會到老師心中對學生的關切與照顧。再來謝謝藍文婕學姊和李尉勤(阿肝)學長，學長姐讓我迅速地融入實驗室的生活，學姊在實驗上幫助我很多，她豐富的化學知識以及待人親切的性格，讓我學到很多東西。而阿肝學長是個非常有趣的人，常常帶給實驗室歡樂，讓我甚至其他人都帶來了笑容，同時讓我學會「我縮了」的口頭禪，我以後想起碩班生活有關歡笑的畫面，一定會有他的存在。謝謝高偉堯同學，在氧氣還原的領域上教會我許多東西，讓我完成我的碩論。謝謝田力文同學跟我哈啦喇迪賽，紓解彼此的壓力。謝謝邱煜翔同學常跟我討論有關電化學數據，也謝謝他花時間幫我拍 SEM。謝謝楊長穎同學，幫實驗室處理帳務的事情以及公文，在電化學上也幫了我許多。謝謝劉曉潔學妹，幫我拍 SEM 以及 XRD 的幫助。謝謝專題生胡鑫、仁懷、王崴讓我的碩士生涯充滿歡樂。

威銓 陳

2016 年 6 月 於中山化學所

摘要

替代能源的轉換與儲存的研究中，可再生能源技術非常重要，而氧氣還原反應 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 在燃料電池中扮演了關鍵角色，Pt/C 是目前最好的 ORR 催化劑，但 Pt/C 成本昂貴且穩定性差，為了降低成本與提高效率，合成可替代材料是目前研究的趨勢。

有許多研究證實，氧化鐵摻雜到碳材可以當作良好的電催化劑，不過都有動力學不良的現象，不能穩定地維持在四電子還原。在我們的研究中，有效地透過熱迴流與溶劑熱處理方式合成出催化劑。透過二甲基甲醯胺溶劑經過熱處理，具有還原效果、分散氧化石墨烯以及使 C-N 的 ORR 催化活性點含量上升，均有利於提升 ORR 催化活性，但是還是無法克服氧化鐵在電催化的缺陷，透過少許銀奈米粒子與氧化鐵的結合，有效提升材料的氧氣還原能力。比較不同 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸在氧氣還原中的效果，溶劑熱處理前加硝酸銀的效果最好，Ag/Fe₂O₃/N-graphene (Ag/FNG-ST)，藉著銀/氧化鐵的強交互作用提升吸附氧氣的能力而增強 ORR 活性。藉由協同效應的測試，我們得知 Fe₂O₃/N-graphene (FNG) 加銀奈米粒子有助於提升 FNG 動力學催化效果，從二步驟還原提升到一步驟四電子還原，電子轉移數趨近四電子轉移。我們發現二甲基甲醯胺溶劑可以使提升氧化鐵的結晶程度，有利於銀奈米粒子吸附在氧化鐵上，而催化活性來自小尺寸的銀奈米粒子長在氧化鐵上，改變氧化鐵的電子結構，增強吸附氧氣的能力，提升 ORR 催化效果。

總結來說，利用我們的方法能有效提升電催化效果，能克服氧化鐵在動力學上不良的缺點，提升為一步驟四電子還原，並使氧氣還原的催化反應偏向四電子還原，使所研究的複合材料可越趨近 Pt/C 催化劑。

關鍵字: 氧化鐵，銀奈米粒子，石墨烯，氧氣還原反應，二甲基甲醯胺

Abstract

Research on alternative energy conversion and storage of renewable energy technologies is very important. Oxygen reduction reaction (ORR) plays a key role in the fuel cells. Pt/C remains the most efficient ORR catalysts, but the high cost and poor stability limit its wide application in fuel cell technologies. We attempt to explore cheap and effective non-noble metal electrocatalysts as the alternatives to Pt-based catalyst in ORR.

Iron oxides have sluggish electron transfer kinetics for oxygen reduction in alkaline media. In our study, we have effectively developed a two-step thermal treatment to synthesize Ag/Fe₂O₃/N-graphene (Ag/FNG) catalysts. Due to its decomposition at high temperatures, DMF solvent can increase the electrocatalytic performance, nitrogen doping, graphene dispersity. Although DMF solvent ensures great enhancement in ORR performance, the natures of iron oxides still limit an overall 2-electron transfer pathway. Through the addition of a few quantity of silver ion under solvothermal treatment, Ag/FNG-ST have shown the best electrocatalytic activities because of the strong interaction of Ag/Fe₂O₃. The synergistic effect in Ag/FNG-ST displays the lowest onset potentials, higher electron transfer number ($n \sim 3.9$), and efficient mass-transport in kinetic-diffusion control region. We found that DMF solvent will result in better crystallization of iron oxides and bonding with Ag nanoparticles, which changes the electronic structure of iron oxides. This leads to the rise of binding energy to the adsorbed oxygen, which facilitates the O-O bond splitting, and improves the catalytic activities.

Key word: iron oxide, silver nanoparticle, graphene, oxygen reduction reaction, DMF

目錄

論文審定書	i
誌謝	ii
摘要	iii
Abstract.....	iv
第一章、緒論	1
1.1 研究動機.....	2
1.2 研究背景.....	3
1.2.1 燃料電池.....	3
1.2.2 氧氣還原反應 (Oxygen reduction reaction).....	5
1.2.2.1 氧氣吸附模式	8
1.2.3 石墨烯及氧化石墨烯.....	10
1.2.4 催化劑.....	13
1.2.4.1 Pt catalyst.....	13
1.2.3.2 Fe-based catalyst.....	15
1.2.3.3 Ag-based catalyst.....	17
1.2.5 催化劑設計	18
1.2.5.1 異原子(N,P,S)摻雜到石墨烯.....	18
1.2.5.2 過渡金屬與氮原子鍵結	19
1.2.5.3 銀奈米粒子的輔助	20
1.2.5.4 石墨烯載體	21
1.2.5.5 氧氣還原催化劑的合理設計	21
第二章、實驗樣品合成與測試方法	23

2.1 藥品.....	23
2.2 合成.....	24
2.2.1 製備氧化石墨烯 (graphene oxide).....	24
2.2.2 製備 FNG 和 Ag/FNG-ST 複合材料.....	25
2.2.3 製備 Ag/FNG-TR-ST , Ag/FNG-Stir	26
2.2.4 製備 Ag/rGO-PDDA 、 Ag/rGO-CTAB 和 Ag/rGO-18C	27
2.3 電化學分析方法.....	28
2.3.1 循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV).....	28
2.3.2 旋轉盤電極 (Rotation disk electrode, RDE)	29
2.3.3 旋轉環盤電極 (Rotation ring disk electrode, RRDE).....	30
第三章、研究結果	31
3.1 不同溶劑對 FNG 的影響.....	31
3.1.1 晶體結構與結構形態.....	31
3.1.2 元素組成與比例.....	33
3.2 在 DMF 溶劑下合成 Ag/FNG-ST	35
3.2.1 晶體結構與結構形態.....	36
3.2.2 元素組成.....	41
3.3 在 DMF 溶劑下合成 Ag/FNG-TR-ST 與 Ag/FNG-Stir.....	43
3.3.1. 晶體結構與結構形態.....	43
3.4 複合材料的電催化活性.....	47
3.4.1 溶劑效應對 FNG 的影響.....	47
3.4.2 ORR 的還原催化行為.....	48

3.4.3 摻雜銀奈米粒子對 FNG 的影響	49
3.4.3.1 Ag/FNG-ST 的協同效應	49
3.4.3.2 Ag/FNG-ST 的還原催化行為	51
3.4.3.3 Ag/FNG-ST 的電子轉移數	53
3.4.3.4 比較不同 Ag/Fe ₂ O ₃ 的界面接觸在氧氣還原催化的效果	56
3.4.3.5 Ag/FNG-ST 的穩定度測試	58
第四章、討論	59
4.1 溶劑對 Ag/FNG-ST 的影響	59
4.2 不同奈米結構的銀粒子對 FNG 的影響	60
4.2.1 元素比例和物理性質的影響	60
4.2.2 銀奈米粒子的影響	62
4.2.2-1 控制 Ag/rGO 的銀奈米顆粒尺寸	65
4.2.2-2 Fe ₂ O ₃ 在 Ag/FNG-ST 中的影響	67
4.2.3 銀奈米粒子的摻雜改變 Fe ₂ O ₃ 的電子結構	69
第五章、結論	71
參考文獻	72

圖目錄

圖 1-1 不同類型的燃料電池 ⁶	4
圖 1-2 氧氣在 Pt 表面的氧氣還原反應機制 ¹⁴	6
圖 1-3 氧氣在過渡金屬表面的吸附示意圖 ⁷	8
圖 1-5 氧氣還原在鹼性環境的反應途徑 ⁸ ，(a)氧氣吸附模式，左到右分別為 top end-on，bridge end-on，bridge side-on one site，bridge side-on two sites。(b)氧氣以末端方式吸附的反應途徑。(c)氧氣以雙牙配位方式吸附的反應途徑。	10
圖 1-6 由不同維度的石墨烯組成不同維度的材料，由左至右分別為零維度的富勒烯，一維度的奈米碳管、三維度的石墨 ²⁶ 。	11
圖 1-7. Lerf-Klinowski 的氧化石墨烯模型 ²⁸	12
圖 1-8. 氧化石墨烯的合成與還原 ²⁹	12
圖 1-9 金屬的氧氣鍵結能對氧氣還原活性作圖 ³³	14
圖 1-10 長時間電催化 Pt/C 催化劑(A)實驗前(B)實驗後，藍色為 Pt 奈米粒子溶解，橙色為碳材腐蝕，綠色為奈米粒子凝聚，紅色為奈米粒子從碳材脫離 ³⁴ 。	15
圖 1-11 Zhong-Shong Wu 團隊的氧化鐵複合材料在動力學上的表現 ³⁸	16
圖 1-12 Suzhen Ren 團隊的氧化鐵複合材料在動力學上的表現 ³⁹	16
圖 1-13 金屬氧化在鹼性電解質的表面氧氣還原途徑 ⁸	17
圖 1-14 用 PDDA 表面活性劑抑制銀奈米粒子聚集	17
圖 1-15 用檸檬酸鈉保護法抑制銀奈米粒子聚集	18
圖 1-16 分別有三種類型的 N 都有利於 ORR 的催化，分別為 pyridinic-like N，pyrrolic-like N，graphite-like N ⁴⁸ 。	19
圖 1-17 由鐵與氮原子同時存在的複合材料具有優秀的 ORR 活性 ⁵¹ 。	20

圖 1-18 Ag/FNG 催化劑設計示意圖	22
圖 2-1 氧化石墨烯	24
圖 2-2 Ag/FNG-ST 的合成示意圖	25
圖 2-3 三個不同 Ag/Fe ₂ O ₃ 的界面接觸之 Ag/FNG 示意圖	26
圖 2-4 各個界面活性劑之分子式	27
圖 2-5 旋轉盤電極示意圖 ⁵³	29
圖 2-6 旋轉環盤電極示意圖 ⁶⁰	30
圖 3-1 掃描式電子顯微鏡圖:(a)FNG-DMF (b) FNG-EtOH	32
圖 3-2 X 射線繞射分析圖: (a) FNG-DMF (b)FNG-EtOH，菱形對應到 Fe ₂ O ₃ (Hematite ,JCPDS 89-0599)	32
圖 3-3 穿透式電子顯微鏡圖:(a)FNG-DMF(b)FNG-EtOH	32
圖 3-4 C 1s 之 X 射線光電子能譜圖:(a)FNG-DMF(b)FNG-EtOH	34
圖 3-5 N 1s 軌域與 Fe 2p 軌域之 X 射線光電子能譜圖:(a)FNG-DMF (b)FNG-EtOH (c)FNG-DMF (d)FNG-EtOH	35
圖 3-6 掃描式電子顯微鏡圖:(a) Ag/FNG-ST (b)FNG-DMF(c) Ag/rGO (d)為 Ag/FNG-ST 之 EDS 圖。	38
圖 3-7 X 射線繞射分析圖:(a) Ag/FNG-ST (b)FNG-DMF(c) Ag/rGO，菱形對應到 Fe ₂ O ₃ (Hematite ,PDF 89-0599)，星形對應到 Ag (Silver ,PDF 87-0720)	38
圖 3-8 穿透式電子顯微鏡圖:(a) Ag/FNG-ST(b) Ag/FNG-ST 中大尺寸(60-70 nm)顆 粒之 HRTEM，為 Fe ₂ O ₃ 的 d ₁₀₄ =0.27 nm。(c)與(d)分別為 Ag/FNG-ST 中小尺寸 (~5 nm)與(~15 nm)顆粒之 HRTEM，分別為 Ag 粒子的 d ₁₁₁ =0.23 nm 與 d ₂₀₀ =0.20 nm。(e)Ag/FNG-ST 之粒徑分佈圖(Fe ₂ O ₃)。(f)Ag/FNG-ST 之粒徑分佈圖(Ag)。	39

圖 3-9 穿透式電子顯微鏡圖: (a) Ag/rGO。 (b) Ag/rGO 之粒徑分佈圖。 (c) FNG-DMF。 (d) FNG-DMF 之粒徑分佈圖。	40
圖 3-10 Ag/FNG-ST 之 X 射線光電子能譜圖: (a)C 1s 軌域 (b)N 1s 軌域 (c)Ag 3d 軌域 (f)Fe 2p 軌域。	42
圖 3-11 掃描式電子顯微鏡圖: (a) Ag/FNG-TR-ST (b) Ag/FNG-Stir	44
圖 3-12 X 射線繞射分析圖: (a)Ag/FNG-TR-ST (b)Ag/FNG-Stir，菱形對應到 Fe_2O_3 ，星形對應到 Ag (Silver, PDF 87-0720)	44
圖 3-13 穿透式電子顯微鏡圖: (a) Ag/FNG-TR-ST (b) Ag/FNG-TR-ST 之粒徑分布圖 (c)Ag/FNG-Stir (d) Ag/FNG-Stir 之粒徑分布圖。	45
圖 3-14 熱迴流結束之 Ag/FNG-ST 和 Ag/FNG-TR-ST 的 XRD 和 TEM，只有 Ag/FNG-TR-ST 在熱迴流有 Ag 顆粒存在。	46
圖 3-15 不同溶劑之催化劑 CV 圖: (a)FNG-DMF (b)FNG-EtOH (c) Fe_2O_3	47
圖 3-16 不同溶劑之氧氣還原行為比較: (a)FNG-DMF 之 RDE 圖 (b)FNG-EtOH 之 RDE 圖 (c)兩者之 RRDE 圖 (d)電子轉移與過氧化氫產率圖	49
圖 3-17 各催化劑之 CV 圖: (a) Ag/FNG-ST (b)Ag/rGO (c) FNG-DMF，在飽和氮氣 (虛線)和飽和氧氣(實線)的 0.1 M KOH 水溶液條件下，進行 ORR 活性測試	50
圖 3-18 各催化劑之比較: (a) Ag/FNG-ST 之 RDE 圖，在旋轉速率範圍從 400 rpm 掃到 2025 rpm，以及 5 mV/s 的掃速條件下，並在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液進行 (b)各催化劑在 1600 rpm 之 RDE 圖 (c)催化劑之 Tafel 圖 (d)催化劑之阻抗圖。	53
圖 3-19 各催化劑之比較: (a)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液中，1600 rpm 的旋轉速率下的 LSV 測試催化劑之 RRDE 圖 (b)催化劑之環電流圖 (c)催化劑之過氧化氫產率圖 (d)催化劑之電子轉移數圖。	54

圖 3-20 比較三個不同控制 Ag/Fe ₂ O ₃ 的界面接觸:(a)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液中，1600 rpm 的旋轉速率下的 LSV 測試催化劑之 RRDE 圖 (b)催化劑之過氧化氫產率圖 (c)催化劑之電子轉移數圖。.....	57
圖 3-21 測試催化劑之穩定度圖，比較 Ag/FNG-ST 與 Pt/C(20 wt%)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 溶液下用 LSV 方法測試第 1 次與第 501 次	58
圖 4-1 EtOH 對 Ag/FNG-ST 的影響:(a)Ag/FNG-ST-EtOH 之 TEM 圖(b)不同溶劑之 XRD 圖(c)不同溶劑之 RDE 比較圖(d)不同溶劑之電子轉移數比較圖.....	60
圖 4-2 比表面積分析圖:(a)Ag/FNG-ST (b)Ag/FNG-TR-ST	61
圖 4-3 Ag/FNG-ST 之不同 Ag 離子濃度之 TEM 圖:(a)0.05 M(b)0.1 M(c)0.2 M ...	62
圖 4-4 Ag/FNG-ST 在冰浴下浸泡濃硝酸移去 Ag 奈米粒子與 Ag/FNG-ST 的比較: (a)Ag-remove Ag/FNG-ST 之 TEM 圖(b)浸泡濃硝酸後的 XRD 圖，紅色菱形對應到 Fe ₂ O ₃ (Hematite ,JCPDS 89-0599)，藍色心形對應到 Fe _{1.966} O _{2.963} (Maghemite ,JCPDS 89-5894)，黑色星形對應到 N-rGO 的衍射峰，綠色星形可能是 graphite (002) (c)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液中，1600 rpm 的旋轉速率下的 LSV 測試催化劑之 RDE 圖(d)催化劑之電子轉移數。.....	64
圖 4-5 穿透式電子顯微鏡:(a)Ag/rGO-18C (b) Ag/rGO-18C 之粒徑分布 (c)Ag/rGO-CTAB (d) Ag/rGO-CTAB 之粒徑分布 (e)Ag/rGO-PDDA (f) Ag/rGO-PDDA 之粒徑分布	66
圖 4-6 不同界面活性劑的 Ag/rGO 並且與 Ag/FNG-ST 比較: (a)不同大小的銀奈米粒子的 Ag/rGO 之 RDE 圖(b)小尺寸 Ag/rGO 與 Ag/FNG-ST 的 RDE 圖(c) 小尺寸 Ag/rGO 與 Ag/FNG-ST 的 RRDE 圖(d) 小尺寸 Ag/rGO 與 Ag/FNG-ST 的電子轉移數圖	68
圖 4-7 Fe 2p 軌域之 X 射線光電子能譜圖:(a)不同階段加硝酸銀的 Ag/FNG (b)Fe 2p _{3/2} 之訊號放大圖	70

圖表目錄

表 3-1 FNG-DMF 和 FNG-EtOH 的元素比例	33
表 3-2 FNG 和 FNG-EtOH 各自四個類型碳的比例	34
表 3-3 C 1s 與 N 1s 的原子百分比	42
表 3-4 不同溶劑之催化劑之 ORR 活性比較表.....	48
表 3-5 各催化劑之 ORR 活性比較表.....	50
表 3-6 各個文獻的複合材料的 ORR 效果.....	55
表 4-1 不同階段加硝酸銀的 Ag/FNG 之金屬比例和 BET 分析數據	61

第一章、緒論

人類對石油過度的依賴，使石油逐漸消耗殆盡，導致能源危機逐漸浮現在檯面上，同時石油的使用會產生大量溫室氣體以及汙染，隨著環保意識抬頭，讓人們對研發可替代的再生能源越來越重視。

再生能源包括太陽能、風力、水力、生質能、燃料電池等，雖然每個再生能源都有其優點與應用，不過都有其限制的存在，像是太陽能受到時間跟環境的侷限，而風力、水力受到地形限制，其中燃料電池為最具有發展潛力的再生能源，因為其有許多的優點，包括較高的能源轉換效率、方便性以及低汙染，所以近年來對燃料電池的研究與開發越來越受到人們的重視，在目前的市場上，已經成功的把燃料電池應用在油電混合車及電動車中，對燃料電池的需求以及應用也越來越大。

1.1 研究動機

在替代能源的轉換與儲存的研究中，可再生能源技術非常重要，像是燃料電池的陰極反應，氧氣還原反應(Oxygen Reduction Reaction)，就扮演了關鍵角色，同時也是金屬-空氣電池與水分解中的重要反應^{1,2}，所以有效催化氧氣還原的研究備受矚目。根據氧氣還原反應，快速進行四電子轉移的催化行為是主要的挑戰，而白金(Pt)是目前最好的催化劑，在燃料電池中常使用白金-碳材料作為氧氣催化的觸媒催化劑，但是在應用中有一定的侷限性，因為成本昂貴且穩定性差³，研究可降低成本與提高效率的可替代材料是目前的趨勢。

1.2 研究背景

1.2.1 燃料電池

燃料電池原理在 1838 年所提出，經過 William Robert Grove 爵士在 1839 年發現電解水的逆反應可以產生電能的現象，製備出第一個燃料電池，當時稱做氣體伏特電池(gas voltaic battery)⁴，後來在 1950 年代的太空探索任務中，由 W. Thomas Grubb 與 Leonard Niedrach 在燃料電池上的研究，成為第一個應用在商業的 Grubb-Niedrach fuel cell。隨著石化能源危機以及環保意識抬頭，可當作替代能源的燃料電池逐漸受到注目，並且逐漸應用在民間生活中。燃料電池主要透過電解質和燃料的不同來分類，依類型會產生不同的溫度以及化學反應，由於燃料電池運作產生溫度的不同可進一步的分類⁵，屬於低溫範圍(50-250°C)的燃料電池為 PEMFC、AFC、PAFC，而屬於高溫範圍(650-1000°C)的燃料電池為 MCFC、SOFC，如圖 1-1⁶。下列對各類型燃料電池的優缺點以及應用性做簡易的說明。

(1) 質子交換膜燃料電池 (Proton exchange membrane fuel cell , PEMFC)

主要是以固態高分子膜為電解質，具有質子優良導體的性質，使質子從陽極轉移到陰極，同時是電子絕緣體，使電子從外線路傳遞。電池運作溫度低於 100°C，可應用於商業及運輸方面，同時具有功率大、啟動迅速的優點。但是用白金當作催化劑，所以價格比較昂貴，而且會被一氧化碳毒化以及發電效率不佳(40~50%)。

(2) 鹼性燃料電池 (Alkaline fuel cell , AFC)

以氫氧化鉀當做電解質，反應產生氫氧根離子並從陰極轉移到陽極，是早期應用在太空任務的燃料電池。電池運作溫度低於 100°C，有最好的發電效率(~70%)，但是用白金當作催化劑以及純氧為燃料，價格昂貴，而且會被二氧化碳毒化，所以需要封閉的系統與空氣隔絕。

(3) 磷酸燃料電池 (Phosphoric acid fuel cell , PAFC)

以磷酸為電解質，反應會產生 170-200℃ 的高溫，發電效率較低(~40%)，跟 PEMFC 有相同的缺點，價格昂貴且容易被一氧化碳毒化，目前應用在大型發電機組上。

(4) 熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten carbonate fuel cell , MCFC)

以含有碳酸根離子的碳酸鉀或碳酸鋰為電解質，藉由在陽極的碳酸根離子與氫氣反應，驅動電池的運作。以鎳做為催化劑，比其他類型燃料電池便宜許多，不過 MCFC 須在 600-700℃ 下運作，而且耐用性較差。

(5) 固態氧化物燃料電池 (Solid oxide fuel cell , SOFC)

以氧化鈮穩定氧化鋯的固態陶瓷材料做為電解質，電池運作溫度約 1000℃。由於氧化物的重整能力強，不完全需要使用氫燃料，可以用甲烷或一氧化碳取代，發電效率約 50%，不過運作時會產生高溫，所以對材料的耐熱性非常要求。

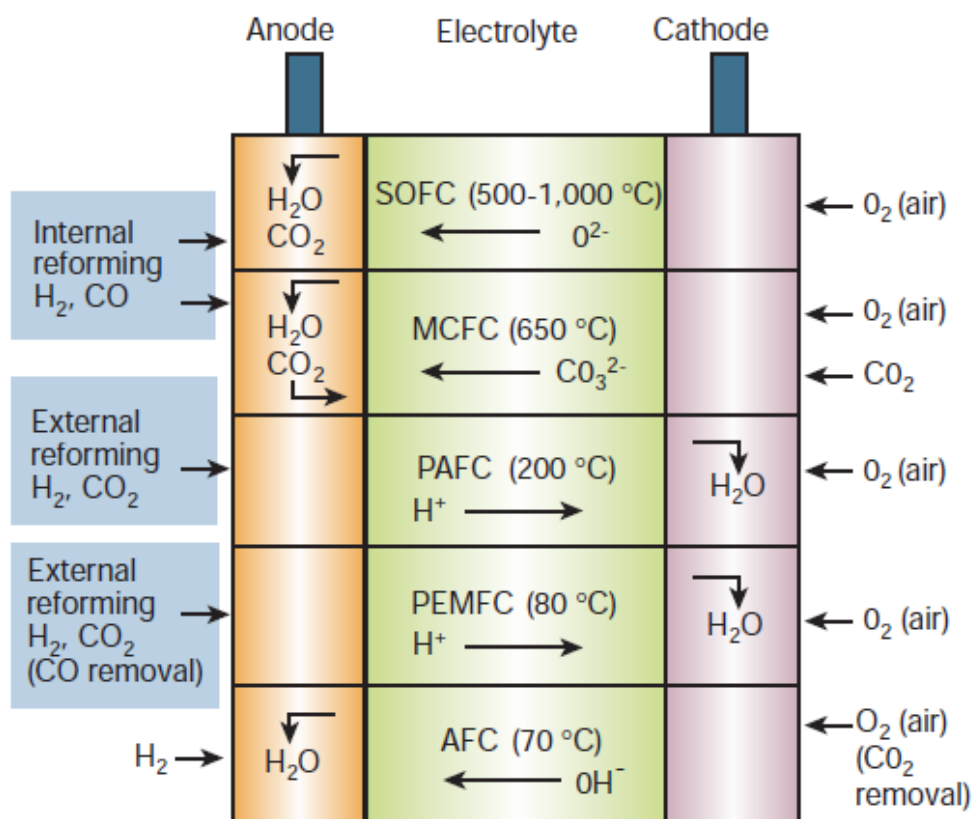


圖 1-1 不同類型的燃料電池⁶

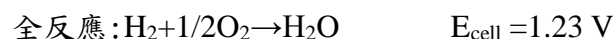
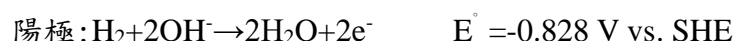
1.2.2 氧氣還原反應 (Oxygen reduction reaction)

燃料電池是藉由氫氣與氧氣的氧化還原反應產生電能和水分子，在陽極進行氫氣的氧化反應，在陰極進行氧氣的還原反應，根據酸鹼條件其半反應有所不同⁷⁻⁹。

在酸性環境下其半反應為：

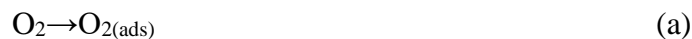


在鹼性環境下其半反應為：



兩者的全反應皆相同，而文獻指出鹼性環境有利於氧氣還原進行，鹼性燃料電池比酸性更具有優勢^{10,11}，包括鹼性的陰極還原反應電位較低，有利於還原進行，以及鹼性環境下為陽極產生水分子而不是陰極，避免陰極催化劑因長期使用而受損。目前在燃料電池的研發上，主要研究如何提升陰極的還原反應效果，是因為陰極還原反應比陽極氧化反應更不容易進行，加強陰極的氧氣還原能力有利於燃料電池的運作^{3,12}。

氧氣還原反應是一個複雜的反應涉及電解液的 pH 值或濃度不同，而有不同的反應機制，氧氣還原的機制已經有許多文獻研究¹³⁻¹⁵，氧氣還原會有兩類型的還原途徑以不同速率同時發生，以四電子途徑直接還原成水分子，另一個途徑為二電子途徑經過兩次還原成水分子，中間會產生過氧化氫的中間物，所以氧氣還原反應是數個基本步驟的多電子的過程，涉及不同反應中間體的產生。一開始認為氧氣還原的電子轉移途徑，以鹼性下的玻璃碳電極為例子⁷：



玻璃碳電極先進行二電子氧氣還原產生 H_2O_2 後，再施以更大的電壓還原成水，下標”ads”表示其物種吸附在電極表面， $[\text{O}_{2(\text{ads})}]^-$ 為惰性的超氧根離子， $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ 為比較具有活性的超氧根離子。而 Taylor 團隊發現在 $\text{pH} < 10$ 的速率決定步驟為反應(b)，在 $\text{pH} > 10$ 的速率決定步驟為反應(c)¹⁶。後來透過旋轉環盤電極方法測試氧氣還原反應，目前以氧氣在金屬 Pt 表面的還原機制為大家所採用，其反應機制示意圖 1-2¹⁴。

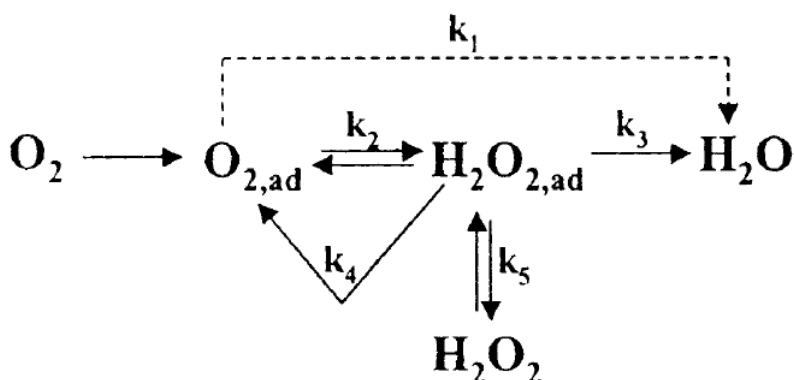
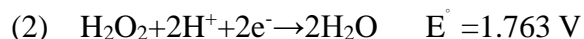
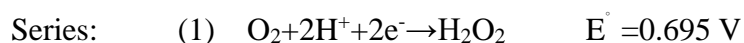
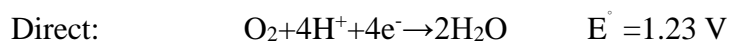


圖 1-2 氧氣在Pt表面的氧氣還原反應機制¹⁴

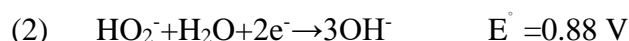
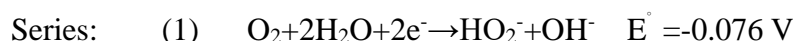
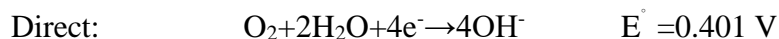
氧分子吸附在電極表面，可能直接進行四電子還原成水的速率常數為 k_1 ，也可能經過二電子還原成 $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$ (速率常數為 k_2)，吸附的過氧化氫可能還原成水(k_3)也可能裂解形成吸附的氧氣(k_4)或者脫附離開電極表面溶於電解液中(k_5)。

氧氣還原反應容易受到 pH 值的影響，在不同 pH 的環境會有不同的半反應以及中間物⁷，其反應如下：

酸性環境中



鹼性環境下



在酸性環境中，氧氣可能直接進行四電子還原成水，也可能經過間接的方式先進行二電子還原，產生過氧化氫後再二電子還原成水，其中 H_2O_2 中間物會溶於電解液中。在鹼性環境中，氧氣可能直接進行四電子還原成氫氧根離子，也可能經過間接的方式先進行二電子還原，產生過氧化氫根離子後再二電子還原成氫氧根離子，其中過氧化氫根離子中間物會溶於電解液中。不管酸鹼環境的氧氣還原反應，如果進行二電子還原途徑都會有中間物產生，而中間物可能會裂解成 O_2 或溶於電解液中，造成電位的損失以及毒化燃料電池，而直接進行四電子還原途徑則沒有這些缺點，所以氧氣還原反應最好的反應途徑為四電子途徑^{17,18}。

1.2.2.1 氧氣吸附模式

有效進行氧氣還原反應涉及到氧氣分子的吸附方式，藉由氧氣與催化劑表面的相互作用而削弱 O=O 雙鍵，所以不同的氧氣吸附模式會影響 ORR 的反應途徑。由學者 Yeager 等人提出過渡金屬氧化物的表面與氧氣電催化的三種交互作用的類型⁷，如圖 1-3。

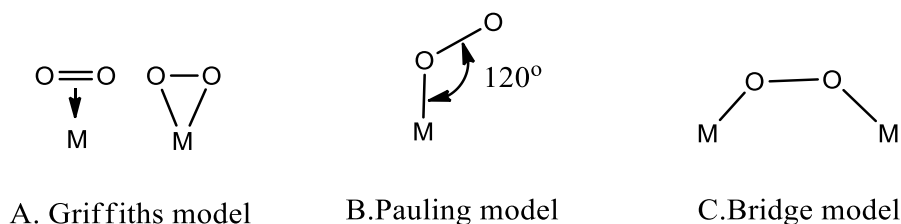


圖 1-3 氧氣在過渡金屬表面的吸附示意圖⁷

A. Griffiths model:

氧氣分子的 π 軌域和過渡金屬的 dz^2 軌域相互作用，由過渡金屬的 dxz 或 d_{yz} 軌域上的電子 back bonding 到氧氣的 π^* 軌域，使 O-O 鍵長度變長導致 O-O 鍵變弱。質子的添加使過渡金屬價數增加導致吸附的氧分子解離，接著進行四電子的還原反應，即圖 1-4 之 pathway I 所示。

B. Pauling model

氧氣分子以末端方式吸附在過渡金屬的表面，氧氣的 π 軌域與過渡金屬的 dz^2 軌域進行交互作用，部分電荷轉移隨著超氧化物與過氧化物的中間體產生，此模式有生成水的四電子還原途徑以及生成過氧化氫的二電子還原途徑，即圖 1-4 pathway II 所示。

C. Bridge model

氧氣分子以橋式方式吸附在不同位置的過渡金屬上，過渡金屬的 d 軌域填到氧氣的 π^* 軌域，造成 O-O 鍵變長。金屬吸附氧氣的質子化行為類似 Griffiths model，接著進行四電子還原的途徑，即圖 1-4 之 pathway III 所示。

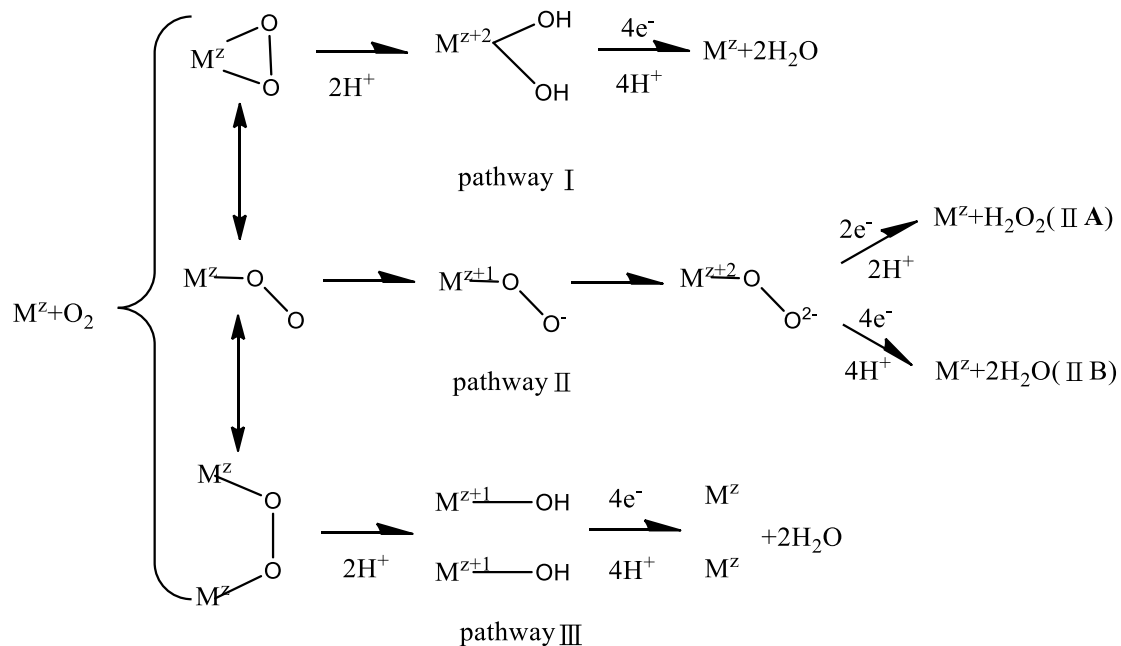


圖 1-4 氧氣還原在酸性環境的反應途徑⁷

學者 Yeager 總結一些有關 ORR 催化劑的反應途徑，像是進行 pathway I 的四角錐體的 Fe(II) 或 Fe(III) 化合物；pathway II 的石墨等碳材；pathway III 的過渡金屬氧化物以及白金，並且認為複合材料催化劑會同時發生 2 種以上的反應途徑。上述氧氣還原途徑是在酸性環境下的推論，近年來主要研究 ORR 在鹼性環境下的效果，鹼性環境對 ORR 較為有利在前述章節已有說明，而鹼性的氧氣吸附模式與反應途徑與酸性類似^{19,20}，只是鹼性環境的 ORR 為氧氣還原成 OH^- ，如單一個氧原子以末端方式吸附在過渡金屬表面上，則過渡金屬表面生成過氧化物以及產生 OH^- ，進行二電子反應途徑產生 HO_2^- ；兩個同時配位的氧原子吸附在過渡金屬表面上，則有利氧氣分解並直接進行四電子反應途徑產生 OH^- ，如圖 1-5⁸。

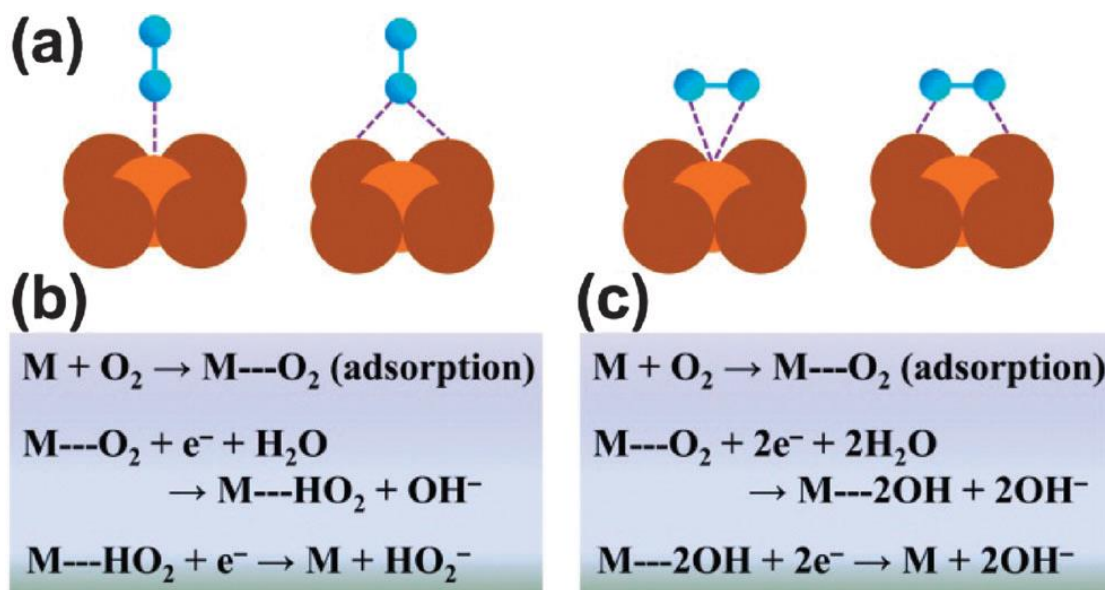


圖 1-5 氧氣還原在鹼性環境的反應途徑⁸，(a)氧氣吸附模式，左到右分別為 top end-on，bridge end-on，bridge side-on one site，bridge side-on two sites。(b)氧氣以末端方式吸附的反應途徑。(c)氧氣以雙牙配位方式吸附的反應途徑。

1.2.3 石墨烯及氧化石墨烯

載體材料會對活性金屬奈米粒子的催化行為造成影響，不同的載體會使金屬奈米粒子的分散性和粒徑大小有所不同，同時載體材料的導電性以及表面積的性質可以與金屬奈米粒子有共催化效果，可以提升金屬奈米粒子的催化活性和穩定性^{21,22}。已經有需多研究證實，過渡金屬氧化物摻雜進碳材被當作良好的電催化劑，應用在鹼性溶液的 ORR 中，如 CoO_x/C ²³， MnO_x/C ²⁴， FeO_x/C ²⁵。

石墨烯是石墨材料的單層二維平面晶體，碳原子以 sp^2 鍵形成六角蜂窩狀結構，由不同維度的石墨烯組成不同維度的材料²⁶，像是石墨烯包覆起來的零維富勒烯、捲曲的石墨烯形成一維的奈米碳管，以及堆疊成三維的石墨，如圖 1-6，石墨烯具有豐富的自由 π 電子在 sp^2 混成的碳原子上，擁有優秀的電子遷移率、高表面積、良好的導電率等性質，以石墨烯載體與金屬奈米粒子結合可以有效提升電化學催化效果。

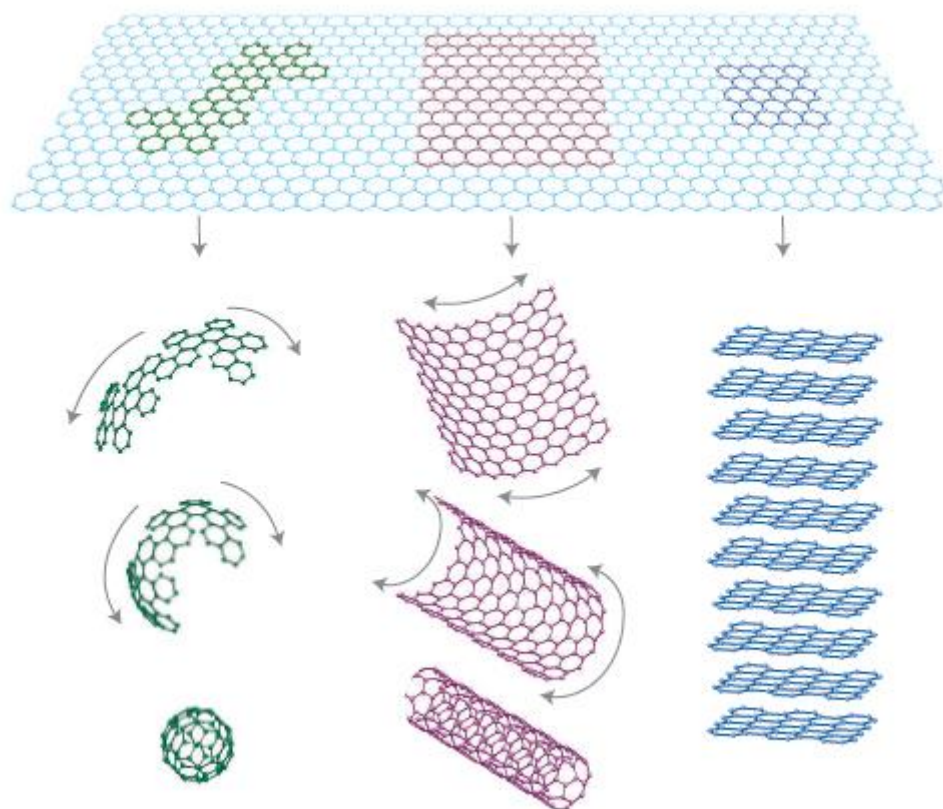


圖 1-6 由不同維度的石墨烯組成不同維度的材料，由左至右分別為零維度的富勒烯，一維度的奈米碳管、三維度的石墨²⁶。

氧化石墨烯為豐富的含氧官能基的石墨烯，因為石墨是很多層石墨烯堆疊而形成，不容易剝離出單層的石墨烯，透過氧化石墨的方式，讓石墨烯長上許多含氧官能基，破壞石墨烯層與層之間的吸引力，透過超音波震盪後，獲得單層或數層的氧化石墨烯。用化學剝離法製備氧化石墨烯，常見的方法是透過 Hummers' 法²⁷ 將石墨加入濃硫酸與過錳酸鉀中進行超酸的處理，此方法可以大量合成出氧化石墨烯，同時具有方便、低成本、省時的優點。氧化石墨烯為層狀化合物，根據最近的研究，其結構是每個單層為多含氧官能基的網狀骨架，而目前公認的結構模型為 Lerf 和 Klinowski 學者提出的 Lerf-Klinowski 模型²⁸，如圖 1-7，認為氧化石墨烯含有兩種區域以隨機分佈的方式，一為沒有含氧官能基的 sp^2 碳混成的石墨烯，二為含氧官能基的 sp^3 碳混成的六元環，兩種區域比例隨著氧化石墨烯的氧化程度不同有所變化。在 LK 模型中，氧化石墨烯的含氧官能基包含兩側的羥基和 1,2-環氧

基，以及邊緣的羧酸基。由於氧化石墨烯是非導電的化合物，需要經過還原劑或水熱等還原方法變成 reduced graphene oxide (rGO)，還原過後的氧化石墨烯可以視作是石墨烯的複合材料²⁹，如圖 1-8。

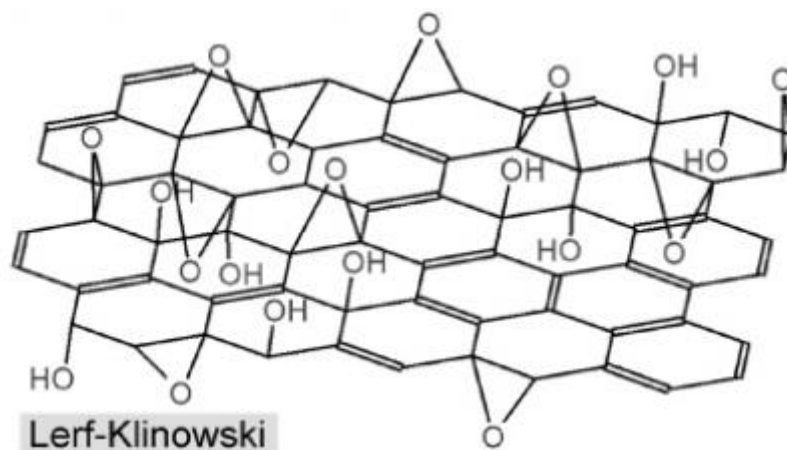


圖 1-7. Lerf-Klinowski的氧化石墨烯模型²⁸

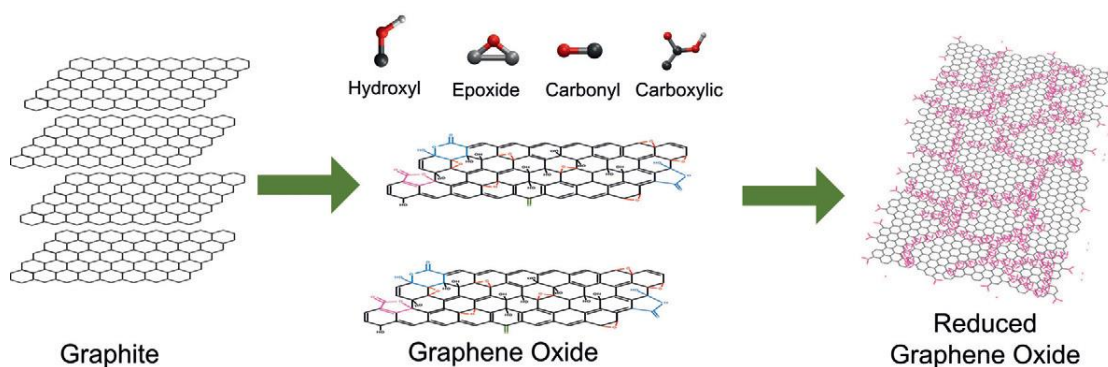


圖 1-8. 氧化石墨烯的合成與還原²⁹

1.2.4 催化劑

1.2.4.1 Pt catalyst

鉑(Pt)是目前最好的氧氣還原反應的催化金屬，可以快速且直接產生四電子轉移，有利於氧氣還原進行。Adzic et. al.指出催化材料的 ORR 活性取決於金屬的 d-band center³⁰，會影響 O-O 鍵斷裂的傾向和氧氣吸附的能力。當金屬具有強的氧氣吸附能力，容易使 O-O 鍵斷裂，但是氧化中間體不容易脫附，導致 ORR 的活性下降，如 Ru、Ir、Rh 和 Pd，而金屬具有弱的氧氣吸附能力，雖然氧化中間體容易脫附，但是 O-O 鍵不容易斷裂，也會導致 ORR 活性降低，如 Ag 和 Au。因此，O-O 鍵斷裂的動力學速度與氧化中間體的電還原之間的最佳平衡，是達到最好的 ORR 活性的關鍵。Norskov et. al.利用理論計算方式，整理出 d-band center 理論可用來推測氧氣在金屬表面吸附性的能力，該理論認為過渡金屬 d band 的中心是化學反應性與吸附能具有相關性，探討催化金屬表面電子結構的變化與氧氣吸附能力的關係，透過觸媒金屬的 d 層電子結構與氧氣的交互作用，而影響 Metal-O₂ 的鍵結能力導致氧氣還原的活性有所變化^{31,32}。結合上述說明，整理出火山形狀的氧氣還原活性-氧氣結合能的圖形³³，如圖 1-9。圖 1-9 左側金屬氧氣吸附能力較好，ORR 活性受限制在金屬表面比較難移除氧化中間體，而越右側的金屬吸附氧氣能力越弱，越難使 O-O 鍵斷裂，故金屬催化氧氣還原反應的效果而言，Pt 效果最好。

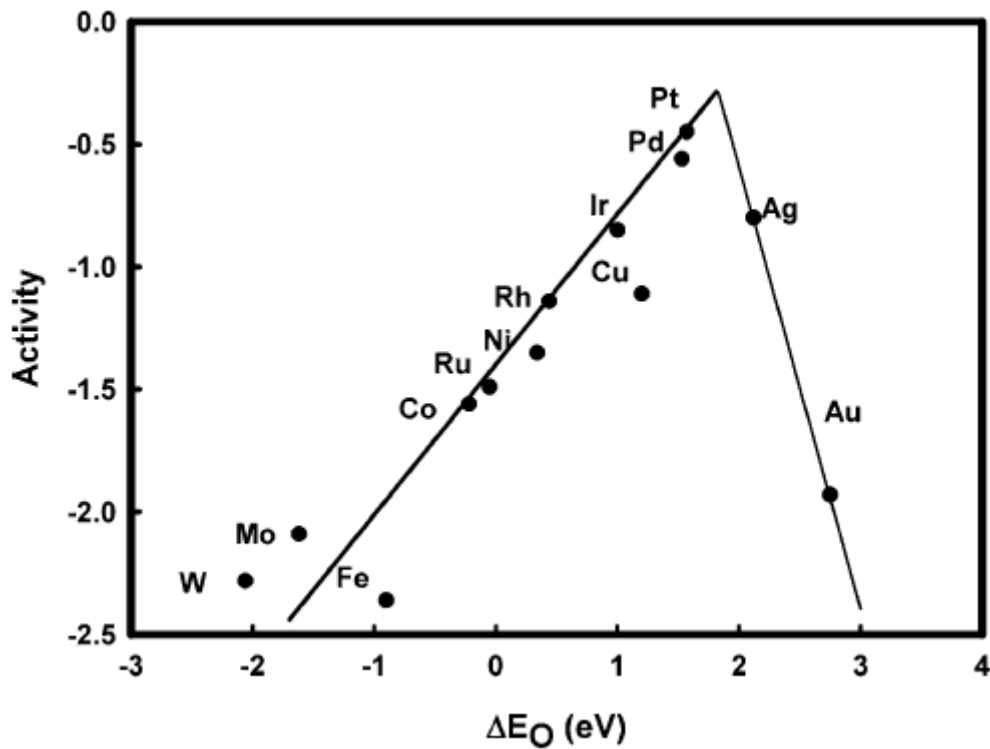


圖 1-9 金屬的氧氣鍵結能對氧氣還原活性作圖³³

由於 Pt 是稀有金屬，價格非常昂貴，為了減少 Pt 的使用量並且能應用在燃料電池的陰極催化劑，使用碳材當作觸媒金屬的載體，如 Pt/C，碳材具有高比表面積及良好的導電性等特性，同時增加金屬分散性以及共催化效果，目前常用 Pt/C 當作燃料電池的陰極催化劑，不過 Pt/C 的穩定性不佳，因為 Pt/C 經過長時間的電催化反應會有四種不同降解途徑，如圖 1-10，包括碳材載體的氧化腐蝕、Pt 奈米粒子催化後凝聚變大、Pt 奈米粒子溶解以及脫離，使催化活性下降³⁴。

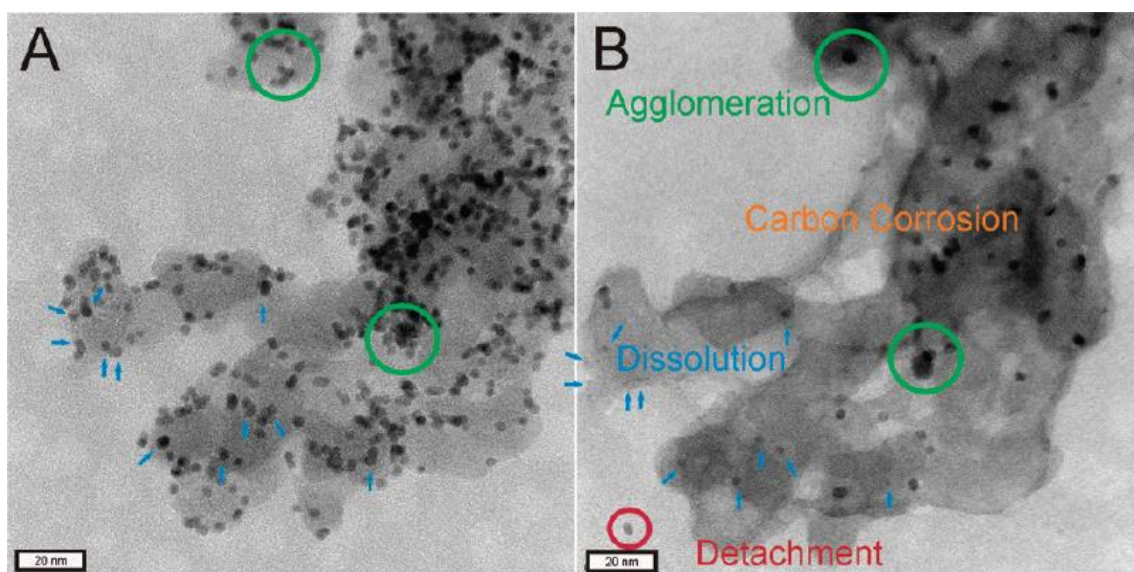


圖 1-10 長時間電催化 Pt/C 催化劑(A)實驗前(B)實驗後，藍色為 Pt 奈米粒子溶解，橙色為碳材腐蝕，綠色為奈米粒子凝聚，紅色為奈米粒子從碳材脫離³⁴。

1.2.3.2 Fe-based catalyst

鐵元素是目前的地球中最豐富的元素之一，與其他過渡金屬比較相對便宜，而氧化鐵的穩定性比Pt好很多，許多研究指出以Iron-based的材料來當ORR催化劑的潛力^{35,36}。因為有些燃料電池(SOFC)的運作會產生高溫，金屬氧化物催化劑比分子催化劑更適合當作燃料電池的陰極催化劑³⁷。不過氧化鐵在動力學中表現較為低靡，在Zhong-Shong Wu的研究中³⁸，氧化鐵的複合材料在ORR反應裡有優秀的效果，不過催化行為偏向兩步驟還原，在低電壓下的電子轉移數較低，而其他氧化鐵的文獻中的電催化行為也是相同表現³⁹，如圖1-11、圖1-12。如前面所述，氧氣還原反應是複雜的還原過程，牽扯到氧氣還原活性、電子轉移速率、 $2e^-/4e^-$ 還原途徑的選擇性等，在鹼性環境下的金屬氧化物的ORR機制，通過表面氧原子配位的電荷補償使表面陽離子電荷減少，根據前面鹼性的氧氣還原機制，整理出四步驟的過渡金屬氧化物的表面氧氣還原途徑¹⁸，包括表面氫氧根離子位移、表面過氧化物生成、表面氧分子生成以及表面氫氧根離子再生，而 O^{2-}/OH^- 轉移和 OH^- 再生是ORR動力學的速率決定步驟⁴⁰，如圖1-13。在燃料電池的應用上，若ORR過程中不是直接進行四電子轉移，也就是說明反應其間有相對高的機率進行二電子轉移，產生過氧化氫進而毒化燃料電池⁹。

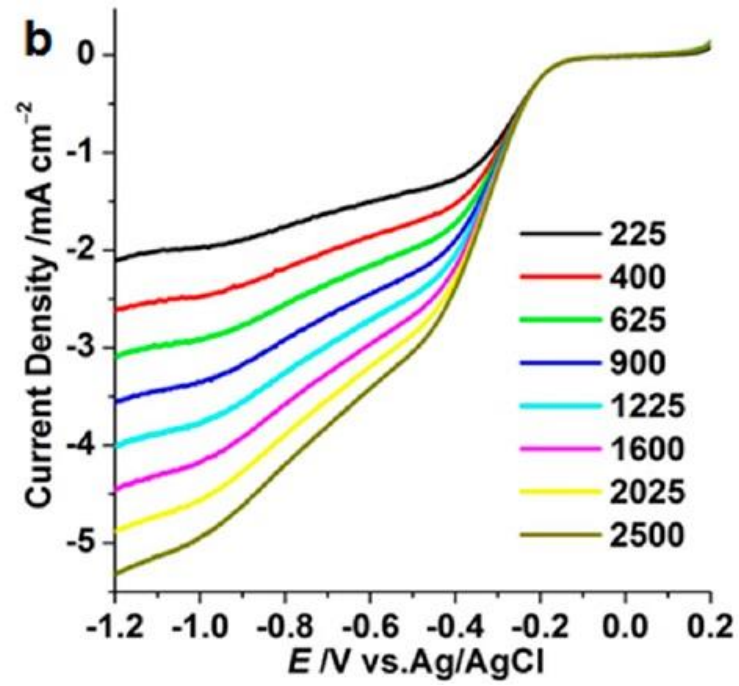


圖 1-11 Zhong-Shong Wu團隊的氧化鐵複合材料在動力學上的表現³⁸

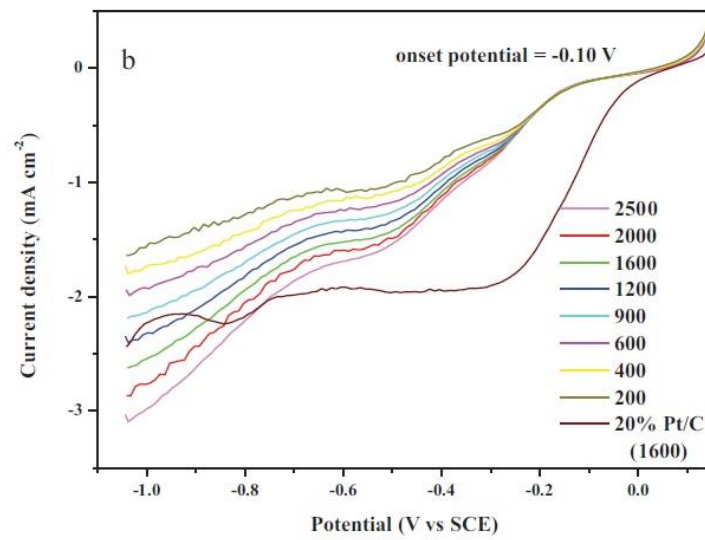


圖 1-12 Suzhen Ren團隊的氧化鐵複合材料在動力學上的表現³⁹

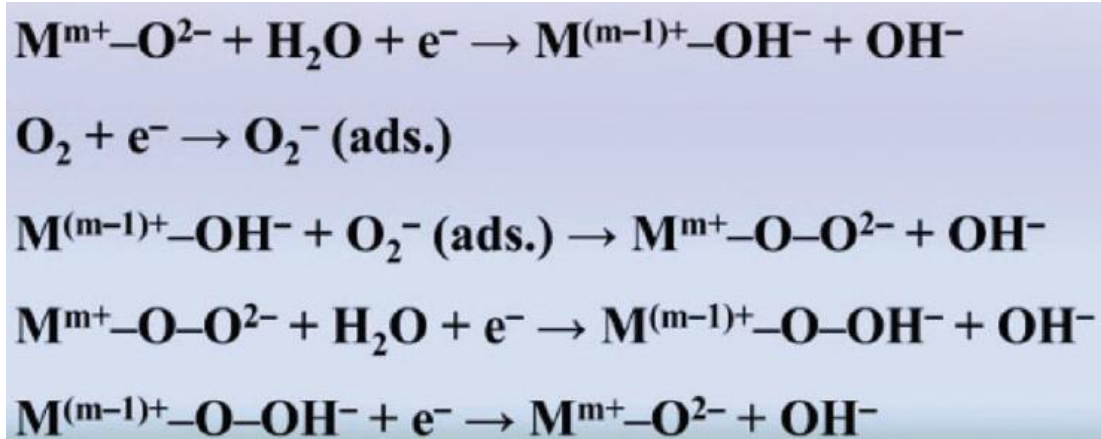


圖 1-13 金屬氧化在鹼性電解質的表面氧氣還原途徑⁸

1.2.3.3 Ag-based catalyst

在 ORR 催化反應中，相關報導指出 Ag 具有傑出的 ORR 效果，因為 Ag 本身有良好導電度，能有效降低電阻提升電化學活性⁴¹。在貴金屬中(Ag、Au、Pd)，Ag 價格相對便宜以及在鹼性環境中有良好的穩定性，所以在替換 Pt 的金屬中，Ag 為有前途的 ORR 催化劑⁴²。然而，因為 Ag 奈米粒子的表面能⁴³在液相中進行還原時容易聚集，而且顆粒大小不易控制，導致催化活性降低，通常是加表面活性劑⁴⁴，如圖 1-14，或在低溫下進行合成，亦或先合成出膠體粒子再進行二次加工的方式⁴⁵，如圖 1-15，可以有較佳分散性及可控制 Ag 奈米顆粒大小。透過適當的合成方法，所形成 Ag 奈米粒子的複合材料，可以有效提升 ORR 的活性。

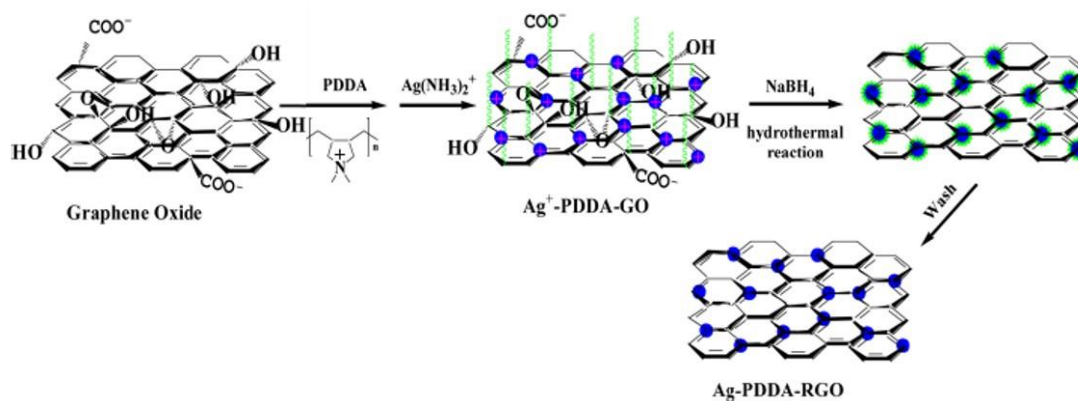


圖 1-14 用PDDA表面活性劑抑制銀奈米粒子聚集

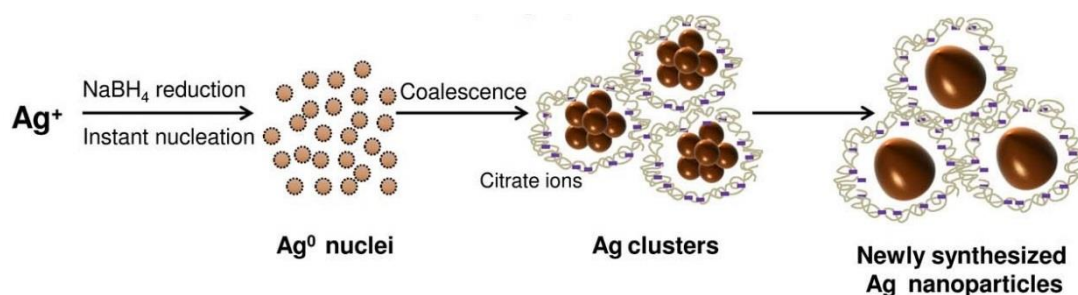


圖 1-15 用檸檬酸鈉保護法抑制銀奈米粒子聚集

1.2.5 催化劑設計

為了有效提升氧氣還原反應的效果，常使用 Pt/C 當作燃料電池的陰極催化劑，但是 Pt/C 價格昂貴且電催化的穩定性差，為了克服 Pt/C 的問題，設計可取代的非貴金屬催化劑，具有可直接四電子還原催化行為以及良好的催化穩定性的效果，藉由氧氣還原催化的文獻，整理歸納出有利於提升氧氣還原催化的因素，合理且有效地設計 ORR 的催化劑。

1.2.5.1 異原子(N.P.S)摻雜到石墨烯

在之前的敘述已經介紹過石墨烯，碳原子以 sp^2 混成排列並含有豐富的自由 π 電子，具有氧氣還原催化的潛力。具有豐富電子的氮摻雜進奈米碳材，氮原子以共軛方式提供孤對電子對使碳的 π 電子被活化，N 原子電負度高於碳原子，使碳原子偏正電荷可以更加還原氧氣分子⁴⁶。在 Yu Zhao et. al. 提出異原子的摻雜會改變 sp^2 碳原子⁴⁷，破壞 sp^2 碳原子的電中性，造成有利於氧氣吸附的電荷位置，使 ORR 的電催化效果上升，不管是豐富電子的摻雜(如氮原子)，還是缺乏電子的摻雜(如硼原子)，如圖 1-16。

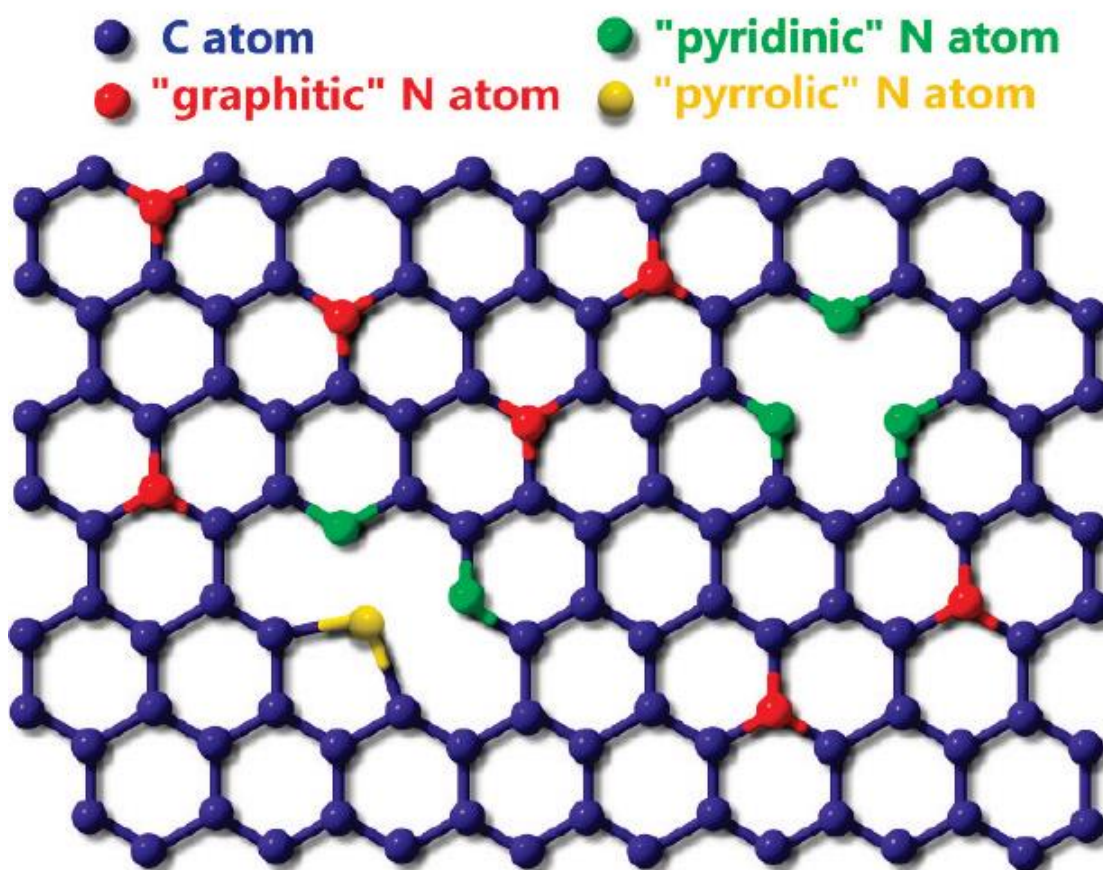


圖 1-16 分別有三種類型的 N 都有利於 ORR 的催化，分別為 pyridinic-like N，pyrrolic-like N，graphite-like N⁴⁸。

1.2.5.2 過渡金屬與氮原子鍵結

在 1964 年由 Jasinski 學者研究出酞菁鈷 (metal-nitrogen coordinating macrocycles) 分子式催化劑具有 ORR 的活性⁴⁹，隨後 Yeager 學者提出具有氮基團的電子導電表面能夠與過渡金屬鍵結，形成 Metal-Nitrogen 結構(Co-N_x ， Fe-N_x)，研究表示類似物的結構可以改良催化劑的 ORR 活性⁵⁰。Jiang et. al. 透過協同效應得知 Fe-N 為 ORR 的活性點⁵¹，如圖 1-17，並且認為 Fe-N 附近有金屬鐵的存在可以促進 Fe-N 的活性，藉由額外的鐵原子提供電子給氮原子，使 Fe-N 的 Fe 電荷密度減少，有利於氧氣吸附在活性點上，增加 ORR 的催化活性。近年來，金屬氧化物複合材料在 ORR 的催化研究上，透過摻雜氮原子的協同效應測試，Metal-N-C 的複合材料具有優異的 ORR 活性以及提升四電子還原途徑的選擇性。

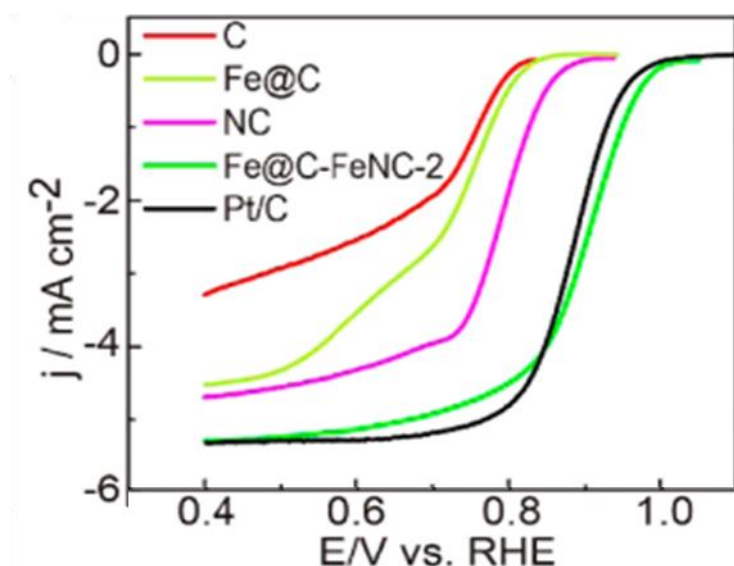


圖 1-17 由鐵與氮原子同時存在的複合材料具有優秀的ORR活性⁵¹。

1.2.5.3 銀奈米粒子的輔助

如前面所述，銀本身具有不錯的導電度，Ag-based 催化劑在氧氣還原催化中有不錯的表現，不過 Ag 奈米粒子在合成時容易聚集，導致 ORR 的活性降低，藉由 Fe_2O_3 與 Ag 奈米粒子的交互作用，並且與 Fe_2O_3 顆粒有更多的連接(junction)，使 Ag 粒子吸附在氧化鐵上，同時抑制 Ag 奈米粒子在石墨烯上聚集變大。在 Park et. al.的研究指出⁵²，Ag 與金屬氧化物藉由強金屬載體相互作用(strong metal support interactions, SMSIs) 可以改變材料的 d-band center，導致增強吸附氧氣的鍵結能，有利於 O-O 鍵斷裂，提升 ORR 的活性。Ag 奈米粒子與氧化鐵顆粒的連結可以提升 ORR 的催化效果，可能是 ORR 的活性點增加，使還原反應途徑偏向四電子選擇性，如前面氧氣吸附模式所述，隨著吸附氧氣分子的方式不同，會有二電子和四電子的氧氣還原途徑的差別，而過渡金屬氧化物可能進行 pathway (I、II)或(II、III)，導致在 ORR 過程有機會進行二電子還原，藉由 Ag/ Fe_2O_3 的連接降低進行 pathway II 的可能，提升 pathway I、III 的選擇，使氧氣催化反應趨向四電子還原⁵³。

1.2.5.4 石墨烯載體

石墨烯具有高表面積的特性，有效提升吸附氧氣的能力，並且透過水熱的方法合成金屬氧化物摻雜石墨烯複合材料，是因為氧化石墨烯上有負電荷的含氧官能基，使帶正電荷的金屬離子因靜電交互作用吸附上去，透過水熱的熱處理方式，同時讓金屬氧化物生成以及石墨氧化物還原成 rGO^{54,55}。用石墨烯當作金屬氧化物的載體材質具有以下的優點，導致氧氣還原的催化能力上升，(1)石墨烯具有高表面積以及豐富的含氧官能基，可以使金屬氧化物順利地長上去；(2) 石墨烯有較高的電子遷移率可以當作良好的導電介質；(3)奈米大小的金屬氧化物能抑制石墨烯堆疊，同時石墨烯具有韌性可以有效容納金屬氧化物的體積變化，使 Metal oxide/rGO 有良好的穩定度⁵⁶。故良好的 ORR 催化活性的複合材料已經陸陸續續被成功合成出來，如 Fe₃O₄/graphene³⁸、Co₃O₄/graphene⁵⁷。雖然以石墨烯當作碳材的氧化鐵複合材料，擁有優秀的 ORR 催化活性與穩定度，但是氧化鐵固有的電催化的障礙仍然存在。

1.2.5.5 氧氣還原催化劑的合理設計

結合上述四點有利於提升 ORR 效果的條件，有效且合理的設計出良好的氧氣還原催化劑，如圖 1-18。在我們的研究中，有效的透過熱迴流和溶劑熱方式合成出 Ag/Fe₂O₃/N-graphene(Ag/FNG)，在氧化石墨烯溶液中，Fe²⁺離子透過熱處理與氨水和二甲基甲醯胺(含氮有機溶劑)反應，藉由 NH₄⁺和 amide 可以生成 Fe-N-C 的 ORR 活性點，同時 Fe²⁺陽離子與 OH⁻陰離子形成 Fe(OH)₃，接著加 Ag 離子後再溶劑熱處理，使氧化鐵與銀奈米顆粒共同生成，並且使 Ag 奈米顆粒附著在氧化鐵上。DMF 溶劑還具有提升氧化石墨烯分散性的效果⁵⁸，可讓氧化鐵分散且一致的長在石墨烯上，可以使活性點與氧氣有更多接觸的機會⁵⁹。藉由協同效應的方式測試 ORR 活性，Ag/FNG 的起始電壓往正電壓方向的變化，在 RDE 的結果中，動力學的催化效果有明顯的提升，在 RRDE 的結果中電子轉移數明顯上升。總結來說，

如何克服氧化鐵低廉的電子轉移，以及抑制氧化鐵聚集而提升界面接觸，使電催化活性與穩定性上升，是我們想要研究的方向。所以我們藉由摻雜 Ag 奈米粒子在氧化鐵/石墨烯中，提升氧氣還原的電催化效果，從兩步驟提升為一步驟還原的四電子轉移，並使催化反應偏向四電子選擇性，使催化劑能提早且穩定的四電子還原的能力。

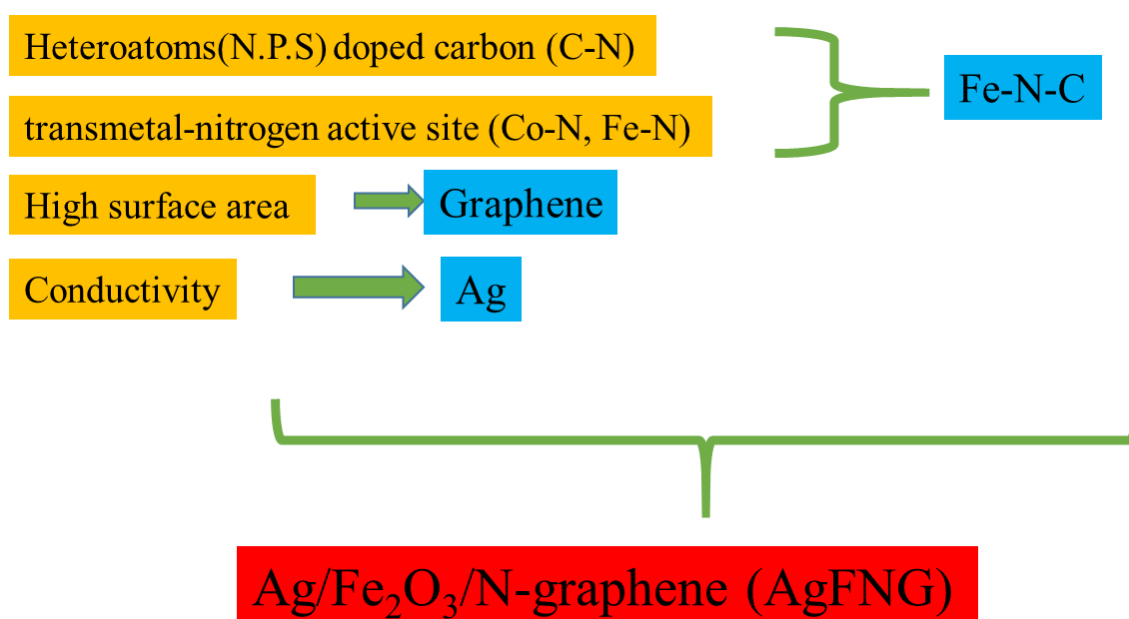


圖 1-18 Ag/FNG催化劑設計示意圖

第二章、實驗樣品合成與測試方法

2.1 藥品

- (1) Graphite flake, 石墨片, 325 mesh of 99.8%, Alfa Aesar
- (2) Sulfuric acid, H_2SO_4 , 硫酸, 96%, BASF
- (3) Hydrogen Chloride, HCl , 鹽酸, 36%, BASF
- (4) Sodium Nitrate, NaNO_3 , 硝酸鈉, 99%, Acros Organics
- (5) Potassium Permanganate, KMnO_4 , 過錳酸鉀, J. T. Baker
- (6) Hydrogen Peroxide, H_2O_2 , 雙氧水, 30%, KATAYAMA Chemical
- (7) Iron(II) acetate, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, 醋酸亞鐵, Acros Organics
- (8) Silver Nitrate, AgNO_3 , 硝酸銀, Sigma Aldrich
- (9) Ammonium Hydroxide, NH_4OH , 氨水, 28%, Showa
- (10) Dimethylformide, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 二甲基甲醯胺, 99.5%, Showa
- (11) Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 乙醇, 99.5%, Echo Chemical
- (12) Isopropyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 異丙醇, 99.5%, Honeywell Burdick & Jackson
- (13) Platinum carbon, Pt/C , 白金碳粉末, 20%, Alfa Aesar (Johnson Matthey Company)
- (14) Nafion, $\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{SC}_2\text{F}_4$, 納菲薄膜, 5 wt%, Sigma Aldrich
- (15) Oxygen, O_2 , 氧氣, 99.9%, 精上
- (16) Nitrogen, N_2 , 氮氣, 99.9%, 精上
- (17) Oleylamine, $\text{H}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, 油胺, 80-90%, Sigma Aldrich
- (18) Polydiallyldimethylammonium chloride, $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl})_n$, 聚二甲基二烯丙基氯化銨, 35 wt%, M.W. <100000, Sigma Aldrich
- (19) Hexadecyl trimethyl ammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, 溴化十六烷基三甲銨, 0.1 M, 98 %, Sigma Aldrich

2.2 合成

2.2.1 製備氧化石墨烯 (graphene oxide)

透過 Hummers' method²⁷ 的方式合成出氧化石墨烯，首先取 3 g 過錳酸鉀溶於 13 毫升的濃硫酸，在冰浴中緩慢且均勻的加入已經混合均勻的 NaNO_3 (0.5 g) 與片狀石墨粉 (1 g)，為了反應完全需攪拌過夜，然後升到 35°C 維持 15 分鐘，接著在冰浴下慢慢加入 23 毫升 DI 水，之後油浴處理使溫度升到 80°C 下並維持 30 分鐘，接著在冰浴環境下使溫度降到室溫後再緩慢地加入 10 毫升 H_2O_2 ，此時溶液顏色為鮮黃色，如圖 2-1，之後加入 100 毫升的 10% 濃鹽酸攪拌 1 小時然後抽氣過濾，此步驟重複三次後，然後用透析膜把殘餘的 H^+ 洗出來，洗到中性後把膠狀的 GO，用超聲波震盪 30 分鐘，最後定量 GO 濃度。

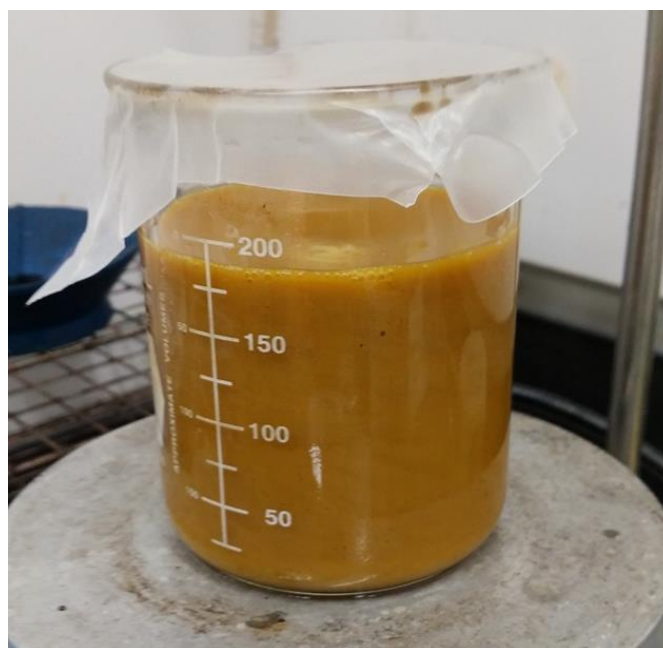


圖 2-1 氧化石墨烯

2.2.2 製備 FNG 和 Ag/FNG-ST 複合材料

用 Hummers' method 製備出的 GO 溶液(10 mg/ml)，在 100 毫升的圓底燒瓶中，加入 45 毫升 DMF 溶液，邊攪拌邊加入 1.584 毫升 GO 溶液，混合均勻後，接著緩慢加入 0.2 M 醋酸亞鐵溶液 2.4 毫升並在攪拌的狀態下持續 6 小時，接著緩慢加入 1 毫升氨水後熱迴流，在 90℃ 下攪拌 10 小時之後，加 0.1 M 硝酸銀 0.5 毫升(Fe 濃度的十分之一)，並攪拌均勻後倒入進行水熱，在 150℃ 下水熱 3 小時，接著用水和酒精離心過濾的方式清洗，最後在 60℃ 下烘箱中乾燥，得到最後的產物為 Ag/Fe₂O₃/N-graphene(Ag/FNG-ST)，如圖 2-2。而 Ag/rGO 為上述過程中不加醋酸鐵。FNG-DMF 為上述過程中不加硝酸銀。FNG-EtOH 為上述過程中不加硝酸銀以及 DMF 溶劑改為 EtOH 溶劑，Ag/FNG-ST-EtOH 為上述過程中 DMF 溶劑改為 EtOH 溶劑。

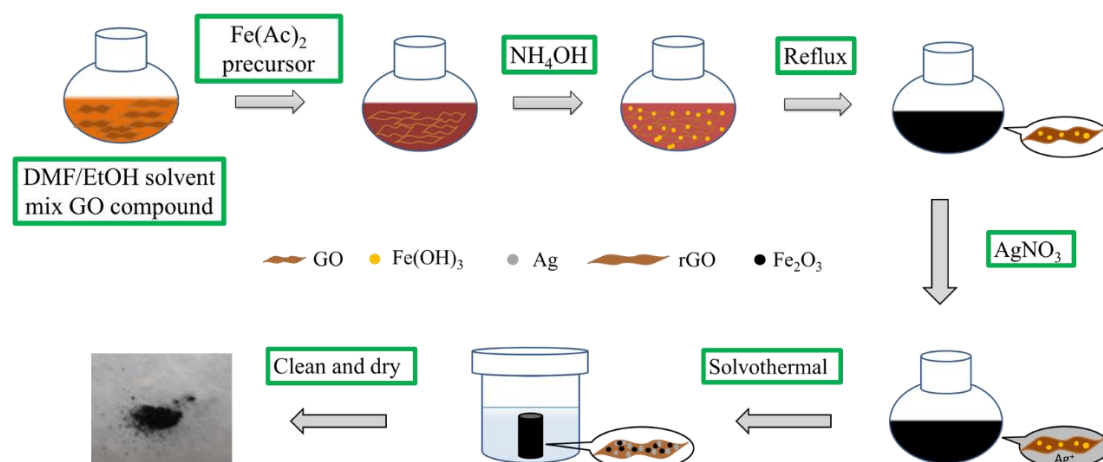


圖 2-2 Ag/FNG-ST 的合成示意圖

2.2.3 製備 Ag/FNG-TR-ST，Ag/FNG-Stir

為了控制 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸，在上述製程的不同階段加相同濃度的硝酸銀溶液，而有不同的電催化效果，分為三個階段加硝酸銀的時機，分別為熱迴流前加硝酸銀溶液，Ag 離子經過熱迴流(Thermal Reflux)和溶劑熱(Solvothermal)處理，此材料稱作 Ag/FNG-TR-ST；溶劑熱之前加硝酸銀溶液，Ag 離子經過溶劑熱(Solvothermal)的處理，此材料稱作 Ag/FNG-ST；水熱後加硝酸銀溶液，攪拌 15 分鐘，此材料稱作 Ag/FNG-Stir，如圖 2-3。

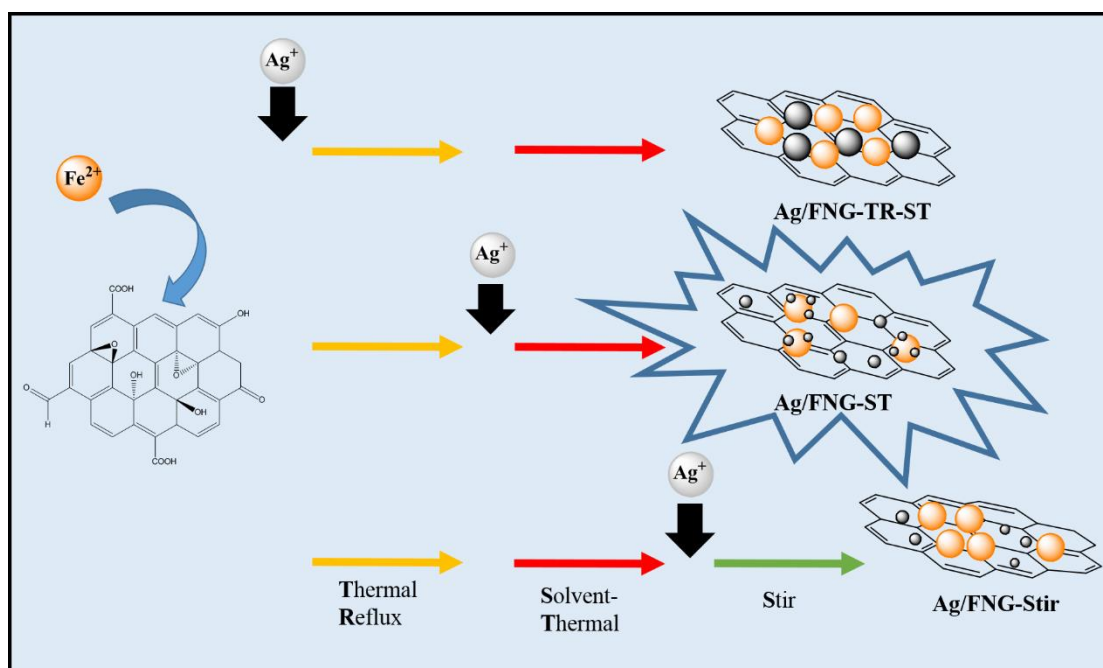
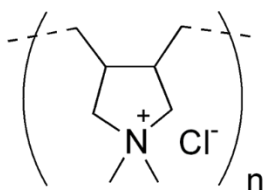


圖 2-3 三個不同Ag/Fe₂O₃的界面接觸之Ag/FNG示意圖

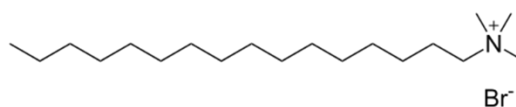
2.2.4 製備 Ag/rGO-PDDA、Ag/rGO-CTAB 和 Ag/rGO-18C

為了控制Ag/rGO的Ag奈米粒子的大小，在合成中添加界面活性劑使銀粒子變小。大致上合成與Ag/rGO相同，不過熱迴流完後先加入界面活性劑攪拌均勻再加入硝酸銀並接著溶劑熱處理。取1.584 mL (10 mg/1 mL)溶於47 mL DMF溶劑，攪拌均勻後加入1 mL氨水後經過10小時90°C的熱迴流，取12.43 mL熱迴流完溶液後添加0.13 mL界面活性劑待攪拌均勻後加入0.1 M硝酸銀0.13毫升，攪拌15分鐘後進行3小時150°C溶劑熱處理，最後用水和酒精離心過濾的方式清洗，最後在60°C下烘箱中乾燥，隨著界面活性劑PDDA、CTAB和油胺不同得到的產物命名分別為Ag/rGO-PDDA、Ag/rGO-CTAB、Ag/rGO-18C。

PDDA:
Polydiallyldimethylammonium chloride



CTAB:
hexadecyl trimethyl ammonium bromide



油胺:
octadecene-9-nyl amine

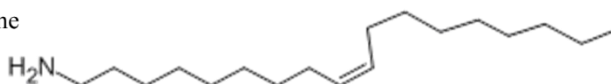


圖2-4 各個界面活性劑之分子式

2.3 電化學分析方法

2.3.1 循環伏安法 (Cyclic voltammetry, CV)

循環伏安法進行電化學測試(CHI 704E, CH Instrument)，使用表面平滑的玻璃碳電極當作工作電極，藉由奈米級(0.3 μm)的氧化鋁粉(Al_2O_3)進行拋光處理以及去離子水清洗，確保玻璃碳電極表面乾淨。1毫克催化劑分散於1毫升混合溶劑(IPA:H₂O=1:3)中，透過超音波破碎機震盪15分鐘以及超聲波震盪1小時形成均勻的懸浮液，然後取12微升催化劑懸浮液 (含有0.012毫克催化劑)點在3 mm直徑的玻璃碳電極($\sim 0.17 \text{ mg/cm}^2$)上，並且在室溫下風乾完後點上10微升的Nafion (0.1%)。在三電極系統下進行電化學測試，使用Ag/AgCl (3 M KCl)當作參考電極，白金絲當作對電極，在0.1 M氫氧化鉀溶液中通入氧氣30分鐘，以確保在飽和氧氣的0.1 M KOH電解液下進行氧氣還原反應，而對照實驗則改通入氮氣。進行還原反應的電位範圍以5 mV/S掃速的循環掃描從0.2 V掃到-0.8 V (vs. Ag/AgCl)，先快掃十次(50 mV/S)讓電極活化後再存取數據。參考電極(Ag/AgCl)的電位轉換成RHE(可逆氫電極)的電位：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 * \text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$$

2.3.2 旋轉盤電極 (Rotation disk electrode, RDE)

在 RDE 的測試中，催化劑懸浮液的配置方法與 CV 一樣，取 20 微升懸浮液 (含有 0.020 毫克催化劑) 點在 5 mm 直徑的旋轉盤電極上 ($\sim 0.10 \text{ mg/cm}^2$)，並且在室溫下風乾完後點上 10 微升的 Nafion (0.1%)。工作電極旋轉速率從 400 rpm 到 2025 rpm 並且以 5 mV/S 掃速進行掃描，如圖 2-5⁵³。

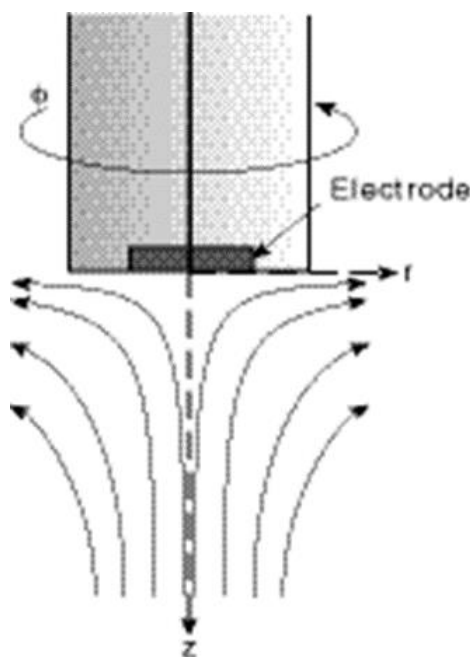


圖 2-5 旋轉盤電極示意圖⁵³

Tafel plot:

取 1600 rpm 的電流密度(J)以及飽和電流密度(J_L)，經由公式計算出 J_K ，由 $\log(J_K)$

對電壓(V)作圖，取低過電壓時的斜率。

$$J_K = \frac{J \times J_L}{J_L - J}$$

2.3.3 旋轉環盤電極 (Rotation ring disk electrode, RRDE)

在 RRDE 測試中，準備電極的方式跟 RDE 一樣，環電位維持在 1.5 V vs RHE 不變，盤電極以 5 mV/S 掃速進行陰極掃描，如圖 2-6⁶⁰。由公式可以推算出 HO_2^- 產率(%)以及電子轉移數(n):

$$\%(\text{HO}_2^-) = \frac{200 \times \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$

$$n = \frac{4I_{\text{Disk}}}{I_{\text{Disk}} + \frac{I_{\text{Ring}}}{N}}$$

I_{Disk} 與 I_{Ring} 分別是在 1600 rpm 下的盤電流以及環電流。 N 為白金環的集電效率 (current collection efficiency)， N 由 $I_{\text{ring}}/I_{\text{disk}}$ 的公式取得，在 1600 rpm 轉速下，藉由空白 RRDE 測試在低濃度(10 mM) 的鐵氰化鉀並含有 1 M 硝酸鉀電解液測得 I_{ring} 與 I_{disk} 。

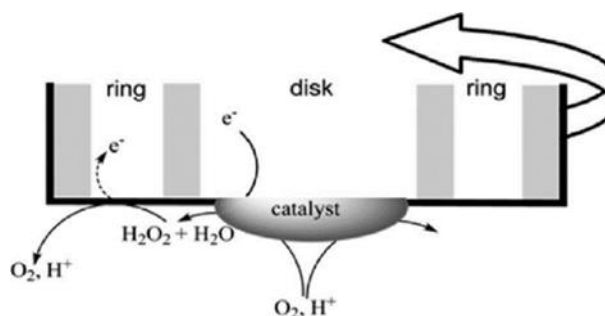


圖 2-6 旋轉環盤電極示意圖⁶⁰

第三章、研究結果

3.1 不同溶劑對 FNG 的影響

探討 EtOH 溶劑與 DMF 溶劑(含氮有機溶劑)在合成上的影響，藉由兩步驟方法合成出 FNG 複合材料，包括熱迴流(thermal refluxing)和溶劑熱(solvothermal)處理。首先氧化石墨烯與醋酸亞鐵在 DMF 溶劑或 EtOH 溶劑下，進行 90°C 下 10 小時的熱迴流，讓 Fe 離子與氧化石墨烯上的官能基團能有均勻的交互作用，接著在 150°C 下溶劑熱處理，使石墨烯上生成奈米晶體形狀的金屬氧化物，同時能讓 GO 還原成 rGO，最後清洗以及烘乾得到粉末狀的 hybrid 產物^{54,55,61}。在 DMF 溶劑下合成出的複合材料為 FNG-DMF，而在乙醇溶劑下合成的複合材料為 FNG-EtOH。

3.1.1 晶體結構與結構形態

藉由 SEM 圖觀察 FNG-DMF 與 FNG-EtOH 的顆粒在石墨烯的分佈情形如圖 3-1-(a)和(b)，FNG-DMF 的奈米粒子比 FNG-EtOH 明顯，奈米粒子密集地沉積在石墨烯上，顆粒大小約 30-40 nm。由 XRD 圖譜鑑定 FNG-DMF 以及 FNG-EtOH 複合材料的晶相，如圖 3-2，其結果說明兩者的晶相為 Fe₂O₃ (Hematite, JCPDS 89-0599)，而 FNG-DMF 的 X-ray 衍射訊號比 FNG-EtOH 衍射訊號強很多，可能是 FNG-DMF 的顆粒較大或是結晶程度比較好。從 TEM 圖了解複合材料的晶體結構以及奈米顆粒與石墨烯的關係，如圖 3-3-(a)和(b)，FNG-DMF 所觀察到較黑的區塊為 Fe₂O₃ 奈米顆粒(30-40 nm)沉積在石墨烯上，FNG-EtOH 的 Fe₂O₃ 奈米顆粒聚集在石墨烯上，兩者相比較，DMF 溶劑可以較為分散石墨烯上的顆粒，也就是 EtOH 溶劑導致奈米顆粒聚集在石墨烯上，可能會阻礙氧氣還原的擴散動力學效果^{38,39}。

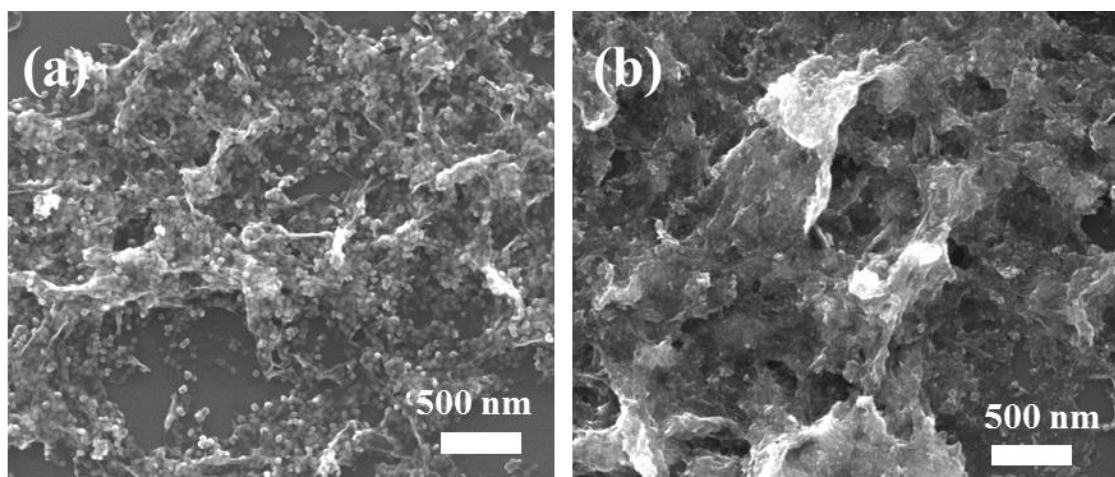


圖 3-1 掃描式電子顯微鏡圖:(a)FNG-DMF (b) FNG-EtOH

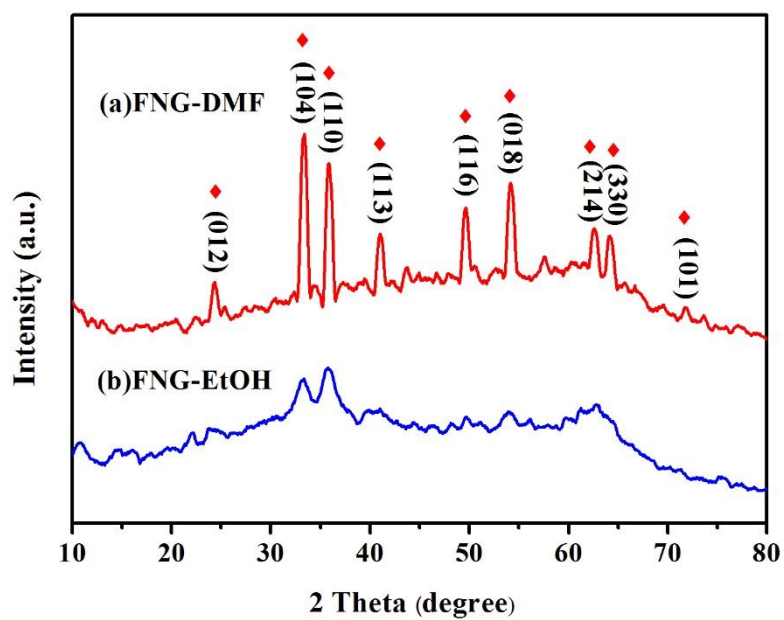


圖 3-2 X 射線繞射分析圖: (a) FNG-DMF (b)FNG-EtOH，菱形對應到 Fe_2O_3 (Hematite ,JCPDS 89-0599)

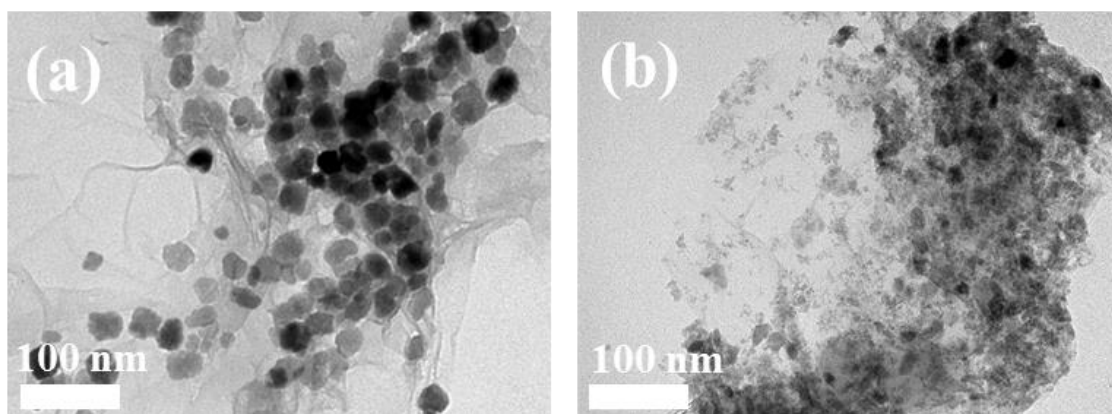


圖 3-3 穿透式電子顯微鏡圖:(a)FNG-DMF(b)FNG-EtOH

3.1.2 元素組成與比例

從 XPS 圖譜可以得知 FNG 複合材料的表面元素組成以及金屬價態，全能圖譜掃描後得四個元素特徵峰及原子百分比，如表 3-1。從表 3-1 得知，FNG-DMF 的 C/O 比例(~6.9)大於 FNG-EtOH 的 C/O 比例(~1.8)，表示 FNG-DMF 的還原程度比較好，因為 DMF 溶劑在高溫裂解出 CO 和二甲基胺，而 CO 具有高還原性使合成出的 rGO 還原程度上升^{58,62}，有利於 ORR 催化活性³⁹。從 C 1s 高解析 XPS 光譜，如圖 3-4-(a)和(b)，FNG-DMF 與 FNG-EtOH 做分峰擬合後發現 3 個類型的 C 在 284.6、285.7 與 288.0，分別為 C=C、C-N、C=O^{39,54,55}。各個峰所占有的比例為表 3-2。藉由 C-N 在全部的 C 含量中在有的比例得知，FNG-DMF 的 C-N 含量(22.4%)大於 FNG-EtOH 的 C-N 含量 (16.8%)，C-N 訊號表示 N 原子與石墨烯相互鍵結，會改變石墨烯的電子結構，提升氧氣還原的催化效果³⁹。N 1s 高解析 XPS 光譜，如圖 3-5-(a)和(b)，分峰擬合後為 398.2 eV、399.5eV、401.6 eV，分別為 pyridinic-like N，pyrrolic-like N 和 graphitic-like N，這三種類型的 N 在氧氣還原反應中，可以當作催化活性點而提升電催化活性^{38,39}。由於石墨烯的含氮量會影響 ORR 的活性，可以從 XPS 數據得知氮含量，FNG-DMF 的氮含量(3.1%)多於 FNG-EtOH 的氮含量(2.5%)。Fe 2p 高解析 XPS 光譜，如圖 3-6-(c)和(d)，有兩個特徵峰 710.8 eV 和 724.5 eV 分別為 Fe 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}，而在 718.5 eV 有額外的衛星訊號，說明 Fe³⁺ 元素存在，所合成出的複合材料含有 Fe₂O₃^{38,39}。

表 3-1 FNG-DMF 和 FNG-EtOH 的元素比例

Content(%)	C	N	O	Fe	C/O
FNG-DMF	82.3	3.1	11.9	2.8	~6.9
FNG-EtOH	58.4	2.5	32.0	7.1	~1.8

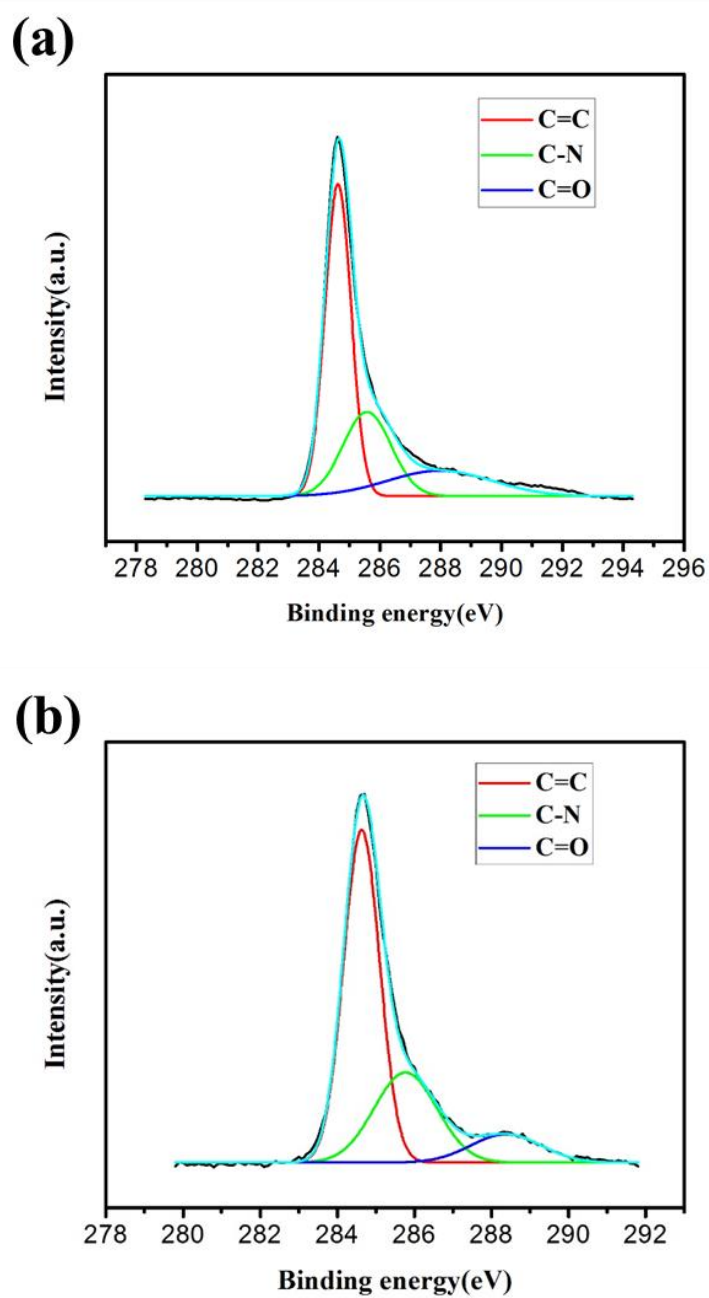


圖 3-4 C 1s之X射線光電子能譜圖:(a)FNG-DMF(b)FNG-EtOH

表 3-2 FNG 和 FNG-EtOH 各自四個類型碳的比例

Content(%)	C=C	C-N	C=O	C-N of C _{total}
FNG-DMF	54.9	27.2	17.9	22.4
FNG-EtOH	61.2	28.7	10.1	16.8

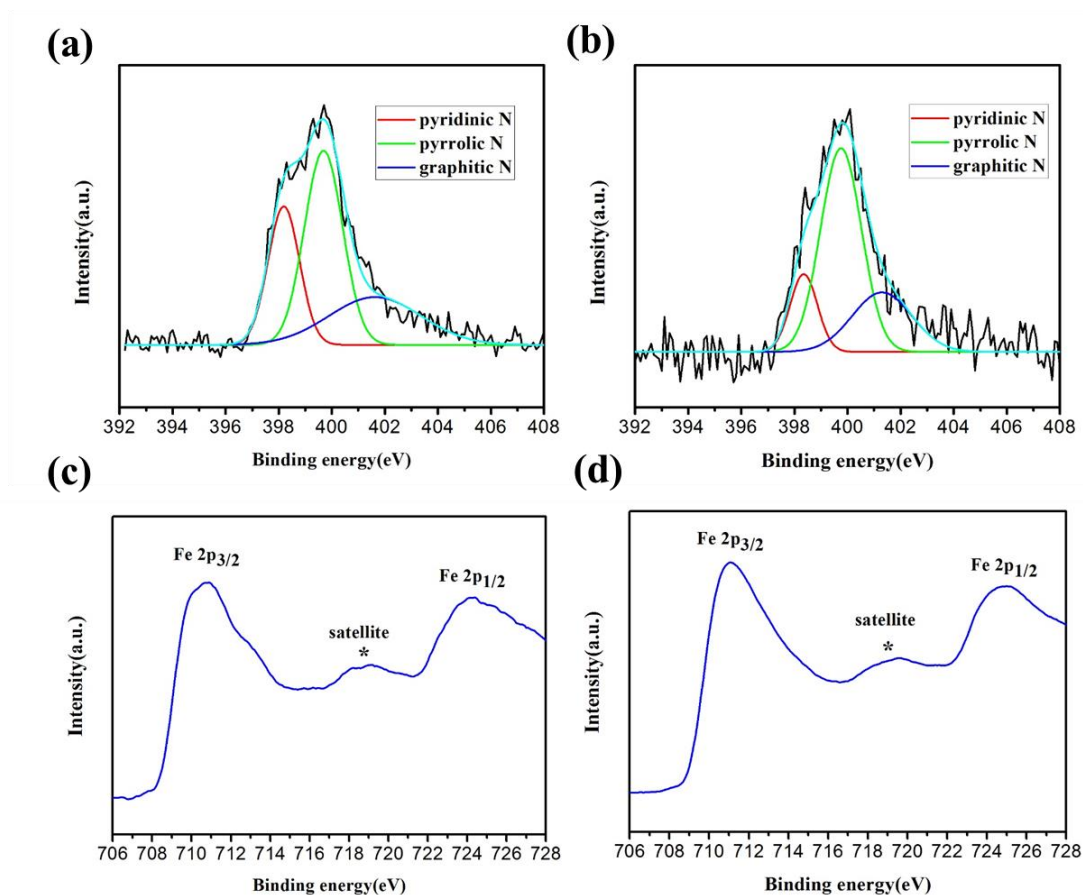


圖 3-5 N 1s 軌域與 Fe 2p 軌域之 X 射線光電子能譜圖:(a)FNG-DMF (b)FNG-EtOH (c)FNG-DMF (d)FNG-EtOH

3.2 在 DMF 溶劑下合成 Ag/FNG-ST

為了克服 FNG 在 ORR 中低靡的動力學表現，透過少許的 Ag 奈米粒子與 Fe_2O_3 顆粒的結合，可以提升奈米材料在 ORR 的催化效果。在 DMF 系統下可提升 N 含量、分散性以及良好的晶相，藉由溶劑熱處理之前加 Ag 離子，並且與 FNG-DMF 和 Ag/rGO 比較，探討對氧氣還原反應的效果。與前面步驟相似，只是在溶劑熱處理前加少許的硝酸銀溶液(0.5 mmole，約 Fe 離子濃度的十分之一)，經過溶劑熱處理後 Ag 離子與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共同生成奈米晶體，同時可以把氧化石墨烯還原成石墨烯，最後烘乾得到粉末狀的 hybrid 產物。此複合材料為 AgFNG-ST。Ag/rGO 為此合成不添加醋酸亞鐵溶液。

3.2.1 晶體結構與結構形態

利用 SEM 得知石墨烯上的顆粒形狀與分布情形。Ag/FNG-ST 的顆粒分佈均勻長在石墨烯上，如圖 3-6-(a)，分別觀察到 5-15 nm 與 60-80 nm 尺寸的顆粒沉積在石墨烯上，表示 Ag/Fe₂O₃ 顆粒被石墨烯所保護，抑制奈米粒子的溶解與凝聚，可以提升 hybrid 催化劑的電化學活性和穩定度^{38,39}。觀察 FNG-DMF 的顆粒在石墨烯的分佈情形，如圖 3-6-(b)，顆粒大小約 30-40 nm，奈米粒子密集地長在石墨烯上。Ag/FNG-ST 與 FNG-DMF 比較得知，在溶劑熱前加 Ag 離子會產生小顆的奈米顆粒。Ag/rGO 透過我們的方法能順利且成功的長在石墨烯上，如圖 3-6-(c)，清楚看到 Ag 粒子在石墨烯上均勻的分佈，顆粒大小為 40-50 nm，長在薄片狀結構的奈米片上。Ag/FNG-ST 的 EDS，如圖 3-6-(d)，有 Fe、Ag 元素的存在。

由 XRD 量測石墨烯上的 Ag 粒子與 Fe₂O₃ 相互結合的關係。由 Ag/FNG-ST 的數據得知，如圖 3-7-(a)，在與 Ag/rGO 和 FNG-DMF 參考比較後，Ag 與 Fe₂O₃ 的特徵峰都有偵測到而且沒有相互影響產生 peak 位移，說明 Fe₂O₃ 與 Ag 粒子沒有形成合金相，Ag 良好地與 Fe₂O₃/graphene 生成複合材料。合成出來的 FNG-DMF 都有對應到 Fe₂O₃ (Hematite, JCPDS 89-0599) 的晶格面，如圖 3-7-(b)，主要有四個特徵峰，分別在 24.1 度(0 1 2)、33.1 度(1 0 4)、35.6 度(1 1 0)和 40.8 度(1 1 3)，表示透過熱迴流與水熱順利合成出高結晶程度的 Fe₂O₃。最後 Ag/rGO 的衍射峰位置對應到 Ag (Silver, JCPDS 87-0720) 的晶格面，如圖 3-7-(c)，分別為 38.2 度(1 1 1)、44.4 度(2 0 0)、64.6 度(3 1 1)，表示 Ag 粒子有成功長在 GO 上。在 24.4 度有寬且微弱的峰是 N-rGO 的衍射峰，從原本石墨的 26 度(0 0 2)位移到 24.4 度，因為 N 原子摻雜在石墨烯上造成較高的層間距³⁸。而 Ag/FNG-ST 與 FNG-DMF 在 24.4 度的衍射峰消失，說明了 Fe₂O₃ 顆粒有效沉積在石墨烯上，抑制石墨烯層的堆疊⁶³，與 SEM 圖呈現的結果相同。

為了區分 Ag 與 Fe₂O₃ 的顆粒與尺寸，透過 TEM 可以清楚知道 Ag 顆粒分佈

在 Fe_2O_3 與 GO 的情形。Ag/FNG-ST 為熱迴流後加 Ag 離子，如圖 3-8-(a)，分別為有 60-80 nm 與 5-15 nm 的顆粒，經由 HRTEM 得知，大顆 60-80 nm 為 Fe_2O_3 顆粒，小顆 5-15 nm 為 Ag 奈米粒子，同時顆粒分散地長在石墨烯上。Ag/FNG-ST (~60 nm) 的 HRTEM，如圖 3-8-(b)，lattice spacing 為 0.27 nm 對應到 Fe_2O_3 的晶格面為(1 0 4)。Ag/FNG-ST (15 nm) 的 HRTEM，如圖 3-8-(c)，lattice spacing 為 0.20 nm 相對應 metallic Ag 的晶格面為(2 0 0)。Ag/FNG-ST (5 nm) 的 HRTEM，如圖 3-8-(d)，lattice spacing 為 0.20 nm 與 0.23 nm，相對應 metallic Ag 的晶格面為(2 0 0)與(1 1 1)。從粒徑分布圖得知 Fe_2O_3 顆粒平均大小為 80 nm，如圖 3-8-(e)，在 Fe_2O_3 顆粒上的 Ag 奈米粒子約為 15 nm，如圖 3-8-(f)。Ag/rGO 看到 Ag 顆粒大小為 35-75 nm，如圖 3-9-(a)，顆粒皆大於 Ag/FNG-ST 且分散在石墨烯上，因為 Ag 奈米粒子的表面能較高，經過高溫高壓的水熱後容易聚集變大^{44,64}。平均顆粒大小為 52 nm，如圖 3-9-(b)。FNG-DMF 中的顆粒大小為 30-40 nm，如圖 3-9-(c)，與 Ag/FNG-ST 比較，沒有小尺寸的顆粒(5-15 nm)存在，而且 Fe_2O_3 顆粒較小，平均顆粒大小為 30 nm，如圖 3-9-(d)。比較圖 3-8-(a)和 3-9-(a)和(c)的結果，溶劑熱前加 AgNO_3 ，讓 Ag 離子與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 同時經過水熱而還原，藉由 Fe_2O_3 顆粒與 Ag 奈米粒子的交互作用，能抑制 Ag 奈米粒子經過高溫變大而聚集在石墨烯上，讓 Ag 粒子從 40-50 nm 變小到 10-15 nm，而提升 Ag 奈米粒子與氧氣的界面接觸，已有文獻報導能提升電化學活性及穩定性^{43,44}。

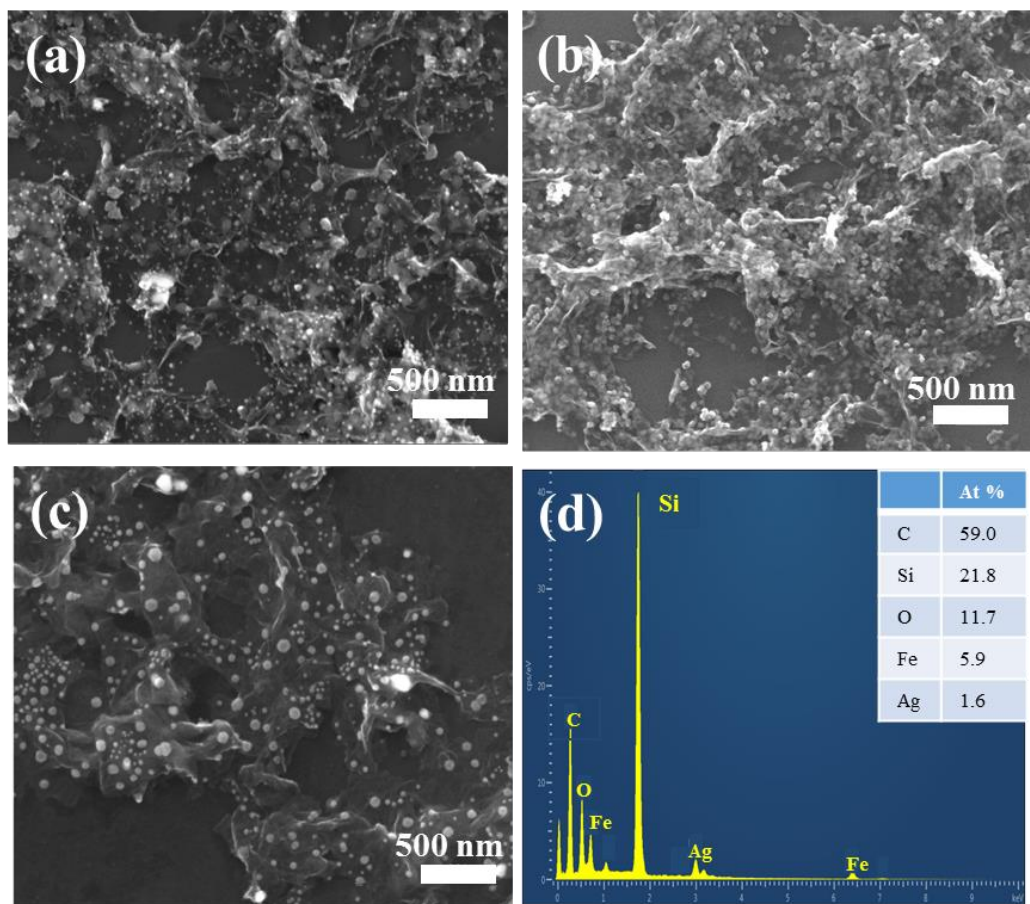


圖 3-6 掃描式電子顯微鏡圖:(a) Ag/FNG-ST (b)FNG-DMF(c) Ag/rGO (d)為 Ag/FNG-ST 之 EDS 圖。

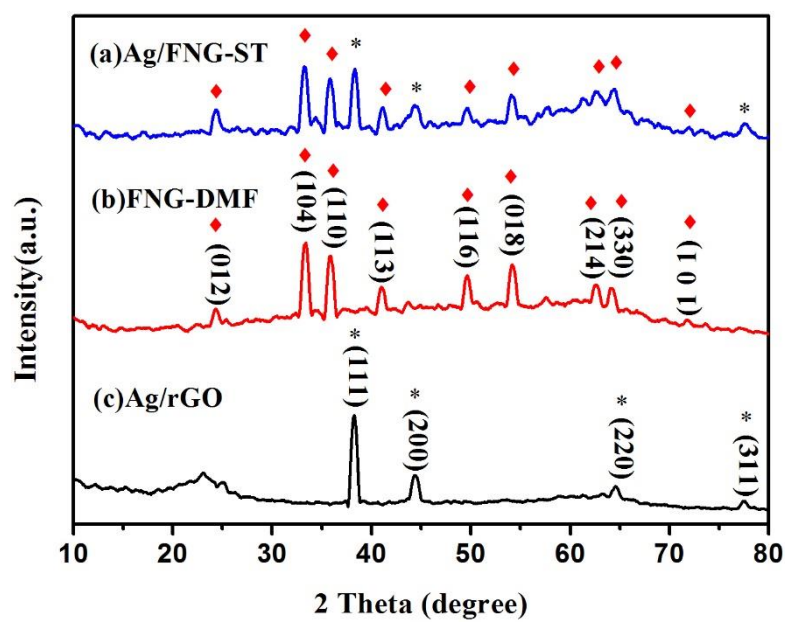


圖 3-7 X 射線繞射分析圖:(a) Ag/FNG-ST (b)FNG-DMF(c) Ag/rGO，菱形對應到 Fe_2O_3 (Hematite ,PDF 89-0599)，星形對應到 Ag (Silver ,PDF 87-0720)

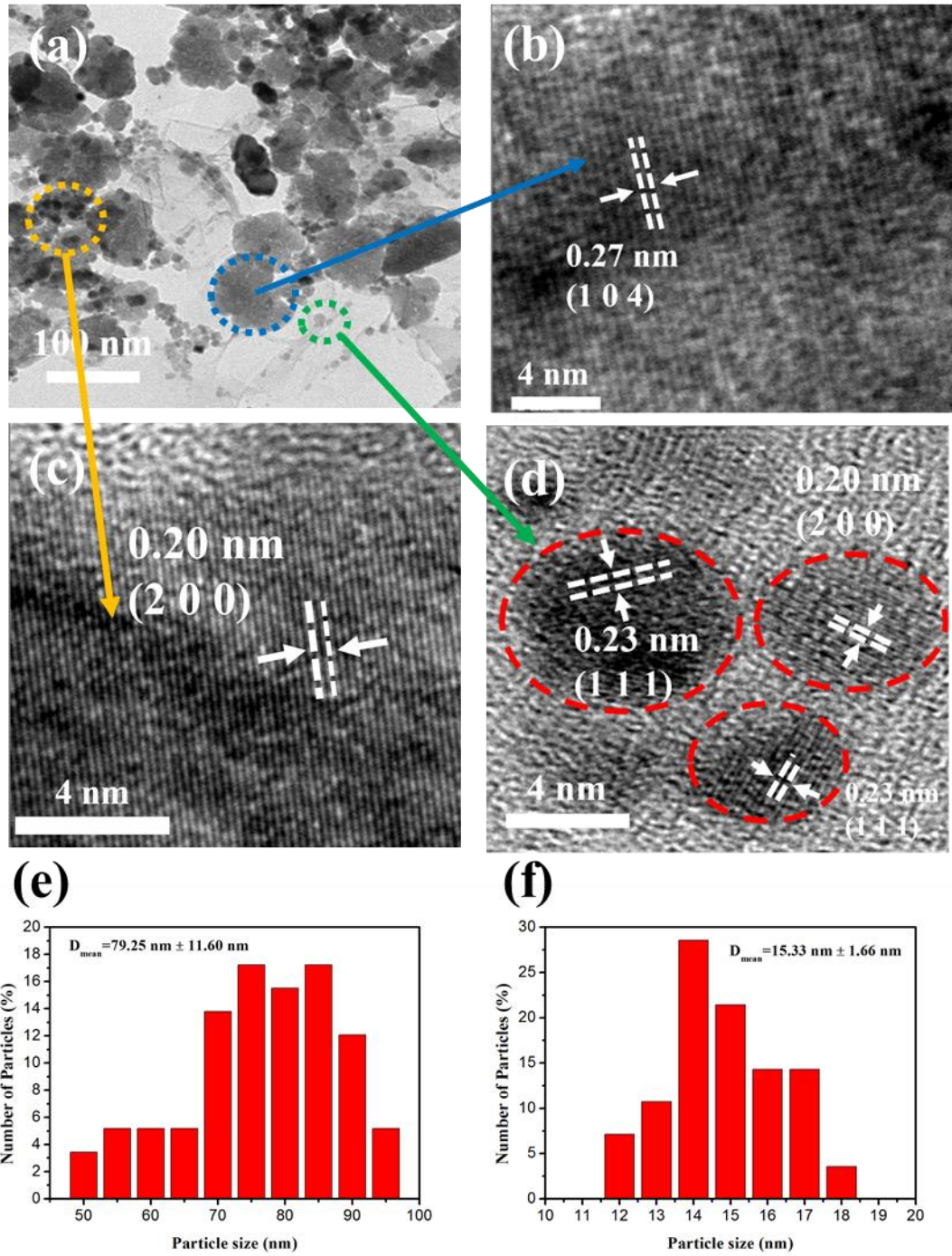


圖 3-8 穿透式電子顯微鏡圖:(a) Ag/FNG-ST(b) Ag/FNG-ST 中大尺寸(60-70 nm)顆粒之 HRTEM , 為 Fe_2O_3 的 $d_{104}=0.27\text{ nm}$ 。(c)與(d)分別為 Ag/FNG-ST 中小尺寸(~5 nm)與(~15 nm)顆粒之 HRTEM , 分別為 Ag 粒子的 $d_{111}=0.23\text{ nm}$ 與 $d_{200}=0.20\text{ nm}$ 。(e)Ag/FNG-ST 之粒徑分佈圖(Fe_2O_3)。(f)Ag/FNG-ST 之粒徑分佈圖(Ag)。

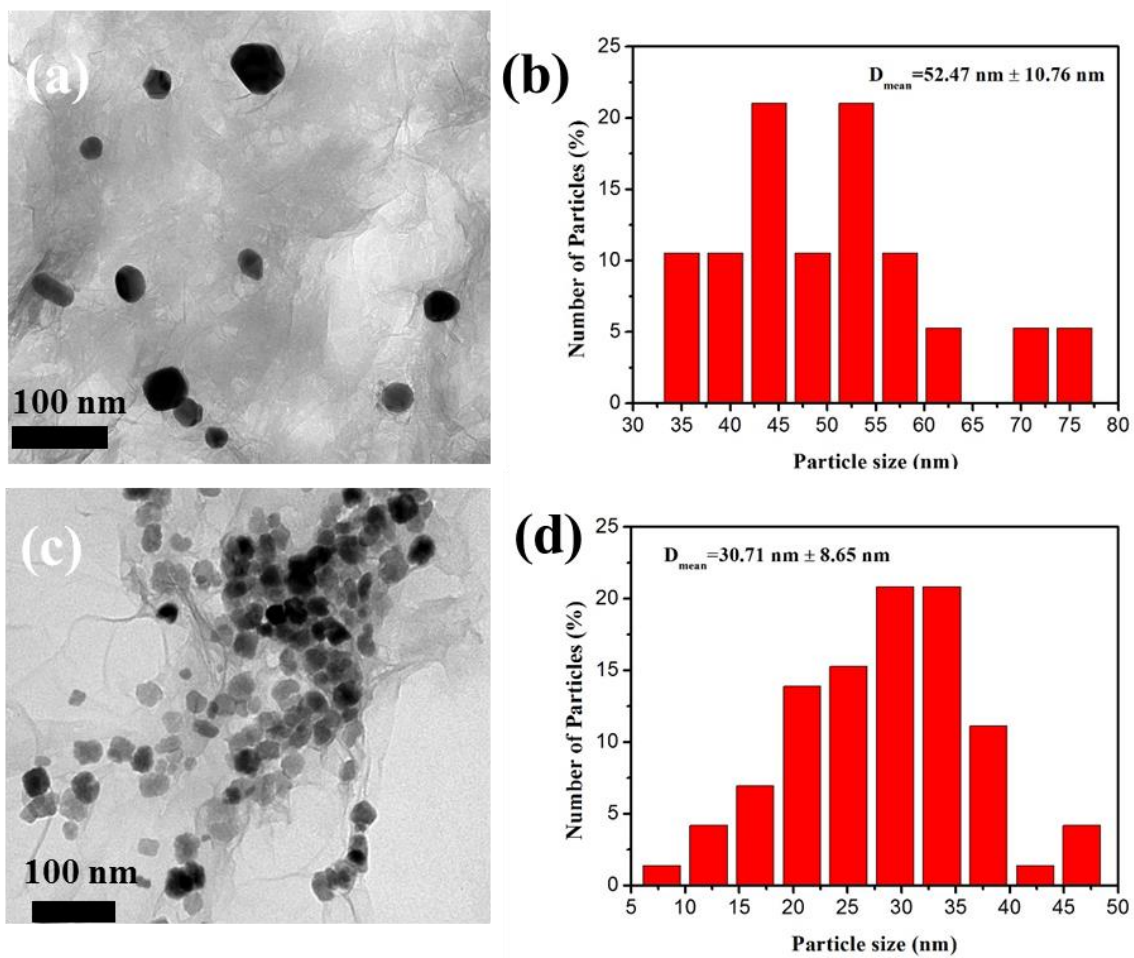


圖 3-9 穿透式電子顯微鏡圖：(a) Ag/rGO。 (b) Ag/rGO 之粒徑分佈圖。 (c) FNG-DMF。 (d) FNG-DMF 之粒徑分佈圖。

3.2.2 元素組成

合成出來的材料進行 XPS 分析 Ag/FNG-ST 的表面化學組成及更進一步證實 Fe_2O_3 的存在。全能圖譜掃描後得 5 個特徵峰及原子百分比，分別為 C(78.9%)、O(13.64%)、N(2.95%)、Fe(3.76%)與 Ag(0.75%)，藉由 Fe 及 O 的元素存在表示順利合成出氧化鐵，而 N 元素存在說明了氨水與 DMF 透過熱迴流和水熱能使 N 鍵結上去。C 1s 高解析 XPS 光譜，如圖 3-10-(a)，分峰擬合後發現 4 個類型的 C 在 284.6、285.7、288.0 與 291.0，分別為 C=C、C-N、C=O 與 O-C=O。各個峰所占有的比例為表 3-3。主要組成訊號是 C=C 訊號及微弱的 C=O 和 O-C=O，而且 C-OH 和 C=O 訊號消失，說明 GO 還原成 rGO⁴⁴。N 1s 高解析 XPS 光譜，如圖 3-10-(b)，分峰擬合後為 398.2 eV、399.5 eV、401.6 eV，分別為 pyridinic-like N，pyrrolic-like N 和 graphitic-like N。Ag 3d 高解析 XPS 光譜，如圖 3-10-(c)，兩個特徵峰為 368.8 eV 和 374.8 eV 分別為 Ag 3d_{5/2} 和 3d_{3/2}，與典型的 metallic Ag (3d_{5/2}=368.0 eV 與 3d_{3/2}=374.0 eV)相比，皆位移了+0.8 eV，表示為 metallic Ag 粒子長在石墨烯上，有較高的鍵結能是因為銀粒子與石墨烯有良好的 π -electronic system 交互作用⁶⁵。Fe 2p 高解析 XPS 光譜，如圖 3-10-(d)，有兩個特徵峰 711.3 eV 和 724.2 eV 分別為 Fe 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}，而在 718.5 eV 有額外的衛星訊號，說明 Fe³⁺ 元素存在，所合成出的複合材料含有 Fe_2O_3 。

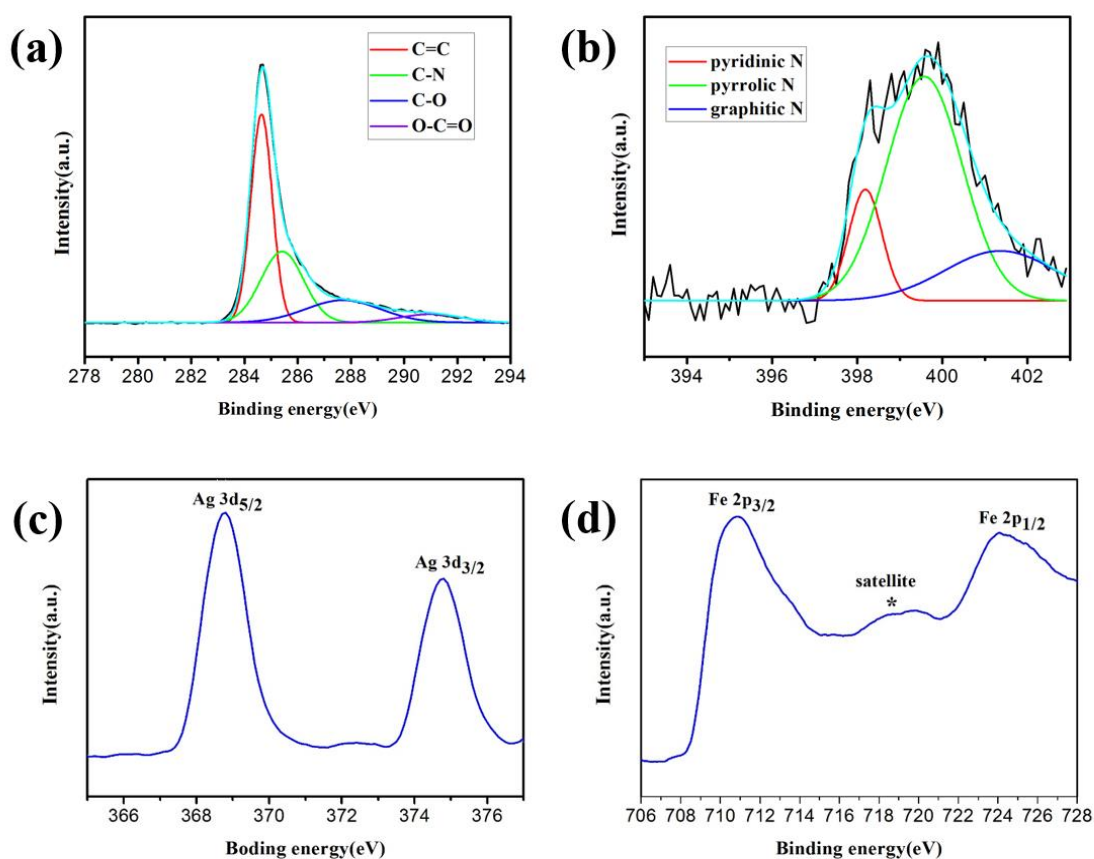


圖 3-10 Ag/FNG-ST 之 X 射線光電子能譜圖:(a)C 1s 軌域 (b)N 1s 軌域 (c)Ag 3d 軌域 (f)Fe 2p 軌域。

表 3-3 C 1s 與 N 1s 的原子百分比

C 1s	C=C	C-N	C=O	O-C=O
Content (at%)	46.2	31.2	17.2	5.3
N 1s	Pyridinic N	Pyrrolic N	Graphitic N	
Content (at%)	14.1	64.8	21.1	

3.3 在 DMF 溶劑下合成 Ag/FNG-TR-ST 與 Ag/FNG-Stir

3.3.1. 晶體結構與結構形態

利用 SEM 得知石墨烯上的顆粒形狀與分布情形，熱迴流前加 Ag 離子的 Ag/FNG-TR-ST 為圖 3-11-(a)，顆粒大小約 50-70 nm，並且密集的沉積在石墨烯上。Ag/FNG-Stir 溶劑熱後加 Ag 離子，如圖 3-11-(b)，顆粒大小約 60-70 nm， Fe_2O_3 顆粒經過熱迴流和溶劑熱後已經在石墨烯上形成，此時加 Ag 離子，由 DMF 溶劑還原成 Ag 奈米粒子，並透過物理吸附方式長 Ag 粒子在石墨烯上。與 Ag/FNG-ST 比較，圖 3-11-(a).(b) 沒有小尺寸的顆粒存在，表示加 Ag 離子的時機受到外在環境所影響，而導致顆粒形狀與分佈情形有所不同。

鑑定控制實驗的晶相，Ag/FNG-TR-ST 如圖 3-12-(a)；Ag/FNG-Stir 如圖 3-12-(b)。大致結晶程度跟 Ag/FNG-ST 情形一樣，而 Ag/FNG-Stir 中 Ag 的衍射峰強度略低於 Ag/FNG-ST 和 Ag/FNG-TR-ST，可能是溶劑熱處理後，DMF 溶劑具有還原性使 Ag 離子還原成 Ag 粒子，而氧化石墨烯還原成石墨烯，可能殘留少許帶負電的含氧化官能基，透過吸附的方式只顯示較少的 Ag 吸附量。

為了區分 Ag 與 Fe_2O_3 的顆粒與尺寸，透過 TEM 可以清楚知道 Ag 粒子分佈在 Fe_2O_3 與 GO 的情形。Ag/FNG-TR-ST 平均顆粒為 50-70 nm，如圖 3-13-(a)，顆粒密集分佈在石墨烯上，與 Ag/FNG-ST 相比較，沒有小尺寸 Ag 奈米粒子附著在 Fe_2O_3 顆粒上，因為熱迴流前加 Ag 離子，經過熱迴流處理後，Ag 奈米粒子已經聚集沉積在石墨烯上，如圖 3-14，再與 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 進行溶劑熱反應，導致 Fe_2O_3 顆粒無法和 Ag 奈米粒子有交互作用，所以兩者顆粒彼此獨立分開長在石墨烯上。平均顆粒大小為 66 nm，如圖 3-13-(b)。Ag/FNG-Stir 顆粒大小為 50-70 nm，如圖 3-13-(c)，顆粒分佈情形與 Ag/FNG-TR-ST 相似，另外有一些 5 nm 大小的顆粒長在石墨烯上。平均顆粒大小為 65 nm，如圖 3-13-(d)。比較圖 3-8-(a)和圖 3-13-(a).(b)，唯有 Ag/FNG-ST 有小尺寸的 Ag 奈米粒子附著在 Fe_2O_3 上，有利於提升 Ag/ Fe_2O_3 間的氧氣吸附能力，增加 ORR 的活性點，使 ORR 趨向四電子還原反應^{52,66}。

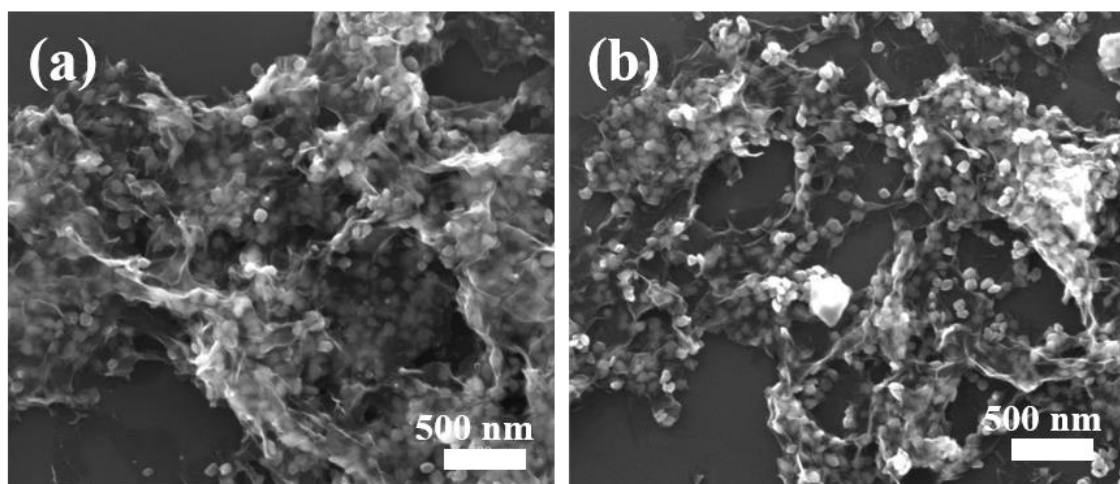


圖 3-11 掃描式電子顯微鏡圖:(a) Ag/FNG-TR-ST(b) Ag/FNG-Stir

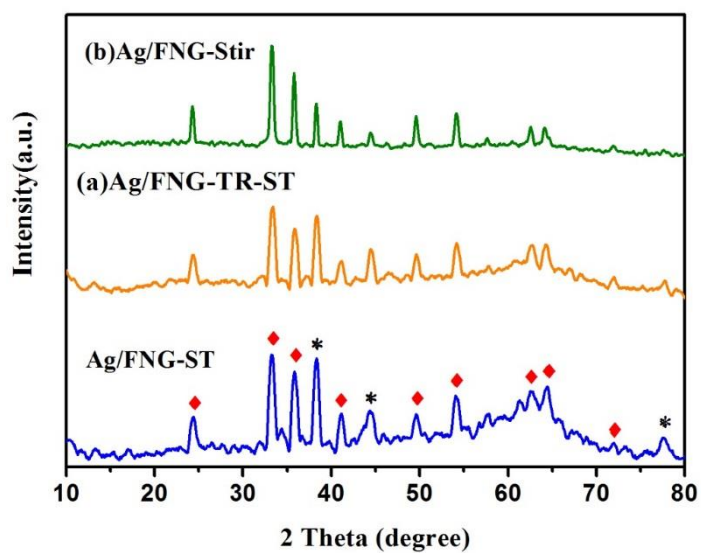


圖 3-12 X 射線繞射分析圖:(a)Ag/FNG-TR-ST(b)Ag/FNG-Stir，菱形對應到 Fe_2O_3 ，星形對應到 Ag (Silver ,PDF 87-0720)

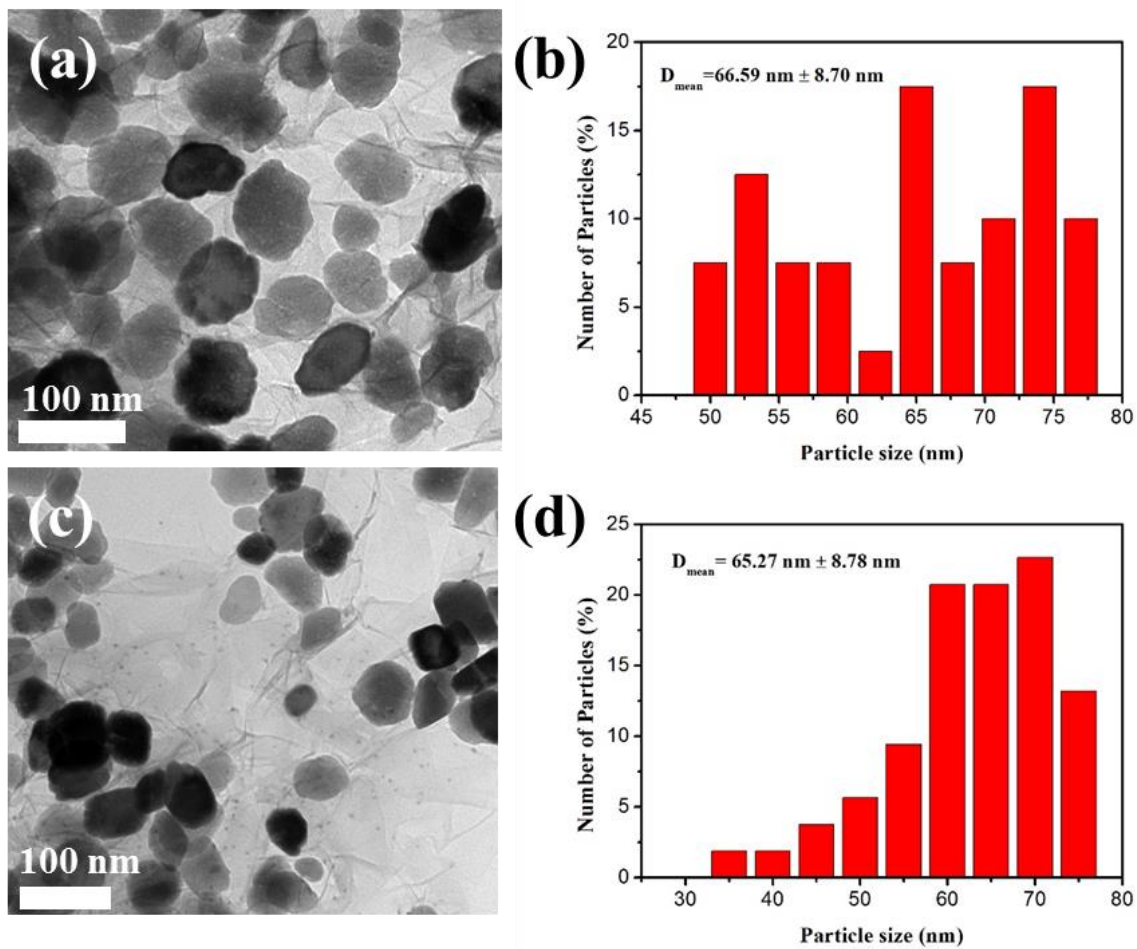


圖 3-13 穿透式電子顯微鏡圖:(a) Ag/FNG-TR-ST (b) Ag/FNG-TR-ST 之粒徑分布圖(c)Ag/FNG-Stir (d) Ag/FNG-Stir 之粒徑分布圖。

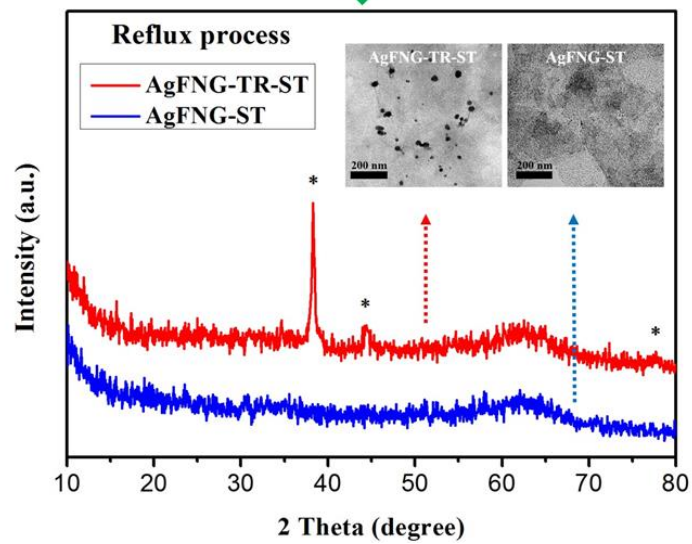
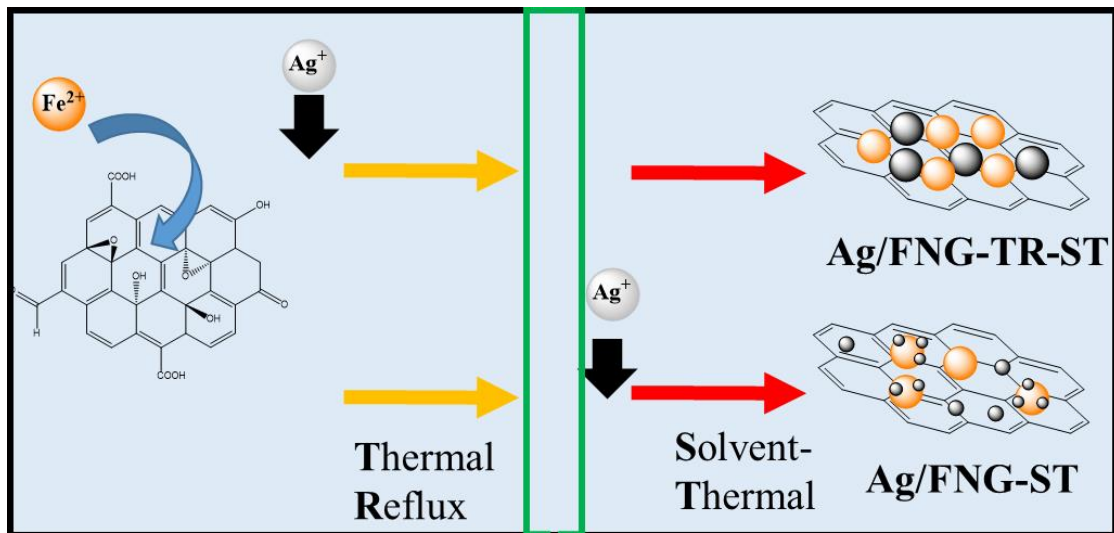


圖 3-14 熱迴流結束之 Ag/FNG-ST 和 Ag/FNG-TR-ST 的 XRD 和 TEM，只有 Ag/FNG-TR-ST 在熱迴流有 Ag 顆粒存在。

3.4 複合材料的電催化活性

3.4.1 溶劑效應對 FNG 的影響

在三電極系統下測試複合材料的 ORR 活性，在飽和氧氣與氮氣的 0.1 M 氫氧化鉀溶液中，偵測催化劑的 ORR 活性。如圖 3-15-(a)和(b)，FNG-DMF 有相對較高的起始電壓(0.86 V)和電流密度(0.28 mA/cm^2 at 0.76 V)，而 FNG-EtOH 有較低的起始電壓(0.82 V)和電流密度(0.11 mA/cm^2 at 0.76 V)而且有兩個還原峰存在，表示氧氣經過多步驟的還原，需透過 RRDE 的測試得知其電子還原反應。而單純的 Fe_2O_3 的 ORR 效果很差，如圖 3-15-(c)，氧氣還原的起始電壓為 0.70 V，電流密度為 0.21 mA/cm^2 (at 0.58 V)。藉由氮原子摻雜到石墨烯具有良好的電催化效果， Fe_2O_3 與 N-rGO 碳材所形成的奈米複合材料，可以大幅度提升 ORR 的催化能力，同時 DMF 溶劑可以增加氮含量以及高還原性，提升氧氣還原的催化效果，如表 3-4。

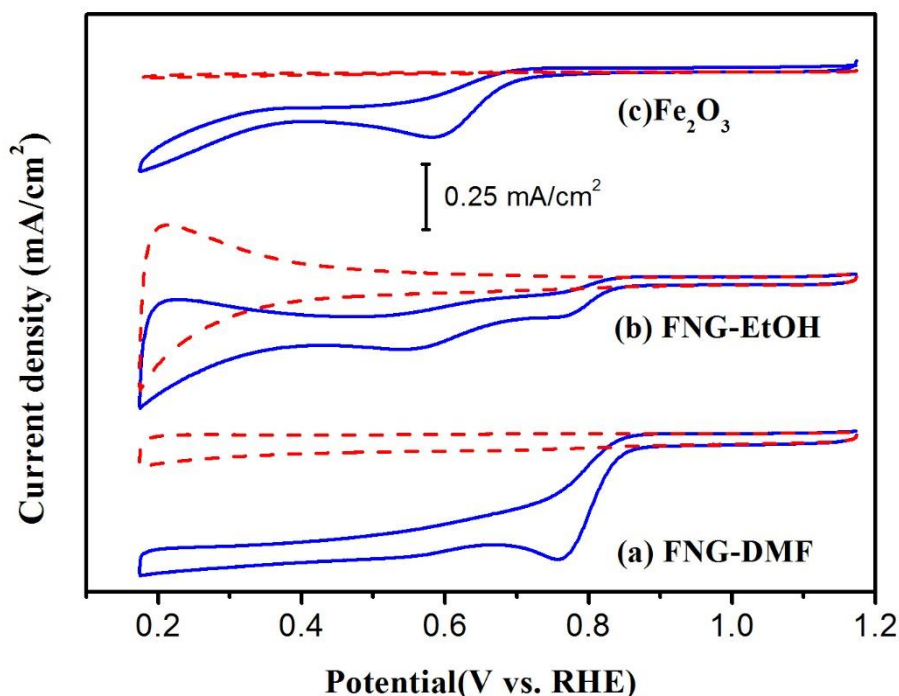


圖 3-15 不同溶劑之催化劑CV圖: (a)FNG-DMF (b)FNG-EtOH (c) Fe_2O_3

表 3-4 不同溶劑之催化劑之 ORR 活性比較表

	Onset potential (V vs. RHE)	Current density (mA/cm ²)	Peak potential (V vs. RHE)
FNG-DMF	0.86	0.28	0.76
FNG-EtOH	0.82	0.11	0.76
Fe₂O₃	0.70	0.21	0.58

3.4.2 ORR 的還原催化行為

量測溶劑效應對 FNG 在動力學上的影響，透過旋轉盤電極(RDE)測試氧氣還原的效率以及旋轉環盤電極(RRDE)測試電子轉移數。不同轉速在 0.1 M 飽和氧氣的 KOH 溶液下的 RDE，如圖 3-16-(a)和(b)，FNG-DMF 與 FNG-EtOH 雖然有不錯的 ORR 活性，但都是兩步驟還原反應，沒有飽和電流密度的存在，透過氮原子摻雜到石墨烯和 DMF 溶劑的幫助，還是無法克服氧化鐵在電催化上具有低靡的表現。比較 1600 rpm 在 0.1 M 飽和氧氣的 KOH 溶液下的 RRDE，如圖 3-16-(c)，FNG-DMF 能產生較多的還原電流(4e⁻)以及稍微少一點的環電流(2e⁻)，根據公式可換算出電子轉移數和過氧化氫產率，如圖 3-16-(d)，FNG-DMF (n=2.9-3.8)整體電子轉移數好過 FNG-EtOH(n=3.0-3.6)，但是兩者在給予低的還原電壓時，只有 3.0 左右的電子轉移數，這表示氧氣還原反應不是四電子轉移，會產生較多二電子還原的過氧化氫，需施以高電壓才能讓反應趨向四電子還原。但是這不是理想的 ORR 催化劑，為了取代 Pt/C 催化劑，設計具有穩定的四電子還原與優秀的 ORR 活性的催化劑是我們的目標，所以我們藉由摻雜 Ag 奈米粒子克服 FNG 在 ORR 中的缺點。

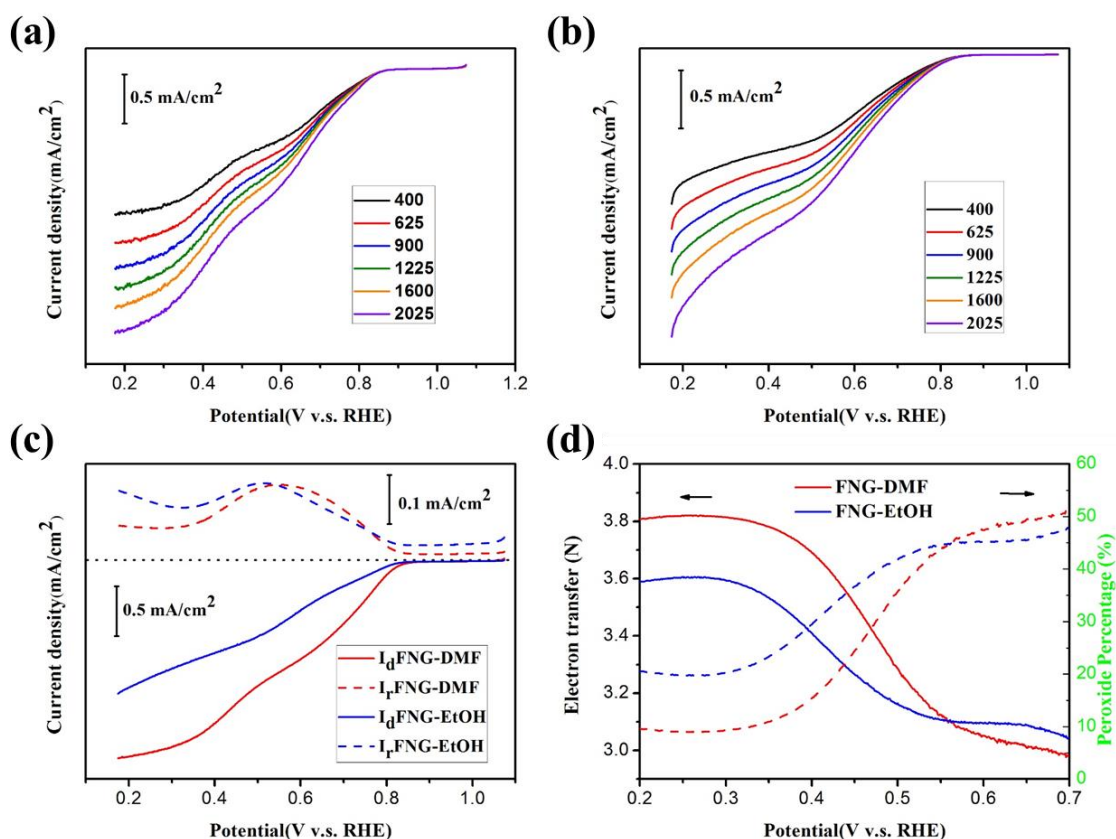


圖 3-16 不同溶劑之氧氣還原行為比較: (a)FNG-DMF 之 RDE 圖(b)FNG-EtOH 之 RDE 圖(c)兩者之 RRDE 圖(d)電子轉移與過氧化氫產率圖

3.4.3 摻雜銀奈米粒子對 FNG 的影響

3.4.3.1 Ag/FNG-ST 的協同效應

在三電極系統下測試複合材料的 ORR 活性，在飽和氧氣與氮氣的 0.1 M 氫氧化鉀溶液中，偵測催化劑的 ORR 活性。催化劑擁有較高的起始電壓，說明氧氣還原反應只需較小的電壓就會開始反應。Ag/FNG-ST，如圖 3-17-(a)在 0.92 V 的飽和氧氣下有還原訊號而飽和氮氣下則沒有，表示在 0.92 V 開始進行氧氣還原反應，而 Ag/FNG-ST 具有最大的起始電壓以及陰極電流密度(0.45 mA/cm^2)，表示具有優秀的電催化活性，整體的電催化效果好過 Ag/rGO (0.87 V , 0.38 mA/cm^2)，如圖 3-17-(b)與 FNG-DMF(0.86 V , 0.28 mA/cm^2)，如圖 3-17-(c)。這結果說明 Ag 的協同效應有效提升 FNG 的催化活性，藉由 Ag 奈米粒子摻雜到 FNG 而使其效果好過目前氧化鐵/石墨烯的複合材料^{38,39}，如表 3-5。

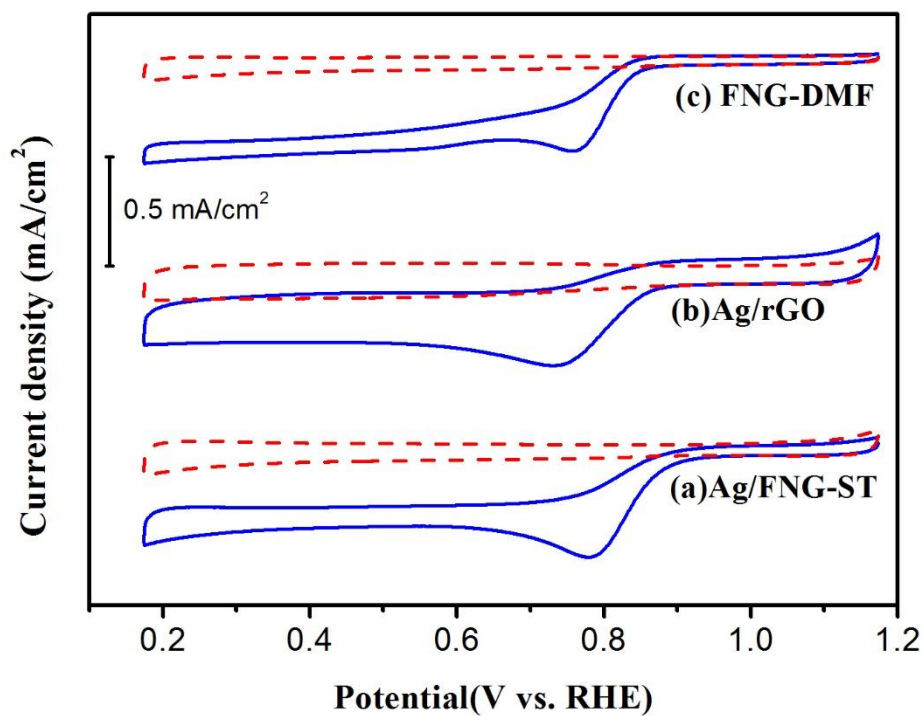


圖 3-17 各催化劑之 CV 圖: (a) Ag/FNG-ST (b) Ag/rGO (c) FNG-DMF，在飽和氮氣(虛線)和飽和氧氣(實線)的 0.1 M KOH 水溶液條件下，進行 ORR 活性測試

表 3-5 各催化劑之 ORR 活性比較表

	Onset potential (V vs. RHE)	Current density (mA/cm ²)	Peak potential (V vs. RHE)
AgFNG-ST	0.92	0.45	0.78
Ag/rGO	0.87	0.38	0.73
FNG-DMF	0.86	0.28	0.76

3.4.3.2 Ag/FNG-ST 的還原催化行為

量測合成出的複合材料在動力學中氧氣還原的催化活性，利用旋轉盤電極 (RDE) 的方式呈現，可以得知複合材料的電子轉移途徑、飽和電流的存在以及動力學擴散區間的效率。由 Ag/FNG-ST 數據，如圖 3-18-(a)，在 FNG 摻雜 Ag 之後有效使四電子轉移途徑從二步驟還原偏向一步驟還原，表示 FNG 摻雜 Ag 能增強 FNG 的催化活性。在 0.6-0.2 V 有飽和電流的存在，表示催化劑還原氧氣的能力與催化劑表面吸附氧氣的速率達到平衡，而沒有飽和電流則表示催化劑表面吸附的氧氣量沒有完全被催化劑還原，隨著電壓越高還原氧氣越多，造成還原電流量越來越多，這表示催化劑還原氧氣的效率不好，若應用在燃料電池上則可能會有較差的表現。動力學擴散區間為起始電壓(0.9 V)到開始有飽和電流的電壓(0.6 V)，表示催化劑能快速達到最大氧氣還原電流量。由前面數據與其他文獻比較得知^{39,67}，Ag 與 Fe₂O₃ 都能進行 ORR 催化的活性金屬，另外藉由 Ag 與 Fe₂O₃ 之間的交互作用，增強吸附氧氣的能力，有利於提升氧氣還原效果，讓催化劑的氧氣催化行為趨向 Pt/C 催化劑，使 Ag/FNG-ST 的效果好過一些文獻的複合材料(表 3-6)。催化劑的協同效應的比較，如圖 3-18-(b)，取 1600 rpm 在 0.1 M 飽和氧氣的 KOH 溶液下的 RDE。FNG-DMF 與 Fe₂O₃ 比較，單純的 Fe₂O₃ 的 ORR 效果不好，最低的起始電壓(0.70 V)與還原電流密度(1.66 mA/cm²)，而石墨烯與 Fe₂O₃ 的結合(FNG)，藉由石墨烯具有提升電催化的效果，大幅的提升了 Fe₂O₃ 的 ORR 催化，不過兩者的氧氣還原途徑依然偏向兩步驟還原，而且沒有極限電流的存在，催化行為不是理想的一步驟還原，表示 FNG-DMF 整體的電催化效果需要提供較大的電壓，才能有效地還原氧氣。Ag/rGO 的催化能力與 FNG-DMF 相差不多，相似的起始電壓(0.86 V)和還原電流密度(2.44 mA/cm²)，不過 Ag/rGO 有較佳的還原行為，四電子轉移途徑比較偏向一步驟還原。而 Ag/FNG-ST 擁有最佳的電催化效果，不但有最大的起始電壓(0.90 V)跟還原電流密度(2.68 mA/cm²)，同時動力學擴散區間(起始和飽和電壓區間)最短約 0.3 V，表示催化劑可快速達到最大的還原氧氣的效果，也就是 ORR 的電子轉

移行為最快。根據文獻指出⁶⁶，Ag/Metal oxide 複合材料有利於加速氧氣轉移到 Ag 上，進一步提升氧氣還原速率，有利於 ORR 的動力學表現；也可能是改變材料的電子結構，有利於氧氣的吸附，增強 ORR 的活性⁵²。由複合材料的 Tafel 斜率越小，如圖 3-18-(c)，表示催化劑的氧氣還原活性越好，其飽和電流數據經過公式的換算，得知 Ag/rGO 的 Tafel 斜率為 127 mV/decade，而 Ag/FNG-ST 有最小的斜率為 75 mV/decade 與 Pt/C(20 wt%)的斜率為 67 mV/decade 最為接近，表示 Ag/FNG-ST 的電子轉移行為與 Pt/C 相似⁵¹，從 Tafel 斜率的結果顯示 Ag/FNG-ST 有優良的氧氣還原催化能力並趨近 Pt/C 催化劑。藉由 Impedance 測試複合材料的電阻值，如圖 3-18-(d)，阻抗越小相對導電度越高，Ag/rGO 有最低的阻抗約 36 Ω ，表示高導電度的 Ag 粒子長在石墨烯上能有效降低阻抗。FNG-DMF 的阻抗為 44 Ω ，而 Ag/FNG-ST 的阻抗為 41 Ω ，由前面的數據證實 Ag 粒子與 Fe_2O_3 都有長在石墨烯上，所以 Ag/FNG-ST 的阻抗介於 Ag/rGO 與 FNG-DMF 之間，FNG 摻雜 Ag 可以降低阻抗提升催化效果，在其他研究中也有類似情況⁶⁴。

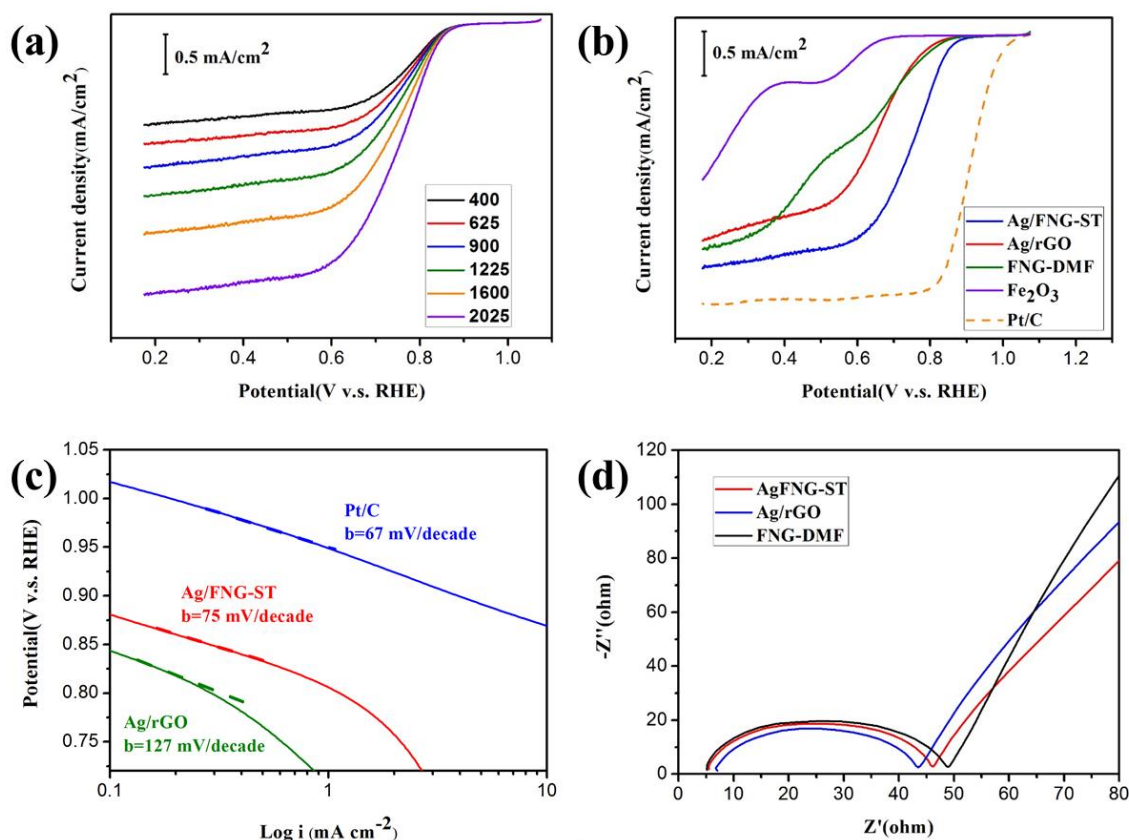


圖 3-18 各催化劑之比較: (a) Ag/FNG-ST 之 RDE 圖，在旋轉速率範圍從 400 rpm 掃到 2025 rpm，以及 5 mV/s 的掃速條件下，並在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液進行 (b)各催化劑在 1600 rpm 之 RDE 圖 (c)催化劑之 Tafel 圖(d)催化劑之阻抗圖。

3.4.3.3 Ag/FNG-ST 的電子轉移數

在飽和 0.1 M 的 KOH 溶液中，藉由旋轉環盤電極(RRDE)可以知道催化劑進行催化反應的盤電流($4e^-$)與環電流($2e^-$)，而推算出電子轉移數與過氧化物的產率。Ag/FNG-ST 產生的盤電流大過 Ag/rGO，FNG-DMF 和 Fe_2O_3 ，如圖 3-19-(a)，而環電流遠低於 Ag/rGO，FNG-DMF 和 Fe_2O_3 ，表示 Ag/FNG-ST 相較於其他樣品，產生四電子還原能力大過二電子還原能力。催化劑的環電流曲線圖，如圖 3-19-(b)，Ag/FNG-ST 在 0.8-0.2 V 的範圍掃描下有最低的環電流密度，若環電流密度越少表示發生二電子還原反應的可能性越低，所以 Ag/FNG-ST 產生二電子還原途徑最低。另外，FNG-DMF 在 0.8-0.6 V 有最高的環電流，也就是提供較低的還原電壓下，此材料的二電子還原途徑的機率最高。從催化劑產生環電流量與盤電流量的比例，可以推算出產生的過氧化氫產率如圖 3-19-(c)，和電子轉移數如圖 3-19-(d)。H₂O₂% 分別得知 Ag/FNG-ST (~7%)，Ag/rGO (~22%)，FNG-DMF (10%-40%)和 Fe_2O_3 (22%-100%)，表示 Ag/FNG-ST 有最好的電催化效率，表示有優良地抑制過氧化氫腐蝕的能力，同時穩定地維持在~7%，其電子轉移數都維持~3.9，表示電催化的氧氣還原途徑皆為四電子轉移。而 Fe_2O_3 的電子轉移數有大幅度變化(~2.0 到~3.5)，表示要提供高還原電壓才能進行四電子轉移。FNG-DMF 的電子轉移數有明顯的提升，從 3.2(at 0.7 V)到 3.8(at 0.2 V)地逐漸上升，是因為 Fe_2O_3 /N-graphene 的電催化優點提升了 ORR 活性，然而在 0.5 V 前低於 3.5，說明二電子轉移的機率在 0.5-0.7 V 下依然會發生，需要給予較高的還原電壓才會趨近四電子轉移。其結果說明 Fe_2O_3 與石墨烯結合有稍微提升其 ORR 效果，但沒有完全克服 Fe_2O_3 在動力學低靡表現，仍然有改善的空間。Ag/rGO 電子移轉移數一直維持在 3.6 左右，代表有不錯的 ORR 催化行為，但電流密度與起始電壓較差。Ag/FNG-ST 能在低還原電壓下，電子轉

移數依然維持 3.9 左右，表示 FNG 摻雜 Ag 之後可以在低電壓下進行四電子轉移，氧氣還原的催化行為與 Pt/C 相似，而 Ag/FNG-ST 的電子轉移數好過一些文獻的複合材料如表 3-6。

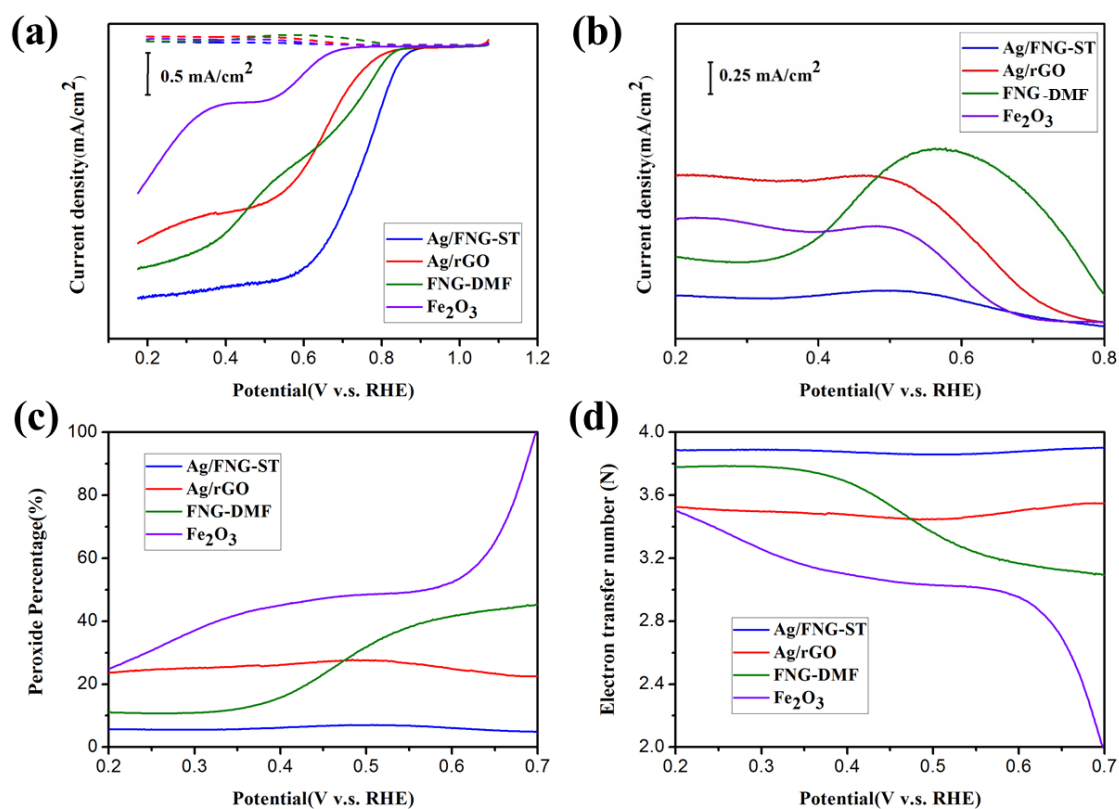


圖 3-19 各催化劑之比較:(a)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液中，1600 rpm 的旋轉速率下的 LSV 測試催化劑之 RRDE 圖 (b)催化劑之環電流圖(c)催化劑之過氧化氫產率圖(d)催化劑之電子轉移數圖。

表 3-6 各個文獻的複合材料的 ORR 效果

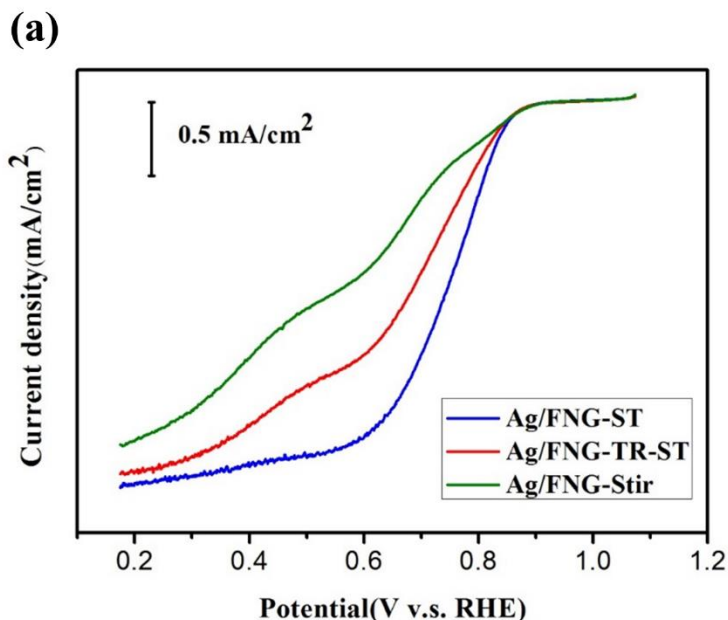
Catalyst	Onset potential (RHE)	Potential [#] (RHE)	Electron transfer number	Electron transfer number*	Reference
Pt/C	1.04 V	0.8 V	~4.0	~4.0	This work
Ag/FNG-ST	0.92 V	0.6 V	~3.9	~3.9	This work
FNG-DMF	0.86 V	No	3.1-3.8	~3.1	This work
Fe ₃ O ₄ /N-GAs	0.78 V	No	3.7-3.9	~3.72	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012 , 134, 9082–9085 ³⁸
Fe ₂ O ₃ /Ppy/ GO-800	0.90 V	No	3.5-3.9	~3.58	<i>Electrochim. Acta.</i> 2015 , 178, 179–189 ³⁹
Co ₃ O ₄ /rmGO	0.85 V	0.4 V	3.7-3.9	~3.55	<i>Nat. Mater.</i> 2011 , 10, 780–786 ⁵⁷
Ag/Mn ₃ O ₄ /C	0.84 V	0.6 V	~3.9	~3.95	<i>Appl. Catal. B Environ.</i> 2011 , 104, 337–345 ⁶⁸

#: 催化劑出現飽和電流密度的電壓

*: 低電壓之電子轉移數

3.4.3.4 比較不同 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸在氧氣還原催化的效果

三個不同 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸比較，取 1600 rpm 下在 0.1 M 飽和氧氣的 KOH 溶液的 RDE 比較，如圖 3-20-(a)，Ag/FNG-ST 有最好的氧氣催化的效果，而其他兩種催化劑相對較差，Ag/FNG-TR-ST 與 Ag/FNG-Stir 的氧氣催化行為偏向兩步驟還原，可能是氧氣吸附能力下降或是催化的活性點減少造成的影響。而且在 0.6 V-0.2 V 電壓下飽和電流不存在，和 FNG-DMF 的還原行為相似，氧氣還原的電子轉移行為偏向二電子轉移。Ag/FNG-ST 有最低的過氧化氫產率 6%，如圖 3-20-(b)，而 Ag/FNG-TR-ST 與 Ag/FNG-Stir 有 20%-30 % 的過氧化氫產率範圍，其結果說明兩者產生較多的 HO₂⁻，偏向二電子還原的途徑，而 Ag/FNG-ST 比較能抑制 HO₂⁻ 的產生。Ag/FNG-ST 的電子轉移數穩定的維持在 3.9，如圖 3-20-(c)，而 Ag/FNG-TR-ST 與 Ag/FNG-Stir 的電子轉移數分別為 3.7-3.6 與 3.7-3.3，表示 Ag/FNG-ST 整體催化反應在四電子的選擇性較高。



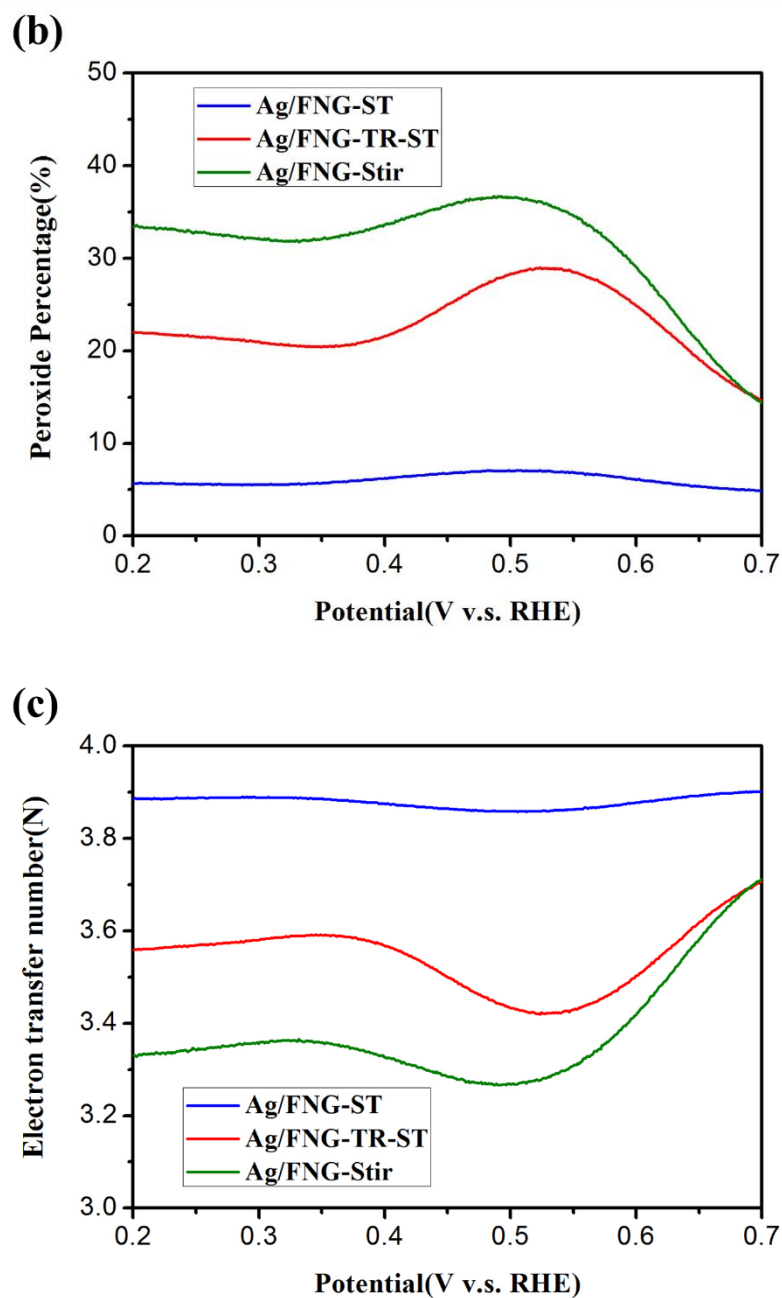


圖 3-20 比較三個不同控制 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的界面接觸:(a)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液中，1600 rpm 的旋轉速率下的 LSV 測試催化劑之 RRDE 圖 (b)催化劑之過氧化氫產率圖 (c)催化劑之電子轉移數圖。

3.4.3.5 Ag/FNG-ST 的穩定度測試

一個良好的 ORR 催化材料的穩定度，是替代白金催化物與實際應用的關鍵，由長時間的電催化反應後，複合材料的電化學能力衰弱程度。在充滿飽和氧氣的 0.1 M KOH 中，將樣品循環掃描 500 cycle 從 1.1 V 掃到 0.1 V 速率為 100 mV/s，如圖 3-21，反應經過 30000 s 後，比較第 1 次與的 501 次的 LSV，結果顯示 Ag/FNG-ST 起使電壓往負電壓位移 4 mV，而 Pt/C (20 wt%) 起始電壓往負電壓位移 2 mV。這表示，用我們的方法測試 Ag/FNG-ST 的穩定度跟商業上的 Pt/C 催化劑差不多，因為過渡金屬氧化物不容易經過氧化還原反應而使結構被破壞，以及經過熱處理會使石墨烯包覆著 Ag/Fe₂O₃，保護 Ag/Fe₂O₃ 不容易在鹼性溶液中溶解³⁹。因此，合成出的 Ag/FNG-ST 表現出在鹼性溶液中具有優良的耐用性。

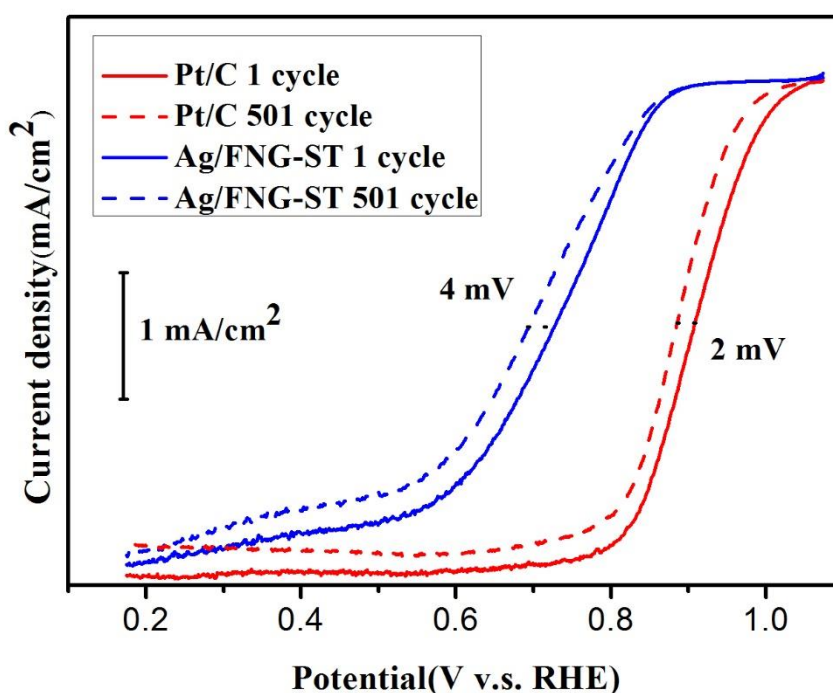


圖 3-21 測試催化劑之穩定度圖，比較 Ag/FNG-ST 與 Pt/C(20 wt%)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 溶液下用 LSV 方法測試第 1 次與第 501 次

第四章、討論

4.1 溶劑對 Ag/FNG-ST 的影響

藉由先前數據得知，溶劑效應造成 FNG 在氧氣催化的影響不同，FNG-DMF 的 ORR 效果比 FNG-EtOH 好，DMF 溶劑在 FNG 催化氧氣還原中具有許多優點，其中一個優點可以提升 Fe_2O_3 的結晶程度，這可能會導致不同溶劑在溶劑熱處理前加 Ag 會有不同的結果。在 EtOH 溶劑中合成 Ag/FNG-ST 的 TEM 圖，如圖 4-1-(a)，小尺寸的 Fe_2O_3 顆粒密集分布在石墨烯上，而顏色較深的顆粒為 Ag 粒子，由於 Ag 為重原子擁有較強的散射係數⁶⁴，表示小尺寸的 Fe_2O_3 顆粒不足以分散 Ag 奈米粒子，導致 Ag 奈米粒子聚集變大。由 XRD 鑑定 Ag/FNG-ST 在不同溶劑的晶相，如圖 4-1-(b)，Ag/FNG-ST-EtOH 的 Fe_2O_3 晶相不明顯，是因為小尺寸的顆粒存在造成繞射峰寬化，與 TEM 的結果相符。測試 Ag/FNG-ST-EtOH 在 ORR 的催化效果，如圖 4-1-(c)和(d)，與 Ag/FNG-ST 比較，其動力學混合區間比較長，產生的電流密度也比較小，也就是說氧氣還原的效率較差。若施以較小的還原電壓，則電子轉移數約 3.6 左右，表示低過電壓區的不是完全的四電子還原。總結來說，DMF 溶劑具有提升 FNG 的分散性以及含氮量，同時扮演還原劑以及提升結晶程度的效果，有利於提升 Ag 奈米粒子與 Fe_2O_3 顆粒的交互作用。

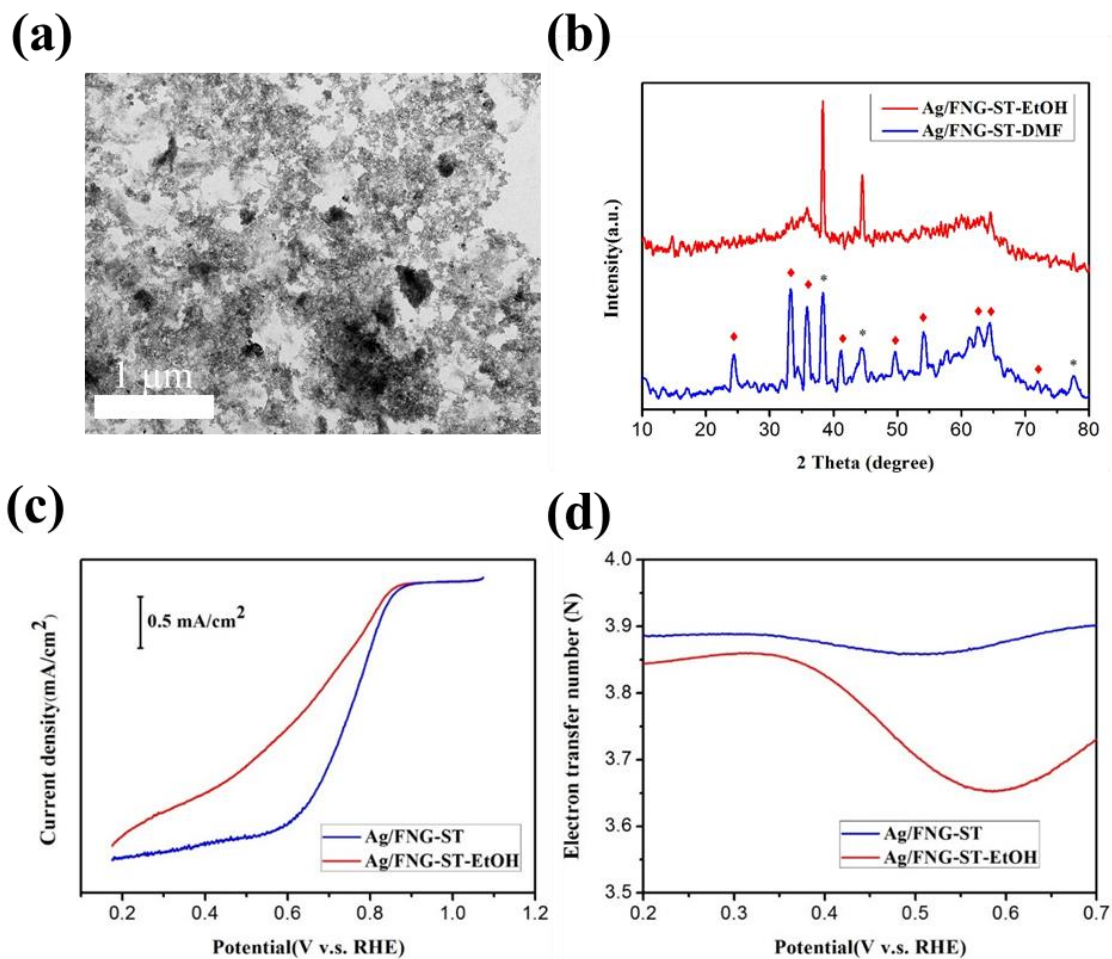


圖 4-1 EtOH 對 Ag/FNG-ST 的影響: (a)Ag/FNG-ST-EtOH 之 TEM 圖(b)不同溶劑之 XRD 圖(c)不同溶劑之 RDE 比較圖(d)不同溶劑之電子轉移數比較圖

4.2 不同奈米結構的銀粒子對 FNG 的影響

4.2.1 元素比例和物理性質的影響

藉由 ICP-MS 量測合成材料得知所含元素的重量，如表 4-1.，Ag/FNG-ST 的 Ag/Fe 含量比為 0.132，與 Ag/FNG-TR-ST 以及 Ag/FNG-Stir 比較，Ag/FNG-ST 與 Ag/FNG-TR-ST 的 Ag/Fe(0.139)比例差不多，而 Ag/FNG-Stir 的 Ag/Fe 比例較少 (0.064)，與先前的 XRD 圖的結果相符合。結合先前的數據，比較相同金屬比例的催化劑，Ag/FNG-ST 存在小尺寸的顆粒，而 Ag/FNG-TR-ST 皆為大尺寸的顆粒，這可能會影響比表面積的大小，進而影響電催化的效果。透過 BET 分析如表 4-1，得知 Ag/FNG-ST 的比表面積為 115 m²g⁻¹，Ag/FNG-TR-ST 為 98 m²g⁻¹，通過 BJH

方法計算，平均孔徑大小皆為 10.0 nm 左右，兩者性質差異不大，不足以影響到電催化的效果。其吸附等溫曲線圖，如圖 4-2，是典型的第四型遲滯循環，說明 Ag/FNG 屬於介孔結構。結合電催化結果得知，相同金屬含量的催化劑有不同的電催化效果，其物理性質(比表面積、孔徑大小)差不多，可能是其他因素的變化導致 ORR 的效果不同。

表 4-1 不同階段加硝酸銀的 Ag/FNG 之金屬比例和 BET 分析數據

	Ag/FNG-TR-ST	Ag/FNG-ST	Ag/FNG-Stir
Ag/Fe	0.132	0.139	0.064
Special surface area (m^2g^{-1})	98	115	X
Pore size distribution (nm)	10.24	10.12	X

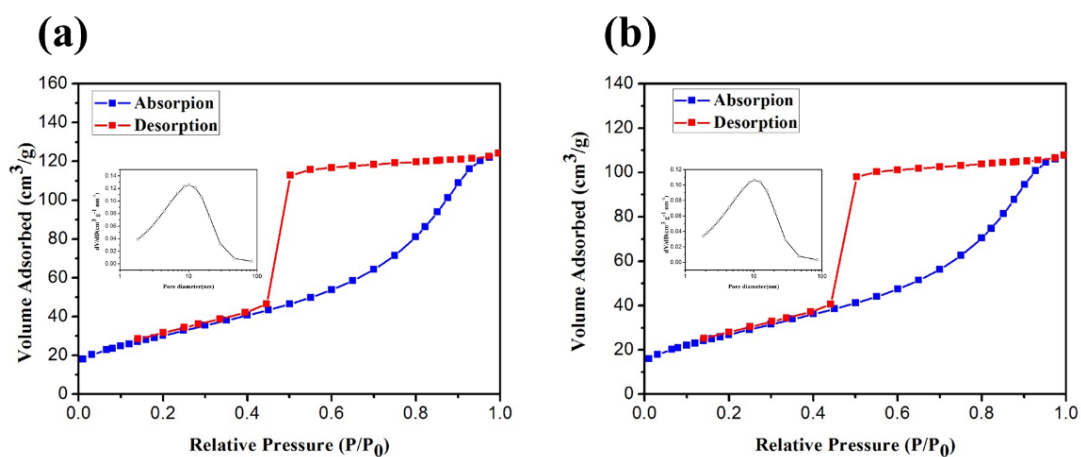


圖 4-2 比表面積分析圖: (a)Ag/FNG-ST (b)Ag/FNG-TR-ST

4.2.2 銀奈米粒子的影響

為了確認 Ag/FNG-ST 中氧化鐵顆粒上的小尺寸顆粒為 Ag 奈米粒子，我們透過銀離子濃度的改變，分別為 0.05 M、0.1 M 以及 0.2 M，我們從 TEM 的結果得知，如圖 4-3， Fe_2O_3 上的小尺寸顆粒隨著銀離子濃度上升數量越多，表示小尺寸顆粒為 Ag 奈米粒子，透過 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 與 Ag 離子共同溶劑熱處理，可以使氧化鐵透過交互作用吸附 Ag 奈米粒子。

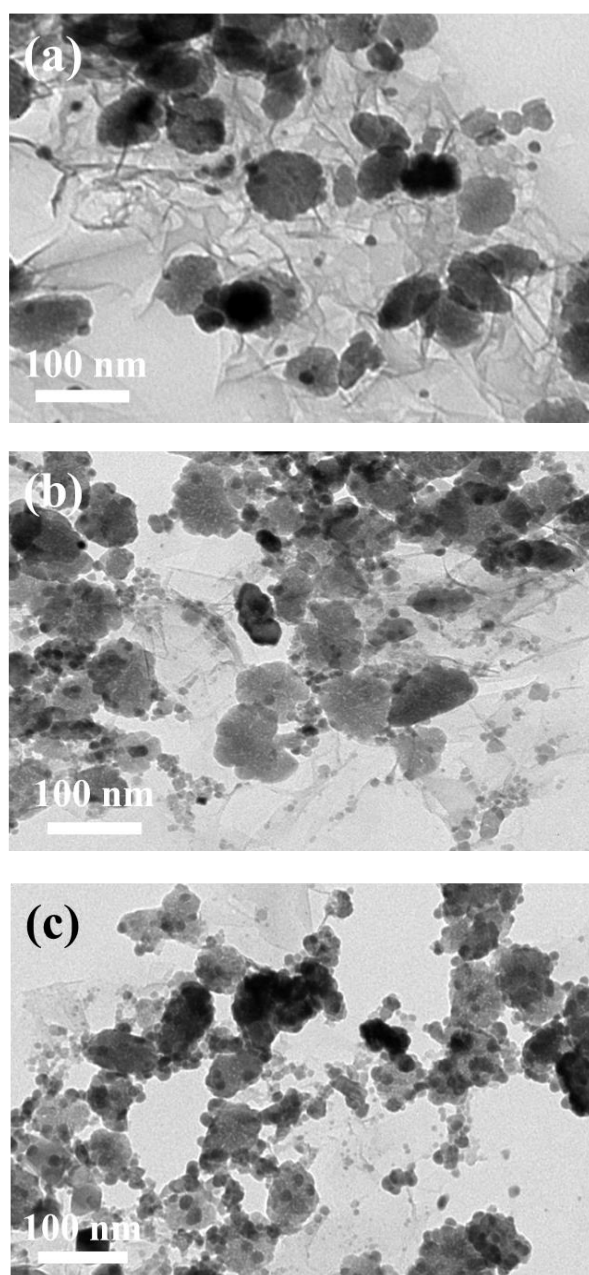


圖 4-3 Ag/FNG-ST之不同Ag離子濃度之TEM圖: (a)0.05 M(b)0.1 M(c)0.2 M

根據前面的數據，我們想了解 Ag 在 FNG 提升氧氣還原催化效果的原因，所以設計移去 Ag/FNG-ST 的 Ag 以及兩組實驗去控制 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸。藉由在冰浴下將 Ag/FNG-ST 溶於濃硝酸中把 Ag 奈米粒子移去或大幅減少，由 TEM 觀察 Ag-remove Ag/FNG-ST 的顆粒情形，如圖 4-4-(a)，其結果表示浸泡酸液後的 Ag/FNG-ST 的 Fe₂O₃ 顆粒上沒有小尺寸的 Ag 奈米粒子，同時藉由 XRD 鑑定浸泡過濃硝酸的樣品，如圖 4-4-(b)，Ag-remove Ag/FNG-ST 對應到 Fe₂O₃ (Hematite ,JCPDS 89-0599)與 Fe_{1.966}O_{2.963} (Maghemite ,JCPDS 86-5894)，而且沒有看到 Ag 的晶相，表示 Ag 粒子可以藉由浸泡濃硝酸移去，而 Fe₂O₃ 顆粒則不會，只有少許晶相的改變，可能是 Ag 奈米粒子的移去造成晶相的改變。同時把 FNG-DMF 跟 Ag/rGO 做相同的處理，FNG-DMF 的晶相沒有變化，Ag/rGO 則沒有看到 Ag 的晶相，可以證實 Ag 奈米粒子確實能藉由濃硝酸移去。而 Ag-removed Ag/FNG-ST 的電催化效果明顯的下降，如圖 4-4-(c)，起使電壓為 0.84 V 比 Ag/FNG-ST 往負移了 80 mV，同時催化行為從一步驟還原變為兩步驟還原，電子轉移數從穩定維持在 3.9 變為 3.3-3.6 大幅變化的催化效果，如圖 4-4-(d)，表示 Ag/FNG-ST 具有優秀的 ORR 催化能力，其中 Ag 奈米粒子扮演了重要角色。

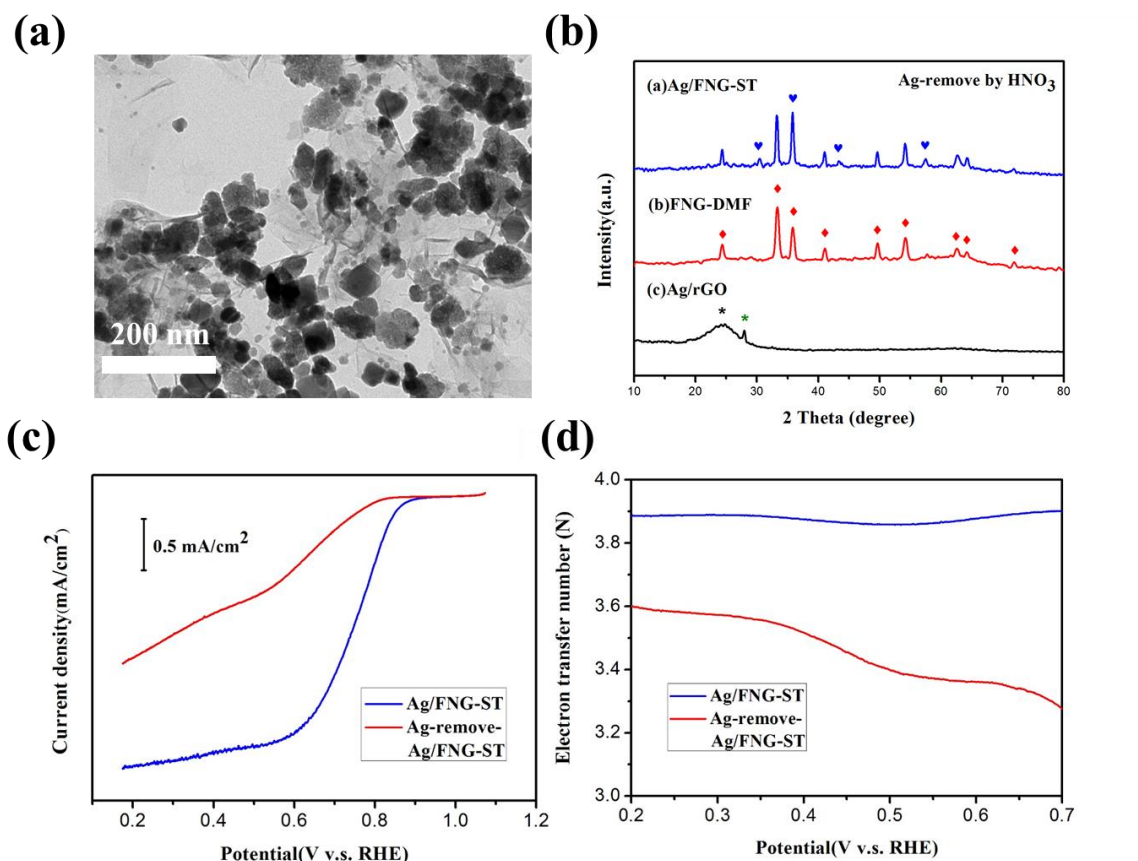


圖 4-4 Ag/FNG-ST 在冰浴下浸泡濃硝酸移去 Ag 奈米粒子與 Ag/FNG-ST 的比較: (a)Ag-remove Ag/FNG-ST 之 TEM 圖(b)浸泡濃硝酸後的 XRD 圖，紅色菱形對應到 Fe_2O_3 (Hematite ,JCPDS 89-0599)，藍色心形對應到 $\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$ (Maghemite ,JCPDS 89-5894)，黑色星形對應到 N-rGO 的衍射峰，綠色星形可能是 graphite (002) (c)在飽和氧氣的 0.1 M KOH 水溶液中，1600 rpm 的旋轉速率下的 LSV 測試催化劑之 RDE 圖(d)催化劑之電子轉移數。

4.2.2-1 控制 Ag/rGO 的銀奈米顆粒尺寸

由於 Ag/FNG-ST 與 Ag/rGO 的 Ag 奈米粒子尺寸不一樣，Ag 粒子的顆粒大小會影響氧氣還原的催化效果，所以比較催化劑的效果時需要考慮 Ag 粒子的大小⁴⁴。Ag/FNG-ST 有最好的催化效果，可能是 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸而有利於提升氧氣還原，也有可能是小尺寸的 Ag 奈米粒子(~15 nm)主導了整體的效果，為了證實 Fe₂O₃ 在 Ag/FNG-ST 複合材料中具有 ORR 催化活性，需要合成小尺寸的 Ag 奈米粒子的 Ag/rGO 並且比較 ORR 的效果。

從 TEM 可以知道 Ag 奈米粒子在石墨稀上的大小，Ag/rGO-18C 其 Ag 奈米粒子為 10-40 nm，如圖 4-5-(a)。藉由粒徑分布得知顆粒平均大小為 28 nm，如附圖 4-5-(b)。Ag/rGO-CTAB 的銀奈米粒子尺寸為 5 nm 分散在石墨稀上，如圖 4-5-(c)。顆粒平均大小為 5.43 nm，如圖 1-1-(d)。而 Ag/rGO-PDDA 與 Ag/rGO-CTAB 情況類似，如圖 4-5-(e)和(f)。從 TEM 數據結果得知，PDDA 與 CTAB 界面活性劑可以讓 Ag/rGO 上的 Ag 奈米粒子縮小到 5 nm 大小。

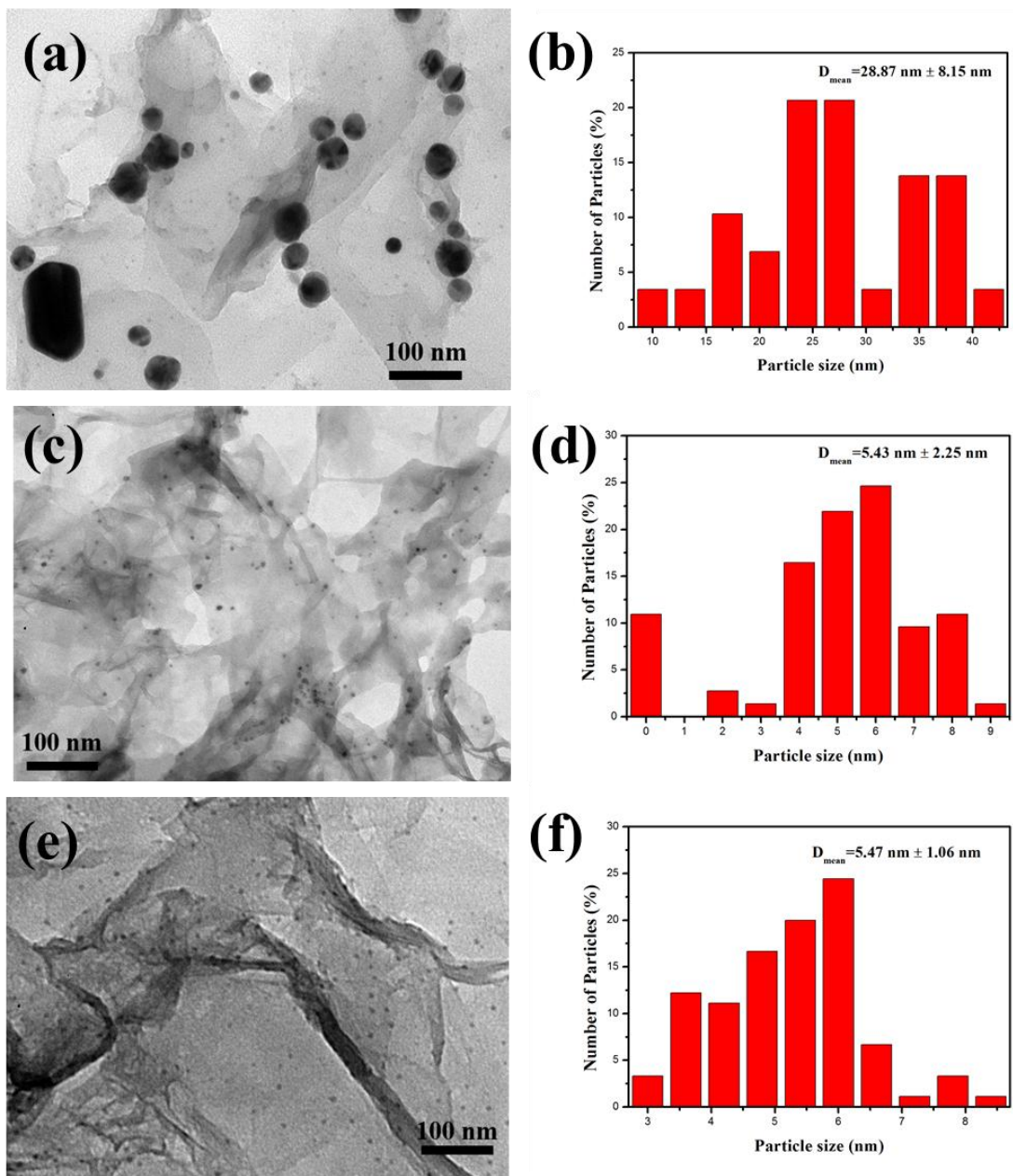


圖 4-5 穿透式電子顯微鏡:(a)Ag/rGO-18C (b) Ag/rGO-18C 之粒徑分布 (c)Ag/rGO-CTAB (d) Ag/rGO-CTAB 之粒徑分布 (e)Ag/rGO-PDDA (f) Ag/rGO-PDDA 之粒徑分布

4.2.2-2 Fe₂O₃ 在 Ag/FNG-ST 中的影響

測試比較不同顆粒大小的 Ag/rGO 在氧氣還原的催化效果，並且跟 Ag/FNG-ST 的電催化效果做比較，了解 Fe₂O₃ 在 Ag/FNG-ST 中是否具有提升 ORR 的催化效果。比較 1600 rpm 在 0.1 M 飽和氧氣的 KOH 溶液下的 RDE 數據，如圖 4-6-(a)，小尺寸顆粒的 Ag/rGO-PDDA 和 Ag/rGO-CTAB 有較好的 ORR 催化效果，有比較快速的氧氣還原催化能力，在低電壓時的還原電流量較高，而大尺寸顆粒的 Ag/rGO 和 Ag/rGO-CTAB 則有相對較差的 ORR 效果。這表示 Ag 奈米顆粒的大小會影響氧氣還原的催化能力，而小尺寸的 Ag 奈米粒子能提升 ORR 的效果。比較小尺寸的 Ag/rGO(~5 nm)與 Ag/FNG-ST 的 ORR 效果，如圖 4-6-(b)，由於 Ag 奈米粒子尺寸越小其氧氣還原的催化效果越好，雖然 Ag/FNG-ST 的 Ag 奈米粒子為 15 nm 比 Ag/rGO-PDDA 和 Ag/rGO-CTAB 的 5 nm 顆粒還大，但是 Ag/FNG-ST 有最好的氧氣還原效果，有較好的起始電壓(0.9 V)以及最高的還原電流密度(2.68 mA/cm²)，這表示 Fe₂O₃ 在 Ag/FNG-ST 中可以幫助 Ag 奈米粒子提升電催化活性，讓 15 nm 的 Ag 粒子的催化效果好過 5 nm 的 Ag 粒子，也就是 Ag/Fe₂O₃ 的界面接觸有利於提升氧氣還原的效果^{52,66}。由 RRDE 數據得知催化劑的電子轉移數，如 4-6-(c)和(d)，Ag/FNG-ST 有最高的電子轉移數(~3.9)，比 Ag/rGO-PDDA(~3.7)和 Ag/rGO-CTAB(3.4~3.1)高出許多，表示 Fe₂O₃ 在 Ag/FNG-ST 的複合材料中具有 ORR 的活性，並且讓整體的氧氣還原反應偏向四電子選擇。

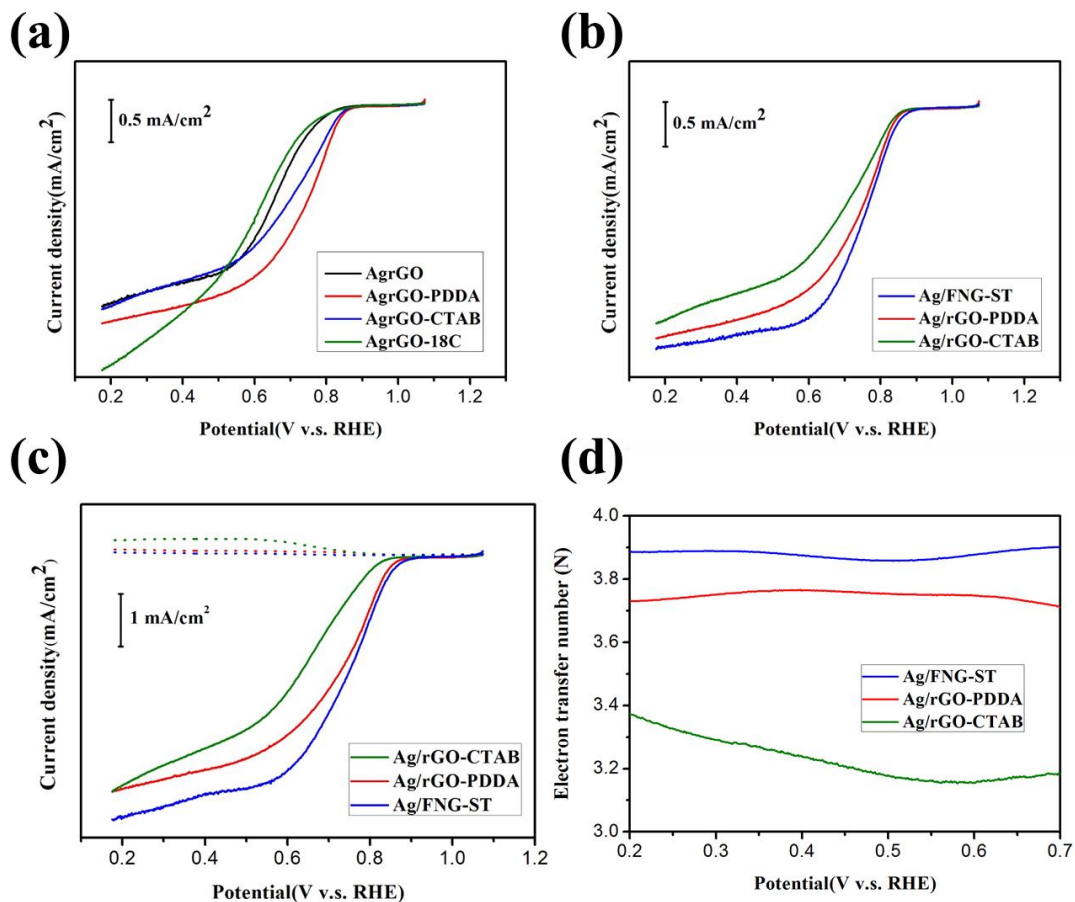


圖 4-6 不同界面活性劑的 Ag/rGO 並且與 Ag/FNG-ST 比較: (a)不同大小的銀奈米粒子的 Ag/rGO 之 RDE 圖(b)小尺寸 Ag/rGO 與 Ag/FNG-ST 的 RDE 圖(c) 小尺寸 Ag/rGO 與 Ag/FNG-ST 的 RRDE 圖(d) 小尺寸 Ag/rGO 與 Ag/FNG-ST 的電子轉移數圖

4.2.3 銀奈米粒子的摻雜改變 Fe₂O₃ 的電子結構

從之前的數據得知，加 Ag 的時機受到外在環境所影響，而導致顆粒形狀與分佈情形有所不同，不同階段加硝酸銀使 Ag/Fe₂O₃ 的連接(junction)不同，導致材料具有不同的電子效應影響 ORR 的催化活性。從前面的結果得知，不同階段加 Ag 離子會使奈米材料的顆粒分布的情形不一樣，唯有 Ag/FNG-ST 的 Fe₂O₃ 顆粒附著小尺寸的 Ag 奈米粒子，其他兩個樣品則沒有這個現象，表示 Ag/Fe₂O₃ 的交互作用較強，藉由協同效應測試更能支持這個猜測，由於 Ag/FNG-ST 的催化效果最好，其結果說明這種 Ag/Fe₂O₃ 的顆粒情形有較佳的 ORR 效果，有利於提升氧氣還原的速率。我們認為可能是(1)從氧氣吸附模式的觀點，ORR 的活性點增加，整體反應趨向四電子選擇性，因為 Ag/rGO 本身在 RDE 的表現，屬於一步驟的四電子還原反應，也就是氧氣還原途徑為四電子還原的 pathway I 或 pathway III 的比例較多，藉由 Ag/Fe₂O₃ 的強交互作用，有利於增加 FNG 的氧氣還原途徑偏向四電子還原，可能是 Ag/Fe₂O₃ 有利於氧氣進行橋式吸附，增加 pathway III 減少 pathway II 的比例⁷。(2)Ag/Fe₂O₃ 的強交互作用會造成材料的電子結構的變化，Ag 粒子的尺寸與分佈影響了 Fe₂O₃ 的電子結構，材料的電荷密度減少，有利於增強氧氣吸附的能力，提升 ORR 催化活性⁵²，如圖 4-7。

XPS 中 Fe 2p_{3/2} 在 710 eV 為影響 Fe 在 ORR 催化活性的表現，而 Ag/FNG-ST 有最高的鍵結能，與 FNG-DMF 相比較有最高的 0.5 eV 位移(710.8 to 711.3 eV)，而 Ag/FNG-TR-ST 與 Ag/FNG-Stir 位移了 0.3 eV 以及 0.2 eV(710.8 to 711.1 eV and 710.8 to 711.0 eV)，Fe 2p_{3/2} 的鍵結能越高表示電荷密度越低，表示 Ag/FNG-ST 的鐵原子具有最小的電荷密度，提升催化劑的 HOMO 能量，導致催化劑與 O₂ 的 LUMO 有更多的重疊，增強 ORR 催化的活性⁵¹。總結來說，Ag/FNG-ST 的 Ag/Fe₂O₃ 具有強交互作用的表現，在活性點增加與電子結構的改變，有利於增強氧氣還原的催化。

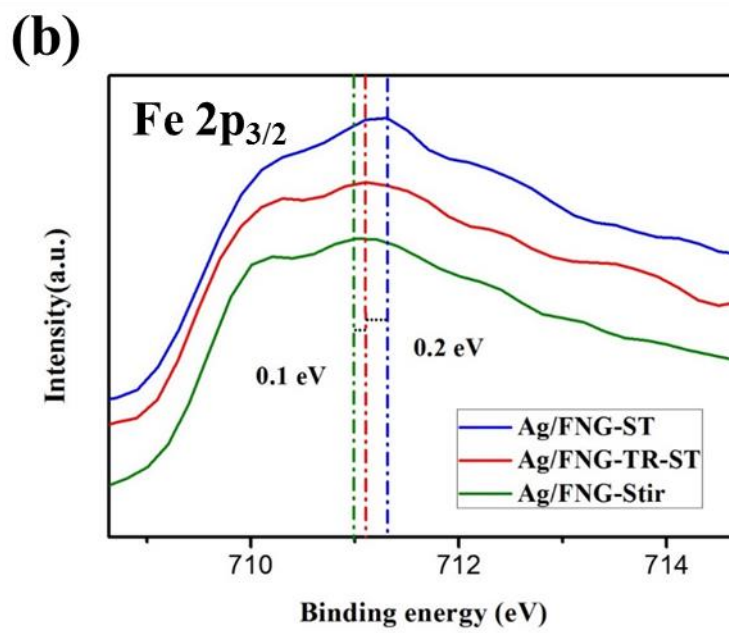
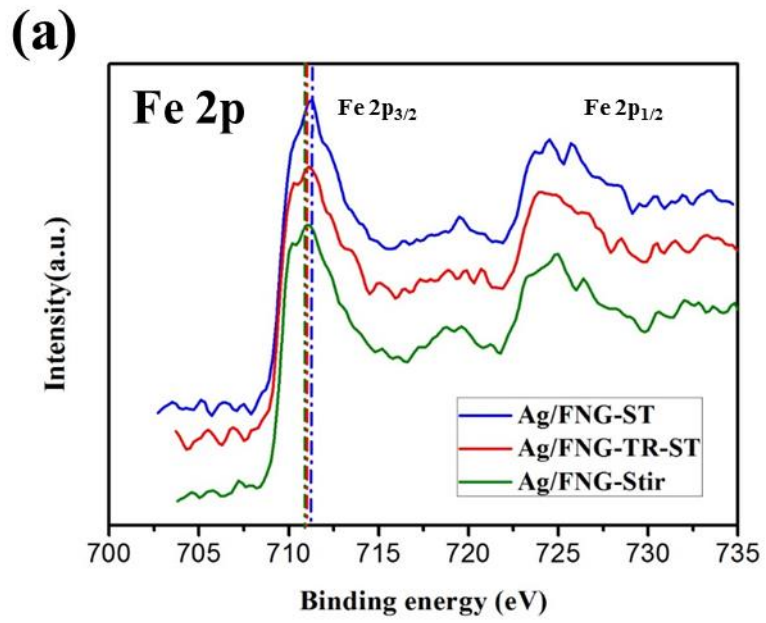


圖 4-7 Fe 2p 軌域之 X 射線光電子能譜圖:(a)不同階段加硝酸銀的 Ag/FNG (b)Fe 2p_{3/2} 之訊號放大圖

第五章、結論

我們為了克服氧化鐵在 ORR 中電催化的缺陷，在 DMF 溶劑下透過熱迴流和溶劑熱方式合成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N-rGO}$ (FNG)，並且在溶劑熱前加少許的 Ag 離子，合成出的 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N-rGO}$ (Ag/FNG-ST)。在 ORR 的電催化中，Ag/FNG-ST 的協同作用具有優秀的起始電壓(0.92 V)，其動力學的催化效果有明顯的提升，能快速達到飽和電流密度，表示具有高效率的氧氣催化行為，而電子轉移數穩定維持在 3.95，具有良好的電催化穩定度。

在我們的研究中，改變合成的條件導致奈米材料的變化而影響氧氣還原的催化效果，其中 DMF 溶劑熱裂解出二甲基胺與一氧化碳，可以摻雜氮原子到碳材上，以及提高氧化鐵沉積在石墨烯的分散程度，而一氧化碳為強還原劑，有利於提升氧化石墨烯的還原程度。上述優點均有助於氧氣催化效果，不過還是無法克服氧化鐵低靡的氧氣催化效果，所以我們在 DMF 系統下摻雜 Ag 奈米粒子，藉由 DMF 溶劑具有的優點以及會讓 Fe_2O_3 顆粒結晶程度上升，有利於 Ag 奈米粒子的吸附，使 Ag/FNG 的協同效應更加顯著。我們藉由合成去控制 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的界面接觸(熱迴流前、溶劑熱前、溶劑熱後)，發現只有 Ag/FNG-ST 有小尺寸的 Ag 奈米粒子附著在 Fe_2O_3 顆粒上，而其他兩個階段加 Ag 都是大尺寸顆粒聚集在石墨烯上。而 Ag/FNG-ST 有最好的 ORR 效果，我們認為是此樣品的 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的交互作用最強，有利於氧氣還原途徑偏向四電子的還原反應，也比較會改變 Fe_2O_3 的電子結構，減少 Fe_2O_3 的電荷密度，有利於氧氣的吸附和增強氧氣催化的能力。

總結來說，藉由少許的 Ag 奈米粒子與 FNG 的結合，可以提升催化劑在 ORR 的效果，透過有效且簡單地合成出 Ag/FNG 奈米材料，增強 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的交互作用，使 Ag/FNG 在氧氣還原的催化效果上，具有優秀的催化活性和四電子還原能力。

參考文獻

- (1) Wu, G.; More, K. L.; Johnston, C. M.; Zelenay, P. *Science* **2011**, 332, 443.
- (2) Neburchilov, V.; Wang, H.; Martin, J. J.; Qu, W. *J. Power Sources* **2010**, 195, 1271.
- (3) Wang, Y.-J.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7625.
- (4) Grove, W. R. *Philos. Mag. J. Sci.* **1839**, 14, 127.
- (5) Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R. K. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2009**, 13, 2430.
- (6) Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nat. Mater.* **2001**, 414, 345.
- (7) Yeager, E. *J. Mol. Catal.* **1986**, 38, 5.
- (8) Cheng, F.; Chen, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2172.
- (9) Katsounaros, I.; Cherevko, S.; Zeradjanin, A. R.; Mayrhofer, K. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, 53, 102.
- (10) Park, J.-S.; Park, S.-H.; Yim, S.-D.; Yoon, Y.-G.; Lee, W.-Y.; Kim, C.-S. *J. Power Sources* **2008**, 178, 620.
- (11) Slade, R. C. T.; Varcoe, J. R. *Solid State Ionics* **2005**, 176, 585.
- (12) Wang, B. *J. Power Sources* **2005**, 152, 1.
- (13) Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, J. O. M. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4057.
- (14) Wroblowa, H. S.; Pan, Y. C.; Razumney, G. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 125, 1103.
- (15) Abbleby, A. J.; Savy, M. *Electroanal. Chem.* **1978**, 92, 15.
- (16) Taylor, R. J.; Humffray, A. A. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, 64, 85.
- (17) Neburchilov, V.; Wang, H. J.; Martin, J. J.; Qu, W. *J. Power Sources* **2010**, 195, 1271.
- (18) Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A. *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*; Wiley: Chichester, 2003.
- (19) Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Linares-Moya, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 5206.

- (20) Zinola, C. F.; Arvia, A. J.; Estiu, G. L.; Castro, E. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7566.
- (21) Wang, H.; Dai, H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3088.
- (22) Shao, Y.; Zhang, S.; Engelhard, M. H.; Li, G.; Shao, G.; Wang, Y.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7491.
- (23) Xu, J.; Gao, P.; Zhao, T. S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5333.
- (24) Cheng, F.; Su, Y.; Liang, J.; Tao, Z.; Chen, J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 898.
- (25) Choi, C. H.; Lee, S. Y.; Park, S. H.; Woo, S. I. *Appl. Catal. B. Environ.* **2011**, *103*, 362.
- (26) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 191.
- (27) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 1339.
- (28) Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *102*, 4477–4482.
- (29) Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564.
- (30) Lima, F. H. B.; Zhang, J.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Ticianelli, E. A.; Adzic, R. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 404.
- (31) Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2132.
- (32) Lima, F. H. B.; Zhang, J.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Ticianelli, E. A.; Adzic, R. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 404.
- (33) Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jonsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- (34) Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Topalov, A. A.; Kostka, A.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 832.
- (35) Kramm, U. I.; Herranz, J.; Larouche, N.; Arruda, T. M.; Lefevre, M.; Jaouen, F.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Abs-Wurmbach, I.; Mukerjee, S.; Dodelet, J. P. *Phys. Chem.*

Chem. Phys. **2012**, *14*, 11673.

(36) Zhang, C.; Hao, R.; Yin, H.; Liu, F.; Hou, Y. *Nanoscale* **2012**, *4*, 7326.

(37) Zhou, W.; Ge, L.; Chen, Z.-G.; Liang, F.; Xu, H.-Y.; Motuzas, J.; Julbe, A.; Zhu, Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4193.

(38) Wu, Z. S.; Yang, S.; Sun, Y.; Parvez, K.; Feng, X.; Mullen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9082.

(39) Ren, S.; Ma, S.; Yang, Y.; Mao, Q.; Hao, C. *Electrochim. Acta.* **2015**, *178*, 179.

(40) Suntivich, J.; Gasteiger, H. A.; Yabuuchi, N.; Nakanishi, H.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 546.

(41) Guo, J.; Zhou, J.; Chu, D.; Chen, R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4006.

(42) Slanac, D. A.; Hardin, W. G.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9812.

(43) Lim, E. J.; Choi, S. M.; Seo, M. H.; Kim, Y.; Lee, S.; Kim, W. B. *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 100.

(44) Men, B.; Sun, Y.; Tang, Y.; Zhang, L.; Chen, Y.; Wan, P.; Pan, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 7415.

(45) Agnihotri, S.; Mukherji, S.; Mukherji, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 3974.

(46) Ding, W.; Wei, Z.; Chen, S.; Qi, X.; Yang, T.; Hu, J.; Wang, D.; Wan, L. J.; Alvi, S. F.; Li, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 11755.

(47) Zhao, Y.; Yang, L.; Chen, S.; Wang, X.; Ma, Y.; Wu, Q.; Jiang, Y.; Qian, W.; Hu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1201.

(48) Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G. *Nano. Lett.*, *9*, 1752.

(49) Jasinski, R. *Nature* **1964**, *201*, 1212.

(50) Gupta, S.; Tryk, D.; Bae, I.; Aldred, W.; Yeager, E. *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 19.

(51) Jiang, W. J.; Gu, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, L. J.; Wang, J. Q.; Hu, J.

- S.; Wei, Z.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3570.
- (52) Park, S.-A.; Lim, H.; Kim, Y.-T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3995.
- (53) Kinoshita, K. *Electrochemical oxygen technology*; John Wiley & Sons: New York, 1992.
- (54) Liu, H. D.; Zhang, J. L.; Xu, D. D.; Huang, L. H.; Tan, S. Z.; Mai, W. J. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *19*, 135.
- (55) Ma, Z.; Huang, X.; Dou, S.; Wu, J.; Wang, S. *J. Phy. Chem. C* **2014**, *118*, 17231.
- (56) Zhao, B.; Zheng, Y.; Ye, F.; Deng, X.; Xu, X.; Liu, M.; Shao, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 14446.
- (57) Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Dai, H. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780.
- (58) Ai, K.; Liu, Y.; Lu, L.; Cheng, X.; Huo, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3365.
- (59) Jokar, E.; Irajizad, A.; Shahrokhian, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 21068.
- (60) Sengupta, K.; Chatterjee, S.; Samanta, S.; Bandyopadhyay, S.; Dey, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2000.
- (61) Zhao, P.; Li, W.; Wang, G.; Yu, B.; Li, X.; Bai, J.; Ren, Z. *J. Alloys Compd.* **2014**, *604*, 87.
- (62) Concha, B.-N.; Eugenio, C.; Carlos, M.-G. *Carbon* **2013**, *54*, 201.
- (63) Wang, H.; Xu, Z.; Yi, H.; Wei, H.; Guo, Z.; Wang, X. *Nano Energy* **2014**, *7*, 86.
- (64) Liu, S.; Qin, X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15627.
- (65) Krishna, R.; Fernandes, D. M.; Dias, C.; Ventura, J.; Venkata Ramana, E.; Freire, C.; Titus, E. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4996.
- (66) Wang, Y.; Lu, X.; Liu, Y.; Deng, Y. *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 108.
- (67) El-Deab, M. S.; Sotomura, T.; Ohsaka, T. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1792.
- (68) Tang, Q.; Jiang, L.; Qi, J.; Jiang, Q.; Wang, S.; Sun, G. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *104*, 337.